

空間反転対称性の破れた Ce 化合物 CePdAl₃ の試料合成と磁性研究

物質系専攻 47-156024 柴田 浩貴

指導教員：吉澤 英樹(教授)

キーワード：空間反転対称性の破れ、反対称スピン軌道相互作用、中性子非弾性散乱、磁性、超伝導、結晶場効果

【研究背景と研究目的】

従来の超伝導体は、BCS 理論によりその発現機構が理解されている。しかし、重い電子系超伝導体では、有効質量の大きさと準粒子間の強い斥力から、フォノンを媒介とした引力では対形成を起こすことが難しく、それ以外の対形成機構が不可欠であると考えられている[1]。特に興味深いことに、CePt₃Si を初めとする空間反転対称性の破れた重い電子系超伝導体では、スピン一重項とスピン三重項の混成が可能であると理論的に予想されている[2]。本研究室では、113 系と呼ばれる CeTX₃(T: 遷移金属, X: Al, Si, Ge)系物質に注目し、研究を進めている。この系の結晶構造を示したものが図 1 であり、特徴として c 軸方向に中心対称性がなく、空間反転対称性が破れている。これらの

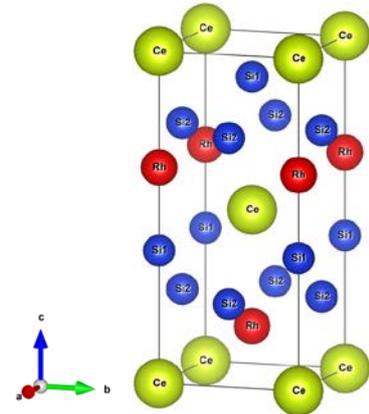


図 1. CeRhSi₃ の結晶構造 (No. 107: *I4mm*)。なお、本図は VESTA[8]を用いて作成した。

物質群の中でも圧力誘起超伝導体である CeRhSi₃, CeIrSi₃ では、BCS 理論では説明のできない異常に大きな上部臨界磁場が観測されている[3, 4]。この異常の発現には、c 軸方向の空間反転対称性の破れによる反対称スピン軌道相互作用が関わっていることが予想されており、その定性・定量的な理解が喫緊の課題となっている。

表 1. CeTX₃系物質のスピン向きと基底状態の波動関数。

グループ	物質	スピンの向き	基底状態の波動関数
I	CeRhSi ₃ [9]	a 軸	$\Gamma_7^{(2)} = 0.606 \pm 5/2\rangle + 0.796 \mp 3/2\rangle$
I	CeIrSi ₃ [10]	a 軸	$\Gamma_7^{(1)} = -0.605 \pm 5/2\rangle + 0.796 \mp 3/2\rangle$
II	CeCoGe ₃ [11]	c 軸	$\Gamma_7^{(1)} = 0.818 \pm 5/2\rangle - 0.574 \mp 3/2\rangle$
II	CeRhGe ₃ [12]	c 軸	$\Gamma_7^{(1)} = 0.500 \pm 5/2\rangle - 0.866 \mp 3/2\rangle$
III	CePdSi ₃ [13]	ab 面内	$\Gamma_6 = \pm 1/2\rangle$
III	CePtSi ₃ [14]	ab 面内	$\Gamma_6 = \pm 1/2\rangle$

前述の上部臨界磁場の異常以外にも、反対称スピン軌道相互作用は、CeTX₃系において弱強磁性や多段メタ磁性転移などの特異な物性を引き起こす原因として考えられている[5]。これらの異常は f 電子を持たない La 系では見られないことから、f 電子を介して発現していると推測される。f 電子を有する Ce³⁺イオンの基底状態は、結晶場モデルにより説明されるが、これまでに報告されている先行研究をまとめると、基底状態は 3 つのグループへ分類できることが予想される(表 1)。これらの内、基底状態が Γ_6 のグループ III に属する CePdSi₃ では、反対称スピン軌道相互作用の影響が低温における磁気秩序の形成に寄与していると示唆されている[5]。そのため、CeTX₃系での物性の理解には、Ce³⁺イオンの結晶場準位の決定が必要不可欠である。

本研究では、先行研究により物性の明らかにされている CePdSi₃ の類似物質である CePdAl₃ に注目した。その理由は大きく 2 つあり、1 つは結晶構造の観点から、もうひとつは CePdSi₃ との比較のためで

ある。CePdAl₃の結晶構造は *Fmm2*[6]と *I4mm*[7]の2通りの報告があり、*Fmm2* 構造の場合には、Pd サイトに Pd と Al がランダムに混在すると提案されている。この性質を利用することで、反対称スピン軌道相互作用の制御が期待される。さらに、CePdAl₃ では物性に関する報告が殆どなく、CePdSi₃ との類似性・相違性を明らかにすることで、CeTX₃系全体の物性への理解の進展に繋がることも期待される。

