
修士論文 (1999年度)

希土類化合物 $R_3Pd_{20}Ge_6$ ($R = Ce, Pr, Nd$) の電気四重極子効果の研究

新潟大学大学院自然科学研究科

物質制御科学専攻

平成 11 年

堀野 武信

目次

第一章 序論 ————— 701

1.1 はじめに

1.2 $R_3Pd_{20}Ge_6$ ($R = Ce, Pr, Nd$) の基礎物性

1.2.1 $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ の基礎物性

1.2.2 $Pr_3Pd_{20}Ge_6$ の基礎物性

1.2.3 $Nd_3Pd_{20}Ge_6$ の基礎物性

1.3 本研究の目的

第二章 実験装置 ————— 710

2.1 弾性定数

2.2 熱膨張・磁歪

2.3 クライオスタットと超伝導磁石

2.4 単結晶試料

第三章 理論的背景 ————— 716

3.1 弾性定数

3.1.1 弾性定数と対称歪み

3.1.2 電気四重極子感受率

3.1.3 磁場中での弾性定数

3.2 熱膨張

第四章 $\text{La}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ ————— 727

4.1 弾性定数の実験結果と考察

第五章 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ ————— 728

5.1 実験結果

5.1.1 弾性定数の温度変化

5.1.2 弾性定数の磁場変化

5.1.3 熱膨張・磁歪

5.2 解析と考察

5.2.1 弾性定数の温度変化

5.2.2 弾性定数の磁場中

5.2.3 熱膨張・磁歪

第六章 $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ ————— 737

6.1 弾性定数の実験結果

6.2 解析と考察

第七章 $\text{Nd}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ ————— 742

7.1 弾性定数の実験結果

7.2 解析と考察

第八章 結論と課題 ————— 745

8.1 結論

8.2 課題

謝辞

参考文献

第一章 序論

1.1 はじめに

遷移金属や希土類金属、アクチナイド金属などの化合物では電子間の相互作用が強い多様な磁性や伝導現象を示し、強相関電子系として特異な物理現象の研究が精力的に行われている。特に希土類化合物の磁性を担う 4f 電子は 5s、5p 軌道の内側に存在するため局在する傾向が強い。一般に 4f 電子の軌道モーメントは 3d 電子の軌道モーメントに比べ大きな値を示し、スピン-軌道相互作用も 3d 電子に比べて大きい。そのため希土類化合物の 4f 電子系では軌道モーメント J とスピンモーメント S とのスピン-軌道相互作用 $H_{so} = \lambda L \cdot S$ が重要であり、全角運動量 $J = S + L$ で表される J が良い量子数となる。希土類原子の 4f 電子のエネルギー準位はスピン-軌道相互作用によって数千度の大きさの J 多重項に分裂する。さらに化合物中での結晶場ポテンシャルによって J 多重項は分裂を起こすが、その大きさは数百度と小さい。したがって、低温における希土類化合物の諸物性の特徴は結晶場準位に分裂した J 多重項基底状態によって決まる。

希土類化合物の磁性は 4f 電子のスピン自由度に由来する磁気双極子によって支配されている。基底状態がスピン自由度を持つ場合、強磁性転移、反強磁性転移、フェリ磁性等の磁気秩序状態を示すことが良く知られている。さらに、希土類化合物の 4f 電子はスピンのみならず軌道の自由度を持っているため電気四重極子モーメントが存在し多彩な物性が見られる。4f 電子は有限の軌道角運動量成分を持っているため異方的な電荷分布を示す。特に基底状態が軌道自由度を持つ場合には、空間的に同一の電荷配列が並ぶ強的四重極子転移や電荷の配列が空間的に交互に並ぶ反強的四重極子転移が起こる。異方的な電荷分布による静電ポテンシャルを多重極展開した時の 2 次の成分が電気四重極子であり、格子と強く結びついている。超音波によって誘起される格子歪みは同じ対称性を持った四重極子と線形に結合する。したがって、超音波によって測定される弾性定数や超音波吸収係数の温度・磁場依存性は四重極子感受率として理解できる。

$CeAg$ や DyB_6 などの希土類化合物では強的四重極子転移と同時に結晶構造が変化する。このような相転移は協力型ヤーン・テラー転移とも呼ばれ盛んに研究されてきた。一方、 CeB_6 や $TmTe$ などの反強的四重極子秩序を持つ物質については最近になって理論および実験的研究が急速に発展を示し、磁気相図などの理解が深まっている。ここでは強的四重極子転移を示す物質の例として $CeAg$ を、反強的四重極子転移を示す物質の例として CeB_6 を紹介する。

$CeAg$ は立方晶 $CsCl$ 型の結晶構造を持ち、非弾性中性子散乱の実験などから基底状態は Γ_8 四重項であり 267K に Γ_7 二重項が存在する[1-1,2]。図 1-1-1 に $CeAg$ の比熱の温度変化を示す。強的四重極子転移点 $T_0 = 15K$ 、強磁性転移点 $T_c = 5.3K$ に対応した比熱のピークが観測されている[1-3]。図 1-1-2 に示すように帯磁率の実験から強磁性への磁気転移 $T_c = 5.3K$ が観測されている[1-4]。また、四重極子転移に伴う帯磁率の折れ曲がりも観測されている。中性子散乱の実験では強的四重極子転移点 T_0 で結晶は立方

晶から正方晶へ変形していると報告されている[1-1]。図 1-1-3 に弾性定数の温度依存性を示す[1-5]。 $(C_{11}-C_{12})/2$ モードは約 24% のソフト化を示し他のモードに比べて大きい。この結果は Γ_3 対称性の対称歪み $\varepsilon_u=(2\varepsilon_{zz}-\varepsilon_{xx}-\varepsilon_{yy})/\sqrt{3}$ と四重極子 $O_2^0=(2J_z-J_x-J_y)/\sqrt{3}$ との結合が本質的であり、立方晶から正方晶への構造相転移が起きていることを示唆している。一般に強制的四重極子転移を起こす物質では、対称性を破る Γ_3 対称性の $(C_{11}-C_{12})/2$ モードあるいは、 Γ_5 対称性の C_{44} モードに大きなソフト化が見られる。図 1-1-4 に示すように、三次の帯磁率の実験結果からも Γ_3 対称性に属する磁場方向を四回軸[001]に印可したモードで四重極子結合定数 G_1 が正の値をとっており、強制的な四重極子相互作用が働いていることを示唆している[1-6]。一般に超音波による弾性定数の解析によって四重極子相互作用の結合定数 g'_T の正負を決定でき、四重極子転移の

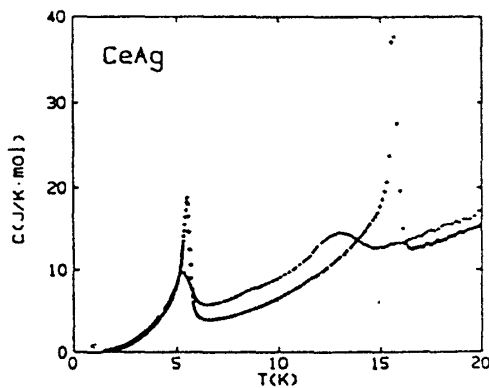


図 1-1-1: CeAg の比熱
+ : アニール前 ● : アニール後[1-3]

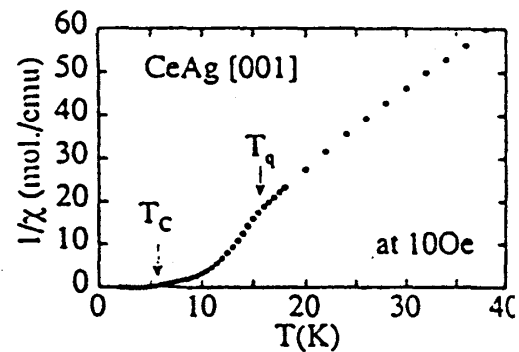


図 1-1-2 CeAg の逆帯磁率[1-4]

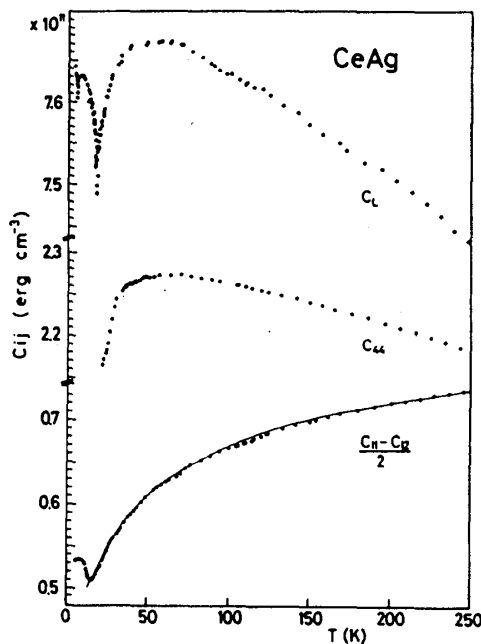


図 1-1-3: CeAg の弾性定数 [1-5]

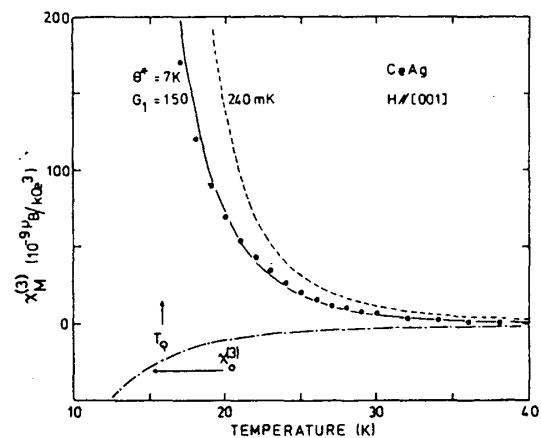


図 1-1-4: CeAg の三次の帯磁率
● : 実験値[1-6]

種類が強的であるか反強的であるかを知ることができる。四重極子感受率については第三章で詳しく触れる。

立方晶 CeB_6 型の結晶構造をもつ CeB_6 は代表的な反強的四重極子転移を示す物質として知られている。非弾性中性子散乱の実験結果によると基底状態は Γ_4 四重項であり、 Γ_7 二重項は 46meV (530K) と高い励起状態にある[1-7]。電気抵抗は温度を下げていくと 100K 以下で $-\log T$ に比例して増大する近藤効果を示す[1-8]。近藤温度は約 1K と見積もられている。図 1-1-5 に示すように、比熱の実験では反強的四重極子転移 $T_Q=3.3K$ と反強磁性転移 $T_N=2.2K$ に対応した 2 つのピークがみられる。磁場を印加すると T_Q は高温側に移行しピークは鋭くなっていく。他方、 T_N は低温側に移行しピークは小さくなっていき約 22kOe で反強磁性相は消失する[1-9]。弾性定数の実験結果を図 1-1-6 に示す[1-10]。 C_{44} モードは 40K 付近から四重極子転移点の 3.3K にむかって 1.2% のソフト化を示す。 C_{44} の解析から四重極子-歪み相互作用の結合定数 $|g_{\Gamma_5}|=190K$ 、四重極子相互作用の結合定数 $g'_{\Gamma_5}=-2.1K$ と見積もられており、反強的四重極子相互作用が働いている。図 1-1-7 には弾性定数の測定から決定された CeB_6 の磁気相図を示す。高温側から常磁性相の I 相、反強的四重極子相の II 相、反強的四重極子と反強磁性が共存している III 相となっている。反強的四重極子相の II 相では NMR や中性子散乱の実験より零磁場では磁気秩序は存在しないが、磁場中では磁場誘起の反強磁性秩序が起こっていると推測された[1-11,12]。しかし、NMR と中性子散乱では提案された磁気構造が異なっており、問題として残されていた。この問題は磁場中における RKKY 相互作用を考えることで、反強的四重極子のほかに磁気八重極子も誘起される事がわかり最近になって解決された[1-13,14,15]。

本研究で取り上げた希土類化合物 $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ は近藤効果や磁気秩序、四重極子秩序を低温で示し、基礎物性が CeB_6 と類似しているため研究が進められてきた。次節では $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ を含めた $R_3Pd_{20}Ge_6$ の基礎物性について記述する。

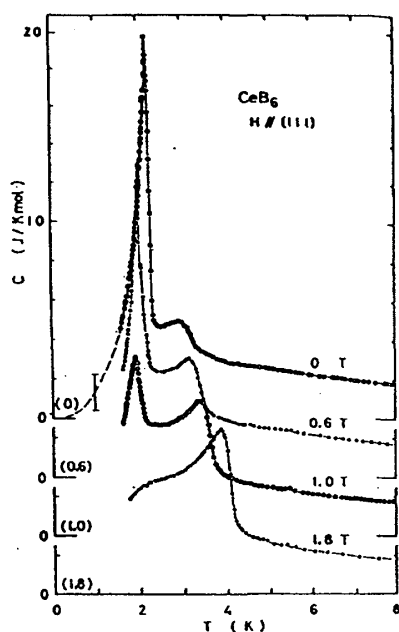


図 1-1-5: CeB_6 の磁場中比熱[1-9]

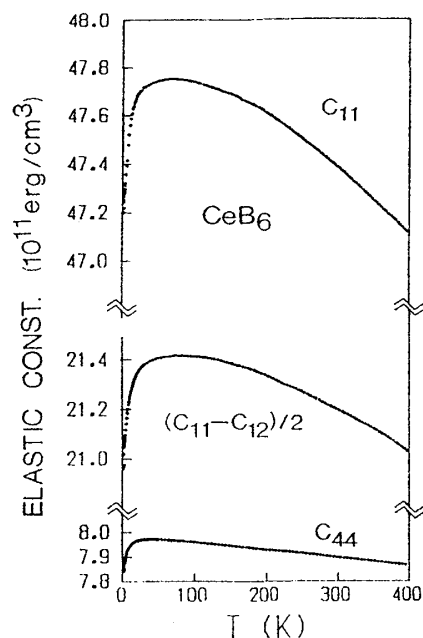


図 1-1-6: CeB_6 の弾性定数 [1-10]

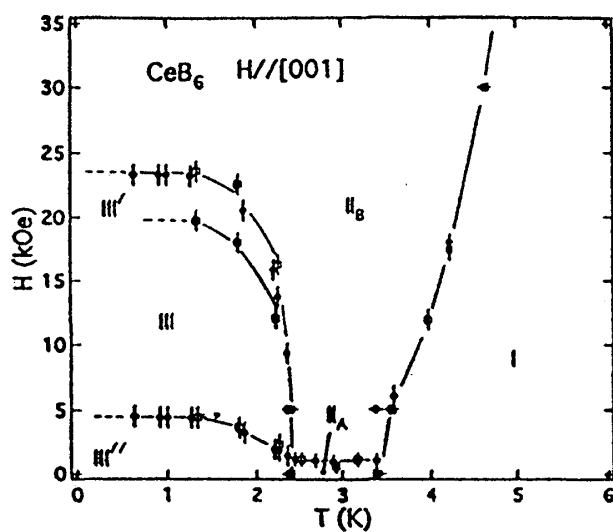


図 1-1-7: 弾性定数から決定された CeB_6 の磁気相図[1-10]

1.2 $\text{R}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の基礎物性

1994 年に A.V. Gribanov らによって新しい三元化合物 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{X}_6$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$) が発見された[1-16]。結晶構造は立方晶 Cr_3C_6 型 (空間群: $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) であり、単位胞中に 116 個の元素が存在する。希土類元素 R は結晶学的に異なる 4a サイトと 8c サイトから成っている (図 1-2-1)。4a サイトの希土類イオン R は面心立方格子で Pd, Ge イオンに囲まれて O_h 群に属している。一方、8c サイトの希土類イオン R は格子定数の 1/2 の単純立方格子を組み Pd イオンのみに囲まれて T_d 群に属している。どちらも立方対称の結晶場を受けるが等価ではないため結晶場の大きさが異なることも考えられる。実際、

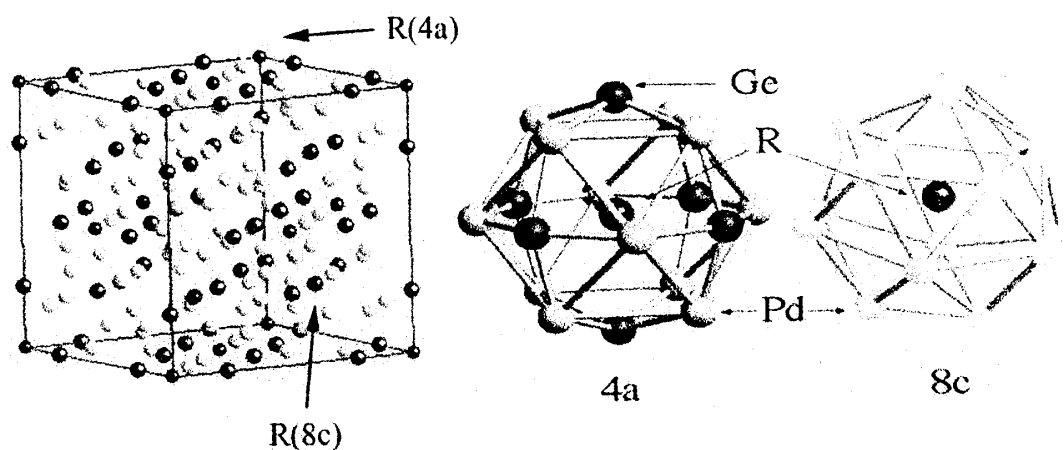


図 1-2-1 $\text{R}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の単位胞(左)と 4a、8c サイト(右)

$Ce_3Pd_{20}Ge_6$ の非弾性中性子散乱の実験では図 1-2-2 に示すように結晶場のピークが2つ観測されており、4a サイトで 5.2 meV (60K)、8c サイトで 4.0 meV (46K) の結晶場分裂が観測されている[1-17]。また基底状態は両サイトとも Γ_8 四重項であると推測されている。

1.2.1 $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ の基礎物性

北川らによって $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ が CeB_6 に良く似た物性を示すことが報告された[1-18,19]。図 1-2-3 に示すように電気抵抗は約 10 K で極小値をとり近藤効果を示している。四重極子転移点の 1.2 K と反強磁性転移点の 0.75 K で電気抵抗の値が減少している。図 1-2-4 には帯磁率の実験結果を示す。0.75 K で帯磁率のカプスが観測され、反強磁性転移が起こっていることを示している。V.N.Nikiforov らは帯磁率の解析において Γ_7 基底状態を仮定すると実験結果をよく再現できると報告しているが、結晶場エネルギー

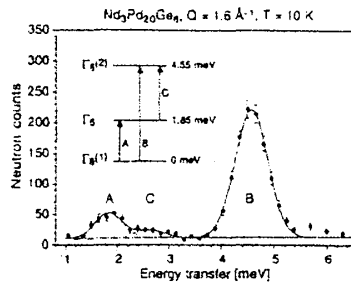


Fig. 1. Energy spectra of neutrons scattered from $Nd_3Pd_{20}Ge_6$.

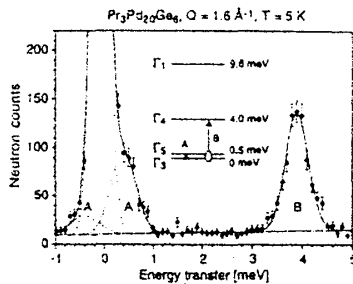


Fig. 2. Energy spectra of neutrons scattered from $Pr_3Pd_{20}Ge_6$.

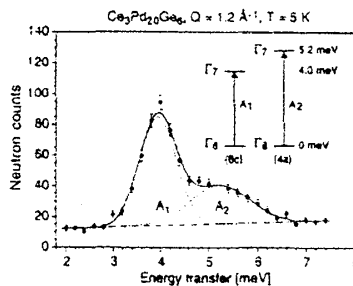


Fig. 3. Energy spectra of neutrons scattered from $Ce_3Pd_{20}Ge_6$.

