

東京大学 大学院新領域創成科学研究科

基盤科学研究系物質系専攻

令和 1 年度

修士論文

NQR 測定による $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ ($T:\text{Ti},\text{V}$)
の多極子秩序の検証

2020 年 1 月 20 日提出

指導教員：瀧川 仁 教授 印

学籍番号：47-186003 磯前 貴央

第1章 序論

1.1 研究背景.....	4
1.2 f 電子系の物理	5
1.2.1 c-f 混成	5
1.2.2 近藤効果.....	5
1.2.3 RKKY 相互作用.....	5
1.3 多極子の物理.....	11
1.3.1 多極子.....	5
1.3.2 多極子秩序.....	5
1.3.3 四極子近藤効果.....	5
1.4 Pr^{3+} イオンを有する籠状化合物の過去の研究.....	15
1.4.1 f 電子の基底多重項状態.....	15
1.4.2 立方対称性な結晶場中の Pr^{3+} イオンの電子状態.....	15
1.4.3 立方対称性な結晶場中の Pr^{3+} イオンを有する化合物.....	15
1.4.4 立方対称性な結晶場中の Pr^{3+} イオンを有する籠状化合物.....	15
1.5 $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti}, \text{V}$)の核磁気共鳴測定.....	33
1.5.1 4 K 以上の $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti}, \text{V}$)の NMR 測定	35
1.5.2 NMR 測定による $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の多極子秩序の解明.....	33
1.5.3 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の磁場中多極子秩序状態.....	33

第2章 実験方法

2.1 核四重極共鳴測定(NQR 測定).....	16
2.1.1. 核四重極相互作用	33
2.1.2. スピンエコー法.....	33
2.1.3. 実験装置.....	33
2.2 試料合成方法.....	17
2.2.1. フラックス法.....	18
2.2.2. $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の単結晶合成方法.....	18

2.2.3. $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の単結晶合成の歴史	18
2.3. 試料評価方法	41
2.3.1 単結晶 X 線回折(XRD)	41
2.3.2 電気抵抗測定	20
第3章 実験結果と考察	
3.1. 核四重極共鳴測定 (NQR 測定)	44
3.1.1. $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の測定結果	44
3.1.2. $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の測定結果	47
3.2. 試料合成と評価	51
第4章 まとめ	56
謝辞	57
参考文献	58
付録	59

第1章 序論

1. 1. 研究背景

多極子自由度を有する希土類化合物は多彩な物理現象を示すため、これまで盛んに研究されてきた[1-5]。しかしながら、多くの希土類化合物は多極子自由度とスピン自由度を有しているため、純粋な多極子自由度の物理を研究することは困難であった。そのため、ピュアな多極子を研究することが可能な系が望まれた。そこで提案されたのが、立方対称な結晶場中に Pr^{3+} イオンが存在している化合物である。このような状態の Pr^{3+} イオンの結晶場基底状態は、非磁性かつ多極子自由度 (O_{20} 型と O_{22} 型の電気四極子と T_{xyz} 型の磁気八極子) のみが活性な Γ_3 二重項になることが可能であるため、純粋な多極子自由度を研究するのに最適な系となる。

Pr^{3+} イオンを含む化合物として籠状物質 $\text{PrT}_2\text{X}_{20}$ ($T = \text{Ir, Rh, X} = \text{Zn}; T = \text{V, Ti, X} = \text{Al}$) が 2010 年以降よく研究されてきた[6]。 $\text{PrT}_2\text{X}_{20}$ ($T = \text{Ir, Rh, X} = \text{Zn}; T = \text{V, Ti, X} = \text{Al}$) の Pr^{3+} イオンの結晶場基底状態は Γ_3 二重項であり、基底状態と第一励起状態のエネルギー準位が十分に離れている[7,8]。さらに、 Pr^{3+} イオンは 16 個の Al イオンから成る籠によって囲まれているため、混成チャンネルが多いことから、伝導電子と f 電子の混成 (c-f 混成) が強いことが期待される。実際、電気抵抗、ゼーベック効果、NMR の測定から強い c-f 混成が生じていることが知られている[9-11]。以上のことから、 $\text{PrT}_2\text{X}_{20}$ ($T = \text{Ir, Rh, X} = \text{Zn}; T = \text{V, Ti, X} = \text{Al}$) は基底状態において多極子自由度のみが活性で、c-f 混成が強い系であることが分かる。

今回の研究では、強い c-f 混成によって多極子自由度と伝導電子による相関効果が期待される、 $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ ($T = \text{Ti, V}$) に着目した。 $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ ($T = \text{Ti, V}$) は種々の実験結果から低温で多極子秩序が生じていることが分かっている[12-14]。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ は、ゼロ磁場、2 K で O_{20} 型の強四極子秩序が起きている。一方、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の秩序状態は、2011 年の段階では比熱と磁化測定から、0.75 K で反強的な非磁性秩序が起きていると考えられていたが、2015 年に純良化された試料を用いた比熱測定によって、0.55 K と 0.65 K において二段の 2 次相転移が起きていることが明らかになった[15]。最近の理論によると二段転移の高温側の秩序は反強四極子秩序で、低温側の秩序は四極子と八極子が混在した秩序であることが提案されている[16]。しかしながら、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の秩序変数は実験からは未だ分かっていない。なぜなら、一般に多極子秩序の秩序変数を決定することは難しいからである。多極子の場合、磁気双極子に直接結合する磁場に対応する外場が存在しないため、間接的に多極子の検出を行なうしかない。例えば、微視的な測定手法である中性子回折実験では、多極子に磁場が印加されたことで誘起される磁気双極子モーメントを検出している。現状、多極子秩序の秩序変数を決定する方法は中性子回折実験と同様に、磁場中で生じる誘起磁気双極子モーメントを用いている。そのため、我々は、誘起磁気双極子モーメントによって間接的に多極子秩序の秩序変数を決定するのではなく、ゼロ磁場下で、電荷・磁化分布の変化を直接検出することが可能な核四重極共鳴法によって $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ ($T = \text{Ti, V}$) の秩序変数を決定することを試みた。

1.2. f 電子系の物理 [17, 18]

f 電子は局在性が強く、原子サイトに強固に束縛されているため、なんらかの摂動を加えない限り原子サイトに局在し続ける。また、原子同士を近づけていくと最外殻に位置する電子は伝導バンドを形成する一方で、原子核周辺に位置している f 電子同士の重なりは通常無視できるくらいに小さいため、f 電子による伝導バンドは形成しないと思われる。しかしながら、伝導電子と f 電子が相互作用(c-f 混成)することで、f 電子が遍歴性を獲得することで結晶中を伝導することが可能となる。f 電子が固体中を遍歴することで生じる物理現象について以下で説明する。

1.2.1. c-f 混成 [17]

ここでは例として Ce 原子を考える。Ce 原子中の 4f 電子が感じるポテンシャルは 2 つである。1 つ目は、原子核からのポテンシャル、2 つ目は、遠心力ポテンシャルである。これらの 2 つのポテンシャルの足し合わせで出来たポテンシャル障壁が 4f 電子を原子に束縛する。しかし、4f 電子はトンネル効果によってこのポテンシャルから染み出すことが可能であるため、障壁の外側に存在する伝導バンドに染み出すことが出来る。これを c-f 混成と呼ぶ。この時、もはや f 電子は原子サイトに束縛されず、有限の時間だけ準位に留まる仮想束縛状態になる。

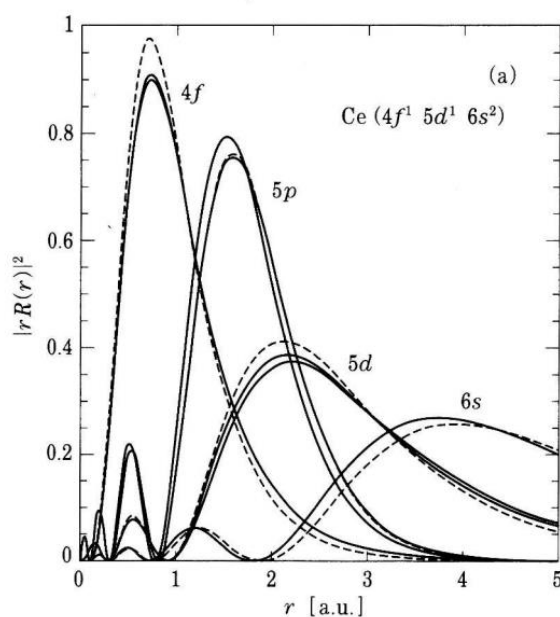


図 1 Ce の波動関数。Ce の 4f 波動関数は原子核に最も近い位置に存在していることが分かる。

1.2.2. 近藤効果 [17-19]

近藤効果とは、ある特性温度（近藤温度）以上で生じる局在スピンと伝導電子の散乱による「電気抵抗極小効果」から、近藤温度以下で生じる局在スピンと伝導電子のスピン 1 重項状態である「近藤一重項」を形成する一連のクロスオーバーのことを指す。以下で具体的に説明する。

・電気抵抗極小効果

電気抵抗極小効果は、磁性不純物が伝導電子の散乱体になって、電気抵抗が低温で $\log T$ の振る舞いを示す現象である。近藤効果ははじめ、金属中に d 電子を有する磁性不純物が含んだ系で観測された後、f 電子を含む化合物(近藤格子系)でも観測された。電気抵抗極小効果を説明するためには、磁性不純物のスピン自由度の反転が伴った伝導電子の散乱現象を考えなければいけない。このような状況を記述するモデルハミルトニアンを構成し、散乱確率から緩和時間を求めて Boltzman 方程式から電気伝導度(電気抵抗率)を求めることで $\log T$ の振る舞いを導出することが出来る。電気伝導度 σ は、Boltzman の公式により、以下の式で与えられる。

$$\sigma = \frac{2e^2}{3} \int d\epsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \rho_c(\epsilon) v(\epsilon)^2 \tau(\epsilon) \quad (1)$$

ここで $\rho_c(\omega)$ はスピン当たりの伝導電子の状態密度であり、 $v(\epsilon)$ は電子の速度、 $\tau(\epsilon)$ はエネルギーが ϵ の電子の緩和時間である。 $\rho_c(\omega)$ 、 $v(\epsilon)$ 、 $\tau(\epsilon)$ がエネルギーに対して緩やかに依存していると仮定すると、フェルミ準位付近に鋭いピークを持つ関数 $\left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right)$ をデルタ関数とみなすことができるため、式は

$$\sigma(T) = \frac{2e^2}{3} \rho_c(\epsilon_F) v(\epsilon_F)^2 \tau(\epsilon_F) \quad (2)$$

となる。また、緩和時間は黄金則と結びついているため、

$$\frac{1}{\tau(\epsilon_k)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k', \sigma'} |(k' \sigma' | T | k \sigma)|^2 \delta(\epsilon_k - \epsilon_{k'}) \quad (3)$$

となる。散乱行列 T を求めるための c-f 交換相互作用のハミルトニアンは、

$$H = H_0 + H' \quad (4)$$

$$H_0 = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \quad (5)$$

$$H' = -J_{cf} \sum_{k,k'} \{ (c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\uparrow} - c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k\downarrow}) S_z + c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k\downarrow} S_- + c_{k'\downarrow}^\dagger c_{k\uparrow} S_+ \} \quad (6)$$

である。次に高次摂動による散乱行列を求める方法を以下で説明する。

$$H_0 |\varphi\rangle = E |\varphi\rangle \quad (7)$$

とすると、散乱ポテンシャルの影響を受けた波動関数は Lippmann-Schwinger 公式によって次のようにかくことができる。

$$|\Psi\rangle = |\varphi\rangle + \frac{1}{E - H_0} H' |\Psi\rangle \quad (8)$$

この両辺に、c-f 交換相互作用ハミルトニアン H' を作用させると

$$H' |\Psi\rangle = H' |\varphi\rangle + H' \frac{1}{E - H_0} H' |\Psi\rangle \quad (9)$$

ここで、 $H' |\Psi\rangle = T |\varphi\rangle$ によって散乱行列 T を定義すると、

$$T |\varphi\rangle = H' |\Psi\rangle = H' |\varphi\rangle + H' \frac{1}{E - H_0} H' |\Psi\rangle = H' |\varphi\rangle + H' \frac{1}{E - H_0} T |\varphi\rangle = (H' + H' \frac{1}{E - H_0} T) |\varphi\rangle \quad (10)$$

となるので T 行列は、

$$T = H' + H' \frac{1}{E - H_0} T \quad (11)$$

となる。右辺にも T 行列が存在しているので、さらに T 行列を代入することで逐次解を得ることが出来る。

$$T = H' + H' \frac{1}{E - H_0} H' + \dots = T^{(1)} + T^{(2)} + \dots \quad (12)$$

$T^{(1)}$ が第 1 次 Born 近似に対応していて、 $T^{(2)}$ が第 2 次 Born 近似に対応している。これで電気抵抗を求める準備が整った。

・第 1 次 Born 近似

第 1 次 Born 近似の散乱過程のパターンは 2 つ存在する。パターン 1 は、波数 k の伝導電子と z 方向のスピン成分 M の局在スピンの c-f 相互作用を起こした後、波数 k' を有する伝導電子へと散乱する過程である。パターン 2 は、パターン 1 とほとんど同じであるが、散乱と同時に局在スピンのスピン成分が $M+1$ に変化するパターンである。この 2 つのパターンを考慮して、c-f 相互作用ハミルトニアンを用いて散乱確率から緩和時間を求める。求めた緩和時間を Boltzman 方程式に代入すると電気抵抗が求まる。

$$R_B = \frac{3}{2} \frac{\pi m}{\hbar e^2 \epsilon_F} V S(S+1) \left(\frac{J}{2N}\right)^2 \quad (13)$$

上記の式が第 1 次 Born 近似による電気抵抗であるが、1 次近似の範囲内では電気抵抗の $\log T$ の振る舞いを再現することが出来ないことが分かる。

・第 2 次 Born 近似

交換相互作用の 2 次の過程を考える。初期状態は、波数 k の伝導電子と z 成分が M の局在スピンの 2 段階の散乱過程を経て、終状態である波数 k' の伝導電子と z 成分が M の局在スピンになる。中間の散乱過程は 4 つのパターンが存在する。また、中間状態でスピン反転を伴う場合と伴わない場合が存在する。

パターン a (スピン反転が伴う場合)

波数 k の伝導電子が局在スピンによって散乱されることで、波数 k'' の伝導電子へと変化する。さらに、この伝導電子が局在スピンの散乱されることで、波数 k' の伝導電子に変化する。

パターン b (スピン反転が伴わない場合)

波数 k の伝導電子が局在スピンによって散乱される。この時、伝導電子は波数 k'' の状態に変化し、さらに、スピン反転も伴う。同時に局在スピンも M の状態から $M+1$ の状態に変化する。2 回目の散乱によって、伝導電子は波数 k' の伝導電子に変化し、局在スピンも M に戻る。

パターン c (スピン反転が伴わない場合)

フェルミ準位以下に存在している波数 k'' の電子が波数 k' の電子に励起する。同時に波数 k の電子が波数 k'' にできた空孔を埋めることで、終状態である数 k' の伝導電子と z 成分が M の局在スピンになる。

パターン d (スピン反転が伴う場合)

フェルミ準位以下に存在しているスピンが反対方向の波数 k'' の電子が波数 k' の電子に励起する。同時に、局在スピンの z 成分が $M-1$ に変化する。次に、波数 k の電子が波数 k'' にできた空孔を埋める。終状態である数 k' の伝導電子と z 成分が M の局在スピンになる。

これらの散乱過程を考慮して、散乱行列の行列要素を計算すると以下ようになる。式が 14、スピン反転が伴わない過程（パターン b と d）の T 行列の行列要素で、式 15 が、スピン反転が伴う過程（パターン a と d）の T 行列の行列要素になる。

$$J_{cf}^2 M^2 \sum_{k''} \frac{1}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k''}} \quad (14)$$

$$J_{cf}^2 (S - M)(S + M + 1) \sum_{k''} \frac{1}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k''}} - 2M J_{cf}^2 \sum_{k''} \frac{-f(\varepsilon_{k''})}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k''}} \quad (15)$$

重要な点が、式 15 にフェルミ分布関数が残っていることである。この結果は、近藤効果の散乱過程が伝導電子の状態に依存した多体効果であることを示している。以上の式を用いて電気抵抗率を求めると $\log T$ の振る舞いを再現することが出来る。

$$R \sim R_B (1 + 4J_{cf} \rho_C(0) \ln \frac{k_B T}{D} + \dots) \quad (16)$$

・近藤 1 重項の形成

近藤効果系の低温の磁化率は Pauli 常磁性を示すため、局在モーメントが存在しないことが分かる。そのため、近藤効果を示す系の基底状態は局在スピンと伝導電子が結合したスピン一重項状態であることが分かる。近藤温度以上では f 電子は伝導電子の散乱体であったが、温度の低下に伴い、c-f 相互作用の大きさが実効的に大きくなるため、近藤温度以下では、f 電子と伝導電子は一重項状態を

形成した方がエネルギーの利得が大きくなる。その結果、近藤温度以下では近藤一重項を形成して、局在モーメントを示さないフェルミ液体状態になる。

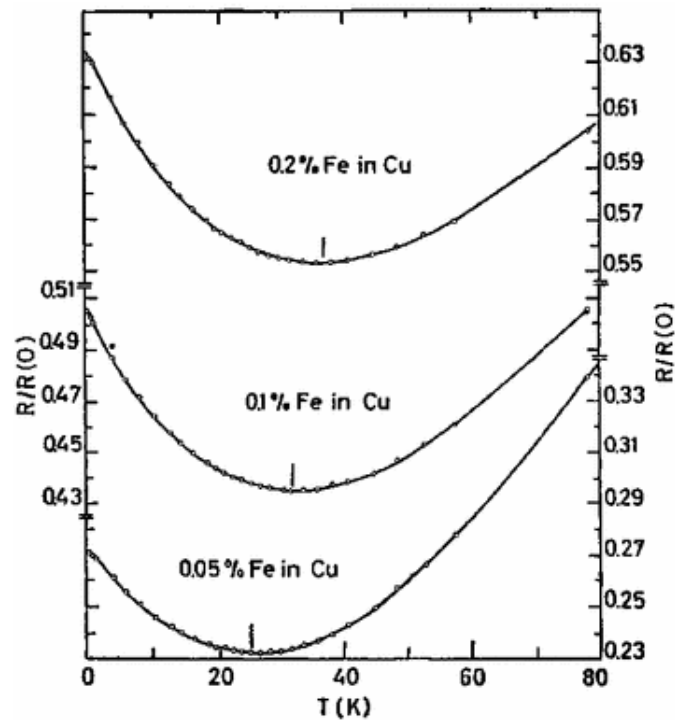


図 2 Cu 不純物を含んだ Fe の電気抵抗の温度依存性 [20]

1.2.3. RKKY 相互作用

f 電子は局在性が強いので、各サイトに存在する f 電子同士に対して直接的な相互作用は存在しないと考えられる。しかしながら、実際の f 電子化合物では磁気秩序を示す。磁気秩序を形成するためには、周辺の局在スピンの内部磁場によってスピンの方向を安定化させないといけない。通常の磁気秩序の形成機構は、周辺のスピンの直接的に相互作用することで、スピンの方向が安定になる。しかし、f 電子の場合、直接的に相互作用することはできないため、伝導電子を媒介として内部磁場を発生させてスピンの方向を安定化させる必要がある。この時、発生する伝導電子を媒介にした相互作用が RKKY 相互作用(Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida 相互作用)という。RKKY 相互作用は近藤効果とエネルギースケールが同じであるためエネルギー的に拮抗している。RKKY 相互作用が近藤効果よりも大きい場合は磁気秩序が生じることになる。RKKY 相互作用のハミルトニアンは、

$$H_{RKKY} \propto (2k_F r) S_1 \cdot S_2 \quad (17)$$

$$F(2k_F r) \sim \frac{-2k_F r \cos(2k_F r) + \sin(2k_F r)}{(2k_F r)^4} \quad (18)$$

である。F(x)は RKKY 関数と呼ばれる。局在スピンの周辺には伝導電子のスピン偏極が誘起され、その偏極は $2\pi/2k_F$ の周期で振動しながら、遠方で $1/r^3$ で減衰する。

1.3. 多極子の物理 [21-23]

異方的な電荷・磁化分布である多極子が伝導電子と相互作用したときに生じる物理現象について説明する。

1.3.1. 多極子

多極子とは、異方的な電荷・磁化分布のことである。強いスピン軌道相互作用によって、波動関数を特徴づける量子数がスピン角運動量 \mathbf{S} と軌道角運動量 \mathbf{L} ではなくなる代わりに、全角運動量 $\mathbf{J}(\mathbf{L}+\mathbf{S})$ が良い量子数となる。全角運動量 \mathbf{J} で指定される波動関数の形は異方的であるため、電荷・磁化分布も異方的になる。例として、 $J=5/2$ の波動関数を図 3 に示す。図 3 で示される 6 つの状態がエネルギー的に縮退している場合、電荷分布・磁化分布の熱平均は等方的になるが、何らかの外場によって系の対称性が崩れて、エネルギーの利得が生じる時、異方的な電荷・磁化分布である多極子が現れる。

多極子を定量的に取り扱う場合は、電荷分布・磁化分布を球面調和関数 $Y_{lm}(\hat{r})$ に射影すればよい。

$$Z_{lm}(\hat{r}) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}(\hat{r}) \quad (19)$$

