

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05178

研究課題名(和文) Sm系金属間化合物で発現する新奇強相関電子物性の機構の究明

研究課題名(英文) Investigation of unconventional strongly correlated electronic properties in Sm intermetallics

研究代表者

東中 隆二 (Higashinaka, Ryuji)

首都大学東京・理工学研究科・助教

研究者番号：30435672

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：我々がSmTr₂Al₂₀において見出した非従来型の重い電子状態の発現機構を探索すべく、電気輸送特性に注目して研究を行った。その結果、本系の磁気抵抗が、3次元的な立方晶系で初めて準二次元的な電子散乱が存在する強相関系でのみ実現していた修正Kohler則に従うことを見出した。この振る舞いはSm濃度を希釈すると消失していくため、この異方的散乱の起源にSmのf電子の電子状態が重要な役割を果たしていることがわかった。

また、類縁物質である新物質SmPt₂Cd₂₀の単結晶合成に成功し、その物性測定から本系が磁気異方性のない理想的な強磁性臨界現象を調べることの出来る非常に希な系であることを見出した。

研究成果の概要(英文)：SmTr₂Al₂₀ attract much much attention since these compounds shows unconventional field-insensitive heavy fermion behavior. In order to investigate the mechanism of this behavior, we have especially performed electronic transport measurements. From these measurements, the transverse magnetoresistance of SmTr₂Al₂₀ system obeys the modified Kohler's rule, which has been confirmed in some of the strongly correlated electron systems with quasi-two-dimensional electron scattering, providing the first example of a cubic three-dimensional system. Since this behavior diminishes with substituting La for Sm, the electronic state of 4f electron of Sm plays important role for this characteristic electronic scattering with a strong wave-vector dependence.

Moreover, we succeeded in growing single crystal of SmPt₂Cd₂₀, which is a new SmTr₂X₂₀ series, and discovered that SmPt₂Cd₂₀ is regarded as a rare cubic system that is located in the vicinity of a FM quantum critical point.

研究分野：低温物性測定、新物質探索

キーワード：重い電子系 カゴ状化合物 多極子自由度 価数揺動 電子輸送特性

1. 研究開始当初の背景

重い電子系の研究は 4f 電子またはホールを一つ含む Ce, Yb 系を中心に、磁気双極子自由度に起因した強相関電子物性の研究が精力的に行われてきた。一方、複数の f 電子を持つ系は様々な自由度に起因した多彩な強相関電子物性を示すことが予想されているが、通常、希土類の 4f 準位が深いため強い c-f 混成効果を示さない。しかし、近年、充填スクッテルダイトや 1-2-20 系などの、希土類イオンが他の元素に囲まれたカゴ状構造をもつ化合物において、複数 f 電子系においても、磁場に鈍感な重い電子状態や四極子相互作用に起因した重い電子超伝導等の特異な強相関電子物性を示すことが見出されている。上記の磁気双極子以外の自由度に起因した強相関電子物性は、希土類イオンが、比較的多くの配位子に囲まれることで、f 電子と伝導電子の混成が強められ、本来は局在性の強い f 電子が遍歴性を獲得するために現れると考えられている。

近年特に注目されている物性異常として、 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ における磁場に鈍感な重い電子状態があげられる。通常、重い電子状態は磁場によって抑制されるが、この物質では 30 テスラの強い磁場をかけても重い電子状態はほとんど変化が見られない。この異常な現象は従来の磁気双極子起源の近藤効果では説明できず、新たな機構として、磁気双極子よりも高次の多極子の自由度、希土類イオンの非調和原子振動、希土類イオンの価数自由度が提案されている。これらの可能性を検証すべく、精力的な研究がされてきたが、未だこの磁場に鈍感な重い電子状態の機構は解明されていない。

Sm 化合物は Sm が価数揺動しやすいことを反映して中間価数をとる物質が報告されており、磁性が重要な役割を果たす Ce, Yb 系とは異なるタイプの(例えば、価数揺らぎ)強相関電子物性の実現が期待されるが、近藤効果といった強い c-f 混成を示すいわゆる強相関電子物性を示す物質は、カゴ状化合物の研究が発展する以前はあまり報告されておらず、その研究はあまり進んでいない。加えて、 Sm^{3+} は J 多重項の励起状態が比較的低いエネルギー (~1200 K) に存在しており、励起状態の混成も考慮する必要がある。

