

平成21年 5月15日現在

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19340087

研究課題名 (和文) 4f 電子多極子競合系物性の実相

研究課題名 (英文) Nature of multipolar competition in 4f electron systems

研究代表者

小野寺 秀也 (ONODERA HIDEYA)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：50005972

研究成果の概要：

Gd 希釈の磁気相図作成や中性子回折により TbB_2C_2 では反強八極子と反強磁性の共存が異常物性の原因であることや、 $\text{Dy}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2\text{C}_2$ では秩序変数としての四極子の発達が抑制されて異常な磁場誘起相転移が生じることを明らかにした。さらに、立方晶パラジウムブロンズ RPd_3S_4 では、磁気、四極子、八極子秩序が単独、共存あるいは分離不可能な形式で発現するという多彩な多極子物性を示すことを見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	8,100,000	2,430,000	10,530,000
2008年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
年度			
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

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：強相関係、八極子秩序

1. 研究開始当初の背景

国内外を問わず強い関心を集めている多極子秩序の研究は、日本が主導的な役割を果たしてきた。しかし、転移点が極めて低いことや物質例が少ないなどの状況下で、試料のほとんどを我々のグループが育成した正方晶 RB_2C_2 系は多彩な多極子物性を示し、この分野の研究対象として重要な位置を占めて

いる。 RB_2C_2 系の多極子秩序に関連して得られた成果の主なものは以下の通りである。

(1) 三種の異なった四極子秩序相転移を示す化合物を発見し、多くの物性異常を明らかにした。

① DyB_2C_2 は、 $T_Q=24.5\text{K}$ と従来の化合物より1桁近く高い温度で反強四極子秩序転移を起こす。また、強磁性転移 $T_N=15.3\text{K}$ 以下では

四極子秩序と磁気秩序が競合共存する。

② HoB_2C_2 では、 $T_N=5.8\text{K}$ 、 $T_Q=5.0\text{K}$ となり、 DyB_2C_2 とは逆の逐次転移を示し、高温相として異常な反強磁性が現れる。

③ TbB_2C_2 は、 $T_N=21\text{K}$ の反強磁性体であるが、1T程度の磁場でIII相やII相と名付けられた反強四極子秩序相が誘起される。

(2) TbB_2C_2 の異常磁性は、反強八極子秩序と反強磁性秩序が共存することによることを明らかにした。反強磁性体 TbB_2C_2 は、磁場誘起で磁場に対して異常に安定な反強四極子秩序相が現れる。基底IV相の磁気構造は他の RB_2C_2 の磁気構造からは説明できない極めて特異なものである。さらに、反強磁性相にもかかわらず、帯磁率がネール温度以下で異常に増加する。最近、 $\text{Gd}^{3+}(S=7/2, L=0)$ を Tb^{3+} に置換することで、これらの異常磁性は、反強磁性相とされている基底相が反強八極子(AFO)秩序と反強磁性(AFM)秩序が共存し、反強四極子(AFQ)相互作用と競合しているとして理解できることを明らかにした。我々は、八極子秩序が発現している極めて希少な物質を見出したことにより、磁気双極子、電気極子相互作用との共存、競合をもたらす未知の物性の解明が可能となったと考え、本研究に着手することとなった。

2. 研究の目的

これまで隠れた秩序パラメータとしての電気四極子が注目され、それに基づく軌道秩序が高い関心のもと精力的に調べられてきた。最近、さらに高次の磁気八極子を秩序パラメータとする相転移が2, 3の候補物質で議論され始めている。我々は、上記のように TbB_2C_2 の異常な反強磁性が、反強八極子秩序と反強磁性秩序の共存によることを発見した。本研究は、(1) TbB_2C_2 で発

現する反強八極子秩序と反強磁性秩序の共存と、反強四極子と反強八極子秩序の競合をもたらす異常物性の実相を明らかにすること、ならびに(2) さらに物質探索、単結晶育成を継続して、新しい八極子秩序物質の発見、物性研究を通じて、磁気双極子、電気四極子、磁気八極子相互作用の共存、競合をもたらす物性の普遍的性質の発見を目指す。

3. 研究の方法

本課題は、大別して結晶育成、物性測定、理論的評価の3段階を通じて行なわれた。

(1) 結晶育成

テトラアーク炉、トリアーク炉を用いたチョクラルスキー法による $(\text{Tb}, \text{Gd})\text{B}_2\text{C}_2$ 単結晶ならびに $(\text{Tb}, \text{Gd})^{11}\text{B}_2\text{C}_2$ 単結晶の育成、2ゾーン型電気炉を用いた化学輸送法による RPd_3S_4 (R=希土類)単結晶の育成を行った。また、八極子秩序の候補物質である DyAg_2Si_2 についても自己フラックス法、Snフラックス法による単結晶育成を試みたが、満足できる品質の試料は得られなかった。

(2) 物性測定

バルク物性測定は、Quantum Design社製の物性測定装置 (PPMS) を用いて磁気測定、電気伝導の実験を行い、さらに共有のQuantum Design社製のSQUID磁束計で相補的な磁気測定を行った。また、比熱測定はOxford社製とQuantum Design社製の絶対比熱測定装置を併用した。また、強磁場磁化過程は東北大金研、中性子散乱は原研3号炉設置の各装置を用いた。

(3) 理論的検証

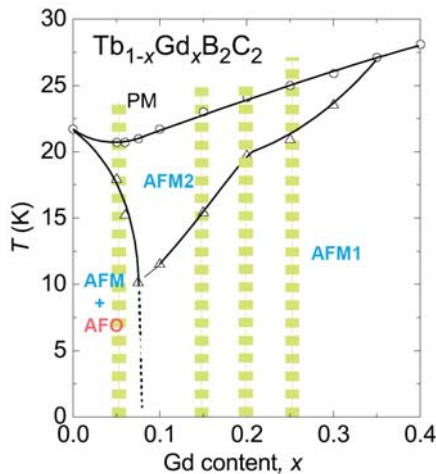
得られた結果は、多極子競合系の特有の多極子揺らぎとその物性発現、また磁性一般における多極子 (特に八極子) 相互作用の役割の観点から理論的に検証した。

4. 研究成果

本研究は、4f 電子の多極子相互作用の競合がもたらす物性の解明を目的とし、下記の成果が得られた。

(1) 反強八極子と反強磁性秩序の同時転移が発現する TbB_2C_2 の Gd 希釈によって生じる転移の分離が粉末中性子回折によっても確認され、 TbB_2C_2 の異常な反強磁性磁気構造が反強八極子秩序に由来することを明らかにした。

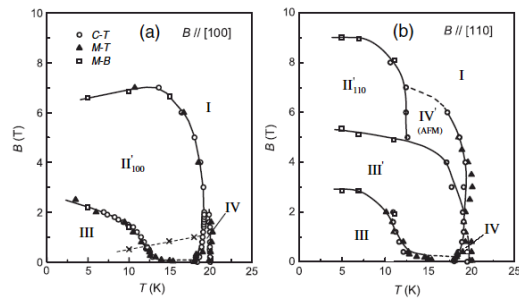
(2) Gd 希釈 TbB_2C_2 の磁場誘起相の(反強磁性 + 反強四極子 + 反強八極子)共存相は温度上昇とともに(反強磁性 + 反強四極子)共存相へと八極子の秩序-無秩序転移に由来する新しい相が出現することを発見した。これは多極子競合系の新しい相転移である。



(3) 図の T - x 磁気相図に示すように、(反強磁性 AFM + 反強八極子 AFO) 共存相は Gd 希釈に対してきわめて脆弱である。また、図に示す 4 種の化合物の磁気相図を完成させた結果、磁場誘起反強四極子相は $x=0.25$ 以上まで出現するのに対し、反強八極子相は $x=0.1$ 以下で消滅することなど、磁場下においても反強八極子秩序は Gd 希釈に対してきわめて脆弱であることが明らかになった。

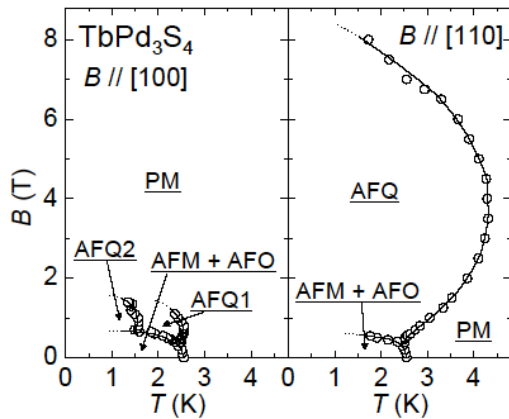
(4) $\text{Dy}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{B}_2\text{C}_2$ では反強磁性転移より低い温度で反強四極子転移が生じるが、秩序変数としての四極子の発達が異常に抑えられていることが明らかになった。その秩序変

数の強い抑制は、下図に示すようにきわめて弱い磁場で生じる異常な磁場誘起相転移の原因となっている。



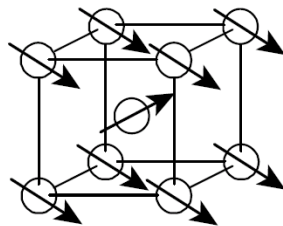
(5) 立方晶パラジウムブロンズ PrPd_3S_4 が多極子秩序を示すことを明らかにし、さらに中性子回折によって秩序変数は反強八極子、反強磁性モーメントのどちらとも断定できないというこの化合物特有な(反強磁性 + 反強八極子)共存相を見出し、これは孤立した 3 重項基底状態による特異な例であることを明らかにした。

