

Pr₃Pd₂₀Ge₆ の磁気秩序と電気四極子秩序の研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属: 金沢大学
URL	http://hdl.handle.net/2297/45430

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



学位論文要旨

$\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の磁気秩序と電気四極子秩序の研究

Magnetic and quadrupolar ordering of $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$

金沢大学自然科学研究科 数物科学専攻

氏名 岩上 欧史

Abstract

I have studied magnetic and quadrupolar properties of $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ using ac-susceptibility, thermal expansion and magnetostriction measurements. $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}X_6$ ($X = \text{Ge}, \text{Si}$) systems have been studied intensively from viewpoints of quadrupole ordering and rattling motions of Praseodymium (Pr) ions in an oversized cage. In $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$, Pr ions are located at two crystallographically inequivalent sites: $4a$ site, and $8c$ site. The ground state of $4f$ electrons at the $8c$ site is non magnetic and causes antiferro-quadrupole ordering at $T_{\text{AFQ}} = 250$ mK. Though the ground state of $4f$ electrons at the $4a$ site is magnetic, magnetic order had not been found yet. Therefore, I measured the complex ac susceptibility, $\chi = \chi' - i\chi''$, along the $[001]$ axis and thermal expansion, $\Delta L/L$, of this compound at temperatures down to $500 \mu\text{K}$.

Both components of the ac susceptibility have a sharp peak at $T_{\text{N1}} = 77$ mK. From analysis of the crystalline electric field and the mean-field approximation, we conclude that a χ peak at T_{N1} can be ascribed to an antiferromagnetic ordering of magnetic moments of $4f$ electrons at the $4a$ site. It was found that the Pr nuclear magnetic moments at the $8c$ site, where $4f$ -electron quadrupole moments order at T_{AFQ} , were found to order antiferromagnetically at $T_{\text{N2}} = 9$ mK, as shown by a peak in χ' and a substantial increase in thermal relaxation time. Thermal expansions along $[001]$ and $[110]$ directions of $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ showed anomalies at the magnetic and quadrupole ordering temperatures. I found that $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ is one of the rare materials where hyperfine-enhanced nuclear magnetic ordering occurs in the phase where the $4f$ electrons exhibit electric quadrupole ordering.

<要旨>

本学位論文では、 $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ を研究対象とし、低温での磁気秩序及び電気四極子秩序の観測を目的に交流磁化率測定と熱膨張・磁気歪み測定を行った結果について述べた。

1. 研究背景と目的

$R_3\text{Pd}_{20}X_6$ ($R = \text{希土類元素}, X = \text{Ge}, \text{Si}$) は、希土類イオンが有する多極子自由度に起因した強相関量子相や非調和ポテンシャル中を熱励起的に原子が飛び越えるオフセンターラットリングといった興味深い物性を示すことから精力的に研究が行われている。図1に $R_3\text{Pd}_{20}X_6$ の結晶構造を示す。結晶は立方晶 Cr_{23}C_6 型の結晶構造 ($Fm\bar{3}m$) を持ち、 R イ

