

科学研究費補助金研究成果報告書

平成24年4月25日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20340094

研究課題名（和文） 充填スキッテルダイト化合物単結晶の充填率制御による新奇特性の探索と評価

研究課題名（英文） Investigating novel features in the high quality filled skutterudites by controlling the filling fraction of the rare earth elements

研究代表者

佐藤 英行 (SATO HIDEYUKI)

首都大学東京・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：80106608

研究成果の概要（和文）：

充填スキッテルダイト(RT_4X_{12})では、精力的な研究により多くの構成元素(R、T、X)の組合せで興味深い現象が見出され、機構の解明も進んだ。しかし、純良単結晶の育成が実現しない等の理由で、物性の評価や興味深い現象の機構の解明が成されずに残されたものも多い。本研究では、高圧下でのフラックス法により、それらのうち重要と考えられた構成元素の組合せを持つ単結晶の育成と特性評価が行われ、新奇現象の機構の解明が成された。

研究成果の概要（英文）：

The filled skutterudite compounds had been intensively investigated and various attractive phenomena have been found. However, quite a few important members had not been investigated, partly because of the difficulty in growing single crystals. In this research, the single crystals of them have successfully grown by the flux method under high pressure, and their basic features have been investigated and clarified.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
2009年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2010年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

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：充填スキッテルダイト、強相関電子系、高圧合成、ラットリング、重い電子、結晶場、希土類化合物

1. 研究開始当初の背景

充填スキッテルダイト化合物(RT_4X_{12} : R=希土類等、T:8 属元素、X:15 属元素)では、図1のように、12個のX(小丸)からなる籠に内包された希土類イオンがTイオンを介して、体心立方構造をなす。同一結晶構造で、R、T、Xを置換すると、Pr系初の重い電子超

伝導体 $PrO_s_4Sb_{12}$ 、奇妙な多重秩序相と重い電子状態を示す $PrFe_4P_{12}$ 、磁場に鈍感な重い電子系 $SmO_s_4Sb_{12}$ など、極めて変化に富んだ特性を示すことが、特定領域研究「充填スキッテルダイト構造に創出される量子多電子状態の展開」(H15~H19年度)における精力的な研究により明らかにされた。その結果、この物質系で豊富な新奇特性が実現された重要な

共通要素として「強い伝導電子と 4f 電子の (c-f) 混成効果」と「多極子自由度」が抽出され、更に「特異な結晶場効果」、「複数の f 電子故に実現する新奇な多体効果」、「カゴ内の R のラットリング」、「フェルミ面のネスティング」など個性を理解するキーワードも揃ってきた。

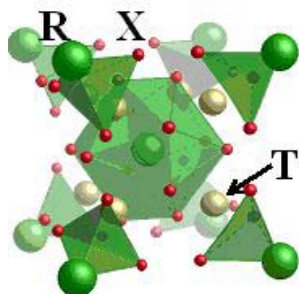


図.1 充填スキュテルダイト構造

しかし、この物質系の系統的・総合的な理解を得て、新たな物質設計の指針を得るためには課題が残されていた。それは、(A) 重要物質を中心として、特性が R の充填率に劇的な影響を受けることが認識され、より高い充填率、より純良な単結晶での検証が必要となったこと、(B) As 系や重希土類を含む系の純良単結晶育成が殆ど実現されていない、という二つの問題である。

2. 研究の目的

この研究の目的は、このような残された問題を高圧下フラックス法を用い、(A) 充填率を含め、より完全な純良単結晶を育成して物性評価を行い、より本質的な情報を得ること、(B) 新奇物性が期待されながら、未だ純良単結晶が得られていない、As 基、または重希土類を含む充填スキュテルダイト単結晶を育成することにより、新たな構成要素の組合せによる新奇特性を見出し、その機構の解明を行うことである。

3. 研究の方法

常圧下で育成不可能であった構成要素の単結晶の育成を実現し、充填率の更なる改善を行うために、これまでの結晶育成の経験をもと 5 GPa までの高圧下の高温環境の優位性を生かし、着実に育成条件の探索を進めた。その際、育成する試料の選別と順序を慎重に検討し、有効な経験・情報の計画的なフィードバックを重視した。

課題 (A) については、初めに結果の評価が容易な「常圧作製試料で充填率の不完全性が物性に与える影響が既に確認されていた

RFe₄Sb₁₂ 系」を育成し、充填率の制御と物性の相関を明確にした。その結果に基づき、R の欠損があまり大きくないとされていた重要物質 R₀S₄Sb₁₂ (=Ce, Pr, Sm) の育成と評価を開始することとした。

課題 (B) では、限られた時間を考慮して、初めに対象とする希土類を選択した。興味深い特性が期待されながら、全く単結晶育成の報告がない Sm-As 系は優先的に育成を行った。同様に、基礎物性の報告のない Yb 系も高い優先順位としたが、育成の困難さを考慮し、T=Pr, Sm の場合に最も興味深い特性が見出されていた、格子定数が最も小さな YbFe₄P₁₂ と最も大きな Yb₀S₄Sb₁₂ との二つを選択した。更に、YbFe₄Sb₁₂ は (A) の視点から、以前より、報告者による磁気特性の違いと充填率の差との相関が問題となっていた経緯もあり、初めに取り組んだ。

一方、L・S 結合スキームからのずれの検証という視点から、理論的に異方性の評価の要請があった Gd 系の着手系として、フェルミ面のネスティングと関連した反強磁性秩序を示す GdRu₄P₁₂ と As 系の系統的探索の視点から GdFe₄As₁₂ の育成を試みた。

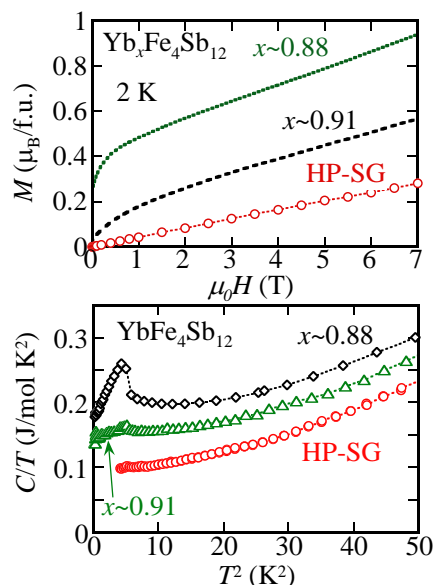


図 2. Yb_xFe₄Sb₁₂ の磁化と比熱。

4. 研究成果

(1) 充填率の物性に与える効果の検証

図 2 は 4 GPa 下のフラックス法で育成された YbFe₄Sb₁₂ 単結晶の磁化 (M) と比熱 (C/T) であり、既報にある充填率が 0.88、0.91 の試料と比較してある。ほぼ完全に充填された試料 (HP-SG) では、不完全充填の試料で現れた自発磁化は全く見られず、本質的な基底状態は増強常磁性であることが明らかとなった。バンド計算により、RFe₄Sb₁₂ 系では、

Fe 由来のバンドがフェルミ面の直下で高い状態密度のピークを持つことによるとされており、欠損が増加するにつれ、電子比熱係数が増大し強磁性となることとして理解された。

一方、PrO_sAs₁₂では、測定精度内で育成圧力による充填率の差は認められなかったが、超伝導転移温度(T_c)、電子比熱係数(γ)、結晶場分裂(Δ)が高圧下育成単結晶の中で試料に依存することを見出した。重要な結果は、 T_c 、 γ と Δ の間に系統的な負の相関があることである。これは、この物質の示す重い電子超伝導の機構において、この物質特有の小さな結晶場分裂が重要な役割を果たしていることを示すからである。

(2) Ce 系充填スクッテルダイトの特性の顕著な試料作製法依存性

Ce 系、特に CeT₄As₁₂ (T:Fe, Ru, Os) の伝導特性が、試料の作製法 (GPa の高圧下で合成された多結晶と MPa の低圧合成された単結晶) の違いにより大きく異なるが、その原因が解明されず、本質的特性の解明はなされていない。低圧で育成された単結晶では充填率が不十分な危惧があるのに対し、高圧下で合成された多結晶では粒界の影響が避けられない。この問題を判定するために、高圧下で単結晶を育成し、基礎物性の評価を行った。初めの対象として、我々は CeT₄As₁₂ を選択した。それは、低圧下 CdAs フラックス法により育成した単結晶はその外見形状から 3 種に分類され、物性が形状に依存すること、しかも、その 1 種では格子定数が他に比較し 0.4% 以上小さいとの異常な報告がされたからである。結果として、4GPa の高圧下での単結晶育成に成功し、基礎物性を評価した。電気抵抗の温度依存性は、試料依存性も含めて、低圧育成結晶の結果と基本的には一致した。結晶性と電気伝導性の相関が高く、低温での抵抗上昇がこの物質の本質であることが分かった。一方、全ての試料の格子定数は誤差内で一致し、異常な格子定数の試料は、全く観測されず、単純な実験上の誤りの可能性が大きい。

(3) 残された Sm 系の単結晶育成と評価

全ての Sm-As 系充填スクッテルダイト (T=Fe, Ru, Os) の単結晶育成に成功し、基礎物性評価を行った。いずれも、表 I に示すように 40K 以下で相転移があり、電気抵抗は転移温度以上に近藤効果を示唆する $-\log(\rho)$ 依存を示す。LaFe₄As₁₂ が示す遍歴電子強磁性 ($T_c \sim 5K$) を考慮すると、SmFe₄As₁₂ の一桁高い転移温度は、局在 Sm モーメントと Fe の 3d 電子由来の遍歴電子強磁性の協力的増強に帰される。最も興味深い振舞は SmRu₄As₁₂ で見出された。Sm 系としては大きな電子比熱係数

($\sim 300mJ/K^2mol$) は、磁場に鈍感であり、図 3 に示す転移温度の相図は多極子自由度の関わりを示唆している。

(4) Yb 系の単結晶育成と評価

	秩序	転移温度
SmFe ₄ As ₁₂	フェリ磁性	39K
SmRu ₄ As ₁₂	非磁性	2.5K
SmOs ₄ As ₁₂	強磁性	5K

表 I

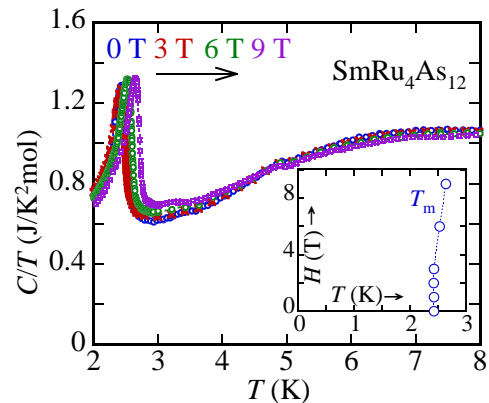


図 3 SmRu₄As₁₂ の比熱の温度依存

既に述べた YbFe₄Sb₁₂ に加え、YbFe₄P₁₂、YbOs₄Sb₁₂ の単結晶育成に成功し、基礎物性の評価を行った。前者については多結晶の既報との比較を行った。室温の比抵抗は 1/60 に、残留抵抗比も 1/2 以下に減少し、純良化が確認された。近藤効果を示唆する抵抗極小は再現し、本質的であることが確かめられた。一方、多結晶の比熱測定において Yb³⁺ の磁気相転移によるとされた 0.7K の顕著なピークは消失することから、不純物によることが分かり、低温における非フェルミ液体的振舞がより明らかに確認された。YbOs₄Sb₁₂ では、初めての基礎物性測定を行い、金属的な伝導を示すこと、帯磁率の温度依存性が少ないこと、など、Yb イオンはほぼ 2 価であることを示唆する結果を得た。

(5) Gd 系の単結晶育成と異方性の評価

GdRu₄P₁₂、GdFe₄As₁₂ の単結晶育成に成功した。前者の輸送効果の測定により、多極子秩序を引き起こす PrRu₄P₁₂、PrFe₄P₁₂ に比較し、相転移に伴うキャリア数の減少は少ない。これは、二つの Pr 系に比較して c-f 混成が小さいため超格子ギャップが小さくなることとして理解できる。一方、両系とも顕著な磁気異方性が観測され、理論的な予測を検証するために、他の測定手法による評価を計

画している。

(6) $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の高磁場秩序相の秩序変数

これは、課題 (B) のなかで、重要物質に残された未解明な問題の一つである。この物質は低温・低磁場では、スカラー型の多極子秩序 (SOP) を示し、この秩序相を磁場により抑制すると、殆どの磁場方位で重い電子状態が誘起される。しかし、磁場を [111] 方位に近づくと非フェルミ液体異常が現れ、更 [111] 方位のごく近傍では新たな秩序相 (HOP) が出現する。この奇妙な新秩序相についての理解は進んでいないため、今回、純良単結晶で、より低温 (30mK)、高磁場 (18T) までの電子輸送効果測定を行い、HOP 相の秩序変数の絞り込みを行った。更に、その過程で、HOP の相内に新たな相境界を発見した。得られた相図を図 4 に示す。

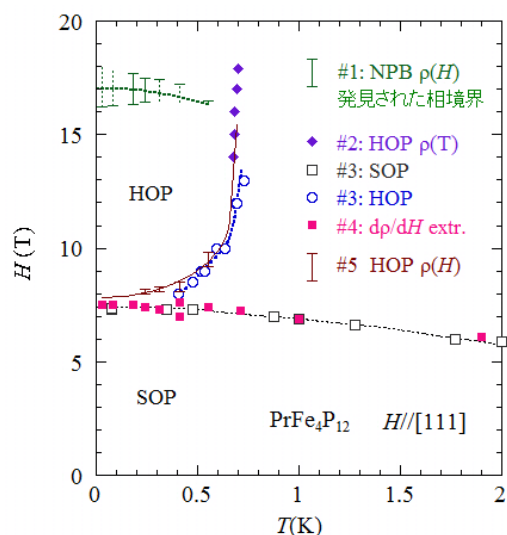


図. 4 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の H-T 相図。#3 は田山等による比熱、磁化測定による。

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 11 件) 全て査読あり

① Y. Aoki, T. Namiki, S. R. Saha, T. Tayama, T. Sakakibara, R. Shiina, H. Shiba, H. Sugawara and H. Sato, f-Electron-Nuclear Hyperfine -Coupled Multiplets in the Unconventional Charge Order Phase of Filled Skutterudite $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$, J. Phys. Soc. Jpn., 80, 2011, 054704 (7p).

② S. Tatsuoka, M. Watanabe, B. Suemitsu, Y. Ogawa, A. Yamada, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, R. Higashinaka, Y. Aoki, T. Namiki, K. Kuwahara, and H. Sato, Response

of Itinerant-Electron Weak Ferromagnet $\text{LaFe}_4\text{As}_{12}$ to Pressure and Magnetic Field, J. Phys. Soc. Jpn., 79, 2010, 063704 (4 p).

③ M. Watanabe, K. Tanaka, S. Tatsuoka, T. Saito, R. Miyazaki, K. Takeda, T. Namiki, K. Kuwahara, R. Higashinaka, Y. Aoki and H. Sato, Transport Properties in Filled Skutterudite $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$, J. of Physics: Conf. Series, 200, 2010, 012222 (4 p).

④ H. Sato, Y. Aoki, D. Kikuchi, H. Sugawara, W. Higemoto, K. Ohishi, T. U. Ito, R. Heffner, S.R. Saha, A. Koda, K.H. Satoh, K. Nishiyama, R. Kadono, N. Nishida, LeiShu, D.E. MacLaughlin, Novel features in filled skutterudites containing rare-earth elements with a plural number of 4f-electrons, Physica B 404, 2009, 749-753.

⑤ M. Watanabe, K. Tanaka, S. Tatsuoka, T. Saito, R. Miyazaki, K. Takeda, T. Namiki, K. Kuwahara, R. Higashinaka, Y. Aoki and H. Sato, Transport Properties in Filled Skutterudite $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$, J. of Physics: Conf. Series 200, 2010, 012222 (4 p).

⑥ T. U. Ito, W. Higemoto, K. Ohishi, K. Satoh, Y. Aoki, S. Toda, D. Kikuchi, H. Sato, and C. Baines, Microscopic study of antiferromagnetic ground state and possible high-field ordered state in $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ using muon spin rotation and relaxation, Phys. Rev. B, 82, 2010, 014420 (8p).

⑦ K. Tanaka, T. Namiki, A. Imamura, M. Ueda, T. Saito, S. Tatsuoka, R. Miyazaki, K. Kuwahara, Y. Aoki, and H. Sato, Crystal field effect on superconducting transition in Superconducting Transition in $\text{Pr}_x\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$, J. Phys. Soc. Jpn, 78, 2009, 063701 (4p)

⑧ S. R. Saha, H. Sugawara, T. Namiki, Y. Aoki, and H. Sato, Anomalous properties in the low-carrier ordered phase of $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$, Consequence of hybridization between conduction and Pr 4f electrons, Phys. Rev. B, 80, 2009, 014433-6.

⑨ S Raymond, K Kuwahara, K Kaneko, K Iwasa, M Kohgi, A. Hiess, J. Flouquet, N. Metoki, H. Sugawara, Y. Aoki and H. Sato, Excitation spectrum of $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ under a magnetic field, J. Phys.: Condens. Matter, 21, 2009, 215702 (5p).

⑩ K. Matsuhira, C. Sekine, M. Wakeshima, Y.

Hinatsu, T. Namiki, K. Takeda, I. Shirotni, H. Sugawara, D. Kikuchi, and H. Sato, Systematic Study of Lattice Specific Heat of Filled Skutterudites, J. Phys. Soc. Jpn. 78, 2009, 124601 (6p).

⑩ D. Kikuchi, H. Sugawara, K. Tanaka, H. Aoki, M. Kobayashi, S. Sanada, K. Kuwahara, Y. Aoki, H. Shishido, R. Settai, Y. Onuki, H. Harima, and H. Sato, Anomalous Electronic Behaviors in Ferromagnetic Kondo Lattice $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$, J. Phys. Soc. Jpn., 77, 2008, 114705 (7p).

[学会発表] (計 9 件)

① H. Sato, The research project on the filled skutterudites in Japan, International Workshop “From Blue Pigment to Green Energy”, Sept. 5-8, 2011, Vikersund, Norway.

② H. Sato, Electronic state of 4f-electrons confined in nanoscale cages, International Conference of New Science Created by Materials with Nano Spaces: From Fundamentals to Applications, Nov. 23-26, 2011, Sendai.

③ H. Sato, Recent results on filled skutterudite single crystals flux-grown under high pressures”, International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials & Third International Conference on Nanospintronics Design and Realization, 3rd-ICNDR., May 30-June 5, 2010, Osaka.

④ H. Sato, Possible multipole order in new filled skutterudites, International Workshop On the Heavy-Fermion road, Aug. 30 - Sep. 1, 2010. Paris,

⑤ H. Sato, Attractive behaviors of 4f-electrons in the cage-type compounds: Filled skutterudite $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$. The International Workshop on “Resonating Valence Bond Physics: Spin Liquids and Beyond, Oct. 13-15, 2010, Budapest, Hungary.

⑥ H. Sato, Current understanding of the heavy fermion superconductivity in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ ”, The 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S-IX), Sept. 7-12, 2009, Tokyo, Japan.

⑦ H. Sato, Novel features in filled skutterudites containing rare earth elements with a plural number of 4f electrons, 11th International Conf. on Muon Spin Rotation, Relaxation, and Resonance (μSR) held in Tsukuba, Japan, 21-25th July 2008 (muSR2008).

⑧ H. Sato, Novel features in the Fe-based filled Skutterudites”, The 10th German-Japanese Symposium “Collective Quantum-Phenomena in Correlated Condensed Matter Systems”, Rottach-Egern, Germany, Sept. 28- Oct. 1, 2008.

⑨ 佐藤英行, $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ に於ける高磁場秩序相及び新たな高磁場相境界, 日本物理学会, 2012年3月24日, 関西学院大学.

[図書] (計 1 件)

Magnetic Properties of Filled Skutterudites, H. Sato, H. Sugawara, Y. Aoki and H. Harima, In Handbook of Magnetic Materials vol. 18, pp.1-110, ed. by K. H. J. Buschow (Elsevier, North-Holland, 2009).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 英行 (SATO HIDEYUKI)
首都大学東京・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 80106608

(2) 研究分担者

青木 勇二 (AOKI YUJI)
首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 20231772

(3) 連携研究者

東中 隆二 (HIGASHINAKA RYUUJI)
首都大学東京・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 30435672

桑原 慶太郎 (KUWAHARA KEITARO)
茨城大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 90315747

並木 孝洋 (NAMIKI TAKAHIRO)
富山大学・大学院理工学研究部・准教授
研究者番号: 40535340