

希土類低次元伝導体 YNiC_2 の整合超格子構造 Commensurate Superlattice in Rare-Earth Low-Dimensional Conductor YNiC_2

前田裕之¹, 野村勝史¹, 阿井幸男¹, 近藤隆祐¹, 野上由夫^{1*}, 小林賢介², 熊井玲司²

¹岡山大学自然科学研究科, 〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Hiroyuki Maeda¹, Katsushi Nomura¹, Ai Yukio¹, Ryusuke Kondo¹, Yoshio Nogami^{1*},
Kensuke Kobayashi² and Reiji Kumai²

¹Okayama University, 3-1-1 Tsushimanaka, Kita, Okayama, 700-8500, Japan

² Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

希土類低次元伝導体 RNiC_2 は反転のない空間群 $Amm2$ の結晶構造を持つが (図 1), 低次元的なフェルミ面を反映して[1], 低温で多くの希土類元素 R について $(0.5 \sim 0.5 \ 0)$ の不整合 CDW による構造変調を起こし, 低温で 4f 電子の磁気秩序と競合する[2,3]。磁場印加によっても不整合 CDW は変化する[4,5]。 TbNiC_2 では $(0.5 \ 0.5 \ 0.5)$ の整合超格子構造も発生し CDW と競合する[3]。この整合超格子について我々は興味を持ち, 単結晶試料で系統的に構造を調べ, R=Dy から Er の RNiC_2 で超格子が形成されることを見出した。さらに 4f 電子を持たない YNiC_2 において, 室温から 270K では, 不整合 CDW が, それ以下では整合超格子構造 $(0.5 \ 0.5 \ 0.5)$ が観測され, 互いに競合していることを見出した。この整合超格子の成因を探るため, Photon Factory BL-8B で超格子構造解析を行ったので報告する。

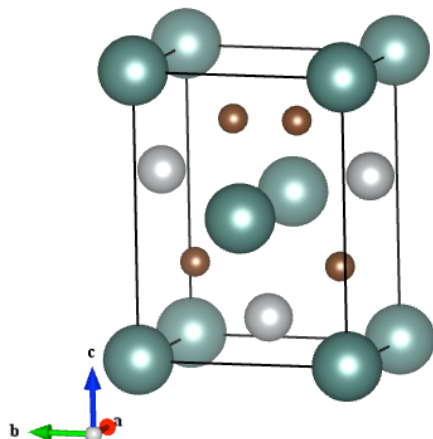


図 1 : RNiC_2 の基本構造

2 実験

$(0.5 \ 0.5 \ 0.5)$ の整合超格子構造の形成温度は 270K 付近と温度が高いので, 試料冷却は BL-8B に備え付けの窒素ガス吹き付け冷却装置にておこない, 試料に氷がつかない 135K から室温まで構造測定を行った。構成元素の吸収が少ない 0.75\AA の波長を使用し

た。吸収の効果を軽減するために数十ミクロンの試料を用い, 外形による吸収補正もおこなった。なお 2 個の試料について測定し, 一致する結果が得られたが, 以下では, 温度依存性を測定した一つの試料についての結果を主として報告する。

3 結果および考察

135K, 161K, 185K, 222K では室温で見られなかった波数位置 $(0.5 \ 0.5 \ 0.5)$ に, 多くの衛星反射が観測され, 整合超格子構造の形成を裏付けた。その強度は, ブラッグ反射の 1/100 程度の強度である。

超格子の対称性を決定するため消滅則を調べたが, 系統的な消滅則は見出されなかった。反射強度の対称性には興味深い結果が得られた。基本構造を反映するブラッグ反射強度には, 全温度で mmm のラウエ対称性が観測され, 超格子形成後も YNiC_2 の平均構造は斜方晶と見なせる。しかし衛星反射の反射強度には mmm のラウエ対称性は存在せず, a^* 軸について $2/m$ の対称性のみが観測された。これは超格子構造において, 斜方晶から a 軸方向にユニークな単斜晶に変化していることを意味する。

変調波数 $(0.5 \ 0.5 \ 0.5)$ から考えて, 対応する実空間の基本ベクトルは $a \pm b$, $b \pm c$, $c \pm a$ となる。元々の a 軸が直交軸となるように $(2b, -2a, c-b)$ という慣用格子を取り, 新しく b 軸ユニークな単斜晶を取った。

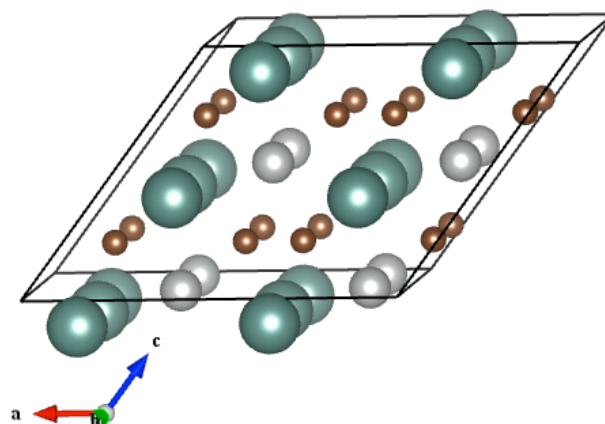


図 2 : YNiC_2 の整合超格子構造

これに C 底心を加味すると、元々の $a \pm b$ も基本ベクトルになり、 $(0.5 \ 0.5 \ 0.5)$ 波数と整合する超格子構造となる (図 2)。ここまでは衛星反射の波数およびラウエ対称性からほぼ一意に決定できる。

C 底心の単斜晶には $C2/m$, $C2/c$, $C2$, Cm , Cc の 5 種類の空間群があるが、基本構造 $Amm2$ の a 方向 (超格子のユニーク軸方向) には 2 回軸はなく、対称性が上昇しえないということから $C2/m$, $C2/c$, $C2$ は棄却できる。 Cm と Cc はいずれも対称性として可能である。これは基本構造の a 方向にはミラーがあること、超格子での c 映進対称に含まれる並進 $c/2$ は、基本構造で $c/2-b/2$ (A 面心) の並進対称に対応することのためである。しかし、詳細に構造を検討すると Cc は不適となる。というのも、基本構造で全原子はミラー上にあり自分自身に変換され、同様に超格子構造の Cm でも自分に変換されるが、 Cc の c 映進は同種原子の近傍に移動するが重ならないため、原子の分裂により不適となる。以上の考察から Cc ではなく Cm として構造解析をおこなった。

Cm の対称性で、直接法 Sir2008 を用い、ほとんどすべての原子が得られ、残りの原子はフーリエ合成により求めた。 Cm は反転対称の無い空間群であり、フラックパラメータも最適化した。また斜方晶から単斜晶への直交軸消失に伴うドメイン形成と、そのドメインからの反射について考慮した。その結果、各温度で 3000 点以上の反射点を用いて $R1$ は 4.5-5% であり、フラックパラメータは 0.2 程度、別ドメインからの寄与は 0.1 程度であった。

基本構造では $YNiC_2$ は $Z=2$ で対称操作が 8 のため、独立な原子は Y は $1/4$ 個、 Ni も $1/4$ 個、 C は $1/2$ 個であった。超格子構造形成の結果、格子体積が 4 倍、対称操作が半分の 4 に減少し、独立原子数は 8 倍になる。結果としてミラー上の Y は $4 \times 1/2$ 個、一般位置の Ni は 2 個、 C は 4 個になる。独立原子数の増加により原子間距離が分裂する。

Y 原子は室温構造の a 方向に最近接 $Y-Y$ 距離 3.575\AA を持つが、超格子構造でも a 方向に垂直なミラー上にあるため a 方向には移動できず、 135K では独立な 2 鎖とも 3.569\AA とわずかに収縮するのみである。 Y は A 面心にも位置し、室温では単一の $Y-Y$ 距離 3.770\AA を持つが、 135K では対称性の低下に伴い、 $3.689-3.846\text{\AA}$ の範囲で 8 つに分裂する。室温構造の $b-c$ 方向には距離が大きく交代し、差は片側の鎖で 0.157\AA 、もう片方で 0.147\AA で原子間距離の 4% 程度である。これらの二量体化の温度依存性を図 3 に示したが、 222K において原子の再配列は 75% 程度完了していることがわかる。しかし $b+c$ 方向の移動はかなり小さく、交代も $0.03-0.04\text{\AA}$ である。この非対称な Y の変位は単斜晶転移により可能になったもので、平均的には室温構造の A 面内ではほぼ $b-c$ 方向に約 $\pm 0.075\text{\AA}$ 移動する。これは $SmNiC_2$ の CDW の Sm の変位 [6] と方向は近く振幅は約 2.5 倍である。

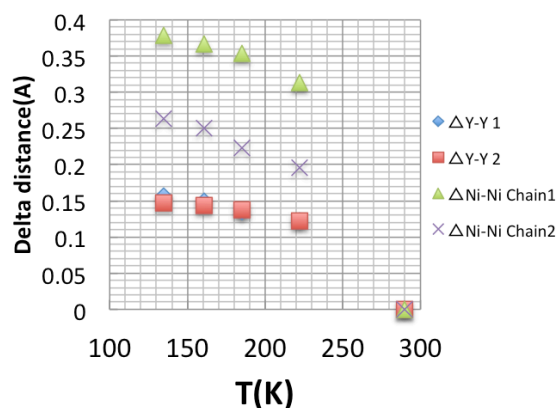


図 3 : $YNiC_2$ の原子二量体化の温度変化

原子変位は Ni でより顕著である。基本構造の a 方向の最近接鎖 $Ni-Ni$ (距離 3.575\AA) は、低温で独立な二鎖となり、その両鎖で主として a 方向の変位により交代が起こり、 135K では、 3.378\AA と 3.757\AA 、また 3.436\AA と 3.699\AA となり $Ni-Ni$ 二量体が形成される。その程度は、 $3.757 - 3.378 = 0.379\text{\AA}$ と 10%、 $3.699 - 3.436 = 0.263\text{\AA}$ と 7.4% と比較的大きい。この二量体化の温度依存性も図 3 に示した。CDW の Ni の変位 [6] と方向は近く、振幅は 2 倍弱である。

整合超格子は不整合 CDW よりもより低温で形成されるので、平均構造から計算された擬一次元的なフェルミ面の不安定性との関係は現時点で明確ではない。しかし整合超格子は CDW の周期ポテンシャルにより再構成したフェルミ面の不安定性とは強い関係はないであろう。というのは $YNiC_2$ では CDW が 270K で消失した後も、整合超格子は成長するからである。

不整合 CDW と整合超格子では、変調波数が異なるにもかかわらず、変位方向がほぼ同じであるのは興味深い。この両方ともが、 La などでは見られず、半径がより小さな希土類を含有する $RNiC_2$ でだけ見出されるのは、半径収縮により希土類元素周りの環境がルーズになり、原子変位が特定の方向に起こりやすくなった可能性がある。

不整合 CDW よりも変位が 2-2.5 倍大きいことから、整合超格子形成によるエネルギー変化は大きいと考えられる。その成因は不明であるが、 $YNiC_2$ の電子構造計算により解明される可能性がある。

参考文献

- [1] J. Laverlock *et al.*, *Phys. Rev. B* **80**, 125111 (2009).
 - [2] S. Shimomura *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 076404 (2009).
 - [3] S. Shimomura *et al.*, *Phys. Rev. B* **93**, 165108 (2016).
 - [4] N. Hanasaki *et al.*, *Phys. Rev. B* **85**, 092402 (2012).
 - [5] N. Yamamoto *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 123701 (2013).
 - [6] A. Wolfel *et al.*, *Phys. Rev. B* **82**, 054120 (2010).
- * nogami@science.okayama-u.ac.jp