

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25390133

研究課題名(和文) 中性子散乱による高次多極子自由度がもたらす秩序メカニズムの解明

研究課題名(英文) Neutron scattering study on the possibility of multipolar order in NdB4

研究代表者

山内 宏樹 (YAMAUCHI, Hiroki)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 物質科学研究センター・研究副主幹

研究者番号：50367827

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：三つの逐次相転移を示す正方晶NdB4において未知の高温中間相(II相)の秩序変数を明らかにするために、中性子回折実験を行った。粉末回折の磁気散乱に対して群論的解析手法を適用し磁気構造を再構築した結果、II相で観測される磁気反射は、ab面内の静的磁気モーメントによる秩序構造を仮定することでよく説明でき、二つのノンコリニアな反強磁性構造の線形結合で一義的に決まることを明らかにした。この特異な磁気構造が実現する要因として、(1) 磁気相互作用の優位性を抑制する幾何学的フラストレーションの効果、(2) 四極子秩序と磁気構造を安定化させる四極子相互作用、の二つが重要であるとの結論を得た。

研究成果の概要(英文)：Neutron diffraction experiments were carried out to characterize the order parameters in an unknown intermediate phase, called phase II, of NdB4 showing three successive phase transitions. We found the antiferromagnetic (AFM) reflections with $q_0 = (0, 0, 0)$ in phase II. Group representation analysis was employed to deduce symmetry-allowed magnetic structures that were constrained with the crystal symmetry and the propagation vector(s) of the magnetic order. The magnetic reflections of powder diffraction patterns were successfully explained by postulating a coplanar structure with static magnetic moments in the tetragonal ab-plane. The magnetic structure in phase II was uniquely determined to be a linear combination of two noncollinear AFM structures. We propose that the quadrupolar interaction holds the key to stabilizing the noncollinear structure and quadrupolar order. Here, geometrical frustration would play an essential role in suppressing the dominance of the magnetic interaction.

研究分野：磁性

キーワード：磁気秩序 多極子秩序 シャストリー・サザーランド格子 希土類化合物 中性子散乱

1. 研究開始当初の背景

多極子を持つ f 電子系は、その自由度に応じて異なる磁氣的・電氣的特性を示し、しかも、それらが複雑に絡み合っ多彩な応答を見せることがあるため、多極子自由度が中心的役割を果たす基底状態は、しばしば物性研究上の興味深い対象になる。高次の多極子は、直接観測の手段が限られているため、秩序状態を捉えるのが困難で、それゆえに秩序変数を識別できない「隠れた秩序」の要因の一つと考えられている。

一方で、近年の実験技術・手法の飛躍的進歩に伴い、 $\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{B}_6$ におけるIV相の秩序状態や NpO_2 の隠れた秩序相において、磁気八極子が主要な役割を担うことが徐々に解明されつつある。これらの先行研究では共鳴X線散乱やNMRが観測手段として用いられているが(例えば、①, ②)、二つの手法があらゆる物質に対して常に有効とは限らない。そうした最中に、 $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ において中性子散乱による磁気形状因子の導出を通して八極子秩序の観測に成功した例が報告され、八極子から得られる磁気形状因子の \mathbf{Q} 依存性が、通常の磁気モーメントの場合とは大きく異なることが示された(③, ④)。このことは、磁気八極子の検出において中性子散乱が物質に依らない強力なプローブとして機能する可能性があることを意味する。八極子を秩序変数とする相転移の報告は、先の2物質の後に続くものがなかったが、最近、正方晶 NdB_4 が新たな例として期待できることが報告された(⑤-⑦)。

正方晶 NdB_4 は、 $T_0 = 17.2 \text{ K}$, $T_{N1} = 7.0 \text{ K}$, $T_{N2} = 4.8 \text{ K}$ において逐次転移を示す(⑤)。帯磁率は、磁化容易方向の c 軸、困難軸の ab 面内ともに T_{N1} , T_{N2} では反強磁性秩序に相当するピークや折れ曲がりを見せる一方、 T_0 では ab 面内磁化に微小なカスプが現れるのみで、 c 軸磁化では異常を示さない。強磁性的な自発磁化は観測されないため、 T_0 では磁気モーメントの c 軸成分、 ab 面内成分が独立に秩序化する「部分成分秩序」が起きている可能性がある。さらに、磁気エントロピーが $\sim 10 \text{ K}$ で $R \ln 2$ 、 $\sim 40 \text{ K}$ で $R \ln 4$ に達し、二つのクラマース二重項による擬四重項基底状態を持つことが示唆される。これらのことから、 T_0 における相転移には多極子自由度が大きく関与していると考えられる。

