

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：18001

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400362

研究課題名(和文)希土類化合物における競合的混成効果と磁性および多極子状態の理論的探求

研究課題名(英文) Theory of competing hybridization effect and magnetic and multipole states in the rare-earth compounds

研究代表者

椎名 亮輔 (Shiina, Ryouzuke)

琉球大学・理学部・教授

研究者番号：30326011

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：本計画は、スクッテルダイトおよびその関連物質において、伝導電子とf電子の混成に起因するフラストレートした秩序状態の探求を目指したものであった。その過程で、長年実験理論両面で問題になっていたSmRu4P12の磁場中秩序状態が、新奇な磁性・電荷共存相の考え方により良く説明出来ることを、pf混成に基づく有効ハミルトニアン解析により見出した。また、磁性および電荷相互作用の競合関係による相図の大域的構造を平均場近似により明らかにした。こうした解析により提案された共存相が、実際にSmRu4P12において実現していることが、広島大学の松村らによる放射光X線回折実験により明らかにされた。

研究成果の概要(英文)：This project was designed for investigating the frustrated ordered states that originate from the mixing between conduction and f electrons. Through the course of this study, we have discovered that a spin-charge composite ordered phase is stabilized in an effective Hamiltonian derived from the pf mixing for Sm-ions. This state is found to explain a number of anomalous low-temperature properties of SmRu4P12 which have been known as long-standing puzzles. We have also clarified the global structure of the phase diagram under the strong competition between spin and charge interactions. The proposed ordered state was then identified by a synchrotron-radiation X-ray diffraction experiment by Matsumura et al.. We have further investigated the transport properties of the ordered phase and found a realization of the half-metallic state due to an interference of the two order parameters. A reasonable interpretation of recent transport measurements was given on the basis of this theory.

研究分野：物性理論

キーワード：軌道自由度 混成 希土類 相転移 磁性 電荷 磁場 結晶場

1. 研究開始当初の背景

近年の f 電子系の研究の中で、特筆すべき進展の一つとして、f 電子系の秩序状態における「多極子」の発見と解明が挙げられる。多極子とは、局在 f 電子が有する分極自由度のことで、秩序化や揺らぎに大きな影響を与え得る一方、磁気モーメントの背後に隠れて、実験的に観測が難しいという特性をもつ。実際、最近の 10 年余りで、f 電子系の秩序状態において、隠れた多極子の影響を適切に考慮することで多くの謎が解明されてきた経緯がある。こうして局在自由度としての f 電子自体の(定性的)理解が急速に進んだ一方で、秩序化のミクロな機構解明は今なお不十分な段階に留まっている。その理由は、秩序化の主因が、多くの場合、伝導バンドと f 軌道の混成にあると考えられる一方、これまで現実物質の伝導バンドと混成効果に対する系統的な研究が十分になされてこなかったことによる。

本計画の代表者は、f 電子の多極子秩序に関して、現実の物質に密着した理論的取り組みを一貫して進め、実験研究者と議論を重ねながら理論研究を推進してきた。本計画に至る重要なステップとして、PrRu₄P₁₂における CDW 多極子秩序が挙げられる。この物質はスクッテルダイトの一種だが、全対称型の多極子秩序が、伝導バンドの金属絶縁体転移と電荷密度波(CDW)状態の形成を伴って実現する珍しい例として知られていた。そして、数年の取り組みによって分かったことは、p バンドと f 軌道の混成に基づく簡単な有効モデルによって、エネルギースケールの大きな CDW 多極子秩序のみならず、低温の磁性や伝導特性までが非常に良く説明できることであった。これら一連の研究により、実に3桁にもわたる広い温度範囲で、PrRu₄P₁₂が教科書的な pf 混成系であることが分かった。

一方、関連物質のSmRu₄P₁₂でも類似の金属絶縁体転移が見つかったが、その低温物性には多くの相違点も存在することが明らかになっていた。転移を誘発しているのが反強磁性秩序であること、顕著な磁場効果があること、磁場中で新たな相転移と見られる異常が比熱などの様々な物理量で観測されたことなどが、PrRu₄P₁₂との主な違いとして挙げられる。また、こうした異常な磁場応答から、pf 混成とは異なる機構に基づく八極子などの高次多極子秩序の可能性が提唱されていたが、多くの未解決問題が残されていた。このような背景から、SmRu₄P₁₂の理論的解明を進め、両物質の異なる物性が、pf 混成のもとで理解出来るかどうかを追求することは、Ru₄P₁₂系における伝導バンドおよび混成モデルの普遍性を確認する上でも大変興味深いであった。

また、Ru₄P₁₂系以外のスクッテルダイトでは、p バンドに加えて、遷移金属イオンに由来する d バンドが重要な寄与をもたらしていることも分かっていた。PrOs₄Sb₁₂の超伝導、

