

NiS_{2-x}Se_x 系における金属-非金属転移

北大 宮台朝道

はじめに 電子相関効果に起因する Mott-Hubbard 型の金属-非金属 (MI) 転移についての研究は、あまり大きな成果が得られないうまま、現在は下降線をたどっている。この型の MI 転移を示す物質として生き残っているものは、表題の系と V_{2-x}Cr_xO₃ 系のみなのである。前者では、金属イオンが一種でかつ構造転移をしないので、より適切な物質と考えられる。

NiS_{2-x}Se_x 系は全域でパイライト構造をとり、Ni は fcc 構造を組む。われわれのデータと他相図は、図 1 のようになっており、 $x \lesssim 0.5$ で反強磁性絶縁体 (AFI) 相、 $x \gtrsim 0.5$ で反強磁性金属 (AFM) 相または常磁性金属 (PM) 相である。 $x \sim 0.5$ の狭い組成範囲では、温度上昇にともない、AFM から AFI 相へ MI 転移を示し、 T_N は I 相内にある。われわれはこの系の研究を続けてきたが、最近、 $x \sim 0.5$ 附近の組成で鋭い 1 次の MI 転移を示す試料が得られ、低温の比熱に意外な温度依存性 ($T^3 \ln T$ 項の存在) が見出された。そこで、MI 転移について系統的なデータをとってみようと考えている。

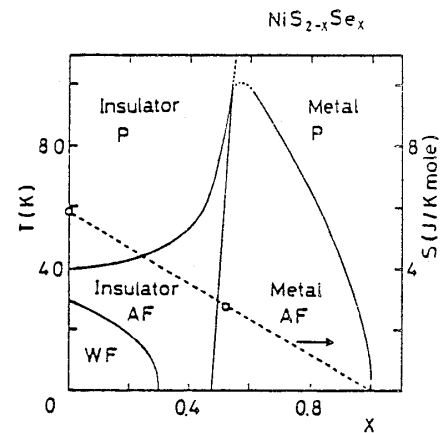


図 1 (実線は S_m)

実験結果と議論 以下には、これまでに得られた結果を考察を交えながら述べる。試料

は真空中で焼結された多結晶で、組成は格子定数より求めた。図 2 と 3 は、 $x = 0.55$ 試料の電気抵抗 ρ と帯磁率 χ の温度変化を示すが、56 K に 1 次の急なとびが見られる。 χ のとび $\Delta \chi$ ($\sim 10^{-6}$ emu/g,

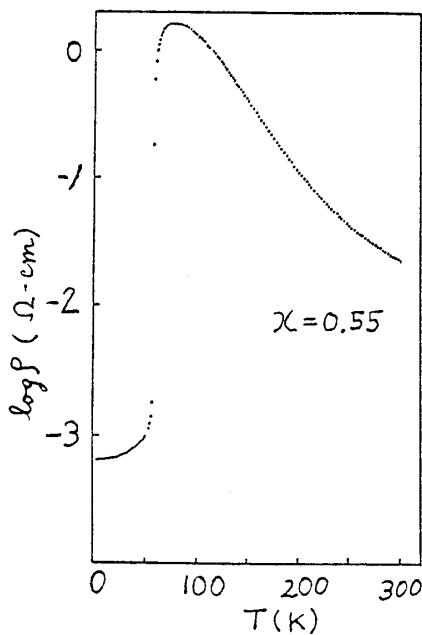


図 2

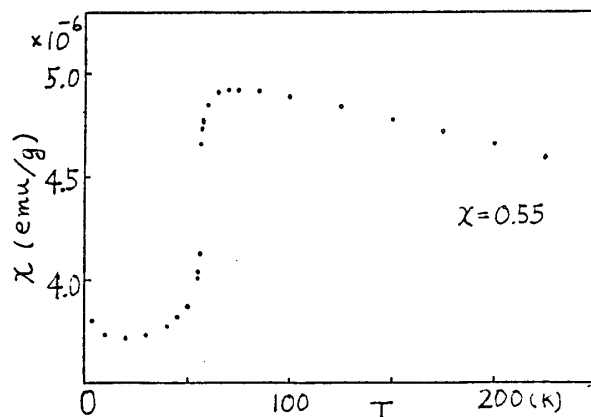


図 3

~20%) は大きくなり、 ρ のとびは3桁に達する。 T_N では、 $d\rho/dT-T$ 曲線にわずかな異常がある。 $\chi=0.52$ 試料の比熱の温度変化を図4に示す(C-T曲線)。この試料のMI転移温度 T_t は38 Kであるが、そこで明確な潜熱(=38 J/mol)が検出された。図4で、実線が測定値、実線と破線は、それぞれ $\Theta_D=340$ Kと375 Kについての格子比熱の計算値である。~30 K以下では、比熱は