綿貫らは粉末中性子回折を行い、 $T_{N1} < T < T_0$ 間の高温中間相(II相)において $\mathbf{q}_0 = (0, 0, 0)$ の磁気反射を見出したが、その強度が通常の磁気相互作用による磁気秩序の散乱として考えるには弱い上に、 Nd^{3+} の磁気(双極子)モーメントによる単純な反強磁性秩序ではすべての散乱強度を説明できないことを報告した(⑥)。一方、弾性定数 C_{44} において、II相で現れる上に凸の大きなソフト化が同じ規約表現に属する電気四極子 $\{O_{yz}, O_{zx}\}$ 、磁気双極子 $\{J_x, J_y\}$ の常磁性的な揺らぎの存在を示唆するものであることを示すとともに、 ab

面内の帯磁率($B//[100], [110]$)の小さなカスプや中性子回折で見出された磁気反射が単純な反強磁性によるものではない可能性を改めて指摘した(⑦)。さらに、分子場計算により、結晶場と通常の磁気相互作用に加えて八極子相互作用を取り込むことで帯磁率の「部分成分秩序」的な振る舞いを再現できることを示し、II相を磁気八極子モーメントの自発秩序相とするアイデアを初めて提唱した(⑦)。

2. 研究の目的

本研究では、中性子散乱を用いて磁気散乱を精密に測定し、磁気形状因子の \mathbf{Q} 依存性を得ることで NdB_4 に出現する相転移が八極子に由来するものであるか否かを実験的に検証し、この系における逐次転移のメカニズム解明を目指した。

ところで、磁気形状因子の決定には磁気散乱強度の高精度な測定が必要になる。短波長の中性子を用い、かつ、 \mathbf{Q} が大きい高次の反射まで捉えることが、八極子から得られる正確な磁気形状因子の獲得に繋がる。中性子の単色化においては、黒鉛(PG)結晶がよく用いられるが、高い積分反射能を誇る反面、高調波の混入を避けるために使用波長に制限があり、短波長の発生には適さない。一方で、回折計では、消滅則により高調波の混入がなく、自由に波長を選べるゲルマニウム(Ge)単結晶がしばしば用いられる。このようなGeモノクロメータを研究炉JRR-3に設置された既存の三軸中性子分光器に導入することは、原子炉から出射される中性子束のうち最も強い領域(約 1.4 \AA 付近)を中心とした短波長中性子を連続的に選択でき、一般的な弾性散乱実験における高品質データ取得の可能性を広げ、本研究での使用だけに留まらない、幅広いユーザーに対する利用効果が期待できる。よって本研究では、 NdB_4 の八極子に関する研究に先立ち、短波長ビームを供給する大型Geモノクロメータの開発、ならびに、既存の三軸中性子分光器への導入を目指した。

3. 研究の方法

(1) Ge単結晶は、完全結晶性が高く、そのままでは中性子反射強度がほとんど得られない。通常、反射率を上げるためには、人工的に結晶モザイクを導入する。Geの場合、加熱下加圧(ホットプレス)処理が有効なので、そのノウハウ、設備を持つ東北大金研・藤田研との共同研究のもとでホットプレスを実施した。結晶は、中性子導管の寸法とビームの取り出し角を考慮し、幅 $100 \text{ mm} \times$ 高さ $20 \text{ mm} \times$ 厚さ 6 mm に切削加工した短冊状のものを用意した。東日本大震災による国内研究炉の長期停止に伴い、国内でモザイク評価が出来なかったため、韓国の研究炉HANAROでモザイク度を評価し、主に温度、圧力、加圧時間の観点で適切なモザイク度が得られ

る条件の最適化を進めた。

(2) 開発する Ge モノクロメータで計画していた NdB_4 の磁気形状因子の測定は、JRR-3 の長期停止で実現できなかったため、パルス中性子源 J-PARC の物質・生命科学実験施設 MLF に設置された SENJU (BL18) を用いて代替となる単結晶中性子回折実験を行い、磁気形状因子 $f(\mathbf{Q})$ の \mathbf{Q} 依存性を求めた。加えて、米国オークリッジ国立研究所 (ORNL) の原子炉 HFIR に設置された粉末回折装置 WAND 用いて高精度な粉末中性子回折パターンを再測定した。さらに、追加実験として HFIR に設置された冷中性子三軸分光器 CTAX を用いて非弾性散乱実験を実施した。

