

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2011

課題番号：20540329

研究課題名(和文) 希土類硫化物における異常磁気相転移と付随する伝導異常の機構解明

研究課題名(英文) Study on mechanism of novel magnetic phase transitions and anomalous transport properties in rare earth sulfides

研究代表者

戒 修二 (EBISU SHUJI)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10250523

研究成果の概要(和文)：希土類三二硫化物 α - R_2S_3 (R :希土類元素)の特異な磁気相転移とそれに付随する伝導異常に関して、その発生機構を明らかにするために、圧力印加状態での磁化と電気抵抗率の測定や比熱測定、ホール効果測定などを行った。 α - R_2S_3 は二つの希土類サイトを有しており、 $R=Gd$ 以外では各 R サイトの磁気モーメントがそれぞれ異なる温度において秩序化する逐次磁気相転移を起こすことや、各サイトにおける希土類原子の基底状態多重度について明らかにした。さらに、 α - Sm_2S_3 における狭い温度範囲での極めて大きい電気抵抗率の急増・急減現象などいくつかの新奇物性も発見した。

研究成果の概要(英文)：In order to elucidate the mechanism of novel magnetic phase transitions and anomalous transport properties associated with the transitions in rare earth sulfides α - R_2S_3 (R : rare earth elements), measurements of magnetization and electrical resistivity in magnetic fields, specific heat and the Hall effect have been carried out. The α - R_2S_3 has two inequivalent R sites. It has been found out that the α - R_2S_3 except $R=Gd$ shows successive magnetic phase transitions at which the magnetic moments on each R site order. The multiplicity of the ground state of rare earth atom on each site has also been clarified. Furthermore, novel physical properties were discovered; one example is that the α - Sm_2S_3 shows an extremely large abrupt increase and decrease of electrical resistivity in a narrow temperature range.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	400,000	120,000	520,000
2011年度	0	0	0
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：希土類三二硫化物、逐次磁気相転移、異常磁気伝導、圧力下物性、比熱

1. 研究開始当初の背景

希土類元素 R の三二硫化物 R_2S_3 には、主要なものだけでも六種類にのぼる結晶変態(主に合成方法に由来)が知られている。

歴史的に見ると、体心立方構造をとる γ 変態とくに γ - Gd_2S_3 については精力的に低温物性の研究がなされた経緯がある。しかしながら、 γ 変態と比肩して代表的な型である斜

方晶系の α 変態に関する低温物性研究は乏しい状況にあった。

研究開始の数年前に、筆者は自ら育成した単結晶を用いて、 α - Gd_2S_3 が約 10 K で非常に異方性の強い奇妙な磁気相転移を起こすことを発見しており、これを契機に、同型化合物の粉末試料合成、単結晶育成を進め、磁性と伝導に関する数々の新奇的な物性を見出していた。

例えば α - Dy_2S_3 においては、逐次磁気相転移と、その狭い転移温度間で見られる電気抵抗率の急増・急減現象という極めて特異な現象を発見した。さらに、 α - Dy_2S_3 の磁気的振る舞いは、印加磁場の方向や大きさで複雑な変化を示し、磁場や結晶の姿勢により伝導を制御する高いポテンシャルを示唆していた。

2. 研究の目的

本系化合物群の磁性・比熱・伝導に見られる急峻な応答は、工業的応用においても、感受素子、制御素子、切換素子等のデバイスや蓄冷材等への展開というポテンシャルを持っている。本研究は、将来的応用の側面を見据えた上で、良質単結晶を育成し、異常磁気相転移と伝導異常に関する物性の精査を行い、さらに混晶系化合物の合成・高圧力印加の手法により、物性応答の巨大化を探索するとともに、特異な物性の機構解明を目指すものである。

具体的には、次の項目を明らかにすることを目標とする。

(1) 良質で大きな単結晶の育成法の確立

α - R_2S_3 では磁性や伝導の異方性に関心があり、双晶ではない大きな純良単結晶が不可欠であるため、既知の α 変態希土類三硫化物 α - R_2S_3 ($\text{R}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$)の単結晶育成条件の最適化を図る。

