

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21740238

研究課題名(和文) 四回対称軸を持たない立方晶希土類化合物における
多極子物性の系統的検証研究課題名(英文) Study for the multipolar interaction in cubic rare-earth compounds
with no four-fold axis

研究代表者

松岡 英一 (Matsuoka Eiichi)

神戸大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：20400228

研究成果の概要(和文) 立方晶でありながら四回対称軸を持たない RPd_3S_4 (R: 希土類) の結晶を作製し、磁化、電気抵抗率、比熱の測定、及び中性子散乱実験を行って、この系の物性に及ぼす多極子相互作用の効果を調べた。その結果、 $TbPd_3S_4$ が磁場誘起の反強四極子秩序を示すことが分かった。また、 $SmPd_3S_4$ と $TbPd_3S_4$ が示す反強磁性転移が一次相転移的である起因が、磁気と多極子の相互作用の競合であることが明らかとなった。さらに、 $PrPd_3S_4$ が示す相転移の秩序状態として、反強磁性、又は八極子秩序の可能性が提案されていた問題に対し、反強磁性状態である可能性が高いという結果を得た。多極子相互作用に起因した物性を示す新物質の探索も並行して行った結果、10 数 K という比較的高い温度で強磁性を示す正方晶化合物 $LnRu_2X_2B$ ($Ln = Ce, Pr, Nd, X = Al, Ga$) を発見した。

研究成果の概要(英文) : The effects of multipolar interaction for the magnetic properties of cubic compounds RPd_3S_4 (R: rare-earth metals) whose crystal structures have no four-fold axis have been examined by performing magnetization, electrical resistivity and specific-heat measurements and neutron-scattering experiments. Following are the results of this study.

- (1) $TbPd_3S_4$ shows magnetic-field induced antiferroquadrupolar ordering.
- (2) The origin for the first-order like antiferromagnetic transitions in $SmPd_3S_4$ and $TbPd_3S_4$ is the competition between the magnetic interaction and multipolar interaction.
- (3) Possible order parameter of the phase transition in $PrPd_3S_4$ is not magnetic octupole but magnetic dipole.
- (4) New tetragonal compounds $LnRu_2X_2B$ ($Ln = Ce, Pr, Nd, X = Al, Ga$) were synthesized. These compounds show ferromagnetic transitions at rather high temperatures of approximately 10 K.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

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：四極子秩序、多極子秩序、反強磁性秩序、強相関系

1. 研究開始当初の背景

希土類の持つ $4f$ 電子の電荷やスピンの異

方的な分布を表す多極子が、多極子間に働く相互作用によって自発的に整列する現象が多極子秩序である。多極子秩序を示す化合物系として、立方晶である充填スクッテルダイト RT_4Pn_{12} (R : 希土類、 T : 遷移金属、 Pn : プニクトゲン) が近年注目されている。この系の特徴として、 R の受ける結晶場が立方対称性であるにもかかわらず、四回対称軸が存在しないことがある。このような結晶場対称性は、「 T_h 対称性」と呼ばれ、 T_h 対称性に起因する何らかの効果が、充填スクッテルダイトが多彩な多極子秩序を示すことに関連していると予測されている。ところが、 T_h 対称性を持つ化合物は数少ないため、四回対称軸の欠如と多極子秩序という観点からの研究は不十分であった。

充填スクッテルダイト以外に四回対称軸を持たない立方晶希土類化合物として唯一知られているのが、希土類パラジウムブロンズ RPd_3S_4 である。 RPd_3S_4 の R も T_h 対称性の結晶場を受けている。研究代表者は、化学輸送法による RPd_3S_4 の単結晶試料の作製に世界で初めて成功し、各種の物性測定によって、 $R = Dy$ が四極子秩序を示すこと、 $R = Ce$ が強磁性と反強四極子の同時秩序を示すこと等を明らかにして来た。

2. 研究の目的

多極子秩序を示すことが明らかとなった希土類パラジウムブロンズ RPd_3S_4 のうち、これまでに単結晶を用いた研究がなされていない R についての単結晶を作製し、磁化、比熱、電気抵抗率の測定から磁場-温度相図を作成する。また、希土類 R のサイトを、 $4f$ 電子を持たない Y 、又は多極子自由度を持たない Gd で置換して磁気と多極子の相互作用を制御し、その物性変化を調べる。これらの結果から、 RPd_3S_4 の多極子秩序の秩序変数と秩序状態を推定して、この系の多極子物性の全貌を明らかにすると共に、四回対称軸の欠如と多極子秩序との関係についての知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

