東北大学大学院・理学研究科 倉本義夫

 $\Pr スクッテルダイト系のうち, \Pr Fe_4P_{12}, \Pr Ru_4P_{12}, および \Pr Os_4Sb_{12}$ は, 三者三様の興味 ある物性を示す。東北大・理論グループ(楠瀬博明, A. Kiss, 大槻純也)では, 昨年度から \Pr スクッテルダイト系を主な対象にして

(i) 結晶場の起源と混成の高次効果に起因する特徴的動力学

(ii) 多極子間相互作用を分子場で取り入れた相転移理論

の研究を展開している。本講演では,この成果の概要と,今後の理論的・実験的発展を展望する。

結晶場準位の構造と動力学

PrRu₄P₁₂ と PrOs₄Sb₁₂ における結晶場励起は,岩佐・神木らの中性子散乱により明瞭に観測 されている。しかし, PrFe₄P₁₂ においては,結晶場励起は高温相では観測されない。結晶構造 が同じ Pr スクッテルダイト系によって,このように多彩な結晶場分裂が出現する機構が問題 になる。我々は,結晶場分裂の微妙な差異は,イオンによるクーロン相互作用と,混成相互作 用の協同により説明できることを示した[1]。遷移金属イオンの価数がほぼ2価から3価とする と,クーロン場による結晶場の大域的分裂は10meVの程度になる。これに対して,混成による 分裂も同程度の寄与を示し,しかも安定な準位がクーロン場とは異なる。一般的に, f^2 基底状 態から混成する際の中間状態として f^3 が重要になると,3重項 Γ₅が安定になる。これは,格 子定数の大きい Os 系や Ru 系の傾向と一致している。一方,混成の中間状態として f^1 が重要 になると,3重項としては Γ₄ が安定になる。この場合,伝導電子との交換相互作用に,反強磁 性成分が大きく含まれ,近藤効果が生ずる。これは, PrFe₄P₁₂ に見られる電気抵抗や比熱の挙 動を理解するのに役立つ。我々は,NCA を用いて,電気抵抗や動的帯磁率の温度依存性を導出 し, PrOs₄Sb₁₂ と PrFe₄P₁₂ の対照的挙動の原因に対する理論を提案した[1]。また,NMR 緩和 率の温度依存性を実験結果 [2] と比較した。

PrFe₄P₁₂の磁気相図の理論

 $\Pr{Fe_4P_{12}}$ では,磁場 H の方向が,[111]のときのみ,新たな秩序相が生ずる[3]。この相は低磁場の四極子秩序相と連続的にはつながっておらず,秩序相のパターンが低磁場相とは異なっている可能性が強い。我々は,分子場理論の枠組みで四極子,双極子,八極子間のサイト間相互作用を考慮し,新しい強磁場相を含む磁気相図を再現した[4]。その際,[111]方向の磁場の下でのみ基底準位と第一励起準位が交叉することが強磁場相出現の原因とした。現実的な磁場強度の下で,モデル計算において強磁場相を実現するためには,基底状態からの結晶場分裂がほとんど0になっている必要がある。これと,電気抵抗,中性子非弾性散乱などの結果を考慮すると, $\Pr{Fe_4P_{12}}$ では擬四重項モデルが妥当のように見える。準位交差に伴う低エネルギー散乱により,電気抵抗は増大する。これは,実験で報告されている抵抗の鋭い角度依存性[5]を説明する。

NMR と中性子散乱

菊池らによる $\Pr{Fe_4P_{12}}$ の単結晶 NMR では,共鳴スペクトルの磁場依存性から見て,2種類の 秩序変数の存在が示唆されている。四重極のうち, Γ_3 対称性を持つ秩序は, $O_2^0 \geq O_2^2$ の両成分 を持つことが示される。この秩序パターンは,回折実験で主張されている O_2^0 の支配的寄与と 簡単には折り合わない。今後,格子の変形や $\Pr{Ru_4P_{12}}$ の詳しいモデル解析などを進め,スクッ テルダイト系の興味ある物性の理論的解明を進める予定である。

References

[1] J. Otsuki, H. Kusunose and Y. Kuramoto: J.Phys.Soc.Jpn **74**, 200 (2005); J.Phys.Soc.Jpn **74**, (印刷中).

- [2] K. Ishida et al: Phys. Rev. B71, 024424 (2005)
- [3] T. Tayama et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 3258.
- [4] A. Kiss and Y. Kuramoto: cond-mat/0504014.
- [5] E. Kuramochi et al: Acta Physica Polonica B34 (2003) 1129.

充填スクッテルダイト化合物の中性子散乱・X線回折

東京都立大学大学院理学研究科 神木正史

充填スクッテルダイト化合物の研究を進める上で, f 電子の状態や結晶構造およびこれらのダイナミクスに 関するミクロスコピックな情報は、この物質系を理解する上で決定的に重要である.これに関して、これま での中性子散乱およびX線回折の実験により明らかになった主な事実を以下に簡単にまとめる:

1. PrFe4P12における反強四極子秩序

X線回折による $T_A = 6$ K 以下の秩序状態において、明瞭な超格子反射が見られるとともに、中性子回折 の実験により、磁場誘起反強磁性成分が観測された.これらの実験から、この秩序相が、Pr 原子のf電子の 反強四極子秩序によることが明らかになった [1,2].また、中性子非弾性の測定により、 T_A 以上の温度にお いて、明瞭な結晶場励起は観測されず準弾性散乱的なレスポンスのみが観測された.一方、 T_A 以下では、四 極子秩序に伴う励起に対応すると思われる非常にシャープな非弾性ピークが観測された.以上の実験結果 は、四極子秩序相外の領域で比熱や電気抵抗の測定から見いだされていた重い電子異常に対応して、 PrFe4P₁₂ の f 電子軌道が強い混成効果を受けていることを示している [3].

2. PrRu₄P₁₂における金属-非金属転移とp-f混成効果

X線回折により, TMI = 60 K 以下の温度において, PrFe4P12の場合と同じ且つ強い超格子反射が見出さ れ [4],また、中性子非弾性散乱により、低温の絶縁体相において、明瞭な結晶場励起が観測された[5].こ れらの結果の解析により、この物質の金属-非金属転移が、電荷密度波転移であることが明らかになった. さらに、結晶場励起のエネルギーと線巾が強い温度変化を示し、TMI 以上の温度において非常にブロードな 励起に転じていることから、この物質の電荷密度波転移には、フェルミ面のネスティング条件のもとに、p-f 混成効果およびこれの結晶場状態への反映が、重要な駆動力となっていることが示唆されている [6,7].

3. PrOs₄Sb₁₂における結晶場と四極子励起子

中性子回折の実験により,低温の磁場誘起秩序相において,誘起反強磁性成分が観測され,これの解析に より,この秩序相が,磁場により生じた Pr の結晶場の基底状態 Γ_1 と第二励起準位 Γ_4 との準位交差のも とでの,四極子秩序であること,さらに,その秩序変数が O_{xy}型の四極子モーメントであることが分かった [8]. さらに,低温における中性子非弾性散乱により,結晶場の $\Gamma_1 - \Gamma_4$ 遷移に対応する低エネルギー励起 に分散が見られ,その解析から,この分散が Pr イオン間の反強的四極子相互作用によることが明らかに なった.この実験は,四極子間相互作用を原因とする励起子が観測された初めての例といえる.さらに,こ の励起子の線巾が,超伝導転移温度以下で急速に減少する事実が明らかになった [9,10].この現象と超伝導 のメカニズムとの関係の解明は今後の重要な課題である.

4. CeOs₄Sb₁₂における磁気秩序と磁気励起

帯磁率の温度変化から、この物質中の Ce が約 30 meV の結晶場分裂をしていることが予想されたが、中 性子非弾性散乱の結果、そのような結晶場励起は観測されず、かわりに、約 5 meV 以下の低エネルギーに 準弾性散乱的な磁気散乱の存在を示唆するデータが得られている.さらについ最近、中性子回折により、約 1 K 以下の温度において反強磁性秩序を示すことがが見出された.しかし、観測された磁気モーメントの大 きさは Ce あたり 0.03 μ B 程度と大変小さい.今後の更なる研究が期待されている.

