

氏名・(本籍)	かさ や みつ お 笠 谷 光 男
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 1 0 4 号
学位授与年月日	昭和 4 1 年 3 月 2 5 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学専攻
学位論文題目	$Zn_{3-x}Mn_xAs_2$ における伝導の磁場効果の研究
論文審査委員	(主査) 教授 平 原 栄 治 教授 袋 井 忠 夫 教授 糟 谷 忠 雄

論 文 目 次

- § 1. 序 論
- § 2. 試料製作と実験装置
- § 3. 実験結果
- § 4. 結果の考察
- § 5. 結 論

論文内容要旨

§ 1 序 論

普通の化合物半導体の一組成分を遷移金属で置換していくとその物質は磁性を発現する。この母体の磁性と半導体の伝導電子との相互作用を研究することは、物性物理学の分野で興味ある研究課題である。化合物半導体に遷移金属を置換していくとき、上記の研究目的に適した物質を得る試みはある場合は成功し、ある場合は不成功に終わった。

筆者は Zn_3As_2 という代表的な化合物半導体の Zn を Mn で置換して $Zn_{3-x}Mn_xAs_2$ という組成の物質の製作を試み、 Mn の量、即ち X を次第に変化させて得られる試料につき興味ある現象の多くを発見した。特に $X = 2.00$ の試料は X線解析の結果、単相であることも判明したため、これの単結晶の製作を行い満足すべき単結晶の製作に成功した。この単結晶について詳細なる測定研究を行った。即ち先づこの試料の磁性の測定より反強磁性なることを確めた。且つこの物質に反強磁性が出現すると同時に著しい負の磁場抵抗の現われること、その磁場抵抗の異方性が反強磁性の異方性と完全なる相関性を有するという実に興味ある現象を発見した。元来負の磁場抵抗の発現についてはその母体が反強磁性磁気的整列の特性を持つことが理論的にしばしば指摘されているにも拘わらず、この相関を示す実験的例示は未だかつてない。本物質はこの問題についての好適なる物質として物性物理学上興味ある対象と考えられる。

本研究では一応この物質の $X = 0 \sim 2.00$ にわたる多くの試料について磁場中での伝導現象の測定研究が述べられ、特に $X = 2.00$ について上述の如き物性論的見地より種々の詳細なる測定研究の結果が述べられている。その理論的解明は将来の理論家の研究を期したいが、実験的見地より得られた結果の現象論的解析、整理を行い、将来の理論的解析の資料を提供することにした。

§ 2 試料製作と実験装置

$Zn_{3-x}Mn_xAs_2$ ($X = 0 \sim 2$) の結晶は Bridgman 法により製作された。伝導の実験は直流法で行い、電位差計を使つて測定した。測定に供した試料の大きさは、 $2\text{mm} \times 5\text{mm} \times 0.8\text{mm}$ である。帯磁率及び磁化の測定は磁気天秤を使用し行われた。

§ 3 実験結果

3-1) 結晶構造

$X = 0$ の Zn_3As_2 の構造は $a = 8.38\text{\AA}$ 、 $c = 11.85\text{\AA}$ 、 $c/a = 1.41$ の正方晶系である。この単位格子の中に 8 分子の原子が入っている。従つて 1 分子の占める体積は 104\AA^3 である。この構造は CaF_2 型の結晶構造から誘導でき、 Ca の位置に As が入り、 F の位置の内、その $3/4$ を Zn が占め、他の $1/4$ が空格子である。この Zn_3As_2 の Zn を Mn で置換した物質のデバイ写真は、 $X = 0.5$ から新しいラインが現われ、 X の量と共に強くなり、 $X = 2.0$ では完全に新しいラインのみとなり、 $X = 0$ のラインは全て消える。この結果より $ZnMn_2As_2$ は新しい単相であり、 Zn_3As_2 とは別の結晶構造であることがわかる。又デバイ写真の解析より $a = 4.13\text{\AA}$ 、 $c = 6.60\text{\AA}$ 、 $c/a = 1.60$ の六方晶系であることが判明した。この結果及び比重の測定値 $\rho = 5.146$ から、六方晶系の単位格子当り $ZnMn_2As_2$ が 1 分子含まれ、1 分子の占める体積は 97.4\AA^3 である。従つて 1 分子の占める体積は Zn_3As_2 と $ZnMn_2As_2$ で殆んど変りなく、本質的な構造変化ではない。尙 $X = 2.0$ の単結晶のラウエ写真は、劈開面に垂直な方向に 3 回対称のスポットが現れ、このことより劈開面が C 面、即ち劈開面に垂直な方向が C 軸と決定され、以後の実

