

機関番号：32665

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560618

研究課題名 (和文) ニッケルの磁気モーメントの消失機構と希土類元素、特に重い電子系セリウムとの相関

研究課題名 (英文) Mechanism of disappearance of magnetic moment of Ni in relation with Rare Earths, especially with heavy fermion element of Ce

研究代表者

矢野 一雄 (YANO KAZUO)

日本大学・理工学部・准教授

研究者番号：20256803

研究成果の概要 (和文)：本研究では、重い電子系物質群のうち、化合物の代表的な物質の一つである CeNi の電子状態を調べるため、(Ce-Gd)Ni 系単結晶試料の磁気的な性質を巨視・微視的に調べた。その結果、①Gd=0.03-0.20 の組成域では試料の磁化の温度依存性が極めて特異な、直線的に減少する。これは分子場近似解析の結果、Gd-Gd 間の交換相互作用が崩壊的に減少すること、i.e. RKKY 相互作用が何らかの原因により、極めて小さくなっていることに起因することを明らかにした(LT25, ICM2009, LT26 にて発表)。また Gd=0.8 の単結晶試料に対して SPring-8 において軟 X 線 MCD の実験を行い、Ce, Ni, Gd それぞれ磁気モーメントを持っていること、それぞれの L, S 成分をサム・ルールから算出し、Ce は印加磁場 4 Tesla でスピンのフロップすること等を明らかにした(PRL に投稿予定)。

研究成果の概要 (英文)：In this study, we have aimed at making clear the electronic states of CeNi, which is one of the most famous “heavy fermion” compound systems, mainly from the view point of magnetic properties. It is well-known that the CeNi has no magnetic order and the Ni in CeNi is non-magnetic. On the other hand, the GdNi, which has the same crystal-structure as that of CeNi, is revealed to be a ferri-magnet and the Ni in GdNi does retain magnetic moment stemming from 3d electrons. It follows that in  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Ni}$  system, the Ni is expected to change its electronic state (of 3d) from non-magnetic state to magnetic one according to the Gd content and the study of the transformation of this (3d) electronic state does give us important clues to understand the mechanism of appearance and disappearance of magnetism. Regarding to Ce, the same thing is expected.

What we have carried out and found in these three years is summarized as follows; (1) we have prepared 6 kinds of single crystals (Gd=0.03, 0.10, 0.15, 0.20, 0.50, 0.80), (2) we have measured magnetic properties for 6 contents of Gd and analyzed using molecular field analysis, (3) in Gd=0.03-0.20, the exchange interaction between Gd and Gd  $J_{\text{Gd-Gd}}$  i.e. RKKY interaction is considerably suppressed, (4) soft X-ray MCD measurement was carried out for Gd=0.8 at SPring-8 and some interesting results were obtained.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成20年度	1,700,000	510,000	2,210,000
平成21年度	600,000	180,000	780,000
平成22年度	600,000	180,000	780,000
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：磁性の発現機構、微視的手法、重い電子系、電子・磁気物性

### 1. 研究開始当初の背景

(1) CeNi は、本来は希土類(RE)-遷移金属(TM)に属する化合物でありながら磁気的な秩序を持たないことは、RE-TM 系の磁性の常識から大きく逸脱することであるが、更に、この化合物の電子の有効質量が大きく、重い電子系化合物の代表的な物質の一つとして知られていた。

(2) CeNi と同じ結晶構造を持ち、やはり RE-TM 系に属する GdNi は、Gd のみならず Ni も磁気モーメントを有していることを、研究代表者のグループは実験的に検証しており、CeNi 中の Ni が磁気モーメントを消失しているのとは対象的である。

### 2. 研究の目的

(1) 1. のことから、 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Ni}$  系試料を作製し、 $\text{Gd}=\text{X}$  の濃度を変化させることにより、Ni が non-mag  $\rightarrow$  magnetic に電子状態を変化させること、その時の電子状態の変化を調べることで重要であるが、加えて、Ni の磁性の発現機構を知る手掛かりを得ることが期待できる。そのことを実験的に、検討・検証することが、大きな目的の一つである。

(2) Ce についても、Gd の分子場を感じて磁気モーメントを持つ可能性があり、その場合には、Ce の極めて不可思議な振舞い、non-mag  $\rightarrow$  magnetic に変化する様子、特に、4f 電子の挙動に対して、重要な情報を入手することができる可能性がある。それを、巨視的、微視的に検討することが2番目の目的である。

