Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	二次元近藤格子系の量子臨界状態と電子構造
Sub Title	Quantum critical state and electronic structure of two-dimensional Kondo lattice
Author	的場, 正憲(Matoba, Masanori)
	神原, 陽一(Kamihara, Yoichi)
	岡田, 悟志(Okada, Satoshi)
Publisher	
Publication year	2017
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2016.)
JaLC DOI	
Abstract	磁気秩序が抑制された近藤格子系層状オキシプニクタイド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12K以下において、Kondo一重項の存在が確認された。一方、Cr20%では、6K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。We have studied Cr-doping effects on the suppressed magnetism and the electronic structure of quasi-2D layered oxypnictide 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.
Notes	研究種目:基盤研究(C)(一般) 研究期間: 2014~2016 課題番号: 26400337 研究分野: 強相関電子物理
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_26400337seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって 保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

科学研究費助成事業 研究成果報告書



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プニクタイド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 oxypnictide 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ド CeFe_{1-x}Ru_xPO (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 CeFe_{1-x}Ru_xPO", ICM2012 (Busan, South Korea), 10 July 2012)。

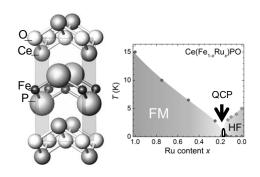


図 1. CeFe_{1-x}Ru_xPO の結晶構造と磁気相図. FM:強磁性相、HF:ヘビーフェルミオン

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 CeFe_{1-x}Ru_xPO 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、CeFe1-xRuxPO 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 ーター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 $CeFe_{1-x}Ru_xPO$ における制御パラメーター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ド CeFe_{1-x}Ru_xPO 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 31P-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、CeFe_{1-x}Cr_xPO 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CeFe1-xCrxPO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、CeFe1-xRuxPO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 CeFe_{1-x}Cr_xPO は、今のとこ ろ、下記の固相反応を、2 段階の熱処理で行 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 Ce: Fe: P (以後 Ce-2Fe-2P) = Ce: Ru: P (以後 Ce - 2Ru - 2P) = Ce: Cr: P(以後 Ce - 2Cr -2P) = 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 CeO2と1次熱処理の物質 を用いて、CeFe_{1-x}Ru_xPO では化学量論比で $Ce-2Fe-2P : Ce-2Ru-2P : CeO_2 = 1-x : x : 1,$ CeFe_{1-x}Cr_xPO では化学量論比で $Ce-2Fe-2P : Ce-2Cr-2P : CeO_2 = 1-x : x : 1$ 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 東 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 57Fe 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 μ m、質量 1-10 μ m の試料を用い、低温・磁場下(T=0.4-300 K, μ 0H=0-9 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CeFe_{1-x}Ru_xPO 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CeFe_{1-x}Cr_xPOのCrの固溶限界x=0.75である。CeFe_{1-x}Cr_xPOの粉末X線解析の結果、空間群はP4/nmmを示し、Crのドープ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。CeFe_{1-x}Cr_xPO(x=0.00-0.75)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。

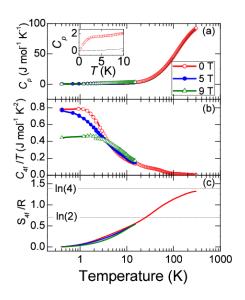


図2. CeFePOの比熱の温度依存性

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 mJK⁻²mol⁻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 mJK⁻²mol⁻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 K で 0.5R $\ln 2$ に達することから、 近藤温度 $T_{\rm K}$ は 11.6 K であると概算できる。

CeFe_{1-x}Cr_xPO (x=0.10, 0.20)の磁化の磁 東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、 57Fe 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 観られないことから、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。CeFe_{0.8}Cr_{0.2}PO では、Cr ドー プによる強磁性転移(Tc=6K)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。

CeFe_{0.5}Cr_{0.5}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、CeFe_{0.5}Cr_{0.5}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 を $^{(1-TT_{SDW})^{\alpha}}$ 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。

CeFe_{1-x}Cr_xPO 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 (Ln=La, Ce, Sm, Gd, Pn=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 CeFe_{0.8}Ni_{0.2}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、 CeFe_{0.8}Ni_{0.2}PO の ⁵⁷Fe メスバウアー分光ス ペクトルには、 $T=4.2~\mathrm{K}$ まで線幅の増大お よび sextet が観られないことから 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、CeFe_{1-x}Cr_xPO では、重い電子系で観測されうる価数搖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 $CeFe_{1-x}Cr_xPO$ 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、 $0.05 \le x \le 0.07$ 、 $0.4 \le x \le 0.5$ の 2 ヶ所に強磁性量子臨界点が存在している。

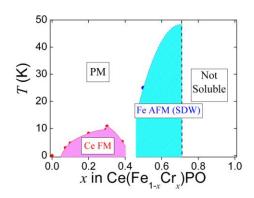


図 3. CeFe_{1-x}Cr_xPO の磁気相図

層状オキシプニクタイド CeFePO は、Ceの4f電子を含む Ce2O2層と Feの3d電子を含む (Fe が正方格子を形成する) Fe2P2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、二次で第一次によりな量子臨界点近傍らずまたが出現する。このような知見は、二次で第一次によりな量子によりであると表における量子によりで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 Pont in Heavy-Fermion Iron Oxypnictide CeFe_{1-x}Cr_xPO Journal of Applied Physics Vol.117, 17E123 1-4 (2015). 查読有 http://dx.doi.org/10.1063/1.4916808

〔学会発表〕(計4件)

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、<u>的場 正憲</u>,神原 陽一 二次元近藤格子系 CeFe₁-xCr_xPO 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, <u>Masanori Matoba, Yoichi Kamihara</u>, 57Fe Mössbauer spectroscopy of heavy fermion CeFe_{1-x}Cr_xPO 2015 International Conference on Electron Spectroscopy and Structure (ICESS-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 Ce(Fe_{1-x}Cr_x)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