

氏名・(本籍)	井 門 秀 秋
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 1 2 5 号
学位授与年月日	昭 和 4 2 年 3 月 2 4 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	$Mn_{1-x}Cr_xAs$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7$), $MnAs_{0.9}P_{0.1}$ および $CrTe$, $MnSb$ の磁氣的 性質の研究
論文審査委員	(主査) 教授 広 根 徳太郎 教授 渡 辺 浩 教授 平 原 栄 治

論 文 目 次

緒 言	
第 1 章	$Mn_{1-x}Cr_xAs$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7$) $MnAs_{0.9}P_{0.1}$ の磁性
§ 1.	序 論
§ 2.	試料作成並びに X 線による構造解析
§ 3.	磁気測定方法および結果
§ 4.	実験結果の考察
§ 5.	総 括
第 2 章	$CrTe$ および $MnSb$ のキュリー一点の圧効果

論 文 内 容 要 旨

緒 言

金属間化合物の磁性を論じる場合の基本的な物理量として、原子磁気能率と、原子間の交換相互作用がある。これらの量は、同じ構成元素を有する物質でも、その結晶構造および格子定数によって変化する。結晶構造および格子定数は、その物質の構成元素を他の元素で置換したり、温度をかえたり、又加圧することによってかえられる。

筆者はMnおよびCrを含む金属間化合物の磁性に興味をもち、NiAs型(B8₁)の構造を有するMnAsを中心にして、そのMnのCrによる置換体Mn_{1-x}Cr_xAs(表記)、およびAsのPによる置換体MnAs_{0.9}P_{0.1}を作成することによって結晶構造を変化させて、結晶構造の変化に伴う磁性の変化、特に原子磁気能率の変化を研究した。

又NiAs型金属間化合物のCrTeおよびMnSbに静水圧を加えて、それらのキュリー温度の加圧による変化を研究した。

第1章 Mn_{1-x}Cr_xAs (x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7) MnAs_{0.9}P_{0.1} の磁性

§ 1 序 論

金属間化合物MnAsは、室温以下でNiAs型(B8₁)の構造を有することが知られている。又MnPは、MnP型(B31)の構造を有することが知られている。AsとPは共に周期律表のV₆族に属するので、MnAsとMnPにおけるMnイオンは同程度のイオン化の状態にあることが期待され、従って同程度の磁気能率を有することが期待される。

しかるに、MnAsの場合は、Mnイオン当りのモーメントは3.4 μ_B (μ_B; ボーア磁子)で、ほぼMn³⁺ (軌道からの寄与は考えない)の値4 μ_Bに近い値をもつのに、MnPの場合は、1.3 μ_Bで、MnAsのMn³⁺の状態から類推される4 μ_Bにくらべて約1/3の値しかもたない。

B31構造は、B8₁構造に斜方結晶的歪が加わったもので、この結果として、磁性陽イオンに対する結晶場が、前記の2つの構造で異なる。

Goodenoughは、MnAsとMnPの磁性イオンの磁気能率の大きな相違を、B8₁構造とB31構造における結晶場の考察と、d軌道準位の部分的バンド構成を考慮して説明を試みた。Goodenoughのこのモデルは、金属間化合物の磁性を論じるための新しい方向であるので、これを更に多くの実験によって検討することは重要且つ興味あることである。

筆者は、表記の一群の物質がB8₁型が斜方晶的に歪んだB31型構造であることをたしかめ、各物質の絶対飽和磁化及び帯磁率の温度変化等の測定によって、磁性イオン当りの磁気モーメントを決定し、それと結晶構造との相関を追求した。

§ 2 試料作成並びにX線による構造解析

各試料は、99.9%の純度を有するCr粉末、電解マンガン粉末、赤リン粉末および99.98%のAsの粉末を原料として、成分比に混合し約800℃で約1週間の焼結を行なった。反応生成物は再び粉砕、均質化の後、再度800℃で約1週間熱処理を行なった。室温におけるX線解析の結果、表記のMnAsを除く全試料は、室温でMnP型(B31)の構造を有することが確認された。又 $Mn_{0.9}P_{0.1}$ はX線回折の温度変化を行うことにより280℃でNiAs型(B8₁)の構造に変わることを確認した。B8₁がB31に歪むと、特定の回折線は分裂を生じる。特定の回折線の分裂の大きさを測定して、B8₁からB31への歪みの大きさ $d(b/a)^*$ を各試料につき算出した。 $d(b/a)$ の値はMnAsでは0であるが、Cr、又はPによるMn又はAsの置換量の増加に伴って増加することを見出した。 $d(b/a)$ の値を、Table 1に示す。

Table 1. $d(b/a)$ in%, evaluated from the splitting of diffraction lines.

