

## 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 6 月 14 日現在

機関番号：84502

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22540345

研究課題名（和文） 複合素励起の干渉による電子相の X 線非弾性散乱による解明

研究課題名（英文） Inelastic X-ray scattering studies of a novel electronic state induced by the interferences among multiple low-energy excitations

研究代表者

筒井 智嗣 (Satoshi Tsutsui)

(公財) 高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・副主幹研究員

研究者番号：70360823

研究成果の概要（和文）：

高分解能 X 線非弾性散乱は従来フォノン励起の手段として利用されてきた。本研究では、主として強相関 f 電子系の化合物に注目して、f 電子由来の結晶場励起とフォノン励起の干渉現象を観測することを試みた。その結果、従来型超伝導体である PrRu<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> と非従来型超伝導体である PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> の合金系において結晶場励起とフォノン励起の干渉現象の直接観測に成功した。このほかに、f 電子の電荷揺らぎなど他の自由度とフォノン励起の干渉現象の可能性についても検証を行なった。

研究成果の概要（英文）：

High resolution inelastic X-ray scattering has been carried out in order to elucidate phonon dispersion relations and nature of phonon excitations in materials. We applied this technique to the investigation of interference phenomena between phonon excitation and electronic excitations such as crystal electric field (CEF) excitations originated from f-electrons in strongly correlated f-electron systems. We succeeded in the observation of the interference phenomenon between a phonon and CEF excitations in PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>-PrRu<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> system. We also investigated interference phenomena between phonon and charge fluctuation due to f-electrons.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 22 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
平成 23 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
平成 24 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：光物性、X 線非弾性散乱、非調和フォノン、結晶場、価数揺動

## 1. 研究開始当初の背景

我が国で放射光 X 線による X 線非弾性散乱によるフォノン研究が開始され、約 10 年経過した。この間に、X 線非弾性散乱は中性子非弾性散乱に比肩するフォノン研究における重要な実験手段となった。特に研究代表者

らが中心となって進めてきた希土類化合物に関する X 線非弾性散乱によるフォノン研究は、中性子非弾性散乱の持つ実験的制約がほとんどないことが一つの長所であった。その実験的制約とは、低エネルギー領域に存在する f 電子由来の結晶場励起や希土類そのもの

による中性子の吸収が大きいことである。一方で、X線非弾性散乱はその散乱過程においてX線と電子が直接相互作用するため、X線非弾性散乱実験ではフォノン励起に関する手段としての役割に加えて、電子励起を観測する手段としての役割が実験手法の確立以来、常に期待されてきた。したがって、もし何らかの形でこれまで観測できなかった電子励起が高分解能測定で、強相関電子系において興味を持たれる低エネルギー領域で観測されれば、X線非弾性散乱の分野において大きなブレイク・スルーをもたらすことが期待される状況にあった。

## 2. 研究の目的

フォノンを観測する手段としての meV 分解能を有する高分解能X線非弾性散乱の基本的散乱過程は試料を構成する元素の電子数の2乗に比例する散乱断面積をもつトムソン散乱である。したがって、実際に相転移に直接関与する電子数を考慮した場合に、電子励起の散乱断面積はフォノンの断面積に比べて著しく小さい。特に、フォノンが観測される 100 meV 以下のエネルギー領域ではその観測の可能性はほぼ不可能と言える。しかしながら、中性子非弾性散乱実験において電子励起とフォノン励起が結合した状態である **vibronic state** と呼ばれる現象に関する研究はいくつか報告されていた。このことから、**vibronic state** のような X線非弾性散乱に直接観測されるフォノンと通常はX線非弾性散乱で観測されない電子励起が干渉するような結合状態が実現すれば、X線非弾性散乱を用いて電子励起が観測できるという着想を得た。さらに、本研究に関する着想を得た同時期に、いくつかの希土類金属間化合物において、結晶場励起とフォノン励起の結合状態の可能性について議論がなされていた。そこで、X線非弾性散乱の新たな応用分野の開拓を目指し、電子励起とフォノン励起の結合状態の検証およびそれによってもたらされる新奇物性現象の解明を目的として本研究に着手した。

## 3. 研究の方法

研究協力者から純良な単結晶試料を提供していただき、SPring-8のBL35XUに設置された高分解能X線非弾性散乱装置を用いて研究を進めた。

研究開始当初は、分散関係の小さな光学フォノン分枝が期待されるカゴ状構造を有する強相関f電子系化合物を中心に研究を進めた。特に、研究期間直前に低エネルギー領域で電子系励起とフォノン励起の結合状態の可能性が報告されていた近藤半導体 YbB<sub>12</sub> 及び、Pr(Os<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> に関して集中的な研究を行なった。研究期間中盤以降は、カゴ状構造

を有する 1-2-20 系と呼ばれる Pr 化合物 PrT<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub> (T: 遷移金属) や価数揺動物質である YbPd などに研究範囲を広げて研究を行なった。

## 4. 研究成果

本研究ではいくつかの成果が得られたが、ここでは主要な成果だけについて述べる。その成果は、BCS型(従来型)超伝導と非BCS型の超伝導の合金である充填スクッテルダイト Pr(Os<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> の X線非弾性散乱である。これは研究協力者の首都大学東京の青木勇二教授と同大学博士後期課程の宮崎亮一氏との共同研究である。

研究協力者による比熱や磁化測定から、Pr原子による分散の小さなフォノン分枝のエネルギーはRuやOsの置換濃度に比較的鈍感であるのに対し、電子励起である結晶場励起は置換濃度に非常に敏感に変化することが指摘されていた。申請者は、充填スクッテルダイトにおいて回折実験等から導かれる分散の小さなフォノン分枝をアインシュタイン振動子として近似した場合に得られるエネルギーと実際のフォノン測定との差異について調べた上で、これが対象とする物質群である Pr(Os<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> においても適応可能かどうかについて検証した。本研究で得られた結果を図1に示す。この結果は比熱測定から Pr 原子による分散の小さなフォノン分枝が置換濃度に対して鈍感であるという指摘が正しいことを証明した。

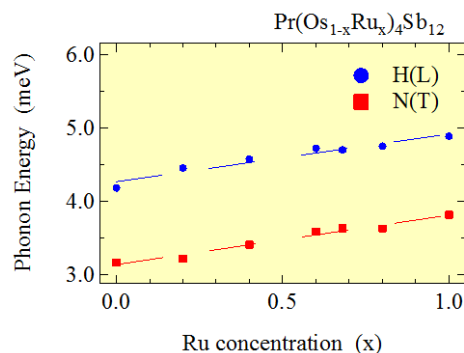


図 1. Pr 原子のフォノン励起エネルギーの Ru 置換濃度依存性。青色は(1 0 0)方向の縦波 (H(L))、赤色は(1 1 0)方向の横波 (N(T)) のエネルギーを示す。点線はガイド・ライン。

本研究の主題であるフォノンと電子励起の干渉現象は低温において実現していることが明らかとなった。図2はPr原子の振動モードのスペクトル幅の温度依存性である。Ru濃度が68%の試料でPr原子のモードが最も低いエネルギーを持つN(T)点だけで、スペクトルの線幅が100 K以下で増大する現象が観測された。他の組成や他のモードの温度変化とは明らかに異なることが図2から理解でき

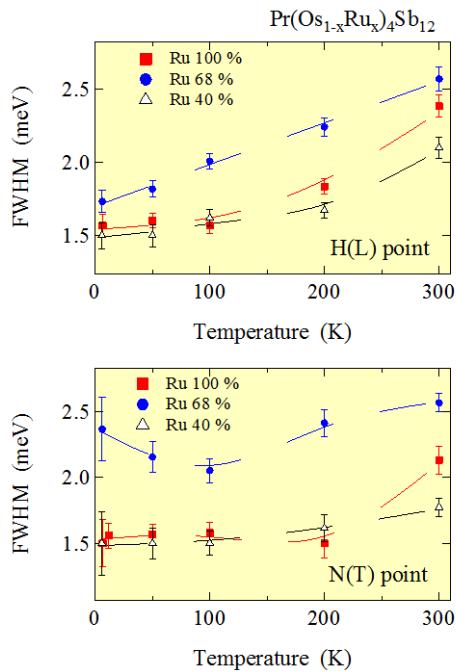


図 2. Pr 原子のフォノン・スペクトルの線幅の温度変化。Ru 置換濃度が 68% の N(T) 点のスペクトルだけが 100 K 以下で増大を示す。

る。線幅が温度の低下とともに単調減少することは一般的に観測される現象であるが、Ru 置換濃度が 68% の試料で観測された線幅の増大は磁化測定から見積もられる結晶場励起のエネルギーを考えると、結晶場励起とフォノン励起の干渉効果によるものであると推定することができた。通常の結晶場励起に関しては X 線非弾性散乱ではその散乱能が小さすぎてその観測は極めて困難である。そこで、研究協力者である荻田典男教授とともにラマン散乱を行ない、同じ組成での結晶場励起のエネルギーを調べた。その結果、観測された低温での線幅の増大は結晶場励起とフォノン励起の干渉効果もしくは結合状態であるということが結論付けられた。さらに本研究で重要なこととして、電子励起である結晶場励起とフォノン励起の干渉が特定の組成で実現しているだけでなく、モードも特定していることが明らかとなった。本研究の結果については、現在論文を執筆中である。

## 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. A. Mitsuda, M. Sugishima, T. Hasegawa, S. Tsutsui, M. Isobe, Y. Ueda, M. Udagawa and H. Wada:  
“Origins of phase transitions in valence fluctuating YbPd”,  
J. Phys. Soc. Jpn. in press. (査読有)

2. S. Tsutsui, N. Kawamura, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, H. Maruyama, H. Sugawara and H. Sato:  
“Pressure-Temperature Phase Diagram of Sm Valence State in a Heavy Fermion Compound  $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ ”,  
J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 023707-1 – 023707-4 (2013). (査読有)
3. S. Tsutsui, H. Uchiyama, J. P. Sutter, A. Q. R. Baron, M. Mizumaki, N. Kawamura, T. Uruga, H. Sugawara, J. Yamaura, A. Ochiai, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, and H. Sato:  
“Atomic Dynamics of Low-Lying Rare-Earth Guest Modes in Heavy Fermion Filled Skutterudites  $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$  ( $R$ : Light Rare-Earth)”,  
Phys. Rev. B **86**, 195115-1 – 195115-13 (2012). (査読有)
4. K. Iwasa, K. Kuwahara, Y. Utsumi, K. Saito, H. Kobayashi, T. Sato, M. Amano, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, S. Tsutsui and A. Q. R. Baron:  
“Renormalized Motion of Dysprosium Atoms Filled in Boron Cages of  $\text{DyB}_6$ ”,  
J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 113601-1 – 113601-4 (2012). (査読有)
5. S. Tsutsui, H. Uchiyama, J. P. Sutter, A. Q. R. Baron, J. Yamaura, H. Sugawara, and H. Sato:  
“Inelastic X-ray Scattering of Heavy Fermion Compounds  $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$  ( $R$ : Light Rare-Earth)”,  
J. Phys.: Conf. Ser. **391**, 012074-1 – 012074-4 (2012). (査読有)
6. S. Tsutsui, H. Kobayashi, Y. Yoda, H. Sugawara, C. Sekine, T. Namiki, I. Shirorani and H. Sato:  
“ $^{149}\text{Sm}$  and  $^{57}\text{Fe}$  Nuclear Resonant Inelastic Scattering of Filled Skutterudites  $\text{SmFe}_4\text{X}_{12}$  ( $X$ : pnictogen)”,  
Hyperfine Interact. **206**, 67-70 (2012). (査読有)
7. M. Mizumaki, S. Tsutsui, H. Tanida, T. Uruga, D. Kikuchi, H. Sugawara and H. Sato:  
“Rare Earth Dependent Einstein Temperatures in Filled Skutterudite Compounds  $\text{REFe}_4\text{P}_{12}$  ( $R = \text{La, Ce, Pr, Nd}$  and  $\text{Sm}$ )”,  
J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 074603-1 – 074603-6 (2011). (査読有)
8. S. Tsutsui, M. Mizumaki, M. Tsubota, H. Uchiyama, A. Q. R. Baron, T. Uruga, D. Kikuchi, H. Sugawara, and H. Sato:  
“Sm Atomic and Charge Dynamics in a Heavy Fermion Compound  $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ ”,  
J. Phys. Soc. Jpn. **80** suppl. A SA036-1 – SA036-3 (2011). (査読有)

[学会発表] (計 13件)

1. 日本物理学会第 68 回年会  
「価数揺動物質 YbPd のフォノン分散測定」  
光田 暁弘、杉島 正樹、長谷川 巧、**筒井 智嗣**、Alfred Q. R. Baron、宇田川 眞行、和田 裕文  
2013 年 3 月 28 日、  
広島大学、広島県東広島市
2. 日本物理学会第 68 回年会  
「充填 スクツテル ダイト Pr(Os<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> におけるラットリング・結晶場励起間の新奇結合状態」  
宮崎 亮一、**筒井 智嗣**、青木 勇二、東中 隆二、荻田 典男、長谷川 巧、宇田川 眞行、Alfred Q. R. Baron、佐藤 英行  
2013 年 3 月 26 日、  
広島大学、広島県東広島市
3. 日本物理学会第 68 回年会  
「非弾性 X 線散乱による PrT<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub> (T=Ru, Ir) のフォノン分散測定」  
脇舎 和平、鬼丸 孝博、**筒井 智嗣**、長澤 直裕、大林 容子、松本 圭介、高島 敏郎、Alfred Q. R. Baron、長谷川 巧、荻田 典男、宇田川 眞行  
2013 年 3 月 26 日、  
広島大学、広島県東広島市
4. 日本物理学会第 68 回年会  
「SmOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> における非調和フォノンと価数揺動」  
**筒井 智嗣**、水牧 仁一朗、内山 裕士、Alfred Q. R. Baron、菅原 仁、佐藤 英行  
2013 年 3 月 26 日、  
広島大学、広島県東広島市
5. RIKEN workshop on “High-Resolution Spectroscopy with X-Rays”  
“Rattling motions in strongly correlated electron systems”,  
**S. Tsutsui**  
2012 年 11 月 15 日、  
理化学研究所、埼玉県和光市
6. Japan-France Joint Seminar on Physics and Applications of Clustering Solids,  
“Rattling’ Motion in Filled Skutterudites observed by X-ray Scattering Techniques”  
**S. Tsutsui**, H. Kobayashi, M. Mizumaki, A. Q. R. Baron, Y. Yoda, T. Uruga, C. Sekine, I. Shirotnani, H. Sugawara and H. Sato  
2012 年 11 月 6 日、兵庫県淡路市
7. 日本物理学会 2012 年秋季大会  
「カゴ状化合物 PrRu<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub> の非弾性 X 線散乱」  
脇舎 和平、鬼丸 孝博、**筒井 智嗣**、長澤 直裕、大林 容子、松本 圭介、高島 敏郎、Alfred Q. R. Baron、長谷川 巧、荻田 典男、宇田川 眞行  
2012 年 9 月 20 日、  
横浜国立大学、神奈川県横浜市
8. 日本物理学会 2012 年秋季大会  
「YB<sub>6</sub> の X 線非弾性散乱」  
**筒井 智嗣**、長谷川 巧、遊川 幸一、荻田 典男、Alfred Q. R. Baron、伊賀 文俊、宇田川 眞行  
2012 年 9 月 18 日、  
横浜国立大学、神奈川県横浜市
9. 日本物理学会第 67 回年会  
「β-パイロクロアにおけるアルカリ元素の非調和振動」  
**筒井 智嗣**、山浦 淳一、Alfred Q. R. Baron、廣井 善二  
2012 年 3 月 26 日、  
関西学院大学、兵庫県西宮市
10. International Conference on the Application of the Mössbauer Effect (ICAME2011)  
“<sup>149</sup>Sm and <sup>57</sup>Fe Nuclear Resonant Inelastic Scattering of Filled Skutterudites SmFe<sub>4</sub>X<sub>12</sub> (X: pnictgen)”  
**S. Tsutsui**, H. Kobayashi, Y. Yoda, H. Sugawara, C. Sekine, T. Namiki, I. Shirotnani and H. Sato,  
2011 年 9 月 27 日、兵庫県神戸市
11. 日本物理学会 2011 年秋季大会  
「充填 スクツテル ダイト Pr(Os<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> における非弾性 X 線散乱」  
宮崎 亮一、**筒井 智嗣**、青木 勇二、東中 隆二、Alfred Q. R. Baron、佐藤 英行  
2011 年 9 月 23 日、  
富山大学、富山県富山市
12. International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2011)  
“Inelastic X-ray Scattering of Heavy Fermion Compounds RO<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (R: Light Rare-Earth)”  
**S. Tsutsui**, H. Uchiyama, J. P. Sutter, A. Q. R. Baron, J. Yamaura, H. Sugawara, and H. Sato,  
2011 年 9 月 2 日、  
イギリス・ケンブリッジ
13. 日本物理学会 2010 年秋季大会  
「RO<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (R: 軽希土類) の X 線非弾性散乱」  
**筒井 智嗣**、内山 裕士、John. P. Sutter、Alfred Q. R. Baron、菅原 仁、山浦 淳一、佐藤 英行、  
2010 年 9 月 25 日、  
大阪府立大学、大阪府堺市

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

筒井 智嗣 (Tsutsui Satoshi)  
公益財団法人高輝度光科学研究センター  
利用研究促進部門・副主幹研究員  
研究者番号：70360823