

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 27 日現在

機関番号：14501

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2008～2012

課題番号：20102002

研究課題名（和文）純良単結晶育成とドハース・ファンアルフェン効果によるフェルミ面の研究

研究課題名（英文）Fermi Surface Study by Single Crystal Growth and de Haas-van Alphen Effect

研究代表者

播磨 尚朝 (HARIMA HISATOMO)

神戸大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：50211496

研究成果の概要（和文）：

f 電子系化合物は、比較的局在性の強い *f* 電子と結晶中を自由に動き回っている伝導電子とが混成し、その結果、重い電子系、多極子秩序、異方的超伝導など特色ある物性が発現する。本研究では、新奇物質の開発や希釈系を合成して、ドハース・ファンアルフェン (dHvA) 効果による実験とバンド理論を用いることによるフェルミ面の性質の解析を通じて、重い電子系の多様さと重い電子が形成される様子を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

In the *f*-electron compounds, conduction electrons moving around freely in the crystal hybridize relatively localized *f*-electrons, to bring very interesting and distinctive properties, such as heavy electron, multipole ordering, and anisotropic superconducting. In this research, we have performed Fermi surface study for synthesized diluted samples and new novel materials, combined with band theory and de Haas-van Alphen measurement, to clarify how the heavy fermions are born and a variety of heavy electron system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	25,000,000	7,500,000	32,500,000
2009年度	30,500,000	9,150,000	39,650,000
2010年度	29,800,000	8,940,000	38,740,000
2011年度	22,700,000	6,810,000	29,510,000
2012年度	21,300,000	6,390,000	27,690,000
総計	129,300,000	38,790,000	168,090,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：強相関電子系、結晶育成、電子構造、低温物性、磁性、量子臨界点、フェルミ面、超伝導

1. 研究開始当初の背景

(1) 本研究が研究対象とする *f* 電子系化合物の中には、比較的局在性の強い *f* 電子と結晶中を自由に動き回っている伝導電子とが混成した結果、重い電子状態や異方的超伝導など特色ある物性が発現するものがある。この

多彩な現象は、基本的に Ruderman-Kittel-槽谷-芳田 (RKKY) 相互作用と近藤効果の拮抗で生まれると考えられている。

(2) もしも、近藤効果が RKKY 相互作用に打ち勝てば、周期的に配列した近藤状態は *f* 電子を反映した幅の狭いバンドを形成し非磁性

の重い電子系となる。この重い電子系の代表的な典型物質は、電子比熱係数 $1600\text{mJ/K}^2\cdot\text{mol}$ の CeCu_6 である。ドハース・ファンアルフェン (dHvA) 効果の実験によって、 CeSn_3 や CeRu_2Si_2 のフェルミ面の性質が実験的に決定され、 f 電子の存在しない LaSn_3 や LaRu_2Si_2 の実験結果と比較し、かつバンド計算と対比しながら、非常に重くなった有効質量を除けば、 f 電子を遍歴するとしてバンド描像がこの種の非磁性の重い電子状態を記述するのに最も良い出発点となることが明らかになっている。

(3) しかしながら、磁気秩序状態と非磁性の重い電子状態が移り変わる量子臨界点近傍の電子状態は未解明な部分も多く、特に近年、反強磁性状態において f 電子が遍歴的であるか局在的であるか、また、非磁性状態において超伝導にからんだ価数転移が存在の有無について大きな議論を呼んでいる。

(4) 新物質の探索を含め、圧力、磁場、温度、希釈系における多様な重い電子系の研究が必要である。

2. 研究の目的

(1) 希土類、ウラン、超ウランの系統的なフェルミ面の研究を通して、 f 電子系の普遍性と多様な描像を明らかにする。

(2) 重い電子形成に関わる f 電子の役割を、温度、磁場、圧力をパラメータとして明らかにする。

(3) 磁気秩序温度を外部から圧力を加えてゼロにすることが実験的に可能であり、例えば反強磁性体は常磁性体になる。この磁気秩序温度がゼロになる量子臨界点でフェルミ面の性質がどう変貌するかを明らかにする。

(4) 非フェルミ液体の性質は、磁気秩序寸前、あるいは重い電子系の形成途上での性質と思われるが、このような電子状態で出現する超伝導とその電子状態の性質を明らかにする。

(5) 結晶に反転対称性のない化合物のフェルミ面の性質と、そこに出現する新しいタイプの超伝導の性質を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 新奇 f 電子系化合物の探索を行う。これらのフェルミ面の研究を実験・理論双方から行う。

(2) 重い電子系の特徴の温度、磁場、圧力変化の測定と解析を行う。

(3) 量子臨界点付近のフェルミ面の性質の測定と解析を詳細に行う。

(4) 量子臨界点近傍で発現する超伝導状態の熱力学量の測定や磁場下でのフェルミ面の測定と

先積を行う。

(5) 結晶に反転対称性のない結晶の電子状態を調べ、結晶の対称性と電子構造の相関や電子構造の類似性などに着目して解析する。

(6) 混晶系あるいは希釈系を用いた研究も行う。

これらの点について、物質開発は国内で行うが、測定に関しては必要に応じて海外の研究施設を利用する。また、私学術領域内の他の研究グループへ随時試料の提供を行う。

4. 研究成果

(1) 新しい化合物の育成と物性同定の研究を以下のように行った。ウラン系と価数揺動系が期待される Eu 化合物について重点的に物質開発と物性の同定を行った。今後、Eu 化合物系で圧力下の実験などで新奇物性が発見されると期待される。

① f 電子間の距離が著しく長い RCd_{11} (R: La, Pr, Nd, Sm)、 NpCd_{11} 、 $\text{UT}_2\text{Zn}_{20}$ 、 $\text{UT}_2\text{Al}_{10}$ (T は遷移金属)、ウラン系で In を含む初めての 115 化合物 URhIn_5 などの単結晶の育成に成功して物性測定を行なった。 NpCd_{11} では、その物性が結晶場分裂と一重項基底状態の形成によって理解できる事を示し、局在的 $5f$ 電子の特徴を明らかにした。

② 新奇超伝導体 NpPd_5Al_2 の超伝導特性を詳細に調べるために、超ウラン化合物用比熱測定装置を開発し、上部臨界磁場における電子比熱係数の極めて大きなとびを観測し、この系の異常な超伝導・常伝導特性を明らかにした。

③ 重い電子系反強磁性体として知られる UCd_{11} とその参照化合物 ThCd_{11} の純良単結晶を育成し、比熱と dHvA 効果の測定から、約 $500\text{mJ/K}^2\cdot\text{mol}$ の約 9 割が磁気比熱であり、電子比熱は 1 割程度であるが、それでも ThCd_{11} の約 10 倍である。

④ ウランカルコゲナイド半導体 $\beta\text{-US}_2$ で、 $5f$ 電子系としては非常に珍しい局在的磁性を観測した。

⑤ 価数揺動系が期待される Eu 化合物で純良単結晶を育成し物性を調べた。具体的には EuGa_4 、 EuAl_4 、 EuSn_3 、 EuBi_3 、 EuCd_{11} 、 EuRu_2P_2 、 EuNi_2Ge_2 などの Eu が 2 価の Eu 化合物の純良単結晶を育成し、dHvA 効果と磁化過程を研究した。フェルミ面に関しては、対応する Sr 化合物のバンド計算によって dHvA の実験結果は良く説明できることを示した。

⑥ 加圧下での EuGa_4 と常圧の EuAl_4 で CDW の出現を見出した。この CDW は SrAl_4 でも見出され、CDW 出現に好条件のフェルミ面を明らかにした。

(2) URu_2Si_2 の隠れた秩序に関する理論的・実験的研究を行い、秩序状態の理解に向けて大きく貢献した。

① URu_2Si_2 における 17.5K の非磁性相転移は 25 年間にわたって秩序変数が同定されずに隠れた秩序と呼ばれていたが、空間群の群論的考察によりこの秩序状態が格子歪みと結合しない電子間相互作用に起因した新奇な電荷秩序状態であることを提案した (図 1 参照)。

