

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540384

研究課題名(和文)希土類硫化物における多数の準安定磁気構造に起因する巨大物性応答とその外場制御

研究課題名(英文) Gigantic responses of physical properties in rare-earth sesquisulfides arising from metastable multiple magnetic structures and its control using external fields or environmental factors

研究代表者

戎 修二 (EBISU, Shuji)

室蘭工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10250523

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：斜方晶系の結晶構造を持つ型の希土類三硫化物に関して単結晶を育成し、十数K以下の極低温領域で物性が温度や磁場の大きさと向き、電場に対して非常に急峻で大きな応答を示す場合があることについて磁化・電気抵抗率・ゼーベック係数・比熱等の測定から明確にした。またこれらの現象が多数の準安定な磁気構造に起因すると考え、外場による磁気相制御を介した物性制御を目指し、ジスプロシウム三硫化物 α -Dy₂S₃の単結晶において磁場の印加プロセスの工夫により新規の磁気相を発現させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：I have grown single crystals of alpha type rare-earth sesquisulfides having an orthorhombic crystal structure and clarified that the physical properties of these single crystals occasionally demonstrate steep or gigantic responses to temperature, magnitude or direction of magnetic field and electrical field in low temperatures below about 10 K through the measurements of magnetization, electrical resistivity, Seebeck coefficient and specific heat. I am convinced these phenomena originate from metastable multiple structures in the present matter; therefore, I aimed for control of physical properties via controlling magnetic phase using external fields or environmental factors and consequently succeeded in revealing novel magnetic phase in single crystal of dysprosium sesquisulfide alpha-Dy₂S₃ by contriving application-procedure of magnetic field.

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：希土類硫化物 単結晶 逐次磁気相転移 異常磁気伝導 磁気熱量効果 ゼーベック係数 磁気相制御 巨大物性応答

1. 研究開始当初の背景

希土類三硫化物 R_2S_3 (R : 希土類元素) の結晶変態の一つ α - R_2S_3 に関して、筆者は $R = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy}$ の系において単結晶を育成し、磁性・伝導に関する数々の新物性を見出してきた。 α - R_2S_3 は、十数 K 以下の低温で逐次的に磁気相転移を起こす。 α - R_2S_3 の斜方晶系結晶構造中には結晶学的に独立な二つの希土類サイトがあり、サイト内・サイト間での複雑な磁氣的相互作用に起因して、導電性を有する試料では磁気転移点近傍で伝導にも異常が現れる。この顕著な例として、 α - Dy_2S_3 や α - Sm_2S_3 における磁気相転移温度付近での電気抵抗率の急増・急減現象が挙げられる。これは、電気抵抗率を温度に対してプロットすると、数 K の温度範囲で値が 100 倍以上も変化する非常にシャープなピークが得られるという現象である。さらに、 α - Dy_2S_3 の磁氣的振舞いは、印加磁場の方向や大きさにより複雑で急峻な変化を示す。これは、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る。また比熱に関しては、 α - Gd_2S_3 と α - Tb_2S_3 の基礎的データのみを得ている段階であったが、高い磁気熱量効果が期待された。 α - Dy_2S_3 でも比較的大きな比熱応答が期待されるため、磁気転移が磁場や圧力で制御可能であれば、磁気熱量効果を外場で制御するという付加価値も付与し得ることが予想された。

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で巨大な応答は、応用上も、感受・制御・切換素子、磁歪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、将来的な応用の側面を見据えた上で、 α - R_2S_3 の良質で大きい単結晶を育成し、比熱や輸送特性を中心に未解明の基礎的物性を明らかにするとともに、外場に対する巨大な物性応答を他の外場により制御する可能性を精査し、デバイス展開へのシーズを探索するものである。

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精査して最適化を図り、大きな純良単結晶の育成を目指す。また、坩堝昇降機能を付加した縦型管状電気炉を用いたブリッジマン法やフラックス法も試みる。

(2) 基礎物性の精査

①比熱

Quantum Design 社製 PPMS (3He オプション付帯) を用いて緩和法により、 α - R_2S_3 ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy}$) 単

