

# プロジェクト名：層状希土類化合物における新奇秩序相の探索

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

希土類化合物は比較的局在した 4f 電子の電荷・軌道・スピンの 3 つの自由度を通して「重い電子系超伝導」、「多極子秩序」などの物性物理学上、重要な秩序状態が実現する舞台となっている。申請者は近年、スピナー重項状態を 4f 電子系物質としては初めて基底状態に持つ  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  を見出した。スピナー重項状態の発現には、これまで研究対象とされてきた希土類化合物にはなかった、2 次元な層状結晶構造と伝導電子濃度の低い、低キャリアー状態という両性質を併せ持っていることが深く関与していると考えられる。本研究では、 $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  の電子状態の更なる実験的研究と  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  と同様な特長を持つ物質の探索を行う。また、昨年度に合成に成功した  $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$  試料の純良化とその詳しい物性測定を行う。

## 2 研究方法

層状構造を持つ  $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$  並びに新たな Yb 系の化合物作成には、低融点金属元素を溶剤として用いるフラックス法、モリブデンなどの融点の高い金属ルツボに原料を封入し、熱処理する密閉ルツボ法、ヨウ素などの輸送剤を用いる化学輸送法など様々な作成手法を用いた。物質探索の範囲は、Yb を初めとする希土類元素と Al, Zn, Ga, In, Sn 等の金属元素、B, C, O, F, P, S 等の軽元素からなる 3 元化合物に設定した。

$\text{YbAl}_3\text{C}_3$  の中性子非弾性散乱実験をイギリスのラザフォード・アップルトン研究所にて行った。使用した分光器は広い運動量空間のエネルギー依存性を一度に測定できる特長を持っている。実験では 80K で生じる微小な構造相転移近傍での散乱スペクトルの温度変化と、極低温下でのスピナー重項基底状態形成に伴う、スピン三重項励起状態の発達を重点的に観測した。

## 3 結果とまとめ

### (1) $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$

様々な作成手法と作成条件にて純良化を試みた結果、モリブデン金属ルツボに試料原料を封入し、電気炉で予備合成をした後、ヨウ化カリウムを輸送剤とした化学輸送法で純良な単結晶を作成することに成功した。結晶構造を図 1 に、結晶の写真をその右下の挿入図に示す。明らかになった  $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$  の結晶構造は  $\text{YbF}_2$  と  $\text{YbFS}$  の積層構造と見なすことができる。Yb 原子は 3 価と 2 価の陽イオン状態を取ることができ、価数のバランスから Yb(1)が  $\text{Yb}^{2+}$ 、Yb(2)が  $\text{Yb}^{3+}$  である可能性が示唆されていた。

比熱の温度変化の磁場依存性を測定した結果を図 2 に示す。零磁場では温度 1K 付近にショットキー型のブロードな比熱異常を観測した。この異常の起源は、第一励起状態が基底状態にかなり接近している (温度エネルギーに換算して 3K 程度) ためだと現時点では考えている。さらに、この比熱の山は磁場の増加とともに高温側に移動することが明らかとなった。図 2 か

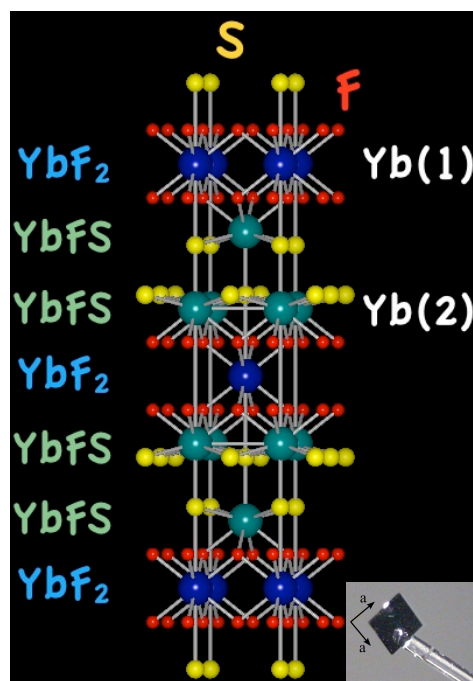


図 1.  $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$  の結晶構造

ら総エントロピーを見積もると、零磁場に比べ磁場中で著しく増大することから、零磁場では極低温下でも凍結されない残留エントロピーが存在することがわかった。また、エントロピー変化からは Yb サイトは明確に  $\text{Yb}^{2+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  状態に分かれているわけではなく、両者の混在を支持する結果となっている。さらに、極低温下での磁化測定を行い、 $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$  は 0.5K までの測定において磁気秩序を示さず、キュリー・ワイス的な磁化の温度変化が 0.5K まで観測された。

