

報告書

海外研究支援による中性子散乱実験 “Magnetic excitations in electron-mass-enhanced semiconductors $Ce_3Co_4Sn_{13}$ and $Ce_3Rh_4Sn_{13}$ ”

岩佐和晃（東北大学大学院理学研究科物理学専攻准教授）

実験期間：2015年11月17日～11月30日（現地時間）

出張期間：2015年11月16日～12月1日（日本時間）

実験場所：冷中性子非弾性散乱装置 ThALES (Institut Laue-Langevin, Grenoble, France) および
4F2 (Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS Saclay, France)

大友優香（東北大学大学院理学研究科物理学専攻 M2）

実験期間：2015年11月23日～11月30日（現地時間）

出張期間：2015年11月22日～11月30日（日本時間）

実験場所：冷中性子非弾性散乱装置 4F2 (Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS Saclay,
France)

はじめに

東京大学物性研究所中性子散乱全国共同利用採択実験課題「 $Ce_3T_4Sn_{13}$ ($T = Co, Rh$) における磁気励起で見出す二重ギャップ電子状態」(課題番号 15528) の代替として、「Magnetic excitations in electron-mass-enhanced semiconductors $Ce_3Co_4Sn_{13}$ and $Ce_3Rh_4Sn_{13}$ 」とする実験課題を、Institut Laue-Langevin に設置された冷中性子非弾性散乱装置 ThALES、および Laboratoire Léon Brillouin (LLB) の Orphée 原子炉に設置された冷中性子非弾性散乱装置 4F2 を用いて上記期間に実施した。物性研究所から旅費支援を受けて出張し、岩佐は両実験を、大友は後者実験を実施した。ILL では Paul Steffens 博士、Stéphane Raymond 博士 (ILL)、巢山和哉氏（東北大学大学院理学研究科物理学専攻 M1（滞仏留学中））と、LLB では Jean-Michel Mignot 博士、Phillippe Boutrouille 氏 (LLB) の各共同研究者とともに実験を遂行した。

研究の背景

強相関電子系のメインテーマの一つに近藤効果をあげることができる。原子に局在する磁気モーメントと伝導電子のスピン間の相互作用によって、いわゆる重い電子系が出現する起源となる効果である。その典型的な物質群として研究されてきた希土類金属化合物においては、希土類イオンに局在する f 電子の磁気モーメントと遍歴する伝導電子のスピン間の反強的相互作用として近藤効果は現れ、基底状態は非磁性的となる。また相互作用しあう両電子間の混成が起きるため、大きな電子有効質量の性質を帯びることになる。すなわち、近藤効果は磁気モーメント間の秩序相互作用 (RKKY 相互作用) と競合し、磁気秩序化を抑制した金属状態をもたらすものと言える。一方、最近では、近藤効果のチャンネルをもつイオンサイトと、もたないサイトの共存による新たな秩序状態が、充填スクッテルダイト $PrFe_4P_{12}$ などで指摘されている (S. Hoshino et al.,

J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 074720 (2010)). この場合、磁性のみならず電荷自由度の特徴的な周期的配列（電子多極子や電荷密度波）も出現し得ることが指摘されている。本海外実験では、このような強相関電子系における複合自由度の多彩な相転移を示す系を念頭に、近藤効果が寄与する新しい多体電子相の追究を目指した研究を行った。

研究の目的と意義

本研究では、この数年において集中的に報告されている $\text{Yb}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ 型物質群での多彩な物性を対象とする。 $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ は 7 K で超伝導転移を示し (L. E. Klintberg et al., Phys. Rev. Lett. **109**, 237008 (2012)), $\text{Ca}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ の 147 K での構造相転移を Sr 置換で抑制すると超伝導転移温度が上昇する現象が注目されている。 $R_3T_4\text{Sn}_{13}$ ($R = \text{La, Sr}, T = \text{Rh, Ir}$) も超伝導体であることが報告されている (N. Kase et al., Phys. Rev. B **83**, 184509 (2011)). 一方、 $\text{Ce}_3\text{Pt}_4\text{In}_{13}$ は重い電子系反強磁性体であり (M. F. Hundley et al., Phys. Rev. B **65**, 024401 (2001)), 近藤効果の研究対象となる。この物質群においては、電気伝導を担う Sn, Rh, In 5p や Co, Pt の d 電子が希土類 f 電子と混成することによって多彩な物性が誘起されると考えられる。