(2) 異常磁気伝導の機構解明

- ①磁化、帯磁率、AC 磁化率、比熱の低温基礎物性を精査し、磁気相図にまとめる。
- ②磁化および零磁場下の電気抵抗率の異方性を詳細に測定してまとめる。
- ③磁場が伝導に及ぼす影響、磁気抵抗効果、ホール効果について精査する。
- ④中性子回折実験、 μSR 実験等により磁気構造を明らかにする。
- ⑤二種の希土類元素からなる混晶系 α - $\text{RR}'\text{S}_3$ を合成し、その磁性と伝導を明らかにする。
- ⑥圧力セルを用いて高圧力を印加し、原

子間距離と磁性・伝導の相関を調べる。上記の結果を総合し、異常磁気伝導の機構について明らかにする。

(3) 物性応答の制御・巨大化の可能性探求

- ①高圧力印加による物性応答の巨大化・相転移温度の制御の可能性を探る。
- ②混晶系化合物による物性応答の巨大化・相転移温度の制御の可能性を探る。
- ③磁場や結晶の姿勢による導電性の制御の可能性を探る。

3. 研究の方法

(1) 単結晶育成

気相化学輸送法の育成条件を振って大きな純良単結晶の育成を目指す。

(2) 高圧下の磁性

原子間距離が磁性におよぼす影響を調べるために、市販のピストンシリンダ型圧力セルを購入し、単結晶試料に 1 GPa までの高圧を印加し、SQUID システム (Quantum Design 社製 MPMS)を用いて磁化測定を行う。

(3) 混晶系化合物 α - $\text{RR}'\text{S}_3$ の磁性

二種の希土類サイトを異なる希土類元素が選択的に占有することが可能であれば、その磁性研究は、「異常磁気秩序の機構解明」と「新奇物性の探索」の点で重要な情報を与えると考えられる。混晶系酸化物を固相反応法により合成し、これを二硫化炭素を用いて硫化することにより、目的化合物を得る。

(4) 磁場による伝導の制御

α - R_2S_3 の磁化は磁場の大きさ・向きに対して多様に振る舞う。また、それに伴う伝導の異常が確認されている。したがって伝導を磁場で制御できる可能性があり、研究期間中に導入された設備：物理特性測定システム (Quantum Design 社製 PPMS)を用いて、磁場中での電気抵抗率測定を行う。

(5) 高圧下の伝導

原子間距離が伝導におよぼす影響を調べるために、市販のピストンシリンダ型圧力セルを購入し、単結晶試料に 3 GPa までの高圧を印加し、液体ヘリウムタンクへのトップローディング法あるいは PPMS を用いて電気抵抗率測定を行う。

(6) 比熱

無磁場下および磁場中での比熱を PPMS により測定する。

(7) ホール係数およびゼーベック係数

焼結体試料を用いて PPMS により測定する。

4. 研究成果

(1) 良質で大きな単結晶の育成法の確立

α - R_2S_3 ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy}$)に関しては、単結晶が得られる条件の絞り込みができた。しかし、大きな単結晶育成には育成時の湿度や石英管の封じ切り状態等の細かい条件が影響している可能性があり、更なる改善が必要な状況である。 α - R_2S_3 ($R = \text{La, Ce}$)に関しては、安定して単結晶が育成される条件についても更なる絞り込みが必要である。

(2) 異常磁気伝導の機構解明

異常磁気伝導の機構解明に向けて行った各種の物性測定から次の点が明らかになった。

① 磁気相図

α - R_2S_3 ($R = \text{Tb, Dy}$)に関しては、研究過程における磁気相図を物理学会等で報告してきたが、最近の磁場中比熱測定の結果も加えて論文にて報告予定である。他の系においては、更なる磁場中比熱のより詳細な測定が必要である。

② 無磁場下比熱特性

α - R_2S_3 ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy}$)単結晶の無磁場下における比熱特性を図1に示すように明らかにした。

