

YbPdにおける価数秩序構造を反映した磁気秩序

大山, 耕平
九州大学理学研究院物理学部門

田邊, 巧祐
九州大学理学研究院物理学部門

光田, 暁弘
九州大学理学研究院物理学部門

和田, 裕文
九州大学理学研究院物理学部門

<https://doi.org/10.15017/4398966>

出版情報：九州大学低温センターだより. 14, pp. 7-12, 2020-03. 九州大学低温センター
バージョン：
権利関係：



YbPd における価数秩序構造を反映した磁気秩序

大山 耕平、田邊 巧祐、光田 暁弘、和田 裕文
九州大学大学院理学研究院物理学部門

1. はじめに

希土類金属化合物は価数揺動、重い電子や非 BCS 超伝導といった新奇な現象から注目され、広く研究が行われてきている。希土類金属は $Xe(4f)^n(5s)^2(5p)^6(5d,6s)^3$ という電子配列を持ち、5d,6s 軌道の電子が結合や電気伝導に寄与し、内殻の 4f 電子が磁性を担うことが知られている。Yb, Eu や Sm では、5d,6s に存在していた電子の 1 つが 4f 軌道に入り、 $Xe(4f)^{n+1}(5s)^2(5p)^6(5d,6s)^2$ という電子配列をとるものが存在する。価電子数の視点から前者を 3 価、後者を 2 価と表記する。また、 $4f^n$ と $4f^{n+1}$ の状態がフェルミエネルギー近傍で非常に接近している場合、2 つの状態間で時間的・空間的に揺動し、価数揺動と呼ばれる非常に珍しい現象が見られる。価数揺動を示す物質では、ある温度以下で価数の揺らぎが収まり、2 つの価数状態が周期的に秩序配列する価数秩序と呼ばれる現象を示すものもある。3d 電子系の Fe_3O_4 や $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ などでは、価数秩序に伴い原子間でホッピングしていた伝導電子が各原子に局在し、金属-絶縁体転移を示すことが知られている[1,2]。一方、4f 電子系では、価数秩序に伴う電気抵抗の振舞は多様である。例えば、 Eu_4As_3 , Yb_4As_3 や Eu_3S_4 では、3d 電子系と同様に価数秩序に伴い急激な抵抗の増加が見られる[3-5]。一方、 $EuPtP$ は $T_1=240K$, $T_2=200K$ の 2 つの価数秩序転移を示し、 T_1 で急激な抵抗増加を、 T_2 で大きな減少を示す[6]。本講で注目する YbPd は、価数秩序温度において抵抗は減少し、常に金属的な伝導を示す特異な系である[7]。このように、4f 電子系の価数秩序は興味深く、その研究は重要である。我々は、YbPd に注目し、磁気秩序と価数秩序の相関について考察する。

2. YbPd の先行研究と研究目的

YbPd の基礎物性について簡単に紹介する。YbPd は常圧・室温で立方晶 CsCl 型結晶構造($a=3.44 \text{ \AA}$)を持つ価数揺動物質であり、Yb の平均価数 ν は $\nu \sim 2.8$ 価である。温度を下げていくと $T_1=125K$, $T_2=105K$, $T_3=1.9K$, $T_4=0.5K$ で相転移を示すことが報告されていた[7]。 T_1 , T_2 の相転移の原因は長年不明であったが、最近、我々のグループと大阪大学のグループによってほぼ同時期に独立に解明された。 T_1 で構造が立方晶から正方晶へと歪み、 T_2 以下では Yb^{3+} と Yb^{2+} の層が c 軸方向に交替的に積層し、価数秩序を示す[8,9]。 T_3 以下では、この価数秩序によって出現した Yb^{3+} が磁気秩序を示していると考えられる。 T_3 以下の磁気秩序構造は、この価数秩序を反映しており、磁気構造を決定することは、この価数秩序に関する重要な知見を与える。そこで我々は、YbPd の単結晶と粉末を用い、中性子回折実験を行い磁気構造の決定を試みた。

