

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 24 年 5 月 31 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21540355

研究課題名（和文）結晶場基底状態に軌道自由度を持つ希土類化合物に出現する部分成分磁気秩序の解明

研究課題名（英文）Investigation of the component-separated magnetic ordering appearing in rare-earth compounds with orbital degrees of freedom in the degenerate ground states of 4f electron under crystalline electric fields

研究代表者 鈴木 和也 (SUZUKI KAZUYA)

横浜国立大学・工学研究院・教授

研究者番号：80206466

研究成果の概要（和文）：我々は最近正方晶の希土類金属化合物において磁気モーメントの c 軸方向成分とそれに垂直な面内の成分が全く独立に秩序化するという部分成分磁気秩序状態を見いだした。本研究ではいくつかの希土類金属化合物の物性を詳細に調べ、部分成分磁気秩序状態が希土類金属化合物では普遍的に起こりうることを、また高次の多極子間相互作用がさらに新しい秩序状態を引き起こすことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）Recently we found the component-separated magnetic ordering appearing in tetragonal rare-earth compounds, where the c -component and ab -component of the magnetic moments order independently at different temperatures. In this study, we investigated detailed physical properties of several rare-earth compounds, and found that the component-separated magnetic ordering can appear in the rare-earth compounds universally, and interactions among higher order multipole moments can induce novel ordered states.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010 年度	900,000	270,000	1,170,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

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：磁性体、部分成分磁気秩序、軌道秩序、多極子、フラストレーション、強相関電子系

1. 研究開始当初の背景

正方晶の希土類金属化合物において、磁気モーメントの c 軸方向成分とそれに垂直な面内の成分が全く独立に秩序化するという部分成分磁気秩序状態の存在を我々は 2005 年に DyB_4 において初めて示した。部分成分磁気秩序状態の特徴は、各成分が独立な温度で秩序化し、それぞれの転移が二次の相転移である

ことである。これは二つの相転移で秩序パラメータが異なることを示し、1つの原子内の電子系が全く独立な磁気モーメントを二つ持つことに相当する。その後、 $TbCoGa_5$ など、同様の磁気秩序状態が様々な希土類金属化合物で見いだされていった。その中で 4f 電子系が縮退した結晶場基底状態を持つこと、また高温側の転移温度以下で既に時間反転対

称性が破れているにもかかわらず軌道自由度の縮退が残存していること、が共通の事実として明らかになった。しかしその発現起源は未解明のままであった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、このような部分成分磁気秩序状態がどのような条件下で発現し、それが希土類金属化合物で普遍的に起こりうるか、さらにその発現メカニズムと多極子間相互作用のかかわりを明らかにしようとするものである。

3. 研究の方法

- (1)希土類金属化合物の過去の磁性データを調査し、部分成分秩序状態を示すと思われる化合物群を抽出する。
- (2)上記の化合物群の単結晶育成を行う。また、単結晶を背面ラウエ法により結晶面を同定する。
- (3)得られた単結晶の各結晶軸方向についての物性測定を行う。

①磁化率測定：磁化率の温度変化から磁気相転移の有無を調べる。また磁化率の異方性を明らかにする。さらに 0.3K までの超低温までの磁化率測定を行う。②高磁場磁化測定：本学に新しく設置したパルス強磁場装置を用いて 45T までの磁化測定を行う。③弾性定数測定：軌道自由度の縮退の有無を明らかにするために超音波を用いた弾性定数測定を行う。④中性子回折：磁気構造を明らかにするために粉末および単結晶中性子回折を行う。

4. 研究成果

(1)物質探索

部分成分磁気秩序を示す物質として TbCoGa₅ 以外に RRhIn₅、RCu₂Ge₂、RCu₂Si₂、NdB₄、YbRu₂Ge₂ などが候補となった。このうち、DyRhIn₅、TbRhIn₅、NdCu₂Ge₂、NdCu₂Si₂、NdB₄ について単結晶育成を行った。結晶育成は DyRhIn₅、TbRhIn₅ は In 自己フラックス法、NdCu₂Ge₂、NdCu₂Si₂ は Sn フラックス法、NdB₄ は FZ 法で行った。いずれも数ミリ角の良質な単結晶を得た。

