

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：13201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740231

研究課題名(和文)世界で初めて合成に成功したSmAs系充填スクッテルダイトの特異な物性の機構の解明

研究課題名(英文)Study of the novel properties in the Sm-based filled skutterudites

研究代表者

並木 孝洋(Namiki, Takahiro)

富山大学・理工学研究部・准教授

研究者番号：40535340

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：Sm-系充填スクッテルダイト化合物はこれまで特異な物性が報告されてきたが、SmAs系充填スクッテルダイト化合物は試料育成の困難さから全く報告が無かった。今回、高圧合成法とフラックス法を組み合わせた世界でも稀な高圧下フラックス法を用いることでSmAs系充填スクッテルダイト化合物SmT4As12(T: Fe, Ru, Os)単結晶試料の育成に世界で初めて成功し、異方性まで含めた電子・磁気物性測定を行い、これらの充填スクッテルダイト化合物が多極子転移や局在した4f電子と遍歴したd電子によるフェリ磁性などの特異な物性を示すことを明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：Recently, Sm-based filled skutterudite compounds show novel features such as heavy fermion behavior and multipole ordering. To realize origin of these behaviors, systematic studies are important. However, among them, there are no reports for SmAs-based filled skutterudite compounds SmT4As12 (T: Fe, Ru, Os). In this research, We succeeded in growing new Sm4As12 single crystals by flux method under the high pressure. Then, We studied these single crystals by the electronic and magnetic properties such as resistivity, magnetization, and specific heat including the anisotropy. From these measurements, We clarified that SmT4As12 show novel properties such multipole ordering and ferrimagnetic between localized 4f-electrons and itinerant d-electrons.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：籠状物質 強相関電子系 充填スクッテルダイト 電子物性 磁気特性

1. 研究開始当初の背景

充填スクッテルダイト化合物 RT_4X_{12} (R : 希土類, T : Fe, Ru, Os, X : プニクトゲン)は R イオンが体心立方晶の結晶構造を組み、その周りを 12 個の X 原子が 20 面体のカゴを作って取り囲むという特徴的な結晶構造を持つ。そのため、12 個の X 原子が 1 個の R イオンとのみ結合し、 $4f$ 電子と伝導電子が非常に強く混成する。その結果、これまでは Ce 化合物でしか観測されなかった強相関電子的な振舞が Pr 系、Sm 系充填スクッテルダイト化合物で初めて観測された。こうした特異な振舞は図 1 に示すように多くの Sm 系充填スクッテルダイト化合物で観測されている。それだけではなく、例えば $SmOs_4Sb_{12}$ は高磁場中でも重い電子状態が維持されることが報告されており、これは従来の Ce 系重い電子化合物では観測されていない新たな特異物性である。これは、Sm 系充填スクッテルダイトの重い電子の発現機構が従来とは全く異なったものである可能性を示唆している。

こうした発現機構を明らかにするためにはなるべく多くの Sm 系充填スクッテルダイトについて系統的に研究を行い、各々の化合物の重い電子を特徴付ける様々な物性を明らかにし、共通点や相違点などをまとめていく必要があるが、図 1 に示す様に SmT_4As_{12} は全く物性の報告が無いため、系統的な研究を行う上で大きな障害となっていた。

| | Fe | Ru | Os |
|----|---|--|--|
| P | 重い電子状態、 強磁性 $T_C = 1.6$ K $\gamma = 370$ mJ/K ² mol Γ_8^2 $a = 7.8029$ Å | 金属絶縁体転移、 多極子転移 $T_M = 16$ K Γ_{67} $a = 8.0397$ Å | 反強磁性 $T_N = 4.5$ K $\gamma \sim 100$ mJ/K ² mol Γ_{67} $a = 8.0752$ Å |
| As | ? | ? | ? |
| Sb | 強磁性 $T_C = 45$ K $\gamma = 72$ mJ/K ² mol Γ_{67} $a = 9.130$ Å | | 特異な重い電子状態、 強磁性 $T_C \sim 3$ K $\gamma = 820$ mJ/K ² mol Γ_{67} $a = 9.3009$ Å |

図 1: Sm 系充填スクッテルダイトの既知の物性

2. 研究の目的

高圧合成法を発展させた高圧フラックス法を用いることにより、 SmT_4As_{12} 、及びその参照物質 LaT_4As_{12} の純良単結晶試料育成を行い、異方性まで含めた単結晶試料の物性測定を行うことで Sm 系充填スクッテルダイト化合物の特異な物性を明らかにすることを目的として研究を行う。

3. 研究の方法

以下に示すように、単結晶育成には従来の

高圧合成法を発展させた高圧下における As 自己フラックス法を用いた。パイロフェライトの立方体を圧力容器検圧媒体とし、パイロフェライトに穴を開け、ヒーターとしてグラファイトの円柱を、更にその内部に円筒型の窒化ボロンを試料容器として挿入することで原料の加圧及び加熱が出来るようになっている。窒化ボロンの資料容器内に原料の Sm, T, As を 1 : 4 : 20 のモル比になるように詰めた後にグラファイト・パイロフェライトと共に加圧装置にセットし、4GPa まで加圧を行う。加圧完了後加熱を行う。加熱については一度 1000 °C 以上に上げ、その後最大で 4 日程度かけて徐冷をした後、室温まで急冷・減圧をして試料の取り出しを行う。

フラックスの分離はガラス管に真空封入し、試料部分を ~400 °C 程度まで加熱することでフラックスを昇華させることで行った。こうして得られた試料の大きさは T 元素の種類によって異なっており、特に T = Fe では最大で ~3mm 程度とかなり大きい単結晶試料を得ることが出来た。

合成に成功した単結晶試料についてはまず粉末 X 線回折によって結晶構造・格子定数の同定を行った後に背面ラウエ方を用いて結晶方位を決定し、必要に応じて放電加工機で試料の加工を行った。基本物性測定については異方性を含めた電気抵抗測定・磁化測定・磁場中比熱測定を行った。電気抵抗 (ρ) 測定については自作のクライオスタット、もしくはカンタムデザイン社の PPMS を用いた直流 4 端子法測定を用いて 0.5 K ~ 300 K の温度範囲、磁化 (M) 測定はカンタムデザイン社の MPMS-7 を用いて 2 K ~ 300 K の温度範囲及び 0 T ~ 7 T の磁場範囲、磁場中比熱 (C) 測定はカンタムデザイン社の PPMS を用いて 0.5 K ~ 300 K の温度範囲及び 0 T ~ 9 T の磁場範囲で行った。

4. 研究成果

ρ の温度依存性の結果は以下の通りとなった。 $SmFe_4As_{12}$ は 300 K 付近では温度の減少と共に ρ が減少する金属的な振舞を示した。T ~ 50 K 付近に肩を持ち、 $T_M = 39$ K に明瞭な折れ曲りを示した。後述の他の物理量による測定結果からこの折れ曲りは磁気相転移によるものであると考えられる。 T_M 以下で ρ は急激に減少し、最低温度近傍では残留抵抗による一定値を示した。残留抵抗比 (RRR) は ~220 であり、これはこの試料が非常に純良な単結晶であることを示している。 $SmFe_4As_{12}$ の ρ から $LaFe_4As_{12}$ の ρ を差し引くことで電気抵抗の磁気抵抗成分 ρ_m を抽出したところ、~ 200 K 以下で $\rho_m \propto -\ln T$ という特徴的な温度依存性を示すことが分かった。この温度依存性は T_M 直上まで続いており、この振舞は相転移の前駆現象、もしくは近藤効果によるものであることを示唆している。 $SmRu_4As_{12}$ においても 300 K 付近では温度の減少と共に ρ が減少する金属的な振舞を示す。一方、より

低温では $T \sim 40$ K で ρ は最小値を示し、40 K 以下では温度の減少に対して ρ が増加に転じ、 $T \sim 10$ K で最大値を持った後 $T_A \sim 2.5$ K で明瞭な折れ曲りを示した。後述の他の物理量による測定結果からこの折れ曲りは相転移によるものであると考えられる。最低温度近傍では一定値を示した。なお、 $RRR \sim 5$ であった。SmRu₄As₁₂ についても、LaRu₄As₁₂ の ρ を差し引くことで電気抵抗の磁気抵抗成分 ρ_m を抽出したところ、 ~ 100 K 以下で $\rho_m \propto -\ln T$ という特徴的な温度依存性を示すことが分かった。この温度依存性は ~ 20 K まで続いており、より低温で最大値を持ち減少していくことから近藤効果によるものであることを強く示唆している。

M の測定結果は以下の通りとなった。SmFe₄As₁₂ の帯磁率 (M/H) の温度依存性は 300 K から温度の減少に伴い緩やかに増大していき、 ~ 40 K で増大が急激になる。その後、 ~ 10 K で飽和傾向を示し、 $M/H \sim 2.5$ emu/mol にまで達した。更に、低温では ZFC と FC でヒステリシスを示した。こうした振舞は T_M における転移が強磁性転移であることを示唆している。また、室温付近における M/H の振舞は単純なキュリー・ワイスの法則には従っておらず、これは一般に Sm のスピン-軌道相互作用に分裂が小さいため、その効果によるものである可能性がある。なお、 M/H では基本的に異方性は存在せず、 T_M 以下の低温でも定性的に同じ振舞をしている。一方で、 M の磁場依存性については $H//\langle 100 \rangle$ 、 $H//\langle 110 \rangle$ は定性的に同じ振る舞いで有り、微少磁場で急激に M が増大し、飽和傾向を示す強磁性的な振舞が観測された。一方で、 $H//\langle 111 \rangle$ では、低磁場と ~ 2 T 近傍の 2 段階で磁場が急激に増大する振舞が観測されており、他の 2 方向とは異なった振舞を示している。いずれの方位においても 7 T では M は飽和傾向を示しており、異方性は $M_{\langle 111 \rangle} < M_{\langle 110 \rangle} < M_{\langle 100 \rangle}$ であった。SmRu₄As₁₂ においては M/H の温度依存性は 300 K から温度の減少に伴い緩やかに増大していき、その後、 ~ 10 K で飽和傾向を示すが、 T_A 近傍で明確に折れ曲がり増大傾向を示した。この折れ曲りは電気抵抗で観測された相転移によるものである可能性が高い。また、SmFe₄As₁₂ と同様に室温付近においてもキュリー・ワイスの法則には従わなかった。また、 M の磁場依存性については磁場の増大に伴い M も単調に増大しており、急激な磁場の増大などは観測されなかった。

C の測定結果は以下の通りとなった。SmFe₄As₁₂ については $H//\langle 100 \rangle$ では 50 K 以下で C/T は温度の減少と共に減少し、 $T_M = 39$ K で相転移に伴う明瞭な異常を示し、その後は $T \sim 30$ K 近傍で肩構造を持ち、5 K 以下で ~ 100 mJ/K²mol の最小値を示す。39 K で観測された異常は磁場の増大に伴い高温側にシフトしていくと共に急激に抑制されていく。一方で、 $H//\langle 111 \rangle$ 方向での測定では、0 磁場にお

ける振舞は $H//\langle 111 \rangle$ と定量的に一致したが磁場中の測定では特に T_M 近傍の振舞が大きく異なり、磁場の増大によって相転移はほとんど抑制されずに低温側にシフトしていき、9 T では $T_M \sim 33$ K で明瞭な異常が観測された。また、こうした振舞は磁場方向に非常に敏感であり、わずかでも磁場方向が $\langle 111 \rangle$ 方向からずれると転移による異常が磁場によってすぐに抑制され、降温側にシフトしていく $H//\langle 100 \rangle$ と定性的に一致する振舞を示す様になった。SmRu₄As₁₂ においては C/T は ~ 100 K で最大値を示した後、 ~ 80 K 以下で徐々に減少していき、 ~ 4 K で ~ 0.6 J/K²mol の最小値を示した後急激に増大し $T_A = 2.6$ K で相転移による明瞭な異常を示す。 T_A 以下で C/T は急激に減少した後、 ~ 0.5 K 以下では核比熱によって上昇していった。 T_A で観測された異常は磁場の増大によって降温側にシフトしていき、更に 9 T まで異常が明瞭に観測された。この様な振舞は強磁性転移や反強磁性転移などの通常の磁気相転移では説明をすることが出来ない。SmOs₄As₁₂ については C/T は ~ 100 K で最大値を持ち、その後 ~ 60 K 以下で温度の減少と共に徐々に減少していき、 ~ 8 K で最低値として ~ 0.5 J/K²mol を示した後 $T_C = 5$ K で急激に増大し、相転移に伴う異常を示した後、急激に減少していく。この相転移に伴う異常は磁場の増大に伴い次第にブロードになっていくものの 9 T までほとんど異常が生じる温度は変化しない。

これまでの ρ 、 C 、 M/H 、 M の測定結果から以下を明らかにすることが出来た。SmFe₄As₁₂ は単純な強磁性ではなく $H//\langle 111 \rangle$ 方向に Sm の局在モーメントと Fe の遍歴モーメントが反強磁性的にカップルした反強磁性転移である可能性が高い。これは $4f$ モーメントを持たない LaFe₄As₁₂ において Fe に由来する遍歴弱強磁性転移が観測されていることとコンシステントである。SmRu₄As₁₂ は磁化に移転による顕著な異常が観測されず、また、転移温度が磁場の増大に伴い増大することから四極子秩序などの非磁性な多極子秩序によるものであると考えられる。SmOs₄As₁₂ は時間の都合上 C しか測定が出来なかったが、その測定結果は反強磁性転移によるものである可能性を示唆している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 10 件)

- T. Gao and K. Nishimura, T. Namiki, and H. Okimoto: J. Appl. Phys. **111** (2012) 013913.
- L. Li, K. Nishimura, W. D. Hutchison, Z. Qian, D. Huo, and T. Namiki: Appl. Phys. Lett. **100** (2012) 152403.
- T. Gao, K. Nishimura, L. Li and T. Namiki, and Y. Isikawa: J. Alloys Compd. **530** (2012) 26.
- L. Li, W. D. Hutchison, D. Huo, T. Namiki, Z. Qian, and K. Nishimura: Scripta Materialia **67** (2012) 237.
- L. Li, H. Guanghui, I. Umehara, D. Huo, T.

Namiki, and K. Nishimura: J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 073701.

• L. Li, M. Kadonaga, H. Dexuan, Q. Zhenghong, T. Namiki, and K. Nishimura: Appl. Phys. Lett. **101** (2012) 122401.

• K. Nishimura, W. D. Hutchison, and T. Namiki: J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 054708.

• L. Li, T. Namiki, D. Huo, Z. Qian, and K. Nishimura: Appl. Phys. Lett. **103** (2013) 222405.

• R. Higashinaka, K. Takeda, T. Namiki, Y. Aoki, and H. Sato: J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 114710.

• T. Gao, K. Nishimura, T. Matsumoto, T. Namiki, and Y. Isikawa: Solid State Commun. **158** (2013) 1.

• Y. Ogawa, H. Sato, M. Watanabe, T. Namiki, S. Tatsuoka, R. Higashinaka, Y. Aoki, K. Kuwahara, J. Yamaura, and Z. Hiroi: J. Phys. Soc. Jpn. **83** (2014) 034710.

[学会発表](計 7件)

• T. Namiki, K. Baba, and K. Nishimura: International Conference on the Physical Properties and Application of Advanced Materials (2014).

• 並木孝洋、馬場健太、村田優、西村克彦: 日本物理学会 2012 年秋季大会 (2012)。

• 並木孝洋、馬場健太、村田優、西村克彦: 日本物理学会第 68 回年次大会 (2013)。

• T. Namiki, Y. Murata, and K. Nishimura: International Conference on the Physical Properties and Application of Advanced Materials (2013).

• T. Namiki, Y. Murata, K. Baba, K. Nishimura: International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (2013).

• 並木孝洋、馬場健太、下條健太、藤井大輔、西村克彦: 日本物理学会 2013 年秋季大会 (2013)。

• 並木孝洋、馬場健太、雷前坤、西村克彦: 日本物理学会第 69 回年次大会 (2014)。

6 . 研究組織

(1)研究代表者

並木孝洋 (富山大学)

研究者番号 : 40535340