4. 研究成果

(1) Ge 結晶のホットプレスについては、いくつか先例がある。図 1 に三宅らによる結果を示す。反射中性子のロッキングカーブは、通常、ガウス分布を示すが、可能な限り平行性が良く、高強度であることが単色ビームとして望ましいので、図 1 に示したピーク強度と積分強度の曲線が交差する $0.3^\circ \sim 0.4^\circ$ のモザイク幅が最適値とされている。はじめに、三宅らの報告に基づく最適モザイクが得られる条件 1) 温度: 750°C 、2) 圧力: 36 MPa 、3) 加圧時間: 設定温度到達後 30 秒間加圧ののち直ちに圧力開放 [条件 1]、に従ってホットプレス処理した結果、図 1 に示すように、期待よりも狭い $0.13^\circ \sim 0.17^\circ$ のモザイク幅が得られ、散乱強度も十分ではなかった。そこで、結晶寸法、結晶を挟むアルミナ板の寸法などの違いを考慮し、条件を模索した結果、1') 温度: 800°C 、2) 圧力: 36 MPa 、3') 加圧時間: 設定温度到達後 30 秒間加圧ののち 650°C まで加圧維持 [条件 2] することで $0.28^\circ \sim 0.34^\circ$ の理想的なモザイク結晶が得られることが明らかになった。図 2 にホットプレス前後の Ge(3 1 1) 反射のロッキングカーブの変化を示す。条件 2 によって理想的なガウス曲線とモザイク幅 (FWHM: 0.34°) が得られていることがわかる。また、モザイク度が足りない条件 1 の結晶も、条件 2 による再プレスで必要なモザイク幅に達することを確認した。

一方、東日本大震災により長期停止中の研究炉 JRR-3 は、未だ再稼働の見通しががないため、実施予定であったモノクロ結晶のモザイク度の検査、集光機器への結晶の取付・調整作業、実際に導入する中性子導管への設置テストが実現していない。これらは、実際に原子炉の再稼働が叶った後の課題である。

(2) \mathbf{Q} の増加とともに磁気形状因子 $f(\mathbf{Q})$ が減衰する磁気モーメント (双極子) の秩序とは異なり、八極子では $f(\mathbf{Q})$ が零から増大し、ある \mathbf{Q} 以上で飽和するような変化を示す (③, ④)。SENJU での単結晶中性子回折の結果、II 相において禁制位置 $H00$ 、 $H0L$ (H : 奇数) に現れる磁気反射が \mathbf{Q} の増大とともに増加

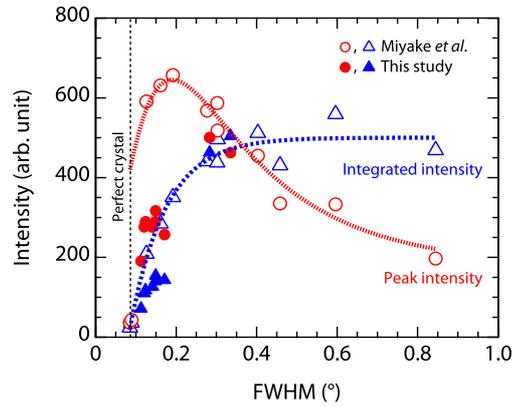


図 1. Ge 単結晶 (3 1 1) 反射から得られるピーク強度・積分強度のモザイク幅依存性 (⑧, ⑨) と本研究で実施したホットプレスの結果の比較。

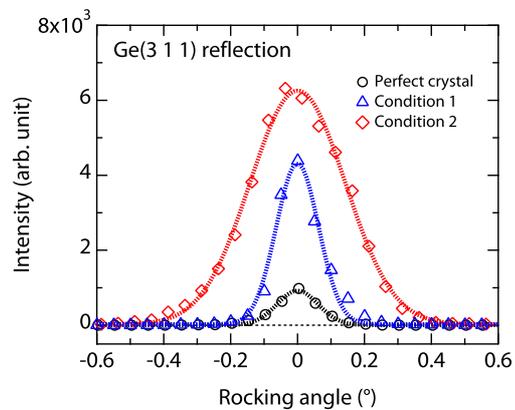


図 2. Ge 単結晶 (3 1 1) 反射強度のホットプレス前後の比較。点線は、ガウスによるフィッティング曲線を表す。

する傾向を見出した (図 3)。ただ同時に、強い多重散乱の存在も確認され、それが常磁性相から最低温まで全ての温度領域に渡って存在すること、かつ、その影響が高 \mathbf{Q} 領域にも及ぶことが分かった。結果として、本測定では多重散乱と高 \mathbf{Q} 領域の微弱な磁気信号の明確な分離が困難であり、 NdB_4 における八極子秩序の真偽に対して結論を得るに至らなかった。一方、II 相よりさらに低温で出現する二つの磁気秩序相 (III 相: $T_{N2} < T < T_{N1}$, IV 相: $T < T_{N2}$) において磁気サテライト反射を観測し、それぞれの相において $\mathbf{q}_0 + \mathbf{q}_{s1} = (\delta, \delta, 0.4)$ ($\delta \sim 0.14$)、 $\mathbf{q}_0 + \mathbf{q}_{s2} = (0.2, 0, 0.4)$ の磁気散乱が現れることを明らかにした。

単結晶中性子回折の結果を受けて、WAND で再測定した粉末中性子回折データの磁気反射に対して新たに群論的な解析手法を適用し、II 相の磁気構造モデルの再構築を試みた。磁気構造の対称性を規定する伝播ベクトル $\mathbf{q}_0 = (0, 0, 0)$ の制約下で、常磁性相の空間群 $P4/mbm$ における $4g$ サイトのネオジウム (Nd) に対して群論的に考察した結果、独立な基底ベクトルが 12 個に絞られ、さらに、「(i) 強磁性成分が存在しない、(ii) 磁気モー

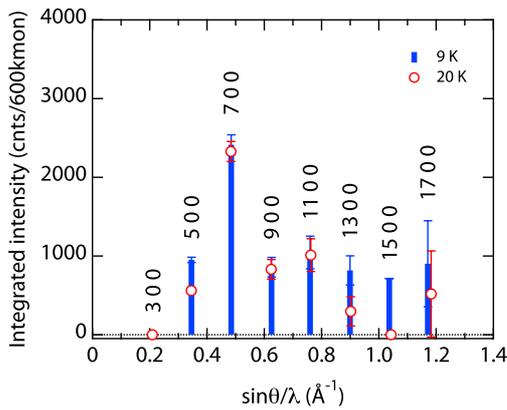


図3. Nd^{11}B 単結晶中性子回折で得られた9 K (II相) と20 K (常磁性相) における禁制位置 $H 0 0$ (H: 奇数) での回折強度の比較。

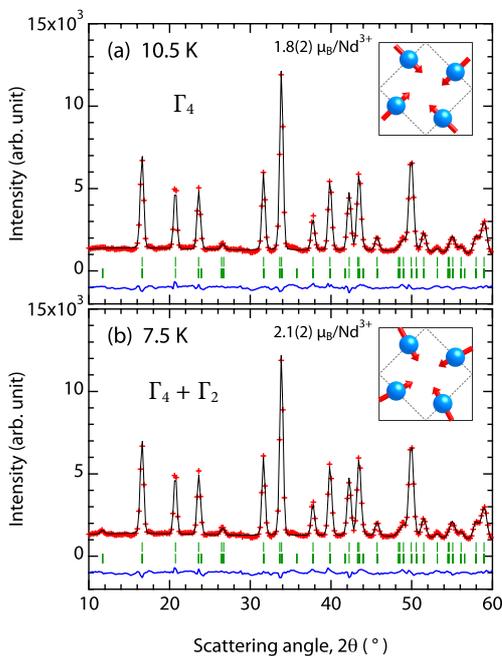


図4. 粉末中性子回折パターンの Rietveld 解析の結果と得られた磁気構造。(a), (b)とも同じII相内。

メントは ab 面内のみ、(iii) 磁気モーメントの大きさはすべての Nd サイトで一定」の条件を課すと、四つの既約表現 ($\Gamma_2, \Gamma_4, \Gamma_6, \Gamma_8$) の基底配列で表現されるノンコリニアな反強磁性構造とそれらの線形結合だけが候補として残った。これらは、幾何学的フラストレーション (GF) を生じうるシャストリー・サザーランド格子 (SSL) と等価な構造を含む正方晶 NdB_4 において、磁気交換相互作用だけを考えた場合、すべてエネルギー的に等価である。回折強度を解析した結果、四つの基底構造のうち、 Γ_4 (all-in/all-out 型) の主成分と Γ_2 (vortex 型) のわずかな付加成分の線形結合で一義的に決まることを新たに見出した。さらに、II 相内で二つの成分比が温度変化し、主要な Γ_4 構造と何らかの理由で誘起される付加的な Γ_2 構造の両方が確かに存在す

