

電子多極子による金属非金属転移を示す $\text{Pr}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_4\text{P}_{12}$ における x と秩序変数の相関Relation between the doped Rh concentration x and the order parameter of the metal-nonmetal transition induced by the electronic multipole ordering in $\text{Pr}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_4\text{P}_{12}$

岩佐 和晃¹⁾ 齊藤 耕太郎¹⁾ 折原 敏彦¹⁾ 松江 秀明²⁾
 Kazuaki IWASA Kotaro SAITO Toshihiko ORIHARA Hideaki MATSUE

¹⁾ 東北大学 ²⁾ 原子力機構

(概要)

充填スクッテルダイト化合物 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ での 63 K での金属-非金属転移は、Ru を Rh で数パーセント置換する条件で得られた試料で抑制されることが知られている。合成時の仕込み量で Rh が 15% 以内である場合、15~50 K で形成される非金属状態での超格子秩序構造がその温度範囲以下で消失するという特異なリエントラント的電子状態を示す。Pr 4f 電子の多極子自由度に起因するこの系特有の相転移であることが指摘されており、このリエントラント性を理解するためには、試料内部の実際の Rh 置換量を定める必要がある。本研究では、即発ガンマ線分析 (PGA) 法によりその決定を試み、試料合成時の仕込み量に比べて Rh の含有量は多くなっていることを示唆する結果を得た。この結果から、予想以上に Ru が Rh にて置換され、遷移金属サイトでの電子ドーピング量は多く、物性を変化させる要因となりうると考えられる。

キーワード :

金属-非金属転移、充填スクッテルダイト化合物、多極子秩序

1. 目的

金属-非金属転移を示す充填スクッテルダイト化合物 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ [1] では、通常の電荷密度波の形成による相転移ではなく、 f 電子がもつ全対称多極子の反動的配列である秩序相転移に結合する伝導電子の密度変調とバンドギャップ形成によると考えられている [2, 3]。Ru を Rh で数パーセント置換することにより、この相転移は抑制されることも知られている [4]。置換の結果、Pr イオンの 4f 電子の基底状態が変化すること、温度の変化に対して相転移がリエントラント的に振る舞うこと (15~50 K の中間温度領域で非金属化するが、それより低温では再び金属状態に戻る) などの特徴的な物性がこれまでに調べられてきた。この相転移では、Pr 4f 電子の多極子の反動的な配列とフェルミ面のネステイングが協力的にはたらく機構によって安定状態が定まるだけでなく、遷移金属サイトの元素置換による電子ドーピング効果によってリエントラント的な振る舞いをもたらされる。この安定状態の劇的変化がこの系の大きな特徴である。

$\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の Rh 置換系に対して、これまで中性子散乱実験によって Pr 4f 電子の結晶場準位を調べ [5]、さらに秩序状態での超格子構造を X 線回折実験により調べた [6]。その結果、超格子構造が 50 K 以下で出現するが、15 K 以下では減少に転じることを見出した。Ru を Rh で置換することにより、Rh 周囲の Pr イオンは完全に多極子自由度を失って相転移に全く関与しなくなる。リエントラント的な秩序を残す試料領域では f 電子結晶場準位の温度依存性が $x = 1$ (Ru 100%系) から変化して多極子の反動的配列が低温で失われるような安定状態にあると考えている。しかし現状では試料内での Rh 濃度の同定には至っておらず、Rh 濃度と相転移抑制の相関は評価できていない。特に系統的に相転移が抑制されることが他の実験手段により明らかとなっている試料そのものを組成分析した。

2. 方法

$\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ において Ru の Rh 置換系試料を Sn フラックス法で合成した。合成開始時の Rh 仕込み量が 1, 2, 3, 5% のそれぞれの多結晶試料が得られ、それぞれに含まれる Pr, Ru, Rh, P の比率を即発ガンマ線分析 (PGA, JRR-3 ガイドホール T1 ビームライン) により決定した。実験装置に準備されていた Pr_6O_{11} , Ru, Rh, P の標準試料も測定し、 $\text{Pr}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_4\text{P}_{12}$ における x の定量解析を行うための基礎データとした。各物質の PGA スペクトルから各元素に起因するピークを選択し、積分強度を評価したのち、それらの比較によって各元素の含有量の解析を行った。

