

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：23201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05180

研究課題名(和文)セリウム近藤半導体の高温反強磁性秩序

研究課題名(英文)High transition temperature in antiferromagnetic Cerium Kondo semiconductor

研究代表者

室 裕司 (MURO, YUJI)

富山県立大学・工学部・准教授

研究者番号：50385530

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：反強磁性近藤半導体CeRu₂Al₁₀における27Kという非常に高い転移温度の起源を解明するため、主に含有量の高いAl原子をSiやZnなどで置換し、伝導電子濃度と反強磁性秩序との相関を調べた。Si置換からZn置換へと電子濃度が減少するにしたがって、近藤効果が増強される一方、転移温度や混成ギャップの大きさは置換していないCeRu₂Al₁₀で最大であった。置換する元素によらず、平均電子濃度で物性変化をよく説明できることから、Ru4d電子とAl3p電子が混成した複雑な伝導バンドを形成しており、CeRu₂Al₁₀に特徴的なc-f交換相互作用の強い異方性を生み出していることを指摘した。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify the origin of unusually high transition temperature 27 K in an antiferromagnetic Kondo semiconductor CeRu₂Al₁₀, we have investigated the correlation between the concentration of conduction electrons and antiferromagnetic order by substituting Si and Zn for Al atom. With decreasing electron concentration, the Kondo effect is enhanced. On the other hand, the antiferromagnetic transition temperature and magnitude of hybridization gap show maximum at pure CeRu₂Al₁₀. Because the magnetic property of CeRu₂Al₁₀ depends on the average electron number irrespective of substitution elements, we have proposed that the anisotropic c-f hybridization in CeRu₂Al₁₀ should be caused from the complex conduction band constituted by the hybridization between Ru 4d and Al 3p electrons.

研究分野：磁性物理学

キーワード：磁性 強相関電子系 セリウム化合物 近藤半導体 反強磁性秩序

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の局在4f電子モーメントと周りの伝導電子との強い電子相関によって非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30年以上研究されてきた。近藤半導体と呼ばれる物質群では、温度の低下に伴って、c-f混成により数10Kのエネルギギャップがフェルミ準位に形成され、金属から半導体的な伝導に変化する。代表的なCe₃Bi₄Pt₃やCeNiSnを含む全てのCe近藤半導体は、強いc-f混成のために磁気秩序を示さなかった。本研究の代表者は新しいCe物質群として、直方晶YbFe₂Al₁₀型をとるCeT₂Al₁₀(T=Fe, Ru, Os)に着目し、いずれも低温で半導体的な伝導を示す新近藤半導体であることを発見した[1]。特にCeRu₂Al₁₀は100K以下で混成ギャップを形成した後、27Kで特異な反強磁性転移を起こし、磁化率が減少すると同時に電気抵抗が高温側での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。転移温度に注目すると、Ceの秩序磁気モーメント($\mu_{Ce} = 0.4 \mu_B/Ce$)がGdの1/20しかないのに、転移温度はGdT₂Al₁₀の16Kを凌駕する。また、磁化容易軸はa軸方向にもかかわらず、転移温度以下ではc軸方向を向いた($\mu_{Ce} // c$)反強磁性構造をとる[2]。この高転移温度と磁気構造に代表される様々な異常は、CeT₂Al₁₀の反強磁性転移の要因が従来のRKKY相互作用だけではないこと強く示唆しており、c-f混成の強い異方性や、混成ギャップ形成と転移の相関に対する研究を重点的に進める必要がある。一方、理論の面からも様々なモデルが提案されており、特にCe周りの非対称な原子配置、つまり局所反転対称性の欠如が注目されている[3]。この対称性の欠如は、Ceサイトでの4f-5d混成を許容し、近藤効果および電気磁気効果の増強を引き起こすとされており、この増強がCeT₂Al₁₀の高い磁気転移温度に寄与していると期待されている。

2. 研究の目的

本研究では、CeT₂Al₁₀の混成ギャップ形成およびT=Ru, Osで観測された28Kでの特異な反強磁性転移の要因を解明するため、電子ドープ効果とCe周りの反転対称性の欠如に注目し、特に磁気転移に対する役割を以下に示すように元素置換効果を通して明らかにする。

3. 研究の方法

CeT₂Al₁₀中のCe原子は16個ものAl原子に囲まれていることから、Ce4f電子とAlの3p電子との相関が特異な物性に重要な役割を担っていると考えられる。一方、RuをRhで置換したCeRu_{2-x}Rh_xAl₁₀では、わずかx=0.1で反強磁性構造が変わることから、4f電子とTのd電子との混成が重要であると指摘されている[4]。そこで本研究では、13族である

Alを14族のシリコン(Si)や12族の亜鉛(Zn)などに置換してp電子濃度を変えることでc-f混成強度や反強磁性転移温度の変化を調べ、報告されているd電子濃度依存性との比較から、特異な反強磁性秩序に対する混成ギャップやp電子の役割を明確にする。

4. 研究成果

CeRu₂Al₁₀について、Alよりも3p電子が1個多いSiで置換し、3p電子の増加に伴う磁気転移温度等の物性変化を、電気抵抗・磁化率・比熱等の物性測定を通して調べた。Siを1%置換したCeRu₂Al_{9.9}Si_{0.1}単結晶試料の作製に成功し、転移温度の減少とともに磁化率の温度変化が大きく変化したことから(図1)、わずか1%の置換で異なる反強磁性磁気構造に変化する。さらにSi置換量による物性変化を系統的に調べるため、CeRu₂Al_{10-y}Si_yのyを0.4まで0.1ずつ増やした多結晶試料を作製した。転移温度はyの増加とともに10Kまで減少するにもかかわらず、磁化率の絶対値が増加した。さらにc-f混成による近藤半導体的性質は抑制され、y=0.4でほぼ消失した。p電子の増加量に注目して、RuをRhで置換したd電子増加系と比較すると、増加量と物性変化が定量的に一致することを発見した(図2)。

