

基底状態に Γ_3 二重項を持つPr化合物の四極子自由度 に起因する量子現象の研究

佐藤, 由昌

<https://doi.org/10.15017/1500720>

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

博士論文

題目 基底状態に Γ_3 二重項を持つPr化合物の
四極子自由度に起因する量子現象の研究

2014年度

九州大学大学院
工学府エネルギー量子工学専攻

佐藤 由昌

謝辞

本研究を行うにあたり、様々な方々から多大なるご指導、ご支援を頂きました。皆様のおかげで、これまでの研究成果を本論文としてまとめることが出来ました。ここでは、研究生生活を支えて頂いた皆様に心から感謝の意を申し上げます。

河江達也准教授には研究室に配属されて以来、6年間にわたり指導教官として多くのご指導を頂きました。また、及ばない部分ばかりの私に、時には厳しいお言葉でご指導を頂き、時には励ましのお言葉をかけて頂きました。お陰様で今後の研究生生活を送る上で糧となる、低温技術、特に低温装置の作製技術をはじめ、研究発表のスライドや論文・申請書の書き方など研究全般に関して多くのことを勉強することが出来ました。心より感謝申し上げます。

稲垣祐次助教は私が本研究室に配属されるきっかけを与えてくれました。声をかけて頂いたことに感謝しております。また電子機器の使い方、測定プログラムの書き方など多くの技術的な面をはじめ、実験結果の解釈など物理的な面でも有益なご指導、ご助言を頂きました。心から御礼申し上げます。

九州大学理学研究院物理学専攻の和田裕文教授、並びに、九州大学エネルギー量子工学専攻の松村晶教授には、副査を務めて頂き、本論文に対して多くのご指導および有益なご助言をしていただきました。心から感謝申し上げます。

物質・材料研究機構の鈴木博之博士には、試料作製、および実験結果の解釈に有益なご助言を頂きました。PrPb₃の試料作製に関して初心者であった私に熱心にご指導して頂きました。また、フランス・ネール研究所における磁化測定実験を行う機会を与えて頂き、非常に良い経験となりました。また、サッカーを通じた研究者交流の場を設けるなど、そのバイタリティに感服しております。心から感謝の意を申し上げます。

広島大学先端物質科学研究科の鬼丸孝博准教授には、PrPb₃における実験結果の解釈に有益なご助言を頂きました。また物理的な面だけでなく物理学会サッカーを通じた交流など大変お世話になりました。心より御礼申し上げます。

東京大学物性研究所の上床美也教授には、共同利用の際に多くのご支援をして頂きました。また松林和幸助教には、共同利用の際に実験的な面で多くのご協力、ご助言を頂きました。また研究会や今後の進路を決める際にも多くの励ましの言葉を頂きました。心より感謝申し上げます。

山口大学理工学研究科の藤原哲也助教には、Pr_{0.05}La_{0.95}Pb₃の結晶軸の同定をはじめ、小型圧力セルの作製を行って頂きました。心より御礼申し上げます。

日本原子力研究開発機構先端基礎研究センターの立岩尚之博士には、本論文には記述出来ていませんでしたが、SQUID 磁束計用³He インサートを用いた圧力下磁化測定環境の開発を行う上で、多くの技術的な助言やご支援を頂きました。大変感謝しております。

静岡大学教育学部の古賀幹人准教授には、集中講義や研究会を通して四極子近藤効果の理論的側面から多くのご助言を頂きました。また非線形磁化率の解釈に関して多大なるご支援を頂きました。心より感謝申し上げます。

新潟大学工学部の椎名亮輔准教授には、集中講義等を通して多極子秩序の理論的な面でも多くのご支援を頂きました。さらに、研究会等において実験結果の解釈について理論的側面からのご助言を頂きましたことに感謝致します。

エネルギー量子工学部門技術職員の蓮尾斎彦様には、本研究の重要な要素であった SQUID 磁束計用 ^3He インサートの作製をするにあたり、多くのご協力を頂きました。非常に細かい部品や難しい注文にも応えて頂き、その技術は本研究を行うに辺り欠くことのできないものでした。また工作機器の取り扱いに関してもご指導していただき、多くのことを学ばせて頂きました。感謝申し上げます。

伊都地区低温センターの佐藤誠樹様、大石泰生様、森育子様、並びに、箱崎地区低温センターの上田雄也様には、実験を行う際の寒剤供給を始めとして、トラブル時の対処など大変お世話になりました。実験に取り組むことが出来たのは低温センターの皆様のお陰です。ここに御礼申し上げます。

エネルギー量子工学専攻事務の皆様方には、出張の際の手続きに関して大変お世話に成りました。ありがとうございました。

当研究室の先輩である東京大学物性研究所の家永紘一郎さんには、熱心に研究に取り組む姿勢を教えてくださいました。研究グループこそ違いましたが、その真摯な姿勢は、勉強になると同時に大きな励みにもなりました。また研究に関する議論だけでなく、音楽の話や私のどうでもいい話についても真面目に聞いて頂きました。ありがとうございました。

当研究室卒業生の牧山駿君には、 PrPb_3 の比熱実験をはじめ、SQUID 磁束計用 ^3He インサートの作製など、本研究の多くの結果に関してサポートして頂きました。うまくいかないことも多々ありましたが、共に考え、辛抱強く取り組んで頂きました。また、学部4年生の田中直生君には、本論文には記述することは出来ませんでした。SQUID 磁束計用プラスチック製インサートの作製面でサポートして頂きました。博士後期過程の諸富大樹さんは、豊富な話題および人生について深く考えさせられる機会を与えて頂きました。ここには書き切れませんが、同じ研究室の他の方々にもゼミやセミナーなどさまざまな場面でお世話になりました。楽しく充実した研究室生活を遅れたのは皆様のお陰です。皆様の更なるご活躍を期待しております。ありがとうございました。

最後に、これまで研究生生活を続けてこれたのはいつも支えてくれた家族のお陰です。心から感謝致します。

2015年1月

概要

物質が示す多彩な性質は、電子の持つ「電荷」・「スピン」・「軌道」の自由度に由来する。「電荷」と「スピン」の自由度は電気伝導・磁化測定による直接観測が可能であるため、それらの自由度に起因する現象は機構解明が進み、集積回路などへの応用にもつながっている。一方、「軌道」の自由度は直接観測が困難なためマクロ物性との関連が明らかではなかった。しかし近年、共鳴 X 線散乱など新たな測定法を用いることでその直接観測が可能になり、軌道自由度に起因する現象の研究が大きく進展し、非常に注目を浴びている。特に f 電子軌道は内殻に強く局在するため、 f 電子物質は軌道自由度由来の物性を探究する上で理想的な系である。事実、希土類やアクチナイド化合物において、 f 電子軌道自由度、つまり、四極子モーメントの自由度に起因すると考えられる秩序相・近藤効果・超伝導状態が報告されている。

以上の背景より本論文は、非磁性 Γ_3 二重項基底物質である PrPb_3 , PrAg_2In , $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ の持つ四極子自由度に注目し、その新奇な秩序状態および四極子近藤効果について研究した結果をまとめたものであり、以下の 6 章から構成されている。

第 1 章では、まず、 f 電子化合物における局在電子描像をもとにした一般的理論を紹介し、 f 電子に対する結晶場効果を説明した。それから f 電子のスピン・軌道自由度に相当する多極子モーメントの導入を行い、結晶場中の多極子の特徴について記述した。次に、先行研究結果を交えながら多極子モーメントに起因する物理現象として磁場誘起多極子秩序・四極子近藤効果を紹介し、これまでの研究の大まかな流れをまとめた。そして、四極子現象研究を行う上で非磁性 Γ_3 二重項基底物質を対象とすることの利点を明示した。これらを踏まえて研究目的を設定し、本研究の位置付けを明確にした。

第 2 章では、まず、本研究で用いた低温装置とその冷却原理についてまとめた。特に、本研究の特色である非線形磁化率測定を行うことを目的に開発した SQUID 磁束計用 ^3He インサートについて詳述した。まず、本研究で用いた SQUID 磁束計の構造・特徴を示した上で、低温インサートの設計方針を述べた。次に、作製したインサートの構造をまとめ、実験例を交えながら SQUID 磁束計用 ^3He インサートの性能・特徴について記述した。次に、非磁性 Γ_3 二重項基底系を用いた四極子現象の探究において、試料の純度および結晶性（純良性）が重要な要素となることについて述べた。そして本研究で用いた単結晶試料の作製方法を示し、電気抵抗・中性子散乱実験結果を元に本試料の純良性について議論した。最後に、本実験で行った比熱・磁化・非線形磁化率の測定方法を示し、これらの物理量と四極子自由度との関連をまとめた。

第 3 章は、本研究で新たに見つかった PrPb_3 の極低温・低磁場秩序相と外部磁場 $H = 5 \text{ T}$ 以上で出現する磁場誘起多極子秩序相についてまとめた。まず、ゼロ磁場における $T = 0.25 \text{ K}$ 付近で比熱量・磁化率に対して新たなピークが現れることを示し、そのピークの磁場依存

から、先行研究で観測されていた整合-不整合秩序相とは異なる相が低磁場・極低温領域で存在することを明らかにした。さらに磁場中における比熱測定結果から、[100], [110] 結晶軸方向において高磁場秩序相が出現することを示し、磁場誘起多極子を考慮することで、これらが O_2^0 秩序相から O_2^2 秩序相への磁場誘起相転移であることを明らかにした。

第4章は、 PrAg_2In の極低温域で出現する新奇秩序相についてまとめた。まず、ゼロ磁場における比熱測定結果から、試料を純良化することで $T = 0.33$ K に鋭いピークが出現することを示した。さらに高磁場域で Γ_3 二重項の分裂によるショットキー比熱が観測されることから、 $T = 0.33$ K におけるピークが Γ_3 二重項の自由度に起因する秩序であることを明らかにした。また、[100], [111] 方向の非線形磁化率 χ_3 に結晶場効果のみでは説明が出来ない振る舞いが現れ、これらの振る舞いを反強的な四極子相互作用を考慮することで定性的に説明できることを示した。以上の結果をまとめ、試料の純良化による秩序相の出現とその秩序相の性質について議論を行った。

第5章は、 $\text{Pr}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Pb}_3$ における四極子近藤効果についてまとめた。まず、四極子近藤効果に対する非線形磁化率測定的重要性を指摘し、四極子近藤効果下で予想される非線形磁化率の振る舞いと、 Γ_3 二重項基底物質における一般的な非線形磁化率の振る舞いを対比させ、両者の違いを説明した。次に、 $\text{Pr}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Pb}_3$ 単結晶試料の [100], [110], [111] の各結晶軸方向における非線形磁化率測定結果を示し、それらの結果が四極子近藤効果下での理論的予想と定性的に一致することを示した。さらに、磁場中比熱測定結果において観測された非フェルミ液体-フェルミ液体クロスオーバーの異方的振る舞いが、四極子近藤効果による理論的予測と定量的に一致することを示した。以上より、本実験結果は四極子近藤効果の現実性を実証した初めての例であると結論づけた。

最後に第6章において以上の結果を総括し、今後の展望・課題について記述した。

目次

第 1 章 序論	1
1.1 f 電子系	1
1.1.1 f 電子状態	1
1.1.2 結晶場効果	4
1.2 多極子モーメント	9
1.3 非クラマース Γ_3 二重項	11
1.4 四極子秩序	13
1.4.1 四極子秩序相中の磁場誘起多極子	14
1.4.2 四極子秩序物質	15
1.5 四極子近藤効果	19
1.5.1 多チャンネル近藤効果と非フェルミ液体	20
1.5.2 四極子近藤効果と非線形磁化率 χ_3	21
1.5.3 四極子近藤効果の実験的検証例	25
1.6 本研究の目的と本論文の構成	28
参考文献	30
第 2 章 実験方法	33
2.1 低温装置	33
2.1.1 ^4He と ^3He	33
2.1.2 液体 He の排気減圧による冷却	34
2.1.3 ^3He - ^4He 混合液による希釈冷凍	36
2.1.4 ^3He - ^4He 希釈冷凍機	39
2.2 試料	40
2.2.1 $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ 単結晶	40
2.2.2 PrAg_2In 単結晶	43
2.3 比熱測定	48
2.3.1 比熱	48
2.3.2 断熱法比熱測定	49
2.3.3 セットアップ	50
2.4 磁化・非線形磁化率測定	52
2.4.1 結晶場準位による磁化・非線形磁化率	52
2.4.2 SQUID 磁束計	54
2.5 SQUID 磁束計用 ^3He インサートの開発	57

2.5.1	設計方針	57
2.5.2	構造	57
2.5.3	試料ロッド	59
2.5.4	測定	62
2.5.5	装置性能	63
	参考文献	68
第3章	PrPb₃における極低温・低磁場秩序相と磁場誘起多極子秩序相の出現	70
3.1	研究背景	70
3.1.1	これまでの研究	70
3.2	比熱実験結果	74
3.2.1	磁場中結果	76
3.3	考察	81
3.3.1	磁場誘起多極子秩序相	81
3.3.2	極低温・低磁場秩序相	83
3.4	まとめ	86
	参考文献	87
第4章	PrAg₂Inにおける新奇秩序相の出現	89
4.1	研究背景	89
4.1.1	これまでの研究	90
4.2	比熱実験結果	91
4.3	磁化率・非線形磁化率結果	95
4.4	まとめ	100
	参考文献	101
第5章	Pr_xLa_{1-x}Pb₃を用いた四極子近藤効果の実験的検証	102
5.1	研究背景	102
5.1.1	これまでの研究	103
5.2	磁化・非線形磁化率結果	105
5.3	線形磁化率結果	109
5.4	磁場中比熱結果	110
5.5	まとめ	111
	参考文献	113
第6章	結論	115
6.1	結果	115
6.1.1	PrPb ₃	115
6.1.2	PrAg ₂ In	115

6.1.3	$\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$	116
6.2	課題・今後の展望	116
在学中に発表した論文		119
付録 A 多極子モーメント		121
A.1	多極子モーメントの表現法	121
A.2	結晶中の多極子モーメント	125
付録 B 非線形磁化率		127
B.1	結晶場効果のみを考慮した場合	127
B.1.1	ヴァン・ブレック過程による非クラマース Γ_3 二重項の分裂	127
B.1.2	Γ_3 二重項基底系における線形・非線形磁化率	128
B.2	四極子相互作用を考慮した場合	131

第 1 章

序論

1970 年代に Ce 化合物で電子の有効質量が通常の約 1000 倍にも増大する重い電子状態が発見されたことに端を発し，異方的超伝導や多極子秩序など特異な現象が希土類やアクチナイドなどの f 電子化合物で観測されている．これらの多彩な物性の出現は， f 電子の持つ大きな局在性に起因した強い電子相関および有限な電子の軌道自由度によるものであり，それらの機構解明に大きな興味が集まっている．

その中でも本研究は $4f$ 電子の軌道自由度に注目したものである． $4f$ 電子は

- $4f$ 電子の局在性が強い
- $4f$ 電子軌道の外殻に閉殻である $5s, 5p$ 軌道が位置しているために，周囲イオンからの影響が小さくなる

という特徴を持つため，軌道自由度が低温まで残り得る．したがって，軌道自由度由来の現象を研究するのに f 電子系は格好の舞台となる．

本章では，まず， f 電子化合物における局在電子描像を元にした一般的理論を紹介し， f 電子に対する結晶場効果を説明する．それから f 電子のスピン自由度および軌道自由度に相当する多極子モーメントの導入を行い，結晶場中の多極子の特徴について記述する．次に，先行研究結果を交えながら多極子モーメントに起因する物理現象として磁場誘起多極子秩序・四極子近藤効果を紹介し，これまでの研究の大まかな流れを示す．そして，四極子現象研究を行う上で非磁性 Γ_3 二重項基底物質を対象とすることの利点を明示し，これらを踏まえて研究目的を設定し，本研究の位置付けを明確にする．

1.1 f 電子系

1.1.1 f 電子状態

一般に希土類元素 R は， $[\text{Xe}]4f^n(5d^1)6s^2$ の電子配置を取る．このうち $5d^16s^2$ は価電子であり，希土類元素は結晶中で一般的に 3 価イオンとして振る舞う．希土類イオン R^{3+} の電子配置は $[\text{Xe}]4f^n$ であるため，その電子物性は不対電子である $4f$ 電子の性質を反映したものとなる．このため，希土類化合物や $5f$ 電子が不対電子となるアクチナイド化合物は一般に「 f 電子系」と称される．

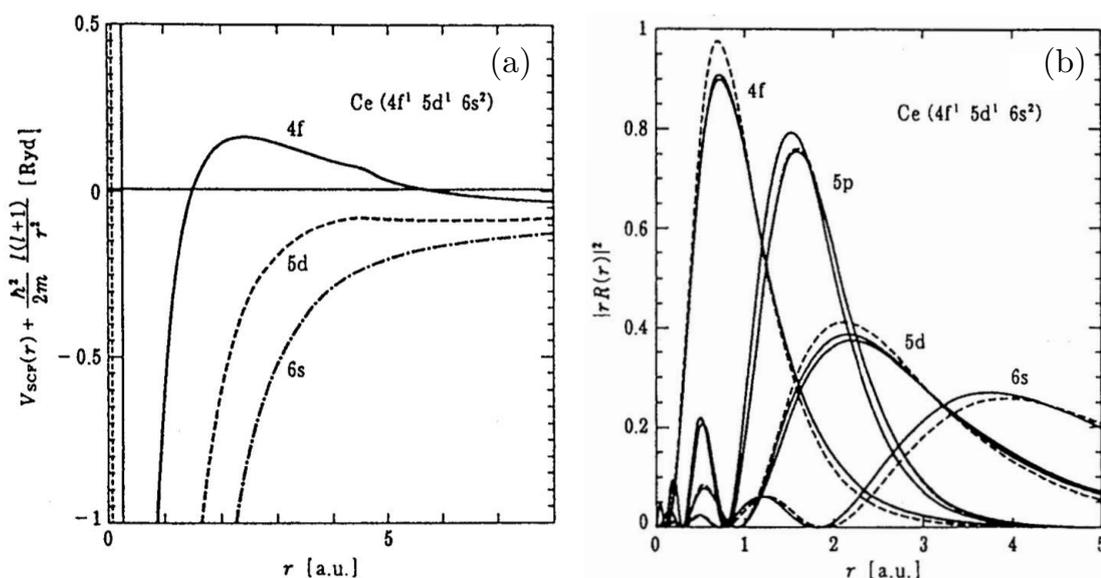


図 1.1 (a) Ce 原子における有効ポテンシャルと遠心力ポテンシャルの和^[1.1]。外殻電子軌道である 4*f*, 5*d*, 6*s* に関して描いている。(b) Ce 原子における各電子軌道の動径方向の分布。点線は相対論を考慮しない結果を表し、実線は相対論効果を取り入れた結果を表す^[1.1]。

Ce 原子中の各軌道内電子にはたらく、原子核および電子が作る有効ポテンシャルと遠心力ポテンシャルの計算値を図 1.1(a) に示す^[1.1]。このように、4*f* 電子の感じるポテンシャルは、他の電子軌道と比較してかなり内側で切り立っている。このことを反映し、4*f* 電子の波動関数は *s*, *d* 電子の波動関数に比べて内殻に局在する性質を持つ。さらに、図 1.1(b) に示す Ce 原子中の各電子軌道の動径方向の分布から分かるように、内殻に局在した 4*f* 電子の外側には、閉殻である 5*p* 電子が存在する。これら閉殻電子軌道の存在により、結晶中では周りのイオンからの 4*f* 電子に対する影響 (結晶場) が小さくなる。

以上のような 4*f* 電子の性質のため、結晶中の 4*f* 電子が受ける相互作用の大きさは、

- 局在するため、クーロン相互作用が大きい
- 内殻に位置するため、スピン軌道相互作用が大きい
- 周囲に位置する閉殻電子軌道による遮蔽のため、結晶場効果が小さい

となる。これらの相互作用の相対的な大きさは、一般的に、

$$\text{クーロン相互作用} \gg \text{スピン軌道相互作用} > \text{結晶場効果}$$

となる。このため、 R^{3+} イオンにおける局在 4*fⁿ* 電子状態は、まず、クーロン相互作用により *LS* 多重項を形成し、その後、スピン軌道相互作用により、全角運動量 $J \equiv L + S$ 状態が記述される *J* 多重項を形成する。希土類元素 *R* における電子配置や、形成する基底 *J* 多重項などの一覧を表 1.1 に示す。一般的には基底 *J* 多重項と第一励起 *J* 多重項のエネルギー差は

表 1.1 希土類元素 R の一覧. それぞれ, 希土類元素 R の電子配置, 希土類イオン R^{3+} の電子配置, 希土類イオン R^{3+} の基底 LS 多重項における軌道角運動量 L ・スピン角運動量 S , エネルギー最低値を与える全角運動量 J と基底 J 多重項, および, 第一励起 J 多重項までのエネルギー差 ΔE を記述している.

R	R の電子配置	R^{3+} の電子配置	L	S	J	基底 J 多重項	ΔE (K) ^[1,2]
La	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]	0	0	0	¹ S ₀	–
Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹	3	1/2	5/2	² F _{5/2}	3242
Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²	5	1	4	³ H ₄	3096
Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³	6	3/2	9/2	⁴ I _{9/2}	2705
Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴	6	2	4	⁵ I ₄	2144
Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵	5	5/2	5/2	⁶ H _{5/2}	1554
Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶	3	3	0	⁷ F ₀	532
Gd	[Xe]4f ⁸ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷	0	7/2	7/2	⁸ S _{7/2}	–
Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸	3	3	6	⁷ F ₆	2952
Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹	5	5/2	15/2	⁶ H _{15/2}	4978
Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰	6	2	8	⁵ S ₈	7266
Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹	6	3/2	15/2	⁴ I _{15/2}	9323
Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²	5	1	6	³ H ₆	11640
Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³	3	1/2	7/2	² F _{7/2}	14696
Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴	0	0	0	¹ S ₀	–

数千 K 離れており, 励起エネルギーが低い Eu と Sm 以外は, 室温以下の温度域において基底 J 多重項のみを考えれば良い. このように, 希土類化合物における低温電子状態は全角運動量 J が良い量子数となるため, 軌道自由度が低温まで残り得る. フントの規則による LS 多重項の形成, およびスピン軌道相互作用による J 多重項の形成については, 一般的な量子力学の教科書^[1,3] で説明されているので, そちらを参照されたい.

ここで, 本研究対象である立方晶構造の Pr 化合物を例に取り, 各相互作用による $4f^2$ 電子状態の分裂の様子を図 1.2 に示す. $4f^2$ 電子配置における電子状態は, まず, クーロン相互作用により LS 多重項を形成する. Pr^{3+} イオンにおける基底 LS 多重項を考えると, フントの規則により $L = 5, S = 1$ の ³H 多重項が基底状態となる. その後, LS 多重項に対してスピン軌道相互作用を考慮すると, スピン角運動量 S と軌道角運動量 L は独立ではなくなり, 全角運動量 J によって状態が記述される J 多重項に分裂する. Pr^{3+} イオンの場合, $J = 4$ である ³H₄ 多重項が基底状態となる. さらに, 結晶場による効果を考慮することで, 結晶の持つ対称性を反映して基底 J 多重項が分裂する. 立方晶の Pr 化合物の場合, 次節で示す Γ_1 一重項, Γ_3 二重項, Γ_4 三重項, Γ_5 三重項の 4 つの状態に分裂する.

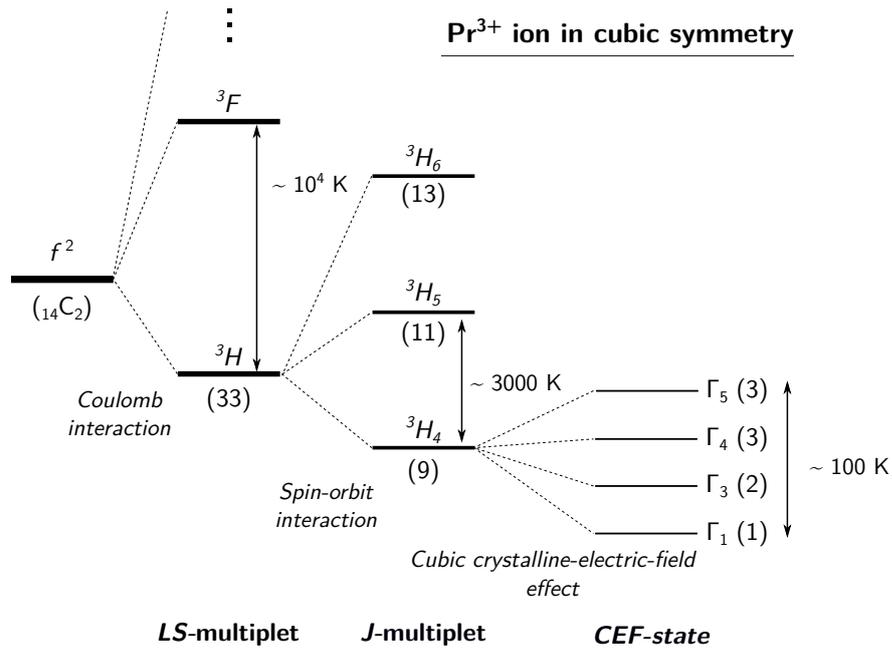


図 1.2 結晶中における f 電子状態. ここでは $4f^2$ 電子配置である Pr 化合物が立方晶となるときを例として示している. $4f$ 電子状態に対し, クーロン相互作用, スピン軌道相互作用, 結晶場効果が順にそれぞれ作用し縮退が解ける.

1.1.2 結晶場効果

本研究で行ったような $T \lesssim 10$ K 程度の低温では, 結晶場効果により分裂した結晶場電子状態に $4f$ 電子は落ち込む. 以下では, 結晶場によって J 多重項の電子状態がどのように変化するかに関して議論を行ったハッチングスの結果を用い, 結晶場効果についてまとめた^[1.4].

結晶中のイオンは, その周囲のイオンが作る静電ポテンシャル:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_j \frac{q_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|}, \quad (1.1)$$

の影響を受ける. ただし, q_j は j 番目の周囲イオン電荷, \mathbf{R}_j は j 番目の周囲イオンの位置ベクトル, \mathbf{r} は結晶場を受けるイオンの位置ベクトルをそれぞれ表す. 結晶場を受けているイオン $\mathbf{r}_i = (r_i, \theta_i, \phi_i)$ の電荷を $-|e|$ とすると, 結晶場ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{CEF} = \sum_i -|e|V_i = -|e| \sum_i \sum_j \frac{q_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|}, \quad (1.2)$$

となる. さらに, $|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|^{-1}$ をテーラー展開することで, 結晶場ハミルトニアンは方域調和関数 $Z_{l\alpha}$ を用いて次式のようにまとめられる.

$$\mathcal{H}_{CEF} = -|e| \sum_i \sum_{l\alpha} r_i^l \gamma_{l\alpha} Z_{l\alpha}(\theta_i, \phi_i). \quad (1.3)$$

ただし、方域調和関数 $Z_{l\alpha}(\theta, \phi)$ は球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ に対して

$$Z_{l0} = Y_l^0, \quad (1.4a)$$

$$Z_{lm}^c = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_l^{-m} + (-1)^m Y_l^m], \quad (1.4b)$$

$$Z_{lm}^s = \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_l^{-m} - (-1)^m Y_l^m], \quad (1.4c)$$

で与えられる。また、式 (1.3) 中の $\gamma_{l\alpha}$ は

$$\gamma_{l\alpha} \equiv \sum_j \frac{4\pi}{2l+1} \frac{q_j}{R_j^{l+1}} Z_{l\alpha}(\theta_j, \phi_j), \quad (1.5)$$

である。現在考えているような全角運動量 J 一定の状態に対して、次のようなウイグナー・エッカルトの定理：

$$\langle j, m_j | \sum_i r^l Z_{l\alpha}(\mathbf{r}_i) | j, m'_j \rangle = c \langle j, m_j | Z_{l\alpha}(\mathbf{J}) | j, m'_j \rangle, \quad (1.6)$$

が成立する。 c は定数であり、これは、位置座標空間における球面調和関数の和 $\sum_i r^l Z_{l\alpha}(\mathbf{r}_i)$ は、角運動量空間に焼き直した球面調和関数 $Z_{l\alpha}(\mathbf{J})$ と比例関係にあることを意味している。つまり、式 (1.3) を角運動量空間における球面調和関数を用いた形に取りなおすことで、 $\sum_i r^l Z_{l\alpha}(\theta_i, \phi_i)$ のような周囲イオン全体に対する膨大な和を計算することなく、より容易に結晶場電子状態の記述が可能となる。

ここで、 $Z_{l\alpha}(\mathbf{J})$ の代わりに以下のような等価演算子 O_l^m を導入する。

$$\sum_i r^l Z_{l\alpha}(\mathbf{r}_i) = \theta_l \langle r^l \rangle O_l^m. \quad (1.7)$$

ただし、 θ_l は l の次数によって次のように分類されている。

$$\theta_2 = \alpha_J, \quad \theta_4 = \beta_J, \quad \theta_6 = \gamma_J$$

この等価演算子 O_l^m の具体的な表式はステーブンスによりまとめられており、表 1.2 にその例を示す^[1.5]。

表 1.2 スティーブンス等価演算子の例^[1.5]

$\sum r^l Z_{l\alpha}(\mathbf{r})$	スティーブンス等価演算子	表記
$\sum(3z^2 - r^2)$	$\alpha_J \langle r^2 \rangle [3J_z^2 - J(J+1)]$	$\alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0$
$\sum(x^2 - y^2)$	$\alpha_J \langle r^2 \rangle \frac{1}{2} [J_+^2 + J_-^2]$	$\alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^2$
$\sum(35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4)$	$\beta_J \langle r^4 \rangle [35J_z^4 - \{30J(J+1) - 25\}J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2]$	$\beta_J \langle r^4 \rangle O_4^0$
$\sum(7z^2 - r^2)(x^2 - y^2)$	$\beta_J \langle r^4 \rangle \frac{1}{4} [\{7J_z^2 - J(J+1) - 5\}(J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2)\{7J_z^2 - J(J+1) - 5\}]$	$\beta_J \langle r^4 \rangle O_4^2$
$\sum z(x^3 - 3xy^2)$	$\beta_J \langle r^4 \rangle \frac{1}{4} [J_z(J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)J_z]$	$\beta_J \langle r^4 \rangle O_4^3$
$\sum z(3xy^2 - y^3)$	$-i\beta_J \langle r^4 \rangle \frac{1}{4} [J_z(J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)J_z]$	$\beta_J \langle r^4 \rangle O_4^3(s)$
$\sum(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$	$\beta_J \langle r^4 \rangle \frac{1}{2} [J_+^4 + J_-^4]$	$\beta_J \langle r^4 \rangle O_4^4$
$\sum 4(x^3y - xy^3)$	$-i\beta_J \langle r^4 \rangle \frac{1}{2} [J_+^4 + J_-^4]$	$\beta_J \langle r^4 \rangle O_4^4(s)$
$\sum(231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6)$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle [231J_z^6 - \{315J(J+1) - 735\}J_z^4 + \{105J^2(J+1)^2 - 525J(J+1) + 294\}J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)]$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^0$
$\sum\{16z^4 - 16(x^2 + y^2)z^2 + (x^2 + y^2)^2\}(x^2 - y^2)$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle \frac{1}{4} [\{33J_z^4 - \{18J(J+1) + 123\}J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102\}(J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2)\{33J_z^4 - \{18J(J+1) + 123\}J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102\}]$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^2$
$\sum(11z^3 - 3zr^2)(x^3 - 3xy^2)$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle \frac{1}{4} [\{11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z\}(J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)\{11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z\}]$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^3$
$\sum(11z^2 - r^2)(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle \frac{1}{4} [\{11J_z^2 - J(J+1) - 38\}(J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4)\{11J_z^2 - J(J+1) - 38\}]$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^4$
$\sum(x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6)$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle \frac{1}{2} [J_+^6 + J_-^6]$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^6$

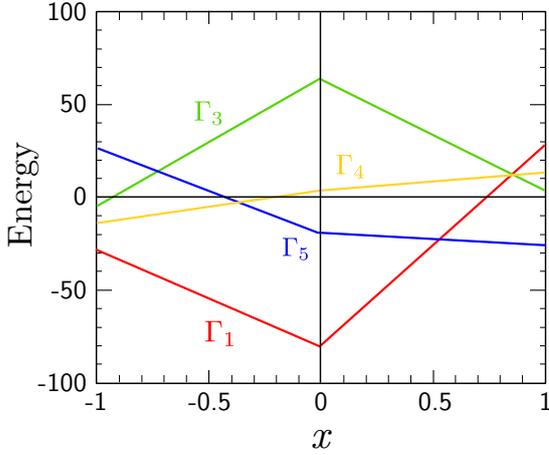


図 1.3 式 (1.10) から得られる $J = 4$ に対する立方対称場 O_h による結晶場準位のパラメータ x 依存性. ただし, 縦軸はパラメータ W を単位としている.

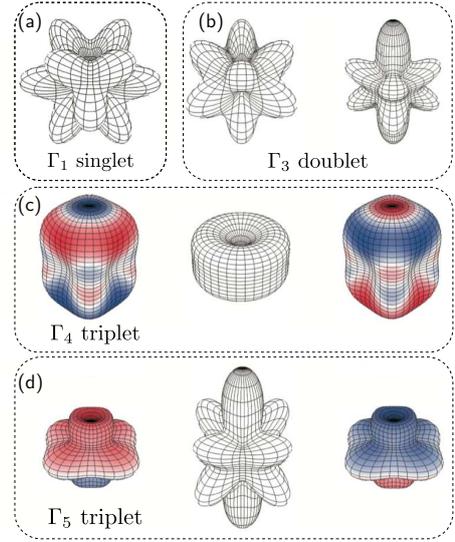


図 1.4 O_h 結晶場中の f^2 配置の固有波動関数 [1.8]. それぞれ (a) Γ_1 一重項 (b) Γ_3 二重項 (c) Γ_4 三重項 (d) Γ_5 三重項を表している. また磁荷の分布を青-赤で表している.

このスティーブンス等価演算子を用いると結晶場ハミルトニアンは,

$$\mathcal{H}_{CEF} = \sum_{lm} B_l^m O_l^m, \quad (1.8)$$

のようにまとめられる. ただし, $B_l^m \equiv -|e|\gamma_{l\alpha}\theta_l\langle r^l \rangle$ とした. 結晶の対称性を考慮すると, 有限となる O_l^m が制限される. 特に, 結晶が立方対称性 O_h 群の対称性を有している場合, 結晶場ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{CEF} = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0(O_6^0 - 21O_6^4), \quad (1.9)$$

のように記述される. この結晶場ハミルトニアンは, パラメータ x, W を用いて,

$$\mathcal{H}_{CEF} = W \left[\frac{x}{F(4)}(O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{1-|x|}{F(6)}(O_6^0 - 21O_6^4) \right], \quad (1.10)$$

のように書きあらわすことが出来る. 特に, $J = 4$ 空間に対しては, $F(4) = 60$, $F(6) = 1260$ となる [1.6]. この結晶場ハミルトニアンを対角化することで, 結晶場分裂後の電子状態およびそのエネルギー値が決まる. 式 (1.10) 中のパラメータ W は分裂幅全体のスケールを決める因子であり, 電子状態の分裂の仕方はパラメータ x のみに依存する. 結晶場ハミルトニアン中のパラメータ x を変化させたときの, $J = 4$ 空間における立方対称場 O_h による電子状態の分裂の様子を図 1.3 に示す.

結晶場分裂後の電子状態は, 群論を用いた結晶場の対称性の議論によって求めることが出来る [1.7]. 前節と同じように立方晶の Pr 化合物を例として考えると, 基底 J 多重項 $J = 4$ の

表現 $D_{J=4}$ は、立方対称場 O_h により

$$D_{J=4} = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5, \quad (1.11)$$

のように簡約される。これは $J = 4$ である基底 J 多重項の 9 重縮退が、 Γ_1 表現、 Γ_3 表現、 Γ_4 表現、および Γ_5 表現で表される電子状態に分裂することを意味する。このときの Γ_k はベーテによる既約表現の記法である。以降、結晶場電子状態の波動関数はベーテ記法による既約表現を用いて $|\Gamma_k\rangle$ ($k = 1, 2, \dots$) のように表すことにする。

立方晶の Pr 化合物で形成される結晶場電子状態： Γ_1 一重項、 Γ_3 二重項、 Γ_4 三重項、 Γ_5 三重項は、全角運動量 $J = 4$ の m_j 成分 $|m_j\rangle$ を基底として ($-4 \leq m_j \leq 4$)、

$$|\Gamma_1\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{6}}|+4\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{3}}|0\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{6}}|-4\rangle, \quad (1.12a)$$

$$|\Gamma_3^{(1)}\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{6}}|+4\rangle - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{3}}|0\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{6}}|-4\rangle, \quad (1.12b)$$

$$|\Gamma_3^{(2)}\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}}|+2\rangle + \sqrt{\frac{1}{2}}|-2\rangle, \quad (1.12c)$$

$$|\Gamma_4^{(1)}, 0\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}}|+4\rangle - \sqrt{\frac{1}{2}}|-4\rangle, \quad (1.12d)$$

$$|\Gamma_4^{(2)}, \pm\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{2}}|\mp 3\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{2}}|\pm 1\rangle, \quad (1.12e)$$

$$|\Gamma_5^{(1)}, 0\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}}|+2\rangle - \sqrt{\frac{1}{2}}|-2\rangle, \quad (1.12f)$$

$$|\Gamma_5^{(2)}, \pm\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{2}}|\pm 3\rangle - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{2}}|\mp 1\rangle, \quad (1.12g)$$

のようにそれぞれ表される。この結晶場電子状態は、対称性の議論によって決まるものであり、式 (1.10) 中の結晶場パラメータ x, W の値に依存しない。つまり、パラメータ x, W は、 $|\Gamma_1\rangle, |\Gamma_3\rangle, |\Gamma_4\rangle, |\Gamma_5\rangle$ 状態の基底状態からの並びと、その分裂幅を与えるのみである。Pr イオンにおける式 (1.12) で表される波動関数の形状を図 1.4 に示す。ただし、図 1.4 中の青-赤の分布は各 $|\Gamma_k\rangle$ 状態中における磁荷の分布を表している。図 1.4 から明らかなように、本研究で注目した Γ_3 二重項は非磁性状態が縮退している。

1.2 多極子モーメント

一般に、スピン自由度はスピン角運動量 S 、軌道自由度は軌道角運動量 L にそれぞれ対応する。しかし、 f 電子系ではスピン軌道相互作用により全角運動量 J で状態が記述されるために、スピン・軌道自由度は S および L では記述できない。そこで、 f 電子系におけるスピンおよび軌道の自由度を記述するために、電気・磁気多極子モーメントを導入する [1.9]–[1.12]。

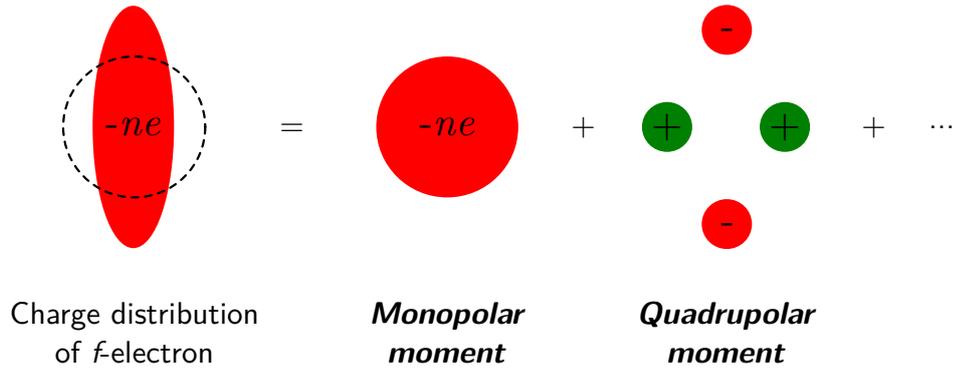


図 1.5 電気多極子モーメントの概念図。

図 1.5 に電気多極子モーメントの概念図を示す。結晶中においてイオンの電荷分布は波動関数の対称性を反映した異方性を持つ。このような異方的な電荷分布は、等方的な点電荷だけでなく、図 1.5 に示すような異方的なモーメントを導入することで、それらの足し合わせにより記述することができる。これらの異方的モーメントを多極子モーメントとして定義する。つまり、電気多極子モーメントは、電荷分布の異方的成分に対応する。また同様に、波動関数の持つ磁荷分布の異方的成分として、磁気多極子モーメントを定義することができる。

電気・磁気多極子モーメントを定量的に取り扱うには、電荷分布 $\rho_e(\mathbf{r})$ 、磁荷分布 $\rho_m(\mathbf{r})$ を波動関数 ψ_{lm} に射影して、その歪み具合を計るのがよい。つまり、 l 次の電気多極子モーメント (2^l 極子モーメント) Q_{lm} は

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} Q_{lm} \psi_{lm}(\mathbf{r}) \quad (1.13)$$

と定義される。ここで、球面調和関数 $Z_{lm} = \sqrt{4\pi/(2l+1)} Y_l^m$ を用いると、電気多極子を表す演算子 \hat{Q}_{lm} は

$$\hat{Q}_{lm} = \int d\mathbf{r} r^l Z_{lm}^*(\mathbf{r}) \rho_e(\mathbf{r}), \quad (1.14)$$

となる。また磁気多極子に対しても磁荷分布 $\rho_m(\mathbf{r})$ に対する同様の操作をすれば、磁気多極子を表す演算子 \hat{M}_{lm} は、

$$\hat{M}_{lm} = \int d\mathbf{r} r^l Z_{lm}^*(\mathbf{r}) \rho_m(\mathbf{r}), \quad (1.15)$$

で定義される。

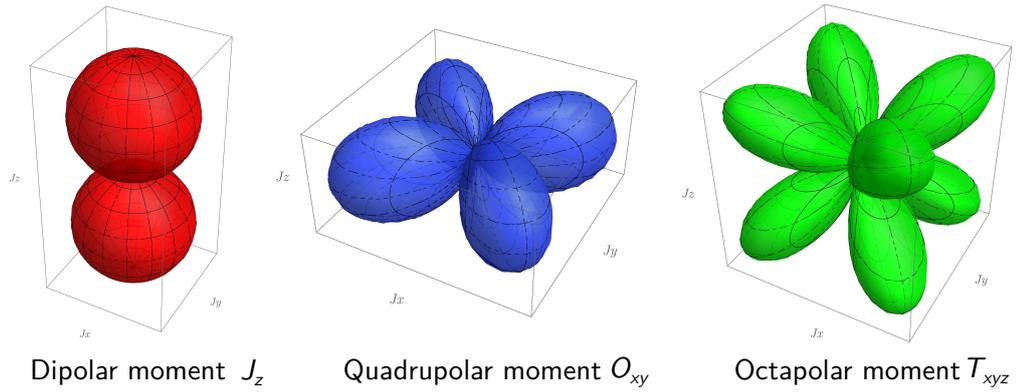


図 1.6 多極子モーメントの角運動量空間における形状. ここでは, 双極子モーメント J_z , 四極子モーメント O_{xy} , 八極子モーメント T_{xyz} , を例に描いている.

以上のように, 軌道の対称性を反映した電荷・磁荷分布の異方性が多極子モーメントであるため, 電気多極子モーメントは軌道自由度に, 磁気多極子モーメントはスピン自由度に対応するものとなる. 電気・磁気多極子モーメントのより定量的な定義, および結晶中ではどのような多極子モーメントが有限となるかに関して, 付録 A にて詳述しているので参照されたい. これらの結論としては,

- l 次が多極子モーメントを, 球テンソル演算子 $J_m^{(l)}$ を用いて

$$X_{ij}^{(l)} = \sum_m C_{ij,m}^l J_m^{(l)}, \tag{1.16}$$

と定義する

- 結晶の反転対称性が局所的に破れない限り, 電気多極子モーメントは四極子モーメント, 十六極子モーメント, ... など偶数次のモーメントのみ, また磁気多極子モーメントは双極子モーメント, 八極子モーメント, ... など奇数次のモーメントのみが存在可能である
- 時間反転に関する偶 (g :gerade), 奇 (u :ungerade) の添字をつけて, 電気多極子モーメントの既約表現を Γ_{kg} , 磁気多極子モーメントの既約表現を Γ_{ku} のように表す
- 結晶場 Γ_3 二重項状態では, 電気四極子モーメント O_2^0, O_2^2 および磁気八極子モーメント T_{xyz} が活性である

という点にまとめられる. $l = 3$ までの多極子演算子 $X_{ij}^{(l)}$ の表式を表 1.3 にまとめた. また, 多極子モーメントの形状の例として, 図 1.6 に双極子モーメント J_z , 四極子モーメント O_{xy} , 八極子モーメント T_{xyz} を示す.

表 1.3 O_h 群における多極子モーメント $X_{ij}^{(l)}$ ^[1,12]. 演算子の上線は x, y, z の置換に対する和を表している. 例えば, $\overline{J_x J_y} = J_x J_y + J_y J_x$ となる.

多極子モーメント	既約表現	多極子演算子 $X_{ij}^{(l)}$
双極子モーメント	Γ_4	$J_x \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(-J_1^{(1)} + J_{-1}^{(1)})$ $J_y \equiv \frac{i}{\sqrt{2}}(J_1^{(1)} + J_{-1}^{(1)})$ $J_z \equiv J_0^{(1)}$
四極子モーメント	Γ_3	$O_2^0 \equiv J_0^{(2)} = \frac{1}{2}(2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2)$ $O_2^2 \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(J_2^{(2)} + J_{-2}^{(2)}) = \frac{\sqrt{3}}{2}(J_x^2 - J_y^2)$
	Γ_5	$O_{xy} \equiv \frac{i}{\sqrt{2}}(J_1^{(2)} + J_{-1}^{(2)}) = \frac{\sqrt{3}}{2}\overline{J_x J_y}$ $O_{yz} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(-J_1^{(2)} + J_{-1}^{(2)}) = \frac{\sqrt{3}}{2}\overline{J_y J_z}$ $O_{zx} \equiv \frac{i}{\sqrt{2}}(-J_2^{(2)} + J_{-2}^{(2)}) = \frac{\sqrt{3}}{2}\overline{J_z J_x}$
八極子モーメント	Γ_2	$T_{xyz} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(-J_2^{(3)} + J_{-2}^{(3)}) = \frac{\sqrt{15}}{6}\overline{J_x J_y J_z}$
	Γ_4	$T_x^\alpha \equiv \frac{1}{4}[\sqrt{5}(-J_3^{(3)} + J_{-3}^{(3)}) - \sqrt{3}(-J_1^{(3)} + J_{-1}^{(3)})] = \frac{1}{2}(2J_x^2 - \overline{J_x J_y^2} - \overline{J_z^2 J_x})$ $T_y^\alpha \equiv -\frac{i}{4}[\sqrt{5}(J_3^{(3)} + J_{-3}^{(3)}) + \sqrt{3}(J_1^{(3)} + J_{-1}^{(3)})] = \frac{1}{2}(2J_y^2 - \overline{J_y J_z^2} - \overline{J_x^2 J_y})$ $T_z^\alpha \equiv J_0^{(3)} = \frac{1}{2}(2J_z^2 - \overline{J_z J_x^2} - \overline{J_y^2 J_z})$
	Γ_5	$T_x^\beta \equiv -\frac{1}{4}[\sqrt{3}(-J_3^{(3)} + J_{-3}^{(3)}) + \sqrt{5}(-J_1^{(3)} + J_{-1}^{(3)})] = \frac{\sqrt{15}}{6}(\overline{J_x J_y^2} - \overline{J_z^2 J_x})$ $T_y^\beta \equiv \frac{i}{4}[-\sqrt{3}(J_3^{(3)} + J_{-3}^{(3)}) + \sqrt{5}(J_1^{(3)} + J_{-1}^{(3)})] = \frac{\sqrt{15}}{6}(\overline{J_y J_z^2} - \overline{J_x^2 J_y})$ $T_z^\beta \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(J_2^{(3)} + J_{-2}^{(3)}) = \frac{\sqrt{15}}{6}(\overline{J_z J_x^2} - \overline{J_y^2 J_z})$

1.3 非クラマース Γ_3 二重項

付録 A.2 節で示すように, 本研究で注目した結晶場状態 Γ_3 二重項は, 多極子モーメントの自由度として二つの電気四極子自由度

$$O_2^0 = \frac{1}{2}(3J_z^2 - \mathbf{J}^2), \quad (1.17)$$

$$O_2^2 = \frac{\sqrt{3}}{2}(J_x^2 - J_y^2), \quad (1.18)$$

と一つの磁気八極子自由度

$$T_{xyz} = \frac{\sqrt{15}}{6}\overline{J_x J_y J_z}, \quad (1.19)$$

を有する。演算子の上線は演算子の置換に対する和を表している（例えば， $\overline{J_x J_y} = J_x J_y + J_y J_x$ ）。このように Γ_3 二重項は，磁気双極子の自由度を有しておらず，基底状態として Γ_3 二重項を持つ系は，軌道自由度に相当する四極子モーメントに起因した物理現象の格好の舞台となる。

四極子モーメントに起因する物理現象として，本研究では，

- 四極子モーメントの秩序
- 四極子モーメントによる近藤効果

の二つの現象に注目した。以降，1.4節にて四極子秩序，1.5節にて四極子近藤効果の研究背景とその問題点を，それぞれまとめた。

1.4 四極子秩序

磁気双極子モーメントがスピン間相互作用によって磁気秩序を起こすように，多極子モーメントも相互作用により長距離秩序を起こす．このような多極子モーメントがある周期で自発的に秩序化する現象を多極子秩序という．本節では，四極子モーメントを例に取り，その秩序を考える．

スピン間相互作用と同様に，四極子モーメント間の有効相互作用は，

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Q = & -K_{\Gamma_3} \sum_{\langle i,j \rangle} [O_2^0(i)O_2^0(j) + O_2^2(i)O_2^2(j)] \\ & - K_{\Gamma_5} \sum_{\langle i,j \rangle} [O_{xy}(i)O_{xy}(j) + O_{yz}(i)O_{yz}(j) + O_{zx}(i)O_{zx}(j)] \end{aligned} \quad (1.20)$$

の形で表される．基底状態が四極子自由度を持ち，かつ，式 (1.20) の形の相互作用が存在する場合，低温においていずれかの四極子成分が自発的に整列する．このときの秩序構造は磁性体の磁気秩序の場合と同様に， $K_{\Gamma} > 0$ では強四極子 (Ferro-Quadrupolar: FQ) 秩序， $K_{\Gamma} < 0$ では反強四極子 (Anti-Ferro-Quadrupolar: AFQ) 秩序が実現する．図 1.7 に FQ 秩序および AFQ 秩序の模式図を示す．FQ 秩序では電子軌道に対応する四極子モーメントが一樣に整列するために格子を一樣に歪ませ，多くの場合，構造相転移が同時に観測される．一方，AFQ 秩序の場合は異なる形状の四極子モーメントが交替的に整列するために，秩序変数が格子の一樣歪みと一次では結合せず，格子の巨大な変形を伴わない．このため，FQ 秩序の場合は格子の歪み方から秩序変数がわかるのに対し，AFQ 秩序の場合は秩序変数の決定は難しい．

このように多極子モーメントの秩序は，磁気秩序における秩序変数を磁気モーメントから多極子モーメントへと一般化したものと捉えることができ，その秩序構造観測の困難さを除くと，一般的な磁性現象の範疇で理解することができる．しかし，一般的な磁気秩序との最大の相違点として，多極子秩序は次節に示す特異な磁場効果を有する．

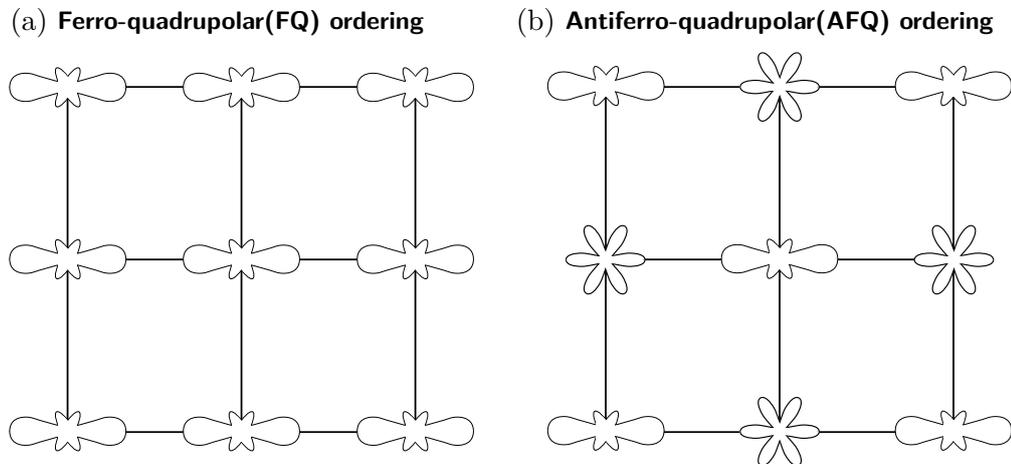


図 1.7 交替的 (秩序波数 $k = (1/2, 1/2, 1/2)$) に秩序した場合における (a) 強四極子秩序と (b) 反強四極子秩序の模式図

1.4.1 四極子秩序相中の磁場誘起多極子

磁場中では系の対称性が低下するため、基底状態が持つ多極子自由度だけでなく、他の多極子モーメントが磁場によって誘起するという特異な振る舞いが現れる。つまり、磁場中における多極子秩序は、ゼロ磁場下で秩序している多極子モーメントだけでなく、磁場誘起の多極子モーメント成分も秩序構造に関与してくる。しかし、この磁場誘起多極子モーメントの秩序構造に対する寄与の普遍的な理解は得られていない。本節では、多極子秩序中において磁場によって誘起される多極子成分について議論する^[1,8]。

i サイトにおける秩序変数 (多極子モーメント) を X_i^α として、自由エネルギー F を四次まで展開すると、

$$F = - \sum_i \sum_\alpha h_i^\alpha X_i^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\alpha\beta} g_{ij}^{\alpha\beta} X_i^\alpha X_j^\beta + \frac{1}{3} \sum_i \sum_{\alpha\beta\gamma} g^{\alpha\beta\gamma} X_i^\alpha X_i^\beta X_i^\gamma + \frac{1}{4} \sum_i \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} g^{\alpha\beta\gamma\delta} X_i^\alpha X_i^\beta X_i^\gamma X_i^\delta, \quad (1.21)$$

となる。結合定数 g は添字の入れ替えについて対称であり、三次以上の多極子の結合定数 g は局所的であるとした。 h_i^α は秩序変数 X_i^α に共役な外場である。ランダウ理論によると、この F の極小条件から秩序変数の熱平衡値が決まる。自発的な秩序が起きている系に対し外場を加えた場合、秩序変数 X_i^α 以外にも外場と共役な多極子 X_i^β が有限の値を持つことになる。このとき、式 (1.21) 中の三次項を通じて、別の多極子 X_i^γ が誘起されることが期待される。時間反転対称性を考慮すると、三次項には磁気多極子が偶数個含まれる必要があるので、磁気的な自由度しかない場合はこの三次項は存在しない。したがって、以上のような外場による他の秩序変数の誘起は、多極子秩序に対して現れる特異な効果である。

ここで、外場として磁場を考える。磁場印加により系の対称性が低下するとしても、恒等表現である Γ_1 対称性は必ず保たれる。つまり、 Γ_1 を含む項の結合定数 g のみが有限となる。例えば、 O_h 群の場合、三次項として

$$\Gamma_{4u} \otimes \Gamma_{4u} \otimes \Gamma_{5g}, \quad (1.22a)$$

$$\Gamma_{4u} \otimes \Gamma_{4u} \otimes \Gamma_{3g}, \quad (1.22b)$$

$$\Gamma_{4u} \otimes \Gamma_{3g} \otimes \Gamma_{5g}, \quad (1.22c)$$

$$\Gamma_{5g} \otimes \Gamma_{4u} \otimes \Gamma_{5u}, \quad (1.22d)$$

$$\Gamma_{2u} \otimes \Gamma_{4u} \otimes \Gamma_{5g}, \quad (1.22e)$$

のみが既約分解したときに Γ_1 表現を含むため、有限として残る。最後の式 (1.22e) について実際に多極子モーメントを用いて書き下すと

$$\Gamma_{2u} \otimes \Gamma_{4u} \otimes \Gamma_{5g} \longrightarrow T_{xyz}(J_x O_{yz} + J_y O_{zx} + J_z O_{xy}), \quad (1.23)$$

となり、磁気双極子モーメント J_z 、電気四極子モーメント $O_{\alpha\beta}$ 、磁気八極子モーメント T_{xyz} が磁場中では結合する。式 (1.22) の組み合わせを用いて、 $H \parallel [001]$ における式 (1.21) の極

表 1.4 印加磁場方向と四極子秩序中に誘起される多極子の関係^[1.13]

磁場方向	電気四極子	磁場誘起双極子	磁場誘起八極子	対称性
[001]	O_2^0	J_z	T_z^α	$C_{4v}(\Gamma_1)$
	O_2^2	–	T_z^β	$C_{4v}(\Gamma_3)$
	O_{xy}	–	T_{xyz}	$C_{4v}(\Gamma_4)$
	O_{yz}	J_y	T_y^α, T_y^β	$C_{4v}(\Gamma_5)$
	O_{zx}	J_x	T_x^α, T_x^β	$C_{4v}(\Gamma_5)$
[110]	O_2^0, O_{xy}	$J_x + J_y$	$T_x^\alpha + T_y^\alpha, T_x^\beta - T_y^\beta$	$C_{2v}(\Gamma_1)$
	O_2^2	$J_x - J_y$	$T_x^\alpha - T_y^\alpha, T_x^\beta + T_y^\beta$	$C_{2v}(\Gamma_4)$
	$O_{yz} + O_{zx}$	J_z	T_{xyz}, T_z^α	$C_{2v}(\Gamma_3)$
	$O_{yz} - O_{zx}$	–	T_z^β	$C_{2v}(\Gamma_2)$
[111]	$O_2^0, 2O_{xy} - O_{yz} - O_{zx}$	$2J_z - J_x - J_y$	$2T_z^\alpha - T_x^\alpha - T_y^\alpha, T_x^\beta - T_y^\beta$	$C_{3v}(\Gamma_3)$
	$O_2^2, O_{yz} - O_{zx}$	$J_x - J_y$	$T_x^\alpha - T_y^\alpha, 2T_z^\beta - T_x^\beta - T_y^\beta$	$C_{3v}(\Gamma_3)$
	$O_{xy} + O_{yz} + O_{zx}$	$J_x + J_y + J_z$	$T_x^\alpha + T_y^\alpha T_z^\alpha, T_{xyz}$	$C_{3v}(\Gamma_1)$

小点を求めると、 H_z と結合する多極子は次のように書き下せる。

$$H_z = g_1 J_z + g_2 O_2^0 J_z + g_3 O_2^0 T_z^\alpha + g_4 O_{xy} T_{xyz} + g_5 O_2^2 T_z^\beta + g_6 (O_{yz} T_y^\beta - O_{zx} T_x^\beta) + g_7 (J_y O_{yz} + J_x O_{zx}). \quad (1.24)$$

これから、例えば O_2^0 型の四極子が秩序している場合、 $H \parallel [001]$ に磁場を印加すると、式 (1.24) 中第二項を通して磁気双極子 J_z が誘起されることがわかる。各磁場方向において四極子秩序下で誘起する多極子の関係を表 1.4 にまとめた^[1.13]。

以上の平均場モデルを用いた議論から、磁場印加に伴い、ゼロ磁場における秩序変数とは異なる秩序変数（多極子）が必ず誘起することがわかる。しかし、この磁場誘起の多極子が現実の秩序に対して、実際どのように寄与しているかについては不明のままである。

1.4.2 四極子秩序物質

ここで、表 1.5 に四極子秩序を示すことがこれまでに報告された化合物を、特に Pr 化合物を中心にまとめた。四極子秩序を示す物質のほとんどが立方晶という高対称性な系である。これは低対称の系では軌道自由度が低温まで残りにくいことに起因する。FQ 秩序が起こる $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ や $PrPtBi$ では、FQ 秩序に伴った立方晶から正方晶への構造相転移が観測されている。また、 CeB_6 、 $TmTe$ などの Γ_8 四重項基底系では、四極子自由度以外に磁気双極子自由度も有しているため、四極子秩序相だけでなく、より低温に磁気秩序相が存在する。さらに磁場中では、基底状態の持つ多彩な多極子自由度以外にも、磁場によって誘起する多極子モーメントのために、その秩序構造は非常に複雑なものとなる。一方、基底状態が Γ_3 二重項である Pr 化合物では、四極子秩序相のみが観測されている。

表 1.5 四極子秩序を示す化合物の例.

化合物	結晶系	基底状態	四極子転移温度	磁気転移温度
CeB ₆	立方晶	Γ_8 四重項	3.3 K(AFQ)	2.4 K(AFM)
Ce ₃ Pd ₂₀ Ge ₆	立方晶 - 正方晶	Γ_8 四重項	1.2 K(FQ)	0.75 K(AFM)
TmTe	立方晶	Γ_8 四重項	1.8 K(AFQ)	0.43 K(AFM)
PrFe ₄ P ₁₂	立方晶	擬四重項	6.5 K(AFQ)	-
PrCu ₂	斜方晶 - 斜方晶	擬三重項	7.6 K(FQ)	-
PrPtBi	立方晶 - 正方晶	Γ_3 二重項	1.35 K(FQ)	-
PrPb ₃	立方晶	Γ_3 二重項	0.4 K(AFQ)	-
PrTi ₂ Al ₂₀	立方晶	Γ_3 二重項	2 K(FQ)	-
PrV ₂ Al ₂₀	立方晶	Γ_3 二重項	0.6 K(AFQ)	-
PrIr ₂ Zn ₂₀	立方晶	Γ_3 二重項	0.11 K(AFQ)	-

磁場中多極子秩序構造に対する磁場誘起多極子の寄与を調べるには、基底状態に有している多極子モーメントと、磁場誘起の多極子モーメントを区別する必要がある。そこで、本研究は、

- 四極子自由度を有する中で最も単純な系である Γ_3 二重項基底系
- 構造相転移を伴わない AFQ 秩序相が見られる

という二つの特徴を持った PrPb₃ に注目した。また、 Γ_3 二重項が基底状態となる物質の数は非常に少なかったが、最近、基底状態が Γ_3 二重項である一連の Pr カゴ状物質 PrTr₂X₂₀ (Tr: 遷移金属) が発見され、現在精力的にその低温物性の研究がなされている [1.14]–[1.20]。

次節以降では、多極子秩序について実験的にも理論的にも最も詳細に調べられた CeB₆ の AFQ 相に関してこれまでに明らかになっている点を中心に紹介する。

CeB₆

CeB₆ は中性子非弾性散乱実験により、基底状態は Γ_8 四重項であることが確認されており [1.21]、多極子自由度としては、三個の磁気双極子モーメント、五個の四極子モーメント、七個の磁気八極子モーメントの計十五個の多極子自由度を有している。

図 1.8 に CeB₆ の磁場中比熱の温度依存性を示す [1.22]。ゼロ磁場下では $T_Q = 2.9$ K に小さく幅広い異常と、 $T_N = 2.2$ K に大きく鋭いピークが見られる。磁場の印加とともに、 T_N のピークは低温側にシフトするのに対して、 T_Q のピークは鋭くなりながら高温側にシフトしている。中性子回折実験より、 $T \leq T_N$ では反強磁性的な磁気モーメントが観測されたことから、 T_N における比熱の異常は反強磁性 (AFM) 相への転移であることが明らかになった。一方、 $T_N < T < T_Q$ においてはゼロ磁場では磁気反射は確認されなかった [1.23]。さらに弾性定

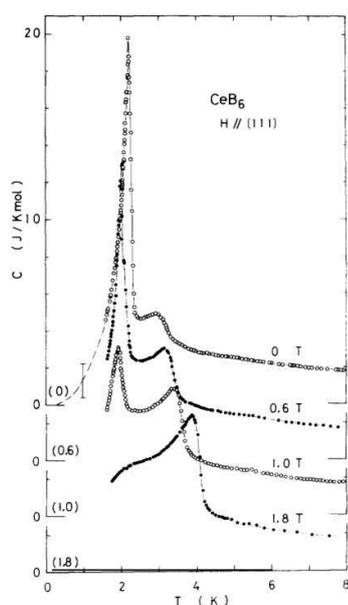


図 1.8 CeB₆ の磁場中比熱の温度変化 [1.22]

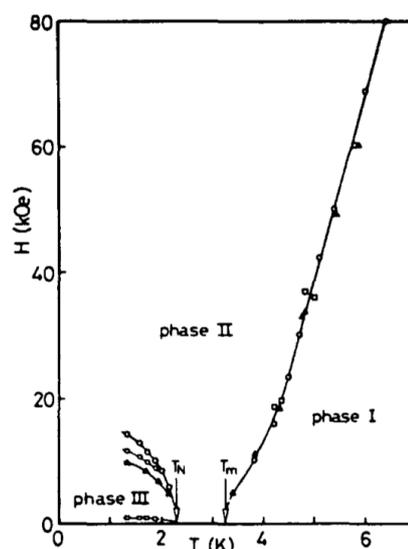


図 1.9 CeB₆ の磁場温度相図 [1.24]

数に強い異常が見られるものの構造変形は観測されず、これらの実験結果より、 $T_Q = 2.9$ K における異常は AFQ 転移であると予想された。電気抵抗結果から得られた磁場温度相図を図 1.9 に示す [1.24]。図中の Phase-I は常磁性相、Phase-II は AFQ 相、Phase-III は AFM+AFQ 相であることがこれまでの研究から明らかになっている。III 相で見られているように相転移温度が磁場の増加とともに低下する振る舞いは一般的相転移でも見られるが、I 相-II 相への相転移で見られるような転移温度が磁場の増加とともに上昇するという特異な振る舞いが AFQ 秩序では見られる。

III 相の磁気構造は中性子回折実験により図 1.10(a) で示すような四つの伝搬ベクトルで表されるような複雑な磁気構造となることが示された [1.23]。また、ゼロ磁場では磁気反射のなかった II 相も磁場中では反強的な磁気モーメントが観測され、 $[1/2, 1/2, 1/2]$ 型の AFM 構造を持つことが明らかになった [1.23]。一方、II 相の NMR 実験では、複数の波数が共存した複雑な磁気構造を示唆する結果が得られた [1.25]。この中性子実験から得られる磁気構造と NMR 実験が予想する磁気構造は矛盾するものであり、大きな問題となった。

ここで上げた問題点：

- (1) 磁場印加に伴う四極子秩序温度 T_Q の上昇
- (2) 中性子実験と NMR 実験によって推測される秩序構造の矛盾

は、椎名らによって提案された磁場誘起八極子モーメントを考慮した理論モデルにより双方ともに解決した [1.13], [1.26]。このモデルのポイントは、より高次のランクの八極子相互作用が、双極子、四極子相互作用と同程度の大きさを持つとした点であり、高次多極子モーメントの重要性を示すものである。さらに、その後の研究から CeB₆ の Ce サイトに非磁性原子である La を置換した Ce_xLa_{1-x}B₆ では、 $x \leq 0.75$ で現れる IV 相が反強的な八極子秩序であるこ

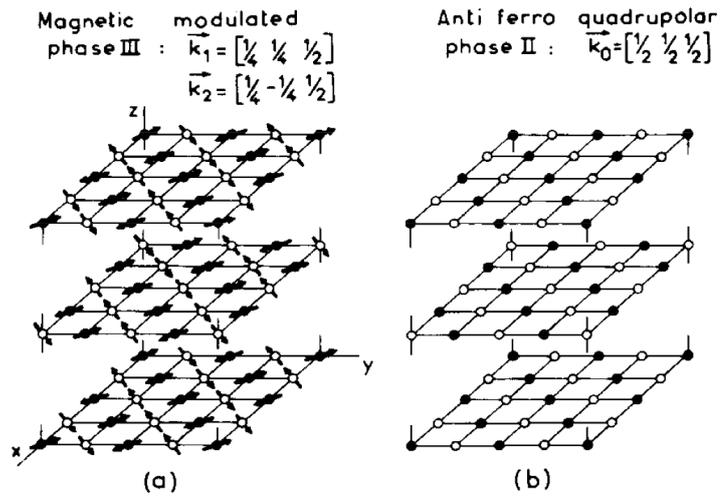


図 1.10 CeB₆ の (a) III 相の磁気構造と (b) II 相の反強四極子構造^[1.23]

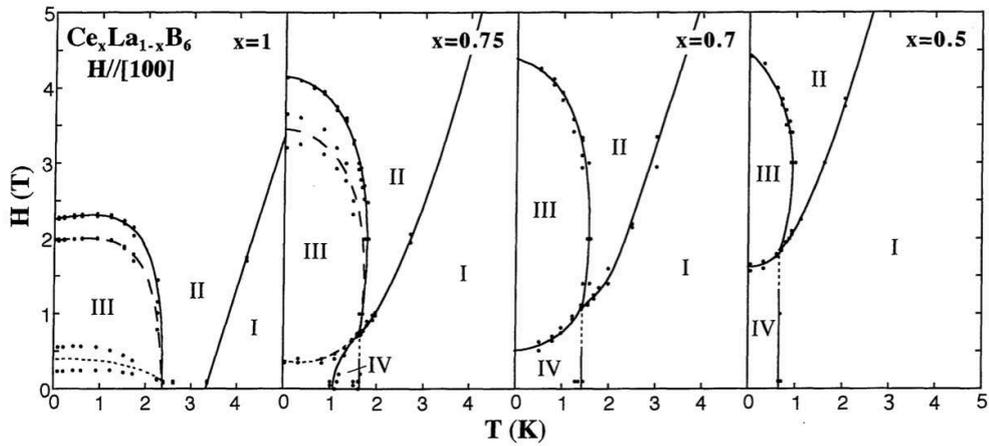


図 1.11 Ce_xLa_{1-x}B₆ の磁場温度相図^[1.27]

とが明らかになった (図 1.11)^[1.27]. これは、ゼロ磁場でも磁気双極子の秩序ではなく、高次の八極子秩序が安定になることを示す重要な結果であり、現在でも精力的に研究が行われている。

1.5 四極子近藤効果

何らかの秩序状態が低温まで実現しない場合、その電子状態はどのように記述されるだろうか。金属中の伝導電子の振る舞いは、一般的にほぼ自由な電子として記述され、実験事実を良く再現してきた。しかし、 f 電子化合物のような電子相関が強い系では自由電子描像から外れることが考えられる。ランダウは、このような相互作用し合うフェルミ系についてフェルミ液体論を構築し、その基本的性質を議論した^[1.28]。フェルミ液体論によれば、電子相関が大きくても相転移が存在しない限り、相互作用の効果を有効質量の増大として取り込むことで自由電子的な準粒子として記述される。このフェルミ液体描像は、 ^3He の液体状態を記述する目的で提案されたものであるが、 f 電子化合物のような強相関電子系においても実験事実と良く一致し、現在では低温電子状態を正しく記述する基礎理論とされている。

f 電子化合物におけるフェルミ液体論の適応例として、近藤効果が挙げられる。近藤効果は、金属における抵抗極小の問題を発端に、微量に含まれる磁性不純物によって生じる特異な現象として近藤によって理論的に示され^[1.29]、今日でも近藤問題として強相関電子系の重要な課題の一つとなっている。これまでの研究により、近藤効果は高温側の局在スピンの物理から、局在スピンと周囲の伝導電子との近藤一重項を形成する低温側の局所フェルミ液体の物理へと連続的に移り変わる現象として位置づけられており、フェルミ液体の枠組み内で理解される^[1.30]。

一方、ノジェールとブランダンにより軌道自由度を導入した多チャンネル近藤問題が新たに提案され、低温においてフェルミ液体が本質に破れる可能性が指摘された^[1.31]。多チャンネル近藤モデルでは、局在スピンの大きさ S と電子軌道(チャンネル)の数 N_{ch} の関係でその振る舞いが大きく異なる。特に $N_{ch} > 2S$ の伝導電子による局在スピンの過遮蔽状態が成り立つ場合、絶対零度においてもフェルミ液体が成立しない非フェルミ液体(Non-Fermi Liquid: NFL)として記述される。この多チャンネル近藤モデルは数学的なモデルであるため、絶対零度においてもNFLが保たれるという特異な状態は現実の系でも実現されるのか、という多チャンネル近藤モデルの現実性の実験的検証は、物性物理分野において重要課題の一つとなっている。

以後、 $N_{ch} = 2$ の場合に相当する2チャンネル近藤モデルにマップされる現実系として、 f 電子化合物^[1.32]や、人工的に2チャンネル近藤系を実現する量子ドット系^[1.33]、2レベル系^[1.34]などで、実験的に多チャンネル近藤効果の検証がなされてきた。しかし、その現実性に対して最終的結論を得るに至っていない。その最大の理由として、実験で取り扱われる系が本当に2チャンネル近藤系に対応するのかという、モデル物質選択の難しさが上げられる。

2チャンネル近藤効果を具現化するモデルとして特に注目されてきたものが、コックスによって提案された四極子モーメントの近藤効果、いわゆる四極子近藤モデルである^{[1.35]–[1.37]}。このモデルは、 f^2 電子配置で実現する非クラマース Γ_3 二重項に注目し、 f^2 配置の電子と伝導電子との混成を考慮したときに中間状態として Γ_7 二重項のみが許されるとすれば、2チャンネル近藤モデルにマップ可能というものである。四極子近藤モデルの最大の特徴はモデルの明快さであり、2チャンネル近藤問題、つまり絶対零度においてもNFL状態が安定に存在

するのか、という問いに対する解を得るのに、これまで提案された中で最もシンプルなモデルと考えられる。それ以降 $5f^2$ 電子配置を取る U 化合物や、 $4f^2$ 電子配置を取る Pr 化合物において四極子近藤効果の実験的検証が行われてきている。しかし、理論的提案から現在まで、四極子近藤効果の実証例はない。

1.5.1 多チャンネル近藤効果と非フェルミ液体

ここでは、多チャンネル近藤モデルにおける伝導チャンネル N_{ch} と局在スピンの大きさ S の関係による熱力学量の振る舞いをまとめる [1.31],[1.38],[1.39]。図 1.12 に $N_{ch} = 2$ である 2 チャンネル近藤モデルの模式図を示す。 $N_{ch} = 2$ と S の大きさの関係を考えたとき、 $N_{ch} = 2S$ の完全に局在スピンの遮蔽される場合 (図 1.12(a))、 $N_{ch} < 2S$ の局在スピンへの遮蔽が足りない場合 (図 1.12(b))、 $N_{ch} > 2S$ の局在スピンを過剰に遮蔽する場合 (図 1.12(c))、の 3 通りが考えられる。

通常近藤効果は完全遮蔽 $N_{ch} = 2S$ のときに対応する。繰り込みの考え方によると、低温になるほど有効交換相互作用の結合定数は増加し、近藤一重項と呼ばれる結合状態が安定となる。このときの比熱 C 、磁化率 χ は温度に対してそれぞれ、

$$C/T, \chi \sim \text{const.}$$

のようにフェルミ液体として振る舞う。一方で、 $N_{ch} < 2S$ の過少遮蔽の場合も、同様に低温において局在スピン・伝導電子結合状態が安定となるが、この場合、 $S - N_{ch}/2$ の大きさのスピンの残留する。このため、磁化率に対しては、

$$\chi \propto T^{-1}$$

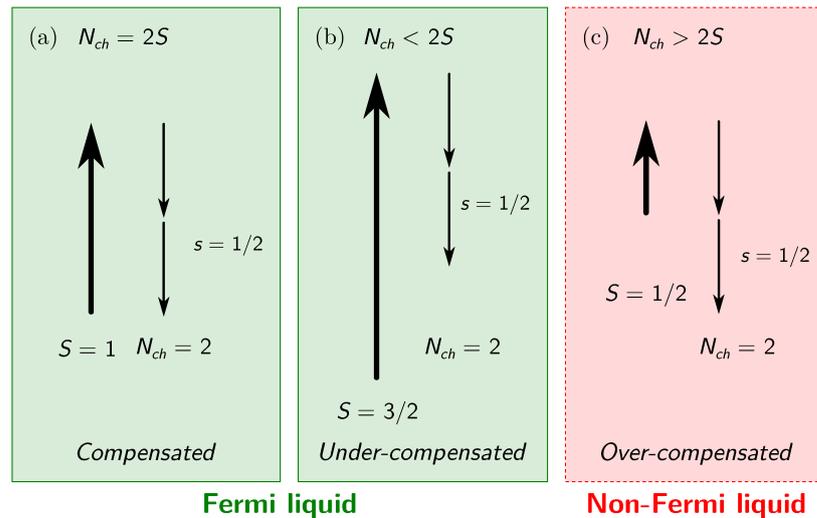


図 1.12 多チャンネル近藤モデルの概要図 ($N_{ch} = 2$ のとき)。 (a) 完全遮蔽 (Compensated)、 (b) 過少遮蔽 (Under-compensated)、 (c) 過遮蔽 (Over-compensated)、をそれぞれ表す。 (a) 完全遮蔽、 (b) 過少遮蔽の場合はフェルミ液体となるのに対し、 (c) 過遮蔽の場合は本質的に非フェルミ液体となる。

表 1.6 フェルミ液体と2チャンネル近藤モデルにおける各物理量の振る舞い [1.31],[1.38],[1.39]

	フェルミ液体	2チャンネル近藤モデル
比熱 C/T	const.	$-\ln T$
電気抵抗 ρ	T^2	$\pm\sqrt{T}$
磁化率 χ	const.	$-\ln T$
残留エントロピー S	0	$0.5R \ln 2$

のようなキュリー則的振る舞いを示す。

問題となるのは、 $N_{ch} > 2S$ の過遮蔽の場合である。この場合、上記のような局在スピン・伝導電子結合状態は安定とならず、低温で有限なエントロピーが残った NFL 状態となる。このときの $N_{ch} = 2$ における残留エントロピーは $T = 0$ で

$$S = R \ln \sqrt{2} \quad (1.25)$$

となる。さらに、近藤温度 T_K よりも低温における熱力学量の振る舞いは、

$$C/T, \chi \propto \begin{cases} (T/T_K)^{(2-N_{ch})/(2+N_{ch})} & (N_{ch} > 2), \\ \ln(T_K/T) & (N_{ch} = 2), \end{cases} \quad (1.26a)$$

$$(1.26b)$$

$$\rho \propto \pm(T/T_K)^{2/(N_{ch}+2)} \quad (1.27)$$

のようにチャンネル数 N_{ch} によって決まる。これらの2チャンネル近藤モデルにおける物理量の温度依存性をまとめたものを表 1.6 に示す。実験的には、これら物理量の温度変化より多チャンネル近藤効果の出現を検証することになる。

1.5.2 四極子近藤効果と非線形磁化率 χ_3

2チャンネル近藤モデルの現実的なモデルとして、コックスによって四極子近藤モデルが提案された [1.35]。コックスは最も単純なアンダーソン・モデルとして、不純物イオンの基底状態を f^2 状態の非磁性 Γ_3 二重項、仮想的な励起状態を f^1 状態の磁性 Γ_7 二重項に限定して、伝導電子と f 電子軌道との混成を考えた。この場合、混成に寄与する伝導電子の部分波は $\Gamma_8 (= \Gamma_3 \otimes \Gamma_7)$ の対称性を持つ。 Γ_8 表現の伝導電子中における、 Γ_3 と同じ四極子モーメントをそれぞれを擬スピン $\sigma(8)$ および $\sigma(\bar{8})$ で表現し、さらに、不純物イオン中の四極子モーメントを擬スピン $S (S = 1/2)$ で表すとす。このとき、近藤効果に寄与する伝導電子の散乱は、独立2チャンネルによる擬スピンの有効交換相互作用 $[\sigma(8) + \sigma(\bar{8})] \cdot S$ で表される。これは2チャンネル近藤効果そのものに対応する。

コックスの四極子近藤モデルの基本となっているアンダーソン・モデルでは、本来エネルギー的に基底状態の近くにあるはずの結晶場励起状態が無視されている。その後、結晶場励

表 1.7 非クラマース二重項基底状態におけるフェルミ液体と四極子近藤モデルの各物理量の振る舞い [1.31], [1.38]–[1.42]

	フェルミ液体	四極子近藤モデル
比熱 C/T	const.	$-\ln T$
電気抵抗 ρ	T^2	$\pm\sqrt{T}$
磁化率 χ	const.	$-\ln T$ or \sqrt{T}
残留エントロピー S	0	$0.5R \ln 2$
非線形磁化率 $\Delta\chi_3$	T^{-1}	$-\ln T$

起状態の効果も取り入れたモデルにおける NFL 状態の現実的な安定性に関して、古賀らによる数値的繰り込み群を用いた研究が詳しく行われた [1.36], [1.37]。その結果、安定的に NFL が実現するパラメータ領域が、強相関領域に確かに存在することが示された。

このように、四極子近藤効果が現実的に実現した場合、基底状態が本質的に NFL となる。それに伴い、比熱や電気抵抗などの物理量に表 1.7 に示すような NFL 的振る舞いが現れることが理論的に指摘されている [1.31], [1.38]–[1.42]。2 チャンネル近藤モデルでは磁化率 χ に対数発散が見られていたが、四極子近藤モデルの場合、励起状態の取り扱いの差異により理論によってその振る舞いは異なる。一方、四極子近藤モデルの特徴として、四極子感受率に対応する非線形磁化率 χ_3 に対数発散が現れる。

立方晶非クラマース Γ_3 二重項基底系における非線形磁化率

ここで、四極子近藤モデルの対象である立方晶非クラマース Γ_3 二重項基底系における非線形磁化率 χ_3 の振る舞いに関してまとめる。一般に、外部磁場 H に対する磁化 M の応答は、

$$M = \chi_1 H + \frac{1}{3!} \chi_3 H^3 + \dots, \quad (1.28)$$

と展開され [1.43]、線形磁化率 χ_1 に対して高次の係数 χ_3 を非線形磁化率と呼ぶ。結晶場と磁場の効果のみを考えた結晶場モデルにおける非線形磁化率 χ_3 の導出は付録 B.1 節に詳述しているので、そちらを参照されたい。

付録 B.1 節の結果をまとめると、磁場方向 $h \parallel [100], [110]$ においては、励起状態を介した二次過程 (ヴァン・ブレック過程)

$$\langle \Gamma_3 | \mathbf{J} \cdot \mathbf{h} | \Gamma_i \rangle \langle \Gamma_i | \mathbf{J} \cdot \mathbf{h} | \Gamma_3 \rangle \quad (1.29)$$

により磁場と四極子モーメントが結合するため、 Γ_3 二重項は磁場中で四極子モーメントの大きさ Q に応じた分裂が起こす。一方、 $h \parallel [111]$ においては、ヴァン・ブレック過程により磁

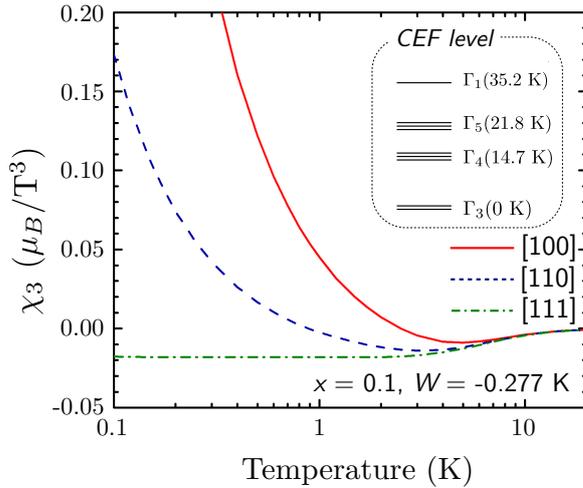


図 1.13 非クラマース二重項基底系における非線形磁化率 χ_3 の各結晶軸方向における温度依存性. 結晶場状態は, Γ_3 (0 K) – Γ_4 (14.7 K) – Γ_5 (21.8 K) – Γ_1 (35.2 K) を仮定している.

場と八極子モーメントが結合し, Γ_3 二重項は磁場中で八極子モーメントの大きさ T_{Γ_2} に応じた分裂が起こる. このため, 各結晶軸方向の非線形磁化率 χ_3^h の振る舞いは,

- $h \parallel [100], [110]$ 方向では四極子モーメントの大きさ Q を反映し,

$$\chi_3^{[100]} = 4\chi_3^{[110]} \propto Q^2/T, \quad (1.30)$$

のような温度依存性を持つ

- $h \parallel [111]$ 方向では,

$$\chi_3^{[111]} = \text{const.}, \quad (1.31)$$

のように一定となる

という異方的な振る舞いを示す. 2.4.1 節に示す方法を用いて, Γ_3 二重項基底系に対して計算した非線形磁化率 χ_3^h の結果を図 1.13 に示す. $[100], [110]$ 方向では, 低温において Γ_3 二重項基底中の四極子自由度を反映して T^{-1} 依存を示すのに対し, $[111]$ 方向では四極子とカップルしないために低温で一定となる. このような異方性は Γ_3 二重項系における非線形磁化率の特徴といえる.

一方, 基底状態に磁気的な自由度が存在するクラマース状態基底系の場合, 基底状態の縮退はゼーマン効果によって分裂するため, $\chi_1 \propto T^{-1}$, $\chi_1 \propto -T^3$ という非クラマース状態基底系とは全く異なる振る舞いを示す.

このように, 基底状態に四極子自由度がある場合, 非線形磁化率 χ_3 は四極子揺らぎを反映した物理量となる.

四極子近藤モデルにおける非線形磁化率

これまで見たように, 立方晶における $[111]$ 結晶軸方向の非線形磁化率 $\chi_3^{[111]}$ は一定となる. そこで, 立方晶における χ_3^H の一般的な表式として, 立方調和関数 Φ_H

$$\Phi_H = \frac{1}{2}[3(h_x^4 + h_y^4 + h_z^4) - 1] \quad (1.32)$$

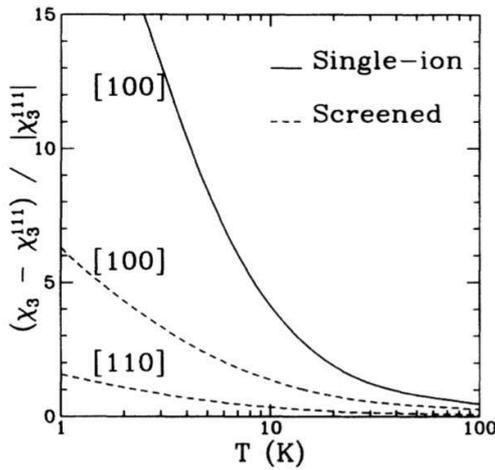


図 1.14 結晶場モデルと四極子近藤モデルにおける非線形磁化率 $\Delta\chi_3$ の温度依存性の比較^[1.40]. 実線は結晶場モデルの計算結果を, 破線は四極子近藤モデルの計算結果を, それぞれ表している. 結晶場準位 Γ_3 (0 K) - Γ_4 (129 K) - Γ_5 (309 K) - Γ_1 (369 K) を仮定している.

を用いて,

$$\chi_3^H = \chi_3^{[111]} + \Delta\chi_3\Phi_H \quad (1.33)$$

と表す. ここで h_i ($i = x, y, z$) は磁場の方向余弦を表す.

ここで四極子近藤効果が出現した場合の非線形磁化率 χ_3 について考える. [111] 結晶軸方向の χ_3 については四極子近藤効果が出現しても四極子揺らぎを反映しないために異常は現れない. 一方, $H \parallel [100], [110]$ 方向に対しては以下に示す振る舞いが理論的に示されている^[1.40].

$$\Delta\chi_3 \propto \begin{cases} \frac{Q^2}{T} & (T_K \ll T), \\ \frac{Q}{T_K} \ln\left(\frac{T_K}{T}\right) & (T \ll T_K). \end{cases} \quad (1.34)$$

近藤温度 T_K より高温側では結晶場モデルと同様に, $\Delta\chi_3 \propto 1/T$ のキュリー則的振る舞いが見られる. それに対して, T_K より低温になると四極子モーメントに対する伝導電子の遮蔽により $\Delta\chi_3 \propto -\ln T$ のNFL的振る舞いが出現する. 図 1.14 に結晶場モデルと四極子近藤モデルにおける $\Delta\chi_3$ の振る舞いの比較を示す. 伝導電子による四極子モーメントの遮蔽効果により, 結晶場モデルよりも四極子近藤モデルの $\Delta\chi_3$ は絶対値が小さくなっている.

これまで議論してきた立方晶非クラマース Γ_3 二重項基底系における非線形 χ_3 磁化率の振る舞いを表 1.8 にまとめた. また比較として磁気的な状態が基底状態の場合の非線形 χ_3 磁化率の振る舞いも記載している.

表 1.8 非クラマース二重項基底系における非線形磁化率 χ_3 の振る舞いのまとめ. 比較のため, 最下段に磁氣的であるクラマース状態の場合も入れている.

基底状態	非線形磁化率 χ_3	結晶軸方向
非クラマース二重項	T^{-1}	[100], [110]
	const.<0	[111]
四極子近藤効果	$-\ln T$	[100], [110]
	const.<0	[111]
クラマース状態	$-T^{-3}$	[100], [110], [111]

1.5.3 四極子近藤効果の実験的検証例

四極子近藤効果の検証方法として,

- (1) 非クラマース Γ_3 二重項基底系である
- (2) 比熱 $C/T \cdot$ 電気抵抗 $\rho \cdot$ 磁化率 χ に表 1.7 のような NFL 的振る舞いが見られるか
- (3) 磁場による残留エントロピーの放出は観測されるか
- (4) 四極子揺らぎに対応する非線形磁化率 $\Delta\chi_3$ に対数発散は見られるか

という点を全て満たすか検証を行う必要がある.

(2) に関しては, 次節で示すような U 系化合物を中心に適合する物質がいくつか報告された. しかし, 表 1.7 のような物理量の振る舞いは結晶の乱れなど他の要因によっても起こり得るため, (2) の物理量における NFL 的振る舞いの観測だけでは四極子近藤効果の直接的な証拠とはなり得ない. しかし, (4) の非線形磁化率 $\Delta\chi_3$ は, 四極子揺らぎを直接反映する量であるため四極子近藤効果の直接的な証拠を得るための良いプローブとなる.

そこで本研究では, (1)–(3) の条件を満たしている $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ ($x \leq 0.05$) を対象に, 非線形磁化率測定を通した四極子近藤効果の実験的検証を行った. これまでの $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ の研究結果は 5.1.1 節で記述するとし, ここではこれまで四極子近藤効果の検証を目的に行われた実験例として, $\text{U}_x\text{Y}_{1-x}\text{Pd}_3$, $\text{U}_x\text{Th}_{1-x}\text{Ru}_2\text{Si}_2$, UBe_{13} を紹介する.

$\text{U}_x\text{Y}_{1-x}\text{Pd}_3$

U 化合物が低温で示す特異な物性を説明するためコックスは四極子近藤モデルを提案したという歴史的背景より, 四極子近藤効果のモデル物質として U 系化合物が中心に研究されてきた. 最初の候補物質として提案されたのが $\text{U}_x\text{Y}_{1-x}\text{Pd}_3$ である^[1,44]. $5f$ 電子を持たない Y を U サイトに置換し希釈した結果, $x = 0.2$ で比熱に NFL 的振る舞いが見られることがメー

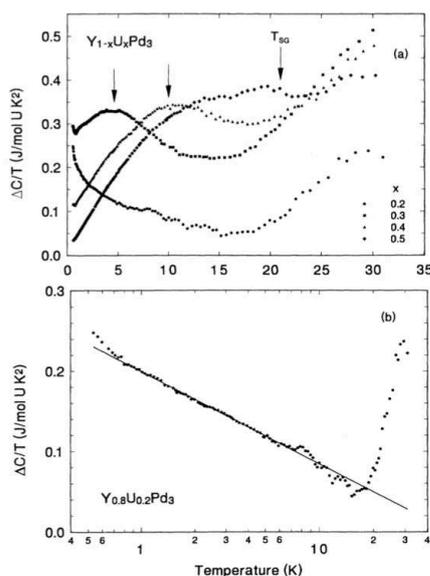


図 1.15 $U_xY_{1-x}Pd_3$ の比熱結果 [1.44]

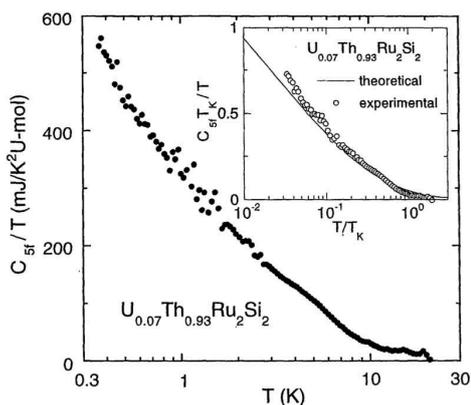


図 1.16 $U_xTh_{1-x}Ru_2Si_2$ ($x = 0.07$) の比熱結果 [1.46]

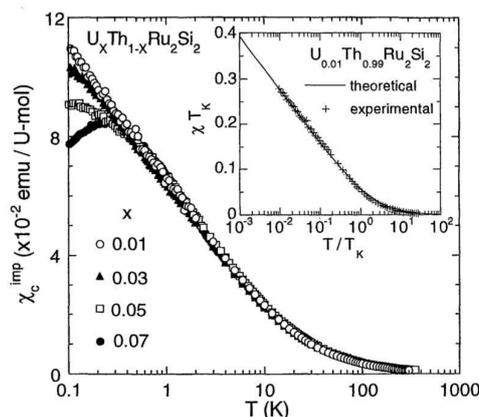


図 1.17 $U_xTh_{1-x}Ru_2Si_2$ の $0.01 \leq x \leq 0.07$ における U モル当たりの磁化率結果 [1.46]

プルらによって報告された (図 1.15(b)). しかしながら, $x \geq 0.25$ ではスピングラス状態が実現している (図 1.15(a)). さらに磁場中比熱の結果より低温における残留エントロピーの放出が見られていないことから [1.45], この NFL 的振る舞いはスピングラス転移によるものであると結論づけられた.

$U_xTh_{1-x}Ru_2Si_2$

正方晶物質 URu_2Si_2 において, U サイトを非磁性原子の Th で置換した系 $U_xTh_{1-x}Ru_2Si_2$ の $0.01 \leq x \leq 0.07$ の U 濃度範囲において, 比熱 C_m/T , 磁化率 χ に対して NFL 的振る舞いが見られることが網塚らによって報告された [1.46]. 図 1.16, 1.17 にそれぞれの結果を示すように, $T = 10$ K までの広い領域で対数発散が見られている. 磁気的な異常は観測されて

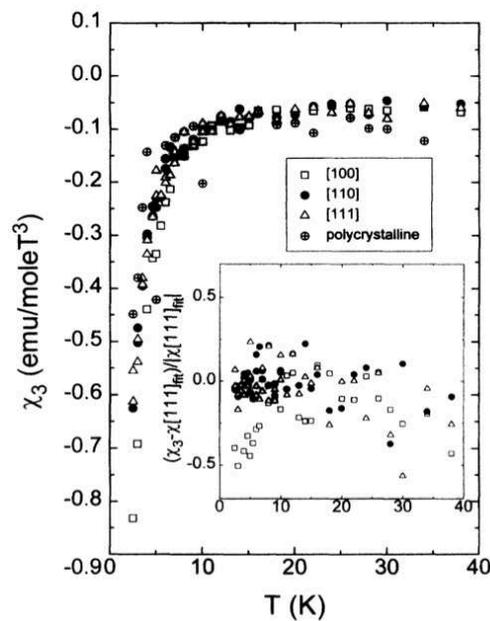


図 1.18 UBe_{13} の非線形磁化率結果 [1.40].

おらず、結晶場計算から四極子自由度を持つ $\Gamma_{t_5}^{(2)}$ 状態が基底状態であり、比熱係数についても、2チャンネル近藤効果の理論的予想とおおよそ良い一致を示す。このことから2チャンネル近藤効果が期待されたが、磁場印加に伴う残留エントロピーの放出が観測されず、この物質で見られるNFLの原因は2チャンネル近藤効果ではないという結論になった [1.47].

UBe_{13}

立方晶 UBe_{13} は $T \sim 0.9$ K で重い電子超伝導を示す物質として知られ、比熱の印加磁場に対する応答が鈍感であることから、非磁性 Γ_3 二重項が基底状態であると推測され、コックスにより UBe_{13} の特異な振る舞いを説明するために四極子近藤モデルが提案された。さらに、中性子散乱実験から基底状態 Γ_3 二重項-第一励起状態 Γ_4 三重項であることを支持する結果が得られている。その後、ラミレスにより非線形磁化率 χ_3 測定を用いた四極子近藤効果の検証実験が初めて行われた [1.40]。しかし、結果は四極子近藤効果下で観測されるはずの $\chi_3 \propto -\ln T$ は見られず、むしろ $\chi_3 < 0$ のという結果を得た。このことは基底状態が磁気的な状態であり、四極子近藤効果検証のためのモデル物質にはならないことを意味する。

1.6 本研究の目的と本論文の構成

以上のような研究背景のもと、本研究では四極子現象として、磁場中四極子秩序および四極子近藤効果に注目し、

- 磁場誘起多極子の四極子秩序構造に対する寄与の解明
- 四極子近藤効果の現実性の実験的検証

を目的に、以下の様な研究を行った。

- 四極子秩序物質 PrPb_3 における比熱測定を用いた磁場温度相図の探索
- 非秩序物質 PrAg_2In 単結晶試料の純良化による秩序化の有無の検証
- SQUID 磁束計を用いた極低温磁化測定システムの開発
- $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ における非線形磁化率測定による四極子近藤効果の実験的検証

本論分はこれらの結果をまとめたものであり、本章を含む6章から構成されている。

第2章では、まず、本研究で用いた低温装置とその冷却原理についてまとめた。特に、本研究の特色である非線形磁化率測定を行うことを目的に開発した SQUID 磁束計用 ^3He インサートについて詳述した。まず、本研究で用いた SQUID 磁束計の構造・特徴を示した上で、低温インサートの設計方針を述べた。次に、作製したインサートの構造をまとめ、実験例を交えながら SQUID 磁束計用 ^3He インサートの性能・特徴について記述した。次に、非磁性 Γ_3 二重項基底系を用いた四極子現象の探究において、試料の純度および結晶性（純良性）が重要な要素となることについて述べた。そして本研究で用いた単結晶試料の作製方法を示し、電気抵抗・中性子散乱実験結果を元に本試料の純良性について議論した。最後に、本実験で行った比熱・磁化・非線形磁化率の測定方法をまとめた。

第3章は、本研究で新たに見つかった PrPb_3 の極低温・低磁場秩序相と外部磁場 $H = 5 \text{ T}$ 以上で出現する磁場誘起多極子秩序相についてまとめた。まず、ゼロ磁場における $T = 0.25 \text{ K}$ 付近で比熱量・磁化率に対して新たなピークが現れることを示し、そのピークの磁場依存から、先行研究で観測されていた整合-不整合秩序相とは異なる相が低磁場・極低温領域で存在することを明らかにした。さらに磁場中における比熱測定結果から、 $[100]$, $[110]$ 結晶軸方向において高磁場秩序相が出現することを示し、磁場誘起多極子を考慮することで、これらが O_2^0 秩序相から O_2^2 秩序相への磁場誘起相転移であることを明らかにした。

第4章は、 PrAg_2In の極低温域で出現する新奇秩序相についてまとめた。まず、ゼロ磁場における比熱測定結果から、試料を純良化することで $T = 0.33 \text{ K}$ に鋭いピークが出現することを示した。さらに高磁場域で Γ_3 二重項の分裂によるショットキー比熱が観測されることから、 $T = 0.33 \text{ K}$ におけるピークが Γ_3 二重項の自由度に起因する秩序であることを明らかにした。また、 $[100]$, $[111]$ 方向の非線形磁化率 χ_3 に結晶場効果のみでは説明が出来ない振る舞いが現れ、これらの振る舞いを反強的な四極子相互作用を考慮することで定性的に説明

できることを示した。以上の結果をまとめ、試料の純良化による秩序相の出現とその秩序相の性質について議論を行った。

第5章は、 $\text{Pr}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Pb}_3$ における四極子近藤効果についてまとめた。まず、四極子近藤効果に対する非線形磁化率測定的重要性を指摘し、四極子近藤効果下で予想される非線形磁化率の振る舞いと、 Γ_3 二重項基底物質における一般的な非線形磁化率の振る舞いを対比させ、両者の違いを説明した。次に、 $\text{Pr}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Pb}_3$ 単結晶試料の[100], [110], [111]の各結晶軸方向における非線形磁化率測定結果を示し、それらの結果が四極子近藤効果下での理論的予想と定性的に一致することを示した。さらに、磁場中比熱測定結果において観測された非フェルミ液体-フェルミ液体クロスオーバーの異方的振る舞いが、四極子近藤効果による理論的予測と定量的に一致することを示した。以上より、本実験結果は四極子近藤効果の実現性を実証した初めての例であると結論づけた。

最後に第6章において以上の結果を総括し、今後の展望・課題について記述した。

参考文献

- [1.1] 上田和夫, 大貫惇睦, “重い電子系の物理 物理学選書 23” (裳華房, 1998)
- [1.2] Yu. Ralchenko, A. E. Kramida, J. Reader, and NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (version 4.0.1) (2010). [Online] <http://physics.nist.gov/asd.cfm>
- [1.3] 例えば, レフ・ランダウ, エフゲニー・リフシツ, “量子力学：非相対論的理論” 佐々木健, 好村滋洋訳, (東京図書, 1983).
- [1.4] M. T. Hutchings, Solid State Phys. **16**, 227 (1965).
- [1.5] K. W. H. Stevens, Proc. Phys. Soc. **A65**, 209 (1952).
- [1.6] K. R. Lea, M. J. Leask, and W. P. Wolf, J. Phys. Chem. **23**, 1381 (1962).
- [1.7] 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝, “応用群論 –群表現と物理学–” (裳華房, 1976); 上村洗, 菅野暁, 田辺行人, “配位子場理論とその応用” (裳華房, 1969).
- [1.8] 楠瀬博明, “多極子入門”, 重い電子系若手秋の学校 '11 テキスト pp.122. ([Online] http://www-qcmt.phys.sci.ehime-u.ac.jp/doc/he_as_multipole_text.pdf)
- [1.9] P. Santini, S. Carretta, G. Amoretti, R. Caciuffo, N. Magnani and G. H. Lander, Rev. Mod. Phys. **81**, 807 (2009).
- [1.10] H. Kusunoe, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 6 (2008).
- [1.11] Y. Kuramoto and H. Kusunoe and A. Kiss, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 7 (2009).
- [1.12] 椎名亮輔, 固体物理 **43**, 249 (2008).
- [1.13] R. Shiina, H. Shiba, and O. Sakai, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2390 (1999).
- [1.14] A. Sakai and S. Nakatsuji, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 083702 (2011).
- [1.15] K. Matsubayashi, T. Tanaka, A. Sakai, S. Nakatsuji, Y. Kubo, and Y. Uwatoko, Phys. Rev. Lett. **109**, 187004 (2012).
- [1.16] T. Onimaru, T. Sakakibara, N. Aso, H. Yoshizawa, H. S. Suzuki, and T. Takeuchi, Phys. Rev. Lett. **94**, 197201 (2005) .

- [1.17] T. Onimaru, K. T. Matsumoto, Y. F. Inoue, K. Ueno, T. Sakakibara, Y. Karaki, M. Kubota, and T. Takabatake, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 177001 (2011).
- [1.18] Y. Shimura, Y. Ohta, T. Sakakibara, A. Sakai, and S. Nakatsuji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 043705 (2013).
- [1.19] A. Yatskar, W. P. Beyermann, R. Movshovich, and P. C. Canfield, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3637 (1996).
- [1.20] O. Suzuki, H. S. Suzuki, H. Kitazawa, G. Kido, T. Ueno, T. Yamaguchi, Y. Nemoto, and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 013704 (2006).
- [1.21] E. Zirngiebl, B. Hillebrands, S. Blumenröder, G. Guntherodt, M. Loewenhaupt, J. M. Carpenter, K. Winzer, and Z. Fisk, *Phys. Rev. B*, **30**, 4052 (1984).
- [1.22] T. Fujita, M. Suzuki, T. Komatsubara, S. Kunii, T. Kasuya, and T. Ohtsuka, *Solid State Communications*, **35**, (1980) 569.
- [1.23] J.M. Effantin, J. Rossat-Mignod, P. Burlet, H. Bartholin, S. Kunii, and T. Kasuya, *J. Magn. Magn. Mater.* **47&48**, 145 (1985).
- [1.24] A. Takase, K. Kojima, T. Komatsubara, and T. Kasuya, *Solid State Communications*, **36**, 461 (1980) .
- [1.25] M. Takigawa, H. Yasuoka, T. Tanaka, and Y. Ishizawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 728 (1983).
- [1.26] O. Sakai, R. Shiina, H. Shiba, and P. Thalmeier, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 3005 (1997); R. Shiina, O. Sakai, H. Shiba, and P. Thalmeier, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 941 (1998).
- [1.27] T. Tayama, T. Sakakibara, K. Tenya, H. Amitsuka, and S. Kunii, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 2268 (1997).
- [1.28] L. D. Landau, *Soviet Phys. JETP* **3**, 920 (1957), L. D. Landau, *ibid.*, **5**, 101 (1957).
- [1.29] J. Kondo, *Prog. Theor. Phys.* **32** 37 (1964).
- [1.30] A. C. Hewson, “The Kondo Problem to Heavy Fermions” (Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1993).
- [1.31] P. Nozières and A. Blandin, *J. Phys.* **41**, 193 (1980).
- [1.32] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 797 (2001).
- [1.33] R. M. Potok, I. G. Rau, H. Shtrikman, Y. Oreg, and D. Goldhaber Gordon, *Nature* **446**, 167 (2007).

- [1.34] D. L. Cox and A. Zawadowski, *Adv. Phys.* **47** 599 (1998).
- [1.35] D. L. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1240 (1987).
- [1.36] M. Koga and H. Shiba, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 4345 (1995); *ibid.*, **65**, 3007 (1996); *ibid.*, **66**, 1485 (1997).
- [1.37] S. Suzuki, O. Sakai, and Y. Shimizu, *Solid State Commun.* **104**, 429 (1997); Y. Shimizu, O. Sakai, and S. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 2395 (1998).
- [1.38] P. D. Sacramento and P. Schlottmann, *Phys. Rev. B* **43**, 13294 (1991).
- [1.39] I. Affleck and A. W. W. Ludwig, *Phys. Rev. B* **48**, 7297 (1993).
- [1.40] A. P. Ramirez, P. Chandra, P. Coleman, Z. Fisk, J. L. Smith, and H. R. Ott, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3018 (1994).
- [1.41] H. Kusunose, K. Miyake, Y. Shimizu, and O. Sakai, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 271 (1996).
- [1.42] D. L. Cox and M. Makivic, *Physica B* **199-200**, 391 (1994).
- [1.43] P. Morin and D. Schmitt, *Phys. Rev. B* **23**, 5936 (1981).
- [1.44] C. L. Seaman, M. B. Maple, B. W. Lee, S. Ghamaty, M. S. Toriachvili, J.-S. Kang, L. Z. Liu, J. W. Allen, and D. L. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2882 (1991).
- [1.45] B. Andraka and A. M. Tsvelik, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2886 (1991).
- [1.46] H. Amitsuka and T. Sakakibara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 736 (1994).
- [1.47] H. Amitsuka, K. Kuwahara, M. Yokoyama, K. Tenya, T. Sakakibara, M. Mihalik, and A. A. Menoský, *Physica B*, **281-282**, 326 (1994).

第 2 章

実験方法

本研究では、非クラマース Γ_3 二重項基底物質を用いた四極子現象の解明を目的に、自作 ^3He - ^4He 希釈冷凍機を用いた磁場中比熱測定、および Quantum Design 社 SQUID 磁束計と自作 ^3He インサートを用いた磁化・磁化率・非線形磁化率測定を行った。本章では、まず、使用した低温装置について 2.1 節にまとめた。特に本研究で開発した SQUID 磁束計用 ^3He インサートについて 2.5 節で詳細に記述している。2.2 節では、本研究で用いた単結晶試料の作成方法を示し、それらの純良性についてまとめた。最後に、本研究で使用した比熱測定方法について 2.3 節で、磁化・非線形磁化率と四極子自由度の関連およびその測定方法を 2.4 節でまとめている。

2.1 低温装置

He は最も質量数の小さな不活性ガスであり、強い量子性を反映して絶対零度まで液体のままである。ここでは、まず液体 ^4He とその同位体である液体 ^3He の量子統計性の違いに起因した物性の違いを述べる。それをもとに本研究で用いた液体 ^3He の排気減圧及び ^3He - ^4He 希釈冷凍による低温生成機構について説明する。

2.1.1 ^4He と ^3He

He には二つの同位体： ^3He 、 ^4He が存在する。 ^4He は陽子 ($I = 1/2$)・中性子 ($I = 1/2$)・電子 ($S = 1/2$) をそれぞれ二つずつ持つため、合成スピンの整数 ($I = 0$) となるボース粒子である。これを反映して液体 ^4He は、 $T_\lambda = 2.17$ K でボース-アインシュタイン凝縮に起因する超流動転移を起こす。一方、 ^3He は陽子・電子を二つずつと中性子一つを持つ合成スピンの半整数 ($I = 1/2$) となるフェルミ粒子である。そのため、液体 ^3He は液体 ^4He が超流動転移する温度 $T_\lambda = 2.17$ K では常流動状態のままであり、より低温の $T = 2$ mK 以下でクーパー対を形成する BCS 型の超流動転移をする。

図 2.1 に ^4He 、 ^3He 及び一般的な物質における圧力温度相図を示す。一般的な物質と異なり、 ^4He 、 ^3He には三重点が存在せず、常圧下では絶対零度においても液体のまま存在する。これは低温において原子間に働くファン・デル・ワールス力よりも零点振動の影響を強く受けるためである。このような量子効果が、He の物性に大きく寄与していることから He は量

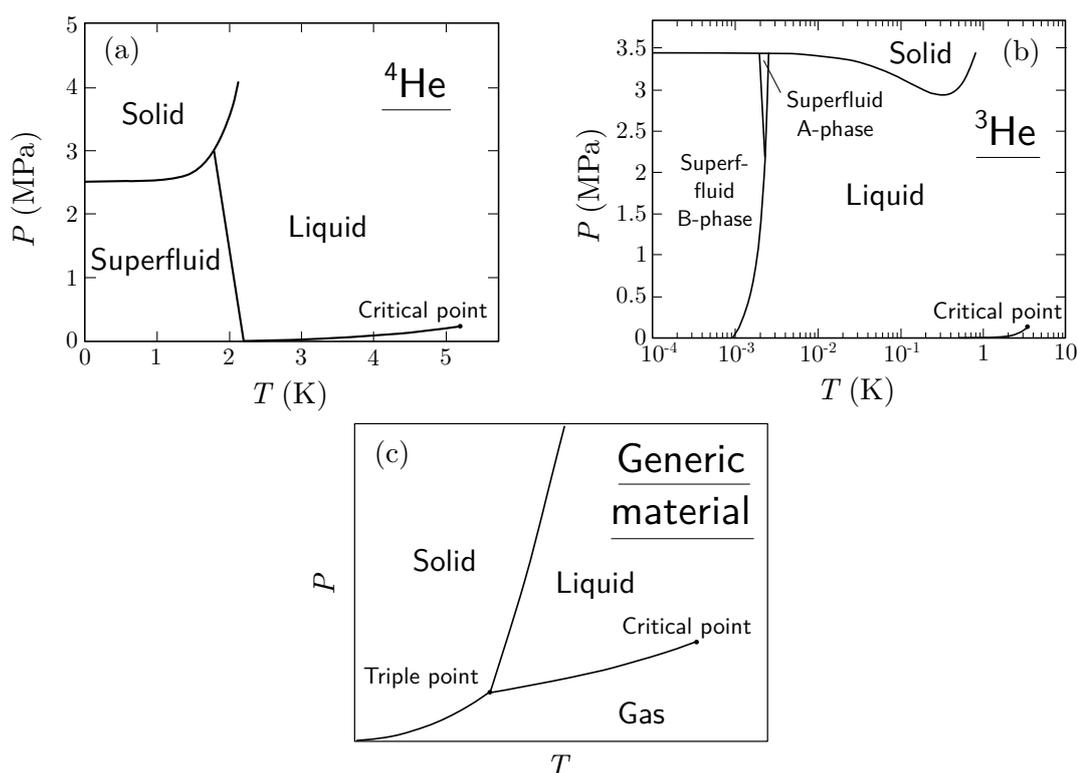


図 2.1 (a)⁴He, (b)³He 及び (c) 一般的な物質における圧力温度相図

子液体とも呼ばれる。このように He が絶対零度まで液体状態であること及び ³He と ⁴He の量子統計性の違いが、³He-⁴He 希釈冷凍法による低温生成を可能にする。

2.1.2 液体 He の排気減圧による冷却

希釈冷凍法を説明する前に、まず液体 He の排気減圧による冷却法を説明する。大気圧にある液体を減圧すると液相から気相への蒸発が起り、その相転移の際に吸収される潜熱 L によって液体自身が冷却される。この際のクーリングパワー \dot{Q} は、

$$\dot{Q} = \dot{n}(H_{liq} - H_{vap}) = \dot{n}L \quad (2.1)$$

と表される。ここで、 \dot{n} は液体から蒸発する粒子流れ、 H_a は状態 a のときのエンタルピーを表す。一般に、 \dot{n} はポンプの排気量 \dot{V} に依存する。また \dot{V} は気体の蒸気圧 P_{vap} に比例する。このことから、液体の排気減圧によるクーリングパワーは、

$$\dot{Q} = \dot{n}L \propto LP_{vap} \quad (2.2)$$

となる。また、蒸発の際の相変化によるエントロピー差は、

$$S_{gas} - S_{liq} = \frac{L}{T} \quad (2.3)$$

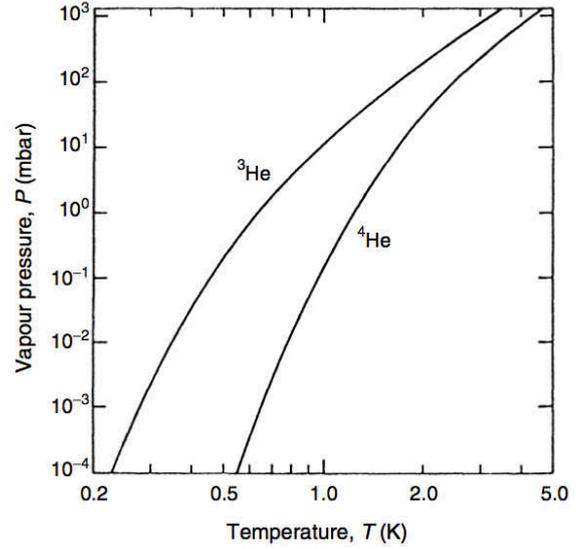
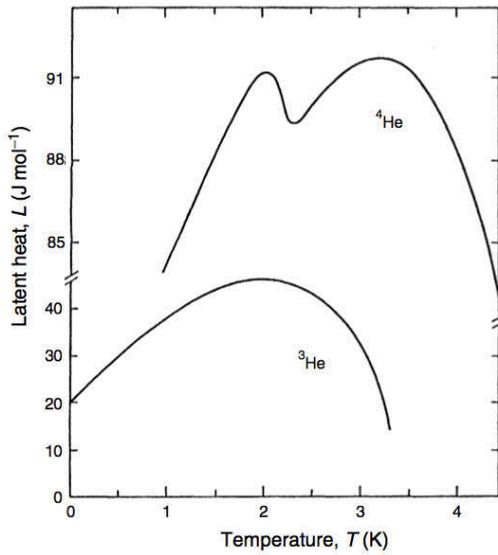


図 2.2 ^3He と ^4He の潜熱の温度依存性 [2.1] 図 2.3 ^3He と ^4He の蒸気圧の温度依存性 [2.1]

と表されるので、これをクラウジウス-クラペイロンの式

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{vap} = \frac{S_{gas} - S_{liq}}{V_{m,gas} - V_{m,liq}} \quad (2.4)$$

に代入する。 $V_{m,liq}$ は $V_{m,gas}$ に比べ十分小さいため無視できる。さらに気体は理想気体の状態方程式 $PV_{m,gas} = RT$ を満たすと仮定し、これを式 (2.4) に代入すると、

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{vap} = \frac{LP}{RT^2} \quad (2.5)$$

となる。簡単のため低温において潜熱 L が一定であるとする、

$$P_{vap} \propto e^{-L/RT} \quad (2.6)$$

となる。つまり、気体の蒸気圧は低温になるにつれて指数関数的に減少する。これより、液体の排気減圧によるクーリングパワー \dot{Q} は

$$\dot{Q} \propto LP_{vap} = L \exp\left(-\frac{L}{RT}\right) \quad (2.7)$$

と表される。

常圧において ^4He は 4.2 K、 ^3He は 3.2 K でそれぞれ液化する。各液体が入ったポットを真空排気し強制的に蒸発させることで、潜熱 L に応じて液体が冷却される。ここで、図 2.2 に ^3He と ^4He の潜熱の温度依存性を示す。 ^4He の方が ^3He よりも大きな潜熱を有しているため、式 (2.7) より、排気減圧を行うと ^4He の方が大きなクーリングパワーを持つことが予想される。しかし、 ^4He と ^3He の蒸気圧の温度依存性を比較すると (図 2.2)、 ^4He は 1 K 以下で大きく減少しているのに対して、 ^3He は ^4He より低温まで大きな蒸気圧を有する。例えば、

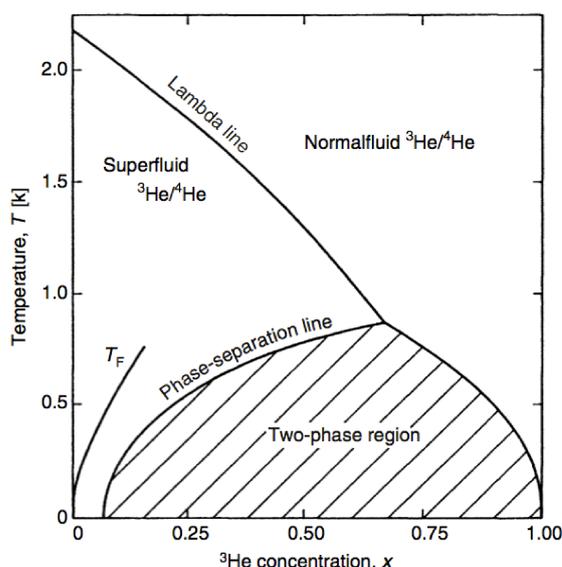


図 2.4 ^3He - ^4He 混合液における ^3He 臨界濃度の温度依存性. $T = 0$ K においても ^3He 濃度が有限 ($\sim 6.6\%$) となっている [2.1]

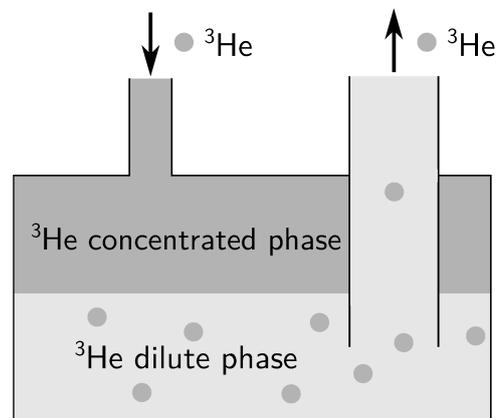


図 2.5 混合器での相分離の様子. ^3He 濃厚相 (Concentrated Phase : c 相) と ^3He 希薄相 (Dilute Phase : d 相) に分離する.

0.1 Pa 程度までの排気減圧を行ったとすると, ^4He では冷却温度が $T = 0.6\text{--}0.7$ K 程度であるのに対し, ^3He では $T = 0.3$ K 程度までの冷却が期待できる.

最低温度を決定するのは, クーリングパワーだけでなく系への熱流入も重要な要素となる. 特に, 液体 ^4He では超流動成分によるフィルムフローは大きな問題となる. 超流動成分によるフィルムフローは超流動転移温度 $T_\lambda = 2.17$ K まで広がりその全部分を覆うため, フィルムフローを介して高温部から最低温部への熱流入が発生することになる. さらに, 高温部まで広がったフィルムフローは, より高温部にある容器を冷やそうと蒸発するので, その部分では蒸気圧が高くなる. 結局, 超流動相では以上のような理由で, 排気能力のほとんどを, フィルムフローにより失うことになる. これに対し, 液体 ^3He は数 mK の温度領域まで超流動を示さないため, 排気減圧による限界近傍までそのクーリングパワーを利用できる. 以上のことから, 液体 He の排気減圧による現実的な最低温度は, 液体 ^4He の場合 $T \simeq 1.3$ K 程度, 液体 ^3He の場合 $T \simeq 0.3$ K 程度となる.

2.1.3 ^3He - ^4He 混合液による希釈冷凍

希釈冷凍は ^3He と ^4He の統計性の違いを利用した冷却法であり, $T = 1$ K 域から数 mK の超低温までの非常に広い温度域でカバーできるという特徴がある. ここでは, この希釈冷凍法について説明する. 図 2.4 に ^3He - ^4He 混合液の ^3He 臨界濃度の温度依存性を示す. $T \geq T_c = 0.87$ K (T_c : 臨界三重点) の温度領域において液体 ^3He と液体 ^4He は任意の割合で混合される. 純粋な ^4He 液体の場合は $T_\lambda = 2.17$ K 以下で超流動を示す. この中に少量の ^3He が混入して

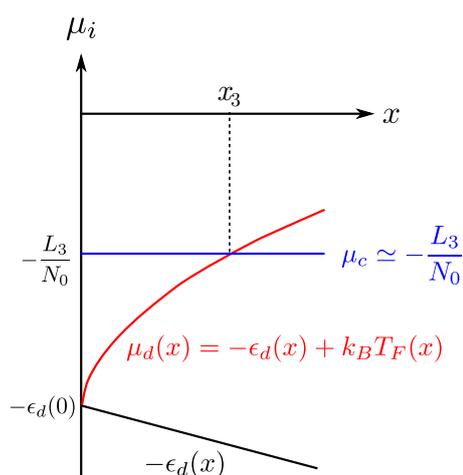


図 2.6 c 相・d 相における ${}^3\text{He}$ の化学ポテンシャル μ_i の ${}^3\text{He}$ 濃度 x_3 依存性 [2.1]

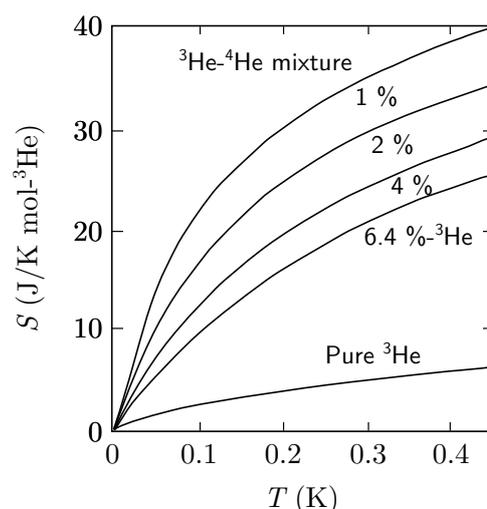


図 2.7 各 ${}^3\text{He}$ 濃度における ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ 混合液の ${}^3\text{He}$ モルあたりのエントロピー [2.2]

も液体 ${}^4\text{He}$ の超流動状態は保たれ、その中で ${}^3\text{He}$ 原子はほとんど摩擦を受けることなく自由に運動している。 ${}^3\text{He}$ 濃度が増加していくと、その濃度・温度に応じて液体 ${}^4\text{He}$ は超流動相から常流動相に転移する。一方、 $T \leq T_c$ の低温域では ${}^3\text{He}$ 濃度の少ない ${}^3\text{He}$ 希薄相 (Dilute Phase: d 相) と ${}^3\text{He}$ 濃度の多い ${}^3\text{He}$ 濃厚相 (Concentrated Phase: c 相) の二相に相分離する。図 2.5 に十分低温に冷却され相分離した混合液の様子を示す。これは後述の ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ 希釈冷凍機の混合器内を想定したものである。 ${}^3\text{He}$ は ${}^4\text{He}$ に比べて軽いため、c 相は d 相の上に浮かび、はっきりとした相境界ができる。

両相における ${}^3\text{He}$ 濃度 x は、両相における ${}^3\text{He}$ 原子あたりの化学ポテンシャル μ_i の平衡条件によって決まる。c 相では $T \rightarrow 0\text{K}$ とともに純粋な液体 ${}^3\text{He}$ に近づくため、c 相における ${}^3\text{He}$ 原子あたりの化学ポテンシャル μ_c は ${}^3\text{He}$ の潜熱 L_3 を用いて $\mu_c \rightarrow -L_3/N_0$ となる。一方、d 相では ${}^3\text{He}$ 原子間よりも ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ 原子間の方が強い結合力を持つため、結合エネルギーは ${}^3\text{He}$ 希薄領域において $-\epsilon_d(x) < -\epsilon_c$ となる。しかし、 ${}^3\text{He}$ はフェルミ粒子であるため各 ${}^3\text{He}$ 原子のフェルミエネルギーを加味すると、d 相における ${}^3\text{He}$ 原子あたりの化学ポテンシャル $\mu_d(x)$ は

$$\mu_d(x) = -\epsilon_d(x) + k_B T_F(x)$$

となる。ただし、フェルミ温度 T_F の ${}^3\text{He}$ 濃度 x 依存性は

$$k_B T_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{3\pi^2 N_0 x}{V_m} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.8)$$

で表される。 m^* は ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ 混合液の有効質量、そして V_m は ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ 混合液の全モル体積である。これらを $\mu_c = \mu_d(x)$ の平衡条件に適用することで臨界濃度 x_3 が決まる (図 2.6)。以上のことから、d 相では $T = 0\text{K}$ においても有限の ${}^3\text{He}$ 溶解度 (約 6.6%) を持つという特徴的な性質が現れる。

ここで両相における ${}^3\text{He}$ のモルエントロピーを考える。液体 ${}^4\text{He}$ は混合器温度においては

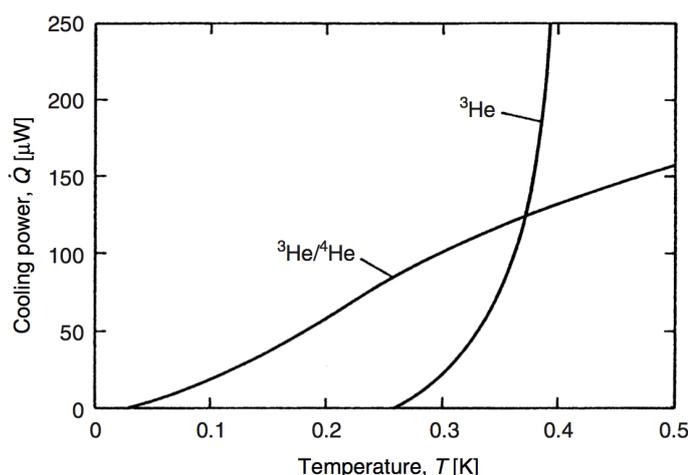


図 2.8 液体 ${}^3\text{He}$ の排気減圧法と ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ 希釈冷凍法のクーリングパワーの温度依存性。どちらも排気速度 $5 [\ell/\text{sec}]$ のポンプを用いた結果である [2.1]

超流動転移を起こしているので ${}^4\text{He}$ のエントロピーへの関与はない。一方、フェルミ粒子である ${}^3\text{He}$ は低温でフェルミ縮退を起こしており、そのエントロピー S は、式 (2.8) で表されるフェルミ温度を用いることで、

$$S = \frac{\pi^2}{2} R \frac{T}{T_F} = 0.745 \frac{m^*}{m_3} T \left(\frac{V_m}{x} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.9)$$

で与えられる。ここで、 m_3 は ${}^3\text{He}$ の質量である。この式は、同じ温度では c 相-d 相間のモルエントロピー差に $S_d - S_c > 0$ の関係が成立することを意味している。実際に図 2.7 に示すように、 ${}^3\text{He}$ モルあたりのエントロピーは ${}^3\text{He}$ 濃度が希薄になるほど大きな値となる。したがって、c 相から d 相へ ${}^3\text{He}$ の移動が起こると、二つの相の間の大きなエントロピー差に応じた熱の吸収が起き、冷却が起きる。これを利用した冷凍機が次節で示す ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ 希釈冷凍機である。

${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ 希釈冷凍によるクーリングパワー \dot{Q} は次式のように表される。

$$\dot{Q} = \dot{n}_3(H_d - H_c) = \dot{n}_3 T(S_d - S_c) \quad (2.10)$$

前述のとおり、 ${}^3\text{He}$ がフェルミ縮退している限りは、 $S_d - S_c > 0$ の関係が常に成立する。さらに d 相は $T = 0 \text{ K}$ においても有限の ${}^3\text{He}$ 溶解度を持つため、絶対零度においても \dot{n}_3 は有限である。以上のことは、温度に対して指数関数的にクーリングパワーが減少する排気減圧による冷却法よりも (式 (2.7)), ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ 希釈冷凍法の方がより低温まで有限のクーリングパワーを持つことを示している。図 2.8 に、排気速度 $5 [\ell/\text{sec}]$ のポンプを用いたとして計算した、液体 ${}^3\text{He}$ の排気減圧法と ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ 希釈冷凍法から得られるクーリングパワー温度依存性を示す。 ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ 希釈冷凍法を用いることで、 ${}^3\text{He}$ の超流動転移が起こる $T = 2 \text{ mK}$ 程度までは原理的に冷却可能である。

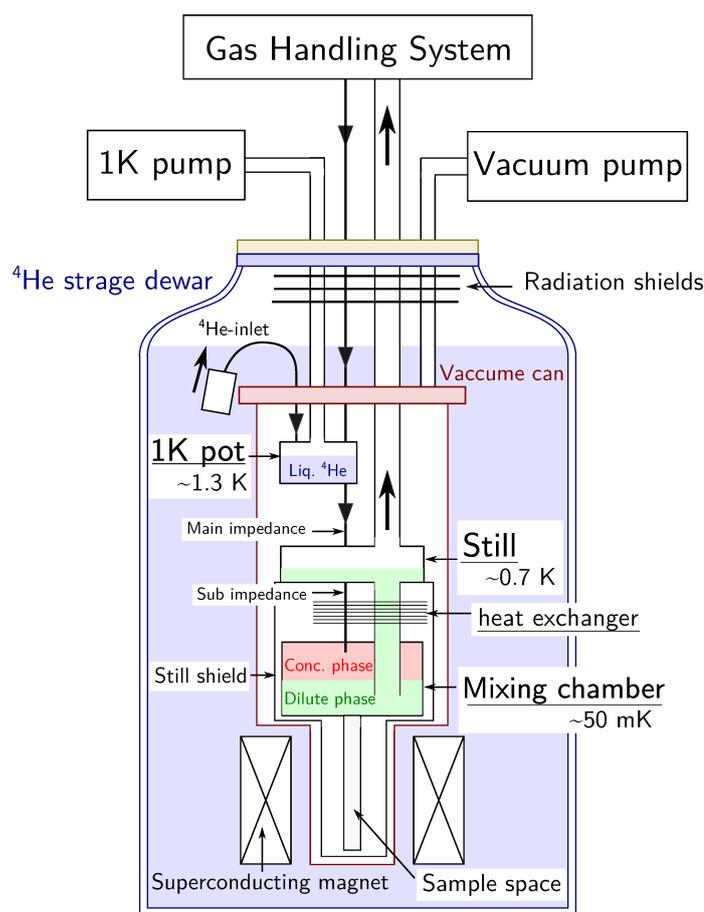


図 2.9 ^3He - ^4He 希釈冷凍機の模式図。

2.1.4 ^3He - ^4He 希釈冷凍機

上述の希釈冷凍法を、実際の装置として具現化したものが希釈冷凍機であり、現在は低温物理学分野だけではなく高エネルギー物理学分野など幅広い分野で利用されるようになっていく。図 2.9 に希釈冷凍機の模式図を示す。前述の吸熱反応は混合器 (Mixing chamber) で起こり、ここが冷凍機中で最も温度が下がることになる。混合器を出た d 相の ^3He は熱交換器を通過して c 相の ^3He を冷却した後、分溜器 (Still) で排気される。 ^3He の循環率を確保するため、蒸気圧があまり小さくならないよう分溜器の温度はヒーターで 0.7 K 程度に保たれる。分溜器での ^3He 濃度は 1% 弱になるが、これと熱平衡にある気相での ^3He 濃度は ~ 0.7 K では 96% 以上となるので、この蒸気を排気すれば ^3He は選択的に排気される。これによって、混合器中 d 相と分溜器の ^3He 濃度に差が生まれ、その差から生じる浸透圧により混合器から分溜器に向かう ^3He の流れが発生する。排気された ^3He は室温部にあるガスハンドリングシステムを通して再び冷凍機本体に戻される。冷凍機内ではまず液体 ^4He により 4.2 K に冷却されたあと、液体 ^4He の排気減圧によって 1.3 K 程度に保たれている 1 K ポット内の凝縮器で再液化される。その後 ^3He は分溜器、熱交換器で冷却されながら混合器に戻る。このように ^3He を循環させることによって連続的な効率の良い低温生成が可能となる。

2.2 試料

四極子に起因する物理現象を探求する上で、試料の品質は重要な鍵となる。これは、電気四極子モーメントが電荷分布に相当するために結晶格子とカップルしやすく、結晶の欠陥に鋭敏に影響されることによる。本研究対象である非クラマース Γ_3 二重項では、特に結晶の純良度に対して敏感である。実際、本研究対象である Γ_3 二重項基底物質 PrPb_3 の Pr サイトに非磁性原子である La 置換した系では、La を 2% 置換しただけで四極子秩序が消失する結果が得られている (図 2.10)^[2,3]。また、図 2.11 中インセットに示すように、 Γ_3 二重項基底物質 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ においても、結晶の品質によって四極子転移が起きないことが報告されている^[2,4]。

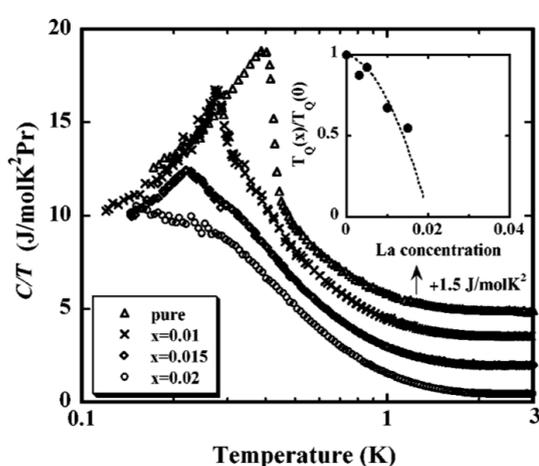


図 2.10 $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Pb}_3$ の各 Pr 濃度における比熱結果^[2,3]。Pr 濃度が低くなるにつれて、AFQ 転移温度が低下し、ピークが抑制される。

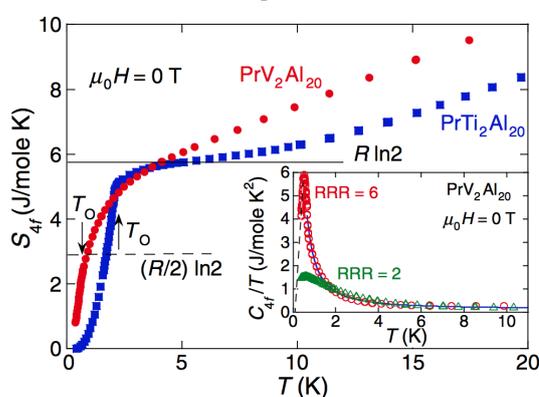


図 2.11 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ および $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の低温エントロピー^[2,4]。インセットは Γ_3 二重項基底物質 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ における比熱結果。RRR = 6 の試料では四極子秩序に起因したピークが見られるのに対し、RRR = 2 の試料では四極子秩序が起こらない。

そこで、本研究では純良な単結晶を作成することで Γ_3 二重項基底系における四極子現象の探求を行った。本研究で用いた純良な単結晶 PrPb_3 , $\text{Pr}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Pb}_3$ および PrAg_2In は以下に述べる方法で作成された。

2.2.1 $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ 単結晶

本研究で使用した PrPb_3 単結晶試料は、モリブデン坩堝を用いたブリッジマン法によって作製され、物質・材料研究機構鈴木博之博士、広島大学鬼丸孝博准教授から提供して頂いたものである。



図 2.12 モリブデン製坩堝

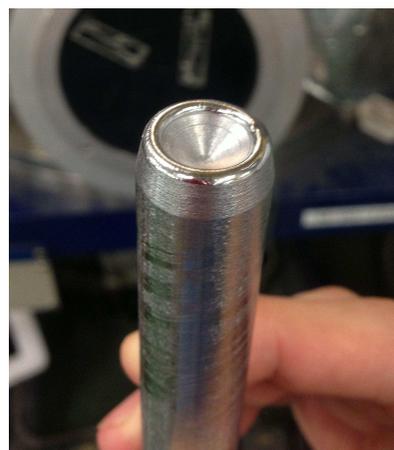


図 2.13 電子ビームにより封じたモリブデン坩堝

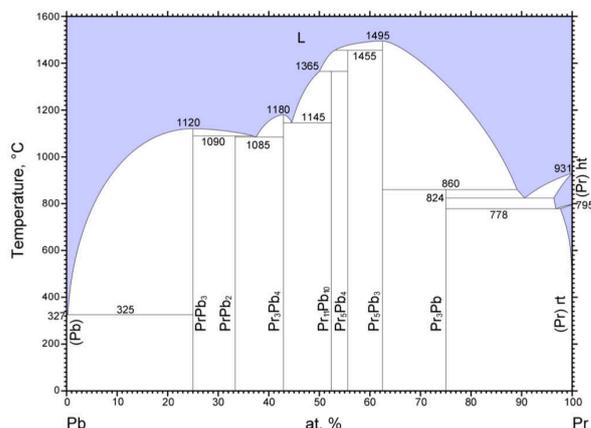


図 2.14 Pr-Pb 合金の状態図 [2.5]

図 2.15 作製した PrPb₃ 単結晶試料

作製法

Pr_xLa_{1-x}Pb₃ の作成を行う場合、事前に目的の組成に応じたモル比の希土類元素 Pr および La を、モノアーク炉を用いてアルゴン雰囲気中で融解させる。Pr および La は AMES 研究所の純度 99.95% のものを使用している。融解させた Pr_xLa_{1-x} ボタンと 3 倍のモル比の Pb を、高周波炉で空焼きしたモリブデン製坩堝に詰める。Pb は高純度化学の 99.999% のものを使用している。その後、真空中で電子ビームを用いてモリブデン坩堝を封じ、タングステンメッシュ炉に入れる。図 2.12 と図 2.13 に使用したモリブデン製坩堝とそれを電子ビームで封じた様子を示す。PrPb₃ を作成する場合、Pr_xLa_{1-x} ボタンの代わりに Pr 単体を坩堝に封入し、同様の作業を行う。

図 2.14 に示すように、PrPb₃ の融点は 1120°C である。まず、試料の均一性を高めるために、坩堝全体がタングステンメッシュヒーター内にある状態で融点以上の温度を 20 時間ほど保った。その後、10°C 下げるのに 5 時間をかけ、その後 1 時間で 5°C 上げるという過程を繰り返す。約 150 時間かけて徐冷を行った。さらに 800°C で 5 日間アニールを行い、温度を

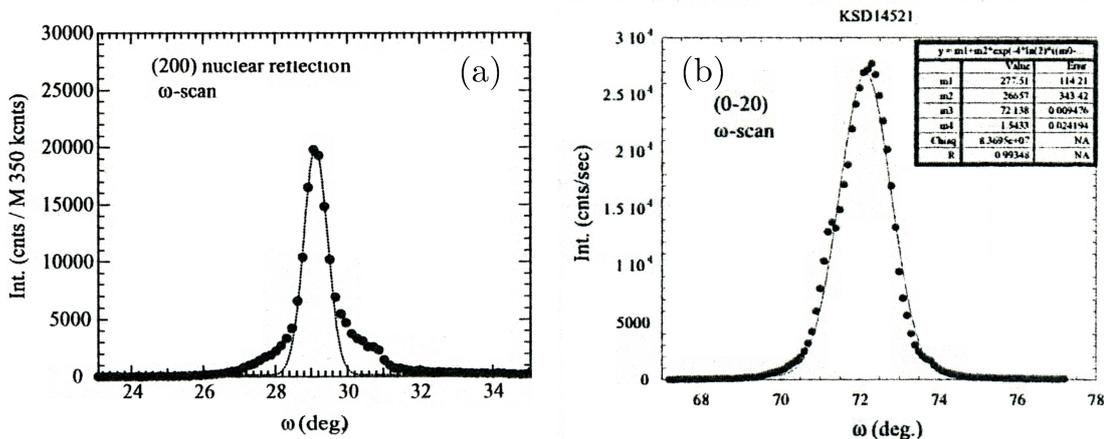


図 2.16 (a) 石英坩堝, (b) モリブデン坩堝で作成した単結晶試料の中性子散乱実験の結果^[2.6]

下げて約 290 時間で全ての工程が終了する。作製した PrPb₃ 単結晶試料を図 2.15 に示す。

試料品質

この試料は他の方法で作製された PrPb₃ 単結晶よりも純良な単結晶であることが確認されている^[2.6]。図 2.16 に中性子散乱実験の結果を示す。同じブリッジマン法で育成された PrPb₃ 単結晶であるが、用いている坩堝の材質が(a) 石英, (b) モリブデンと違っている。(a) 石英の場合、散乱ピークの裾にグレインに由来するブロードなピークが観られる。一方、(b) モリブデンの場合、散乱ピークのみが観測されることからこの単結晶の純良さを示している。この純良性の違いはモリブデンの融点の高さによるものである。PrPb₃ の融点は 1120°C であるのに対し、石英の軟化点は約 1200°C と PrPb₃ の融点に近いため、十分に熱せられていない。一方、モリブデンの融点は 2623°C であるため、Pr と Pb を十分高温で溶かすことが可能となる。

使用した単結晶試料

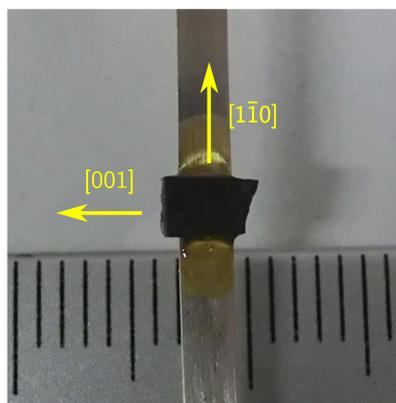


図 2.17 本研究で用いた PrPb₃ 単結晶

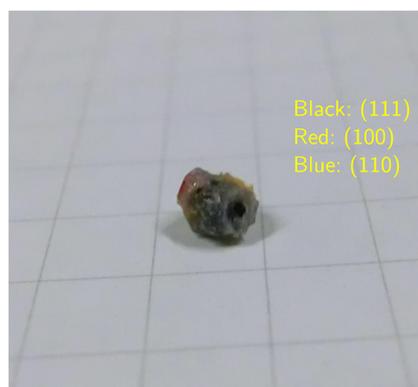


図 2.18 Pr_{0.05}La_{0.95}Pb₃ 単結晶

本研究では、以下のような単結晶試料を用いた。

- PrPb_3 単結晶 48.80 mg ($4.0 \times 2.5 \times 0.65\text{mm}^3$)
- $\text{Pr}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Pb}_3$ 単結晶 53.5 mg

それぞれ、ラウエ写真により結晶方位を決定した。それぞれの単結晶試料を図 2.17, 2.18 に示す。 PrPb_3 および $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ は酸化が起こりやすい。 $\text{Pr}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Pb}_3$ 単結晶試料に対しては試料の酸化を防ぐために、試料全体をアクリル材で覆い保護を行っている。

2.2.2 PrAg_2In 単結晶

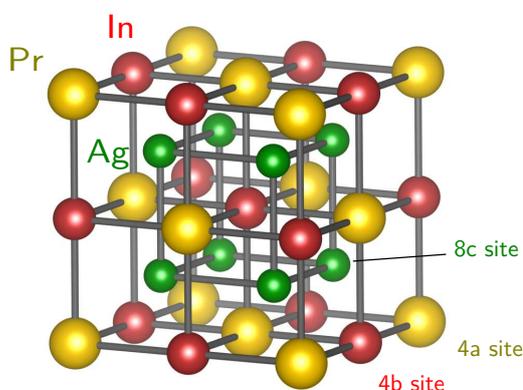


図 2.19 PrAg_2In の結晶構造. ホイスラー構造をとり、格子定数は 7.075\AA である [2.7].

PrAg_2In の結晶構造は図 2.19 に示すようなホイスラー構造をとることが明らかになっている [2.7]. Pr イオンが入る 4a サイトと、 In イオンが入る 4b サイトが等価なサイトであるために、そのサイト置換の効果による結晶性の低さが問題となってきた。そのため、 PrAg_2In 単結晶の純良化を目指し、物質・材料機構の鈴木博之博士によって純良単結晶育成法の模索が行われている。本研究で使用した単結晶試料は、鈴木に提供して頂いたものであり、

- 測定分解能の範囲では、4a サイトと 4b サイト間のサイト置換は起こっていない
- Pr サイトと Ag サイトでそれぞれ 1% 程度の欠陥が存在するものの、測定分解能の範囲では、不純物相の形成は見られない
- ドハース・ファンアルフェン (dHvA) 振動が観測されている

というような、これまでの作製された PrAg_2In 単結晶の中で最も高品質な結晶である。以下では、単結晶作製法と鈴木によって行われた試料評価の結果について述べる。

作製法

本研究で使用した PrAg_2In 単結晶試料の作製は、モリブデン製坩堝を用いたブリッジマン法で行われた。まず、高周波炉で空焼きしたモリブデン製坩堝に、 Pr 、 Ag 、 In をモル比で

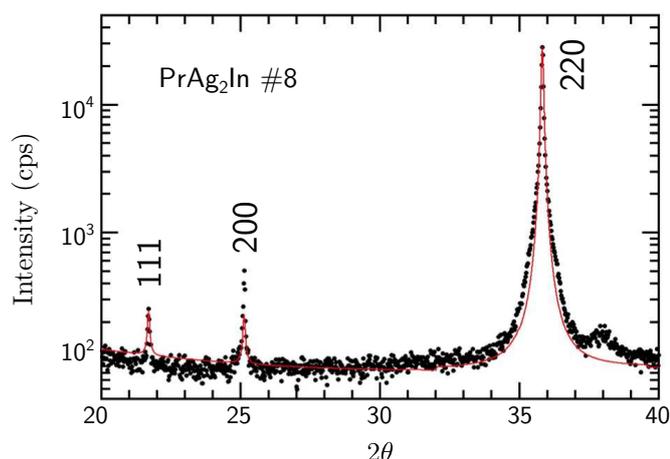


図 2.20 # 8 試料に対する粉末 X 線回折パターン^[2.8]. 黒丸が実験値, 赤線がリートベルト解析の値を表す. リートベルト解析にはサイト秩序モデルを使用している.

1:2:1 となるように仕込む. 原料としては, Pr は AMES 研究所の純度 99.95%, Ag は高純度化学の 99.999%, In はフルウチ化学の純度 99.9999% のものをそれぞれ使用している. その後, 真空中のモリブデン坩堝を, 電子ビームを用いて密封し, 坩堝を高周波炉にセットする. 試料の均一性を高めるために, PrAg_2In の融点である 940°C 以上の高温を数時間保持したのち, $1^\circ\text{C}/\text{hours}$ 程度の冷却速度で高周波炉の測定可能最低温度である 850°C まで冷却を行う. この際, サイト秩序である $L2_1$ 秩序が十分に起こるように融点以下の温度においても時間をかけて冷却を行っている. その後, 次節の試料評価の結果から明らかとなった, 不純物相として析出しやすい PrAg_2 (包晶点 840°C) の析出を抑えるために, 850°C 以下から急冷を行っている.

試料品質

育成条件をそれぞれ変化させた PrAg_2In 単結晶 (バッチ番号 # 3 から # 11 まで) の作製と, それぞれの試料の評価が鈴木により行われた. 作製した単結晶はすべてモリブデン製坩堝を使用したブリッジマン法によって行われたものである.

粉末 X 線回折実験および単結晶 X 線回折実験の結果をまとめると,

- どの試料でも 4a サイトと 4b サイトのサイト置換は, 測定分解能の範囲では起こっていない
- 不純物相として PrAg_2 が析出しやすい

というような特徴が作製した試料に対して得られている. 一方, 本研究で使用したバッチ # 4 の試料は, サイト置換だけでなく不純物相の析出も, 測定分解能の範囲では確認出来ず, これまで得られた単結晶試料の中で最も高品質なものである. 以降は, 鈴木による解析結果^[2.8]の詳細をまとめた.

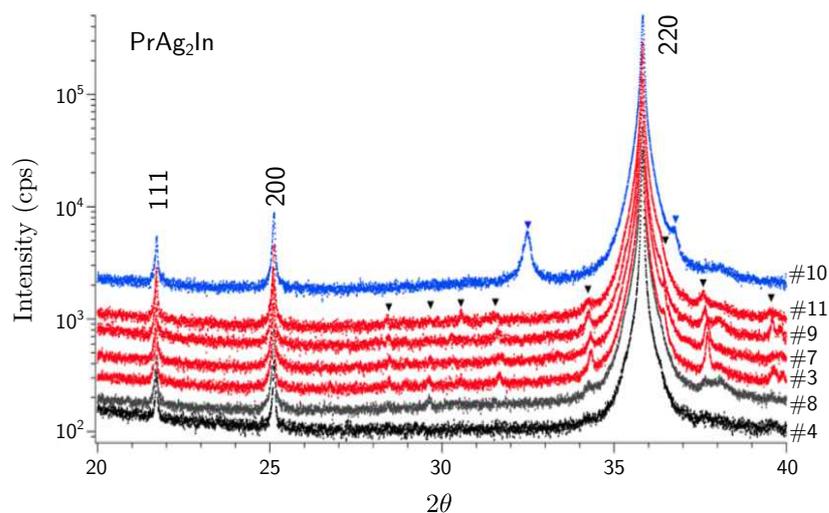


図 2.21 粉末 X 線回折パターンを試料依存性^[2,8]. 比較のためデータはシフトさせている.

表 2.1 X 線単結晶構造解析から得られた PrAg₂In 単結晶試料における各サイトの充填率^[2,8]

	4a(1/2, 0, 1/2)	4b(0, 1/2, 0)	8c(1/4, 1/4, 1/4)	R 値 (%)	測定温度 (K)
# 3	96.8(3) Pr	100.0 In	98.1(3) Ag	2.25	110
# 4	98.9(2) Pr	100.0 In	99.61(1) Ag	1.85	110
# 7	98.9(4) Pr	100.0 In	99.1(3) Ag	1.13	293
# 8	98.3(4) Pr	100.0 In	100.0 Ag	1.60	293
# 10	97.7(4) Pr	100.0 In	98.2(4) Ag	2.89	110
# 11	99.5(3) Pr	100.0 In	100.0 Ag	1.08	293

まず、バッチ # 8 の試料を例に、粉末 X 線回折実験の結果を図 2.20 に示す。黒丸が実験値であり、赤線はリートベルト解析値を表す。リートベルト解析としてはサイト秩序モデルを用いている。もし 4a サイトと 4b サイトのサイト置換が起きる場合、111 反射強度が弱くなる。一方、実験結果では 111 反射ピークは明確に観測されており、さらにサイト秩序モデルによる解析値とよく一致する。このことは、作製した PrAg₂In 試料においてサイト置換はほとんど起きていないことを意味する。

次に、粉末 X 線回折パターンの試料依存性を図 2.21 に示す。# 8 の単結晶試料と同様に、他の単結晶試料においても 111 反射ピークおよび 200 反射ピークが明瞭に観測されている。また本研究で用いたバッチ # 4 の試料および # 8 の試料には不純物由来のピークは見られない。一方で、# 3、# 7、# 9、# 11 では不純物由来のピーク構造が観測されており、これらのピークから不純物相として PrAg₂ が析出していると考えられる。

X 線単結晶構造解析の結果を表 2.1 に示す。どの試料に対しても In の欠陥は見られず、粉末 X 線回折実験の結果と同様に、Pr と In のサイト置換は測定分解能の範囲では起きていないことを示唆している。一方、どの試料においても Pr サイトと Ag サイトに欠陥が存在する傾向が見られる。このことは、粉末 X 線回折実験から得られた PrAg₂ の析出とコンシステ

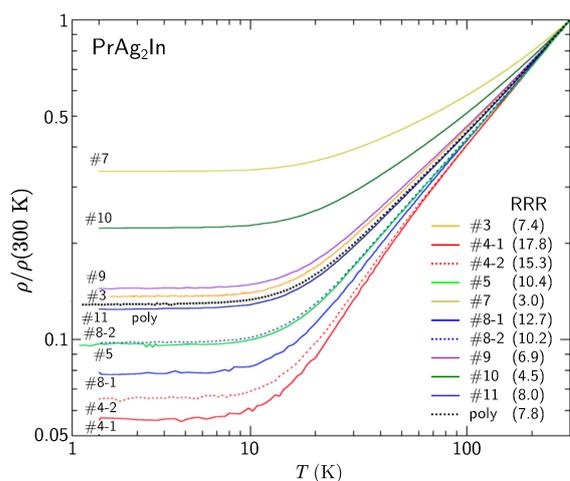


図 2.22 電気抵抗の試料依存性^[2.8]. 室温の抵抗値で規格化を行っている.

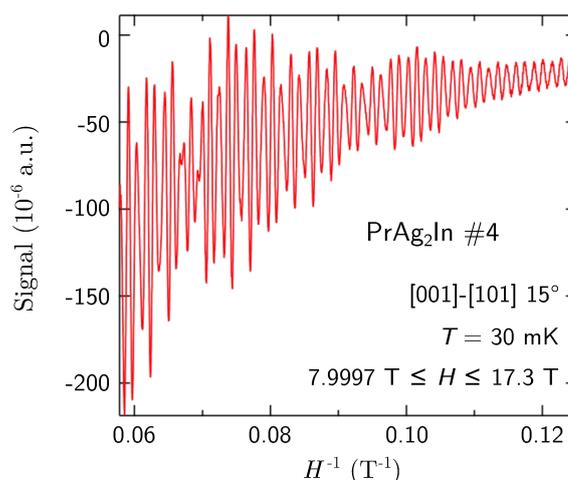


図 2.23 #4 単結晶試料の交流磁化率測定において観測された dHvA シグナル^[2.8].

ントな結果である.

次に、 $T = 300$ K から $T = 2$ K までの電気抵抗値の試料依存性を図 2.22 に示す. ただし、各温度における電気抵抗値は、室温 ($T = 300$ K) における電気抵抗値で規格化をしている. 粉末 X 線回折実験と単結晶 X 線解析の結果と比較すると、不純物相 (PrAg_2) が析出していると考えられる試料 (# 3, # 7, # 9, # 10, # 11) では、大きな残留抵抗値を示し、室温との残留抵抗比 (Residual Resistivity Ratio: RRR) はそれぞれ、7.4(# 3), 3.0(# 7), 6.9(# 9), 4.5(# 10), 8.0(# 11) と見積もることができる. 一方、不純物相が見られていない # 4, # 8 の試料は、残留抵抗値も小さく、RRR はそれぞれ、15–18(# 4), 10–13(# 8) と大きな値となる. さらに、バッチ # 4 の試料においては、交流磁化率測定において dHvA 振動が観測されており (図 2.23)、このことから本研究で用いた単結晶試料の結晶性の高さを強く示している.

以上の結果を踏まえると、純良な PrAg_2In 単結晶試料の作製には、

- サイト秩序を起こさせるほどの時間をかけて、ゆっくり結晶を成長させる
- 坩堝の温度をその場観測することで、凝固点および $L2_1$ 秩序の有無を確認し、その情報を基に温度プロファイルの構成を行う
- PrAg_2 の包晶点である 840°C 付近の冷却が早い方が、不純物相となる PrAg_2 析出が抑えられて高品質な試料となる傾向がある. ただし、実際の温度コントロールは難しく、再現性は低い

という点が重要となる.

最後に、図 2.24 に本研究で作成した単結晶試料の電気抵抗結果^[2.8] とこれまでに報告されている試料の電気抵抗結果を示す^{[2.9],[2.10]}. これまでに報告されている試料における残留

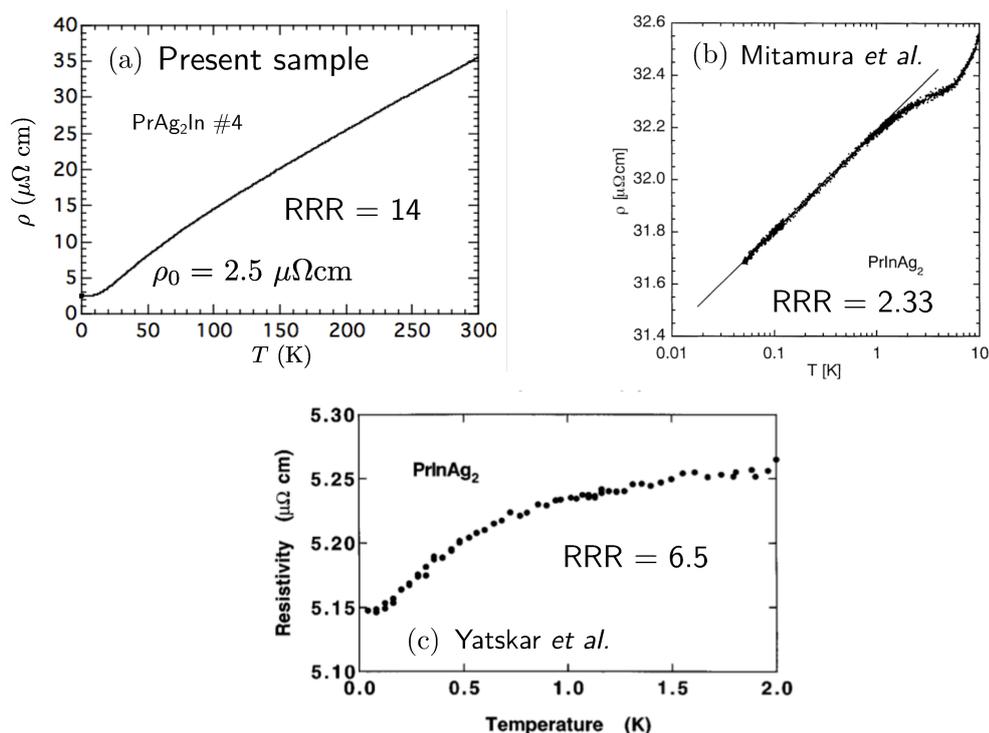


図 2.24 (a) 本研究で作成した単結晶試料^[2.8]における PrAg_2In の電気抵抗測定結果. 比較として (b) 三田村ら (c) ヤツカーらによってこれまで報告された試料における電気抵抗結果も示す^{[2.9],[2.10]}.

抵抗値を比較すると, 本研究で用いた試料は $\rho_0 \sim 2.38 \mu\Omega\text{cm}$ ($T = 0.3 \text{ K}$) であるのに対し, 以前の報告例では, 三田村の試料は $\rho_0 \sim 31.7 \mu\Omega\text{cm}$ ($T = 50 \text{ mK}$), ヤツカーの試料は $\rho_0 \sim 5.15 \mu\Omega\text{cm}$ ($T = 50 \text{ mK}$) となっている. 室温の結果に対する RRR はそれぞれ, 14(本研究), 6.5(ヤツカー), 2.33(三田村) である. 上記の解析から得られた不純物相の析出試料と, その RRR の関係から考えると, RRR が 10 を下回る三田村およびヤツカーの試料では不純物相の析出が起きていると考えられる. このことから, 本研究に用いた試料において, これまでに見られなかった四極子現象の出現が期待される.

使用した単結晶試料

本研究では, バッチ # 4 から切りだされた以下のような単結晶試料を用いた.

- PrAg_2In 単結晶 46.0 mg ($2.0 \times 2.5 \text{ mm}^2$)

結晶方位はラウエ写真により決定された.

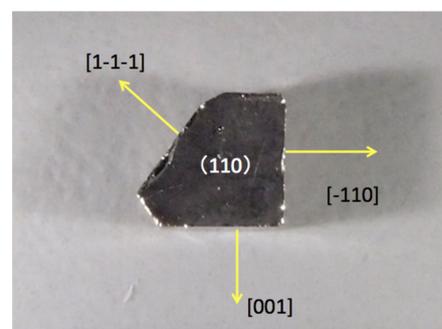


図 2.25 本測定で用いた PrAg_2In 試料.

2.3 比熱測定

2.3.1 比熱

比熱は1モルあたりの熱容量を意味する。固体においては体積は大きく変化しないので、定積比熱を比熱と称することが多い。内部エネルギー U の物質の比熱は

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = T \frac{dS}{dT} \quad (2.11)$$

で与えられる。式 (2.11) からわかるように、比熱はエントロピー S と密接に関わっている。物質の構成要素 (結晶格子, 伝導電子, 原子核など) による比熱の一般的振る舞いを以下にまとめる。これらによる比熱は、今回注目した Γ_3 二重項に起因する比熱を見積もる際のバックグラウンドとなるものである。

格子比熱

固体の格子振動による比熱は、高温で一定になりデュロン・プティの古典値 $3R$ を持つが、低温では急激に小さくなる。特別な振動数一定のモードが支配的である系では指数関数的に減少するアインシュタイン比熱が観測される。しかし、一般には連続した振動モードを持つので、

$$C_{ph} = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.12)$$

のデバイの比熱式で表される。 θ_D はデバイの特性温度である。 $T \leq \theta_D/10$ の低温でこの比熱式は、

$$C \sim \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (2.13)$$

と近似でき、 T^3 の温度依存性を示す。

電子比熱

金属中の比熱を議論するとき格子比熱と並んで重要なのが電子比熱である。低温では格子比熱は急激に減少するため、電子比熱が支配的となる。電子比熱 C_{el} は

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T D(\epsilon_F) \equiv \gamma T \quad (2.14)$$

で与えられる。ここで ϵ_F はフェルミエネルギー、 $D(E)$ はエネルギー E における伝導電子の状態密度である。 γ はゾンマーフェルト係数と呼ばれ、純金属の場合 $\gamma \sim 1 \text{ mJ}/(\text{molK}^2)$ 程度である。式 (2.14) から分かるように、ゾンマーフェルト係数はフェルミ面近傍の電子の状態密度 $D(\epsilon_F)$ を反映した量である。

核比熱

原子核が有限の核磁気モーメントを持つ場合、磁場 (内部磁場, 外部磁場) により核スピンのエネルギー準位にゼーマン分裂が起こり、これに由来するショットキー比熱 (核比熱) が生じる。

ショットキー比熱とは、離散的なエネルギー準位に起因した比熱であり、縮退度 g_0 の基底状態とエネルギー間隔 Δ 離れた縮退度 g_1 の励起状態の二準位系を考えた場合、ショットキー比熱は次のように与えられる。

$$C_{sch} = R \left(\frac{\Delta}{k_B T} \right)^2 \frac{g_0 \exp(\Delta/k_B T)}{g_1 [1 + (g_0/g_1) \exp(\Delta/k_B T)]^2}. \quad (2.15)$$

核比熱は、核磁気モーメントに対するゼーマン分裂

$$\Delta E_N = -g_N \mu_N H, \quad (2.16)$$

のみを考慮することで求められ、

$$C_{nuc} = \Lambda \left(\frac{H}{T} \right)^2, \quad (2.17)$$

と表される。 Λ は核のキュリー一定数：

$$\Lambda = \frac{N_0 g_N^2 \mu_N^2 I(I+1)}{3k_B}, \quad (2.18)$$

であり、その大きさは物質に依存する。ここで、 g_N は核の g 因子、 μ_N は核磁子、 I は核スピン、 H は核スピンの感じる磁場強度をそれぞれ表す。式 (2.17)、(2.18) から分かるように、核比熱は低温・高磁場で顕著に現れる。

2.3.2 断熱法比熱測定

ここでは、実際の比熱測定法について説明する。物質を微小温度 ΔT だけ上昇させるのに必要な熱量が ΔQ であるとき、比熱は $C = \Delta Q / \Delta T$ で定義される。つまり、系に熱量 ΔQ を与えた際の系の温度変化 ΔT を測定すれば、系の比熱を測定することができる。このような比熱の測定方法を断熱法という。

実験的には電気抵抗 (ヒーター) への電流印加によるジュール熱によって、熱量 ΔQ が与えられる。図 2.26 中に示すようにサンプル、温度計およびヒーターからなる系を熱浴から断熱し (熱伝導率 $\kappa = 0$)、電流 I を抵抗 R のヒーターに Δt 秒間印加したとすると、系に与えた熱量 ΔQ は

$$\Delta Q = I^2 R \Delta t \quad (2.19)$$

となる。このときの温度変化を ΔT とすると、系の比熱を

$$C(T + \Delta T/2) = \frac{I^2 R \Delta t}{\Delta T} \quad (2.20)$$

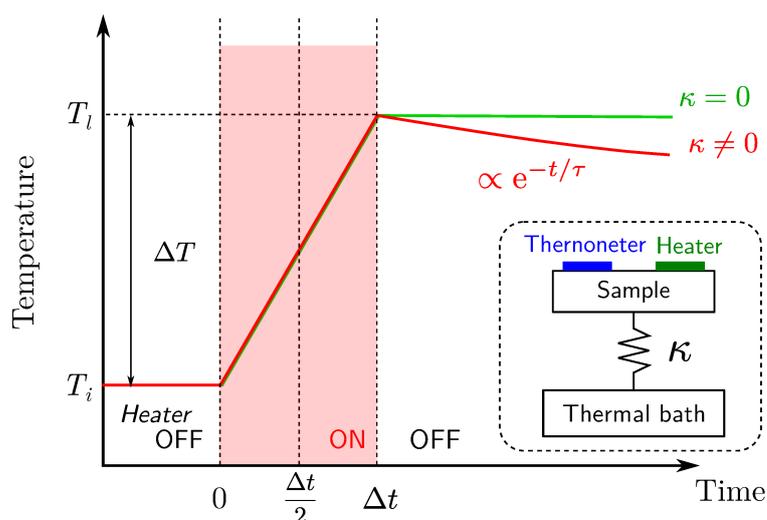


図 2.26 断熱法 ($\kappa=0$) と擬断熱法 ($\kappa \neq 0$) によるサンプル温度変化の模式図.

と求めることができる.

この関係を用いて比熱を求めるには、与えられた熱量が試料の温度上昇にのみ使用されなければならない。つまり、周囲の熱浴と十分な断熱状態にあることが断熱法では要求される。断熱方法として、機械的に熱浴と試料部を切り離す、メカニカルヒートスイッチを用いることがあるが、熱接触を切り離す際の振動等により温度が上昇してしまうため、極低温領域における測定は困難となる。そこで本研究では、熱伝導率 κ の比較的小さなリード線により、熱浴と試料部を弱く熱接触させる擬断熱ヒートパルス法を用いた。この方法は、測定時間 t_m に対し、試料-熱浴間の熱緩和時間 $\tau (\sim \kappa^{-1})$ を十分長く取ることで近似的に断熱状態を形成させるものである。さらに、熱浴である冷凍機の最低温度部と試料部との間の熱接触が強すぎると、断熱条件からは大きく外れ断熱法による測定が出来ない。しかし、熱接触が弱すぎると試料部の温度が下がらないという問題が発生する。そのため、使用する試料の熱容量と熱リンクの熱伝導を考慮し、適切なリンクを張る必要がある。本研究では、 $25\mu\text{m}$ 径の白金ロジウム線 (Pt-30%Rh) を 2.5 cm (電気抵抗値 $\sim 10\ \Omega$) 程度用いている。

2.3.3 セットアップ

本研究における比熱測定のセットアップと測定系の概要図を図 2.27, 2.28 に示す。PrPb₃ 単結晶試料、および、PrAg₂In 単結晶試料は、熱接触を良くするために少量のアピエゾングリスを試料全体に塗布し、 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 程度の銀箔にそれぞれ包んでいる。銀箔が磁場中心に位置するように、金メッキをしている銀製サンプルホルダーに糸で縛り付け固定した。試料温度は、磁場領域から外れるようにサンプルホルダーの上端に設置した RuO₂ 抵抗温度計を使用し、4端子法を用いて抵抗ブリッジ AVS47 で温度モニターを行った。サンプルホルダー下部には、温度制御用にサブヒーターを、ヒートパルス発生用にメインヒーターを設置している。それぞれの定電流源には Advantest 6144 を使用し、メインヒーターの電圧測定にはデジタルボルトメーター Keithley 2000 を用いている。これらの測定機器を GPIB ケーブル

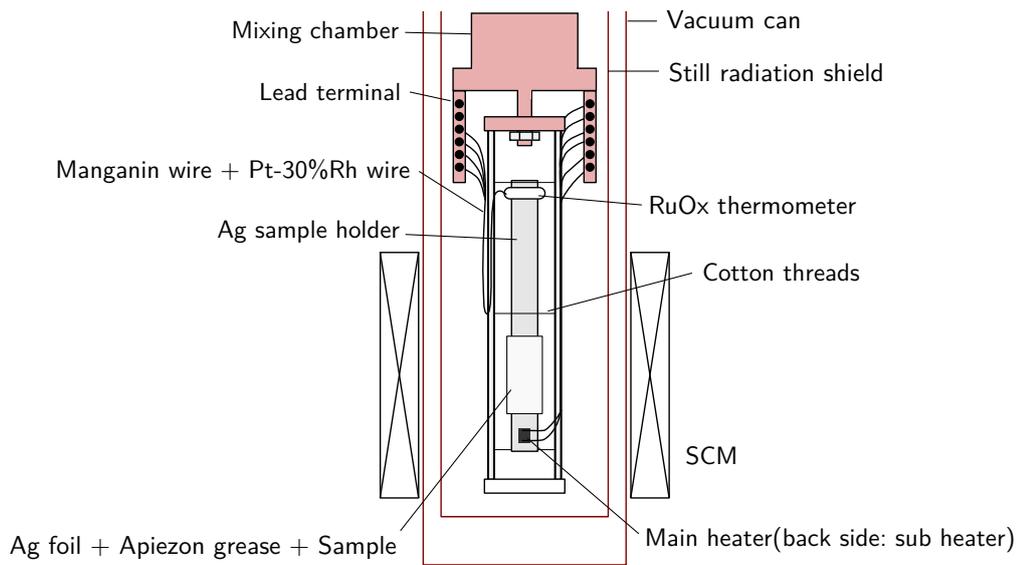


図 2.27 比熱測定サンプルセットアップの概要図

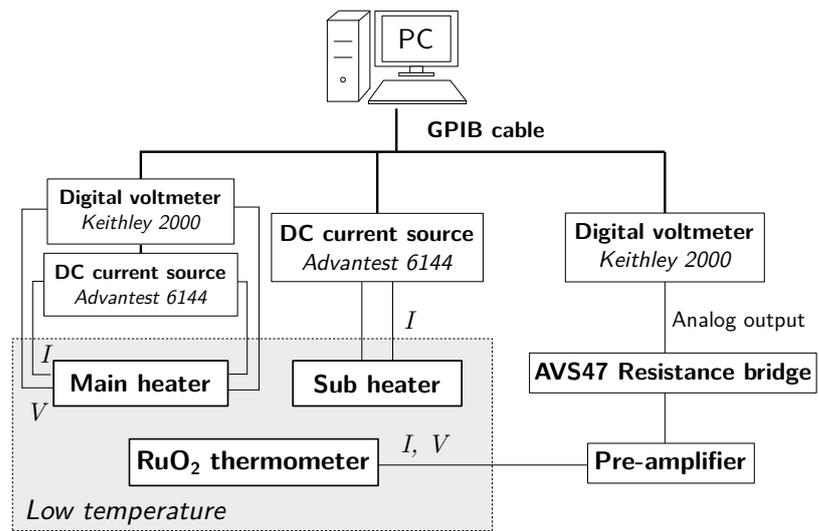


図 2.28 擬断熱法比熱測定系の概要図

を通してプログラムの組み込まれた PC と接続し，制御することで比熱の自動測定が可能となっている。

2.4 磁化・非線形磁化率測定

2.4.1 結晶場準位による磁化・非線形磁化率

1章で示したように4f電子系では、その低温における電子状態は結晶場効果によって決まる。つまり、その結晶場電子状態を出発点にすることで、多くの物理量、例えば磁化などが計算できる。そこで、ここではまず具体的な磁化の計算方法について記述する。

立方晶における磁場中のf電子状態は、式(1.10)の結晶場ハミルトニアン \mathcal{H}_{CEF} と磁場によるゼーマンハミルトニアン \mathcal{H}_{Zeeman} の和：

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}_{CEF} + \mathcal{H}_{Zeeman}, \\ &= W \left[\frac{x}{F(4)}(O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{|1-x|}{F(6)}(O_6^0 - 21O_6^4) \right] - g_J\mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{H},\end{aligned}\quad (2.21)$$

によって求まる。このハミルトニアンを対角化することで、磁場中における結晶場準位 $|i\rangle$ とそのエネルギー固有値 E_i が求まる。 $|i\rangle$ と E_i を用いて、イオンあたりの磁気モーメント $g_J\mu_B J$ の熱平均(磁化 M)を求めると、分配関数 Z を用いて、

$$M = \frac{1}{Z} \sum_i g_J\mu_B \langle i | \mathbf{J} | i \rangle \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T)) \quad (2.22)$$

により求められる。式(2.21)中の磁場 H を変化させることで等温磁化過程を、式(2.22)中の温度 T を変化させることで磁化の温度依存性を計算することが出来る。以上の計算で求めた磁化および磁化率を実験値と比較し、実験値を再現するような式(2.21)中の結晶場パラメータ x, W を求めることで、測定試料系における結晶場電子状態を決定することができる。

次に、非線形磁化率 χ_3 の計算方法について述べる。1.5.2節で述べたように、一般に磁化 M は磁場 H に対して式(1.28)(: $M = \chi_1 H + 1/3! \chi_3 H^3 + \dots$)のように展開される。

この非線形磁化率 χ_3 を導出するには

- (1) 式(2.21)を対角化し、得られた等温磁化過程からその異方性分を見積もる
- (2) 式(2.21)中の磁場 H を摂動として取り扱い、式(2.21)を摂動的に解くことで得た非線形磁化率 χ_3 の式に、無摂動状態であるゼロ磁場における結晶場状態とそのエネルギー固有値を代入する

という2つの方法がある。(1)の等温磁化過程から見積もる方法は、実際の測定における非線形磁化率の見積もりにおいても採用している。

まず、(1)等温磁化過程から非線形磁化率 χ_3 を見積もる方法を述べる。まず、上述の式(2.21)を対角化し、等温磁化過程 $M(H)$ を求める。次に、図2.29に示すように、得られた磁化 M を磁場 H で割り、直流磁化率 M/H を H^2 に対してプロットする。式(1.28)の関係から、

$$M/H = \chi_1 + \frac{1}{3!} \chi_3 H^2, \quad (2.23)$$

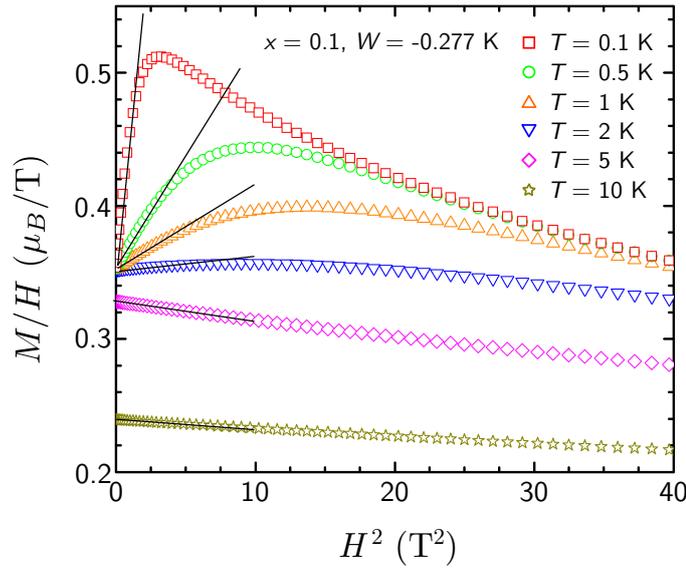


図 2.29 非線形磁化率 χ_3 の見積もり方. 磁化率 M/H を H^2 に対してプロットし, その傾きから χ_3 を見積もる. このときの切片は線形磁化率 χ_1 に対応する. ここでは Γ_3 二重項が基底状態となる結晶場パラメータ $x = 0.1$, $W = -0.277$ K を用いて計算した例を用いている.

となり, このときの傾きは χ_3 に対応する. また, $H^2=0$ 切片値は線形磁化率 χ_1 に対応する.

一方, (2) ゼーマン項を摂動項とした式 (2.21) の摂動解を用いる方法では, 弱磁場域における χ_1 , χ_3 が次のように求められる. 例えば $H \parallel [001]$ における線形磁化率 χ_1 [μ_B/T], 非線形磁化率 χ_3 [μ_B/T^3] は, ゼロ磁場における結晶場準位 $|ik\rangle$ とそのエネルギー固有値 E_i [K] を用いて

$$\chi_1 = g_J \frac{\mu_B}{k_B} \sum_{i,k} \left(\frac{1}{T} |J_{ik,ik}|^2 - 2 \sum_{j \neq i,l} \frac{|J_{ik,jl}|^2}{E_i - E_j} \right) f_i, \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned}
 \chi_3 = & -\frac{\mu_B}{k_B} \frac{1}{2T} (\chi_1)^2 + g_J^4 \left(\frac{\mu_B}{k_B} \right)^3 \sum_{i,k} \left(\frac{1}{6T^3} |J_{ik,ik}|^4 \right. \\
 & - 2 \sum_{j \neq i,l} \frac{|J_{ik,ik}|^2 |J_{ik,jl}|^2}{E_i - E_j} \left(\frac{2}{(E_i - E_j)^2} + \frac{2}{(E_i - E_j)k_B T} + \frac{1}{T^2} \right) \\
 & + 2 \sum_{\substack{j \neq i,l \\ j' \neq i,l'}} \frac{|J_{ik,jl}|^2 |J_{ik,j'l'}|^2 + 2J_{ik,jl} J_{jl,j'l'} J_{j'l',ik} J_{ik,ik}}{(E_i - E_j)(E_i - E_{j'})} \left(\frac{2}{E_i - E_j} + \frac{1}{T} \right) \\
 & \left. - 4 \sum_{\substack{j \neq i,l \\ j' \neq i,l' \\ j'' \neq i,l''}} \frac{J_{ik,jl} J_{jl,j'l'} J_{j'l',j''l''} J_{j''l'',ik}}{(E_i - E_j)(E_i - E_{j'})(E_i - E_{j''})} \right) f_i \quad (2.25)
 \end{aligned}$$

となる。ここで、

$$J_{ik,jl} = \langle ik | J_z | jl \rangle \quad (2.26)$$

$$f_i = \frac{\exp(-E_i/T)}{Z} \quad (2.27)$$

であり、 μ_B はボーア磁子、 k_B はボルツマン定数である。また $H \parallel [111]$ に対しては、

$$J'_x \rightarrow \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}} \right) J_x + \frac{1}{2} \left(-1 + \frac{1}{\sqrt{3}} \right) J_y - \frac{1}{\sqrt{3}} J_z, \quad (2.28a)$$

$$J'_y \rightarrow \frac{1}{2} \left(-1 + \frac{1}{\sqrt{3}} \right) J_x + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}} \right) J_y - \frac{1}{\sqrt{3}} J_z, \quad (2.28b)$$

$$J'_z \rightarrow \frac{1}{\sqrt{3}} (J_x + J_y + J_z) \quad (2.28c)$$

のように [111] 結晶軸を新しく z 軸として取り直すことで計算できる。この場合、新しい軸方向に対する全角運動量 $\mathbf{J}' = (J'_x, J'_y, J'_z)$ による結晶場ハミルトニアン \mathcal{H}'_{CEF} を対角化し、得られた固有状態 $|i'\rangle$ 、固有値 E'_i を用いて、式 (2.24), (2.25) に代入することで求まる。

2.4.2 SQUID 磁束計



図 2.30 Quantum Design 社 MPMS の外観

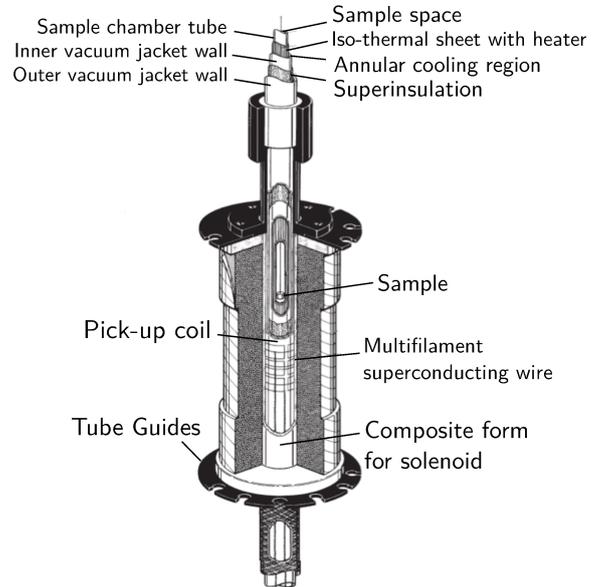


図 2.31 MPMS 試料部の詳細図 [2.12]

次に本研究で用いた磁化測定装置について説明する。超伝導量子干渉素子 (Superconducting Quantum Interference Device, 以下, SQUID) は超伝導リング中に設けたジョセフソン接合を利用した磁気センサ素子であり、超高感度に磁気モーメントを検出することが可能な素子として知られている。SQUID を利用した磁化測定装置は商用化されており、例えば、

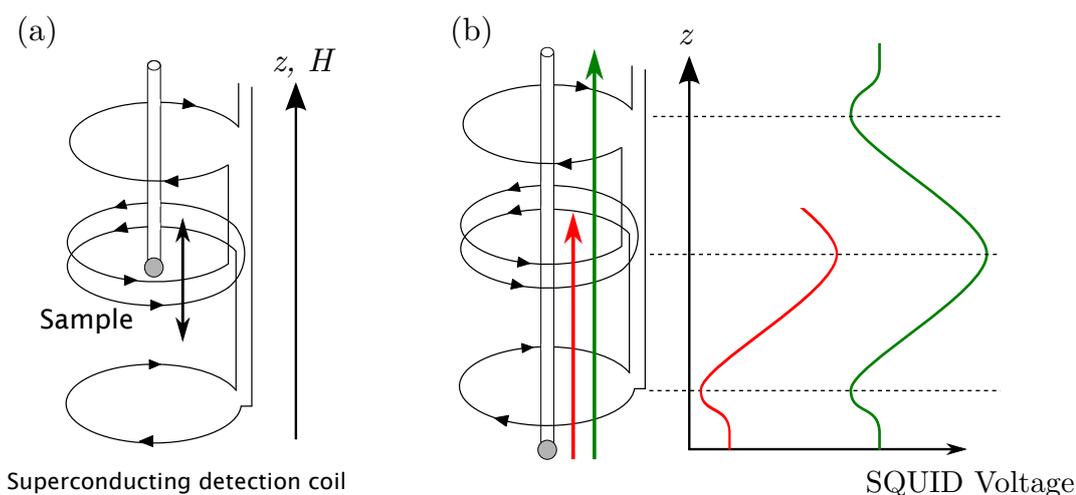


図 2.32 (a) 二次差動型ピックアップコイル (b) ピックアップコイル内を試料が動いたときの検出電圧波形 $V(z)$ の模式図

Quantum Design 社から市販されている SQUID 磁束計 MPMS (Magnetic Property Measurements System)^[2.11] は (1) 最小磁束感度 10^{-8} emu と非常に高分解能である, (2) 測定温度範囲 $1.8 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$, 最大磁場 7 T という非常に幅広い測定領域をカバーする, (3) 操作が非常に簡便である, などから世界中で広く利用されている. 図 2.30 に MPMS の外観図を示す.

図 2.31 に示すように, MPMS 試料部付近には二次差動型の超伝導ピックアップコイルが配置してあり, 測定の際にはピックアップコイルの中心軸に沿って試料が動く. このとき試料の磁化の大きさに応じてピックアップコイル内に誘導起電力が発生し, それを SQUID で精密に読むことで高感度磁化測定が行われる (図 2.32(a)). 具体的には, SQUID 出力波形 $V(z)$ に対してフィッティング式^[2.13]

$$V(z) = a_1 + a_2 \cdot z + a_3 \left\{ \frac{2}{[R^2 + (z + a_4)^2]^{3/2}} - \frac{1}{[R^2 + (z + a_4 + \Lambda)^2]^{3/2}} - \frac{1}{[R^2 + (z + a_4 - \Lambda)^2]^{3/2}} \right\} \quad (2.29)$$

を用いて磁化を測定する (図 2.32(b)). R, Λ はそれぞれピックアップコイルの半径と, コイル間の長さであり, $a_i (i = 1 \sim 4)$ はフィッティング係数である. このときの a_3 が磁化の大きさに相当する.

式 (2.29) を用いることでバックグラウンド磁化を差し引き, 試料のみの磁化を見積もることが出来る. このような背景から, この MPMS SQUID 磁束計を用いた高圧実験も普及している. 目的の圧力領域に合わせて, ピストンシリンダー型セル^[2.14], インデンター型セル^[2.15], ブリッジマンアンビルセル^[2.16], ダイヤモンドアンビルセル^[2.17] などが開発されており, これらの高圧発生装置と SQUID 磁束計を組み合わせることで, 高圧下の磁化測定を高精度かつ簡便に行うことに成功している.

市販型 SQUID 磁束計と強磁場, 高圧を組み合わせた極限環境下の物性研究が大きく発展

しているのとは対照的に、最低温度については $T = 1.8$ K からほとんど進展がない。しかしながら、 $T = 1.8$ K という温度は重い電子系をはじめとした f 電子物質の研究を行うには明らかに不十分である。Quantum Design 社 SQUID 磁束計用冷凍機としては、iQUANTUM 社から販売されている ^3He インサートが最低温度を $T = 0.46$ K まで拡張できる唯一つの装置である^[2.18]。しかし、この装置は測定時に試料とともにインサート自体も動くという機構のため、渦電流による大きなバックグラウンド ($\sim 10^{-4}$ emu @ $T = 0.5$ K, $H = 1$ T) が生じる^[2.19]。このバックグラウンドは、MPMS 本来の最小分解能 10^{-8} emu と比較して圧倒的に大きな値である。またインサート自体を動かす機構により装置自体が大がかりになるため、MPMS SQUID 磁束計本体からの着脱も簡単ではない。

そこで、高感度磁化測定を液体 ^3He 温度域に拡張することを目的に、市販の MPMS SQUID 磁束計に装着できる ^3He インサートを本研究で開発した^[2.20]。この装置により最低温度が $T = 0.4$ K まで拡張できた。またインサート装備時の最小磁束感度は 10^{-7} emu 以上であり、MPMS 本体とほぼ同等の感度を維持している。さらに MPMS SQUID 磁束計への取り付けも 2-3 分程度で可能であり、室温から最低温度へも約 4 時間程度で到達することができる。これによって 0.4 K $\leq T \leq 400$ K までの幅広い温度領域における精密磁化測定が簡易に行えるようになった。開発した ^3He インサートの詳細は以下の 2.5 節にて記述する。

2.5 SQUID 磁束計用 ^3He インサートの開発

高感度磁化測定を ^3He 温度域に拡張することを目的に、本研究において市販の MPMS SQUID 磁束計に装着できる ^3He インサートを開発した^[2:20]。また今回作成したインサートは、MPMS に限らずアタッチメントのデザインを変更すれば他の磁束計への応用も可能と考えている。本節では今回作成した ^3He インサートの構造と性能を紹介する。

2.5.1 設計方針

まず、インサートの設計方針は以下の通りである。

- (i) 液体 ^3He の排気減圧を用いて、最低温度 $T = 0.5 \text{ K}$ を目指す
- (ii) インサート装着時も MPMS の最小磁束感度 $\sim 10^{-8} \text{ emu}$ を維持する
- (iii) 試料の最大径を 6 mm とする
- (iv) 簡単に着脱可能である

MPMS SQUID 磁束計において磁化は、図 2.32 に示すように試料が2次差動型ピックアップコイル内を移動する際に発生する誘導起電力から測定される。したがってインサート自体は動かず、試料のみがピックアップコイル内を動く構造にすれば仕様(ii)は解決できる。さらにこの構造を用いれば、インサート自体を動かす必要がないため、MPMS を用いた通常の測定における試料ロッドの取り付け方法と同様の方法によりインサートの装着を行うことが可能となり、仕様(iv)もクリアすることが出来る。以下にインサートの具体的な構造を説明する。

2.5.2 構造

図 2.33(a) に ^3He インサートの概要図を示す。インサートは、図中青色で示した試料・ ^3He ライン、黄色で示した断熱管排気ラインの二つのラインで構成されている。これらのラインはインサートの上部に取り付けた KF16 フランジを通じて外部の ^3He ガスハンドリング系や真空ポンプにそれぞれ接続される。インサート上部のフランジ形状は、MPMS に試料を取り付ける際に使用される青色のエアロックプラグの形に合わせて設計した。このため、インサートを MPMS の試料空間に差し込み、上部フランジをスライドシールクランプで抑えるだけで MPMS 本体への装着は完了する(図 2.34)。

試料の取り付けは、試料ロッドを試料・ ^3He ラインに導入した上でインサート上部を真空シールすることで行われる。真空シール部はダブル O リングにすることで、試料ライン内部への空気の混入を防いでいる。 ^3He ガスを試料部に導入して測定を行うとき、試料ライン内の圧力は大気圧以下に保たれているので、このような構造でも ^3He ガスが外部に逃げるこ

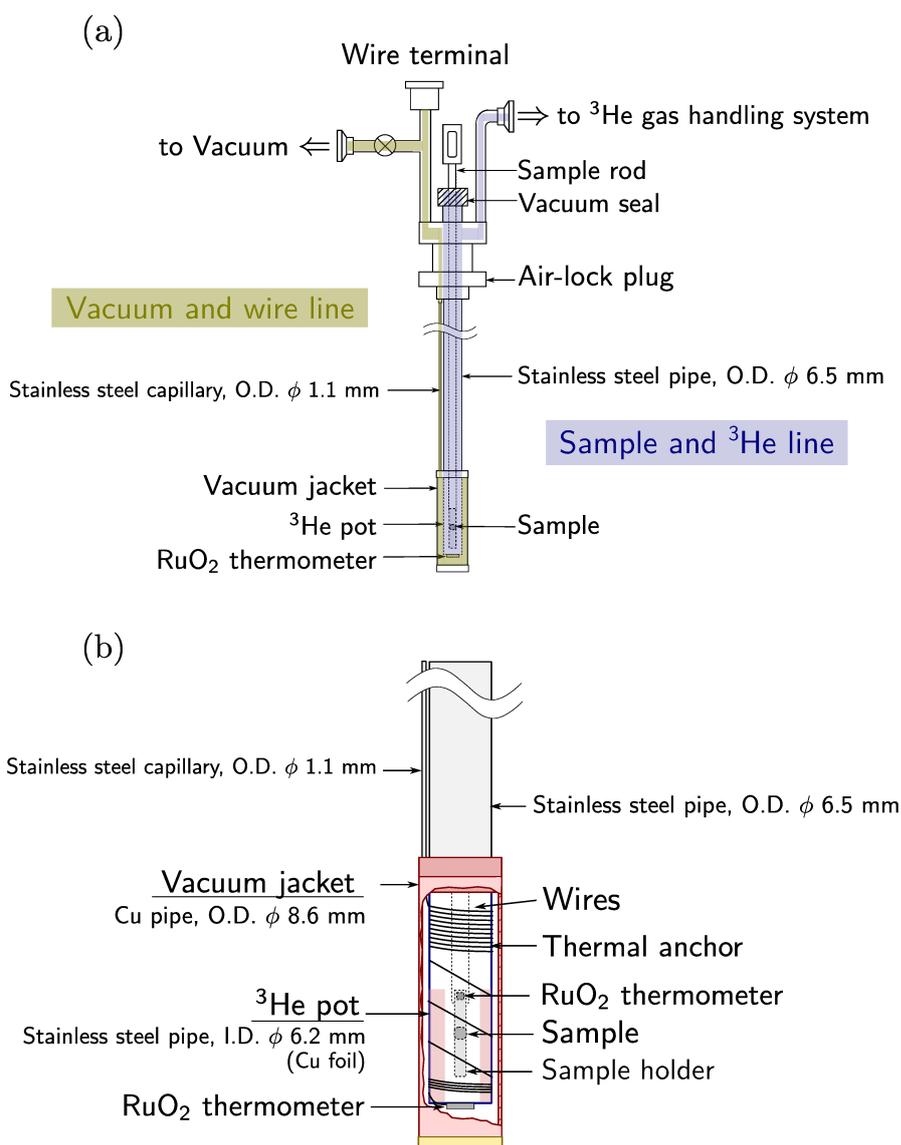


図 2.33 (a) ^3He インサートの概要図. 試料・ ^3He ラインを青色で, 断熱管排気ラインを黄色で示している. (b) 低温部の拡大図.

はない. このような簡単な機構にすることで, 簡便な取り付けと測定時における試料のみの移動が実現できた (図 2.34).

上部フランジから試料空間までの長さは約 1.3 m であり, 試料・ ^3He ラインは内径 6.2 mm, 外径 6.5 mm のステンレスパイプを用いている. パイプの下端部が試料空間となっており, その周りに銅製の断熱管が設置され, 上端を試料・ ^3He ラインのステンレスパイプに銀ろう付けされている. この断熱管上端は熱交換器の役割も果たしており, MPMS 本体の温度 $T = 1.8$ K と熱交換することにより ^3He ガスは ^3He ポットの底へと液化される. 測定中, 試料は ^3He ポット内に位置しており, 液体 ^3He を排気減圧することで試料の温度を下げる.

断熱管自体は外径 8.6 mm, 内径 8.0 mm, 長さ約 270 mm の銅パイプで出来ている. 断熱管長さは MPMS 内の温度を保証している均熱帯の長さ (300 mm 程度) に合わせて作成して

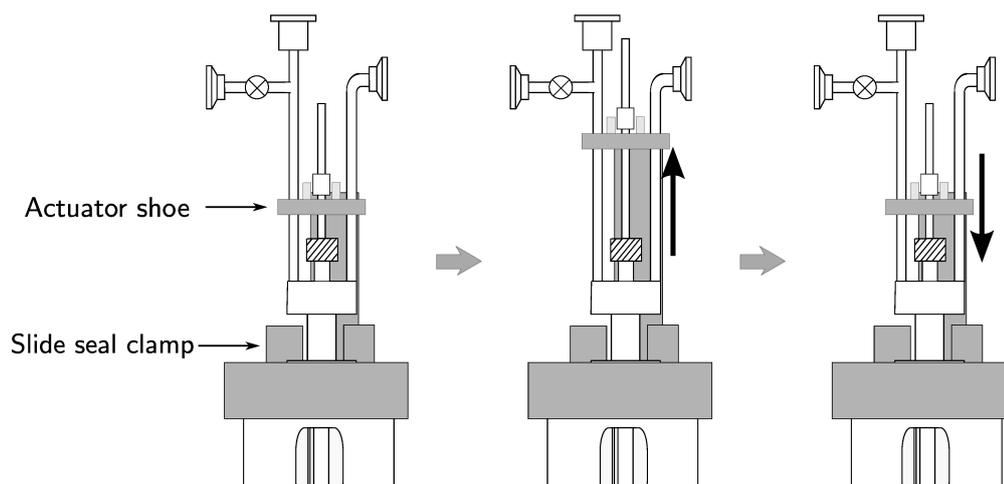


図 2.34 インサートの取り付けフランジが MPMS で使用される青色のエアロックプラグと同じ形状に設計されているため、フランジをスライドシールクランプで抑えるのみでインサートの MPMS 本体への固定が可能になっている。これにより測定中は試料棒のみが動く。アクチュエーターシューは二本のステンレス管には接触しないように設計されている。

いる。断熱管内部は外径 1.0 mm のステンレスキャピラリーを通して排気される。このキャピラリーは ^3He ポット底部に設置した温度計用のリード線導入ラインとしても使用されている。断熱管は半田により閉じられており、修理の必要がある場合以外はこの空間を開ける必要はない。図 2.35 に ^3He インサートの部品と、各部品の溶接方法をまとめている。また図 2.36 には ^3He インサートを設計する際に重要な長さ情報をまとめた。

図 2.33(b) に低温部の拡大図を示す。液体 ^3He は熱伝導が悪いので液体内の温度勾配を防ぐために、ステンレスパイプ上に厚さ 0.05 mm の銅箔を長さ 160 mm にわたって巻いている。 ^3He ポットの温度は底部に設置した RuO_2 温度計でモニターする。また ^3He ポット上部のステンレスパイプ部にリード線を長さ約 2 m 巻きつけることで、リード線を介した室温からの熱流入を落としている。

2.5.3 試料ロッド

試料ロッドは外径 3 mm のステンレスパイプを用いており、それに銅製の熱輻射シールドを複数個とサンプル温度を読むための温度計、試料を装着するためのホルダーを取り付けている。

2.1.2 節で示したように、液体の排気減圧を用いた冷却において大きなクーリングパワーを得るためにはガスの排気速度が重要となる。しかし、一般に細いパイプ内のガス流れ速度はパイプ径に依存し、本インサートのような細い径 (内径 6.2 mm) に対しては、外部から大きな排気速度で排気したとしても、パイプ内での排気速度は変化しないと考えられる。実際に、排気速度 300 l/min のロータリーポンプに加えて、排気速度 60 l/sec (ただし N_2 ガスの

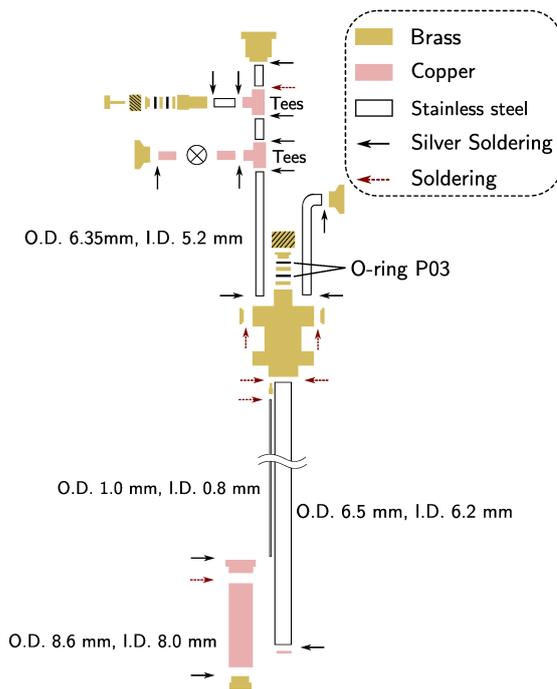


図 2.35 ^3He インサートの構成部品の概要とその溶接方法のまとめ

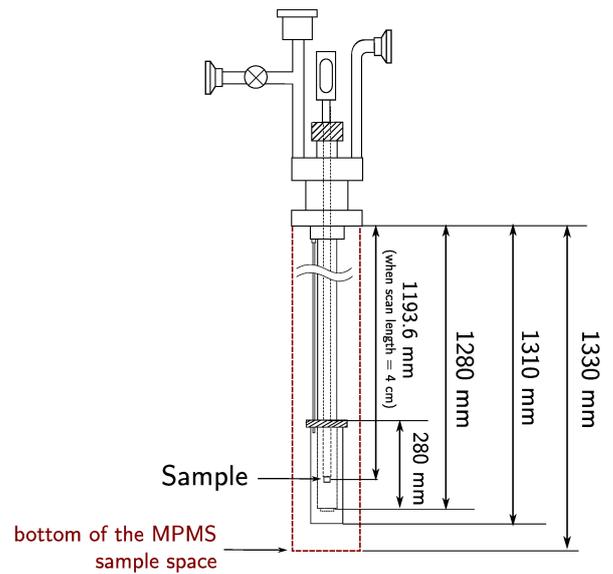


図 2.36 ^3He インサートの主要部分の長さ。ただし、断熱管の長さが 300 mm の場合であることに注意。

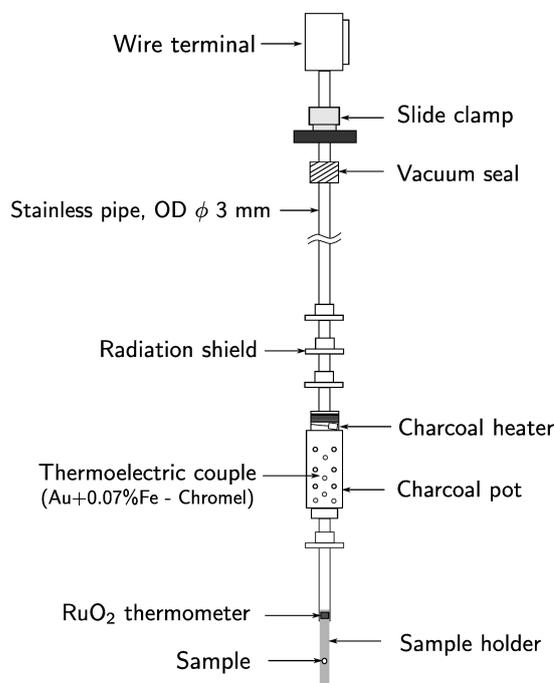


図 2.37 試料ロッドの一例。チャコールの温度を調整するためにポットの上部にはマンガン線を巻きつけている。



図 2.38 ^3He インサートを実際に Quantum Design 社 MPMS SQUID 磁束計に取り付けた様子。

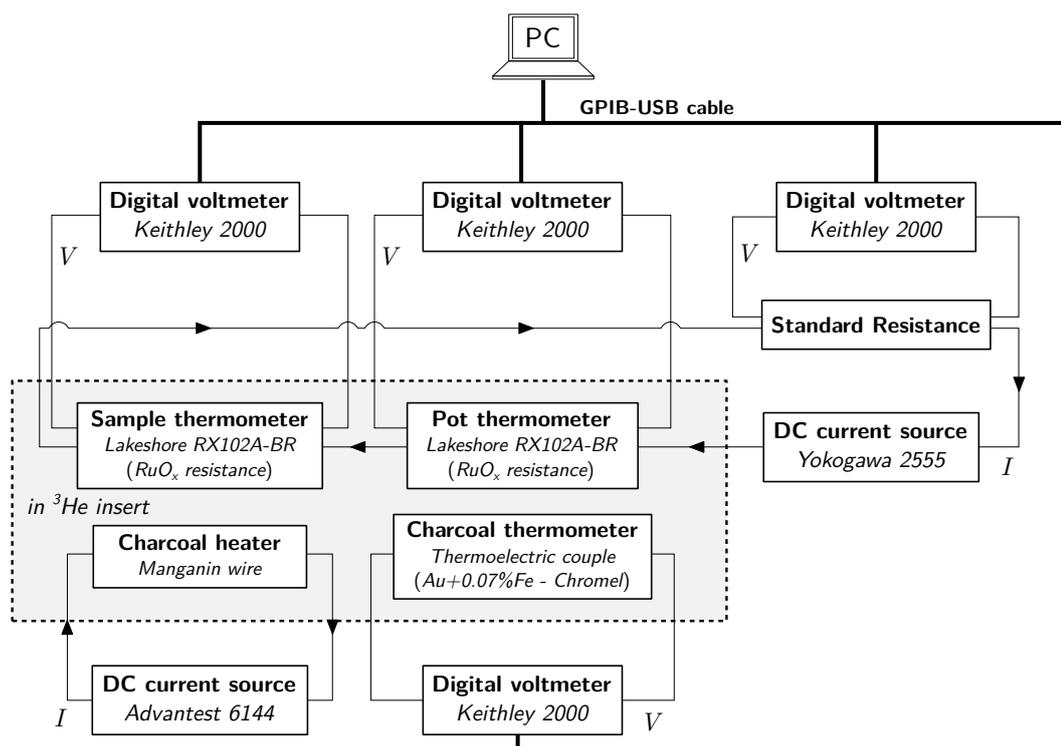


図 2.39 ^3He インサートシステム測定系の概要図. チャコール吸着ポンプを内装した試料ロッドを用いた場合を示している.

場合)のターボ分子ポンプを使用することで排気性能を高めたが、最低温度に改善は見られなかった. このことから、より低温を得るには“パイプ内”で排気減圧を行う必要がある.

そこで、チャコール吸着ポンプ付きの試料ロッドを開発した. このチャコール吸着ポンプ付き試料ロッドの一例を図 2.37 に示す. 脱臭用の粒状チャコール 0.47 g を銅ポット (外径 5.2 mm, 厚さ 0.35 mm, 長さ 60 mm) に入れ, 試料ホルダーの約 30 cm 上に設置することでチャコール吸着ポンプとして用いている. このチャコールポットの側面には, 内部のチャコールへの通気のために 1.0 mm 径の穴が多数あいている. さらに, チャコール温度調整用のヒーターをポット上部に, チャコール温度モニター用の金鉄-クロメル熱電対をポット内部に, それぞれ設置している.

図 2.39 にチャコールロッド使用時の測定系の模式図を示す. サンプルおよび ^3He ポットの温度計用の電流源として Yokogawa 2555 を用いている. 温度計自身のセルフヒーティングを防ぐために $0.1 \mu\text{A}$ 程度の微小電流を用いている. 実際に回路中を流れている電流値を得るために, 回路中に標準抵抗 (抵抗値 $R = 988 \Omega @ T = 300 \text{ K}$) を配置し, その両端の電圧値を測定することで正確な電流値を得ている. 電流値校正のための標準抵抗の電圧測定をはじめとして, サンプルおよび ^3He ポット温度計の電圧測定, チャコールポット中の熱電対の起電力測定は, デジタルボルトメーター Keithkey 2000 を用いている. また, チャコール加熱用の電流源としては Advantest 6144 を使用した. これらの機器は GPIB ケーブルを介して, 測定用 PC に接続され, Visual Basic で制作した測定用プログラムにより各温度の記録を行っている.



図 2.40 試料セットアップの例 (カプセル+ストロー使用時)



図 2.41 試料セットアップの例 (Ag プレート使用時)

SQUID 磁束計は超高感度であるため、試料の設置方法には格段の注意を要する。前述のように MPMS ではピックアップコイルとして2次差動コイルが用いられているので、試料ロッド部が空間的に一様であればバックグラウンドとしての寄与は小さい。したがって試料ホルダーに求められる条件としては、(1)ホルダー内に温度勾配ができないよう熱伝導率が良いこと、(2)磁化が非常に小さいこと、に加えて(3) SQUID 出力電圧波形が対称性を保つような形状、が求められる。この条件を満たすように、通常は熱伝導率が高く、核スピンの影響の小さい銀を用いたプレート (長さ 100 mm, 厚さ 0.1 mm) を試料ホルダーとして用いている。また、試料の磁化が特に小さい場合は非磁性物質であるストローをホルダーとして用いる。試料セットアップの例として、カプセルとストローを用いた場合と Ag プレートを用了場合を、図 2.40 および図 2.41 にそれぞれ示す。

2.5.4 測定

測定時に試料のみがピックアップコイル内を動く機構のため、次節で示すように最小磁束感度に対するインサートの影響はない。一方で、磁化を持った試料が金属製の円柱 (インサート) の中を移動するために、レンツの法則により誘導電流が流れ、余計な磁化成分が発生する。誘導磁化成分は試料の磁化に比例するため、インサートを用いて測定した磁化は

$$M_{with\ insert} = M_{sample} + M_{induce} = M_{sample} + \alpha' M_{sample} = (1 + \alpha') M_{sample}$$

のように表される。この係数を調べるために、例えば $T = 1.8$ K においてインサートを用いた場合の等温磁化過程と、通常の MPMS における等温磁化過程をそれぞれ測定し、比較を行うことで校正係数を決定する。インサート使用時と非使用時の磁化過程の比較例として、 $\text{Pr}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Pb}_3$ の $H \parallel [100]$ における $T = 1.75$ K の結果を図 2.42 に示す。校正係数の温度依存性は弱いとし、図 2.42 で求めた校正係数 $\alpha \equiv (1 + \alpha')^{-1} = 1.06$ を用いて低温のインサー

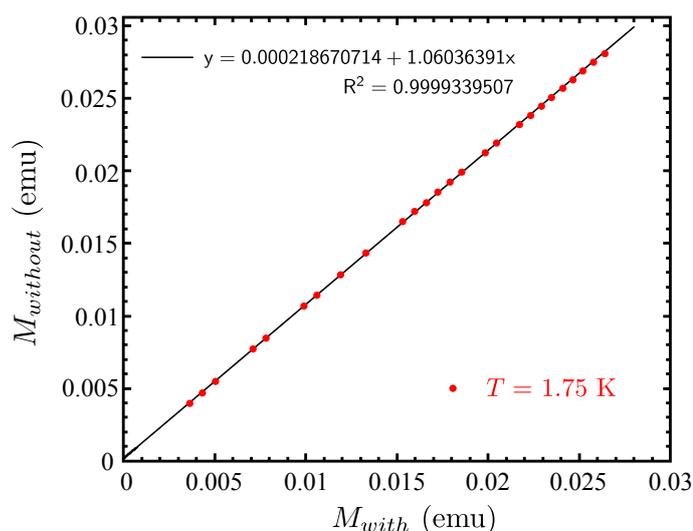


図 2.42 $T = 1.75$ K におけるインサート使用時の磁化 M_{with} と通常の MPMS 測定における磁化 $M_{without}$ の比較. ここでは, 例として $\text{Pr}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Pb}_3$ の $H \parallel [100]$ の結果を示している. この場合, 校正係数 $\alpha = 1.06$ となる.

トを用いた全測定結果を校正する. 原理的には校正係数はインサートの材質によるので各測定での校正係数の差は出ないはずだが, 測定により若干の差があるので, 各試料ごとに校正係数の決定を行っている. これまでの経験上, 校正係数 α の値は 1.03 から 1.07 程度である.

2.5.5 装置性能

冷却手順

次に, 実験手順を簡単に述べる. インサートを MPMS に設置する前に, まず室温で断熱管の真空引きを行う. その後, 試料ロッドを取り付けたインサートを, 予め温度を $T = 320$ K にセットした MPMS 試料空間に設置する. 設置方法は, MPMS に試料を装着する通常の手順と同じである. インサートを ^3He ガスハンドリングに接続後, インサート試料ラインの真空引きを行う. 以上で取り付けは完了であり, これに要する時間は 2-3 分程度である. 実際に MPMS 本体へインサートを取り付けた様子を図 2.38 に示す.

インサート内を排気した後に熱交換ガスとして少量の ^3He ガスを導入し, MPMS 温度を $T = 1.8$ K へセットし低温へ冷却していく. 試料の熱容量によるが, 図 2.43 中のインセットで示すように 1 時間半程度で $T = 1.8$ K まで冷却できる. その後, 通常の ^3He クライオスタットの冷却手順と同様の方法を用いて試料を $T = 1.8$ K 以下へ冷却する. ^3He ガスを 1 時間程度液化した後, 液体 ^3He をロータリーポンプを用いて排気減圧することにより, 最低温度 $T = 0.5$ K を得ることが出来る.

また, 試料ロッドに取り付けたチャコール吸着ポンプを用いることで, より低温を得ることも可能である. まず, ^3He ガスの液化を行った後, ロータリーポンプによる液体 ^3He の排

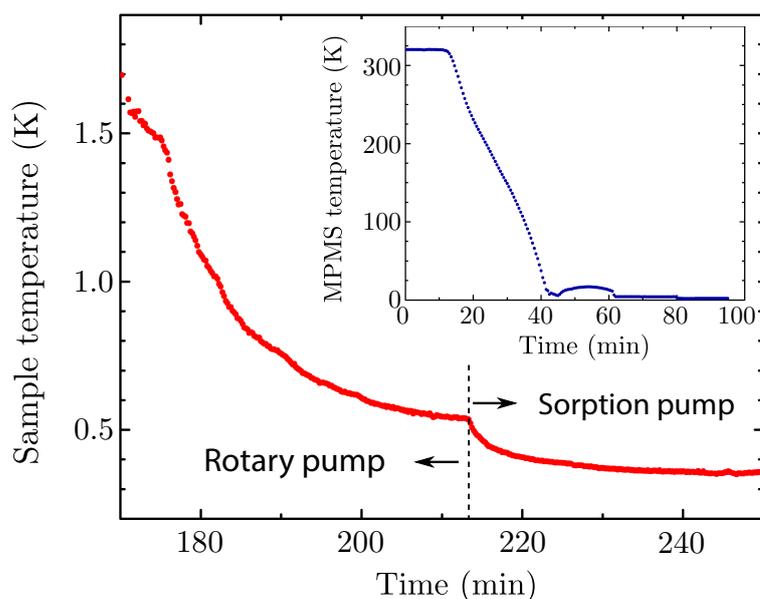


図 2.43 $T = 1.8$ K 以下へ冷却時のサンプル温度の時間依存性. 横軸の時間は, 室温でインサートを MPMS へセットした時点をもととしている. 点線の前後でロータリーポンプからソーptionポンプへと排気減圧方法を変更している. インセットは, 室温から $T = 1.8$ K で安定するまでの MPMS 温度の時間依存性.

気減圧を始める. それと同時に, チャコールポットに設置したヒーターを用いてチャコールへの加熱を開始し, チャコール温度を $T \sim 30$ K まで昇温させる. ロータリーポンプによる冷却を $T \sim 0.5$ K まで行った後, チャコールヒーターによる加熱を止めることで, チャコールの冷却に伴う ^3He ガスの吸着が生じる. 図 2.43 に $T = 1.8$ K 以下における試料の冷却過程を示す. 液体 ^3He の排気減圧を始めてから最短約 40 分程度で $T = 0.5$ K に到達する. またそこからチャコール吸着ポンプを作動させると, 30 分程度で最低温度 $T = 0.36$ K に到達する. シングルショット型であるために連続運転時間に限りがあるが, $T \sim 0.5$ K の温度を 10 時間程度保持出来ることを確認している.

ガスハンドリングのバルブの開閉により試料温度を調整した後, 通常の MPMS での測定と同様の方法で磁化を測定する. 試料が上下にスキャンする際, 試料プレートと ^3He ポットの内壁との摩擦により温度上昇が見られる. この温度上昇が顕著になるのは $T \sim 0.7$ K 以下であり, 例えば最低温 $T = 0.36$ K においては, スキャン後, $T = 0.42$ K まで温度が上昇する. 図 2.44 に, 常磁性塩である CMN (Cerium Magnesium Nitrate: 硝酸セリウムマグネシウム) の $H = 0.1$ T における磁化 $M(T)$ の測定結果を示す. 図 2.44 中ではスキャン開始時の温度 T_i と終了時の温度 T_f の平均 $T_a = (T_i + T_f)/2$ に対して磁化をプロットしている. スキャン開始時の温度 T_i でプロットした結果と比較すると (図 2.44 中インセット), 平均温度 T_a を採用した方が好ましいことがわかる. この温度上昇は, 試料ホルダーの形状を変更することで改善されると思われ, 今後の課題である.

温度計は試料部と ^3He ポットの底部, 二カ所に設置しているが, これらの間には 40 mK 程度の温度勾配が生じている ($T_{\text{sample}} > T_{\text{pot}}$). これはステンレス管と液体 ^3He の熱伝導が悪い

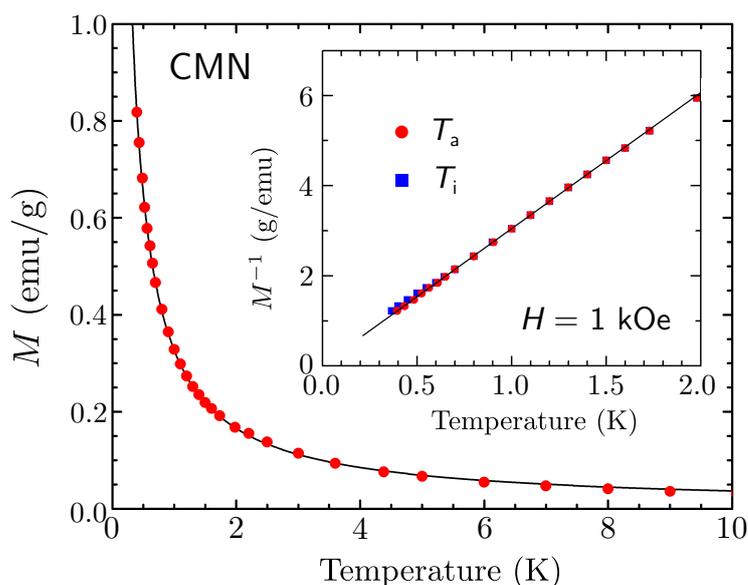


図 2.44 常磁性塩 CMN の温度依存性. 実線は $M = C/T + \text{const.}$ でフィッティングを行った結果. インセットは磁化の逆数の温度依存性. スキャン開始時の温度 T_i でプロットした結果 (青四角) と, スキャン開始時温度と終了時温度の平均 T_a でプロットした結果 (赤丸).

ため, 断熱管が ^3He ポットに接触することによる小さなヒートリークが, ^3He ポット内に温度勾配を生じさせたためと考えている^[2.1]. 実際, ^3He ポットをステンレスでなく銅パイプ (内径 5.5 mm, 長さ 150 mm) で作成した場合, 二つの温度は良く一致した.

最小分解能

インサート使用時の最小分解能を評価するために, 超伝導転移温度 $T_c \simeq 1.2$ K であるアルミニウムの超伝導転移温度以下におけるマイスナー磁化を測定した. 試料は質量 0.1 mg 以下の微小試料を用いるため, バックグラウンドの影響を抑えることを目的に, 試料ホルダーとしてストローを使用している. 図 2.45(a) 中インセットに超伝導転移温度前後における SQUID 電圧の波形を示す. 10 Oe 以下の低磁場領域では, 70 kOe 超伝導マグネットの残留磁場の影響により, コイル中の磁場の均一性が損なわれている. そのためスキャン長さを 40 mm から 25 mm にして測定を行っている. 転移温度以下で得られた信号はピックアップコイルの中心に対して対称的であり, MPMS の SQUID 波形フィッティング式 (2.29) で良くフィットすることができる^[2.13].

図 2.45(a) と図 2.45(b) 中の測定結果はスキャン長さ 25 mm によるものである. MPMS Multiviewer 上で設定した磁場 $H_{nom} \simeq 2.5$ Oe におけるアルミニウム微小試料の磁化の温度依存性を図 2.45(a) に示している. $T_c = 1.17$ K でアルミニウムの超伝導由来の反磁性シグナルが急激に立ち上がっている. また, 磁場の大きさを $H_{nom} \simeq 2.5$ Oe から 4 Oe へと変更して同様の温度依存性を測定すると (図 2.45(b)), 超伝導転移温度がわずかに減少し, それ

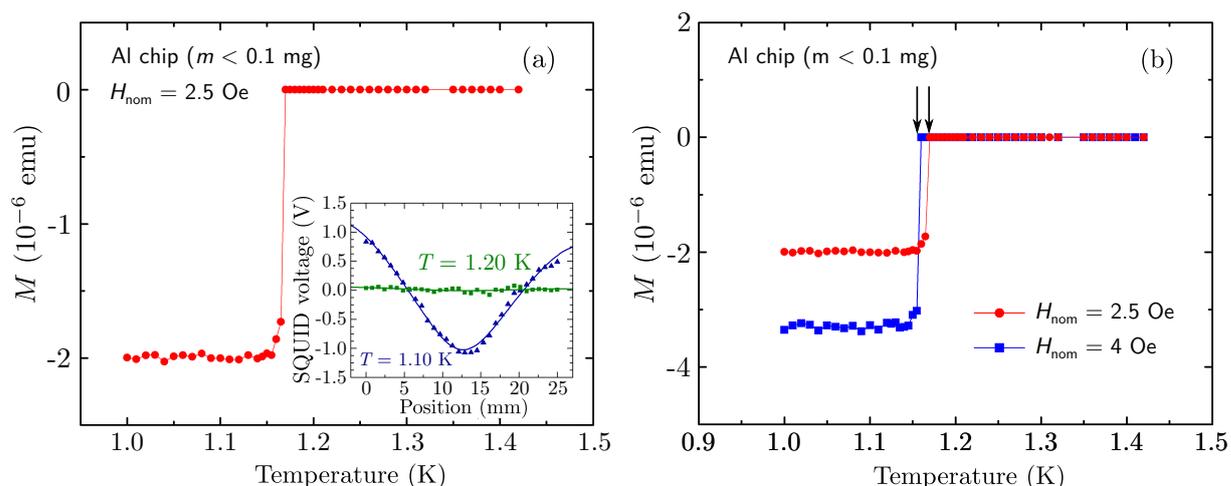


図 2.45 (a) $H_{nom} = 2.5$ Oe におけるアルミニウム微小試料の磁化温度依存性. アルミニウムの超伝導転移に伴う反磁性が $T_c \simeq 1.17$ K 以下で現れている. インセットには $T = 1.20$ K と 1.10 K における SQUID 電圧波形を示している. 実線は式 (2.29) によるフィッティングの結果. (b) 異なる磁場 ($H_{nom} = 2.5, 4$ Oe) における磁化の温度依存性.

