

氏 名	鈴木 光 政
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 5 2 年 3 月 2 5 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電気及通信工学専攻
学 位 論 文 題 目	Cr を 添 加 し た $Mn_2Sb$ の 磁 気 相 転 移 に 関 す る 研 究
指 導 教 官	東北大学教授 穴山 武
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 穴山 武 東北大学教授 津屋 昇 東北大学教授 岩崎 俊一 東北大学教授 村上 孝一 東北大学助教授 脇山 徳雄

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 序 論

最近，磁気工学の分野では，磁性体の温度による磁気特性の変化に関心が持たれ，工学的立場から磁性の温度変化を利用した新しい磁気応用の研究が行われている。なかでも，2次転移を示す磁性体については，転移温度（キュリー温度）付近での磁気諸特性（透磁率，磁化，保磁力，ヒステリシス損等）の変化を利用する研究について多くの報告がなされ，種々の応用分野に即した系統的な研究が行われている。磁気1次転移の現象は，近年いくつかの磁性体で見い出され，その磁性について物性論的立場から研究が報告され転移機構の解明がなされているが，工学的立場からの研究は少なく応用上重要となる転移温度付近での現象を理解することが望まれていた。本研究は，代表的な1次転移磁性体である  $M_{n_2-x}C_r_xSb$  の工学的応用への可能性を検討した基

礎研究であり、磁区構造を明確にし、転移に伴う磁区構造の変化から転移過程の検討を行い、さらに熱磁気特性に関する研究を行ったものである。本章では、磁気1次転移の現象について概観し $Mn_{2-x}Cr_xSb$ に関する従来の研究報告を要約している。

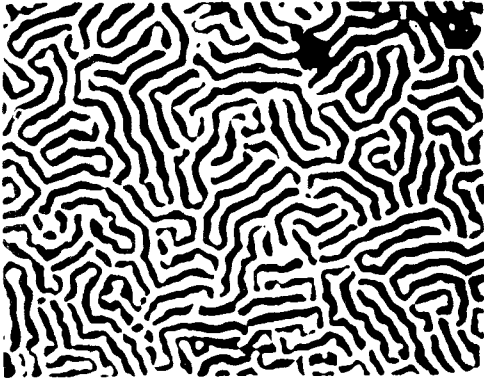
## 第2章 $Mn_{2-x}Cr_xSb$ 結晶の作成とX線構造解析および磁気測定

$Mn_{2-x}Cr_xSb$ 多結晶は、Crの組成を $0 \leq x \leq 0.13$ の範囲で選び、焼結法と高周波溶融法にて作成した。単結晶は、高周波溶融法によって得られた多結晶を基にしてブリッジマン法にて育成した。X線回折、磁気測定の結果、いずれの試料においても $Cu_2Sb$ 型の $Mn_2Sb$ 相が生成し、試料中には他に3wt%~8wt%の強磁性 $MnSb$ 相の折出することが認められた。また、試料は、温度上昇と共に反強磁性からフェリ磁性へ転移を示し、転移温度とCr組成との関係は作成方法に依存せず一義的に定まり、結果は従来の報告と良く一致する。転移温度幅は、作成方法によって異なり単結晶と焼結法による多結晶では20℃、高周波溶融法による多結晶では約40℃となる。この違いは、試料中にCr濃度の分布を考えることにより説明でき、簡単な分布モデルからその量を推定すると前者では10%、後者では30%となる。 $Mn_{2-x}Cr_xSb$ は、 $x$ が0.10以下の範囲では常温でフェリ磁性を示すが、常温での飽和磁化および結晶磁気異方性定数の値は、従来のチョクラルスキー法にて得られていた単結晶の値と良く一致する。

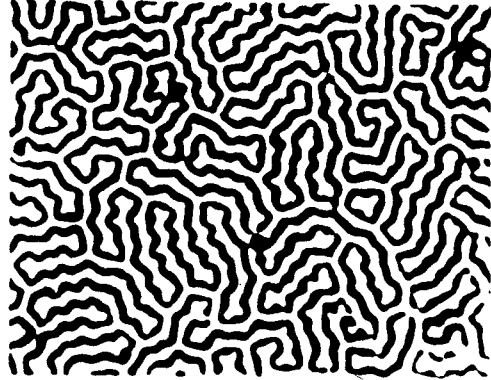
## 第3章 $Mn_2Sb$ および $Mn_{1.95}Cr_{0.05}Sb$ 、 $Mn_{1.92}Cr_{0.08}Sb$ の磁区構造

