

希土類三二硫化物 α - R_2S_3 (R : 希土類元素)の強磁場磁化過程(2)

High field magnetization processes in rare-earth sesquisulphides α - R_2S_3 (R : rare earth) (2)

室蘭工大・工 戎 修二, 小北正徳, 堀越達彦, 河内良行, 谷村知紀, 永田正一
東北大・金研 小山佳一

S. Ebisu^A, K. Koyama^B, M. Kokita^A, T. Horikoshi^A, Y. Kochi^A, T. Tanimura^A and S. Nagata^A

^A Faculty of Engineering, Muroran Institute of Technology

^B Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

斜方晶系(空間群: $Pnma$)の結晶構造を有する希土類三二硫化物 α - R_2S_3 [1]において、希土類元素 R は二種のサイト $R1, R2$ に分配される。 $R1$ と $R2$ それぞれの磁気モーメントが、独立に磁気相転移を起こしながらも、相互に作用しあうことで、磁化や伝導が特異な温度・磁場依存性を示す[1-12]。

これまでに、18 T 超伝導マグネットを用いて α - R_2S_3 ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy}$)単結晶の強磁場磁化過程を測定してきた。磁化容易軸方向は、磁場と温度で複雑に変化するが、1.5 K、18 T の磁場下においては、いずれも針(柱)状単結晶の長手に平行な b 軸方向が容易軸となる。この磁場範囲で磁化が飽和値に達するのは α - Gd_2S_3 のみであり、 b 軸方向では 11 T、 b 軸に垂直な方向では 12 T ほどで飽和する。 $R = \text{Gd}$ 以外の系では、18 T の磁場下においても磁化は飽和せず、 b 軸方向で、それぞれ飽和値の 47 % (Pr), 45 % (Nd), 32 % (Sm), 56 % (Tb), 76 % (Dy)にしか至らず、18 T でも磁化は増加傾向を維持する。このように軽希土類系の方が、磁化の抑制傾向は顕著である。二種の希土類サイトにおける異なる強い異方性が、磁化を抑制していると考えられる。他の要因として結晶場の効果も考えられ、また Pr 系では一方のサイトの結晶場基底項が一重項、Sm 系では一方のサイトの原子価が+2 である可能性も考えられる。

過去の実験において、 α - Dy_2S_3 の a, c 軸方向の磁氣的振る舞いには試料依存性が見られ、 ac 面内での磁化容易軸方向が逆転したり、磁化率の温度依存性に見られる急峻なピークの鋭さに違いがあったりする。 ac 面内に磁化成分を生じる安定な磁気構造には数種あり、これを磁場印加と温度変化のプロセスの設定によって制御し得るのではないかと考え、今回強磁場中での冷却効果について調べた。

また、 α - R_2S_3 での特異な磁性を考える上での一つのアプローチとして、他の結晶構造を持つ希土類三二硫化物の強磁場磁化過程についても今回調査した。希土類三二硫化物 R_2S_3 のうち、 α 型に結晶化するのは希土類元素が重い方では α - Dy_2S_3 までであり、 $R = \text{Ho, Er, Tm}$ では単斜晶系の δ 型、 $R = \text{Yb, Lu}$ では菱面体晶系の ϵ 型が比較的安定な相として生成する。 δ - R_2S_3 の結晶構造は空間群 $P2_1/m$ で記述され、 b 軸に垂直なミラー面を持ち、希土類元素が b 軸方向に連なるチェーンを形成することが α 型と共通した特徴であり、 b 軸方向に長い針状結晶となる点でも似ている。希土類サイトの数は α 型よりも多く、六種類存在し、各サイトの希土類元素は硫黄で形成される異なる多面体に取り囲まれている。一方、空間群 $R\bar{3}c$ で記述される結晶構造を持つ ϵ - R_2S_3 は、ただ一つの希土類サイトを有しており、このサイトは硫黄で形成される三角柱を $\pi/6$ ねじった antiprism の中心に位置している。

α - R_2S_3 の特異な磁気転移と関連する伝導異常の機構解明および新奇物性の探索を目的に、混晶系希土類硫化物 α - $RR'S_3$ (α - R_2S_3 と同型の結晶構造という意味で、便宜的に α を付して示す)の合成・物性研究も進めている。今回、 α - Tb_2S_3 と α - Dy_2S_3 の磁性希土類元素を非磁性希土類元素 La で一部置換した系での強磁場磁化過程についても調べた。

2. 実験

実験に用いた α - Dy_2S_3 、 δ - Ho_2S_3 単結晶は気相化学輸送法により育成した。ともに、 b 軸方向を長手とする針(柱)状単結晶である。黒光りする α - Dy_2S_3 単結晶の長手に垂直な断面は六角形で、3組の側面のうち1組は $\{001\}$ となる晶癖があり、測定に用いた単結晶の長さは 3.5 mm、断面径は 0.2-0.3 mm 程度、質

量は 3.4 mg である。 δ - Ho_2S_3 の黄色単結晶は極めて細くて軽量であるため、長さが 4 mm 程度のものを 30 本ほど集めて使用した(総質量: 2.5 mg)。円形に近い断面の径は、いずれも 0.1 mm に満たない程度である。ともに、エポキシ樹脂に埋め込んで測定に供した。

δ - Tm_2S_3 に関しても単結晶育成に成功しているが、試料サイズが小さいために、測定には粉末試料を用いた。 δ - Er_2S_3 に関しては现阶段で単結晶育成に至っておらず、粉末試料を用いた。各粉末試料 43.0 mg、37.1 mg を瞬間接着剤で固めて用いた。

混晶系試料の単結晶化にはまだ成功しておらず、 α - $\text{La}_{0.1}\text{Tb}_{0.9}\text{S}_3$ および α - $\text{La}_{0.1}\text{Dy}_{0.9}\text{S}_3$ の粉末焼結体試料(質量: 16.4 mg, 17.4 mg)に関して、磁化過程を測定した。

金研強磁場センターの 18 T 超伝導マグネットを用い、磁場の昇降両過程で引き抜き法により、各試料の磁化を測定した。測定温度はヘリウム沸点の 4.2 K と減圧による最低到達温度 1.5 K を基本とした。

3. 実験結果

温度 150 K において、 α - Dy_2S_3 単結晶の a 軸方向に 18 T の磁場を印加し、その状態のまま温度を 1.5 K まで下げた。その時の磁化を Dy 1 原子あたりに換算して、温度に対してプロットした図が Fig. 1 である。使用した cernox 温度計は磁場中で校正しておらず、18 T の磁場下、10 K 以下の温度で数%程度の誤差を生じ得るが、20 K 以下での測定磁化の値がほぼ一定であるので、この測定に関しては問題が生じない。磁化は 70 K 付近と 40 K 付近で 2 段階のステップを伴って上昇し、 $9 \mu_B$ 近くまで達している。以前、同

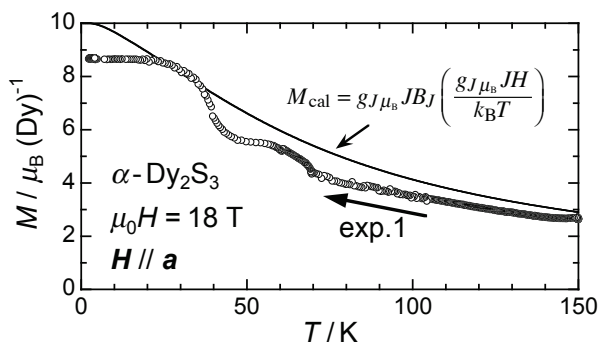


Fig. 1 Temperature dependence of the magnetization per one Dy atom on the cooling process in the high field of 18 T along the a -axis of α - Dy_2S_3 single crystal. The calculated $M(T)$ curve for free Dy^{3+} ion is also shown.

じ試料を用いて零磁場冷却で測定した a 軸方向磁化は 18 T で $6 \mu_B$ 程度であった[10]から、抑制されていた磁化成分を磁場中冷却により引き出すことに成功したことになる。図には、自由な Dy^{3+} イオンの磁化の計算値も実線で示している。35 K 付近で一旦、その温度での常磁性最大値に比肩する磁化成分を、 a 軸方向に有する状態に達しており、それより低温でほぼ一定値になっている様子が見える。

上記の実験(exp.1)の後に 1.5 K において磁場を下げていった過程が exp.2 であり、Fig. 2(a)にこの $M(H)$ を示す。以降、exp.の番号順に実験を進めた。exp.2 の 18 T における磁化の最大値が Fig. 1 と多少異なっているのは、両者の間で磁化が不安定に変動し、

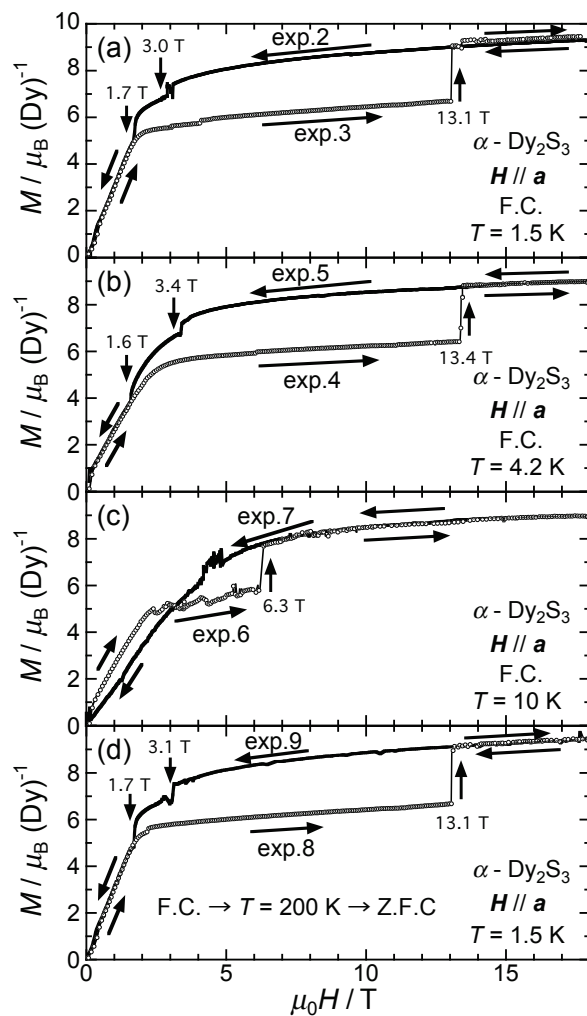


Fig. 2 Magnetization curves along the a -axis of α - Dy_2S_3 single crystal at some temperatures. The curves in the figures of (a)-(c) are obtained after field cooling shown in Fig. 1. Before the exp. 8 shown in the figure (d) was made, the sample had been warmed up to 200 K and then cooled down to 1.5 K in no magnetic field.

exp.2 の開始時には高い値で安定したためである。降磁場過程において、3.0, 1.7 T と 2 カ所の磁場で磁化が急減し、その後は以前の零磁場冷却実験[10]と同様の曲線で零まで磁化は減少する。その後の昇磁場過程(exp.3)では、Fig. 2(a)に示すように、強磁場中冷却効果が消失して抑制された磁化の値で磁化が上昇していくかのように見えたが、13.1 T で突然磁化が急増し、exp.2 の曲線に重なった。その後、磁場を下げていくと、exp.2 と同様の曲線を描き、非常に幅の広いヒステリシス($\mu_0\Delta H=11.4$ T)を形成した。その後、4.2 K に昇温しても(Fig. 2(b))ヒステリシスは幅を $\mu_0\Delta H=11.8$ T に広げて維持した。 α -Dy₂S₃ の逐次磁気相転移($T_{N1}=11.5$ K, $T_{N2}=6.4$ K)[6]の間の温度である 10 K においても、幅が狭まるもののヒステリシスを維持した(Fig. 2(c))。exp.7 の後、零磁場のまま一旦温度を 200 K まで上げ、零磁場下で再び 1.5 K まで冷却した。その後に測定した磁化曲線が、Fig. 2(d)の exp.8 と exp.9 であり、Fig. 2(a)とほとんど同じ振る舞いを示した。

Fig. 2 に示した一連の実験の後、試料を室温に戻して、*c* 軸方向に対して同様の実験を行ったが、*a* 軸方向で見られた強磁場中冷却効果は確認できなかった。その後再び室温に戻してから、*a* 軸方向で同様の実験を行うと、もはや強磁場中冷却効果は見られず、以前の零磁場冷却実験[10]と同様の結果が得られた。これに関しては、(1)強磁場中冷却効果が磁場印加方向に敏感であり、わずかな試料の傾きのために見られなかった可能性、(2)一旦 *c* 軸方向に対して強磁場中冷却を行ったことにより、発現しなくなった可能性を考えている。

その後、*b* 軸方向に関しては、小さいながらも強磁場中冷却によってもたらされたと考えられる類似の現象が見られた。

δ -Ho₂S₃ は $H \perp b$ のときに、磁化率 χ の温度依存性に反強磁性的振る舞いが 2 K 付近で確認されるが、 $H \parallel b$ の場合の $\chi(T)$ は降温に対して常時性的な上昇を続ける。これは α -Nd₂S₃ の $\chi(T)$ [11]で見られる振る舞いと類似しているが、異方性が全く逆転している。 δ -Ho₂S₃ の強磁場磁化過程を Fig. 3 に示す。 $H \perp b$ の場合に、1.5 K の曲線と 4.2 K の曲線が二度交差し、18 T では 1.5 K の方が低い磁化を示している。高磁場側の交差が奇妙であり、再現性の確認を含めて今

後の検討課題である。強磁場下では、磁化容易軸は *b* 軸に垂直であるが、18 T での磁化は飽和値 $10\mu_B$ の 64 %程である。 $H \parallel b$ の $M(H)$ では、4.2 K の場合には 13 T 付近で小さなステップが見られる。1.5 K の場合には、挿入図に示すように、0.4 T 付近で $M(H)$ の傾きが大きく変化している。結晶場基底項の交差等が考えられるが、六種の Ho サイトを有する複雑な系であり、現段階で原因の特定はできない。

Fig. 4 には δ -Er₂S₃ と δ -Tm₂S₃、Fig. 5 には ε -Yb₂S₃ の粉末試料の磁化過程を示す。 δ -Er₂S₃、 δ -Tm₂S₃ ともに磁化は磁場に対して単調に増加し、18 T の磁場

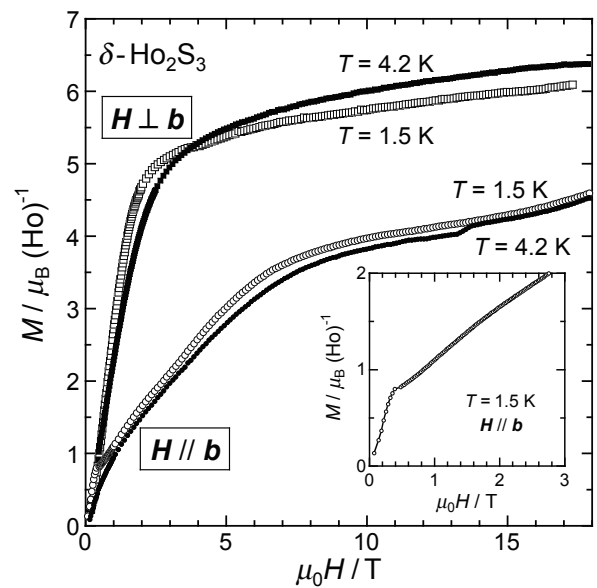


Fig. 3 Magnetization processes of δ -Ho₂S₃ single crystal.

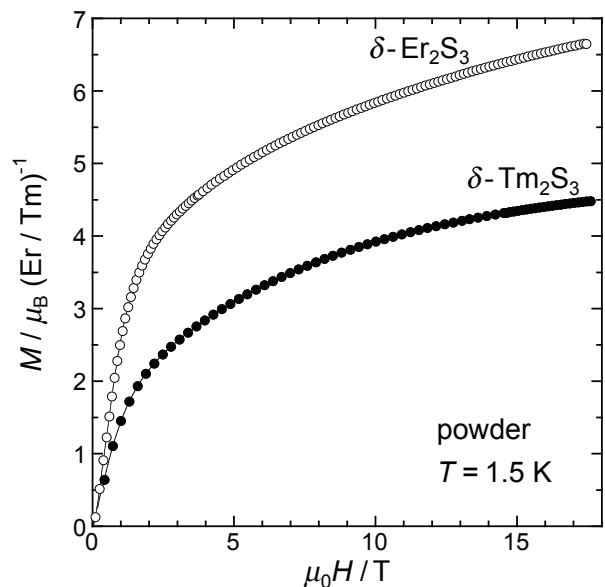


Fig. 4 Magnetization processes of δ -Er₂S₃ and δ -Tm₂S₃ powder samples.

下でも、それぞれ飽和値の 74 %, 64 %までしか到達していない。 ϵ -Yb₂S₃ の 1.5 K での $M(H)$ には、2.7 T 付近で傾きの変化が見られる。全過程を通して傾きが小さいのが特徴的であり、1.5 K、18 T においても磁化は飽和値の 41 %にしかすぎない。

Fig. 6 には、粉末焼結体試料で測定した α -La_{0.1}Tb_{1.9}S₃ および α -La_{0.1}Dy_{1.9}S₃ の磁化過程を示す。磁化の値は磁性原子(Tb, Dy)1 個あたりに換算して示している。定性的な振る舞いは、 α -Tb₂S₃ および α -Dy₂S₃ の各結晶軸方向の磁化過程[8, 10]を平均したものに類似しており、La による 5 %希釈では磁気秩序を維持していることが分かる。しかし 18 T

