

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20740192

研究課題名 (和文) ラットリングを示す充填スクッテルダイト化合物の磁性と超伝導

研究課題名 (英文) Novel Magnetism and Superconductivity on Filled Skutterudite Compounds which Possess Rattling

研究代表者 柳澤 達也 (YANAGISAWA TATSUYA)
 北海道大学・創成研究機構・特任助教
 研究者番号：10456353

研究成果の概要 (和文)：

充填スクッテルダイト化合物 $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0.45, 0.25, 1.0$)の純良単結晶を育成し、弾性定数 C_{11} の周波数依存性 (34 MHz～245 MHz) の精密測定を行った。 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0$) で観測される単一の超音波分散は希釈系に於いても観測され、Nd 濃度 x の増加に伴い徐々に高温側にシフトする結果が得られた。一方で、 $x = 0.45$ の試料では極低温 $T = 0.25$ K において弾性定数 C_{11} が極小をとる、これは Pr イオンが超伝導に寄与しているにも関わらず Nd イオンの結晶場基底状態の縮退が解けていること示す結果である。さらに、終端物質 $x = 1.0$ の $\text{NdOs}_4\text{Sb}_{12}$ について、強磁相内 ($2 \text{ T} \leq H \leq 10 \text{ T}$, $T \leq 1 \text{ K}$) の領域に於いて磁場に鈍感な弾性定数のソフト化が存在することを初めて明らかにした。これらの結果は $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ と同様に、 $\text{NdOs}_4\text{Sb}_{12}$ に於いてもオフセンタートンネリングが極低温で存在することを示しており、本系の重い電子状態の発現機構に縮退したオフセンター自由度が関与していることを強く示唆する。

研究成果の概要 (英文)：

Ultrasonic measurements on the Filled-Skutterudite compounds $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0.45, 0.25, 1.0$) have been performed. Frequency dependences of elastic constant C_{11} were investigated with longitudinal ultrasonic frequencies varying between 34 to 245 MHz on these samples. A characteristic ultrasonic dispersion, which had also been observed in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0$) at around 30 K, is also observed in the dilute systems and shifts gradually to higher temperature with increasing the Nd concentration x . On the other hand, the C_{11} of $x = 0.45$ sample shows softening and levels off feature at $T = 0.25$ K. This result implies that the Nd^{3+} ion's degenerate CEF ground state is split due to some order even in the Pr^{3+} ion's contribution to SC. In addition, a magnetically robust elastic softening of C_{11} was found in the end material $\text{NdOs}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 1.0$) under magnetic field $2 \text{ T} < H < 10 \text{ T}$ at low temperature $T < 1 \text{ K}$, which suggest a presence of the off-center tunneling as same as $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$ and $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$. Above results imply that an origin of the heavy-fermion state of $\text{NdOs}_4\text{Sb}_{12}$ could possibly be related to a degenerate quantum ground state due to the off-center degrees of freedom.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

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：強相関係、ラットリング、超音波、充填スクッテルダイト、カゴ状化合物

1. 研究開始当初の背景

充填スクッテルダイト化合物 RT_4X_{12} ($R =$ 希土類, $T = \text{Fe, Ru, Os}$, $X = \text{P, As, Sb}$)は、これまで文部科学省特定領域研究「充填スクッテルダイト構造に創出する新しい量子多電子状態の展開」によって精力的に研究が推進されてきた。その中で平成 16 年に後藤らによって Pr 化合物で初の重い電子系超伝導物質 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ におけるラットリングが観測されて以来、原子カゴに内包された希土類イオンの局所振動と、電子系との強相関によって生じる局所電荷ゆらぎをもたらすエキゾチックな物性が注目され、カゴ状化合物を対象に「ラットリング」をキーワードにした研究が華開いた。

