

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月17日現在

機関番号：34304

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22540373

研究課題名（和文） 電荷密度波と磁気秩序の相関による異常物性の解明

研究課題名（英文） Novel phenomena due to interrelation between charge-density-wave and magnetic order

研究代表者

下村 晋 (SHIMOMURA SUSUMU)

京都産業大学・理学部・准教授

研究者番号：00260216

研究成果の概要（和文）：金属間化合物  $RNiC_2$  ( $R$  は希土類元素) について、電気抵抗率・磁化測定・X線回折・X線散漫散乱実験をおこない、電荷密度波転移とその前駆現象、および不整合-整合相転移の存在を見出した。電荷密度波は、強磁性秩序のみならず反強磁性秩序の発生の場合においても大きく変化することが明らかとなった。また、変調構造、状態密度、磁場誘起相転移についても調べた。

研究成果の概要（英文）：Electrical resistivity, magnetization, x-ray diffraction, and x-ray diffuse scattering measurements have been performed in intermetallic compounds  $RNiC_2$  ( $R$  denotes a rare-earth-metal element). Charge-density-wave transitions and those precursor phenomena have been revealed. Incommensurate-commensurate transitions were found. The charge-density-wave states are strongly affected by antiferromagnetic orders besides a ferromagnetic order. Modulated crystal structure, density of states, and magnetic-field induced phase transitions were also studied.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011年度	400,000	120,000	520,000
2012年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：電荷密度波、磁気転移、希土類金属間化合物、X線回折、X線散漫散乱、X線磁気散乱、電気伝導

## 1. 研究開始当初の背景

近年の物質科学において、複数の秩序化が互いに関連しておこる現象に注目が集まっている。このような現象は、基礎科学的興味のみならず応用への発展も期待ができることから、多くの研究者の関心を集めている。一方で、通常の三次元系には見られない特異

な性質が現れる低次元系も、多くの研究者の興味をひいてきた。電子-格子相互作用を有する一次元金属では、格子変調を伴った電子の密度波(電荷密度波、以下CDWと略す)が発生し、同時に金属-絶縁体転移をおこすことが知られている。

最近、我々は希土類金属間化合物  $SmNiC_2$

において CDW と磁性との結合と考えられる特異な現象を見出した。SmNiC<sub>2</sub> は斜方晶構造をとり空間群は *Amm*2 である (図 1)。SmNiC<sub>2</sub> の電気抵抗率の温度依存性を図 2 に示す。 $\rho_a$ ,  $\rho_b$ ,  $\rho_c$  はそれぞれ *a*, *b*, *c* 軸方向の電気抵抗率を意味する。電気抵抗率は、温度の低下に対して  $T_1 = 148$  K で減少から増加に転じ、強磁性転移温度  $T_c = 17.7$  K で 1 桁にわたり不連続に減少するという異常な振る舞いを示す。X 線回折実験により、 $T_1$  以下で不整合な周期を持つ格子変調が発生し、 $T_c$  で突然消失することが明らかとなった。さらに、 $T_1$  以上でフォノンのソフト化を示唆する X 線散漫散乱が見出された。以上の結果は、金属相から CDW 状態へ相転移した後に、その CDW が強磁性秩序の発生とともに消失して再び金属相が現れることを示している。これは、CDW と磁性が互いに関連しておこる新奇現象といえる。

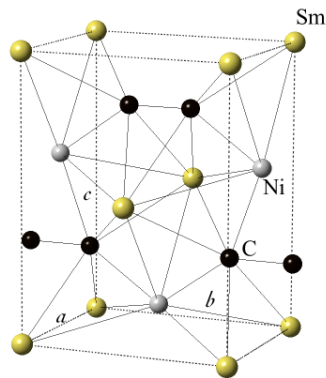


図 1 SmNiC<sub>2</sub> の結晶構造。

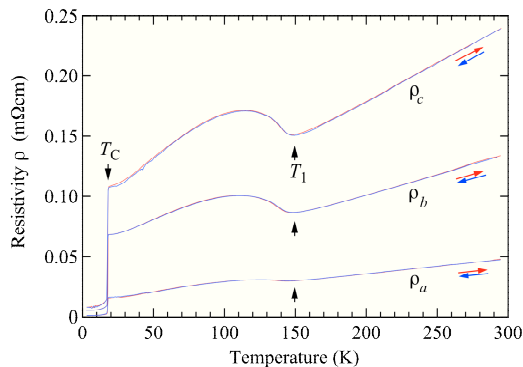


図 2 SmNiC<sub>2</sub> の電気抵抗率の温度依存性。[S. Shimomura *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 076404, 2009.]

## 2. 研究の目的

本研究では、CDW と磁性の両秩序の相関に起因する新奇現象を系統的にしらべ、その性質を明らかにすることを目的とする。具体的

な目的を以下の (1) ~ (5) に示す。

(1) 強磁性を示す SmNiC<sub>2</sub> に加えて、反強磁性的秩序を示す GdNiC<sub>2</sub> および TbNiC<sub>2</sub> に注目し、CDW 状態の存在の有無を調べ、CDW が存在する場合にはその性質を詳細に調べる。さらに、物質ごとに磁気秩序が異なることから、磁気秩序の違いによって CDW にどのような異なる影響が現れるのかを調べる。以上から、ANiC<sub>2</sub> における CDW の性質と、CDW と磁性の相関関係に起因する現象を系統的に明らかにする。

(2) SmNiC<sub>2</sub> の CDW 状態は不整合な変調波数をもつ。不整合相の結晶構造解析から原子変位を求めることにより、CDW が発生する起源を明らかにする。

(3) 光電子分光測定により、SmNiC<sub>2</sub> の CDW の発生や強磁性の発生による電子状態の変化を明らかにする。

(4) SmNiC<sub>2</sub> について、磁場による CDW 状態の崩壊を磁化測定と磁気抵抗から明らかにする。

(5) GdNiC<sub>2</sub> について、電気抵抗率と磁化測定により温度-磁場相図を作製し、相の安定性について調べる。

## 3. 研究の方法

電気伝導は直流四端子法を用いて測定をおこなった。X 線回折・X 線散漫散乱実験は実験室の X 線発生装置およびシンクロトロン放射光 (Photon Factory, SPring-8) を用いておこなった。冷凍機を用いて試料を冷却し、その冷凍機を 4 軸回折計に搭載して X 線回折強度を収集した。さらに、散乱 X 線の偏光解析をおこない、磁気散乱強度の測定を試みた。上記に加えて、不整合相の構造解析、磁化測定、磁気抵抗、光電子分光測定が共同研究としておこなわれた。なお、試料は東北大学の小野寺秀也教授より提供を受けた。

## 4. 研究成果

(1) 反強磁性秩序を示す GdNiC<sub>2</sub> および TbNiC<sub>2</sub> の電気伝導性と格子変調

本研究では、GdNiC<sub>2</sub> および TbNiC<sub>2</sub> について、CDW 状態の存在の有無、反強磁性的磁気秩序が CDW にどのような影響を与えるのかを調べるため、電気抵抗率の測定、および、放射光を用いた X 線回折・X 線散漫散乱の測定をおこなった。その結果、CDW の存在を見出し、新たな CDW 秩序の存在も明らかとなった。反強磁性秩序の発生に伴い、CDW 状態が大きく変化することが分った。

GdNiC<sub>2</sub> において、電気抵抗率に異常が現れ

る温度で衛星反射の出現が観測された。衛星反射の温度依存性を測定した結果、不整合-整合相転移の存在を見出した。反強磁性相への転移温度では、電気抵抗率に異常が現れるとともに、衛星反射が抑制されることが明らかとなった。さらに、CDW 転移温度以上で相転移前駆現象と考えられるフォノンのソフト化を示唆する X 線散漫散乱の存在を見出した。

TbNiC<sub>2</sub>についても同様の実験をおこなったところ、電気抵抗率の温度依存性に多段の異常が存在することが明らかとなった。異常が存在する温度で X 線衛星反射の出現や消失が観測され、相転移前駆現象を示す散漫散乱も観測された。さらに、不整合-整合相転移や新たな CDW 状態と考えられる秩序の発生も見出した。反強磁性秩序の発生と同時に電気抵抗率は急激に減少し、それに伴い、格子変調の一部が消失することがわかった。

以上の GdNiC<sub>2</sub> と TbNiC<sub>2</sub>、および過去に報告した SmNiC<sub>2</sub> の結果を整理したところ、RNiC<sub>2</sub> における CDW 状態は物質間で系統的な性質を示すことがわかった。一方、磁気秩序と CDW には強い相関が存在し、その相関は物質により多様であるが、磁気秩序は CDW 状態を抑圧する傾向があることがわかった。

磁気秩序について調べるために、放射光を用いた X 線磁気散乱実験をおこない、磁気秩序について調べた。入射 X 線のエネルギーを変化させて測定をおこなった結果、共鳴条件で明瞭な強度の増大が観測された。さらに、散乱 X 線の偏光を解析することにより磁気散乱であることが確認できた。今後の磁気構造の決定につながる結果といえる。

## (2) SmNiC<sub>2</sub> の不整合結晶構造解析

SmNiC<sub>2</sub> について、シンクロトロン放射光を用いた低温 X 線回折実験により強磁性相でも室温と同様に斜方晶構造をとっていることが明らかにされた。また、CDW 相において不整合変調波数ベクトル (0.5, 0.516, 0) を持つ結晶構造の構造解析がおこなわれ、CDW 状態での原子変位の変調パターンが明らかにされた。原子変位の変調パターンから、a 軸方向の Ni 原子鎖状にある整合な CDW が、鎖間のフラストレーションの効果により不整合な CDW となっている可能性が指摘された。

## (3) SmNiC<sub>2</sub> の光電子分光

光電子分光測定が SmNiC<sub>2</sub> についておこなわれ、CDW 転移温度以下で 60-70meV 以内における状態密度に減少が見られた。これは、CDW の発生に伴う部分的なギャップの存在を示唆している。

(4) SmNiC<sub>2</sub> における CDW 状態と強磁性金属相の磁場による切り換え

SmNiC<sub>2</sub> において、磁場により CDW 相が強磁性金属相へ相転移することが、電気抵抗率測定、磁化測定、X 線回折測定により示され、巨大な磁気抵抗が現れることが確認された。図 3 (a), (b) は、それぞれ様々な温度における磁化と電気抵抗率の磁場依存性である。また、図 3 (c), (d) は、それぞれ磁化と電気抵抗率の温度依存性である。磁場の印加もしくは温度の低下によって、磁化が急激に増加するとともに電気抵抗率が減少する。このことは、CDW 相から強磁性金属相への転移が起きていることを示している。この転移により巨大な負の磁気抵抗が現れていることがわかる。

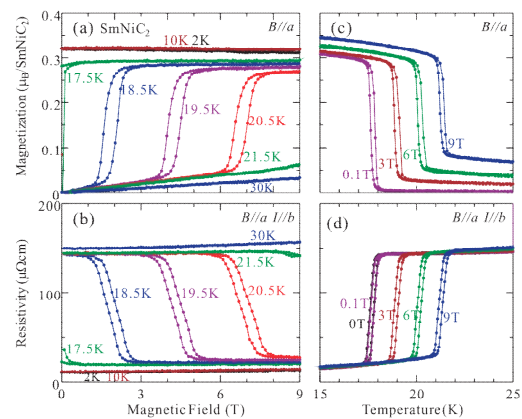


図 3 SmNiC<sub>2</sub> における (a) 磁化と (b) 電気抵抗率の磁場依存性。強磁性転移温度近傍における様々な磁場下での (c) 磁化と (d) 電気抵抗率の温度依存性。[N. Hanasaki *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 2012, 092402. より転載。]

## (5) GdNiC<sub>2</sub> における温度-磁場相図

電気抵抗率と磁化測定により、GdNiC<sub>2</sub> の磁場-温度相図が作製され、新たな相の存在が見出された。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

① N. Hanasaki, Y. Nogami, M. Kakinuma, S. Shimomura, M. Kosaka, and H. Onodera "Magnetic field switching of the charge-density-wave state in the lanthanide intermetallic SmNiC<sub>2</sub>" Phys. Rev. B **85**, 2012, 092402-1-5. 査読有。

DOI: 10.1103/PhysRevB.85.092402

② Kenji Ohwada, Jun'ichiro Mizuki, Kazumichi Namikawa, Mitsuyoshi Matsushita,

Susumu Shimomura, Hironori Nakao, and Kazuma Hirota "Contribution of intermediate submicrometer structures to physical properties near  $T_c$  in  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -9% $\text{PbTiO}_3$ " Phys. Rev. B **83**, 2011, 224115-1-7. 査読有。

DOI: 10.1103/PhysRevB.83.224115

③ N. Hanasaki, K. Mikami, S. Torigoe, Y. Nogami, S. Shimomura, M. Kosaka, H. Onodera "Successive transition in rare-earth intermetallic compound  $\text{GdNiC}_2$ " Journal of Physics: Conference Series **320**, 2011, 012072-1-4. 査読有。

DOI:10.1088/1742-6596/320/1/012072

④ Alexander Wölfel, Liang Li, Susumu Shimomura, Hideya Onodera, and Sander van Smaalen "Commensurate charge-density wave with frustrated interchain coupling in  $\text{SmNiC}_2$ " Phys. Rev. B **82**, 2010, 054120-1-5. 査読有。

DOI: 10.1103/PhysRevB.82.054120

⑤ Takafumi Sato, Seigo Souma, Kosuke Nakayama, Takashi Takahashi, S. Shimomura, and Hideya Onodera "Pseudogap of Charge-Density-Wave Compound  $\text{SmNiC}_2$  Studied by High-Resolution Photoemission Spectroscopy" J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 2010, 044707-1-3. 査読有。

DOI: 10.1143/JPSJ.79.044707

⑥ H. Nakao, K. Ohwada, S. Shimomura, A. Ochiai, K. Namikawa, J. Mizuki, H. Mimura, K. Yamauchi, and Y. Murakami "X-ray photon correlation spectroscopy study in valence fluctuation compound  $\text{Eu}_3\text{S}_4$ " AIP Conf. Proc. **1234**, 2010, 935-938. 査読有。

DOI:http://dx.doi.org/10.1063/1.3463370

[学会発表] (計 10 件)

① 下村晋, 中尾裕則, 山本伸樹, 野上由夫, 花咲徳亮, 小坂昌史, 小野寺秀也 「 $\text{TbNiC}_2$  の X 線磁気散乱」 日本物理学会 (2012 年秋季大会、横浜国立大) 2012 年 9 月 20 日。

② 千葉文野, 太田昇, 下村晋 「高配向性グラファイトをはじめとする結晶性物質の小角散乱のストリークの起源」 日本物理学会 (2012 年秋季大会、横浜国立大) 2012 年 9 月 19 日。

③ 前田浩之, 山本伸樹, 野上由夫, 花咲徳亮, 下村晋 「 $\text{DyNiC}_2$  および  $\text{CeNiC}_2$  単結晶による電荷密度波の観測と磁気抵抗」 日本物理学会 (第 67 回年次大会、関西学院大学) 2012 年 3 月 27 日。

④ 松本昇紘, 山本伸樹, 野上由夫, 花咲徳亮, 下村晋 「 $\text{NdNiC}_2$  単結晶による電荷密度波の観測と磁気抵抗」 日本物理学会 (第 67 回年次大会、関西学院大学) 2012 年 3 月 27 日。

⑤ 下村晋, 野上由夫, 花咲徳亮, 山本伸樹,

中尾裕則, 中尾朗子, 小坂昌史, 小野寺秀也 「 $\text{ANiC}_2$  ( $R = \text{Tb}, \text{Gd}$ ) の放射光 X 線回折」 日本物理学会 (第 67 回年次大会、関西学院大学) 2012 年 3 月 25 日。

⑥ 下村晋, 野上由夫, 花咲徳亮, 横田研太郎, 中尾裕則, 中尾朗子, 小坂昌史, 小野寺秀也 「X 線回折・散漫散乱による  $\text{GdNiC}_2$  の逐次転移の観測」 日本物理学会 (2011 年秋季大会、富山大学) 2011 年 9 月 22 日。

⑦ 三上和幸, 横田研太郎, 野上由夫, 花咲徳亮, 下村晋, 中尾裕則, 小坂昌史, 小野寺秀也 「希土類化合物  $\text{GdNiC}_2$  の磁場中相図と変調構造 II」 日本物理学会 (2011 年秋季大会、富山大学) 2011 年 9 月 22 日。

⑧ 下村晋, 野上由夫, 花咲徳亮, 横田研太郎, 中尾裕則, 中尾朗子, 小坂昌史, 小野寺秀也 「 $\text{GdNiC}_2$  の変調構造と逐次相転移」 日本物理学会 (第 66 回年次大会、開催中止 (発表成立))。

⑨ 三上和幸, 花咲徳亮, 横田研太郎, 野上由夫, 下村晋, 中尾裕則, 小坂昌史, 小野寺秀也 「希土類化合物  $\text{GdNiC}_2$  の磁場中相図と変調構造」 日本物理学会 (第 66 回年次大会、開催中止 (発表成立))。

⑩ 三上和幸, 花咲徳亮, 横田研太郎, 野上由夫, 下村晋, 小坂昌史, 小野寺秀也 「希土類化合物  $\text{GdNiC}_2$  の磁場中相図」 日本物理学会 (2010 年秋季大会、大阪府立大学) 2010 年 9 月 23 日。

[その他]

ホームページ等

<http://www.cc.kyoto-su.ac.jp/~susumu/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

下村晋 (SHIMOMURA SUSUMU)

京都産業大学・理学部・准教授

研究者番号: 00260216