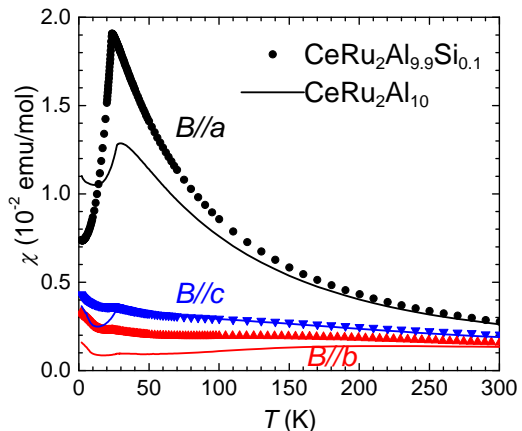


図1: CeRu₂Al_{9.9}Si_{0.1}単結晶の磁化率

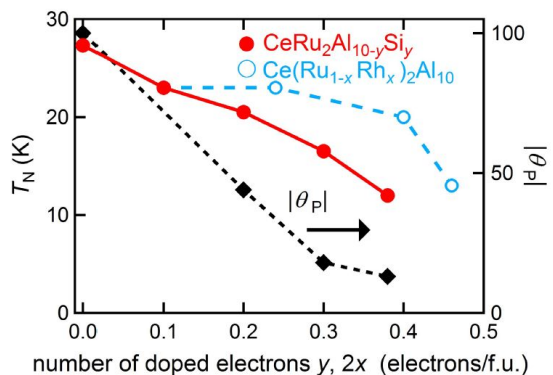


図2: CeRu₂Al_{10-y}Si_yとCe(Ru_{1-x}Rh_x)₂Al₁₀の磁気相図の比較。横軸は1分子当たりの電子増加量に規格化してある。

Alサイトの元素置換によるホールドープでは、候補元素のMgやZnの飽和蒸気圧が

低いこと,また先に行った Si 置換の最大置換量が 8%と低かったことなどから,試料の作製が困難と思われたが,Al-Zn の混合液をフラックス剤とすることで $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10-z}\text{Zn}_z$ 単結晶試料の作製に成功し,さらに Al-Zn 混合比を変えることで置換量 z も 0.13 まで制御できることがわかった。電子プローブマイクロ分析で z を同定した試料を用いた物性測定から,電子濃度を減らしたにもかかわらず,電子をドープした Si 置換のように,転移温度が置換量 z とともに 23 K まで減少した(図 3)。

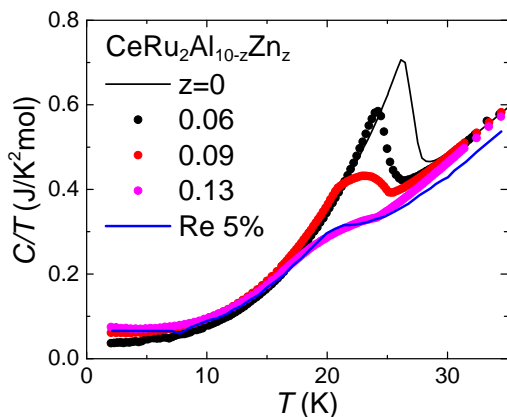


図 3 : $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10-z}\text{Zn}_z$ 単結晶の低温比熱

図 3 ではさらに, $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10-z}\text{Zn}_z$ の比熱を d ホールドープ系 $\text{Ce}(\text{Ru}_{0.95}\text{Re}_{0.05})_2\text{Al}_{10}$ の報告と比較しているが, $z = 0.13$ の結果とよく一致している。つまり,電子濃度を減らす向きでも, p 電子制御と d 電子制御で物性変化が定量的に一致する。このように,置換する元素によらず $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ 1 分子当たりの電子濃度によって反強磁性の性質が変化することから, $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ では Ru $4d$ 電子と Al $3p$ 電子が混成して伝導バンドを形成し, $4f$ 電子との複雑な混成効果と転移温度増大を生んでいることを明らかにした。

さらに, Ru サイトを原子半径の小さい Fe で置換した $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Al}_{10}$ 多結晶試料による基礎物性測定および中性子散乱実験を行った。我々の多結晶試料によって得られた磁気相図は, $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ の圧力相図や他グループの報告と異なった(図 4(d))。そこで Fe 置換による格子定数の変化に注目すると, a 軸及び c 軸長の収縮率は Fe 置換と静水圧でほぼ一致するが, Fe 置換の b 軸長の収縮率は半分しかない(図 4(e))。つまり, $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ の磁気転移温度増大には, b 軸長または比 $b/a, b/c$ が重要であることを示唆している。さらに一軸圧による研究では, Fe 置換と対照的に, b 軸方向にのみ圧力を加えて b 軸長のみ縮めると転移温度が上昇する結果が得られていることから(図 4(f)), b 軸長が $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ の反強磁性秩序安定化に重要な役割をしていることが確認できた。

イギリス・ダラム大学の Hatton 教授らと共同で行った $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ に対する偏極軟 X 線共鳴散乱実験では,反強磁性秩序において反強磁性モーメントが c 軸から約 10 度 a 軸側に傾

いているという新しい結果を得た。本結果は中性子回折実験でも観測されておらず, $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ の異常反強磁性秩序の起源を明らかにする上で重要な情報を得た。

