

X線回折・散漫散乱による強磁性希土類化合物における電荷密度波の発生と消滅の観測

下村 晋 慶應義塾大学理工学部物理学科 〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3 丁目14-1

要旨 希土類金属間化合物 SmNiC_2 について放射光を用いた単結晶 X 線回折・散漫散乱実験をおこなった。電気抵抗の異常が現れる 148 K 以下で衛星反射が発生し、さらに強磁性転移温度で電気抵抗の不連続な減少と同時に衛星反射が消えることを見いだした。以上の結果は、発生した電荷密度波が強磁性秩序と同時に消滅するとして理解できる。 SmNiC_2 と類縁物質を対象とした今後の研究課題について触れる。

1. はじめに

磁性と電気伝導が互いに関係した現象は、物性物理学の中心課題のひとつとして多岐にわたる研究が行われてきた。技術的応用の観点からも、電気伝導を磁性の変化によって制御することは重要であるため、現在でも物質探索を含めた活発な研究が行われている。

一方、低次元電子系も一般の三次元系には見られない特異な現象が現れるため興味を引いてきた。たとえば、電子-格子相互作用が存在する一次元金属は低温で安定ではなく（パイエルス不安定性）、フェルミ波数の 2 倍の周期をもつ電子密度と原子変位の混成波（電荷密度波）が生じ、絶縁化することが知られている¹⁾。電荷密度波転移の概念図を Fig. 1 に示す。図には、金属状態にある周期 a をもつ格子に対して、2 倍の周期をもつ電子密度の波と原子変位（格子歪み）がおこっている様子を例として示してある。実際に、電荷密度波は一次元や二次元といった低次元性を有する物質において見いだされている。

もし、電荷密度波と磁性との間になんらかの強い相関が

存在すれば、磁性の変化に伴う電気伝導の大きな変化がおこる可能性があるが、そのような研究例はほとんどない。最近、我々は希土類金属間化合物 SmNiC_2 において、強磁性秩序の発生に伴って電気抵抗が急激に減少することを見いだした。さらに、放射光を用いた X 線回折・散漫散乱実験をおこない、電荷密度波と磁気転移とが関連した特異な現象であることを示唆する結果を得た²⁾。本稿では、その実験結果の詳細について紹介する。

2. RNiC_2 の構造・磁性・電気伝導

研究対象物質である SmNiC_2 は、 RNiC_2 化合物群（ R は希土類元素）のひとつである。はじめに RNiC_2 の結晶構造・磁性・電気伝導について概観する。 RNiC_2 は Fig. 2 に示すような斜方晶構造（空間群 $Amm2$ ）をとることが報告されている³⁻⁵⁾。 R が歪んだ六方構造を形成し、その隙間に Ni と C_2 が位置する。多くの RNiC_2 化合物が反強磁性的秩序⁶⁻¹⁴⁾を示す一方で、 SmNiC_2 は $T_C = 17.5$ K で一次の強磁性転移を示す⁶⁾。磁氣的性質は R^{3+} が主に担っ

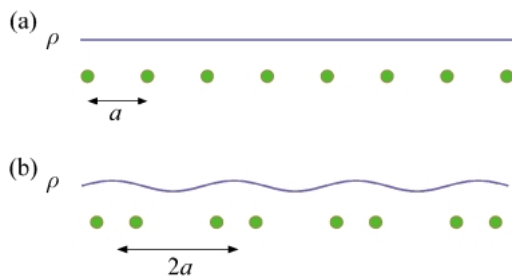


Fig. 1 (a) Electron density ρ and an atomic chain with lattice spacing a in a metallic state. (b) Modulation of the electron density and periodic lattice distortion having a period of $2a$ in a charge-density-wave state.

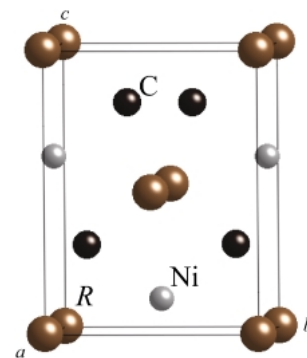


Fig. 2 Crystal structure of RNiC_2 .

