



Title	(Mn <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> B <sub>4</sub> (M=Cr, Mo, Ta, W, Ni) の合成と磁性
Author(s)	石井, 隆生
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/33927">https://hdl.handle.net/11094/33927</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

【 4 】

氏名・(本籍)	石 井 隆 生
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 6 3 6 6 号
学位授与の日付	昭 和 59 年 3 月 24 日
学位授与の要件	理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	(Mn <sub>1-x</sub> Mx) <sub>3</sub> B <sub>4</sub> (M=Cr,Mo,Ta,W,Ni) の合成と磁性
論文審査委員	(主査) 教授 小泉 光恵 (副査) 教授 桑田 敬治 教授 河合 七雄 教授 伊達 宗行

論 文 内 容 の 要 旨

Mn<sub>3</sub>B<sub>4</sub> はネール温度が 392 K の反強磁性体であるがキュリー-ワイス温度が 543 K と大きな正值をもつ。中性子線回折の結果から 2 種類の Mn サイトのうち 2 (c) サイトの Mn は ac 面内で強い強磁性的相互作用があり、磁気モーメントの大きさは Mn 2 (c) = 2.92 μB, Mn 4 (g) = 0.44 μB である。本研究ではこの Mn<sub>3</sub>B<sub>4</sub> の特異な磁性に注目して他の遷移金属との固溶体を高温高压下で合成し、Mn<sub>3</sub>B<sub>4</sub> の磁性の本質を明らかにすると同時に、固溶体の磁性を調べた結果、下記の知見を得た。

1) Mn<sub>3</sub>B<sub>4</sub> の 4.2 K における 470 kOe までの強磁場磁化過程を調べた結果、約 360 kOe でメタ磁性転移を見出した。さらに 210 kOe 付近で磁化曲線にプラトーが観測されたので、Mn<sub>3</sub>B<sub>4</sub> の磁化過程は 3 段階に分かれる磁気相図をもつことが明らかになった。

2) 置換型固溶体 (Mn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)<sub>3</sub>B<sub>4</sub> (0.1 ≤ x ≤ 0.7), (Mn<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>)<sub>3</sub>B<sub>4</sub> (0.1 ≤ x ≤ 0.6), (Mn<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>)<sub>3</sub>B<sub>4</sub> (0.1 ≤ x ≤ 0.4), (Mn<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>)<sub>3</sub>B<sub>4</sub> (0.1 ≤ x ≤ 0.3) は室温以上にキュリー点をもつ強磁性体である。これらの固溶体では M は磁気モーメントを持たずに 4 (g) サイトに選択的に分布することが磁気測定および X 線回折により明らかとなった。4 (g) サイトのみに M が固溶した試料について、キュリー温度と単位体積との間に直線的な相関があることが見い出され、キュリー温度は 440 K ~ 780 K と大きく変化した。

さらに 0 ≤ x ≤ 0.1 の試料を合成し、強磁場磁化過程を調べた結果、固溶に伴う反強磁性から強磁性への変化は、Mn の磁気モーメントの ac 面内での角度配置によるものと考えられた。本研究における Mn<sub>3</sub>B<sub>4</sub> の置換型固溶体は、Mn の 3d 電子が局在的な性格を有する強磁性体であることが判明した。

3) (Mn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub>B<sub>4</sub> は 195 K (=T<sub>f</sub>) で強磁性 ↔ 反強磁性の磁気相転移を示し、354 K (=T<sub>N</sub>)

で反強磁性 $\leftrightarrow$ 常磁性の二次転移を示した。 $(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_3\text{B}_4$ のH-T面での磁気相図はMoriyaとUsamiにより提案された遍歴電子系の磁気相図の一つと定性的によく一致を示し、この固溶体ではMnの3d電子は非局在的な性格を有していると考えられる。

4) 強磁性固溶体 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Tax})_3\text{B}_4$  ( $0.1 \leq x \leq 0.3$ )の熱膨張曲線を高温X線回折を用いて調べた結果、キュリー温度近傍に異常が観測された。強磁性体の交換歪は、常磁性領域の直線的な熱膨張線を外挿した曲線と、実測される曲線との差として見積ることができるが、本研究の場合、交換歪は負であり、BeanとRodbellの分子場モデルを適用すると $dT_c/dP < 0$ が予測された。高圧下での電気抵抗測定から算出したキュリー温度の圧力依存性の結果はその予測とよく一致していた。

### 論文の審査結果の要旨

一般に第一遷移金属ホウ化物の磁性を担う3d電子は物質によって局在的な性質と非局在的な性質を表わすため、その磁性に興味を持たれているが、単純なモデルでは説明がつかない場合も多く、実験的、理論的説明が待たれている物質系でもある。 $\text{Mn}_3\text{B}_4$ は反強磁性体であるが、2種類のMnサイトを有し、各サイトの磁気スピンは強磁性と反強磁性的秩序配列をしており、3d電子もそれぞれに局在、非局在の性質を帯びているといわれている。このように一つの物質内で異なった磁氣的相互作用と電子状態を示す例は少なく、その磁気構造、磁氣的相互作用の競合関係、3d電子の性質及びそれらが及ぼす結晶格子への影響を解明するのは興味深い。

石井隆生君はこのような観点から、 $\text{Mn}_3\text{B}_4$ の強磁場磁化過程を調べるとともに、高温高圧下で $\text{Mn}_3\text{B}_4$ の他の遷移金属で置換した固溶体を新たに合成し、その磁氣的性質について次のような知見を得た。

すなわち、(1) $\text{Mn}_3\text{B}_4$ は4.2 Kで約360 kOeでメタ磁性転移を示すことを見い出すとともに、 $\text{Mn}_3\text{B}_4$ の磁化過程に基づいた新しい磁気構造のモデルを提案した。(2)  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mx})_3\text{B}_4$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{Ta}, \text{W}$ )は室温以上にキュリー点をもつ強磁性体であることが判明し、固溶体の形成に伴う反強磁性から強磁性への変化はMnの磁気スピンの角度配置に起因すると考えられた。(3)  $(\text{Mn}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_3\text{B}_4$ は強磁性 $\leftrightarrow$ 反強磁性の磁気相転移を示すことを見い出した。磁化測定より得られた磁気相図はMoriyaとUsamiにより提案された遍歴電子系の磁気相転移のモデルと定性的に一致することより、この固溶体はそのモデルを実証する物質であると判断された。(4)  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Tax})_3\text{B}_4$ に関し、高温X線回折より格子の熱膨張曲線を、高圧下での電気抵抗測定より $dT_c/dP$ を求め、磁気体積効果の存在することを見い出した。

以上の研究成果は $\text{Mn}_3\text{B}_4$ 系ホウ化物が他の $\text{M}_2\text{B}$ 、 $\text{MB}$ 、 $\text{MB}_2$ などの遷移金属ホウ化物以上に、磁氣的性質について大変ユニークな物質群であることを見い出すとともに、その磁気構造についていくつかの新たな知見を得たものであって、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。