

Ce化合物における四重極応答の研究

東北大学大学院理学研究科

物理学専攻

根本 祐一

目次	page
第一章 序論	309
第二章 四重極応答理論	315
2-1) 結晶場	315
2-2) 四重極応答理論	320
2-2-1. 歪みと弾性定数	320
2-2-2. 四重極-歪み相互作用	323
2-2-3. 歪み感受率	325
2-2-4. 四重極相互作用	326
第三章 測定系	330
3-1) 超音波測定	330
3-2) 圧電トランスデューサと接着剤	332
3-3) ^3He クライオスタットと超伝導マグネット	334
第四章 CePd_2Al_3	336
4-1) CePd_2Al_3 の諸物性と研究課題	336
4-2) CePd_2Al_3 の実験結果	339
4-3) 考察と結論	343
第五章 CeS , CeSe	347
5-1) CeS , CeSe の諸物性と研究課題	347
5-2) CeS , CeSe の実験結果	349
5-3) 考察と結論	352
謝辞	
参考文献	

第一章 序論

希土類化合物における4f電子軌道は閉殻である5s, 5p軌道の内側に位置するため、一般に外部からの摂動を受けにくく局在する傾向が強い。不完全殻である4f電子状態は全角運動量 J により指定される。4f電子の磁気モーメントと伝導電子のスピンとの間にs-f交換相互作用が働き、これを媒介にして各イオンの磁気モーメント間にRKKY相互作用が生じる。このRKKY相互作用により希土類化合物における磁気モーメントの秩序状態が実現される。

セリウムイオンを含む希土類化合物では、スピンをもつ4f電子と伝導電子との間に近藤結合が生じ、低温では一重項基底状態が安定になると期待される。多くのセリウム化合物では、RKKY相互作用と近藤効果が競合しており、多様な磁性が出現する。多くのセリウム化合物の帯磁率は降温とともにキュリーワイス則にしたがい増加し、電気抵抗は $-\log T$ に比例して増大する。このような現象は近藤効果と呼ばれもともと磁性不純物を含む希薄な合金で観測されていた。電気抵抗の増大は伝導電子が希薄に存在している磁性不純物によって散乱されスピンの反転する過程として理解される。遷移金属の磁性イオンを含む合金系ではその濃度が増大すると3d軌道に重なりが生ずるため磁氣的交換相互作用が近藤効果よりも強くなり、スピングラスなどの磁気秩序状態が出現する。しかしセリウム化合物ではセリウムイオンが周期的に配列されているにもかかわらず、伝導電子の近藤散乱は独立した1イオンの振舞いを示している。伝導電子のスピンと4f電子との近藤結合エネルギーである近藤温度よりも低温では近藤一重項が出現する。

セリウム化合物では近藤温度より低温領域になると4f電子が周期的に並んでいるにもかかわらず、伝導電子にとってはあたかも散乱体が存在しないかのようにふるまう。そのため電気抵抗は降温にしたがって T^2 に比例し減少するセリウム化合物では近藤一重項が周期的に配列した近藤格子が形成される。このとき磁気モーメントは消失していると考えられる。低温での電子比熱係数 $C/T = \gamma$ は通常金属では数 $\text{mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ であるがセリウムやウラン化合物では非常に大きな値をとる物質が数多く発見されている。この事実はフェルミ面近くでの電子の密度が大きいこと、f電子と伝導電子が結合して有効質

量の非常に大きな準粒子ができていることを意味し、ヘビーフェルミオンと呼ばれている。典型的なヘビーフェルミオン物質として UPt_3 ($\gamma = 420 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$), CeCu_2Si_2 ($\gamma = 1100 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$), CeCu_6 ($\gamma = 1500 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$)などが知られている¹⁻¹⁾。またヘビーフェルミオン物質の極低温でのドハース・ファンアルフエン効果も観測され極めて重いサイクロトロン有効質量が確認されている。これらのヘビーフェルミオン物質の中には大きな有効質量をもつ準粒子どうしがクーパ対を形成し、超伝導状態を示す物質が発見されている。例えば UPt_3 では複数の超伝導相が存在し、従来のs波のBCS理論では説明困難であると考えられている。実際に CeCu_2Si_2 は0.7Kで、 UPt_3 は0.5Kで、 UPd_2Al_3 は1.8Kで超伝導状態に転移する^{1-2,3,4)}。ヘビーフェルミオン物質は盛んに研究活動が行なわれているが、まだ未知な部分が多い。

一般に化合物中の希土類イオンの価数は3価である。その基底多重項は Gd^{3+} を除いて有限の軌道角運動量をもち、結晶中で結晶場ポテンシャルによる摂動を受け結晶場準位に分裂する。結晶場により分裂した4f電子状態は磁気モーメントのみならず電気四重極モーメントを持っている。結晶に入射された超音波は結晶格子を歪め、電気四重極子を持つ局在4f電子状態のエネルギーを変化させる。この四重極-歪み相互作用の摂動ハミルトニアンは $H_{\text{Qs}} = g_{\text{r}} \text{O}_{\text{r}} \varepsilon_{\text{r}}$ と書くことができる。ここで g_{r} は結合定数、 O_{r} は四重極演算子、 ε_{r} は歪みを表す^{1-5,6,7)}。したがって4f電子をもつ希土類化合物の弾性定数には結晶場準位を反映した温度や磁場依存性が見られ、四重極応答として理解できる。このように超音波実験は4f電子状態を研究する上で有力な方法であり、本研究室では今までに多くの研究が行なわれている。

ヘビーフェルミオン物質 CeAl_2 ($\gamma = 135 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$), CeTe は立方晶の結晶構造をもち低温で反強磁性秩序状態が現われる。結晶場準位の基底状態は Γ_7 である。超音波によって測定された CeAl_2 , CeTe の弾性定数の温度変化を図1-1, 1-2に示す^{1-8,9,10)}。いずれの物質にも Γ_7 基底状態に特徴的な弾性定数のソフト化が確認される。また反強磁性秩序状態への転移に対応した弾性定数の異常なふるまいもはっきりと見られる。このように超音波は結晶場状態や相転移などを敏感に反映する。一方、 CeCu_6 (斜方晶), CeRu_2Si_2 (正方晶,

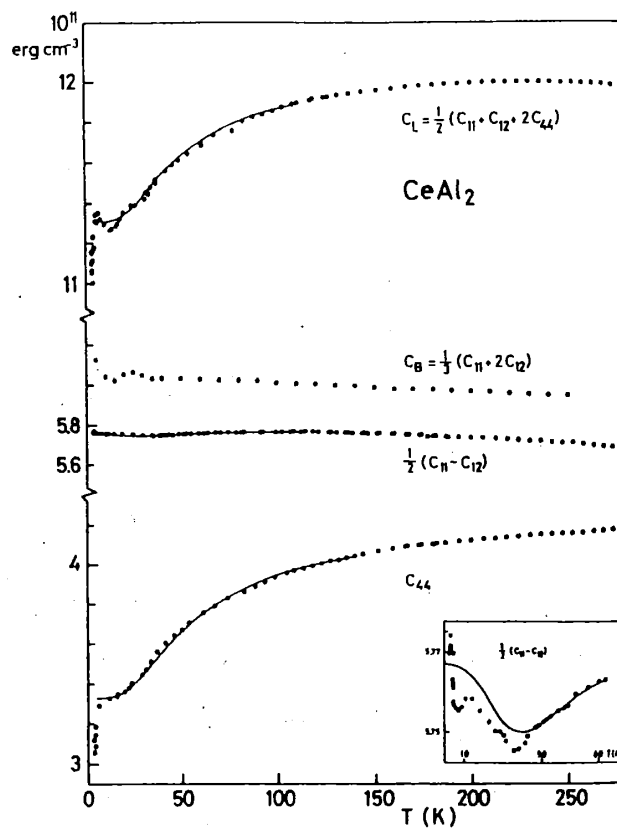


図1-1 CeAl_2 の弾性定数の温度依存性¹⁻⁸⁾

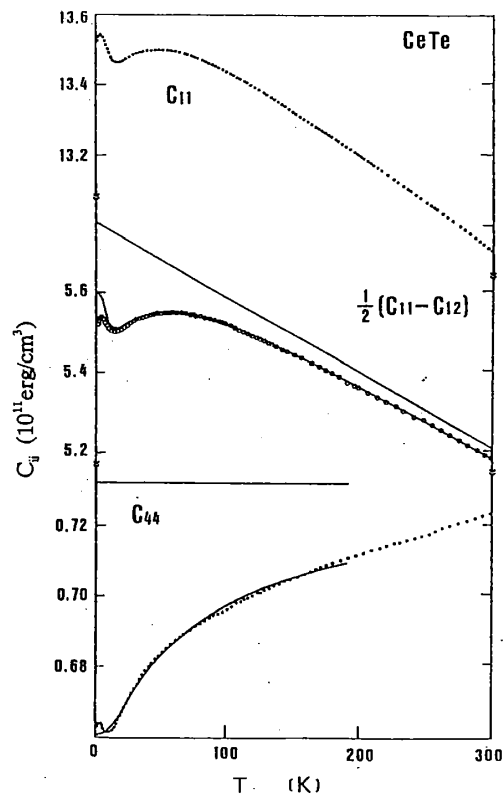


図1-2 CeTe の弾性定数の温度依存性¹⁻⁹⁾

$\gamma = 350 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$)は極低温まで超伝導や磁氣的秩序が存在せず、近藤一重項基底状態が実現されているヘビーフェルミオン物質である¹⁻¹¹⁾。それぞれの弾性定数の測定結果を図1-3, 1-4に示す^{1-12, 13)}。いずれにも低温で磁気秩序に相当するような異常は見られない。CeCu₆の220K付近での弾性定数の異常は構造相転移によるものである。また C_{11} , C_{33} のソフト化は四重極応答により理解できる。特徴的なことにCeCu₆の縦波超音波モード C_{11} , C_{33} のソフト化は近藤温度 $T_K = 8 \text{ K}$ 付近で一度ゆるやかになる傾向を見せ、さらに低温へいくにしたがい再びソフト化を示す。この結果はCeCu₆の近藤一重項と格子歪みとの相互作用に起因していると考えられる。CeRu₂Si₂でも $T_K \sim 20 \text{ K}$ 付近で C_{11} , C_{22} , C_{33} に類似の振る舞いが見られる。

本論文ではヘビーフェルミオン物質CePd₂Al₃およびCeS, CeSeを取り上げ、超音波による四重極応答を研究した。CePd₂Al₃は多結晶試料ではネール温度 $T_N = 2.8 \text{ K}$ で反強磁性相に転移するが、単結晶試料ではいままでに1.5Kまで反強磁性相転移は確認されていない^{1-14, 15, 16)}。CePd₂Al₃の結晶場準位は基底状態と第1励起状態間が30K程度と第2励起状態の800Kと比べて非常に接近している。また近藤温度は多結晶試料で $T_K \sim 20 \text{ K}$ 程度と見積られている¹⁻¹⁷⁾。したがってCePd₂Al₃では近藤効果とRKKY相互作用の大きさが微妙なバランスのもとで安定していると考えられる。超音波測定では相転移を敏感に感知できるので単結晶試料の相転移の有無を調べるために極低温(0.5K)まで弾性定数の実験を行なった。磁氣的秩序が極低温まで存在しないとすればCeCu₆, CeRu₂Si₂と比較することによって超音波により測定される四重極応答に共通の特徴を見いだせる可能性がある。またCePd₂Al₃は最近話題の中心の一つとなっている低温で反強磁性相と超伝導相が共存している5f電子系のUPd₂Al₃の参照物質としても重要である。図1-5にUPd₂Al₃の弾性定数の温度変化を示す¹⁻¹⁸⁾。5f電子の結晶場効果に対応する弾性定数のソフト化は観測されていないが、ネール点に異常が見られる。

ヘビーフェルミオン物質CeS, CeSeはCeTeとともにセリウムモノカルコゲナイドのシリーズを成し、その物性の系統的研究が必要である。これらの物質の結晶場準位の基底状態はいずれも Γ_7 である。 Γ_8 励起エネルギーはCeTeが30Kと比較的小さいのに対し、

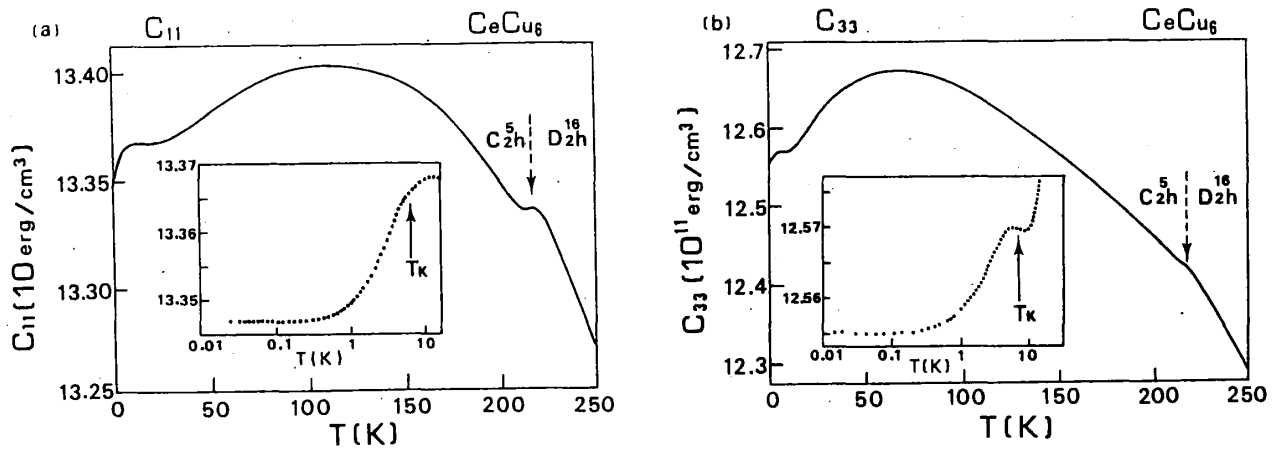


図1-3 CeCu_6 の弾性定数の温度依存性¹⁻¹²⁾

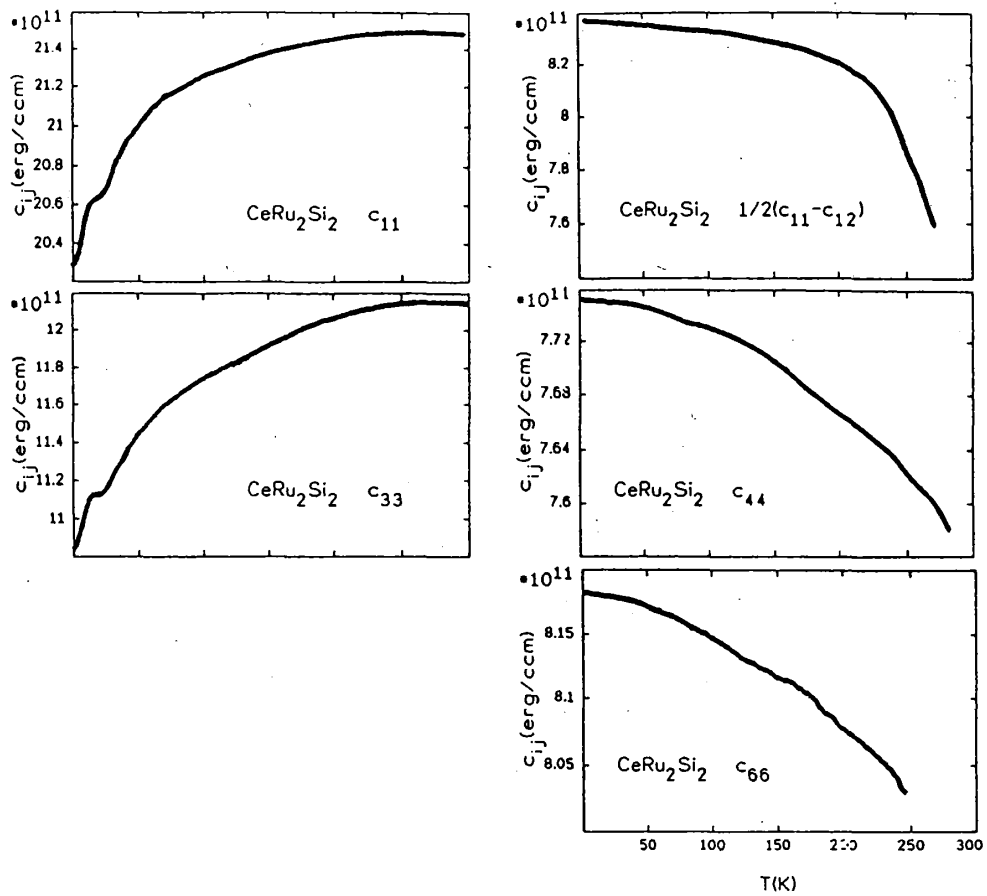


図1-4 CeRu_2Si_2 の弾性定数の温度依存性¹⁻¹³⁾

CeS, CeSeは100K程度と大きい。またCeS, CeSe, CeTeの順にネール温度 $T_N=8.5\text{K}$, 5.1K , 2.2K で反強磁性相転移を起こす。飽和磁気モーメントの大きさは Γ_7 基底状態から期待される値 $0.71\mu_B$ と比べCeTeが約 $0.2\mu_B$ とかなり縮んでおり, CeS, CeSeは約 $0.57\mu_B$ まで縮んでいる^{1-19,20,21)}。この結果は近藤効果により磁気モーメントが遮蔽されることを示している。このように結晶場準位や反強磁性相での磁気モーメントの大きさ,あるいは後章で述べるように電気抵抗の振る舞いなどからCeS, CeSe, CeTeの物性は相互に類似しており,超音波で測定される四重極応答の系統的な研究が必要である。さらにCePd₂Al₃が六方晶系であるのに対しCeS, CeSeは立方晶系に属しており,四重極応答に対する結晶対称性の影響を研究する。