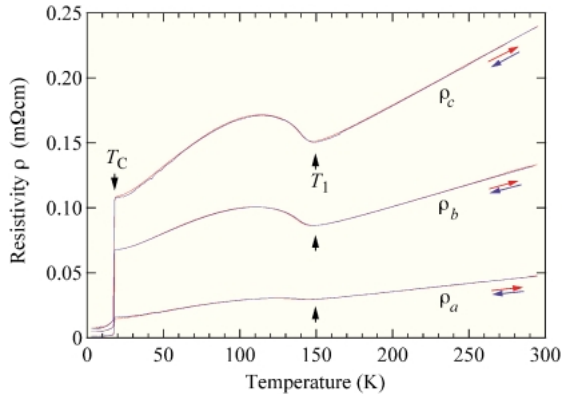


Fig. 3 Temperature dependences of the electrical resistivities ρ_a , ρ_b , and ρ_c measured along the a , b , and c axes, respectively.

ていると考えられており、 LaNiC_2 では磁気転移を示さず超伝導転移を示す^{15,16}。多結晶試料について電気抵抗の温度依存性の測定がおこなわれ¹⁷、温度低下に対して減少から増加に転じる異常が SmNiC_2 を含むいくつかの RNiC_2 において見いだされた。この異常は電荷密度波の存在を示唆しているが、実験的証拠がこれまでなかった。

3. SmNiC_2 の電気抵抗率

最近、我々は SmNiC_2 の電気抵抗の温度依存性を直流四端子法により詳細に調べた²⁾。数多くの単結晶からなる塊から、試料体積のほとんどが目的の方位をもつように結晶を切り出し、 a 軸、 b 軸、 c 軸方向の電気抵抗率 ρ_a 、 ρ_b 、 ρ_c の温度依存性を測定した。その結果をFig. 3に示す。結晶方位に対する明らかな異方性 ($\rho_a < \rho_b < \rho_c$) が存在するが、典型的な電荷密度波を示す物質に比べると異方性は小さい。各軸の電気抵抗率は、 $T_1 = 148$ Kで明瞭な折れ曲がりを示した後、110 K付近で極大となり、温度の低下に対して再び減少する。この振る舞いは、以前に報告された多結晶試料を用いた結果¹⁷⁾と定性的に同じである。異常な振る舞いは、強磁性転移温度 T_C でもおこり、各軸の電気抵抗率が約1桁不連続に減少することが本測定で明らかになった。電気抵抗率の温度依存性から T_C を見積ると、降温過程に対して17.6(1) K、昇温過程で17.8(1) Kとなり、約0.2 Kの小さなヒステリシスが観測された。一方、 T_1 では実験精度内で明瞭なヒステリシスが観測されないため二次転移と考えられる。

4. 格子変調とフォノンのソフト化

T_1 における電気抵抗の異常が電荷密度波の発生に起因するの否かを検証するには、格子変調が現れるかをX線回折実験によって調べれば良い。格子変調が存在すれば、その波数に対応する位置に新しく反射(衛星反射)が

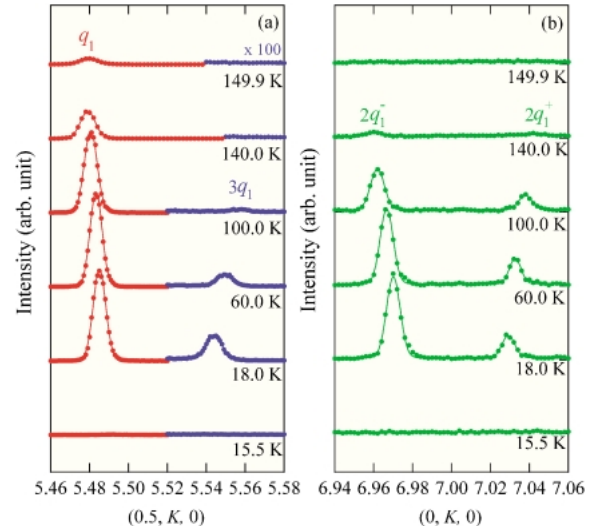


Fig. 4 Temperature dependences of a satellite peak and higher harmonics along the K -direction. (a) The satellite peak characterized by q_1 and third-order peak by $3q_1$. (b) Second-order satellite peaks characterized by $2q_1$, denoted by $2q_1^-$ and $2q_1^+$.

