# 希土類元素の多極子自由度を利用したナノデバイスの開発 III

研究代表者　理工学研究部 (理学)　石川　義和

(1) プロジェクトの背景・目的

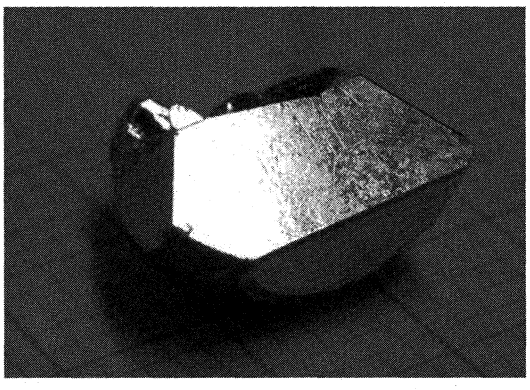
希土類金属を含む強相関電子系物質は、フェルミ面近傍に状態密度の高い状態が形成されることが一つの大きな特徴である。また、最近では、希土類元素の４ｆ電子に由来する磁気的双極子だけでなく、電気的４重極子や８重極子の発現が原因と思われる特異な性質が注目され、これによるエントロピーの増大、新しい相転移の出現等の特異な性質を利用した熱・電気ナノデバイスの可能性が指摘されている。

我々は、本年度、希土類原子が対称性の高いカゴに囲まれた新しい物質群に挑戦し、新しいナノデバイスの可能性を追求した。これらの物質の新規な物性を基礎に、新素材の創製・試作・加工および評価を行い、特許化、起業化につなげていく。

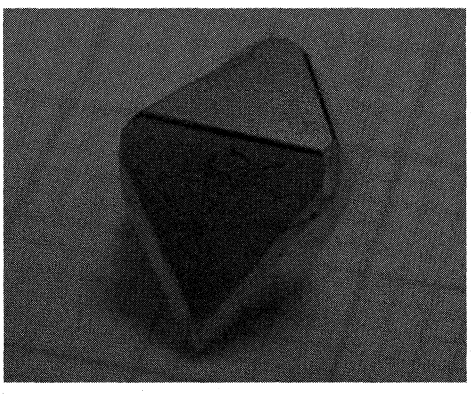
(2) 研究成果

[カゴ状物質 $RFe_2Zn_{20}$ および $RRu_2Zn_{20}$ (R= 希土類金属) の単結晶試料育成]

本年度、新しく立方晶の物質 $RFe_2Zn_{20}$ および $RRu_2Zn_{20}$ (R= 希土類金属)の単結晶育成に努力し、今までに $RFe_2Zn_{20}$ の Fe 系については R=Y, Sm, Dy, Ho の単結晶の育成に成功し、$RRu_2Zn_{20}$ の Ru 系については R=La, Tb, Dy, Ho の単結晶の育成に成功した。それらの中の $YFe_2Zn_{20}$ と $DyFe_2Zn_{20}$ の写真を下に示す。この系の物質群の特徴は、第 1 に結晶対称性の高い立方晶の結晶構造をしている点であり、また、希土類元素が 16 個の Zn 原子に囲まれていてその 16 個の Zn 原子が対称性の高いカゴを作っていることである。このため、希土類原子の結晶磁気異方性は小さいと推測されるが、実際は、かなり大きな磁気異方性が観測されている。我々は作成された単結晶の結晶磁気異方性について磁化、帯磁率および磁場中比熱の詳細を実験し、その一部を昨年の日中シンポジウムで報告した。本研究の多極子自由度に関しては、双極子モーメント、四極子モーメントだけでなく八極子モーメントの出現が期待され、現在、低温Ｘ線、超音波吸収、メスバウアー効果、純良単結晶育成等について他の研究グループと共同研究を進行中である。



$DyFe_2Zn_{20}$ の単結晶。大きな面が(111)面。マス目は 1mm の方眼紙。



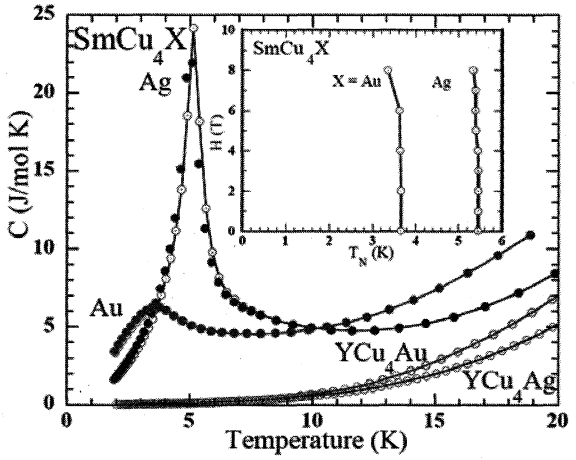
$YFe_2Zn_{20}$ の単結晶。大きな面が(111)面。

[RGa (R=Tb, Ho,Tm)および $TbMn_{1.8}Fe_{0.2}$ の磁気熱量効果]

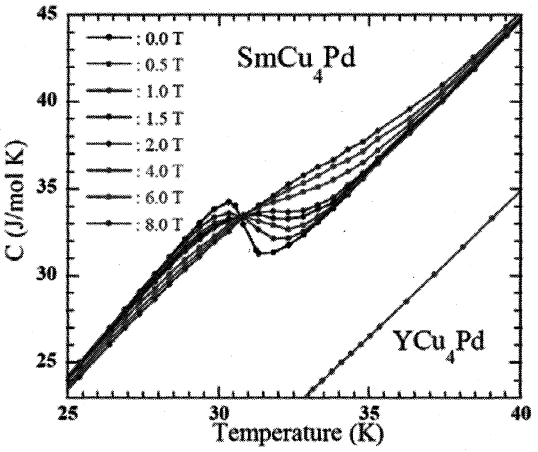
これらの系は磁気熱量効果が大きい物質と期待されており、本年度は、地域連携推進機構で採択された研究員(ポストドク)の Tian Gao, (高湉)および西村克彦教授（理工学研究部工学）との共同研究を推進し、新たな知見を得ることができた。詳細は本誌の Gao 研究員の報告および西村教授の報告を参照。

[$RCu_4X$ の磁場中比熱等]

この系は昨年から継続して研究している系であり、$NdCu_4Ag$ については極低温磁化の相図を作成し、$SmCu_4X$ (X=Ag, Au, Pd) に関しては磁気的性質・熱的性質を明らかにし、研究報告を行った。後者の物質では、Sm のイオンの価数が 2 価または 3 価であるかどうか、の価数揺動の議論を行った。通常、Nd と Sm は共に角運動量量子数が半整数のクラマースイオンである。




$SmCu_4X$ および $YCu_4X$ (X=Ag, Au)の磁場中比熱。




$SmCu_4Pd$ および $YCu_4XPd$ の磁場中比熱。

[論文発表]　2011 年に発表された研究論文を以下に示す。

1. “Specific Heat in Magnetic Fields and Magnetizations of $HoFe_2Zn_{20}$ Single Crystal”
   Y. Isikawa, S. Miyamoto, K. Kumagai, M. Nakahara, T. Mizushima, T. Tayama, T. Kuwai, and P. Lejay
   Proceedings of JCPMAT 2011, 127-131. (JCPMAT 2011, 9/11-15, 2011, Shanghai)
2. “Physical properties of rare-earth caged compound $HoRu_2Zn_{20}$”
   Mako Nakahara, Toshio Mizushima,Takashi Tayama,Tomohiko Kuwai, and Yosikazu Isikawa　(JCPMAT 2011, 9/11-15, 2011, Shanghai、ポスター発表のみ)
3. “Low temperature x-ray diffraction study on phase transitions”
   H. Suzuki, H. Kaneko, Y. Xue, N. Shumsun, A. Savinkov, H. Xing, Z.A. Xu, S. Zhang, and Y. Isikawa, J. Phys.: Conf. Ser. (LT26, 8/10-17, 2011, Beijing)
4. “Strong Coupling between 4f Valence Instability and 3d Ferromagnetism in $Yb_xFe_4Sb_{12}$ Studied by Resonant X-Ray Emission Spectroscopy”
   Hitoshi Yamaoka, Ignace Jarrige, Naohito Tsujii, Jung-Fu Lin, Tsuyoshi Ikeno, Yosikazu

Isikawa, Katsuhiko Nishimura, Ryuji Higashinaka, Hideyuki Sato, Nozomu Hiraoka, Hirofumi Ishii, and Ku-Ding Tsuei
Phys. Rev. Lett. 107, 177203 (2011).

5. "Anomalous Behavior on Specific Heat and Thermoelectric Power in Wide Range of Temperatures in $CeNi_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$"
Michio Takeuchi, Mayumi Funane, Yosikazu Isikawa, Toshio Mizushima, Takashi Tayama, Tadashi Fukuhara, and Tomohiko Kuwai
J. Phys. Soc. Jpn., 80, Suppl. A, (2011) SA063
6. "Thermoelectric Power at Low Temperatures in $Ce(Ni_{1-x}Pd_x)_2Ge_2$ and $CeCu_{5.9}Au_{0.1}$ in the Vicinity of Antiferromagnetic Quantum Critical Point"
Tomohiko Kuwai, Toru Iwaki, Michio Takeuchi, Toshio Mizushima, Takashi Tayama, Yosikazu Isikawa, and Tadashi Fukuhara
J. Phys. Soc. Jpn., 80, Suppl. A, (2011) SA064
7. "Low-Temperature Magnetization of Antiferromagnet $NdCu_4Ag$"
T. Tayama, Y. Takayama, Y. Miura, S. Zhang, and Y. Isikawa
J. Phys. Soc. Jpn., 80, Suppl. A, (2011) SA064
8. "Magnetic and Thermal Properties of Cubic $SmCu_4X$ Compounds (X = Ag, Au and Pd)"
Shuai Zhang, Takashi Tayama, Toshio Mizushima, Tomohiko Kuwai, and Yosikazu Isikawa
J. Phys. Soc. Jpn., 80, Suppl. A, (2011) SA067 (Int. Conf. on Heavy Electrons, 17-20 Sept. 2010, Tokyo, Japan)
9. "Magnetic properties of $NdFeO_3$ single crystal in the spin reorientation region"
Shujuan Yuan, Yabin Wang, Mingjie Shao, Fenfen Chang, Baojuan Kang, Yosikazu Isikawa, and Shixun Cao
J. Appl. Phys. 109, (2011) 07E141 ($55^{th}$ Annual Conf. on MMM, Atlanta, Georgia, USA, 14-18, November 2010)
10. "Critical behavior in a Kondo-screening partially-ordered antiferromagnet CePdAl"
Akira Oyamada, Tomomi Kaibuchi, Masahide Nishiyama, Tetsuaki Itou, Satoru, Maegawa, Yosikazu Isikawa, Andreas Dönni and Hideaki Kitazawa
J. Phys.: Conf. Ser. 320 (2011) 012067 (Int. Conf. on Frustration in Condensed Matter (ICFCM), 11-14 Jan. 2011, Sendai)

(3) プロジェクト成果（特許，起業，技術移転等）

今年度、発明委員会へ提出した発明届出書を以下に示す。
届出日：平成 23 年 11 月 25 日
代表発明者：西村克彦教授（理工学研究部 工学）
発明の名称：温度領域２～２５Ｋ近傍で有効な磁気冷凍材料および蓄冷材料
発明の概要：本発明は温度領域２～２５Ｋ近傍で有効な磁気冷凍材料および蓄冷材料を提供することであり、提案する磁気熱材料は組成式 $ErCr_2Si_2$ および $ErMn_2Si_2$ で表される物質である。

(4) プロジェクト成果の応用・効果・構想（起業計画，市場での応用・効果，特許化構想）

希土類元素の4f電子の自由度は、磁気双極子、四極子、八極子等の自由度がある。我々は、本年度、前項で示した新しい物質群の単結晶育成からスタートしそれらの基礎研究を開始した。これらの物質群は低温度領域で発現する多極子異常、低温度領域でのエントロピーの増大等により、その自由度を利用した新規デバイスの開発が可能である。

(5) 利用施設

- 極限環境先進材料評価システム：　利用内容は極低温、強磁場下での電気的・磁気的・熱的材料評価。測定の温度範囲は絶対温度0.5Kから300K。測定磁場は8テスラまで。利用頻度は約14日/月
- 高出力・高分解能X線回折システム：　粉末回折総合解析装置部、利用内容はCu-Ka X線粉末回折による構造解析、または、単結晶試料による結晶方位の決定。利用頻度は約10日/月