



令和3年6月7日

論文掲載

## “非磁性的”な希土類金属の奥底に隠れた磁性

～ 極低温での高精度の膨張率測定と最先端の微視的プローブにより解明 ～

### 【本研究成果のポイント】

- ・ 希土類元素 Ce が磁性を持たないはずの価数揺動状態<sup>(1)</sup>にある金属間化合物を、絶対零度近傍まで冷やすことにより、隠れていた磁性<sup>(2)</sup>を発見
- ・ 高精度の膨張率測定に加えて、世界最先端の微視的プローブ<sup>(3)</sup>を組み合わせた日・独・英の国際共同研究による成果

### 【概要】

広島大学大学院 先進理工系科学研究科 量子物質科学プログラムの志村 恭通 助教、津田 研 博士前期課程学生(当時)、鬼丸 孝博 教授、高島 敏郎 特任教授および、独:アウグスブルグ大学のアンドレアス ウォーリ博士後期課程学生、フィリップ ゲーゲンヴァルト教授の研究グループと、英:ラザフォード・アップルトン研究所のデバシバイ アドロージャ博士らの研究グループと、独:マックスプランク研究所のマーティン サンダーマン博士とケルン大学のアンドレア サヴァリン博士らの研究グループは共同で、磁性をもたないはずの希土類金属 CeIrSn において、絶対零度に近い極低温領域で、磁気相関の発達を示す証拠を見出しました。

ネオジウムなどの希土類元素を含む化合物では、4f 電子が磁性を担います。しかし、希土類のセリウム (Ce) を含む化合物の場合、4f 軌道に電子が入り出す価数揺動状態では、いくら温度を下げてても f 電子による磁性が現れないことが知られていました。本研究では、Ce が擬カゴメ格子を組む金属間化合物 CeIrSn に注目しました。そして、その Ce イオンが数 100 ケルビンの巨大なエネルギーをもつ価数揺動状態にあるにも関わらず、2 ケルビン以下の極低温で磁気相関の発達を見出しました。具体的には、広島大学で育成された単結晶試料を用いて、ドイツで硬 X 線光電子分光実験、イギリスで中性子非弾性散乱実験を行い、Ce イオンの価数揺動状態を決定づけました。続けて、ドイツで高精度の膨張率測定、イギリスでミュオン緩和実験を行い、極低温で f 電子による磁性の発達を観測しました。このように、本研究成果は、巨視的/微視的プローブを包括的に組み合わせた日・独・英の国際共同研究により達成されました。

本研究の成果は、2021 年 5 月 27 日にアメリカ物理学会の学術誌 Physical Review Letters のオンライン版として掲載されました。

### 【論文情報】

論文タイトル: Antiferromagnetic correlations in strongly valence fluctuating CeIrSn  
著者名: Y. Shimura\*, A. Wörl\*, M. Sundermann\*, S. Tsuda, D. T. Adroja, A. Bhattacharyya, A. M. Strydom, A.D. Hillier, F. Pratt, A. Gloskovskii, A. Severing, T. Onimaru, P. Gegenwart, and T. Takabatake (\* Equal Contribution)

掲載雑誌: Physical Review Letters

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.126.217202>

## 【背景】

金属には、鉄のように強い磁性をもつものと、銅のように弱い磁性しかもたないものがあります。強い磁性を示すものの代表例は磁石であり、周りに強い磁場を発生させる特性は様々な電子機器などで利用されています。特に、強力な磁石では希土類元素(レアアース)が含まれており、その 4f 電子が磁性を担っています。一方、希土類のうち Yb(イッテルビウム)や今回着目した Ce(セリウム)を含む化合物では、Yb や Ce イオンの価数が整数からずれた価数揺動状態をとる場合があります、この場合 4f 軌道には整数個の電子が安定して存在できません。Ce が価数揺動状態にあると、磁性を担う 4f 電子の平均数がゼロに近づくため、温度をいくら下げても、磁気秩序などの磁性が発現することは無いとされてきました。

