

# 物性研だより

第21卷  
第3号  
1981年9月

## 目 次

### 研究室だより

○大野研究室 .....	大野和郎 .....	1
○星埜研究室 .....	星埜禎男 .....	6

### 物性研短期研究会報告

○強誘電体のアモルファス状態の研究 世話人 津屋 昇, 宇野良清, 中村輝太郎 .....	11
--	----

○マグネタイトの低温相 世話人 飯田修一, 近角聰信, 山田安定, 白鳥紀一, 水島公一, 溝口森二 .....	19
--	----

物性研談話会 .....	35
--------------	----

### 物性研ニュース

○人事異動 .....	36
○テクニカル・レポート新刊リスト .....	37

### 編集後記

東京大学物性研究所

## 研究室だより

大野和郎

「物性研だより」の編集者よりお電話があり研究室だよりに「大野研究室」を書いてほしいとのこと。大野研究室は超低温物性部門に発展的に解消し、現在は存在しない旨、及び超低温計画はしばしば、このたよりも発表した旨を申上げておことわりしたが、旧大野研究室については永い間、紹介がないので是非書いてほしいと云われて承諾した次第である。

早速図書室に行って、「物性研だより」をひもといてみたが新しい方から順ぐりに、見れども見れども研究室だより「大野研究室」はでてこない。遂に一巻一号にいたって、武藤所長の発刊の辞、武藤研究室について大野、小林研究室の紹介を発見した。ここにゆきつくまでに、まさに1時間余費やした次第である。1961年の発行なので20年も前の話で、読んでゆくとメスバウア効果の実験が緒についたばかりの頃である。サイクロotronを使った実験については、「共通実験室」だよりもその後書かれているが、それを除くと、20年間もの空白があり、編集者が「大野研究室」だよりも書くように云われるのも、もっともだと思った。

私が物性研究所に参加して先づしようと思ったことは、偏極核と偏極中性子との核反応で、核力のスピン依存性を測定することであった。このため、大野、小林研究室を2分して、ひとつは偏極中性子を、もうひとつは偏極核をつくることにした。現在の2段核断熱消磁による超低温開発の芽はこの偏極核を作ることに始まっている。丁度その頃メスバウア効果が発見され、「放射線物性」部門に身をおくものとして、恰好の仕事と思われ、当時大学院学生であった伊藤厚子さんをつれて、この分野にのりだすこととした。核反応におけるスピン依存力については、小林晨作、上坪宏道氏等の努力により、その後、物性研究所で開拓的な測定のできたことは、まことに喜ばしいことである。

メスバウア効果の可能な核に<sup>57</sup>Feが含まれていなかつたらメスバウアがノーベル賞をもらったかどうかわからぬとまで云われている。この<sup>57</sup>Feが吸収量、分解能等でメスバウア効果を示すもっとも典型的な原子核であったことは大きな幸であったと思う。私はESRの経験から鉄のイオンの電子状態に興味を持っていたので、メスバウア効果そのものの研究というよりも、これを使って物性の研究をする立場にたった。メスバウア効果発見の当初からの2~3年の間は、こういう立場でメスバウア効果の測定をした人は非常に少なかった。

Fe<sup>2+</sup>は6個の3d電子を持ちクラマースの縮退がなく、従ってESRではなかなか測定にかかるが、メスバウア効果に関する<sup>57</sup>Fe\*(14.4kev)はI=3/2で原子核はスピンの回転軸に対して球対称ではなく、従ってFe<sup>2+</sup>の電子雲の形に敏感で4重極分裂としてメスバウア効果で容

易に測定できることに着目した。又内部磁場もこの分裂と関係があり、これを使って、 $\text{FeCl}_2^{1)}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  等の  $\text{Fe}^{2+}$  の電子状態の微視的立場からの解明につとめた。また、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3^{2)}$   $\text{FeS}$  等の変態でスピノンが向きを変えることに着目して、その前後のメスバウアスペクトルの解せきをして、変態の機構の解明にもつとめた。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  では Verway order では説明できない吸収線が見出されて、後年の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のより詳細な研究の糸口のひとつになっている。

無機の  $\text{Fe}^{2+}$  又は  $\text{Fe}^{3+}$  の塩の溶液と赤血塩又は黄血塩の溶液を混合すると目のさめるような青色の溶液又は沈澱を生じ、 $\text{Fe}$  イオン独特の反応として古来から有名でまたインクの材料にも使われている。その製法に応じて夫々 Soluble Prussian Blue, Insoluble Prussian Blue と呼ばれ、その中に含まれている  $\text{Fe}$  イオンの電子状態を解明しようと多くの実験研究がなされてきた (X線,  $\chi$ , 酸化電圧, フォノン吸収スペクトル等) が、結果は判然としなかった。我々は、これらの物質が 1 K 前後の低温で磁気的に order することを利用して、そのメスバウア効果のスペクトルをとった。測定された内部磁場の大きさから夫々 high spin の  $\text{Fe}^{3+}$  と low spin の  $\text{Fe}^{2+}$  の存在がたしかめられ、low spin の  $\text{Fe}^{3+}$ , high spin の  $\text{Fe}^{2+}$  は皆無であった。吸収線の大きさから  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の比も測定でき、この 3 種類の複雑な塩の化学式をその電子状態も含めて完全にきめることができた。

一方、整列核を断熱消磁でつくるグループが  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  の断熱消磁で 20~30 mK の温度を得ていたので、そのひとり、篠原元雄君が主になって、数十 mK でのメスバウア効果測定装置を作成し、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  等の磁気転移温度以下のメスバウア効果の測定を行った。折角このような装置を作ったからにはと次のような測定を行った。<sup>4)</sup>

赤血塩は  $T_i = 0 \cdot 129\text{ K}$  で反強磁性を示す low spin の  $\text{Fe}^{3+}$  で effective spin  $S = \frac{1}{2}$  である。30 mK で充分飽和した内部磁場は  $H_{\text{int}} = 193\text{ kOe}$  と測定された。 $T_i$  が低い温度であるので、強い外部磁界をかけると  $\text{Fe}^{3+}$  間の相互作用が破れてスピノンは磁場の向きにそろってしまうことに着目して、単結晶の各軸方向に磁界をかけて内部磁場を測定した。かんたんな計算から order 状態の内場磁場をだしてみると 13% 位測定値より大きくなっている。これは反強磁性状態にある  $\text{Fe}^{3+}$  スピノンの零点振動によるちぢみであろう。 $S = \frac{1}{2}$  であるので、この効果が頗るにあらわれ、測定できたのである。但しこのスピノンのちぢみは 3 次元に整列した  $S = \frac{1}{2}$  でのそれよりもかなりちぢんでいることから  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  でのスピノン配列は低次元配列をしていることが確かめられた。

1970 年に入った頃から、メスバウア効果の研究も、何でも測定すればよいという状態ではなくなってきた。NMR の分解能の良さに比べるとはるかに見劣りするメスバウア効果で、最大の特長はその感度の良さであろう。特に放射性核  $^{57}\text{Co}$  を試料にした場合は格別である。これを生かした

実験となると、表面の物性、触媒、巨大生物分子等に研究をむけた方がよいと思った。丁度その頃、井口洋夫さんから hydrogenase と cytochrome C<sub>3</sub> の系のメスバウア効果の研究をもちかけられ、渡りに舟とばかりに応じた。

30 億年も前、地球がまだアンモニア、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> といった気体でおおわれていた頃の生物のひとつ、硫酸還元菌に含まれている酵素であるときかされて、ひとしお興味をおぼえた。hydrogenase, cytochrome C<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> の系では Hydrogenase は触媒作用をもち H<sub>2</sub> を解離し、同時に共存する cytochrome C<sub>3</sub> を還元する。C<sub>3</sub> はその電子を培地から吸収した硫酸根に渡してその還元作用を行う。硫酸還元菌は現在でもほそぼそと活動し、酸素のとどかないどぶや沼の底に生きている。ぶくぶくとどぶのそこから H<sub>2</sub>S が発生するのは硫酸根がこの菌の作用で還元されたためである。

cytochrome C<sub>3</sub> の分子量は～14000 でその中に 4 個のポルフィリン核を持っている。メスバウア効果の温度依存性の測定の結果、ポルフィリン核の中心の Fe<sup>3+</sup> 同士の相互作用が距離から期待される値の約 10 倍も大きいことがわかった。更に液体ヘリウム温度で外部磁界をかけてスペクトルの磁界依存性を測定し、～100 G で内部磁界が出現した。これにより、4 個のポルフィリン核は空間的に相互に非常にことなった配置をとると推論した。<sup>5)</sup> この推論は最近になって単結晶ができる、その X 線解析から正しかったことが判明した。cytochrome C<sub>3</sub> はこの他にもたくさんのおもしろい性質を示す。例えば cytochrome C<sub>3</sub> 間の Fe<sup>3+</sup> の相互作用も分子内の Fe<sup>3+</sup> の相互作用と同じ位強いことが  $\frac{3}{4}$  還元した cytochrome C<sub>3</sub> のメスバウア効果の測定の結果からわかった。また、cytochrome C<sub>3</sub> と hydrogenase を 1000:1 にして、固体の状態で cytochrome C<sub>3</sub> の還元が非常に早く進行することがわかった。<sup>6)</sup> その機構については不明であるが、生体の秘密の一端にふれているような気がしないでもない。

以上で大野研究室で行われてきたメスバウア効果測定の主なもの紹介を終るが、1960 年に我々の所有している 2 Mev のサイクロotron で重陽子を加速し、数日間、鉄のターゲットを照射し続け <sup>56</sup>Fe(dn) <sup>57</sup>Co の反応で、弱い intensity ながらも自前でメスバウア効果の線源を作りステンレス鋼のメスバウア効果を観測してから 20 余年が経過したかと思うと感無量である。

断熱消磁による低温技術の開拓は 1970 年代になってかなり意識して強化して、CMN, KCrAlum の断熱消磁で、10 mK 程度までの測定が可能になった。小林真六君が主となって、KCrAlum の T\* - T 関係を CMN 温度計を用いて精密に測定し、かなり大きなワイス定数を得た。KCrAlum の T\* - T 曲線はそれまでに多くの測定があってそのどれもが必ずしもよい一致を得ていなかったが我々の結果はそのいずれからもかなり違っていた。我々の結果がそれ以後正しいとされているが、1972 年までも KCrAlum のようなよく使用される塩で正しい T\* - T がなかったことにはおどろいた。

放射性の <sup>54</sup>Mn をプローブにして MnTutton 塩の磁気的変態、CuMn, AuMn, AuCr の

Kondo 効果の実験を行った。AuMn, AuCrは平木哲君が主となって CMN の断熱消磁でサンプルを 7 mK 程度まで冷却することができた。<sup>8)</sup> 結果は数 ppm より濃度の大きい試料はいずれもスピングラス状態になる。AuMn, AuCr の  $T_k$  はそれぞれ 7 mK, 12 mK よりも低いという結論を得た。この実験では、この他に、歪があると Mn のスピンは  $DS_z^2$  のような相互作用をうけること、放射化分析の結果 carrier free と云われる  $^{54}\text{Mn}$  が実は 100 倍に近い  $^{55}\text{Mn}$  を含んでいることがわかった。AuMn のように Kondo 温度の低いものでは、Mn の孤立性が保証されねばならず、 $^{54}\text{Mn} : ^{55}\text{Mn} = 1 : 100$  という事実は Nuclear Orientation での種の実験をする場合に充分頭に入れておかねばならない結果であろう。将来、AuMn のようなものの Kondo 効果をしらべるには、1 mK 以下の低温にサンプルを冷やすのは勿論必要であるが  $^{54}\text{Mn}$  の Nuclear Orientation を用いる場合の磁界にも大きな制限のあることを忘れてはいけない ( $T_k = 1 \text{ mK}$  として数ガウス)。

