

学位論文題名

Magnetic Properties and Metal-Insulator Transition in $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ System(NiS_{2-x}Se_x 系の磁性と金属・絶縁体転移)

学位論文内容の要旨

1. 序論

バンド理論的には金属になることが期待される化合物の中には絶縁体になっているものがあり、それらはMott絶縁体と呼ばれている。Mott絶縁体は強い電子相関(原子内クーロンエネルギー)のために、バンド内にギャップが生じたものであり、バンド幅が広がると、金属-絶縁体転移(MI転移)を起こす。これまで、理論的にも実験的にも盛んに研究されたが、すっきりした解釈が得られていない。これは、MI転移を起こす物質が(一種を除いて)MI転移の際に結晶構造の変化を伴うため、理論的解釈が困難なためである。NiS_{2-x}Se_x系は全組成でパイライト構造であり、MI転移の際に結晶構造が変化しない唯一の物質である。このため、実験結果と理論とを比較しやすくなっている。3d電子は二重縮退のe_gバンドに電子が二個はいったhalf-filledの系である。NiS₂はMott絶縁体で、絶対零度ではSをSeで置換するとx=0.5でMI転移が起こる。SをSeで置換することはe_gバンド幅の増加に対応すると考えられている。NiS₂は30K以下では弱強磁性(WF)、fcc反強磁性I型(AFI)、fcc反強磁性II型(AFII)の三つの磁気秩序が共存したスピン構造になっている(Ni原子がfcc格子を組んでいる)。このスピン構造は他の系では報告されていない。WF、AFI、AFIIの三つの磁気秩序の共存はハイゼンベルク型交換相互作用だけでは説明できない。三つの磁気秩序の共存に対しては、4スピン交換相互作用を取り入れた理論が有望である。4スピン交換相互作用理論では、WF発生のためにはAFIとAFIIの共存が必要条件となるので、この条件が満たされているかどうかを確かめることは重要である。実験的には、WF相の範囲が確立しておらず、AFIIについてはNiS₂以外の組成では研究されていない。また、x=0.5付近の組成では温度変化により反強磁性相内でMI転移

が起る可能性があるが、同一試料について確かめられていない。反強磁性相内の M I 転移は他の系では報告されておらず、M I 転移の磁性への影響が注目される。

以上のことから、本研究の目的は①4スピン交換作用理論の検証のためWFとAFIIの相図を確立する、②反強磁性相におけるM I 転移を確立する、③M I 転移の帯磁率と磁気モーメントへの影響を調べる、④M I 転移温度前後の比熱の振る舞いを調べる、とした。

2. 試料作製と実験方法

1) 試料作製：焼結法で作製した多結晶を測定に用いた。試料は真空封入した後700℃で一週間焼結した。均一性を良くするため、焼結は2回行った。全ての試料のX線回折でパイライト構造の反射だけが観測された。組成 x は格子定数から求めた。

2) 磁気測定：磁化と帯磁率の測定には磁気天秤を用いた(最大磁場16kO)。WFの磁区をそろえるため、 T_c 以上から16kOeで磁場中冷却し、その後に磁化測定を行なった。

3) 電気抵抗：直流四端子法で測定した。4) 比熱測定：ヒートパルス法を用いた。

5) 中性子回折実験：日本原子力研究所の原子炉に設置された東大物性研の装置を用いた。AFIの磁気反射(002)、AFIIの磁気反射(111)と核反射(222)を観察した。

ここで指数はmagnetic cellで表した。磁気モーメントの算出に当たっては、 NiS_2 と同じスピン構造を仮定した。

3・実験結果と考察

【弱強磁性(WF)と反強磁性II型(AFII)】

4.2KでのWFの自発磁化はSe置換により減少し、 $x=0.3$ で消失した。WFは絶縁体相の組成 $x=0.3$ で消えており、M I 転移の組成0.5に届いていない事が明らかである。 $x=0.1$ でAFIIの磁気反射(111)のピーク高さの温度変化からAFIIのネール温度 T_{N2} を求め、 T_{N2} がWFのキュリー温度に一致することが分かった。 x の増加と共に、AFIIの磁気モーメントは減少し、 $x=0.3$ で消失した。これはWFの臨界組成と一致する。AFIの磁気反射(002)は低温で全ての試料で観察された。即ち、WF相においてはAFIとIIが共存しており、4スピン交換相互作用理論の必要条件が満たされている。また、WF、AFIとAFIIの磁気モーメントの組成依存性を比較した結果、4スピン交換相互作用理論の関係式($M_o(x) \propto \mu_1(x) \times \mu_2(x)^2$)をほぼ満足した。以上の結果は、この系におけるWFが4スピン交換相互作用によって生じていることを支

