

## 「空間反転対称性の欠如した希土類ハロゲン化物における新奇物性の探索」

神戸大学大学院理学研究科

松岡 英一

## 1 研究の背景と目的

$f$ 電子系化合物（希土類やアクチナイドを含む化合物）は、伝導電子と磁性を担う  $f$ 電子との電子相関 ( $cf$ 相関) によって多彩な磁性や伝導現象を示すことのみならず、周辺の強相関分野への波及効果の観点からも近年注目を集めている。例えば、強磁性と超伝導という相反する性質の共存現象や、拡張多極子という概念による物性の解釈など、それ自身の新奇性に加えて、周辺分野に一般化されうる現象や概念が次々に発見・提案されている。さらに、希土類をベースとした新しい熱電変換素子が実用化され始めるなど、 $cf$ 相関に起因する現象を機能性材料に応用する研究も盛んになっている。

このように  $f$ 電子系に関する研究は、基礎と応用の両面から新局面を迎えているものの、上記した現象や概念は少数の化合物でのみ見出されている場合が多く、応用研究も初歩的段階に留まる場合が多い。そのため、これらの現象や概念の十分な理解のためには、より多くの化合物の研究によって現象の多様性と一般性を調べることが不可欠である。このような背景の下、我々の研究グループは周期表で 16 族より左側の元素（すなわちハロゲンと希ガス以外）の組み合わせから成る化合物を対象として新物質探索を推進してきた。しかし、世界的にも長年にわたって探索が行われて来ており、構成元素を上記の物に限定した探索は、もはや「主要部分を掘り尽くした」と言っても過言ではない。そうした中で見出した新たな指針が、これまで無意識に取り扱われてこなかった 17 族のハロゲンにまで探索の範囲を広げることである。本研究では、三元の希土類ハロゲン化物に注目し、その基礎物性の解明と新奇物性の探索を行うことを目的とした。

## 2 研究方法・研究内容

## (1) 研究対象化合物

過去 30 年間に、三元希土類ハロゲン化物として約 40 種が合成され、バンド計算によってその大半が金属伝導を示すことが示唆されているが、実験的に物性が調べられた例は少数に限られている。本研究ではこのうち、以下の三つの条件を満たす化合物を研究対象とした。

- ①  $cf$ 相関が物性に及ぼす効果が顕著で、それを圧力等で制御しやすい希土類である Ce か Pr を含む。
- ②  $f$ 電子に関する相互作用を定量的に考察しやすい高対称な結晶構造（立方晶、正方晶、六方晶）を持つ。
- ③ これまでの合成報告例の多さから、ハロゲンとして Br か I を含む。

さらに、近年の  $f$ 電子系化合物の研究において注目されている量子臨界点（磁気転移温度が圧力印可などによって絶対零度に達する点）に関する問題についての知見を得るため、結晶構造に空間反転対称性を有する化合物と、それが欠如した化合物の両方を対象とした。これは、強磁性体が量子臨界点を持つ条件に関する理論仮説、すなわち、空間反転対称性が欠如した強磁性体であれば量子臨界点に達することが可能であるとの仮説を、実験的に検証するための候補物質を探索することが目的である。

## (2) 多結晶試料の作製

希土類 R とハロゲン X (X=Br, I) との二元化合物  $RX_3$  と、R と他の構成元素の合金を、目的化合物の化学当量比で混合してタンタル製のるつぼに封入し、高温電気炉を用いて 800°C から 900°C で焼結することで多結晶試料を作製した。 $RX_3$  は吸湿性が非常に強いいため、その取扱いはアルゴン雰囲気下のグローブボックスの中で行われた。