験結果に述べるC軸とは劈開面に垂直な方向を示す。

3-2) $X=0\sim 2$ の電気抵抗 ρ_0 及び磁場抵抗 $\frac{\sigma_H - \sigma_0}{\sigma_0}$

$X=0$ のZn₃As₂はp型の半導体であり、室温で $\rho_0 = 3 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})$, $R_H = 9.3 (\text{cm}^2 \cdot \text{coul}^{-1})$, 両者から求めた易動度 $\mu = R_H \rho_0^{-1} = 3.1 \times 10^2 (\text{cm}^2 \cdot \text{volt}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$ である。又 R_H の逆数から求めたキャリアー濃度 $n = 6.8 \times 10^{17} / \text{cc}$ である。固有温度領域での ρ_0 の温度勾配から求めた禁制帯幅 $E_g = 0.433 \text{ eV}$ である。以上の値を持つZn₃As₂のZnをMnで置換しMnの増加と共に ρ_0 は次第に増加し、 $X=0.5$ で最大値 $10^2 (\Omega \cdot \text{cm})$ となる。 $X=0.5$ 以上では ρ_0 は急激に減少し、 $X=1.0\sim 2.0$ の範囲では X の値によらず大体 $2 (\Omega \cdot \text{cm})$ である。又 R_H の符号は $X=1.0$ よりn型に変化する。

$X=2.0$ の室温での値は $\rho_0 = 2 (\Omega \cdot \text{cm})$, $R_H = 10 (\text{cm}^2 \cdot \text{coul}^{-1})$, $\mu = 4 (\text{cm}^2 \cdot \text{volt}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$, $n = 6.25 \times 10^{17} / \text{cc}$ であり $E_g = 1.39 \text{ eV}$ である。 $X=0.5$ 以上で ρ_0 の磁場中での変化に顕著な特徴が現れる。一般には磁場中の抵抗は増大するが、この物質は逆に磁場中で抵抗が減少する。いわゆる負の磁場抵抗効果が観測される。その大きさを $\frac{\sigma_H - \sigma_0}{\sigma_0}$ で表わす。 σ_0 及び σ_H は磁場のないとき及びあるときの伝導度である。この量は $X=1.5$ で最大となり、それ以上Mnを増すと減少する。磁場抵抗の温度変化は $X=2.0$ の試料についてみると 4.2°K から温度の上昇と共に増加し、 30°K で最大となり、それより高温では逆に減少する。その他の X の値の異なる試料についても同様な傾向が観測された。

3-3) $X=2.0$ の諸性質

本研究の目的は磁性と伝導電子との相関性を探求するところにあるが、この目的のためには試料の属性の単純なもの及び単結晶試料であることが望ましい。その為 $X=2.0$ の単結晶試料について詳細な測定を行った。

3-3-1) ρ_0, R_H, μ

磁場のないときの抵抗 ρ_0 を結晶の方向を変えて測定した。電流をC面に流したとき($I \perp C$), 4.2°K で $1.6 \times 10^2 (\Omega \cdot \text{cm})$ の比抵抗を持ち 10°K まで殆んど一定である。それより高温で ρ_0 は減少し 100°K 以上で再び一定となる。この時の ρ_0 は $2 (\Omega \cdot \text{cm})$ である。固有温度領域に入るのは 400°K である。ホール係数も低温では殆んど一定で $R_H = 1.8 \times 10^2 (\text{cm}^2 \cdot \text{coul}^{-1})$ である。 20°K 近くで一度減少するが、それより高温で増加し 80°K を過ぎると急激に減少する。易動度は低温で一定であるが、 10°K 近くから増加し 100°K で最大となり、それより高温では減少する。 μ の大きさは 4.2°K で $\mu = 1.1 (\text{cm}^2 \cdot \text{volt}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$ 、 100°K で $\mu = 30 (\text{cm}^2 \cdot \text{volt}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$ である。又電流をC軸方向に流した時($I \parallel C$)の ρ_0 は低温側で温度変化が殆んどなく、 100°K 以上で僅か減少する。 4.2°K での ρ_0 は $I \perp C$ の時の ρ_0 の $\frac{1}{25}$ の大きさである。室温附近での ρ_0 はC面内とそれと殆んど変りはない。

3-3-2) $\frac{\sigma_H - \sigma_0}{\sigma_0}$

先ず電流をC面に流した場合は、負の磁場抵抗効果は次の如き温度変化を示す。 4.2°K で $H = 11400 \text{ Oe}$ の場合、 $H \parallel C$ の時4.5%, $H \perp C$ で1.8%の抵抗の減少が観測される。これらは温度の上昇と共に増加し 30°K で最大となり、それより高温では減少する。 30°K での抵抗の減少は $H \parallel C$ で40%, $H \perp C$ 5%程度である。この大きさの異方性も 120°K ではなくなる。 200°K での抵抗の減少は0.1%以下である。電流をC軸方向に流したときの温度変化も定性的には $I \perp C$ の時と同じである。抵抗の減少は $T = 4.2^\circ \text{K}$ で $H \parallel C$ の時0.65%, $H \perp C$ で0.47%である。次に $\frac{\sigma_H - \sigma_0}{\sigma_0}$ の角度依存性の実験でC面内に異方性のないことがわかり、磁場依存性は本質的には H^2 に比例する。

3-3-3) 磁氣的性質

上に述べた $\frac{\sigma_H - \sigma_0}{\sigma_0}$ の温度変化、角度依存性、磁場依存性と磁氣的性質の間の関連性の有無

を確かめる為、帯磁率についても同様の実験を行った。

帯磁率 χ は $\chi // C$, $\chi \perp C$ 共に温度の昇りに従つて増加し, $\frac{\sigma_H - \sigma_0}{\sigma_0}$ と同様, $30^\circ K$ で最大となりそれより高温では減少する。異方性はやはり $120^\circ K$ で消える。 $4.2^\circ K$ での帯磁率の大きさは $\chi // C = 155 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$, $\chi \perp C = 125 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$ で, C 面内の異方性はない。 χ^{-1} と T の直線から求めたキュリー一定数は $C_M = 2.18$ となり, これより $n_{\text{eff}} = 2.90$, 又 $n_{\text{eff}} = g\sqrt{S(S+1)}$ の関係を用いて $g = 2$ とした時 S の値は 1 となる。paramagnetic Curie point $\theta_p = 32^\circ K$ で正を切る。磁化 M の磁場依存性を調べると $4.2^\circ K$ 弱い hysteresis があるが, 本質的には H に比例している。液体空気温度では hysteresis はなく完全に H に比例する。 C 軸を含む面内でのトルク測定でも, 帯磁率に相応して $4.2^\circ K$ で rotational hysteresis が観測されるが本質的には π 周期であり, 液体空気温度ではやはり hysteresis は消える。比熱の測定より, その異常が, $120^\circ K$ に表われ, 実験から異状比熱 $\Delta C = 2.3 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ と求まるが理論値の $\Delta C = 8 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ より小さい。以上の結果よりこの物質は, 異方性の消える $120^\circ K$ にネール点をもつ反強磁性でスピンは C 面内にあると結論される。

§ 4 結果の考察

以上の結果を, 今迄に見出されている負の磁場抵抗効果と比較検討する為, 表 1 の如き分類を行った。

表 1

物 質	電氣的性質	磁氣的性質	依 存 性	
1 Fe, Ni	導 体	F	H に比例	F: 強磁性 A F: 反強磁性
2 Cu-Mn 希薄合金	導 体	A · F	M^2 に比例	D: 反磁性
3 多量の不純物を含む Si, Ge	半導体	D	H^2 に比例	
4 ZnMn ₂ As ₂	半導体	A · F	M^2 に比例	

この表からわかる様に ZnMn₂As₂ の $\frac{\sigma_H - \sigma_0}{\sigma_0}$ を例 1 で説明する事は出来ない。例 2 については

Yoshida の理論があり, $\frac{\sigma_H - \sigma_0}{\sigma_0} = A \frac{\langle m \rangle^2}{S^2}$ とおいて, 例 4 の実験値を代入すると $A = 10^2$ となり, 理論値 $A = 0.61$ より大きすぎる。このことより, $S-d$ 相互作用による説明は困難である。残る例 3 は多量の不純物を含む半導体という物質の条件は似ているが, 例 3 には局在スピンの実験的裏付けがなく, その原因及び理論的取扱いは未解決である。

§ 5 結 論

1.) $\frac{\sigma_H - \sigma_0}{\sigma_0}$ について

$$1. \left(\frac{\sigma_H - \sigma_0}{\sigma_0} \right)_{H//C} > \left(\frac{\sigma_H - \sigma_0}{\sigma_0} \right)_{H \perp C}$$

2. C 面内の異方性はない。

3. $30^\circ K$ で最大となる。

4. 120°K で異方性が消える。
 5. M^2 に比例する。
- 2) 磁氣的性質について
1. $x \parallel C > x \perp C$
 2. C面内に異方性はなく、スピンはC面内にある。
 3. 30°K で最大となる。
 4. MはHに比例する。
 5. 異方性の消える 120°K に T_N を持つ反強磁性。
- 3) 1), 2), より $\frac{\sigma_H - \sigma_0}{\sigma_0}$ は帯磁率と密接な関係がある。
- 4) 既存の例及び理論では説明出来ぬ、新しい機構であり、S - d相互作用以外の方法で説明せねばならぬ。現在の所、その理論的解明は出来ない。

論 文 審 査 要 旨

笠谷は新しい磁性半導体を発見する目的をもつて、 Zn_3As_2 という化合物半導体にMnを入れ、ZnをMnで置換した。その一般組成が $Mn_{3-x}Mn_xAs_2$ という多くの試料を製作して、磁性伝導に関する多くの測定を行つた。x = 0.5になるとこの物質は反強磁性となり、同時に著しい負の磁場抵抗を発現する。特にx = 2.00では完全な単結晶を製作することができたので、この単結晶試料につき伝導、磁性、比熱等の種々の物性測定を行つて、伝導電子による伝導の磁場中での特性を研究した。

特に著しい負性磁場抵抗は母体の磁性と強い相関を示すことを明確に示した。即ち母体の反強磁性的異方性と磁場抵抗の異方性はその相関が完全であることを示した。負性磁場抵抗の起因に関しては、母体が反強磁性的磁性をもつとしての仮定の下で展開された理論はあるが、その明確なる実験的例証は未だ報告されていない。本研究はその唯一、且つ最初の実験的例証として物性物理学の分野に与えた寄与は極めて高く評価される。

尚、Hall 効果等の磁場中での特性も精細に測定研究されている。

本試料の示す負性磁場抵抗は極めて大きく、現行の理論では説明できないことも本試料の特質であり、この点著者は特に理論的研究の行われることを指摘希望している。

上述により、本研究の物性物理学の分野に与えた寄与は極めて大いことを認め、笠谷光男は理学博士の学位を受ける充分の資格ありと判定した。