

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740239

研究課題名(和文) カゴ状構造希土類化合物における多極子誘起の新奇基底状態の探索

研究課題名(英文) Investigation of anomalous ground state originating from multipole degrees of freedom in rare earth compounds with cage structure

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) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：磁気双極子以外の非磁性自由度に起因した強相関電子物性が発現している可能性が高い RTr<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>(R=Pr, Sm) の系についてその起源を明らかにすべく、様々な研究(Tr依存性、価数測定)をおこなった。その結果、Prについてはこれまで実験的な報告例のほとんど無い非磁性四極子誘起の重い電子状態が実現し、四極子相互作用の量子臨界点近傍に本物質系が位置している可能性が非常に高いことを見出し、Smについては、磁場に鈍感な性質がこの物質系に共通することを発見し、その形成に、価数揺らぎ、磁気八極子が重要な役割を果たしていることを見出した。

研究成果の概要(英文)：RTr<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>(R = Pr and Sm) attract much attention since these compounds show various interesting strongly correlated electronic behaviors originating from nonmagnetic and multipole degrees of freedom. In order to investigate the origin, we performed various measurements such as specific heat, valence state, transport and so on.

From these measurements, we revealed that the uncommon heavy fermion state attributed to nonmagnetic quadrupolar interaction is possibly realized in Pr compounds and these compounds may be located near quantum critical point of quadrupolar interaction. For Sm compounds, the field-insensitive behaviors of phase transition and heavy fermion state in the ordered state are typical feature for all of SmTr<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> series and the charge fluctuation and the magnetic octupole degrees of freedom may play important roles in the formation of unconventional field-insensitive states.

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：重い電子系 カゴ状化合物 多極子自由度 価数自由度

### 1. 研究開始当初の背景

通常、複数の  $f$  電子を持つイオンを含む希土類化合物は希土類の  $f$  電子エネルギー準位が深いため強い  $c-f$  混成を示さないが、近年 Pr, Sm 系などの複数の  $f$  電子を含む強相関電子系物質の開発が進んできており、 $f$  電子が持つより高次の自由度である多極子が重要性を持つ結晶構造が発見されている。その中で特に、希土類元素がカゴ内に内包された構造を持つ充填スクッテルダイト化合物  $RT_2X_{12}$  が実験、理論の両面から精力的に研究されており、カゴ状希土類化合物が可能にする多極子に起因した秩序状態や超電導状態、重い電子系の形成などの従来の理論では説明できない多彩な物性を示すことが明らかにされている。

そこで、我々は関連する物質開発を進めるべく、同様のカゴ状構造を持つ  $RT_2X_{20}$  ( $R$ : 希土類,  $T$ : 遷移金属,  $X$ : Al, Zn) に注目し結晶育成、基礎物性評価を行ってきた。この系では  $R$  イオンの  $4f$  電子は多くの  $X$  原子に囲まれているため、伝導電子との強い  $c-f$  混成効果が期待される。また、 $R$  サイトが立方対称の高い対称性を持つため結晶場分裂の大きさが比較的小さく、低温まで縮退が残りやすい状況が実現している。実際に  $YbT_2Zn_{20}$  の系において磁気双極子由来の重い電子状態を示すことが観測されており、新たな強相関電子系の舞台として注目を集めている。最近 2 個の  $f$  電子を持つ  $PrT_2Al_{20}$  ( $T=Ti, V$ ) の系が強い  $c-f$  混成効果に起因する近藤効果を示し、クラマースイオンでは実現不可能な非磁性二重項に起因した四極子秩序を起こすことが報告された。我々はさらに  $PrT_2Al_{20}$  ( $T=4d, 5d$  系) において 0.15 K まで四極子秩序を起こさず、非フェルミ液体的な振る舞いを示すことを見出した。このような非磁性二重項基底状態を持ち、強い  $c-f$  混成効果を示す物質はこれまでほとんど報告されておらず、これまでにない新奇物性を研究できる系であるといえる。

また、カゴを構成する元素が Zn である  $PrIr_2Zn_{20}$  において反強四極子秩序及び転移温度以下での超伝導が観測されており、非従来型の電気四極子起源の重い電子系形成、超伝導の発現が期待される興味深い物質である。さらに、我々は Sm 系  $RT_2X_{20}$  化合物の研究として初めて  $SmTi_2Al_{20}$  が強い  $c-f$  混成を示唆する近藤効果を示し、6.5 K で磁場にほとんど依存しない相転移を起こすことを報告した。このような強い混成効果を示す Sm 化合物の報告例はあまりない。加えて、低温においては電子比熱係数  $\sim 150 \text{ mJ/mol K}^2$  のほとんど磁場依存しない非従来型の重い電子状態を形成することも見出した。また、磁化率において Sm の価数が単純に 3 価ではなく比較的近いエネルギーに存在する励起  $J$  多重項の寄与及び価数揺動状態を示唆する振舞を見せており、価数揺らぎといった観点からも注目を集めている。

