

平成 22 年 6 月 14 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20740181

研究課題名 (和文) 低周波フォノン誘起による重い電子の検証とその普遍性

研究課題名 (英文) Investigation of heavy fermions induced by low energy phonons and their universalities

研究代表者

筒井 智嗣 (TSUTSUI SATOSHI)

財団法人高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 副主幹研究員

研究者番号：70360823

研究成果の概要 (和文)：

原子で作られた乳幼児の玩具の「ガラガラ」のような構造を有する充填スクッテルダイトという物質では、電子の見かけの質量が通常の 100 倍以上重くなる現象が観測される。本研究では、電子の見かけの質量が重くなる機構を明らかにするために、充填スクッテルダイトの原子振動状態を調べた。充填スクッテルダイトでは「ガラガラ」構造内の原子には共通して室温の 1/3 以下に相当する非常に小さなエネルギーで振動することがわかった。

研究成果の概要 (英文)：

The enhancement of the electron masses by a factor of more than 100 is observed in filled skutterudites, which contain a structure like a rattle of babies' toys. In the present work, we investigated the atomic dynamics in the filled skutterudites to clarify the mechanism of the electron mass enhancement. We found the atomic motion corresponding to a rattler with low vibration energy, by a factor of 1/3 smaller than that of room temperature.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：重い電子、充填スクッテルダイト、非調和フォノン、価数揺動、X 線非弾性散乱、X 線吸収分光

1. 研究開始当初の背景

充填スクッテルダイト化合物は希土類元素を内包するのに十分な体積の正 20 面体のカゴ状構造を有する。充填スクッテルダイト

を含むカゴ状構造を有する物質群では、結晶構造がしばしば玩具の「ガラガラ」で喩えられる。一連の充填スクッテルダイト化合物では、カゴ状構造に充填される希土類元素やカ

ゴを構成する元素の組み合わせによって様々な物性が出現することが既に明らかになっている。この構造では、f 電子を有する希土類元素の周りに、カゴを構成する元素による多くの伝導電子が存在するために、近藤効果を通じて f 電子と伝導電子の混成により伝導電子の有効質量が電子の静止質量の 100 倍から 1000 倍程度になる従来型の重い電子的振舞いが期待される。従来型の重い電子的振舞いでは、その発現機構が近藤効果であり、その相互作用をスケールするパラメータは数十 K 程度の近藤温度であることがよく知られている。また、重い電子的振舞いの指標として電子比熱係数が用いられ、重い電子的振舞いを示す物質群では 100 mJ/mol K^2 以上の値を示すことが知られているが、本研究で対象とする軽希土類 R を含むほとんどの $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$ 化合物で 100 mJ/mol K^2 を超える大きな電子比熱係数を示すことが報告されていた。

一方、充填スクッテルダイト化合物では、玩具の「ガラガラ」で喩えられる特徴的な結晶構造のため、希土類サイトで比較的低いアインシュタイン温度で近似できる低周波フォノンの存在が期待される。この低周波フォノンの物性への影響としては、熱電材料への応用を目指した熱伝導度抑制として機能することが Glen A. Slack によって提唱された Electron-Crystal-Phonon-Glass モデルから期待されていた。したがって、重い電子的振舞いとこの相関に関して、超伝導化合物 V_3Si において議論されたようなアインシュタイン的低周波光学フォノンと伝導電子間の電子・格子相互作用に基づく重い電子的振舞いの可能性が期待される。この機構による重い電子的振舞いの場合には、従来型の数十 K 程度の近藤温度に対して、同程度のアインシュタイン温度が相互作用をスケールする一つのパラメータとなる。

近年発見された $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ は、 800 mJ/mol K^2 という重い電子系物質としても大きな電子比熱係数を有し、その値は磁場によって変化しない。通常重い電子系物質では、磁気秩序を抑制する近藤効果を通じて磁気自由度を使って大きな電子比熱係数が発現するため、磁場を印加することによって重い電子的振舞いの指標である電子比熱係数は減少する。したがって、 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ における磁場に鈍感な電子比熱係数は、この重い電子的振舞いが従来型とは異なる機構によって発現していることを示唆している。さらに、 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ と同じ結晶構造を有する $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$ 以外の一連の $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$ では、伝導電子の質量が電子の静止質量の 100 倍に相当する電子比熱係数 100 mJ/mol K^2 を超える大きな電子比熱係数が観測されることが既に知られていた。そこで、一連の $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$ の低周波フォノ

ンと電子比熱係数の相関を調べることによって、 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ における新奇な重い電子的振舞いについて、その機構解明が進むものと期待された。

2. 研究の目的

本研究では、軽希土類元素が Sb 原子の正 20 面体構造に内包された一連の充填スクッテルダイト化合物 $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$ を対象とし、これらの物質で観測される見かけの伝導電子の質量が電子の静止質量の 100 倍以上となることに相当する 100 mJ/mol K^2 という大きな電子比熱係数とその結晶構造から期待される低いアインシュタイン温度で近似される低周波フォノンの相関に関して調べる。これまでに報告されている格子定数や Sb 原子による正 20 面体のカゴのサイズ (半径) は、ランタノイド収縮以外に価数の効果も考えられることから、低周波フォノンと電子比熱係数との相関以外に、低周波フォノンと価数との相関についても調べる。また、カゴ状物質における普遍性に関する知見を得るために、参照物質としていくつかの希土類内包カゴ状物質を選び、それらの低周波フォノンに関する知見とも比較を行なう。

3. 研究の方法

本研究では、 800 mJ/mol K^2 という重い電子系物質としても非常に大きな電子比熱係数を有する $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ と同じ結晶構造である一連の $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$ の X 線非弾性散乱を行ない、低周波フォノンとして観測される希土類由来のモードに関して調べる。一連の軽希土類元素を充填した $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$ は、研究協力者 (首都大学東京・佐藤英行教授、神戸大学・菅原仁准教授、東京大学物性研究所・山浦淳一助教) らによって 1 mm^3 程度の単結晶試料の作成が報告されていた。しかしながら、これらの単結晶試料の大きさや試料に含まれる一部の希土類元素による著しい中性子の吸収のために、中性子非弾性散乱による一連の化合物における研究は非常に難しい。このため、本研究では微小単結晶試料でもフォノン分散関係を調べることが可能で、これらの系で元素による著しい吸収の効果が無視できる X 線非弾性散乱を用いて、一連の化合物におけるフォノン・スペクトルやフォノン分散関係について調べた。また、図 2 から示唆される Ce や Sm, Eu の価数に関して明らかにするために、X 線吸収測定を行なった。さらに、カゴ状物質における内包元素のダイナミクスに関して調べるために、核共鳴非弾性散乱などを用いて SmB_6 や $\text{Eu}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ について調べた。

4. 研究成果

本研究で得られた成果は以下のとおりである。

(1) 充填スクッテルダイト化合物の希土類由来の低周波フォノンについて

本研究において、一連の軽希土類充填スクッテルダイト化合物 ROs_4Sb_{12} の X 線非弾性散乱スペクトルを測定した。図 1 は (1 0 0) の縦波方向のスペクトルであるが、一部の励起に関して希土類元素由来のスペクトルに顕著な希土類依存性が観測された。非充填スクッテルダイト化合物 $IrSb_3$ との比較から、12 meV 付近に観測される励起は縦波の音響モードに由来するモードであり、矢印で示した 5 meV 付近に観測される強い希土類依存性を示す励起が希土類元素由来の低周波フォノンであることが明らかとなった。格子定数の希土類依存性が数%程度であることを反映し、音響フォノンのエネルギーの希土類依存性は非常に小さい。一方、希土類由来の低周波フォノンのエネルギーは、重い電子系物質に特徴的な近藤温度に相当する 100 K 未満であった。その分散関係はほぼ平坦であることから、広義ではアインシュタイン振動子として一連の取り扱えることを実験的に明らかにした。

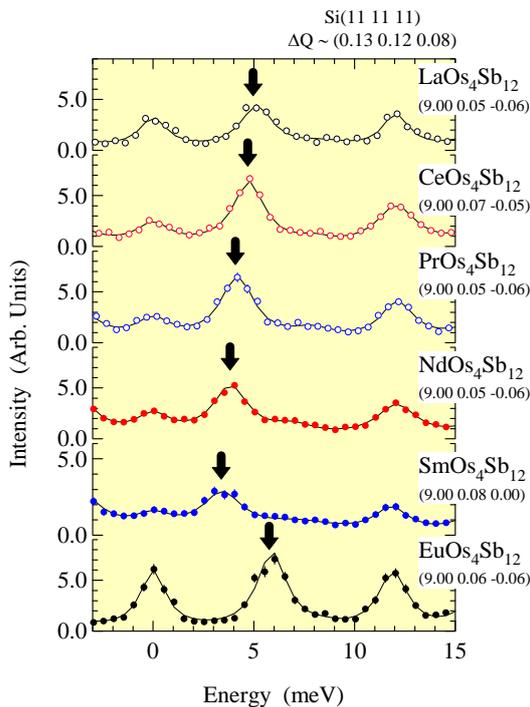


図 1. 室温における ROs_4Sb_{12} の X 線非弾性散乱スペクトル。矢印は希土類由来の低周波フォノンによる励起を示す。

希土類元素由来の低周波フォノンのエネルギーの希土類依存性に関しては、図 1 に示した (1 0 0) の縦波方向のほかに、(1 1 0) の横波方向についても調べた。それらをまとめ

たものを図 2 に示す。(1 0 0) の縦波方向 (LA100ZB) および (1 1 0) の横波方向 (TA110ZB) のいずれにおいても Sm までは原子番号の増加とともに、そのエネルギーは減少する。しかしながら、そのエネルギーは La から Nd まではほぼ同一直線状にあるのに対し、Sm ではその直線からわずかに外れ、Eu では La 化合物よりも高いエネルギーとなる。Eu が軽希土類元素では最も質量が重いことから、この結果は希土類原子の質量がその大きな要因でないことを示している。一方、Ce、Sm および Eu では一般に価数の自由度が存在する。このため、X 線吸収測定を行ない、それぞれの希土類原子の価数を室温で調べたところ、Ce はほぼ 3 価、Sm は 2.8 価、Eu はほぼ 2 価であった。また、希土類原子のイオン半径はランタノイド収縮により原子番号が大きくなるにつれて、同一価数のイオンは小さくなることが知られている。以上を考慮すると、希土類原子サイトでの可動長が大きくなるにつれて、フォノンのエネルギーが低下すると考えれば、実験結果を矛盾なく、説明できる (研究成果論文: 2)。また、希土類元素由来の低周波フォノンのエネルギーと電子比熱係数の間には直接の相関は見出せなかった。

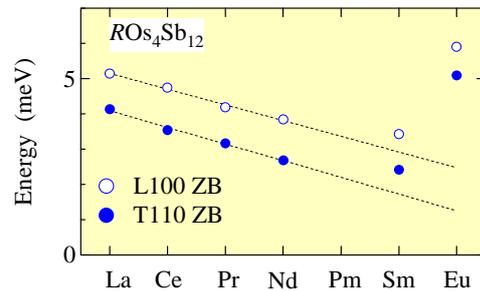


図 2. ROs_4Sb_{12} の低周波フォノンのエネルギーの希土類依存性

(2) 関連するカゴ状物質における低周波フォノンと電子状態について

本研究で得られたその他の成果としては、従来の重い電子的振舞いを示す物質のように希土類の 4f 電子と伝導電子の混成が強い価数揺動を示す Sm や Eu 化合物の電子物性や格子物性に関して、核共鳴非弾性散乱や X 線吸収分光等を用いて調べた。価数揺動を示す近藤半導体である SmB_6 では、B のクラスターに内包された Sm 原子由来の低周波フォノンのエネルギーが Sm の価数に対応した温度変化をすることを明らかにした (研究成果論文: 5)。また、Eu が Pd と Ge で構成される 2 種類のカゴに内包された価数揺動物質 $Eu_3Pd_{20}Ge_6$ では、Eu の価数が結晶学的サイト

によってその揺らぎの周波数が異なることを X 線吸収実験等で明らかにし (研究成果論文: 6)、価数変化に伴うフォノン・スペクトルの変化があることを見出した (研究成果論文: 1)。そのほかに、 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ の価数と Sb 正 20 面体カゴの大きさの温度変化の間に負の相関があることを見出した。(研究成果論文: 4)。

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)

1. S. Tsutsui, Y. Kobayashi, Y. Kobayashi, S. Higashitaniguchi, Y. Yoda, M. Seto and T. Takabatake:

“Eu charge and atomic dynamics in $\text{Eu}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ investigated by ^{151}Eu Mössbauer nuclei”, J. Phys. Conf. Ser. **217**, 012123 (2010). (査読有)

2. S. Tsutsui, H. Uchiyama, J. P. Sutter, A. Q. R. Baron, H. Sugawara, J. Yamaura, Z. Hiroi, A. Ochiai and H. Sato:

“Rare-earth Atom Motion in $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$ ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm}$)”, J. Phys. Conf. Ser. **200**, 012213-1-012213-5 (2010). (査読有)

3. 筒井 智嗣、小林 寿夫、John P. Sutter, Alfred Q. R. Baron :

「X 線非弾性散乱から見た充填スクッテルダイトのゲスト・モード — 充填スクッテルダイトの核共鳴非弾性散乱および高分解能 X 線非弾性散乱 —」、固体物理 **44**, 197 (2009). (査読有)

4. S. Tsutsui, M. Mizumaki, M. Tsubota, H. Tanida, T. Uruga, Y. Murakami, D. Kikuchi, H. Sugawara and H. Sato:

“Anomalous Correlation between Cage Size and Valence State in $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ ”, J. Phys.: Conf. Ser. **150**, 042220-1 – 042220-4 (2009). (査読有)

5. S. Tsutsui, T. Hasegawa, Y. Takasu, N. Ogita, M. Udagawa, Y. Yoda and F. Iga:

“ ^{149}Sm Nuclear Resonant Inelastic Scattering of SmB_6 ”, J. Phys. Conf. Ser. **176**, 012033 (2009). (査読有)

6. S. Tsutsui, M. Mizumaki, Y. Kobayashi, J. Kitagawa and T. Takabatake:

“Site-Specific Valence Fluctuation in $\text{Eu}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ studied via Mössbauer and X-ray Absorption Spectroscopies”, Phys. Rev. B **80**, 235115-1 - 235115-5 (2009). (査読有)

[学会発表] (計 8 件)

1. 第 23 回日本放射光学学会年会

「 $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$ (R : 希土類)の高分解能 X 線非弾性散乱」

筒井 智嗣、内山 裕士、J. P. Sutter, A. Q. R. Baron、菅原 仁、山浦 淳一、落合 明、佐藤 英行、2010 年 1 月 9 日、兵庫県姫路市

2. 日本物理学会 2009 年秋季大会

「 $\text{NdOs}_4\text{Sb}_{12}$ の X 線非弾性散乱」

筒井 智嗣、内山 裕士、Alfred Q. R. Baron、山浦 淳一、2009 年 9 月 26 日、熊本県熊本市

3. International Conference on Magnetism (ICM09)

“Rare-earth Atom Motions in $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$ ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm}$)”

S. Tsutsui, H. Uchiyama, J. P. Sutter, A. Q. R. Baron, H. Sugawara, J. Yamaura, Z. Hiroi, A. Ochiai, and H. Sato, 2009 年 7 月 27 日、ドイツ・カールスルーエ

4. International Conference on Low Temperature Physics (LT25)

“Anomalous Correlation between Cage Size and Valence State in $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ ”

S. Tsutsui, M. Mizumaki, M. Tsubota, H. Tanida, T. Uruga, Y. Murakami, H. Sugawara, D. Kikuchi and H. Sato, 2008 年 8 月 12 日、オランダ・アムステルダム

6. 研究組織

(1)研究代表者

筒井 智嗣 (TSUTSUI SATOSHI)

財団法人高輝度光科学研究センター
利用研究促進部門 副主幹研究員

研究者番号: 70360823