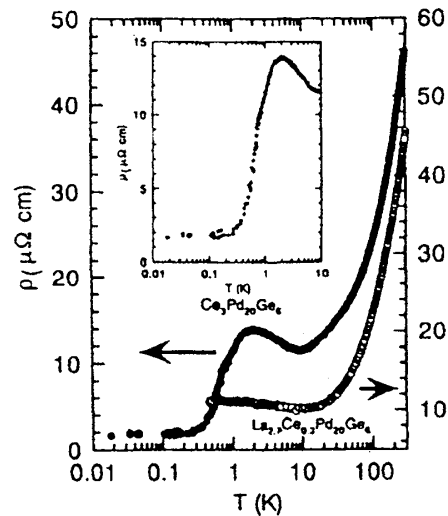


図 1-2-3: $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ の電気抵抗[1-18]

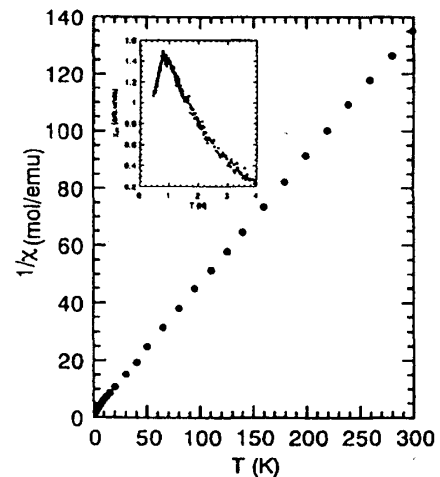


図 1-2-4: $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ の帯磁率[1-18]

図 1-2-2: $R_3Pd_{20}Ge_6$ の非弾性中性子散乱[1-17]

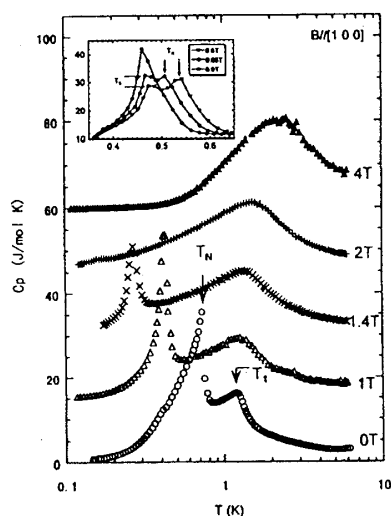


図 1-2-5: $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の
磁場中比熱[1-22]

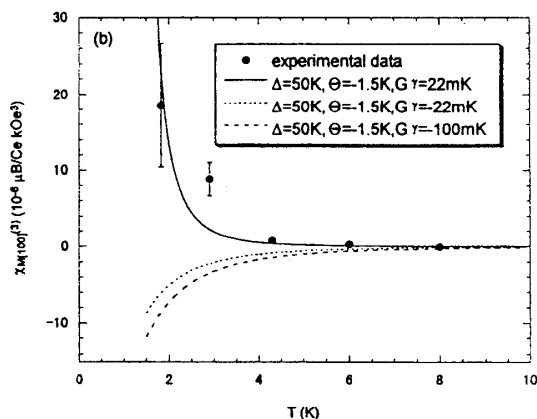


図 1-2-7: $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ における Γ_3 対称性の
三次の帯磁率[1-23]

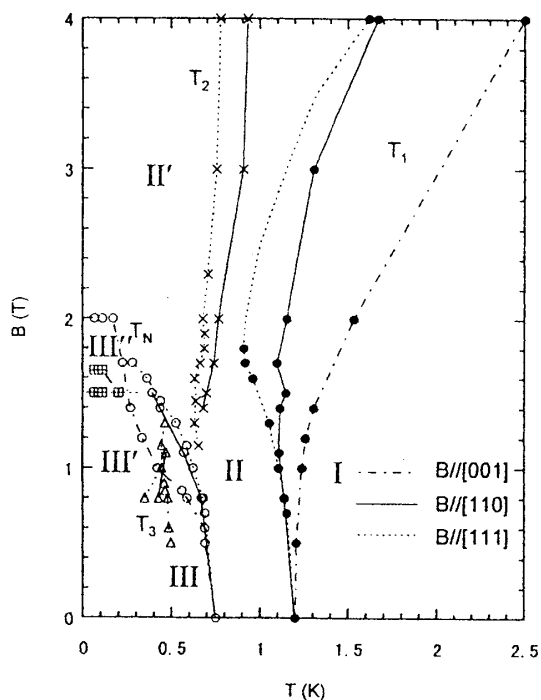


図 1-2-6: 磁場中比熱より決定された
 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の磁気相図[1-22]

状態の分裂幅を $\Delta(a)=250\text{K}$, $\Delta(8c)=430\text{K}$ と見積もっていたためであると思われる[1-20]。北川らは $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ において結晶場を 1 つのサイトと仮定し、基底状態を Γ_8 、結晶場分裂のエネルギー幅を 50K として計算し、帯磁率の実験結果を再現できることを示した [1-21]。図 1-2-5 に示すように比熱の実験においても 1.2K と 0.75K にピークが観測された[1-22]。低温側の鋭いピークは帯磁率の折れ曲がりに対応しており、常磁性から反強磁性への磁気転移に起因している。磁場を印加していくと、反強磁性のピークは低温側へ移行し、約 20kOe で反強磁性相は消失している。高温側の比較的ブロードなピークは磁場を強くするにしたがって高温側へ移行し、 CeB_6 と同じ振る舞いを示すため電気四重極子転移と考えられた。エントロピーの計算結果から $4a$, $8c$ 両サイトともに四重縮退の Γ_8 基底状態が予想されている。磁場中比熱の測定により異方的な磁気相図が図 1-2-6 のように決定されている。高温側から常磁性相の I 相、四重極子相の II 相、反強磁性相の III 相となっている。相図は磁場方向を $[110]$ や $[111]$ にすると II 相にサブフェイズが現れる。III 相では磁場方向に寄らずサブフェイズが確認されて

いる。図 1-2-7 に示す三次の帯磁率の実験結果から、四重極子間の相互作用結合定数 G_γ は Γ_3 対称性については正の値をとるが、 Γ_5 対称性については G_γ の値による影響がほとんど無いという結果が報告されている[1-23]。

1.2.2 $Pr_3Pd_{20}Ge_6$ の基礎物性

$Pr_3Pd_{20}Ge_6$ は 9 重 ($J=4$) に縮退していたエネルギー準位が結晶場によって一重項の Γ_1 、二重項の Γ_3 、三重項の Γ_4 、 Γ_5 に分裂する。図 1-2-2 で示したように非弾性中性子散乱の実験結果からは基底状態が Γ_3 二重項であり、0.5meV(5.8K)の分裂エネルギー幅で第一励起状態 Γ_5 三重項があるとされている。しかし、 $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ では 2 つのサイトに対応して 2 つの結晶場励起のピークが観測されたが、 $Pr_3Pd_{20}Ge_6$ では結晶場励起に対応するピークが 1 つしか観測されていない。この実験結果については 2 つのサイトで結晶場分裂の幅がほぼ等しいためではないかと考えられている。電気抵抗の実験結果を図 1-2-8 に示す[1-24]。電気抵抗は単純な金属としての振る舞いを見せ、 $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ で観測されたような近藤効果を反映した $-\log T$ の増大は示さない。図 1-2-9 に磁化と帯磁率の実験結果を示す。磁化容易軸は三回軸である。結晶場状態 $\Gamma_3 - \Gamma_5$ (3.8K) - Γ_4 (48.0K) - Γ_1 (115.2K) を仮定して計算した結果が点線で示されている。四回軸方向に磁場を印加した場合に予測される基底状態の入れ替わりに対するメタ磁性的な磁化の増大は見られていない。帯磁率の実験結果については、基底状態を Γ_3 と考えると高温側から 2K 付近まではよく再現されている。しかし、低温ではヴァン・ヴレック項の寄与により一定値を示すはずであるが、実験結果は 1K 付近で減少し磁気転移を示唆するような振る舞いを示している。

1.2.3 $Nd_3Pd_{20}Ge_6$ の基礎物性

非弾性中性子散乱の実験から $Nd_3Pd_{20}Ge_6$ では 10 重 ($J=9/2$) に縮退していた準位が結晶場によって二つの Γ_8 四重項と一つの Γ_6 二重項に分裂し、基底状態は $\Gamma_8^{(1)}$ とされている。エネルギー分裂の幅は $\Gamma_8^{(1)} - \Gamma_6$ (1.85meV, 21.5K) - $\Gamma_8^{(2)}$ (4.55meV, 52.8K) である。 $Pr_3Pd_{20}Ge_6$ 同様、結晶場励起のピークは一つのサイトについてのみ観測され、励起エネルギーがほぼ等しいことを示唆している。図 1-2-8 に電気抵抗の実験結果を示す。温度が低くなるにしたがい抵抗値は減少し、低温で一定値をとるという金属としての性質を示している。図 1-2-10 に示すように比熱の実験より転移点に対応した異常が 1.9K、1.4K、0.5K で観測されている[1-26]。しかし、北川らによって $T=1.4K$ で観測された異常は不純物の影響であることが指摘された[1-27]。残りの 2 つの転移に

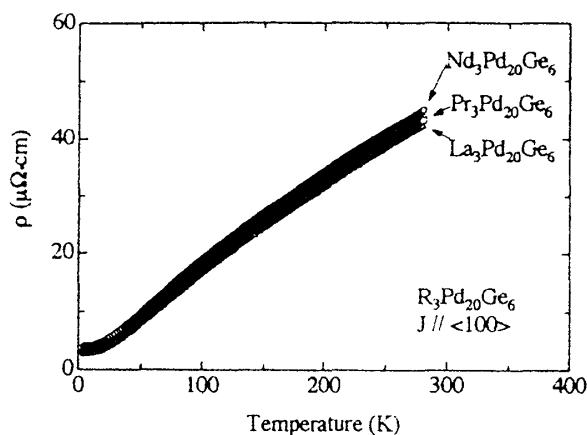


図 1-2-8: $R_3Pd_{20}Ge_6$ の電気抵抗[1-24]

については中性子散乱の実験から、 $T_{N1}=1.75$ Kで8cサイトのNdイオンがタイプIIの反強磁性転移を、 $T_{N2}=0.75$ Kではさらに4aサイトのNdイオンがタイプIの反強磁性転移を示すことが報告されている[1-26]。タイプI,IIの反強磁性磁気構造を図1-2-11に示す。図1-2-12には帯磁率等の実験により決定された $\text{Nd}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の磁気相図を示す。高温側から常磁性相のI相、8cサイトが反強磁性秩序を示すII相、8c,4aサイトとも反強磁性秩序を示すIII相である。

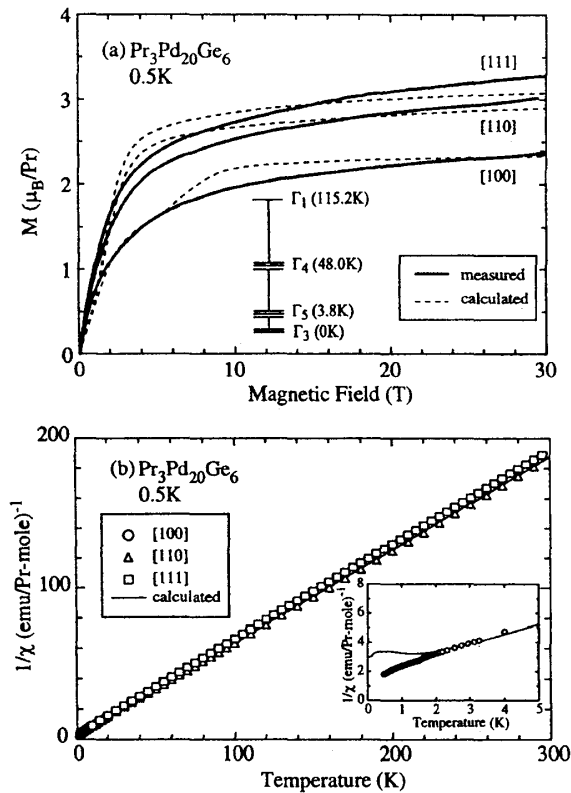


図 1-2-9: $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の磁化と帯磁率[1-25]

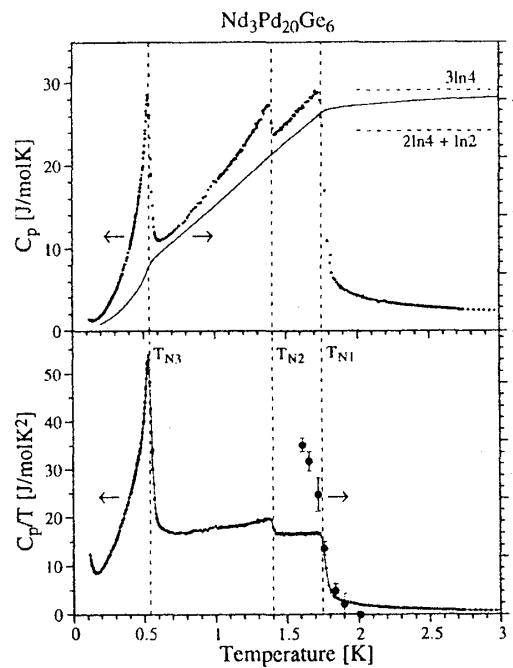


図 1-2-10: $\text{Nd}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の比熱[1-26]

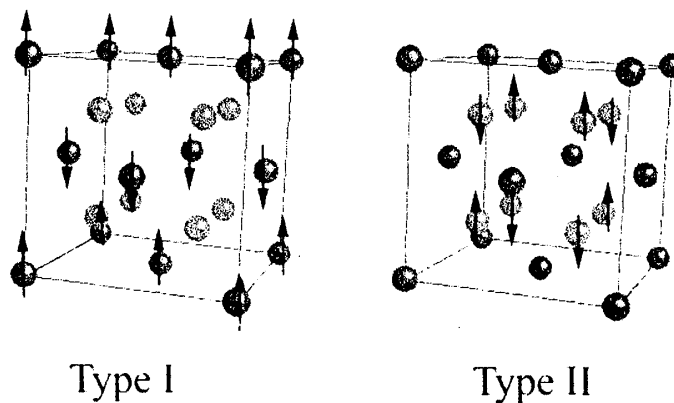
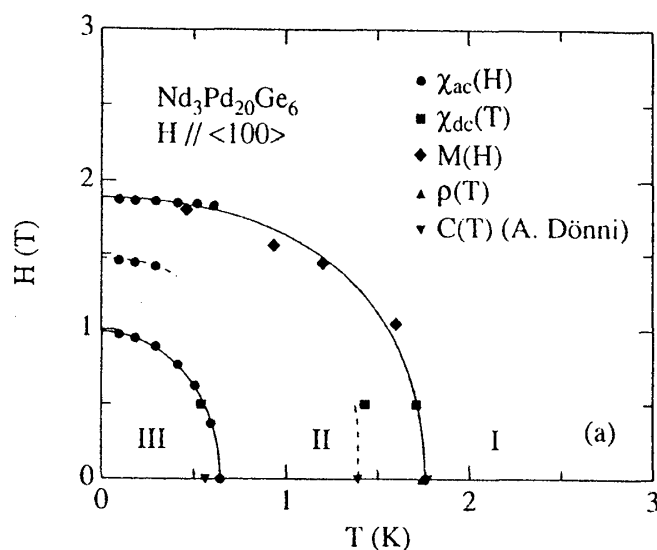


図 1-2-11: タイプIとタイプIIの磁気構造

図 1-2-12: $Nd_3Pd_{20}Ge_6$ の磁気相図[1-28]

1.3 本研究の目的

$R_3Pd_{20}Ge_6$ は新しく発見された物質でありその基底状態および諸物性には未解決の問題が多く残されている。 $R_3Pd_{20}Ge_6$ の結晶構造は単位胞に 116 個もの原子をもつ複雑なもので、希土類原子は等価でない二つのサイトが存在している。そのため、二つのサイトによって基底状態や磁化過程等が異なることも考えられる。本研究では弾性定数と熱膨張・磁歪の測定を行い基底状態及び各相転移を詳しく調べることを目的とする。とくに弾性定数は四重極子感受率で理解され、四重極子秩序を研究するためのもっとも有効な実験手段の一つである。次に各物質ごとに研究目的の要点を示す。

Γ_8 四重項は電気四重極子と磁気双極子に対して演算子 O_{Γ_3} 、 O_{Γ_5} と J_z の対角成分を持っているため、四重極子転移や磁気転移が期待される。基底状態が Γ_8 と推測されている $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ では四重極子転移と反強磁性転移が起こっている。四重極子転移については三次の帯磁率より Γ_3 対称性の強的な四重極子相互作用が推測されているが、構造変化の対称性についてはよくわかっていない。本研究では弾性定数と熱膨張・磁歪の測定を行い $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ の四重極子転移およびそれに伴う構造相転移が存在するかについて詳しく調べることにした。また、磁場中比熱の実験から磁気相図が示されているが 40kOe 以上は決定されておらず、高磁場領域の相図を決定することを目的とした。

$Pr_3Pd_{20}Ge_6$ の基底状態とされている非クラマース Γ_3 二重項は、 Γ_3 対称性の四重極子演算子 O_{Γ_3} については対角成分をもっているが Γ_5 対称性の四重極子演算子 O_{Γ_5} や Γ_4 対称性の磁気双極子演算子 J_i に対しては対角成分を持たない。そのため Γ_3 対称性の四重極子転移が起こると考えられる。このような基底状態が Γ_3 の物質として $PrPb_3$ が知られている[1-29,30]。 $PrPb_3$ は $T_Q=0.35K$ で反強的な四重極子転移を示すが磁気転移は確認されていない。弾性定数の実験では Γ_3 対称性の $(C_{11}-C_{12})/2$ モードのみでソフト化が観測されている。 $Pr_3Pd_{20}Ge_6$ は磁化や帯磁率の実験より少なくとも 0.45K 以上で磁気的な転

移は起こっていないことがわかっている。本研究では ^3He - ^4He 希釈冷凍機を用いて 30 mK の極低温まで弾性定数の測定を行い、 Γ_3 二重項に起因する四重極子秩序が存在するのかどうかを調べた。

$\text{Nd}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ についても $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ と同じく基底状態が Γ_8 四重項とされているため、低温で四重極子転移や磁気転移が起こることが予想される。磁気転移は中性子散乱、磁化や帯磁率の実験において確認されているが、四重極子転移については全く報告されていない。 $\text{Nd}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ では四重極子転移が起こらず、磁気転移のみが起こるのかどうかについて弾性定数の実験で研究を行った。

第二章 実験装置

本章では位相比較法による弾性定数の測定、キャパシタンス法による熱膨張の測定について述べる。加えて、極低温・強磁場の状態を生み出すクライオスタットと超伝導磁石についても記述する。

2.1 弾性定数

希土類化合物の 4f 電子や遷移金属化合物の 3d 電子は軌道自由度を持っている。このような 4f や 3d 電子軌道はイオンの周囲に異方的クーロン場を発生させ、特に電子四重極子は格子と強く結びついている。超音波を試料に伝搬させることで、結晶内に歪みを誘起する。格子歪みは電気四重極子と線形に結合し、4f 電子状態に摂動として作用する。そのため弾性定数や超音波吸収係数の温度・磁場依存性には四重極子感受率として理解される振る舞いが現われる。したがって四重極子感受率の実部である弾性定数を測定することにより、結晶場基底状態や四重極子秩序、構造相転移などの情報を得ることができる。弾性定数 C は $C = \rho v^2$ の関係があるので試料を伝搬する音速 v を測定することで、弾性定数を得ることができる。ここで、 ρ は試料の密度である。

位相比較法による音速の測定について詳しく述べる[2-1,2]。本研究で用いた超音波測定装置は、試料内を伝搬する音速の変化量を周波数の変化量として測定することで 10^{-7} の分解能を得ることができる。標準信号発振器から発振される基準信号は参照信号系と測定系に分けられ、測定系の信号はダイオードゲートによって $0.5\mu\text{sec}$ の幅を持つ

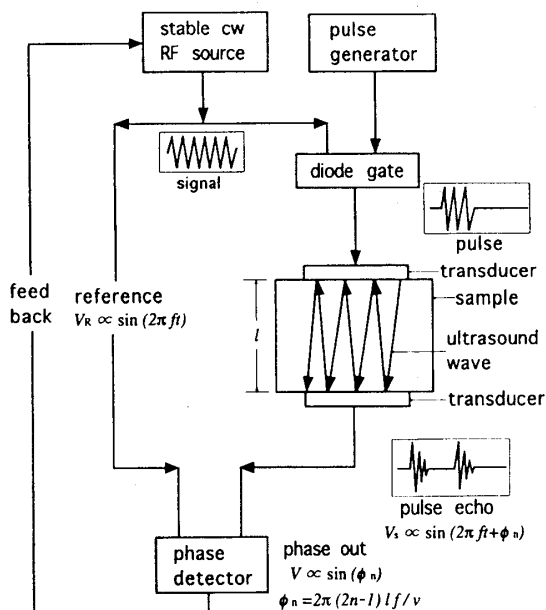


図 2-1-1: 音速測定装置の原理図

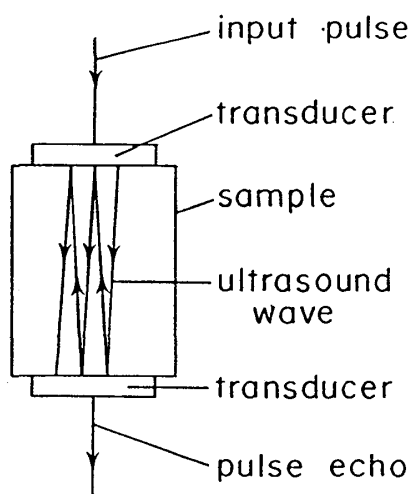


図 2-1-2: 試料中のパルスエコー

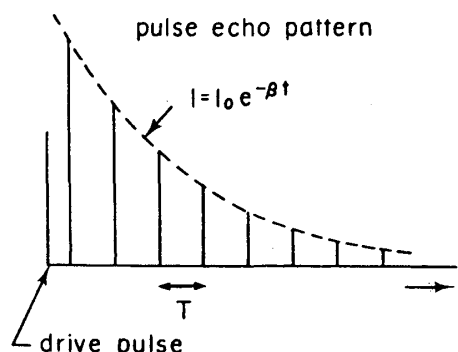


図 2-1-3: 超音波パルスエコー

パルスに分割される。パルス信号はその後、圧電素子（トランスデューサー）によって電気信号から機械信号つまり超音波に変換される。試料中を伝搬する超音波は試料の両端で反射を繰り返し反対側の圧電素子によって電気信号へと再び変換される。測定系の信号は参照系の信号に比べて超音波として伝搬した時間だけ遅れが生じ、試料に入るまでは同位相だった両信号間に位相差が生じる。 n 番目のパルスエコーは $\phi_n = 2\pi(2n-1)l(f/v)$ だけ位相が遅れる。位相検出器で参照信号と n 番目のパルスエコーを積算して直流成分だけを取り出し、位相信号を取り出すことができる。つまり、参照信号系の出力 $V_R = A \sin(2\pi f t)$ と測定系の出力 $V_S = B \exp\{-\alpha(2n-1)l\} \sin(2\pi f t + \phi_n)$ が位相検出器で積算され、 $V_{out} = V_R V_S = AB \exp\{-\alpha(2n-1)l\} \{\cos \phi_n - \cos(4\pi f t + \phi_n)\} / 2$ のように交流成分と直流成分の和として出力できる。ここで α は試料に固有の超音波吸収係数、 A, B は各出力の振幅である。 V_{out} の第二項である $2f$ の周波数を持つ交流成分をローパスフィルターによってカットすることで、位相差のみに依存する直流成分が得られる。実際には複数個の超音波エコーのうちからひとつのエコー信号を選び、その位相出力をボックスカー積分器のゲート機能を利用して取り出す。この位相出力成分を常にゼロにするように標準発振器に負帰還をかけ、超音波が試料中を伝搬することによって生じる位相差を標準発振器の周波数変化として読み取ることができる。