(2)TbCoGa₅、DyRhIn₅、TbRhIn₅の磁性

TbCoGa₅ においては *c* 軸成分が 36.2K でまず秩序化し、*ab* 面内の磁化率はこの転移温度以

下で常磁的に振る舞い、5.4K 以下で明確な反強磁性転移を示す (図1)。比熱測定から少なくとも6重に縮退していること、超音波による弾性定数測定から C₄₄ 成分が大きくソフト化し軌道自由度の縮退が中間状態で残存していることがわかった (発表論文⑥、⑦)。TbCoGa₅ については、中性子線回折の結果 (発表論文③) からは *c* 軸成分の磁気構造は対称性の低いストライプ型の磁気構造、 $q_1=[1/2,0,1/2]$ をとることが明らかになった。一

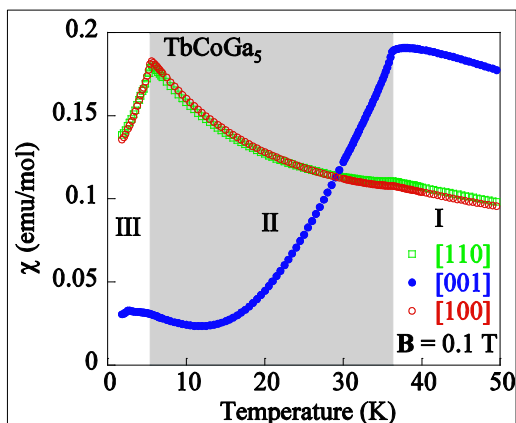


図1 TbCoGa₅ の磁化率の温度依存性

方、*ab* 面内成分の磁気構造は中性子回折実験の精度では判別できず、NMR による Ga 位置の内部磁場から *c* 軸成分とは垂直方向にストライプが走る $q_2=[0,1/2,1/2]$ 構造をとることが明らかになった (発表論文⑤)。このように成分ごとに異なる伝播ベクトルを有していること、かつ面内成分の秩序化の影響を受けない Ga サイトにおける内部磁場が面内成分秩序化温度 5.4K で全く変化していない、すなわち秩序化した磁気モーメントの *c* 軸成分に変化が全くことから考えてもこれらの成分は完全に独立した磁気モーメントとして振る舞い、“部分成分磁気秩序” という概念が立証されたことになる。

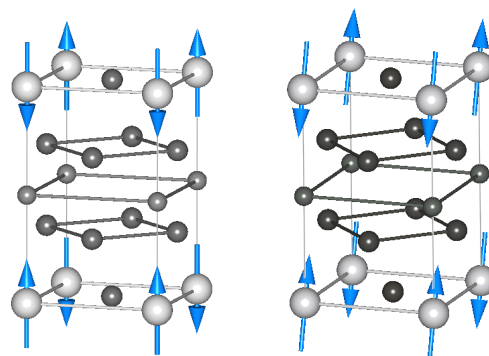


図2 中間相および最低温度相における TbCoGa₅ の磁気構造

(3) DyRhIn₅, TbRhIn₅の磁性

これらの物質群は高温側で*c*軸成分がまず秩序化し、その転移温度はそれぞれ26.5K、46.0Kである。低温における*ab*面内成分の磁化率の挙動は過去の文献[1]によれば1K付近まで測定された磁化率は低温で飽和する傾向がある。DyRhIn₅は我々の比熱の測定では26.5K以外に7K付近に比熱のなだらかなピークがみられた(発表論文②)。磁化率の測定をさらに低温まで行ったところ、1.5K以下で磁場中冷却とゼロ磁場冷却で差異が生じた。これらの結果は面内成分がスピングラス的な挙動を示していることを表す。磁気構造を考えるとストライプ構造は面内の最近接相互作用を全てキャンセルしてしまい、第二近接相互作用でこの磁気構造が決まっている。このためこの系では相互作用の競合による秩序化の抑制によるスピングラス的振る舞いが想定される。

一方TbRhIn₅の*ab*面内成分の磁化率は0.3Kまでに飽和傾向を示し、Van Vleck磁性的な振る舞いを示した。

このように、*ab*面内成分は、その相互作用と磁気モーメントの大きさにより、秩序化するTbCoGa₅、相互作用が競合しスピングラス的振る舞いを示すDyRhIn₅、相互作用が弱く、秩序化を起さずにSinglet状態に落ち込むTbRhIn₅の異なる様相を示すことが明らかになった。

(4) NdCu₂Ge₂の磁性

NdCu₂Ge₂は転移温度直上の常磁性状態における磁化率が、*c*軸方向より*ab*面内方向のほうが大きい、すなわち結晶場基底状態における磁気モーメントの期待値が*ab*面内方向が大きいにもかかわらず、*c*軸成分が4.7Kで秩序化する。*ab*面内成分の磁化率は常磁性のまま1.8Kまでにやや飽和する傾向を示す。比熱の測定結果には4.7K以下での磁気エントロピーは1.8K-5Kの間でRln2であってさらに低温で磁気秩序がなければ結晶場基底状態は1つのKramers二重項からなる。また17K付近にピークを持つショットキー型の比熱がみられた。さらに弾性定数測定の結果はいずれの弾性定数の成分もソフト化を示さず歪一四極子感受率が極めて小さいか、軌道自由度の縮退がない状態にあると考えられる。これらの結果を統一的に解釈できるアイデアは現在のところはなく極めて異常な磁性状態が実現している

と考えられる。

(5) 部分成分磁気秩序の起源の解明

部分成分磁気秩序は、一軸異方性を持つ希土類金属化合物において磁気モーメントの*c*軸成分と*ab*面内成分が別々の独立な温度で秩序化することをいい、その逐次相転移はともに二次相転移である。このことは相転移には二つの秩序変数が存在し、磁気モーメントが独立に振舞うことを示す。

このような部分成分磁気秩序を実現させるためには二つの考え方がある。

一つは磁氣的な相互作用に磁気モーメントの方向成分に依存した相互作用を考えることである。実際にはこのような成分依存の相互作用は磁気双極子モーメントだけでは説明できず、四極子、八極子などの高次の多極子間の相互作用を取り入れれば実現可能であり、簡単な分子場計算でも再現できる。

もう一つは、互いの磁気秩序が他方に影響を及ぼさないような異なる4f電子状態が(擬)縮退した結晶場基底状態を作っている場合である。このような特別に見える基底状態が存在することはどうやら確からしく、このような基底状態が存在する場合には交換相互作用と結晶場の四回対称性を考慮に入れると分子場計算、モンテカルロシミュレーション[2]でも実現可能である。この理由は、交換相互作用が同じ場合には、Ising的な*c*軸成分を持つ状態の自由度が、XY的であるが四回対称性により4方向への自由度に限定される*ab*面内成分より小さいため、より高温で秩序化するといういわゆるエントロピー項の大きさの違いによる秩序温度の相違である。*c*軸成分の秩序温度以下では*ab*面内成分の磁気モーメントを持つ状態は全く自由というわけではなく、*c*軸方向成分の秩序化により時間反転対称性が破れているため縮退が解けてsingletの状態に落ち込むはずである。エントロピー項より磁氣的な相互作用が小さい場合には*ab*面内成分は秩序化する前にsingletの状態に落ち込むためVan Vleck磁性的な振る舞いを示す。これがTbRhIn₅の*ab*面内成分の振る舞いである。また、相互作用が大きい場合にはTbCoGa₅のように秩序化を示す。TbRhIn₅はその中間にあり、磁氣的な相互作用の競合とギャップ生成が絡まって十分秩序化できない状態にあると考えられる。

このように、互いの磁気秩序が他方に影響を及ぼさない異なる4f電子状態が縮退した結晶場基底状態が実際に存在していることを明らかにしたこと、またこのような状態が存在している系では部分成分磁気秩序が普遍的に起こりうる現象であるということ、を本研究により明らかにした。このことは今まで知られていなかった希土類金属化合物が本質的に有する現象を初めて明らかにしたことであり磁性物理学に対して極めて意義が大きい。