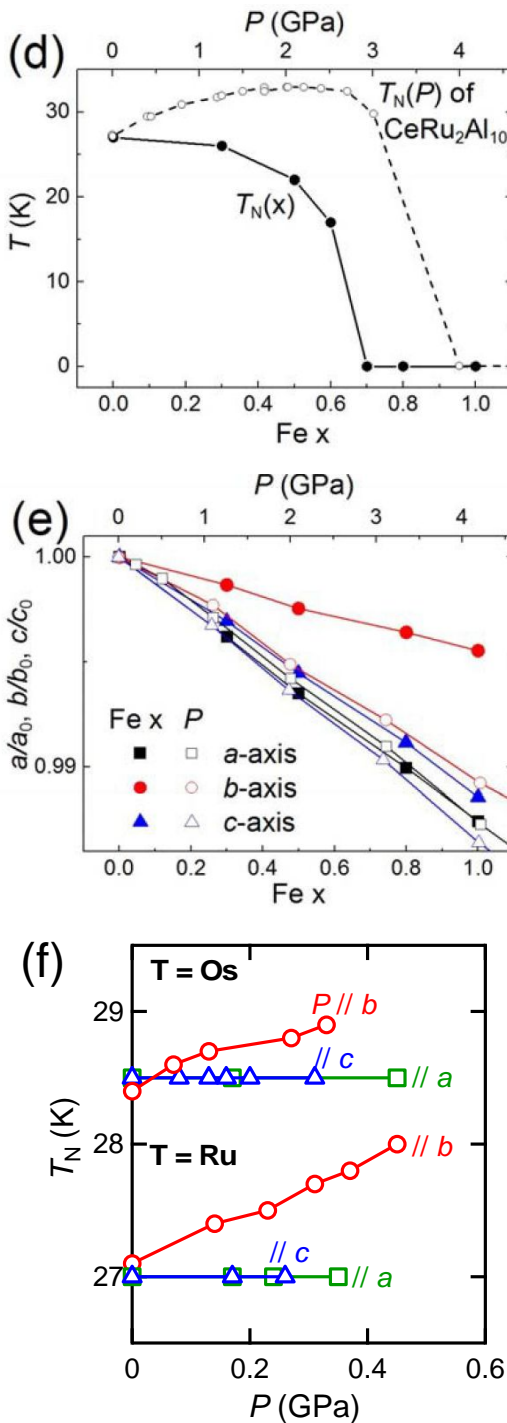


図 4 : (d) $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Al}_{10}$ および静水圧下の磁気相図 (e) $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Al}_{10}$ および静水圧での格子収縮率 (f) 一軸圧力による $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$ の磁気相図

<参考文献>

- [1] Y. Muro et al., J. Phys. Conf. Series 200, 012136 (2010).
- [2] D. D. Khalyavin, Y. Muro et al., Phys. Rev. B **82**, 100405(R) (2010).
- [3] Y. Yanase, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 014703 (2014).

[4] A. Kondo et al., J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 054709 (2013).

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10件)

P. Dean, Y. Muro, T. Takabatake, P. D. Hatton, "A Spin-Canted Antiferromagnetic Ground State in $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ " J. Phys. Soc. Jpn., **87**, 013706-1~5, 2018, 査読有 DOI:10.7566/JPSJ.87.013706

K. Hayashi, K. Umeo, T. Takeuchi, J. Kawabata, Y. Muro, T. Takabatake, "Anisotropic dependence of the magnetic transition on uniaxial pressure in the Kondo semiconductors $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$ (T=Ru and Os)" Phys. Rev. B, **96**, 245130-1~6, 2017, 査読有 DOI:10.1103/PhysRevB.96.245130

J. Kawabata, T. Ekino, Y. Yamada, A. Sugimoto, Y. Muro, T. Takabatake, "Interplay between hybridization gaps and antiferromagnetic gap in the hole-doped Kondo semiconductor $\text{Ce}(\text{Os}_{1-y}\text{Re}_y)_2\text{Al}_{10}$ " J. Phys. Conf. Ser., **807**, 012008-1~6, 2017, 査読有 DOI:10.1088/1742-6596/807/1/012008

K. Hayashi, K. Umeo, Y. Yamada, J. Kawabata, Y. Muro, T. Takabatake, "Uniaxial pressure effects on the unusual antiferromagnetic transition in the Kondo semiconductor $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$ " J. Phys. Conf. Ser., **807**, 022002-1~6, 2017, 査読有 DOI:10.1088/1742-6596/807/2/022002

Y. Okada, J. Kawabata, Y. Yamada, Y. Muro, T. Takabatake, "Dilution effects on the antiferromagnetic Kondo semiconductor $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$ " J. Phys. Conf. Ser., **807**, 022003-1~5, 2017, 査読有 DOI:10.1088/1742-6596/807/2/022003

J. Kawabata, T. Ekino, Y. Yamada, Y. Okada, A. Sugimoto, Y. Muro, T. Takabatake, "Doping effects on the hybridization gap and antiferromagnetic order in the Kondo semiconductor $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$ studied by break-junction experiments" Phys. Rev. B, **95**, 035144-1~9, 2017, 査読有 DOI:10.1103/PhysRevB.95.035144

K. Hayashi, Y. Muro, T. Fukuhara, J. Kawabata, T. Kuwai, T. Takabatake, "Effect of Si substitution on the antiferromagnetic ordering in the Kondo semiconductor $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ " J. Phys. Soc. Jpn., **85**, 034714-1~4, 2016, 査読有 DOI:10.7566/JPSJ.85.034714

J. Kawabata, T. Ekino, Y. Yamada, Y. Sakai, A. Sugimoto, Y. Muro, T. Takabatake, "Hybridization gaps and antiferromagnetic gap in the Kondo semiconductors $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$

(T=Fe and Os) observed by break-junction tunneling spectroscopy" Phys. Rev. B, **92**, 201113(R)-1~5, 2015, 査読有 DOI:10.1103/PhysRevB.92.201113

D. T. Adroja, A. D. Hillier, C. Ritter, A. Bhattacharyya, D. D. Khalyavin, A. M. Strydom, P. Peratheepan, B. Fak, M. M. Koza, J. Kawabata, Y. Yamada, Y. Okada, Y. Muro, T. Takabatake, J. W. Taylor, "Contrasting effect of La substitution on the magnetic moment direction in the Kondo semiconductor $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$ (T = Ru, Os)" Phys. Rev. B **92**, 094425-1~10, 2015, 査読有 DOI:10.1103/PhysRevB.92.094425

K. Hayashi, Y. Muro, T. Fukuhara, T. Kuwai, J. Kawabata, T. Takabatake, M. Hagihara, K. Motoya, "Anisotropic Chemical Pressure Effect on the Antiferromagnetic Kondo Semiconductor $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Al}_{10}$ " Physics Procedia, **75**, 121~126, 2015, 査読有 DOI:10.1016/j.phpro.2015.12.017

[学会発表](計15件)

室裕司, 青木雄平, 谷田博司, 福原忠, Ce 希薄系 Ce-Rh-Al 三元化合物の物質探索、日本物理学会 第73回年次大会、2018/3/23、東京理科大学野田キャンパス 竹内崇志, 林慶介, 梅尾和則, 室裕司, 高島敏郎、一軸圧力による $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$ (T=Ru, Os) の T_N の異方的変化、日本物理学会 第73回年次大会、2018/3/23 東京理科大学野田キャンパス Y. Muro, T. Fukuhara, T. Kuwai, K. Hayashi, T. Takabatake, "3p-hole doping effect on the unusual antiferromagnetic transition in the Kondo semiconductor $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ " International conference on strongly correlated electron systems, SCES2017, 2017/7/17 Prague, Czech Republic 林慶介, 竹内崇志, 川端丈, 梅尾和則, 室裕司, 高島敏郎、近藤半導体 $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$ (T=Ru, Os) の一軸圧力における反強磁性転移の格子ひずみ依存性、日本物理学会 第72回年次大会、2017/3/18 大阪大学豊中キャンパス 川端丈, 浴野稔一, 岡田泰洋, 山田義大, 杉本暁, 室裕司, 高島敏郎、近藤半導体 $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$ の三段のギャップに対する 4f 正孔及び 5d 正孔/電子ドーピングの効果、日本物理学会 第72回年次大会、2017/3/18 大阪大学豊中キャンパス 室裕司, 蜂矢健人, 福原忠, 桑井智彦、反強磁性近藤半導体 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ の Zn 置換効果、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016/9/15 金沢大学角間キャンパス 竹内崇志, 林慶介, 川端丈, 梅尾和則, 高島敏郎, 室裕司、近藤半導体 $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$ (T = Ru, Os, Fe) の特

