

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 25 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540359

研究課題名(和文) リチウム置換による希土類化合物での次元性低下に伴うフラストレーション効果の研究

研究課題名(英文) Study of magnetic frustration in the lithium-substituted rare-earth compounds

研究代表者

小坂 昌史 (KOSAKA, Masashi)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：20302507

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：磁気フラストレーション効果による短距離磁気相関の発達を希土類金属間化合物 $\text{Yb}_5\text{Ge}_4$ において発見した。 $\text{Yb}_5\text{Ge}_4$ はリチウム置換によりフラストレーション効果の増強を狙った $\text{Yb}_4\text{LiGe}_4$ の母物質である。3種類存在する結晶学的サイトの1つを $\text{Yb}^{3+}$ が、残りの2つを $\text{Yb}^{2+}$ が占めることをX線回折異常分散効果測定によって明らかにした。つまり、 $\text{Yb}_5\text{Ge}_4$ は室温において価数秩序状態であり、 $\text{Yb}^{3+}$ 磁性イオンの低次元的なネットワークが既に構築されている状況であった。磁化・比熱に観測される異常は、磁気相互作用の低次元化によってもたされる短距離磁気相関の発達に起因した現象であると結論付けることができた。

研究成果の概要(英文)：We found that the intermetallic compound  $\text{Yb}_5\text{Ge}_4$  indicates the development of short-range correlations caused by magnetic frustration.  $\text{Yb}_5\text{Ge}_4$  is the mother material of  $\text{Yb}_4\text{LiGe}_4$ , which is designed to reinforce the magnetic frustration effects performed by the Li-substitution. The diffraction anomalous fine structure method (DAFS), X-ray structural technique, reveals one of three crystallographic sites of Yb ions occupies the  $\text{Yb}^{3+}$  state and the other sites are in the  $\text{Yb}^{2+}$  state. The valence-ordered state already realizes at room temperatures, therefore, the low-dimensional magnetic network has been formed by  $\text{Yb}^{3+}$  ions. The anomalous behaviors in the temperature dependences of magnetization and specific heat of  $\text{Yb}_5\text{Ge}_4$  are due to the development of short-range magnetic correlations, which arises from low-dimensionality effects of magnetic interactions.

研究分野：物性実験

キーワード：強相関電子系 磁性 フラストレーション 低温物性 希土類金属間化合物

## 1. 研究開始当初の背景

様々な相互作用の競合により生じるフラストレーションは、今日では物性研究の大きなキーワードの一つとなっている。中でも、結晶格子の幾何学的要因から来る、磁気フラストレーション効果によって引き起こされる物性は多彩で、多くの研究者の興味を惹きつけている。フラストレーションを内包している結晶格子としては2次元三角格子やカゴメ格子、正四面体を頂点共有したパイロクロア格子等が知られており、3d遷移金属酸化物系を筆頭に研究が進められてきた。

一方、4f電子系でのフラストレーション効果の研究は3d電子系に比べれば少数であり、パイロクロア格子を持つDy<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>で観測されたスピニアイス状態等が挙げられる。最近では、TbB<sub>4</sub>で観測される多段の磁化過程や短距離磁気相関の発達が見られるYb<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>PbやCe<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>Snに注目が集まっている。これらの化合物の共通点は希土類サイトが幾何学的フラストレーションを含むシャストリー・サザーランド格子と等価なネットワークを持っていることである。

このような状況の中で、本研究代表者らは希土類金属間化合物YbAl<sub>3</sub>C<sub>3</sub>が示す、強いフラストレーション効果に根ざした興味深い物性を明らかにしてきた。YbAl<sub>3</sub>C<sub>3</sub>は空間群P6<sub>3</sub>/mmcに属する層状構造を持った六方晶であり、Yb原子が2次元三角格子を組んでいると見なすことができる物質である。中性子散乱実験から、希土類化合物としては初めてのスピナー重項基底状態が低温で実現することを突き止めた。YbAl<sub>3</sub>C<sub>3</sub>においては結晶構造の2次元性、またホール効果測定より明らかとなったキャリア濃度の低さがRKKY相互作用による磁気秩序の発現を抑制し、上述した基底状態の形成に繋がったと解釈することができる。

## 2. 研究の目的

4f電子が磁性を担う希土類金属間化合物におけるフラストレーション効果の研究を進めるに当たって、下記に述べる2点を対象物質選定の指針とした。

- (1) 磁性を担う希土類原子が次元性の低いネットワークを構築すること。
- (2) 化合物中のキャリア濃度は低い方が望ましい。

これらの条件が満たされる時、長距離のRKKY相互作用が働きにくくなり、磁気秩序の形成が抑制されることが期待される。候補となり得る物質は層状の結晶構造を持ち、電気陰性度の比較的高いIV族(炭素族)、V族(プニクトゲン)、VI族(カルコゲン)元素を含む化合物が良いと考えた。

その方針にしたがって選定した物質がYb<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub>である。空間群Pnmaに属する斜方晶であり、b軸長がa、c軸に比べ2倍以上の長さを有しており、この軸方向にYbとGe原子が積層した結晶構造を持っている。Yb

原子が占めるサイトはYb1、Yb2、Yb3の3種類が存在し、Yb2、Yb3が作るネットワークは近似的にシャストリー・サザーランド格子を形成している。さらに、先行研究からYb1サイトはリチウム原子に置換可能であることが分かっている。リチウム置換を施したYb<sub>4</sub>LiGe<sub>4</sub>ではYb<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub>よりもさらに2次元性が強調された物性が観測できることを期待し研究を開始した。さらに、同様の結晶構造を有するYb<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>も研究対象物質とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 試料作成

代表者が研究に着手する以前の先行研究で得られた実験結果は全て多結晶試料によるものであった。より正確なデータと結晶磁気異方性に関する情報を得るために、単結晶試料の育成を第一の目標とした。試料育成には1500°Cを超える高温が必要になることに加え、溶解中のYbの激しい蒸発を防ぐため、モリブデン製の金属るつぼに試料原料を密閉し、高周波溶解炉で熱処理を行う方法を採用した。

### (2) 磁化測定

帯磁率の温度依存性の測定から、Yb原子当たりの磁気モーメントの大きさを求める。決定した磁気モーメントの値から、複数存在するYbサイト毎のイオン価数の推定を行う。また、先行研究では2K以上の情報しか無いため、極低温領域での磁化測定を実施する。研究対象物質の磁気転移温度は2K以下と予想される。フラストレーション効果に起因する短距離磁気相関の発達の有無なども併せて調査する。

### (3) 比熱測定

最低温度0.4Kまでの測定を行い、明確な相転移温度を決定する。磁気エントロピーの見積りから、磁化測定と同様にYbイオン価数比の考察を行う。また、磁気相転移以外の短距離磁気相関の発達に関するエントロピー変化の有無とその大きさを観測する。

### (4) 電気抵抗測定、ホール効果測定

研究対象物質は少数キャリアー系に属することを期待して作成した。化合物中のキャリア濃度やバンド構造に係る情報を得ることは重要となる。

### (5) 高圧力下実験

圧力印加に伴い、Ybの電子状態の変化を期待することができる。磁化並びに電気抵抗の圧力依存性を測定することにより、各種物理量に現れる物性異常の起源を探る。

### (6) 放射光X線回折異常分散効果測定(DAFS)

Ybイオン価数の全体的な平均値は磁化測定や比熱測定より見積もった磁気エントロピーから推測することができる。しかしながら、3種類存在するYbサイトのそれぞれにどのような価数状態で存在するかはミクロスコピックな手法で決定する必要がある。放

射光施設で行う DAFS 実験では単なる吸収スペクトルの測定と異なり、回折現象と組み合わせることによって、各逆格子点上での希土類元素の吸収端近傍エネルギーの異常分散を測定する手法である。モデル解析を行うことによって、Yb 価数の空間的配列を実験的に決定することができる。

