

機関番号：12401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20540344

研究課題名（和文）極低温まで磁気秩序化を示さない初めての希土類フラストレート化合物の研究

研究課題名（英文）Study of frustrated rare-earth intermetallic compounds

研究代表者

小坂 昌史 (KOSAKA MASASHI)

埼玉大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：20302507

研究成果の概要（和文）：希土類金属間化合物  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  が低温において、スピン一重項基底状態を示すことを発見した。中性子非弾性散乱実験によって観測された、10K 以下で急激に発達する低エネルギー磁気励起の詳細な構造を調べることにより、その事実を実験的に明らかにした。4f 電子系としては初の事例となる、スピンドイマー化に伴うスピン一重項基底状態は、Yb 原子が形成する2次元三角格子による幾何学的フラストレーションの存在や、伝動電子濃度の低さがその発現の背景にある。放射光 X 線回折、核磁気・核四重極共鳴、比熱、磁化、電気抵抗、超音波実験を行い  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  の物性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We found that the intermetallic compound  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  exhibits a spin-singlet ground state at low temperatures. The structure of the first excited triplet state, which develops rapidly below 10 K, is directly clarified by inelastic neutron scattering experiments with a higher energy resolution. The spin-singlet ground state has never been observed in 4f electron systems. The two-dimensional frustrated triangular lattice and the low carrier density play an important role in the realization of the spin-singlet ground state. In order to investigate physical properties of  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$ , we have performed synchrotron X-ray diffraction, NMR-NQR, specific heat, magnetization, electrical resistivity and elastic constant measurements.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：強相関係

## 1. 研究開始当初の背景

近年、結晶構造の幾何学性に由来する、磁気的なフラストレーションに関する研究が活発に進行している。研究対象とされている主な物質群は遷移金属化合物（酸化物、硫化

物、塩化物）や低次元有機化合物である。これらの物質では磁性は銅イオンやニッケルイオンなどの d 電子が担っている。d 電子は電子軌道の広がりによって軌道角運動量が凍結し、スピン角運動量が良い量子数になっ

ており、これが量子スピン系と呼ばれる所以である。一方、フラストレーションに関する  $f$  電子系の希土類化合物の研究は  $d$  電子系に比べ極めて少ない。これは遷移金属化合物のスピン間の相互作用が短距離の超交換相互作用に因るのに対し、希土類化合物では比較的長距離の RKKY 相互作用に因ることが理由の一つと考えられる。また希土類化合物において、次元性の低い結晶構造を持つ物質の物性が十分に研究されて来たとは言いがたいことも要因の一つに挙げられる。最近、希土類化合物においても、少しずつフラストレーションの影響によると考えられる物性が報告され始めており、シャストリー-サザーランド格子と等価な配列を持つ  $RB_4$  系 ( $R$  は希土類) で観測される磁化プラトーなどがその候補に挙げられている。

## 2. 研究の目的

希土類金属間化合物  $YbAl_3C_3$  は  $4f$  電子系としては初めての 2 次元三角格子による幾何学的フラストレーションを含んだ物質である。申請者がこれまでに明らかにした、 $YbAl_3C_3$  の特長は以下の通りである。

- (1) 帯磁率の温度依存性から、80K 以上でキュリー・ワイス則に従い、見積もった有効磁気モーメントから  $Yb$  原子は 3 個の陽イオン状態であることがわかっている。 $Yb^{3+}$  は磁性イオンであるから低温で長距離磁気秩序の出現が期待されるが、20mK までの極低温においても磁気秩序化を示さない。また、本研究によって、後に明らかとなる電気抵抗の温度依存性の結果から、近藤効果による自由度の凍結も起きていない。
- (2)  $YbAl_3C_3$  は 80K で相転移を示すが、この転移の詳細は明らかとなっていない。比熱には相転移に対応する明瞭な異常が観測されるものの、磁化測定では帯磁率の温度依存性が 80K 以下でキュリー・ワイス則からずれ始める程度の異常しか観測されていない。
- (3) 低温では 10K 付近に比熱、帯磁率にショットキー型の異常が現れるとともに、明瞭な低エネルギー磁気励起の発達が中性子非弾性散乱実験により観測されている。上記で示した、長距離磁気秩序が抑制される原因、中性子非弾性散乱スペクトルに現れる低エネルギー磁気励起の起源、80K の相転移の詳細を明らかにすることを本研究の目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) 中性子非弾性散乱実験

- ① 10K 以下で顕著に発達する低エネルギー磁気励起の詳細な構造や分散関係を調べるために、極低温下での高分解能な中性子非弾性散乱実験を行う。

- ② 80K の相転移が  $4f$  電子系に与える影響を調べるために、相転移前後での非弾性散乱スペクトルの温度変化を観測する。

### (2) 比熱測定

$4f$  電子状態に関する情報を得るために、純良化した試料を用いた比熱測定を行い、エントロピー変化を見積もる。さらに、様々な磁場下での測定を行い、磁場による磁気比熱の変化を調べる。

### (3) 磁化測定

これまでの研究から、4T を過ぎるあたりから著しいメタ磁性的な磁化の上昇が観測されている。磁化過程の詳細を明らかにするために強磁場磁化測定を行う。

### (4) 放射光 X 線回折実験

単結晶試料を用いて、80K の相転移における構造転移の有無の確認、ならびに構造転移が存在した場合の転移後の結晶構造の同定を行う。また、 $Yb L_{III}$  端近傍での共鳴 X 線散乱実験を行い、四極子秩序の可能性を探る。

### (5) 核磁気共鳴・核四重極共鳴実験

$Al$  核をプローブとし、80K の相転移前後で実験を行う。 $Al$  原子は結晶中で 2 種類のサイト ( $4f$  サイト、 $2d$  サイト) を占める。各サイトのスペクトルの温度変化を調べることにより、 $Al$  位置での対称性の変化を調べることができる。また、強磁場下での核磁気共鳴実験を行い、転移温度の磁場依存性を調べる。

### (6) パルス磁場下での超音波弾性定数測定

本測定では結晶中の音速を調べることににより、電子格子相互作用を通して  $4f$  電子状態に関する情報を得ることができる。

### (7) 極低温強磁場下粉末中性子回折実験

磁場により誘起される磁気モーメントの周期構造を観測することにより、低温相の秩序パターンを決定することを狙い行う。

### (8) 電気抵抗測定

正確な電気抵抗の温度依存性を調べるために単結晶試料を用いて実験を行う。 $YbAl_3C_3$  の多結晶試料は様々な実験結果において試料依存性はほとんどないが、電気抵抗は再現性を得ることが難しい。伝導電子濃度が低いことにより、試料依存性が電気抵抗測定に顕著に現れるものと予想される。

## 4. 研究成果

### (1) 低温で発達する磁気励起の起源

- ① 高分解能の中性子非弾性散乱実験を行い、顕著な温度変化を示す磁気励起を観測した (図 1)。磁気励起は 30K 以下で 2.0meV 付近に現れ、次第に強度を増し、10K 以下で 1.5meV、2.8meV 付近を中心とした構造を持つ。この観測された非弾性散乱スペクトルは、フラストレーションを含んだ直交

ダイマー系物質である  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  の実験結果と酷似している。 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  は低温でスピン二量体 (ダイマー) 化現象が生じていることが知られており、 $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  においても同様な現象が生じていると考えられる。

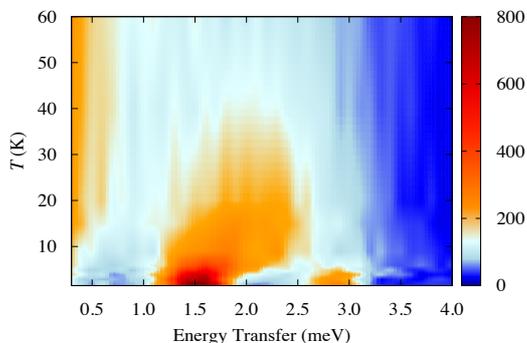


図1 中性子非弾性散乱スペクトル強度の温度変化

② 磁気励起の詳細な構造を知るために、さらに分解能を上げた実験を行った。その結果、図2に示すように1.5 meV 付近の第一励起状態は3本のピークが重なったものであることが明らかとなり、2.8 meV 付近の第二励起状態はより多くの構造を持つことが分かった。この結果も  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  が示すスペクトルの特徴と酷似していることから、第一励起状態はスピン三重項であり、第二励起状態は2つのスピン三重項状態が結合した励起であることが明らかとなった。

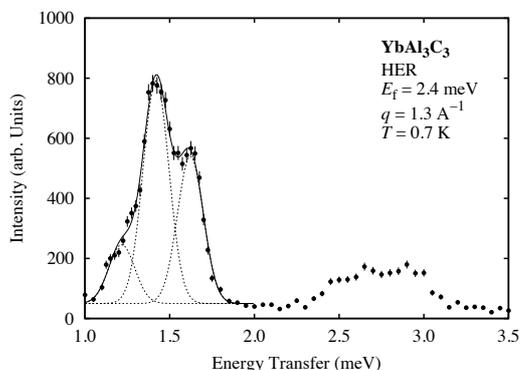


図2 低温で発達する磁気励起の微構造

③ 多結晶粉末試料を用い、磁気励起の分散関係を調べた。両方の励起状態とも分散をほとんど示さないことがわかった。この結果も  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  のスペクトルの特徴と一致しており、分散が少ない原因としてフラストレーション効果の存在が考えられている。しかしながら、 $1.5 \sim 2.5 \text{ \AA}^{-1}$  の領域において、基底状態と第一励起状態の間に分散を持つ弱い磁気励起が観測された。これは、 $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  固有の特徴といえる。

上記の結果から、 $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  は低温でスピンドイマーを形成し、基底状態のスピン一重項と第一励起状態のスピン三重項の間に15K程度のスピンギャップが生じたと解釈することができる。これは、4f電子系でのスピンドイマー化現象の初めての報告となった。

## (2) 低温で基礎物性に現れる異常とスピンドイマー化現象

① 比熱測定で5K付近に現れるショットキー型の比熱異常をスピンドイマーモデルで説明可能か検証を行った。図3は零磁場および幾つかの磁場下における磁気比熱の温度変化である。格子比熱の寄与を  $\text{LuAl}_3\text{C}_3$  のデータを用い差し引いた。実線は中性子非弾性散乱実験より見積もったスピンギャップを用いて計算した比熱曲線であり、良い一致を示していることがわかる。絶対零度に近づいても有限の値が残るのは、中性子非弾性散乱実験により観測された分散を持つ低エネルギー励起の存在によるものではないかと予想される。また、磁場の増加に伴い、ピーク位置が低温側にシフトしていく振る舞いは、磁場によりスピン三重項がゼーマン分裂した様子を捉えている。

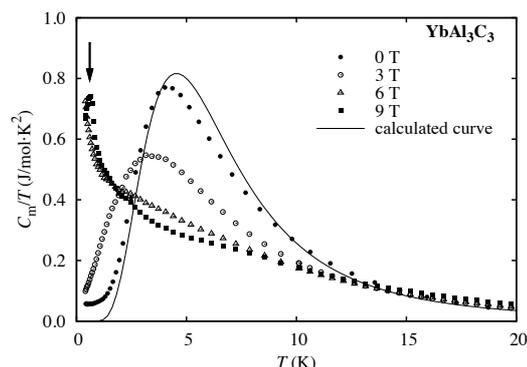


図3 各磁場における磁気比熱の温度依存性

② 強磁場磁化過程の測定を行った。7T付近に明瞭なメタ磁性転移を観測した(次頁図4)。この磁化の跳びは磁場により分裂したスピン三重項と基底のスピン一重項が入れ替わることにより生じていると考えられる。磁化の跳びも何段かのステップが存在するように見えるが、明らかにするためには、より低温かつ十分な大きさの単結晶試料が今後必要となる。

## (3) 80Kにおける相転移の起源

① 作成に成功した微小単結晶試料を用いて放射光X線回折実験を行い、80Kの相転移において僅かな構造変化を発見した。高温では六方晶の空間群  $P6_3/mmc$  に属する結晶構造を取るが、80K以下の低温相で斜方晶  $Pbca$  へ対称性が低下することを明ら

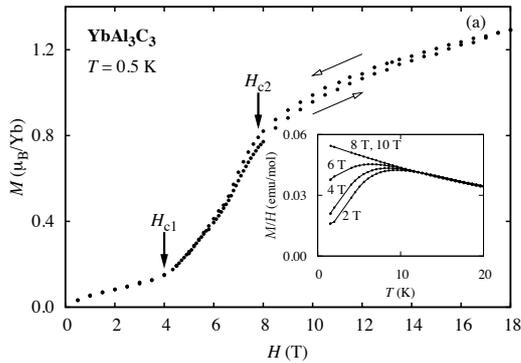


図4 磁化過程と帯磁率の磁場依存性

かにした。また、反強四極子秩序の可能性を検証するために共鳴 X 線散乱実験を併せて行った。しかしながら、四極子秩序を示唆する結果は得られなかった。

②  $^{27}\text{Al}$  核による核磁気共鳴・核四重極共鳴実験を行った。4f サイトの Al の共鳴線は 80K 以下で 2 つに分裂し、Al (4f) 周りの環境が 2 種類に分かれ、対称性が低下することが明らかとなった。一方、Al (2d) サイトに関しては、共鳴周波数は移動するもののピークの分裂などは観測されなかった。このような変化は放射光 X 線回折実験より求めた空間群  $Pbca$  に対称性が低下することで説明することができる。また、強磁場中での核磁気共鳴実験により、80K 以下で共鳴線の半値半幅が急激に増加し、且つ増加し始める温度が磁場の上昇と共に高温側へ移動する様子が観測された。これは、80K の相転移が単なる構造相転移ではなく、4f 電子状態の変化を含むものだと考えるのが妥当である。

③ イギリス、ラザフォードアップルトン研究所で行った中性子非弾性散乱実験により、スペクトルの詳細な温度変化を測定した(図5)。80K を境に 33meV 付近の一つのピークが 2 つに分裂していく様子が明らかとなった。この結果も、80K の相転移が 4f 電子状態に影響を与えている様子を示している。

④ 強磁場下での超音波による弾性定数の測定を行い、20T 以上で磁場の増加に伴い弾性定数のソフトニングが抑制される振舞を観測した。強磁場下での核磁気共鳴実験の結果とも整合し、80K の転移は電子系が深く寄与した相転移であることを示唆する結果となった。

#### (4) 電気伝導

測定可能なサイズの単結晶試料の作成に成功し、電気抵抗測定を行った。伝導特性は多結晶試料を用いたこれまでの測定では試料依存性が大きく、再現性のあるデータが得られていなかった。実験の結果、 $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  は金属的な振舞を示すものの、抵抗の絶対値は全

温度領域で比較的高く、伝導電子濃度の低い少数キャリア系であることが判明した。

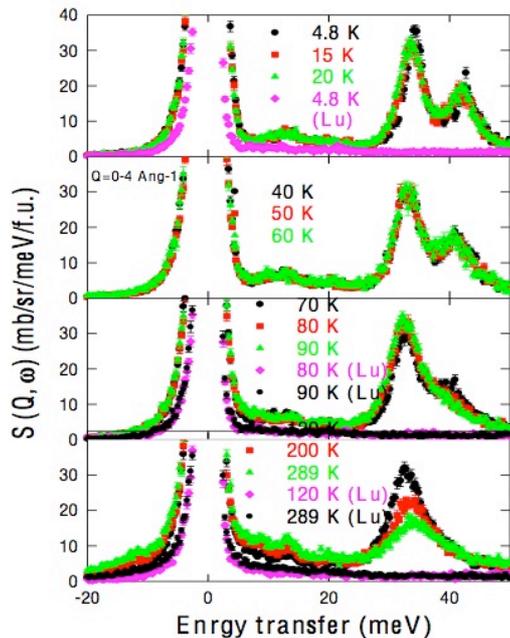


図5 中性子非弾性散乱スペクトルの温度依存性

#### (5) スピンドイマー秩序構造観測の試み

$\text{Yb}$  原子が形成するスピンドイマーの秩序構造を明らかにする目的で強磁場極低温下での粉末中性子回折実験を行った。ダイマー内の反強磁性相関を反映した磁気反射が誘起されることを期待していたが、残念ながら粉末多結晶試料を用いた実験では観測することができなかった。しかしながら、磁化過程と同様の傾向を持つメタ磁性的な跳びを、強磁性成分の増加として観測することができた。

#### (5) まとめ

$\text{YbAl}_3\text{C}_3$  には、これまでの希土類金属間化合物にはなかった大きな特長が 2 点ある。ひとつは  $\text{Yb}$  原子が形成する 2 次元三角格子による幾何学的フラストレーション効果であり、もう一つは少数キャリア状態によって RKKY 相互作用が弱められ、長距離磁気秩序が抑制されている点である。 $\text{Yb}$  原子の 2 次元三角格子は 80K の構造相転移で若干歪むものの、 $\text{Yb}$  原子の変位は 0.1% 程度であり、80K 以下でも 2 次元三角格子は保たれ、低温まで磁気的なフラストレーションが存在している。そして、温度が更に下がっても、80K の構造相転移で格子はロックされており、フラストレーションを解消するために低温で格子変形を起こし、磁気秩序化することができないと考えられる。そのような状況で磁気的な自由度を凍結するために、系はスピンドイマー基底状態に落ち込んだと解釈することができる。

