

Title	弱い遍歴強磁性体LaFe <sub>4</sub> As <sub>12</sub> のドハース・ファンアルフェン効果
Author(s)	撰待, 力生
Citation	大阪大学低温センターだより. 2009, 145, p. 10-15
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/5936">https://hdl.handle.net/11094/5936</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# 弱い遍歴強磁性体 $\text{LaFe}_4\text{As}_{12}$ のドハース・ファンアルフェン効果

理学研究科 摂待 力生 (内線5371)

## 1. はじめに

配列したナノ空間を有する物質は、従来の物質系では得られない相互作用や量子閉じ込めにより、新しい物性を発現させることが可能となることから、基礎物性研究から新素材開発、次世代デバイスへの応用等、幅広い分野から注目されている。本稿では、特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学：ユビキタス元素戦略(研究代表者：谷垣勝己(東北大学・大学院理学研究科・教授)、平成19年度～平成23年度)の公募研究「充填スクッテルダイト化合物の創製と新しい実験手法によるフェルミ面の研究」から、最近の研究について報告したい。

充填スクッテルダイト化合物 $\text{RT}_4\text{X}_{12}$  (R：希土類、T：遷移金属、X：プニクトゲン) は、既に特定領域研究「充填スクッテルダイト構造に創出される量子多電子状態の展開」(研究代表者：佐藤英行(首都大学東京・都市教養部・教授)、平成15年度～平成19年度)において、精力的な研究が進められ、国内外の多くの共同研究から、新奇現象が次々と発見されてきた<sup>[1, 2]</sup>。その結果、充填スクッテルダイト化合物は、同じ結晶構造であるにも関わらず、構成元素の違いにより、重い電子状態、金属-絶縁体転移、異方的超伝導、近藤半導体、ラットリング現象等の多くの異常物性を示すことが明らかにされるとともに、大きな熱起電力と小さな熱伝導度を示すことから、次世代熱電材料としても注目された。この物質の結晶構造は、図1に示すように、R原子を、12個のX原子が作るほぼ球状の共有結合性の強いカゴで囲んでいることが特徴である。この特徴的な構造を反映したR原子の位置自由度、小さな結晶場分裂、

