

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K03735

研究課題名(和文) 充填スクッテルダイト化合物の多極子自由度による異常物性の解明

研究課題名(英文) Anomalous physical properties according to freedom of multipole for filled skutterudite compounds

研究代表者

関根 ちひろ (SEKINE, Chihiro)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60261385

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)：マルチアンビルプレスを用いた高压合成法により、充填スクッテルダイト化合物 SmRu₄P₁₂のRuサイトを低濃度のRhで置換したSm(Ru_{1-x}Rh_x)₄P₁₂および関連物質DyRu₄P₁₂等の試料合成を試み、純良な試料の合成に成功した。得られた試料に関する基礎物性測定を行い、これらの試料の磁場-温度相図を得ることができた。SmRu₄P₁₂の金属-非金属転移は、Rh置換に対し非常に敏感であり、少量のRh置換で転移が消失すること、特にII相への転移を大きく抑制することが分かった。また、DyRu₄P₁₂の磁気転移の磁場依存性は、多極子自由度関与の可能性を示唆した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多極子は固体中の電子における電荷・磁荷分布の異方性を特徴づける量であり、いわゆる「隠れた秩序(Hidden Order)」の解明において重要な鍵であると考えられているが、高次の多極子は直接観測の手段が限られ、実験的に捉えにくく、これまでに、多くの実験的・理論的研究が行われ、その描像は明らかにされつつあるが、完全な理解には至っていない。充填スクッテルダイト化合物は、多極子研究において最も重要な物質群の一つである。本研究により得られた成果は、多極子自由度が関与する異常物性の発現機構の解明に寄与でき、強相関電子系のような秩序状態に新しい知見を与え、固体物理学(相転移物理)の発展に貢献できる。

研究成果の概要(英文)：We attempted to synthesize filled skutterudite compounds such as Sm(Ru_{1-x}Rh_x)₄P₁₂ (compounds in which Ru sites of SmRu₄P₁₂ are substituted by a small amount of Rh) and DyRu₄P₁₂ using a high-pressure synthesis method by a multi-anvil press. We have succeeded in synthesizing high-quality samples. The basic physical properties of the obtained samples were measured, and the magnetic field-temperature phase diagrams of these samples could be obtained. It was found that the metal-non-metal transition of SmRu₄P₁₂ is very sensitive to Rh substitution, and that the transition disappears with a small amount of Rh substitution, especially the transition to phase II is greatly suppressed. In addition, the magnetic field dependence of the magnetic transition of DyRu₄P₁₂ suggested that multipole degrees of freedom may be involved.

研究分野：固体物理学

キーワード：多極子 充填スクッテルダイト 金属-絶縁体転移

1. 研究開始当初の背景

(1) 多極子は、固体中の電子状態に起因する電荷・磁荷分布の異方性を特徴づける物理量である。近年、強相関電子系化合物に多数見出されている「隠れた秩序 (Hidden Order)」を解明する上で、高次多極子が重要な鍵であることが分かってきた。

(2) 充填スクッテルダイト RT_4X_{12} (R = 希土類元素等、 T = 遷移金属元素、 X = プニクタイト) (Fig.1) は、多極子研究において最も重要な物質群の一つであり、中でも特筆すべき現象として、 $PrRu_4P_{12}$ 、 $SmRu_4P_{12}$ が示す局在 f 電子の持つ多極子自由度と結晶場状態に依存した遍歴電子との混成効果が関与する金属-非金属転移が知られている。

(3) 金属-非金属転移を示す $SmRu_4P_{12}$ の逐次転移には磁気八極子あるいはさらに高次の磁気多極子が関与している可能性が指摘されている。 $SmRu_4P_{12}$ は、 $T_N = 16.5$ K で伝導バンドにギャップ形成を伴う転移を示し、磁場中で、さらに低温の $T^* = 14$ K でもう一つの秩序相に転移する。 $SmRu_4P_{12}$ の磁場-温度相図を Fig.2 に示す。I 相は常磁性相、II 相、III 相は秩序相であるが、多くの実験的、理論的研究にもかかわらず、秩序変数は確定していない。磁場印可により、 T_N は高温側に、 T^* は低温側にシフトし、II 相の領域は広がる。 T_N 以下の II 相、III 相では、種々の実験で内部磁場が観測され、磁気双極子が秩序化していると考えられるが、実験結果を説明するためには、磁気双極子と磁気八極子が混成して秩序変数を形成している可能性が指摘されている。

