

氏名・(本籍)	やま ぐち やす お 山 口 泰 男
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 591 号
学位授与年月日	昭和54年5月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和40年3月 大阪大学大学院理学研究科 (修士課程)物理学専攻修了
学位論文題目	$Mn_{1+\delta}Sb$ の電子状態の研究
論文審査委員	(主査) 教 授 渡 辺 浩 教 授 石 川 義 和 助 教 授 山 本 尚 夫

## 論 文 目 次

第1章	序 論
第2章	実験装置
第3章	試料作成
第4章	$MnSb$ の電子状況
第5章	$MnSb$ に過剰に入った $Mn$ の影響
第6章	$MnSb$ の格子間位置に入った陽イオンの状態
第7章	考 察
第8章	総 括

# 論文内容要旨

## 第1章 序 論

NiAs型3d遷移金属アンチモン化物は、金属間化合物のうちでもかなり金属に近いところに位置しているため、複雑な性質を示し、その物性の理解は、未だ初歩的な段階に留まっているように思われる。その電子状態の理解のためには、更に詳細な実験データが必要である。このような金属伝導を示すもののバンド構造を知る最も精度のよい実験方法は、de Haas-van Alphen効果の測定であろうが、そのためには完全性のよい単結晶が不可欠であるのに対し、アンチモン化物MnSb等では完全性のよい単結晶は作成困難である。その点で、偏極中性子回析(PND)による磁気構造因子の精密測定より、電子状態を知る方法では、結晶の完全性は問題にならず、現有のもので十分である。また、dHvA効果が精密ではあるが、フェルミ面のところでの情報のみを与えるのに対し、磁気構造因子の精密測定では、各軌道上の対電子を知るためバンド計算の結果を援用すれば、金属間化合物の大体の描像を得るのに有用である。更に望ましいのは、この磁気構造因子を直接説明できるようなバンド計算が行われることであり、この際の基になるデータとしても意味のある実験であると思われる。

ここでは、3d遷移金属アンチモン化物の代表例である強磁性体MnSb ( $T_c = 610\text{k}$ ,  $\mu = 3.60 \mu_B$ )をとりあげて、その電子状態をPNDによる磁気構造因子の精密測定によって研究する。

次に、これらアンチモン化物に特徴的なのは、格子間位置に入った陽イオンが母体の物性に種々の影響を与える点であるが、これら、格子間位置の3d原子がどのような状態にあるか、またそれらが周囲に対してどのような影響を及ぼしているかを微視的にみることを試みた。偏極中性子の散漫散乱の測定は、このような微視的な空間的な情報を与える点で有利であり、この方法を $Mn_{1+\delta}Sb$ 及び、 $MnM_\delta Sb$  ( $M = Cr, Fe, Co$ )について適用する。

## 第2章 実験装置

偏極中性子回析装置は、本研究の最も中心となる実験装置である。原子炉よりとり出した中性子をpolarizerで偏極させ、それを試料に入射させる。試料の磁化方向に対し、中性子の偏極方向を正・負変えて、その回析強度を測定することにより、核散乱との干渉項として磁気散乱を精度よく測ることができる。

## 第3章 試料作成

電解マンガン(99.99%)及びアンチモン(99.999%)を各々粉末にし、所定の組成に秤量し、ア

ルミナタンマン管に真空封入して、試料を作成した。また、他の元素を添加する場合は、各々99.9%粉末を用いた。粉末試料作成のためには、640°C、3日間の熱処理を2回行い、単結晶試料作成のためには、950°Cで1日融かした後、徐冷するブリッチマン法を行った。

#### 第4章 Mn Sb の電子状態

Mn Sb の電子状態を偏極中性子回析による磁気構造因子の精密測定により調べた。Mn の不対電子の空間分布より結晶場で分かれた三つの3d軌道上の不対電子数を出した。それらは、

$$\begin{aligned}\mu_{x0} &= 0.89 \pm 0.08 \mu_B / \text{Mn} \\ \mu_{x\pm} &= 1.61 \pm 0.12 \mu_B / \text{Mn} \\ \mu_{u\pm} &= 1.22 \pm 0.10 \mu_B / \text{Mn}\end{aligned}$$

であることがわかった。これらの軌道を不対電子が占める割合がゼロでも100%でもないことより、各3d軌道は、エネルギー的に幅をもち、且つ互に重なり合ったバンド構造になっていることがわかった。これは、Mattheiss が、Ni As 型化合物 Ni S について行ったバンド計算の結果と矛盾しない結果である。Ni S のバンド計算がそのままの形で Mn Sb に適用できると仮定して、大体のバンドの形を推定した。しかし、これらは、Mn Sb 自身についてのバンド計算の結果と合わせるべくものであり、計算が行われるのを切望するものである。

#### 第5章 Mn Sb 中に過剰に入った Mn の影響

これら3d遷移金属アンチモン化物は、陽イオン過剰になりやすく、その格子間位置に入った過剰陽イオンは母体の物性に種々の影響を及ぼす。ここでは、その代表例として、 $\text{Mn}_{1+\delta}\text{Sb}$  をとり上げた。実験は、 $\text{Mn}_{1.18}\text{Sb}$  について、単結晶試料について行われた。磁気構造因子の精密測定から、格子間位置に入った Mn は、磁化を持たないことがわかった。しかし、過剰 Mn の影響として、

$$\begin{aligned}\mu &= (3.60 - 2.25 \times \delta) \mu_B / \text{Mn}_{1+\delta} \text{Sb} \\ T_c &= (610 - 900 \times \delta) \text{K}\end{aligned}$$

のように磁化及びキュリー点が低下する。この詳細を知るために、偏極中性子の散漫散乱を測定した。その結果、格子間位置 Mn に隣接する6個の正規位置 Mn の磁化が減少していることがわかった。

#### 第6章 Mn Sb の格子間位置に入った陽イオンの状態

Mn Sb の陽子間位置に入った Mn が、自分自身では磁化を持たず、まわりの正規位置 Mn の磁化を減らす作用があるのに着目して、その電子状態を明らかにするために、他の3d遷移元素を Mn Sb の格子間位置に入れることを試みた。Cr, Fe, Co が入ることがわかり、磁気測定及

び偏極中性子回析の結果，Fe及びCoは $1\mu_B$ ，Cr及びMnは $0\mu_B$ を持つことがわかったが，母体の磁化は何れの場合も同一の割合で減少した。また，キュリー温度の低下もほぼ同じである。

## 第7章 考 察

### 1) Mn Sb の電子状態

Mattheiss のバンド計算 (NiS についてのみの) に，第4章で得られた結果を当てはめて考えると，Mn Sb 中の Mn は  $3d^4$  に近いという結論が得られる。また，他の  $3d$  遷移元素化合物での  $3d$  電子の広がりと比較しても，この結論は妥当なように思われるが，常識的に考えれば， $3d$  電子数が少なすぎるように思われる。正確な結論を得るためには，Mn Sb についての詳細なバンド計算が行われる必要がある。

### 2) Mn Sb の格子間位置に入った陽イオンの状態

Anderson の局在モーメントのモデルでいえば，格子間位置に入った陽イオンのうち，Cr，Mn は， $3d$  バンド幅が広くて磁気モーメントを持たず，Fe，Co は幅が狭くなって， $1\mu_B$  を持つらしい。まわりの正規位置 Mn に対する影響では，第1近接の Mn にのみ影響が及ぶ点で，格子間陽イオンのまわりでクラスター的に磁化の減少した部分ができることになる。これは， $Fe_{1+\delta}Sb$  等の帯磁率の成分変化も説明できるモデルである。これら  $3d$  遷移金属アンチモン化合物は，従来，単純なイオン結晶モデルや単純な金属バンドモデルで説明を試みられてきたが，それらは何れも一部の物性の理解にのみ留っていた。その電子状態を詳細に知るために，本研究で展開された偏極中性子回析による磁気構造因子の精密測定は，バンド構造の決定に有力な情報を与えるものである。また，偏極中性子の散漫散乱の測定は，この種化合物に対して初めて試みられたものであり，その手法及び得られた知見は今後これらの化合物研究に大いに役立つと思われる。