現れる。そこで、我々は放射光を用いた SmNiC_2 単結晶のX線回折実験をおこなった。放射光の高輝度・高分解能特性を利用することで、強度が弱いと予想される衛星反射を精度良く測定することができる。さらに、電荷密度波転移の前駆現象であるフォノンのソフト化が起こるか否かを検証するために、X線散漫散乱の測定もあわせておこなった。X線散漫散乱は平均構造からの乱れに起因して現れ、ブラッグ反射に比べて広がった弱い強度分布をもつ。不純物や格子欠陥といった静的な格子の乱れが原因となる場合のほかに、時間的なゆらぎによっても現れるため、相転移に伴うゆらぎを調べることができる。

実験は、SPring-8のBL46XUの多軸回折計を用いておこなった。冷凍機に取り付けた試料にX線(18 keV)を入射し、回折・散乱強度をシンチレーションカウンターで検出した。

衛星反射を探索した結果、 T_1 以下で $(h, k, l) \pm (0.5, \pm \eta, 0)$ 、 $\eta \approx 0.52$ に衛星反射が存在するを見いだした。これらの反射は波数ベクトル $q_1 = (0.5, \eta, 0)$ で特徴づけられる。いくつかの温度に対する q_1 衛星反射のプロファイルをFig. 4(a)に示す。1次の q_1 衛星反射の他に、高調波成分である2次($2q_1$)および3次($3q_1$)の衛星反射も観測された(Fig. 4(b)と(a))。 q_1 衛星反射は T_1 以下で現れ、温度を下げると強度を増しながらその位置を変える。ところが、強磁性転移温度 T_C 以下になると、すべての衛星反射が突然消滅することがわかった。

一方、 T_1 以上の温度では、 q_1 に対応する位置に散漫散乱が存在することがわかった。Fig. 5に示すように、散漫散乱は室温付近でも明瞭に観測され、温度を下げると幅が狭くなりながらピーク強度を増大させ、最終的にはFig. 4

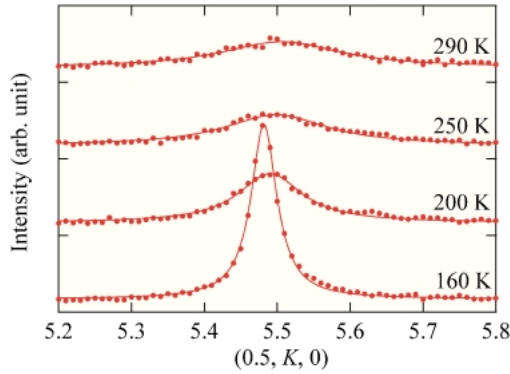


Fig. 5 The diffuse scattering centered at q_1 observed at several temperatures.

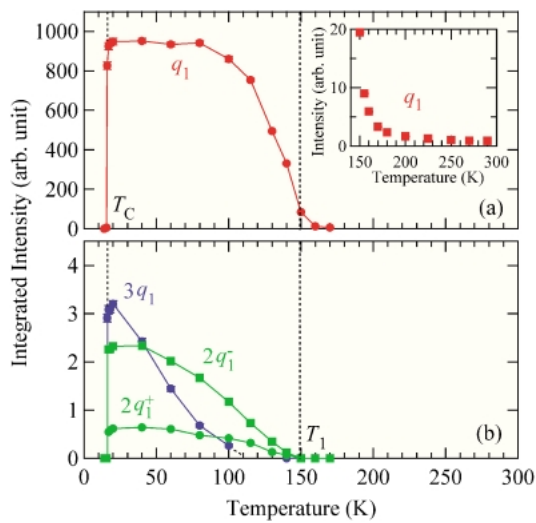


Fig. 6 Temperature dependences of the integrated intensities of (a) the q_1 satellite peak and (b) the higher-order peaks ($2q_1$ and $3q_1$). The inset of (a) shows the diffuse scattering intensity at q_1 .

(a)に示した q_1 衛星反射へと発達する。フォノンに由来する X 線散漫散乱の強度が近似的に ω^{-2} に比例することが知られていることから (ω はフォノンの振動数)¹⁸⁾, 転移温度 T_1 に近づくにつれ散漫散乱強度が増大することは, q_1 でのフォノンの振動数 $\omega(q_1)$ が減少すること, すなわちフォノンのソフト化がおきていることを示唆している。

観測された 1 次の衛星反射の積分強度の温度依存性を Fig. 6(a) に, また散漫散乱強度の温度依存性を Fig. 6(a) の挿入図に示す。散漫散乱強度は T_1 に向かって発散的に増大し q_1 衛星反射へと発達する。 q_1 衛星反射の積分強度は, T_1 から連続的に増大し, 80 K 付近で飽和した後, T_C で突然ゼロとなる。一方, Fig. 6(b) に示すように, $2q_1$ および $3q_1$ の強度は q_1 に比べて低温での増大がより顕著である。このことから, 低温で格子変調はより矩形波的になっていると考えられる。

衛星反射および散漫散乱から求めた変調波数ベクトル

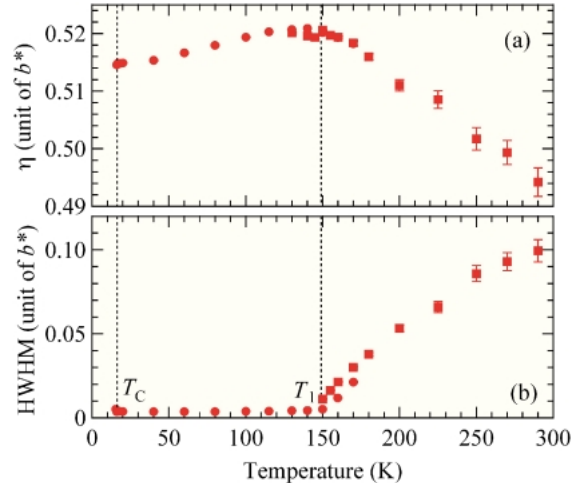


Fig. 7 Temperature dependences of (a) the value of η and (b) the half width at half maximum (HWHM) of the q_1 satellite peak and diffuse scattering.

$q_1 = (0.5, \eta, 0)$ の η と半値半幅 (HWHM) の温度依存性を Fig. 7(a) と (b) にそれぞれ示す。 η の値は温度に対して連続的に変化し, 簡単な分数で表される値で一定となる振る舞いは見られない。このことから, もとの構造に対して整数倍の周期をもつ整合構造への転移はなく, 不整合であると考えられる。半値半幅は室温から T_1 に向かって減少し, T_1 以下で実験分解能の幅になることから長距離秩序が形成されていることがわかる。

以上の X 線回折・散漫散乱と電気抵抗率の測定結果から, T_1 以下で不整合波数をもつ電荷密度波が発生し, その電荷密度波が強磁性転移と同時に消滅したと考えることができる。

5. 相転移に至らないゆらぎ

散漫散乱の測定をより広範囲におこなったところ, q_1 以外の波数ベクトルをもつ散漫散乱も存在することがわかった。 T_1 より 10 K 以上高い 160 K において $(0.5, K, L)$ で測定した X 線散漫散強度分布の等高線を Fig. 8 に示す。全体として L 方向 (c^* 方向) に広がった強度分布を示す。 $(0.5, 5.48, 0)$, $(0.5, 5.52, 1)$, $(0.5, 5.48, 2)$ の位置に前出の q_1 に対応する比較的強い散漫散乱が存在する。さらに, $(0.5, 5.5, 0.5)$, $(0.5, 5.5, 1.5)$ にも弱い散漫散乱強度が存在することがわかる。これらの散漫散乱は, 波数ベクトル $q_R = (0.5, 0.5, 0.5)$ により表される。

q_R に強度の中心がある散漫散乱を様々な温度で測定した結果, 波数は変化せず, 強度と半値半幅に温度依存性が存在することがわかった。Fig. 9(a) と (b) にピーク強度と K 方向 (b^* 方向) の半値半幅の温度依存性をそれぞれ示す。室温から T_1 に向かって温度を下げるとピーク強度が増大していくことから, q_1 の場合と同様に q_R でもフ

