

# 希土類カゴ状化合物Pr<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Ge<sub>6</sub>の 四極子秩序とラットリング

Quadrupole Ordering and Rattling of Rare-Earth Clathrate Compounds Pr<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Ge<sub>6</sub>

利用者 北澤 英明<sup>1)</sup>、鈴木 博之<sup>1)</sup>、寺田 典樹<sup>1)</sup>、土屋 佳則<sup>1)</sup>、河村 幸彦<sup>1)</sup>、  
Hideaki KITAZAWA, Hiroyuki SUZUKI, Noriki TERADA, Yoshinori TSUCHIYA, Yukihiro KAWAMURA

吉川 明子<sup>1)</sup>、デニ アンドレアス<sup>1)</sup>、阿野 元貴<sup>2)</sup>、赤津 光洋<sup>2)</sup>、  
Akiko KIKKAWA, Andreas DÖNNI, Genki ANO, Mitsuhiro AKATSU,

根本 祐一<sup>2)</sup>、後藤 輝孝<sup>2)</sup>、目時 直人<sup>3)</sup>  
Yuichi NEMOTO, Terutaka GOTO, Noato METOKI

所属 <sup>1)</sup>物質・材料研究機構、<sup>2)</sup>新潟大学院自然、<sup>3)</sup>日本原子力研究開発機構

キーワード カゴ状希土類化合物、Pr<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Ge<sub>6</sub>、四極子秩序、ラットリング、結晶場、中性子回折

## 1. 目的

希土類カゴ状化合物Pr<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Ge<sub>6</sub>は四極子秩序とラットリングを示す典型物質である<sup>1)</sup>。この化合物はPr<sup>3+</sup>の2種類のサイトがあり、8cサイトは単純立方格子を形成し、4aサイトは面心立方格子を形成している(図1参照)。これまで、新潟大学後藤グループの超音波計測によって、8cサイトで反強四極子秩序(T<sub>Q</sub> = 260 mK)が、4aサイトで何らかの秩序(強四極子秩序?、T<sub>C</sub> = 63 mK)が発達している事という報告がなされた(表1参照)。さらに、同じ結晶構造をとるPr<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>に関して、8cサイトで反強四極子秩序(T<sub>Q</sub> = 150 mK)を起こすことが示された(図2参照)<sup>2)</sup>。しかし、4aサイトでは100mKでの帯磁率の折れ曲がりに加え、100 mKの弾性異常は0.25 Tで消失するため、Pr<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Ge<sub>6</sub>とは異なり、反強磁性秩序の可能性が指摘されている。そこで、T<sub>Q</sub> およびT<sub>C</sub>における秩序化に伴う超格子散乱ピークの有無を調べるためにPr<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>多結晶バルク試料及び単結晶試料を用いた中性子回折実験を行った。

## 2. 方法

2軸回折計MUSASI-Lを用いてPr<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>多結晶バルク試料及び単結晶試料の中性子回折実験を行った。Pr<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>多結晶バルク試料はアーク溶解後、7日間真空中で熱処理したロッドを希釈冷凍機のミキシングチャンバーから延びた銅ホルダーに機械的に密着させた。一方、Pr<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>単結晶試料は赤外線加熱炉を用いたFZ法により育成され、散乱面が(110)面になるようにセットされた。さらに磁場を最大5Tまで[110]方向に平行に印加した。温度は20mK~440mKまで変化させた。中性子ビームはPG002で単色化され、波長は2.45116 Åである。Pr<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>の結晶構造の特異性から、8cサイトは全て偶数の指数を持つ回折ピークが、4aサイトは全て偶数か、全て奇数の指数をもつ回折ピークが期待される。つまり、回折ピークの偶・奇によっては4aサイト、8cサイトの情報を取り出すことが可能となる。

## 3. 実験結果

図3にPr<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>多結晶試料の磁場ゼロ、温度300mKと20mKにおける回折パターンを示す。20mKで矢印に示す34.4°の位置に弱いピークが発達していることがわかった。低温で何らかの秩序が発達していると考えられる。しかしながらピーク強度が弱すぎるため、以降は単結晶に切り替えて再測定した。Pr<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>単結晶試料の(110)面内の幾つかのピークの周りをスキャンしたが、何れも新しいピークの観測には至らなかった。さらにもっときめ細かなスキャンが必要である。また、代表的なブラッグピークの磁場変化を計測したところ、全て奇数の指数に対しては、積分強度に飽和傾向が観測された(図4参照)。一方、全て偶数の指数に関しては、直線的に増加するか、または磁場変化が小さかった。それぞれのサイトの磁化の磁場変化を反映していると考えられる。

## 4. まとめ

カゴ状化合物Pr<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>の極低温における相転移の起源を調べるために、MUSASI-Lを用いた中性子回折実験を行った。弱いながらも新しいピークが観測されたが、最低温度の波数の決定までには至らなかった。また、指数によって磁場変化が大きく異なることが判明した。

## 5. 引用(参照)文献等

- (1) G. Ano *et al.*, to be published in J. Phys. Conf. Ser.
- (2) H. Kobayashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) suppl. A 263.

謝辞：本研究は、科研費(特別推進研究)(18002008)の助成を受けたものである。

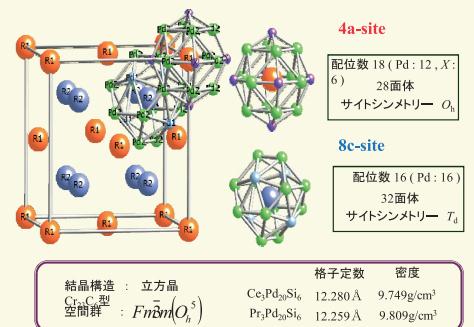


図1. 立方晶系R<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>X<sub>6</sub> (R=希土類元素、X=Ge, Si)の結晶構造

R	Site	R <sub>3</sub> Pd <sub>20</sub> Ge <sub>6</sub>		R <sub>3</sub> Pd <sub>20</sub> Si <sub>6</sub>	
		Ground state	Ordered phase	Ground state	Ordered phase
Ce	4a	Γ <sub>8</sub>	AFM (T <sub>N</sub> = 0.75 K)	Γ <sub>7</sub>	The Kondo singlet state?
	8c	Γ <sub>8</sub>	FQ (T <sub>Q</sub> = 1.3 K)	Γ <sub>8</sub>	AFQ
Pr	4a	Γ <sub>5</sub>	FQ? (T <sub>Q</sub> = 63 mK)	Γ <sub>3</sub>	AFM (T <sub>Q</sub> = 100 mK)?
	8c	Γ <sub>3</sub>	AFQ (T <sub>Q</sub> = 260 mK)	Γ <sub>3</sub>	AFQ (T <sub>Q</sub> = 150 mK)

表1. 立方晶系R<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>X<sub>6</sub> (R=Ce,Pr; X=Ge, Si)の秩序状態

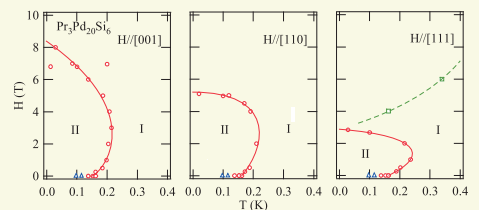


図2. Pr<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>の磁場-温度相図

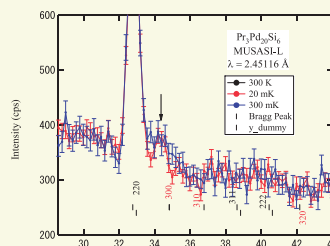


図3. Pr<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>の回折パターンの温度変化

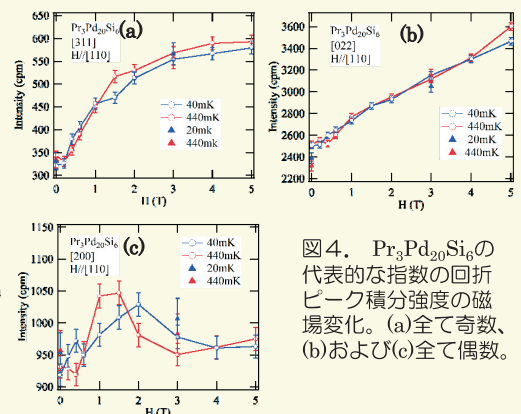


図4. Pr<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>の代表的な指数の回折ピーク積分強度の磁場変化。(a)全て奇数、(b)および(c)全て偶数。