

| | |
|----------|---|
| 氏 名 | 寺 嶋 太 一 |
| 学位(専攻分野) | 博 士 (理 学) |
| 学位記番号 | 理 博 第 1485 号 |
| 学位授与の日付 | 平 成 5 年 5 月 24 日 |
| 学位授与の要件 | 学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当 |
| 研究科・専攻 | 理 学 研 究 科 化 学 専 攻 |
| 学位論文題目 | Systematic Studies on Electronic and Magnetic Properties of Incommensurate Layer Compounds (RES) _x NbS ₂ (RE=rare-earth metals ; x=1.2, 0.6) (不整合層状化合物(RE) _x NbS ₂ (RE=rare-earth metals ; x=1.2, 0.6)の電子的及び磁氣的物性の系統的的研究) |
| 論文調査委員 | (主 査) 教 授 斎 藤 軍 治 教 授 小 菅 皓 二 教 授 板 東 尚 周 |

論 文 内 容 の 要 旨

不整合層状化合物 (MS)_xTS₂ [M=Sn, Pb, Bi, 希土類; T(遷移金属)=Nb, Ta; x=1.2, 0.6] は, 二種類の異なる層, MS 層及び TS₂ から成り, 二種類の層の格子周期が, 層に平行な一方向 (a 軸) について互いに不整合な化合物である。x の値により積層様式が変化し, x=1.2 では TS₂ 層一層と MS 層一層が, また, x=0.6 では TS₂ 層二層と MS 層一層が交互に積層する。従って, これらは, 遷移金属二硫化物 TS₂ を母体とする層間化合物と考えられ, それぞれステージ 1 及びステージ 2 の化合物である。

層に平行な方向に不整合が存在するこのような特異な擬二次元的構造は, その不整合性と物性との相関という観点から興味深い, 現在まで系統的な研究はほとんどされていない。そこで申請者は, M として希土類 (RE), T として Nb を用いたステージ 1 化合物 (RES)_{1.2}NbS₂ (RE=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb) 及びステージ 2 化合物 (RES)_{0.6}NbS₂ (RE=La, Ce) を合成し, それらの構造と物性を比較し, その相関を系統的に研究した。

まず申請者は, 光学反射スペクトル, 電気抵抗率, 及び熱電能の測定から, これら化合物の電子構造について検討した。

ステージ 1 化合物 (CeS)_{1.2}NbS₂ 及びステージ 2 化合物 (CeS)_{0.6}NbS₂ の光学反射スペクトルは, 母体である擬二次元金属 NbS₂ のそれと良く類似し, 両化合物に於いて母体 NbS₂ の電子構造が基本的に維持されていることが示された。Drude 端及びバンド間遷移の一つが, NbS₂, ステージ 2 化合物, ステージ 1 化合物の順に低エネルギー側にシフトすることを見出し, これを CeS 層から NbS₂ 層への電荷移動のため, Nb d_{z²} バンドの占有率がこの順で大きくなったためと解釈している。更に, 申請者は電場ベクトルが構造上の整合方向 (b 軸) に平行な場合にのみ現れる, 偏光特性を持つバンド間遷移を発見した。

層に平行な方向の電気抵抗率は, 両ステージ化合物共, 金属的挙動を示し, 同一ステージ化合物に於いては, 希土類を変えてもその挙動にほとんど差異はない。また, 化合物の磁気移転点で, 電気抵抗率にほ

とんど異常はみられない。これらの結果は、伝導がNbS₂層に起源を持つキャリアーによって担われ、このキャリアーと希土類の局在磁気モーメントとの相互作用が小さいことを示す。

ステージ1化合物 (LaS)_{1.2}NbS₂の層に垂直な方向の電気抵抗率は層に平行な方向に比して20~40倍大きく、構造の二次元性を反映して、電子構造も擬二次元的であることを明確にした。

(RES)_{1.2}NbS₂(RE=La, Ce)及び(RES)_{0.6}NbS₂(RE=La, Ce)の熱電能は何れも正で、キャリアーがRES層からの電荷移動により半分以上占有されたNb d_{z²}バンドのホールであることを示す。ステージ2化合物の熱電能はステージ1化合物に比して、1桁程度小さい。申請者は、NbS₂のバンド構造に対するリジッドバンド描像に基づき、希土類5d電子の大半が、Nb d_{z²}バンドへ移動したとして、このステージ間の差異が良く説明されることを示した。

次に申請者は、(CeS)_{1.2}NbS₂及び(CeS)_{0.6}NbS₂の磁化、磁化率、及び磁気比熱の測定を行い、両化合物の磁性について検討した。

両化合物の磁化率の温度依存性は、Curie-Weiss則に従わない。申請者はこの磁気的挙動について理論的解析を行い、自由なCe³⁺イオンの基底状態である²F_{5/2}に、両化合物中で500 Kを越える大きな結晶場分裂が生じていることを明らかにした。これは、Ce³⁺イオンの周囲の結晶場がほとんど伝導キャリアーによって遮蔽されていないことを意味し、伝導が専らNbS₂層のNb d_{z²}バンドによるとした、上述の結論と整合する。

