

氏名	沼倉 凌介
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記号番号	博理工甲第 1119 号
学位授与年月日	平成 31 年 3 月 20 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	希土類 R -Mg-Si 系三元化合物の開発とその磁性と伝導の研究
論文審査委員	委員長 准教授 小坂 昌史 委員 教授 佐藤 一彦 委員 准教授 谷口 弘三 委員 教授 酒井 政道

論文の内容の要旨

希土類化合物が示す磁性は希土類金属元素の $4f$ 電子に由来する。同じく磁性を示す、遷移金属元素の $3d$ 電子は遍歴的であるのに対し、 $4f$ 電子は局所的な性質を持っている。 $4f$ 電子間の相互作用は伝導電子を媒介とした間接的な RKKY 相互作用が支配的であり、多くの希土類化合物ではその相互作用により、低温で磁気的な長距離秩序状態が安定化する。伝導電子が少ない少数キャリア系では、RKKY 相互作用による長距離秩序の形成が抑制され、短距離の磁気相関が物性に重要となってくる。短距離相関が強く現れる系では、一次元ハイゼンベルグ反強磁性体の理解に大きく貢献した Yb_4As_3 や、 Yb^{3+} の二次元三角格子を持つ YbAl_3C_3 における、幾何学的フラストレーション効果を背景としたスピン一重項状態の出現など物理的にも重要な物性が観測される舞台となっている。

そこで本研究では少数キャリア系の実現を目指し、Zintl 相と呼ばれる化合物群に注目して物質の合成を進めてきた。Zintl 相とは、アルカリやアルカリ土類金属、希土類金属などの電気的に陽性な金属元素と Si、Ge やプニクトゲンのように比較的弱い電気的に陰性な元素によって構成される化合物群である。化合物中では電気陽性の金属がイオン化し、電気陰性の原子がオクテットルールに従うように共有結合することによって、Zintl アニオンと呼ばれるアニオンクラスターを形成する特徴をもっている。このため、Zintl 相では価数バランスが取られることとなり、絶縁体と金属の中間の少数キャリア系となる物質が多い。本研究では、物性の報告例がほとんど無い三元系である、希土類金属 R とアルカリ土類金属の Mg、電気陰性元素として Si を用いた R -Mg-Si 系での物質開発を行った。

希土類 R -Mg-Si の三元系では、Si の融点 (1410°C) 以上の熱処理を行うと、融点の高い R と Si の 1:1 の化合物である RSi が優先的に生成される傾向にあり、組成比通りの融液状態からの試料作成は極めて困難なことがわかった。 RSi は 1400°C 以上で生成される化合物であるため、低い温度領域での熱処理であれば融液状態から三元化合物の合成が可能であると考え、フラックス法による試料作成を試みた。一般的にフラックス法に用いられる溶媒には Sn や Pb のような蒸気圧が低い金属元素が好まれるが、今回は元素の相性により不向きであった。そのため構成元素である Mg (融点: 650°C) を溶媒に用いた自己フラックス法によって試料作成を行った。Mg は蒸気圧が高いため高融点金属の Mo を用いて作成した金属るつぽに密封して熱処理を行った。合成の結果、 R_2MgSi_2 ($R=\text{Gd-Lu}$) と $\text{Eu}_2\text{Mg}_4\text{Si}_3$ の二種類の三元化合物の合成に成功した。この合成

によって Yb_2MgSi_2 と $\text{Eu}_2\text{Mg}_4\text{Si}_3$ の二つの化合物に関して、物性測定可能なサイズの比較的大きな単結晶試料を得ることができた。 Yb_2MgSi_2 は $0.8\text{mm} \times 0.8\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 程度のプレート状の単結晶、 $\text{Eu}_2\text{Mg}_4\text{Si}_3$ は $\phi 0.2\text{mm} \times 3\text{mm}$ 程度の針状の単結晶であった。

希土類元素のシリーズを通じた試料合成によって、 $R\text{-Mg-Si}$ 系の 1:1:1 に近い組成での三元化合物は基本的に $R_2\text{MgSi}_2$ が安定相であることがわかった。しかしながら、 Eu_2MgSi_2 という化合物のみは存在せず、 $R=\text{Eu}$ では $\text{Eu}_2\text{Mg}_4\text{Si}_3$ が安定相であることを明らかにした。 $\text{Eu}_2\text{Mg}_4\text{Si}_3$ はこれまで結晶構造と物性の報告が一切なされていない新物質である。