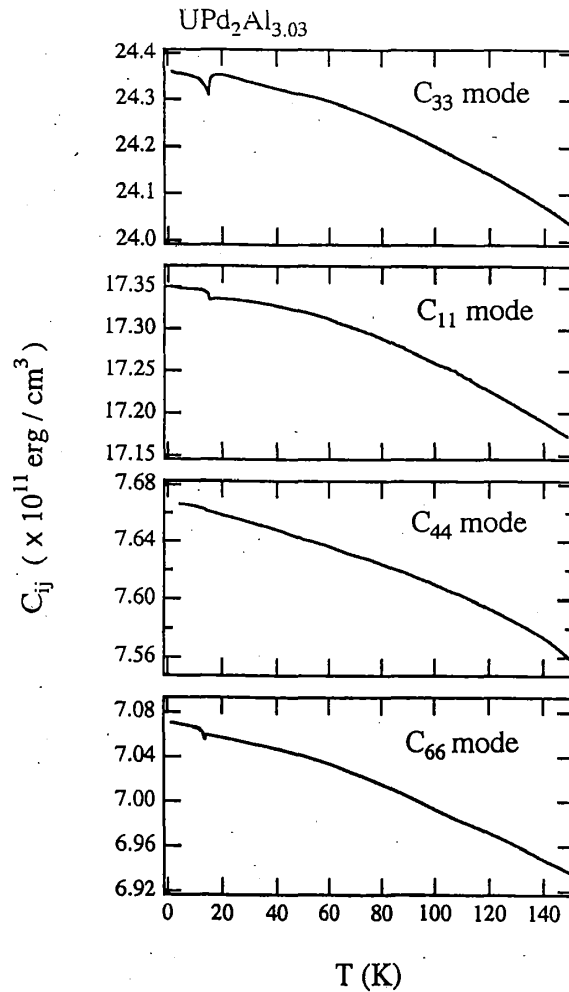


図1-5 UPd₂Al₃の弾性定数の温度依存性¹⁻¹⁸⁾

第二章 四重極応答理論

希土類化合物の弾性定数の温度変化には結晶場状態を反映したソフト化が見られ、四重極-歪み相互作用に微視的起源がある。本章では、立方晶および六方晶における四重極応答の理論的な導出を行なう。

2-1) 結晶場

結晶中の磁性イオンの多重項は、周囲のイオン電荷により生じた多重極電場の影響を受け分裂する。この電場は結晶場ポテンシャルと呼ばれている。鉄属イオンを含む化合物では3d電子が外側にあり軌道の拡がりが大きいため、結晶場エネルギーはLS結合より大きくなる。そのため鉄族化合物の電子状態は量子数Jにより状態を指定することはできない。しかし希土類化合物では、希土類イオンの4f電子軌道は5s, 5p電子軌道の内側に存在するため、結晶場効果はLS結合より小さい。したがって希土類化合物の4f電子状態はLS結合により分裂した基底多重項に結晶場を摂動として取り入れることで記述できる。いま、 $\mathbf{R}_i = (R_i, \theta_i, \phi_i)$ にある電荷 $-Z_i e$ のイオンが $\mathbf{r} = (r, \theta, \phi)$ につくる結晶場ポテンシャルは次式で書ける。

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_i \frac{(-e)(-Z_i e)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \quad (2.1)$$

ルジャンドル関数 $P_l(\cos \omega)$ に関する加法定理

$$P_l(\cos \omega) = \sum_{m=-l}^l \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} P_l^{|m|}(\cos \theta) P_l^{|m|}(\cos \theta_i) e^{im(\phi - \phi_i)} \quad (2.2)$$

に注意し、結晶場ポテンシャル(2.1)式を球面調和関数で展開すると

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{lm} A_{lm} r^l Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.3)$$

と書ける。ここで $\mathbf{R}_i$ と $\mathbf{r}$ のなす角度を ω とした。結晶場ポテンシャルはそれぞれの結晶が属する対称性の中での回転、反転などに対して不変であり、点群における全対称表現

(Γ_1)に属する。立方晶系の点群 O_h 、および六方晶系の D_{6h} の既約表現を表2-1, 2-2に示す²⁾。ポテンシャルは Γ_1 に属する基底により展開される。ある関数 f は一般に様々な既約表現の成分を含む。その中からある特定の既約表現 $D^{(\beta)}$ の1番目の成分だけを取り出す射影演算子は次のように書ける。

$$P_{l(m)}^{(\beta)} = \frac{d_\beta}{g} \sum_R D_{lm}^{(\beta)}(R)^* R \quad (2.4)$$

(2.4)式を用いると Γ_1 に属する基底を求めることができる。ここに $D_{lm}^{(\beta)}(R) = [D_{lm}^{(\beta)}(R)]$ は表現行列を表し、 d_β は表現の次元、 g は位数、 β は既約表現を示す。

本論文で扱う結晶では反転対称性が存在していないのでポテンシャルは偶べきで展開される。鉄族イオンの3d電子($l=2$)状態の結晶場ポテンシャルは4次のべきまでを考えればよい。他方、4f電子($l=3$)状態では6次のべきまでが必要である。立方晶、および六方晶系の Γ_1 に属する基底は以下のとおりである。

立方晶	2次	$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$	
	4次	$35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4$, $x^4 - 6x^2y^2 + y^4$	(2.5)
	6次	$231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6$, $(11z^2 - r^2)(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$	

六方晶	2次	r^2 , $2z^2 - x^2 - y^2$	
	4次	$35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4$	(2.5)'
	6次	$231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6$, $x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6$	

(2.5), (2.5)' 式における2次の項 $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ は球対称であることから電子状態エネルギーの原点をずらす寄与しかないので、これを無視する。立方晶における結晶場ポテンシャルは次式で書ける。

$$V = B_4^0 (35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4) + B_4^4 (x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$$

O_h	E	$6C_4$	$3C_2$	$6C_2'$	$8C_3$	I	$6IC_4$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$8IC_3$	Γ, R, H
$A_{1g} \Gamma_1^+$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Γ_1
$A_{2g} \Gamma_2^+$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	Γ_2
$E_g \Gamma_3^+$	2	0	2	0	-1	2	0	2	0	-1	Γ_{12}
$T_{1g} \Gamma_4^+$	3	1	-1	-1	0	3	1	-1	-1	0	Γ_{15}'
$T_{2g} \Gamma_5^+$	3	-1	-1	1	0	3	-1	-1	1	0	Γ_{15}''
$A_{1u} \Gamma_1^-$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	Γ_1'
$A_{2u} \Gamma_2^-$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	Γ_2'
$E_u \Gamma_3^-$	2	0	2	0	-1	-2	0	-2	0	1	Γ_{12}'
$T_{1u} \Gamma_4^-$	3	1	-1	-1	0	-3	-1	1	1	0	Γ_{15}'
$T_{2u} \Gamma_5^-$	3	-1	-1	1	0	-3	1	1	-1	0	Γ_{15}''
$E_{1/2g} \Gamma_6^+$	2 -2	$\sqrt{2} - \sqrt{2}$	0	0	1 -1	2 -2	$\sqrt{2} - \sqrt{2}$	0	0	1 -1	Γ_6^+
$E_{3/2g} \Gamma_7^+$	2 -2	$-\sqrt{2} \sqrt{2}$	0	0	1 -1	2 -2	$-\sqrt{2} \sqrt{2}$	0	0	1 -1	Γ_7^+
$G_{2/2g} \Gamma_8^+$	4 -4	0 0	0	0	-1 1	4 -4	0 0	0	0	-1 1	Γ_8^+
$E_{1/2u} \Gamma_6^-$	2 -2	$\sqrt{2} - \sqrt{2}$	0	0	1 -1	-2 2	$-\sqrt{2} \sqrt{2}$	0	0	-1 1	Γ_6^-
$E_{3/2u} \Gamma_7^-$	2 -2	$-\sqrt{2} \sqrt{2}$	0	0	1 -1	-2 2	$\sqrt{2} - \sqrt{2}$	0	0	-1 1	Γ_7^-
$G_{2/2u} \Gamma_8^-$	4 -4	0 0	0	0	-1 1	-4 4	0 0	0	0	1 -1	Γ_8^-

$$A_{1g}: r^2, x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4$$

$$A_{1g}: x^4(y^2 - z^2) + y^4(z^2 - x^2) + z^4(x^2 - y^2)$$

$$E_g: \{u, v\}, u \equiv 2x^2 - x^2 - y^2, v \equiv \sqrt{3}(x^2 - y^2)$$

$$T_{1g}: \{yz(y^2 - x^2), zx(x^2 - y^2), xy(x^2 - y^2)\}$$

$$T_{2g}: \{yz, zx, xy\}$$

$$\Gamma_6^+: \{\alpha, \beta\}$$

$$\Gamma_7^+: \{xya + (yz + izx)\beta, -xy\beta + (yz - izx)\alpha\}$$

$$\Gamma_8^+: \{v\beta, -u\alpha, u\beta, -v\alpha\}, \{(zx + iyz)\alpha + 2ixy\beta,$$

$$-\sqrt{3}(zx + iyz)\beta, -\sqrt{3}(zx - iyz)\alpha, (zx - iyz)\beta + 2ixy\alpha\}$$

$$\Gamma_6^-: \{x\alpha + (x + iy)\beta, -z\beta + (x - iy)\alpha\}$$

$$\Gamma_7^-: \{xyza, xyz\beta\}$$

$$A_{1u}: (A_{1g}) \times xyz$$

$$A_{2u}: xyz$$

$$E_u: \{xyzv, -xyzu\}$$

$$T_{1u}: \{x, y, z\}$$

$$T_{2u}: \{x(y^2 - x^2), y(x^2 - y^2), z(x^2 - y^2)\}$$

表2-1 立方晶系の点群 O_h の既約表現²⁻¹⁾

D_{3h}	E	$2IC_6$	$2C_3$	σ_h	$3C_2$	$3\sigma_v$			
C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_v$	C_{6v}		
D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2$	$3C_{2v}$	基 底	基 底	D_{3h}
$A_1' A_1 \Gamma_1$	1	1	1	1	1	1	x^2	z	$y^3 - 3x^2y$
$A_2' A_2 \Gamma_2$	1	1	1	1	-1	-1	z		$x^3 - 3xy^2$
$A_1'' B_1 \Gamma_3$	1	-1	1	-1	1	-1	$y^3 - 3x^2y$	$x^3 - 3xy^2$	
$A_2'' B_2 \Gamma_4$	1	-1	1	-1	-1	1	$x^3 - 3xy^2$	$y^3 - 3x^2y$	z
$E' E_1 \Gamma_5$	2	1	-1	-2	0	0	$\{x, y\}$	$\{x, y\}$	$\{zx, xy\}$
$E' E_2 \Gamma_6$	2	-1	-1	2	0	0	$\{xy, x^2 - y^2\}$	$\{xy, x^2 - y^2\}$	$\{x, y\}$
$E_{1/2} \Gamma_7$	2 -2	$\sqrt{3} - \sqrt{3}$	1 -1	0	0	0	$\{\alpha, \beta\}$		
$E_{3/2} \Gamma_8$	2 -2	$-\sqrt{3} \sqrt{3}$	1 -1	0	0	0			
$E_{5/2} \Gamma_9$	2 -2	0 0	-2 2	0	0	0	$\{(x + iy)\alpha, (x - iy)\beta\}$		

$$D_{3h} = D_3 \times C_i$$

Γ_6 と Γ_9 をベータとは反対にとる流儀もある。

表2-2 六方晶系の点群 D_{6h} の既約表現²⁻¹⁾

$$\begin{aligned}
 & +B_6^0(231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6) \\
 & +B_6^4(11z^2 - r^2)(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

他方, 六方晶では

$$\begin{aligned}
 V = & B_2^0(2z^2 - x^2 - y^2) + B_4^0(35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4) \\
 & +B_6^0(231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6) \\
 & +B_6^6(x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6)
 \end{aligned} \tag{2.6}'$$

となる。Wigner-Eckartの定理によれば x, y, z などの座標をそれぞれに対応した軌道角運動量演算子 L_x, L_y, L_z , または全角運動量演算子 J_x, J_y, J_z で置き換えることができる。立方晶系での結晶場ハミルトニアンは次のようになる^{2,2)}。

$$H_{CEF} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6(O_6^0 - 21O_6^4) \tag{2.7}$$

六方晶では次式となる。

$$H_{CEF} = B_2O_2^0 + B_4O_4^0 + B_6(O_6^0 + O_6^6) \tag{2.7}'$$

ここに, B_i は結晶場パラメータであり, O_i^m はStevensの等価演算子と呼ばれ, 電気多重極子を意味している。 O_i^m の定義を以下に示す。

$$\begin{aligned}
 O_2^0 &= 3J_z^2 - J(J+1) \\
 O_4^0 &= 35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2 \\
 O_4^4 &= \frac{(J_+^4 + J_-^4)}{2} \\
 O_6^0 &= 231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 \\
 &\quad - 525J(J+1) + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1) \\
 O_6^4 &= \frac{[11J_z^2 - J(J+1) - 38](J_+^4 + J_-^4)}{4} + \frac{(J_+^4 + J_-^4)[11J_z^2 - J(J+1) - 38]}{4}
 \end{aligned}$$

$$O_6^6 = \frac{1}{2} [(J_x + iJ_y)^6 + (J_x - iJ_y)^6] \quad (2.8)$$

(2J+1)重に縮退していた多重項基底状態は、結晶場ハミルトニアン(2.7),(2.7)'式によって分裂する。J=4よりも小さな角運動量の多重項が立方晶の結晶中に置かれた場合の結晶場状態の波動関数は一義的に求められる^{2,3)}。

全角運動量Jをもつ希土類イオンの多重項が、結晶場中でどのような対称性をもった電子状態に分裂するかを考察する。原子の電子状態の対称性は回転群で記述される。全角運動量Jをもつ回転群の指標は次式で与えられる。

$$\chi^{(J)}(\theta) = \frac{\sin\left(\frac{2J+1}{2}\theta\right)}{\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (2.9)$$

ここに θ は対称操作Rに伴う回転角を表す。半整数の全角運動量を持つイオンの場合には、回転角 θ と $(\theta+2\pi)$ とは等価ではなく2重群となり $\chi^{(J)}(\theta) = -\chi^{(J)}(\theta+2\pi)$ である。どのような既約表現が含まれているかは

$$g_\beta = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\beta)}(R)^* \chi(R) \quad (2.10)$$

を計算することで知ることができる。ここでRは点群の対称操作、gは群の位数、 $\chi^{(\beta)}(R)$ は既約表現の指標を表す。(2.10)式の $\chi^{(\beta)}(R)$ は(2.9)式の $\chi^{(J)}(\theta)$ に対応する。 g_β の値は既約表現 β が含まれる個数を表す。

以下では $\text{Ce}^{3+}(L=3, S=1/2, J=5/2)$ の基底多重項 $^2F_{5/2}$ について議論する。 Ce^{3+} を考えるとき、結晶場ハミルトニアン(2.7),(2.7)'式において6次の項は寄与しない。(2.9)および(2.10)式を用いるとJ=5/2の状態は立方晶中では Γ_7 (2重項)と Γ_8 (4重項)に分裂し、六方晶中では $\Gamma_7, \Gamma_8, \Gamma_9$ の3つの2重項に分裂する。立方晶系での波動関数を以下に与える。

$$\begin{aligned} \Gamma_7; & \sqrt{\frac{5}{6}} \left| -\frac{3}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{6}} \left| \frac{5}{2} \right\rangle, \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \frac{3}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{6}} \left| -\frac{5}{2} \right\rangle \\ \Gamma_8; & -\sqrt{\frac{1}{6}} \left| \frac{3}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} \left| -\frac{5}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2} \right\rangle, -\left| -\frac{1}{2} \right\rangle, \sqrt{\frac{1}{6}} \left| -\frac{3}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \frac{5}{2} \right\rangle \end{aligned} \quad (2.11)$$

六方晶系では次のように書ける。

$$\Gamma_7; \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle, \Gamma_8; \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle, \Gamma_9; \left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle \quad (2.11)'$$