## 論文審査の結果の要旨

山口泰男提出の論文は、NiAs 型結晶構造をもつ化合物、特に 3d 遷移金属アンチモン化物の特性の理解のために  $Mn_{1+\delta}Sb$  を代表例として実験を行った研究に関するものである。

1)  $MnSb$  の電子状態を、偏極中性子回析による磁気構造因子の精密測定を通じて調べた。 $Mn$  の不対電子の空間分布より結晶場で分れた各 3d 軌道上の電子数を導出した。この際、高角度反射線は  $Mn$  の 3d 波動関数に敏感に依存するので、不対電子分布を調べるのに都合よい。 $Mn$  イオンはこの結晶内で立方対称性  $Oh$  に三方対称性  $D_{3d}$  を加味した結晶場中にあり、3つの 3d 軌道に分かれるが、不対電子の占有率を求めると、何れも 0 でも 100% でもないことがわかった。 $NiAs$  型構造物質のバンド計算は  $NiS$  についてのものがあるが、3つのサブ・バンドが互いに重り合った結果を与えており、上記実験結果と矛盾しない。

$NiS$  に対する Mattheiss の APW によるバンド計算によれば、3つの 3d バンドは完全に重畳しているが、 $Ni$  の 4s バンドは 3d バンドから離れて 0.2 Ry 上方にあり、また  $S$  の 3p バンドは  $Ni$  の 3d バンドの下にあり、両者の重畳はほとんどない。 $MnSb$  についてはバンド計算はないが、Mattheiss の計算と同様なバンド構造であると仮定すれば、5p バンドはほぼ完全に電子が詰まり、3d バンドにのみフェルミ面のある形となる。この場合の  $Mn$  の 3d 電子数は 4 個に近いと思われる。しかしこの点は今後  $MnSb$  に対するバンド計算の結果がなされた時点で明確にすることができよう。

2) 次に過剰に入った  $Mn$  の果す役割について調べた。過剰に入った  $Mn$  は格子間位置に不規則に入るから、 $Mn$  の入った位置と入らない位置との疑二元系合金として取扱うことができる。この実験は  $Mn_{1.2}Sb$  の単結晶について偏極中性子の散漫散乱を測定したものであり、その結果、格子間位置に過剰に入った  $Mn$  原子はそれ自身では磁気モーメントをもたないことおよびその第 1 近接の正規位置の  $Mn$  の磁気モーメントを減少させる働きのあることが知られた。

3) 格子間位置に入った他の陽イオンの状態を知るために、磁気測定および偏極中性子回析実験を行った。 $Mn$  のかわりに  $Cr$ ,  $Fe$ ,  $Co$  を格子間位置に入れ、その磁化をみた。その結果、これらのイオンは母体の  $MnSb$  の磁化をほぼ同一の割合で減少させるが、偏極中性子回析で調べた陽イオン自身の磁気モーメントは  $Cr$ ,  $Mn$  は  $0\mu_B$  であり、 $Fe$ ,  $Co$  は  $1\mu_B$  / 原子をもつことが知られた。著者はこのような磁気モーメントの出現、不出現は多分、合金中にある遷移金属原子の磁気モーメントの局在化に関する Anderson の機構によるものと考えている。

4) 最後に本研究における  $MnSb$  についての結果と彼が所属する研究室で従来行ってきた 3d 遷移金属の化合物に関する研究結果等を総合して次のことがいえる。すなわち、これら化合物中の 3d 電子は自由イオンについての計算と較べると原子番号の小さい方では拡がり、原子番号

の大きい方では縮んでいる。この結果は化合物については一つの系統性を示しており、明らかに金属と異っている。すなわち、金属では何れも自由原子（または2価イオン）でよく説明される。その理由についても考察を加えた。

以上の結果は $Mn_{1+\delta}Sb$ に関する従来の多くの研究が総て巨視的実験手段によるもので、微視的描像は単なる推測でなされていたのに対し、本研究では微視的研究手段を用いて実験したために、より本質的な知見が得られ、かつ従来の描像を覆えした点多々あるのであって、従って、山口泰男提出の論文は理学博士の学位論文として適当であると認める。