

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 1日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21540339

研究課題名（和文） カゴ状結晶の原子充填効果と微視的電子状態との関係

研究課題名（英文） Relationship between the filling effect of the rare earth and the microscopic electronic states in caged structure compounds

研究代表者

真岸 孝一（MAGISHI KOICHI）

徳島大学・大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部・准教授

研究者番号：00304501

研究成果の概要（和文）：本研究では、カゴ状結晶におけるゲスト原子の役割に注目し、原子充填効果と微視的電子状態との関係及びその物性への影響について調べた。その結果、高圧下で合成した充填スクッテルダイト化合物(La,Ce)Fe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>では、常圧下合成の試料に比べて希土類サイトの充填率が増加することにより、LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>では強磁性量子臨界点に近づくこと、及びCeFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>ではCeの4f電子と伝導電子との混成効果が強まることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We have investigated the relationship between the filling effect of the rare earth and the microscopic electronic states in caged structure compounds, and obtained the results that the system approaches to the ferromagnetic instability in LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, and that the hybridization between 4f and conduction electrons is enhanced in CeFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> with increasing the filling fraction by the synthesis under high pressure.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	400,000	120,000	520,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：磁気共鳴・強相関係・磁性・超伝導・低温

## 1. 研究開始当初の背景

(1) フラーレン・パイロクロア・クラスレートなど、カゴ状構造を有する金属間化合物の特異な機能性について、基礎物理的な側面だけでなく、大きな熱電特性などの応用面にも非常に注目が集まっていた。

(2) 充填スクッテルダイト型構造を持つ希土類化合物、特にPr系化合物において、f電子と伝導電子との間の強い混成効果により、重い電子系超伝導や多極子秩序などの特異な物性が出現することが報告された。

(3) Sbで形成される二十面体の大きなカゴを有する充填スクッテルダイト化合物RFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>（R：希土類）は、常圧下で育成するとRイオンが100%充填されず、良質な試料の合成は非常に困難であったが、高温高圧下で試料作成するなど、合成条件を変えることによって高充填率の試料作成に成功した。また、ゲスト原子の充填効果の物性への影響が報告されるなど、カゴ状結晶におけるゲスト原子の充填率が物性において本質的に重要であり、その微視的電子状態との関係解明の重要性が示唆された。

## 2. 研究の目的

(1) 熱電材料の候補物質と考えられ、多彩な物性を示す充填スクッテルダイト化合物のカゴ状格子内でのゲスト原子の役割に注目し、原子充填効果と微視的電子状態との関係及びその物性への影響を明らかにする。

(2) カゴ状結晶の特異物性の基礎物理的な理解だけでなく、新機能性の可能性について探索する。

## 3. 研究の方法

(1) カゴ状格子内の原子充填率の異なる試料を合成するため、常圧下及び高压下で試料を育成して、充填率と物性との関係を探る。常圧下の試料合成は、フラックス法を用いる。一方、高温高压下で試料合成することにより高密度・高配位構造を安定化することができ、ゲスト原子をより充填することができる。

(2) ゲスト原子充填率の違いにより物性が著しく異なる  $RFe_4Sb_{12}$  を中心に、カゴ状格子内の原子充填率が異なる試料を用い、微視的電子状態の特徴について比較し、その物性との関係について考察する。

(3) 研究手段として、物質を微視的観点から調べる際の強力なプローブである核磁気共鳴(NMR)法を用い、局所的電子状態の特徴についての知見を得て、カゴ状格子内のゲスト原子の充填による特異物性の起源に関する情報や物性との関係についての情報を得る。また、サイト選択性という利点を生かして、注目する原子核近傍の局所的な情報を得る。動的物性について、核スピン-格子緩和時間( $T_1$ )や核スピン-スピン緩和時間( $T_2$ )の測定から、系の磁気励起などの情報を得る。

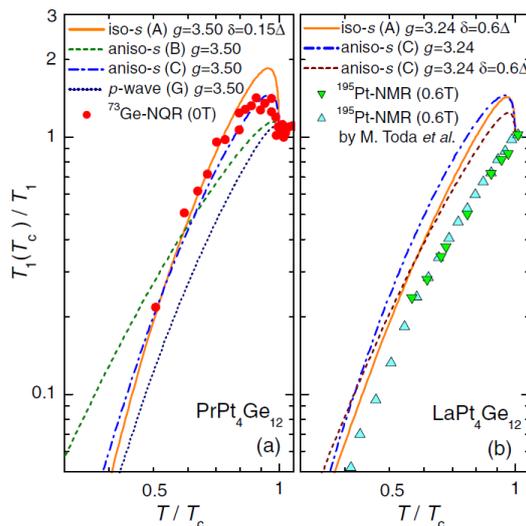


図 1. (La, Pr)Pt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub> の  $1/T_1$  の温度変化

