

平成 30 年 8 月 22 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05173

研究課題名(和文) 近藤半導体セリウム1-2-10系における異常な反強磁性秩序発現機構の解明

研究課題名(英文) Studies of the anomalous antiferromagnetic order of the Kondo semiconductor Ce1-2-10 compounds

研究代表者

世良 正文 (SERA, MASAFUMI)

広島大学・先端物質科学研究科・教授

研究者番号：40196978

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>は反強磁性秩序を示す初めての近藤半導体であり異方的なc-f混成が異常な性質を引き起こしていると考えられる。RuサイトをRhで置換するとわずかな置換量で itinerant nature が局在系へと変わるが、このときスピン・電荷ギャップがで調べた。これらのギャップが消失することを明らかにした。またTNはあまり下がらず、高いTNとギャップとの関係は明らかにできなかった。価数揺動系であるCeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>に少量のRhをドーピングすると急速に局在系に代わることを明らかにした。参照系であるHoR<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>(R=Fe, Ru)を調べ、特異な磁気相図を明らかにし、分子場計算で特徴を再現することに成功した。

研究成果の概要(英文)：CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> is the first Kondo semiconductor, where the anisotropic c-f hybridization plays an important role. By a small Rh doping into CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>, itinerant nature is suppressed and the system is changed to the localized one. In this case, it is not known that the spin gap and charge gap disappear or not. We investigated the low temperature specific heat and optical conductivity and found that they disappear rapidly. Then, a decrease of TN is not large. We also found that by Rh doping into the valence fluctuation compound CeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>, the system is changed to the localized one. We also investigated HoR<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> (R=Fe, Ru) as a reference system and found the characteristic magnetic phase diagrams, which could be reproduced by the mean field calculation.

研究分野：数物系科学

キーワード：近藤半導体 反強磁性秩序 スピンギャップ 電荷ギャップ ジグザグ鎖 低次元性 スピン揺らぎ  
多極子秩序

### 1. 研究開始当初の背景

2009年にStrydomによって、新しいタイプの近藤半導体CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>が発見された。従来の近藤半導体は非磁性基底状態であったが、CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>は反強磁性秩序を示すはじめての近藤半導体であり、様々な異常を示し、現在でも盛んに研究されている。CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の反強磁性秩序は以下のような異常な性質を示すことが本研究開始前にわかっていた。(1) 転移温度が27Kと非常に高い。GdRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>でも17Kであることを考えると27Kは異常に高いと言わざるを得ない。(2) パラ状態での磁化率の異方性は $\chi_a \gg \chi_c \gg \chi_b$ であるにもかかわらず、T<sub>0</sub>以下で磁気モーメントはc軸を向く。(3) T<sub>0</sub>以下で大きなスピン・電荷ギャップが開く。(4) 圧力をかけることにより、T<sub>0</sub>が上昇し、さらに圧力が増すとT<sub>0</sub>は消失し、価数揺動的なふるまいに変わる。また同結晶構造をもつCeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>は近藤半導体であるが磁気秩序を示さず基底状態は非磁性であり、Ruサイトがこの系におけるc-f混成の強さを決めていることが分かっている。本研究を開始した時点では上記の異常が知られていたが、これらの異常の間の相互関係やその起源については全くわかっていない状態であった。

### 2. 研究の目的

本研究開始時点では、まだ手探りの段階であったが、以下のようなことがらを目的とした。

- (1) パラ状態の磁気異方性とT<sub>0</sub>以下の磁気異方性は矛盾するように見えるが、T<sub>0</sub>以下の磁気異方性の異常を明らかにする。
- (2) 異方的なc-f混成が重要な役割を果たしていると考えられるが、異方的な電気抵抗の圧力効果を調べ、異方的c-f混成の起源を明らかにする。また異方的c-f混成が高いT<sub>0</sub>の起源である可能性があり、これに関する情報を得る。
- (3) Ce, Ruサイト置換効果を調べ、T<sub>0</sub>以下の異常への影響を明らかにする。特に、Ruサイト置換はこの系のc-f混成を大きく変えることが期待され、Rh置換系とその圧力効果を集中的に調べることにより、異方的c-f混成の起源を明らかにすることを目的とする。
- (4) Ce系以外の局在系LnRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の基礎物性を調べ、CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>との比較を行うことにより、CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の異常の起源に関する情報を得る。
- (5) 低次元系特有のスピン揺らぎの影響を調べるため、三角格子反強磁性体CsCuCl<sub>3</sub>、Ba<sub>3</sub>CoSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>の磁気的性質およびその圧力効果を調べ、CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>におけるスピン揺らぎとの比較検討を行う。

### 3. 研究の方法

上記目的を達成するため、以下のような方法で研究を行った。

- (1) La置換および希土類磁性イオン置換系サ

ンプルおよびRuサイト置換系サンプルを作成する。

- (2) スピンギャップの有無を明らかにするため、低温比熱、光学伝導度を測定する。
- (3) c-f混成の強さを変えるため、RuあるいはFeサイト置換系の物性を調べ、また圧力効果を調べる。
- (4) 低次元量子スピン揺らぎの効果を調べるため、比較物質としてCsCuCl<sub>3</sub>の磁化を圧力効果を調べる。

### 4. 研究成果

本研究で以下のような成果が得られた。

- (1) 1重項基底状態をもつPrをドーブしたCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の物性はLaドーブ系とほとんど同じであることが明らかになった。これからPrが磁性イオンであってもCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の異常な物性にはほとんど影響を与えないことが分かった。
- (2) 少量のRhをCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>にドーブすると遍歴性が失われ局在系に近づくことが分かっていた。このときCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の特徴であったスピンギャップ、電荷ギャップがどのように変わるかを明らかにするため、低温比熱及び光学伝導度を調べた。少量のRhドーブで小さかった電子比熱係数が大きく増大することを観測し、スピンギャップ、電荷ギャップが消失することが明らかになった。光学伝導度はこれらの結果をミクロな立場からより詳細に明らかにした。ただRhドーブによりT<sub>N</sub>はそれほど大きく下ならず、CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の高いT<sub>N</sub>の起源は未解決である。
- (3) 近藤半導体CeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>は価数揺動に近く基底状態は非磁性である。これにRhをドーブすると遍歴性が急速に抑制され局在系に近づくことを明らかにした。しかし当初予想していた反強磁性秩序が出現するまでには至らなかった。
- (4) 参照系としてのHoRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>、HoFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>を詳細に調べた。ともに1重項基底状態であるが、励起状態が近くにあるため、磁気秩序を起し得る。HoFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>ではT=0Kまで基底状態は1重項であるが、わずかな磁場をかけることにより磁気秩序が出現することが分かった。HoRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>ではH=0で磁気秩序を発生するが特異な磁気相図を示す。これらは分子場計算でかなりよく再現することができた。投稿準備中である。
- (5) 三角格子反強磁性体CsCuCl<sub>3</sub>はc軸に沿ったDM相互作用が存在する。c軸に磁場をかけると量子スピン揺らぎの効果によりumbrella相から2-1-coplanar相に転移する。本研究では磁化の圧力効果を調べ、0.6GPa以上の圧力で1/3プラトーが出現することを発見した。圧力下で交換相互作用、面内磁気異方性が増大するが、相対的に前者の圧力による増大が大きい結果として出現したと結論した。

(6)  $Ce_xLa_{1-x}B_6$ は $x < 0.8$ で新しく反強八極子秩序IV相が出現する。この系全体を記述するハミルトニアンがどのようなものか、という観点から調べられてこなかった。本研究では、4つの相互作用を取り込んだ4部分格子モデルについて分子場で調べた。 $x$ に依存する特徴的な磁気相図を大雑把に再現することができたが、詳細については不一致が見られ、今後の課題として残った。

#### 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 13 件)

- 1) K. Yoshida, R. Okubo, H. Tanida, T. Matsumura, M. Sera, T. Nishioka, M. Matsumura, C. Moriyoshi, and Y. Kuroiwa, Pr- and La-doping effects on the magnetic anisotropy in the antiferromagnetic phase of Kondo semiconductor  $CeRu_2Al_{10}$ , Phys. Rev. B, 査読有, 91, 2015, pp235124-1-13.
- 2) S. Kimura, H. Tanida, M. Sera, Y. Muro, T. Takabatake, T. Nishioka, M. Matsumura, and R. Kobayashi, Relation between c-f hybridization and magnetic ordering in  $CeRu_2Al_{10}$ : An optical conductivity study of  $Ce(Ru_{1-x}Rh_x)_2Al_{10}$  ( $x < 0.5$ ), Phys. Rev. B, 査読有, 91, 2015, pp241120-1-5
- 3) H. Tanida, M. Nakamura, M. Sera, T. Nishioka and M. Matsumura, Rapid growth of localized nature of carriers in the Kondo semiconductor  $CeFe_2Al_{10}$  with nonmagnetic ground state due to small Rh doping, Phys. Rev. B, 査読有, 92, 2015, pp235154-1-8
- 4) Y. Kawamura, J. Hayashi, K. Takeda, C. Sekine, H. Tanida, M. Sera and T. Nishioka, Structural Analysis of Antiferromagnetic Material  $CeRu_2Al_{10}$  and Its Related Compounds under Pressure, J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 85, 2016, pp044601-1-7
- 5) S. Kamikawa, I. Ishii, Y. Noguchi, H. Goto, T. Fujita, F. Nakagawa, H. Tanida, M. Sera and T. Suzuki, Elastic Softening in  $HoFe_2Al_{10}$  due to Quadrupole Interaction under an Orthorhombic Crystal Electric Field, J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 85, 2016, pp074604-1-6
- 6) A. Sera, Y. Kousaka, J. Akimitsu, M. Sera, T. Kawamata, Y. Koike and K. Inoue, S=1/2 triangular-lattice antiferromagnets  $Ba_3CoSb_2O_9$  and  $CsCuCl_3$ : Role of spin-orbit coupling, crystalline electric field effect, and Dzyaloshinskii-Moriya interaction, Phys. Rev. B 査読有, 94, 2016, pp214408-1-14
- 7) S. Kamikawa, I. Ishii, K. Takezawa, T. Sakami, F. Nakagawa, H. Tanida, M. Sera and T. Suzuki, Field Induced Phase Transition with Quadrupole Fluctuation in  $HoFe_2Al_{10}$  with Orthorhombic Symmetry, J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 86, 2017, pp044601-1-6
- 8) A. Kondo, K. Kindo, H. Nohara, M. Nakamura, H. Tanida, M. Sera and T. Nishioka, Fe Substitution Effect on the High-Field Magnetization in the Kondo Semiconductor  $CeRu_2Al_{10}$ , J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 86, 2017, pp023705-1-5
- 9) A. Sera, Y. Kousaka, J. Akimitsu, M. Sera and K. Inoue, Pressure-induced quantum phase transition in the S=1/2 triangular lattice antiferromagnet  $CsCuCl_3$ , Phys. Rev. B 査読有, 96, 2017, pp014419-1-11
- 10) N. Nakagawa, N. Abe, S. Toyoda, S. Kimura, J. Zaccaro, I. Gauter-Luneau, D. Luneau, Y. Kousaka, A. Sera, M. Sera, K. Inoue, J. Akimitsu, Y. Tokunaga and T. Arima, Magneto-chiral dichroism of  $CsCuCl_3$ , Phys. Rev. B 査読有, 96, 2017, pp121102-1-5
- 11) S. Kamikawa, I. Ishii, K. Takezawa, T. Mizuno, T. Sakami, F. Nakamura, M. Sera and T. Suzuki, Elastic softening due to the quadrupole interaction and anomalous magnetic phase diagram under the magnetic field in  $HoRu_2Al_{10}$ , Phys. Rev. B 査読有, 96, 2017, pp155131-1-9
- 12) H. Tanida, K. Kitagawa, N. Tateiwa, M. Sera and T. Nishioka, Pressure studies on the antiferromagnetic Kondo semiconductor  $Ce(Ru_{1-x}Rh_x)_2Al_{10}$  ( $x=0, 0.1$ ), Phys. Rev. B 査読有, 96, 2017, pp235131-1-7
- 13) M. Sera, K. Kunimori, T. Matsumura, A. Kondo, H. Tanida, H. To and F. Iga, Appearance of the octupole ordered phase IV in  $Ce_xLa_{1-x}B_6$ , Phys. Rev. B 査読有, accepted

[学会発表] (計 31 件)

- 1) 世良文香, 高阪勇輔, 秋光純, 世良正文, 井上勝也, 三角格子反強磁性体 $CsCuCl_3$

- におけるDM相互作用に起因する異方的な磁気異常, 日本物理学会, 2015年9月16日~9月19日, 関西大学
- 2) 林佑弥, 高井駿, 松村武, 世良正文, 松林和幸, 上床美也, 落合明, 電気抵抗の磁場-圧力応答によるCeX<sub>c</sub> (X<sub>c</sub>=S, Se, Te) のc-f混成効果の研究, 日本物理学会, 2015年9月16日~9月19日, 関西大学
  - 3) 宗重瑞稀, 松村武, 谷田博司, 世良正文, RAlGe (R=Ce, Pr, Nd)の異常な強磁性, 日本物理学会, 2015年9月16日~9月19日, 関西大学
  - 4) 世良正文, 吉田康介, 谷田博司, 松村武, 西岡孝, 松村政博, CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の磁気異方性へのPr, Laドープ効果, 日本物理学会, 2015年9月16日~9月19日, 関西大学
  - 5) 吉田康介, 谷田博司, 松村武, 世良正文, 西岡孝, 松村政博, CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>におけるRuサイト置換効果, 日本物理学会, 2015年9月16日~9月19日, 関西大学
  - 6) 谷田博司, 中川史也, 吉田康助, 松村武, 世良正文, 北川健太郎<sup>A</sup>, 西岡孝<sup>B</sup>, 松村政博, Ce(Ru<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の圧力効果, 日本物理学会, 2015年9月16日~9月19日, 関西大学
  - 7) 谷田博司, 中川史也, 吉田康助, 松村武, 世良正文, 西岡孝, 松村政博, CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の異方的物性と結晶構造の考察, 日本物理学会, 2015年9月16日~9月19日, 関西大学
  - 8) 松村武, 高井駿, 宗重瑞稀, 谷田博司, 世良正文, RRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> (R=Sm, Gd)における格子不整合磁気秩序, 日本物理学会, 2015年9月16日~9月19日, 関西大学
  - 9) 近藤晃弘, 金道浩一, 中川史也, 吉田康助, 谷田博司, 世良正文, 川端丈, 高島敏郎, 西岡孝, CeT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> (T=Ru, Os)置換系におけるスピングャップの磁場効果II, 日本物理学会, 2015年9月16日~9月19日, 関西大学
  - 10) 上川修平, 石井勲, 後藤弘季, 中川史也, 谷田博司, 世良正文, 鈴木孝至, HoFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>における磁場誘起相転移, 日本物理学会, 2015年9月16日~9月19日, 関西大学
  - 11) 世良文香, 高阪勇輔, 秋光純, 世良正文, 井上克也, 三角格子カイラル磁性体CsCuCl<sub>3</sub> (H//c)における圧力誘起 1/3 プラトーの出現, 日本物理学会, 2016年3月19日~3月22日, 東北学院大学
  - 12) 近藤晃弘, 金道浩一, 中川史也, 片岡真一, 谷田博司, 世良正文, 川端丈, 高島敏郎, 西岡孝, 近藤半導体CeT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> (T=Ru, Os)における磁場誘起相の磁場方向依存性, 日本物理学会, 2016年3月19日~3月22日, 東北学院大学
  - 13) 中川史也, 谷田博司, 松村武, 世良正文, 西岡孝<sup>A</sup>, 松村政博, CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>におけるCe-, Ru-サイト置換効果, 日本物理学会, 2016年3月19日~3月22日, 東北学院大学
  - 14) 谷田博司, 中川史也, 吉田康助, 松村武, 世良正文, 北川健太郎<sup>A</sup>, 西岡孝, Ce(Ru<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の圧力効果II, 日本物理学会, 2016年3月19日~3月22日, 東北学院大学
  - 15) 上川修平, 石井勲, 後藤弘季, 中川史也, 谷田博司, 世良正文, 鈴木孝至, HoRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の磁場中弾性率, 日本物理学会, 2016年3月19日~3月22日, 東北学院大学
  - 16) 林佑弥, 松村武, 世良正文, 梅尾和則<sup>A</sup>, 落合明, 電気抵抗の磁場-圧力応答によるCeXc (Xc=S, Se, Te) のc-f混成効果の研究II, 日本物理学会, 2016年3月19日~3月22日, 東北学院大学
  - 17) 近藤晃弘, 金道浩一, 中川史也, 片岡真一, 谷田博司, 世良正文, 川端丈, 高島敏郎, 西岡孝, 近藤半導体CeT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> (T=Ru, Os)における磁場誘起相の磁場方向依存性II, 日本物理学会, 2016年9月13~9月16日, 金沢大学
  - 18) 谷田博司, 片岡真一, 山本昇由, 松村武, 世良正文, 北川健太郎, 西岡孝, Ce(Ru<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の圧力効果III 電気抵抗, 日本物理学会, 2016年9月13~9月16日, 金沢大学
  - 19) 谷田博司, 片岡真一, 山本昇由, 立岩尚之, 松村武, 世良正文, 西岡孝, Ce(Ru<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の圧力効果IV 磁化測定, 日本物理学会, 2016年9月13~9月16日, 金沢大学
  - 20) 小林理気, 谷田博司, 世良正文, 左右田稔, 益田隆嗣, 吉沢秀樹, 阿曾尚文, 金子耕士, 脇本秀一, 上床美也, 氷上忍, 中性子回折実験によるCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のRh置換誘起相の研究, 日本物理学会, 2016年9月13~9月16日, 金沢大学
  - 21) 西岡孝, 加藤治一, 松村政博, 谷田博司, 世良正文, TbT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> (T=Fe, Ru)のベクトル磁化測定, 日本物理学会, 2016年9月13~9月16日, 金沢大学
  - 22) 上川修平, 石井勲, 後藤弘季, 中川史也, 谷田博司, 世良正文, 鈴木孝至, HoRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の磁場中弾性率II, 日本物理学会, 2016年9月13~9月16日, 金沢大学
  - 23) 世良文香, 高阪勇輔, 秋光純, 世良正文, 井上克也, 川股隆行, 小池洋二, S=1/2三角格子反強磁性体Ba<sub>3</sub>CoSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>とCsCuCl<sub>3</sub>の異なる磁気挙動とその起源, 日本物理学会, 2016年9月13~9月16日, 金沢大学
  - 24) 近藤晃弘, 金道浩一, 山本昇由, 片岡真一, 谷田博司, 世良正文, 川端丈, 高島敏郎, パルスマグネットを用いた近藤半導体CeT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> (T=Ru, Os)の圧力下磁気抵抗, 日本物理学会, 2017年3月17日~3月20日, 大阪大学
  - 25) 山本昇由, 世良正文, 谷田博司, 松村武, 近藤半導体CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>およびその置換系のHall効果, 日本物理学会, 2017年3月17日~3月20日, 大阪大学

- 26) 小林理気, 谷田博司, 世良正文, 左右田稔, 益田隆嗣, 吉沢秀樹, 阿曾尚文, 金子耕士, 脇本秀一, 郷地順, 上床美也, 氷上忍, CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のRh置換によるインタラクシヨソク로스オーバー, 日本物理学会, 2017年3月17日~3月20日, 大阪大学
- 27) 上川修平, 石井勲, 竹澤巧基, 酒見瀧裕, 谷田博司, 世良正文, 鈴木孝至, 斜方晶化合物HoRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>における磁場誘起四極子秩序, 日本物理学会, 2017年3月17日~3月20日, 大阪大学
- 28) 世良文香, 高阪勇輔, 秋光純, 世良正文, 井上克也, 川股隆行, 小池洋二, S=1/2 三角格子反強磁性体 Ba<sub>3</sub>CoSb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> と CsCuCl<sub>3</sub>のac面内磁場方向依存磁気相図, 日本物理学会, 2017年3月17日~3月20日, 大阪大学
- 29) 世良正文, 国森啓介, 副島慧, 松村武, 近藤晃弘, 谷田博司, 伊賀文敏, Ce<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>B<sub>6</sub> IV相出現の理由について, 日本物理学会, 2017年9月21日~3月24日, 岩手大学
- 30) 世良文香, 高阪勇輔, 秋光純, 世良正文, 井上克也, S=1/2 三角格子反強磁性体 CsCuCl<sub>3</sub>の圧力誘起新奇磁気秩序相, 日本物理学会, 2017年9月21日~3月24日, 岩手大学
- 31) 世良正文, 国森啓介, 松村武, 谷田博司, 藤秀樹, 伊賀文敏, 近藤晃弘, 上床美也, 小林達生, Ce<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>B<sub>6</sub>: 圧力誘起多極子秩序相, 日本物理学会, 2018年3月22日~3月25日, 東京理科大学

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

世良 正文 (SERA, Masafumi)  
 広島大学・先端物質科学研究科・教授  
 研究者番号: 40196978

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号:

### (4) 研究協力者

( )

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称:  
 発明者:  
 権利者:  
 種類:  
 番号:  
 出願年月日:  
 国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:  
 発明者:  
 権利者:  
 種類:  
 番号:  
 取得年月日:  
 国内外の別:

〔その他〕