## (3) 基礎物性の解明と新奇物性の探索

(2) で得た多結晶試料の磁化と電気抵抗率の測定を行うことで、その基礎物性を評価した。三元希土類ハロゲン化合物は空気にさらすと短時間で吸湿して分解するため、測定試料の準備作業はアルゴン雰囲気下のグローブボックス、または窒素雰囲気下のグローブバッグの中で行われた。直流磁化測定は、内径 4 mmφ、長さ 14 cm の石英管中に多結晶試料をヘリウム雰囲気下で封入したものを試料ホルダーとし、神戸大学研究基盤センターに設置された SQUID 磁束計を用いて 1.8 K から 300 K の温度範囲、5 T 以下の磁場範囲で行われた。直流四端子法による電気抵抗率測定は、 $^3\text{He}$  クライオスタットを用いて 0.4 K から 300 K の温度範囲、9 T 以下の磁場範囲で行われた。

## 3 研究成果

## (1) 本研究で作製に成功した化合物

本研究の開始前に、我々は  $\text{Ce}_3\text{SiBr}_3$  という空間反転対称性の欠如した立方晶構造を持つ化合物の多結晶試料の作製に成功し、約 1.8 K で強磁性転移と思われる相転移を示すことを見出していた。そこで本研究では、 $\text{Ce}_3\text{SiBr}_3$  の各構成元素を、他の元素で置き換えた化合物の多結晶試料の作製を中心に行った。その結果、表 1 に示す化合物の多結晶試料の作製に成功した。なお、Ga を含む化合物は、 $\text{Ce}_3\text{SiBr}_3$  と同じ元素組成比を持つが、空間反転対称性を有する立方晶の結晶構造を持つことが  $\text{Ce}_3\text{SiBr}_3$  とは異なる。また、Ni を含む化合物は、 $\text{Ce}_3\text{SiBr}_3$  と同じ元素組成比で空間反転対称性の欠如した構造を持つが、正方晶であることが  $\text{Ce}_3\text{SiBr}_3$  とは異なる。

	立方晶	正方晶
空間反転対称性 なし	$\text{Ce}_3\text{SiI}_3$ [ $I4_132$ ] $\text{Ce}_3\text{GeI}_3$ [ $I4_132$ ]	$\text{Ce}_3\text{NiBr}_3$ [ $I4_122$ ] $\text{Pr}_3\text{NiBr}_3$ [ $I4_122$ ]
空間反転対称性 あり	$\text{Ce}_3\text{GaBr}_3$ [ $Pm\bar{3}m$ ] $\text{Pr}_3\text{GaBr}_3$ [ $Pm\bar{3}m$ ]	—

表 1 : 多結晶試料の作製に成功した化合物。[ ] 中の記号は空間群を表す。灰色の背景で示した化合物は、本研究で初めて存在を確認した物。

表 1 で灰色の背景で示した化合物は、これまでに合成報告がなされておらず、その存在が本研究で初めて確認された物である。ただし、表 1 に示した化合物のうち、I を含む  $\text{Ce}_3\text{SiI}_3$  と  $\text{Ce}_3\text{GeI}_3$  については、得られた多結晶試料の体積比にして 30~40% が不純物相であることが粉末 X 線回折の結果から分かった。これだけ多量の不純物を含む試料の物性測定を行った場合、得られた結果が主相である  $\text{Ce}_3\text{SiI}_3$  や  $\text{Ce}_3\text{GeI}_3$  に由来するのか、あるいは不純物相に由来するのかを判定することは困難である。

そのため本研究では、 $\text{Ce}_3\text{SiI}_3$  と  $\text{Ce}_3\text{GeI}_3$  についての物性測定は行わず、単相試料が得られた Br を含む 4 種の化合物についての物性測定を行った。

$\text{Ce}_3\text{SiBr}_3$  とは異なる元素組成比を持つ化合物として、 $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{I}$  という空間反転対称性の欠如した六方晶構造 (空間群  $P\bar{6}m2$ ) を持つ化合物の La を Ce で置き換えた化合物の作製も試みた。しかし、電気炉で加熱後に得られた試料中には未反応の Cu が残っており、反応した部分についても  $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{I}$  とは異なる結晶構造の化合物であったため、「 $\text{Ce}_2\text{Cu}_2\text{I}$ 」という化合物が存在するかどうかを見極めることが出来なかった。加熱温度の最適化を行うなど、多結晶試料の作製方法を改良することで、「 $\text{Ce}_2\text{Cu}_2\text{I}$ 」の存在確認を行うことは今後の課題である。さらに、 $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{I}$  と同じ結晶構造を持つ  $\text{La}_2\text{Ru}_2\text{I}$  という化合物の存在も報告されているため、これの La を Ce に置き換えた「 $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{I}$ 」という化合物の存在確認も今後の課題として挙げられる。

