

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 14日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23740250

研究課題名（和文） 5f 電子系化合物の四極子応答の静水圧効果

研究課題名（英文） Hydrostatic Pressure Effect of Quadrupole Response in the 5f-electron systems

研究代表者

柳澤 達也（YANAGISAWA TATSUYA）

北海道大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：10456353

研究成果の概要（和文）：

URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の未解明の秩序相「隠れた秩序」の候補として近年提案されている多極子秩序モデルを検証する為にドレスデン強磁場センターに於いて最大磁場 68.7 T のロングパルス磁場を用いた URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の弾性定数(C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>)/2 モードの超音波測定を行った。その結果、URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の弱磁場・低温領域ではΓ<sub>3</sub>対称性の格子不安定性を伴った c-f 混成による重い電子状態が形成されており、高磁場領域ではその混成が切れ、同時に格子不安定性も消失していることがわかった。

研究成果の概要（英文）：

We have performed ultrasonic measurements of elastic constant (C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>)/2 on URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> by using long-pulsed magnetic field up to 68.7 T at Dresden High Magnetic-field Laboratory in order to investigate the multipole ordering models which has recently been proposed to explain the unknown 'hidden order' parameter of this compound. The present results show that the c-f hybridized heavy-electron state of this compound accompanies Γ<sub>3</sub>-lattice instability, and also suggest that the both hybridization and the lattice instability disappears at high magnetic field region.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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：重い電子系, 隠れた秩序, 超音波測定, 弾性定数, 四極子感受率, アクチノイド,

国際研究者交流：ドイツ・米国

### 1. 研究開始当初の背景

URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>は17.5 Kで未解明の低温秩序相「隠れた秩序 (HO: Hidden Order)」を示すが、その秩序変数は当該研究分野において四半世紀もの間、謎として残っている。更に低温の1.4 Kで本系が示す非従来型の超伝導の発現機構もまだ解っていない。本物質の研究の初期段階で、隠れた秩序を解明するための鍵

と考えられていた HO 相内に現れる微弱反強磁性は「非本質的な起源」であることが現在判明している。その起源とは試料内に存在する微少欠陥（残留歪み）が生む圧力分布であり、～1 GPa の静水圧下に存在する反強磁性相が常圧下に於いてもわずかな体積分率で誘起されていることが原因である。我々は本研究開始当初にハイブリッドピストンシリンドラセルに同軸管を導入した静水圧下の弾性

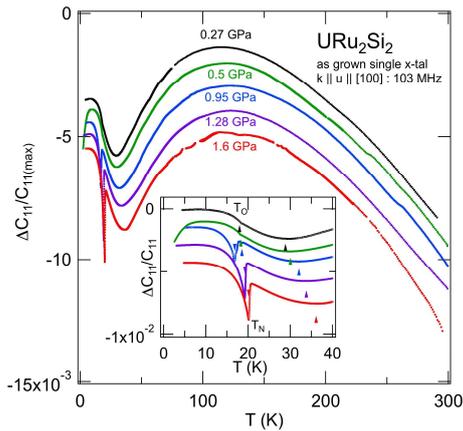


図1 静水圧力下における  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  の超音波測定で得られた弾性定数  $C_{11}$  の温度依存性

定数測定に挑戦し、 $P \leq 1.6 \text{ GPa}$ ,  $2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$  の圧力・温度範囲において 103 MHz の高周波超音波を用いた測定に初めて成功した。(図1) その結果、弾性定数  $C_{11}$  は圧力誘起反強磁性相境界で、隠れた秩序の相境界と比較して大きな弾性異常を示し、120 K 付近から続く低温ソフト化は 1.6 GPa においても存在しつづけることが判った。この弾性定数  $C_{11}$  のソフト化の起源については未だ良く解っておらず、超音波を用いた本物質の先行研究である Lüthi らの報告によると、強い c-f 混成効果の影響が Grüneisen の関係式によって格子系 (バルクモジュラス:  $C_B$ ) の変化として現れる Kondo Volume Collapse が原因であるとされている。その後、桑原らにより弾性定数  $(C_{11}-C_{12})/2$  でソフト化が観測されており、局在 5f 電子の結晶場模型を用いた説明が試みられている。一方、遍歴電子描像からそのソフト化を理解すると  $\Gamma_3$  対称性の格子不安定性 (即ち、orthorhombic 型に結晶格子が歪み易い状態) が本物質の低温の重い電子状態で増強されていることを示唆している。