標準信号発振器の周波数の相対変化 $\Delta f/f$ と試料中を伝搬する音速の相対変化 $\Delta v/v$ の間には、次の比例関係が成り立っている。

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta v}{v}$$

試料長を l 、エコー間隔を τ としたとき、音速 v はつぎのように書き表せる。

$$v = \frac{2l}{\tau}$$

エコー間隔はオシロスコープ上で肉眼で観測している。そのため、弾性定数の絶対値

には数%の誤差が生じる。

多数のエコーが観測できる場合には、高次のエコーの位相変化を測定することで実効的な試料長が長くなり高い分解能を得ることができる。また、より高い周波数で測定することによっても周波数の変化量 Δf が大きくなるため分解能が高くなる。しかし、高周波ほど超音波吸収が大きくなるため、最適な条件を選択して実験を行う必要がある。試料の状況、超音波吸収などによってエコーが一つしか確認できないことが多々ある。そのような場合でも本測定装置は相対的な音速の変化量を高精度で測定できるという特徴を持っている。

圧電素子は電気機械結合定数大きいものほど電気信号—機械信号間の変換効率が良い。本研究ではニオブ酸リチウム (LiNbO_3) を主に用いるが、場合によっては水晶 (SiO_2) も併用する。水晶は共振周波数の温度依存性が小さいため、弾性定数の温度変化の実験に適している。一方、電気機械結合定数の大きいニオブ酸リチウムはエコーパルスを入力電圧を抑えることができるため、試料の発熱を抑えることが可能であり極低温の実験に適している。測定する超音波は縦波と横波が必要なため、それぞれに応じた圧電素子の方位を出して用いる。水晶では縦波用としてXカット、横波用にACカットを用い、 LiNbO_3 では縦波用にZカット、横波用にXカットを用いている。圧電素子の厚さの逆数に比例して発振される周波数は決まるため、薄い圧電素子ほど高い周波数を発振でき精度良く測定ができるが、その分強度が下がる。本研究では厚さ約0.25mmの圧電素子を用いて、縦波での基本周波数は約12MHz、横波での基本周波数は約8MHzで測定を行った。圧電素子には電極として金やアルミニウムを蒸着して用いる。圧電素子と試料の接着には温度領域、試料との相性によって接着剤を使い分けた。室温から窒素温度までの温度領域ではチオコールLP-31（東レチオコール社）を用い、窒素温度以下の温度領域では脱酢酸タイプRTVゴム（信越化学社）を使用した。

極低温高周波での実験を行うために、伝搬損失の小さい同軸パイプを用いて入力パワーを小さくし、超音波による発熱および信号の減衰を押さえている。同軸パイプは熱伝導が小さい非磁性のCu-Niで作製されている。

磁場を印加する際には2軸ゴニオメータを用いることで試料の方向を自由に変更できるようになっている。この装置は試料を低温に保ったままで試料を回転できる。

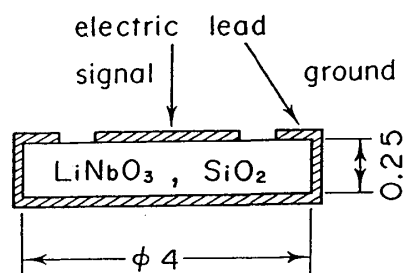


図 2-1-4: トランスデューサー

2.2 熱膨張・磁歪

熱膨張測定とは試料長の温度依存性を測定するもので、磁歪測定は試料長の磁場依存性を測定するものである。熱膨張の測定法にはいくつかの手法がある。直接試料の格子定数を測定するX線・中性子線回折の他にストレインゲージ法、光干渉法、キャ

パシタンス法、インダクタンス法、磁気共鳴法、弾性定数法などである。本研究ではこれらの手法の中でもっとも高感度の測定を行うことのできるキャパシタンス法を用いている[2-3]。キャパシタンス法とは試料長の変化を静電容量の変化として測定する方法である。キャパシタンス法の概略図を図 2-2-1 に示す。試料の長さ L が変化すると同じ長さだけ電極板間距離 D が変化する。静電容量 C は

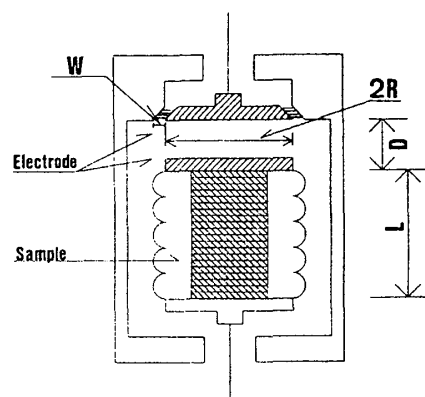


図 2-2-1: キャパシタンス法の概略図

$$C = \epsilon \frac{S}{D}, \quad S = \pi R^2 \quad (2.1)$$

で書き表されるため試料長の変化に反比例して変化する。ここで ϵ は誘電率、 S は電極板面積、そして R は電極板の半径である。試料長 L が大きくなると、電極板間距離 D は小さくなるので $\Delta L = -\Delta D$ の関係がある。この式と(2.1)式を用いることで線熱膨張の式が以下のように得られる。

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{D^2}{\epsilon \pi L R^2} \Delta C \quad (2.2)$$

試料長 L が大きいほど ΔL も大きくなるため精度が上がる。また、電極板間距離 D を小さくすることで ΔC が大きくなり精度が上がる。電極板の面積を大きくすることでも ΔC が大きくなるが電極板の平行度の問題やプローブ自体の大きさの制限などがある。

次に実際に使用した熱膨張用セルを図 2-2-2 に示す。セル本体は銅できており、周囲にはマンガン線ヒータを巻きつけてある。電極はテフロンシートで絶縁されている。電極板間調節ねじはプローブ上部で制御可能であり、クライオスタットにプローブを差し込んで低温に冷却した状態で制御できる。電極板間距離が小さいほど高精度の測定ができるので、できるだけ小さくなるように調節する。試料はアピエゾン N グリースで電極板調節ねじと電極との間に固定する。アピエゾン N グリースは低温で試料を固定でき、熱膨張率が小さく、試料に化学的損失を与えない。また、室温では試料の取り外しが簡単に行えるといった利点がある。

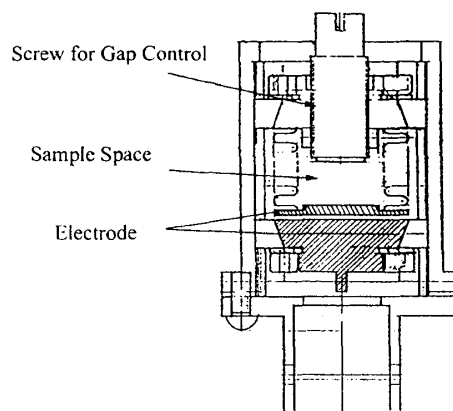


図 2-2-2: 熱膨張用セル

測定の際には、熱交換ガスとして数 Torr の ^4He

ガスを用いる。誘電率は $\epsilon = \epsilon_r \times \epsilon_0$ と書くことができる。ここで ϵ_r は比誘電率であり ϵ_0 は真空の誘電率である。 ^4He ガスの比誘電率はほぼ1なので $\epsilon \sim \epsilon_0$ として取り扱うことにする。

セル自体の熱膨張も起こりうるため、熱膨張の詳しい実験結果のわかっている物質で測定を行いセル自体の熱膨張によるバックグラウンドを決める必要がある[2-4]。今回の実験ではAlの単結晶を用いてバックグラウンドを決定した。実際に測定している $\Delta L_{\text{measure}}$ はアルミニウムの変化 ΔL_{sample} とセルの変化 ΔL_{cell} の差で書き表わされる。

$$\Delta L_{\text{measure}} = \Delta L_{\text{sample}} - \Delta L_{\text{cell}} \quad (2.3)$$

温度 $T=T_0$ でのアルミニウムの長さ L_0 を用いると、セルによる変化量は次のように書くことができる。

$$\frac{\Delta L_{\text{cell}}}{L_0} = \left(\frac{\Delta L}{L} \right)_{\text{Al}} - \frac{\Delta L_{\text{measure}}}{L_0} \quad (2.4)$$

$(\Delta L/L)_{\text{Al}}$ はすでに知られているデータを用いる[2-5]。温度 T_0 での試料の長さを L とすると試料の線熱膨張は次式で決定される。

$$\left(\frac{\Delta L}{L} \right)_{\text{sample}} = \frac{\Delta L_{\text{measure}}}{L} + \frac{L_0}{L} \frac{\Delta L_{\text{cell}}}{L_0} \quad (2.5)$$

図 2-2-3 には熱膨張・磁歪の測定系を示す。静電容量の測定には Andeen-Hagerling 社製モデル 2500A のキャパシタンスブリッジを用いた。一般にブリッジ内の標準キャパシタンスは 10~40ppm/K 程度の室温に対する測定変化があるため、室温の温度変化が測定値のドリフトとして観測されてしまう。この点について今回使用したキャパシタンスブリッジでは標準キャパシタンスが温度コントロールされており、室温に対する測定値の変動は 0.1ppm/K 以下であり 8 桁の分解能で測定可能となっている。また、静電容量を測定する際に、二つの電極のほかにケーブルの周りとコンデンサーの周りを第 3 の導体で囲みグラウンドに落とすという三端子法を用いることで、ケーブル等か

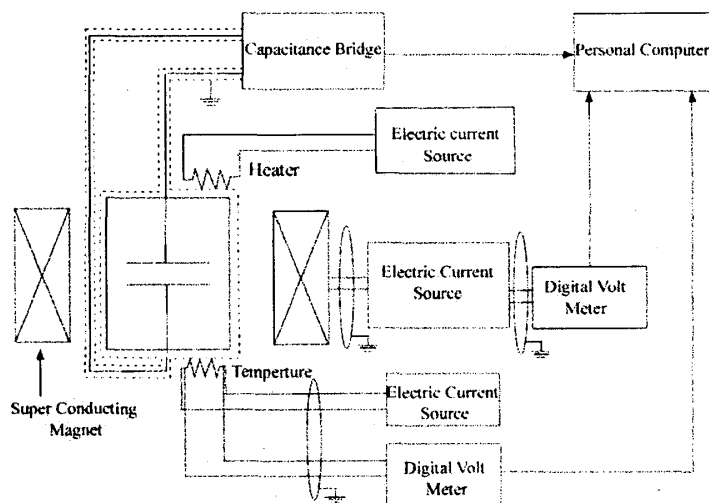


図 2-2-3: 熱膨張・磁歪測定システム図

らの浮遊容量の影響を取り除いている。

2.3 クライオスタット、超伝導磁石

低温での実験は格子振動や電子の熱励起が抑えられるため、電子の基底状態の性質を観測することができる。低温での測定を行うためには目的の温度領域に応じた冷却システムを用いることが必要である。液体 ^4He は沸点が約 4.2K であり減圧排気することで約 1.2 K まで冷やすことができる。1.2K 以上の実験ではこの原理を用いた ^4He クライオスタットを用いた。1.2K 以下の温度領域には本研究室で作成された ^3He 循環式クライオスタットを使用した[2-6,7]。液体 ^4He を減圧排気し約 1.2K に保たれている 1K ポットで ^3He ガスは液化される。液化された ^3He を減圧排気することで 0.4K までの実験を可能にしている。本装置は ^3He を循環させることで温度一定での実験が長時間でき、音響ドハース・ファン・アルフェン効果の測定などを可能にしている。0.4K 以下の温度領域については OXFORD 社製 ^3He - ^4He 希釈冷凍機を使用することで 30mK まで実験を行った。図 2-3-3 に ^3He - ^4He 希釈冷凍機の原理図を示す。 ^3He - ^4He 希釈冷凍機は ^3He - ^4He 混合液が ^3He の濃厚相と ^3He の希釈相に相分離しているとき、濃厚相から希釈相へ ^3He を機械的に移動させることによって発生するエントロピーにより吸熱が起こる現象を使用している。 ^3He - ^4He 混合気体は混合器内で相分離を起こすように適当な量に調節されている。0.8K に温度調節された分溜器で希釈相の ^3He を選択的に減圧排気することにより、濃厚相から希釈相へ拡散する ^3He の量が多くなり系全体を冷却することができる。排気された ^3He は 1K ポットで再度液化され濃厚相に溶解する。このような循環を行うことで極低温での長時間の実験を可能としている。本研究で用いたトップ・ローディング式の希釈冷凍機は、混合器の温度を低温に保ったままで試料の交換を行えるという利点がある。

温度領域に応じた温度計を用いることも低温実験では必要である。20K 以上の温度領域では白金抵抗 (Lake Shore 社)、1.2~25K まではセルノックス (Lake Shore 社)、2.0K 以下ではルテニウムオキシサイト (KOA 社) を四端子法を用いて使用した。

磁場を印加することは磁性体の研究には大きな意味を持ち、我々の研究室でも磁場による諸物性の研究を行っている。磁場を印加するために、8T、12-14T、16-18T の 3 つの超伝導磁石 (OXFORD 社製) を用いた。

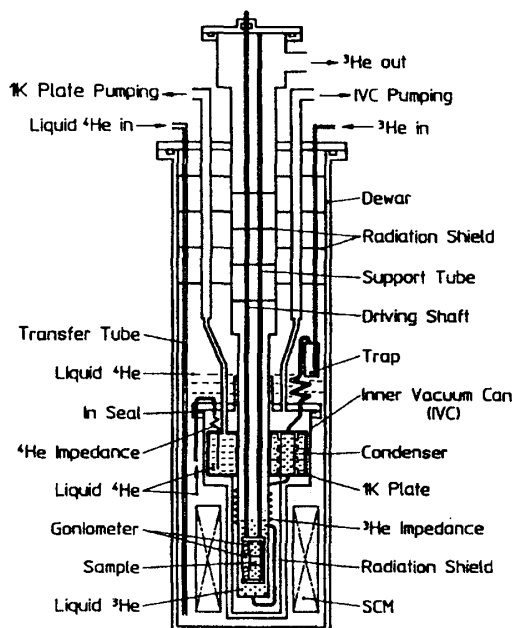
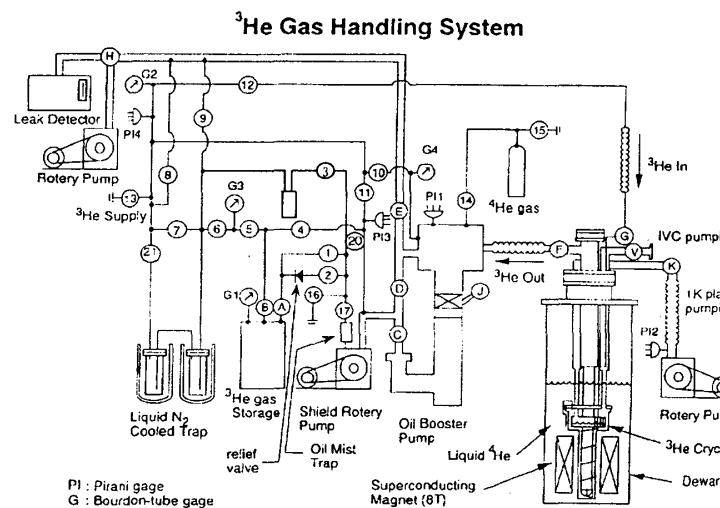


図 2-3-1: ^3He クライオスタットと超伝導マグネット

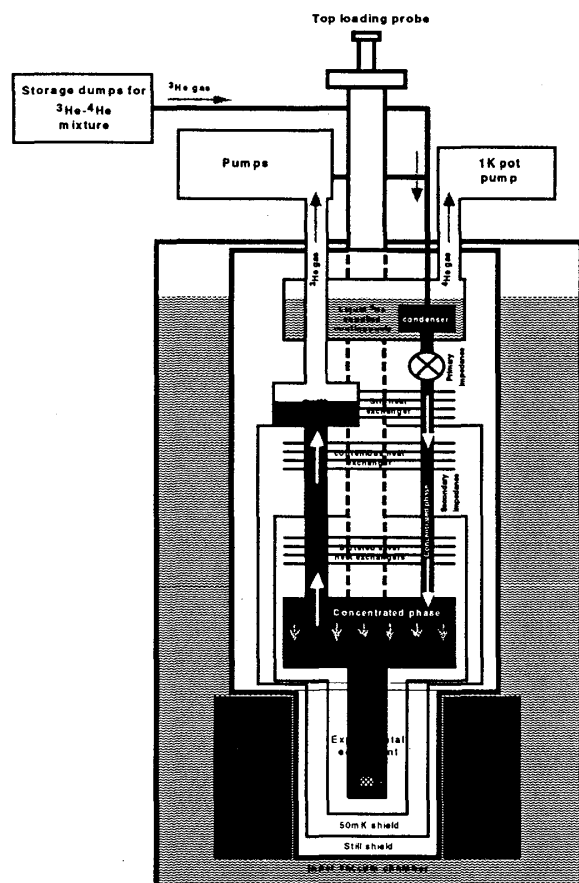
図 2-3-2: ^3He ハンドリングシステム図

2.4 単結晶試料

本研究で用いた単結晶試料 $\text{R}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) は全て東北大学極低温科学センターの小松原武美教授に提供していただいた。チョクラルスキー引き上げ法により育成された単結晶試料は放電加工機により四回面($\times 2$)と二回面($\times 4$)が現われるような直方体に切断された。音速や熱膨張の測定には平行度が重要であるため、X線ラウエ写真により方位を確認した。方位の修正や表面の整形にはカーボランダムやアランダムで研磨をおこなった。

第三章 理論的背景

本章では Ce^{3+} イオンを例に、結晶場状態や磁場が弾性定数の温度依存性や磁場依存性に及ぼす影響について記述する。また、結晶場、格子が熱膨張の温度依存性に及ぼす影響についても記述する。

図 2-3-3: ^3He - ^4He 希釈冷凍機の原理図

3.1 弾性定数

3.1.1 弾性定数と対称歪み

超音波の波長が原子間距離に比べて長く結晶格子の周期性を無視できるとき、結晶を連続体と考えて議論を進めることができる。一般に超音波の実験で使用する周波数は 10~100MHz 程度であるから音速を 5km/sec 程度とすると、波長は 0.5~0.05mm となりこの連続体近似が成り立つ。

α 方向に進行し β 方向に変位する超音波は歪みテンソル $\partial u_\beta / \partial \alpha$ を誘起する。結晶の回転を伴わない歪みは次の対称テンソルで定義される [3-1]。

$$\varepsilon_{\alpha\beta} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\beta}{\partial \alpha} + \frac{\partial u_\alpha}{\partial \beta} \right) = \varepsilon_{\beta\alpha} \quad (3.1)$$

また、格子の回転は反対称テンソル

$$\omega_{\alpha\beta} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\beta}{\partial \alpha} - \frac{\partial u_\alpha}{\partial \beta} \right) = -\omega_{\beta\alpha} \quad (3.2)$$

で記述できる。横波超音波の波数ベクトル $\mathbf{k}$ と変位ベクトル $\mathbf{u}$ を入れ替えた場合、誘起される回転の符号が入れ替わる。回転の影響は磁場中での弾性定数を考えるときに現われる。回転効果の詳しい解説は 3.1.3 で述べる。外部から加えた応力と結晶内に発生する歪みには線形の比例関係が成立し、

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = S_{\alpha\beta\kappa\lambda} \sigma_{\kappa\lambda} \quad (3.3)$$

で書き表わせる。ここで S は弾性コンプライアンス定数と呼ばれる 4 階テンソルである。逆に

$$\sigma_{\kappa\lambda} = C_{\kappa\lambda\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} \quad (3.4)$$

と書くこともできる。 C は弾性スティフネス定数と呼ばれる。本論文で取り扱う弾性定数とはこの弾性スティフネス定数 C のことを意味し、物質の固さを表す。立方晶の場合の (3.4) 式を以下に書き下す。

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

立方晶の場合 C_{11}, C_{12}, C_{44} の 3 つの独立な弾性定数で応力と歪みを関係づけすることができる。ここで添え字は次のように定義されている。

$$1=xx, 2=yy, 3=zz, 4=yz, 5=zx, 6=xy$$

結晶中の微小体積要素にはたらく力を考え、 x 方向の運動方程式をたてると、

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zx}}{\partial z} \quad (3.6)$$

となる。ここで ρ は物質の密度である。 y 方向および z 方向についても同様の式が立つ。(3.5)式を用いて(3.6)を計算すると次式を得る。

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial x \partial z} \right) \quad (3.7)$$

[100]方向に伝搬する縦波 $u_x = u_0 \exp \{ i (k_x x - \omega t) \}$ を(3.7)式に代入すると、

$$C_{11} = \rho \left(\frac{\omega}{k_x} \right)^2 = \rho v_x^2 \quad (3.8)$$

$$v_x = \frac{\omega}{k_x}$$

が得られる。立方晶における弾性波の伝搬方向、変位方向と弾性定数の関係を図 3-1 に示す。本研究では4回面が2つと2回面が4つを方位出しをした試料を用いて、 C_{11} 、 $C_L = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2$ 、 $(C_{11} - C_{12})/2$ 、 C_{44} を測定した。

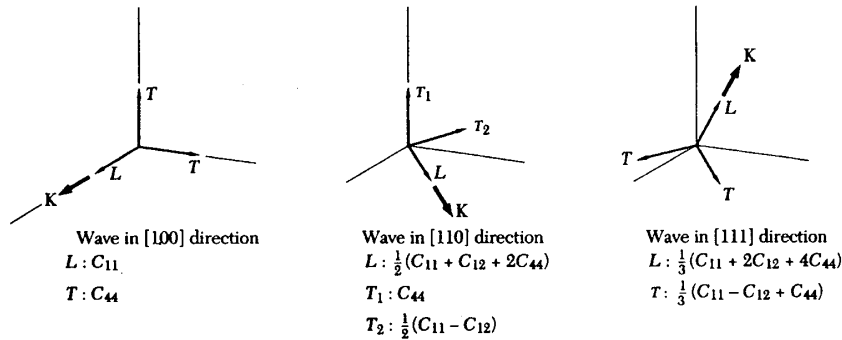


図 3-1: 立方晶における主要方向へ伝搬する弾性波と弾性定数[3-1]

3.1.2 四重極子感受率

希土類イオンの4f電子はスピン-軌道相互作用によってJ多重項に分裂し、フント則に従った多重項基底状態をとる。Ce³⁺イオンの場合、6重縮退の²F_{5/2}が基底状態であり、8重縮退の³F_{7/2}が基底状態から約3000 K離れた励起状態である。室温程度の温度以下で物理現象を考察するには、6重縮退の基底状態のみを対象にしてよい。基底状態の六重項は結晶の対称性を反映した周囲のクーロン場（結晶場）によってさらに分裂する。4f電子は内殻に位置するため結晶場の影響は波動関数の広がりが大きな3d電子と比べて小さく、その分裂幅は数百K程度である。ここでは4f電子が立方対称の結晶場による場合を考える。

立方対称の結晶場ハミルトニアンはスティーブンスの等価演算子を用いると次のように表される[3-2,3]。

$$H_{CEF} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6(O_6^0 - 21O_6^4) \quad (3.9)$$

ここで、 O_i^m は等価演算子であり、それぞれ以下のように定義されている。

$$\begin{aligned} O_4^0 &= 35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2 \\ O_4^4 &= (J_+^4 + J_-^4)/2 \\ O_6^0 &= 231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 \\ &\quad + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1) \\ O_6^4 &= ((11J_z^2 - J(J+1) - 38)(J_+^4 - J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4)(11J_z^2 - J(J+1) - 38))/4 \end{aligned} \quad (3.10)$$

ただし、 Ce^{3+} の多重項基底状態に対しては $B_6(O_6^0 - 21O_6^4)$ の項は寄与しない。結晶場ハミルトニアン(3.9)によって Ce^{3+} の多重項基底状態は Γ_7 二重項と Γ_8 四重項に分裂する。その波動関数を以下に示す。

$$\begin{aligned} |\Gamma_{7\pm}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \\ |\Gamma_{8\pm}^{(1)}\rangle &= \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \\ |\Gamma_{8\pm}^{(2)}\rangle &= \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \end{aligned} \quad (3.11)$$

ここで、 $|J=5/2, J_z\rangle \equiv |J_z\rangle$ である。 Γ_7 と Γ_8 の分裂エネルギー Δ は

$$\Delta = \langle \Gamma_7 | H_{CEF} | \Gamma_7 \rangle - \langle \Gamma_8 | H_{CEF} | \Gamma_8 \rangle = -360B_4$$

であり、 B_4 の符号によって基底状態が決まる。 B_4 が正の値をとる時には Γ_7 が基底状態であり、負の値を取る時には Γ_8 が基底状態である。

立方晶系のとき、対称歪みを用いて弾性エネルギーは次のように書き表せる。

$$\begin{aligned} E_{elastic} &= \frac{1}{2} C_B (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})^2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) \right) \left\{ \frac{1}{3} (2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})^2 + (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})^2 \right\} \\ &\quad + \frac{1}{2} C_{44} (\epsilon_{yz}^2 + \epsilon_{zx}^2 + \epsilon_{xy}^2) \end{aligned} \quad (3.12)$$

ここで C_B は体積弾性率を表し、体積を一様に変化させるような歪み $\epsilon_B = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}$ と結合する。図 3-2,3 に立方晶における対称化された歪みと 4f 電子における単極子と四重極子を示す。表 3-1 に立方晶の弾性定数、対称歪みと四重極子演算子の対称性を示した。四重極子-歪み相互作用を記述するハミルトニアンは次のようになる。

$$H_{strain} = -g_{\Gamma 3} \sum_i (O_2^0 \epsilon_u + O_2^2 \epsilon_v) - g_{\Gamma 5} \sum_i (O_{yz} \epsilon_{yz} + O_{zx} \epsilon_{zx} + O_{xy} \epsilon_{xy}) \quad (3.13)$$

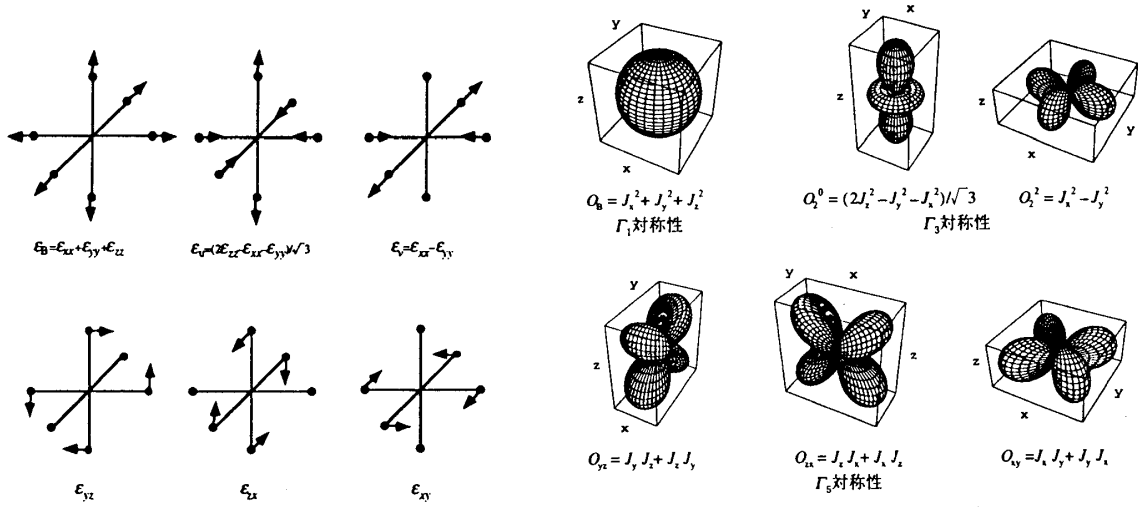


図 3-2: 立方晶における対称化された歪み

図 3-3: 4f 電子における単極子と電気四重極子

対称性	弾性定数	対称歪み	四重極子演算子
Γ_1	C_B	$\epsilon_B = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}$	$O_B = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ $O_4 = O_4^0 + 5O_4^4$
Γ_3	$(C_{11} - C_{12})/2$	$\epsilon_u = (2\epsilon_{zz} - \epsilon_{yy} - \epsilon_{xx})/\sqrt{3}$ $\epsilon_v = \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}$	$O_2^0 = (2J_z^2 - J_y^2 - J_x^2)/\sqrt{3}$ $O_2^2 = J_x^2 - J_y^2$
Γ_5	C_{44}	ϵ_{yz} ϵ_{zx} ϵ_{xy}	$O_{yz} = J_y J_z + J_z J_y$ $O_{zx} = J_z J_x + J_x J_z$ $O_{xy} = J_x J_y + J_y J_x$

表 3-1 立方晶の弾性定数、対称歪みと四重極子演算子

(3.13) に示した四重極子-歪み相互作用は結晶場状態に対する摂動として取り扱うことができる。結晶場状態のエネルギー E_i は歪みの関数として二次まで展開すると次のように書くことができる。

$$E_i(\epsilon_{\Gamma_\gamma}) = E_i^0 - \langle i | H_{strain} | i \rangle + \sum_{j \neq i} \frac{|\langle i | H_{strain} | j \rangle|^2}{E_i^0 - E_j^0} \quad (3.14)$$

ここで Γ は既約表現であり、 γ は対称性 Γ の基底を表している。具体的には、表 3-1 にあるように Γ が対称性を表し、 γ は ϵ_u や ϵ_v の u や v を示している。式(3.11)、(3.14)を用いて各エネルギー準位の摂動エネルギーが計算できる。この四重極子-歪み相互作用によって 4 重縮退していた基底状態は、2 つのクラマス二重項に分裂する。自由エネルギーは格子の弾性エネルギーと格子と 4f 電子のエントロピー項との和として与えられる。

$$F = \sum_{\Gamma} \frac{1}{2} C_{\Gamma}^0 \varepsilon_{\Gamma}^2 - N k_B T \log Z(E_i) \quad (3.15)$$

ここで、 Z は分配関数、 C_{Γ}^0 は四重極子-歪み相互作用のない場合の弾性定数である。温度に依存する弾性定数 $C_{\Gamma}(T)$ は(3.15)式の自由エネルギーを歪み ε_{Γ} に対して二階微分することにより以下のように求められる。

$$C_{\Gamma}(T) = C_{\Gamma}^0 - N g_{\Gamma}^2 \chi_{\Gamma}(T) \quad (3.16)$$

ここで、 N は単位体積中における希土類イオンの数である。 $\chi_{\Gamma}(T)$ は四重極子感受率と呼ばれ、

$$-g_{\Gamma}^2 \chi_{\Gamma}(T) = \left\langle \frac{\partial^2 E_i}{\partial \varepsilon_{\Gamma}^2} \right\rangle - \frac{1}{k_B T} \left\{ \left\langle \left(\frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_{\Gamma}} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon_{\Gamma}} \right\rangle^2 \right\} \quad (3.17)$$

で与えられる。ここに $\langle \rangle$ はボルツマン分布の熱平均を表す。(3.17)式の第一項はヴァン・ブレック項と呼ばれ、四重極子演算子 O_{Γ} の非対角成分からの寄与である。ヴァン・ブレック項は低温では温度によらない定数となる。第二項、第三項はキュリー項と呼ばれ、四重極子演算子 O_{Γ} の対角成分からの寄与である。結晶場の基底状態が軌道縮退している場合には、キュリー項は低温で発散的に増大し、弾性定数 $C_{\Gamma}(T)$ は $1/T$ に比例して減少する。立方晶の $J=5/2$ について、基底状態が Γ_7 二重項の場合の四重極子感受率を図 3-4 に示す。結晶場分裂の幅を $\Delta(K)$ としている。 Γ_7 二重項は軌道状態に対して縮退しておらず、四重極子演算子の対角項は持っていない。そのため低温ではヴァンブレック項の影響のみを受け一定値をとる。また、弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2, C_{44}$ とも高温からソフト化することが予想される。基底状態が Γ_8 四重項の場合の四重極子感受率を図 3-5 に示す。 Γ_8 四重項は軌道に対して縮退しており、キュリー項の影響により四重極子感受率は低温で発散的に増大する。

次に異なった格子点にある希土類イオン間に働く四重極子相互作用を考える。希土類化合物中では四重極子を強制的または反強的に秩序化させようとする相互作用が働く。隣接する希土類イオンの $4f$ 電子間の波動関数の重なりは小さいため、四重極子相互作用は金属の場合には伝導電子によって媒介される RKKY 型相互作用が考えられている。しかしながら、半導体である $TmTe$ でも反強的四重極子秩序が確認されており、フォノンを介した相互作用も考えられる。ここでは分子場近似を用いて四重極子相互作用を考えていく[3-4]。 α サイトと β サイト間の四重極子相互作用は次のように書ける。

$$H_{QQ} = - \sum_{\alpha \neq \beta} G_{\Gamma}^{\alpha\beta} O_{\Gamma\alpha}^{\alpha} O_{\Gamma\beta}^{\beta} \quad (3.18)$$

ここで $G_{\Gamma}^{\alpha\beta}$ は四重極子相互作用の強さを表す結合定数である。いま α サイトに注目し、 β サイトの四重極子を期待値で置き換える分子場近似を用いて(3.18)式は次のようになる。

$$H_{QQ} = -g' \sum_{\alpha} \langle O_{\Gamma\gamma} \rangle O_{\Gamma\gamma}^{\alpha} \quad (3.19)$$

$\sum_{\alpha} O_{\Gamma\gamma}^{\alpha}$ を改めて $O_{\Gamma\gamma}$ とおくと全ハミルトニアンは以下ようになる。

$$\begin{aligned} H &= H_{CEF} + H_{QS} + H_{QQ} \\ &= H_{CEF} + g_{\Gamma} O_{\Gamma\gamma} \varepsilon_{\Gamma\gamma} + -g'_{\Gamma} \langle O_{\Gamma\gamma} \rangle O_{\Gamma\gamma} \\ &= H_{CEF} + g_{\Gamma\gamma} O_{\Gamma\gamma} \left[\varepsilon_{\Gamma\gamma} - \frac{g'_{\Gamma}}{g_{\Gamma}} \langle O_{\Gamma\gamma} \rangle \right] \\ &= H_{CEF} + g_{\Gamma\gamma} O_{\Gamma\gamma} \varepsilon_{\Gamma\gamma}^{\text{eff}} \end{aligned} \quad (3.20)$$

ここで、 $\varepsilon_{\Gamma\gamma} g'_{\Gamma} \langle O_{\Gamma\gamma} \rangle / g$ を有効歪み $\varepsilon_{\Gamma\gamma}^{\text{eff}}$ とおいた。このハミルトニアンは先ほどの摂動として H_{QS} のみ考えたときと同じ形となり、同様の考え方で議論できる。最終的な弾性定数の温度依存性の式は以下のような形になる。

$$C_{\Gamma}(T) = C_{\Gamma}^0(T) - \frac{Ng_{\Gamma}^2 \chi_{\Gamma}(T)}{1 - g'_{\Gamma} \chi_{\Gamma}(T)} \quad (3.21)$$

本研究では(3-21)式を用いて実験で得られた弾性定数の解析を行った。バックグラウンドは $C_{\Gamma}^0(T) = aT + b$ とおいた。a, b は定数である。弾性定数の解析によって g_{Γ}' が正の場合は強的な相互作用が四重極子間に作用し、負の場合は反強的な相互作用が作用していることがわかる。結果については五章以下で述べる。

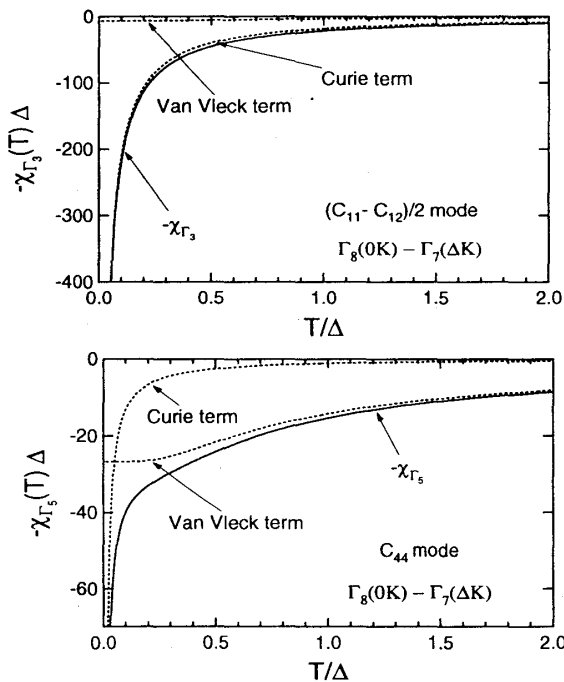


図 3-5: Γ_8 基底状態の四重極子感受率の温度依存性

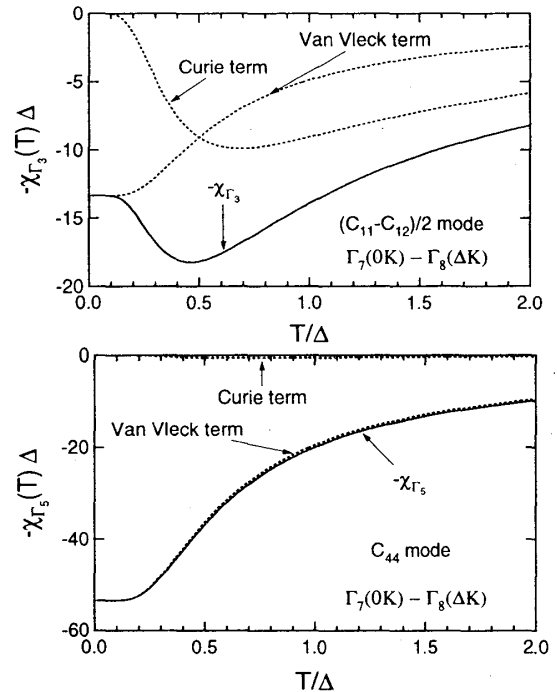


図 3-4: Γ_7 基底状態の場合の四重極子感受率の温度依存性

3.1.3 磁場中での弾性定数

磁場を印加することにより、横波モードの弾性定数に回転効果があらわれることを本節で述べる。本章の最初に述べたように、弾性歪み $\varepsilon_{\alpha\beta}$ 、格子の回転 $\omega_{\alpha\beta}$ は次のように表される。

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial \beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial \alpha} \right) = \varepsilon_{\beta\alpha} \quad (\alpha, \beta = x, y, z) \quad (3.1)$$

$$\omega_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial \beta} - \frac{\partial u_\beta}{\partial \alpha} \right) = -\omega_{\beta\alpha} \quad (3.2)$$

図 3-6 に示すように、横波により結晶中に誘起される変形テンソル $V_{\alpha\beta}$ は弾性歪みと格子の回転の和で書くことができる。

$$V_{\alpha\beta} = \frac{\partial u_\alpha}{\partial \beta} = \varepsilon_{\alpha\beta} + \omega_{\alpha\beta} \quad (3.22)$$

歪み ε_{zx} は z と x の入れ替えに対して変化が無く $\varepsilon_{zx} = \varepsilon_{xz}$ となるが、回転 ω_x は入れ替えに対して符号が逆転し $\omega_x = -\omega_x$ となる。立方晶に四回軸方向の磁場を印加する場合の横波モードの弾性定数 C_{44} を考察してみる。図 3-7 に示すように四回軸に磁場を印加する場合には、変位方向と伝搬方向によって3つの独立な配置が存在する。

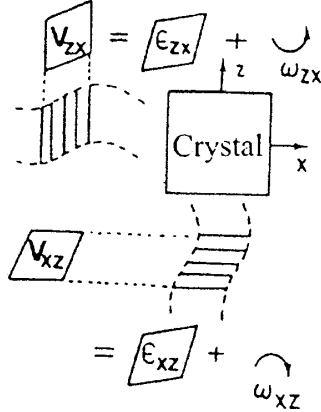


図 3-6: C_{44} モードにおける結晶の変形[3-5]

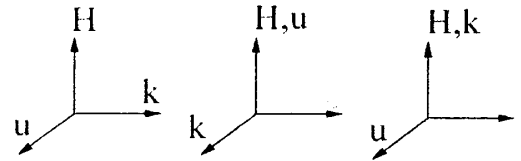


図 3-7: 磁場中 C_{44} モードの異なる 3 つの配置。磁場方向を $[001]$ としてある。左から (u_x, k_y) モード、 (u_z, k_x) モード、 (u_x, k_z) モードである。

横波超音波によって誘起される回転 $\omega_{\alpha\beta}$ は弾性歪み $\varepsilon_{\alpha\beta}$ 同様4f 電子と相互作用している。これらの相互作用を記述するハミルトニアンは回転不変性の原理を用いて導出することができる[3-6]。回転不変性の原理は“磁場中における結晶格子の弾性歪み ε 及び回転 R と 4f 電子の磁気モーメント J との相互作用エネルギーは、格子の弾性歪みのみを考え磁気モーメントを逆向きに回転 $R^{-1}J$ させた場合の相互作用エネルギーと等しい” というものである。式で表すと以下のようなになる。

$$H(J, R(1 + \varepsilon)R) = H(R^{-1}J, (1 + \varepsilon)R) \quad (3.23)$$

y 方向を軸とした回転を表す演算子 R は次のように与えられている。

$$R(\omega_{zx}) = e^{-i\omega_{zx}J_y} \quad (3.24)$$

格子の歪みのみを考えた 4f 電子系のハミルトニアンは

$$H(\mathbf{J}) = H_{CEF}(\mathbf{J}) + H_{Strain}(\mathbf{J}) \quad (3.25)$$

と表される。系の磁気モーメントを逆方向に回転させるには(3.24)を用いて以下のようになる。

$$R(\omega_{zx})H(\mathbf{J})R^{-1}(\omega_{zx}) = H + i[H, J_y]\omega_{zx} + \frac{i}{2}\left[i[H, J_y], J_y\right]\omega_{zx}^2 \quad (3.26)$$

ここで、ポアソンブラケット $[A, B] = AB - BA$ を用いた。(3.25)を(3.26)に代入して整理すると磁場中での 4f 電子と格子との相互作用を記述する全ハミルトニアンは以下のよう書ける。

$$H = H_{CEF} + H_{Zeeman} + H_{Strain} + H_{Rotation} \quad (3.27)$$

ここで、

$$H_{CEF} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4)$$

$$H_{Zeeman} = -g_J\mu_B J_z H_z$$

$$H_{Strain} = g_{\Gamma_5} O_{zx} \varepsilon_{zx}$$

$$H_{Rotation} = \Lambda_{zx} \omega_{zx} + \lambda_{zx} \omega_{zx}^2 + g_{\Gamma_5} \Omega_{zx} \omega_{zx} \varepsilon_{zx} \quad (3.28)$$

$$\Lambda_{zx} = i[H_{CEF}, J_y]$$

$$\lambda_{zx} = \frac{i}{2}[\Lambda_{zx}, J_y]$$

$$\Omega_{zx} = i[O_{zx}, J_y]$$

である。ここで g_J はランデの g 因子、 μ_B はボーア磁子、 g_{Γ_5} は Γ_5 対称性の四重極子-歪み結合定数である。磁場方向は z 方向としている。また、後の計算過程で 3 次以上の項は零となるため、3 次の項は無視している。

$H_{CEF} + H_{Zeeman}$ を対角化する状態を無摂動状態とし、その他の項を摂動として扱い二次の過程までの摂動エネルギーを計算すると、

$$\begin{aligned}
 E_i(H_z, \varepsilon_{zx}, \omega_{zx}) = & E_i(H_z) + \sum_{j \neq i} g_{\Gamma 5}^2 \frac{\langle i | O_{zx} | j \rangle^2}{E_i^0(H_z) - E_j^0(H_z)} \varepsilon_{zx}^2 \\
 & + \sum_{j \neq i} \frac{\langle i | \Lambda_{zx} | j \rangle^2}{E_i^0(H_z) - E_j^0(H_z)} \omega_{zx}^2 + \langle i | \lambda_{zx} | i \rangle \omega_{zx}^2 \\
 & + g_{\Gamma 5} \langle i | O_{zx} | i \rangle \omega_{zx} \varepsilon_{zx} + 2 \sum_{j \neq i} g_{\Gamma 5} \frac{\langle i | O_{zx} | j \rangle \langle j | \Lambda_{zx} | i \rangle}{E_i^0(H_z) - E_j^0(H_z)} \omega_{zx} \varepsilon_{zx}
 \end{aligned} \quad (3.29)$$