$R_2\text{MgSi}_2$ ($R=\text{Gd-Yb}$) は正方晶の化合物で、いずれも低温で反強磁性秩序を示すことを明らかにした。 $R_2\text{MgSi}_2$ 系に共通した特徴として、反強磁性秩序に伴い抵抗率が急激に上昇する振舞いを観測した。 $R=\text{Yb}$ が最も顕著な上昇を示す抵抗率の異常は、反強磁性秩序に伴うバンドの再構成によって出現するスーパージョングャップに起因すると考えるのが妥当である。また帯磁率は、 $R=\text{Dy-Yb}$ では T_N 以上でキュリー・ワイス則に従う単純な振舞いを観測した。一方で $R=\text{Gd, Tb}$ では T_N よりも高温側の $T^* \sim 180\text{K}$ ($R=\text{Gd}$)、 $T^* \sim 140\text{K}$ ($R=\text{Tb}$) で帯磁率の急激な上昇を観測した。それぞれの物質について、比熱測定と抵抗率測定では T^* 近傍において異常は観測されず、磁気相転移がその起源ではないことが分かる。この帯磁率の上昇は $4f$ 電子間に働く短距離相関によって形成される磁気クラスターの出現によるものであり、 Tb_2MgSi_2 を用いた中性子回折実験により 50K 付近で相関長が $\xi \sim 34\text{\AA}$ の磁気クラスターを形成していることを確認した。

新物質である $\text{Eu}_2\text{Mg}_4\text{Si}_3$ はエネルギー分散型 X 線分析により組成比を明らかにし、粉末 X 線回折実験結果の Rietveld 解析によって原子位置や占有率等の結晶パラメータの精密化を行い、結晶構造を決定した。 $\text{Eu}_2\text{Mg}_4\text{Si}_3$ は六方晶の化合物で $T_{N1}=9.6\text{K}$ と $T_{N2}=8.4\text{K}$ に転移温度をもつ反強磁性体である。抵抗率は高温側で金属的な振舞いを示すが、 80K 以下で半導体的な振舞いに転じる。また T_{N1} 付近で極大値を示し、磁気秩序に伴って抵抗率は急激な減少を示す。エネルギーギャップの大きさは 30K 程度と非常に小さく、この大きさは一般的な半導体と比べて 1000 分の 1 程度しかない。室温付近では充分無視できる大きさであるため、金属的な振舞いが観測されたと考えられる。

各磁場下における抵抗率の振舞いは相境界である 5 kOe を境に違いが生じた。 5 kOe 以下では、 T_{N1} が低温側へ移動する反強磁性体の特徴が現れた。一方で、 6 kOe では常磁性にもかかわらず 15 K 付近に極大値をもつ。さらに磁場を大きくすることで 15K の異常は高温側へ移動しその変化の大きさも抑制される。この異常は、磁場の印加に伴い常磁性状態が強制強磁性状態へクロスオーバーすることでバンド構造に変化が生じたことに起因している。また反強磁性相と強制強磁性相で異なるバンド構造をもつため、残留抵抗の絶対値が 5 kOe を境に大きく異なる。よって、磁気秩序に伴う抵抗率の減少は磁気転移に伴う磁気散乱の減少のみならず、バンド構造の変化が大きく影響していると考えられる。

一般的に Eu^{2+} を含む化合物では、磁気転移温度付近で $R\ln 8$ 程度の磁気エントロピーの解放が期待されるが、 $\text{Eu}_2\text{Mg}_4\text{Si}_3$ の比熱測定より見積もった磁気エントロピーは T_{N1} 付近で $R\ln 8$ の 75% にしか達していない。また磁化過程では、 T_{N1} よりも高温側の常磁性相においてもメタ磁性転移的な異常が残っている。よって反強磁性転移温度以上での短距離相関の存在が示唆される系と言える。

本研究によって、 $R_2\text{MgSi}_2$ ($R=\text{Gd-Yb}$)、 $\text{Eu}_2\text{Mg}_4\text{Si}_3$ は共に短距離の磁気相関が磁気秩序に至る過程で発達し、輸送現象に特徴のある系であることを明らかにした。

論文の審査結果の要旨

本論文はジントル (Zintl) 相に属する R -Mg-Si 三元系希土類化合物である $R_2\text{MgSi}_2$ ($R=\text{Gd-Lu}$) と $\text{Eu}_2\text{Mg}_4\text{Si}_3$ に関して純良試料の育成と詳細な物性測定より、その特異な電子状態を明らかにしたものである。

希土類化合物が示す磁性は希土類金属元素の $4f$ 電子に由来している。同じく磁性を示す、遷移金属元素の $3d$ 電子は遍歴的であるのに対し、 $4f$ 電子は局在的な性質を持っている。 $4f$ 電子間の相互作用は伝導電子を媒介とした間接的な RKKY 相互作用が支配的であり、多くの希土類化合物ではその相互作用により、低温で磁気的な長距離秩序状態が安定化する。伝導電子が少ない少数キャリア系では、RKKY 相互作用による長距離秩序の形成が抑制され、短距離の磁気相関が物性に重要となってくる。短距離相関が強く現れる系では、一次元ハイゼンベルグ反強磁性体の理解に大きく貢献した Yb_4As_3 や、 Yb^{3+} の二次元三角格子を持つ YbAl_3C_3 における、幾何学的フラストレーション効果を背景としたスピン一重項状態の出現など物理的にも重要な物性が観測される舞台となっている。

そこで本研究では少数キャリア系の実現を目指し、Zintl 相と呼ばれる化合物群に注目して物質の合成を進めてきた。Zintl 相とは、アルカリやアルカリ土類金属、希土類金属などの電氣的に陽性な金属元素と Si、Ge やプニクトゲンのように比較的弱い電氣的に陰性な元素によって構成される化合物群である。化合物中では電気陽性の金属がイオン化し、電気陰性の原子がオクテットルールに従うように共有結合することによって、Zintl アニオンと呼ばれるアニオンクラスターを形成する特徴をもっている。このため、Zintl 相では価数バランスが取られることとなり、絶縁体と金属の中間の少数キャリア系となる物質が多い。本研究では、物性の報告例がほとんど無い三元系である、希土類金属 R とアルカリ土類金属の Mg、電気陰性元素として Si を用いた R -Mg-Si 系での物質開発を行った。

希土類 R -Mg-Si の三元系では、Si の融点 (1410°C) 以上の熱処理を行うと、融点の高い R と Si の 1:1 の化合物である $R\text{Si}$ が優先的に生成される傾向にあり、組成比通りの融液状態からの試料作成は極めて困難なことがわかった。 $R\text{Si}$ は 1400°C 以上で生成される化合物であるため、低い温度領域での熱処理であれば融液状態から三元化合物の合成が可能であると考え、フラックス法による試料作成を試みた。一般的にフラックス法に用いられる溶媒には Sn や Pb のような蒸気圧が低い金属元素が好まれるが、今回は元素の相性により不向きであった。そのため構成元素である Mg (融点: 650°C) を溶媒に用いた自己フラックス法によって試料作成を行った。Mg は蒸気圧が高いため高融点金属の Mo を用いて作製した金属のつぼに密封して熱処理を行った。合成の結果、 $R_2\text{MgSi}_2$ ($R=\text{Gd-Lu}$) と $\text{Eu}_2\text{Mg}_4\text{Si}_3$ の二種類の三元化合物の合成に成功した。この合成によって Yb_2MgSi_2 と $\text{Eu}_2\text{Mg}_4\text{Si}_3$ の二つの化合物に関して、物性測定可能なサイズの比較的大きな単結晶試料を得ることができた。 Yb_2MgSi_2 は $0.8\text{mm} \times 0.8\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 程度のプレート状の単結晶、 $\text{Eu}_2\text{Mg}_4\text{Si}_3$ は $\phi 0.2\text{mm} \times 3\text{mm}$ 程度の針状の単結晶であった。希土類元素のシリーズを通じた試料合成によって、 R -Mg-Si 系の 1:1:1 に近い組成での三元化合物は基本的に $R_2\text{MgSi}_2$ が安定相であることがわかった。しかしながら、 Eu_2MgSi_2 という化合物のみは存在せず、 $R=\text{Eu}$ では $\text{Eu}_2\text{Mg}_4\text{Si}_3$ が安定相であることを明らかにした。 $\text{Eu}_2\text{Mg}_4\text{Si}_3$ はこれまで結晶構造と物性の報告が一切なされていない新物質である。

$R_2\text{MgSi}_2$ ($R=\text{Gd-Yb}$) は正方晶の化合物で、いずれも低温で反強磁性秩序を示すことを明らかにした。 $R_2\text{MgSi}_2$ 系に共通した特徴として、反強磁性秩序に伴い抵抗率が急激に上昇する振舞いを観測した。 $R=\text{Yb}$ が最も顕著な上昇を示す抵抗率の異常は、反強磁性秩序に伴うバンドの再構成によって出現するスーパーゾーンギャップに起因すると考えるのが妥当である。また帯磁率は、 $R=\text{Dy-Yb}$ では T_N 以上でキュリー・ワイズ則に従う単純な振舞いを観測した。一方で、 $R=\text{Gd, Tb}$ では T_N よりも高温側の $T' \sim 180\text{K}$ ($R=\text{Gd}$)、 $T' \sim$

140K ($R=Tb$) で帯磁率の急激な上昇を観測した。それぞれの物質について、比熱測定と抵抗率測定では T 近傍において異常は観測されず、磁気相転移がその起源ではないことが分かる。この帯磁率の上昇は $4f$ 電子間に働く短距離相関によって形成される磁気クラスターの出現によるものであり、 Tb_2MgSi_2 を用いた中性子回折実験により 50K 付近で相関長が $\xi \sim 34 \text{ \AA}$ の磁気クラスターを形成していることを確認した。

新物質である $Eu_2Mg_4Si_3$ はエネルギー分散型 X 線分析により組成比を明らかにし、粉末 X 線回折実験結果の Rietveld 解析によって原子位置や占有率等の結晶パラメータの精密化を行い、結晶構造を決定した。 $Eu_2Mg_4Si_3$ は六方晶の化合物で $T_{N1}=9.6\text{K}$ と $T_{N2}=8.4\text{K}$ に転移温度をもつ反強磁性体であった。抵抗率は高温側で金属的な振舞いを示すが、80K 以下で上昇に転じる。この上昇に熱活性化型モデルを適用し、見積もったエネルギーギャップの大きさは 30K 程度と非常に小さいものであった。この大きさは一般的な半導体と比べて 1000 分の 1 程度しかなく、室温付近では充分無視できる大きさであるため、金属的な振舞いが観測されたと考えることができる。しかしながら、 Eu^{2+} の一部を非磁性イオンである Sr^{2+} で置換した単結晶試料においても、この上昇はより低温領域で観測された。この実験事実から、電気抵抗の上昇に Eu^{2+} の磁性イオンが絡んでいることは間違いないと考えられるが、その機構の詳細は現時点では明らかになっておらず、更なる調査が必要である。加えて、 T_{N1} 付近で極大を示した $Eu_2Mg_4Si_3$ の抵抗率は、磁気秩序に伴って急激な減少を示す。これに関しては、磁気転移に伴う磁気散乱の減少のみならず、バンド構造の変化が大きく影響していると考えられる。各磁場下における抵抗率の振舞いは相境界である 5 kOe を境に違いが生じた。5 kOe 以下では、 T_{N1} が低温側へ移動する反強磁性体の特徴が現れた。一方で、6 kOe では常磁性にもかかわらず 15 K 付近に極大値をもつ。さらに磁場を大きくすることで 15K の異常は高温側へ移動し、その変化の大きさも抑制される。この異常は、磁場の印加に伴い常磁性状態が強制強磁性状態へクロスオーバーすることで散乱機構に変化が生じたことに起因すると考えられる。

一般的に Eu^{2+} を含む化合物では、磁気転移温度付近で $R \ln 8$ 程度の磁気エントロピーの解放が期待されるが、 $Eu_2Mg_4Si_3$ の比熱測定より見積もった磁気エントロピーは T_{N1} 付近で $R \ln 8$ の 75% にしか達していない。また磁化過程では、 T_{N1} よりも高温側の常磁性相においてもメタ磁性転移的な異常が残っている。よって反強磁性転移温度以上での短距離相関の存在が示唆される系と言える。

本研究によって、 R_2MgSi_2 ($R=Gd-Yb$)、 $Eu_2Mg_4Si_3$ は共に短距離の磁気相関が磁気秩序に至る過程で発達し、輸送現象に特徴のある系であることを明らかにした。