### 3. 研究の方法

(1) 測定する試料は、単結晶試料とし、 $\text{Gd}=0.10$  以上の濃度ではブリッジマン法を主として採用し、 $\text{Gd}=0.10$  以下の Gd 低濃度域では、チョクラルスキー法を主として採用する。

(2) 巨視的な磁化測定は、測定温度 4K(場合によっては2K)~キュリー温度  $T_c + 50\text{K}$  を基本とし、印加磁場は 0 ~ 2Tesla として、磁化の温度依存性を磁場を変化させながら測定する。その結果から、飽和磁化の値を求め、逆帯磁率の温度依存性から、磁気構造等についての情報を入手する。

また、得られた磁化の温度依存性を分子場近似により解析し、構成元素間の交換相互作用定数(エネルギー)等を導出する。

(3) 微視的な、放射光を使用した測定は、磁気コンプトン散乱プロファイル(MCP)と軟 X 線 MCD(磁気円二色性)を利用し、磁気的な性質に関する電子の状態に対する情報を入

手する。

### 4. 研究成果

上記 2., 3. に記したように、CeNi における Ni および Ce の電子状態を鮮明にするために、 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Ni}$  単結晶試料を作製し、今回はその磁気的な側面から、巨視的かつ微視的に検討を行った。

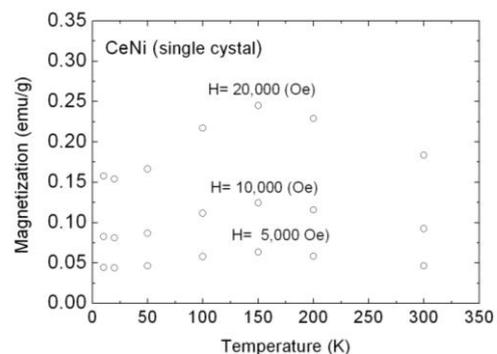
#### <磁気特性(巨視的な測定結果と分子場近似解析)>

$(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Ni}$  試料において、 $X(\text{Gd})=0.0-0.8$  までの広範囲に渡る試料について磁化測定を行うことにより、次のような特徴があることが分かった；

#### (1) $X=0$ (i. e. CeNi)

この組成が重い電子系として有名な CeNi であるが、この組成の磁性は、enhance されたパウリ・パラ(磁気的秩序はないが、通常の金属、例えば銅よりは大きな磁化を持つ)として知られている。教科書に載っている図では慣れていない単位が使われているし、いろいろと実感が湧かない。今回、自分で実際に測定し、いろいろなプロットをしてみることで、自分の感覚で捉えられたことが、今後にとって大きい。

測定結果を、下の図に示す。



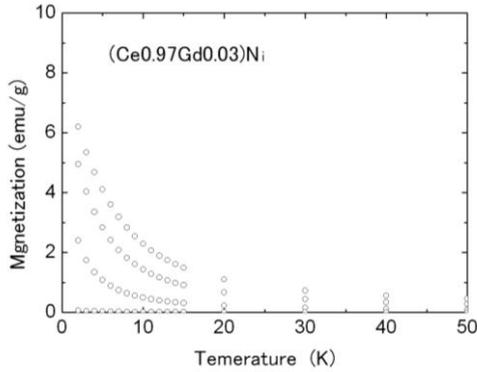
この図から、以下のことが分かる；

- ・磁化(磁石の強さ)の温度依存性は、通常 log-スケールで書いてある振舞いと類似して(再現性がある)、 $T=150\text{K}$  近傍で最大値をとる。
- ・その値は、磁場に顕著に依存するが、磁場  $H=20,000\text{Oe}$  で、約  $0.25\text{ emu/g}$  にも達し、予想していたよりはかなり大きい。
- ・ $H/T$  を横軸にプロットしてみると(錯塩等の常磁性に習い)1本の直線には乗らないが、磁場を固定すると直線に乗る。

#### (2) $x=0.03$ ( $\text{Ce}_{0.97}\text{Gd}_{0.03}\text{Ni}$ )

Gd で Ce を僅か 3 at%置換しただけで、磁気的な秩序が発現する。(これは驚きである)。

測定した、磁化の温度変化を下に示す。

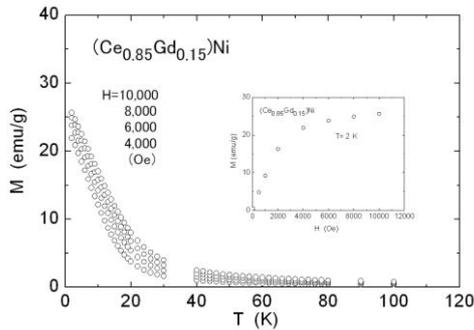


これから、以下のことが分かる；

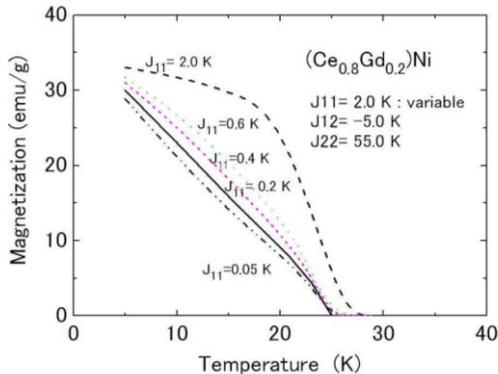
- ①磁化の大きさから Gd が磁氣的にオーダーしていることは確実であるが、Ni と Ce については、不明である。
- ②磁場依存性が相当に顕著である。
- ③アロット・プロットをすると直線に乗り、キュリー温度は、約 2 K である（これは図示していない）。

(3)  $X=0.10 - 0.20$

$X=0.15$  について測定した、磁化の温度依存性が、下の図である。



この図から分かるように、この組成領域の磁化の温度変化は、極めて特徴的な振舞いをする。すなわち、ほぼ“直線的”に磁化が減少する。この現象の原因を探るために、分子場近似の解析を行った（モデルは、Gd に Ni が反平行に結合していると仮定した）。その結果を下に示す；



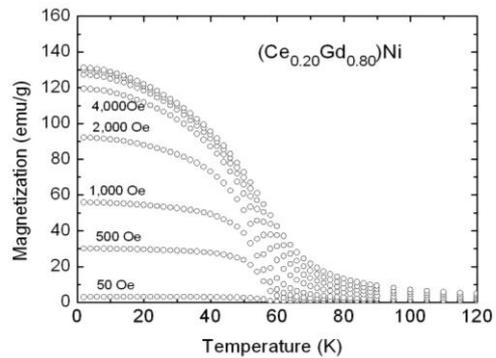
これから、Gd-Gd 間の交換相互作用が、通常の 1/10 程度に激減すると、この直線的な減少が再現できることが分かった。すなわち、磁化の直線的な減少は、

- ①Gd と反平行に結合しているものが 1 つは存在し、
- ②Gd-Gd 間の交換相互作用が、崩落的に減少している。

その結果として現れてくることが判明した。Gd と反平行に結合している物は、その磁化の値から Ni と推定できるが、Ce がどのような状態にあるかは不明である。

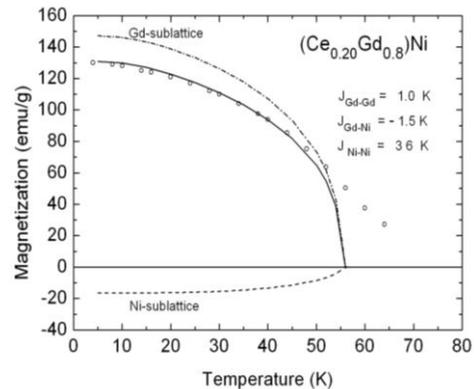
(4)  $X=0.5-0.8$

Gd で Ce を 50 at%以上置換することにより、磁化の温度変化は、一見したところ、強磁性のそれと類似してくる。測定した磁化の温度依存性を、 $X=0.8$  について、下に示す；



$X=0.8$  では、アロット・プロットは直線に乗り、キュリー温度は約 55 K となる（この図は省略してある）。

$X=0.8$  の磁化の温度変化を、やはり分子場近似解析を行った（Gd と Ni が反平行に結合していると仮定し、Ce はとりあえず非磁性と仮定）。その結果を下に示す；



この結果から、①Gd と Ni が反平行に結合しているモデルで、 $X=0.8$  の磁化の温度変化は、かなり良く再現できる。

- ②しかし、その時の Ni の磁気モーメントの

値は  $0.6 \mu\text{B}$  より少し大きく、RE-TM 系の蓄積された値からはかなり大きい。これは、Ce が磁気モーメントを持っている (磁気的な状態にある) ことを示唆している。

③分子場近似解析で求められる Gd-Gd 間の交換相互作用は約 1 K 程度であり、極端に小さくはないが、やはり 1/2 程度に抑制されていると考えられる。

(以上は、LT25, ICM2009 にて発表済みであり、2011/08 の LT26 でも発表することが決定している。論文①②参照)。

#### <磁性原子の微視的な電子状態について>

##### (1) X=0 (CeNi)

X=0 の CeNi について、SPring-8 の 08 番ラインにて、放射光を使った磁気コンプトン散乱の実験を行い、試料を構成している Ce と Ni の電子状態が磁気的であるのか否か、磁気的であるとすると、どの電子が磁性に寄与しているのかを実験的に調べた。

