

3. パイライト型 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Ni}_y\text{S}_2$ の磁性

大 谷 聡一郎

遷移金属二硫化物 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Ni}_y\text{S}_2$ は、パイライト構造をもつ。この構造では正八面体的立方対称結晶場により金属イオンの 3d バンドは t_{2g} バンド（三重縮退）と e_g バンド（二重縮退）に分裂し、前者のほうがエネルギーが低い。表題の系では t_{2g} バンドは満たされており、 e_g バンドには FeS_2 、 CoS_2 、 NiS_2 ではそれぞれ 0, 1, 2 個の電子が存在している。この e_g バンドはバンド幅が狭いため、電子相関効果が重要な役割をする。そのため、パイライト型化合物は多種多様な磁氣的・電氣的性質を示す。実際、 FeS_2 、 CoS_2 、 NiS_2 やその二元系において、強磁性、反強磁性、弱強磁性、低温でキュリー・ワイス則に従わない常磁性等が観測されさいる。¹⁾ そこで陽イオンとして Fe, Co, Ni の三種の金属原子が共存している三元系化合物 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Ni}_y\text{S}_2$ をとりあげ、① 三元系の磁性は、二元系の延長として考えられるか、② 電子数の変化と磁性の関連、③ 何か新しい磁性が現われぬか、に着目した。具体的にはこの三元系の磁気相図の作成を試みた。

試料の作成には、 $\text{KCl} + \text{LiCl}$ 混合物をフラックス的に使用する焼結法を用いた。また実験は、強磁性領域についてはパルス磁場法で、常磁性及び反強磁性領域については磁気天秤法で磁化測定をおこなった。

実験の結果、得られた磁気相図を Fig. 1 に示す。また電氣的には FeS_2 - CoS_2 に沿った細長い領域で半導体で、それ以外の領域では金属であると思われる。

強磁性領域の試料に NiS_2 が固溶していくと、キュリー温度 (T_C)、自化磁化 (M_0) は急激に減少する。一方、 FeS_2 が固溶したときには、Fe 濃度 (x) が低いところでは T_C 、 M_0 ともに増加する。また、 e_g 電子数が一定でも、Co 濃度が減少するに従い、 T_C 、 M_0 ともに急激に減少する (Fig. 2)。

反強磁性におけるネール温度 (T_N) は、 CoS_2 が固溶していくとまず高くなり、極大 (~ 150 K) を示した後低くなる。一方、 FeS_2 が固溶したときには、今回測定した範囲 ($x \leq 0.2$) で

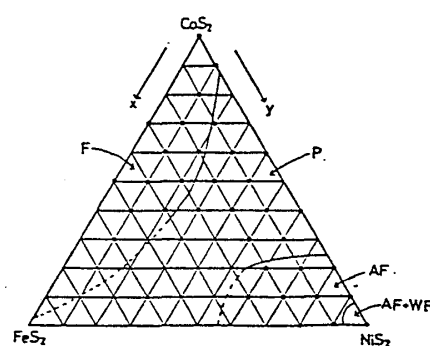


Fig. 1

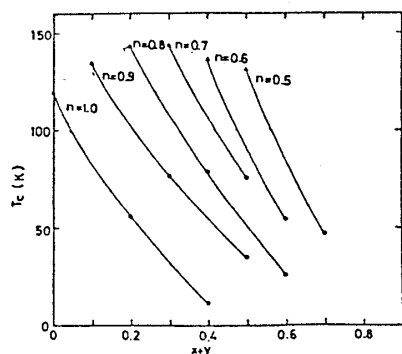


Fig. 2

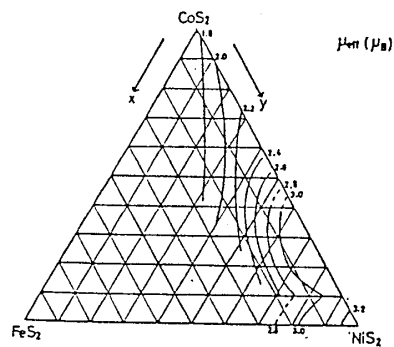


Fig. 3

は単調に上昇する。また常磁性帯磁率（常磁性領域及び T_N 以上の反強磁性領域）は、おおむねキュリー・ワイス則に従う。常磁性領域では、低温で $1/\chi - T$ 曲線が下方に湾曲する。キュリー・ワイス則から求まるキュリー定数 (μ_{eff})、常磁性キュリー温度とともに $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{S}_2$ の近傍と絶縁体領域で大きくなる傾向が見出された。なお、 μ_{eff} の組成変化を Fig. 3 に示す。

この三元系の大部分が金属であるため、バンド的な描像で解釈しなければならない。しかし強磁性領域では Fig. 2 のように電子数による効果と原子の個性の効果を比較すると原子の個性の方が強いと考えられる。この効果は、Fe や Ni の Co に対する相対濃度よりも全金属原子に対する絶対濃度に依存するよう見えることは注目される。また、常磁性に近い強磁性領域では、 T_c 、 M_0 ともに小さく、弱い強磁性金属と考えられる。その 1 例として $x = 0.2$ 、 $y = 0.2$ の試料の磁化と電気抵抗の温度変化を詳しく測定し、Moriya らの弱い強磁性金属における理論（SCR 理論）²⁾ と比較したところあまりよい一致は得られなかった。これは SCR 理論では磁氣的に一樣な系を仮定しており、この三元系では原子の個性が強いために磁氣的に一樣な系ではないからと思われる。

以上のことは、二元系では明確には判明していなかったことである。そのため、三元系の磁性は第一近似としては二元系の磁性の延長として考えることは可能であるが、そう単純に判断できない点もあると思われる。

Ref. 1) S. Ogawa, S. Waki, and T. Teranishi, Int. J. Magnetism 5 (1974) 349~360.

2) T. Moriya, *Spin Fluctuation in Itinerant Electron Magnetism* (1985 Springer-Verlag).