結晶の比熱を 0.4-300 K の温度範囲で測定する。必要に応じて、7 T までの磁場を単結晶の b 軸に平行・垂直方向に印加し、磁場中比熱も測定する。

②磁化

Quantum Design 社製 SQUID 磁束測定システム: MPMS を用いて各 α - R_2S_3 単結晶の各方向に 7 T までの強磁場を印加して磁化を測定する。 α - Dy_2S_3 に関しては、磁場と温度の昇降、試料回転を様々なプロセスで課すことにより、以前筆者が発見した 18 T 磁場中冷却により誘起された巨大磁気ヒステリシス (GMH) の再現を試みる。

③輸送特性

PPMS を用いて各 α - R_2S_3 の単結晶あるいは焼結体試料の電気抵抗率を 7 T までの磁場中で測定する。また、ホール係数、ゼーベック係数についても PPMS を用いて測定する。

(3) 巨大物性応答の制御

①巨大物性に及ぼす外場の影響を精査

比熱・磁化・伝導に及ぼす磁場・圧力・電場(電流密度)・温度の影響について各種実験結果から考察する。

②複合希土類硫化物の合成

二種の希土類元素を等モル比で含む硫化物の合成・単結晶育成を行い、巨大物性応答の変化を調べる。

③物性応答のデバイスへの展開

大きな物性応答を各種デバイスへ応用することが可能であるか、基礎的な検討を行う。

4. 研究成果

(1) 単結晶育成法

気相化学輸送法においては、些細な条件によって単結晶のサイズ・質は大きく影響を受けるが、少なくとも育成温度/温度勾配に関しては、各 α - R_2S_3 に関して最適化した。ブリッジマン法に関しては酸化物による予備実験の後、硫化物育成雰囲気の詳細な検討段階で中断している。フラックス法については、希土類セレン化物で試行して単結晶試料を得ており、硫化物におけるフラックスを検討中の段階である。

(2) 基礎物性の精査

①比熱

α - R_2S_3 ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy}$) の単結晶で測定した無磁場下磁気比熱を、図 1 に示すように明らかにした。9.9 K で一段の反強磁性転移を起こす $R = \text{Gd}$ 以外では基本的に二段の逐次磁気相転移を起こすと考えられ、それに伴って比熱の温度依存性にシャープなピーク

が観測された。ただし、 $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$ の低温側ピークは鈍く、 $\alpha\text{-Pr}_2\text{S}_3$ の場合には最低温で比熱が上昇傾向にあることから低温側にも比熱ピークの存在が推測される。

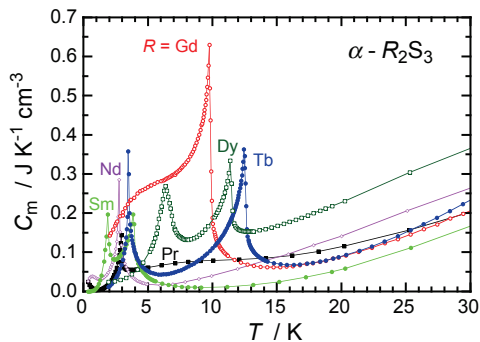


図1 $\alpha\text{-R}_2\text{S}_3$ の無磁場下磁気比熱

1.9 K 以上の磁化測定だけからは明確にできなかった部分についても、0.4 K までの比熱測定により、磁気相転移の詳細が表1のように明らかになった。表には高温側および低温側転移点 T_1 , T_2 とその温度以下で発現する磁気相を記している。磁気相の AF は反強磁性相、WF は弱強磁性相を意味する。Tb 系や Dy 系での中性子回折実験の結果や結晶構造の特徴から、高温側転移点では R1 サイトが、低温側転移点では R2 サイトが磁気秩序化していると考えられる。各転移点で秩序化する希土類サイトにおける基底項の多重度も、磁気エントロピー変化の解析から考察して表1に示している。ここで、p2 は擬似的二重項を意味している。両希土類サイトにおいては b 軸に垂直な鏡面对称性しか無く、群論からクラマース二重項以外の縮退は解けることが導かれる。従って、4f 軌道に偶数個の電子を持つ非クラマース系の Pr, Tb 系では厳密には縮退がないが、擬似的な二重項になっていると考えられる。ただし $\alpha\text{-Pr}_2\text{S}_3$ の高温側転移点においては、二重項から期待される大きさの半分のエントロピー変化しか無く、詳細は不明だが Pr1 サイトの半分のみが秩序化したと考えられる。Pr 系の磁気比熱は T_1 より高温側においてショットキー異常を示しており、この温度依存性の解析から、Pr2 サイトでは基底が一重項だと考えられ、Pr1 サイトの残りの部分が T_2 で秩序化したと推論した。 $\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$ の低温側転移におけるエントロピー変化は基底二重項として期待される値の約半分であり、Sm2 サイトを占める Sm イオンの約半数が非磁性の Sm^{2+} になっ

ていると推察される。 $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$ に関しては、 Gd^{3+} の 4f 電子系に軌道角運動量が無く、基底はスピン 8 重項となっている。

表1 $\alpha\text{-R}_2\text{S}_3$ の磁気相転移

| R | | Pr | Nd | Sm | Gd | Tb | Dy |
|-----|-----------|------|------|-----|-----|------|------|
| 低温側 | T_2 / K | <0.4 | ~0.7 | 1.9 | - | 3.5 | 6.4 |
| | 磁気相 | ? | ? | WF | - | AF | AF |
| | 基底多重度 | p2? | ? | 2? | - | p2 | 2 |
| 高温側 | T_1 / K | 2.9 | 2.7 | 3.8 | 9.9 | 12.5 | 11.4 |
| | 磁気相 | AF | AF | WF | AF | AF | AF |
| | 基底多重度 | p2? | 2 | 2 | 8 | p2 | 2 |

$\alpha\text{-R}_2\text{S}_3$ ($R = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}$) 単結晶について詳しく磁場中比熱を調べた。詳細は割愛し概略だけ示すが、それぞれの比熱は磁場に対して特徴的に応答した。 $\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$ における比熱の磁場依存性は Tb 系, Dy 系に比して小さいが、磁場の印加方向と T_1 , T_2 での影響の大きさは明確に関係しており、 T_1 において Sm1 による弱強磁性が b 軸方向に、 T_2 において Sm2 による弱強磁性が b 軸と垂直方向に形成されていることが考察された。Tb 系, Dy 系での比熱は磁場によって、それぞれ特徴的に大きな影響を受ける。 $\alpha\text{-Dy}_2\text{S}_3$ で b 軸に垂直に磁場を印加した場合のみにおいて、 T_1 における比熱ピークは高温側にシフトする。Dy 系の T_1 での転移が反強磁性的であることを考えると不思議な現象であるが、Dy1 の反強磁性秩序化によりフラストレーションが緩和され、Dy2 の磁場に対する応答が容易になることにより、ゼーマンエネルギーの利得があることに起因すると考察された。

②磁化

7 T までの磁場を使用し、 $\alpha\text{-R}_2\text{S}_3$ ($R = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) の磁化について詳細に調べた。特に $\alpha\text{-Dy}_2\text{S}_3$ に関して興味深い特性が得られたが、これについては後に(3)①で述べる。

③輸送特性

磁場中での電気抵抗測定により、基本的には $\alpha\text{-R}_2\text{S}_3$ 単結晶における低温域の降温にしたがって上昇する電気抵抗率は磁場によって抑制される傾向にあることが分かった。 $\alpha\text{-Dy}_2\text{S}_3$ における電気抵抗率の異常増減は電流密度の上昇により顕著に低温側にシフトすることが見出されたが、電流が直接作用しているのか、電流が作る磁場が作用しているのか明確にするまでは至らなかった。また、 $\alpha\text{-Dy}_2\text{S}_3$ 単結晶において見られるこの電気抵抗率の異常増減は、焼結体

では観測できなかった。異常増減は単結晶のみに現れ、焼結体(多結晶)での電気抵抗測定時において、抵抗が増加している時には電流が結晶粒界を流れるために異常が現れないと結論した。ホール係数の測定においては、試料形状の不均一性による不平衡電圧の発生を本系硫化物の単結晶/焼結体では十分小さく抑えることができなかつたために、信頼性のある結果が得られなかつた。