3. 試料作製と実験方法

YbPd の単結晶作製方法は、Yb と Pd を 65 : 35 の mol 比で秤量し、ステンレス(SUS304)管に Ar 封入したものを石英管中に真空封入し、1100°C に加熱して 24 時間保持した後、徐冷した。YbPd は立方晶 CsCl 型で高対称かつ単純な構造であるため、バルク試料を乳鉢で粉末化すると容易に格子欠陥や

転位が結晶中に導入されて本来の物性が見えなくなる。格子欠陥を取り除く方法にアニール(焼鈍)があるが、YbPd をアニールすると蒸気圧の高い Yb が蒸発して Yb₃Pd₄ が形成されてしまう。そこで、YbPd より Yb リッチな Yb₅Pd₂ 粉末と Pd 粉末を 1:1 のモル比で混合したものを Ta 箔に包み、石英管に真空封入して 650°C で熱処理することで、歪みを含まない YbPd 粉末を得ることに成功した。

単結晶の中性子回折実験は、日本原子力研究機構研究 3 号炉に設置された東北大金研三軸型中性子分光器(AKANE)において、 ω スキャン、東北大学中性子散乱分光器(TOPAN)において ω -2 θ スキャンをそれぞれ、 $T_3=1.9\text{K}$ の上下の温度で行い、磁気ベクトルを 3 つに絞り込んだ。

粉末中性子回折は、J-PARC 物質・生命科学実験施設の BL-20(iMATERIA)において飛行時間(TOF)法で行った。粉末試料は、バナジウム製の試料ホルダーに He ガスとともに封入した。全ての測定において試料の冷却は ³He 冷凍機を用いた。 $T_3=1.9\text{K}$ の上下の温度で約 15 時間データを収集した。

4. 実験結果

単結晶の中性子回折の結果、 $T=0.75\text{K}$ において磁気ブラッグピークの観測に成功した。図 1(a)に AKANE で測定したロッキングカーブを示す。 $T=0.75\text{K}$ で観測された明瞭なピークは、 $T=3\text{K}$ では見られず、このピークが T_3 における磁気秩序に由来するピークであることがわかる。TOPAN によって波数空間の動径方向に沿ってスキャンした測定結果を図 1(b)に示す。これらの結果より YbPd は $d\sim 20\text{\AA}$ の長周期の非整合磁気構造を持つことがわかる。さらに通常は磁気構造の波数ベクトルが決定できるが、この物質は T_1 で立方晶から正方晶に歪むため、1 つに決めることができない。図 1(c)に T_1 における正方晶への構造相転移の際の様子と観測された波数ベクトルの関係を示す。正方晶への構造相転移においては、立方晶の 3 つの等価な軸(a, b, c 軸)のうち 1 つだけが伸びる。これらに対応して 3 方向のドメイン構造が形成される。これらに対応して磁気構造の波数ベクトルを定義する必要が生じ、波数ベクトルの候補は、 $\mathbf{k}=(k_1\ 0\ k_2), (k_1\ k_2/2\ 0), (k_2/2\ 0\ 2k_1)$ (ここで $k_1=0.080, k_2=0.32$)となる。

