

f電子系化合物における反強的四重極秩序

東北大学大学院理学研究科 松村 武

1 はじめに

電子の軌道の自由度がその物性において重要な働きをしているような物質が、最近さかんに研究されている。電子系の性質を特徴づける因子として、スピンの動力学が長年研究されてきたわけだが、スピンが物性の主な部分を支配しているような物質でも、“裏”での軌道の自由度の存在が、“表”のスピンの運動に微妙に影響を与えているような場合もある。“裏”の存在であるだけに、スピンに対する中性子散乱, NMR, 磁化といった直接的観測手段があまり有効でなく、これらの実験結果を軌道の自由度の存在も考慮に入れて解析するというような間接的手段に多くを頼らざるを得ない。しかし最近の研究の発展を見ると、軌道の自由度とは何であるか、どういう働きをするものなのかを理解することは、強相関電子系物質の多彩な性質を理解するうえでも欠かせない要素となっている。

局在 4f 電子系における軌道の自由度は、通常、“四重極モーメント”と呼ばれる 2 階テンソル量を用いて表現される。例えば、立方晶結晶場中での $4f^1 (L=3, S=1/2, J=5/2)$ 電子状態は、 Γ_8 -4 重項と Γ_7 -2 重項の 2 つの準位に分裂するが¹⁾、 Γ_8 は縮退した四重極モーメントをもっているのに対し、 Γ_7 はいわゆる Kramers 2 重項であり、磁気モーメントの縮退しかもっていない。Table 1 に Γ_7 , Γ_8 の波動関数、 J_z と O_2^0 についての対角行列要素を示した。他の O_{xy} 等の四重極演算子は Γ_8 の 4 つの波動関数の線形結合を作りなおすことで対角化でき、やはり $+Q$ と $-Q$ の 2 つの値をもって縮退している。この四重極モーメントは、結晶場準位に対する摂動という形で、格子の歪みと相互作用をもつ²⁾。ちょうど磁気モーメントと外部磁場との相互作用が $\mathcal{H}' = g\mu_B \vec{J} \cdot \vec{H}$ で表されるように、四重極モーメントと一様な格子歪みとの相互作用は

$$\mathcal{H}_{st} = \sum_{\Gamma\gamma} g_{\Gamma} O_{\Gamma\gamma} \epsilon_{\Gamma\gamma} \quad (1)$$

と表される。ここで g_{Γ} は四重極-歪み結合定数であり、 $\Gamma\gamma$ は対称性を表す指標である。同じ対称性の四重極と歪みとが結合し四重極の縮退を解くわけである。例えば Γ_8 における O_2^0 の縮退は、 ϵ_u の歪みによって解け、2 つの Kramers 2 重項に分裂する。この $\mathcal{H}_{st}$ を結晶場 Hamiltonian に対する摂動とみて計算を行うと、系の弾性定数が次のように求められる。

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

Table 1: 立方晶結晶場中における $4f^1$ 電子状態。4 回軸を z 軸にとってある。

	wave function	$\langle \Gamma\gamma J_z \Gamma\gamma \rangle$	$\langle \Gamma\gamma O_2^0 \Gamma\gamma \rangle$
Γ_7	$-\sqrt{\frac{5}{6}} +\frac{3}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} -\frac{5}{2}\rangle$	-0.8333	0
	$-\sqrt{\frac{1}{6}} +\frac{5}{2}\rangle + \sqrt{\frac{5}{6}} -\frac{3}{2}\rangle$	+0.8333	0
Γ_8	$\sqrt{\frac{1}{6}} +\frac{3}{2}\rangle + \sqrt{\frac{5}{6}} -\frac{5}{2}\rangle$	-1.8333	+4.6188
	$\sqrt{\frac{5}{6}} +\frac{5}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} -\frac{3}{2}\rangle$	+1.8333	+4.6188
	$ -\frac{1}{2}\rangle$	-0.5	-4.6188
	$ +\frac{1}{2}\rangle$	+0.5	-4.6188

Table 2: 立方晶における歪みの基準表現, それと結合する四重極演算子, および対応する弾性定数.

	$\varepsilon_{\Gamma\gamma}$	$O_{\Gamma\gamma}$	C_{Γ}
Γ_1	$\varepsilon^\alpha = (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})/\sqrt{3}$	$O_B = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$	$C_{11} + 2C_{12} = 3C_B$
Γ_3	$\varepsilon_1^\gamma = (2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})/\sqrt{6} = \varepsilon_u$	$O_2^0 = \{3J_z^2 - J(J+1)\}/\sqrt{3}$	$(C_{11} - C_{12})$
	$\varepsilon_2^\gamma = (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})/\sqrt{2} = \varepsilon_v$	$O_2^2 = J_x^2 - J_y^2$	
Γ_5	$\varepsilon_1^\varepsilon = \sqrt{2}\varepsilon_{yz}$	$O_{yz} = J_y J_z + J_z J_y$	$2C_{44}$
	$\varepsilon_2^\varepsilon = \sqrt{2}\varepsilon_{zx}$	$O_{zx} = J_z J_x + J_x J_z$	
	$\varepsilon_3^\varepsilon = \sqrt{2}\varepsilon_{xy}$	$O_{xy} = J_x J_y + J_y J_x$	

ここで, C_{Γ}^0 は局在 4f 電子以外の寄与によるバックグラウンドである. χ_{Γ}^{st} は歪み感受率と呼ばれ,

$$\chi_{\Gamma}^{st}(T) = \sum_{ik} \frac{e^{-E_i^{(0)}/k_B T}}{Z_1} \left(\frac{1}{k_B T} |\langle ik | O_{\Gamma} | ik \rangle|^2 - 2 \sum_{jl} \frac{|\langle ik | O_{\Gamma} | jl \rangle|^2}{E_i - E_j} \right) - \frac{1}{k_B T} \left(\sum_{ik} \frac{e^{-E_i^{(0)}/k_B T}}{Z_1} \langle ik | O_{\Gamma} | ik \rangle \right)^2 \quad (3)$$

と表される. ここで $|ik\rangle$ は i 番目の結晶場準位内の k 番目の波動関数, $E_i^{(0)}$ はそのエネルギー, Z_1 は単一イオン分配関数である. 最後の項の $()$ 内は期待値 $\langle O_{\Gamma} \rangle$ に等しく, 立方晶では $\varepsilon_{\Gamma} \rightarrow 0$ のときゼロである. また, Γ_1 対称性の歪みについては, $\langle O_{\Gamma_1} \rangle = J(J+1)$ であり, 従って $\chi_{\Gamma_1}^{st} = 0$ となる. 式 (3) は帯磁率と全く同じ形式をしており, O_{Γ} を J_z に置き換え, $g^2 \mu_B^2$ をかけると, 帯磁率の式になる. この式から, 基底状態が磁気モーメントだけでなく四重極モーメントについても縮退している場合 (Γ_8) と, 単なる Kramers 2 重項 (Γ_7) である場合との違いが明確になる. 前者の場合は, 帯磁率と歪み感受率の両方に Curie 項が存在しており, 従って帯磁率と弾性定数は $1/T$ に従い, それぞれ発散およびソフト化を示す. 一方後者の場合は, 帯磁率には Curie 項が存在しているが, 歪み感受率には存在せず Van Vleck 項だけである. 従って, 帯磁率は $1/T$ の発散を示すが, 弾性定数はソフト化をみせず, Van Vleck 項による温度変化のみを示す.

基底状態が縮退した磁気モーメントをもっている場合, 低温で磁気秩序を起こしてその縮退を解きエントロピーを下げて安定化するように, 基底状態が縮退した四重極モーメントをもっている場合, 何らかの形で系の対称性を下げてその縮退を解き安定化する現象が起きることがある. 例えば協力的 Jahn-Teller 効果と呼ばれる構造相転移は, この効果が原因となって起きる相転移である. 4f 電子系では RVO_4 ($\text{R}=\text{Tb, Dy, Tm}$), CeAg , TmZn などがその代表例である⁵⁻⁷⁾. これらの物質では結晶場基底状態が軌道縮退, あるいは第 1 励起状態が極めて近い準位に接近しており, (3) 式でいう Curie 項が存在している. その結果, 構造相転移と同じ格子歪みを与えるモードの弾性定数が特に大きいソフト化を示し, 転移温度に向かって発散していく. CeAg と TmZn では立方晶から正方晶へ転移するのに対応して, Γ_3 対称性に属する $(C_{11} - C_{12})/2$ に大きなソフト化が観測されている.