$Mn_{1.92}Cr_{0.08}Sb$ の種々の結晶面について粉末磁区図形法により磁区観察を行い、この結晶が大きな正の1軸結晶磁気異方性エネルギーを持つ磁性体に特有な磁区構造を示すことを明らかにした。また、磁壁エネルギーを決定するため $Mn_2Sb$ と $Mn_{1.95}Cr_{0.05}Sb$ の正方晶C面を表面に持つ薄片試料の磁区観察を行い、消磁状態で見られる表面の磁区幅と試料厚みの関係を求めた。図1は、種々の厚さの $Mn_{1.95}Cr_{0.05}Sb$ 薄片試料のC面で観測された磁区図形の例である。この例に見られるように、磁化容易方向を表面に垂直に持つ薄片試料ではStripe状の磁区図形が観測され、磁区幅(D)は試料厚み(T)の増大と共に増加する。Kittelは、この磁区幅と試料厚みとの関係を単純なStripe磁区モデルを使って $D \propto T^{0.5}$ と求めた。しかしながら、試料厚みが増大すると表面での磁壁はWavy状に変化し、磁区幅と試料厚みの関係もKittel理論からずれてくる。Kaczerは、Stripe磁区の中にクサビ形磁区を入れたモデルから $D \propto T^{2/3}$ を、Szymczakは単純化したwavy磁区モデルから $D \propto T^{0.6}$ を導き、厚みの大きい領域で成り立つ関係式を得た。図2に示すように $Mn_{1.95}Cr_{0.05}Sb$ の薄片試料で測定された磁区幅と試料厚みの関係は、 $D \propto T^{0.72}$ となる。また、 $Mn_2Sb$ では $D \propto T^{0.64}$ となるため、磁壁エネルギーの決定には、Kaczerの式(1)を

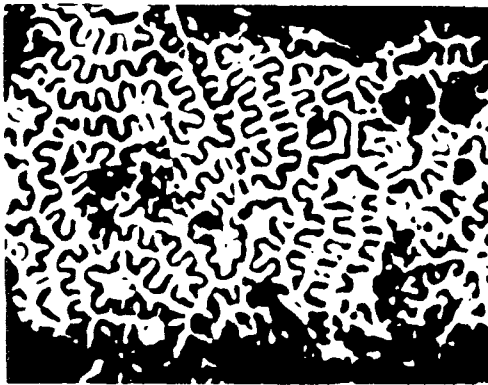
$$D = \left( \frac{3}{8M_s} \sqrt{\frac{\sigma\mu}{\pi}} \right)^{2/3} T^{2/3}$$



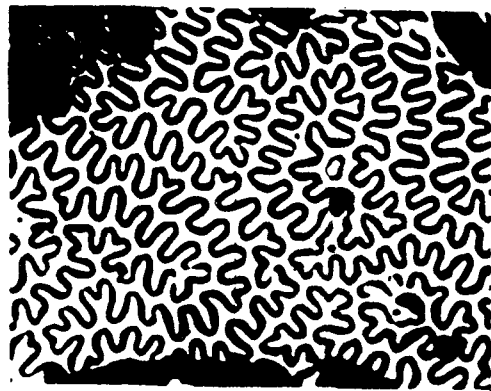
(a) 13  $\mu$



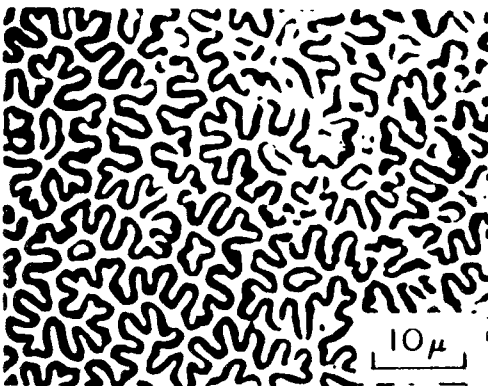
(b) 16  $\mu$



(c) 30  $\mu$



(d) 44  $\mu$



(e) 66  $\mu$

ただし,  $M_s$ : 飽和磁化,  $\sigma$ : 磁壁エネルギー

$\mu$ : 回転透磁率

適用し,  $Mn_{1.95}Cr_{0.05}Sb$  では  $2.0 \text{ erg/cm}^2$ ,  $Mn_2Sb$  では  $1.4 \text{ erg/cm}^2$  と求めた。