(6) エントロピー効果だけでは説明できない部分成分磁気秩序

NdB₄は図3に示すように、磁化率の小さなab面内成分が17.2Kで秩序化し、c軸成分が7.0Kで秩序化するという上記に挙げた物質とは逆の振る舞いを示す。エントロピー項が大きなab面内成分の磁気モーメントが高温側で秩序化することは(5)で示した結晶場のみでは全く説明できない。このようなことが起こるためには、c軸成分の秩序化を抑制する、またはab面内成分の秩序化を増強する相互作用が必要である。実験的には、中間相ではc軸成分が秩序化するDyB₄やTbCoGa₅と同じ弾性定数C₄₄のソフト化が最も顕著であり、O_{yz}, O_{xz}の四極子自由度の縮退がが残存していることになる。中性子回折実験では17.2K以下で磁気散乱が観測されるが特に高角度側の回折強度が異常に大きく単純な磁気モーメントの整列では説明できない。これらの実験事実は、面内の磁気モーメント成分と結合する四極子自由度が残存しているため四極子相互作用による転移温度の増強ではなく、より高次の多極子、特に八極子間の相互作用の増強により磁気転移が上昇したのではないかと考えられる。現時点ではそのような偶然的な結晶場基底状態

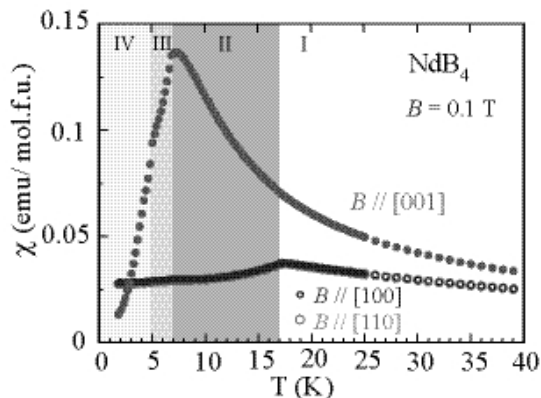


図3 NdB₄の磁化率の温度依存性

が真に存在しているかは明らかではなく今後のさらなる研究が必要である。

参考文献

[1] N. V. Hieu et. al. 2006 J. Phys. Soc. Jpn. 75, 074708

[2] 鈴木隆史ほか、日本物理学会 2009年秋期大会、25pPSA-62

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)

- ① Naoyuki Sanada, Tomoyuki Yoshioka, Ryuta Watanuki, and Kazuya Suzuki, *Elastic Constants of NdCu₂Ge₂*, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, in press (2012).
<http://iopscience.iop.org/1742-6596/>
- ② Naoyuki Sanada, Ryuta Watanuki, Kazuya Suzuki, *Elastic Constants of DyRhIn₅*, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, in press (2012).
<http://iopscience.iop.org/1742-6596/>
- ③ R. Watanuki, N. Sanada, K. Suzuki, J. van Duijn, and G. Andre, *Powder neutron diffraction study of TbCoGa₅*, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, 80, Supplement A SA083 (2011).
<http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJS/80SA/SA083/pdf>
- ④ Naoyuki Sanada, Ryuta Watanuki, Kazuya Suzuki, Mitsuhiro Akatsu, Yuichi Nemoto, and Terutaka Goto, *Elastic Properties of TbCoGa₅ under Magnetic Field*, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, 80, Supplement A SA082 (2011).
<http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJS/80SA/SA082/pdf>
- ⑤ Yo Tokunaga, Yo Saito, Hironori Sakai, Shinsaku Kambe, Naoyuki Sanada, Ryuta Watanuki, Kazuya Suzuki, Yu Kawasaki, and Yutaka Kishimoto, *NMR determination of noncollinear antiferromagnetic structure in TbCoGa₅*, Physical Review B, 査読有, 84, 214403 1-7 (2011).
[DOI:10.1103/PhysRevB.84.214403](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.214403)
- ⑥ 綿貫 竜太, 眞田 直幸, 鈴木 和也, *DyB₄ および TbCoGa₅ における部分成分磁気秩序～四極子間相互作用と磁気相互作用とによって発現する新しいタイプの相互作用競合メカニズム～ 固体物理 (株)アグネ技術センター発刊*, 査読有, 第44巻 第12号 pp 33-45 (2009).
<http://www.agne.co.jp/kotaibutsuri/kota104>

4.htm#no526

- ⑦ Naoyuki Sanada, Ryuta Watanuki, Kazuya Suzuki, Mitsuhiro Akatsu, and Toshiro Sakakibara, *Successive Magnetic Orderings of Rectangular Components Caused by Conservation of Paraquadrupolar State in Magnetically Ordered Phase in TbCoGa₅*, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, 78, pp 073709 1-4 (2009).
DOI: 10.1143/JPSJ.78.073709

[学会発表] (計 19 件)