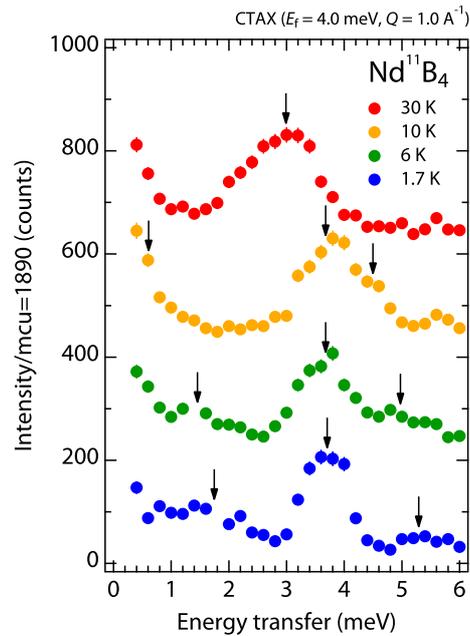


図5. 中性子非弾性散乱スペクトルの温度変化。矢印は、結晶場由来する磁気励起。

ることを明らかにした (図4)。すなわち、再測定した粉末中性子回折データの実験精度では、磁気八極子を仮定せずとも正方晶 ab 面内の Nd^{3+} の静的磁気モーメントによる秩序構造で \mathbf{q}_0 の磁気反射強度がよく説明できることを示した。

得られた磁気構造を考察した結果、 NdB_4 の多段相転移には、1) 磁気相互作用の優位性を抑制する GF の効果、2) 四極子秩序とノンコリニア磁気構造を出現させる四極子相互作用、のいずれもが不可欠な要素であり、SSL で生じる GF に伴う磁気構造の縮退を破り、一つの磁気構造が実現するメカニズムの本質として O_{xy} 型四極子が秩序変数として最も重要であるとの結論に至った。

中性子非弾性散乱では、常磁性状態の 30 K において 3 meV ($\epsilon/k_B \sim 35$ K) 付近に明瞭な磁気励起を見出した。比熱測定で得られている ~ 40 K での $Rln4$ の磁気エントロピー解放と矛盾しないことから、このピークは結晶場分裂に対応する磁気励起であり、 NdB_4 の三つの相転移に関わる二つのクラマース二重項による擬四重項基底状態の観測に成功したといえる。

NdB_4 の II 相に対して多くの知見を得たが、低温相における秩序状態との整合性を検証する必要がある。現在、単結晶を用いた偏極中性子回折実験が進んでいる。この追加実験を通して低温秩序相の磁気構造が決定する。併せて、パルス中性子を用いた非弾性散乱実験も計画しており、すべての結晶場励起の観測を目指している。

<引用文献>

- ① D. Mannix *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 117206 (2005).

- ② Y. Tokunaga *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 257601 (2006).
- ③ K. Kuwahara *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 093702 (2007).
- ④ R. Shiina *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 094702 (2007).
- ⑤ R. Watanuki *et al.*, J. Phys.: Conf. Series **150**, 042229 (2009).
- ⑥ 綿貫ら, 日本物理学会第 64 回年次大会, 28aTD-5 (2009).
- ⑦ 綿貫ら, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 19pHC-8 (2012).
- ⑧ 三宅悠子, 修士論文, 東北大学, (2009).
- ⑨ Y. Miyake *et al.*, J. Phys.: Conf. Series **200**, 112006 (2010).

