

Title	バナジウム硫化物におけるd電子の局在化に関する実験的研究
Author(s)	野崎, 浩司
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/35579">https://hdl.handle.net/11094/35579</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名・(本籍)	野 崎 浩 司
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 7378 号
学位授与の日付	昭和 61 年 6 月 21 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	バナジウム硫化物における d 電子の局在化に関する実験的研究
論文審査委員	(主査) 教授 河合 七雄
	(副査) 教授 千原 秀昭    教授 新村 陽一    教授 金丸 文一

論 文 内 容 の 要 旨

VS-V<sub>5</sub>S<sub>8</sub>系の化合物はNiAs-CdI<sub>2</sub>型を基本とした超格子構造をとる(図1)。図に示されるようにV原子で完全に満たされた層(金属層と呼ぶ)とV原子の一部が空位となった層(金属欠損層)とが互いに一層おきにある。各化合物の結晶構造は金属欠損層面内の金属空孔の配列の仕方では区別される。従って、金属欠損層のV原子が層面内で隣接するV原子数は組成と共に変化する一方、c軸方向に隣接するV原子の数は常に2個のままである。これらの化合物はそれぞれ広い範囲の不定比領域を持つ。

この系の磁氣的性質は、金属空孔数の増大と共に、VSのパウリ常磁性からV<sub>5</sub>S<sub>8</sub>のキュリーワイス則に従う常磁性へと漸移すると報告されている。V<sub>5</sub>S<sub>8</sub>のキュリーワイス的な帯磁率の起源に関して、イオンのモデルの観点から局在磁気モーメントの存在に起因するとする立場と遍歴的な弱い磁性のスピンの揺らぎの効果とする立場とがある。前者の立場においては、帯磁率と常磁性領域のNMRの研究が

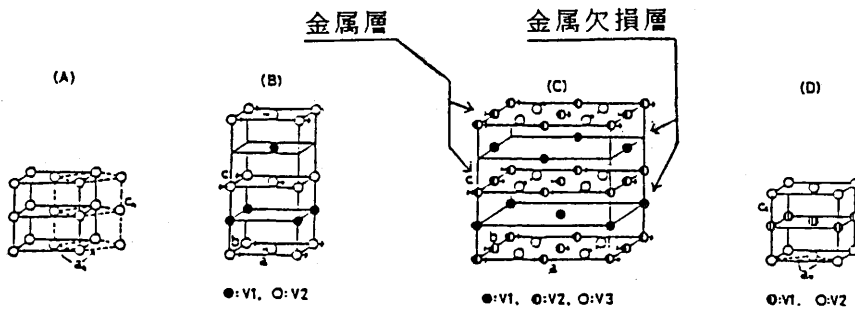


図1 バナジウム原子の配列: (A) NiAs型VS, (B) V<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, (C) V<sub>5</sub>S<sub>8</sub>, (D) CdI<sub>2</sub>型V<sub>1</sub>+S<sub>2</sub>

ら、金属層のV原子のd電子は遍歴的であって局在磁気モーメントは持たないが、金属欠損層のV原子は局在磁気モーメントを持ち、その電子状態は $V^{3+}$ であると考えられている。このイオンのモデルの観点では、遍歴的d電子を持つV原子がc軸方向で隣接しているにもかかわらず何故に金属欠損層のV原子が局在d電子を持ち得るのか定かでない。後者の立場では、全てのV原子は局在磁気モーメントをほとんど持たないことになる。

本研究は $VS-VS_2$ 系のd電子の特性、特に遍歴的から局在的な電子への性質の漸移と金属空孔配列の組成変化との対応関係、遍歴的並びに局在的電子をもたらす要因、及び局在磁気モーメントの存在等を明らかにすると共に、層間のV原子間の結合がd電子の局在化、非局在化に与える影響と局在磁気モーメントを持つV原子の電子状態を明らかにする目的で行われた。その為に、帯磁率の温度依存性を系全域において詳細に調べ、 $V_5S_8$ 相化合物の磁気異方性や反強磁性磁気構造をトルク、磁気抵抗、中性子回折等で調べた。更に、金属層のV原子が金属欠損層のd電子の局在化、非局在化にどのような効果をもたらしているかを調べる目的で、TiやFe原子をV原子と置換した化合物について金属分布及び磁氣的性質を帯磁率、NMR、メスbauer効果等で調べた。これらを通じてV原子間の結合に関する知見が得られることを期待した。