に合わせてマイスナー磁化も大きく現れている. 以上, 図 2.45(a), 2.45(b) に示すアルミニウム微小試料の磁化測定結果から, 磁化のばらつきの大きさは $\pm 2 \times 10^{-7}$ emu 程度であることが見積もられる. つまりインサートを用いた場合の分解能は, 少なくとも 10^{-7} emu 程度の大きさを持つと言える.

測定例

^3He インサートを用いた極低温精密磁化測定は, 非磁性 Γ_3 二重項基底物質を対象とした本研究の測定以外にも, 反強磁性-強磁性ボンダ交替鎖磁性体 DMACuCl_3 ($\text{DMA} = (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$)^[2,21], パイロクロア型フラストレート磁性体 $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ^[2,22] 等を対象にこれまで行われている. これらの結果については, すでに論文に掲載されているので詳しくはそちらを参照されたい. また圧力セルと組み合わせることによる極低温高圧磁化測定技術も現在開発を進めている.

性能・特徴まとめ

$T = 1.8$ K 以下での高感度磁化測定のために, 以下のような性能を持つ Quantum Design MPMS 用の低温インサートを作成した^[2,20].

1. 液体 ^3He の排気減圧を用いて最低温度 0.36 K を達成
2. 試料のみがピックアップコイル内を動く機構により, 測定感度を維持 ($\sim 10^{-7}$ emu)

3. 室温から4時間程度で最低温度まで到達可能
4. 装置への取り付けが容易に行える(2-3分程度)

また今回作成した Quantum Design MPMS 用のインサートに限らず、アタッチメントのデザインを変更すれば他の低温用磁束計への応用も可能である。

参考文献

- [2.1] F. Pobell, “Matter and Methods at Low Temperatures” (Springer, Berlin, 2007).
- [2.2] 藤田敏三, 児玉隆夫, 世良正文, “坪田誠, 低温の物性物理” (講談社サイエンティフィック, 2000)
- [2.3] T. Kawae, M. Shimogai, M. Mito, K. Takeda, H. Ishii, and T. Kitai, Phys. Rev. B **65**, 012409 (2001).
- [2.4] A. Sakai and S. Nakatsuji, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 083702 (2011).
- [2.5] H. Okamoto, “Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed”. **3**, 3000–3002, edited by T.B. Massalski (ASM international, 1990)
- [2.6] 鬼丸孝博, 東京大学博士論文 (2004).
- [2.7] R.-M. Galera, J. Pierre, and E. Siaud, J. Less-Common Met. **97**, 151 (1984).
- [2.8] 鈴木博之, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 25aPS-78
- [2.9] H. Mitamura, N. Takeshita, Y. Uwatoko, H. Mori, A. Yamaguchi, T. Tomita, H. Wada, N. Môri, H. Ishimoto, T. Goto, Physica B **281& 282**, 150–151 (2000) .
- [2.10] A. Yatskar, W. P. Beyermann, R. Movshovich, and P. C. Canfield, Phys. Rev. Lett. **77**, 3637 (1996).
- [2.11] Quantum Design, Inc., 6325 Lusk Boulevard, San Diego, CA 92121, USA.
- [2.12] M. McElfresh, S. Li, R. Sager, “Effects of Magnetic Field Uniformity on the Measurement of Superconducting Samples” (Quantum design, 1996)
- [2.13] MPMS Application Note 1014–213.
- [2.14] Y. Uwatoko, T. Hotta, E. Matsuoka, H. Mori, T. Ohki, J. L. Sarrao, J. D. Thompson. N. Mori, and G. Oomi, Rev. high-pressure Sci. Technol. **7**, 1508 (1998).
- [2.15] T. C. Kobayashi, H. Hidaka, H. Kotegawa, K. Fujiwara, and M. I. Eremets, Rev. Sci. Instrum. **78**, 023909 (2007).
- [2.16] N. Tateiwa, Y. Haga, Z. Fisk, and Y. Onuki, Rev. Sci. Instrum. **82**, 053906 (2011).

-
- [2.17] M. Mito, M. Hitaka, T. Kawae, K. Takeda, T. Kitai, and N. Toyoshima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 6641 (2001).
- [2.18] iQuantum Corporation, Tsukuba Ibaraki 305-8568, Japan.
- [2.19] N. Shirakawa and M. Tamura, *Polyhedron*, **24**, 2405 (2005).
- [2.20] Y. Sato, S. Makiyama, Y. Sakamoto, T. Hasuo, Y. Inagaki, T. Fujiwara, H. S. Suzuki, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, and T. Kawae, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 106702 (2013).
- [2.21] Y. Sakamoto, H. Morodomi, Y. Inagaki, T. Kawae, T. Asano and Y. Ajiro, *J. Phys.: Conf. Ser.* **400**, 032077 (2012).
- [2.22] X. Li, W. M. Li, K. Matsubayashi, Y. Sato, C. Q. Jin, Y. Uwatoko, T. Kawae, H. D. Zhou, and J.-G. Cheng, *Phys. Rev. B* **89**, 064409 (2014).

第 3 章

PrPb₃ における極低温・低磁場秩序相と磁場誘起多極子秩序相の出現

3.1 研究背景

多極子秩序の最大の特徴は、1 章の理論的背景でも述べたように、秩序した多極子に磁場を印加すると、他の多極子が誘起するという点にある^[3.1]。しかし、理論的には平均場的な取り扱いしかされておらず、実際に磁場中でどのような多極子秩序構造が現れ、磁場誘起多極子がどのように秩序構造に寄与するか明らかではない。

磁場中多極子に関する秩序構造の研究は、その研究の発端となった CeB₆ を中心に行われてきた。これまでの研究により、多極子秩序に対して複雑な磁場-温度相図が現れることが明らかになっており、現在でも盛んに研究が行われている。この複雑な多極子秩序構造の出現は、CeB₆ の基底状態である Γ_8 四重項が、三つの磁気双極子、五つの電気四極子、七つの磁気八極子と非常に多くの自由度を持つことに起因する。これに加えて、磁場中ではこれらの多極子に対してそれぞれ磁場誘起多極子が誘起されるため、磁場中多極子秩序構造の本質の解明は困難になっている。

多極子秩序構造のより深い解明には、基底状態が持つ磁気多極子成分と外部磁場によって誘起した磁気多極子成分を分離した上で磁場効果を議論する必要がある。そこで、本研究では、基底状態が非磁性であり、その多極子自由度成分数が少ない非クラマース Γ_3 二重項に注目した。しかし、 Γ_3 二重項基底物質で四極子秩序が見られる物質は PrPb₃ を含め数少ない。そこで、2 章に記述した方法で純良な PrPb₃ を作成した上で、その磁場効果を探究し、磁場誘起多極子現象に起因した多極子秩序構造を解明することを本研究の目的とした。

3.1.1 これまでの研究

PrPb₃ は AuCu₃ 型の立方晶構造（格子定数：4.867Å）を持つ。Pr³⁺ イオンに注目すると図 3.1 に示すように単純立方格子のコーナーに位置しており、Pr³⁺ イオンは点群の表記で立方晶 O_h 群の対称下にある。2 章で述べたように Pr³⁺ イオン中の $4f^2$ 電子はスピン-軌道相互作用により $J = 4$ の基底 J 多重項を形成し、さらに、立方晶 O_h 群の結晶場効果により四つの準位 Γ_1 一重項、 Γ_3 二重項、 Γ_4 三重項、 Γ_5 三重項に分裂する (図 3.2)。これまで、非弾性中性子散乱実験^[3.2]、弾性定数測定^[3.3]、比熱測定^[3.4]、磁化率測定^[3.5] などにより PrPb₃ の

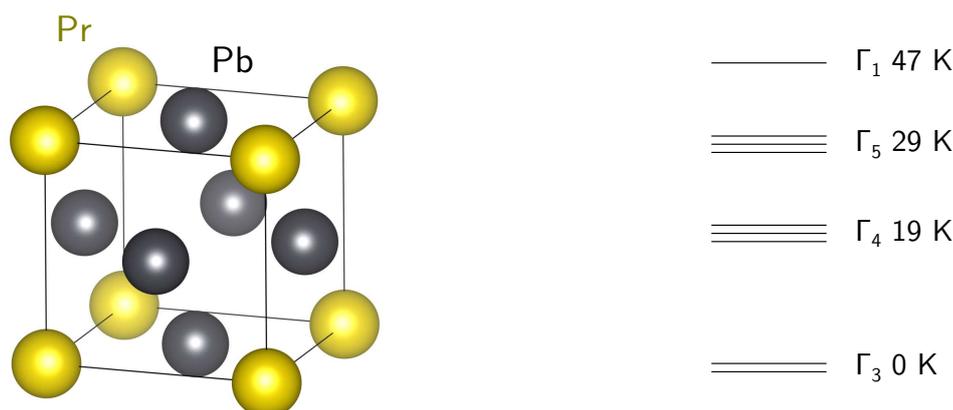


図 3.1 PrPb₃ の結晶構造. AuCu₃ 型の立方晶構造で格子定数は 4.867Å である.

図 3.2 非弾性中性子散乱測定から得られた PrPb₃ のエネルギー準位 [3.2].

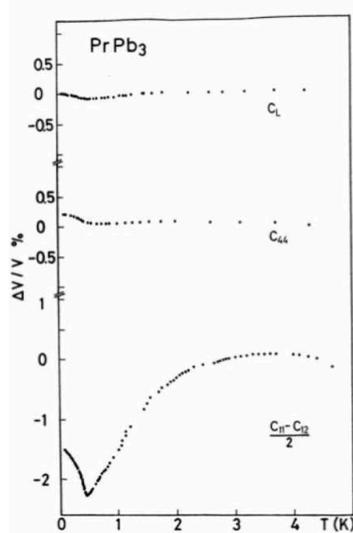


図 3.3 PrPb₃ における弾性定数 C_L , C_{44} , $(C_{11} - C_{22})/2$ の温度依存性 [3.3].

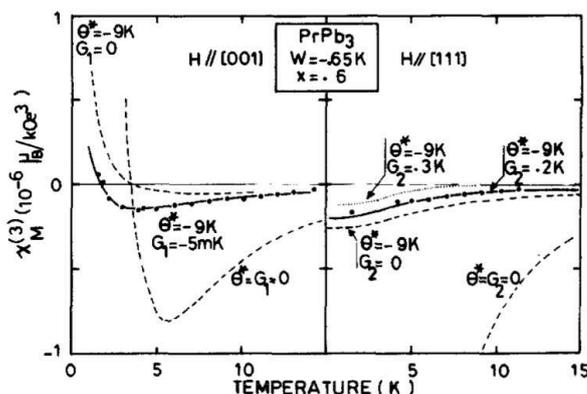


図 3.4 PrPb₃ の $H \parallel [001], [111]$ における非線形磁化率 χ_3 結果 [3.7].

結晶場基底状態は調べられ、非クラマース Γ_3 二重項であることが明らかにされている。四極子自由度を有する Γ_3 二重項が基底状態であることを反映して、PrPb₃ では次に説明するように、四極子モーメントの秩序状態が出現する。

1972年に Bucher らの比熱測定より、 $T = 0.35$ K 付近に λ 型の鋭いピークの出現が報告された [3.6]。この比熱の異常は PrPb₃ の低温部に二次相転移が存在することを示している。その後、非弾性中性子散乱実験が行われたが、0.35 K 付近に磁気反射は見られなかった [3.2]。一方、Niksch らの弾性定数測定により 0.35 K 付近で弾性モード $(C_{11} - C_{12})/2$ のハード化が報告された (図 3.3) [3.3]。この $(C_{11} - C_{12})/2$ モードは Γ_3 の対称性を有しており、 Γ_3 型の四極子とカップルすることから、 $T = 0.35$ K における相転移は Γ_3 型四極子による秩序の可能性が指摘された。また、Morin らの $H \parallel [100]$ に対する非線形帯磁率 χ_3 の測定から四極子間相互作用が負である、つまり反強四極子的な相互作用を持つことが報告され [3.7]、この相転移は Γ_3 型の四極子による反強四極子 (Antiferro-Quadrupolar, 以降, AFQ) 秩序であると明ら

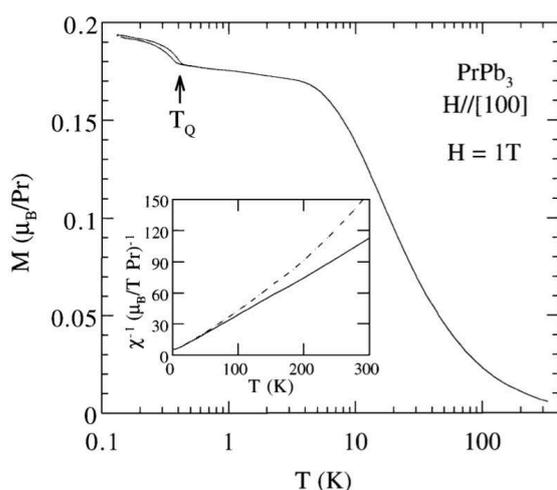


図 3.5 PrPb₃ の $H \parallel [100]$ 方向における磁化の温度依存性^[3.5].

かになった。

PrPb₃ における AFQ 秩序相の磁場温度相図は、東大物性研榊原グループの磁化測定実験および磁場中中性子回折実験により調べられ^{[3.5],[3.8]-[3.11]}、以下のようなことが明らかになっている。

- 各結晶軸方向で O_2^0 が AFQ 秩序相の秩序変数となっている
- 磁場中 AFQ 秩序相は結晶軸方向に応じて異方的な秩序相を形成し、 $H \parallel [110]$ の $H \geq 6$ T で低磁場と秩序変数の異なる秩序相が出現する
- AFQ 秩序相内の低磁場域で長周期不整合構造が現れる

以下では、高磁場秩序相の出現、および、低磁場域で見られる長周期不整合構造について説明する。

まず、図 3.5 に PrPb₃ の $H \parallel [100]$ 方向 $H = 1$ T における磁化の温度依存性を示す^[3.5]。 $T > 10$ K の高温側では励起磁気状態からの寄与を反映してキュリー則 T^{-1} に従う。一方、 $T \leq 10$ K の低温側では非クラマース Γ_3 二重項からの寄与が主となるため、温度に依らずに一定となるヴァン・ブレックの振る舞いを示す。さらに温度を下げると、AFQ 秩序温度 $T_Q = 0.4$ K 付近で異常が観測されている。AFQ 転移は電気的なものなのだが、磁化がこのような反応をするということは、AFQ 秩序相中に磁場によって磁気双極子が誘起されることを意味する。

次に、図 3.6 に鬼丸らの磁化測定によって得られた磁気相図を示す^[3.9]。 $H \parallel [100]$, $[110]$, $[111]$ の各結晶軸方向で磁場に対して異なる振る舞いを示している。 $H \parallel [100]$ 方向では磁場印加に対する T_Q の上昇が大きいものに対して、 $H \parallel [110]$, $[111]$ の順で T_Q の上がり方が小さくなっている。このような磁場印加に伴う T_Q の上昇は、他の AFQ 秩序を示す物質においても見られている。この T_Q の顕著な上昇は、大川による等方的な RKKY モデルを用いた平均場計算から、磁場誘起多極子の効果を取り入れることにより説明されている^[3.12]。また、特筆すべきは、 $H \parallel [110]$ 方向でのみ低磁場秩序相とは異なる秩序変数 O_2^0 を持つ高磁場秩序相が出

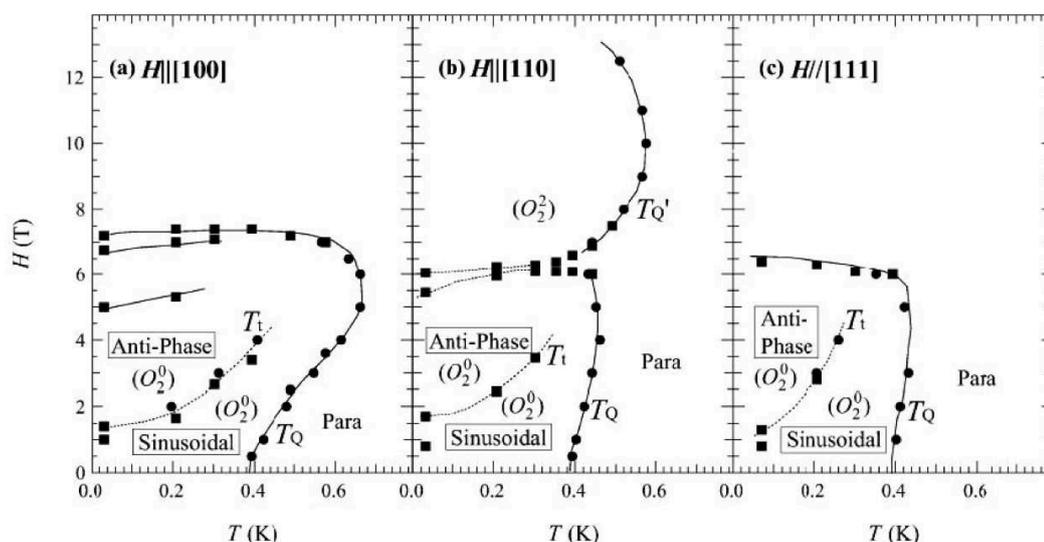


図 3.6 鬼丸らの磁化測定によって得られた PrPb₃ の磁場温度相図^[3.9].

現していることである^[3.10]. 何故, $H \parallel [110]$ 方向だけ観測されるのかという点に関しては, 磁場誘起多極子相互作用が関与している可能性があると思われるが, 明らかになっていない.

また, 磁場中中性子回折実験からは, AFQ 秩序相中で四極子が長周期構造を持つことが明らかにされている^[3.11]. 中性子回折で見えるのは磁気双極子であるため, 四極子の直接観測はできないが, 磁場中では図 3.8(a), 3.8(b) に示すように磁気双極子成分が四極子の配列方向とほぼ比例関係で誘起することを利用して, 長周期構造を観測している. 図 3.7 に $H \parallel [001]$ 方向での $H = 4 \text{ T}$ における Q スキャンの結果を示す. AFQ 秩序が現れるとされる $T_Q = 0.625 \text{ mK}$ 以下で, $q_1 = (1/2 \pm \delta, 1/2, 0)$, $q'_1 = (1/2, 1/2 \pm \delta, 0)$, $\delta \sim 1/8$ に磁気反射が観測されている. これは実空間で $[100]$, $[010]$ 軸方向に格子定数のおよそ 8 倍進んで一周期になるような長周期変調構造が存在することを示している. さらに温度を下げると, $T_t = 0.45 \text{ mK}$ で, q_1, q'_1 に加えて, $q_2 = (1/2 \pm 3\delta, 1/2, 0)$, $q'_2 = (1/2, 1/2 \pm 3\delta, 0)$ と高調波成分が観測される. 散乱強度の解析から, $T = T_t$ において, 図 3.8(a) で示すようなサイン波型の長周期構造から図 3.8(b) に示すような矩形波的な構造への相転移が起きることが明らかになった.

さらに興味深い現象として, 高磁場域では $T_t \leq T \leq T_Q$ のみに存在していた四極子変調構造が, 低磁場域では $T = 0 \text{ K}$ 付近まで存在している可能性が指摘されている^[3.9]. 磁気クラマース化合物でも, 変調構造が $T = 0 \text{ K}$ まで残るといった類似の現象が報告されている^[3.13]. このような状態は $T = 0 \text{ K}$ でもエントロピーが有限に残ることになるため一般的には出現しないのだが, 近藤効果が存在する場合は磁気モーメントの遮蔽効果によってエントロピーが消費されるため, このような変調構造が安定化しても良いと考えられている. クラマース化合物を参考にすれば, PrPb₃ でも同様の現象が起きている可能性がある. つまり, Pr⁺³ サイトの局在四極子モーメントが伝導電子によって遮蔽される四極子近藤効果によってエントロピーを部分的に消失し, 変調構造が安定化するという解釈である. しかしながら, 十文字らによる弾性定数測定において, 低磁場域において $T = 0.25 \text{ K}$ 近傍に異常が見られるという

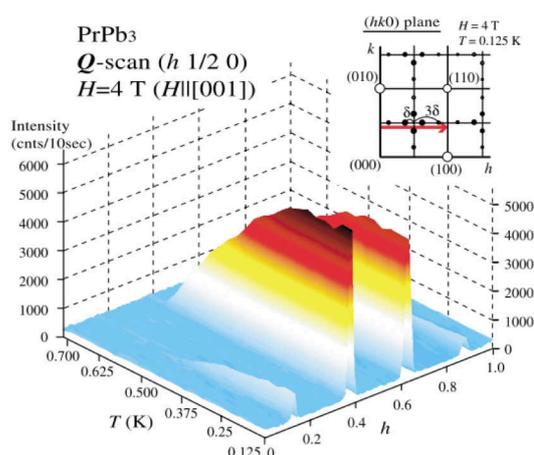


図 3.7 $H \parallel [001] H = 4 \text{ T}$ における磁場中中性子回折実験の結果 [3.11].

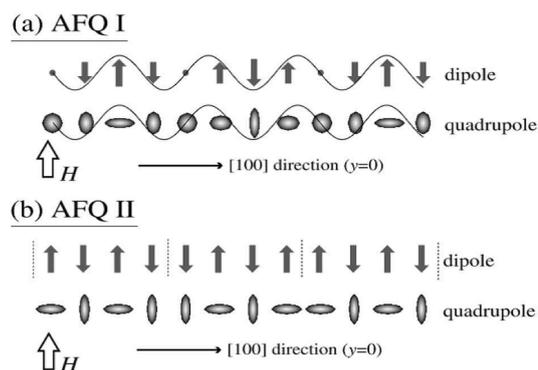


図 3.8 磁場により誘起された磁気双極子(反強磁性構造)とそれに対応する四極子構造 [3.8]. (a) サイン波型構造, (b) 反位相構造

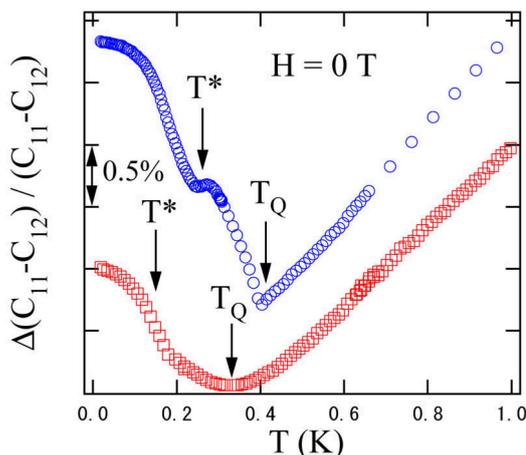


図 3.9 超音波測定から得られたゼロ磁場における弾性定数 $(C_{11} - C_{12})/2$ の温度変化 [3.14]. 青丸は PrPb₃, 赤四角は Pr_{0.98}La_{0.02}Pb₃ の結果.

報告があり (図 3.9) [3.14], 低温で整合相が存在する可能性も示唆されている. 極低温域における変調構造の有無の問題は、PrPb₃ における四極子近藤効果の出現と深く関係しており、極めて重要な課題である.

3.2 比熱実験結果

以上のように、 $H \gtrsim 5 \text{ T}$ 高磁場における PrPb₃ AFQ 秩序相の異方的振る舞いが磁化測定により明らかになった. しかし、このような異方的な振る舞いの起源が磁場誘起八極子相互作用によるものなのか不明のままである. また、低磁場域において変調構造が安定的に極低温域まで存在するののかという問題も、四極子近藤効果との関連から非常に興味深い.

以上に示したように、これまでの AFQ 相図研究は磁化測定が中心だったのだが、上述のように磁化は磁場によって誘起した磁気双極子成分を見ることになり、四極子に対して間接的な測定と言える. これに対して比熱はエントロピー変化を直接追跡するため、非磁性である Γ_3 四極子の相転移を研究する上では非常に有効な実験手段となる. しかし、これまで純

良な単結晶を用いた高磁場域までの系統的測定は行われていなかった。そこで、本実験では希釈冷凍機(最低温 0.1 K)に超伝導マグネット(最高磁場 8 T)を組み合わせることで、[100], [110], [111]の三つの結晶軸方向において純良単結晶 PrPb₃ の温度-磁場相図の研究を行った。

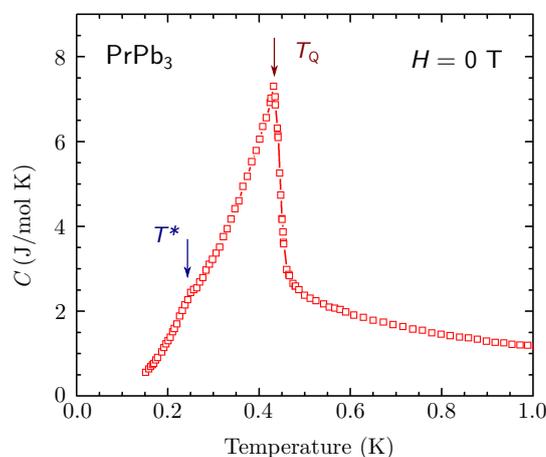
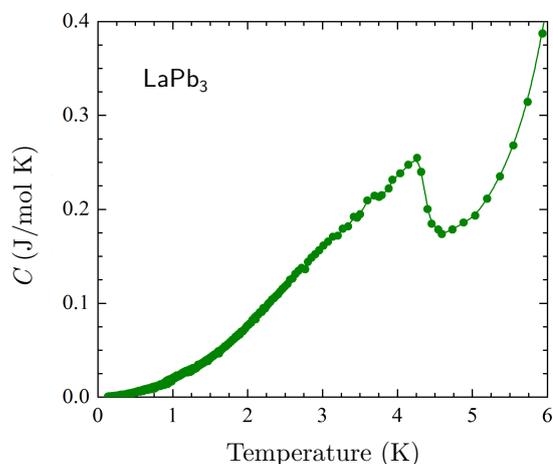


図 3.10 LaPb₃ の比熱温度依存性. $T \sim 4$ K のピークは超伝導転移によるもの.

図 3.11 ゼロ磁場における PrPb₃ の比熱温度依存性. $T_Q = 0.43$ K で AFQ 転移に伴うピークが生じている. また $T^* \sim 0.25$ K に小さな異常が見られる.

ゼロ磁場における比熱は、電子比熱 C_{el} と格子比熱 C_{ph} により、

$$C = C_{el} + C_{ph} \quad (3.1)$$

と表される。PrPb₃ と同じ結晶構造を持ち、4f 電子を持たない LaPb₃ の比熱は、PrPb₃ においては格子比熱 C_{ph} として見なすことが出来る。図 3.10 に示すように、LaPb₃ の比熱は今回の実験で注目する温度領域 $T \leq 1$ K において、PrPb₃ の結果と比較して無視出来る。今後は測定結果をそのまま $C \approx C_{el}$ として議論する。

ゼロ磁場における PrPb₃ の比熱結果を図 3.11 に示す。 $T = 0.43$ K に AFQ 秩序に伴う鋭い λ 型のピークとともに、 $T^* \sim 0.25$ K に小さなコブ状の異常が見られる。まず、本研究で用いた単結晶試料の純良性について議論するために、以前測定された石英ガラスを用いたフラックス法で作成した PrPb₃ 単結晶の比熱結果との比較を図 3.12 に示す^[3.15]。以前の試料の AFQ 転移温度は $T_Q = 0.4$ K であるが、今回得られた AFQ 転移温度は $T_Q = 0.43$ K と高い。また、転移温度が上昇しているだけでなく、ピーク絶対値も大きくなり、より鋭くなっている。また、 $T^* \sim 0.25$ K の異常も本試料においてより明瞭に観測されている。 T_Q の不純物に対する影響を見るため、PrPb₃ の La 置換系である Pr_{1-x}La_xPb₃ の結果と比較してみる。図 3.13 に Pr_{1-x}La_xPb₃ における比熱の温度依存性を示すように^[3.16]、La を 1% 置換した系では PrPb₃ と比較して T_Q が 0.1 K 程度下がっており、また比熱の絶対値も小さくなっている。2章で示したように今回の試料は純良度が高いことがわかっており、今回見られた T_Q の上昇を不純物相の低減によると考えれば、La 不純物実験との整合性が取れる。以上か

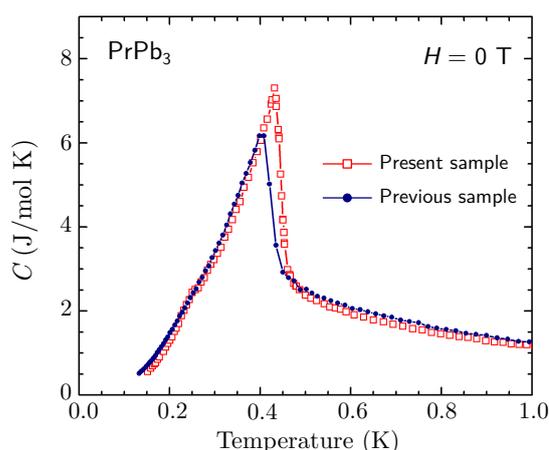


図 3.12 PrPb₃ 単結晶試料の純良度による AFQ 転移近傍での比熱の違い。今回測定したモリブデン坩堝を用いたブリッジマン法で育成した試料とこれまで用いていたフラックス法で育成した試料^[3.15]で比較している。

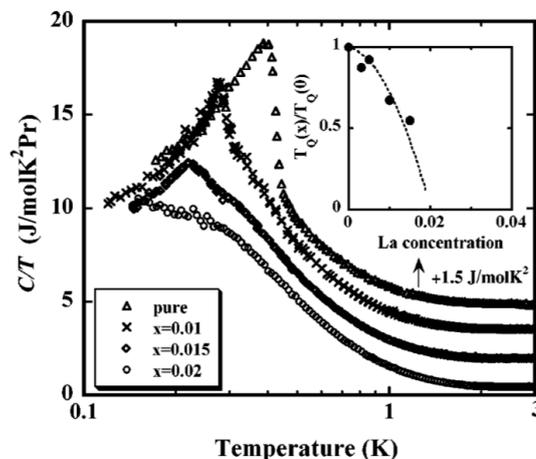


図 3.13 Pr_{1-x}La_xPb₃ の各 Pr 濃度における比熱結果^[3.16]。Pr 濃度が低くなるにつれて、AFQ 転移温度が低下し、ピークが抑制される。

ら、今回観測された、 T_Q の上昇および T^* の出現は、今回用いた単結晶の純良さに起因するものと結論付けることができる。またこの結果は Γ_3 二重項基底物質の本質を探求する上で、高い結晶性を有した試料を用いることの重要性を示している。

3.2.1 磁場中結果

図 3.14 に $H \parallel [100], [110], [111]$ における $H = 8$ T までの磁場中比熱結果を示す。図 3.14 からわかるように、各結晶軸方向に応じて強い異方性が現れている。以下、各結晶軸方向における比熱結果を詳細に議論する。

$H \parallel [100]$

図 3.15 に $H \parallel [100]$ における磁場中比熱の全体像を示す。この図からわかるように、四極子転移温度 T_Q は磁場印加に伴い急激に上昇するが、これについては後で議論する。まず、低磁場域の比熱を議論するため、図 3.15(a) に $H = 0-1.5$ T の結果を示す。ここで比熱結果は、ゼロ点をそれぞれ +1 J/mol K だけずらして示している。ゼロ磁場で見られた $T^* = 0.25$ K における異常は磁場中でも温度・大きさの変化はほとんど示さず、 $H = 1$ T まではっきり観測される。 $H = 1.5$ T 以上では T_1 のピークも同時に観測されるようになるため、 T^* の異常は T_1 の鋭いピークに重なり吸収されるように見える。この T^* の異常に関する考察は後述する。

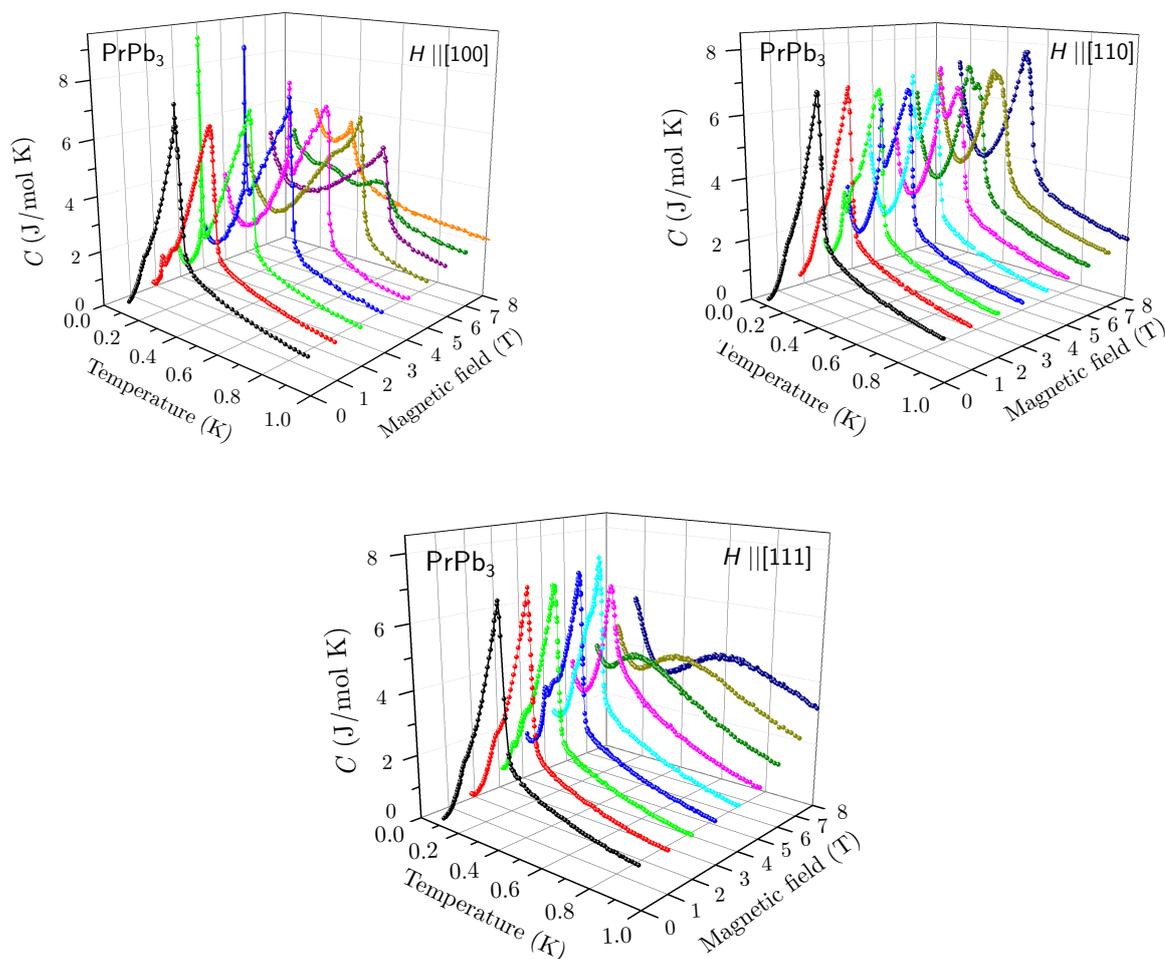


図 3.14 $H \parallel [100]$, $[110]$, $[111]$ 方向における磁場中比熱結果. $H = 1-8$ T まで磁場は 1 T ごとに変化している

$H = 1$ T 以上の磁場では上述した T_Q , T^* に加え新たな異常が出現する. $H = 1$ T では $T_1 = 0.2$ K に見られる小さなピークが, $H = 1.5$ T では $T_1 = 0.215$ K に上昇し急速にその高さが発達する. この T_1 の異常は, $H = 1-4$ T の範囲では鋭いピークを示し, それ以上の高磁場ではピーク高さを徐々に抑制し, $H = 5.5$ T まで観測される. また T_1 の異常は, 温度を上げるときのみに現れ, 温度を下げるときには現れないというヒステリシスを伴うことから, 一次相転移であることがわかる. T_1 の温度・磁場依存から, この異常は鬼丸らの中性子実験により明らかにされた AFQ 秩序相の不整合-整合秩序相への一次相転移に対応すると考えられる^[3.11]. なお, 本試料の T_Q はフラックス法によって作製された単結晶の T_Q と比較して $\Delta T = 30$ mK 上昇している. これに対して, 今回測定された一次転移温度 T_1 はフラックス法で作製された単結晶の転移温度とよく一致している. このことは, T_1 における異常は Pr 間(四極子間)の有効相互作用の大きさに依存せず, 四極子-伝導電子間の相互作用など各サイト内の相互作用に起因していることを示唆している.

次に, 高磁場領域における実験結果を見て行く. 図 3.15(b) に $H = 5-8$ T での比熱結果を

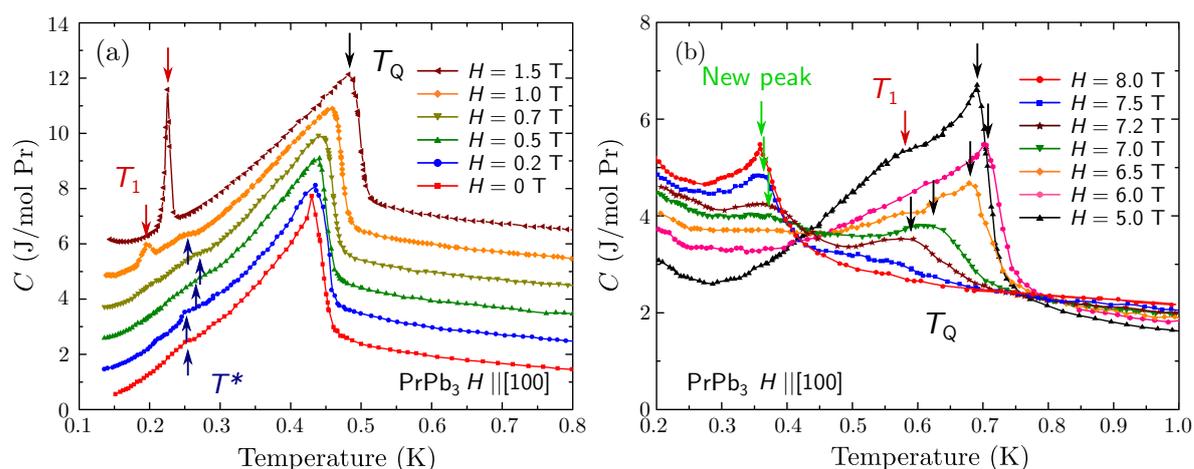


図 3.15 $H \parallel [100]$ における磁場中比熱結果. (a) 低磁場領域, (b) 高磁場領域. ただし, (a) に関しては各磁場ごとに +1 J/mol K だけゼロ点をずらして表示している.

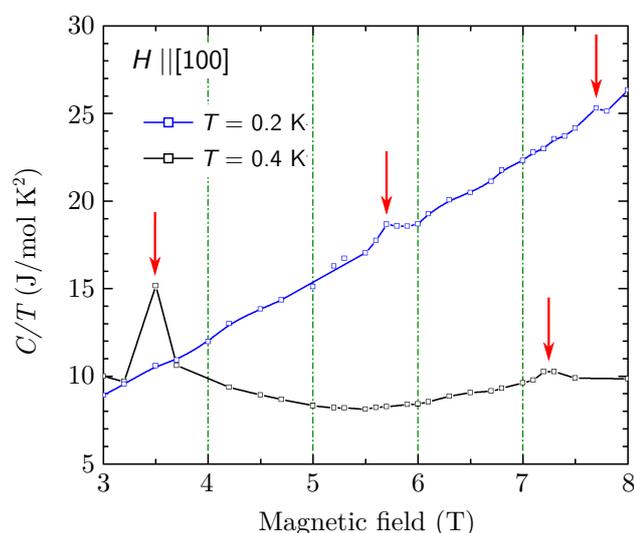


図 3.16 $H \parallel [100]$ における C/T の磁場依存性.

示す. この図からわかるように, 磁場印加に伴い T_Q は大きく高温側へ上昇し, $H = 6$ T において最高温度である $T_Q = 0.7$ K に達する. その後 $H \geq 6$ T において T_Q は急速に低温側へ移動し, それに伴いピークも抑制される. これらの T_Q の振る舞いは鬼丸らによって得られた磁場温度相図をよく再現している.

より重要な結果が $H \geq 7$ T で観測される. $H = 7$ T において, T_Q における異常とは独立に $T'_Q = 0.36$ K でコブ状の新たな異常が現れる. この T'_Q の異常は磁場印加にともない鋭くなり, $H = 8$ T で明瞭なピークとなっている. $H = 7$ T や 7.2 T では T_Q のピークが同時に観測され, AFQ 転移のピークとは独立に成長していることから, 低磁場の AFQ 相とは異なる相が存在することを示唆している. ここで $T = 0.2, 0.4$ K における C/T の磁場依存性を図 3.16 に示す. $T = 0.2$ K において $H = 5.7$ T, 7.7 T の二つのピークが観測されている. 以上の結果は, 高磁場域に相転移が出現し, 新たな秩序相が存在していることを示している.

この新しい高磁場秩序相の詳細については後述する。

$H \parallel [110]$

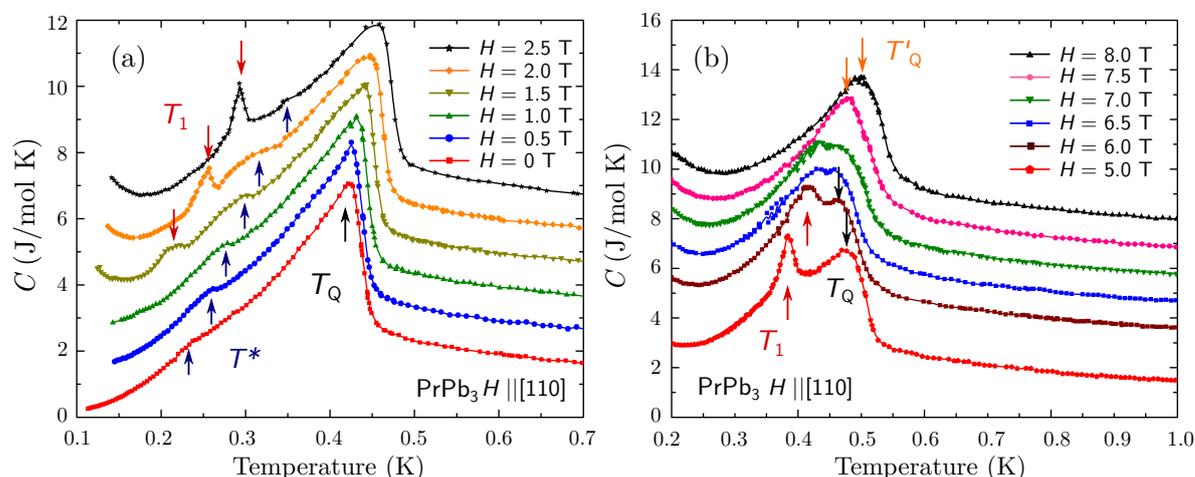


図 3.17 $H \parallel [110]$ における磁場中比熱結果. (a) 低磁場領域, (b) 高磁場領域. ただし, 各磁場ごとに +1 J/mol K だけゼロ点をずらして表示している.

図 3.17 に $H \parallel [110]$ における磁場中比熱の全体像を示す. まず, 低磁場域の比熱を議論するため, 図 3.17(a) に $H \parallel [110]$ 方向 $H = 0-2.5$ T の結果を示す. ここで, 各磁場ごとにゼロ点はそれぞれ +1 J/mol K だけずらしている. $H \parallel [100]$ 方向で見られた T_1 の異常は, $H \parallel [110]$ では $H = 1.5$ T ($T_1 = 0.20$ K) から $H = 6$ T ($T_1 = 0.43$ K) の範囲まで見られており, この異常が $H \parallel [100]$ よりも高磁場域まで存在することがわかる. また, T^* の異常も $H \parallel [100]$ よりも高磁場である $H = 2.5$ T ($T = 0.35$ K) まで見られる.

図 3.17(b) に高磁場領域の比熱結果を示す. 各磁場ごとに +1 J/mol K だけゼロ点をずらしてプロットしている. $H \parallel [100]$ と同様に, T_Q は磁場印加に伴い増加し, 最大 $H = 5$ T で $T_Q = 0.52$ K まで増加している. その後, 一旦 T_Q は磁場印加に伴い低下するが, $H \geq 7$ T で再び増加の傾向を見せる. これら T_Q の磁場依存は鬼丸らによって得られた磁気相図をよく再現している. また, T_Q の $H \geq 7$ T における上昇は, O_2^2 四極子を秩序変数として持つ高磁場秩序相への相転移に対応したピークであると考えられる.

$H \parallel [111]$

図 3.18 に $H \parallel [111]$ での磁場中比熱測定結果を示す. 他の磁場方向 ($H \parallel [100]$, $[110]$) で見られるような磁場印加に伴う T_Q の上昇は $[111]$ 方向では見られない. T_Q は $H \sim 2$ T から徐々に減少し, $H \geq 5$ T でピークが急速に抑制されている.

図 3.18(a) に低磁場領域 ($H = 0-4$ T) の比熱結果を示す. 各磁場ごとに +1 J/mol K だけゼロ点をずらしてプロットしている. $H \parallel [100]$ では T^* における異常は $H = 1$ T, $H \parallel [110]$ で

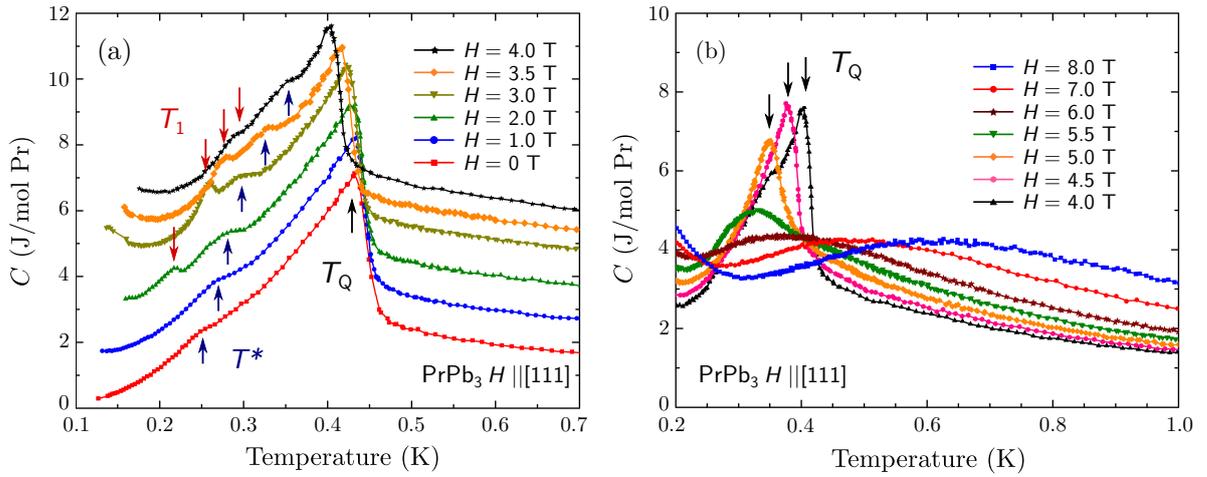


図 3.18 $H \parallel [111]$ における磁場中比熱結果. (a) 低磁場領域, (b) 高磁場領域. ただし, (a) に関しては各磁場ごとに +1 J/mol K だけゼロ点をずらして表示している.

は $H = 2.5$ T まで観測されたのに対し, $H \parallel [111]$ では $H = 0$ T から徐々に高温側へシフトし, $H = 4$ T まで観測される. $H \parallel [100], [110]$ では T^* の異常は磁場の増加に伴い T_1 における比熱の異常に取り込まれるが, $H \parallel [111]$ では T_1 と T^* がそれぞれ独立に振る舞うように見える. 以上のように, T^* の振る舞いには結晶軸方向により異方性が見られる. また, T_1 における比熱の異常の大きさも異方性がある. $H \parallel [100], [110]$ では T_1 の比熱には鋭いピークが見えるが, $H \parallel [111]$ では T_1 の異常はあまり大きくない.

図 3.18(b) に高磁場領域の比熱結果を示す. $H = 4$ T 以上では AFQ 転移に起因する鋭いピークは磁場印加に伴い低温側にシフトしながら抑制されている. 特に, $H = 6$ T 以上では比熱のピークがブロードになり, 磁場の増加とともに高温側へシフトするという他の結晶軸方向とは全く異なった振る舞いを示している. これは磁場による基底 Γ_3 二重項の分裂に起因する比熱だと考えられる. そこで, $H = 6-8$ T の比熱結果に対して, ショットキー比熱:

$$C_{sch} = R \left(\frac{\Delta}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\Delta/k_B T)}{[1 + \exp(\Delta/k_B T)]^2}, \quad (3.2)$$

を用いてフィッティングを行った. また,

$$C_{nuc} = \frac{R}{3} \frac{A_{hf} \chi^{VV} H}{g_J \mu_B T^2} I(I+1), \quad (3.3)$$

を用いて, 低温域に出現する核比熱をフィッティングする. ここで, g_J はランダウの g 因子, A_{hf} は超微細構造定数, χ^{VV} はヴァン・ブレック磁化率, I は Pr 核の核スピンであり, それぞれ, $g_J = 4/5$, $A_{hf} = 0.051$ K,^[3.17] $\chi^{VV} = 0.175 \mu_B/T$ Pr^[3.5], $I = 5/2$ を用いて計算した.

図 3.19 にフィッティング結果を示す. $H = 6$ T に対しては分裂幅 $\Delta = 1.01$ K, $H = 7$ T に対しては $\Delta = 1.30$ K, $H = 8$ T に対しては $\Delta = 1.61$ K で実験結果をよく再現する. 一方, 非弾性中性子散乱測定から得られた結晶場 (結晶場パラメータ: $x = 0.11$, $W = -0.37$ K)^[3.2] を元に, $H \parallel [111]$ において Γ_3 二重項の分裂幅の磁場依存性を計算した (図 3.20). $H = 6$ T

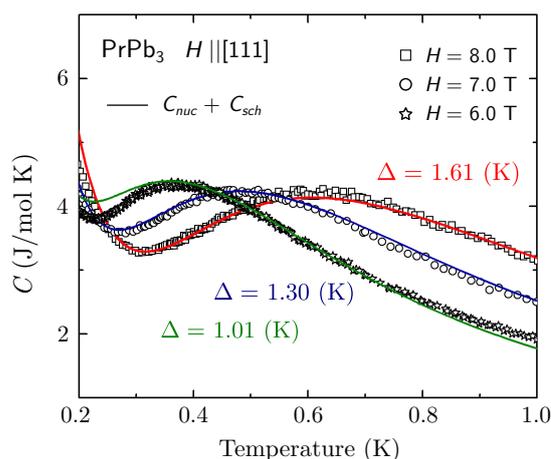


図 3.19 $H \parallel [111]$ における $H = 6-8$ T 比熱結果に対するショットキー比熱 (式 (3.2)) と核比熱 (式 (3.3)) を用いたフィッティング。

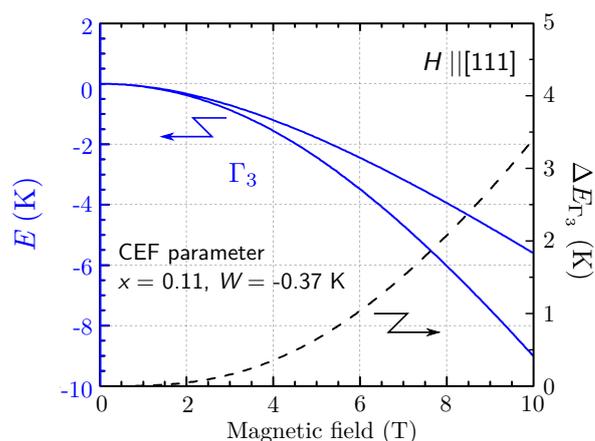


図 3.20 $H \parallel [111]$ 方向での磁場による基底 Γ_3 二重項の分裂。結晶場は非弾性中性子散乱測定からの結果を用いている [3.2]。

における分裂幅が $\Delta_{\Gamma_3} \sim 1.0$ K, $H = 7$ T では $\Delta_{\Gamma_3} \sim 1.5$ K 程度, $H = 8$ T では $\Delta_{\Gamma_3} \sim 2.0$ K 程度とショットキー比熱から見積もられる Δ とほぼ一致する。この結果から, $H \geq 6$ T のブロードピークは基底 Γ_3 二重項の分裂によるショットキー比熱であると考えられる。

3.3 考察

以上の磁場中比熱結果から得た $H \parallel [100], [110], [111]$ における磁場温度相図を図 3.21 に示す。AFQ 秩序は磁場方向に応じて異方的に振る舞う。以降の節では, $H \parallel [100], [110]$ における高磁場秩序相出現の起源, 及び, 低磁場・極低温領域で出現した T^* の起源について議論を行う。

3.3.1 磁場誘起多極子秩序相

今回の実験から, $H \parallel [100]$ 方向においても $H = 6$ T 以上の高磁場で秩序相が存在することが明らかになった。高磁場で多極子秩序相が誘起される例は Pr スクッテルダイト化合物で見られている。その出現機構は, 磁場印加に伴い励起状態が分裂し, 高磁場で基底状態と励起状態のレベルクロスが起こることによって, 異なる多極子自由度が低温で活性となることによる。そこで本物質についても, まず基底状態と励起状態のレベルクロスについて考察する。図 3.22 に, 結晶場パラメータ: $x = 0.11, W = -0.37$ K [3.2] を用いて計算した $H \parallel [100]$ における結晶場準位の磁場依存を示す。磁場の印加に伴い第一励起 Γ_4 が降りてくるが, 基底 Γ_3 との交差は ~ 30 T まで起こらない。つまり, 本研究の測定磁場領域において, 基底状態のレベルクロスによる高磁場秩序相の誘起は起こりえない。

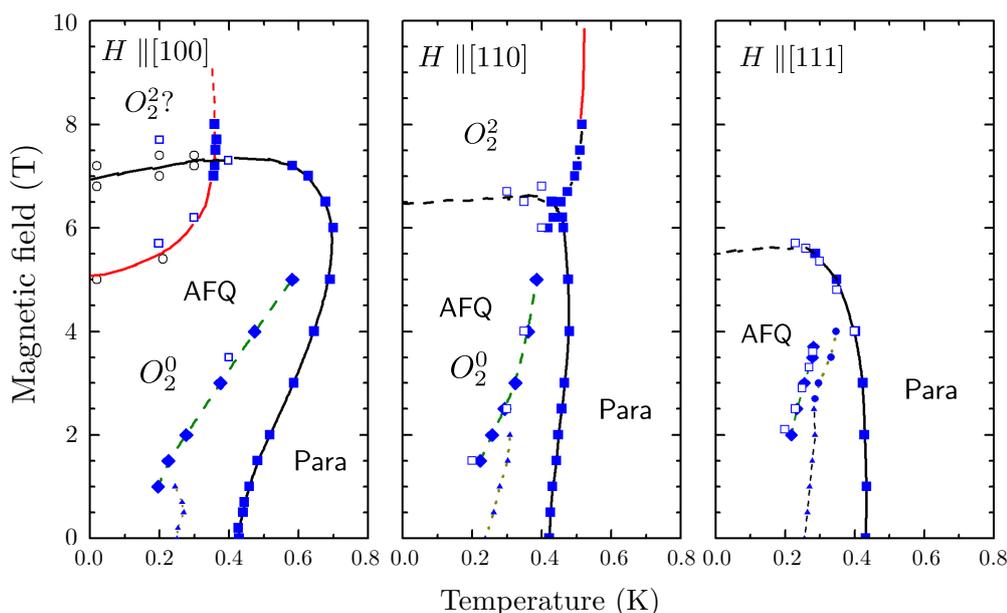


図 3.21 磁場中比熱結果から得た $H \parallel [100], [110], [111]$ における磁気温度相図. ■は比熱の温度依存から得た T_Q , □は C/T の磁場依存, ○は以前の磁化測定結果による異常を表している.