以上羅列したが、上記のすべての秩序相を特徴づける波数が、q = (1,0,0) であることは興味深い.

[1] K. Iwasa et al.: Physica B, 312-313 (2002) 834-836; [2] L. Hao et al.: Acta Physica Polonica B 34 (2003)
1113-1116; [3] K. Iwasa et al.: Acta Physica Polonica B 34 (2003) 1117-1120; [4] L. Hao et al., J. Magn. Magn. Mater.
272-276 (2004) e271-e272; [5] K. Iwasa et al., Physica B 359-361 (2005) 833-835; [6] K. Iwasa et al., Phys. Rev. B, to appear, cond-mat/0505121; [7] K. Iwasa et al., J. Phys. Soc. Jpn., 74 (2005), to appear, cond-mat/0505122; [8] M.
Kohgi et al., J. Phys. Soc. Jpn. 72 (2003) 1002-1005; [9] K. Kuwahara et al., J. Phys. Soc. Jpn., 73 (2004) 1438-1441;
[10] K. Kuwahara et al., submitted to Phys. Rev. Lett., cond-mat/0502649.

Multipole Fluctuations and Dynamical Jahn-Teller Effects in Filled Skutterudites

Advanced Science Research Center Japan Atomic Energy Research Institute Tokai, Ibaraki, 319-1195

Takashi Hotta

The recent discovery of heavy fermion superconductivity in $PrOs_4Sb_{12}$ has triggered intensive studies on f-electron compounds with filled-skutterudite structure. I have investigated the mechanism of superconductivity in Pr-based filled skutterudites from a microscopic viewpoint [1,2]. By using the numerical renormalization group (NRG) technique, I have evaluated magnetic susceptibility of the multi-orbital Anderson model. Then, I have found that even if the ground state is Γ_1 singlet, magnetic fluctuations significantly remain, when Γ_4 triplet is the excited state with very small excitation energy. I have envisaged a scenario that unconventional superconductivity occurs in a limited region in which singlet and triplet states are interchanged [2].

Recently the effect of Γ_{23} rattling due to the off-center Pr-atom motion has been experimentally discussed in relation to the possible mechanism of superconductivity in Pr-based filled skutterudites. Here I point out that the problem of Γ_{23} rattling should be considered as dynamical Jahn-Teller (JT) effect. In this talk, I discuss the effect of dynamical JT phonons on multipole susceptibilities by analyzing the multi-orbital Anderson model tightly coupled with JT phonons with the use of NRG method. I mention a couple of issues: (i) the Kondo effect concerning orbital degree of freedom and (ii) the potential role of orbital fluctuations enhanced by the dynamical JT effect.

[1] T. Hotta, Phys. Rev. Lett. 94, 067003 (2005).

[2] T. Hotta, J. Phys. Soc. Jpn. 74, 1275 (2005).

(16 June, crystal field session, no.4)

Quadrupolar Phase Transitions in f Electron Systems

R. Shiina

Tokyo Metropolitan University, Tokyo 192-0397

The key aspects to understand anomalous phase transitions in f electron systems are multipolar moments in low-lying crystal field levels. In this talk we review recent theoretical studies on antiferro-quadrupolar (AFQ) ordering in CeB₆ and PrOs₄Sb₁₂. Their characteristic phase diagrams that come from (quasi-)quartet CF levels provide a good oppotunity to study orbital degrees of freedom of f electrons.

CeB₆ is an ideal Γ_8 system in which fifteen independent multipoles can be defined. Recent studies have shown that the interplay of those multipoles is very important and that a mean-field (MF) theory on the RKKY model is successful in solving some problems in magnetic fields. Such an establishment of the MF picture enables us to proceed analyses on multipolar fluctuations [1]. Here we first discuss the effect of fluctuation on the phase diagram and thermodynamic quantities with use of the d^{-1} expansion method. The existence of a field dependent fluctuation in CeB₆ is clearly elucidated through a quantitative comparison with experiments [2,3]. We also present theoretical results of neutron scattering spectra showing dynamical fluctuations of multipoles. The effect of octupolar interaction and other features of the spectra are shown to agree with available experimental results.

 $PrOs_4Sb_{12}$ is characterized by a singlet-triplet (quasi-quartet) CF levels that lead to a field-induced ordered phase (FIOP). Using a pseudo-spin representation, we clarify a hidden symmetry of multipolar interactions and an important role of the T_h symmetry [4]. We point out that distinct features of multipolar interactions show up in the following three aspects:

- (i) anisotropy in the H-T phase diagram [5].
- (ii) structure of induce antiferromagnetic moment [6,7].

(iii) momentum dependence of the peak intensity in inelastic neutron scattering spectra [8]. It is shown that recent experimental results on those aspects provide the evidence of predominant nonmagnetic interaction. Thus the FIOP in $PrOs_4Sb_{12}$ is regarded as the first example of "field induced" AFQ ordering.

- [1] R. Shiina et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 2257; **72** (2003) 1216.
- [2] M. Akatsu et al.: Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 156409.
- [3] R. G. Goodrich et al.: Phys. Rev. B 69 (2004) 054415.
- [4] R. Shiina et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 541; **73** (2004) 2257; **73** (2004) 3453.
- [5] T. Tayama et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 1516.
- [6] M. Kohgi et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 1002.
- [7] N. Metoki et al.: To be published.
- [8] K. Kuwahara et al.: cond-mat/0502649.

Invariant Form of the Hyperfine Interction between Multipoles

O. Sakai. R. Shiina and H. Shiba¹

¹Department of Physics, Tokyo Metropolitan University, Hachioji 192-0397, Japan ¹The Institute of Pure and Applied Physics, 6-9-6 Shinbashi, Minato-ku, Tokyo 105-0004

abstract

The invariant interaction form between multipoles, including the octupoles, is studied for three types of cubic lattices: s.c., b.c.c. and f.c.c.[1]. The coupling terms can be arranged in a form similar to the hopping matrices between LCAO's. By using it, order parameters in the magnetic field are classified into groups in which they couple with each other, and the symmetry of the antiferro-quadrupolar (AFQ) moment is analyzed through induced antiferromagnetic moments (AFM). In this way the table for s.c. by Shiina *et al.* (J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 1741) is generalized for general wave vectors of the three lattice types. Recent experimental results of TmTe having the f.c.c. structure are analyzed from this viewpoint. The nature of the ferromagnetic moment below the AFM transition in the AFQ phase is also discussed. Brief comments are given also on field-induced moments in $PrFe_4P_{12}$ and NpO_2 .

The invariant form of the hyperfine interaction between multipolar moments and the nuclear spin is derived, and applied to discuss possibilities to identify the antiferro-octupolar (AFO) moments by NMR experiments[2]. The ordered phase of NpO₂ is studied in detail. Recent ¹⁷O NMR for polycrystalline samples of NpO₂ are discussed theoretically from our formulation[3]. The observed feature of the splitting of ¹⁷O NMR spectrum into a sharp line and a broad line, their intensity ratio, and the magnetic field dependence of the shift and of the width can be consistently explained on the basis of the triple **q** AFO ordering model proposed by Paixão *et. al.* Thus, the present theory shows that the ¹⁷O NMR spectrum gives a strong support to the model. The 4 O sites in the fcc NpO₂ become inequivalent due to the secondary triple **q** ordering of AF-quadrupoles: one cubic and three non-cubic sites. It turns out that the hyperfine field due to the antiferro-dipole and AFO moments induced by the magnetic field, and the quadrupolar field at non-cubic sites are key ingredients to understand the observed spectrum.

- [1] O. Sakai, R. Shiina and H. Shiba: J. Phys. Soc. Jpn. 72 1534 (2003)
- [2] O. Sakai, R. Shiina and H. Shiba: J. Phys. Soc. Jpn. **74** 457 (2005)
- [3] Y. Tokunaga, Y. Homma, S. Kambe, D. Aoki, H. Sakai, E. Yamamoto, A. Nakamura, Y. Shokawa,
- R. E. Walstedt and H. Yasuoka: Phys. Rev. Lett. **94** 137209 (2005)

Pr 系スクッテルダイト化合物の核磁気共鳴実験(NMR) Review

京都大学大学院理学研究科物理

石田憲二

Pr 系充填スクッテルダイト化合物 Pr M_4P_{12} (M: Fe, Ru, Os、P: P, As, Sb)の中で、 NMR 実験の報告があるのは、PrFe₄P₁₂(反強四極子秩序: $T_{AFQ} \sim 6.5$ K)、PrRu₄P₁₂(金 属絶縁体転移: $T_{M1} \sim 62$ K)、PrRu₄Sb₁₂(超伝導転移: $T_c \sim 1.3$ K)、PrOs₄Sb₁₂(重い電子 超伝導体: $T_c \sim 1.85$ K)である。それらの中でも、特に PrFe₄P₁₂ と PrOs₄Sb₁₂について は精力的に研究が行われ、今回の研究会でも鄭(岡山大)、與儀(阪大、現琉球大)から PrOs₄Sb₁₂の混晶系での緩和率 1/T₁から調べた超伝導対称性、藤(広大)から PrOs₄Sb₁₂ の Sb-NMR による超伝導状態のナイトシフト測定が、小手川(岡大)から PrFe₄P₁₂の圧 力誘起相についての NMR、菊池(東大物性研、現明治大)から単結晶を用いた PrFe₄P₁₂ の四極子秩序相及び高磁場相の NMR 測定が発表された。

我々も PrFe₄P₁₂の高磁場相に見られる重い電子状態に着目し、その形成機構につい て研究を行ってきた。これは PrFe₄P₁₂と PrOs₄Sb₁₂の両物質について、四重極ゆらぎ に基づく近藤効果(quadrupole-Kondo)の可能性が、重い電子状態発見当時盛んに議論 されたからである。

我々は PrFe₄P₁₂について P-NMR 実験を行い、1 / T₁の測定から、Pr-4f 電子の磁気 緩和率(Γ)の温度依存性を求めた。その結果 Pr-4f 電子のΓは Ce や Yb 系重い電子化合 物で見られるΓの振る舞いと酷似していることがわかった。[1] 実際 PrFe₄P₁₂ のΓの振 る舞いは、Otsuki *et al.*による理論計算で、基底一重項と三重項の結晶場の splitting と伝導電子の coupling を考慮することにより理解される。[2]この結果は PrFe₄P₁₂で実 現している重い電子状態は、Pr-4f 電子と伝導電子によって引き起こされる「磁気的な 近藤効果」によるものであることを示している。ところが同じ解析を PrOs₄Sb₁₂で行っ てみたところ、Γは質的に異なる振る舞いが観測され、「磁気的な近藤効果」とは別の機 構により重い電子状態が実現していると考えられる。

我々はさらに、スクッテルダイト化合物特有の「かご」構造に着目し、希土類サイト と「かご」との関係を調べた。具体的には4種類のスクッテルダイト化合物 LaFe4P12、 LaRu4P12、LaRu4Sb12、LaOs4Sb12において La-NMR を行い、La 核の Knight-shift と 1/T1の測定を行った。その結果 LaOs4Sb12においてのみ高温でフォノンによると考 えられる 1/T1 \propto T²の依存性や、50K 付近に緩和率がブロードなピークを示すことがわ かった。現在この異常な緩和の原因、特性を調べている。この緩和異常と Os4Sb12 かご に見られるラットリングや、重い電子状態との関連を明らかにしていきたい。

これらの研究は、中井祐介(京大理)、菅原仁(徳大総合)、菊池大輔、佐藤英行(首都 大学東京)との共同実験である。

- [1] K. Ishida et al. Phys. Rev. B 71, 024424 (2005)
- [2] Otsuki, Kusunose, and Kuramoto, Cond/mat 0503665

Present Status of μ SR studies on filled-Skutterudite Compounds Wataru Higemoto

Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai, Ibaraki 319-1195, Japan

The discovery of the superconductivity in heavy fermion filled-skutterudite compound $PrOs_4Sb_{12}$ attracted much attention due to the novel properties. One of central issues for this compound is the symmetry of the superconducting order parameter. To clarify the paring symmetry we carried out muon spin relaxation and rotation(μ SR) measurements.

In the precise zero-field μ SR in PrOs₄Sb₁₂, the weak spontaneous internal magnetic field was observed below superconducting transition temperature, T_c . This result provides unambiguous evidence of the time reversal symmetry breaking (TRSB) superconductivity[1]. Recently, we pay an attention to the substitution effect of Pr or Os. Since BCS superconductivity is realized in LaOs₄Sb₁₂ or PrRu₄Sb₁₂, it is interesting that how the superconductivity change from unconventional to conventional by the substitution. As a result, we observed that the spontaneous field is gradually reduced by substituting the Pr to La (Pr_{1-x}La_xOs₄Sb₁₂)[2], indicating 4*f*-electron plays an essential role for the TRSB superconductivity in PrOs₄Sb₁₂. More drastic change was seen in the recent ZF- μ SR in Pr(Os_{1-x}Ru_x)₄Sb₁₂ in which TRSB superconductivity is collapsed by only 10% substitution of Os to Ru. These results suggest that the TRSB superconductivity is rather sencitive to the CEF excited level.

The preservation of local spin susceptibility in the SC phase of $PrOs_4Sb_{12}$ is observed from the muon Knight shift measurement. The muon Knight shift experiment was carried out by using single crystalline sample. In case of μ SR, since muon is I=1/2, we can detect Knight shift without any obstruction from ν_Q . This is an advantage of μ SR over NMR. In the magnetic field applied to the [100] direction, muon Knight shift was clearly observed below 200 K. In the normal phase, Muon Knight shift is temperature dependent and well scaled to bulk susceptibility. At low temperature, no reduction is observed in the muon Knight shift passing through T_c . This result is in contrast with a spinsinglet superconductor and strongly suggesting that the spin-triplet SC is realized in $PrOs_4Sb_{12}[3]$.

We also presented the ZF- μ SR in SmRu₄P₁₂. In SmRu₄P₁₂, two phase transitions are observed at 16.5 K and 14.0 K at ZF, and the nature of the phase transitions are still not clear. Especially, possibility of octapole ordering is recently suggested in the intermediated phase (II). In our measurement, the appearance of the internal field was observed below 16.5 K(phase II) even in ZF. This result is consistent with the scenario of octapole ordering in phase II and further study is going on.

μSR works are performed with following collaborators, Profs. Y.Aoki, H.Sato, Ms. Y.Tsunashima, Mr. M.Sanada, H.Kikuchi(TMU) Prof. H.Sugawara(Tokushima) Drs. R.H.Heffner, K.Ohishi, T.Fujimoto, Mr. T.Ito, (JAERI-ASRC), Prof. R.Kadono, Drs. A.Koda, S.R.Saha (KEK-MSL) Prof. D.E.MacLaughlin, Ms. Lei Shu (UCR), K.Ishida (Kyoto), Prof. B.Maple(UCS), Dr. E.Matsuoka. Mr.K.Hayashi, Prof. T.Takabatake(Hiroshima). [1]Y.Aoki et al., Phys. Rev. Lett. 91, 067003(2003).

[2]Y.Aoki et al., Physica B 359-361C, 895-897(2005).

[3]W.Higemoto et al., Submitted.

Theory for Superconducting Symmetry in $PrOs_4Sb_{12}$

M. Matsumoto, M. Koga¹, H. Shiba² and O. Sakai³

Department of Physics, Faculty of Science, Shizuoka University, Shizuoka 422-8529

¹Department of Physics, Faculty of Education, Shizuoka University, Shizuoka 422-8529

²The Institute of Pure and Applied Physics, 2-31-22 Yushima, Tokyo 113-0034

³Department of Physics, Tokyo Metropolitan University, 1-1 Minami-Ohsawa, Tokyo 192-0397

We study a mechanism of exciton-mediated superconductivity to describe the superconducting state in the skutterudite $PrOs_4Sb_{12}$ [1, 2]. The conduction electrons couple both magnetically and nonmagnetically with the Pr f^2 state. The Pr lowest-lying state consists of Γ_1 singlet ground and $\Gamma_4^{(2)}$ triplet excited states in a T_h crystal field. The effective exchange interaction between the conduction electrons and the Pr pseudo-quartet state gives rise to crystal-field excitations. The details of exchange process are concerned deeply with a_u and t_u components of the conduction electrons corresponding to the molecular orbital symmetries of a Sb_{12} cage including a Pr ion at the center. The crystal-filed excitation (exciton) is dispersive due to intersite interactions between the Pr pairs in the bcc lattice. By the second-order perturbation in the exchange coupling, Cooper pairing interactions are derived both for singlet and triplet superconductivity. First, they are classified into cubic point-group (O_h) bases. Second, the gap functions in the different O_h representations are combined by effects of the T_h symmetry, deviating from O_h . Within a weak coupling theory, the solved gap functions reflect the T_h point-group, so that they do not have fourfold symmetric structure. We propose a nonunitary triplet state with twofold symmetry which meets the gap structure of the lower magnetic field phase of the $PrOs_4Sb_{12}$ superconductivity. We also find that the triplet superconducting state can be stabilized against the singlet in a range of the T_h crystal-field parameter.

References

- [1] M. Matsumoto and M. Koga: J. Phys. Soc. Jpn. 74 (2004) 1135.
- [2] M. Matsumoto and M. Koga: J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2005) 1686.

Possible Evidence for Nodes in the Gap Function of Superconductor PrOs₄Sb₁₂

M. Nishiyama ¹, T. Kato ¹, H. Sugawara ², D. Kikuchi ³, H. Sato ³, H. Harima ⁴, and <u>G. –q. Zheng ¹</u>

¹ Department of Physics, Okayama University, Okayama, 700-8530, Japan ² Department of Mathematical and Natural Sciences, Faculty of Integrated Arts and Sciences, The University of Tokushima, Tokushima, 770-8502, Japan ³ Department of Physics, Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University, Hachioji, 192-0397, Japan ⁴ Department of Physics, Kobe University, Kobe, 657-8501, Japan

We have carried out nuclear quadrupole resonance (NQR) measurements in the filled-skutterudite compounds $Pr(Os_{1-x}Ru_x)_4Sb_{12}$ (x=0.1, 0.2), in order to gain insights into the symmetry of the superconducting gap function. Upon replacing Os with Ru,

the spin-lattice relaxation rate $1/T_1$ becomes proportional to temperature (T) at low T far below T_c , and the magnitude of $(1/T_1T)_{low-T}$ increases with increasing Ru content (Fig. 1). These results indicate that a finite density of states is induced at the Fermi level by the impurity (Fig. 2), and thus suggest that there exist nodes in the gap function of PrOs₄Sb₁₂.





Fig. 2: Reduction of Tc vs the induced DOS

Fig. 1: temperature dependence of 1/T₁

^{121,123}Sb-NQR probes of superconducting characteristics on $(Pr_{1-x}La_x)Os_4Sb_{12}$

<u>M. Yogi^{1,*}</u>, Y. Imamura¹, T. Nagai¹, H. Mukuda¹, Y. Kitaoka¹, D. Kikuchi³, H. Sugawara⁴ and H. Sato³

¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, 560-8531

²Department of Physics, Okayama University, Tsushimanaka, 700-8530

³Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University, Hachioji, 192-0397

⁴Faculty of Integrated Arts and Sciences, Tokushima University, Tokushima 770-8502

We report on superconducting (SC) characteristics for $(Pr_{1-x}La_x)Os_4Sb_{12}$ (x = 0.05, 0.2, 0.6, 0.8) via the measurement of nuclear spin-lattice relaxation rate $1/T_1$. Our previous work has revealed that the $1/T_1$ in PrOs₄Sb₁₂ shows neither a coherence peak just below $T_c = 1.85$ K nor a T^3 like behavior that used to be observed for unconventional heavy-fermion (HF) superconductors with the line-node gap [1]. Moreover, it has been found that the La-substitution samples exhibit no coherence peak just below T_c up to La-20 % doping. The coherence peak in $1/T_1$ for these samples are not observed as well and the overall relaxation behavior is not so much different from that for the undoped sample even though the La concentration increases much. Accordingly, the absence of the coherence peak for PrOs₄Sb₁₂ is not ascribed as due to an anisotropic *s*-wave in which it should be clear up in virtue of the non-magnetic impurity scattering. All these features observed for the La-substitution samples seem, however, to be consistent with the case for a fully SC gap.

It should be noted that the T_c for $\operatorname{PrOs}_4\operatorname{Sb}_{12}$ does not decrease at all even though nonmagnetic La impurities increases up La-20 % which break up a coherency for $4f^2$ -electron derived HF state. This unusual impurity effect implies that the local interaction between f^2 electrons and conduction ones has a key role for the unconventional SC in $\operatorname{PrOs}_4\operatorname{Sb}_{12}$. Figure 1(b) shows the temperature (T) dependencies of $1/T_1T$ and as susceptibility using NQR coil for x = 0.8 sample. This sample shows the clear coherence peak below T_c which points to the onset of the fully gapped s-wave SC. Here, an interesting point is that $T_c \sim 1.05$ K of this sample is higher than $T_c = 0.74$ K for LaOs₄Sb₁₂. These two compounds reveal almost same SC gap of $2\Delta/k_BT_c = 3.2$ and 3.3 for x = 0.8 and LaOs₄Sb₁₂, respectively and the comparable magnitude of $1/T_1T$ probing the density of states at the Fermi level. In this context, a reason why the onset temperature of $T_c \sim 1.33$ K for x = 0.8 is higher than others is considered as due to the presence of Pr^{3+} in the media of La atoms. It is suggested that some short-range SC order around Pr^{3+} ions is markedly developed as the Pr substitution for La increases, which gives an hint for understanding the unconventional SC mechanism for $\operatorname{PrOs}_4\operatorname{Sb}_{12}$.

*Present address: Faculty of Science, University of the Ryukyus, Okinawa 903-0213.

H. Kotegawa, M. Yogi, Y. Imamura, Y. Kawasaki, G. -q. Zheng, Y. Kitaoka, S. Ohsaki, H. Sugawara, Y. Aoki, and H. Sato, Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 027001.



Figure 1: (a) Temperature dependence of $1/T_1$ for $(Pr_{1-x}La_x)Os_4Sb_{12}$ (x = 0, 0.05, 0.2). (b) T dependence of $d\chi_{ac}/dT$ (upper fig.), χ_{ac} (middle fig.) and $1/T_1T$ for x = 0.8 (lower fig.).

PrOs₄Sb₁₂の超伝導状態のナイトシフト

広島大学 先端物質科学研究科 藤 秀樹

これまでに、我々は、重い電子超伝導体 PrOs4Sb12の超伝導状態の Sb-NMR による研究 を行ってきた。Sb サイトは低対称位置にあるため、電場勾配と核四重極モーメントとの相 互作用のため、ゼロ磁場でも信号(NQR)が観測されることはこれまでに小手川ら [PRL90,027001,'03]により報告されている。磁場中では非等価な3つの Sb サイトが出現す るが、Sb 核には ¹²¹Sb(I=5/2,存在比57%)と ¹²³Sb(I=7/2,存在比43%)が存在することもあっ て、複雑なスペクトラが得られる。我々は、以下のように Sb-NMR 信号の同定を行った。

- バンド計算との比較による四重極テンソルの決定
 播磨等のバンド計算の結果とあわせて、四重極テンソルを決定した。また、3つの電場勾配テンソル主軸のうちVxx とVyyは鏡映面内で回転していることを明らかにした。
- 2. 四重極パラメータの温度依存性 四重極パラメータの温度依存性を明らかにするため、小手川等によって明らかにされているすべて NQR ラインについて、温度依存性を測定し、四重極周波数 Q、非対称パラメータの温度依存性を明らかにした。これより、核四重極モーメントと Pr4f 電子による四重極モーメントとのカップリングについて考察した。15K 以下の温度では、四重極パラメータの温度依存性は、Pr 結晶場によるものとして理解される。
- 3. 常磁性状態のナイトシフトの測定と結合定数の決定 ナイトシフトの温度依存性は、1、2.項によって決められた四重極パラメータの温 度依存性を全 NMR シフトから補正することにより得た。Clogston-Jaccarino plot は、 30K以下の温度範囲で実験精度の範囲で直線にのることから、超微細結合定数は-8.2 kOe/muB であることがわかった。

4. 超伝導状態のナイトシフト 超伝導状態のナイトシフトは、スピン1重項対超伝導体に特徴的なスピン磁化率の減 少は見られなかった。また、低磁場では、反磁性シフトが見られ、3角格子を仮定し た計算による結果とよい一致を示す。試料依存性実験から、以前報告した特定方向で のナイトシフトの減少は、不純物による extrinsic なものと考えられる。

5. フラックスフロー抵抗の実験 NMR 実験周波数ではフリー・フラックスフロー状態であると考えられ、高周波は試料 内部まで入っていることが明らかとなった。

以上の、結果から、我々は PrOs₄Sb₁₂の超伝導対称性は、奇パリティであると考えている。

本研究は、広島大(土居、世良) 徳島大(菅原) 都立大(佐藤、椎名、酒井) 阪大(與 儀^[現・琉球大]、小手川^[現・岡山大]、鄭^[現・岡山大]、北岡) 神戸大(播磨)との共同研究・研究協力 のもとおこなわれたものである。 PrFe₄P₁₂の圧力誘起相(NMR)

岡山大学大学院 自然科学研究科 小手川 恒

常圧で四極子秩序を示すPrFe₄P₁₂は圧力下で金属 - 絶縁体転移を示す。[1] Pr の価数が 3+であると考えると系はuncompensated metalであるため、バンドに ギャップを形成するためには単位胞が 2 倍になるような相転移が必要である。 我々は³¹P-NMR測定を用いてこの絶縁状態の起源について調べている。

下図に約3.4GPa における NMR スペクトルを示す。試料はパウダーにした単 結晶である。高温の金属状態ではシャープな1本のスペクトルが観測されてい るが、温度を下げるにつれてその信号強度は減少していく。それに対応してそ の両側に2本のブロードな信号が観測されるようになる。この信号が入れ替わ る温度範囲は電気抵抗で見られる金属-絶縁体転移温度に対応している。また 7K、10K などの中間温度では2種類の信号が同時に観測されるため同一試料内 で相分離しており、この転移が一次相転移であることを意味している。約2kOe のブロードな信号は Knight shift の分布では説明することは難しく、絶縁相では 内部磁場が出現していることを示唆している。

[1] H. Hidaka et al., Phys. Rev. B 71, 073102 (2005)



明治大学理工学部 菊地 淳

PrFe4P12は低温・低磁場では反強四極子秩序(AFQ)状態に転移するが、高磁場下では 転移が抑制され、いわゆる重い電子的(フェルミ液体的)挙動を示すようになる。ところが磁場 を[111]方向の極く近くへ印加した場合に限り、比熱や磁気抵抗、核磁気緩和率1/T1等に 非フェルミ液体的挙動がみられるほか、高磁場・極低温で安定な新たな秩序相が存在するこ とが最近明らかになり、注目を集めている。我々は低温・低磁場のAFQ秩序相、高磁場下で の電子状態および[111]磁場下で現れる秩序相の性質を明らかにするため、単結晶を用い 詳細な³¹P NMR測定を行った。

低温・低磁場のAFQ秩序状態では磁場の印加に伴う³¹P NMRスペクトルの分裂が観測され、その磁場方位依存性と対称性の議論から、AFQ秩序変数は「23対称性を持つことが分かった。また、スペクトル分裂の主因は、Pr-4f軌道状態の交替に伴う反強的な磁気八極子の発生にあることが明らかになった。高磁場下での電子状態に関しては、磁場を[111]方向へ印加したときの³¹P核の緩和率1/T1の測定から、非フェルミ液体的挙動からフェルミ液体的 挙動へ転移点直上で移り変わった後に秩序相へ転移すること、秩序相では磁気揺らぎがやや抑制されることが判明した。また、高磁場秩序相への転移時にはNMRスペクトルは明確な分裂を示さず、線幅がやや増大するのみであった。このことから、高磁場秩序相は低温・低磁場のAFQ相とは異なる波数ベクトルで特徴づけられる可能性があるが、波数や秩序変数の決定のためには、より詳細な測定と解析が必要と考えられる。

新しい充填型化合物の探索

新潟大工 武田直也

充填スクッテルダイトの構造をカゴ状物質の1つとしてとらえることもできるが、 単なるカゴ状物質と大きく異なるのは、希土類元素が抜けた大きな空隙のある非充填ス クッテルダイトが存在することであろう。

1985年に、Lambert等とPivan等はRh12As7の構造解析を行った[1,2]。両者の結果 は若干異なっているが、空間群がP63/mであることは一致している。Pivan等はさらに Ho2Rh12As7の構造解析を行った。Hoが入ることにより、RhとAsの位置は少し変わる が、Rh12As7と同じ空間群P63/mであり、Rh12As7は口2Rh12As7(口は空隙)と考え られることを提案した。図1にHo2Rh12As7の希土類元素の周りのカゴの様子を示す。 六方晶を反映して、カゴは c 軸につぶれた形をしている。また、希土類元素が入っても 遷移金属元素が変わらないのが、充填スクッテルダイトとのちがいである。Pivan等は、 R2Rh12As7とR2Rh12P7について、いくつかの希土類元素の存在を報告している。

我々は、Tbを除く全ての希土類元素について、R2Rh12P7の合成を行い、その存在 を確認した。固相反応による粉末試料について基礎物性を測定した結果を報告する。ま だ、不純物相が多く含まれているが、R=Sm,Tm,Ybに対して重い電子的挙動を観測した。

[1]B.Lambert-Andron at al. J.Less-Common Metals108(1985)353.[2]J.Y.Pivan et al. J.Less-Common Metals107(1985)249.



NMR study on Sm-based filled skutterudite compounds

T. Mito

Department of Physics, Faculty of Science, Kobe University, Kobe 657-8501, Japan

Our group has carried out the NMR measurements on Sm-based filled skutterudite compounds $\text{Sm}TrP_{12}$ (Tr = Fe, Ru and Os). In this paper, I report the results of our recent ³¹P-NMR studies on $\text{Sm}Ru_4P_{12}$.

SmRu₄P₁₂ shows two successive anomalies at $T_{\rm MI} \sim 16$ K and $T^* \sim 14$ K [1-3]. Since the field (*H*) vs. temperature (*T*) phase diagram with respect to $T_{\rm MI}$ and T^* resembles that for CeB₆, the occurrence of the multipolar ordering has been suggested in this compound. Fig. 1 shows the *T*-dependence of ³¹P-NMR spectra measured at $H \sim 7$ T. The spectrum suddenly becomes broadened and starts to exhibit complicated structures at 16.7 K, which is associated with the M-I transition. $T_{\rm MI}(H)$ estimated from the present work has a tendency to increase slightly with *H*, which is in agreement with the previous reports [2,3]. In order to analyze the spectra, we focus our attention on several main peaks; A's and B denoted by dotted and solid lines in the figure, respectively. The thin line indicated by an arrow shows the resonance field of the Knight shift ³¹K = 0 for used NMR frequency. Here we define $\Delta_A(T)$ as the difference of field between the two peaks A's, and $\Delta_B(T)$ as the shift value of the peak B from ³¹K = 0. The *T*- and *H*-dependences of Δ_A and Δ_B are summarized as below.

- 1. $\Delta_A(T)$ starts to develop just below $T_{\rm MI}$ and monotonically increases with lowering T, followed by saturated behavior below 8 K.
- 2. The $\Delta_A(T)$ vs. T curve is almost independent of H.
- 3. $\Delta_B(T, H)$ is strongly dependent on H. $\Delta_B(H = 0)$ for $T^* < T < T_{\rm MI}$ is estimated to be zero by extrapolating to H = 0. The peak B disappears below T^* .

From these results, we conclude that the static internal field occurs just below $T_{\rm MI}$ even at H = 0. Since no anomaly is observed at T^* , it is likely that magnetic ordering sets on at $T_{\rm MI}$, not at T^* . Simultaneously *H*-induced staggered field is observed in the intermediate *T*-region. We are now examining possible multipolar ordering to explain the results consistently.



Figure 1: T-dependence of ³¹P-NMR spectra measured at $H \sim 7$ T.

[1]C. Sekine *et al.*, Science and Technology of High Pressure, ed. M. H. Manghnant *et al.*, Universityes Press, Hyderabad, India 826 (2000).

- [2] C. Sekine *et al.*, Acta Phys. Pol. B **34** 983 (2003).
- [3] K. Matsuhira *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **71** Suppl., 237 (2002).

³¹P-NMR and μ SR Studies of Sm-based Filled Skutterudite Phosphides Sm T_4 P₁₂ (T = Fe, Ru, Os)

K. Hachitani^{1,2}, <u>Y. Kohori^{1,3}</u>, H. Amanuma¹, H. Fukazawa^{1,3}, I. Watanabe², K. Kumagai⁴, C. Sekine⁵ and I. Shirotani⁵

¹Graduate School of Science and Technology, Chiba University, Chiba 263-8522

²Advanced Meson Science Laboratory, RIKEN, Wako 351-0198

³Department of Physics, Faculty of Science, Chiba University, Chiba 263-8522

⁴Graduate School of Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0810

⁵Dep. of Electrical and Electronic Engineering, Muroran Inst. of Tech., Muroran 050-8585

The Sm-based filled skutterudite phosphides $\text{Sm}T_4\text{P}_{12}$ (T = Fe, Ru and Os) have attracted much attention for the variety of their physical properties at low temperatures. In $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$, the heavy fermion behavior and the ferromagnetic order were observed. The simple antiferromagnetic order was observed in $\text{SmOs}_4\text{P}_{12}$. In the case of $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$, the metal-insulator transition at $T_{\text{MI}} = 16.5$ K and the successive antiferromagnetic order below $T_{\text{N}} = 15$ K were observed. Among them, $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ has interest since the occurrence of the antiferro-quadrupole order was expected associated with the metal-insulator transition [3]. However, it was recently suggested from ultrasonic measurements that the phase transition is a magnetic octupole order [4]. The electronic states of these systems have been studied by ³¹P-NMR and μ SR (at the RIKEN-RAL Muon Facility in the UK and at the PSI in Switzerland) [1,2].

In SmRu₄P₁₂, the line width of the ³¹P-NMR spectrum rapidly increases below $T_{\rm MI}$ but not below $T_{\rm N}$. The obtained NMR spectrum was different from that of the typical antiferromagnetic SmOs₄P₁₂, which would indicate occurrence of a complicated magnetic structure in SmRu₄P₁₂. The temperature dependence of the spin-lattice relaxation rate $1/T_1$ below $T_{\rm MI}$ depends on applied magnetic field. Two anomalies were clearly observed above 70 kOe. The ZF- μ SR measurements have been performed in order to clarify whether the ordering below $T_{\rm MI}$ is magnetic or non-magnetic. Temperature dependence of both initial asymmetry and muonspin depolarization rate shows the appearance of a magnetically ordered state below $T_{\rm MI}$. Muon spin precession was observed below about 5 K. These results indicate that the ordering below $T_{\rm MI}$ is not a non-magnetic antiferro-quadrupole order but a magnetic one, which supports a scenario that a magnetic occupole order occurs below $T_{\rm MI}$ in SmRu₄P₁₂.

- [1] K. Hachitani et al., J. Magn. Magn. Mater. 272-276, 60 (2004).
- [2] K. Hachitani et. al, J. Inst. Pure Appl. Phys. CS5, 37 (2004).
- [3] C. Sekine et. al, Acta Physica Polonica B 34, 983 (2003).
- [4] M. Yoshizawa et. al, preprint.

NMR studies in U- and Np-based compounds.

<u>Y. Tokunaga¹</u>, D.Aoki², Y.Homma², T.D.Matsuda¹, H.Sakai¹, T.Fujimoto¹, S.Kambe¹, R.E.Walstedt¹, Y. Haga¹, S.Ikeda¹, E.Yamamoto¹, A.Nakamura¹, Y.Shiokawa^{1,2}, Y. Ōnuki^{1,3}, and H. Yasuoka¹

1 - ASRC, JAERI, 2-4 Shirane, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1195

- 2 IMR Tohoku University, Oarai, Ibaraki, 311-1313
- 3 Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka, 560-0043

In the family of filled skutterudites, the only uranium- or transuranium-based compound successfully crystallized has been UFe_4P_{12} . There has been no other filled skutterudite which contains 5f electrons. Results from recent ³¹P-NMR studies of this compound have been reported in Ref.[1].

Recently, D.Aoki *et al.* have succeeded in growing single crystals of NpFe₄P₁₂ [2]. This new filled skutterudite compound is isostructural with UFe₄P₁₂, with the U replaced by Np. The lattice constant is 7.7709 Å, which is the smallest value of all the filled skutterudite compounds. Magnetization measurements indicate the occurrence of ferromagnetic ordering with a Curie temperature $T_C = 23$ K. On the other hand, the electrical resistivity shows a peculiar temperature dependence with a negative $d\rho/dT$ between 30 K and 150 K. In order to gain further insight into the electronic state of this new compound, we are now planning to carry out NMR measurements using a single crystal.

We have also initiated the first ¹⁷O-NMR measurements on the multipolar ordered state of NpO₂. From the ¹⁷O-NMR spectrum obtained in a powder sample, we have confirmed the occurrence of two inequivalent oxygen sites below $T_0=26$ K. It has also been shown that the ¹⁷O-NMR spectrum in the ordered state can be understood by considering an unconventional hyperfine interaction between the ¹⁷O nuclear spins and field-induced antiferromagnetic moments arising from the longitudinal triple-**q** antiferro-quadrupolar order. These NMR results give strong evidence for the occurrence of the longitudinal triple-**q** multipole structure in NpO₂. We will also discuss the newest ¹⁷O-NMR results obtained with a single crystal.

[1] Y.Tokunaga et al., Physical Review B 71, 045124 (2005).

[2] D.Aoki *et al.*, A01, A04 班合同研究会「充填スクッテルダイト化合物の試料育成の現状と展望」(室 蘭工大).

- [3] Y.Tokunaga et al., Physical Review Letters 94, 137209 (2005).
- [4] Y.Tokunaga et al., Physica B 359-361, 1096 (2005).

Sm, Pr 系の圧力効果のレビュー

大阪大学極限科学研究センター 清水克哉・三宅厚志

我々がこれまでに行ってきた高圧下電気抵抗測定と粉末 X 線回折実験を Pr 系を中心にまとめ て報告する。PrRu₄P₁₂は T_{MI}=62 K において、金属 - 絶縁体(M-I)転移をする[1]。この起源を探る ため様々な研究が行われてきた。磁気転移は伴わないという報告がある一方で、ラマン散乱測定 による P のフォノンモードの異常、電子線回折実験、精密な単結晶 X 線回折実験よっては、P 位 置が僅かに動くなど、微小な構造変化が観測され[2-4]、この構造変化に PrRu₄P₁₂の M-I 転移の起 源があると考えられている。またバンド計算[5]も、P 原子の p 軌道からなるフェルミ面のネステ ィングを起源としている。

我々の興味は、M-I 転移温度 (T_{MI})を挟んで起こる電気的特性の変化や構造変化を高圧力下で 詳細に捕らえることにあった。これまでの報告[6]から、 T_{MI} は4 GPa 以上で 0.5 K/GPa で減少し、 単純外挿すると 130 GPa で 0 K となる。しかし結果は 11 GPa 以上の圧力では低温 (T < 20 K)に おいては金属的な温度依存性を示し、同時に超伝導転移を起こした[7]。また、電気抵抗の温度変 化のカーブには 50 K, 20 K 付近に特徴的な肩構造がみえ (それぞれ T_{A1} , T_{A2} とした)、何らかの相 転移を示唆している。これらをまとめて図 1 に示した。

圧力に対する T_{MI}の変化が僅かであることから、11 GPa 以上でも常圧下で観測されているもの と同じ構造相転移が起き、この僅かな原子位置の変位が低温での金属化に寄与していると考えら れる。T_{MI}及び金属化圧力を挟んで構造パラメーターを比較した。これは SPring-8, BL10XU の放 射光を用い低温・高圧下粉末 X 線回折実験にて行った。試料は単結晶を粉砕したものを用い、高 圧 He ガスを圧力媒体とした。その結果良質な回折像が得られ、13 GPa では Pr を囲む 12 個の P がつくる 20 面体中の P に特徴的な変位を捉えた。これが金属化に影響していると考えている。

超伝導性発現の起源については未だ分らない。フェルミ面のネスティング不安定性とそれに伴う構造相転移(CDW 転移)が、M-I 転移を含めてこの物質群を特徴付ける物性の解明の鍵となるか



図 1. T_{MI}, T_{A1}, T_{A2}, T_cの圧力依存性

もしれない。また、さらに超高圧域での T_{MI} の 消失までの物性探索も我々の今後の研究目標と すべき領域と考えている。

参考文献

[1] Y. Aoki et al., J. Phys. Soc. Jpn 74 (2005) 209.

[2] C. H. Lee et al., J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) L45.

[3] L. Hao et al., J. Magn, Magn. Mater. 272-276 (2004) e271.

- [4] C. H. Lee et al., Phys. Rev. B 70 (2004) 153105.
- [5] H. Harima et al., Acta Phys. Polonica B 34 (2003) 1189.
- [6] I. Shirotani et al., Physica B 322 (2002) 408.

Ce 系スクッテルダイト化合物の高圧実験

東大物性研、徳島大総合科学¹、首都大院理²

辺土正人、栗田伸之、小枝慎二、上床美也 菅原仁¹、佐藤英行²

我々は、キュービックアンビル高圧装置での高圧下電気抵抗測定によって、新しい量子相 転移の探索をおこなってきた。最も c-f 混成が強いと思われる Ce 系スクッテルダイト化合 物の中で、特に Ce-Sb 系が特異な伝導機構を有し興味深い。その中で、CeOs₄Sb₁₂ と CeRu₄Sb₁₂ の高圧下電気抵抗実験をおこなった。

CeOs₄Sb₁₂ は、8GPa の高圧下においても常圧の電気抵抗の振る舞いと比べて大差が なく、圧力依存性の小さいことがわかる。(Fig.1)高圧下においては、より半導体性が強ま り、近藤効果によると思われるブロードなピーク (T₂) は高温側へ移っていく。伝導機構は 単純な熱活性型ではなく、高圧下では Efros-Shklovskii 型の variable range hopping 伝 導 [1] に近い伝導を示している。[2] CeRu₄Sb₁₂ では、1.5GPa ではすでに低温側は T² に依存するような温度依存を示し、70K 付近の電気抵抗の折れ曲がりは圧力の増加と共に ブロードなピーク構造へと成長していく。全体的に圧力の増加と共に電気抵抗は大きくな り、さらに 6GPa では低温で温度降下と共に電気抵抗の増加がみられた。さらに加圧する と、8GPa では全温度領域で半導体的振る舞いに変化している。[3] PrFe₄P₁₂ の圧力誘起 半導体相で見られた磁場による半導体性の抑制 [4] は、この CeRu₄Sb₁₂ の圧力誘起半導 体相ではみられず、10GPa で $\Delta \rho/\rho_0$ が最大 -1.5% 程度の非常に小さいものであった。

- [1] A. L. Efros, B. I. Shklovskii, J. Phys. C; Solid State Phys. 8 (1975) L49
- [2] M. Hedo et al., Physica B 329-333 (2003) 456
- [3] N. Kurita et al., J. Magn. Magn. Matt. 272-276 (2004) e81
- [4] H, Hidaka et al., PRB 71 (2005) 073102.



Fig.1: CeOs₄Sb₁₂の高圧下電気抵抗の温度依存

Fig.2: CeRu₄Sb₁₂の高圧下電気抵抗の温度依存

電場勾配の計算

神戸大理 播磨尚朝

電子状態計算は電荷分布も求めているので、電場勾配も同時に計算しているかというと必ずしもそうではない。原子核近傍のポテンシャルに対する球対称近似を用いない計算が比較的簡便に出来る様になったのが 10 年ほど前で、さらに電荷分布を精密に計算できるようになったのはごく最近である。 一般にエネルギーの収束よりも電荷分布の収束の方が条件が厳しく、多くのk点を必要とする。

さて、電場勾配を計算できる効用はなんであろうか。1) NQR 実験で共鳴周波数が予め解っていれば、 実験の効率は向上するであろう。また、2) 実験の NQR 周波数 ν_q と計算された電場勾配 V_{zz} を比較する 事で、核四重極モーメント Q の値が確定する。しかし、これ以外にも 3) 実験と計算の ν_q や非対称パラ メータ η を比較する事で、正確な原子位置や希土類の 4f 電子の異方的な電荷分布を決定する事が出来 る、と予想している。いくつかのスクッテルダイトの計算結果と実験結果を比較した表を示す。Pr 化 合物に対する LDA+Uは、4f² として一重項を仮定している。USb₂ を含めた ν_q の比較より、表で用いてい る Q が妥当な値である事がわかる。また、LDA+U の計算から、4f 電子の異方的な電荷分布は η に顕著 に現れていることが解る。 η の一致のよい LaOs₄Sb₁₂は、フェルミ面の実験との一致もきわめて良い。 一方、 η の一致がよくない LaRu₄Sb₁₂はフェルミ面についても実験との一致はあまりよくない。Sb 位置 を変えた計算等を通じて電場勾配とフェルミ面などの物理量を同時に精密に決められるのではないか と考えている。この結果は SCESO5 に発表予定である。

表 格子定数 a、内部パラメータ u, v, 計算された V_{zz}、計算と実験の ν_Q (¹²¹ ν_Qは ¹²¹Sb で ¹²³ ν_Qは ¹²³Sb)、及び非対 称パラメータη。格子に関するデータは及川による。核四重極モーメントは Q=-0.59x10⁻²⁸ m² (¹²¹Sb; I=5/2) と Q=-0.75x10⁻²⁸ m² (¹²³Sb; I=7/2)を用いた。実験の ν_Q とηは與儀による。USb₂ については、H. Kato, et al., J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 2085.

material		a (Å)	u	υ	Method used	$V_{zz}~(10^{22}~{\rm V/m^2})$	$^{121}\nu_Q$ (MHz)		$^{123}\nu_Q$ (MHz)		η	
					in calculation	Calc.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
LaRu ₄ S	b12	9.27736	0.34208	0.15837	LDA	-1.9682	42.118	41.171	25.171	24.994	0.3816	0.406
$\rm CeRu_4Sb_{12}$		9.27215	0.34104	0.15773	LDA	-1.9953	42.698	41.358	25.846	25.108	0.3732	0.401
$PrRu_4Sb_{12}$		9.27013	0.34107	0.15723	LDA + U	-1.9752	42.267	41.516	25.585	25.204	0.4341	0.402
$LaOs_4Sb_{12}$		9.30807	0.34140	0.15660	LDA	-2.0159	43.138	43.777	26.113	26.576	0.4503	0.450
$CeOs_4Sb_{12}$		9.30310	0.34043	0.15628	LDA	-2.0329	43.502	43.847	26.333	26.628	0.4523	0.463
$PrOs_4Sb_{12}$		9.30311	0.34050	0.15608	LDA+U	-2.0415	43.686	44.167	26.444	26.810	0.5281	0.459
					4f as core	-2.0429	43.715		26.462		0.4401	
					$4f^0$	-2.0261	43.356		26.245		0.4386	
					LDA	-2.0345	43.535		26.353		0.4590	
USb_2	(Sb_I))			LDA	-2.7971	59.855	60	36.232	37	0	0
	(SbII))			LDA	1.0211	21.851	19.4	13.227	11.8	0	0

 $PrOs_4Sb_{12}$ に対する"4f as core"は4f²を内殻電子として球対称に扱い、4f⁰はPr を La に置換した計算であり、 共に4f 電子の電荷分布の異方性を排除している。

On Origin of Heaviness of Electrons in SmOs₄Sb₁₂

Kazumasa Hattori and Kazumasa Miyake Graduate School of Engineering Science, Osaka University

Recently, $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ was reported to exhibit heavy fermion behavior at T < 4K which is robust against the magnetic field up to B=14 T [1] in marked contrast with the case of CeCu₆ [2]. This fact suggests that its heaviness has non-magnetic origin. One of the possible origin is off-center motions of Sm ions in a Sb₁₂ cage coupled to the conduction (d-) electrons at Os site. Indeed, off-center motions of ions are known to exist in metals with clathrate structure [3] and filled-skutterudite structure [4], and are attracting much attention.

We compare the properties of a valence fluctuation compound CeNi and those of $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$. Although both systems are considered to be in a fractional valence state, CeNi shows a typical behavior of valence fluctuation system while $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ exhibits a heavy fermion behavior affected little by the magnetic field.

We present the results of numerical renormalization group (NRG) and perturbational renormalization group (PRG) treatments for an impurity 4-level tunneling system interacting with the surrounding conduction electrons, a model of filled skutterudites. Especially a tunneling system with 4 degenerate stable points of the ion interacting with spinless conduction electrons is studied in detail. In this configuration, irreducible representations of the ion are Γ_1^+ (singlet), Γ_3^+ (singlet), and Γ_5^- (doublet). Those of bare energy levels are estimated as $E(\Gamma_1^+) < E(\Gamma_5^-) < E(\Gamma_3^+)$ for the case of nearest-neighbor hoppings. The result of PRG shows that, at the strong coupling fixed point, the system can be written in a language of orbital spin-1 Kondo model in which the orbital spin components consist both of Γ_1^+ and Γ_5^- . Those of NRG are summarized as follows:

1) The prediction of the PRG is valid.

- 2) It is possible to construct the ground state wave-function including the excited ion configurations if we consider the relatively strong interactions between the conduction electrons and the ion.
- 3) The structure of the ground state wave function is a mixture of Γ_1^+ and Γ_5^- of the ion forming Kondo-Yosida singlet with the conduction electrons of s- and p- orbitals. The highest excited level Γ_3^+ does not appear in it.
- 4) The resulting effective mass of the quasiparticles becomes large. This result offers a good explanation of a large effective mass observed in SmOs₄Sb₁₂ which is robust against a magnetic field [1].

References

- [1] S. Sanada et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 74 (2005) 246.
- [2] K. Satoh et al.: J. Magn. Magn. Mater. 76&77 (1988) 128.
- [3] Y. Nemoto et al.: Phys. Rev. B 68 (2003) 1804109.
- [4] T. Goto et al.: Phys. Rev. B 69 (2004) 180511R.

The present results will be submitted to J. Phys. Soc. Jpn.

A02・A03 班合同研究会「希土類充填スクッテルダイトの特異な物性と電子状態」

リン化合物の基礎物性

九工大工、室蘭工大^A、北大院理物^B、北大院理化^B 松平和之、関根ちひろ^A、城谷一民^A、森下 明^B、網塚 浩^B 分島 亮^c、日夏幸雄^c、清 勇樹、中村 彰,高木精志

我々は充填スクッテルダイトのリン化合物を中心とした系統的な高圧合成により新物質探索を進めている.リン化合物の基礎物性として、(1)SmT₄P₁₂(*T*=Fe, Ru, Os)の結晶場状態と近藤効果、(2)LaOs₄P₁₂ と PrOs₄P₁₂ の低温比熱と熱電能、について報告を行う.また、新物質についての最新の測定結果も紹介する予定である. (1) SmT₄P₁₂(*T*=Fe, Ru, Os)の結晶場状態と近藤効果

SmFe₄P₁₂ は重い電子系強磁性(T_c =1.6K)として知られている[1,2]. しかし、その結晶場状態や近藤温度については、統一的見解が得られていないのが現状である. 今回、酒井グループによって行われた1不純物アンダーソンモデル[J=5/2]のNCA による計算結果[3]を用い、Sm T_4 P₁₂の比熱の測定結果[4]について考察を行った. その結果、SmFe₄P₁₂の結晶場基底状態は Γ_5 2 重項、結晶場分裂は 70K 程度、近藤温度 T_{κ} ~25K、 T_{κ} ^h~50K と推測される.

(2) LaOs₄P₁₂と PrOs₄P₁₂の低温比熱と熱電能

LaOs₄P₁₂は超伝導(T_c =1.8K)、PrOs₄P₁₂は 1.8K まで磁気秩序等を示さない事が知られている[5,6]. PrOs₄P₁₂の結晶場基底状態は Γ_1 1重項であり、第1励起状態 $\Gamma_4^{(2)}$ 3重項は 48K に在ると考えられている[7]. 図1に LaOs₄P₁₂と PrOs₄P₁₂の熱電能を示す. LaOs₄P₁₂は室温で負値を示すのに対し、PrOs₄P₁₂では正値を示し、

室温以下の温度依存性も大きく異なっている. また、 $PrOs_4P_{12}$ では \sim 10K に 小さなブロードピークを示す. これらの振舞いは $PrOs_4P_{12}$ における混成効 果の重要性を示唆している.

新たに行った 0.5K までの比熱測定 から、電子比熱係数 γ は LaOs₄P₁₂ が 16 mJ/K²mole 、 PrOs₄P₁₂ で は 37 mJ/K²mole が得られた. PrOs₄P₁₂ で は γ は約 2.3 倍程度増強されている. ま た、今回の測定から LaOs₄P₁₂ の T_c は 1.95K であり、過去の報告よりもと少 し高いことが明らかとなった. これは 過去の報告 (不純物 OsP₂ が 5-10%含 有) [5]よりも、今回高圧合成された試 料が純良であることを示している.



[1] N. Takeda and M. Ishikawa: J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) L229.

- [2] R. Giri et al.: Physica B 329-333 (2003) 458.
- [3] A. Morishita and O. Sakai: PS34, Third Workshop on "Skutterudite" in Kobe Univ., Jan. 7, 2005.
- [4] K. Matsuhira et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 74 (2005) 1030.
- [5] L.E. DeLong and G.P. Meisner: Solind State Commun. 53 (1985) 119.
- [6] C. Sekine et al.: Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 3218.
- [7] K. Matsuhira et al.: Physica B 359-361 (2005) 977.