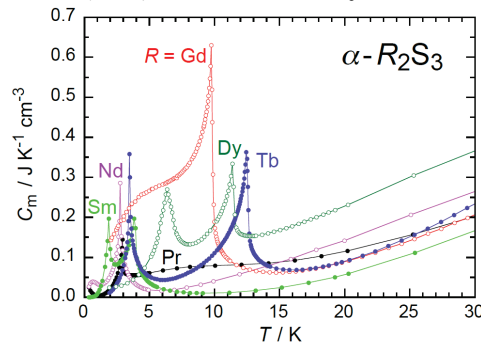


図1 α - R_2S_3 単結晶の無磁場下比熱

図1と磁化測定の結果から $R = \text{Gd}$ 以外の系では、逐次磁気相転移を起こすことが明らかになった ($R = \text{Pr}$ では 0.4 K 以下に比熱のピークが存在すると推測される)。高温側の転移が $R1$ サイト、低温側の転移が $R2$ サイトにおける磁気モーメントの秩序化によるものであると考察された。比熱の結果から転移前後の磁気エントロピーの変化を見積もることにより、 $R1, R2$ サイトの無磁場下基底状態の多重度を、次のように明らかにした。Pr1:2(?), Pr2:1(?), Nd1:2, Nd2:?, Sm1:2, Sm2:2, Gd1,2:8, Tb1:2, Tb2:2, Dy1:2, Dy2:2。ただし、Pr や Sm

の系ではエントロピー変化が理論的予測より小さく、謎が残っている。また、 α - Pr_2S_3 においては転移点より高温に Shottky 異常も観測された。

③ 磁気特性

α - Sm_2S_3 の逐次磁気相転移がともに、弱強磁性転移であることが判明し、高温側転移点は、磁化測定の結果から考えてきた 4.5 K ではなく 3.8 K であることが比熱測定から明らかになった。

α - Dy_2S_3 単結晶の a 軸方向に 18 T の磁場を印加した状態で 150 K から冷却した後の 4.2 K における磁化過程を図2に示す。磁場の昇降に対して、11.8 T もの大きな幅を持つヒステリシスが強磁場中冷却により誘起されるという新奇な物性を発見した。複雑な磁気構造がピン止めの役割を果たしていると考えられる。

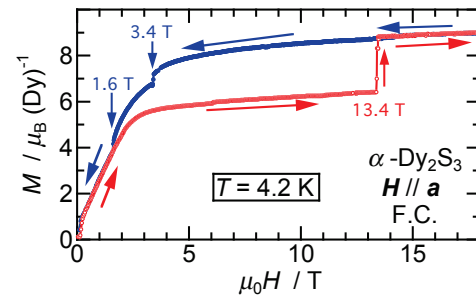


図2 α - Dy_2S_3 単結晶の強磁場中冷却後の磁化過程

④ 輸送特性

α - Sm_2S_3 の電気抵抗率が温度低下に伴い、磁気相転移点よりも高温から急増し、狭い温度範囲内で再び急減する新奇な現象を発見した(図3)。 α - Dy_2S_3 で既に発見している現象に酷似しているが、 α - Sm_2S_3 の電気抵抗率の急増は 100 倍以上にもおよび、高温側相転移点よりさらに高温から始まることが特徴的である。他の実験事実も考え合わせると、異常伝導が磁気構造の変化と密接に関わっていることは間違いないが、電気抵抗率急増のトリガーが磁気構造の変化とは言えないということが考察された。更に図3から分かるように、磁場の印加により、電気抵抗率のピークは極めて速やかに抑制されることも見出した。4.5 K において、1 T (10kOe) の磁場で 99% もの負の磁気抵抗効果を示した。

α - R_2S_3 ($R = \text{Gd, Tb, Dy}$) のホール係数および α - Tb_2S_3 のゼーベック係数を焼結

体試料で測定し、本系化合物の多数キャリアは室温においては電子である事が判明した。低温では伝導に及ぼすホール寄与が実効的に強くなるように見えるが、焼結体の質が影響している可能性もあり、更なる詳細な実験が必要である。 α -Tb₂S₃の場合に、負のホール係数が高温側の磁気転移点 (12.6 K) において明確にアップターンするなどの現象も観測された。