$$C = \gamma T + AT^3 + BT^3 \ln T$$

の式で、非常によく表される。決められたパラメータは $\gamma = 37 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$, $A = -4.96 \times 10^{-2} \text{ mJ/K}^4 \text{ mol}$, $B = 5.25 \times 10^{-2} \text{ mJ/K}^4 \text{ mol}$ である。AFMでは、低温で $T^3 \ln T$ 項が現われるという理論があるので、 A, B の意味は明らかではない。 γ は、予想通り大きく、M-I境界に向かって増大していることがわかる。 $\chi=2$ (NiSe_2) と比べると、 γ は~4倍、室温の χ も

~4倍になっているので、 γ と χ はM-I境界に向かって同じように増大している。 T_t におけるエントロピー変化 ΔS は1 J/Kmolで、これまでに報告されている他の物質の値に比べて最小である。Clausius-Clapeyronの図形式を使うと、磁場による T_t の変化は、 $\Delta T_t = -\frac{1}{2} \Delta \chi H^2 / \Delta S$ となるが、いまの場合、 $H=25 \text{ T}$ において $\Delta T_t \sim -0.1 \text{ K}$ となる。図4で、実線と実線との差が、電子比熱 γT と磁気オーダーに起因する“磁気比熱”と考えて、磁気エントロピー S_m を求めると、1.70 J/Kmolを得る(ただし、 T_t での ΔS を除く)。これは、 NiS_2 (5.8 J/Kmol $\sim R \ln 2$) よりかなり小さいが、反強磁性モーメントの減少に対応していると思われる。

図5は、中性子回折から求めた反強磁性磁気モーメントの χ 依存性を示す。fcc型AFに対応するMIモーメントの変化は、M-I境界($\chi \sim 0.5$)において異常を示さな。また、 $\chi=0.55$ 試料では、温度変化に対しても、MI転移までMIモーメントに異常を示さないことが確かめられている。一方、帯磁率 χ は、図3のように、 T_t で不連続を示す。つまり、 χ は χ 依存性においてもM-I境界で不連続を示す。このように、MI転移においては、モーメントのこのような熱平均に対応する量には異常が現われないうえ、 χ のこのようなゆらぎに起因する量に異常が現われるように見える。

おわりに、比熱測定については都府佐氏の御協力をいただいたことを感謝します。

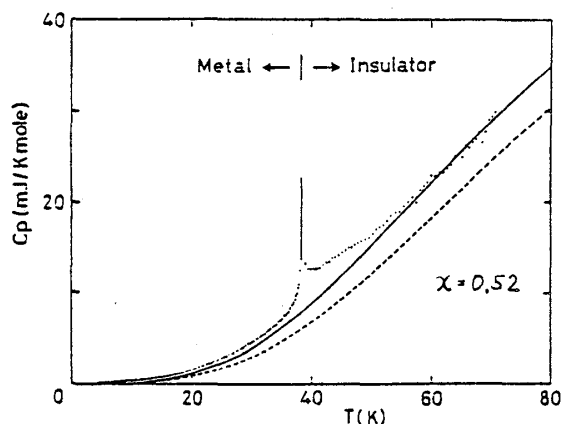


図 4

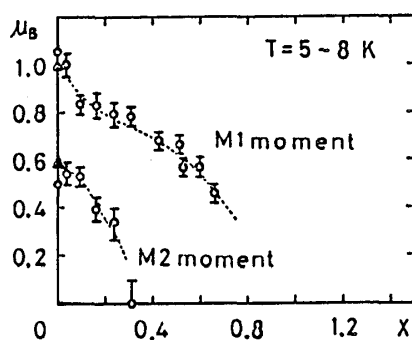


図 5