

<<表題>>

4*f* 電子四重極子の相転移と励起構造の中性子・放射光散乱研究

4*f* Electron Quadrupolar Phase Transition and Excited State Studied by Neutron and  
Synchrotron Radiation X-Ray Scattering

(日本物理学会推薦)

代表研究者 東北大学 岩佐和晃 Tohoku University Kazuaki IWASA

共同研究者 東北大学 (日本学術振興会) ハオ麗傑 Tohoku University Lijie HAO

<<英文サマリー>>

In the field of condensed matter physics, electron orbital degrees of freedom is a key issue to understand various physical properties of the strongly correlated electron systems. We have investigated the multipolar ordering and the electronic excited states of *f* electrons in rare-earth filled skutterudites by neutron and synchrotron radiation x-ray scattering techniques. It is remarkable that PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> shows thermal evolution of the crystal-field level splitting of the 4*f* electrons of Pr ions below the metal-nonmetal transition at 63 K and the two inequivalent crystal-field level schemes align periodically with the Fermi-surface nesting vector. This fact is explained by a new mechanism of charge density wave formation due to *p-f* hybridization giving rise to strong coupling between the antiferro-type ordering of 4*f* electron hexadecapole and the spatial modulation of carrier state originated from the phosphorus *p* band. We have also

investigated the multipolar ordering below 6.5 K of  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  exhibiting the unique heavy-fermion behaviors. Polarized neutron diffraction experiment revealed a magnetic-field induced antiferromagnetic component, indicating the dominant order parameter to be quadrupole  $O_2^0$ .

The present results indicate that the 4f electron multipolar degree of freedom is responsible for the low-temperature physical properties in  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  and  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ .

<<本文>>

#### 研究目的

酸化物高温超伝導体や主に Ce を含む希土類重い電子系が発見されて以来、強い相互作用をもつ多体電子系での物理現象が物性物理学分野の大きなトピックスである。クーロン相互作用や交換相互作用をコントロールすることで、磁性のみならず超伝導や金属から絶縁体まで幅広い物性が実現する。その機構を探るキーワードである電子軌道は原子内での電荷分布の異方的な電子雲（波動関数）に対する多極子展開として表現でき、例えば磁性を担う磁気双極子（モーメント）が最も典型的な相転移の秩序変数となる。物質内では、多極子間の相互作用による相転移や、電子軌道の自由度とその縮退が輸送現象などの変化を伴う物性現象に深く関わることが期待できる。四極子以上の高次多極子の秩序相転移はいくつかの遷移金属および希土類化合物で近年発見され、X線や中性子線の回折実験によりその周期構造が明らかになりつつある。しかし多極子間相互作用の起源や多様な物性への関与の詳細はまだ明らかになっていない。

ごく最近に研究が進んでいる希土類充填スクッテルダイト  $\text{RT}_4\text{X}_{12}$  (R: 希土類、T: 遷移金属、X: プニクトゲン) では、共通の結晶構造のもとで重い電子状態・超伝導・金属-非金属転移・近藤半導体などが次々と発見されている。いくつかの物質では希土類 4f 電子がもつ高次多極子が物性に強く関与している可能性が強く、これらの研究によって上記の多極子に関する問題点を解決することが期待できる。そこで本研究では、日本原子力研究開発機構の研究用原子炉 JRR-3M に設置された東北大学理学部偏極中性子散乱装置 TOPAN の高度化を並行させた中性子散乱実験と放射光 X 線散乱の併用により、希土類化合物とりわけ充填スクッテルダイトにおける多極子相転移と励起構造の観測を行う。これにより電子軌道と物性現象の関連を解くための基礎的な空

間的・時間的な電子構造を明らかにすることを目指した。

## 研究経過

### (1) $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ における $p$ - $f$ 混成と十六極子秩序による新しい金属—非金属転移

$T_{M-I} = 63 \text{ K}$  で金属—非金属転移を示す  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  (C. Sekine *et al.*: Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 3218) は、当初、 $T_{M-I}$  以下での Ru と P の変位による体心立方格子から単純立方格子への構造相転移 (波数ベクトル  $\mathbf{q} = (1 \ 0 \ 0)$ ) が見いだされ (C. H. Lee *et al.*: J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) L45)、電荷密度波形成による金属—非金属転移と考えられた。

