

機関番号： 22604  
 研究種目： 基盤研究 (C)  
 研究期間： 2008 年度～2010 年度  
 課題番号： 20540359  
 研究課題名 (和文) 核比熱による隠れた多極子秩序相の探索  
 研究課題名 (英文) Hidden multipolar orderings explored by nuclear specific heat measurements

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

研究成果の概要 (和文)： 希土類化合物における低温秩序状態の秩序変数が、f 電子の多極子に起因するか否かを、核比熱測定により手軽にかつ高精度で判定する実験方法を確立した。この手法を用いて、充填スクッテルダイトを中心とする様々な希土類化合物の秩序相を探索した。特に PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> においては、Pr イオンの f 電子と核スピンの超微細相互作用により結合して形成された多重項状態 (超微細結合多重項) が、結晶固体中で格子を形成している稀有な状態が発現していることを、初めて観測することに成功した。

研究成果の概要 (英文)： An experimental method has been established to determine easily and accurately whether the order parameter includes the f-electron multipoles in low temperature ordered states in rare-earth compounds by nuclear specific heat measurements. Using this method, various ordered phases in rare earth compounds including filled skutterudites have been explored. In PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub>, we have found a quite rare state where "4f-electron-nuclear hyperfine-coupled multiplets" (formed by the hyperfine interaction between the 4f electron magnetic moment and the nuclear spin in a Pr ion) forming a lattice in the crystal lattice. This is the first thermodynamical observation of its kind.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009 年度	600,000	180,000	780,000
2010 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：低温電子物性

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：強相関係、スクッテルダイト、核比熱、超微細相互作用、超微細結合多重項、多極子

## 1. 研究開始当初の背景

希土類化合物において、f 電子が持つ磁気双極子 (全角運動量 J の 1 次) 以外に、より高次の多極子 (J の 2 次以上で表現される)

が低温で秩序化可能であることが、最近の研究から明らかとなってきた。四極子が秩序化した CeB<sub>6</sub> (II 相) や DyB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>、八極子が秩序化した NpO<sub>2</sub> や (CeLa)B<sub>6</sub> (IV 相) などが、実験的にほぼ確立した典型例である。さらに

最近では、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ において十六極子秩序の可能性が指摘されている。また、我々が $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ で最近指摘したように[1]、双極子と八極子が交じり合って同時に秩序化している系もある。

比熱測定は、相転移を調べる上で有力な手段であるが、1 K以下の極低温では、しばしば核比熱（原子核準位の分裂に起因するショットキー比熱）が顕著に現れる。通常の電子物性研究において、核比熱は余計な寄与として差引き取り除かれる（邪魔者扱いされる）場合が多い。しかし、核比熱が、秩序化した磁気双極子の大きさを精密に測定する手段になりうることを我々は  $\text{HoGa}_2$ [2] や  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ [3]などにおいて明らかにした。希土類イオンの4f磁気双極子が、その大きさに比例した巨大な有効磁場を核に作り（超微細相互作用）核比熱がもたらされるため、核比熱の精密測定により、4f磁気双極子の大きさを求めることができる理屈である。

例えば  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の低温秩序相は、当初 反強磁気秩序状態だと考えられていたが、秩序化した磁気双極子の大きさを核比熱測定により決定してみると、バルク磁化と一致した。この結果は、この相の小さなバルク磁化が、秩序化した磁気双極子が互いにキャンセルし合うことによるのではなく、本質的に非磁気双極子の秩序であることであることの直接証拠を与えた[3]。この核比熱測定から得られたゼロ磁場での磁気双極子の大きさの上限値「 $0.03\mu_B$ 以下」を、当時の中性子散乱実験の結果「 $0.1\mu_B$ 以下」と比較すると、核比熱測定が十分に高分解能な実験手段であることがわかる（その後の研究により、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の秩序相は、十六極子など高次の多極子秩序（スカラー型）である可能性が指摘された）。

[1] Y. Aoki et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 113703.

[2] Y. Aoki et al.: Phys.Rev.B 62 (2000) 8935.

[3] Y. Aoki et al.: Phys.Rev.B 65 (2002) 064446.

## 2. 研究の目的

本研究では、下記の3点を目的とし、上述の研究をさらに発展させる。

(1)「核比熱測定により、秩序化した磁気双極子の大きさを精密測定し、その結果をもとに、秩序が多極子に起因するか否かを手軽に判定する実験手法」を確立する。

多極子秩序を探索するために通常使われる実験手法は、共鳴 X線散乱（アジマス角依存振動）や中性子磁気散乱（散乱強度の散乱ベクトル依存性）である。しかし、これらの手法は、加速器リングや原子炉など大掛かり

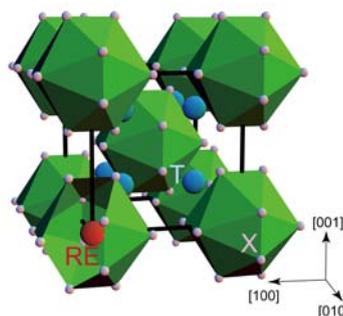


図1 充填スクッテルダイト  $\text{RET}_4\text{X}_{12}$ の結晶構造。

な実験施設を必要とすること、実験が困難な元素が存在すること（例えば、Smの中性子散乱実験は大きな中性子吸収のため困難）、長時間にわたる実験が通常必要（多極子に起因する観測物理量が微小）、などの難しさが伴う。これに対して、本研究で行う核比熱の温度依存測定は、実験室内で行える小規模実験であること、中性子散乱が困難なSmでは特に高感度測定が可能であること、比較的短時間で結果を得ることが可能であること（磁気双極子の大きさを求めることができる）、などの利点を持つはずである。よって、本実験手法は、非常に有効かつ簡便な多極子探索手段になるはずである。

(2) さらに、立方晶系  $\text{RT}_4\text{X}_{12}$ 型結晶構造(図1)を持つ充填スクッテルダイト化合物を中心に、新たな多極子秩序を探索する。充填スクッテルダイトでは、立方対称カゴ構造の中心に希土類イオンが位置する高い対称性のため、多極子自由度が低温まで残り、高次の多極子秩序が低温で発現しやすく、本研究の対象としてふさわしい系であると考えられる。

(3) 発展的研究として、核と4f電子が絡んだ新しい状態を探索する。

## 3. 研究の方法

本研究にふさわしい希土類イオンはPr, Smなどであり、これらのイオンを含む化合物の極低温比熱には、4f電子の磁気モーメントと核スピンの超微細相互作用の効果が顕著に現れる（核比熱による4f磁気双極子測定の感度が高い）。これらのイオンを含む充填スクッテルダイト化合物で極低温比熱測定を行い、上述の研究を進める。

Prイオンを含む化合物の中で特に着目したい物質は、低温で4f電子が関与した電荷秩序転移を示す $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ である。この秩序相内では、4f電子の結晶場基底状態が3重項となる $\text{Pr}^{3+}$ イオンが現れる。この3重項は、内部自由度(磁気モーメントおよび四極子モーメント)を持つが、このエントロピーがどのような形で絶対ゼロ度に向けた温度降下で開放されていくのか現在不明である。非従来

型の重い電子超伝導体  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  については、元素を部分置換した系において、多極子の関与が期待される物性の解明を目指す。

$\text{Sm}$  イオンを含む化合物では、磁場の影響を受けない重い電子状態(その質量増強機構は未解明)を示す  $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$  と、低温で小さな磁気双極子と八極子が同時に秩序化している可能性のある  $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$  に着目する。

総合的系統的に研究を進めるため、相補的な情報を与える核比熱以外の物理量の測定も平行して行い、多極子の関与を様々な角度から実験的に検証していく。

#### 4. 研究成果

$\text{Pr}$  および  $\text{Sm}$  イオンを含む充填スクッテルダイト化合物を中心に行った極低温比熱測定から得られた主な研究成果は下記の通りである。

##### (1) $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の電荷秩序相

$\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  における極低温比熱には Schottky 型比熱異常が 0.3K 近傍に現れ(図2)、4f 電子の3重項のエントロピーが多極子のからんだ相転移を起こすことなく消失している異常な状況にあることを示す。物性研榊原グループで行われた磁化測定結果を含めてデータ解析を行い、この現象が、「4f 電子磁気モーメントと核スピンの超微細相互作用により結合し、3つの多重項(超微細結合多重項)を形成」することにより説明できることがわかった[雑誌論文①]。これは熱力学的物理量測定による、結晶固体中における格子を形成した超微細結合多重項の初めての観測である。この多重項が結晶固体中で伝導電子と相互作用した際、従来のものとは異なる新しいタイプの強相関電子状態を形成することが期待できる。[雑誌論文⑨]で報告した電子輸送特性の異常は、この効果を反映している可能性がある。さらにこの検証を目指した系統的研究を今後本系で行っていく予定である。

##### (2) $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ の重い電子状態

$\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$  が低温で示す磁場の影響を受けない重い電子状態の質量増強機構は今だ不明であるが、局所格子振動(ラトリング)や多極子揺らぎが関与している可能性がある。低温に現れる弱い強磁性状態や、 $\text{Sm}$  イオンを部分的に  $\text{La}$  イオンで置換した効果の解明を目指した実験を進め、研究の進展現状を報告した[雑誌論文②, ⑫]。

##### (3) $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の非従来型重い電子超伝導

$\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  の非従来型重い電子超伝導には、 $\text{Pr}$  イオンの持つ 4f 電子の四極子揺らぎが関与している可能性がある。 $\text{Pr}$  イオンの部分欠損の効果、 $\text{Pr}(\text{Os}, \text{Ru})_4\text{Sb}_{12}$  や  $(\text{Pr}, \text{La})\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$  における元素部分置換効果などを通して問

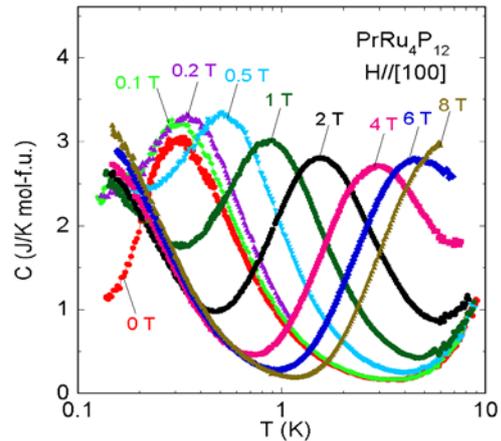


図2 スクッテルダイト  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  の磁場における比熱の温度依存。ゼロ磁場で 0.3 K に現れる Schottky 比熱は、磁場増大に伴い、高温側にシフトする。この振る舞いは、超微細結合多重項の形成の証拠。

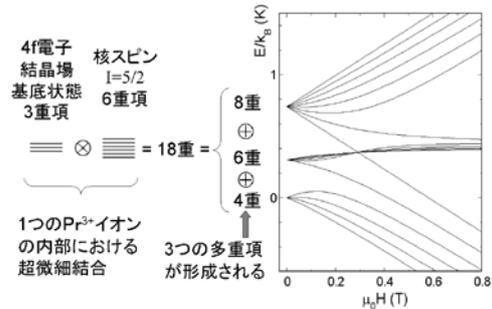


図3  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  の 4f 電子結晶場 3 重項基底状態が、核スピンと超微細結合し、3つの多重項が形成される。右図は、各エネルギー準位の磁場依存 (Zeeman 分裂) を表し、これは、図2の比熱データの特徴を良く再現する。

接的にこの可能性を調べる研究を進め、その結果を[雑誌論文④⑤⑥⑩]に報告した。 $\text{Pr}(\text{Os}, \text{Ru})_4\text{Sb}_{12}$  においては、四極子自由度を持つ  $\text{Pr}$  イオンの 3 重項励起状態が、 $\text{Pr}$  イオンのラトリング非調和原子振動励起とエネルギー交差する現象が存在することを見出した[雑誌論文⑦]。

##### (4) $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ の多極子秩序の可能性

$\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$  の低温秩序相において、小さな磁気双極子と八極子が同時に秩序化している可能性を核比熱測定から指摘したが、この検証を目指した系統的实验を行い、[雑誌論文⑪⑬⑭]に報告した。

#### 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 29 件) 全て査読有り。

以下に主な論文のみ記す。

(1) "f-Electron-Nuclear Hyperfine-Coupled Multiplets in the Unconventional Charge Order Phase of Filled Skutterudite PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub>" Yuji Aoki, Takahiro Namiki, Shanta R. Saha, Takashi Tayama, Toshiro Sakakibara, Ryosuke Shiina, Hiroyuki Shiba, Hitoshi Sugawara and Hideyuki Sato: J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) 5月号掲載. "Papers of Editors' Choice"に選ばれた。

(2) "Temperature-dependent development of the magnetic-field-insensitive heavy fermion state in SmOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>" Yuji Aoki, Shotaro Sanada, Daisuke Kikuchi, Hitoshi Sugawara, and Hideyuki Sato: J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) Supplement 掲載予定。

(3) "Single crystal growth and low temperature properties of PrNb<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>" R. Higashinaka, A. Nakama, M. Ando, M. Watanabe, Y. Aoki and H. Sato: J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) Supplement 掲載予定。

(4) "Suppression of time reversal symmetry breaking superconductivity in Pr(Os,Ru)<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> and (Pr,La)Os<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>" Lei Shu, W. Higemoto, Y. Aoki, A. D. Hillier, K. Ohishi, K. Ishida, R. Kadono, A. Koda, O. O. Bernal, D. E. MacLaughlin, Y. Tunashima, Y. Yonezawa, S. Sanada, D. Kikuchi, H. Sato, H. Sugawara, T.U. Ito and M. B. Maple: Phys. Rev. B83, 100504(R) (2011) [4 pages].

(5) "Pr deficiency effect on the heavy fermion superconductor Pr<sub>x</sub>Os<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>" Y. Aoki, A. Imamura, R. Miyazaki, T. Saito, R. Higashinaka, I. Umegaki, T. Fukuhara, and H. Sato: PhysicaC 470 (2010) S545–S547.

(6) Comment on "Pronounced Enhancement of the Lower Critical Field and Critical Current Deep in the Superconducting State of PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>" D. E. MacLaughlin, A. D. Hillier, J. M. Mackie, Lei Shu, Y. Aoki, D. Kikuchi, H. Sato, Y. Tunashima, and H. Sugawara: Phys. Rev. Lett. 105, 019701 (2010) [1 pages]

(7) "Crossing of the crystalline-electric-field and rattling-phonon excitation energies in the filled skutterudite superconductor Pr(Os<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>" Ryoichi Miyazaki, Yuji Aoki, Daisuke Kikuchi, Hitoshi Sugawara and Hideyuki Sato: Journal of Physics:

Conference Series 200 (2010) 012125 (5pp).

(8) "Observation of Magnetic Monopoles in Spin Ice" Hiroaki Kadowaki, Naohiro Doi, Yuji Aoki, Yoshikazu Tabata, Taku J. Sato, Jeffrey W. Lynn, Kazuyuki Matsuhira, and Zenji Hiroi: J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 103706 (4 pages).

(9) "Anomalous properties in the low-carrier ordered phase of PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub>: Consequence of hybridization between conduction and Pr 4f electrons" S. R. Saha, H. Sugawara, T. Namiki, Y. Aoki, and H. Sato: Phys. Rev. B80 (2009) 014433 [6 pages].

(10) "Crystal field effect on superconducting transition in Pr<sub>x</sub>Os<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>" K. Tanaka, T. Namiki, A. Imamura, M. Ueda, T. Saito, S. Tatsuoka, R. Miyazaki, K. Kuwahara, Y. Aoki and H. Sato: J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) No.6 063701 (4 pages).

(11) "Possible low-energy excitations of multipoles in SmRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> probed by muon spin relaxation" Takashi U. Ito, Wataru Higemoto, Kazuki Ohishi, Robert H. Heffner, Nobuhiko Nishida, Kazuhiko Satoh, Hitoshi Sugawara, Yuji Aoki, Daisuke Kikuchi, Hideyuki Sato: PhysicaB 404 (2009) 761-764.

(12) "Weak ferromagnetic ordering in the anomalous field-insensitive heavy-fermion state in SmOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>" Y. Aoki, W. Higemoto, Y. Tunashima, Y. Yonezawa, K.H. Satoh, A. Koda, T.U. Ito, K. Ohishi, R.H. Heffner, D. Kikuchi and H. Sato: PhysicaB 404 (2009) 757–760.

(13) "Anomalous Electronic Behaviors in Ferromagnetic Kondo Lattice SmFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>" Daisuke Kikuchi, Hitoshi Sugawara, Kenya Tanaka, Hidekazu Aoki, Miki Kobayashi, Shotaro Sanada, Keitaro Kuwahara, Yuji Aoki, Hiroaki Shishido, Rikio Settai, Yoshichika Ōnuki, Hisatomo Harima, and Hideyuki Sato: J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) No.11 114705 (7 pages).

(14) "Novel Features Realized in the Filled Skutterudite Structure" Hideyuki Sato, Daisuke Kikuchi, Kenya Tanaka, Makoto Ueda, Hidekazu Aoki, Tsuyoshi Ikeno, Sho Tatsuoka, Keitaro Kuwahara, Yuji Aoki, Masafumi Kohgi, Hitoshi Sugawara,

Kazuaki Iwasa, and Hisatomo Harima: J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) Supplement A, pp. 1-6.

(15)"The Ground State of PrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> Probed by Thermal and Thermoelectric Transport" A. Pourret, K. Behnia, D. Kikuchi, Y. Aoki, H. Sugawara, and H. Sato: J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) Supplement A, pp. 102-107.

(16)"Muon Knight shift measurements in possible octupole ordering system SmRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub>" T.U. Ito, W. Higemoto, K. Ohishi, R.H. Heffner, N. Nishida, K. Satoh, H. Sugawara, Y. Aoki, D. Kikuchi and H. Sato: PhysicaB 403/5-9 (2008) 1647-1649.

(17)"Octupole ordering in filled-skutterudite SmRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub>" Y. Aoki, S. Sanada, D. Kikuchi, H. Sugawara, and H. Sato: PhysicaB 403/5-9 (2008) 1574-1576.

[学会発表] (計43件)

以下に主な発表のみ記す。

(1) 青木勇二 企画講演「充填スキュテルダイトにおける磁場の影響を受けない重い電子状態」日本物理学会第66回年次大会(地震により中止、発表成立)3月25-28日新潟大

(2) 青木勇二他8名「充填スキュテルダイト PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> の低温非金属相におけるPr三重項基底状態」日本物理学会第66回年次大会(同上)3月25-28日新潟大

(3) 青木勇二 シンポジウム講演「Smスキュテルダイトにおける磁場に鈍感な重い電子状態」主題「ラットリングと超伝導・重い電子」日本物理学会2010年秋季大会9月23-26日大阪府立大学

(4) 末光文也 他4名「充填スキュテルダイト Sm<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> の磁場に鈍感な重い電子状態」日本物理学会2010年秋季大会9月23-26日大阪府立大学

(5) 宮崎亮一 他4名「近藤格子反強磁性体 YbNi<sub>3</sub>Al<sub>9</sub> の比熱および磁気熱量測定」日本物理学会2010年秋季大会9月23-26日大阪府立大学

(6) Y. Aoki他4名「Temperature-dependent development of the magnetic field insensitive heavy-fermion state in SmOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>」 International conference on Heavy Electrons 2010(ICHE2010) 9月17-20日東京

(7) B. Suemitsu 他4名「La-substitution effect on the heavy fermion state in filled skutterudite SmOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>」 International conference on Heavy Electrons 2010(ICHE2010) 9月17-20日東京

(8) Y. Aoki他4名「Small Energy Splitting of the Pr Triplet Crystalline-Electric-Field Ground State in PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub>」 International Conference on Magnetism (ICM2009) 2009年8月28日カールスルーヘ・ドイツ

(9) R. Miyazaki 他4名「Crossing of the crystalline-electric-field and rattling phonon excitation energies in the filled skutterudite superconductor Pr(Os<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>」 International Conference on Magnetism (ICM2009) 2009年8月28日カールスルーヘ・ドイツ

(10) 渡辺慎 他7名「高圧下で育成した単結晶における重希土類系スキュテルダイト GdRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> の低温物性」日本物理学会2009年秋季大会2009年9月25-28日熊本大学黒髪キャンパス

(11) 畠山和也 他4名「高圧フラックス法で作製された充填スキュテルダイト CeOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> の低温物性」日本物理学会第65回年次大会2010年3月20日~3月23日岡山大学津島キャンパス

(12) Y. Aoki 他9名「Weak ferromagnetic ordering in the anomalous field insensitive heavy-fermion state in SmOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>」 11th International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance μSR2008 July 21-25, 2008 筑波

(13) H. Sato 他15名「Novel features in filled skutterudites containing rare-earth elements with a plural number of 4f-electrons」 11th International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance μSR2008 July 21-25, 2008 筑波

(14) Y. Aoki他6名「Itinerant multipolar ordering in the vicinity of a QCP in skutterudite CeOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>」 the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems SCES'08 August 17-22, 2008, Brazil, Buzios

(15) 渡辺慎 他8名「充填スキュテルダイト化合物 GdRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> の比熱と電子輸送特性」日

本物理学会第 63 回年次大会 2008 年 9 月 20  
～23 日、岩手大学

〔図書〕(計 2 件)

(1) H. Sato, H. Sugawara, Y. Aoki, H. Harima,  
Chap. 1 Magnetic Properties of Filled  
Skutterudites. K.H.J. Buschow, editors:  
*Handbook of Magnetic Materials*, Vol 18,  
The Netherlands: Elsevier, 2009, pp.  
1-110.

(2) 青木勇二、佐藤英行: 第 2 章熱電変換  
材料 第 2 節化合物半導体 3. スクッテル  
ダイト化合物 3.5 低温物性、「熱電変換技術  
ハンドブック」監修 梶川武信 株式会社NTS  
2008 年 12 月、p 87-96.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.comp.tmu.ac.jp/~aoki/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

青木 勇二 (AOKI YUJI)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号: 20231772