そこで本研究では、CePdAl₃の結晶構造の決定、および反対称スピン軌道相互作用がCePdAl₃の物性に与える影響の解明を研究目的として取り組んだ。そのために、CePdAl₃の多結晶試料の作製およびフラックス法による単結晶育成を試みた。さらに、比熱測定と中性子非弾性散乱実験により基底準位の波動関数を決定し、類似物質 CePdSi₃ との比較を行った。

【試料合成】

CePdAl₃の多結晶試料をアーク溶解により作製した。結晶構造を確認するため、粉末 X 線回折実験を行った。その結果、*I4mm* 構造に起因する回折パターンのみ観測された。しかし、未知の回折ピークが現れており、不純物の可能性が高いと考えられる。そこで、単相化を目指し様々なアニール条件の探索を行った。200°C以上でアニールし徐冷すると、結晶構造に変化が生じた。一方、急冷(クエンチ)すると、不純物ピークを完全には除去できなかったが、回折ピークがシャープになり、結晶性の改善が見られた。

また、フラックス法を用いた単結晶育成にも取り組んだ。In, Bi, Pb, Zn, Sn-フラックスを行ったが、いずれの場合も CePdAl₃以外の化合物が生成してしまい、単結晶の育成は実現しなかった。従って、これらのフラックス溶剤を用いたフラックス法による単結晶育成は困難であると結論付けた。

【比熱測定と中性子非弾性散乱実験】

CePdAl₃と非磁性参照物質 LaPdAl₃の多結晶試料を用い、比熱測定と中性子非弾性散乱実験を行った。比熱測定では、本研究室所有の Physical Property Measurement System (PPMS)を使用した。両者の比熱を差し引くことで、CePdAl₃の磁気比熱と磁気エントロピーを求めた。その結果を図2に示す。さらに磁気比熱に対して、結晶場モデルを用いたシミュレーションを作成し、同系統と予想した CePdSi₃の結晶場準位と比較した結果、第一励起準位と第二励起準位はそれぞれ、5.2 meV と 18.5 meV と見積もられた。また、

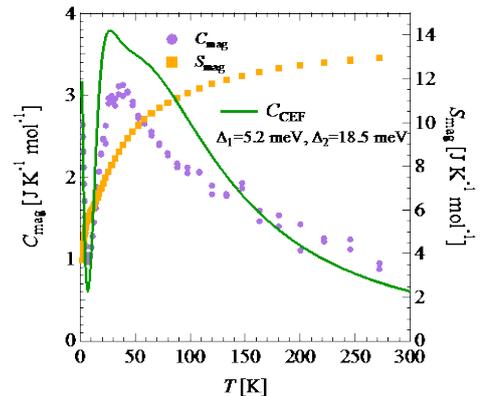


図 2. CePdAl₃の磁気比熱の磁気エントロピー、および結晶場モデル計算から求められた磁気比熱のシミュレーション結果。

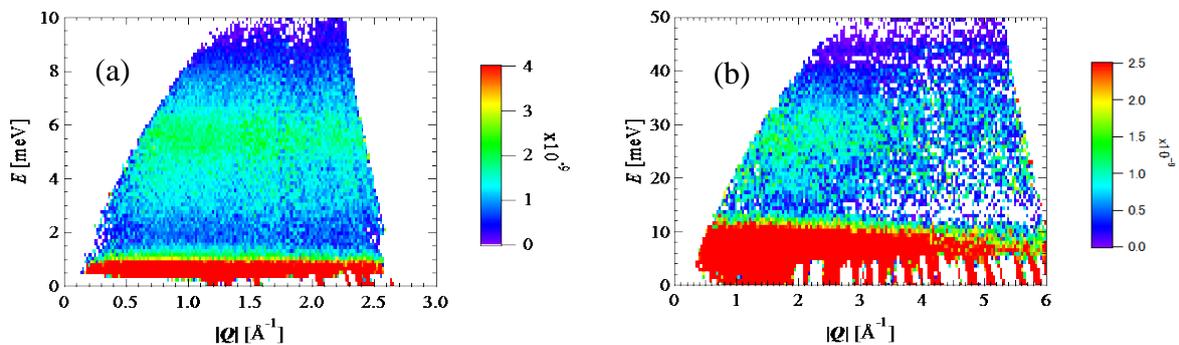


図 3. 中性子非弾性実験により作成した CePdAl₃の散乱強度マップ。(a)は $E_i = 13.29$ meV、(b)は $E_i = 70.96$ meV の測定データである。それぞれの測定データは試料缶とフォノンの散乱を差し引いたものを示している。

磁気エントロピーは 13.5 K 付近で $R \ln 2$ に達することから、それ以下の温度領域では、基底準位から非占有の第一・第二励起準位への f 電子の遷移エネルギーの測定が可能であることが明らかになった。

中性子非弾性散乱実験は J-PARC の BL12(HRC)で行った。図 3(a)に $E_i = 13.29$ meV で測定した結果を示す。5.8 meV 付近に強い強度が観測され、結晶場効果により分裂した第一励起準位であると考えられる。また、図 3(b)は $E_i = 70.96$ meV で測定した結果を示している。第一励起準位と比較して明瞭な強度は確認できないが、26 meV 付近に磁気励起によると考えられる散乱強度が観測されている。第二励起準位が観測できることをより明瞭に示すため、図 4 に図 3(b)から作成した E 軸方向への 1 次元カットを示す。この 1 次元カットのデータから第一励起準位と第二励起準位がそれぞれ確認できた。さらに、第一励起準位と第二励起準位の強度比から、各準位に対応する波動関数の結合係数は、以下の表 3 のように求められた。

【まとめ】

CePdAl₃ の多結晶試料の単相化とフラックス法による単結晶試料の育成を試みた。アニールした結果、結晶が 200°C 以上で構造変化を起こすこと、アニール後のクエンチにより結晶性が改善することが分かった。フラックス法を用いた単結晶育成に取り組んだが、いずれのフラックスでも別の化合物が生成して

しまい、単結晶育成には成功しなかった。多結晶試料を用いて比熱測定を行い、求めた磁気比熱から結晶場準位を見積もった。また、中性子非弾性散乱実験から、第一励起準位と第二励起準位がそれぞれ 5.8 meV と 26 meV に観測されたので、その強度比から各準位の波動関数を評価した。その結果、CePdAl₃ の波動関数と準位スキームは CePdSi₃ と同じグループ III に分類されることが明らかになった。この結果より、CePdAl₃ のスピン容易軸も ab 面内であることが推測される。

【参考文献】

[1] 上田和夫・大貫惇睦 『重い電子系の物理』 裳華房 (1998) [2] L. P. Gor'kov *et al*, Phys. Rev. Lett., **87** 037004 (2001) [3] N. Kimura *et al*, Phys. Rev. Lett., **95**, 247004 (2005) [4] I. Sugitani *et al*, J. Phys. Soc. Jpn., **75**, 043703 (2006) [5] D. Ueta, Y. Ikeda, H. Yoshizawa, J. Phys. Soc. Jpn., **85**, 104703 (2016) [6] C. Schank *et al*, J. Alloy. Com., **207/208**, 329 (1994) [7] C. Franz *et al*, cond-mat. 1604.03146 (2016) [8] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data", J. Appl. Crystallogr., **44**, 1272 - 1276 (2011) [9] N. Kimura *et al*, J. Phys. Soc. Jpn., **76**, 051010 (2007) [10] Y. Okuda *et al*, J. Phys. Soc. Jpn., **76**, 4, 044708 (2007) [11] M. Smidman *et al*, Phys. Rev. B, **88**, 134416 (2013) [12] A. D. Hillier *et al*, Phys. Rev. B, **85**, 134405 (2012) [13] M. Smidman, Ph.D. Thesis, Univ of Warwick, UK (2014) [14] T. Kawai *et al*, J. Phys. Soc. Jpn., **76**, 014710 (2007)

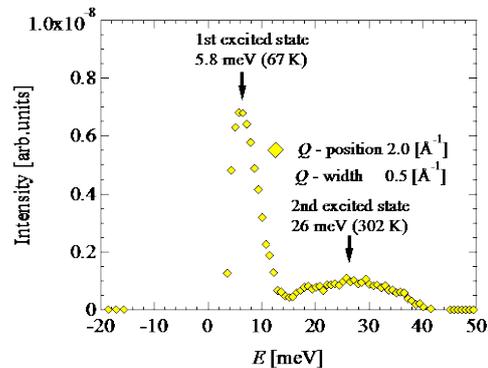


図 4. $E_i = 70.96$ meV で得た強度マップの E 軸方向への 1 次元カット。($|Q| = 2.0 \pm 0.25 \text{ \AA}^{-1}$)

表 3. 中性子非弾性散乱実験から求めた CePdAl₃ の結晶場準位と波動関数。

	準位 (meV)	波動関数
基底	0	$\Gamma_6 = \pm 1/2\rangle$
第一励起	5.8	$\Gamma_7^{(1)} = 0.378 \pm 5/2\rangle - 0.928 \mp 3/2\rangle$
第二励起	26	$\Gamma_7^{(2)} = 0.928 \pm 5/2\rangle + 0.378 \mp 3/2\rangle$