

|         |                     |      |    |    |  |
|---------|---------------------|------|----|----|--|
| 氏名(本籍)  | こがけんじ(東京都)          |      |    |    |  |
| 学位の種類   | 博士(工学)              |      |    |    |  |
| 学位記番号   | 博甲第991号             |      |    |    |  |
| 学位授与年月日 | 平成4年3月25日           |      |    |    |  |
| 学位授与の要件 | 学位規則第5条第1項該当        |      |    |    |  |
| 審査研究科   | 工学研究科               |      |    |    |  |
| 学位論文題目  | スピングラスを示す貴金属合金の局所構造 |      |    |    |  |
| 主査      | 筑波大学教授              | 理学博士 | 田崎 | 明  |  |
| 副査      | 筑波大学教授              | 理学博士 | 浅野 | 肇  |  |
| 副査      | 筑波大学教授              | 理学博士 | 藤井 | 保彦 |  |
| 副査      | 筑波大学助教授             | 工学博士 | 喜多 | 英治 |  |
| 副査      | 筑波大学助教授             | 理学博士 | 大嶋 | 健一 |  |

## 論文の要旨

貴金属に磁気不純物を含んだ置換型不規則二元合金は低温で特異な磁性=スピングラス(以下SG)を示す。その帯確率はある温度 $T_g$ で鋭いピークをもつが、 $T_g$ 以下ではスピンの長距離秩序は全く存在せず、スピンは無秩序のまま凍結していると考えられている。その発現機構およびSG状態でのスピン構造は今だに未知であるが、磁気原子およびスピンの局所構造を精密に調べた研究はほとんど存在しなかった。そこで本研究では、SG合金Ag-MnのMn原子の局所構造とSG状態におけるスピン局所構造を定量的に得ることを目的とした。

実験に用いた単結晶試料はブリッジマン法で作成し、20.8at.%の組成をもつ試料をX線と中性子線の両実験に使用し、13.3at.%と28.1at.%の試料をX線の実験のみに使用した。まず、スピンを担う磁気原子間の2体相関関数を定量的に求めるために、X線散漫散乱を3次元的に測定した。測定強度の定量化のために標準物質からの散乱強度を使用し、全散漫散乱からサイズ効果による変調成分、熱散漫散乱とHuang散乱を分離後、原子対相関のみに起因する成分を定量的に得た。3つの試料とも、逆格子点 $1, 1/2, 0$ と等価な位置を中心とした異方性の強い散漫散乱が存在した。13.3at.% Mnおよび20.8at.% Mnにはそれぞれ $1, 0.25, 0$ と等価な点および $1, 0.32, 0$ と等価な点に極大値が存在したが、28.1at.% Mnには存在しなかった。次に、フーリエ変換によって短範囲規則度を定量的に求めた結果、3つの試料ともMn原子はクラスターの形成を避ける傾向であり、短範囲規則の度合は20.8at.% Mnで最大となったが、28.1at.% MnではMn組成を増加させたにも係わらず、その度合は小さくなった。

さらに、モンテカルロ・シミュレーションによって、短範囲規則度の実験値を満足にさせる構造モデルを作成した。その結果、13.3at. %Mnと20.8at. %MnのMn原子は、第2近接ボンドで〈100〉方向に鎖状に連なる局所構造が特徴的であることがわかった。特に、20.8at. %Mnでは〈100〉方向のMn原子の連結は3~4  $a_0$ 程度の長さにもなり、鎖同志は互いに結び合って結晶全体に広がるネットワークを形成するが、最近接ボンドはつながらずに鎖と鎖の間に介在した。一方、28.1at. %Mnでは、〈100〉方向に鎖と短縮化し、最近接ボンド同志が互いに結合して結晶全体に広がったランダムに近い構造をもつことがわかった。

中性子線の実験は、KEKのKENS-FOXでTOF法による測定を行った。室温と低温(11K)で3次元的な測定を行った後、低温のデータから室温のデータ(核散乱成分)を差し引くことによって磁気散乱成分を得た。また、バナジウムからの散乱強度を使用して測定強度の定量化を行い、さらに分解能補正を行って正確な強度分布を得た。低温における磁気散漫散乱には、1,0.28,0と1,0.72,0を中心とした強く鋭い強度分布と、1,0.5,0を中心とした弱く広がった強度分布が観測された。

最終的に、以上のようにして得られたX線散漫散乱と中性子磁気散漫散乱の両方からスピン相関関数を定量的に求め、次の結果を得た。第一に、最近接間のスピン間は強く反強磁性的であること。第二に、〈100〉方向にはスピンは弱く強磁性的に連なること。第三に、スピン間の相関距離はMn原子間の相関距離(約25)の倍近い約45にもなることであった。〈100〉方向のスピン相関が強磁性的である事実は、短範囲のスピン間相関がMn原子の局所構造によって強く支配されていることを示している。以上から、スピン局所構造を次のように考察した。短距離範囲(Mn原子の相関距離以内)では、〈100〉方向に弱く強磁性的に結合したスピン鎖が互いに反強磁性的につながる構造であると解釈できる。一方、中距離範囲(Mn原子の相関距離以上)では伝導電子が媒介のRKKY相互作用によって制御された構造になると考えられる。

X線散漫散乱で観測されたピーク位置は、中性子線磁気散漫散乱のピーク位置に非常に近かったが、過去の実験も加味すると、両方の散漫散乱ピークの位置は共通の組成変化を示す。この起源は、原子間およびスピン間に働く伝導電子を媒介とする間接相互作用のフェルミ面反映効果の可能性が高いが、この是非を確かめるためにフェルミ面の形状を精密に調べる必要がある。

また、SQUIDにより3つの試料の帯磁率を測定し、Mn原子局所構造の組成変化と比べた結果、キュリー温度とMn原子の局所構造が密接に関係していることがわかった。13.3at. %Mnや20.8at. %Mnは第2近接間ボンドの数が最近接間ボンド数の倍以上もあり、強磁性的な相互作用が支配的である。一方、28.1at. %Mnで急激に帯磁率の絶対値が1桁程度減少した原因は、最近接間ボンドの割合が増大し、ボンド同志が互いに結合して結晶中に広がったために、反強磁性的な相互作用が支配的になったことが考えられる。

SG状態においてスピン間には、Mn原子の局所構造に支配される近距離の直接相互作用と、それには支配されない間接相互作用の両方が共存する結果、非常に複雑なスピン構造を構築するが、決してランダムな構造ではないことがわかった。

## 審 査 の 要 旨

著者はスピングラス合金の構造と磁性を調べるために、Ag-Mn合金の試料を作成し、X線および中性子回折実験法に独自の工夫をこらし、実験研究を行った。その結果、Mn原子の局所構造がスピングラスの性質を理解する上で非常に重要であることを定量的に明らかにした。このことは今後のスピングラス合金の物性の理解とその理論的考察に多いに役立つと思われる。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。