

プロジェクト名：3 元希土類リン化合物における磁性と伝導の研究

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

リン(P)を構成元素に含む化合物では、リンの p 電子と磁性原子の $4f$ または $3d$ 電子との相互作用による興味深い物理現象が近年観測されている。希土類元素を含む、スツクテルダイト型化合物 RT_4P_{12} (R : 希土類元素, T : 遷移金属元素等) では非従来型の超伝導現象や軌道秩序、また鉄ヒ素系超伝導物質における、同じプニクトゲンに属するヒ素をリンに置換した系で発現する超伝導と強磁性の共存などが挙げられる。本研究では、新たな希土類リン化合物の開発を軸に、精密な磁化、比熱、電気抵抗、ホール効果測定などの基礎物性測定を行い、 $p-f$ 相互作用由来の特異な現象を探索していくことを目的とする。

これまでに、物性報告が成されたリン化合物の数は他の化合物に比較して極めて少ない。様々な組成を持つ 3 元素 ($R-T-P$) の選択の仕方は無数にあり、まだ見ぬ特性が隠された希土類リン化合物を発見することを目標とする。リンは電気陰性度の高い元素であるため、化合物中の伝導電子濃度が通常金属の $1/1000$ 程度の低キャリア物質になることがある。申請者が以前発見した低キャリア物質の $YbAl_3C_3$ では、希土類化合物初のスピндаイマー基底状態が見つかっている。3 元希土類リン化合物では、超伝導現象のみならず、磁性と伝導が織り成す新たな電子基底状態が実現する可能性が秘められている。-

2 研究方法

リンは高温での蒸発が極めて激しいために、試料作成にはかなりの困難を伴う。特に純良な結晶を作るためには様々な工夫が必要であり、それができる研究機関の数は限られ、物性報告例が少ないのが現状である。申請者はモリブデン等の高融点金属製のルツボに、試料原料を密閉する手法を用いることにより、蒸発の問題をクリアした。さらに、日本国内では用いられていない、金属リチウムを溶媒としたフラックス法により $CeNiP$, $SmNiP$ 等の単結晶を世界で初めて育成に成功した実績を持っており、種々の方法を用い試料作成を行っていく。

得られた試料を用いて比熱測定、磁化測定を行い、新規に作成する 3 元希土類リン化合物の電子状態を明らかにしていく。

3 結果とまとめ

- これまでに物性報告の一切存在しない、 $YbPtP$ の単相試料の育成に成功した。図 1 に試料の電子顕微鏡写真を示す。中には $10\mu m$ 程度の単結晶の集まりも見られた。図 2 に X 線構造解析より決定した $YbPtP$ の結晶構造を示す。六方晶の空間群 $P\bar{6}m2$ に属し、 c 軸方向に Yb 層、PtP 層が交互に積層した構造をもつ。格子定数は $a = 4.077 \text{ \AA}$, $c = 3.777 \text{ \AA}$ と求まった。

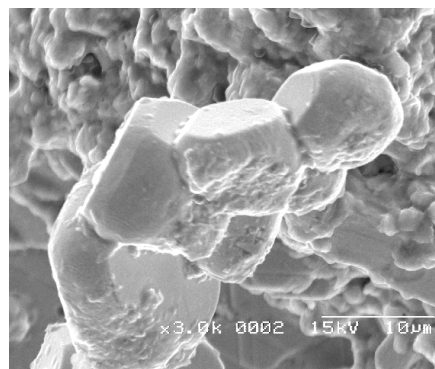


図 1. $YbPtP$ の電子顕微鏡写真

- 図3にYbPtPの比熱測定の結果を示す。 $T = 14\text{ K}$ 近傍で長距離磁気秩序に伴う λ 型の比熱異常を観測した。さらに、磁場中での比熱の温度依存性を測定したところ、転移温度付近の異常は磁場の増加に伴い、不明瞭になるが、転移温度はほぼ変化しないことが明らかとなった。これは、強磁性秩序が生じている時に見られる特長といえる。実際、磁化測定の結果からも 14 K 近傍で帯磁率の急激な上昇が観測され、極低温の磁化過程も強磁性的であることが判明した。帯磁率より見積もられた有効ボーア磁子の値はYb 1原子あたり $4.39\mu_B$ であり、これはYb³⁺の自由イオンの値とほぼ一致することからYbは3価状態であると考えるがよい。また、比熱より求めたエントロピーは転移温度付近で $R\ln 2$ に達しており、Yb原子の結晶場基底状態がクマース二重項であることを示している。磁気転移温度以下で見積もった電子比熱係数は $\gamma = 59\text{ mJ/mol K}$ であり、YbPtPは重い電子系に属することがわかった。今回、観測された 14 K の磁気転移温度は、Yb化合物としては過去の報告と比較して極めて高いといえる。その高い転移温度が実現している背景を明らかにしていくことが今後の課題である。

- YbPtPと同様の結晶構造を持つ、EuNiPの結晶作成にも挑戦した。現在純良化の途中ではあるが、物性測定に耐える多結晶試料を得ることができた。EuNiPも、これまでに物性の報告が成されていない希土類化合物である。化合物中でEu原子はEu²⁺とEu³⁺の価数状態を取り得る。帯磁率の測定から、ほぼEu²⁺の状態であると考えているが、飽和磁化の値はそれと矛盾する結果を得ている。今後、さらに試料の純良化を進め、この矛盾を明らかにしていきたい。

5 成果発表

- [1] 町田阿弓 他, 希土類化合物 Yb₄LiGe₄ の磁性, 日本物理学会 2012 年秋季大会.
- [2] 下村晋 他, TbNiC₂ の X 線磁気散乱, 日本物理学会 2012 年秋季大会.
- [3] 道村真司 他, 偏光制御による多極子秩序物質 CePd₃S₄ の磁場中共鳴 X 線散乱実験, 日本物理学会 2012 年秋季大会.
- [4] 畠中雄紀 他, 六方晶 YbPtP の磁性, 日本物理学会 2013 年春季大会.
- [5] 町田阿弓 他, Yb₃Ge₄ の単結晶育成と物性, 日本物理学会 2013 年春季大会.
- [6] 長谷川友莉香 他, 正方晶 Yb₂MgSi₂ の磁性, 日本物理学会 2013 年春季大会.
- [7] 道村真司 他, 磁場中共鳴 X 線回折による希土類硫化物 DyPd₃S₄ の多極子秩序研究, 日本物理学会 2013 年春季大会.

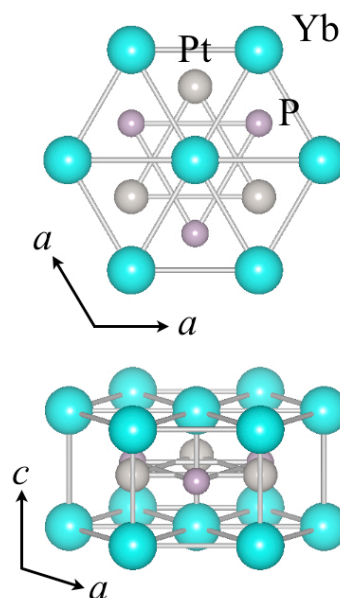


図2. YbPtPの結晶構造

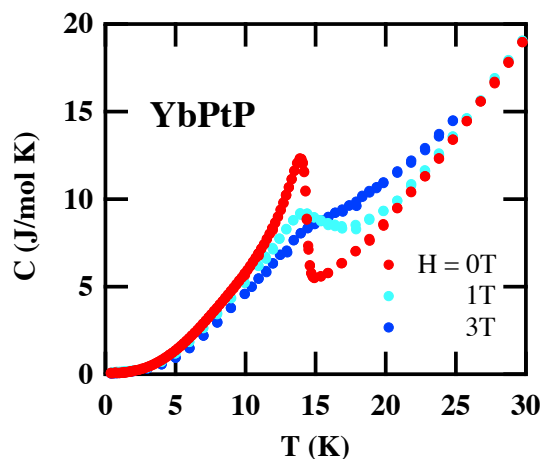


図3. YbPtPの各磁場における比熱の温度変化