ここにケットは $|5/2, J_z\rangle = |J_z\rangle$ を意味する。

2-2) 四重極応答理論

2-2-1. 歪みと弾性定数

結晶格子の歪みは2階テンソルで記述できる。歪みテンソル ε_{ij} は変位ベクトル u の微小な変化量 $\partial u_i / \partial x_j$ で記述される。格子の回転を伴わない純粋な歪みは対称テンソル

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (i, j=x, y, z) \quad (2.12)$$

で記述される。点群の既約表現と同じ変換をする対称化された歪み ε_r を図2-1に示す。独立な歪み ε_r は図に示した6個であり、結晶構造により異なる対称性に属している。 ε_r の具体的な表式は表2-4に示す。また、図2-2は歪みと結合する電子の波動関数を表しており、s電子およびd電子の波動関数に対応する。2-1)で定義した四重極演算子 O_r を用いると、一般に様々な状態を含んだ波動関数から歪みと結合する波動関数を取り出すことができる。すなわち波動関数 ψ が d_{xy} 軌道の成分を含んでいるならば、期待値 $\langle \psi | O_{xy} | \psi \rangle$ はゼロでない値をもつ。単位体積あたりに蓄えられる弾性エネルギー F_{lattice} はフックの法則が成り立つ近似の下で、一般に次のように歪みの2次式で表される。

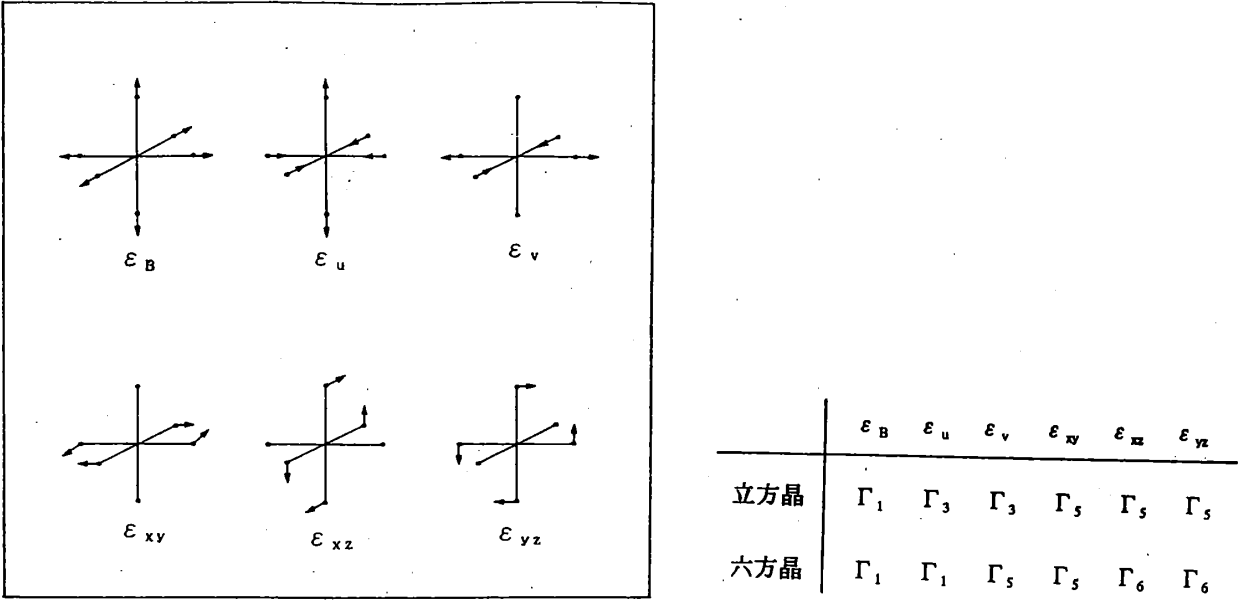


図2-1 対称化された歪み

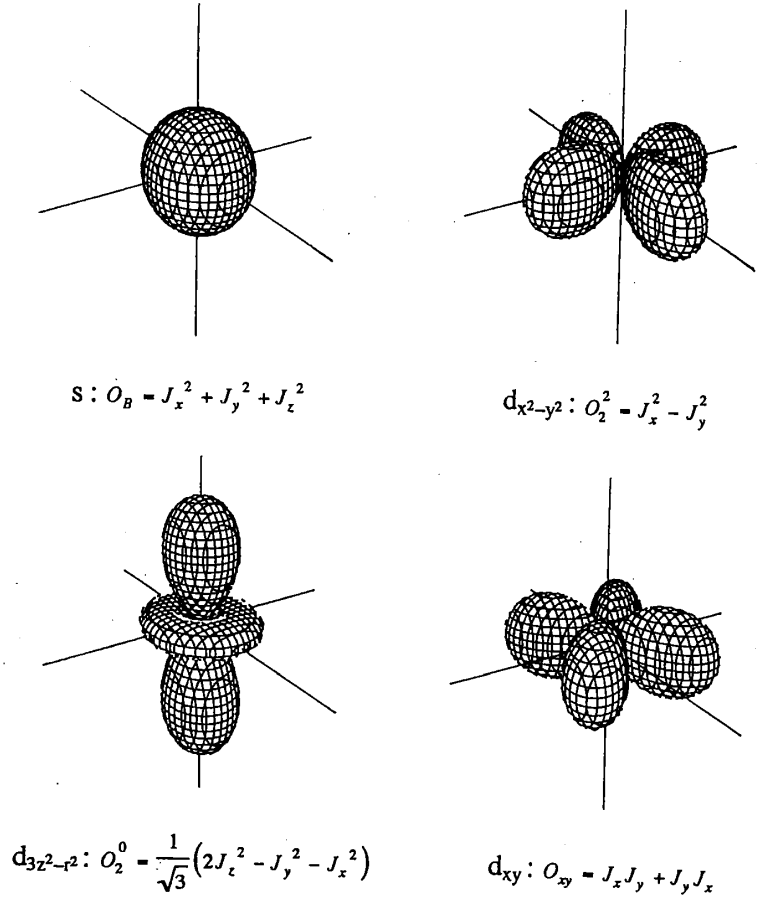


図2-2 歪みと結合する電子の波動関数

$$F_{\text{lattice}} = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^6 \sum_{b=1}^6 C_{ab} \varepsilon_a \varepsilon_b \quad (2.13)$$

ただし上式における添字 a, b は $1 \equiv xx, 2 \equiv yy, 3 \equiv zz, 4 \equiv yz, 5 \equiv zx, 6 \equiv xy$ を意味している。
弾性エネルギーはそれぞれの結晶構造における全ての対称変換に対し不変である。したがって弾性定数 C_{ijkl} (弾性スティフネス定数) は応力テンソル σ_{ij} と歪み ε_{ij} との関係で定義され立方晶系 O_h 群および六方晶系 D_{6h} 群に対し次のようになる。

立方晶系

$$O_h; \begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

六方晶系

$$D_{6h}; \begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{bmatrix} \quad (2.14)'$$

次に音速と弾性定数について議論する。立方晶における議論は既に多くなされているので、ここでは六方晶系について考える。結晶中の単位体積に働く力を考え x 方向の運動方程式をたてると

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} \quad (2.15)$$

であり、ここに u は x 方向の変位成分、 ρ は密度を表す。(2.15)式に歪みの定義 (2.12) および(2.14)'式を用いて六方晶系に対し

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = & C_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + C_{66} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + C_{44} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \\ & + (C_{12} + C_{66}) \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + (C_{13} + C_{44}) \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} \end{aligned} \quad (2.16)$$

を得る。ここで (u, v, w) は変位の成分である。 y, z 方向の運動方程式も同様に得られる。 $[100]$ 方向に伝搬する縦波 $u = u_0 \exp[i(Kx - \omega t)]$ について $C_{11} = \rho V_1^2$ が得られる。 V_1 は音速である。また $[100]$ 方向に伝搬し $[010]$ 方向に変位する横波 $v = v_0 \exp[i(Kx - \omega t)]$ について $C_{66} = \rho V_2^2$ が得られる。各モードに対し $C = \rho V^2$ なる関係を見いだすことができる。六方晶系における各モードについて表2-3に整理しておく。

2-2-2. 四重極-歪み相互作用

結晶中に入射した超音波は伝搬しながら結晶中に歪みを発生させる。この歪みは結晶場ポテンシャルを作り出していた結晶格子に外部応力として作用し結晶格子を歪める。したがって結晶場ポテンシャルは変化し、着目したイオンは超音波が入射される前と異なる電場の影響下におかれる。この歪みは、有限な軌道角運動量をもつ $4f$ 電子状態が四重極モーメントをもつために、結晶場状態に対し摂動として作用し、そのエネルギー準位を変化させる。この四重極-歪み相互作用を記述する摂動ハミルトニアンは結晶場ポテ

	弾性定数	k 波数ベクトル	u 変位ベクトル
縦波	C_{33}	[001]	[001]
	C_{11}	[100]	[100]
横波	C_{66}	[100]	[010]
	C_{44}	[001]	[100]

表2-3

立方晶

$C_B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$	
$\Gamma_1: \varepsilon_B = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$	$O_B = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2, O_4^0 + 5O_4^4$
$\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$	
$\Gamma_3: \varepsilon_u = \frac{1}{\sqrt{3}}(2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})$	$O_2^0 = \frac{1}{\sqrt{3}}(2J_z^2 - J_y^2 - J_x^2)$
$\varepsilon_v = \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$	$O_2^2 = J_x^2 - J_y^2$
C_{44}	
$\Gamma_5: \varepsilon_{xy}$	$O_{xy} = J_x J_y + J_y J_x$
ε_{yz}	$O_{yz} = J_y J_z + J_z J_y$
ε_{zx}	$O_{zx} = J_z J_x + J_x J_z$

六方晶

$C_B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$	
$\Gamma_1: \varepsilon_B = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$	$O_B = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2, O_4^0$
C_{33}	
$\Gamma_1: \varepsilon_u = \frac{1}{\sqrt{3}}(2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})$	$O_2^0 = \frac{1}{\sqrt{3}}(2J_z^2 - J_y^2 - J_x^2)$
$C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$	
$\Gamma_5: \varepsilon_{xy}$	$O_{xy} = J_x J_y + J_y J_x$
$\varepsilon_v = \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$	$O_2^2 = J_x^2 - J_y^2$
C_{44}	
$\Gamma_6: \varepsilon_{zx}$	$O_{zx} = J_z J_x + J_x J_z$
ε_{yz}	$O_{yz} = J_y J_z + J_z J_y$

表2-4 立方晶および六方晶系における対称化された歪みと四重極演算子

ンシャル V を歪み ε_r で展開しその微分係数を等価演算子で置き換えることにより求めることができる。立方晶および六方晶系に対しその表式は以下のようになる¹⁻⁵⁾。

立方晶系

$$H_{QS} = g_{\Gamma_1} O_B \varepsilon_B + g_{\Gamma_3} (O_2^0 \varepsilon_u + O_2^2 \varepsilon_v) + g_{\Gamma_5} (O_{yz} \varepsilon_{yz} + O_{zx} \varepsilon_{zx} + O_{xy} \varepsilon_{xy}) \quad (2.17)$$

六方晶系

$$H_{QS} = g_{\Gamma_1} O_B \varepsilon_B + g_{\Gamma_1} O_2^0 \varepsilon_u + g_{\Gamma_6} (O_{zx} \varepsilon_{zx} + O_{zy} \varepsilon_{zy}) + g_{\Gamma_5} (O_{xy} \varepsilon_{xy} + O_2^2 \varepsilon_v) \quad (2.17)'$$

ここに g_r は結合定数、 O_r は四重極演算子である。 O_r は角運動量 J_x, J_y, J_z の対称2乗積で表され、立方晶系では $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_5$ 表現の基底である。 O_r の具体的表式は表2-4に示した。(2.17)式の第1項はバルクモジュラス $C_B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ の ε_B との相互作用を表している。モノポール演算子 $O_B = J(J+1)$ はエネルギーを全体に一樣にシフトさせる項で寄与しない。高次多重極子 $O_B = O_4^0 + 5O_4^4$ との相互作用も許されるが、一般にその結合定数は小さい。第3項は Γ_3 対称性に属する ε_v と O_2^2 との相互作用を表し、超音波モードの $(C_{11} - C_{12})/2$ に対応する。第6項は Γ_5 対称性の ε_{xy} と O_{xy} との結合を表し、 C_{44} モードに対応する。縦波 C_{11} モードの歪みは Γ_1 対称性をもつ ε_B と Γ_3 対称性をもつ ε_v との和で表され、 C_B と $(C_{11} - C_{12})/2$ の重ね合わせに対応している。同様に(2.17)'式の第1項はバルクモジュラス、第2項は Γ_1 対称性の C_B モード、第3項は Γ_6 対称性の C_{44} モード、第5項は Γ_5 対称性の $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$ モードにそれぞれ対応している。

2-2-3. 歪み感受率

四重極-歪み相互作用ハミルトニアン (2.17), (2.17)' 式を結晶場状態に作用する摂動項として取り入れ、結晶場準位のエネルギー E_i を歪み ε_r の2次過程まで計算すると

$$E_i(\varepsilon_r) = E_i^{(0)} + g_r \langle i | O_r | i \rangle \varepsilon_r + \sum_{j \neq i} \frac{|\langle i | O_r | j \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} g_r^2 \varepsilon_r^2 \quad (2.18)$$

と書ける。次に自由エネルギーは弾性エネルギーと、4f電子系全体のエネルギーとの和で表され

$$F_{total} = F_{lattice} + F_{strain} \\ = -\frac{1}{2} C_{\Gamma}^0 \varepsilon_{\Gamma}^2 - k_B T \log Z^N \quad (2.19)$$

となる。ここで状態和は $Z = \sum_i \exp[-E_i(\varepsilon_{\Gamma})/k_B T]$ と書ける。

弾性定数は(2.19)式の全自由エネルギーを歪み ε_{Γ} の2階微分の後、 $\varepsilon_{\Gamma} \rightarrow 0$ の極限操作を行なうことで求められ

$$C_{\Gamma}(T) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_{\Gamma}^2} \right)_{\varepsilon_{\Gamma} \rightarrow 0} = C_{\Gamma}^{(0)} - N g_{\Gamma}^2 \chi_{\Gamma}^{\Gamma}(T) \quad (2.20)$$

となる。ここで $\chi_{\Gamma}^{\Gamma}(T)$ を歪み感受率とよび

$$-g_{\Gamma}^2 \chi_{\Gamma}^{\Gamma}(T) = \left\langle \frac{\partial^2 E_i}{\partial \varepsilon_{\Gamma}^2} \right\rangle - \frac{1}{k_B T} \left[\left\langle \left(\frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_{\Gamma}} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_{\Gamma}} \right\rangle^2 \right] \quad (2.21)$$

と定義され、1イオン当たりの四重極応答を意味する。第1項は四重極演算子 O_{Γ} の非対角要素の寄与でVan Vleck項、第2項は対角要素からの寄与でCurie項と呼ばれる。Nは単位体積中の希土類イオン数である。歪み感受率 $\chi_{\Gamma}^{\Gamma}(T)$ の表式を立方晶、六方晶系の各超音波モードについて計算した結果を表2-5に示す。ただし立方晶系の表式の Δ は Γ_7 基底状態と Γ_8 励起状態とのエネルギー差である。表2-5にまとめた式はCeS, CeSeおよびCePd₂Al₃の弾性定数の温度変化の解析に用いる。

2-2-4. 四重極相互作用

物質によっては四重極相互作用が弾性定数の温度変化に影響を与える。一般に金属物性を示す希土類化合物では、伝導電子を媒介としたRKKY型の間接的相互作用により、サイトに局在した4f電子間に四重極相互作用が働く。この四重極相互作用は弾性定数の温

立方晶

$\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$	$-\chi_s^{\Gamma_3}(T) = -\frac{1}{Z} \left[\frac{1}{\Delta} \frac{80}{3} \left(1 - e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \right) + \frac{256}{3} \frac{1}{k_B T} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \right]$
C_{44}	$-\chi_s^{\Gamma_5}(T) = -\frac{1}{Z} \left[\frac{1}{\Delta} \frac{320}{3} \left(1 - e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \right) + \frac{16}{3} \frac{1}{k_B T} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \right]$
$Z = 2 + 4e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \quad , \quad \Delta = E_{\Gamma 8}^{(0)} - E_{\Gamma 7}^{(0)}$	

六方晶

C_{33}	$-\chi_s^{\Gamma_1}(T) = -\frac{1}{k_B T} \frac{2}{Z} \frac{4}{9} \left(100e^{-\alpha} + 4e^{-\beta} + 64e^{-\gamma} \right) + \frac{1}{k_B T} \frac{4}{Z^2} \frac{4}{9} \left(10e^{-\alpha} - 2e^{-\beta} - 8e^{-\gamma} \right)^2$
$C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$	$-\chi_s^{\Gamma_5}(T) = \frac{2}{Z} \left[\frac{20}{C} e^{-\alpha} + \frac{36}{B} e^{-\beta} + \left(\frac{20}{-C} + \frac{36}{-B} \right) e^{-\gamma} \right]$
C_{44}	$-\chi_s^{\Gamma_6}(T) = \frac{2}{Z} \left[\frac{40}{A} e^{-\alpha} + \left(\frac{40}{-A} + \frac{16}{B} \right) e^{-\beta} + \frac{16}{-B} e^{-\gamma} \right]$
$Z = 2 \left(e^{-\alpha} + e^{-\beta} + e^{-\gamma} \right) \quad , \quad \alpha = \frac{E_{\pm 5/2}^{(0)}}{k_B T} \quad , \quad \beta = \frac{E_{\pm 3/2}^{(0)}}{k_B T} \quad , \quad \gamma = \frac{E_{\pm 1/2}^{(0)}}{k_B T}$	
$A = E_{\pm 5/2}^{(0)} - E_{\pm 3/2}^{(0)} \quad , \quad B = E_{\pm 3/2}^{(0)} - E_{\pm 1/2}^{(0)} \quad , \quad C = E_{\pm 5/2}^{(0)} - E_{\pm 1/2}^{(0)}$	

表2-5 立方晶および六方晶における歪み感受率

度依存性に影響を与える。立方晶系における四重極相互作用のハミルトニアンは次式で書ける^{2,4)}。

$$H_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}} = - \sum_{\alpha \neq \beta} G_{\alpha\beta}^{\Gamma_3} \left(O_{2(\alpha)}^0 O_{2(\beta)}^0 + O_{2(\alpha)}^2 O_{2(\beta)}^2 \right) \\ - \sum_{\alpha \neq \beta} G_{\alpha\beta}^{\Gamma_5} \left(O_{xy(\alpha)} O_{xy(\beta)} + O_{yz(\alpha)} O_{yz(\beta)} + O_{zx(\alpha)} O_{zx(\beta)} \right) \quad (2.22)$$

他方、六方晶系については

$$H_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}} = - \sum_{\alpha \neq \beta} G_{\alpha\beta}^{\Gamma_1} O_{2(\alpha)}^0 O_{2(\beta)}^0 - \sum_{\alpha \neq \beta} G_{\alpha\beta}^{\Gamma_5} \left(O_{xy(\alpha)} O_{xy(\beta)} + O_{2(\alpha)}^2 O_{2(\beta)}^2 \right) \\ - \sum_{\alpha \neq \beta} G_{\alpha\beta}^{\Gamma_6} \left(O_{zx(\alpha)} O_{zx(\beta)} + O_{zy(\alpha)} O_{zy(\beta)} \right) \quad (2.22)'$$

となる。ここで α, β は4fイオンのサイトを示し、 $G_{\alpha\beta}^{\Gamma}$ は結合定数である。分子場近似を用いて α サイトと β サイトの相関関係を無視し、 β サイトの演算子をその平均値で表せばハミルトニアンは立方晶、六方晶に対しそれぞれ次のようになる。

$$H_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}} = - \sum_{\alpha} g_{\Gamma_3} \left(\langle O_2^0 \rangle O_{2(\alpha)}^0 + \langle O_2^2 \rangle O_{2(\alpha)}^2 \right) \\ - \sum_{\alpha} g_{\Gamma_5} \left(\langle O_{xy} \rangle O_{xy(\alpha)} + \langle O_{yz} \rangle O_{yz(\alpha)} + \langle O_{zx} \rangle O_{zx(\alpha)} \right) \quad (2.23)$$

$$H_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}} = - \sum_{\alpha} g_{\Gamma_1} \langle O_2^0 \rangle O_{2(\alpha)}^0 - \sum_{\alpha} g_{\Gamma_5} \left(\langle O_{xy} \rangle O_{xy(\alpha)} + \langle O_2^2 \rangle O_{2(\alpha)}^2 \right) \\ - \sum_{\alpha} g_{\Gamma_6} \left(\langle O_{zx} \rangle O_{zx(\alpha)} + \langle O_{zy} \rangle O_{zy(\alpha)} \right) \quad (2.23)'$$

ここで $g_{\Gamma} = \sum_{\beta} G_{\alpha\beta}^{\Gamma}$ は四重極相互作用の結合定数であり実験により決定される。四重

極-歪み相互作用と四重極相互作用が存在するときのハミルトニアンは

$$\begin{aligned}
 H_{QS} + H_{QQ} &= g_{\Gamma} \sum_{\alpha} O_{\Gamma(\alpha)} \varepsilon_{\Gamma} - g_{\Gamma'} \sum_{\alpha} \langle O_{\Gamma} \rangle O_{\Gamma(\alpha)} \\
 &= g_{\Gamma} \sum_{\alpha} O_{\Gamma(\alpha)} \left(\varepsilon_{\Gamma} - \frac{\langle O_{\Gamma} \rangle g_{\Gamma'}}{g_{\Gamma}} \right)
 \end{aligned} \quad (2.24)$$

と書ける。ここで $\varepsilon_{\Gamma} - \langle O_{\Gamma} \rangle g_{\Gamma'} / g_{\Gamma}$ を有効的な歪みと考えることができ、2-2-2節、2-2-3節の議論を利用することができる。平均値 $\langle O_{\Gamma} \rangle$ は線形応答の仮定の下で $\langle O_{\Gamma} \rangle = -g_{\Gamma} \chi_s^{\Gamma} \varepsilon_{\Gamma}$ であり、 ε_{Γ} を有効的な歪みで置き換えることにより一般的な弾性定数の式

$$C_{\Gamma} = C_{\Gamma}^0 - N g_{\Gamma}^2 \frac{\chi_s^{\Gamma}}{1 - g_{\Gamma'} \chi_s^{\Gamma}} \quad (2.25)$$

を得る。

第三章 測定系

本章では、位相比較法による超音波測定装置^{3,1)}および超音波の発生、検出に使用する圧電トランスデューサについて記述する。また1K以下の極低温での測定に用いた³Heクライオスタットについても述べる。

3-1) 超音波測定

位相比較法による音速測定装置の基本動作について述べる。原理図を図3-1に示す^{3,2)}。RF発振器から発振された正弦波は超音波信号系および参照信号系の二つに分岐する。参照信号は直接、位相検出器に入力される。一方、超音波信号はダイオードゲートにより0.5 μ sec程度の幅をもつパルスに変換され測定試料に入力される。試料に接着された圧電トランスデューサで変換された超音波パルスは試料中を伝搬し、試料の両端面で反射を繰り返す。これをパルスエコーと呼ぶ。反対面の圧電トランスデューサによって取り出されたパルスエコーを位相検出器に入力する。その様子を図3-2に、オシロスコープ上のエコーパターンを図3-3に示す^{3,2)}。試料の長さを l 、隣接するパルスエコーの時間間隔を T とすれば試料中の音速は $V=2l/T$ であり n 番目のパルスエコーは試料中を伝搬する間に $T_n=(2n-1)l/V$ ($n=1,2,\dots$)だけ参照信号に対し遅れる。このときの参照信号を

$$V_{\text{Reference}} = A \sin(2\pi ft) \quad (3.1)$$

とおけば、超音波側の n 番目のエコー信号は

$$V_{\text{Ultrasonic}} = B \exp(-\beta t) \sin(2\pi ft + \Delta\phi_n) \quad (3.2)$$

と書ける。ここで A, B は振幅を表す定数、 $\Delta\phi_n$ は超音波パルスが試料中を伝搬する際に生じる遅れに対応する位相差である。また f はRF発振器の発振周波数、 β は単位時間当たりの超音波吸収係数である。位相検出器の出力 V_{Out} は(3.1)と(3.2)式との積で表され

$$\begin{aligned} V_{\text{Out}} &= V_{\text{Reference}} \times V_{\text{Ultrasonic}} \\ &= 1/2AB \exp(-\beta t) [\cos(\Delta\phi_n) - \cos(4\pi ft + \Delta\phi_n)] \end{aligned} \quad (3.3)$$

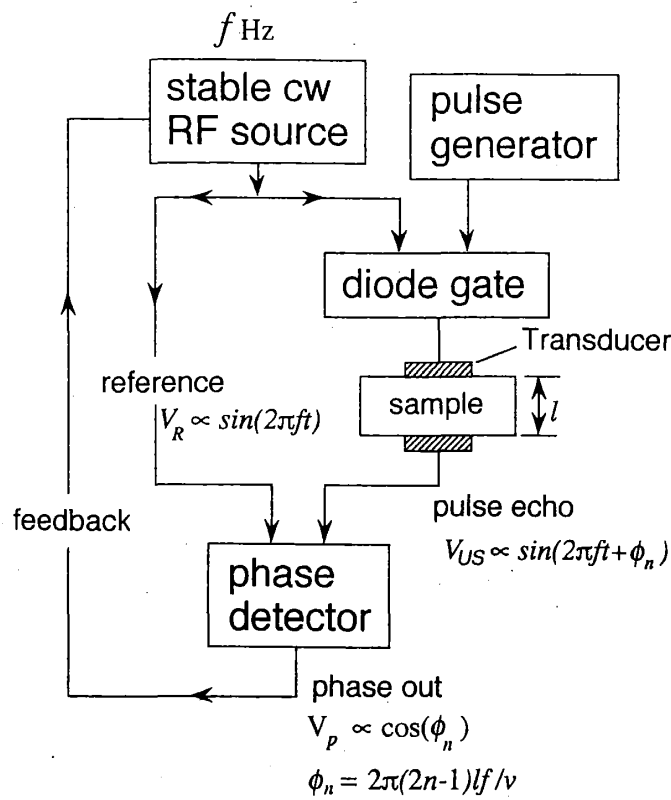


図3-1 位相比較法による音速測定装置の原理図

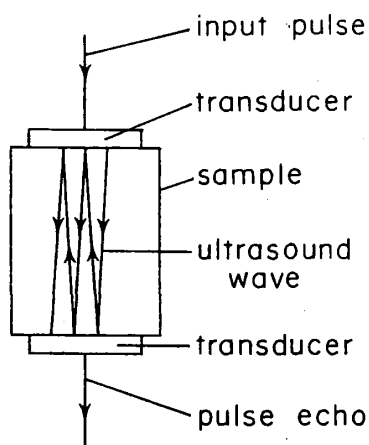


図3-2 試料中を伝わる超音波パルス

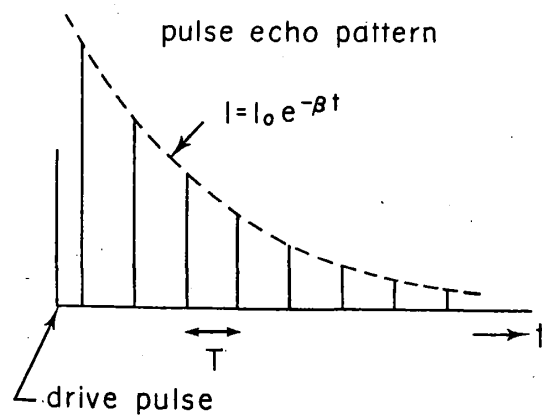


図3-3 パルスエコーの様子

となる。(3.3)式の第1項は位相差にのみ依存する直流成分であり、第2項は周波数 $2f$ の交流成分である。交流成分をローパスフィルターでカットし位相差のみに関する直流成分

$$V_{\text{Phase}} = 1/2AB\exp(-\beta t)\cos(\Delta\phi_n) \quad (3.4)$$

を取り出す。図3-4に示す実際の測定系ではゲート回路を用い n 番目のエコー成分の位相差だけを取り出す。位相差 $\Delta\phi_n$ は

$$\Delta\phi_n = 2\pi(2n-1)lf/V$$

と書くことができる。この $\Delta\phi_n$ から音速の温度や磁場に対する変化を検出することができる。実際の測定では $\Delta\phi_n$ の変化を読み取るのではなく $\Delta\phi_n$ が一定の値をとるようにRF発振器に帰還をかけ、発振周波数 f を Δf だけ変化させ音速の変化を周波数の変化として検出している。試料中の音速の相対変化 $\Delta V/V$ は周波数の相対変化 $\Delta f/f$ に比例するので

$$\Delta V/V = \Delta f/f$$

となる。高次のパルスエコーでは試料の有効長 $(2n-1)l$ が長くなり $\Delta\phi_n$ も大きくなる。したがって分解能を高くすることができるが超音波吸収によって出力レベルも小さくなるので両者の兼ね合いで最適条件を決めている。また温度および磁場変化によって試料長 l も変化するが一般に小さく無視できる。この測定法における音速の相対分解能は $\Delta V/V = 10^{-7}$ であり非常に精度が高い。音速の絶対値の決定にはパルスエコーの時間間隔をオシロスコープ上で読み取る方法を用いている。そのため絶対値の精度はエコーの状態に左右されやすく数パーセントの誤差を含んでいる。実際の測定に用いた装置のブロック図を図3-4に示しておく^{3,2)}。

3-2) 圧電トランスデューサと接着剤

超音波を発生させ、また検出するのに圧電トランスデューサを使用する。トランスデューサとしては水晶や LiNbO_3 の単結晶を円形に加工したものを使用する。トランスデューサの構造が図3-5に示してある^{3,2)}。AuまたはAlを蒸着し、電極として用いている。本研

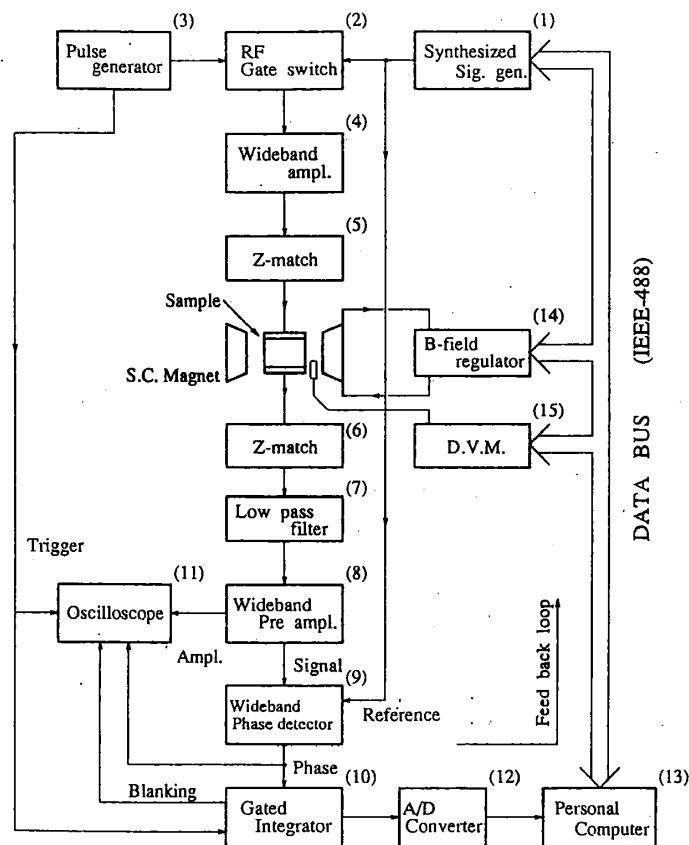


図3-4 実際の音速測定装置

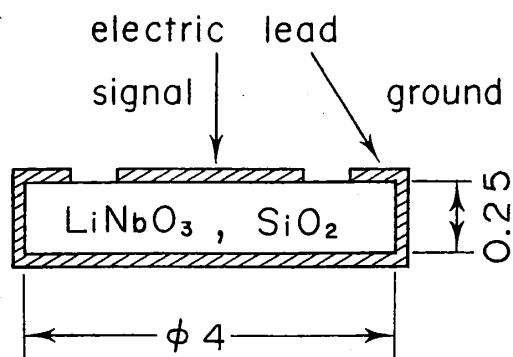


図3-5 トランスデューサの構造

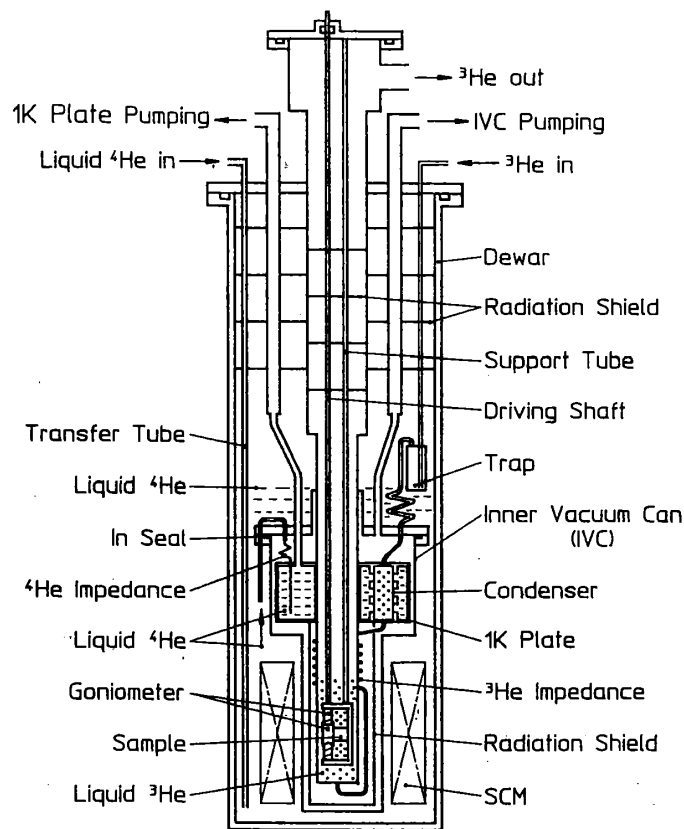
究では LiNbO_3 を使用した。 LiNbO_3 の電気機械結合定数は $k=0.2\sim0.6$ であり水晶の値 $k=0.1$ と比べて大きいいため電気音響の変換効率がよく、特に極低温でその利点が活かされ低入力パワーでの実験が可能である。 LiNbO_3 の基本周波数は縦波用のZカット、36度Yカットで15MHz、横波用のXカットで10MHzとなっている。周波数が高いほど分解能は良くなるのでエコーの状態が良いかぎり3~7倍の高調波モードで実験測定を行なった。

試料とトランスデューサの接着には以下に述べる4種類の接着剤を用い測定温度領域によって使い分けた。試料との相性も関係するため厳密ではないが200Kから室温程度およびさらに高温側ではシリコン系コーティング剤806（東レシリコン）、またはアロンアルファ（東亜合成化学）を用いた。100K~230Kの中間領域ではチオコールLP31（東レチオコール）を用い、150K以下極低温までは一液型RTVゴム脱酢酸タイプ（信越化学）を使用した。

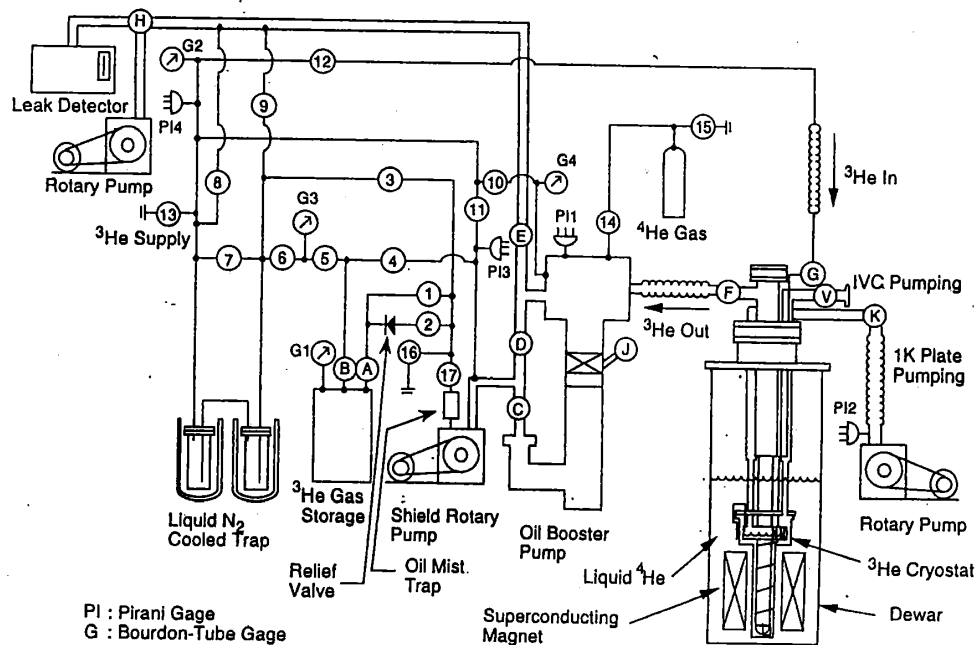
3-3) ^3He クライオスタット

1K以下の極低温における測定には本研究室で作製された ^3He クライオスタットを用いた^{3,4)}。これは ^3He の循環式になっており400mKの一定温度で長時間にわたり実験測定を行なうことができる。またトップローディング型となっているので試料の交換が容易に行なえる。 ^3He クライオスタットの構造を図3-6に、ハンドリングシステムの概略を図3-7に示す。このシステムにはオックスフォード社の超伝導マグネットが備えてあり最高磁場は12テスラである。ラムダ点冷凍機を作動させれば14テスラの最高磁場が達成される。 ^3He クライオスタットシステムではファーストランに使用する液体ヘリウムは35ℓであり、その後は12時間に10ℓの割合で液体ヘリウムを追加すればよい。また、使用している ^3He ガスの量は1気圧で約20ℓである。

試料の温度計測にはカーボン温度計(1.5K~70K)および、校正をおこなったルテニウムオキサイト温度計(SI社, RO-600シリーズ, 0.3K~3K)を使用した。

図3-6 ^3He クライオスタット

^3He Gas Handling System

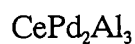
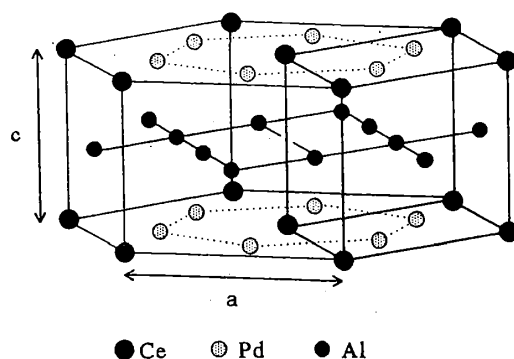
図3-7 ^3He ハンドリングシステム

第四章 CePd₂Al₃

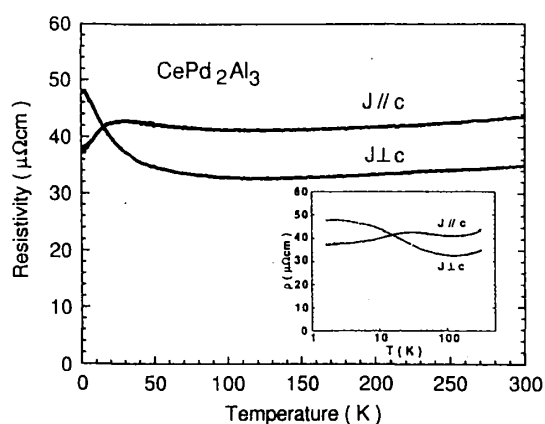
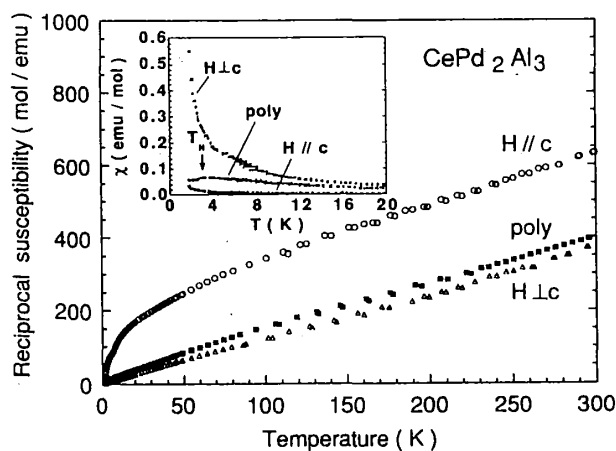
4-1) CePd₂Al₃の諸物性と研究課題

CePd₂Al₃は図4-1に示すように六方晶PrNi₂Al₃型構造をもち、空間群は $P_6/mmm(D_{6h}^1)$ に属する。室温での格子定数は $a=5.47\text{ \AA}$, $c=4.22\text{ \AA}$ である^{4,9)}。C面内にCe-Pd層とAl層とが交互に存在している。CePd₂Al₃のCe³⁺は六方晶の結晶場ポテンシャル中で $|J_z=\pm 5/2\rangle$, $|\pm 3/2\rangle$, $|\pm 1/2\rangle$ の3つのクラマース2重項に分かれている。CePd₂Al₃の多結晶試料ではネール点 $T_N=2.8\text{ K}$ で反強磁性相に転移することが知られているが、単結晶試料では今までに磁気秩序相への転移は報告されていない^{1-14,15,16)}。多結晶及び単結晶試料の電気抵抗、帯磁率、比熱のデータを図4-2,4-3,4-4に示す¹⁻¹⁴⁾。単結晶試料の電気抵抗をみるとc軸に垂直と平行な場合とで異方性が見られており、どちらも低温で一定値をとる。c軸に垂直な電気抵抗は6~50Kの範囲で $-\log T$ 依存性をもち近藤物質の特徴を示している。帯磁率においてもc軸に垂直と平行な場合とで顕著な異方性があり1.7Kまで磁気相転移の証拠はない。低温での電子比熱係数は $C/T=\gamma=380\text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$ と大きな値を持ち、典型的なヘビーフェルミオン物質であると考えられる。

多結晶に対する中性子の非弾性散乱の実験によってCePd₂Al₃の結晶場状態が調べられている^{4,9)}。図4-5に示した散乱強度の結果には4meVにピークが見られ $|\pm 1/2\rangle$ から $|\pm 3/2\rangle$ への遷移と考えられる。より高エネルギー側での実験が行なわれ55meV(~600K)までピークは存在していない。最近の実験では90meVまでピークが存在していないことが報告されている。また多結晶試料での中性子回折の実験から得られているCe³⁺の飽和磁気モーメントの値は1.5Kにおいて $0.47\mu_B$ である。これらのことからMentinkらはCePd₂Al₃の結晶場準位は Γ_7 基底状態, Γ_9 第1励起状態が33Kに存在し、さらに800Kに Γ_8 第2励起状態が存在していると提案した^{4,9)}。しかし、 Γ_8 は800Kよりももっと上にある可能性もある。特徴的なことは、 Γ_8 第2励起状態に比べて Γ_7 基底状態と Γ_9 第1励起状態が非常に接近して存在していることである。他方、CePd₂Al₃の近藤温度は $T_K=10\sim 20\text{ K}$ と比較的大きく低温での様々な異常をもたらしていると考えられる。図4-6にMentinkらによる単結晶試料での比熱の実験結果を示す¹⁻¹⁷⁾。磁場方向は磁化容易面内の[100]方向であ



結晶構造	六方晶系 PrNi_2Al_3 型, $P6/mmm (D_{6h}^1)$
格子定数	$a=5.47117(4) \text{ \AA}$, $c=4.21593(4) \text{ \AA}$
育成方法	単結晶試料 Czochralski法
磁気秩序	多結晶試料 ネール温度 $T_N=2.8\text{K}$ 単結晶試料 現在まで報告なし
電子比熱係数	$\gamma = 380 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$

図4-1 CePd_2Al_3 の結晶構造図4-2 北澤らによる単結晶 CePd_2Al_3 の電気抵抗¹⁻¹⁴⁾図4-3 北澤らによる多結晶および単結晶の帯磁率と逆帯磁率¹⁻¹⁴⁾

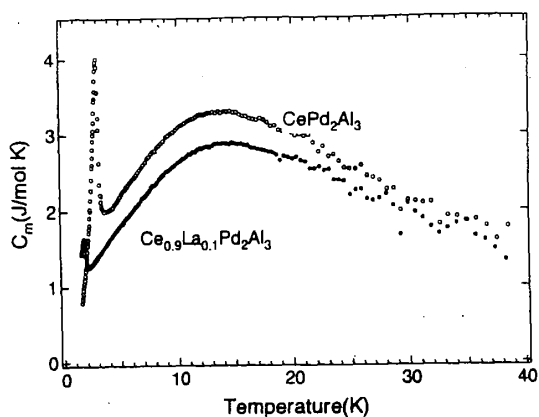


図4-4 北澤らによる多結晶の比熱¹⁻¹⁴⁾

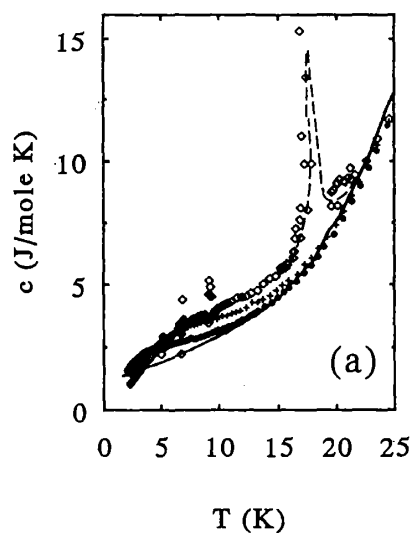
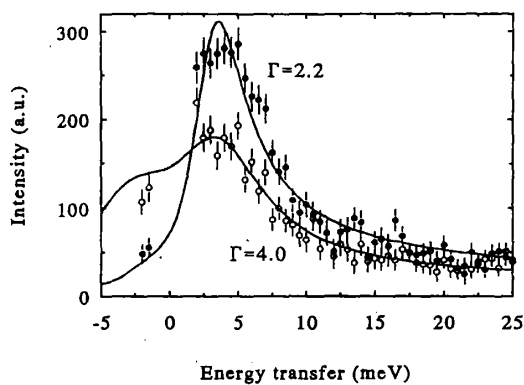


図4-6 Mentinkらによる単結晶の磁場中比熱⁴⁻³⁾

H[100], 実線: H=0, ●: 2T, +: 4T, ◇: 6T



T (K)	Γ (meV)	E _{max} (meV)
12	2.21 (6)	2.95 (10)
35	2.60 (9)	3.00 (12)
100	4.01 (22)	3.18 (24)

$$800\text{K} \equiv \Gamma_8: |\pm 5/2\rangle$$

$$33\text{K} \equiv \Gamma_9: |\pm 3/2\rangle$$

$$0\text{K} \equiv \Gamma_7: |\pm 1/2\rangle$$

図4-5 多結晶試料の非弾性中性子散乱の実験データ⁴⁻²⁾

●: 12K, ○: 100K, Γ: Lorentzian linewidths

る。彼らは6T磁場中での比熱の温度変化に17.5Kで異常があることから四重極秩序相への転移を提案している^{4,3)}。

本研究ではCePd₂Al₃単結晶試料での低温物性、特に四重極あるいは磁気相転移の存在の有無を確認するため、³He温度領域までの超音波測定を行なった。弾性定数の温度依存性をMentinkの提案した結晶場準位を用いた四重極応答で解析する。また、近藤効果の四重極応答への影響も議論する。今回測定に使用した単結晶試料はチョクラルスキー法で育成されたもので理化学研究所の北澤英明氏に提供していただいた。各モードの測定のために研磨をする必要があるのでラウエ写真で方向を確認した。

4-2) CePd₂Al₃の実験結果

超音波で測定したCePd₂Al₃の弾性定数 C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} の温度変化を図4-7に示す。測定温度範囲は0.5K~160Kである。弾性定数の絶対値は $C = \rho V^2$ より求めた。ここでCePd₂Al₃の密度は $\rho = 6.59\text{g/cm}^3$ である。音速 V を求めるためには、あらかじめ試料長 l をマイクロメーターで測っておき、ある温度でのエコー間隔 t をオシロスコープ上で読み $V = 2l/t$ を計算すればよい。求められた弾性定数の絶対値には数パーセントの誤差が含まれている。今回用いた単結晶試料の超音波エコーは非常に良好であった。各超音波モードとも基本周波数で測定すると10~20個ものエコーが観測されており誤差は最小限に抑えられている。

図4-7に示した実験結果を解析するため、2章で導いたCe³⁺1個あたりの歪み感受率を C_{33} , C_{44} , C_{66} の各モードについて計算した。図4-8には歪み感受率 χ_s^T の温度変化を示す。この計算では、Mentinkらが提案している結晶場準位を用いた。この計算によると C_{33} の温度変化は(2.21)式のCurie項が支配しており、絶対零度でCurie項が消失すると期待される。一方、 C_{44} , C_{66} では(2.21)式のVan Vleck項が支配しており、低温で一定値をとると予想される。また結晶場状態の Γ_8 に比較して非常に接近して存在している Γ_7 と Γ_9 間の非対角要素が効いており、低温へ向かって弾性定数のソフト化が期待される。

次に実験結果との比較を行なう。図4-7に示した C_{44} の温度変化には結晶場効果によるソフト化が観測されず、低温に行くに従い単調に増大している。これは(2.17)式で導入