3. 研究成果

$\text{Pr}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_4\text{P}_{12}$ 各試料の Rh 仕込み値 x に対して PGA 法により得られた元素含有量を表 1 にまとめた。なお Ru と Rh の含有量の和を化学式にしたがって 4 となるように条件を加えて、元素含有量を見積もった。

表1. Rh 仕込み値 x に対する、PGA 法で求めた各元素の含有量（化学式あたり）

x	Pr 含有量	Ru 含有量	Rh 含有量	P 含有量
0.01	0.75	3.86	0.14	11.2
0.02	0.77	3.70	0.30	10.7
0.03	0.88	3.68	0.32	12.7
0.05	0.96	3.35	0.65	11.7

4. 結論・考察

得られた結果から、Rh の仕込み量にしたがって、合成された試料内に含まれる Rh 含有量は増加しているものと認められ、置換量の増加により金属-非金属転移が徐々に抑制される傾向と対応すると考えられる。一方、それぞれの試料での仕込み量の3~4倍程度の量で Rh が Ru に置き換わっていることが指摘される。つまり、遷移金属サイトでの電子ドープ量はこれまでの仕込み量による予想よりも多く、キャリアー状態を変化させる、すなわち金属-非金属転移の抑制する要因であると考えられる。また、Pr 含有率も試料ごとに変化していることも見出された。

これまでの中性子散乱実験による Pr $4f$ 電子の結晶場分裂準位の観測から、非金属秩序相では異なる準位分裂をとる非等価な Pr サイトの交替的配列構造が伝導電子密度の変調とバンドギャップをもたらすものと考えられている。特に、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ では、準位の基底状態が非等価であるため、最低温度でもギャップ構造が安定である [7]。一方、Rh 置換系では、金属-非金属転移が完全に消失すると思われる試料部分（おそらく Rh の近傍）と、相転移は保たれるが Pr の $4f$ 電子状態が強く影響を受ける領域の、大きく二種類の相分離的な状況が出現していることを、同じく中性子非弾性散乱実験から予想している。特に、後者の $4f$ 電子結晶場分裂準位が非置換系とは異なり、励起状態は非等価でありながらも基底状態はどの Pr でも一様な波動関数であると理解でき、そのため低温では交替配列する $4f$ 電子状態が失われ、非金属相がリエントラント的に消失するものと理解できる。本実験により Rh 濃度絶対値に対する電子状態の変化を対応づけられる基礎的なデータが得られたものと思われ、金属-非金属転移におけるキャリアー状態と多極子の変化の関係を解明できるものと期待がされる。その場合、Pr イオンの充填率にも留意する必要があることを本実験から見出した。

5. 引用(参照)文献等

- [1] C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirovani, and T. Yagi, "Metal-Insulator Transition in $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ with Skutterudite Structure," *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 3218.
- [2] T. Takimoto, "Antiferro-Hexadecapole Scenario for Metal-Insulator Transition in $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$," *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 034714.
- [3] Yoshio Kuramoto, Junya Otsuki, Annamária Kiss and Hiroaki Kusunose, "Hybridization Effects and Multipole Orders in Pr Skutterudites," *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **160** (2005) 134.
- [4] C. Sekine, N. Hoshi, I. Shirovani, K. Matsuhira, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu, "Magnetic and transport properties of $\text{Pr}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_4\text{P}_{12}$," *Physica B* **378-380** (2006) 211.
- [5] Kotaro Saito, Claire Laulhé, Kazuaki Iwasa and Youichi Murakami, "Rh-substitution effect on $4f$ -electron states in multipole ordered phase of $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$," *J. Phys.: Conf. Ser.* **200** (2010) 012170.
- [6] C. Laulhé, K. Saito, K. Iwasa, H. Nakao and Y. Murakami, "Structural modulation and multipolar ordering in the metal-nonmetal compounds $\text{Pr}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_4\text{P}_{12}$," *J. Phys.: Conf. Ser.* **200** (2010) 012102.
- [7] K. Iwasa, L. Hao, K. Kuwahara, M. Kohgi, S. R. Saha, H. Sugawara, Y. Aoki, H. Sato, T. Tayama and T. Sakakibara, "Evolution of $4f$ Electron States in the Metal-Insulator Transition of $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$," *Phys. Rev. B* **72** (2005) 024414.