その結果は、CeNi は磁気的な秩序を示さないことが判明した。これは巨視的な磁化の結果と符合するが、初めて微視的な実験により検証したものである (LT25 で発表し、論文は①)。

##### (2) X=0.8 (Ce<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.8</sub>)Ni

一見、強磁性体に見えるこの試料に対して、SPring-8 の 23 番ラインにて、軟 X 線 MCD (磁気円二色性) の実験を行った。その結果、  
①Gd に加えて、Ni と Ce が磁気的にオーダーしていること、  
②印加磁場により、Ce がスピン・フロップしていることが判明した (Physical Review Letter に投稿予定。発表前のために図は示していない)。

#### 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 2 件)

① Kazuo Yano, Katsuhiko Nishimura, Yoshikazu Isikawa, Tsuyoshi Ohta and Kiyoo Sato, Magnetic ordering and properties in heavy fermion (Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Ni single crystal, J. Phys., Conference Series, 査読有、vol.200, 2010, pp,012237-1~012237-4.

② Kazuo Yano, Katsuhiko Nishimura, Yoshikazu Isikawa, Tsuyoshi Ohta and Kiyoo Sato, Onset of magnetic ordering in heavy fermion CeNi and (Ce<sub>0.97</sub>Gd<sub>0.03</sub>)Ni, J. Phys., Conference Series, 査読有、vol.150, 2010, pp, 042238-1~042238-4.

[学会発表] (計 8 件)

① 矢野一雄、西村克彦、石川義和、大田剛司、佐藤清雄、Ce 系重い電子系化合物 (Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Ni における RKKY 相互作用の急激な減少と Kondo 効果、日本物理学会第 66 回年次大会、平成 23 年 3 月 25 日、新潟大学

② 矢野一雄、田尻佑太、西村克彦、石川義和、大田剛司、佐藤清雄、Ce 系重い電子系化合物 (Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Ni における RKKY 相互作用と Kondo 効果、日本物理学会 2010 年秋季大会、平成 22 年 9 月 23 日、大阪府立大学

③ 矢野一雄、田尻佑太、西村克彦、石川義和、大田剛司、佐藤清雄、重い電子系化合物 (Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Ni における RKKY 相互作用の組成依存性、日本物理学会第 65 回年次大会、平成 22 年 3 月 21 日、岡山大学

④ 矢野一雄、田尻佑太、西村克彦、石川義和、大田剛司、佐藤清雄、(Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Ni (X=0.50-0.90) における磁気秩序と RKKY 相互作用、日本物理学会秋季大会、平成 21 年 9 月 25 日、熊本大学

⑤ 矢野一雄、西村克彦、石川義和、吉岡顕人、桜井吉晴、伊藤真義、佐藤清雄、重い電子系化合物 CeNi の Gd による微小置換と磁気秩序の発現、日本物理学会秋季大会、平成 21 年 9 月 21 日、岩手大学

⑥ Kazuo Yano, Katsuhiko Nishimura, Yoshikazu Isikawa, Tsuyoshi Ohta and Kiyoo Sato, Magnetic ordering and properties in heavy fermion (Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Ni (X=0.15 & 0.20) single crystal, ICM2009 (International Conference on Magnetism 2009), 2009/7/28, Karlsruhe, Germany

⑦ 矢野一雄、田尻佑太、西村克彦、石川義和、佐藤清雄、重い電子系化合物 (Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Ni (X<0.20) の磁気秩序の発現、日本物理学会第 64 回年次大会、平成 21 年 3 月 23 日、立教大学

⑧ Kazuo Yano, Yuta Tajiri, Katsuhiko Nishimura, Yoshikazu Isikawa, Tsuyoshi Ohta and Kiyoo Sato, Onset of magnetic ordering in heavy fermion CeNi and (Ce<sub>0.97</sub>Gd<sub>0.03</sub>)Ni, LT25 (Low Temperature Physics 25), 2008/8/07, Amsterdam, Holland

[その他]

ホームページ等 (現在作成中)

<http://www.cis-trans.org./nihon-y/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢野 一雄 (YANO KAZUO)  
日本大学・理工学部・准教授  
研究者番号：20256803

(2) 研究分担者

なし ( )  
研究者番号：

(3) 連携研究者

西村 克彦 (NISHIMURA KATSUHIKO)  
富山大学・大学院理工学研究部・教授  
研究者番号：70218189