

# 核磁気共鳴による Pr 系充填スクッテルダイト化合物の研究

46139 瀧川研究室 宮腰有人

## 【背景と目的】

充填スクッテルダイト化合物は、一般式  $RT_4X_{12}$  ( $M$ : 希土類  $T$ : Fe, Ru, Os 等の遷移金属  $X$ : P, As, Sb 等のプニクトゲン元素) で表される。充填スクッテルダイト化合物の結晶構造は立方晶で、空間群は  $Im\bar{3}$  であり、図 1 のように  $T$  原子と  $X$  原子でできたかごの中に  $R$  原子が入った構造をとる。また、充填スクッテルダイト化合物は元素の組み合わせにより、超伝導、半導体、強磁性、反強磁性、重い電子、非フェルミ液体、多極子秩序といった様々な現象が現れる。また、この結晶構造は元素の組み合わせにより様々な化合物を構成することが可能であるため、希土類元素を Pr とした Pr 系充填スクッテルダイト化合物は、 $4f^2$  電子配置の物性を系統的に調べられる物質であると言える。

本研究で対象とした物質は、 $PrRu_4P_{12}$  と  $PrFe_4P_{12}$  である。 $PrRu_4P_{12}$  は、 $T=63K$  において金属・絶縁体転移を示す[1]。また、X線回折、電子線回折の実験から転移温度において  $Im\bar{3}$  から  $Pm\bar{3}$  へと構造相転移する事が確認された[2]。この転移において、フェルミ面のネスティングによる電荷密度波が生じていると考えられる。しかし、同様なフェルミ面の形状をしている  $LaRu_4P_{12}$  では、このような転移はみられない。したがって、Pr の  $4f$  電子がこの転移に関与していると考えられる。一方、 $PrFe_4P_{12}$  は、 $T_A=6.5K$  で非磁性秩序を示す[3]。さらに、この非磁性相は磁場の増加に伴い非磁性秩序が抑えられ、サイクロトロン有効質量  $m_c^*=81m_0$  を持つ重い電子状態へと変化していく[4]。また、この物質では[111]方向に磁場を加した場合にのみ、新たな相(低温・高磁場相)が生じる[5]。

本研究では、 $PrRu_4P_{12}$  において転移前後における  $4f$  電子の状態を NMR により測定し、その変化明らかにすることを目的とした。また、その測定を通して基底状態が磁気自由度を持つか否かを明らかにしたいと考えた。一方、 $PrFe_4P_{12}$  においては、低温高磁場相において NMR 測定を行い、転移点前後における  $4f$  電子の状態の変化から、この相における秩序の起源が磁気自由度、または軌道自由度に由来するものなのかを明らかにしたいと考えた。

## 【実験】

$PrRu_4P_{12}$ 、 $PrFe_4P_{12}$  の測定は共に転移点前後における  $4f$  電子の状態の変化を調べるため、 $^{31}P$ -NMR 測定を行った。 $^{31}P$ -NMR 測定は、[111]面を切り出した平板状の単結晶に対してパルス型 NMR 装置を用いて行った。スペクトルは、スピンエコー信号をフーリエ変換することにより得た。 $^{31}P$  核は、核スピンの  $1/2$  であるため、ゼー

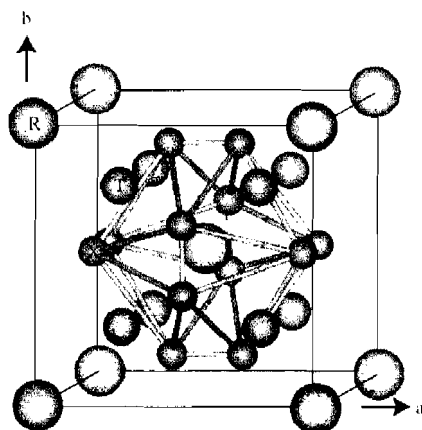


図 1. 充填スクッテルダイト化合物の結晶構造

マン効果を考慮すると結晶学的に等価なサイト当たり一本の共鳴線が観測される。しかし、印加される定常磁場により各サイトが非等価となり、共鳴線の分裂が生じる。任意の磁場方向では6本に分裂するが、対称性がよい磁場方向では等価となるサイト数が増加し共鳴線は重なる。具体的には、 $H \parallel [111]$ の場合は2本、 $H \parallel [010]$ の場合は3本、 $H \parallel [110]$ の場合は4本となる。

### 1. PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub>

<sup>31</sup>P-NMR測定は、7Tの磁場を[010]方向にかけ、異なる共鳴線ごとにシフトと核スピン・格子緩和率  $1/T_1$  の温度依存性を調べた。

### 2. PrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>

<sup>31</sup>P-NMR測定は、転移温度が<sup>4</sup>Heプローブで測定可能な温度以下だったため<sup>3</sup>Heプローブを用いて行った。そして、8T及び13Tの磁場を[111]方向にかけ異なる共鳴線ごとにシフトと核スピン・格子緩和率  $1/T_1$  の温度依存性を調べた。

## 【結果と考察】

### 1. PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub>

図2に転移点前後におけるスペクトルを示す2つのスペクトルは、それぞれ70Kと50Kにおけるものである。転移後、共鳴線の本数が3本から6本へと2倍に増加している。これは、構造相転移により体心立方構造から単純立方構造へと対称性が低下したためだと考えられる。また、共鳴線のシフトの温度依存性を測定した結果、転移温度以下でシフトの温度依存性が強いサイト(Aサイト)と弱いサイト(Bサイト)を観測した。そこでこの二つの異なるサイトでスピン格子緩和率を測定した。図4にその温度依存性を示す。シフトの温度依存性が強いサイトは、緩和率が転移温度以下で急激に増加している。これは、4f電子のモーメントの揺らぎが転移温度以下で遅くなっていることを示唆している。ここで、中性子散乱の実験から磁気的性質の異なる二つのPrが存在し基底状態がそれぞれ $\Gamma_1$ と $\Gamma_4^{(2)}$ であると提唱されている[5]。シフトの温度依存性が強いPサイトは、基底状態が $\Gamma_4^{(2)}$ のPr近傍に存在すると考えられる。二つのサイトで低温における緩和率の減少が類似していることから、非磁性サイト近傍のPも磁性サイトによる超微細構造磁場の影響を受けていると考えられる。

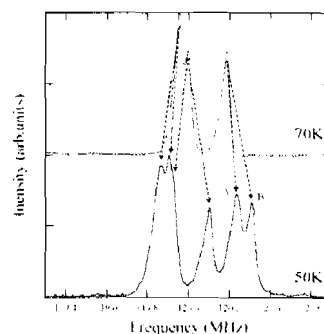


図2. 転移点前後でのスペクトルの温度変化

図3にその温度依存性を示す。シフトの温度依存性が強いサイトは、緩和率が転移温度以下で急激に増加している。これは、4f電子のモーメントの揺らぎが転移温度以下で遅くなっていることを示唆している。ここで、中性子散乱の実験から磁気的性質の異なる二つのPrが存在し基底状態がそれぞれ $\Gamma_1$ と $\Gamma_4^{(2)}$ であると提唱されている[5]。シフトの温度依存性が強いPサイトは、基底状態が $\Gamma_4^{(2)}$ のPr近傍に存在すると考えられる。二つのサイトで低温における緩和率の減少が類似していることから、非磁性サイト近傍のPも磁性サイトによる超微細構造磁場の影響を受けていると考えられる。

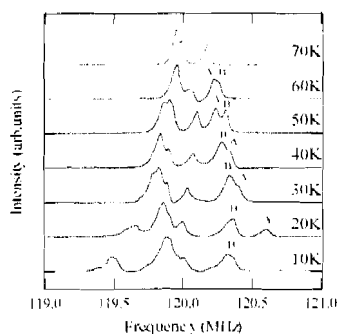


図3. スペクトルの温度依存性

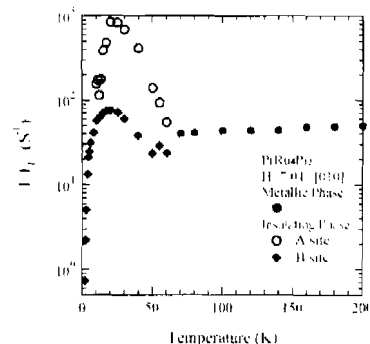


図4. 緩和率 $1/T_1$ の温度依存性

## 2. PrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>

図5に転移点  $T_B \approx 700\text{mK}$  ( $H=13\text{T}$ ) 前後におけるスペクトルの温度依存性を示す。転移点前後におけるスペクトルの線幅の増大及び、分裂は観測されなかった。磁場  $H=8.0\text{T}$  の場合にも同様であり、スペクトルに異常は観測されなかった。これより、Pサイトに生じる超微細磁場は、転移点前後においてほとんど変化していないと考えられる。一方、スピン-格子緩和率を測定したところ、転移温度よりも高温では単一の緩和率成分からなる緩和関数に測定値がよく一致していたが、転移温度以下ではフィッティングがうまくいけなくなった。そこで複数の緩和率成分からなる緩和関数で測定点をフィッティングした結果、転移温度以下で緩和率の大きな成分と小さな成分に分かれることが明らかとなった。次にその温度依存性を図6に示す。これより、緩和率の小さな成分は、緩和率の大きな成分に比べ、温度の減少に対して減少傾向が強いことが分かった。また、転移温度以下では両サイトとも高周波磁場  $H_1$  が強いほど緩和率が小さくなり、緩和率が高周波磁場に依存することが明らかとなった。

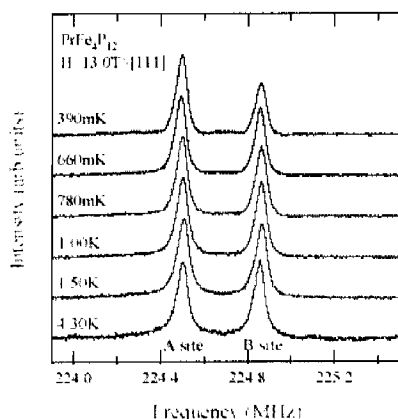


図5. スペクトルの温度依存性

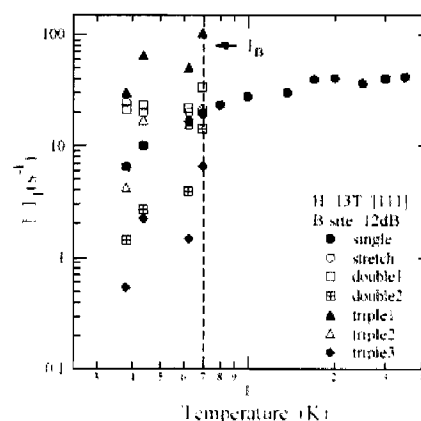


図6.  $1/T_1$  の温度依存性

### 【総括】

PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> の NMR 測定により、転移点以下で磁氣的性質の異なる Pr サイトの存在が明らかとなった。また、PrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> においては、転移点前後でスペクトルに大きな変化は見られなかったが、転移温度以下で緩和率  $1/T_1$  が複数の成分に分かれた。すなわち、転移温度以下では超微細磁場の揺らぎが異なる複数のサイトが存在することが明らかとなり、転移温度以下での超周期構造を示唆する結果となった。しかし、どのような超周期構造なのかは明らかではなく、更なる低温での測定が必要である。

### 【参考文献】

- [1] C. Sekine, et al., PRL. 79(1997)3218
- [2] C. H. Lee, et al., PRB. 70(2004)153105
- [3] Y. Aoki, et al., JPCS. 63(2002)1201
- [4] H. Sugawara, et al., PRB66(2002)134411
- [5] T. Tayama, et al., JPSJ. 73(2004)3258
- [6] Iwasa, et al., PRB. 72(2005)024414