原子のカゴの中で局所振動する希土類イオンと周囲の伝導電子との間に働く強い電子-フォノン相互作用は、カゴ中に非調和ポテンシャルを作り出す。その結果、オフセンター位置に電荷ゆらぎが生じ、希土類イオンはポテンシャルの対称性を反映した縮退量子状態を持つ。「ラットリング」とは、その縮退量子状態から熱励起によってポテンシャル障壁を飛び越し、準安定状態への遷移を経て再びオフセンター状態に戻る過程を指す。この熱活性運動は然るべき温度で超音波分散を引き起こす。その一方で、ポテンシャル障壁を量子力学的に透過するトンネリング運動も存在し、低温で弾性定数のソフト化を引き起こす。このように、超音波はラットリング・トンネリングを観測する絶好のプロブである。

$\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ は超伝導転移点 T_{SC} の直上でトンネリングに伴う弾性定数のソフト化を示し、 T_{SC} でそのソフト化が停止する。これは $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$ や $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$ などの BCS 型超伝導物質の T_{SC} において、ソフト化の停止が現れないことと対照的であり、スピン揺らぎに起因する超伝導のシナリオとも異なることから対称性を破る(Symmetry Breaking)局所電荷揺らぎに起因した新しい超伝導の可能性が指摘されている。一方、強磁性を示す $\text{NdOs}_4\text{Sb}_{12}$ において研究代表者の柳澤はラットリングに起因する 2 つの異なるエネルギースケールを持つ超音波分散を初めて観測した。(図 1) 両物質の重い電子状態にはラットリングを引き起こすオフセンター自由度が関与している可能性が高く、これらの混晶系 $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ を研究することでラットリング変数(ポテンシャル障壁の高さ、ケージ間相互作用)の濃度依存性を整理し、中間領域でカゴの中の希土類イオンが感じる非

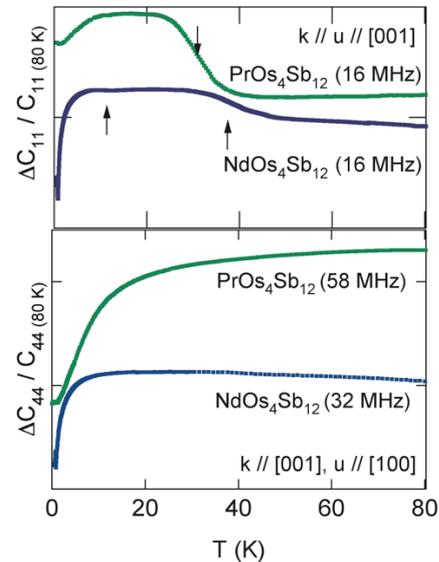


図 1 ROs_4Sb_{12} ($R = \text{Pr, Nd}$) の弾性定数 C_{11} , C_{44} の温度依存性

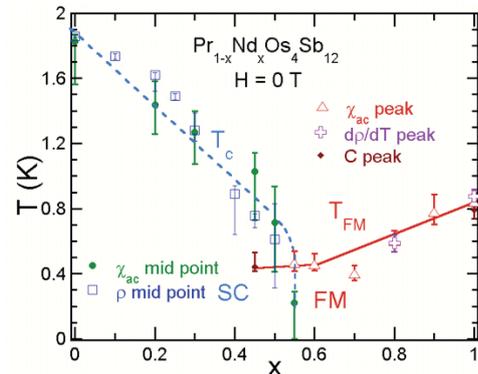


図 2 $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ の超伝導・強磁性転移温度 vs. x 相図 (業績「雑誌論文⑤」より)

調和ポテンシャルの変化を調べる。

予備実験として混晶系 $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ の基礎物性測定 (AC 帯磁率・比熱) を遂行した、その結果、 $0.45 \leq x \leq 0.55$ の範囲で磁気秩序と超伝導の競合を示唆する異常が出現していることがわかった。(図 2)

2. 研究の目的

本研究で磁性共存超伝導相近傍の量子臨界現象の弾性的性質を明らかにする。また、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0$) の T_{SC} において停止した弾性

定数のソフト化がNd濃度を増すことでのように変化するかを調べる。これにより電荷ゆらぎをともなうラットリング・トンネリングと、伝道電子との結合による電子-フォノン相互作用が媒介する重い電子と超伝導発現の機構解明を目指す。

3. 研究の方法

重い電子超伝導を示す $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ と強磁性物質 $\text{NdOs}_4\text{Sb}_{12}$ を母物質とする混晶系の $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ について、超音波による弾性定数および超音波吸収係数の精密測定を行う。

$\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ の単結晶作成と基礎物性評価は国際共同研究者のカリフォルニア大学教授 M. B. Maple, 大学院生 R. E. Baumbach, カリフォルニア州立大学助教授 P.-C. Ho らの協力のもと行なう。また、新潟大学工学部教授 武田直也の協力のもと、日本国内でも単結晶育成にも挑戦した。出来上がった試料の中で超音波実験に適する形状と大きさを持つ単結晶試料を抽出し新潟大学と北海道大学に輸送して、超音波測定を行なう。

超音波は、単結晶試料表面に接着した LiNbO_3 で発振し、検波には位相比較法を用いる。冷凍機は温度領域に応じて ^4He 冷凍機, ^3He 冷凍機, ^3He - ^4He 希釈冷凍機を組み合わせる。

4. 研究成果

(1) 混晶系 $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0.45$) の超伝導・強磁性の競合状態における弾性定数 C_{11} の温度変化

図3に $\text{Pr}_{0.55}\text{Nd}_{0.45}\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ の弾性定数 C_{11} の温度依存性を示す。希釈冷凍機を用いて 10 mK までの測定を行なった。挿入図は 10 K 以下の低温領域の拡大図である。(横軸は対数でとった) 弾性定数は 10 K 以下で結晶場効果による $1/T$ に比例したソフト化を示す。図中の実線(赤線)は $1/T$ のソフト化を解析したものであるが、0.25 K 付近で弾性定数はその温度依存性から外れ、一定値に収束している。AC 帯磁率と比熱測定から、 $x = 0.45$ の試料は超伝導転移 $T_{\text{SC}} = 0.76$ K を示すことがわかっており、弾性定数に現れた $T \sim 0.25$ K の異常は Pr イオンが超伝導に関与しているにもかかわらず、Nd イオンの結晶場基底状態の縮退が解けていることを強く示唆する。本研究結果と AC 帯磁率による強磁性の傾向から $T \sim 0.25$ K において超伝導と磁気秩序の共存が起きているらしいということが

複数のマクロ物性で検証された。

(2) 混晶系 $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 0.45$) のラットリングに伴う超音波分散

図3の弾性定数 C_{11} は 140 K から降温と共に増大し、上向き矢印で示した位置でラットリングに伴う2つの超音波分散を示している。

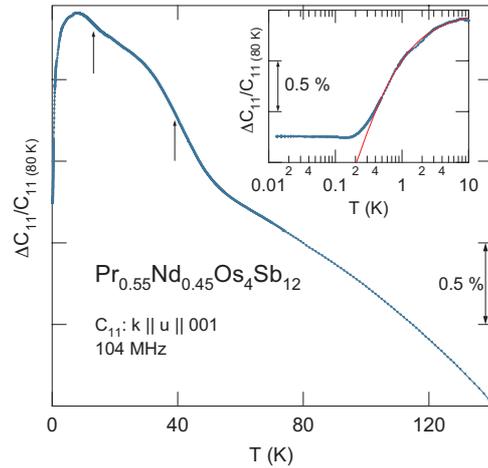


図3 $\text{Pr}_{0.55}\text{Nd}_{0.45}\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ の弾性定数 C_{11} の温度依存性 (挿入図は 10 K 以下の拡大図)

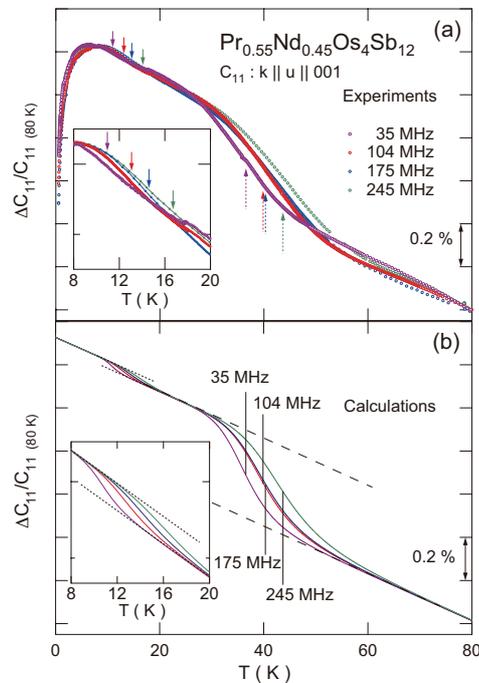


図4 (a) $\text{Pr}_{0.55}\text{Nd}_{0.45}\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ の弾性定数 C_{11} の周波数依存性. (b) 分散式を用いた計算曲線.

図4(a)に $\text{Pr}_{0.55}\text{Nd}_{0.45}\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ の弾性定数 C_{11} の周波数依存性を示す。低温側の 15 K 付近に観られる 2 つ目の超音波分散は終端物質の $\text{NdOs}_4\text{Sb}_{12}$ でも観測されており、これらは両終端物質 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ と $\text{NdOs}_4\text{Sb}_{12}$ で得られたラットリング変数 (活性エネルギー E , 特性緩和時間 t_0) の中間値を仮定することで説明できる。現象論による解析には以下の出バイ型の分散式を用いた。

$$C(\omega) = C_\infty + \frac{C_0 - C_\infty}{1 + (\omega\tau)^2}$$

ここで ω は超音波の角周波数, τ は緩和時間である. C_0 と C_∞ はそれぞれ弾性定数の低周波極限と高周波極限を表す. 緩和時間 τ の温度依存性は熱活性型 (アレニウス型) の温度変化,

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right)$$

に従う. E は活性エネルギー. τ_0 は特性時間であり, これらを解析変数として用いる。

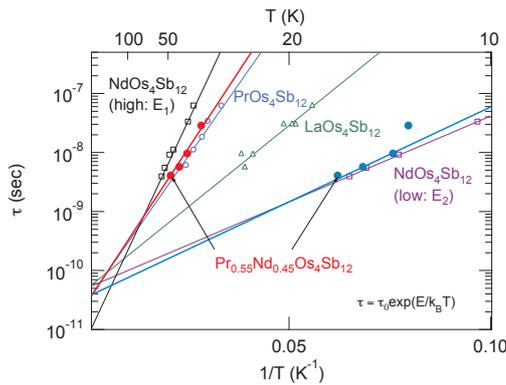


図5 $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) のラットリング変数のアレニウスプロット

表1 充填スクッテルダイト $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Pr}_{0.55}\text{Nd}_{0.45}, \text{Nd}$) の超音波実験から得られたラットリング変数

R	E_1 (K)	τ_1 (ps)	E_2 (K)	τ_2 (ps)
La*	127	50	-	-
Pr*	225	31	-	-
$\text{Pr}_{0.55}\text{Nd}_{0.45}$	240	29	74	36
Nd	337	7.5	67	51

* Y. Nemoto *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. 77 (Suppl. A) (2008) 153 より引用。

図5に充填スクッテルダイト $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) でこれまでに得られているラットリングパラメータのアレニウスプロットを示す。ここでは混晶系 ($x = 0.45$) の変数は両終端物質の中間値を仮定している。(表1)

最近, 新潟大の根本らにより報告された $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ の研究結果では混晶系においてそれぞれの内包希土類イオン同士の相互作用は非常に弱く, 内包イオンの質量と伝導電子との混成強度によって決まるラットリング変数でほぼ独立に振動していることを示唆する結果が得られている。この実験結果から類推し, それぞれの終端物質 ($\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{NdOs}_4\text{Sb}_{12}$) の変数を用い, 近接する二段の超音波分散を濃度比スケールした場合も実験結果を良い一致を見ることが解っている。

(3) $\text{NdOs}_4\text{Sb}_{12}$ の量子トンネリングに伴う極低温ソフト化

これまで $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ に於いて, 極低温で量子トンネリングに伴うソフト化が観測されている。同様のソフト化を終端物質 $\text{NdOs}_4\text{Sb}_{12}$ ($x = 1.0$) においても探索した。 $\text{NdOs}_4\text{Sb}_{12}$ は結晶場効果によるソフト化と

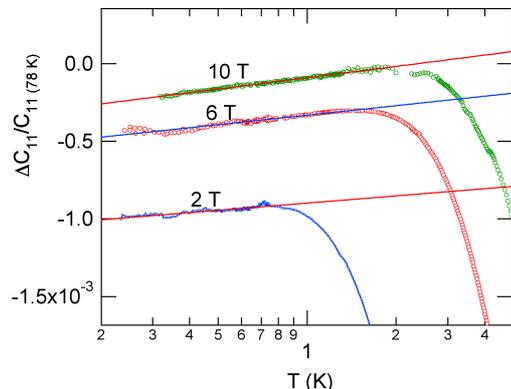
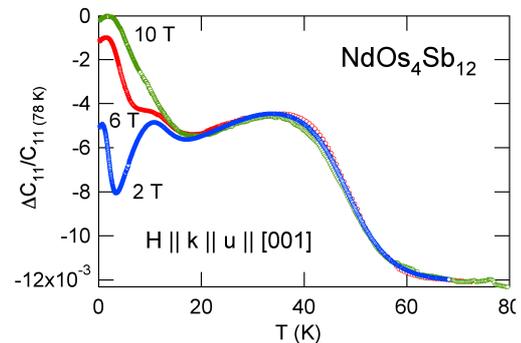


図6 (上) $\text{NdOs}_4\text{Sb}_{12}$ の弾性定数 C_{11} の磁場中の温度変化と, (下) 5 K 以下の極低温ソフト化の拡大図 (横軸は対数軸)。

$T_{FM} = 0.9$ Kにおける強磁性転移に伴う弾性異常を示す。磁場を印加することで磁場に鈍感なソフト化の成分の分離を試みた。図6にNdOs₄Sb₁₂の磁場中における弾性定数 C_{11} の温度依存性を示す。10 Tの強磁場下においても減衰しない1/Tに比例する弾性ソフト化が存在する。この磁場領域では結晶場の縮退は解けているため、このソフト化はトンネリングに起因するものであると結論した。本研究結果は縮退したオフセンター自由度が極低温で存在することを示しており、本系の重い電子状態の発現機構にオフセンタートンネリングが関与していることを強く示唆する。

まとめと展望

近年、カゴ状構造を持つ物質群に於ける新たな重い電子状態の形成機構として「位置の自由度による多チャンネル近藤効果」が注目されている。位置の自由度とは本研究に於けるオフセンター自由度を指している。ラットリング探索の次なるモチベーションはそういったオフセンター自由度が、風変わりな性質としてマクロ物性に顔を出している系を探し、その性質を明らかにすることである。

本研究は超音波を用いた弾性の観点から充填スクッテルダイトROs₄Sb₁₂ (R = La, Pr, Nd)が極低温で縮退したオフセンター自由度を持つことを明らかにした。これは上述のラットリング研究の走査線上における重要な実験結果であり、当該研究コミュニティにインパクトを与えたと考える。今後は他のカゴ状化合物を対象に同様の実験を行い、ラットリングの傍証を集め、オフセンター自由度がもたらす新規物性の可能性を探求していきたい。

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5件)

① Tatsuya Yanagisawa, Hitoshi Saito, Taichi Mayama, Hiroyuki Hidaka, Makoto Yokoyama and Hiroshi Amitsuka, “Elastic constants of U(Ru_{1-x}Rh_x)₂Si₂” J. Phys.: Conf. Ser. **200** (2010) pp. 012236(1-5), 査読有。

② Tatsuya Yanagisawa, Taichi Mayama, Hiroyuki Hidaka, Hiroshi Amitsuka, Akio Yamguchi, Koji Araki, Yuichi Nemoto, Terutaka Goto, Naoya Takeda, Pei-Chun

Ho and M. Brian Maple, “Ultrasonic investigation of off-center rattling in Pr_{0.55}Nd_{0.45}Os₄Sb₁₂” Physica B **404** (2009) pp. 3235-3237, 査読有。

③ Terutaka Goto, Tomoyuki Watanabe, Seiji Tsuduku, Haruki Kobayashi, Yuichi Nemoto, Tatsuya Yanagisawa, Mitsuhiro Akatsu, Genki Ano, Osamu Suzuki, Naoya Takeda, Andreas Dönni, and Hideaki Kitazawa, “Quadrupole Ordering in Clathrate Compound Ce₃Pd₂₀Si₆” J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) pp. 024716 (1-9), 査読有。

④ Tatsuya Yanagisawa, Pei-Chun Ho, William M. Yuhasz, M. Brian Maple, Yuri Yasumoto, Hiromu Watanabe, Yuichi Nemoto and Terutaka Goto, “Ultrasonic investigation of the off-center rattling in the filled skutterudite compound Nd Os₄Sb₁₂” J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) pp. 074607(1-5), 査読有。

⑤ Pei-Chun Ho, Tatsuya Yanagisawa, Nicholas P. Butch, William M. Yuhasz, Columbine C. Robinson, Alex. A. Dooraghi and M. Brian Maple, “A comparison of the normal and superconducting state properties of Pr(Os_{1-x}Ru_x)₄Sb₁₂ and Pr_{1-x}Nd_xOs₄Sb₁₂” Physica B **403** (2008) pp. 1038-1040, 査読有。

〔学会発表〕(計6件)

① 柳澤 達也 他
「充填スクッテルダイト LaRu₄As₁₂の超音波測定」日本物理学会第65回年次大会, 2010年3月21日, 岡山大学津島キャンパス。

② 柳澤 達也 他
「Pr_{1-x}Nd_xOs₄Sb₁₂におけるラットリングの超音波測定」日本物理学会2009年秋季大会, 2009年9月26日, 熊本大学黒髪キャンパス。

③ Tatsuya Yanagisawa et al.
“Novel magnetism and superconductivity on filled skutterudite compounds which possess rattling” International symposium for young scientists on physics of strongly correlated electrons, 2009年8月26日, 北海道大学

遠友学舎.

④ Tatsuya Yanagisawa et al.
“Elastic constants of $U(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$ ”
International Conference of Magnetism,
2009年7月28日, Karlsruhe, Germany.

⑤ 柳澤達也 他
「充填スクッテルダイト $Pr_{1-x}Nd_xOs_4Sb_{12}$ の超音波分散」
日本物理学会 2008 年秋季大会, 2008 年 9 月 20 日~23 日, 岩手大学.

⑥ Tatsuya Yanagisawa et al.
“ Ultrasonic investigation of off-center rattling in $Pr_{0.55}Nd_{0.45}Os_4Sb_{12}$ ”
International Conference on Strongly Correlated Electron System, 2008 年 8 月 19 日, ブジオス・ブラジル.

[その他]

ホームページ

<http://www.cris.hokudai.ac.jp/yanagisawa>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柳澤 達也 (YANAGISAWA TATSUYA)
北海道大学・創成研究機構・特任助教
研究者番号：10456353

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

後藤 輝孝 (GOTO TERUTAKA)
新潟大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号：60134053

武田 直也 (TAKEDA NAOYA)
新潟大学・工学部・教授
研究者番号：80242171

根本 祐一 (NEMOTO YUICHI)
新潟大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号：10303174

(4) 海外研究協力者

M. Brian Maple
カリフォルニア大学サンディエゴ校・物理

学科・教授

Ryan E. Baumbach
カリフォルニア大学サンディエゴ校・物理
学科・博士研究員

Pei-Chun Ho
カリフォルニア州立大学フレズノ校・物理
学科・准教授

以上.