

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

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

室蘭工大・工 戎 修二, 表 晴貴, 小北正徳, 堀越達彦, 永田正一
東北大・金研 小山佳一

S. Ebisu^A, K. Koyama^B, H. Omote^A, M. Kokita^A, T. Horikoshi^A and S. Nagata^A

^AFaculty of Engineering, Muroran Institute of Technology

^BInstitute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

希土類三二硫化物 α - R_2S_3 は斜方晶系の結晶構造を有しており[1]、二種ある希土類サイト $R1$, $R2$ に同数の希土類元素 R が分配される。 $R1$ 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依存性を示す[1-10]。とくに、大きな磁気モーメントを持つ系である $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ の場合には、大きな物性応答が観測される。

希土類三二硫化物のうち、 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、軽い方では α - La_2S_3 までである。今回の研究においては、軽希土類系の中から、 α - Sm_2S_3 と α - Pr_2S_3 をとり上げ、強磁場磁化過程を測定した。弱磁場下で測定した結果、 α - Sm_2S_3 は5 K以上ではほとんど温度に依存しない小さな磁化率を示し、5 Kより低温では強磁性的な異常を示す。高温磁化率は、 $J = 5/2$ のCurie則から見積もられる値よりは大きく、室温付近では $d\chi/dT > 0$ の傾向も見られることから、この振る舞いは Sm^{3+} を含む化合物で一般的に見られるように、励起 J 多重項による摂動の効果であると考えられる。しかし、低温で見られる異常においても、寄与している磁気モーメントは小さく、果たして全Smが+3価で存在しているかどうか疑問がある。2つのSmサイトの一方で、+2価の非磁性状態が実現している可能性について、強磁場磁化過程から検証することが一つの目的である。昨年度の研究において、 α - Sm_2S_3 単結晶試料の信号が検出限界を下回り、測定できなかった。今回は、①ピックアップコイル変更による検出感度の向上、②試料のサイズ増、③全結晶軸方向での測定により、実験を行った。

α - Pr_2S_3 は、弱磁場での磁化率の温度依存性から、一方のサイトの Pr^{3+} モーメントが低温で反強磁性的

に秩序化し、他方のサイトの Pr^{3+} は、結晶場基底準位が非磁性一重項になっていると推測している。強磁場磁化過程において、基底準位交差の有無も含めてこれを検証する。

α - R_2S_3 で見られる特異な磁気転移と関連する伝導異常をデバイス等へ展開するためには、物性の巨大応答を温度や磁場で制御する必要がある。所望の物性応答を所望の条件下で起こすために、選択する物質が多岐に及んでいることが望ましい。また、二種ある希土類サイトに異なる希土類元素を配することができれば、更なる新奇物性等を発現する可能性もある。このような長期的な目的で、混晶系の希土類硫化物 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)の合成を行っている。今回は、この中から α - GdTbS_3 の粉末試料を用いた予備実験を行った。

2. 実験

実験に用いた α - Sm_2S_3 、 α - Pr_2S_3 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柱状単結晶の断面は六角形で、3組の側面のうち1組は $\{001\}$ となる晶癖がある。 α - Sm_2S_3 単結晶に関しては、X線ディフラクトメータ法で $\{001\}$ 面を特定した。測定に用いた単結晶の長手方向の長さは3.3 mmで、質量は24.0 mgである。 α - Pr_2S_3 単結晶については、大きな単結晶が現在までに得られていないので、今回は $\{001\}$ 面の特定は行わず、単結晶7本の長手方向を揃えた状態でエポキシ樹脂に埋め込んだものを試料とした。すなわち b 軸に垂直な面内での方向はランダムであり、 b 軸に平行と垂直での異方性を見ることとした。単結晶試料の長手方向平均長は1.0 mm、平均質量は7.4 mgである。