従ってこの場合は  $DS_z^2$  の項もかなり気にかかり、CuMn, AuCr, AuMn のような  $T_k$  の低いものの Kondo 効果の実験もなかなかひとすじなわではゆかないような気がする。

極低温でのメスバウア効果の実験から、殆ど 100 % の円偏光したガンマ線が得られることを体験して、その使い道をさがしているとき、細谷さんから、円偏光によるコンプトン散乱の有用性と、これを用いて鉄メタルの磁性を担っている電子の運動量分布の測定という野心的な話をもちかけられた。早速共同実験にとりかかったが、右まわりガンマ線と上向き磁化鉄とのコンプトン散乱と、右まわりガンマ線と下向き磁化鉄のコンプトン散乱の差が測定したい量である。その差はそれぞれの 1 % 程度であって、非常に小さい量である。測定時間が長く、その間のスペクトルメーターの安定度が充分でなかったため、なかなか有意義な結果が得られなかった。この実験には坂井信彦君があたったが、此處で実験をふりだしにもどして、実験装置の arrangement, 測定器の精度等からもう一度吟味をしなおした。

特にスペクトルの安定を期するため digital spectrum stabilizer を用いて、最終的にはスペクトルの安定度を測定中のコンプトン散乱の巾の 0.03% までおさえることができた。円偏光の光源は KCrAlum の断熱消磁で 40 mK に冷却された鉄中の  $^{57}\text{Co}$  10 mCi から放射される 122 kev のガンマ線を用い、実際に 139 時間、断熱消磁をくり返して測定を行った坂井君の努力には敬意を表したい。結果<sup>9)</sup> は零モーメンタム附近に巾広いへこみのあるコンプトンプロファイルが得られ、 $0.3 \mu_B$  の逆向きの電子の偏極のあることがわかった。同時にモーメンタムの大きい所でも理論で予想されるより分布が大きいようである。

上述のような実験をもっと効果的に行うため、科研費 A を申請して、1973 年に小型の希釈冷凍機を購入した。一部破損があって送り返したりして時間をとったが、1974 年頃より 10 mK を得て、銅の核断熱消磁を準備した。1975 年頃に 2 mK 程度まで温度が下がり、2 段核断熱消磁のできるよ

うに改造を始めた。これを使って1979年に $20\text{ }\mu\text{K}$ を得た。<sup>10)</sup>既にこの時点では物性研究所の将来計画としての超低温研究が発足していて、大型2段核断熱消磁装置の開発へと大野研究室は発展的に解消し、超低温部門として動き始めていたのである。

- 1) K. Ôno et al : J. P. S. J. 19 2119 (1964)
- 2) K. Ôno and A. Ito : J. P. S. J. 17 1012 (1962)
- 3) A. Ito et al : J. Chem. Phys. 48 3597 (1968)
- 4) K. Ôno et al : Phys. Rev. Letters 24 770 (1970)
- 5) K. Ôno et al : J. Chem. Phys. 63 1640 (1975)
- 6) M. Utuno et al : J. Chem. Phys. 72 2264 (1980)
- 7) S. Kobayashi et al : J. Low Temp. Phys. 13 39 (1973)
- 8) T. Hiraki and K. Ôno : J. P. S. J. 43 1185 (1977)
- 9) N. Sakai and K. Ôno : Phys. Rev. Letters 37 351 (1976)  
J. P. S. J. 42 770 (1977)
- 10) K. Ôno et al : J. Low Temp. Phys. 38 737 (1980)

## 研究室だより

### 星 塙 研 究 室

星 塙 祯 男

研究室紹介の記事を依頼されました。調べて見たら、中性子回折の共通的事柄については、何年おきかに報告しているのに、研究室のことについては、昭和36年と40年に書いて以来のことでもなく驚いた次第です。初回は、着任1年後のことでのことですが、2回目もやっと創設期から抜け出して、多少なりとも研究成果を挙げ始めた頃のことです。そうなると、研究室の歩んで来た15年以上の歴史をふりかえることになってしまいます。今さら昔のことを書いても仕方ないとも思ったのですが、考えてみると、この15年間の諸成果は、現在は所外の各地で活躍しておられる多くの研究者の方々の協力によって得られたもので、やはり一応ふり返って紹介しなければならないと思い返しました。ただし、それぞれの主要な研究テーマについては、方々に解説などを書いていますし、物性研だよりにあまり詳しい研究内容を書くのは場違いのように思うので、現在とりくんでいること以外は、ごく簡単な歩みの紹介にとどめたいと思います。

前回研究室だよりを書いた時には、初代の助手の渋谷氏はすでに京大原子炉に転出しておらず、2代目の島岡公司氏（現立命館大）が就任されてまもない頃であった。それから15年余の間に、3代目の藤井保彦君（現BNL），教務技官に茂木博君（現広島大）が在職し、大学院に新村信雄君（現東北大核理研），佐久間隆君（現茨城大理）が来られた。昨年4代目の助手に藤下君が就任し今年から大学院生柴田君が加わり現在に至っているが、この間、山田安定氏（阪大），原田仁平氏（名大），坂田誠君（名大）ほか多くの所外の研究者の方々が研究室の活動に協力された。昭和45年には、中性子回折部門が新設されたので、以後は平川，伊藤両研究室と協力して中性子散乱設備の改善、新設等が共通室職員の協力を得て行われてきた。昨年からは、部門改編があって、3研究室で中性子回折物性部門を形成することになった。

さて私の研究室の仕事は、ずっと相転移に伴う構造変化を追求することに集中して來た。もともとはX線回折法が研究の主武器であったが、本所に来てからは中性子回折ができるようになり、構造変化の動的な面の研究も可能となった。物性研での初期は、中性子回折設備の建設作業が主で、その合間に $\text{NaNO}_2$ のcommensurate - incommensurate相転移のX線と比熱測定による研究を行い、多少とも世に知られる成果を挙げることが出来たが、島岡氏が来られてからの数年間（研究室の第2期と云えるが）は、簡単な分子性結晶の相転移の研究が主題であった。ハロゲン化水素の固相相転移は古くから有名であったが、当時、低温相の中性子回折による構造研究が報告されたのを見て、これは強誘電相転移ではないかと直感した。そして、島岡、新村両氏との毎晩おそらく迄の実験が続き、遂に $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ が低温で強誘電性を示すことを発見した。2原子分子の永

久双極子の配向のオーダーディスオーダーによる強誘電相転移が実現していたわけで、大分興奮したものである。その後数年にわたり、X線、中性子線で、構造変化と、分子運動の研究を行ったが、何しろ室温では気体の物質であるから、中性子回折で調べると言っても、測定の都度、原子炉の分光器上で、特殊クライオスタッフを用いて単結晶の育成をしなければならない。原子炉が稼動する前の1～2日でこれを行うためずい分苦労したものである。これら物質の相転移については、花村氏（現東大工）が理論面での協力を下さり、全体としてかなりの成果を得たと思っている。この時期には、茂木氏が主になって、 $\text{BaTiO}_3$  のソフトフォノンについてのX線的研究も行われ、原田氏外の協力によって光学フォノンの温度依存性などが、中性子散乱研究がなされる以前に研究された。茂木氏が $\text{BaTiO}_3$  の表面層の研究に取り組み、これにより学位をとられたのもこの時期であった。

研究室の第3期は、藤井氏が助手に就任してからの数年間といえよう。はじめはHC1, DC1等の分子回転振動の問題を引き継ぎ中性子散乱で研究したが、学振の援助を得て、阪大山田氏、名大原田氏とともに、米国Brookhaven 国立研究所の Shirane, Axe, Cox らと、中性子散乱による相転移研究ということで日米協力研究を3年度にわたり実施した。この間に取り上げた問題はいくつもあるが、成果はすべて発表済みなので、ここではテーマ名を挙げておくだけにする。

$\text{CuBr}$  の格子振動、フォノン分散関係とその温度依存性、非調和熱振動の解析、DC1のフォノン分散関係の研究、 $\text{CsPbCl}_3$  の逐次構造相転移の研究、 $\text{AgI}$  の散漫散乱と準弾性散乱の測定、マグネタイトの低温における混合原子価による相転移、 $\text{CuZnNi}$  の合金のマルテンサイト相転移とフォノン分散関係などである。又、神前研、小林研の研究に協力して、 $\text{AgBr}$ ,  $\text{TlCl}$  などのフォノン測定を行ったのもこの時期であった。その後、科研費を得て、藤井君を中心となり、箕村研と協力してX線 PSD とダイヤモンドアンビルを組合せた回折装置を製作し、沃度の高圧相転移の研究などがなされ、また、佐久間君を中心になって、 $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  などの電解質濃厚溶液中の水の振舞について、中性子準弾性散乱の解析による研究が行なわれた。

この頃から、研究室のメインテーマを超イオン導電体の研究に転じた。これが私の研究室の第4期で現在続いていることなので以下多少詳しく説明することにしよう。比較的低い温度で高いイオン伝導度を示す物質群は、古くから知られていたが、それらが超イオン導電体（Superionic Conductor, 略称SIC）という名で呼ばれ、詳しい基礎研究がされるようになったのは最近のことである。私とSICとのつき合いは30年以上も前に始まる。当時東工大の三宅研究室で、 $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$  のハライドの構造と相転移を調べていて、はじめに $\text{CuI}$ について、特定のX線ブレーグ反射の強度が異常に大きな温度依存性を示すことを見出した。これは $\text{Cu}$ の熱振動が温度上昇とともに異常に大きくなるためであり、松原武生氏の御指摘もあって、この物質の相転移は、陽イオンの強い非調和熱振動に原因することが判った。また、典型的SICである $\alpha\text{-AgI}$ について、

X線散漫散乱の解析から陽イオンの無秩序分布状態を研究したのも東工大時代であった。しかし当時は、SIC物質群についてのミクロな立場での研究はあまり行われていなかった。

われわれが、再びSICの研究を始め、最初に行ったのは、ZnS型構造をもつCuClとCuBrの非調和熱振動の解析である。単結晶が手に入ったので、中性子回折データーをとり、 $\bar{4}3m$ という位置対称にあるCuの、非中心対称的ポテンシャルの3次項までを取り入れ、非調和熱振動の解析をしたが、この研究には、原田、坂田氏らの協力を得た。30年前の仕事の定量的な解析がやっと出来たことになる。次にとり上げたのは、 $\alpha$ -Ag I型構造をもつSICの研究である。bccの陰イオン格子の間に分布する陽イオンの拡散のダイナミックスについては、光散乱、中性子散乱などの多くの研究が相ついで行われているが、現在なおイオン拡散が、定まった位置間の跳躍拡散か、もつと液体様に連続的な拡散をするのかの両説がある。前者は格子気体モデル、後者は格子液体モデルとも呼ばれている。これを調べるには、ある位置にイオンが留っている時間  $\tau_0$  と、跳躍時間  $\tau_f$  の関係を求めることができればよい。光散乱や中性子散乱による結果は、しかしながらあまりはっきりした結論に導くことができなかった。 $\alpha$ -Ag Iの準弾性散乱のエネルギー解析では、プロトンなどのように強い非干渉性散乱が生じないので、強く減衰したフォノンによる影響を分離することができず、むしろ誤った結論をのべた報告もなされている。それと同時に、陽イオン分布に関する構造モデルについても、種々のモデルが提出されており、ダイナミックスの研究以前の問題として、まず静的な構造を調べ直す必要性が認められた。