RPd_3S_4 の単結晶試料はヨウ化カリウムを輸送媒体とした化学輸送法によって作製した。また、 R サイトを Y や Gd で置換した系の物性研究は、焼結法により作製した多結晶試料を用いた。

作製した単結晶、及び多結晶試料の物性測定として、比熱 (Oxford Instruments 社製の MagLab を使用)、磁化 (Quantum Design 社製の MPMS を使用)、及び電気抵抗率 (自作の直流四端子法による装置を使用) の測定を行った。また、中性子散乱実験による多極子秩序の秩序変数の決定を、日本原子力研究開発機構の研究用原子炉 JRR-3 に設置された粉末

回折装置 HERMES、及び三軸型偏極中性子分光器 TOPAN を用いて行った。

4. 研究成果

本研究で得られた成果は以下の通りである。

- (1) $TbPd_3S_4$ の単結晶試料の磁化と比熱測定から、磁場 8 T までの磁場-温度相図を作成した。0.5 T 以下で現れる反強磁性秩序相への転移は一次相転移的である。このことは、0.5 T 以下の相への相転移で、反強磁性秩序と同時に何らかの多極子秩序が生じたことを示唆する。0.5 T 以上の磁場を印加すると、反強磁性秩序相とは異なる相が誘起されることを見出した。磁場誘起相の秩序状態と秩序変数を微視的に調べるため、磁場中粉末中性子回折実験により磁気構造を調べたところ、0.5 T 以上では傾角反強磁性構造となることが分かった。このことより、磁場誘起秩序相は反強四極子秩序相であると判断された。
- (2) $PrPd_3S_4$ が $T_M = 1.56$ K で示す相転移の秩序状態として、反強磁性秩序、または反強八極子秩序のいずれかの可能性を本研究開始前より提案していた。磁化や比熱等の巨視的物理量の測定では、どちらの秩序が実現しているのかを判断することが不可能であるため、 $PrPd_3S_4$ の単結晶を用いた中性子散乱実験を行って秩序変数の推定を行った。秩序変数が磁気双極子 (反強磁性秩序が実現) の場合と、磁気八極子 (反強八極子秩序が実現) の場合とでは、磁気形状因子の波数依存性が異なる。 $PrPd_3S_4$ の (1 0 0) 磁気散乱の強度から磁気形状因子の波数依存性を調べた結果、波数の増加に伴って磁気形状因子が単調に減少する結果が得られた。このことは、秩序変数が磁気双極子であることを示唆した結果と言える。
- (3) $SmPd_3S_4$ と $TbPd_3S_4$ が示す反強磁性転移は一次相転移的である。その起因として、転移温度において反強磁性秩序と何らかの多極子秩序が同時に起きている可能性が考えられる。この可能性を検証するため、両化合物の希土類サイトを Y 、又は Gd で置換した化合物の多結晶試料を作製し、磁化と電気抵抗率測定を行った。同時秩序が起きていれば、希土類置換で転移温度に差が生じ、物理量に二つの異常が出現すると期待される。しかし、置換量の増加に伴い、 Gd 置換系では転移温度が増加し、 Y 置換系では減少するのみであったため、同時秩序が起きている証拠は得られなかった。 Gd 置換系の場合、置換量の増加に対する転移温度の変化率が、 Gd 濃度 20% 以上で急増する

と共に、転移温度付近における磁化率の異常が、一次相転移的な急減から、二次相転移的なカスプへと変化した。転移温度の変化率が急増する原因は、Gd濃度が20%以下では磁気と多極子の相互作用が競合的に働いて転移温度の増加を抑制していたものが、それ以上の濃度ではGd置換によって多極子相互作用が相対的に弱まり、競合による抑制も弱まったためと思われる。磁化率の異常が二次相転移的なカスプへと変化した原因も、二つの相互作用の競合が弱まったためと思われる。従って、SmPd₃S₄とTbPd₃S₄が示す一次相転移的な反強磁性転移は、磁気と多極子の相互作用の競合に起因していると考えられる。

- (4) RPd₃S₄系の物性研究と並行して、多極子相互作用に起因した新奇物性を示す化合物の探索を行い、新しい正方晶化合物LnRu₂X₂B (Ln = Ce, Pr, Nd, X = Al, Ga)を発見した。このうち、CeRu₂Al₂Bは、14.3 Kと13 Kで、PrRu₂Al₂Bは、26 Kと11 Kで、反強磁性と強磁性の逐次相転移を示す。CeRu₂Al₂Bの13 Kという強磁性転移温度は、Ce以外に磁性元素を含まないCe化合物のものとしては、これまでに知られている化合物の中で二番目に高い。高い転移温度の原因として、正方晶化合物PrCu₂Si₂の転移温度についての議論と類似した、四極子相互作用の寄与の可能性を提案した。