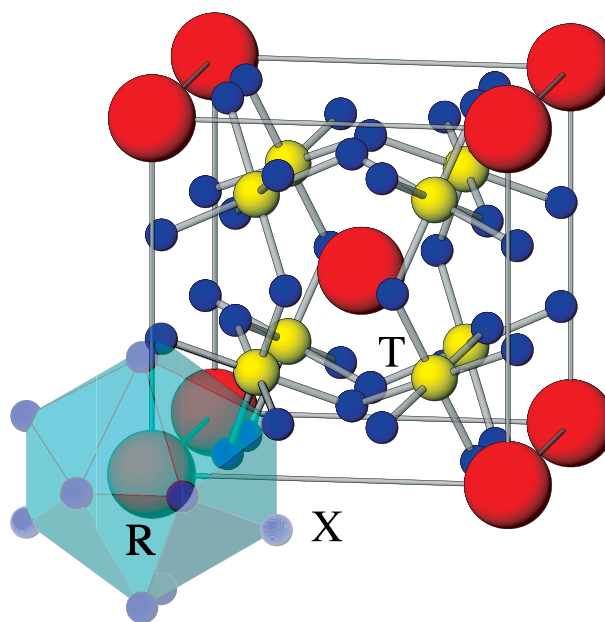


図1. 充填スクッテルダイト化合物の結晶構造

多極子・軌道自由度、伝導電子と $4f$ 電子間の強い混成効果、フェルミ面のネスティングといった効果により、その特異な物性が理解されることが示された。

充填スクッテルダイト化合物の物性解明には、純良な単結晶育成が大きな役割を担った。一方、残された課題も試料の純良性によるところが大きい。充填スクッテルダイト化合物の物性は、 $R$ 原子の充填率の影響を受けやすい。 $Pr$ 系初の重い電子超伝導体 $PrOs_4Sb_{12}$ の超伝導においても、超伝導二段転移などの異常な超伝導特性が本質的なものなのか、 $Pr$ 充填率の不均一性によるものか解決には至っていない。我々は数多くの充填スクッテルダイトのフェルミ面を明らかにしてきたが、 $PrOs_4Sb_{12}$ 含め、重い電子状態にある $PrFe_4P_{12}$ や $SmFe_4P_{12}$ において実験から観測されたフェルミ面は、バンド計算から予測された一部であった<sup>[3, 4]</sup>。今後、さらなる純良な単結晶が必要である。また、これまで $As$ 系では、純良な単結晶はほとんど得られていなかったため、その電子状態は明らかでなかった。しかしながら、最近になって、佐藤英行教授のグループによって、 $LaFe_4As_{12}$ の純良な結晶が高圧合成法によって育成され、 $T_c = 5.2$  Kの弱い遍歴電子強磁性転移が発見されるなど、新たな展開を見せつつある<sup>[5]</sup>。本研究では、こうした従来単結晶育成が困難であった充填スクッテルダイト化合物の電子状態を明らかにすることを目的とし、極微小な単結晶でも量子振動の観測が可能となるマイクロカンチレバーを用いた新たな $dHvA$ 効果の観測手段の開発をおこなっている。この手法を用いた充填スクッテルダイト化合物での実験は現在準備段階であるが、結晶構造に空間反転対称性が欠如した系 $LaTX_3$  ( $T$ : 遷移金属、 $X$ :  $Si, Ge$ <sup>[6]</sup>) や、鉄系新奇超伝導物質 $LaFePO$ の2次元フェルミ面の観測<sup>[7]</sup>において成果を上げている。また、カゴ構造をもつ超伝導体 $Rh_{17}S_{15}$ に着目し、その超伝導特性と電子状態についての研究もおこなっている。

## 2 . $LaFe_4P_{12}$ の電子状態とフェルミ面

$LaFe_4As_{12}$ の $dHvA$ 効果の実験結果を示す前に、 $LaFe_4X_{12}$  ( $X$ :  $P, As, Sb$ ) のフェルミ面と電子状態について述べる。図2は、 $LaFe_4P_{12}$ の $dHvA$ 振動数の (a) 実験結果と (b) エネルギーバンド計算による計算結果である<sup>[8]</sup>。ここで $dHvA$ 振動数は、フェルミ面の極値断面積に比例する。 $dHvA$ 振動数が $3 \times 10^7$  Oeの閉じたフェルミ面による $\gamma$ ブランチや $4 \sim 10 \times 10^7$  Oeの主要フェルミ面である $\alpha, \beta$ ブランチおよび $1 \times 10^7$  Oe以下の小さな $\delta \sim \iota$ ブランチが観測されている。実験結果とエネルギーバンド計算は非常に良い一致を示している。バンド計算から得られたフェルミ面を図3に示す。 $\gamma$ ブランチは図3(a)の第47バンドによる球状フェルミ面に対応し、それ以外のブランチは、図3(b)の第48バンドによる多重連結したフェルミ面に対応している。 $LaFe_4P_{12}$ は通常のパウリ常磁性体であるが、このフェルミ面を基盤として伝導電子と $f$ 電子との混成により、 $PrFe_4P_{12}$ や $PrRu_4P_{12}$ ではフェルミ面のネスティングに起因した異常物性が現れる<sup>[9]</sup>。図3(b)の立方体的な多重連結したフェルミ面が、充填スクッテルダイトの異常物性に顔を出すフェルミ面である。 $LaFe_4P_{12}$ や $LaRu_4P_{12}$ では、多重連結したアームが比較的細く、 $\langle 100 \rangle$ 方向にネスティングしやすくなっており、 $LaOs_4P_{12}$ ではこのアームが太く、ネスティングが起きにくくなっていることが、 $dHvA$ 効果の実験とバンド計算との対比から明らかにされている。表1に、 $LaFe_4P_{12}$ の電子比熱係数と、 $[100]$ 方向の $\alpha$  ( $6.90 \times 10^7$  Oe),  $\beta$  ( $4.84 \times 10^7$  Oe),  $\gamma$  ( $3.00 \times 10^7$  Oe) ブランチのサイクロ

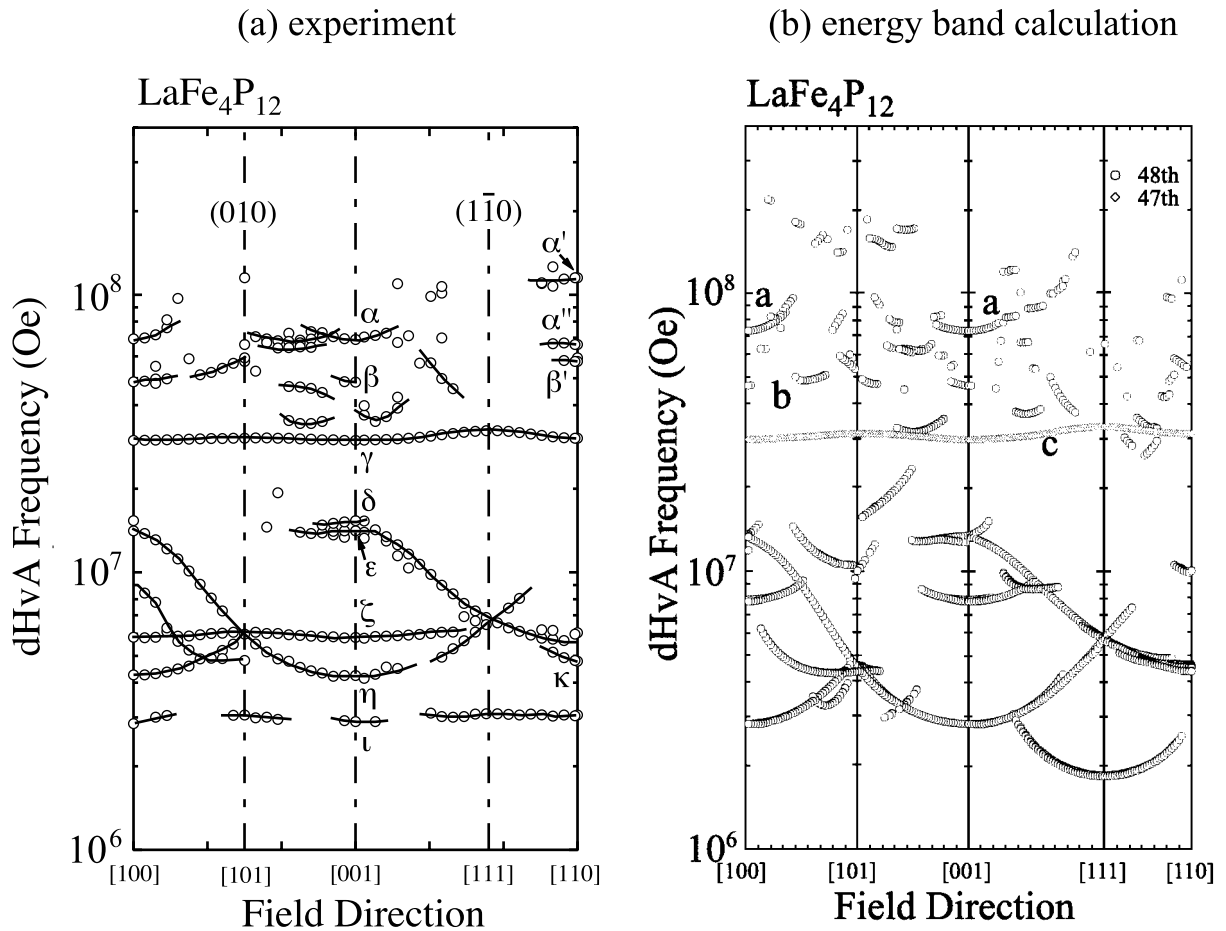


図2 : LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>のdHvA振動数の (a) 実験結果と (b) エネルギーバンド計算による計算値 [5]