## (2) 物性測定の結果

表 2 は本研究で明らかにした 4 種の化合物の基礎物性をまとめた物である。一般に Ce イオンは、化合物中で三価 ( $\text{Ce}^{3+}$ ) の状態を取る場合と、三価と四価の中間価数の状態を取る場合とがある。本研究で扱った  $\text{Ce}_3\text{NiBr}_3$  と  $\text{Ce}_3\text{GaBr}_3$  の Ce 原子一個あたりの有効磁気モーメント  $\mu_{\text{eff}}$  の値は、 $\text{Ce}^{3+}$  の  $\mu_{\text{eff}}$  の理論値である  $2.54 \mu_{\text{B}}/\text{Ce}$  に近いことから、いずれの化合物中でも Ce イオンが三価の状態にあることが分かった。構成元素として Ni を含む Ce 化合物の場合、Ce イオンが中間価数の状態にある場合が多いことを考えると、 $\text{Ce}_3\text{NiBr}_3$  における Ce イオンは数少ない例外と言える。Ce の価数が三価であり、常磁性キュリー温度  $\theta_{\text{p}}$  がいずれも  $-20 \text{ K}$  程度と比較的大きな絶対値 (すなわち比較的大きな反強磁性相互作用) を持つことから、低温で何らかの磁気転移を示すことが期待されたが、 $\text{Ce}_3\text{NiBr}_3$  と  $\text{Ce}_3\text{GaBr}_3$  のいずれも  $0.4 \text{ K}$  以上の温度で物理量に相転移を示唆する異常が現れなかった。

	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_{\text{B}}/\text{R}$ )	$\theta_{\text{p}}$ (K)	相転移温度 (K)
$\text{Ce}_3\text{NiBr}_3$	2.57	-22	なし ( $T > 0.4 \text{ K}$ )
$\text{Ce}_3\text{GaBr}_3$	2.37	-21	なし ( $T > 0.4 \text{ K}$ )
$\text{Pr}_3\text{NiBr}_3$	3.44	-4.9	10, 19, 43
$\text{Pr}_3\text{GaBr}_3$	3.28	28	9, 20, 40

表 2 : 物性測定の結果から得られた希土類 R (R は Ce または Pr) 一個あたりの有効磁気モーメント  $\mu_{\text{eff}}$ 、常磁性キュリー温度  $\theta_{\text{p}}$ 、及び相転移温度。

$\text{Pr}_3\text{NiBr}_3$  と  $\text{Pr}_3\text{GaBr}_3$  の  $\mu_{\text{eff}}$  も、 $\text{Pr}^{3+}$  の  $\mu_{\text{eff}}$  の理論値である  $3.58 \mu_{\text{B}}/\text{Pr}$  に近い値であることから、いずれの化合物中でも Pr イオンが三価の状態にあることが分かった。そして、上記した Ce 化合物とは対照的に、いずれの化合物についても相転移を示唆する複数の異常が物理量に現れた。図 1 に  $\text{Pr}_3\text{NiBr}_3$  の磁化率  $M/H$  の温度依存性を示す。図中の矢印が相転移を示唆する異常が現れる温度を示している。 $19 < T < 43 \text{ K}$  の温度範囲と、 $10 < T < 19 \text{ K}$  の温度範囲で測定した磁化の磁場依存性には、反強磁性体に特徴的なスピフロップを思わせる異常が現れたことから、 $19 \text{ K}$  と  $43 \text{ K}$  は反強磁性温度に対応すると思われる。一方、 $T < 10 \text{ K}$  の温度範囲で測定した磁化の磁場依存性には、スピフロップによる異常に加えて残留磁化も現れたため、 $10 \text{ K}$  での相転移は強磁性転移、もしくは  $\theta_{\text{p}}$  が負の値を持つことを考慮すると、結晶構造に空間反転対称性が欠如していることに起因する傾角反強磁性状態への転移であると思

