

極低温におけるPr_{1-x}La_xPb₃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 $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Pb}_3$

Tatsuya. Kawae

Department of Applied Quantum Physics, Faculty of engineering

We have studied the low temperature properties of $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Pb}_3$ with the ground state of a non-Kramers Γ_3 for $0 \leq x \leq 1$. From the concentration dependence of the specific heat, the quadrupolar ordering, 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 $0.05 \leq x \leq 0.9$ 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 $x \geq 0.95$, C/T increases monotonically with decreasing temperature and can not be reproduced by the above model.

極低温における $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Pb}_3$ 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、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。 CeB_6 や DyB_2C_2 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 Γ_3 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 PrPb_3 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 $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Pb}_3$ を試料として用い、La 濃度を $0 \leq x \leq 1$ 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 $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Pb}_3$ 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 $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$ 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

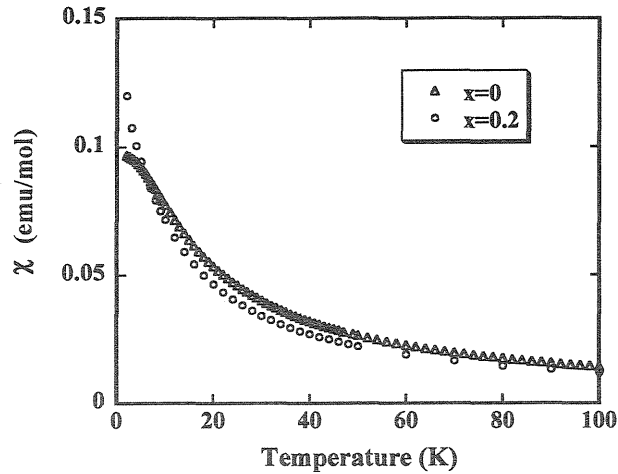


図 1: $x=1, 0.8$ の帯磁率.

Γ_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 Γ_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で行っている。

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 $H=0.1$ T 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 三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: $x \leq 0.05$ 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、Pr 1 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 $T=0.4$ K 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へ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

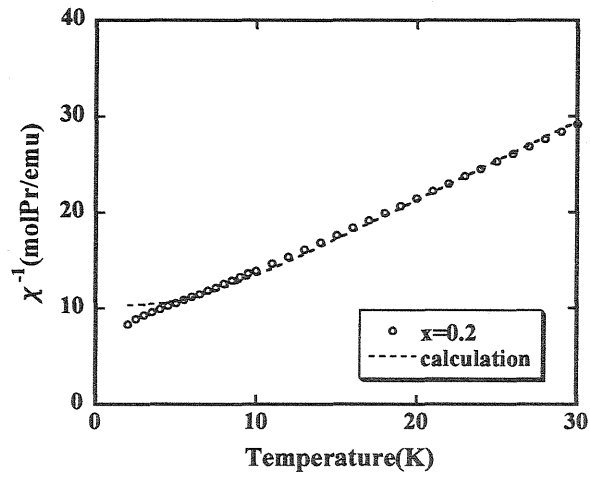


図 2: $x=0.8$ の逆帯磁率. 点線は結晶場計算の結果: 基底状態 Γ_3 二重項, 第一励起状態である Γ_4 三重項とのエネルギー差は 19 K, その上の Γ_5 三重項とのエネルギー差は 46 K である.

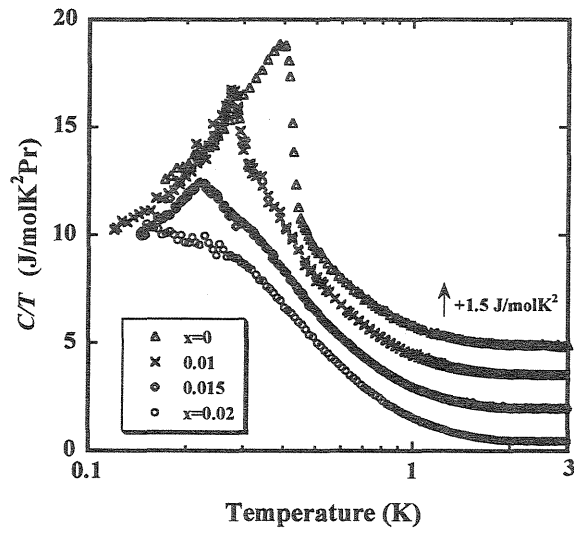


図 3: $x = 0, 0.01, 0.015, 0.02$ の比熱 C/T . $x=0.015, 0.01, 0$ の結果はそれぞれ $+1.5 \text{ J/mol K}^2$ ずつシフトしている.

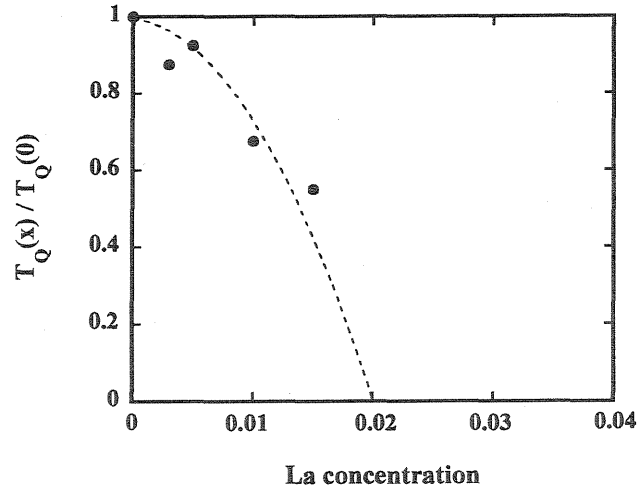


図 4: 四極子転移温度と La 濃度の関係.

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 ($T_Q=3.3$ K) や DyB_2C_2 ($T_Q=25$ 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 : $0.05 \leq x \leq 0.8$ 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 $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.8$ の比熱の結果を示す。それぞれの結果は $+2$ J/mol K² ずつシフトしている。 $0.1 \leq x \leq 0.8$ 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 $T=1$ K 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。

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

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

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 E_0 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

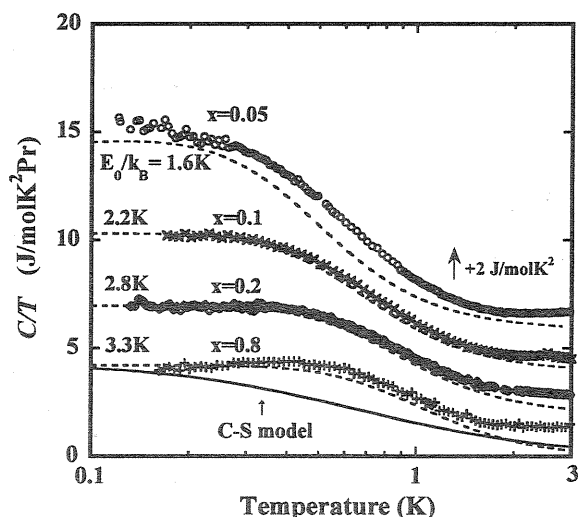


図 5: $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.8$ の比熱 C/T . それぞれの結果は $+2 \text{ J/mol K}^2$ ずつシフトしている. 図中 $x=0.8$ における実線は $J = 1/2$ の Coqblin-Schrieffer Model 用いた結果 ($T_K = 0.9 \text{ K}$) を示している [6]. 点線は式 (1)(2) より求められた比熱.

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 $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Pb}_3$ 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 PrPb_3 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 $2 \sim 3 \text{ K}$ 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。 PrPb_3 は $T_Q = 0.4 \text{ K}$ 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 $2 \sim 3 \text{ K}$ 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、 $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Pb}_3$ 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 CeB_6 の La 不純物置換、 DyB_2C_2 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 $T_Q = 3.3 \text{ K}$ 、後者は $T_Q = 25 \text{ K}$ であり我々の上の説明と定性的に一致する。

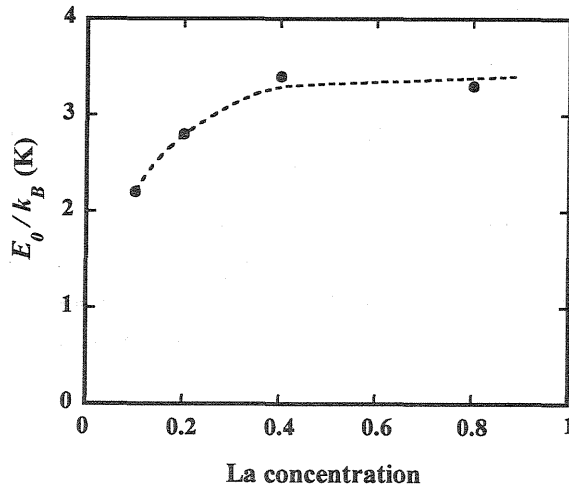


図 6: カットオフエネルギー E_0 の濃度依存.

3. 4 : $x \geq 0.9$ 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 $R \ln 2$ (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、 $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Pb}_3$ 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

$$C/T \propto -\ln T \quad (3)$$

$$\chi \propto -\ln T \quad (4)$$

$$\Delta\rho \propto T^{1/2} \quad (5)$$

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 $\text{U}_x\text{Y}_{1-x}\text{Pd}_3$ [12] や $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$ [13]、Pr 系化合物の PrInAg_2 [14] や $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ [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 $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Pb}_3$ 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

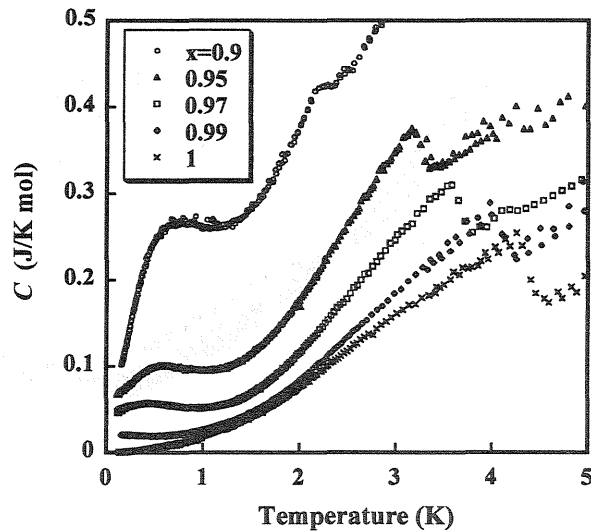


図 7: Pr 低濃度域 $x=0.9, 0.95, 0.97, 0.99, 1$ の比熱 C .

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 ($x \geq 0.9$) 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 LaPb_3 の超伝導の影響である。この図から明らかのように $T < 1.5$ K 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 LaPb_3 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 1 mol 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 $x \leq 0.8$ 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し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、 $x \geq 0.95$ 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

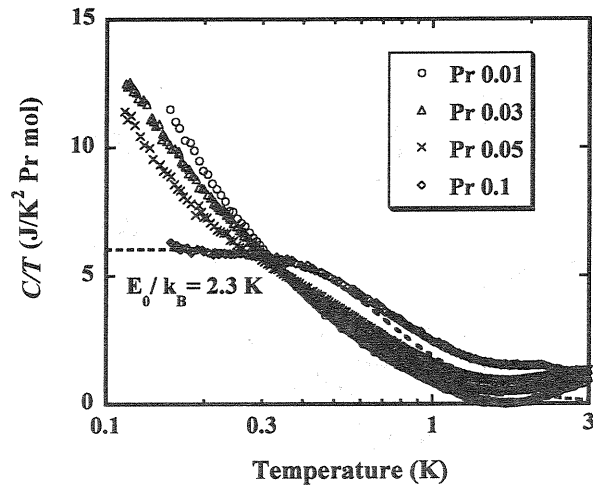


図 8: 図 7 の結果を C/T プロットする. LaPb_3 の比熱はバックグラウンドとして差し引いている.

定などを準備している。

4. まとめ

以上見てきたように $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Pb}_3$ 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) $x \leq 0.02$: 四極子秩序相
- (2) $0.1 \leq x \leq 0.9$: 四極子モーメントのランダムな 2 準位系
- (3) $x \geq 0.95$: 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

- [1] T. Kawae, M. Shimogai, M. Mito, K. Takeda, H. Ishii and T. Kitai, Phys. Rev. B **65** 012409 (2002).
- [2] W. Gross, K. Knorr, A. P. Murani and K. H. J. Buschow, Z. Phys. B **37** 123 (1980).
- [3] M. Nicksch, W. Assumus, B. Luthi, H. R. Ott and J. K. Kjems, 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. Phillips, 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. B**48** 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. B**65** 100506(R) (2002).
- [16] P.D. Sacramento and P. Schlottmann, Phys. Rev. B**43** 13294 (1991).
- [17] D.L. Cox and A. Zawadowski in *Exotic Kondo Effects in Metal* (Taylor and Francis 1999) P. 250.