

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540376

研究課題名(和文) 磁気秩序を示す新奇近藤半導体セリウム1-2-10系の基底状態の解明

研究課題名(英文) Investigation of the ground state of the novel Kondo semiconductor CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> showing the magnetic order

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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>は近藤半導体として反強磁性秩序を示す初めての物質であり、2009年の発見以来、盛んに研究されている。この物質は非常に高い転移温度と共にきわめて異常な反強磁性秩序を示す。本研究では、常磁性状態の磁気異方性と矛盾する反強磁性秩序状態における磁気異方性に着目し、結晶構造・電子状態を明らかにするためSPring-8でのX線回折、圧力効果・元素置換効果、さらに中性子回折実験等を精力的に行った。これらの結果から、反強磁性状態における異常の起源が異方的なc-f混成であることを突き止めた。

研究成果の概要(英文)：CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> is the first Kondo semiconductor showing the antiferro-magnetic order and since the discovery at 2009, the extensive studies have been performed. The antiferro-magnetic transition temperature of this compound is quite high and the electronic state below Neel temperature is quite strange. In the present study, we performed the X-ray diffraction in SPring-8 to clarify the nature of the crystal structure and electronic state. We also investigated the pressure effect and doping effect and neutron diffraction experiments etc. Based on the obtained results, we could conclude that the unusual properties below TN originate from the anisotropic c-f hybridization.

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 CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> スピンギャップ 電荷ギャップ ジグザグ鎖 2次元性

### 1. 研究開始当初の背景

2009年に新しいタイプの近藤半導体  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  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、 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  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、現在も盛んに研究されている。 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  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。 $\text{GdRu}_2\text{Al}_{10}$  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  $a \gg c \gg b$  であるにもかかわらず、 $T_0$  以下で磁気モーメントは c 軸を向く。(3)  $T_0$  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、 $T_0$  が上昇し、さらに圧力が増すと  $T_0$  は消失し、価数揺動的なふるまいに変わる。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) 結晶構造上の特徴を把握し、電子状態との関連を明らかにする。
- (2) パラ状態の磁気異方性と  $T_0$  以下の磁気異方性に大きな隔たりがあるが、 $T_0$  以下の磁気異方性の異常を明らかにする。
- (3) 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  $T_0$  の起源である可能性があり、これに関する情報を得る。
- (4) Ce, Ru サイト置換効果を調べ、 $T_0$  以下の異常への影響を明らかにする。
- (5) 磁気励起にスピンギャップが存在することが明らかになっていたが、その詳細を明らかにする。
- (6) 核磁気共鳴実験を行い、低エネルギー磁気励起に関する情報を得る。
- (7) Ce 系以外の局在系  $\text{LnRu}_2\text{Al}_{10}$  の基礎物性を調べ、 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  との比較を行うことにより、 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  の異常の起源に関する情報を得る。

### 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を作成する。
- (2) 磁化、比熱、熱膨張・磁歪、磁場中電気抵抗、熱伝導度、熱起電力測定を行う。
- (3) 圧力下での磁化、電気抵抗測定を行う。
- (4) NMR 測定を行い秩序相での内部磁場を明らかにする。
- (5) 中性子散乱実験を J.-M Mignot (LLB) との共同研究として行い、秩序相での磁気構造、

磁気励起を明らかにする。

### 4. 研究成果

本研究では、以下のような大きな成果が得られた。

- (1) SPring-8 での  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ ,  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$ ,  $\text{LaRu}_2\text{Al}_{10}$  の粉末 X 線回折実験を黒岩らとの共同研究として行い、電子密度分布を明らかにし、Ru-Al<sub>10</sub> クラスタが結晶構造の基本単位となること、Ce は従来主張されてきたようなかご状物質と捉えられないことを示した。また Ce がラットリングを起こしていないことも明らかにした。格子定数の異方的なランタノイド収縮からのずれから、a 軸方向で c-f 混成が最大で、b 軸方向にはほとんど c-f 混成は寄与しないことを明らかにした。
- (2)  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  では c 軸を向いていた反強磁性モーメントが  $H//c$  のもとでスピントップ転移を起こし磁化最困難軸の b 方向を向くことを磁化測定、核磁気共鳴実験から明らかにした。さらに少量の La, Pr ドープにより反強磁性モーメントが b 軸を向くこと、これに圧力をかけると容易に反強磁性モーメントが再び c 軸を向くことを明らかにした。これにより、 $T_0$  以下の磁気異方性の起源に異方的 c-f 混成が深く関わっていることが分かった。
- (3) 非磁性基底状態の近藤半導体  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$  の異方的な電気抵抗が圧力・強磁場下でどのような影響を受けるかを調べ、20K 以下のギャップは、a, b 方向の電荷ギャップと a 方向のスピンギャップで特徴付けられることを見出した。
- (4)  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  の Ru サイトを少量の Rh で置換すると、反強磁性モーメントが a 軸を向き、その大きさも  $1\mu_B/\text{Ce}$  程度に大きくなることを見出した。これから d 電子数の多い Rh ドープでこの物質が局在的な性質を大きく増強することが明らかになった。また、わずかな Rh ドープでスピンギャップが容易に壊されることを明らかにした。スピンギャップが壊されるにも関わらず、 $T_0$  が高いままであることから、 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  の高い  $T_0$  の起源にスピンギャップの存在が必要でない結論した。
- (5)  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  および  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$  について非弾性中性子散乱実験を共同研究として行い、スピンギャップ、磁気励起について重要な情報が得られた。
- (6) 核磁気共鳴実験では  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  の Ru サイトの NQR シグナルの観測に成功し、 $T_0$  以下の分裂、 $T_1$  の温度依存性を明らかにした。
- (7)  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  の参照物質として、局在系  $\text{GdT}_2\text{Al}_{10}$  ( $T=\text{Ru, Fe}$ ),  $\text{NdFe}_2\text{Al}_{10}$  を調べた。Gd 系は基本的にはジグザグ鎖上の最近接 Gd 間相互作用のみを考慮した 2 部分格子模型分子場計算で磁化の結果を再現できた。 $\text{NdFe}_2\text{Al}_{10}$  では、ジグザグ鎖上の最近

接 Nd 間相互作用が最大で、b 軸方向に discommensuration をとることが明らかになった。この結果および以前報告されている  $\text{TbRu}_2\text{Al}_{10}$  の磁気構造も含め、第 3 近接相互作用まで取り入れることにより、統一的に説明できることを示した。

