

Gd 化合物で見つかった新種の電子スピン秩序現象 — スピン三量体のらせん秩序 —

松村 武¹, 中村 慎太郎², 壁谷典幸³, 落合明³¹ 広島大学大学院先端物質科学研究科² 東北大学金属材料研究所³ 東北大学大学院理学研究科

固体物理, 54 巻, 10 号, pp. 523-531 に掲載された記事の原稿.

1. はじめに

物質中の電子が互いに相互作用し、自発的な秩序構造が創り出される協力現象は実に多彩である。電子のスピンが同じ向きにそろって強磁性秩序や、互いに逆向きにそろって反強磁性秩序は、秩序構造自体は単純であっても、その起源となる電子間相互作用の詳細に立ち入ると、価電子軌道を媒介とする超交換相互作用であったり、伝導電子を媒介とするルーダーマン-キッテル-糟谷-芳田型 (RKKY) 相互作用であったり、物質によって、また結晶構造によって、実に多種多様な相互作用の機構がある。一方で、三角格子やカゴメ格子、あるいはパイロクロア格子のような格子上にスピンが配置され、反強磁性相互作用が働く場合、磁気フラストレーションという制限が加わることで、立方格子や正方格子のような対称性の高い結晶格子では見られない意外な側面が見えてくることもある。低温まで秩序が抑制されてスピン液体状態が形成されたり、秩序が起こる場合でも、たとえば三角格子では全体のつじつまを合わせようと互いに 120 度の角度を保った秩序構造が形成されたり、磁場中においても、単純な予想を覆す意外な秩序構造が量子効果によって現れたりする¹⁾。

d 電子系酸化物絶縁体でしばしばみられるように、複数の磁性イオンが磁気的なクラスターをなし、スピン多量体を形成する場合もある。たとえば、 CuGeO_3 におけるスピン二量体 (dimer) 形成がその典型であろう^{2,3)}。Cu が作る 1 次元鎖で隣り合う Cu の $S = 1/2$ スピンがペアとなって $S = 0$ の非磁性基底状態を形成することでエントロピーをゼロにする相転移がおこる。 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ は 2 次元直交ダイマー系と呼ばれ、結晶構造の段階で 2 個の Cu がペアを組んだ形になっており、これが低温で $S = 0$ のスピン二量体を形成する⁴⁾。また、 $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{MoO}_{12}$ という物質では、Cu 原子が三角クラスターをなしており、反強磁性相互作用で結ばれた 3 つの $S = 1/2$ スピンによる三量体 (Trimer) が低温で形成される⁵⁾。

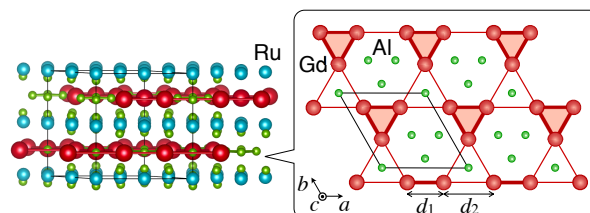
このような多量体の自己形成は d 電子系酸化物絶縁体では多くの例がみられるものの、 f 電子系希土類化合物では非常に稀である。唯一と言ってもよい例が YbAl_3C_3 におけるスピン一重項形成であろう^{6,7)}。三角格子をなす Yb^{3+} ($L = 3, S = 1/2, J = 7/2$) の f 電子状態が結晶場で二重項基底状態となり、それらが低温でペアを組んで二量体を形

成することで一重項基底状態となる。なぜ f 電子系で多量体形成が起こりにくいのかといえば、伝導電子が長距離の磁気相互作用をもたらすためであろう。短距離相互作用によって局所的なクラスターを形成するより、長距離相互作用によって遠方までの相関を発達させた秩序を選ぶのだと考えられる。

今回紹介する $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ は、このように稀有な中でも初めての f 電子系スピン三量体物質である。通常、スピン多量体というのは量子効果が重要な働きを担っているもので、上で紹介した例はいずれも $S = 1/2$ 、またはそれと等価とみなせる系で実現している。ところが、 Gd^{3+} のスピンは $S = 7/2$ という大きな値を持ち、量子スピンと呼ぶにはかなり大きい。それにもかかわらず、合成スピン $S = 21/2$ という量子力学的状態を形成するという意味では、ある種の驚きをもたらすものといえよう。さらに、 $S = 21/2$ となった三量体が三角格子をなし、それが低温で秩序化するとき、単純な想像から予想される 120 度構造ではなく、らせん秩序となる。 Gd^{3+} の合成軌道角運動量 L は 0 であるため、結晶場による磁気異方性が弱く、これは純粋に磁気相互作用を反映した秩序であると考えられる。

2. $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ におけるスピン三量体形成

図 1 に $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ の結晶構造 (六方晶空間群 $P6_3/mmc$) を示す。 $z = 1/4$ と $z = 3/4$ に Gd_3Al_4 の層、 $z = 0$ と $z = 1/2$ に Ru_4Al_8 の層があり、 c 軸方向に磁性層と非磁性層が並んだ積層構造になっている。 Gd_3Al_4 の層を c 軸方向からみると、Gd が作る格子はカゴメ格子を少し変形させた形になっていることがわかる。原子間距離 d_1 と d_2 が等しければ完全なカゴメ格子であるが、 $d_1 < d_2$ であることによって、最近接 Gd からなる三角クラスターが三角格子をなす

Fig. 1. $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ の結晶構造.

構造になっている。この物質系は他の希土類についても化合物が育成されており、主に磁気フラストレーション効果の観点から物性が研究されている⁸⁻¹⁴。

Gd₃Ru₄Al₁₂ についても多結晶試料を用いた物性報告は既にあったが、詳しい解釈にまでは至っていなかった¹⁵。そこで、単結晶試料を育成して基礎物性を詳細に測定し、検討した結果、最近接の Gd による三角クラスターで $S = 21/2$ のスピン三量体が形成されているのではないかと解釈に達した¹⁶。まずは、この結果について簡単に紹介しよう。

図 2 に示すのは、磁化率と逆磁化率の温度依存性である。破線は Gd のスピンを $S = 7/2$ とみなしたときの逆磁化率の傾きを表す。150 K 以上の高温領域では、逆磁化率がこの傾きによく一致していることから、Gd のスピンは $S = 7/2$ として振る舞っており、また、ワイス温度が 64 K であることから、強磁性相互作用が働いていると考えられる。しかし、130 K 付近から低温では、 $1/\chi$ が破線から外れていき、最終的には約 18 K で反強磁性秩序を示す。この約 130 K 以下での $1/\chi$ の傾きを、3 個の Gd が $S = 21/2$ の合成スピンを形成したものと仮定して計算した逆磁化率（一点鎖線）と比較してみると、よく一致しているように見える。これがスピン三量体の第一の根拠であるが、これだけで結論づけるのは難しいだろう。そこで、図 3 に示す磁気比熱から磁気エントロピーを見積もってみると、磁気転移温度で Gd モルあたり $(1/3)R \ln 22$ に近い値をとることがわかる。高温では $R \ln 8$ が得られるので、この結果は、磁気秩序を起こしているのは $S = 21/2$ となった Gd 三量体であることを強く示唆している。

より定量的な考察をするため、三量体のモデルハミルトニアンとして、

$$H = J(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3 + S_3 \cdot S_1)$$

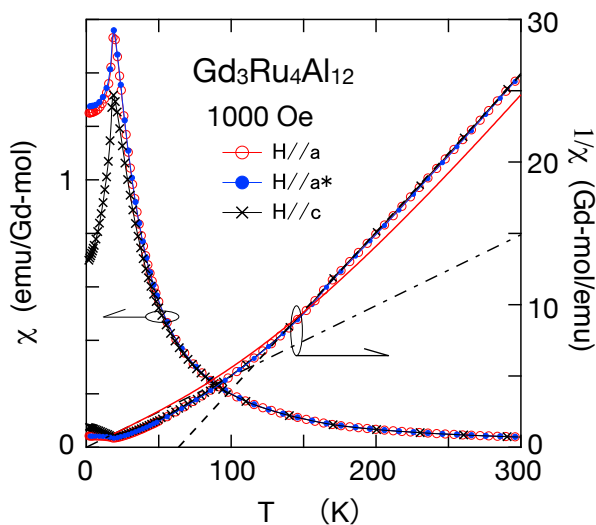


Fig. 2. Gd₃Ru₄Al₁₂ の磁化率 χ と逆磁化率 $1/\chi$ の温度依存性。¹⁶ 破線は Gd スピンを $S = 7/2$ とみなしたときの逆磁化率の傾き、一点鎖線は 3 つの Gd からなるクラスターを $S = 21/2$ の強磁性三量体とみなしたときの逆磁化率の傾きを表す。実線はスピン三量体モデルの固有状態を厳密に求めて計算した逆磁化率の温度変化。