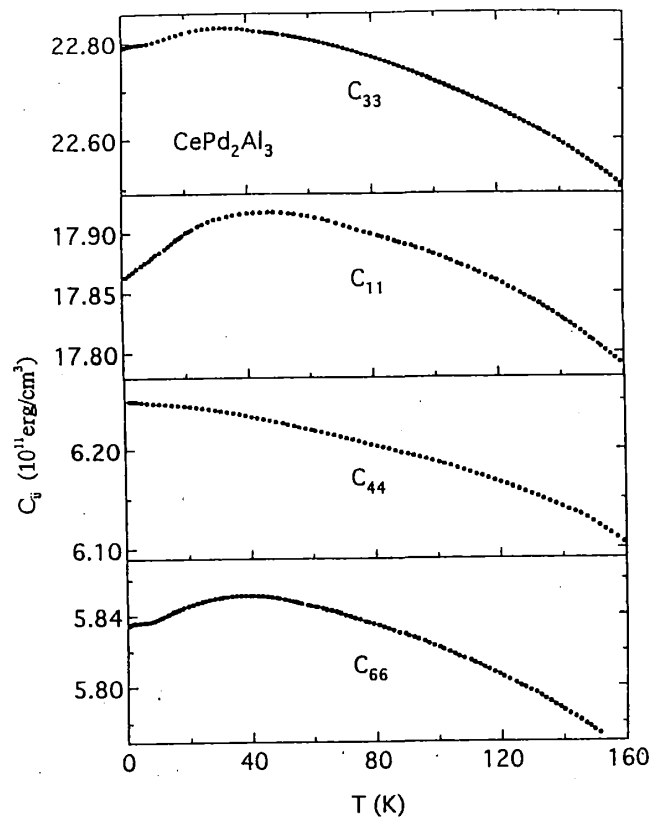


図4-7 CePd_2Al_3 の弾性定数の温度依存性

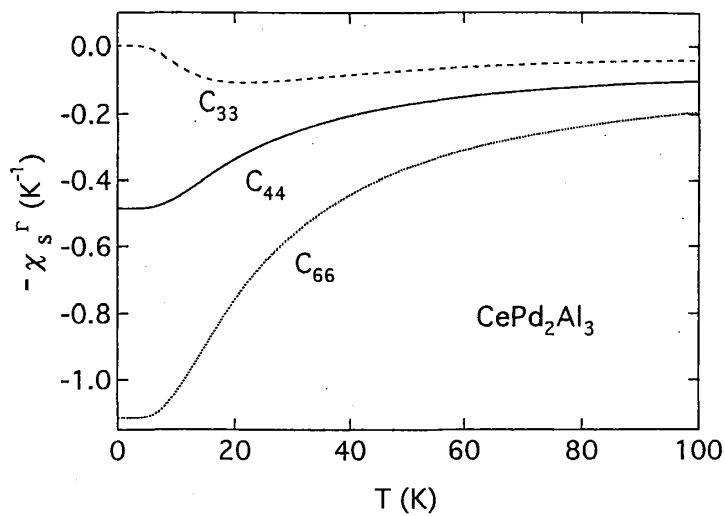


図4-8 Mentinkらの提案している結晶場準位を仮定した
六方晶系における Ce^{3+} 1個当たりの歪み感受率

した Γ_6 対称性に属する結合定数 g_{Γ_6} が非常に小さいため弾性定数 C_{44} にソフト化が現われなかったと解釈できる。他方 C_{66} には35K付近から結晶場を反映したソフト化が観測された。同じように C_{33} でも35K付近からソフト化が見られる。 C_{11} では40K付近からソフト化が生じている。

C_{66} 及び C_{33} の温度変化を図4-8に示した歪み感受率を用いてフィッティングした結果を図4-9,4-10に示した。バックグラウンド C_T^0 は高温側の測定結果を外挿して見積った。より正確なバックグラウンドを求めるには、磁気モーメントを持たない参照系 LaPd_2Al_3 を用いた測定が必要である。図4-9に示した C_{66} のフィッティング結果は高温側から低温側まで良い一致が見られ、局在4f電子状態を仮定した四重極応答理論による解析が意味をもっていることを示している。結合定数は $|g_{\Gamma_5}|=92.6\text{K}$, $g_{\Gamma_5}'=-0.42\text{K}$ と求まった。これは他のセリウム化合物である例えば CeB_6 の C_{44} モードが $|g_{\Gamma_5}|=190\text{K}^{4,4}$, CeTe の C_{44} モードが $|g_{\Gamma_5}|=119\text{K}^{1,9)}$ などと比較して合理的な値であると考えられる。

図4-10に示した C_{33} のフィッティングの結果では特に30K以下の低温領域で応答理論との不一致が顕著である。図4-8に示した C_{33} の歪み感受率の計算からは、Curie項が支配的であると予想される。しかし、実験結果は低温で、特に20K以下では計算値と大きく違っておりむしろ低温ではVanVleck項的な寄与が存在していると考えられる。ここで用いた O_2^0 と ϵ_u との結合定数は $|g_{\Gamma_1}|=337\text{K}$ であった。また簡単のため $g_{\Gamma_1}'=0\text{K}$ とした。

C_{66} および C_{33} の低温での温度変化を図4-11,4-12に示した。 C_{33} および C_{66} のソフト化は10K付近からゆるやかになり、2K付近から再びソフト化の傾向が強くなる。最終的に0.5Kくらいで一定値となっている。多結晶試料ではネール点 $T_N=2.8\text{K}$ での反強磁性相転移が報告されているが、本研究で使用した単結晶試料では少なくとも0.5Kまで相転移の存在は確認されなかった。

序章で述べたように磁気秩序のない数少ない物質である CeCu_6 や CeRu_2Si_2 の低温での弾性定数の温度変化は T_K 付近でソフト化が緩和しさらに低温で再ソフト化している¹⁻¹²⁾。この振る舞いは本研究で得られた CePd_2Al_3 の実験結果と類似している。

弾性定数 C_{33} , C_{11} , C_{66} の磁場変化の結果を図4-13および4-14(a),(b)に示す。 C_{33} は磁化困

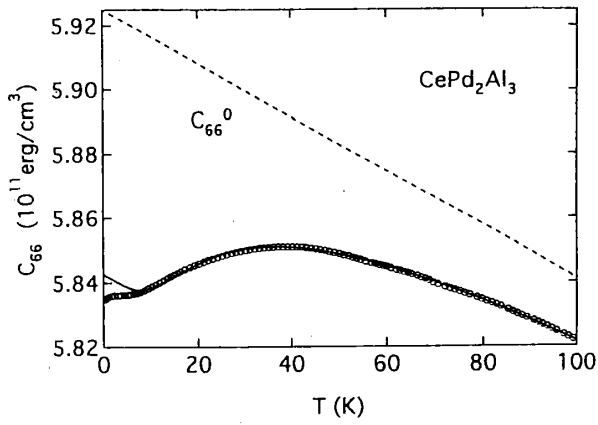


図4-9 CePd₂Al₃の C_{66} の四重極応答理論によるフィッティング

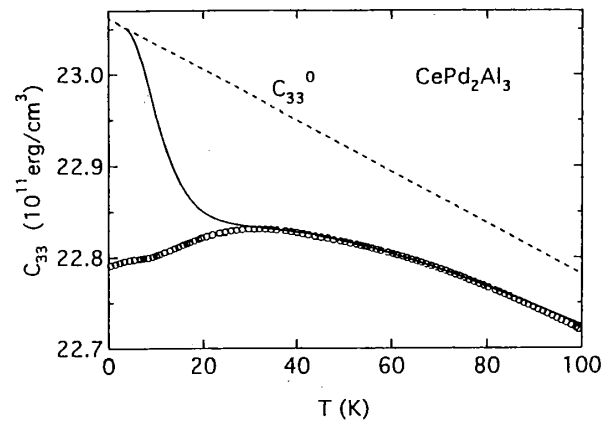


図4-10 CePd₂Al₃の C_{33} の四重極応答理論によるフィッティング

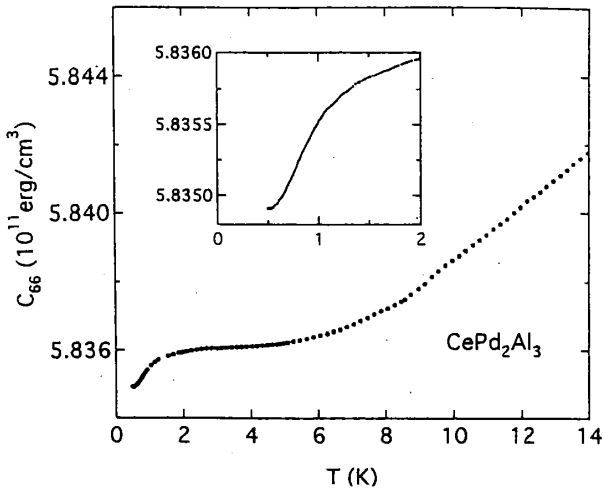


図4-11 CePd₂Al₃の C_{66} の低温部の拡大図

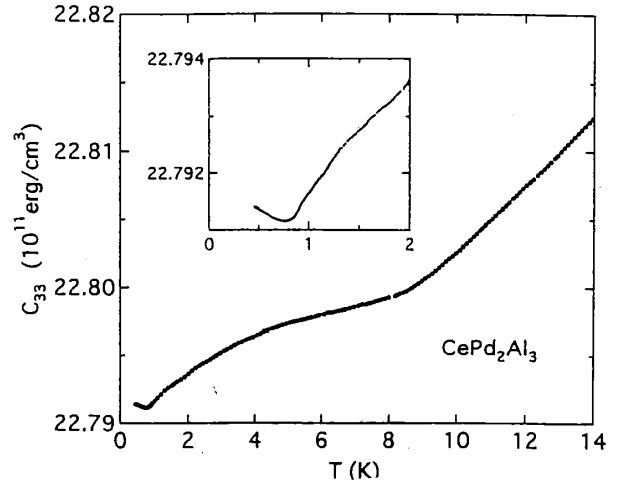


図4-12 CePd₂Al₃の C_{33} の低温部の拡大図

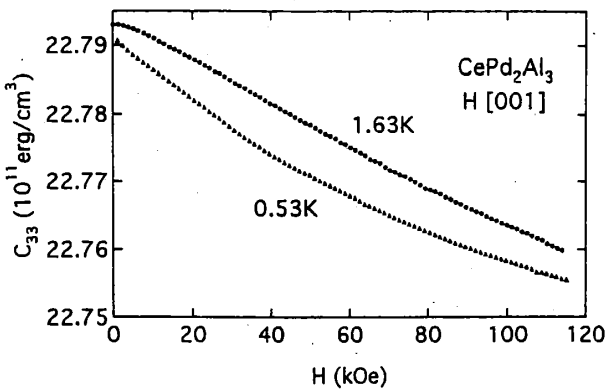


図4-13 CePd₂Al₃の C_{33} の磁化困難軸方向の磁場依存性

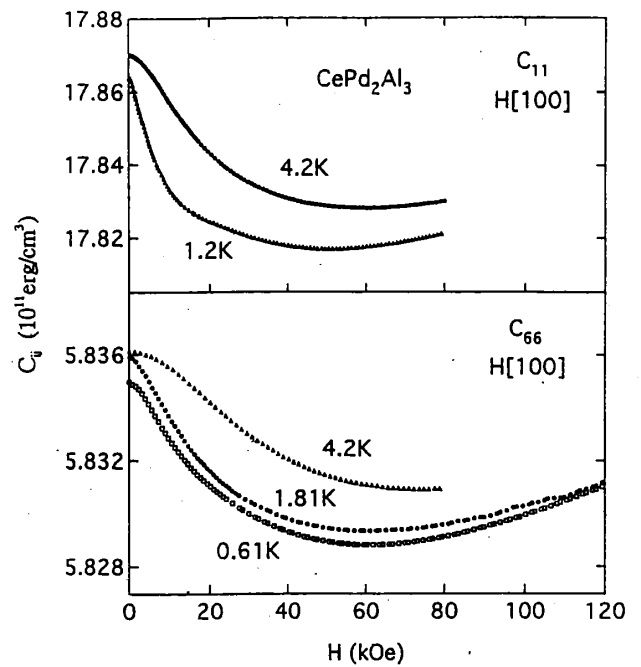


図4-14 (a),(b) CePd₂Al₃の C_{11} および C_{66} の磁化容易軸方向の磁場依存性

難軸である [001] 方向に磁場をかけて測定した。1.63K および 0.53K の両方の結果とも磁場の増大とともに単調に減少した。

C_{11} , C_{66} は磁化容易面内の [100] 方向に磁場をかけて測定した。弾性定数は弱い磁場では磁場の増加とともに減少するが、約 6T で極小値をとり再び増大を示した。これらの実験結果には磁場中でメタ磁性転移や四重極転移などに相当する弾性定数の異常は確認されなかった。

図 4-15, 4-16, 4-17 には C_{33} , C_{11} , C_{66} の磁場中での温度変化を示した。印加磁場方向は, C_{33} では [001], C_{11} , C_{66} では [100] である。磁場中での弾性定数の絶対値は図 4-13 および 4-14(a), (b) の弾性定数の磁場変化の結果を用い決定した。

C_{11} , C_{33} , C_{66} ともに, ゼロ磁場では約 10K 以下でソフト化がゆるやかになる。しかし, 磁場中では 10K 以下の低温側でむしろソフト化が継続して見える。ゼロ磁場ではゆるやかになる様子が明らかではなかった C_{11} モードについても磁場中の温度変化と比較することでその変化がよく分かる。このような振る舞いは、近藤基底状態が磁場中で急激に変化するために生じていると考えられる。

CePd_2Al_3 は単結晶試料について近藤温度 T_K が 5~10K 程度であると報告されているが^{4,9}, C_{33} , C_{66} ではその温度近くから、ゼロ磁場での変化と磁場中での変化との間に大きなずれが生じている。さらに C_{33} モードの 10K 付近に注意すると、ゼロ磁場で見られたショルダーが 3T, 6T と磁場の大きさが増加するにしたがい徐々にくずれていく様子が確認できる。

4-3) 考察と結論

Γ_5 対称性に属する四重極子 O_{xy} の応答に対応する弾性定数 C_{66} には結晶場状態を反映したソフト化が見られ四重極-歪み結合定数 $|g_{\Gamma_5}| = 92.6\text{K}$, 四重極結合定数 $g_{\Gamma_5}' = -0.42\text{K}$ を得た。一方, C_{44} には全くソフト化が見られず低温まで単調に増大した。したがって O_{xx} , O_{yz} との結合定数 $|g_{\Gamma_6}|$ は極めて小さいと理解できる。

縦波超音波によって測定された C_{33} には C_{66} と同じように 35K 付近からソフト化が観測された。しかし歪み感受率の計算からは Curie 項による寄与が期待され, C_{33} は低温で急激に

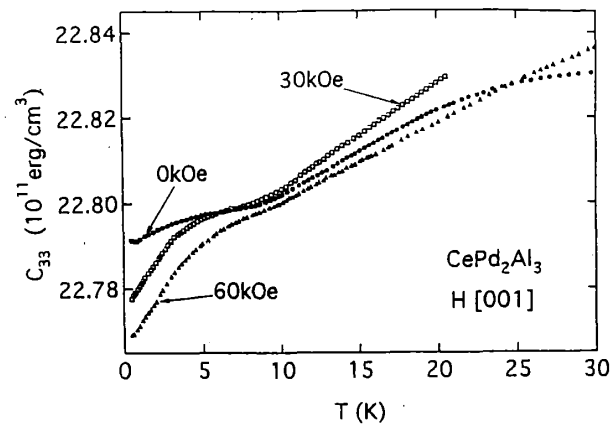


図4-15 CePd_2Al_3 の C_{33} の磁化困難軸方向の磁場中温度依存性

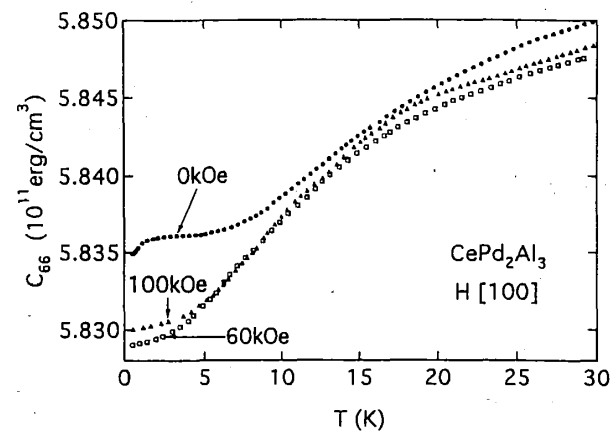


図4-16 CePd_2Al_3 の C_{66} の磁化容易軸方向の磁場中温度依存性

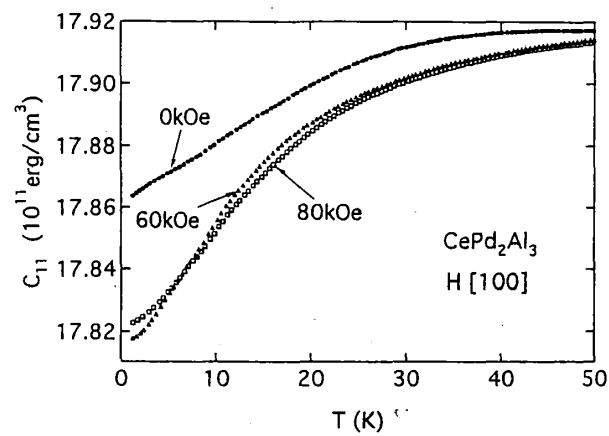


図4-17 CePd_2Al_3 の C_{11} の磁化容易軸方向の磁場中温度依存性

立ち上がると予想される。高温側では結晶場状態を仮定した計算結果と合うものの、電気抵抗が $-\log T$ 依存性からずれる20K以下では実験と計算は一致していない。実験結果はむしろVan Vleck項的な変化を示し低温で一定値をとる。3つに分かれた2重項状態の準位の並びが入れ換わろうと、この実験と計算との不一致は何ら改善されない。Van Vleck項の寄与を生みだす一つのモデルを提案する。800Kに存在する Γ_8 はほとんど影響を及ぼさないので接近した2つの状態 Γ_7 (0K), Γ_9 (33K)に着目する。特性温度である近藤温度よりも高温の領域($T > T_K$)ではMentinkらの提案している結晶場準位を仮定した四重極応答理論が適用できると考えられる。したがって C_{33} の温度変化は四重極演算子 O_2^0 によるCurie項により支配されている。

