

研究ノート

スピングャップ系 YbAl_3C_3 の単結晶育成と物性

大学院理学研究科

大学院理学研究科、極低温科学センター

狗飼敬希 (dogbreeder@mail.clts.tohoku.ac.jp)

落合明 (aochiai@mail.clts.tohoku.ac.jp)

1. はじめに

YbAl_3C_3 は、2次元性の強い六方晶の ScAl_3C_3 型結晶構造をもち、Yb イオンは三角格子に配置される [1]。この物質で最も興味深いのは約 80 K で起こる相転移であり、比熱には 2 次相転移に特徴的な λ 型のピークが観測されるにもかかわらず、他の物性にはその異常がほとんど観測されない。このことから、この相転移は反強四極子秩序によるものとの提案がなされており、その起源は互いにエネルギーの近接した二つの Kramers 2 重項からなる擬 4 重項基底状態と考えられている [2]。しかしながら、1) 低温まで磁気秩序が観測されず、代わりに 5 K 付近でショットキー型の比熱を示すこと、2) 約 80 K の比熱のピークを含めた磁気エントロピーの合計がほぼ $R \ln 2$ であること等、すべての物性がかならずしも反強四極子秩序のシナリオにより矛盾なく説明されているわけではない。また、約 80 K という値はこれまでに例を見ない高い反強四極子秩序温度であり、この観点から疑問を投げかけるグループもある [3]。我々はこの物質の 80 K の相転移の起源と基底状態を明らかにすることを目的とし、単結晶育成を行うと共に、関連物質も含めた物性測定を行った [4]。

2. 試料作成

一般に Yb 化合物は、Yb の高い蒸気圧のため、欠陥の少ない純良単結晶の育成は開放系では非常に難しい。そのため我々は電子ビーム溶接機を用いて高融点金属坩堝に密閉することにより、高蒸気圧物質の結晶育成法を可能とした。単結晶育成

にあたり、坩堝の材料として、高融点金属の W と Mo の使用を試み、さらにその内側に C あるいは、BN 等を挿入しての使用も試みた。最終的に最適と思われた作成方法は、W 坩堝のみを用い 1800 °C 程度の高温を数百時間保持することであった。試料を熔解するにはさらに高温にする必要があるが、坩堝との反応の問題が生じるため、この条件で固相での結晶成長をさせた。それ故、得られた単結晶は最大でも $0.8 \times 0.8 \times 0.2 \text{ mm}^3$ 程度である (図 1)。単結晶試料の他に、 YbAl_3C_3 の多結晶試料及び非磁性参照物質 LuAl_3C_3 多結晶試料も W 坩堝を用いた密閉坩堝法によって作成した。

