

# 炭素を含む希土類強相関電子系物質の開発

## Development of strong correlated rare earth carbides

プロジェクト代表者：小坂 昌史・理学部・助教授

Masashi Kosaka, Faculty of Science, Associate Professor

### 1 はじめに

元素を並べた周期表を見ると下方に希土類・アクチノイドと呼ばれる系列の元素群がある。この元素群はf軌道に電子が不完全に詰まっているのが特徴で、このような元素を含む化合物では新しいタイプの超伝導や磁性が観測されている。申請時の研究目的は炭素を含む希土類化合物の開発であり、特に希土類ではYb（イッテルビウム）に注目して物質探索と結晶作成法の確立を目指すというものであった。Yb化合物はその電子状態の特異性から古くから魅力的な研究対象となっている。しかしながら、Yb元素は蒸気圧が高く、また炭素は融点が高い。そのため、これらの元素を含む希土類間化合物の作成は非常に困難となり、これまでにほとんど報告がなされておらず、物質探索においては空白の領域となっていた。申請者はこの領域の物質が興味深い物性を示すことを期待し探索を続けていた。今回、新規に単相試料の作成に成功した $\text{YbAl}_3\text{C}_3$ において物理的に重要と考えられる発見について報告する。それは、電子の占有するf軌道が整列する現象（f電子の雲が整列する現象で、関連分野では「軌道整列」あるいは「四極子秩序」と呼んでいる）である。この軌道整列は電荷・スピンに次ぐ固体中の電子の秩序の一つとして最近注目を浴びている。しかしながら、そのような軌道整列が起こる温度( $T_Q$ )は低いのが常であった。今回の発見で転移温度は初めて液体窒素温度を超え、これまで最高であった $\text{DyB}_2\text{C}_2$ の3倍以上という驚くべき記録更新となった。

### 2 研究経過

$\text{YbAl}_3\text{C}_3$ は六方晶 $\text{ScAl}_3\text{C}_3$ 型結晶構造を持ち、Yb, Al, Cの層が2次的にc軸方向に積層する層状化合物である。 $\text{YbAl}_3\text{C}_3$ の作成報告は過去に1例のみ報告されていたが、不純物も含まれており、物性としてはほとんど明らかになっていなかった。本研究において様々な作成法を試み、アルゴン雰囲気とともに石英管に坩堝ごと封入し、熱処理過程を工夫することにより単相の試料を得ることに初めて成功した。測定は先端物質科学研究センターの複合環境物性測定システムを用い、室温から0.4Kの温度範囲で比熱、電気抵抗率測定を行った。また、同センターのSQUID量子干渉磁束計を用い、2Kから室温までの磁化測定を行った。その結果、極低温まで磁気秩序化は観測されなかった。しかしながら、80Kという希土類化合物においては非常に高い温度で比熱に相転移を示唆する明らかな異常を観測した(図1)。この異常は比熱のみに顕著に現れ、他の磁化、電気抵抗などの測定結

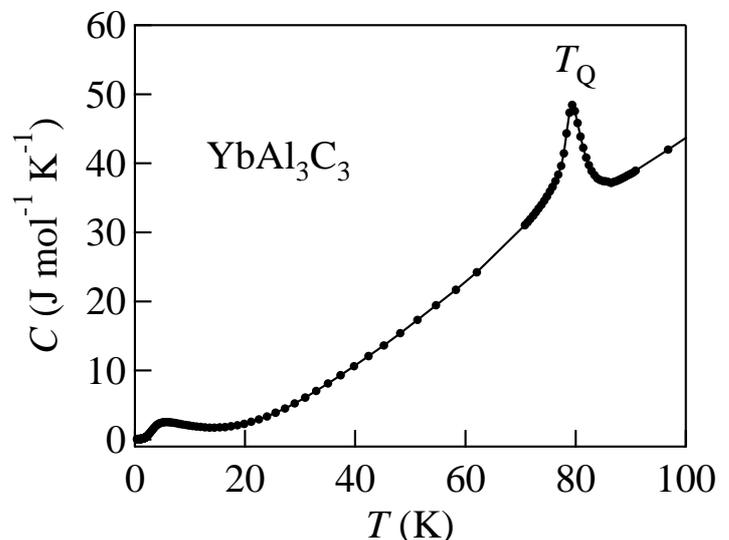


図1.  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$ の比熱

果には僅かに観測されるのみであった。よって、この 80Kの相転移は磁気秩序以外のものと考え、岩手大学工学研究科の物性グループに超音波による弾性定数の測定を依頼した。その結果、用いた試料は多結晶ながら 80Kにおいて横波、縦波の両モードにソフト化が観測され、この相転移はYbの持つ四極子モーメントが秩序化する、軌道整列（四極子秩序転移）であることを明らかにした。また、東北大学グループに粉末中性子回折の実験を依頼し、80Kの転移は磁気転移ではないことを実験的に確認した。そして、結晶構造の変化も 80Kでは生じていないことが分かった。このことは軌道整列の様子を知る上で大きな手がかりになる。なぜなら、構造変化を伴わない場合は四極子の向きが交互に整列する反強四極子秩序 (AFQ)である可能性が高いからである。さらに、海外先進教育支援プログラムで申請者が現在滞在中の米国フロリダ国立強磁場研究所で行った実験から、磁気相図が代表的なAFQ化合物であるTmTeと酷似していることを明らかにした。以上の結果を総合すると、YbAl<sub>3</sub>C<sub>3</sub>は 80Kで反強四極子秩序を生じている可能性が濃厚であるといえる。

### 3 まとめ

四極子秩序転移温度を記録的に更新する物質を発見したことは物理的に非常に重要な意味を持つ。図 2 は横軸に年代、縦軸に軌道整列が起こる転移温度を取ってこれまでに報告された物質を示している。見てわかるように、これまで報告されているほとんどの物質では転移温度は 10 K以下である。図中の UNiSn と UCu<sub>2</sub>SnはT<sub>Q</sub>で磁気秩序化も同時に起こっているので除くと、純粋な四極子秩序の最高転移温度はこれまでDyB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>の 24.7 Kであった。YbAl<sub>3</sub>C<sub>3</sub>はDyB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>の転移温度を約 3 倍強更新し、液体窒素温度をも超えた 80Kで秩序化する。この事実は、これまでには弱いと考えられていた軌道整列を引き起こす相互作用は、条件さえ整えば、非常に強い相互作用になり

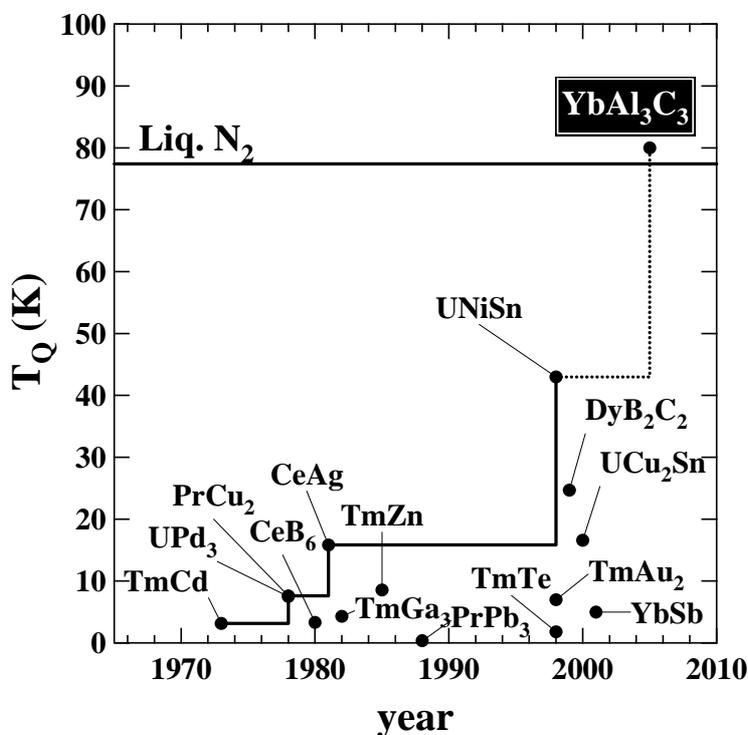


図 2. 四極子秩序温度の年代による推移

うることを示している。この成果は日本物理学会の欧文誌Journal of Physical Society of Japanの 9 月号に掲載され、”Papers of Editors’ Choice”に選ばれた。また、科学新聞の 9 月 23 日号の一面に記事が掲載された。

現段階では今回報告されたYbAl<sub>3</sub>C<sub>3</sub>において軌道整列を直接的に観測したわけではなく、行った多種類の測定からの推測である。今後、質の良い単結晶を作って、さらに検証することが必要である。しかしながら、銅酸化物高温超伝導体の出現により飛躍的に超伝導転移温度が上昇した状況を彷彿とさせる今回のYbAl<sub>3</sub>C<sub>3</sub>の登場は電子の軌道整列に関して新しいドアを開くものと期待できる。