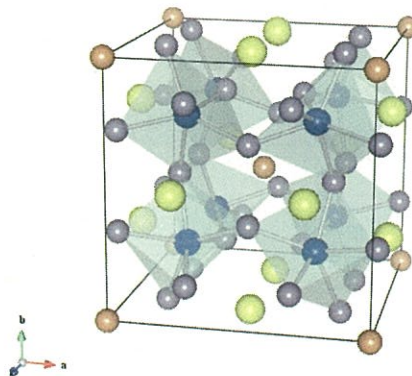


Figure 1: $\text{Ce}_3T_4\text{Sn}_{13}$ の結晶構造。立方晶単位胞の側面に Ce、位置座標 $(1/4, 1/4, 1/4)$ および等価な位置に遷移金属 T 、その他に Sn が占める。

本研究では $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ と $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ を扱った。これらの物質も、極めて大きな比熱の温度係数 (約 $4 \text{ J}/(\text{K}^2 \text{ mol-Ce})$) を示す重い電子系とされている (A. L. Cornelius et al., Physica B **378-380**, 113, (2006) A. Ślebarski et al., Phys. Rev. B **86**, 205113 (2012), E. Lyle Thomas et al., J. Solid State Chem. **179**, 1642 (2006)). $4f$ 電子が含まれない $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ と $\text{La}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ に比べて、両物質の電気伝導度は抑制されており、 $\text{Ce}^{3+} 4f^1$ に起因する電子状態が寄与する少数キャリア状態あるいはバンドギャップが形成されていると考えられる。さらに $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ では 15 K 以下で電気抵抗に急上昇が見られ、この温度程度の特徴エネルギーをもつ近藤半導体の性質が現れていると考えられる。また 160 K にも電気抵抗の折れ曲がりが見られ、構造相転移を伴う電荷密度波 (CDW) と指摘されている (C. S. Lue et al., Phys. Rev. B **85**, 205120 (2012)). 一方で、バンド計算から強磁性相互作用をもつ半導体であるとの指摘もあり (G. Zhong et al., Phys. Rev. B **79**, 094424 (2009)), 特徴的な電気伝導性の理解には至っていない。 $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ も室温においてすでに $\text{Yb}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ 型ではない結晶構造であると報告されていた (P. Bordet et al., Solid State Commun. **78**, 359 (1991), A. Ślebarski et al., PRB **86**, 155122 (2012)). しかしながら、これまでの先行研究において主にアーク溶解法で合成された試料による報告では、明確な構造相転移の証拠なく、かつ異なる研究グループの電気抵抗データが合致していない。そこで我々は、単結晶試料を Sn 自己フラックス法で独自に合成して物性の検証を開始した。東北大学内の 4 軸型回折計と KEK Photon Factory の BL-8B で X 線ワイセンベルグカメラを用いて X 線回折データを取得し、 $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ の 160 K 以下と $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ の 352 K 以下で波数ベクトル $\mathbf{q} = (1/2, 1/2, 0)$

の超格子構造相転移を見出した。解析の結果、高温相が $Pm\bar{3}n$ 、低温相が $I2_13$ の空間群に属する結晶構造であると考えている。また $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ と $\text{La}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ でも同様の構造相転移を見出しており (Y. Otomo, K. Suyama, and K. Iwasa, under preparation)、遷移金属元素と Sn が構成するバンド構造が構造不安定性に寄与しているものと予想されている。

以上から、 $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ と $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ は、比較的高温での CDW 転移と低温で大きな比熱係数を示す近藤効果の二つのエネルギースケールを持つ電子系であると考えられる。本研究では、低温でのギャップ状態 (重い電子もしくは近藤半導体) における Ce 4f 電子の寄与を明らかにするため、低エネルギー磁気励起を非弾性中性子散乱によって見出すことを目的とした。

これまでに J-PARC MLF BL14 (AMATERAS) での実験において $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ の磁気励起スペクトルを行い、4f¹ 電子配置における三つの結晶場分裂準位 Kramers 二重項で近似できるスペクトルを得ていた。励起状態は約 7 meV と 29 meV に観測されており、低温での電子状態には基底二重項が関与するものと考えられる。

実験の概要

東北大学にて Sn フラックス法で合成した $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ と $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ 単結晶を複数個アSEMBルした。Fig. 2 の写真に、アルミニウム製ホルダーに接着固定したそれぞれの試料を示した。

$\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ の実験は Institut Laue-Langevin に設置された冷中性子非弾性散乱装置 ThALES で行った。はじめにマルチディテクター Flatcone を用いて、 $k_f = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ で低温における非弾性散乱強度の逆空間での探索を行った。その後、通常のシングルディテクターによる三軸型非弾性散乱実験を $k_f = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ の条件を行った。 $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ での磁気励起測定は、Laboratoire Léon Brillouin (LLB) の Orphée 原子炉に設置された三軸型冷中性子非弾性散乱装置 4F2 で実施した (同じく $k_f = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ とした)。両実験ともに液体ヘリウム冷凍機 (オレンジクライオスタット) によって試料を 1.4 – 40 K に冷却した。

実験結果

$\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$

はじめに Flatcone を用いた広い逆空間での磁気励起探索を行ったところ、約 20 K 以下において励起エネルギーが 0.5 meV 以下の領域に非弾性散乱強度が現れることを見出した。このエネルギー領域での励起は、多結晶試料での先行研究 (D. T. Adroja et al., Physica B **403**, 898 (2008)) の結果と合致する。しかし逆空間内での散乱強度の変調は見出されなかった。次に三軸型散乱実験のセットアップに変更し、エネルギーを固定して特定の軸方向の散乱強度や固定散乱ベクトル \mathbf{Q} でのエネルギースペクトルを測定した。

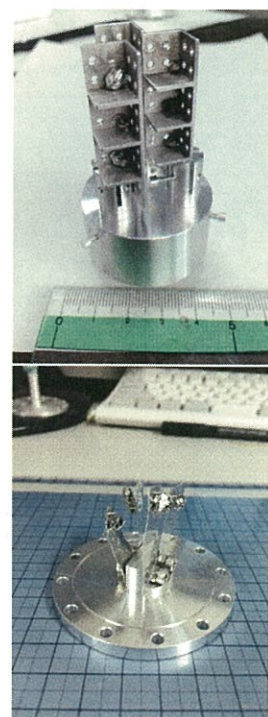


Figure 2: 実験用ホルダーにアSEMBルした $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ (上図) および $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ (下図) の単結晶サンプル。

Figure 3に $Q = (0.75, 0.75, 0.75)$ で測定した 1.6, 40 K におけるエネルギースペクトルを示した。非干渉性弾性散乱（強度は右側の縦軸が対応）で見積もられる分解能は約 0.1 meV である。その裾に準弾性散乱のように見える散乱強度が 1 meV 以下の領域に見られ、わずかながら 1.6 K と 40 K での強度差が見られる。さらに 1.6 K の $E = 0.35$ meV 付近のスペクトルに肩構造が重畳している。これらの結果から、磁気励起には準弾性散乱成分と 0.35 meV の非弾性散乱成分があるものと考えられる。

つぎに、励起エネルギーを $E = 0.25$ meV に固定して $Q \parallel [100], [011], [111]$ 方向にスキャンした結果を Figure 4 に示した。温度 1.6, 20, 40 K での測定結果を図の上半分に示した。 Q の変化に対して強度の増減が見られるが、弾性散乱の裾ものついているためにバックグラウンドが変化している可能性がある。そこで温度変化している成分だけを考えることにする。図の下方に、1.6 K と 40 K の散乱強度の差分を ● で、20 K と 40 K の差分を ■ で示した。まず 20 K と 40 K では散乱強度差はほとんどなく、この間の温度領域では磁気励起に顕著な変化がないものと言える。一方、1.6 K と 40 K では有意な差が見られ、Fig. 3 のスペクトルに見られたように 20 K 以下で磁気励起が成長すると言える。三方向の対称軸方向のスキャンの結果、磁気励起による散乱強度の Q 依存性は明確ではなく、現時点ではどの Q においても弱いながら散乱強度が満遍なく現れると理解される。

以上の結果をまとめると、 $Ce_3Rh_4Sn_{13}$ では、約 0.3 meV の励起エネルギーにほとんど Q 依存性がない非弾性散乱成分があり、Ce サイトの $4f$ 電子の結晶場二重項基底状態が分裂しているものと考えられる。この物質では約 2 K 以下で磁気相転移が生じるという報告がある (Y. Ōduchi et al., J. Magn. Magn. Mater. 310, 249 (2007))。つまり磁気秩序によって二重項基底状態の分裂が生じていると考えられる。そこで本実験において限られた Q 領域であるものの磁気秩序による回折ピークを探索したが、磁気秩序の発見には至っていない。この準位分裂に加え、準弾性散乱状のスピンの揺らぎ成分も重なっているような実験結果であることから、近藤効果によって遍歴性が増した f 電子成分も存在することが想起される。つまり、準位分裂をとる局在状態と準弾性スペクトルを示す遍歴状態の二種類が混在している可能性を指摘することができる。この物質の超格子構造解析において Ce イオンは二種類の非等価なサイトを占め

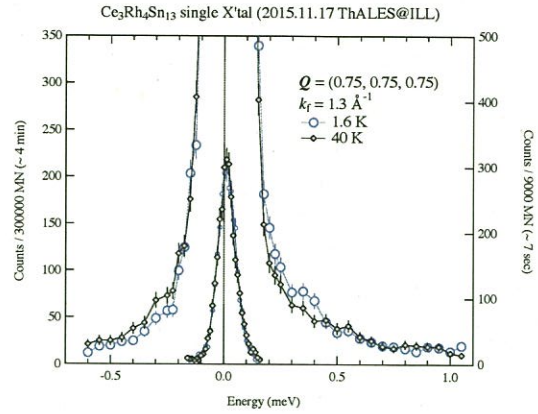


Figure 3: $Ce_3Rh_4Sn_{13}$ における $Q = (0.75, 0.75, 0.75)$ での 1.6, 40 K におけるエネルギースペクトル。

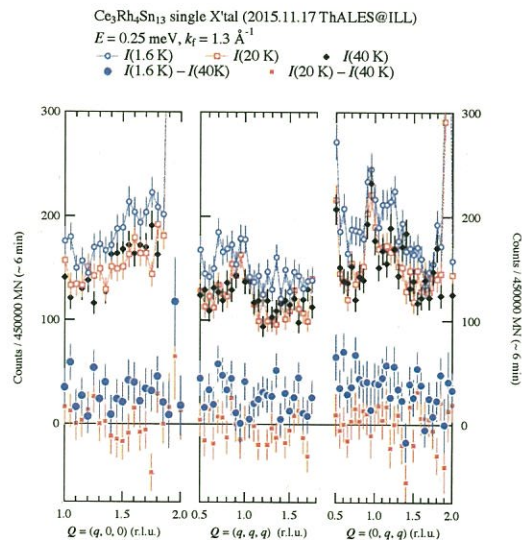


Figure 4: $E = 0.25$ meV における対称軸方向スキャン。上方に 1.6, 20, 40 K での測定結果を示し、下方に 1.6 K と 40 K の差分を ● で、20 K と 40 K の差分を ■ で示した。

ることが分かっており、磁気励起スペクトルもそのような構図的特徴を反映していると思われる。今後、より低温で増大する磁気励起を観測することによって、この予想を検証する必要がある。

Ce₃Co₄Sn₁₃

上述のように、Ce₃Co₄Sn₁₃の多結晶試料を用いた J-PARC BL14 (AMATERAS) での実験の結果、7 meV と 29 meV に結晶場分裂準位間の遷移に起因する励起ピークを観測した。さらに低温で発達する 0.5 meV 以下の磁気励起も観測され、*f* 電子基底状態の変化を見出していた。これまでの先行研究でも 0.2 meV 程度の幅を持つ準弾性散乱が存在すると報告されたが (A. D. Christianson et al., J. Magn. Magn. Mat. **310**, 266 (2007))、その逆空間依存性など詳細はまだ明らかでなかったため、本研究において LLB 4F2 分光器を用いて単結晶試料からの非弾性散乱を測定した。

Figure 5 に $Q = (1, 0, 0)$, $(1.25, 0, 0)$, $(1.5, 0, 0)$ での 1.6 K と 20 K におけるエネルギースペクトルを示した。まず、各 Q での 1.6 K のスペクトルにおいて、 $E = 0.5$ meV 以下の領域に非弾性散乱強度が見られる。 $Q = (1, 0, 0)$ における強度は、0.175 meV 以上でエネルギーとともに単調に減少するので、非弾性散乱のピークは非干渉性弾性散乱に重なっていると考えられる。一方、 $Q = (1.25, 0, 0)$ では 0.3 meV、 $Q = (1.5, 0, 0)$ では 0.4 meV に非弾性散乱ピークが現れているように見える。つまり $Q = (1, 0, 0)$ から離れるとともにエネルギーが増加する励起の分散関係が存在する。また散乱強度も Q に依存しており、 $Q = (1, 0, 0)$ から $Q = (1.5, 0, 0)$ にかけてほぼ単調に減少し、それより大きな $Q = (3, 0, 0)$ までの領域では散乱強度は弱まる。これらの結果から Ce サイト間で相関のあるスピン揺らぎが 1.6 K では形成されていると考えられる。これは先述の Ce₃Rh₄Sn₁₃ に見出した波数ベクトル依存性のない磁気励起とは対照的であり、Co 系と Rh 系のスピン揺らぎの定性的な差異を表している。すなわち Ce₃Co₄Sn₁₃ ではサイト間相関をとまなうコヒーレントなスピンドイナミクスが出現している。しかしながら、逆空間に依存する非弾性散乱強度ではあるが、単純な Brillouin zone の周期性にはしたがってはならず、スピン相関の動的構造因子の複雑さを反映していると考えられる。また準弾性散乱成分は明瞭には観測されておらず、いわゆる典型的な重い電子系の磁気励起スペクトルとは異なる様相を示しているように思われる。今後、精度の高い実験で検証する必要がある。

Figure 6 に $Q = (1, 0, 0)$, $E = 0.25$ meV および $Q = (1.5, 0, 0)$, $E = 0.30$ meV における散乱強度の温度依存性を示した。これらの非弾性散乱強度は 10 K 以下で急速に発達している。先述したように、Ce₃Co₄Sn₁₃ の電気抵抗は 15 K 以下で顕著に増大している。したがって、非弾性散乱成分として観測されたスピン揺らぎの発達が電子散乱をもたらすと考えられる。

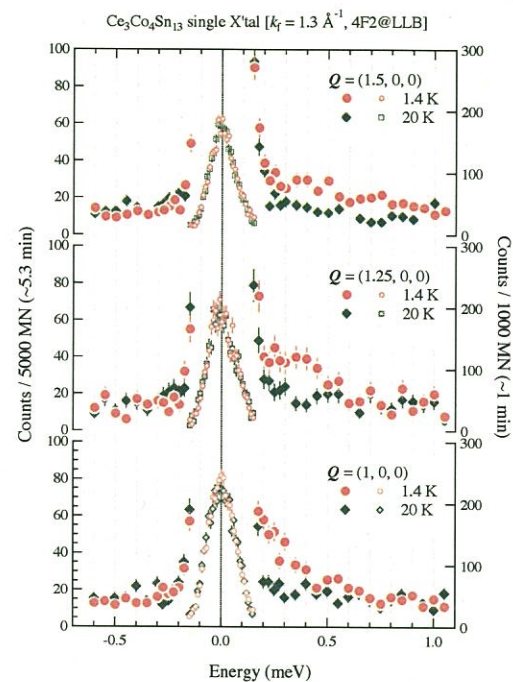


Figure 5: Ce₃Co₄Sn₁₃ における $Q = (1, 0, 0)$, $(1.25, 0, 0)$, $(1.5, 0, 0)$ で測定されたエネルギースペクトル。

まとめ

近藤半導体の振る舞いを示す $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ および $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ における磁気励起を冷中性子非弾性散乱により見出した。 $\text{Ce}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ では、局在する f 電子の基底二重項が分裂する Ce サイトと近藤効果が効いて準弾性散乱をもたらす Ce サイトが存在すると考えられる。いずれも現時点では空間的にコヒーレントなスピン揺らぎではないと思われる。一方、 $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ の非弾性散乱スペクトルの励起ピーク位置と散乱強度は波数依存性を示し、Ce イオン間の相互作用による磁気相関が発達すると言える。その温度領域は電気抵抗が低温に向かって急上昇する領域とほぼ対応することから、空間的にある程度コヒーレントなスピン揺らぎが伝導電子散乱をもたらす、あるいは伝導電子と混成バンドを形成する f 電子状態にスピンギャップが開いたと考えられる。

謝辞

本研究は、東北大学大学院理学研究科物理学専攻・物質構造物理研究室において進められている。また、高エネルギー X 線ラウエ写真装置による単結晶試料アSEMBルでは益田隆嗣准教授グループ（東京大学物性研究所）のご協力をいただいた。また、構造解析に関して KEK 物質構造科学研究所放射光施設のご協力を得ている。

末尾ながら、本成果を得た実験への出張旅費をご援助いただいた東京大学物性研究所ならびに工学研究科原子力専攻のご厚意に感謝を申し上げる。

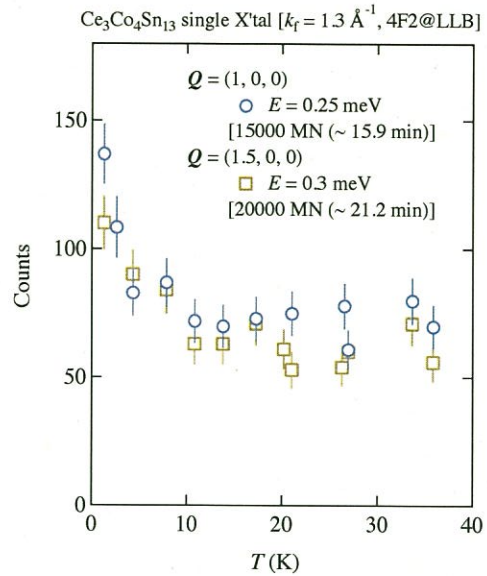


Figure 6: $\text{Ce}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ における $\mathbf{Q} = (1, 0, 0)$, $E = 0.25$ meV および $\mathbf{Q} = (1.5, 0, 0)$, $E = 0.30$ meV で測定された散乱強度の温度依存性。