

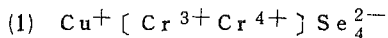
論文内容要旨

第1章 序 論

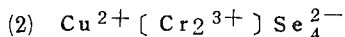
カルコゲン化スピネル ($A [Cr_2] X_4$ $A=Cu, Cd, Hg, X=S, Se, Te$) の磁氣的、電氣的性質については従来から数多くの研究がある。A site に Cd, Hg を含む物質については飽和磁気モーメント (約 $6 \mu_B$) およびキュリー一定数は Cr イオンを Cr^{3+} とした t_2g^3 ($S=3/2$) の電子配置で十分よく記述され、これら強磁性半導体中の Cr 原子の電子状態は十分局在したものと考えられる。その強磁性的相互作用は単純な絶縁磁性の立場から Heisenberg 模型 (超交換相互作用) によって取り扱われている。他方、A site に Cu を含む化合物は、いずれも分子式当り約 $5 \mu_B$ の磁気モーメントを示し、かつ強磁性キュリー温度 ($CuCr_2Se_4, T_c=436^\circ K$) は上記の強磁性半導体 ($CdCr_2Se_4, T_c=130^\circ K$) のそれと比較して約数倍の値を示すことから、この物質の金属伝導と考えさせて電子状態について現在でも多くの議論を巻き起している。

一方、 $CuCr_2Se_4$ と上記の強磁性半導体を結び付ける $CuCr_2Se_{4-x}Y_x$ ($Y=Cl, Br$) ($X \leq 1$) の化合物の磁気モーメントは、 $(5+X) \mu_B$ の組成依存性を示す。その電気抵抗は X の増加と共に増加し、 $X=0.98$ 近傍で半導体になり、強磁性キュリー温度 (T_c) と $\rho=30 \exp(-2.8 \times 10^{-2} T_c)$ ($\Omega-cm$) の関係をもち、強い相関を示す。

$CuCr_2Se_4$ の電子状態および混晶系の磁性、伝導の解釈は未だにさまざまなモデルに依存している段階で、ここではその代表的な 2 つのモデルを紹介する。



Cu 原子上の磁気モーメントは $0 \mu_B$ で、 Cr 原子は $(5+\delta)/2 \mu_B$ の磁気モーメントをもつ。ここで δ は価電子帯中に伝導を担う 4 P 正孔をつくり、かつ負偏極 ($-\delta \mu_B/4 Se$) を生み出す役割をする。この 4 P 正孔が高いキュリー点を引き起すと考える。



このモデルは Cr 原子上に $3 \mu_B$ 、 Cu 原子上に $-1 \mu_B$ の磁気モーメントをもつフェリ磁性配置を表わす。ここで金属伝導と高いキュリー点は Cu^{2+} イオンの非局在的な t_2g 軌道 (ヤーン・テラー変形を起さない程度の拡りをもつ) 上の 3 d 正孔が担う。

(1) のモデルは主にキュリー一定数の実験結果に基づいており、(2) のモデルは対応する酸化物 ($Cu^{2+} [Cr_2^{3+}] O_4^{2-}$) の類推と中性子線回折の結果によって支持されている。

この研究の目的は、第 1 に混晶系の磁性と伝導の強い相関を明らかにする一貫として $CuCr_2Se_4$ の電子状態を明らかにすること、第 2 にその電子状態と強磁性半導体との相違点はどこにあるかを調べることである。

第2章 実験方法の概略

(1) $\text{CuCr}_2\text{Se}_{4-x}\text{Y}_x$ ($\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}$) ($x \leq 1$) の粉末試料の作製

ハロゲン元素を $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ として 1.0 の組成 (x) で含む試料をそれぞれ透明石英管に真空封入し、約1週間熱処理 ($700^\circ\text{C}:\text{Cl}$, $800^\circ\text{C}:\text{Br}$) して各試料を作製した。化学分析の結果 Br 系の場合には Br の組成の変化は非常にわずかであったが、 Cl 系では Cl の組成のずれは大きく (例 $x=0.6 \rightarrow x=0.53$)、さらに $x \geq 0.8$ の試料は吸水性が強いために実験から除外した。

(2) 偏極中性子線回折

この実験は結晶中の不対電子の空間密度分布ならびに磁性原子の磁気モーメント値を調べるに適している。この実験方法の利点は、 CuCr_2Se_4 では Cu と (Cr, Se) の部分格子構造の違いを利用して Cu と (Cr, Se) の磁気形状因子を独立に測定できること、さらに核散乱と磁気散乱の干渉項を測定するために非偏極中性子線回折法と比較して精度の点 (磁気散乱の符号も含む) で優れている。

