

2015年3月

PrTi₂Al₂₀における4極子秩序とダイナミクスのNMRによる研究

物質系専攻 47-136022 谷口 貴紀

指導教員：瀧川 仁 (教授)

キーワード：重い電子系、四極子秩序、NMR、籠状化合物

【研究背景と目的】

磁気双極子モーメントの自由度に由来する近藤効果は、量子多体効果として良く知られている現象である。しかし、電気四極子モーメントの自由度に由来する四極子近藤効果[1]は、理論から提案されているがその存在を決定付ける実験報告はない。電気四極子モーメントを研究する上で重要なのは、注目する希土類原子の4f電子の基底状態が非磁性でかつ四極子の自由度を持つ物質を研究対象とすることである。この状態が実現している物質として、PrAg₂In、PrMg₃、PrFe₄P₁₂等が報告されており、多方面から精力的に研究されている。

立方晶 PrTi₂Al₂₀ は、四極子秩序相を持つ希土類化合物である[2]。この物質では Pr 4f 電子の結晶場基底状態が非磁性二重項であるために四極子モーメントの効果のみが低温で現れることが期待される。図1に PrTi₂Al₂₀ の相図を示す[3]。PrTi₂Al₂₀ は常圧下 2 K 以下で四極子秩序相を持つ。また、200 mK 以下で超伝導相が存在する。そして、圧力を印加すると 6 GPa 程度で超伝導転移温度が急激に増加して、四極子秩序相の転移温度が減少する振る舞いが観測されている。この時、電気抵抗の係数から見積もった電子の有効質量は増加している。この振る舞いはスピン揺らぎを起源とする重い電子超伝導体と似ている。このことから、四極子モーメントの揺らぎがクーパー対形成に関与している可能性がある。

本研究の目的は PrTi₂Al₂₀ の超伝導と四極子モーメントの関連の解明である。その前段階として現在までに、無秩序相と四極子秩序相の両方について NMR 測定を行い、四極子秩序相の対称性を調べてきた。

【実験方法】

試料は、PrTi₂Al₂₀ の単結晶を東大物性研の中辻グループより提供して頂いた。今回、²⁷Al-NMR の結果を報告する。NMR スペクトルと核磁気緩和率を 1.4 K から 300 K までの温度範

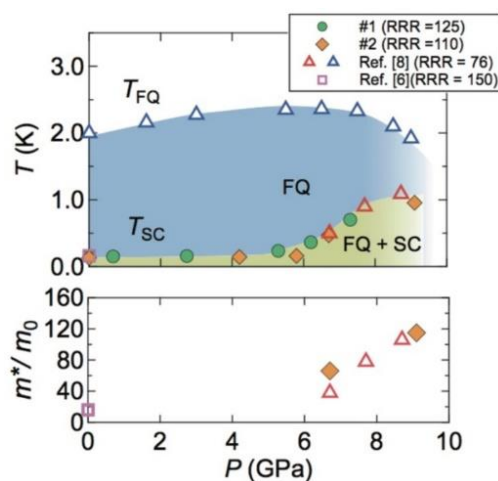


図 1 PrTi₂Al₂₀ の相図[3]

圍で測定した。また、4 T から 11.1 T までの大きさの磁場を $\langle 100 \rangle$ と $\langle 111 \rangle$ 方向に印加した。

【結果と考察】

1. 全体の NMR スペクトル

立方晶 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ は $\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$ 型の結晶構造をとり、空間群は $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ である[4]。Al サイトは結晶学的に 3 サイト存在し、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。全体の結晶構造として、Al は Pr の周りの籠と Ti の周りの籠を構成する。Pr の籠は 4 個の Al(1)と 12 個の Al(3)で構成されており、Ti の籠は 6 個の Al(2)と 6 個の Al(3)で構成されている。今回、我々は Al(3)サイトに注目して測定を行った。

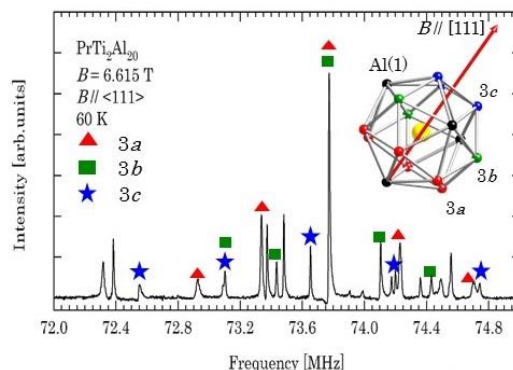


図 2 Al(3)のサイトアサインメント

図 2 は $\langle 111 \rangle$ 方向に 6.615 T の磁場を印加した時の、60 K における NMR スペクトルである。挿入図は Pr と籠を構成する Al(3)を示した。 ^{27}Al 原子核の核スピンは $I = 5/2$ で、四重極相互作用により 5 本の共鳴線に分裂する。図 2 は 3 つの Al サイトの内、Al(3)のみにマークをつけた。 $\langle 111 \rangle$ 方向に磁場を印加した場合、挿入図に示したように Al(3)は 3 つのグループに分けることができる。以下ではそれぞれのグループを挿入図で示したように 3a、3b、3c サイトと呼ぶ。実空間と NMR スペクトルとの対応を図 2 のように関連付けられた。