われる。また、 $\text{Pr}_3\text{GaBr}_3$  の  $T < 9 \text{ K}$  の温度範囲で測定した磁化の磁場依存性にも残留磁化が見られ、測定した最高の磁場である  $5 \text{ T}$  での磁化の値が  $\text{Pr}_3\text{NiBr}_3$  の値よりも2倍以上大きいことや、 $\theta_p$  が比較的大きな正の値（すなわち比較的大きな強磁性相互作用）であること考えると、 $\text{Pr}_3\text{GaBr}_3$  が示す  $9 \text{ K}$  での相転移は強磁性転移であると考えられる。

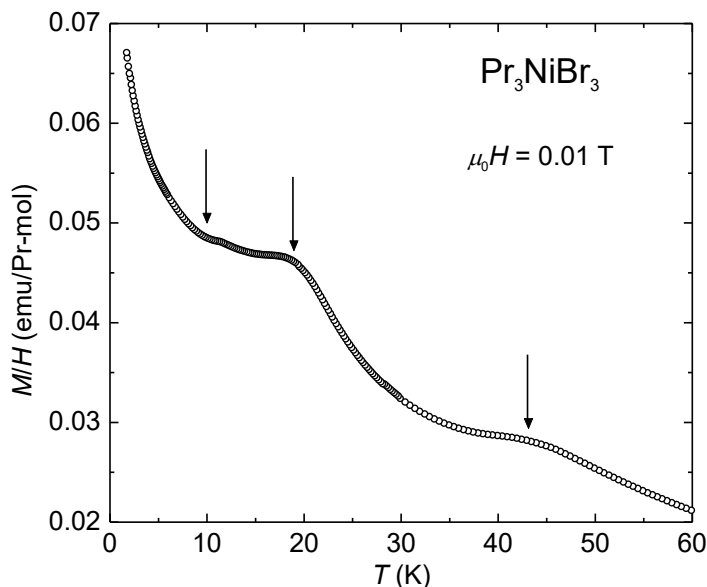


図 1 :  $\text{Pr}_3\text{NiBr}_3$  の磁化率  $M/H$  の温度依存性。

### (3) まとめ

本研究では、これまで  $f$  電子系化合物の研究分野でほとんど取り扱われて来なかった三元希土類ハロゲン化合物に注目した。そして、数種類の化合物の多結晶試料の作製に成功し、その基礎物性を解明することが出来た。特に、 $\text{Pr}_3\text{NiBr}_3$  と  $\text{Pr}_3\text{GaBr}_3$  は、「2 研究方法・研究内容」の(1)で述べた強磁性体における量子臨界点と空間反転対称性の欠如の関係についての理論を検証するための新たな対象化合物になりうると言える。このように、空气中で分解しやすいという実験上の制約を克服できれば、三元希土類ハロゲン化合物は  $f$  電子系分野における新しい研究対象となり、この分野のさらなる活発化を促すものであることが期待される。

## 4 生活や産業への貢献および波及効果

これまで  $f$  電子系の基礎研究の対象となった化合物の多くは貴金属を含んでいる。貴金属は産業分野においても広く用いられており、その需要は年々高まっている。需要が高まる一方で、その埋蔵量には限りがあり、さらには価格の高騰が近年では著しいことを考えると、基礎研究と産業分野のいずれもが発展して行くためには、貴金属の使用量を低減することが一つの手段と思われる。本研究で得た結果は、 $f$  電子系の基礎研究分野において、貴金属を置き換える元素としての観点からも、ハロゲンが有望であることを示している。今後、基礎研究を進展させ、機能性材料として三元希土類ハロゲン化合物を利用するための足掛かりが得られれば、産業分野における貴金属の使用量の低減にもつながる可能性がある。