

令和 2 年 9 月 17 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05404

研究課題名(和文) 磁場下X線カメラで探る希土類低次元物質の外場敏感な電荷密度波

研究課題名(英文) Charge density waves in Lanthanoid low-dimensional materials sensitive to external field observed by x-ray camera under Magnetic field.

研究代表者

野上 由夫 (Nogami, Yoshio)

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：10202251

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：希土類低次元物質RNiC2は低温で $(1/2, 0.5+, 0)$ というCDW1を形成する。このCDW1は磁場印加により波数変化や変調の消失が起こる。本研究では希土類元素Rを重希土類元素に変えたものについても単結晶を作成し、これらのRNiC2ではCDW1よりも高い温度で $(1/2, 1/2, 1/2)$ というCDW2が形成されることを見出した。このCDW2の構造解析と電子構造解析をすることによって、CDW2の変調波数はフェルミ面のネスティング波数に一致することを見出した。このCDW1とCDW2について希土類元素Rを変化させながら低温構造相図を提示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

磁場に反応して磁気抵抗が大きく変化する物質はGMRやCMRと呼ばれ、ノーベル物理学賞の受賞理由にもなり、磁気記憶媒体の分野で産業的にも貢献してきた。このような重要性にも関わらず、クロム鉄積層薄膜やマンガ酸化物など、物質系が限定されてきたため最近の研究の展開はあまり進んでいない。本物質は低温でCDW1の消失に伴い約10倍の巨大磁気抵抗を示し、新たな巨大磁気抵抗物質となり得る。我々はこの物質にこれまで知られているCDW1の他にCDW2という新たな抵抗増加要因を見出し、その発生原因について明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Charge density wave 1(CDW1) $(1/2, 0.5+, 0)$ was observed for rare-earth low-dimensional materials RNiC2. The CDW1 was very sensitive to the external field such as magnetic field and physical pressure. In the present study, we developed single crystals for heavy rare-earth RNiC2 and observed another modulated structure at the reduced wave vector of $(1/2, 1/2, 1/2)$ at higher transition temperature than that of CDW1. Using atomic coordinates observed Synchrotron radiation diffraction of CDW2 superstructure, we calculated the electronic structure and found the wave vector $(1/2, 1/2, 1/2)$ of CDW2 was equal to the nesting vector of the Fermi surface. We proposed the structural phase diagram for RNiC2 including CDW1 and CDW2.

研究分野：固体物理

キーワード：電荷密度波 低次元物質 放射光 強磁場 構造物性 磁気抵抗

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

図1に示すような積層構造を持つ希土類低次元物質 $RNiC_2$ ($R=Sm$) において、冷却により大きな抵抗減少が発見され、その原因が不整合超格子、波数 $q_1=(0.5\ 0.5+\delta\ 0)$ の強磁場転移による消失であることが、構造物性研究により明らかにされた(文献1)。この報告に引き続き、我々のグループで同物質で不整合超格子の磁場印加による消失と、一桁にも達する負の磁気抵抗が観測された(文献2)。

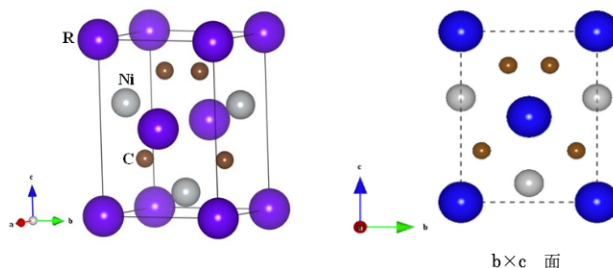


図1: $RNiC_2$ の結晶構造

これは、 $RNiC_2$ が鉄クロム積層薄膜(GMR)やマンガン酸化物(CMR)などの巨大磁気抵抗物質と同等な機能を当該物質が持っていることを暗示している。その後我々のグループでは、 $RNiC_2$ ($R=Gd$) で、磁場印加による不整合超格子 q_1 の波数変化と多彩な抵抗および磁性変化が観測された(文献3)。興味深い結果であったが、軽希土類中心とした一部の R についての研究であり(文献4)、重希土類 $RNiC_2$ の低温構造と低温物性は明らかになっていなかった。また磁場中の構造物性装置として、我々は 10T に達する X 線カメラを保持しているが、その測定温度は 10K と $RNiC_2$ の磁気転移を観測するにはやや高かった。このままでは磁気構造変化と関連する変調構造を計測するのは不可能であったので、更に低温用のカメラを開発する必要があった。

2. 研究の目的

巨大負の磁気抵抗や超伝導物質まで包含する $RNiC_2$ について、これまで研究が進んでいる R の軽希土類側に加え、R の重希土類側について良質の単結晶を新たに育成し、系統的な構造物性研究、低温物性研究を行う。作成した良質の単結晶試料について、伝導性に大きく影響を与える変調構造の有無を X 線により極低温および磁場中で計測し、 $RNiC_2$ についての総合的な低温での構造物性研究をおこなう。また、これまで研究が進んでいる q_1 不整合超格子(波数 $0.5\ 0.5+\delta\ 0$) 以外の変調構造の有無を詳細に探り、構造物性と低温物性とを合わせて $RNiC_2$ についての低温構造相図を作成しこの物質系の理解を深める。

3. 研究の方法

良質の物性研究のためには、良質の単結晶が不可欠である。我々はこれまで、テトラアーク炉で、4本の電流値、試料重さの微妙な制御により冷却速度を工夫しながら多くの R ($R>Gd, R=Y$) について $RNiC_2$ 単結晶を合成した(図2)。次に作成した単結晶試料を用いて、低温での低温物性評価装置で伝導度や磁化を測定する。ここで希土類の磁気秩序温度は 3-4K 程度なので、3-4K 以下に冷却可能な磁場中 X 線回折装置用のクライオスタットをジュールトムソン機構を用いて開発し、3K までの低温及び 10T までの磁場中での超格子構造の有無を測定し、低温電子相を決定した。

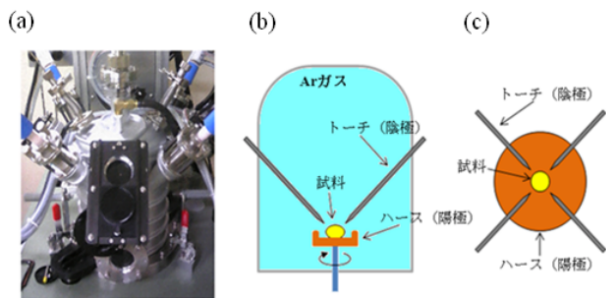


図2 テトラアーク炉の外形と、概略図

4. 研究成果

$RNiC_2$ においては、既知の R の軽希土類で出現する不整合(ときどき整合転移を起こす)変調格子 q_1 (波数 $0.5\ 0.5+\delta\ 0$) に関わる研究が先行していた。不整合変調格子 q_1 は抵抗測定や構造測定、電子構造計算により、電荷密度波(CDW)であることがほぼ確定していた。他方重希土類 $RNiC_2$ について、どのような電子物性と構造が低温で実現しているかは未知だった。

$R=Sm$ などで短距離相関、また $R=Tb$ の中間温度で秩序相として観測される q_2 ($0.5\ 0.5\ 0.5$) の整合超格子は、重元素 $RNiC_2$ での低温構造の候補である。 q_2 が長距離相関として出現しえるかなどを焦点に、重元素 $RNiC_2$ での低温物性と低温構造をいくつかの希土類元素で詳細に調べた。以下では上記の問題意識を踏まえながら、この研究で測定した $RNiC_2$ 単結晶について順に述べていく。

4.1 R=Y YNiC₂の低温構造解析と電子状態

希土類のなかで Y は唯一の 4f 電子やそれに関わる磁性を持たない。その単純性から、YNiC₂ を研究室の 4 軸回折形や PF の放射光を使用してイメージングプレートを用いて低温での YNiC₂ の超格子による衛星反射を観測した。その結果、衛星反射は 2 種類あり、 q_1 (波数 $0.5, 0.5 + \delta, 0$) が 302K 以下で成長するものの、より低温 280K で q_2 (波数 $0.5, 0.5, 0.5$) が温度降下とともに増加し入れ替わり、250K 付近で q_1 は消失する (図 3)。この結果をもとに q_2 (波数 $0.5, 0.5, 0.5$) のみが存在する表 1 の 222K 以下の条件で 4000 点以上の反射を用いて放射光構造解析を行い、 $(0.5, 0.5, 0.5)$ の整合超格子の変調パターンを決定した。その結果、各原子の変位方向は q_1 不整合超格子の変位方向 (文献 5) とほぼ同じで、Ni 原子は a 方向、Y 原子は $a-b$ 方向に移動しているが、変位量が Ni で 0.13-0.2Å、Y で 0.075Å と 2 倍以上大きいことがわかった。

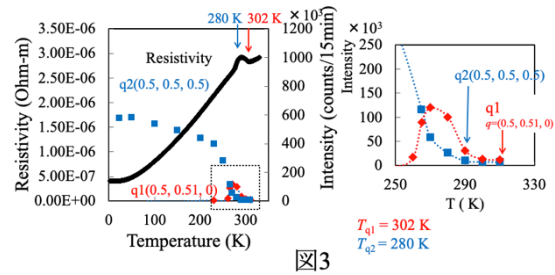


図 3

PF-KEK BL-8B E=16.53keV ($\lambda=0.750\text{\AA}$)
 反射 5000点 $R_{int}=0.07$ $R_1=0.05$

温度	135K	161K	185K	205K	222K	295K
反射点	4894	4897	4751	4405	4760	1197
R_{int}	0.065	0.068	0.064	0.07	0.076	0.046
R_1	0.0442	0.0467	0.0458	0.0388	0.0512	0.059

表 1

この q_2 超格子構造を含んだ WIEN2k による電子構造計算 (図 4) では、フェルミ面上の状態密度は変調構造の効果で著しく減少しており、この整合超格子もフェルミ面の不安定性に起因する、一種の CDW と見なせることがわかった。

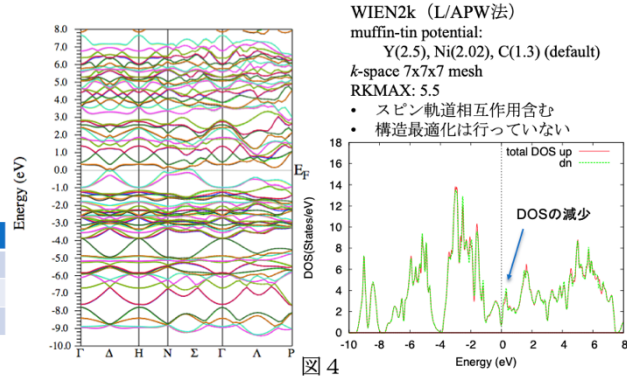


図 4

4.2 R=Dy DyNiC₂の低温変調構造と電子状態 (以下文献 6)

前述のように R=Y では q_1 と q_2 の CDW が競合しているということが明らかになったので、ランタノイド収縮で Y と半径が同程度になる DyNiC₂ の物性研究を次に行った。この結果を提示しよう。この物質の抵抗の温度依存性と、 q_{1ic} 不整合変調格子 (波数 $0.5, 0.5 + \delta, 0$)、 q_2 整合超格子 (波数 $0.5, 0.5, 0.5$)、 q_{1c} 整合超格子 (波数 $0.5, 0.5, 0$) のそれぞれに起因する衛星反射強度の温度依存性をしめす。これから q_2 の CDW より q_1 の CDW のほうが一般的に高抵抗であると言える。これはネスティングが q_1 のほうが良いためであろう。またわずかな共存温度領域を挟んで q_1 と q_2 の CDW はいれかわり、激しい競合がみられる。なお Dy での磁気秩序と構造との関連を調べるため、ネール温度以下での衛星反射強度を図 6 に示す。低温での衛星反射強度は磁気転移の影響を受けておらず、R=Dy では CDW 構造と磁性とのカップリングは殆どないことがわかる。

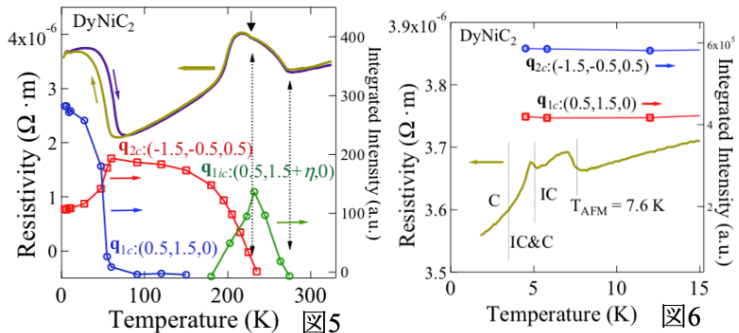


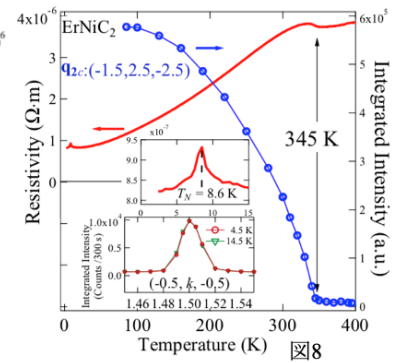
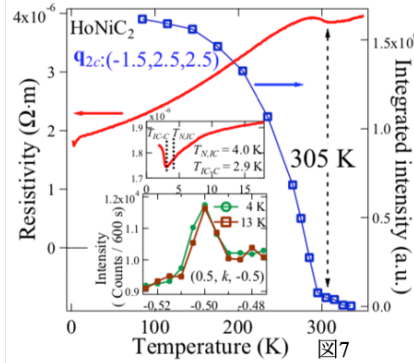
図 5

図 6

では Dy より重希土類側での RNiC₂ ではどのようになるであろうか? それは以下の研究で明らかになった。

4.3 R=Ho, Er HoNiC₂ と ErNiC₂ との低温変調構造と電子状態

このふたつの物質 HoNiC₂ と ErNiC₂ とは性質が似ているので一緒に結果を解説する。図7 図8に HoNiC₂ と ErNiC₂ との抵抗の温度依存性と衛星反射強度の温度依存性を示す。R=Ho, Er では q_1 (波数 0.5 0.5+ δ 0) はもはや存在せず q_2 (波数 0.5 0.5 0.5)のみが存在する。

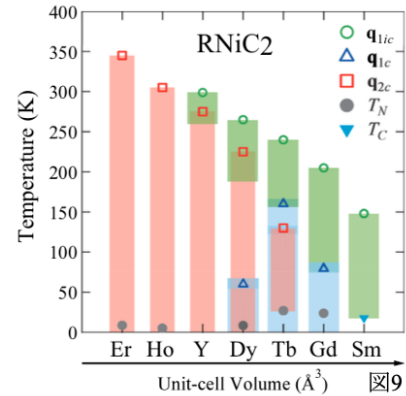


305K (R=Ho)、345K (R=Er)

で付近で q_2 整合超格子が形成され、X 線衛星反射の出現する。これに同期して抵抗の上昇が見られ CDW 形成によるフェルミ面消失によるものと思われる。低温での衛星反射強度は、R=Ho, Er と同様温度付近で全く異常が見られない。これは重希土類 RNiC₂ では磁性と構造のカップリングが軽希土類 RNiC₂ より著しく弱くなっていることを示している。

4.4 RNiC₂ の低温構造相図

文献6を中心とする本研究の結果で、多くの RNiC₂ の低温構造が明らかになった。それに文献1、3、7の結果を合わせると RNiC₂ の低温構造相図はほぼ完成され図9のようになる。これからいくつかの傾向が見て取れる。4f スピンがない YNiC₂ でもユニットセルでスケールされることから、この変調構造は磁氣的相互作用よりは、主としてユニットセル(または格子長)で決定されている。格子を縮めると q_2 (波数 0.5 0.5 0.5)が優位になる。格子を広げてくると高温側で不整合 q_{1ic} (波数 0.5 0.5+ δ 0) 低温側で整合 q_{1c} (波数 0.5 0.5 0) が成長しいずれ q_2 (波数 0.5 0.5 0.5)を凌駕する。また格子が大きいほうが磁性と格子とのカップルが大きいという傾向が見られた。



まとめ

本研究において RNiC₂ の低温構造相図は完成され、これまで知られていた q_{1ic} (波数 0.5 0.5+ δ 0) だけでなく q_{1c} (波数 0.5 0.5 0) や q_2 (波数 0.5 0.5 0.5)の変調格子が観測されて、電子構造との関係がより明らかになった。これらはすべて CDW と考えて良い。なお Dy より重希土類の RNiC₂ では磁性と格子との相互作用は小さかった。

文献1 S. Shimomura, C. Hayashi, G. Asaka, N. Wakabayashi, M. Mizumaki, and H. Onodera, Phys. Rev. Lett. 102, 076404(2009).

文献2 N. Hanasaki, Y. Nogami and M. Kakinuma, S. Shimomura, M. Kosaka, and H. Onodera, Phys. Rev. B 85, 092402 (2012).

文献3 N. Yamamoto, R. Kondo, H. Maeda, and Y. Nogami, J. Phys. Soc. Jpn. 82, 123701 (2013).

文献4 N. Hanasaki, S. Shimomura, K. Mikami and Y. Nogami, H. Nakao, and H. Onodera, Phys. Rev. B 95, 085103 (2017).

文献5 A. Wölfel, L. Li, S. Shimomura, H. Onodera, and S. van Smaalen, Phys. Rev. B 82, 054120 (2010).

文献6 H. Maeda, R. Kondo, and Y. Nogami, Phys. Rev. B 100, 104107 (2019).

文献7 S. Shimomura, C. Hayashi, N. Hanasaki, K. Ohnuma, Y. Kobayashi, H. Nakao, M. Mizumaki, and H. Onodera, Phys. Rev. B 93, 165108 (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 S. Torigoe, Y. Ishimoto, Y. Aoishi, H. Murakawa, D. Matsumura, K. Yoshii, Y. Yoneda, Y. Nishihata, K. Kodama, K. Tomiyasu, K. Ikeda, H. Nakao, Y. Nogami, N. Ikeda, T. Otomo, and N. Hanasaki	4. 巻 93
2. 論文標題 Observation of all-in type tetrahedral displacements in nonmagnetic pyrochlore niobates ”	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 085109-1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） DOI: 10.1103/PhysRevB.93.085109	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 N. Hanasaki, S. Shimomura, M. Mikami, Y. Nogami, H. Nakao, and H. Onodera	4. 巻 95
2. 論文標題 Interplay between charge-density wave and antiferromagnetic order in GdNiC2	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 085103-1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） DOI: 10.1103/PhysRevB.95.085103	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Hiroyuki, K. Ryusuke, N. Yoshio	4. 巻 100
2. 論文標題 Multiple charge density waves compete in ternary rare-earth nickel carbides, RNiC2 (R: Y, Dy, Ho, and Er)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 104107-1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） DOI: 10.1103/PhysRevB.100.104107	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 近藤隆祐, 石井宏樹, 野上由夫
2. 発表標題 トポロジカル半金属YPdxPt1-xBiの作成と電気物性
3. 学会等名 日本物理学会第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 近藤隆祐, 阿井幸男, 野上由夫
2. 発表標題 低温強磁場X線カメラの開発と希土類化合物RNiC2系への適用
3. 学会等名 日本物理学会 2016年秋季大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 野上由夫, 近藤隆祐, 小林賢介, 熊井玲児
2. 発表標題 希土類低次元伝導体YNiC2 の超格子構造
3. 学会等名 日本物理学会 第72回年次大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	近藤 隆祐 (Kondo Ryusuke) (60302824)	岡山大学・自然科学研究科・准教授 (15301)	