2. 四極子転移前後の NMR スペクトル

転移点付近である 10 K から 1.7 K までの 3c サイトにおける NMR スペクトルの結果について述べる。図 3 は $| -5/2 \rangle \leftrightarrow | -3/2 \rangle$ 間の共鳴である。6.615 T の磁場を $\langle 111 \rangle$ 方向に印加している。10 K では一本だったスペクトルが温度の降下に伴っておよそ 2 K(四極子転移温度)でスペクトルが 2 つに分裂した。分裂したスペクトルの内、高周波側のスペクトル方が低周波側より強度が大きい。また、 $| +3/2 \rangle \leftrightarrow | +5/2 \rangle$ 間の共鳴も同様に分裂したスペクトルは高周波側のスペクトルの方が強度が大きいことが観測された。このような場合、磁気的な効果がスペクトルの分裂に対して主に寄与している。3c サイトの超微細結合テンソルについて考察し、次に四極子秩序相に磁場を印加したときの誘起双極子モーメントによる内部磁場について解析したところ、秩序相は強四極子秩序相で秩序変数は $\hat{O}_{20}(3z^2 - r^2)$ であるとそのスペクトルの分裂は説明することができる。

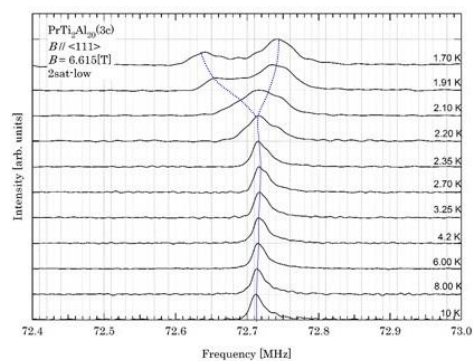


図 3 3c サイトのスペクトル

3. 核磁気緩和率

PrTi₂Al₂₀に6.615 Tの磁場を<111>方向に印加した時の1/T₁の結果を図4に示す。30 K以上では、温度の低下とともに緩和率(1/T₁)が減少している。これは、結晶場基底状態が非磁性であることを反映している。また、20 K以下では2.4 Kの相転移付近まで1/T₁は上昇し、2.4 K付近以下で再び減少している。そして、各サイトで、1/T₁の値が異なる。これは揺らぎが異方性を持ったためである。この2.4 Kのピークの原因として

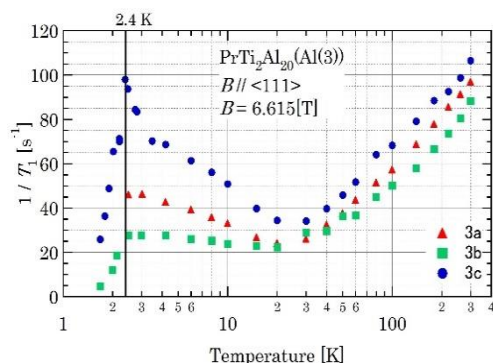


図4 緩和率の磁場異方性

二つの可能性が現在考えられる。一つ目は四極子モーメントの揺らぎに付随して磁気双極子モーメントが揺らいでいる可能性である。二つ目はより高次の磁気八極子モーメントが揺らいでいる可能性である。

【まとめと展望】

本研究ではPrTi₂Al₂₀の単結晶NMRを行うことで、転移前後の四極子モーメントの振る舞いを調べた。転移前後のスペクトルの結果から、秩序相は強四極子秩序相で秩序変数は \hat{O}_{20} であることが分かった。また、1/T₁を測定することで、転移点付近で多極子モーメントのダイナミクスを観測することができたと思われる。今後はより低温で高圧の環境下の測定を行うことで、四極子と超伝導の関連を調べる予定である。

【参考文献】

1. D. Cox, Physical Review Letters, **59**,11 (1987)
2. A. Sakai and S. Nakatsuji, Journal of the Physical Society of Japan, **80**,6 (2011)
3. K. Matsubayashi, et al., Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013), **3**,3 (2014)
4. S. Niemann and W. Jeitschko, Journal of Solid State Chemistry, **114**,2 (1995)

【論文・学会発表】

1. 物性研究所 Workshop on Recent Developments in the Kondo Problem 「NMR studies on quadrupole ordered phase in PrTi₂Al₂₀」(ポスター)
 2. 日本物理学会 2013年秋季大会「金属間化合物 PrTi₂Al₂₀(T=V, Ti)のNMRによる研究」(口頭)
 3. 日本物理学会第69回年次大会「希土類化合物 PrTi₂Al₂₀のNMRによる研究」(口頭)
- 他 口頭発表2件、ポスター発表2件