が得られる[3-5]。ここで、 $E_i^0(H_z)$ は z 方向に磁場が印加されている場合の無摂動状態 i のエネルギーを表している。 $\omega_x = -\omega_z$ であるため (u_x, k_x) と (u_z, k_z) モードでは符号が逆になり両モードに対する摂動エネルギーの縮退は解ける。(3.29)式には ω_x の一次の項が含まれており、四重極子感受率に相異が生じる。摂動エネルギーから系の自由エネルギーが計算できる。 (u_z, k_z) モードに対しては、 $\varepsilon_x = V_x/2 = \omega_x$ となり、系の自由エネルギーを $V_x/2$ について2階微分をとり、 $V_x/2 \rightarrow 0$ の極限を取ることによって四重極子感受率が計算できる。 (u_x, k_x) モードでは格子の回転の影響は摂動エネルギーに影響を及ぼさない。回転効果を考慮することで弾性定数の温度依存性の解析では決定できない四重極子-歪み相互作用の結合定数 g_{Γ} の符号を決定できる。

図3-2-3にCeTeの弾性定数 C_{44} の回転効果を示す。CeTeは基底状態が Γ_7 であり、(3.29)式で期待されるように (u_x, k_y) モードが (u_z, k_x) 、 (u_x, k_z) モードに比べ大きな値を示している。図3-2-4には $Ce_{0.5}La_{0.5}B_6$ の弾性定数 C_{44} の回転効果を示す。 $Ce_{0.5}La_{0.5}B_6$ は基底状態が Γ_8 であり、 (u_x, k_y) モードが (u_z, k_x) 、 (u_x, k_z) モードに比べ小さな値を示している。このように基底状態の影響が回転効果として実験結果にあらわれている。本研究においても $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ の C_{44} モードにおいて回転効果の研究を行った。

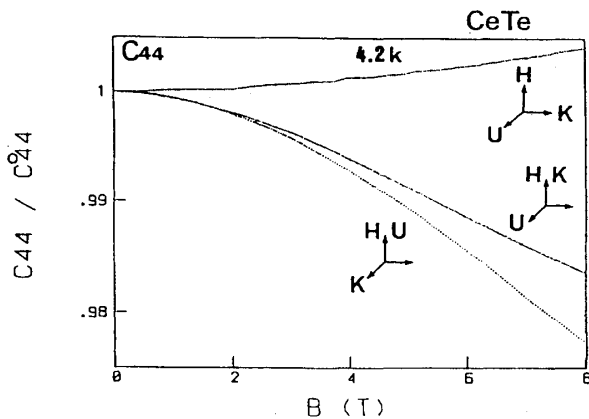


図 3-2-3: CeTe における弾性定数 C_{44} の回転効果[3-7]

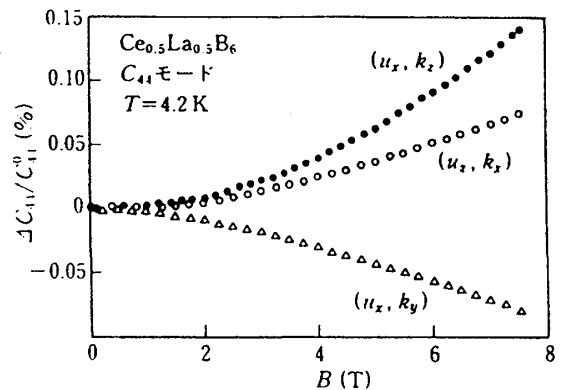


図 3-2-4: $Ce_{0.5}La_{0.5}B_6$ における弾性定数 C_{44} の回転効果[3-8]

3.2 熱膨張

立方晶及び等方的物質の場合、体積熱膨張係数 $\beta=(\partial \log V / \partial T)_p$ は線熱膨張係数 $\alpha=(\partial \log L / \partial T)_p$ と $\beta=3\alpha$ の関係がある。熱膨張の実験では線熱膨張係数 α を求めることができる。 β は熱力学的計算式から次のような形で与えられる。[3-9]

$$\beta = \left(\frac{\partial \log V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial \log V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -\chi_T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \right) = \chi_T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (3.30)$$

ここで等温圧縮率 $\chi_T = -(\partial \log T / \partial p)_T$ である。等温圧縮率の逆数は体積膨張率 B_T である。次にグリューナイズン定数 γ を以下のように定義しておく。

$$\gamma(T, V) = \frac{\beta B_T V}{C_v} \quad (3.31)$$

ここで、 C_v は定積比熱、 V は1mol当たりの体積を表している。 β 、 C_v は温度に強く依存するが、 γ の温度依存性は小さい。(3.31)式を見てわかるように体積熱膨張係数 β は比熱 C_v と比例関係にある。実際、 γ と B_T は温度依存性が小さいため熱膨張も比熱と同じような振る舞いをする。

ここでは熱膨張に対する結晶場からの寄与について述べる。比熱では励起状態の影響によりショットキー比熱と呼ばれるブロードなピークが観測されることはよく知られている。同様に熱膨張についても励起状態からの影響があらわれる。ショットキー型の比熱は次のように書くことができる。

$$C = \frac{1}{k_B T^2} \left\{ \langle E_i^2 \rangle - \langle E_i \rangle^2 \right\} \quad (3.32)$$

熱膨張係数も比熱と同様に求めることができ、次のような式で表される[3-10,11]。

$$\beta = \frac{N}{k_B T^2 B_T} \left\{ \langle E_i^2 \gamma_i \rangle - \langle E_i \rangle \langle E_i \gamma_i \rangle \right\} \quad (3.33)$$

ここで N は単位体積中のイオン数である。 γ_i はエネルギー準位間のグリューナイズン定数であり次のように定義される。

$$\gamma_i = - \frac{\partial \log E_i}{\partial \log V} = - \frac{\partial \log E_i}{\partial \epsilon_B} \quad (3.34)$$

立方晶での Ce^{3+} イオンについて考える。ここで考える歪みは Γ_1 対称性の $\epsilon_B = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}$ である。この歪みと結合する Γ_1 対称性の多重極子は $O_4^0 + 5O_4^4$ であり、ハミルトニアンは結合定数を g_{Γ_1} として次のように書くことができる。

$$H = -g_{\Gamma_1} \sum_i (O_4^0 + 5O_4^4)_i \epsilon_B \quad (3.35)$$

(3.34), (3.35)より結晶場によるグリューナイズン定数 γ^{CEF} は結晶場分裂の幅を Δ として次のように書ける。

$$\gamma^{CEF} = \frac{360g_{\Gamma_1}}{\Delta} \quad (3.36)$$

基底状態が Γ_7 の場合の体積熱膨張係数は次のように得られる[3-12]。

$$\beta = \frac{2N\Delta^2 e^{\frac{\Delta}{k_B T}}}{k_B B_T T^2 \left(1 + 2e^{\frac{\Delta}{k_B T}}\right)^2} \gamma^{CEF} \quad (3.37)$$

基底状態が Γ_8 の場合の体積熱膨張係数は次のように得られる。

$$\beta = \frac{2N\Delta^2 e^{\frac{\Delta}{k_B T}}}{k_B B_T T^2 \left(2 + e^{\frac{\Delta}{k_B T}}\right)^2} \gamma^{CEF} \quad (3.38)$$

次に格子振動からの熱膨張への寄与を考える。格子振動を扱う場合、調和振動子模型が最も理解しやすい。しかし、熱膨張を考えるとときには二次以上の非調和項の寄与を無視できない。ここでは詳しく述べないが、振動モードによらず振動数の体積依存性が等しいというグリューナイズンの仮定を用いることで、熱膨張は格子比熱同様 T^3 に比例した次のような形で書き表わされる。[3-13]

$$\begin{aligned} \beta &= bT^3 \\ b &= \frac{\gamma_{lattice}}{B_T V} \delta \\ \delta &= \frac{12}{5} \pi^4 N k_B \left(\frac{1}{\theta_D} \right)^3 \end{aligned} \quad (3.39)$$

ここで、 N は格子点の数、 θ_D はデバイ温度である。

第四章 $La_3Pd_{20}Ge_6$

$La_3Pd_{20}Ge_6$ に含まれる希土類イオン La^{3+} は 4f 電子を持たず、磁気転移や四重極子転移を示さない。 $R_3Pd_{20}Ge_6$ に対する参照物質として $La_3Pd_{20}Ge_6$ の弾性定数の実験を行った。図 1-2-8 に示したように $La_3Pd_{20}Ge_6$ の電気抵抗は、温度の低下に伴い小さくなり、低温では一定値をとるといふ金属の振る舞いを示す。

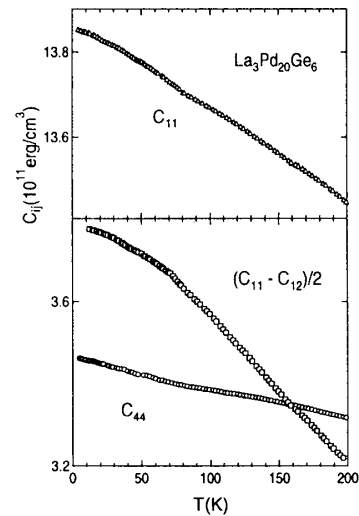


図 4-1: $La_3Pd_{20}Ge_6$ の弾性定数の温度変化

4.1 弾性定数の実験結果と考察

図 4-1 に弾性定数の温度変化を示す。各モードの弾性定数は温度を下げるに従って単調に増加する。これは、格子振動からの寄与として理解できる。どのモードにも転移点と思われるような異常は見られない。

第五章 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の実験結果と考察

$\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ は CeB_6 と良く似た物性を示す化合物として注目を集め研究が進められてきた。 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ は $T_Q=1.3\text{K}$ で四重極子転移、 $T_N=0.75\text{K}$ で反強磁性転移を示す。比熱、中性子散乱の実験結果から基底状態は 4a, 8c 両サイトともに Γ_8 が予想されている。

5.1 実験結果

弾性定数の温度変化および温度一定での弾性定数の磁場変化を測定した。また、四重極子転移を詳しく調べるために、熱膨張と磁歪の測定も行った。

5.1.1 弾性定数の温度変化

図 5-1-1 に $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の各モードの弾性定数の温度変化を示す。各弾性定数は温度の低下に伴い増大し、約 30K 付近で極大値をとりソフト化が始まる。横波弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ モードでは 50%以上の非常に大きなソフト化が観測された。 $(C_{11}-C_{12})/2$ モードでは低温になるにつれて超音波エコーの吸収が大きくなり 1.3K 付近では測定が困難となった。一方、横波弾性定数 C_{44} は 2.3%のソフト化を示し、 $(C_{11}-C_{12})/2$ モードに比べてソフト化の大きさは小さい。縦波弾性定数 C_{11} のソフト化は 8.4%であり、このソフト化は $(C_{11}-C_{12})/2$ の影響である。

図 5-1-2 には縦波弾性定数 $C_L=(C_{11}+C_{12}+2C_{44})/2$ の温度依存性とその拡大図を示す。30K 以下でソフト化を示し約 1.3K で極小値をとる。 C_L の測定は 1.2K 以下での実験を行っておらず、反強磁性転移点 $T_N=0.75\text{K}$ は確認できなかった。

図 5-1-3 に縦波弾性定数 C_{11} モードの温度変化を示す。挿入図は転移点付近の拡大図であ

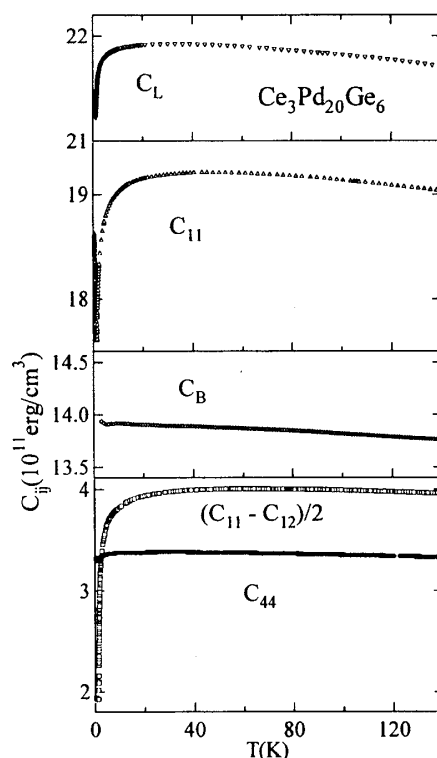


図 5-1-1: $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の弾性定数の温度変化

る。常磁性相である I 相では 30K 付近から始まったソフト化が C_L と同じく四重極子転移点の $T_Q=1.3K$ まで続いている。四重極子転移点以下では、弾性定数は増大し反強磁性転移点にあたる $T_N=0.75K$ で異常を示した。

図 5-1-4 に横波弾性定数 C_{44} モードの弾性定数の温度依存性とその拡大図を示す。 C_L , C_{11} モード同様、I 相では約 30K 以下でソフト化を示した。四重極子秩序相の II 相で弾性定数は増大している。四重極子秩序と反強磁性秩序の共存している III 相で弾性定数は急激に増大を示した。

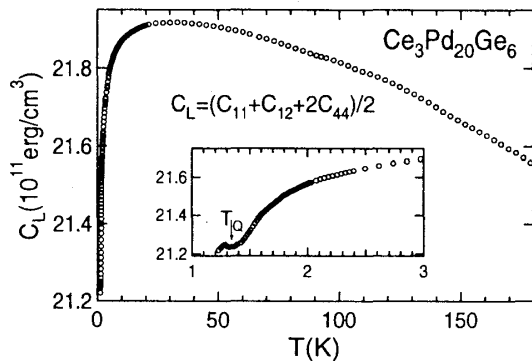


図 5-1-2: 弾性定数 C_L の温度依存性

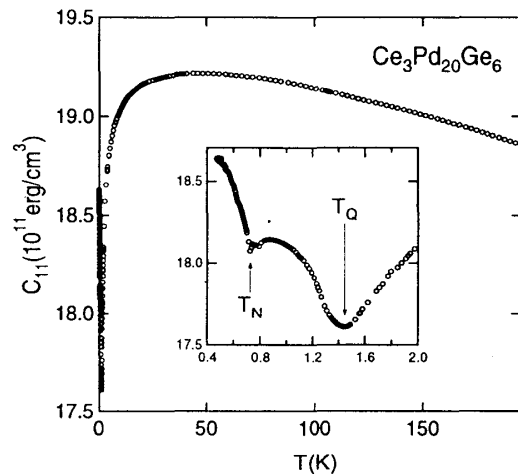


図 5-1-3: 弾性定数 C_{11} の温度依存性

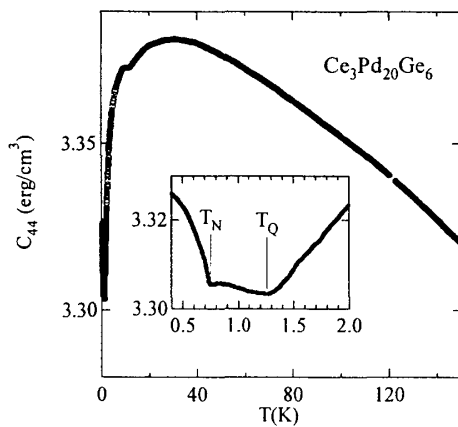


図 5-1-4: 弾性定数 C_{44} の温度依存性

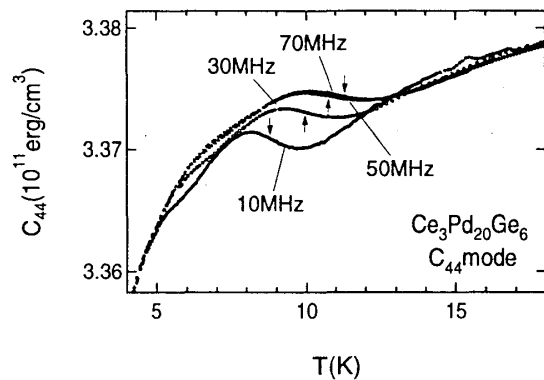


図 5-1-5: 弾性定数 C_{44} における超音波分散

図 5-1-5 に示すように C_{44} モードでは約 10K 付近で弾性異常が観測された。この C_{44} 固有の異常は周波数依存性を示し超音波吸収の増大が確認されたが、超音波吸収の測定は困難であった。また、弾性定数の変曲点の位置は周波数を高くしていくにつれ高温側に移動し、典型的な超音波分散を示した。

次に磁場中での弾性定数の温度依存性を示す。図 5-1-6 に弾性定数 C_L の磁場中温度

変化を示す。磁場は音波の伝搬方向と同じ二回軸 [110] に印加した。磁場を強くするに従いソフト化の大きさは小さくなっていった。これは、縮退していた基底状態がゼーマンエネルギーによって分裂することで四重極子感受率におけるキュリー項が消滅し、ヴァン・ブレック項のみが残るためであると考えられる。図に矢印で示した四重極子転移点と考えられる弾性定数の極小値は磁場を強くするに従い高温側へ移行し、明確な異常であったものが次第にブロードになっていった。

図 5-1-7 に弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ の磁場中温度変化を示す。磁場方向は二回軸 [110] と四回軸 [001] の 2 方向の場合で実験を行った。 C_L と同じように磁場を強くするに従いソフト化が小さくなる。磁場の強さが 50kOe の時、磁場を四回軸方向に印加した場合のソフト化は 9.9%、二回軸方向に印加した場合のソフト化は 15.6% となり、四回軸に磁場を印加したほうがソフト化を抑える効果が強い。零磁場及び 10kOe では四重極子転移点付近で超音波吸収が激しく、転移点以下では弾性定数の観測が困難であった。一方 15kOe 以上の磁場を印加した場合には、超音波吸収はあるものの超音波エコーは四重極子転移後も観測され 0.4K まで連続して測定が可能であった。

図 5-1-8 に弾性定数 C_{44} の磁場中温度変化を示す。磁場は四回軸 [001] に印加した。 C_L 、 $(C_{11}-C_{12})/2$ 同様磁場を強くするに従いソフト化は小さくなり、零磁場では 2.3% であったものが 80kOe では 0.6% にまで減少している。四重極子転移点 T_Q は高温側へ移行していく。約 10K でみられる弾性定数の異常は磁場の影響を受けず零磁場での振る

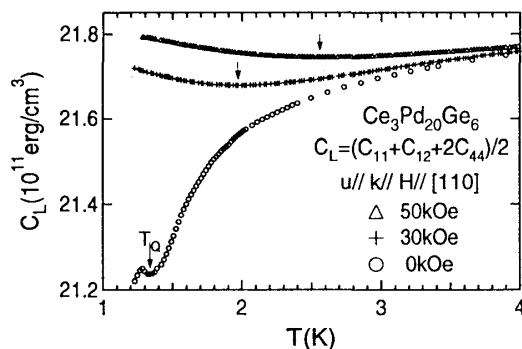


図 5-1-6: 弾性定数 C_L の磁場中温度変化

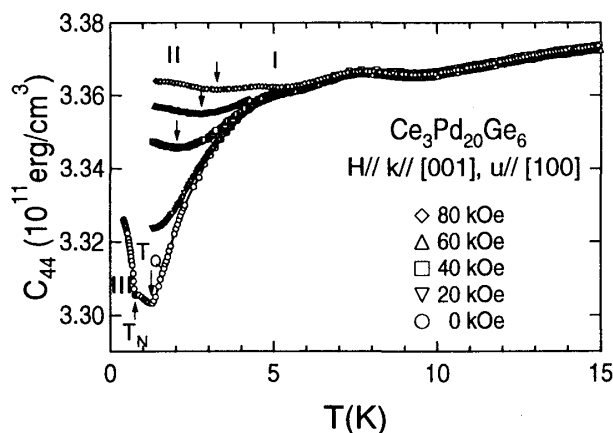
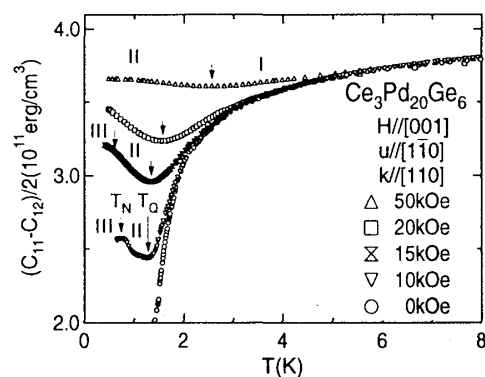


図 5-1-8: 弾性定数 C_{44} の磁場中温度変化

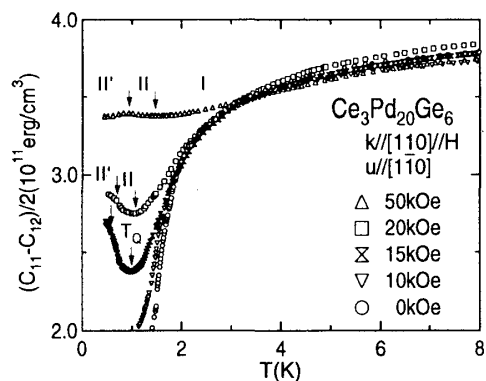


図 5-1-7: 弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ の磁場中温度変化

舞いを保ち、超音波分散は磁場に依存しないことがわかる。

5.1.2 弾性定数の磁場変化

温度を一定に保ったときの弾性定数の磁場依存性を示す。図 5-1-9 には弾性定数 C_L の磁場依存性を示す。温度は相転移点 $T_Q=1.3K$, $T_N=0.75K$ より高温の $4.2K$ で保たれており、磁場は二回軸[110]に印加されている。 $80kOe$ まで転移点と見られるような明確な異常は観測されなかった。

図 5-1-10 には弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ の磁場依存性を示す。図 5-1-10 上図の磁場方向を四回軸[001]に印加した場合について、 $4.2K$ の実験結果には明確な弾性定数の異常は確認されなかった。 $2.6K$ では約 $50kOe$ で四重極子転移に対応した折れ曲がり観測された。また、 $1.4K$ では $7.3kOe$ で四重極子転移点に対応する極小値を観測した。 $0.46K$ の実験では $3.2kOe$ で極大値、 $12kOe$ で極小値が観測された。どちらも磁気転移によるものと考えられる。図 5-1-10 下図の磁場方向を二回軸[110]に印加した場合について、 $2.3K$ では $37kOe$ 付近で四重極子転移に対応していると考えられる異常が観測された。 $0.53K$ の実験結果では $10kOe$ で極小値を観測した。この極小値は磁気転移によるものと考えられる。