## 主な実験結果

### (1) 帯磁率の組成依存性

$VS-VS_2$ 系の全域において帯磁率の温度依存性を調べた。その結果、 $VS_{1.11}$ から $VS_{1.33}$ の範囲でパウリ常磁性であるが、 $VS_{1.40}$ から $VS_{1.89}$ ではパウリ常磁性が附加したキュリーワイス則に従う帯磁率を示した。この系の金属欠損層のV原子におけるd電子の局在化の漸移はキュリー定数の組成依存性に示される(図2 a, 2 b)。

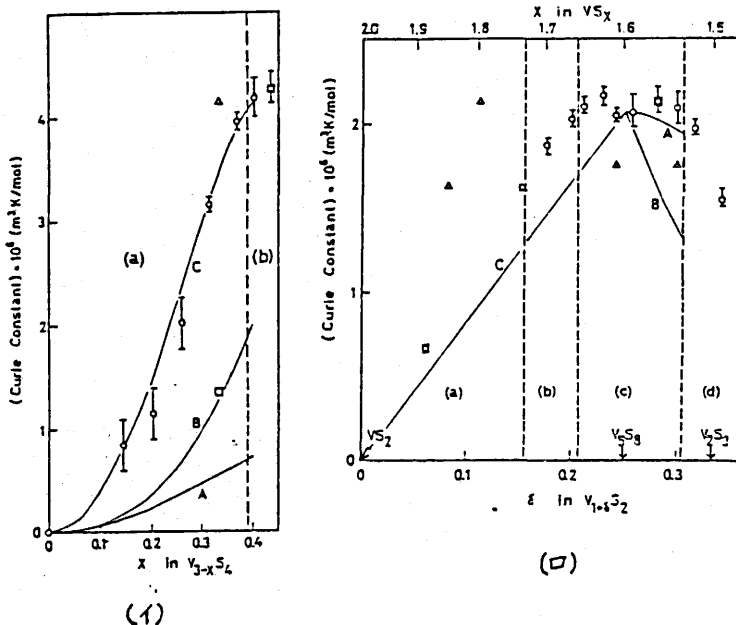


図2 キュリー定数の組成依存性 (イ)  $V_{3-x}S_4$  (ロ)  $V_{1-x}S_2$   
(実線A, B, Cは各種モデルによる計算されたキュリー定数)

(2) NMRと中性子回折磁気散乱にみる局在磁気モーメントの存在

$VS_{1.33}$ から $VS_{1.59}$ の $^{51}V$ のNMRの結果、金属弥層のd電子は常に遍歴的であるが、金属欠損層のd電子の一部または全ては組成に応じてV原子の局在磁気モーメントを担うようになる。中性子回折により $VS_{1.64}$ の反強磁性磁気構造が決められた(図3)。局在磁気モーメントの大きさは $1.5\mu_B$ であり、キュリー定数から得られた有効磁気モーメントの大きさとよく対応した。

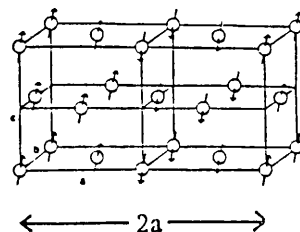


図3 磁気構造

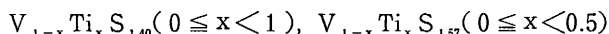
(3)  $VS_{1.64}$ 単結晶の磁気異方性

トルク及び帯磁率の測定により、磁化容易方向を明らかにした。トルク曲線の形から反強磁性スピントロップ転移が4.3Tで生ずると予測された。6Tまでの磁気抵抗の測定により、スピントロップ転移を確認することが出来た。局在磁気モーメントを持つV原子について、この臨界磁場から評価された1イオン磁気異方性エネルギーは極めて小さく、従来考えられてきた $V^{3+}$ の状態では磁化容易方向も含めた磁気異方性を説明できないことが判った。 $V^{2+}$ は観測の磁気異方性と矛盾しないが、観測の有効磁気モーメントの大きさは $V^{2+}$ のその六割程度である。従って、純粋なイオンのモデルでは全くの磁気的性質を矛盾なく説明することは出来ないことが判った。

(4)  $VS_{1.64}$ 単結晶の磁気抵抗、比抵抗、及びホール効果にみる電子的性質

磁気抵抗の磁場依存性(図4)により、スピントロップ転移と磁気異方性エネルギーの大きさが確認された。磁気抵抗の磁場依存性の特徴は、遍歴磁性理論及び局在磁性理論が予測するその特徴と比べて、両者の中間的様相を示した。 $V_5S_8$ 相化合物の(001)面内の比抵抗とホール効果は金属伝導性を示した。(001)面に垂直な方向の比抵抗は面内のそれに較べて約35倍位であった。このことはc軸方向のV原子間に電子移動があることを示すと解釈された。

