

プロジェクト名：低キャリア層状希土類化合物の創成

プロジェクト代表者：小坂 昌史（理工学研究科・准教授）

1 研究目的

比較的局在した軌道を持つ、希土類元素の 4f 電子状態は「重い電子系超伝導」や「多極子秩序」など物性物理学上、重要な現象が発現する舞台となっている。申請者は 2007 年度に希土類イッテルビウム化合物 YbAl_3C_3 において、4f 電子系としては初めてとなる幾何学的フラストレーションを背景としたスピナー重項の形成を見いだした。スピナー重項基底状態が発現した背景には、低次元的な層状結晶構造、そしてキャリア（伝導電子）が極めて少ないというこの物質特有の性質が大事な役割を果たしている。本研究では層状結晶構造を持つ希土類化合物の探索を行い、その純良結晶の育成を第一の目標とし、様々な物性測定を行うことにより、新奇な電子状態の発掘を目指すものである。

2 研究方法

層状構造を持つ希土類化合物を作成するためには、構成元素に原子半径の比較的小さい軽元素を含めることが有効に働く。今回は主に次の 3 課題を行った。(1) 昨年度作成に成功した $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ 中に 2 種類存在する Yb サイトのうち片方を Ca^{2+} で置換した物質の作成とその物性測定 (2) P を含んだ希土類 3 元化合物の探索、純良結晶育成とその物性測定 (3) $\text{Ce}_2\text{Ni}_5\text{C}_3$ の極低温における圧力効果測定。(1) に関しては磁性を担う Yb^{3+} サイトの役割を明らかにするため、またほぼ絶縁体である $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ に対してキャリアドーピングの可能性を探るために行う。(2) は電気陰性度の高い P を含む新しい希土類燐化物を作り、低キャリア状態の実現を狙った。(3) は層状結晶構造を持つ物質での相互作用の変調を、圧力により誘起した際の振る舞いを調べるために行った。

試料作成は高融点金属坩堝を用いた密閉環境での育成、気相輸送法や化学輸送法、種々の低融点金属元素を用いたフラックス法など様々な方法で行った。

3 結果とまとめ

(1) 原料である元素とフッ化物を $\text{Yb}:\text{YbF}_3:\text{CaF}_3:\text{S}$ を 4:2:3:6 の割合で秤量し、熱処理することで $\text{CaYb}_2\text{F}_4\text{S}_2$ の単結晶を育成することに成功した。0.4K 以上の 9T までの磁場下における比熱測定の結果から、 $\text{CaYb}_2\text{F}_4\text{S}_2$ においても残留エントロピーが磁場により解放される様子が観測され、そのエントロピーの大きさもほとんど $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ の場合と同じであることが分かった。よって、Ca で置換したサイトの Yb の価数は 2 価であり磁性に関与していないことを明らかにできた。伝導特性は絶縁体的な傾向は変わらないものの、試料によっては導電性を示すものも現れ、キャリア濃度制御の可能性もあることもわかった。

(2) 金属ルツボ密閉法と金属フラックス法を組み合わせることにより、 RNiP の純良試料の育成に成功した。 RNiP に関する物性報告は今までになく、今回が初めての報告となる。作成に成功した希土類元素は $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$ である。中でも Ce と Sm に関しては単結晶の育成に成功した。図 1 は六方晶の c 面に電気抵抗測定用のセッティングを施した SmNiP の写真である。その結晶構造を図 2 に示す。希土類のサイトは 2 種類あり、それぞれのサイトが構成する希土類層と Ni と P で構成される層が交互に

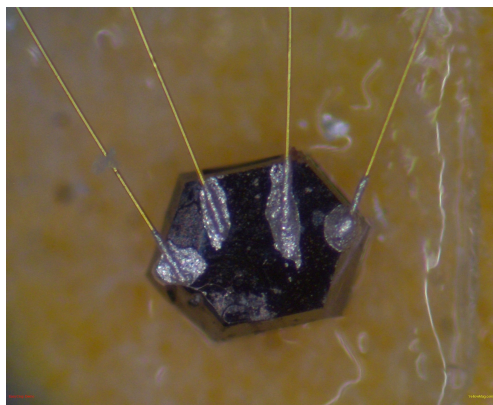


図 1. SmNiP の単結晶試料の写真。
電気抵抗測定用の端子を付けたところ。

c 軸方向に積層した構造をしている。磁化測定を行った結果、Pr を除く全ての $R\text{NiP}$ において磁気秩序が観測され、Ce 以外は明らかな強磁性転移を示すことが判明した。Tb、Dy、Er に関しては、はっきりした磁気構造の逐次転移に伴う異常が帯磁率の温度依存性に観測されている。図 3 に CeNiP の電気抵抗の温度依存性を示す。 CeNiP の電気抵抗率の絶対値は、結晶格子の寄与を示す LaNiP に比べ大きな値を持ち、その寄与を差し引いた CeNiP の電気抵抗率の磁気的な成分は約 100K 付近と 10K 付近にピーク構造を持つ。これは Ce 系近藤物質に特徴的な振る舞いといえる。磁気秩序温度は、比熱測定の結果から 5K 付近であることが分かっている。奇妙なことに、帯磁率の温度依存性は低温で強磁性的な急な立ち上がりを示すものの、磁化曲線は強磁性的とは言い難く、転移温度よりも十分低い温度でさえ、磁化は磁場に対して緩やかな上昇を示すことが分かった。よって、 CeNiP の秩序相は単純な磁気構造でないことが示唆される結果となった。キャリア濃度に関しては、 $R\text{NiP}$ では残念ながら低キャリア状態は実現しなかった。