一方、 $T < T_K$ の温度領域では近藤一重項が基底状態となりその上に $\Delta \sim T_K$ 程度のエネルギーをもった励起状態が現われる。 O_2^0 による基底状態から励起状態へのVan Vleck遷移が C_{33} の低温でのソフト化へ寄与する。現時点では励起準位の性質について明言できる段階ではないが、例えば $Ce_xLa_{1-x}B_6$ の低温においても同様なシナリオが考えられている⁴⁰。微視的な理解を確立するにはAndersonハミルトニアンなどのc-f混成効果を取り入れた理論的研究が必要と考えられる。

縦波 C_{11} モードで誘起される歪み ε_{xx} には Γ_1 と Γ_5 の2つの対称性の成分があり、四重極子 O_2^0 と O_2^2 との重ね合わせとして理解される。したがって Γ_1 の O_2^0 と Γ_5 の O_2^2 の重みの程度にもよるが、基本的には C_{11} モードも単純な結晶場のみを仮定した解析では説明することが不十分と考えられる。

ゼロ磁場で明確なソフト化の観測された C_{11} , C_{33} , C_{66} では、磁場中での温度変化に10K付近でソフト化がゆるやかになる傾向のあることが見いだされた。この結果は $CeCu_6$ と類似した振る舞いであり、 $CeCu_6$ では近藤温度 $T_K = 4K$ 付近から再度ソフト化を示している。したがって $CePd_2Al_3$ の近藤温度は $T_K \sim 10K$ と見積られ、Mentinkらが単結晶試料での $CePd_2Al_3$ の近藤温度 T_K を約6K程度と評価している⁴⁹結果と良い一致を示している。 $CeCu_6$ は低温まで磁気秩序がない物質であり今回測定した単結晶の $CePd_2Al_3$ でも少なくとも0.5Kまで磁気秩序は確認されなかった。このような低温での弾性定数のふるまいは磁氣的にオーダーしないヘビーフェルミオン物質に共通な情報を含んでいると考えられ

る。

磁化困難軸[001]方向に磁場をかけた C_{33} の弾性定数の磁場変化が12Tまで単調に減少するのに対し、磁化容易軸[100]方向に磁場をかけた C_{11}, C_{66} の変化は6T付近に極小値を示した。 C_{11}, C_{66} の結果は低温での近藤効果と磁場をかけたことによるゼーマンエネルギーとの競合として理解できると考えられる。

弾性定数の磁場変化および磁場中温度変化の結果からは、Mentinkらが6T磁場中における比熱の異常から提案している四重極秩序相転移は見られなかった。 CeB_6 ^{4,4,7,8)}では基底状態が Γ_8 で4重縮退している。極低温では四重極秩序相が実現し、1~2K程度の分裂エネルギーをもった2つのクラマース2重項に分裂していると考えられている。これに対し $CePd_2Al_3$ の基底状態は Γ_7 2重項であり縮退度から四重極秩序状態は考えられない。非常に接近して存在しているとはいえ30Kの分裂幅をもつ Γ_9 第1励起状態を含めた非対角成分を考えたらうで四重極秩序が起こるとすれば、そのエネルギー程度の大きさの四重極相互作用がなければならず、やはり考えられない。本研究での実験結果は、四重極秩序が存在しないことを示している。しかし、 C_{11}, C_{66} モードの磁場変化に見られた6Tでの極小と、6T磁場中の比熱の異常という符合には何らかの関係が存在する可能性がある。

なぜ多結晶試料で磁気的秩序が現われるのに単結晶試料では現われないのかという最大の疑問が残る。電気抵抗の残留値は40~50 $\mu\Omega\text{cm}$ であり、例えば同じ結晶構造をもつ UPd_2Al_3 の残留抵抗値が数 $\mu\Omega\text{cm}$ であるのと比べて純良な試料であるとは言えない。

最近の ^{27}Al のNMR, NQRの実験によれば^{9,10)}多結晶試料では $CePd_2Al_3$ のAlは PrNi_2Al_3 型構造における理想的なAlの位置を占めており低温で長距離秩序が発達し2.8K以下で反強磁性に転移するが、単結晶試料ではAlが理想的な位置にないランダムさを有しており、またAlの欠陥が長距離秩序を妨げていると報告されている。この際、C面内におけるCeとPd間の相互作用の程度よりもC軸方向のCeとAl間の相互作用が無視できない状態にあると考えられている。今後は試料を成長させる段階で蒸気圧の高いAlやPdを制御するのが重要な課題である。ドハースファンアルフェン効果を観測できるような高品質の単結晶試料の育成が必要不可欠であり極低温においても単結晶試料では磁気秩序が存在しないのかなど、さらに研究を続けていくことが望まれる。

第五章 CeS, CeSe

5-1) CeS, CeSeの諸物性と研究課題

CeS, CeSeは立方晶系のNaCl型結晶構造をもつ。格子定数は室温においてそれぞれ5.776 Å, 5.992 Åである。低温でタイプIIの反強磁性相転移を起こしネール温度 T_N はそれぞれ8.48K, 5.12Kと報告されている¹⁻²⁰⁾。飽和磁気モーメントの大きさはそれぞれ $0.57(3)\mu_B$, $0.57(5)\mu_B$ と結晶場による Γ_7 基底状態から予想される値 $0.71\mu_B$ と比べかなり小さくなっている。この磁気モーメントの縮小は高密度近藤効果の影響によるものと考えられる。図5-1(a), (b)にCeTeを含めたセリウムモノカルコゲナイドの電気抵抗を示す^{1-19, 20)}。(b)図は(a)図から格子振動による寄与を差し引いた磁氣的寄与による電気抵抗であり、温度スケールは対数でとってある。CeS, CeSeに対しては高温側から100K付近までとさらに低温域に2箇所 $-\log T$ 依存性が見られ、CeTeに対しては高温側から40K近くまでに $-\log T$ 依存性が見られており典型的な近藤物質の様子を示している。

CeS, CeSeに見られる100K付近のピークは Γ_8 の励起状態によって伝導電子が散乱されることによるものであり、降温にしたがい電気抵抗は小さくなる。低温でのピークは Γ_7 基底2重項による散乱であり結晶場分裂をよく反映した結果となっている。それに対しCeTeの場合はCeS, CeSeと比べて結晶場分裂エネルギーが小さく、励起状態である Γ_8 による散乱ピークは見えるが、基底状態 Γ_7 による散乱は低温での近藤効果による電気抵抗の減少域と重なり観測されていない。

図5-2(a), (b), (c), 5-3に比熱および帯磁率の逆数のデータを示す¹⁻¹⁹⁾。両者に低温で反強磁性相転移に対応する異常がはっきりと現われており、ネール温度にほぼ一致している。比熱の磁気項のフィッティングはショットキー異常型の

$$\frac{C_{mag}}{R} = \frac{2x^2 e^{-x}}{(1 + 2e^{-x})^2}$$

の仮定の下で計算されたものである。ここに $x = \Delta/k_B T$, $\Delta = E(\Gamma_8) - E(\Gamma_7)$, R は気体定

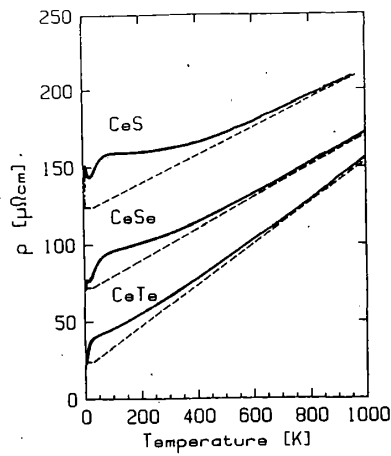


図5-1(a)¹⁻²¹⁾

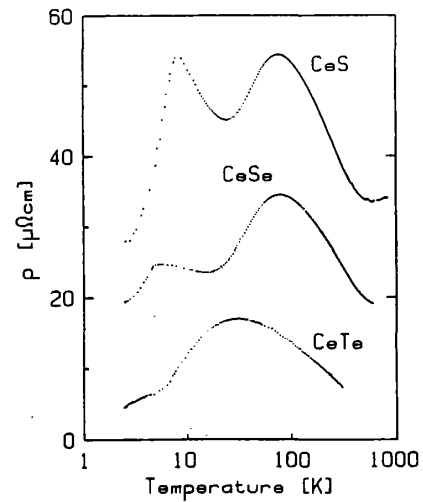


図5-1(b)¹⁻²¹⁾

セリウムモノカルコゲナイドの電気抵抗

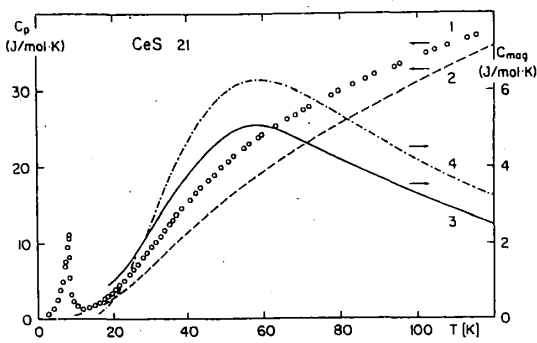


図5-2(a)¹⁻¹⁹⁾

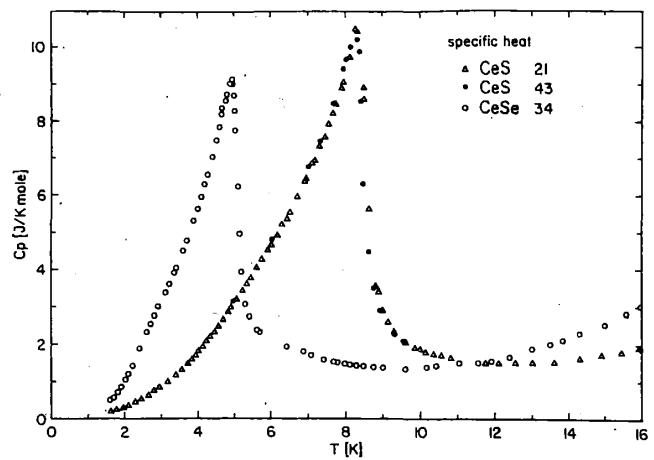


図5-2(c)¹⁻¹⁹⁾

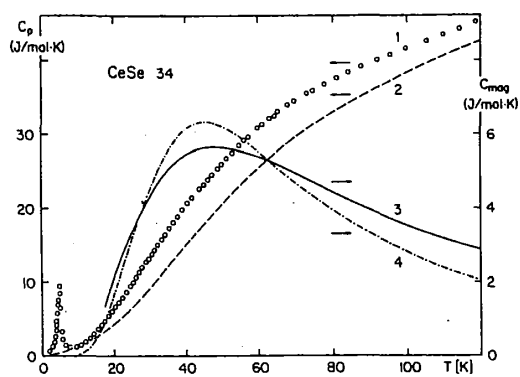


図5-2(b)¹⁻¹⁹⁾

CeS, CeSeの比熱

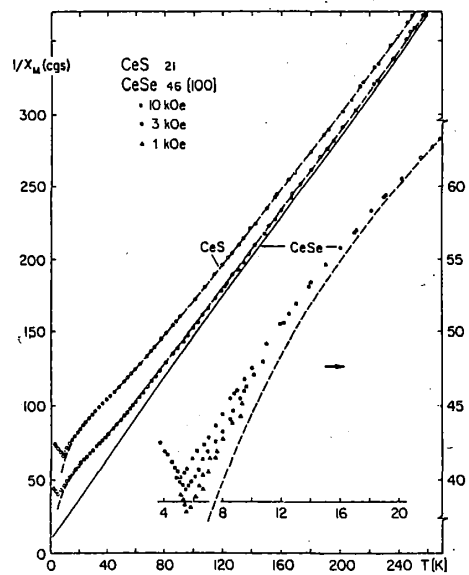


図5-3 CeS, CeSeの逆帯磁率¹⁻¹⁹⁾

数である。このフィッティングから見積られた分裂エネルギー Δ はCeS, CeSeに対しそれぞれ150K, 120Kとなっている。中性子の非弾性散乱による実験からは常磁性状態（温度8K）において分裂エネルギーは12meV(CeS), 10meV(CeSe)と得られており、それぞれ140K, 116Kに対応している。図5-4にCeSeの中性子の実験データを示した^{5,9)}。また図5-5に粉末試料によるCeS, CeSeの磁化測定データを、図5-6にCeSeの磁気相図を示す^{5,23,4)}。CeSeは5.7Tに臨界磁場があり磁化にとびが見られる。CeSでは2箇所のとびが見られる。

CeS, CeSeは典型的な高密度近藤物質であり、超音波測定による四重極応答の研究は極めて興味深い。本研究では弾性定数を測定し四重極-歪み相互作用や四重極相互作用の結合定数を決定する。測定に使用した単結晶試料はETHのF.Hulligerに提供していただいた。CeSは黄色、CeSeは赤色をしておりいずれもへき開性が強く扱いには慎重を期した。

5-2) CeS, CeSeの実験結果

図5-7(a), (b)および5-8(a), (b)にCeS, CeSeの各モードの測定結果を示す。測定した温度範囲は4.2K~300K(CeS), 1.5K~340K(CeSe)である。 C_{11} モードをみると室温から低温へいくにしたがい単調に硬くなるだけで結晶場効果を反映したソフト化は観測されなかった。また反強磁性相転移に対応する弾性定数の異常は見られなかった。 C_{44} の結果をみるとCeSは260Kから約7.9%のソフト化が、CeSeでは300Kから約7.1%のソフト化が観測された。これは図5-9に示した Ce^{3+} の立方対称中における歪み感受率の計算結果^{5,9)}と比べてみると良く分かるようにCeS, CeSeのどちらも Γ_7 基底状態に特徴的な変化をしている。図5-7, 5-8の(b)図は C_{44} の低温領域の拡大図である。CeSは30K近くで、CeSeは20K近くでほぼソフト化が止まっている。またCeSは約15Kで、CeSeは約10Kで極小値をとっている。さらにネール温度に対応してそれぞれ8K, 5Kで弾性定数に異常が確認された。弾性定数の絶対値の違いは密度によるもので試料中の音速はCeS, CeSeともほぼ等しく1.5km/sec(C_{44}), 4.8km/sec(C_{11})であった。

C_{44} モードのソフト化は局在した4f電子の結晶場分裂状態を反映したもので、四重極応答理論による解析が可能である。四重極応答理論を用いてフィッティングを行なった結

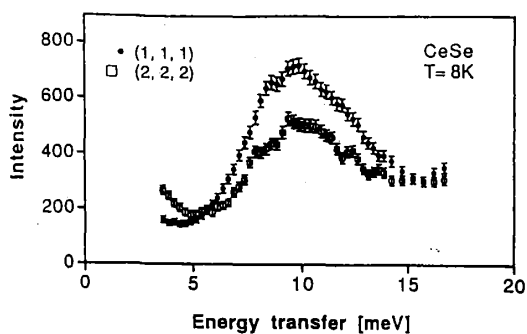


図5-4 CeSeの中性子非弾性散乱のデータ⁵⁻¹⁾

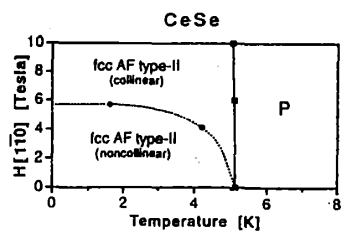


図5-6 CeSeの磁気相図⁵⁻²⁾

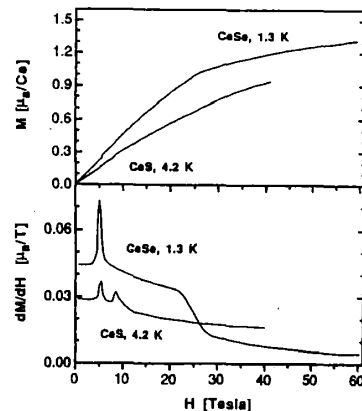


図5-5 パウダーによるCeS,CeSeの磁化率⁵⁻²⁾

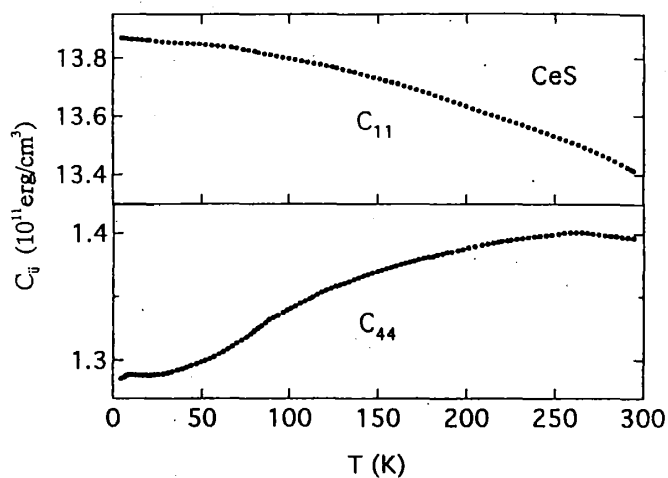


図5-7(a)