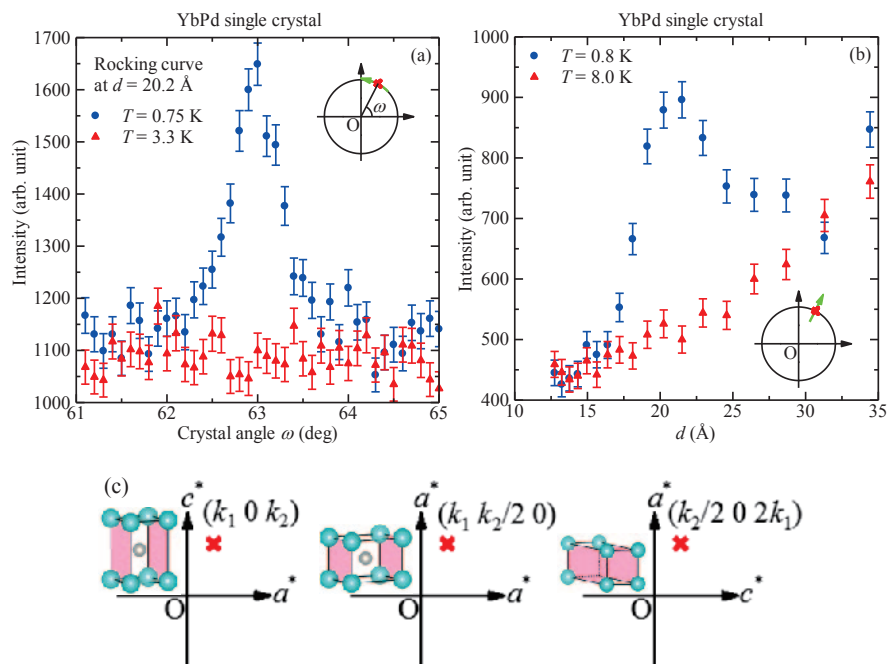


図 1 (a) $d=20\text{\AA}$ におけるロッキングカーブ (b) ω -2 θ スキャンの結果
(c) ドメインの影響による 3 つの波数ベクトル候補

図2に粉末中性子回折パターンから求めた $T=3\text{K}$ と $T=0.59\text{K}$ の強度差を示す。差を求めることによって核反射を取り除き磁気反射のみを抽出できる。 $d=19.3, 9.95, 6.03, 5.24, 4.66\text{\AA}$ に磁気ブラッグピークを観測することに成功した。このうち、 $d=19.3\text{\AA}$ で観測されたピークは、単結晶で観測された $d=20\text{\AA}$ のピークに対応していると考えられる。 $d=6.03\text{\AA}$ と $4.66\text{\AA}$ のピークは粉末試料にだけ含まれる不純物 Yb_2O_3 ($T_N=2.3\text{K}$) の磁気構造に由来するものであり、磁気構造解析では除外する[10]。単結晶の回折実験から絞られた波数ベクトルから粉末パターンに現れる磁気ブラッグピーク位置を計算すると図2の縦バーの位置となった。実験結果と比較すると $\mathbf{k}=(k_1 0 k_2)$ が観測結果と一致することから、最も適当な波数ベクトルであると結論づけた。

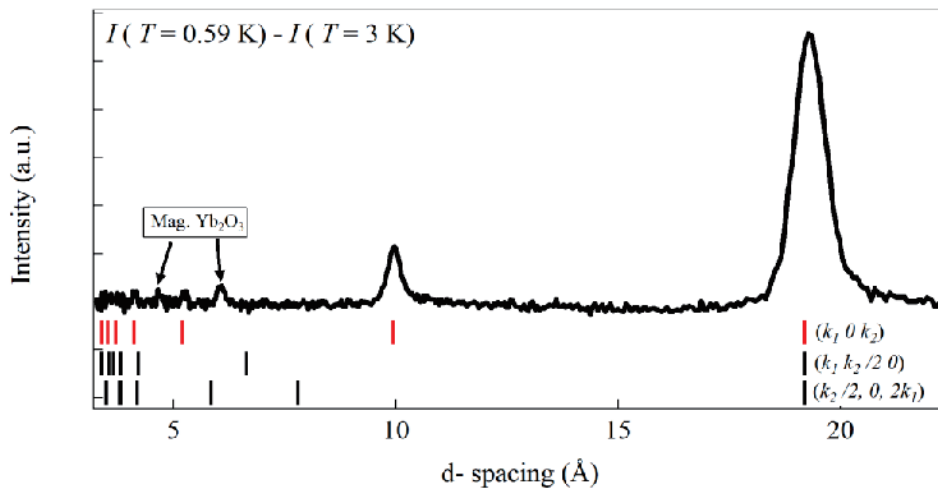


図2 $T=0.59\text{K}$ と $T=3\text{K}$ の粉末中性子回折強度の差

表1 $\mathbf{k}=(k_1 0 k_2)$ と結晶の対称性 $P4/mmm$ から可能な磁気構造

Irreducible Representations		Basis Vectors	Atom	Basis Vector component					
				m_a	m_b	m_c	im_a	im_b	im_c
Γ_1		ψ_1	1	1	0	0	0	0	0
Γ_2		ψ_2	1	0	1	0	0	0	0
		ψ_3	1	0	0	1	0	0	0

このようにして決定された磁気構造の波数ベクトル $\mathbf{k}$ と結晶の対称性($P4/mmm$)から群論的考察によって、磁気構造モデルを絞り込むことができる[11]。候補となる2つのモデル(Γ_1, Γ_2)を表1に示す。表は磁気モーメントの各成分を示し、虚数部は磁気モーメントの回転を表す。どちらのモデルにおいても虚数部は0であるためモーメントは回転していないことがわかる。すなわち、ヘリカルやコニカル構造ではなく、サイン波型構造が有力であることを示す。磁気モーメントの向きは a 軸方向もしくは ac 面内である。そこで、(a) Yb^{3+} のみがモーメントを持ち、モーメントが ac 面内を向く場合、(b) Yb^{3+} のみがモーメントを持ち、モーメントが a 軸を向く場合、(c) $\text{Yb}^{3+}, \text{Yb}^{2.6+}$ の両方がモーメントを持ち、モーメントが ac 面内を向く場合、(d) $\text{Yb}^{3+}, \text{Yb}^{2.6+}$ の両方がモーメントを持ち、モーメントが a 軸を向く場合の4つのモデルについて、Rietveld 解析ソフト Fullprof[12]により回折パターンをフィッティングして磁気構造を決定した。各モデルのフィッティングパラメータを表2にまとめる。モデル(b)以外で

は、パラメータの誤差がパラメータ値と同等又は大きくなっている。つまり、モデル(b)が最適なモデルであることを示している。

表 2 各モデルにおけるフィッティングパラメータの結果

Magnetic moments	the amplitude of magnetic moment	a-axis component	c-axis component	χ^2
(a) Within ac-plane Only Yb ³⁺ ions	$0.27 \pm 0.09 \mu_B$	$0.26 \pm 0.04 \mu_B$	$0.08 \pm 0.08 \mu_B$	32.3
(b) along a-axis only Yb ³⁺ ions	$0.29 \pm 0.02 \mu_B$	$0.29 \pm 0.02 \mu_B$	—	32.3
(c) Within ac-plane Both Yb ³⁺ & Yb ^{2.6+}	$0.3 \pm 1.0 \mu_B$ (Yb ³⁺) $0.1 \pm 0.7 \mu_B$ (Yb ^{2.6+})	$0.3 \pm 0.2 \mu_B$ $0.0 \pm 0.3 \mu_B$	$0.0 \pm 1.0 \mu_B$ $0.0 \pm 0.6 \mu_B$	32.3
(d) along a-axis Both Yb ³⁺ & Yb ^{2.6+}	$0.25 \pm 0.03 \mu_B$ (Yb ³⁺) $0.02 \pm 0.03 \mu_B$ (Yb ^{2.6+})	$0.25 \pm 0.03 \mu_B$ $0.02 \pm 0.03 \mu_B$	—	32.3

以上の解析から得られた磁気構造を図 3 に示す。Yb³⁺のみが a 軸方向を向いた磁気モーメントを持ち、振幅は $\sim 0.3\mu_B$ 、伝播ベクトル $k=(0.080 \ 0 \ 0.32)$ の非整合サイン波型構造である。磁気構造の視点からも価数秩序が裏付けられた[13]。