を考えてみる。簡単のため、Gd クラスター間の相互作用は無視する。 J として強磁性的な 13.5 K を仮定し、固有状態を求めると、基底状態は $S = 21/2$ の 22 重項、第 1 励起状態は $S = 19/2$ の 20 重項で固有エネルギー $\epsilon_1 = 141.8$ K、第 2 励起状態は $S = 17/2$ の 18 重項で固有エネルギー $\epsilon_2 = 270$ K のようにエネルギー準位が分かれ、最高準位は $S = 1/2$ で $\epsilon_{10} = 810$ K となる。これを基に磁化率と比熱を計算すると、図 2 と図 3 に示す実線のようになる。これは見事な一致と言ってよいだろう。約 100 K にみられるブロードな比熱のピークは、分裂したエネルギー準位によるショットキー比熱である。 $S = 7/2$ のような巨大スピンであつてもちゃんと量子力学に従った合成スピン状態を形成するという事実はちょっとした驚きである。

3. 共鳴 X 線回折による 2 段逐次相転移の観測

約 18 K での転移をより詳細に測定すると、 $H//a$ では 18.5 K、 $H//c$ では 17.5 K で磁化率が折れ曲がり、 c 面内成分だけが秩序化した中間相があることがわかる。比熱の挿入図にも示されているとおり、たしかにこの転移は 2 段階の逐次相転移である。次は、これら中間相と低温相でどのような磁気秩序構造が実現しているのか、実験的に明らかにしたい。

磁気構造を調べる手段といえば中性子磁気回折である。ところが、Gd は 49700 barn という巨大な中性子吸収断面積を持つ元素であり、同位体で育成した試料で実験しないかぎり、中性子で磁気回折ピークを観測することは極めて困難である。一方、X 線には特定の元素だけ極端に条件が悪いといった特徴はない。また、共鳴散乱という手法を用いることで、磁気モーメントや電子軌道の秩序構造も、中性子回折と似た感覚で測定することができる¹⁷⁻¹⁹。次に、共鳴 X 線散乱・回折について簡単に説明したのち、Gd₃Ru₄Al₁₂ でどのように磁気構造が観測されたかを紹介

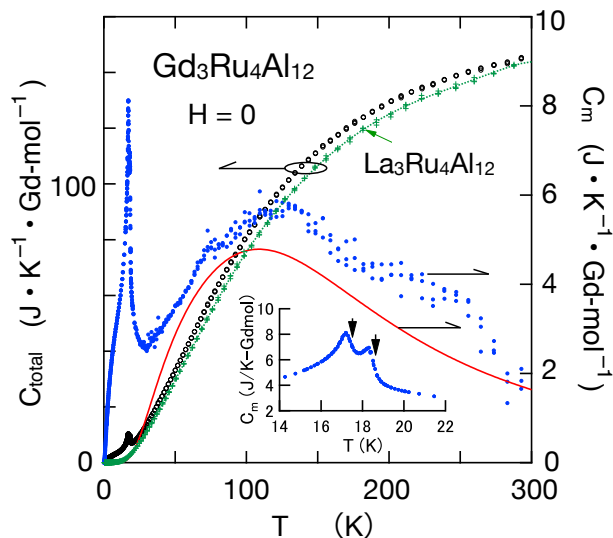


Fig. 3. Gd₃Ru₄Al₁₂ の比熱 C_{total} と、格子比熱として La₃Ru₄Al₁₂ の比熱を差し引いた磁気比熱 C_m の温度依存性。¹⁶ 実線はスピン三量体モデルの固有状態を厳密に求めて計算したショットキー型磁気比熱の温度変化。

する^{20,21)}.

3.1 共鳴 X 線散乱・回折

物質中における X 線の散乱は電子と電磁波との相互作用によって起こり、主として3つの散乱項からなる。第1に、電荷に対して電場が直接作用することで起こる通常のトムソン散乱があり、この散乱振幅は電子密度分布をフーリエ変換した $\rho(\mathbf{k})$ に比例する。 $\mathbf{\kappa} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ は X 線の散乱ベクトルである。結晶構造を調べる手段として一般に用いられているのがこの散乱項による回折である。第2に、電子のスピンの軌道磁気モーメントと電磁場との相互作用によって生じる磁気散乱がある。ただし、これは放射光の高強度 X 線を使えば観測可能であるものの、一般に強度は弱い。そして第3が、X 線のエネルギーが原子のエネルギー準位差(吸収端)に近くなったときに起こる共鳴散乱である。内殻電子が外殻の非占有軌道に励起されて中間状態となり、再び初期状態に戻るときに同じエネルギーの X 線を放出することで散乱が起こる。一般には電気十六極子までの多極子自由度に関する感受率があるが、ここで興味があるのは磁気双極子による共鳴散乱である。波数ベクトル \mathbf{k} 、偏光ベクトル $\boldsymbol{\varepsilon}$ の入射 X 線が、磁気モーメント \mathbf{m} による散乱でそれぞれ \mathbf{k}' 、 $\boldsymbol{\varepsilon}'$ となる場合の E1 遷移 ($2p \leftrightarrow 5d$) による共鳴散乱の散乱振幅 $F_{\boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{\varepsilon}'}$ は次のように表される。