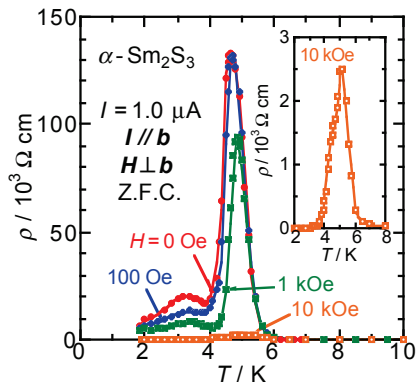


図3 α -Sm₂S₃ 単結晶の電気抵抗率の急増・急減現象

⑤ 高圧力下物性

α -R₂S₃ (R = Gd, Tb)の反強磁性相関が圧力により強められることが判明し、 α -Dy₂S₃ では高温側の弱強磁性的振舞いが起こる温度と反強磁性転移温度が低温側に同じ圧力依存性でシフトし、両現象が協力的に起こっていることが推論された。また低温側の反強磁性転移も低温側にシフトして弱強磁性領域が拡大したが、電気抵抗率の急増・急減現象は異なる圧力依存性を示し、低温側反強磁性転移が電気抵抗の急減に、直接的な影響を及ぼしていないことが判明した。 α -Sm₂S₃においては、磁化と伝導の異常がほとんど圧力の影響を受けないのに対して、高温領域における電気抵抗は圧力で明瞭に減少し、伝導機構がある温度を境に変化していることが推論された。

α -Dy₂S₃ の高圧力下における磁化および電気抵抗率を精査し、各物性の磁場依存性と比較した。磁場の印加は、磁化および電気抵抗の異常ピークを抑制し広温度域化させるが、磁化ピークは低温側、抵抗ピークは高温側にシフトする。また圧力の印加は抵抗ピークをほぼ同じ温度下で（一度やや下がって戻る）抑制するのに対して、磁化ピークはむしろやや強められて低温側に広

域化する(図4)。 α -Dy₂S₃における伝導異常は圧力と磁場で抑えられるが、磁気相転移による磁気構造の変化のみに起因しているのではないことが判明した。

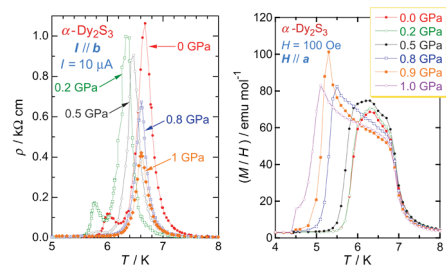


図4 α -Dy₂S₃ 単結晶の電気抵抗率(左)と磁化(右)の圧力依存性

⑤ 磁場中比熱

α -Tb₂S₃ の逐次磁気相転移が磁場により強く抑制され、磁場が *b* 軸に垂直な場合、4 T の磁場中で低温側の転移が消失する (少なくとも 0.36 K 異常の温度では発現しない) ことを発見した。 α -Dy₂S₃ では磁場が *b* 軸に垂直な場合、逐次磁気相転移点がともに高温側にシフトすることを見出した。

(3) 物性応答の制御・巨大化の可能性探求

LaTbS₃, TbDyS₃ を初めとして、 α -Gd₂S₃ 型結晶構造を有する10種の新規混晶系硫化物 RR'S₃ の粉末試料合成に成功した(若干の不純物相が混入している)。La 等の非磁性希土類元素と磁性希土類元素との混晶系では、R と R' の混合比も変化させた。この系では、非磁性元素での希釈に伴って急速に磁気転移が消失することが分かった。磁性希土類元素同士の対等比混合では、転移温度が減少するものの長距離磁気秩序が維持されることが確認された。また、狙いとした異種元素の選択的なサイト占有が実現した硫化物は得られなかった。混晶系における単結晶育成の試みは十分には行われなかったので、今後も継続して研究し、単結晶での物性精査を行う予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- ① S. Ebisu, H. Omote and S. Nagata, Drastic change of the electrical resistivity related to the novel magnetic phase transition in α -Sm₂S₃, J. Phys.: Conf. Ser. **200** (2010) 092005/1-4. 査読有り
- ② S. Ebisu, K. Koyama, H. Omote and S. Nagata, High field magnetization processes

in single crystals of α -Tb₂S₃ and α -Dy₂S₃, J. Phys.: Conf. Ser. **150** (2009) 042027/1-4. 査読有り