次に四極子秩序に対する磁場誘起多極子の影響について考察する. 磁場誘起多極子の特徴として, 表 3.1 に示すように秩序している四極子の種類と印加磁場方向によって, 誘起される多極子の種類・方向が異なることが上げられる. $H \parallel [100]$ に磁場が印加される場合, O_2^0 型四極子は磁場中で磁気双極子 J_z 及び磁気八極子 T_z^α を誘起する. 一方, O_2^2 型四極子は磁気八極子 T_z^β のみを誘起する. PrPb₃ の低磁場域 AFQ 秩序相の秩序変数は全結晶軸方向において O_2^0 であることが実験的に確認されている. この O_2^0 AFQ 相は磁場中で磁気双極子を誘起し, それらは反強的に相互作用するため, 強磁場ではエネルギー的に大きく損をする. また, これを反映して $H \geq 6$ T において T_Q が急激に減少することは, すでに示した通りである. これに対し, O_2^2 型四極子の場合, 磁気双極子を誘起しない. このため, 強磁場域では O_2^0 よりも O_2^2 を秩序変数とする方がエネルギー的に安定状態となる. つまり, 磁場誘起多極子の影響を考慮すれば, 強磁場では O_2^0 型四極子秩序から O_2^2 型へ秩序変数の交替が起こることになる. 実際, 椎名によって行われた Γ_8 基底に対する平均場モデルによる計算によれば, $H \parallel [100]$ において高磁場域で O_2^0 から O_2^2 へ秩序変数の交替が起こることが指摘されている (図 3.23). この計算は, 本研究対象である Γ_3 基底系でなく, Γ_8 基底に対するものであるが, その本質は変わらない. つまり磁場誘起多極子成分を考慮すれば, 本研究で観測された $H \parallel [100]$ 高磁場相は O_2^2 型四極子を秩序変数とする AFQ 秩序相である可能性が非常に高い [3.18].

$H \parallel [100], [110]$ で見られるような, 磁場誘起多極子の種類・方向の違いに起因する磁場誘起相転移は $H \parallel [111]$ でも期待される. しかし, $H \parallel [100], [110]$ では高磁場秩序相が観測されたのに対し, $H \parallel [111]$ では $H \geq 6$ T 以上において図 3.19 に示すように磁場により Γ_3 二重項

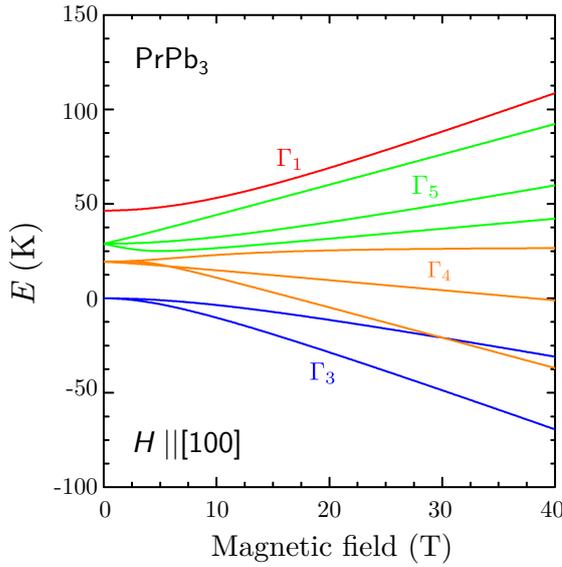


図 3.22 $H \parallel [100]$ 方向に磁場を印加したときの各結晶場状態の分裂. 結晶場は結晶場パラメータ: $x = 0.11, W = -0.37$ K を用いて計算している [3.2]

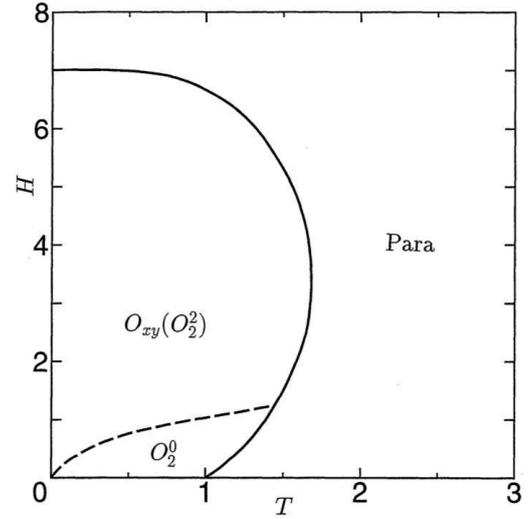


図 3.23 椎名の RKKY 模型を用いた計算による Γ_8 基底系に対する $H \parallel [100]$ 方向における磁気相図 [3.1]. 実線は 2 次転移, 点線は 1 次転移を表す.

表 3.1 印加磁場方向と四極子秩序変数中に誘起される多極子の関係 [3.1]

磁場方向	四極子秩序変数	磁場誘起双極子	磁場誘起八極子	対称性
[001]	O_2^0	J_z	T_z^α	Γ_4
	O_2^2	-	T_z^β	Γ_3
[110]	O_2^0	$J_x + J_y$	$T_x^\alpha + T_y^\alpha, T_x^\beta - T_y^\beta$	Γ_1
	O_2^2	$J_x - J_y$	$T_x^\alpha - T_y^\alpha, T_x^\beta + T_y^\beta$	Γ_4
[111]	O_2^0	$2J_z - J_x - J_y$	$2T_z^\alpha - T_x^\alpha - T_y^\alpha, T_x^\beta - T_y^\beta$	Γ_3
	O_2^2	$J_x - J_y$	$T_x^\alpha - T_y^\alpha, 2T_z^\beta - T_x^\beta - T_y^\beta$	Γ_3

が分裂しており, 秩序相は存在しないという結果を得た. この原因としては, $H \parallel [111]$ においては O_2^0 と O_2^2 四極子中で誘起される多極子はどちらも Γ_3 対称性であるため (表 3.1), 秩序変数の交替が起こらない可能性が考えられる. また, 本研究で得た $H \parallel [111]$ 方向の AFQ 秩序相内には, 図 3.25 に示すように他の方向では観測されていない異常が見られることから, この異常が秩序変数の交替に対応している可能性もある. この $H \parallel [111]$ 方向における磁場誘起による O_2^2 四極子秩序相の出現については, 今後さらなる探究が必要である.

3.3.2 極低温・低磁場秩序相

ここでは低磁場域で見られる T^* における異常について議論する. 図 3.24 に示すように T^* における異常はヒステリシスが現れる. 温度が上昇するときは T^* で異常が見られるのだが,

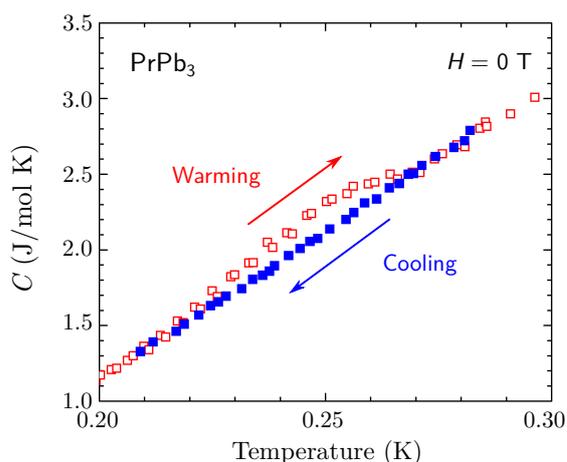


図 3.24 $T = T^*$ 近傍におけるヒステリシスの様子。□は昇温させながら測定した結果に対し、■は降温させながら測定した結果。

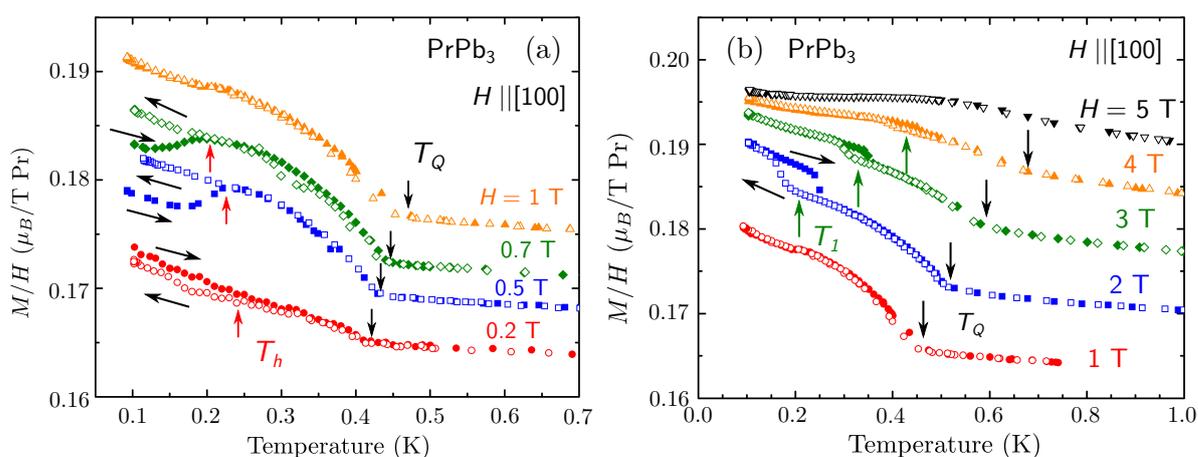


図 3.25 $H \parallel [100]$ 方向に対する (a) $H = 0.2\text{--}1$ T 領域および (b) $H = 1\text{--}5$ T 領域における磁化の温度変化。中抜きは冷却過程における測定，塗りつぶしは昇温過程での測定を表す。またそれぞれ， $0.004 \mu_B/T$ Pr だけゼロ点を移動させて表示している。

T^* 以上の温度から冷却しながら測定すると異常は見られない。また， T^* 以上の温度から T^* の途中まで冷却し，そこから温度を上げながら測定しても異常は現れないという特異な振る舞いを示す。

T^* における異常をさらに調べるために，フランス CNRS ネール研究所において希釈冷凍機を用いた SQUID 磁束計による磁化測定を $0.1 \text{ K} \leq T \leq 0.8 \text{ K}$ の温度範囲で行った。図 3.25 に $H \parallel [100]$ における磁化の温度依存性を示す。中抜きは冷却過程における測定，塗りつぶしは昇温過程での測定を表す。 $H = 0.5 \text{ T}$ の結果を見ると (図 3.25(a))，四極子転移温度 $T_Q = 0.43 \text{ K}$ で磁化の立ち上がりが見られる。また，より低温の $T_h = 0.24 \text{ K}$ において明確なヒステリシスが観測された。この異常は $H = 0.7 \text{ T}$ まで観測されている。さらに磁場が大きな領域図 3.25 (b) に注目すると， $H = 2 \text{ T}$ ($T_1 = 0.25 \text{ K}$) で T_h とは異なる一次転移が見られ， $H = 4 \text{ T}$ まで観測されている。これはこれまでの結果から不整合-整合転移に対応するものと結論付けることができる。

磁化測定で見られた異常を比熱測定結果とともに図 3.26 に示す磁場温度相図にプロットす

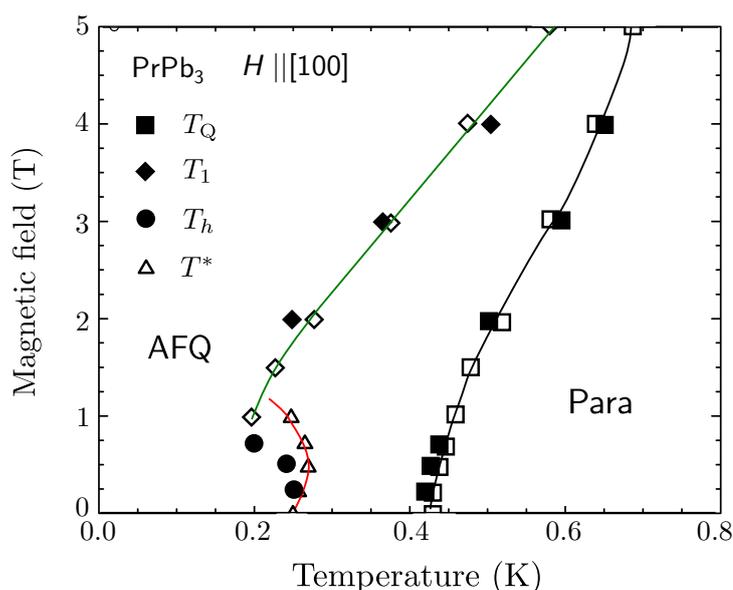


図 3.26 $H \parallel [100]$ における磁化結果を合わせた磁気温度相図。中抜きは比熱測定から得た結果，塗りつぶしは磁化測定から得た結果を表す。

る。中抜きは比熱測定から得られた異常，塗りつぶしは磁化測定から得られた異常を表す。以上のように磁化測定で観測される低温・低磁場域での T_h におけるヒステリシスは，比熱結果における T^* とよく一致する。このことから， T^* における異常では磁気双極子の変化を伴うものと考えられる。

比熱結果で見たように， T^* における一次転移は磁場に対して異方的な振る舞いを示す。さらに磁化測定から，この異常は磁気双極子の変化を伴うものであることがわかる。これらの結果は，この T^* の異常が T_Q で秩序する四極子自由度と強く関連することを示唆する。また，超音波による弾性定数測定においても， $T \sim 0.25$ K 付近で弾性定数 $(C_{11} - C_{12})/2$ に異常が観測されている^[3,14]。この結果も， T^* が四極子に関係した異常であることを示唆する。一方，中性子回折実験は低磁場域で不整合長周期秩序構造が絶対零度まで続くことを報告しているが^[3,9]，これは絶対零度でもエントロピーが有限に残ることを意味しており，熱力学第3法則に矛盾することになる。今回観測した比熱の異常は，零磁場において不整合秩序相から整合秩序相への一次相転移が存在することを強く示唆するものであり，非常に重要である。しかし， $T^* = 0.25$ K 近傍に見られる比熱の異常を不整合-整合秩序相への相転移と考えた場合，エントロピー的に非常に小さく定量的に一致しない。以上を考慮すれば，四極子近藤効果による四極子モーメントの遮蔽も重要な役割を果たしている可能性が高い。つまり，四極子近藤効果による遮蔽と一部には整合秩序も現れ、両者が共存することで極低温域における四極子自由度を凍結するのではないかというわけである。しかし，この議論はあくまで推論の域を出ていない。この不整合秩序相に関するエントロピーの問題を解決するには， T^* における異常の起源を明らかにする必要がある。これについては今後さらなる研究の必要がある。

3.4 まとめ

純良単結晶を用いた PrPb₃ における磁場中比熱, 磁化測定より以下のことを明らかにした.

1. $H \parallel [100]$ 方向 $H > 5$ T 以上で高磁場秩序相が現れることを明らかにした. またこの秩序は, 平均場計算との比較より磁場誘起多極子に起因する O_2^2 相と考えられる.
2. $H \parallel [111]$ 方向 $H > 6$ T において, 秩序相は存在せず, その磁場領域における比熱は Γ_3 二重項の分裂によるショットキー比熱として, 良く再現される.
3. ゼロ磁場比熱において $T^* = 0.25$ K が現れる. この異常は磁化にも見られ, 四極子自由度に関連する異常と考えられる.

以上のような高磁場秩序相の出現は, 磁場誘起多極子により秩序変数の交替が起こりうることを強く示唆している. これらの結果は, これまで秩序に対する寄与が不明であった磁場誘起多極子が相転移を誘起することを示した初めての実験例である^[3.18]. 我々の報告の後, 同様の磁場誘起秩序相が他の Γ_3 二重項基底物質 PrV₂Al₂₀ においても観測された^[3.19]. さらに, 低磁場に T^* による異常が観測された. この異常の起源は明らかではないが, 異方的振る舞いが現れていることから四極子由来であることを示唆している.

参考文献

- [3.1] R. Shiina, H. Shiba, and O. Sakai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 2390 (1999).
- [3.2] W. Gross, K. Knorr, A. P. Murani, and K. H. J. Buschow, *Z.Phys. B* **37**, 123 (1980).
- [3.3] M. Nicksch, W. Assmus, B. Luthi, and H. R. Ott, *Helv. Phys. Acta* **55**, 688 (1982).
- [3.4] D. Aoki, Y. Katayama, R. Settai, Y. Inada, Y. Onuki, H. Harima, and Z. Kletowski, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 3988 (1997).
- [3.5] T. Tayama, T. Sakakibara, K. Kitami, M. Yokoyama, K. Tenya, H. Amitsuka, D. Aoki, Y. Onuki, and Z. Kletowski, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 248 (2001).
- [3.6] E. Bucher, K. Andres, A. C. Gossard, and J. P. Maita, *J. Low Temp.* **2**, 322 (1972).
- [3.7] P. Morin, D. Schmitt, and E. du Tremolet de Lacheisserie, *J. Magn. Magn. Matter.* **30**, 257 (1982).
- [3.8] T. Onimaru, T. Sakakibara, A. Harita, T. Tayama, D. Aoki, and Y. Onuki, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2377 (2004).
- [3.9] 鬼丸孝博, 東京大学博士論文 (2004).
- [3.10] T. Onimaru, T. Sakakibara, T. Tayama, N. Aso, H. Yoshizawa, D. Aoki, Y. Onuki, T. Kawae, T. Kitai, and T. Takeuchi, *Physica. B* **359**, 935 (2005) .
- [3.11] T. Onimaru, T. Sakakibara, N. Aso, H. Yoshizawa, H. S. Suzuki, and T. Takeuchi, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 197201 (2005).
- [3.12] F. J. Ohkawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 3897 (1983); *ibid.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 3909 (1985).
- [3.13] C. Vettier, P. Morin, and J. Flouquet, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 18 (1986).
- [3.14] 十文字伸也, 新潟大学修士論文 (2005).
- [3.15] 中家義隆, 九州大学修士論文 (2006).
- [3.16] T. Kawae, M. Shimogai, M. Mito, K. Takeda, H. Ishii, and T. Kitai, *Phys. Rev. B* **65**, 012409 (2001).

-
- [3.17] B. Bleany, J. Appl. Phys. **34**, 1024 (1963).
- [3.18] Y. Sato, H. Morodomi, K. Ienaga, Y. Inagaki, T. Kawae, H. S. Suzuki, and T. Onimaru, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 093708 (2010) .
- [3.19] Y. Shimura, Y. Ohta, T. Sakakibara, A. Sakai, and S. Nakatsuji, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 043705 (2013).

第 4 章

PrAg₂In における新奇秩序相の出現

4.1 研究背景

立方晶物質 PrAg₂In は、中性子散乱実験^[4.1]により基底状態が非クラマース Γ_3 二重項であることが明らかになっており、他の Γ_3 二重項基底物質と同じように四極子現象の出現が期待される。この物質の低温物性は 1996 年にヤツカーらによって初めて測定され^[4.2]、比熱測定より $T = 50$ mK という極低温領域まで秩序を示さないということが報告され、大きな注目を浴びた。これまでの研究から、大きな比熱係数 $\gamma \sim 6.5$ J/(mol K²) を示すことや、磁化率に対数発散が見られることから^{[4.2],[4.3]}、四極子近藤効果の関与という観点から盛んに研究されてきた。

しかし 3 章で示した純良な PrPb₃ 単結晶を用いた研究からわかるように、 Γ_3 二重項系を用いた四極子現象の探究を行う上で、試料の品質は非常に重要な要素となる。特に、PrAg₂In の結晶構造はホイスラー構造であり^[4.4]、Pr イオンと In イオンの置換が起こりやすい。したがって、イオン置換による結晶の乱れによって四極子転移が消失し、電子比熱係数が増大している可能性も否定できない。実際、PrPb₃ ではわずか 2% の非磁性 La 置換で AFQ 転移が消失している^[4.5]。このため、PrAg₂In における Γ_3 二重項自由度に起因した本質的な物理を明らかにするには、試料の結晶を高める必要がある。

そこで、本研究ではモリブデン坩堝を用いたブリッジマン法により高品質な単結晶試料を用い、その低温域で見られた大きな比熱係数の本質を明らかにすることを目的に研究を行った。試料は物質・材料研究機構の鈴木博之博士から提供していただいたもので、試料の品質に関する詳細は 2 章にまとめている。この単結晶試料の電気抵抗測定結果から、RRR が 14 程度となり、これまでに用いられてきた試料の RRR と比較すると一桁程度改善された。

本研究では、この単結晶試料を用いて、[100], [110], [111] 結晶軸方向の磁場中比熱測定および磁化・非線形磁化率測定を行った。比熱測定に関しては、希釈冷凍機 ($0.1 \text{ K} \leq T \leq 1.2 \text{ K}$)、超伝導マグネット (最大 8 T) を用いて擬断熱ヒートパルス法により測定した。磁化測定に関しては、Quantum Design 社 MPMS SQUID 磁束計と自作の ³He インサートシステム^[4.6]を用いて $T \geq 0.4 \text{ K}$ の範囲で、フランス CNRS ネール研究所にある希釈冷凍 SQUID 磁束計を用いて $0.1 \text{ K} \leq T \leq 0.8 \text{ K}$ の範囲で測定した。

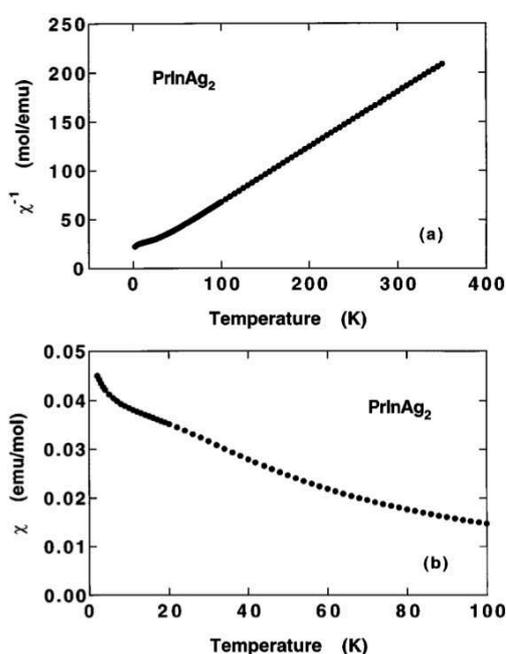


図 4.1 PrInAg₂ の $H = 1 \text{ kOe}$ における (a) 逆磁化率 χ^{-1} と (b) 磁化率 χ の温度依存性 [4.2].

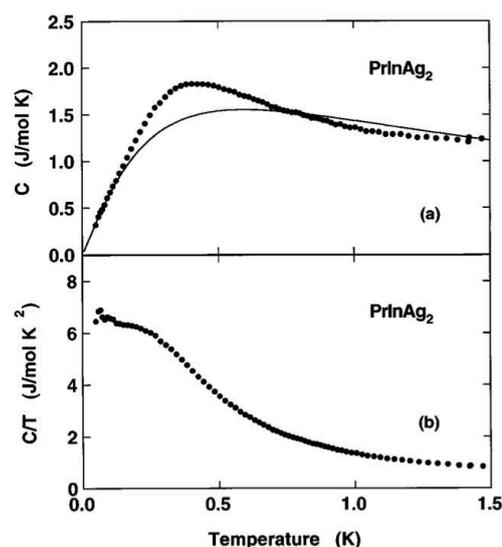


図 4.2 PrInAg₂ の (a) 比熱 C と (b) C/T の温度依存性 [4.2]. (a) 中の実線は、コクラン・シュリーファーモデルによる比熱計算結果との比較を示す [4.7]. ただし、 $J = 1/2$, $T_K = 0.8 \text{ K}$ としている.

4.1.1 これまでの研究

ヤツカーらによって報告された磁化率測定結果、比熱測定結果を図 4.1, 図 4.2 にそれぞれ示す [4.2]. 磁化率 χ は高温側でキュリー・ワイス則に従っているが、低温では非磁性 Γ_3 基底状態によるヴァンブレック常磁性を示さず、 $T \leq 20 \text{ K}$ でさらに上昇している. さらに $T = 200 \text{ mK}$ 以下の極低温域の電子比熱係数が $\gamma \sim 6.5 \text{ J/mol K}^2$ と非常に大きな値を示す. C/T は低温で一定となりフェルミ液体的であるが、帯磁率は低温で上昇しておりフェルミ液体的ではない. さらに注意深く眺めてみると、 $T \sim 0.4 \text{ K}$ 付近で見られるブロードな山は、不純物近藤効果によるコクラン・シュリーファーモデルとあまり良い一致を示さないことがわかる [4.7]. 一方、 $T = 50 \text{ mK}$ までの比熱測定において磁気秩序・四極子秩序は観測されておらず、帯磁率、電気抵抗測定においてもこれらに相当する異常は見られていない. これらの結果から、ヤツカーらは $T \sim 0.4 \text{ K}$ 付近のブロードな山は Γ_3 モーメントと伝導電子による相互作用に起因するものと考え、この相互作用により重い電子状態を形成していると考えた. 一方、磁場中比熱測定の結果、図 4.3 に示すように $T \sim 0.4 \text{ K}$ のブロードな山は磁場に対してほとんど反応しないことがわかった [4.8]. この結果もブロードな山の起源が不純物近藤系によるものではないことを示唆している.

また、超音波を用いた弾性定数測定により、 $T < 0.1 \text{ K}$ の弾性定数 $(C_{11} - C_{12})/2$ モードに $-\ln T$ 依存が現れる非フェルミ液体的振る舞いが鈴木らによって報告された [4.9]. $(C_{11} - C_{12})/2$ は Γ_3 対称性を有しており、 Γ_3 型四極子とカップルする. この $(C_{11} - C_{12})/2$ モード

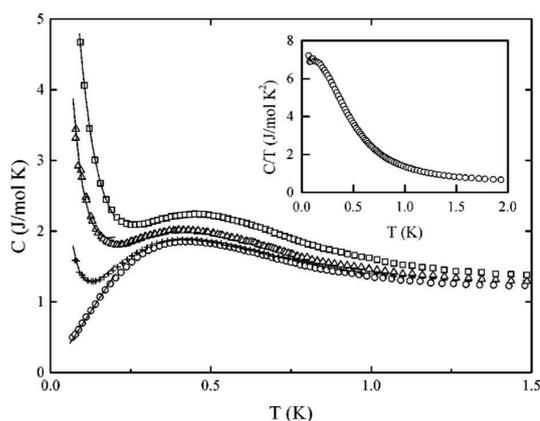


図 4.3 $H = 0$ T(\circ), 3 T(+), 6 T(\triangle), 9 T(\square) における磁場中比熱測定結果 [4.8].

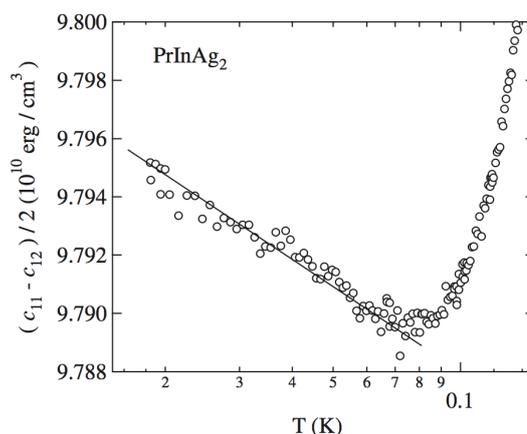


図 4.4 ゼロ磁場における弾性定数 $(C_{11} - C_{12})/2$ モードの温度依存性 [4.9].

における非フェル液体的振る舞いの出現は、Pr 高濃度系において四極子近藤効果 [4.10] が起きていることを示唆するものであり、ヤツカーらの報告で見られた低温での重い電子状態の形成に四極子近藤格子が関係している可能性が指摘された。

4.2 比熱実験結果

以上のように、ヤツカーらの比熱測定結果から低温まで秩序が見られず重い電子的な振る舞いが見られている。しかし、これは試料の結晶性の悪さによる結晶場が乱れの効果で、既に Γ_3 二重項の縮退が解けている可能性も否定できない。さらに、超音波を用いた弾性定数測定により四極子近藤格子の形成の可能性が報告されたが、弾性定数実験自体が結晶中の不純物の影響を受けやすい。そこで、本実験では Γ_3 四極子の物性を探る上で有効な実験手段となる比熱および非線形磁化率に注目し、試料の純良化による秩序相出現の可能性、四極子近藤効果の出現などについて議論を行った。

まず、今回用いた試料のゼロ磁場比熱とヤツカーらの結果 [4.2] との比較を図 4.5 に示す。本測定では $T_p = 0.33$ K に明瞭なピークが出現しており、ヤツカーらの結果と比較すると、ピーク高さが 2 J/mol K から 3 J/mol K まで上昇し、ピーク形状もより鋭くなっていることがわかる。3 章で示した純良単結晶 PrPb₃ の比熱測定においても、純良化に伴う比熱ピーク絶対値の上昇・ピーク形状の鋭利化などが見られており、結晶性の上昇により結晶の乱れにより見えていなかった Γ_3 二重項自由度を使った秩序が出現したことを示唆する。また T_p における比熱異常にはヒステリシスは見られていない。

次に、 C/T の温度依存性をヤツカーらの結果とともに図 4.6 に示す。研究背景でも述べたように、ヤツカーらの結果では低温で一定となり、電子比熱係数が $\gamma \sim 6.5$ J/mol K² と非常に大きな値を示すのに対し、本測定では T_p のピークを境に、 C/T の値は減少を続けている。このことは、低温で重い電子状態を形成していないことを示す結果であり、 T_p における

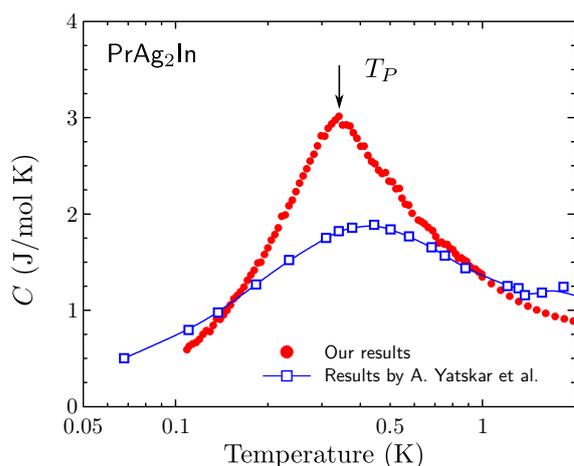


図 4.5 ゼロ磁場における比熱結果. 以前に報告されたヤツカーらの結果を□で示している [4.2]

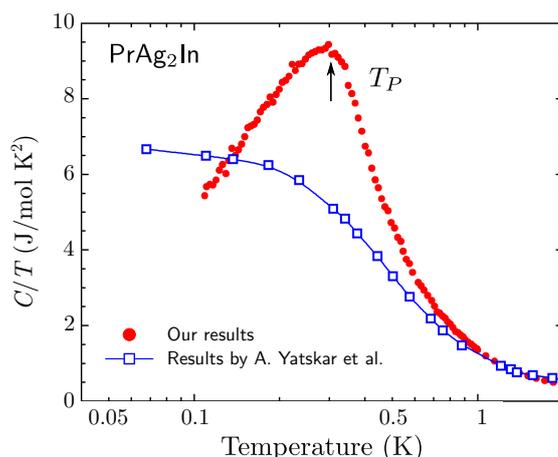


図 4.6 ゼロ磁場における C/T の温度依存性. 以前に報告されたヤツカーらの結果を□で示している [4.2]

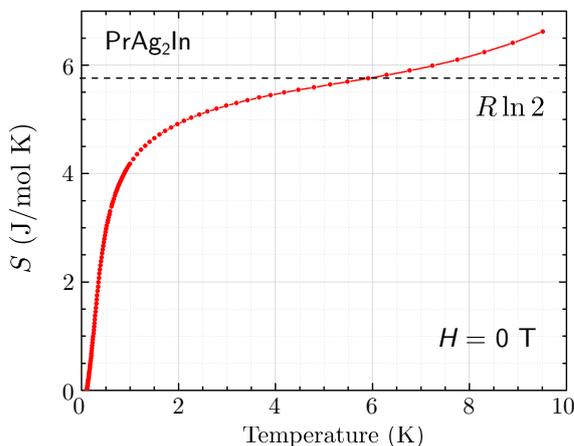


図 4.7 ゼロ磁場比熱結果をもとに求めたエントロピーの温度依存性

秩序の形成を強く示唆する.

得られた比熱結果をもとに

$$S(T) = \int_{T_{min}}^T \frac{C}{T} dT \quad (4.1)$$

からゼロ磁場におけるエントロピーの温度依存性 $S(T)$ を求めると (図 4.7), 最低温から $T_p = 0.33$ K のピーク温度では Γ_3 二重項エントロピーの 31%程度しか消費していない. 本研究で測定した単結晶は以前のものよりも結晶性は高まったものの, $RRR \sim 14$ 程度ということ考えると, まだサイト置換の効果は残っていることが考えられる. このため, $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ で見られたように結晶場の乱れの効果で Γ_3 二重項が分裂し, そのために高温側で残りのエントロピーが消費されている可能性がある. もちろん, 本質的に残留エントロピーが残っており, より低温に下げることによって別の異常が起こる可能性もある. 今後超低温領域までの物性測定が望まれる.

次に, [100] 結晶軸方向に対する磁場中比熱の結果を図 4.8 に示す. ゼロ磁場で見られた T_p の異常は, 磁場を印加してもほとんど変化しない (図 4.8(a)). 一方, $H_c = 2.5$ T まで変化が

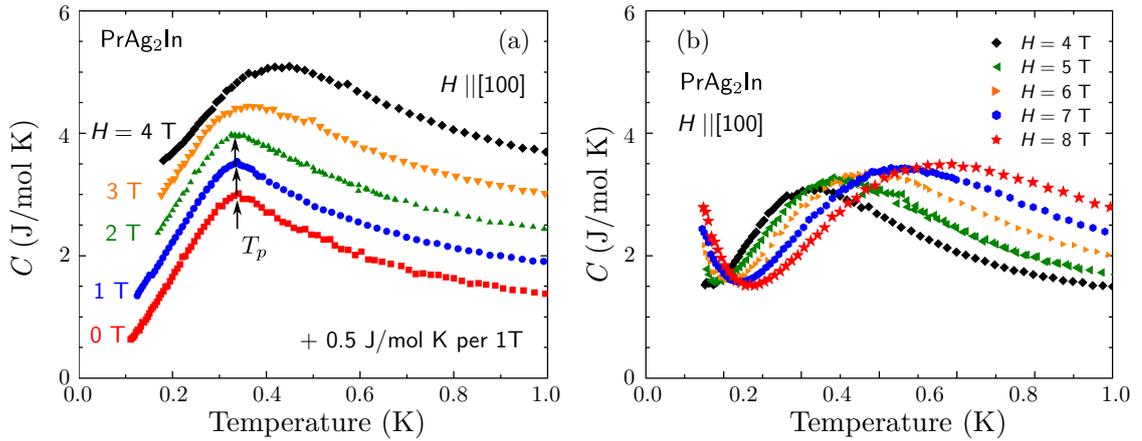


図 4.8 $H \parallel [100]$ における磁場中比熱測定の結果. (a) $H \leq 4$ T までの結果. ただし, 1 T あたり $+0.5$ J/mol K シフトさせて表示している. (b) $H \geq 4$ T の結果.

見られなかった T_p のピークは, 図 4.8(b) に示すように $H \geq 3$ T の高磁場域で徐々に形状がブロードとなり, そのピーク位置 T'_p も高温側へシフトしていく. これらの振る舞いを再現するために, 核比熱と二準位ショットキー比熱:

$$\begin{aligned} C &= C_{nuc} + C_{sch}, \\ &= \frac{A_n}{T^2} + R \left(\frac{\Delta}{T} \right) \frac{\exp(\Delta/T)}{[1 + \exp(\Delta/T)]^2}, \end{aligned} \quad (4.2)$$

を用いてフィッティングを行った. $H = 8$ T に対するフィッティング結果を図 4.9 に示す. その結果, 分裂幅 $\Delta = 1.87$ K, 核比熱係数 $A_n = 0.069$ J·K/mol で実験結果を比較的よく再現出来た. 次節の磁化率測定に対する結晶場フィッティングから得た結晶場 $\Gamma_3(0\text{K})$ – $\Gamma_4(75\text{K})$ – $\Gamma_5(145\text{K})$ – $\Gamma_1(181\text{K})$ を用いて磁場中 Γ_3 二重項の分裂幅を見積もると, $H = 8$ T で $\Delta_{\text{CEF}} = 1.58$ K となり, 二準位ショットキー比熱からの結果とよく一致する. これは, 高磁場で見られるブロードピークは, Γ_3 二重項の磁場による分裂に起因することを意味する. つまり, 低磁場で見られている T_p のピークは Γ_3 二重項の自由度に起因したものであることを強く示唆している. この結果からも $T \leq T_p$ において秩序相を形成していることが示唆される.

図 4.10 に他の結晶軸方向 [110], [111] も合わせた磁場中比熱結果を示している. T_p の磁場に対する振る舞いは, 他の結晶軸方向においても [100] 方向と同様な振る舞いを示し, [110] 方向では $H_c = 3$ T まで, [111] 方向では $H_c = 6$ T まで T_p のピークは動かない. また $H > H_c$ における T'_p のピークは, [100] 方向と同様に他の磁場方向においても Γ_3 二重項の分裂によるショットキー比熱として説明できる.

以上の磁場中比熱測定から得られた磁場温度相図を図 4.11 に示す. 比熱のピークがショットキー比熱へと変化する磁場の大きさを臨界磁場 H_c とすると, H_c は各結晶軸方向で異なるものの, $H \leq H_c$ における T_p の磁場に対する振る舞いはほとんど異方性を示さない. 3章の PrPb₃ で見られたように, 反強的な四極子秩序相は, (1) 四極子転移温度 T_Q の磁場印加に伴う上昇, (2) 異方的な T_Q の振る舞い, という磁場に対して特徴的な振る舞いを示すことが知

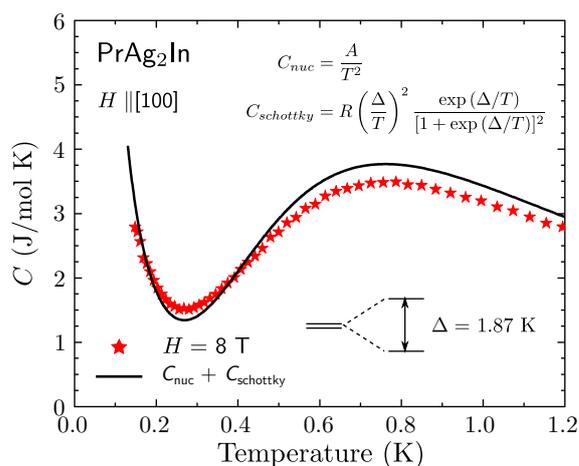


図 4.9 $H \parallel [100]$, $H = 8 \text{ T}$ の比熱結果に対する核比熱と二準位ショットキー比熱(式 (4.2))によるフィッティング結果. 分裂幅 $\Delta = 1.87 \text{ K}$, $A_n = 0.069 \text{ J}\cdot\text{K/mol}$ でよくフィット出来ている.

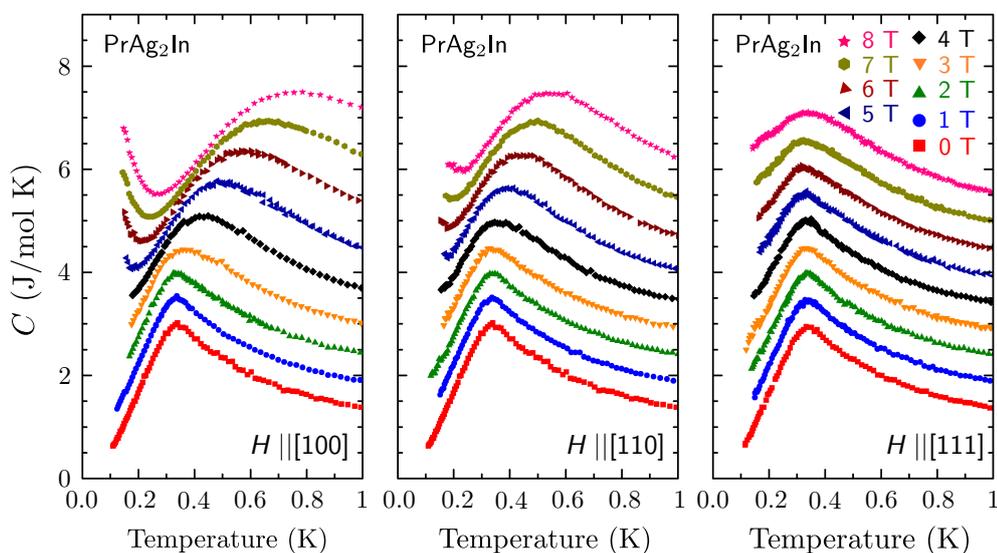


図 4.10 各結晶軸における磁場中比熱測定の結果.

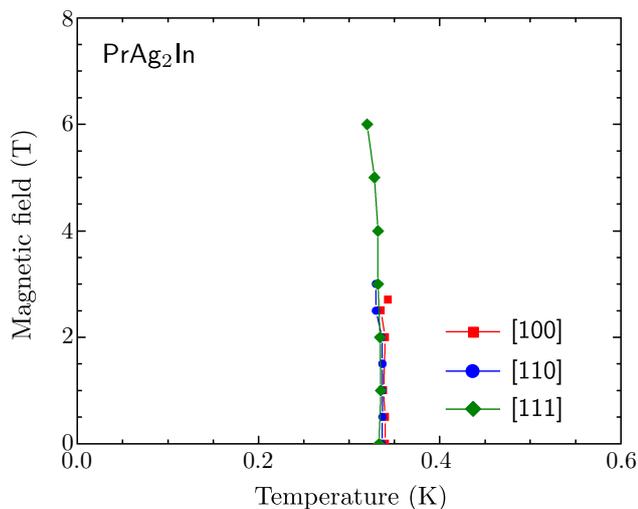


図 4.11 比熱結果から得られた磁場温度相図. 比熱で見られた $T = T_p$ のピーク位置をプロットしている.

られ、これまで報告された AFQ 相では例外なくこの振る舞いが見られる。一方、強的な四極子秩序相では等方的な磁場-温度相図を示すことが知られ、このことから PrAg₂In では強四極子秩序が出現している可能性もある。しかし、本試料と同じバッチから切り出した試料による弾性定数測定では、強四極子秩序で見られる大きな格子変形は観測されておらず^[4.11], T_p のピークは強四極子秩序相への相転移では説明できない。

4.3 磁化率・非線形磁化率結果

以上に示したように比熱結果は、純良単結晶試料 PrAg₂In では $T < T_p = 0.33$ K において何らかの秩序相が出現していることを強く示唆している。しかし、その起源については比熱測定のみからはわからない。そこで、この秩序相の秩序変数を明らかにするため、[100], [111] 結晶軸方向の磁化・非線形磁化率を、Quantum Design 社 MPMS SQUID 磁束計と自作の ³He インサートシステムを用いて $T \geq 0.4$ K の範囲で、フランス CNRS ネール研究所にある希釈冷凍 SQUID 磁束計を用いて $0.1 \text{ K} \leq T \leq 0.8 \text{ K}$ の範囲で測定した。

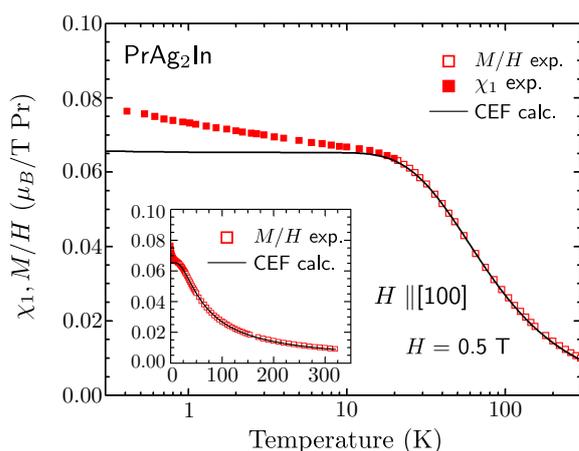


図 4.12 $H = 0.5$ T における [100] 結晶軸方向の直流磁化率 M/H および線形磁化率 χ_1 の温度依存性。実線は結晶場パラメータ $x = 0.39$, $W = -2.30$ K による計算結果を表す。

まず、PrAg₂In の結晶場を得るために、[100] 結晶軸方向の $H = 0.5$ T の直流磁化 M/H に対して結晶場フィッティングを行う。その結果、図 4.12 インセットに示すように、 $\Gamma_3(0\text{K})$ – $\Gamma_4(75\text{K})$ – $\Gamma_5(145\text{K})$ – $\Gamma_1(181\text{K})$ の結晶場を用いることで実験結果を良く再現出来た。結晶場計算では、基底状態が非磁性である Γ_3 二重項となることを反映して $T \lesssim 15$ K で一定になるようなヴァン・ブレック磁化が見られるのに対し、実験結果は低温まで $-\ln T$ 依存が見られる。このような直流磁化率 M/H に対する非フェルミ液体的振る舞いは、他の Γ_3 二重項基底 Pr 化合物でも見られている。しかし、2章で示したように、 Γ_3 二重項基底系ではヴァンブレック磁化が顕著になる低温領域の磁化 M は非線形磁化率 χ_3 の寄与が大きいため、 χ_3 の寄与を取り除いた線形磁化率 χ_1 を用いて評価する必要がある。図 4.12 に後述する M/H の H^2 プロットの $H^2 = 0$ への外挿結果から見積もった χ_1 を示す。 $T \leq 20$ K については χ_1 を、それ以上の高温域に関しては χ_3 の影響が小さいので $H = 0.5$ T における M/H をそのままプロットしている。図 4.12 からわかるように、 χ_3 の寄与を取り除いた χ_1 で評価しても、 $-\ln T$ 依存を示す。この磁化率で見られる $-\ln T$ 依存に関しては5章でより詳細に議論する。

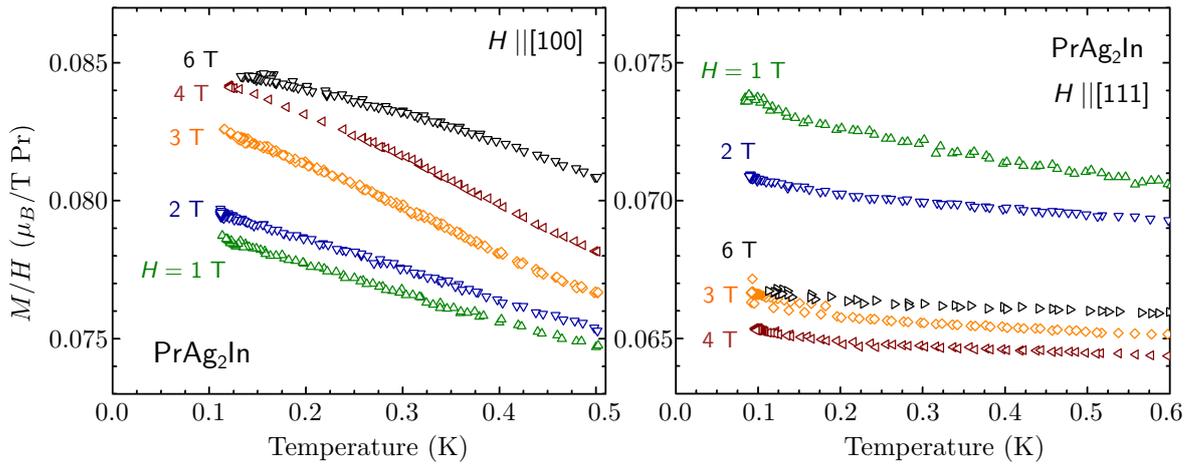


図 4.13 $H \parallel [100], [111]$ 方向における磁化率の温度依存性

次に、 $T < 0.5$ K 以下の直流磁化率 M/H について議論する。図 4.13(a), 4.13(b) に、各磁場強度における $[100], [111]$ 結晶軸方向の磁化率結果をそれぞれ示す。比熱では、 $H_c^{[100]} = 2.5$ T, $H_c^{[111]} = 6$ T 程度まで $T_p = 0.33$ K の異常が見られていたが、 M/H に対しては、 $T \geq 0.1$ K において $[100], [111]$ 方向ともにいかなる異常も観測されない。ここで、秩序相前後における磁化の振る舞いを熱力学的に考察する。比熱結果から T_p の相転移は二次相転移であると考えられる。二次相転移の相境界 T_o ではエントロピーの連続性から、エーレンフェストの関係式：

$$\frac{dT_o}{dH} \Delta \left(\frac{C}{T} \right) + \Delta \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) = 0, \quad (4.3)$$

が成り立つ。 $\Delta(C/T)$ は必ず正であるので、 $dT_o/dH > 0$ であれば、磁化 M は $T < T_o$ で増加する振る舞いを示し、 $dT_o/dH < 0$ であれば、磁化 M は $T < T_o$ で減少する振る舞いを示すはずである。このように、転移点 T_o 前後における磁化率 M/H の温度変化は T_o の磁場に対する振る舞いを反映する。磁場中比熱から得た磁場-温度相図(図 4.11)を見ると、 T_p は温度軸に対して垂直に立ち上がっており、 $dT_p/dH \simeq 0$ となるため、 M/H の温度依存には T_p 前後で変化が現れないことになる。つまり、実験から得られた M/H の温度依存には異常が見られていないが、これは T_p の磁場依存を考えれば良く説明がつく。

以上のように、磁化 M の温度依存性の評価だけでは相転移に対する秩序変数の情報は得られない。そこで、次に四極子自由度を直接反映する非線形磁化率 χ_3 結果について議論する。1.5.2 節で述べたように、 $[100]$ 方向の非線形磁化率 $\chi_3^{[100]}$ は四極子揺らぎを反映した物理量となる。 χ_3 を求めるために、まず、 $T = 10-0.1$ K における $H = 4$ T までの等温磁化過程を図 4.14 に示す。 $T > 0.1$ K における $H = 4$ T までの磁化過程には、基底状態が非磁性 Γ_3 二重項であることを反映して、磁気的な異常は見られない。一方、低温域では $[100], [111]$ 方向に大きな異方性が現れており、 $[100]$ 方向には χ_3 が大きく成長していくことがわかる。 χ_3 を見積もるため M/H を H^2 に対してプロットしたものを図 4.15 に示す。低温・低磁場で M/H の増大が見らおり、特にネール研究所で測定したデータにおいて、この低磁場における M/H の増大が強く現れている。この増大の原因として、超伝導マグネット内の残留磁場

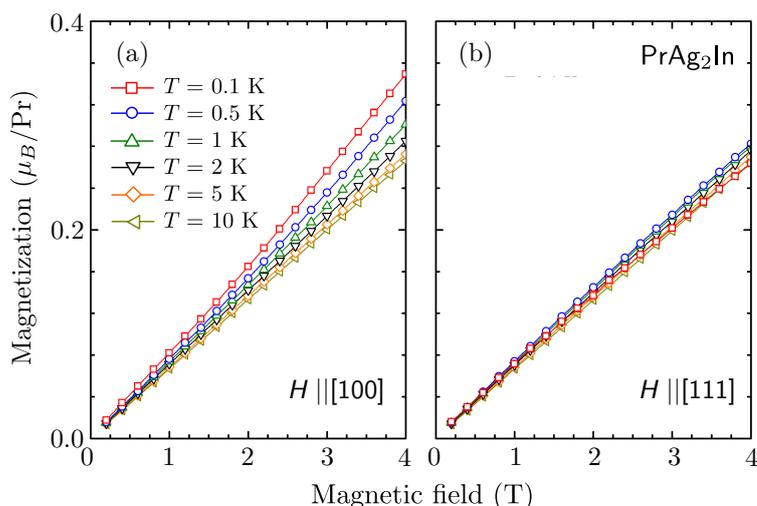


図 4.14 $H \parallel [100], [111]$ 方向における等温磁化過程.

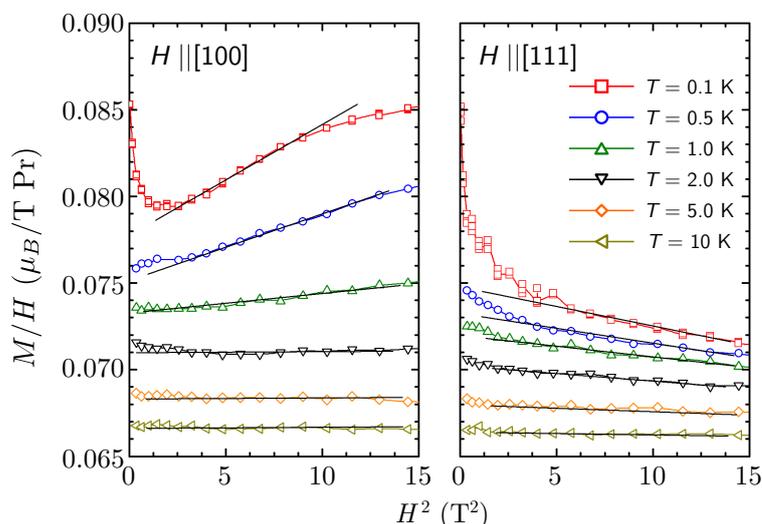


図 4.15 $H \parallel [100], [111]$ 方向における M/H の H^2 プロット. $T \geq 0.5$ K は九州大学で測定したデータ, $T = 0.1$ K のものはネール研究所での測定データを記載している.