そこでまず第一にやったことは、 $\alpha$ -Ag IにつきAgの非調和熱振動を考慮に入れた平均構造の解析である。データーには、昔X線で測定した反射強度に加え、新たに中性子回折測定を行い、これらを用いて解析をし直した結果、4ヶのI原子に囲まれた $\bar{4}2m$ という位置対称をもつ12ヶの位置に、2ヶのAgが統計分布をし、Agは $\bar{4}2m$ 位置のポテンシャルに従った非中心対称的非調和熱振動をするという構造が、最もよく測定を説明することを見出した。この構造モデルは、後にブリュアン散乱、EXAFS、単結晶による中性子構造解析の結果からも支持され、長年の懸案であった $\alpha$ -Ag I型構造の決定版であると思われた。しかし、なお、 $Ag_2S$ などでは、もっと液体的に陰イオン格子のすき間に分布するとした方がよいような結果も報告されており、問題はなお残されている。とくに、 $\alpha$ -Ag I型構造のSICのX線散漫散乱の解析につき、液体モデルで二体相関係数を求めることができるとの報告もあり、次には散漫散乱の取り扱いをする必要が生じた。 $\alpha$ -Ag IのX線散漫散乱は、私自身が東工大時代に測定し、Agの短範囲秩序(SRO)を考慮した解析をした。これに対し、最近は、上記の液体モデルによる解析のほか、この散漫散乱は熱的要因によっており、その解析から、陽イオンの静的分布についての情報は得られないとの報告もある。そこでわれわれは、中性子散漫散乱を、エネルギーアナライザーを用いて測定することにした。アナライザーを入射中性子のエネルギーの反射位置に固定して測定すれば、分解能の範囲内で、弾

性散乱のみを測ることになるので、格子振動等にもとづく非弾性散乱を分離することができる。このような測定を、 $\alpha$ -Ag I,  $\alpha$ -Ag<sub>3</sub>S I,  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S の3物質につき行った結果、 $\alpha$ -Ag I 型構造による熱散乱はたしかに強いが、明らかに Ag の無秩序分布にもとづく無秩序散乱が  $\alpha$  相で強く生じていることを確認した。又上記の3物質では、陰イオンの bcc 格子の unit cell 中に Ag が、それぞれ、2, 3, 4ヶ入っており、この順に Ag-Ag 間の相互作用が強くなる筈である。それを反映して、無秩序散漫散乱の半値幅やピーク位置が変化しており、先に得られた 12 位置分布モデルで SRO を考慮した解析でよく説明できることが判った。これはごく最近のことであり、藤下、佐久間、柴田君らの協力による研究である。

ところで、Ag I や Ag<sub>2</sub>S の  $\alpha$ - $\beta$  転移は格子構造の変る完全な 1 次転移である。従って  $\alpha$  相の無秩序構造に対応する秩序相は実現していない。何とか類似物質で秩序相の現れるものはないかと文献を探していく見つけたのが Ag<sub>3</sub>S I である。この結晶は 246°C 以上では、陰イオンも二元合金と同じような無秩序配列を示す  $\alpha$ -Ag I 型構造であるが、室温では、陰イオンは、秩序配列となるが、Ag は  $\alpha$ -Ag I 型に近い無秩序配列をすると報告がある。そうなると Ag に関する秩序相が低温で実現しているに違いないと思い、比熱測定を行った。予想は的中し、157 K に  $\lambda$  型相転移があることを見出した。そこで X 線、中性子回折による構造研究を始め、各相の構造と相転移の様子を明らかにすることができた。同時に、室温で同じ構造をもつ Ag<sub>3</sub>SBr も低温で相転移を示すことを見出しが、両者の低温相の構造は異なっており、Ag<sub>3</sub>S I の方は、パイロ性を示す極性構造であり、Ag<sub>3</sub>SBr の方は 2 倍のセルをもつ超格子構造となる。前者は強誘電性を示す可能性があり、D-E 履歴の測定をしたが、転移点に近づくとイオン伝導度が増大するために強誘電性は見出すことができなかった。これらの室温構造は逆ペロヴスカイト型であり、相転移は、前者ではゾーンセンター、後者ではゾーン境界でのフォノンのソフト化による可能性がある。その点以前に研究した CsPbCl<sub>3</sub> の相転移によく似ている。Ag<sub>3</sub>S I についてはプリッジマン法で単結晶が得られたので、フォノン分散関係とその温度変化を中性子非弾性散乱の測定により調べたが、格子振動の非調和性が強く、又転移点の上では、Ag の無秩序配列も起っているので、特に光学的フォノンは強い減衰を示し、はっきりした結論は得られていない。ただ、25 meV 附近に低振動数の分散のない励起があること（これは SIC の一つの特徴であるが）を見出した。

以上のような研究をしていて、原子に関するランダム系の回折法による解析には、いろいろの問題があることに、あらためて思いを致している。SIC に限らず、液体やアモーファス物質などでも、長距離秩序のない場合の構造とダイナミックスの研究は、X 線では全く平均的なことしかわからないが、中性子散乱で、エネルギー解析を併用すれば、より多くの情報が得られる。しかし、その場合にも、解析方法の開発がまだ必要であるようと思う。そこで、停年まであと数年間の研究室のテーマの一つとして、液体やアモーファス、ガラス転移などを取り上げ、それらを通じて原子ラ

ンダム系の構造とダイナミックスを調べて行きたいと思っている。SICは、もともとのねらいのイオン拡散の動的な研究に入る前に、構造の静的な研究のために大分時を要したが、今後はもう少し動的な面での追求をしたい。その外にもいろいろとやり残したこと、又新しくやりたい事もあるが、小人数の研究室では、あまり手びろく枠を広げるわけにいかない悩みがある。今後も所外の研究者との共同研究を重視し、共同利用研の特色を生かした研究室運営を続けたいと思っているので、よろしく御協力を願いする次第です。

## 物性研短期研究会

### 「強誘電体のアモルファス状態の研究」報告

標記主題の研究会が、1981年4月17日(金)、18日(土)の両日、物性研で開催された。

近年、金属、半導体のアモルファス状態は、ランダム系の物理学として興味と、応用上の興味とが相俟って、盛んに研究されているのは周知の通りである。最近、酸化物強誘電体を、glass modifier として不純物を混入することなしに、高純度の強誘電性物質のアモルファス状態にする技術が確立し、そのアルモルファス状態の物性の研究、および、そのアモルファス状態を熱処理したときの結晶化過程の研究が、X線、ラマン散乱を含む種々の実験手段を用いて行われはじめている。これらの研究は、金属、半導体のアモルファス状態の研究と較べると、まだ誕生して日も浅く、研究者の数も少いが、レベルの高い研究が着実に育ちつつある。

ところが、この数少い研究者は、従来、各自がそれぞれ属している学会でその研究を発表して来ており、一堂に会して研究会をもつことはたえてなかった。今回はじめてそれが実現したことは、大変有意義であった。

本研究会では、本来の専門が少しづつ異なる参加者が、共通の話題について討議したため、議論がきわめて新鮮であり、新しい知識や考え方が相互に紹介、導入され、初めて顔を合わせた参加者が忌憚なく意見を交換し、和気藹々のうちに議論は盛り上りを見せた。

研究会は、つきのプログラムにより行なわれた。

#### プロ グ ラ ム

期 日 1981年4月17日(金)～18日(土)

場 所 東京大学物性研究所 旧棟 1階講義室

#### 4月17日(金)

座長 川 村 肇

14:00 Introductory Talk (30分) 津屋 昇、荒井賢一 (東北大・通研)

X線回折法による構造の研究 (30分) 宇野良晴、小沢春雄 (日大・文理)

15:30 休憩

座長 増 本 健

15:45 EXAFS による構造の研究 (30分) 寺内 晉 (関学大・理)

非晶質LiNbO<sub>3</sub> の構造 (20分) 安井 至 (東大・生研)

17:30懇親会

4月18日(土)

座長 鈴木謙爾

10:00 急冷法による種々の酸化物のガラス化 (20分) 鈴木健之(農工大・工)

アークイメージ炉による融解合成について (20分)

宗宮重行, 吉村昌弘(東工大・工材研)

スパッタ法による  $\text{LiNbO}_3$  非晶質薄膜 (20分)

三露常男, 和佐清孝(松下電器)

$\text{PbTiO}_3$  の非晶質粉体の結晶化過程 (20分)

高橋紘一郎, 村松国孝, 白崎信一(無機材研)

12:00 昼食

座長 溝口正

13:30 理論的考察 (30分)

米沢富美子(京大・基研)

$\text{PbTiO}_3$  のアモルファス状態の物性 (30分) 中村輝太郎(東大・物性研)

15:00 休憩

座長 桜井良文

15:15  $\text{PbTiO}_3$  の結晶化過程の電子顕微鏡的観察 (20分) 光井俊治(帝京大・薬)

$\text{PbTiO}_3$  の結晶化過程 (30分) 高重正明, 相川 豊(東大・物性研)

コメント 自由討論

以下に、各講演のアグストラクトを掲げる。

本研究会の提案者は、津屋昇(代表), 宇野良清, 中村輝太郎であった。

(中村輝太郎)

## INTRODUCTORY TALK

東北大通研 津屋 昇, 荒井賢一

強誘電体結晶を白金ノズル中で溶融噴下し、これを高速回転するロールで超急冷し、非晶質リボン化することを試みた動機、実験に際して事前に考察したこと、特に、有義として高誘電率を期待させる機構や応用上の効果、さらには最初の試験物質等の選定に到る経緯を述べた。

$\text{LiNbO}_3$  と  $\text{PbTiO}_3$  の非晶質薄帯の生成の状況、外観、回折像、誘電率の温度依存性、結晶化の大略についての実験結果を説明した。特に充填率を  $\rho$  としたときに、見掛けの  $\epsilon_e$  と真の  $\epsilon$  との関係式

$$\epsilon_e - 1 = \rho / \{ (\epsilon - 1)^{-1} + (1 - \rho) / 3 \}$$

を示した。 $\epsilon \rightarrow \infty$  で  $\epsilon_e - 1 \rightarrow 3\rho / (1 - \rho)$  と  $\epsilon$  に依存せず、また  $\rho \rightarrow 1$  で  $\epsilon_e \rightarrow \rho \epsilon$  となる。即ち、 $\epsilon$  が小さい [ $\epsilon < (1 - \rho)^{-1}$ ] うちは  $\epsilon_e$  は  $\epsilon$  に比例するが、 $\epsilon$  が大きくなつても  $\epsilon_e \sim (1 - \rho)^{-1}$  に頭打されてしまうことになる。このことはペレット状試料の  $\epsilon_e$  があまり大きくなくても真の  $\epsilon$  が極めて大きい可能性を否定するものではないことを述べた。

## X 線回折法による構造の研究

日大文理 宇野良清、小沢春雄

我々は、エネルギー分散型X線回折法により非晶質PbTiO<sub>3</sub>の構造解析を行っている。試料は、粉末の tetragonal PbTiO<sub>3</sub> 結晶を原料として single roller quenching 法により得られた。エネルギー分散研では、一定の角度で  $S(4\pi \sin\theta/\lambda)$  のある領域が一度に観測でき、又角度分散型では難しい大きな  $S$  までの情報が得られる。しかし、入射X線の偏光等の補正が必要となる。現在、この補正がうまくできないために正確な動径分布関数が得られていないが、非晶質PbTiO<sub>3</sub>のPb-Pb 間の最短距離は、tetragonal PbTiO<sub>3</sub>のそれより短く、microcrystalline modelとの比較から考えると、別の構造をベースにしているように思われる。

## EXAFSによる構造的研究

関西学院大 寺内 輝

EXAFS は X 線を吸収した原子の周りの局所的構造の解明にパワーフルで、特に非晶質の場合のように長距離秩序がない物質の構造的研究には最適である。今回は非晶質誘電体 PbTiO<sub>3</sub> の EXAFS について報告した。フーリエ法をもちいた結果、急冷法で作った非晶質 PbTiO<sub>3</sub> には Pb-O 原子間距離が 2.55 Å である PbO<sub>12</sub> の多面体が存在していることが分った。また、非晶質サンプルを 800°C まで温度をあげて徐冷したものでは、Pb-O 原子間距離が 2.30 Å, 2.74 Å の 2 種類の酸素原子が分布していることが分り、非晶質 PbTiO<sub>3</sub> の結晶化は準安定な構造を通して行われると推察される。