上述の例は, 秩序変数となる四重極モーメントが, 隣り合うサイトで互いに同じ値をもつ結果として構造相転移が起きている場合であり, "強四重極秩序" といえる. 一方で, 隣り合うサイトが互いに逆の符号の四重極モーメントをもって秩序化するケースもあり, これを "反強四重極秩序" —Antiferro Quadrupolar (AFQ) Ordering— と呼ぶことにする. AFQ では四重極のゆらぎやスピンとの絡み合いにより, 多彩で興味深い物性が現れる. 本稿ではその代表例として CeB_6 と TmTe を取り上げ, その物性と問題点を紹介する.

2 CeB₆

2.1 序論

RB₆(R=希土類イオン)の結晶構造はFig. 1に示すように、ホウ素の正八面体が結合してできている格子の中に、希土類イオンが入っているような形をとる。ホウ素は6個当たり2個の電子をとって価電子帯を形成する。希土類はほとんどの場合3価となって、電子2個をB₆の格子に与え、残りの1個が伝導電子となっている。ただしCeB₆は、Fig. 2に示すように、典型的な高濃度近藤効果を示す。この希土類六ホウ化物という物質は極めて安定で、塩酸にも溶けない。空气中で酸化することもない。また、ホウ素が極めて頑丈な格子を形成しており、非常に固い。

CeB₆の物性研究が始まるのは1970年頃である。Fig. 3にアーク溶解で作製された初期の試料の比熱を示すが、この時点ですでに立派な2つの転移が観測されているのは驚きである。当時は高温側3.3Kにみえる小さなピークは他相の混入によるものとされたが、後にこれが謎の相転移として脚光を浴びることになる。この2つの相転移についての最初の詳細な磁気相図は、フローティ

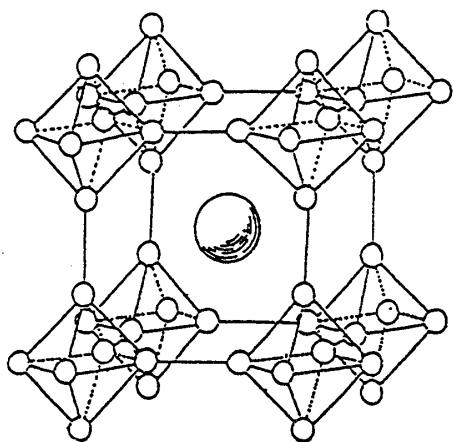


Fig. 1: CeB₆の結晶構造.

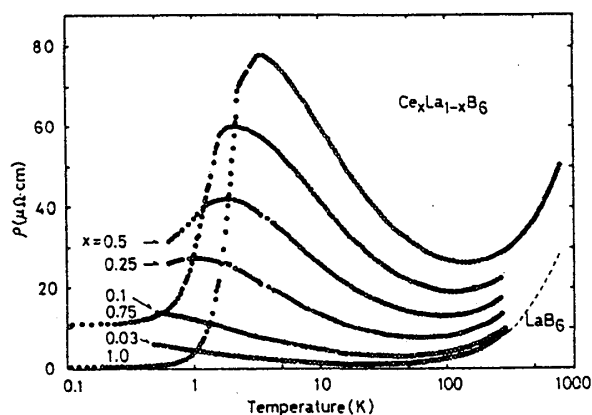


Fig. 2: 電気抵抗率の温度変化⁸⁾.

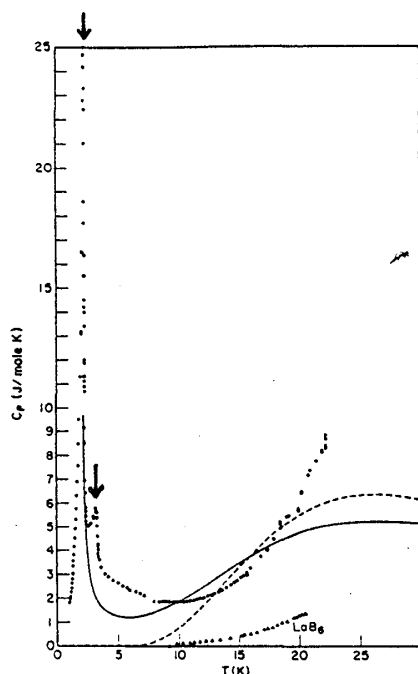


Fig. 3: CeB₆の比熱. K. N. Lee and B. Bell⁹⁾.

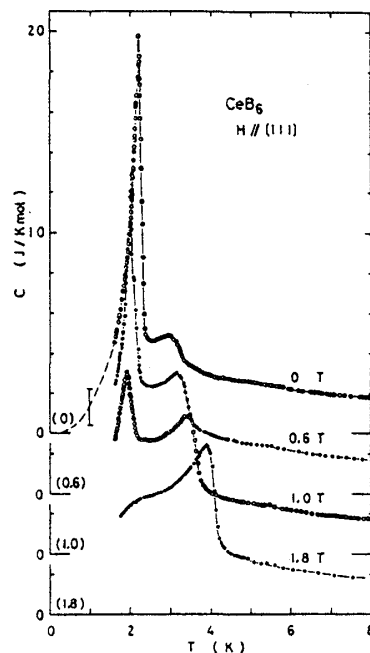


Fig. 4: CeB₆の比熱. T. Fujita *et al.*¹⁰⁾.

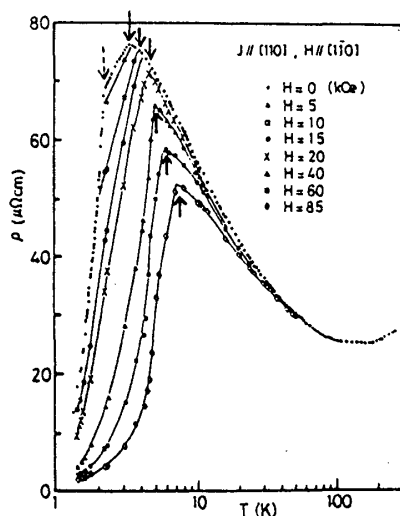


Fig. 5: 磁場中での電気抵抗率¹²⁾.

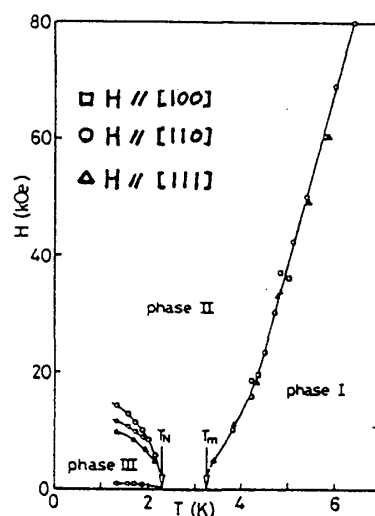


Fig. 6: 電気抵抗率の異常から求めた磁気相図¹²⁾.

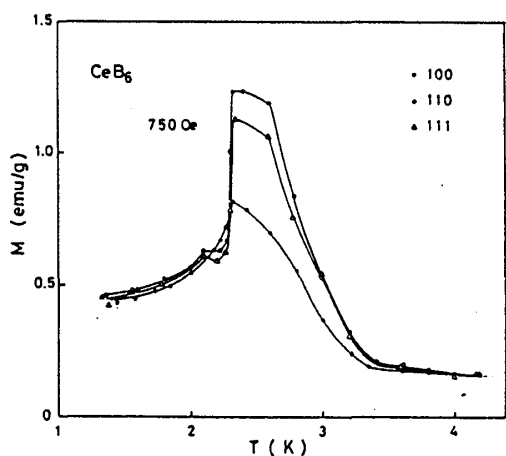


Fig. 7: 750G の磁場中での磁化の温度変化¹²⁾.

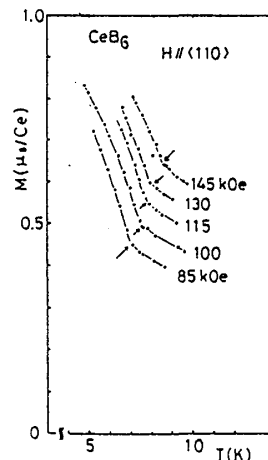
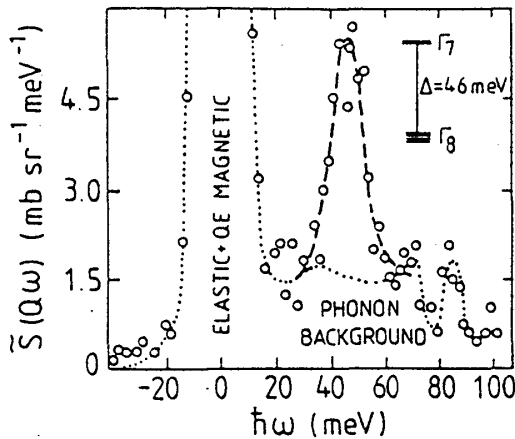
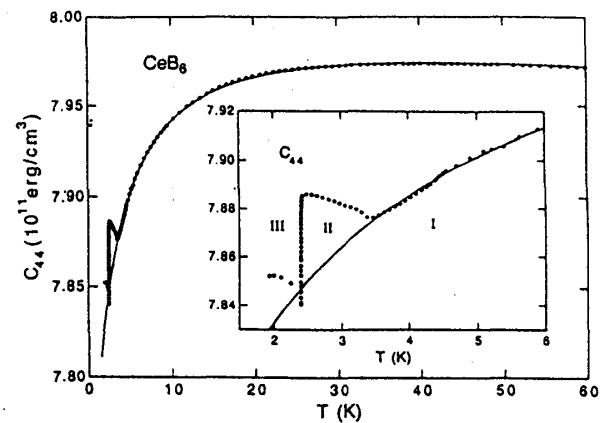


Fig. 8: 高磁場における [110] 方向の磁化の温度変化¹³⁾.

ングゾーン法によって作製された純良な単結晶を用いて、Fujita らの比熱¹⁰⁾、Kawakami らの磁化²⁰⁾、そして Takase らの電気抵抗¹²⁾によって決定された。Fig. 6に電気抵抗率の異常から求められた磁気相図を示す。低温側 2.3K の転移が反強磁性秩序 (AFM) とされているのは、Fig. 7に示すような磁化 (帯磁率) の異常があるためである。磁場中比熱からみると、2.3K の AFM 転移は磁場をかけるとつぶれていき、 T_N は減少していく。これに対して 3.3K の転移はゼロ磁場では非常に弱い転移であったのが、磁場をかけると増強されていき、転移温度も高温側にシフトしていく。また、3.3K の転移温度以下では磁化が急上昇するという振る舞いもみられる。当時この 3.3K の転移の起源はよく判らず、色々な理由付けがなされていた。

CeB₆の結晶場基底状態は、1983 年頃までは Γ_7 が基底状態であると考えられており、その立場から様々な実験結果の解析がなされていた。しかし、Fig. 9に示すような非弾性散乱ピークが観測されてから、 Γ_8 基底状態であることがはっきりした。 Γ_8 が基底状態であるということを頭に入れて、弾性定数の実験結果をみてみよう。Fig. 10は C_{44} の温度変化とその fitting である。 $\Gamma_8(0) - \Gamma_7(540K)$ の結晶場準位に対する歪み感受率を用い、四重極モーメント間の相互作用を平均場近似で取り入れたモデルで、3.3K の転移温度直上までよくフィットできている。3.3K と 2.3K には相転移に伴う異常が現れている。3.3K の転移点では C_{44} はソフト化をやめ、固くなり始める。図は示してい

Fig. 9: 中性子非弾性散乱の結果¹⁴⁾. $T=18\text{K}$.Fig. 10: 弾性定数 C_{44} の温度変化と fitting¹⁶⁾.

ないが、 $(C_{11} - C_{12})/2$ も同様である。弾性定数は歪みに対する四重極モーメントの応答を観測しているわけだから、この折れ曲がり、3.3K で Γ_8 基底状態の四重極の縮退が解けたことを示している。一方 Fig. 7 より、帯磁率は 3.3K 以下で一層強い上昇を示しており、このことは磁気的な縮退はまだ解けていないことを示唆している。

2.2 反強的四重極秩序

CeB_6 における 3.3K の転移が反強的四重極秩序 (AFQ) であることは、現在ではすでに多くの人が認める知識となっているが、その知識はどのようにして確立されていったのだろうか。この節では AFQ 秩序を決定づける証拠となった、中性子回折と NMR の実験を紹介する。

2.2.1 中性子回折

Fig. 11 は中性子回折で $\vec{q} = (1/2, 1/2, 1/2)$ (s.c. の Brillouin zone 境界 R 点) に現れる磁気散乱の Bragg Peak の強度を測定したものである。例えば 2.75K という温度は”謎の”II 相に属している。ゼロ磁場では磁気散乱 Bragg Peak は何も見えない。ところが、磁場をかけると $\vec{q} = (1/2, 1/2, 1/2)$ のところに強度がでてくるのである。III 相に属する 1.65K での磁場スキャンと 8T の磁場中での温度変化を示す。

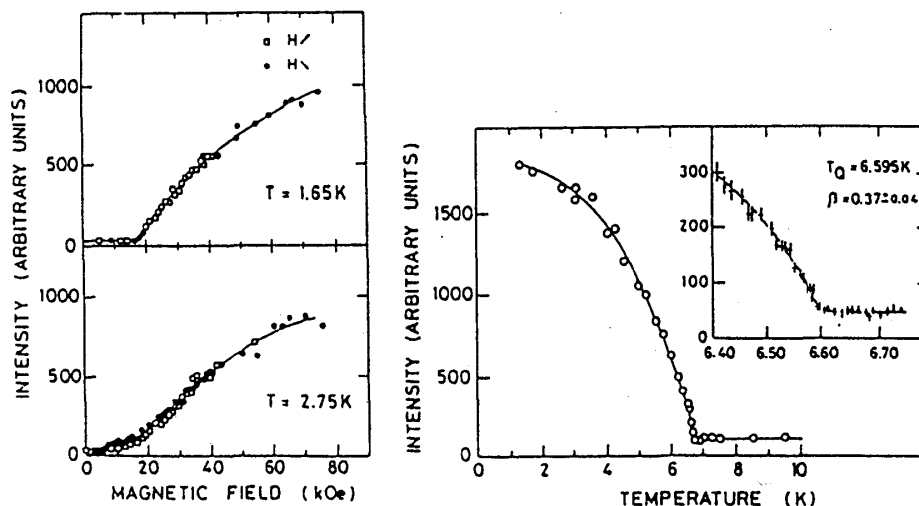


Fig. 11: (left) II 相において $\vec{q} = (1/2, 1/2, 1/2)$ の Bragg Peak が磁場とともに発達していく様子. (right) 8Tesla $\parallel [011]$ の磁場中での $\vec{q} = (1/2, 1/2, 1/2)$ Bragg Peak の温度変化¹⁷⁾.

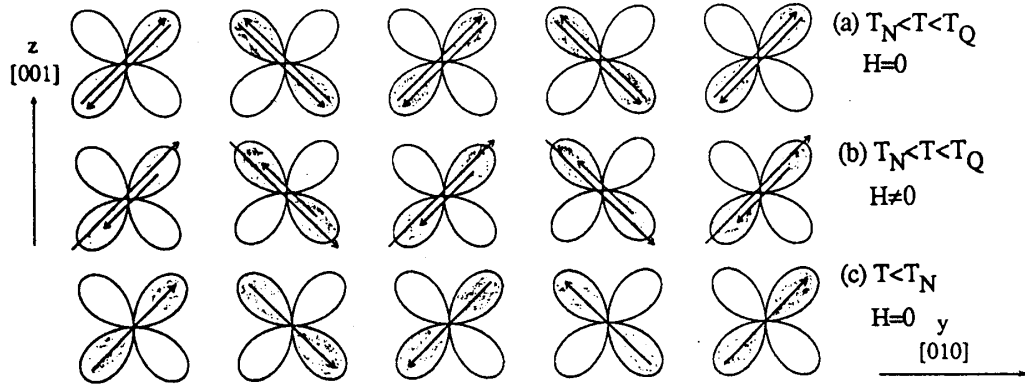


Fig. 12: 秩序変数 O_{yz} の AFQ 秩序. (a) $H=0$. (b) $H \parallel [110]$. y 軸方向の磁場成分により、反強磁性秩序が誘起される. (c) $T < T_N$, $H=0$ で予想される磁気秩序状態.

