九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

極低温におけるPr_{1-x}La_xPb_3の物性非磁性不純物による四極子モーメントの希釈効果

河江, 達也 九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工学部門

https://doi.org/10.15017/11055

出版情報:九州大学極低温実験室だより.3, pp.2-11, 2002-06. Cryogenic Laboratory, Faculty of Science, Kyushu University バージョン: 権利関係:

La-concentration dependence of the low-temperature properties in $Pr_{1-x}La_xPb_3$

Tatsuya. Kawae

Department of Applied Quantum Physics, Faculty of engineering

We have studied the low temperature properties of $\Pr_{1-x} \operatorname{La}_x \operatorname{Pb}_3$ with the ground state of a non-Kramers Γ_3 for $0 \le x \le 1$. From the concentration dependence of the specific heat, the quadrupolar ordeing, which is observed at $T_Q=0.4$ K in PrPb_3 , is expected to occur only up to $x \sim 0.02$. For a wide range of La concentration for $0.05 \le x \le 0.9$ where the ordering is absent, the specific heat shows a *T*-linear variation below 0.5 K with a large coefficient, and can be almost reproduced by the model for amorphous materials with a random configuration of two level system. This means that the large C/T is responsible for the superpose of the Schottky specific heat due to splitting of the Γ_3 doublet by the distortion of CEF field. For $x \ge 0.95$, C/T increases monotonically with decreasing temperature and can not be reproduced by the above model.

極低温における $Pr_{1-x}La_xPb_3$ の物性

非磁性不純物による四極子モーメントの希釈効果

九州大学工学研究院エネルギー量子工学部門 河江達也

1. はじめに

近年、強相関電子系の分野で「スピン」「電荷」に加えて「軌道」の自由度の重要 性が指摘されている。軌道自由度とは、エネルギー準位が縮退した基底状態において電子 がどの軌道をとるかという自由度である。温度を下げていくとこの縮退した軌道自由度は 何らかの相互作用で取り除かれるが、3d 遷移金属ではしばしば格子歪みと結合してヤン・ テラー効果が観測される。一方、希土類金属 (アクチナイド金属) などのように 4f(5f) 電 子を持つ化合物の場合 4f(5f) 軌道は閉殻構造の 5s(6s), 5p(6p) 軌道に遮蔽されているの でよく局在している。そのため、この場合の軌道秩序は 3d 金属とは異なるものとなる。f 電子系の場合は、合成角運動量 J=L+S が良い量子数となるため電荷分布の縮退は電気的 四極子モーメントによって表され、そしてこの四極子モーメントが秩序化する。CeB₆ や DyB₂C₂ など一部の f 電子系化合物では格子変形を伴わない四極子秩序が起こる場合があ り、磁気秩序相との複雑な絡み合いの解明などを中心に、近年盛んに研究されている。

一方、結晶場基底状態に軌道縮退つまり四極子モーメントの自由度が残っているにもか かわらず、四極子秩序が絶対零度まで起きない場合どのような現象が観測されるか?これ については明確なことはわかっていない。これを実験的に解明していくことが我々の研究 の目的である。唯一理論的な予想としてΓ₃四極子モーメントの単サイト効果つまり希薄 極限において四極子近藤効果の出現が期待されている。しかしながら現在までのところ実 験的な確認には至っていない。この四極子近藤効果については後ほど説明する。

ところで同様な視点で磁性体を眺めると実験的にも理論的にも多大な量の研究があり。 磁性体を非磁性物質で希釈していくと、その濃度によってパーコレーション・スピングラ ス・グリフィス相・近藤効果といった問題に直面し物性物理学が進歩する上で非常に重要 な概念を提供してきた。

本研究では結晶場基底状態に非磁性の Γ_3 二重項を持ち $T_Q=0.4$ Kで反強四極子秩序する PrPb₃に注目した [1]。反強四極子秩序とは磁性体で見られる反強磁性秩序に対応して四極子モーメントが交互に並んだ状態と予想されている。これを非磁性の La イオンで置換した Pr_{1-x}La_xPb₃を試料として用い、La 濃度を $0 \le x \le 1$ と変化させながら、この物質の低温物性を調べることで目的に迫っていった。La の濃度の変化させることで、四極子秩序状態、四極子モーメントのランダム二準位系、四極子近藤効果を示唆するような非フェルミ液体的な振る舞いなど様々な興味深い現象が見られた。本稿ではこれらの結果を紹介する。

2. 実験

まず試料である $Pr_{1-x}La_xPb_3$ について説明する。試料は九州工業大学の北井哲夫先 生に作成していただいた。母材料である $PrPb_3$ の結晶構造は図1に示すように $AuCu_3$ 型 構造を持つ立方晶である。したがって Pr^{3+} の基底多重項は結晶場によって Γ_1 , Γ_3 , Γ_4 , Γ_5 の4つの準位に分裂するが、その基底状態は中性子非弾性散乱 [2] や弾性定数の解析 [3] よ り非磁性の Γ_3 二重項と確認されている。また中性子非弾性散乱より第一励起準位である



図 1: x=1, 0.8 の帯磁率.

 $\Gamma_4 三重項とのエネルギー差が約19 K で液体ヘリウム温度4K 以下の低温では、基底状態$ $と十分にエネルギー差があるためその物性を議論するときは<math>\Gamma_3$ 対称性を持つ四極子モー メントの自由度のみを考慮すればよい。この Γ_3 四極子モーメントがx=0においては上述 のように $T_Q=0.4$ K で反強四極子転移するわけである。この Γ_3 四極子モーメントを非磁 性 La イオンで置換していくのだが LaPb3 も AuCu3 型の立方晶構造を持つため全濃度域 にわたって結晶構造の変化がないと予想され、実際に X 線測定より確認された。低温物 性測定だが帯磁率は Quantum Design 社製の SQUID 磁束系を用いた。また、比熱測定で は希釈冷凍機に擬断熱法を組み合わせて行っている。

3. 実験結果

3.1: 帯磁率測定

図1に x=1, 0.8 の帯磁率を示す。測定は H=0.1T の磁場中で行っている。x=1 の結果は以前測定された結果とほぼ同様であり、中性子非弾性散乱より求められた結晶場準位:基底状態 Γ_3 、第一励起準位である Γ_4 3 重項とのエネルギー差が約 19 K、その上の Γ_5 が 27 K、として説明できる。図2に x=0.8 の逆帯磁率と結晶場計算(点線)の比較を示す。基底状態 Γ_3 二重項、第一励起状態が Γ_4 三重項、その上が Γ_5 三重項でよく再現できている。帯磁率から見る限り、La 濃度によって各準位のエネルギー差は PrPb₃ の結晶場エネルギー幅は少し変わるものの結晶場準位自体には変化はないようである。つまり La 不純物系においても結晶場基底状態は Γ_3 二重項が維持されているようである。

3. 2: x ≤ 0.05 領域

Prの濃厚側より結果について説明していく。 図3にx = 0, 0.01, 0.015, 0.02の比 熱C/Tの結果を示す。この結果またこれ以降の結果は LaPb₃の比熱を格子比熱としてそ れぞれの結果から差し引いており、Pr1モルあたりに規格化している。また、それぞれ の結果は+1.5 J/mol K² ずつシフトしている。x=0においてT=0.4K で見られる鋭い比 熱のピークが四極子転移である。La 濃度の増加と共に四極子転移によるピークが低温側 ヘシフトするとともにその高さが大幅に減少していくことがわかる。 図4に四極子転移 温度と La 濃度の関係図を示す。転移温度の濃度依存より外挿した結果から、驚くべきこ



図 2: x=0.8の逆帯磁率. 点線は結晶場計算の結果:基底状態 Γ_3 二重項,第一励起状態で ある Γ_4 三重項とのエネルギー差は 19 K,その上の Γ_5 三重項とのエネルギー差は 46 K で ある.



図 3: x = 0, 0.01, 0.015, 0.02の比熱C/T. x=0.015, 0.01, 0の結果はそれぞれ + 1.5 J/mol K² ずつシフトしている.



図 4: 四極子転移温度と La 濃度の関係.

とにわずか 2%程度の La 置換で四極子秩序が消失すると予想される。 これを他の四極子 秩序の不純物効果と比較すると、 $CeB_6(T_Q=3.3 \text{ K}) や DyB_2C_2(T_Q=25 \text{ K})$ は、それぞれ 約 30%の La 希釈 [4]、約 70%の Y 希釈で四極子秩序が消失する [5] ことが報告されており $PrPb_3$ は極端に大きいと同時に四極子系における非磁性不純物効果は磁性体における非磁 性不純物効果とは全くことなるメカニズムであることが予想される。この違いについては Prの低濃度側の結果を議論した後に説明する。

3.3:0.05<*x*<0.8 領域

次に四極子秩序消失後の比熱について説明する。図5に $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.8 \sigma$ 比熱の結果を示す。それぞれの結果は+ 2 J/mol K² ずつシフトしている。 $0.1 \le x \le 0.8$ の低温領域において C/Tが一定という振る舞いが見られた。この原因としてまず Ce 合 金などで見られる重い電子系が示すフェルミ液体の基本的な性質で説明出来るのではな いかと考えた。そこでこの系は磁気モーメントを持たないのだが、比較のためJ = 1/2の Coqblin-Schrieffer model (C-S model) 用いて結果をフィットしてみた [6]。(図中実線 C-S model に対応、近藤温度 $T_K = 0.9$ K)実験結果は T = 1K 近傍から急激な C/T の上 昇が見られるが、C-S model では近藤温度 T_K 付近の C/T の増大が緩やかなため T_K をど のように変化させてもこの変化は再現出来なかった。低温で温度に比例する比熱が見ら れる物質として、ガラス等のアモルファスが知られている。そこで実験結果を 下記に示 す Anderson [7]、Phillips [8] らによって提案されたアモルファス比熱のモデルと比較して みた。

$$C(T) = Nk_B \int_0^\infty n(E) \left(\frac{E}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{-\frac{E}{k_B T}}}{\left(1 + e^{-\frac{E}{k_B T}}\right)^2} dE,$$
 (1)

$$n(E) = \begin{cases} \frac{1}{E_0} & 0 \le E \le E_0, \\ 0 & E_0 \le E. \end{cases}$$
(2)

ガラス等では二準位のエネルギー差 E があるカットオフエネルギー E₀ まで等しい確 率で分布(ランダム分布)しており、比熱はその E に起因するショットキー比熱の重ね



図 5: x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.8の比熱 C/T. それぞれの結果は+2 J/mol K² ずつシフトして いる. 図中 x=0.8 における実線は J = 1/2の Coqblin-Schrieffer Model 用いた結果 ($T_K = 0.9$ K)を示している [6]. 点線は式 (1)(2) より求められた比熱.

合わせと考えるわけである。このモデルを用いたフィットの結果は点線で示しているが 0.1 $\leq x \leq 0.8$ では E_0 をフィッティングパラメーターとして変化させるのみで、実験結果を 非常に良く再現できる。この $\Pr_{1-x} La_x Pb_3$ における二準位系形成についてだが、x = 0で は縮退していた Γ_3 二重項が不純物によってその縮退が解け出現したと考えられる。La と Pr イオン間にはわずかなイオン半径の違いがあるため、純粋な PrPb₃ では反強四極子秩 序により四極子モーメントは交互に並んでいるのだが、La を加えたことによる電場歪み の影響を遮蔽するように再配置する。つまり La を加えることによって結晶場にわずかな 歪みが生じ、それまで基底状態に縮退していた Γ_3 二重項の縮退がとけランダムに分布し たというわけである。その時に生ずる Γ_3 四極子モーメント間の最大エネルギー差が上記 カットオフエネルギー E_0 に対応すると考えられる。また E_0 は La 不純物が作る結晶場歪 みの大きさに対応するとも考えられる。 E_0 の La 濃度依存を図6に示すが、大体2~3 K と見積もられる。

この結晶場歪みが La 不純物置換による転移温度の急激な減少に寄与していると考 えている。PrPb₃ は $T_Q = 0.4$ Kで四極子転移するのだがこれは四極子間相互作用 J_Q も大 体 0.4 K 程度であることを意味する。一方図 6 で見たように不純物 La イオンによる結晶 場歪みは約 2 ~ 3 Kで J_Q に比べ圧倒的に大きい。もし、この歪みが長距離にわたり次々 隣接 Pr イオンの結晶場歪みも J_Q よりずっと大きければ、La 不純物が約 2 %で四極子秩 序が崩壊することも定性的には理解できる。つまり、四極転移温度が低い場合は不純物の 種類にもよるが相対的に電場歪みの影響を大きく受け、Pr_{1-x}La_xPb₃ で見たように四極子 転移温度の不純物濃度依存は大きくなると予想される。逆に転移温度が非常に高い場合は 相対的には電場歪みの影響は小さくなると考えられ不純物置換の問題は一般のパーコレー ションの問題などと同様に扱えるのではないかというわけである。この予想の一般性を見 るために CeB₆ の La 不純物置換、DyB₂C₂ の Y 置換の結果と比較してみる。前者では約 30% の La 置換 [4]、後者は約 70% の Y 置換で四極子秩序が消失する [5]。一方四極子転移 温度は前者は T_Q =3.3 K、後者は T_Q =25 K であり我々の上の説明と定性的に一致する。



図 6: カットオフエネルギー E₀の濃度依存.

3. 4 : *x*≥0.9 領域

Pr 高濃度側の比熱測定をもとにエントロピー変化を見積もったところ、各濃度共にほぼ T=2 K で Rln2 (Rは気体定数)のエントロピーが消費されることがわかった。つまり比熱測定からも、 $x \leq 0.8$ の不純物系においても結晶場基底状態 Γ_3 二重項に変化がないことがわかった。四極子近藤効果が単サイトの Γ_3 四極子モーメントに起因することを考えれば、 $Pr_{1-x}La_xPb_3$ における Pr 希薄領域の実験は四極子近藤効果の検証を行う上で非常に良好なモデルになること示唆している。

ここで、四極子近藤効果について簡単に説明しておく。80年代の初め、近藤効果 において伝導電子の軌道の自由度と局在スピンの大きさが異なる場合、その基底状態は どうなるだろうかという問題が Nozières と Blandin によって考察された [9]。特に、軌道 の自由度 (n) >局在スピンの大きさ (2S)の場合、近藤効果における局所的フェルミ液体 とは異なる振る舞い (非フェルミ液体)が実現すると予想された。この振る舞いはマルチ チャンネル近藤効果と呼ばれる。特に、S = 1/2、n = 2の2チャンネル近藤効果の場合、 不純物スピンによる比熱、帯磁率、電気抵抗は

$$C/T \propto -\ln T \tag{3}$$

$$\chi \propto -\ln T \tag{4}$$

$$\Delta \rho \propto T^{1/2} \tag{5}$$

となることが知られている [10]。このマルチチャンネル (2 チャンネル) 近藤効果は数学的 なモデルであることからその現実性について疑問視されていたが、Cox により Γ_3 四極子 モーメントを擬スピンで表示したものと伝導電子との相互作用を考えた場合、2 チャンネル 近藤効果と同等な形式として導かれることが示され、現実の系において四極子近藤効果 (2 チャンネル近藤効果) の実現の可能性が指摘された [11]。これまで四極子近藤効果の検証実 験は多くの研究者によって行われてきた。その例として、U 系化合物の U_xY_{1-x}Pd₃ [12] や Th_{1-x}U_xRu₂Si₂ [13]、Pr 系化合物の PrInAg₂ [14] や PrOs₄Sb₁2 [15] 等が非常に有名であ るが四極子近藤効果の実験的な確認が行われたとは言い難い。そこで我々は Pr_{1-x}La_xPb₃ を用いてこの四極子近藤効果の検証が出来ないかと考え実験を行っている。この物質に



図 7: Pr 低濃度域 x=0.9, 0.95, 0.97, 0.99, 1 の比熱 C.

は、Prが希薄な領域でも結晶構造に変化がない、結晶場基底状態がはっきりしている、等 これまで調べられた物質にはない特徴がある。まだはっきりした結論が得られたわけでは ないがこれまでの研究結果の一部を紹介する。

図7にPr低濃度側(x≥0.9)の比熱を示す。x=0.9の2.2 K付近やx=0.95の3.2 K、 x=0.97の3.6 K付近の小さなピークはLaPb3の超伝導の影響である。この図から明らかな ようにT<1.5Kにおいてブロードなこぶが見られる。図8にC/Tプロットを示す。この グラフはLaPb3の比熱をバックグラウンドとして差し引いており、Prイオン1molあたり で規格化している。x=0.9では最低温部分やT=1 K 近傍に多少のずれはあるものの、ほぼ x<0.8で示されたアモルファス等の特徴であるランダムな2レベル系の比熱で再現されて いる。一方、x = 0.95, 0.97, 0.99においては比熱の振る舞いは全く異なる。 $C/T \propto -\ln T$ で 表わされる非フェルミ液体に近い振る舞いがみられた。この比熱異常の原因だが、x=0.99 (Pr 濃度1%)より 0.95 (Pr 濃度5%)と Pr 濃度に関しては5 倍変化させたにも関わら ず、C/Tについてはほぼ同様な振る舞いを示すということで、磁性不純物による磁気オー ダー、結晶場の変化による磁性状態の出現、Pr核スピンモーメント (I=5/2)のショット キー比熱によるものではない。Pr 高濃度側同様この低温での異常は Pr 四極子モーメント に起因していると予想される。 そこでこの結果を上述の2チャンネル近藤効果の数値 計算の結果 [16] と比較したが、絶対値にして5倍以上のずれがある。(比熱の山が大体0.5 Kにあるのでそれを近藤温度 $T_{K}=0.5$ K としている。) このずれについてだが、上の3. 2で議論したとおり Pr イオンと La イオンのイオン半径の違いに起因する最大3 K 程度 の結晶電場の歪みが存在するはずである。四極子近藤系における電場勾配は2チャンネル 近藤効果系において磁場に対応することから [17]、今回得られた結果を2チャンネル近藤 理論と比較する場合には磁場効果まで考慮なければいけないことになる。低温側に残って いたエントロピーが磁場によって高温側にシフトしたと考えれば今回の結果は定性的には 説明できる。つまり、x > 0.95で見られたC/Tの非フェルミ液体的振る舞いは四極子近藤 効果に起因するものかもしれない。現在これを確認するため電気抵抗測定、磁場中比熱測



図 8: 図7の結果をC/Tプロットする. LaPb₃の比熱はバックグラウンドとして差し引いている.

定などを準備している。

4. まとめ

以上見てきたように Pr_{1-x}La_xPb₃における Pr 四極子モーメントの振る舞いは、比 熱から見る限り Pr 濃度変化とともに全く異なる3つの相が存在するようである。

(1) x≤0.02:四極子秩序相

(2) 0.1 ≤ x ≤ 0.9: 四極子モーメントのランダムな2準位系

(3) x>0.95: 非フェルミ液体的基底状態

今後の課題として、まず(3)相の比熱の振る舞いが本当に四極子近藤効果による異常なの か否か今後確認していく必要がある。また(2)相が本当にガラス的な状態(四極子ガラス 相)に対応するのか、これも大きな興味である。

本研究は工学研究院エネルギー量子工学部門修士課程下雅意昌樹君、山本達治君の 修士論文の一部をまとめたものである。それから同部門物性物理講座竹田和義先生他各メ ンバーには多くのサポートをいただいた。また多くの方々との共同研究である。多くの試 料を提供していただいた九州工業大学・北井哲夫先生、理論面より多くのコメントをいた だいた大阪市立大学・石井廣湖先生には特にお世話になった。この場をお借りしてお礼を 申し上げます。

参考文献

- T. Kawae, M. Shimogai, M. Mito, K. Takeda, H. Ishii and T. Kitai, Phys. Rev. B65 012409 (2002).
- [2] W. Gross, K. Knorr, A. P. Murani and K. H. J. Buschow, Z. Phys. B 37 123 (1980).
- [3] M.Niksch, W. Assumus, B. Luthi, H. R. Ott and J. K. Kjemus, Helv. Phys. Acta 55 688 (1982).

- [4] T. Tayama, T. Sakakibara, K. Tenya, H. Amituka and S. Kunii, J. Phys. Soc. Jpn. 66 2268 (1997).
- [5] S. Sako, H. Onodera, H. Yamauchi, K. Indoh, A. Tobo, K. Ohoyama and Y. Yamaguchi, J. Phys. Soc. Jpn. 69 1872 (2000).
- [6] V. T. Rajan, Phys. Rev. Lett, **51** 308 (1983).
- [7] P. W. Anderson, B. I. Halperin and C. M. Varma, Phil. Mag. 25 1 (1972).
- [8] W. A. Phillps, J. Low. Temp. Phys, 7 351 (1972).
- [9] Nozières and Blandin, J. Phys (Paris), **41** 193 (1980).
- [10] I. Affleck and A.W.W. Ludwig, Phys. Rev. B48 7297 (1993).
- [11] D. L. Cox, Phys. Rev. Lett. **59** 1240 (1987).
- [12] C.L. Seaman, M.B. Maple, B.W. Lee, S. Ghamaty, T.S. Torikachvili, J.-S. Kang, L.Z. Liu, J.W. Allen and D.L. Cox, Phys. Rev. Lett. 67 2882 (1991).
- [13] H. Amitsuka and T. Sakakibara, J. Phys. Soc. Jpn. 63 736 (1994).
- [14] A. Yatskar, W. P. Beyermann, R. Movshovich and P. C. Canfield, Phys. Rev. Lett. 77 3637 (1996).
- [15] E. D. Bauer, N. A. Frederick, P.-C. Ho, V. S. Zapf and M. B. Maple, Phys. Rev. B65 100506(R) (2002).
- [16] P.D. Sacramento and P. Schlottmann, Phys. Rev. B43 13294 (1991).
- [17] D.L. Cox and A. Zawadowski in *Exotic Kondo Effects in Metal* (Taylor and Francis 1999) P. 250.