

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 17 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400342

研究課題名(和文) 高対称カゴ状結晶構造に起因する複合量子自由度の超音波物性研究

研究課題名(英文) Ultrasonic Investigation of Composite Quantum Degrees of Freedom arise from High-symmetrical Cagelike Crystal Structure

研究代表者

柳澤 達也 (Yanagisawa, Tatsuya)

北海道大学・理学研究院・准教授

研究者番号：10456353

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：高い対称性を持つ籠状結晶構造に宿る、局所電荷揺らぎや多極子自由度などの複数の量子自由度の結合・拮抗に由来すると考えられる、風変わりな物性に着目し、超音波測定の手法を用いて弾性応答の観点から、カゴ状化合物の量子基底状態を調べた。特に磁場に鈍感な重い電子状態を示すSmOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>については、パルス磁場を用いた弾性応答により結晶場基底状態を判別し、静水圧力下実験から低温秩序相に $\Gamma_6$ 基底状態が有する磁気八極子の相関が強く影響していることを明らかにした。また、カリフォルニア大学との共同研究により作成した新規籠状物質PrNi<sub>2</sub>Cd<sub>20</sub>は $\Gamma_3$ 非クラマス二重項基底状態を持つことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Crystalline electric field (CEF) ground state of SmOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, which shows magnetic field robust heavy fermion state, is determined as  $\Gamma_6$  by ultrasonic measurements under pulsed-magnetic field. Further, the results of ultrasonic measurements under hydrostatic pressure on this compound strongly suggests that a magnetic octupolar interaction plays an important role in the low-temperature magnetic ordered phase in SmOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. On the other hand, the elastic constant  $(C_{11}-C_{12})/2$  of a new cage-structural compound PrNi<sub>2</sub>Cd<sub>20</sub>, which was grown at Maple group in University of California San Diego, is observed down to 30 mK. It is clarified that this system has  $\Gamma_3$  non-Kramers doublet CEF ground state.

研究分野：超音波電子物性

キーワード：超音波 弾性定数 カゴ状化合物 重い電子系 多極子 静水圧力 パルス磁場

## 1. 研究開始当初の背景

希土類イオンを内包し、高対称のカゴ状結晶構造を持つ化合物に於いて、磁場に鈍感な重い電子状態( $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ )や、非従来型超伝導( $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{UBe}_{13}$ )、四極子近藤効果( $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ )等、風変わりな物性を示す物質が次々と報告されている。その起源には、カゴ状結晶構造に由来する以下の量子自由度が深く関わっていると考えられている。

- ① 内包イオンが多数の配位に囲まれることによる「強い  $c$ - $f$  混成効果」
- ② 内包イオンが高対称下にあることにより、結晶場状態に擬縮退が生じ易く、それにより  $f$  電子が有する「高次多極子自由度」
- ③ 内包イオンが非調和ポテンシャルの中を熱活性振動（ラットリング）或いは量子振動（トンネリング）することによる「局所電荷揺らぎ」
- ④ 内包イオンが価数揺動を起こし易いイオンの場合に内在する「価数自由度」

一部のカゴ状化合物に於いては、上記の複数の量子自由度が互いに結合・拮抗することで、生じる「複合自由度」に起因した新しい強相関電子状態が形成される可能性が議論されている。

## 2. 研究の目的

本研究では、この「複合量子自由度」に由来すると考えられる磁場に鈍感な重い電子系、非 BCS 超伝導などの風変わりな物性に着目し、超音波測定の手法を用いて弾性の観点から、カゴ状化合物の量子基底状態に対する「局所電荷揺らぎ」と「多極子自由度」の寄与を調べる。

## 3. 研究の方法

超音波は弾性波として単結晶中を伝搬し、局所歪み場として内包希土類イオンの複合電荷自由度(局所電荷揺らぎ・電気四極子)と結合する。本研究では極低温・磁場中・静水圧下に於ける横波・縦波超音波を用いた弾性応答を分光学的に解析し、下記のカゴ状化合物の量子基底状態に対するこれらの自由度の関与を調べる。

- ①  $\text{U}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ : 日本原子力研究機構の芳賀芳範氏によりチョクラルスキー法で育成された単結晶試料が提供された。
- ②  $\text{RBe}_{13}$  ( $R = \text{La}, \text{Sm}, \text{Th}, \text{U}$ ): 北海道大学で Al フラックス法を用いて育成した。

- ③  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{PrNi}_2\text{Cd}_{20}$ : カリフォルニア大学サンディエゴ校の M. Brian Maple との共同研究により Sb および Cd 自己フラックス法で育成した。

## 4. 研究成果

### (1) $\text{SmBe}_{13}$

北海道大学で育成した  $\text{SmBe}_{13}$  単結晶試料の弾性定数  $C_{11}$ ,  $C_{44}$  の超音波測定を、ドレスデン強磁場研究所に於いて 17.5 T までの静磁場と 60 T までのパルス磁場中で行ない、高磁場領域までの磁気相図を作成した。本系は零磁場下の  $T_N = 8.3$  K で磁気転移を示すが、パルス強磁場実験により、この磁気秩序相が  $H_M \sim 42$  T 付近で閉じることが判った。(図 1) この磁場  $H_M$  は四極子感受率の解析から予想される  $\Gamma_8$  結晶場基底状態と、単純な G-type の反強磁性秩序を仮定した平均場近似から予想される上部の臨界磁場 57 T よりも低い。ため、磁気秩序相における多極子の関与が示唆される。尚、本系並びに  $\text{LaBe}_{13}$ ,  $\text{PrBe}_{13}$ ,  $\text{UBe}_{13}$  は比熱測定から低エネルギーのインシュタインフォノンの存在が明らかになっているが、今のところ  $T \leq 300$  K の領域でラットリングによる超音波分散は観測されていない。

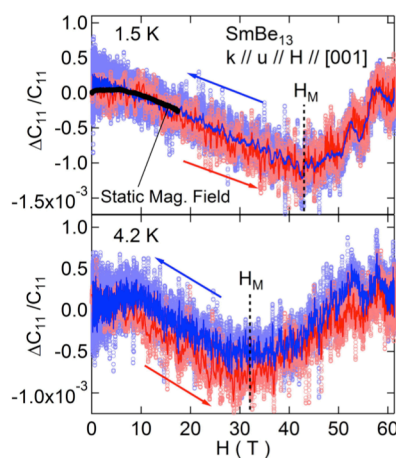


図 1 パルス磁場下における  $\text{SmBe}_{13}$  の弾性定数  $C_{11}$  の磁場変化。

### (2) $\text{U}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$

U を内包するカゴ状結晶構造を持つクラスレート化合物  $\text{U}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$  の磁場中超音波測定を、 $T \geq 1.5$  K,  $H \leq 17$  T の領域で行った。弾性定数と超音波吸収係数に現れる異常を基に、本物質の磁場-温度相図を高磁場領域まで拡張した。(図 2) 試料表面を鏡面研磨し、位相直交法による超音波測定を再度行った結果、8c サイトの反強磁性転移点直下におい

て「 $\Gamma_5$  対称性の歪み場に対して、周波数依存性を伴った超音波の吸収・散乱が生じ、超音波測定が困難になる領域」が存在し、その領域が磁場の印加に伴い拡大し、過去の中性子回折実験から示された低温・高磁場領域のスピンフロップ相に繋がるということが明らかとなった（図略）。スピンフロップ状態の複雑な磁気構造に付随して現れる顕著な弾性吸収は高次多極子の動的な寄与を示唆する。

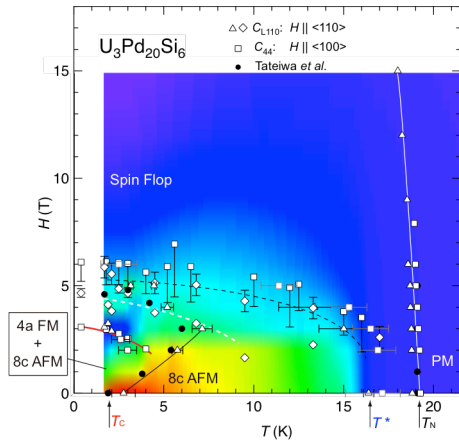


図 2  $U_3Pd_{20}Si_6$  の超音波測定から得られた磁場-温度相図。背景のカラープロットは弾性定数  $C_{44}$  の絶対値を表している。赤色（軟化）⇔青色（硬化）。

### (3) $SmOs_4Sb_{12}$

弾性定数  $C_{11}$  と  $C_{44}$  について、ドレスデン強磁場研究所においてパルス磁場を用いた 60 T 迄の超音波測定を実施し、実験結果を局在電子モデルに基づく四極子感受率により解析した。その結果、弱磁場領域で強い混成効果を示す本系の  $4f$  電子は、20 T 以上の高磁場領域では局在性を回復しており、結晶場基底状態は  $\Gamma_{67}$  四重項であることの証拠を得た。（図 3）

北海道大学に於いて、ハイブリッドピストンシリンダ型圧力セルに極細の同軸線を 2 本導入した手法により、0.98 GPa までの静水圧力下における  $SmOs_4Sb_{12}$  の弾性定数  $C_{44}$  の精密測定に成功した。（図 4）パルス磁場実験と同様に四極子感受率による解析から、本系が示す  $c-f$  混成効果が圧力印加によって抑制される振る舞いを明瞭に捉えた。また、圧力下での低温秩序相における弾性応答について、平均場近似による解析を行ない、高圧領域での低温秩序相において磁気八極子間の相互作用が支配的になることが裏付けられた。

一方、縦波弾性定数  $C_{11}$  の測定には、静水圧力下  $P \leq 1.3$  GPa, 測定周波数  $f \leq 320$  MHz の範囲で成功した。常圧、20 K 付近に

おいて弾性定数  $C_{11}$  に現れる、ラットリングに起因する超音波分散は、静水圧力印加により低温にシフトし、低温秩序相内に到達する。そこで超音波分散は周波数依存性を伴ったピークやプラトーに変容した。常圧下とは性質を異にするこの「異常な超音波分散」は、転移点直下の狭い温度領域で緩和時間が急激にスローイングダウンしていることを示している。1 GPa 近傍において  $C_{11}$  で検出されたラットリングの性質と、 $C_{44}$  で検出された低温  $4f$  電子状態の劇的な変化は、両者の自由度の結合を強く示唆する。

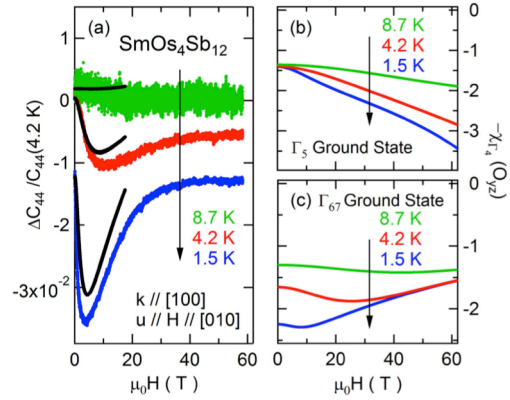


図 3 (a) パルス磁場下における  $SmOs_4Sb_{12}$  の弾性定数  $C_{44}$  の磁場変化ならびに温度依存性。右図(b),(c)は  $\Gamma_5$  二重項または  $\Gamma_{67}$  四重項基底状態を仮定した四極子感受率の計算結果。

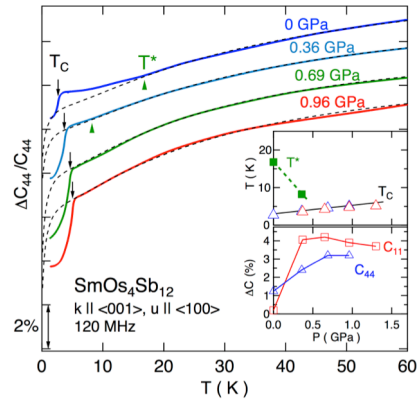


図 4 静水圧下における  $SmOs_4Sb_{12}$  の弾性定数  $C_{44}$  の温度変化。内挿図は秩序温度  $T_c$  と多体効果の特性温度  $T^*$ 、ならびに  $T_c$  における弾性定数の相対変化の圧力依存性。

### (4) $PrNi_2Cd_{20}$

本物質は研究計画立案時には想定していなかった新規籠状物質であるが、カリフォルニア大学サンディエゴ校の Maple 研究室で育成に成功し、電気抵抗・磁化・比熱測定を

行った結果、 $\Gamma_1$ もしくは $\Gamma_3$ の非磁性結晶場基底状態を持つ事が予想された。我々は本基盤研究の最優先課題として捉え、その議論に決着をつけるため、ドレスデン強磁場研究所に  $\text{PrNi}_2\text{Cd}_{20}$  の単結晶試料を移送し、希釈冷凍機を用いて  $\Gamma_3$  対称性の歪み場に対応する横波弾性定数  $(C_{11}-C_{12})/2$  を測定し、2 K 以下 0.1 K まで続くソフト化を発見した。(図 5) これは本系の結晶場基底状態が  $\Gamma_3$  非クラマース 2 重項を持つ事を強く示唆する結果である。加えて、超伝導磁石を用いた 17.5 T までの強磁場実験を行い、微弱な音響 dHVA 振動を観測した。

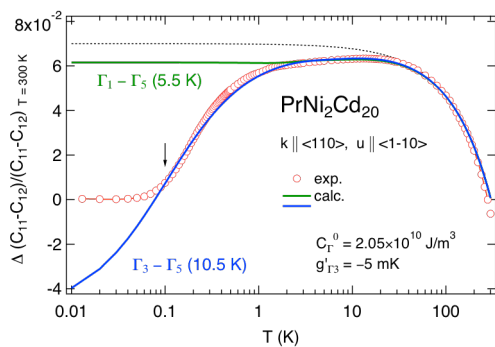


図 5  $\text{PrNi}_2\text{Cd}_{20}$  の弾性定数  $(C_{11}-C_{12})/2$  の温度依存性 (中空マーカー) と結晶場解析 (実線)。1 K 以下の  $\Gamma_3$  対称性の四極感受率 (弾性定数) の減少は、 $\Gamma_3$  結晶場基底状態を強く示唆する。

さらなる強磁場下における弾性応答を測定するため、東北大学金属材料研究所の強磁場超伝導材料研究センターのハイブリッド磁石 (28T-CHM) と希釈冷凍機を組み合わせ、超音波位相比較法を用いて弾性定数  $(C_{11}-C_{12})/2$  を測定した結果、そこに現れた弾性異常の磁場依存性から  $T \geq 30$  mK,  $H \leq 28$  T の磁場-温度相図を得た。相図上で右上がりの相境界線は、秩序変数に多極子が関係していることを示唆する。一方、高磁場領域で明瞭に観測された音響ド・ハース振動をフーリエ変換すると、フェルミ面の極値断面積に比例する振動数として 77 T, 295 T, 373 T が得られた。加えて、26 T 付近に於いて量子振動とは性質を異にする、温度に依存しない階段状の弾性異常が観測された。(図 6) これは結晶場の準位交差では説明がつかず、類似した磁場誘起相は同じく非クラマース二重項基底状態を持つ  $\text{PrRh}_2\text{Zn}_{20}$ 、 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  においても報告されている。その起源については動的ヤーン=テラー効果による多極子と格子の結合等が議論されており、 $\text{PrNi}_2\text{Cd}_{20}$  にも適用可能である可能性が高い。本研究は国際共同研究加速基金によって継続して遂行する予定である。

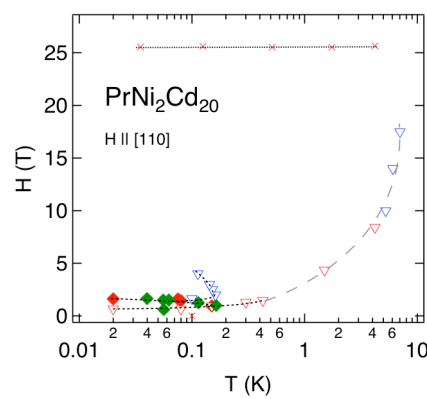


図 6  $\text{PrNi}_2\text{Cd}_{20}$  の超音波測定から得られた磁場-温度相図 ( $H \parallel [110]$ )

## 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 11 件)

① S. Mombetsu, T. Murazumi, H. Hidaka, T. Yanagisawa, H. Amitsuka, P.-C. Ho, and M. B. Maple, Study of Localized Character of 4f Electrons and Ultrasonic Dispersions in  $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$  by High-Pressure High-Frequency Ultrasonic Measurements, 査読有, *Physical Review B* **94** (2016) 084152(1-7).

DOI: 10.1103/PhysRevB.94.084152  
<http://hdl.handle.net/2115/63045>

② P.-C. Ho, J. Singleton, P. A. Goddard, F. F. Balakirev, S. Chikara, T. Yanagisawa, M. B. Maple, D. B. Shrekenhamer, X. Lee, and A. T. Thomas, Fermi-surface topologies and low-temperature phases of the filled skutterudite compounds  $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$  and  $\text{NdOs}_4\text{Sb}_{12}$ , 査読有, *Physical Review B* **94** (2016) 205140 (1-10).

DOI:  
[doi.org/10.1103/PhysRevB.94.205140](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.205140)

③ H. Hidaka, Y. Shimizu, S. Yamazaki, N. Miura, R. Nagata, C. Tabata, S. Mombetsu, T. Yanagisawa, and H. Amitsuka, Observation of Low-Energy Einstein Phonon and Superconductivity in Single-Crystalline  $\text{LaBe}_{13}$ , 査読有, *Journal of Physical Society of Japan* **86** (2016) 023704 (1-4).

DOI: 10.7566/JPSJ.86.023704

- ④ S. Mombetsu, T. Yanagisawa, H. Hidaka, H. Amitsuka, S. Yasin, S. Zherlitsyn, J. Wosnitza, P.-C. Ho, and M. B. Maple, Crystalline Electric Field and Kondo Effect in  $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ , 査読有, Journal of Physical Society of Japan **85** (2016) 043704 (1-4).  
DOI: 10.7566/JPSJ.85.043704
- ⑤ S. Mombetsu, T. Murazumi, K. Hiura, S. Yamazaki, Y. Shimizu, H. Hidaka, T. Yanagisawa, H. Amitsuka, S. Yasin, S. Zherlitsyn and J. Wosnitza, High Magnetic Field Study of Elastic Constants of the Cage-structure Compound  $\text{SmBe}_{13}$ , 査読有, Journal of Physics Conference Series **683** (2016) 012032(1-6).  
DOI: 10.1088/1742-6596/683/1/012032
- ⑥ D. Yazici, T. Yanagisawa, B. D. White, and M. B. Maple, Nonmagnetic ground state in the cubic compounds  $\text{PrNi}_2\text{Cd}_{20}$  and  $\text{PrPd}_2\text{Cd}_{20}$ , 査読有, Physical Review B **91** (2015) 115136(1-7).  
DOI: 10.1103/PhysRevB.91.115136
- ⑦ T. Yanagisawa, K. Hiura, S. Mombetsu, T. Murazumi, H. Hidaka, H. Amitsuka, N. Tateiwa, and Y. Haga, Ultrasonic Investigation of Magnetic Ordering with Higher-Order Interactions in the Cage-Structured Compound  $\text{U}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ , 査読有, Journal of Physics Conference Series **592** (2015) 012095(1-8).  
DOI: 10.1088/1742-6596/592/1/012095
- ⑧ D. E. MacLaughlin, P.-C. Ho, L. Shu, O. O. Bernal, S. Zhao, A. A. Dougraghi, T. Yanagisawa, M. B. Maple, and R. H. Fukuda, Muon spin rotation and relaxation in  $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ : magnetic and superconducting ground states, 査読有, Physical Review B **89** (2014) 144419 (1-12).  
DOI: 10.1103/PhysRevB.89.144419
- ⑨ P.-C. Ho, D. E. MacLaughlin, L. Shu, O. O. Bernal, S. Zhao, A. A. Dougraghi, T. Yanagisawa, M. B. Maple, and R. H. Fukuda, Muon spin rotation and relaxation in  $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ : paramagnetic states, 査読有, Physical Review B **89** (2014) 235111 (1-7).  
DOI: 10.1103/PhysRevB.89.235111
- ⑩ S. Mombetsu, T. Murazumi, K. Hiura, H. Hidaka, T. Yanagisawa, H. Amitsuka, and M. B. Maple, Simultaneous Measurements of Elastic Constant and Resistivity near the  $T_c$  of Non-BCS-Type Superconductor  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ , 査読有, JPS Conference Proceedings **3** (2014) 015021(1-6).  
DOI: 10.7566/JPSCP.3.015021
- ⑪ Y. Shimizu, Y. Haga, T. Yanagisawa, H. Amitsuka, D. Aoki, J.-P. Brison, and D. Braithwaite, DC Magnetization Study on Heavy-Electron Superconductor  $\text{UBe}_{13}$ , 査読有, JPS Conference Proceedings **3** (2014) 015009(1-6).  
DOI: 10.7566/JPSCP.3.015009
- [学会発表] (計 12 件)
- ① 柳澤達也, Ultrasonic Investigation of  $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$  under Hydrostatic Pressure, 2016年12月09日, 第10回物性科学領域横断研究会, 神戸大学六甲台第2キャンパス (兵庫県・神戸市) .
- ② T. Yanagisawa, Ultrasound, and Investigation of Off-center Rattling and Tunneling in the Cage-Structured Compounds, 2016年10月17日, Hokkaido Univ. - Hitachi Cambridge Lab Workshop (Discussion about new direction of Quantum technology) (国際学会), 北海道大学 (北海道・札幌市) .
- ③ T. Yanagisawa, Ultrasonic Investigation of Localized and Delocalized Character of 4f Electrons in Cage-Structure Compound  $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ , 2016年9月26日~9月29日, 14th Bilateral Japanese-German Symposium on Effects of Parity Mixing in Correlated Electron Systems (日独セミナー) (招待講演) (国際学会), シャトラーゼガトーキングダム札幌 (北海道・札幌市) .
- ④ 門別翔太, 稲垣宏幸, 村住太郎, 日高宏之, 柳澤達也, 網塚浩, Pei-Chun Ho, M.

Brian Maple, 静水圧力下における  $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$  の異常な超音波分散, 2016年9月13日~9月16日, 日本物理学会 2016年秋季大会, 金沢大学角間キャンパス (石川県・金沢市) .

⑤ 水内康太, 永田涼馬, 三浦植幸, 日高宏之, 柳澤達也, 網塚浩,  $\text{RBe}_{13}$  (R=希土類) の低温物性, 2016年9月13日~9月16日, 日本物理学会 2016年秋季大会, 金沢大学角間キャンパス (石川県・金沢市) .

⑥ 柳澤達也,  $\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{Be}_{13}$  の非フェルミ液体状態および非従来型超伝導状態における超音波物性, 2016年5月26日~5月28日, J-Physics 平成28年度領域全体会議, 北海道大学 (北海道・札幌市)

⑦ 柳澤達也, D. Yazici, B. D. White, M. B. Maple, 門別翔太, 日高宏之, 網塚浩, P. T. Cong, S. Zherlitsyn, and J. Wosnitza, 籠状化合物  $\text{PrNi}_2\text{Cd}_{20}$  の弾性応答, 2015年9月16日~9月19日, 日本物理学会 2015年秋季大会, 関西大学 (大阪府吹田市) .

⑧ 門別翔太, 稲垣宏幸, 村住太郎, 日高宏之, 柳澤達也, 網塚浩, Pei-Chun Ho, and M. Brian Maple, 静水圧力下における  $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$  の高周波超音波弾性定数測定 II, 2015年9月16日~9月19日, 日本物理学会 2015年秋季大会, 関西大学 (大阪府吹田市) .

⑨ S. Mombetsu, H. Inagaki, T. Murazumi, T. Yanagisawa, H. Hidaka, H. Amitsuka, P.C. Ho, and M.B. Maple, High-Frequency Ultrasonic Measurements of  $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$  under Hydrostatic Pressure, International Conference on Magnetism (ICM2015), 2015年7月05日~7月10日, Palau de Congressos (スペイン・バルセロナ) .

⑩ T. Yanagisawa, S. Mombetsu, H. Hidaka, H. Amitsuka, M. Akatsu, S. Yasin, S. Zherlitsyn, J. Wosnitza, K. Huang, M. Janoschek, and M. B. Maple, Elastic Response of  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  under High Magnetic Fields, 79th Annual Meeting of the DPG and DPG Spring Meeting, 2015年3月18日, ベルリン工科大学 (ドイツ・ベルリン) .

⑪ T. Yanagisawa, K. Hiura, S. Mombetsu,

T. Murazumi, H. Hidaka, H. Amitsuka, N. Tateiwa, Y. Haga, Ultrasonic Investigation of Magnetic Ordering with Higher-Order Interactions in the Cage-Structured Compound  $\text{U}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ , International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2014), 2014年7月11日, サン=マルタン=デール・キャンパス (フランス・グルノーブル) .

⑫ S. Mombetsu, H. Inagaki, T. Murazumi, K. Hiura, T. Yanagisawa, H. Hidaka, and H. Amitsuka, High-Frequency Ultrasonic Measurements of  $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$  under Hydrostatic Pressure, 11th PRAGUE COLLOQUIUM ON f-ELECTRON SYSTEMS, 2014年7月3日, カレル大学数学物理学部 (チェコ共和国・プラハ) .

〔図書〕 (計0件)

〔その他〕

ホームページ

<http://sonicbangs.sci.hokudai.ac.jp/yanagisawa/publications>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

柳澤達也 (YANAGISAWA, Tatsuya)  
北海道大学・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

網塚浩 (AMITSUKA, Hiroshi)  
北海道大学・理学研究院・教授  
研究者番号: 40212576

日高宏之 (HIDAKA, Hiroyuki)  
北海道大学・理学研究院・助教  
研究者番号: 90466459

### (4)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  
学科・教授

S. Zherlitsyn  
ドレスデン強磁場研究所・強磁場技術研究  
基盤部門長