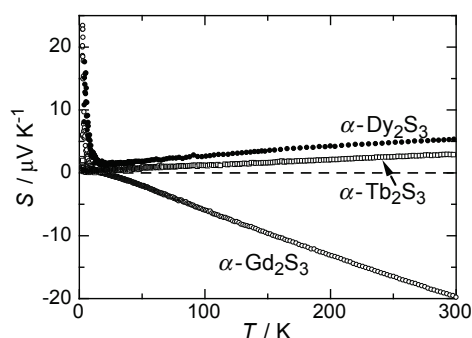


図2 α - R_2S_3 ($R = \text{Gd, Tb, Dy}$) 焼結体のゼーベック係数

ゼーベック係数については、 α - R_2S_3 ($R = \text{Gd, Tb, Dy}$) 焼結体および α - Tb_2S_3 単結晶について測定できた。焼結体での測定結果を図2に示す。ゼーベック係数の符号は低温部を除いて、Gd系では負、Tb, Dy系では正となっており、それぞれのキャリアが電子、正孔であることを示唆した。また低温部では、全ての系で実効的に正孔の寄与が大きくなっている。しかし、 α - Tb_2S_3 単結晶や他の焼結体試料では異なる結果も得られており、結晶性によって実効的キャリアが変化する可能性がある。また、単結晶のゼーベック係数は焼結体より絶対値が二桁ほど大きいことを見出した。

(3) 巨大物性応答の制御

① 巨大物性に及ぼす外場の影響を精査

α - Dy_2S_3 において以前発見したGMHと同じ磁気相を発現させるべく、磁場と温度の昇降、試料回転を様々なプロセスで α - Dy_2S_3 単結晶に課した。それにより、磁化が異常増大を示した例を図3に示す。 T_2 直下の6 Kで7 Tの磁場中で単結晶試料の ac 面内での回転を課すことにより、図中の曲線③から④へと変化、つまり磁化が異常な増大を示した。異常増大後の $8.3 \mu_B$ という値は通常の冷却・磁場印加では実現せず、18 Tの強磁場中冷却で発現したGMH発現時に対応する値である。また試料回転

を伴うある種のプロセスにより、 a 軸方向と c 軸方向の磁化容易性および磁化曲線の特徴が交換し得ることも確認された。これらの実験結果は、磁場中での試料回転というプロセスを付加することによる磁気相制御の可能性を示唆している。つまり、 α - Dy_2S_3 における磁気相が温度と磁場の大きさおよび向きで一義的には定まらず、その状態に到達するまでのプロセスによって多数の準安定磁気構造の内、どの構造が採られるかが変化し得ることを表している。 α - Dy_2S_3 における特異物性は磁気相転移に密接に関連しているため、磁場によって所望の磁気相を発現させることにより、巨大物性応答も制御し得るという可能性が示された。

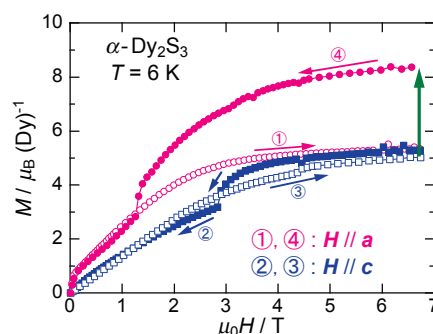


図3 α - Dy_2S_3 単結晶における磁化の異常増大

② 複合希土類硫化物の合成

二種の希土類元素を等モル比で含む硫化物の粉末試料に関しては、10種類の合成に成功した。磁性元素と非磁性元素の組合せでは、転移点が低温側にシフトあるいは消失する傾向にある。磁性元素同士の場合も、転移点が高温側にシフトする例は、今のところ確認できていない。例えば、Gd-Tb系やTb-Dy系では、明確には二段逐次転移が確認され、他にも数点不明瞭な異常が確認される。ところが、Gd-Dy系では明瞭な転移点としては一点のみが確認される。これら10種類の複合希土類硫化物の内、現段階で2種類のみ単結晶の育成にも成功している。一つがGd-Dy系であり、一つだけ存在する転移点は α - Gd_2S_3 の9.9 Kや α - Dy_2S_3 の高温側転移点11.4 Kより低い8.4 Kであり、磁化の温度依存性は、 α - Gd_2S_3 に似た異方性を示す。結晶中に乱れが多いせいか電気抵抗が高く、転移点近傍まで冷却する以前に電気抵抗率の測定限界を超えてしまい、 α - Dy_2S_3 単結晶で見られた異常増減現象有無の検証には至らなかつた。もう一つの成功例はCe-Ho系で

あり、 α -Ce₂S₃や α -Ho₂S₃の単結晶は得られていないことから、この物性に興味を持たれる。現在までに、基本的な磁化の振る舞いまでを明らかにしている。明確な磁気転移を示さないものの、*b*軸方向磁化の振る舞いが変わった点があり、今後の研究課題となっている。現在までに、複合化による物性応答の巨大化などの現象は確認できていない。

③物性応答のデバイスへの展開

本系化合物群のデバイスへの展開可能性を考える上で、大きな磁気比熱に注目した。図1に示した中で、 α -Gd₂S₃の磁気比熱が他を圧倒して大きい。これはGd³⁺の4*f*電子系が軌道角運動量を持たないために、結晶場による準位分裂が起こらず、スピン8重項という大きな多重度が残ることによる。さらに幾何学的フラストレーションを有するGd₂の秩序化がGd₁の自発秩序による分子場の影響で降温に伴って徐々に進行すると考えられ、このために比熱ピークの低温側に比熱の大きな肩を持つことも、特長として挙げられる。 α -Gd₂S₃のこのような比熱の振る舞いは蓄冷材として好ましい特性である。強磁性体ではなく、反強磁性体であることも超伝導マグネットの影響を受けないので好都合である。実際に、 α -Gd₂S₃の比熱値は蓄冷材として実用化されている反強磁性体のEr₃NiやHoCu₂の値に匹敵し、ピークの値だけではこれらを凌駕している。また、最近注目されているGd₂O₂S (GOS)と比較すると、ピークの値で敵わないが、ピークの温度がGOSの5.2 Kより高い9.9 Kであるので使い分けが可能であると考えられる。ただし、蓄冷材として利用するには、サブミリ程度の直径の試料に成形する必要があり、コスト的な面も考慮する必要がある。

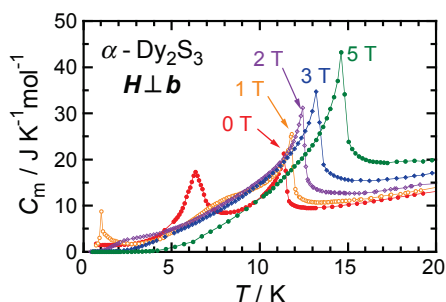


図4 α -Dy₂S₃単結晶の磁気比熱の磁場依存性

α -Dy₂S₃の*b*軸に垂直な方向に磁場を印加した場合、図4に示すように*T*₁が顕著に高温側にシフトする。この傾向

は磁気冷凍材料として好ましく、この物質の冷却効果について検討した。磁気比熱の大きな磁場依存性は、図5に示すように大きな磁気エントロピー変化をもたらし、11.6 Kにおける5 Tの磁場印加による冷却効果は、-4.6 Kと見積もられた。しかし、単位質量あたりのエントロピー変化はHoN等と比較すると、希土類の含有割合の点でも不利なため、実用化レベルではない事が分かった。

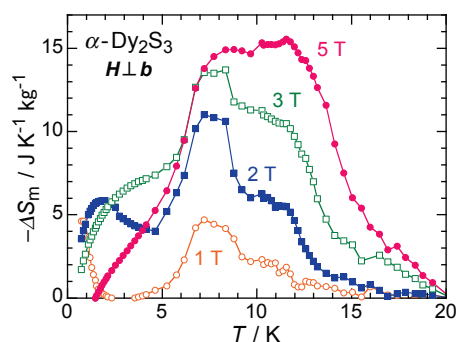


図5 α -Dy₂S₃単結晶の磁気エントロピー変化の磁場依存性

しかしながら、①で述べたように、磁場等の外場によって磁気相を制御することが可能になれば、この物質群においては例えば磁場によって蓄冷効果のON/OFFを切り替えるような価値を付加し得るかもしれない。このような観点で、本補助金による研究成果を活かし、今後も関連研究を推進していく。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- ① [Shuji Ebisu, Yuji Ushiki and Shin Takahashi, Specific-heat Study on Successive Magnetic Transitions in \$\alpha\$ -Dy₂S₃ Single Crystals under Magnetic Fields, J. Korean Physical Society **63**, No. 3, \(2013\) 571–574. 査読あり DOI: 10.3938/jkps.63.571](#)
- ② [S. Ebisu, K. Koyama, T. Horikoshi, M. Kokita and S. Nagata, Extremely broad hysteresis in the magnetization process of \$\alpha\$ -Dy₂S₃ single crystal induced by high field cooling, J. Phys.: Conf. Ser. **400** \(2012\) 032010/1-4. 査読あり DOI: 10.1088/1742-6596/400/3/032010](#)

[学会発表] (計20件)

- ① 戎修二、磁場による α -Dy₂S₃単結晶の物性制御の試み、日本物理学会第69回年次大会、2014年3月27日、東海大学
- ② 藤耕一郎、磁場による α -Dy₂S₃単結晶の物性制御、第49回応用物理学会北海道支部学術講演会、2013年12月9日、北海道大学
- ③ 田口雄太、複合希土類硫化物RR'S₃の単結

晶育成と物性、第 49 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2013 年 12 月 9 日、北海道大学

- ④ 戎修二、 α -Dy₂S₃ の磁場中比熱と磁気熱量効果、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 25 日、徳島大学
- ⑤ 戎修二、 α -R₂S₃ (R = Gd, Tb, Dy) の輸送特性、日本物理学会第 68 回年次大会、2013 年 3 月 26 日、広島大学
- ⑥ 藤耕一郎、セレン化ガドリニウムの試料合成と磁氣的性質、第 48 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2013 年 1 月 12 日、釧路市生涯学習センター
- ⑦ 中野渡広祐、 α -R₂S₃ (R = Gd, Tb, Dy) の輸送特性、第 48 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2013 年 1 月 12 日、釧路市生涯学習センター
- ⑧ 永田拓也、 α -R₂S₃ (R = Tb, Dy) の磁気相転移におよぼす磁場の効果、第 48 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2013 年 1 月 12 日、釧路市生涯学習センター
- ⑨ 戎修二、 α -R₂S₃ (R = Tb, Dy) の磁場中比熱、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年 9 月 18 日、横浜国立大学
- ⑩ Shuji Ebisu, Specific heat study on successive magnetic transitions in α -Dy₂S₃ single crystal under magnetic fields, The 19th Int. Conf. on Magnetism, ICM2012, July 10, 2012, Busan, Korea.
- ⑪ 戎修二、 α -R₂S₃ (R = Pr, Nd) の比熱、日本物理学会第 67 回年次大会、2012 年 3 月 24 日、関西学院大学
- ⑫ 中野渡広祐、 α -R₂S₃ (R = Gd, Tb, Dy) の電気抵抗率の温度・磁場依存性、第 47 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2012 年 1 月 6 日、北海道大学
- ⑬ 藤耕一郎、 α -Dy₂S₃ の物性におよぼす結晶性の影響、第 47 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2012 年 1 月 6 日、北海道大学
- ⑭ 牛木雄史、 α -R₂S₃ (R = Sm, Dy) の磁場中比熱、第 47 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2012 年 1 月 6 日、北海道大学
- ⑮ 高橋信、 α -R₂S₃ (R = Gd, Tb) の比熱、第 47 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2012 年 1 月 6 日、北海道大学
- ⑯ 永田拓也、 α -R₂S₃ (R = Pr, Nd) の比熱、第 47 回応用物理学会北海道支部学術講演会、2012 年 1 月 6 日、北海道大学
- ⑰ 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
- ⑱ 高橋信、 α -R₂S₃ (R = Gd, Tb) の磁場中比熱 II、日本物理学会 2011 年秋季大会、2011 年 9 月 21 日、富山大学
- ⑲ 牛木雄史、 α -Sm₂S₃ の磁場中比熱、日本物理学会 2011 年秋季大会、2011 年 9 月 21 日、富山大学
- ⑳ 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.

[その他]

- ・ 研究成果の社会への公開(予定)：日本学術振興会「ひらめき☆ときめきサイエンス」平成 26 年度実施プログラム HT26007：「超伝導体の電気抵抗は本当にゼロになるの？」内での講義「新奇な物性を示す物質の開拓」(2014 年 8 月 30 日予定;プログラム代表者：柴山義行、本講義担当者：戎修二)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

戎 修二 (EBISU, Shuji)

室蘭工業大学・工学研究科・教授

研究者番号：10250523