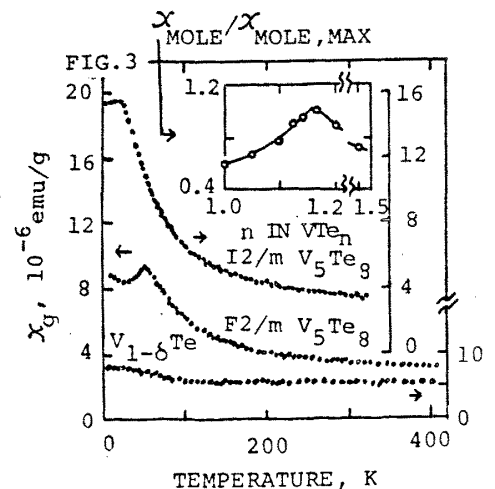
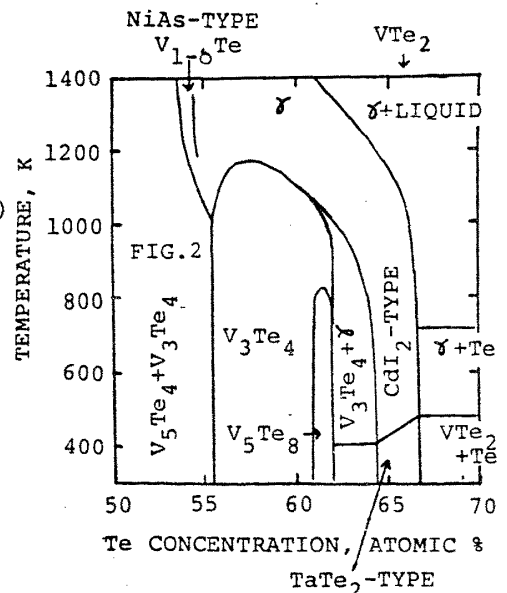
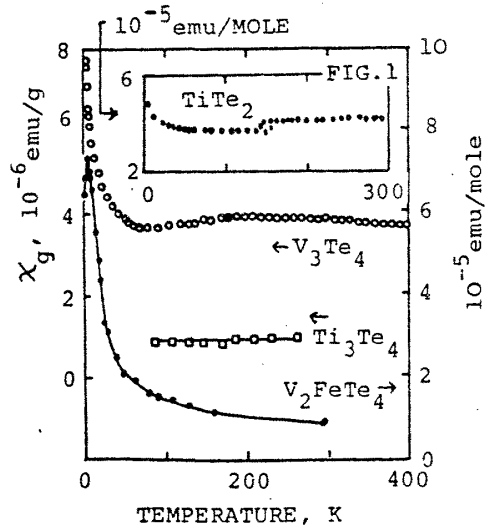


^{51}V 核のスピン格子緩和率の温度変化の研究¹⁾は、 VSe_{11} がパウリ常磁性体であり、 V_3Se_4 や V_3S_4 そして V_5Se_8 は弱い反強磁性金属であることを明らかにした。この知見は、パウリ常磁性からモーメント発生への“橋渡し”の実験的証拠となった。 Ti_3Te_4 は温度独立の小さな常磁性磁化率²⁾(図1)を示すが、 Cr_3Te_4 は強磁性体である。 $\text{V}-\text{Te}$ 系の化合物も“橋渡し”の領域にありそうなので、 $\text{V}-\text{Te}$ 系相図³⁾(大要は図2)を中心に表記の化合物群の磁気的性質を紹介する。

V_5Te_8 は V_5Se_8 や V_5S_8 と同様に $\text{F}2/\text{m}$ 構造³⁾を持ち、その $\chi-T$ 曲線⁴⁾(図3)は V_5Se_8 や V_5S_8 ¹⁾と似た形をしている。A点52 K以上の ρ は $T^{-3/2}$ 項を持ち、このべき数は T の上昇とともに小さくなる。⁴⁾ V_5Te_8 では、 V_5Se_8 同様に $q=Q$ と0の周辺の揺らぎが重要な役割を持っている可能性がある。その後、大谷⁵⁾は、16 Kでの V_5Te_8 の ^{129}Te -メスバウアースペクトル幅の増大を観測し、これよりVの3d電子によるIの電子のスピン分極による ^{129}I 位置での超微細場として50 kOeを得た。

1000 K付近から急冷した V_5Te_8 は、 Cr_3S_4 型($\text{I}2/\text{m}$)構造をとる。³⁾ その $\chi-T$ 曲線⁴⁾(図3)は、むしろ V_3Se_4 ¹⁾に似ているが、低温でのプラトーの原因は不明である。 V_3Te_4 ($\text{I}2/\text{m}$ 型)の $\chi-T$ 曲線⁶⁾(図1)は V_3S_4 ¹⁾に似ている。その $\rho-T$ 曲線⁶⁾は、 VTe_2 の $\text{TaTe}_2-\text{CdI}_2$ 型構造転移³⁾での ρ に似た異常⁷⁾を200 Kで示す。しかし、 V_3Te_4 の $\chi-T$ 曲線(図1)の異常は、⁶⁾ VTe_2 のそれ⁷⁾(図4)ほど大きくはない。 TiTe_2 (CdI_2 型)の光電子放射スペクトルの方位依存性とXPSが調べられ、APWバンド計算との一致が確かめられている。⁸⁾ その結果から得られた E_F での状態密度から推算したところ、室温の χ 値(図1)はかなり交換増強を受けていることが結論されている。150 K付近での $\chi-T$ 曲線⁸⁾の異常の原因として、 TiSe_2 などに見られるCDW性構造転移の可能性も示唆された。 $\text{VTe}_2 \sim \text{V}_3\text{Te}_4$ における χ や ρ の異常について、Te層間にVが入ることによるvan der Waals gapの破壊と3次元でのdバンド成立によるスピンの揺らぎの兼ね合いが問題になるかもしれない。

VTe の組成のところは、単斜晶系 V_5Te_4 (その $\chi-T$ 曲線は図4)と正常NiAs型構造相 $\text{V}_{1-\delta}\text{Te}$ との2相領域である。⁹⁾ 後者は VTe_{1+x} 表記の $x=0.167$ を中心としたごく狭い領域($0.14 < x < 0.20$)の高温で安定であることが、1270 Kから急冷した試料



のX線回折像¹⁰⁾(図5)からわかる。図2では、安定域を修正してある。 $V_{1-\delta}Te$ の χ -T曲線¹¹⁾(図3)は $VSe_{1.1}$ に似ている。Vあたりの χ 値もほぼ同じである。前記の試料の室温での χ は(図3) $V_{1-\delta}Te$ で極大をとる。 χ がこれ以上増加すると、単斜晶系に歪み、 χ は再び小さくなる。歪みと χ のこのような挙動は、MnP型MnAsの局所モーメントの温度変化やフェルミ面のネスティングという面からみて興味深い。¹²⁾

対応するCr-Te化合物を固溶させた V_3Te ¹³⁾、 $V_{1-\delta}Te$ ¹¹⁾、 Ti_3Te_4 ²⁾や $V_{1-x}Mn_xTe$ (疑似CrTe)¹⁴⁾あるいはNiAs型の $ScTe$ ¹⁵⁾の χ -T曲線が測定されている。図6に示すのは、その代表例である[A: $(Ti_{0.95}Cr_{0.05})_3Te_4$, B: $(V_{0.85}Cr_{0.15})_3Te_4$, C: $(V_{0.90}Cr_{0.10})_{1-\delta}Te$, D: $V_{0.5}Mn_{0.5}Te$, E: $ScTe$]。V-Te系の2例では、この曲線の谷の原因として、磁気相図のCr-Te側から推測して、スピングラス類似の状態の可能性が指摘されている。 V_2FeTe ¹⁶⁾の χ のピーク(図1)の原因として、反強磁性転移¹⁶⁾とともにこのような可能性も検討されるとよい。

APW計算の結果は、直観的にいわれているchalcogenidesでのpバンド幅の傾向($TiS_2 < TiSe_2 < TiTe_2$)を証明した。⁸⁾この傾向がV-Te系のVの多い方にも成り立つなら、この系ではd-p混成の増大によつてd電子間の相関は下がるであろう。しかし、組成の対応するSやSeのNiAs類似化合物中の第一近接metal原子間距離は、V-Te系より小さい。VやTiよりも“磁性的”な原子を不純物として含む低原子番号3d遷移金属のTe化合物では、不純物原子のpotentialの個性が強く出て、スピンの揺らぎとともにスピングラスのような純空間的変動の効果がでてくるであろう。これらの現象をどうとらえるか、上記の物質群についての微視的磁性的の総合的実験が必要な段階がきたように思われる。

[参考文献] 1) Y. Kitaoka and H. Yasuoka, J. Phys. Soc. Jpn. 48(1980)1460 参照。 2) Y. Sugimoto et al. ibid, 54(1985)3240。 3) P. Terzieff et al. J. Less-Common Metals, 92(1983)263 参照。 4) S. Anzai and S. Ohta, J. Phys. Soc. Jpn. 49(1980)2079。 5) T. Ohtani and H. Sakai, Solid State Commun. 57(1986)81。 6) S. Anzai et al. Phys. Stat. Sol. B118(1983)K99。 7) T. Ohtani et al. Solid State Commun. 40(1981)629。 8) D. K. G. de Boer et al. Phys. Rev. B29(1984)6797。 9) E. Røst et al. Z. Anorg. Allgem. Chem. 333(1964)301。 10) 安西, 国富(未発表)。 11) S. Ohta et al. J. Phys. Soc. Jpn. 51(1982)1368。 12) 望月, 加藤, 固体物理, 21(1986)627 参照。 13) S. Ohta et al. J. Phys. Soc. Jpn. 54(1985)1076。 14) U. Sondermann, Z. Angew. Phys. 30(1970)41。 15) V. E. Adamyan et al. Sov. Phys. Solid State, 23(1981)1057。 16) R. H. Plovnick, J. Solid State Chem. 5(1972)153。