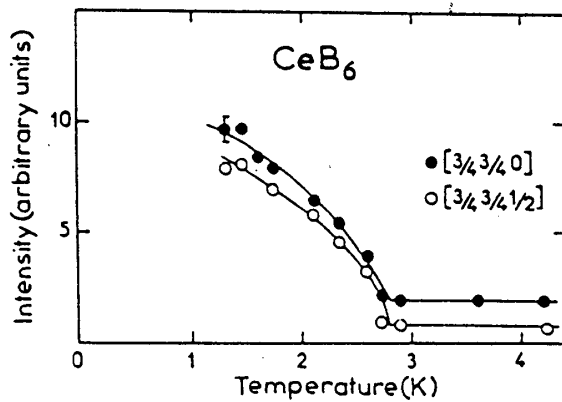


Fig. 13: $\vec{k}=(1/4, 1/4, 0)$ と $\vec{k}=(1/4, 1/4, 1/2)$ に対応する Bragg Peak の温度変化. T_N がずれているのは多分温度測定誤り¹⁸⁾.

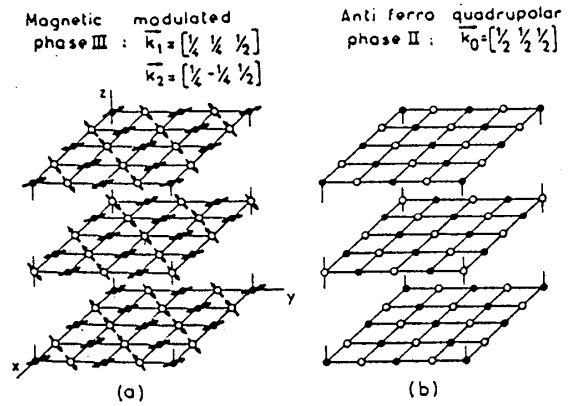


Fig. 14: (a) III 相での磁気構造. (b) II 相での四重極秩序の構造¹⁹⁾.

の温度スキャンからも判るように、II 相に入るとこの $\vec{q}$ の磁気散乱 Bragg Peak がでてくる。II 相でもゼロ磁場では何も見えないのであるから、次のように結論できる。II 相では磁場により $\vec{q} = (1/2, 1/2, 1/2)$ の反強磁性磁気秩序が誘起される。

この実験結果は反強的に並んだ四重極モーメントを考えることで説明できる。Fig. 12 に秩序変数を O_{yz} と仮定した場合の模式図を示した。 $O_{yz} = J_y J_z + J_z J_x$ で表されるから、AFQ では (a) のような並び方になる。ここで磁場を y 軸方向にかけると、磁気モーメントはすでに AFQ で定められた方向にしか向けられないから、(b) のようにあたかも反強磁性秩序が誘起されたように見える、というわけである。では、(a) の状態から温度を下げていったら、どのような磁気秩序が起きると考えられるだろうか。磁気モーメントの向ける方向はすでに決まっているのだから、反強磁性を考えると (c) のようにならざるを得ない。

実験では $T < T_N$ で、 $\vec{k}_1 = (1/4, 1/4, 1/2)$, $\vec{k}_1' = (1/4, 1/4, 0)$, $\vec{k}_2 = (1/4, -1/4, 1/2)$, $\vec{k}_2' = (1/4, -1/4, 0)$ の 4 つの秩序ベクトルが観測されており、Fig. 14 に示されるような磁気構造が結論づけられている。

2.2.2 NMR

まず I 相における基本事項を簡単に説明しておこう。¹¹B の核スピンは $I = 3/2$ であり、核四重極モーメントをもつ。さらに、結晶構造の図からも判るように、Boron サイトの対称性は低く、電場勾配がある。その結果、 $I_z = \pm 3/2$ の状態と $I_z = \pm 1/2$ の状態とは異なるエネルギーをもつ

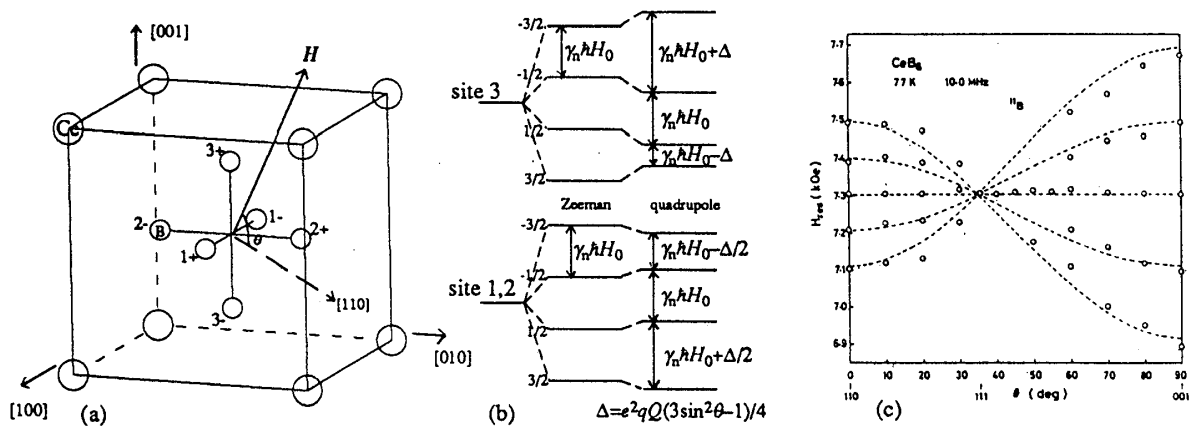


Fig. 15: (a) Boron の名前の定義. 磁場は $(1\bar{1}0)$ 面内にあり, $[110]$ からの角度を θ とする. (b) ^{11}B 核のエネルギー準位の分裂の様子. 3 $\pm$ サイトと 1 $\pm$, 2 $\pm$ サイトとは電場勾配が異なる. (c) 77K における共鳴線の位置の角度変化²⁰⁾. 点線は (b) の式による計算.

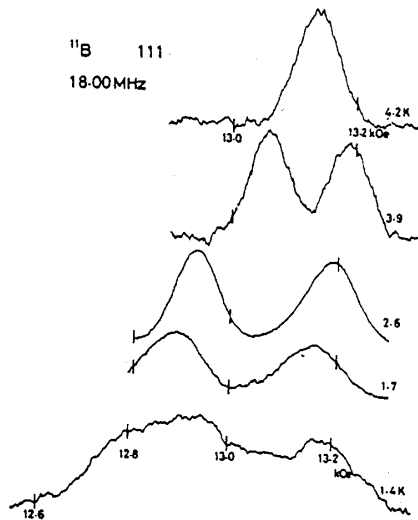


Fig. 16: $[111]$ 方向の磁場中での ^{11}B NMR スペクトルの温度変化²¹⁾.

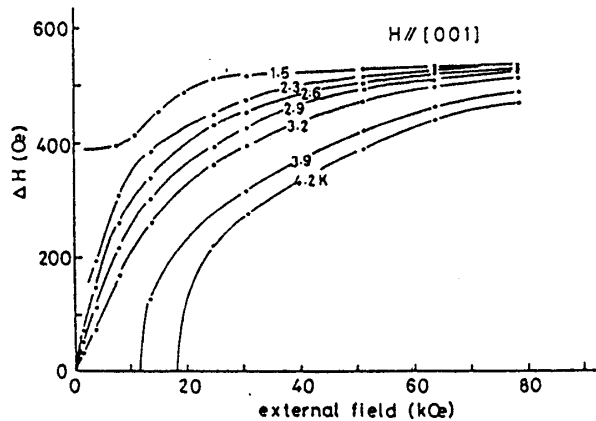


Fig. 17: サイト 3 の Boron の共鳴線の分裂幅 ΔH の磁場変化. 磁場は $[001]$ 方向²²⁾.

ことになる. これが核スピンの Zeeman 分裂 $-\gamma_n \hbar I_z H$ ($\gamma_n = 8583[\text{s}^{-1}\text{Oe}^{-1}]$) に加わるため, 各 Boron ごとに共鳴線は 3 本でくる. サイトによる電場勾配の違いを考えると共鳴線は全部で 5 本になり, さらに Ce に誘起された磁化による dipole field の影響が見えてくると, 6 本になる. しかし $H \parallel [111]$ のときは, $e^2 q Q$ の効果も dipole field も消滅し, すべての Boron サイトは等価になり, 共鳴線は 1 本だけになる.

Fig. 16 は $H \parallel [111]$ のときの共鳴線の温度変化である. 周波数は 18 MHz に固定されており, 共鳴磁場は 13 kOe 付近になる. 4.2 K ではまだ I 相にあり, 共鳴線は 1 本だけであるが, 温度を下げて II 相に入ると共鳴線が 2 本に分裂する. 分裂の中心は I 相から連続していて $e^2 q Q$ 構造に変化がないことから, この分裂は + サイトと - サイトとで H_{hf} が異なっていることを意味する. また, Fig. 17 から判るように, 分裂幅 ΔH はゼロ磁場ではゼロになることから, これも磁場によって誘起される反強磁性秩序が原因であることを意味している.

Takigawa らはこの分裂幅の角度依存性を詳細に測定し, 次のような実験的結論を得た. (1) $H \parallel [001]$ ではサイト 3 の Boron の信号だけが分裂し, サイト 1, 2 の Boron の信号は分裂しない. (2) 逆に $H \parallel [110]$ ではサイト 1, 2 の Boron の信号だけが分裂し, サイト 3 の Boron の信号は分裂

しない。(3) つまり, Boron の軸と磁場とが垂直なとき信号は分裂しないわけだが, 実はその中間の角度でも, 分裂幅は Boron の軸と磁場の間の角度だけで決まっており, Boron のサイトにはよらない. Takigawa はこれらの実験事実をふまえ, Ce からの dipole field によって, 共鳴線の分裂幅の角度依存性をうまく説明するような磁気構造を導き出した. dipole field の仮定は para 状態の $K-\chi$ プロットから求めた結合定数を驚くべき程によく説明するので, 妥当な仮定であるといえる. ところが, そうして導き出された磁気構造は $\vec{q}_1 = (1/2, 0, 0)$, $\vec{q}_2 = (0, 1/2, 0)$, $\vec{q}_3 = (0, 0, 1/2)$ による multi- $\vec{q}$ 構造であり, 中性子回折で観測された $(1/2, 1/2, 1/2)$ とは一致しない. 逆に中性子の結果を尊重して, Ce に $\vec{q} = (1/2, 1/2, 1/2)$ の反強磁性を仮定し, それによる dipole field を計算すると, サイト 3 の Boron の共鳴線が分裂することはあり得ないという結果になる. 実験では $H \parallel [001]$ のとき, サイト 3 でも明らかに分裂がみえており, 矛盾している.

この矛盾は長年の問題点であったが, 最近, 椎名らにより, $(1/2, 1/2, 1/2)$ の四重極秩序および磁場によって誘起されてくる八重極モーメントの寄与まで考えることで, この分裂幅の角度依存性が見事に説明された.

2.3 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{B}_6$

Fig. 2 に示したようにこの系では近藤効果の存在を忘れてはいけないが, AFQ 秩序とスピン, そして近藤効果も係わったメカニズムという観点から, 最近この希釈系において非常に興味深い現象が相次いで報告されているので, それについて少し紹介したい.

CeB_6 の Ce を La で希釈していくと, Ce 間の相互作用が弱まり, T_Q , T_N いずれも減少していく. ただ, T_Q のほうが T_N より 3 倍も速い速度で減少していく. Fig. 18 に 3 つの x について最近詳しく調べられた磁気相図を示すが, 奇妙なことに, どうも $x = 0.75$ では T_Q と T_N が逆転してい

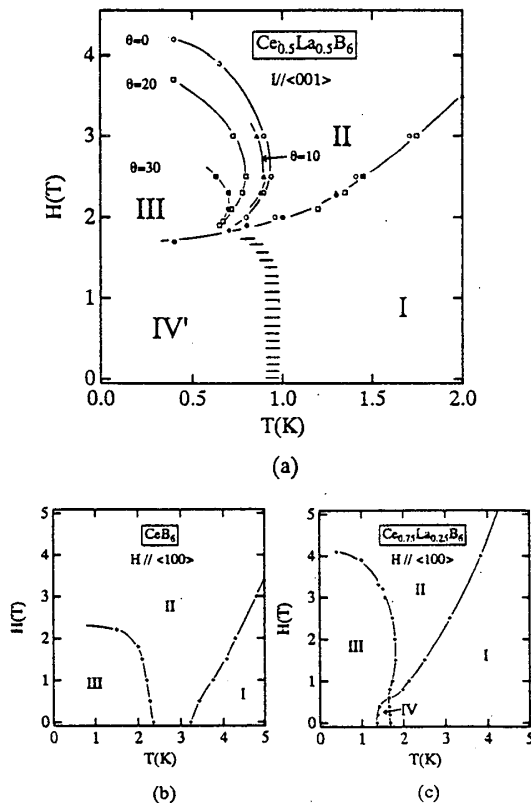


Fig. 18: (a) $x = 0.5$, (b) $x = 1$, (c) $x = 0.75$ の磁気相図²³⁾.

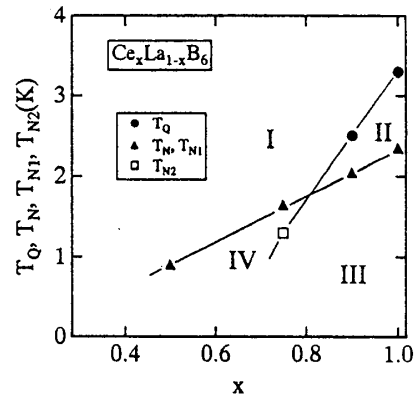


Fig. 19: 相転移温度の濃度依存性²³⁾.

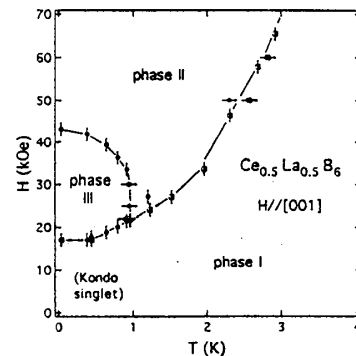


Fig. 20: $x = 0.5$ の磁気相図²⁶⁾.

るようにみえる。Fig. 19のように転移温度を x に対してプロットしてみると、なおさらそうみえてくる。この新しい奇妙な相は IV 相と名付けられた。しかし磁気秩序が先に起きてしまえば、基底状態 Γ_8 の縮退はすべて解けてしまうので、普通に考えればクロスした後の T_Q はもはや T_Q とは言えないはずである。Fig. 19では T_{N2} と定義されている。ただし低温側の III 相は CeB_6 の磁気構造と同じであり²⁴⁾、四重極秩序の存在を反映した構造になっているので、四重極の影響を色濃く残した磁気転移であるとは考えられる。この IV 相の特徴は色々あるが、なんといっても最大の特徴は、 C_{44} の巨大なソフト化と超音波吸収である²⁵⁾。この弾性異常は $x = 0.75$ で、つまりクロスした直後に、突然巨大なものが出現し、 x を減少させると異常の大きさも弱くなっていく。III 相にはいると正常な状態に戻ることから、IV 相特有の性質であると考えられる。

x をさらに減らすと、 T_{N2} は急激に低下し、 $x = 0.5$ ではもはや見えなくなる。一方、Fig. 19で T_{N1} とされている高温側の磁気秩序については、Fig. 18の $x = 0.5$ の相図をみると 0.9K のところに薄い線が引いてあり、Fig. 19では $x = 0.5$ のところに三角の点が打ってある。これらの図は、 $x = 0.5$ においても、I 相から IV 相への磁気相転移が存在していると主張するものである。確かに、磁場をかけても電気抵抗率が変化しない²³⁾、帯磁率がカスプをもつ²⁷⁾、 C_{44} が巨大ソフト化を示す¹⁶⁾、といった $x = 0.75$ で観測されている IV 相の特徴が $x = 0.5$ でも、傾向は弱くなっているが、観測されている。一方で、Fig. 20 のように、そのような磁気転移は存在せず、絶対零度まで常磁性であり、基底状態は Kondo singlet であるという説もある。いずれにせよ、dilute limit での基底状態は Kondo singlet のはずであるから、 x を減少させるにしたがい、基底状態が III 相から IV 相に移り、最終的にどのようにして Kondo singlet になってゆくのかは非常に興味深い。

また、 x を減らすとゼロ磁場での AFQ 秩序はなくなるが、磁場をかけると AFQ 相が誘起されてくる。そのときの転移温度 T_Q は x の減少と共に低下するが、おもしろいのは、III-II 相境界の磁場 H_c は逆に x の減少と共に増加している点である。この T_Q と H_c の関係は、同じ x での異方性にも現れている。Fig. 21に最近詳しく測定された比熱と磁気相図を示す。 $H_c^{[001]} > H_c^{[111]} > H_c^{[110]}$ の関係があるのだが、それに対応して、 $T_Q^{[001]} < T_Q^{[111]} < T_Q^{[110]}$ となっていることが判った。これらの事実は CeB_6 における磁気および四重極相互作用のメカニズムを反映しているものと思われる。

このように dilute 系の磁場中では、ゼロ磁場では消えていた AFQ が誘起され、また III-II 相境界 H_c は Ce 濃度低下と共に増加する。一方、dilute limit での基底状態は Kondo singlet であり、磁場をかけてもただ Kondo 状態が壊されるだけで、秩序状態は何も出てこないはずであるから、どのようにして磁場誘起の III 相や II 相が濃度低下と共に消えてなくなるのかは非常に興味深い。

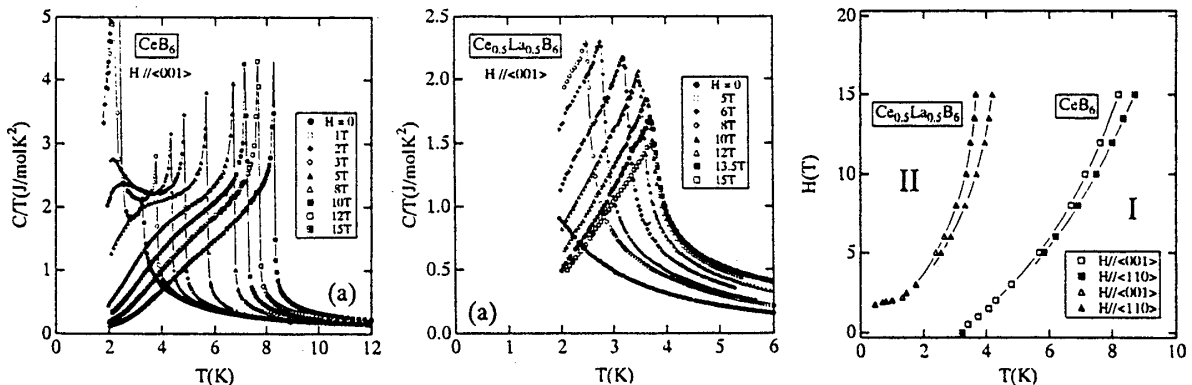


Fig. 21: $x = 1$, $x = 0.5$ の磁場中比熱と磁気相図²⁸⁾.

3 TmTe

3.1 序論

CeB₆と非常によく似た AFQ 秩序が最近 TmTe という物質においても見つかった。Tm モノカルコゲナイドの中では主に TmSe という価数揺動物質に対して精力的な研究がヨーロッパを中心に行われていた。単純な 2 価の磁性半導体と考えられていた TmTe については、詳しい物性測定はあまりなされていなかった。過去の論文を振り返ってみると、比熱 ($T > 2\text{K}$)²⁹⁾, 弾性定数 ($T > 2\text{K}$)³⁰⁾, 帯磁率 ($0.02 < T < 1.1\text{K}$)³¹⁾, 中性子散乱 ($0.05 < T < 0.6\text{K}$)³²⁾ と一通りの実験がなされているが、1K から 2K までの測定がなぜかすっぱり抜けている。当初、私の研究テーマも価数揺動物質 TmSe をターゲットにしていたのだが、試料作製がうまくいかず、もう少し簡単な TmTe を作ってみようということになった。TmTe の単結晶はなんとかできたわけだが、せっかくできたのだから試しに比熱でも測ってみることにした。そしたら 1.8K になにやら小さなピークが出てきて、磁場をかけるとピークがどんどん大きくなっていき、高温側にシフトしていくではないか。CeB₆ の四重極秩序のことを思い出すと同時に、誰もこの温度領域で測定を行っていなかったことを非常にラッキーに思った¹⁾。

TmTe は $\text{Tm}^{2+}\text{Te}^{2-}$ と表されるような、2 価の磁性半導体である。結晶構造は NaCl 型で、簡単に劈開し、また空気中では酸化するので、この点は CeB₆ とは異なり、試料の取り扱いには気をを使う。4f 電子数は 13 個で、Hund 則の基底状態は $J = 7/2$ である。立方晶結晶場中で $J = 7/2$ は Γ_8 , Γ_7 , Γ_6 の 3 つの準位に分裂する。中性子非弾性散乱を含む様々な実験結果から、 Γ_8 が基底状態であると考えられているが、全体の分裂幅は 15K 程度であり、しかも何やらぼやっとしてよく判らない。この点も CeB₆ のように、はっきりと Γ_8 と Γ_7 とに区別することができず、異なっている (困っている)。

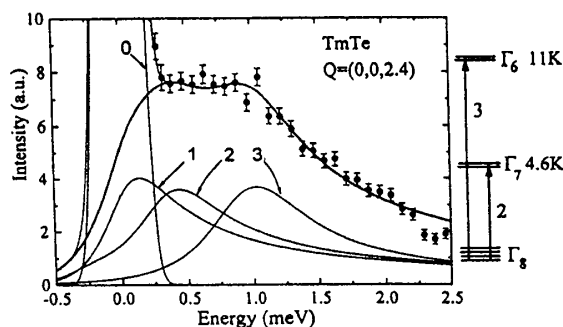


Fig. 22: TmTe の中性子非弾性散乱³³⁾。

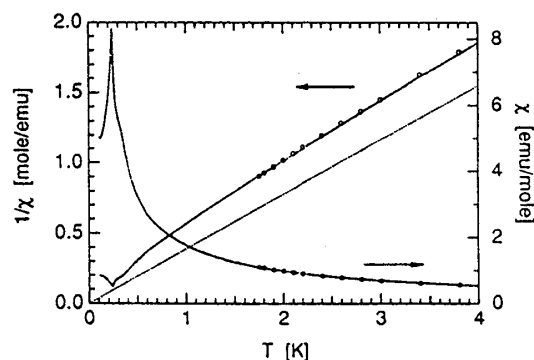


Fig. 23: TmTe の帯磁率³⁴⁾。

3.2 帯磁率, 弾性定数, 比熱

Fig. 23 に TmTe の帯磁率を示す。これより高温ではほぼ Tm^{2+} 自由イオンの帯磁率を示す。0.23K に type II 反強磁性秩序 ($\vec{q} = (1/2, 1/2, 1/2)$, Brillouin Zone 境界 L 点) に対応する折れ曲がりが見えている。ところが、以下に示す 1.8K では何も異常が見えていない。弾性定数は Fig. 24 のようになる。低温部分のみ示した。 C_{44} は 80K 付近から 20% ものソフト化を示すのに対し、 $(C_{11} - C_{12})/2$ のソフト化の大きさは 2% 程度である。何よりの異常は、帯磁率には何も現れ