## 非晶質 LiNbO<sub>3</sub> の構造

東大生研 安井 至

Li(Nb<sub>0.8</sub>P<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub> の組成を持つ溶融物を双ローラ法によって急冷し非晶質化した。この物質のイオン伝導度は、同じ組成の結晶と比較して数桁以上高く、構造面で興味がある。そこで、X線動径分布法により、構造解析を試みた。第一ピークの面積から、Nb 原子の酸素配位数は 6 と求めら

れた。構造モデルを組み、pair-function 法を用いて計算動径分布曲線を求め、実測曲線と比較したところ、イルメナイト型構造をひずませた形が最も一致が良かったが、密度が若干食い違いを見せた。パイロクロア型構造も実験曲線を比較的良く説明した。密度の点、および、高い Li<sup>+</sup>イオン伝導を持つことを考え、イルメナイト構造とパイロクロア構造との混合したモデルが、この物質の構造に近いものであると結論した。

### 超急冷による種々の酸化物のガラス化

東京農工大学・工学部・工業化学科 鈴木健之

融体を超急冷するための装置について、その特徴を概説し、次いで、双ローラ法による多くの高融点酸化物（2成分系）のガラス化領域を示した。装置については、特に、均一厚さで平滑な表面を持つ膜製造を可能ならしめるローラ・プレート法を述べた。又、陽イオンの原子半径比と、陽イオンあたりの酸素数を2変数とすると、種々の2成分系酸化物のガラス化領域が整理できることを示した。チタン酸バリウム等の強誘電体のガラス化領域も（リチウム原子を含む系を除いて）この簡単な変数で予測可能であることを示した。

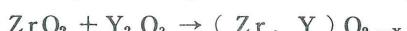
### アークイメージ炉による超高融点物質の融解合成

東工大・工材研 宗宮重行、吉村昌弘

融解温度3000°C以上に及ぶ高融点物質を、任意の雰囲気中で、容器等を用いず直接加熱融解できるアークイメージ炉を開発した。光源として、10 kW水冷キセノン短アークランプを用い、ここから出た光を回転楕円面の集光鏡、照射鏡及び平面鏡を用いて、上方から垂直に試料に照射して加熱する。焦点のアークイメージは、約4mmØ × 4 mmであり、そこに約1.3 kWが集光する。試料は、台車付水冷銅板上に置かれ、XYZ方向に移動できる。

白金、アルミナ、ジルコニア、モリブデン等は数秒から数十秒以内に融解し、小球状となった。タンタル、レニウムも融解できるがタングステンは融解しなかった。

混合原料を加熱融解することによって、高融点物質を急速に合成することができる。以下の反応は、いずれも3~7 kWの照討により1~2分以内に完結した。



生成物はいずれも完全に融解して小球状となり、試料台とは点接触に近い状態になる。

### スパッタ法による $\text{LiNbO}_3$ 非晶質薄膜

松下電器 三露常男, 和佐靖孝

RF プレーナ・マグネットロン・スパッタ法により、非晶質の  $\text{LiNbO}_3$  薄膜を作製した。得られた膜の結晶化温度は約 500°C であった。非晶質膜の赤外線吸収スペクトルは  $600 \text{ cm}^{-1}$  附近にプロードなピークを示し、急冷法による非晶質  $\text{LiNbO}_3$  とほぼ同様であった。非晶質膜の誘電率と誘電損の温度特性をサンドイッチ構造により、周波数  $1 \text{ kHz} \sim 1 \text{ MHz}$  で測定した。室温での誘電率は結晶の値と、ほぼ同じであったが、温度上昇と共に急激に増加し、約 350°C でピークを示した。ピーク値は  $1 \text{ kHz}$  で  $10^4$  に達したが、周波数が高くなると共に、かなりの減少が見られた。誘電損は周波数により異なる温度で大きな ( $2 \sim 3.5$ ) ピークを示した。これらの現象の機構については、今後検討を進めたい。

### $\text{PbTiO}_3$ 非晶質粉体の結晶化過程

無機材研 高橋紘一郎, 村松国孝, 白崎信一

水溶液から非晶質  $\text{PbTiO}_3$  を合成し、結晶化過程を DTA-TG, 粉末X線回折計、比熱計を使って追跡した。その結果、焼成温度が上昇するにつれて、立方晶から正方晶へ連続的に変わる試料が得られた。これは、結晶子の大きさの変化に対応する。水溶液から合成された非晶質においても顕著な構造緩和現象が観測された。

### “乱度”科学の夢

無機材研 高橋紘一郎

現代の固体材料において、アモルファス ( $a$ -) 金属、 $a$ -シリコンなどを代表とするアモルファスの研究が活発に行われ、まさに“アモルファス時代”的觀を呈している。しかしながら、ガラス屋は無機ガラスの、金属屋は  $a$ -金属の、半導体屋は  $a$ -シリコンのまた強誘電体屋は  $a$ -強誘電体の……という具合に各材料に研究者が張付いて研究が進められている。学会や研究会も個々別々に開かれているというのが現状である。一概に“アモルファス時代”といっても、アモルファスのみが、工業材料として有用だとは限らない。それから結晶化したもの（非平衡的結晶）あるいは、アモルファスと結晶の複合材料が有用である場合もある。科学的興味の対象として構造緩和現象が

あるが、これは純粹のアモルファス研究からは少し離れた問題である。

そこでこれらの個別科学間の壁を取払い、総合化への第一段階として、共通の土俵に適切な名称を与えることが重要であると考える。

乱れた系を研究するという意味で、Randoscience という名前を付けてはどうであろうか？これは Rando(mness) と Science を合体させた造語である。Rando- は、うまい具合に同じ音で“乱度”と訳すことができ、これを逆に英語に直訳すると Degree of random となり、日英共に共通の音、共通の意味を持つ用語となる。このような例は、“Typhoon”と台風、Catalog と型録など数は極めて少ない。“乱度”という新語が市民権を得ることができれば、かなり便利なことがある。

これを使えば、アモルファスかガラスかなどという不毛な論争に時間をついやす必要はない。例えば、アモルファス研究会に、無機のガラス屋が参加する場合、少し抵抗を感じる。逆にガラス研究会と銘打ってある所に、金属屋が参加するのはなんとなく居心地の悪いものであろう。そこでアモルファスとガラス（さらに乱れた結晶を含めて）の上位語として“乱度材料”とすれば、そのような弊害は避けられる。

それに加えて便利なことにはこれからいろいろな複合語を誘導できることである。学問分野については、Rando+ (Science, Physics, Chemistry-) などである。今まででは、乱れた系の物理学という長ったらしい名前で呼んでいたものが、“乱度物理学”という極めて簡単な言葉で実体を正確にあらわすことができる。研究者の名称としては、Rando+ (Scientist, Physicist, Chemist, Ceramist……)，また材料としては、Rando+ (Material, Metal, Ceramics……)，この伝でいけば、乱度科学会の設立、さらに Journal of Randoscience の創刊も考えられないことではない。

“乱度科学”的研究対象としてどんなものが挙げられるであろうか？ガラス， $\alpha$ -金属， $\alpha$ -半導体， $\alpha$ -強誘電体、表面（触媒）、粒界、組成の不均質性、薄膜、微粒子、格子欠陥などである。これらの膨大な分野を統合する科学法則は何かを探って行くのが、乱度科学の目的である。“乱れ”とは何か？“非平衡状態”とは何か？

従来の材料科学において、規則構造を持つものあるいは、熱力学的に平衡状態にあると考えられる物質が重要視されてきた。しかし現実に使用される工業材料では、乱れの大きいもの、あるいは、非平衡状態にあるものが予想外に多く使われている。これからは、発想の転換をはかって、乱れを有するもの、あるいは非平衡状態にあるものに目を向けて行くべきではないか？という前にすでに学問の流れが、その方向にベクトルを向いているという方が正しいであろう。

「このようなことを夢想していると、『思想は一つの意匠であるか?』と、仏の思想が発酵する美しい情景を唱った萩原朔太郎の詩を思い浮べる。新しい科学を造って行くためには、まず新しい意匠(言葉あるいは用語)が必要と思われる。

### 理 論 的 考 察

京大基研 米 沢 富美子

物性物理学は構造の同定に始まるといわれている。アモルファス構造解析などから一般にわかっていることは、長距離秩序がないこと、非常に短距離な秩序は残っていることである。ここで短距離秩序というのは、たしかに第2隣接原子あたりまでの原子間距離とか配位数とかが、対応する結晶のものと同程度で多少のゆらぎを持ってばらついている状況をさしている。一方、数原子離れたところの構造を中間距離構造とよび、これは個々のアモルファス状態の個性を担っている大切な部分であると考えられている。特に、ある種の結晶強誘電体のように、原子の構造ユニットの性質(電気分極など)か、その物質の巨視的な物性(誘電率など)を決める重要な因子になっている場合には、アモルファス構造になったときにその構造ユニットがどのような影響を受けるのかを知ることが、構造を理解する第一歩になる。これは、まさに中間距離構造を明らかにすることに相当する。構造ユニットがわかれれば、次にはそれらのユニットがどのようにつまっているのかを知らねばならない。前者は、X線構造解析やEXAFSを駆使して、部分構造因子(例えば $\text{ABO}_3$ 型強誘電体においてはAのまわり、Bのまわりの様子)を個別に明らかにすることによって、かなりの情報が得られるはずである。後者のユニット・ユニットの相関については、理論側から出来ることは、構造モデルを仮定し、そのモデルの与える構造因子(Debyeの式を使う)や対分布関数、あるいは他の物性を、観測されたものと比較検討することによって、構造モデルの適・不適を議論することができる。他のアモルファス構造の場合同様、平均化された巨視的情報から微視的な構造モデルを一義的に決定してしまうことは、原理的に不可能なことであるが、少くとも、「こういう構造ではあり得ない」ということだけは確実に言える。こういった消去法によって、構造決定への道を進めるのが、ひとつの確かなアプローチであると考えている。

### $\text{PbTiO}_3$ のアモルファス状態の物性

東大物性研 中 村 輝太郎

強誘電体のアモルファス状態が固体物理研究者の興味を引く理由を述べた後、 $\text{PbTiO}_3$ のアモルファス試料についてこれまで行って来た実験の概要を述べた。すなわち、 $\text{PbTiO}_3$ のアモルファス試料の作成、誘電率の温度ならびに周波数依存性の測定、ラマン散乱スペクトルの測定、およ

び、熱処理したときの結晶化過程の、いろいろな方法による研究について述べた。結晶化過程の研究は DTA, 誘電率測定, 光学的および電子顕微鏡的観察, ラマン散乱によるソフト・モードの連続的变化の追跡などを含む。

### 非晶質 PbTiO<sub>3</sub> の結晶化過程の電子顕微鏡的観察

帝京大・薬 光 井 俊 治

非晶質 PbTiO<sub>3</sub> を結晶化温度 ( $T_{max} \cong 540^\circ\text{C}$ ) より高い温度 ( $T_{max}$ ) まで加熱すると,  $T_{max}$  の相違により試料の物性が顕著に変化することを中村・高重らが見出している。これは熱処理によって非晶質試料に微粒子程度の結晶化が起き、そのサイズと関連した現象と思われる。

異なる  $T_{max}$  で熱処理された試料の表面の形態を電子顕微鏡で観察した。 $T_{max}$  が増大するにしたがって微粒子のサイズは急激に大きくなる。その形状は比較的類似していて、ランダムな方向に成長している。例えば、 $T_{max} = 850^\circ\text{C}$  の試料の微粒子の大きさの平均値は  $0.22\mu\text{m}$  (標準偏差値  $S = 0.11\mu\text{m}$ ) である。

### 非晶質 PbTiO<sub>3</sub> の結晶化過程の物性

物性研 高重正明 相川 豊

急速冷却法によって得た非晶質 PbTiO<sub>3</sub> を、種々の条件の下で熱処理し結晶化させた試料に対してラマン散乱、誘電率測定などを行なった。熱処理温度を高くするに従い析出する微結晶粒子のサイズが増加してゆくがラマン散乱で観測した結晶のソフトモード振動数などもこれに大きく依存することが見出された。これらの変化は粒子サイズのみならず粒子内部に存在している歪にも大きく依存していることが指摘された。

また非晶質状態のラマンスペクトルが結晶に静水圧 ( $100\text{ kbar}$  以上) を印加した時のスペクトルときわめて類似していることを指摘し、これは非晶質状態独自の構造に関連している可能性に言及した。

## 物性研短期研究会「マグネタイトの低温相」報告

この研究会ではマグネタイトに関する様々な問題のうち低温相の構造に話を絞り、第1日は中性子回折、NMR、メスバウア効果を中心に実験の報告、第2日は主として飯田の提出したモデルについての議論を行った。以下、各講演者による報告の要約をのせる。討論の詳しい内容は省略する。

総じてマグネタイトの示すさまざまな現象はまだ不明な点が多いが、低温相のモデルも出発点の実験に依存する点が多く、互いに矛盾する点がある。種々の実験、モデルの間の討論が今後とも必要とされよう。

(文責 白鳥)

追記。本研究会の予稿集(27頁写真印刷)が少し余っています。御入用の方は郵送料(170円、切手等)同封の上、東大理、飯田修一宛お申込み下さい。

### プログラム

日 時 昭和56年7月13日(月)～7月14日(火)

場 所 東京大学物性研究所 講義室(Q棟 1階)

7月13日(月) 実験成果を主体として

9:30～11:10	座 長 飯 田 修 一
opening talk	(30分) 近 角 聰 信 (物性研)
討 論	(10分)
中性子回折	(45分) 飯 泉 仁 (原 研)
討 論	(15分)
11:30～13:00	座 長 水 島 公 一
NMR	(45分) 溝 口 森 二 (東大 理)
討 論	(15分)
Mössbauer効果	(20分) 後 藤 典 夫 (東大 理)
討 論	(10分)
14:30～16:00	座 長 近 桂一郎
電気磁気効果 1	(20分) 喜 多 英 治 (筑波大 物工)
" 2	(12分) 宮 本 芳 子 (埼玉大 理)
" 3	(15分) 加 藤 弘 一 (東大 理)
討 論	(10分)

電気的性質 1	(10分)	沢口悦郎, 毛利信男 (北大 理)
討 論	(5分)	
電気的性質 2	(10分)	水 島 公 一 (東大 理)
討 論	(5分)	
16:20 ~ 17:30	座 長	飯 泉 仁
中性子散漫散乱	(20分)	山 田 安 定 (阪大 基礎工)
電子線 " "	(10分)	千 葉 公 二 (千葉工大)
コ メ ン ト	(10分)	白 鳥 紀 一 (阪大 理)
討 論	(30分)	

7月14日(火) 構造の解明; モデルと理論

9:30 ~ 10:30	座 長	芳 田 奎
低温相の理論 (レビューア)	(45分)	中 村 伝 (阪大 基礎工)
討 論	(15分)	
10:50 ~ 12:50	座 長	白 鳥 紀 一
低温相の電子構造 (飯田モデル)	(60分)	飯 田 修 一 (東大 理)
討 論	(60分)	
14:30 ~ 16:00	座 長	山 田 安 定
モデルについてのコメント 1	(20分)	千 葉 公 二 (千葉工大)
" 2	(10分)	飯 泉 仁 (原 研)
討 論	(60分)	
16:20 ~ 17:50	座 長	近 角 聰 信
summary	(15分)	白 鳥 紀 一 (阪大 理)
コ メ ン ト	(10分)	飯 田 修 一 (東大 理)
討 論	(50分)	
closing talk	(15分)	山 田 安 定 (阪大 基礎工)

OPENING TALK

—マグネタイト低温相研究の歴史と概要—

東大物性研 近 角 聰 信

§ 1 研究の歴史

マグネタイト  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は逆スピネル格子をもつフェリ磁性体で、面心立方の酸素格子の中で,  $\text{O}^{2-}$  イオンによって4面的に取り囲まれるA格子点には  $\text{Fe}^{3+}$  イオンが入り、8面的に取り囲まれるB格子点には  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{2+}$  イオンが共存している。室温ではB格子点の2種Feイオンの間に電子

のホッピングが行われるため、電気伝導はかなりよいが、低温では  $125\text{K}$  ( $T_V$ ) 以下ではホッピングが止り、電気伝導は  $1/50$  乃至  $1/250$  に低下する。Verwey(1941)は  $c$  面に一層おきに  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  とが配列するという規則配列(Verwey order)を提唱し、Hamilton(1958)による中性子回折で実証されたかに見えたが、その後、電子線回折(1968)、中性子回折(1968)等により半整数指数の余分の回折が発見され、又、Hamilton の観測が多重反射であることが分かり、Verwey order は否定された。

$T_V$  以下の結晶歪みは  $<1\bar{1}\bar{1}>$  方向に  $0.3\%$  ほどのびた菱面体であるが、 $c$  軸が磁化容易軸であり、結晶系は单斜又は三斜晶型である。 $c$  軸の  $-a$  方向への傾き、 $a$  軸の伸び、 $b$  軸の伸び、又、 $b$  軸方向への  $2c$  を周期とする  $\Delta_5$  型変位などいずれも  $1\%$  程度であり、 $u$  一指数の  $3/8$  からのずれの程度である。 $T_V$  における異常比熱から計算したエントロピー変化は  $5.55\text{J/mol}\cdot\text{K}$ 、で短範囲規則度による  $1.89\text{J/mol}\cdot\text{K}$  を加えると、 $7.24\text{J/mol}\cdot\text{K}$  となるが、 $T/T_V$  で分布が全く乱雑と仮定すると、この値は  $11.5\text{J/mol}\cdot\text{K}$  となるはずであり、1つの4面体の頂点に2つの  $\text{Fe}^{2+}$  が入ると仮定(Anderson の制限)すると、この値は、 $3.4\text{J/mol}\cdot\text{K}$  となる。1つおきの4面体だけが、Anderson の制限を守るとすると、この値は  $7.45\text{J/mol}\cdot\text{K}$  となり実験とよく合う。

$T < T_V$  でも一部のホッピングは残っており、その活性化エネルギーは  $T_V$  直下で  $1.5\text{eV}$  であるが、温度の低下と共に減じ、 $0.02\text{eV}$  程度となる。

約  $10\text{K}$  付近では、小さな異常比熱( $\Delta S = 1.23\text{J/mol}\cdot\text{K}$ )が観測されており、ここでは ME 効果の特長的な温度変化が報告されている。

### 中性子回折によるマグネタイト低温相構造の研究

原 研 飯 泉 仁

マグネタイトのB位置を random に占めていた  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  が、低温相で規則配列するすれば、その配置は中性子の磁気反射により容易に決められそうに見える。ところが Verwey 転移は変位型構造相転移であり、磁気モーメントを担ったイオンが変位することによる磁気形状因子の変化分の方が、規則化による変化分より大きい。このため、低温相の結晶構造を決める必要がある。また結晶構造を知れば、構造相転移の機構を調べる手がかりとなる。

こういうねらいで、磁場冷却と Squeezing とにより、単分域化した単結晶の中性子回折を行い、低温相の構造解析を試みた。回折法で決定された空間群  $C_C$  に対する近似的な空間群  $Pmc\ 2_1$ を取り、最小自乗法により構造を精密化した。

この結果わかったことは、1) 構造相転移は数種のフォノンの同時凍結によってひき起される。

2) 山田の指摘した  $\vec{q} = (0, 0, 0.5)$  の  $\Delta_5$  フォノンに加えて,  $\vec{q} = (0, 0, 1)$  の  $X_1$  フォノンの凍結が顕著であり, ほかに P, X, W 点のフォノンが加わる。3) これらフォノンの複合凍結の結果, Fe イオンのまわりの bond は非常に複雑な様相を呈し, イオン配列との関連は見出しづらい。4) 部分的に行われてきた磁気反射成分分離の測定結果と組み合わせると, 何らかの単純なイオン配列が実現している可能性は乏しいようと思われる。

中性子回折その他の手段によるイオン配列の決定は今後にまつとして, ここで決めた結晶構造はその基礎として, あるいは提唱されるモデルの適否を判断する根拠として重要である。

### 低 温 相 の N M R

東大・理 溝 口 森 二

単結晶マグネタイトのNMRを液体He温度で測定した結果, 強磁性酸化物としては, 非常にsharpな数多くの共鳴線が観測され, それらは大別して  $Fe^{3+}$ (A),  $Fe^{2+}$ (B),  $Fe^{3+}$ (B)からなっている。ここで  $Fe^{3+}$ (B)の5本の共鳴線には, それに対応するイオンのまわりの対称性を反映する内部磁場の異方性がある。この対称性と, 合理的な仮定1)同じ価数の鉄イオンの内部磁場の種類(内部磁場の大きさ, 異方性内部磁場の大きさと方向)を与える原因是最近接の  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  イオンの配置の仕方で代表される。2)互に隣接する4つのB siteは2つの  $Fe^{2+}$  と2つの  $Fe^{3+}$  により構成される。3)各c面内の  $Fe^{2+}$  と  $Fe^{3+}$  は同数ある。をおくと, イオン配置は, c面( $c_a$ 一面,  $c_b$ 一面)内で, 一義的にきまってしまう。(1)の条件をゆるめて, 『 $Fe^{3+}$ (B)の内部磁場の種類を与える原因是最近接の  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  の配置の仕方のみでなく, それらの波動関数の種類やまわりの local な歪の仕方などにもよる』とした場合には, 結晶の monoclinic 性や共鳴線の強度の大小関係も必要となる。ただし, 一義的にきまつた  $c_a$  一面,  $c_b$  一面の c 軸方向へのつみ重ね方には, 2種類あり, 1つは, monoclinic domain 内のものであるが, もう1つは, monoclinic domain 内部と domain 間の boundary 内との双方に存在し得て, これが diffraction の結果との矛盾に関係あるのではないかと思われる。又, NMRの結果からは, これ以外の boundary を考へるのは適当でないようと思われる。

### 低 温 相 の Mössbauer 効 果

東大理 後 藤 典 夫

$Fe_3O_4$  低温相で Mössbauer 測定により B サイトの  $Fe^{2+}$  を調べた。測定は液体窒素温度で  $50\mu m$  単結晶薄板試料を用い, 印加磁場の方向を低温相結晶軸に対し変化させて行なった。スペク

トルは、NMRで得られている内部磁場を参考に、 $\text{Fe}^{3+}$ は3種(A, B1·2, B4·5),  $\text{Fe}^{2+}$ は2種(I, II)に分類して解析できる。 $\text{Fe}^{2+}$  - IIでは磁化の方向がc軸[001]より離れると、どの方向でも四重極によるシフトが減り内部磁場が増すことより、c軸が電場勾配と異方的内部磁場の主軸となることが確かめられた。 $\text{Fe}^{2+}$  - Iでは電場勾配と異方的内部磁場の主軸はa - b面内にあり、しかも[100]か[010]に近いことが確かめられた。従って $\text{Fe}^{2+}$ の波動関数は、Iでは $d\epsilon_{xz}$ か $d\epsilon_{yz}$ , IIでは $d\epsilon_{xy}$ であると考えられる。なお、スペクトルのintensity fittingを行なった結果 $\text{Fe}^{2+}$  - IIは $\text{Fe}^{2+}$ 全体の35~45%を占めることが判明したが、 $\text{Fe}^{2+}$ をI, IIと分類しただけではfittingがよくない個所もあり、 $\text{Fe}^{2+}$ の分類をふやす必要もある。