[学会発表] (計 23 件)

- ① 戎修二、 α -Dy₂S₃ の低温物性 II、日本物理学会 2011 年秋季大会、2011 年 9 月 22 日、富山大学
- ② S. Ebisu, Extremely broad hysteresis in the magnetization process of α -Dy₂S₃ single crystal induced by high field cooling, The 26th Int. Conf. on Low Temperature Physics, LT26, Aug. 12, 2011, Beijing, China.
- ③ 戎修二、 α -Dy₂S₃ の低温物性、日本物理学会第 66 回年次大会、2011 年 3 月 25 日、新潟大学
- ④ 牛木雄史、 α -Sm₂S₃ の比熱、日本物理学会第 66 回年次大会、2011 年 3 月 26 日、新潟大学
- ⑤ 高橋信、 α -R₂S₃ (R = Gd, Tb) の磁場中比熱、日本物理学会第 66 回年次大会、2011 年 3 月 26 日、新潟大学
- ⑥ 谷村知紀、 δ -R₂S₃ (R = Ho, Er, Tm) の低温物性、第 46 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2011 年 1 月 7 日、室蘭工業大学
- ⑦ 河内良行、 ϵ -Yb₂S₃ の単結晶育成と磁性、第 46 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2011 年 1 月 7 日、室蘭工業大学
- ⑧ 牛木雄史、 α -Sm₂S₃ の磁気伝導におよぼす圧力効果、第 46 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2011 年 1 月 7 日、室蘭工業大学
- ⑨ 高橋信、複合希土類酸化物の合成と磁性、第 46 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2011 年 1 月 7 日、室蘭工業大学
- ⑩ 戎修二、 α -Dy₂S₃ の電気抵抗率におよぼす磁場と圧力の影響、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 25 日
- ⑪ 戎修二、 α -Dy₂S₃ の強磁場中冷却効果、日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月 22 日、岡山大学
- ⑫ 小北正徳、 α -R₂S₃ (R = Gd, Tb, Dy) の磁性におよぼす希土類元素複合化の効果、第 45 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2010 年 1 月 9 日、北海道大学
- ⑬ 堀越達彦、 α -R₂S₃ (R = Gd, Tb, Dy) の特異な磁性に及ぼす圧力効果、第 45 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2010 年 1 月 9 日、北海道大学
- ⑭ 谷村知紀、 δ -R₂S₃ (R = Ho, Er, Tm) の低温磁性、第 45 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2010 年 1 月 9 日、北海道大学
- ⑮ 河内良行、 ϵ -Yb₂S₃ の単結晶育成と磁性、第 45 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2010 年 1 月 9 日、北海道大学
- ⑯ 戎修二、 α -R₂S₃ (R = Gd, Tb, Dy) の磁気相転移におよぼす圧力効果 II、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 25 日、熊本大学
- ⑰ S. Ebisu, Drastic change of the electrical resistivity related to the novel magnetic phase transition in α -Sm₂S₃, Int. Conf. on Magnetism, ICM2009, July 30, 2009, Karlsruhe, Germany.
- ⑱ 戎修二、 α -R₂S₃ (R = Gd, Tb, Dy) の磁気相転移におよぼす圧力効果、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 27 日、立教大学
- ⑲ 表晴貴、希土類硫化物 α -Sm₂S₃ の異常な磁気伝導、第 44 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2009 年 1 月 9 日、函館市
- ⑳ 小北正徳、混晶系希土類硫化物による異常磁気伝導の制御、第 44 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2009 年 1 月 9 日、函館市
- ㉑ 堀越達彦、 α -Pr₂S₃ 単結晶の磁性、第 44 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2009 年 1 月 9 日、函館市
- ㉒ 戎修二、 α -Sm₂S₃ の異常磁気伝導、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 21 日、岩手大学
- ㉓ S. Ebisu, High Field Magnetization Processes in Single Crystals of α -Tb₂S₃ and α -Dy₂S₃, The 25th Int. Conf. on Low Temperature Physics, LT25, Aug. 12, 2008, Amsterdam, Netherlands.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

戎 修二 (EBISU SHUJI)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：10250523

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし