

機関番号：14501

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20102005

研究課題名（和文） 巨大振幅原子振動がもたらす新しい電子相の動的分光法による研究

研究課題名（英文） Spectroscopic studies on novel electronic phase due to large amplitude atomic oscillations

研究代表者 藤 秀樹 (TOU HIDEKI)

神戸大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：60295467

研究分野：低温物理学・物性物理学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：ラットリング, 重い電子系化合物, 電子・格子相互作用, 磁性, 超伝導

## 1. 研究計画の概要

調和近似を超えて大きく揺らぐ電場を発生する非調和ポテンシャル中の巨大振幅原子振動「ラットリング」によって出現する新しい電子相とラットリングが電子物性へ及ぼす効果について、複数の測定手段による横断的なスペクトロスコピー実験の連携から統一的理解を与える。特に(1)ラットリングのエネルギー階層構造 (2) 重い電子状態形成への効果 (3) 超伝導対形成機構との関連 (4) 金属-絶縁体転移などの新奇現象を解明する。加えて、室温以上の非調和フォノンの散乱による熱伝導率低下の機構を明らかにし、熱電素子など機能性物質の設計指針を得る。

## 2. 研究の進捗状況

(1) NMR(藤): クラスレートについて、非中心型振動 (Type I) と中心型振動 (Type VIII) の宿主核 Ga の NMR 緩和率の違いを見だし、ラットリング特性を明らかにした。また、非中心振動距離が小さいほど緩和率の異常が押さえられることを明らかにした。PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> では低温でラットリングよりもむしろ f 電子結晶場エキシトンと考えられる振る舞いを観測した。1-2-20 型カゴ状物質の La-NMR より、高温での構造相転移は協力的ヤンテラー効果によることを明らかにした。

(2) 超音波(鈴木): クラスレートについて、I 型で体積弾性率のソフト化を伴うものがあることを発見した。FeSb 系スクッテルダイトおよび GaGe 系クラスレートにおいて、100K 以下で顕著な弾性ソフト化を見つけ、混成にかかわる結合係数が重要であることを明らかにした。RFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> では、キャリアと相互作用する低エネルギー光学フォノンと音響フォノンが重要であることを明らかにした。CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> の相転移について、電荷秩序の可能

性を指摘した。

(3) ラマン(宇田川): 非中心距離がゲストイオン半径のみならずカゴの 6c 位置の原子の振幅で決まることを明らかにし、Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> における格子熱伝導率の抑制は非中心距離と関係していることをあきらかにした。一方、Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Sn<sub>30</sub> では、非中心回転運動だけで、量子トンネル効果は生じていないことが得られた。

(4) X線非弾性散乱(筒井): スクッテルダイトのゲスト原子ダイナミクスに関してアインシュタイン温度と X線・核共鳴非弾性散乱から得られるフォノン・エネルギーが良い一致を示すことを明らかにした。ROs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> では、ゲスト・モードのエネルギーがフリースペースに依存することを明らかにした。Eu<sub>5</sub>Pd<sub>20</sub>Ge における X線吸収や X線非弾性散乱から、Eu の価数が結晶学的サイトごとに揺動していることを明らかにした。

(5) 中性子散乱:(李) クラスレートについて中心振動ではフラットフォノン分散を観測し、非中心振動では電子-格子相互作用に起因する波数依存性したフォノン分散を観測した。(岩佐) スクッテルダイト RT<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (R = Ce, Pr, T = Ru, Os) では約 4~5 meV にフラットフォノン分散をもつモードを観測し、これが室温から 10 K にかけてソフト化することを明らかにした。PrOs<sub>4</sub>P<sub>12</sub> では、4f 電子結晶場励起状態 (4 meV, 12meV) と P p 軌道の混成の違いが重要であることを明らかにした。GdB<sub>6</sub> の X線非弾性散乱実験より、Gd イオンモードと他の自由度 (Gd 磁気モーメントおよび伝導電子) との強い結合が存在する可能性が示唆される。

## 3. 現在までの達成度

②概ね順調に進展している。

(1)の「ラットリングのエネルギー階層構造」では、

NMR,超音波,ラマン,中性子散乱から,ラットリングの特徴的な振る舞いを引き出すことに成功した。(2)「重い電子状態形成への効果」では,スクッテルダイト化合物について超音波,中性子散乱からラットリングフォノンと伝導電子との混成の存在が明らかとなった。(3)「超伝導対形成機構との関連」は,当初ラットリングが関係していると思われていた $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ で多極子自由度が関係していることが明らかとなった。(4)「金属-絶縁体転移などの新奇現象」については,中性子散乱より結晶場と伝導電子の混成が明らかとなりつつある。何れの研究も, A01 班, A03 班, A04 班との連携が有効に行われている。特に, A02-001 班との共同研究は順調であり, 新しく発見された新しいカゴ状超伝導体 $\text{RT}_2\text{Zn}_{20}$ についても, 高温構造相転移についてカゴのヤンテラー不安定性が寄与していることが得られてきている。

#### 4. 今後の研究の推進方策

(1)従来の研究を発展させ, キャリアとラットリングの相互作用について横断的な分光実験から広い温度範囲で非調和フォノンが関わる電子相関について調べる。

(2)ラットリング起因の新しい電子相探索:

①カゴ状構造充填スクッテルダイトの重い電子化合物に対し, NMR・超音波測定で電荷揺らぎの動的特性と対称性, ラマン・X 線非弾性散乱・中性子散乱によりフォノン非調和性と電子系の関係を, EXAFS により局所構造特性を調べる。

② $\text{RT}_2\text{X}_{20}$  などカゴ状物質や $\text{RT}_2\text{X}_{10}$  に対し, NMR・超音波測定による量子トンネリングの観測と重い電子・多チャンネル近藤効果との関係を調べ, ラマン・X線非弾性散乱・中性子散乱実験ではラットリングと多チャンネル近藤効果や超伝導の関係を調べ, 新奇電子相の開拓を狙う。

#### 5. 代表的な研究成果

(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 86 件) 全て査読有

- ① \*S. Tsutsui, C. H. Lee, C. Tassel, Y. Yoshida, Y. Yoda, K. Kihou, A. Iyo and H. Eisaki: "Observation of Softened Fe Modes in K-doped  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  via  $^{57}\text{Fe}$  Nuclear Resonant Inelastic Scattering", *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 013706/1-4 (2010).
- ② I. Ishii, Y. Suetomi, T.K. Fujita, T. Takesaka, T. Nishioka and T. Suzuki, Elastic Hardening at Novel Phase Transition in Cage Compound  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 053602/1-4 (2010).
- ③ Y. Takasu, T. Hasegawa, N.Ogita, \*M. Udagawa, M.A. Avila, K. Suekuni, T. Takabatake : "Off-center rattling and cage vibration of the carrier-tuned type-I clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  studied by Raman scattering", *Phys.*

*Rev. B.* **82**, 134302/1-7 (2010).

- ④ \*S. Masaki, H. Kotegawa, Y. Hara, H. Tou, K. Murata, Y. Mizuguchi, and Y. Takano "Precise Pressure Dependence of the Superconducting Transition Temperature of FeSe: Resistivity and  $^{77}\text{Se}$ -NMR Study", *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 063704/1-4, (2009).
- ⑤ \*K. Horigane, N. Takeshita, C. H. Lee, H. Hiraka, and K. Yamada, "First Investigation of Pressure Effects on Transition from Superconductive to Metallic Phase in  $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 063705/1-10 (2009).
- ⑥ Ishii, T. Fujita, I. Mori, H. Sugawara, M. Yoshizawa, K. Takegahara, and T. Suzuki "Ultrasonic Dispersion in All Elastic Moduli and Softening at Low Temperatures in Filled Skutterudite  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 084601/1-5 (2009).
- ⑦ K. Iwasa, K. Saito, Y. Murakami, and H. Sugawara, Electronic hybridization effect on 4f electron crystal field states of  $\text{PrOs}_4\text{P}_{12}$ , *Phys. Rev. B*, **79**, 235113/1-6(2009).

[学会発表] (計 187 件)

- ① \*S. Tsutsui, T. Takabatake 他 5 名: "Eu charge and atomic dynamics in  $\text{Eu}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  investigated by  $^{151}\text{Eu}$  Mössbauer effect", 2009 年 7 月 20 日 オーストリア・ウィーン, International Conference on the Application of the Mössbauer effect (ICAME2009)
- ② 筒井 智嗣 シンポジウム講演「元素選択的フォノン研究のプロープとして: 中性子・X 線非弾性散乱との比較」日本物理学会 2010 年秋季大会 2010 年 9 月 24 日、大阪府立大学
- ③ 宇田川眞行 シンポジウム講演「I 型クラスレートにおける非中心ラットリング運動」日本物理学会 2010 年秋季大会 2010 年 9 月 24 日、大阪府立大学

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: Pressure detection apparatus, Josephson device, and superconducting quantum interference device that include superconductor thin film that undergoes transition from superconductor to insulator by pressure

発明者: 鈴木孝至

権利者: 広島大学

種類: US12

番号: 601790

出願年月日: 2009 年 11 月 24 日

国内外の別: 国外

○取得状況 (計 2 件)

名称: 圧力によって超伝導体から絶縁体へ遷移する超伝導体薄膜を用いた圧力検出装置

発明者: 鈴木孝至

権利者: 広島大学

種類: 特許

番号: 第 4 3 9 4 7 5 1 号

取得年月日: 2009 年 10 月 23 日

国内外の別: 国内

[その他]