## マグネタイトの電気磁気効果

筑波大物工 喜多英治

電気磁気効果の測定によりマグネタイトの低温相(77K)の対称性決定を行った。マグネタイトは低温相(120K以下)においては立方晶から変面体に変形する。電気磁気効果の実験には試料の軸を直交する[111]:スキイズの方向, [112], [110]:b軸の3軸にとると消滅則を考える際に便利である。この時問題になる対称操作は[110]まわりのC<sub>2</sub>軸, [110]面を含むσ<sub>d</sub>面と空間反転Iで、低温相の対称性はC<sub>2h</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>s</sub>, C<sub>j</sub>, C<sub>i</sub>のいずれかである。実験は77Kにおいて試料面に交流電場を印加し、誘起磁化をピックアップコイルで検知した。[111]軸をプラスチックによるスキイズで, [001](:c)軸を磁場冷却により指定する。77Kで電圧パルスをかけて分域をそろえた。磁化が容易方向にある時、電圧パルスの極性を変えるとシグナルの符号は逆転し電気的な分域の存在が確認できた。対称性については、低温相ではC<sub>2</sub>は大きくやぶれているが、σ<sub>d</sub>の破れによるシグナルは、注意深く測定した結果、C<sub>2</sub>の破れによるシグナルの3%程度であることがわかり、σ<sub>d</sub>の破れはかなり小さいと思われる。よって单斜晶に近い三斜晶と結論できた。電気磁気効果の主要なメカニズムは磁気異方性の電場変化であると考えられ、その大きさは1kV/cmあたり200erg/cm<sup>3</sup>程度である。従って、電気分極による磁気異方性エネルギーはせいぜい10<sup>3</sup>erg/cm<sup>3</sup>程度と思われ、低温変態において中心的な役割を果すものではない。

## マグネタイト低温相の磁気電気効果

埼玉大理 宮本芳子

1975年、Radoらは、マグネタイトが4.2Kで磁化の回転による磁気電気(ME)効果を示すことを発見し、それを磁気異方性エネルギーの中に電場依存性をもつ部分があるためであると説明した。われわれは、(110)板の両面に電極をつけて電位計につなぎ、磁場中冷却していく途中、10K付近から突然、異常電圧が発生するのを見つけた。以後、専らこの温度範囲で実験を行なってきたが、今回は、磁場中冷却の際に $b$ 面内のひとつのがくく<111>に圧力を加えた場合を取り上げる。測定磁場30KOeを $b$ 面内で1回4分の速度で回転した時、 $b$ 方向に現われる電気分極を電位計で検出する。この電圧は $c$ 軸から測った磁化の回転角 $\theta$ の関係として次式のような変化をし、又温度によっても著しく変る。(研究会では図示した。)

$$P = P_0 + B_1 \sin^2 \theta + B_2 \sin \theta \cos \theta + B_3 \sin^4 \theta + B_4 \sin^3 \theta \cos \theta \quad \text{peak-to-peak}$$

の大きさは、6Kから10Kに向かって、急激に大きくなる。 $a$ 面内を磁場が回転した時、 $a$ 方向の分極が、6Kから10Kに向かって急激に減少するのとは全く対照的である。更に位相のずれが各温度で、電磁石の回転方向により、大きなヒステリシスを示す。原因は明らかでないが、両方の平均をとると、分極が最小となる方向は、6Kから下で $c$ 軸から約10度 $a$ 方向に傾き、この角度は、温度上昇とともに急激に小さくなり、10K付近で0となることが分かった。

## Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の電気磁気効果

東大理 加藤弘一

マグネタイトは低温相で pyroelectric であり、ME効果を示すことが知られている。T=4.2KでのME効果を静的な方法と動的な方法を用い、それぞれ、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 軸方向で電気分極を測定した。その結果から、T=4.2Kでのmonoclinicからの対称性の破れはT=77Kに比較してもあまり大きくなないこと、 $a$ 軸と $c$ 軸方向のsignalはほぼ同じ大きさであるが、 $b$ 軸ではこれらの数分の1であることなどが判明した。

マグネタイトが低温相で強誘電的であるといわれているが、T=4.2Kでの分域の反転を確認した。この分域の反転は非常に遅く、 $a$ 軸方向において10kV/cmで30sec以上かかった。また、自発分極の大きさは、ME効果による分極の変化(数nC)に比べてかなり大きく、数μC程度の大きさを持つと思われる。この程度の大きさの自発分極を持つものとしては圧電効果の大きさは非常に小さく、マグネタイトに特異的なことだと考えられる。

## Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の低温における $\epsilon$ - M 効果

北大理 沢口悦郎, 毛利信男, 伊藤弘

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は液体 He 温度附近では良い絶縁体で、誘電的性質が調べ易くなる。外部磁場 H<sub>ext</sub> の印加に伴う誘電率変化  $\Delta\epsilon$  が観測されたが、この  $\epsilon$  - M 効果は試料内の双晶や分域の分布変化に基づく二次的なものではなく、真性の効果であると思われる。

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 単結晶(松下技研、木野氏製)より、主面 {110} の円板試料を切り出し、円板面内に磁場を保ち乍ら磁場冷却を施した。<sup>\*)</sup> 4.2 K附近でこの円板コンデンサーの誘電率(10 kHz)を H<sub>ext</sub> の関数として調べた。H<sub>ext</sub> // [100] では  $\epsilon$  は殆んど H<sub>ext</sub> によらない。それは磁場冷却の結果、自発磁化が既に [100] に略々平行になっているためと思われる。他方、H<sub>ext</sub> を [110] 方向で増やして行くと、3 kOe 附近から  $\epsilon$  は減少をはじめ 10 kOe 以上では飽和の傾向を示す。相対変化  $\Delta\epsilon/\epsilon_0$  は  $1 \sim 2 \times 10^{-2}$  ( $\epsilon_0 \sim 70$ ) ; この効果は磁歪などから期待されるものの  $10^2 \sim 10^3$  倍に達し、磁化 M が Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 内の束縛電荷の運動に及ぼす効果が大きいことがわかった。<sup>(\*)</sup> 磁場冷却は円板面内で [100] から 40° の方向に 20 kOe 印加し、室温から 78 K迄処理した。)

## マイクロ波電導度

東大理 水島公一

マグネタイト低温相のマイクロ波電気伝導度を 80 ~ 120 K の温度範囲で測定した。測定は (110) 面の薄い円板状試料 (3 mm Ø × 0.1 mm) A, B 2 種について cavity perturbation の方法で行った。

A, B それぞれの活性化エネルギーは、0.09 及び 0.05 eV と大きく異なるが、c 軸方向と a, b 軸方向の伝導度の比  $\sigma_c / \sigma_{a,b}$  は約 2.5 倍で両試料ともほとんど同じである。

この結果から低温相での Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> のイオン配置は、一つの Fe<sup>3+</sup> (Fe<sup>2+</sup>) イオンに着目するとそれに最近接する Fe<sup>3+</sup> (Fe<sup>2+</sup>) イオンは c 面内にない <110> 方向にあることが推定される。

## マグネタイトの中性子散漫散乱

阪大基礎工 山田 安定

はじめに

Verwey 転移点 T<sub>V</sub> の上でのマグネタイトの中性子散漫散乱は、大別して異なる性質をもつ 2 種類の散乱効果が重っていると思われる。

第1種：(1/200)のまわりにあらわれ、低温での超格子反射につながる。

第2種：(0 0 0)のまわりにあらわれ、あまり強く温度変化せず常温近く迄残る。

第1種は通常の相転移点での臨界散乱として説明できる。ここでは第2種の散漫散乱を説明するために、 $T > T_V$  での構造的（及び電子的）性質について、Molecular polaron モデルを提案する。

#### Molecular polaron モデル

Molecular polaron は、4コのO<sup>2-</sup> イオンと4コのFeイオンからなる一種のクラスターで、その中でO<sup>2-</sup> イオンの配置の歪みを伴った2電子束縛状態である。このような束縛状態は、たまたまこのクラスター間の3d分子軌道の準位が縮退しているためヤーンテラー効果で安定化される。このヤーンテラー活性グループはいわゆるダイナミックヤーンテラー効果を生じ空間的に局在した4つの配置をトンネル効果で飛び移っていると考えられる。このような性質をもつMolecular polaron (MP) が全く乱雑に結晶間に分布しているのが $T > T_V$  での無秩序相の状態であると考える。

#### Molecular polaron の散乱効果

結晶中に、このようなMPが存在すると周囲の構造に弾性的な歪みを生じ、散乱効果としては、不純物による Huang 散乱と同様な散漫散乱を生ずるであろう。このMPによるHuang 散乱が観測された第2種の散漫散乱であると考えて解析した。詳しい計算の結果は、細部に至る迄実験をよく説明することがわかった。

#### 低温構造との関連

$T > T_V$  でこのようなMPクラスターが乱雑に分布しているとすると、Verwey 転移とは、MPの協力的秩序化過程ととらえることが妥当となる。すなわち、形式的には(3 × 3)擬スピンマトリックスで与えられるMPの間に有効相互作用を考え、この有効相互作用にもとづく、擬スピンの整列を問題にすればよい。従って問題はこのMP間の相互作用をミクロな立場から推論することにつきるといつてもよい。この観点からの研究は今の所まだ進んでいない。

#### Verwey 点附近のマグネタイトによる電子散漫散乱

千葉工大 千葉公二

転移点近傍での *lattice instability* を電子散漫散乱で観察した結果及び解析の結果得られた低温相のイオン配列を示した。

転移点近傍では $\Delta$ ,  $\Sigma$  及び  $S$  点に筋状散漫散乱、 $X$  点及び  $W$  点に点状散漫散乱が現れる。この他

にH型或はX型をした特異な筋状散漫散乱が(440)タイプの格子点に現れる。転移点よりややはなれた130K附近ではZ点にA点の十字型筋状散乱を取囲むように額縁型の筋状散乱が現れる。X点の散乱のうち、 $X_4$ モードの格子歪みからくるものはイオンの局所配列を伴なつていると考えられる。 $X_4$ モードのイオン配列は、鞍形をした8角形の鉄の2価、3価イオンの交互配列から成立っており、この基本単位が平面的に集まつたクラスターからである局所歪みでA、Z点の散乱を説明できる。また130K附近で現れる額縁状の散乱もこのクラスターでよく説明できる。クラスターが成長してできた構造は秩序相、無秩序相が二層ずつ交互に重なつた構造で、変態点すれすれで現れるW点の反射を考慮すると、無秩序相が更に秩序配列した $P\bar{4}2_1c$ という空間群をもつたイオン配列ができる。それは互に直交する $X_4$ モードのイオン配列の単位胞が、それぞれの波数ベクトルに垂直な方向に2つ重なつた構造をもつてゐる。この構造がA<sub>5</sub>モードの変調を受けると空間は $C_c$ となり、結晶は单斜晶に歪む。

### T<sub>V</sub>直上の異常から得られる情報

阪大理 白鳥紀一

マグネタイトの立方磁気異方性定数K<sub>1</sub> 磁歪定数、 $\lambda_{100}$ ,  $\lambda_{111}$ 、弾性定数 $C_{11}$ ,  $C_{44}$ などにはT<sub>V</sub>以上で顕著な異常が現われる。この異常部分を分離すると、これらはいずれも漸近キュリー温度約80Kのキュリーワイス則に従うことがわかる。このふるまいは、2次の磁気異方性と歪みをもつたunitが相互作用しながら外部磁場やストレスの下で熱平衡状態にある、とすれば自然に解釈することができる。対称性の考察によれば、このunitの主軸は互いに直交する<001>-<110>-<1-10>である。従って理想的なスピネル格子中の1ヶのFe<sup>2+</sup>イオンはこのunitではあり得ない。上の対称性を満たす最も小さい可能なunitは<110>方向に連なるB席のFe対である。この対が表の様な異方性を持っているとすれば、K<sub>1</sub>,  $\lambda_{100}$ ,  $\lambda_{111}$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{44}$ の異常はいずれも定量的に説明できる。

