

遍歴電子磁性の最近の展開と二次元遍歴電子強磁性体

$A\text{Co}_2\text{X}_2$ 系 (A =アルカリ金属, アルカリ土類; X =P, As, Se)

吉村一良¹、森山広大¹、奈良建佑¹、村川譲一¹、今井正樹^{1,2}、太田寛人^{1,3}、楊 金虎^{1,4}、道岡千城¹、植田浩明¹、松尾 晶⁵、金道浩一⁵、高橋慶紀⁶

(¹京大、²原研・先端基礎研、³東京農工大、⁴杭州師範大、⁵東大・物性研、⁶兵庫県立大)

Recent Development of Itinerant-Electron Magnetism and 2D Itinerant Ferromagnetic System, $A\text{Co}_2\text{X}_2$ System (A = Alkaline and Alkaline Earth Elements; X =P, As, Se)

K. Yoshimura¹, K. Moriyama¹, K. Nara¹, J. Murakawa¹, M. Imai^{1,2}, H. Ohta^{1,3}, J. Yang^{1,4}, C. Michioka¹, H. Ueda¹, A. Matsuo⁵, K. Kindo⁵ and Y. Takahashi⁶

(¹Kyoto Univ., ²JAEA, ³Tokyo Univ. of A&T, ⁴Hangzhou Normal Univ., ⁵Univ. of Tokyo, ⁶Hyogo Univ.)

緒言

鉄砒素 (Fe-As) の二次元面を基調とした高温超伝導体[1]の関連物質として、同構造のコバルト化合物である LaOCos において、新たな二次元遍歴電子強磁性の振る舞いが見出された[2]。その強磁性の振る舞いは、スピンゆらぎ理論の新しい展開[3]によって、理論構築された新たな臨界現象である「強磁性臨界点では磁化のアロット・プロット (M^2 vs H/M) ではなく、磁化の4乗プロット (M^4 vs H/M) に従う」ことが明らかになり、遍歴電子強磁性の新たな発展へと結びついている。また、122 構造の Co 化合物 $B\text{Co}_2\text{P}_2$ (B =Ca, Sr, Ba, R) 系において遍歴電子磁性が見出されている[4-6]。

実験方法

本二次元 Co 化合物系の合成を固相反応法およびフラックス法により行った。また、合成された試料の X 線回折による構造の解析、電気抵抗・磁気・比熱といったマクロ物性評価、パルス強磁場を用いた強磁場磁化過程の測定、核磁気共鳴・緩和(NMR)によるミクロ物性評価測定を行い、その実験結果と遍歴電子系についてのスピンゆらぎ理論との定量的な比較検討を行った。

実験結果

LaCoAsO 系や LaCo_2P_2 系、 $\text{A}\text{Co}_2\text{Se}_2$ 系は、Co を基調とした二次元遍歴電子強磁性を示すことが明らかになっているが[2, 4, 5]、その際、強磁性臨界点近傍では磁化のアロット・プロット (M^2 vs H/M) が上に凸で直線とならず、磁化の四乗プロット (M^4 vs H/M) が直線的となることが明らかになっている[3]。この振舞いは、磁化が臨界点で連続であり、また、スピンゆらぎのゼロ点ゆらぎの項と熱ゆらぎの項の総和が一定であると言うことを仮定した、スピンゆらぎの新しい理論展開によって明らかになった振舞いとよく一致する。また、 SrCo_2P_2 は二次元の交換増強された Pauli 常磁性体であって、50T 程度の強磁場を印加することによって常磁性から強磁性へと転移する、いわゆる遍歴電子メタ磁性転移が見出され注目されているが、パルス強磁場による $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{P}_2$ ($x<0.5$) についての強磁場磁化測定の結果、 $x=0, 0.2$ では遍歴電子系のメタ磁性転移が二段に観測されることが明らかになった[5]。この二段の遍歴電子メタ磁性転移はスピン揺らぎを繰り込んだ理論でないと説明できないことが明らかとなった。さらに LaCo_2P_2 の単結晶を用いて NMR 測定を行い[6]、スピンゆらぎの理論によって定量的に解析し、二次元遍歴電子強磁性の振る舞いを微視的に明らかにすることができた。講演では、最近単結晶合成に成功した $\text{A}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ (A =Mg, Ca) についても報告する予定である。

参考文献

- [1] Y. Kamihara, H. Hosono *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008),
- [2] H. Ohta and K. Yoshimura, *Phys. Rev. B* **79**, 184407 (2009).
- [3] 高橋・吉村、“遍歴磁性とスピンゆらぎ”(内田老鶴圃, 2012).
- [4] J. Yang, K. Yoshimura and M. Fang *et al.*, *Phys. Rev. B* **88**, 064406 (2013).
- [5] M. Imai, C. Michioka, K. Yoshimura *et al.*, *Phys. Rev. B* **90**, 014407 (2014).
- [6] M. Imai, C. Michioka, H. Ueda, and K. Yoshimura, *Phys. Rev. B* **95**, 054417 (2017).

二次元近藤格子系 EuSn_2As_2 の熱電変換性能

坂上良介¹, 狩俣春成¹, 後藤陽介², 東伸彦¹, 平田昂輝¹, 中西愛¹, 岩崎秀¹, 山口道太郎¹,
北脇樹¹, 水口佳一², 的場正憲¹, 神原陽一¹
(¹慶大,²首都大)

Thermoelectric Properties of Two-Dimensional Kondo Lattice, EuSn_2As_2

R. Sakagami¹, H. Karimata², Y. Goto², N. Azuma¹, K. Hirata¹, M. Nakanishi¹, S. Iwasaki¹, M. Yamaguchi¹,
I. Kitawaki, Y. Mizuguchi, M. Matoba¹, Y. Kamihara¹
(¹Keio Univ., ²Tokyo Metropolitan Univ.)

1. 緒言

熱電変換材料候補として強相関電子系が注目されている¹⁾. Eu の $4f$ 電子を含む六方晶層状化合物 EuSn_2As_2 は、強相関電子系の一つ、二次元近藤格子系である. EuSn_2As_2 の結晶は, Fig. 1 (a) に示すように, Eu^{2+} の孤立カチオン (#) と, van der Waals 力 (‡) で弱く結合した 2 枚の $[\text{Sn}_2\text{As}_2]^{2-}$ アニオン層 (§) とが交互に積層した構造である²⁾. Arguilla らにより, EuSn_2As_2 の配向結晶の磁化率の温度依存性が測定され, Eu^{2+} 層間での反強磁性的または傾角反強磁性的な磁気秩序および Eu^{2+} 層内での強磁性的な磁気秩序が示唆された. 室温での EuSn_2As_2 単結晶の c 軸に垂直な方向の電気抵抗率 (ρ) は $0.73 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ であった²⁾. 電子状態計算で得られたバンド分散では, Eu の $4f$ 電子由来の平坦なバンドが得られた²⁾. この平坦バンドは, 特異的な磁性のみならず, 高い Seebeck 係数 (S) を導くと期待される. 本研究では, EuSn_2As_2 の電力因子 ($P \equiv S^2\rho^{-1}$) の温度依存性を調べる.

2. 方法

Sakagami らの方法³⁾ で合成した EuSn_2As_2 試料を, 粉末化し, 一軸加圧によりホットプレス (HP) した. 一軸加圧方向に垂直な方向 (\mathbf{P}_\perp) における HP 試料の ρ および S の温度依存性を測定した.

3. 結果

EuSn_2As_2 を主相とする HP 試料の \mathbf{P}_\perp 方向の ρ の温度依存性を Fig. 1 (b) に, S の温度依存性を Fig. 1 (c) に示す. $673(2) \text{ K}$ での HP 試料の \mathbf{P}_\perp 方向での ρ は $0.50(3) \text{ m}\Omega \text{ cm}$ であり, S は $52(1) \mu\text{V K}^{-1}$ であった.

4. まとめと今後の展望

$673(2) \text{ K}$ において, EuSn_2As_2 を主相とする HP 試料の \mathbf{P}_\perp 方向での P は $0.54(4) \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ であった. 今後は, EuSn_2As_2 の電子状態を計算し, 輸送特性を解釈する.

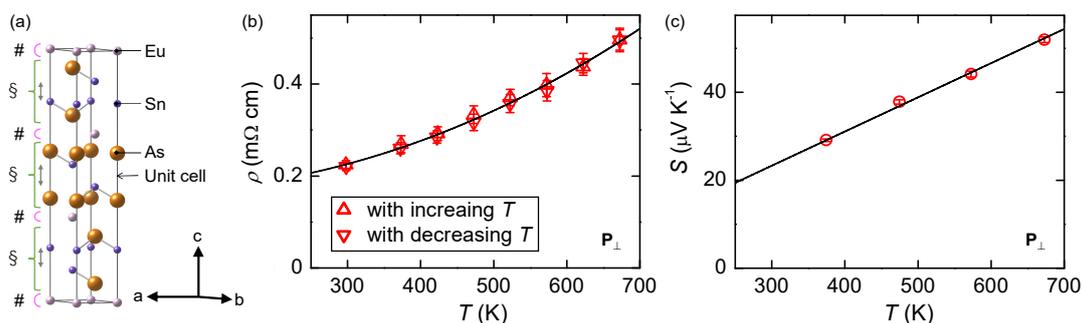


Fig. 1 (a) A crystallographic structure of EuSn_2As_2 in hexagonal axes. The music sharp sign, section sign, and up down arrow denotes Eu^{2+} cations, $[\text{Sn}_2\text{As}_2]^{2-}$ anions bilayer, and van der Waals bonding, respectively. The structure is reproduced from Sakagami *et al.*³⁾ (b) Electrical resistivity (ρ) and (c) Seebeck coefficient (S) as a function of temperature (T) for a hot-pressed (HP) sample of EuSn_2As_2 measured perpendicular (\mathbf{P}_\perp) to the pressing direction in a hot pressing process.

参考文献

- 1) I. Terasaki, J. Mag. Soc. Jpn. **27**, 172 (2003). in Japanese
- 2) M. Q. Arguilla *et al.*, Inorg. Chem. Front. **4**, 378 (2017).
- 3) R. Sakagami *et al.*, Mater. Sci. Tech. Jpn. **55**, 72 (2018). in Japanese

二層系層状ペロフスカイト構造を有する $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ の磁気熱量効果

菊川直樹, Chanchal Sow*, 前野悦輝*, 辻井直人, 櫻井裕也
(物質・材料研究機構, *京都大学)

Magneto-caloric effect of a bi-layered perovskite ruthenate $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$
N. Kikugawa, C. Sow, Y. Maeno, N. Tsujii, and H. Sakurai
(National Institute for Materials Science, Kyoto University)

はじめに

二層系層状ペロフスカイト構造を有するルテニウム酸化物 $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ (空間群: $Bb2_1m$)は RuO_2 面が物性を担い、ゼロ磁場下では温度 56 K で a 軸方向に磁化容易軸となる反強磁性秩序、さらに 48 K で 1 次の構造相転移とそれに伴う磁化容易軸が b 軸方向へ変化した反強磁性秩序状態を示す²⁾。浮遊帯域法で得られた単結晶により、低温まで金属伝導を示すこと、また量子振動測定³⁾や角度分解光電子分光測定⁴⁾により、この物質が基底状態では擬 2 次元性の少数キャリア系であることが報告されている。また、 RuO_2 面方向への磁場印加によりメタ磁性を示し、それに伴う結晶格子・電気伝導の変化が観測され⁵⁾、さらには最近、反強磁性状態からのメタ磁性への転移近傍で変調した磁気構造を有することが明らかになった⁶⁾。このような多様な物性を示す $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ において、熱力学的性質を明らかにすることを目的に b 軸方向への磁場印加による磁化測定について報告する。

実験方法

本研究で用いた $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ 単結晶は浮遊帯域法で育成した。X 線背面ラウエ法により結晶軸方向を確認し、さらには同じバッチの試料において、低温まで金属的伝導を示すことを確認している。磁化測定は、Quantum Design 社の SQUID 磁束計(MPMS)を用い、80 K までの温度(T)でおこなった。

実験結果

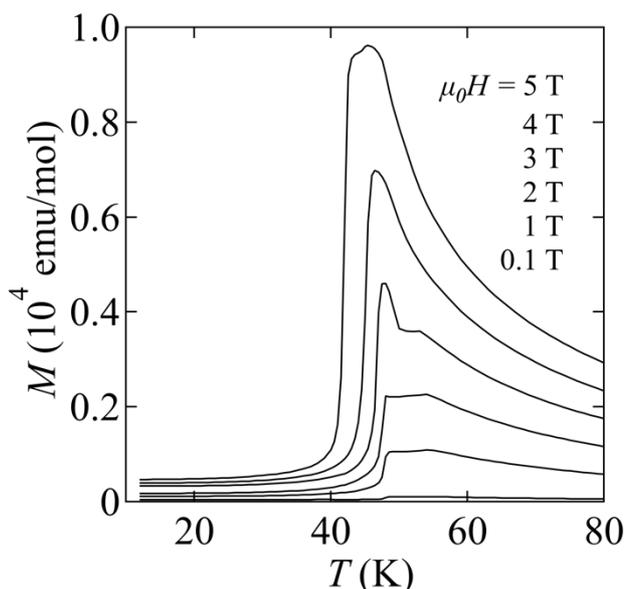
右図に、5 T までの磁場下での磁化(M)の温度依存性を示す。これらの測定は磁場中冷却下にておこなったものである。反強磁性転移点である 56 K 以上での磁化は Curie-Weiss 則によく従い、 $\text{Ru}^{4+}(4d^4)$ の低スピン状態におけるスピン $S=1$ の描像でよく説明できる。また、低磁場での 56 K, 48 K での転移が、それぞれ磁場の増大とともに変化していることがわかる。本講演では、7 T までの磁化測定の結果を加えた上で、Maxwell 関

係式 $\Delta S = \int \frac{\partial M}{\partial T} dH$ を用いたエントロピー変化 ΔS を評

価し、 b 軸方向への磁場印加における磁場-温度相図との対応について報告する。

参考文献

- 1) G. Cao *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 1751 (1997).
- 2) B. Bohnenbuck *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 224412 (2008).
- 3) N. Kikugawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 024704 (2010).
- 4) F. Baumberger *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 107601 (2006).
- 5) E. Ohmich *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 104414 (2004).
- 6) D.A. Sokolov *et al.*, Nat. Phys. **15**, (2019).
(DOI: 10.1038/s41567-019-0501-0)



細孔構造スクアリン酸金属錯体の磁性

宮古雅大、野本尚之、藤原隆司、澤田祐也*、木田孝則*、萩原政幸*、鎌田憲彦、本多善太郎
(埼玉大院理工、*阪大先端強磁場)

Magnetic properties of porous squarate metal complexes

M. Miyako, N. Nomoto, T. Fujihara, Y. Sawada*, T. Kida*, M. Hagiwara*, N. Kamata, and Z. Honda
(Saitama Univ., *AHMF, Osaka Univ.)

はじめに

複数の金属に配位結合する分子やイオン（架橋配位子）を含む多核金属錯体は金属上に磁気モーメントが局在し、架橋配位子を介して超交換相互作用が働くため、スピン系の良い候補物質となることが知られている。一般に超交換相互作用は反強磁性的であるが、OH配位子が金属間を約90°で架橋することで、強磁性的になることが知られている。一般にOH分子は架橋配位子になりにくい、カルボン酸をスペーサーに用いることで架橋配位子となることが知られている。そこで、スペーサー配位子にスクアリン酸(sqa)を選定し、各遷移金属水酸化物との水熱反応によりOH架橋多角金属錯体の物質探索を行った。その結果、sqaとCu, Coの組み合わせにおいてM₃(OH)₂鎖がsqaにより架橋され、細孔構造を形成した多核金属錯体の微小結晶を得た(Fig. 1)。M₃(OH)₂鎖が強磁性、又はフェリ磁性を示す場合、単一鎖磁石となる可能性がある。そこでこれらの金属錯体の結晶構造を単結晶X線構造解析法により調査し、磁気測定の結果から鎖内のスピン配列を考察した。

実験方法

各種遷移金属塩水溶液にNaOH水溶液を加え、十分に攪拌を行った。その後、テフロン容器にsqaとともに移送し、電気炉を用い水熱反応により結晶を育成した。その際、加熱温度と加熱時間を検討した。各試料の構造解析には粉末X線回折及び単結晶X線解析法を用い、各種試料の磁気測定を超伝導量子干渉素子磁束計及びパルス磁化測定システムにより行った。

実験結果

Co(OH)₂とsqaの200°Cにおける水熱反応の結果、細孔構造多核錯体 [Co₃(OH)₂(C₄O₄)₂] · 3H₂O ①の赤紫色微結晶、Cu(OH)₂とsqaの140°Cにおける水熱反応の結果、類似構造の [Cu₃(OH)₂(C₄O₄)₂] · 2H₂O ②の緑色微結晶が得られた。磁気測定の結果、①は温度2Kでかぎ型の磁化曲線を示し、磁化率が8K以下で急激に増加した。一方、②は磁化曲線の傾きが緩やかであり、反強磁性的であった(Fig. 2)。①はM₃(OH)₂鎖に沿ったM-O-M結合角が90°に近く、予想通り強磁性的な超交換相互作用が働いていると思われる。一方、②はCu²⁺イオンのヤーン・テラー効果により、一部のCu-O距離が増加したことにより、M₃(OH)₂鎖内の超交換相互作用が反強磁性的になったと考えられる。当日詳細を報告する。

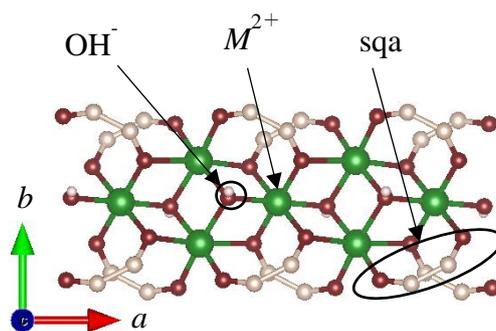


Fig. 1. M₃(OH)₂ chain of [M₃(OH)₂(C₄O₄)₂] · nH₂O.

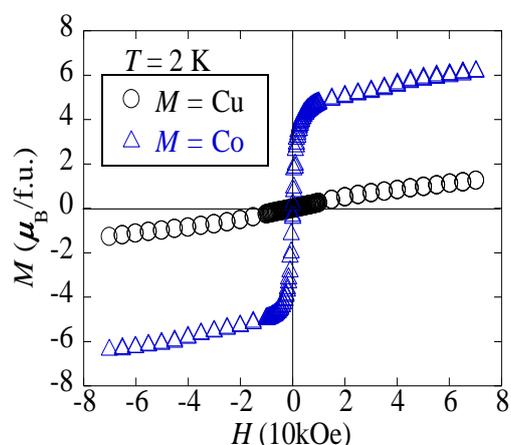


Fig. 2. Magnetization M vs. magnetic field H curves for [M₃(OH)₂(C₄O₄)₂] · nH₂O.

一次元金属錯体 $M(\text{sba})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Co}, \text{Cu}$) の磁気異方性

野本尚之、藤原隆司、澤田祐也*、木田孝則*、萩原政幸*、鎌田憲彦、本多善太郎
(埼玉大院理工、*阪大先端強磁場)

Magnetic anisotropy of one-dimensional metal complexes $M(\text{sba})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Co}, \text{Cu}$)
N. Nomoto, T. Fujihara, Y. Sawada*, T. Kida*, M. Hagiwara*, N. Kamata, and Z. Honda
(Saitama Univ., *AHMF, Osaka Univ.)

はじめに

複数の金属に分子やイオンが架橋配位して形成される多核金属錯体は、金属イオン上に磁気モーメントが局在し、架橋配位子を介して超交換相互作用が働くため、一次元や二次元磁性体の良い候補物質となる。このうち、一次元強磁性体は一軸磁気異方性が強い場合、単一鎖磁石の性質を示すことから、高密度磁気記録デバイス等への発展応用が期待される。一般に架橋配位を介した超交換相互作用は反強磁性的であるが、 90° 結合した H_2O を架橋配位子とする金属錯体は強磁性を示すことが知られている。そこで磁性源に磁気異方性の強いコバルトイオンを選定し、 H_2O 架橋配位子を安定化させるカルボン酸を含む錯体を物質探索した結果、強磁性を示す H_2O 架橋型の一次元金属錯体

$\text{Co}(\text{sba})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (sba : *p*-スルホ安息香酸)を得た。本研究では溶媒蒸発法により $M(\text{sba})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Co}, \text{Cu}$) の単結晶育成を進め、その結晶構造と磁性、特にその磁気異方性を明らかにすることを目的とした。

実験方法

硝酸コバルト、硝酸銅と sba の水溶液に、アンモニア水を水酸化剤として加え、恒温槽で一定温度を保ち溶媒を蒸発させることで、過飽和溶液から結晶を育成した。錯体結晶の構造解析には単結晶 X 線構造解析法を用いた。また、磁気測定は SQUID 磁束計を用い、単結晶の各結晶軸に磁場を印加して磁化を測定した。

実験結果

結晶成長条件を精査した結果、 $M(\text{sba})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Co}, \text{Cu}$) の単結晶(長さ約 1 mm)を得ることに成功した。単結晶 X 線構造解析の結果、金属錯体 $\text{Co}(\text{sba})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は 2 つの H_2O が Co イオン間を約 90° で架橋配位して *b* 軸方向に伸長した一次元鎖を形成し、鎖間が sba により保持された構造であった(Fig. 1)。単結晶の長手方向に対して垂直に外部磁場を加えると、飽和磁化値が $3.8\mu_B$ の強磁性的な磁化曲線を示したが保磁力は小さく、約 100 Oe であった。一方、磁場を結晶長手方向に印加した場合、磁化値はほとんど増加せず、磁場 70 kOe まで $1\mu_B$ 以下の値をとることが分かった(Fig. 2)。一方、 $\text{Cu}(\text{sba})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の磁化値は磁場印加方向にほとんど依存しなかった。金属錯体単結晶を用いた磁気測定により $\text{Co}(\text{sba})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が極めて強い磁気異方性を示すことを明らかにした。当日詳細を報告する。

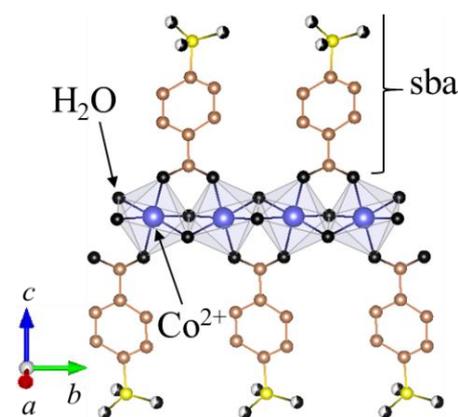


Fig. 1 . Crystal structure of $\text{Co}(\text{sba})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

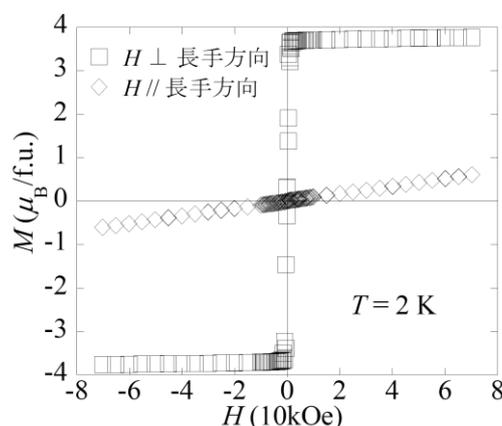


Fig. 2 . Magnetization M vs. magnetic field H curves for $\text{Co}(\text{sba})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.