

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400362

研究課題名(和文)良質単結晶を用いた磁性に応じて変化する電荷密度波の研究

研究課題名(英文)Study of CDW in RNiC2

研究代表者

近藤 隆祐 (Ryusuke, Kondo)

岡山大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：60302824

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：d電子を主成分とする低次元伝導電子系と希土類原子上の4f電子からなる局在スピン系が共存し、伝導電子系上に形成された電荷密度波(CDW)と局在スピンの間に強い相互作用が働く希土類化合物RNiC2系を研究対象として、CDWと局在スピン間相互作用機構の解明を目的とした研究を行った。主な成果は次の通りである。最低到達温度2.8K、最高磁場10Tで構造変化を追跡できるX線カメラを作成した。(Nd, Dy)NiC2の磁場誘起構造変化を調べ、局在スピンの磁気秩序とCDWの関係を明らかにした。YNiC2の整合超格子をもつ相の精密構造解析を行い、この相の起源を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Interplay between 4f-localized spins on Lanthanide atoms and Charge-density-waves on conducting bands is investigated in the rare earth intermetallic compound, RNiC2 system. The conduction bands are constructed of d-orbital of Lanthanide atoms and Nickel atoms and p-orbital of Carbon atoms. For this purpose, we have developed a Guinier-type x-ray monochromatic Laue Camera down to 3 K of the lowest temperature and up to 10 T of the highest magnetic field. Employing this camera, we have clarified relationships between the magnetic order of 4f-localized spin and the CDWs on the conduction bands in the field-induced structural phase transition of (Nd, Dy)NiC2. In addition to that, origin of the commensurate phase of YNiC2 has been revealed performing a single crystalline structure analysis method.

研究分野：物性物理学

キーワード：電荷密度波 希土類化合物

1. 研究開始当初の背景

局在スピン系の磁気秩序形成に伴って、大きな格子変位や電荷応答を示す物質は数多く知られているが、低次元伝導電子系上に形成される、集団電子状態である電荷密度波と局在スピンとの間に働く相互作用に起因した現象を示す物質は、現在に至るまで、少数しか知られていない。本研究では、この“電荷密度波と局在スピンとの間に働く相互作用機構”を明らかにするために、この種の現象を示す数少ない物質群の一つである、希土類化合物 $RNiC_2$ (R:ランタノイド) の純良結晶を作成し、電荷・スピン・格子の交差物性の詳細なデータを測定する事により、相互作用機構を明らかにすることを目的とした研究を行った。以下、研究開始時点での状況を記す。

(1) R を Sm とした、 $SmNiC_2$ において、電気抵抗の温度依存性に 2 つの異常があることが見出された。高温 150K 前後での hump 状の異常が超格子の発現を伴うことから、フェルミ面の部分的なネスティングによる電荷密度波転移であること、20K 前後の低温部の、一桁程度の大幅な電気抵抗が減少する異常は、Sm 原子上の 4f 電子の強磁性転移が高温で発現した電荷密度波 (の超格子) の消失を伴って起きることにより生じることが見出された。これにより、 $RNiC_2$ 系が、R 原子の 4f 電子が形成する局在スピン系の磁気秩序と、主に Ni 原子の 3d 電子系からなる低次元電子系上に形成された電荷密度波が相互作用する系である可能性が高いことが示唆された。

(2) (1) を踏まえ、本研究遂行者は、 $RNiC_2$ 系の純良結晶の作成に取り組んだ。結晶の反転対称性が破れている $RNiC_2$ 系は、双晶になりやすいという性質を持ち、単結晶を得るのが困難な物質であるが、結晶軸が揃った、電気抵抗測定が可能な大きさを持つ単結晶を得る方法を確立することが出来た。(後に、本研究遂行中に、更に優れた単結晶作成方法を見出した) この方法を用いて、一連のランタノイドについて単結晶を作成し、次の 2 つの知見を得た。

一連の $RNiC_2$ 単結晶を用いて、電荷密度波の有無を調べた所、当時、見出されつつあった整合超格子相 (C 相) について、次に述べる知見を得た。La, Ce では電荷密度波は低温に至るまで発現せず、(Pm, Eu を除く) Pr-Gd では非整合電荷密度波 (IC-CDW) のみ、Tb, Dy では IC-CDW と C 相が温度によって共存する。更に原子番号の大きな Ho, Er では C 相のみ存在する。また、第一原理計算により、IC-CDW はフェルミ面のネスティングによって発現することが示されたが、C 相が示す波数ではネスティングは弱く、その起源は不明であった。