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 1 件)

- ① H. Yamauchi, N. Metoki, R. Watanuki, K. Suzuki, H. Fukazawa, S. Chi, and J. A. Fernandez-Baca, Magnetic Structure and Quadrupolar Order Parameter Driven by Geometrical Frustration Effect in NdB₄, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, Vol.86, No. 4, 2017, 044705 pp.1-9.
DOI: 10.7566/JPSJ.86.044705

[学会発表] (計 11 件)

- ① 山内宏樹, 社本真一, 近藤啓悦, 石角元志, 萩原雅人, Songxue Chi, Jaime A. Fernandez-Baca, 新しいマンガン化合物 Mn₃RhSi の構造と磁性, 日本中性子科学会第 16 回年会, 2016 年 12 月 1 日~12 月 2 日, 名古屋大学 豊田講堂 (愛知県・名古屋市)
- ② 山内宏樹, 社本真一, 近藤啓悦, 石角元志, 萩原雅人, Jaime A. Fernandez-Baca, 新しいマンガン化合物 Mn₃RhSi の結晶構造および磁気構造, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年 9 月 13 日~9 月 16 日, 金沢大学 角間キャンパス (石川県・金沢市)
- ③ 目時直人, 山内宏樹, 綿貫竜太, 鈴木和也, 萩原雅人, 益田隆嗣, 松田雅昌, Songxue Chi, Jaime A. Fernandez-Baca, NdB₄ の中性子散乱による研究, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年 9 月 13 日~9 月 16 日, 金沢大学 角間キャンパス (石川県・金沢市)
- ④ S. Shamoto, H. Yamauchi, K. Kondo, M. Ishikado, M. Hagihala, and J. A. Fernandez-Baca, Triangular-spin-unit network material Mn₃RhSi without inversion symmetry, 8th International Conference on Highly Frustrated Magnetism (HFM2016), 2016 年 9 月 7 日~9 月 11 日, GIS NTU Convention Center (Taipei, Taiwan)
- ⑤ 山内宏樹, 目時直人, 綿貫竜太, 鈴木和也, Songxue Chi, Jaime A. Fernandez-Baca, 金子耕士, 川崎卓郎, 大原高志, 鬼柳亮嗣, 花

島隆康, NdB₄ における逐次相転移, 日本物理学会第 71 回年次大会, 2016 年 3 月 19 日~3 月 22 日, 東北学院大学 泉キャンパス (宮城県・仙台市)

- ⑥ 山内宏樹, 綿貫竜太, Songxue Chi, Jaime A. Fernandez-Baca, 金子耕士, 川崎卓郎, 鬼柳亮嗣, 花島隆康, 多段相転移を示す NdB₄ の中性子散乱, 日本中性子科学会第 15 回年会, 2015 年 12 月 10 日~12 月 12 日, 和光市民文化センター/サンアゼリア (埼玉県・和光市)
- ⑦ 山内宏樹, 社本真一, 近藤啓悦, 石角元志, 空間反転対称性を持たない Mn₃(Co, Ir)Si の合成および磁性, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 2015 年 9 月 16 日~9 月 19 日, 関西大学 千里山キャンパス (大阪府・吹田市)
- ⑧ 山内宏樹, 社本真一, 近藤啓悦, 石角元志, 中心対称性のないカイラルな構造を持つ (Mn, Fe)₃IrGe の磁化の温度依存性, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 21 日~3 月 24 日, 早稲田大学 早稲田キャンパス (東京都・新宿区)
- ⑨ 山内宏樹, 社本真一, 近藤啓悦, 石角元志, 中心対称性のないカイラルな構造を持つ (Mn, Fe)₃IrGe の合成と磁性, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 7 日~9 月 10 日, 中部大学 春日井キャンパス (愛知県・春日井市)
- ⑩ 田村格良, 金子耕士, 山内宏樹, 脇本秀一, JRR-3 の C2 冷中性子導管の輸送効率向上のための輸送計算, 日本中性子科学会第 13 回年会(JSNS13), 2013 年 12 月 12 日~12 月 13 日, さわやか千葉県民プラザ (千葉県・柏市)
- ⑪ K. Kaneko, S. Wakimoto, T. Osakabe, H. Yamauchi, Y. Shimojyo, M. Kubota, and M. Takeda, Upgrade program for neutron triple-axis spectrometers in the research reactor JRR-3, International Conference on Neutron Scattering 2013 (ICNS2013), 2013 年 7 月 8 日~7 月 12 日, Edinburgh International Conference Centre (Edinburgh, UK)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山内 宏樹 (YAMAUCHI, Hiroki)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 物質科学研究センター・研究副主幹
研究者番号: 50367827

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

綿貫 竜太 (WATANUKI, Ryuta)