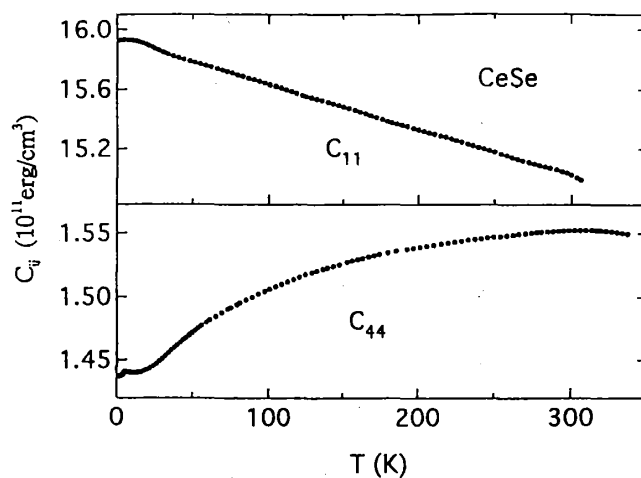


図5-8(a)

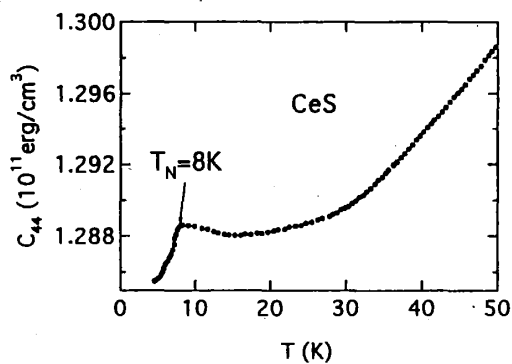


図5-7(b)

CeSの弾性定数の温度依存性

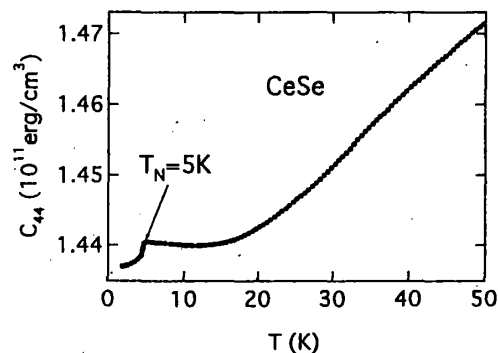


図5-8(b)

CeSeの弾性定数の温度依存性

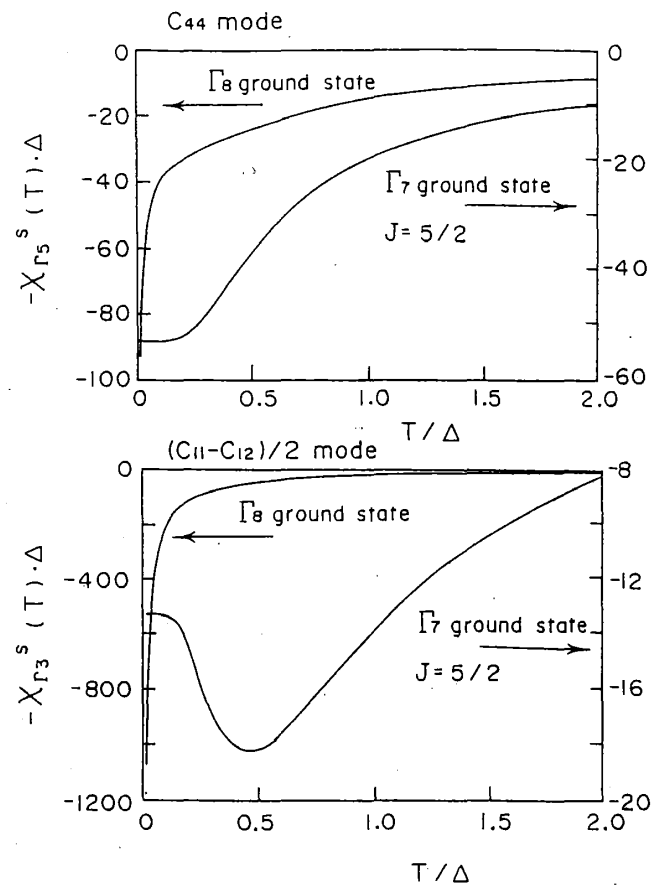


図5-9 Ce^{3+} の立方対称中における歪み感受率の計算結果^{5,5)}

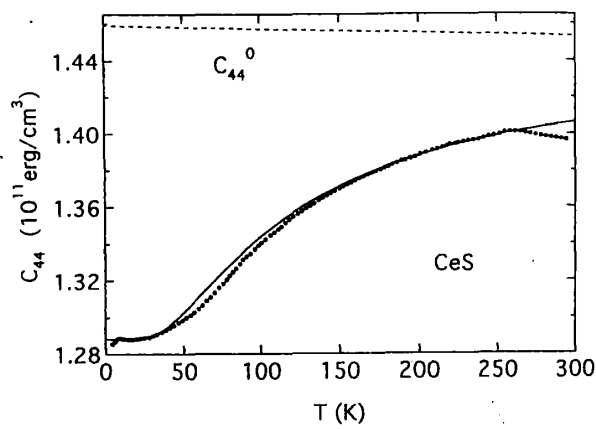


図5-10 CeSの C_{44} の四重極応答理論によるフィッティング

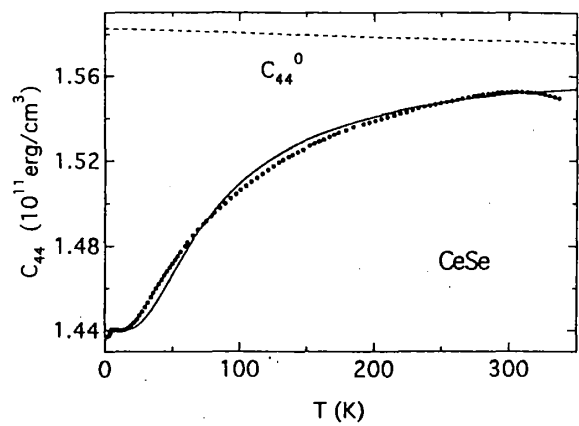


図5-11 CeSeの C_{44} の四重極応答理論によるフィッティング

果を図5-10, 5-11に示す。このとき非弾性中性子散乱の実験から得られている結晶場分裂エネルギーを仮定して計算した。また四重極相互作用を含めたフィッティングが必要であり負の四重極相互作用の結合定数 g_{rs}' を取り入れないとフィッティング不可能であった。

負の四重極相互作用の結合定数の存在は、例えば以前に本研究室で実験測定されたCeTeの C_{44} モードでも大きな負の値が確認されている^{1-9,10)}。CeTeの各モードの測定結果は既に図1-2に示した通りである。以下に求められた結合定数の値をCeTeの値とともに記す。

	CeS	CeSe	CeTe
$ g_{rs} $	168K	126K	119K
g_{rs}'	-2.08K	-0.7K	-3.68K

同じセリウムモノカルコゲナイドであるCeTeのデータと比較してみると、まず C_{44} についてはいずれの試料においても Γ_7 基底状態に特徴的なソフト化がみられる。これは図5-9の計算結果と一致した振る舞いをしている。CeTeは300Kでもソフト化が止まっておらずさらに高温まで実験する必要がある。そのためCeTeではフィッティングを行なう際にバックグラウンドを温度によらない一定値として計算している。低温ではCeSやCeSeよりもはっきりした極小値をとり、またネール温度に対応した異常も確認できる。一方、 C_{11} についてはCeTeが50K付近からソフト化を示しているのに対しCeS, CeSeではソフト化は観測されなかった。またネール温度に対応した異常もCeTeでは存在しているがCeS, CeSeには見られなかった。

5-3) 考察と結論

ヘビーフェルミオン物質CeS, CeSeの C_{44} モードには顕著なソフト化が観測された。このソフト化は局在4f電子の結晶場状態を仮定した四重極応答理論で良く説明でき、 Γ_7 基底状態に特徴的な温度依存性を示した。四重極応答理論による解析を行なった結果、結合定数は $|g_{rs}|=168K$, $g_{rs}'=-2.08K$ (CeS) および $|g_{rs}|=126K$, $g_{rs}'=-0.7K$ (CeSe) と求まった。また報告されているネール温度8.48K (CeS), 5.12K (CeSe) にほぼ一致した温度で

弾性定数にはっきりした異常が現われた。以前に測定されたCeTeでは $|g_{\Gamma_5}|=119\text{K}$, $g_{\Gamma_5}'=-3.7\text{K}$ であり, g_{Γ} の大きさはCeS, CeSe, CeTeの順に減少しており系統的な値をもつことが分かった。さらに g_{Γ}' の値はいずれの場合も負の値をもち, 反強磁性的四重極相互作用が存在していることを示しておりセリウムモノカルコゲナイドの特徴であると考えられる。

一方, C_{11} モードはCeS, CeSeのどちらも低温へ行くに従い単調に硬くなるだけであり, またネール温度に対応するような異常も確認されなかった。CeTeが C_{11} モードでもソフト化を示し, ネール温度に対応した異常も見られたのと対照的である。今回の実験では C_{11} モード($\Gamma_1 + \Gamma_3$ 対称性)にソフト化が観測されなかったので, Γ_1 対称性のバルクモジュラスおよび純粋に Γ_3 対称性に属する $(C_{11} - C_{12})/2$ モードのソフト化は考えられないことから測定を行なわなかった。しかし実際に実験を行ない明らかにしておくことが望ましい。

謝 辞

本研究の遂行および本論文の作成に際し, 多大な御指導をいただいた後藤輝孝助教授に感謝致します。セミナーなどで教育的な御指導をいただいた吉原章助手, 中村慎太郎博士に感謝致します。特に後藤助教授, 中村博士には, ごく初歩的なことから実験, 理論, 装置など事細かに教わり, 有為な実践的教育をしていただきました。

またコンピューターなどについて教わった森田憲吾氏(博士過程後期2年), 実験でサポートしてくれた鈴木修氏(博士過程前期1年)に感謝致します。

液体ヘリウムの供給や装置の設計などでお世話になった山上孜, 工藤明夫両技官に深く感謝致します。

最後に試料を提供していただいた方々や工場の方々, お世話になった皆様方にお礼を述べ, 謝辞とさせていただきます。

参考文献

- 1-1) B.Luthi and M.Yoshizawa ; J.Magn.&Magn.Mater. 63 & 64 (1987)274.
- 1-2) U.Rauchschwalbe, U.Ahlheim, C.D.Bredl, H.M.Mayer and F.Steglich ; J.Magn. & Magn.Mater. 63 & 64 (1987)447.
- 1-3) T.Sakon, K.Imamura, N.Takeda, N.Sato and T.Komatsubara ; Physica B186-188 (1993)297.
- 1-4) N.Sato, T.Sakon, K.Imamura, Y.Inada, H.Aono and T.Komatsubara ; Physica B186-188 (1993)195.
- 1-5) V.Dohm and P.Fulde; Z.Phys. B21 (1975)369.
- 1-6) P.Thalmeier and B.Luthi ; *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, eds.K.A.Gschneider,Jr.and L.Eyring (North-Holland,Amsterdam,1978)p.225
- 1-7) P.Fulde, J.Keller, G.Zwicky ; Solid State Phys. 41 (1988)1.
- 1-8) B.Luthi and C.Ligner ; Z.Phys. B34 (1979)157.
- 1-9) H.Matsui, T.Goto, A.Tamaki, T.Fujimura, T.Suzuki and T.Kasuya ; J.Magn. & Magn.Mater. 76 & 77 (1988)321.
- 1-10) 松井広志 ; 東北大学修士論文 (昭和63年)
- 1-11) Y.Onuki and T.Komatsubara ; J.Magn. & Magn.Mater. 63 & 64 (1987)281.
- 1-12) T.Goto, T.Suzuki, Y.Ohe, T.Fujimura, S.Sakatsume, T.Onuki and T.Komatsubara ; J.Phys.Soc.Jpn. 57 (1988)2612.
- 1-13) D.Weber ; *Elektron Phonon Kopplung im Kondo Regime*, Frankfurt am Main (1991)94.
- 1-14) H.Kitazawa, A.Mori, S.Takano, T.Yamadaya, A.Matsusita, T.Matsumoto, N.Sato, T.Komatsubara, C.Schank, C.Geibel and F.Steglich ; Physica B186-188 (1993)612.
- 1-15) S.A.M.Mentink, N.M.Bos, G.J.Nieuwenhuys, A.Drost, E.Frikkee, L.T.Tai, A.A.Menovsky and J.A.Mydosh ; Physica B186-188 (1993)460.
- 1-16) S.A.M.Mentink, N.H.Bos, G.J.Nieuwenhuys, A.A.Menovsky and J.A.Mydosh ; Physica B186-188 (1993)497.
- 1-17) S.A.M.Mentink ; *Reduced Magnetic Moments in f-electron Compounds*, Leiden University, The Netherlands (1994)p.134
- 1-18) H.Matsui , T.Goto, N.Sato, T.Komatsubara ; Physica B 199 & 200 (1994)140.
- 1-19) F.Hulliger, B.Natterer, H.R.Ott ; J.Magn.&Magn.Mater. 8 (1978)87.
- 1-20) H.R.Ott and J.K.Kjems ; Phys.Rev.Lett. 42 (1979)1378.
- 1-21) J.Schoenes and F.Hulliger ; J.Magn.&Magn.Mater. 63 & 64 (1987)43.
- 2-1) 犬井鉄郎、田辺行人、小野寺嘉孝 ; 「応用群論」裳華房 (1973) p.393, 397
- 2-2) M.T.Hutchings ; *Solid State Physics*, Academic Press New York (1964)Vol.16, p.227
- 2-3) Y.Onodera and M.Okazaki ; J.Phys.Soc.Jpn. 21 (1966)2400.

- 2-4) P.M.Levy; J.Phys. C6 (1973)3545.
- 3-1) 鈴木孝至; 東北大学博士論文 (昭和62年)
- 3-2) 後藤輝孝、鈴木孝至、田巻明、大江洋一、中村慎太郎、藤村忠雄; 東北大学科学計測研究所報告 38 (1989)65.
- 3-3) 山戸吉雄、本郷俊夫、千田実、阿部紀一、布田幸雄、佐藤克巳、庄子征一、斎藤俊郎、伊藤栄一、相沢勝男、相沢武雄、山上孜、藤村忠雄、後藤輝孝、大江洋一、中村慎太郎、松井広志、摂待力生、澤田安樹、伊藤渉、坂爪新一; 東北大学科学計測研究所報告 38 (1989)79.
- 3-4) 松井広志、摂待力生、大谷安見、中村慎太郎、坂爪新一、後藤輝孝、山上孜、工藤明夫、柏原守好、鈴木正洵; 東北大学科学計測研究所報告 40 (1992)49.
- 4-1) I.Higashi, H.Kitazawa, K.Kobayashi and M.Yosida; J.Alloys and Compounds 191 (1993)L21-L23
- 4-2) 1-17) p.138
- 4-3) 1-17) p.150
- 4-4) S.Nakamura, T.Goto, S.Kunii, K.Iwashita and A.Tamaki; J.Phys.Soc.Jpn. 63 (1994)623.
- 4-5) 1-17) p.151
- 4-6) S.Nakamura, T.Goto, K.Morita, S.Sakatsume and S.Kunii; Physica B, to be published
- 4-7) 中村慎太郎; 東北大学博士論文 (平成4年)
- 4-8) S.Nakamura, T.Goto, H.Matsui, S.Sakatsume, S.Kunii; Physica B 199 & 200 (1994)554.
- 4-9) K.Fujimura, Y.Yamanashi, K.Kumagai; Physica B 199 & 200 (1994)107.
- 4-10) H.Tou, Y.Kitaoka, K.Asayama, S.A.M.Menkink, G.J.Nieuwenhuys, A.A.Menovsky and J.A.Mydosh; J.Phys.Soc.Jpn. 63 (1994)4176.
- 5-1) A.Donni, A.Furrer, P.Fischer, S.M.Hayden, F.Hulliger and T.Suzuki; J.Phys.: Condens.Matter 5 (1993)1119.
- 5-2) A.Donni, A.Oyamada, T.Suzuki, K.Sugiyama, M.Date, G.Kido, P.Fischer, A.Furrer and F.Hulliger; Physica B 186-188 (1993)538.
- 5-3) A.Donni, A.Furrer, P.Fischer and F.Hulliger; Physica B 186-188 (1993)541.
- 5-4) A.Donni, A.Oyamada, Y.Ohe and T.Suzuki; J.Alloys and Compounds 193 (1993)309.
- 5-5) 遠藤大三; 東北大学修士論文 (昭和61年)