

希土類磁性半導体の異種サイトにおける独立磁気相転移の 強磁場による制御(2)

High-field control of independent magnetic-phase transitions on two kinds of different sites of rare-earth magnetic semiconductors (2)

室蘭工大・工 戎 修二, 表 晴貴, 永田正一

東北大・金研 小山佳一

S. Ebisu^A, K. Koyama^B, H. Omote^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

希土類元素 R の三二硫化物 R_2S_3 には数種の結晶変態が知られており、我々は斜方晶系に属する α 変態化合物の磁性と伝導に関して系統的に研究している¹⁻⁸⁾。 α 変態三二硫化物 α - R_2S_3 の結晶構造を Fig. 1 に示す。希土類元素に対しては、二種の結晶学的に独立なサイトが存在し、これらのサイト内、サイト間の磁氣的相互作用の競合・共存が多様で大きな物性応答をもたらすと考えている。 α - R_2S_3 の存在が知られている R は原子番号順に La から Dy まで (Pm, Eu を除く) である。このうち α - Gd_2S_3 ¹⁻³⁾, α - Tb_2S_3 ^{4,5)}, α - Dy_2S_3 ^{6,7)} については、磁場の印加方向に依存する特徴的な磁化の温度・磁場に対する振る舞いが確認されている。 α - Tb_2S_3 と α - Dy_2S_3 における 18 T までの強磁場磁化過程においては、前報⁸⁾で報告したようにスピントリップによると考えられる磁場方向に依存する、多段のステップ異常が確認された。これらの化合物では磁気相転移点近傍において、電気伝導性にも異常が現れる。とくに、 α - Dy_2S_3 では磁化と電気抵抗率の磁場の方向や大きさに対する応答が鋭敏であり、本系化合物群は磁場によって磁気相転移および電気伝導を制御する機能性材料としての高いポテンシャルを有していると考えられる。この α - R_2S_3 における興味深い磁気伝導現象の機構を統括的に理解するために、希土類元素の異なる物質群での系統的研究が重要である。

本研究においては、同じく α 変態の結晶構造をとり、弱磁場下で磁気相転移が確認されている α - Nd_2S_3 と α - Sm_2S_3 の、磁気秩序相と磁気伝導の関連を明らかにすることを目的に、単結晶試料を用いて強磁場磁化過程の測定を試みた。

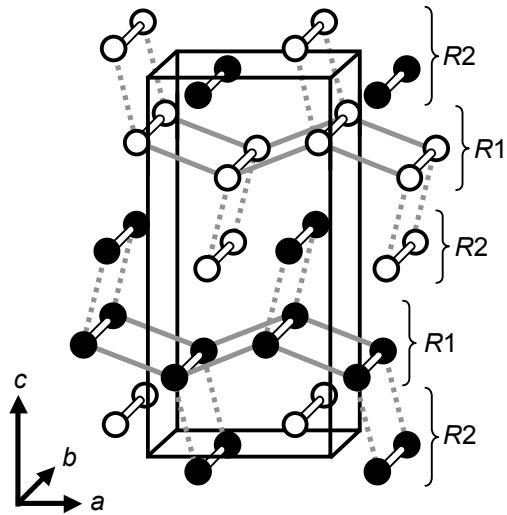


Fig.1 Crystal structure of α - R_2S_3 . S atoms are not shown for clarity. The open circles represent R atoms on (0, 1/4, 0) plane, and the filled circles are R atoms on (0, 3/4, 0) plane.

2. 実験

実験に用いた単結晶は気相化学輸送法により育成した。 b 軸方向を長手とする針状単結晶の断面は六角形で、3組の側面のうち1組は{001}となる晶癖があり、X線ディフラクトメータ法で{001}面を特定した。強磁場磁化測定に用いた単結晶の長手方向平均長と質量は、2.3 mm, 7.0 mg (α - Nd_2S_3) と 2.4 mm, 11.4 mg (α - Sm_2S_3) である。単結晶をエポキシ樹脂に埋め込み、斜方晶系の a , b , c と平行な稜を持つ直方体状に成形した。試料ホルダーへのサンプルの固定は、アピエゾン N グリースを用いて行った。東北大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る磁化測定を行った。磁場は各結晶軸方向に印加した。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

