

修士論文 (1991年度)

CePの強磁場磁化過程

阪大・理 物理学専攻 黒田 太郎

(1992年3月3日受理)

目 次

概要	(208)
1. 序論	(209)
2. 物性	(210)
3. 実験方法	(211)
3-1 試料	(211)
3-2 測定システム	(212)
4. 測定結果	(213)
5. 考察	(215)
6. 結論	(217)
謝辞	(217)
参考文献	(218)

概要

CePはキャリア数がCeの約0.1%と非常に少ないヘビーフエルミオン物質である。従来この物質は単純な反強磁性体と思われていたが、東北大の鈴木等による良質な単結晶を用いた低磁場での比熱、及び電気抵抗等の測定の結果かなり複雑な磁気相図を持つ可能性が出てきた。そこでこの物質の強磁場下での振舞いを調べるため阪大極限物質研究センターにおいて最高磁場64T(Tesla)までの磁化測定を行なった。その結果4.2Kの磁化は12T附近で Γ_7 の飽和値に到達するが、さらに高磁場側で多段のメタ磁性を示し増加し、60TでCe³⁺の gJ の値である $2.1\mu_B/Ce$ に達して飽和する。多段のメタ磁性はかなり広い温度領域で殆ど温度変化を示さない。更に、とびを起こす磁場の逆数は0Kに外挿すると等間隔に並び、4f系のメタ磁性が起きているかのように見える。これよりフェルミ面の極値断面積を求めると、約 0.017\AA^{-2} となり、低温でのホールのシェブニコフ・ド・ハースで求められた値と一致する。この事はそもそも一電子近似で取り扱われている伝導電子のランダウ量子化が多体効果である磁気相転移に大きく関わっていることを示している。

1. 序論

CeNをのぞくCeモノプニクタイドはキャリアー数がCeの約0.1~4%と非常に少ない半金属であるにも関わらず、高密度近藤効果やヘビーフェルミオン等の興味ある物性を示す事から多くの関心を集めてきた。^{1,2)} 特に、CeBi, CeSbは結晶構造が立方晶NaCl型であるにも関わらず、磁気モーメントがイジング性を示し、³⁾ 大変複雑な磁気相図を示す。^{4,5)} それに対し、CeP, CeAsでは、サンプル依存性が大きく、⁶⁾ 単結晶の作成が困難である為、CeBi, CeSbに比べてこれまであまり研究されて来なかった。また、 Γ_8 が基底状態になっているCeSb等⁷⁾に対して、CeP, CeAsでは、 Γ_7 が基底状態になっていると考えられており、単純な反強磁性を示す物質と考えられていた。⁶⁻⁸⁾ ところが最近になって、東北大の鈴木等によりシェブニコフ・ド・ハース効果が見られる程良質の単結晶が作られ様々な実験的成果が得られた。その結果、CePは、比熱、及び電気抵抗等に様々な異常を示す事が分かった。⁹⁻¹¹⁾ そこで、我々はこの物質の強磁場下での振舞いを調べる事を目的として、阪大極限物質研究センターに於て、1.3K~77Kの範囲の温度で最高磁場64T(Tesla)までの磁化を測定した。その結果、CePは強磁場のもとでCeSb以上に複雑な磁気相図を持つ事が分かった。本論文では実験の結果と磁化の特徴を示し、その原因の可能性について考察する。

2. 物性⁹⁻¹¹⁾

CePは図1に示すNaCl型の結晶構造をとり、格子定数は、5.945Åである。Ceイオンは面心立方格子を作っており、PはCeに対して6配位である。¹¹⁾ 結晶中Ceは3価のイオンと考えられ $S=1/2, L=3$ を持ち、L-S結合により $J=5/2$ が基底状態となっている。¹²⁾ この基底状態は立方晶の結晶場により $J=5/2$ が Γ_7 (2重縮退) Γ_8 (4重縮退)に分かれており、 Γ_7 が基底状態と考えられている。¹²⁾ 従来この物質は、単純な反強磁性を示していると思われてきた⁶⁻⁸⁾が最近東北大のグループにより良質の試料(#1, #2)が作られ以下に示す様に様々な異常が発見されている。

CePの特徴はキャリア数がCe原子当り約0.001(個)と非常に少ない事である。⁹⁾ #2の試料では、シェブニコフ・ド・ハースの測定に0.7K, 6T以上の磁場で成功しており、極値断面積が約 0.02Å^{-2} と大変小さいホールのフェルミ面が見つかっている。⁹⁾ 又、比熱により求められた電子比熱係数 γ は、 $42 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$ と大きく、伝導電子が非常に少ないヘビーフェルミオン物質と考えられている。⁹⁻¹¹⁾

更に、図2に示される様に電気抵抗の温度依存性に、高温側で $\ln T$ 依存性が見られ高密度近藤効果を起こしているといわれている。⁹⁻¹¹⁾ 帯磁率は図3に示す様に高温でキュリーワイス則に乗っておりキュリー温度は22K、有効磁気モーメントは $2.41 \mu_B/\text{Ce}$ であり、後者は Ce^{3+} の値 $2.54 \mu_B/\text{Ce}$ とほぼ一致している。⁹⁾ これらの振舞いはE.T.H.の単結晶でも見られており⁶⁾大きなサンプル依存性は見られない。低温ではキュリーワイス則からはずれるが、破線で示される様に、結晶場分裂($\Delta/k_B=170\text{K}$ ¹²⁾)を考慮にいれると10K以上では比較的よく合う。さらに低温側にピークが見られる。これは比熱や電気抵抗のピークに対応しており、ネール点($T_N=10.2\text{K}$)と思われる。このネール点に対応する比熱のピークは図4に示す様に

磁場の増加に伴い2つに分裂し、さらに、5 T以上の磁場で低温側のピークは更に2つに分裂している。^{9, 11)} この比熱のピークは#1より#2のほうが顕著に現れているが、磁場依存性には殆ど変化が見られていない。この比熱及び磁気抵抗の測定により作られた磁気相図が図5であり、複雑な磁気相図を暗示している。これらの磁気構造の決定の為には、中性子回折が必要ではあるが、それに必要な大きさの試料がまだ作られていない。又、図6に示す様に磁化は低磁場で約 $0.2 \mu_B/\text{Ce}$ のフェリ磁性を示し、4.5 T以上では直線的に増加するが10 Tの磁場でも飽和の傾向を示していない。¹³⁾

3. 実験方法

3-1 試料

実験には、東北大学磁気物理研究室の鈴木等により、再結晶法により作成された試料のうち、高品質のCeP(#2)を使用した。CePは融点が非常に高くPの蒸気圧が高い為、stoichiometricな試料を作る事が大変困難である。その為、作成時にPをCeの1.1倍仕込んでこの試料は作られている。¹¹⁾

この試料の電気抵抗は、4.2 Kで約 $20 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ まで下がっている^{9, 10)} 為、測定に用いたパルス磁場でのskin depthは約5 mmと小さい。従って大きい試料では渦電流の効果が無視出来ない為磁場に垂直方向の厚さが0.1 mm程度の薄い8個の試料(約 $0.1 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$)を[100]の方向に並べ、テフロンでできたサンプルホルダー中にアピエゾングリースにより固定した。

3 - 2 測定システム

磁化測定は阪大極限物質研究センター超強磁場部門においてD-2マグネットシステム¹⁴⁾を使用し、1.3~77Kの温度で最高64Tまで行った。測定系のブロック図を図7に示す。マグネットは、内径60φ、1層型の150(1L)60と内径20φ、2層型の150(2L)20の2タイプを用いた。前者は最高磁場50T、後者は70Tであり、パルス幅は各々約400μsecである。磁化の測定は磁化ピックアップコイル法¹⁵⁾を使用した。これは、磁化測定用のA、Bコイルとその補正用のCコイルからなる。A、Bコイルは各々逆位相につながっており、磁性体の作る磁束のみを取り出せる様に巻数と面積が調節してある。1ターンのCコイルは補正用に用いられる。磁化は時間微分の形で拾い込み、デジタルメモリーに記憶する。実際の測定では、ブリッジ回路を通して完全にはキャンセルできない為、試料を入れた時と抜いた時の2回測定を行い、マイクロコンピューターによりその差を取る事で磁化の時間微分 dM/dt を得る。これを、数ターンの磁場ピックアップコイルにより同時に測定された磁場の時間微分 dH/dt で割る事により微分帯磁率 dM/dH を得た。

