

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：12401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2021

課題番号：17K14332

研究課題名(和文) 共鳴X線散乱法による多重極子秩序形成過程の観測と実験設備の高度化

研究課題名(英文) Resonant X-ray diffraction study of multipole ordering

研究代表者

道村 真司 (Michimura, Shinji)

埼玉大学・研究機構・助教

研究者番号：40552310

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、軽希土類から重希土類までのほぼ全てで多極子秩序が示唆されている RPd₃S₄ (R=Ce-Yb) に着目し、多極子秩序変数の希土類依存性及び多極子モーメント間の相互作用について研究した。共鳴X線回折法により、これまでの RPd₃S₄ (R=Ce, Pr) に加え、新たに RPd₃S₄ (R=Sm, Tb) の秩序変数を調べ、四極子間相互作用の競合を示唆する散漫散乱の観測や磁場による四極子秩序変数の交代を明らかにした。また、RPd₃S₄ (R=Ce, Pr) に対する Pd の T=Pt, Ag, Ni 置換により多極子間相互作用を変化させ、特に CePd₃S₄ では四極子秩序温度の低下と新たな反強磁性秩序相を発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エントロピーを解放するために低温で生じる磁気秩序などの相転移の秩序変数として、従来の磁気双極子モーメントよりも高次の多極子モーメントの役割を明らかにすることが重要となっている。特に、近年の多極子の揺らぎによる非従来型超伝導などの新規物性の発見からも、その基礎となる多極子秩序の研究は急務である。

研究成果の概要(英文)：Resonant X-ray diffraction (RXD) experiments on the Rare-earth palladium bronzes RPd₃S₄ were performed at the L3 absorption edge to study the order parameter of the multipolar ordering and the interactions between the multipolar moments in RPd₃S₄ (R=Ce, Pr, Sm, Tb). RPd₃S₄ crystallize in a cubic structure. A resonant and a diffuse scattering of quadrupole ordering were observed in TbPd₃S₄. The diffuse scattering indicate a competition between quadrupole interactions. Magnetization, magnetic susceptibility, specific heat, and electric resistivity were measured in T substitute R(Pd_{1-x}Tx)₃S₄ (R=Ce, Pr, T=Pt, Ag, Ni). The transition temperature TC of CePd₃S₄ is down to around 2 K, a new AFM transition was observed at TN=7 K. We determined the T-x phase diagram, and discuss the phase transitions at TC and TN. The results suggest the possibility of the presence of the correlation between the magnetic interaction and the quadrupole interaction.

研究分野：凝縮系物理

キーワード：四極子秩序 共鳴X線回折 元素置換 希土類金属磁性体

1. 研究開始当初の背景

多重極子とは、波動関数のもつ電荷・磁化分布の異方性を特徴づける物理量である。波動関数の一次の多重極子である磁気モーメント(磁気双極子)は、磁気秩序の秩序変数としてよく知られている。21世紀に入り、さらに高次の多重極子モーメントである磁気八極子や電気十六極子などが「20年以上未解決であった(Ce,La)B₆の謎の相転移」や「希土類充填スクッテルダイトの多彩な物性の出現」などの物性に影響する秩序変数として認識されてきた。そのため、高次多重極子は、従来の電荷や磁気モーメントだけでは理解できない[相転移現象]や[新奇的な秩序状態]の謎を解き明かす鍵として注目されている。

これら多重極子に関する研究が飛躍的に進展したのは、本研究で用いた共鳴 X 線回折(RXD)法による多重極子の秩序変数や空間配列の直接観測の寄与が大きい。しかしながら、これまで希土類を系統的に調べた多重極子研究として RXD 実験を適用した典型物質は RB₂C₂系といくつかの物質群に留まっている。その原因は、多くの多重極子秩序温度が 2K 以下であるためであり、対称性の異なる多重極子間の相関など未だ理解されていない部分も多い。

一方で、近年では、PrIr₂Zn₂₀やPrTi₂Al₂₀における四極子秩序相内での超伝導相の発見や、PrAg₂In、PrV₂Al₂₀における四極子近藤効果など、[電子の遍歴性]の観点からも興味深い物性の報告もある。このような多重極子を遍歴的な描像へ展開する上で、基本となる局在描像としての多重極子秩序の過程を深く理解することが必要不可欠であり、強相関電子系における重要な研究課題となっている。