すなわち、電気多極子モーメントおよび磁気多極子モーメントを以下のように定義することが出来る。

$$Q_{lm} \equiv \int d\mathbf{r} \, \mathbf{r}^l Z_{lm}(\hat{r})^* \rho_e(\mathbf{r}) \quad (20)$$

$$M_{lm} \equiv \int d\mathbf{r} \, \mathbf{r}^l Z_{lm}(\hat{r})^* \rho_m(\mathbf{r}) \quad (21)$$

l は多極子のランクで m はその成分を表す。考えている系に対して空間反転操作を行うと、

$$\rho_e(\mathbf{r}) \rightarrow \rho_e(-\mathbf{r}) \quad (22)$$

$$\rho_m(\mathbf{r}) \rightarrow -\rho_m(-\mathbf{r}) \quad (23)$$

となる。球面調和関数に対して空間反転操作を行うと、

$$Y_{lm}(-\hat{r}) = (-1)^l Y_{lm}(\hat{r}) \quad (24)$$

となるので、磁化・電荷分布と球面調和関数の空間反転対称性を考慮すると、電気多極子モーメント Q_{lm} の偶奇性は、 $(-1)^l$ で磁気多極子モーメント M_{lm} の偶奇性は $(-1)^{l+1}$ であることが分かる。それゆえ、系に空間反転対称性が存在する場合、偶パリティの多極子、すなわち、偶数ランクの電気多極子および奇数ランクの磁気多極子のみが有効になることが分かる。

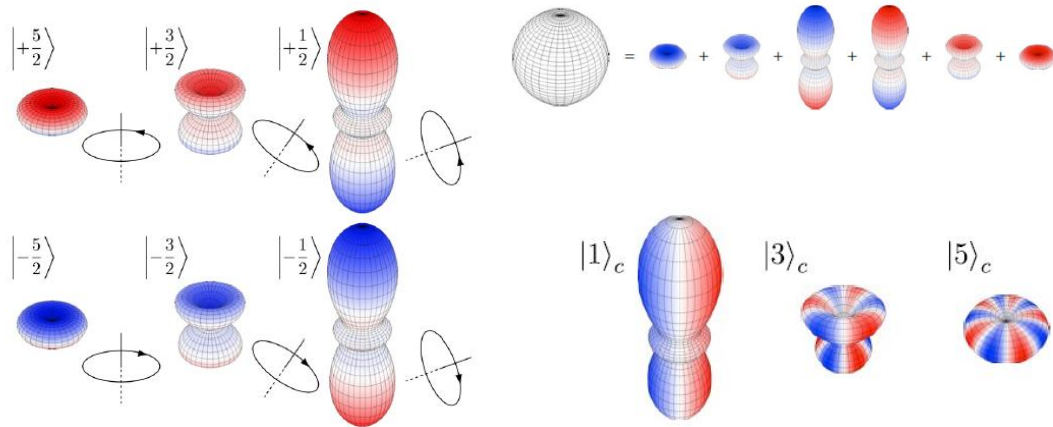


図 3 $J=5/2$ の波動関数(左図)と多極子モーメント(右図) [21]

1. 3. 2. 多極子秩序

多極子秩序とは、多極子間に相互作用が働き、周期的な秩序を形成している状態のことを指す。Ohkawa は周期的アンダーソン模型を基にして、磁気スピンと軌道スピンという擬スピンを導入することで、四極子間相互作用は伝導電子やフォノンを媒介した **RKKY** 相互作用の形で表せることを示した[24,25]。特に、四極子自由度が基底状態で縮退している場合、縮退が有しているエントロピーを格子系で解消するか、電子系で解消するかで生じる物理現象が異なる。格子系の場合は、格子変形によって結晶場を崩して基底状態の縮退を解くことで、エントロピーを解消する。この現象をヤーン・テラー効果という。電子系の場合は、縮退している多極子自由度を凍結させて、多極子秩序を起こすことでエントロピーを開放する。この両方の現象を区別する方法として、熱膨張測定などが挙げられる。ヤーン・テラー効果は格子変形を起こすため、多極子秩序を起こした場合と比較して格子変化が大きい。

1.3.3. 四極子近藤効果

四極子近藤効果について定性的に説明する。近藤効果は、伝導電子のスピン自由度と局在 f 電子のスピン自由度が遮蔽を起こすことで生じる現象である。この時、伝導電子と局在 f 電子のスピン自由度は等しい。伝導電子と局在 f 電子の自由度の数が異なるときでも近藤効果が生じることが Noziers と Blandin によって理論提案されている[26]。この近藤効果を、マルチチャンネル近藤効果という。特に、伝導電子の自由度が 2 で局在 f 電子の自由度が 1 の時に生じるマルチチャンネル近藤効果を 2 チャンネル近藤効果と呼ぶ。2 チャンネル近藤効果のモデルハミルトニアン of 厳密解を求めており、物理量は以下ようになる。

$$\frac{C}{T} \propto \ln\left(\frac{T_K}{T}\right), \quad \chi \propto \ln\left(\frac{T_K}{T}\right), \quad S(0) = \ln\sqrt{2} \quad (24)$$

2 チャンネル近藤効果によって上記のような非フェルミ液体的挙動を示すことが分かる。Noziers と Blandin はこのような状態が生じる直観的な理由を提案している。伝導電子の自由度が局在 f 電子より多い場合、過剰遮蔽（オーバースクリーニング）が生じる。すなわち、伝導電子が有する 1 自由度は局在 f 電子が有する自由度によって遮蔽されるが、伝導電子は余分に自由度を有するため、さらに遮蔽が生じることになる。遮蔽は繰り返し起きて、終了することはない。このような、過剰遮蔽が非フェルミ液体的な振る舞いを引き起こす原因であると考えられている。

2 チャンネル近藤効果は理論提案であったが、Cox は 2 チャンネル近藤効果が生じる現実的な物質として UBe_{13} を提案した[27]。この時、スピン以外の余分な自由度は四極子モーメントであるため四極子近藤効果と呼ばれている。Cox は四極子近藤効果が起きる舞台として、 U^{4+} または Pr^{3+} が立方対称中にあり、結晶場基底状態が Γ_3 となっている場合を考えた。 Γ_3 二重項は伝導電子と相互作用したときの中間状態は Γ_7 を考えた。この時、相互作用することが可能な伝導電子の対称性は Γ_8 とする。このような理論を基礎として得られる四極子近藤効果の物理量は次のような温度依存性を示す。

$$\frac{C}{T} \sim \ln T, \quad \rho \sim \sqrt{T}, \quad \chi \sim -\ln T \text{ or } \sqrt{T} \quad (25)$$

1.4. Pr³⁺イオンを有する籠状化合物の過去の研究

1.4.1. f 電子の基底多重項状態

ある電子配置(ⁿ)を有するエネルギー準位の基底多重項の量子数はフントの規則によって決まる。フントの規則とは、1)与えられた電子配置の中で許される最大の S をもつ。2)その S に対して許される中で最大の値の L をもつ。フントの規則によって決まった基底多重項は(2L+1)(2S+1)重の縮退は、多くの不完全な f 電子殻をもつイオンの縮退はスピン軌道相互作用によって解かれる。スピン軌道相互作用に起因する LS 結合を考えると、全角運動量 J は $J=L+S$ で与えられる。J の大きさは、

$$J = |J - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S \quad (26)$$

となる。基底多重項の J の値は、f 電子殻の電子数が 7 以下の場合、L-S、7 以上の場合 L+S となる。4f² の電子配置である Pr³⁺イオンの場合、J=4,5,6 となる。f 電子の数は 7 以下なので、基底多重項は J=4 となる。

1.4.2. 立方対称性な結晶場中の Pr³⁺イオンの電子状態

4f² 配置の電子状態である Pr³⁺イオンは、基底多重項は J=4 である。この時、等方的なポテンシャル中にこの状態が存在しているときは、全ての状態は縮退しているが、結晶場によって縮退が解かれる。ここでは、立方対称な結晶場中に存在している Pr³⁺イオンの固有状態を調べるために、結晶場ハミルトニアンを解く。結晶場ハミルトニアンは、等価演算子法を用いて取り扱うのが便利である。

$$H_{CRF} = \sum_{l,m} B_{lm} O_{lm} \quad (27)$$

等価演算子 O_{lm} 、結晶場パラメータ B_{lm} である。立方晶の結晶場ハミルトニアンの場合は、

$$\hat{H}_{CEF} = B_{40}(O_{40} + 5O_{44}) + B_{60}(O_{60} - 21O_{64}) = W \left\{ x \frac{O_4^0 + 5O_4^4}{F(4)} + (1 - |x|) \frac{O_6^0 - 21O_6^4}{F(6)} \right\} \quad (28)$$

となる[28]。Pr³⁺イオンである J=4 の波動関数を用いて、固有値を求めると次のようになる。

$$|\Gamma_1\rangle \equiv \frac{\sqrt{15}}{6\sqrt{2}}(|+4\rangle + |-4\rangle) + \frac{\sqrt{21}}{6}|0\rangle \quad (29)$$

$$|\Gamma_3; +\rangle \equiv \frac{\sqrt{21}}{6\sqrt{2}}(|+4\rangle + |-4\rangle) + \frac{\sqrt{15}}{6}|0\rangle \quad (30)$$

$$|\Gamma_3; -\rangle \equiv -\frac{1}{\sqrt{2}}(|+2\rangle + |-2\rangle) \quad (31)$$

$$|\Gamma_3; +\rangle \equiv \frac{\sqrt{21}}{6\sqrt{2}}(|+4\rangle + |-4\rangle) + \frac{\sqrt{15}}{6}|0\rangle \quad (32)$$

$$|\Gamma_3; -\rangle \equiv -\frac{1}{\sqrt{2}}(|+2\rangle + |-2\rangle) \quad (33)$$

$$|\Gamma_5; \pm\rangle \equiv \pm \frac{\sqrt{14}}{4i}|\pm 3\rangle \mp \frac{\sqrt{2}}{4i}|\mp 1\rangle \quad (34)$$

$$|\Gamma_5; 0\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}i}(|+2\rangle + |-2\rangle) \quad (35)$$

以上のように立方晶対称性の結晶場中で、 $J=4$ の 9 重縮退は Γ_1 一重項、 Γ_4 三重項、 Γ_5 三重項、非磁性 Γ_3 二重項と 4 つの状態に分裂する。この時、基底状態がどの状態になるかは、結晶場ハミルトニアンのパラメータである W と X によって決まる。図 4 は $W=-1$ のときの X 依存性である。

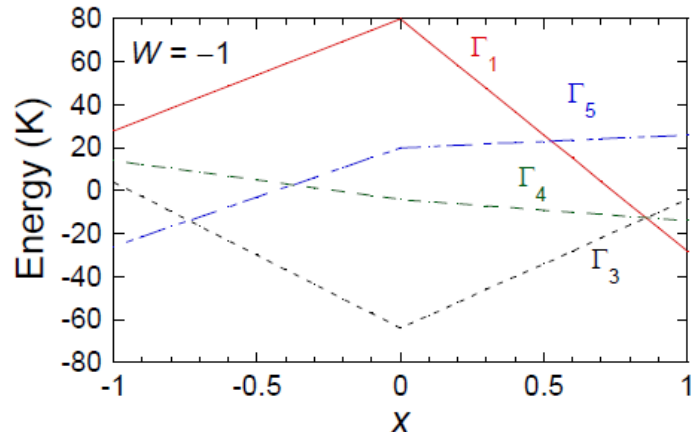


図 4 立方晶の結晶場ハミルトニアンにおけるエネルギー準位の X 依存性 [29]

Γ_3 二重項の固有関数を用いて、種々のモーメントの期待値を求めると、磁気双極子モーメントが 0 であり、多極子モーメントのみが活性な状態であることが分かる。それゆえ、 Γ_3 二重項が結晶場基底状態である物質は、低温でピュアな多極子自由度の物理を研究するのに最適な系であることが期待される[30]。

$$O_2^0 \equiv \frac{1}{2}(2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2) \quad (36)$$

$$O_2^2 \equiv \frac{\sqrt{3}}{2}(J_x^2 - J_y^2) \quad (37)$$

$$T_{xyz} \equiv \sqrt{15} J_x J_y J_z \quad (38)$$

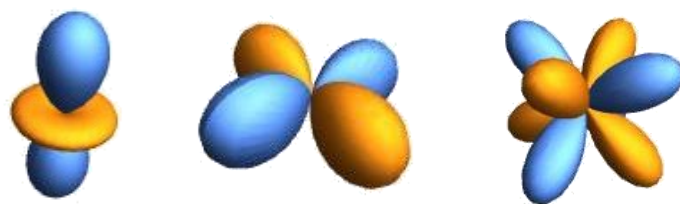


図 5 O_{20} 型と O_{22} 型の電気四極子と T_{xyz} 型の磁気八極子

・非クラマース縮退

Pr^{3+} イオンの電子数は偶数であるため、時間反転対称性によって守られるクラマース定理による縮退(クラマース縮退)が存在しない。そのため、f 電子数が偶数の時に存在する縮退は基本的に偶然に出来た縮退(非クラマース縮退)である。クラマース縮退は、時間反転対称性を破らない限り、縮退を解くことが出来ないため、磁気秩序を起こして縮退を解くしかない。対して、非クラマース縮退は、時間反転対称性による制約が存在しないため、必ずしも磁気秩序によって縮退を解かなくて良い。また、非クラマース縮退は、不純物や乱れなどでも解けてしまう。

1.4.3. 立方対称性な結晶場中の Pr^{3+} イオンを有する化合物

Pr^{3+} イオンの結晶場基底状態が Γ_3 二重項である物質について説明する。

・多極子秩序を起こさない系

PrInAg_2 と PrMg_3 は結晶場基底状態が Γ_3 二重項であるが、多極子秩序を起こさない系である。両化合物の特徴を以下に示す。

- ・ホイスラー構造特有の乱れを伴うことが多いため、二重縮退が解けている可能性が高い。
- ・長距離秩序を示さない[31, 35]。
- ・超音波測定において、両方の系で、 Γ_3 対称性の弾性定数が 0.1 K の低温までソフト化を示す。さらに低温まで温度を下げていくと、弾性定数のソフト化は消失することから、四極子自由度は消失していると考えられる[32, 36]。
- ・低温の C/T が大きい、 S/T は小さいため、伝導電子と f 電子は強く混成していない[33, 34]。

PrMg_3 では 1 K 以下の弾性定数の周波数依存性を説明するために提案されたモデルが存在する。このモデルは動的ヤーン・テラー効果に基づくものであるため、基底状態の二重縮退のエントロピー開放機構は格子系である可能性が高い[37]。

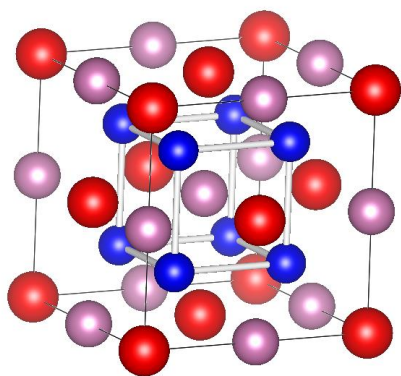


図 6 PrInAg₂ の結晶構造

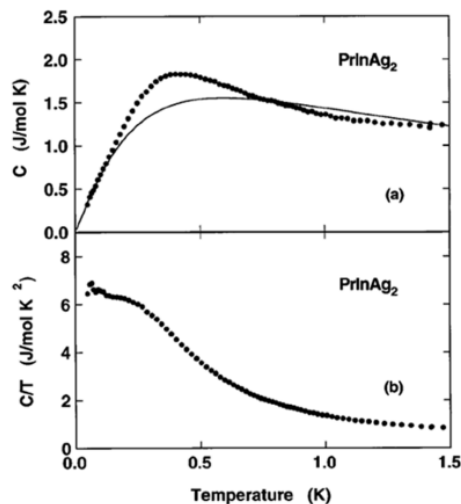


図 7 PrInAg₂ の比熱の温度依存性

- 多極子秩序を起こす系

PrPb₃

PrPb₃ は変調した四極子秩序が観測された初めての物質である[31]。この物質は、種々の実験から 0.4 K で反強四極子秩序が生じていることが知られている。また、4 T の磁場を[111]方向に印加した時、変調した四極子秩序が中性子回折実験によって観測されている[1]。このような変調構造がシンプルな四極子間相互作用だけでは説明がつかないため、伝導電子による相関効果が存在すると考えられているが、この系において c-f 混成が大きいという実験事実は存在しない。

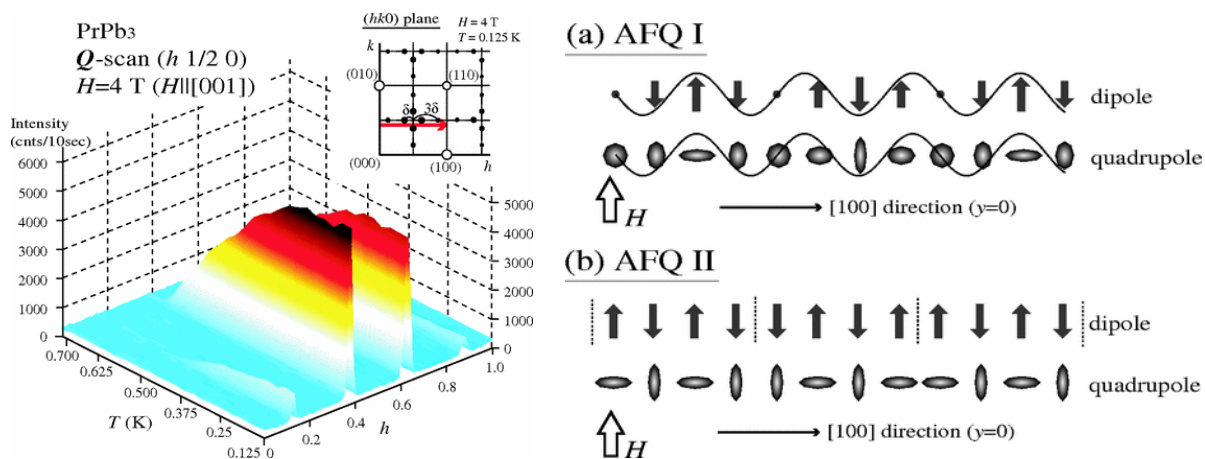


図 8 PrPb₃ の磁場 4 T における 0.125 K から 0.7 K までの中性回折パターンと予想される秩序パターン

1.4.4. 立方対称性な結晶場中の Pr^{3+} イオンを有する籠状化合物

2010 年に、同時期に広島大と東大物性研で籠状物質である $\text{PrT}_2\text{X}_{20}$ 系が開発された。結晶構造は立方晶で、構造は $\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$ 型と呼ばれている。また、空間群は $Fd\bar{3}m$ である。Al サイトは結晶学的に非等価な Al サイトが 3 つ存在する。それぞれの点群は、 $16c(\bar{3}m)$ 、 $48f(2mm)$ 、 $96g(m)$ で、以下では Al(1)、Al(2)、Al(3) と呼ぶ。 Pr^{3+} イオンは、4 個の Al(1) サイトと 12 個の Al(3) サイトで構成されている籠に囲まれている。この物質は、 Pr^{3+} イオンは、 T_d 群対称な結晶場中に存在しているため、結晶場基底状態が非磁性 Γ_3 二重項であることが期待される。また、Pr イオンは、幾何学的に考えられる最大配置数である 16 個の Al イオンによって囲まれているため、混成チャンネルが多いことから、混成が強い系であることも期待される。以上から、 $\text{PrT}_2\text{X}_{20}$ は「非磁性かつ多極子活性な Γ_3 二重項結晶場基底状態」かつ「伝導電子と f 電子の強い混成」を有する系である可能性がある。

今回は、 $\text{PrT}_2\text{Zn}_{20}(T=\text{Ir,Rh})$ よりも c-f 混成が強いこと分かっている $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}(T=\text{Ti,V})$ の物質に焦点を当てる。格子定数は $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ で 14.723 \AA は、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ で 14.591 \AA である。

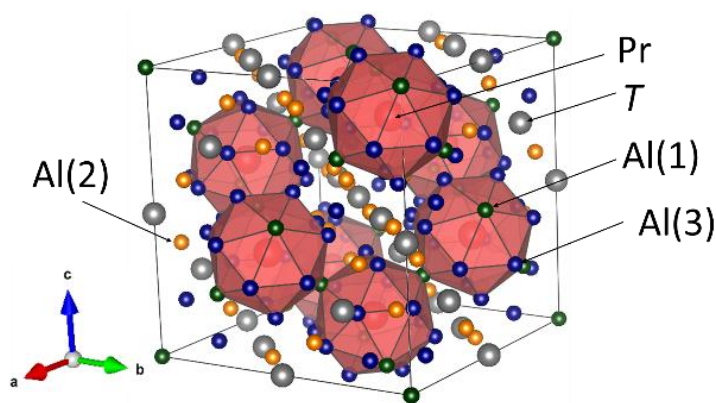


図 9 $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}(T=\text{Ti,V})$ の結晶構造

$\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$

・磁化測定と比熱測定 [10]

比熱測定から、2 K 付近で 2 次相転移を示すピークが観測されている。また、磁場中比熱では磁場変化によって比熱のピークが変化していることから、強的な秩序が形成していることが分かる。また、磁化測定では、20 K 以下で磁化率が一定になるヴァンヴレック常磁性が生じていることから基底状態が非磁性状態であることが分かる。以上 2 つの実験結果から、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ は 2 K 付近で強的な非磁性秩序が生じている。

