

新しいパイロクロア遍歴電子反強磁性体 $Y\text{Mn}_2\text{Zn}_{20-x}\text{In}_x$

計画研究「フラストレーションと量子伝導」

東大物性研 清水健史, 岡本佳比古, 山浦淳一, 広井善二

われわれのグループでは新しいフラストレート遍歴電子反強磁性体の探索を行っている。その一つの成果として、Mn からなるパイロクロア格子を含む金属間化合物 $Y\text{Mn}_2\text{Zn}_{20-x}\text{In}_x$ に関する最近の研究について報告する。

遍歴電子反強磁性体におけるフラストレーションの役割とは何であろうか、という疑問に対する答を探している。局在スピンの系においては極めて明快なフラストレーションの概念も、一端スピンが電荷の自由度を持って動き始めると途端にややこしくなる。単純な金属では波動関数が広がってしまい、格子の存在は表に現れないが、強相関電子系のように局在性の強い電子系では、フラストレート格子が電子物性に対して何らかの役割を果たすであろうと直感的に期待される。ただし、ここでいうフラストレート遍歴電子磁性とは、フラストレート格子上の局在スピンが伝導電子を介して相互作用する場合ではなく、むしろ金属磁性の延長線上にあるような新規な物理を想定している。

その特徴を明らかとするのに大きな障害となっているのが物質例の少なさである。局在スピンの豊富な物質群に比べると、遍歴電子系のそれはあまりにも淋しい。物質グループの使命は世に新しいフラストレート物質を送り出すことであり、そのために日々、努力を重ねている。ここでは、フラストレート遍歴電子反強磁性体の候補として、 AB_2C_{20} の組成式をもつ金属間化合物を取り上げる。

従来のフラストレート遍歴磁性体

まず始めにこれまで研究されてきた遍歴電

子磁性体について簡単に触れよう。もっとも研究されてきたのはラーベス相である $Y\text{Mn}_2$ の関連物質である。 $(Y, \text{Sc})\text{Mn}_2$ では Mn がパイロクロア格子を形成し、わずかな Sc 置換により反強磁性秩序が押さえられた時、強い反強磁性ゆらぎが生き残り、電子比熱係数 γ が $150 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ のかなり重い電子状態が実現される。Mn はしばしば $3d^5$ 近傍の電子状態を好み、 $3d$ 軌道が半分占められるため局在性の強い電子を生み出す。 $(Y, \text{Sc})\text{Mn}_2$ の特異な物性はパイロクロア格子のフラストレーションによって磁気秩序が押さえられた結果であると思われる。一方、スピネル酸化物 LiV_2O_4 も $\text{V}^{3.5+}$ のパイロクロア格子を含む系であり、同様に $\gamma = 420 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ の重い電子状態が観測されている。その起源は明らかとなっていないが、スピンと軌道の自由度がフラストレーションのために低温まで生き残り、そのエントロピーが電子系に繰り込まれて重くなったものと理解されている。これら 2 つの物質系以外に注目すべきフラストレート遍歴電子反強磁性体の例は見あたらない。

AB_2C_{20} 型物質

AB_2C_{20} 型物質は、現在、重い電子系の人々の間で注目されている金属間化合物である。A, B, C はそれぞれ希土類元素、遷移金属元素、Zn/Al などである。この物質群には非常に多

くの化合物が知られているが、特に $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$ において $8\text{J K}^{-2}\text{mol}^{-1}$ を超える大きな電子比熱係数が見つかり、さらに最近では Ru や Ir 系で超伝導も発見された。われわれがこの系に惹かれた理由は、播磨氏によって最初に指摘されたように、B サイトがパイロクロア格子を形成することである。f 電子に不慣れな者にとっては、様々な 3d 遷移金属が作るパイロクロア格子の方がむしろ魅力的である。幸い、そのような観点でこの物質群を眺めた研究は未だなく（多分）、また、過去の報告では特に異常な磁性や重い電子状態（f 電子抜きで）は見出されていない。 YMn_2 からの類推として Mn 系がもっとも期待されるが、 $\text{AMn}_2\text{Zn}_{20}$ は不安定な物質であるらしく、Zn の一部を In で置換することで合成できることが報告されていた。

$\text{YMn}_2\text{Zn}_{20-x}\text{In}_x$ の構造と物性

下図は AB_2C_{20} の結晶構造である。ここでは $\text{YMn}_2\text{Zn}_{20}$ を仮定して説明しよう。結晶構造は立方晶系で空間群 $\text{Fd-}3\text{m}$ に属し、各原子は、Y(8b), Mn(16c), Zn1(16d), Zn2(48f), Zn3(96g) にある。Mn（赤球）はパイロクロア格子をなし、Y（黄球）はダイヤモンド格子をとる。仮にすべての Zn を取り除くと、ラーベス相で

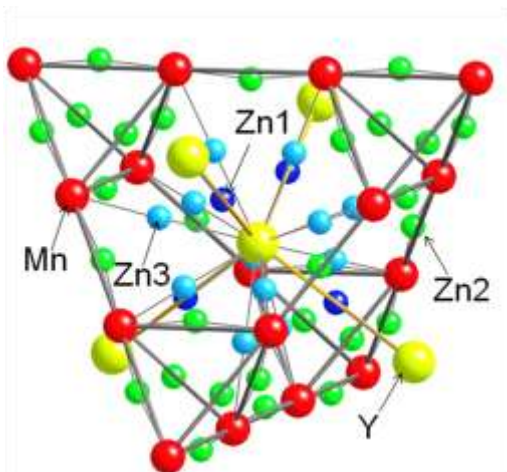


図 $\text{YMn}_2\text{Zn}_{20}$ の結晶構造。

ある YMn_2 の C15 構造と等価となる。面白いことに、Zn1（青球）、Zn2（緑球）、Zn3（水色球）はそれぞれ、最近接 Y-Y, Mn-Mn, Y-Mn 結合の midpoint または midpoint 近くに存在し、単純に YMn_2 をその対称性を保ちながら押し広げた美しい結晶構造を持っている。結果として、 $\text{YMn}_2\text{Zn}_{20}$ の Mn パイロクロア格子間隔は 5.1\AA にもなり、 YMn_2 の 2.7\AA と比べて 2 倍近くも大きい。よって単純には YMn_2 と比べて磁気相互作用が弱くなると思われる。ちなみに、Zn1 と Zn3 を取り除くと、 $\text{YMn}_2(\text{Zn}_2)_6$ となり、 β パイロクロア酸化物 AOs_2O_6 と等価な構造となる。

$\text{YMn}_2\text{Zn}_{20-x}\text{In}_x$ の磁化率は、高温でキュリー・ワイス則に従い、5-10K あたりにブロードな山を示すが、2K まで磁気秩序の形成は見られない。より高温に山をもつ YMn_2 と比べて確かに磁気相互作用は小さいようである。一方、電子比熱係数は最大 $250\text{ mJ K}^{-2}\text{mol}^{-1}$ となり、他の 3d 金属 B を含む $\text{YB}_2\text{Zn}_{20}$ における値と比べて 5 倍以上と例外的に大きい。また、磁化率や γ 値は In 量により系統的に変化する傾向が見られる。詳細な物性については今後の課題であるが、取りあえず、従来のパイロクロア遍歴磁性体とよく似た物性を示すようであり、今後の展開が大いに期待される。



研究グループメンバー。左後ろから、山浦淳一、広井善二、岡本佳比古、清水健史。