$NdNiC_2$ の純良単結晶を用いた実験により、局在スピン系が反強磁性秩序を持つ場合、必ずしも電荷密度波状態は破壊・抑圧されないことを見出した。更に、外部磁場によって、反強磁性状態にある局在スピン系にスピントロップ転移を起こすことが可能な $NdNiC_2$ の磁気抵抗を測定したところ、スピントロップ転移を起こすところで、一桁程度の大幅な急激な電気抵抗の減少が観測された。

2. 研究の目的

本研究の目的は、良質結晶を用いて、交差物性や巨大応答に関連する新規現象発見を意識した物性測定を行いながら、“局在スピン系で作る磁気秩序と電荷密度波の相互作用機構の解明”を目的とした研究を進める、であり、以下、2 つの目的を設定して研究を進めた。

(1) 磁気秩序と電荷密度波の相互作用機構の解明

研究開始時点において、本研究の遂行者は、研究対象とする相互作用機構の候補として、局在スピン系がその物質内部に作る有効磁場による CDW 破壊効果を検討していた。ネスティングによって生じる $2k_F$ CDW はスピン一重項の対形成を伴うため、一般に磁場によって抑圧される性質を持つが、この磁場が局在スピンによって作られるというモデルである。局在スピンが強磁性秩序を取ると、有効磁場も強磁性的になり、一般的にスピン一重項 CDW は破壊される性質を持つが、局在スピンの反強磁性秩序と整合の波数をもつ CDW の場合は、スピン対が有効磁場のゼロ点近傍に配置されれば、必ずしも破壊される必要はなくなり、先に得た実験事実を説明できる可能性が見えてくる。強磁性秩序をもつ $SmNiC_2$ を別にすると、格子に対して、整合や不整合の様々な周期を持った反強磁性秩序相を有する $RNiC_2$ 系は、磁気秩序と CDW の相互作用機構を明らかにする上で、適切な物質群であると期待された。

(2) 交差物性や巨大応答に関連する新規現象の探索

(1) で述べたように、局在スピン系が試料内部に作る磁場が一重項 CDW を抑圧・破壊するほど強磁場であるならば、これを利用して、低次元伝導電子系に対する強磁場効果をも明らかにすることが期待できるであろう。例えば、有機導体などでその存在が示唆されながら高い磁場が必要な故に研究が進展していない磁場誘起電荷密度波などの研究も可能になることが期待された。

3. 研究の方法

2 つの系間の相互作用機構を研究対象にする場合、系の片方を変化させた時に、もう片方の系にどのような変化や応答が生じ

るかを詳細に観察するのは、有効な方法である。今回の研究では、伝導電子系上に形成された IC-CDW については波数変化を生じさせることを試みた。また、局在スピン系に対しては、これも同様に、磁気構造が異なった系を作成する方法に加え、より、直接的に、外部磁場印加によって、局在スピンの状態を制御し、局在スピンの状態変化が伝導電子系上の電荷密度波にどのような影響を及ぼすかを、電気磁気抵抗測定や X 線構造測定によって追跡するという手法を用いた。以下、今回の研究で用いた具体的な方法について、試料に変化を導入した方法と、外部磁場によって局在スピン系を制御した方法、それぞれについて述べる。

(1) 試料に価数変化や磁気構造の変化を齎す

CDW の波数変化をもたらすためには、直接的には伝導電子系の価数を変化させる必要があるため、伝導電子系の形成に主に寄与している、Ni 原子を、周期律表の同列に位置する Fe, Co, Cu などと置換する方法を用いた。また、磁気構造を変化させるためには、ランタノイド原子の置換が有効であることが期待されたため、これも試みた。

(2) 外部磁場による局在スピン系の制御

局在スピン系を外部磁場によって制御し、その時に伝導電子系の応答や電荷密度波がどのような変化を示すかを検討するため、ホール効果を中心とした電気磁気測定、及び、X 線カメラを用いた構造変化の追跡を行った。今回の研究でも用いた X 線カメラは 2 号機であり、1 号機の不都合な点を踏まえ、全面的に再設計し、製作・テスト・運用を行った。

4. 研究成果

以下、本研究で得られた結果について、4 点に分けて述べる。

(1) 価数変化や磁気構造変化を齎す試みについて

試料の電荷密度波の波数変調や局在スピンの磁気構造を変化させることを試みたが、これらは、結果としてはうまく行かなかった。しかし、 RNiC_2 系の試料作成方法について大きな進展を促すきっかけとなったので、一通りの結果を述べる。

まず、電荷密度波の波数変化を齎す目的で、伝導電子系の価数を変化させるために周期律表で Ni 原子の隣にある Co などの原子を導入すると組成を 10% 程度変化させただけで電荷密度波転移が消滅した。また、炭素原子を周期律表の隣の元素であるボロン (B) に変えると、こちらも 10% 程度混ぜるだけで、得られる試料の結晶構造が変化したり、 RNiC_2 相とそれ以外の相が一つの試料中で共存している試料が得られたりした。