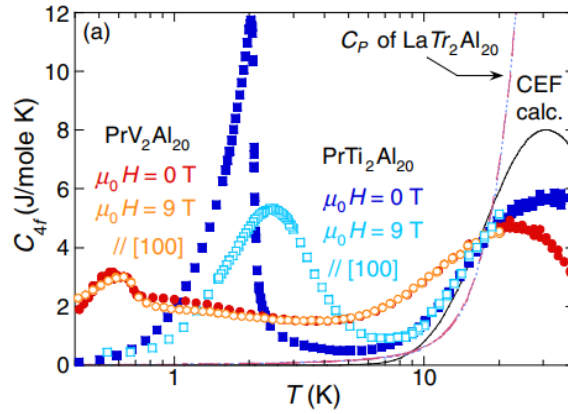


図 10 4f 電子成分の比熱の温度依存性。PrTi₂Al₂₀ の結果が青 (0 T)と水色(9 T)。PrV₂Al₂₀ の結果が赤(0 T)とオレンジ(9 T)

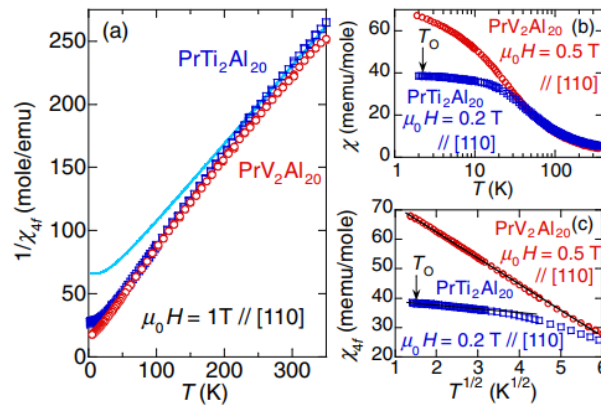


図 11 (a)逆帯磁率の温度依存性 (b)磁化率の温度依存性(c)4f 成分の磁化率の温度依存性。PrTi₂Al₂₀ の結果が青。PrV₂Al₂₀ の結果が赤。

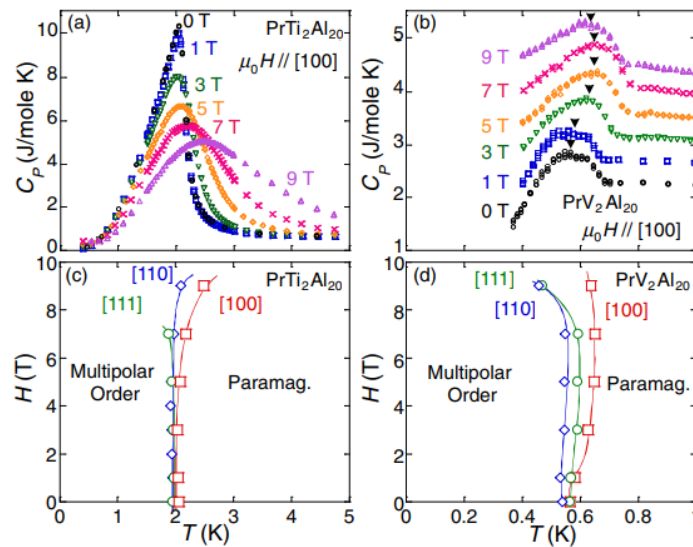


図 12 磁場中の比熱の温度依存性と磁場-温度相図

・非弾性・弾性中性子散乱・中性子回折実験 [8]

弾性・非弾性中性子散乱の結果から、 Pr^{3+} イオンの結晶場基底状態が Γ_3 二重項であることが分かった。また、磁場中での中性子回折実験から非磁性秩序が O_{20} 型に強四極子秩序であることが分かった。以下で具体的に説明する。

弾性・非弾性中性子散乱測定から、結晶場準位を決定した。図 13 の非弾性中性子散乱のスペクトルを見てみると複数のピークが存在している。10 meV 以上に 4 つのピークが存在するが、温度依存性と Q 依存性からフォノン由来のピークである。50 K 以下の温度領域で 10 meV 以下のピークは 6 meV と 9.5 meV に存在している。温度を上昇させていくと 10 meV 以下のピーク強度は徐々に弱く、ブロードになっていくが、50 K まで昇温しても存在している。さらに、Q 依存性から、このピークの起源は単サイトの効果である結晶場に由来していることが分かった。非弾性中性子散乱のスペクトルに対して結晶場ハミルトニアンを用いてフィッティングを行うと、結晶場ハミルトニアンのパラメータ $x=0.25$ 、 $W=-1.53$ K が見積もられた。このパラメータを用いて結晶場準位を決定すると、 Γ_3 二重項(0 K)- Γ_4 三重項(65 K)- Γ_3 三重項(108 K)- Γ_1 一重項(156 K)であることが分かった(図 14)。

磁場中での中性子回折実験を行って、秩序変数を決定した。多極子と中性子はカップリングすることが出来ないため、中性子散乱からは秩序変数を検出することが出来ない。しかしながら、秩序変数と誘起磁気双極子モーメントは密接に関連しているため、磁場中で現れる誘起磁気双極子モーメントを中性子で検出することで間接的に秩序変数を判定することが可能である。 O_{20} 型の電気四極子の場合、磁場が[001]方向に印加された時、磁場と同様の方向に磁気双極子モーメントが誘起される。反射強度の温度依存性を見てみると、磁場中の 220、440 反射は転移温度で増大することが分かった。対して、0 磁場下での 220、440 磁気反射は温度依存性を示さない。それゆえ、転移温度以下の有限磁場では誘起磁気双極子モーメントが発達して磁気散乱が強くなったと考えられる。以上のことから、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の秩序変数は O_{20} 型の強四極子秩序であることが分かる。

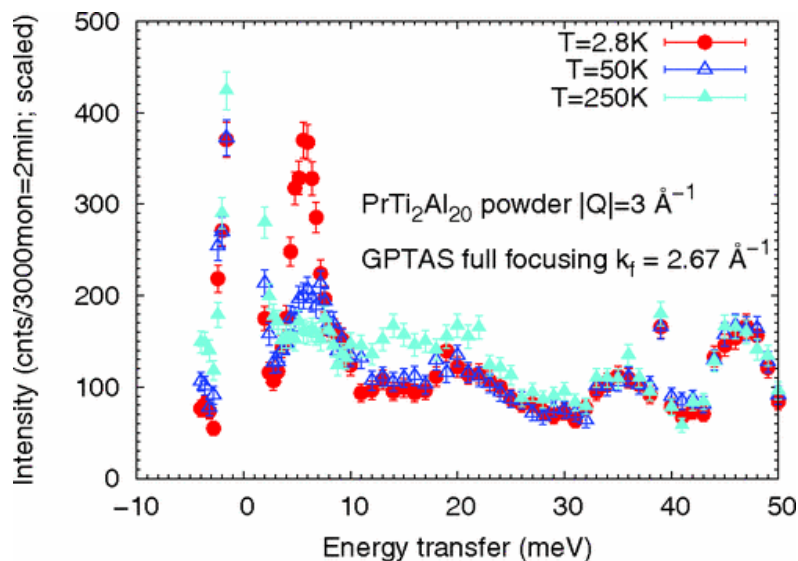


図 13 各温度での非弾性中性子散乱のスペクトル

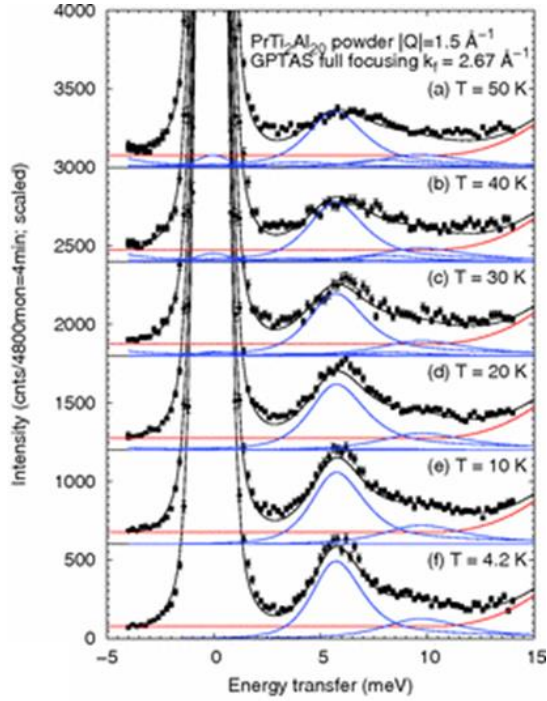


図 14 非弾性中性子散乱スペクトル

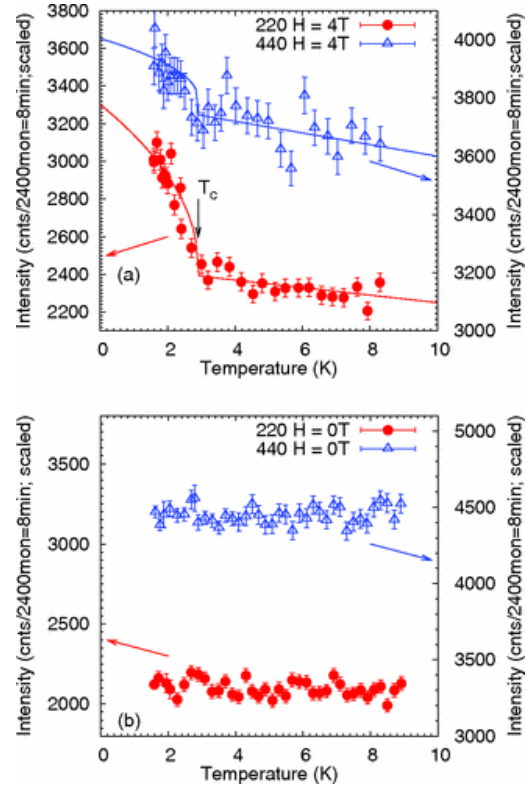


図 15 (220)と(440)の回折強度の温度依存性
(上図) 4 T (下図) 0 T

・超音波測定 [13]

同様の対称性を有する四極子と格子は直接結合することが可能なため、弾性定数を測定することで、四極子の状態を直接的に観測することができる。立方晶の結晶に対して[111]方向に超音波を入力すると、 C_L と C_T の2種類の情報を得ることが出来る。 C_L は C_B と C_{44} の線形結合であり、 $C_B=(C_{11}+2C_{12})/3$ は Γ_1 対称性、 C_{44} は Γ_5 対称性に対応している。 C_T は $(C_{11}-C_{12})/2$ モードと C_{44} の線形結合であり、 $(C_{11}-C_{12})/2$ は Γ_3 対称性、 C_{44} は Γ_5 対称性に対応している。弾性定数 $C_L=(C_{11}+2C_{12}+4C_{44})/3$ と $C_T=(C_{11}-C_{12}+C_{44})/3$ の温度依存性を見てみると、2 K 付近に向かって急激なソフト化を示している。

弾性定数の振る舞いを解析するために、ハミルトニアンを構築して弾性定数を求める。4f 電子の四極子と弾性歪みの相互作用のハミルトニアンを以下で記述することが出来る。

$$H_{qs} = \sum_i g_r O_r(i) \epsilon_r \quad (39)$$

g_r は結合定数、 O_r は四極子モーメント、 ϵ_r は弾性歪みである。四極子相互作用のハミルトニアンも考える。この時、分子場近似を用いた四極子間相互作用は次のように記述することが出来る。

$$H_{qq} = \sum_i g'_r \langle O_r \rangle O_r(i) \quad (40)$$

ここで、 g'_r は四極子の結合定数で $\langle O_r \rangle$ は四極子モーメントの平均場である。以上の2式から自由エ

エネルギーを求めて、弾性定数を計算すると、

$$C_r(T) = C_r^{(0)}(T) - \frac{Ng^2\chi_r^{(s)}(T)}{1 - g'_r\chi_r^{(s)}(T)} \quad (41)$$

となる。ここで、 N は単位胞あたりの Pr イオンの数で、 $C_r^{(0)}$ は四極子間の相互作用以外の項で、 $\chi_r^{(s)}$ は四極子に由来する磁化率以外の項である。弾性定数の温度依存性を式 41 でフィッティングすると、基底状態が Γ_3 で、励起状態は Γ_5 でも Γ_4 でも実験結果を再現可能であることが分かる。また、励起状態がどちらであっても、四極子相互作用は正であることから、秩序状態は強四極子秩序であることが分かる。

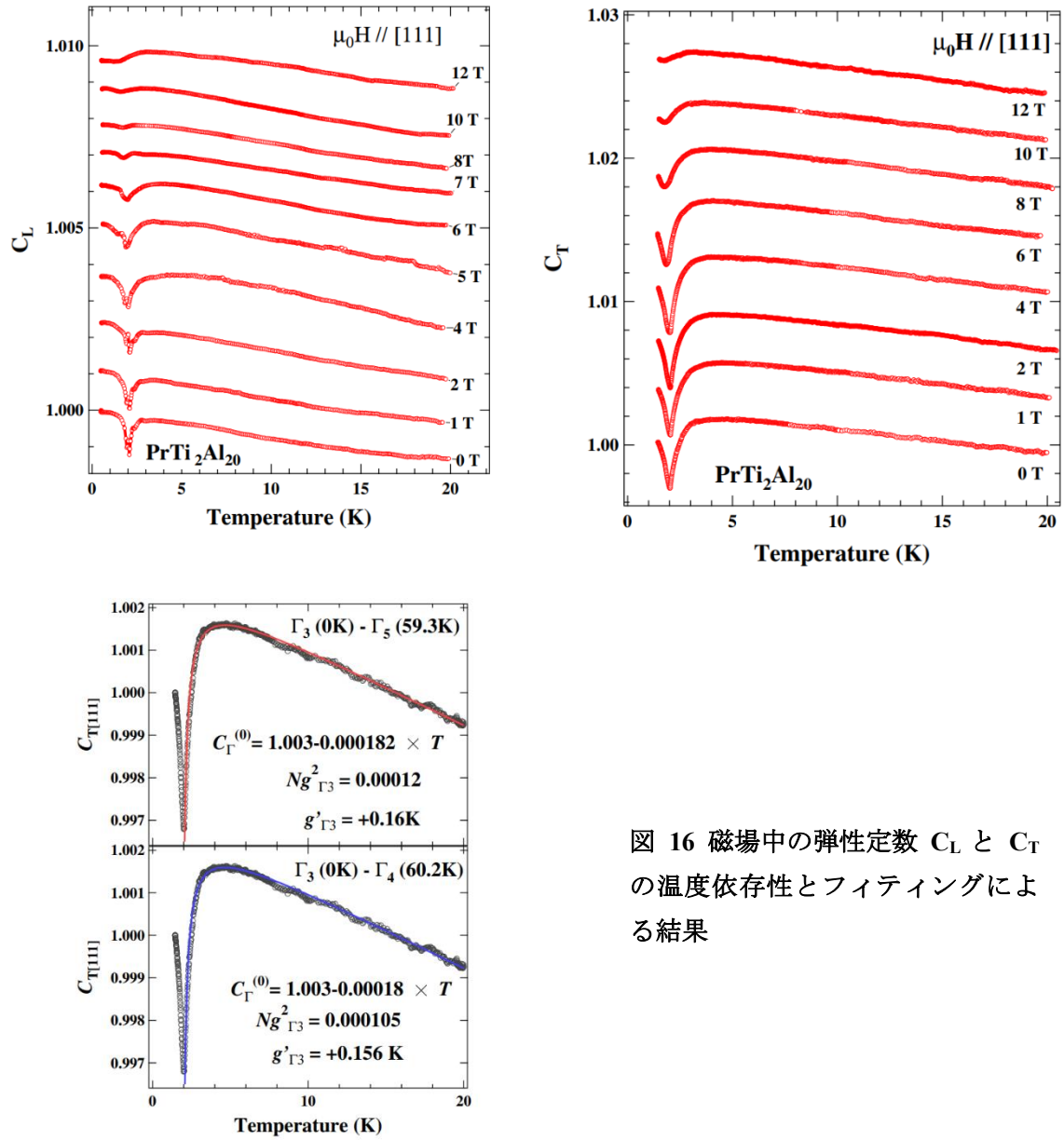


図 16 磁場中の弾性定数 C_L と C_T の温度依存性とフィッティングによる結果

• μ SR [12]

μ SR は時間反転対称性の破れを検出することが可能である。ゼロ磁場下での μ SR のスペクトルを見ると、転移温度と以下で振る舞いが変化していないことが分かる。それゆえ、転移温度以下で磁気的な秩序が形成されていないため、転移温以下で非磁性秩序が形成されていることが分かる。また、ゼロ磁場の μ SR スペクトルはガウシアン型でフィッティングすることでミュオンスピン緩和率 Δ 、 λ を得ることが出来る。

$$P(t) = e^{-\lambda t} G_{KT}(t) \quad (42)$$

$$G_{KT}(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}(1 - \Delta^2 t^2) \exp\left(-\frac{1}{2} \Delta^2 t^2\right) \quad (43)$$

$G_{KT}(t)$ は Kubo-Toyabe 関数である。この関数は、核スピン系のミュオンスピン緩和を記述する関数になっている。今回の系において、Kubo-Toyabe 関数によって記述される緩和は、Al 核磁気モーメントによるものである。 Δ は Al 核磁気モーメント由来の緩和率、 λ は Pr 増強核磁性由来の緩和率を表している。 Δ 、 λ は顕著な温度依存性を示さないことが分かった。また、緩和率は微小な磁場を印加することで急激に減少することが分かった。

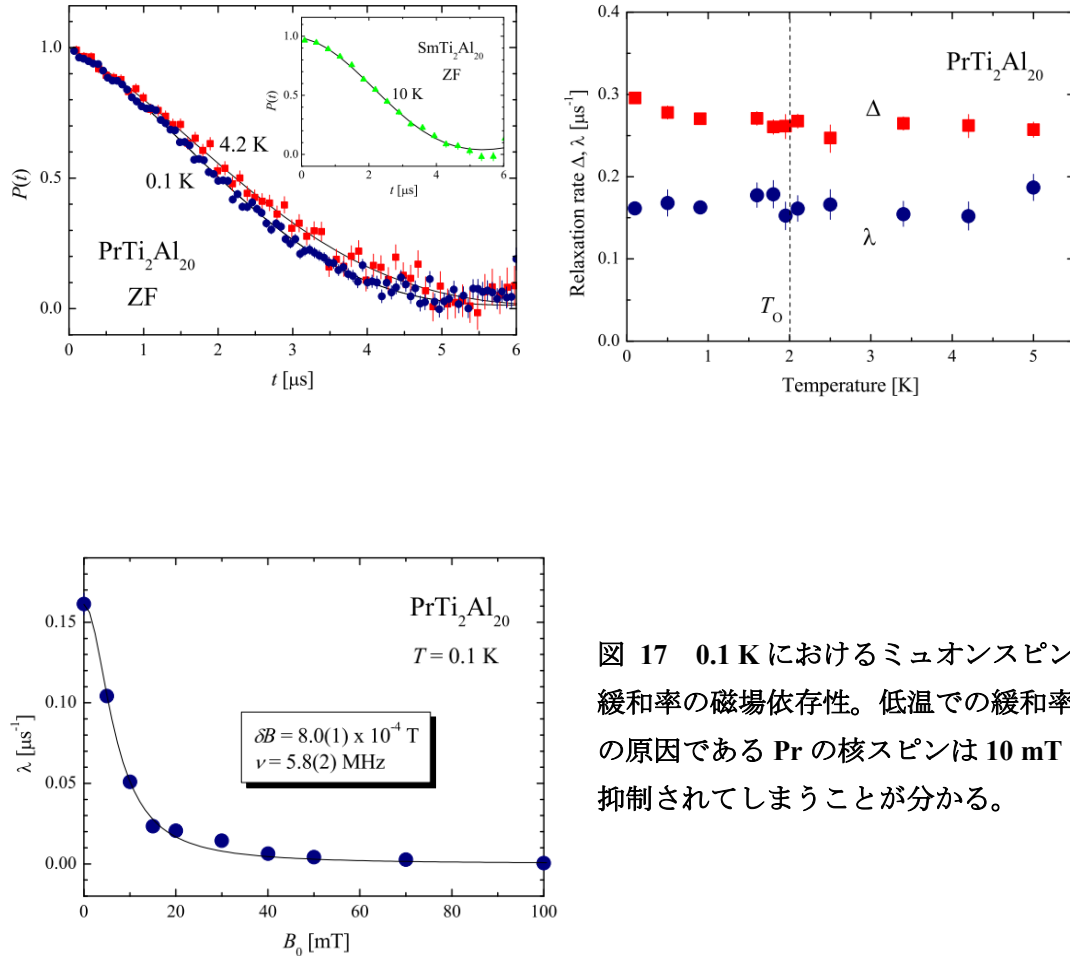


図 17 0.1 K におけるミュオンスピン緩和率の磁場依存性。低温での緩和率の原因である Pr の核スピンは 10 mT で抑制されてしまうことが分かる。

・電気抵抗測定 [10]

高温領域(~40 K)で 4f 成分の電気抵抗率が增大する振る舞いが観測された。このような振る舞いは、励起状態の磁気双極子自由度に由来した近藤効果であることが示唆される。この系では、近藤効果が生じる程度には c-f 混成が強いことが分かる。温度が下がっていくと基底状態である非磁性 Γ_3 二重項が支配的になっていく。そのような温度領域では、 $\rho \propto T^2$ のフェルミ液体的振る舞いが観測されている。

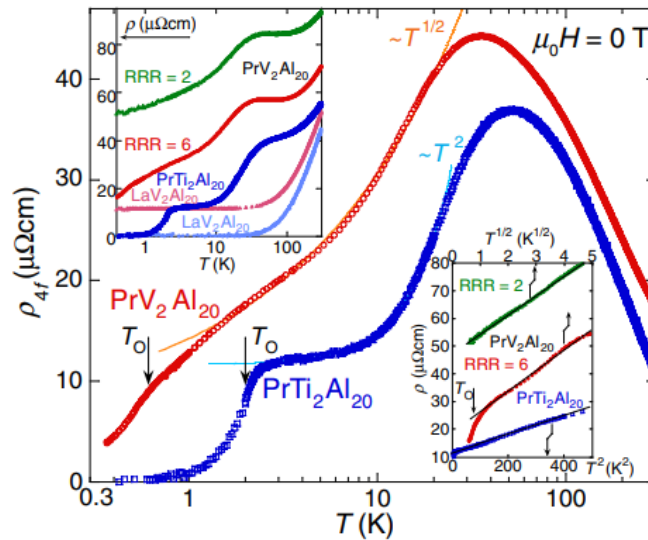


図 18 $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti}, \text{V}$) の 4f 成分の電気抵抗率の温度依存性

・ゼーベック効果 [9]

ゼーベック係数はフェルミ面近傍の状態密度を直接反映する。近藤効果が起きている系では、c-f 混成によってフェルミ面近傍に準粒子バンド (重い電子バンド) が形成されるため、ゼーベック係数が大きくなることが知られている。図 19 は、 $\text{PrT}_2\text{X}_{20}$ のゼーベック係数を温度で割った S/T の温度依存性である。通常金属である Cu の S/T が $-0.028 \mu\text{V}/\text{K}^2$ であるのに対して、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の S/T は $-3 \mu\text{V}/\text{K}^2$ 、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ は $-20 \mu\text{V}/\text{K}^2$ である。以上のことから、 $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti}, \text{V}$) は巨大な S/T を示すことから、強い c-f 混成が生じていることが分かる。

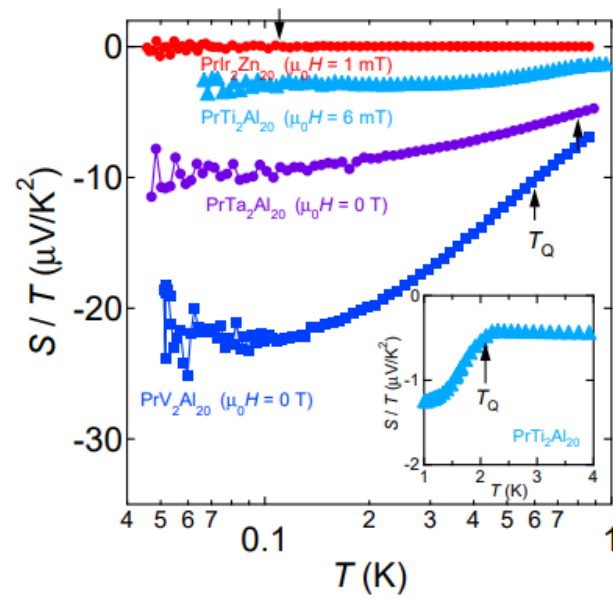


図 19 ゼーベック係数の温度依存性。水色が $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ で青色が $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ 。

・多極子秩序中の超伝導 [38]

$\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ において 200 mK で超伝導が観測されている。多極子秩序中で超伝導が観測された初めての例である。この超伝導の臨界磁場は 60 Oe である。クーパー対のスピ成分・軌道成分の解明が待たれる。

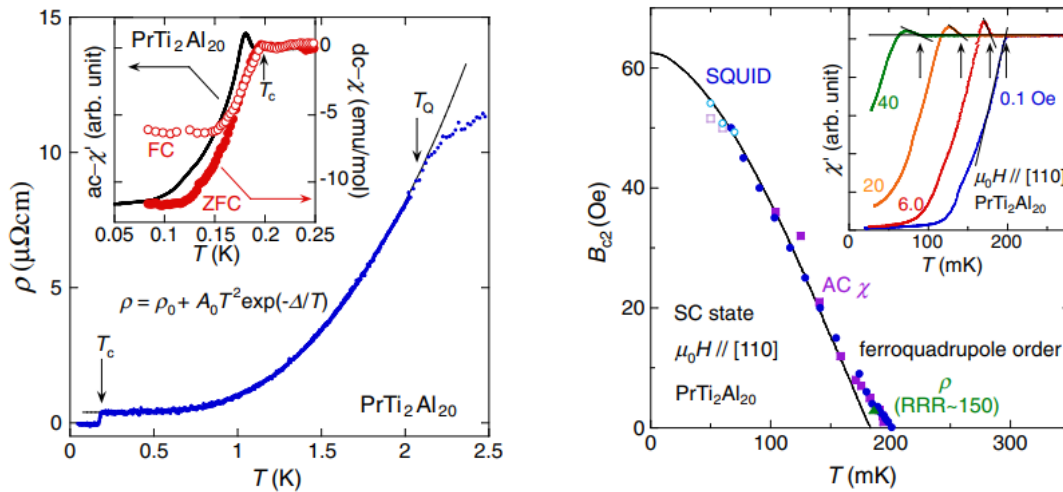


図 20 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の抵抗率の温度依存性と臨界磁場の温度依存性。200 mK で超伝導が観測された。

・高圧下の物性 [39]

種々の実験から $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ において多極子の局在性が高い系であることが分かった。従来型の量子臨

界現象を示す系では、磁気秩序を示す物質を量子臨界点(QCP)近傍にチューニングするためには、圧力を印加して近藤効果の相互作用を強めれば良い。同様の考え方を多極子自由度の量子臨界現象を示す系に適用すると、多極子の局在性が強い系には圧力を印加して多極子近藤効果の相互作用を強めることで、系を QCP 近傍にチューニングすることが可能である。以上の理由から $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ に高压下の測定を行ったと考えられる。実験結果は、常圧下で 0.2 K 程度であった超伝導転移温度が、8.7 GPa では 1.1 K まで上昇した。また、この時の有効質量は自由電子と比較して 100 倍大きくなっている。つまり、圧力を印加したことで重い電子超伝導が発現している。このような現象は、圧力印加によって QCP に近づいたことで量子ゆらぎが増大したことで生じたと考えられる。

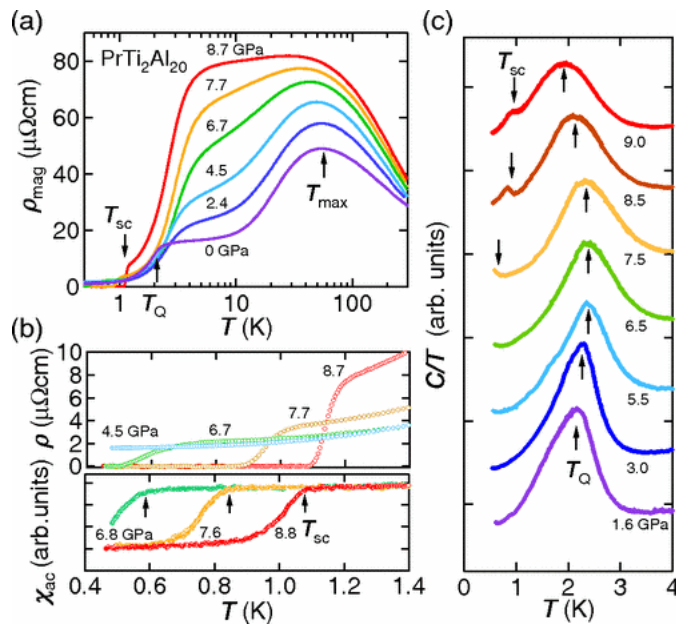


図 21 高压下における(a)4f 成分の電気抵抗率 (b)1.5 K 以下の電気抵抗率と ac 磁化率(c)比熱の温度依存性

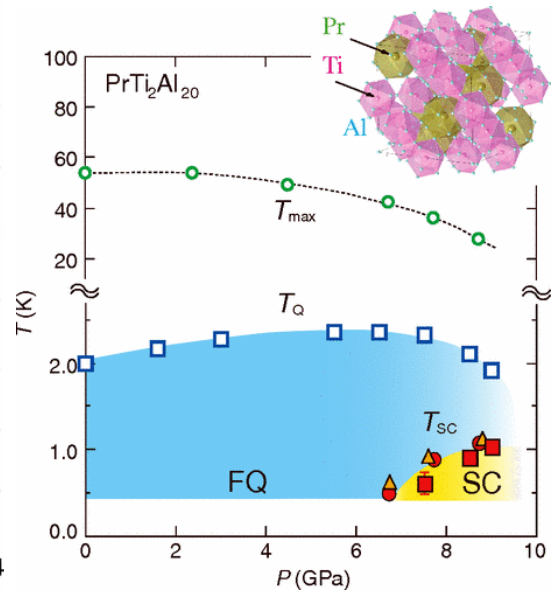


図 22 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の P-T 相図

・まとめ

$\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ は、2 K 付近で O_{20} 型の強四極子秩序を示す。また、低温でフェルミ液体的な振る舞いが観測されている。さらに温度を低くしていくと、200 mK で超伝導を示す。高压下では超伝導転移温度と有効質量が増大することから、圧力によって量子臨界点近傍に近づいている可能性が示唆される。

・比熱測定 [10]

2011 年の測定では、0.75 K で二次相転移が観測されている。このとき、比熱の磁場依存性を見ると、磁場変化に対して比熱のピークは変化しない。このような振る舞いは、PrTi₂Al₂₀とは異なっている。PrTi₂Al₂₀が強四極子秩序であるのに対して、PrV₂Al₂₀の秩序状態は反強的な秩序であることが比熱測定から示唆された。

・純良単結晶で観測された低温の二段相転移 [15]

2015 年に、純良化試料を用いた比熱測定によって、低温の 2 次相転移が二段であることが明らかになった。エントロピーの 4f 成分の温度依存性を見てみると、PrTi₂Al₂₀が転移温度である 2 K でエントロピーが一気に開放されているのに対して、PrV₂Al₂₀では転移温度付近ですでに基底状態である二重縮退のエントロピーが 50%程度開放されていることが分かる。さらに、転移を起こすことでエントロピーが完全開放されている。この二段転移の起源は未解明である。基底状態は 2 重項であるため、通常は 1 回の 2 次相転移でエントロピーを完全開放するが、この系では、2 回の 2 次相転移が生じている。この二段転移は非自明な物理現象であるため、そのメカニズムは興味深い。

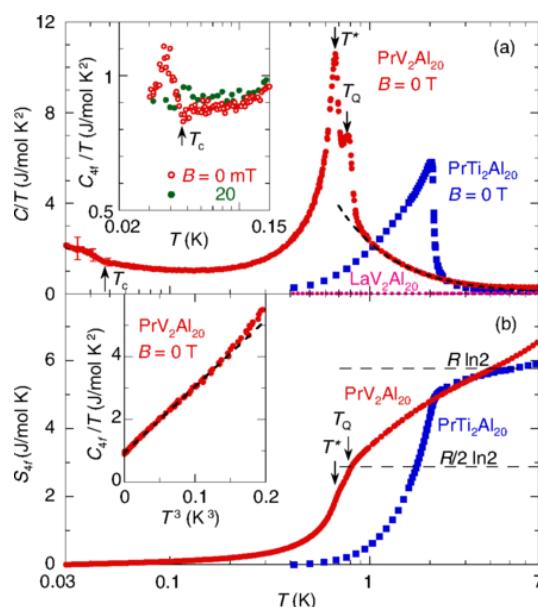


図 23 (a)比熱の温度依存性。赤が PrV₂Al₂₀ で、青が PrTi₂Al₂₀ の測定結果である。(b)4f 成分のエントロピーの温度依存性。赤が PrV₂Al₂₀ で青が PrTi₂Al₂₀ の結果である。

・二段転移の理論計算 [16]

2 サイトの相互作用と 4 サイトの相互作用によって Pr³⁺ イオンがフラストレートしている状態を考え

ている。この時のハミルトニアンを以下のように記述することが出来る。

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} (\vec{\tau}_i^\perp \cdot \vec{\tau}_j^\perp + \lambda \tau_i^z \tau_j^z) - K \sum_{\langle\langle ij \rangle \rangle \langle\langle km \rangle \rangle} \vec{\tau}_i^\perp \cdot \vec{\tau}_j^\perp \tau_k^z \tau_m^z$$

第一項は 2 サイト間の相互作用を表す項で、第二項は 4 サイト間の相互作用を表す項である。 τ^\perp は四極子の演算子であり、 τ^z は八極子の演算子である。また、2 サイト間の相互作用は最近接と第 2 最近接の相互作用(J_1, J_2)を考えている。このハミルトニアンに平均場近似を適用して、モンテカルロ法を用いて計算することで温度相図が得られる。 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の実験結果と一致するようなパラメータ($K=+0.15$, $J_1=+1$, $J_2=0.075$)を用いて比熱のシミュレーションを行うと、実験と同様な二段相転移が再現できる。この時、二段転移の高温側の転移は反強四極子秩序で、低温側の転移は反強四極子秩序と強磁気八極子秩序が混在した状態となっている。すなわち、1 回目の転移で四極子自由度が凍結して、2 回目の転移で八極子自由度が凍結する。以上のような多極子による部分秩序が $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ で生じている可能性がある。このような秩序状態は $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ では観測できないため、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ が有する強い c-f 混成が大きく影響している可能性がある。

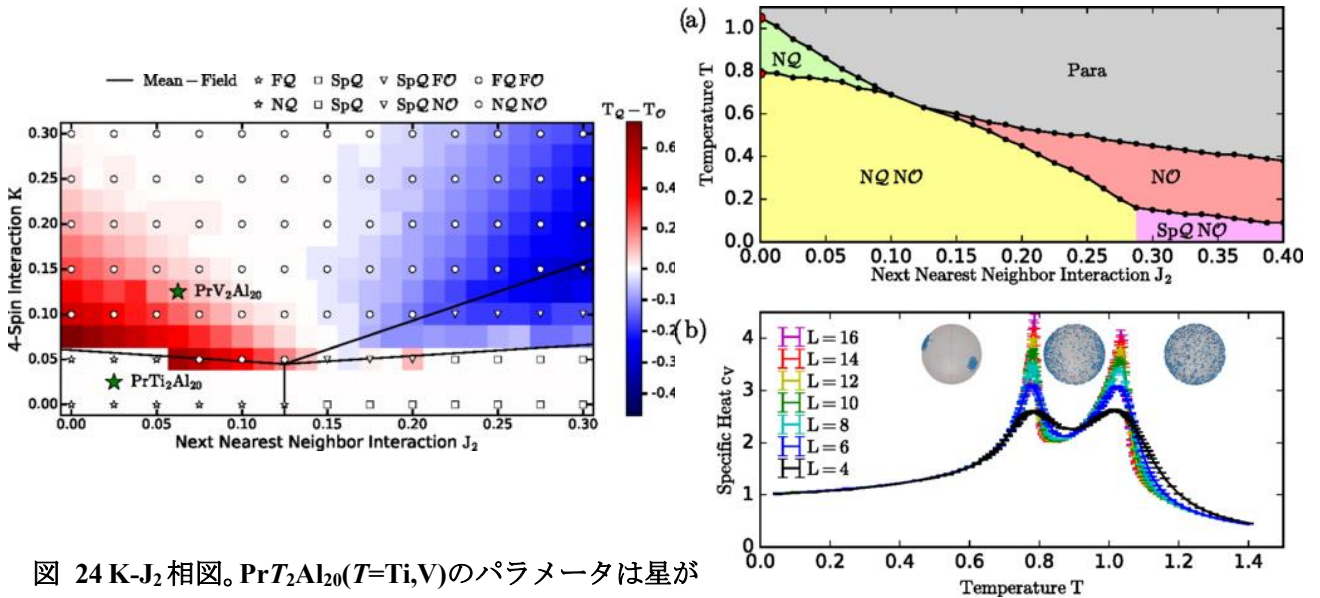


図 24 K - J_2 相図。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti}, \text{V}$) のパラメータは星が示している位置である。

図 25 比熱のシミュレーションの結果

・電気抵抗測定 [10, 41]

$\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ と同様に、高温で励起準位の磁気双極子自由度由来の近藤効果が観測されている。基底状態が支配する 20 K 以下の温度領域で、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ がフェルミ液体的振る舞いを示したのに対して、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ は $\rho \propto T^{1/2}$ の非フェルミ液体的振る舞いが観測されている。同様の温度領域で、比熱、磁化率も非フェルミ液体的振る舞いを示しているため、四極子近藤効果が生じている可能性はあるが、Cox による理論予とは一致していない。 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の非フェルミ液体の起源は未解明である。

また、磁気抵抗測定も行われている。近藤効果を示す系の磁気抵抗はスケーリング則に従うことが知られている。近藤効果を示す系のスケーリング則の温度の冪が 1 であるのに対して、周期的アンダ

ーソンモデルから考えられる四極子近藤効果由来の磁気抵抗のスケーリング則の温度の冪は 0.5 であることが予想されている。四極子近藤効果を示す候補物質である UBe_{13} のスケーリング則の温度の冪は 0.6 であることが実験から分かっている。 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の磁気抵抗のスケーリング則の温度の冪は UBe_{13} と一致している。それゆえ、非フェルミ液体の起源は UBe_{13} と $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ で同様である可能性を示唆している。

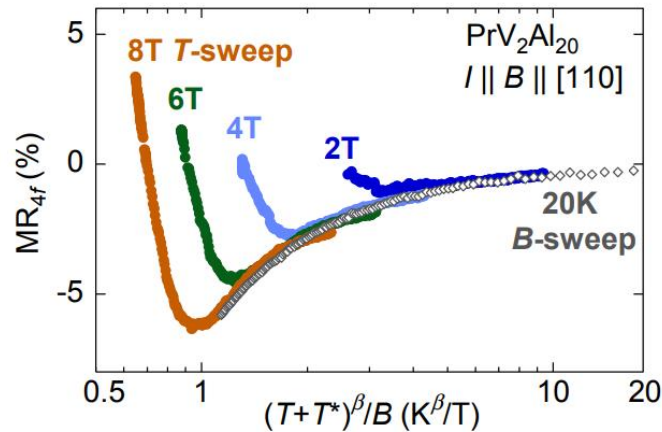


図 26 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の磁気抵抗のスケーリング

・ゼーベック係数 [9]

ゼーベック係数の温度依存性(図 19)から $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ は $\text{PrT}_2\text{X}_{20}$ 系の中で最も c-f 混成が強い系であることが分かる。 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ は $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ よりも c-f 混成が強い系であることから、伝導電子と多極子自由度による相関効果が期待される。

・常圧下における多極子秩序中の重い電子超伝導 [15]

試料の純良化に伴い、50 mK で超伝導が観測された。このとき、有効質量は $140m_0$ であることから、重い電子超伝導であることが分かる。また、高圧下の $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の超伝導の有効質量は $100m_0$ であることから、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ は高圧下の $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ に近い電子状態であることが分かる。また、ドニアック相図の観点からいうと、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ は $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ と比べて量子臨界点に近い物質であるといえる。 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ は多極子秩序中で常圧下重い電子超伝導が発現する唯一の系である。

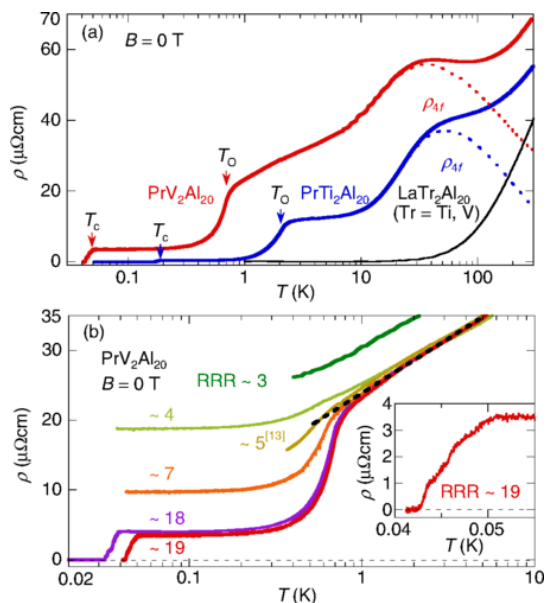


図 27 (a) $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti}, \text{V}$) の電気抵抗率の温度依存性 (b) $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の電気抵抗率の温度依存性。超伝導は RRR に強く依存することが分かる。

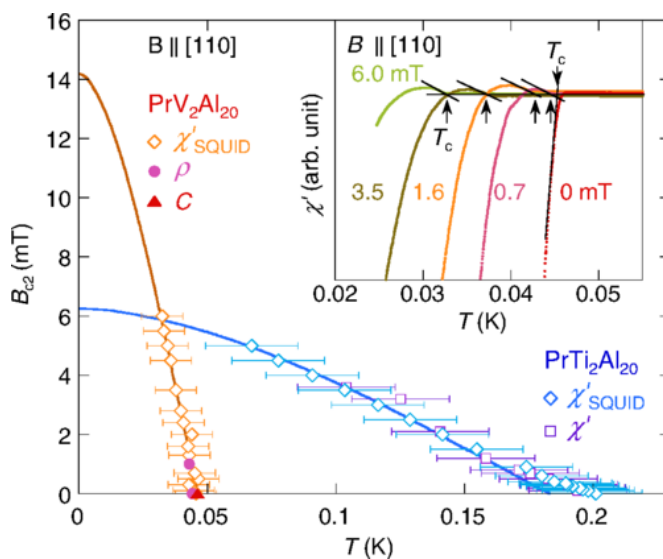


図 28 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti}, \text{V}$) の臨界磁場の温度依存性

・高磁場物性 [41-43]

今回の研究では、磁場中の物性を測定してはいないが、高磁場中の物性も興味深いため簡単に紹介する。[100]方向に磁場を印加すると、10 T 付近で磁場誘起相が存在することが極低温の磁化測定から分かっている。また、この高磁場相中で、巨大な異方性磁気抵抗が確認されている。理論によると、高磁場中での多極子秩序相は反強的な秩序相であると予想されているにも関わらず、磁気抵抗に巨大な異方性が現れるのは多極子系のユニークな性質である。

[111]方向では、多極子秩序相が 11 T 付近で完全に抑制されて、常磁性相が現れる。このとき、11 T 付近で、電気抵抗が増大する振る舞いと有効質量の増大が観測されていることから多極子由来の量子臨界現象である可能性がある。

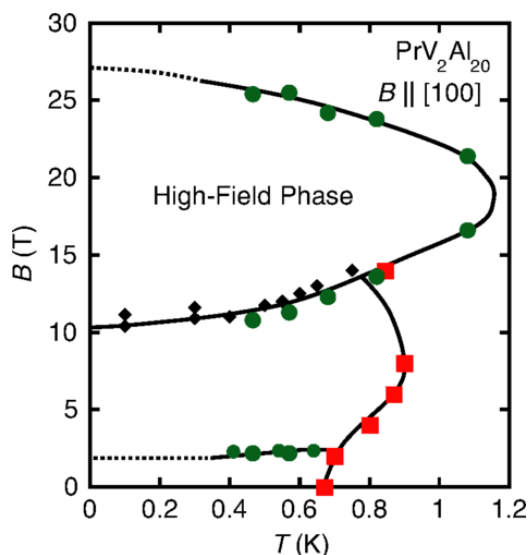


図 29 磁場[100]方向の B-T 相図

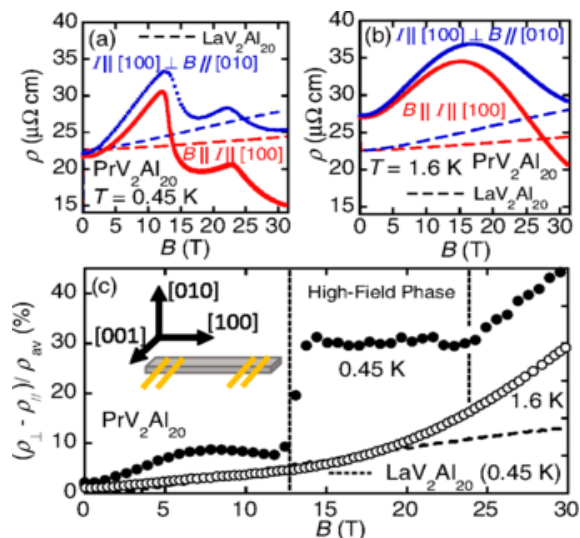


図 30 電気抵抗率の磁場依存性((a)0.45 K (b)1.6 K) (c)磁気抵抗の異方性の磁場依存性

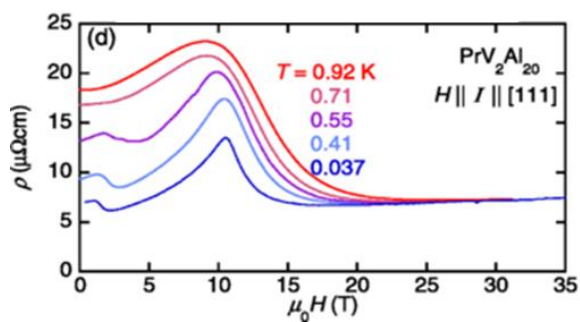


図 31 電気抵抗率の磁場依存性。10 T 付近でピークを持つ

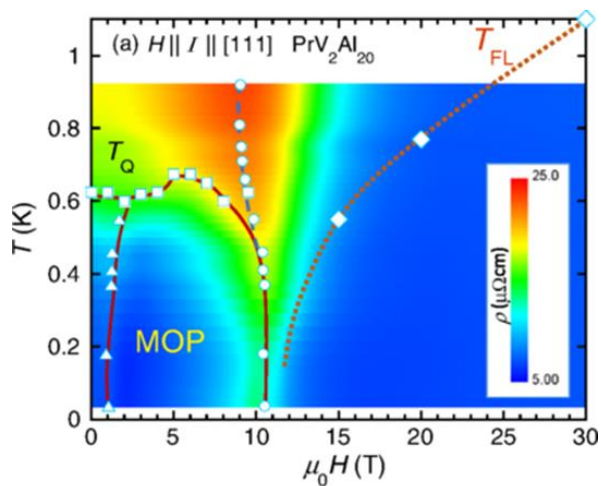


図 32 磁場[111]方向の B-T 相図

まとめ

PrV₂Al₂₀ は、電気抵抗測定、ゼーベック係数、常圧下重い電子超伝導の発現から PrT₂X₂₀ 系の中で最も強い c-f 混成を有した系であるといえる。また、強い c-f 混成によって PrTi₂Al₂₀ では観測されない、低温での比熱の 2 段の 2 次相転移や非フェルミ液体的振る舞い、常圧下重い電子超伝導などが観測されている。

1.5. $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti},\text{V}$)の核磁気共鳴測定

$\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti},\text{V}$)の NMR 測定について説明する。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の転移温度は 2 K と比較的高い温度であるため、簡単に測定を行うことが可能である。一方、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の転移温度は 1 K 以下であるため、NMR 測定が技術的に難しいため、測定が行われていない。

1.5.1. 4 K 以上の $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti},\text{V}$)の NMR 測定 [11]

高温領域の Al-NMR 測定が 2013 年に行われた。この系では、結晶学的に非等価な Al サイトが 3 つ存在するため、スペクトルは複雑になる。スペクトルから Al(2)、Al(3)サイト由来のピークをアサインメントした。ナイトシフト測定から超微細結合定数が算出された。 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の超微細結合定数は $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ よりも大きいことが分かった。それゆえ、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ のほうが c-f 混成が強いことが分かる。Al(2) サイトよりも Al(3)サイトの超微細結合定数が大きい。これは、 Pr^{3+} イオンとサイト間の距離を反映しているものだと考えられる。

核磁気緩和率測定を見てみると、 $\text{LaT}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti},\text{V}$)よりも $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti},\text{V}$)の緩和率の方が大きい。これは、 Pr^{3+} イオンが有する 4f 電子が緩和に大きく寄与していることを示唆している。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の核磁気緩和率の磁場依存性を見てみると、 Pr^{3+} イオンの励起状態が活性な温度領域では、緩和率は磁場に依存していないが、基底状態が支配的な領域で磁場に強く依存していることが分かる。また、転移温度以下では緩和率は急激に減少している。通常、核磁気緩和の原因は磁気的なゆらぎなので、多極子のゆらぎは緩和に寄与しない。励起準位を考慮した緩和率の経験的な式が実験結果を再現することから、高温の緩和率の原因は励起準位が有する磁気的な自由度によるものだということが分かる。しかしながら、低温におけるピークの起源は未解明である。

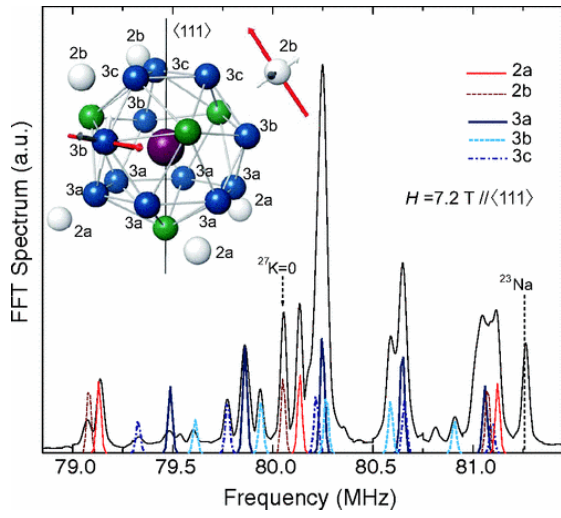


図 33 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の NMR スペクトル

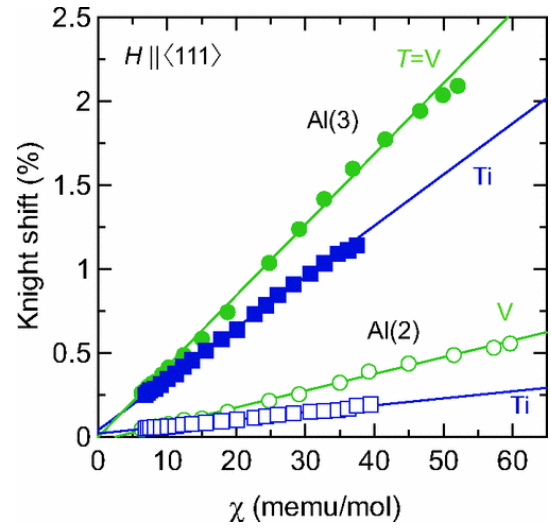


図 34 $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti}, \text{V}$) のナイトシフト

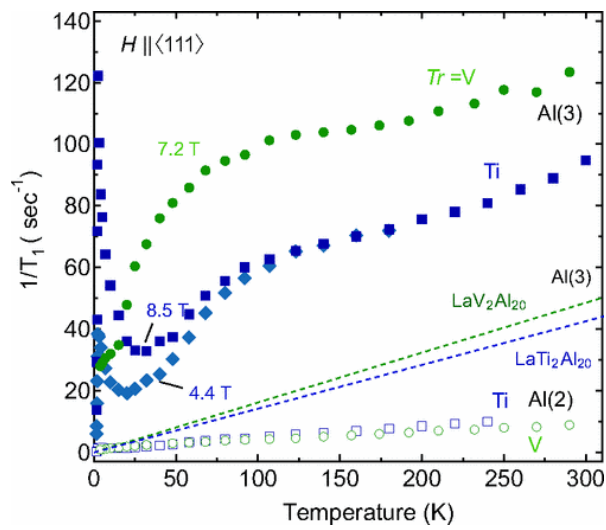


図 35 $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti}, \text{V}$) の核磁気緩和率の温度依存性

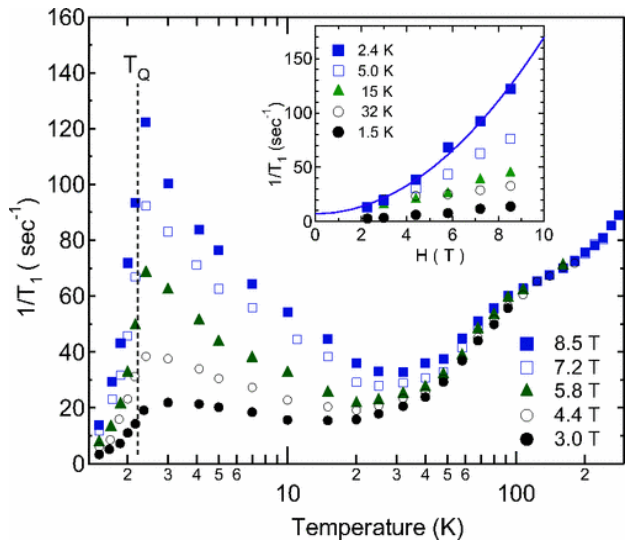


図 36 磁場中の核磁気緩和率の温度依存性

1.5.2. NMR 測定による $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の多極子秩序の解明 [14]

$\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の NMR 測定から多極子秩序の秩序変数を決定した。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の場合、2 K 以下の多極子秩序の形成に伴って電子系の対称性が破れることで共鳴線が変化する。[111]方向に磁場が印加されている場合、Al(3)サイトは、非等価な 3 サイトに分裂することが対称性の議論から分かる。秩序相では、 Pr^{3+} イオンの等方的だった電荷分布が異方的になるので、サイトはさらに分裂する。群論を用いて、各多極子秩序に伴う共鳴線の分裂の様子を考えた場合、 O_{20} 型の強四極子秩序であることが分かった。また、誘起磁気双極子モーメントの発生から考察した場合の共鳴線の分裂も同様である。また、共鳴線の分裂幅の磁場依存性を 0 磁場に外挿すると、分裂幅が有限になることが分かる。それゆえ、0 磁場でも四極子秩序によって共鳴線の分裂が観測可能であることを示唆している。

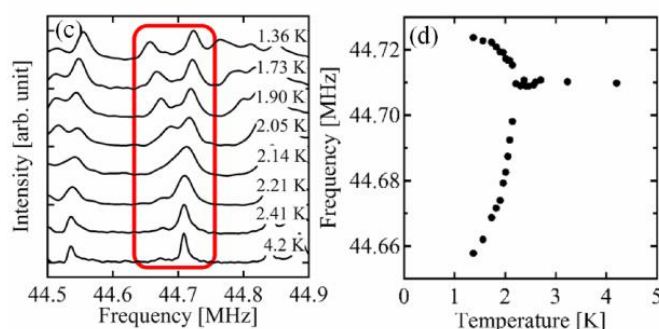


図 37 (左図) 3c サイトのピークの温度依存性 (右図) ピークの分裂幅の温度依存性

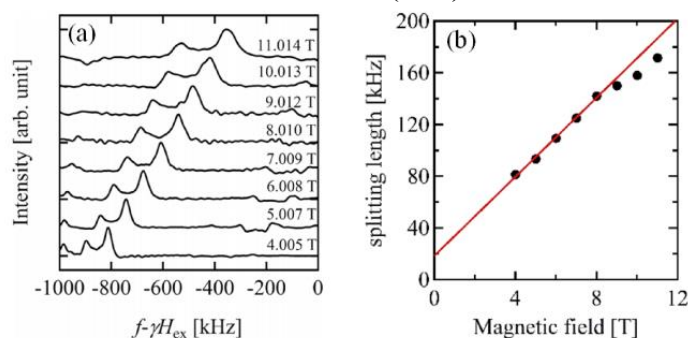


図 38 (左図) $I_z = -3/2 \leftrightarrow -5/2$ のピークの磁場依存性 (右図) 分裂幅の磁場依存性

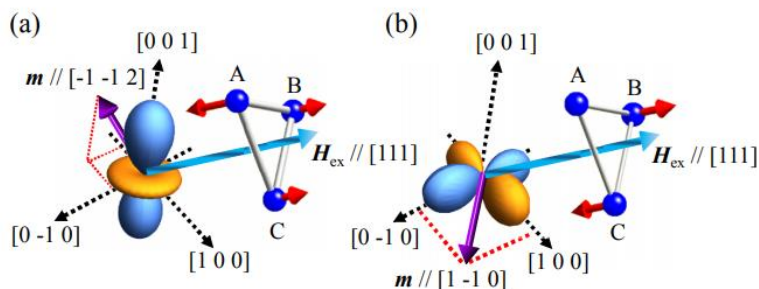


図 39 磁場[111]方向の時の O_{20} と O_{22} 型の四極子による誘起磁気双極子モーメントの方向

1.5.3. PrTi₂Al₂₀ の磁場中多極子秩序状態 [44]

PrTi₂Al₂₀ の磁場中の多極子秩序の状態が NMR 測定によって詳細に調べられている。[111]方向の磁場が印加されている時、3 種類のドメインを持つ O₂₀ 型の多極子秩序がを形成していることが分かった。一方、[001]、[110]方向の磁場中の多極子秩序は、低磁場で磁場誘起相転移が生じていることが分かった。この磁場誘起相転移は、結晶場、Zeeman 相互作用、四極子間相互作用の 3 つの相互作用を考慮したモデルでは説明することが出来ないが、磁場に依存した四極子間相互作用を新しく導入することで説明することが可能になる。低磁場では、磁場に依存した強四極子相互作用が支配的になり、高磁場では Zeeman 相互作用が支配的になることで磁場誘起相転移を理解すること出来る。

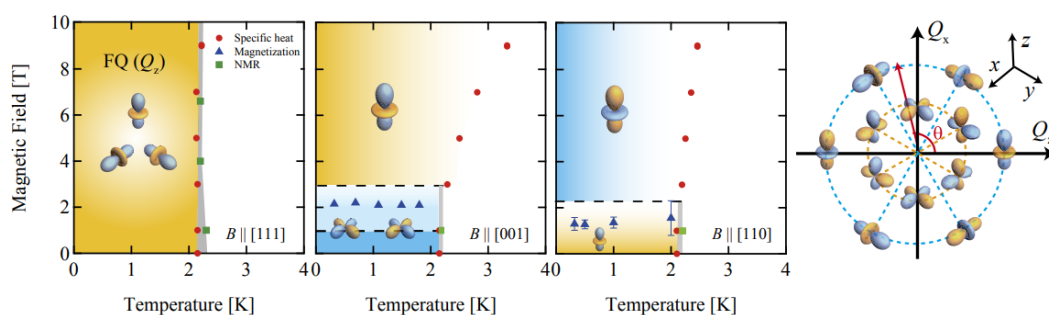


図 40 PrTi₂Al₂₀ の各磁場方向での B-T 相図。磁場[111]方向では磁場誘起相転移は起きないが、[100]と[110]方向では磁場誘起相転移が起こる。

第2章 実験方法

2.1. 核四重極共鳴法(NQR 法) [45]

本研究では核四重極共鳴法(NQR 法)を行った。核磁気共鳴法 (MNR 法) が核スピンの磁気双極子モーメントと外部磁場の相互作用による共鳴現象を用いた測定手法であるのに対して、核四重極共鳴法(NQR 法)は核スピンの四重極モーメントとリガンド核の電場勾配の相互作用による共鳴現象を用いた測定手法である。以上のような原子核を利用したマイクロ測定の利点として、物質中の様々な原子サイトごとに異なった微視的な情報を得ることが可能な点と電磁波が低エネルギーであるため、電子系の状態が変化しない点が挙げられる。

2.1.1. 核四重極相互作用 [45]

原子核は核スピン $I \geq 1$ の場合、電気四重極モーメント eQ を有する。電気四重極モーメントとは、原子核内に存在する陽子の電荷分布が球状からずれた電荷分布である。原子核の四重極モーメントのリガンドイオンの電場が相互作用することで、核準位の縮退が解ける。このとき、縮退が解けたエネルギー準位の差に対応した電磁波を吸収することで共鳴現象が生じる。このとき、NQR 測定は外部磁場によって核のエネルギー縮退を解いているわけではないため、内部磁場の発生に敏感である。

$$H = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ 3I_z^2 - I^2 + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad (44)$$

2.1.2. スピンエコー法 [47]

共鳴のシグナルを観測する際にはスピンエコー法を用いた(図 41)。この方法について以下で説明する。はじめに、核磁気モーメント M_0 が z 方向を向いている状況を考える。これに垂直方向(x 方向)に H_1 のパルス磁場を t_1 時間印加したとする。この t_1 を、磁気回転比 γ_n を用いて、 $\gamma_n H_1 t_1 = \pi/2$ を満たすように設定すると、 M_0 は、 $\pi/2$ 回転して面内に倒れた状態になる。このとき、パルスをかけた時間は 0 とした。その後、 τ 時間経過すると磁気モーメントはそれぞれ違った局所磁場(ΔH)を感じて、 $\gamma_n \Delta H \tau$ だけ xy 面内で回転し、ばらけて行く。ここで今度は π 回転させるようなパルス磁場を x 方向にかけるとそれぞれの磁気モーメントが反転し図のようになる。そしてそれぞれが感じる局所磁場は変わらないとすると、この τ 時間後に $-y$ 方向で再び磁気モーメントが揃うことになる。これがスピンエコーの原理である。実験室系で見ると、共鳴周波数で回転している中でこの現象が生じていることになるので、サンプルに巻いたコイルに誘導起電力が発生する。これを観測することでシグナルを得る。実際には時間的にゆらいでいる局所磁場による全ての磁気モーメントが再収束するわけではなく、 $\pi/2$ パルスと π パルスの間隔 τ を長くすると一般的にシグナルは減衰していく。

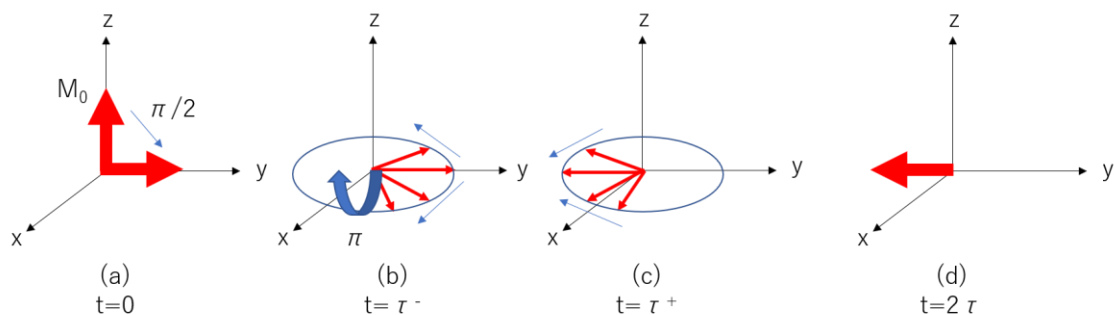


図 41 スピンエコーの概念図

2.1.3. 実験装置のブロックダイアグラム [47]

NQR 装置のブロックダイアグラムを図 42 に示す。まず、computer を使ってパルス系列を指定し、Pulse generator にその系列を命令する。Signal generator では高周波の交流信号を生成することができ、Modulator 内で Pulse generator と Singanl generator のそれぞれの信号を合成することで、高周波の Pulse 信号を生成する。次に、Attenuator で Pulse 信号の大きさを調節して Power amp で増幅する。増幅された Pulse 信号は、Duplexer によって Probe へ通される。Duplexere のこのような働きは、クロスダイオードの性質のために可能となる。Pre Amp によって増幅された NQR 信号は PSD(Phase Sensitive Detector) 内で Signal generator からの参照信号と混合され、両者の差を持つ信号に変換される。この位相敏感検波という。この際、参照信号は互いに 90 度位相が異なる 2 つの信号が生成される。これらの信号は Low pass filter に通されてノイズを除去し、Oscilloscope に取り込まれる。最後に、Oscilloscope 内のデータは Computer に転送され、Computer で解析を行う。

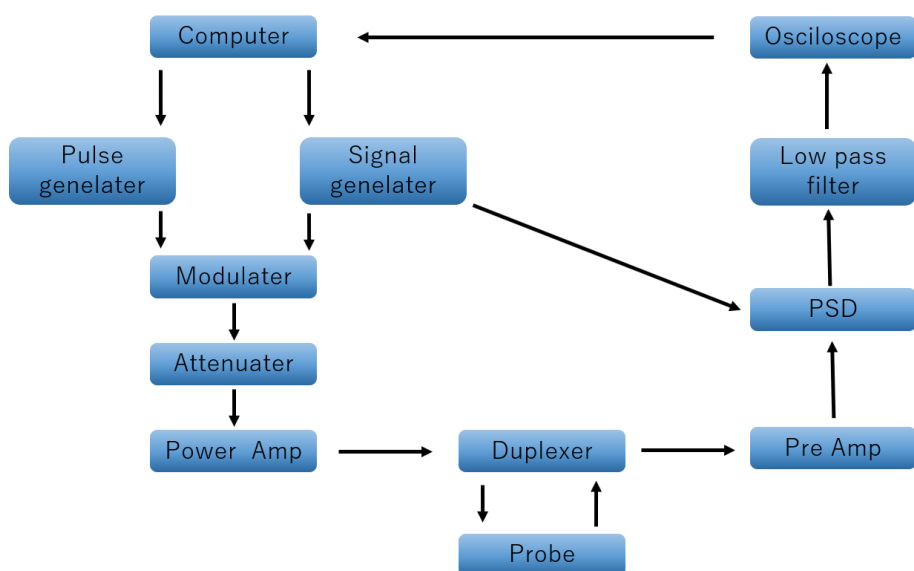


図 42 NQR 装置のブロックダイアグラム

2.2. PrV₂Al₂₀ 単結晶合成 [29]

純良な単結晶を合成することは物性研究に必要不可欠である。特に、PrT₂Al₂₀(T=Ti,V)では Pr イオンの結晶場基底状態が非クラマース縮退をしているため、不純物や乱れなどで縮退が解けてしまうと、純粋な非磁性 Γ_3 二重項の物理を観測することができなくなってしまう。そのため、PrV₂Al₂₀ の純良単結晶の最適な合成条件の探索を行った。

2.2.1. フラックス法

単結晶を合成する方法は様々である。大きく分けて固相成長、液相成長、気相成長の 3 種類の方法がある。固相成長は、焼結法などがあげられる。セラミックなどはこの方法で作られることがほとんどである。液相成長は、一致熔融物質の場合、引き上げ法や FZ 法、不一致熔融物質の場合、フラックス法による合成があげられる。一致熔融とは、液相と固相の組成が同じであることをさす。一致熔融物質は基本的に溶かして、固めれば単相試料を作製することができる。しかし、不一致熔融の場合、作製は難しいため、試行錯誤が必要となる。気相成長は、化学気相輸送法などがあげられる。純良な結晶を作製することが可能だが、サイズは基本的に小さい(1 mm 以下)。今回は、フラックス法で合成を行った。

フラックス法は、簡単に言えば、食塩の単結晶成長と同じである。フラックス(溶媒)となる水に単結晶にしたい食塩を溶かす。食塩は水の温度が高い時は、十分に溶けているが、水の温度を下げると、食塩に対する水の飽和溶解度が減少するため、食塩が析出する。析出する食塩の結晶は、溶解する前よりも大型でおそらく純度も高いものになっている。同様のメカニズムで金属間化合物の単結晶を作製する。この時フラックスは単体金属である。フラックスとして適当である単体金属は、融点が低いことである。特に、フラックス法は石英管封入をして行うことが多いため、石英の軟化点である 1100°C よりも十分に低くなくてはならない。融点が低くても、蒸気圧が高い場合、石英管を破壊する可能性があるため注意が必要である。また、作製したい金属間化合物の構成元素をフラックスとして使用する方法をセルフフラックス法という。セルフフラックス法で合成すると、目的物質に不純物元素が含まれないため純良な結晶が得られる可能性がある。

2.2.2. PrV₂Al₂₀ の単結晶合成方法

PrV₂Al₂₀ の単結晶は Al のセルフフラックス法で合成を行った。はじめに仕込み組成量の原材料を秤量する。原材料を 2 ml のアルミナ管に入れる。この後、アルミナ管のまま焼成する場合と、アルミナ管をタンタル管に入れて封入してから焼成する場合がある。原材料を入れたアルミナ管 or タンタル管を炉内にセットして、図 44 の温度シーケンスによって焼成することで目的物質の単結晶を得ることが出来る。基本的に PrV₂Al₂₀ の合成は中辻研・酒井さんが自作した真空縦型炉を使用した(図 43)。この炉は、真空状態にすることが可能なため、石英管封入をする必要がないため、また、石英の軟化点以上の温度でも合成を行うことが可能である。過去最高の RRR の単結晶が見つかったバッチの合成条件は

アルゴン雰囲気下、1300℃で合成が行われている。合成終了後、フラックスと目的物質の分離は、遠心分離機を用いて行った。フラックスである Al の融点温度(750℃)まで熱して、Al が液体になった状態で遠心分離を行うことで、目的物質とフラックスを分離することが出来る。



図 43 合成に使用した縦型真空炉

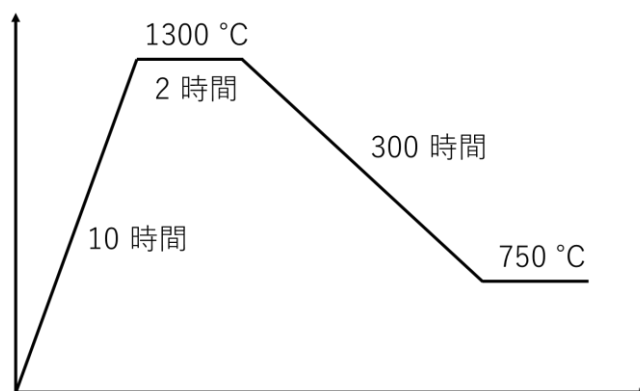


図 44 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の温度シーケンス

2.2.3. $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ 単結晶合成の歴史

$\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の純良単結晶を合成することは困難である。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の過去最高の RRR が 300 であるのに対して、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の過去最高の RRR は 19 である。RRR~19 程度の結晶は今まで数ピースしかできていない。また、RRR~10 を超える単結晶を合成することも難しい。RRR~19 の単結晶は、2013 年 11 月に中辻研の辻本さんによって合成されたバッチ（バッチ名：T111）から見つかった。このバッチは T111 以前に合成されたバッチの中で最も良いバッチである酒井さんの A173（2011 年 9 月）の合成条件を参考にして合成されたものである。T111 はベストバッチであった A173 から 2 年以上経過して同様の合成条件で合成されたバッチである。その後すぐに同様の条件で T120 が合成された。T120 から RRR~17 程度の結晶が発見されているため、T111 の合成条件を再現していることが分かる。その後に同様の合成条件で合成が行われたバッチが 2016 年 5 月に合成された TN03V である。このバッチからは RRR~11 の単結晶が発見されている。RRR が 10 を超える単結晶が見つかったバッチは、A173,T111,T120,TN03V の 4 つしか存在しない。

2.3. 試料評価方法

2.3.1. 単結晶 X 線回折(XRD) [48]

リガクの単結晶自動 X 線構造解析装置 R-AXIS RAPID II を用いてラウエ法よりも簡単に結晶方位の測定を行った。 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の As-grown 単結晶は立方晶を反映したピラミッド状の形をしている。過去の構造解析の結果から、ピラミッドの面が(111)面、辺が[110]方向であることが分かっている。そのため、基本的には単結晶 XRD を用いて方位の確認をする必要はないが、過去に研磨されたサンプルはどの方位に研磨されたか分からないため測定を行った。

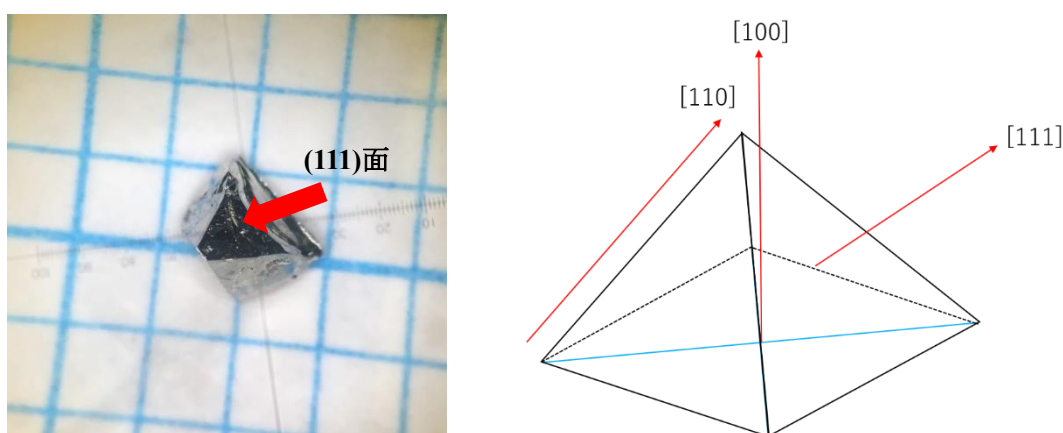


図 45 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ 単結晶と結晶方位

2.3.2. 電気抵抗測定 [50]

合成した単結晶のクオリティの評価を行うために抵抗測定を行って残留抵抗比(Residual Resistance Ratio:RRR)を求めた。 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の場合の RRR の定義は、 $\text{RRR}=\rho(300\text{ K})/\rho(0.3\text{ K})$ である。この物質は 0.6 K 付近で秩序に伴って抵抗率が急激に減少するので、RRR の定義を 0.3 K にする必要がある。

測定方法はロックインアンプを用いた交流電流による四端子法である。四端子法は、電流端子と電圧端子が分離しているため、電圧端子の 2 点間の電位差を測定すれば、リード線や電極などの余分な抵抗値を含まない測定試料の抵抗値のみを測定することが可能になる。また、電流ラインに対して、 $3.9\text{ K}\Omega$ 程度の抵抗を入れて測定を行った。基本的に抵抗測定を行うときの回路に存在する合計の抵抗は、 $3.9\text{ K}\Omega$ 抵抗と測定試料の抵抗である。測定サンプルの抵抗は数 $\text{m}\Omega$ 程度であるので、 $3.9\text{ K}\Omega$ 抵抗に比べて非常に小さいため、サンプル抵抗を無視することができる。回路に存在する抵抗を $3.9\text{ K}\Omega$ のみと考え、電流を電圧によってコントロールすることで、電流値が温度変化することを防ぐ。

測定試料は、シグナルを大きくするために可能な限り長辺が長くなるような長形状に紙やすり(#2000 と #4000) で研磨して成型した。成型した試料にスポットウェルディング法で端子として $15\mu\text{m}$ の金線を付けた(図 46)。端子付けした試料は、たばこ紙を付けた銅板の上に設置して、ワニスで固定した。その後、試料を測定パックに設置した。測定パック上に固定した試料に付いた金線と測定パック

の銅線のための電気的接触は銀ペーストで繋げた。

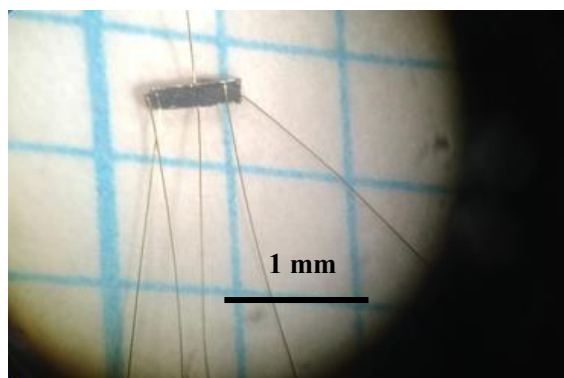


図 46 端子付けを行った測定試料。中央の端子はホール抵抗測定用の端子である。

今回に測定では主に Heliox VL を使用した(図 47)。Heliox VL は、ヘリウム 3 を液化するための 1K ポットがプローブに装着してあるため、クライオスタット自体はヘリウム 3 液化温度である必要がない。Heliox VL を冷却するために使用したクライオスタットは、9 T マグネット(液体ヘリウムを使用した VTI)とヘリウム容器(250 L)である(図 48)。Heliox がヘリウム 3 温度になるプロセスは以下の手順である。

1. IVC(Inner vacume can)をターボポンプで真空引きをする。0.6 [Pa]程度の真空度になったら、exchange gas としてヘリウムを IVC にインサートする。
2. Heliox をクライオスタットにインサートすることで、ヘリウム 4 温度 (4.2 K) まで冷却される。
3. プローブに搭載されているソーブポンプによって自動的に exchange gas が引かれる。
4. 1Kpot を真空引きすることで、ヘリウム 4 が減圧されて 1 Kpot が 1 K 付近の温度まで冷却される。
5. 1Kpot が十分に冷えると、ヘリウム 3 のソーブポンプが自動で作動することで、1Kpot によって液化されたヘリウム 3 が ^3He pot (図 47) にインサートされる。

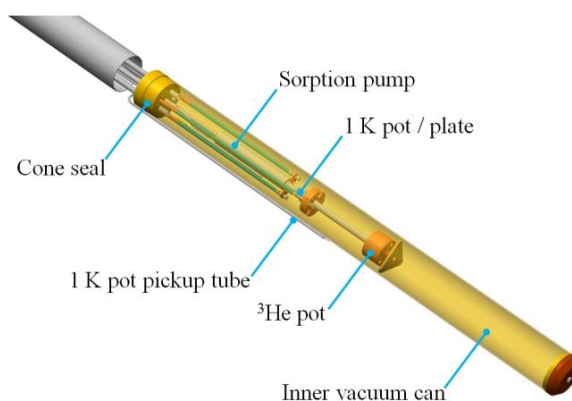


図 47 Heliox VL の概念図。

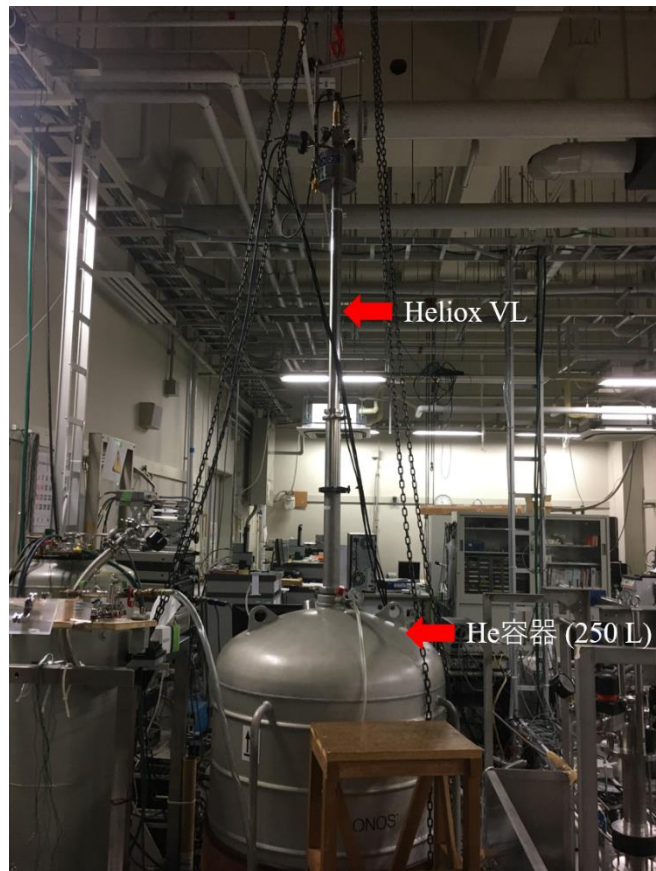


図 48 Dipping 測定時の様子

第3章 実験結果と考察

3.1. 核四重極共鳴法(NQR 法)

3.1.1. $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の測定結果

$\text{Al}(3)$ サイトの $I_z=\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ に対応する共鳴線の温度依存性を示す。転移温度である 2 K 以上と転移温度以下では共鳴線の形状が非対称的に変化していることが分かる。また、共鳴線のフィッティングを行うと、転移温度以上では 1 ピークで良くフィッティングできるのに対して、転移温度以下では、2 ピークで良くフィッティングができる。共鳴線のフィッティングから、転移温度以下で共鳴線が、強度比 1 : 2 の 2 つのピークに分裂していることが分かった。転移温度以下で生じた共鳴線の分裂の起源は、多極子秩序に伴う電荷・磁化分布の変化によるものだと考えることが出来る。多極子秩序の秩序変数によって Pr^{3+} イオンの電荷分布・磁化分布の変化は異なるので、共鳴線の分裂の様子も変化する。非磁性 Γ_3 二重項で生じる可能性がある秩序状態は、 O_{20} 、 O_{22} 型の四極子秩序と T_{xyz} の磁気八極子秩序と、強制的・反強制的秩序の組み合わせから考えられる 6 つのパターンであるが、比熱測定からすでに強制的秩序であることが分かっているため、強制的秩序の場合のみを考える。

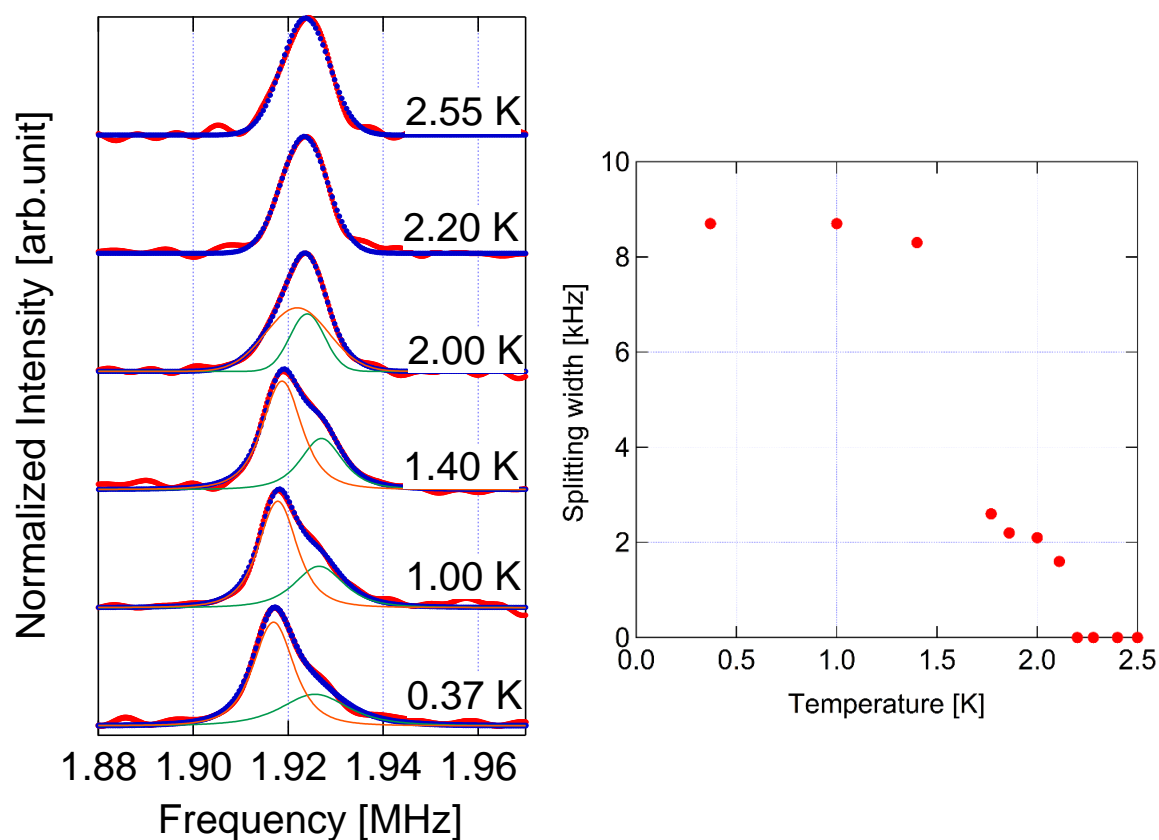


図 49 $\text{Al}(3)$ サイトの $I_z=\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ のピークの温度依存性と分裂幅の温度依存性

赤が実験データで、青がフィッティングの結果である。

無秩序相では、[111]方向の3重回転対称性と、(110)面の鏡映面が存在している。秩序化することで、無秩序相では守られていた対称性が破れることで、観測できる共鳴線が変化する。

・ O_{20} 型の強四極子秩序の場合

O_{20} 型の四極子秩序が生じることによって、[111]方向に存在する3重回転対称性は破れるが、(110)面に存在している鏡映面は保存される。そのため、Al(3)サイトは2つの非等価なサイトに分裂して、2つの共鳴線に分裂することが分かる。このときの、分裂した共鳴線の強度比は、基本的にAlサイトの数に比例するため、1:2 となることが予想される。

・ O_{22} 型の強四極子秩序の場合

O_{22} 型の四極子秩序が生じることによって、[111]方向に存在する3重回転対称性は破れる。さらに、(110)面に存在している鏡映面も破れる。そのため、Al(3)サイトは3つの非等価なサイトに分裂して、3つの共鳴線に分裂することが分かる。分裂した共鳴線の強度比はすべて同じである。

・ T_{xyz} 型の強八極子秩序の場合

磁気八極子によってサイトの分裂による共鳴線の変化は起きないが、超微細磁場によって核の2重縮退が解けることでピークが分裂する。秩序相では共鳴線が2つに分裂し、強度比は同じである。

以上の考察と実験結果が一致するのは、 O_{20} 型の強四極子秩序である。この結果は、有限磁場で行った他の測定結果と一致している。今回の研究では、磁場によって誘起される磁気双極子モーメントが発生する超微細磁場を検出したのではなく、多極子秩序に伴う Pr^{3+} イオンの電荷分布の変化による共鳴線の分裂によって秩序変数を決定した。

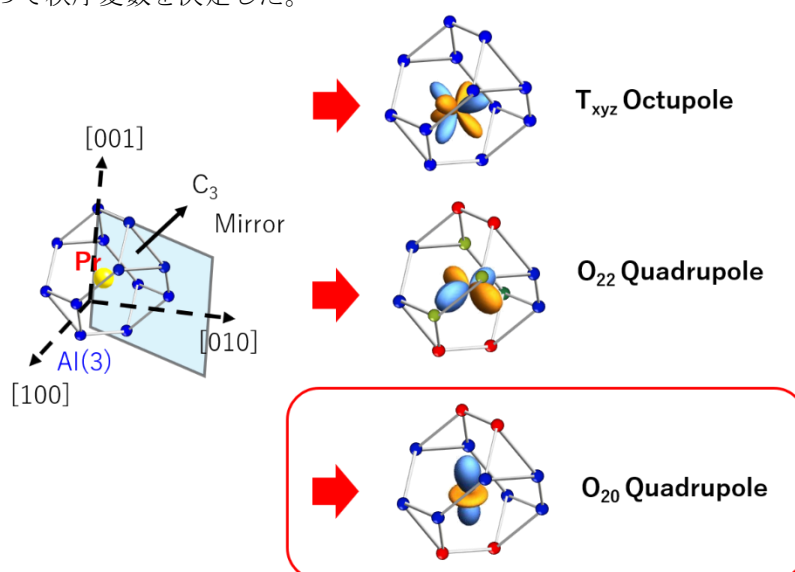


図 50 多極子秩序状態の Al(3)サイトの分裂の様子

3.1.2. PrV₂Al₂₀ の測定結果

はじめに、磁気八極子に伴った超微細磁場の方向について結晶構造の局所対称性を用いて考察する。磁気八極子演算子と核スピン演算子は時間反転において同様に変換さえるため、直接結合することが可能である。それゆえ、磁気八極子は核スピンと相互作用することで、あたかも核スピンに対して超微細磁場を発生させることが可能となる。

$$H_{hf} = -\gamma h(\alpha_1 I_a + \alpha_2 I_b + \alpha_3 I_c) T_{abc} \quad (45)$$

磁気八極子による超微細磁場が発生した場合、ハミルトニアン の計算から核スピンの各準位での二重縮退は解けるため、共鳴線は分裂することになる。転移温度以下で共鳴線の分裂を観測することができれば、磁気八極子の存在を証明することが可能となる。

次に Al(2) サイトにおける磁気八極子の超微細磁場の方向を考える。Al(2) サイトでは、(1-10) 面と(110) 面に鏡映面が存在している。(1-10) の鏡映面に対して核スピン演算子と磁気八極子演算子は以下のように変化をうける。

$$I_a \rightarrow -I_b \quad I_b \rightarrow -I_a \quad I_c \rightarrow -I_c \quad T_{abc} \rightarrow -T_{abc} \quad (46)$$

鏡映操作後のハミルトニアンは以下のようにになる。

$$\mathcal{H}_{hf} = (\alpha_2 I_a + \alpha_1 I_b + \alpha_3 I_c) T_{abc} \quad (47)$$

鏡映操作後と前でハミルトニアンは変化してはいけない。

$$(\alpha_2 I_a + \alpha_1 I_b + \alpha_3 I_c) T_{abc} = (\alpha_2 I_a + \alpha_1 I_b + \alpha_3 I_c) T_{abc} \quad (48)$$

ゆえに、 $\alpha_1 = \alpha_2$ となる。

(110) 面も同様の考え方を適応すると、 $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ となる。それゆえ、Al(2) サイトにおける磁気八極子の内部磁場の方向は c 軸方向のみとなる。

$$H_{hf} = -\gamma h(\alpha_3 I_c) T_{abc} \quad (49)$$

Al(3) サイトも同様に考えると、Al(3) サイトにおける磁気八極子の超微細磁場の方向は鏡映面内のいずれかの方向となる。PrV₂Al₂₀ の両サイトは磁気八極子による超微細磁場の影響を受けるので、磁気八極子の発生を検出するのに適している。

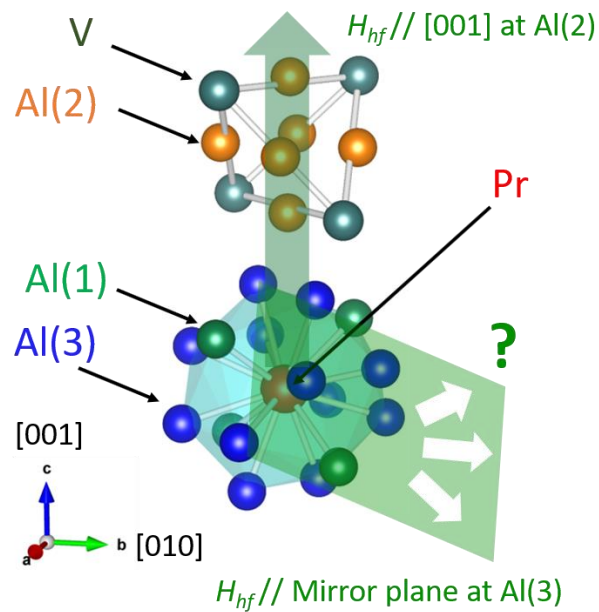


図 51 各サイトにおける磁気八極子による超微細磁場の方向

Al(2)サイトの測定結果

Al(2)サイトの両遷移の共鳴線の温度依存性を示す。 $I_z = \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ の遷移の共鳴周波数は 3.72 MHz 程度で、 $I_z = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ の遷移の共鳴周波数は 1.95 MHz 程度である。また、共鳴線をフィッティングすることで両遷移の共鳴周波数および線幅の温度依存性を調べた。共鳴周波数および線幅に測定精度に範囲内で温度変化を検出することが出来なかった。原因として、Al(2)サイトは Pr^{3+} イオンの周辺の籠を形成している Al(3)サイトと比較して遠い位置に存在するため磁気八極子による超微細磁場の影響を受けづらいからであると考えられる。また、NMR 測定から得られた超微細結合定数を見ても、Al(2)サイトの超微細結合定数は Al(3)サイトの超微細結合定数と比較して小さい。

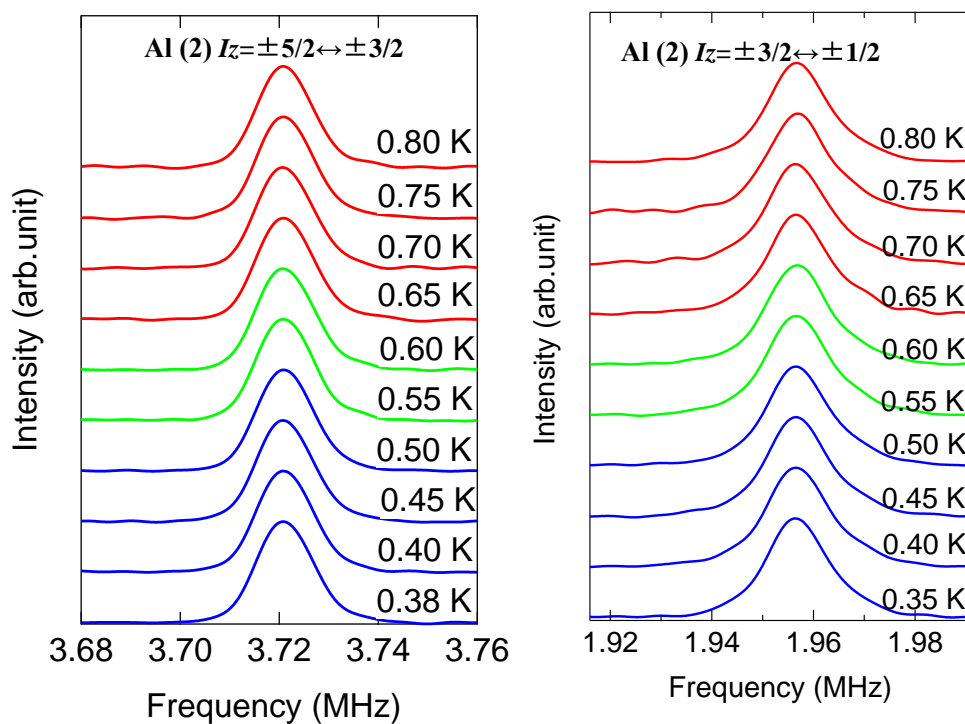


図 52 共鳴線の温度依存性

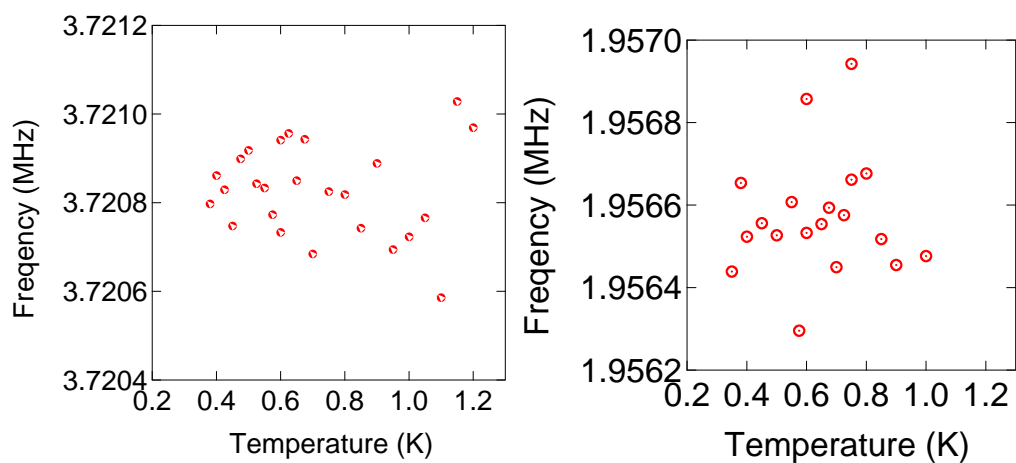


図 53 共鳴周波数の温度依存性

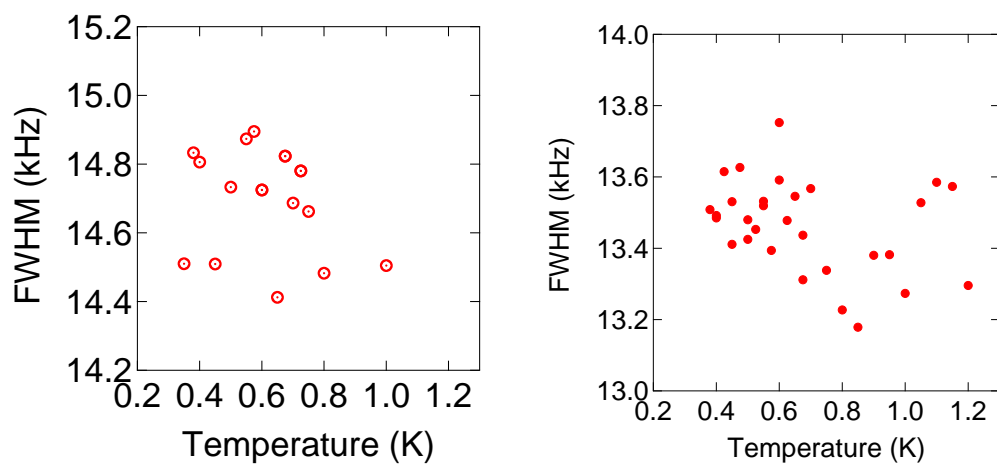


図 54 線幅の温度依存性

・Al(3)サイト

Al(3)サイトの $I_z = \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ の共鳴線の温度依存性を示す。共鳴周波数は温度依存を示さなかったが、線幅は 1K 以下で徐々に増加する振る舞いを観測することができた。以上のような振る舞いは、磁気八極子による超微細磁場による共鳴線の分裂を観測している可能性がある。しかし、今回の測定では測定装置の都合上、より強く超微細磁場の影響を受けるとされる低周波側の共鳴線を測定できていないため、上記の振る舞いの起源は未解明である。初期の予想と異なる振る舞いが観測された理由として、1) 測定試料のクオリティが悪い。2) 低温の秩序相の正体が磁気八極子ではない。3) 磁気八極子によって発生する超微細磁場が小さくて、測定精度の範囲内で共鳴線の分裂が検出することができない、などが考えられる。現在、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の秩序変数は実験的には未解明のままである。

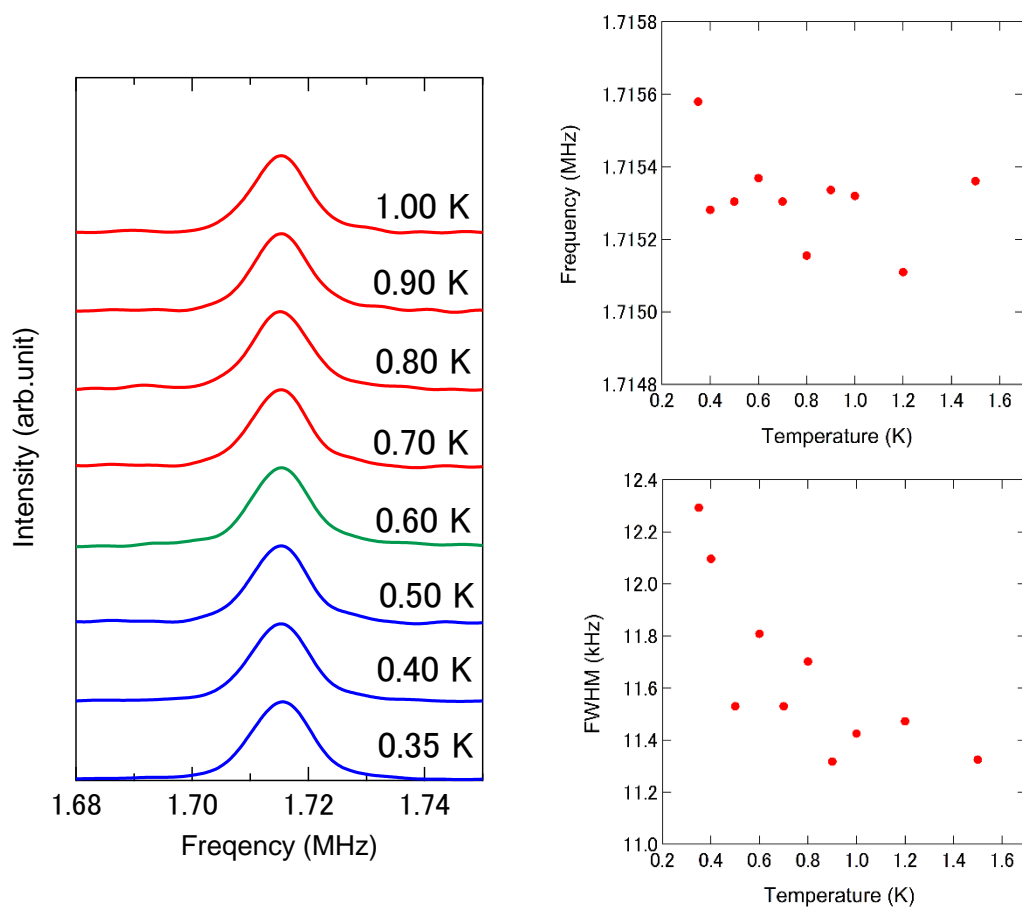


図 55 (左図)共鳴線の温度依存性 (右上図)共鳴周波数の温度依存性 (右下図)線幅の温度依存性

核磁気緩和率

1 K 以下の温度領域において、Al(3)サイトの $I_z=\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ と Al(2)サイトの $I_z=\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ の核磁気緩和率の測定を行った。両サイトの緩和率は 1 K 以下で徐々に減少している。この振る舞いの原因は、Pr の増強された核磁気モーメントによるゆらぎを反映したものだと考えられる。f 電子を含む化合物においては電子系と核スピン系が相互作用することによって、核磁気モーメントが増強される。そのため、核の影響を考慮しなくてもよい温度領域でも、核磁性の影響が顕著に表れる。実際、 μ SR 測定によって Pr 核による緩和が確認されている[51]。このとき、磁場が印加されると核スピンゆらぎは急激に抑制されることが分かっている。そのため、今回の NQR 測定の緩和率は、NMR 測定の緩和率の結果と比較すると、緩和率が数十倍程度大きい。また、両サイトで緩和率の絶対値が異なっている。これは、超微細結合定数の違いが原因であると考えられる。転移温度近傍では異常は観測されなかった。

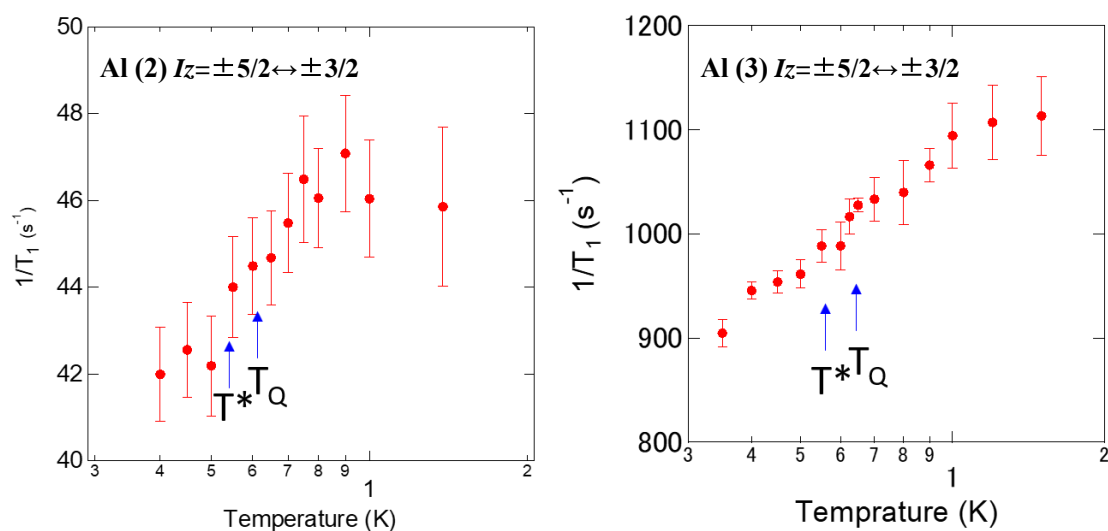


図 56 Al(2)サイトと Al(3)サイトの核磁気緩和率の温度依存性

3.2. 単結晶合成と評価

今回の研究で合成したバッチの合成条件の詳細は付録に記載した。今回、新しく行った主な試みとして、

- ・ Pr と V をあらかじめ、アークメルト炉で溶かして混合したものを使用する
- ・ Al とるつぼの反応を防ぐため、BN るつぼを使用する
- ・ 従来の合成方法の冷却速度より遅い速度で冷却する
- ・ 新しい購入した原材料を使用する

などが挙げられる。

フラックスと $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ 単結晶を分離した後の様子を図 57 に示す。ピラミッド状の単結晶が合成できていることが分かる。得られた単結晶を研磨し、成型して電気抵抗測定を行って、RRR を求めた。 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の電気抵抗の温度依存性の典型例は図 18 にすでに示した。今回、測定した試料は図 18 と同様の振る舞いを再現している。転移温度以下の振る舞いは RRR に大きく依存性していることが図 54 から分かる。各バッチの RRR の分布を示す。



図 57 フラックス除去後のるつぼの様子。
ピラミッド状の結晶が $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$