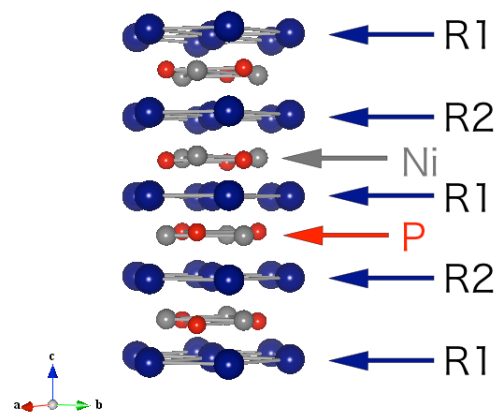


図 2. $R\text{NiP}$ の結晶構造。

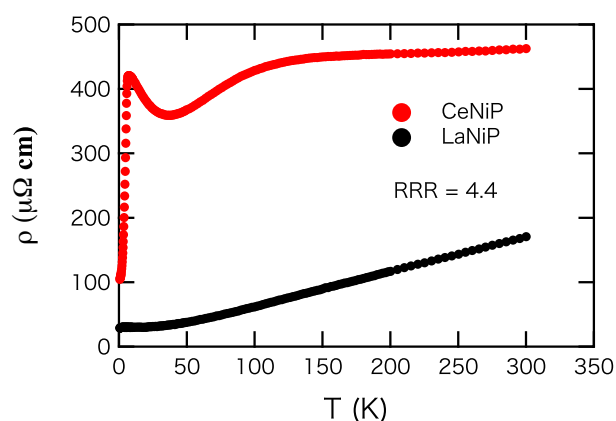


図 3. CeNiP および LaNiP の電気抵抗率の温度依存性。

(3) 図 3 に $\text{Ce}_2\text{Ni}_5\text{C}_3$ の 5.2 GPa までの超高圧下における交流帯磁率測定の結果を示す。本測定は東京大学物性研究所のパームキュービックアンビセルを用いて極低温環境下で行った。 $\text{Ce}_2\text{Ni}_5\text{C}_3$ は常圧で $T_c = 2.3\text{K}$ の強磁性体であるが、圧力の増加とともに T_c は減少し、3.6 GPa 以上では消失する。それと同時に、 T^* で示した新たな異常が出現し、それは圧力と共に高温側に移動することが明らかになった。交流帯磁率の周波数や磁場依存性から新しく出現した相は反強磁性相の可能性が高いと結論付けられる。

4 成果発表

- [1] A. Yamada *et al.*, Pressure-induced ferromagnetic to antiferromagnetic phase transition in $\text{Ce}_2\text{Ni}_5\text{C}_3$: Solid State Commun. **150** (2010) 725.
- [2] 小坂昌史ほか, $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ の単結晶育成と物性, 日本物理学会 2009 年秋季大会.
- [3] 近藤健司ほか, $R\text{NiP}$ ($R=\text{Ce}, \text{Nd}$) の磁性, 日本物理学会 2009 年秋季大会.
- [4] 山田篤ほか, 強磁性体 $\text{Ce}_2\text{Ni}_5\text{C}_3$ の圧力下物性, 日本物理学会 2009 年秋季大会.
- [5] 七宮史崇ほか, YbAl_3C_3 の相転移点近傍における磁場中弾性特性, 日本物理学会 2009 年秋季大会.

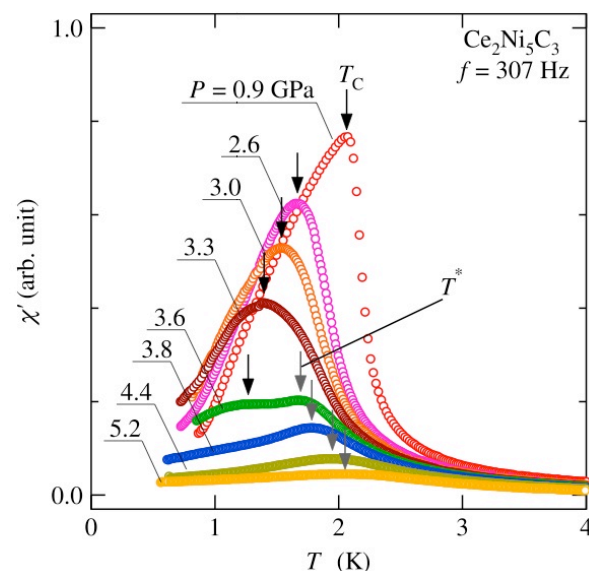


図 4. $\text{Ce}_2\text{Ni}_5\text{C}_3$ の各圧力における交流帯磁率の温度依存性。