次に、ランタノイドを変化させた混晶であ

るが、こちらも純良な混晶単結晶を得ることは困難であり、一つの結晶試料中に、2 つの相が混在している結晶が得られた。おそらく、結晶格子体積を決定しているのがランタノイド原子であること、ランタノイドに応じて、 RNiC_2 系はその融点が大きく異なるためにこのようなことが起きたと考えられた。

出来上がった試料やアーク炉で材料を混合している途中の試料を仔細に顕微鏡観察すると、 RNi の中に RNiC_2 の試料が埋れている様子が見出された。これに着想を得て、それまでは、R と Ni と C の材料の混合比をなるべく正確に合わす方向に努力していた方向から、 RNi 溶液中の RNiC_2 という捉え方に考えを変え、試料作成の方針の変更を行った所、質の良い結晶が得られた。

具体的には、アークで材料を溶解するときに、炭素 (C) の量を 1-2 割程度減らした組成で材料の混合を行い、最後にアーク放電の量を徐々に絞っていくと、 RNi 合金中に RNiC_2 単結晶試料が含まれた試料が得られる。このようにして得られたボタン状試料を希塩酸に付けておくと、 RNi は塩酸に溶解するので、 RNiC_2 の単結晶試料のみを得ることができた。このような方法で得た試料は、それまでに、アーク溶解して引き上げ法で得ていた試料よりも、はるかに質が良く、次に述べる整合超格子相 (C 相) の単結晶構造解析が可能になった。

(2) 整合相 (C 相) の起源について

研究開始当初の背景のところでも述べたように、 RNiC_2 系は原子番号 (即ち、その単位格子体積) に応じて、CDW 無し (R=La, Ce), IC-CDW (Pr-Gd), IC-CDW と C 相の共存 (Tb-Dy), C 相 (Ho, Er-) のみが観測される。この C 相の発現要因については、該当する波数がフェルミ面のネスティング条件と合致しないため、ネスティングを起源とする電荷密度波であるかについて、議論になっていた。

この問題に対して、 DyNiC_2 とほぼ同体積を持つ YNiC_2 を対象として C 相の起源について研究を進めた。 YNiC_2 は非磁性であるため、 LaNiC_2 と同様に超伝導を示すことが期待されていたが、これを示さないために、その原因が議論となっていた物質でもある。

まず、(1) の最後で述べた方法で、 YNiC_2 の純良単結晶を作成し、超格子の有無を調べたところ、室温では超格子は存在しないものの、室温直下で C 相と IC-CDW 相が競合し、220K 以下では C 相のみとなることを見出した。C 相が YNiC_2 の基底状態になっていることが、(YNiC_2 が) 超伝導を発現しない理由であることを強く示唆する結果である。更に、C 相と IC-CDW 相の双方がない室温と、C 相のみとなる 220K 以下で単結晶構造解析を行い、C 相の原子変位の状況を調べた結果、次のようなことが明らかとなった。

RNiC_2 系の結晶構造を SmNiC_2 の非整合電荷密度波相の構造解析で用いられた様に、擬似

的に層間結合した構造とみなすと、C相の層内での原子変位の方向はIC-CDWと同じで(ただし、変位量は5倍程度大きい)、層間結合の周期が異なっている。この、層間結合の周期の観点からC相とIC-CDW相を比較すると、C相は鎖間の位相差は π になっているのに対して、IC-CDW相は $\pi/4$ となっている。これは、C相は、実空間でCDW間のクーロン相互作用の利得を得るために発現していることを示唆している。また、この解釈はC相の原子変位がIC-CDWよりもはるかに大きいこととも合致している。

更に、得られた原子位置を基に、Wien2kを用いた第一原理計算を行った結果、電子系のフェルミ準位での状態密度の減少を確認し、また、少数のフェルミ面(ポケット)が残存している結果を得た。いずれの結果も、YNiC₂の電気伝導の実験と良い一致を示す結果である。

(3) 低温・強磁場 X線カメラの製作について

外部磁場によって局在スピン系を制御した時に、伝導電子系の形成された電荷密度波がどのような変化を示すかを調べるために、X線カメラを用いた構造測定を行った。先にも述べたように、今回の研究で用いたX線カメラについては、1号機の問題点を踏まえて全面的に再設計し、製作・テスト・運用を行った。1号機的主要问题点は、次の2つであった。