この実験は試料の磁化ベクトルの方向に対して平行、反平行に偏極した入射中性子スピンの散乱強度比を各ブラッグ反射について測定することによって行われる。しかし、この方法は、powder 試料では中性子スピンの depolarization が起るために測定不可能である。実験には科学技術庁金属材料技術研究所作製の CuCr_2Se_4 単結晶 ($4 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$) を使用した。

(3) 低温用、高温用磁化測定器

この実験方法および原理は省略する。

第3章 実験結果とその解釈 (I)

(1) Cu の実測磁気形状因子

Cu のみが寄与するブラッグ散乱は中性子散乱強度が非常に弱いために測定点は2点に限定された。(220) 反射の磁気形状因子を散乱ベクトル零に外挿した磁気モーメントは、自由原子 Cu の $3d$ と $4s$ の各計算形状因子を仮定すると、それぞれ $-0.07 \pm 0.02 \mu_B$ と $-0.27 \pm 0.09 \mu_B$ となる。このため Cu 原子上に小さな負の磁気モーメントが存在することは確かである。

(2) Cr の実測磁気形状因子 (球対称部分)

Cr の磁気モーメントの見積りはイオン価の異なる Cr の自由イオンの $H.F$ 計算形状因子のどれが実測値を最もよく再現するかを調べることによって行われた。その結果実測値と最もよく一致する形状因子は Cr^{3+} 自由イオンの値であり、そのときの外挿モーメントは $2.64 \pm 0.04 \mu_B$ (104°K) である。また (222) 反射の Cr の実測形状因子に非球対称性が現れており、これは Se に負の磁気モーメント ($\mu_f = -0.07 \pm 0.03 \mu_B$, $\sin \theta / \lambda = 0.16 \text{ \AA}^{-1}$) が存在すると仮定すると説明できる。一方、同一試料の同一温度における飽和磁気モーメント

は、 $5.01 \pm 0.05 \mu_B$ / 分子式である事実を用いると、Cr 原子の 3d 電子以外に分子式当り $-0.27 \pm 0.13 \mu_B$ の負の磁気モーメントが存在することになる。したがってこの負偏極の大部分は Cu と Se 原子上のモーメントから成ると考えられる。Cr 原子上の不対電子の空間分布は磁気モーメントから期待されるイオン価 ($Cr^{3.5+}$) の計算形状因子よりも結晶中に拡った分布を示す。このような傾向が見られる物質としては MnAs, MnSb がある。

(3) Cr の実測磁気形状因子 (非球対称部分)

Cr の原子上の 3d 電子は正八面体結晶電場から 100% t_{2g} 軌道上にあることが期待される。実測値の非球対称部分の解析から t_{2g} 軌道上の占有率は $84 \pm 16\%$ である。占有率が 100% を示さない原因としては 実際誤差, 結晶軸の歪み, そして共有結合効果が考えられる。

第 4 章 実験結果とその解釈 (II)

(1) 混晶系のキュリー一定数

全試料の逆帯磁率はキュリー・ワイス則に従い、その勾配から求めたキュリー一定数の組成依存性は、 2.54 ($emu \cdot deg / mole$, $X=0$) から 3.58 ($emu \cdot deg / mole$, $X=1.0$) に組成の増加と共に放物線状に増加する傾向を示す。

この実測値はモデル(2)よりもむしろモデル(1)に基づいた計算キュリー一定数に近い。

この結果は偏極中性子線回折の結果 (Cr の上向きスピン t_{2g} 軌道は完全には詰まっていない。) を支持すると同時に、混晶系ではその空いている軌道にハロゲン元素の置換量にほぼ比例して電子が詰まることを示している。

(2) 混晶系磁気相互作用の長距離性

この長距離性は各試料の低温における磁化の温度依存性 ($T^{3/2}$) の係数から得られるスピン波分散係数 ($D=2J_{eff}Sa^2$) の J_{eff} と常磁性キュリー温度 (θ_p) から分子場近似を用いて求められる交換相互作用 (J_0) の比 (J_{eff}/J_0) によって議論される。従来この混晶系の磁性と伝導の相関は、 T_c と電気抵抗 ρ の関係で議論されてきたが、磁気相互作用の長距離性と ρ との間にも強い相関が存在し、特に低維成側においてそれが強いことが明らかになった。

