

## 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31日現在

機関番号：23201

研究種目：研究スタート支援

研究期間：2011～2012

課題番号：23840033

研究課題名（和文） 異方的カゴ状近藤半導体における新奇な相転移の解明

研究課題名（英文） Study of novel phase transition on the anisotropic Kondo semiconductor with caged structure

研究代表者

室 裕司 (MURO YUJI)

富山県立大学・工学部教養教育・准教授

研究者番号：50385530

研究成果の概要（和文）：セリウム(Ce)三元化合物  $CeT_2Al_{10}$  (T=Ru, Os)は、近藤半導体で初めて反強磁性転移を示す。転移温度がそれぞれ 27 K, 28.5K と高いことから、 $CeT_2Al_{10}$  は従来の Ce 化合物とは異なる機構で反強磁性に転移すると期待されている。この新奇な反強磁性秩序機構を解明するため、中性子散乱実験、光電子分光実験、および T や Al 原子を他の元素で置換した効果を調べた。本研究によって、 $CeT_2Al_{10}$  の磁気転移は、特異な電子構造と c-f 混成の異方性によって引き起こされていることがわかった。

研究成果の概要（英文）：Ternary Ce compounds  $CeT_2Al_{10}$  (T=Ru and Os) are new Kondo semiconductors which undergo an antiferromagnetic transition. The mechanism of the antiferromagnetic transition in  $CeT_2Al_{10}$  is expected to be different with typical Ce antiferromagnets because of extraordinary high transition temperature 27K for T=Ru and 28.5K for T=Os. In order to clarify the novel antiferromagnetic transition, we performed the study of neutron scattering, photoemission and substitution effect on T and Al. From this study, the magnetic transition in  $CeT_2Al_{10}$  should originate from unique electronic structure and the anisotropy of c-f hybridization.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物性 II

キーワード：物性実験、近藤半導体、反強磁性、中性子散乱、元素置換効果

## 1. 研究開始当初の背景

セリウム(Ce)を含む金属間化合物は、Ce の 4f 電子と伝導電子との強い相関によって非 BCS 型の超伝導や価数揺動などの多彩な磁気物性を示すことから、強相関電子系の典型と

して研究が 30 年以上続けられている。また近年では、充填スクッテルダイトに代表される、カゴ状構造に内包された希土類元素の局所非調和振動を媒介とした電子間相互作用とそれに伴う新奇物性の発現に注目が集まっている。

カゴ状化合物の新しい物質群として、私は斜方晶  $\text{YbFe}_2\text{Al}_{10}$  型をとる  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  ( $\text{T}=\text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) に着目し、特に  $\text{T}=\text{Ru}, \text{Os}$  の化合物について低温で特異な秩序状態をとることを見いだした。結晶構造は、4 個の遷移金属と 16 個の Al で形成される異方的なカゴに希土類元素を内包するという特徴をもつ。私はこれまでに  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$  は相転移を示さない価数揺動化合物で、状態密度のフェルミエネルギー付近に強い電子相関による擬ギャップ（混成ギャップ）を 20 K 以下で形成すること、一方  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  は、主な Ce 化合物の磁気転移温度（約 5 K）に比べて転移温度が 5 倍以上高い 27 K で磁化率の減少と同時に電気抵抗が高温側での混成擬ギャップによる半導体的挙動から金属的伝導に相転移することを報告した。 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  については、海外でもほぼ同時期に研究が開始されており、我々の実験結果とよく一致するデータを報告している。2009 年に入って、私は  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  の単結晶育成に成功し、本 Ce 化合物群の研究が急速に進展した。結晶構造が同型の  $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$  を発見し 28.5 K で  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  と同様の相転移を示すことを見出した。さらに、2010 年度までに行われた低温電子線回折および光伝導度実験から、この相転移が RKKY 相互作用によるものではなく、電荷密度波の形成とそれを引き金とした反強磁性転移であることを指摘した。一方、4f 電子をもない La 参照物質は相転移を起こさず比熱や中性子非弾性散乱に La 原子の局所振動の特徴が見られることから、 $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  での電荷密度波秩序を媒介とした磁気転移は、局所振動に起因した新奇な秩序状態の 1 つとして期待される。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、 $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  の擬ギャップ形成及び  $\text{T}=\text{Ru}, \text{Os}$  で観測された 28 K での特異な相転移機構を明らかにすることである。具体的には、構造相転移、Ce 価数の変化、4f 磁気モーメントの大きさに注目して、低温での単