本研究により、4f 電子系としては初めてと

なるスピンドライマー化現象を示した  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  は海外でも興味を持たれ、後続研究や申請者との共同研究がスタートしている。

$\text{YbAl}_3\text{C}_3$  に関しては、現状で考えられる様々な実験手法によって新奇な電子基底状態に詳細に迫ることができた。しかしながら、単結晶による中性子非弾性散乱実験が可能となるサイズの試料作成が困難な中、 $4f$  電子系におけるスピンドライマー化現象をより深く理解するためには、同様の基底状態を持つ物質を新たに開発し、その発現機構を探っていく必要がある。今後は、 $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  が有している結晶構造の2次元性と少数キャリアという特長を併せ持たせるために、軽元素ならびにプニクトゲン、カルコゲン等の電気陰性度の高い元素を構成元素に含む物質系を中心に探索を行っていく。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

① T. Mitg, S. Tomisawa, S. Wada, H. Harima, K. Hashi, T. Shimizu, A. Goto, S. Ohki, Y. Kato, and M. Kosaka,  *$^{27}\text{Al}$  NMR/NQR Studies of  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$* , J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 014709. 査読有

② Y. Kato, M. Kosaka, H. Nowatari, Y. Saiga, A. Yamada, T. Kobiyama, S. Katano, K. Ohoyama, H. S. Suzuki, N. Aso, and K. Iwasa, *Spin-Singlet Ground State in the Two-Dimensional Frustrated Triangular Lattice:  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$* , J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 053701. 査読有

機関リポジトリ:

<http://sucra.saitama-u.ac.jp/modules/xoonips/detail.php?id=A1002708>

③ T. Matsumura, T. Inami, M. Kosaka, Y. Kato, T. Inukai, A. Ochiai, H. Nakao, Y. Murakami, S. Katano, and H. S. Suzuki, *Structural Phase Transition in the Spin Gap System  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$* , J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 103601. 査読有

[学会発表] (計7件)

①七宮史崇, 吉澤正人, 三田村裕幸<sup>A</sup>, 中西良樹, 小坂昌史, 榊原俊郎, 金道浩一,  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  のパルス磁場中超音波測定, 日本物理学会, 2010年9月23日, 大阪府立大学

②D. T. Adroja, K. A. McEwen, M. Kosaka, 他9名, Inelastic neutron scattering study of spin gap formation in  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$ , International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 2010年6月29日, Santa Fe, NM, USA

③近藤健司, 小坂昌史, 片野進, 香取浩子,  $\text{RNiP}$  (R=Ce, Nd) の磁性, 日本物理学会, 2009年9月25日, 熊本大学

④小坂昌史, 小檜山卓也, 近藤健司, 岩田広

太郎, 片野進, 香取浩子, 白川直樹,  $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$  の単結晶育成と物性, 日本物理学会, 2009年9月28日, 熊本大学

⑤中西良樹, 七宮史崇, 上山徹, 出戸和久, 柏崎礼子, 吉澤正人, 小檜山卓也, 小坂昌史, 片野進,  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  の相転移点近傍における磁場中弾性特性, 日本物理学会, 2009年9月25日, 熊本大学

⑥松村武, 稲見俊哉, 加藤慶顕, 小坂昌史, 狗飼敬希, 落合明, 中尾裕則, 村上洋一, 片野進, 鈴木博之,  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  の低温相結晶構造とスピングャップ形成, 日本物理学会, 2008年9月20日, 岩手大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.phy.saitama-u.ac.jp/hp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小坂 昌史 (KOSAKA MASASHI)

埼玉大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号: 20302507

### (2) 連携研究者

大山 研司 (OHYAMA KENJI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号: 60241569

水戸 毅 (MITO TAKESHI)

兵庫県立大学・物質理学研究科・准教授

研究者番号: 70335420

松村 武 (MATSUMURA TAKESHI)

広島大学・先端物質科学研究科・准教授

研究者番号: 00312546

鈴木 博之 (SUZUKI HIROYUKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・主任研究員

研究者番号: 60354370

目時 直人 (METOKI NAOTO)

特殊法人日本原子力研究所・先端基礎研究センター・主任研究員

研究者番号: 40343909

吉澤 正人 (YOSHIKAWA MASAHITO)

岩手大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 30220619

中西 良樹 (NAKANISHI YOSHIKI)

岩手大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 70322964