$$F_{\boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{\varepsilon}'} = \alpha(\omega)(\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \mathbf{m} \quad (1)$$

ここで、 $\alpha(\omega)$ はエネルギー依存性を表し、単純には $1/(\hbar\omega - \Delta + i\Gamma)$ の形をしていると考えてよい。 Δ が共鳴エネルギーである。(1) で重要なのは、エネルギーを Δ に合わせることで、中間状態を形成する不完全殻の電子軌道だけを選択的に観測できる点だ。磁気秩序や軌道秩序のように、特定の電子軌道の電子が秩序化した状態の観測に威力を発揮する。

例えば、以下で述べる Gd の L_3 吸収端を使った E1 遷移での共鳴散乱では、Gd の $2p_{3/2}$ 軌道の電子を $5d$ に励起するプロセスを観測する。磁性を担っているのは $4f$ 電子であるから、E1 遷移では、交換相互作用によって $5d$ 軌道に生じたスピン分極を観測することで間接的に $4f$ を観測することになる。

実験で観測するのは上記の散乱波が強め合って生じる回折ピークである。電子系が逆格子ベクトル $\boldsymbol{\tau}$ で表される周期構造を持っているとき、ブラッグ条件 $\boldsymbol{\tau} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ を満たせば、その周期構造からの回折ピークが観測される。回折強度のエネルギー依存性や散乱前後での偏光状態の変化を調べ、 $F_{\sigma\sigma'}$ 、 $F_{\pi\sigma'}$ 、 $F_{\sigma\pi'}$ 、 $F_{\pi\pi'}$ の4つについて、できるだけ多くの情報を得て、モデル計算との比較から電子系に生じた秩序変数(スピン、軌道、多極子)を同定し、その周期構造を調べるのが共鳴 X 線回折である。

3.2 実験

低温磁場中での共鳴 X 線回折実験は、つくばにある高エネルギー加速器研究機構(KEK)放射光実験施設の BL-3A で行った。このビームラインでは、通常の4軸回折計を用

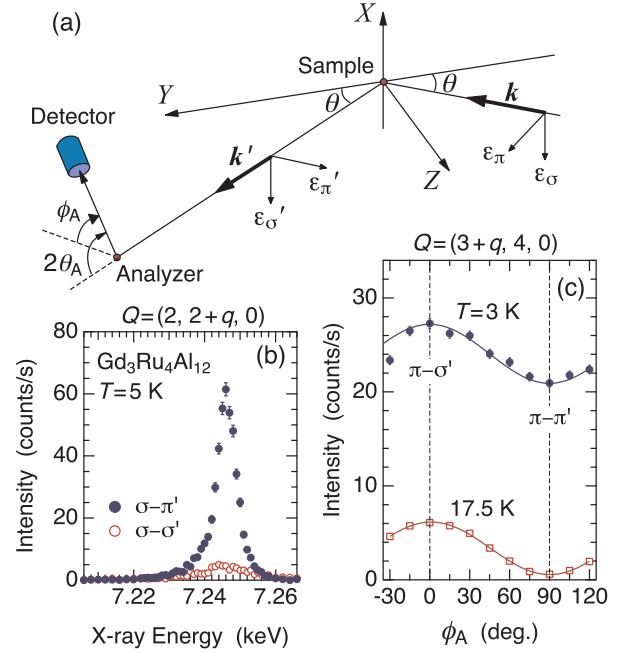


Fig. 4. (a) 共鳴 X 線回折実験の配置図。(b) 散乱ベクトル $(2, 2+q, 0)$ での磁気ブラッグ回折強度のエネルギー依存性²⁰⁾。入射 X 線は σ 偏光。(c) 共鳴エネルギーにおける磁気ブラッグ回折強度のアナライザ角度 ϕ_A 依存性。入射 X 線は π 偏光。 $\phi_A = 0^\circ$ のとき $\pi\text{-}\sigma'$ 、 $\phi_A = 90^\circ$ のとき $\pi\text{-}\pi'$ 散乱過程を観測する。

