

平成 21 年 6 月 9 日現在

研究種目：基盤研究 (C)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19540368  
 研究課題名 (和文) イッテルビウム・サマリウム系希土類化合物が示す 4f 多電子状態の研究  
 研究課題名 (英文) Study of multi-4f electrons system in ytterbium and samarium based compounds  
 研究代表者  
 水戸 毅 (MITO TAKESHI)  
 兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・准教授  
 研究者番号：70335420

研究成果の概要：本研究予算によって、新たな NMR (核磁気共鳴) スペクトロメータを兵庫県立大学に設置した。この導入によって、最新のパルスシーケンスを用いた測定が可能となり、実験精度が飛躍的に向上した。また、この装置を既存の 15 テスラ超伝導磁石と組み合わせて、Yb 系重い電子化合物を中心に実験研究を行った。著しく大きな電子比熱係数 ( $\gamma \sim 7.9 \text{ J/molK}^2$ ) を示す  $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$  について、静的・動的帯磁率が顕著な磁場依存性を示すことが明らかになり、非磁性-磁性転移近傍にある Yb 系化合物に特徴的な振舞いとして捉えられることが分かった。また、神戸大学との共同研究により、多極子秩序系として知られる  $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$  や  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  について、これらの物質が示す相転移に伴う対称性低下に関する重要な情報が、Ru-NQR (核四重極共鳴) のスペクトル測定によって得られることが分かった。さらに、兵庫県立大学の独自性を活かした新たな研究領域の開拓として、低次元有機導体の実験研究を開始した。これまで難しいとされてきた微小単結晶試料を用いた測定が、15 テスラ以下の磁場下においても可能であることがわかり、 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{PF}_6, \text{AsF}_6$ ) がスピン密度波秩序状態の 4K 付近で示す正体不明な異常に関して知見が得られた。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：強相関電子系，物性実験，低温物性，磁性，核磁気共鳴，イッテルビウム

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 希土類系の強相関電子系物質の研究はこれまでセリウム (Ce) 系化合物を中心としたものであったが、近年その対象はランタノイ

ド系全体に広がりつつあり、中でもイッテルビウム (Yb)、サマリウム (Sm) 系化合物の中に非常に興味深い物質が多く発見されている。これらの物質が示す量子現象には、「ス

ピン」・「電荷」・「軌道」(多極子)の自由度が複雑に絡み合い、Ce系等では見られない特異な振舞いも見出されている。

(2)  $4f$ 軌道の閉殻状態は  $4f^{14}$  で表され、スピン-軌道相互作用によって6重項(低エネルギー側)と8重項に分裂する。このため、 $\text{Yb}^{3+}$  ( $4f^{13}$ )と  $\text{Sm}^{3+}$  ( $4f^5$ )は共に1ホール状態を持つものとして考えることができる。これらは、 $\text{Ce}^{3+}$  ( $4f^1$ )との間に  $[4f^1 \text{ electron}] \leftrightarrow [4f^1 \text{ hole}]$  の対比が成り立つことから、これまでCe系化合物研究で蓄積された膨大なデータと比較検討を行いながら研究を進めることができる。

(3) (2)に記した対比に関して、Yb, Sm系化合物では、必ずしもCe系との  $\text{hole} \leftrightarrow \text{electron}$  という単純な対称性だけでは理解できない物性が見出されている。これは、通常考えられる“局在スピン間に働く「RKKY相互作用」と“伝導電子が局在スピンをスクリーニングする「近藤効果」”の競合に加えて、“軌道の縮重度に係る「多極子自由度」、また“価数の揺らぎ(3価 $\leftrightarrow$ 2価)”などが、低エネルギー領域で顕著に残ることが原因であると思われる。こうした状況下で生じる物性を理解するには、Ce系で作られた枠組みをベースに更なる発展が要求される。

## 2. 研究の目的

本研究課題の目的は、希土類系の強相関電子系物質の中でも、Yb系、Sm系化合物が示す多彩な量子現象、特に  $f$ 電子が有する「スピン」・「電荷」・「軌道」の自由度に起因する物性を、主に核四重極共鳴(NQR)・核磁気共鳴(NMR)・磁化などの測定によってミクロな観点から調べることである。また、新しい研究領域を開拓するため、温度・磁場・圧力といった環境パラメータを複合的に変えられる測定技術を確立する。