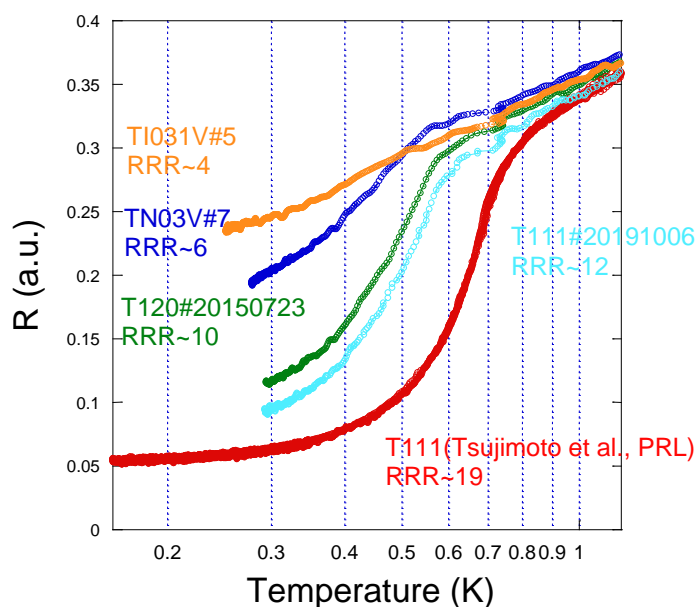


図 58 転移温度以下での抵抗率の RRR 依存性

・ 2018 年以降に合成されたバッチの RRR の分布

2018 年以降に合成されたバッチである TI013 と 026,027,028,029,031,032,033,036 から単結晶を選んで、抵抗測定を行い、RRR を求めた。合成条件は若干の違いはあるが基本的に最高の RRR の単結晶が得られたバッチである T111 と同様である。RRR の分布を見ると、多くの結晶は RRR が 3 か 4 であり、RRR~5 以上の単結晶は見つからなかった。RRR~5 以上の単結晶が得られなかった原因は未解明である。純良な単結晶が合成できた時の電気炉や原材料の状況から大きく変化してしまった可能性がある。以上のように 2018 年以降に合成されたバッチから RRR~5 以上の単結晶は見つからなかったが、1 バッチあたりの測定試料数が少ないため高 RRR の単結晶が見つからなかった可能性がある。そのため、1 バッチから RRR~10 の単結晶が見つかる確率を知るため、すでに RRR~10 以上の単結晶が見つかったバッチの RRR の分布を調べた。調べたバッチは、RRR~10 を超える結晶がすでに見つかった T111、T120、TN03V である。

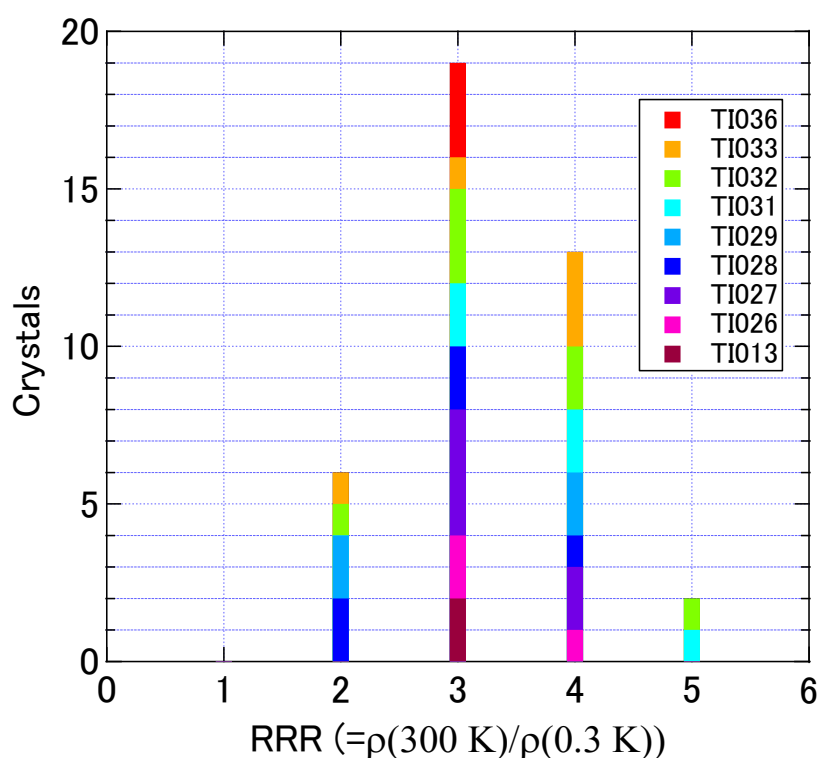


図 59 2018 年以降に合成されたバッチの RRR の分布

・ TN03V の RRR の分布

TN03V は 2016 年に合成されたバッチで、すでに RRR~11 の単結晶が見つっている。RRR の分布を調べるために、TN03V から単結晶を 50 個程度ピックアップした。現状は 25 個の試料の電気抵抗測定が完了している。TN03V の RRR の分布を図 60 に示す。2018 年以降に合成されたバッチよりも RRR が高い単結晶が存在するが、大部分は RRR~5 以下の単結晶であることが分かる。割合は、RRR~5 以上の単結晶が 36%、RRR~10 以上の単結晶が 4%であった。このように、RRR~11 が見つかったクオリティが良いバッチでさえ RRR~10 以上の単結晶が見つかる確率は小さいことが分かった。また、1 バッチあたり 20 個程度の試料を測定しなければバッチのクオリティを判断できないことが分かった。

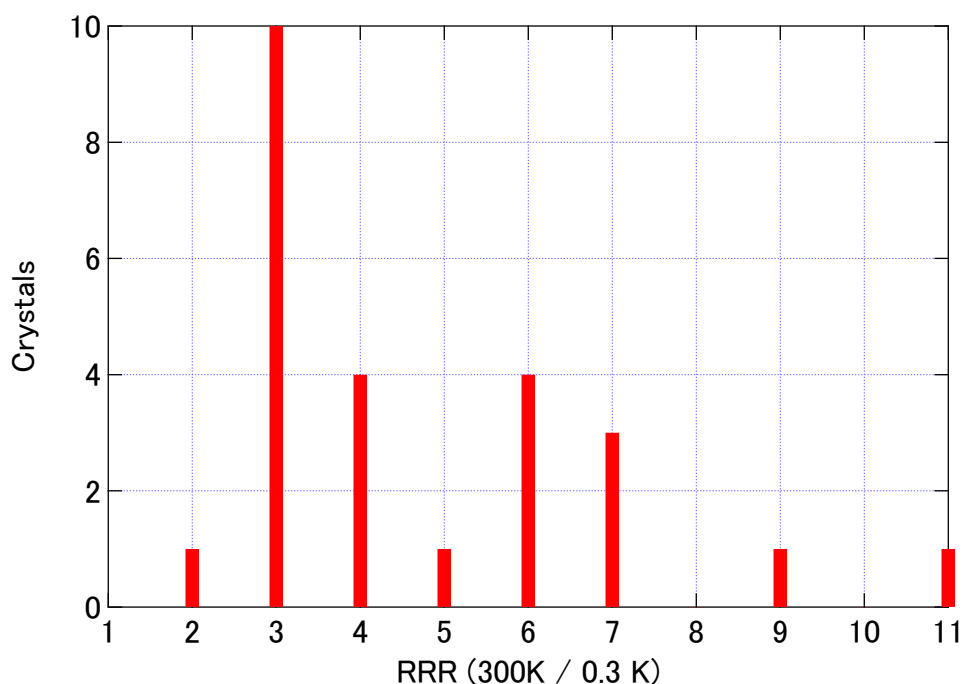


図 60 TN03V の RRR の分布

・ T111 と T120 の RRR の分布

T111 と T120 は 2013 年に合成されたバッチで、すでに RRR~15 以上の単結晶が見つっている。特に、T111 からは現状の最高の RRR である 19 の単結晶が見つっている。T111 と T120 の RRR の分布を図に示す。RRR の分布は、RRR~5 以上の単結晶が 33%、RRR~10 以上の単結晶が 13%であった。やはり、RRR~10 以上の単結晶が得られる割合は 10%程度である。

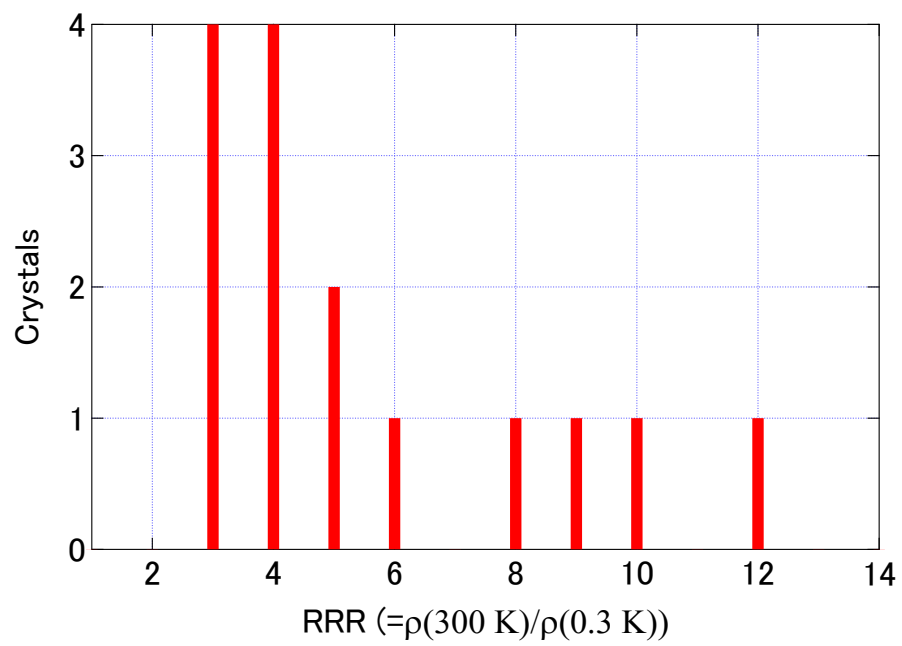


図 61 T111 と T120 の RRR の分布

第4章 まとめ

今回の研究では、非磁性 Γ_3 二重項を結晶場基底状態に有する籠状化合物 $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti}, \text{V}$) の NQR 測定と単結晶の純良化を試みた。本研究の結果を以下にまとめる。

NQR 測定

NQR 測定によって Pr^{3+} イオンの周辺に存在している籠を形成している Al サイトをプローブとして使用し、秩序の形成に伴う共鳴線の変化の検出を試みた。

$\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ では O_{20} 型の強四極子秩序に伴う電場勾配の変化を検出することができた。この結果は、0 磁場で多極子秩序を観測した初めての例である。

$\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ では、共鳴周波数は温度依存した振る舞いは観測されなかったが、線幅は 1 K 以下で徐々に増加する振る舞いを観測することができた。以上の振る舞いは、磁気八極子による超微細磁場によるスペクトルの分裂を観測している可能性がある。

単結晶合成と評価

$\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の単結晶の純良化を試みた。結果は、2018 年以降に合成されたバッチから RRR~5 を超える単結晶は現状見つからなかった。RRR~10 を超えるバッチが見つかった過去のバッチの RRR の分布を調べてみると、RRR~5 を超える単結晶である可能性は 40% 程度であることが分かった。また、RRR~10 以上の単結晶が得られる割合は 10% 以下であることが分かった。そのため、少なくとも 1 バッチあたり 10 個以上の単結晶を測定しないといけないことが分かった。最近、合成されたバッチから RRR~5 以上の単結晶が見つからない理由は単純に 1 バッチあたりの測定数が少ない可能性がある。しかしながら、現状の合成方法では、比較的良いバッチでさえ RRR の平均値が低いため、合成方法をさらに最適化する必要がある。

謝辞

本研究を進めるにあたって様々な方にお世話になりました。その中でも特別にお世話になった方に謝辞を述べたいと思います。

指導教官である瀧川先生には、NMR/NQR 測定について何も知らない私を研究室に受け入れてくださり、テーマの設定から研究の方向付け、実験の考え方などを含め、一流の研究者として様々な場面で辛抱強く、大変教育的に接して頂きました。

ポスドクの武田さんには、様々な場面でアドバイスをいただきました。常に身近なところで指導をして頂きました。本当にありがとうございました。

秘書の川合さんには日々のサポートをしていただき、非常にお世話になりました。また、精神的に助かる場面も多かったです。

中辻先生には、中辻研のミーティングを通じて、様々なアドバイスをいただきました。

中辻研の助教の酒井さんには、 $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}(T=\text{Ti}, \text{V})$ の合成方法や低温測定技術について教えていただきました。また、質問や相談に答えていただき、本当に感謝しています。

様々な人の助けがあったからこそやっていけた 2 年間だと思います。皆様本当にありがとうございました。博士課程ではよりいっそう励んでいきたいと思っています。

参考文献

- [1] T. Onimaru *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **94**, 197201 (2005).
- [2] M. Kohgi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 1002 (2003).
- [3] H. Ikeda *et al.*, Nature Phys. **8**, 528 (2012).
- [4] J. M. Effantin *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **47**, 145 (1985).
- [5] 固体物理 重い電子系の物理の最近の発展 **47**, 561 (2012).
- [6] T. Onimaru and H. Kusunose, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 082002 (2016).
- [7] K. Iwasa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 043707 (2013).
- [8] T. J. Sato *et al.*, Phys. Rev. B. **86**, 184419 (2012).
- [9] Y. Machida *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **592**, 012025 (2015).
- [10] A. Sakai and S. Nakatsuji, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 063701 (2011).
- [11] Y. Tokunaga *et al.*, Phys. Rev. B. **88**, 085124 (2013).
- [12] T. U. Ito *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 113703 (2011).
- [13] M. Koseki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, SA049 (2011).
- [14] T. Taniguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 113703 (2016).
- [15] M. Tsujimoto *et al.*, Rhys. Rev. Lett. **113**, 267001 (2014).
- [16] F. Freyenet *et al.*, Phys. Rev. B. **97**, 115111 (2018).
- [17] 佐藤 憲昭, 三宅 和正 磁性と超伝導の物理—重い電子系の理解のために—名古屋大学出版会 (2013).
- [18] 上田 和夫, 大貫 惇睦 重い電子系の物理 裳華房 (1998).
- [19] 芳田 奎, 近藤効果とはなにか 丸善 (1990).
- [20] J.P. Franck *et al.*, Proc. R. Soc. Lond. A 263(1315), 494–507 (1961).
- [21] 楠瀬博明, スピンと軌道の電子論 講談社 (2019).
- [22] 楠瀬博明, 多極子入門 重い電子系若手秋の学校 講義ノート(2012).
- [23] 柳有起, 実験家向けの多極子入門 物性研究 (2016).
- [24] F. J. Ohkawa J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 3897 (1983).
- [25] F. J. Ohkawa J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 3909 (1985).
- [26] P. Nozieres and A. Blandin, J. Phys. (Paris) **41**, 193 (1980).
- [27] D. L. Cox, Rhys. Rev. Lett. **59**, 1240 (1987).
- [28] M. T. Hutchings, Solid State Phys., Academic Press, **16**, 227 (1964).
- [29] 酒井明人, 博士論文 東京大学大学院, (2014).
- [30] 椎名亮輔, 固体物理, **43**, 249 (2008).
- [31] D. E. MacLaughlin *et al.*, Phys. Rev. B **61**, 555 (2000).
- [32] O. Suzuki *et al.*, Physica B, **359**, 926 (2005).
- [33] A. Yatskar *et al.*, Phys. Rev. Lett **77**, 3637 (1996).
- [34] Y. Isikawa *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **200**, 012069 (2010).

- [35] H. S Suzuki *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **150**, 04219 (2009).
- [36] K. Araki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 023710 (2012).
- [37] P. Morin *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **30**, 257 (1982).
- [38] A. Sakai *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 083702 (2012).
- [39] K. Matsubayashi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 187004 (2012).
- [40] M. Fu *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 013704 (2020).
- [41] Y. Shimura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 043705 (2013).
- [42] Y. Shimura *et al.*, Phys. Rev. B. **91**, 241102 (2015).
- [43] Y. Shimura *et al.*, Phys. Rev. Lett. **122**, 256601 (2019).
- [44] T. Taniguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 084707 (2019).
- [45] 朝山 邦輔, 遍歴電子系の核磁気共鳴—金属磁性と超伝導 裳華房 (2002).
- [46] C. P. Slichter., 磁気共鳴の原理 岩波書店 (1966).
- [47] 谷口貴紀, 博士論文 東京大学大学院, (2018).
- [48] 今野豊彦, 物質からの回折と結像 共立出版 (2003).
- [49] 辻本真規, 博士論文 東京大学大学院 (2017).
- [50] T. U. Ito *et al.*, Phys. Rev. B. **92**, 125151 (2015).

付録

$\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti}, \text{V}$) の合成条件

$\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ ($T=\text{Ti}, \text{V}$) 単結晶合成条件を以下の表にまとめた。温度シーケンスは最高温度以外の設定温度は同じである。

バッチ名	T	Pr 組成	T 組成	Al 組成	Pr と V の混合	るつぼ	Ta 管 封入	最高温度 [°C]
1	Ti	1	2	45	×	アルミナ	○	1150
2	Ti	1	2	45	×	アルミナ	○	1150
3	Ti	1	2	45	×	アルミナ	○	1150
4	V	1	2	35	○	アルミナ	○	1300
5	V	1	2	20	○	アルミナ	×	1300
6	V	1	2	30	○	アルミナ	×	1300
7	V	1	2	40	○	アルミナ	×	1300
8	Ti	1	2	45	○	アルミナ	○	1150
9	Ti	1	2	45	○	アルミナ	○	1150
10	Ti	1	2	45	○	アルミナ	○	1150
11	Ti	1	2	45	○	アルミナ	○	1150
12	V	1	2	40	○	アルミナ	○	1300
13	V	1	2	40	○	アルミナ	○	1300
14	V	2	2	45	○	アルミナ	×	1300
15	V	2	2	45	×	BN	×	1300
16	V	3	2	45	×	BN	×	1300
17	V	2	2	45	○	アルミナ	×	1300
18	V	2	2	45	○	BN	×	1300
19	V	3	2	45	○	BN	×	1300
20	V	2	2	45	×	アルミナ	×	1250
21	V	2	2	45	×	アルミナ	×	1250
22	V	2	2	45	×	アルミナ	×	1250
23	V	2	2	45	×	アルミナ	×	1250
24	V	2	2	45	×	アルミナ	×	1250
25	V	2	2	45	×	アルミナ	×	1250
26	V	2	2	45	×	アルミナ	×	1250

27	V	2	2	45	×	アルミナ	×	1250
28	V	2	2	45	×	アルミナ	×	1250
29	V	2	2	45	×	アルミナ	×	1170
30	V	1	2	20	×	×	×	モノアーク
31	V	2	2	45	×	アルミナ	×	1150
32	V	2	2	45	×	アルミナ	×	1220
33	V	2	2	45	×	アルミナ	×	1220
34	V	2.5	2	45	×	アルミナ	×	1220
35	V	2.5	2	45	×	アルミナ	×	1220
36	V	2	2	45	×	アルミナ	×	1220
37	V	2	2	45	×	アルミナ	○	1275
38	V	2	2	45	×	アルミナ	○	1275
39	V	1	4	90	×	アルミナ	○	1275
40	V	1	4	90	×	アルミナ	○	1275
41	V	1	4	90	×	アルミナ	○	1150
42	V	1	4	90	×	アルミナ	○	1150
43	V	1	4	45	×	アルミナ	○	1150
44	V	1	4	45	×	アルミナ	○	1150
45	V	2	2	45	×	アルミナ	○	1100
46	V	2	2	45	×	アルミナ	○	1100
47	V	1	4	90	×	アルミナ	○	1100
48	V	1	4	90	×	アルミナ	○	1100
49	V	1	4	90	×	アルミナ	○	1100
50	V	1	4	90	×	アルミナ	○	1100
51	Ti	1	2	45	×	アルミナ	○	1150
52	Ti	1	2	45	×	アルミナ	○	1150
53	Ti	1	2	45	×	アルミナ	○	1150
54	Ti	1	2	45	×	アルミナ	○	1150
55	Ti	1	2	45	×	アルミナ	○	1150
56	Ti	1	2	45	×	アルミナ	○	1150
57	Ti	1	2	90	×	アルミナ	○	1150
58	Ti	1	2	90	×	アルミナ	○	1150
59	Ti	1	2	90	×	アルミナ	○	1150
60	Ti	1	2	90	×	アルミナ	○	1150
61	Ti	1	2	90	×	アルミナ	○	1150

62	Ti	1	2	90	×	アルミナ	○	1150
63	Ti	1	2	90	×	アルミナ	○	1150
64	Ti	1	2	45	×	アルミナ 5ml	×	1150
65	Ti	1	2	45	×	アルミナ 5 ml	×	1150
66	Ti	1	2	45	×	アルミナ 5 ml	×	1150
67	V	1	2	20	×	×	×	モノアーク
68	V	2	2	45	×	アルミナ	×	1300
69	V	2	2	45	×	アルミナ	×	1300
70	V	2	2	45	×	アルミナ	×	1300
71	V	2.2	2	45	×	アルミナ	×	1300
72	V	2.2	2	45	×	アルミナ	×	1300
73	V	2.2	2	45	×	アルミナ	×	1300