ここで、弾性定数  $C_{11}$  は  $C_{11} = C_B - C_U - 2C_{13} + (C_{11} - C_{12})/2$  と書き換えられる。 $C_{11}$  は  $C_B$  と  $(C_{11} - C_{12})/2$  の両方の寄与を含むため、どちらのソフト化が支配的で、かつそれらのソフト化の起源が隠れた秩序とどのような関係にあるのかが未解明の点であった。

上述の通り、 $(C_{11} - C_{12})/2$  モードに現れるソフト化の起源は局在電子描像からは U-5f 電子の結晶場が考えられる。即ち  $\Gamma_3$  型の歪み場と結合する電気四極子  $O_2^2$  もしくは高次多極子モーメントの自由度を電子系が有することを意味する。一方、遍歴電子描像では、バンドヤーンテラー効果、即ち混成バンドを持つ軌道成分の揺らぎに伴う格子不安定性がその起源と考えられる。

## 2. 研究の目的

重い電子系の典型物質  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  の隠れた秩序相の弾性特性を静水圧下・強磁場下において調べ、さらに Th 置換・Rh 希釈による化学的置換・圧力効果等と比較し、本系が有する  $\Gamma_3$  格子不安定性と隠れた秩序の関係を明らかにする。

## 3. 研究の方法

純良単結晶試料を育成・成形し、北海道大学で新たに立ち上げた位相比較法超音波測定装置を用いて高周波 ( $f \geq 100 \text{ MHz}$ ) の弾性定数測定を行う。

高磁場下における弾性応答は、ドレスデン強磁場センターのパルス磁場を用いて最大 67.8 T までの磁場変化を行う。

## 4. 研究成果

(1) 弾性定数は電子系の応答に加え、バックグラウンドとして音響フォノンの温度依存性 (非調和振動の効果) を含むため、これらのソフト化の起源を議論するには適切なバックグラウンドを見積もる必要がある。これを検証するために先ず参照物質  $\text{ThRu}_2\text{Si}_2$  の弾性定数を測定し (図2), それを  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  の弾性定数と比較し、擬似的に格子・フォノンの寄与を差し引く事により、5f 電子の弾性定数への寄与を浮き彫りにすることができる。その結果、 $\text{URu}_2\text{Si}_2$  における  $\Gamma_3$  対称性の歪み場に対応する弾性定数  $(C_{11}-C_{12})/2$  のソフト化はフォノン起源ではなく 5f 電子に由来すると結論できる。

(2) 先述の静水圧効果と並行して、Rh 希釈による化学的圧力効果により重い電子系

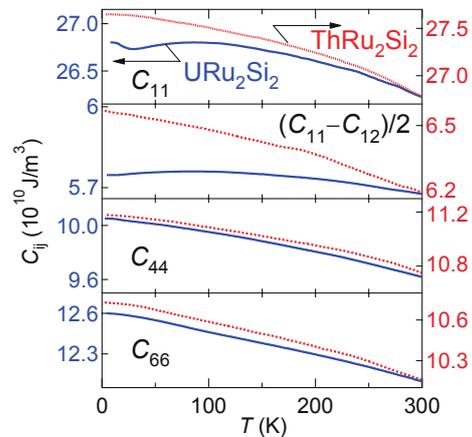


図2  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  と  $\text{ThRu}_2\text{Si}_2$  の弾性定数の温度依存性

URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の隠れた秩序相と、Rh 希積によって誘起される反強磁性秩序相における弾性応答を調べた。Rh 希積系の U(Ru<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (x = 0, 0.02, 0.07) 単結晶試料を研磨し、高分解能超音波測定 (測定周波数 f ≤ 175MHz) を行った結果、反強磁性相での横波弾性定数 C<sub>44</sub>, C<sub>66</sub>, (C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>)/2 の変化量が縦波弾性定数 C<sub>11</sub> に比べてそれぞれ 1/60, 1/500, 1/20 程度であることがわかった。(図3) これらの横波モードに対応する自発歪みは反強磁性転移前後で生じておらず、10E-5 の精度内で

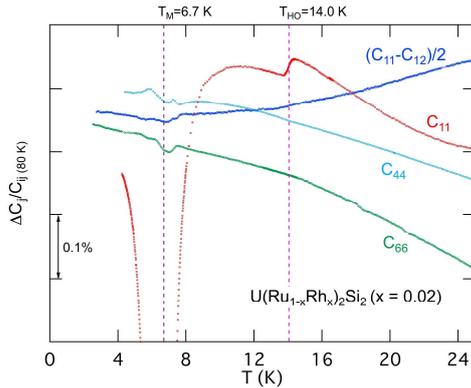


図3 U(Ru<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (x = 0.02) の弾性定数 C<sub>11</sub>, C<sub>44</sub>, C<sub>66</sub>, (C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>)/2 の温度依存性

Rh ドープ系の結晶格子の対称性は正方晶を保っていると結論できる。

(3) 一方、2010年に播磨らによって、隠れた秩序変数の候補として多極子秩序モデル(xy型反強電気四極子秩序)が提案され、本研究開始直後に楠瀬らによってさらに高次のxy(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)型反強電気十六極子秩序モデルが理論提案された。その検証作業は様々な実験手法で続けられ、本研究の遂行中にも網塚らによって共鳴X線散乱実験が行われ、反強電気四極子モーメントの観測が試されたが、いまのところ実験精度内でそれらの証拠は見つかっていない。

多極子秩序モデルが発表されたことを鑑み、それらを超音波実験で検証する為には等方的に圧力を加える静水圧下実験よりも、強磁場下で弾性定数の磁場方向依存性を測定する方に優先順位があると研究代表者は考え、隠れた秩序相において H || [100] と H || [110] に磁場を印加した場合の弾性定数 (C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>)/2, C<sub>66</sub> の温度、磁場変化を予備実験で測定し、両者を比較した。その結果、10E-5 の精度内では磁場を回転しても有意な差は観測されなかったため、少なくとも H ≤ 8 T の c 面内磁場中弾性定数測定では誘起四極子による応答は実験精度内では現れないと結論した。(図略)

(4) 上記実験結果を解析し四極子-格子結合定数を見積もった結果、楠瀬らの反強十六極子秩序モデルを仮定した場合、結晶場と誘起四極子モーメントの寄与が非常に小さく、観測精度にかからないと判断されたため、現在の超音波測定の精度で検出するためには、さらなる高磁場下においてそれらの効果を増大させ、c 面内磁場方向依存性を測定する必要性が生じた。そのため、パルス強磁場下における弾性定数測定を計画した。

本物質に対するパルス強磁場下の物性測定は、90年代の杉山らによる磁化測定に始まり、これまで日米欧のグループによって精力的に行われてきた。ここで、c 軸磁化率の温度変化は弱磁場において T\* ~ 50 K 付近極大を示すことが知られていたが、温度変化において T\* から低温に向けて抑制される磁化率の減少分が、40 T 以上の磁場下で急激に回復する結果が 2011 年に報告された仏国原子力研究所グループによるパルス強磁場下の磁化測定からわかっている。また、c-f 混成の特性温度 T\* は隠れた秩序が消失する 35-39 T 付近で極低温領域まで抑制されていることが報告された。これは高磁場領域では重い電子状態がスピン分極した比較的軽いフェルミ液体状態に変化していることを意味する。

パルス磁場下での本物質の超音波実験に関しては 2000 年初頭に 3 報の報告があるが、全て体積変化に対応する C<sub>11</sub> および C<sub>33</sub> の測定結果のみであり、対称性を低下させる横波モードの報告は無かった。そのため本研究では Γ<sub>3</sub> 対称性の orthorombic 歪み場に対応し、(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>) 型の局所電荷分布と結合する横波弾性定数 (C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>)/2 をパルス強磁場下で初めて測定した。

2012 年 6 月 4-8 日と 12 月 17-21 日の二度に分けてマシンタイムを申請し、ドイツ・ドレスデン強磁場センターに於いて最大磁場 68.7 T (パルス幅 ~ 120 ms) のロングパルス磁場を用いた URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の超音波測定を行った。

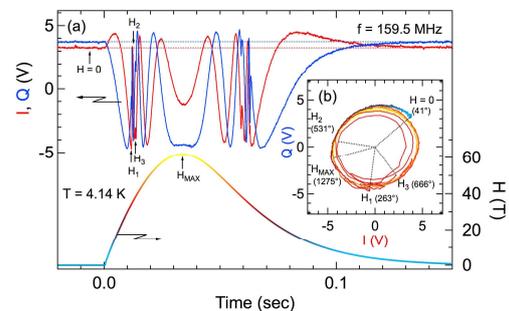


図4 (a) パルス磁場強度 (下) と位相信号 (上) の時間依存性 (b) 位相のリサージュ図形 (挿入図)

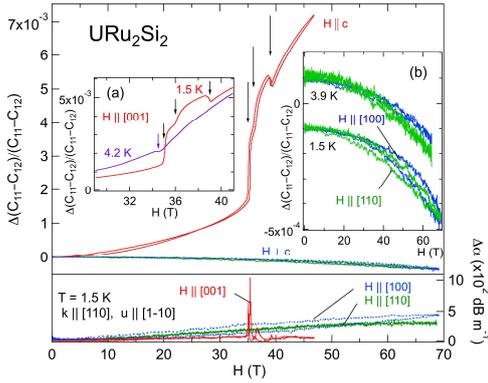


図5 弾性定数  $(C_{11}-C_{12})/2$  (上窓) と超音波吸収 (下窓) の磁場方向  $H \parallel c$ ,  $[110]$ ,  $[100]$  方向に対するパルス磁場依存性. (a)  $c$  軸磁場中の温度依存性 (b)  $c$  面内磁場中の温度依存性.

ドレスデンのパルス電磁石の特徴は、世界最長級のパルスの継続時間にある。我々が本研究で用いた Ce11#15 と呼ばれる部屋のパルス電磁石は上げ過程が 30 ms 程度、下げ過程が 200 ms 超のパルス磁場を発生させることができる。(図4) これによりエディーカレント等の非本質の効果を排除できる。なおかつ、超音波実験のような数 kHz オーダーの時定数を持つ実験で十分なデータ点を取られるので長いパルス時間は本研究に適している。今回得られた超音波エコーは exp の減衰曲線に乗る 15 以上の反射が観測された。パルス強磁場下の実験では生の位相信号をデジタルストレージオシロスコープにとりこみ、これらの関係式から音速を見積もった。

純良単結晶試料はカリフォルニア大学サンディエゴ校の Maple グループで新たに育成した単結晶をカットし、GC#5000 エメリー紙で鏡面研磨した。電気抵抗を測定し、残留抵抗比(RRR)は 10 程度のものを用いた。

$T = 1.5$  K における弾性定数  $(C_{11}-C_{12})/2$  の磁場変化を図5に示す。赤色が  $c$  軸、青色と緑色がそれぞれ面内  $a$  軸,  $110$  軸に磁場をかけた弾性定数の変化を、零磁場で規格化して相対変化で比べている。下窓に超音波吸収係数を同じ色で示す。[001]軸方向に磁場を印加した場合、磁化測定における 35-39 T の多段メタ磁性転移近傍で  $(C_{11}-C_{12})/2$  は階段状の異常を示した。これらの異常が現れる磁場の値は過去のパルス磁場下物性測定の結果と一致している。50 T までの励磁で  $(C_{11}-C_{12})/2$  は約 0.7%増大し、その変化量は零磁場下の温度変化において 120 K 付近から最低温度までに生じる 緩やかな弾性定数の

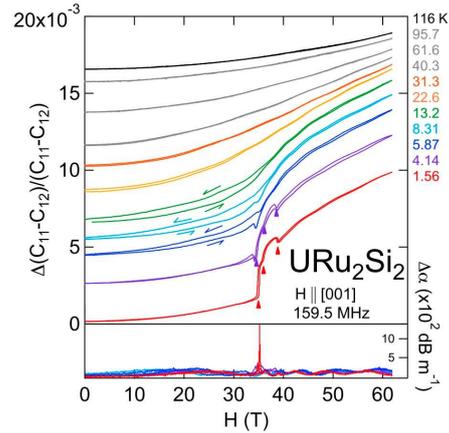


図6  $URu_2Si_2$  の弾性定数  $(C_{11}-C_{12})/2$  の磁場依存性 (等温変化)

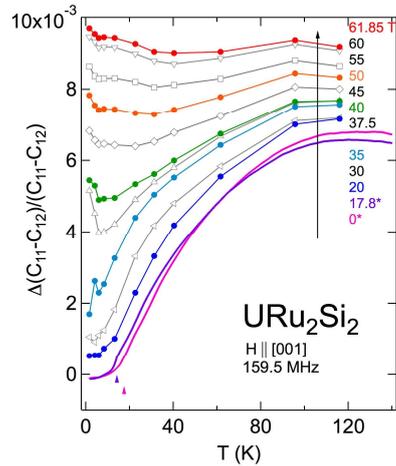


図7  $URu_2Si_2$  の弾性定数  $(C_{11}-C_{12})/2$  の温度依存性

減少(ソフト化)の大きさとほぼ一致することがわかった。この結果から  $URu_2Si_2$  の弱磁場・低温領域で形成されている  $\Gamma_3$  対称性の格子不安定性が、 $c$ - $f$  混成による重い電子状態と無関係でないことが推測される。

一方、 $c$  面内に磁場を印加すると 68.7 T まで弾性異常は無く、単調に減少していることがわかる。ここで、それぞれのデータはパルス前後で絶対値が零磁場の値に完全に戻っていることに注目されたい。(図5) これはエディーカレントによるヒートアップが起きていないことを示している。(また、パルスの継続時間が短い場合、相図上で断熱過程をとらず、相境界を走ってしまう磁気冷却効

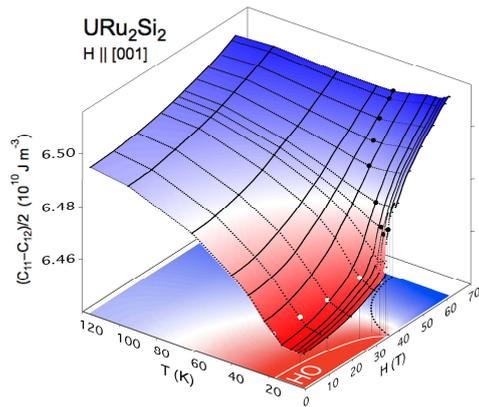


図8 URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の弾性定数(C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>)/2の温度-磁場依存性の三次元図

果が起きる.)

面内[100]と[110]方向に磁場を印加した場合、最高磁場領域において(C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>)/2の変化量に微妙な差が観られるが、データを拡大するとノイズが目立つ。(図5 挿入図(b))このノイズ全体を測定誤差として見積もると10E-4オーダーである。面内の45度の磁場方向の変化によってこのように弾性定数(C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>)/2に差が現れる起源として、局在電子描像では、結晶場の影響が考えられるが、理論計算で見積もられる変化量は本実験の測定精度よりも小さく、現状のSN比では、弾性応答のc面内磁場異方性において有為な差があると結論することはできない。

図6は(C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>)/2のc軸磁場に対する等温磁場変化の測定温度範囲を1.5 K ≤ T ≤ 116 Kに拡張したものである。磁場下において隠れた秩序の崩壊と共に回復する弾性定数の変化量は、温度上昇と共に減少する。この等温過程の磁場変化から、一定磁場下における温度変化へ変換したグラフを図7に示す。そうすると、零磁場において120 K付近に極大を持ち、下降に転じる(C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>)/2のソフト化は60 Tの磁場下でほぼ消失していることが明確になる。

弾性定数(C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>)/2の温度・磁場依存性を3次元プロットで図8に示す。縦方向は弾性定数の絶対値を示しており、隠れた秩序相とその近傍でのみ弾性定数のソフト化が現れ、高磁場領域でそれが回復している様子がはっきりと確認できる。H ≥ 40 Tの高磁場・低温領域で弾性定数にブロードな極小が現れるが、この領域はパルス磁場下磁化測定において磁化がゆるやかに増大する領域とほぼ一致する。(図8中 黒点)

パルス磁場下における弾性定数(C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>)/2の振る舞いとc軸磁化率の振る舞いを比較すると類似する点が多い。c-f混成効果および

隠れた秩序で減少した磁気および歪み感受率が、磁場変化による隠れた秩序の崩壊にともない、回復しているというシナリオが想定される。本研究結果は、重い電子状態を形成する電子系の変化と、Γ<sub>3</sub>の格子不安定性が根を同じくしていることを示唆している。

まとめ

本研究ではURu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>単結晶のパルス強磁場下における横波モード(C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>)/2の測定に成功した。その結果はURu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>が低温で重い電子状態を形成し隠れた秩序を示すことと、Γ<sub>3</sub>モードの格子不安定性の増大が関係していることを強く示唆する。また、電子-格子間の結合に対して、c軸磁場はその結合を切る働きをしていると言える。

(C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>)/2モードは対称性を低下させる斜方晶歪み(Γ<sub>3</sub>:基底関数x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)に対応することから、URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の弱磁場・低温領域ではΓ<sub>3</sub>対称性の格子不安定性を伴ったc-f混成による重い電子状態が形成されており、磁化測定等との比較から、高磁場領域ではその混成が切れ、同時に格子不安定性も消失していることがわかった。この格子不安定性の起源は本系の「隠れた秩序」の未解明の秩序変数と深く関わっている可能性が高い。

## 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3件)

### ① `Γ<sub>3</sub>-Type Lattice Instability and the Hidden Order of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>'

Tatsuya Yanagisawa, Shota Mombetsu, Hiroyuki Hidaka, Hiroshi Amitsuka, Mitsuhiro Akatsu, Shadi Yasin, Sergei Zherlitsyn, Jochen Wosnitza, Kevin Huang, and M. Brian Maple  
J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 013601 (5 pages) [査読有り]

DOI:10.7566/JPSJ.82.013601

<http://eprints.lib.hokudai.ac.jp/dspace/handle/2115/51134>

### ② `A Study of Ni-Substitution Effects on Heavy-Fermion CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Similarities between Ni Substitution and High-Pressure Effects-'

Yoichi Ikeda, Shingo Araki, Tatsuo C. Kobayashi, Yusei Shimizu, Tatsuya Yanagisawa, and Hiroshi Amitsuka  
J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 083701 (4 pages) [査読有り]

DOI:10.1143/JPSJ.81.083701

- ③ 'A Study of Elastic Properties of  $URu_2Si_2$  in Comparison with the Non-5f Contribution of  $ThRu_2Si_2$ '  
T. Yanagisawa, H. Saito, Y. Watanabe, Y. Shimizu, H. Hidaka, and H. Amitsuka  
J. Phys. Conf. Ser. **391** (2012) 012079 (4 pages) [査読有り]

DOI:10.1088/1742-6596/391/1/012079

[学会発表] (計7件)

- ①  $URu_2Si_2$  の強磁場弾性応答  
柳澤達也, 門別翔太, 日高宏之, 網塚浩, 赤津光洋, S. Yasin, S. Zherlitsyn, J. Wosnitza, K. Huang, M. B. Maple  
日本物理学会 第68回年次大会  
2013(平成25)年3月26-29日  
広島大学東広島キャンパス  
講演番号 26aXA-4 (講演概要集第68巻第1号第3分冊569ページ)
- ②  $URu_2Si_2$  の強磁場弾性応答  
柳澤達也  
 $URu_2Si_2$  の隠れた秩序及び関連する現象に関する研究会  
2012(平成24)年11月12日  
北海道大学理学部5号館5-302
- ③ パルス強磁場を用いた  $URu_2Si_2$  の超音波測定  
柳澤達也, 門別翔太, 日高宏之, 網塚浩, 赤津光洋, S. Yasin, S. Zherlitsyn, J. Wosnitza, K. Huang, M. B. Maple  
日本物理学会 2012年秋季大会  
2012(平成24)年9月18-21日  
横浜国立大学常盤台キャンパス  
講演番号 18pGA-8 (講演概要集第67巻第2号第3分冊466ページ)
- ④  $URu_2Si_2$  のパルス磁場下における超音波実験  
柳澤達也  
新学術領域「超低速ミュオン顕微鏡が拓く物質・生命・素粒子科学のフロンティア」  
第2回領域会議  
2012(平成24)年8月29-9月1日  
北海道大学理学部大講堂
- ⑤  $URu_2Si_2$  の超音波物性測定の実状  
柳澤達也  
強相関ウラン系および関連物質の磁性と超伝導に関する研究会  
2012(平成24)年6月13-14日  
北海道大学理学部5号館5-202

- ⑥  $URu_2Si_2$  の Rh 置換系における弾性応答  
渡邊雄人, 齋藤旬, 日浦健太, 清水悠晴, 柳澤達也, 日高宏之, 横山淳, 網塚浩  
日本物理学会 2011年大秋季大会  
2011(平成23)年9月21-24日  
富山大学 五福キャンパス  
講演番号 24aGC-9 (講演概要集第66巻第2号第3分冊636ページ)

- ⑦ 'A Study of Elastic Properties of  $URu_2Si_2$  in Comparison with the Non-5f Contribution of  $ThRu_2Si_2$ '  
T. Yanagisawa, H. Saito, Y. Watanabe, Y. Shimizu, H. Hidaka, and H. Amitsuka  
International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2011)  
2011(平成23)年8月28日-9月3日  
Cambridge University, UK  
Poster Session: Poster/182/Pr

[その他]

Web ページ

<http://sonicbangs.sci.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・大学院理学研究院・准教授  
研究者番号: 10456353

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

Prof. M. Brian Maple  
Department of Physics  
University of California, San Diego  
Distinguished Professor of Physics and  
Bernd T. Matthias Chair

Dr. Sergei Zherlitsyn  
Dresden High Magnetic Field Laboratory,  
Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf  
Head of Department,  
Magnet-technologies and Research  
Infrastructure