

## 自己評価報告書

平成 23 年 4 月 25 日現在

機関番号：15401

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20102004

研究課題名（和文）ラットリング物質の探索・創製と電子・格子物性の研究

研究課題名（英文）Search for new rattling materials, crystal growth, and study of electron-phonon properties

研究代表者

高島 敏郎 (TAKABATAKE TOSHIRO)

広島大学・大学院先端物質科学研究科・教授

研究者番号：40171540

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：ラットリング, 重い電子系化合物, 電子・格子相互作用, 結晶育成

## 1. 研究計画の概要

振幅の大きな原子の非調和振動(ラットリング)が誘起する特異な物理現象の発現を目指して, 新たなラットリング物質を探索・創製する。電気伝導, 熱伝導, 磁化, 熱膨張などのバルク物性を温度, 磁場, 圧力をパラメータとして測定する。それによって, 重い電子状態や特異な秩序の形成, 熱を運ぶ音響フォノンの散乱, 超伝導クーペ対形成に対するラットリングの寄与を明らかにする。

## 2. 研究の進捗状況

- (1) I型クラスレート  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$  では Ba がカゴ中で非中心分裂位置間を運動しており, その運動モードの寿命は通常とは逆に低温になる程短くなることを見出した。この非中心運動の低エネルギー運動がカゴ格子の振動と強く結合し, 熱伝導率を抑制することを明らかにした(高島)。
- (2) Ce を内包する  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  ( $T=\text{Ru, Os}$ ) の特異な相転移が反強磁性転移であることを中性子回折とミュースアール実験で確認した(高島)。参照物質  $\text{LaRu}_2\text{Al}_{10}$  の dHvA 効果測定に成功し, 3次元のフェルミ面を明らかにし, 播磨 (A0-001 班) のバンド計算とのよい対応を確認した(菅原)。
- (3) 強磁場下での低温物性測定の為に「無冷媒式 9T 超伝導磁石」を平成 22 年度に導入予定であったが, 発注先の英国の業者の資材不具合で, 3カ月の遅延が生じた(菅原)。
- (4)  $4f$  配位の  $\text{Sm}^{3+}$  を内包した  $\text{SmOs}_4\text{P}_{12}$  のサイクロトロン質量が La 化合物よりも 2 倍重いことを dHvA 効果測定で見出し,  $4f$  配位の Pr 充填スクッテルダイト  $\text{PrOs}_4\text{P}_{12}$  の Fe 系と Ru 系での多極子秩序におけるフェルミ面ネスティング効果を明らかにした(菅原)。
- (5) 超高压合成により, 新規充填スクッテルダイト  $\text{EuT}_4\text{As}_{12}$  ( $T=\text{Fe, Ru, Os}$ ),  $\text{BaRu}_4\text{As}_{12}$ ,  $\text{BaOs}_4\text{As}_{12}$ ,

$\text{TbFe}_4\text{As}_{12}$  などの合成に成功し,  $\text{TbFe}_4\text{As}_{12}$  は  $T_c=38\text{K}$  の強磁性体であることを見出した。非充填の  $\text{RhSb}_3$  と  $\text{IrSb}_3$  は  $\text{CoSb}_3$  と同様に, 高圧力下で Sb の一部がカゴ内部に充填される構造変化を起こすことを見出した(関根)。

- (6) Mn を内包する  $\text{Mn}_3\text{Ni}_{20}\text{P}_6$  のバルク試料作製と  $\text{Mn}_3\text{Pd}_{20}\text{P}_6$  の単結晶化に成功し, ゲストの Mn が示す複雑な磁性を明らかにした(武田)。
- (7) カゴ状ホウ化物  $\text{SmB}_{12}$  の超高压高温合成に成功し, 19K での相転移が磁場鈍感であることから, 多極子秩序の可能性を指摘した(伊賀)。
- (8)  $\beta$  パイロクロア酸化物  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $A=\text{Cs, Rb, K}$ ) の超伝導特性と非調和振動の比較から, 低エネルギーラットリングが超伝導電子対形成の引力となっていることを突き止めた(連携研究者 廣井)。

## 3. 現在までの達成度

②概ね順調に進展している。

主要課題の「新規ラットリング物質の創製と結晶構造解析」では高圧合成で新規物質を多数創製し, 結晶構造を決定した。「ラットリングの重い電子系形成における役割」では, A01 フェルミオロジー班, A03 秩序班, A04 理論班との連携が有効に行われている。「ラットリングによる熱伝導率抑制機構」では, A02-002 班との共同研究が順調である。「超伝導におけるラットリングの寄与」では,  $\beta$  パイロクロア酸化物  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  を対象とした研究を連携研究者の廣井善二氏が 2 年間で完成させた。新しいカゴ状超伝導体として最近見出した  $\text{PrIr}_7\text{Zn}_{20}$  の  $T_c$  は 0.05K という希釈冷凍機を必要とする低温であるので, A03-002 秩序班の協力を受けて実験を展開している。

## 4. 今後の研究の推進方策

- (1) I 型  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$  のキャリア密度を制御した単結晶のホール係数, 比熱, ラマン散乱, 超音波

測定によってトンネリングに起因する有効質量増強機構を明らかにするとともに、中性子非弾性散乱によってラットリングフォノンと音響フォノンの相互作用を調べる(高島)。

(2) 希土類内包の  $RT_2Al_{10}$  (T=Fe,Ru,Os) 及び  $RT_2Zn_{20}$  (T=Ru,Ir,Rh) の良質単結晶を育成し、ラットリングの R 依存性を構造解析で調べ、dHvA 効果の測定によってフェルミ面形状とその特異な相転移との関係を明らかにする(菅原, 高島)。納入が3カ月遅延となった「無冷媒式 9T超伝導磁石」を早急に立ち上げて、低温強磁場下での物性測定を実施する(菅原)。

(3) 前半で開発した超高压高温合成の技術を駆使して、重希土類元素充填の As 系スクテルダイト(関根)や軽希土類十二ホウ化物(伊賀)の合成に挑み、カゴとゲストのサイズミスマッチとラットリングとの関係を調べるとともに、その磁性と伝導におけるラットリングの役割を明らかにする。

(4) 前半で合成に成功した Mn 内包プニクタイトを単結晶化し、ラットリングの程度を調べて複雑な磁性との関係を明らかにするとともに、 $LaT_4P_{12}$  の超伝導を研究し、 $Al_3Ni_{20}B_6$  等を合成して新規超伝導を探索する(武田)。

(5) 本班で創製したラットリング物質を他の班に供給して共同研究を進めるとともに、A04 理論班のメンバーとの討論によって、ラットリング誘起の新規物性を記述できるモデルを構築する。

5. 代表的な研究成果(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 87 件)

① S. Kimura, T. Iizuka, H. Miyazaki, A. Irizawa, Y. Muro, T. Takabatake, Electronic-structure-driven magnetic ordering in a Kondo semiconductor  $CeOs_2Al_{10}$ , *Phys. Rev. Lett.* **106**, 056404/1-4, 2011. 査読有

② S. Tanaka, M. Sakoda, E. Matsuoka, H. Sugawara, R. Settai and Y. Ōnuki, de Haas-van Alphen effect in  $SmOs_4P_{12}$ , *J. Phys.: Conf. Ser.* **273**, 012060/1-4, 2011. 査読有

③ K. Suekuni, Y. Takasu, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, M. A. Avila, T. Takabatake, Off-center modes and glasslike thermal conductivity in the type-I clathrate  $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ , *Phys. Rev. B* **81**, 205207/1-5, 2010. 査読有

④ T. Namiki, C. Sekine, K. Matsuhira, M. Wakeshima, I. Shirotnani, Ferrimagnetism of new filled skutterudite  $SmFe_4As_{12}$  synthesized at high pressure, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 074714/1-4, 2010. 査読有

⑤ S. Funahashi, K. Tanaka, F. Iga, X-ray atomic orbital analysis of 4f and 5d electron configuration of  $SrB_6$  at 100, 165, 230 and 298 K, *Acta Cryst. B* **66**, 292-306, 2010. 査読有

⑥ T. Goto, T. Watanabe, S. Tsuduku, H.

Kobayashi, Y. Nemoto, T. Yanagisawa, M. Akatsu, G. Ano, O. Suzuki, N. Takeda, A. Donni, H. Kitazawa, Quadrupole ordering in clathrate compound  $Ce_3Pd_{20}Si_6$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 024716/1-5, 2009. 査読有

⑦ Y. Nagao, J. Yamaura, H. Ogusu, Y. Okamoto, Z. Hiroi, Rattling-induced superconductivity in the  $\beta$ -pyrochlore oxides  $AOs_2O_6$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 064702/1-21, 2009. 査読有

[学会発表] (計 261 件)

① 高島敏郎, Unconventional magnetic order and superconductivity in cage compounds encapsulating rare-earth ions, *Inter. Conf. of AUMS, Jeju, Korea, Dec. 7, 2010.* (Invited)

② 武田直也, 他4名, Physical properties of unfilled skutterudite  $NiP_3$ , *Intern. Conf. on Heavy Electrons 2010*, 2010年9月18日, 首都大学東京, 八王子市

③ 関根ちひろ, 他3名, Magnetic properties of new filled skutterudite compounds  $GdFe_4As_{12}$  and  $TbFe_4As_{12}$ , *Intern. Conf. Strongly Correlated Electron Systems*, 2010年6月29日, Santa Fe, USA.

④ 伊賀文俊, 他8名, Magnetic order in a heavy fermion state of  $Yb^{2+}_{1-x}Tm_xB_6$ , *Intern. Conf. Strongly Correlated Electron Systems*, 2010年6月29日, Santa Fe, USA.

⑤ N. Ogita, T. Hasegawa, 菅原仁, H. Sato, M. Udagawa, Raman study of crystal electric field excitations in  $PrRu_4P_{12}$ , *Intern. Conf. Strongly Correlated Electron Systems*, 2010年6月28日, Santa Fe, USA.

⑥ 高島敏郎, Thermoelectric clathrates with off-center rattling ions, *29<sup>th</sup> Intern. Conf. on Thermoelectrics*, Shanghai, China, May 30, 2010. (基調講演)

[図書] (計 1 件)

① H. Sato, H. Sugawara, Y. Aoki, H. Harima, Magnetic properties of filled skutterudites, in *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 18, Chap. 1, pp. 1-110, ed. by K. H. J. Buschow (Elsevier, North-Holland, 2009).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: クラスレート化合物, 熱電変換材料, およびそれらの製造方法

発明者: 高島敏郎, 才賀裕太, 他4名

権利者: 国立大学法人広島大学, 株式会社デンソー

番号: 特願 2010-108524

出願年月日: 平成 22 年 5 月 10 日

国内外の別: 国内