

二硫化ニオブ-鉄層間化合物の低温熱容量

遷移金属ジカルコゲン化合物(TX_2)は二次元的シートを形成し、シートが幾重にも重なった層状化合物です。このシート間に原子がインターカレーションすることで層間化合物(M_xTX)を作ります。この系では、インターカレーションした原子の組成 x が $1/4$ と $1/3$ の場合に、層内の原子が2次元三角格子を組むことが知られ、主にこの組成に対する物性研究が古くから行われてきました。このうち磁性原子がインターカレーションした系では、この組成において様々な磁気転移が現れることが報告されています。これらの磁気転移には転移温度の組成依存性が大なり小なり存在するという特徴が見られ、さらには転移温度と組成が単純な比例関係にないという大変興味深い系も報告されています。

このような組成依存性を調べる際、著しい依存性を示すものを取り上げるほうがわずかな組成変化に対応したリアクションを得ることができます。標題の二硫化ニオブ-鉄層間化合物は、鉄の組成が $1/4$ と $1/3$ の場合に常磁性-反強磁性転移を示します。それらの転移温度はそれぞれ137 K, 47 Kと報告されており、同様の層間化合物の中でも特に著しい組成依存性を示します。この系の磁気転移の組成依存性を、これまで報告のなかった熱容量を測定することで検討してみました。

熱容量測定には、先の $1/4$, $1/3$ に近い組成 (0.21, 0.30) と、鉄の量が少ない組成 (0.14) の粉末試料を用いました。さらに、同一の試料に対してSQUID磁束計を用いた磁化率測定を行いました。それぞれの組成に対する熱容量と磁化率の測定結果をFig.1($x=0.30$), Fig.2($x=0.21$), Fig.3($x=0.14$)に示します。鉄の組成が0.30では40 K付近に熱異常が見られ、磁化率にも極大が見られました。この組成ではスピングラスが現れるという報告もありますが、熱異常が現れていますので、この熱異常は鉄の組成が $1/3$ の時に現れる常磁性-反強磁性転移によるスピンの秩序化で生じたものと考えられます。

鉄の組成が0.21においても100 K付近に熱異常が見られます。これは鉄の組成が $1/4$ で報告されている常磁性-反強磁性転移によるものと考えられます。報告されている転移温度は137 Kで、ほんのわずかに組成が変化するだけで転移温度が大きくずれることがわかりました。この

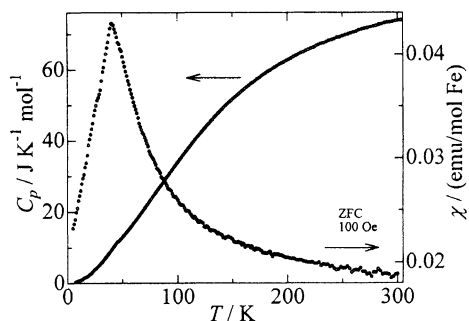


Fig.1 Heat capacity and magnetic susceptibility of $\text{Fe}_{0.30}\text{NbS}_2$. There are an anomaly in the heat capacity and the maximum in the magnetic susceptibility at about 45 K corresponding to antiferroparamagnetic phase transition.

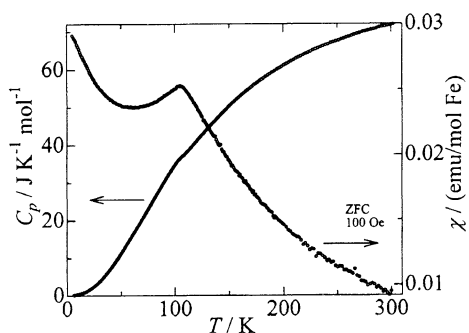


Fig.2 Heat capacity and magnetic susceptibility of $\text{Fe}_{0.21}\text{NbS}_2$. There are an anomaly in the heat capacity and the maximum in the magnetic susceptibility at about 100 K, corresponding to antiferro-paramagnetic phase transition

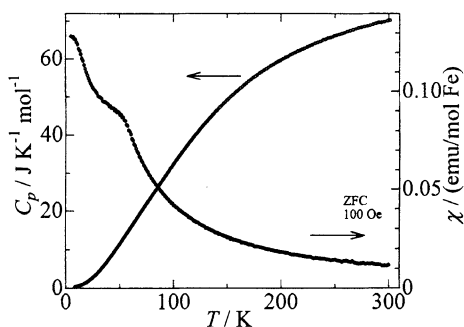


Fig.3 Heat capacity and magnetic susceptibility of $\text{Fe}_{0.14}\text{NbS}_2$. The magnetic susceptibility shows an anomaly as a shoulder at about 57K, but not no heat capacity anomaly is observed at this temperature, indicating an appearance of a spin-glass state.

理由はよくわかっていませんが、スピン間に RKKY 相互作用が働くことに主な原因があるのではないかと考えています。また、0.30 との違いも、この相互作用と鉄が組んでいる 2 次元格子の格子定数の違いにあると考えています。

Fig.3 の鉄の組成が 0.14 の磁化率曲線には低温で肩のような変化が見られますが、熱容量曲線には相当する温度領域で何の異常も見られませんでした。このことから組成 0.14 の試料では低温でスピングラスとなることが支持されます。

さて、鉄の組成が 0.14 の試料と 0.21 の試料の低温熱容量を比較すると、0.14 の方が鉄の数が少ないにもかかわらず式量当たりの熱容量の絶対値が大きいという興味深い結果が得られました。格子の熱容量だけを考えれば、式量当たりの自由度が多い方が熱容量は大きくなります。格子振動以外で熱容量へ寄与をしているものとしてスピンや電子が考えられます。これらがこの熱容量逆転の原因の一端を担っているものと考えられます。そこで、それらの一つ、電子比熱を検討してみました。 $(T^2 - C_p/T)$ プロットの切片から電子比熱係数を見積もり、その差を Fig.4 に破線で示しました。Fig.4 の点線は $(T^2 - C_p/T)$ プロットの傾きから見積もったデバイ温度をもとにして、鉄の量の違いで生じた格子振動による熱容量の差を粗く見積もったものです。この点線で先の破線を補正した熱容量

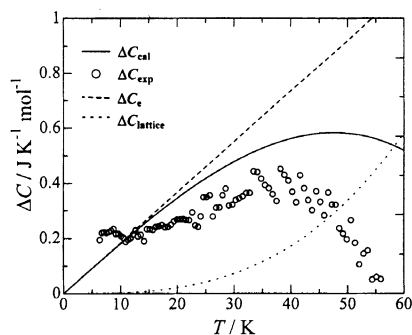


Fig.4 Comparison of calculated (solid line) with experimental (circle) differences of heat capacities between $\text{Fe}_{0.21}\text{NbS}_2$ and $\text{Fe}_{0.14}\text{NbS}_2$. Broken line is the electronic contribution ($\Delta C_e = C_{e,0.14} - C_{e,0.21}$) and dotted line the lattice one ($\Delta C_{\text{lattice}} = -(C_{\text{lattice},0.14} - C_{\text{lattice},0.21})$)

の差が、Fig.4 の実線となります。図中の丸は測定から得られた熱容量の差を示しています。40 K 以上の温度では組成が 0.21 の試料における相転移のすそが入ってきますので大きく減少していますが、それ以下の温度では粗い近似で得られた曲線とよく似た傾向を示すことがわかりました。この系では電子が半分詰まった二硫化ニオブ d_{z^2} バンドにインターカレーションした鉄から電子が移動します。その半分詰まった場合の状態密度を最大として、 d_{z^2} バンドに電子が入るとフェルミ面の状態密度は急速に減少します。鉄の量が増えると供給される電子の数も増えるので、状態密度で決まる電子比熱は逆に小さくなります。こうして熱容量の逆転を説明することができました。

今回は多くの試料量を必要とするため粉末試料で熱容量測定を行いました。機会があれば単結晶を用いた熱容量測定を行ってみたいと思います。

参考文献

山村泰久, 渡辺裕和, 辻 利秀, 小矢野幹夫, 片山信一, 齋藤一弥, 俣徠道夫, 日本物理学会 1998 年秋の分科会 (沖縄), 26aYK-11(1998).

(山村泰久)