第 5 章 総 括

$CuCr_2Se_4$ は同列の強磁性半導体と比較してキュリー一点が高く、磁気モーメントは $5 \mu_B$ で整数値に近く、かつ金属的伝導を示すという興味ある特徴をもつために、従来からこの物質の電子状態に関する数多くの研究がなされてきたが、いずれも電子状態を明確にするに至らず不十分であった。今の結果から Cr 原子を t_{2g}^3 ($S=3/2$) とする従来の中性子回折の結果は否定されると同時に、モデルとしてモデル(1)の方がより実際に近いことが明らかになった。この結果は強磁性半導体 (t_{2g}^3 $S=3/2$) と異り、さらに $Cu^{2+}[Cr_2^{3+}]O_4^{2-}$ と異り、 $CuCr_2Se_4$ の Cr の上向きスピン t_{2g} 軌道は完全には詰まっていなくてわずかに空いた状態になっ

ている。この点で CuCr_2Se_4 は上記半導体とは大きな相違をもつことが明確になった。さらに Cr 原子上の不対電子の空間分布は、 CuCr_2Se_4 の分子式当りの磁気モーメントが整数値に近いことから、Cr 原子の 3d 電子の原子内相関効果が強くモーメントから期待される $\text{Cr}^{3.5+}$ 自由イオンの計算形状因子に近いと予想されたが、 Cr^{+} のそれに近い結果になった。このような不一致は軽陰イオン (O, F, S) を含む化合物では見られないが、しかし MnAs , MnSb では同様の傾向が観測されている。この原因としては重陰イオン (Se, As, Sb) を含む化合物では陰イオンの最外殻波動関数が金属イオンの核電荷をスクリーンするためであると考えられる。

以上の研究結果は、この混晶系の磁性と伝導の相関の解釈ならびに重陰イオンを含む化合物の電子状態の研究に十分役立つと考えられる。

論文審査の結果の要旨

山下治提出の論文は、強磁性カルコゲンクロマイト $\text{Cu Cr}_2 \text{Se}_4$ 及び Se の一部を Br 又は Cl により置換した混晶系 $\text{Cu Cr}_2 \text{Se}_{4-x} \text{Br}_x (\text{Cl}_x)$ ($0 < x \leq 1$) における電子状態を研究することを目的としたものである。 $x=0$ すなわち $\text{Cu Cr}_2 \text{Se}_4$ は伝導性よく、キュリー点も高い磁性伝導相関型の物質であるが、その電子状態については、従来種々の仮説があり統一しなかった。本研究では、 $x=0$ に対して単結晶の偏極中性子回折の実験により Cr には $2.64 \pm 0.04 \mu_B$ (104°K) の磁気モーメントがあり、それは Cr の 3 d 電子が t_{2g} 状態にあって、全部の 3 d 電子がスピンを一方向に揃えていることを確認した。なお Cu 及び Se には、 Cr に対して逆向きの、それぞれ小さな磁気モーメントがあることも認められた。この結果は、高温帯磁率の測定によってもチェックされ、それから求められる原子磁気モーメントの結果とも定性的に一致した。

x を増せば Cr の 3 d 電子は増し、 t_{2g} 帯が満たされて行く。 $x=1$ に至れば、 t_{2g} 帯は完全に満たされ、半導体となる。高温帯磁率の測定と計算結果の間には、しかし定量的には不一致があり、その不一致の振舞は多くの物質にみられるものと異なり、特別のものであることも知られた。また、 Cr の磁気形状因子の測定から、 Cr の電子の波動関数は空間的に自由イオンよりもかなり広がっていることも知られた。この結果は MnSb 、 MnAs でみられているのと同じ傾向にあり、これらの重い陰イオンの化合物では陰イオンの最外殻電子の波動関数の広がりにより、金属イオンの核電荷がスクリーンされるためであると考えられる。

さらに、低温の磁化測定の結果から、 x を増加させた時、磁氣的相互作用の長距離性が急激に減少することが認められた。これは電気伝導度の減少やキュリー点の低下に対応しているが、 x に対する変化の振舞には異った様相を示す。

これらの結果は、本物質ならびに関連物質の物性に対して重要な知見を加えたものであり、博士論文として適当である。また、本人はこの研究テーマを自ら選び適切に研究を完成させたことから自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力を有するものと判断される。よって、山下治提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。