我々は、最近 Sm が 16 個の X 原子に囲まれるカゴ状構造を持つ $\text{SmTr}_2\text{Al}_{20}$ (Tr: 遷移金属) において、 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ と同様に 8 T の強い磁場下でも重い電子状態に変化がないことを見出した。 $\text{SmTr}_2\text{Al}_{20}$ は磁場に鈍感な相転移を示し、さらに秩序相内で磁場に鈍感な重い電子状態を示す。電子相関の強さを反映する電子比熱係数は秩序相内での Sm 秩序磁気モーメントの大きさが小さくなるに従って増大し、Tr = Ta において Sm 化合物で最大値 (~3 J/mol K²) をとることを見出した。価数状態については、X 線吸収分光実験から、これらの物質に Sm^{2+} と Sm^{3+} の成分が混在していることを確認

しており、価数揺動が重い電子状態形成に重要な役割を果たしている可能性は高い。しかし、他の物性が顕著な温度・遷移金属依存性を示すにもかかわらず、価数は温度・遷移金属依存性がほとんど見られておらず、新しい近藤効果の機構解明は未だされていない。理論的側面では、三宅、渡辺らによって、価数揺らぎに注目して $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ の重い電子状態形成を説明しようとする試みが行われている。この試みにより、同じく価数揺動を起こしやすい Yb 系で、重い電子超伝導状態を示す YbAlB_4 等の実験結果をうまく説明できることが報告されているが、Sm 系との対応については未開拓である。

2. 研究の目的

希土類化合物では、多くの Ce と Yb を含む系において、従来の磁氣的近藤効果に起因する重い電子状態が見出されてきた。また、最近、非クラマース二重項基底状態を持つ $\text{PrTr}_2\text{Al}_{20}$ (Tr: 遷移金属) において、かつて Cox 等により理論的に予言された四極子近藤効果による非磁氣的重い電子の振る舞いが見出されている。さらに近年、 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ において Sm の非調和原子振動の伝導電子による遮蔽の効果により近藤効果が引き起こされる可能性が提唱され、近藤効果はより普遍的な概念へと一般化されつつある。本研究で対象としている Sm 化合物の磁場に鈍感な近藤効果は、Sm の g 因子が他の希土類元素と比較して小さいことを考慮に入れてもなお、異常に磁場に鈍感であることから、新しいメカニズムによる近藤効果であることが期待される。本研究では、 $\text{SmTr}_2\text{Al}_{20}$ の純単結晶を用いたより詳細な物性測定に加え、類縁物質の新物質開発を進めて研究を行い、他の Sm 系強相関電子物性を示す化合物の研究結果と比較することにより、特異な強相関電子物性の形成機構を明らかにする。

3. 研究の方法

磁場に鈍感な物性を示す $\text{SmTr}_2\text{Al}_{20}$ について、予備実験の結果を踏まえて、より詳細な電子輸送特性測定、関連物質の単結晶の純良化及び大型化、Sm 希釈系の極低温磁場中物性に加えて、共同研究及び共同利用の施設を利用して、パルス強磁場中でのバルク物性測定、NMR、Sm メスバウアー測定を行う。これらの結果を、これまで報告のある Sm 化合物の価数測定、電子比熱係数の結果をまとめることで、Sm 系で観測される異常な重い電子状態の分析を進め、機構解明を目指す。

(1) 自己フラックス法の育成条件の最適化による単結晶の純良化と大型化および新奇 Sm 強相関化合物の探索

既に多くの Sm 1-2-20 系の単結晶育成に成功しているが、磁場に鈍感な振る舞いの機構解明には、単結晶合成に未成功の物質 (Tr = Nb, Mo, W) の育成や共同研究を予定している

超音波、NMR、Sm メスパワー分光実験を行うための大型(2~3 mm)で高品質な単結晶が必要である。そのため、単結晶合成条件の最適化を行い、より純良大型単結晶の育成を行った。

また、Sm 化合物における磁場に鈍感な物性を理解するためには、同様な振る舞いを示す新奇 Sm 化合物の探索が必要不可欠である。常圧、高圧下フラックス法による単結晶育成、単結晶 X 線構造解析と粉末 X 線解析による試料評価を用いて、価数揺動しやすい Sm を含む既知のカゴ状物質で常圧合成が不可能な物質および、新奇カゴ状物質を探索する。

(2) $\text{SmTr}_2\text{Al}_{20}$ の磁場に鈍感な重い電子状態の起源探索

・ $\text{SmTr}_2\text{Al}_{20}$ の詳細な電子輸送特性

本系では、近藤効果に起因する抵抗率の $-\log T$ 温度依存性が、磁場に鈍感な振る舞いを示すは既に我々より報告されているが、磁気抵抗、ホール効果等の詳細な電気輸送特性については殆ど研究が進んでいない。そのため、Sm1-2-20 系の系統的な磁気抵抗とホール効果の詳細な測定を行い、低温での散乱機構の解明を試みる。

・ Sm 希釈系の極低温基礎物性測定

一般に f 電子をもつ希土類イオン R を f 電子をもたない La で置換していくと、R イオンの周期性が失われ、孤立した R イオンによる近藤効果へと移り変わっていくことが期待できる。既に合成に成功している $\text{Tr} = \text{Ti}, \text{Ta}$ の Sm 希釈系の単結晶を用いて、本系で見られる磁場に鈍感な振る舞いの Sm 濃度依存性の研究を行う。

・ 参照物質 $\text{LaTr}_2\text{Al}_{20}$ の基礎物性測定

研究対象物質である $\text{SmTr}_2\text{Al}_{20}$ の 4f 電子起因以外の寄与を見積もるための参照物質として我々は既に $\text{LaTr}_2\text{Al}_{20}$ の研究を進めているが、その電子状態についてはまだ不明な点も多く、さらなる基礎物性測定が必要不可欠である。予備実験から、既にそのいくつかの化合物において超伝導を示すことを見出しており、同じ結晶形を持つ物質の系統的な研究から超伝導発現機構についての解明を目指す。

4. 研究成果

(1) $\text{SmTa}_2\text{Al}_{20}$ における修正 Kohler 則の成立

我々はこれまでに、多数の磁場に鈍感な特異な重い電子状態や秩序状態を Sm 化合物中に見出してきた。これらの化合物の電気抵抗は、近藤効果を示唆する明瞭な $-\log T$ 依存性を示すが、Ce 化合物で観測されるものと異なり、磁場印加により抑制されないことから、非従来型の近藤効果が発現しているものと考えている。この現象のメカニズムの理解に向けて、結晶中での Sm イオンの持つ f 電子が示す状態を検証するために、 $\text{SmTa}_2\text{Al}_{20}$ 純良単結晶の精密な磁気抵抗測定を広い温度領域で行った。その測定から、 $\Delta / \rho(0)$ は、温

度によらずひとつの関数 $F(\mu_0 H / T(0))$ に従う Kohler 則よばれるスケールング則から外れ、温度の低下とともに一桁も増大することを見出した。この Kohler 則から外れる現象は、Sm イオンの持つ f 電子が関与する非従来型の近藤効果の発達に伴い準粒子が形成され、フェルミ面上の緩和時間に異方性(波数 k 依存性)が現れていく状況を反映しているものと解釈できる。また、Hall 係数 R_H が符号反転する温度 10 K 近傍を除く広範な温度領域において、磁気抵抗が修正 Kohler 則よばれるスケールング則、 $\Delta / \rho(0) = \tan^2 \theta_H$ に従うことを確認した(図 1: A は比例定数、 $\theta_H = \tan^{-1}(\rho_H / \rho)$ は Hall 角)。このような Kohler 則から外れる現象と修正 Kohler 則の成立は、電気輸送特性が強い二次元性を示す銅酸化物超伝導体や CeTlN_5 重い電子系化合物群においてのみ観測が報告されていたが、本研究から初めて修正 Kohler 則が 3 次元系においても成立すること

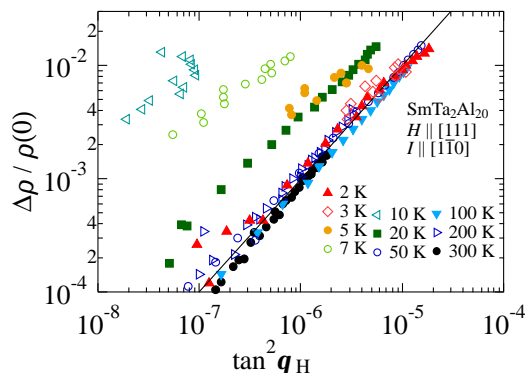


図 1 : $\text{SmTa}_2\text{Al}_{20}$ の抵抗率の修正 Kohler Plot を見出し、修正 Kohler 則が普遍的に発現している電子輸送現象であることを示した。

(2) $\text{SmTr}_2\text{Al}_{20}$ の磁場に鈍感な重い電子状態の La 置換依存性

$\text{SmTa}_2\text{Al}_{20}$ における近藤効果の磁場に対して鈍感な性質が、Sm イオンの周期性がもたらすコヒーレント状態に起因するのか、あるいは Sm 単サイトに起因するのかを明らかにするため、Sm サイトを非磁性イオン La で置換した $(\text{Sm}_x\text{La}_{1-x})\text{Ta}_2\text{Al}_{20}$ の単結晶育成と物性測定を行った。その結果から、Sm = 0.01 の希薄系においても電気抵抗率に $-\log T$ 温度依存性が現れ、9 T の磁場中でもこの傾きが不変であることを見出した。このことは本系における非従来型の近藤効果の磁場に鈍感な性質が Sm 単サイトに起因することを示している。さらに、 $(\text{Sm}_x\text{La}_{1-x})\text{Ta}_2\text{Al}_{20}$ の磁気抵抗 $\Delta / \rho(0)$ の Kohler 則からのずれが Sm イオン濃度の減少とともに小さくなることを確認した。この事実は、Sm イオンの持つ f 電子が関与する非従来型の近藤効果の発達に伴って Kohler 則からのずれが引き起こされるという La 無置換系の解釈を支持する。

また、 $\text{SmTr}_2\text{Al}_{20}$ の La 置換系の詳細な X 線吸収測定(XAS)を用いた Sm 価数測定を行い、転移温度以下でも Sm 価数(2.87 価)に変化はな

く、Sm 濃度を変化させてもほとんど Sm 価数は変化しないことを見出した。さらに、Sm 価数測定に関連して、共同研究として、放射光メスbauer分光実験に試料を提供した。XAS 測定の時間スケールでは Sm の価数は 2+, 3+ に分離されて観測されていたが、メスbauer分光の時間スケールでは、Sm 価数が時間的に価数揺動していることが確認された。

(3) SmPt₂Cd₂₀ における強磁性臨界現象

SmTr₂X₂₀ の類縁物質である新物質 SmPt₂Cd₂₀ の単結晶育成に成功し、その低温物性測定から T_c = 0.64 K で強磁性転移を持ち、強磁性量子臨界点近傍の磁気揺らぎに起因するものと考えられる異常を示すことを見出した。強磁性秩序相において降温と共に増大する 4f 電子由来の電子比熱係数と、電気抵抗率の温度依存性が T^{0.74} に比例する非フェルミ液体的振る舞いが特徴的な振る舞いである。このことより、本系が磁気異方性のない理想的な強磁性臨界現象を調べることが出来る非常に希な系であることが分かった。

(4) PrTa₂Al₂₀ における四極子近藤効果

近年、PrTr₂Al₂₀ (Tr = Ti, V) において Pr の 3 二重項が持つ四極子自由度に起因した強相関電子物性を示すことが報告され、それを契機に、四極子近藤効果に共通する物性の振る舞いが明らかになりつつある。我々は Tr = Ta の単結晶の純良化を進め、その基底状態の探索を行った。それにより、本物質についても Pr の結晶場基底状態は非磁性 3 二重項基底状態であり、第一励起状態の磁性を持つ 5 三重項までのギャップが 53 K であることを見出した。50 K 付近に 5 三重項に起因する通常の磁気的な近藤効果 (−log T) を示し、20 K 以下で四極子近藤効果を示唆する上凸の抵抗の温度依存性を示す。さらに、H = 0 T, 0.65 K において反強四極子転移が存在し、秩序相内において重い準粒子の生成を示唆する大きな電子比熱係数の増大 (γ ~ 1.5 J/mol K²) を示し、その値が磁場であまり変化しないことを見出した。これらの結果から、本物質が四極子自由度に起因する強相関電子物性現象を研究する最適な対象物質であることを指摘した。

(5) LaTr₂Al₂₀ における超伝導

本研究の対象物質の一つである、RTr₂Al₂₀ 化合物群は、希土類 R イオンが持つ 4f 電子が関与した多彩な強相関電子物性が発現する系として注目されている。これらの電子物性を理解するために、4f 電子を含まない LaTr₂Al₂₀ 化合物群の電子状態を調べることは重要である。我々は、LaTr₂Al₂₀ (Tr = Ti, V, Nb, Ta) の単結晶を育成し、電気抵抗率・比熱・交流磁化率などの基礎物性測定を行った。その結果、これらが新たな超伝導体であることを見出した (超伝導転移温度 T_c = 0.15 – 1.05 K)。LaTi₂Al₂₀ の交流磁化率には、

differential paramagnetic effect と呼ばれるピーク構造が超伝導と常伝導の相境界において観測される。よって、LaTi₂Al₂₀ は、金属間化合物では非常に稀な第一種超伝導体であると考えられる。

今回新たに発見した 4 つの超伝導体を含む、R_xTr₂Al₂₀ 系 (R: 希土類, Tr: 遷移金属) について、カゴ中心に位置する希土類サイトの "guest free space" dGFS に着目し、単結晶構造解析によって決めた原子位置から推定した R サイトの "guest free space" と超伝導転移温度 T_c の関係を調べた。その結果、R サイトの非調和原子振動 (ラットリング) が超伝導転移温度を押し上げると考えられる dGFS のグループと、今回新たに発見した dGFS ≈ 0 を示す 2 つのグループに分類できることが分かった。今回発見した dGFS ≈ 0 のグループは "guest free space" がほとんどないが、超伝導転移温度 T_c が 0.15 K から 1.05 K まで広く分布している。この結果は R サイトの非調和原子振動以外の要因、すなわち (1) Al 原子の 16c サイトの巨大な原子振動や (2) 遷移金属元素 d バンドの特性が超伝導転移温度の違いをもたらしている可能性があることを明らかに

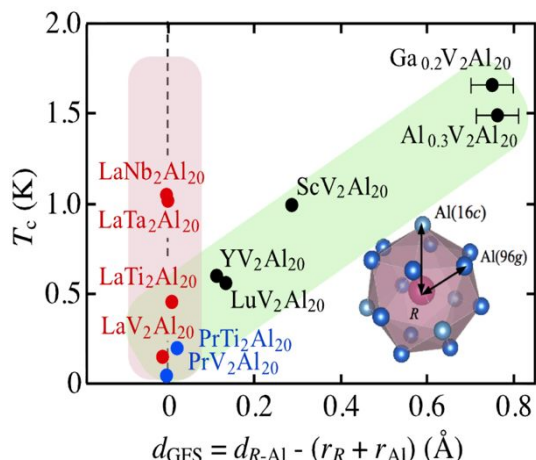


図 2 : 非磁性 RTr₂Al₂₀ の T_c とカゴ内の隙間 (guest free space: dGFS) の関係した。

(6) Sm 系重い電子状態と Sm イオン平均価数の相関

我々はこれまで、磁場鈍感な重い電子状態が現れる典型物質、SmOs₄Sb₁₂ 及び SmTr₂Al₂₀ 系 (Tr = Ti, V, Cr, Ta) について、Sm イオンが 3 価と 2 価の中間価数状態にあることを報告してきた。最近、これらの Sm 系における重い電子状態を説明する一つの理論として、2 軌道不純物アンダーソンモデルを応用した理論が提案された。この理論モデルにおいて、2 つの基底状態 "Local singlet phase" と "Kondo singlet phase" の境界付近に現れる重い電子状態は、(ア)電子比熱係数の増大、(イ)磁化率との比である、ウィルソン比の縮小、(ウ)f 電子の占有数の変化 (中間価数) の特徴を持つことが示された。これらの性質は、Sm 系における磁場鈍感な重い電子状態の

特徴を定性的に説明している。この理論と Sm 系における磁場鈍感な重い電子状態をさらに比較するため、 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ 及び $\text{SmTr}_2\text{Al}_{20}$ 系 ($Tr = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Ta}$) を含む Sm 化合物の電子比熱係数と X 線吸収分光実験で決定した Sm イオン平均価数を整理したところ、大きな電子比熱係数をもつ Sm 化合物は、Sm イオン平均価数が 3 価に近い中間価数領域に集中していることを見出した。

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 24 件)

A. Yamada, R. Higashinaka, T. D. Matsuda, and Y. Aoki, Superconductivity in Cage Compounds $\text{LaTr}_2\text{Al}_{20}$ with $Tr = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}$, and Ta , J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, **87** (2018) 33707, DOI:10.7566/JPSJ.87.033707

R. Higashinaka, A. Nakama, R. Miyazaki, J. Yamaura, H. Sato, and Y. Aoki, Antiferroquadrupolar Ordering in Quadrupolar Kondo Lattice of Non-Kramers System $\text{PrTa}_2\text{Al}_{20}$, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, **86** (2017) 103703, DOI:10.7566/JPSJ.86.103703

A. Yamada, S. Oike, R. Higashinaka, T. D. Matsuda, and Y. Aoki, Low Curie-temperature ferromagnetic phase in $\text{SmPt}_2\text{Cd}_{20}$ possibly accompanied by strong quantum fluctuations, Phys. Rev. B, 査読有, **96** (2017) 85102, DOI:10.1103/PhysRevB.96.085102

K. Iwasa R. Higashinaka, Y. Aoki, S. Ohira-Kawamura, and K. Nakajima, Broad Excitation Spectra between Crystalline-Electric-Field Levels Associated with Non-Kramers Doublet Ground State of f Electrons in $\text{PrNb}_2\text{Al}_{20}$, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, **85** (2016) 123704, DOI:10.7566/JPSJ.85.123704

Akira Yamada, Ryuji Higashinaka, Tatsuma D. Matsuda, Yuji Aoki, and Hideyuki Sato, Deviation from Kohler's Rule Closely Correlated with the Field-Insensitive -log T Dependence of Resistivity in $\text{SmTa}_2\text{Al}_{20}$, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, **84** (2015) 103701, DOI:10.7566/JPSJ.84.103701

[学会発表](計 108 件)

東中 隆二(他 4 名), 四極子近藤格子系 $\text{PrTr}_2\text{Al}_{20}$ ($Tr = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Ta}, \text{W}$) における電気輸送特性, 日本物理学会 第 73 回年次大会, 2018/3/22-25, 東京理科大
Ryuji Higashinaka(他 4 名), Single crystal growth and physical properties of BiS_2 -layered compounds: $\text{Eu}_3\text{Bi}_2\text{S}_4\text{F}_4$,

SCES2017(国際学会), 2017/7/17-21, Prague

東中 隆二(他 4 名), 異常な低エネルギー励起を示す $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ の電気輸送測定, 日本物理学会第 2016 年秋季大会, 2016/9/13-16, 金沢大学

R. Higashinaka(他 7 名), Unconventional quantum critical behavior in nonmetallic CeOBiS_2 : A mother phase of BiS_2 -based superconductor, ICM2015(国際学会), 2015/7/5-10, Barcelona

東中 隆二(他 9 名), 磁場に鈍感な重い電子状態を示す $\text{SmTi}_2\text{Al}_{20}$ における La 希釈効果, 日本物理学会第 2015 年秋季大会, 2015/9/16-19, 関西大学

R. Higashinaka(他 5 名), Unusual field-insensitive phase transition and Kondo behavior in $\text{SmTr}_2\text{Al}_{20}$, TMU International Symposium 2015(招待講演)(国際学会), 2015/9/24-25, 首都大学東京

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

東中 隆二 (HIGASHINAKA, Ryuji)
首都大学東京・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 30435672

(2) 連携研究者

青木 勇二 (AOKI Yuji)
首都大学東京・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 20231772

松田 達磨 (MATSUDA Tatsuma)

首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 30370472

(3) 研究協力者

山田 瑛 (YAMADA Akira)
首都大学東京・大学院理工学研究科・大学院生(博士後期課程)