

物性研究所短期研究会

スクッテルダイト化合物及び関連物質を舞台とした強相関電子系物理の新展開

日時：2014年10月10日（金）13:00～10月12日（日）12:15

場所：物性研究所本館 6階 大講義室(A632)

提案代表者：関根 ちひろ（室蘭工業大学大学院工学研究科）

共同提案者：榊原 俊郎（東京大学物性研究所）

播磨 尚朝（神戸大学大学院理学研究科）

青木 勇二（首都大学東京大学院理工学研究科）

椎名 亮輔（新潟大学大学院自然科学研究科）

岩佐 和晃（東北大学大学院理学研究科）

複数の f 電子を有する Pr、Sm などの希土類イオンを含む充填スクッテルダイト化合物で見出された新しい量子多電子状態は、平成 15 年度～平成 19 年度の特定領域研究として集中的に研究が行われ、その物理的描象の一部が明らかとなった。特に、多極子物理の理解の深化、カゴ状化合物におけるラットリング現象の理解と新たな可能性は、f 電子系の物理以外の分野にも広く展開できる大きな成果と言える。この特定領域研究が終了して 7 年になるが、この間、充填スクッテルダイト化合物や関連するカゴ状物質等において様々な研究の進展があった。

そこで、本研究会では、カゴ状物質を舞台とした新しい強相関電子系物理の萌芽と飛躍的な発展を促すことを目的として、スクッテルダイト化合物及び関連物質(パイロクロア、クラスレート、1-2-20 系など)の最近の発展のレビューと未解決の問題の整理を行い、この系に特有な新奇量子多電子状態の物理について、俯瞰的・包括的な視点から議論を行った。7つのセッションにおいて、4名の研究者によるレビュー講演(45分枠)と22名の研究者による一般講演(25分枠)が行われた。また、2日目の午後には、22名の研究者によるポスター講演も行われた。本研究会の参加者は、3日間で計152名であり、有益な情報交換と大変活発な議論が行われた。

充填スクッテルダイト化合物研究が刺激となり多くのカゴ状物質の新物質探索や新奇物性探索が行われた結果、1-2-20 化合物における磁場に鈍感な重い電子状態の発見など、異なる系における類似物性の比較研究を可能とする舞台が整った。このような時期に、これらの物質を扱っている全国の研究者が一堂に会し、集中的に議論できたことは非常に有意義であった。また、多くの強相関系物質の中でも、充填スクッテルダイト化合物が極めて特異な存在であることを再認識する機会でもあった。

最後に、本研究会の実現に多大なご尽力を頂いた、中辻研、榊原研、瀧川研、広井研の皆様へ深く感謝致します。



講演風景



ポスター講演風景

口頭発表プログラム

10月10日(金)

セッション1 座長 榊原 俊郎 (東大物性研)

- 13:00 関根 ちひろ (室蘭工大) はじめに
13:10 播磨 尚朝 (神戸大) スクッテルダイト研究のこれまでとこれから
13:55 根本 祐一 (新潟大) Pr 核スピンのf電子相互作用の超音波実験
14:20 岩佐 和晃 (東北大) PrRu₄P₁₂の金属-非金属転移に対する元素置換効果の中性子・X線散乱による研究
14:45 鬼丸 孝博 (広島大) Pr1-2-20系における多極子自由度が誘起する多彩な強相関電子物性
15:10 青木 勇二 (首都大) LnAu₃Al₇ (Ln:希土類)における新奇物性探索

休憩

セッション2 座長 青木 勇二 (首都大)

- 16:00 松村 武 (広島大) SmRu₄P₁₂における磁場誘起電荷秩序
16:25 椎名 亮輔 (新潟大) SmRu₄P₁₂における金属絶縁体転移と異常磁性状態の理論
16:50 水牧 仁一朗 (JASRI) 磁場に鈍感な重い電子系化合物 SmOs₄Sb₁₂
~Sm-4f電子の特異な基底状態~
17:15 筒井 智嗣 (JASRI) カゴ状構造物質におけるゲスト・モードの非調和性
17:40 東中 隆二 (首都大) SmTr₂Al₂₀における磁場に鈍感な相転移及び重い電子状態

10月11日(土)

セッション3 座長 播磨 尚朝 (神戸大)

- 9:00 倉本 義夫 (東北大) 非クラマース電子系の新奇秩序
9:45 有馬 孝尚 (東大新領域) 奇パリティ多極子とマルチフェロイクス
10:10 菅原 仁 (神戸大) スクッテルダイト化合物及び関連物質の量子振動効果による電子状態の研究

休憩

セッション4 座長 高島 敏郎 (広島大)

- 10:50 広井 善二 (東大物性研) パイロクロア酸化物の物性
11:15 谷垣 勝己 (東北大) クラスレート物質におけるフォノンの非調和性と物性
11:40 吉村 一良 (京大化学) A₃T₄Sn₁₃ (A=Ca, Se, T=Co, Rh, Ir)の超伝導

昼食

セッション5 座長 岩佐 和晃 (東北大)

- 13:30 三宅 和正 (豊田理化学研) ラットリングと伝導電子の協奏効果と異常物性
14:15 藤 秀樹 (神戸大) クラスレート化合物における電子格子相互作用とラットリング・トンネリング
14:40 長谷川 巧 (広島大) カゴ状物質のラマン散乱
15:05 堀田 貴嗣 (首都大) ヤーンテラーラットリングと近藤効果

休憩



15:50~17:50 ポスター講演

10月12日(日)

セッション6 座長 関根 ちひろ(室蘭工大)

- 9:00 高島 敏郎(広島大) カゴ状 Ba 化合物の熱電物性と Ce 近藤半導体の磁気秩序
- 9:45 日高 宏之(北大) $R\text{Be}_{13}$ 系化合物($R = \text{希土類}$)の基礎物性
- 10:10 谷田 博司(広大院先端) 近藤半導体 $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$ 系の異常物性と置換効果

休憩

セッション7 座長 椎名 亮輔(新潟大)

- 10:50 関根 ちひろ(室蘭工大) As 系充填スキテルダイト化合物の新物質探索
- 11:15 與儀 護(琉球大) Ce 系充填スキテルダイト化合物の NMR/NQR
- 11:40 榑原 俊郎(東大物性研) $\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$ の反強磁性秩序と多極子相互作用の可能性
- 12:05 榑原 俊郎(東大物性研) まとめ

ポスター講演

- 1 川村 幸裕(室蘭工大) 充填スキテルダイト化合物 $\text{EuFe}_4\text{As}_{12}$ の圧力下磁化測定
- 2 富田 崇弘(東大物性研) 量子臨界点近傍における $\beta\text{-YbAlB}_4$ の異常金属相
- 3 竹内 徹也(阪大低温セ) 重い電子系物質 $\text{YbT}_2\text{Zn}_{20}$ ($T: \text{Co, Rh, Ir}$)における価数変化と重い電子の形成
- 4 五宝 健(神戸大) $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ における反強電気多極子秩序と金属-絶縁体転移の関係
- 5 難波 優輔(産総研) $4f^6$ 基底関数系を用いた $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ の高エネルギー分光の理論
- 6 武田 直也(新潟大) かご状物質 $R_5T_6\text{Sn}_{18}$ における磁性と超伝導の研究
- 7 二宮 博樹(名工大) 正方晶 PrZn_{11} の de Haas-van Alphen 効果
- 8 栗原 綾佑(新潟大) 鉄ヒ素超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の弾性定数 C_{66} のソフト化と超音波吸収
- 9 三本 啓輔(新潟大) シリコンウェーハ中の原子空孔軌道の表面超音波計測
- 10 並木 孝洋(富山大) 籠状物質 $\text{NdT}_2\text{Al}_{20}$ ($T = \text{Ti, V, Cr, Mo}$) の基礎物性
- 11 谷口 貴紀(東大物性研) 四極子秩序相を持つ籠状物質 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の NMR による研究
- 12 林 佑弥(広島大) 圧力下電気抵抗測定による CeXc ($Xc = \text{S, Se, Te}$) の c-f 混成効果の研究
- 13 石川 洵(東大物性研) パイロクロア型イリジウム酸化物 $\text{Pr}_{2(1+x)}\text{Ir}_{2(1-x)}\text{O}_{7+8}$ における秩序相
- 14 人見 尚典(新潟大) 局所的な空間反転対称性がない結晶における電気八極子秩序
- 15 辻本 真規(東大物性研) 非磁性籠状物質 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ における四極子の混成効果
- 16 松林 和幸(東大物性研) $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ における強四極子秩序と超伝導の圧力効果
- 17 志村 恭通(東大物性研) Transport Properties and Quantum Criticality under the High-Magnetic Field in $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$
- 18 松本 洋介(東大物性研) $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ ($T = \text{Ti, V}$) における常圧下の重い電子超伝導
- 19 加瀬 直樹(新潟大) カゴ状構造を有する超伝導体 $\text{Y}_5\text{Ir}_6\text{Sn}_{18}$ の極低温下比熱測定
- 20 松本 裕司(名工大) $\text{UT}_2\text{Al}_{20}$ ($T = \text{Cr, Mo, W, Ti}$) の電子状態と物性
- 21 鈴木 慎太郎(東大物性研) 単結晶 $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$ の基礎物性と磁気相図
- 22 Halim Mario(東大物性研) Magnetic and Physical Properties of Spin-ice-like Pyrochlore Oxide $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$