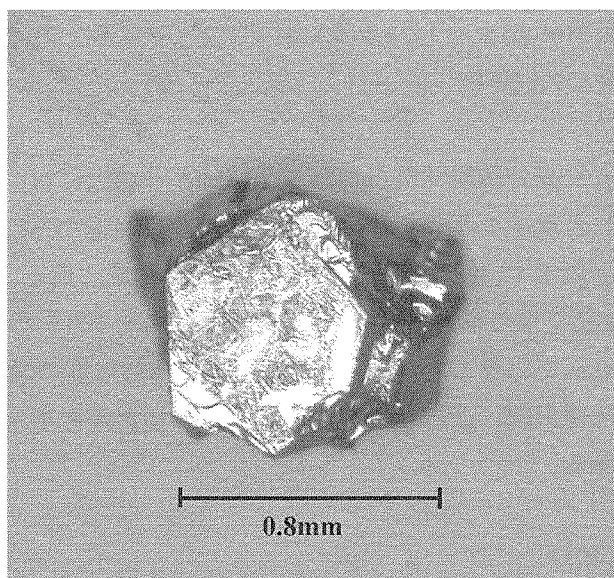


図 1. YbAl_3C_3 単結晶の写真

3. 実験結果

3.1. 伝導

これまでこの物質の電気抵抗は、多結晶の報告しかなされていなかった。さらに一方の報告では半導体的な振舞い [1] を示すにもかかわらず、他方では絶対値は数 $\text{m}\Omega\text{cm}$ と大きい金属的な振舞い [2] が報告されるという大きな問題があった。また、相転移が起きていると考えられる 80K では、半導体的試料ではほとんど異常は見出されておらず、金属的試料でもほんの僅かな痕跡らしきものが見られる程度であった。図 2 に我々の育成した YbAl_3C_3 単結晶の電気抵抗の温度変化を示す。参考文献 2 の報告のような $\text{m}\Omega\text{cm}$ オーダーほどではないが、電気抵抗率の絶対値が大きいという特徴があり、この系のキャリア数が少ないことを暗示している。さらに、約 80K の相転移が明確に観測されただけでなく、そこで電気抵抗率は不連続に変化していることが見出された。なお、この相転移以外には、電気抵抗測定での最低温度の 1.4K まで、秩序状態を示唆するような異常は見出せなかった。

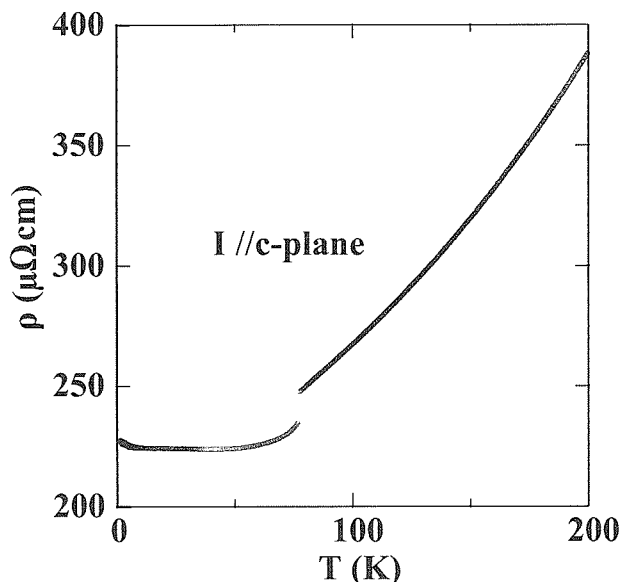


図 2. YbAl_3C_3 単結晶の電気抵抗の温度変化。電流は c 軸と垂直 (c 面と平行) に流している。約 80K で不連続に変化している。

約 80K での不連続な変化は、ホール係数測定でも観測された。図 3 にホール係数の温度変化を示す。ホール係数の符号は全温度領域で負であり、電子による伝導が支配的であると思われる。また、単一キャリアモデルを仮定して見積もられるキャリア数は 1 分子当たり約 1/100 であり、電気抵抗率と同様にこの物質が少数キャリア系であることを示唆している。

