氏名 **小 村 浩 夫** こ むら ひろ ぉ

学位の種類 理 学 博 士

学位記番号 論理博第375号

学位授与の日付 昭和47年1月24日

学位授与の要件 学位規則第5条第2項該当

学位論文題目 Fine Structures in the Absorption Spectrum of Alpha-MnS

(アルファ硫化マンガンの吸収スペクトルにおける微細構造)

(主 査)

論文調查委員 教授中井祥夫 教授富田和久 教授浅井健次郎

## 論文内容の要旨

1965年、弗化マンガンについて励起子とマグノンを同時に励起する遷移が Greene 等により発見されて 以来,様々の反強磁性体について磁気光学的研究が行なわれてきた。申請者は対象をカルコゲン化合物に 拡げ,具体的には反強磁性硫化マンガンを対象として選び,その吸収スペクトルを解明し,励起子―マグノン吸収線を見出している。

光吸収の精密な測定のためには種々の厚さの単結晶試料を必要とするが、単結晶の製作は気相中における化学的輸送法が用いられている。つぎに、試料の温度  $4.2^{\circ}$ K~ $300^{\circ}$ K の範囲で可視および近紫外領域での吸収スペクトルを測定し、観測された 5 個の吸収帯  $(A\sim E)$  についてそれに関与する遷移を決定し、それぞれの吸収帯につき振動子強度を求めている。低エネルギー側の A, B, および C 帯については、それらが Mn イオンの結晶場による分裂準位相互間の遷移に起因するとし、 D, および E 帯は S イオンと Mn イオン間の charge transfer をともなう遷移に起因すると論じている。 C 帯においては低温で現われる微細構造を見出し、共有結合性の影響、結晶場の対称性、フォノンの関与を考慮に入れて考察を行なった。また、可視部全域の吸収について統一的な解釈を試み、共有結合性常数、電子間相互作用を表わすラカー・パラメーター、結晶場の強度を求め、遷移金属のハロゲン化合物の場合と比較しながらそれ等の値の妥当性について論じている。

A帯の場合、その低エネルギー側をくわしく調べることにより微細構造が観測されており、その中に2本の励起子線と1本のマグノン線がみとめられた。微細構造の他の成分は励起子線のフォノンサイドバンドであると結論しているが、その際得られるフォノンの波数は既知の値とよく一致している。励起子線は線幅の非常に小さい微弱な吸収線であり、マグノン線はやや幅の大きい吸収帯として観測されている。励起子線とマグノン線の間隔はスピン波に関する状態密度が最大となる位置によって決定されるので、これについて弗化マンガンの場合と同様の計算を試みている。すなわち、硫化マンガンの磁気的構造は最近接イオンのスピンが中心イオンのそれに関し半分は平行、他の半分が反平行となっているが、それを螺旋状

スピン配列の特殊な場合とみなし、かつ最近接イオン間、第二近接イオン間の磁気的相互作用、および異方性エネルギーを考慮に入れて、スピン波の分散式を求めた。この結果から求めた状態密度の計算値と実験値との一致は良好であった。次にこの間隔の温度依存性を調べ、副格子磁化の温度依存性と比較考察している。副格子温度依存性を反映する Mn イオンの核磁気共鳴吸収の実験とくらべると、本実験で得られた温度依存性はやや弱いがその原因として、短距離秩序が存在するためであるとの解釈を提案している。

## 論文審査の結果の要旨

反強磁性体の光吸収に現われるいわゆる励起子―マグノン吸収はすでに十数個の反強磁性体において観測され、理論的にも実験的にもかなり詳細に研究されている。これに伴なって磁気的性質の研究のみからは得ることの困難な知見も獲得され始めており、光吸収スペクトルに対する磁性イオン間の相互作用の影響が注目されている。

しかし現状では、この種の磁気光学的研究の対象は比較的実験が容易で且つ理論的にも解析しやすい弗化マンガン型等の磁性体に限られており、遷移金属のカルコゲナイドに関しての同様な試みは殆んど見当らない。申請者は研究対象として硫化マンガンをとりあげ、単結晶作製にともなう種々の因難を克服することに成功した結果、精密な実験技術を駆使することにより、その吸収スペクトルを詳細に測定することができた。これにより硫化マンガンにおける励起子吸収線および励起子—マグノン吸収線の観測が可能になり、同時に得られたスペクトルの詳しい解析も行なっている。

硫化マンガンについては既往の測定例が殆んど存在しないので、申請者はまず常磁性領域で吸収の測定を行なって吸収帯を同定し、振動子強度、吸収帯の半値幅等のくわしいデータを提出している。次にこの実験結果を配位子場理論にもとづいて解析し、吸収帯は Mn のイオン内遷移にもとづくとの結論を得、それぞれに関連する遷移の同定を試みている。その際、共有結合性常数、ラカー・パラメーター、結晶場の強度を求めることにより吸収スペクトルの全体にわたって統一的な解釈を下すことに一応成功した。

次に反強磁性領域で吸収を測定し、最も低エネルギー側にある吸収帯について、励起子線と励起子―マグノン線を含む微細構造の徴候を認め、その同定をより確実にするためにスペクトル構造の解析を試みている。

すなわち、上述の微細構造に含まれる他の成分については励起子線のフォノンサイドバンドであると推論し、また、励起子線と励起子―マグノン線相互間の間隔についてはその温度依存性を測定したところ、副格子磁化の温度依存性よりやや弱い依存性を見出した。また、マグノン線の位置についてはスピン波理論を用いた計算を遂行した結果実験値に極めて近い計算結果を得ることに成功した。これらの結果を背景にして、申請者は最も長波長部において観測された若干の吸収線に関してそれらの線巾と強度、吸収線間の間隔の温度依存性等にもとづく議論と、吸収線間隔の理論値との一致を根拠にこれらの吸収線を励起子線および励起子―マグノン線であると推論したわけである。

要するに、主論文はカルコゲナイドにおける励起子―マグノン吸収線に関する最初の報告であり、その解析から物理的に興味のある多くの知見が得られており、この分野の発展に寄与するところが少なくないと考えられる。参考論文その1およびその4は主論文の先駆をなすものであり、その他の参考論文は遷移

金属・希土類イオンの発光機構,転位と発光中心の関連,半導体異接合の光起電力効果を内容としたいずれも光物性的な研究であって,それぞれ優れた内容と意義をもつものであり,主論文,参考論文を通じて,申請者が固体光物性の分野で豊富な知識および優れた研究能力を持っていると認めることができる。

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。