

## 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 24 年 5 月 11 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21540364

研究課題名（和文）希土類化合物における多極子秩序およびダイマー基底状態の研究

研究課題名（英文）Studies of multipole ordering and the dimer ground state in the rare-earth compounds

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

研究成果の概要（和文）：多極子秩序物質  $CeB_6$  系については、共鳴 X 線散乱実験により、秩序変数  $O_{xy}$ ,  $T_{xyz}$  の直接観測に成功した。 $Ce_{0.8}La_{0.2}B_6$  の IV 相の圧力下実験を行い、提案されている八極子秩序では説明困難な結果を得た。スピン一重項の関与する  $CeT_2Al_{10}$  については、転移が磁気的なものであること、スピン一重項が深く関与していること、 $ac$ -2 次元面が  $b$  軸方向に積層する電子構造を持っており、異方的な  $c-f$  混成が異常な秩序状態に深く関与していることなどを見出した。

研究成果の概要（英文）：As for  $CeB_6$  system showing a multipole order, we succeeded to observe the order parameters of  $O_{xy}$  and  $T_{xyz}$  directly by the resonant X-ray scattering. By the study of the pressure effect on phase IV of  $Ce_{0.8}La_{0.2}B_6$ , we found that the results were difficult to understand by the octupole order proposed previously. As for  $CeT_2Al_{10}$ , we found that the origin of the order is magnetic, the spin singlet is closely associated with the long range order in this system, the electronic state has a two-dimensional nature and the anisotropic  $c-f$  hybridization plays an important role in the unusual long range order.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010 年度	900,000	270,000	1,170,000
2011 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：多極子秩序, 隠れた秩序, 近藤効果, 結晶場, 一重項基底状態, 近藤半導体

## 1. 研究開始当初の背景

近年、希土類化合物、特に充填スクッテルダイトにおける多極子秩序と思われる現象が多く見出されるようになり、盛んに研究されるようになった。多極子秩序として最も古くから研究されてきた  $CeB_6$  の II 相は反強四極子と反強八極子秩序が共存するとして大枠は抑えられたが、未解決の問題が非常に多く

残されている。その典型は La 添加により新たに発生する IV 相の問題である。倉本らにより  $\Gamma_{5u}$  型反強八極子秩序という提案がなされているが、この秩序では  $Ce_xLa_{1-x}B_6$  の全体像を理解できないことをわれわれは指摘した。他にもわれわれが予想している圧力誘起強磁性秩序や III 相磁気秩序相にも未解決の問題がある。もう一つわれわれが目にしたの

は、落合らにより提案された  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  の長距離ダイマー基底状態の問題である。ダイマー基底状態は希土類化合物では初めての例であり、そのマイクロな起源を明らかにすることは急務であった。

## 2. 研究の目的

(I) 多極子秩序物質  $\text{CeB}_6$  系 : 1) 共鳴 X 線散乱実験により II 相の秩序変数  $O_{xy}$  の直接観測を行う。2) II 相低磁場に多くに物理量に異常があることが知られているが、精密磁化測定や共鳴 X 線散乱実験を行い、その起源を明らかにする。3) 圧力誘起強磁性の起源や予想している高圧下での純粋な  $T_{xyz}$  型反強八極子秩序の出現の有無を明らかにする。4) IV 相の性質への希土類磁性イオン添加による影響を調べ、IV 相の起源を明らかにする。5) 希土類磁性イオンを添加し、多極子秩序と近藤効果の共存・競合の問題を調べる。

(II)  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  : 1) Lu 置換によりマクロ物性がどのような影響を受けるかを調べ、ダイマー基底状態の起源を明らかにする。2) NMR による  $T_1$  測定、超強磁場磁化・圧力下磁化測定を行い、基底状態の起源を明らかにする。3) 希土類磁性イオン添加の影響を調べる。

(III) スピン一重項が基底状態に関与する  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  ( $T=\text{Ru, Os, Fe}$ ) : 当初の目的は  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  のダイマー基底状態の起源を明らかにすることを目的としていたが、2009 年に  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  が奇妙な相転移を示すことが発見され、本研究では、急遽  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  の基底状態の研究にその目的を変更した。これにより、高知大学の西岡グループ、広島大学の黒岩グループ、物材機構の寺嶋グループとの共同研究を新たにスタートした。