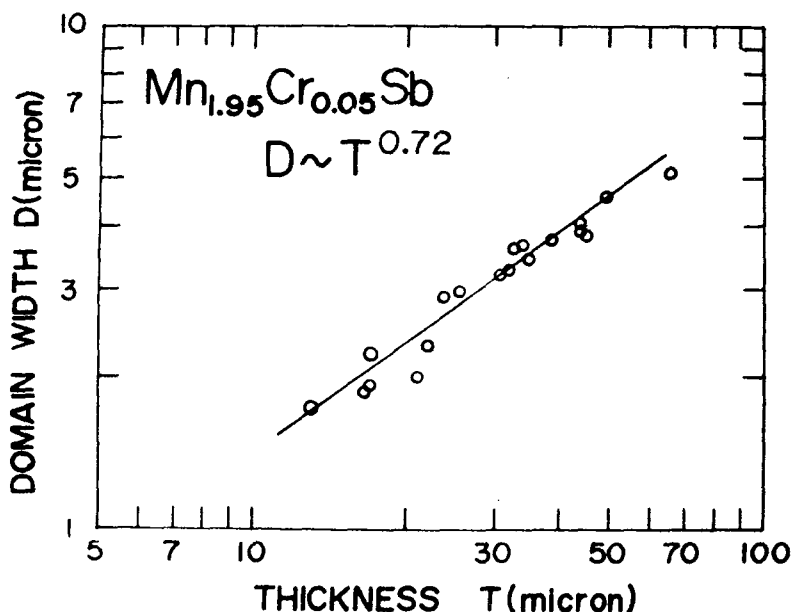


図 2. 磁区幅と試料厚みの関係

#### 第 4 章 $Mn_{1.90}Cr_{0.10}Sb$ の磁気 1 次相転移温度付近における磁区観察

常温付近に転移温度を持つ  $Mn_{1.90}Cr_{0.10}Sb$  を加熱冷却し, 磁気転移に伴う磁区形図形の化を観察した。図 3 は, その一例であり反強磁性を示す 3℃から観測を行っている。温度上昇に伴って起きるフェリ磁性への転移は, 局部に生成する Stripe 磁区を通して知ることができる。この磁区図形は 3 次元的なフェリ磁性領域の形状を示すものであり, 転移領域で見られるフェリ磁性相の成長および縮小は磁区図形の変化となって現われる。転移温度領域での磁区観察の結果は, 他の試料においてもほぼ同様であり, 本試料の反強磁性—フェリ磁性 1 次転移におけるフェリ磁性相の発生, 成長および縮小の過程を捕えることができた。その結果, フェリ磁性への転移を起こし易い個所は安定に存在し, この個所を中心にして加熱過程ではフェリ磁性相が成長し, 冷却過程では逆に縮小する。なお, X線マイクロアナライザにより試料の元素分析を行った結果, 試料中には Cr 濃度の分布が存在し, 磁区発生の個所では Cr 濃度は低くなっている。