いた無磁場での実験のほか、縦磁場 8 テスラの超伝導マグネットを搭載した大型の 2 軸回折計も運用されている。また、散乱 X 線の偏光解析だけでなく、入射側では移相子を使った円偏光ビームの利用も可能で、低温、磁場中での各種相転移現象の観測のために必要な要素がそろっている。本実験の配置図を図 4(a) に示す。図 4(b) は磁気反射が観測される波数 $\mathbf{q} = (q, 0, 0)$ ($q \sim 0.27$) に相当する散乱ベクトル $\mathbf{Q} = (2, 2.27, 0)$ での強度のエネルギー依存性である。ちょうど入射する X 線のエネルギーが Gd の $2p_{3/2}$ - $5d$ 遷移に相当する 7.246 keV になったとき、共鳴条件が満たされて強度が最大になる。また、入射 X 線が σ 偏光のとき、散乱後は π 偏光に変化していることが偏光解析からわかる。これは式 (1) のとおりの結果であり、磁気散乱であることを示す。 $\sigma\text{-}\sigma'$ での強度がわずかに見えているのは、アナライザとして使っている Cu-220 反射での $2\theta_A$ がぴったり 90° でないことによる $\sigma\text{-}\pi'$ からの漏れである。

さて、共鳴 X 線散乱の威力の一つに、磁気モーメントの成分秩序が起こっている場合、比較的容易にそれを見出せる点がある。散乱振幅の $(\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \mathbf{m}$ と図 4(a) をよく見比べてみると、入射偏光を π にしたとき、 $\pi\text{-}\sigma'$ の散乱過程は散乱面である YZ 面内の磁気モーメント成分を観測するのに対し、 $\pi\text{-}\pi'$ の散乱過程は散乱面と垂直な X 方向の磁気モーメント成分を観測する。従って、結晶の c 軸を鉛直上向きにセットして実験すれば、 c 軸成分と c 面内成分とを分離した測定が可能になる。

それをふまえて図 5(a) の温度変化の結果をみてみよう。 $\pi\text{-}\sigma'$ は 18.5 K で強度が消失するのに対し、 $\pi\text{-}\pi'$ は 17.5 K

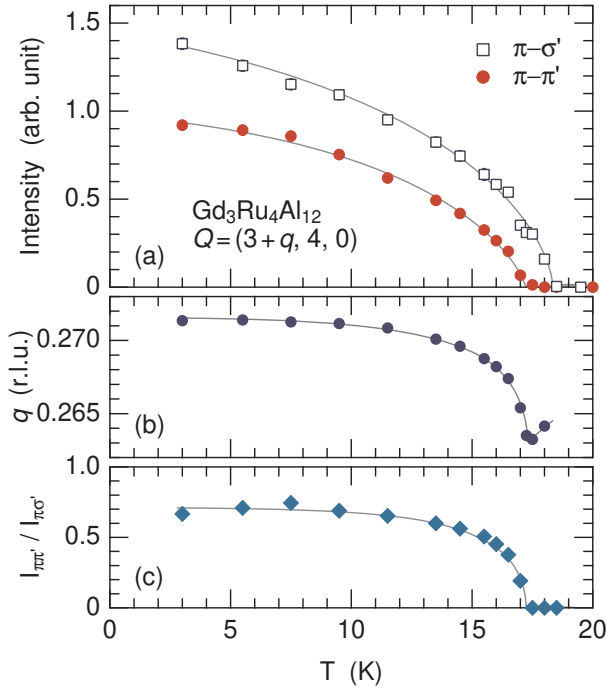


Fig. 5. (a) π - π' および π - σ' 散乱過程での磁気ブラッグ回折強度の温度依存性²⁰⁾. 入射 X 線は σ 偏光. (b) 伝播ベクトル $\mathbf{q} = (q, 0, 0)$ の磁気秩序における波数 q の温度依存性. (c) π - π' での回折強度と π - σ' での回折強度の比の温度依存性.

で消失する. X 線回折によるこの結果は, $\mathbf{q} = (0.27, 0, 0)$ という伝播ベクトルで変調する磁気構造が, 中間相ではまだ c 軸成分を持っておらず, 低温相に入ったところで c 軸成分を持ち始めるということを示しており, これは磁化率の測定結果から予想されていたことと一致している. ミクロな構造的視点から直接それが実証されたことになる.

図 5(b) は回折ピーク位置を詳しく測定して得られた波数 q の温度依存性である. 奇妙なことに, 中間相では q は降温とともに減少し, 低温相に入ると逆に上昇する. また, 低温相での温度変化はちょうど秩序変数の発達のような波数の温度変化は GdSi や $\text{GdRu}_2\text{Al}_{10}$ などでも見られており^{23,24)}, 格子非整合な秩序を示す Gd 化合物ではよく見られる現象のようである. これは, 局在スピンの秩序が発達すると, 相互作用を伝える伝導電子のスピンにも波数 \mathbf{q} の変調が現れ, ちょうど $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ を満たす波数 \mathbf{k} の電子状態にギャップ形成などの変調をもたらし, それが RKKY 相互作用に対応する $\chi(\mathbf{q})$ の変化となってフィードバックされることで, 波数の温度変化となって現れたものと考えられる²⁵⁾. いずれにせよ, もともと軌道角運動量がゼロで結晶場を通じた格子系との結合が弱いことにより, 本来の磁気相互作用そのものが持つ特徴が純粹に現れたのだと考えられる.

4. らせん磁気構造

4.1 規約表現を使った候補のしぼりこみ

では, $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ の磁気構造はどのようになっているのだろうか. これまでの実験結果と矛盾しない構造を導き出したい. 磁気構造は一般に, 位置ベクトル \mathbf{l} にある単位格子内で d 番目の Gd 原子の磁気モーメントを μ_{ld} とすると,

$$\mu_{ld} = \sum_j \{m_{d,q_j} e^{iq_j \cdot \mathbf{l}} + m_{d,q_j}^* e^{-iq_j \cdot \mathbf{l}}\} \quad (2)$$

の形に書ける. ここで, $m_{d,q_j} = a_{d,q_j} + ib_{d,q_j}$ は磁気構造を表す波数 \mathbf{q}_j に対するフーリエ成分であり, 互いに直交するベクトル a_{d,q_j} と b_{d,q_j} のいずれもがゼロでない場合, らせんやサイクロイドなどの構造になる. j は等価な波数 \mathbf{q} に付けられる番号であり, 複数の波数 \mathbf{q} の重ね合わせで表されるマルチ \mathbf{q} 構造を表すときに必要である. $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ の $\mathbf{q} = (q, 0, 0)$ の場合, $\mathbf{q}_1 = (q, 0, 0)$, $\mathbf{q}_2 = (0, q, 0)$, $\mathbf{q}_3 = (q, -q, 0)$ の 3 つが等価な \mathbf{q} となるから, 可能性としてはシングル \mathbf{q} , ダブル \mathbf{q} , トリプル \mathbf{q} のケースがあり得る.

マルチ \mathbf{q} であろうとシングル \mathbf{q} であろうと, ゼロ磁場ではすべてのピークが観測されて区別がつかない. そこで, 通常は磁場をかけて強度がどう変わるかを調べて, どのケースが当てはまるかを判断する. その測定の結果, 磁場と平行な波数ベクトルのピークだけが生き残り, 他は消失することがわかった. これは, 波数 $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3$ で表される別々のシングル \mathbf{q} 秩序が磁気ドメインを形成していることを示している. エネルギー的に不利なドメインは磁場で消失するのである.

単位格子には 6 個の Gd 原子があるので, シングル \mathbf{q} 構造の場合, $d = 1 \sim 6$ についての $m_{d,q}$ を決める必要がある. 完全にフリーにすると 18 個のパラメータが必要だ. しかし, 限られたデータから 18 個のパラメータを何の条件もなく決めるのは非常に困難である. そこで, この結晶構造と, $\mathbf{q} = (q, 0, 0)$ という波数ベクトルとから, 対称性で許される $m_{q,d}$ とはどのようなものかを群論の規約表現として表したものをを用いる. これも全部で 18 種類あるが, 強磁性スピン三量体の考え方に合うよう, 最近接の Gd 三角クラスターでなるべく大きな合成スピンの作れるものを候補として残し, 他は除外する. 残った候補の一部を図 6(a) に示す. たとえば, $\Sigma_3^{(1)}$ と $\Sigma_3^{(3)}$ を組み合わせると b 軸方向にそろった強磁性クラスターを作ることができる. また, $\Sigma_4^{(1)}$ と $\Sigma_4^{(2)}$ を組み合わせると, c 軸方向にそろった強磁性クラスターができる. そして, これらを組み合わせ, $\mathbf{q} = (q, 0, 0)$ で伝播する構造を式 (2) に従って作ると, 図 6(b) に示すような, a^* 軸方向に伝播するらせん磁気構造ができあがる. 図 4(c) の実線はこうして考えられたらせん秩序をもとに強度を計算した結果であり, 実験結果をよく説明できている. もちろん, a 軸方向の強磁性成分を持つ構造もあり, $\Sigma_4^{(1)}$ - $\Sigma_4^{(2)}$ による c 軸成分と組み合わせると, サイクロイド構造ができあがるのだが, そうすると図 4(c) の結果が計算と合わない. 数少ない実験データとの比較とはいえ, 矛盾なく説明できているという結果は, 仮定とし

うな創発的秩序は基本的にはスピン間に角度をつけてらせん秩序を形成しようとする働きと磁場中でスピンを強磁性的に揃えようとする働きの競合によって起こると考えられ、最近では、特に結晶構造がカイラルでなくても起こり得るのではないかと指摘がこの $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ および Gd_2PdSi_3 についてなされている^{30,31}。また、数値計算でもそのような状態が見出されている³²。 f 電子系と d 電子系で類似の現象として観測されるものの、決定的に違っているのは秩序をなす周期構造の長さスケールである。 d 電子系は数十 nm のスケールをもつ長周期構造を基本とするのに対し、 f 電子系の長さスケールは数 nm と短い。

最後に、本稿で紹介したような研究では、放射光施設での多軸回折計を用いた実験が重要な役割を担っていることについても言及しておきたい。直径 1mm 以下のビームを用いた微小試料での測定、高い空間分解能、偏光解析による秩序変数の同定、エネルギー可変で吸収端を用いた元素選択的測定など、放射光 X 線の特徵と測定対象とがうまくマッチすれば、中性子回折を凌駕する結果も得ることができる。特に Gd のように中性子を強力に吸収する元素が含まれる場合、中性子に対する X 線の優位性は増す。Gd 同位体で育成した試料を用いないかぎり、本研究で得られた結果を中性子で出すことは不可能であろう。一方で、多数の反射点での強度比からあまりモデルに頼らずに磁気構造を決定したり、 $0.1\mu\text{B}$ オーダーの極めて小さな磁気モーメントの秩序を観測したり、非弾性散乱で磁気励起を測定したりといったことは、やはり中性子に優位性がある。両手法は相補的なものであり、その関係が発展することで磁性研究も進化すると期待される。広大な測定空間からねらいを一つにしぼって測定するという意味では、放射光施設での多軸回折計に相当するのが中性子三軸分光器であり、こちらは既に 50 年以上に渡って今も最前線で利用され続けている。放射光施設においても、多軸回折計が今後も基盤設備の一つとして長く使い続けられることが固体物理学の進歩のためには重要である。

謝辞 本研究は科学研究費補助金 (18K187370A) による補助を受けて行われた。放射光実験は高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設での一般課題 (課題番号 2018G039) を通じて行われた。日本学術振興会研究拠点形成事業 (Core-to-core) A によるサポートを受けた。

- 1) T. Nikuni and H. Shiba: J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 3268.
- 2) M. Hase, I. Terasaki and K. Uchinokura: Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 3651.
- 3) K. Hirota, D. E. Cox, J. E. Lorenzo, G. Shirane, J. M. Tranquada, M. Hase, K. Uchinokura, H. Kojima, Y. Shibuya and I. Tanaka: Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 736.
- 4) H. Kageyama, K. Yoshimura, R. Stern, N. V. Mushnikov, K. Onizuka,

- M. Kato, K. Kosuge, C. P. Slichter, T. Goto and Y. Ueda: Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 3168.
- 5) M. Azuma, T. Okada, M. Takano, D. A. Vander Griend, K. R. Poeppelmeier, Y. Narumi, K. Kindo, Y. Mizuno, and S. Maekawa: Phys. Rev. B **62** (2000) R3588.
- 6) A. Ochiai, T. Inukai, T. Matsumura, A. Oyamada and K. Katoh: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 123703.
- 7) Y. Kato, M. Kosaka, H. Nowatari, Y. Saiga, A. Yamada, T. Kobiyama, S. Katano, K. Ohoyama, H. S. Suzuki, N. Aso and K. Iwasa: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 053701.
- 8) R. Troć, M. Pasturel, O. Tougaard, A. P. Sazonov, A. Gukasov, C. Sułkowski, and H. Noël: Phys. Rev. B **85** (2012) 064412.
- 9) S. Nakamura, S. Toyoshima, N. Kabeya, K. Katoh, T. Nojima, and A. Ochiai: JPS Conf. Proc. **3** (2014) 014004.
- 10) S. Nakamura, S. Toyoshima, N. Kabeya, K. Katoh, T. Nojima, and A. Ochiai: Phys. Rev. B **91** (2015) 214426.
- 11) D. I. Gorbunov, M. S. Henriques, A. V. Andreev, A. Gukasov, V. Petříček, N. V. Baranov, Y. Skourski, V. Eigner, M. Paukov, J. Prokleška, and A. P. Gonçalves: Phys. Rev. B **90** (2014) 094405.
- 12) D. I. Gorbunov, M. S. Henriques, A. V. Andreev, V. Eigner, A. Gukasov, X. Fabrèges, Y. Skourski, V. Petříček, and J. Wosnitza: Phys. Rev. B **93** (2016) 024407.
- 13) D. I. Gorbunov, T. Nomura, I. Ishii, M. S. Henriques, A. V. Andreev, M. Doerr, T. Stöter, T. Suzuki, S. Zherlitsyn, and J. Wosnitza: Phys. Rev. B **97** (2018) 184412.
- 14) I. Ishii, T. Mizuno, K. Takezawa, S. Kumano, Y. Kawamoto, T. Suzuki, D. I. Gorbunov, M. S. Henriques, and A. V. Andreev: Phys. Rev. B **97** (2018) 235130.
- 15) V. Chandragiri, K. K. Iyer, and E. V. Sampathkumaran: J. Phys.: Condens. Matter **28** (2016) 286002.
- 16) S. Nakamura, N. Kabeya, M. Kobayashi, K. Araki, K. Katoh and A. Ochiai: Phys. Rev. B **98** (2018) 054410.
- 17) 有馬孝尚, 村上洋一: 固体物理 **37** (2002) 615.
- 18) 松村武, 中尾裕則, 廣田和馬: 固体物理 **37** (2002) 653.
- 19) T. Matsumura, H. Nakao, and Y. Murakami: J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 021007.
- 20) T. Matsumura, Y. Ozono, S. Nakamura, N. Kabeya and A. Ochiai: J. Phys. Soc. Jpn. **88** (2019) 023704.
- 21) H. Amitsuka: JPSJ News and Comments 16 (2019) 06.
- 22) C. Detlefs, A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield, B. K. Cho, J. P. Hill and D. Gibbs: Phys. Rev. B **53** (1996) 6355.
- 23) Y. Feng, D. M. Silevitch, J. Wang, A. Palmer, N. Woo, J.-Q. Yan, Z. Islam, A. V. Suslov, P. B. Littlewood, and T. F. Resenbaum: Phys. Rev. B **88** (2013) 134404.
- 24) T. Matsumura, T. Yamamoto, H. Tanida, and M. Sera: J. Phys. Soc. Jpn. **86** (2017) 094709.
- 25) J. Jensen and A. R. Mackintosh, *Rare Earth Magnetism* (Clarendon Press, Oxford, 1991).
- 26) T. Inami, N. Terada, H. Kitazawa, and O. Sakai: J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 084713.
- 27) T. Matsumura, Y. Kita, K. Kubo, Y. Yoshikawa, S. Michimura, T. Inami, Y. Kousaka, K. Inoue and S. Ohara: J. Phys. Soc. Jpn. **86** (2017) 124702.
- 28) M. Kakihana, D. Aoki, A. Nakamura, F. Honda, M. Nakashima, Y. Amako, S. Nakamura, T. Sakakibara, M. Hedo, T. Nakama and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. **87** (2018) 023701.
- 29) K. Kaneko, M. D. Frontzek, M. Matsuda, A. Nakao, K. Munakata, T. Ohhara, M. Kakihana, Y. Haga, M. Hedo, T. Nakama, and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. **88** (2019) 013702.
- 30) M. Hirschberger, T. Nakajima, S. Gao, L. Peng, A. Kikkawa, T. Kurumaji, M. Kriener, Y. Yamasaki, H. Sagayama, H. Nakao, K. Ohishi, K. Kakurai, Y. Taguchi, X. Yu, T. Arima, and Y. Tokura: arXiv:1812.02553.
- 31) T. Kurumaji, T. Nakajima, M. Hirschberger, A. Kikkawa, Y. Yamasaki, H. Sagayama, H. Nakao, Y. Taguchi, T. Arima, and Y. Tokura: arXiv:1805.10719.
- 32) T. Okubo, S. Chung and H. Kawamura: Phys. Rev. Lett. **108** (2012) 017206.