PrFe₄P₁₂の近藤効果と電荷秩序の共存状態、SmOs₄Sb₁₂の磁場鈍感重い電子状態などは、pf 混成のみで説明出来ないことが指摘されており、df 混成の寄与、あるいは pf および df 混成の共存・競合効果に由来する可能性があると考えられている。

2. 研究の目的

SmRu₄P₁₂に関して、Sm の 4f 状態を考慮した上で pf 混成に基づく解析を行い、秩序状態の形成やその磁場効果、秩序下での異常な伝導特性などの機構解明を進める。特に、PrRu₄P₁₂ とのマクロ物性における多くの相違点に着目し、それらのミクロな要因を探求することで、2 物質の比較研究を行なう。さらに、Ru₄P₁₂系以外のスクッテルダイトを想定し、pf 混成および df 混成の共存系へと解析を進め、2 種類の混成の競合効果を調べる。

3. 研究の方法

- (1) SmRu₄P₁₂ に関して、3 価の Sm イオンの特徴を反映した有効ハミルトニアンを導く。
- (2) 磁場中で可能な秩序相の秩序変数を精査し、ハートリー・フォック近似を適用する。
- (3) 秩序相の輸送特性に関して、平均場近似に基づいてボルツマン方程式を定式化し、緩和時間近似を適用する。
- (4) pf および df 混成の共存モデルに対して、乱雑位相近似により揺らぎ特性を調べる。

4. 研究成果

まず、SmRu₄P₁₂ の理論の出発点として、Sm³⁺ の J=5/2 多重項について考える。このとき、pf 混成の 2 次摂動の帰結として、競合的な磁気相互作用と電荷相互作用が導かれることを示した。ネスティングのある伝導バンドに、これら 2 種類の有効相互作用を導入し、磁場中での平均場解析を行った。

その結果、2 副格子の反強磁性秩序が伝導バンドのギャップ形成とともに生じることが示されたが、その磁場効果に興味深い特徴があることが分かった。すなわち、磁気転移点直下では磁性および電荷秩序変数が強く混じった複合秩序状態が安定化し、転移温度の磁場による上昇がもたらされる。しかしながら、温度降下とともに、相互作用の競合が顕著になり、複合状態は再び不安定化して純粋な磁性相に取って代わられる。こうした磁性・電荷の協力および競合現象の特徴が、異常とされた磁気相図や磁化などの実験結果と良く符合することを指摘した。

また、結晶場分裂や 2 種類の相互作用比などのモデル・パラメータに関して、より広い領域で平均場解析を行ない、磁性・電荷複合相の安定化条件と種々の相境界の形状を決定した。結晶場基底が γ_8 状態で γ_7 状態への

励起エネルギーが十分大きくなると、複合相は不安定になるが、その境界近傍で電荷秩序の混合が特に増強されることを示した。

最近、広島大の松村らにより、 $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ に対する共鳴および非共鳴X線散乱実験が行なわれ、理論的に予測された磁場誘起電荷秩序に起因すると考えられる超格子反射が発見された。詳細な報告によれば、反射強度の磁場及び温度変化は理論で得られた秩序変数のそれと酷似しており、pf混成モデルと複合秩序状態の現実性を強くサポートする結果であった。

磁性電荷複合相は、一般に温度降下で電荷秩序を伴わないキャント反強磁性相(磁場と磁気モーメント反強成分が垂直)へと取って変わられる。このキャント相基底状態を想定して、磁場中の近藤格子反強磁性における磁気励起について解析した。近藤格子モデルにホルスタイン・プリマコフ法による S^1 展開を定式化し、スピン波動起分散を計算した。

計算結果は、大筋では磁場中の反強磁性ハイゼンベルグモデルの結果と類似しているが、 k 空間全域で励起エネルギーが磁場で増強されることや、伝導バンドとの相互作用による減衰効果が存在することなどの相違点も見出された。また、ゴールドストーンモードは常に k 線形の領域をもつが、弱結合領域では、線形領域が極めて狭くなり、実質的には非線形に見える状況となることが分かった。こうした特徴は、 $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ の極低温比熱が単純なスピン波から予想される T^3 ではなくより高次の T べきに従うように見えることと対応すると考えている。

以上は $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ に関する局在 f 電子状態に関する知見であるが、加えて伝導バンド状態密度の解析も行なった。平均場近似のもとで、磁場中の磁性と電荷の複合秩序状態における伝導電子状態を計算した。2つの秩序変数の干渉効果により、バンドギャップの大きさに顕著なスピン依存が現れることが分かった。キャリアのスピン偏極のあるハーフメタルに近い状態となることが予想される。