## 4. 研究成果

(1) MPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub> (M=Sr, Ba, La, Pr)の電子状態: MPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub>は、Geのカゴ状格子を有し、低温で超伝導転移を示すことが報告された。また、比熱測定から、LaPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub>やPrPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub>においてラットリングや強結合超伝導が示唆された。本研究では、[Pt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub>]-cage系のラットリングに注目し、内包イオンのラットリングが物性に及ぼす影響を調べた。特に、比熱測定でラットリングや強結合超伝導が示唆されていない(Sr, Ba)Pt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub>との比較から、ラットリングと超伝導との関係について調べた。

### ① ラットリングと超伝導との関係:

図1に、(La, Pr)Pt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub>の<sup>73</sup>Geの核四重極共鳴(NQR)法による $1/T_1$ の温度変化を示す。LaPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub>では $T_c$ 直下のコヒーレンスピークが抑制されており、ラットリングによる強いダンピング効果に起因していることを示唆した。一方、PrPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub>ではコヒーレンスピークが観測され、ダンピング効果があまり効いていないことを示唆した。その振舞いは、点状ノードを持つ異方的s波超伝導モデルで説明でき、その超伝導機構の詳細は今後の興味深い問題である。また、 $T_c$ のあまり変わらないこれらの結果から、この系の超伝導機構へのラットリングの寄与はあまり大きくはないことを示した。

### ② 転移温度 $T_c$ と状態密度との関係:

図2に、MPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub>の転移温度 $T_c$ と<sup>195</sup>Pt-NMR及び<sup>73</sup>Ge-NQR測定から評価したフェルミ準位付近の状態密度との関係について示す。LaPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub>及びPrPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub>の高い $T_c$ は、おおむねフェルミ準位付近の大きい状態密度に起因していることを明らかにした。また、BCS理論から評価される状態密度に比べて大きく、強結合超伝導の影響を示唆した。

(この結果について、論文④⑤⑥⑦で報告)

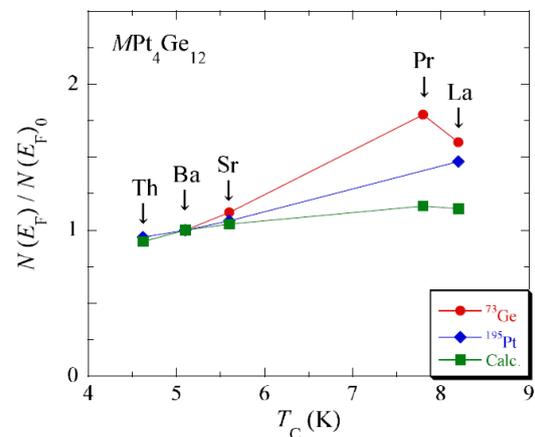


図 2. 転移温度  $T_c$  と状態密度との関係

(2) 高压合成  $RFe_4Sb_{12}$  ( $R=La, Ce$ ) の電子状態：  
 $RFe_4Sb_{12}$  は、常圧下で育成すると R イオンが 100 % は充填されないが、高温高压下で育成することで高充填率の試料作成に成功した。本研究では、高压下合成法により内包イオンサイトの充填率を高めた  $RFe_4Sb_{12}$  ( $R=La, Ce$ ) について Sb 核の NQR 測定を行い、常圧下合成試料の微視的電子状態との違いについて考察した。

①  $^{121,123}Sb$ -NQR スペクトル：

高压下合成 (HP) 試料では常圧下合成 (AP) 試料に比べてスペクトル幅が非常に鋭く、充填率の向上によって微視的電子状態がより均一になることを明らかにした。また、NQR 周波数の温度変化は、高温では格子の熱膨張による変化を示すが、低温ではその振る舞いからずれ、ほぼ温度変化しない。電場勾配の非対称性パラメータの温度変化は、 $LaFe_4Sb_{12}$  では非常に小さいのに対し、 $CeFe_4Sb_{12}$  では大きく温度変化する。

②  $LaFe_4Sb_{12}$ -HP の微視的電子状態：

$LaFe_4Sb_{12}$  の電気抵抗率は、HP 試料及び AP 試料ともに金属的電気伝導性を示し、充填率の増加による顕著な変化は見られない。図3に  $LaFe_4Sb_{12}$  の  $1/T_1 T$  の温度変化を示す。挿入図から、 $1/T_1$  の同位体比が各々の原子核の磁気回転比の 2 乗の比になっており、磁氣的緩和が支配的であることが分かる。また、 $1/T_1 T$  の温度依存性はキュリーワイス的で、強磁性スピンゆらぎが低温で増大している。ワイス温度  $\theta$  は AP 試料に比べ、HP 試料では小さくなっており、充填率の増加によって系が強磁性量子臨界点に近づいていることを示した。この振る舞いは、リジッドバンドモデルでは説明ができず、強磁性スピンゆらぎの影響が強いことを示唆した。

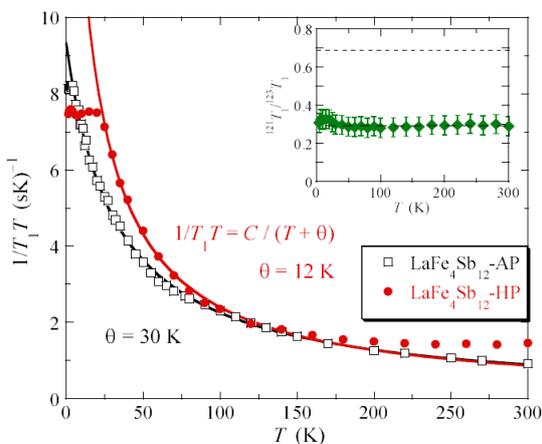


図 3.  $LaFe_4Sb_{12}$  の  $1/T_1 T$  の温度変化

③  $CeFe_4Sb_{12}$ -HP の微視的電子状態：

$CeFe_4Sb_{12}$  は、Ce サイトの充填率の増加により、電気抵抗率の温度変化が著しく変化し、AP 試料では低温まで金属的電気伝導を示すのに対して、HP 試料では低温で半導体的に増大することを示した。この振る舞いは、 $LaFe_4Sb_{12}$  の場合と非常に対照的であり、Ce の 4f 電子に起因していると考えられる。

図 4 に、 $CeFe_4Sb_{12}$ -HP 及び AP の  $1/T_1$  のアレニウスプロットを示す。Ce の 4f 電子と伝導電子との混成効果により磁気励起に混成ギャップが生じ、100 K 以上の高温領域において、 $1/T_1$  は指数関数的な温度変化  $1/T_1 = A \exp(-\Delta/k_B T)$  を示す。その温度依存性から評価した混成ギャップの大きさは、HP 試料及び AP 試料について、それぞれ  $\Delta/k_B = 270$  K 及び 190 K と評価され、HP 試料では AP 試料に比べて大きくなっている。この結果から、Ce サイトの充填率の増加に伴い、Ce の 4f 電子と伝導電子との混成効果が強くなり、低温での電気抵抗率が半導体的に振る舞うことを示した。この振る舞いは、圧力下で 4f 電子と伝導電子の混成効果が増強され、金属から半導体に転移する  $CeRu_4Sb_{12}$  の結果に似ている。

また、 $1/T_2$  の温度変化は 22 K 付近にピークを持ち、内包イオンのラットリングに関係した Sb サイトの電荷ゆらぎの臨界現象が観測され、低温でスペクトル幅が増大することを示した。

(これらの結果については、現在投稿中)

今後の展開としては、現在研究を行っている非充填型スキテルダイト  $CoSb_3$  と充填型  $R_xCo_4Sb_{12}$  ( $R=La, Pr, Sn$ ) との微視的電子状態の比較から、同一の母格子 [ $Co_4Sb_{12}$ ] に対するゲスト原子充填効果の詳細について、引き続き明らかにする予定である。

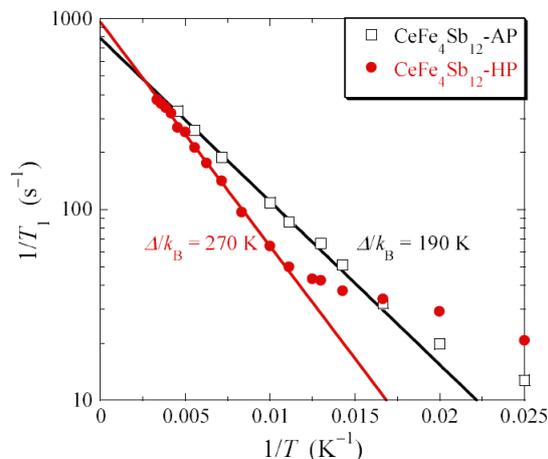


図 4.  $CeFe_4Sb_{12}$  の  $1/T_1$  のアレニウスプロット

(3) (La, Ce)O<sub>s</sub>P<sub>12</sub>の電子状態：  
CeO<sub>s</sub>P<sub>12</sub>は、高圧下合成試料において半導体的な振る舞いを示すことが報告されている。最近、Snフラックス法により、単結晶試料の合成に成功した。その電気抵抗率の振る舞いは、高温では金属的な正の温度係数を持ち、低温では半導体的な振る舞いを示す。本研究では、<sup>31</sup>P核のNMR測定により、RO<sub>s</sub>P<sub>12</sub> (R=La, Ce)の高圧下合成(HP)試料及び単結晶(SC)試料の電子状態を比較し、電気抵抗率の振る舞いの違いの原因等について考察した。

- ① RO<sub>s</sub>P<sub>12</sub>の<sup>31</sup>P-NMRスペクトル：  
SC試料のNMRスペクトル線幅は、HP試料のものに比べて非常に鋭く、また低温での線幅の増大も小さいことから、SC試料では常磁性不純物による影響がHP試料に比べて小さいことを示した。
- ② RO<sub>s</sub>P<sub>12</sub>の1/T<sub>1</sub>：  
図5に、RO<sub>s</sub>P<sub>12</sub>の1/T<sub>1</sub>の温度変化を示す。LaO<sub>s</sub>P<sub>12</sub>の場合、1/T<sub>1</sub>は通常金属的な振る舞いを示す。またHP試料及びSC試料の振る舞いについて、顕著な違いは見られない。一方、CeO<sub>s</sub>P<sub>12</sub>の場合、150 K以下の低温領域では、SC試料で1/T<sub>1</sub>の値が小さいが、温度に依存しない1/T<sub>1</sub>など、低温での振る舞いは常磁性不純物による影響と考えられる。また、挿入図の高温領域での1/T<sub>1</sub>のアレニウスプロットから分かるように、エネルギーギャップの大きさに顕著な違いはなく、Ceの充填率の影響など電子状態に大きな差異はない。したがって、電気抵抗率の振る舞いの大きな違いの原因は、Ceの充填率の違いによるものでなく、結晶性や微量の不純物によるものと考えられる。

(これらの結果については、論文①で報告)

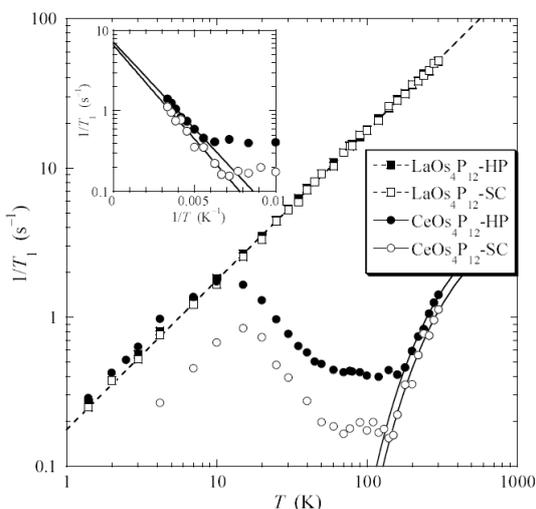


図5. RO<sub>s</sub>P<sub>12</sub>(R=La, Ce)の1/T<sub>1</sub>の温度変化

## 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 K. Magishi, H. Sugawara, T. Saito, K. Koyama, <sup>31</sup>P NMR Study of Filled Skutterudite CeO<sub>s</sub>P<sub>12</sub>, Journal of Physics : Conference Series, 査読有, 2012, 掲載決定済
- ② K. Magishi, T. Saito, K. Koyama, N. Matsumoto, S. Nagata, NMR Study of Layered Transition Metal Ditungstenide (Ir,Pt)Te<sub>2</sub>, Journal of Physics : Conference Series, 査読有, 2012, 掲載決定済
- ③ K. Koyama, R. Nakashima, K. Magishi, T. Saito, T. Shima, R. Hagiwara, Superconducting behaviors in reduction-treated mixtures of fine Pr124 and Pr123 ceramics, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, Vol.320, 2011, pp. 012077-1-6. DOI:10.1088/1742-6596/320/1/012077
- ④ K. Magishi, H. Sugawara, T. Saito, K. Koyama, F. Kanetake, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K.M. Itoh, E.E. Haller, <sup>73</sup>Ge-NQR study of superconducting skutterudites MPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub> (M = Sr, Ba), Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, Vol.80, 2011, pp. SA028-1-3. DOI:10.1143/JPSJS.80SA.SA028
- ⑤ K. Magishi, H. Sugawara, N. Ohta, T. Saito, K. Koyama, NMR Study of Filled Skutterudite Superconductors MPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub> (M = Sr, Ba), Physica C, 査読有, Vol. 470, 2010, pp. S552-553. DOI:10.1016/j.physc.2009.11.078
- ⑥ F. Kanetake, H. Mukuda, Y. Kitaoka, H. Sugawara, K. Magishi, K.M. Itoh, Eugene E. Haller, Superconducting State of Filled Skutterudite RPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub> (R = La, Pr): <sup>73</sup>Ge-NQR Studies, Physica C, 査読有, Vol.470, 2010, pp. S703-704. DOI:10.1016/j.physc.2009.11.127
- ⑦ F. Kanetake, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Magishi, H. Sugawara, K.M. Itoh, Eugene E. Haller, Superconducting Characteristics of Filled - Skutterudites LaPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub> and PrPt<sub>4</sub>Ge<sub>12</sub> :

$^{73}\text{Ge}$ -NQR/NMR Studies, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, Vol. 79, No. 6, 2010, pp. 063702-1-4. DOI:10.1143/JPSJ.79.063702

- ⑧ K. Magishi, K. Nagata, Y. Iwahashi, H. Sugawara, T. Saito, K. Koyama, NMR Study of Filled Skutterudite  $\text{NdOs}_4\text{P}_{12}$ , Journal of Physics: Conference Series, 査読有, Vol. 200, 2010, pp. 012110-1-4. DOI:10.1088/1742-6596/200/1/01211

[学会発表] (計 20 件)

- ① 真岸孝一, 高橋将央, 斉藤隆仁, 小山晋之, 菅原仁, 斉藤隆志, 龍岡翔, 田中謙弥, 佐藤英行, 高压合成  $(\text{La}, \text{Ce})\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  の Sb-NQR II, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012. 3. 25, 関西学院大学上ヶ原キャンパス (西宮市)
- ② 真岸孝一, 高橋将央, 斉藤隆仁, 小山晋之, 菅原仁, 斉藤隆志, 龍岡翔, 田中謙弥, 佐藤英行, 高压合成  $(\text{La}, \text{Ce})\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  の Sb-NQR, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011. 9. 23, 富山大学五福キャンパス (富山市)
- ③ K. Magishi, H. Sugawara, T. Saito, K. Koyama,  $^{31}\text{P}$  NMR Study of Filled Skutterudite  $\text{CeOs}_4\text{P}_{12}$ , International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 2011. 8. 31, ケンブリッジ大学 (連合王国ケンブリッジ)
- ④ 真岸孝一, 菅原仁, 高橋将央, 斉藤隆仁, 小山晋之, 斉藤隆志, 龍岡翔, 田中謙弥, 佐藤英行, 高压合成  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  の Sb-NQR, 新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」第 3 回研究会, 2011. 6. 24, 東京大学物性研究所 (柏市)
- ⑤ 真岸孝一, 菅原仁, 斉藤隆仁, 小山晋之, 金武史弥, 椋田秀和, 北岡良雄, 伊藤公平, E. E. Haller,  $\text{MPt}_4\text{Ge}_{12}$  (M = Sr, Ba, La, Pr) の  $^{73}\text{Ge}$ -NQR, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010. 9. 23, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス (堺市)
- ⑥ K. Magishi, H. Sugawara, T. Saito, K. Koyama, F. Kanetake, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. M. Itoh, E. E. Haller,  $^{73}\text{Ge}$  NQR study of superconducting skutterudites  $\text{MPt}_4\text{Ge}_{12}$  (M = Sr, Ba), International Conference on Heavy Electrons 2010, 2010. 9. 18, 首都大学東京南大沢キャンパス (八王子市)

- ⑦ 真岸孝一, 永田聖仁, 菅原仁, 斉藤隆仁, 小山晋之,  $\text{NdOs}_4\text{P}_{12}$  の NMR II, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009. 9. 25, 熊本大学黒髪キャンパス (熊本市)

- ⑧ K. Magishi, H. Sugawara, N. Ohta, T. Saito, K. Koyama, NMR Study of Filled Skutterudite Superconductors  $\text{MPt}_4\text{Ge}_{12}$  (M = Sr, Ba), 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity, 2009. 9. 8, 京王プラザホテル (東京都新宿区)

- ⑨ 真岸孝一, 菅原仁, 太田尚志, 斉藤隆仁, 小山晋之,  $\text{MPt}_4\text{Ge}_{12}$  (M = Sr, Ba, La) の NMR, 新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」第 2 回研究会, 2009. 8. 18, 広島大学東広島キャンパス (東広島市)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

真岸 孝一 (MAGISHI KOICHI)  
徳島大学・大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部・准教授  
研究者番号：00304501

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし