

題目 Quadrupole order of non-magnetic ground state doublets in Pr-based compounds  $\text{PrXNi}_4$  ( $X = \text{Mg, Cd}$ ) and  $\text{PrNi}_2\text{Mg}_{20}$

(立方晶化合物  $\text{PrXNi}_4$  ( $X = \text{Mg, Cd}$ ) と  $\text{PrNi}_2\text{Mg}_{20}$  の非磁性基底二重項における四極子秩序)

氏名 草ノ瀬 優香

$4f^2$  配位のプラセオジウム (Pr) を含む立方晶化合物では、非磁性の多極子秩序や  $4f$  電子と伝導電子の相互作用 ( $c-f$  混成) による重い電子超伝導など、興味深い低温物性が見出され注目されている。特に、 $\text{Pr}^{3+}$  イオンの結晶場基底状態が  $\Gamma_3$  二重項の場合には、磁気双極子の自由度がないため、電気四極子あるいは磁気八極子による相転移や  $c-f$  混成に起因した異常金属状態の発現が期待される。しかし、基底  $\Gamma_3$  二重項をとる物質は希少であり、2010 年に  $\text{PrT}_2\text{X}_{20}$  系が見出されるまでは、わずか 4 つの物質しか報告されていなかった。そのため、基底  $\Gamma_3$  二重項の電気四極子による相転移や特異な基底状態について、系統的な理解が得られているとは言えない。例えば、上記物質のうち  $\text{PrAg}_2\text{In}$  と  $\text{PrMg}_3$  は四極子秩序を示さず、その原因としてホイスラー構造に特有の「原子サイト置換効果」、あるいは  $c-f$  混成による「四極子近藤効果」が提案されているが、いずれが主要であるか分かっていない。

本研究では、基底  $\Gamma_3$  二重項をとる新たな立方晶 Pr 化合物の探索を行い、電気四極子が関わる低温物性の系統的な理解を深めるとともに、四極子の新たな側面を見出すことを目指す。そこで、これまでに物性が報告されていない (a) Pr 副格子が fcc 構造をとる立方晶  $\text{PrXNi}_4$  ( $X = \text{Mg, Cd}$ ) と (b) 立方晶のカゴ状化合物  $\text{PrNi}_2\text{Mg}_{20}$  に着目する。これらの試料を作製し、(1) 結晶場基底状態が非磁性  $\Gamma_3$  二重項であるか、また、(2) 電子四極子に起因した相転移が現れるか、について調べる。さらに、(3) 基底  $\Gamma_3$  二重項であるにもかかわらず相転移が現れない場合は、その原因を明らかにする。

## 結果と考察

### (a) Pr 副格子が fcc 構造をとる $\text{PrXNi}_4$ ( $X = \text{Mg, Cd}$ )

モリブデン封管による Mg 自己フラックス法を採用し、 $\text{PrMgNi}_4$  の単結晶を得た。電子線プローブマイクロ元素分析 (EPMA) による組成分析から、 $\text{PrMgNi}_4$  の組成比に対して Pr が欠損し、Mg が過剰であることが分かった。さらに単結晶 X 線構造解析を行い、Pr サイトに過剰な Mg が 4.5% 含まれていることを明らかにした。

電気抵抗率は 300 K から 40 K まで単調に減少し、金属的な振る舞いを示す。残留抵抗比 RRR は 3.0 である。逆磁化率  $\chi^{-1}(T)$  は、 $T > 20$  K で Curie-Weiss 則に従う。有効磁気モーメントは  $3.61 \mu_B/\text{f.u.}$  と求まり、自由  $\text{Pr}^{3+}$  イオンの  $3.58 \mu_B$  に近い。磁化率  $\chi(T)$  は、最低温に向かって一定値に近づく Van-Vleck 常磁性的挙動を示す。

磁気比熱  $C_m$  は 4 K 付近でブロードな山を示し、基底  $\Gamma_3$  二重項と励起三重項の二準位モデルによるショットキー比熱として再現できた。上記の  $\chi(T)$  の Van-Vleck 常磁性的挙動と合わせると、結晶場基底状態は非磁性の二重項であると考えられる。実際、非弾性中性子散乱により、1.1 meV で基底二重項から励起三重項への磁気励起を観測した。さらに、2.5, 10.7, 11.7 meV でも磁気励起を観測し、結晶場準位を、基底  $\Gamma_3$  二重項 (0) -  $\Gamma_4$  (12.5 K) -  $\Gamma_1$  (28.8 K) -  $\Gamma_5$  (135.7 K) と決定した。

比熱と電気抵抗率を 0.1 K まで測定したところ、四極子の長距離秩序による異常は観測されなかった。一方で、磁気比熱  $C_m$  を温度で割った  $C_m/T$  は 0.4 K で一定となる振る舞いを示した。これは、基

底 $\Gamma_3$ 二重項が分裂して 4.2 K の幅に一様に分布する、ランダム二準位モデルで再現出来た。この原因として、一部の Pr サイトが過剰な Mg で置き換わり、Pr サイトの対称性が低下したことが考えられる。

一方で、 $C_m$  は 0.7 K 付近で肩を示し、電気抵抗率にも同じ温度で肩が現れた。この異常は、磁場により高温側へシフトするが、その変化は小さい。したがって、四極子の短距離秩序の可能性が高い。四極子の長距離秩序が現れない原因としては、上記の (1) Pr サイトの局所的な乱れによる対称性の低下、あるいは、(2) 強い  $c$ - $f$  混成による近藤効果、のいずれかが考えられる。そこで、試料作製方法を見直して、化学量論比に近い単結晶を作製し、比熱を測定したところ、0.7 K 付近の比熱の肩がより明瞭になった。したがって、原因としては (1) が有力であると考えられる。

続けて、同型構造の PrCdNi<sub>4</sub> の試料作製を行い、Cd 自己フラックス法により PrCdNi<sub>4</sub> を主相とする多結晶試料を得た。EPMA より組成比は Pr<sub>1.00(1)</sub>Cd<sub>1.00(1)</sub>Ni<sub>3.89(4)</sub> と求まり、化学量論比に比較的近い。

電気抵抗率は、300 K から 40 K まで直線的に減少する。RRR は 6.3 と見積もられ、PrMgNi<sub>4</sub> の 3.0 の約 2 倍である。磁化率は、降温とともに 1.8 K に向かって一定値に近づく Van-Vleck 常磁性を示す。逆磁化率  $\chi^{-1}(T)$  は、20 K 以上で Curie-Weiss 則に従う。有効磁気モーメントは 3.70  $\mu_B$ /f.u. と見積もられ、自由 Pr<sup>3+</sup> イオンの 3.58  $\mu_B$  に近い。磁化を再現するように求めた結晶場パラメータは  $W = -2.0$  K,  $x = 0.77$  であり、結晶場準位は  $\Gamma_3$  二重項 (0) -  $\Gamma_4$  (20.4 K) -  $\Gamma_1$  (49.0 K) -  $\Gamma_5$  (128.9 K) と見積もられた。磁気比熱  $C_m$  の 5 K 付近のブロードな肩は、基底  $\Gamma_3$  二重項と励起三重項の二準位モデルによる計算で再現できた。

比熱は  $T_0 = 1$  K 付近で明瞭なピークを示し、 $\Gamma_3$  二重項による相転移を示唆する。 $T_0$  は、 $B \leq 4.5$  T で磁場に対して鈍感である。また、磁気エントロピー  $S_{\text{mag}}$  は、 $T_0$  で  $R \ln 2$  の 40% 程度であり、5 K で  $R \ln 2$  に達するため、相転移は  $\Gamma_3$  二重項に起因すると考えられる。粉末中性子回折実験を行ったところ、 $T_0 = 1$  K 以下で磁気反射は観測されなかった。したがって、 $T_0$  では  $\Gamma_3$  二重項で活性な電気四極子または磁気八極子の秩序が起こっていると考えられる。

上記の PrMgNi<sub>4</sub> の実験的な研究に続き、2021 年に常次らによって、 $\Gamma_3$  二重項の fcc 構造における秩序変数の競合に関する理論的な研究が報告された。fcc 構造では、隣り合うすべての電気四極子を交替的に並べてエネルギーを下げるができないため、幾何学的なフラストレーションの影響が示唆される。四極子に対する幾何学的なフラストレーションによる新たな量子現象の発現も期待できる。

## (b) 立方晶カゴ状化合物 PrNi<sub>2</sub>Mg<sub>20</sub>

原料を高周波炉で溶かして合金を作製し、その後 450°C でアニールして、RNi<sub>2</sub>Mg<sub>20</sub> ( $R = \text{Pr, Nd}$ ) が主相の多結晶試料を得た。なお、RNi<sub>2</sub>Mg<sub>20</sub> ( $R = \text{La, Ce, Y}$ ) の相は得られなかった。

$R = \text{Pr, Nd}$  の多結晶試料を用いて物性測定を行った。電気抵抗率は 300 K から 40 K まで直線的に減少し、金属的な振る舞いを示す。 $R = \text{Pr, Nd}$  の残留抵抗比 RRR は、それぞれ 3.9 と 2.5 である。

$R = \text{Pr}$  の磁化率は、最低温に向かって一定値に近づく Van-Vleck 常磁性的挙動を示す。このことから、結晶場基底状態は非磁性である。逆磁化率  $\chi^{-1}(T)$  は、50 K 以上で温度に比例して変化する Curie-Weiss 則に従う。 $\chi^{-1}(T)$  の傾きから求めた有効磁気モーメントは 3.61  $\mu_B$ /f.u. であり、自由 Pr<sup>3+</sup> イオンの 3.58  $\mu_B$  に近い。

$R = \text{Pr}$  の比熱は、7 K と 0.7 K 付近でブロードな山を示し、前者は基底  $\Gamma_3$  二重項と励起三重項の二準位モデルで再現できる。したがって、結晶場基底状態は  $\Gamma_3$  二重項である。0.7 K のブロードな山は

磁場に鈍感であることから、四極子に起因した異常であると考えられる。EPMAによると、Mgの一部が欠損し、組成比は化学量論比から若干ずれている。これにより、Prの原子配置に乱れが生じ、四極子秩序が阻害されたと考えられる。

## まとめ

Prの副格子がfcc構造をとる立方晶PrMgNi<sub>4</sub>の単結晶を作製し、結晶場基底状態が $\Gamma_3$ 二重項であることを確かめた。しかし、0.1 Kまで電気四極子の長距離秩序は観測されなかった。一方、比熱と電気抵抗率において0.7 K付近に肩が観測され、四極子の短距離秩序が起こっていると考えられる。また、化学量論比に近い試料を作製したところ、0.7 Kの比熱異常が明瞭になった。したがって、原子配置の乱れによって四極子秩序が妨げられたと考えられる。

次に、同型構造のPrCdNi<sub>4</sub>を作製し、化学量論比に近い多結晶試料を得た。結晶場基底状態が $\Gamma_3$ 二重項であり、比熱は $T_0 = 1$  K付近でピークを示すことを明らかにした。 $T_0$ は4.5 T以下で磁場に対して鈍感であり、また粉末中性子回折実験で磁気反射が観測されなかったことから、 $T_0$ の相転移は四極子秩序であると考えられる。Prのfcc構造で四極子秩序が観測された初めての例であり、四極子のフラストレーションやtriple-Q秩序などの新しいタイプの四極子秩序の可能性がある。磁場中での中性子回折実験や $\mu$ SR測定により、秩序変数を同定する必要がある。

カゴ状の立方晶化合物PrT<sub>2</sub>Mg<sub>20</sub>を作製し、PrT<sub>2</sub>X<sub>20</sub>で初めてX=Mgの試料作製に成功した。Prの結晶場基底状態が $\Gamma_3$ 二重項であることを明らかにしたが、0.04 Kまで四極子の長距離秩序は観測されなかった。比熱の0.7 K付近の山は、四極子の短距離秩序を示唆する。