(4) これまでに、 $PrRu_4P_{12}$ 、 $SmRu_4P_{12}$ に関する多くの実験的・理論的研究が行われ、その描像は明らかにされつつあるが、完全な理解には至っておらず、各秩序相の秩序変数や各物理量の温度依存性に与える多極子のゆらぎや励起ダイナミクスの効果については、まだ十分に理解できていない。

2. 研究の目的

(1) 特異な金属-非金属転移を示す $SmRu_4P_{12}$ の低温秩序相の磁気構造・結晶場状態を中性子散乱実験、NMR 等の微視的な測定により明らかにし、各秩序状態の秩序変数を決定する。また、関連物質との比較研究を行い、充填スクッテルダイト系および類似物質の共通した特徴を浮き彫りにする。

(2) これまでの研究結果と新たな実験結果をもとに $SmRu_4P_{12}$ と類似物質、関連物質に関する理論モデルの提案を行う。

(3) 類似の伝導バンドを持つと考えられる $DyRu_4P_{12}$ 等に関して、多極子自由度と結晶場状態に依存した遍歴電子との混成効果について実験的・理論的研究を並行して進め、充填スクッテルダイト系の物性に共通した特徴を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 充填スクッテルダイト系の研究には良質な試料が不可欠であり、特に、重希土類元素を含む充填スクッテルダイト化合物は大気圧下では合成が不可能であるため、大型のマルチアンビル装置を用いた高圧合成法が必要となる。そこで、本研究では、室蘭工業大学に設置の 2 台のマルチアンビル型高圧発生装置 (UHP-500、UHP-1500) を利用し、高圧合成法により、充填スクッ

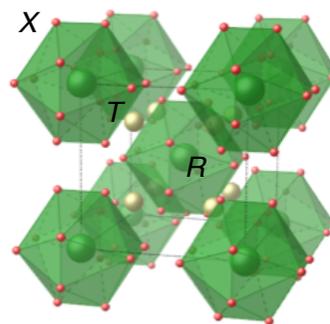


Fig.1 充填スクッテルダイト化合物 RT_4X_{12} の結晶構造

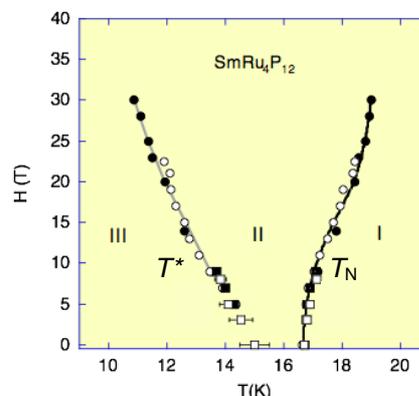


Fig.2 $SmRu_4P_{12}$ の磁場-温度相図

テルダイトの純良試料合成を行った。

(2) 得られた試料に関して、基礎物性測定（電気抵抗率、磁化、比熱）、中性子散乱、核磁気共鳴（NMR）などの微視的な実験研究と理論的研究を行った。

(3) $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ や Sm を含む化合物および周期表における希土類系列の中間に Sm に隣接する元素である Eu を含む化合物に関して、これまでの研究結果と新たに得られた実験結果に基づく理論モデルの構築を行った。

4. 研究成果

(1) マルチアンビルプレスを用いた高压合成法により、充填スクッテルダイト化合物 $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ 、および Ru サイトを Rh で置換した試料 $\text{Sm}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_4\text{P}_{12}$ の試料合成を試み、不純物相のほとんどない純良な試料の合成に成功した。さらに、得られた試料に関する磁化、電気抵抗、比熱等の基礎物性測定を行った結果、 $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ の金属-非金属転移 (16.5 K) は、 Rh 置換に対し非常に敏感であり、少量の Rh 置換で転移が消失すること、転移が消失した試料において、低温で磁化率が発散的に上昇することなどを明らかにした。特に、少量の Rh 置換が II 相への転移を大きく抑制することが分かった (Fig.3)。