2. 研究の目的

以下に、2点の研究目的を述べる。

(1) 「多重極子秩序状態の希土類依存性と磁場中秩序形成機構の解明」

本研究では、RB₂C₂系以外の物質群に対してRXD実験を適用し、多重極子秩序変数の希土類系統性を調べる。選定したRPd₃S₄系は、基底状態のみで多重極子自由度をもち、実際にマクロ物性測定からほとんどの希土類で多重極子秩序が示唆されているため、多重極子の希土類系統性を探る最適な物質である。研究代表者はこれまで RPd₃S₄(R=Ce,Pr)のRXD実験で、新たな秩序過程や状態を詳細に明らかにした。本研究では、R=Sm,Tb,DyにもRXD実験による研究を拡大していく。

さらに、従来のRXD測定法では、確立の黎明期でもあったために磁場中の秩序変数の確定的な同定に至ることは困難であった。本研究では、入射偏光制御を積極的に利用することで磁場中の秩序変数や四極子秩序状態を観測し、多重極子秩序の磁場応答を実験的に明らかにする。

(2) 「希釈による多重極子間相互作用の制御とその物性変化」

従来、元素の置換による交換相互作用の制御は、相互作用を担う希土類磁性元素の非磁性元素への置換により行われてきた。実際、多重極子秩序物質の非磁性希釈系Ce_{1-x}La_xB₆では、磁気双極子・電気四極子・磁気八極子が複雑に絡み合った新規秩序相(VI相)の発見に成功している。しかし、非磁性置換による相互作用の希釈は、磁性イオンの欠損による大きな相関の乱れを伴う。そこで本研究では、希土類イオン周りの遷移金属PdをPtやAgへ置換することにより、希土類の周期的配列の断裂を抑制し、均一な希土類の基底状態の変化での交換相互作用の制御から、新奇的な物性を発現させる。この均一な相互作用の制御とRXD実験の組み合わせから、「多重極子状態の連続的・本質的な変化」を捉える。

3. 研究の方法

(1) 「多重極子秩序状態の希土類依存性と磁場中秩序形成機構の解明」

RPd₃S₄(R=Sm,Tb,Dy)のRXD実験から、各物質の多重極子秩序変数を調べる。RXD実験は、当初SPring-8(兵庫県)の原子力研究開発機構とKEK-PF(茨城県)の物質科学構造研究所の二本のビームラインを考えていた。特にSPring-8では位相子の直線偏光制御が可能であったが、組織改編に伴うビームライン整備により使用不可能となった。そのため、KEK-PF BL-3AにおいてRXD実験を進めた。BL-3Aは、直線偏光状態を維持しない円偏光を交える偏光制御方式であるが、磁場中での偏光解析が可能なビームラインである。8 T超伝導マグネット搭載の⁴Heフロー型クライオスタットと試料の散乱ベクトル回転を可能とするロータープローブを用いた。

(2) 「希釈による多重極子間相互作用の制御とその物性変化」

RPd₃S₄(R=Ce,Pr)において、PdをT=Pt,Ag,Niに置換した試料を作製し、磁化や比熱測定から新規物性の探索及び置換による物性と秩序状態の対応を議論した。

試料は固相反応による多結晶を用いた。多結晶試料は、化学輸送法により育成した

単結晶よりも置換率が安定していた。作製した試料の構造と置換率は、粉末X線回折実験及びEDX分光測定により評価した。磁化と電気抵抗率及び比熱測定は、カラム・デザイン社製磁化測定装置(MPMS)と³He冷凍機付属物性測定装置(PPMS)を用いた。圧力下物性測定では、磁化測定用セラミックアンビル型圧力セルと電気抵抗測定用ピストンシリンダー型圧力セルを用いた。

4. 研究成果

(1) TbPd₃S₄の多重極子秩序変数と構造相転移

TbPd₃S₄は、ゼロ磁場下において2.6K以下で磁気秩序を示し、約0.5 Tの磁場(μ_0H)中で四極子秩序相へ相転移すると示唆されている。本研究では、共鳴X線回折実験により、これらのゼロ磁場と磁場中の二つの秩序相における秩序変数を調べた。

秩序変数を調べる際に、まずゼロ磁場秩序相と磁場中秩序相において、それぞれ $T_N = 2.4\text{K}$ と 4.2K 以下で晶系の低対称化(構造相転移)を発見した(図4.1(a))。ゼロ磁場下では立方晶から三斜晶への低対称化であり、その変形は立方晶下の005反射が 0 ± 0.0044 0 ± 0.0008 5 ± 0.0030 に分裂する程度の微小なものであった。磁場中秩序相では、ゼロ磁場秩序相よりも高対称の単斜晶であった。

