

Title	3d遷移金属アンチモン化物 $MM'$ Sbおよび $MM' xSb$ の合成と磁性
Author(s)	野田, 行雄
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/32622">http://hdl.handle.net/11094/32622</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	野 田 行 雄
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 4 8 7 2 号
学位授与の日付	昭和 55 年 3 月 25 日
学位授与の要件	理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	3d遷移金属アンチモン化物 $MM'Sb$ および $MM'_xSb$ の合成 と磁性
論文審査委員	(主査) 教授 小泉 光恵 (副査) 教授 池田 重良 教授 河合 七雄

### 論 文 内 容 の 要 旨

2種類の3d遷移金属MおよびM'とV族元素X (X=P, As, Sb) より成る化学式 $MM'X$ で表わされる物質群では、遷移金属間の原子間距離が金属単体のそれに近いこと、遷移金属の3d電子の波動関数の重なりが大きいことが期待され、3d電子は遍歴的性格を強く帯びていると考えられる。実際、これ等化合物の多くは、電気伝導率が約 $10^6 (\Omega m)^{-1}$ 程度と大きくまたその温度微分係数が負値を示し、金属的伝導を示す。また、絶縁磁性体にはみられない磁氣的性質を示す物質も幾つか報告されており、金属磁性という立場から興味ある物質群である。これ等化合物のうち、リン化物 $MM'P$ およびヒ化物 $MM'As$ については、現在までに多くの合成実験と物性測定が行なわれ、これ等化合物のとり  $Co_2P$ 型、 $Fe_2P$ 型、 $Cu_2Sb$ 型といった3種類の結晶構造間の相互関係、それぞれの結晶構造中の原子間結合の性質、および磁氣的性質等について体系的な研究がなされてきた。

これに比較して、アンチモン化物 $MM'Sb$ に関する研究は少なく、それ故リン化物・ヒ化物にアンチモン化物を加えたプニクタイト $MM'X$  (X=P, As, Sb) 全般に関する体系的な研究はほとんどなされていない。アンチモン化物に関しては、 $NiAs$ 型 $MSb$ を基点にして、これに遷移金属M'を過剰に侵入させる事によって、 $Ni_2In$ 型 $MM'Sb$ に至る侵入型固溶体 $MM'_xSb$ の合成と物性に関する研究が行なわれてきたが、固溶体が形成される組成領域は、 $0 \leq x \leq 0.2$ にとどまっていた。

そこで、アンチモン化物に関する上述したような幾つかの問題点に立脚して、アンチモン化物 $MM'Sb$ および侵入型固溶体 $MM'_xSb$ を合成し、その結晶構造と磁氣的性質を調べ、その結果に基づいて、現在までに比較的良好に研究されているリン化物・ヒ化物との関連性においてアンチモン化物の性質を考察する事が本研究の目的である。

合成は、六面体型高压発生装置を用い高温高压条件下で行なった。この際、試料の密封性を保ちかつ試料と反応容器との反応性を抑制するため、六方晶BNでできた反応容器を使用した。その結果、常圧でMgCuSb型をとるVFeSb·VCoSb (VFeSb-I·VCoSb-I)が、高圧力誘起により、約15%の体積減少をとまなつつNi<sub>2</sub>In型高压相 (VFeSb-II·VCoSb-II)へ結晶構造転移をする事が見だされた。さらに、Ni<sub>2</sub>In型をとるMMnSb (M=Ti, V, Cr)の合成にはじめて成功した。

このようにして合成されたNi<sub>2</sub>In型アンチモン化物MM'Sbの磁性を測定した結果、VMnSbはネール温度25Kの反強磁性体、VFeSb-IIはネール温度9Kの反強磁性体、CrMnSbはキュリー温度198Kの強磁性体である事が判明した。VMnSbは、反強磁性体にもかかわらず、常磁性キュリー温度が34Kという正值を示した。また、これ等化合物の、磁気転移温度以上の温度領域における帯磁率は、キュリーワイス則に従った温度変化をした。以上の磁氣的性質は、原子間結合を考慮して構築された図式的なバンドモデルに基づいて定性的に説明された。