そこで、伝導電子の輸送特性の解析へと進んだ。上述の複合相の平均場解から、秩序変数の最低次の揺らぎとそれによる伝導電子の散乱を考慮して、ボルツマン方程式を定式化し、緩和時間の計算を行なった。電気抵抗は、ゼロ磁場では転移点で急上昇を示すが、磁場を印可すると転移点直下での増加が抑えられ、金属絶縁体転移としての抵抗異常が判別できなくなっていくことが示された。これらは、多結晶での松平らの実験および最近の単結晶での伏屋らの実験と整合する振舞いであることを指摘した。さらにスピン伝導度の計算を行なった。状態密度から予想されるように、転移点直下でスピン伝導が鋭いピークを持ち、それが磁場の増加とともに著しく増強されていくことが分かった。

Ru_4P_{12} 系以外のスクッテルダイトを想定して、 p バンドとともにフェルミ面に寄与する d

バンドモデルを構成し、 f 電子との混成要素を計算した。 df 混成が f 電子の s 状態とのみ生じること、そしてそれは d 状態とのみ混成する p バンドと対照的であることが分かった。現在、 d バンドを主要 a_g ブランチだけに限定して、 pf および df 混成の共存モデルについて、平均場近似および乱雑位相近似での解析を進めている。

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7件)

J. Piao, H. Shoji, T. Murakami, R. Shiina, S. Harada, Acoustic Emission Measurements on Metal-Hydrogenation Process by Using Electrochemical Charging Cell, Mater. Trans. 56 (2015) 1496-1500.

R. Shiina, Order Having Disorder in a New Samarium Compound, J. Phys. Soc. Jpn., News and Comments 11 (2014) 15-1-2. 査読有.

R. Shiina, Effect of Magnetic Field on Spin Excitations in the Kondo Lattice Antiferromagnet, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 83 (2014) 124705-1-5. 査読有.

R. Shiina, Coexistence and Competition of Magnetic and Charge Orders in an Extended Kondo Lattice Model for Sm Skutterudite, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 83 (2014) 094706-1-7. 査読有.

R. Shiina, p - f Mixing, Competing Interactions, and Unconventional Magnetism in $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$, JPS Conf. Proc. 3 (2014) 011006-1-6. 査読有.

M. Soda, M. Matsumoto, M. Mansson, S. Ohira-Kawamura, K. Nakajima, R. Shiina, and T. Masuda, Spin-Nematic interaction in the Multiferroic Compound $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$, Phys. Rev. Lett. 112 (2014) 127205. 査読有.

R. Shiina, Theory of Metal-Insulator Transition and Unconventional Magnetic Ordering in $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 82 (2013) 083713-1-5. 査読有.

[学会発表](計10件)

椎名亮輔, Smスクッテルダイトの磁性・電荷共存相における半金属状態と輸送特性, 日本物理学会, 2016年3月21日, 東北学院大学, 宮城県

泉貴文, 椎名亮輔, Sm スクッテルダイトの磁性・電荷共存状態における複合揺らぎと伝導特性, 日本物理学会新潟支部会, 2014年12月13日, 新潟大学, 新潟県

椎名亮輔, f 電子系における多極子秩序, 揺らぎ, 超伝導, 第13回 CROSSroads 研究会「強相関電子系の物理」, 2014年12月3日, いばらき量子ビーム研究センター, 茨城県

椎名亮輔, Smスクッテルダイトの磁気・電荷複合秩序状態の理論, 首都大ワークショップ, 2014年9月26日, 首都大学東京, 東京都

椎名亮輔, 金子耕士, YbCo₂Zn₂₀における四極子相互作用と磁場誘起秩序, 日本物理学会, 2014年9月10日, 中部大学, 愛知県

泉貴文, 椎名亮輔, Sm スクッテルダイトの磁性・電荷共存相における複合揺らぎと伝導特性, 日本物理学会, 2014年9月8日, 中部大学, 愛知県

椎名亮輔, Smスクッテルダイトにおけるpf混成による競合的相互作用と高磁場相図, 日本物理学会, 2014年3月30日, 東海大学, 神奈川県

左右田稔, 林田翔平, B. Roessli, M. Mansson, J. White, 松本正茂, 椎名亮輔, 益田隆嗣, マルチフェロイック物質Ba₂CoGe₂O₇における磁気モーメントの電場制御, 日本物理学会, 2014年3月29日, 東海大学, 神奈川県

金子耕士, S. Raymond, E. Ressouche, 椎名亮輔, 竹内徹也, 広瀬雄介, 本田史憲, 大貫惇睦, G. Lapertot, 重い電子系化合物YbCo₂Zn₂₀で実現する新奇な磁場誘起磁気秩序, 日本物理学会, 2014年3月29日, 東海大学, 神奈川県

根本祐一, 西方丈智, 大塚一輝, 三本啓輔, 赤津光洋, 後藤輝孝, 鈴木博之, 椎名亮輔, Peter Thalmeier, 超音波によるPr化合物の四極子超微細相互作用の研究, 日本物理学会, 2013年9月25日, 徳島大学, 徳島県

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕
ホームページ等 なし

6. 研究組織
(1) 研究代表者

椎名亮輔 (SHIINA, RYOUSUKE)
琉球大学・理学部・教授
研究者番号: 30326011