

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25年 5月 31日現在

機関番号：12101

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2012

課題番号：21684018

研究課題名（和文）高対称強相関 f 電子系における高次多極子ダイナミクス

研究課題名（英文）Dynamics of high rank multipoles in strongly correlated electron systems with high symmetry

研究代表者

桑原 慶太郎 (KUWAHARA Keitaro)

茨城大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：90315747

研究成果の概要（和文）：

本研究の目的は高い対称性を持った強相関f電子系における多極子の関与する物性を主に中性子散乱実験により明らかにすることである。多極子秩序を示す典型物質(Ce, La)B₆の極低温非弾性中性子散乱実験を試みているが、測定試料の冷却トラブルのため残念ながら現時点ではこの実験に成功していない。しかし、この系の常磁性相での動的状態について予備的データは得ることができた。一方、多極子が関与していると考えられている強相関5f電子系の典型物質U(Ru, Rh)₂Si₂において、未解明であったその磁場誘起秩序相の磁気構造が強磁場中性子回折実験により明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this research is to clarify the physical properties related to multipoles of f electrons in strongly correlated electron systems with high symmetry mainly by neutron scattering experiments. I have tried to do inelastic neutron scattering experiments at very low temperatures on (Ce,La)B₆ which is a typical system showing multipole order. However they have not been successful so far unfortunately because of technical troubles of cooling the sample, but, I could get the preliminary data about the dynamical properties of 4f electrons in the paramagnetic phase of this system. In the typical strongly correlated 5f electron system U(Ru,Rh)₂Si₂ which is considered to be related to multipoles of 5f electrons, on the other hand, the magnetic structure of the mysterious field-induced phase was determined by high-field neutron diffraction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	14,500,000	4,350,000	18,850,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
総計	18,200,000	5,460,000	23,660,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物性 II

キーワード：多極子、希土類ヘキサボライド、充填スクッテルダイト、アクチナイド

1. 研究開始当初の背景
高い対称性を持った希土類・ウラン化合物で

は、その f 電子の軌道角運動量は低エネルギー領域においても有限であるため、f 電子は

スピン自由度に加え軌道自由度もあわせ持ち、これらの f 電子自由度は一般に電子軌道あるいは磁気分極の異方的な構造を持つ「多極子」によって表現される。近年、高対称の結晶構造を持つ強相関 f 電子系において、従来良く知られていた一次の多極子である磁気双極子よりも高次の多極子があらわな秩序構造をとる新たな多体现象が多数見いだされてきており、微視的測定の進歩により、この高次多極子の詳細な情報を得ることが可能であることがわかりはじめてきた。これら多極子の研究は、世界の中で、近年、特に日本からの寄与が大きな研究分野である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、これまで行ってきた強相関 f 電子系の中性子散乱研究を更に推進し、また、X 線回折等の手法も用いて、低い特性温度を持つ高対称強相関 f 電子系の高次多極子の秩序と特にそのダイナミクスを微視的に明らかにすることである。

3. 研究の方法

主に中性子・X 線散乱実験により強相関 f 電子系における多極子の関与する物性を調べた。また、実験室での極端条件下単結晶 X 線回折装置の整備・調整、試料作成環境の整備、低温高圧下での実験のための技術開発、など研究環境の整備も並行して行った。本研究全般において、茨城大学の研究室に在籍していた (いる) 大学院生、学部生の協力を得た。

4. 研究成果

(1) $(\text{Ce}, \text{La})\text{B}_6$ の中性子散乱実験

多極子秩序を示す典型物質である $(\text{Ce}, \text{La})\text{B}_6$ の短波長中性子回折実験をフランス LLB で行った。その結果得られた超格子磁気反射強度は多極子秩序に特徴的な波数依存性を示すことがわかった。また、本研究の主目的である高次多極子のダイナミクスを微視的に明らかにするため、 $(\text{Ce}, \text{La})\text{B}_6$ の低エネルギー非弾性中性子散乱実験を J-PARC のチョッパー分光器により実施した。この実験のために、本科研費で購入した ^3He 冷凍機及び周辺実験環境の整備を行った。中性子散乱実験前に複数回行った中性子ビームを用いないオフラインでの冷却試験では 300 mK 以下の最低到達温度を達成していた。しかし、中性子散乱実験ビームタイム中にこの冷凍機を使用した試料冷却にトラブルが起り、試料を十分極低温まで冷却することができなかった。そのため、残念ながら多極子秩序相での非弾性中性子散乱データをとることが現在のところできていない。しかしながら、今後の研究に繋がる予備データを得ることができた。図 1 は $\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{B}_6$ 粉末試料の常磁性相での非弾性中性子散乱強度マップである。明らか

に低温で散乱強度が増大している波数エネルギー領域があることがわかった。興味深いことに、この強度が増大している波数領域 ($Q = \sim 0.7 \text{ \AA}^{-1}$) は、この系の磁気八極子秩序を特徴づける波数ベクトル $(1/2, 1/2, 1/2)$ の大きさに対応する波数ではなく、波数ベクトル $(1/2, 0, 0)$ に対応する波数の近傍であることが明らかになった。このことは、希土類ヘキサボライド全体の特徴であるブリルアンゾーンの X 点周りの球状フェルミ面及び $(1/2, 0, 0)$ の格子不安定性と関連している可能性がある。今後、 ^3He 冷凍機による試料冷却の技術的な問題点を解決し、極低温での単結晶非弾性中性子散乱実験を再度試みたいと考えている。この $(\text{Ce}, \text{La})\text{B}_6$ の研究は茨城大学の伊賀教授、東北大学の岩佐准教授、首都大学東京の神木教授、LLB の研究グループ、広島大学の世良教授、原子力機構の中島主任研究員、河村研究員、菊地研究員、KEK の伊藤教授、横尾講師らとの共同研究である。

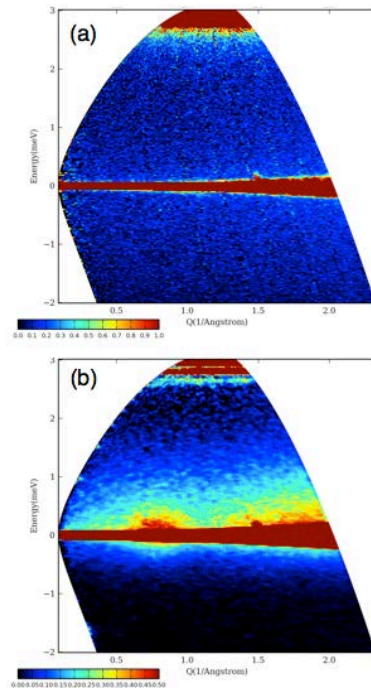


図 1 : 入射中性子エネルギー $E_i = 3.13 \text{ meV}$ での $\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{B}_6$ 粉末試料の常磁性相での非弾性中性子散乱強度の波数エネルギー依存性 (a) 高温 $180 \text{ K} < T < 290 \text{ K}$ 、(b) 低温 $T = 4 \text{ K}$

(2) 低温高圧下での電気抵抗と格子定数の同時測定技術の開発

低温高圧下での実験では、複数の物理量を同一条件下で測定する必要性がたびたび生じる。そこで、本研究ではダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた低温高圧下での電気抵抗測定と X 線回折の同時測定の実験技術開発を行った。特に、DAC 内での電気抵抗端子の配線及び絶縁ガasketの作成に工夫を

要した。図2はテストサンプルとして用いた価数転移物質 YbInCu_4 単結晶(試料サイズ0.3mm程度)の低温高圧下(1 K < T < 100 K, P = 1.5 GPa)での電気抵抗と格子定数の同時測定結果である。約16Kでの価数転移による異常がどちらの物理量においても明確に確認できた。今後、この同時測定技術をハイブリットアンビルセルによる高圧下中性子回折実験に適用し、Pr系充填スクッテルダイトについて高圧下での電気抵抗と中性子回折の同時測定を行うことを計画している。この実験技術開発は原子力機構の長壁主任研究員、Shahjal大学のHannan教授、佐賀大学の岡山准教授らとの共同研究である。

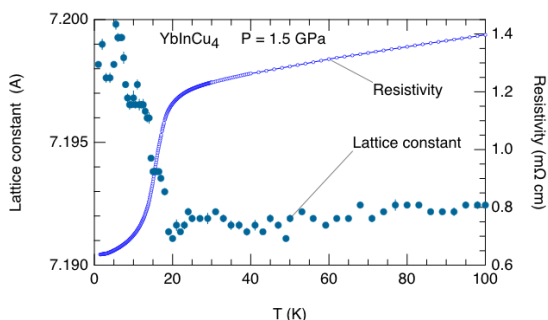


図2：高圧下P = 1.5 GPaでの YbInCu_4 単結晶の電気抵抗と格子定数の温度依存性

(3) J-PARC での TOF 法粉末中性子回折による磁気構造解析

J-PARCでのTOF粉末中性子回折実験では、結晶構造解析についてはデータ解析プログラムの整備がなされているが、多数の研究者からの要望がある磁性体の磁気構造解析についてのソフトウェア開発は当面遅れる見込みであるのが現状である。そのため、海外の中性子散乱実験施設で広く使用されている解析プログラムを用いてJ-PARCの粉末中性子回折装置で得られたデータの磁気構造解析を行い、その有効性を実証していくことがまずは必要であろう。そこで現在J-PARCの粉末中性子回折計により典型的な磁性体の実験を行い、そのデータを用いたリートベルト法による磁気構造解析を行っている。図3は MnF_2 粉末試料(1.4 g)の反強磁性秩序相(T = 6 K)でのリートベルト解析の一例である。試料の低温環境について若干の問題が残るが、30分の測定時間で十分な統計精度のデータを得ることができており、この解析例ではR因子は約7%とほぼ期待通りの解析結果が得られている。今後、この解析手法を充填スクッテルダイト等の強相関電子系化合物に適用していくことを考えている。この研究は茨城大学の石垣教授、星川准教授らとの共同研究である。

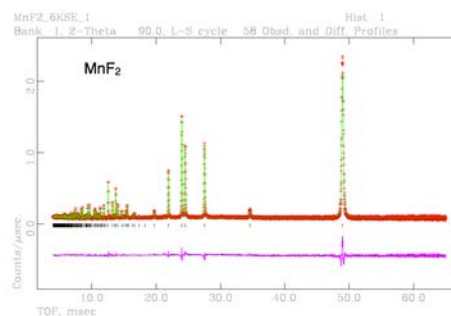


図3：典型的な反強磁性体 MnF_2 の反強磁性秩序相(T = 6 K)での粉末中性子回折パターン

(4) Sm系充填スクッテルダイト $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$ の多重項励起

Sm系充填スクッテルダイト $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$ は低温で磁場に鈍感な重い電子状態を示す強磁性近藤格子として知られている。この系では磁化率の測定などからSmの価数は3価であると考えられているが、Sm, Eu系で一般に考慮しなければならないと考えられている励起J多重項の影響などの基本的な4f電子状態に関する情報が不足していた。そこで、J-PARCのチョッパー分光器によりこの物質の非弾性中性子散乱実験を行い、その4f電子状態を調べた。測定に用いた多結晶試料は自然同位体含有率のSm金属を用いてスズフラックス法により茨城大学で作成した。この物質の試料作成はPr系充填スクッテルダイトなどに比べて難しく、実験に用いた多結晶試料の重量は合計で2.4 gである。中性子散乱実験ではSm同位体の熱中性子吸収の影響を抑えるため高エネルギーの入射中性子を用いた。図4がその非弾性散乱スペクトルの結果である。図4(a)の低波数領域でのスペクトルに見られるように、微弱ながら約80 meV付近で低温での散乱強度増大が観測された。低波数領域でのみこの強度増大が観測されたことから、この励起は Sm^{3+} イオンのJ多重項間の励起で期待される磁気励起であると考えられる。通常、Sm系化合物では基底J多重項(J=5/2)と励起多重項(J=7/2)のエネルギー差は約130 meV程度であることが知られているが、今回の結果はそれに比べてかなり励起エネルギーが低く、このことは充填スクッテルダイトの特徴である強いp-f混成効果に起因している可能性がある。しかし、観測された信号強度は非常に微弱であり、今後、この結果の再現性をチェックする必要があるだろう。この研究はKEKの伊藤教授、横尾講師らとの共同研究である。

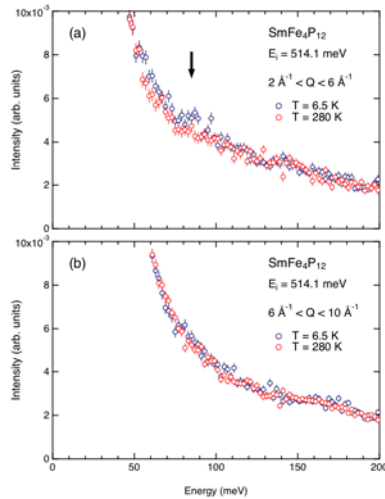


図4：入射中性子エネルギー $E_i = 514.1 \text{ meV}$ での $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$ 多結晶試料の非弾性散乱スペクトル (a) 低波数領域 $2 \text{ \AA}^{-1} < Q < 6 \text{ \AA}^{-1}$ (b) 高波数領域 $6 \text{ \AA}^{-1} < Q < 10 \text{ \AA}^{-1}$

(5) $\text{U}(\text{Ru}, \text{Rh})_2\text{Si}_2$ の磁場誘起秩序相の磁気構造の決定

URu_2Si_2 は 17.5 Kで「隠れた秩序」を示す強相関電子系化合物の代表物質として 1980 年代の発見以来数多くの研究があり、近年この「隠れた秩序」とウラン 5f 電子の高次多極子との関連が議論されている。この系では、研究初期の段階から磁化測定等により 30 T 以上の強磁場領域で「隠れた秩序」相に近接して複数の異なる秩序相が存在することがわかってきた。しかしその磁場誘起秩序相の詳細は強磁場下での微視的測定の困難さから未解明のままであった。この URu_2Si_2 にRhを少量ドーブした系 $\text{U}(\text{Ru}_{0.96}\text{Rh}_{0.04})_2\text{Si}_2$ ではII相と呼ばれる磁場誘起秩序相への転移磁場は 26 Tまで低下することが知られており、今回このRh4%ドーブの単結晶試料について、フランス ILL で 30 T までのパルス強磁場中性子回折実験を行った。その結果、II相の磁気構造が図5に示すような秩序磁気モーメントが正方晶c軸方向を向き、その磁気モーメントがa軸方向に3倍周期で配列するup-up-down構造であることが初めて微視的に明らかになった。この結果は、これまでに報告されていた強磁場下でのメタ磁性及びフェルミ面の大きな変化を自然に説明する。更に、今回明らかになったII相の磁気構造の空間周期は、II相が「隠れた秩序」相での非弾性中性子散乱実験により以前から観測されている波数ベクトル $(0.6, 0, 0)$ の特徴的な非整合磁気揺らぎと密接な関連があることを示唆している。この研究は東北大学の野尻教授、吉居助教、青木教授、及び、ILL、ICNIの研究グループとの共同研究である。

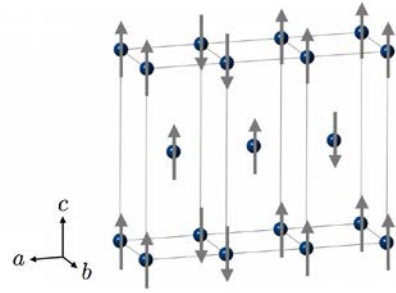


図5： $\text{U}(\text{Ru}_{0.96}\text{Rh}_{0.04})_2\text{Si}_2$ の磁場誘起秩序相 (II相) の磁気構造

(6) 単結晶 X 線回折による充填スクッテルダイトの希土類充填率評価

充填スクッテルダイト化合物では軽元素の作るカゴの中に希土類元素が充填される特徴的な結晶構造を持つ。このカゴの中への希土類元素の充填率の違いが低温物性に大きな影響を与えることがこれまでの多くの研究からわかってきた。その中で低温物性に大きな試料依存性が観測されているYb系充填スクッテルダイト $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ の単結晶X線回折実験を行い、Sbの作るカゴへのYb充填率の定量的評価を行った。実験ではX線による吸収が構造解析に与える影響を極力抑えるため、単結晶試料を $10 \mu\text{m}$ 程度に加工整形する工夫を行った。その結果、高压合成された単結晶では実験誤差内で完全にYbが充填されていることが定量的に明らかになった。この結果は合成法の違いによる低温物性の変化を自然に説明する。この研究は首都大学東京の佐藤教授、青木教授らの研究グループとの共同研究である。

(7) 希土類ヘキサボライドのフォノン異常

東北大学理学部の岩佐准教授、SPRING-8の筒井副主任研究員、茨城大学の伊賀教授らと共同で希土類ヘキサボライド GdB_6 、 DyB_6 の単結晶非弾性X線散乱実験をSPRING-8において行った。その結果、どちらの系においても、縦波音響フォノンモードにおけるゾーン境界 $(1/2, 0, 0)$ での顕著なソフト化、低温相転移点での明確なフォノン異常、フェルミ面の形状を反映したコーン異常、が観測された。この重希土類ヘキサボライドで観測された縦波音響フォノンのソフト化と①の研究で観測された $(\text{Ce}, \text{La})\text{B}_6$ の $(1/2, 0, 0)$ での磁気起源と考えられる低エネルギー励起との間の関連がどのようになっているのか興味深い。

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 14 件)

- ① Magnetic Structure of Phase II in $U(Ru_{0.96}Rh_{0.04})_2Si_2$ Determined by Neutron Diffraction under Pulsed High Magnetic Fields, K. Kuwahara, S. Yoshii, H. Nojiri, D. Aoki, W. Knafo, F. Duc, X. Fabreges, G. W. Scheerer, P. Frings, G. L. J. A. Rikken, F. Bourdarot, L. P. Regnault, and J. Flouquet, *Physical Review Letters* **110** (2013) 216406-1-5, 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.216406
- ② Renormalized Motion of Dysprosium Atoms Filling Boron Cages of DyB_6 , K. Iwasa, K. Kuwahara, Y. Utsumi, K. Saito, H. Kobayashi, T. Sato, M. Amano, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, S. Tsytstui, and A. Q. R. Baron, *Journal of the Physical Society of Japan* **81** (2012) 113601-1-4, 査読有, DOI: 10.1143/JPSJ.81.113601
- ③ Magnetic Excitation in Totally Symmetric Staggered Ordered Phase of $PrFe_4P_{12}$, K. Iwasa, L. Hao, M. Kohgi, K. Kuwahara, J.-M. Mignot, H. Sugawara, Y. Aoki, T. D. Mstsuda, and H. Sato, *Journal of the Physical Society of Japan* **81** (2012) 094711-1-9, 査読有, DOI: 10.1143/JPSJ.81.094711
- ④ Motion of the guest ion as precursor to the first-order phase transition in the cage system GdB_6 , K. Iwasa, R. Igarashi, K. Saito, C. Laulhe, T. Orihara, S. Kunii, K. Kuwahara, H. Nakao, Y. Murakami, F. Iga, M. Sera, S. Tsutsui, H. Uchiyama, A. Q. R. Baron, *Physical Review B* **84** (2011) 214308-1-6, 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.84.214308
- ⑤ Response of Itinerant-Electron Weak Ferromagnet $LaFe_4As_{12}$ to Pressure and Magnetic Field, S. Tatsuoka, M. Watanabe, B. Suemitsu, Y. Ogawa, A. Yamada, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, R. Higashinaka, Y. Aoki, T. Namiki, K. Kuwahara, and H. Sato, *Journal of the Physical Society of Japan* **79** (2010) 063704-1-4, 査読有, DOI: 10.1143/JPSJ.79.063704
- ⑥ Crystal field excitations in $PrFe_4Sb_{12}$ synthesized under high pressure, K. Kuwahara, K. Tanaka, T. Saito, S. Tatsuoka, K. Iwasa, M.

Watanabe, Y. Aoki, H. Sato, M. Kohgi, K. Iwasa, H. Sugawara, C. Stock and D. T. Adroja, *Journal of Physics: Conference Series* **200** (2010) 012101 (4pp), 査読有, DOI: 10.1088/1742-6596/200/1/012101

- ⑦ Crystal Field Effect on Superconducting Transition in $Pr_xOs_4Sb_{12}$, K. Tanaka, T. Namiki, A. Imamura, M. Ueda, T. Saito, S. Tatsuoka, R. Miyazaki, K. Kuwahara, Y. Aoki, and H. Sato, *Journal of the Physical Society of Japan* **78** (2010) 063701-1-4, 査読有, DOI: 10.1143/JPSJ.78.063701
- ⑧ Pressure-Induced Antiferromagnetic Order in Filled Skutterudite $PrFe_4P_{12}$ Studied by Single-Crystal High-Pressure Neutron Diffraction, T. Osakabe, K. Kuwahara, D. Kawana, K. Iwasa, D. Kikuchi, Y. Aoki, M. Kohgi, and H. Sato, *Journal of the Physical Society of Japan* **79** (2010) 034711-1-7, 査読有, DOI: 10.1143/JPSJ.79.034711
- ⑨ Magnetic octupole order in $Ce_{0.7}La_{0.3}B_6$: A polarized neutron diffraction study, K. Kuwahara, K. Iwasa, M. Kohgi, N. Aso, M. Sera, F. Iga, M. Matsuura, and K. Hirota, *Physica B* **404** (2009) 2527-2528, 査読有, DOI: 10.1016/j.physb.2009.06.016
- ⑩ Excitation spectrum of $PrOs_4Sb_{12}$ under a magnetic field, S. Raymond, K. Kuwahara, K. Kaneko, K. Iwasa, M. Kohgi, A. Hiess, J. Flouquet, N. Metoki, H. Sugawara, Y. Aoki and H. Sato, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21** (2009) 215702 (5pp), 査読有, DOI: 10.1088/0953-8984/21/21/215702

[学会発表] (計 14 件)

- ① 強磁場中性子回折による $U(Ru_{0.96}Rh_{0.04})_2Si_2$ の II 相の磁気構造の決定、桑原慶太郎、吉居俊輔、野尻浩之、青木大、W. Knafo, F. Duc, X. Fabreges, P. Frings, G. A. Rikken, F. Bourdarot, L. P. Regnault, J. Flouquet、日本物理学会「第 68 回年次大会」、広島大学、2013 年 3 月 26 日-29 日
- ② 希土類カゴ状 12 ホウ化物 RB_{12} ($R=Sm, Yb$) の熱物性と極限環境下物性、伊賀文俊、桑原慶太郎、阿部はるか、林健人、石井克弥、他 18 名、日本物理学会「第 68 回年次大会」、広島大学、2013 年 3 月 26 日-29 日
- ③ 充填スクッテルダイト化合物 $SmFe_4P_{12}$ の多重項励起、鈴木明日香、今野智之、内

海吉浩、阿部はるか、桑原慶太郎、川名大地、横尾哲也、伊藤晋一、日本中性子科学会第12回年会、京都大学、2012年12月10-11日

- ④ 茨城県材料構造解析装置 (iMATERIA) による粉末中性子磁気構造解析、阿部はるか、鈴木明日香、貝木隆仁、桑原慶太郎、星川晃範、石垣徹、日本中性子科学会第12回年会、京都大学、2012年12月10-11日
- ⑤ 高対称強相関 f 電子系における秩序とダイナミクス、桑原慶太郎、J-PARC・MLF における中性子強磁場実験環境、高圧実験環境についての検討会、いばらき量子ビーム研究センター、2011年3月8-9日
- ⑥ 合成法の異なる $\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ の磁性に関する中性子散乱実験による研究、折原敏彦、岩佐和晃、村上洋一、菅原仁、桑原慶太郎、田中謙弥、齊藤隆志、龍岡翔、岩佐圭祐、渡辺慎、青木勇二、佐藤英行、神木正史、日本物理学会 2010 年秋季大会、大阪府立大学、2010年9月23-26日
- ⑦ 充填スクッテルダイト化合物 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の 10GPa 級超高压力下中性子回折、長壁豊隆、山内宏樹、桑原慶太郎、日本物理学会 2010 年秋季大会、大阪府立大学、2010年9月23-26日
- ⑧ 高分解能チョッパー分光器の建設、伊藤晋一、横尾哲也、佐藤卓、矢野真一郎、佐藤節夫、鈴木純一、上野健治、桑原慶太郎、岩佐和晃、加美山隆、山室修、大山研司、他 12 名、日本物理学会「第 65 会年次大会」、岡山大学、2010年3月20日-23日
- ⑨ $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ ($x = 1.0, 0.7$) の短波長中性子回折、桑原慶太郎、岩佐和晃、神木正史、J. Robert, J.-M. Mignot, 世良正文、伊賀文俊、日本物理学会「第 65 会年次大会」、岡山大学、2010年3月20日-23日
- ⑩ 強相関 f 電子系における高次多極子秩序、桑原慶太郎、茨城県中性子利用促進研究会、2009年9月18日、いばらき量子ビーム研究センター

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桑原 慶太郎 (KUWAHARA Keitaro)
茨城大学・理工学研究科・准教授
研究者番号：90315747

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし