

YbSb における混成型電気 4 重極秩序

Mixing-type Electric Quadrupolar Ordering in YbSb

小山田 明

京都大学大学院人間・環境学研究科

Akira Oyamada

Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University

1. はじめに

固体物理では、磁気秩序や超伝導のような何らかの秩序状態に相転移するという現象が重要な位置を占めている。物質中には様々な自由度があり、この自由度の種類に応じて様々な相転移が起こる。例えば、磁気モーメントは磁石としてよく知られている強磁性秩序のような磁気秩序を引き起こす。このような相転移を引き起こす新しい自由度として、電気 4 重極モーメントが最近注目を集めている。この電気 4 重極モーメントが引き起こす秩序状態が 4 重極秩序と呼ばれている。4 重極秩序を起こす典型物質として、 CeB_6 という物質が良く知られており、最近実験的にも理論的にも大きな進展があったことは記憶に新しい[1]。4 重極秩序は、中性子回折など、秩序状態を調べるのに有力であるとされてきた実験手段でも直接観測することができず、「隠れた秩序」と呼ばれることもある。このような物質では、磁気モーメント、電気 4 重極モーメントさらには磁気 8 重極モーメントが絡み合い、様々な異常をもたらすことが広く注目を集めている。また通常の磁気秩序とは違って、転移温度が磁場によって上昇することも良く知られている。

ここで紹介する YbSb は、混成型の 4 重極秩序の典型例と考えられる唯一の物質である。混成型というのは、エネルギーの高い状態（励起状態）に 4 重極モーメントがあり、それがエネルギーの低い状態（基底状態）に混ざり込んで 4 重極秩序を引き起こす、という意味である。つまり基底状態に 4 重極モーメントがないということが特徴である。4 重極モーメントが存在する励起状態は 170 K 程度の高いエネルギーにあり、このような状況で 4 重極秩序が起こり得るかどうかがというのは大きな疑問であった。おもしろいことに、4 重極秩序を観測する上で有力な手段であると考えられている弾性定数にも、混成型の場合は異常が観測されないということが、実験的にも理論計算からも明らかになってきている[2]。つまり混成型 4 重極秩序は、弾性定数からも『隠れている』ということになる。筆者らは、この『隠れた秩序』を観測するために、核磁気共鳴 (NMR) を中心に実験を行っている。ここでは、最近の核磁気共鳴実験の結果を中心に、分子場計算による解釈も含めて解説する[3-5]。

2. YbSb における相転移

これから YbSb の物理的性質を見ていくことにしよう。YbSb は、希土類元素であるイッテルビウム (Yb) と、プニクトゲン元素のひとつアンチモン (Sb) の 1 対 1 の化合物である。結晶構造は NaCl 構造で、Yb と Sb が図 1 のように配列している。黒丸は Yb、白丸は Sb である。Yb は立方対称を持

った位置にある．YbSb 中の Yb は，+3 価のイオンとして振る舞うことが磁化率測定の結果から知られている．Yb³⁺ イオンで磁性を担う 13 個の 4f 電子は，全角運動量 $J=7/2$ でエネルギー準位が 8 重縮退している．これが立方対称を持った結晶場のもとで，2 つの 2 重縮退した準位（それぞれ Γ_6 ， Γ_7 と呼ばれる）と 1 つの 4 重縮退した準位（ Γ_8 と呼ばれる）に分裂する．このエネルギー準位は中性子散乱の結果から図 2 のようになっていることがわかっている[6]．

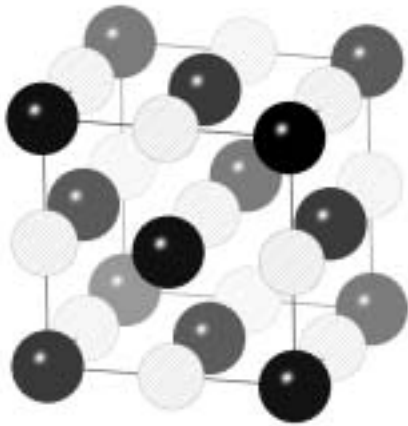


図 1 YbSb の結晶構造．黒丸は Yb，白丸は Sb である．



図 2 結晶場分裂した Yb³⁺ のエネルギー準位．

この物質が注目されるようになったのは，5 K 付近に奇妙な相転移が観測されたからである．まず ¹⁷⁰Yb 核についてのメスバウアー効果により，線幅の急激な増大が 5 K 付近で観測された．この実験結果は，なんらかの秩序状態が出現したことを示している[7]．ところが 中性子回折では何の秩序状態も観測されなかった[8]．中性子回折で観測されないという結果から，4 重極秩序が起こっているのではないかという提案もあったが，基底状態 Γ_6 には 4 重極モーメントがないため疑問視されていた．

3. 研究結果

3-1. 比熱測定

筆者らは上で説明した 5 K 付近の相転移に対応して比熱にピークが現れることを図 3 のように見だし，そのピークの磁場変化から転移温度の磁場変化を図 4 のように決めた[3]．特徴的なのは，転移温度が磁場とともに上昇していることである．この性質は，他の 4 重極秩序を起こす物質と共通している．（0.3 K 付近にも比熱のピークがあり，磁気秩序が起こっていると考えられているが，本稿では触れない．）

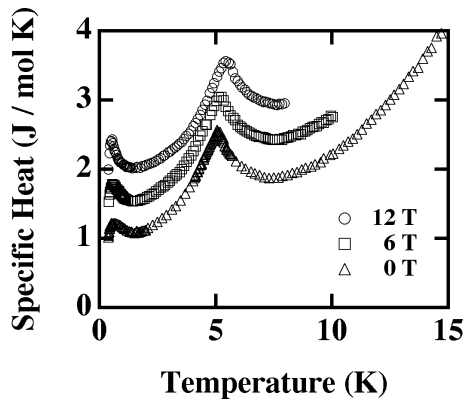


図3 比熱の温度変化。
6 T と 12 T のデータは、上方にシフトさせたものを示している。

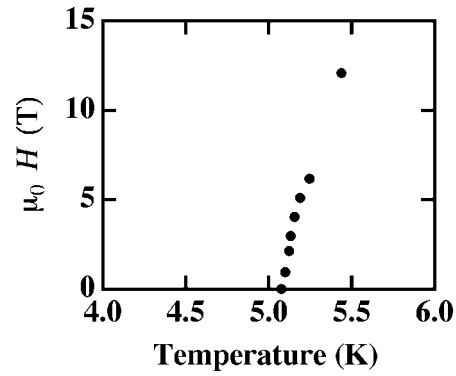


図4 転移温度の磁場変化。

3-2. 核磁気共鳴.

次に核磁気共鳴の結果について見ていこう[5]. すべての実験は 1.6 T 程度の磁場中で行われた. 図5は、スピンエコースペクトルの線幅の温度変化を示している. 5 K 付近から急激に線幅が増大し、さらに低温側では、下に凸の特徴的な曲線を描いている. 図6は、緩和時間 (T_1) の逆数の温度変化である. Sb には、 ^{121}Sb と ^{123}Sb の2つの同位体があり、その両方が観測されている. 5 K 付近に明瞭なピークがあり、相転移が起きていることを示している.

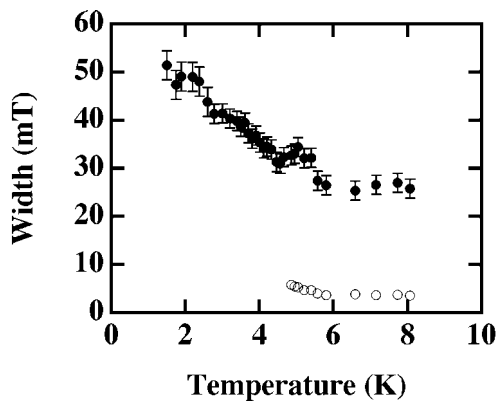


図5 NMR 線幅の温度変化. 黒丸は秩序相での幅, 白丸は秩序していない相での幅. この2つには、共存温度領域がある.

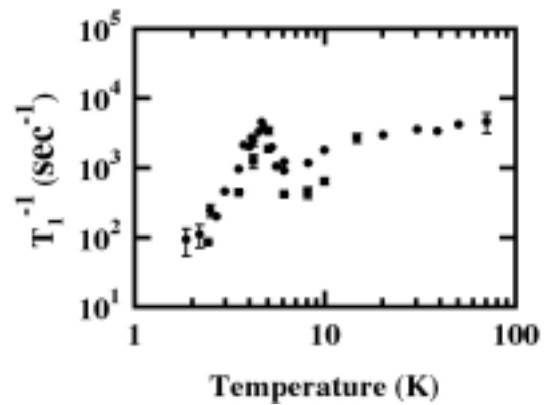


図6 ^{121}Sb と ^{123}Sb で測定した緩和時間の逆数の温度変化.

このような核磁気共鳴で観測される緩和時間は、超微細相互作用を通じて磁性原子 (Yb) の磁気モーメントや4重極モーメントの揺らぎを反映している. 磁気モーメントの揺らぎが Sb の位置での内

部磁場の揺らぎを作り，Sb 核の磁気モーメントと相互作用する．同様に 4 重極モーメントの揺らぎが Sb の位置での電場勾配の揺らぎを作り，Sb 核の 4 重極モーメントと相互作用する．つまり緩和の原因として磁気モーメントの揺らぎと 4 重極モーメントの揺らぎの 2 つが考えられる．この 2 つのメカニズムは，2 つの同位体で観測された緩和時間の比を取ることで区別することができる．実際， $^{123}(1/T_1) / ^{121}(1/T_1)$ という比は，磁気モーメントの揺らぎの場合 0.29，4 重極モーメントの揺らぎの場合 0.89 になることがわかっている．図 7 は， $^{123}(1/T_1) / ^{121}(1/T_1)$ の温度変化を示したものである．この比が転移温度 5 K 付近で増大しているのがわかる．このことから高温側では，磁気モーメントの揺らぎがほとんどであり 転移温度近傍では 4 重極モーメントの揺らぎが大きくなっていることがわかる．この結果は，4 重極モーメントの揺らぎが顕著であることがこの相転移の特徴であることを示し，4 重極秩序が起こっていることを強く示唆している．

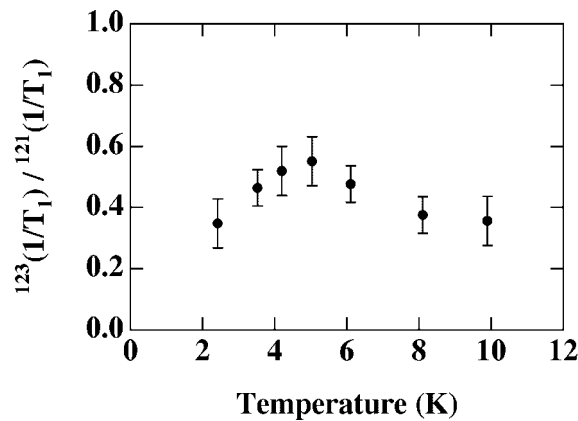


図 7 $^{123}(1/T_1) / ^{121}(1/T_1)$ の温度変化．

4. 4 重極相互作用を考慮した分子場計算

次に，図 2 のような結晶場準位を前提にして，4 重極相互作用を考慮した分子場計算を行い，実験結果と比較してみよう．

考慮すべきハミルトニアンは次のように結晶場ポテンシャル (H_{CF})，磁気モーメントと磁場の相互作用 (H_Z ，ゼーマン項)，4 重極モーメント間の相互作用 (H_{QQ}) の和である．

$$H = H_{CF} + H_Z + H_{QQ} \quad (1)$$

H_{CF} は， O_4^0 等のスティーブンス演算子[9]を用いて， $H_{CF} = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0(O_6^0 - 21O_6^4)$ と表される． B_4^0 ， B_6^0 はパラメーターであって，図 2 のような結晶場準位が得られるように決めておく．

H_Z は，Yb の 4f 電子の全角運動量 J と磁場 H に対して $H_Z = -g_J \mu_B J \cdot H$ となる．ここで g_J はランダウの g 因子， μ_B はボーア磁子である．4 重極モーメント間の相互作用は，立方対称がある場合に次のように与えられる[10]．

$$H_{QQ} = \sum_{i=1(i \in A)}^{N/2} \{K(u_i \langle u \rangle_B)\} + \sum_{j=N/2+1(j \in B)}^N \{K(u_j \langle u \rangle_A)\} - \frac{N}{2} \{K(\langle u \rangle_A \langle u \rangle_B)\} . \quad (2)$$