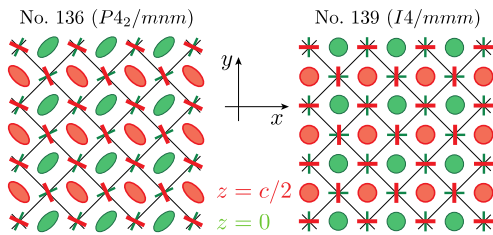


図 1 提案された URu_2Si_2 の隠れた秩序状態 (左) と無秩序状態 (右)。

② URu_2Si_2 の隠れた秩序に関して、高純度単結晶の育成とこれを用いた物性測定が進展した。新学術領域の他班と共同で超高分解能光電子分光や精密磁気トルク測定を行い、転移温度以下での物性の変化を見だし、隠れた秩序変数の解明へと進展した。

③ URu_2Si_2 について、純良単結晶を用いた物性測定が進展し、高圧下での電気抵抗測定などから、隠れた秩序相での常伝導状態の電子の異常散乱と超伝導機構が密接に関係していることを見いだした。

④ URu_2Si_2 の参照物質の ThRu_2Si_2 の純良単結晶育成に成功した。詳細な物性測定は今後の課題である。

(3) 典型的な重い電子系化合物 CeRu_2Si_2 の希釈系の研究を行い、世界で初めて、重い電子状態が形成される様子を明らかにした。

① $\text{CeRu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ は f 電子が局在する強磁性体から Si 濃度の増加とともに反強磁性-常磁性の重い電子系へと変化するが、 c 面内に磁場を加え、 dHvA 効果の測定から有効質量とフェルミ面の変化を調べた。 dHvA 信号は強磁性-反強磁性相境界で大きく変化する。一方、量子臨界点近傍では、有効質量が増強されるが周波数に不連続的な変化が見られないことを明らかにした。

② $\text{CeRu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ および $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Ru}_2\text{Si}_2$ の輸送現象測定により、磁気秩序状態で磁気揺らぎに加えて、電荷揺らぎによるものと思われる異常が輸送現象、 dHvA 効果の信号強度に見出された。また、この系の Ge または Ce 濃度、

温度、磁場の関数として磁気相図を詳細に明らかにし、この系では量子 3 重臨界点が存在しないこと、また、この系ではメタ磁性量子臨界点は濃度変化だけでは到達できないことを明らかにした。

③ $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Ru}_2\text{Ge}_2$ で濃度依存性の実験から、この系は低濃度側でいったん形成された遍歴的な重い電子が、強磁性秩序の形成とともに連続的に変化し、最終的に f 電子が局在し軽い電子を持つ強磁性 CeRu_2Ge_2 となることを明らかにした。

④ $(\text{Ce}_x\text{La}_{1-x})\text{Ru}_2\text{Si}_2$ の低濃度試料 $x = 0.02$ において、近藤温度程度の高温から近藤一重項状態が形成される低温に至るまで、フェルミ面の温度変化の連続的観測に初めて成功し (図 2 参照)、高温では局在的であった f 電子が、温度の降下とともに遍歴的となり、最低温では重い遍歴的電子が形成されていることを明らかにした。

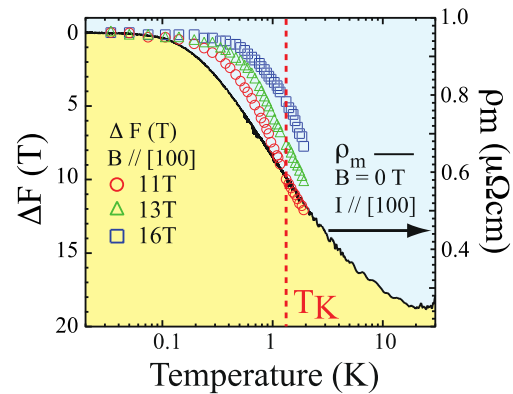


図 2 $(\text{Ce}_{0.02}\text{La}_{0.98})\text{Ru}_2\text{Si}_2$ の電気抵抗の温度変化 (LaRu_2Si_2 の寄与を除いてある) と 3 つの磁場における ω と呼ばれるフェルミ面の振動数の温度変化。

(4) Yb 系の研究を推進し、 Yb 系化合物で重い電子系や量子臨界現象を見いだして、物性を明らかにした。

① $4f$ 電子の価数が降温とともに変わることから知られる価数揺動物質 YbCu_2Si_2 と 2 価の YbCu_2Ge_2 の純良単結晶を育成し、ドハース・ファンアルフェン (dHvA) 効果の実験からフェルミ面の性質を詳細に決定し、両物質の違いも明らかにされた。 YbCu_2Si_2 では $30\sim 40m_0$ のサイクロトロン質量を持つ重い伝導電子が検出された。その結果は $\text{LDA}+U$ 法に基づくエネルギーバンド計算の結果と比較し、 YbCu_2Si_2 における $4f$ 電子の電子相関の重要性が明らかになった。

② Yb 系立方晶の重い電子系 $\text{YbT}_2\text{Zn}_{20}$ (T : Co , Rh , Ir) の単結晶育成に成功し、メタ磁性転移を見出した。例えば $\text{YbIr}_2\text{Zn}_{20}$ では $H_m=10\text{T}$

でメタ磁性転移が起き、サイクロトロン有効質量、電気抵抗のA値、あるいは比熱係数C/Tは、転移磁場 $H_m=10T$ でピークを持つことを見出した。これは、ネール点 T_N に変わって、Yb化合物ではメタ磁性の転移磁場 H_m が電子状態を変える指標となることを示唆している。

③重い電子系の典型物質CeCu₆を遙かに超える8000 mJ/(K²·mol)の電子比熱係数を持つYbCo₂Zn₂₀において、磁場を立方晶の<111>に加えたとき、Yb化合物でははじめての磁場誘起四極子秩序を発見した。

④Yb化合物の物質開発に取り組み、YbPd₅Al₂(磁気秩序のない常磁性)、YbPdGe(強磁性)、パウリ常磁性体YbCoIn₅とYbIrIn₅などの単結晶を育成し、研究を推進させた。

(5) 反転対称性のない重い電子超伝導体の研究を行い、さらに多様な対称性の物質を合成してフェルミ面の研究などを行い、結晶中のスピン軌道相互作用の役割などを明らかにした。スピン軌道同相互作用の微視的起源を定量的に明らかにする研究は、海外でも行われておらず、極めて重要である。

①圧力下の物性研究：反強磁性体であるCeIrSi₃、CeCoGe₃、CeIrGe₃はそれぞれ約2、7、25GPaの圧力下で磁気秩序が消滅し、重い電子系超伝導体になることを圧力下電気抵抗測定から明らかにした。

②量子臨界点近傍での電子状態とフェルミ面の変貌：結晶反転対称性を持たない圧力誘起超伝導体CeRhSi₃のフェルミ面の研究に関して、参照物質のf電子が遍歴であるCeCoSi₃の純良単結晶を用いたフェルミ面の研究を行ない、CeRhSi₃のフェルミ面とは異なることを明らかにした。

3 反強磁性体CeIrSi₃の圧力誘起超伝導に関し、圧力・磁場・温度を変えながら比熱と電気抵抗の測定を行い、磁場を加えると反強磁性は復活して、完全に消失するのが2.6 GPaであることがわかった。

④空間反転対称性が破れた重い電子系物質CeCoSi₃において、スピン軌道相互作用によるフェルミ面の分裂などを観測し、分裂した2つの有効質量が著しく異なることから、重い電子の出現によってスピン軌道相互作用が重要な役割を果たしていることを明らかにした。

⑤この他、重い電子系超伝導帯ではないが、結晶に反転対称性のない化合物のフェルミ面とそこに出現する超伝導の性質を明らかにするも特的で、結晶反転対称性のないラッシュバ型のLaNiC₂とカイラル構造のVSi₂、TaSi₂の純良単結晶を育成し、dHvA効果とバンド理論からフェルミ面の分裂を研究した。さらに、空間反転対称性の破れた超

伝導体LaRhSi₃のバルクの臨界を磁場決定した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計192件)

①Y. Mastumoto, ほか、H. Aoki (5名中5番目)、How Are Heavy and Itinerant Electrons Born in a Dilute Kondo Alloy?、査読有、J. Phys. Soc. Jpn., 81, 2012, 054703-1-8 DOI: 10.1143/JPSJ.81.054703

②Y. Ōnuki, R. Settai, de Haas-van Alphen effect and Fermi surface properties in rare earth and actinide compounds, 査読有、Low Temperature Physics, 38, 2012, 119-190 (65 pages) DOI:10.1063/1.3683408

③T. D. Matsuda, ほかY. Ōnuki (11名中9番目)、Details of Sample Dependence and Transport Properties of URu₂Si₂、査読有、J. Phys. Soc. Jpn., 80, 2011, 114710-1-17 DOI: 10.1143/JPSJ.80.114710

④Y. Matsumoto, ほか、H. Aoki (10名中7番目)、Magnetic Phase Diagram and Fermi Surface Properties of CeRu₂(Si_{1-x}Ge_x)₂、査読有、J. Phys. Soc. Jpn., 80, 2011, 074715-1-17 DOI: 10.1143/JPSJ.80.074715

⑤T. Takeuchi, ほかY. Ōnuki (19名中19番目)、Metamagnetic Behavior in Heavy-Fermion Compound YbIr₂Zn₂₀、査読有、J. Phys. Soc. Jpn., 79, 2010, 064609-1-15 DOI: 10.1143/JPSJ.79.064609

⑥Y. Haga, ほか、Y. Ōnuki (13名中1番目と13番目)、Magnetism and superconductivity in the new family of actinide compounds: AnPd₅Al₂、査読有、IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 9, 2010, 012046-1-7 DOI: 10.1088/1757-899X/9/1/012046

⑦H. Harima, ほか2名、Why the Hidden Order in URu₂Si₂ Is Still Hidden - One Simple Answer、査読有、J. Phys. Soc. Jpn., 79, 2010, 033705-1-4 DOI: 10.1143/JPSJ.79.033705

⑧M, -T. Suzuki and H. Harima, Change of

Fermi Surface Topology in CeRu₂Si₂ Studied by LSDA+U Method、査読有、J. Phys. Soc. Jpn., 79, 2010, 024705-1-8
DOI: 10.1143/JPSJ.79.024705

⑨Y. Ōnuki ほか、Y. Haga, H. Harima (9名中1, 8, 9番目), Superconductivity in Heavy Fermion Systems, Physica C: Superconductivity, 査読有、469、2009、868-873
DOI: 10.1016/j.physc.2009.05.088

[学会発表] (計 534 件)

①Y. Ōnuki, Heavy Fermions and Unconventional Superconductivity in High-Quality Single Crystals of Rare Earth and Actinide Compounds, 19th International Conference on Magnetism, 2012年7月10日、Bexaco, Busan, Korea (韓国)

②Y. Haga, Fermi Surface Investigation of Actinide Compounds, The Fourth International Workshop on Dual Nature of f-electrons, 2012年7月4日、磁場産センター (姫路)

③F. Honda, T. Takeuchi, R. Settai, and Y. Ōnuki, Pressure-induced superconductivity and heavy electron state in rare earth compounds (invited), International Conference on Low Temperature Physics (LT26)、2011年8月13日、Beijin International Convention Center, Beijing, China (中国) .

④H. Harima, Electronic structure calculations with multipole ordering, International workshop "Heavy Fermion Road", 2010年8月31日、ESPCI, Paris, France (フランス)

[図書] (計 2 件)

①N. Kimura, ほか、Springer、Non-Centrosymmetric Superconductors -Introduction and Overview、2012、35-79 (全 357 頁)

[その他]

ホームページ等

<http://www.heavy-electrons.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

播磨 尚朝 (HARIMA HISATOMO)
神戸大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 50211496

(2) 研究分担者

①大貫 惇睦 (ONUKE YOSHICHIKA)
琉球大学・理学部・客員教授
研究者番号: 40118659

②芳賀 芳範 (HAGA YOSHINORI)
独立法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・主任研究員
研究者番号: 90354901

③青木 晴善 (AOKI HARUYOSHI)
東北大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 60302246
(H24: 連携研究者)

(3) 連携研究者

①木村 憲彰 (KIMURA NORIAKI)
東北大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 30292311
(H21-H24)

②辺土 正人 (HEDO MASATO)
琉球大学・理学部・准教授
研究者番号: 00345232
(H23-H24)