この場合漸近キュリー温度80K

表

はこの対の一様な秩序状態即ちVevwey状態が実現する温度である。実際はもっと複雑な秩序相が125Kで出現する。

	磁気異方性	歪
<001>方向	$3.4 \text{ cm}^{-1}$	$0.7 \times 10^{-3}$
<110>方向	$0.25 \text{ cm}^{-1}$	$1.3 \times 10^{-2}$

## 低温相の理論（レビュー）

阪大基工 中村 伝

低温相の出現に関連した理論的局面の 2, 3を取り上げ、われわれの得た些少の結果も含めて話した。研究会でのコメントによって触発された考察も要約する（〔 〕でくくった）。

1) 低温相は Fe の  $d$  裂の片側が閉じて、残り 1 個の反平行スピン電子の B 座席での ordering (座席の数は 2 倍) ということであろうが、それを（まず素朴に）クーロン相互作用 ( $U$ ) と電子の transfer ( $t$ ) の競合という見地からとらえたとき、ordering の生じる  $U/t$  の臨界値 (Cullen and Callen, 1973; Ihle and Lorenz, 1980) を、有効スピン・ハミルトニアンでしらべてみた。また臨界値の近くでの転移温度  $T_V$  の急激な低下を二次転移理論によって近似的に与えた。

2) このような議論は single orbital の仮定に基づくものだが、それはさらに trigonal field モデル (Yosida and Tachiki, 1957) によるものである。これとは対照的に ideal spinel における  $d\epsilon$  電子のバンドの様相も紹介した。

3) 競合を暴露する現象として第一に  $T_V$  が圧力  $p$ とともに低下する実験 (Samara, 1968) がある。〔このことから、Clausius - Clapeyron の式によって、低温相へいくさいにマグネットイトは膨脹しなければならない。〕これは  $U$  に相対的に  $t$  が増大する現象と見れるが、逆に  $t$  が減少する現象として  $^{16}\text{O}$  を  $^{18}\text{O}$  に置きかえたときの同位元素効果 (Terukou et al, 1979) に言及した。

4) small polaron の効果として  $t$  の減少することは古くから云われていて、〔その理論によれば、温度の低下とともにエネルギー・ギャップのちぢまる可能性があり、これは電気伝導の活性化エネルギーの低温における挙動と合う方向である。〕しかし低温の電気伝導が variable range hopping の式に合うということ (Mott, 1980) で、われわれもプロットしてみたが、どうもほんとうらしい。どう了解すべきかは今後の問題であろう。

5) ポラーロンの形式は  $t$  だけでなく、 $U$  の減殺をもたらす。酸素イオンの電子、イオン分極によって電荷のつくる電場がつよく遮蔽され、電荷間の相互作用が減殺されることには、ほとんど云うを要しないだろう。

## Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 低 温 相 の 電 子 構 造

東大理 飯 田 修 一

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 低温相の電子構造解明を目的とした飯田研の総合研究は1972年開始された。当初磁気測定等従来法で出発し、X線にも超格子線を観測した。まもなく超微細電磁場解析の重要性を意識し、その適用に努力が払われた。12 K附近の異常は、NMR周波数に10<sup>-4</sup>の精度で異常がなく、単結晶試料の示差熱測定にも異常のないことから、強誘電体特性時間定数  $\tau = \rho \epsilon$  が、10<sup>0~3</sup>秒になる温度域であって、冷却に際しては電気エネルギーの蓄積が発生し、それを緩和するための電区、磁区の再配置と、内部歪の発生に伴うものと推定する。1977年NMRによりB site上のFe<sup>3+</sup>はa軸上のB1と、b軸上のB2, B3, B4, B5からなると結論された。そしてa軸上はFe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>が2:2:2:……と並び、b軸上は1:3:1:3;……と並ぶ溝口パターンが提起され、その重ね方が論じられた。1979年秋Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の討論会がケンブリッジで開催され、筆者はその前後に約千箇の結晶模型球を使用して、電子構造の解析に集中した。1979年末、上記溝口パターンを基調とし、 $A_5^{(1)}$ 状イオンシフトを内蔵する基本構造C<sub>2h</sub><sup>5</sup> P2<sub>1</sub>/cと、強誘電性を与える対称性の自発低下、および微視的に内在するAnti-phase構造を骨子とする低温相の完結モデル<sup>1)</sup>に到達した。基本構造は6ヶの対称中心、4ヶの螺旋軸、2枚の鏡映面を持ち、自然はpairingによる高い対称性を好むと表現できるものであり、擬金属性単位が規則配置するものでFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が570°Cで示す(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+Fe)の分離の延長と解釈できる。基本構造ではb軸に沿ってFe<sup>2+</sup>又はFe<sup>3+</sup>richな直線が存在し、イオン半径の差のため、歪みの発生を予想させる。c面内のシフトに相当する $\alpha-\gamma$  Anti-phaseは、この歪みを除去し、更に<011>, <101>方向にもある同種の小さいアンバランスを解消させると共に $A_5^{(1)}$ 状イオンシフト、a軸上の前記配置、アンダーソンの仮定がすべて維持され、最小エネルギーの構造で、境界面はac面である。 $\alpha-\gamma$  Anti-phaseによって回折実験との不一致は無くなる。NMRのB3線の存在は、ab面を境界面とする別のAnti-phaseもしくはStacking Faultの存在を意味する。溝口の指摘したStacking Faultは、c軸の傾きが逆転した層の介在と等価であり、対応する内部歪みを緩和する。電顕用単結晶薄片で、c軸の傾きの方向の異なるTwinの存在が、間隔 submicronで確認されている。従ってこの準微視的な Twin Boundary と Microscopic Stacking Fault の両者によりB3線は説明できる。このTwin Boundaryにおける磁化の方向変化は約2°であって、Sub-Domain Wallを構成し、Wall Enhancementも予想される。これらのBoundaryは前記 $\alpha-\gamma$  Anti-Phaseと三次元的に見事に共存できて、a軸上の配置とアンダーソンの仮定は維持される。内部歪の発生と緩和は電子相転移の重要な要素である。基本構造はMonoclinicで、強誘電性の変形後もMonoclinicである。TriclinicityはAnti-

phase Boundariesにより導入される。最後に以上の研究に貢献した水島, 溝口, 間田, 梅村, 吉田, 巨瀬, 梁井, 後藤, 本村, 湯本の諸君の努力に深く感謝する。

- 1) S. Iida : Phil. Mag. B 42 (1980) 349-376.
- 2) S. Iida et al.; Proc. Int. Conf. Ferrites, (1891) to be published.

### モデルについてのコメント

千葉工大 千葉公二

主に次の二点について強調したい。

- (1) モデルから予想される反射が観測されていないことに対して、位相反転領域の存在による反射強度の減少を主張されているが、 $A_5$  モードの格子歪みによる反射のみが生き残って、他の反射が消えるということは考えにくい。モデルが非常に複雑なので、実際のモデルについて指摘するのは困難である。そこで、空間群の対称性を利用して、出るべき反射が位相反転領域の存在によっては消えないことを指摘したい。飯田モデルの特徴は  $\omega$  軸に平行な 2 回スクリュー軸があることで、そしてまたそれが  $A_5$  モードに似た格子歪みを出している原因であるが、この 2 回スクリューのため、必ず  $A_5$  の変位  $c$  軸方向の成分を伴い、そのため  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  タイプの点に反射が出ることが予想される。このような反射は電子回折には全く現れていない。もしこの反射が消えるようであれば  $A_5$  の反射も消える。
- (2) 反転中心をはさむ二つの  $A$  サイトイオンが  $A_5$  モードの格子歪みのため安定点からずれて、両方が同時に同方向に変位することが強誘電的自発分極の原因であると主張されているが、よほどのことがない限り、二つのイオンは必ず反対方向に動くであろうし、また他の  $A$  サイトイオン例えば 2 回スクリューで結びついているイオン同志は必ず互に反対方向に動くであろうから、結晶は反強誘電になり得たとしても強誘電にはならないであろう。

### 溝口・飯田モデルと Diffraction (コメント)

原研 飯 泉 仁

溝口、飯田のイオン配列の基本的パターンは回折実験の結論と矛盾している。即ち、モデルは、 $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2a$  ( $a$  : 立方晶の格子定数) の周期性を持っているが、回折は底面心格子を結論しているから  $a \times a \times 2a$  が基本周期である。

(これは  $hkl$  反射について、 $h, k$  が半整数の反射が観測されるかにかかっており、今後注意

深い測定の余地はあろう。)

この矛盾を解消するため、反位相分域構造が提唱されているが、今のところ、実験的根拠に欠ける。もしそれが存在するとすれば、回折実験で散漫散乱等が観測されよう。

反位相分域の仮説で最も考えにくいのは、原子変位に関する超格子構造には分域がなく、イオン配列についてのみ分域があるとする点で、それには原子変位とイオン配列とが、少くとも双一次の結合はしていないと考えなければならない。

a 線上で 2-2, b 線上で 3-1 のイオン配列は、そもそも  $A_5^{(1)}$  モードと両立しない。また、このイオン配列は立方晶ブリルアン域内の单一の波数ベクトルで記述される電荷密度波と対応しない。フォノンと電荷密度（あるいは山田の分子ポーラロン）の複雑な複合凍結の結果、低温相の原子変位とイオン配列がもたらされるのであろうか。

## Summary 主観的にて

阪大理 白鳥紀一

### I 実験

- (0) 回折から見れば結晶は base centred monoclinic であり、b 面に平行な  $c$ -glide 面を持つ。
- (1) 原子変位は空間群 Pmc 2<sub>1</sub> を仮定して  $A_5$ , Z,  $\Gamma$ 型迄解析された。しかし空間群  $C_c$  による解析はさしあたり現実的でない。
- (1)' 中性子回析は原子変位の効果が大きく、電荷分布構造の情報が少い。今のところ、B 座の平均電荷 (2.5+) からのゆらぎを  $\pm 0.5$  と考えるべき根拠はない。
- (2) 電気磁気効果の実験は一致して、glide 面の存在を否定する。但その破れは小さいらしい。
- (3) 核から見ればあきらかにイオン状態の異なる Fe 原子がある。
- (4) 核のみる内部磁場の異方性から微視的に見れば、a-line 上の  $Fe^{3+}$  は 4 種類ある。
- (5) メスバウア効果によれば  $Fe^{2+}$  の内部磁場、電場勾配の主軸は共に <100> であるという。  
従って電子状態は “xy” 型である。
- (6)  $T_V$  以上の散漫散乱は電子線と中性子線とでどこ迄じつまがあっているのか？
- (7)  $T_V$  以下の実験はおおむね分域構造のある試料について行われている。単分域での実験が望ましい。
- (8) 10 K の変態に関しては実験の再現性が悪い。

## II モデルと理論

- (0)  $T_v$  で order するのは基本的に電子か, phonon か, “分子ポーラロン”か? 電荷のゆらぎの量は?
- (1) 低温相の回折から電荷分布のモデルを提出するのは難かしいらしい。
- (2) 超微細電磁場のデータから Anderson の条件などを仮定して組み上げたモデルは回折から見た対称性を満たさない。そこで anti-phase domain が導入された。
- (2)' anti-phase domain をいかに実証するか?
- (2)'' 前提条件は疑う余地がないか?
- (3) 電子線散漫散乱によるモデルと他の実験, モデルとの関連がまだあきらかでない。

コメント ;  $\text{Fe}^{2+}$  の電子状態の確定に向って

東大埋 飯 田 修 一

(B4, B5)  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの超微細電磁場の値は (B1, B2, B3)  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの値よりも、約 30 kOe 低い。提起された低温相の電子構造で B4, B5  $\text{Fe}^{3+}$  イオンは擬金属性単位の中心にあり、4箇の隣接  $\text{Fe}^{2+}$  イオンと一平面を形成する。擬金属性単位の特徴として、これら4箇の  $\text{Fe}^{2+}$  の、磁化と逆方向のスピノ磁気能率を持つ附加電子は、すべて中心の  $\text{Fe}^{3+}$  の方向に伸びた  $d\epsilon_{\xi\eta}$  軌道を取るものと仮定できる。その結果、この附加電子の軌道の尖端が、中心の  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの同一スピノ磁気能率方向の 3d 空軌道により多く混入し、従ってその 3d 電子が、s 電子を通じて発生させている原子核の位置でのフルミ接触項による超微細磁場の値を B1, B2, B3 の場合よりも 30 kOe 程度弱めると推定する。この考え方により提起構造中の  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの電子状態、従って  $\text{Fe}^{2+}$  - I と  $\text{Fe}^{2+}$  - II の位置を一義的に決定できる。その存在比は 5 : 3 であって、従来の 4 : 4 ではないが、最近の後藤による Mössbauer 結果と NMR の分離に合致する。なおこれらの考察は電子をリング状の永久電流と見做し、<sup>1)</sup> 超微細電磁場をマクスウェル・ローレンツの電磁場と考えて、古典物理学の枠組みを出来るだけ多く使用する物理学の新体系、“物質物理学の新世界像”的立場に立って行われていることを注意させて戴く。<sup>2)</sup>

1) S. Iida : J. Phys. Soc. Jpn. 37 (1974) 1183

2) S. Iida : Summaries, 3rd Int. Conf. Ferrites (1980) p. 87.