(6) 次ページの図に示すように同じ立方晶パラジウムブロンズ構造の TbPd_3S_4 の磁気相図は、磁場誘起反強四極子相が発現する TbB_2C_2 ときわめて類似している。このような磁気相図は、 NdPd_3S_4 においても観測され、これらの化合物で磁場誘起反強四極子秩序相が出現することを確認した。さらにそれらの基底秩序相が 1 次相転移で出現することなどを見出し、 TbB_2C_2 と同様の反強八極子と反強磁性秩序の同時転移の可能性が高いことを明らかにした。 SmPd_3S_4 も 1 次相転移を示し、似たような多極子相転移挙動を示すものと考えられる。



(7) 粉末中性子回折と磁化率、比熱などのバルク物性測定によって、CePd₃S₄は反強四極子秩序と強磁性秩序が同時に発現する化合物で、そのため図に示すような磁気モーメントが cant している特異な磁気構造を持つことを見出し

た。強磁性と反強四極子の共存する化合物としては CePd₃S₄ が初めての発見例となっている。



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 12 件)

- ① T. Morie, T. Sakakibara, H. S. Suzuki, H. Tanida and S. Takagi, Unusual Low-Temperature Magnetization of a Cubic Γ_3 Non-Kramers Doublet Ground State Compound PrMg₃-Evidence of a Hybridization Effect, J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 033705-1-4、査読有。
- ② E. Matsuoka, S. Ogushi, Y. Sasaki, M. Sakata, K. Ohoyama and H. Onodera, Magnetic Phase Diagrams of Dy_{0.8}Gd_{0.2}B₂C₂ with the Antiferroquadrupolar Ordering in the Antiferromagnetic Phase, J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 034724-1-8、査読有。
- ③ S. Tsutsui, H. Kobayashi, D. Ishikawa, J. P. Sutter, A. Q. R. Baron, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, Y. Yoda, H. Onodera, D. Kikuchi, H. Sugawara, C. Sekine, I.

Shirotani and H. Sato, Direct Observation of Low-Energy Sm Phonon in SmRu₄P₁₂, J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 033601-1-4、査読有。

- ④ K. Ohoyama, K. Indoh, H. Yamauchi, A. Tobo, E. Matsuoka, M. Sato, S. Katano and H. Onodera, Field-Induced Magnetic Structures in Antiferroquadrupolar Ordering Compound DyB₂C₂, J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 114703-1-6、査読有。
- ⑤ E. Matsuoka, D. Usui, Y. Sasaki, H. Nakao, H. Shida, K. Ohoyama and H. Onodera, Simultaneous Occurrence of an Antiferroquadrupolar and a Ferromagnetic Transitions in Rare-Earth Palladium Bronze CePd₃S₄, J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 114706-1-7、査読有。
- ⑥ Y. Nakamaru, S. Takagi, H. Tanida, and H. S. Suzuki, NMR evidence for the onset of antiferromagnetic order in a Γ_8 quartet ground-state system SmAg₂In, Physica B 403 (2008) 928-929、査読有。
- ⑦ K. Koyama, H. Onodera and K. Watanabe, Magnetization measurements of DyB₂C₂ under high pressure, Physica B 403 (2008) 1607-1608、査読有。
- ⑧ E. Matsuoka, D. Usui and H. Onodera, Magnetic behavior of cerium palladium bronze, CePd₃S₄, Physica B 403 (2008) 1605-1606、査読有。
- ⑨ D. Usui, E. Matsuoka and H. Onodera, Specific heat of praseodymium palladium bronze, PrPd₃S₄, Physica B 403 (2008) 1603-1604、査読有。
- ⑩ E. Matsuoka, D. Usui, H. Tanida, S. Nakamura, T. Nojima and H. Onodera, A New Multipolar Ordering Compound, Rare-Earth Palladium Bronze PrPd₃S₄, J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 073707-1-4、査読有。
- ⑪ H. Tanida, S. Takagi, H. S. Suzuki, H. Onodera and K. Tanigaki, Anomalous properties of PrMg₃ with the cubic Γ_3 ground state. J. Magn. Magn. Mater. 310 (2007) 246-248、査読有。
- ⑫ T. Inami, T. Honma, S. Tsutsui, K. Indoh, H. Onodera, K. Ishii, K. Ohwada, K. Kuzushita, H. Nakao and Y. Murakami. Resonant X-ray magnetic diffraction experiments on SmB₂C₂. J. Magn. Magn. Mater. 310 (2007) 748-750、査読有。

[学会発表] (計 27 件)

1. 松岡 英一、立方晶RPd₃S₄(R:希土類)の多極子物性、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 28 日、立教学院池袋キャンパス。

