

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：18001

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K03544

研究課題名（和文）籠状構造による非調和格子振動とサイト選択的要素置換による新奇電子状態の微視的解明

研究課題名（英文）Microscopic Investigation of Novel Electronic States by Anharmonic Lattice Vibration and Site-Selective Elemental Substitution with Caged Structure

研究代表者

與儀 護（Yogi, Mamoru）

琉球大学・理学部・准教授

研究者番号：60404555

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：結晶構造に籠状構造を有するRBe<sub>13</sub>とRRu<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Zn<sub>18</sub>（R=希土類）に着目し、核磁気共鳴や核四重極共鳴による研究を行った。非磁性基底状態をとるRBe<sub>13</sub>の緩和率の測定から、非調和フォノンによる寄与は無いことを明らかにした。RRu<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Zn<sub>18</sub>（R=La, Pr）に関して、In-NQRスペクトル測定からInは主として16cサイトに置換されることを見出した。また、PrRu<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Zn<sub>18</sub>について1/T<sub>1</sub>の測定から結晶場基底状態は非磁性<sup>3</sup>であることを見出した。また、低温で四極子以上の高次の多極子による揺らぎに起因すると考えられる揺らぎの存在を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では籠構造を持つ化合物について研究を行った。その結果、複数サイトに同一元素を含む化合物についてサイト選択的に元素置換が可能であること、また、どのサイトに置換されたかについて微視的な視点から明らかにすることができた。また、それぞれの籠構造による格子振動の寄与や結晶場基底状態を明らかにし、新たな多極子自由度を有する化合物を見出した。今後、多極子物性の研究がより進むと考えられる。

研究成果の概要（英文）：We studied RBe<sub>13</sub> and RRu<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Zn<sub>18</sub> (R=rare earth) with caged crystal structures using nuclear magnetic resonance and nuclear quadrupole resonance. We measured the relaxation rate for RBe<sub>13</sub> with a nonmagnetic ground state and found that the contribution from anharmonic phonons is absent. For RRu<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Zn<sub>18</sub> (R=La, Pr), In-NQR spectra were measured, and found that In is mainly substituted at the 16c site. Moreover, we found that the crystal electric field ground state of PrRu<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Zn<sub>18</sub> is nonmagnetic <sup>3</sup> from 1/T<sub>1</sub> measurements. We also found the existence of fluctuations at low temperatures, which may be due to fluctuations caused by higher-order multipoles than quadrupoles.

研究分野：固体物性

キーワード：籠状化合物 核磁気共鳴 核四重極共鳴 サイト選択的要素置換 多極子

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、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

本研究では籠状構造を有する物質、特にゲストイオンが籠に内包される物質に着目する。これらの物質の特徴の1つは、ゲストイオンによる非調和格子振動(ラットリングとも呼ばれる)の存在である。2つ目の特徴は、ゲストイオン位置の対称性が高いことである。ゲストイオンが希土類元素である場合、近接した結晶場準位が実現し、高次の多極子に起因した新奇物性の発現が期待される。近年では  $\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$  型構造をとる  $\text{PrT}_2\text{Zn}_{20}$  や  $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$  ( $T$ : 遷移金属) に生じる超伝導や四極子秩序について、精力的な研究が進められている [1]。1-2-20 系には構成元素により構造不安定性を示す物質も存在する。例えば、 $\text{PrRu}_2\text{Zn}_{20}$  は  $T_s = 138 \text{ K}$  で構造相転移を生じ、対称性が低下する [2]。一部の Zn サイトを Sn に置換することにより構造の安定化が行われているが、微視的視点に基づく置換サイトの解明は行われていない [3]。

籠状構造を有する  $5f$  電子系化合物として、 $\text{NaZn}_{13}$  型構造をとる重い電子超伝導体  $\text{UBe}_{13}$  がある。様々な研究が行われてきたが、電子状態の詳細な解明は未だになされていない。 $\text{RBe}_{13}$  ( $R$ : ランタノイド) のフォノンに関する知見を得るため、電気抵抗測定や比熱測定による研究が本研究の連携研究者である日高らにより進められている [4]。非調和格子振動の有無や、それらによる電子状態への寄与を明らかにするためには、微視的視点に基づく研究が必要である。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、籠状構造に起因した「非調和格子振動」と「ゲストイオン位置の高対称性」に着目し、 $\text{NaZn}_{13}$  型構造をとる  $\text{RBe}_{13}$  ( $R = \text{La, Eu, Lu}$ )、及び  $\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$  型類似構造をとる  $\text{RRu}_2\text{Sn}_2\text{Zn}_{18}$  ( $R = \text{La, Pr}$ ) のフォノンや電子相関について、微視的視点から解明を目指す。連携研究者により育成された試料を用いて、原子核を通じたミクロな電子状態を観測可能である核磁気共鳴 (NMR) と核四重極共鳴 (NQR) を行う。共鳴スペクトルや緩和時間を測定することにより、原子核周りの局所対称性や格子振動、 $4f$  電子による物性への寄与を明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) 非磁性を示す $\text{RBe}_{13}$ の非調和格子振動と格子定数の相関の微視的研究

$\text{RBe}_{13}$  について、NMR による研究を行う。磁気的な寄与を排除するため、非磁性を示す  $\text{LaBe}_{13}$ 、 $\text{EuBe}_{13}$ 、 $\text{LuBe}_{13}$  の3つを測定対象物質として  $^9\text{Be}$ -NMR 測定を行う。理論に基づく解析を行い、 $\text{RBe}_{13}$  系の非調和格子振動について明らかにする。

### (2) Sn サイトの局所対称性測定に基づく $\text{RRu}_2\text{Sn}_2\text{Zn}_{18}$ ( $R = \text{La, Pr}$ ) の試料評価と合成

フラックス法により育成した  $\text{LaRu}_2\text{Sn}_2\text{Zn}_{18}$  について  $^{117,119}\text{Sn}$ -NMR スペクトルを測定する。スペクトル形状は測定核の局所対称性を反映するため、Sn の置換サイトの同定が可能である。NMR 測定結果をフィードバックすることにより、育成条件を追求し、良質な試料を育成する。その結果を生かし、 $\text{PrRu}_2\text{Sn}_2\text{Zn}_{18}$  の合成も行う。

### (3) $\text{PrRu}_2\text{Sn}_2\text{Zn}_{18}$ のスピン揺らぎと基底状態の解明

育成された  $\text{PrRu}_2\text{Sn}_2\text{Zn}_{18}$  について  $^{117,119}\text{Sn}$ -NMR 測定を行う。スピン磁化率に対応するナイトシフトや、スピン揺らぎを観測する緩和時間  $T_1$  を極低温領域まで測定する。理論計算等を用いたデータ解析や、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$  や  $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$  に関する研究結果と比較検討を行うことにより、微視的電子状態の解明を行う。

#### 4. 研究成果

$R\text{Be}_{13}$  ( $R = \text{Y, La, Eu}$ ) について  $^9\text{Be}$ -NMR スペクトルを測定したところ、 $\text{YBe}_{13}$  の核四重極周波数はほぼゼロであるが、 $R = \text{La, Eu}$  では有限であった。これを踏まえて  $R = \text{Pr, Sm}$  についても測定したところ、 $R$  が希土類元素であれば核四重極周波数はほぼ同じ値をとるを見出した。この結果から籠に内包される元素が第 4 周期以下である場合、籠を形成する Be サイトへの電場勾配はないことが明らかになった。 $R\text{Be}_{13}$  ( $R = \text{Y, La}$ ) について核スピン-格子緩和率  $1/T_1$  を測定したところ、非調和格子振動を示唆する振る舞いは観測されなかった。一方、 $\text{EuBe}_{13}$  については三価の Eu 状態を反映した非磁性基底状態 ( $J=0$ ) と近接した励起状態 ( $J=1$ ) に起因した温度依存性が観測された。ナイトシフトの結果も併せて解析を行い、エネルギーギャップは  $\Delta/k_B \sim 480 \text{ K}$  と見積もられた。

$\text{LaRu}_2\text{Sn}_2\text{Zn}_{18}$  について、育成条件の異なる複数のバッチの試料を用いて  $^{117,119}\text{Sn}$ -NMR スペクトルを測定した。その一例を図 1 に示す。育成方法の違いによりスペクトル形状が大きく異なることがわかる。各サイトの局所対称性を考慮に入れたスペクトル解析を行った結果、3 つある Zn サイトのうち、16c サイトへ選択的に Sn を置換する事が可能である事を見いだした [5]。また、良質な試料を育成するための育成条件についても明らかにする事ができた。

この結果を踏まえて、希土類元素 Pr を含む化合物  $\text{PrRu}_2\text{Sn}_2\text{Zn}_{18}$  を育成し NMR 測定を行った。しかしながら、共鳴信号を観測することができなかった。これは  $\text{Pr}^{3+}$  の 4f 電子による揺らぎが大きく、緩和時間が非常に短いためだと考えられる。また、観測対象となる  $^{117,119}\text{Sn}$  の天然存在比が小さいことも一因となっている。

Sn 以外の元素として In を含む化合物  $\text{RRu}_2\text{In}_2\text{Zn}_{18}$  ( $R = \text{La, Pr}$ ) の育成が連携研究者により行われた。 $^{119}\text{In}$  核は天然存在比も大きく、 $\text{PrRu}_2\text{In}_2\text{Zn}_{18}$  についても NQR 信号の観測に成功した。共鳴スペクトルを測定して原子核周りの電場勾配の対称性を調べたところ、In は主として 16c サイトに置換されることを見出した。一方で、96g サイトへの置換も一部有ることから、結晶育成に関しては更なる改善の余地があることが分かった。 $\text{PrRu}_2\text{In}_2\text{Zn}_{18}$  について  $1/T_1$  の測定を行った結果、結晶場基底状態は非磁性であり 10 K 以下で揺らぎの発達に伴う緩和率の増大を見出した。これは四極子以上の高次の多極子に起因すると考えられる。

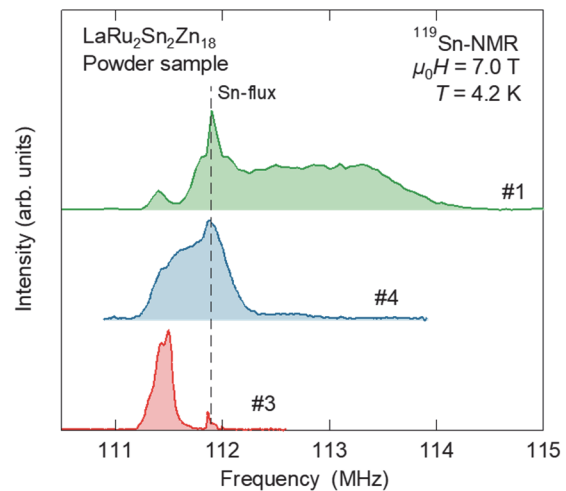


図 1: 育成方法の異なる 3 つ試料の  $^{119}\text{Sn}$ -NMR スペクトル。#3 の試料が最も良質である [5]。

#### <引用文献>

- [1] T. Onimaru, and H. Kusunose, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 082002 (2016).
- [2] T. Onimaru *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 033704 (2010).
- [3] K. Wakiya *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 094706 (2018).
- [4] H. Hidaka *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 023704 (2017).
- [5] M. Yogi *et al.*, JPS Conf. Proc. **29**, 015004 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yogi Mamoru, Kubota Fumihito, Uehara Hirotaka, Higa Nonoka, Sugiyama Yuki, Wakiya Kazuhei, Umehara Izuru	4. 巻 29
2. 論文標題 NMR Studies of Structural Stabilization by Site-Selective Element Substitution in 1-2-20 System	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 015004-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSCP.29.015004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 與儀護, 久保田史洋, 比嘉野乃花, 上原弘敬, 水内康太, 日高宏之, 柳澤達也, 網塚浩
2. 発表標題 籠状構造を有するRBe13のNMRによる研究
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Yogi, F. Kubota, H. Uehara, N. Higa, T. Komagata, Y. Sugiyama, K. Wakiya, and I. Umehara
2. 発表標題 NMR studies of structural stabilization by site-selective element substitution in 1-2-20 System
3. 学会等名 J-Physics 2019 International Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 與儀護, 水内康太, 日高宏之, 清水悠晴, 柳澤達也, 網塚浩
2. 発表標題 籠状構造を有するRBe13のNMRによる研究II
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 與儀護, 駒形貴裕, 脇舎和平, 梅原出
2. 発表標題 立方晶RRu <sub>2</sub> In <sub>2</sub> Zn <sub>18</sub> (R = La, Pr) のNQRによる研究
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 與儀護, 新宅広太, 駒形貴裕, 脇舎和平, 梅原出
2. 発表標題 立方晶RRu <sub>2</sub> In <sub>2</sub> Zn <sub>18</sub> (R = La, Pr)のNQRによる研究II
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 新宅広太, 與儀護, 清水悠晴
2. 発表標題 PrBe <sub>13</sub> の磁気特性のNMRによる研究
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	日高 宏之  (Hidaka Hiroyuki)  (90466459)	北海道大学・理学研究科・助教    (10101)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	脇舎 和平  (Wakiya Kazuhei)  (50781465)	横浜国立大学・工学研究科・助教    (12701)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関