図4.2に005反射の -3T μ_0H $+3\text{T}$ におけるエネルギースペクトルを示す。7.520keVと7.513keVにそれぞれ2p-5d遷移と2p-4f遷移に対応するE1遷移とE2遷移の共鳴ピークを観測した。

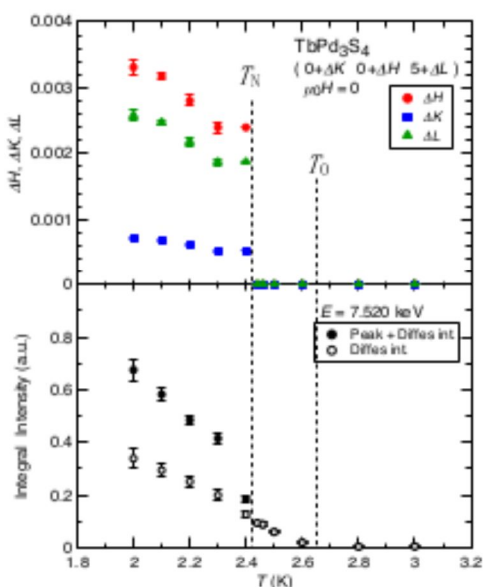


図4.1 (a) 反射指数HKLと(b)E1共鳴強度のゼロ磁場における温度依存性。E1共鳴強度は $T_0=2.7\text{K}$ 以下で現れるが、構造相転移は $T_N=2.4\text{K}$ で生じている。○は散漫散乱ピーク強度である。 T_N 以下では散漫散乱以外の成分が成長する。

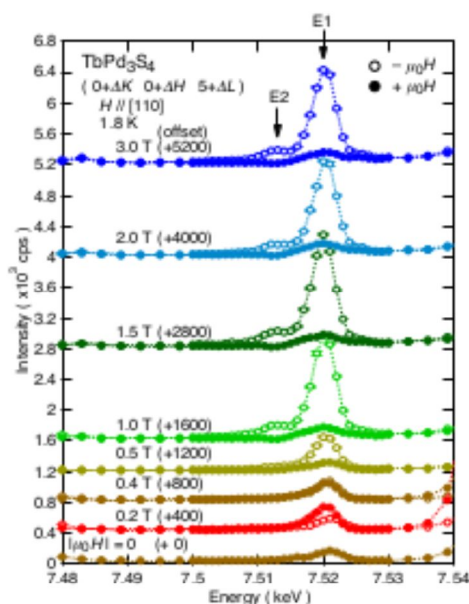


図4.2 $0+\Delta H$ $0+\Delta K$ $5+\Delta L$ 反射の各磁場($H//[110]$)におけるエネルギースペクトル。磁場を印加することでE1遷移とE2遷移による共鳴ピークを明瞭に確認できる。共鳴強度は磁場の正負に依存する。

ゼロ磁場下のE1共鳴強度は降温に伴い、構造相転移温度の T_N ではなく、報告にある磁気転移温度とほぼ同じ $T_0=2.7\text{K}$ 以下で増大し始め、 T_N でさらに増大する(図4.1(b))。また、 T_N T T_0 間のE1共鳴ピークは非常にブロードであり、相互作用の競合に起因する散漫散乱を観測したと思われる。磁化の温度依存性と比較すると、磁化率は T_N T T_0 で極大をとり、 T_N で反強磁性的に折れ曲がることに気づく。この磁化の振る舞いからも T_N T T_0 間の相互作用の競合が示唆される。

競合する相互作用の情報を得るためにE1共鳴ピークの偏光状態を解析した結果、ゼロ磁場下では秩序変数がO20型の反強四極子(AFQ)秩序であることを明らかにした。反強磁性(AFQ)秩序とO20型AFQ秩序は共存可能であるため、磁気相互作用と四極子相互作用の競合が T_N T T_0 の散漫散乱の原因である可能性は低い。実際、これまで報告されていた粉末中性子回折実験から、磁気モーメントがupとdownの単純な反強磁性秩序状態と報告されている。Oxy型AFQ秩序であれば磁気モーメントがキャントするなど特殊な磁気構造となるが、O20型やO22型AFQ秩序であれば単純な反強磁性秩序構造と矛盾はなく、磁氣的相互作用も競合しない。そのため、異なる四極子秩序変数の相互作用間での競合状態や高次の八極子間相互作用などの関与の可能性が高い。