Ce を含む金属間化合物 CeIrSn は、図 1 のように Ce イオンが歪んだカゴメ格子を組む結晶構造を持っています。同じ結晶構造をとる CeRhSn は価数揺動状態であるにも関わらず、1 ケルビン以下で、比熱や熱膨張率が、あたかも磁気秩序相のすぐそばにいるような挙動を示すことが知られていました。その後、広島大学の研究グループは、同じ結晶構造をもつ CeIrSn の単結晶試料を育成し、比熱などの巨視的な物理量が CeRhSn と類似の異常を示すことを明らかにしました。

## 【研究成果の内容】

本研究ではまず、CeIrSn が価数揺動状態にあることを確かめるため、広島大学で育成された単結晶試料を用いて、ハンブルクのドイツ電子シンクロトロンにて、硬 X 線光電子分光実験を行いました。その結果、Ce イオンが3価と4価の中間の価数をもつことが明らかになりました。また、イギリスのラザフォード・アップルトン研究所で行われた中性子非弾性散乱実験では、4f 電子が安定して存在するときに現れる磁気散乱が観測されませんでした。これらの結果は、CeIrSn が価数揺動状態にあることを示す微視的な証拠です。

続いて、ドイツのアウグスブルグ大学にて、絶対零度に極めて近い低温で、原子サイズを下回る分解能(~0.001 ナノメートル)をもつ高精度の膨張率測定が行われました。一般的に、通常の Ce の価数揺動金属に対して磁場を印加すると、価数揺動状態が壊れるために、体積が膨張することが知られています。しかし、CeIrSn に対する膨張率測定の結果、図 1 のように、0.5 ケルビンでの磁歪が5テスラ以下で負の値をとり、それ以上の磁場で正に転じることが明らかになりました。同様の振る舞いは Ce の反強磁性体においても観測されますが、非磁性であるはずの価数揺動状態にもかかわらず、このような振る舞いを示すことは驚くべき結果です。

さらに、イギリスのラザフォード・アップルトン研究所にて、ミュオンスピン緩和実験を行いました。その結果、試料に打ち込んだミュオンのスピンの緩和時間が、2ケルビン以下で急減しました。このことは、極低温領域で磁気相関が発達したことを示す微視的な証拠です。

図 2 の温度・磁場相図に示すように、CeIrSn の価数揺動のエネルギーは数 100 ケルビンと巨大であるにもかかわらず、その磁気相関はそれより2桁も小さい2ケルビン以下で発達します。これは、一見非磁性のように見える希土類金属の奥深くに、f 電子による磁性が隠れていたことを示しており、希土類の価数揺動状態についてのこれまでの理解に一石を投じる重要な成果と言えます。

以上のように本研究成果は、広島大学で育成された純良な単結晶試料と、広島大学の物性研究グループのもつ強力な国際ネットワークをもとに、巨視的な膨張率測定と、各国の微視的なプロブを組み合わせるにより達成されました。また本研究は、科学研究費(17K05545, 代表: 高畠 敏郎)と(18KK0078, 代表: 鈴木 孝至)を中心とした支援のもとに行われました。