オンは結晶学的に非等価な2つのサイト4aと8cに位置している。PdとXイオンを配位子にもつ4aサイトは面心立方格子を組み、サイトシンメトリーは結晶点群 O_h に属する。一方、Pdのみを配位子に持つ8cサイトは単純立方格子を組み、結晶点群 T_d に属する。両サイト共に立方対称の結晶場効果を受けるが、配位子や対称性の違いから希土類イオンの結晶場エネルギー準位が2つのサイトで異なる。本研究対象である $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ における4f電子の基底状態は、4aサイトで Γ_5 三重項、8cサイトで Γ_3 二重項と報告されている。故に、低温領域において Γ_3 二重項基底状態の有する電気四極子 O_u, O_v や磁気八極子 T_{xyz} 、 Γ_5 三重項基底状態の有する磁気双極子 J_x, J_y, J_z や電気四極子 $O_u, O_v, O_{yz}, O_{zx}, O_{xy}$ の自由度に起因した磁気秩序や四極子秩序が期待される。既に、G. Anoらによる弾性定数の測定から、250 mKで8cサイトの Γ_3 二重項基底状態に由来する反強四極子秩序が、60 mKで4aサイトの Γ_5 三重項基底状態に由来する強四極子秩序が起こることが報告されている。しかし、四極子秩序による格子変形の有無やその秩序変数などは明らかになっていない。また、 $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の磁化率は80 mKまでキュリー・ワイス的に増加し異常は観測されておらず、低温での磁気秩序状態については未解明である。さらに、Pr原子は核スピンと4f電子スピンの超微細相互作用が比較的大きく、極低温領域において超微細相互作用を通して核と4f電子が協力した物理現象の観測が期待される。特に低温で4f電子がVan-Vleck常磁性を示すPr化合物においては、核スピンの磁気モーメントが超微細相互作用を通して増強されるため、核磁気秩序温度がmKの温度領域で起こる場合がある。Prイオンが電気四極子の自由度をもつような系での核磁気秩序の研究は少なく、 $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の超低温領域での物性は非常に興味深い。本研究では、 $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の単結晶試料をサブミリケルビンの温度まで冷却し、交流磁化率測定と熱膨張・磁気歪み測定を行うことにより、低温でのスピンと電気四極子の振る舞いを調べた。通常の冷凍機では到達できない超低温領域まで冷却を行うことにより、これまで未解明であった低温秩序状態の解明を目的とした。

2. 実験装置の説明

試料の冷却には以下に示す複数の冷凍機を使用した。室温から2 Kまでの磁化測定にはカンタムデザイン社の磁気特性測定装置 (MPMS) を使用し、熱膨張・磁気歪み測定には同カンタムデザイン社の物理特性測定装置 (PPMS) を使用した。2 K以下の温度領域ではLeiden Cryogenics社の ^3He - ^4He 希釈冷凍機 DRS-1200 を使用し、さらに銅一段核断熱消磁冷却法により1 mK以下の温度まで試料を冷却した。温度の測定には、抵抗温度計、 ^3He 融解圧温度計、Pt-NMR温度計の3種類の温度計を用いて試料の温度を決定した。

交流磁化率測定は、2つのコイルを用いた相互誘導法を利用し、コイルのインピーダンスはLinear Research社製の交流インピーダンスブリッジLR700を用いて測定した。熱膨

張・磁気歪み測定には、低温で高感度な測定が可能なキャパシタンス法を採用し、自作の歪み計により測定を行った。静電容量の測定には、Andeen 社製の自動キャパシタンスブリッジ 2500A 及び 2700A を用いた。 ^3He - ^4He 希釈冷凍機での熱膨張測定には、レシオトランスとロックインアンプ (NF 5640B) を用いて三端子キャパシタンスブリッジを組むことで、より高感度な測定を行った。

本研究で用いた $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ とバックグラウンド測定用の $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ は、新潟大学根本研究室 (旧後藤研究室) から提供していただき、双楯円イメージ炉を用いて浮遊帯溶融法 (FZ 法) によって育成された単結晶試料である。同じバッチから切り出された 2 つの $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ 試料を用い、[001] 方向の交流磁化率と [001] 方向と [110] 方向の熱膨張・磁気歪みを測定した。また、 $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ については [001] 方向の熱膨張率と磁気歪みを測定した。

3. 交流磁化率測定の結果

図 2 に $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の交流磁化率測定の結果を示す。交流磁化率の実成分 χ' は温度降下とともにキュリー・ワイス的に増加し、 $T_{N1} = 77$ mK で鋭いピークを示した。 $T_{AFQ} = 250$ mK では異常は観測されず、 T_{AFQ} における相転移が磁気秩序ではなく電気四極子秩序によるものであることを支持している。 T_{N1} におけるピークについて結晶場エネルギー準位から 4f 電子の磁化率の計算を行った。分子場でスカラー型の相互作用を仮定し、4a サイトの 4f 電子スピン間に反強的な相互作用を仮定しておくことによって、磁化率の計算結果は 100 mK 付近まで実験結果とよく一致した。以上から、 T_{N1} での χ のピークは 4a サイトの 4f 電子スピンによる反強磁性秩序であると結論づけた。

