

Title	Preparation and magnetic property of MNy (M=Mn, Co, Ni)
Author(s)	Tabuchi, Mitsuharu
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3094123
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	た ぶち みつ はる 田 渕 光 春
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 1 1 2 1 0 号
学位授与年月日	平成 6 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科無機及び物理化学専攻
学位論文名	Preparation and magnetic property of MN_y ($M=Mn, Co, Ni$) (MN_y ($M=Mn, Co, Ni$) の合成と磁氣的性質)
論文審査委員	(主査) 教授 金丸 文一 (副査) 教授 河合 七雄 教授 徂徠 道夫

論 文 内 容 の 要 旨

3d遷移金属窒化物 (MN_y) の多くは侵入型窒化物と呼ばれる、最密充填に近い配列をした金属原子と、その 8 面体席を占有する窒素原子で構成された化合物である。 MN_y の物性として、超伝導性、高電子伝導性、強磁性、常磁性等があげられ、金属-金属間及び金属-窒素間の結合性がその物性に寄与している。特に磁性にはこれら結合性が直接影響を及ぼしているものと考えられる。

MN_y の磁性は従来 FeN_y を中心に研究されてきており、一般的に含有窒素量の少ない領域においては母金属の磁性と類似していることが知られている。さらに窒素含有量の多いところでは MN_y の磁気転移温度 (T_{mag}) は、窒素含有量 (y) によって大きく変化することも知られている。しかしながら MN_y の T_{mag} の y に対する変化に関する系統的な研究はなされていない。また同一の結晶構造を有する MN_y の磁氣的性質も、金属の種類により大きく変化する。

本研究においては、 MN_y の磁性に対する含有窒素の影響を理解するために、 MN_y の磁気転移温度を支配する因子と、磁氣的性質に対する金属の種類の影響を検討した。

MN_y の T_{mag} に影響を及ぼす因子を調べるために、 $0 < y < 1$ の広い範囲にわたって多くの結晶相を有する窒化マンガン (MnN_y) に着目した。その中で磁性が十分明らかにされていない、 Mn_6N_5 と Mn_3N_2 を合成し、磁化率の温度依存性から、それらが共に $655 \pm 3K$ 及び $925 \pm 11K$ に Néel 点を有する反強磁性体であることを明らかにした。以前より y の値が小さい MN_y の T_{mag} はその原子間距離と共に変化するという“磁気体積効果”によって説明されてきた。そこで MnN_y と fct あるいは fcc 金属格子を持つ Mn 合金の T_{mag} を最近接 M-M ($M=Mn, Fe, Co$) 間距離 (γ_{M-M}) に対してプロットした。fct あるいは fcc 金属格子を持つ MnN_y と Mn 合金の $T_{mag} - \gamma_{M-M}$ プロットは極大を持つ一つの傾向を示すものの、hcp に近い金属格子を有する $Mn_{2-3}N$ のプロットはその傾向から大きく逸脱しており、明らかに MnN_y の T_{mag} は、“磁気体積効果”によって説明できないことがわかった。一方 T_{mag} に関与する他の因子に付いて検討を行ったところ、 MnN_y と Mn 合金の $T_{mag} - \gamma_{M-M}$ プロットの変化の傾向は、 MnN_y や合金中の最大の磁気モーメント ($\mu_{M(max)}$) の γ_{M-M} に対するプロットと類似した変化をした。このことから MnN_y の $\mu_{M(max)}$ と T_{mag} との間に直線関係のあることを見いだした。 MnN_y において、 $\mu_{M(max)}$ は、その Mn 原子周りの隣接窒素数 (Z_N) がもっとも小さい格子席の Mn で生じており、 MnN_y の T_{mag} が Z_N の小さな Mn 原子の磁気モーメントと関係していることが推察された。さらにこの $T_{mag} - \mu_{M(max)}$ の関係が、fcc, hcp 金属格子を

持つ FeN_y ($0 < y < 0.5$) においても成立することを確かめ、一般的に y の広い範囲でも、 MN_y の T_{mag} の y に対する変化は、 $\gamma_{\text{M-M}}$ よりもむしろ Z_{N} の小さな M の μ_{M} をパラメーターとすることで解釈できることを見いだした。

次に $\text{M}_{2/3}\text{N}$ (六方晶) と M_2N (斜方晶) 型窒素化物について MN_y の磁性に及ぼす金属の種類効果を調べた。これまで、磁気的性質が明らかにされていなかった Co_3N , Co_2N , Ni_3N について、いずれも 83K 以上で Curie-Weiss 則に従う常磁性体であることを明らかにした。磁化率の温度依存性より、その有効磁気モーメント μ_{eff} は、 Co_3N では $1.4 \pm 0.1 \mu_{\text{B}}$, Co_2N では $0.65 \pm 0.05 \mu_{\text{B}}$, Ni_3N では $0.48 \pm 0.04 \mu_{\text{B}}$, であることがわかった。 Co_3N の μ_{eff} が Co_2N より大きいのは、前者の Co 原子周りの隣接窒素数の方が後者のそれよりも少ないことから説明できた。 $\text{M}_{2/3}\text{N}$ と M_2N の μ_{eff} が、金属の価電子数 e/a に対して、合金においてみられる“Slater-Pauling 曲線”と類似した挙動を示すことを見いだした。このことは同一の結晶構造を持ち構成金属の異なる MN_y の磁性の違いは主に価電子数の差に帰せられると考えられる。

論文審査の結果の要旨

田淵光春君は、一連の遷移金属窒素化物 MN_y ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$, $1/3 \leq y \leq 5/6$) を合成し、磁気転移温度は窒素の分布状態と密接に関係して発現する金属原子の磁気モーメント (最大磁気モーメント) と直線的相関をもつこと、およびその有効磁気モーメントの大きさは遷移金属の合金系における Slater-Pauling 曲線に沿って d 電子数とともに変化することを明らかにし、遷移金属窒素化物の磁性研究に大きく貢献した。従って博士 (理学) の学位論文として十分価値のあるものと認める。