

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540374

研究課題名(和文)反転の無い希土類化合物の交差物性と密度波・超伝導

研究課題名(英文)Correlation physical property, charge-density-wave and superconductivity in Rare-earth compound crystals which has no inversion symmetry.

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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：反転の無い希土類化合物RNiC<sub>2</sub>の内、R=Smでは電荷密度波(CDW)が低温強磁性転移とともに消失し抵抗が減少することが知られていた。本研究では、多くの希土類元素について、純良単結晶を系統的に作成し、CDWの有無について詳細に調べた。その結果、変調構造には2種類あり、いずれもがランタノイド収縮による化学圧により変調構造が安定化することがわかった。すなわち、Prより重元素では不整合波数CDWが形成される。この不整合波数CDWは数テスラの磁場印加により破壊し抵抗を1桁変化させる交差物性を示した。Dy, Yではこの不整合波数に加え整合波数の変調構造が競合し、Ho以上では整合波数のみが現れる。

研究成果の概要(英文)：It was known that SmNiC<sub>2</sub> whose crystal structure has no inversion symmetry shows Charge-Density-Wave(CDW) breaking with cooling at Curie Temperature. Interested in this phenomenon, we made single crystals with good quality for many kinds of RNiC<sub>2</sub> (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er), and measured physical and structural properties. We found two kinds of modulated structures whose wave vector are incommensurate (0.5 0.52, 0) and commensurate (0.5 0.5 0.5). Both superstructure were stabilized by lattice parameter shrinkage i. e, the formation temperature of CDW increases with the atomic number. Between Pr and Gd, there is only incommensurate superstructure with resistivity upturn(CDW) and the CDW was destroyed by the external field for at least R=Nd, Sm, Gd. For Dy and Y the competition among two superstructure was observed around room temperature. R=Ho and Er compounds show only the commensurate superlattice above room temperature.

研究分野：物理学

キーワード：電荷密度波 4f電子 希土類元素 磁場 磁気秩序

## 1. 研究開始当初の背景

反転対称のない希土類化合物  $\text{RNiC}_2$  は 1990 年代に東北大グループを中心に磁性および磁気構造が研究された。

しかし、これまで一部を除き輸送特性についてはほとんど研究されてこなかった。これは、一つには試料の質の問題があり、1) 良質単結晶作成が難しかったのと、2) 不純物が表面に付着すると、アルカリになり結晶表面や多結晶粒界から腐食が進むためであった。

$\text{RNiC}_2$  は、結晶の空間群が反転対称がない  $\text{Amm}2$  であるが、反転対称消失に伴うスピン軌道相互作用を意識した研究はあまりおこなわれてこなかった。数年前に、 $\text{LaNiC}_2$  が  $\mu\text{SR}$  によりスピン三重項の超伝導であることが指摘①されたが、三重項には賛否両論あり、その後の超伝導研究は合金で  $\text{Tc}$  の上昇が 9K 付近までであったが、超伝導の対称性に関する進展はなかった。

$\text{La}$  以外の  $\text{RNiC}_2$  では 4f 電子を含有するため、伝導電子を媒介とする RKKY 相互作用により磁気的な基底状態を取ることが多い。その多くが反強磁性状態であるが、唯一の強磁性状態をとる  $\text{SmNiC}_2$  では 17K 付近で抵抗が大きく減少することが発見され、その原因が温度変化による強磁性転移による Charge-Density-Wave(CDW) の破壊であることが明らかになってきた②。このことは少なくとも  $\text{R=Sm}$  では、 $\text{R}$  や  $\text{Ni}$  の d 電子や  $\text{C}$  の p 電子からなる伝導電子が、CDW 形成に適している低次元的なフェルミ面を形成することと、そのフェルミ面と磁性を担う 4f 電子の相互作用が無視できない事を意味していた。

しかしながら、当時流通していた  $\text{RNiC}_2$  はあまり結晶性が良いとはいいがたく、多くの場合経時劣化も著しかったので、その後の研究の深化は見られなかった。

## 2. 研究の目的

研究の目的について述べる。

(1) 我々は結晶構造に反転対称が無いという特徴を持ち、伝導電子による CDW をはじめとする輸送特性と磁性が関連する物質群  $\text{RNiC}_2$  に興味を持ち、信頼に足るデータを計測し、その交差物性のメカニズムに迫る。

このために、多くの希土類元素で、良質な  $\text{RNiC}_2$  単結晶を試行錯誤しながら、作成することからはじめた。

(2) また、超伝導体  $\text{LaNiC}_2$  がスピン三重項であるとの報告に対し、もし  $\text{SmNiC}_2$  の CDW が超伝導周辺でも観測されれば、CDW ゆらぎによる電荷揺らぎが超伝導メカニズムの候補となり得る。この問題意識から、 $\text{R=La}$  や  $\text{Ce}$  で、CDW や CDW のゆらぎを詳細に調べ、たとえば短距離相関の CDW 相があるか否かを調べることも目的とした。これは当該物質の超伝導の機構を考える上で重要な情報を与えるであろう。

(3) 更に  $\text{R=Sm, Tb}$  以外の  $\text{RNiC}_2$  についてこれまで知られていなかった CDW の有無を詳細に調べることも興味があった。 $\text{RNiC}_2$  で  $\text{R}$  を変化させると空間群  $\text{Amm}2$  のままランタノイド収縮により、格子定数は減少する。この時に、CDW が安定化するか不安定化するか調べることを目的とした。

(4) さらにこれらの  $\text{RNiC}_2$  で磁場により(強制)強磁性転移が引き起こされた時に、 $\text{R=Sm}$  以外でも CDW が破壊され、負の磁気抵抗を生み出すかどうか大きな目的である。もしも、 $\text{Mn}$  酸化物のような比較的高温で CMR が観測されれば興味深い。

## 3. 研究の方法

(1) 良質な単結晶を作成するために、いくつかのやり方を試行錯誤し、徐々に試料の結晶性を上げた。

炭化物である  $\text{RNiC}_2$  は融点が高いので、まず、1700 度前後まで昇温可能な電気炉を購入し、マッフル炉により融解させて除冷することにより、単結晶の作成を試みた。石英管と内部の生成材料との反応を防ぐため、中間に、 $\text{Mo}$  で坩堝を作成し材料を封入し、坩堝はアーク溶接した。 $\text{Mo}$  坩堝の酸化を防ぐために、更に外側に石英で封管した。その二重封緘方法でも良質な  $\text{RNiC}_2$  結晶が得られた。

(2) しかし、別ルートを開拓し、より良い単結晶を得るため、テトラアーク炉で何回か精製し(表面についた不純物を削り取ってはまたアークする)、その後、徐冷法または引き上げ法で単結晶を生成した。

上記の 2 つ方法を希土類元素にあわせて使い分けることにより、かなり多くの希土類で純良な  $\text{RNiC}_2$  単結晶を得ることができるようになった。

(3) 作成した単結晶試料は、まず単相であることを、単結晶および粉末回折実験で確認し、さらにシングルドメインの純良単結晶であることを、室温での 4 軸回折計およびイメージングプレート回折系により確かめた。

(4) その後、CDW の有無の判定に入り、われわれの特色でもある高 S/N 単色ラウエカメラにより、短時間で、CDW に起因する微弱な衛星反射の大体の波数と温度依存性について測定し、引き続いて CDW を有すると判定された試料を HUBER5042 低温大型回折計で波数と強度測定を詳細におこなった。

(5) 合わせて、CDW の温度変化や磁場変化の情報を得るために、抵抗、磁気抵抗、ホール係数の測定をおこなった。

## 4. 研究成果

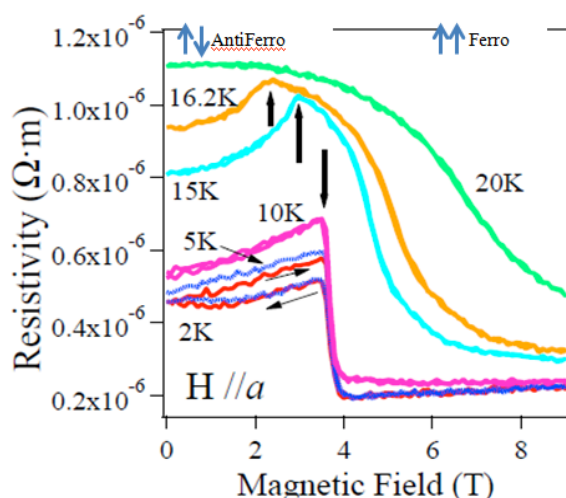
(1) まず、上記にも少し触れたように、本研究の研究成果として、多くの希土類元素  $\text{R}(\text{R}=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er})$  について良質な  $\text{RNiC}_2$  単結晶を作成することに成功した。これにより、輸送特性や構造物性、磁性などの測定データが再現性良く、クリア

一になった。また、これまで悩まされていた試料の劣化も殆ど見られなくなった。この良質の単結晶を用いることによって、各  $RNiC_2$  について CDW の有無と、磁場による CDW 破壊について研究をおこなった。

(2) まずは軽希土類側、つまり La に近く原子半径が大きい側の  $RNiC_2$  について CDW の有無を調べた。Pr では 92K 以下で抵抗異常とともに明瞭な CDW からの回折信号およびを認めたと、それより大きな原子の La、Ce では CDW の微弱なゆらぎも全く観測されなかった。このことは超伝導体  $LaNiC_2$  の超伝導相の付近には CDW が存在しないことを意味している。これは  $LaNiC_2$  の超伝導が電荷揺らぎに起因する可能性を大きく減ずるものであろう。

(3) 次に軽～中希土類元素の  $RNiC_2$  について伝導電子と磁性との交差物性の測定をおこなった。例えば  $R=Sm$  では、磁性磁化、抵抗変化、CDW 変調にともなう X 線衛星反射の観測を「磁場下」でおこない③、わずか 8T 程度の磁場で、 $T_c \sim 150K$  付近の CDW が消失し、自発磁化が生ずることを見出した。

また、 $R=Nd$ ④や Gd でも、CDW を発見し、強制強磁性状態で CDW が消失していることを発見し、伝導電子と磁性電子とのカップリングが特異的に大きいことを見いだした。



④より。R=Nd における 4T 付近の強磁性転移に伴う CDW の消失

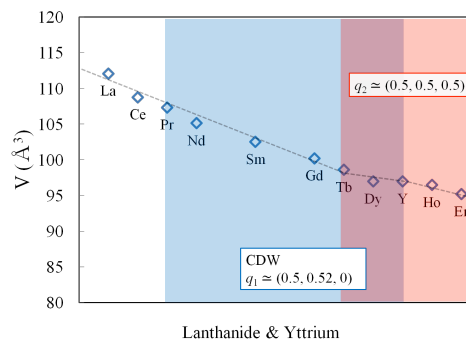
ちなみに、Nd では CDW の転移温度は 120K 付近であり、Sm は 153K、Gd では 205K である。これらがわずか 4T-7T で破壊される。これはこの系の 4f 電子を中心とする磁性が、伝導電子のフェルミ面に大きな影響を与えていることを示している。CDW ギャップの大きさはゼーマンエネルギーを凌駕するので、破壊メカニズムは新奇なものである可能性がある。

更に、 $GdNiC_2$  では低温磁場中で回折実験を行った所、CDW の変調波数がきわめて磁場に敏感かつ複雑に変化した。この領域では

反強磁性であることから、反強磁性の磁気秩序と CDW 変調波数とが複雑に相互作用することが明らかになった。

(4) なお、これまで記述してきた軽～中希土類元素 Pr と Gd の間では、Pr, Nd, Sm, Gd の順で  $T_c$  が高くなり、ほぼ同一の変調波数(0.5 0.52 0)の衛星反射が観測された。いずれの物質でも同じ温度で抵抗異常と変調構造発生が起こっており CDW であることが確定した。

その後、更に重元素側での物性測定と構造測定をおこない、Pr から Y (単位胞体積) で外挿) まで不整合 CDW を観測した(下図)。



Pr では形成温度は約 92K であるが、体積減少で  $T_c$  は徐々に上昇し  $R=Dy$  や  $R=Y$  で室温付近に達する。これは格子収縮(ランタノイド収縮)により電子構造が変化しフェルミ面のネスティングが良くなり CDW が安定化するのであろう。この中で CDW の可能性が指摘されていたのは  $R=Sm$  と  $Tb$  のみで、他は我々が抵抗と X 線測定で CDW と新たに見出した。

(5) Dy および半径の大きい Y では室温付近で上記の不整合 CDW に加え、整合変調(0.5 0.5 0.5)が起こることも見出した。この 2 変調は競合し、片側の振幅が増加すると、片側が減少する。

更に重希土類の Ho, Er では室温以上で整合変調(0.5 0.5 0.5)のみが形成される。これらは CDW であるかは現時点では、明らかではないが、形成温度で抵抗の上昇は見られた。

(6) 重希土類の  $RNiC_2$  の磁気抵抗はかなり複雑である。これは磁場による磁気構造の変化や 2 つの変調構造(0.5 0.52 0)と(0.5 0.5 0.5)の振幅や変調波数の変化を反映していると考えている。例えば 2 つの構造変調が低温まで残存する Dy では、磁場が 2 つの変調の一個づつを違う磁場で破壊している可能性が高い。これは今後、磁場下の中性子実験や放射光実験で詳細を明らかにしたい。

まとめると本研究により、純良単結晶の安定した供給が可能になり、予想外の多くの  $RNiC_2$  で CDW を発見し、その多くが磁場と強い相互作用を持つ事を見出した。また CDW と競合する変調も見出した。これらの純良単結晶の合成と、CDW 変調構造との発見で、希土類炭化物の CDW と磁場との相互作用との研究が本格的に可能になった。

研究結果を見て明らかのように予想より

も多くの発見が相次いだ。まだこの系は端緒についたばかりであり、希土類の伝導と磁性と構造の相関が絡む系として、学術的にも重要であり、更に精力的に研究を進めたい。

<引用文献>

- ①A. D Hillier et al., Phys. Rev. Lett., 105, 229901 (2010)
- ②S. Shimomura et al., Phys. Rev. Lett., 102, 076404 (2009)
- ③N. Hanasaki et al., Phys. Rev. B 85, 092402 (2012)
- ④N. Yamamoto et al., J. Phys. Soc. Japan, 82, 123701 (2013)

#### 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3件)

- ①Nobuki Yamamoto, Ryusuke Kondo, Hiroyuki Maeda and Yoshio Nogami Interplay of Charge-Density Wave and Magnetic Order in Ternary Rare-Earth Nickel Carbides,  $RNiC_2$  ( $R=Pr$  and  $Nd$ )  
J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 123701(5 pages). doi/10.7566/JPSJ.82.123701 査読有
- ②T. Igarashi, Y. Nogami, Y. Klein, G. Rousse, R. Okazaki, H. Taniguchi, Y. Yasui, and I. Terasaki  
X-ray Crystal Structure Analysis and Ru Valence of  $Ba_4Ru_3O_{10}$  Single Crystals  
J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 104603(6 pages). doi/10.7566/JPSJ.82.104603 査読有
- ③N. Hanasaki Y. Nogami, M. Kamimura, S. Shimomura, M. Kosaka and H. Onodera  
Magnetic field switching of charge-density-wave state in the lanthanide intermetallic  $SmNiC_2$   
Phys. Rev. B 85, 092402 (2012) (5 pages). doi/10.1103/PhysRevB.85.092402 査読有り

[学会発表] (計7件)

- ①野村勝史、近藤隆祐、野上由夫  
希土類化合物  $RNiC_2$  ( $R=La, Ce$ ) のホール効果  
2  
日本物理学会第70回年次大会 2015年03月21日～2015年03月24日早稲田大学
- ② N. Hanasaki, A. Kanda, M. Ikeda, H. Murakawa, Y. Nogami, H. Tajima and T. Inabe  
Magnetic-Field-Induced Suppression of Charge Order in Phthalocyanine  
International meeting on Spin in Organic Conductors  
2014/10/13-2014/10/17 Himeji Cultural and International Exchange Foundation.
- ③野村勝史、近藤隆祐、野上由夫  
希土類化合物  $RNiC_2$  ( $R=Sm, Nd$ ) のホール効果  
日本物理学会2014年秋季大会 2014年09月07日～2014年09月10日早稲田大学
- ④近藤隆祐、前田裕之、野村勝史、野上由夫

希土類化合物  $RNiC_2$  ( $R=Y, Ho, Er$ ) の構造相転移

日本物理学会第69回年次大会  
2014年03月27日～2014年03月27日東海大学

- ⑤前田浩之、近藤隆祐、野上由夫  
希土類化合物  $RTiC_2$  ( $R=Y, Dy; T=Ni, Co$ ) における磁気秩序と CDW の相互作用  
日本物理学会2013年秋季大会 2013年09月25日～2013年09月28日 徳島大学
- ⑥前田浩之、山本伸樹、近藤隆祐、野上由夫  
希土類化合物  $RNiC_2$  の単結晶作成と物性測定  
日本物理学会第68回年次大会 2013年03月26日～2013年03月26日広島大学
- ⑦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  
 $TbNiC_2$  の X 線磁気散乱 2012年09月20日～2012年09月20日 横浜国立大学  
日本物理学会2012年秋季大会

[図書] (計1件)

三木邦夫編野上由夫著 日本結晶学会  
日本の結晶学(II)-その輝かしい発展 2014年 総ページ485内(111-112)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

野上由夫 (NOGAMI Yoshio)  
岡山大学・大学院自然科学研究科・教授  
研究者番号: 10202251

##### (3) 連携研究者

近藤隆祐 (KONDO Ryusuke)  
岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授  
研究者番号: 60302824