図 5-1-11 に弾性定数 C_{44} の温度一定での磁場依存性の実験結果を示す。磁場方向は四回軸[001]である。 $4.25K$ の実験結果では $80kOe$ までに転移点を示唆するような明確な異常は確認されなかった。 $1.45K$ の実験では約 $3.6kOe$ で四重極子転移と思われる折れ曲がり観測された。 $0.46K$ の実験では $10kOe$ で反強磁性転移に対応する極小値が観測された。

横波弾性定数では磁場方向と音波の変位方向や進行方向の関係によって同じ四回軸に磁場をかける場合でも、回転効果のため異なった振る舞いが観測されることは第三章ですでに述べた。常磁性相である $4.2K$ での横波弾性定数 C_{44} の回転効果の実験結果を図 5-1-12 に示す。磁場方向 H と音波の進行方向 k 、音波の変位方向 u が垂直の関係になっている (u_x, k_y) モードの弾性定数は磁場の増加と共に大きくなった。磁場方向 H と音波の進行方向 k が等しい (u_x, k_z) モードの場合と磁場方向 H と音波の変位方向 u が等しい (u_z, k_x) モード場合でも磁場を増大するにつれて弾性定数は大きくなっている。しかし (u_x, k_y) モードに比べてその大きさは小さい。 $70kOe$ 以上では (u_x, k_z) モードのほうが (u_z, k_x) モードより若干大きな値を示している。このように (u_x, k_y) モードが一番大きな値を示すのは通常基底状態が Γ_7 二重項の場合に見られ、 $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ の基底状態が Γ_8 であることと矛盾する。この不一致の原因は明確ではない。

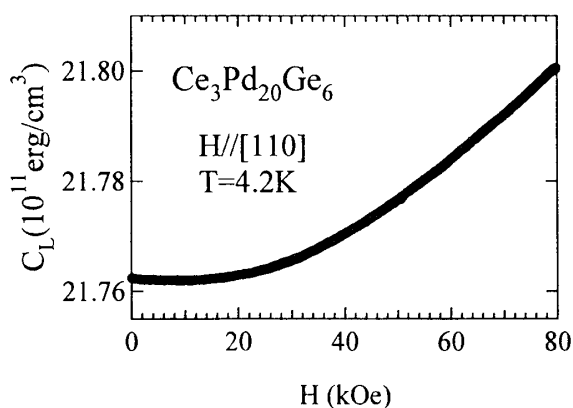


図 5-1-9: $4.2K$ での弾性定数 C_L の磁場依存性

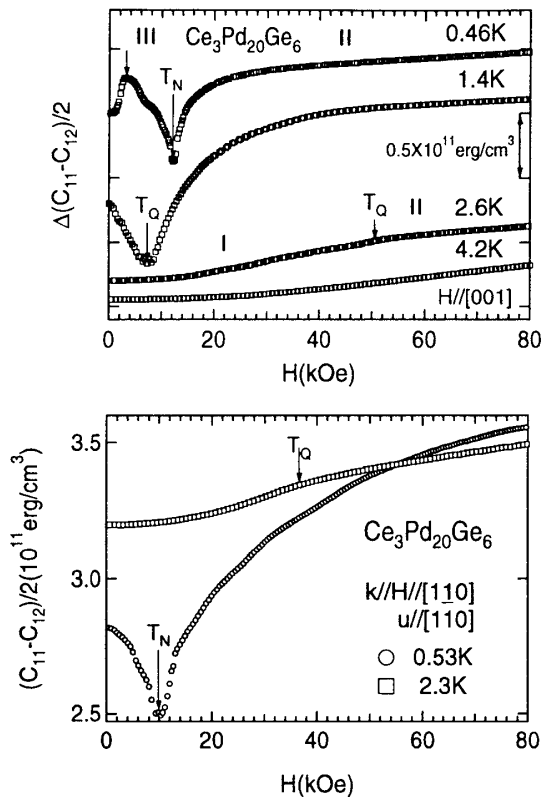


図 5-1-10: 弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ の磁場依存性。
H//[001] (上)、H//[110] (下)。

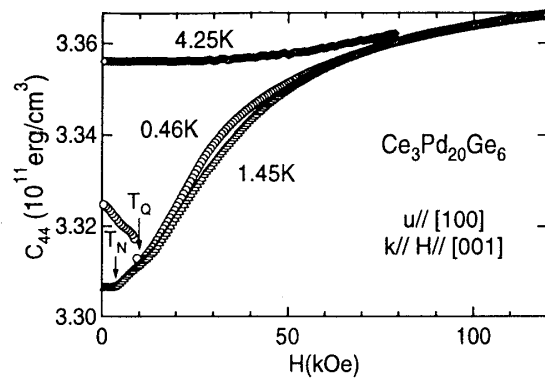


図 5-1-11: 弾性定数 C_{44} の磁場依存性

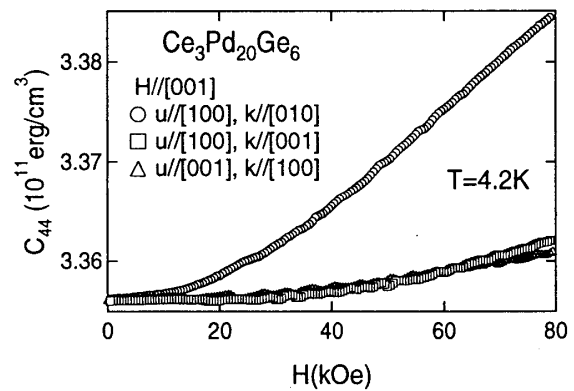


図 5-1-12: 弾性定数 C_{44} の 4.25K での回転効果

5.1.3 熱膨張・磁歪の実験結果

$\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の T_Q における構造相転移の有無を確認するために熱膨張および磁歪の実験結果を行った。図 5-1-13 に $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の熱膨張の実験結果を示す。約 70K で極大値をもっている。これはショットキー比熱に対応した結晶場の影響と考えられる。70K 付近から降温に伴い熱膨張は減少し、約 1.7K 付近から四重極子転移に対応した熱膨張の急激な増大が見られる。低温領域での熱膨張を図 5-1-14 に示す。0.85K 付近で極大値を示し低温で減少している。熱膨張の変化量の大きさは $\Delta L/L \sim 10^{-4}$ 程度であり、 PrCu_2 の熱膨張で測定された斜方晶から単斜晶への構造相転移の値と同じ大きさである[5-1]。図 5-1-15 には $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の熱膨張係数 α を示す。四重極子転移点 T_Q に対応した異常が 1.35K で見られる。また反強磁性転移に対応した異常が 0.75K で見られた。この実験結果から 1.3K で起こっている四重極子転移は結晶構造の変化を伴う強的四重極子転移であることがわかる。

図 5-1-16 には磁場中での $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の熱膨張の実験結果を示す。磁場は四回軸[001]

方向に印加した。磁場を強くするに従い強制的四重極子転移による熱膨張の極大値は高温側へ移行し、増加の振る舞いはブロードになっている。転移に伴う熱膨張の変化量は零磁場の結果に比べて磁場中の結果の方が大きな値を示した。これは磁場を印加することで弾性的な分域構造が消滅したためであると考えられる。5, 10, 50, 80kOe での $\Delta L/L$ の変化量はほぼ等しいが 120kOe の変化量は少し小さな値を示した。

図 5-1-17 に温度を 1.7K に保った $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ の磁歪の実験結果を示す。磁場方向は四回軸[001]である。磁場を加えるに従い磁歪は増加した。この磁歪の増大は強制的四重極子転移によるもので、変化量は約 2.5×10^{-4} と熱膨張で観測された変化量と一致している。図 5-1-18 に温度を 0.79K に保った $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ の磁歪の実験結果を示す。磁場方向は四回軸[001]である。磁場を加えるに従い磁歪は増加した。この磁歪の増大は反強磁性転移によるもので、変化量は 10^{-5} の大きさと強制的四重極子転移における変化量に比べて一桁小さい。

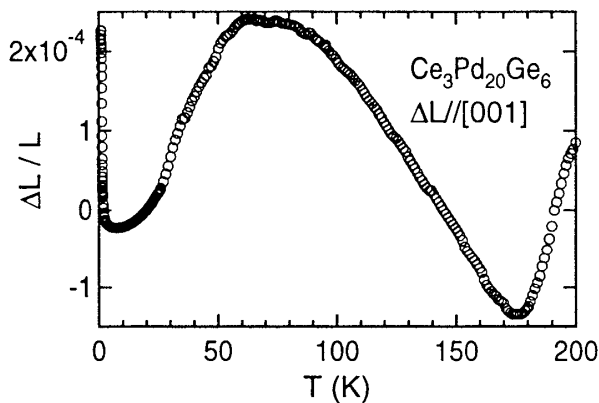


図 5-1-13: $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ の熱膨張

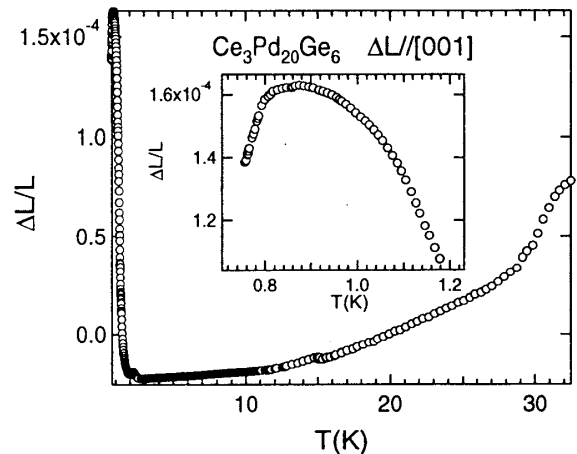


図 5-1-14: $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ の低温領域の熱膨張

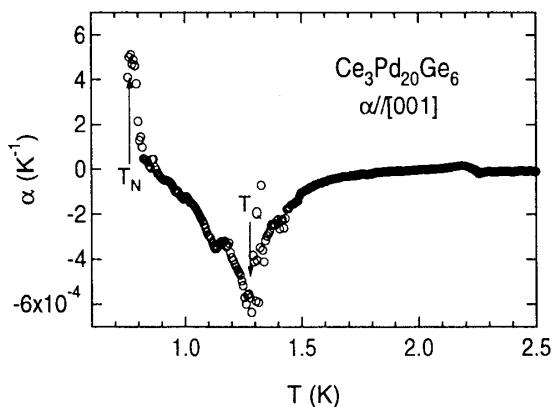


図 5-1-15: $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ の線熱膨張係数

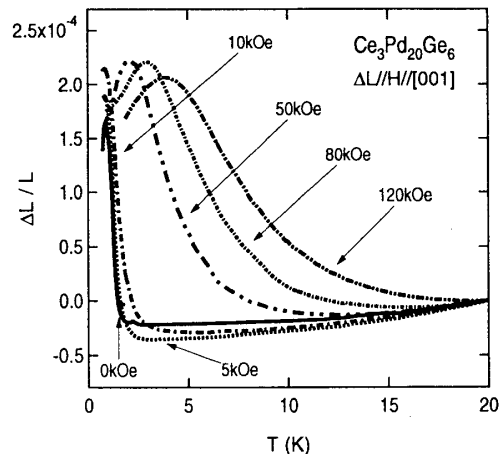


図 5-1-16: 磁場中での $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ の熱膨張

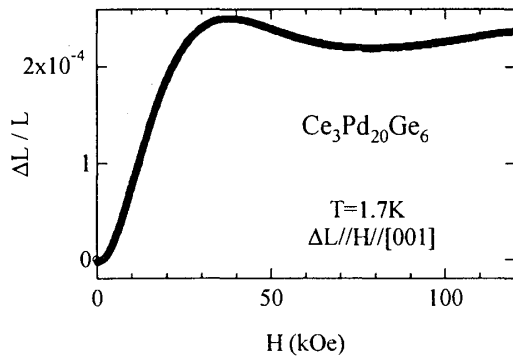


図 5-1-17: 1.7K における
 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の熱膨張

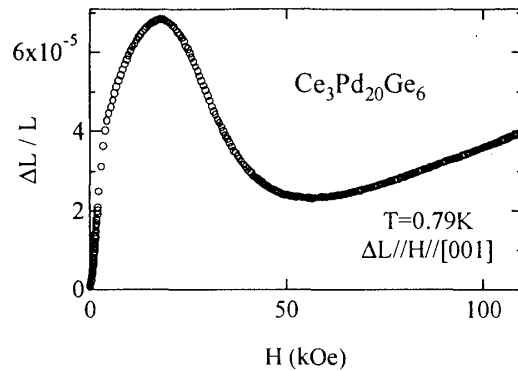


図 5-1-18: 0.7K における
 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の熱膨張

5.2 解析と考察

5.2.1 弾性定数の温度変化

(3-21) 式を用いて横波弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ と C_{44} の温度変化の解析を行った。結晶場分裂のエネルギー幅は中性子散乱の実験から提唱されている 8c サイトの結晶場分裂の値 $\Delta=46\text{K}$ を用いた。また解析は 4a, 8c は同一の結晶場分裂を示しているものとして行った。図 5-2-1 に弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ の温度変化の解析結果を示す。 Γ_8 基底状態を考えた場合、低温で弾性定数はキュリー項の影響を反映した $1/T$ のソフト化を示し、実験結果をよく再現できる。他方、 Γ_7 基底状態を考えた場合にはキュリー項が存在しないためソフト化が現れず、30K 以下では実験結果と一致しない。この解析から $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の基底状態は少なくとも一つのサイトが Γ_8 であるといえる。 Γ_8 基底状態とした場合の四重極子-歪み相互作用の結合定数は $|g_{\Gamma 3}|=116\text{K}$ 、四重極子相互作用の結合定数は $g'_{\Gamma 3}=0\text{K}$ と見積もることができた。

図 5-2-2 には弾性定数 C_{44} の温度変化の解析結果を示す。 $(C_{11}-C_{12})/2$ 同様、 Γ_8 基底状態を考えた場合、低温で弾性定数はキュリー項の影響を反映した $1/T$ のソフト化を示し、実験結果をよく再現できる。他方、 Γ_7 基底状態を考えた場合にはソフト化が現れ

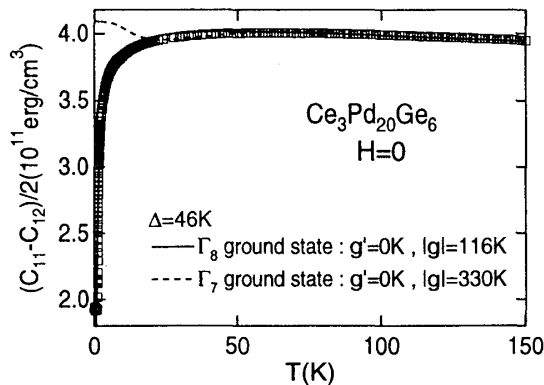


図 5-2-1: 弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ の解析結果

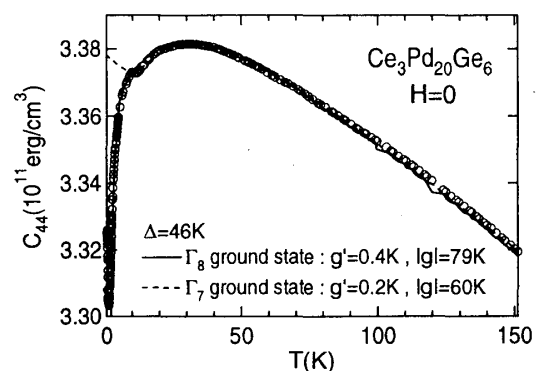


図 5-2-2: 弾性定数 C_{44} の解析結果

ないため、10K 以下では実験結果と一致していない。弾性定数 C_{44} 解析結果からも $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ の基底状態は少なくとも一つのサイトは Γ_8 であるといえる。 Γ_8 基底状態とした場合の四重極子-歪み相互作用の結合定数は $|g_{\Gamma_5}|=79K$ 、四重極子相互作用の結合定数は $g'_{\Gamma_5}=0.4K$ と見積もることができた。

四重極子相互作用の結合定数は $g'_{\Gamma_5}<0$ では実験結果を再現することができず $g'_{\Gamma_5}=0K$, $g'_{\Gamma_5}=0.4K$ と決定された。従って $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ では四重極子相互作用は強的な相互作用が働いていると推測できる。特に Γ_3 対称性の $(C_{11}-C_{12})/2$ モードのソフト化が 50%以上と特徴的なため、四重極子秩序における秩序変数は Γ_3 対称性の O_2^0 もしくは O_2^2 であると予測できる。

図 5-1-5 に示した C_{44} モードの 10K 付近で観測された超音波分散を熱緩和が原因だと考え、熱緩和時間の温度変化をアレニウス型 $\tau=\tau_0\exp(E/k_B T)$ と仮定して緩和時間 τ_0 を決定した。測定点は図 5-1-5 の矢印で示した変曲点として解析を行った。その結果図 5-2-3 に示すように $\tau_0=2.0\times 10^{-11}sec$ 、活性化エネルギー $E=74.5K$ が得られた。

次に四回軸に磁場を印加した時の横波弾性定数の解析結果を示す。基底状態は Γ_8 と仮定した。解析には回転効果を考慮しておらず、結晶場ハミルトニアンとゼーマン効果によるハミルトニアンを無摂動状態、四重極子-歪み相互作用のハミルトニアンを摂動として計算を行った。

図 5-2-4 に磁場中における弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ の解析結果を示す。実線、破線が計算結果である。磁場を印加するに従いソフト化が小さくなる実験結果を再現している。結合定数は $|g_{\Gamma_5}|=105K$, $g'_{\Gamma_5}=0K$ と見積もられ零磁場での解析の値とほぼ等しい。

図 5-2-5 に磁場中における弾性定数 C_{44} の解析結果を示す。 $(C_{11}-C_{12})/2$ と同じく、磁場を印加するに従いソフト化が小さくなる実験結果を再現している。60,80kOe の計算結果は定量的には実験値と一致していないが定性的な振る舞いを再現している。結合定数は $|g_{\Gamma_5}|=80K$, $g'_{\Gamma_5}=0.28K$ と見積もられた。また、10K 付近で観測された超音波分散を再現するには、何らかの緩和機構を取り入れた考察が必要である。

図 5-2-6 に弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ の磁場依存性の解析結果を示す。図 5-2-6 に弾性定数 C_{44} の磁場依存性の解析結果を示す。どちらも磁場方向は四回軸 $[001]$ であり、結合定数の $|g_{\Gamma_5}|$ と g'_{Γ_5} は零磁場での弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ を解析したときの値を用いた。定性

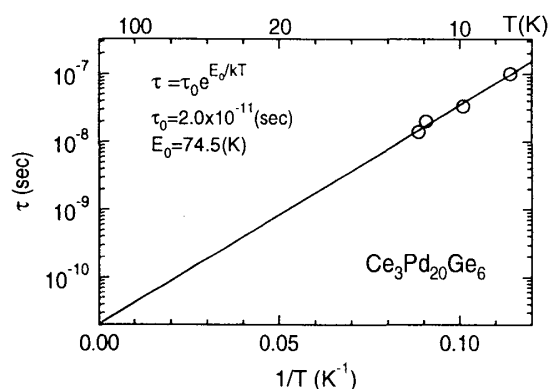


図 5-2-3: 弾性定数 C_{44} の超音波分散から

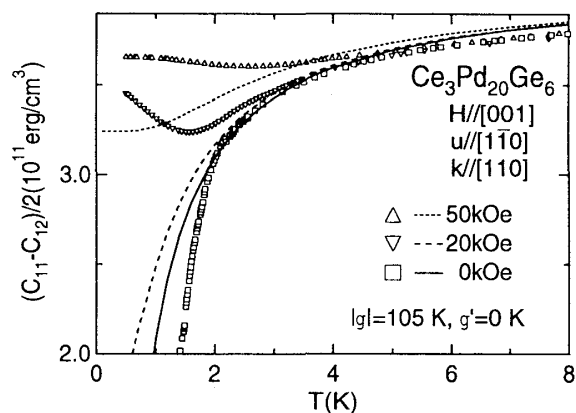


図 5-2-4: 磁場中における弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ の解析結果

的に実験結果を再現している。 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ では前述したように希土類イオンのサイトが4a, 8cと2つ存在することが物性の定量的な評価を困難にしている要因である。また、希土類イオンは4aサイトではGeによって、8cサイトではPdとGeによってケージ状にとり囲まれた幾何学的な構造をもっており、格子による異常が横波弾性定数 C_{44} の10K付近で観測された超音波分散と関連している可能性がある。この分散は興味深いことに Γ_3 対称性の C_{44} にのみ観測され、 Γ_3 対称性の $(C_{11}-C_{12})/2$ では観測されない。超音波吸収を含めた詳しい研究が望まれる。

図5-2-8に線熱膨張係数の解析結果を示す。実線および破線が計算結果である。30Kで見られる極大値は結晶場の影響と考え、式(3-37, 38)を用いて解析を行った。体積弾性率 B_T は温度依存性が小さいため一定値 $5 \times 10^{11} \text{erg/cm}^3$ とした。解析から見積もられた結晶場分裂の幅は75Kと中性子散乱で提案されているものより大きい値である。グリューナイズン定数は基底状態が Γ_8 の場合は20K、 Γ_7 の場合は55Kと見積もられた。

図5-2-9に磁場方向[001]の $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の磁気相図を示す。弾性定数の実験によって