## 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 27 件)

- 1) J. Robert, F. Damay, K. Saito, A-M. Bataille, F. Porcher, G. Andre, A. Gukasov, J-M. Mignot, H. Tanida, and M. Sera, Neutron diffraction study of magnetic order in  $\text{NdFe}_2\text{Al}_{10}$ , Phys. Rev. B, 査読有, 90, 2014, pp224425-1-8.
- 2) H. Tanida, H. Nohara, M. Sera, T. Nishioka, M. Matsumura, and R. Kobayashi, Collapse of spin gap by Ru-site substitution in the antiferromagnetic Kondo semiconductor, Phys. Rev. B, 査読有, 90, 2014, pp165124-1-6.
- 3) R. Kobayashi, K. Kaneko, K. Saito, J-M. Mignot, G. Andre, J. Robert, S. Wakimoto, M. Matsuda, S. Chi, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, T. Nishioka, M. Matsumoto, H. Tanida, and M. Sera, Influence of Electron Doping on Magnetic Order in  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ , J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 83, 2014, pp104707-1-5.
- 4) M. Matsumura, N. Tomita, J. Matsuoka, Y. Kishimoto, H. Kato, K. Kitagawa, T. Nishioka, H. Tanida, and M. Sera, Ru-NQR Study for Novel Phase Transition in  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ , J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 83, 2014, pp103705-1-5.
- 5) T. Matsumura, K. Kunimori, A. Kondo, K. Soejima, H. Tanida, J-M. Mignot, F. Iga, and M. Sera, Appearance of Antiferromagnetic Dipole Order in  $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{B}_6$  with Pr Ion Doping, J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 83, 2014, pp094724-1-7.
- 6) H. Tanida, M. Nakamura, M. Sera, A. Kondo, K. Kindo, T. Nishioka, and M. Matsumura, Collapse of Anisotropic Hybridization Gap below 20 K in Kondo Semiconductor  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$  by Pressure and Magnetic Field, J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 83, 2014, 084708-1-6.
- 7) T. Inami, S. Michimura, Y. Hayashi, T. Matsumura, M. Sera, and F. Iga, Large ferroquadrupole moment induced in the octupole-ordered  $\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{B}_6$  revealed by high-resolution x-ray diffraction, Phys. Rev. B. 査読有, 90, 2014, pp041108(R)-1-5.
- 8) J-M. Mignot, P. A. Alekseev, J. Robert, S. Petit, T. Nishioka, M. Matsumura, R. Kobayashi, H. Tanida, H. Nohara, and M. Sera, Dispersive magnetic-resonance mode in the Kondo semiconductor  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$ , Phys. Rev. B. 査読有, 89, 2014, pp161103(R)-1-5.
- 9) A. Kondo, K. Kindo, Y. Kohama, M. Jaime, M. Nakamura, H. Nohara, H. Tanida, M. Sera, and T. Nishioka, Transport properties of  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  (T=Ru and Os) in pulsed high magnetic fields, J. Phys. Soc. Proc. 査読有, 3, 2014, pp011009-011011.
- 10) Y. Hayashi, H. Takaguchi, T. Matsumura, M. Sera, and A. Ochiai, Pressure-Induced Quadrupole Order and Kondo Effect in CeTe, J. Phys. Soc. Proc. 査読有, 3, 2014, pp011035-011037.
- 11) M. Sakoda, T. Nishikawa, E. Matsuoka, H. Harima, H. Tanida, M. Sera, and H. Sugawara, Shubnikov-de Haas effect in  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ , J. Phys. Soc. Proc. 査読有, 3, 2014, pp011043-001045.
- 12) H. Tanida, H. Nohara, M. Nakamura, M. Sera, T. Terashima, S. Uji, T. Nishioka, and M. Matsumura, Anisotropic c-f hybridization in Kondo semiconductor  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  (T=Ru, Os and Fe), J. Phys. Soc. 査読有, 3, 2014, 011073-011075.
- 13) A. Yasuda, Y. Sakaguchi, S. Ikeda, M. Nakamura, H. Nohara, H. Tanida, M. Sera, and H. Kobayashi, Mossbauer Spectroscopic Studies of  $\text{NdFe}_2\text{Al}_{10}$ , J. Phys. Soc. Proc. 査読有, 3, 2014, pp012027-012029.
- 14) T. Matsumura, S. Michimura, T. Inami, T. Otsubo, H. Tanida, F. Iga, and M. Sera, Multipole Order and Fluctuation in  $\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{B}_6$  Studied by Resonant X-ray Diffraction, J. Phys. Soc. Proc. 査読有, 3, 2014, pp014008-014010.
- 15) H. Guo, H. Tanida, R. Kobayashi, I. Kawasaki, M. Sera, T. Nishioka, M. Matsumura, I. Watanabe, X. Zhu-an, Magnetic instability induced by Rh doping in the Kondo semiconductor  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ , Phys. Rev. B. 査読有, 88, 2013, pp115206-1-8.
- 16) M. Sera, H. Nohara, M. Nakamura, H. Tanida, T. Nishioka, M. Matsumura, Unusual temperature-dependent exchange interaction in  $\text{GdFe}_2\text{Al}_{10}$  in comparison with  $\text{GdRu}_2\text{Al}_{10}$ , Phys. Rev. B. 査読有, 88, 2013, pp100404-1-5.
- 17) R. Kobayashi, Y. Ogane, D. Hirai, T. Nishioka, M. Matsumura, Y. Kawamura, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, H. Tanida, M. Sera, Change in Unusual Magnetic

- Properties by Rh Substitution in  $CeRu_2Al_{10}$ , J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 82, 2013, pp093702-1-5.
- 18) H. Tanida, D. Tanaka, Y. Nonaka, S. Kobayashi, M. Sera, T. Nishioka, M. Matsumura, Pressure-induced switching of magnetic anisotropy in the antiferromagnetic ordered phase in  $CeRu_2Al_{10}$ , Phys. Rev. B. 査読有, 88, 2013, pp045135-1-5.
- 19) A. Kondo, K. Kindo, K. Kunimori, H. Nohara, H. Tanida, M. Sera, R. Kobayashi, T. Nishioka, M. Matsumura, Marked Change in the Ground State of  $CeRu_2Al_{10}$  Induced by Small Amount of Rh Substitution, J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 82, 2013, pp054709-1-5.
- 20) M. Matsumura, N. Tomita, S. Tanimoto, Y. Kawamura, R. Kobayashi, H. Kato, T. Nishioka, H. Tanida, M. Sera, Nuclear Spin-Lattice Relaxation Study for 4f Electron State in  $CeT_2Al_{10}$  (T = Ru, Os, and Fe): Comparison with RKKY System  $NdRu_2Al_{10}$ , J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 82, 2013, pp023702-1-4.
- 21) M. Sera, D. Tanaka, H. Tanida, C. Moriyoshi, M. Ogawa, Y. Kuroiwa, T. Nishioka, M. Matsumura, J. Kim, N. Tsuji, M. Takata, Crystal Structure and Anisotropic c-f Hybridization in  $CeT_2Al_{10}$  (T = Ru, Fe), J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 82, 2013, pp024603-1-13.
- 22) J. Robert, J.-M. Mignot, P. Sylvain, P. Steffens, T. Nishioka, R. Kobayashi, M. Matsumura, H. Tanida, D. Tanaka, M. Sera, Anisotropic Spin Dynamics in the Kondo Semiconductor  $CeRu_2Al_{10}$ , Phys. Rev. Lett. 査読有, 109, 2012, pp267208-1-5.
- 23) K. Kunimori, M. Nakamura, H. Nohara, H. Tanida, M. Sera, T. Nishioka, M. Matsumura, Unusual magnetic order in  $CeT_2Al_{10}$  (T = Ru, Os) in comparison with localized  $NdFe_2Al_{10}$ , Phys. Rev. B. 査読有, 86, 2012, pp24106-1-7.
- 24) K. Kunimori, M. Sera, H. Tanida, T. Matsumura, F. Iga, New Type of the Domain-Redistribution at Low Magnetic Fields in Phase II of  $CeB_6$ , J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 81, 2012, pp104706-1-6.
- 25) H. Tanida, Y. Nonaka, D. Tanaka, M. Sera, T. Nishioka, M. Matsumura, Anisotropic pressure effect on the electrical resistivity of  $CeRu_2Al_{10}$ , Phys. Rev. B. 査読有, 86, 2012, pp085144-1-7.
- 26) H. Tanida, Y. Nonaka, D. Tanaka, M. Sera, Y. Kawamura, Y. Uwatoko, T. Nishioka, M. Matsumura, Magnetic anisotropy of Kondo semiconductor  $CeT_2Al_{10}$  (T = Ru, Os) in the ordered state, Phys. Rev. B. 査読有, 85, 2012, pp205208-1-11.

- 27) T. Matsumura, T. Yonemura, K. Kunimori, M. Sera, F. Iga, T. Nagao, J. Igarashi, Antiferroquadrupole order and magnetic field induced octupole in  $CeB_6$ , Phys. Rev. B. 査読有, 85, 2012, pp174417-1-10.

〔学会発表〕(計 5 件)

- 1) 高井駿, 中村至央, 松村武, 谷田博司, 世良正文, 西岡孝, 松村政博, 近藤半導体  $CeRu_2Al_{10}$  の電子状態に与える Sm 置換効果(II), 日本物理学会, 2015年3月23日, 早稲田大学
- 2) 世良正文, 中川史也, 吉田康助, 野原大貴, 谷田博司, 松村武, 西岡孝<sup>A</sup>, 松村政博,  $CeRu_2Al_{10}$  の異常反強磁性秩序状態に対する Ce, Ru サイト置換効果, 日本物理学会, 2014年9月9日, 中部工業大学
- 3) 世良正文, 野原大貴, 中村至央, 谷田博司, 小林理気, 西岡孝, 松村政博, Rh 置換による  $CeRu_2Al_{10}$  の AFM 秩序の転移について, 日本物理学会, 2014年3月28日, 東海大学
- 4) 世良正文, 野原大貴, 中村至央, 谷田博司, 西岡孝, 松村政博,  $Ce_xLa_{1-x}Ru_2Al_{10}$ : 不純物近藤効果から近藤半導体へ, 日本物理学会, 2013年3月29日, 広島大学
- 5) 世良正文, 田中大貴, 谷田博司, 小川真由子, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 西岡孝, 松村政博, 金延恩, 辻成希, 高田昌樹,  $LnT_2Al_{10}$  (T=Ru, Fe) の結晶構造パラメータ, 日本物理学会, 2012年9月21日, 横浜国立大学

〔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:  
出願年月日:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
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・大学院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

谷田 博司 ( TANIDA, Hiroshi )

広島大学・大学院先端物質科学研究科・助教

研究者番号 : 00452615