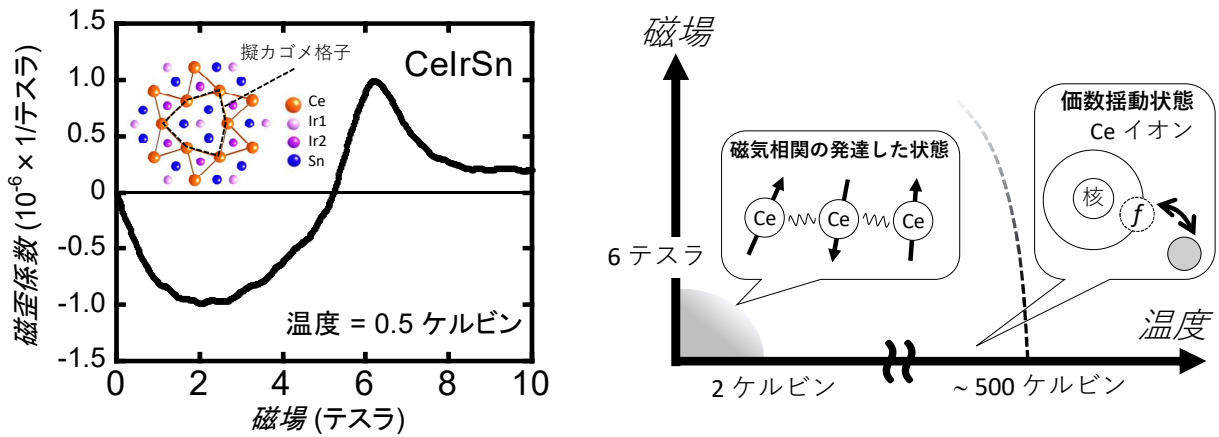


図 1: CeIrSn の磁歪係数 (磁場による結晶歪を試料の長さで規格化して、磁場で微分したもの) 弱磁場、極低温領域で顕著な負の磁歪が観測され、6 テスラ以上の磁場を印加すると失われる。挿入図は CeIrSn の結晶構造の一部、図のように Ce が擬カゴメ格子を組む二次元ネットワークが紙面と垂直方向に積層した構造をもつ。

図 2: CeIrSn の磁場と温度の相図。約 500 ケルビン以下で Ce イオンの 4f 軌道に電子が入り出す価数揺動状態が形成され、磁性が失われる。さらに、それよりも 2 桁も低い約 2 ケルビン以下で磁気相関が発達する。

### 【今後の展開】

一見、非磁性的な価数揺動状態であるにも関わらず、極低温で磁気相関が発達する理由として、擬カゴメ格子に配列した Ce イオンのスピン間相互作用の競合効果 (磁気的なフラストレーション効果) が提案されています。この場合、異方的な圧力の印加や、CeIrSn の組成比を変えて相互作用のバランスを崩すことにより、明瞭な磁気秩序が現れることが予測されます。今後、この検証が課題となります。

### 【参考資料】

#### 1. 価数揺動状態

一つの原子(イオン)がもつ電荷の大きさを価数とよぶ。希土類の一つである Ce の場合、固体中において、4f 軌道に電子が 1 つ入る 3 価 ( $Ce^{3+}$ ) の状態が安定となることが多いが、4f 電子を 1 つももたない 4 価 ( $Ce^{4+}$ ) の状態も取りうる。4f 軌道の電子が伝導電子となり Ce イオンから出入りすることで、価数の異なる状態が量子力学的に混ざった状態となる。これを価数揺動状態と呼ぶ。

#### 2. 磁性・磁気相関・磁気秩序

原子の中の電子はスピンと呼ばれる磁石のような性質を持ち、固体中に含まれる磁性イオンのスピンの間には相互作用がはたらく。温度を下げるとスピンの熱揺らぎが抑えられるため、相互作用の効果が支配的となり、磁気相関が発達する。すると、スピンの向きが自発的に揃って整列した状態を取り、これを磁気秩序と呼ぶ。磁性には磁気相関を伴わない弱い磁性もあるが、ここでは、磁気相関や磁気秩序を伴う f 電子による強い磁性を指す。

#### 3. 硬 X 線光電子分光・中性子非弾性散乱・ミュオンスピン緩和実験

本研究で用いられた固体の電子情報を直接知ることができる微視的プローブで、国内外の大規模な研究施設で実験が可能である。それぞれ光(電磁波)、中性子、ミュオンを試料に打ち込み、その応答をみる。硬 X 線光電子分光実験では、Ce の 4f 軌道にいる電子の数から Ce の価数が求まる。中性子非弾性散乱実験からは、4f 電子のスピンによる磁気散乱の情報が得られる。ミュオンスピン緩和実験からは、磁性の発生に伴う結晶内部の磁場とその揺らぎが観測できる。

【お問い合わせ先】

(研究に関すること)

広島大学大学院 先進理工系科学研究科 量子物質プログラム

助教 志村 恭通

Tel : 082-424-7026 FAX : 082-424-7000

E-mail : simu@hiroshima-u.ac.jp

発信枚数 : A4版 4枚 (本票含む)