

擬 2 次元 3 角格子反強磁性体  $(RS)_x[Fe_{0.33}(NbS_2)_2]$  ( $R = La, Ce$ ) の磁氣的性質横国大院工、京大化研<sup>A</sup> 道岡千城<sup>1</sup>、鈴木和也、壬生攻<sup>A</sup>1 六方晶系  $M_{0.33}TS_2$  の 2 次元化

3d 遷移金属を挿入した遷移金属ダイカルコゲナイド  $M_{0.33}TS_2$  ( $M = V, Cr, Mn, Co, Ni, T = Nb, Ta$ ) は、表 1 に示したように挿入された遷移金属  $M$  により様々な磁気秩序を示すことが知られている。[1] これらの化合物において、挿入された遷移金属  $M$  は六方格子  $TS_2$  に対して超格子構造  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  を形成している。このとき、それぞれの  $M$  層の積層周期は約  $6\text{\AA}$  であり、これは六方晶超格子の  $a$  軸の長さとはほぼ同じである。またこれらの化合物における主な磁氣的相互作用は RKKY 相互作用であると考えられている。 $Fe_{0.33}NbS_2$  の反強磁性転移温度は  $T_N = 47\text{K}$  であることに対して、それより  $Fe$  の濃度の希薄な  $Fe_{0.25}NbS_2$  (この物質における  $Fe$  は  $NbS_2$  に対して  $2 \times 2$  超格子を形成している) では  $T_N = 137\text{K}$  と約 3 倍である。従って相互作用の拮抗が無ければ、 $Fe_{0.33}NbS_2$  においても潜在的には  $100\text{K}$  以上の磁氣的相互作用を有していると考えられる。本研究では、 $M_{0.33}TS_2$  ( $M = V, Cr, Mn, Co, Ni, T = Nb, Ta$ ) に新たに希土類金属モノカルコゲナイド  $RS$  層を挿入した物質  $(RS)_x[M_{0.33}(TS_2)_2]$  の物性測定に取り組んでいる。遷移金属  $M$  を挿入せず、 $TS_2$  層に対して  $RS$  層のみ挿入した  $(RS)_xTS_2$  のバンド計算や諸物性から、 $RS$  層は形式的に  $+1$  価であり、絶縁層となっていることが知られている。また  $(RS)_x[M_{0.33}(TS_2)_2]$  における  $M$  層の積層周期は  $M_{0.33}TS_2$  の約 3 倍となり、 $M$  や  $T$  の組み合わせにより様々なスピントップの擬 2 次元 3 角格子を実現させることが可能である。

		V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
T=Nb	磁気秩序	F	F	F	AF	AF	AF
	転移温度	55K	115K	40K	45K	25K	90K
	磁化容易軸	$\perp c$	$\perp c$	$\perp c$	$\parallel c$		
T=Ta	磁気秩序	F	F	F	F	AF	AF
	転移温度	35K	115K	70K	35K	35K	120K
	磁化容易軸	$\perp c$	$\perp c$	$\perp c$	$\parallel c$		

(F:強磁性、AF:反強磁性)

表 1:  $M_{0.33}TS_2$  ( $M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, T = Nb, Ta$ ) の磁氣的性質 [1]<sup>1</sup> E-mail: D00JE012@ynu.ac.jp

## 2 (RS)<sub>x</sub>[Fe<sub>0.33</sub>(NbS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](R=La,Ce) の物性

これまでに化学輸送法による単結晶育成に成功している T=Nb 系の物質 (M=Mn,Fe,Co,Ni) の中で (RS)<sub>x</sub>[Fe<sub>0.33</sub>(NbS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](R=La,Ce) は、挿入された Fe スピンが強いイジング性を有していて、2次元3角格子独特の強いフラストレーションが物性に現れている可能性がある。[2] 図 1(a) に (LaS)<sub>1.14</sub>[Fe<sub>0.33</sub>(NbS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] の磁化率の温度依存性を示した。この化合物において Fe<sup>2+</sup> は基底状態に軌道縮退があることから、Fe<sub>0.33</sub>NbS<sub>2</sub> と同様に常磁性領域においても大きな異方性を有する。磁化率が極大を有する温度は Fe<sub>0.33</sub>NbS<sub>2</sub> の 47K からこの物質では 22K に大きく低下している。これは 3 次元的な磁氣的相互作用が減少したためであると考えられる。また 15K において磁化率に僅かな異常が現れると共に、0 磁場冷却後と磁場中冷却後の磁化率に自発磁化の発生を示唆する差異が現れている。この低温側の異常を示す温度は印加磁場が増すにつれて大きく低温側にシフトすることが明らかになっている。図 1(b) に示した (CeS)<sub>1.16</sub>[Fe<sub>0.33</sub>(NbS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] の電気抵抗率の温度依存性では同じような磁場依存性がより顕著に現れている。(CeS)<sub>1.16</sub>[Fe<sub>0.33</sub>(NbS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] の磁性は (LaS)<sub>1.14</sub>[Fe<sub>0.33</sub>(NbS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] の示す Fe の磁性に T<sub>N</sub> = 3.4K で反強磁性転移を発現する Ce の磁性が重なり合ったもので、互いに独立に磁気相転移を示す。0 磁場における電気抵抗率は常温から図中の低温まで金属的に減少してきて、磁化率に異常が現れる 15K, 22K 付近を中心に急激に抵抗が減少する。また高温側の抵抗の急激な減少は、磁場印加と共に低温側にシフトしながら緩やかになっていくのは一般的な反強磁性体の挙動であると考えられるが、低温側の異常はそれより格段にはやく磁場に伴い低温側に移動していく。あらゆる M<sub>0.33</sub>TS<sub>2</sub> の中で、(CeS)<sub>1.16</sub>[Fe<sub>0.33</sub>(NbS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] のように電気抵抗の温度依存性に 2 段階の抵抗の急激な減少が現れている物質は無い。このような急激な抵抗の減少は何らかの磁氣的長距離秩序を伴う逐次相転移を示唆していると考えられる。

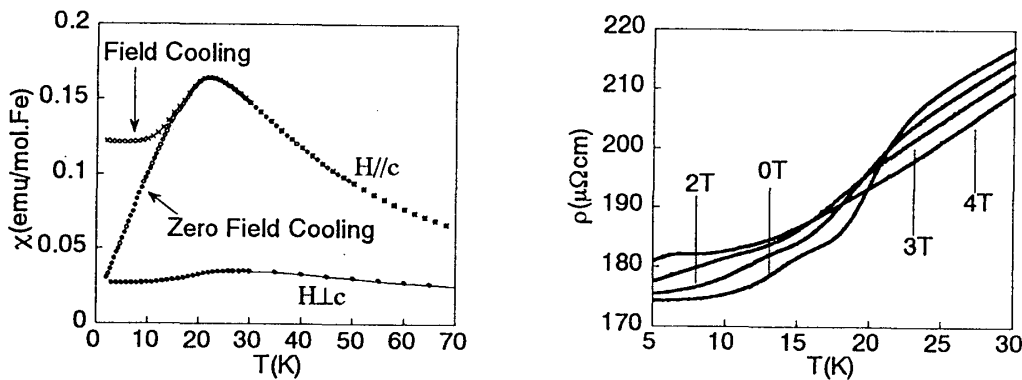


図 1: (a) (LaS)<sub>1.14</sub>[Fe<sub>0.33</sub>(NbS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] の磁化率と (b) (CeS)<sub>1.16</sub>[Fe<sub>0.33</sub>(NbS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] の磁場中電気抵抗率の温度依存性

以前から目方等による分子場近似を用いた計算から、イジングスピン 2次元3角格子反強磁性体 (2D-TLA) において、第一、第二の各近接相互作用の符号が逆で、ある範囲の大きさの比を有する場合、二段階の逐次相転移が現れることが示唆されている。[3] 一次元強磁性鎖が 2D-TLA 的に振る舞う CsCoCl<sub>3</sub> では、中間相である PD 相内の無秩序スピンの物理的描像について、その強磁性鎖内を動き回る磁壁ソリトンによって説明されている。一方、純粋な 2D-TLA において 1/3 のスピが無秩序状態にあるという描像は、3つの副格子の磁化のうちの一つについて、ある時

間の平均をとると0になっているという事である。このとき無秩序スピンは、ある緩和時間でスピンの上下していると考えられ、低温相に向けてこのスピン緩和が遅くなっていくと考えられるが、フラストレーションのない場合の通常の磁性体の相転移と同様に考えることは出来ないかもしれない。(CeS)<sub>1.16</sub>[Fe<sub>0.33</sub>(NbS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] のメスバウアースペクトルから、スピンの緩和に対して1つの見解をもたらすことが出来る。常温で hyperfine field  $H_{\text{hf}}$  を感じていない <sup>57</sup>Fe は、最低温である 2K において磁気相転移に伴いスペクトルの分裂が起きている。また逐次相転移が起きていると考えられる 15K, 22K を境にスペクトルは大きく変化しているが、低温では特に大きな  $H_{\text{hf}}$  の変化なしに、その緩和時間のみ変化する緩和型のスペクトルが現れている。最低温での  $H_{\text{hf}}$  が各温度で変化していないと仮定し、+H, -H で振動しているという緩和を想定してフィッティングを行うことにより得た緩和時間  $\tau$ (s) の温度依存性を図 2 に示す。緩和時間は電気抵抗が二段階に大きく減少する 26K から 13K までに  $10^{-9}$ s から  $10^{-7}$ s と遅くなってきていると見積もることが出来る。しかし、もし PD 相の中で反強磁性を形成している 2/3 のスピンの、メスバウアースペクトルの時間窓より十分に長い時間  $H_{\text{hf}}$  を感じていて、逆に 1/3 の無秩序スピンの十分はやく揺らいでいたなら、メスバウアースペクトルは  $H_{\text{hf}} = 0$  とある  $H_{\text{hf}}$  を持つ部分の重ね併せになるはずである。(CeS)<sub>1.16</sub>[Fe<sub>0.33</sub>(NbS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] の場合、 $H_{\text{hf}}$  が温度によりほとんど変化しなかったことから、この緩和は無秩序スピンの緩和と言うよりは、副格子の役割が入れ替わる副格子変換によるものではないかと考えている。副格子変換は時間的に揺らいでいる無秩序スピンの、ほとんどエネルギーの損失なしに空間的に揺らぐことであり、モンテカルロシミュレーションからも指摘されている。[4] しかし実際にその緩和時間を計算で見積もることは難しく、それがメスバウアースペクトルに現れることに対する保証はない。これから ESR や中性子散乱によりそれらを明らかにしていく。

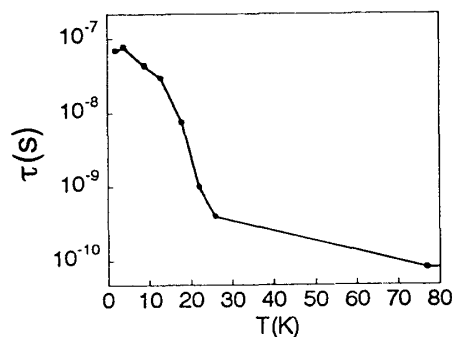


図 2: (CeS)<sub>1.16</sub>[Fe<sub>0.33</sub>(NbS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] のメスバウアースペクトルにおける  $H_{\text{hf}}$  の緩和時間

## 参考文献

- [1] R. H. Friend, A. R. Beal, and A. D. Yoffe, *Philos. Mag.* **35**, 1269 (1977)
- [2] C. Michioka, K. Suzuki *Phys. Rev. B* **60**, 12941 (1999)
- [3] M. Mekata and K. Adachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **44**, 806 (1978)
- [4] H. Takayama, K. Matsumoto, H. Kawahara, K. Wada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 2888 (1983)