

令和元年6月19日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05190

研究課題名(和文) カゴ状構造を持つ希土類化合物における電子状態とラットリングの相関の解明

研究課題名(英文) Correlation between rattling of rare earth ion and the electronic state in cage-structured compounds

研究代表者

辻井 直人 (TSUJII, NAOHITO)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：90354365

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：かご状構造や異方的な結晶構造を有する化合物では、超伝導や価数転移など興味深い物性が現れることがあり注目されている。本研究では、希土類を含んだかご状構造や異方的な結晶構造を有する化合物において、f電子と伝導電子の混成に由来する電子物性と、イオンの熱振動の間の相関に注目して研究を行った。特にCe<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>X<sub>6</sub> (X=Si, Ge)において、中性子回折データを解析した結果、大きな熱振動パラメータが見出された。さらにf電子と伝導電子の強い混成により、格子振動が散乱され、熱伝導率の著しい低下を観測した。この結果は原子の振動モードとf電子の強い相関を示唆しており、より詳細な研究が求められる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまであまり注目されてこなかった4f電子と伝導電子の混成が原子振動に及ぼす効果について研究し、これらに強い関連があることが明らかになった。特にc-f混成とラットリングの相関や、価数揺動によるフォノン散乱による熱伝導率の低減など、熱物性への顕著な影響が観測された。4f電子の電子状態はこれまで学術的に詳しく研究されてきた。今後、希土類を含んだ化合物に関して、例えば熱電材料、熱膨張、磁気熱量効果などの熱物性の応用のために、これまで蓄積されてきた電子系の知識を活用することで、研究が大きく進展することを意味している。

研究成果の概要(英文)：Intermetallic compounds with cage-like structure or anisotropic structure are of great interest since they often show intriguing properties such as superconductivity and valence transition. In this research, we focused on the possible effect of the hybridization of f- and carrier electrons to the lattice dynamics in cage structured compounds with rare earth ions. We performed neutron powder diffraction experiments on Ce<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>X<sub>6</sub> (X=Si, Ge) and found that the atomic displacement parameters of Ce ions are large. We also observed significantly reduced thermal conductivity at low temperature in these Ce compounds, which is explained by the phonon scattering by the distinct c-f hybridization. Our results show strong correlation between f-electronic state and the atomic vibration, which calls for further detailed research.

研究分野：無機物性化学

キーワード：希土類化合物 価数揺動 ラットリング 熱伝導率 中性子回折 磁性 磁気構造

## 1. 研究開始当初の背景

希土類やアルカリ金属、アルカリ土類金属イオンを含んだカゴ状構造を持つ金属間化合物では、イオンのランダムな熱振動（ラットリング）により興味深い物性が現れることが知られている。例えば  $\text{Ba}_8(\text{Al},\text{Si})_{46}$  では、Ba イオンのラットリングによる低い熱伝導率と、カゴ状構造を形成する Al-Si ネットワークを伝導経路とした良好な電気伝導を示すために、熱電材料として優れており、多くの研究が行われている。この物質では Ba イオンの熱振動パラメータが伝導電子数と相関を示しており、伝導電子が少ないほど強いラットリングを示す傾向があることが示唆された（辻井ほか、*Journal of Solid State Chemistry* 184, 1293 (2011)）。また、希土類を含んだカゴ状化合物では、通常の金属間化合物よりも配位数が多いために、f 電子と伝導電子の混成が強くなることがある。いくつかの化合物では低温で異常な磁性や超伝導の発現にも大きく関わっていることが示唆されている。例えばスクッテルダイト型化合物  $\text{Yb}_x\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  では、カゴ構造を形成する  $\text{FeSb}_4$  ネットワークにおいて弱い強磁性が発現すると同時に、カゴの中にドーブされた Yb イオンが価数転移を示すことがわかった（山岡、辻井ほか、*Physical Review Letters* 107 (2011) 177203.）。また超伝導を示す  $\text{YbGa}_x\text{Si}_{2-x}$  化合物は GaSi の二次元面の間に Yb が挿入された構造を持ち、低温で超伝導を示すが、Yb イオンの熱振動が超伝導発現に関与していると同時に、Yb の 4f 電子と GaSi 層の伝導電子の混成軌道が超伝導を担っていると示唆されている（辻井、山岡ほか、*Chemistry of Materials* 22 (2010) 4690.）。

このようにカゴ状構造や異方的な結晶構造を持つ希土類化合物では、強い混成や特異な電子状態による新規物性が発現することが多く、さらに、結晶構造に由来した特徴的な熱振動モードが物性に大きな影響を及ぼしていることが期待されている。f 電子が主役をなす重い電子系、価数揺動系などの強相関電子系化合物は非常に精力的に研究されているが、ほとんどは電子物性や電子状態の解明に関するものである。一方、これらの f 電子の相関が格子振動や原子の熱振動に与える影響、およびその逆の原子振動が電子物性に与える効果については、あまり注目されてこなかった。

## 2. 研究の目的

我々は希土類イオンを含んだカゴ状構造を持つ化合物  $\text{R}_3\text{Pd}_{20}\text{X}_6$  (R = La, Ce, Yb 等、X = Si, Ge) に注目して研究を開始したところ、これらの物質が金属間化合物としては低い格子熱伝導率 (2~4 W/Km) を示すことを見出し、希土類イオンによるラットリングの効果が原因ではないかと考えた。一方、 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$  においては、c-f 混成の効果により希土類イオンが伝導電子帯と強い相互作用を示すのに対して、 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  においてはこの効果が弱くなっていることが物性測定により見出された。この相違は、続けて行われた光電子分光によっても明瞭に観測された（山岡、辻井ほか、*Physical Review B* 91, 115139 (2015)）。従って、従来あまり研究されてこなかった f 電子の電子状態と原子の熱振動の相関に着目して詳細な研究を行うことで、新たな物理現象が見出される可能性がある。本研究ではカゴ状化合物や、層状構造など異方的な結晶構造を持つ希土類化合物において、主に f 電子と伝導電子の混成が物性に与える影響、さらにはイオンの熱振動との相関をより詳細に明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

$\text{R}_3\text{Pd}_{20}\text{X}_6$  系を中心としたカゴ状構造を持つ希土類化合物や、層状構造など異方的な結晶構造を持つ化合物の良質結晶試料を作成し、磁性や電子物性を測定するとともに、イオンの熱振動を評価し、これらの相関を詳細に検討する。

結晶作成は、高純度原料を用いたアーク溶解法のほか、金属溶融フラックス法による単結晶育成を行う。Yb を含む Si、Ge 化合物の場合には、Yb の沸点が化合物の融点よりも低いため、通常の手法での結晶作成は難しい場合があり、タンタルなどの高融点金属坩堝を用いた高周波溶解などにより作成する。

物性測定は、カンタムデザイン製 MPMS による磁化測定、PPMS による電気抵抗、ゼーベック係数、熱伝導率、比熱測定等を行う。

電子状態の評価は放射光 X 線吸収分光や共鳴 X 線光電子分光により行う。実験は SPring-8 の BL12XU や広島大学 HiSOR の BL-1 や BL-9A を利用する。

希土類イオンの熱振動、ラットリングの評価については、中性子回折データの精密構造解析を用いる。比熱測定でもラットリングの特性温度が評価可能であるが、Ce や Yb など 4f 電子を有する化合物の場合には、全角運動量量子数 J の結晶場分裂による励起が、比熱によるラットリングピークと同じオーダーの温度域に現れるため、正確な評価が困難となるためである。回折データの精密構造解析では、各原子サイトごとの熱振動パラメーターやその異方性まで評価することが可能である。さらに中性子回折は、X 線回折と比べると、散乱因子の波数依存性がないため、熱振動パラメーターのより正確な評価ができる。中性子回折実験はオークリッジ国立研究所のパルス中性子施設 SNS、POWGEN ビームラインや、スイス Paul Scherrer 研究所の DMC ビームラインで行った。構造解析は FullProf によるリートベルト解析で行った。

## 4. 研究成果

カゴ状化合物  $R_3Pd_{20}X_6$  では、 $R = La, Ce$  に関して単相試料を作成し、粉末中性子回折実験を行った。リートベルト解析により各原子サイトの熱振動パラメータを 10 K から 300 K の温度範囲で精密化した。その結果、2 つある希土類サイト (8c, 4a) において、熱振動パラメータの振る舞いが顕著に異なっていることがわかった。また、Si 化合物と Ge 化合物を比較すると、Ge 化合物のほうが大きな熱振動パラメータを示すことがわかった。

$Ce_3Pd_{20}Si_6$  では電気抵抗とゼーベック係数において、価数揺動に特徴的な温度依存性が観測された。 $Ce_3Pd_{20}Ge_6$  でも弱い価数揺動的な振る舞いが観測された。ここで、熱伝導率においては低温で熱伝導が著しく抑制される振る舞いが観測された。特に  $Ce_3Pd_{20}Si_6$  において熱伝導率の低減が顕著であった。これはラットリングとは逆に、価数揺動が電子・フォノン散乱を通して熱伝導率を低下させた例と考えられる。このような現象は  $CeRhSb$  など (Kitagawa et al., Phys. Rev. B 66 (2002) 224304.) わずかしか報告されておらず、今後詳細な研究を進めていくことが望まれる。

同構造の  $Yb_3Pd_{20}Si_6$  では、Yb の価数はほぼ 3 価であり、価数の温度変化はほとんど見られないことが放射光 X 線吸収分光により明らかになった。一方この物質においては、熱伝導率 (Strydom, Journal of Alloys and Compounds 480 (2009) 150.) の解析から、希土類イオンのラットリングによる強いフォノン散乱が起こっていることが示唆される。同様にカゴ状構造を持つ  $YbCu_9Sn_4$  では、Yb は逆にほぼ 2 価の状態では価数揺動がないことがわかっており、この物質でも比熱の解析からラットリングに特徴的なピークが観測された (辻井, J. Alloys Compd. 612 (2014) 170.) すなわち、これらの物質は 2 価と 3 価の違いはあるが、価数がほぼ整数価数にとどまっているために c-f 混成が起こっておらず、そのために希土類イオンがよりフリーな状態となって、自由な熱振動 (ラットリング) を起こしやすい状況にあったと理解される。

層状構造を持つ  $Yb_3Si_5, Yb_3Ge_5$  についても検討した。Spring-8 での放射光 X 線吸収分光測定や HiSOR での共鳴 X 線光電子分光を行い、価数揺動によると考えられるスペクトル変化を観測した。ただし価数の温度変化は緩やかであった。これらの化合物はゼーベック係数が大きく、価数揺動による状態密度の増大が起源であると考えられる。一方、熱膨張を粉末 X 線回折データのリートベルト解析によって評価すると、 $Yb_3Ge_5$  において異方的な熱膨張が観測された。c 軸方向の熱膨張係数が小さく、数 ppm のオーダーであった。これは結晶構造に起因した異方的な格子振動に加えて、Yb の価数揺動が原因であると考えられる。 $Yb_3Si_5$  においても比較的小さな熱膨張係数が観測された。これらの結果に関しては論文投稿準備中である。

また、関連化合物の  $YbTX$  ( $T = Cu, Pd, Pt, Ir; X = Si, Ge$ ) の物性や磁気構造を中性子回折などから解析した。これらでは異方的な結晶構造に起因した特異な磁気構造が観測された。特に、強磁性を示す  $YbPtGe$  や  $YbPdGe, YbPdSi$  で、反強磁性的相関が共存していることを明らかにした。これらの化合物は強磁性超伝導体  $UGe_2, URhGe$  と同様の結晶構造ユニットを持っていることから、U 系超伝導体においても反強磁性相関が存在するかどうか興味を持たれる。

以上の研究は、希土類のカゴ状構造や異方的な結晶構造に起因したイオンの熱振動が、希土類イオンの 4f 電子状態由来の物性に大きな影響を与える、あるいは逆に 4f 電子状態がイオンの熱振動にも支配的な効果をもたらすことを示している。この現象の理解にはさらなる研究が必要であるが、本研究で示されたように、放射光 X 線や中性子回折による精密構造解析が、サイト分離された情報を与えてくれるために、強力なプローブとなる。今後、電子状態や熱振動を連続的に変化させながら応答を観測することが、詳細な研究のために有効であると考えられる。そのために、圧力下の放射光 X 線分光測定、中性子回折測定などを進めていく予定である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

論文はすべて査読あり。

N. Tsujii.

“Magnetic study of  $FeSi_{1-x}Ge_x$  across the nonmagnetic-ferromagnetic transition”

*Journal of Physics: Conference Series* **868**, 012009 (2017). (10 ページ)

DOI:10.1088/1742-6596/868/1/012009

H. Yamaoka, N. Tsujii, M. Suzuki, Y. Yamamoto, I. Jarrige, H. Sato, J.F. Lin, T. Mito, J. Mizuki, H. Sakurai, O. Sakai, N. Hiraoka, K.D. Tsuei, M. Giovannini, E. Bauer.

“Pressure-induced anomalous valence crossover in cubic  $YbCu_5$ -based compounds”

*Scientific Reports* **7**, 5846 (2017). (6 ページ)

DOI:10.1038/s41598-017-06190-3

H. Yamaoka, P. Thunstrom, N. Tsujii, K. Katoh, Y. Yamaoka, E.F. Schwier, K. Shimada, H. Iwasawa, M. Arita, I. Jarrige, N. Hiraoka, H. Ishii, K.D. Tsuei, J. Mizuki.

“Electronic structure of ferromagnetic heavy fermion  $YbPdSi, YbPdGe, and YbPtGe$  studied by photoelectron spectroscopy, x-ray emission spectroscopy, and DFT+DMFT calculations”

*Journal of Physics: Condensed Matter* **29**, 475502 (2017). (9 ページ)  
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8b98>

H. Yamaoka, Y. Yamamoto, E.F. Schwier, N. Tsujii, M. Yoshida, Y. Ohta, H. Sakurai, J.F. Lin, N. Hiraoka, H. Ishii, K.D. Tsuei, M. Arita, K. Shimada, J. Mizuki.  
“Pressure-induced phase transition in LaCo5 studied by x-ray emission spectroscopy, x-ray diffraction, and density functional theory”  
*Physical Review B* **94**, 165156 (2016). (5 ページ)  
DOI: 10.1103/PhysRevB.94.165156

J.W. Liu, M. Song, M. Takeguchi, N. Tsujii, Y. Isoda.  
“Effect of annealing on microstructure and thermoelectric properties of Sb-doped Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub> solid solution”  
*Journal of Electronic Materials* **45**, 602-614 (2016).  
DOI: 10.1007/s11664-015-4158-x

N. Tsujii, L. Keller, A. Doenni, H. Kitazawa.  
“Anisotropic magnetic properties and magnetic structure of YbPdSi”  
*Journal of Physics: Condensed Matter* **28**, 336002 (2016). (11 ページ)  
doi:10.1088/0953-8984/28/33/336002

N. Tsujii, F. Meng, K. Tsuchiya, S. Maruyama, T. Mori.  
“Effect of nanostructuring and high-pressure torsion process on thermal conductivity of carrier-doped chalcopyrite”  
*Journal of Electronic Materials* **45**, pp.1642-1647 (2016).  
DOI: 10.1007/s11664-015-4147-0

N. Tsujii, K. Katoh, L. Keller, A. Doenni, N. Terada, H. Kitazawa.  
“Magnetic structure of the ferromagnetic Kondo-lattice compounds YbPtGe and YbPdGe”  
*Journal of Physics: Condensed Matter* **27**, 325601 (2015). (10 ページ)  
doi:10.1088/0953-8984/27/32/325601

[学会発表](計21件)

辻井直人、北澤英明、M.J. Kirkham、A. Huq.  
"Observation of rattling in cage-structured compounds R3Pd20X6"  
MI・計測合同シンポジウム、2018.

山岡人志、辻井直人、山本義哉、J.F. Lin、平岡望、石井啓文、K.D. Tsuei、水木純一郎。  
"Yb2Cu9 の圧力による一次相転移"  
日本物理学会 2017 年秋季大会、2017.

辻井直人、小野寺奈美子、北澤英明、M.J. Kirkham、A. Huq.  
"カゴ状化合物 R3Pd20X6 (R=La, Ce; X=Si, Ge)におけるラットリングと熱伝導"  
日本物理学会 2017 年秋季大会、2017.

辻井直人、L. Keller、A. Doenni、北澤英明。  
"強磁性重い電子系 YbPdSi の磁気異方性と磁気構造"  
日本物理学会 2017 年秋季大会、2017.

辻井直人、加藤健一、L. Keller、A. Doenni、鈴木博之、北澤英明。  
"Neutron powder diffraction study of the geometrically frustrated antiferromagnets YbIrGe and YbCuGe"  
International conference on strongly correlated electron systems 2017.

山岡人志、山本義哉、辻井直人、吉田雅洋、津田俊輔、佐藤仁、A. Rousuli、有田将司、島田賢也、J. Lin、平岡望、石井啓文、K. Tsuei、水木純一郎。  
"YbCu2-xGax における Yb 価数の温度・圧力依存性"  
日本物理学会 第72回年次大会、2017.

辻井直人、L. Keller、A. Doenni、北澤英明。  
"強磁性重い電子系化合物の中性子回折による研究"  
共用・計測合同シンポジウム、2017.

櫻井裕也、辻井直人

"Thermoelectric property of Ru perovskites with itinerant electrons"  
International conference on thermoelectrics", 2017.

辻井直人、森孝雄.

"Yb をドーピングした I 型クラスレートの作成と熱電物性"  
日本熱電学会 第十三回学術講演会、東京理科大学、2016.

濱端良輔、江見直哉、中山大将、丸山丈博、三ツ森雄大、小山岳秀、上田光一、水戸毅、辻井直人、光田暁弘.

"希土類化合物  $\text{REPd}_2\text{Si}_2$  の RE 価数と  $105\text{Pd-NQR}$  周波数の相関"  
日本物理学会 2016 年秋季大会、2016.

11 勝間勇人、道岡千城、植田浩明、松尾晶、金道浩一、辻井直人、吉村一良.

" $\text{YbT}_6\text{Ge}_6$  ( $T=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) の単結晶育成と物性"  
日本物理学会 2016 年秋季大会、2016.

12 豊泉沙織、松下能孝、Milena Bochenek、辻井直人、森田憲吾、田巻明、北澤英明.

" $\text{Dy}_5\text{Pd}_2$  の磁気熱量効果"  
日本物理学会 2016 年秋季大会、2016.

13 山岡人志、山本義哉、辻井直人、吉田雅洋、太田雄、櫻井裕也、J.F. Lin、平岡望、石井啓文、K.D. Tsuei、有田将司、島田賢也、水木純一郎.

" $\text{LaCo}_5$  における電子状態と結晶構造の圧力変化: X 線発光分光と X 線回折による Lifshitz transition の観測"

日本物理学会 2016 年秋季大会、2016.

14 辻井直人、M.J. Kirkham、A. Huq、北澤英明.

"カゴ状化合物におけるラットリングの中性子回折による観測"  
共用・計測合同シンポジウム 2016、2016.

15 山岡人志、山岡義哉、E.F. Schwier、仲武昌史、澤田正博、櫻井裕也、辻井直人、有田将司、島田賢也、生天目博文、谷口雅樹、水木純一郎.

"異常な磁気抵抗を示す  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  の光電子分光、X 線吸収分光、X 線回折による電子構造と結晶構造の測定"

日本物理学会 2015 年秋季大会、2015.

16 山岡人志、辻井直人、鈴木通人、山本義哉、Ignace Jarrige、佐藤仁、J.F. Lin、水戸毅、櫻井裕也、平岡望、石井啓文、K.D. Tsuei、酒井治、水木純一郎、M.Giovannini、E. Bauer.

"Cubic  $\text{YbCu}_5$  系化合物の高圧下における Yb 価数の異常な振る舞い"

日本物理学会 2015 年秋季大会、2015

17 山岡人志、辻井直人、山本義哉、水木純一郎.

"Pressure-induced anomalous valence transition in  $\text{YbCu}_5$ -based compounds probed by resonant x-ray emission spectroscopy"

9th International Conference on Inelastic X-ray Scattering, Taiwan, 2015.

18 辻井直人、北澤英明、Joanna Wrobel、Monika Pastuszek.

"半導体的振る舞いを示す  $\text{Cr}_3\text{Al}$  の熱電特性"

粉体粉末冶金協会 2015 年秋季大会、2015.

19 辻井直人、加藤健一、L. Keller、A. Doenni、寺田典樹、北澤英明.

" $\text{YbPtGe}$  と  $\text{YbPdGe}$  の磁気構造" 日本物理学会 2015 年秋季大会、2015.

20 N. Tsujii.

"Transport property of  $\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  across the transition from nonmagnetic semiconductor to itinerant ferromagnetic state"

International Workshop on Itinerant-Electron Magnetism, 2015.

21 N. Tsujii、F. Meng、K. Tsuchiya、S. Maruyama、T. Mori.

"High temperature thermoelectric properties and high-pressure torsion (HPT) experiments of carrier doped chalcopyrite"

International Conference on Thermoelectrics, 2015.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

[https://samurai.nims.go.jp/profiles/tsujii\\_naohito/publications](https://samurai.nims.go.jp/profiles/tsujii_naohito/publications)

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：山岡 人志

ローマ字氏名：YAMAOKA Hitoshi

所属研究機関名：理化学研究所

部局名：放射光科学研究センター

職名：専任研究員

研究者番号(8桁)：30239850

研究分担者氏名：櫻井 裕也

ローマ字氏名：SAKURAI Hiroya

所属研究機関名：物質・材料研究機構

部局名：エネルギー・環境材料研究拠点

職名：グループリーダー

研究者番号(8桁)：60421400

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：北澤 英明

ローマ字氏名：KITAZAWA Hideaki

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。