一層型マグネットでの温度変化は、広い内径を利用して、自動温度調整システムにより温度調節する。¹⁶⁾ 2層型マグネットでは内径が20φと小さい為、1層型マグネットの様に自動温度調整システムを用いるのが困難である。その為デュワー内のヘリウムが蒸発して温度が自然上昇し、目的の温度に達したところで、磁場を発生し磁化測定を行った。

4. 測定結果

図8に上り磁場で見た磁化の微分帯磁率 (dM/dH) を示す。4.2 K に於ける微分帯磁率は、低磁場側に3つのピーク (1~n) を示した後、約12 T で急激に減少している。更に高磁場側では、直線的な磁化の伸びに対応した微分帯磁率の上に f ~ a のピークが見られておりこれらは高磁場側に行くに従い大きくなっている。12 T より低磁場側のピークは T_N に近づくに伴い小さくなっているが、1を除いて温度依存性は見られない。又、 T_N より高温側で j のピークが急激に小さくなるのに対応して、i のピークは大きくなって行き、温度の上昇と共に高磁場側に移動する。低磁場側のピーク (i~n) は温度の上昇に伴い、強度、位置共に著しく変化したのに対し、高磁場側の微分帯磁率のピーク (a~h) は殆ど温度依存性を示さず、ほぼ一定の磁場で見られる。更にこれらのピークは温度の上昇に伴い鋭くなって行き、低温側で見えなかった g, h のピークも見えてくる。又、b のピークは T_N より高温側で見られており、このピークの成長に伴い c のピークは小さくなっている様である。これら高磁場側に見られたピーク (a~h) は、35 K 以上の温度で急激に小さくなり、40 K ではほぼ見えなくなっている。図9は下り磁場で見た微分帯磁率を示している。下り磁場では、h のピークが見られないが、上り磁場と同じ傾向を示している。従って、以後主として上り磁場のデータで考える。図8に示した4.2 K の微分帯磁率を積分する事により、図10に示される磁化曲線を得る。磁化は、1 T の磁場でヒステリシスを伴う自発磁化を示した後、4.5 T より高磁場側でほぼ一定の割合で増加している。磁化曲線のこの部分を零磁場に外挿してやると、ほぼ原点をよぎっており、さらに磁化は約12 T で飽和している。12 T より高磁場側の傾きを図に示す様に零磁場に外挿してやると磁化の大きさは、 Γ_7 の磁気モーメントの大きさを示

しており、この磁場で基底状態である Γ_7 が飽和しているものと思われる。この低磁場側の磁化は典型的なフェリ磁性の磁化¹⁸⁾によく似ており、 Γ_7 の磁気モーメントは T_N 以下でフェリ磁性を起こしていると推定される。さらに、磁化は高磁場側では、微分帯磁率で見られた多段のメタ磁性を示しながら増加していき、57.8 T で a のとびを示した後、 $J = 5/2$ の磁化に達し飽和している。4.2 K に於ける高磁場側の磁化のとびの大きさは e ; 約 $0.013 \mu_B / Ce$, d 及び d' ; 約 $0.048 \mu_B / Ce$, c ; 約 $0.13 \mu_B / Ce$, a ; 約 $0.29 \mu_B / Ce$ であり、微分帯磁率で見られた様に、高磁場側に行くに従い大きくなっている。

微分帯磁率及び、それを積分して得た磁化曲線から作成した磁気相図が図11である。図中 Δ の大きさは、微分帯磁率のピークの高さに対応しており（太線内を除く）、太線は CeP の基底状態である Γ_7 の飽和磁場を示している。この磁気相図は、太線で囲まれる Γ_7 の磁性を示している領域、i 及び j のとびの低磁場側で示される常磁性領域、及び、この2つの領域より高磁場側で示される多段メタ磁性を示している領域の3つに分けられる。多段メタ磁性を示す領域で見られる磁化のとびは殆ど温度変化しないものとそれ以外 (b, d', h) のものとは分けられる様である。高磁場側で見られるこれらのとびは40 K でほぼ見えなくなるが、常磁性領域で、これらの短距離秩序等により e' ~ h' が現れている様である。この磁気相図の低温、低磁場での拡大図が図12である。比較の為、点線で東北大学の磁気相図を記している。一見、微分帯磁率のピーク磁場と東北大学の磁気相図は一致しない様に思われるが、j の下に書かれている破線は微分帯磁率でみた j の立ち上がり磁場と一致している。図13は、低磁場磁化のヒステリシスの温度変化を示している。図に示す様に低磁場側で見られたヒステリシスを伴う自発磁化の大きさは8 K 以上の温度で急激に小さくなっており、 T_N 以上で見えなくなっ

ている。この自発磁化の大きさ (○) と Γ_7 の磁化の大きさ (+) をプロットしたものが図14である。 Γ_7 のオーダーした磁気モーメントは、通常の反強磁性的な温度変化 (点線) とほぼ同様の温度変化を示している。この事から Γ_7 の磁気秩序はのフェリ磁性と考えるとよいものと思われる。

5. 考察

磁化測定の結果、CePは複雑な磁性を示す事が分かった。本章ではこの磁性を起こす仕組みについて議論する。

低温、低磁場で Γ_7 による反強磁性領域を越えた多段のメタ磁性を起こす領域は、 Γ_7 が飽和した後の領域と考える事が出来る。初めに結晶場による磁化のモデルで考えてみる。磁場中での Γ_7, Γ_8 の振舞いは、Yung-Li Wang及びBernard R. Cooperにより計算されている。¹⁷⁾ 図15に示す様に低磁場では Γ_7, Γ_8 は共に、各々の gJ に従ってゼーマン分裂する。しかしこれらは強磁場中でよい量子状態ではない為、磁場の増加に伴い波動関数の組替えが起こり、 E_2 は磁場中で次第に $J_z = 5/2$ の状態に変わっていく。その結果、 E_1 と E_2 のエネルギーが強磁場側 ($\mu_B H / \Delta > 0.64$) で逆転し、図16の太線に示す様に $J_z = 3/2$ から、 $J_z = 5/2$ に磁化がとぶ事が予想される。実験結果では、57.8 Tで磁化がほぼ $2.1 \mu_B / Ce$ に達するのでこの磁場を ($\mu_B H / \Delta = 0.64$) として規格化すると図中点線で示す様になる。この図で分かることは $J_z = -3/2$ から $J_z = -5/2$ に一気に磁化はとばず、多段磁化が現れる点である。これらのとびを起こす磁場は図11 (磁気相図) に示されるようになりに規則的に並んでいる。その中で性格の異なる b, d', hを除いて、磁化のとびを示す転

移磁場を 0 K に外挿すると、転移磁場の逆数は図17に太線で示す様に等間隔に並んでいる。そこで、これらの4f電子の磁化のとびは、キャリアーのランダウ準位がフェルミ面を横切る時に起きているものと仮定して、フェルミ面の極値断面積 A_{ext} を求めてみる。 A_{ext} は公式により

$$A_{ext} = \frac{2\pi e \mu_0 H_n}{\hbar} (n + \gamma)$$

である。ここで e , \hbar はよく知られた定数で n はランダウ量子数、 γ は位相因子で H_n は n がフェルミ面を横切るときの磁場強度である。 n と $n + 1$ についての A_{ext} を書き、それより $(n + \gamma)$ を除去する事により

$$A_{ext} = \frac{2\pi e}{\hbar} \frac{\mu_0 H_{n+1} H_n}{H_{n+1} - H_n}$$

となる。これに実験で求められた値を代入してやると A_{ext} は約 0.017 A^{-2} となり、図18に矢印で示す様にホールのシェブニコフ・ド・ハースのピークと一致している。この事は $1/H$ で等間隔で並んでいる磁化のとびは、ランダウ準位がホールのフェルミ面を横切る時に起きてる事を示している。しかもこの事は、基本的にキャリアーの一体問題で定義されるランダウ準位が多体問題である磁気相転移に何等かの関係があるという今まで考えられていなかった新しい物理現象を発見した事を示している。更に、図17に示すように H_n から求めた n は、57.8 T では $n = 3$ で、この事はフェルミ面より下には準位が後2つしか残っていない事を意味する。これは CeP のキャリアー数が非常に少なく、フェルミエネルギーが小さい為、我々の磁場でフェルミ面の下のランダウ準位が数個という強磁場での極限に近い状態が実現している事を示しており、多段のメタ磁性にはこの事が深い関わりを持つものと思われる。又、今回 CeP で見られた多段なメタ磁性と同様な物理現象が強磁場下で CeAs 等のローキャリアー物質でも見られる可能性がある。

6. 結論

ローキャリアー物質であるCePは強磁場をかける事により多段のメタ磁性を示す事を発見した。これらの磁化のとびを起こす磁場の逆数は等間隔に並んでいる。そこでこれらの4f電子の磁化のとびは、キャリアーのランダウ準位がフェルミ面を横切る時に起きているものと仮定して、フェルミ面の極値断面積を求めてみると、約 0.017 \AA^{-2} となり、低温でのホールのシェブニコフ・ド・ハースのフーリエ成分のピークと一致する。この事より、高磁場側で見られたこれらの磁化のとびは、ランダウ準位がホールのフェルミ面を横切るときに起きていると思われる。この事は、基本的にキャリアーの一体問題であるランダウ準位が多体問題である磁性に何等かの影響を与えているという今まで考えられていなかった新しい物理現象を発見した事を示している。

謝辞

本研究を行うにあたり、又、本論文を作成するにあたってよきご指導とご助言を頂きました伊達宗行教授に深く感謝を致します。又、実験に用いた試料、及び、基礎データを提供して下さった東北大学の鈴木孝助教授、芳賀芳範氏に感謝します。この研究に於ける強磁場磁化測定にあたっては阪大極限物質研究センター超強磁場部門施設の使用にあたってご指導を頂きました山岸昭雄助教授に感謝します。又、具体的な測定方法、及び論文作成については杉山清寛博士にご指導、ご助言を頂きました。合わせて深く感謝します。最後に、日頃から多くの助言と、有益な議論の場を提供して下さった伊達研究室の皆様へ感謝いたします。

参考文献

- 1) H. Kitazawa: Doctor thesis for Faculty of Science, Tohoku University (1988).
- 2) M. Sera: Doctor thesis for Faculty of Science, Tohoku University (1982).
- 3) G. Busch and O. Vogt: Phys. Letters, 25A (1967) 449.
- 4) J. Rossat-Mignod, J. M. Effantin, P. Burlet, T. Chattopadhyay, L. P. Regnault, H. Bartholin, C. Vettier, O. Vogt, D. Ravot and J. C. Achart: J. Magn. & Magn. Mater. 52 (1985) 111.
- 5) H. Bartholin, P. Burlet, O. Quezel, J. Rossat-Mignod and O. Vogt: J. de Phys. 40 (1979) C5-130.
- 6) F. Hulliger and H. R. Ott: Z. Physik B29 (1978) 47.
- 7) J. X. Boucherle, A. Delaplme, C. J. Howard, J. Rossat-Mignod and O. Vogt: Physica 120B (1980) 253.
- 8) B. Rainford, K. C. Turberfield, G. Busch and O. Vogt: J. Phys. C: Proc. Phys. Soc. 1 (1968) 679.
- 9) Y. S. Kwon: Doctor thesis for Faculty of Science, Tohoku University (1991).
- 10) Y. Haga, Y. S. Kwon, T. Suzuki and T. Kasuya: to be publish in J. Magn. & Magn. Mater.
- 11) Y. S. Kwon, Y. Haga, O. Nakamura, T. Suzuki and T. Kasuya: Physica B171 (1991) 324-28.
- 12) H. Heer, A. Furrer, W. Halg and O. Vogt: J. Phys. C: Solid State Phys. 12 (1979) 5207.

- 13) Private communication.
- 14) A. Yamagishi and M. Date: *Physica* B155 (1989) 91-95.
- 15) H. Mollmoto, M. Motokawa and M. Date: *J. Phys. Soc. Jpn.* 49 (1980) 108.
- 16) K. Okuda and M. Date: *J. Phys. Soc. Jpn.* 27 (1969) 839.
- 17) Y. -Li Wang and B. R. Cooper: *Phys. Rev.* B2 (1970) 2607.
- 18) M. Matsuura, Y. Okuda, M. Morotomi, H. Mollmoto and M. Date: *J. Phys. Soc. Jpn.* 46 (1979) 1031.

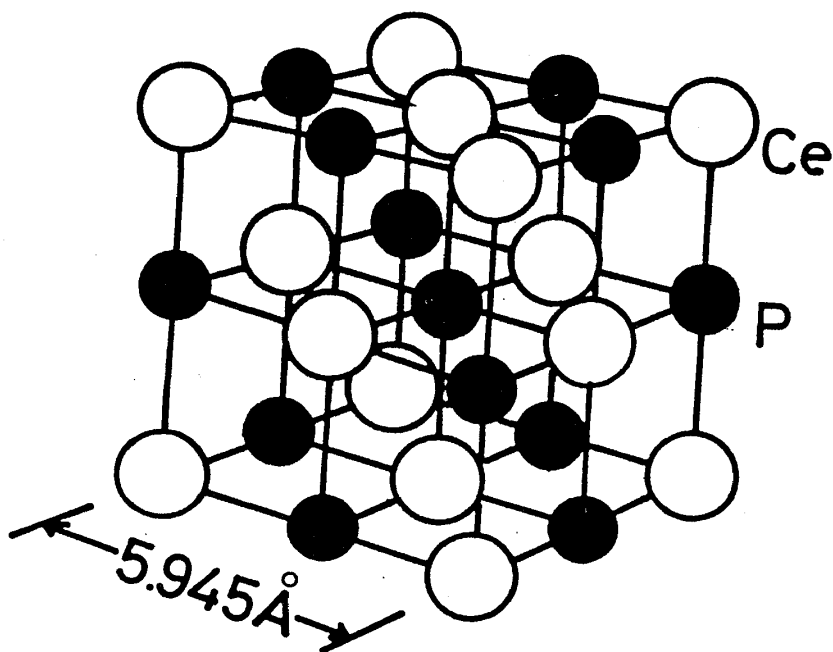


図1 CePの結晶構造。

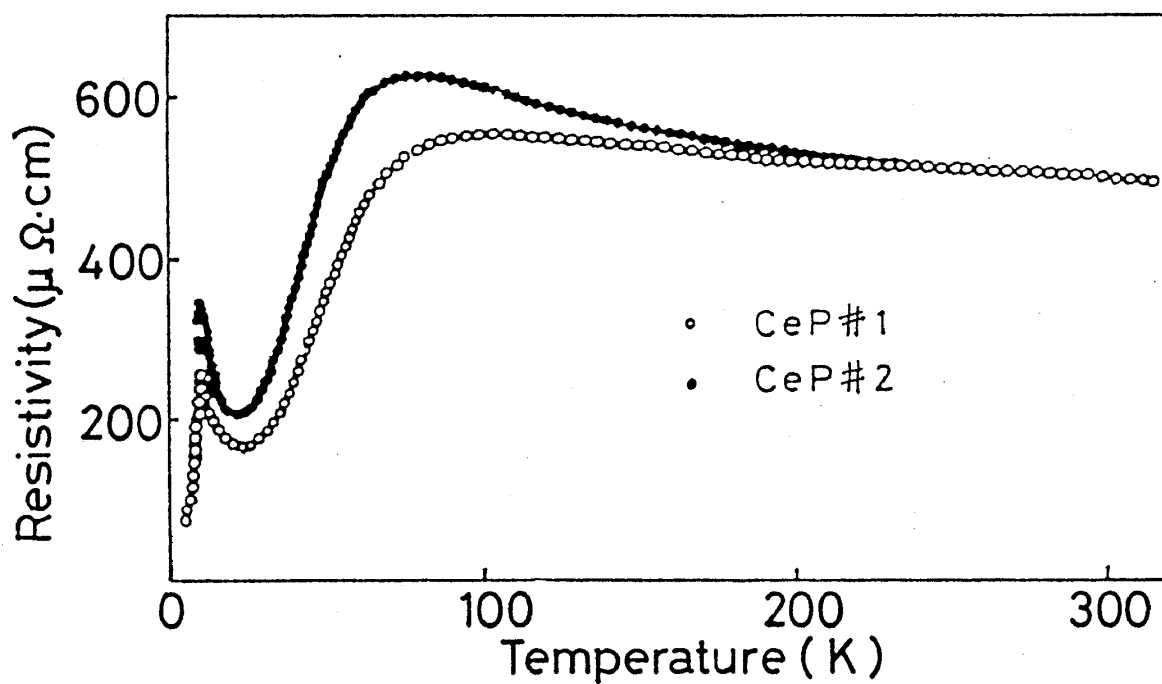


図2 電気抵抗の温度依存性（東北大学）。電流は [100] 方向に流している。

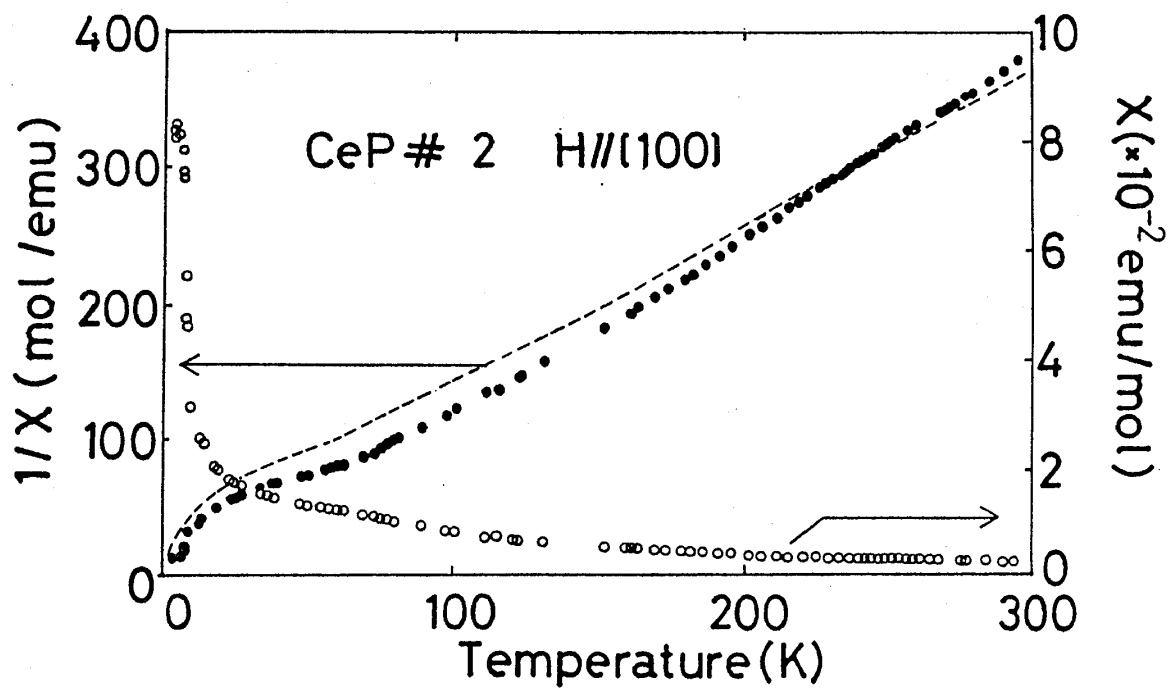


図3 CePの帯磁率（東北大学） χ と $1/\chi$ 、磁場を [100] 方向にかけている。

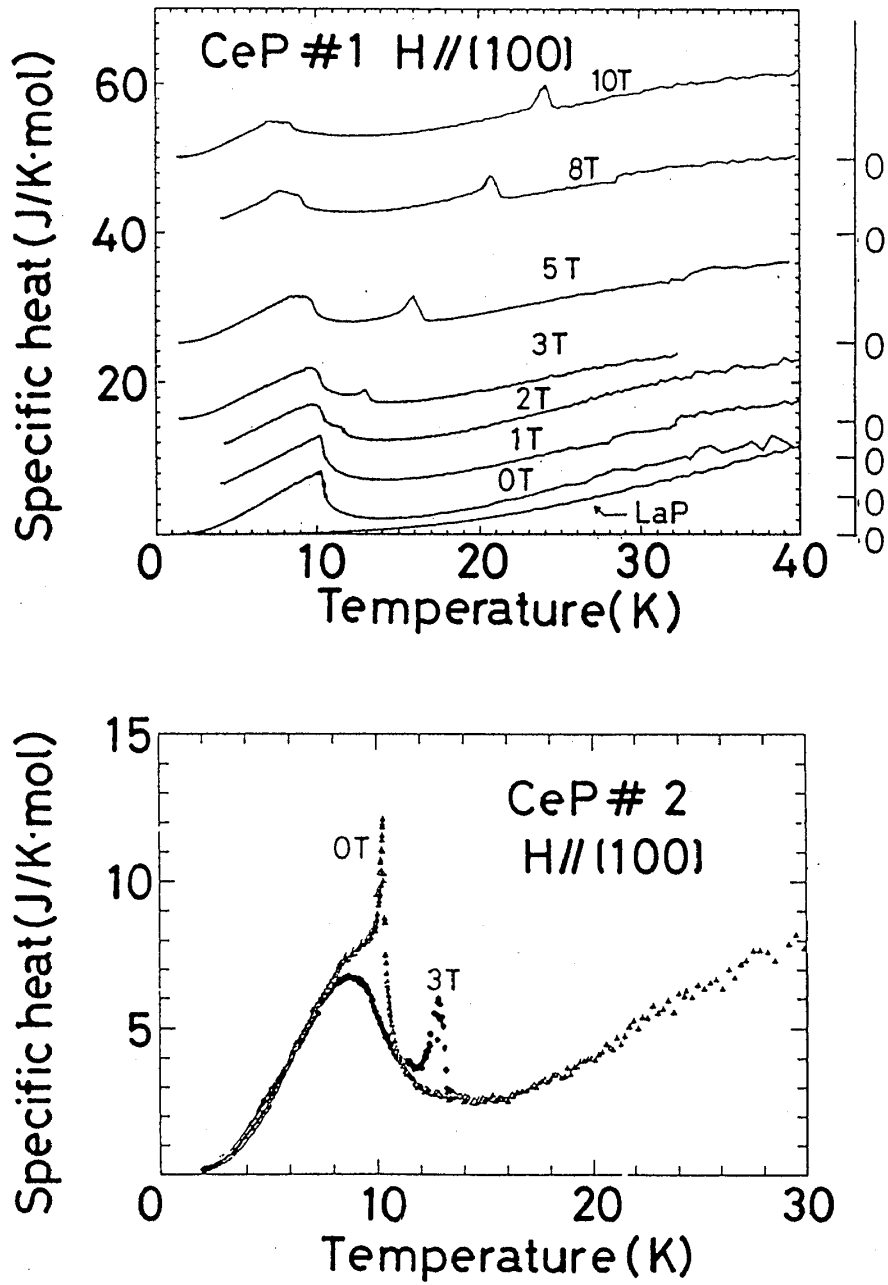


図4 比熱の磁場依存性（東北大学）。磁場を [100] 方向にかけている。

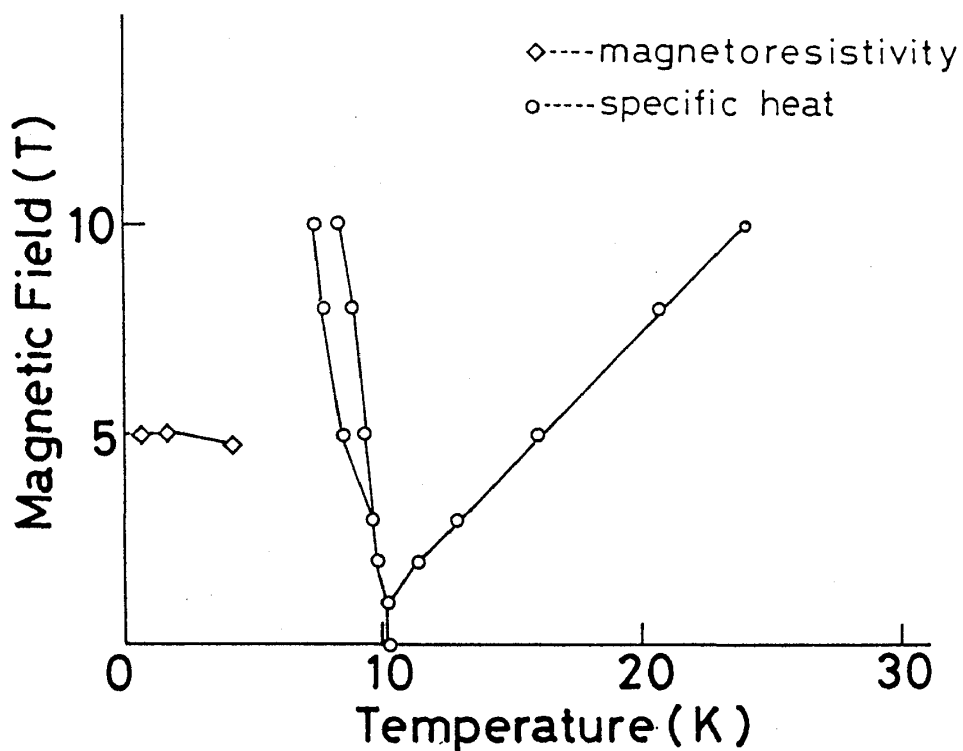


図5 CePの低磁場磁気相図(東北大学)。磁場を[100]方向にかけている。

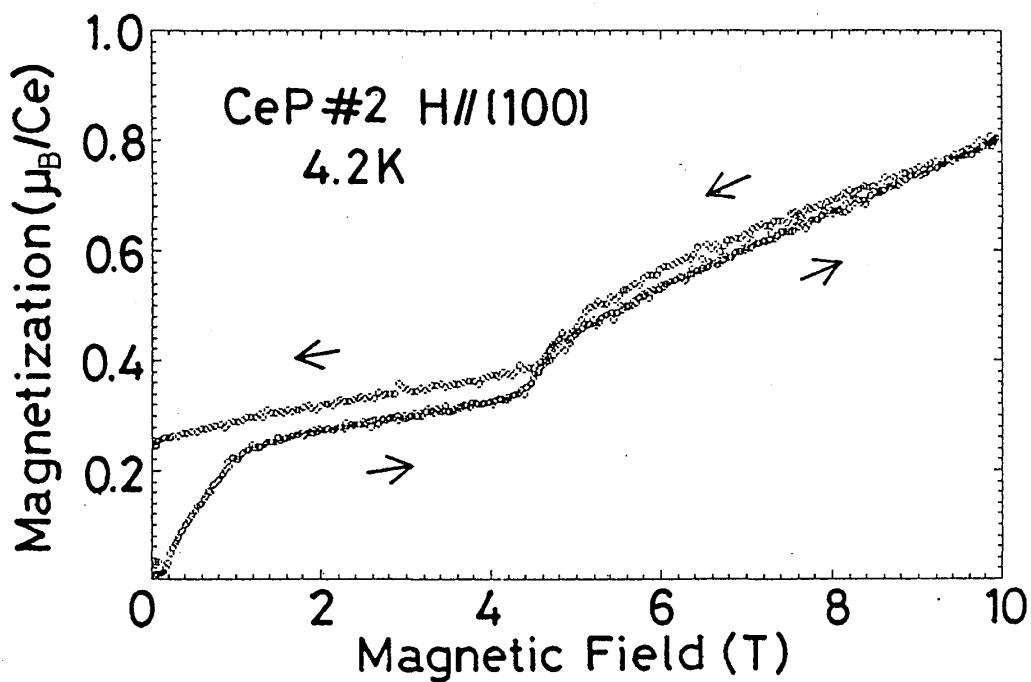


図6 CePの低磁場磁化(東北大学)。磁場を[100]方向にかけている。

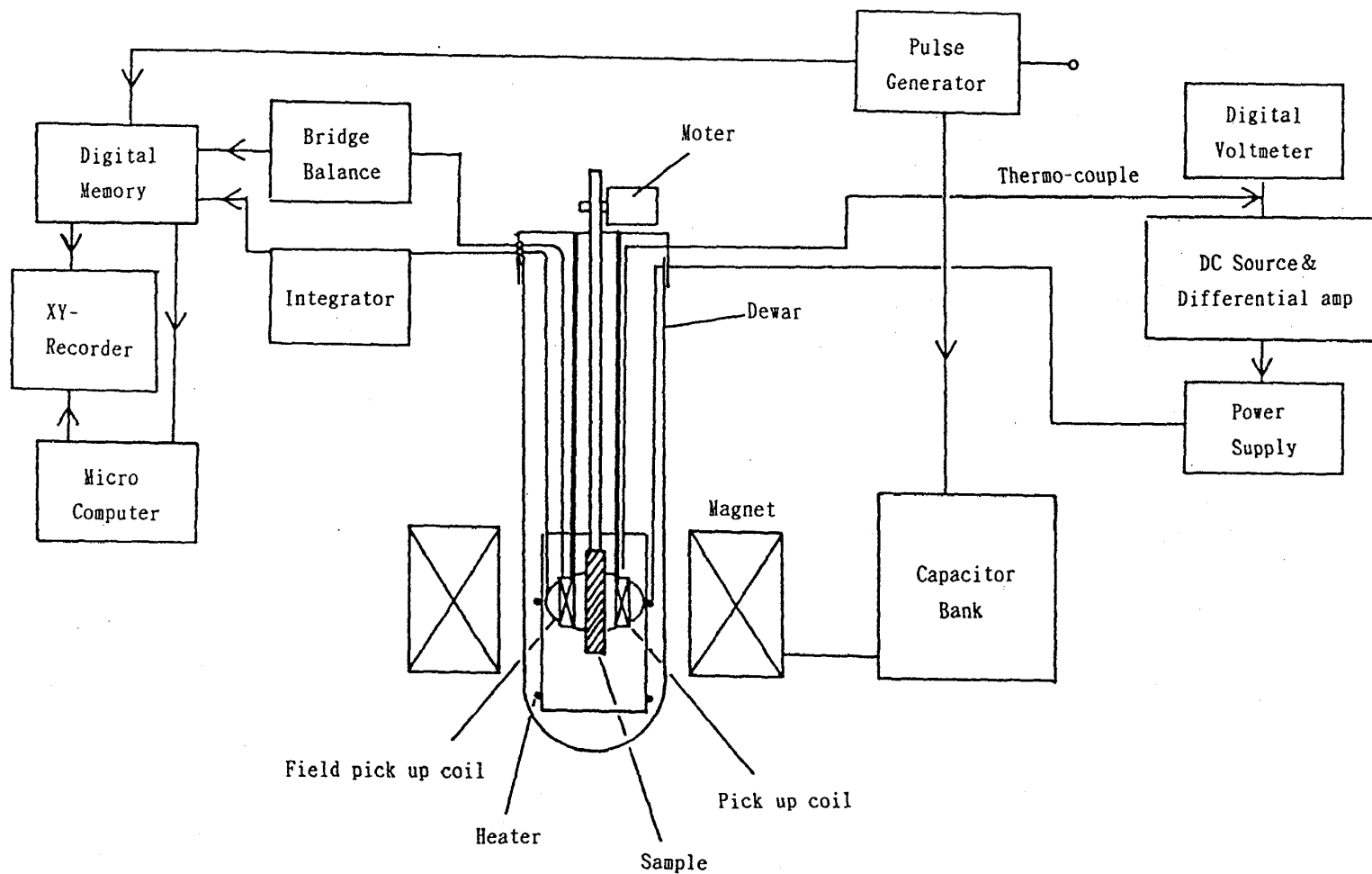


図7 磁化測定装置のブロックダイアグラム。

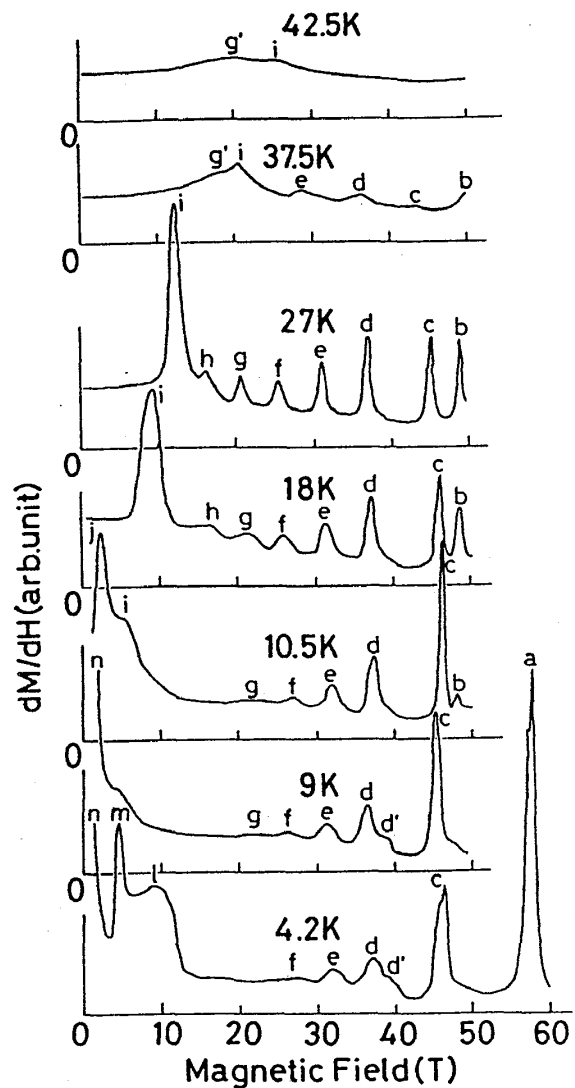


図8 上り磁場で見た微分帯磁率の温度変化。磁場を [100] 方向にかけている。

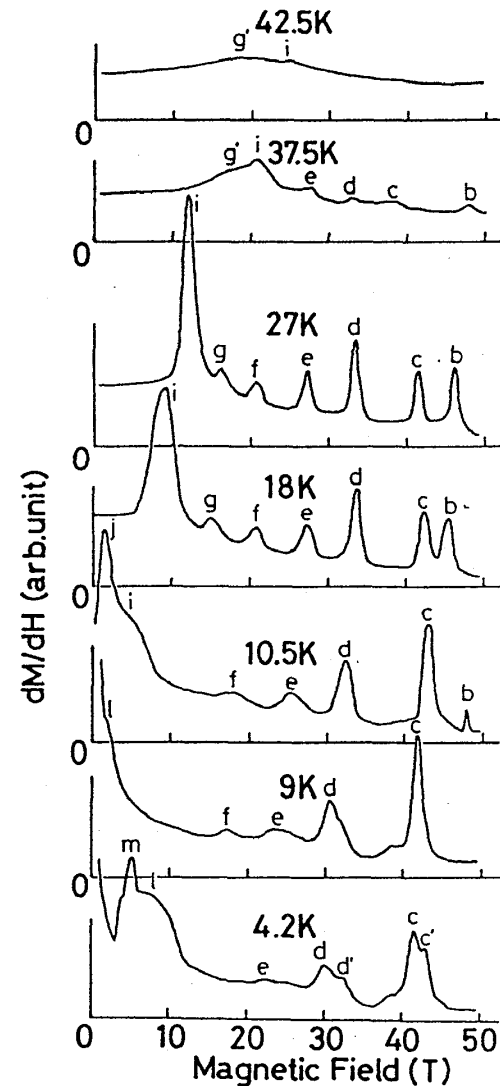


図9 下り磁場で見た微分帯磁率の温度変化。磁場を [100] 方向にかけている。

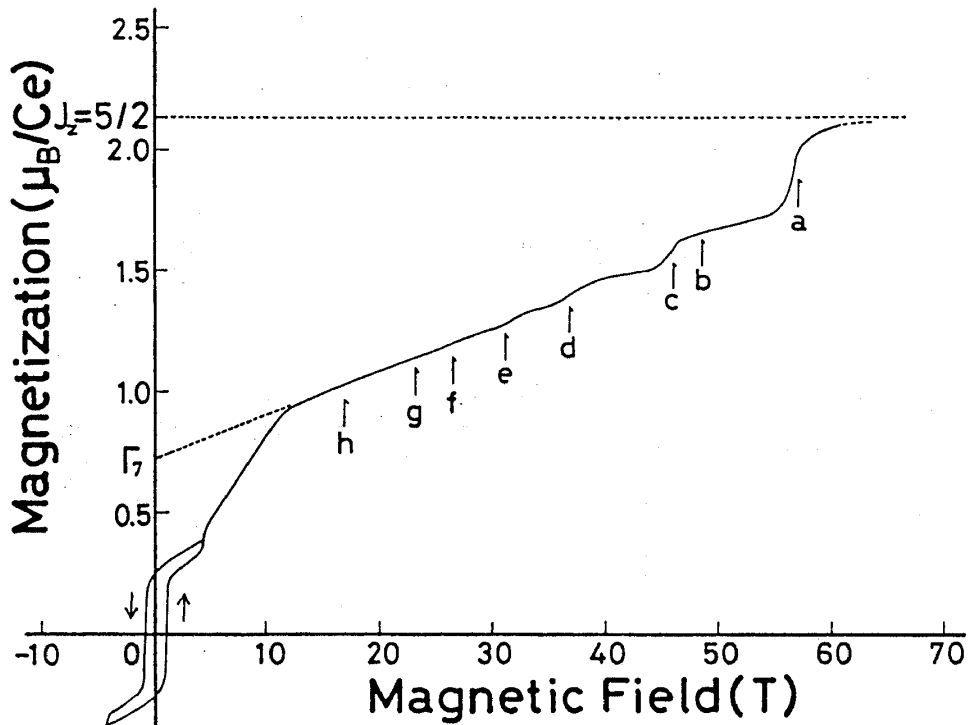


図10 4. 2 Kに於けるCePの強磁場磁化。a~gは多段メタ磁性の磁化の飛びを示す。

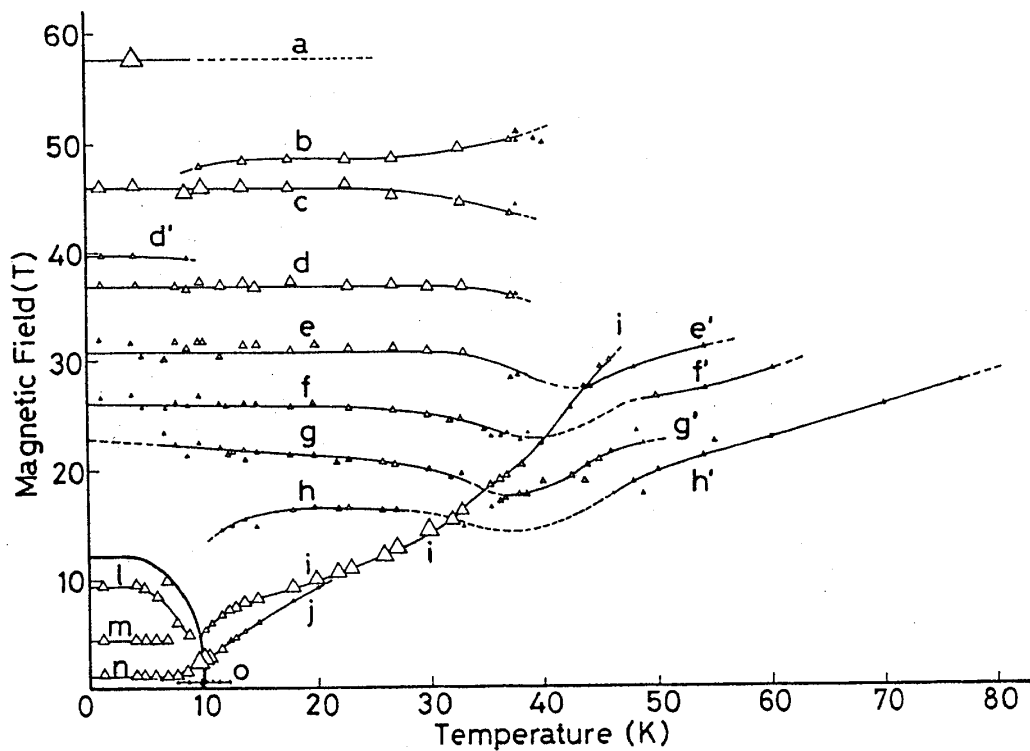


図11 強磁場磁気相図(上り磁場)。a~nは図8に対応した、磁化のとびを示す。△の大きさは微分帯磁率のピークの高さを示している。太線はΓ₁の反強磁性の境界を示す。磁場を[100]方向にかけている。

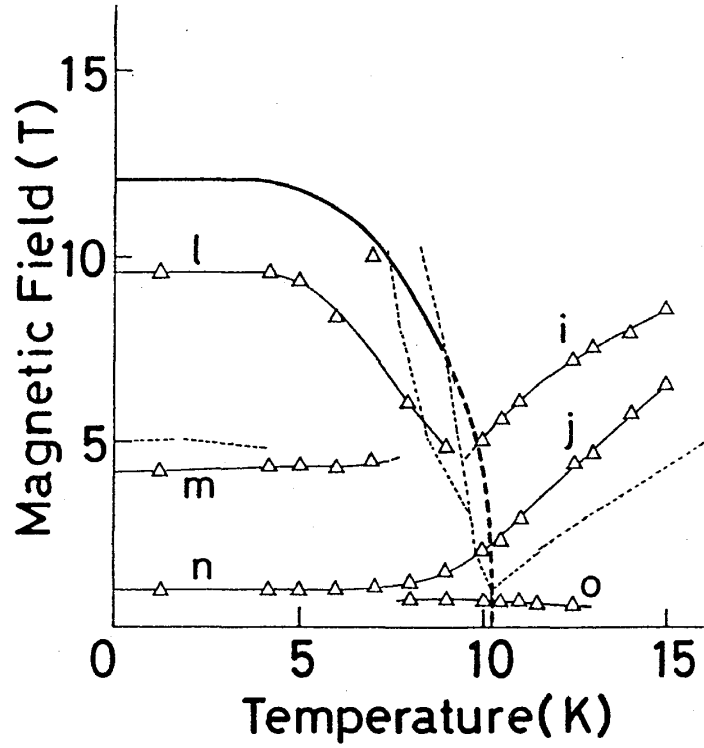


図12 図11の低磁場、低温での拡大図。太線は Γ_7 の飽和磁場を示し、破線は東北大学のデータ(図5)である。

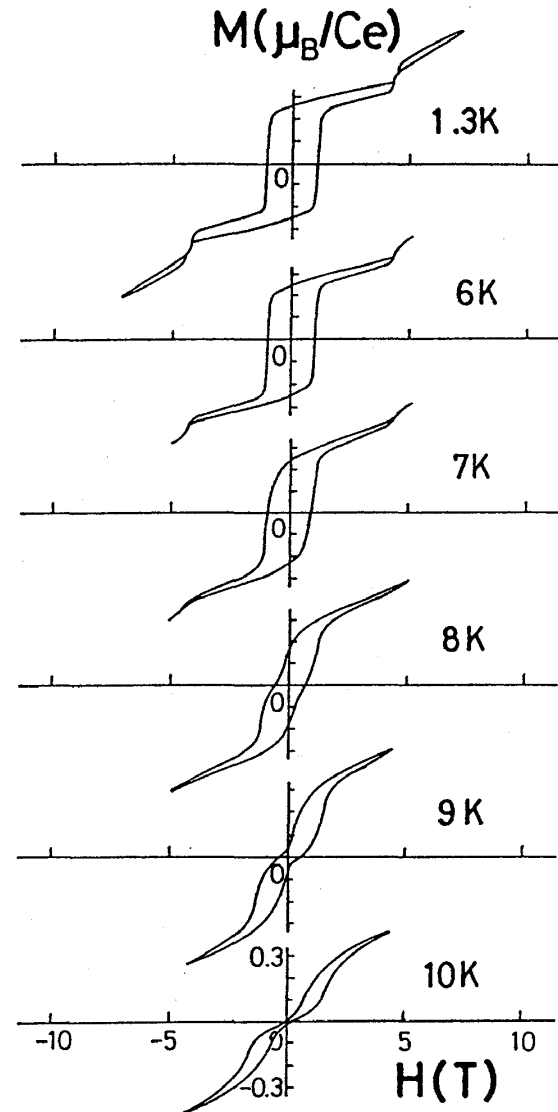


図13 低磁場磁化のヒステリシスの温度変化。

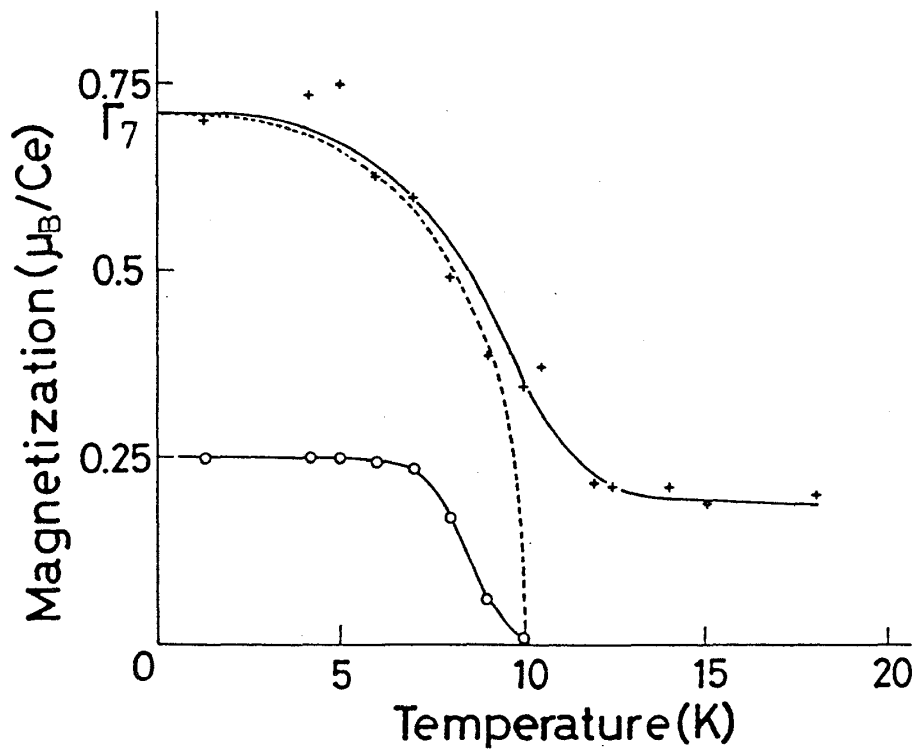


図14 自発磁化 (○) と Γ_7 の飽和磁気モーメント (+) の温度変化。点線は計算による飽和磁化の温度変化。

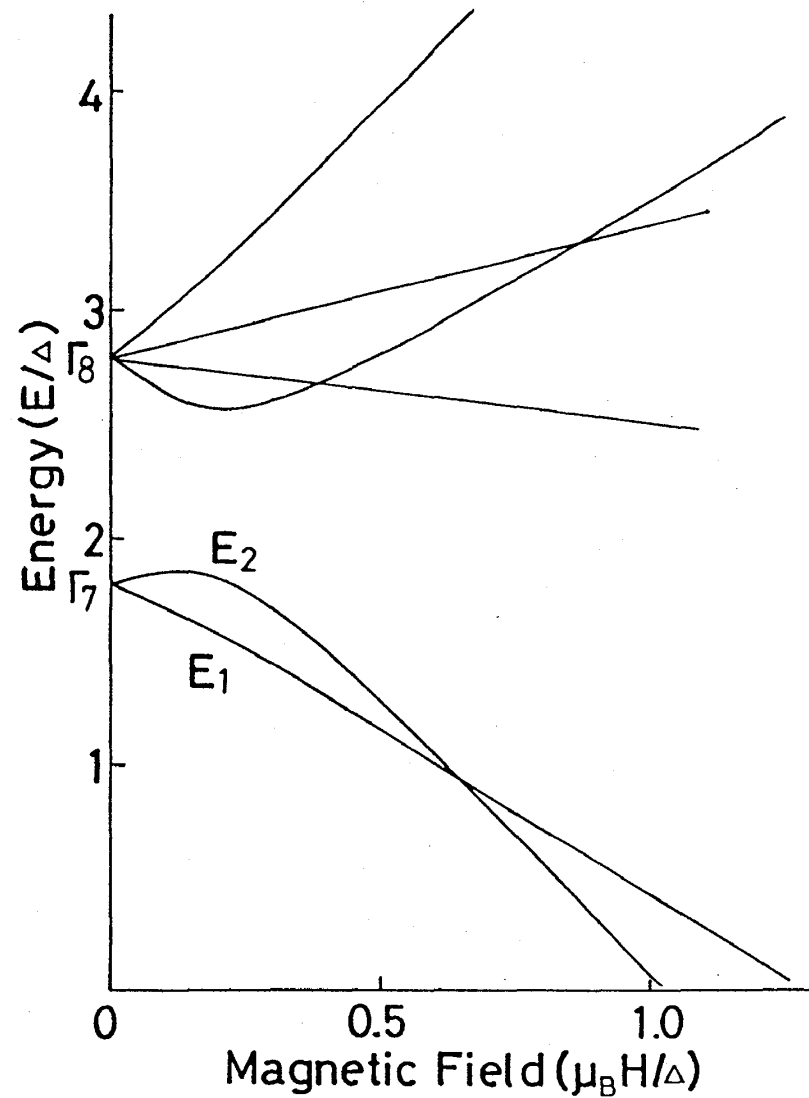


図15 結晶場の計算によるエネルギーの磁場変化。
 Δ は Γ_8 と Γ_7 ギャップエネルギー。

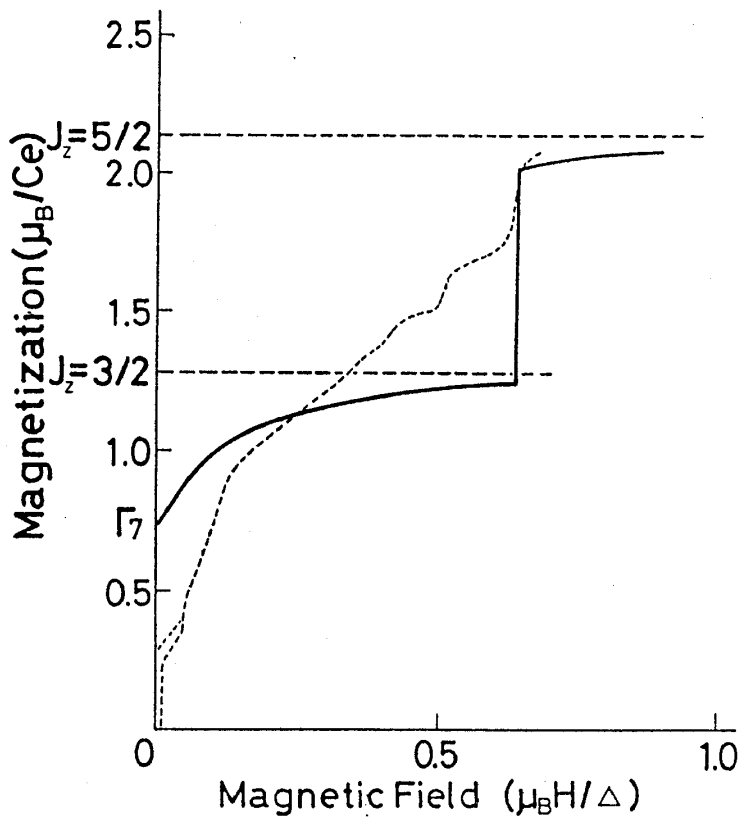


図16 結晶場の計算により予想される磁化曲線（太線）と、実験による磁化曲線（破線）。

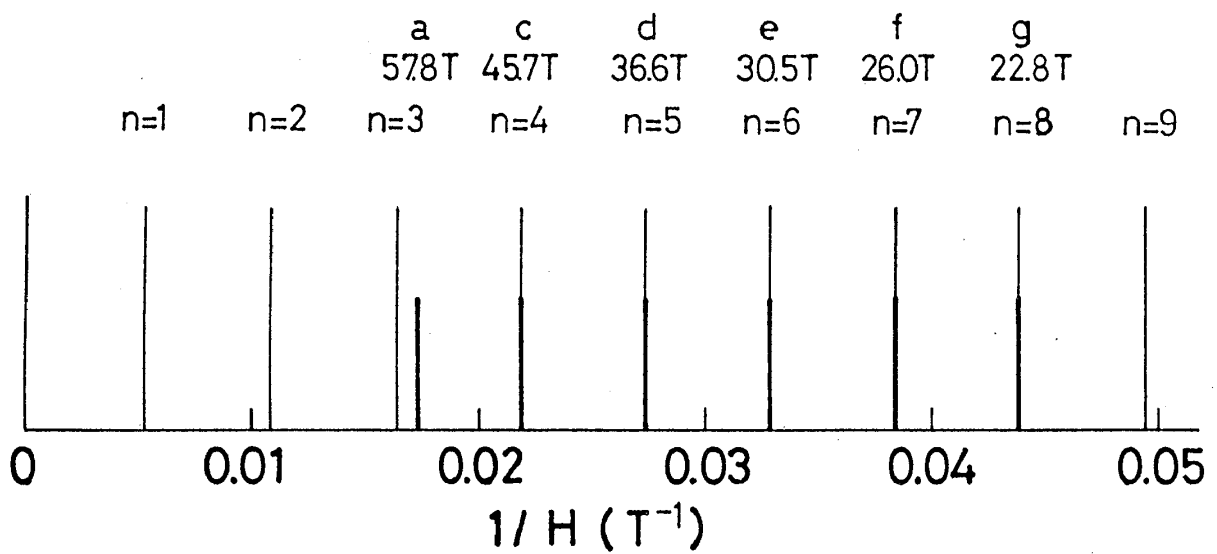


図17 メタ磁性転移磁場の $1/H$ プロット。 n はランダウレベルを示す。

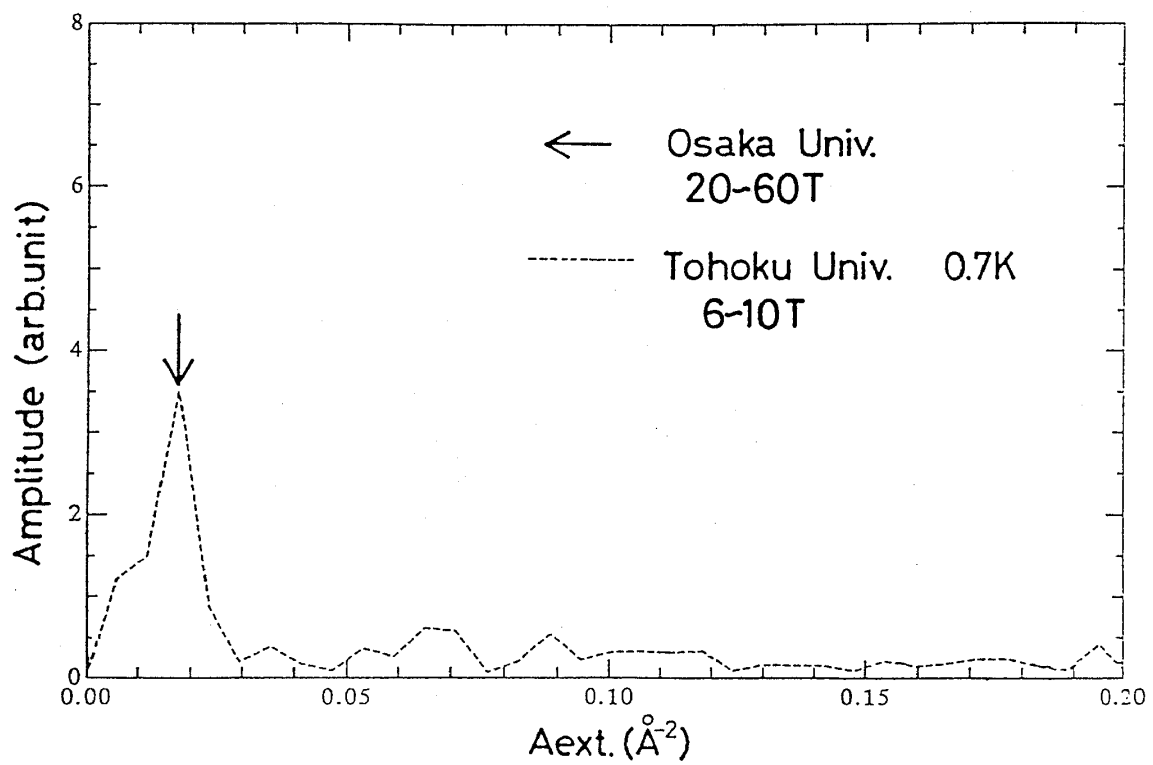


図18 $1/H$ プロット (図17) より求めたフェルミ面の極値断面積 (矢印) と東北大学のシェブニコフ・ド・ハースのフーリエ成分 (破線) との比較。