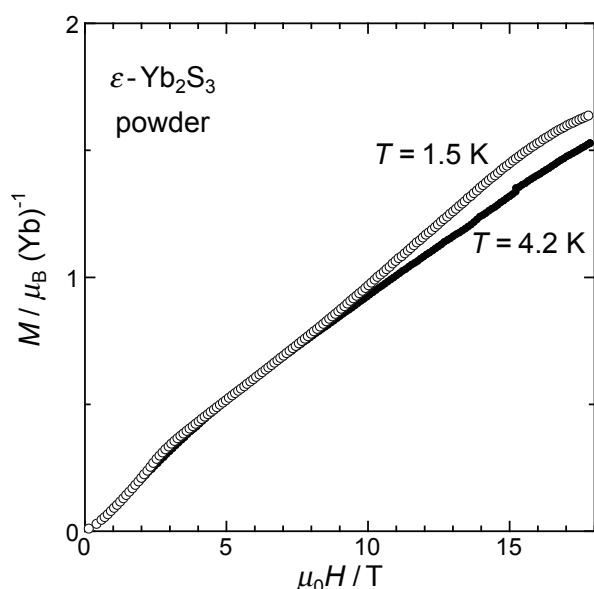


Fig. 5 Magnetization processes of ϵ -Yb₂S₃ (powder).

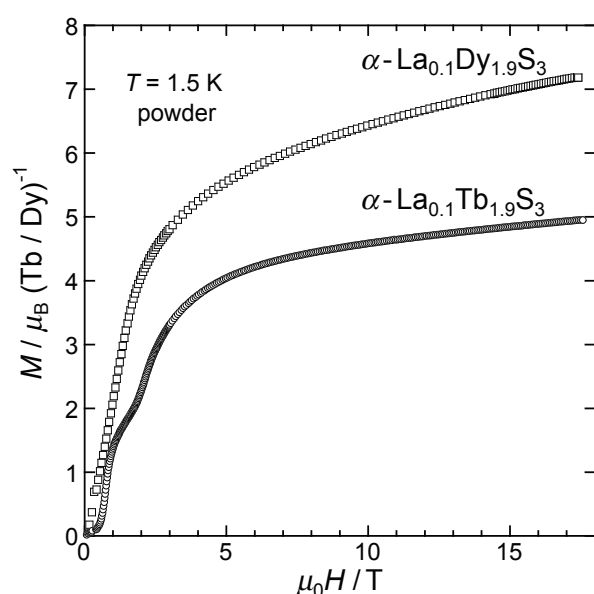


Fig. 6 Magnetization processes of α -La_{0.1}Tb_{1.9}S₃ and α -La_{0.1}Dy_{1.9}S₃ powder samples.

での磁化の値は、三軸方向磁化の平均値より高く、とくに Tb 系では磁化容易の b 軸方向の値に近い。磁化の抑制が弱められていることが分かる。

4. まとめ

α -Dy₂S₃ を強磁場中冷却することにより、抑制されていた磁化成分を引き起こし、さらには磁化過程において非常に幅の広いヒステリシスを発現する現象を発見した。この現象は磁気構造の制御可能性を示唆しており興味深い。磁場印加と温度変化の履歴および磁場方向に敏感に依存すると考えられ、今後詳細な研究が望まれる。 δ -R₂S₃ (R =Ho, Er, Tm), ϵ -Yb₂S₃ および α -La_{0.1}R_{1.9}S₃ (R =Tb, Dy)の強磁場磁化過程を明らかにした。 α -R₂S₃の磁性と比較し、今後考察を深めていく。

参考文献

- [1] S. Ebisu et al.: J. Phys. Chem. Solids **65** (2004) 1113.
- [2] A. Kikkawa, et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 2955.
- [3] M. Matsuda et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 1412.
- [4] S. Ebisu et al.: AIP Conf. Proc. **850** (2006) 1237.
- [5] M. Matsuda et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 074710.
- [6] S. Ebisu et al.: J. Magn. Magn. Mater. **310** (2007) 1741.
- [7] S. Ebisu et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 085002.
- [8] S. Ebisu et al.: J. Phys., Conf. Ser. **150** (2009) 042027.
- [9] S. Ebisu et al.: J. Phys., Conf. Ser. **200** (2009) 092005.
- [10] 戎修二, 小山佳一, 永田正一: 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター、平成 18 年度年次報告 (2007) 77.
- [11] 戎修二, 小山佳一, 表晴貴, 永田正一: 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター、平成 19 年度年次報告 (2008) 59.
- [12] 戎修二, 小山佳一, 表晴貴, 小北正徳, 堀越達彦, 永田正一: 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター、平成 20 年度年次報告 (2009) 89.