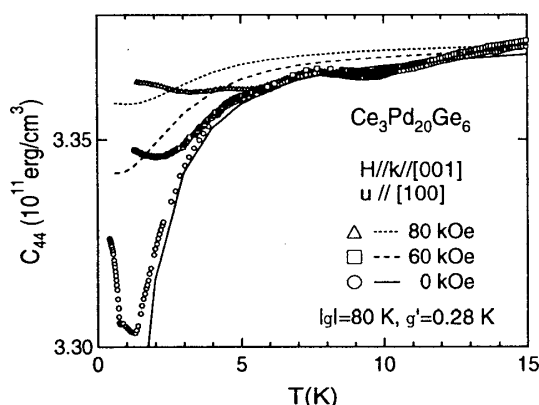


図 5-2-5: 磁場中における弾性定数 C_{44} の解析結果

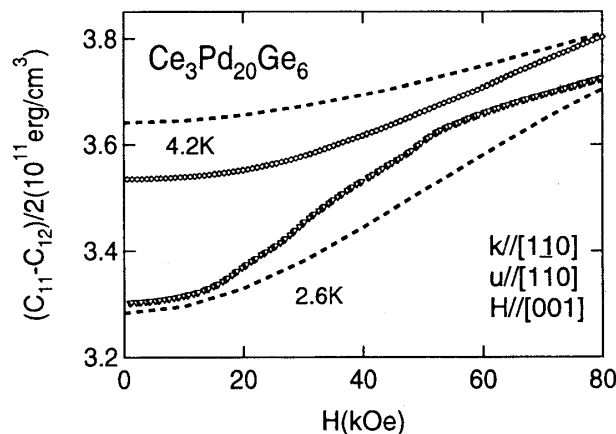


図 5-2-6: 弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ の磁場依存性の解析

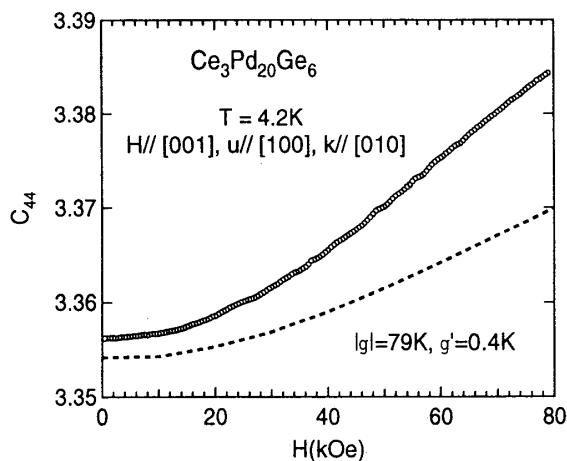


図 5-2-7: 弾性定数 C_{44} の磁場依存性の解析

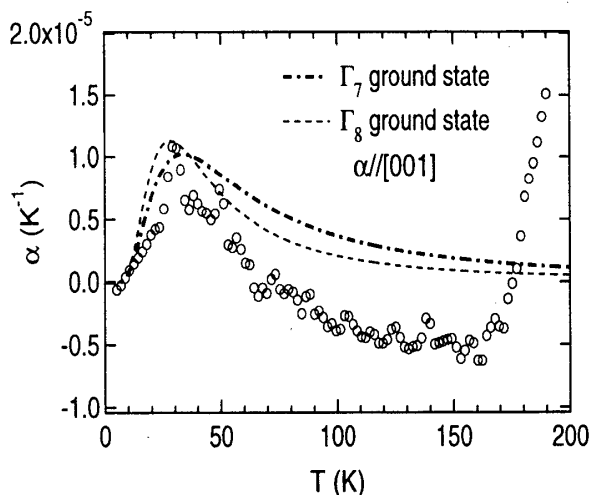


図 5-2-8: 線熱膨張係数 α の解析

決定された転移点を■、熱膨張によって決定されたものを●で表してある。高温領域から常磁性相の I 相、強的四重極子秩序相の II 相、強的四重極子秩序と反強磁性秩序の共存している III 相となっている。本研究で決定された磁気相図は磁場中比熱の実験から決定された結果とほぼ同じとなった。磁場中比熱では 40kOe 以下の領域の磁気相図であったが、本研究では 120kOe まで決定した。熱膨張の結果から $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ は $T_Q=1.3K$ で構造変化を伴う強的四重極子転移を起こしていることが明らかとなった。弾性定数や熱膨張の測定における T_Q での異常は低磁場領域では明確であったが高磁場になるに従いブロードになり 120kOe では転移点は明確でなくなった。 $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ と同じように構造変化を伴う強的四重極子転移を起こす HoB_6 でも高磁場領域での転移点は明確ではなく、似た磁気相図が決定されている。[5-2]

図 5-2-10 に磁場方向[110]の $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ の磁気相図を示す。相図は弾性定数の実験のみで決定した。磁場中比熱で決定された相図とほぼ同じ結果となった。強的四重極子相の II 相にサブフェイズとして II' 相が確認されたが、特徴などについてはよくわからなく、今後の詳しい実験が必要である。

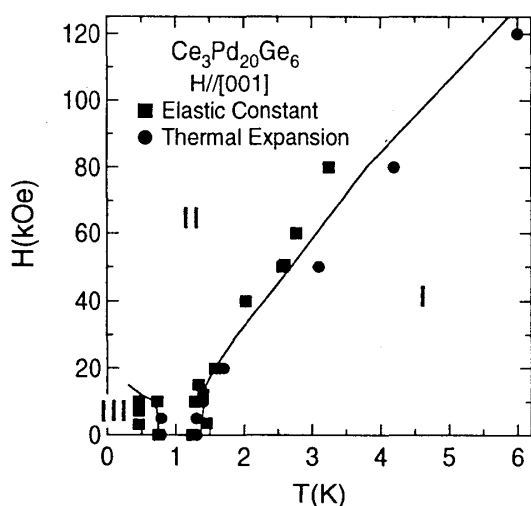


図 5-2-9: $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ の
磁気相図 $H//[001]$

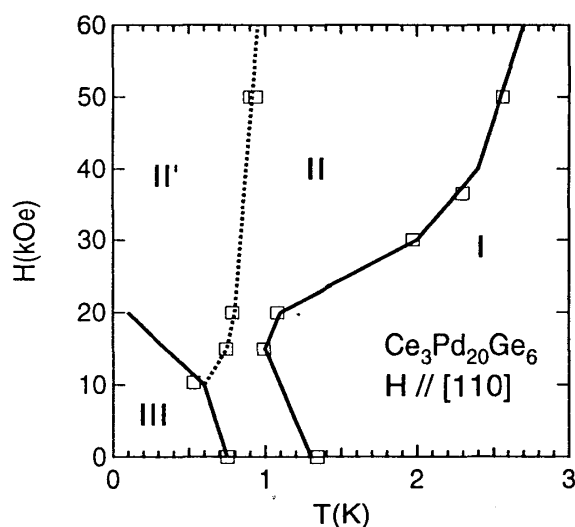


図 5-2-10: $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ の
磁気相図 $H//[110]$

第六章 $Pr_3Pd_{20}Ge_6$

$Pr_3Pd_{20}Ge_6$ は磁化や帯磁率の測定により零磁場では 0.45K まで磁氣的相転移が起こらないことがわかっている。本研究では 3He - 4He 希釈冷凍機を用いて 30mK まで弾性定数の実験を行った。

6.1 弾性定数の実験結果

各弾性定数の温度依存性を図 6-1-1 に示す。各弾性定数は温度の低下に従い単調に

増加して 15K 付近で極大値をとり、15K 以下の低温でソフト化を示した。 $(C_{11}-C_{12})/2$ 以外のモードについては ^3He 冷凍機を用いて 0.4K まで実験を行った。各弾性定数は 0.4K までソフト化が続いている。ソフト化の大きさは C_{11} モードで 3.1%、 C_{44} モードで 13.8%である。 $(C_{11}-C_{12})/2$ モードの温度依存性を図 6-1-2 に示す。 $(C_{11}-C_{12})/2$ モードについては $^3\text{He}-^4\text{He}$ 希釈冷凍機を用いて約 30mK まで測定を行った。 $(C_{11}-C_{12})/2$ モードでは約 15K 付近で最大値をとった後は 0.27K まで約 22%のソフト化が観測された。この極小値は四重極転移点 T_0 と考えられる。0.27K で極小値をとった弾性定数は最低温度の 30mK まで増大していく。

図 6-1-3 に示すように C_{44} モードには $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ 同様、超音波吸収を伴う超音波分散が 20K 付近で確認された。超音波分散は $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ ほど明確ではないが $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ においても本質的なものであると考えられる。図 6-1-4 に弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ モードの磁場中温度変化を示す。磁場方向は音波の伝搬方向と同じ [110] 方向である。0kOe、40 kOe、120 kOe の磁場では 0.04K まで測定を行った。磁場を強くするに従い、 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ 同様ソフト化は小さくなり、四重極子転移と考えられる極小値は高温側へ移行していく。零磁場で 22%あったソフト化は 120kOe では約 0.8%となった。転移点

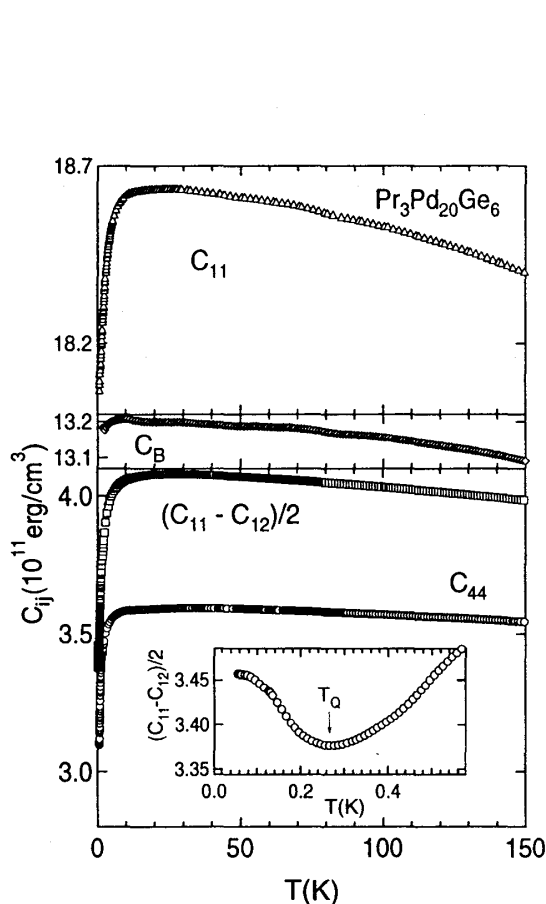


図 6-1-1: $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の弾性定数の温度依存性

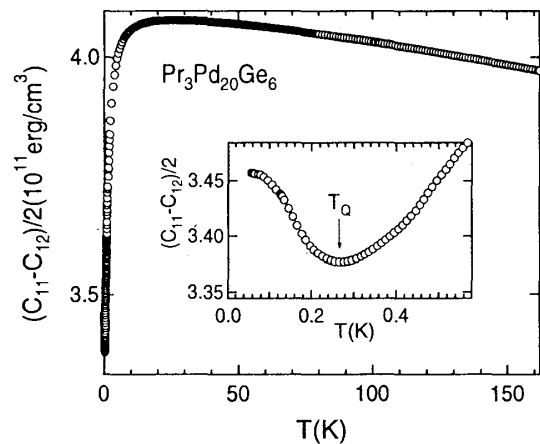


図 6-1-2: 弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ の温度依存性

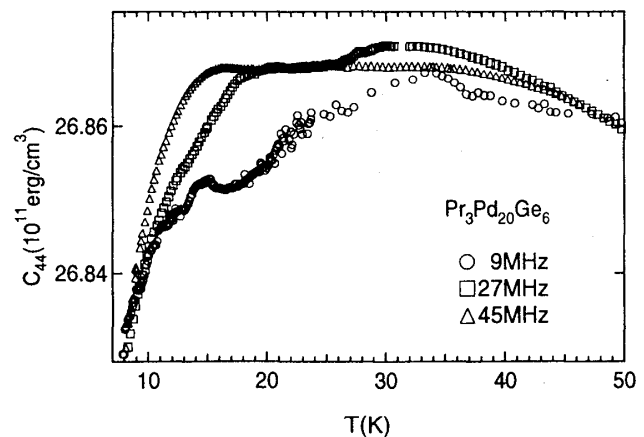


図 6-1-3: 弾性定数 C_{44} における超音波分散

における異常は高磁場になるに従い不明瞭になっていく。図 6-1-5 に 0.4K までの弾性定数 C_{44} の磁場中温度変化を示す。磁場方向は音波の伝搬方向と同じ[001]方向である。磁場を強くするに従いソフト化は小さくなっている。 C_{44} モードでは 120kOe でもソフト化は明確に残っている。

図 6-1-6 に温度一定での弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ の磁場依存性を示す。磁場方向は二回軸[110]である。1.7K、1.3K、0.5K では明確な異常は見られない。0.13K では約 10kOe で極小値が観測された。0.03K でも 10kOe 付近で極小値が観測された。これらの弾性異常は図 5-1-10,11 で示した $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ の横波弾性定数の磁場依存性で観測された磁気転移に対応する異常と似ており、磁気転移の可能性が考えられる。

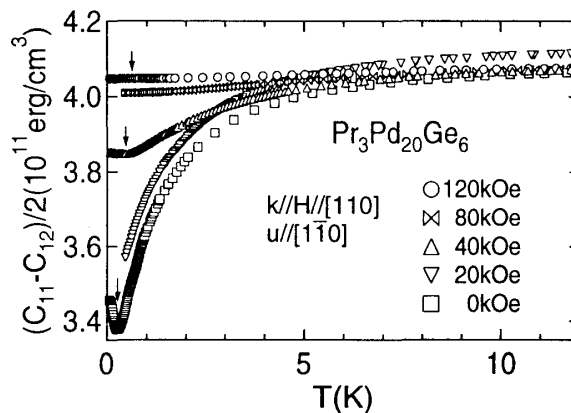


図 6-1-4: 弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ の磁場中温度変化

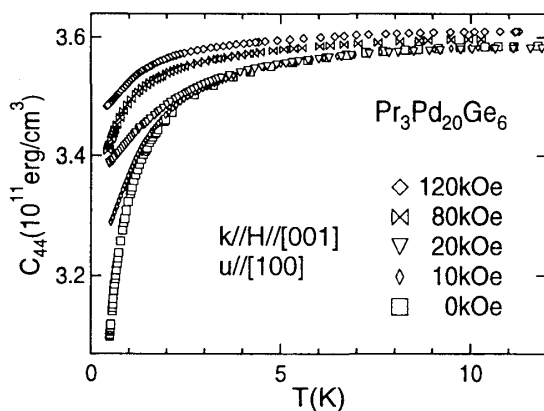


図 6-1-5: 弾性定数 C_{44} の磁場中温度変化

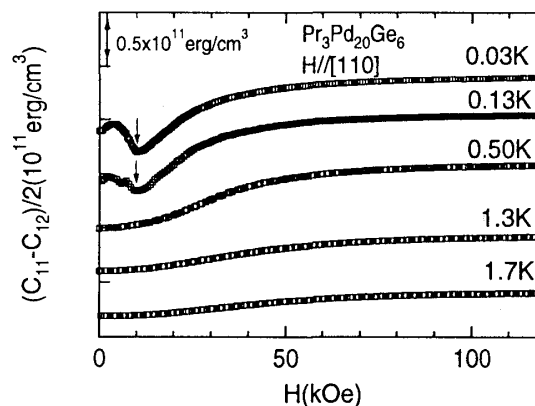


図 6-1-6: 弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ の磁場依存性

6.2 弾性定数の解析と考察

本節では(3-21)式を用いて横波弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ と C_{44} の解析を行う。図 6-2-1 に弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ の温度依存性の解析結果を示す。基底状態を Γ_3 二重項とした場合の計算結果を図 6-2-1 の上図に点線で示している。□が実験結果、実線はバックグラウンドである。結晶場状態のエネルギー準位は中性子散乱で提唱されている $\Gamma_3(0K)-\Gamma_5(5.8K)-\Gamma_4(46.4)-\Gamma_1(111.5K)$ を用いた。解析結果は実験結果をよく再現しており、四重極子-歪み相互作用の結合定数は $|g_{\Gamma_3}|=66K$ 、四重極子相互作用の結合定数は

$g'_{\Gamma_3} = -0.03 \text{ K}$ と決定された。図 6-2-1 の下図には基底状態を Γ_3 とした場合の計算結果を点線で示す。結晶場状態のエネルギー準位は Γ_3 と Γ_5 を単純に入れ替えた $\Gamma_5(0\text{K})-\Gamma_3(5.8\text{K})-\Gamma_4(46.4)-\Gamma_1(111.5\text{K})$ を用いた。この場合も実験結果をよく再現しており、解析結果から四重極子-歪み相互作用の結合定数は $|g_{\Gamma_3}| = 98 \text{ K}$ 、四重極子相互作用の結合定数は $g'_{\Gamma_3} = -0.05 \text{ K}$ と決定された。基底状態は Γ_3 , Γ_5 どちらの場合でも低温までよく再現できる。 $(C_{11}-C_{12})/2$ の温度変化の解析からは基底状態が Γ_3 であるか Γ_5 であるかの決定はできない。四重極子相互作用の結合定数 g'_{Γ_3} が負の値で見積もられており反強四重極子相互作用が予測されるが、結合定数自体が非常に小さいことや、一つのサイトしか考慮していないなどの理由のため四重極子秩序の性質は明確ではない。

次に横波弾性定数 C_{44} の温度依存性の解析結果を図 6-2-2 に示す。結晶場分裂の幅は $(C_{11}-C_{12})/2$ の解析と同じ準位を用いた。図 6-2-2 の上図は基底状態を Γ_3 とした場合の計算結果である。○が実験結果、点線が計算結果、実線がバックグラウンドである。高温領域では実験結果を再現しているものの、4K 以下では一致していない。これは基底状態が Γ_3 の場合、 Γ_5 対称性の四重極子感受率 χ_{Γ_5} は Γ_5 対称性の四重極子 O_{Γ_5} の対角成分であるキュリー項を持たないため、低温では非対角成分のヴァンブレック項が支配的となり一定値をとるためである。具体的な計算結果や行列要素は付録 B に示した。解析から見積もられた

四重極子-歪み相互作用の結合定数は $|g_{\Gamma_5}| = 22 \text{ K}$ 、四重極子相互作用の結合定数は $g'_{\Gamma_5} = 0 \text{ K}$ である。図 6-2-2 の下図には基底状態を Γ_5 とした場合の解析結果を示した。

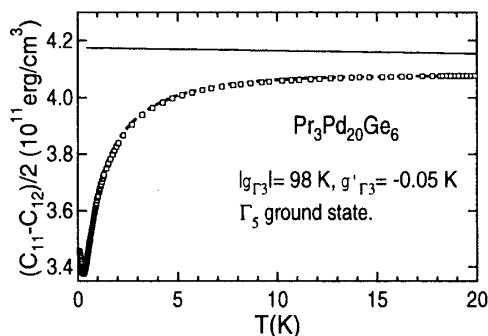
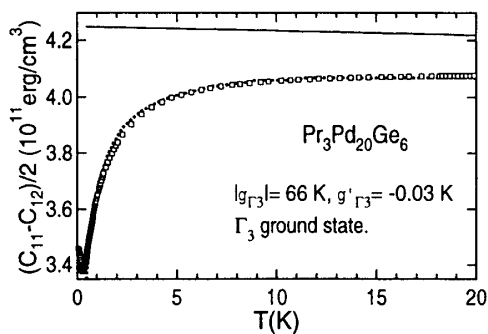


図 6-2-1: 横波弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ の温度依存性の解析結果

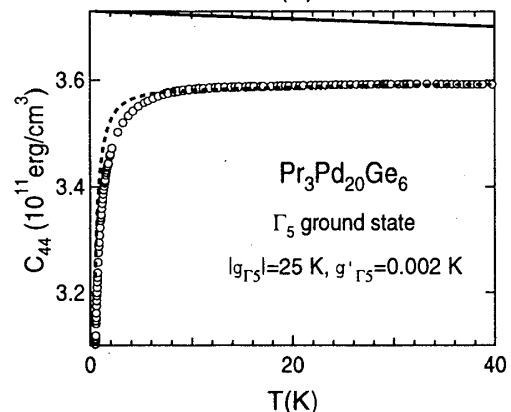
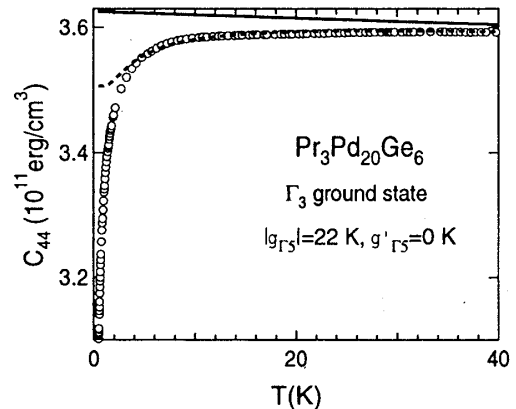


図 6-2-2: 横波弾性定数 C_{44} の温度依存性の解析結果

約 10K 以下で実験値からのずれが見られるが、キュリー項を反映した $1/T$ に比例するソフト化は再現できている。四重極子-歪み相互作用の結合定数は $|g\Gamma_5|=25K$ 、四重極子相互作用の結合定数は $g'\Gamma_3=0.002K$ と見積もることができた。

横波弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ と C_{44} の温度変化の解析から、少なくとも一つの Pr^{3+} サイトは基底状態が Γ_5 であることがわかった。磁化や帯磁率、中性子散乱の実験結果で両サイトともに Γ_5 基底状態が予測されている。本研究による弾性定数の実験から基底状態が 4a と 8c サイトによって異なる可能性が考えられる。

磁場中弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ の解析結果を図 6-2-3 に示す。基底状態を Γ_3 として解析をおこなった結果が上図に基底状態を Γ_5 として解析を行った結果が下図に示してある。結合定数は零磁場の解析と同じ値を用いた。結晶場ハミルトニアンに磁場方向を二回軸 [110] としたときのゼーマンエネルギーを加えたハミルトニアンを無摂動、四重極子-歪み相互作用を摂動として解析を行った。基底状態が Γ_3 と Γ_5 のどちらの場合でも、磁場を強くするとソフト化が小さくなるという実験結果を再現している。

非弾性中性子散乱の実験では基底状態が Γ_3 とされている。この場合の結晶場分裂を考えると、図 6-2-4 に示すように四回軸 [001] に磁場を印加するとゼーマン効果のため励起状態の Γ_5 が低エネルギー側へ移動し、約 95kOe で基底状態が Γ_3 から Γ_5 に入れ替わることが計算から予測される。磁化の実験では基底状態の入れ替わりから期待されるメタ磁性的な磁化の増大は観測されなかった。弾性定数の磁場依存性の実験では基底状態の入れ替わりの影響と見られる異常が C_{44} モードで観測された。