4重極モーメント u は、角運動量演算子を用いて $u = J_z^2 - \frac{1}{3}J(J+1)$ のように表される。(実際には v という演算子を含む項もあるが、比熱との比較から u という演算子に対応する4重極モーメントを考える方が良いことがわかっている。) この項 H_{QQ} は、 A という副格子上的4重極モーメントと B という副格子上的4重極モーメントの熱平均値(と A, B を取り替えたもの)が、 K という大きさの相互作用をしているという形をしている。相互作用の相手が必ず熱平均値になっているのが分子場近似の特徴である。今のところ、4重極秩序の構造については情報がないので2つの副格子を仮定している。このハミルトニアンは結局 8×8 の行列になるので、これから自由エネルギーが最小になるような4重極モーメントの熱平均値を各温度で数値的に求める。この計算から、4重極秩序を起こす温度と相互作用の大きさの関係をグラフにすると図8のようになる。

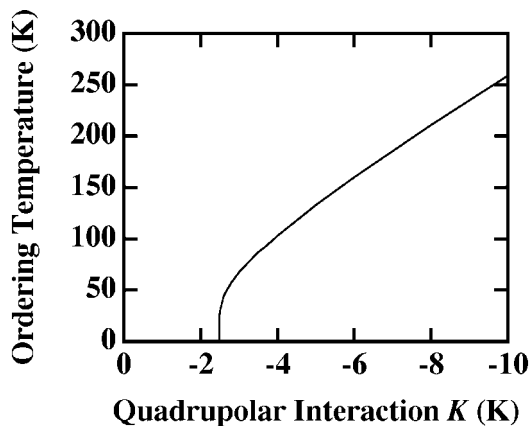


図8 転移温度と相互作用の大きさとの関係。

このように起こるのは、4重極相互作用が、 ϵ_6 と ϵ_8 との間に大きな行列要素を持つためである。 ϵ_8 の持っている4重極モーメントが ϵ_6 に混じり込むため、170 K という大きな結晶場分裂に打ち勝つ必要はないということがポイントだったということになる。ここまで見てくると、YbSb では4重極秩序が起こっていると考えて良さそうである。

ここで何が起きているかを、もう少し視覚的に見てみよう。

図9は、基底状態 ϵ_6 の電荷分布を描いたものである。 x 軸、 y 軸、 z 軸方向に大きく腕が伸びているのがわかる。この分布の仕方は、 x 軸、 y 軸、 z 軸それぞれ全く同等なので4重極モーメントを持たないことがわかる。一方図10は、励起状態 ϵ_8 の電荷分布を描いたものである。この分布では、 z 軸方向の伸びが小さく、4重極モーメントを持った状態になっている。おおざっぱに言うと、4重極モーメント間の相互作用のために、図9のような状態に図10のような状態が少し混ざり込み、その結果基底状態が小さな4重極モーメントを持つことになり、さらにその4重極モーメント

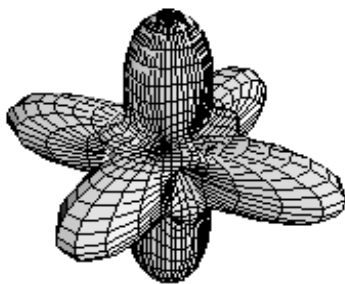


図9 ϵ_6 の電荷分布

が Yb サイトで規則的に配列、すなわち秩序化すると理解できる。(なお ϵ_8 にはもう1種類の電荷分布があるが、それは4重極モーメントを持たない。) ところで、図8を見るとわかるように、相互作用の大きさが -2.5 K 付近で転移温度は急激に小さくなっている。このために今のところ分子場計算のような簡単な近似計算では、実験で得られた 5 K という転移温度は得られない。そこで定性的な特徴を実験と比較することにする。

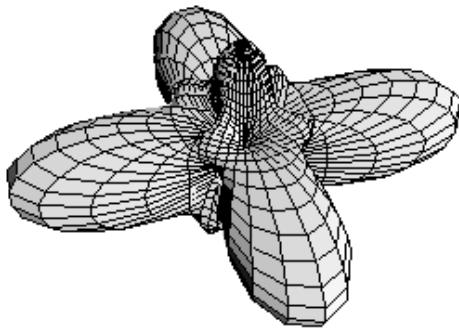


図 10 δ_8 の電荷分布

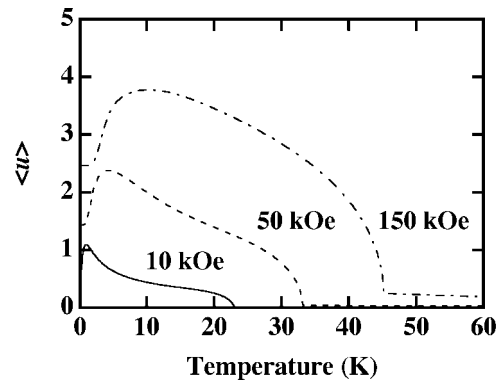


図 11 秩序化した 4 重極モーメントの大きさの磁場中での温度変化 .

図 11 は、磁場中での秩序化した 4 重極モーメントの大きさの温度変化である . 秩序化した 4 重極モーメントは、転移温度で急激に上昇し、低温側では下に凸の曲線を描いて増大し、さらに低温では減少に転じる . NMR スペクトルの線幅が、4 重極モーメントの作る電場勾配で決まっているとすると、図 5 に示した下に凸という特徴的な実験結果を定性的に説明することができる . また転移温度が磁場とともに上昇する傾向も説明できることがわかる .

6. おわりに

本稿では混成型 4 重極秩序を起こす典型例と考えられる YbSb について、最近の研究結果を解説した . YbSb を含む Yb モノプニクタイトという一群の物質 (YbN, YbP, YbAs, YbSb) は、そもそもキャリア数が非常に少ないにも関わらずヘビーフェルミオン状態が出現するという点で興味を持たれていた . この問題はその他多くの未解明の問題と合わせて、4 重極相互作用あるいは 4 重極揺らぎを考慮することで理解できる可能性があるように思われる . ごく最近、YbAs で 70 K という驚くべき高温で 4 重極秩序が起こっているということが明らかになりつつある . このことは、基底状態に 4 重極モーメントがなくても非常に高温から 4 重極揺らぎが起こり得ることを示していて、さらに興味深い現象が起こるのではないかと期待させられる .

この研究は、前川寛教授、後藤喬雄名誉教授、物質・材料研究機構の端健二郎博士、北澤英明博士との共同研究です . 数値計算は京都大学学術情報メディアセンター (spp) で行いました . また、いつも寒剤の供給や共同利用の SQUID でお世話になっている LTM センターに感謝します .

参考文献

- [1] 後藤輝孝, 固体物理 **25**, 631 (1990).
椎名亮輔, 酒井治, 固体物理 **33**, 1 (1998).
榊原俊郎, 固体物理 **33**, 321 (1998).
世良正文, 固体物理 **35**, 229 (2000).
半澤克郎, 固体物理 **36**, 459 (2001).
- [2] K. Morita: private communication.
- [3] K. Hashi, H. Kitazawa, A. Oyamada and H. Katori: J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 259.
- [4] A. Oyamada, S. Maegawa, T. Goto, K. Hashi and H. Kitazawa:
J. Phys. Condens Matter **15** (2003) S2123.
- [5] A. Oyamada, S. Maegawa, T. Goto, K. Hashi and H. Kitazawa:
J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 1953.
- [6] A. Dönni, A. Furrer, P. Fischer and F. Hulliger: Physica B **171** (1991) 353.
- [7] P. Bonville, J. M. Broto, A. Fert, F. Gonzalez-Jimenez, A. Hamzic, F. Hulliger, P. Imbert,
G. Jéhanno, J. B. Marimon da Cunha, M. Mijak and H. R. Ott: J. Phys. (Paris) **49** (1988) C-727.
- [8] A. Dönni, A. Furrer, P. Fischer and F. Hulliger: J. Magn. Magn. Mater. **90-91** (1990) 143.
- [9] M. T. Hutchings: Solid State Phys. **16** (1965) 227.
- [10] K. Hanzawa and T. Kasuya: J. Phys. Soc. Jpn. **53** (1984) 1809.