(2) マルチアンビルプレスを用いた高压合成法により、充填スクッテルダイト化合物 $\text{DyRu}_4\text{P}_{12}$ の試料合成を試み、これまでの合成では、副相として DyP が含まれていたが、今回は合成条件を最適化することで、 DyP のほとんどない純良な試料の合成に成功した。さらに、得られた試料に関する磁化、電気抵抗、比熱等の基礎物性測定を行い、 $\text{DyRu}_4\text{P}_{12}$ の磁場-温度相図を得ることができた。 $\text{DyRu}_4\text{P}_{12}$ の反強磁性転移 (15 K) の磁場依存性は、従来型の反強磁性体とは異なる振る舞いを示しており、この転移には多極子自由度の関与を示唆する結果である。

(3) マルチアンビルプレスを用いた高压合成法により、充填スクッテルダイト化合物 $\text{HoFe}_4\text{P}_{12}$ 、 $\text{ErFe}_4\text{P}_{12}$ の試料合成を試み、純良な試料の合成に成功した。さらに、得られた試料に関する磁化、電気抵抗、比熱等の基礎物性測定を行い、これらの試料の温度-磁場相図を得ることができた。 $\text{HoFe}_4\text{P}_{12}$ 、 $\text{ErFe}_4\text{P}_{12}$ における磁気転移は、その磁場依存性から多極子自由度の関与があるのではないかと考えられる。

(4) サマリウム (Sm) やユーロピウム (Eu) は、周期表における希土類系列の中間に隣接する元素で、その化合物が特有の物性を示すことが近年の実験研究により分かっている。本研究では、主に、こうした中間的希土類化合物に焦点を当て、その微視的機構の理論的な探求を行ない、以下のような成果が得られた。

① スクッテルダイト化合物 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ や 1-2-20 系化合物 $\text{SmTi}_2\text{Al}_{20}$ 等に見られる「磁場鈍感重い電子状態」が $4f$ 電子の局所一重項と cf 混成に起因する近藤一重項の競合により生じていることを明らかにした。

② Eu 化合物において、フント則による大きなスピン状態に起因するアンダースクリーニング近藤状態が、弱い結集場により不安定化し重い電子状態に移行することを見出した。その上で、現実的な不純物モデルを導入し、その詳細な物性を解析した。この新規な状態は、 EuNi_2P_2 などで最近発見された Eu 系の重い電子状態に対応するものと考えている。

③ 蛍石型構造をもつ UO_2 の非共面的反強磁性性に関して、 $4f$ 電子の特徴を反映した微視的モデルを導出した。電子間交換相互作用と格子歪みによるヤンテラー効果の相乗現象により、蛍石型構造において必然的に特異な磁性が実現していることを明らかにした。

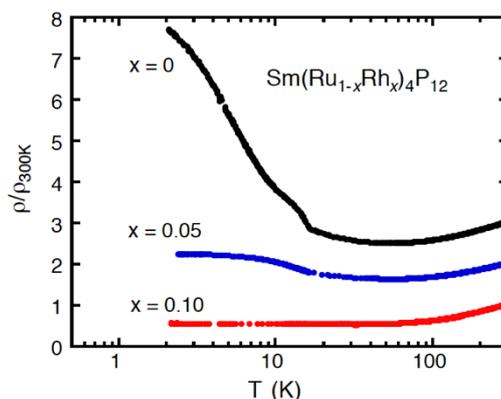


Fig. 3 $\text{Sm}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_4\text{P}_{12}$ の電気抵抗率の温度依存性

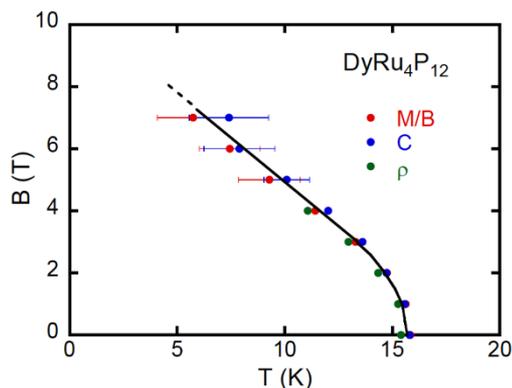


Fig. 4 $\text{DyRu}_4\text{P}_{12}$ の磁場温度相図

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 4件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kawamura Yukihiro, Tanida Hiroshi, Ueda Ryodai, Hayashi Junichi, Takeda Keiki, Sekine Chihiro	4. 巻 89
2. 論文標題 Structural Phase Transition in Antiferromagnet CeCoSi Compared to Isostructural LaCoSi and PrCoSi	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 054702/1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.054702	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Phuangyod Atchariya, Hayashi Jun-ichi, Kawamura Yukihiro, Artini Cristina, Latronico Giovanna, Carlini Riccardo, Saini Shrikant, Mele Paolo, Sekine Chihiro	4. 巻 59
2. 論文標題 Low-temperature thermoelectric properties of p-type and n-type filled skutterudite compounds $\text{Sm}_y(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Sb}_{12}$ prepared under high pressure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 061004/1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ab9164	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Ding Q.-P., Lee H.-C., Nishine K., Kawamura Y., Sekine C., Furukawa Y.	4. 巻 102
2. 論文標題 Ferrimagnetism in $\text{EuFe}_4\text{As}_{12}$ revealed by Eu^{153} NMR and As^{75} NQR measurements	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 014431/1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.014431	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Kawamura Yukihiro, Deminami Shingo, Takeda Keiki, Kuzuya Toshihiro, Salamakha Leonid, Michor Herwig, Bauer Ernst, Gouchi Jun, Uwatoko Yoshiya, Kawae Tatsuya, Sekine Chihiro	4. 巻 103
2. 論文標題 Crystallographic and superconducting properties of filled skutterudite $\text{SrOs}_4\text{P}_{12}$	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 085139/1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.103.085139	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Sekine Chihiro, Hayashi Akihiro, Saravanan Janagan, Kawamura Yukihiro, Gotou Hirotada	4. 巻 30
2. 論文標題 Rh Substitution Effect on Filled Skutterudite SmRu ₄ P ₁₂	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 011080/1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JSPSC.30.011080	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 -

1. 著者名 Latronico Giovanna, Mele Paolo, Artini Cristina, Manfrinetti Pietro, Pan Sian Wei, Kawamura Yukihiro, Sekine Chihiro, Singh Saurabh, Takeuchi Tsunehiro, Baba Takahiro, Bourg?s C?dric, Mori Takao	4. 巻 14
2. 論文標題 Investigation on the Power Factor of Skutterudite Smy(FexNi _{1-x}) ₄ Sb ₁₂ Thin Films: Effects of Deposition and Annealing Temperature	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 5773 ~ 5773
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma14195773	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

1. 著者名 Saravanan Janagan, Ponmani Hariharan, Sato Yuya, Hayashi Jun-ichi, Kawamura Yukihiro, Gotou Hirotada, Sekine Chihiro	4. 巻 90
2. 論文標題 Magnetic Properties of Layered Rare-Earth Zinc Phosphide HoZn ₃ P ₃ Prepared under High Pressure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 094701 ~ 094701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.094701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shiina Ryouzuke	4. 巻 91
2. 論文標題 Mechanism of Non-Coplanar Magnetic Ordering Assisted by the Jahn-Teller Effect in UO ₂	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 023704/1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.91.023704	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kuniyoshi Shingo, Shiina Ryouyuke	4. 巻 90
2. 論文標題 Heavy Fermion Emerging from the Singular Fermi Liquid in Underscreened Kondo Model for Eu Compounds	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 123702/1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.123702	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shiina Ryouyuke, Kuniyoshi Shingo	4. 巻 90
2. 論文標題 Effect of Magnetic Field on Quantum Phase Transition and Heavy Fermion State in a Two-Orbital Impurity Anderson Model	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 074708 ~ 074708
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.074708	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kuniyoshi Shingo, Shiina Ryouyuke	4. 巻 89
2. 論文標題 Valence Fluctuation, Spin-Orbit Coupling, and Magnetic-Nonmagnetic Crossover in Eu Compounds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 124711 ~ 124711
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.124711	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 関根ちひろ, 上野公輔, 小川佳也, Janagan Saravanan, Hariharan Ponmani, 川村幸裕, 後藤弘匡
2. 発表標題 充填スクッテルダイト化合物RERu4P12 (RE = 希土類元素)の多極子物性 II
3. 学会等名 日本物理学会 2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 福井 達也, 中村 友紀, 上野 公輔, 林 純一, 川村 幸裕, 関根 ちひろ
2. 発表標題 充填スクッテルダイト化合物 NdT4P12 (T=Fe, Ru, Os) の高圧合成と電子物性
3. 学会等名 第61回高圧討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上野 公輔, 川村 幸裕, 林 純一, 後藤 弘匡, 関根 ちひろ
2. 発表標題 充填スクッテルダイト化合物 DyRu4P12の低温秩序相の磁場効果
3. 学会等名 第56回応用物理学会北海道支部学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 関根ちひろ, Atchariya Phuangyod, 林純一, 川村幸裕, Cristina Artini, Paolo Mele
2. 発表標題 充填スクッテルダイト化合物Sm _y (Fe _{1-x} Ni _x) ₄ Sb ₁₂ の熱電特性
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 関根ちひろ, 林晃広, J. Saravanan, H. Ponmani, 川村幸裕, 後藤弘匡
2. 発表標題 充填スクッテルダイト化合物SmRu ₄ P ₁₂ のRh置換効果
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 C. Sekine, A. Hayashi, J. Saravanan, Y. Kawamura, H. Gotou
2. 発表標題 Rh substitution effect on filled skutterudite SmRu ₄ P ₁₂
3. 学会等名 強相関電子系に関する国際会議 (SCES2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 関根ちひろ, 林晃広, 上野公輔, J. Saravanan, H. Ponmani, 川村幸裕, 後藤弘匡
2. 発表標題 充填スクッテルダイト化合物RERu ₄ P ₁₂ (RE=希土類元素)の多極子物性
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 Chihiro SEKINE, Kosuke UENO, Jun-ichi HAYASHI, Yukihiro KAWAMUR, Hirotada GOTOU
2. 発表標題 Magnetic phase diagram of filled skutterudite compound DyRu ₄ P ₁₂
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron System (SCES2020/21) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Chihiro Sekine, Jun-ichi Hayashi, Yukihiro Kawamura, Keiki Takeda
2. 発表標題 Pressure-induced self-insertion reaction in unfilled skutterudite compounds
3. 学会等名 THERMEC '2021: International Conference on Processing & Manufacturing of advanced Materials
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福井 達也, 林 純一, 川村 幸裕, 関根 ちひろ
2. 発表標題 充填スクッテルダイト化合物 NdT4P12 (T = Fe, Ru, Os) の高圧合成と磁氣的性質
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 諏訪 雄哉, 林 純一, 関根 ちひろ, 武田 圭生
2. 発表標題 低温高圧下における GdRu4P12 の電気伝導
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本 允, 林 純一, 川村 幸裕, 関根 ちひろ
2. 発表標題 充填スクッテルダイト化合物 TbFe4P12 の高圧合成と磁氣的性質
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 國吉真伍、椎名亮輔
2. 発表標題 Eu系2軌道アンダーソンモデルにおける価数揺らぎと近藤効果
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 椎名亮輔、國吉真伍
2. 発表標題 2軌道不純物アンダーソン模型における磁場中量子相転移と磁場鈍感重い電子
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 國吉真伍、椎名亮輔
2. 発表標題 Eu系不純物アンダーソンモデルにおける多軌道cf混成による価数揺らぎの解析
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Eu化合物における価数揺動、スピン軌道相互作用、磁性・非磁性クロスオーバー
2. 発表標題 國吉真伍、椎名亮輔
3. 学会等名 日本物理学会 2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 國吉真伍、椎名亮輔
2. 発表標題 Eu系不純物アンダーソンモデルの数値くり込み群による解析
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 3価近傍のEu系における価数ゆらぎと磁性
2. 発表標題 椎名亮輔
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 椎名亮輔
2. 発表標題 Sm化合物における非従来型重い電子の理論
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019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
研究分担者	椎名 亮輔 (SHIINA Ryosuke) (30326011)	琉球大学・理学部・教授 (18001)	

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			
米国	アイオワ州立大学			
イタリア	ジェノバ大学			