

CeCoSi の「隠れた」秩序 ―前日譚―

谷田 博司(物理)

0. はじめに

最近、教養教育センターのホームページが抜本的に更新された。それに伴い追加されたコンテンツの 1 つがこの研究紹介である。縁あってこの大役を引き受けることになっていたが、予定よりもだいぶ遅れてようやく書き始めた。コンセプトは「アウトリーチの一環として研究内容を分かり易く紹介する」である。果たしてそれにマッチした文章を書けるかどうか不安だが、とにかく書き進めることにした。

1. 物理学と物性物理

物理学の研究は多岐にわたる。日本物理学会の HP を見ると、現在 20 の領域がある[1]。これを多いとみるかどうかは人によるが、著者の感覚では多いように感じる。内訳は HP でご確認いただくとして、扱う現象は極微の素粒子の世界から広大な宇宙にまで及ぶ。いわば我々の身の回りにあるすべてが対象である。さりとて万能ではない。得手・不得手がある。

物理学が得意とするのは「極端な」状況である。例えば力学では大きさを持たない点状の物体(=質点)を扱う。そんな物質はこの世には無い。まさに極端な状況である。しかし、リンゴの落下から地球の楕円運動まで、質点の力学で理解できる。ここに物理学の大胆さが垣間見える。こうして単純化しつつも本質を捉え、あらゆる事象を理解しようとする試みが物理学である。

物が示す性質(=物性)も物理学の対象である。物質にはアボガドロ数個の原子が詰まっている。その 1 つ 1 つを質点とみなして考えるのは容易ではない。 10^{23} 個は極端に多い。地球の人口は約 100 億 $=10^{10}$ 人であるから、地球が 10 兆 $=10^{13}$ 個分に相当する。このような場合は 1 つ 1 つではなく、「ある平均的な状態」を扱う。これにより現象を理解しようとするのだが、当然カバーできない場合がある。単純化して切り捨てたことが沢山ある。これを巧みに取り

入れ、様々な現象を理解しようとする物理学の一分野が、物性物理である。

素粒子や宇宙分野にも理論と実験があるように、物性にも理論と実験がある。著者は物性の実験を専門とする。一言に物性と言ってもその裾は広い。対象は様々にある。実験的なアプローチも多岐に渡る。著者は、主に希土類元素を含む金属間化合物を対象に単結晶試料を合成し、実験を通じてその性質を調べている。

2. 物性物理

物の性質は電子が決める。電子は言わずと知れた素粒子である。物質の中でその 1 つ 1 つが何をしているのか、物性では問わない。物性で扱うのは電子がアボガドロ数個集まったときに何を起こすのかである。

さて、我々の回りはモノで溢れている。それは何も机上が溢れ返る状況ではない。文字通り我々は様々なモノに囲まれている。以下、2 つの例を挙げ、モノが示す性質を物性的観点で眺めてみたい。

たとえば身の回りのモノを手で触れたとき、冷たく感じるモノとそうでも無いモノがある。それらはいずれも同じ空間にあり、同じ温度のはずである[2]。何が違うのか。この違いを決めるのが電子である。冷たく感じるモノが「金属」で、そうでも無いモノが「絶縁体」である。金属や絶縁体と聞くと電氣的な性質を連想するが、電気をよく伝える物質は実は熱も良く伝える。電子が電気だけでなく熱も伝えるからである。図 1 のように縦軸と横軸をそれぞれ熱伝導度と電気伝導度にとり、各物質をグラフ上に置くとよくわかる[3]。多少のバラつきはあるが、見事に一直線上に並んだ関係は、ヴィーデマン・フランツ則として知られる[3,4]。

冷たく感じるモノとそうでも無いモノと 2 種類があり、その違いが電子に由来するとして、いや待て。金属も絶縁体も電子を含むのではないか。一体何が違うのか。これを理解するために必要なものが物性物理である。

なお、金属に触れたときに冷たく感じるのは、手の熱が触れた金属に奪われるからである[2]。触れたものが小さく手のひらに収まる(熱容量が小さい)場合、冷たく感じるのは触れた直後だけのはずである。硬貨などを握りしめるとよいだろう。もちろん、冷たく感じるのは硬貨の温度が体温よりも低い場合に限る。室温は体温よりも大抵は低い。

一方、「加圧する」という状況は日常生活ではあまりピンと来ない。身近な例の 1 つは圧力鍋であろう。圧力鍋とは、気密性を高めて水の沸点を意図的に上げる、いわば加圧装置である。沸点は常圧での 100°C よりも上昇し、効率的に調理できる。富士山の山頂では上手にお米を炊けないことの逆である。試したことは無いが気密性を高くすれば、きっと美味しく炊けるはずである。別の観点でドライアイス挙げたい。ドライアイスは、二酸化炭素の固体である。常圧では固体から気体へ昇華するが、約 5 気圧以上では液体状態が実現する[8]。このように圧力を加えると物性は変化する。そのため物性研究ではよく用いられる[9]。ただしその圧力は桁違いに高い。手軽なタイプで 1~10 万気圧、ものによっては 100 万気圧を超え、地球の内部に匹敵するような超高压を発生するタイプもある。

物性研究では、「冷やす」・「加圧する」以外にも様々なことを行う。磁場を加えることもよく行う。低温・高压・強磁場を組合せた実験も珍しくない。得られる情報が多くなるため、より物質本来の姿に迫ることができる。

4. CeCoSi の基本的な性質

そろそろ本題に入る。タイトルの CeCoSi という物質は、希土類元素の Ce(セリウム)、遷移金属元素の Co(コバルト)、非金属の Si(シリコン)から成る金属間化合物である。結晶構造を図 3 に示す。正方晶系に属し、a 軸の長さは約 $4\text{\AA}$ [10]、c 軸の長さは約 $7\text{\AA}$ である[11]。Co は、単体では強磁性を示すが、CeCoSi の中では常磁性のままである。CeCoSi の磁氣的性質は主に Ce が担う。

希土類と書くと、希少な元素であることを想像してしまう。それはまったく間違いではないが、Ce と Co では地球に含まれる割合には大差ない。むしろ Ce のほうが多い[12]。Ce は Nd(ネオジム)など他の希土類の副産物として多く産出されるため、希土類の中では最も安価である。新しい機能や利用方法の探し甲斐があるとも言えよう[12]。

さて、CeCoSi が初めて合成されたのは半世紀以上前の 1970 年である[11]。それから四半世紀ほど後に初めて低温の物性が報じられた[13]。Ce が 10 K で反強磁性を示すことがわかったのは、さらに 10 年後である[14]。本稿の主題からは逸れるが、CeCoSi は水素吸蔵の観点での研究もある[14]。また、関連物質の LaCoSi はアンモニア

合成触媒としての有用性が報じられている[15]。こうしたユニークな背景を持った CeCoSi で本格的な低温物性の報告があったのは、2013 年のことである[16]。

- Ce 由来の反強磁性秩序は約 1 万気圧で消失
- かわりに何らかの秩序が圧力下で発達
- 「圧力誘起相」の転移温度は、1.5 万気圧で約 40 K にまで増加するが、さらに加圧すると急速に抑制されて 2.2 万気圧で消失する

他にも重要な特徴はあるが、紙幅の都合で割愛する。Ce の反強磁性相の消失は、先述の粒と波の根幹にかかわる重要な現象だが、昨今ではさほど珍しい現象ではない。数多くの Ce 化合物で同様の現象が確認されている[17]。理論的な研究も沢山ある。一方「圧力誘起相」は全く自明ではない。とくに 3 つ目に挙げた特徴はかなり目を惹く。論文を見て「これは絶対に面白い」と直感した。

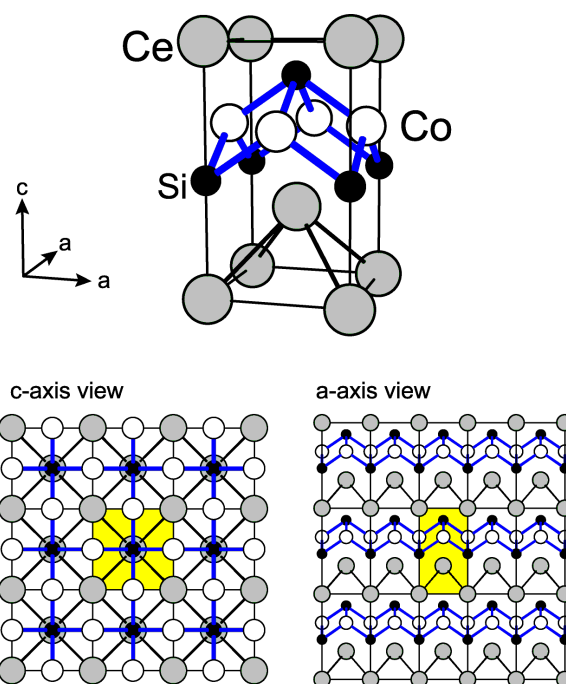


図 3. 上: CeCoSi の結晶構造[11]。これが繰り返しの最小ユニットである。左下: c 軸方向から眺めた図。右下: a 軸方向から眺めた図。黄色い領域は上で示したユニットに対応する。なお、原子のサイズはイオン半径を反映していない。原子間を繋ぐボンドも目安である。右下のように描くと、Ce のみから成る層と Co-Si から成る層が、交互に積層する様子がよくわかる。

「圧力誘起相」の起源を追及するために明らかにすべき事が大きく 2 つあった。まずは「圧力誘起相」がどの元素に由来するのかである。Ce に由来するのであれば、Ce を他の元素に置換することで、「圧力誘起相」は抑制されるはずである。もう 1 つは「圧力誘起相」が磁気的か否かである。やや専門的だが、「圧力誘起相」の起源が強磁性秩序であれば、磁化には巨大な異常が現れる。反強磁性秩序であれば、特徴的なピーク構造が現れる。そこで、Ce を一部 La で置換した $(\text{Ce}_x\text{La}_{1-x})\text{CoSi}$ の合成と、圧力下での磁化測定を行うことにした。

5. 圧力下磁化測定と La 置換効果

図 4 に様々な圧力で測定した CeCoSi の磁化率の温度変化を示す[18]。0.1 GPa (0.1 万気圧) では温度を下げるとともに反比例的に増加する。これは Ce の不対電子の 4f 電子が磁気的にアクティブであることを意味する。10 K 弱のピークは Ce に由来した反強磁性秩序の異常で、1 GPa 付近で消失した。まさに先行研究通りの結果である。

問題は「圧力誘起相」の異常である。一見した限りでは強磁性や反強磁性秩序で期待されるような目立った異常はない。しかしデータを良く見ると、たとえば 1.7 GPa では矢印で示した付近で傾きが変わる。これが「圧力誘起相」の異常である。実験結果は、「圧力誘起相」が強磁性や反強磁性秩序といった磁気秩序の類ではなく、非磁気的な秩序であることを示唆する。

図 5 は CeCoSi と $(\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{CoSi}$ について「圧力誘起相」の転移温度 (以降 T_0) を温度-圧力相図にまとめたものである[18]。図には文献値も示されている[16]。Ce 濃度が 100% では最大で約 40 K あった T_0 は、Ce 濃度が 90% では約 25 K に抑制された。これは「圧力誘起相」の起源に Ce が深く関与していることを示す結果である。

以上、2 つの実験を通じて「圧力誘起相」は Ce に由来する非磁気的秩序であることがわかった。注目すべきは、やはり T_0 の圧力変化である。常圧へ向かうにつれて急速に減少し、常圧でも T_0 の存在が予想される。ただ、 T_0 での磁化の異常は低圧ほど弱くなる。文献でも常圧では Ce の反強磁性秩序以外は無いと報告されていた[13,14,16]。そこで、常圧での物性を詳しく調べ直すために、測定に用いるサンプルから見直すことにした。

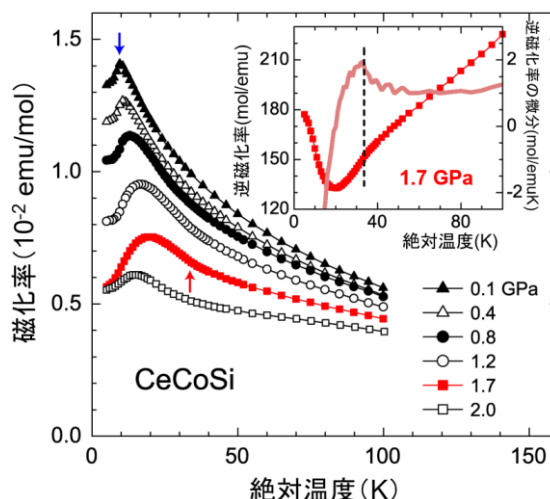


図 4. CeCoSi の圧力下磁化の温度依存性[18]。下矢印は Ce の反強磁性秩序、上矢印は「圧力誘起相」に対応する異常。挿図は 1.7 GPa での逆磁化率とその温度微分。

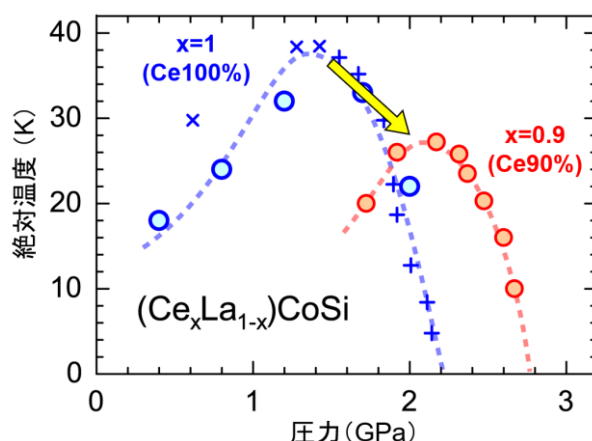


図 5. $(\text{Ce}_x\text{La}_{1-x})\text{CoSi}$ ($x=1, 0.9$) について、「圧力誘起相」の転移温度 T_0 を圧力に対してプロットした温度-圧力相図[18]。文献値 ($\times, +$) も示されている[16]。この時点で常圧の「圧力誘起相」に対応する異常は見つかっていない。反強磁性秩序については省略されている。

6. 単結晶合成と圧力相図の完成

物性実験で用いる試料には大きく 2 つある。多結晶と単結晶である[19]。試料全体に渡り結晶軸の揃ったものが単結晶で、結晶方位に依存するような現象も調べることができる。また、一般に高品質で微弱な異常も検出できる可能性が高い。当時、 CeCoSi の単結晶の合成法は確立しておらず、多結晶を用いて研究が行われていた。そこで単結晶の合成方法の確立に取り組んだ。

単結晶の合成方法は沢山ある。融点や蒸気圧などの各元素の特性や元素同士の相性も考慮し、最適なものを選ぶ。幾つかの方法を試したが、最終的には Ce と Co の共晶点を利用した「共晶自己フラックス法」に辿り着いた。共晶点では、2 つの物質 A と B を溶かして冷やしたとき、A と B が同時に析出する。その温度は A と B の融点よりも低い。Ce の融点は約 800℃、Co は約 1500℃と高いが、共晶点では約 450℃に下がる。この液体を溶媒(フラックス)として利用して単結晶を育成する。得られた結晶と、その X 線ラウエ写真の一例を図 6 に示す。

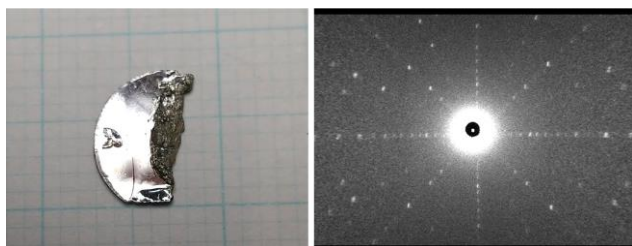


図 6. 左:CeCoSi の単結晶。平板状の結晶である。写真の方眼は 1mm。キラキラした面が結晶の c 面。右端にはフラックスが一部残る。右:c 面の X 線ラウエ写真。結晶面の対称性を反映した 4 回対称パターンが現れている。

図 7 に単結晶 CeCoSi の磁化率の温度依存性を示す[20]。単結晶を用いて磁化率を調べたところ、反強磁性秩序のやや高温に小さな折れ曲がりが見つかった。当初、異常があまりに小さいため何かゴミのようなものを検出しているのではないかと心配した。しかし、ゴミであれば磁場方向に依存するとは考え難い。また、異常のある温度は図 5 の温度－圧力相図で T_0 を常圧へと外挿したときに予想される温度とよく対応する。

常圧でのデータを加えた最終的な温度－圧力相図を図 8 に示す[20]。これにより、「圧力誘起相」は圧力誘起で生じるのではなく、実は常圧から既に存在していたことがわかった。常圧での転移温度は 10 K 程度に過ぎないが、僅かな加圧で約 40 K へ跳ね上がり、そこからさらに加圧すると一転して直ちに抑制され、あっという間に消失するというユニークな圧力効果が明らかになった瞬間である。少々不安を感じつつも単結晶を用いて得た一連の結果を論文に纏めたが、続く他の実験[21]で異常が確認されたときは大変安堵した。

その後、共同研究を通じて様々なことが実験的に次々と明らかになった[22-28]。予想外に結晶構造にも変化のあることもわかった[23]。しかし、 T_0 での秩序を生み出す機構のその核心は未だ解明されていない。その様子から T_0 での秩序は今日では「隠れた秩序」と呼ばれ、実験・理論の両面から盛んに研究が続けられている。

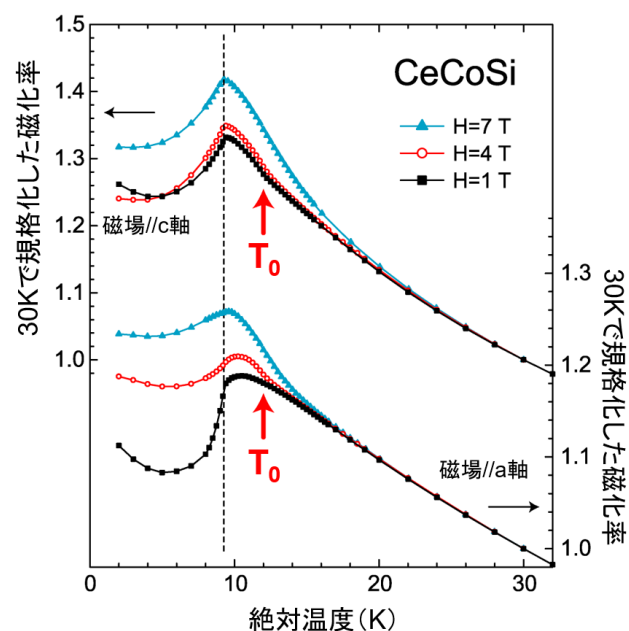


図 7. 常圧での単結晶 CeCoSi の磁化率の温度変化[20]。縦軸は 30 K での値で規格化した。磁場の方向は結晶の c 軸(上)/a 軸に平行(下)である。破線は反強磁性秩序を、赤矢印は「隠れた秩序」の転移温度 T_0 を示す。

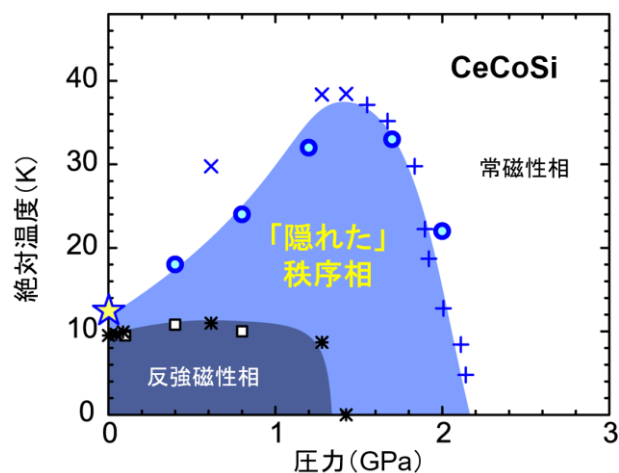


図 8. CeCoSi の温度－圧力相図[20]。図 5 で示した結果に常圧で見つかった異常(☆)を加えたもの。この図には Ce 由来の反強磁性相も示してある。

7. まとめにかえて

物性物理の位置付けとその対象からスタートし、身近な幾つかの具体例に触れ、最近の研究内容までを駆け足で紹介した。物性研究とは如何なるものか。その「香り」を少しでも感じていただけたなら幸いである。

物性研究は、大抵は少規模の研究チームで取り組む。学生も含めて数人のチームが、場合によって数グループ集まって協力して進める。本稿で紹介したCeCoSiの研究では、縁あって多くの方々と共同研究を進めている。大変な難しいことである。研究が進むにつれて新しい発見があり、議論を重ね、理解が更に深まり、新しいステージへと進む。手垢のついた言い方をするなら、これほど研究者冥利に尽きることはない。

後半からは研究内容を紹介した。結晶構造の対称性、時間と空間の対称性、電子の軌道自由度など、重要ではあるが紙幅の都合で割愛した内容が幾つかある。これらは対象に依らず普遍的な概念である。CeCoSiと関連の深いCeMnSiやLaMnSiでは、興味深い現象が確認されている[29-31]。関連した特徴を持った結晶構造で、似たような特徴の元素で構成された物質でも、新しい現象が次々と報告されている[32]。

研究の究極の目標は何か。その答えは研究者によって、また研究分野によっても様々である。著者の場合、当面の目標は「隠れた」秩序の解明である。その一方で、関連物質の開発や、新しい観点での研究も同時に進めている。物性研究の裾は広い。

謝辞

本研究を遂行・まとめるにあたり、非常に多くの方々にご支援・ご議論いただいた。また本稿で紹介した研究をきっかけに非常に多くの方々と共同研究の機会を頂いた。室蘭工大の川村幸裕氏とは、縁あって研究初期から共同研究を続けている。富山大学の物性グループにはいつも装置をお借りしている。全ての方々を紹介することは到底できないが、全ての方々へお礼申し上げたい。

また特に、本研究に携わった学生諸氏、富山県立大学物性グループの三本啓輔、柳有起、山田武見、室裕司、福原忠の各氏には深く感謝しています。次の研究紹介の記事に期待しています。

参考文献

- [1] 日本物理学会 <https://www.jps.or.jp/>
- [2] 我々は周囲と同じ温度ではない。
- [3] たとえば, “*Solid State Physics*”, N. W. Ashcroft and N. D. Mermin (New York: Saunders College Publishing, 1976).
- [4] ドイツ語の原著論文は黒船が来航した年に出版された。R. Franz and G. Wiedemann, *Annalen der Physik* **165**, 497 (1853).
- [5] E. Fawcett, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 209 (1988).
- [6] 量子統計性も本質的に重要である。
- [7] ダイヤモンド、グラフェン、フラーレン、カーボンナノチューブのように、炭素でも構造によって性質は様々である。
- [8] ドライアイスの液化実験は危険を伴う。心得の無い者はやめた方がよい。間違ってもペットボトルに密封してはならない。
- [9] 毛利信男, 村田恵三, 上床美也, 高橋博樹編: 高压技術ハンドブック(丸善, 東京, 2007).
- [10] $1 \text{ \AA}$ (オングストローム) $= 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$ (ナノメートル)。
- [11] O. I. Bodak et al., *J. Struct. Chem.* **11**, 283 (1970).
- [12] 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(編集): 解説レアメタル(日刊工業新聞社, 2016)。
- [13] R. Welter et al., *J. Alloys Compd.* **210**, 279 (1994).
- [14] B. Chevalier and S. F. Matar, *Phys. Rev. B* **70**, 174408 (2004).
- [15] Y. Gong et al., *Nat. Catal.* **1**, 178 (2018).
- [16] E. Lengyel et al., *Phys. Rev. B* **88**, 155137 (2013).
- [17] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **56**, 755 (1984).
- [18] H. Tanida et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 023705 (2018).
- [19] 何を測定するのかに依るが、試料サイズは大雑把に1mmから数mm程度、質量は1mgから100mg程度である。
- [20] H. Tanida et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 054716 (2019).
- [21] M. Manago et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 023702 (2021).
- [22] Y. Kawamura et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 054702 (2020).
- [23] T. Matsumura et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **91**, 064704 (2022).
- [24] Y. Kawamura et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **91**, 064714 (2022).
- [25] H. Hidaka et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **91**, 094701 (2022).
- [26] S.-i. Kimura et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **92**, 043703 (2023).
- [27] M. Manago et al., *Phys. Rev. B* **108**, 085118 (2023).
- [28] T. Kanda et al., *Phys. Rev. B* **109**, 174402 (2024).
- [29] H. Tanida et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **91**, 013704 (2022).
- [30] H. Tanida et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **92**, 044703 (2023).
- [31] 谷田博司, 三本啓輔, 川村幸裕, *固体物理* **59**, 123 (2023).
- [32] たとえば, 固体物理特集号「拡張多極子が拓くスピン軌道物性の新展開」**55**, No.11 (2020), および引用文献。