結晶電子線回折、光電子分光、中性子散乱実験を行い、

- (1) 擬ギャップ形成の構造的要因、
- (2) 相転移の機構、
- (3) 希土類局所振動の効果

を明らかにする。また、希土類ゲストの非調和振動の、相転移及び混成擬ギャップの形成に対する効果を明らかにするために、主に元素置換によってカゴを収縮・拡張し、希土類ゲストの局所振動の増減による物性変化を調べる。

## 3. 研究の方法

- (1) 混成擬ギャップ及び相転移の元素置換効果

① Ru または Os を原子半径がより小さい Fe 元素で置換した試料を作製し、相転移や混成ギャップに対する化学圧力効果を調べる。特に、転移が消失する前後での単結晶試料を用いた詳細な物性測定を行う。

② Al を原子半径のより大きい Ga および電子を過剰にする Si で置換した単結晶試料を育成し、カゴのサイズ拡張や電子濃度の変化による混成擬ギャップ及び相転移温度の変化を、磁化率、電気抵抗、比熱測定を通して調べる。

- (2) 中性子散乱およびミュオン( $\mu\text{SR}$ )実験

粉末試料による非弾性中性子散乱では、 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  で 8meV に、 $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$  で 11meV に、磁気励起信号を観測している。この信号は磁気転移温度より僅かに高い温度から出現することから、磁気励起の起源が磁気秩序形成機構を明らかにする上で重要である。そこで低磁気励起の起源を探るため、以下の実験を行った。

- ① 単結晶試料による低磁気励起の起源解明  
5g 以上の単結晶試料を用いて、磁気励起の温度および波数依存性を調べる。
- ② Fe 置換試料による低磁気励起の変化

$\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Al}_{10}$  では  $x=0.8$  で磁気転移は突然消失するので、 $x$  の異なる数種類の粉末試料を用意し、mSR による磁気秩序の変化と、中性子散乱による低磁気励起の  $x$  依存性を調べ、磁気転移が突然消失する原因を探る。

### (3) 光電子分光による $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$ の混成擬ギャップ及び価数変化の観測

光電子分光実験を岡山大学および広島大学と共同で行い、混成擬ギャップの直接観測と、相転移における Ce の価数変化を調べる。具体的には  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  の擬ギャップの大きさと c-f 混成強度の相関を明らかにする。

## 4. 研究成果

### (1) 元素置換効果

#### ① T サイト置換

$\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  について、相転移が消失する Fe 濃度 80% 近傍での物性変化を詳しく調べるため、 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Al}_{10}$  の  $x=0.7$  と  $x=0.8$  の単結晶試料を作製し、磁化率と電気抵抗の異方性変化を調べた。磁化率では、 $x$  とともに c-f 混成が強くなり、それにとまって磁化率がピークを示す温度  $T_{\chi\text{max}}$  も増大する。 $T_{\chi\text{max}}$  の変化を粉末試料による磁気転移温度の変化と併せて図 1 に示す。磁気転移温度  $T_N$  が急速に減少する  $x=0.6$  以上で、 $T_{\chi\text{max}}$  の異方性が大きくなることが読み取れる。従って磁気転移の消失には、c-f 混成の異方性の増大が強いきいていることがわかった。