磁場中での偏光状態も解析した結果、ゼロ磁場下とは秩序変数の異なる O22 型 AFQ 秩序であることが明らかになった。理論的に O20 型と O22 型四極子モーメントは同じ対称性をもつ秩序変数であり、磁場印加により O22 型 AFQ 秩序が基底状態になりやすい。そのため、散漫散乱の原因が O20 型と O22 型の四極子モーメント間相互作用の競合が示唆される。また、秩序変数の対称性は同じであるが、O20 型と O22 型 AFQ 秩序に定着する格子歪みは異なる。正方晶ではなく、三斜晶のような低対称の構造への相転移と格子歪みとの関連を明らかにすることが今後の課題である。

本研究では、磁気秩序温度の直上で散漫散乱を観測できたことにより、O20 型と O22 型の四極子モーメント相互作用間の競合を見出した。

(2) SmPd₃S₄ の多重極子秩序変数 と CePd₃S₄ との比較

SmPd₃S₄ においても、TbPd₃S₄ と同様に共鳴 X 線回折実験を用いて、低温の秩序変数を調べた。

その結果、SmPd₃S₄ でも AFQ 秩序と構造相転移が磁気秩序と共に生じていることが判った。ただし、晶系は正方晶であり、秩序変数が Oxy 型の AFQ 秩序であった。散漫散乱が現れることはなかったが、これは SmPd₃S₄ が TbPd₃S₄ と異なり、磁化の温度依存性において磁気転移温度直上で極大をもたないことと一致する。

本研究において、RPd₃S₄ 系の四極子秩序が、CePd₃S₄ と TbPd₃S₄ では O20 型 AFQ 秩序、SmPd₃S₄ では Oxy 型 AFQ 秩序であることが判った。CePd₃S₄ と TbPd₃S₄ は共通して磁場中秩序相をもち、その相転移温度が磁場により一度上昇した後に下降するリエントラント型と呼ばれる特徴的な温度-磁場相図を示す。本研究では磁場中秩序相が O22 型 AFQ 秩序相であり、理論的に示唆されていた磁場による O20-O22 型 AFQ 秩序相転移が存在することを明らかにした。

(3) CePd₃S₄ の Pt, Ag, Ni 置換による新規磁気秩序の出現

Pd サイトの T=Pt, Ag, Ni への置換や CePd₃S₄ の圧力印加により電子状態を変化させ、物性変化を調べた。Pt 及び Ag 置換では、実測した置換率と格子定数の関係より、それぞれ加圧及び負圧効果が期待される状況となった。しかしながら、FM 秩序と O20 型 AFQ 秩序の相転移温度 ($T_C = 6.3$ K) は、いずれも置換により 2K 近傍へ漸近し、新たに反強磁性 (AFM) 秩序相を出現させた (図 4.3, 図 4.4(b))。 T_C の低下は、各置換率における (Pd, T) のイオン半径の標準偏差と T_C が比例関係になったことから、置換による局所的な格子歪みが要因と考えられる。格子歪みとカップルする四極子秩序は一般に歪みにより抑制されることが知られており、格子歪みが磁気転移温度を引き上げていた四極子秩序温度を引き下げた結果と推察した。さらに、 T_C の低下には、電子比熱係数の増大や磁気エントロピーの抑制も見られ、近藤効果の増強も関連していることが示唆された。AFM 秩序相の出現や T_C の低下に格子歪みと近藤効果のどちらが寄与しているかを調べるため、格子を乱れさせず近藤効果を増強させる圧力下での磁化測定をおこなった。その結果、置換では現れなかった飽和磁化の減少や T_C の上昇が確認できたため、 T_C の低下は置換による局所的な格子歪みに起因する四極子間相互作用の抑制と結論付けた。

