

令和 元年 6 月 5 日現在

機関番号：15401

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2016～2018

課題番号：15KK0169

研究課題名（和文）非クラマース系の多極子自由度が誘起する強相関電子現象（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Strongly correlated electronic phenomena induced by multipolar degrees of freedom in non-Kramers systems(Fostering Joint International Research)

研究代表者

鬼丸 孝博 (Onimaru, Takahiro)

広島大学・先端物質科学研究科・教授

研究者番号：50444708

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 10,800,000円

渡航期間： 6ヶ月

研究成果の概要（和文）：4f電子の電気四極子が活性となる立方晶PrT₂Zn₂₀ (T=Ir, Rh)に着目し、四極子に起因する低温物性について調べた。自ら作製した純良な大型単結晶を用いて、レオン・ブリリアン研究所にて中性子散乱実験を行った。磁場によって誘起された反強磁性反射を観測し、四極子秩序の秩序変数を同定した。また、アウグスブルグ大学では、熱膨張と磁歪を0.05 Kまで測定した。体積磁歪が磁場にほとんど依存しないことを明らかにし、磁場に対する異方的な振る舞いを結晶場効果により説明した。一方で、熱膨張係数が低温に向かって発散的に上昇する振る舞いを見出した。これらの結果は、四極子と伝導電子の強い相関を示唆する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

銅酸化物やセリウム化合物などの強相関電子系では、主に磁気モーメント（スピン）が磁性や超伝導を担っている。本研究では、磁気モーメントよりも高次のテンソル量である電気四極子（異方的な電荷分布）に着目し、四極子と伝導電子の相関によって生じる電氣的・磁氣的性質について調べた。四極子の秩序状態を微視的プローブである中性子散乱により同定し、また熱膨張係数が秩序状態においても発散的に振る舞うことを初めて明らかにした。これらの結果より、四極子は磁気モーメントと同様に多彩な物性を担っており、強相関電子系における重要な自由度であることが分かった。

研究成果の概要（英文）：We have studied low-temperature transport and magnetic properties of intermetallic cubic systems PrT₂Zn₂₀ (T=Ir, Rh) with active quadrupoles of 4f² electrons. Using high-quality single crystals prepared by myself, we performed neutron scattering experiments at LLB, France, and thermal expansion and magnetostriction measurements at University of Augsburg, Germany. We succeeded in determination of the order parameter of the quadrupole order and revealed a divergent behavior of the thermal expansion coefficient. The results suggest strong interplay between the quadrupolar degrees of freedom and the conduction electrons.

研究分野：磁性、低温物性、超伝導

キーワード：Quadrupole Superconductivity Neutron scattering Thermal expansion Magnetostriction

様式 F-19-2

1. 研究開始当初の背景

セリウム化合物や銅酸化物超伝導体などの強相関電子系においては、磁性イオンのもつ磁気モーメント(スピン)と伝導電子の強い混成を通して、特異な磁性や近藤効果、重い電子状態、非従来型超伝導などの異常金属状態が発現する。一方で、近年、電子の軌道あるいは多極子自由度(以下、多極子)の重要性が指摘されている。特に、 $4f^2$ 配位をとる非クラマースの希土類 Pr^{3+} イオンを含む化合物では多極子に起因した物性が見出されており、Pr を内包するスクッテルダイト化合物における重い電子超伝導や多極子物性、ラットリングなどの研究は、磁性とフォノン物性の融合分野を創出している [1]。

