

【 13 】

氏名	目片守
	めかたまもる
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第47号
学位授与の日付	昭和37年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5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	Magnetic Study on Mn_4N and its Related Compounds (Mn_4N とその関連する化合物の磁気的研究)
論文調査委員	(主査) 教授 高木秀夫 教授 山本常信 教授 可知祐次

論文内容の要旨

Mn_4N で示されているマンガン窒化物が強磁性体であることは古くから知られている。 Mn_4N は侵入型化合物に属し、マンガンが面心立方格子を組み、その体心の位置に窒素が入った構造(ペロブスカイト型)をとっている。その磁性は、かなり高いキュリー点 (465°C) と単位格子当り $1.2\mu_B$ の磁気能率をもつフェリ磁性であると考えられているが、その詳細な内部磁化の機構や電子状態はあまり明らかでない。最近 Takei らは中性子線回折により、そのスピン配列を明らかにした。それは、これまで窒素が、イオン結晶におけるように、 N^{3-} であると考えた立場、あるいは逆に N^{3+} とする立場から推論されていた。いくつかのスピン配列のいずれにも合わない結果であった。そこで目片は、 Mn_4N の単位格子の隅の位置にあるマンガンを他の非磁性金属、インジウム、あるいは錫で置き換えたものを作り、その磁気的挙動を調べることによって、中性子線回折の結果をも説明できる、これらの電子状態を明らかにしようとしたのである。

錫を含む試料は、所定の組成の錫マンガン合金を 800°C に一定時間 (約30時間)、適当な圧力の窒素雰囲気中に保持することにより、また、インジウムを含むものは、 Mn_4N とインジウムとの混合粉末を長時間焼鈍することによって精製し、それらの均一性は X 線回折によって確かめている。磁気測定は新しく設計したねじり型磁気天秤で行なっている (参考論文その 1)。これは細線を利用したねじり天秤の先端にある試料が、磁場をかけたときに受ける力を差動変圧器で電気出力としてとり出し、磁化の強さを求めるものである。従来のものに較べて、取り扱いが容易である上に、感度を非常に高くすることもでき、弱い磁性の研究に適している。

精製した一連の試料の磁気温度特性を、上記ねじり天秤を用いて、液体窒素温度より 1000°K の範囲にわたり求め、その結果より次の三つの特徴を見いだしている。

- (1) 置換原子の濃度によっては、飽和磁化の強さ-温度曲線は複雑な様相を示す。
- (2) 置換原子のある濃度範囲のものは、キュリー点よりかなり上で、帯磁率の温度依存性が非常に小さい。

(3) 0°K に外挿した単位格子当りの磁気能率は置換原子の濃度とともに直線的に著しく減少するが、その減少の傾きは置換原子の種類によって異なっている。

これらの事実のうち、前二者は Néel のフェリ磁性の理論によっても、また、Stoner らの集団電子模型によっても非常に不自然な仮定をしない限り説明できない。また、後に詳しく述べるが、著者は Mn_4N のエネルギー帯構造は $\gamma\text{-Mn}$ (面心立方格子) のエネルギー帯と大きい相違はないと考えているが、この観点に立って、Goodenough の提出した $\gamma\text{-Mn}$ のエネルギー帯をとりあげ、第3の点を考察すると、多少の電子密度の変化による、磁気能率の大きい変化が説明できない。以上のどの模型も Mn_4N の電子状態としては不適當であり、これらの事実を説明するには、原子の磁気能率が温度や電子密度の変化によって大きく変わることを、すなわち、フェルミ準位における状態密度がスピンの向きによって極端に異なることが必要である。著者は、ここにおいて、 Mn_4N に対し、中性子線回折の結果より導かれたスピン配列を満足する新しいエネルギー帯模型を提出した。これは面心と隅とにあるマンガンの2種の部分格子にそれぞれ多少異なるエネルギー帯を、またいずれの部分格子においてもスピンの向きによりエネルギー準位を変えて対応せしめる。これに考慮されるエネルギー帯は、Goodenough の場合と同様、第2隣接マンガンの方向に向いていて、割合局在している $3d\gamma$ 軌道からなる幅のせまい E_g 帯と、最隣接マンガンの方向に向いているため、かなりひろがった $3d\epsilon$ 軌道からなる T_{2g} 帯と、伝導電子よりなるきわめて広い T_{2u} 帯である。 E_g と T_{2g} の帯はフント結合によって分極している。このほかに面心位置のマンガンは窒素原子との局在結合性帯をもっている。いずれの部分格子においても、片一方のスピンの向きのフェルミ準位に E_g 帯があり、したがってフェルミ準位で状態密度がスピンの向きによって異なるため、温度励起により一方のスピンの数が増し、磁気能率が増すことができる。このことによりキュリー一点以上で帯磁率が変化しないことが説明できる。各部分格子によって磁気能率の変わり方が異なるため、磁気-温度曲線が複雑な変化をずるし、またマンガンを他の原子で置換することによって生ずる電子密度の変化が磁気能率を大きく変え、この変わり方が置換原子の種類により異なることも定性的に容易に説明できるといっている。

遷移金属の炭化物、水素化物は、マンガン窒化物と同様、一般に侵入型化合物と呼ばれており、金属格子のすきまに非金属原子が入っていると考えられる。多くの場合非金属原子の価電子が、もともと金属のもっているエネルギー帯をうめていると考えると、いろいろの事実が説明できる。この考えを押しすすめて、 Mn_4N はマンガンの高温相 $\gamma\text{-Mn}$ (面心立方格子) の電子構造ときわめて似かよったものであると推測している。 Mn_4N の研究から、現在電子状態について不明の点の多い、 $\gamma\text{-Mn}$ に関し、そのエネルギー帯を導き出し、Goodenough の帯模型と比較している。両者の差は E_g 帯の位置と各帯の分極の大きさにある。まだこの模型を支持する実験は少ないが、里のマンガン銅合金の電子比熱の測定は著者の模型の正しさを支持しているようであると述べている。

参考論文その2およびその3は NaCl 型の遷移金属炭化物の熱伝導とホール効果についての研究であり、4族、5族の遷移金属の炭化物につき電気抵抗とホール効果の測定より1帯近似により伝導電子の濃度を求め、その結果、伝導帯は4族炭化物ではほとんど空であり、5族炭化物では1分子当り約1個の電子で占められていること、また熱伝導度と電気伝導度より求めたウィーデマン・フランツ比の考察により、これらの炭化物では格子による熱伝導が非常に大きいことを導き出している。

論文審査の結果の要旨

遷移金属化合物は、金属間化合物をも含めて、磁性の分野において近時注目され、特にその内部磁化の機構の問題は重要であり、多くの研究がなされている。その理由の一つは、これらの化合物は金属合金に近いもの、イオン結晶に近いもの、共有結合結晶に近いもの、あるいはそれらの中間の広い範囲に存在するものがあり、それぞれ金属、イオン結晶、共有結合結晶との関連において論じることができるからである。他の理由としては、これらの化合物はその組成比によって結晶構造が変わり、それとともに内部磁化の機構の型が変わり、また磁気-温度曲線が複雑な様相を呈するものが多いからである。その磁気構造や電子状態の統一した説明は皆無といってよい状態である。

目片は侵入型化合物である Mn_4N で示されるマンガン窒化物をとり上げ、その内部磁化機構と電子状態を深く掘り下げて、新しいエネルギー帯模型を提案したものであり、またマンガンの高温相の γ -Mn のエネルギー帯状態をも推論したもので、この種の金属化合物について電子論的に論じたものは少なく、高く評価されるものである。

Mn_4N はペロブスカイト型結晶構造をもち、面心と隅とのマンガンをそれぞれ部分格子を作り、窒素が体心の位置に入っている。マンガンの各部分格子上の磁気能率は中性子線回折によって与えられている。その電子状態を明らかにするため、隅の位置のマンガンを錫、あるいはインジウムで置換して、その磁気-温度曲線を求めている。それらの曲線は非常に特異な様相を示し、これまでの Néel のフェリ磁性の理論や Stoner らの集団電子模型によっては説明しにくいものであることがわかった。これにはフェルミ準位における電子密度がスピンの向きによって極端に異なることが必要であり、この線に沿ってエネルギー帯模型を提案し、定性的に種々の特徴を説明している。

なお γ -Mn の帯模型にも拡張し、Goodenough のものと比較しており、著者の模型を支持する実験として里のマンガン銅合金の電子比熱の測定を上げている。

参考論文その 1 は、主論文において磁気-温度曲線の測定に用いた磁気ねじり天秤の新しい設計試作に関するものであり、その 2 およびその 3 は遷移金属炭化物の熱伝導とホール効果に関するもので、ともに興味深い労作である。

要するに、著者目片 守は、 Mn_4N で示される遷移金属窒化物のマンガンの一部を他の元素で置換することにより、その帯模型を定性的に求め、さらに γ -Mn の帯模型にも言及したもので、内部磁化の研究分野において重要な貢献をし、今後の発展に大きい示唆を与えたのであって、磁性についての豊富な知識とすぐれた研究能力をもっていることが認められる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。