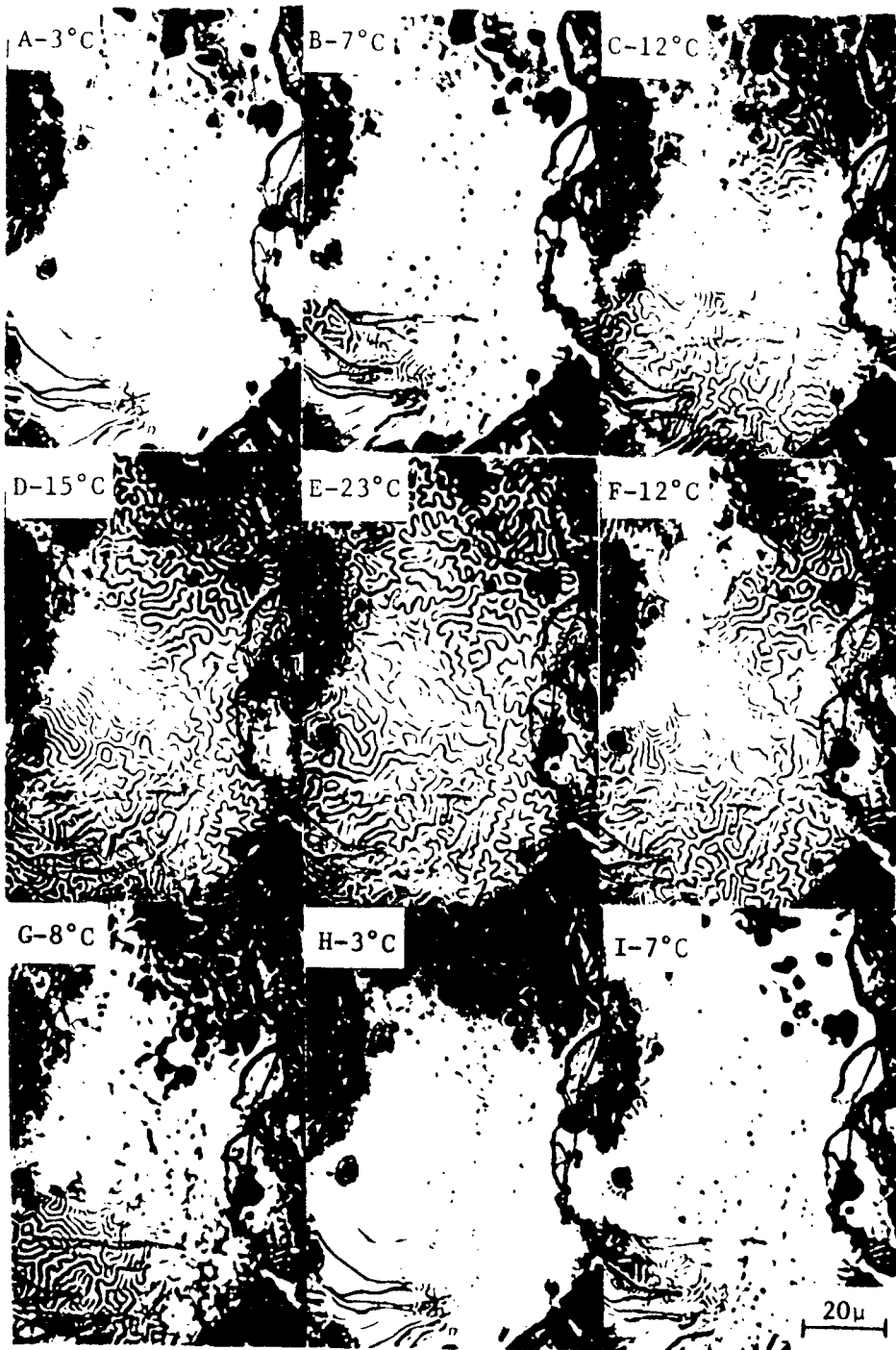


図3 転移領域での磁区変化

## 第 5 章 $Mn_{2-x}Cr_xSb$ 粉末試料の熱磁気特性

2 次転移を起こす強磁性体は、転移温度で急激な透磁率の変化を示すのが特徴である。一方、前章での磁区観察の結果、1 次転移磁性体では転移温度で二相が共存し、相の成長速度により転移領域での磁気特性が決定される。

これらの特徴を生かし、1 次転移磁性体の工学的利用について考察した結果、信号エネルギー変換器、表示素子、熱記録材等への応用が期待される。本章では、 $Mn_{2-x}Cr_xSb$  のフェリ磁性で示す垂直磁化特性に着目し、1 次転移点を利用した熱記録効果について検討するため、粉末試料で測定した熱磁気特性について述べる。図 4 は、 $Mn_{1.88}Cr_{0.12}Sb$  の配向粉末試料の容易方向にて測定した磁化の温度特性である。100℃で消磁状態にある試料に直流磁界（0 Oe～200 Oe）を印加し、転移温度を越えて冷却加熱の過程で磁化を測定した。いずれの磁界のもとでも加熱過程では、より大きな磁化の値が得られ、特に 40 Oe～60 Oe の場合には冷却過程での約 3 倍の値となっている。この現象は、相転移により発生したフェリ磁性領域が成長する過程で磁化されるためと考えられ、1 次転移を利用して熱記録効果を期待できることを示唆するものである。