以上の研究成果により、全てのRについてのRPd₃S₄の基礎物性が明らかとなった。すなわち、明確な多極子秩序を示す場合 (R = Ce, Dy)、磁場下で多極子秩序を示す場合 (R = Nd, Tb)、ゼロ磁場下では多極子秩序を示さないものの、磁気秩序に多極子相互作用が強く影響している場合 (R = Sm, Tb) という、多彩な多極子物性を示すことが分かった。このような多彩さは、前記した充填スクッテルダイトRT₂Pn₁₂や、希土類六硼化物RB₆、正方晶化合物RB₂C₂という、既知の典型物質が示す多極子物性に匹敵するものである。本研究でRPd₃S₄系の多極子物性の全貌を明らかにしたことは、多極子秩序に関する理論的研究の推進にも影響を及ぼし得る。特に、PrPd₃S₄の秩序状態に関しては、(2)で述べたように中性子散乱実験からは反強磁性と判断されたものの、この化合物は磁場で転移温度が増加するという反強磁性とは矛盾する挙動も示すことから、秩序状態の本質を理解するためには、多極子相互作用の効果も考慮した新たな理論的解釈が必要と思われる。その一方で、四回対称軸の欠如と多極子秩序の関係については、明確な知見が得られなかったため、今後、超音波吸収実験や共鳴X線散乱実験の

ような、直接的に多極子を観測する実験手法によってRPd₃S₄の物性を調べて行くことが必要である。さらに、多極子相互作用が物性発現に寄与していると予想される新しい正方晶化合物LnRu₂X₂Bを発見したことは、多極子秩序の一般性と多様性を知る上で重要な成果と言える。

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8件)

以下の論文は全て査読有

- (1) S. Michimura, T. Inami, E. Matsuoka, M. Watahiki, K. Tanigaki, H. Onodera, "Resonant X-Ray Diffraction Study of Multipole Ordering in the Ferromagnetic Compound CePd₃S₄", J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 044711.
- (2) E. Matsuoka, Y. Tomiyama, H. Sugawara, T. Sakurai, H. Ohta, "Ferromagnetic Ground States with High Transition Temperatures in New Tetragonal Rare-Earth Compounds CeRu₂Al₂B and PrRu₂Al₂B", J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 043704.
- (3) H. Yamauchi, T. Osakabe, E. Matsuoka, H. Onodera, "Pressure Effects on Quadrupolar and Magnetic Ordering in HoB₂C₂ Observed by Single-Crystal Neutron Diffraction", J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 034715.
- (4) E. Matsuoka, H. Shida, T. Matsumura, K. Ohoyama, H. Onodera, "First-order-like antiferromagnetic transition and field-induced antiferroquadrupolar transition in terbium palladium bronze TbPd₃S₄", J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) SA085.
- (5) E. Matsuoka, M. Watahiki, M. Sakoda, H. Sugawara, T. Sakurai, H. Ohta, H. Onodera, "First-order-like antiferromagnetic transition in rare-earth palladium bronze SmPd₃S₄", J. Phys. : Conf. Ser. **273** (2011) 012138.
- (6) E. Matsuoka, D. Usui, Y. Sasaki, M. Watahiki, K. Iwasa, H. Shida, K. Ohoyama, H. Onodera, "Antiferromagnetic Alignment of Magnetic Dipolar Moments Observed by Neutron Powder Diffraction in Rare-Earth Palladium Bronze PrPd₃S₄", J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 064708.
- (7) Y. Sasaki, E. Matsuoka, K. Ohoyama, H. Onodera, "Neutron powder diffraction

of $Tb_{0.94}Gd_{0.06}B_2C_2$ ", Physica B **404** (2009) 3304.

- (8) E. Matsuoka, D. Usui, S. Nakamura, T. Nojima, S. Takagi, H. Onodera, "Magnetic behavior of single-crystalline RPd_3S_4 (R = Ho and Er)", Physica B **404** (2009) 3297.

[学会発表] (計 30 件)

- (1) 松岡英一, 「正方晶化合物 RRu_2Al_2B (R = Ce, Pr, Nd) における高い温度での磁気転移」、日本物理学会第 67 回年次大会、2012 年 3 月 27 日、関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス
- (2) 道村真司, 「多極子秩序物質 $DyPd_3S_4$ の極低温磁場中共鳴 X 線散乱」、日本物理学会第 67 回年次大会、2012 年 3 月 26 日、関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス
- (3) 山内宏樹, 「 RB_2C_2 (R = Dy, Ho) における反強四極子秩序の圧力効果」、日本物理学会第 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
- (4) 富山陽, 「正方晶化合物 RRu_2X_2B (R = Ce, Pr, Nd; X = Al, Ga) の磁氣的性質」、日本物理学会第 67 回年次大会、2012 年 3 月 24 日、関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス
- (5) 熊内功紀, 「立方晶 $SmPd_3S_4$ の Gd 置換効果」、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
- (6) 井上雄太, 「立方晶 $SmPd_3S_4$ の Y 置換効果」、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
- (7) 大坪亨, 「極低温磁場中共鳴 X 線回折による f 電子多極子秩序の研究」、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
- (8) 松岡英一, 「正方晶化合物 $CeRu_2Al_2B$ が示す強磁性転移」、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
- (9) 松村武, 「 $PrPd_3S_4$ の磁場中共鳴 X 線回折」、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
- (10) M. Watahiki, "Successive phase transitions induced by magnetic fields in a cubic system $NdPd_3S_4$ ", International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 2011 年 9 月 2 日、ケンブリッジ大学
- (11) 綿引正倫, 「立方晶 $NdPd_3S_4$ の多極子物性 III」、日本物理学会第 66 回年次大会、2011 年 3 月 25 日、新潟大学
- (12) 山内宏樹, 「単結晶中性子回折による HoB_2C_2 の圧力効果の観測」、日本物理学会第 66 回年次大会、2011 年 3 月 25 日、新潟大学
- (13) 高橋直紀, 「 $CePd_3S_4$ の四極子秩序、日本物理学会第 66 回年次大会、2011 年 3 月 25 日、新潟大学
- (14) 高橋直紀, 「超音波計測による $CePd_3S_4$ の四極子効果の研究」、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 23 日、大阪府立大学
- (15) 井上雄太, 「立方晶 $TbPd_3S_4$ の Y 置換効果」、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 23 日、大阪府立大学
- (16) 熊内功紀, 「立方晶 $TbPd_3S_4$ の Gd 置換効果」、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 23 日、大阪府立大学
- (17) 松岡英一, 「立方晶 $SmPd_3S_4$ の一次相転移的反強磁性転移」、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 23 日、大阪府立大学
- (18) S. Michimura, "Resonant X-ray diffraction study of multipole ordering in $CePd_3S_4$ ", International Conference on Heavy Electrons 2010, 2010 年 9 月 18 日、首都大学東京
- (19) E. Matsuoka, "First-order like antiferromagnetic transition in terbium palladium bronze $TbPd_3S_4$ ", International Conference on Heavy Electrons 2010, 2010 年 9 月 18 日、首都大学東京
- (20) E. Matsuoka, "First-order-like antiferromagnetic transition in rare-earth palladium bronze $SmPd_3S_4$ ", International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 2010 年 6 月 28 日、アメリカ合衆国ニューメキシコ州 Santa Fe
- (21) 道村真司, 「多極子秩序物質 $CePd_3S_4$ の共鳴 X 線散乱」、日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月 21 日、岡山大学
- (22) 根本祐一, 「超音波による RPd_3S_4 の四極子秩序」、日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月 21 日、岡山大学
- (23) 吉川拓摩, 「超音波計測による $DyPd_3S_4$ の多極子秩序の研究 II」、日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月 21 日、岡山大学
- (24) 綿引正倫, 「立方晶 $NdPd_3S_4$ の多極子物性 II」、日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月 21 日、岡山大学
- (25) 松岡英一, 「立方晶 $TbPd_3S_4$ の多極子物性」、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 26 日、熊本大学
- (26) 綿引正倫, 「立方晶 $NdPd_3S_4$ の多極子物性」、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 26 日、熊本大学
- (27) 吉川拓摩, 「超音波計測による $DyPd_3S_4$ の多極子秩序の研究」、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 25 日、熊本大

学

- (28) M. Watahiki, "Multipolar ordering in cubic NdPd_3S_4 ", International Symposium for Young Scientists on Physics of Strongly Correlated Electrons, 2009年8月26日, 北海道大学
- (29) E. Matsuoka, "Various multipole orders in rare-earth palladium bronze RPd_3S_4 (R: rare-earth metals)", International Symposium for Young Scientists on Physics of Strongly Correlated Electrons, 2009年8月26日, 北海道大学
- (30) 松岡英一、「四回対称軸を持たない立方晶希土類化合物における八極子相互作用の検証」、新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」第2回研究会、2009年8月20日、広島大学

[図書] (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.phys.sci.kobe-u.ac.jp/faculty/matsuoka.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松岡 英一 (Matsuoka Eiichi)

神戸大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：20400228