トロン有効質量およびそれぞれに対応するバンド計算の結果を示す [8]。これより、実験値はバンド計算に比べ、質量増強は2倍程度である。バンド計算によると、LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>では、Feの3d成分の状態密度はフェルミ準位  $\epsilon_F$  の下にあり、フェルミ準位  $\epsilon_F$  での状態密度はそれほど大きくない (64 state/Ry) が、

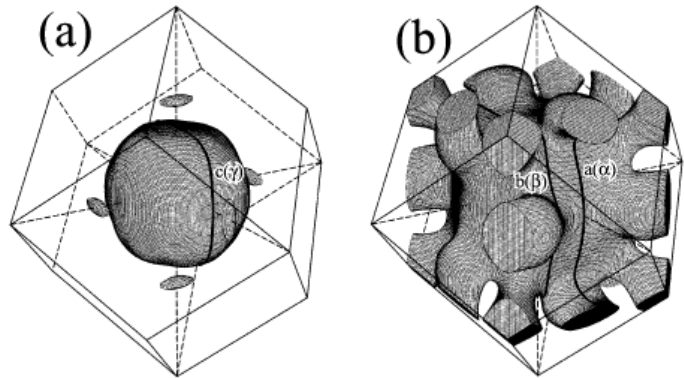


図3 : LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>のフェルミ面 [5]

プニクトゲンをAs, Sbと置換すると、Feの3d成分の状態密度はそれぞれ、117 state/Ry, 172 state/Ryと順次大きくなることが示されている [10]。以上の点を考慮すると、LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>, LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>が常磁性であるのに対し、LaFe<sub>4</sub>As<sub>12</sub>で弱い履歴強磁性転移が見いだされたことは、バンド計算からは理解できず、この系の電子状態を改めて考え直す必要があることを示している [5]。このような観点から、佐藤英行教授のグループとの共同研究としてLaFe<sub>4</sub>As<sub>12</sub>のdHvA効果の実験を行なった。

表 1 : LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>の電子比熱係数と伝導電子の有効質量の実験値とバンド計算による値<sup>[8]</sup>

	実験	実験
電子比熱係数 [mJ/K <sup>2</sup> ・mol]	57	32.9
$\alpha$ (a) ブランチのサイクロトロン質量とバンド質量 ( $m_0$ )	8.8	3.84
$\beta$ (b)	7.8	4.43
$\gamma$ (c)	2.3	1.43

### 3 . 実験結果

本実験で用いた試料は、高圧合成法で育成され、RRR（残留抵抗比）が280と非常に純良な単結晶である。ただし、大きさが一辺約0.5mmと小さく、ピックアップコイルでのdHvA実験で用いられる試料としては、限界に近い大きさであった。図 4(a), (b) にLaFe<sub>4</sub>As<sub>12</sub>の  $H$  [001] 方向におけるdHvA振動と対応するフーリエスペクトルを示す。試料の大きさが小さいことを反映して振動強度は小さい。1.3×10<sup>7</sup> Oe の  $\gamma$  ブランチ、4 ~ 5 × 10<sup>7</sup> Oe の  $\alpha$  ,  $\beta$  ブランチが観測されている。図 4(c) にdHvA振動数の角度依存性を示す。 $\gamma$  ブランチは、LaFe<sub>4</sub>As<sub>12</sub>においても閉じたフェルミ面となっている。 $\gamma$  ブランチが [100] 方向および [110] 方向で消えているのは、ピックアップコイルと磁場が垂直になっているためdHvA振動が観測できなくなったためである。LaFe<sub>4</sub>As<sub>12</sub>の  $\gamma$  ブランチの大きさは、LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>の大きさに比べ3倍近く小さくなっている。 $\alpha$  ,  $\beta$  ブランチの振る舞