による試料印加磁場の変化が考えられる. ネール研究所での測定結果に対しては最大 0.01 T 程度の残留磁場が存在すると見積られる. そこで, これらの影響が見られない $H = 1.6$ T から $H_c^{[100]} = 2.5$ T の範囲において, M/H vs H^2 の傾きから χ_3 を見積もった.

[100], [111] 結晶軸方向における χ_3 の温度依存性を図 4.16 に示す. $T > 3$ K の高温域では [100], [111] 方向ともに大きな温度依存性を示さず, χ_3 に異方性は見られないが, $T \leq 2$ K から [100] 方向の $\chi_3^{[100]}$ にキュリー的な立ち上がりが見られる. このような $\chi_3^{[100]}$ の増大が起こるということは, 基底状態は非クラマース Γ_3 二重項であることを意味する. より低温における $\chi_3^{[100]}$ は, $T \sim 0.4$ K で傾きに変化が現れ, $T \leq 0.2$ K の低温域で一定となる振る舞いを示す. 一方, [111] 方向の $\chi_3^{[111]}$ は温度低下とともに減少を続け, 最低温 $T \sim 0.1$ K 付近でも飽和の傾向を示さない.

これらの結果と, 磁化率測定から得られた結晶場 $\Gamma_3(0\text{K})-\Gamma_4(75\text{K})-\Gamma_5(145\text{K})-\Gamma_1(181\text{K})$ か

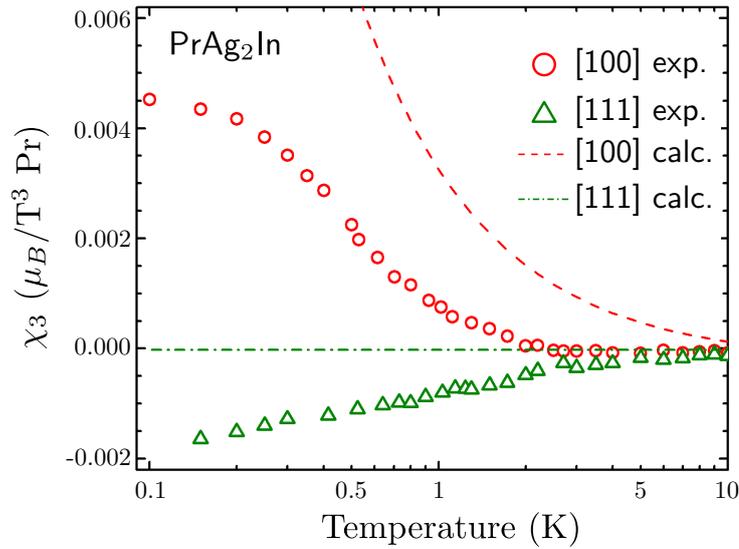


図 4.16 $H \parallel [100], [111]$ 方向における非線形磁化率 χ_3 の温度依存性. 破線・一点鎖線は結晶場パラメータ: $x = 0.39, W = -2.30$ K による計算結果を表す.

ら予想される χ_3 の振る舞いを比較する. 図 4.16 中破線・一点鎖線に示すように, 結晶場による計算からは $T = 10$ K 付近からすでに $\chi_3^{[100]}$ のキュリー的振る舞いが見られており, さらに, $\chi_3^{[111]}$ に対しては $T \leq 10$ K で一定 ($\sim -2 \times 10^{-5} [\mu_B/T^3 \text{ Pr}]$) となる振る舞いを示す. 実験結果で見られる結晶場モデルとの大きな相違は, (1) $\chi_3^{[100]}$ が低温で飽和を示す, (2) $\chi_3^{[111]}$ に温度依存が出現する, という二点である. 以降, この二点について議論する.

まず, (1) $\chi_3^{[100]}$ が低温で飽和を示す点について議論する. 結晶場モデルから予想される $\chi_3^{[100]}$ の温度変化はキュリー的な T^{-1} 依存のみであり, このような飽和は説明できない. 一方, この結晶場モデルは多極子間相互作用を考慮しておらず, 相転移を起こすには, 多極子間相互作用を取り入れる必要がある. 四極子相互作用, 磁場誘起双極子相互作用を取り入れた $\chi_3^{[100]}$ の表式は, モラン・シュミットによって次のように与えられている [4.13].

$$\chi_3^{[001]} = \frac{1}{(1 - n\chi_{1,CEF})^4} \left[\chi_{3,CEF} + 2G_Q \frac{(\chi_{Q-H})^2}{1 - G_Q\chi_{Q-S}} \right]. \quad (4.4)$$

ただし, n は磁気双極子間の相互作用の大きさを表すパラメータであり, キュリー定数 C_{curie} , ワイス温度 θ_w を用いて,

$$n = \frac{\theta_w}{C_{curie}} = \frac{k_B\theta_w}{gJ\mu_B J(J+1)} \quad (4.5)$$

で与えられる. G_Q は四極子相互作用の大きさを決めるパラメータ (反強的な場合 $G_Q < 0$) である. 式中の χ はそれぞれ, $[100]$ 方向に対する結晶場モデルによる線形磁化率 $\chi_{1,CEF}$, 非線形磁化率 $\chi_{3,CEF}$, および, 四極子-歪み感受率 χ_{Q-S} , 四極子-磁場感受率 χ_{Q-H} を表している. これらの感受率はゼロ磁場における結晶場が分かれば計算が出来る. それぞれの式の詳細は付録 B.2 節で詳述しているので参照されたい. 磁化率から得た結晶場を用いてそれぞれの感受率を計算し, 四極子相互作用 G_Q と磁気双極子間相互作用 n を動かしながら式 (4.4) を計算した. まず, 強的な四極子相互作用 $G_Q > 0$ を取り入れると, $\chi_3^{[100]}$ は転移点で発散す

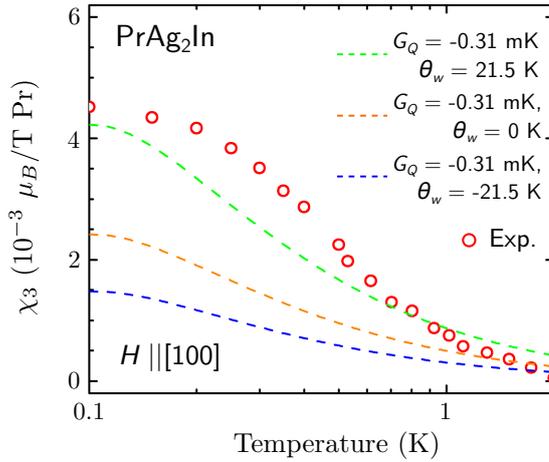


図 4.17 磁気双極子相互作用と四極子相互作用を取り入れた $\chi_3^{[100]}$ の計算結果。四極子相互作用 $G_Q = -0.37$ mK, 磁気双極子相互作用 $\theta_w = \pm 21.5$ K, 0 K の結果をそれぞれ破線で示している。

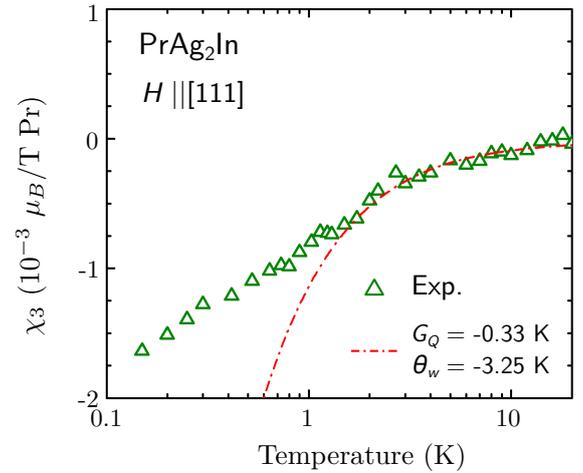


図 4.18 磁気双極子相互作用と四極子相互作用を取り入れた $\chi_3^{[111]}$ の計算結果。四極子相互作用 $G_Q = -0.33$ K, 磁気双極子相互作用 $\theta_w = -3.25$ K の結果を一点鎖線で示している。

るために実験で見られるような飽和傾向は示さない。これは式 (4.4) 中第一項 $\chi_{3,CEF}$ および第二項 $(\chi_{Q-H})^2 / (1 - G_Q \chi_{Q-S})$ はともに低温で正となるため、 $G_Q > 0$ である限りどんな四極子相互作用、及び磁気双極子相互作用を入れても実験の飽和傾向を示すには至らないことを意味している。一方、反強的な四極子相互作用 $G_Q < 0$ を取り入れると、式 (4.4) 中第一項 $\chi_{3,CEF}$ と第二項 $(\chi_{Q-H})^2 / (1 - G_Q \chi_{Q-S})$ の競合が起こり、あるパラメータで変曲点が生まれることを示唆する。実際、 $G_Q = -0.37$ mK と仮定すると、 $T \sim 0.1$ K 付近での $\chi_3^{[100]}$ の飽和傾向を再現することが出来る。また、四極子相互作用を固定したまま磁気双極子相互作用を変化させると、反強的に取り入れるほど χ_3 の増大は抑制されるのに対し、強的な場合は χ_3 の増大はより増強される。四極子相互作用 $G_Q = -0.37$ mK, 磁気双極子相互作用 $\theta_w = \pm 21.5$ K, 0 K を用いて計算した結果を実験結果とともに図 4.17 に示す。反強的な四極子相互作用 $G_Q = -0.37$ mK とともに強的な磁気双極子相互作用 $\theta_w = 21.5$ K を用いた結果は実験結果の低温の振る舞いを定性的に再現するが、高温域では良い一致を示さない。比熱結果では結晶の乱れにより部分的に Γ_3 二重項が分裂していることを示唆する結果が得られており、理論値との定量的な比較は困難であると考えられる。以上の考察から、反強的な四極子相関がドミナントであることが示唆された。

また、実験結果 $\chi_3^{[100]}$ が、結晶場計算 $\chi_{3,CEF}$ よりも抑制されていることの起源として、四極子近藤効果に起因した伝導電子の四極子モーメントに対する遮蔽効果も考えられる。しかし、四極子近藤効果下では、 $\chi_3^{[100]}$ には $-\ln T$ 依存が出現することが予想されており、本測定結果を説明するには至らない。

次に、(2) $\chi_3^{[111]}$ に温度依存が出現する点について議論する。付録 B.1 節で述べているよう

に、磁場による [111] 方向の Γ_3 二重項の分裂は

$$\Delta E^{[111]} \sim T_{\Gamma_2} h^3 \quad (4.6)$$

のように八極子的に割れるため、[111] 方向の非線形磁化率には温度依存性が見られないはずである。そこで (1) で議論したときと同様に^[4.13]、四極子相互作用まで考慮した非線形磁化率 $\chi_3^{[111]}$

$$\chi_3^{[111]} = \frac{1}{(1 - n\chi'_{1,CEF})^4} \left[\chi'_{3,CEF} + 6G_Q \frac{(\chi'_{Q-H})^2}{1 - 3G_Q\chi'_{Q-S}} \right] \quad (4.7)$$

を計算した。第一項は低温で一定となる振る舞いを示すのに対し、第二項は (1) のときと同様に正となる。このことから、強的な四極子相互作用を導入しても、 $\chi_3^{[111]} < 0$ の振る舞いを再現することは出来ない。そこで、(1) と同様な反強的な四極子相互作用で再現されることが期待される。図 4.18 に $G_Q = -0.33$ K, $\theta_w = -3.35$ K として計算したときの結果を、実験結果とともに示す。 $T \gtrsim 2$ K の温度領域では絶対値のオーダーは良い一致を示すのに対し、より低温では $\chi_3^{[111]}$ の計算結果は、実験結果よりも強く発散的に減少する。このように $\chi_3^{[111]}$ の実験結果を再現するには至らなかった。しかし、四極子までの相互作用を取り入れることで、 $\chi_3^{[111]}$ に温度依存性が出現することが明らかになった。

谷田らの NMR 測定により PrAg₂In において強い八極子揺らぎが観測されている^[4.3] ことから、八極子相互作用などより高次の多極子の効果まで考慮した解析を行い、(1),(2) について再現できるのか。調べる必要がある。今後、秩序変数の同定や、四極子近藤効果の可能性を追求するため、さらなる研究が必要である。

4.4 まとめ

純良単結晶を用いた PrAg₂In における比熱、非線形磁化率測定より以下のようなことを明らかにした。

1. 試料の純良化により、 Γ_3 二重項の自由度による秩序相が $T < T_p = 0.33$ K において出現し、磁場に対して等方的な秩序相を形成する
2. 非線形磁化率 $\chi_3^{[100]}$ が $T \sim 0.2$ K で飽和する振る舞いが見られ、一方、 $\chi_3^{[111]}$ は低温で減少を続けることがわかった。これらは、四極子間に反強的な相互作用を取り入れることで、説明できる可能性がある。

これらの結果から、本研究で新たに観測された PrAg₂In の秩序相は反強四極子秩序である可能性が高い。しかし、磁場中における秩序相の等方的振る舞いなど説明出来ない点もあり、今後さらなる研究が必要である。

またこれらの結果は、PrAg₂In において四極子近藤効果により重い電子の状態が出現しているという、以前の結果を否定するものである。あわせて、四極子近藤効果を探求するには、四極子間相互作用を希薄にした系で、その単サイト効果を調べる必要があることを示唆している。

参考文献

- [4.1] T. M. Kelley, W. P. Beyermann, R. A. Robinson, F. Trouw, P. C. Canfield, and H. Nakotte, *Phys. Rev. B.* **61**, 1831 (2000).
- [4.2] A. Yatskar, W. P. Beyermann, R. Movshovich, and P. C. Canfield, *Phys. Rev Lett.* **77**, 3637 (1996).
- [4.3] T. Tanida, S. Takagi, H. S Suzuki, I. Satoh, and T. Komatsubara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 074721 (2006).
- [4.4] R.-M. Galera, J. Pierre, and E. Siaud, *J. Less-Common Met.* **97**, 151 (1984).
- [4.5] T. Kawae, M. Shimogai, M. Mito, K. Takeda, H. Ishii, and T. Kitai, *Phys. Rev. B* **65**, 012409 (2001).
- [4.6] Y. Sato, S. Makiyama, Y. Sakamoto, T. Hasuo, Y. Inagaki, T. Fujiwara, H. S Suzuki, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, and T. Kawae, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 106702 (2013).
- [4.7] V. T. Rajan, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 308 (1983).
- [4.8] R. Movshovich, A. Yatskar, M. F. Hundley, P. C. Canfield, and W. P. Beyermann, *Phys. Rev. B* **59**, R6601 (1999).
- [4.9] O. Suzuki, H. S. Suzuki, H. Kitazawa, G. Kido, T. Ueno, T. Yamaguchi, Y. Nemoto, and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 013704 (2006).
- [4.10] D. L. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1240 (1987).
- [4.11] 根本祐一, 2013年度日本物理学会秋季大会, 25aEC-4
- [4.12] P. Morin and D. Schmitt, *Phys. Rev. B* **23**, 5936 (1981).
- [4.13] P. Morin and D. Schmit, “Quadrupolar Interactions and Magneto-elastic Effects in Rare-earth Intermetallic Compounds” in *Ferromagnetic Materials*, Vol.5 edited by K. H. J. Buschow and E. P. Wohlfarth. (Elsevier Science Publishers B. V., 1990)

第 5 章

Pr_xLa_{1-x}Pb₃ を用いた四極子近藤効果の実験的検証

5.1 研究背景

2チャンネル近藤効果の現実的なモデルとして四極子近藤効果^[5.1]が理論的に提唱されて以来、その実験的検証は強相関 f 電子系分野における最重要課題の一つとなっている。近年、四極子近藤効果を支持するいくつかの実験例が報告されているが^{[5.2]–[5.8]}、四極子モーメントの直接観測の難しさから、決定的な証拠を掴むには至っていない。

四極子近藤効果下では、四極子モーメントが伝導電子によって過遮蔽される。そのため基底状態が本質的に NFL となる。それに伴い、比熱や電気抵抗などの物理量に表 5.1 に示すような NFL 的振る舞いが現れることが理論的に指摘されている^{[5.9]–[5.13]}。しかし、同様の振る舞いは結晶の乱れなど他の要因によっても起こり得るため、表 5.1 にある物理量の NFL 的振る舞いの観測だけでは四極子近藤効果の直接的な証拠とはなり得ない。

そこで、本研究では四極子モーメントの揺らぎに対応する非線形磁化率 χ_3 に注目した^[5.14]。1.5.2 節で述べたように、非線形磁化率 $\Delta\chi_3$ は Γ_3 二重項中の四極子モーメントの揺らぎを反映した量である。

特に四極子近藤効果が出現した場合、 $[111]$ 結晶軸方向の χ_3 については四極子近藤効果が出現しても異常は現れないのに対し、 $H \parallel [100]$, $[110]$ 方向に対しては以下に示す振る舞いが理論的に示されている^[5.15]。

$$\Delta\chi_3 \propto \begin{cases} \frac{Q^2}{2T} & (T_K \ll T), \\ \frac{Q}{T_K} \ln\left(\frac{T_K}{T}\right) & (T \ll T_K). \end{cases} \quad (5.1)$$

表 5.1 非クラマース二重項基底状態における各物理量の温度依存性^{[5.9]–[5.13]}

	フェルミ液体	四極子近藤効果
比熱 C/T	const.	$-\ln T$
電気抵抗 ρ	T^2	$\pm\sqrt{T}$
磁化率 χ	const.	$-\ln T$ or \sqrt{T}

近藤温度 T_K より高温側では $\Delta\chi_3 \sim 1/T$ のキュリー則的振る舞いが見られる。それに対して、 T_K より低温になると四極子モーメントに対する伝導電子の遮蔽により $\Delta\chi_3 \propto -\ln T$ のNFL 的振る舞いが出現する。

以上のように、四極子近藤効果の実験的検証を行う上で、非線形磁化率は四極子感受率を直接反映する物理量であるため、その測定は極めて重要な情報となる。しかし、

- 磁化の非線形成分は微量であるため、非線形磁化率測定には超高感度な磁化測定が不可欠である
- $-\ln T$ 依存を観測するために出来る限り低温まで測定することが求められる

という実験的な難しさから、これまで四極子感受率測定による四極子近藤効果の検証実験は限定的なものであった^{[5.5],[5.15],[5.16]}。そこで本研究では、2章で紹介したSQUID磁束計³Heインサートシステム^[5.17]を用いて $\text{Pr}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Pb}_3$ の非線形磁化率 χ_3 測定を $T = 0.5$ Kの低温域まで行った^[5.18]。

母物質となる PrPb_3 においては、3章で紹介したように中性子実験から伝導電子系を介したPr間の長距離相関が存在することが示唆されている。また、 $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ については、これまでの研究から結晶場基底状態は非クラマース Γ_3 二重項であることが明らかになっており、幅広いPr濃度に渡って希釈冷凍温度における物性が調べられている^{[5.19]–[5.22]}。特に、 $x \leq 5\%$ の領域で比熱 C_{el}/T においてPr単サイトに起因したNFL的振る舞いが観測されており、 $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ は四極子近藤効果をを検証するのに好都合の系と言える。

5.1.1 これまでの研究

まず、これまでに明らかになっている $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ の物性を説明する。 PrPb_3 と LaPb_3 は同じ結晶構造で、格子定数はそれぞれ 4.867\AA 、 4.903\AA である。粉末X線回折によるとLaは全濃度に渡って置換可能であり、その結晶構造は立方晶のままである。また、比熱・磁化率測定の結果から結晶場基底状態も Γ_3 二重項のまま変化していないことがわかっている。以下にPr濃度 x を変化させたときの性質を説明する。

Pr高濃度領域 ($x \geq 98\%$)

図5.1にPr高濃度域($x \geq 98\%$)における比熱結果を示す^[5.20]。 PrPb_3 で見られる反強四極子秩序に伴うピークは、La置換とともに低温側へ移動し、ピーク大きさも抑制されている。La置換量約2%程度で四極子秩序が消失している。このことは、La置換によりPr間にはたらく有効相互作用が小さくなったことを反映していると考えられる。

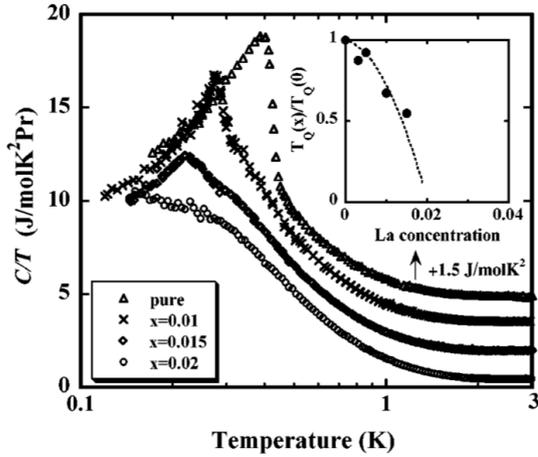


図 5.1 $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Pb}_3$ ($x \leq 2\%$) における比熱 C/T の温度依存性 [5.20]. 本文中とは異なり x は La 濃度を表す.

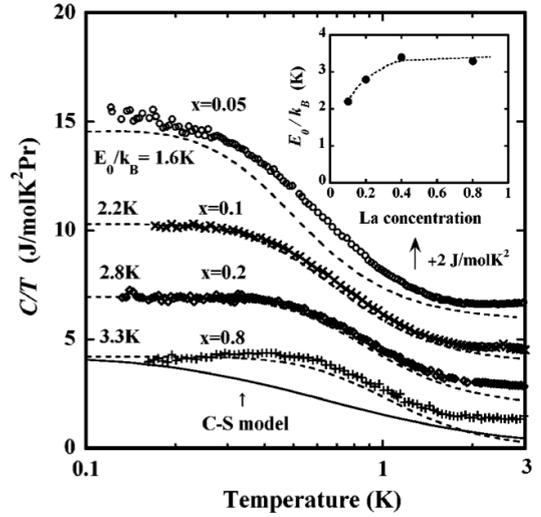


図 5.2 $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Pb}_3$ ($5\% \leq x \leq 80\%$) における比熱 C/T の温度依存性 [5.20]. 本文中とは異なり x は La 濃度を表す

Pr 中間濃度領域 ($10\% \leq x \leq 95\%$)

図 5.2 に Pr 中間濃度域 ($10\% \leq x \leq 95\%$) における比熱結果を示す [5.20]. これらの結果は、基底 Γ_3 二重項が各 Pr サイトでランダムに分裂しているランダム二準位モデル

$$C(T) = Nk_B \int_0^\infty n(E) \left(\frac{E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{-E/k_B T}}{(1 + e^{-E/k_B T})^2} dE \quad (5.2)$$

によって再現することが可能である (図 5.2 中破線). ここで $n(E)$ はエネルギー E の状態密度,

$$n(E) = \begin{cases} \frac{1}{E_0} & (0 \leq E \leq E_0) \\ 0 & (E_0 < E) \end{cases}$$

である. このことは La 置換による結晶場の乱れにより Γ_3 二重項の縮退が解け、四極子モーメントによる擬グラス状態が出現していることを示唆している.

Pr 希薄領域 ($x \leq 5\%$)

図 5.3(a) に Pr 濃度 10% 以下の低濃度での Pr モルあたりの電子比熱 C_{el}/T の温度依存性を示す [5.21], [5.22]. Pr 濃度 $x = 10\%$ では C_{el}/T が低温で一定となるフェルミ液体的であるのに対し, $x \leq 5\%$ 以下の希薄系において C_{el}/T が $T = 2\text{ K}$ 以下で $-\ln T$ に従う NFL 的振る舞いが見られる. また, ある特性温度 T^* を導入することで, 各 Pr 濃度における比熱結果をスケールすることが可能である (図 5.3(a) 中インセット). これはこの NFL 的振る舞いが Pr 単サイト効果に起因することを示唆している.

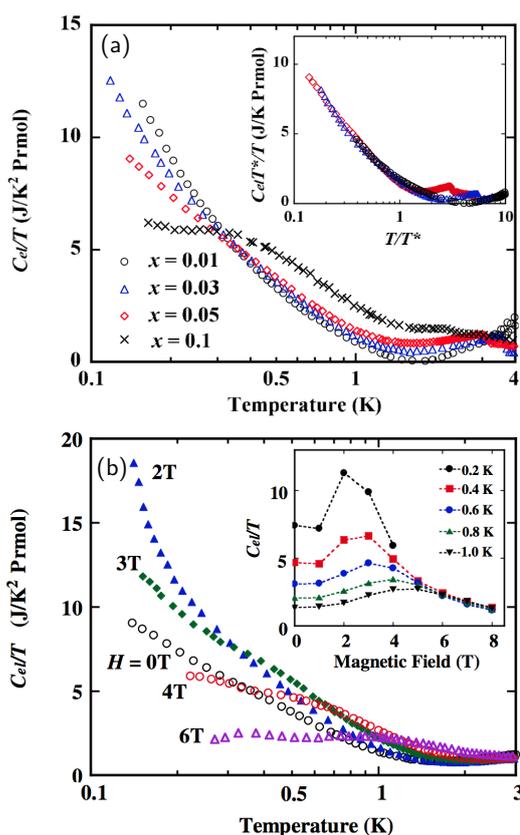


図 5.3 $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ における C/T の温度依存性 [5.22] (a) 零磁場中での Pr 濃度 x 依存性, (b) $x = 0.05$ における [100] 結晶軸方向に対する磁場依存性

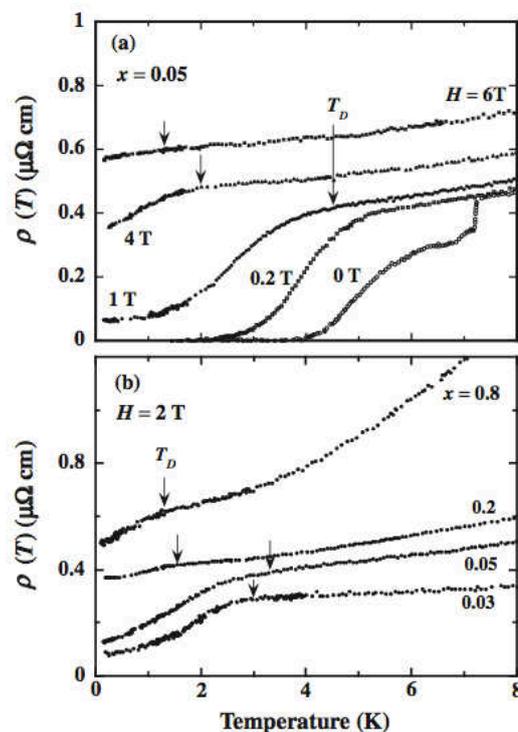


図 5.4 $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ における電気抵抗 ρ の温度依存性 [5.21]. (a) $x = 0.05$ における磁場依存性, (b) Pr 濃度依存性

また、次に見るように磁場中比熱結果についてもこの NFL が四極子近藤効果に起因していることを示唆している。図 5.3(b) に $x = 5\%$ における [100] 結晶軸方向に対する磁場中比熱測定の結果を示す [5.22]。 $H = 3\text{ T}$ まで $C_{el}/T \propto -\ln T$ 依存が見られるが、 $H \geq 4\text{ T}$ において NFL 的振る舞いが抑制されフェルミ液体へと移行する。この結果は、低磁場に残留するエントロピーが磁場により解放されるという四極子近藤効果の理論的予測と良く一致している [5.10]。

図 5.4(a) は $x = 5\%$ における磁場中での電気抵抗測定の結果である [5.21]。 $T > T_D \sim 5\text{ K}$ の高温域ではフェルミ液体的振る舞い T^2 依存が見られるものの、 $T < T_D$ では \sqrt{T} に従う NFL 的振る舞いが見られる。磁場の印加とともに T_D は低温域へ移動し、 $H = 6\text{ T}$ で \sqrt{T} 依存は見られなくなりフェルミ液体的となる。

5.2 磁化・非線形磁化率結果

以上のように、比熱・電気抵抗測定結果は $x \leq 5\%$ 以下で四極子近藤効果の出現を強く示唆している。そこで、本実験では四極子近藤効果の出現を非線形磁化測定を通して検証

して行く。磁化・非線形磁化率 χ_3 の測定は $\text{Pr}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Pb}_3$ を試料として、Quantum design 社 MPMS SQUID 磁束計と自作の ^3He インサート^[5.17]を用いて、最低温度 0.5 K まで [100], [110], [111] の三つの結晶軸方向に対して行った。

まず、 $\text{Pr}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Pb}_3$ の結晶場を決定するために、直流磁化に対する結晶場によるフィッティングを行う。Pr は十分希薄であるため四極子間相互作用の効果は考慮せず、結晶場効果のみを考えた。図 5.5 に $\text{Pr}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Pb}_3$ [100] 結晶軸方向における $H = 1$ T の直流磁化率 M/H の温度依存性と結晶場磁化 χ_1 フィッティングの結果を示す。その結果、結晶場パラメータ $x = 0.1$, $W = -0.277$ K によってよく再現され、それぞれ $\Gamma_3(0\text{K}) - \Gamma_4(14.7\text{K}) - \Gamma_5(21.8\text{K}) - \Gamma_1(35.2\text{K})$ として結晶場が決定できた。高温では T^{-1} のキュリー的な温度依存性が現れる。一方、結晶場計算では χ_1 が一定になるヴァンヴレック磁化率が予想されるのに対し、実験結果では $T = 3$ K 以下で M/H が対数発散的な傾向が見られる。この M/H には非線形磁化率 χ_3 の寄与が含まれるため、それを取り除いた線形磁化率 χ_1 で評価する必要がある。この χ_1 の結果については後述する。

次に、図 5.6(a)–(c) に $\text{Pr}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Pb}_3$ の各結晶軸方向における $H = 4$ T までの磁化過程を示す。非磁性基底状態を反映して、磁化過程において明確な異常は観測されていない。しかし、 $T = 2$ K 以下において、各結晶軸方向の磁化に対して明確に異方性が出現している。磁化 $M(H)$ の傾きは [100] 結晶軸方向で大きく増加しているのに対し、[111] 結晶軸方向ではほとんど変化が見られない。

Morin-Schmitt らと同様の手法で非線形磁化率 χ_3 を見積もるために、 M/H を H^2 に対してプロットする (図 5.6(d)–(f))。低磁場域において M/H に H^2 依存から外れる領域が存在する、これは、(1) 試料の酸化によって試料表面上に析出した Pb 薄膜や LaPb_3 由来の超伝導成分のマイスナー磁化^[5.21]、(2) 超伝導マグネットにトラップされた残留磁場の影響、によるものと考えられる。このような H^2 からのずれは、Pb の超伝導転移温度 $T_C \sim 7$ K 以下の低温において、[100], [110] 結晶軸方向では $H \sim 1$ T まで、[111] 結晶軸方向では $H \sim 1.5$ T まで見られており、これらは Pb 超伝導薄膜の臨界磁場の異方性によるものと考えられる。また、Pb 超伝導転移温度以上である $T \geq 8$ K において、 H^2 からのずれを評価すると最大で $H = 0.01$ T 程度の残留磁場が存在すると見積もられる。以上のことより、[100], [110] 結晶軸

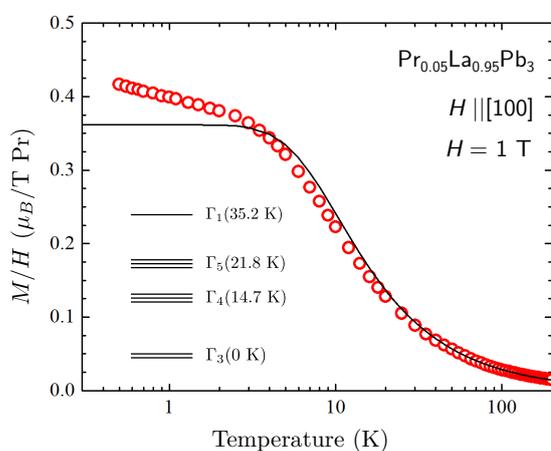


図 5.5 $H = 1$ T における $H \parallel [100]$ の直流磁化率 M/H の温度依存性。実線は $\Gamma_3(0\text{K}) - \Gamma_4(14.7\text{K}) - \Gamma_5(21.8\text{K}) - \Gamma_1(35.2\text{K})$ の結晶場準位を用いた計算結果。

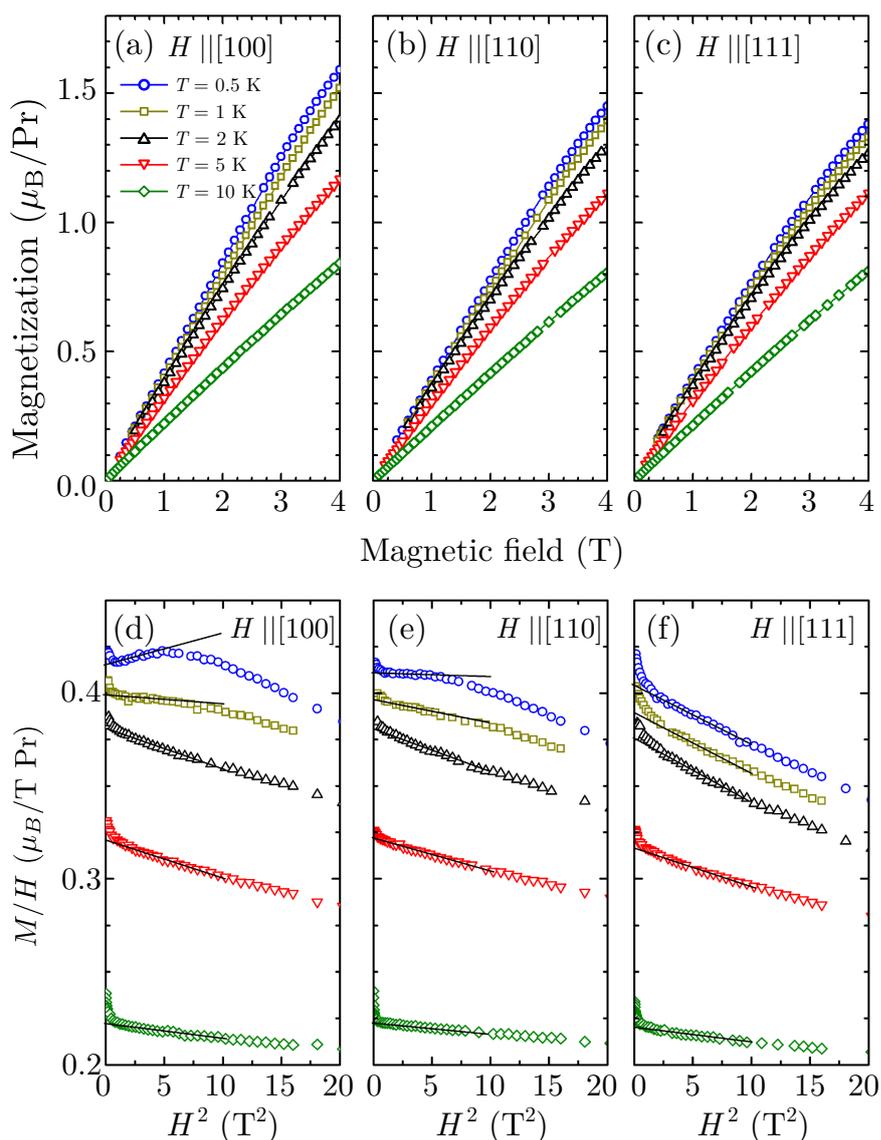


図 5.6 各結晶軸方向における (a)–(c) 磁化過程, (d)–(f) M/H の H^2 プロット. 上からそれぞれ $T = 0.5$ K, 1 K, 2 K, 5 K, 10 K の等温過程をプロットしている.

方向の χ_3 は 1 T 以上のデータから, [111] 結晶軸においては 1.5 T 以上のデータから H^2 依存性に従う領域のみで χ_3 を見積もった (図 5.6(d)–(f) 中実線). さらに, 第一励起である Γ_4 三重項準位までは磁場換算で $H_{CEF} = \Delta_{CEF}/g_J\mu_B J \sim 6$ T 程度離れているため (Δ_{CEF} : 第一励起状態とのエネルギー差 15 K, g_J : ランデの g 因子, μ_B : ボーア磁子, J : 全角運動量 (Pr の場合 $J = 4$)), この磁場領域における磁気 Γ_4 三重項の直接的な寄与はない. 図 5.6(d)–(f) からはっきりとわかるように, Γ_3 型の四極子に対して活性である [100], [110] 結晶軸方向において, 温度低下とともに M/H の傾きが増加しているのに対し, [111] 結晶軸方向では傾きの増加は見られない. また, M/H の $H^2 = 0$ への外挿値は線形磁化率 χ_1 に対応しており, この図から明らかなように χ_1 は温度の減少に合わせて増加している. このような χ_1 の低温での上昇は他の Γ_3 二重項基底物質でも見られている [5.2], [5.4], [5.6], [5.7].

以上から見積もった各結晶軸方向における χ_3 の温度依存性を図 5.7(a) に示す. 高温では

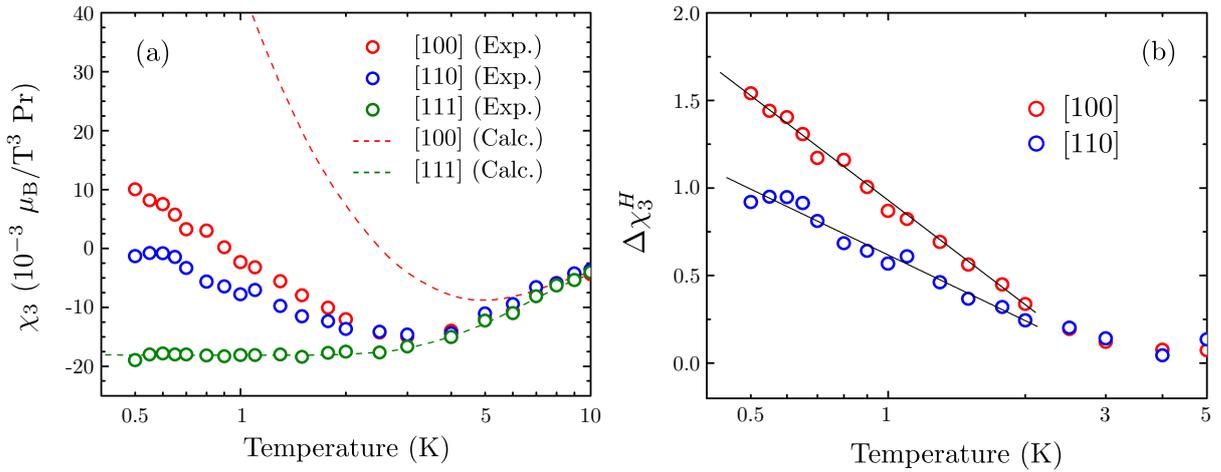


図 5.7 (a) 各結晶軸方向における非線形磁化率 χ_3 の温度依存性。破線は結晶場モデルによる計算結果。 (b) [100], [110] 方向における $\Delta\chi_3^H$ プロット

χ_3 の値は等方的であるのに対し、低温領域では Γ_3 二重項基底系で期待されるように強い異方性が現れる^[5,15]。特に、[100], [110] 結晶軸方向では $T \simeq 3$ K 以下で χ_3 の増大が見られるのに対し、[111] 結晶軸方向では $T \simeq 3$ K 以下で一定となっている。ここで測定結果の妥当性を評価するため、低温で χ_3 が一定値に収束すると予想される [111] 結晶軸方向に注目する。実験値と図 5.5 から得られた結晶場 (Γ_3 (0 K) – Γ_4 (14.7 K) – Γ_5 (21.8 K) – Γ_1 (35.2 K)) を用いて計算した χ_3 の振る舞いを比較する。四極子近藤効果は [111] 結晶軸方向の χ_3 には寄与しないので、結晶場から計算した χ_3 の計算結果と実験結果は一致するはずである。図 5.7(a) に示すように、[111] 結晶軸方向の χ_3 の実験値は結晶場から求めた計算結果と定量的に一致する。一方、[100] 方向では、結晶場パラメーターをもとにした χ_3 計算結果が T^{-1} 依存性を示すのに対して、実験値は明らかに小さく抑えられている。このことは Γ_3 四極子モーメントに対する伝導電子の遮蔽効果の存在を示唆している。

χ_3 の異方性を見るために、

$$\Delta\chi_3^H = \frac{\chi_3^H - \chi_3^{111}}{|\chi_3^{111}|} \quad (5.3)$$

を導入し、[100], [110] 結晶軸方向の $\Delta\chi_3^H$ を図 5.7(b) にプロットした。[100], [110] の $\Delta\chi_3^H$ は明らかに NFL 的振る舞いを示し、 $T \sim 2.5$ K 以下で $-\ln T$ 依存性を示している。この温度は、図 5.3 で示した比熱 C_{el}/T で NFL が現れる温度とほぼ一致している。

以上のように、非線形磁化率測定結果は四極子近藤効果による四極子モーメントの遮蔽を支持し、比熱結果ともよく一致する。しかし定量的に以上の結果を見ていくと、以下のように理論との食い違いが見られる。[100] 方向と [110] 方向の比 $\Delta\chi_3^{100}/\Delta\chi_3^{110}$ は、式 (1.32), (1.33) から 4 となるはずだが、実験値から見積もると 2 程度である。この原因だが、[111] 結晶軸方向における計算値との一致を考えると、試料のミスアライメントなど実験から来る誤差では説明が出来ない。一つの可能性として、八極子の影響が考えられる。母物質である PrPb_3 の四極子秩序相では磁気八極子の寄与により [100], [110] で異方的性質が現れること報告され

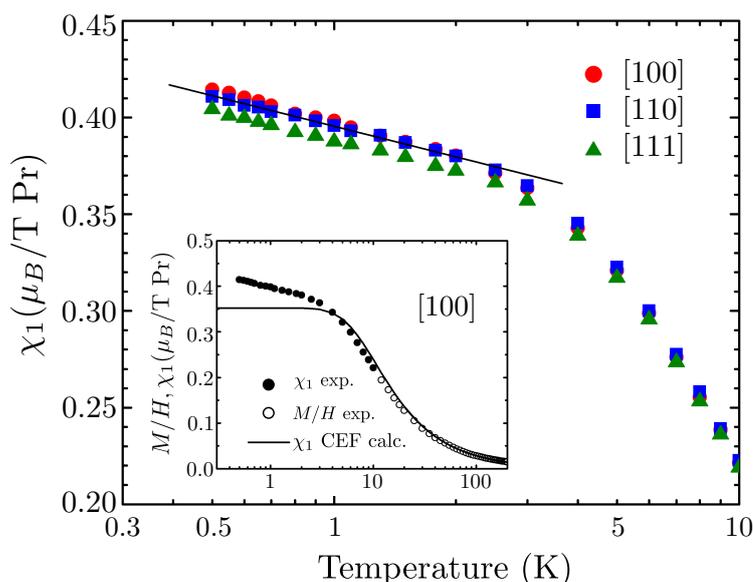


図 5.8 各結晶軸方向における線形磁化率 χ_1 の温度依存性.

ており [5.23], この磁気八極子の効果は希薄領域でも残っている可能性がある. この理論との食い違いについては将来的に解決する必要がある.

5.3 線形磁化率結果

次に, 線形磁化率 χ_1 の温度依存性について議論する. Γ_3 二重項は非磁性であるため, 結晶場モデルでは χ_1 は低温で一定になる. 一方, これまで多くの Γ_3 二重項基底物質で, 磁化率の上昇が報告されている [5.2], [5.4], [5.6], [5.7]. しかし, これまでの実験では磁化率を M/H として取り扱っており, χ_3 の影響を考慮した評価は行われていなかった. そこで本測定では χ_3 の影響を除去した上で, χ_1 の温度依存性を議論する.

図 5.8 に各結晶軸方向における χ_1 の温度依存性を示す. $T \leq 10$ K の χ_1 は図 5.6(d)–(f) における $H^2 = 0$ への外挿値から見積もっている. 一方, $T > 10$ K に関しては, 高温における χ_3 の M への寄与が小さいため $H = 1$ T における M/H の値をそのままプロットしている. 図 5.8 中インセットに示すように, $T > 5$ K では結晶場からの計算値と良い一致を示す. 一方, $T \leq 3$ K で $-\ln T$ 依存性が三軸ともに現れている. 他の Γ_3 二重項基底 Pr 化合物でも M/H の $-\ln T$ 依存性が観測されているが, これら物質で観測された $-\ln T$ も χ_1 の振る舞いを反映していると考えられ, この振る舞いは Γ_3 二重項系の本質と思われる [5.4], [5.6].

一方, χ_1 は立方対称性を反映して低温で等方的となることが期待されるが, 図 5.8 からわかるように [111] 方向の χ_1 は他の二軸に対してわずかに値が小さい. この小さな差は, $T = 5$ K 以下で顕著になることから, Pb 薄膜の超伝導によるものでないかと考えている. 実際, χ_1 と χ_3 は, [111] 方向の超伝導臨界磁場が他の軸のものよりも大きいことを仮定している. 結果として, これらの見積りにはわずかながらエラーが含まれる可能性がある. しかし,

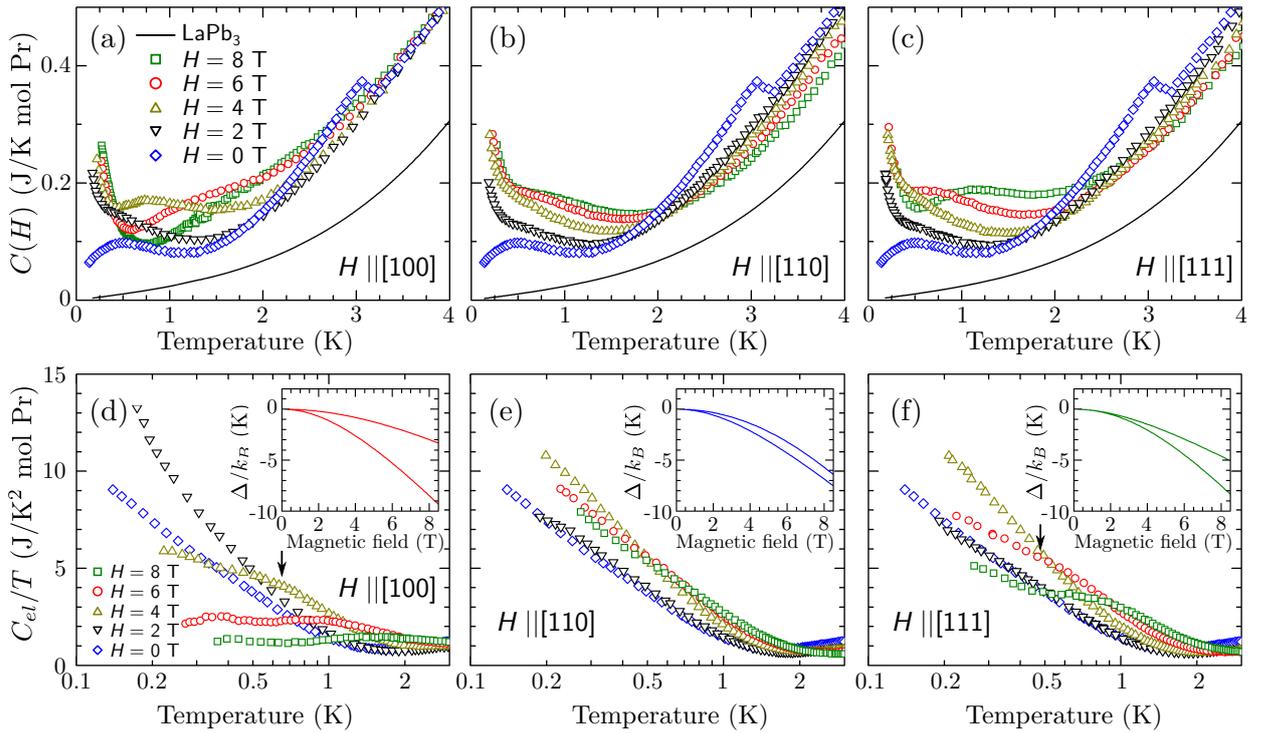


図 5.9 (a)–(c) 各結晶軸方向における磁場中比熱 $C(H)$ の温度依存性. 実線は格子比熱 C_{ph} として $H = 1$ T における LaPb_3 の結果をプロットしている. (d)–(f) $4f$ 電子の電子比熱 C_{el}/T の温度依存性. インセットは Γ_3 二重項の磁場による分裂の様子.

超伝導薄膜の影響は以上の議論からわかるとおり, χ_3 , χ_1 の見積もりに本質的影響を与えるものではないことを強調しておく.

5.4 磁場中比熱結果

図 5.3 で示したように $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ の Pr 濃度 5% 以下において比熱に NFL 的振る舞いが出現することを述べた^{[5.21],[5.22]} しかし, この NFL は本当に四極子近藤効果に起因するののかという疑問が残っている. そこで, ここでは χ_3 の議論で見たように四極子近藤効果の磁場に対する異方性に注目することで, 比熱に見られる NFL の起源を探っていく.

各結晶軸方向における磁場中比熱結果を図 5.9(a)–(c) に示す^{[5.21],[5.22]}. ゼロ磁場において, $T \sim 0.5$ K にコブ状のブロードなピークが現れている. また, $T = 3.1$ K 付近で LaPb_3 の超伝導転移によるピークが見られる. この超伝導臨界磁場は $H = 0.5$ T 程度である. ゼロ磁場のブロード・ピークは, 磁場印加に伴って高温側に移動している. 磁場印加とともに, 低温で大きく成長するピークは Pr 核比熱によるものである. [100] 結晶軸方向で特にその変化は大きく, 例えば, $H = 4$ T では $T \sim 0.75$ K で, $H = 8$ T では $T \sim 1.5$ K となる. 一方, [110] 結晶軸方向では磁場印加に伴いブロード・ピークは抑制されている. また, [111] 結晶軸方向に対しては [100] 方向よりも変化は小さいものの, [110] 方向よりは変化は大きい.

ここで, $4f$ 電子の電子比熱 C_{el} のみを詳細に調べるために格子と核による比熱を差し引く.

全比熱 $C(H)$ は

$$C(H) = C_{nuc} + C_{ph} + C_{el} \quad (5.4)$$

で表される。ここで、 C_{nuc} は核比熱、 C_{ph} は格子比熱を表す。核比熱は $C_{nuc} = A_n/T^2$ で近似し、また格子比熱に関しては、 $4f$ 電子を持っていない LaPb₃ の超伝導臨界磁場より十分大きい $H = 1$ T における比熱を用いて、これらを全比熱 $C(H)$ より差し引くことで、 $4f$ 電子の電子比熱 C_{el}/T の磁場依存性を求めた (図 5.9(d)–(f))^[5.22]。ゼロ磁場における C_{el}/T は $T = 2$ K 以下で $-\ln T$ 依存を示す。これは χ_3 が NFL を示す温度域とほぼ一致する。 C_{el}/T の増加は [100] 方向では $H = 2$ T まで見られている。一方、 $H = 4$ T では $T \sim 0.7$ K において $-\ln T$ 依存から傾きが変化している。より磁場の印加された $H = 6$ T では $-\ln T$ は見られず、低温で一定となるフェルミ液体的振る舞いが現れる。これは磁場によって基底状態が NFL から FL へクロスオーバーすることを示している。同様の振る舞いは [111] 結晶軸方向でも見られ、[100] 方向よりも高磁場である $H = 6$ T において $T \sim 0.5$ K で折れ曲がりが見られている。一方、[110] 結晶軸方向では $H = 8$ T 以上でも C_{el}/T の NFL は生き残っている。

2チャンネル近藤効果の理論によると^[5.10]、磁場の印加に伴って低温域に残留するエントロピーが解放されるため電子比熱係数 γ の増大が起こる。磁場印加によるエントロピーの解放に伴ない、非フェルミ液体からフェルミ液体へのクロスオーバーが生じ、比熱 C/T における $-\ln T$ 依存は $T_{CT} < T < T_K$ の範囲でのみ観測される。ここで T_{CT} はクロスオーバー温度、 T_K は近藤温度である。これらの振る舞いは四極子近藤効果でも適応され、四極子近藤効果において T_{CT} は、基底 Γ_3 二重項の励起状態とのヴァン・ブレック結合による分裂幅 Δ を用いて、 Δ^2/T_K と近似される^[5.24]。 Γ_3 二重項系において分裂幅 Δ は磁場方向に対して異方性を持つ。このことは、四極子近藤効果では Δ の異方性を反映して、 T_{CT} に強い磁場方向依存性が現れることを示している。

図 5.5 によって得られた結晶場における Γ_3 二重項の磁場による分裂の様子を図 5.9(d)–(f) 中インセットに示す。最も大きな分裂は [100] 方向で見られ、[111] 方向の分裂はそれよりもやや小さい。一方、[110] 方向に関しては、7 T 付近で最大の分裂幅を取り、より高磁場では再びギャップが閉じる振る舞いを示す。電気抵抗結果から見積もった近藤温度 $T_K = 5$ K を用いると^{[5.21],[5.22]}、クロスオーバー温度は、[100] 方向に対して、 $H = 4$ T で $\Delta^2/T_K = 0.65$ K ($\Delta = 1.80$ K)、[111] 方向に対して、 $H = 6$ T で $\Delta^2/T_K = 0.48$ K ($\Delta = 1.54$ K) となる。これらの値を図 5.9(d)–(f) インセット中に矢印で示している。これらの温度は、 C_{el}/T が NFL からずれる温度と良い一致を示す。それに対して、[110] 方向に関しては、 $H = 6$ T において $\Delta = 1.10$ K、 $H = 7$ T では $\Delta = 1.17$ K であるので、 $\Delta^2/T_K = 0.24$ K、 0.27 K と見積もることが出来る。これらの温度は核比熱の影響が顕著になり、その分離が困難になる温度域であるため、クロスオーバーの観測が難しいことを示している。

5.5 まとめ

以上、非線形磁化率・磁場中比熱測定から、Pr_{0.05}La_{0.95}Pb₃ において以下のようなことが明らかになった。

1. 四極子近藤効果には寄与しない $[111]$ 方向の χ_3 は、結晶場モデルと定量的に一致する
2. $[100]$, $[110]$ 方向の χ_3 に $-\ln T$ 依存性が出現し、四極子近藤効果による予想と定性的に一致する
3. 磁場中比熱 C_{el}/T に NFL-FL クロスオーバーの異方的振る舞いが見られ、四極子近藤効果による予想と定量的に一致する

これらの結果は、Pr 希薄領域 ($x \leq 5\%$) における NFL の起源を、四極子近藤効果とすることで説明できる。本研究より我々は、 $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ は四極子近藤モデルの現実性が確認された初めての例と考えている。

参考文献

- [5.1] D. L. Cox, Phys. Rev. Lett. **59**, 1240 (1987).
- [5.2] A. Yatskar, W. P. Beyermann, R. Movshovich, and P. C. Canfield, Phys. Rev. Lett. **77**, 3637 (1996).
- [5.3] T. Onimaru, T. Sakakibara, N. Aso, H. Yoshizawa, H. S. Suzuki, and T. Takeuchi, Phys. Rev. Lett. **94**, 197201 (2005).
- [5.4] T. Kawae, C. S. Li, Y. Yoshida, K. Takeda, T. Asano, and T. Kitai, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2332 (2005).
- [5.5] O. Suzuki, H. S. Suzuki, H. Kitazawa, G. Kido, T. Ueno, T. Yamaguchi, Y. Nemoto, and T. Goto, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 013704 (2006).
- [5.6] H. Tanida, H. S. Suzuki, S. Takagi, H. Onodera, and K. Tanigaki, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 073705 (2006).
- [5.7] A. Sakai and S. Nakatsuji, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 063701 (2011).
- [5.8] T. Onimaru, K. T. Matsumoto, Y. F. Inoue, K. Ueno, T. Sakakibara, Y. Karaki, M. Kubota, and T. Takabatake, Phys. Rev. Lett. **106**, 177001 (2011).
- [5.9] P. Nozières and A. Blandin, J. Phys. **41**, 193 (1980).
- [5.10] P. D. Sacramento and P. Schlottmann, Phys. Rev. B **43**, 13294 (1991).
- [5.11] I. Affleck and A. W. W. Ludwig, Phys. Rev. B **48**, 7297 (1993).
- [5.12] H. Kusunose, K. Miyake, Y. Shimizu, and O. Sakai, Phys. Rev. Lett. **76**, 271 (1996).
- [5.13] D. L. Cox and M. Makivic, Physica B **199-200**, 391 (1994).
- [5.14] P. Morin and D. Schmitt, Phys. Rev. B **23**, 5936 (1981).
- [5.15] A. P. Ramirez, P. Chandra, P. Coleman, Z. Fisk, J. L. Smith, and H. R. Ott, Phys. Rev. Lett. **73**, 3018 (1994).
- [5.16] F. G. Aliev, H. El Mfarrej, S. Vieira, R. Villar, and J. L. Martinez, Europhys. Lett. **32**, 765 (1995).