¹⁾ヨーロッパのある研究者は、私から TmTe でおもしろい相図が出てくるという話を聞いて、15 年ぶりに机の引き出しから試料を取り出して実験し、確かにその異常を確認して驚いていた。

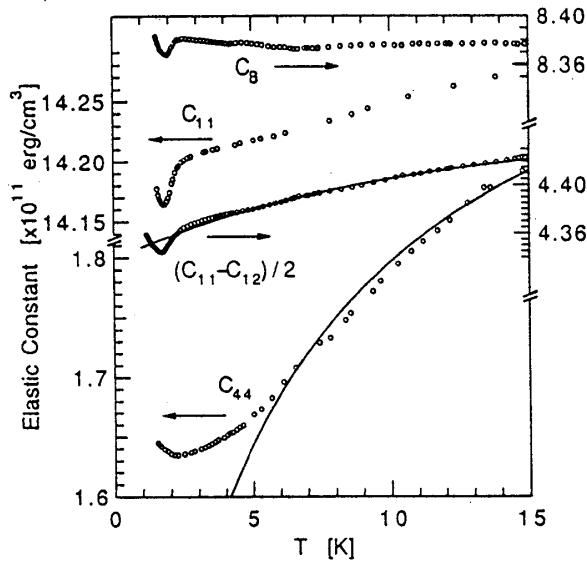


Fig. 24: 弾性定数の温度変化³⁴⁾. 実線は $|g_{\Gamma_3}| = 63\text{K}$, $g'_{\Gamma_3} = -0.25\text{K}$, $|g_{\Gamma_5}| = 81\text{K}$, $g'_{\Gamma_5} = -0.076\text{K}$ による fitting 結果.

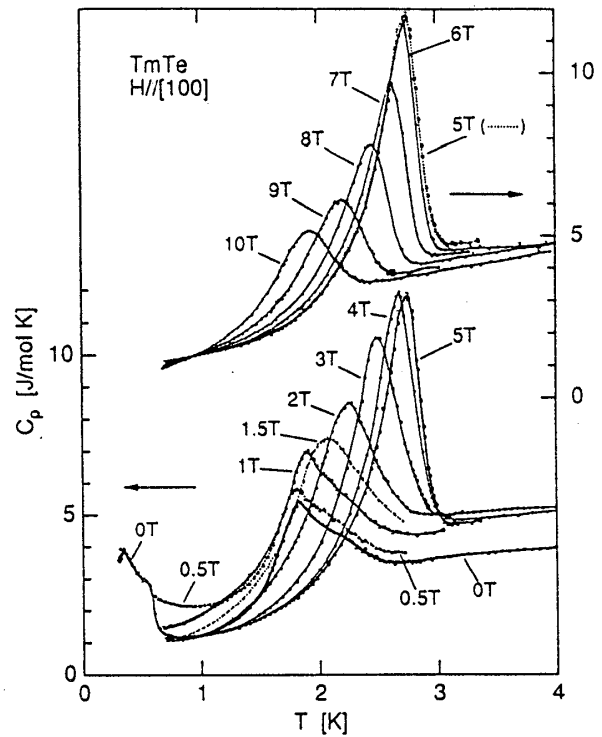


Fig. 25: [100] 方向の磁場中での比熱³⁴⁾.

ていない 1.8K で、弾性定数に折れ曲がりが見えていることである。いま弾性定数では局在四重極モーメントの歪み感受率を観ており、帯磁率では局在磁気モーメントの磁場感受率を観ているわけだから、ここでも両者の違いがはっきりと現れている。これらの実験結果が示唆しているのは、1.8K という温度では、四重極の縮退だけが解けて磁気モーメントの縮退は残るような相転移が起きている（のではないか）、ということである。

比熱では上に示した 2 つの転移が両方とも見えている。Fig. 25 に [100] 方向の磁場中での比熱を示す。CeB₆ と同様に、磁場をかけると転移温度が上昇し、またピークの大きさもどんどん大きくなる。ところが、CeB₆ と異なるのは、5Tesla 以上で転移温度が低下し始めるところまで見えているという点である。転移温度が下がり始めると同時に比熱のピークも弱くなっていく。他の磁場方向では、これとは全く異なる振る舞いがみられる。Fig. 26 に [111] 方向の磁場中比熱を示すが、転移に伴う比熱の異常は [100] 方向のそれよりもずっと鈍っていて、本当に転移なのかどうか疑わしいほどである。比熱の異常が小さいということは転移に伴うエントロピーの変化が小さいということであり、このことをミクロな磁気構造と結びつけて解釈していくことは今後の課題である。Fig. 27 に比熱から求めた磁気相図を示した。

3.3 反強的四重極秩序

前節で TmTe における相転移のことについていろいろ述べたが、本当に相転移かどうか、まして AFQ 秩序かどうかは、帯磁率とか弾性定数とか比熱のような測定からは判らない。対称性や秩序変数の違いを実験的に検出し、“相”が違うのだということを明らかにしなければならない。“反強的四重極秩序”というからには、CeB₆ での中性子散乱や NMR のような決定的な実験がほしい。

というわけで、TmTe についても最近、CeB₆ と同様の磁場中における中性子散乱の実験が行われ、II 相において反強磁性秩序が磁場によって誘起されることが確認された。秩序ベクトルは $\vec{q} = (1/2, 1/2, 1/2)$ であり、CeB₆ のときと同じである。ゼロ磁場ではこの $\vec{q}$ に Bragg peak はでてこない。ただし注目したいのは、TmTe では T_N での磁気秩序も $\vec{q} = (1/2, 1/2, 1/2)$ である点であ

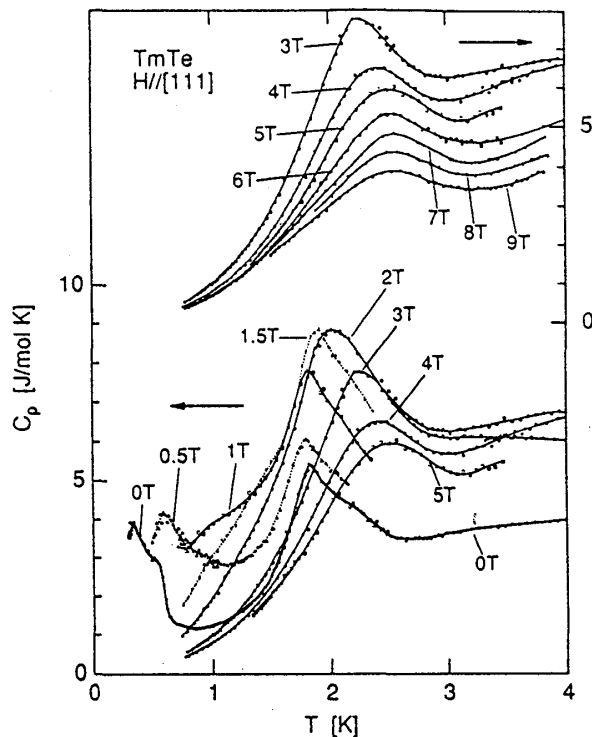


Fig. 26: [111] 方向の磁場中での比熱³⁴⁾.

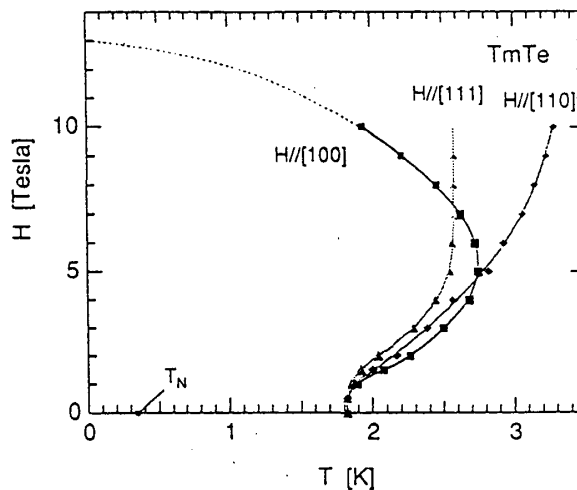


Fig. 27: 比熱のピーク位置から求めた磁気相図³⁴⁾. 比熱のピークが大きく鋭いところは濃く、小さいところは薄く点を打った.

る³²⁾. CeB_6 の場合は Fig. 14 のように, $\text{AFQ}(O_{xy})$ と AFM との間で磁気モーメントの向きのつじつまは合っている. TmTe で両方とも $(1/2, 1/2, 1/2)$ ということはどういうことであろうか. 今後の課題である.

4 おわりに

本稿ではこれまでに知られている AFQ 物質 2 つについて, 実験的に何が判っているのかを解説した. トピックの一つは AFQ 相の右上がりの磁気相図である. AFQ ならば右上がり, あるいは右上がりならば AFQ, といった印象を受けるかもしれないが, それは言い過ぎであってそういう理屈はない. ふつう, 磁場と相転移とは対称性が異なり, 相反するものなのに, なぜ右上がりになるのか, つまりなぜ磁場によって磁場とは対称性の異なる秩序相がより安定になっていくのか, そのメカニズムが問題点なのである.

CeB_6 と TmTe , 金属と絶縁体, という両極端の物質について非常によく似た現象が観測された. しかし考えてみれば磁気秩序にしても金属と絶縁体とで観測される現象は同じである. 磁気秩序が起きれば帯磁率, 比熱, 弾性定数, 金属なら電気抵抗に異常が現れ, 中性子散乱では磁気構造を反映した Bragg peak が現れる. ただ磁気秩序を起こすメカニズムが, RKKY 相互作用と超交換相互作用というように, 異なっている. おそらく四重極秩序を引き起こしている相互作用のメカニズムも異なっていることだろう. この秋の学校では, AFQ における右上がりの磁気相図についての, 最近発展している 2 つの理論 (椎名さんと福島さん) も紹介される. 本稿に掲載した実験データをよく眺めてみると, CeB_6 と TmTe とで異なっている点がいくつかある. 例えば,

1. TmTe の T_Q での比熱の異常では, ゼロ磁場では比較的高温まで裾を引いており, 磁場をかけると裾が消えていく. 一方 CeB_6 では, 比熱のピークは高磁場までずっとシャープにとがっており, 高温側への裾の引き方はあまり変化していない.
2. CeB_6 の弾性定数は C_{44} も $(C_{11} - C_{12})/2$ と, T_Q 直上までよく fitting 曲線に乗っているの

に対し, TmTe では C_{44} が 6K 位より低温で fitting 曲線からずれる. T_Q での異常も, CeB₆ では C_{44} も $(C_{11} - C_{12})/2$ も同じような折れ曲がりを示すのに対して, TmTe では C_{44} の異常だけがなぜか鈍っている.

などである. こういう点を意識しながら, また 2 つの理論も参考にしつつ, メカニズムを考えてみるのもおもしろいであろう. 他にも, La_{1-x}Ce_xB₆ 系で観測されている IV 相のような相がなぜでてくるのか, TmTe に対する非磁性希釈系である Yb_{1-x}Tm_xTe には IV 相はあるのかどうかなどは, 相互作用のメカニズムに密接にかかわる重要な問題であろう.

参考文献

- [1] 青木勇二 強相関伝導系の物理, 若手夏の学校テキスト, 平成 7 年, p.42 .
- [2] 摂待力生 強相関伝導系の物理, 若手夏の学校テキスト, 平成 7 年, p.73 .
- [3] M. Kataoka and J. Kanamori: J. Phys. Soc. Jpn. **32** (1972) 113.
- [4] Y. Kino and S. Miyahara: J. Phys. Soc. Jpn **21** (1966) 2732.
- [5] G. A. Gehring and K. A. Gehring: Rep. Prog. Phys. **38** (1975) 1.
- [6] P. Morin: J. Magn. Magn. Mater. **71** (1988) 151.
- [7] P. Morin and D. Schmitt: Ferromagnetic Materials, Vol. 5, ed. K. H. J. Buschow and E. P. Wohlfarth (Elsevier Science Publishers B.V., 1990) P.1.
- [8] N. Sato, A. Sumiyama, S. Kunii, H. Nagano and T. Kasuya: J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 1923.
- [9] K. N. Lee and B. Bell: Phys. Rev. **B6** (1972) 1032.
- [10] T. Fujita, M. Suzuki, T. Komatsubara, S. Kunii, T. Kasuya and T. Ohtsuka: Solid State Commun. **35** (1980) 569.
- [11] M. Kawakami, S. Kunii, T. Komatsubara and T. Kasuya: Solid State Commun. **36** (1980) 435.
- [12] A. Takase, K. Kojima, T. Komatsubara and T. Kasuya: Solid State Commun. **36** (1980) 461.
- [13] N. Sato, S. Kunii, I. Oguro, T. Komatsubara and T. Kasuya: J. Phys. Soc. Jpn. **53** (1984) 3967.
- [14] E. Zirngiebl, B. Hillebrands, S. Blumenröder, G. Güntherodt, M. Loewenhaupt, J. M. Carpenter, K. Winzer and Z. Fisk: Phys. Rev. **B 30** (1984) 4052.
- [15] B. Lüthi, S. Blumenröder, B. Hillebrands, E. Zirngiebl, G. Güntherodt and K. Winzer: Z. Phys. B - Condensed Matter **58** (1984) 31.
- [16] S. Nakamura, T. Goto, S. Kunii, K. Iwashita and A. Tamaki: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 623.
- [17] J. Rossat-Mignod: Methods of Experimental Physics, Vol. 23C, ed. K. Sköld and D. L. Price (Academic Press, New York, 1978) p.69.

- [18] J. Rossat-Mignod, P. Burlet, T. Kasuya, S. Kunii and T. Komatsubara: Solid State Commun. **39** (1981) 471.
- [19] J. M. Effantin, J. Rossat-Mignod, P. Burlet, H. Bartholin, S. Kunii and T. Kasuya: J. Magn. Magn. Mater. **47&48** (1985) 145.
- [20] M. Kawakami, S. Kunii, K. Mizuno, M. Sugita, T. Kasuya and K. Kume: J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 432.
- [21] M. Kawakami, K. Mizuno, S. Kunii, T. Kasuya, H. Enokiya and K. Kume: J. Magn. Magn. Mater. **30** (1982) 201.
- [22] M. Takigawa, H. Yasuoka, T. Tanaka and Y. Ishizawa: J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 728.
- [23] M. Hiroi, S. Kobayashi, M. Sera, N. Kobayashi and S. Kunii: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 1762.
- [24] W. A. C. Erkelens, L. P. Regnault, P. Burlet, J. Rossat-Mignod, S. Kunii and T. Kasuya: J. Magn. Magn. Mater. **63& 64** (1987) 61.
- [25] 鈴木修 修士論文 東北大学 平成7年
- [26] S. Nakamura, T. Goto and S. Kunii: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 3941.
- [27] T. Tayama, T. Sakakibara, K. Tenya, H. Amitsuka and S. Kunii: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 2268.
- [28] M. Hiroi, M. Sera, N. Kobayashi and S. Kunii: Phys. Rev. B **55** (1997) 8339.
- [29] E. Bucher, K. Andres, F. J. di Salvo, J. P. Maita, A. C. Gossard, A. S. Cooper and G. W. Hull Jr.: Phys. Rev. B **11** (1975) 500.
- [30] H. R. Ott, B. Lüthi and P. S. Wang: Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena, ed. R. D. Parks (Plenum, New York, 1977) p.289.
- [31] H. R. Ott and F. Hulliger: Z. Phys. **B49** (1983) 323.
- [32] Y. Lassailly, C. Vettier, F. Holtzberg, A. Benoit and J. Flouquet: Solid State Commun. **52** (1984) 717.
- [33] E. Clementyev, R. Köhler, M. Braden, J. -M. Mignot, C. Vettier, T. Matsumura and T. Suzuki: Physica B **230-232** (1997) 735.
- [34] T. Matsumura, S. Nakamura, T. Goto, K. Matsuhira, H. Amitsuka, T. Sakakibara and T. Suzuki: to be published.