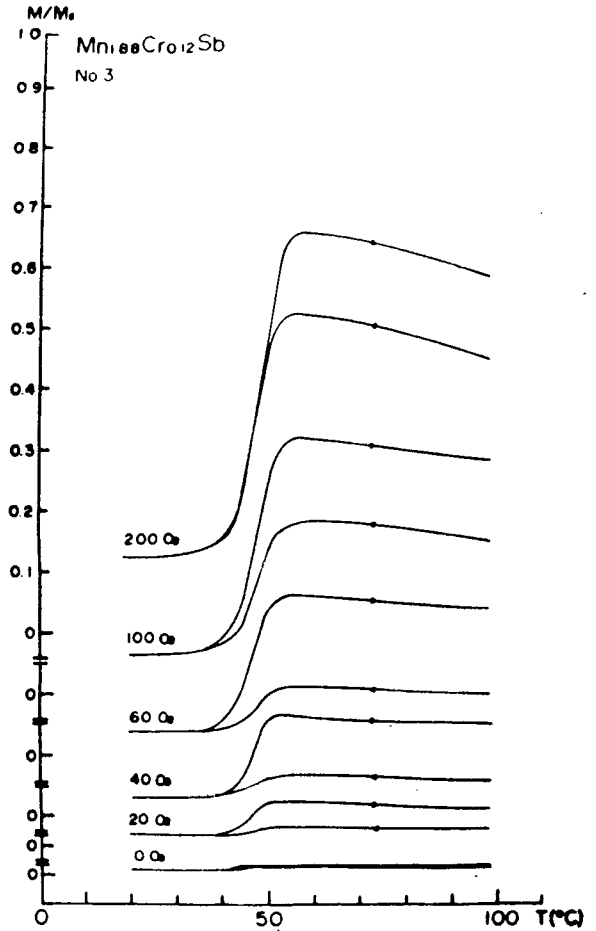


図 4 磁化の温度特性

## 第 6 章 結 論

1 次転移磁性体  $Mn_{2-x}Cr_xSb$  の磁区構造並びに 1 次転移に伴うフェリ磁性相の発生、成長および縮小の過程について明確にし、さらに熱磁気特性に関する実験的検討を行った。

## 審査結果の要旨

最近、磁性の温度変化の利用は計測・制御・エネルギー変換等の分野で注目され、2次の磁気相転移を示す磁性材料について工学的応用が進められている。一方、1次の磁気相転移を示す材料については、物性論的研究が多く、工学的応用の基礎となる事項についてはまだほとんど研究が行われていない。著者は、温度上昇によって反強磁性からフェリ磁性に転移する  $Mn_{2-x}Cr_xSb$  について、工学的立場から、転移に伴う磁区構造の変化、熱磁気特性等に関する詳細な実験的研究を行った。本論文はその成果をまとめたもので全文6章よりなる。

第1章は序論である。第2章では、 $Mn_{2-x}Cr_xSb$  ( $0 \leq x \leq 0.13$ ) の多結晶および単結晶の作成法、基礎的磁気特性の測定結果を述べ、従来の結晶との比較検討を行っている。また、試料の転移温度幅について検討し、試料中のCr濃度分布が転移温度幅を増加させる原因となることを指摘している。

第3章では、 $Mn_2Sb$ 、 $Mn_{1.95}Cr_{0.05}Sb$  および  $Mn_{1.92}Cr_{0.08}Sb$  について、c面の磁区観察を行った結果を述べ、垂直磁化特性をもつ材料に特徴的な磁区図形が得られることをはじめて明らかにしている。さらに、磁区幅と試料厚みとの関係を検討し、磁区理論を用いて磁壁エネルギーの値を求めている。

第4章では、 $Mn_{1.95}Cr_{0.05}Sb$  について、転移領域における磁区構造の変化を観察した結果を述べ、転移領域では反強磁性相とフェリ磁性相が混在することを明らかにしている。また第3章の結果を基にして、フェリ磁性相が3次的に成長することを推論し、さらに、磁区の発生箇所がCr濃度の低い箇所に対応することを明らかにしている。これらは興味ある知見である。

第5章では、粉末試料について、熱磁気特性の測定を行い、反強磁性-フェリ磁性転移の工学的応用に関していくつかの考察を加えている。第6章は結論である。

以上要するに本論文は、磁気1次相転移を示すCrを添加した  $Mn_2Sb$  について、従来ほとんど研究されていなかった磁区構造に関する詳細な検討を行い、磁壁エネルギーの決定、転移領域における磁区の発生、成長の挙動を明らかにし、さらに熱磁気特性の実験的検討も行ったもので、磁気工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。