α -Nd₂S₃ 単結晶の弱磁場 ($H=100$ Oe) で測定した磁化率 ($\chi=M/H$) の温度依存性を Fig. 2 に示す。室温から 7 K 程度までの磁化容易方向は b 軸方向であるが、7 K 以下の温度では a 軸方向が磁化容易方向となっている。 b 軸方向磁化率はその後 3.65 K で極大をもつブロードなピークを示し、2.7 K で最大の勾配となる曲線を描いて減少する。一方、 b 軸と垂直な方向に磁場を印加した場合は、明確な異常を示さないまま、1.8 K まで単調な増加を続ける。この振る舞いは、 α -Tb₂S₃ で見られた特徴によく似ている。ただし、 α -Tb₂S₃ では a , c 軸方向磁化率も b 軸方向磁化率のピークより低温の 3 K 付近で別のブロードなピークを示して減少する。 α -Nd₂S₃ で同様の現象が起きるとしても、測定温度範囲より低温で現れると推察される。もうひとつの α -Tb₂S₃ との大きな相違点は、 α -Nd₂S₃ の b 軸方向磁化率は温度 0 K まで外挿しても有限値にとどまる傾向を示すことである。 α -Tb₂S₃ では b 軸方向のみならず、全結晶軸方向で外挿値が 0 に近いという特徴がある。基底状態の磁気構造に、両者で違いがあると考えられる。 α -Tb₂S₃ の b 軸方向磁化率が示すブロードピークは、Tb1 サイトの磁気モーメントが b 軸と平行なコリニア反強磁性状態に秩序化することによるものであることが、Matsuda ら⁵⁾ の中性子回折実験から分かっ

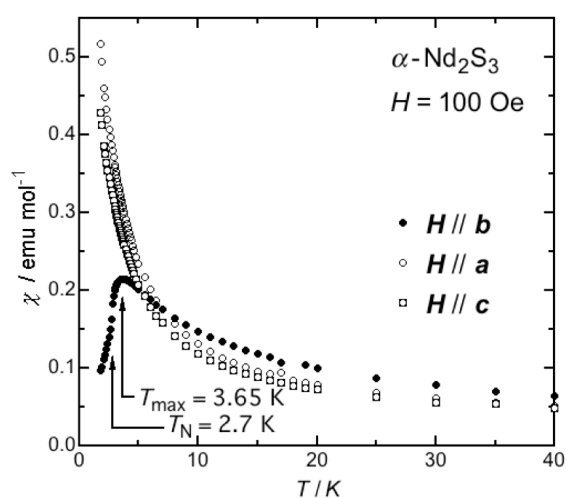


Fig. 2 The temperature dependence of the magnetic susceptibility along each crystal axis of α -Nd₂S₃ single crystal.

ている。 α -Nd₂S₃ においても、 $T_N=2.7$ K で Nd1 が反強磁性に秩序化したと考えるのが妥当であるが、その向きが b 軸と平行であるか、またコリニアであるかは现阶段で不明である。

α -Nd₂S₃ 単結晶の b 軸方向に磁場を印加したときの強磁場磁化過程を Fig. 3 に示す。縦軸には Nd 1 個あたりの磁化をとっており、横軸は反磁場補正後の磁場をとっている (以下同様)。 $T_N=2.7$ K より高温の 4.2 K では、磁化は単調に増加を続ける。1.5 K の磁化曲線は 3 T 付近でステップ異常を示しており、5 T までの変化量約 $0.5 \mu_B$ は Nd³⁺ の飽和磁気モーメント $3.27 \mu_B$ の約 1/6 に相当する。1.5 K において Nd2 サイトの磁気モーメントは長距離秩序化していないと考えられるので、このステップ異常は Nd1 サイトのスピンリップによるものであると考えられる。 α -Tb₂S₃ における b 軸方向にコリニアな反強磁性秩序をもつ Tb1 が 2.2 T 付近で飽和値の半分にも相当する急峻なステップを示したことと比較すると、 α -Nd₂S₃ でのステップは穏やかであり、より高磁場で起きている。基底状態での Nd1 サイトの磁気構造は、Tb1 とは異なっている可能性が考えられる。18 T まで磁場を印加すると、磁化は 4.2 K での値とほぼ等しくなるが、飽和値の半分にも至っておらず、まだ線形的な上昇を続けている。

Fig.4 には α -Nd₂S₃ 単結晶の各結晶軸方向に磁場を印加した場合の、1.5 K における磁化曲線を示す。

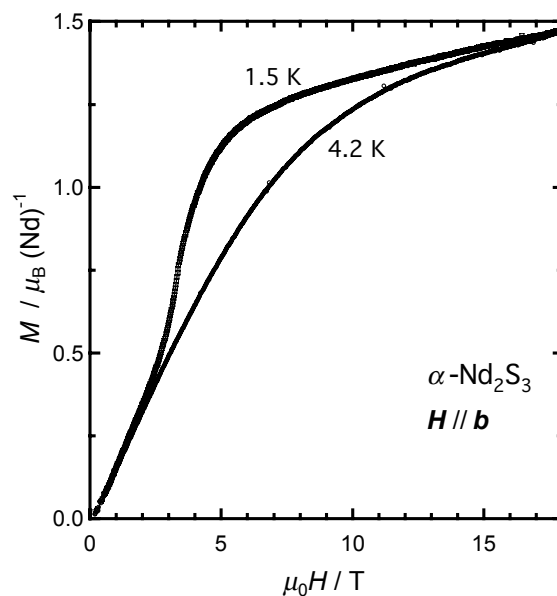


Fig. 3 The magnetization process along the b -axis of α -Nd₂S₃ single crystal.

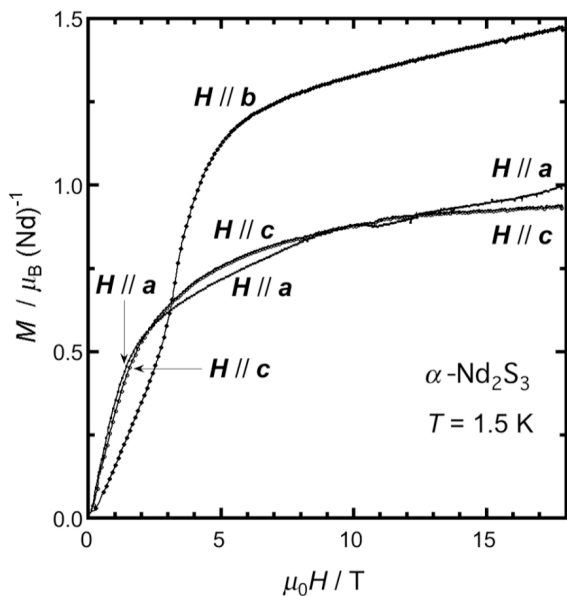


Fig. 4 The magnetization process along each crystal axis of α -Nd₂S₃ single crystal.

a , c 軸方向の磁化過程は、近い値をとりながら数回交差している。 ac 面内で結晶軸とは傾いた磁気モーメントの成分が存在していると考えられる。 c 軸方向磁化過程の方が、 a 軸方向に比べて変化の仕方が滑らかであり、18 T では飽和傾向を示す。 a 軸方向磁化過程は 2 T および 9 T 付近で若干角張った構造があり、18 T でも上昇の傾向を示している。また、 a , c 軸両方向の磁化過程において、11 T 付近でプラトーのような異常が観測され、磁場の昇降で履歴も確認されるが、測定の度に多少形状が変化し、定量的な再現性は良くない。 a , c 軸方向の 18 T での磁化は b 軸方向よりさらに小さく、飽和値の 1/3 以下である。このように、 α -Nd₂S₃ では磁化が強く抑制された状況にあり、その磁気構造に興味を持たれる。

α -Sm₂S₃ 単結晶の弱磁場下で測定した磁化の温度依存性はたいへん興味深く、零磁場冷却 (ZFC) 磁化は 4.5 K で鋭いピークを示して減少する。一方、磁場中冷却 (FC) 磁化は 4.5 K で ZFC 磁化と分離し、温度降下とともに強磁性的な上昇を続ける。ZFC 後に ± 1 T の範囲で a 軸方向に磁場を掃引すると、明瞭な強磁性ヒステリシスが観測された。磁化の急峻な立ち上がりは 0.3 T ほどで見られ、その後飽和傾向を示すがその値は Sm³⁺ の飽和値の 6% 以下と小さい。 b , c 軸方向の磁化は明瞭にはヒステリシスを示さず、磁化の値も a 軸方向磁化の値に比べて 1/10 程度と小さい。以上の予備実験結果を踏まえて、予備実験とは別の単結晶試料で強磁場磁化過程の測定に臨んだ。 a 軸方向では、検出限界に近いところで測定可

能と試算していたが、定量化できるほどの信号は検出できず、測定は断念せざるを得なかった。

ところが、その試料について弱磁場下で磁化を測定したところ、 c 軸方向で明瞭な強磁性ヒステリシスが確認された。ちょうど、予備実験試料とは a 軸と c 軸を入れ替えたような測定結果が得られた。X 線による面方位の決定の間違いや、データの取り違えは無いものと確認している。これについては、1) 試料形状・反磁場の効果、2) 双晶となっていた可能性、3) 多くの準安定状態 (磁化容易方向) の存在と測定履歴の関係、4) 磁場の印加履歴による磁化容易方向の変化、等を検討している。

4. まとめ

α -Nd₂S₃ 単結晶を用いて、18 T までの強磁場磁化過程を測定した。18 T での最大磁化でも飽和値の 1/2 ほどであり、磁化が強く抑制されている様子が分かった。現在、中性子回折実験を検討中であり、結果を踏まえて考察を進めたい。 α -Sm₂S₃ に関しては、残念ながら強磁場磁化が測定できなかった。弱磁場下でも、定量的再現性の問題に直面しており、単結晶の質や形状効果も考慮し、慎重に研究を進める必要がある。磁気伝導に関しても、興味深い結果が得られつつあり、継続して統括的な理解を目指していく。

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) 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.