スクッテルダイト研究のこれまでとこれから

播磨 尚朝 (神戸大院理)

充填スクッテルダイトに関する5年間の特定領域研究(代表:佐藤英行教授)が終了して6年が経過した。スクッテルダイトの名の付く研究会が最初に開催されたのは、物性研短期研究会「スクッテルダイト化合物の異常物性と関連する熱電材料」(2000年10月24~25日)であったと思う。その後、物理学会のシンポジウム「特異な結晶構造-スクッテルダイト型-で繰り広げられる新しい振り舞い」(2001年3月27日)の頃までは、Pr系の重い電子状態や熱電材料としての興味が研究の中心であった。その後、2001年9月11~14日に仙台で開催された国際会議 ORBITAL2001 での M.B.Maple 教授による $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の超伝導の報告からは、充填スクッテルダイト全体の基礎物性に興味が集中して、研究も世界的な拡がりを持ち始めた様に思う。2001年の学会シンポジウムでの私の講演では、この化合物群が持つ特異性を8つ挙げているが、その中の3つは以下の様であった。

1. RT_4X_{12} (R:希土類; $T=\text{Fe,Ru}$; $X=\text{P,As,Sb}$)の伝導帯が T と X に強く依存しており、 T と X のどちらかを置換しても物性が大きく変化する三元化合物本来の魅力的な性質を持っている。
2. La系の多くの物質で、主要な伝導帯がフェルミ準位近傍で大きなピーク構造を持っており、大きな γ 係数を持ち、フェルミ面は不安定である。この不安定さは、 $T-d$ と $X-p$ の強い共有結合に支えられていると考えられる。
3. La系の主要なフェルミ面の形状はbccのBZをちょうど半分にした立方体に近く、 $q=(1,0,0)$ のネスティングが起こればキャリアがほとんど消失する。 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の金属-非金属転移において、このフェルミ面のネスティングが起こっている可能性がある。

1はこの系の多様性、2は共通したフェルミ面の特徴、3はそのフェルミ面と f 電子との相互作用の重要性を指摘している。その後の5年間の特定領域研究では、 f 電子の多極子自由度に起因した物性や、カゴ状化合物としてのラットリング現象の理解へと大きく研究が進展した。

特定領域研究終了後のまとめの研究会(2008年7月11~13日)以降、スクッテルダイトを中心とした研究会は国内では行われていない。これは、ラットリングや多極子と伝導電子の相互作用など、充填スクッテルダイトで顕在化してきた物理現象が他の物質でも見られる一般化した現象へと展開した結果である。ただし、フェルミ面の不安定性に起因した多様で特異な物性が見られる系は、他には見つからないように思われる。充填スクッテルダイトのフェルミ面の様に多極子との相性の良いフェルミ面を持つ物質は他にないのだろうか。さらなる物質開発に期待したい。

非クラマース電子系の新奇秩序

倉本 義夫 (東北大・理)

3価のPrや4価のUを含む系では、希土類あるいはアクチノイド類元素あたりの f 電子数が偶数である。この場合、時間反転対称性に由来するクラマース縮退はない。非クラマース系では、軌道縮退した結晶場基底状態だけではなく、単重項が基底状態になることも可能である。局在極限の単重項から出発して、伝導電子との混成が強くなることを想定すると、連続的に遍歴極限に移行する。後者は f 電子のバンド描像に対応する。一方、結晶場基底状態が縮退していると、軌道近藤効果が重要になる。不純物系の軌道近藤効果はCeやYbなどのクラマース系とは異なり、一般に非フェルミ液体を基底状態とする。

我々はここ数年来、非クラマース近藤格子を用い、量子モンテカルロ法と動的平均場理論を組み合わせ非クラマース系特有の新しい電子秩序を見出している。この秩序状態は

- (1)結晶場単重項と近藤単重項が空間的に配列する秩序、
- (2)非クラマース2重項が伝導電子と複合して形成する秩序、



に大別される。(1)は PrFe₄P₁₂ のスカラー秩序に対応し、(2)は更に対角秩序としての遍歴多極子と、非対角秩序としての超伝導に分類される。現実系で(2)に対応するものはまだ同定されておらず、通常とは異なる物理的特性がその同定に役立つ。すなわち(2)では連続対称性が自発的に破れるので、これを回復する集団励起モードが生ずる。超伝導状態では、このモードはブリュアン帯境界から線形に立ち上がり、その速度は秩序変数の大きさと伝導電子のフェルミ速度の積に比例する[1]。集団励起モードは密度自由度と結合するので光散乱などで検出可能と考えられる。

[1] S. Hoshino and Y. Kuramoto: *proc. SCES2014* (to be published)

ラットリングと伝導電子の協奏効果と異常物性

三宅 和正 (豊田理化学研究所)

SmOs₄Sb₁₂ は磁場に鈍感な重い電子系物質としてユニークな存在である。その重い電子の起源として「Sb₁₂の作るカゴの中の Sm のラットリング運動の自由度のもつ大きなエントロピー」が電子の有効質量を増大させるという方向の理論が種々提案されてきた。この講演では、この辺りの流れを概観し、「ラットリング運動と伝導電子の相互作用により生じる多準位近藤効果が重い電子の起源である」と考える私たちの理論の試みを紹介するとともに[1]、温度に依存した顕著な Sm の価数変化をどのように理解するか[2]、また、その温度変化が止まった低温温領域で観測される NMR の緩和率の異常な温度依存性 $1/T_1 \propto T^{0.5}$ をどのように理解するか[3]、という試みについて議論したい。

- [1] K. Hattori, Y. Hirayama and K. Miyake, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 3306; *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.* **75** (2006) 238
 [2] S. Tanikawa, H. Matsuura and K. Miyake, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 034707.
 [3] H. Kotegawa, H. Hidaka, T. C. Kobayashi, D. Kikuchi, H. Sugawara, and H. Sato, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 156408.

カゴ状 Ba 化合物の熱電物性と Ce 近藤半導体の磁気秩序

高島 敏郎 (広島大 院先端物質)

ラットリング現象は、当初充填スクッテルダイト化合物において集中的に研究されたが、その効果は局所対称性の低いカゴ状物質においてより顕著に現れると期待された。我々は、その典型として I 型クラスレート構造の Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ を研究してきた。この化合物の 14 面体中に緩く束縛された非磁性 Ba イオンは中心から 0.4Å 離れた 4 つのサイトの間をラットリングしている。この非中心ラットリングは電気双極子の運動を伴い、カゴの音響フォノンモードと強く結合することによって、低温での熱伝導率を著しく抑制する結果、ガラスと同様のプラトーを伴う温度変化をもたらすことが判った[1]。

一方、磁性をもつ Ce イオンが対称性の低いカゴ中に含まれた CeT₂Al₁₀ (T=Fe, Ru, Os) では、4f 電子と伝導電子との混成効果が主役となり、c-f 混成バンドに擬ギャップを形成する。その為に、これらは近藤半導体に分類されるが、T=Ru と T=Os の場合は、それぞれ 27K 及び 28.5K という Ce 化合物としては異例に高い温度で反強磁性転移を起こす。その原因については電荷密度波[2]あるいは異方的混成によるスピンギャップの形成[3]など諸説あるが、我々は混成(擬)ギャップの存在が特異な磁気秩序を起こさせるのに必要であると提案した[4]。最近、局所的に反転対称性を破ったジグザグ鎖としての物理[5]にも興味が盛り上がっているため、新たな展開が期待できる。

- [1] T. Takabatake, K. Suekuni, T. Nakayama, and E. Kaneshita, *Rev. Mod. Phys.* **86**, 669 (2014).
 [2] S. Kimura *et al.*, *PRL* **106**, 056404 (2011).
 [3] J. Robert *et al.*, *PRL* **109**, 267208 (2012).
 [4] J. Kawabata, T. Takabatake, K. Umeo, and Y. Muro, *PRB* **89**, 094404 (2014).
 [5] Y. Yanase, *JPSJ* **83**, 014703 (2014), S. Hayami *et al.* *PRB* **90**, 024432 (2014).