α - GdTbS_3 粉末試料の合成において、 α - Gd_2S_3 と α - Tb_2S_3 との固相反応では原子レベルで混合されず、

単なる二種の硫化物の混合試料が得られる。 Gd_2O_3 と Tb_4O_7 から混晶系酸化物 GdTbO_3 を合成し、その後二硫化炭素を用いて硫化することにより、 $\alpha\text{-GdTbS}_3$ 粉末試料を得た。磁化過程の測定には、195.6 mg の焼結体試料を用いた。

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

$\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$ 単結晶の弱磁場 ($H=10\text{ Oe}$) で測定した磁化 M の温度依存性を Fig. 1 に示す。磁場は c 軸方向に印加している。磁場中冷却 (F.C.) 磁化は 4.7 K 以下で急激な立ち上がりを示し、二段階の飽和傾向を示す。一方、零磁場冷却 (Z.F.C.) 磁化は一旦上昇するものの、4.5 K で急激に転じ、 $M(T)$ はピークを示す。4.5 K 以下の磁化曲線 $M(H)$ は、明確に強磁性ヒステリシスを示すが、10 kOe ($\mu_0 H=1\text{ T}$) での Sm 1 原子当たりの磁化は $0.1\ \mu_B$ で、飽和値 $0.71\ \mu_B$ の 1/7 にすぎない。一方の Sm サイトが寄与していると考えても、飽和値の 1/3 以下であり、弱い強磁性秩序が形成されていると考えられる。磁場を a 軸、 b 軸に平行に印加した場合の $M(T)$ は定性的には $H\parallel c$ の場合と同様の振る舞いを示すが、F.C. 磁化は $H\parallel c$ の値のそれぞ

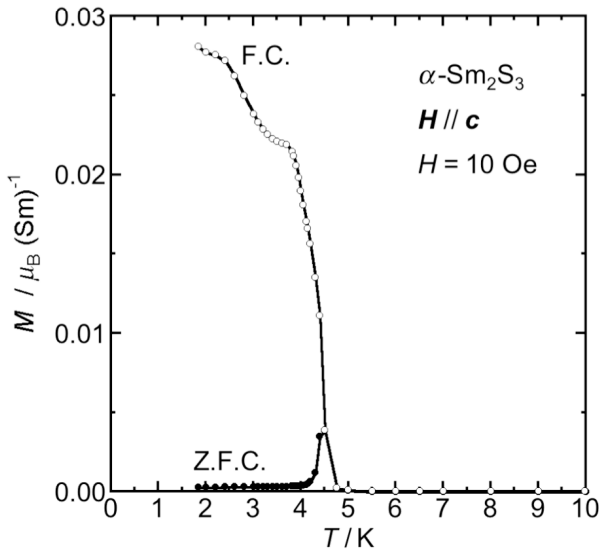


Fig. 1 Temperature dependence of the magnetization in the low magnetic field of 10 Oe along the c -axis of $\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$ single crystal. The $M(T)$ curves for F.C. and Z.F.C. process are shown.

れ 1/1000、1/100 と小さい。

どの結晶軸方向に磁場を印加した場合でも、 $5 < T < 300\text{ K}$ の範囲で $\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$ の磁化は小さく、温度依存性に明確な異常は認められない。したがって、10 K においては常磁性状態であると考えられる。Fig. 2 に、10 K において $\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$ 単結晶の b 軸方向に磁場を印加したときの Sm 1 原子当たりの磁化 M_{exp} を示す。図中に示した M_{cal} は、合成角運動量とランダウの g 因子をそれぞれ、 $J=5/2$, $g_J=2/7$ として、ブリュアン関数 $B_J(x)$ を用いて次式により計算した磁化曲線である。

$$M_{\text{cal}} = g_J \mu_B J B_J \left(\frac{g_J \mu_B J H}{k_B T} \right) \quad (1)$$