異なる反強磁性秩序に対する一軸圧力効果、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016/9/15 金沢大学角間キャンパス
林慶介、竹内崇志、川端文、梅尾和則、室裕司、高畠敏郎、
反強磁性近藤半導体 CeT_2Al_{10} ($T = Ru, Os$) の c-f 混成および擬ギャップに対する一軸圧力効果、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016/9/15 金沢大学角間キャンパス
川端文、浴野稔一、岡田泰洋、山田義大、杉本暁、室裕司、高畠敏郎、
反強磁性近藤半導体 $CeOs_2Al_{10}$ の三段ギャップ構造に対する La 希釈効果、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016/9/15 金沢大学角間キャンパス
室裕司、”Effects of Si and Zn substitution on $CeRu_2Al_{10}$ ” 研究会「反強磁性近藤半導体 CeT_2Al_{10} の研究の進展」 2016/7/2 広島大学東広島キャンパス
J. Kawabata, T. Ekino, Y. Yamada, A. Sugimoto, Y. Muro, T. Takabatake, “Development of in-gap states in the antiferromagnetic Kondo semiconductor $CeOs_2Al_{10}$ by doping of 5d electrons and holes” International Conference on Strongly Correlated Electron Systems SCES2016, 2016/5/10, Hangzhou, China
K. Hayashi, K. Umeo, Y. Yamada, J. Kawabata, Y. Muro, T. Takabatake, “Uniaxial pressure effects on the unusual antiferromagnetic transition in the Kondo semiconductor $CeOs_2Al_{10}$ ” International Conference on Strongly Correlated Electron Systems SCES2016, 2016/5/10, Hangzhou, China
T. Takabatake, Y. Okada, J. Kawabata, Y. Yamada, K. Hayashi, T. Ekino, Y. Muro, “Dilution effects on the antiferromagnetic Kondo semiconductor $CeOs_2Al_{10}$ ” International Conference on Strongly Correlated Electron Systems SCES2016, 2016/5/13, Hangzhou, China
Y. Muro, T. Fukuhara, T. Kuwai, ”Fragile Antiferromagnetism in a new Shastry-Sutherland Lattice Compound $Yb_2Ru_3Ga_{10}$ ” The 20th International Conference on Magnetism ICM2015, 2015/7/8, Barcelona, Spain
K. Hayashi, Y. Muro, T. Fukuhara, T. Kuwai, J. Kawabata, T. Takabatake, M. Hagihara, K. Motoya, “Anisotropic Chemical Pressure Effect on the Antiferromagnetic Kondo Semiconductor $Ce(Ru_{1-x}Fe_x)_2Al_{10}$ ” The 20th International Conference on Magnetism ICM2015, 2015/7/8, Barcelona, Spain.

室 裕司 (MURO Yuji)
富山県立大学・工学部・准教授
研究者番号：50385530

(4) 研究協力者

福原 忠 (FUKUHARA Tadashi)
富山県立大学・工学部・教授
桑井 智彦 (KUWAI Tomohiko)
富山大学・理学部・教授
高畠 敏郎 (TAKABATAKE Toshiro)
広島大学・大学院先端物質科学研究科・教授
梅尾 和則 (UMEI Kazunori)
広島大学・自然科学研究支援開発センター・准教授
林 慶介 (HAYASHI Kyosuke)
広島大学・大学院先端物質科学研究科・院生
ADROJA Devashibhai
ラザフォード・アップルトン研究所
ISIS 施設 (英国)・上級研究員