### 2. 研究の目的

最近我々が見出した複数の  $f$  電子イオンを含む系で、これまで実験的な研究がほとんど行われていない四極子起源の近藤効果、重い電子状態等を示唆する多極子誘起の強相関電子物性を示す物質 ( $PrT_2Al_{20}$ ,  $SmT_2Al_{20}$ , その他) について、既に報告した結果を発展させ、単結晶のより純良化、大型化をはかり、特に低温領域で単結晶中性子回折実験、磁場中比熱測定等、様々な手法を駆使して上記の多極子に起因した強相関電子物性の詳細およびその形成機構を明らかにする。

### 3. 研究の方法

本研究対象物質である  $PrT_2Al_{20}$  ( $T=4d, 5d$  系),  $SmTi_2Al_{20}$  の単結晶育成及び基礎物性測定は我々が既に行っており、その結果をもとに本研究室で測定可能な磁場印加方向を制御した希釈冷凍機温度までの比熱、磁化率、抵抗測定に加えて、圧力下抵抗測定による輸送特性の圧力効果の測定、単結晶中性子回折測定による相転移の秩序変数および磁気構造の決定、X 線吸収端を用いた価数測定 (XAFS) による Sm 価数の温度磁場依存性などを共同研究及び共同利用の施設を利用して行った。

#### (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

既に多くの Pr, Sm 化合物の単結晶育成に成功しているが、まだ単結晶育成していない物質の育成や本研究計画で予定している単結晶中性子回折実験にはより大型で高品質な結晶育成を必要とする。そのためこれまで単結晶育成をしてきた経験を活かして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目指す。また、新規カゴ状化合物の探索も並行して進めた。

#### (2) $PrTa_2Al_{20}$ の磁場印加方向を制御した状況下での極低温基礎物性測定

予備実験より  $PrTa_2Al_{20}$  の  $[111]$  方向磁場下での比熱測定において 1K 付近に磁場の増加にしたがって明確になっていく異常が観測した。 $PrT_2Al_{20}$  ( $T=Ti, V$ ) との類似性より四極子転移であることが予想されるが、零磁場では明確なピークを示しておらずまだその詳細は明らかになっていない。そのため、まずは極低温での磁場中抵抗測定を行い、電気輸送特性の転移温度付近での詳細を明らかにする。また、磁場方向依存性についても相転移の秩序変数の重要な情報を含んでおり、転移温度の磁場方向依存性等について明らかにするため、他の主軸方向 ( $[100]$ ,  $[110]$ ) での磁場中比熱測定を行う。

#### (3) $SmT_2Al_{20}$ の Sm イオンの価数の温度磁場依存性の測定

我々が報告した磁化率測定より  $SmTi_2Al_{20}$  の Sm イオンは中間原子価を Sm イオンがとることが明らかになった。磁場依存しない相転

移の秩序変数を明らかにするためにも特に転移点近傍での Sm イオンの価数状態の温度磁場依存性を測定することは非常に大切である。SPRING-8 BL39XU において XAFS 測定を行い、その詳細を明らかにする。この測定は JASRI の水牧氏、筒井氏らと共同研究を行った。

(4)  $\text{SmTi}_2\text{Al}_{20}$  の単結晶中性子回折による相転移の秩序変数、磁気構造の解明

我々は本物質で 6.5 K に磁場に依存しない相転移が存在していることを報告したが、その詳細についてはまだ明らかにされていない。我々はフランスの中性子実験施設 ILL (Institut Laue-Langevin) の D3, D9 を用いて相転移の秩序変数および磁気構造の解明を目指し、単結晶中性子回折を行った。この測定は ILL の中性子装置の装置責任者である Gwilherm Nenert との共同研究である。

(5)  $\text{PrTr}_2\text{Al}_{20}$  の圧力下抵抗測定による四極子近藤効果および四極子量子臨界点の探索

$Tr = 4d, 5d$  系の化合物では四極子転移を示す  $Tr = 3d$  系の化合物と比較して格子定数が大きいこと、四極子間相互作用が弱められ、低温まで四極子秩序を起こさずに縮退が残留する可能性が期待される。実際、 $T = \text{Nb}$  では転移に伴う比熱の鋭いピークは 150 mK まで観測しておらず、低温で非フェルミ液体的な振る舞いを示す奇妙な輸送特性を見せており、四極子起因の近藤効果、臨界現象を研究するために最適な物質だといえる。これらの物質の圧力下抵抗測定により格子定数変化に伴う電気輸送特性の変化を検出し、四極子誘起の新奇基底状態の機構解明を行う。この測定は、岡山大学の荒木氏、神戸大学の小手川氏との共同研究で行った。

4. 研究成果

(1) 非磁性基底状態を持つ  $\text{PrTa}_2\text{Al}_{20}$  における非従来型重い電子状態の起源探索

これまでの我々の研究から、Pr の結晶場基底状態の四極子自由度に起因した秩序状態および重い電子状態が実現していることが明らかになった  $\text{PrTa}_2\text{Al}_{20}$  について、単結晶を用いた  $H // [100], [110], [111]$  磁場下における極低温までの比熱を測定を行い、相転移の磁場方向依存性について測定を行った。その結果、転移温度の磁場依存性が磁場方向により異なる振る舞いを示すことを観測し、反強四極子転移を示す物質の相図との類似性を見出した。しかし、抵抗率測定に於いて、一次転移を示唆するヒステリシスが観測されたことから、磁場誘起相転移の可能性も含めて、単純な反強四極子秩序で無い可能性が示唆されるため、基底状態の詳細については今後さらに研究を進めていく必要がある。

また、比熱測定により、四極子秩序温度以下で重い電子状態が形成されていることを

我々は見出していたが、共同研究 (東工大、井澤グループ) で行った熱電能測定からも重い電子状態形成を示唆する実験結果を得た。これらの結果は、これまでほとんど例のない、磁性以外の起源による非従来型の四極子誘起の重い電子状態が本物質で発現している可能性が非常に高いことを示している。

(2)  $\text{SmTr}_2\text{Al}_{20}$  の磁場に鈍感な近藤効果と磁気相転移、および磁気秩序相内における重い電子形成の可能性

我々が見出した、磁場に鈍感な相転移及び転移点以下での重い電子状態を示す  $\text{SmTi}_2\text{Al}_{20}$  について、Ti を V, Cr, Ta に置き換えた物質についても単結晶合成を行い、基礎物性測定を行った。その結果、全ての物質において Ti と同様に磁場に鈍感な相転移 (転移温度は異なる)、転移温度以下での磁場に鈍感な重い電子状態を形成することを見いだした (図 1 に比熱の温度依存を示す)。その中で  $Tr = \text{Ta}$  について、詳細に測定を行い、

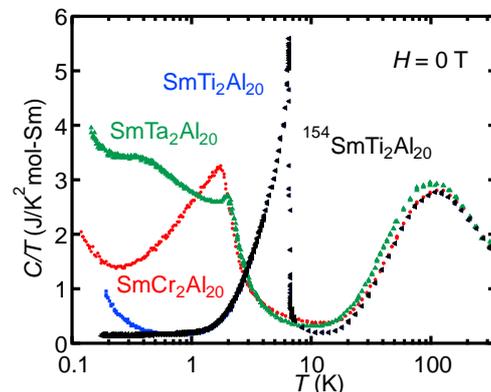


図 1:  $\text{SmTr}_2\text{Al}_{20}$  系の比熱の温度依存。磁場に鈍感な相転移及び転移温度以下の磁場に鈍感な重い電子状態が、本系に共通して見られることがわかった。

以下のような結果を得た。電気抵抗では 3 - 30K の温度領域で明瞭な  $\log T$  依存を示すが、9 T 以下の磁場範囲では、磁場印加による抑制が見られなかった。磁化率では、 $\text{Sm}^{2+}$  や  $\text{Sm}^{3+}$  で期待される振る舞いとは大きく異なり、20 K 以上の温度領域でほとんど温度依存しない振る舞いを観測した。比熱測定からは、2 K 以下の磁気秩序相内で、これまで報告されている Sm 化合物の中でもっとも大きな  $C/T$  ( $\sim 3 \text{ J/molK}^2$ ) を持ち、磁場に鈍感な相転移以下の 0.4 K 付近に異常が存在することを観測した。また、Sm 核比熱の解析から、Sm の磁気秩序モーメントは  $0.22 \mu_B$  以下であると見積もられ、四重項で期待される値と比べ、大きく抑制されていることがわかる。四重項基底状態は、八極子自由度を持つため、この八極子成分の相互作用が、抑制された Sm の磁気秩序モーメントの原因となっている可能性がある。

Sm は価数揺動しやすいため、これらの磁場に鈍感な性質の起源に Sm 価数が関与している可能性が高い。この可能性を明らかにするべく、Sm の価数状態を Sm  $L_3$ -edge の X 線吸収スペクトル測定 (透過法) を行ない調べた (SPRING-8 BL01B1 課題番号: 2012B1538)。その結果、どの物質においても価数がほとんど温度に依存せず、 $T_r$  が変化してもほとんど変化しないことを見いだした。この結果は、一見すると価数の自由度はあまり重要な役割を果たしていないように見え、より詳細な検討を今後進めていく予定である。また、磁気八極子の寄与が考えられる磁場に鈍感な相転移の秩序変数を決定するために、中性子吸収係数の小さな  $^{154}\text{Sm}$  同位体を用いた大型単結晶育成を行った。育成に成功した  $\sim 2\text{ mm}$  角の単結晶を用いて、ILL (フランス、グルノーブル) の中性子施設において、単結晶中性子磁気構造解析を行った結果、 $q = 0$  の反強の秩序であることを見出した。磁気散乱パターンが磁気双極子のみの秩序化では説明できないため、磁気八極子の寄与が考えられる。今後、詳細な解析を行っていく予定である。

### (3) 磁場に鈍感な磁気転移及び、重い電子状態を示す $\text{SmTr}_2\text{Al}_{20}$ の La 希釈効果

$\text{SmTr}_2\text{Al}_{20}$  で観測された磁場に鈍感な物性の起源が、Sm 単サイトに起因する可能性を検証するために Sm を La で希釈した試料の単結晶を育成し、その物性測定を行った。格子定数の Sm 濃度依存性測定から Sm サイトがほぼ仕込み量通りに La に置換されていることを確認した。磁場に鈍感な相転移に関して、磁場に鈍感な性質は変化せずに、Sm 濃度の減少に伴い転移温度が線形に減少していくことを見出した。電子間の強い相関効果に関連しては、電気伝導率、低温での電子比熱係数の濃度依存性について、今後研究を行っていく必要がある。

### (4) 一軸的な異方性を有するカゴ状構造を持つ $\text{RAu}_3\text{Al}_7$ (R: 希土類) における強相関電子物性研究

1-2-20 系とは異なる対称性を持った異方的な籠状構造を持つ  $\text{RAu}_3\text{Al}_7$  について、 $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tm}, \text{Yb}$  について単結晶育成を行い、その異方性を含めた単結晶の低温物性について初めて測定した。本物質系は、我々の研究以前、S.E. Lattner 等 (2003) による結晶構造及び多結晶の物性報告しかなく、その詳細は明らかになっていなかった。その結果、多くの系で 4f 電子に起因した異方性が大きな強相関電子物性を示すことを見出した。Ce では、2.5 K 付近で強磁性転移に示唆する磁化の上昇が観測された一方、抵抗率では  $-\log T$  に比例した近藤効果を示唆する抵抗上昇が観測され、強磁性近藤系を示す珍しい物質であることを見出した。Sm では  $\text{SmTr}_2\text{Al}_{20}$  と同様に転移点以下に大きな電子比熱係数

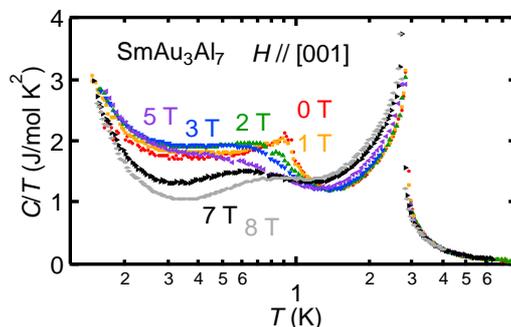


図2:  $\text{SmAu}_3\text{Al}_7$  の磁場下での  $C_{\text{mag}}/T$  の温度依存。  $\text{SmTr}_2\text{Al}_{20}$  と同様に秩序温度以下で重い電子状態を示すが、磁場により抑制されている。

が存在することを見出したが、その振る舞いが磁場に依存しており、その物性の比較により、両物質における重い電子状態形成の起源解明に繋がると考えられる。Pr, Tm に関しては、強相関的な振る舞いは観測されなかったが、異方的な物性を示し、2 K まで相転移がないことを見出した。磁化率の結果を用いた結晶場解析により、両物質共に結晶場基底状態を明らかにした。また、4f 電子を含まない参照物質である La については、高圧フラックス法を適用することにより、初めて合成及び単結晶育成に成功した。その物性測定結果を用いて、上記の化合物の 4f 電子以外の寄与の正確な見積を行い、異常な強相関電子物性の起源探索を行った。

### (5) $\text{NdFe}_4\text{As}_{12}$ の強磁性相に見られるブロードな比熱ピークの起源

我々は以前に高圧合成法により  $\text{NdFe}_4\text{As}_{12}$  単結晶試料の育成に初めて成功し、 $T_c = 14.6\text{ K}$  の強磁性体であることや、Nd の局在的 4f 電子と Fe の遍歴的 3d 電子の両者が磁気モーメントを持つこと (強磁性状態では両者が自発磁化に寄与している) など、その基礎物性の特徴を初めて明らかにし報告していた。本実験期間中で、さらに基礎物性を詳細に調べ、伝導電子の 4f 電子による散乱成分が常磁性相で  $\log T$  依存する振る舞いを示し、Nd イオンが近藤効果を示す証拠を得た (他の充填スケッテルダイトでも見られているが、Nd イオンの近藤効果は稀有な現象である)。この化合物のもっとも奇妙な振る舞いは、4f 電子に起因する磁気比熱  $C_{\text{mag}}/T$  が強磁性相内の 5 K においてブロードなピーク構造を持つことである。このピーク構造は、 $T_c$  における比熱のとびよりも大きい。Nd の 4f 電子が低エネルギー領域に縮退した結晶場準位構造を持ち、それが強磁性転移に伴う自発的内場により分裂することにより、この比熱異常を説明できることを示した。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

A. Yamada, R. Higashinaka, R. Miyazaki, K. Fushiya, T.D. Matsuda, Y. Aoki,

W.Fujita, H. Harima and H. Sato, Anomalous field-insensitive correlated electron behaviors in  $\text{SmTa}_2\text{Al}_{20}$ , J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, **82** (2013) 123710

DOI: 10.7566/JPSJ.82.123710

R. Higashinaka, K. Takeda, T. Namiki, Y. Aoki and H. Sato, Anomalous Low-Lying Thermal Excitations Deep Inside the Ferromagnetic State in Filled Skutterudite  $\text{NdFe}_4\text{As}_{12}$ , J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, **82** (2013) 114710

DOI: 10.7566/JPSJ.82.114710

R. Miyazaki, Y. Aoki, R. Higashinaka, H. Sato, T. Yamashita and S. Ohara, Heavy quasiparticles formed in the ferromagnetic Yb layers in the Kondo helical magnet  $\text{YbNi}_3\text{Al}_9$  as revealed by specific-heat measurements, Phys.Rev. B **86** (2012) 155106

DOI: 10.1103/PhysRevB.86.155106

R. Miyazaki, R. Higashinaka, Y. Aoki, H. Sugawara and H. Sato, Ru substitution effect on the peak effect in superconducting  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ , J. Phys. Conf. Series **391** (2012) 012046

DOI: 10.1088/1742-6596/391/012046

〔学会発表〕(計 40 件)

東中 隆二(他 5 名), 異方の力ゴ状構造を持つ  $\text{RAu}_3\text{Al}_7$  (R=希土類) の低温物性, 日本物理学会 第 69 回年次大会, 2014/3/27-30, 東海大学

東中 隆二(他 4 名),  $\text{SmTr}_2\text{Al}_{20}$  における La 希釈効果, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013/9/25-28, 徳島大学

R. Higashinaka (他 10 名), The Valence state and possible order parameters of the field-insensitive magnetic transition in  $\text{SmTr}_2\text{Al}_{20}$ , SCES2013, 2013/8/5-9, 東京大学

東中 隆二(他 10 名),  $\text{SmTr}_2\text{Al}_{20}$  における磁場に鈍感な相転移および重い電子状態の起源探索, 日本物理学会第 68 回年次大会, 2013/3/26-29, 広島大学

R. Higashinaka(他 4 名), Anomalous mass enhancement in  $\text{PrTr}_2\text{Al}_{20}$  ( $\text{Tr}=\text{Nb}, \text{Ta}$ ) associated with  $G_3$  quadrupolar degrees of freedom, ICM2012, 2012/6/8-13, Busan(Korea)

〔その他〕

ホームページ等

<http://denshi-server.phys.se.tmu.ac.jp/papers.html>

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