## (2) $\text{YbAl}_3\text{C}_3$

スピン-重項基底状態を持つ  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  における構造相転移温度 80K 前後での中性子非弾性散乱スペクトルの結果を図 3 に示す。図中にはフォノンの寄与を見積もるための  $\text{LuAl}_3\text{C}_3$  のスペクトルも併せて載せてある。80K を境にして、高温では 33meV 付近に一つのピークとして見える磁気励起が、80K 以下では 2 つに分裂していく様子が明確に捉えられた。これは、80K の構造相転移で 4f 電子状態に変化が生じていることを示している。現在、解析を進めている最中であり、詳細なモデルの構築はこれからであるが、80K 以下で結晶場基底状態に変調が生じ始めているのではないかと考えている。

## (3) 軽元素 B, C, O, F, P, S 等を含む Yb 化合物の探索

様々な組み合わせを行い、研究年度中に Yb-B-C からなる 3 元化合物の針状の単結晶を亜鉛を溶媒としたフラックス法で作成することができた。EDX による組成分析を行い、およそその組成比は判明したものの、結晶構造の特定にはまだ至っていない。磁化測定の結果、7K 以下において温度の上げ下げで磁化に履歴が生じ、3K 以下で磁化が減少することが分かった。現時点では強磁性的なクラスターガラスが低温で出現しているのではないかと考えている。

## 4 成果発表

- [1] D.T. Adroja, M. Kosaka *et al.*, *Inelastic neutron scattering study of spin gap formation in  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$* , International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 2010 June 27-July 2.
- [2] 七宮史崇ほか,  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  のパルス磁場中超音波測定, 日本物理学会 2010 年 秋季大会.
- [3] 三上和幸ほか, 希土類化合物  $\text{GdNiC}_2$  の磁場中相図, 日本物理学会 2010 年 秋季大会.
- [4] 今城亜弥ほか, 六方晶希土類化合物  $\text{RNiP}$  の磁性, 日本物理学会 2011 年 第 66 回年次大会.
- [5] 下村晋ほか,  $\text{GdNiC}_2$  の変調構造と逐次相転移, 日本物理学会 2011 年 第 66 回年次大会.
- [6] 松波雅治ほか,  $\text{YbAl}_2$  の角度分解光電子分光, 日本物理学会 2011 年 第 66 回年次大会.
- [7] M. Kosaka *et al.*, *Spontaneous strain in ferroquadrupolar phase of  $\text{TmAu}_2$* , J. Phys.: Conf. Ser. **273** (2011) 012137 (4 pages).

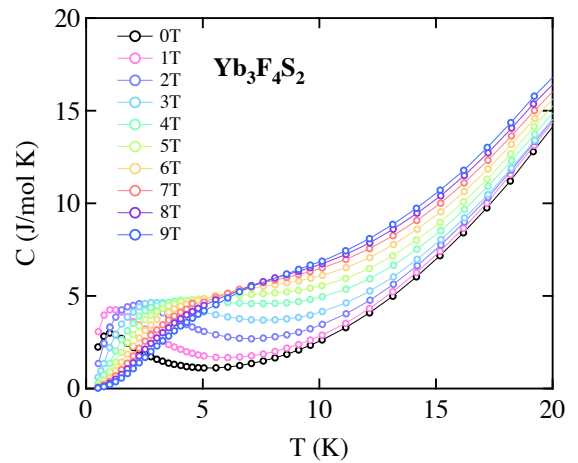


図 2.  $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$  の比熱の温度変化の磁場依存性

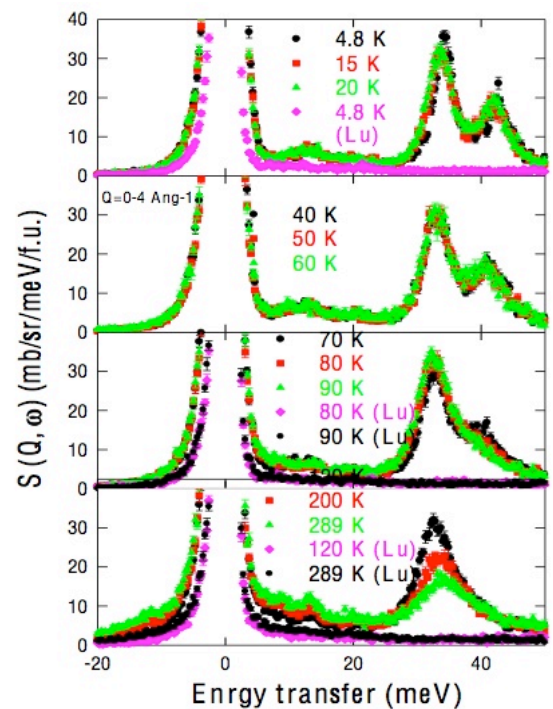


図 3.  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  の中性子非弾性散乱スペクトルの温度依存性