- ① 眞田直幸, 綿貫竜太, 鈴木和也, 希土類金属化合物 RRhIn₅(R=Tb, Dy)の部分成分磁気秩序、日本物理学会、2012年3月27日、大阪府立大学
- ② 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, RCoGa₅(R=Tb, Ho)の磁気構造解析、日本物理学会、2012年3月28日、大阪府立大学
- ③ 近藤賢志, 綿貫竜太, 鈴木和也, 希土類テトラボライド RB₄ (R = Ce, Pr)の磁気抵抗、日本物理学会、2011年9月21日、富山大学
- ④ 中村拓真, 綿貫竜太, 鈴木和也, 非磁性希土類テトラボライド RB₄ (R=Y, La)の磁気抵抗、日本物理学会、2011年9月21日、富山大学
- ⑤ 眞田直幸, 吉岡智之, 綿貫竜太, 鈴木和也, 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、日本物理学会、2011年9月21日、富山大学
- ⑥ 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、TbCoGa₅の磁気秩序のNMR/NQRによる研究、日本物理学会、2011年9月21日、富山大学
- ⑦ Naoyuki Sanada, Ryuta Watanuki, Kazuya Suzuki, *Elastic Constants of DyRhIn₅*, SCES2011, 2011年8月29日-9月3日、ケンブリッジ
- ⑧ Naoyuki Sanada, Tomoyuki Yoshioka, Ryuta Watanuki, and Kazuya Suzuki, *Elastic Constants of NdCu₂Ge₂*, LT26, 2011年8月10-17日、北京
- ⑨ 眞田直幸, 吉岡智之, 綿貫竜太, 鈴木和也, 部分成分磁気秩序を示すNdCu₂Ge₂およびDyRhIn₅の弾性定数、日本物理学会、2011年3月25日、新潟大学
- ⑩ 齋藤庸, 酒井宏典, 徳永陽, 神戸振作, 眞田直幸, 綿貫竜太, 鈴木和也, 川崎祐, 岸本豊、TbCoGa₅のNMR/NQRによる研究2、日本物理学会、2011年3月25日、新潟大学
- ⑪ 伊勢豊, 近藤賢志, 綿貫竜太, 鈴木和也、

単結晶 RFe₂X₂(R = Y, La, Lu, X = Si, Ge)の物性、日本物理学会、2011年3月25日、新潟大学

- ⑫ 金子耕士, 眞田直幸, 綿貫竜太, 鈴木和也, 長壁豊隆、中性子散乱で見るTbCoGa₅の逐次相転移日本物理学会、2011年3月28日、新潟大学
- ⑬ 道村真司, 稲見俊哉, 眞田直幸, 綿貫竜太, 鈴木和也、部分成分磁気秩序物質TbCoGa₅の共鳴X線散乱法による磁気構造解析、日本物理学会、2010年9月23日、大阪府立大学
- ⑭ 眞田直幸, 綿貫竜太, 鈴木和也、RRhIn₅(R=Tb, Dy)の弾性定数、日本物理学会、2010年9月23日、大阪府立大学
- ⑮ 齋藤庸, 酒井宏典, 徳永陽, 神戸振作, 眞田直幸, 綿貫竜太, 鈴木和也, 川崎祐, 岸本豊、TbCoGa₅のNMR/NQRによる研究、日本物理学会、2010年9月23日、大阪府立大学
- ⑯ 吉岡智之, 綿貫竜太, 鈴木和也、NdCu₂Ge₂における部分成分磁気秩序、日本物理学会、2010年9月23日、大阪府立大学
- ⑰ 綿貫竜太, 野口亮, 鈴木和也, 道岡千城, 吉村一良、NdB₄の磁気相図、日本物理学会 2009年9月25日 熊本大学
- ⑱ 眞田直幸, 綿貫竜太, 鈴木和也, 赤津光洋, 根元祐一, 後藤輝孝、TbCoGa₅の極低温および磁場中弾性定数、日本物理学会 2009年9月25日 熊本大学
- ⑲ 初見亮, 綿貫竜太, 鈴木和也, 希土類金属カーバイド RC₂ (R=La~Lu)の物性、日本物理学会 2009年9月25日 熊本大学

[その他]

ホームページ等

<http://suzuki-lab.ynu.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

鈴木 和也 (Suzuki Kazuya)
横浜国立大学・工学研究院・教授
研究者番号：80206466

(2)研究分担者

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