-
- [5.17] Y. Sato, S. Makiyama, Y. Sakamoto, T. Hasuo, Y. Inagaki, T. Fujiwara, H. S. Suzuki, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, and T. Kawae, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 106702 (2013).
- [5.18] T. Kawae, M. Koga, Y. Sato, S. Makiyama, Y. Inagaki, N. Tateiwa, T. Fujiwara, H. S. Suzuki, and T. Kitai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 073701 (2013).
- [5.19] Y. Sato, H. Morodomi, K. Ienaga, Y. Inagaki, T. Kawae, H. S. Suzuki, and T. Onimaru, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 093708 (2010).
- [5.20] T. Kawae, M. Shimogai, M. Mito, K. Takeda, H. Ishii, and T. Kitai, *Phys. Rev. B* **65**, 012409 (2001).
- [5.21] T. Kawae, T. Yamamoto, K. Yurue, N. Tateiwa, K. Takeda, and T. Kitai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 2141 (2003).
- [5.22] T. Kawae, K. Kinoshita, Y. Nakaie, N. Tateiwa, K. Takeda, H. S. Suzuki, and T. Kitai, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 027210 (2006).
- [5.23] T. Onimaru, T. Sakakibara, A. Harita, T. Tayama, D. Aoki, and Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2377 (2004).
- [5.24] R. M. Potok, I. G. Rau, H. Shtrikman, Y. Oreg, and D. Goldhaber Gordon, *Nature* **446**, 167 (2007).

第 6 章

結論

6.1 結果

6.1.1 PrPb₃

純良単結晶を用いた PrPb₃ における磁場中比熱, 磁化測定より以下のことを明らかにした.

1. $H \parallel [100]$ 方向 $H > 5$ T 以上で高磁場秩序相が現れることを明らかにした. またこの秩序は, 平均場計算との比較より磁場誘起多極子に起因する O_2^2 相と考えられる.
2. $H \parallel [111]$ 方向 $H > 6$ T において, 秩序相は存在せず, その磁場領域における比熱は Γ_3 二重項の分裂によるショットキー比熱として, 良く再現される.
3. ゼロ磁場比熱において $T^* = 0.25$ K が現れる. この異常は磁化にも見られ, 四極子自由度に関連する異常と考えられる.

以上のような高磁場秩序相の出現は, 磁場誘起多極子により秩序変数の交替が起こりうることを強く示唆している. これらの結果は, これまで秩序に対する寄与が不明であった磁場誘起多極子が相転移を誘起することを示した初めての実験例である.

6.1.2 PrAg₂In

純良単結晶を用いた PrAg₂In における比熱, 非線形磁化率測定より以下のようなことを明らかにした.

1. 試料の純良化により, Γ_3 二重項の自由度による秩序相が $T < T_p = 0.33$ K において出現し, 磁場に対して等方的な秩序相を形成する
2. 非線形磁化率 $\chi_3^{[100]}$ が $T \sim 0.2$ K で飽和する振る舞い, また $\chi_3^{[111]}$ における温度依存性の出現という結晶場モデルでは説明できない振る舞いが見られ, 一方, $\chi_3^{[111]}$ は低温で減少を続けることがわかった. これらは, 四極子間に反強制的相互作用を取り入れることで, 説明できる可能性がある.

これらの結果から、本研究で新たに観測された PrAg_2In の秩序相は反強四極子秩序である可能性が高い。しかし、磁場中における秩序相の等方的振る舞いなど説明出来ない点もあり、今後さらなる研究が必要である。

またこれらの結果は、 PrAg_2In において四極子近藤効果により重い電子の状態が出現しているという、以前の結果を否定するものである。あわせて、四極子近藤効果を探求するには、四極子間相互作用を希薄にした系で、その単サイト効果を調べる必要があることを示唆している。

6.1.3 $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$

非線形磁化率・磁場中比熱測定から、 $\text{Pr}_{0.05}\text{La}_{0.95}\text{Pb}_3$ において以下のようなことが明らかになった。

1. 四極子近藤効果には寄与しない $[111]$ 方向の χ_3 の温度に対する振る舞いは、結晶場モデルと定量的に一致する
2. $[100]$, $[110]$ 方向の χ_3 に $-\ln T$ 依存性が出現し、四極子近藤効果による予想と定性的に一致する
3. 磁場中比熱 C_{el}/T に NFL-FL クロスオーバーの異方的振る舞いが見られ、クロスオーバー温度が四極子近藤効果による予想と定量的に一致する

これらの結果は、Pr 希薄領域 ($x \leq 5\%$) における NFL の起源を、四極子近藤効果とすることで説明できる。本研究より我々は、 $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ は四極子近藤モデルの現実性が確認された初めての例と考えている。

6.2 課題・今後の展望

本論文3章および5章の結果から、全 Pr 濃度で非クラマース Γ_3 二重項基底状態が実現している $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ 系では、多彩な四極子物性が見られることが明らかになった。磁性を担う Pr サイトへの非磁性 La 置換により、Pr 間相互作用をチューニングすることができ、図 6.1 に示すように、四極子間相互作用の強い Pr 高濃度では反強四極子秩序、四極子間相互作用の弱い Pr 希薄濃度では、四極子と伝導電子の混成による四極子近藤効果が起こる。また、これらの四極子現象が見られる領域は狭く（四極子秩序： $x \geq 0.98$ ，四極子近藤効果： $x \leq 0.05$ ），このことから Γ_3 二重項基底系における四極子現象の探究には、純良結晶が必須であること示している。

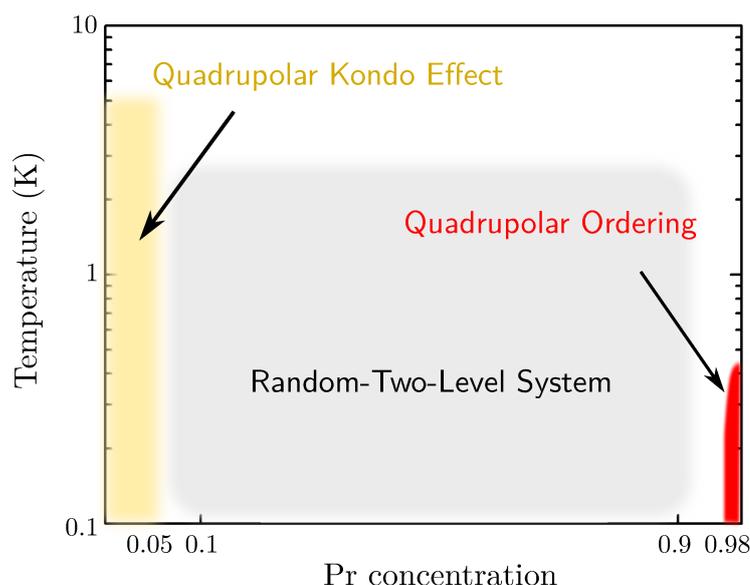


図 6.1 $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ における Pr 濃度による四極子現象のマッピング

PrPb_3

$H \parallel [100]$ 方向において出現した高磁場秩序相の秩序変数の実験的確認が必要である。その方法として、磁場中での中性子回折が有力な方法に挙げられる。もし、 O_2 型の四極子が秩序しているのならば、磁気双極子は誘起されないので明確な磁気反射は見られないはずである。

また、極低温・低磁場領域で明らかになった $T \leq T^*$ における整合相出現において、四極子近藤効果による四極子モーメントの遮蔽も重要な役割を果たしている可能性が高い。また PrPb_3 の非磁性 La 希釈系において、四極子近藤効果が確認されたことから、高濃度側においても四極子近藤効果の寄与が残る可能性が高い。極低温・低磁場領域における非線形磁化率 χ_3 測定を通して、四極子近藤格子の形成の有無を調べることは非常に興味深い。

PrAg_2In

試料の純良化により秩序相の形成が見られたものの、秩序変数の同定までは至っていない。ゼロ磁場において最低温度 $T = 0.1$ K からピーク温度 $T_p = 0.33$ K までのエントロピー変化を見積もると、二重項エントロピーの 31% 程度しか消費していない。これはまだ試料の結晶性が十分でないことも考えられる。さらなる試料の純良化を図るとともに、より低温におけるエントロピー放出の有無を調べるために、超低温領域までの比熱測定が望まれる。

$\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$

本研究では Pr 濃度 5% の試料を用いたが、より希薄な領域を用いることで、結晶場の乱れの効果の減少や、四極子相関がほとんど無視出来るなど理想的な四極子近藤モデルに近づく。希薄極限 1%–3% における非線形磁化率 χ_3 測定、および Pr 濃度依存性など詳細に調べるこ

とが望まれる。また PrPb_3 の節でも述べたが、Pr 高濃度側でも四極子近藤効果は起こり得るのか、四極子近藤格子は形成されるのかという大きな疑問が残っている。 PrPb_3 における非線形磁化率 χ_3 測定を通じた四極子近藤格子の形成の有無を調べることを望まれる。

在学中に発表した論文

- “*New Phase Diagram of PrPb₃ in [100] Magnetic Field Direction*”
Y. Sato, H. Morodomi, K. Ienaga, Y. Inagaki, T. Kawae, H. S. Suzuki, and T. Onimaru
J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 093708 (2010).
- “*Susceptibility Measurements in Pr_xLa_{1-x}InAg₂ with Γ_3 Doublet Ground State*”
Y. Sato, Y. Nakamura, H. Morodomi, T. Hasuo, Y. Inagak, T. Kawae, H. S. Suzuki,
M. Mito, and T. Kitai
J. Phys.: Conf. Ser., **400**, 03208 (2012).
- “*T-H Phase Diagram of PrPb₃ in [001] and [110] Magnetic Field Directions*”
Y. Sato, S. Makiyama, H. Morodomi, Y. Inagaki, T. Kawae, T. Onimaru, and H. S. Suzuki
J. Phys.: Conf. Ser., **391**, 012060 (2012).
- “*Non-linear Susceptibility Measurement for Quadrupolar Response in a Dilute Γ_3 non-Kramers Doublet System Pr_{0.05}La_{0.95}Pb₃*”
T. Kawae, M. Koga, Y. Sato, S. Makiyama, Y. Inagaki, N. Tateiwa, T. Fujiwara, H. S. Suzuki, and T. Kitai
J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 073701 (2013).
- “*Development of a Low-Temperature Insert for Precise Magnetization Measurement below T = 2 K with a Superconducting Quantum Interference Device Magnetometer*”
Y. Sato, S. Makiyama, Y. Sakamoto, T. Hasuo, Y. Inagaki, T. Fujiwara, H. S. Suzuki,
K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, and T. Kawae
Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 106702 (2013).
- “*Long-range Antiferromagnetic Order in the Frustrated XY Pyrochlore Antiferromagnet Er₂Ge₂O₇*”
X. Li, W. M. Li, K. Matsubayashi, Y. Sato, C. Q. Jin, Y. Uwatoko, T. Kawae, A. M. Hallas, C. R. Wiebe, A. M. Arevalo-Lopez, J. P. Attfield, J. S. Gardner, R. S. Freitas, H. D. Zhou, and J.-G. Cheng
Phys. Rev. B **89**, 064409 (2014).
- “*High-Sensitive Measurements of Magnetization in PrPb₃ with SQUID Magnetometer*”
Y. Sato, S. Makiyama, T. Kawae, T. Onimaru, H. S. Suzuki, M. Jackson, C. Paulsen,

M. Amara, and R.-M. Galéra

JPS Conf. Proc. **3**, 011052 (2014).

- “*Non-Fermi Liquid Behavior in Nonlinear Susceptibility in $Pr_{0.05}La_{0.95}Pb_3$* ”

T. Kawae, M. Koga, Y. Sato, S. Makiyama, Y. Inagaki, N. Tateiwa, T. Fujiwara, H. S. Suzuki, and T. Kitai

JPS Conf. Proc. **3**, 012030 (2014).

- “*SQUID 磁束計用 3He インサートの開発*”

佐藤由昌, 蓮尾斎彦, 稲垣祐次, 河江達也

固体物理 **49**, 327 (2014).

- “*Anomaly of Specific Heat in High Quality Single Crystal of $PrAg_2In$* ”

Y. Sato, H. Morodomi, Y. Inagaki, T. Kawae, H. S Suzuki

J. Phys.: Conf. Ser. **568**, 042027 (2014).

以下, 受理後未発刊

- “*Development of 3He insert for Magnetization Measurements down to $T = 0.4$ K with SQUID Magnetometer*”

Y. Sato, T. Hasuo, Y. Inagaki, T. Kawae

To be appeared in J. Phys.: Conf. Ser.

付録 A

多極子モーメント

A.1 多極子モーメントの表現法

電気・磁気多極子モーメントを定量的に取り扱うには、電荷分布 $\rho_e(\mathbf{r})$ 、磁荷分布 $\rho_m(\mathbf{r})$ を波動関数 ψ_{lm} に射影して、その歪み具合を計るのがよい。つまり、 l 次の電気多極子モーメント (2^l 極子モーメント) Q_{lm} は

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} Q_{lm} \psi_{lm}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.1})$$

と定義される。ここで、球面調和関数 $Z_{lm} = \sqrt{4\pi/(2l+1)} Y_l^m$ を用いると、電気多極子を表す演算子 \hat{Q}_{lm} は

$$\hat{Q}_{lm} = \int d\mathbf{r} r^l Z_{lm}^*(\mathbf{r}) \rho_e(\mathbf{r}), \quad (\text{A.2})$$

となる。また磁気多極子に対しても磁荷分布 $\rho_m(\mathbf{r})$ に対する同様の操作をすれば、磁気多極子を表す演算子 \hat{M}_{lm} は、

$$\hat{M}_{lm} = \int d\mathbf{r} r^l Z_{lm}^*(\mathbf{r}) \rho_m(\mathbf{r}), \quad (\text{A.3})$$

で定義される。

波動関数中の電気・磁気多極子を求めるには多極子演算子の熱平均を求める必要がある。例えば、電荷分布の演算子は、 n 個の f 電子からの寄与を合わせて、

$$\hat{\rho}_e(\mathbf{r}) = e \sum_{j=1}^n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (\text{A.4})$$

で与えられる。これを用いて、電気多極子の演算子は式 (A.2) より、

$$\hat{Q}_{lm} = \int d\mathbf{r} r^l Z_{lm}^*(\mathbf{r}) \hat{\rho}_e(\mathbf{r}) = e \sum_{j=1}^n r_j^l Z_{lm}^*(\mathbf{r}_j), \quad (\text{A.5})$$

となる。この多極子演算子の熱平均を求めようとする、

$$Q_{lm} = \frac{1}{Z} \text{Tr} e^{-\beta E_{lm}} \langle \psi_{lm}(\{\mathbf{r}_j\}) | \hat{Q}_{lm} | \psi_{lm'}(\{\mathbf{r}_j\}) \rangle \delta_{mm'}, \quad (\text{A.6})$$

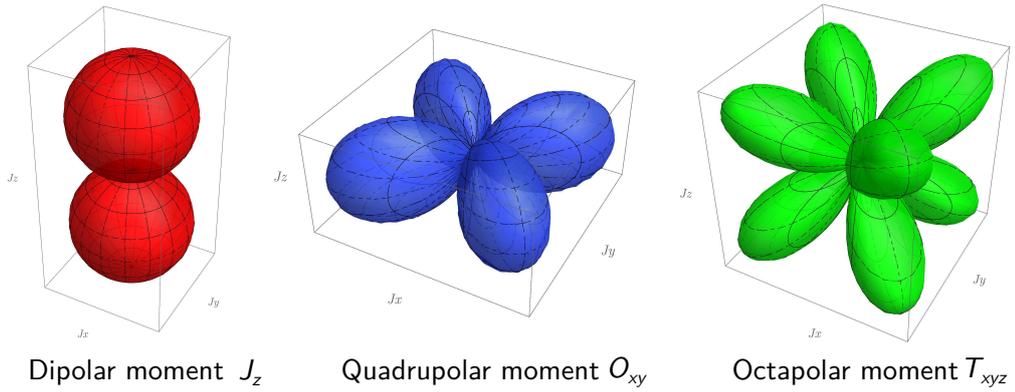


図 A.1 多極子モーメントの角運動量空間における形状. ここでは, 双極子モーメント J_z , 四極子モーメント O_{xy} , 八極子モーメント T_{xyz} , を例に描いている.

というように非常に多くの行列要素を求める必要があり, 基底 J 多重項に限っても非常に数が多く, 求めるのは煩雑になる. そこで, 1.1.2 節でも示したウィグナー・エッカルトの定理:

$$\langle \psi_{njm_j}(\{\mathbf{r}_j\}) | \hat{Q}_{lm} | \psi_{njm'_j}(\{\mathbf{r}_j\}) \rangle = c \langle jm_j | J_m^{(l)} | jm'_j \rangle, \quad (\text{A.7})$$

を適用すると, $1 \leq l \leq 2j$ の範囲の整数ランク l に関して $m_j = m'_j + m$ 間の行列要素のみを考えれば良いので求める行列要素は限定的となる. このときの球テンソル演算子 $J_m^{(l)}$ は

$$J_l^{(l)} = (-1)^l \sqrt{\frac{(2l-1)(2l-3)\cdots 3 \cdot 1}{2l(2l-2)\cdots 2}} J_+^l, \quad (\text{A.8})$$

$$J_{m-1}^{(l)} = \frac{1}{\sqrt{(l+m)(l-m+1)}} [J_-, J_m^{(l)}], \quad (\text{A.9})$$

で表される. 表 A.1 に球テンソル演算子を示す. そしてこれらの演算子の行列要素は, ウィグナーの $3j$ 記号を用いて

$$\langle jm_j | J_m^{(l)} | jm'_j \rangle = \frac{(-1)^{j+m'_j-l}}{2^l} \begin{pmatrix} j & j & l \\ -m_j & m'_j & m \end{pmatrix}, \quad (\text{A.10})$$

と与えられる. 実用上は球テンソル演算子 $J_m^{(l)}$ を立方晶 O_h 群の既約表現 Γ_k を基底として新たに置き直した

$$X_{ij}^{(l)} = \sum_m C_{ij,m}^l J_m^{(l)}, \quad (\text{A.11})$$

を多極子モーメントを表す演算子としている. 多極子 $X_{ij}^{(l)}$ の表式を表 A.2 にまとめた. また, 多極子モーメントの形状の例として, 図 A.1 に双極子モーメント J_z , 四極子モーメント O_{xy} , 八極子モーメント T_{xyz} を示す.

表 A.1 球テンソル演算子 $J_m^{(l)}$

ランク	球テンソル演算子 $J_m^{(l)}$
$l = 0$	$J_0^{(0)} = 1$
$l = 1$	$J_0^{(1)} = J_z$ $J_{\pm 1}^{(1)} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} J_{\pm}$
$l = 2$	$J_0^{(2)} = \frac{1}{2}(3J_z^2 - \mathbf{J}^2)$ $J_{\pm 1}^{(2)} = \mp \sqrt{\frac{3}{8}}(J_z J_{\pm} + J_{\pm} J_z)$ $J_{\pm 2}^{(2)} = \sqrt{\frac{3}{8}} J_{\pm}^2$
$l = 3$	$J_0^{(3)} = \frac{1}{2}(5J_z^2 - 3\mathbf{J}^2 + 1)J_z$ $J_{\pm 1}^{(3)} = \mp \frac{\sqrt{3}}{4}[2(J_z^2 J_{\pm} + J_{\pm} J_z^2) - J_{\pm}(\mathbf{J}^2 - J_z^2 - J_z)]$ $J_{\pm 2}^{(3)} = \frac{\sqrt{30}}{4} J_{\pm}^2 (J_z \pm 1)$ $J_{\pm 3}^{(3)} = \mp \frac{\sqrt{5}}{4} J_{\pm}^3$
$l = 4$	$J_0^{(4)} = \frac{1}{2\sqrt{70}}(35J_z^4 - 30\mathbf{J}^2 J_z^2 + 3\mathbf{J}^4 + 25J_z^2 - 6\mathbf{J}^2)$ $J_{\pm 1}^{(4)} = \mp \frac{1}{2\sqrt{14}} J_{\pm} (14J_z^3 - 6\mathbf{J}^2 J_z \pm 21J_z^2 \mp 3\mathbf{J}^2 + 19J_z \pm 6)$ $J_{\pm 2}^{(4)} = \frac{1}{2\sqrt{7}} J_{\pm}^2 (7J_z^2 - \mathbf{J}^2 \pm 14J_z + 9)$ $J_{\pm 3}^{(4)} = \mp \frac{1}{2\sqrt{2}} J_{\pm}^3 (2J_z \pm 3)$ $J_{\pm 4}^{(4)} = \frac{1}{4} J_{\pm}^4$

表 A.2 O_h 群における多極子モーメント $X_{ij}^{(l)}$ [1,12]. 演算子の上線は x, y, z の置換に対する和を表している. 例えば, $\overline{J_x J_y} = J_x J_y + J_y J_x$ となる.

多極子モーメント	既約表現	多極子演算子 $X_{ij}^{(l)}$
双極子モーメント	Γ_4	$J_x \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(-J_1^{(1)} + J_{-1}^{(1)})$ $J_y \equiv \frac{i}{\sqrt{2}}(J_1^{(1)} + J_{-1}^{(1)})$ $J_z \equiv J_0^{(1)}$
四極子モーメント	Γ_3	$O_2^0 \equiv J_0^{(2)} = \frac{1}{2}(2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2)$ $O_2^2 \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(J_2^{(2)} + J_{-2}^{(2)}) = \frac{\sqrt{3}}{2}(J_x^2 - J_y^2)$
	Γ_5	$O_{xy} \equiv \frac{i}{\sqrt{2}}(J_1^{(2)} + J_{-1}^{(2)}) = \frac{\sqrt{3}}{2}\overline{J_x J_y}$ $O_{yz} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(-J_1^{(2)} + J_{-1}^{(2)}) = \frac{\sqrt{3}}{2}\overline{J_y J_z}$ $O_{zx} \equiv \frac{i}{\sqrt{2}}(-J_2^{(2)} + J_{-2}^{(2)}) = \frac{\sqrt{3}}{2}\overline{J_z J_x}$
八極子モーメント	Γ_2	$T_{xyz} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(-J_2^{(3)} + J_{-2}^{(3)}) = \frac{\sqrt{15}}{6}\overline{J_x J_y J_z}$
	Γ_4	$T_x^\alpha \equiv \frac{1}{4}[\sqrt{5}(-J_3^{(3)} + J_{-3}^{(3)}) - \sqrt{3}(-J_1^{(3)} + J_{-1}^{(3)})] = \frac{1}{2}(2J_x^2 - \overline{J_x J_y^2} - \overline{J_z^2 J_x})$ $T_y^\alpha \equiv -\frac{i}{4}[\sqrt{5}(J_3^{(3)} + J_{-3}^{(3)}) + \sqrt{3}(J_1^{(3)} + J_{-1}^{(3)})] = \frac{1}{2}(2J_y^2 - \overline{J_y J_z^2} - \overline{J_x^2 J_y})$ $T_z^\alpha \equiv J_0^{(3)} = \frac{1}{2}(2J_z^2 - \overline{J_z J_x^2} - \overline{J_y^2 J_z})$
	Γ_5	$T_x^\beta \equiv -\frac{1}{4}[\sqrt{3}(-J_3^{(3)} + J_{-3}^{(3)}) + \sqrt{5}(-J_1^{(3)} + J_{-1}^{(3)})] = \frac{\sqrt{15}}{6}(\overline{J_x J_y^2} - \overline{J_z^2 J_x})$ $T_y^\beta \equiv \frac{i}{4}[-\sqrt{3}(J_3^{(3)} + J_{-3}^{(3)}) + \sqrt{5}(J_1^{(3)} + J_{-1}^{(3)})] = \frac{\sqrt{15}}{6}(\overline{J_y J_z^2} - \overline{J_x^2 J_y})$ $T_z^\beta \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(J_2^{(3)} + J_{-2}^{(3)}) = \frac{\sqrt{15}}{6}(\overline{J_z J_x^2} - \overline{J_y^2 J_z})$
十六極子モーメント	Γ_1	$H^0 \equiv \frac{1}{\sqrt{12}} \left[\sqrt{\frac{5}{2}}(J_4^{(4)} + J_{-4}^{(4)}) + \sqrt{7}J_0^{(4)} \right]$
	Γ_3	$H_u \equiv -\frac{1}{\sqrt{12}} \left[\sqrt{\frac{7}{2}}(J_4^{(4)} + J_{-4}^{(4)}) - \sqrt{5}J_0^{(4)} \right]$ $H_v \equiv -\frac{1}{\sqrt{2}}(J_2^{(4)} + J_{-2}^{(4)})$
	Γ_4	$H_x^\alpha \equiv -\frac{i}{4}[J_3^{(4)} + J_{-3}^{(4)} + \sqrt{7}(J_1^{(4)} + J_{-1}^{(4)})]$ $H_y^\alpha \equiv -\frac{1}{4}[-J_3^{(4)} + J_{-3}^{(4)} - \sqrt{7}(J_1^{(4)} + J_{-1}^{(4)})]$ $H_z^\alpha \equiv \frac{i}{\sqrt{2}}(-J_4^{(4)} + J_{-4}^{(4)})$
	Γ_5	$H_x^\beta \equiv \frac{i}{4}[\sqrt{7}(J_3^{(4)} + J_{-3}^{(4)}) - J_1^{(4)} - J_{-1}^{(4)}]$ $H_y^\beta \equiv -\frac{1}{4}[\sqrt{7}(-J_3^{(4)} + J_{-3}^{(4)}) - J_1^{(4)} + J_{-1}^{(4)}]$ $H_z^\beta \equiv \frac{i}{\sqrt{2}}(-J_2^{(4)} + J_{-2}^{(4)})$

A.2 結晶中の多極子モーメント

以上のように、電子が局在的であれば結晶中に電気・磁気多極子モーメントは存在する。波動関数中に存在する多極子モーメントの数を考えると、多極子モーメントは式 (A.10) のような行列要素で表現されるため、基底 J 多重項内では電気・磁気合わせて $2 \times \{(2J+1)^2 - 1\}$ の多極子自由度がある。例えば Pr イオンにおける基底 J 多重項 $J = 4$ の場合、160 個もの多極子自由度が存在し得る。

しかし、実際の系では

- 時間・空間反転対称性の観点から、局所的に反転対称性が破れるなど異なるパリティ状態の共存が起こらない限りは、偶パリティの多極子モーメントしか存在しない
- 低温環境では励起可能な結晶場状態が制限される

ために、波動関数中で活性な多極子モーメントの数は大幅に制限される。

系の時間・空間反転対称性による磁気・電気多極子モーメントの制限

時間・空間反転対称性を有した結晶中では偶パリティの多極子モーメントのみが存在する。一方、電気多極子モーメント Q_{lm} はパリティ $(-1)^l$ 、磁気多極子モーメント M_{lm} はパリティ $(-1)^{l+1}$ を持つ。このことは、電気多極子モーメントは $l =$ 偶数である四極子モーメント、十六極子モーメント、... のみ、また磁気多極子モーメントは、 $l =$ 奇数である双極子モーメント、八極子モーメント、... のみが存在可能であることを意味する。このため、本論文中の四極子モーメントという記述は、電気四極子モーメントを意味する。さらに、時間反転に関する偶 (g :gerade), 奇 (u :ungerade) の添字をつけて、電気多極子モーメントの既約表現を Γ_{kg} 、磁気多極子モーメントの既約表現を Γ_{ku} のように表す。

結晶場基底状態における磁気・電気多極子

低温では結晶場基底状態に落ち込んでいるために、基底状態における自由度のみを考えると、多極子自由度は大きく制限される。

ここで、結晶場基底状態が Γ_3 二重項である場合を議論する。 Γ_3 二重項においては $2 \times 2 - 1 = 3$ 個の多極子自由度を持つことが予想される。 Γ_3 二重項において活性な多極子モーメントを考えるには、式 (A.10) のように $|\Gamma_3\rangle$ に対する各多極子演算子の行列要素を求めれば良い。例えば、磁気双極子モーメント J_z に対して行列要素を求めると、

$$\langle \Gamma_3 | J_z | \Gamma_3 \rangle = \begin{matrix} \Gamma_3^{(1)} & \Gamma_3^{(2)} \\ \Gamma_3^{(1)} & \left(\begin{array}{cc} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{array} \right), \\ \Gamma_3^{(2)} & \end{matrix}$$

のようにゼロとなる。これは、 Γ_3 二重項には磁気双極子モーメント J_z の自由度がないことを意味する。同様に、全ての多極子モーメントの演算子に対して Γ_3 二重項の行列要素を求めると、

$$\begin{aligned} \langle \Gamma_3 | O_2^0 | \Gamma_3 \rangle &= \begin{matrix} & \Gamma_3^{(1)} & \Gamma_3^{(2)} \\ \Gamma_3^{(1)} & \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & -4 \end{pmatrix} \\ \Gamma_3^{(2)} & \end{matrix}, & \langle \Gamma_3 | O_2^2 | \Gamma_3 \rangle &= \begin{matrix} & \Gamma_3^{(1)} & \Gamma_3^{(2)} \\ \Gamma_3^{(1)} & \begin{pmatrix} 0 & 4 \\ 4 & 0 \end{pmatrix} \\ \Gamma_3^{(2)} & \end{matrix}, \\ \langle \Gamma_3 | T_{xyz} | \Gamma_3 \rangle &= \begin{matrix} & \Gamma_3^{(1)} & \Gamma_3^{(2)} \\ \Gamma_3^{(1)} & \begin{pmatrix} 0 & 18\sqrt{5}i \\ -18\sqrt{5}i & 0 \end{pmatrix} \\ \Gamma_3^{(2)} & \end{matrix}, \end{aligned}$$

の三つのみが有限で独立なものとなる。

Γ_3 二重項中の多極子自由度の議論は、群論的な考察によっても得られる。 Γ_3 の積表現 $\Gamma_3 \otimes \Gamma_3$ は O_h 群の表現を用いると、

$$\Gamma_3 \otimes \Gamma_3 = \Gamma_{1g} \oplus \Gamma_{2u} \oplus \Gamma_{3g} \quad (\text{A.12})$$

という形に簡約される。 Γ_{1g} は単位行列であるため、結局、 Γ_3 二重項中では Γ_{3g} 型と Γ_{2u} 型の多極子モーメントが活性となる。具体的には、二つの Γ_3 型の電気四極子 O_2^0, O_2^2 に加え Γ_2 型の磁気八極子 T_{xyz} が自由度として有限に残る。

付録 B

非線形磁化率

B.1 結晶場効果のみを考慮した場合

f 軌道に 2 個の電子が占める f^2 電子配置について考える。一般的には、フント結合と LS 結合によって、軌道角運動量 $L = 5$ とスピン角運動量 $S = 1$ から全角運動量 $J = L - S = 4$ をもつ状態が基底状態になる。立方対称の結晶中では、この 9 重縮退状態がさらに立方晶 O_h 結晶場によって分裂し、非クラマース Γ_3 二重項が基底状態となり得る。ここでは、結晶場効果のみで決まる非クラマース Γ_3 二重項基底系における非線形磁化率の振る舞いについてまとめた。

B.1.1 ヴァン・ブレック過程による非クラマース Γ_3 二重項の分裂

立方晶結晶場における Γ_3 二重項 $|\Gamma_3\pm\rangle$ は磁気的な自由度を有していない非クラマース二重項である。実際、 Γ_3 二重項に対する磁気モーメントの期待値 $\langle\Gamma_3\pm|J|\Gamma_3\pm\rangle$ を計算するとゼロになる。ここで、 Γ_3 二重項内で有限な行列要素を持つ成分を立方晶 O_h 群中で考えると、

$$\hat{\tau}_x \rightarrow \frac{\sqrt{3}}{2}(x^2 - y^2), \quad (\text{B.1a})$$

$$\hat{\tau}_y \rightarrow \sqrt{15}xyz, \quad (\text{B.1b})$$

$$\hat{\tau}_z \rightarrow \frac{1}{2}(2z^2 - x^2 - y^2) \quad (\text{B.1c})$$

の三成分のみとなる。これは Γ_3 二重項の持つ二つの四極子自由度 $\hat{\tau}_x \rightarrow O_2^0$, $\hat{\tau}_z \rightarrow O_2^2$, 一つの八極子自由度 $\hat{\tau}_y \rightarrow T_{xyz}$ に対応する。それぞれの多極子成分は、 $|\Gamma_3\pm\rangle$ を基底とした行列で表すと

$$\hat{\tau}_x = Q \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\tau}_y = Q \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\tau}_z = Q \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

となる。ここで Q は四極子モーメントの大きさを表す定数である。このことは、磁場 $h = (h_x, h_y, h_z)$ による Γ_3 二重項の縮退を解く摂動ハミルトニアン \mathcal{H}_τ は、

$$\mathcal{H}_\tau = c[\hat{\tau}_x \cdot \sqrt{3}(h_x^2 - h_y^2) + \hat{\tau}_y \cdot h_x h_y h_z + \hat{\tau}_z \cdot (2h_z^2 - h_x^2 - h_y^2)] \quad (\text{B.3})$$

となることを意味する。\$c\$ は比例定数である。つまり、\$\Gamma_3\$ 二重項はそれだけでは磁場と直接カップルしないが、励起状態を介した二次過程 (ヴァン・ブレック過程)

$$\langle \Gamma_3 | \mathbf{J} \cdot \mathbf{h} | \Gamma_i \rangle \langle \Gamma_i | \mathbf{J} \cdot \mathbf{h} | \Gamma_3 \rangle$$

を考えれば \$J, h\$ の二次の項が現れるため分裂することになる。図 1.3 からわかるように、\$\Gamma_3\$ 二重項基底が実現する系では、第一励起状態は必ず \$\Gamma_4\$ 三重項か \$\Gamma_5\$ 三重項である。そこで、\$\Gamma_4\$ 三重項・\$\Gamma_5\$ 三重項とのヴァンヴレック結合による \$\Gamma_3\$ 二重項の分裂幅 \$\Delta E = |E_{\Gamma_3^+} - E_{\Gamma_3^-}|\$ および重心シフト \$E_g = (E_{\Gamma_3^+} + E_{\Gamma_3^-})/2\$ を考える。

励起 \$\Gamma_4\$ 三重項・\$\Gamma_5\$ 三重項とのヴァンヴレック結合を考慮すると、\$h \parallel [001], [110]\$ に対する、\$\Gamma_3\$ 二重項の分裂幅は、

$$\Delta E^h = 2\tilde{Q}_h h^2 + 2\tilde{P}_h h^4 \quad (\text{B.4})$$

となる。ただし、\$Q_h, P_h\$ は以下によって定義される。

$$\tilde{Q}_{[001]} = 2(k^2 - \alpha), \quad \tilde{P}_{[001]} = -8(k^4 - \alpha^3), \quad (\text{B.5a})$$

$$\tilde{Q}_{[110]} = (k^2 - \alpha), \quad \tilde{P}_{[110]} = -4k^4 + \frac{3}{8}k^2 - \frac{43}{8}\alpha^3. \quad (\text{B.5b})$$

一方、\$h \parallel [111]\$ に対しては、

$$\Delta E^{[111]} = 2T_{\Gamma_2} h^3, \quad (T_{\Gamma_2} = k^2 - 5\alpha^2) \quad (\text{B.6})$$

となる。ここで、\$k\$ は励起状態に応じた定数 \$k_{\Gamma_{4(5)}} = \pm 1\$ であり、\$\alpha\$ は励起状態までのエネルギー差の比 \$\Delta_{\Gamma_3-\Gamma_4}/\Delta_{\Gamma_3-\Gamma_5}\$ である。これらの結果は、\$[100], [110]\$ 方向では \$\Gamma_3\$ 二重項は四極子 \$\hat{\tau}_x, \hat{\tau}_z\$ により \$\propto h^2\$ で割れることを意味する。一方、\$[111]\$ 方向では \$\Gamma_3\$ 二重項は、四極子的でなく八極子 \$\hat{\tau}_y\$ によって \$h^3\$ 依存で割れる。

また、\$\Gamma_3\$ 二重項の重心シフトは

$$E_g^h = Q_g h^2 - P_g h^4 \quad (\text{B.7})$$

となり、各磁場方向に応じて以下のようなになる。

$$Q_g^{[001]} = Q_g^{[110]} = Q_g^{[111]} = 2(k^2 + \alpha) \quad (\text{B.8a})$$

$$P_g^{[001]} = -8(k^4 + \alpha^3), \quad P_g^{[110]} = -5k^4 + \frac{3}{8}k^2 + \frac{35}{8}\alpha^3, \quad P_g^{[111]} = -4k^4 + \frac{1}{2}k^2 + \frac{17}{2}\alpha^3. \quad (\text{B.8b})$$

B.1.2 \$\Gamma_3\$ 二重項基底系における線形・非線形磁化率

結晶場磁化 \$M\$ を、自由エネルギーの式：

$$F = -k_B T \ln Z, \quad M = -\frac{\partial F}{\partial H} \quad (\text{B.9})$$

から計算し、式 (1.28) と展開することで、線形磁化率 \$\chi_1\$ と非線形磁化率 \$\chi_3\$ の振る舞いについて議論する。

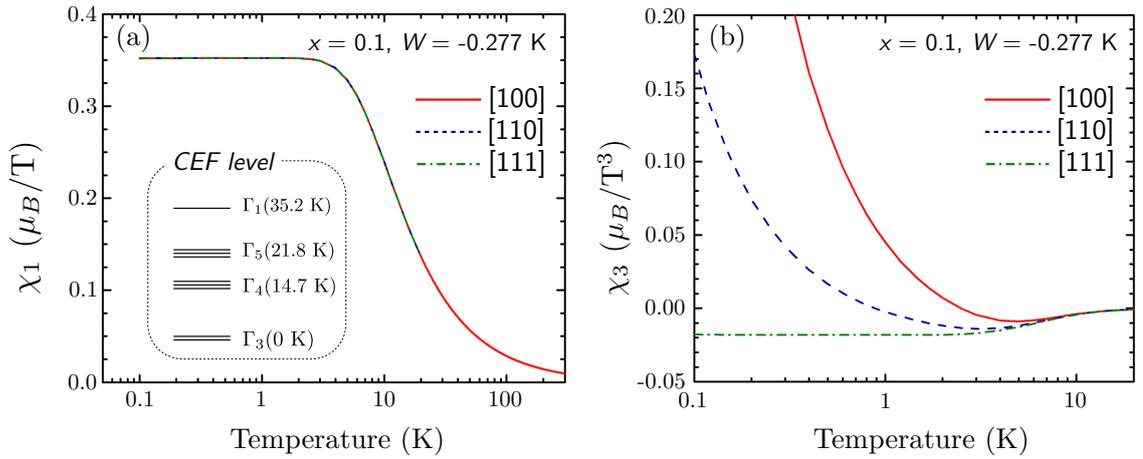


図 B.1 非クラマス二重項基底系における (a) 線形磁化率 χ_1 と (b) 非線形磁化率 χ_3 の各結晶軸方向における温度依存性.

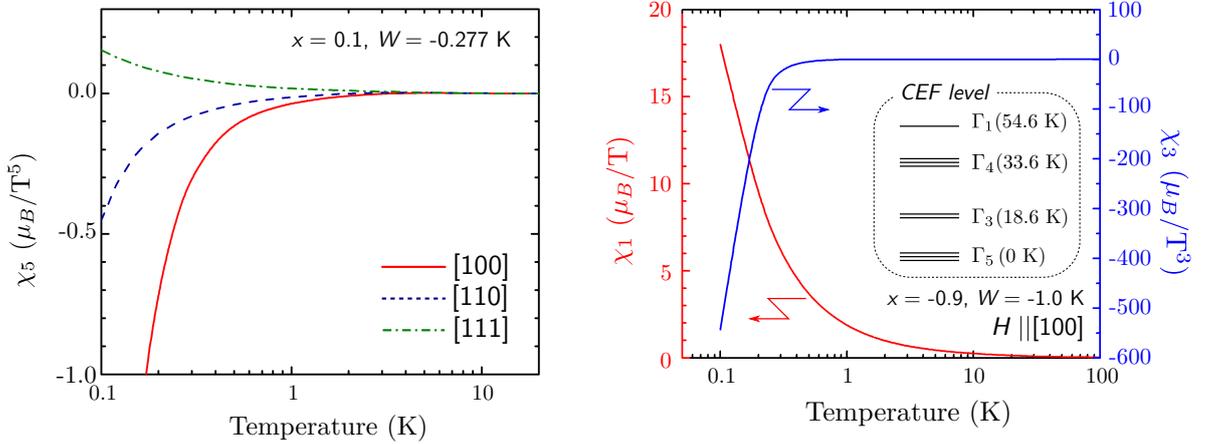


図 B.2 非クラマス二重項基底系における非線形磁化率 χ_5 の各結晶軸方向における温度依存性.

図 B.3 磁気的自由度を有する基底系 (この場合は Γ_5 三重項) における線形磁化率 χ_1 と非線形磁化率 χ_3 の各結晶軸方向における温度依存性.

まず、線形磁化率 χ_1 には Γ_3 二重項の重心シフト E_g の h^2 項が寄与し、

$$\chi_1 = 2Q_g \quad (\text{B.10})$$

となる。これは χ_1 は温度依存を示さず、さらに磁場方向に関係なく一定となることを意味する。実際に式 (2.24) を用いて、 Γ_3 二重項基底系に対して χ_1 を計算した結果を図 B.1(a) に示す。高温では励起磁気三重項によりキュリー的な T^{-1} 依存が見られるが、基底 Γ_3 二重項からの寄与が主となる低温では一定となる振る舞いが見られ、また磁場方向に依存しない等方的な振る舞いとなる。

一方、非線形磁化率 χ_3 については、 ΔE の h^2 項の他に E_g の h^4 項からの寄与があり、

$$\chi_3 = 12\beta\tilde{Q}^2 + 24P_g \quad (\text{B.11})$$

表 B.1 非クラマース二重項基底系における線形 χ_1 ・非線形 χ_3 磁化率の一般的振る舞い (式 (B.10), (B.11)) のまとめ. 比較のため, 最下段にクラマース二重項の場合も入れている.

エネルギー変化のタイプ	χ_1	χ_3	χ_5	結晶軸方向
重心シフト Q_g	const.>0	-	-	[100], [110], [111]
四極子的分裂 \tilde{Q}	-	T^{-1}	-	[100], [110]
重心シフト高次補正 P_g	-	const.<0	-	[100], [110], [111]
四極子的分裂高次補正 \tilde{P}	-	-	$-T^{-1}$	[100], [110]
八極子的分裂 T_{Γ_2}	-	-	T^{-1}	[111]
ゼーマン分裂	T^{-1}	$-T^{-3}$	T^{-5}	[100], [110], [111]

となる. つまり,

$$\chi_3^{[001]} = 4\chi_3^{[110]} \propto T^{-1}, \quad \chi_3^{[111]} = \text{const.}, \quad (\text{B.12})$$

のように低温での振る舞いに異方性が生じる. この異方性は Γ_3 二重項系における非線形磁化率の特徴といえる. 式 (2.25) を用いて, Γ_3 二重項基底系に対して計算した結果を図 B.1(b) に示す. 高温では励起磁気三重項のゼーマン分裂の効果 $-T^3$ が現れ, 等方的に振る舞う. しかし, [100], [110] 方向では, 低温において Γ_3 二重項基底中の四極子自由度を反映して T^{-1} 依存を示すのに対し, [111] 方向では四極子とカップルしないために低温で一定となる.

[111] 方向の Γ_3 二重項分裂の影響は, より高次の χ_5 に現れる. 三軸における χ_5 を計算すると,

$$\chi_5^{[001]} = 720\beta\tilde{P}_{[001]}\tilde{Q}_{[001]}, \quad (\text{B.13a})$$

$$\chi_5^{[110]} = 720\beta\tilde{P}_{[110]}\tilde{Q}_{[110]}, \quad (\text{B.13b})$$

$$\chi_5^{[111]} = 360\beta(T_{\Gamma_2})^2, \quad (\text{B.13c})$$

となる. ただし, それぞれの係数の正負から

$$\chi_5^{001} < 0, \quad \chi_5^{110} < 0, \quad \chi_5^{111} > 0$$

となり. 図 B.2 に示すように, [111] 方向では χ_5 に対してキュリーの振る舞い T^{-1} が現れる.

これまで議論してきたような非クラマース二重項基底系でなく, 基底状態に磁気的な自由度が存在するクラマース基底系の場合, 基底状態の縮退はゼーマン効果によって分裂するため, $\chi_1 \propto T^{-1}$, $\chi_1 \propto -T^3$ という振る舞いを示す (図 B.3). これまで議論してきた線形 χ_1 ・非線形 χ_3 磁化率の振る舞いを表 B.1 にまとめている.

B.2 四極子相互作用を考慮した場合

四極子相互作用を考慮した立方晶におけるハミルトニアンは以下のように書き表せる。

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= \mathcal{H}_{\text{CEF}} + \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} + \mathcal{H}_{\text{Dipole}} + \mathcal{H}_{\text{Quadrupole}} + \mathcal{H}_{\text{Magneto-Elastic,1ion}} + \mathcal{H}_{\text{Magneto-Elastic,2ions}} \\
&= W \left[\frac{x}{60} (O_4^0 + 5O_4^4) + \frac{1-|x|}{1260} (O_6^0 - 21O_6^4) \right] - g_J \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{J} \\
&\quad - g_J \mu_B n \mathbf{M} \cdot \mathbf{J} - K_{\Gamma_3} [\langle O_2^0 \rangle O_2^0 + 3 \langle O_2^2 \rangle O_2^2] - K_{\Gamma_5} [\langle O_{xy} \rangle O_{xy} + \langle O_{yz} \rangle O_{yz} + \langle O_{zx} \rangle O_{zx}] \\
&\quad - B_{\Gamma_3} (\epsilon_1^{\Gamma_3} O_2^0 + \sqrt{3} \epsilon_2^{\Gamma_3} O_2^2) - B_{\Gamma_5} (\epsilon_1^{\Gamma_5} O_{xy} + \epsilon_2^{\Gamma_5} O_{yz} + \epsilon_3^{\Gamma_5} O_{zx}) - D_{\Gamma_1} \epsilon^{\Gamma_1} \langle \mathbf{J} \rangle \cdot \mathbf{J} \\
&\quad - D_{\Gamma_3} [\epsilon_1^{\Gamma_3} (2 \langle \mathbf{J}_z \rangle \mathbf{J}_z - \langle \mathbf{J}_x \rangle \mathbf{J}_x - \langle \mathbf{J}_y \rangle \mathbf{J}_y) + \sqrt{3} \epsilon_2^{\Gamma_3} (\langle \mathbf{J}_x \rangle \mathbf{J}_x - \langle \mathbf{J}_y \rangle \mathbf{J}_y)] \\
&\quad - D_{\Gamma_5} [(\epsilon_1^{\Gamma_5} \langle \mathbf{J}_x \rangle \mathbf{J}_y + \epsilon_2^{\Gamma_5} \langle \mathbf{J}_y \rangle \mathbf{J}_z + \epsilon_3^{\Gamma_5} \langle \mathbf{J}_z \rangle \mathbf{J}_x)] \tag{B.14}
\end{aligned}$$

ただし、 $\langle \dots \rangle$ は熱平均を意味し、

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i \langle i | \dots | i \rangle \exp(-E_i/k_B T) \quad (\text{分配関数: } Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T)) \tag{B.15}$$

である。第一項は結晶場による項、第二項はゼーマン項、第三項は磁場誘起双極子間相互作用項、第四項は四極子間相互作用項、第五項は一つのイオンにおける多極子と歪みの結合項、第六項は二つのイオン間における相互作用（仮想的な多極子）と歪みの結合項となる。 n [T/ μ_B] は磁気双極子間の相互作用を表し、キュリー一定数 C_{curie} 、ワイス温度 θ_w を用いて、

$$n = \frac{\theta_w}{C_{\text{curie}}} = \frac{k_B \theta_w}{g_J \mu_B J(J+1)} \tag{B.16}$$

で与えられる。 K [K] は電気四極子相互作用の大きさを決めるパラメータのなり、反強的な場合 $K < 0$ である。

磁場 H および歪み ϵ を摂動として取り扱い、式 (B.14) を摂動的に解くと、磁化 M は

$$M = \chi_1^h H + \chi_3^h H^3 + \dots, \tag{B.17}$$

のように展開できる。

$H \parallel [001]$ に対して磁場を印加させたとき誘起するモーメントは J_z と O_2^0 のみであるので、 $H \parallel [001]$ に対しては、式 (B.14) 中の四極子に関する相互作用をまとめて G_Q とすると、

$$\chi_1^{[001]} = \frac{\chi_1}{(1 - n\chi_1)}, \tag{B.18}$$

$$\chi_3^{[001]} = \frac{1}{(1 - n\chi_1)^4} \left[\chi_3 + 2G_Q \frac{(\chi_{Q-H})^2}{1 - G_Q \chi_{Q-S}} \right], \tag{B.19}$$

となる。ただし、 $[001]$ 方向に対する各感受率（双極子-磁場一次感受率 χ_1 [μ_B /T]、双極子-磁場三次帯磁率 χ_3 [K^{-1}]、四極子-歪み感受率 χ_{Q-S} [$\sqrt{\mu_B}/(T^3 \cdot K)$]、四極子-磁場感受率 χ_{Q-H}

$[\mu_B/T^3])$ は

$$\chi_1 = g_J^2 \frac{\mu_B}{k_B} \sum_{i,k} \left(\frac{1}{T} |J_{ik,ik}|^2 - 2 \sum_{j \neq i,l} \frac{|J_{ik,jl}|^2}{E_i - E_j} \right) f_i \quad (\text{B.20})$$

$$\chi_{Q-S} = \sum_{i,k} \left(\frac{1}{T} |Q_{ik,ik}|^2 - 2 \sum_{j \neq i,l} \frac{|Q_{ik,jl}|^2}{E_i - E_j} \right) f_i \quad (\text{B.21})$$

$$\begin{aligned} \chi_{Q-H} = g_J^2 \left(\frac{\mu_B}{k_B} \right)^{3/2} \sum_{i,k} & \left(\frac{1}{2T^2} |J_{ik,ik}|^2 Q_{ik,ik} \right. \\ & - \sum_{j \neq i,l} \frac{|J_{ik,jl}|^2 Q_{ik,ik} + 2Q_{ik,jl} J_{jl,ik} J_{ik,ik}}{E_i - E_j} \left(\frac{1}{E_i - E_j} + \frac{1}{T} \right) \\ & \left. + \sum_{\substack{j \neq i,l \\ j' \neq i,l'}} \frac{J_{ik,jl} Q_{jl,j'l'} J_{j'l',ik} + 2Q_{ik,jl} J_{jl,j'l'} J_{j'l',ik}}{(E_i - E_j)(E_i - E_{j'})} \right) f_i \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

$$\begin{aligned} \chi_3 = -\frac{\mu_B}{k_B} \frac{1}{2T} (\chi_1)^2 + g_J^4 \left(\frac{\mu_B}{k_B} \right)^3 \sum_{i,k} & \left(\frac{1}{6T^3} |J_{ik,ik}|^4 \right. \\ & - 2 \sum_{j \neq i,l} \frac{|J_{ik,ik}|^2 |J_{ik,jl}|^2}{E_i - E_j} \left(\frac{2}{(E_i - E_j)^2} + \frac{2}{(E_i - E_j)k_B T} + \frac{1}{T^2} \right) \\ & + 2 \sum_{\substack{j \neq i,l \\ j' \neq i,l'}} \frac{|J_{ik,jl}|^2 |J_{ik,j'l'}|^2 + 2J_{ik,jl} J_{jl,j'l'} J_{j'l',ik} J_{ik,ik}}{(E_i - E_j)(E_i - E_{j'})} \left(\frac{2}{E_i - E_j} + \frac{1}{T} \right) \\ & \left. - 4 \sum_{\substack{j \neq i,l \\ j' \neq i,l' \\ j'' \neq i,l''}} \frac{J_{ik,jl} J_{jl,j'l'} J_{j'l',j''l''} J_{j''l'',ik}}{(E_i - E_j)(E_i - E_{j'})(E_i - E_{j''})} \right) f_i \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

と表される。ここで、

$$J_{ik,jl} = \langle ik | J_z | jl \rangle \quad (\text{B.24})$$

$$Q_{ik,jl} = \langle ik | O_2^0 | jl \rangle \quad (\text{B.25})$$

$$f_i = \frac{\exp(-E_i/T)}{\sum_{i,k} \exp(-E_i/T)} \quad (\text{B.26})$$

である。また、 μ_B はボーア磁子、 k_B はボルツマン定数、 E_i の単位は [K] である。

H \parallel [111] 方向に対しては、

$$J'_z \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{3}} (J_x + J_y + J_z)$$

のように [111] 結晶軸を新しく z 軸として取り直すことで計算できる。この場合、新しい軸方向に対する結晶場ハミルトニアン \mathcal{H}'_{CEF} を対角化し、得られた固有状態 $|i'\rangle$ 、固有値 E'_i を

用いて, $H \parallel [111]$ に対する非線形磁化率は

$$\chi_3^{[111]} = \frac{1}{(1 - n\chi'_{1,CEF})^4} \left[\chi'_{3,CEF} + 6G_Q \frac{(\chi'_{Q-H})^2}{1 - 3G_Q\chi'_{Q-S}} \right] \quad (\text{B.27})$$

で与えられる. ただし, χ'_a は, $|i\rangle, E'_i$ を用いて計算した χ_a に対して,

$$\chi'_{1,CEF} = \chi_{1,CEF}, \quad \chi'_{3,CEF} = \chi_{3,CEF}, \quad (\text{B.28})$$

$$\chi'_{Q-H} = \frac{1}{6}\chi_{Q-H}, \quad \chi'_{Q-S} = \frac{1}{36}\chi_{Q-S} \quad (\text{B.29})$$

で与えられる.