研究代表者の所属変更のため、初年度は主にこれまでの経験を活かして実験研究環境の整備を行い、従来の研究設備を凌ぐ環境作りを目指す。次年度は、さらなる実験研究環境の整備を行うと共に、それらの研究設備を用いた実際のNQR/NMR測定に取り組み、新たな研究の進展を目指す。

## 3. 研究の方法

研究代表者の所属が2007年10月1日より変更になった(神戸大学 $\rightarrow$ 兵庫県立大学)ため、初年度は主に研究を開始するための環境整備を行う。

### (1) NMR/NQR測定システムの設置

新たな赴任先において、これまでと同等以上の研究が可能になることを目指し、NMR/NQR測定システムの構築を行う。そのため、

初年度予算から、主要な物品としてNMR用パワーアンプを購入する。次年度は新たなパルス発生器を購入し、NMR/NQR測定システムの整備を行う。特に、新たなパルス発生器は、自在なパルスシーケンスの発生が可能であり、測定分解能の飛躍的な向上が期待される。

### (2) 測定環境の整備

上記に加え、兵庫県立大学が有する既存の実験装置を含めた研究環境の整備を行う。具体的には、

- ・測定プローブの製作
- ・超低温発生装置( $^3\text{He}$ 冷凍機や $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ 希釈冷凍機)／強磁場発生装置(超伝導マグネットなど)／高圧発生装置、を円滑に連携して動作させることができるようなチューニング

である。

### (3) 実験研究

上記(1)、(2)を行いながら、並行して実験研究を始動させる。具体的には、

- ・Yb系化合物( $\text{YbCu}_5$ やその関連物質)のNQR/NMR測定など
- ・多極子秩序を示す充填スクッテルダイト化合物とその関連物質のNQR/NMR測定など

・新奇な研究対象の探索：新たなYb系重い電子化合物を探索し、重い電子状態の解明や非磁性-磁性転移近傍での量子現象を観測する。また、希土類化合物に限らず、相転移機構が未解決である物質を探索して、そのメカニズムをNMR測定技術によって明らかにする。

## 4. 研究成果

- ・NMR(核磁気共鳴)／NQR(核四重極共鳴)スペクトロメータの設置

本研究予算によってNMR用パワーアンプとパルス発生器を購入し、他予算によって購入した受信機と組み合わせる新たなスペクトロメータを設置した。これによって新たなパルスシーケンスを導入したNMR/NQR測定が可能となり、データ精度が飛躍的に改善された。この測定システムを、主には15テスラ超伝導磁石と組合せ、広い磁場レンジでの測定が可能となった。

- ・Yb系化合物のNMR/NQR測定

特に、低温で著しく大きな電子比熱係数( $\gamma \sim 7.9 \text{ J/mol K}^2$ )を示し注目を集めている $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$ について、様々な磁場下(14テスラ以下)でのNMRとNQR(ゼロ磁場下)測定を行った。その結果、静帯磁率に関係するナイトシフトや低エネルギースピン相関に係る核スピン-格子緩和率

( $1/T_1$ ) が、低温下で強い磁場依存性を示すことが分かった (図 1 参照)。同様な振る舞いが、同じく量子臨界点近傍に位置すると考えられる  $\text{YbRu}_2\text{Si}_2$  等でも観測されており、Yb 系化合物の特徴的な現象であると考えている。

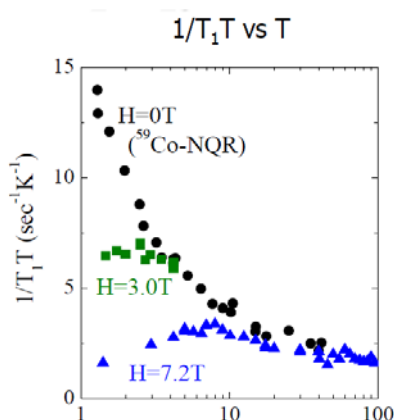


図 1  $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$  の Co-NQR と Co-NMR による  $1/T_1T$  の温度変化 (印加磁場: 0T, 3.0T, 7.2T.)

加えて、同一の結晶構造を有する  $\text{YbXCu}_4$  シリーズの中で最も大きな電子比熱係数 ( $\gamma \sim 550 \text{ mJ/mol K}^2$ ) を示す  $\text{YbCu}_5$  の研究を行い、特に参照物質である  $\text{LuCu}_5$  の Cu-NQR 測定を行い、 $\text{YbCu}_5$  の磁性に関して  $4f$  電子の寄与を考察することができた。また、 $\text{YbXCu}_4$  ( $X = \text{Cu, Zn, Ag, Cd, In, Tl, Mg}$ ) の諸物性と格子定数との関連、又重い電子系  $X = \text{Cu}$  試料の圧力効果 (電気抵抗、NMR)、 $X = \text{In}$  試料の圧力誘起磁気秩序相での NMR 測定結果をまとめて、国際会議 "Physics of Magnetism 2008" にて招待講演を行うと共に、Acta Physica Polonica にて報告をした (Vol.115, (2009) 47.)。

研究期間中に新たな Yb 系重い電子化合物  $\text{YbPtSb}$  について物質・材料研究機構と共同研究を行うことが決まり、著しく大きな  $\gamma$  値を示す Yb 系化合物の機構について系統的に調べる目的で、実験研究を開始した。

#### ・多極子秩序系の NMR/NQR 測定

16.5K における金属-絶縁体転移に磁気八極子秩序の関与が示唆されている Sm 系充填スクテルダイト化合物  $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$  の単結晶を用いた角度制御 NMR スペクトル測定を行い、磁場中において秩序構造を反映したドメイン構造に起因すると思われる実験結果を得た。また、同じ結晶構造を有し、60K での金属-絶縁体に多極子秩序が関係していると考えられている  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  について Ru-NQR 測定を行った。スペクトルの分裂が観測された  $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$  とは異なり、

60K で分裂が観測されず、Ru 位置からみて系の対称性は低下していないことが分かった。この結果は、これまでに X 線や中性子回折実験などから示唆されている対称性に合致する。

80K にて正体不明の相転移を示す Yb 系化合物  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  に関して、これまで蓄積された NMR/NQR 測定の結果をまとめ、J. Phys. Soc. Jpn. に成果を報告した (Vol.78, (2009) 014709.)。主な報告内容は、Al-NQR スペクトル観測による 80K 以下における系の対称性低下の議論と、80K 付近の相転移温度が印加磁場の増加に伴って高温側にシフトし、磁場によって誘起される内部磁場の存在を Al-NMR によって検出した、というものである。

#### ・その他物質の NMR 測定による成果

本研究プロジェクトにて導入した新 NMR/NQR 測定システムによる研究を、希土類化合物以外の物質群にまで拡張した。特に、擬一次元有機導体  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  ( $X = \text{PF}_6$  と  $\text{AsF}_6$ ) のスピン密度波 (SDW) 秩序状態 (12K 以下) における Se-NMR 測定 (単結晶試料を使用) はこれまで難しかったが、15 T 以下の磁場下でも測定を行うことが可能になった。これらの物質は、約 4K において正体不明な相転移を示すが、この異常に関して新たな知見が得られた。

・Sm 系化合物に関しては、本研究期間内では特筆すべき進展がなかった。これは、研究代表者の所属変更のために当初の予定通りには研究が進まなかったことが原因である。しかし、主にスロバキア科学アカデミーとの協力の下、現在も研究は継続されており、特に本研究で設置された NMR 測定システムを用いて  $\text{SmB}_6$  について、圧力下の微視的な磁性について研究を行っている。

#### 5. 主な発表論文等

(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 7 件)

- ① T. Mito, S. Tomisawa, NQR investigation on multipolar ordering systems, Physica B, **403**, 1633-1635, 2007, 査読有
- ② S. Masaki, T. Mito,  $^{31}\text{Ru}$ -NQR studies on filled skutterudite compounds  $\text{RRu}_4\text{P}_{12}$  ( $R = \text{La, Nd, Sm}$ ), Physica B, **403**, 1638-1632, 2008, 査読有
- ③ S. Masaki, T. Mito,  $^{31}\text{P}$ -NMR study in single crystal  $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ , J. Phys. Soc. Jpn., **77** Suppl., 206-208, 2008, 査読有
- ④ S. Tomisawa, T. Mito, 他 7 名, NMR study

- of  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$ , J. Phys. Soc. Jpn., **77** Suppl., 291-293, 2008、査読有
- ⑤ S. Masaki, T. Mito, 他 4 名, Dual magnetic correlations in filled skutterudite compound  $\text{NdRu}_4\text{P}_{12}$ , Phys. Rev. B, **78**, 094414-1-5, 2008、査読有
- ⑥ T. Mito, 他 9 名, Pressure effect on Yb-based strongly correlated systems, Acta Physica Polonica A, **115**, 47-52, 2009、査読有
- ⑦ T. Mito, S. Tomisawa, 他 8 名, Al NMR/NQR studies on  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$ , J. Phys. Soc. Jpn., **78**, 014709-1-7, 2009、査読有

〔学会発表〕(計 13 件)

- ① 水戸毅、物性研究における磁気共鳴手法の新展開：核四重極共鳴 (NQR) 測定による高次多極子秩序の観測 (招待講演)、日本物理学会、2007 年 9 月 23 日、北海道大学
- ② 正木了、水戸毅、他 7 名、充填スクッテルダイト化合物  $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$  の NMR/NQR II、日本物理学会、2007 年 9 月 24 日、北海道大学
- ③ 富澤智、水戸毅、他 4 名、 $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  における強磁場下 ( $H=30\text{T}$ ) での  $^{27}\text{Al}$ -NMR、日本物理学会、2007 年 9 月 24 日、北海道大学
- ④ 正木了、水戸毅、他 6 名、充填スクッテルダイト化合物  $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$  の NMR/NQR III、日本物理学会、2008 年 3 月 23 日、近畿大学
- ⑤ 富澤智、他 5 名、 $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  における低エネルギースピンの揺らぎ、日本物理学会、2008 年 3 月 23 日、近畿大学
- ⑥ 小山岳秀、他 5 名、スクッテルダイト化合物超伝導体  $\text{BaPt}_4\text{Ge}_{12}$  の磁化測定と  $^{195}\text{Pt}$ -NMR、日本物理学会、2008 年 3 月 24 日、近畿大学
- ⑦ 小山岳秀、他 5 名、 $^{121}\text{Sb}$ -NQR による超伝導体  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  の物性研究、日本物理学会、2008 年 3 月 26 日、近畿大学
- ⑧ T. Mito, High pressure studies of Yb based strongly correlated electron systems, Physics of Magnetism 2008, 2008 年 6 月 27 日、Poznan (ポーランド)
- ⑨ 小山岳秀、他 7 名、超伝導体  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  の構造相転移と物性、日本物理学会、2008 年 9 月 20 日、岩手大学
- ⑩ 正木了、他 7 名、P-NMR による単結晶  $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$  の多極子秩序の研究、2008 年 9 月 23 日、岩手大学
- ⑪ 小原孝夫、水戸毅、他 7 名、圧力下 Se-NMR による  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  の磁性-非磁性転移、2009 年 3 月 28 日、立教大学
- ⑫ 水戸毅、他 7 名、重い電子系  $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$  の NMR/NQR、2009 年 3 月 30 日、立教

大学

- ⑬ 小山岳秀、他 5 名、超伝導  $\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$  の  $^{103}\text{Rh}$ -NMR による研究、2009 年 3 月 30 日、立教大学

〔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：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

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

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/material/electro\\_phys/index-j.html](http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/material/electro_phys/index-j.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

水戸 毅 (MITO TAKESHI)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・准教授

研究者番号：70335420

### (2) 研究分担者 (2007 年のみ)

石塚 守 (ISHIZUKA MAMORU)

大阪大学・科学教育機器リノベーションセンター・准教授

研究者番号：30184542

### (3) 連携研究者

なし