5. 考察

以前の中性子非弾性散乱実験によって、YbPd の結晶場分裂の基底項は Γ_8 の 4 重項であることが報告されている[14]。しかし、正方対称の下では、 Γ_8 は 2 つの 2 重項へと分裂して縮退が解ける。また、YbPd の磁気エントロピーは 5K までに $0.5R\ln 2$ (J/K mol) が解放されることが分かっており[15]、基底 2 重項を支持している。 T_3 における磁気エントロピーは、 $0.5R\ln 2$ の半分ほどであり、磁気構造の不安定性や近藤効果、またはその両方の可能性を示唆している。前者については、YbPd の磁気構造では磁気モーメントを持つ Yb³⁺ イオンは非磁性の Yb^{2.6+} の層に隔てられて磁気的な層間距離は約 6.9Å である。2 次元的層状構造の代表例である ThCr₂Si₂ 型の物質[16,17]では、磁気的層間距離は 5Å 程度である。この

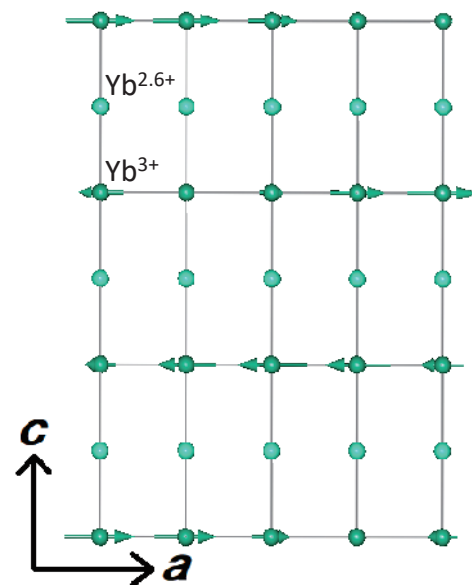


図 3 YbPd の磁気構造

ことは、YbPd の磁気相関がより 2 次元的であり、Yb³⁺ を 2 次元正方格子とみなせることから磁気的不安定性をうかがわせる。一方、後者については、YbPd の電気抵抗の温度依存性は、常圧において $T=4\sim 8K$ の温度領域でほぼ平坦となり[7]、圧力下においては低温で $-\ln T$ に従う振舞が見られる[18-20]。また、Tokiwa らによって報告された電子比熱係数は、 $0.22J/(K^2 \text{ mol})$ [14]であり、通常の金属と比較するとかなり大きな値となっている。また、今回得られた磁気構造における $0.3\mu_B$ という振幅は、 Γ_8 から期待されるモーメントの大きさの半分以下となっている。これらは、近藤効果が支配的で磁気モーメントがスクリーニングされていることを強く示唆する。さらに、最近、工学研究院エネルギー量子工学部門・河江研究室との共同研究により、点接合分光を行い Yb³⁺ と Yb^{2.6+} に対応する 2 つの近藤共鳴を観

測することに成功している[21]。最後に、サイン波型の磁気構造においては、磁気モーメントが熱揺らぎによって平均の大きさが変化している。 $T \rightarrow 0\text{K}$ の極限では、エントロピーをゼロにする必要から揺らぎがなくなる必要がある。これについては、 $T_4=0.5\text{K}$ において相転移によってモーメントの揺らぎが収まり、サイン波型から矩形波型などの磁気構造に転移していると考えられる。このことを確認するために $T=0.5\text{K}$ 以下での中性子回折実験が必要である。

6. まとめ

我々は、YbPd の単結晶及び格子欠陥を含まない粉末試料を用いて中性子回折実験を行い、 T_3 以下の磁気構造を決定することに成功した。最も有力な磁気構造はサイン波型の構造であり、 Yb^{3+} のみが磁気モーメントを持ち、モーメントの向きは a 軸方向であり、振幅は $\sim 0.3\mu_B$ 、伝播ベクトル $\mathbf{k}=(0.0800\ 0.32)$ である。また、価数揺動している Yb^{2+6+} がモーメントを持たないことを示した。

謝辞

低温センターの職員の皆様には、寒剤の供給を始め、低温・高圧ガスに関わる実験のサポートを通じて大変お世話になっている。また、本成果は、量子科学技術研究開発機構の杉島正樹氏、茨城大学の大山研司氏、松川健氏、吉田幸彦氏、星川晃範氏、石垣徹氏、岩佐和晃氏との共同研究によって得られた。この場をお借りして感謝申し上げる。本研究の一部は科研費(23102720, 23540415)の助成を得て行われた。

参考文献

- [1] E. J. W. Verwey, Nature (London) **144**, 327 (1939).
- [2] H. Kawahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and Y. Tokura, Science **270**, 961 (1995).
- [3] A. Ochiai, T. Suzuki, and T. Kasuya, J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 4129 (1990).
- [4] A. Ochiai, Y. Shima, and M. Shirakawa, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 3174 (2003).
- [5] R. Pott, G. Güntherodt, W. Wichelhaus, M. Ohl, and H. Bach, Phys. Rev. B **27**, 359 (1983).
- [6] A. Nowack, J. Klug, N. Lossau, and A. Mewis, Z. Phys. B Condens. Matter **77**, 381 (1989).
- [7] R. Pott, W. Boksh, G. Leson, B. Politt, H. Schmitt, A. Freimuth, K. Keulerz, J. Laugen, G. Neumann, F. Oster, J. Röhler, U. Walter, P. Weidner, and D. Wohlleben, Phys. Rev. Lett. **54**, 481 (1985).
- [8] A. Mitsuda, M. Sugishima, T. Hasegawa, S. Tsutsui, M. Isobe, Y. Ueda, M. Udagawa, and H. Wada, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 084712 (2013).
- [9] R. Takahashi, T. Honda, A. Miyake, T. Kagayama, K. Shimizu, T. Ebihara, T. Kimura, and Y. Wakabayashi, Phys. Rev. B **88**, 054109 (2013).
- [10] R. M. Moon, H. R. Child, W. C. Koehler, and L. J. Raubenheimer, J. Appl. Phys. **38**, 1383 (1967).
- [11] A. S. Wills: Phys. Rev. B **63** 064430 (2001).
- [12] J. Rodríguez-Caravajal, Physica B **192**, 55 (1993).
- [13] K. Oyama, M. Sugishima, K. Tanabe, A. Mitsuda, H. Wada, K. Ohoyama, T. Matsukawa, Y. Yoshida, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, and K. Iwasa, J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 114705 (2018)
- [14] U. Walter and D. Wohlleben, Phys. Rev. B **35**, 3576 (1987).
- [15] Y. Tokiwa, S. Grüheit, H. S. Jeevan, C. Stingl and P. Gegenwart, J. Phys.: Conf. Ser. **273**, 012062 (2011).
- [16] H. F. Braun and J. L. Jorda, Physica B **135**, 72 (1985).

- [17] O. Trovarelli, C. Geibel, S. Mederle, C. Langhammer, F. M. Grosche, P. Gegenwart, M. Lang, G. Sparn, and F. Steglich, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 626 (2000).
- [18] A. Mitsuda, K. Yamada, M. Sugishima, and H. Wada, *Physica B* **404**, 3002 (2009).
- [19] M. Sugishima, K. Yamada, A. Mitsuda, H. Wada, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, K. Suga, and K. Kindo, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 375601 (2010).
- [20] A. Miyake, K. Kasano, T. Kagayama, K. Shimizu, R. Takahashi, Y. Wakabayashi, T. Kimura, and T. Ebihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 084706 (2013).
- [21] M. Shiga, K. Okimura, H. Takata, A. Mitsuda, I. Maruyama, H. Wada, Y. Inagaki, and T. Kawae, *Phys. Rev. B* **100** 245117 (2019).