(5) Ti原子の金属層への選択置換とV原子の局在磁気モーメントの形成



についてNMR、帯磁率の組成依存性から、Ti原子は金属層のV原子と選択的に置換することが判った。 $V_{1-x}Ti_xS_{1.40}$ において、金属欠損層のV原子がそのc軸方向の上下の隣接金属位置を二個のTiによって占められた時には、新たに局在磁気モーメントをもつようになることが示された。このことはc軸方向に隣接する金属の存在がd電子の局在化、非局在化にとって本質的な役割を果たしていることを示した。

(6) VとFeの金属分布と局在磁気モーメントの組成変化



のメスbauer効果の組成依存性より、Fe原子は金属欠損層のV原子を

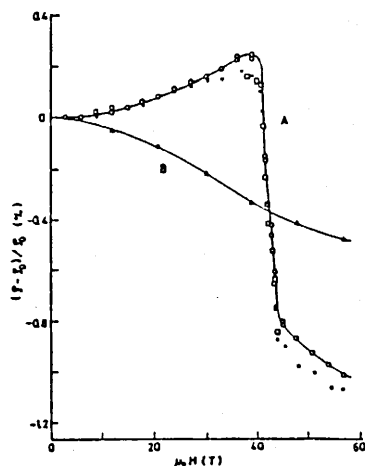


図4 磁気抵抗の磁場依存性  
(A)H 磁化容易軸、(B)H 磁化容易軸

先ず置換して入り、 $x = 1$ で金属欠損層を占め終わった後に、 $x > 1$ では更に金属層に置換して入ることが判った。帯磁率の組成依存性より、 $c$ 軸方向の金属原子対がV-FeからFe-Feになるにつれて、金属欠損層のFe原子の局在磁気モーメントは $3.2_B$ から $1.8_B$ にまで減少した。このことは同種原子対間では電子移動が増大し、局在磁気モーメントを著しく非局在化させると考えられた。

## 結 論

VS-VS<sub>2</sub>系の磁性と組成の関係を全系にわたって詳細に調べd電子の挙動とV原子間結合の関係を明らかにした。

1. 金属層のV原子は、VS<sub>1.11</sub>からVS<sub>1.89</sub>の範囲において遍歴的d電子を持つ。金属欠損層のV原子は、VS<sub>1.11</sub>からVS<sub>1.33</sub>では遍歴的d電子をもつが、VS<sub>1.40</sub>からVS<sub>1.52</sub>にかけて次第に局在的d電子を持つに至り、VS<sub>1.60</sub>からVS<sub>1.89</sub>ではほとんど全てのものが局在的d電子を持つ。キュリー定数の組成依存性に基づいて遍歴的から局在的に至るd電子の特性の漸移は金属空孔配列の組成変化によって統一的に説明することが出来た。即ち、V原子が層面内で2個以上のV原子と隣接する時には遍歴的非局在的d電子を持つが、1個以下のV原子と隣接する時には局在的d電子を持つ。従って、局在的d電子を出現させる要因は、第一義的には金属欠損層面内のV原子の配位変化にあると結論される。この局在的d電子は、有効磁気モーメントの大きさにして $2.3_B$ から $2.7_B$ の大きな局在磁気モーメントを組成に依りて担う。
2. 層間のV原子間の結合は、全系にわたりd電子を非局在化させる重要な働きをするが、特にV<sub>3</sub>S<sub>4</sub>においてはその傾向は著しい。金属欠損層面内のV原子の配位変化によってもたらされるd電子の局在化は、層間のV原子間の結合を弱めると考えられる。
3. 局在磁気モーメントを持つV原子のd電子の状態は、遍歴的状态とV<sup>2+</sup>の局在状態とが混成した中間的状态であり、その為、磁気モーメントの大きさはイオンのそれに較べて著しく減少している。

## 論文の審査結果の要旨

バナジウム硫化物VS~VS<sub>2</sub>には結晶構造の異なった5種類化合物が存在し、それぞれが幅広い不定比組成の領域をもっている。これらの化合物のVイオンのd電子は、結晶構造と化学組成が変化するとイオンへの局在化の様相が異なる。本研究は、d電子の挙動を磁性の立場から検討し、金属-金属面結合へのd電子の寄与を系統的に明らかにすることを目的としている。この目的のために、帯磁率、中性子回折、各磁気共鳴、メスバウアー効果、磁気抵抗、磁気異方性について実験的に研究を進めた。この結果を総合的に判断し、(1)化学組成と金属欠損構造と磁性との関係、(2)隣接金属イオン面のd電子の局在化・非局在化、(3)特にV<sub>3</sub>S<sub>4</sub>のd電子の電子状態について新し知見を得ている。以上の研究成果は、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。