持する。

【金属・絶縁体(MI)転移】

$x=0.52$ の、電気抵抗は38.1Kから0.1K上がるだけで二桁以上増大し、シャープなMI転移を示した。帯磁率 χ もMI転移温度で、不連続に変化する。このような帯磁率の不連続な変化はこの系ではまだ報告されていない。このような電気抵抗及び帯磁率の変化は、この試料のMI転移が一次転移である事を示唆している。 $x=0.55$ の、電気抵抗の温度変化から得られたMI転移温度 T_i は67Kであった。一方、AFIの磁気反射(002)のピーク高さ I_{002} の温度変化から求めたネール温度 T_{N1} は85Kであり、 T_i は T_{N1} より明らかに低い。即ち、MI転移は反強磁性相の中で起こっている。 I_{002} は温度上昇に伴い単調に減少しており、MI転移温度で異常はない。 I_{002} はAFIの磁気モーメントの大きさに対応し、AFIの磁気モーメントの大きさがMI転移温度で異常を示さないことを意味している。 x が増加すると、AFIの磁気モーメント μ_1 は単調に減少し、MI転移組成 $x=0.5$ で異常を示さない。この組成依存性は環境効果として理解される。電気抵抗とモル帯磁率の組成依存性は低温では組成 $x=0.5$ で不連続な変化を、高温ではkinkを示した。組成変化のMI転移点においても帯磁率に異常がある事が分かった。帯磁率はスピンの揺らぎを反映する事から、 e_g 電子が局在化すると即ち電気抵抗が大きくなると、スピンの揺らぎが大きくなるものと思われる。一方、磁気モーメントがMI転移点で変化しないのは、スピンの平衡量でスピンの揺らぎとは関係ないためと考えられる。 $x=0.52$ の低温の(反強磁性金属相の)比熱の実験値は $\gamma T + \beta T^3 + \delta T^3 \ln T$ で近似できる。反強磁性金属相での比熱の温度依存性に、 $T^3 \ln T$ の項が見出されたことは初めてであり、注目される。電子比熱係数 $37 \text{ mJ/K}^2 \text{ mole}$ は NiSe_2 での値の約4倍と大きくなっており、強い電子相関によってenhanceされていると考えられる。以上のように、この系では反強磁性相内でMI転移が起きており、MI転移において χ には不連続な変化があるのに対して、 μ_1 には異常がないこと、MI転移より低温の比熱に $T^3 \ln T$ の項が現われること等が明らかになった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 宮 台 朝 直
副 査 教 授 三 本 木 孝
副 査 助 教 授 大 川 房 義
副 査 助 教 授 田 附 雄 一

学 位 論 文 題 名

Magnetic Properties and Metal-Insulator Transition
in $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ System.

($\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 系の磁性と金属・絶縁体転移)

NiO などのように、バンド理論的には金属になることが期待される化合物群の中には、絶縁体になるものが多数あり、それらは Mott-Hubbard 型絶縁体とよばれている。さらに、Mott-Hubbard 型絶縁体の中には、温度を変えると、あるいは組成を変えるときに金属-絶縁体転移を起こすものがある。これらの物性は、原子内クーロンエネルギー (U) と電子の飛び移り積分 (t) との比 (t/U) に依存するものと考えられている。

