

機関番号：10103

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20540339

研究課題名 (和文) 多極子秩序を発現させる高い対称性を有する結晶構造を持つ  
f 電子系化合物の物質探索研究課題名 (英文) Search for new f-electron compounds with high-symmetry crystal  
structure exhibit multipole order

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・准教授

研究者番号：60261385

研究成果の概要 (和文)：希土類元素を含む 4f 電子系は様々な磁気秩序、軌道秩序を示すことが知られている。最近、磁気双極子や電気四極子の秩序に加えて、さらに高次の多極子秩序の可能性が充填スクッテルダイト化合物を含むいくつかの物質で議論されている。本研究では、多極子転移と思われる異常を示す充填スクッテルダイト化合物に関する実験研究を行い、通常の反強磁性転移とは異なる振舞を観測した。さらに、多極子転移が期待される新物質合成を試み、4 種類の新充填スクッテルダイト化合物の合成に成功した。

研究成果の概要 (英文)：In 4f-electron systems, including rare-earth elements, various kinds of magnetic and orbital ordering have been found. In addition to dipole and quadrupole ordering, in recent years the possibility of higher-order multipole ordering has been also discussed for several materials, including filled skutterudite compounds. In this study, we have carried out experimental studies for possible multipole orderings in filled skutterudite compounds and observed anomalous behaviors of several compounds. Furthermore, we have succeeded to synthesize four new filled skutterudite compounds.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：固体物理

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：多極子転移、スクッテルダイト化合物、強相関電子系、高圧合成、希土類化合物

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 希土類元素やアクチナイド元素を含む化合物はそれぞれ不完全閉殻の 4f 電子、5f 電子を含み f 電子系と呼ばれている。f 電子系の物性研究は強相関電子系の物理における中心的課題として大きな発展を遂げてきた。f 電子系研究の魅力の 1 つは、その秩序相の複雑さ、奥深さにある。多極子研究はここ 10 年ほど、実験、理論ともに国内外で

活発に行われているが、最近、日本において大きな発展があり、日本が世界を大きくリードしている分野である。f 電子系では強いスピン・軌道相互作用のために、電子状態をスピン状態と軌道状態に分けて記述するのは困難であり、良い量子数となる全角運動量一定の状態空間を記述する必要がある。その全角運動量一定の状態を系統的に分類するには、多極子の自由度を用いるのが便利である。

双極子（二極子）の秩序は通常の磁気秩序であり、四極子は電荷分布の異方性を記述し、四極子秩序は通常の軌道秩序である。八極子は磁気モーメント分布の異方性を表現し、 $(\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x)\text{B}_6$  の IV 相、 $\text{NpO}_2$  で八極子秩序が実現していると考えられている。さらに高次の十六極子による秩序の可能性も議論されている。多極子秩序が期待される物質は、立方晶のような高い対称性をもつ化合物である。実際、多極子秩序を示すと考えられている  $\text{CeB}_6$  は Ce イオンと  $\text{B}_6$  八面体とが CsCl 型の構造をなす立方晶化合物であり、 $\text{NpO}_2$  も立方晶  $\text{CaF}_2$  型の構造を持つ化合物である。高い対称性を持つ物質系では低温でも軌道縮退が残る可能性が高いため、多極子秩序が期待できる。しかし、実際に多極子秩序を示す典型物質の候補として挙げられる化合物は非常に少数であり、f 電子系秩序の普遍的な性質を明らかにするためには、多くの類似的な性質を示す物質の探索や多極子秩序の特徴を端的に示す典型物質の探索は不可欠であると考えられる。

(2) 充填スクッテルダイト化合物（立方晶系、空間群  $\text{Im}\bar{3}$ ,  $T_h^5$ ）において、多極子モーメントが大きく関与していると考えられる相転移が見出されている。例えば、 $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$  は 16 K 付近で金属-絶縁体転移を示すが、この転移は現在、八極子転移の可能性が指摘されている。八極子転移を示す物質の候補としては、この  $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$  が  $(\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x)\text{B}_6$ 、 $\text{NpO}_2$  に続く 3 例目である。また、60 K 付近で金属-絶縁体転移を示す  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  では十六極子転移の可能性が議論されている。十六極子転移の可能性が指摘された物質はこの  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  が初めての例である。また、Gd 化合物は一般に軌道角運動量が凍結していると考えられ、多極子モーメントの関与は期待できないと考えるのが自然であるが、最近、 $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$  において、22 K の磁気転移点以下で  $^{101}\text{Ru}$ -NQR（核四極共鳴）の共鳴周波数の急激な温度変化を観測した。これは Gd 化合物においても多極子モーメントの寄与が無視できないことを示唆する初めての例であると考えられる。つまり、この化合物においては、LS 結合近似が単純すぎる描象であることを示唆する結果といえる。さらに重希土類元素の Tb を含む  $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$  においては、少なくとも 3 つの相を持つ複雑な磁気相図が得られており、多極子モーメントの関与が期待される。このように充填スクッテルダイト化合物は多極子モーメントが関与すると考えられる異常相転移を発現する重要な物質群である。

## 2. 研究の目的

(1) 希土類元素を含む 4 f 電子系では、熱力学的物理量に明確な特異点が現れるものの、

従来の方法では主要な秩序変数を決めることができない相転移がしばしば発見されている。このような異常相転移の謎を解明する鍵は 4 f 電子が持つ磁性以外の自由度、多極子モーメントであると考えられている。そこで、多極子転移の可能性が指摘されている  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ 、 $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ 、 $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$ 、 $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$  などの充填スクッテルダイト化合物に関する巨視的、微視的な物性測定を行うことで、f 電子系秩序の普遍的な性質を明らかにする。

(2) 多極子モーメントが大きな役割を果たしている異常相転移（多極子転移）を示す典型物質の探索を行う。具体的には、充填スクッテルダイト化合物及び関連物質を中心とした新物質探索を行う。

## 3. 研究の方法

(1) 多極子モーメントの関与が示唆されている新充填スクッテルダイト化合物の低温秩序相の主たる秩序変数を詳しく調べるため、低温 X 線回折、熱膨張、NMR、NQR 及び  $\mu\text{SR}$  実験を行う。

(2) 高温高压合成法により、充填スクッテルダイト構造を持つ新物質の合成を行い、基礎物性を調べることにより、多極子秩序を示す新物質を探索する。さらに、高い対称性を有する結晶構造を持つ化合物で、これまで、ほとんど研究されていない金属リン化合物、金属砒素化合物を中心に物質開発を行い、多極子秩序を示す典型物質の探索を行う。

(3) 多極子転移の可能性のある新物質に関しては、比熱などのマクロ測定から詳細な磁気相図を調べ、NMR、NQR 等のマイクロな測定により秩序相の特徴を調べる。

## 4. 研究成果

(1) 充填スクッテルダイト化合物  $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$ 、 $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$  はそれぞれ 22 K、20 K において反強磁性的な相転移を示す物質であるが、複雑な温度-磁場相図を示すことなどから、これらの相転移は多極子が関与する異常相転移である可能性が指摘されていた。我々は高温高压合成法により  $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$ 、 $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$  の純良試料の合成に成功した。

(2)  $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$  に関する低温 X 線回折実験、熱膨張測定及び  $^{101}\text{Ru}$ -NQR 測定を行った。その結果、相転移に伴う結晶構造の変化は観測されず、格子定数、熱膨張にも不連続な変化は見られなかった。しかし、 $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$  の  $^{101}\text{Ru}$ -NQR スペクトルは転移温度以下で熱膨張から期待される変化以上に大きな温度変化を示すことが分かった。

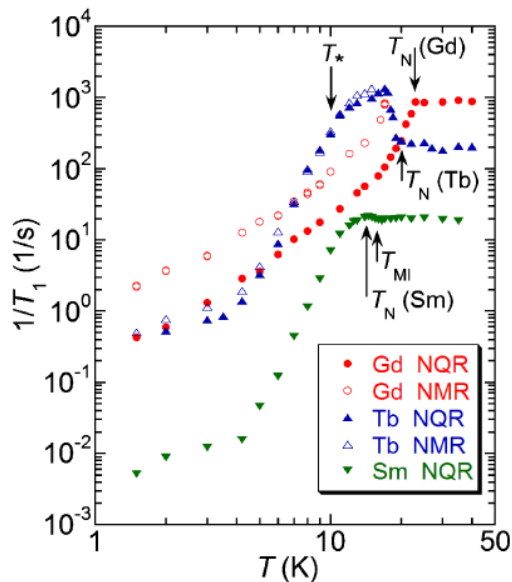


図1 SmRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub>、GdRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub>、TbRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> のスピン—格子緩和率  $1/T_1$  の温度依存性

(3) GdRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub>、TbRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> の秩序状態におけるゼロ磁場 <sup>31</sup>P-NMR 測定及び <sup>101</sup>Ru-NQR を行い、TbRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> の転移温度 ( $T_N=20\text{K}$ ) 以下のスピン—格子緩和率  $1/T_1$  の温度依存性が通常の反強磁性転移とは異なり、 $T_N$  以下で急激に増加する振舞を示すことが分かった (図1)。この急激な  $1/T_1$  の上昇はTbの4f電子の多極子モーメントに関係している可能性がある。これらの振舞を理解するため、今後、単結晶試料を用いた詳細な実験が必要と考えられる。

(4) 多極子秩序が期待される4f電子系化合物の新物質合成を試み、高圧合成法により、これまで研究例の少ないAsを含む新充填スカッテルダイト化合物 SmFe<sub>4</sub>As<sub>12</sub>、EuFe<sub>4</sub>As<sub>12</sub>、GdFe<sub>4</sub>As<sub>12</sub>、TbFe<sub>4</sub>As<sub>12</sub> の合成に成功した (図2)。これらの4つの新物質の電気抵抗、磁化などの基礎物性を調べ、それぞれ、39K、152K、56K、38K で強磁性的な相転移を示すことが分

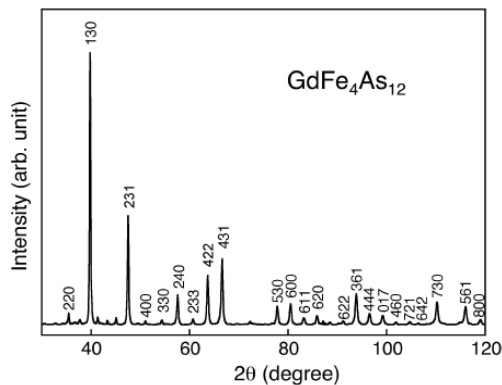


図2 新充填スカッテルダイト化合物 GdFe<sub>4</sub>As<sub>12</sub> のX線回折パターン

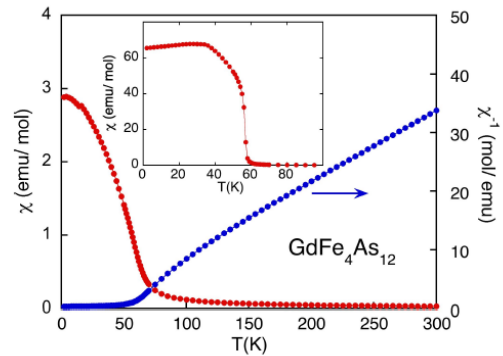


図3 GdFe<sub>4</sub>As<sub>12</sub> の磁化率と逆磁化率の温度依存性

かった。図3にGdFe<sub>4</sub>As<sub>12</sub>の磁化率の温度依存性を示す。今後、これらの転移の性質を明らかにするため、詳細な実験研究が必要である。

## 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8件)

①C. Sekine, K. Ito, K. Matsui, T. Yagi., Magnetic properties of new filled skutterudite compounds GdFe<sub>4</sub>As<sub>12</sub> and TbFe<sub>4</sub>As<sub>12</sub>, J. Phys.: Conf. Ser., 査読有, 273, 2011, 012120(4 pages).

②H. Fukazawa, R. Kobayashi, M. Shimizu, H. Amanuma, K. Hachitani, Y. Komaki, Y. Kohori, K. Akahira, C. Sekine, I. Shirovani, <sup>31</sup>P Nuclear Magnetic Resonance and <sup>101</sup>Ru Nuclear Quadrupole Resonance Measurements of Filled Skutterudites GdRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> and TbRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub>, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 80, 2011, 044713(5 pages).

③T. Namiki, C. Sekine, K. Matsuhira, M. Wakeshima, I. Shirovani, Ferrimagnetism of New Filled Skutterudite SmFe<sub>4</sub>As<sub>12</sub> Synthesized at High Pressure, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 79 2010, 074714(4pages).

④K. Matsuhira, C. Sekine, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, T. Namiki, K. Takeda, I. Shirovani, H. Sugawara, D. Kikuchi, H. Sato, A Systematic Study on the Lattice Specific Heat of Filled Skutterudites, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 78, 2009, 124601(6 pages).

⑤Y. Nakanishi, K. Ito, T. Kamiyama, M. Nakamura, M. Yoshizawa, M. Ohashi, G. Oomi, M. Kosaka, C. Sekine, I. Shirovani, Elastic property of TbRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> under pressure,

Physica B: Condensed Matter, 査読有, 404, 2009, 3271-3274.

⑥C. Sekine, K. Akahira, K. Ito, T. Yagi, Magnetic Properties of New Filled Skutterudite Compounds  $\text{EuT}_4\text{As}_{12}$  ( $T = \text{Fe, Ru, and Os}$ ) Synthesized under High Pressure, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 78, 2009, 093707(4pages).

⑦H. Fukazawa, K. Hachitani, M. Shimizu, R. Kobayashi, Y. Kohori, I. Watanabe, K. Akahira, C. Sekine, I. Shirogami,  $^{31}\text{P}$ -NMR,  $^{101}\text{Ru}$ -NQR,  $\mu\text{SR}$  study of filled skutterudite  $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$ , J. Phys.: Conf. Ser., 査読有, 150, 2009, 042035(4pages).

⑧C. Sekine, K. Akahira, K. Takeda, Y. Ohishi and P. Haen, Thermal Expansion of Filled Skutterudite Compound  $\text{GdRu}_4\text{P}_{12}$ , Journal of Physics: Conf. Ser., 査読有, 150, 2009, 042179(4pages).

[学会発表] (計16件)

①松平和之、熱的物性測定による充填スカッテルダイト  $\text{LiOs}_4\text{P}_{12}$  の研究、日本物理学会第66回年次大会、2011年3月26日、新潟大学五十嵐キャンパス。

②関根ちひろ、充填スカッテルダイト化合物  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  の Ce 置換効果、日本物理学会第66回年次大会、2011年3月26日、新潟大学五十嵐キャンパス。

③関根ちひろ、As 系充填スカッテルダイト化合物の高圧合成と電子物性、第51回高圧討論会、2010年10月22日、仙台市戦災復興記念館

④C. Sekine, High-pressure synthesis and physical properties of new filled skutterudite compounds, 5th Asian Conference on High Pressure Research, 2010年11月11日、松江市くにびきメッセ

⑤関根ちひろ、As 系充填スカッテルダイト化合物の新物質探索 V、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 25 日、大阪府立大学

⑥C. Sekine, Magnetic phase diagram of  $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Ru}_4\text{P}_{12}$ , International Conference on Heavy Electrons 2010 (ICHE2010), 2010 年 9 月 18 日、首都大学東京

⑦K. Matsuhira, Thermal properties of filled skutterudite  $\text{PrOs}_4\text{P}_{12}$ , International Conference on Heavy Electrons 2010

(ICHE2010), 2010 年 9 月 19 日、首都大学東京

⑧関根ちひろ、As 系充填スカッテルダイト化合物の新物質探索 IV、日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月 20 日、岡山大学

⑨松平和之、充填スカッテルダイトの格子比熱に関する系統的研究、日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月 20 日、岡山大学

⑩関根ちひろ、As 系充填スカッテルダイト化合物の新物質探索 III、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 26 日、熊本大学

⑪伊藤寛吉、重希土類を含む充填スカッテルダイト  $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$  の多重極限下弾性特性の研究、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 27 日、立教学院

⑫関根ちひろ、As 系充填スカッテルダイト化合物の新物質探索 II、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 29 日、立教学院

⑬近藤健二、充填スカッテルダイト化合物  $\text{DyRu}_4\text{P}_{12}$  の  $^{31}\text{P}$ -NMR、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 21 日、岩手大学

⑭中西良樹、重希土類を含む充填スカッテルダイト化合物  $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$  の多重極限下弾性特性の研究、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 21 日、岩手大学

⑮関根ちひろ、As 系充填スカッテルダイト化合物の新物質探索、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 23 日、岩手大学

⑯関根ちひろ、重希土類スカッテルダイト化合物の高圧合成とフォノン物性、第 49 回高圧討論会、2008 年 11 月 12 日、姫路商工会議所

[図書] (計1件)

①関根ちひろ、他、エヌ・ティー・エス出版、熱電変換技術ハンドブック、2008、81-86.

## 6. 研究組織

### (1) 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・准教授  
研究者番号：60261385

### (2) 研究分担者

松平 一之 (MATSUHIRA KAZUYUKI)  
九州工業大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：40312342  
深澤 英人 (FUKAZAWA HIDETO)  
千葉大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号：90361443