## 3. 研究の方法

(I) 多極子秩序物質  $\text{CeB}_6$  系 : 1) 共鳴 X 線散乱実験 (SPRING-8) で II 相におけるアジマス角依存性を調べ、 $O_{xy}$  の直接観測を行う。2) II 相低磁場で見られる異常について磁化の精密測定、磁場中共鳴 X 線散乱実験を行う。3) 圧力誘起強磁性相について圧力下で種々のマクロ物理量測定を行う。4) IV 相への希土類磁性イオン添加サンプルおよび、 $\text{CeB}_6$  への希土類磁性イオン添加サンプルを作成し、種々のマクロ物性を測定する。

(II) スピン一重項が関与する  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  : 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) NMR 測定を行い秩序相での内部磁場を明らかにする。4) 圧力下での磁化、電気抵抗測定を行う。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

### (I) 多極子秩序物質 $\text{CeB}_6$ 系 :

1) IV 相は常圧・ゼロ磁場では I 相と直接接しているが、IV 相が出現した直後のサンプル  $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{B}_6$  に圧力をかけることにより、ゼロ磁場で高温から I 相, II 相, IV 相という逐次相転移を起こす状況を実現することに成功した。これは、IV 相を  $\Gamma_{5u}$  型 AFO 秩序とすると理解が困難な結果であり、 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$  全体像を consistent に理解する上で重要な結果であることを示した。

2) 松村らにより共鳴 X 線散乱実験が行われ、アジマス角依存性が調べられ、II 相の秩序変数である  $O_{xy}$ -AFQ モーメントおよび  $T_{xyz}$ -AFQ モーメントを直接観測することに成功した。

3) III 相の磁化の磁場方向依存性を測定し、従来  $H//[111]$  方向でのみ存在すると考えられていた III 相が磁場方向に依らず、III 相と II 相の間に存在することを明らかにした。

### (II) スピン一重項が関与する $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$ :

1)  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ru}_2\text{Al}_{10}$  の比熱、磁化率、電気抵抗を測定し、転移温度が La 添加量とともに減少することを明らかにし、さらに強磁場磁化、磁気抵抗測定から 50T に臨界磁場が存在することを見出し、相転移の起源が磁気的なものであることを示した。

2) 輸送特性 (熱伝導度、熱起電力) の測定から、この系が、ac-面が b 方向に積層する 2 次元的な電子状態として特徴づけられることを提案した。

3) Mignot(LLB) らとの共同実験として中性子散乱実験が行われ、8meV のスピギャップをもつことを見出し、スピン一重項が奇妙な秩序に大きく関与していることを提案した。

4) SdH 振動を観測し、基底状態が小さいフェルミ面を持った金属状態であることを示した。

5) NQR, NMR 測定を行い、定量的な解析に成功し、 $\nu_Q$  などのパラメータ決定した。また磁気構造が中性子散乱で提案されていたものと矛盾しないことを示した。

6)  $H//c$  で  $H^*=4T$  に相転移が存在することを見出した。これについて NMR を詳細に調べ、ゼロ磁場で c 軸方向を向いていた AFM モーメントが  $H^*$  異常の磁場で b 軸方向を向くという奇妙な現象を発見した。

7) 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、 $\text{Ru-Al}_{10}$  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。

8) SPring-8 での  $\text{LnT}_2\text{Al}_{10}$  の粉末 X 線回折実験を黒岩らとの共同研究として行い、原子位置、ボンド長などを明らかにし、価数揺動的なふるまいを示す  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  において、その起源に関する重要な情報を得た。

9) 磁化率、強磁場磁化の結果から、この系の秩序にはスピン二重項が大きく関与していることを明らかにした。

10) 結晶の 3 軸方向の電気抵抗の圧力効果の実験を行い、異方的な圧力効果が存在することを見出し、この系の秩序における異方的 c-f 混成の重要性を明らかにした。

11)  $H/c$  のもとでの圧力効果の測定から、 $H^*$  が圧力と共に大きく増大するという予想通りの結果を得た。

12)  $\text{NdT}_2\text{Al}_{10}$  の磁化率、磁化曲線、電気抵抗を測定し、結晶場分裂が小さく、Nd イオンが自由イオンに近い状態にあることを明らかにした。

13) 物材機構の寺嶋らとの共同研究として  $\text{NdFe}_2\text{Al}_{10}$  の dHvA 効果の観測に成功し、フェルミ面の決定に成功した。

#### 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. H. Tanida, Y. Nonaka, D. Tanaka, M. Sera, Y. Kawamura, Y. Uwatoko, T. Nishioka and M. Matsumura, Magnetic Anisotropy of Kondo Semiconductor  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  (T=Ru, Os) in the Ordered State, Phys. Rev. B. 査読有, 2012, to be published
2. H. Tanida, D. Tanaka, M. Sera, S. Tanimoto, T. Nishioka, M. Matsumura, M. Ogawa, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, J.E. Kim, N. Tsuji, and M. Takata, Electronic structure and localized lanthanide character of  $\text{LnT}_2\text{Al}_{10}$  (T=Ru, Os), Phys. Rev. B, 査読有, 84, 2011, pp115128-1-8
3. H. Tanida, D. Tanaka, Y. Nonaka, M. Sera, M. Matsumura, and T. Nishioka, Angle-resolved  $^{27}\text{Al}$  NMR study on  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  single crystal: Evidence of internal magnetic field and unusual spin orientation in the field induced ordered phase, Phys. Rev. B, 査読有, 84, 2011, pp233202-1-4
4. Y. Kawarazaki, T. Matsumura, M. Sera and A. Ochiai, Pressure-Induced Antiferroquadrupole Order in CeTe, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 80, 2011, pp023713-1-4
5. A. Kondo, J. Wang, K. Kindo, Y. Ogane, Y. Kawamura, S. Tanimoto, T. Nishioka, D. Tanaka, H. Tanida, and M. Sera, High-field magnetization and magnetic phase transition in  $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$ , Phys. Rev. B, 査読有, 84, 2011, pp180415(R)-1-4
6. K. Iwasa, R. Igarashi, K. Saito, C. Laulhe, T. Orihara, S. Kunii, K. Kuwahara, H. Nakao, Y.

Murakami, F. Iga, M. Sera, S. Tsutsui, H. Uchiyama, and A.Q. Baron, Motion of guest ions as precursor to first-order phase transition in the cage system  $\text{GdB}_6$ , Phys. Rev. B, 査読有, 84, 2011, pp214308-1-6

7. H. Tanida, D. Tanaka, M. Sera, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, H. Harima, and H. Yasuoka,  $^{27}\text{Al}$  NMR Study on  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  Single Crystal: I. Determination of the NQR Parameters for Five Non-Equivalent Al Sites in the Paramagnetic Region, J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 80, 2011, pp013708-1-4

8. A. Kondo, J. Wang, K. Kindo, T. Takesaka, Y. Ogane, Y. Kawamura, T. Nishioka, D. Tanaka, H. Tanida and M. Sera, Magnetization and Magnetoresistance of  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  under High Magnetic Field along c-Axis, J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 80, 2011, pp013701-1-4

9. M. Matsumura, H. Tanida, D. Tanaka, H. Kato, T. Nishioka, and M. Sera, Reconciliation between NQR Spectrum and Long-Range Order in  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ , J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 80, 2011, pp085001-1-4

10. K. Kunimori, M. Koani, F. Funaki, H. Tanida, M. Sera, T. Matsumura and F. Iga, Existence Region of Phase III' in  $\text{CeB}_6$ , J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 80, 2011, ppSA056-1-3

11. K. Kunimori, H. Tanida, T. Matsumura, M. Sera and F. Iga, Pressure Effect of  $\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{B}_6$ , J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 80, 2011, ppSA055-1-3

12. H. Tanida, D. Tanaka, M. Sera, T. Nishioka and M. Matsumura, Anomalous Magnetic Phase Diagram of  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ , J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 80, 2011, ppSA042-1-3

13. D. Tanaka, H. Tanida, M. Sera, T. Nishioka and M. Matsumura, Anomalous Magnetic Phase Diagram of  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ , J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 80, 2011, ppSA047-1-3

14. A. Kondo, J. Wang, K. Kindo, Y. Ogane, T. Takesaka, Y. Kawamura, T. Nishioka, D. Tanaka, H. Tanida and M. Sera, High-Field Magnetization and Magnetoresistance of  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ , J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 80, 2011, ppSA047-1-3

15. K. Kawamura, Y. Ogane, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, D. Tanaka, H. Tanida, M. Sera, A. Kondo, K. Matsubayashi and Y. Uwatoko, Hall coefficient for  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  under pressure, J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 80, 2011, ppSA046-1-3

16. R. Kobayashi, Y. Kawamura, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, K. Kodama, H. Tanida, M. Sera, K. Matsubayashi and Y. Uwatoko, Magnetic Phase Diagram of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ru}_2\text{Al}_{10}$  Single Crystals, J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 80, 2011, ppSA044-1-3

17. J.-M. Mignot, J. Robert, G. Andre, M. Bataille, T. Nishioka, R. Kobayashi, M. Matsumura, H. Tanida, D. Tanaka and M. Sera, Neutron scattering of the long-range ordered state in  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ , J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 80, 2011, ppSA022-1-3

18. T. Matsumura, T. Yonemura, K. Kunimori, M. Sera and F. Iga, Behavior of the Antiferroquadrupolar

Moments in the Antiferromagnetic Ordered Phase of  $\text{CeB}_6$ , J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 80, 2011, ppSA054-1-3

19. J. Robert, J-M. Mignot, Gilles Andre, T. Nishioka, R. Kobayashi, M. Matsumura, H. Tanida, D. Tanaka, and M. Sera, Long-range order and low-energy magnetic excitation in  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  studied via neutron scattering, Phys. Rev. B. 査読有, 80, 2010, pp100404(R)-1-4

20. H. Tanida, D. Tanaka, M. Sera, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, T. Takesaka, T. Nishioka, H. Kato and M. Matsumura, Existence of Fine Structure inside Spin Gap in  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ , J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 79, 2010, pp083701-1-4

21. A. Kondo, J. Wang, K. Kindo, T. Takesaka, Y. Kawamura, T. Nishioka, D. Tanaka, H. Tanida and M. Sera, High-Field Magnetization of  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ , J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 79, 2010, pp073709-1-4

22. K. Kunimori, H. Tanida, T. Matsumura, M. Sera and F. Iga, Stable Existence of Phase IV inside Phase II under Pressure in  $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{B}_6$ , J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 79, 2010, pp073703-1-4

23. H. Tanida, D. Tanaka, M. Sera, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, T. Takesaka, T. Nishioka, H. Kato and M. Matsumura, Anisotropic Transport Properties of  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ , J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 79, 2010, pp063709-1-4

24. H. Tanida, D. Tanaka, M. Sera, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, T. Takesaka, T. Nishioka, H. Kato, and M. Matsumura, Possible Long-Range Order with Singlet Ground State in  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ , J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 79, 2010, pp043708-1-4

25. T. Matsumura, T. Yonemura, K. Kunimori, M. Sera and F. Iga, Magnetic Field Induced 4f Octupole in  $\text{CeB}_6$  Probed by Resonant X-ray Diffraction, Phys. Rev. Lett. 査読有, 103, 2009, pp017203-1-4

26. J.-M. Mignot, J. Robert, G. Andre, M. Sera and F. Iga, Effect of Nd substitution on the magnetic order in  $\text{Ce}_x\text{Nd}_{1-x}\text{B}_6$  solid solutions, Phys. Rev. B. 査読有, 79, 2009, pp22426-1-7

27. A. Kondo, T. Taniguchi, H. Tanida, T. Matsumura, M. Sera, F. Iga, H. Tou, T. Sakakibara, S. Kunii, Stabilization of Phase IV in  $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$  ( $x=0.4, 0.5$ ) by Pr and Nd Ion Dopings, J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 78, 2009, pp093708-1-4

〔学会発表〕 (計 5 件)

1. 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,  $\text{LnT}_2\text{Al}_{10}$  の結晶構造と電子密度分布, 日本物理学会, 2012 年 3 月 27 日, 関西学院大学

2. 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,  $\text{LnT}_2\text{Al}_{10}$  における軌道-格子相互作用について, 日本物理学会, 2012 年 3 月 27 日, 関西学院大学

3. 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,  $\text{LnT}_2\text{Al}_{10}$  の電子密度分布, 日本物理学会, 2011 年 9 月 21 日, 富山大学

4. 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,  $\text{LnT}_2\text{Al}_{10}$  における軌道-格子相互作用について, 日本物理学会, 2011 年 9 月 21 日, 富山大学

5. 世良正文, 国森啓介, 谷田博司, 松村武, 伊賀文俊,  $\text{CeB}_6$  における圧力誘起新奇秩序相, 日本物理学会, 2011 年 3 月 21 日, 岡山大学

〔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

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

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：