ここで、 k_B はボルツマン因子、 μ_B はボーア磁子である。 M_{cal} は M_{exp} より大きくなっており、 $M_{\text{cal}}/2$ が実験値と良い一致を示している。実験値は約 6 T で小さな乱れがあり、それより高磁場側で $M_{\text{cal}}/2$ と若干ずれる。これが何らかの転移によるものか実験上のエラーによるものか、現段階では不明である。しかし、6 T 以下の磁場では極めて良い一致を示すことから、少なくとも 10 K においては、半分の Sm が +2 価の非磁性状態になっており、一方のサイトの Sm のみが +3 価で磁性を担っていると考えられる。

Fig. 3 には、 $\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$ 単結晶の各結晶軸方向の強磁場磁化過程を示す。磁場が弱いときは、 c 軸が磁化

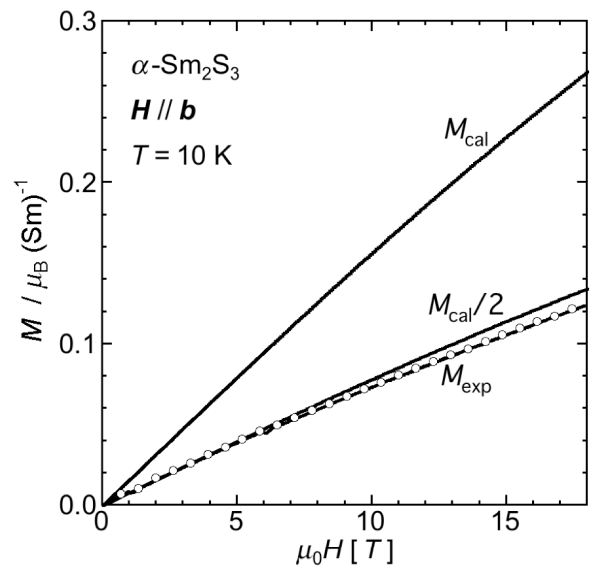


Fig. 2 High field magnetization curve along the b -axis of $\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$ single crystal at $T=10\text{ K}$, shown with calculated curves.

容易軸方向となっている。 $H=0$ T付近では測定精度が良くないので、 $T=4.2$ K (○) においてヒステリシスこそ確認されないものの、弱磁場で強磁性的に磁化が立ち上がっていることが分かる。 $T=1.5$ K (●) においては、明確に強磁性ヒステリシスが確認される。しかし、18 Tでの磁化は $0.17 \mu_B$ で、飽和値の1/4に満たない。 ab 面内に強い異方性を持つSm2サイトのモーメントがキャントして c 軸方向に立ち上がり、その成分が弱い強磁性を示しているものと推測している。1 T以下の磁場で測定した際には、1 Tでほとんど飽和を示したのであるが、今回の測定では18 Tまで上昇を続けており、この差異については今後検討する必要がある。

磁場を a 軸、 b 軸に平行に印加した場合、 $T=4.2$ K (◇, □) においては、ほぼ直線的に磁化が増加するが、8.5 T付近で傾きに若干の変化が見られる。結晶場基底準位の交差が起こっている可能性もある。 $T=1.5$ K (◆, ■) においては、ともに弱磁場領域では4.2 Kでの磁化より小さな値を示し、 $H // a$ では13 T、 $H // b$ では5 T付近から $M(H)$ の傾きが徐々に増し、やがて4.2 Kでの値を上回る。 $H // a$ では傾きが変わる付近で磁場の昇降過程によるヒステリシスが観測される。 $H // b$ では、8.2 T以上で $H // c$ の磁化をも上回り、その後飽和傾向を示す。しかし、その高磁場漸近値は飽和値の1/2には及びそうにない。

以上で見たように、 $T=1.5$ K、 $\mu_0 H=18$ Tの下では、飽和値の1/2を越えるようなSmのモーメントは確

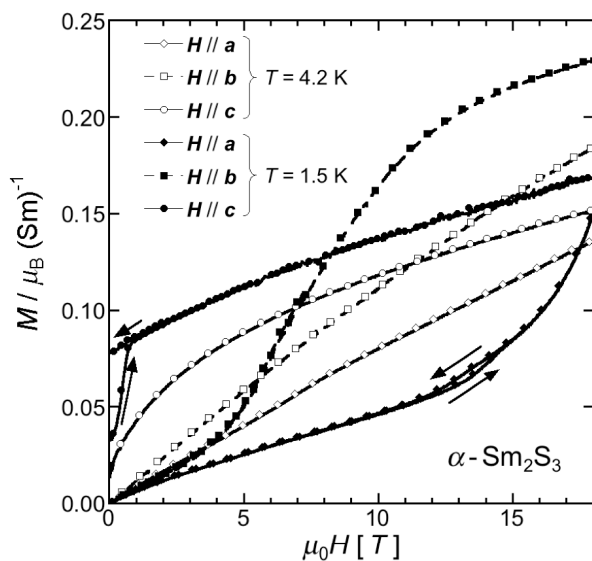


Fig. 3 High field magnetization curves along the crystal axes of α - Sm_2S_3 single crystal.

認されない。しかし、Fig. 3に見られる各結晶軸方向の複雑な磁化過程が、弱強磁性的に秩序化したSm2のモーメントだけで説明できるか、疑問が残る。10 Kでは+2価で存在していたSm1サイトのSmが3価に価数転移している可能性も検討すべきであると考え。他の α - $R_2\text{S}_3$ では、 $R1$ サイトの反強磁性転移に伴う異常が磁化の温度依存性に現れるが、 α - Sm_2S_3 においては、4.5 K以上の温度で $M(T)$ に異常は見られない。また、F.C.磁化とZ.F.C.磁化との明瞭な差異は、他の α - $R_2\text{S}_3$ では見られない特徴である。Z.F.C.磁化 $M(T)$ の4.5 Kでのピークは、強磁性的に秩序化しようとしている c 軸方向に積層したSm2層のクラスターが磁区を形成するために生じると考えている。Sm1サイトが非磁性であると仮定すると、反強磁性転移による異常が見られなくても当然である。しかし、4.5 Kより低温側を見ると、F.C.磁化 $M(T)$ が3.7 Kで肩状の特徴を示している。この現象をSm2サイトの弱強磁性のみで解釈するのは難しそうである。Sm1サイトに磁気モーメントが存在すると仮定すれば、この温度で反強磁性に転移したことによる異常と考えられそうである。Smの価数の温度変化を他の直接的手法で確認する必要がある。

α - Pr_2S_3 の弱磁場下の磁化率は、 $H // b$ の場合には3.7 Kで最大となり2.9 Kに変曲点を持って減少するブロードなピークを示し、 $H \perp b$ では7 K以下でほと

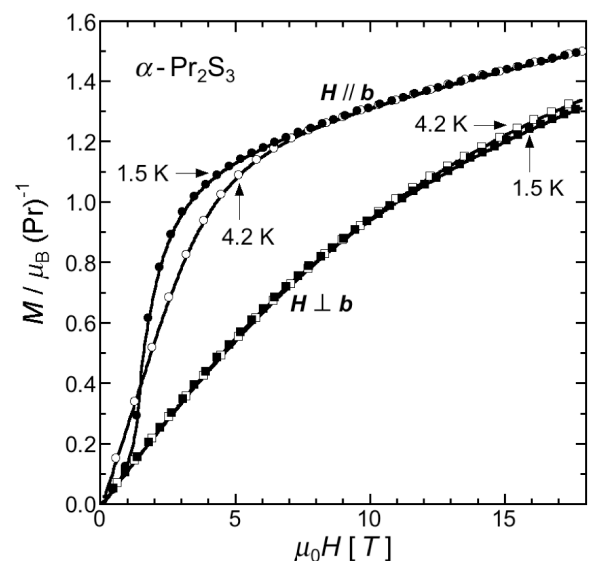


Fig. 4 Magnetization curves in the magnetic field (parallel/perpendicular) to the b -axis of α - Pr_2S_3 single crystal.

んど温度に依存しない特徴を示す。このことから、2.9 KでPr1サイトのモーメントが反強磁性的に秩序化し、Pr2サイトにおいては結晶場基底準位が一重項であると考えている。Fig. 4に α -Pr₂S₃単結晶7本を用いて測定した強磁場磁化過程を示す。磁化容易軸は**b**軸方向である。**b**軸に垂直方向の磁化が、奇妙なことに4.2 Kと1.5 Kでほとんど同じような振る舞いをしている。これは、*ac*面内の異方性が実際にはそれほど小さくなく、ランダムな方向で並べた7本の試料の足し合わせの偶然の結果であると考えられる。 $T=1.5$ Kでの**b**軸方向磁化に $H=1.4$ Tで見られる急激な立ち上がりは、反強磁性的に秩序化した磁気モーメントのフリップを示唆している。Pr³⁺の飽和値は3.2 μ_B であり、各方向の磁化は飽和値の半分である1.6 μ_B に漸近するようにも見える。 α -Pr₂S₃においては、少なくとも18 Tまでは、結晶場基底準位が一重項であると考えられる。

混晶系硫化物 α -GdTbS₃は、X線回折実験で見限り、GdやTbがサイトを選択して分配している様子は確認されず、R1, R2サイトをランダムに占めていると考えられる。Fig. 5に α -GdTbS₃粉末試料で測定した強磁場磁化過程を示す。 α -Gd₂S₃単結晶の各結晶軸方向磁化の平均と α -Tb₂S₃でのそれを平均したような磁化過程が得られている。18 Tでの磁化の値は、それぞれの磁化容易軸方向での値の平均値に近い。それぞれで起こる磁気秩序がそれなりに維持されているようである。混晶系試料に関しては、種々

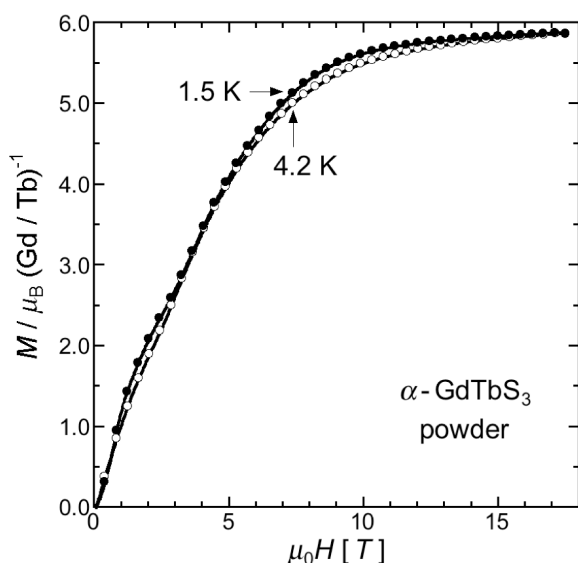


Fig. 5 High field magnetization curves for α -GdTbS₃ powder sample.

の化合物を合成し、サイト選択の可能性を模索し、平均的な物性ではなく、混晶系にすることで新たに発現する新奇物性を探索する計画である。

4. まとめ

強磁場磁化過程の測定結果から、 α -Sm₂S₃の一方のサイトでは、10 KにおいてはSm²⁺の状態になっていると考えられる。低温で+3価への価数転移が起こっている可能性も考えられ、直接的手法でSmの価数を調べることが必要である。 α -Pr₂S₃の一方のサイトのPr³⁺においては、結晶場基底準位が一重項であると考えられる。 α -GdTbS₃は α -Gd₂S₃と α -Tb₂S₃の平均的な磁化過程を示した。継続して種々の混晶系硫化物の合成を行い、新奇物性を探索する。

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] 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.
- [10] 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.