図 6-2-5 に弾性定数 C_{44} の磁場変化の解析結果を示す。4.2K の実験結果は基底状態

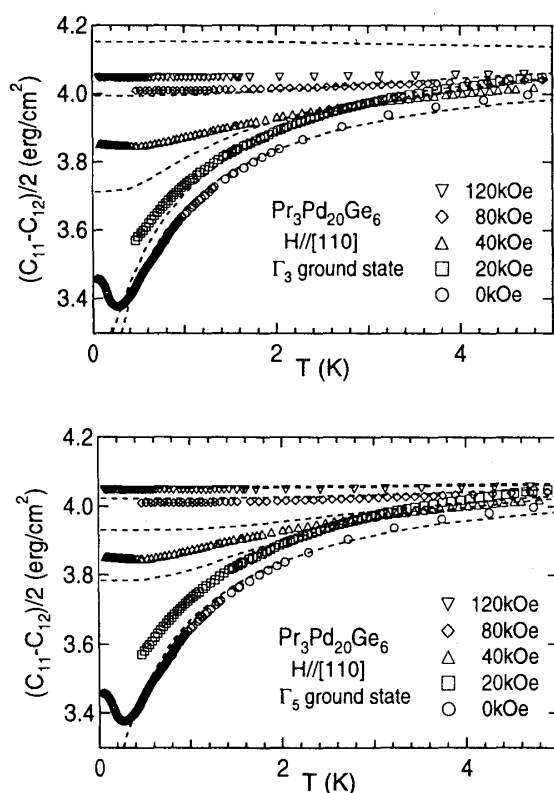


図 6-2-3: 磁場中の弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ の解析結果

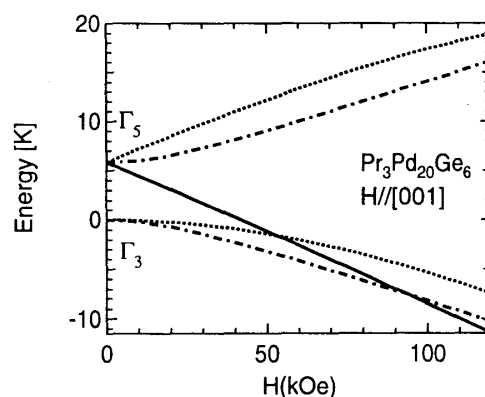


図 6-2-4: $Pr_3Pd_{20}Ge_6$ のエネルギー分裂
結晶場パラメータ: $x=-0.71, W=-1.9$

が Γ_3 , Γ_5 のどちらの場合でも定性的に一致している。0.51Kの実験結果は基底状態を Γ_5 とすると定性的に一致するが、約70kOeの極小値は計算では現れない。他方、基底状態 Γ_3 を考えると、低磁場での振る舞いは一致しないが極小値は現れる。この実験結果からも基底状態がサイトによって異なり、一方では Γ_3 がもう一方では Γ_5 が基底状態となっている可能性がある。

図 6-2-6 に弾性定数の測定により決定された $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の磁気相図を示す。磁場方向は二回軸[110]である。磁気相図は $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ と類似しており高温側から常磁性相の I 相、四重極子相の II 相と考えられる。低温側の 20kOe 以下の相は磁気秩序相と予想されるが、弾性定数の測定からは明確にならなかった。極低温におけるより詳しい中性子散乱や磁気測定が望まれる。

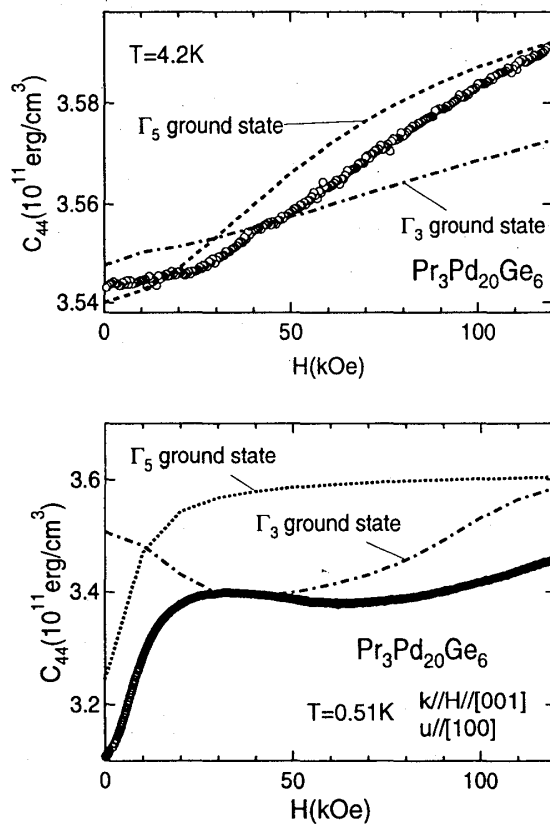


図 6-2-5: 弾性定数 C_{44} の磁場変化の解析
4.2K(上)、0.51K(下)

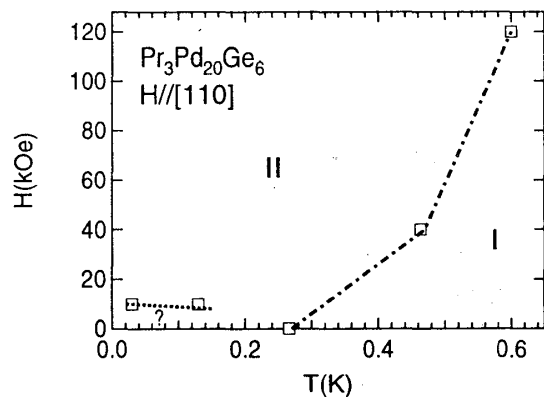


図 6-2-6: $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の磁気相図

第七章 $\text{Nd}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$

$\text{Nd}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ は中性子散乱等の実験から $T_{N1}=1.75$ K で 8c サイトの Nd^{3+} イオンがタイプ II の反強磁性転移し、 $T_{N2}=0.54$ K ではさらに 4a サイトの Nd^{3+} イオンがタイプ I の反強磁性転移を示すことがわかっている。また比熱等の実験から基底状態は Γ_8 と報告

されている。

本研究では Γ_8 基底状態に存在している軌道の縮退が引き起こす四重極子転移の可能性を探るために弾性定数の測定を行った。

7.1 弾性定数の実験結果

図 7-1-1 に $Nd_3Pd_{20}Ge_6$ の弾性定数の温度変化を示す。 C_{11} 、 $(C_{11}-C_{12})/2$ モードではソフト化が観測された。しかし、 C_{44} モードでは $1/T$ に比例するようなソフト化は確認できなかった。これは Γ_5 対称性の対称歪みと四重極子の結合が弱いためであると思われる。 C_B は温度の低下と共に単調に増加している。各弾性定数は二つの磁気転移点 T_{N1} 、 T_{N2} で異常を示した。図 7-1-3 の挿入図で見られるように C_{44} モードでは 1.45K でも弾性定数の折れ曲がり観測したが、これは第一章で述べた不純物による比熱の異常と対応している。

$Ce_3Pd_{20}Ge_6$ 、 $Pr_3Pd_{20}Ge_6$ と同じように 10~30K 付近で C_{44} のみに弾性異常が観測された。その様子を図 7-1-2 に示す。 $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ 、 $Pr_3Pd_{20}Ge_6$ と比べて大きな異常である。測定された結果は周波数依存性があるものの解析可能な精度は得られなかった。

図 7-1-3 に磁場を 20 kOe 印加した状態での弾性定数 C_{44} の振る舞いを示す。20 K 付

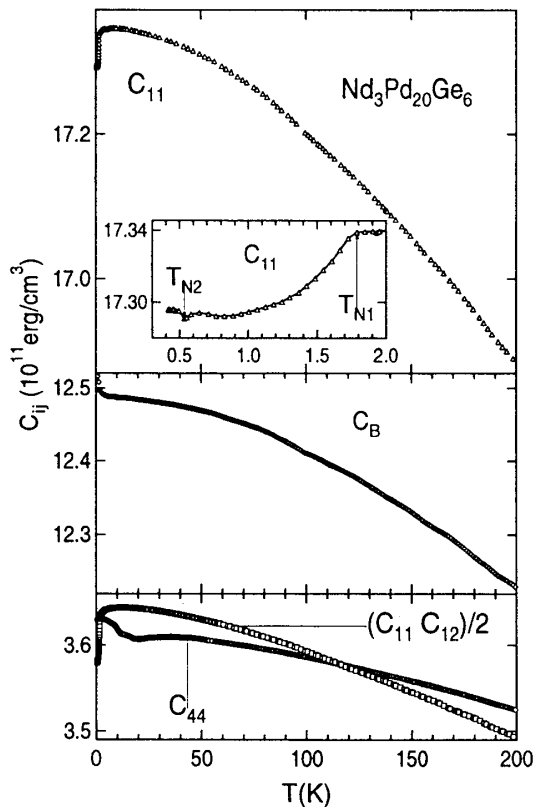


図 7-1-1 $Nd_3Pd_{20}Ge_6$ の弾性定数の温度変化

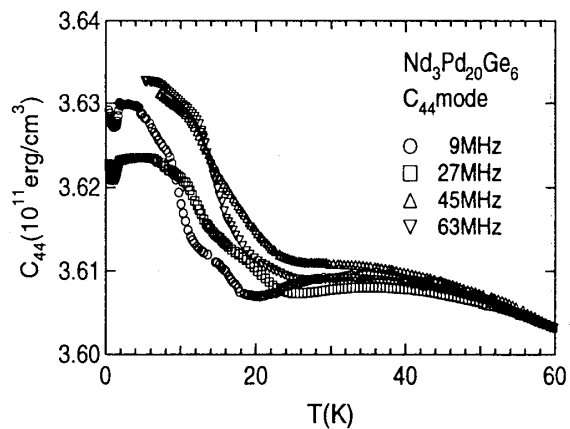


図 7-1-2: 弾性定数 C_{44} の弾性異常

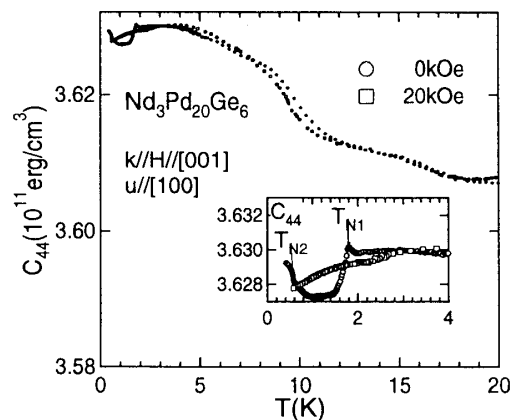


図 7-1-3: $Nd_3Pd_{20}Ge_6$ の磁場中温度変化

近の弾性異常はほとんど磁場に依存していない。磁場を 20kOe 印加した場合には零磁場下で観測されていた磁気移転点と考えられる異常は観測されなかった。帯磁率等の実験結果から反強磁性相は約 19kOe で閉じており、磁場を 20kOe 印加した弾性定数の測定で T_{N1} 、 T_{N2} が観測されないことは帯磁率の実験を支持している。

図 7-1-4 に 0.51K での弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ の磁場依存性を示す。磁場方向は音波の伝搬方向と同じ二回軸[110]である。磁場を印加するに従い弾性定数は増大している。磁気転移に対応すると考えられる弾性異常が 5kOe で確認できる。この弾性異常は帯磁率等から提案されている磁気相図の結果と一致している。

図 7-1-5 に温度を転移点より高温の 2.7K に保った場合の弾性定数 C_{44} の磁場依存性を示す。磁場方向は音波の伝搬方向と同じ四回軸[001]である。磁場を印加するに従い弾性定数は減少している。変化量は 0.1% と小さい。

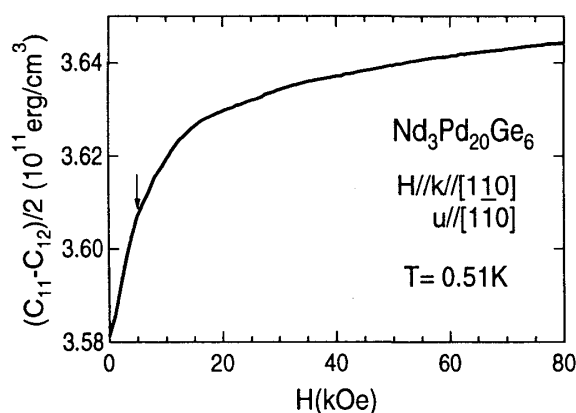


図 7-1-4: 弾性定数 $(C_{11}-C_{12})$ の磁場依存性

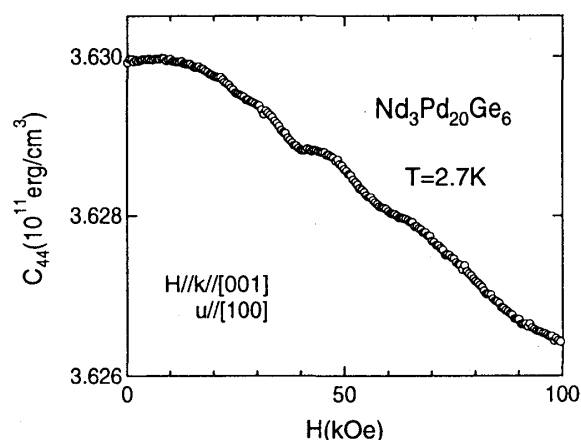


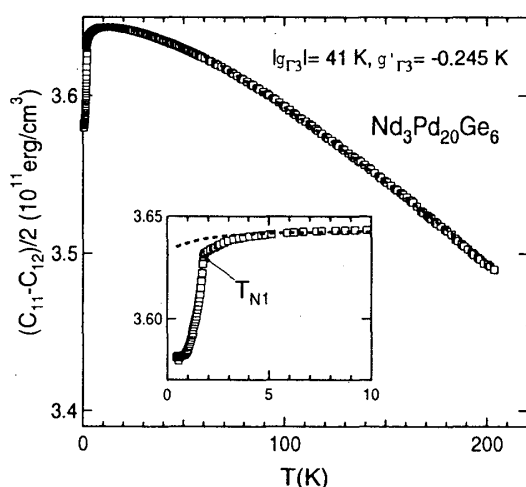
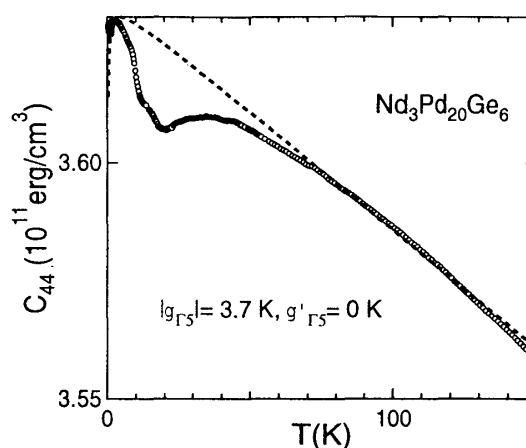
図 7-1-5: 弾性定数 C_{44} の磁場依存性

7.2 弾性定数の解析

図 7-2-1 に $(C_{11}-C_{12})/2$ を解析した結果を示す。結晶場状態のエネルギー準位は中性子散乱の実験により提案されている $\Gamma_8^{(1)}(0\text{K})-\Gamma_6(21.4\text{K})-\Gamma_8^{(2)}(52.9\text{K})$ を用いた。(3.21)式を用いて計算された解析結果を破線で示している。解析結果より、四重極子-歪み相互作用の結合定数は $|g_{\Gamma_3}|=41\text{K}$ 、四重極子相互作用の結合定数は $g'_{\Gamma_3}=-0.245\text{K}$ と見積もることができた。図 7-2-1 の挿入図は低温部分の拡大図を示している。磁気転移が起こる $T_{N1}=1.75\text{K}$ まで実験結果をほぼ再現している。

次に C_{44} の実験結果の解析を図 7-2-2 に示す。10~30 K 付近に異常が見られているが、この異常を無視して解析を行った。四重極子-歪み相互作用の結合定数は $|g_{\Gamma_5}|=3.7\text{K}$ 、四重極子相互作用の結合定数は $g'_{\Gamma_5}=0\text{K}$ と見積もることができた。 $|g_{\Gamma_5}|$ の値が小さいことから、歪みと電気四重極子の相互作用が小さいことがわかる。

解析結果から基底状態は四重極子に対して縮退している Γ_8 であるが、四重極子相互作用よりも磁気相互作用のほうが強いため、四重極子転移が起こるよりも高温で磁気転移が起こっていると考えられる。

図 7-2-1: 弾性定数 $(C_{11}-C_{12})$ の解析結果図 7-2-2: 弾性定数 C_{44} の解析結果

第八章 結論と課題

8.1 結論

本研究では立方晶 $R_3Pd_{20}Ge_6$ の電気四重極子効果について、弾性定数および熱膨張の実験を行った。本研究で得られた結果を物質ごとに要約して述べる。

$Ce_3Pd_{20}Ge_6$

弾性定数の温度依存性の実験では四重極子転移点 $T_Q=1.3K$ に向かって横波弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ モードに 50%以上の大きなソフト化が見られた。基底状態を Γ_8 として行った横波弾性定数の解析から四重極子相互作用の結合定数は $g'_{\Gamma_3}=0K$, $g'_{\Gamma_5}=0.4K$ と零より大きい値が見積もられた。熱膨張の測定では四重極子転移に伴い四回軸方向へ $\Delta L/L \sim 10^{-4}$ 程度の試料の伸びが測定された。これらの実験結果より $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ の四重極子転移は従来提案されていた反強的四重極子転移ではなく結晶構造の変化を伴う強的四重極子転移であることがわかった。秩序変数は Γ_3 対称性の O_2^0 もしくは O_2^2 であり、 O_2^0 の場合には正方晶へ O_2^2 の場合には斜方晶へ結晶構造の変化が予想される。また、弾性定数の温度変化の実験から基底状態は少なくとも一つのサイトが Γ_8 であることがわかった。一方、回転効果の実験では Γ_7 基底状態を示唆する実験結果を得た。

弾性定数および熱膨張・磁歪の実験結果から磁気相図を決定した。強的四重極子秩序相の II 相は 120kOe まで存在しているが、高磁場になるにつれて弾性定数のソフト化と熱膨張の伸びは温度に対してブロードになり、相転移がはっきりとしなくなっている。

現在の段階では微視的な機構は不明であるが弾性定数 C_{44} モードで見られた超音波分散の解析から、分散の起源に由来する緩和時間が室温付近で $10^{-11}sec$ 程度であると見積もられた。

Pr₃Pd₂₀Ge₆

弾性定数($C_{11}-C_{12}$)/2 の温度依存性の実験では約 0.27K で四重極子転移と思われる弾性異常を観測した。横波弾性定数の解析から、Pr³⁺の 2 つのサイトによって基底状態は異なり、 Γ_3 二重項と Γ_5 三重項がそれぞれ実現していると考えられる。四重極子相互作用の結合定数 $g_{\Gamma\gamma}$ は Γ_3 , Γ_5 どちらの場合も非常に小さい。また Pr³⁺のサイトによって基底状態が異なっていると考えられるため、四重極子秩序の性質についてはよくわからない。磁場中弾性定数の実験から磁気相図を決定した。高温側から常磁性相、四重極子相が存在する。さらに低温領域では磁気秩序相が存在すると考えられる。

Nd₃Pd₂₀Ge₆

基底状態が Γ_8 四重項のときに期待される四重極子転移は弾性定数の実験でも確認されなかった。その原因としては四重極子相互作用よりも磁気相互作用のほうが強いいため磁気転移が高温で起こり、縮退していた四重項が4つの一重項に分裂するため軌道の自由度が無くなり四重極子転移は起こらないと考えられる。中性子散乱等の実験同様、弾性定数の温度依存性の測定からも基底状態は Γ_8 四重項であると推測できる。

課題

Ce₃Pd₂₀Ge₆ の弾性定数の解析からは少なくとも一つのサイトの基底状態は Γ_8 であることがわかった。一方、弾性定数 C_{44} の回転効果の実験では基底状態は Γ_7 であることが期待される。 Γ_8 を基底状態にもつ TmTe でも回転効果の実験結果は基底状態が Γ_7 であることを示唆する結果が得られており、回転効果については多くの課題が残っている。また、磁場中熱膨張の測定では、磁場方向に平行な方向に試料の伸びが観測された。秩序変数を決定するためにも磁場方向に垂直な方向の測定を行う必要がある。弾性定数 C_{44} の温度依存性で超音波分散が観測されたが、超音波吸収の測定は困難であった。測定環境を改善して超音波吸収の実験を行う必要がある。

Pr₃Pd₂₀Ge₆ については四重極子転移の性質、基底状態についての理解を深めるために、弾性定数 C_{44} の測定を四重極子転移点以下まで行う必要がある。また、低温領域に磁気秩序相が存在するのかどうか、磁化・帯磁率等の実験が望まれる。

謝辞

本研究は大変多くの方々の協力があっではじめて遂行することができました。ここでお世話になった方々へ感謝の意を申し上げます。

新潟大学自然科学研究科の後藤輝孝教授には大学4年時の研究室配属以来、研究に対する心構えから進路等まで多岐にわたり指導、助言をいただきました。心より感謝の意を申し上げます。新潟大学自然科学研究科の根本祐一助手には低温実験にかかわる基礎的なことから論文製作まで大変お世話になりました。金属材料技術研究所の鈴木修博士には手取り足取り実験手法および解析、理論まで幅広く教えていただきました。大変感謝しております。新潟大学理学部のドンニ・アンドレアス助教授、東北大学極低温センターの中村慎太郎助手、東京大学物性研究所の北川二郎博士には実験結

果等の議論をさせていただき本研究をより深く進めることができました。

東北大学極低温科学センターの小松原武美教授、木村憲彰助手、東北大学理学研究科の中山昌彦氏（博士 1 年）、大阪大学理学部の立岩尚之博士には本研究で用いたすべての試料を提供していただきました。研究内容についても貴重な意見をいただき感謝しております。

本研究室の先輩である間広文氏（博士 1 年）には物理一般から実験についてまで多くのアドバイスをいただきました。後明均氏（修士 2 年）、赤津光洋氏、柳沢達也氏、鷺沢岳人氏（以上、修士 1 年）には実験や私生活で支援をいただき心から感謝しております。秘書の鈴木正恵氏には日ごろから事務手続き等でお世話になりました。

最後に影ながら支えてくださった両親にお礼を申し上げます。

参考文献

- [1-1]: D. Schmitt, P. