

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：12701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23740265

研究課題名(和文)ネオジム化合物に現れる強力な非幾何学的フラストレーション効果の解明

研究課題名(英文)Strong Non-geometrical Frustration Effect in Neodymium Compounds

研究代表者

綿貫 竜太(Watanuki, Ryuta)

横浜国立大学・工学研究院・特別研究教員

研究者番号：30396808

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：ネオジム化合物NdB₄、NdCu₂Si₂およびNdCu₂Ge₂は、常磁性状態における非磁化容易軸方向の磁気モーメントの成分だけが独立して秩序化をしている極めて特異な磁気モーメント成分分離・部分成分磁気秩序状態という磁氣的性質を示す。本研究では、その発現メカニズムの解明を試みた。磁化、比熱、弾性定数、共鳴X線散乱、中性子回折の各種実験を行い、実験結果の解析と平均場近似による理論計算との比較により研究を進めた。その結果、これらネオジム化合物に現れる部分成分磁気秩序は、通常の磁性体とは異なり主に磁気八極子相互作用によって引き起こされている可能性が高いことを突き止めた。

研究成果の概要(英文)：Neodymium compounds NdB₄, NdCu₂Si₂ and NdCu₂Ge₂ show unusual magnetic properties called "Magnetic component separation" and "Successive components-separated magnetic transitions", which only component of the magnetic moments along the non-magnetic easy axis in the paramagnetic state are arranged independently. In this study, I have tried to elucidate the mechanism of properties. I have measured the magnetization, specific heat, elastic constants, resonant r-ray scattering, neutron diffraction, and I was studying by analysis of the results of these experiments and comparison with the theoretical calculation based on the meanfield approximation. Consequently,

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：磁性 ネオジム化合物 多極子 部分成分磁気秩序 4f電子系

1. 研究開始当初の背景

正方晶、六方晶など、一軸異方性をもつ化合物結晶において、磁性元素の磁気モーメントの c 軸方向の成分のみが秩序化し、 ab 面内方向 (c 軸に垂直な面内) の成分は無秩序状態にあるものをいう。このような部分成分秩序状態は、スピンの異方性 (Ising 性) のみでは説明できない。分子場近似的には XXZ 型ハミルトニアン

$$H = J_z S_i^z S_j^z + J_{xy} \{S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y\}$$

において、 $|J_z| > |J_{xy}|$ という異方的な交換相互作用を導入することによって再現することが可能となる。しかし、一般に異方的な交換相互作用 (例えば Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用など) は、磁気相転移を引き起こす主たる磁気相互作用に比べて非常に小さいために、数 K 以上もの温度幅をもつ部分成分磁気秩序を引き起こす起源とはなり得ない。

ところが、三角格子反強磁性体においては、磁性イオンの幾何学的な配置が原因となる交換相互作用の競合による幾何学的フラストレーションにより、実効的に $|J_z| > |J_{xy}|$ が成立し、部分成分秩序状態が実現している例 (CsNiCl₃ や GdPd₂Al₃ など) がある。

近年我々は、正方晶の DyB₄ や TbCoGa₅ において同様の部分成分秩序状態が形成されることを見いだした。TbCoGa₅ は、図 1 に示すように $T_{N1}=35.5$ K、 $T_{N2}=5.2$ K の 2 つの 2 次相転移を起こし、磁気モーメントの c 軸成分のみが T_{N1} で、 c 面内成分が T_{N2} で反強磁性的に秩序化する。中間 II 相は約 30 K という非常に広い温度域に渡って存在する。また、中間 II 相で弾性定数 C_{44} のソフト化と大きな超音波吸収を観測した。これは四極子の秩序パラメータである O_{yz} 、 O_{zx} 成分が T_{N2}

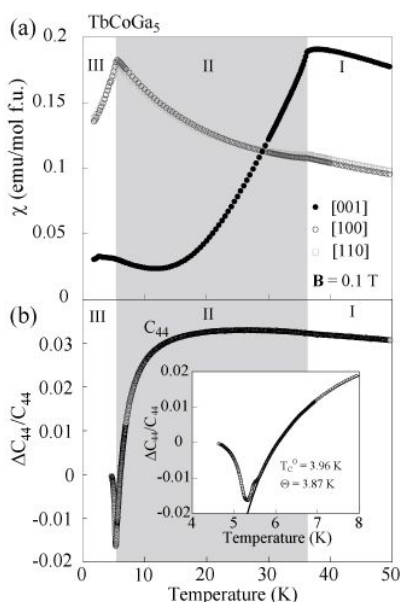


図 1 TbCoGa₅ の(a)帯磁率(b)弾性定数の C_{44} モード

まで無秩序状態で揺らいでおり、部分成分秩序状態の形成に軌道自由度が大きく関与していることを示唆している。

TbCoGa₅ では、Tb 原子は単純正方格子を形成する。従って、この物質においては部分成分磁気秩序状態が幾何学的なフラストレーションではなく、同一サイト上での、 ab 面内の四極子 (軌道) 間と磁気モーメント間の相互作用のフラストレーションにより発現しているものと考えている。このような同一磁性サイト上での部分成分秩序状態の形成は、 $4f$ 電子の結晶場基底状態が持つ磁気モーメントが、通常の磁気的相互作用だけで秩序化する場合には考えにくい。例えば、磁気モーメントの c 軸成分が大きい $4f$ 電子状態 $|c\rangle$ と、 ab 面内方向成分が大きく $|c\rangle$ と直交する $|ab\rangle$ が擬縮退しているとすると、磁気モーメントの c 軸成分のみが秩序化して、それと結合する四極子の O_{20} 成分の自由度が失われても、 c 軸成分が作る内部磁場が残りの四極子成分に影響を与えない、などの特殊な状況が必要である。このようなことがどうして起こりうるのかは未だによくわかっていない。

さらにごく最近、我々は NdB₄ が TbCoGa₅ とは逆で、図 2 に示したように常磁性状態における非容易軸方向成分 (ab 面内成分) が高温で独立に秩序化していることを発見した (業績 5)。(1) 式のハミルトニアンから、NdB₄ で起こるような ab 面内成分 (xy 成分) だけが秩序化する部分成分磁気秩序を実現するためには、 $|S_i^z| > |S_i^{x,y}|$ であるにもかかわらず第 2 項目で内部エネルギーの利得を稼ぐために、 J_z を大きく抑制しなければならない。NdB₄ には TbCoGa₅ よりも、さらに大きなフラストレーション効果を生み出すメカニズムが存在していると考えられる。このような非常に強いフラストレーションによる不思議な $4f$ 電子状態は過去の研究を調べると、やはりネオジウム化合物であり、Nd 原子がシンプルな格子を形成している NdCu₂Ge₂ や NdCu₂Si₂ においても発現しているようである。現状ではネオジウム化合物だけに非常に強いフラストレーションを内包するより特異な部分成分磁気秩序状態が現れている。

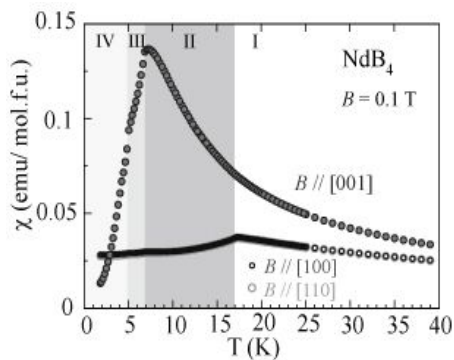


図 2 NdB₄ の帯磁率

2. 研究の目的

本研究では、ネオジウム化合物 NdB_4 、 NdCu_2Ge_2 および NdCu_2Si_2 は、強力なフラストレーションに起因すると思われる特異な部分成分磁気秩序について、超音波計測、比熱測定、磁気測定、中性子回折の各実験と平均場計算を行い、特異な部分成分磁気秩序の全貌を解明することを目的とする。さらに、 TbCoGa_5 でその存在が指摘された四極子と磁気モーメントの相互作用の競合による新しいフラストレーションとの関連を検証し、 $4f$ 電子系におけるフラストレーションの新概念の構築を目指す。