$\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 系はこのような物質群の一つであり、全組成領域で同じ (パイライト) 構造をもち、 x を増すと、 t が増すので、 t/U の変化に伴う物性の変化を調べるために好都合な系である。 $x=0$ では絶縁体相で、弱強磁性 (WF) ・反強磁性 1 型 (AF1) ・2 型 (AF2) の 3 種の磁気構造の共存する複雑な磁性を示すが、この磁性は t/U の高次の効果である 4-スピン相互作用を考慮して説明されている。 x を増して行くと (低温では) $x=0.5$ で金属相に転移する。また、 $x \sim 0.5$ 付近では、温度上昇に伴い低温の金属相から高温の絶縁体相へ、ある転移温度 T_1 で 1 次的な金属-絶縁体転移を起こすが、 T_1 において構造変化を伴わないことが知られているので、金属-絶縁体転移の研究に都合がよい。

申請者の研究は、この $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 系を二つの面から実験的に調べ、その結果について電子相関の立場から考察を行ったもので、論文は 2 部に分かれている。第 1 部では、磁性の変化が 4 スピン相互作用理論で理解できるかどうかを確かめるために磁気測定と中性子回折測定を行い、この理論が支持されること及び Se 置換によるランダムネスが大きい効果を示すことを指摘した。第 2 部では $x \sim 0.5$ 付近における金属-絶縁体転移の振舞いを実験的に明らかにするために、電気抵抗、帯磁率、中性子回

折、比熱、などの測定を行い、いくつかの特徴的な振舞いを見出した。得られた結果の主なものは下記のように要約できる。

第1部：WFの T_c と自発磁化(μ_0)は、 x の増加とともに急減して $x_{c}^{WF} = 0.3$ で消失する。この x_{c}^{WF} は金属相との境界 $x_{c}^{M-I} = 0.5$ より小さいことを明らかにした。WFの出現組成領域とAFI型、II型の反強磁性秩序の共存する領域が完全に一致すること、さらに、WFの自発磁化(μ_0)とAFI型、II型の磁気モーメント(μ_1 、 μ_2)の間に、4-スピン相互作用理論から予想される関係がほぼ成立することを確かめ、この理論が支持されることを示した。また、 NiS_2 に圧力を加えた場合には T_c は上昇することを考慮すると、 $NiS_{2-x}Se_x$ 系におけるWFの T_c の x 依存性は U/t の変化のみでは説明できないことを明らかにした。申請者は、Se置換による randomness の導入が t/U と逆の効果をもつと推論している。

第2部：同一試料についての電気抵抗・帯磁率・中性子回折の測定から、温度を変化させたときの金属-絶縁体転移は反強磁性相内で起こることを明らかにした。金属-絶縁体転移において、AFI型のモーメント μ_1 は期待に反して異常を示さず連続的に変化すること、一方、帯磁率は不連続的变化をしめすことを見出だした。 x を変化させた場合の金属-絶縁体転移においても同様な振舞いを見出した。申請者は、帯磁率はスピンのゆらぎに、 μ_1 はスピンの熱平均値に対応するためであろうと推論している。また、 μ_1 は、 x が0から増すにともない単調に減少しているが、環境効果として理解できることを示した。

また、比熱の測定から、金属-絶縁体転移におけるエントロピー変化は約 1 J/Kmol であること、転移温度 T_c 以下の比熱には、電子比熱と格子比熱の他に $T^3 \ln T$ の項が現れることを見出したが、後者は反強磁性金属における初めての知見である。これらの結果についての解釈は、今後の理論にまたなければならない。

その他に、NiをCo、Cu、 $Co+Cu$ で置換した効果も調べたが、それらの結果は、一様な系における電子数の変化の効果のみでは理解できないことを示唆するものであった。

以上のように、申請者の研究は、 $NiS_{2-x}Se_x$ 系の磁性と金属-絶縁体転移の振舞いを実験的に調べ、絶縁体相の磁性については現存の理論によって半定量的に理解できることを示し、金属-絶縁体転移については将来の理論のための指針となり得るデータを提供したもので、強い電子相関をもつ系の研究に大きな貢献をなすものと言える。

参考論文5編は何れも本研究に関連するものである。学力試験は一般物理学と英語について行われ何れも合格と判定された。

よって、審査員一同は申請者が博士(理学)の学位を受ける資格があるものと認めた。