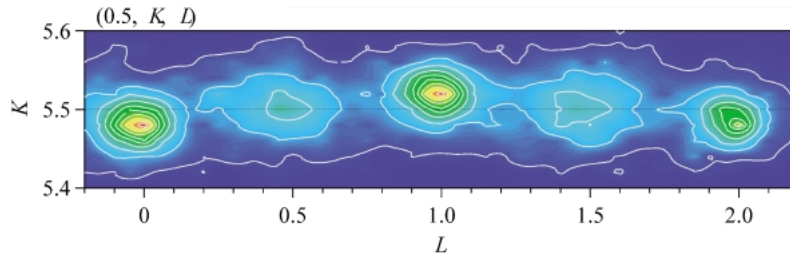


Fig. 8 Contour plot of x-ray diffuse scattering intensity distribution in $(0.5, K, L)$ measured at 160 K. The scale of the K -axis is enlarged in comparison with that of the L -axis for the sake of clarity.

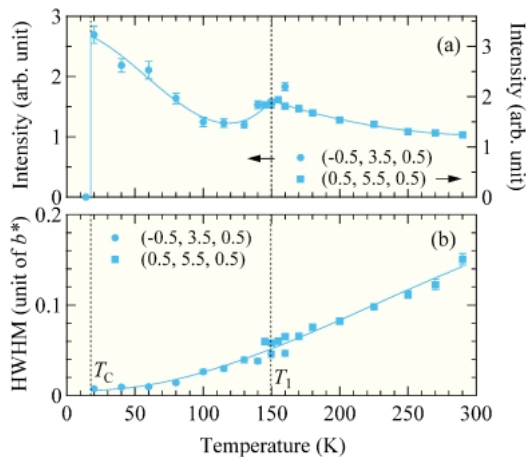


Fig. 9 Temperature dependences of (a) peak intensities and (b) widths of the diffuse scattering centered at $(-0.5, 3.5, 0.5)$ and $(0.5, 5.5, 0.5)$. Solid lines are guides for the eye.

フォノンのソフト化が起こっていると考えられる。しかし、 T_1 以下で強度は発散的に増大せず、 T_c で q_1 の衛星反射と同様に消える。半値半幅は温度の減少に対して単調に減少するが、20 Kでも実験分解能の3倍程度と広いためであり、また、電気抵抗率の温度依存性 (Fig. 3) にも相転移の根拠となる異常は見られない。以上のことから、 q_R のゆらぎは長距離秩序に至らず、強磁性転移と同時に消えてしまうことがわかる。 T_1 以下での強度の温度依存性が単調ではないことから、フォノンのソフト化以外に短距離秩序が形成されている可能性もある。より詳しい議論をおこなうためには、フォノン分散関係の温度依存性を直接測定する必要がある。

電気抵抗率の温度依存性 (Fig. 3) をみると、 T_c 以下の電気抵抗率の値は、 T_1 以上の温度依存性から予想される値 (外挿値) より小さい。このことは、 T_c での電気抵抗の減少が、 q_1 の電荷密度波の消滅だけでは理解できないことを示している。 q_R に対応する散漫散乱が T_c 以下で消えていることから、 T_c で大きな電子構造の変化がおこなわれていると考えられる。

6. 今後の課題

以上、 SmNiC_2 について電気抵抗と放射光を用いたX線回折・散漫散乱実験をおこなった結果、発生した電荷密度波が強磁性秩序と同時に消滅するとして理解できることを紹介した。しかし、研究は緒に就いたばかりであり、その機構解明にはさらなる研究が必要である。 SmNiC_2 以外の RNiC_2 でも電荷密度波の存在を示唆する電気抵抗の異常が報告されており¹⁷⁾、一方で、 R が異なると多彩な磁気構造が現れることから、 RNiC_2 化合物群は電荷密度波と磁気転移の相関を系統的に研究可能な興味ある系であるといえる。その物性を理解するためには、格子・電子・磁性の性質を精密に調べる必要がある。以下では、放射光を用いた今後の研究課題について、特に構造物性研究を中心に考える。

RNiC_2 の室温における結晶構造解析は1980年ごろを中心に行われているが³⁻⁵⁾、電荷密度波の発生と消滅の機構解明のためには、電荷密度波状態の変調構造の解析や、磁気相での空間群および原子位置の決定が必要である。さらに、放射光を用いた電子密度分布を含む精密構造解析や共鳴散乱実験から、電子密度の空間変調が直接的に検証されることが期待される。

本研究で得られた変調構造の存在は、電荷密度波の存在を示す実験的証拠の一つであるが、より直接的には電子構造を明らかにする必要がある。最近、 RNiC_2 について第一原理計算がおこなわれ¹⁹⁻²¹⁾、 SmNiC_2 について電荷密度波の存在を支持する結果が報告されている¹⁹⁾。今後、光電子分光等によりバンド構造が実験的に決定されることが望まれる。

磁気的性質については磁気測定や粉末中性子回折による実験結果が報告されている⁶⁻¹⁴⁾。しかし、大きな単結晶が得られていないことや中性子の吸収が問題となり、単結晶を用いた中性子磁気散乱実験は限られた物質でしかおこなわれておらず、磁気構造については不明な部分が残されている。今後、放射光によるX線磁気散乱を相補的に用いることにより、磁気構造の解明や磁気相関の発達過程を調べる必要がある。また、強磁性を示す SmNiC_2 についてはX線磁気円二色性の測定もおこなわれており²²⁾、X線

磁気分光法によって磁気的性質の理解がさらに進むと考えられる。

我々は、 SmNiC_2 以外の RNiC_2 においても格子変調が存在するのか、また、磁気構造の違いが電荷密度波にどのような異なる影響を与えるのかを明らかにするため実験を継続中である。また、フォノン分散関係を調べるため放射光を用いた X 線非弾性散乱実験をおこなっており、さらに、コヒーレント X 線を用いた X 線光子相関法による短距離相関の動的性質を調べる実験にも取り組んでいる。

7. まとめ

SmNiC_2 における、電気抵抗率と放射光を用いた X 線回折・散漫散乱実験の結果²⁾を紹介した。電荷密度波の存在を示す周期的格子変調の存在を明らかにし、電荷密度波転移の前駆現象と考えられるフォノンのソフト化を示唆する結果を得た。さらに、強磁性秩序と同時に電気抵抗が急激に減少し、電荷密度波に起因すると考えられる格子変調が消滅することを明らかにした。以上のことから、 SmNiC_2 は電荷密度波と磁性が強く関係した物性を示すユニークな物質であるといえる。 RNiC_2 は電荷密度波と磁性が関連した多彩な物性を示す新しい物質系であり、今後の研究によって学術的知見が広がることが期待される。

謝辞

本研究は、林知恵里、浅香剛、若林信義（慶應大）、水牧仁一郎（高輝度光科学研究センター）、小野寺秀也（東北大）各氏との共同研究である。X 線回折・散漫散乱測定は SPring-8 において行われた（課題番号：2005B0300, 2006A1255）。

参考文献

- 1) G. Grüner: *Density Waves in Solids* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1994).
- 2) S. Shimomura, C. Hayashi, G. Asaka, N. Wakabayashi, M. Mizumaki and H. Onodera: *Phys. Rev. Lett.* **102**, 076404 (2009).
- 3) O. I. Bodak and E. P. Marusin: *Dokl. Akad. Nauk. Ukr. SSR. Ser. A* **12**, 1048 (1979).
- 4) K. N. Semenenko, A. A. Putyatina, I. V. Nikol'skaya and V. V. Burnasheva: *Russ. J. Inorg. Chem.* **28**, 943 (1983).
- 5) W. Jeitschko and M. H. Gerss: *J. Less-Common Met.* **116**, 147 (1986).
- 6) H. Onodera, Y. Koshikawa, M. Kosaka, M. Ohashi, H. Yamauchi and Y. Yamaguchi: *J. Magn. Magn. Mater.* **182**, 161 (1998).
- 7) H. Onodera, M. Ohashi, H. Amanai, S. Matsuo, H. Yamauchi, Y. Yamaguchi, S. Funahashi and Y. Mori: *J. Magn. Magn. Mater.* **149**, 287 (1995).
- 8) H. Onodera, N. Uchida, M. Ohashi, H. Yamauchi, Y. Yamaguchi and N. Sato: *J. Magn. Magn. Mater.* **137**, 35 (1994).
- 9) Y. Koshikawa, H. Onodera, M. Kosaka, H. Yamauchi, M. Ohashi and Y. Yamaguchi: *J. Magn. Magn. Mater.* **173**, 72 (1997).
- 10) S. Matsuo, H. Onodera, M. Kosaka, H. Kobayashi, M. Ohashi, H. Yamauchi and Y. Yamaguchi: *J. Magn. Magn. Mater.* **161**, 255 (1996).
- 11) J. K. Yakinthos, P. A. Kotsanidis, W. Schäfer and G. Will: *J. Magn. Magn. Mater.* **89**, 299 (1990).
- 12) J. K. Yakinthos, P. A. Kotsanidis, W. Schäfer and G. Will: *J. Magn. Magn. Mater.* **102**, 71 (1991).
- 13) J. K. Yakinthos, P. A. Kotsanidis, W. Schäfer, W. Kockelmann, G. Will and W. Reimers: *J. Magn. Magn. Mater.* **136**, 327 (1994).
- 14) N. Uchida, H. Onodera, M. Ohashi, Y. Yamaguchi, N. Sato and S. Funahashi: *J. Magn. Magn. Mater.* **145**, L16 (1995).
- 15) W. H. Lee, H. K. Zeng, Y. D. Yao and Y. Y. Chen: *Physica C* **266**, 138 (1996).
- 16) V. K. Pecharsky, L. L. Miller and K. A. Gschneidner: *Phys. Rev. B* **58**, 497 (1998).
- 17) M. Murase, A. Tobo, H. Onodera, Y. Hirano, T. Hosaka, S. Shimomura and N. Wakabayashi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2790 (2004).
- 18) P. Brüesch: *Phonons: Theory and Experiments II* (Springer-Verlag, Berlin, 1986).
- 19) J. Laverock, T. D. Haynes, C. Uffeld and S. B. Dugdale: *Phys. Rev. B* **80**, 125111 (2009).
- 20) I. Hase and T. Yanagisawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 084724 (2009).
- 21) A. Subedi and D. J. Singh: *Phys. Rev. B* **80**, 092506 (2009).
- 22) M. Mizumaki, N. Kawamura and H. Onodera: *phys. stat. sol. (c)* **3**, 2767 (2006).

● 著者紹介 ●



下村 晋

慶應義塾大学理工学部物理学科 専任講師

E-mail: simomura@phys.keio.ac.jp

専門：物性物理学

【略歴】

1992年筑波大学大学院工学研究科単位取得退学。博士（工学）。1992年理化学研究所基礎科学特別研究員。1995年関西学院大学博士研究員。1996年慶應義塾大学物理学科助手、2002年同専任講師。

Observation of the appearance and disappearance of a charge-density-wave in a ferromagnetic rare-earth compound by x-ray diffraction and diffuse scattering

Susumu SHIMOMURA Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Keio University,
3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223-8522, Japan

Abstract Single-crystal x-ray diffraction and diffuse scattering measurements of a rare-earth intermetallic compound SmNiC_2 have been performed using synchrotron radiation. A set of incommensurate satellite peaks was found to appear below 148 K, where the resistivity exhibits an anomaly. The satellite peaks abruptly vanish and the resistivity discontinuously decreases at a ferromagnetic transition temperature. These results can be interpreted as the appearance and disappearance of a charge-density-wave. Future investigations on SmNiC_2 and related compounds using synchrotron radiation are discussed.