3. 研究の方法

NdB_4 の単結晶は物質・材料研究機構の森孝雄グループリーダーとの共同研究として、浮融帯域溶融法 (FZ 法) により育成を行った。また、 NdCu_2Ge_2 と NdCu_2Si_2 の単結晶育成は高周波誘導加熱炉を用いた Czochralski 法 (CZ 法) により行った。育成した NdB_4 および NdCu_2Ge_2 の弾性定数は位相比較法による超音波計測により測定した。また、 Nd^{11}B_4 の中性子回折実験を米国オークリッジ国立研究所 (ORNL) の HFIR における WAND、および J-PARC の BL18 SENJU にて、原子力機構の山内宏樹研究員との共同研究として行った。さらに、 NdB_4 の共鳴 X 線散乱実験を SPring-8 の BL22XU にて原子力機構の稲見俊哉主任研究員と埼玉大学の道村真司助教との共同で行った。 NdCu_2Ge_2 と NdCu_2Si_2 について磁化、比熱、の基礎物性実験を行った。一方で理論的な側面からは平均場近似による計算を行い、部分成分磁気秩序の発現条件の検証を行った。

4. 研究成果

[NdB_4 の実験結果と考察]

NIMS の FZ 炉を用いて、これまで以上の大型単結晶の育成に成功し、弾性定数 C_{44} 、 $(C_{11}-C_{12})/2$ 、 C_{66} および C_{33} の各モードについて測定することが出来た。その中で C_{44} が 15% を超える大きなソフトニングを示し (図 3) II 相においてソフトニングがより大きくなる特徴的な挙動を観測した。これは、磁気八極子秩序を示すと考えられている $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{B}_6$ の IV 相における C_{44} と極めて良く似た振る舞いである。この C_{44} モードの既約表現は、 D_{4h} 対称性下の $E_g(\Gamma_{5+})$ になる。

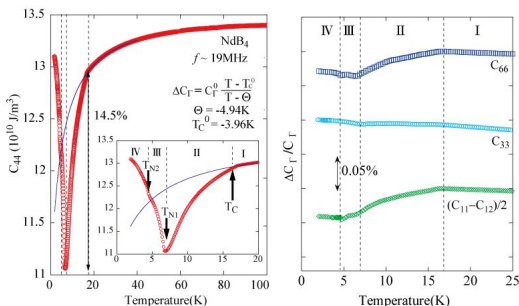


図 3 NdB_4 の弾性定数

一方、四極子の $\{O_{yz}, O_{zx}\}$ 、双極子の $\{J_x, J_y\}$ もまた同じ既約表現に属する。このことから、 C_{44} がハード化せずソフト化していることは、四極子の $\{O_{yz}, O_{zx}\}$ が (またそれと同じ対称性の双極子 $\{J_x, J_y\}$ も) 大きく揺らいでいることを強く示唆している。つまり、 NdB_4 の II 相では磁気モーメントが、 ab 面内で長距離秩序を示してない、言い換えれば ab 面内の帯磁率で観測されたカスプ状の異常が一般的な反強磁性転移によるものではない可能性が考えられる。

ORNL の WAND にて測定した粉末中性子回折の結果、II 相で磁気ブラッグピークが観測されたが強度が非常に小さかった (図 4)。この II 相における回折プロファイルについて、群論解析により結晶構造と磁気散乱の波数から実現しうる磁気構造モデルを絞り込み、Rietveld 解析を行った。しかし、どのモデルでも全ての磁気ブラッグピークを説明することが出来なかった。また、II 相における磁気ブラッグピークの強度から秩序化している磁気双極子の大きさを見積もったところ、 $1.18(6)\mu\text{B}$ であることがわかった。この値はフリー Nd^{3+} イオンの磁気モーメントの理論値 $3.27\mu\text{B}$ に比べて非常に小さい。この結果も NdB_4 の II 相が一般的な反強磁性秩序状態ではないことを強く示唆している。

J-PARC の SENJU による単結晶中性子回折から、II 相における秩序の波数が $k_{\text{II}}=(0\ 0\ 0)$ 、III 相および IV 相ではそれぞれ $k_{\text{III}}=(0.14\ 0.14\ 2/5)$ 、 $k_{\text{IV}}=(1/5\ 1/5\ 2/5)$ であることがわかった (図 5)。このことから、II 相の秩序変数が III 相および IV 相とは異なる相互作用によって長距離秩序が引き起こされている可能性が考えられる。

SPring-8 の BL22XU で行った共鳴 X 散乱の実験結果はこれらの結果に矛盾しないものであった。

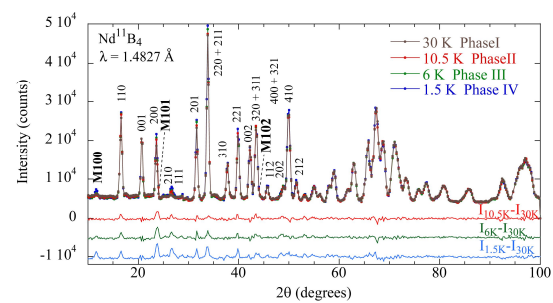


図 4 NdB_4 の各相における粉末中性子回折プロファイル

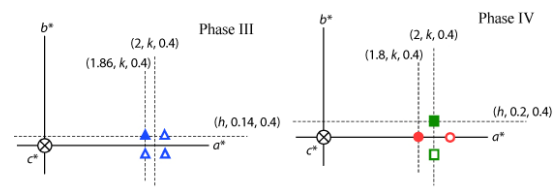


図 5 NdB_4 の III 相および IV 相における磁気ブラッグ散乱の逆格子マッピング

[NdCu₂Ge₂ と NdCu₂Si₂ の実験結果と考察]

NdCu₂Ge₂ および NdCu₂Si₂ 帯磁率の温度依存性を図 6 に示す。c 方向の帯磁率が NdCu₂Ge₂ では T₀ = 4.8 K に、NdCu₂Si₂ では T₀ = 6.6 K においてカスプ状のピークを示すことを確認した。一方、どちらの ab 面内の帯磁率にも T₀ において明確な異常を示さず、それ以下の温度領域でも常磁性的な振る舞いを維持した。この挙動は、NdCu₂Ge₂、NdCu₂Si₂ がもつ磁気モーメントの c 成分のみが T₀ において反強磁性秩序化を示し、それに垂直な ab 面内成分は無秩序状態を維持しているものと解釈できる。つまり、T₀ 以下の温度領域において、NdCu₂Ge₂ および NdCu₂Si₂ は部分成分磁気秩序状態にあると考えられる。

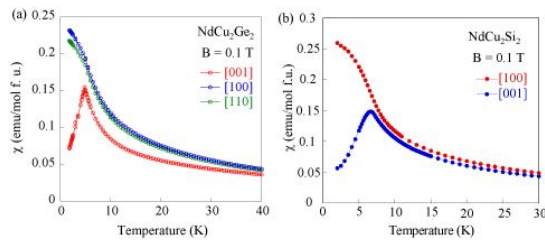


図 6 (a) NdCu₂Ge₂ の帯磁率 (b) NdCu₂Si₂ の帯磁率

[Nd³⁺ に関する平均場計算の結果と考察]

結晶場ハミルトニアンは最もシンプルな O_h 対称場

$$H_{cub} = B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4, \quad B_4^4 = 5B_4^0$$

からはじめて、徐々に一軸異方性項である

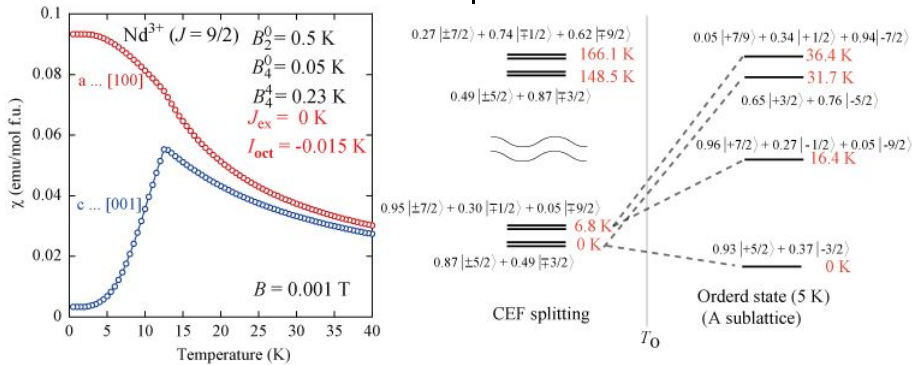


図 7 磁気八極子相互作用と結晶場のみを考慮した Nd³⁺ に関する平均場計算の結果

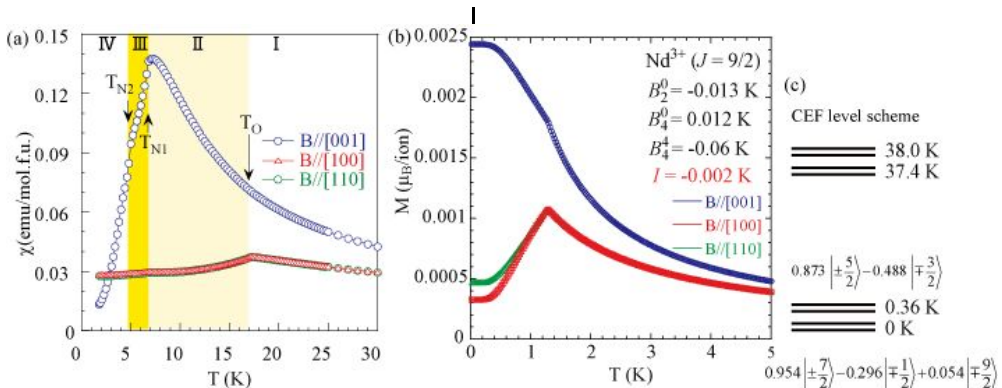


図 8 磁気八極子 {T_x^α, T_y^α} と結晶場のみを考慮した Nd³⁺ に関する平均場計算の結果

B₂₀O₂₀ の影響を大きくし、また B₄₄ を 5B₄ から動かした。まずは結晶場に等方的磁気モーメント間相互作用を導入して平均場計算を行った。その結果、NdB₄、NdCu₂Ge₂ および NdCu₂Si₂ に現れる特異な帯磁率を再現するパラメータ領域は存在しないことが明らかとなった。そこで、等方的な磁気八極子間相互作用を導入し計算したところ、NdCu₂Ge₂ および NdCu₂Si₂ の帯磁率を定性的に再現するパラメータ領域を見出すことができた。磁気相互作用のみの場合に部分成分磁気秩序を示す結晶場パラメータ領域が出現の必要条件であり、接近した 2 つの Kramers 二重項で構成された擬四重項が結晶場基底状態となる。NdCu₂Ge₂ および NdCu₂Si₂ が示す相転移は磁気八極子間相互作用が強く影響した相転移であることがわかった。中性子回折実験などから磁気モーメントの大きさを求めれば、第一秩序変数が双極子か八極子かを決定できると考えられる。

一方、NdB₄ の帯磁率は結晶場と磁気八極子間相互作用のみを考慮したハミルトニアンによる計算でのみ再現可能であった。やはり部分成分磁気秩序を示す結晶場パラメータ領域が出現の必要条件であった。NdB₄ が 17.2 K で示す二次相転移における第一秩序変数が磁気八極子である、つまり磁気八極子間相互作用によって相転移が引き起こされている可能性が高いことが明らかになった。特に NdB₄ では第一秩序変数が磁気八極子 {T_x^α, T_y^α} である八極子転移が起こっている可能性が高いことがわかった (図 8)。

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 8 件)

1) Powder neutron diffraction study of HoCoGa₅ (査読有)

R. Kobayashi, K. Kaneko, S. Wakimoto, S. Chi, N. Sanada, R. Watanuki, and K. Suzuki

Journal of the Korean Physical Society, **63**, 2013, 337-340

2) Coexistence of Ising and XY Spin System on a Single Tb Atom in TbCoGa₅ (査読有)

N. Sanada, Y. Amou, R. Watanuki, K. Suzuki, I. Yamamoto, H. Mitamura, T. Sakakibara, M. Akatsu, Y. Nemoto, and T. Goto

Journal of the Physical Society of Japan, **82**, 2013, 044713 1-7, 2013

3) Elastic Constants of NdCu₂Ge₂ (査読有)

N. Sanada, T. Yoshioka, R. Watanuki, and K. Suzuki

Journal of Physics: Conference Series, **400**, 2012, 032078 1-4

4) Elastic Constants of DyRhIn₅ (査読有)

N. Sanada, R. Watanuki, K. Suzuk

Journal of Physics: Conference Series, **391**, 2012, 012099 1-4

5) Probing Spin Chirality of the Equilateral Triangular-Lattice Antiferromagnet RbFe(MoO₄)₂ through Multiferroicity (査読有)

H Mitamura, R. Watanuki, N Onozaki, Y Shimura, S Kittaka, and T Sakakibara

Journal of Physics: Conference Series, **391**, 2012, 012059

6) Powder neutron diffraction study of TbCoGa₅ (査読有)

R. Watanuki, N. Sanada, K. Suzuki, J. van Duijn, G. Andre

Journal of the Physical Society of Japan, **80**, 2011, SA087 1-3

7) Elastic properties of TbCoGa₅ under magnetic field (査読有)

N. Sanada, R. Watanuki, K. Suzuki, M. Akatsu, Y. Nemoto, and T. Goto

Journal of the Physical Society of Japan, **80**, 2011, SA082 1-3

8) NMR determination of noncollinear

antiferromagnetic structure in TbCoGa₅ (査読有)

Y. Tokunaga, Y. Saito, H. Sakai, S. Kambe, N. Sanada, R. Watanuki, K. Suzuki, Y. Kawasaki, and Y. Kishimoto
Physical Review B, **84**, 2011, 214403 1-7

[学会発表](計 21 件)

1) 完全三角格子反強磁性体におけるスピ
ンカイラリティ由来の強誘電の発生条件
三田村裕幸, 綿貫竜太, 天羽祐太, 小野崎
紀道, 橋高俊一郎, 河野洋平, 志村恭通,
榊原俊郎, 鈴木和也

日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013 年 9 月
22 日, 徳島大学三島キャンパス

2) 完全三角格子反強磁性体 RbFe(MoO₄)₂
の高磁場新規磁気相

三田村裕幸, 綿貫竜太, 河野洋平, 橋高俊
一郎, 志村恭通, 天羽祐太, 小野崎紀道,
榊原俊郎, 鈴木和也

日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013 年 9 月
25 日, 徳島大学三島キャンパス

3) Ce_{1-x}Gd_xRu₂Ge₂ における磁気相互作用
楠本俊明, 上杉航, 綿貫竜太, 鈴木和也

日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013 年 9 月
25 日, 徳島大学三島キャンパス

4) 部分成分磁気秩序における異常な帯磁
率と八極子相互作用

綿貫竜太, 眞田直幸, 野口亮, 吉岡智之,
近藤賢志, 楠本俊明, 鈴木和也, 森孝雄

日本物理学会 2013 年第 68 回年次大会, 2013
年 3 月 29 日, 広島大学東広島キャンパス

5) 部分成分磁気秩序の形成 TbCoGa₅ の
典型的な部分成分磁気秩序

眞田直幸, 綿貫竜太, 鈴木和也

日本物理学会 2013 年第 68 回年次大会, 2013
年 3 月 29 日, 広島大学東広島キャンパス

6) 結晶場基底状態に擬縮退を有する正方
晶希土類化合物における部分成分磁気秩序
形成と多極子相互作用

鈴木和也, 眞田直幸, 綿貫竜太

日本物理学会 2013 年第 68 回年次大会, 2013
年 3 月 29 日, 広島大学東広島キャンパス

7) パルス強磁場下における高精度磁気抵
抗測定

綿貫竜太, 三田村裕幸, 天羽祐太, 鈴木和
也, 山本勲, 榊原俊郎

日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月
18 日, 横浜国立大学常盤台キャンパス

8) 部分成分磁気秩序系 TbCoGa₅,
TbRhIn₅, DyRhIn₅ の磁気相図

眞田直幸, 綿貫竜太, 鈴木和也, 三田村裕幸, 榊原俊郎, 山本勲

日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 18 日, 横浜国立大学常盤台キャンパス

9) パルス強磁場下での高精度物性測定とその装置開発

天羽祐太, 綿貫竜太, 三田村裕幸, 小野崎紀道, 柏木周一, 山本勲, 鈴木和也, 榊原俊郎

日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 18 日, 横浜国立大学常盤台キャンパス

10) NdB₄ の八極子秩序

綿貫竜太, 野口亮, 近藤賢志, 楠本俊明, 鈴木和也, 森孝雄, 山内宏樹, J. van Duijn, Gilles Andre

日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 19 日, 横浜国立大学常盤台キャンパス

11) NdB₄ の弾性特性

近藤賢志, 楠本俊明, 綿貫竜太, 鈴木和也, 森孝雄

日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 20 日, 横浜国立大学常盤台キャンパス

12) RCoGa₅(R=Tb, Dy, Ho)の磁気構造解析

小林理気, 金子耕士, 脇本秀一, Chi Songxue, 眞田直幸, 綿貫竜太, 鈴木和也

日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 20 日, 横浜国立大学常盤台キャンパス

13) 部分成分磁気秩序物質 TbRhIn₅ および DyRhIn₅ の ab 面内成分は磁気秩序をしめすのか?

眞田直幸, 綿貫竜太, 鈴木和也, 志村恭通, 榊原俊郎, 梅原出

日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 21 日, 横浜国立大学常盤台キャンパス

14) RCoGa₅ (R=Tb, Ho)の磁気構造解析

小林理気, 金子耕士, 脇本秀一, Chi Songxue, 眞田直幸, 綿貫竜太, 鈴木和也

日本物理学会 2012 年第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 25 日, 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス

15) 希土類金属化合物 RRhIn₅ (R=Tb, Dy) の部分成分磁気秩序

眞田直幸, 綿貫竜太, 鈴木和也

日本物理学会 2012 年第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 25 日, 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス

16) TbCoGa₅ の磁気秩序の NMR/NQR による研究

徳永陽, 齋藤庸, 酒井宏典, 神戸振作, 眞田直幸, 綿貫竜太, 鈴木和也, 川崎祐, 岸本豊

日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 21 日, 富山大学五福キャンパス

17) RbFe(MoO₄)₂ の磁場中誘電分極測定

三田村裕幸, 綿貫竜太, 小野崎紀道, 志村恭通, 橋高俊一郎, 榊原俊郎, 鈴木和也

日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 22 日, 富山大学五福キャンパス

18) Gd₂Te₅ の高圧下物性

綿貫竜太, 加田野隼矢, 梅原出, 鈴木和也

日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 23 日, 富山大学五福キャンパス

19) DyRhIn₅ および NdCu₂Ge₂ に出現する部分成分磁気秩序と軌道自由度の縮退との関係

眞田直幸, 吉岡智之, 綿貫竜太, 鈴木和也

日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 23 日, 富山大学五福キャンパス

20) 非磁性希土類テトラボライド RB₄ (R=Y, La)の磁気抵抗

中村拓真, 綿貫竜太, 鈴木和也

日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 23 日, 富山大学五福キャンパス

21) 希土類テトラボライド RB₄ (R=Ce, Pr) の磁気抵抗

近藤賢志, 綿貫竜太, 鈴木和也

日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 23 日, 富山大学五福キャンパス

〔その他〕

ホームページ等

横浜国立大学低温物性研究拠点

<http://low-temperature.ynu.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

綿貫 竜太 (WATANUKI RYUTA)

横浜国立大学・工学研究院・特別研究教員

研究者番号: 30396808

(2) 研究分担者

(なし)

(3) 連携研究者

(なし)