	(021), (111)	(022), (112)	
MnAs	0	0	$d(b/a) = \frac{b}{a} - \sqrt{3}$ in %
$MnAs_{0.9}P_{0.1}$	1.6	1.6	* A. S. T. M. カードによる。
*MnP	7.8	7.7	(021), (111)の欄はNiAs
$Mn_{1-x}Cr_xAs$			型の(101) lineが(021),
x = 0.1	0.1	0.1	(111) (MnP型の) に分裂す
$\left\{ \begin{array}{l} 0.2 \\ 0.3 \\ 0.4 \\ 0.5 \\ 0.7 \\ 0.8 \\ 0.9 \end{array} \right.$	0.5	0.4	ることから求めた値。
	1.0	0.9	(022), (112)の欄は(102)
	1.1	0.9	→ (022), (112)の分裂から
	1.2	1.3	求めた値。
	1.7	1.4	
	2.1	1.9	
	2.6	2.6	
1.0 (CrAs)	4.2	3.9	

§ 3 磁気測定方法および結果

磁化の測定は、Satoのマグネトメーターを使用した。用いた最高磁場は、80 kOeの定常磁場である。又帯磁率測定には自動記録磁気天秤を用いた。

絶対飽和磁化は、次の様にして決定した。(i) MnAs: 4.2°Kで、約30 kOeの外磁場で完全飽和に達したので、高磁場側の磁化曲線を磁場ゼロに外そうした。(ii) $MnAs_{0.9}P_{0.1}$: 種々の温度で飽和漸近則を用いて飽和磁化を求めそれを $T^{3/2}$ プロットして0°Kに外そうした。(iii) $Mn_{1-x}Cr_xAs$ (x = 0.2, 0.3, 0.4) は4.2°Kの磁化曲線に飽和漸近則を適用した。

* $d(b/a)$ は、構造B8₁構造では $b/a = \sqrt{3}$ 、(b軸とa軸の長さの比が $\sqrt{3}$)であるので、実測の b/a の $\sqrt{3}$ からのずれは、B8₁構造からB31構造への歪みの程度を示す。

帯磁率測定に於いては、温度上昇に伴って B31 構造から B8₁ 構造に変化する物質（例えば MnAs_{0.9}P_{0.1}）があり、結晶変態に応じて、帯磁率の温度変化に異常がみられた。MnAs_{0.9}P_{0.1} は B31 構造の温度領域と B8₁ 構造の温度領域の 2 つの領域で、キューリーワイスの法則が成立し、それぞれ異った有効ボーア磁子 (μ_{eff}) を与えた。Table 2 に結晶構造と磁気能率の相関を整理した。

Table 2. 結晶構造と Spin 値

物 質	結 晶 構 造	$d(b/a)$ in %	Spin Value S (g=2 と 仮定)		
			σ_0 から	μ_{eff} から (B31 構造)	μ_{eff} から (B8 ₁ 構造)
*MnSb	B8 ₁	0	1.7		1.6
MnBi	B8 ₁	0	2.0		
MnAs	B8 ₁ $T < 45^\circ\text{C}$ $T > 125^\circ\text{C}$	0	1.7	?	2
	B31 (125°C > T > 45°C)	?			
MnAs _{0.9} P _{0.1}	B31 (at 27°C)	1.6			
	B8 ₁ (at 280°C)	0	0.8	0.7	2
*MnP	B31 (at R, T)	7.8	0.65	1.03	
Mn _{0.8} Cr _{0.2} As	B31 (at R, T)	0.5	0.93	?	1.96 (B8 ₁ ?)
Mn _{0.7} Cr _{0.2} As	B31 (at R, T)	1.0	0.82	?	
Mn _{0.6} Cr _{0.4} As	B31 (at R, T)	1.2	0.58	?	1.76 (B8 ₁ ?)