申請者らは、立方晶 Pr 内包カゴ状化合物 $\text{PrT}_2\text{Zn}_{20}$ ($T = \text{Ir, Rh}$) に着目し、結晶場基底二重項で活性となる電気四極子に起因した物性について調べている [2]。 $\text{PrT}_2\text{Zn}_{20}$ は、図 1 に示す立方晶 $\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$ 型構造をとる [3]。 Pr サイトの点群は立方晶 T_d であり、Pr だけを抜き出すとダイヤモンド構造と等価となる。また、3価の Pr イオンは 16 個の Zn 原子のカゴに囲まれているため、Pr 充填スクッテルダイトと同様に結晶場効果が弱く、 $4f^2$ 電子と伝導電子の相互作用は多くの混成パスによって増強されることが期待される。 Pr^{3+} イオンの結晶場基底状態は、磁気モーメントをもたず多極子が活性な非磁性二重項である [4]。申請者らは、 $\text{PrT}_2\text{Zn}_{20}$ ($T = \text{Ir, Rh}$) がそれぞれ $T_Q = 0.11 \text{ K}$ と 0.06 K で電気四極子が交替的に整列する反強四極子 (AFQ) 秩序を見出した [5,6]。さらに、AFQ 相内でバルクの超伝導が発現することを明らかにし、四極子揺らぎを媒介とする新しいタイプの超伝導機構を提案した [5-7]。

一方、 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ の電気抵抗率は、 $T > T_Q$ の比較的広い温度範囲において上凸の振る舞いを示す [8]。その温度依存性は、2チャンネルアンダーソン格子モデルによる理論計算による予測と一致することから、2チャンネル近藤格子の形成が指摘された [9]。また、AFQ 秩序が壊れる [100] 方向の磁場 5 T 付近において、熱電能の異常な増大や弾性定数の大きなソフト化、メタ磁性が観測され、四極子の関与が示唆された。このように、 $\text{PrT}_2\text{Zn}_{20}$ ($T = \text{Ir, Rh}$) の系では、四極子と伝導電子の相互作用に起因すると思われる現象が次々に見出され、微視的プローブによる観測や磁場効果に関する研究が焦眉の課題であった。

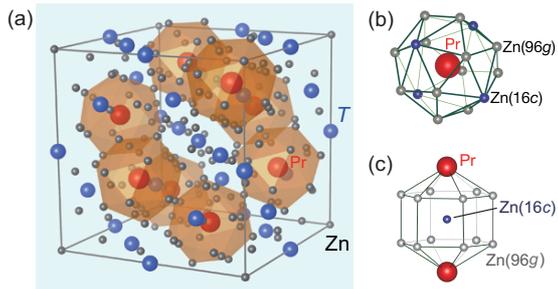


図 1. (a) $\text{PrT}_2\text{Zn}_{20}$ ($T = \text{Ir, Rh}$) の結晶構造 [3]。 (b) 16 個の Zn のカゴに内包された Pr イオン。 (c) 16c サイトの Zn は 2 個の Pr と 12 個の Zn (96g) に囲まれている。

2. 研究の目的

本研究では、 $4f^2$ 配位をとる非クラマース系化合物 $\text{PrT}_2\text{Zn}_{20}$ ($T = \text{Ir, Rh}$) に着目し、非磁性基底二重項の四極子に起因する AFQ 秩序や伝導電子との混成によって生じる強相関電子現象について調べる。AFQ 秩序の秩序構造を微視的に明らかにするために、大型単結晶を用いた磁場中での中性子回折実験をフランスのレオン・ブリルアン研究所にて行う。磁場誘起の反強磁性成分を観測し、磁場誘起の反強磁性構造から四極子の秩序変数を同定する。また、ドイツのアウグスブルグ大学の Gegenwart 教授の研究室にて、熱膨張と磁歪を測定し、四極子秩序に伴う異常や量子相転移の可能性について調べる。熱膨張と磁歪を結晶場効果と四極子相互作用を考慮して計算し、実験結果との比較を通して四極子と伝導電子の混成効果による寄与を明らかにする。これらマイクロ・マクロ両面の測定手法により、非磁性基底二重項で活性となる四極子に起因する多彩な強相関電子物性の特異性と普遍性を捉える。

3. 研究の方法

(1) $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ の単結晶を用いて、フランスのレオン・ブリルアン研究所の J.-M. Mignot 博士の協力のもと、熱中性子回折装置 6T2 にて磁場中での中性子回折実験を行う。 ^3He - ^4He 希釈冷凍機を用いて 45 mK まで冷却し、超伝導マグネットを用いて 5 T までの磁場を [110] と [100] 方向にかける。Ir による中性子の吸収を抑えるために板状に加工した単結晶試料を、図 2 のように設置した。磁場によって誘起される磁気反射を観測し、反射強度の Q 依存性から反強磁性磁気構造を決めて、秩序変数を同定する。また、 $\text{PrRh}_2\text{Zn}_{20}$ についても同様の測定を行い、秩序変数に関して調べる。

(2) $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ の単結晶の熱膨張と磁歪を、ドイツのアウグスブルグ大学の Gegenwart 教授の研究室にて測定する。 ^3He - ^4He 希釈冷凍機を用いて 50 mK まで冷却し、超伝導マグネットを用いて 12 T までの磁場を [100] 方向に向け、磁場に対して平行方向と垂直方向の熱膨張と磁歪を測定する。結晶場効果と四極子相互作用を考慮した計算を行い、実験結果と比較する。また、体積熱膨張・磁歪を見積もり、Pr の価数変化に伴う体積膨張の有無を調べる。さらに、AFQ 秩序や $B = 5 \text{ T}$ 付近のメタ磁性に伴う熱膨張と磁歪の異常を調べる。

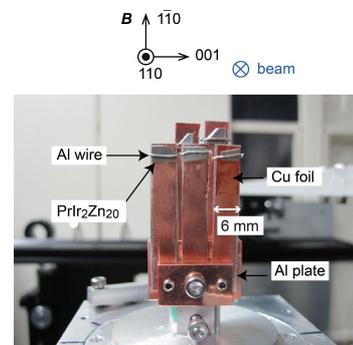


図 2. 中性子回折実験に用いた $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ の単結晶試料。Ir が中性子の吸収体であるため、0.3 mm 厚の板状に加工し、熱伝導の良い銅箔+アルミ板に貼り付けた。磁場は鉛直方向へかけた。

4. 研究成果

(1) 四極子秩序の秩序変数の同定

ブリッジマン法により作製した $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ の大型の単結晶試料を用いて、フランスのレオン・ブリルアン研究所にて磁場誘起磁気反射を観測する中性子回折実験を行った。超伝導マグネット付き ^3He - ^4He 希釈冷凍機を用い、温度範囲は $0.045\text{--}0.18\text{ K}$ 、磁場は結晶軸 $[1\text{--}10]$ 方向に $0\text{--}5\text{ T}$ の範囲でかけた。図 3 に示すように、 $T = 45\text{ mK}$ 、 $B = 5\text{ T}$ において、散乱ベクトル $\mathbf{Q} = (0.5, 0.5, 1.5)$ で磁気ブラッグピークが出現した [10]。なお、このピークはゼロ磁場では消失することから、磁場によって誘起された磁気反射である。一方で、 $B = 5\text{ T}$ 、 $T = 45\text{ mK}$ で観測された磁気反射は、 $T > 0.12\text{ K}$ で消失する。ピークが観測される温度・磁場の範囲は、比熱や超音波の測定によって決定した AFQ 秩序の温度・磁場相図と符合する。このほか、核散乱ピークに重なった強磁性成分とともに、いくつかの磁場誘起反射を観測した。波数ベクトル $\mathbf{k} = (1/2, 1/2, 1/2)$ の磁場により誘起された反強磁性構造をともなう長距離秩序と結論でき、 $\text{PrT}_2\text{X}_{20}$ 系における AFQ 秩序に伴う長周期秩序を初めて微視的に実証した。

なお、磁場を $[100]$ 方向にかけた場合には、磁場誘起の磁気反射は観測されなかった。これらの結果に対する群論的な考察より、AFQ 秩序の主要な秩序変数は四極子の O_2^2 であると考えられる。一方で、反強磁性による磁気反射の消滅則を満たす単位胞は立方晶の $[111]$ 軸を c 軸とする六方晶となる。基底二重項における自由度は四極子の O_2^0 と O_2^2 であるが、これらの単純な反強磁性から予想される磁場誘起磁気構造では、観測した磁気回折強度の \mathbf{Q} 依存性は説明できない。さらに高次の八極子などを含む複数の多極子が磁場によって誘起され、秩序構造に寄与していると考えられる。

$\text{PrRh}_2\text{Zn}_{20}$ に関しても同様に磁場中での中性子回折実験を行ったが、磁場誘起の磁気反射は観測されなかった。 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ とは異なる秩序変数の可能性がある。あるいは、AFQ 秩序の転移温度 $T_Q = 0.06\text{ K}$ が本実験における試料の最低温度に近かったため、秩序状態における超格子反射を観測できなかった可能性もある。また、 $4f^3$ 配位をとる反強磁性体 $\text{NdIr}_2\text{Zn}_{20}$ と $\text{NdRh}_2\text{Zn}_{20}$ の粉末中性子回折実験を行い、転移温度以下で反強磁性秩序による磁気反射を観測した。 $4f^2$ 配位における磁場誘起の磁気構造と $4f^3$ 配位における反強磁性の磁気構造の比較から、この系におけるサイト間の相互作用の特徴を捉える事ができる。

(2) 熱膨張係数と磁歪の測定による異方的な歪みの観測
ドイツのアウグスブルグ大学の P. Gegenwart 教授の研究室にて、 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ の単結晶の熱膨張と磁歪を測定した。 ^3He - ^4He 希釈冷凍機を用いて、最低温 0.07 K まで測定した。 $B \leq 12\text{ T}$ の磁場を $[001]$ 方向に印加し、磁場に対して平行方向と垂直方向の熱膨張・磁歪を測定した。

図 4(a) に磁歪の磁場依存性のデータを示す [11]。磁歪の符号は、磁場に対して平行な方向で負、垂直な方向では正となる。図 4(b) に、結晶場効果とゼーマン効果、超音波による弾性定数の測定から見積もったサイト間の四極子相互作用と四極子-歪み相互作用を考慮して計算した磁歪の磁場依存性を示す。磁場に対して平行な場合に負となり、垂直な場合に正となる、という実験結果を再現する。また、 0.07 K において 4.5 T 付近で極値をとり、 0.2 K まではあまり温度変化せず、それ以上の温度では高磁場側へシフトする。温度とともに極値が高磁場側へ動く振る舞いは、図 4(b) でよく再現されている。一方、 0.2 K 以下で極値が変化しないことは、上記の計算では再現できず、他の効果による寄与が示唆される。また、図 4(a) に示すように、線磁歪から見積もった体積磁歪 λ_V はほとんど磁場に依存しない。重い電子系である同型構造の $\text{YbIr}_2\text{Zn}_{20}$ とは異なる振る舞いである。磁歪がほぼゼロとなることは、Pr の価数が磁場によってほとんど変化しないことを示しており、 $4f^2$ 電子と伝導電子の混成は Yb 系と比べて弱いと考えられる。

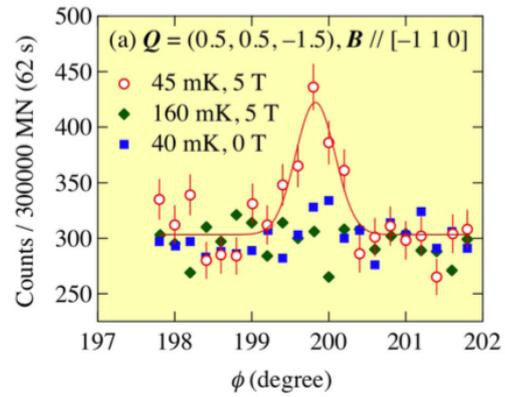


図 3. $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ の磁場 $B \parallel [-1\ 1\ 0]$ における中性子回折データ [10]。ゼロ磁場と磁場 $B = 5\text{ T}$ における $\mathbf{Q} = (0.5, 0.5, -1.5)$ 近傍でのスキャン。

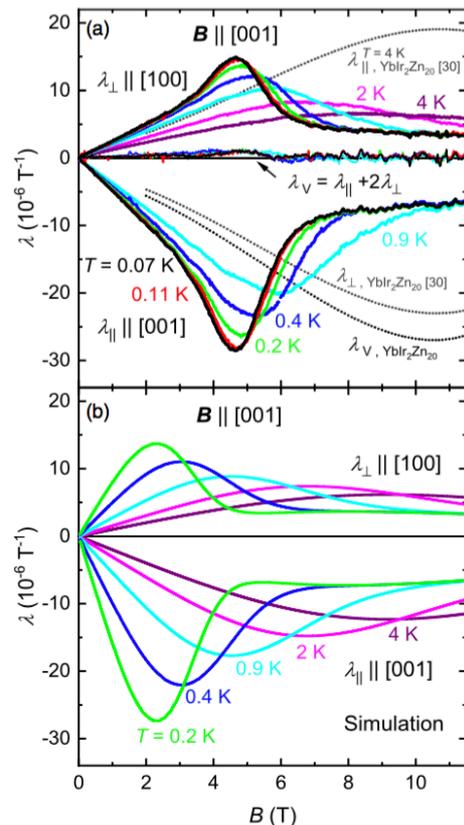


図 4. $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ の磁場 $B \parallel [001]$ に対して平行方向 (λ_{\parallel}) と垂直方向 (λ_{\perp}) の磁歪 [11]。 $\lambda_V = (\lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp})/3$ は体積磁歪。

PrIr₂Zn₂₀ の磁場 $B \parallel [001]$ に対して平行な方向の熱膨張係数を図 5 に示す [11]。AFQ 秩序による異常が $T_Q = 0.1$ K 付近で観測された。一方、 $B \leq 4$ T の熱膨張係数は低温に向かって上昇する。この上昇は 5 T 以上で抑制されることから、核スピンによる寄与とは考えられず、 $B \leq 4$ T では 0.05 K 以下でエントロピーが残っている可能性がある。なお、5 T 以上における熱膨張係数の温度依存性は、磁歪を計算した上記のモデルでよく再現できる。

これらの結果から、高温・強磁場での熱膨張と磁歪は結晶場などを考慮した計算で説明できるが、基底二重項の縮退が残っている低温・低磁場の振る舞いは計算で全く再現できない。したがって、 $4f^2$ 電子の四極子と伝導電子の相互作用による寄与が強く示唆される。

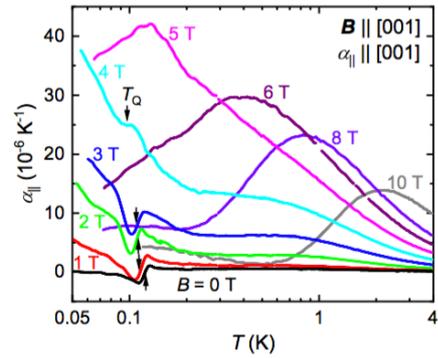


図 5. PrIr₂Zn₂₀ の磁場 $B \parallel [001]$ に対して平行な方向の熱膨張係数 [11]。

<引用文献>

- [1] H. Sato *et al.*, *Handb. Magn. Mater.* **18**, 1 (2009).
- [2] T. Onimaru and H. Kusunose, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 082002 (2016).
- [3] T. Nasch *et al.*, *Z. Naturforsch. B* **52**, 1023 (1997).
- [4] K. Iwasa *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 043707 (2013).
- [5] T. Onimaru *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 177001 (2011).
- [6] T. Onimaru *et al.*, *Phys. Rev. B* **86**, 184426 (2012).
- [7] T. Onimaru *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 033704 (2010).
- [8] T. Onimaru *et al.*, *Phys. Rev. B* **94**, 075134 (2016).
- [9] A. Tsuruta and K. Miyake, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 114714 (2015).
- [10] K. Iwasa, T. Onimaru *et al.*, *Phys. Rev. B* **95**, 155106 (2017).
- [11] A. Woerl, T. Onimaru *et al.*, *Phys. Rev. B* **99**, 081117(R) (2019).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

1. “Highly anisotropic strain dependencies in PrIr₂Zn₂₀”, A. Woerl, T. Onimaru, Y. Tokiwa, Y. Yamane, K. T. Matsumoto, T. Takabatake, and P. Gegenwart, *Phys. Rev. B* **99**, 081117(R)/1-5 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevB.99.081117, 査読あり
 2. “Sinusoidally modulated magnetic structure of Kramers local moments in CePd₅Al₂”, T. Onimaru, Y. F. Inoue, A. Ishida, K. Umeo, Y. Oohara, T. J. Sato, D. T. Adroja, and T. Takabatake, *J. Phys.: Condens. Matter* **31**, 125603/1-8 (2019). DOI: 10.1088/1361-648X/aafe51, 査読あり
 3. “Evidence for Antiferro-type Ordering of *f*-electron Multipoles in PrIr₂Zn₂₀”, K. Iwasa, K. T. Matsumoto, T. Onimaru, T. Takabatake, J.-M. Mignot, and A. Gukasov, *Phys. Rev. B* **95**, 155106/1-10 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.95.155106, 査読あり
 4. “Anisotropic B-T Phase Diagram of Non-Kramers System PrRh₂Zn₂₀”, T. Yoshida, Y. Machida, K. Izawa, Y. Shimada, N. Nagasawa, T. Onimaru, T. Takabatake, A. Gourgout, A. Pourret, G. Knebel, and J.-P. Brison, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 044711/1-10 (2017). DOI: 10.7566/JPSJ.86.044711, 査読あり
- 他 5 件

[学会発表] (計 25 件)

1. T. Onimaru, “Effect of Zn-site substitution on antiferromagnetic order in NdCo₂Zn₂₀”, 2nd International Workshop Emergent Condensed-Matter Physics (ECMP2019), 2019 年.
2. T. Onimaru, “A variety of phenomena in non-Kramers doublet ground states”, International workshop ECMP2018, 2018 年.
3. T. Onimaru, “Non-Fermi liquid behaviors due to possible two-channel Kondo effect in non-Kramers doublet system”, International workshop “Novel Phenomena in Quantum Materials driven by Multipoles and Topology”, 2018 年.
4. 常盤欣文, A. Woerl, 山根悠, 長澤直裕, 鬼丸孝博, 高島敏郎, P. Gegenwart, 「PrRh₂Zn₂₀ における多重相転移と量子臨界現象」, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 2018 年.
5. 鬼丸孝博, 「希土類希薄合金における 2 チャンネル近藤効果の検証と課題」, 第三回強相関電子系研究会, 2018 年.
6. 鬼丸孝博, 「非クラマース $4f^2$ 配位系 PrIr₂Zn₂₀ における四極子近藤効果 --- 格子系から単サイトの効果へ」, J-Physics トピカルミーティング「局在多極子と伝導電子の相関による新現象」, 2017 年.
7. T. Onimaru, “Emergence of quadrupole-driven phenomena in non-Kramers Pr 1-2-20 systems”, International Workshop on Multipole Physics and Related Phenomena “J-Physics2017”, 2017 年.

8. T. Onimaru, “Quadrupole-driven exotic phenomena in non-Kramers doublet systems”, 13th German-Japanese symposium, 2016 年.
9. 鬼丸孝博, 「 $4f^2$ 配位をとる Pr 化合物の多極子自由度と超伝導」, 2016 年度応用物理・物理系学会 中国四国支部 合同学術講演会, 2016 年.
他 16 件

〔その他〕

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/adsmmag/>

6. 研究組織

研究協力者

〔主たる渡航先の主たる海外共同研究者〕

研究協力者氏名: フィリップ・ゲーゲンバルト

ローマ字氏名: Philipp Gegenwart

所属研究機関名: ドイツ, アウグスブルグ大学

部局名: Institute for Physics

職名: Professor

研究協力者氏名: ジャン-ミッシェル・ミニヨン

ローマ字氏名: Jean-Michel Mignot

所属研究機関名: フランス, レオン・ブリルアン研究所

部局名: CEA-CNRS Saclay

職名: Researcher

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。