磁場を印加した時、あるいは冷却した時に、クライオスタットの材料の収縮や、僅かに含まれている磁性材料が磁場から力を受け、試料位置が室温で設定したX線集光位置から動いてしまう。X線カメラの形式として、湾曲モノクロメータを用いたギニエカメラを構成しているが、窓の大きさを確保するために窓材としてカプトンを選択したためか、真空度が上がらず最低到達温度が8.5Kに留まる。

これらの問題を改善するために、クライオスタット本体を全面的に再設計し直し、製作・テスト・運用を行った。具体的な改善点は、試料部分の保持を伸び縮み可能なシリンドラ式の柱で支える形に変更し、冷却や磁場印加時に力が加わっても、試料位置の変化が最小限になるようにした、加えて、窓材として様々な材料や形式を試し、カプトンにアルミフィルムを貼り合わせたものを選択した。結果、室温で設定した試料位置から冷却・磁場印加によっても試料位置がほとんど変化しない、最低到達温度2.8Kのクライオスタットを製作することができた。

このクライオスタットを用いて、(Nd, Dy)NiC₂の磁気抵抗測定で見出された、抵抗異常と構造変化の関係を調べた。まず、NdNiC₂で見出された急激な磁気抵抗変化は、SmNiC₂で見出されたものと同様に、反強磁性秩序状態

にある局在スピン系がスピントロップ転移を起こして強磁性秩序に変わるところで、IC-CDWの消失を伴っていることを明らかにした。DyNiC₂で見出された抵抗異常については、Dy原子上の局在スピンが強磁性状態になってもIC-CDW及びC相の超格子ともに変化は見出されず、こちらは局在スピンのつくる内部磁場の変化によるのみ、抵抗異常が生じていることが示唆された。R原子を変えることによって、CDWと局在スピン間の相互作用機構にどのような変化が生じるのかは、更なる検討が必要なことを示唆する結果となった。

(4) その他の研究結果を踏まえて今後の展望

本研究の初期段階において、磁化測定とホール効果測定をRNiC₂(R=Ce, Nd, Sm)の同一の単結晶試料について行い、強磁性体のホール効果の現象論的式で解析を行った。定性的には、磁化が物質内部に作る有効磁場が外部磁場と足しあわせて作用するモデルで、実験結果自体はフィットは出来るものの、得られたパラメータである、ネスティングで消滅した電子数や内部磁場などの諸量は、R原子を変えただけで、考えられないほど変化してしまい、その定量性には問題があることがわかった。

RNiC₂系は、結晶構造の観点から見て、R原子に属する電子の内、4f電子が局在スピン系、5d電子が伝導電子系と、磁性と伝導、両方に関わっているため、伝導電子系上に形成された電荷密度波と局在スピンの相互作用機構を考える上で、複雑な系であるといえる。この種の相互作用機構を検討するならば、より単純な形の、局在スピン-電荷密度波間相互作用が期待できる他物質系での探索も試みる必要がある。種々の物質を検討した結果、伝導バンドに電荷密度波が形成されること、及びR原子を含んで局在スピンを持つものとして、RTen(n=2,3)系などが有望な候補かもしれない。この物質系は、トンネル伝導度の測定によって、磁気秩序形成 $T_N=4.3\text{K}$ に伴い、CDW-gapの大きさが変化していることが報告されており、局在スピン系と電荷密度波の相互作用効果に起因する現象が観測される可能性が高い。本研究で開発したような磁場中X線測定装置を適用し、この様な系とRNiC₂系との実験結果の比較・検討によって、磁気秩序と電荷密度波の相互作用について、更に新しい知見を得ることが期待できるであろう。

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0件)

〔学会発表〕(計4件)

野上由夫, 近藤隆祐, 小林賢介, 熊井玲

児,希土類低次元伝導帯 YNiC_2 の超格子構造,日本物理学会 第72回年次大会,2017年3月17-20日,大阪大学

近藤隆祐,阿井幸男,野上由夫,低温強磁場 X線カメラの開発と希土類化合物 RNiC_2 系への適用,日本物理学会2016年秋季大会,2016年9月13-16日,金沢大学

野村勝史,近藤隆祐,野上由夫,希土類化合物 RNiC_2 ($\text{R}=\text{La},\text{Ce}$) のホール効果2,日本物理学会第70回年次大会,2015年3月21-24日,早稲田大学

野村勝史,近藤隆祐,野上由夫,希土類化合物 RNiC_2 ($\text{R}=\text{Sm},\text{Nd}$) のホール効果,日本物理学会秋季大会,2014年9月7-10日,中部大学

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕(計0件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 隆祐 (KONDO, Ryusuke)
岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号: 60302824

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

野上 由夫 (NOGAMI, Yoshio)
岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号: 10202251

(4) 研究協力者

なし