§ 4 実験結果の考察

Table 2 から分る様に、磁性イオンのスピンの値は、B8₁ から B31 に結晶構造が変化すると急激に減少し、更に B8₁ から B31 への歪みの度合い $d(b/a)$ の増大に伴って減少してゆくということが分る。

Goodenough は、B8₁ 構造の MnAs と B31 構造の MnP について、結晶場の考察と、結晶内磁性原子の結線方向にのびた d 軌道関数は、その結線の長さが R_c (Mn では 3.05 \AA) 以上では局在準位となり R_c 以下では、バンドに広がるという彼の立場から、Fig. 1 に示すような One electron energy diagram を作成した。

Fig. 1 で d_{ct} は結晶場による準位のエネルギー差であり、 d_{ex} は原子内交換相互作用による上向きスピンと下向きスピンのエネルギー差である。上向きにエネルギー軸をとり横方向は状態密度である。 E_t と記したのは Mn^{3+} としたときのフェルミレベルである。↑印は電子スピンをあらわす。

このモデルに従うと、MnAs は Fig. 1 [B] の場合と考えられる。即ち Mn 当りのモーメントが

3.4 μ_B で, Fig. 1 [B] から期待される値 (軌道角運動量は考えないとする) $4\mu_B$ とほぼ一致しているからである。

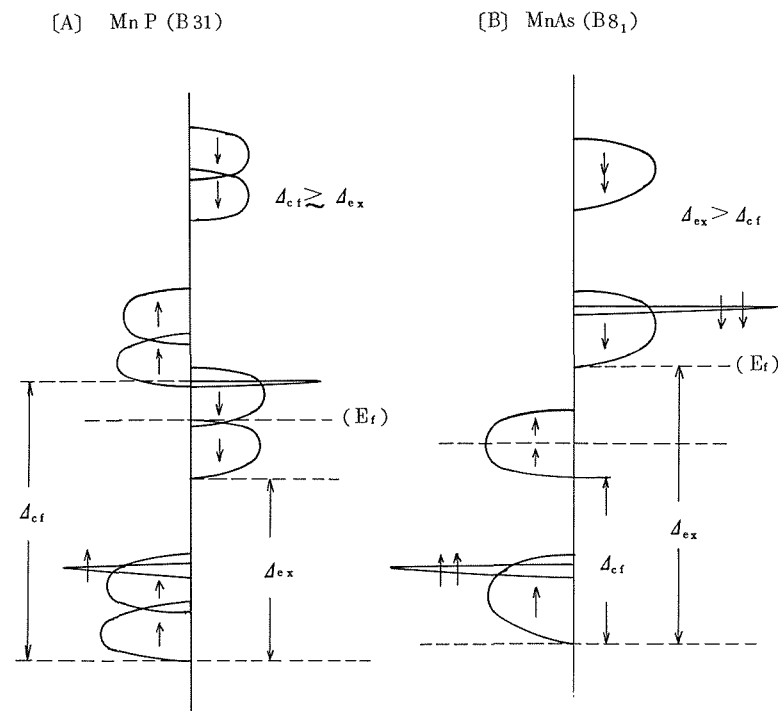


Fig. 1

$MnAs_{0.9}P_{0.1}$ および $Mn_{1-x}Cr_xAs$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4$) は Fig. 1 [A] の場合に近い。この様に $B8_1$ と $B31$ 構造で, 前者では High spin 状態, 後者では Low spin 状態をとることがまず分る。

$d(b/a)$ の増加に伴いスピン値が減少するという一般的傾向は, $d(b/a)$ の増加に伴って, Fig. 1 [B] の状態から Fig. 1 [A] の状態に移行してゆくものと考えることによって説明される。

§ 5 総 括

- (1) $MnAs$ は $B8_1$ 構造を有し High spin 状態をとる。
- (2) $MnAs_{0.9}P_{0.1}$ は $27^\circ C$ で $B31$, $280^\circ C$ で $B8_1$ 構造を有する。 $B31$ で Low spin 状態を, $B8_1$ 構造では High spin 状態をとる。
- (3) $Mn_{1-x}Cr_xAs$ ($x \geq 0.1$) は室温で $B31$ 構造をとり, 又 $d(b/a)$ は Cr の濃度の増加に伴い増加する。
- (4) $MnAs_{0.9}P_{0.1}$, $Mn_{1-x}Cr_xAs$ は $d(b/a)$ の増加に伴い磁性イオンのスピンの大きさが減少することを見出し, これは Goodenough のモデルによって説明が可能である。

第2章 CrTe および MnSb のキュリー一点の圧効果

4,000 気圧までの静水圧を用いて、キュリー温度の圧力依存性を磁化測定にもとづいて決定した。測定結果を Table 3 に示す。

Table 3. CrTe および MnSb の圧力効果

	T_c	$\Delta T_c / \Delta p$
CrTe	335° K ($p = 1 \text{ kg/cm}^2$)	
	324° K ($p = 2,000 \text{ kg/cm}^2$)	$-5.5 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C kg}^{-1} \text{ cm}^2$
	313° K ($p = 4,000 \text{ kg/cm}^2$)	
MnSb	$556 \pm 1^\circ\text{K}$ ($p = 1 \text{ kg/cm}^2$)	
	$549 \pm 1^\circ\text{K}$ ($p = 2,200 \text{ kg/cm}^2$)	$(-3.2 \pm 0.5) \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C kg}^{-1} \text{ cm}^2$