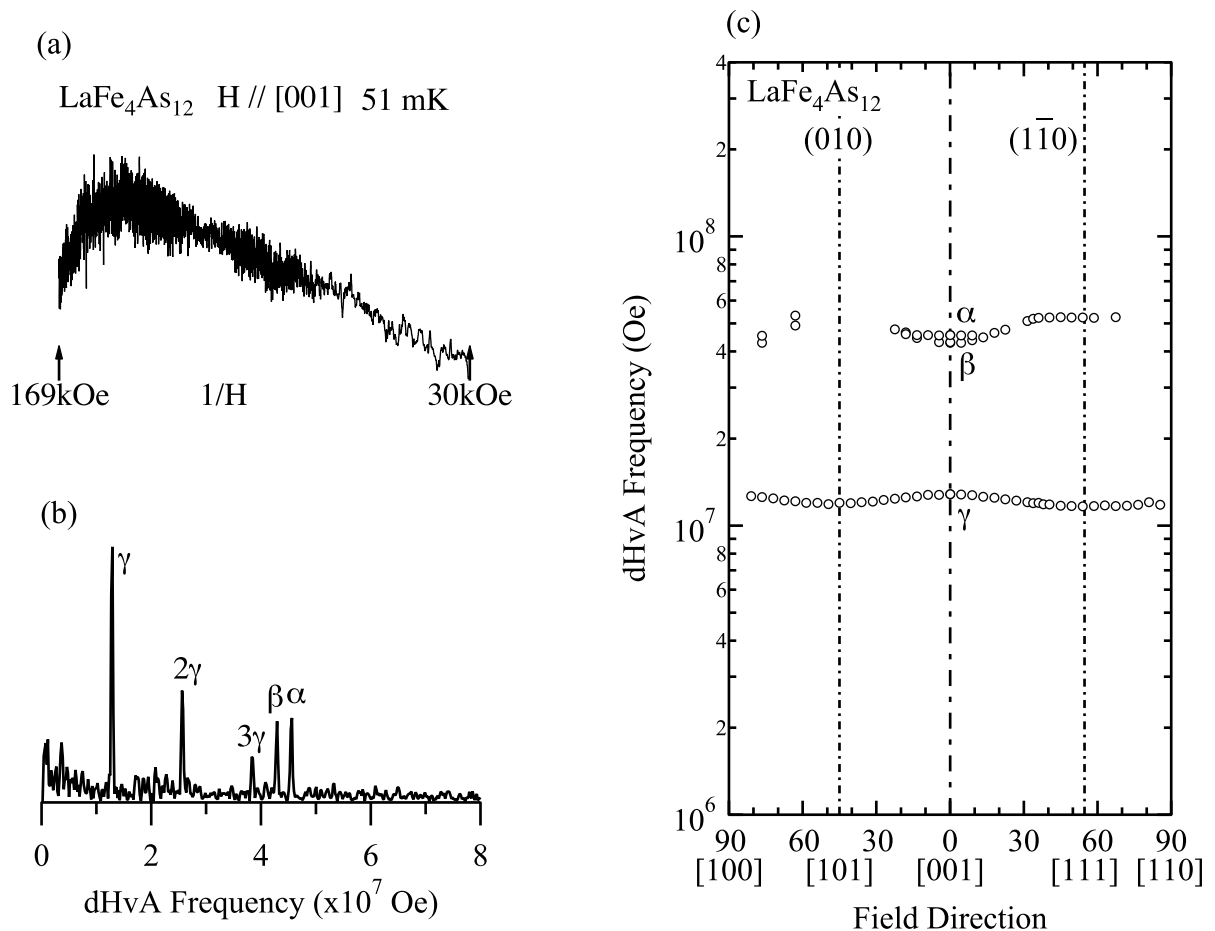


図 4 : LaFe<sub>4</sub>As<sub>12</sub>の (a)  $H$  [001] 方向dHvA振動と (b) そのフーリエスペクトル、(c) dHvA振動数の角度依存性



いも $\text{LaFe}_4\text{As}_{12}$ と $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ とでは異なるように見える。例えば、 $\text{LaFe}_4\text{As}_{12}$ では [111] 方向まわりの割と広い範囲で  $5 \times 10^7$  Oe のブランチがあるのに対し、 $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ ではこのようなブランチは存在していない。また、 $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ では  $1 \times 10^7$  Oe 以下の小さなフェルミ面が観測されていたのに対し、 $\text{LaFe}_4\text{As}_{12}$ では観測されていない。

次に、 $\text{LaFe}_4\text{As}_{12}$ のサイクロトロン有効質量を電子比熱係数とともに表 2 に示す。 $\alpha$  ブランチは、約  $10m_0$  で $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ と比べると若干重くなっているが、 $\beta$ ,  $\gamma$  ブランチはむしろ若干軽くなっているようである。ただし、 $\text{LaFe}_4\text{As}_{12}$ は強磁性状態にあるので、常磁性状態の $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ と単純にその大小を比較することは出来ないかもしれない。

表 2 :  $\text{LaFe}_4\text{As}_{12}$ の電子比熱係数<sup>[5]</sup>とサイクロトロン有効質量

	実験	実験
電子比熱係数 [mJ/K <sup>2</sup> ・mol]	78	42.8
$\alpha$ (a) ブランチのサイクロトロン質量	9.9	-
$\beta$ (b)	6.6	-
$\gamma$ (c)	1.6	-

## 4 . まとめ

$\text{LaFe}_4\text{As}_{12}$ の弱い遍歴強磁性の起源を考えるため、 $\text{LaFe}_4\text{As}_{12}$ のdHvA効果の実験を行ない、フェルミ面が明らかにされているパウリ常磁性体 $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ と比較した。お互い類似したフェルミ面も持つ ( $\gamma$  ブランチ) が、異なるフェルミ面も持つことがわかった。そのフェルミ面がどのような形状を持っているのかは、今後、本実験結果を再現するバンド計算が待たれるところである。また、実験もまだ不十分である。特に多重連結したフェルミ面のアーム部分に由来する小さなdHvA振動数が観測されていない。そもそもそのようなフェルミ面が存在するののかも明らかではないが、今後、小さなフェルミ面の観測に有利なマイクロカンチレバーを用いたdHvA効果の実験が必要である。実験、バンド計算の両面から $\text{LaFe}_4\text{As}_{12}$ のフェルミ面の性質を明らかにしていく必要がある。また、さらに $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ の純良な単結晶育成とそれを用いたフェルミ面の研究が、 $\text{LaFe}_4\text{As}_{12}$ の弱い遍歴強磁性の起源を考える上で重要であろう。

## 謝辞

本研究は、理学研究科大貫研究室の大貫惇睦、本多史憲、片山敬亮氏、土井裕介、首都大学東京の佐藤英行、並木孝洋、龍岡翔、徳島大学の菅原仁、神戸大学の播磨尚朝の各氏との共同研究です。紙面を借りて感謝いたします。また、低温センターのスタッフの方々には、dHvA効果の実験には不可欠な液体ヘリウムを安定して供給していただいておりますこと深く感謝いたします。

## 参考文献

- [ 1 ] Y. Aoki, H. Sugawara, H. Harima and H. Sato: J. Phys. Soc. Jpn. 74 (2005) 209.
- [ 2 ] H. Sato, et al.: J. Magn. Magn. Mater. 310 (2007) 188.

- [ 3 ] H. Sugawara et al.: Phys. Rev. B 66 (2002) 220504 (R).
- [ 4 ] D. Kikuchi et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 114705.
- [ 5 ] S. Tatsuoka et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 033701.
- [ 6 ] R. Settai et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) Suppl. A 345.
- [ 7 ] H. Sugawara et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 113711.
- [ 8 ] H. Sugawara et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000) 2938.
- [ 9 ] H. Harima: J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) Suppl. A 114.
- [10] H. Harima and K. Takegahara: Physica B (2003) 26.