しかし電気抵抗は低温で発散的ではなくかつ  $1 \text{ T}$  以下の磁場によって抑制され、低温相では完全な絶縁体でない (S. R. Saha *et al.*: J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) S2163)。また実験と理論の双方から  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  と  $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$  のどちらにも  $\mathbf{q} = (1 \ 0 \ 0)$  のフェルミ面のネスティング条件があることが指摘されたが、 $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$  では金属—非金属転移は起きない (S. R. Saha *et al.*: Phys. Rev. B. 71 (2005) 132502)。すなわち  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  にのみ存在する  $\text{Pr}^{3+}$  イオンあたり 2 個の  $4f$  電子が相転移に何らかの役割を持つと考えられる。

そこで  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  での  $4f$  電子状態を調べるため、X 線回折実験 (L. Hao *et al.*: J. Magn. Magn. Mater. 272-276 (2004) e271)、多結晶中性子非弾性散乱実験 (K. Iwasa *et al.*: Phys. Rev. B 72 (2005) 024414)、単結晶磁場中偏極中性子回折実験 (K. Iwasa *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. 74 (2005) 1930) を行った。

多結晶中性子非弾性散乱実験で得られた磁気励起スペクトル (Fig. 1) は  $T_{M-I}$  近傍では非常にブロードである。すなわち  $4f$  電子はキャリアと強く混成してフェルミ面の状態密度を増強させると考えられる。一方、低温では鋭いピーク状のスペクトルに変化し、Pr によく局在した  $4f$  電子による結晶場分裂準位間の励起と解釈できる。しかも  $T_{M-I}$  以下 30 K 程度まで準位間エネルギーが顕著に変化する二種類の結晶場スキームが現れる。Fig. 1 の内挿図に示したように、X 線回折により決定した Ru イオンの変位  $\delta$  (□) と磁気励起スペクトルの最大強度のエネルギー位置 (●) がほぼ同様な温度変化を示し、非金属相での構造転移と結晶場準位変化の間の強い相関がうかがえる。Fig. 2 に X 線回折と偏極中性子回折で決めた結晶構造と異なる結晶場スキームをもつ二種類の Pr イオン (Pr1、Pr2) の配置を、Fig. 3

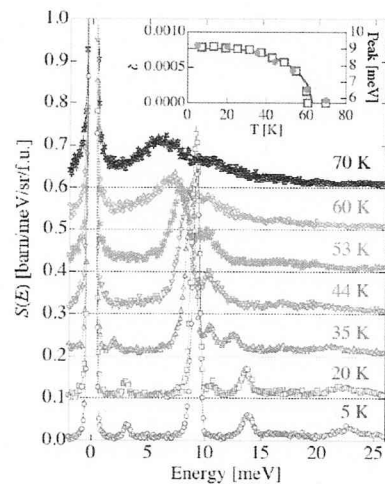


Fig. 1. Magnetic excitation spectra of  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  as a function of temperature.

にそれらの結晶場スキームの温度変化を示す。これは、非金属相において異なる  $4f$  電子状態が波数ベクトル  $q = (1\ 0\ 0)$  で周期的に配列していることを示している。Pr 原子の  $L_{III}$  吸収端近傍での放射光 X 線共鳴散乱によってもこの構造は確認された。通常の結晶場分裂は配位原子のクーロン場によるが、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  で観測された数 meV にわたる結晶場準位の移動は構造相転移での原子変位から予想される量に比べて非常に大きい。この特異な結晶場レベルの変化は、Pr  $4f$  電子とキャリアをもたらず周囲の P の  $p$  軌道間の混成効果 ( $p$ - $f$  混成) を考慮した理論で説明できる (J. Otsuki *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. 74 (2005) 200)。さらに  $p$ - $f$  混成効果によって結合しうる  $4f$  電子とキャリアの状態を詳細に調べた理論に基づくと、 $4f$  電子の高次多極子である十六極子が  $q = (1\ 0\ 0)$  で周期秩序構造を取り、同時にキャリアも空間的な変調構造をもつ新しい電荷密度波状態が実現していると言える (T. Takimoto: Physica B in press, J. Phys. Soc. Jpn. submitted)。したがって  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  の金属-非金属転移は、 $p$ - $f$  混成効果を通したキャリア状態密度の増強および  $4f$  電子十六極子と結合したフェルミ面ネスティングによるエネルギー利得を伴う機構による。このことは  $4f$  電子がない  $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$  では金属-非金属転移は起きないことと整合する。また  $4f$  電子多極子間相互作用の起源が具体的に  $p$ - $f$  混成で記述できることも重要な結果であると言える。

## (2) 重い電子系 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ における $4f$ 電子多極子秩序相転移

$\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  は大きな電子有効質量 ( $81m_0$ ;  $m_0$ : 自由電子質量) と低温での電子比熱係数 ( $1.4\text{ J/mol/K}^2$ ) を示し、Pr 化合物では極めて特異な重い電子系である (H. Sugawara *et al.*: Phys. Rev. B 66 (2002) 134411)。さらに  $T_A = 6.5\text{ K}$  (零磁場) で電気抵抗のピークを伴う相転移を示す (H. Sato *et al.*: Phys. Rev. B 62 (2000) 15125) が、零磁場における粉末中性

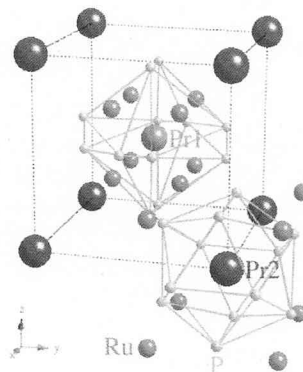


Fig 2. Schematic view of superlattice structure in the nonmetal phase of  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ .

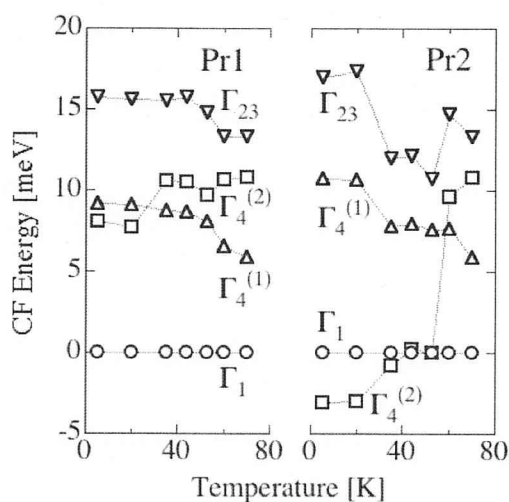


Fig 3. Temperature variation of the two inequivalent crystal-field level schemes Pr1 and Pr2.

子回折実験では $T_A$ 以下に磁気秩序が観測されず (L. Keller *et al.*: J. Alloys and Compounds 323-324 (2001) 516)、秩序変数とその空間的な構造および重い電子状態との関わりが問題となっている。我々はこれまでに波数ベクトル  $\mathbf{q} = (1\ 0\ 0)$  で表されるX線超格子反射を低温相で発見し、主にFeイオンの縦波変位による変調構造であることを明らかにした (K. Iwasa *et al.*: Physica B 312-313 (2002) 834)。先述のPrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub>と同様に、バンド計算で予測された $2\mathbf{k}_F \sim (1\ 0\ 0)$ でのフェルミ面のネスティング条件が相転移に関わると考えられる (H. Sugawara *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000) 2938)。

Pr イオンの 4f 電子状態を明らかにするために磁場下中性子回折実験を行った (L. Hao *et al.*: Acta Physica Polonica B 34 (2003) 1113)。有限の磁場下 (結晶軸の[0 0 1]と[1 - 1 0]の方向) において Pr イオンでの一様な強磁性成分のみならず格子変調と同じ  $\mathbf{q}$  で表される反強磁気成分が磁場方向に誘起されることを見出した。すなわち高温相(Im $\bar{3}$ )では原点と体心にある等価な Pr イオンの 4f 状態は低温秩序相で明らかに異なる基底状態を持ち、各 Pr イオンが大きさの異なる誘起磁気モーメントをもつと理解できる。この結果は Pr 4f 電子の非磁性電気多極子の反強的配列が生じていることを示唆し、多極子と結晶格子の変調構造およびギャップ形成が協力的に働いて相転移が起きると考えられる。最低次の電気多極子である四極子変数で理解した場合、4f 電子の全角運動量  $\mathbf{J}$  で表現される二種類の四極子  $O_2^0 \sim 3J_z^2 - J(J+1)$ ,  $O_2^2 \sim J_x^2 - J_y^2$  が有限になりうる。これら秩序変数を議論するため、磁場誘起反強磁気モーメントの分布とX線回折実験より得られた Fe イオン変位の相対関係を偏極中性子回折で決定した (L. Hao *et al.*: Physica B 359-361 (2005) 871)。Fig. 4

に[0 0 1]方向磁場 3.6 T, 1.6 K の秩序相内でのいくつかの超格子反射における  $|F_N \pm F_M|^2$  を示す。ここで Fe イオン変位の超格子による核散乱構造因子を  $F_N$ 、磁場誘起反強磁気構造因子を  $F_M$  としている。 $z$  方向磁場に垂直な  $x$ - $y$  面内の超格子反射では  $|F_N + F_M|^2$  と  $|F_N - F_M|^2$  の明瞭な差が見られ、特にそれらの大小関係は反射指数  $(h, 0, 0)$  と  $(0, h, 0)$  で同じである。したがって磁気モーメントと Fe イオン変位の相対関係が  $x$  方向と  $y$  方

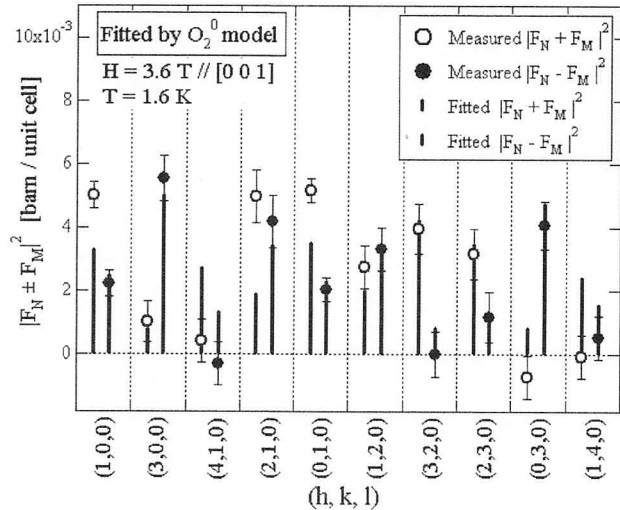


Fig 4. Symbols represent the polarized neutron diffraction results at 1.6 K under magnetic field applied of 3.6 T along the [0 0 1] axis. Bars are the results based on the  $O_2^0$  ordering.

向とで同等な ( $z$  軸まわりで 4 回対称性を持つ) 四重極秩序変数  $O_2^0$  が主要であると考えられる。実線は  $O_2^0$  秩序に伴う Fe イオン変位( $\delta, \delta, \delta'$ )の場合でのモデル計算結果であり、各超格子反射での  $|F_N + F_M|^2$  と  $|F_N - F_M|^2$  の大小関係はおおよそ再現された。一方、Fe イオン変位( $\delta, -\delta, 0$ )を伴う  $O_2^2$  秩序では  $|F_N + F_M|^2$  と  $|F_N - F_M|^2$  の差はこれほど小さくなく、かつ ( $h, 0, 0$ ) と ( $0, h, 0$ ) では大小関係が逆になり、実験結果にそぐわない。同様の実験と検討を  $[1 -1 0]$  方向磁場でも行った結果を Fig. 5 に示す。こ

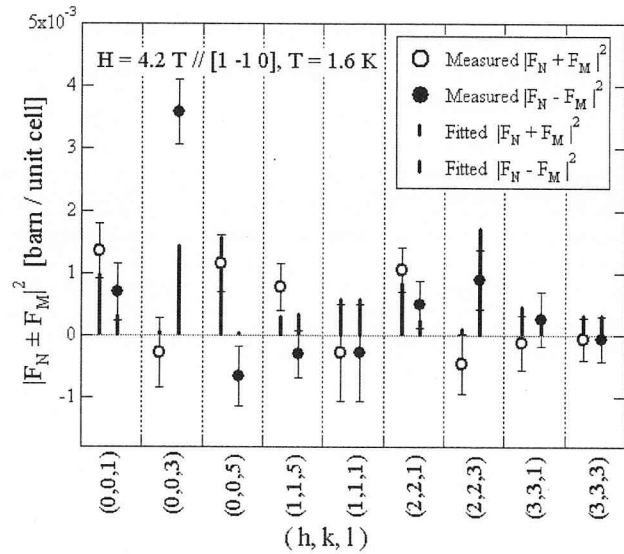


Fig 5. Symbols represent the polarized neutron diffraction results at 1.6 K under magnetic field applied of 3.6 T along the  $[1 -1 0]$  axis. Bars are the results based on the  $O_2^0$  ordering.

ちらでも  $|F_N + F_M|^2$  と  $|F_N - F_M|^2$  の大小関係は  $O_2^0$  秩序モデルによっておおよそ再現できた。以上から  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  と共に、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  でも多極子秩序相転移が起きることが明らかとなった。

さらに単結晶試料の冷中性子非弾性散乱によって磁気励起を観測した。 $T_A$  以下ではエネルギーが約 1.4, 3.0, 4.2 meV にほぼ平坦な分散関係を持つ励起構造を見出した。特に注目すべき点は、1.4 meV にあるピーク強度が強磁性逆格子点である  $\Gamma$  点で最大の強度を持ち、ブリルアンゾーン内で大きく変化することである。このような強度の変化は反強的多極子秩序をとる Pr 間の相互作用を反映している。すなわち多極子軌道秩序状態における素励起が見出されたと考えられる。

ただし  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  で観測された現象が必ずしも四極子のみでは説明できず、複数の軌道自由度の効果が絡み合っていると考えられ、電子軌道の関わる重い電子状態の解明に向けた新たな進展が期待される。

### (3) 中性子分光器の高度化

上記の研究とともに、日本原子力研究開発機構研究用原子炉 JRR-3M に設置した東北大学理学部三軸型中性子分光器の高度化を進めた。装置制御盤の更新、拡張性の高い制御ソフトウェアへの移行、駆動機器の自動化の拡充を行った。さらに多極子秩序研究における観測情報の増加を目指して、磁場下中性子散乱への位置敏感検出器システムの導入を試み、広い散乱範囲をカバーする実験が可能であることを確認した。今

後、4f 電子の磁気形状因子すなわち波動関数の異方性を観測することによって、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  における十六極子や  $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$  における磁気八極子秩序など高次多極子秩序をさらに精密に議論する実験的情報を得る予定である。

## <<研究発表>>

### 論文誌

Kazuaki Iwasa, Lijie Hao, Keitaro Kuwahara, Masahumi Kohgi, Shanta Ranjan Saha, Hitoshi Sugawara, Yuji Aoki, Hideyuki Sato, Takashi Tayama, Toshiro Sakakibara: "Evolution of 4f Electron States in the Metal-Insulator Transition of  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ ", Phys. Rev. B 72 (No. 2) (2005) 024414-1 - 5.

Kazuaki Iwasa, Lijie Hao, Tomoo Hasegawa, Toshiaki Takagi, Kenji Horiuchi, Yoshiaki Mori, Youichi Murakami, Keitaro Kuwahara, Masahumi Kohgi, Hitoshi Sugawara, Shanta Ranjan Saha, Yuji Aoki, Hideyuki Sato: "Role of *p-f* Hybridization in the Metal-Nonmetal Transition of  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ ", J. Phys. Soc. Jpn. 74 No.7 (2005) 1930-1933.

K. Iwasa, L. Hao, K. Kuwahara, M. Kohgi, S. R. Saha, H. Sugawara, Y. Aoki, H. Sato: "Drastic Evolution of 4f-electron States in the Metal-Insulator Transition of  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ ", Physica B 359-361 (2005) 833-835.

J.-G. Park, D. T. Adroja, K. A. McEwen, M. Kohgi, K. Iwasa: "Spin dynamics of quadrupole-ordered  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ ", Physica B 359-361 (2005) 868-870.

L. Hao, K. Iwasa, K. Kuwahara, M. Kohgi, H. Sugawara, Y. Aoki, H. Sato, T. D. Matsuda, J.-M. Mignot, A. Gukasov: "Neutron Scattering Studies of Order Parameters and Excitations in Antiferro-Quadrupolar Phase of  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ ", Physica B 359-361 (2005) 871-873.

### 口頭発表

Hao Lijie、長谷川朋生、高木俊彰、岩佐和晃（東北大院理）、桑原慶太郎、神木正史（都立大院理）、S. R. Saha（高エネ機構物構研）、菅原 仁（徳島大総合科学）、青木勇二、佐藤英行（都立大院理）

「中性子散乱による  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  の 4f 電子状態の研究」

日本物理学会 2004 年秋季大会、青森大学、2004 年 9 月

ハオ麗傑、長谷川朋生、岩佐和晃（東北大院理）、桑原慶太郎、神木正史（都立大院理）、菅原仁（徳島大総合科学）、青木勇二、佐藤英行（都立大院理）、松田達磨（原研先端研）、J.-M. Mignot, A. Gukasov (LLB)、西正和（東大物性研）

「Pr 充填スクッテルダイトにおける超格子構造の偏極中性子回折による研究」

日本中性子科学会第 4 回年会、札幌、2004 年 12 月 16-17 日

川名大地（都立大院理）、佐賀山基（高エ機構物構研）、佐藤匡史、桑原慶太郎、青木



勇二, 神木正史, 佐藤英行 (都立大院理), 岩佐和晃 (東北大院理), 菅原仁 (徳島大総合科), 若林裕助, 澤博 (高エ機構物構研)

「 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  の格子異常の圧力効果」

日本物理学会第 60 回年次大会、東京理科大学、2005 年 3 月 24 ~ 27 日

岩佐和晃, ハオリジェ, 長谷川朋生, 堀内研治, 高木俊彰, 森嘉昭, 村上洋一 (東北大院理)

「 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  の結晶場状態と原子変位による超格子構造の偏極中性子回折による観測」

日本物理学会第 60 回年次大会、東京理科大学、2005 年 3 月 24 ~ 27 日

L. Hao, K. Iwasa, T. Hasegawa, T. Takagi, K. Horiuchi, Y. Mori, Y. Murakami (Tohoku University), K. Kuwahara, M. Koghi (Tokyo Metropolitan University), H. Sugawara (Tokyo Metropolitan University), S. R. Saha (Institute of Materials Structure Science, KEK), Y. Aoki, H. Sato (Tokyo Metropolitan University)

"p-f Hybridization Effect on the Metal-Non-Metal Phase Transition in  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ "

International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2005), Vienna, Austria, 26-30 July, 2005.

D. Kawana, H. Sagayama, M. Sato, K. Kuwahara, Y. Aoki, M. Koghi, H. Sato (Tokyo Metropolitan University), K. Iwasa (Tohoku University), H. Sugawara (Tokyo Metropolitan University)

"High-Pressure X-ray Diffraction Study of  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ "

International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2005), Vienna, Austria, 26-30 July, 2005.

ハオリジェ, 長谷川朋生, 堀内研治, 岩佐和晃, 村上洋一 (東北大院理), 桑原慶太郎, 神木正史 (首都大理工), 菅原仁 (徳島大総合科), 青木勇二, 佐藤英行 (首都大理工)

「 $\text{Pr}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  の重い電子状態における磁気励起」

日本物理学会2005年秋季大会、同志社大学京田辺キャンパス、2005年9月19 ~ 22日

川名大地 (首都大理工), 佐賀山基 (高エネ機構物構研), 佐藤匡史, 桑原慶太郎, 青木勇二, 神木正史, 佐藤英行 (首都大理工), 岩佐和晃 (東北大院理), 菅原仁 (徳島大総合科)

「 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  の秩序状態における低温高圧下X線回折」

日本物理学会2005年秋季大会、同志社大学京田辺キャンパス、2005年9月19 ~ 22日

佐賀山基, 若林裕助, 澤博 (高エネ機構物構研), 川名大地, 桑原慶太郎, 神木正史, 青木勇二, 佐藤英行 (首都大理工), 菅原仁 (徳島大総合科), 岩佐和晃 (東北大院理)

「高圧下放射光X線回折による充填スクッテルダイト化合物 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ のM-I転移機構の研究」

日本物理学会2005年秋季大会、同志社大学京田辺キャンパス、2005年9月19 ~ 22日

Kazuaki Iwasa (Tohoku Univ.)



“Role of p-f Hybridization in the Metal-Nonmetal Transition of  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ ”

Joint Workshop on NQP-Skutterudites and BPM in Multi-Approach (invited),

Hachioji (Tokyo, Japan), 21 – 24 November, 2005

L. Hao, T. Hasegawa, K. Horiuchi, K. Iwasa, Y. Murakami (Tohoku University), K. Kuwahara, M. Kohgi, H. Sugawara (The University of Tokushima), Y. Aoki, H. Sato (Tokyo Metropolitan University)

“Magnetic Excitations in the Heavy Electron State of  $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$  ( $x = 0$  and  $0.15$ )”

Joint Workshop on NQP-Skutterudites and BPM in Multi-Approach,

Hachioji (Tokyo, Japan), 21 – 24 November, 2005

Masahumi Kohgi (Tokyo Metropolitan University), Kazuaki Iwasa (Tohoku University), Keitaro Kuwahara (Tokyo Metropolitan University)

“Strongly Correlated Phenomena in Pr-based Filled Skutterudite Compounds Detected by Neutron Scattering”

International Conference on Neutron Scattering, 27th November to 2nd December 2005 in Sydney, Australia.