キュリー一点の圧効果 $\frac{\Delta T_c}{\Delta p}$ は、CrTe, MnSb いずれも負であり、これは他の NiAs 型化合物の場合と同傾向である。

CrTe について、実験値を用い、又 Bean と Rodbell の MnAs の強磁性→常磁性の1次転移に関する理論を適用して、CrTe が加圧されたとき、 T_c での転移が1次転移となるための臨界圧力として約 40,000 気圧を得た。又そのときのキュリー一点は約 110 °K となることを上記理論と実験値 (Table 3) を用いて推定した。

論文審査結果の要旨

当論文の著者はNiAs型(B8₁)の構造を有する化合物MnAs, およびこの構造に斜方晶的変形が加わったと考えられる表記一群のMn化合物の磁性, 特にその絶対飽和磁気を測定および決定した。そしてその結果にもとずいて, かかる変形によって生ずる当該化合物内の結晶場の変化が, その中に介在する磁性イオンの磁気モーメントに及ぼす影響を論じようとした。

第1章序論においてはNiAs型の結晶内におけるMnイオンに附属する電子のエネルギー準位と, これに対する斜方晶的結晶場の影響を論じた Goodenough 氏の考えを紹介し, 本実験に対する問題提起と見通しをのべた。

これにつづく二つの章では実験に供したMn化合物の製法とその構造およびこれらを用いての磁気などの測定方法をのべた。構造決定にあたっては主としてX線回折法によったが, 斜方晶化した化合物に対しては回折線中特定の二重線によりその斜方晶化の程度[$\Delta b/a$:後出]を定め, 後の議論にそなえた。磁気測定にあたっては80 K O₂までの定常磁界を利用するマグネットメーターを用いている。

第4章においては本測定の結果をまとめた。その結果は次表の通りである。

(物質)	(構造)	($\Delta b/a$)	(絶対磁気能率)
MnAs	B 8 ₁	0 %	3.4 μ_B /陽イオン
MnAs _{0.9} P _{0.1}	B 3 1	1.6 %	1.6 μ_B /陽イオン
MnP	B 3 1	7.8 %	1.3 //
Mn _{0.8} Cr _{0.2} As	B 3 1	0.5 %	1.86 //
Mn _{0.7} Cr _{0.3} As	B 3 1	1.0 %	1.64 //
M _{0.6} Cr _{0.4} As	B 3 1	1.2 %	1.16 //

上表中 $\Delta b/a$ は結晶の斜方晶化を表わすパラメータで格子常数比 b/a より $\sqrt{3}$ を減じた量である。又絶対磁気能率の決定にあたっては各種の接近則の実験的に成立することを見定めた上これを行なっている。

第5章においては実験結果にもとづきNiAs型構造を有するMnAsにおいてはMn一原子当り磁気能率は約3磁子に近いのに, これより誘導した斜方晶の化合物のそれはこの半ば以下で, しかも $\Delta b/a$ の大きいほどその減少率も大であることを指摘した。この現象は序論にのべたGoodenoughの考えを承認すればほぼ理解できる。すなわち, 結晶中のMnイオン(Mn³⁺)の外側電子は内部結晶電場の回転対称性によりその縮退の一部(NiAs型構造)あるいは全部に(斜方晶構造)解除がおり, 又同並進操作に対する結晶場の不変性よりこれらの準位のエネルギー帯化が生ずるが, NiAs型化合物およびこれに斜方晶的変形をうけた場合の両者間準位の質的および量的差異によ

り、 Mn^{3+} の外側電子のうち上向きスピンを有するものと下向きスピンを有するものとの数に差異が生ずる。結果として、六方晶中のMnイオンのモーメントは3磁子に近く、これに正方晶的変形が加わった化合物 $MnAs_{0.9}P_{0.1}$ および $Mn_{1-x}Cr_xAs$ における陽イオンのモーメントは前者の半分程度になることが理解される。

以上のように本論文の著者は結晶変形が構成陽イオンに及ぼす影響を測定し、Goodenoughの理論によりその説明を試みた。この成果は化合物強磁性の発生機構に新しい重要な知見を加えたものである。

よって、井門秀秋提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。