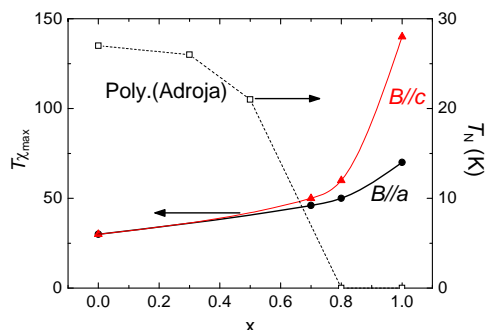


図1 磁化率と転移温度の  $x$  依存性

#### ② Al サイト置換効果

Al と同族で原子半径がより大きい Ga を置換した試料と、Al より電子が 1 個多い Si を置換した試料を作製し、物性測定を行った。Ga 置換では格子定数が大きくなることによって、c-f 混成・ギャップエネルギー・転移温度のいずれも減少した。この結果はギャップ形成と磁気転移がいずれも c-f 混成の強さに依存していることを示す。一方 Si 置換では、図 2 に示すように、僅か 1% の置換で転移温度での磁化率の振る舞いが大きく変化した。この変化は、反強磁性秩序した 4f 磁気モーメントの向きが c 軸から a 軸に変わったことを示している。つまり、 $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  の特異な磁気秩序は電子濃度の変化に非常に敏感であることがわかった。

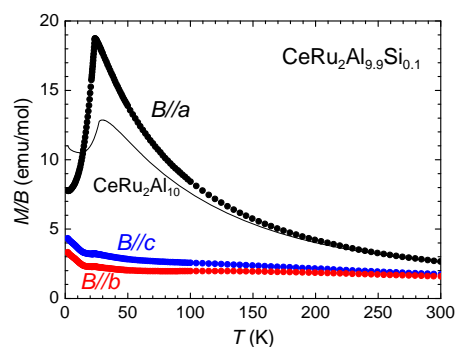


図2 Si 置換試料の単結晶磁化率

### (2) 中性子散乱実験

#### ① 単結晶中性子散乱

$\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$  について、10 個以上の単結晶(全 5g)を整列させて非弾性中性子散乱実験を行った。転移温度より十分低い 5K で、反強磁性秩序による明瞭なスピン波分散を観測した(図 3)。得られたスピン波分散は、我々が以前報告した磁気構造と良く一致する。一方、信号強度は通常の反強磁性と異なり、ゾーン境界(分散のピーク位置)に近いほど強くなる。この異常については現在解析中である。

#### ② Fe 置換 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Al}_{10}$ の非弾性散乱実験

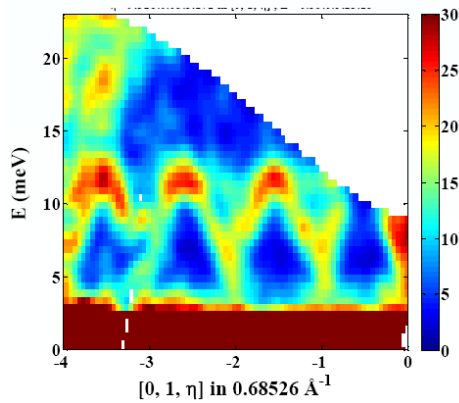


図3 CeOs<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のスピนว波分散

Ce(Ru<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の x=0.3, 0.5, 0.8, 1 について粉末試料によるμSRおよび非弾性中性子散乱実験を行った。μSR から得られた磁気転移温度の x 依存性は図1に示したように、x=0.5 と 0.8 の間で急速に消失する。非弾性散乱からは、磁気転移が残る x=0.3 と 0.5 で、図4に示すように低磁気励起が 8meV に加えて 12meV にも観測された。つまり、c-f 混成の増強によって、磁気励起が相分離したと考えられる。さらに、12meV の励起は相転移が消失した x=0.8, 1 でも観測された。図1の結果と併せて、磁気励起の分裂は c-f 混成の異方性が大きくなったことによるものと考えられる。

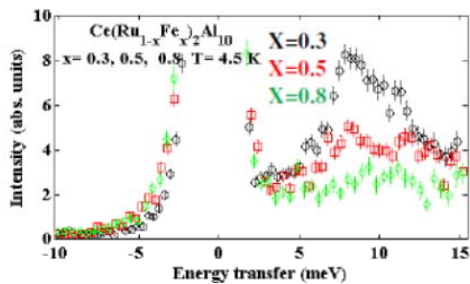


図4 Ce(Ru<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の非弾性スペクトル

### (3) 光電子分光

CeT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> 単結晶試料の高分解能光電子分光実験を、岡山大学の装置を用いて測定した。T=Fe, Ru, Os いずれも、低温での混成ギャップ形成によってフェルミ準位近傍でのスペクトルが減少した。さらに転移温度近傍では、40K 以下で光電子強度が急減するとともに

(図5)、10meV に新しい構造が成長することを観測した。このエネルギーは赤外光反射実験や中性子散乱実験における低エネルギー励起と一致している。光電子分光でも観測されたと言うことは、電子構造の変化が磁気転移に深く関わっていることを改めて示している。

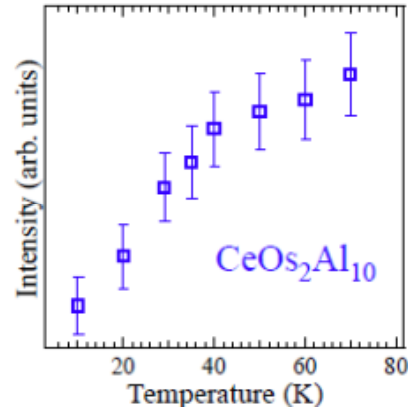


図5 CeOs<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> のフェルミ準位近傍でのスペクトル強度の温度変化

### 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 15 件)

① F. Strigari, T. Willers, Y. Muro, K. Yutani, T. Takabatake, Z. Hu, Y.-Y. Chin, S. Agrestini, H. -J. Lin, C. T. Chen, A. Tanaka, M. W. Haverkort, L. H. Tjeng, A. Severing, *Crystal-field ground state of the orthorhombic Kondo insulator CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>*, Phys. Rev. B, **86** (2012) 081105(R) (4 pages), 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevB.86.081105

② Y. Muro, K. Yutani, J. Kajino, T. Takabatake, *Fe substitution effect on the phase transition and hybridization gap in CeOs<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>*, J. of Phys.: Conf. Series, **391** (2012) 012049 (4 pages), 査読有  
DOI: 10.1088/1742-6596/391/1/012049

③ S. Kimura, T. Iizuka, H. Miyazaki, T. hajiri, M. Matsunami, T. Mori, A. Irizawa, Y. Muro, J. Kajino, T. Takabatake, *Optical study of charge instability in CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> in comparison with CeOs<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> and CeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>*, Phys. Rev. B **84** (2011) 165125 (4 pages), 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.165125

[学会発表] (計 15 件)

① 室裕司, 飛弾和也, 福原忠, 湯谷圭亮, 高

畠敏郎、反強磁性近藤半導体  $CeRu_2Al_{10}$  の Al サイト置換効果、日本物理学会 第 68 回年次大会、広島大学東広島キャンパス、2013 年 3 月 27 日

② Y. Muro, K. Yutani, J. Kajino, T. Takabatake, *Anisotropic c-f hybridization in a Kondo semiconductor  $CeFe_2Al_{10}$* , The 19th International Conference on Magnetism, 2012 年 7 月 9 日、釜山、韓国

③ Y. Muro, K. Yutani, J. Kajino, T. Takabatake, *Fe substitution effect on the phase transition and hybridization gap in  $CeOs_2Al_{10}$* , International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2011, 2011 年 8 月 30 日、ケンブリッジ、イギリス

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等  
特になし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

室 裕司 (MURO YUJI)

富山県立大学・工学部教養教育・准教授  
研究者番号：50385530