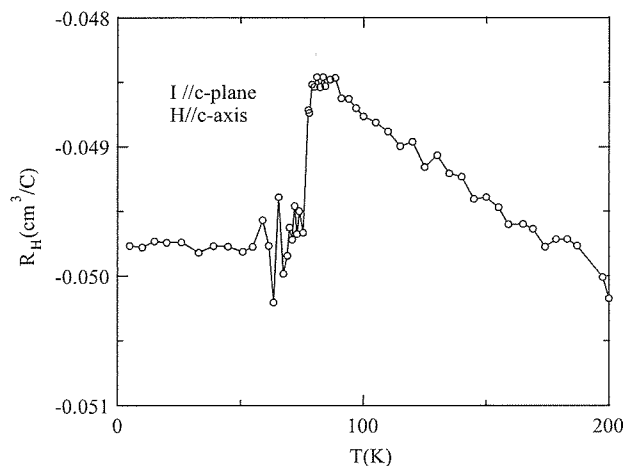


図 3. YbAl_3C_3 のホール係数の温度変化。ホール係数は全温度領域で負であり、電気抵抗と同様に、約 80K で不連続に変化する。

3.2. 磁性

図 4 に YbAl_3C_3 の逆帯磁率 (磁場が c 軸に平行な場合の逆帯磁率 $1/\chi_{\parallel c}$ 及び磁場が c 軸に垂直な場合の逆帯磁率 $1/\chi_{\perp c}$) の温度変化を示す。約 80K に帯磁率にも不連続な変化が観測されたが、その変化は極僅かであり、磁気的な転移の可能性は極めて低い。この事は、参考文献 [2] に述べられているように転移点前後で中性子回折パターンが強度も含めて変化しないことと矛盾しない。80K 以上の温度領域の $1/\chi_{\parallel c}$ 及び $1/\chi_{\perp c}$ から見積もられる有効ボーア磁子及び常磁性キュリー温度はそれぞれ $\mu_{\text{eff}} = 4.65\mu_B$ 、 $\theta_p = -120\text{K}$ 及び $\mu_{\text{eff}} = 4.63\mu_B$ 、 $\theta_p = -80\text{K}$ である。有効ボーア磁子に関しては自由な Yb^{3+} イオンの $4.54\mu_B$ に近い値であるが、 Yb^{3+} イオン間には強い反強磁性的相互作用が働いてい

ると考えられる。一方、80K 以下では、逆帯磁率は温度の降下とともに一度谷を作って上昇（帯磁率は温度の降下と共に一度山を作って減少）する。この帯磁率の山は、1) 滑らかに変化している、2) 磁場中冷却及びゼロ磁場冷却の両方で同じである、3) 試料品質が向上すると低温での減少はより著しくなる等の特徴がある。これらの事は、この帯磁率の山の原因としてスピングラス転移を含めた磁気的秩序の可能性が排除されることと、この系の基底状態が非磁性であることを強く示唆するものである。

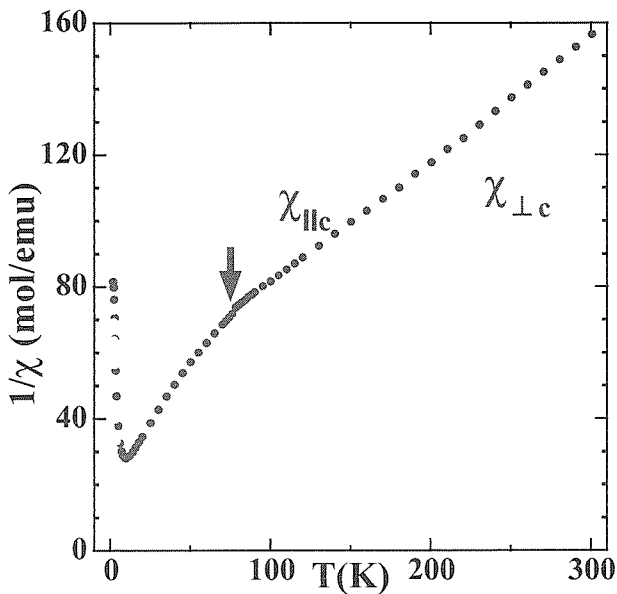


図4. YbAl₃C₃ 単結晶の逆帯磁率の温度変化。矢印で示した温度で僅かに不連続な変化が観測される。

この物質の非磁性基底状態は、図5に示す T=1.8K での磁化の磁場変化でも示唆される。磁化は、最初は磁場の増加にほぼ比例して増加していくが、ある磁場から急激に上昇し始める。このような現象は反強磁性体のスピフロップのようにも考えられるが、磁気秩序状態にないと考えられることやヒステリシスが観測されないことは、重い電子系のメタ磁性を想起させる。しかし、この系で重い電子状態を示唆するような現象は観測されおらず、まったく別の機構による非磁性状態が出現している可能性が高い。なお、磁化の磁場依存性

