

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400337

研究課題名(和文) 二次元近藤格子系の量子臨界状態と電子構造

研究課題名(英文) Quantum critical state and electronic structure of two-dimensional Kondo lattice

研究代表者

的場 正憲 (MATOBA, Masanori)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・教授

研究者番号：20229595

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：磁気秩序が抑制された近藤格子系層状オキシニクタイトCeFePOの磁性に対するCr置換効果を探求し、Cr5%とCr45%の近傍組成で2つの強磁性量子臨界点を確認した。CeFePOの電子比熱の増大から近藤温度12 K以下において、Kondo一重項の存在が確認された。一方、Cr20%では、6 K以下で強磁性転移の出現と電子熱容量の著しい減少が観測され、Kondoブレイクダウンが起きている。また、磁場印加により磁気相転移点の増大が確認され、強磁性相における強磁性揺らぎの存在が示唆される。また、Cr50%では、25K付近において、Feの磁気状態がスピン密度波状態に相転移していることが予想される。

研究成果の概要(英文)：We have studied Cr-doping effects on the suppressed magnetism and the electronic structure of quasi-2D layered oxyphnictide CeFePO with alternating stack of Ce2O2 and Fe2P2 layers to find two quantum critical points (Cr5%, Cr45%) and reveal novel Kondo lattice picture as follows.

The increasing phenomena of the electronic specific heat of CeFePO indicates that the existence of the Kondo singlet was confirmed below 12 K (Kondo temperature). On the other hand, in Cr20%, the appearance of the ferromagnetic transition, the decrease with remarkable electronic thermal capacity and the Kondo breakdown phenomenon are observed below 6 K. Also, the increase of the magnetic phase transition temperature due to applied magnetic field is confirmed, indicating the existence of the ferromagnetic fluctuation in Cr20%. Moreover, from the ⁵⁷Fe Mossbauer spectrum analysis of Cr50%, it is expected that Fe spin states change into a spin density wave (SDW) below 25 K.

研究分野：強相関電子物理

キーワード：強磁性量子臨界状態 二次元近藤格子系 重い電子系

1. 研究開始当初の背景

Ce 化合物に代表される近藤格子系では、磁気秩序を抑制させる近藤効果と磁気秩序を安定化させる RKKY 相互作用の拮抗により、磁気秩序相と常磁性相の相境界が 0 K 付近で消失する磁気量子臨界点 (QCP) が存在する。Ce 化合物の近藤格子系においては基底状態で反強磁性を示す物質が多く、二次元強磁性を示す物質は層状オキシプニクタイト $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}$ ($x > 0.14$) が、我々のグループにより報告されているのみであった (T. Nakamura, K. Iritani, R. Yano, M. Matoba, Y. Kamihara, "A Possible Ferromagnetic Quantum Critical Point in $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}$ ", ICM2012 (Busan, South Korea), 10 July 2012)。

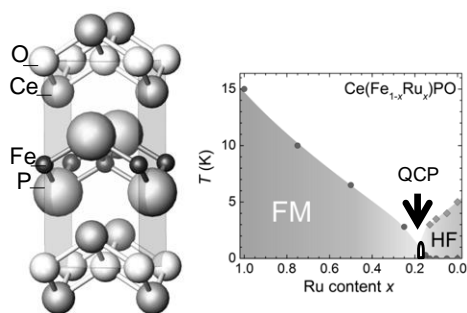


図 1. $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}$ の結晶構造と磁気相図。FM: 強磁性相、HF: ヘビーフェルミオン

2012~2013 年、我々は京都大学石田グループと共同で、鉄系超伝導体関連物質である常磁性体 CeFePO の Fe サイトを Ru で部分置換 (x) することにより、抑制されていた強磁性転移を発現させ強磁性量子臨界点 ($x=0.14$) が本質的に存在することを明らかにするとともに、図 1 に示すような、新奇な $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}$ の相図を作成した (S. Kitagawa, K. Ishida, T. Nakamura, M. Matoba, Y. Kamihara, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 227004 (2012))。得られた相図は従来の強磁性量子臨界相図と大きく異なる特徴をもっていた。この強磁性量子臨界点の起源を探求するために、 $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}$ をより詳細に実験・解析し、磁気励起の磁場方向・Ru 置換量依存性を調べ、スピン空間における磁気ゆらぎの次元性や波数空間における磁気相関の次元性が Ru 置換により二次元から三次元に変化することが強磁性転移発現要因であり、強磁性量子臨界点の起源であることを明らかにした (S. Kitagawa, K. Ishida, T. Nakamura, M. Matoba, and Y. Kamihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 033704 (2013))。この研究成果は、磁気相関の次元性という従来の「Doniach の相図」にはなかった制御パラメータを変化させることで、従来の強磁性量