χ' は 30 mK 以下で再び増加に転じ、 $T_{N2} = 9$ mK で緩和時間と合わせてピークを示した。各サイトの増強核磁化率の計算を行い、 χ' の増加が主に 8c サイトの増強された Pr 核スピンに因ることを明らかにした。緩和時間のピークは比熱の上昇を示唆しており、試料とサーマルリンク間の熱抵抗を考えることにより T_{N2} 付近でのエントロピー変化について考察した。以上の結果から、 T_{N2} における χ' のピークは、超微細相互作用により増強された 8c サイトの Pr 核スピンによる磁気秩序であると結論づけた。

また、 T_{N1} 以下で観測された χ' と χ'' の振る舞いについて Cole-Cole plot を描くことで、この温度領域で散逸現象が観測されていることを示した。散逸の起源については不明であるが、 T_{N1} における反強磁性ドメインによる不整合・整合相転移を可能性の一つとして述べた。

4. 熱膨張及び磁気歪み測定の結果

$\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の熱膨張及び磁気歪み測定は [001]、[110] の二方向に対して行った。[001] 方向の熱膨張率は等方的な体積歪み ϵ_B の他に、 Γ_3 型の正方晶歪み ϵ_u を観測することが可能で

あり、[110] 方向の熱膨張率は ϵ_u に加え三斜晶歪み ϵ_{xy} について観測することが可能である。

図 3 に $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ と $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の [001] 方向の線熱膨張率の測定結果を示す。測定の結果、 $T_{\text{AFQ}} = 250$ mK において熱膨張率に鋭いカस्प型の異常を観測した。転移温度前後で 1×10^{-7} 程度の僅かな歪みを観測したが、結晶の構造はほぼ変化していないと考えられ、250 mK において反強四極子秩序が起こることを支持する結果を得た。 T_{N1} において [001] 方向の熱膨張係率は急激に減少し熱膨張係数にピークを観測した。ピークの温度が交流磁化率のピークの温度とほぼ一致することから T_{N1} で磁気秩序が起こることを裏付ける結果である。 T_{N2} 以下の温度においても結晶の僅かな歪みを観測したが、この歪みが核磁気秩序によるものかどうかは本研究からは明らかにできず、今後より詳細な研究が必要である。

最後に、 $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の常磁性相における磁気歪み測定の結果、低温で大きな異方性を観測した。この結果について、ゼーマン効果に基づき磁気歪みの計算を行い、実験結果を 4f 電子が有する電気四極子による歪みでほぼ定量的に説明した。

5. 結論

$\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の交流磁化率測定と熱膨張・磁気歪み測定を行った結果、9 mK において Pr 核スピンの増強核磁気秩序を観測した。Pr 核スピンの増強核磁気秩序は、主に 4f 電子が反強四極子秩序した 8c サイトで起こっていることを増強核磁化率の計算から明らかにした。反強四極子秩序下での増強核磁気秩序の発生は PrPb_3 について 2 例目の観測である。さらに、77 mK において、4a サイトの Γ_5 三重項基底状態由来の反強磁性秩序を観測した。[001]、[110] 方向の熱膨張測定において、各磁気秩序や四極子秩序相転移温度近傍で異常を観測し、これまでの研究結果を支持する結果を得た。また、2 K 以上の常磁性相では、磁場によって四極子自由度に起因して大きく結晶が歪むことを明らかにした。