は、非磁性基底状態と励起状態の間にギャップがあることを示唆している。

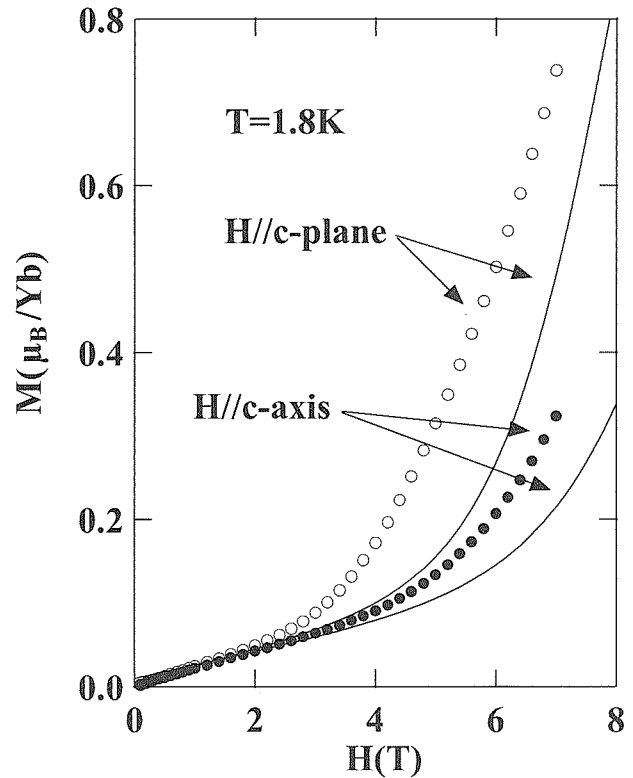


図5. 1.8K での YbAl₃C₃ 単結晶の磁化の磁場変化。実線は孤立ダイマーモデルによる計算値。

3.3. 比熱

図6に YbAl₃C₃ とその非磁性参照物質 LuAl₃C₃ の多結晶の比熱の温度変化を示す。YbAl₃C₃ では参考文献 [2] の報告と同様に、80K 付近で二次相転移を示唆するピークが観測される。一方、LuAl₃C₃ においても 110K 付近にピークが観測された。転移温度が互いに近いことから、これらの相転移の起源は同じであると考えられる。LuAl₃C₃ では 4f 殻は完全に 4f 電子で詰まった閉殻になっていることから、この相転移は 4f 電子に起因しない相転移である可能性が極めて高い。図6の挿入図では YbAl₃C₃ の多結晶と単結晶の 80K 近傍の比熱の温度変化を示す。単結晶の比熱の値は、小さな試料サイズによる不確かさがあるため、多結晶試料の比熱と 82K で合わせてある。多結晶の比熱ピークに比べて単結晶の比熱ピークは、よりシャープで

はるかに大きいことがわかる。このことは、この相転移が1次転移であることを強く示唆している。これは伝導や磁性が80K付近で不連続に変化することと矛盾しない。我々は、 YbAl_3C_3 の約80Kの転移が、1) 4f電子に起因していないことと、2) 1次の相転移であることから、構造相転移であると考えている。なお、これが構造相転移であるなら、他の RAl_3C_3 (R=希土類元素)にも共通して同様な相転移が観測されるはずであるが、実際我々は幾つかの RAl_3C_3 で相転移の存在を確認している。

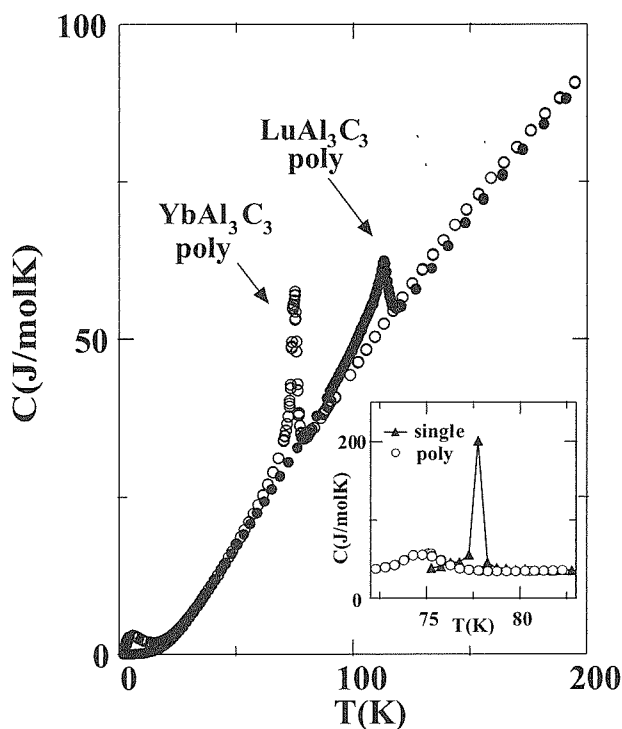


図6. YbAl_3C_3 と LuAl_3C_3 の比熱の温度変化。

図7に、低温の YbAl_3C_3 多結晶の比熱を示す。図には、格子の寄与を LuAl_3C_3 の比熱を使って差し引いたものを示してある。比熱は、相転移というよりショットキー型と考えられる形状を示している。つまり、磁化の磁場変化と同様にエネルギーギャップの存在が示唆される。なお、この比熱から見積もられるエントロピーは $R\ln 2$ の87%程度であるが、これは多結晶試料の品質が十分でないためと考えられ、理想的には $R\ln 2$ になるものと考