#### 4. 研究成果

##### (1) 試料作成

ブリッジマン法を用いて、 $\text{Yb}_5\text{Ge}_4$  の単結晶育成に成功した。一方で  $\text{Yb}_4\text{LiGe}_4$  ならびに  $\text{Yb}_5\text{Si}_4$  の単結晶試料を得ることはできなかった。 $\text{Yb}_4\text{LiGe}_4$  に関しては、組成の近い  $\text{YbLiGe}$  並びに  $\text{Yb}_5\text{Li}_4\text{Ge}_4$  が存在するため、単結晶育成は極めて困難であるということが多数回の作成で判明した。また、非調和融解の相図を持つ、 $\text{Yb}_5\text{Si}_4$  の単結晶育成は困難であり、数種類の第 3 元素を溶媒としたフラックス法を試みたが成功には至らなかった。しかしながら、 $\text{Yb}_4\text{LiGe}_4$ 、 $\text{Yb}_5\text{Si}_4$  共に純良な単相多結晶試料を得ることに成功した。

##### (2) $\text{Yb}_4\text{LiGe}_4$

帯磁率は 50K 以上でキュリー・ワイス則に乗り、2K までの測定では磁気秩序を示唆する異常は観測されなかった。得られた有効ボーア磁子  $3.46 \mu_B$  から見積もられる Yb 価数の比は  $\text{Yb}^{2+}:\text{Yb}^{3+}=0.58:0.42$  となった。次に記す  $\text{Yb}_5\text{Ge}_4$  と比較すると、 $\text{Yb}^{3+}$  の割合が増加している。これは 1 つの Yb サイトを  $\text{Li}^+$  で置換したためであると考えられる。0.4K まで行った比熱測定から 1.3K に置いて磁気秩序を示唆する結果が得られた。しかしながら、磁気秩序に伴う比熱の跳びは明確でなく、転移温度以上に約 3K を中心とする磁気比熱のなだらかな解放が観測された。この起源として、短距離磁気相関の発達が考えられるが、磁化測定にはその異常が明確には表れておらず、研究の軸足を  $\text{Yb}_5\text{Ge}_4$  へ移すこととなった。

##### (3) $\text{Yb}_5\text{Ge}_4$

$\text{Yb}_5\text{Ge}_4$  は研究当初、層状構造を有するものの、結晶構造の 3 次元性は強いと考えていた。ゆえに、磁気相互作用の次元性の低下を狙い、リチウム置換を施した  $\text{Yb}_4\text{LiGe}_4$  から研究をスタートした。実験を進めていく中で、実は母物質である  $\text{Yb}_5\text{Ge}_4$  において、既に磁気相互作用の低次元化が起こっていると考えられる結果が次々と得られた。以下、それについて説明する。

図 1 に単結晶試料を用いて行った 0.5K までの帯磁率の温度依存性を示す。反強磁性秩序に伴う異常が  $T_N=1.8\text{K}$  に観測された。特徴的なことは 3K 付近の緩やかな山の存在であり、容易軸である  $c$  軸方向で特にそれが顕著である。比熱測定においても  $T_N$  以上の同じ温度領域でショルダー型の比熱異常が観測されており、その起源に興味を持たれた。

磁化測定より有効ボーア磁子数は  $2.7 \mu_B$  と見積もられ、この値から期待される Yb の平

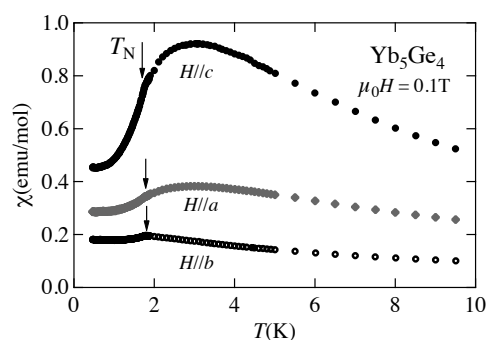


図 1  $\text{Yb}_5\text{Ge}_4$  の帯磁率の温度依存性

均価数は 2.4 価であり、価数比は  $\text{Yb}^{2+}:\text{Yb}^{3+}=0.63:0.37$  となる。比熱測定より求めた磁気エントロピーに関して、 $\text{Yb}^{3+}$  の結晶場基底状態がクラマース二重項であること並びに上記の価数比を仮定すると説明することができる。結晶中の Yb サイトの存在比は  $\text{Yb1}:\text{Yb2}:\text{Yb3}=1:2:2$  であるため、Yb2 または Yb3 のサイトが磁性イオンである  $\text{Yb}^{3+}$  が占め、残りの 2 サイトを非磁性イオンである  $\text{Yb}^{2+}$  が占めている可能性が高くなった。これは、磁化過程より明らかになった  $1.1 \mu_B$  程度の飽和磁化の値や明瞭な磁気転移の存在もその可能性を支持している。

そこで、空間的な Yb 価数の配列パターンを明らかにするために DAFS 測定を行った。図 2 に格子面 (1 12 -2) 及び (0 12 0) における室温でのスペクトルとモデル計算の結果を示す。計算では Yb2 または Yb3 サイトに  $\text{Yb}^{3+}$  を仮定した場合と、3 サイト共に価数揺動状態であり平均価数を 2.4 とした場合に予想されるスペクトルを示している。Yb1, Yb2, Yb3 それぞれに  $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  を配置したモデルが実験結果をよく再現している。本実験により、Yb は中間価数を取っているわけではなく、それぞれのサイトごとに  $\text{Yb}^{2+}$  と  $\text{Yb}^{3+}$  の状態で存在することが明らかとなった。

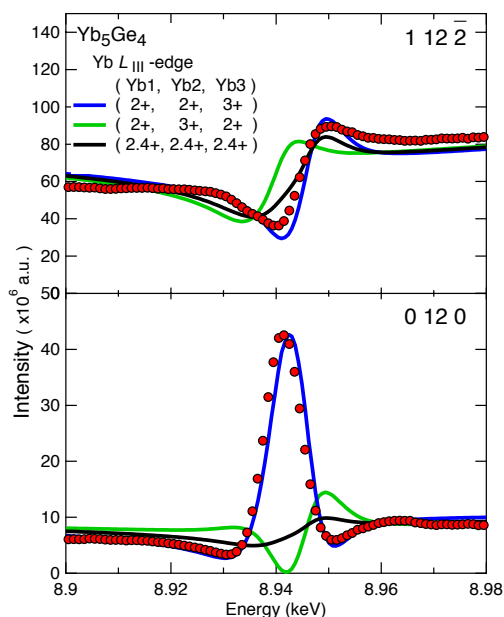


図 2  $\text{Yb}_5\text{Ge}_4$  の DAFS スペクトル

DAFS 測定より明らかとなった Yb 価数の秩序パターンを図 3 に示す。Yb<sup>2+</sup>は灰色で Yb<sup>3+</sup>は黒で示してある。右は磁性イオンである Yb<sup>3+</sup>のみ抜き出し、図示したものである。研究当初は予想していなかった、低次元的な磁性イオンのネットワークが構築されていることが分かる。a 軸方向にジグザグなチェーンを組み、b 軸方向の比較的近い位置にも Yb<sup>3+</sup>が存在することを考慮すると、屏風が互い違いに並んだ構造のようにも見て取れる。更なる裏付けを取るため、中性子回折実験による磁気構造の決定を今後行う予定である。

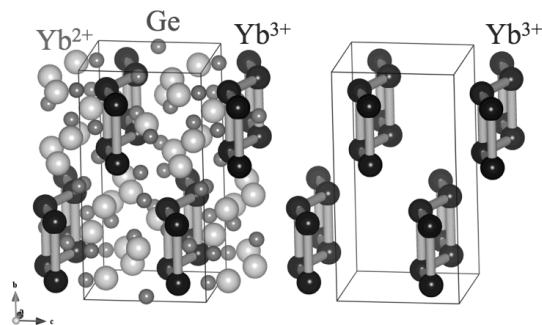


図 3 Yb<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub> の Yb イオン価数の秩序パターン。右は磁性イオンである Yb<sup>3+</sup>のみを抽出した図。

電気抵抗は室温以下で半導体的な振舞いを示した。特徴的なことは 40K 付近でギャップ構造の変化を示唆する異常が観測されており、同じ温度領域でホール係数も大きな温度変化を示すことが明らかとなった。ギャップ構造の変化の起源は明らかとなっていないが、この半導体的な振舞いが、近藤効果によるものかどうか検証するために、キュービクアンビルプレスを用いた電気抵抗の圧力効果を測定した。圧力の増加に伴い、電気抵抗率が減少する振舞いを観測した。しかしながら、8GPa という高圧力においても、全温度領域で半導体的な温度依存性を示し、金属化するには至らなかった。この結果から、近藤効果が半導体的な挙動に大きな影響を与えていないと推測される。よって、帯磁率と比熱に観測された 3K 付近のブロードな異常は近藤効果由来ではなく、短距離磁気相関の発達による磁気ゆらぎが主体的な原因であると結論付けた。Yb<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub> において磁気ゆらぎが反強磁性転移温度  $T_N$  直上に現れる理由としては、先に述べた Yb<sup>3+</sup>磁性イオンの低次元ネットワークにより、磁気フラストレーション効果が顕著に現れた結果と考えることができる。

#### (4) Yb<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>

比熱測定から、1.7K において磁気秩序に伴う λ 型の比熱異常が観測された。磁化測定の最低温度は 1.8K であるが、帯磁率や磁化過程の振舞いは Yb<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub> に良く似ており、磁気秩序は反強磁性転移と言える。また、 $T_N$  以上の短距離磁気相関の発達に起因する異常も比熱と帯磁率の温度依存性に現れており、Yb<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub> と同様に Yb<sup>3+</sup>磁性イオンの低次元的

なネットワークが Yb<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> においても実現していると考えられる。電気抵抗の温度依存性に関しても Yb<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub> 同様に半導体的であり、温度低下に伴うギャップ構造の変化も観測された。

(まとめ)

本研究により、Yb<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub> においては、Yb イオンの価数秩序が室温で既に生じていることを実験的に明らかにした。比熱、磁化に現れる異常は、価数秩序によって構築された Yb<sup>3+</sup>磁性イオンの低次元的なネットワークがもたらした磁気フラストレーション効果の影響であることを示すことができた。

希土類元素を含む金属間化合物において、低次元的な結晶構造を持つ物質は豊富とは言えない。しかしながら、本研究によって、Yb のような磁性・非磁性を示すイオン状態を取り得る元素を含み、且つ複数サイトを有する結晶構造を持つ物質では、磁気相互作用の低次元化を期待できることが示された。これは、今後の物質開発の指針として、新たな可能性を提示した成果と位置付けることができる。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

M. Kosaka, S. Ottomo, A. Machida, T. Kirigane, R. Numakura, S. Katano, S. Michimura, Magnetic and transport properties of the narrow-gap semiconductor Yb<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, *J. Phys. : Conf. Ser.* **592** (2015) 012092 (6 pages). 査読有

[学会発表] (計 17 件)

① M. Kosaka, S. Ottomo, A. Machida, T. Kirigane, R. Numakura, S. Katano, S. Michimura, Magnetic and transport properties of the narrow-gap semiconductor Yb<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES 2014), 2014 年 7 月 7 日~11 日, フランス, グルノーブル, サン=マルタン=デール学園都市

② S. Michimura, Y. Hatanaka, R. Numakura, C. Motai, S. Katano, M. Kosaka, Ferromagnetic ordering of ternary compound YbPtP, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES 2014), 2014 年 7 月 7 日~11 日, フランス, グルノーブル, サン=マルタン=デール学園都市

③ 沼倉亮介, 小坂昌史, 道村真司, 片野進, 中島大輔, 野中良順, 若林祐助, 寺島拓, 松田康弘, 太田寛人, 香取浩子, 正方晶 Yb<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub> の半導体的振舞いと磁性, 日本物理学会 7pBJ-9, 2014 年 9 月 7 日~10 日, 中部大学 春日井キャンパス (愛知県・春日井市)

④ 切金大介, 沼倉凌介, 町田阿弓, 小坂昌史, 道村真司, 片野進, 工藤駆, 酒井政道, 磁性半導体 Yb<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub> の圧力効果と水素化, 日本物理学会 8aPS-84, 2014 年 9 月 7 日~10 日, 中

部大学 春日井キャンパス (愛知県・春日井市)

⑤ 沼倉亮介, 小坂昌史, 道村真司, 片野進, 中島大輔, 野中良順, 若林祐助, 寺島拓, 松田康弘, 太田寛人, 香取浩子, 正方晶  $R_2MgSi_2$  ( $R=Yb, Tm, Er$ ) の電気抵抗, 日本物理学会 8aPS-87, 2014年9月7日~10日, 中部大学 春日井キャンパス (愛知県・春日井市)

⑥ 道村真司, 町田阿弓, 切金大介, 小坂昌史, 片野進, 稲見俊哉, 山崎裕一, 中尾裕則, DAFS測定による  $Yb_5Ge_4$  の Yb 価数状態の観測, 日本物理学会 10aBD-12, 2014年9月7日~10日, 中部大学 春日井キャンパス (愛知県・春日井市)

⑦ 道村真司, 松岡英一, 小坂昌史, 片野進, 希土類硫化物  $RPd_3S_4$  ( $R=Er, Tm, Yb$ ) の物性, 日本物理学会 28aPS-82, 2014年3月27日~30日, 東海大学 湘南キャンパス (神奈川県・平塚市)

⑧ 沼倉凌介, 小坂昌史, 道村真司, 片野進, 正方晶  $Tm_2MgSi_2$  の物性, 日本物理学会 28aPS-83, 2014年3月27日~30日, 東海大学 湘南キャンパス (神奈川県・平塚市)

⑨ 島中雄紀, 小坂昌史, 道村真司, 棚橋政文, 片野進, 六方晶  $RPtP$  ( $R=Gd, Ho, Yb$ ) の磁性, 日本物理学会 25aPS-121, 2013年9月25日~28日, 徳島大学 常三島キャンパス (徳島県・徳島市)

⑩ 町田阿弓, 小坂昌史, 道村真司, 片野進, 白川直樹,  $Yb_5Ge_4$ 、 $Yb_4LiGe_4$  の磁性と伝導, 日本物理学会 25aPS-127, 2013年9月25日~28日, 徳島大学 常三島キャンパス (徳島県・徳島市)

⑪ 棚橋政文, 島中雄紀, 町田阿弓, 小池敦, 切金大介, 小坂昌史, 道村真司, 片野進, 六方晶希土類燐化合物  $EuNiP$  の物性, 日本物理学会 25aPS-149, 2013年9月25日~28日, 徳島大学 常三島キャンパス (徳島県・徳島市)

⑫ 町田阿弓, 小坂昌史, 道村真司, 片野進, 白川直樹, 単結晶  $Yb_5Ge_4$  の磁性と伝導, 日本物理学会 26pEB-14, 2013年9月25日~28日, 徳島大学 常三島キャンパス (徳島県・徳島市)

⑬ 島中雄紀, 小坂昌史, 道村真司, 片野進, 六方晶  $YbPtP$  の磁性, 日本物理学会 27aPS-49, 2013年3月26日~29日, 広島大学 東広島キャンパス (広島県・東広島市)

⑭ 町田阿弓, 小坂昌史, 道村真司, 片野進, 白川直樹,  $Yb_5Ge_4$  の単結晶育成と物性, 日本物理学会 27aPS-53, 2013年3月26日~29日, 広島大学 東広島キャンパス (広島県・東広島市)

⑮ 長谷川友莉香, 町田阿弓, 今成亜弥, 小坂昌史, 道村真司, 片野進, 正方晶  $Yb_2MgSi_2$  の磁性, 日本物理学会 27aPS-54, 2013年3月26日~29日, 広島大学 東広島キャンパス (広島県・東広島市)

⑯ 町田阿弓, 切金大介, 棚橋政文, 長谷川

友莉香, 小坂昌史, 道村真司, 片野進, 希土類化合物  $Yb_4LiGe_4$  の磁性, 日本物理学会 20aPSB-20, 2012年9月18日~21日, 横浜国立大学 (神奈川県・横浜市)

⑰ M. Kosaka, T. Kobiyama, H. A. Katori, N. Shirakawa, Magnetic properties of Ytterbium Fluoride Sulfide  $Yb_3F_4S_2$ , International Conference on Magnetism (ICM 2012), 2012年7月8日~13日, 韓国, 釜山, BEXCO コンベンションセンター

[その他]

ホームページ等

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

## 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

道村 真司 (MICHIMURA, Shinji)

埼玉大学・科学分析支援センター・助教

研究者番号: 40552310

大山 研司 (OHOYAMA, Kenji)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号: 60241569

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

髭本 亘 (HIGEMOTO, Wataru)

独立行政法人日本原子力開発機構・先端基礎研究センター・研究主幹

研究者番号: 90291103

鬼頭 聖 (KITO, Hijiri)

独立行政法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・主任研究員

研究者番号: 30356886