磁気移転点(約3K)で近傍での磁化、磁化率の測定から、ステージ1化合物(CeS)_{1.2}NbS₂の磁気秩序状態は、強磁性的なCeS層が、弱い層間の交換相互作用で反強磁性的に結合したものと結論した。但しこのとき、構造上の整合方向(b軸)に弱強磁性モーメントが生じる。一方、ステージ2化合物(CeS)_{0.6}NbS₂では、強磁性的CeS層が層間方向に長周期構造を取るものと推定した。

(CeS)_{1.2}NbS₂の磁気比熱は、転移点の高温側に大きく裾を引く。申請者は、これが系の擬二次元的性格に由来することを、磁気エントロピー及びエネルギーを種々の理論モデルと比較して示した。

論文審査の結果の要旨

不整合層状化合物(MS)_xTS₂[M=Sn, Bb, Bi, 希土類; T(遷移金属)=Nb, Ta; x=1.2, 0.6]は、二種類の異なる層、MS層及びTS₂層から成り、二種類の層の格子周期が、層に平行な一方向(a軸)について互いに不整合な化合物である。xの値により積層様式が変化し、x=1.2ではTS₂層一層とMS層一層が、また、x=0.6ではTS₂層二層とMS層一層が交互に積層する。従って、これらは、遷移金属二硫化物TS₂を母体とする層間化合物と考えられる、それぞれステージ1及びステージ2の化合物である。

申請者は、層に平行な方向に不整合の存在するこの特異な擬二次元的構造と物性との関連を系統的に研究すべく、Mとして希土類(RE)、TとしてNbを用いたステージ1化合物(RES)_{1.2}NbS₂(RE=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb)及びステージ2化合物(RES)_{0.6}NbS₂(RE=La, Ce)を合成し、種々の測定を通じてその電子構造と磁性を検討した。

まず申請者は、光学反射スペクトル、電気抵抗率及び熱電能をステージ1化合物(RES)_{1.2}NbS₂及びステージ2化合物(RES)_{0.6}NbS₂の両者について測定し、結果を相互に比較し次の結論を得ている。

(1) RES 層から NbS₂ 層の Nb d_{z²} バンドへ大きな電荷移動が生じ、このバンドの占有率はステージ 2 化合物、ステージ 1 化合物の順で大きくなる。

(2) 伝導は Nb d_{z²} バンドに残るホールによって主として担われている。一方、RES 層に存在する RE 5d 電子はほとんど伝導に寄与せず半導体化していると考えられる。

これらの結論は、本化合物群の電子構造を解明する上で、基本的で重要な知見である。また、それを得るために適用された、異なるステージ間の相互比較という、系統的な研究方法も評価されるべきである。

次に申請者は、希土類として Ce を用いたステージ 1 化合物 (CeS)_{1.2}NbS₂ 及びステージ 2 化合物 (CeS)_{0.6}NbS₂ を取り上げ、磁化率、磁化及び磁気比熱の測定から、その磁性について次の結論を得た。

(1) 両化合物中で Ce³⁺ イオンの基底状態 ²F_{5/2} に大きな結晶場分裂が生じている。このことは、Ce³⁺ イオンの周囲の結晶場が伝場キャリアーによって、ほとんど遮蔽されていないことを意味し、RE 5d 電子が半導体化しているとした、上述の結論を強く支持する。

(2) ステージ 1 化合物 (CeS)_{1.2}NbS₂ の磁気転移点以下での秩序状態は、強磁性的な CeS 層が弱い層間の交換相互作用で反強磁性的に結合したものと考えられる。一方、ステージ 2 化合物 (CeS)_{0.6}NbS₂ に於いては、強磁性的な CeS 層が層間方向に長周期構造を取っていると推定される。

(3) ステージ 1 化合物 (CeS)_{1.2}NbS₂ の磁気比熱は、この化合物の磁氣的相互作用の擬二次元性を良く裏付ける。

これらは何れも価値ある知見であるが、特に(1)に於いて、磁氣的物性から得られた結論を電子構造との関連で論じた点は興味深い。

さらに申請者は、これらの研究の過程に於いて、次の二つの興味ある実験事実を見出した。

(1) ステージ 1 化合物 (CeS)_{1.2}NbS₂ の光学反射スペクトルに於いて、電場スペクトルが構造上の整合方向 (b 軸) に平行な場合にのみ現れるという、偏光特性を持つバンド間遷移が存在する。

(2) 同じ化合物の磁気転移点以下で、構造上の整合方向 (b 軸) にのみ弱強磁性モーメントが生じる。

前述のように本化合物群に於いては、層に平行な a 軸及び b 軸の間に構造上顕著な差異が存在する。すなわち、a 軸方向については、NbS₂ 層と RES 層の構造が整合しているのに対し、b 軸方向では両者の構造に不整合が存在する。上記の実験事実は、a 軸と b 軸の差異を、物性に於いて初めて見出したものである。

以上のように、申請者の行った研究は、特異な擬二次元化合物である不整合層状化合物の電子構造及び磁性について、数々の価値ある知見を加えるもので、当該研究分野に寄与するところ大である。また、申請論文及び関連分野に関する試問を通じて、申請者が学識豊かで優れた研究能力を有すると判断した。よって、本申請論文は博士(理学)の学位論文に値するものと認める。

なお、主論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。