

プロジェクト名：軽元素を含んだフラストレート希土類化合物の探索

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

希土類化合物の YbAl_3C_3 において、結晶格子の幾何学的フラストレーションを背景とした、スピンドダイマー (2つのスピンの対を作ることによって、非磁性一重項基底状態になること) が f 電子系として、初めて形成されていることを中性子非弾性散乱実験によって明らかにした。このような現象が生じる要因の一つとして、層状的な結晶構造を YbAl_3C_3 がとっていることが挙げられる。本研究では、層状構造を持つ新しい希土類化合物の探索とその電子状態を調べることを目的とする。

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小さい軽元素を含めることが有効に働く。 YbAl_3C_3 においても、軽元素の C (カーボン) と Al (アルミニウム) が含まれている。物質探索の方針は軽元素を含む 3 元化合物に設定し、希土類元素は 2 価と 3 価を取り得る興味深い電子状態を持つ Yb (イッテルビウム) とした。試料作成においては、Yb やいくつかの軽元素が比較的低い沸点を持つため、アーク炉などの開放系で融解すると原料が蒸発してしまう。そこで、高融点金属であるモリブデンを加工してルツボを製作し、その中に原料を入れ、溶接によりアルゴンガス雰囲気下で密閉する手法をとった。密閉したルツボは電気炉や高周波炉により $1000^\circ\text{C} \sim 2000^\circ\text{C}$ に加熱され、徐冷をすることで試料を作成した。いくつかの試料はその後さらに、気相輸送法や化学輸送法で熱処理を施した。

3 結果とまとめ

様々な組み合わせの中から、F (フッ素) と S (硫黄) を含む希土類 Yb (イッテルビウム) 化合物 $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ の単結晶育成に成功した。この物質は 2000 年に T. Schleid 等によって結晶構造が報告されているのみで、物性の測定はなされていない。 $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ の結晶構造を図 1 に示す。X 線回折実験の結果、空間群 $I4/mmm$ に属する正方晶構造を持つことが分かった。また、Yb 原子は 2 種類のサイトを占めており、 YbF_2 と YbFS からなる層が積層した構造と見なすこともできる。F と S はそれぞれ、1 価並びに 2 価の陰イオンであるため、Yb1, Yb2 サイトに位置する Yb 原子はそれぞれ Yb^{2+} と Yb^{3+} の価数状態を取っていることが予想される。異なった価数状態を持つ Yb 原子が同一結晶内に共存する物質は珍しい。

図 2 に作成した $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ の結晶の写真 (透明に見える部分は、X 線回折装置に取り付けるためのガラス製の治具) を示す。薄い板状の単結晶であり、c 面で劈開したものが

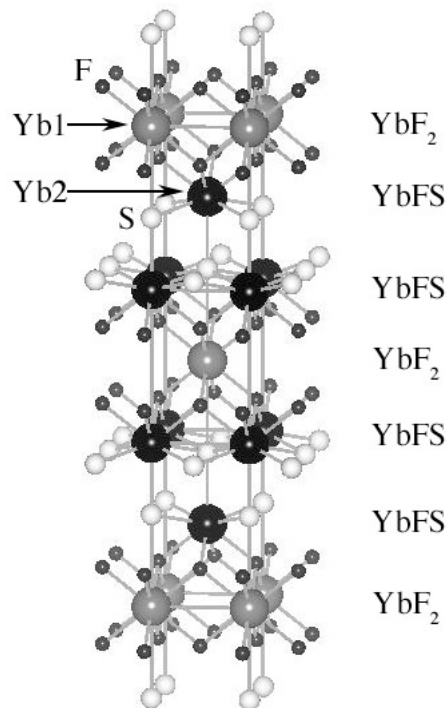


図 1. $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ の結晶構造。

多数析出した。色は黒光りしており、金属光沢があるとは言い難い。電気抵抗測定の結果は室温付近において半導体的な温度変化を示すものの、絶対値が大きく絶縁体に近いことがわかった。

図3に帯磁率の温度依存性を示す。c面が磁化容易方向であることがわかる。2Kまでの測定において、磁気相転移のような異常は観測されず、低温までキュリー・ワイス的な振る舞いを示している。その後行った、0.5Kまでの磁化測定においてもこの振る舞いは変わらず、極低温まで常磁性状態を示すことが分かった。これは、電気伝導性が絶縁体に近く、キャリアが少ないために、Yb間の磁氣的相互作用が十分に働いていないためだと考えられる。

磁化測定では、何ら異常が観測されなかったものの、比熱測定では低温で特徴的な振る舞いが観測された(図4)。まず、無磁場において1K付近にブロードな異常が現れた。さらに、磁場を加えると、この異常は増強され、ピークの値は次第に高温側へ移動していく。あたかも、低温まで開放されなかった残留エントロピーが磁場によって顕在化したような様相を示す。

現在のところ、この異常はYb2サイトに位置するYb³⁺の結晶場分裂によるものではないかと考えている。比熱のピーク値から見積もると、結晶場第一励起状態は約3Kと極めて基底状態近傍に位置していることになる。今後、この仮説が正しいかどうか実験を進め検証を重ねていく予定である。もし、仮説が正しく、第一励起状態が近接している場合には、Yb₃F₄S₂に何らかの手法でキャリアが注入できれば、電子状態の相転移が出現する可能性が有り、f電子系の研究としてはこれまでに例のない、新たな展開が期待できると考えている。

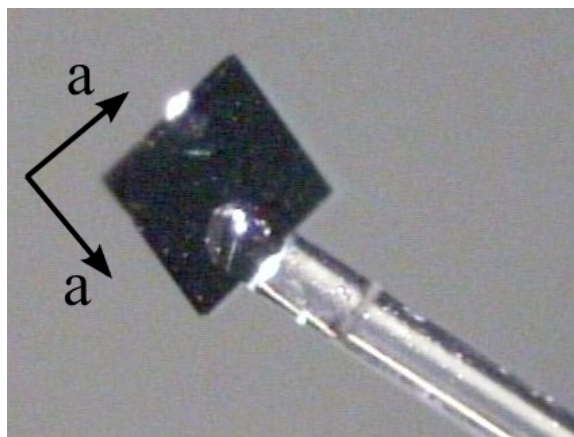


図2. Yb₃F₄S₂の単結晶試料の写真。

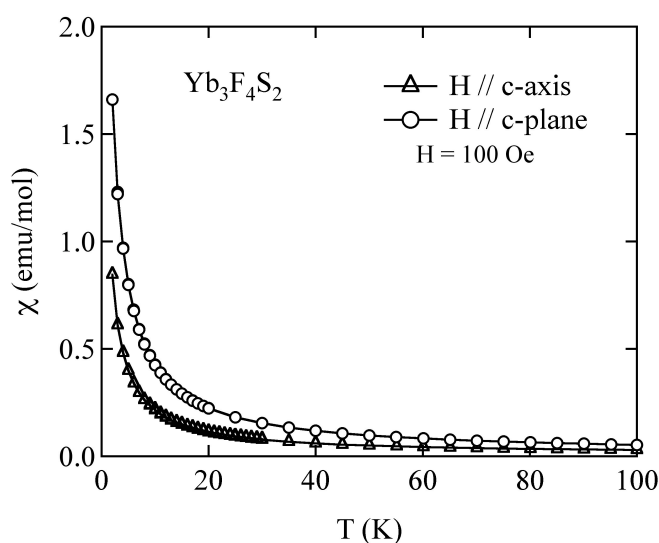


図3. Yb₃F₄S₂の帯磁率の温度依存性。

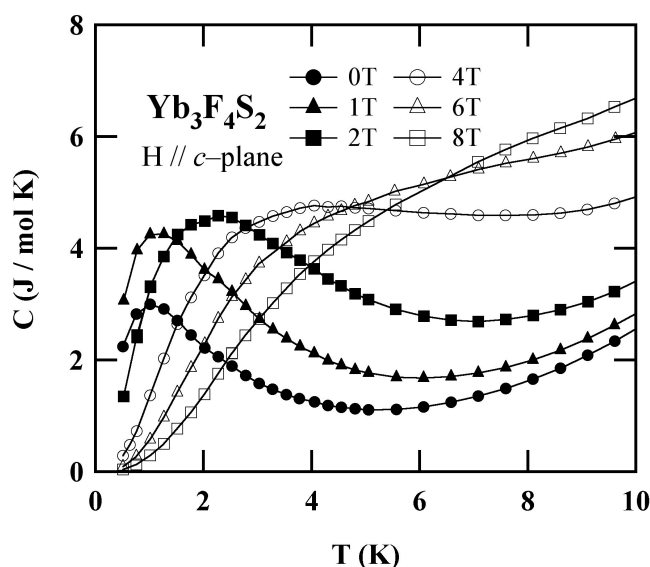


図4. Yb₃F₄S₂の各磁場における比熱の温度依存性。