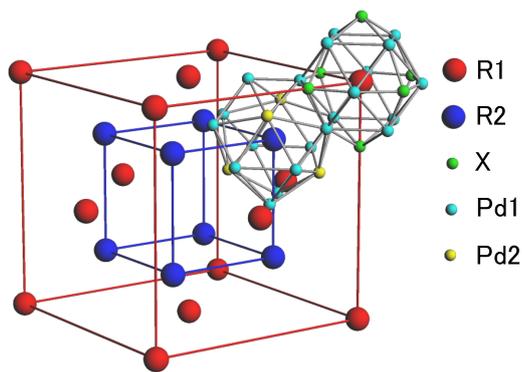


図 1: $R_3Pd_{20}X_6$ の結晶構造

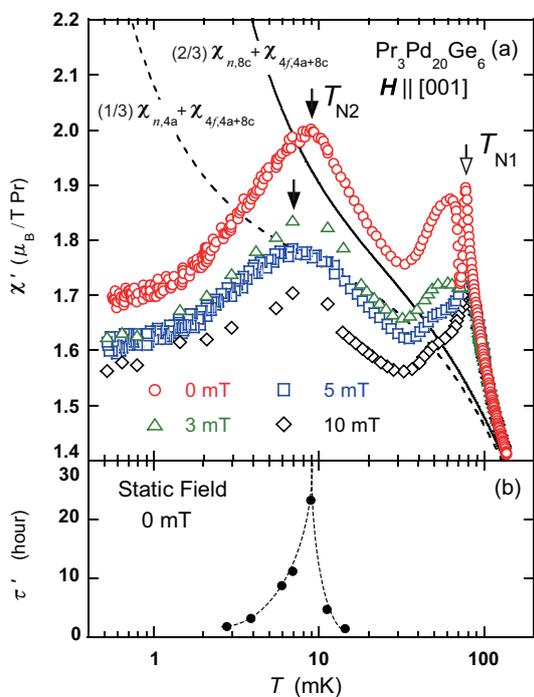


図 2: (a) $Pr_3Pd_{20}Ge_6$ [001] 軸方向における交流磁化率 χ' 、 χ'' の 0.5 mK から 120 mK 間の温度依存性。実線と破線は各サイトの Pr 核スピンの増強核磁化率と 4f 電子の磁化率の和である。矢印は $T_{N2} = 9$ mK における χ' のピークを示している。(b) 核断熱ステージの温度変化後における χ' の緩和時間。

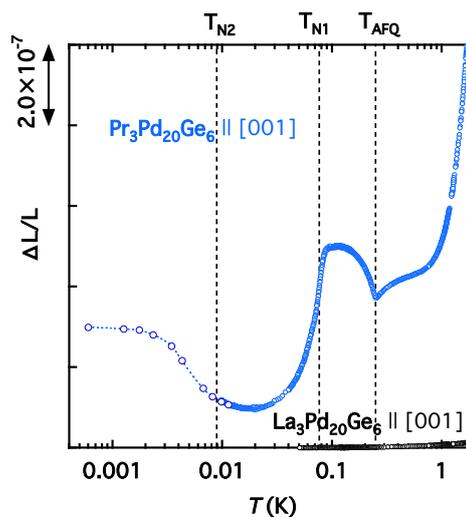


図 3: $Pr_3Pd_{20}Ge_6$ と $La_3Pd_{20}Ge_6$ の [001] 方向に対する線熱膨張率

学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

Pr₃Pd₂₀Ge₆の磁気秩序と電気四極子秩序の研究Magnetic and quadrupolar ordering of Pr₃Pd₂₀Ge₆

2. 論文提出者 (1) 所 属
- 数物科学
- 専攻

(2) 氏 名 岩上 欧史

3. 審査結果の要旨（600～650字）

本論文は、電気四極子や増強核磁性秩序状態が期待されながら未解明であった希土類カゴ状化合物 Pr₃Pd₂₀Ge₆ を研究対象として、交流磁化率測定と熱膨張・磁気歪み測定により、電子と原子核の磁気双極子および電気四極子の秩序化・相転移について研究した結果について述べられている。

Pr₃Pd₂₀Ge₆ は結晶学的に非等価な二つのサイト(4a, 8c サイト)を持っている。交流磁化率の温度・磁場依存性の測定結果とその解析から、2つの結晶サイトの Pr イオンが独立に秩序化すると結論した。具体的には 4a サイトにおける Pr イオンが 77mK で 4f 電子スピンの磁気秩序を生じること、8c サイトにおける Pr イオンは 250mK で反強四極子転移を起こし、この温度においては帯磁率には異常は起こらないこと、さらに 9mK の超低温で四極子秩序化にある Pr 核スピンの増強核磁気秩序を起こすことを明らかにした。四極子秩序や磁気秩序が起こるときには結晶の対称性の破れが起こることがあるので、熱膨張や磁歪の測定を行い、磁気秩序および電気四極子秩序に伴う格子の歪みを捉え、交流磁化率測定の結果を支持する結果を得た。また、四極子-歪み結合定数の値を求めた。これらの研究成果および論文中でなされた解析と議論は、博士(理学)の学位に十分値すると判定された。

4. 審査結果 (1) 判 定 (いずれかに○印) 合 格 ・ 不合格
 (2) 授与学位 博 士 (理学)