### Closing Talk

阪大基礎工 山 田 安 定

1.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の秩序構造に関して 2 つのミクロな測定手段 : local な測定 (NMR, Mössbauer) と non-local な測定 (干渉性散乱) の結果は、依然として矛盾がとけていない。今回の研究会では主として local な測定を基礎として組み上げられたモデルについて討論がなされた。これに対して逆に non-local な測定結果を基礎としたモデルの提出と、それに対する “local 側” からの批判を求める必要があろう。

2. 更には、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を単にそれ自身特別なテーマとして取り上げる立場を一旦捨てて、同じ電子 - 格子系での秩序の問題に関する種々の物質 ( $\text{SmS}$ ,  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ,  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ,  $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  など) について研究しているグループが合同して研究会をもち、巾広い討論を行う中で  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の位置づけを見定めることが、ひとつの break through を得るきっかけをつくるのではないかと思う。

研究会を終了して

東大理 飯 田 修 一

マグネタイト、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、は人類が最初に強磁性を知った物質であるが、その研究が今まで続いているのは文明史上、特筆されるであろう。昭和 22 年筆者は学部を卒業したが、その頃の磁気学のバイブルは Becker & Döring の Ferromagnetismus であって、その本の引用に実験では Honda, Kaya, Masumoto, Kato, Takei, Okamura, Shirakawa, Takaki(H) 等かなりの日本の研究者名が上がったが、理論では Nagaoka, Sugiura 位であって残念に思ったことがある。現在の我が国の磁性の理論界の盛況を眺めると感無量である。一方実験に関して工業界は既に世界をリードしているといってよいであろうが、理学方向では質を十分に伴うものということになると返って昔の方に軍配が上がるかもしれないと懸念する。筆者の研究室に関しては研究費で規格化すれば対等でその研究費は非常に少ないということをしているが、こうした言い訳の通用しない状況にしてほしいものである。

そうした中でマグネタイトの低温相の研究は我が国が質と量の両面に亘って世界をリードしているものと考える。丁度昨年低温相の具体的なモデルが提案されるに至ったことを契機として、世話人一同相集い本研究会を企画したのであるが、幸い多くの参加者を得て 2 日間充実した研究発表と討論がなされたことを報告できる。本研究会は世界的に見ても最高水準の討論会であって、国外で

はこれだけの実験研究者を一堂に集めることは不可能と言える。

討論はなごやかに、しかし厳しく行われ、少くともその時点までに各研究者が懷いていた疑点、問題点は残りなく提起され、討論された。従ってこうした意味での研究会の成果は大きいと結論できる。しかし一方、研究室に戻って静かに考えると、問題でないことが問題になったような点もあるように思えるが、研究会は研究の場であると共に教育の場であることから当然の一つの現象であろう。

1982年は磁気学国際会議の年であるが、本研究会の成果を踏まえて更にマグネタイトの研究が発展することを期待してやまない次第である。

## 物性研究所談話会

日 時 1981年6月29日(月)午後4時~

場 所 物性研究所Q棟1階講義室

講 師 Dr. G. A. Thomas

( Bell Laboratories, Murray Hill, NJ )

題 目 The Metal-Insulator Transition in a Disordered Solid

要旨 :

We have studied electrons in a random array of donor atoms in the limit of zero temperature. As donors are added to a silicon crystal, the electrons become delocalized at a remarkably sharp transition. In the insulating state, random clusters form and their growth produces a polarization catastrophe. Further addition of donors increases the electronic conductivity so rapidly that Mott's "minimum metallic conductivity" may exist. As an electron moves, it scatters not only from the random potential but also from all other electrons. The transition has unique critical exponents.

日 時 1981年7月6日(月)午後4時~

場 所 物性研究所Q棟1階講義室

講 師 中 村 輝太郎(物性研)

題 目 誘電体のアモルファス状態

要 旨 :

純粋な強誘電体のアモルファス状態は、 まことに興味がある。吾々は、  $PbTiO_3$  のアモルファス状態から結晶化する過程を、 DTA, ラマン散乱, 誘電測定, 光学観察, 電子顕微鏡などで研究し, いくつかの興味ある現象を見出した。これについて述べる。

すべてのアモルファス物質は低温において結晶と全く異なる性質を示す。すなわち, きわめて非デバイ的である。しかも非デバイ性は, アモルファスでない強誘電体のセラミックにおいても観測さ

れる。強誘電体のアモルファス物質の低温における性質は興味のあるところである。

日 時 1981年7月20日(月)午後4時～

場 所 物性研究所Q棟1階講義室

講 師 矢島達夫(物性研)

題 目 極限短時間領域のレーザーと分光

要 旨 :

物性研極限レーザー計画の一環として我々が行ってきた研究を中心として、サブピコ秒領域のレーザー開発と超高速現象の研究の現状を紹介する。レーザーとしては既に0.1psに近いパルス幅を得ており、更にその高出力化、広域波長可変化、短波長化を種々の方策により、推進している。一方、このような時間領域の物性の研究には新しい分光法自体の開発も必要である。そこで、主として凝縮系の電子励起状態の超高速緩和過程の研究に適した方法として我々の開発した各種のコヒーレント非線形分光法について、その特徴と実験結果、問題点などを総括的に述べる。

### 人 事 異 動

発令年月日	氏 名	異 動 事 項	現(旧)官職
56. 8. 1	旭 耕一郎	(転任) 大阪大学理学部助手	物性研究所助手
56. 9. 1	石井 靖	(採用) 東京大学物性研究所助手 (理論部門)	

Technical Report of ISSP 新刊リスト

Ser. A.

- No. 1140 Localization Effects in Two-Dimensional Superconductors. by Sadamichi Maekawa and Hidetoshi Fukuyama.
- No. 1141 Neutron Spectral Modulation as a New Thermal Neutron Scattering Technique I. General Theory. by Yuji Ito, Masakazu Nishi and Kyoichiro Motoya.
- No. 1142 Effect of Very High Pressure on The Optical Absorption Spectra in CsI. by Katsuyuki Asaumi and Yasuhiro Kondo.
- No. 1143 Self-Consistent Treatment of Two-Dimensional Anderson Localization in Magnetic Fields. by Daijiro Yoshioka, Yoshiyuki Ono and Hidetoshi Fukuyama.
- No. 1144 Electronic Origin of the Surface Reconstruction and Relaxation of the (001) Surface of Mo and W. by Ikuko Terakura, Kiyoyuki Terakura and Noriaki Hamada.
- No. 1145 ESR Due to Propagating Domain Walls in One-dimensional Ising-like Antiferromagnets. by Hiroyuki Shiba and Kimio Adachi.
- No. 1146 Fine Structure of the R Absorption Lines of Cr<sup>3+</sup> in Antiferromagnetic Dysprosium Alminum Garnet. by Kiyoshi Aoyagi, Masako Kajiura and Satoru Sugano.
- No. 1147 Effects of Mutual Interaction in Weakly Localized Regime of Disodered Two-Dimensional Systems II. Intervalley Impurity Scattering. by Hidetoshi Fukuyama.

- No. 1148 Neutron Scattering Study of the Phase Transition in Two-Dimensional Planar Ferromagnet  $K_2CuF_4$ . by Kinshiro Hirakawa, Hideki Yoshizawa and Koji Ubukoshi.
- No. 1149 Evidence for a Charge Density Wave State in  $1T\text{-}VS_2$ . by Toshinobu Tsuda, Hiroshi Yasuoka, Yoshio Kitaoka and F. J. Disalvo.
- No. 1150 Exact Soliton Solution for Superfluid Film Dynamics. by Susumu Kurihara.
- No. 1151 Reflectance Spectra of  $ZnCr_2Se_4$  Spinel from 4 to 100 eV Measured with Synchrotron Radiation : Band Structure, Covalency and Final State Interactions. by Shigemasa Suga, Shik Shin, Masaki Taniguchi, Koichi Inoue, Masami Seki, Ichiro Nakada, Satoru Shibuya and Tsuyoshi Yamaguchi.
- No. 1152 Investigation of Localized States in Si MOS-FET by Use of High Magnetic Fields up to 37T. by Tohru Itakura, Yoshihiro Iwasa, Giyuu Kido and Noboru Miura.
- No. 1153 Generation of High Magnetic Fields by Use of Filippov-type Plasma Focus Device. by Katsumi Hirano, Masahiro Hattori, Katsuji Shimoda, Giyuu Kido, Noboru Miura and Sohin Chikazumi.
- No. 1154 Effects of Impurities on Diamagnetic Susceptibility of Bismuth. by Kazuo Sakai, Chikara Ishii and Hidetoshi Fukuyama.
- No. 1155 Theory of Localized Regime of the Anderson Localization in Two Dimension. by Hidetoshi Fukuyama.
- No. 1156 Proton Spin-Lattice Relaxation in a Two-Dimensional, Ferromagnetic Heisenberg System:  $(CH_3NH_3)_2CuCl_4$ . by Hironori Nishihara, Takao Goto, Yoshihide Kimishima and Hidenori Kubo.

- No. 1157 Optical Spectra of Palladium Chloride. by Hiroshi Tanino and Koichi Kobayashi.
- No. 1158 Effects of Paramagnetic Impurity Scattering in Weakly Localized Regime of Disordered Two-Dimensional Systems. by Fusayoshi Ohkawa and Hidetoshi Fukuyama.
- No. 1159 Inner-Core Excitation Spectra of Transition-Metal Compounds : I. p-XPS. by Tsuyoshi Yamaguchi, Satoru Shibuya and Satoru Sugano.
- No. 1160 Inner-Core Excitation Spectra of Transition-Metal Compounds : II. p-d Absorption Spectra. by Tsuyoshi Yamaguchi, Satoru Shibuya, Shigemasa Suga and Shink Shin.

## 編 集 後 記

物性研で重点研究のプロジェクトがスタートして数年を経過しました。組織も大部門制に移行し、従来の研究室単位の研究体制が大きな変化を見せている現状では、本誌でシリーズとして掲載している「研究室だより」をそのまま続行することには問題があるかも知れません。しかし、各所員が「研究室だより」を執筆する周期は10年のオーダーであって、プロジェクト研究の歴史にくらべればはるかに長くなっています。したがって、過去10年におよぶ期間の研究室の活動を紹介していただくために、もう少し従来通りの形式で「研究室だより」を続ける方針です。プロジェクト研究の進捗状況や成果に関しては、近い将来、別の形式で取り上げて行きたいと考えています。

次号の原稿の締切は10月10日です。

東京都港区六本木7丁目22番1号

東京大学物性研究所

竹内伸  
木下實