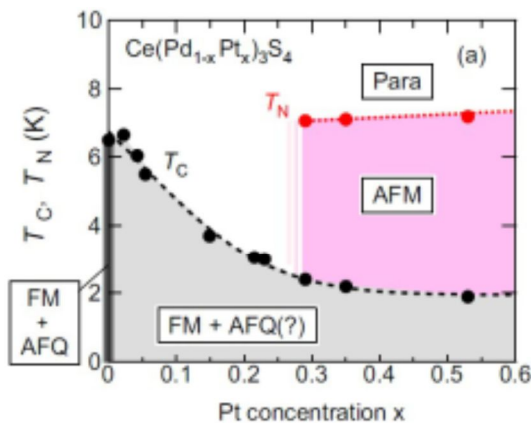


図4.3 Ce(Pd_{1-x}Pt_x)₃S₄ の T-x 相図。

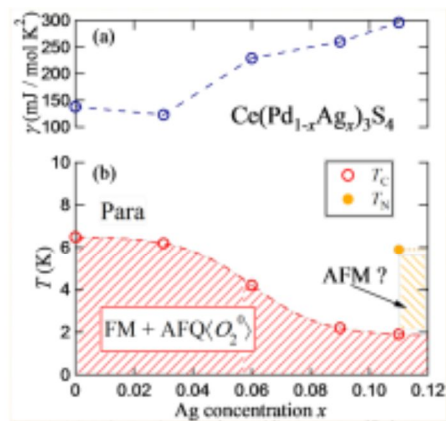


図4.4 Ce(Pd_{1-x}Ag_x)₃S₄ における (a) 電子比熱係数 γ と (b) 相転移温度の x 依存性

本研究は、O20 型 AFQ 秩序が秩序変数の対称性からはカップリングしない磁気秩序も誘起していることを裏付けた。さらに、 T_C が十分に低下した状態で現れる AFM 秩序は、四極子間相互作用の抑制に起因する可能性が高い。そのため、反強磁性相互作用と四極子間相互作用が競合している可能性を提案するに至った。

(4) RXS 用圧力セルの開発

4GPa以上の圧力下での回折用圧力セルを作製し、運用を試みた。3 GPa程度まで安定して圧力を印加できたが、現状の試料空間では試料面が圧力印加時に想定とは異なる方向へ向きやすく、実用には至らなかった。本研究での知見を活かし、今後圧力媒体やキュロット径、ガスケット厚をさらに見直す必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shinji.Michimura, Ushio Nishikawa, Akihide Shimizu, Masashi Kosaka, Ryosuke Numakura, Ryosuke Iizuka, Susumu Katano	4. 巻 536
2. 論文標題 Influence of Pt substitution on magnetic properties of multipolar ordering compounds Ce(Pd,Pt)3S4	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physica B: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.physb.2017.10.120	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 飯塚亮介, 道村真司, 青木優樹, 石崎高人, 山本隆文, 大山研司, 小坂昌史
2. 発表標題 イッテルビウム絶縁体YbAgS2の低次元磁性
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 関根知也, 道村真司, 飯塚亮介, 小坂昌史
2. 発表標題 四極子秩序物質CePd3S4の圧力下磁化測定
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 道村真司, 関根知也, 飯塚亮介, 小坂昌史
2. 発表標題 希土類硫化物GdPd3S4のPt置換効果
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 星野瑞希, 飯塚亮介, 道村真司, 小坂昌史
2. 発表標題 希土類硫化物GdAgS ₂ の物性
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 関根知也, 道村真司, 飯塚亮介, 小坂昌史
2. 発表標題 希土類硫化物CePd ₃ S ₄ の圧力効果
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 関根知也, 道村真司, 黒田翔馬, 飯塚亮介, 沼倉凌介, 小坂昌史
2. 発表標題 四極子秩序物質CePd ₃ S ₄ のAg置換物質の作成と物性
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 道村真司, 西川潮, 清水秋秀, 飯塚亮介, 沼倉凌介, 小坂昌史
2. 発表標題 Influence of Pt substitution on magnetic properties of multipolar ordering compounds Ce(Pd,Pt) ₃ S ₄
3. 学会等名 International Conference on Magnetism 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 道村真司, 酒井俊, 飯塚亮介, 沼倉凌介, 小坂昌史
2. 発表標題 単結晶SmTP(T=Ni, Pt)の物性と結晶場の推定
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 道村真司, 松村武, 中尾裕則, 田端千紘, 東中隆二, 松田達磨, 青木勇二
2. 発表標題 SmRu ₄ P ₁₂ の磁場誘起秩序相における軟X線共鳴X線回折
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shinji.Michimura, Ushio Nishikawa, Akihide Shimizu, Masashi Kosaka, Ryosuke Numakura, Ryosuke Iizuka, Susumu Katano
2. 発表標題 Influence of Pt substitution on magnetic properties of multipolar ordering compounds Ce(Pd,Pt) ₃ S ₄
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 島田隆之介, 阿久津瑞生, 道村真司, 中尾裕則, 小坂昌史
2. 発表標題 中間価数物質EuPd ₃ S ₄ の圧力効果と非磁性希土類元素による置換効果
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 道村真司, 島田隆之介, 山本賢治, 中尾裕則, 小坂昌史
2. 発表標題 希土類硫化物TbPd3S4 の共鳴X線回折
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Sekine, S. Michimura, M. Kosaka and R. Iizuka
2. 発表標題 Physical properties of Ag substitute for quadrupole ordering compound CePd3S4
3. 学会等名 Strongly Correlated Electron Systems 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------