2. 原口 崇、立方晶 TmMg の磁性、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 27 日、立教学院池袋キャンパス。
 3. 原口 崇、立方晶 TmMg の磁性、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 27 日、立教学院池袋キャンパス。
 4. 久野 大輔、PrFe₄P₁₂ 置換系の ³¹P 核 NMR、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 27 日、立教学院池袋キャンパス。
 5. 鈴木 博之、Non-Kramers 二重項 Γ₃ 基底をとる立方晶 PrMg₃ の μSR と低温物性、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 27 日、立教学院池袋キャンパス。
 6. 佐々木 祐太、正方晶化合物 Tb(Gd)B₂C₂ の多極子秩序、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 27 日、立教学院池袋キャンパス。
 7. 吉川 拓摩、超音波測定による DyPd₃S₄ の四極子効果、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 27 日、立教学院池袋キャンパス。
 8. 高木 滋、PrFe₄P₁₂ の ⁵⁷Fe 核 NMR と多極子、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 23 日、岩手大学上田キャンパス。
 9. 酒井 治、中性子による Pr イオン化合物の常磁性結晶場励起の分散とスペクトル形状における多極子効果、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 22 日、岩手大学上田キャンパス。
 10. 荒木 幸治、超音波による非クラマース Γ₃ 基底を持つ PrMg₃ の四極子効果、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 21 日、岩手大学上田キャンパス。
 11. 伊藤 孝、立方晶 Γ₈ 基底 SmAg₂In の μSR、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 21 日、岩手大学上田キャンパス。
 12. 佐々木 祐太、Tb_{0.85}Gd_{0.15}B₂C₂ の磁気相図、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 21 日、岩手大学上田キャンパス。
 13. 小野寺 秀也、四極子秩序化合物 Dy_{0.8}Gd_{0.2}B₂C₂ の異常な磁気相図、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 21 日、岩手大学上田キャンパス。
 14. 松岡 英一、立方晶 PrPd₃S₄ における八極子秩序、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 21 日、岩手大学上田キャンパス。
 15. 松岡 英一、立方晶 CePd₃S₄ における反強四極子と強磁性の同時相転移、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 21 日、岩手大学上田キャンパス。
 16. 倉本 義夫、スクッテルダイトの多極子秩序、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 20 日、岩手大学上田キャンパス。
 17. 原口崇、CeB₆ の I-II 相境界の多重極揺らぎと B 核 NMR、日本物理学会第 63 回年次大会、2008 年 3 月 23 日、近畿大学本部キャンパス。
 18. 佐々木祐太、Tb_{0.94}Gd_{0.06}B₂C₂ の相転移、日本物理学会第 63 回年次大会、2008 年 3 月 23 日、近畿大学本部キャンパス。
 19. 松岡英一、立方晶 CePd₃S₄ における多極子相互作用と磁気構造、日本物理学会第 63 回年次大会、2008 年 3 月 23 日、近畿大学本部キャンパス。
 20. 綿引正倫、立方晶 RPd₃S₄(R=Nd,Yb) の多極子物性、日本物理学会第 63 回年次大会、2008 年 3 月 23 日、近畿大学本部キャンパス。
 21. 原口崇、TmAg₂In の低温物性、日本物理学会第 63 回年次大会、2008 年 3 月 23 日、近畿大学本部キャンパス。
 22. 碓井大地、立方晶 PrPd₃S₄ の四極子秩序 III、日本物理学会第 63 回年次大会、2008 年 3 月 23 日、近畿大学本部キャンパス。
 23. 大串尚永、四極子秩序化合物 Dy_{0.8}Gd_{0.2}B₂C₂ の磁気相図、日本物理学会第 63 回年次大会、2008 年 3 月 23 日、近畿大学本部キャンパス。
 24. 碓井大地、立方晶 PrPd₃S₄ における四極子秩序 II、日本物理学会第 62 回年次大会、2007 年 9 月 24 日、北海道大学札幌キャンパス。
 25. 松岡英一、立方晶 TbPd₃S₄ における反強四極子秩序、日本物理学会第 62 回年次大会、2007 年 9 月 24 日、北海道大学札幌キャンパス。
 26. 小山佳一、DyB₂C₂ の強磁場高压下における磁化測定、日本物理学会第 62 回年次大会、2007 年 9 月 22 日、北海道大学札幌キャンパス。
 27. 佐々木祐太、TbB₂C₂ における反強八極子、反強磁性秩序の共存 II、日本物理学会第 62 回年次大会、2007 年 9 月 21 日、北海道大学札幌キャンパス。
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
小野寺 秀也 (ONODERA HIDEYA)
東北大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：50005972
 - (2) 研究分担者
倉本 義夫 (KURAMOTO YOSHIO)
東北大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：70111250
高木 滋 (TAKAGI SHIGERU)
東北大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：20154750
松岡 英一 (MATSUOKA EIICHI)
東北大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：20400228