えている。我々は、このエントロピーの起源は結晶場により分裂した基底状態のKramers二重項と考えているが、このKramers二重項が解かれる原因については、次の考察で述べる。

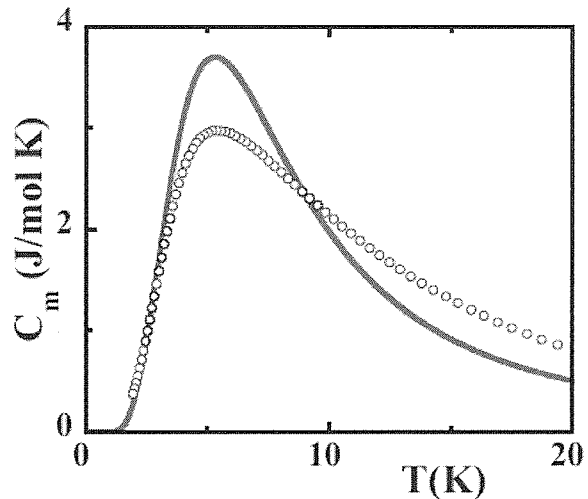


図7. YbAl_3C_3 の低温部分の比熱。格子の寄与は、 LuAl_3C_3 の比熱を使って差し引いてある。実線は孤立ダイマーモデルでの計算値。

4. 考察

ここで、これまで述べた YbAl_3C_3 の物性を説明するために、その結晶構造を再吟味してみる。最初に述べたように、 YbAl_3C_3 は ScAl_3C_3 型結晶構造をもち、三角格子上に配置されたYbイオンの層は他のYbイオンの層と約8.6Åの距離にAl及びCの層によって隔てられている。さらに、電気抵抗やホール係数が示すように、この系のキャリア数が非常に少ないため、遠距離まで働くRKKY相互作用が弱く、超交換相互作用が支配的と考えられる。つまり、この系は理想的な二次元三角格子を形成していることになり、フラストレーションが強く働く系として吟味する必要がある。さらに、この系では結晶場分裂により基底状態はKramers二重項となっている可能性が強く、実質的に $S=1/2$ のスピンの系として振舞う可能性がある。しかしながら、一般的には三角格子フラストレーション系は低温で秩序状態に転移すると考えられており、

さらに例えスピン液体のような状態が基底状態として実現しても、 $S=1/2$ の三角格子フラストレーション系にはエネルギーギャップは存在しないと考えられている [5]。

次に約 80K の相転移を吟味する。この相転移はこれまで示した実験結果から構造相転移である可能性が高い。そうであるなら 80K 以下では構造変形により三角格子は歪んでいると考えられる。つまり、それまですべて同じ強さであった Yb イオン間の交換相互作用は同じでなくなり、ある対の間の相互作用が他に比べて強くなり得る。これは、Yb イオンの磁気的な対、つまりダイマーが形成され得ることを意味している。 $S=1/2$ のスピンのダイマーが形成されると、新しい状態は一重項と三重項に分裂する。

以下、ダイマー形成の観点に立って、この系の物性を説明することを試みる。

図 7 に、孤立ダイマーモデルにより計算された比熱を実線で示す。ここでは、実験で得られた比熱と計算の比熱が同じ温度でピークを作るように、基底状態の一重項と励起状態の三重項の間のエネルギー間隔 (約 15K) を決めた。なお、この比熱から得られるエントロピーが $R\ln 2$ より小さいことを考慮して、計算値には 0.87 を乗じてある。図から判るように、大まかな傾向は再現しているが、特に高温領域での差異が大きい。この原因は、我々が孤立ダイマーモデルを採用し、ダイマー間の相互作用を無視したためと考えられる。

次に、孤立ダイマーモデルにより帯磁率を計算する。帯磁率は以下の式で計算される。

$$\chi = \frac{Ng\mu_B \left[\exp\left(\frac{g\mu_B H}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{g\mu_B H}{k_B T}\right) \right]}{2H \left[\exp\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) + \sum_{S=-1}^1 \exp\left(\frac{g\mu_B S H}{k_B T}\right) \right]} + \chi_v + \frac{C_i}{T} \quad (2)$$