子臨界相図と大きく異なる相図が得られることを示唆しており、強磁性近藤格子系 $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}$ における制御パラメータの豊富さや量子臨界相図の多様性を示唆するものである。

2. 研究の目的

層状オキシプニクタイト $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}$ は理想的な二次元の近藤格子を形成しており、世界で初めての二次元強磁性近藤格子におけるメタ磁性を磁場により発現する量子臨界現象を実証した物質である。しかしながら、量子臨界点 (QCP) 付近では、スピンゆらぎが極大となるなどの臨界現象を示唆する結果が ^{31}P -NMR により確認されているにも関わらず、低温の輸送現象や、結晶異方性の物理量に対する影響は未だに不明であり、本質の解明を必要としている。また、我々の探索的予備実験によれば、 $\text{CeFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}$ でも、強磁性量子臨界点が観測されており、Ru 置換と Cr 置換による強磁性量子臨界点発現の物性制御要因の解明が望まれる。これらの解明には、化学組成を均一に制御された純良試料の作製と低温における輸送現象測定は必要不可欠であり、純良試料の精密物性測定・解析により、強磁性量子臨界点近傍物質の電子物性の本性が明らかになると期待される。

本研究では、鉄系超伝導体 LaFePO の類似物質であり、近藤効果により磁気秩序相が基底とならない常磁性体 CeFePO に着目した。そして、 CeFePO の Fe サイトを Cr で部分置換した $\text{CeFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}$ を注意深く合成し、強磁性量子臨界点の存在を検証し、その磁気相図を探求することを研究目的とした。さらに、 $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}$ の磁気相図と比較検討することで、近藤効果により磁気秩序が抑制された CeFePO の物性制御要因を探求することを目指した。

3. 研究の方法

化学量論比の $\text{CeFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}$ は、今のところ、下記の固相反応を、2 段階の熱処理を行うことにより、不純物の少ない試料が合成できた。まず、1 次熱処理では、化学量論比で $\text{Ce} : \text{Fe} : \text{P}$ (以後 $\text{Ce} - 2\text{Fe} - 2\text{P}$) = $\text{Ce} : \text{Ru} : \text{P}$ (以後 $\text{Ce} - 2\text{Ru} - 2\text{P}$) = $\text{Ce} : \text{Cr} : \text{P}$ (以後 $\text{Ce} - 2\text{Cr} - 2\text{P}$) = 1 : 2 : 2 に混合した後、石英管に真空封入し熱処理を行った。その後、2 次熱処理は脱水した CeO_2 と 1 次熱処理の物質を用いて、 $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}$ では化学量論比で $\text{Ce} - 2\text{Fe} - 2\text{P} : \text{Ce} - 2\text{Ru} - 2\text{P} : \text{CeO}_2 = 1 - x : x : 1$ 、 $\text{CeFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}$ では化学量論比で $\text{Ce} - 2\text{Fe} - 2\text{P} : \text{Ce} - 2\text{Cr} - 2\text{P} : \text{CeO}_2 = 1 - x : x : 1$ に混合した後、ペレット状に成形し、石英管に減圧二重封入し熱処理を行うと不純物の少ない試料が得られた。そして、試料合成後、粉末 X 線回折装置 (Rigaku, RINT-2500V) を用いて相同定を行った。直流電流抵抗率は、

四端子法を用いて、5-300 K の領域で測定した。磁化測定は SQUID 磁束干渉計 (Quantum Design, MPMS) を用いて 2-300 K の領域で行った。磁化測定において、観測された磁性の発現機構を明らかにするために ^{57}Fe メスバウアー分光測定を行った。また、低温・磁場中での比熱測定は、片面を研磨した厚さ 50 μm 、質量 1-10 mg の試料を用い、低温・磁場下 ($T=0.4\text{-}300\text{ K}$, $\mu_0 H=0\text{-}9\text{ T}$) において PPMS (Quantum Design) により行った。

4. 研究成果

CeFePO の Fe サイトを Ru に部分置換した $\text{CeFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}$ は全率固溶体を形成するが、CeFePO の Fe サイトを Cr に部分置換した $\text{CeFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}$ の Cr の固溶限界 $x=0.75$ である。 $\text{CeFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}$ の粉末 X 線解析の結果、空間群は $P4/nmm$ を示し、Cr のドーブ量が増加するにつれ、正方晶系のまま固溶限界 $x=0.75$ まで格子定数 a , c は、ともに増加する。 $\text{CeFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}$ ($x=0.00\text{-}0.75$) は、直流電気抵抗率測定の結果、全ての試料で常伝導を示した。

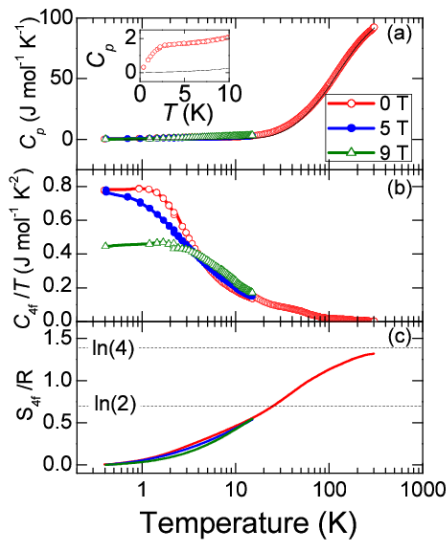


図 2. CeFePO の比熱の温度依存性

CeFePO の比熱測定において、Ce4f の寄与を見積もると、ゾンマーフェルト係数は $780\text{ mJ K}^{-2}\text{mol}^{-1}$ であった。この値は、Brüning ら (Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, Dresden, Germany) によって報告された本物質のゾンマーフェルト係数 $700\text{ mJ K}^{-2}\text{mol}^{-1}$ よりも約 10% 程度大きな値であり、本測定で用いた試料はより近藤効果の影響を観測しやすい、純良試料であることを示唆している。CeFePO のゾンマーフェルト係数は、LaFePO と比較して、約 80 倍の電子比熱の増大している。これは、低温領域におい

て Kondo 一重項が形成され、これが電子熱容量を増大させたと考えられる。また、Ce4f の比熱から算出されたエントロピー S_{4f} は、磁場の印加により減少しており、磁場による Kondo breakdown の影響を反映している。見積もったエントロピー S_{4f} は $T=5.8\text{ K}$ で $0.5R \ln 2$ に達することから、近藤温度 T_K は 11.6 K であると概算できる。

$\text{CeFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}$ ($x=0.10, 0.20$) の磁化の磁束密度依存性から得られる Arrott プロット解析結果は、 $x=0.10, 0.20$ は Cr ドープの効果により強磁性磁気相転移を起こしていることを示唆している。しかしながら、 ^{57}Fe メスバウアー分光スペクトルには、4.2 K まで四重極分裂のダブレットのみを示し、ブロードな 6 本の吸収ピーク (sextet) が観測されないことから、 $x=0.10, 0.20$ における FeP の副格子は非磁性であり、 $x=0.10, 0.20$ の試料の強磁性は Ce 由来であることがわかる。 $\text{CeFe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{PO}$ では、Cr ドープによる強磁性転移 ($T_c=6\text{ K}$) の出現と電子熱容量の著しい減少が観測され、低温領域で形成されていた Kondo 一重項の RKKY 相互作用出現による消滅 (Kondo breakdown) 現象が生じたと考えられることができる。また、磁場印加により磁気相転移温度の増大が確認され、強磁性相における強磁性揺らぎの存在を示唆している。

$\text{CeFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{PO}$ においては、Arrott プロット解析結果で強磁性相転移は確認されない。しかし、 $\text{CeFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{PO}$ の ^{57}Fe メスバウアー分光スペクトルに、20-50 K の間でスペクトル線の幅の増大が確認されるものの、ブロードな 6 本の吸収ピーク (sextet) は出現しない。この現象を、内部磁場分布の存在を仮定したスペクトル解析すると、内部磁束密度 B の平均自乗振幅の温度依存性 $B \propto (1 - T/T_{SDW})^\alpha$ から、25 K 付近において Fe の磁気状態が SDW 状態に相転移していることが示唆される。

$\text{CeFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}$ の室温におけるアイソマー・シフトを格子体積の逆数としてプロットすると、 LnFePn ($\text{Ln}=\text{La, Ce, Sm, Gd, Pn}=\text{P, As}$) の室温におけるアイソマー・シフトの傾向と一致する。アイソマー・シフトは原点における Fe 原子の 1s 軌道の電子密度の関数である。すなわち単位体積の逆数に対して 1 直線上に並ぶことはこれらの物質が鉄原子付近で同様の電子状態を取ることを意味する。そのため、一直線上に並んだ物質は FePn 層内で同程度の共有結合性を持つことを示す。一方で、CeFePO への Ni ドープ物質である $\text{CeFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PO}$ はその傾向に乗らない。これは FeP 層の共有結合性は Fe サイトの Cr による置換では変化せず、Ni 置換による場合は変化していると考えられる。なお、 $\text{CeFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{PO}$ の ^{57}Fe メスバウアー分光スペクトルには、 $T=4.2\text{ K}$ まで線幅の増大および sextet が観測されないことから Fe サイトにおいては、磁気分裂は観測されなかった。

したがって、 $\text{CeFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}$ では、重い電子系で観測される価数揺動は磁気転移前後で引き起こされなかったと考えられる。

本研究で明らかにした $\text{CeFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}$ の磁気状態相図に図 3 に示す。 CeFePO の Fe サイトへの Cr 部分置換により、 $0.05 \leq x \leq 0.07$ 、 $0.4 \leq x \leq 0.5$ の 2 ヶ所に強磁性量子臨界点が存在している。

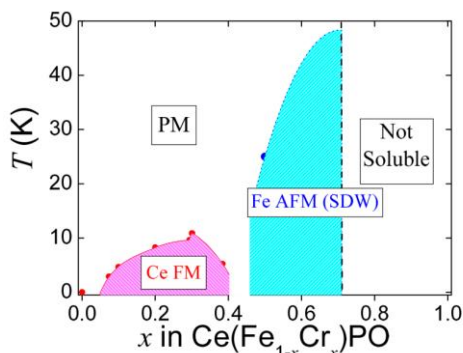


図 3. $\text{CeFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}$ の磁気相図

層状オキシニクタイト CeFePO は、Ce の 4f 電子を含む Ce_2O_2 層と Fe の 3d 電子を含む (Fe が正方格子を形成する) Fe_2P_2 層からなる重い電子系である。しかしながら、 CeFePO は 2 K まで常磁性を示し、磁気相転移は観測されないが、このような磁気秩序が抑制された電子状態が、Fe サイトへの Ru および Cr の部分置換により変革され、強磁性が出現する。このような知見は、二次元強磁性近藤格子系における量子臨界点近傍で期待される新奇な量子機能 (量子臨界ゆらぎを起源とした非従来型の超伝導や電子ネマティック秩序、近藤格子系エキゾチック超伝導相のトポロジー等) の開拓指針の一つであると我々は考えている。

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 1 件)

- ① Tomohiro Okano, Shinji Kitao, Makoto Seto, Toshiyuki Atou, Mitsuru Itoh, Masanori Matoba, Yoichi Kamihara, A Ferromagnetic Quantum Critical Point in Heavy-Fermion Iron Oxypnictide $\text{CeFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}$ Journal of Applied Physics Vol.117, 17E123 1-4 (2015). 査読有
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4916808>

[学会発表] (計 4 件)

- ① 神原 陽一, Magnetic phases in a 2 dimensional Kondo lattice, CeTMPO (TM = Fe, Ru, Cr, Ni)

動的平均場近似計算に関する情報交流会 (ワークショップ), 2017 年 2 月 16 日, 東京大学本郷キャンパス (東京都・文京区)

- ② 谷中 慎太郎, 井田 和則, 岡野 智宏, 北尾 真司, 瀬戸 誠, 金道 浩一, 小濱 芳允, 的場 正憲, 神原 陽一
二次元近藤格子系 $\text{CeFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}$ の Mössbauer 分光及び比熱測定
第 40 回日本磁気学会学術講演会, 2016 年 9 月 8 日, 金沢大学角間キャンパス (石川県・金沢市)
- ③ Kazunori Ida, Tomohiro Okano, Shinji Kitao, Makoto Seto, Masanori Matoba, Yoichi Kamihara,
57Fe Mössbauer spectroscopy of heavy fermion $\text{CeFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}$
2015 International Conference on Electron Spectroscopy and Structure (ICISS-2015), 2015 年 9 月 28 日, Charles B Wang Center, Stony Brook University (New York, USA)
- ④ Tomohiro Okano, Shinji Kitao, Makoto Seto, Toshiyuki Atou, Mitsuru Itoh, Masanori Matoba, Yoichi Kamihara,
A Possible Ferromagnetic Quantum Critical Point in Heavy-Fermion Iron Oxypnictide $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{PO}$
The 59th Annual Magnetism and Magnetic Materials (MMM) Conference, 2014 年 11 月 4 日, Hilton Hawaiian Village Conference Center (Hawaii, USA)

[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]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

的場 正憲 (MATOBA, Masanori)
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号: 20229595

(2) 研究分担者

神原 陽一 (KAMIHARA, Yoichi)
慶應義塾大学・理工学部・准教授
研究者番号: 50524055

(3) 連携研究者

岡田 悟志 (OKADA, Satoshi)
日本大学・理工学部・助教
研究者番号: 50453915