

令和 5 年 6 月 18 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K03714

研究課題名(和文)新規構造をもつ強磁性体セリウム化合物の高圧による電子状態の研究

研究課題名(英文) High-pressure study in the electronic states of the ferromagnetic cerium compound with a new crystal structure

研究代表者

中島 美帆 (Nakashima, Miho)

信州大学・学術研究院理学系・教授

研究者番号：80362614

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではこれまでにCePd2Al8を得たフラックス法(自己フラックス法)にて、CeT<sub>2</sub>X<sub>8</sub>(T: 遷移金属, X: Ga, In, Sn, Sbなど)の多数の結晶育成を試みたが、CePd2Al8のみ単結晶が得られた。ただし、これらの試行の中でCe3Al11や、R2TGe6系(R: Ce, Pr, T: Cu, Pd)の単結晶も得られた。この中で216系は斜方晶構造で磁気異方性が強く困難軸の磁化においては3段のメタ磁性が起こることが分かった。CePd2Al8とCe3Al11についてはとともにシリンダー型圧力セルによる磁化測定を行い、磁気転移温度の圧力変化により研究を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大多数が反強磁性体であるセリウム化合物としては珍しく強磁性を示す物質であるCePd2Al8とCe以外の部分を他の元素で置き換えた128系の探索を目的として研究を行った。当初の目的である128系の単結晶育成は成功しなかったが、その過程でCe3Al11とR2TGe6(R: Ce, Pr, T: Cu, Pd)の育成には成功し、これらの常圧化及び高圧下磁性研究を行った。特に、反強磁性体であるR2TX6はこれまで単結晶の研究報告はなかったが、磁場増加により急激な磁化増大(メタ磁性)が3段階で起こることを発見した。これらの結果は発表論文1.にまとめられているが、正確なメカニズムについては研究を継続中である。

研究成果の概要(英文)：We have tried the crystal growth of CeT<sub>2</sub>X<sub>8</sub>(T: Transition Metal elements, X: Ga, In, Sn, Sb etc.). We succeeded in only CePd2Al8 among 218-series, while Ce3Al11 and R2TGe6(R: Ce, Pr, T: Cu, Pd) are obtained accidentally. R2TGe6 compounds with orthorhombic crystal structure show strong magnetic anisotropy and 3-step metamagnetic transitions. We studied magnetism on CePd2Al8 and Ce3Al11 by searching pressure dependences of magnetic transition temperatures under pressure.

研究分野：磁性

キーワード：セリウム化合物 希土類化合物 単結晶育成 フラックス法 高圧磁化測定

## 1. 研究開始当初の背景

セリウム(Ce)が属する希土類ランタノイド元素は、Fe, Co, Ni に代表される遷移金属磁性元素と同様に、磁性材料開発や磁性研究には欠かせない元素である。遷移金属元素においては 3d 電子が磁性の原因であることに対し、希土類ランタノイド元素は 4f 電子が磁性を担う。そして Ce 化合物中の 4f 電子には、磁気秩序を促す RKKY 相互作用と、局在 f 電子の磁気モーメントを遮蔽する近藤効果という、互いに相反する効果が働いている。この両者の競合が、伝導電子が電子の 100~1000 倍にもおよぶ有効質量をもつ重い電子状態と呼ばれる現象や、その価数が環境によって容易に変化する価数転移・価数揺動の現象、かつては磁性と共存しないと考えられてきた超伝導状態など、多種多様な物性を作り出す。

例えば磁性体となる Ce 化合物においては、遷移金属が示す磁性の転移温度と比較すると、~10K のオーダーのかなり低い温度で磁気転移する。これは、本来ならもっと高い温度で磁気秩序を起こすはずが近藤効果によってより低い温度まで妨げられた結果である。一方、近藤効果と RKKY 相互作用が拮抗する状態、つまり、磁気秩序を近藤効果がぎりぎりスクリーニングできるほどの影響を与える系では、強いクーロン斥力により f 電子がかろうじて遍歴する系、すなわち重い電子系となる。さらに近藤効果のほうが磁気秩序をはるかにしのげば、その系は磁気秩序をもたない通常金属となる。このような f 電子系における近藤効果と RKKY 相互作用の競合は、その混成強度を横軸、温度を縦軸にとり、ドニアックの相図と呼ばれる 1 つの普遍的な相図で表される(図 1)。ドニアック相図では、混成強度を強くしていくと磁性が絶対零度で消える点があり、量子臨界点(QCP)と呼ばれている。量子臨界点近傍にあるとされる物質の中には、増大した臨界ゆらぎのために、電気抵抗率や比熱、磁化率などの物理量が非フェルミ的な振る舞いを示し、超伝導相が現れることもある。この超伝導は増大した臨界ゆらぎによって引き起こされていると考えられ、高温超伝導の発現機構にも関連すると考えられるが、明確なシナリオにはたどり着いていない。一方、横軸の混成強度は、圧力や元素置換により原子間距離を変えてやることで実験的に変化させられる。つまり、圧力によりその基底状態を操ることで、同じ化合物での基底状態の移り変わりを詳細に調べることができる。また、実際にドニアックの相図で描かれる化合物の磁気秩序としては、その多くは反強磁性体であり、強磁性体は数少ない。それを反映してか、30 を超える化合物で量子臨界点近傍の超伝導相が見つかったが、すべて反強磁性体であり、強磁性を示すものでは超伝導相は見つっていない。(ただし、セリウムではなく強磁性ウラン化合物においては見ついている。)

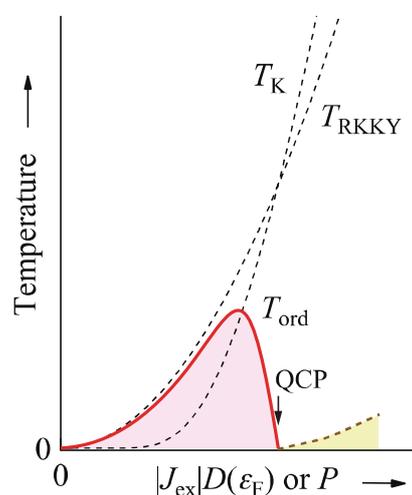


図1:ドニアック相図

## 2. 研究の目的

前述の背景の下、本研究の目的は、新規 Ce 化合物で強磁性体である CePd<sub>2</sub>Al<sub>8</sub> に焦点を当て、この物質の特異な磁性を理解すること、および圧力による磁性・電気伝導の変化を調べ、強磁性

セリウム化合物についての量子臨界付近の新規物性の探索であった。さらに、この組成においてこの物質が唯一の化合物とは考えにくいことから、Pd や Al を置き換えた  $CeT_2X_8$  シリーズの探索は可能であると考えられるため、Pd や Al を置き換えた  $CeT_2X_8$  シリーズの結晶育成により存在可能性を見極めることも目的とした。

### 3 . 研究の方法

結晶育成は、それまでに  $CePd_2Al_8$  を得られた育成方法であるフラックス法にて行った。 $CeT_2X_8$  (T: Ni, Pt, Cu, Ag など , X: Ga, In, Sn, Sb など)の結晶育成を試みた。X 線粉末回折法 (XRD) およびエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) を用いて得られた結晶の同定を行った。磁性測定は、SQUID により 0~7 T の磁場範囲かつ 2~300 K の温度範囲にて行った。また、圧力下磁化測定は、ピストンシリンダーセルを用いて 0~1.3 GPa の圧力下で圧力磁化測定を行った。

### 4 . 研究成果

本研究では、 $CePd_2Al_8$  を始点として他の  $CeT_2X_8$  (T: Ni, Pt, Cu, Ag など , X: Ga, In, Sn, Sb など)の単結晶育成を多数試みたが、1 : 2 : 8 の組成が得られたのは、 $CePd_2Al_8$  のみであった。これらの育成では Ce と Al の 2 元系物質である  $Ce_3Al_{11}$  が得られることも多かった。さまざま組成を試すなかで、 $R_2TGe_6$  (R: Ce, Pr, T: Cu, Pd) の単結晶が得られたため、これら 216 の組成にたいしても系統的な育成と物性測定を行った。

#### ( 1 ) $CePd_2Al_8$

$CePd_2Al_8$  はそれまで報告のあった 218 物質の中では唯一の単斜晶構造の物質である。電気抵抗の温度変化において 40 K 以下で近藤格子系セリウム化合物に特徴的な  $-\log T$  に沿う振る舞いが見られる上に、10.0 K 以下で反強磁性転移、さらに 8.8 K 以下で強磁性転移を示す。常圧での磁化測定からは、強い異方性を持ち、容易軸は $[20\bar{1}]$ 方向であることがわかった。また、ピストンシリンダーセルを用いた圧力下磁化測定を行った結果、磁化率の温度依存性より強磁性転移温度は 1 GPa 付近までは加圧に伴い減少した後、上昇に転じた。一方、反強磁性転移温度は圧力に対して単調に増加することがわかった。

#### ( 2 ) $R_2TGe_6$ (R: Ce, Pr, T: Cu, Pd)

この系は斜方晶構造で磁気異方性が強く困難軸の磁化においては 3 段のメタ磁性が起こる興味深い物質であり、単結晶として初めての結果も得られた ( 図 2, 3 )。216 系物質のメタ磁性の特徴は、

とびがシャープな 2 段のメタ磁性を示す。

磁場範囲は大きくないが、磁化プラトーが明瞭に見える。

2 段目のステップ ( とび ) の大きさが、飽和磁化に対して小さい。

$Ce_2CuGe_6$  ( 図 1 ) と  $Pr_2CuGe_6$  ( 図 2 ) のメタ磁性の形がほぼ同じである。

であることが見て取れる。

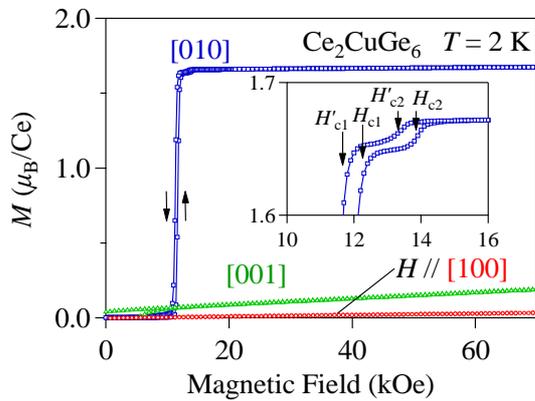


図2 :  $\text{Ce}_2\text{CuGe}_6$  のメタ磁性

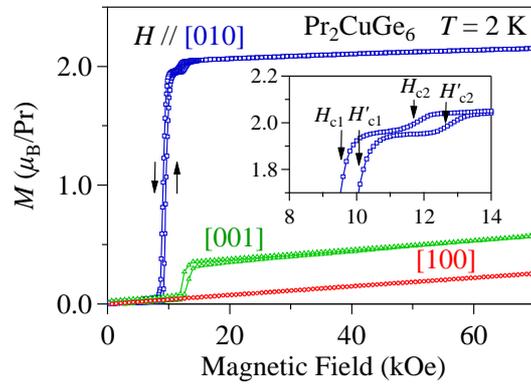


図3 :  $\text{Pr}_2\text{CuGe}_6$  のメタ磁性

上記の の特徴からは明らかにイジング的な磁気モーメントの反転と考えられる。 $\text{R}_2\text{TGe}_6$  は共通して[001]軸が他の軸の約 5 倍の斜方晶構造をとる物質であり、[001]方向に反転対称がない。 $\text{Ce}_2\text{CuGe}_6$  の中性子散乱の実験からは、[100]方向に向いた磁気モーメントが、[010]に反強磁性的に積層する( )構造であると報告されている。このことから反強磁性から磁場誘起の強磁性への転移であることは明らかであり、途中のステップでのプラトーでは異なる反強磁性構造が実現していると考えられる。ただしに挙げたように  $\text{R}_2\text{CuGe}_6$  (R: Ce, Pr) では 2 段目のステップの大きさ(高さ)が飽和磁化の 5~6% しかない。ヘリカル磁性のような複雑さであれば、磁気モーメントの回転(スピンドロップ)のときのように磁化が傾きを持つはずであるが、そうではない。 のとおり R 元素を Ce から Pr に変えてもほぼ同じメタ磁性を示すことは、異方的で反転対称性がない結晶構造や結晶場の影響が大きいことが示唆される。ここには示さないが、T 元素を Pd にした試料については、2 段目ではなく 1 段目のステップが小さい形となっていて、これも同様に  $\text{Ce}_2\text{PdGe}_6$  と  $\text{Pr}_2\text{PdGe}_6$  でほぼ同じ磁化過程を示した。

### (3) $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$

$\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$  は、6.3 K で強磁性転移した後、3.2 K で反強磁性転移する物質であり、強磁性という点で興味深いため、圧力下磁化測定を行った。強磁性転移温度は圧力に対してほとんど変化しないが、反強磁性転移温度は圧力に対して敏感で、いったん増加したあと 1.2 GPa 程度で消失することがわかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tatsushi Yaguchi, Miho Nakashima, Yasushi Amako	4. 巻 30
2. 論文標題 Single crystal growth and magnetic properties of R <sub>2</sub> TGe <sub>6</sub> (R = Ce, Pr T = Cu, Pd)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 011111-1, -6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSCP.30.011111	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 矢口達志, 中島美帆, 天児寧
2. 発表標題 単結晶Ce <sub>3</sub> Al <sub>11</sub> の圧力下磁化測定
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 矢口達志, 中島美帆, 天児寧
2. 発表標題 希土類化合物R <sub>2</sub> CuGe <sub>6</sub> (R=Ce, Pr, Nd)の単結晶育成と磁性
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------