ここで、 Δ には比熱で求めたエネルギーギャップの値 (約 15K) を使用した。またパラメータは g 、 χ_v 、 C_i である。 χ_v は温度に依存しない項で、 C_i

は孤立磁性イオンによる項である。フィッティング結果を図 8 に示す。ダイマーモデルで帯磁率がよく説明され得るのが判る。パラメータの g 因子は $\chi_{\parallel c}$ に対しては 2.3 であり、 $\chi_{\perp c}$ に対しては 2.8 と見積もられ、比較的異方性が小さいことが判った。なお、通常 C_i は磁性不純物によるものと考えられるが、多結晶試料で見積もられた C_i が単結晶の C_i より大きいことから、これはダイマーが形成できずに孤立した Yb イオンの項と考えられる。これは、多結晶試料の低温比熱のエントロピーが $R\ln 2$ より小さいことと矛盾しない。

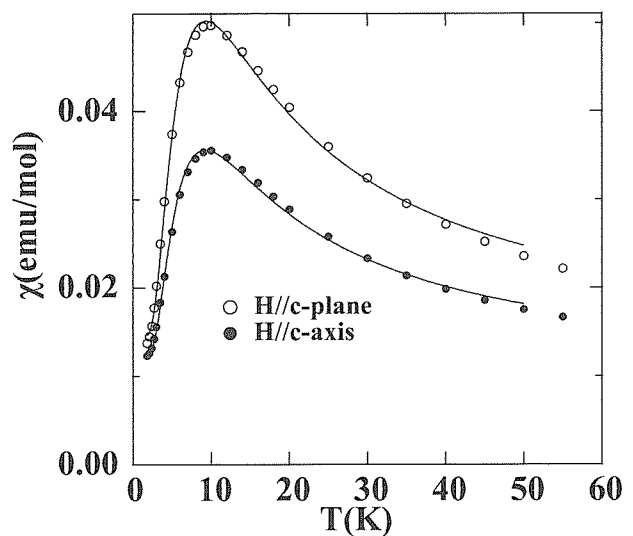


図 8. 孤立ダイマーモデルによる YbAl_3C_3 単結晶の帯磁率の温度変化。実線が計算値、○、●は実験値。

最後に、帯磁率でのフィッティングで得られたパラメータを用いて計算した磁化の磁場依存性を図 5 に実線で示す。大まかな傾向は再現しているが、実験値とのずれは比熱の場合と同様にダイマー間の相互作用を無視しているためと考えられる。

5. まとめ

YbAl_3C_3 及び LuAl_3C_3 を作成し、その伝導、磁性、熱的性質を調べた。非磁性の LuAl_3C_3 が約 110K で相転移を示すことから、 YbAl_3C_3 の 80K 近傍での相転移は 4f 電子とは無関係で、構造相転移である可能性が強いことを示した。さらに低温での YbAl_3C_3 の基底状態は非磁性であり、その原

因として約 80K で起こった構造相転移により形成されたダイマーにより説明され得ることを示した。

謝辞

本研究は東北大学の松村武（現広島大学）、防衛大学校の加藤健一、京都大学の小山田明の各氏との共同研究であり、これらの方々に感謝したい。

参考文献

- [1] T.-M. Gesing, R. Pottgen, W. Jeitschko and U. Wortmann: *J. Alloys and Compounds* 186 (1992) 321.
- [2] M. Kosaka, Y. Kato, C. Araki, N. Mouri, Y. Nakanishi, M. Yoshizawa, K. Ohoyama, C. Martin and S. W. K. Tozer: *J. Phys. Soc. Jpn.* 74 (2005) 2413.
- [3] H.S. Jeevan, C. Geibel and Z.Hossain: *Phys. Rev B* 73 (2006) 020407(R)
- [4] A. Ochiai, T. Inukai, T. Matsumara, A. Oyama, K. Katoh: *J. Phys. Soc. Jpn* 76 (2007) 123703
- [5] N. Elstner, R. R. P. Singh and A. P. Young: *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 1629.