VFeSb·VCoSbで見だされたMgCuSb型からNi<sub>2</sub>In型への結晶構造転移は、配位数増加型構造転移として分類できる事を示し、この転移に伴う原子間結合の性質の差異を明らかにした。また、Ni<sub>2</sub>In型MM'Sbの単位胞体積が、Laves-Parthe'モデルを改良する事により解析できる事を示した。さらに、プニクタイトMM'X (X=P, As, Sb)に出現する5種類の結晶構造間の相互関係が、MgCuSb型とCu<sub>2</sub>Sb型との結晶構造上の類似性と3d遷移金属原子の最隣接および次最隣接原子の配位数に着目する事により、いままでよりいっそう明瞭に把握できる事を示した。これに関連して、それぞれの結晶構造を支配する因子について考察を加え、プニクタイトMM'Xを構成する全原子の平均原子数と3d遷移金属の原子数差を座標軸とした2次元面上に、5種類の結晶構造が整理できる事を示した。

次に、NiAs型MnSb (強磁性体, T<sub>c</sub>=587K)およびCrSb (反強磁性体, T<sub>N</sub>=705K)からNi<sub>2</sub>In型CrMnSb (強磁性体, T<sub>c</sub>=198K)に至る侵入型連続固溶体MnCr<sub>x</sub>SbおよびCrMn<sub>y</sub>Sbを合成し、金属原子の侵入に起因する結晶構造および磁氣的性質の連続的变化を測定し、その結果について考察した。MnCr<sub>x</sub>Sb系においては、0 ≤ x ≤ 0.6の組成領域で、キュリー温度および磁化の急激な減少が観測された。また、CrMn<sub>y</sub>Sb系におけるy=0.2およびy=0.4の試料の帯磁率は、強磁性—反強磁性—常磁性といった特異な磁気転移を示すNiAs型置換型固溶体 (Mn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)Sbと類似の挙動を示し、CrMn<sub>y</sub>Sb系においても同種の磁気転移が実現しているものと考えられた。侵入型固溶体MnCr<sub>x</sub>Sbの強磁性を示す組成領域におけるキュリー温度の組成xによる変化は、他の強磁性侵入型固溶体MnM<sub>x</sub>Sb (M=V, Mn)と合わせて、弱い遍歴電子強磁性モデルに基づいて解析された。

## 論文の審査結果の要旨

2種類の3d遷移金属MおよびM'とV族元素X (X=P, As, Sb)より成る化学式MM'Xで表わされる物質群では、遷移金属間の原子間路離が金属単体のそれに近いと、とび移り積分が大きい事が期待され、3d電子は遍歴的性格を強く帯びていると考えられる。実際、これ等化合物の多くは、金属的

伝導を示す。また、これらの化合物は金属磁性という立場からも興味がある。この物質群中、リン化物 $MM'P$ およびヒ化物 $MM'As$ については、現在までに多くの研究がなされてきた。これに比較して、アンチモン化物に関しては、 $NiAs$ 型 $MSb$ を基点にして、これに遷移金属 $M'$ を添加させる事によって、 $Ni_2In$ 型に至る侵入型固溶系 $MM'_xSb$ の合成と物性に関する研究が行なわれてきたが、固溶体形成領域は、 $0 \leq x \leq 0.2$ にとどまっていた。

野田行雄君はこのような観点からアンチモン化物 $MM'Sb$ および侵入型固溶体 $MM'_xSb$ を合成し、その結晶構造と磁氣的性質を調べて次のような知見を得た。

すなわち、(1) $VFeSb$ ,  $VCoSb$ において、 $MgCuSb$ 型から $Ni_2In$ 型への圧力誘起による構造転移を見出し、この転移を金属原子の配位数増加型構造転位として分類した。(2) $Ni_2In$ 型 $MMnSb$  ( $M=Ti, V, Cr$ )を合成した。(3) $NiAs$ 型から $Ni_2In$ 型へ至る下記の侵入型固溶系の合成に成功した。 $MnCr_xSb$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $CrMnySb$  ( $0 \leq y \leq 1$ ),  $MnFe_xSb$  ( $0 \leq x \leq 0.6$ ),  $FeMnySb$  ( $0 \leq y \leq 0.6$ )。(4) $VFeSb-II$ および $VMnSb$ は、ネール温度がそれぞれ9K, 25Kの反強磁性体であり、 $CrMnSb$ は、キュリー温度198Kの強磁性体である事がわかった。(5)侵入型固溶系 $MnCr_xSb$ および $MnFe_xSb$ の強磁性を示す組成領域におけるキュリー温度の変化をStoner-Edwardsモデルを使って解析した結果、両固溶系が弱い遍歴電子強磁性体であることがわかった。

これらの研究成果は3d遷移金属 $M$ および $M'$ とV族元素 $X$  ( $X=P, As, Sb$ )から成る化学式 $MM'X$ で表わされる物質群の構造と性質について新しい知見を産み出したものであって理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。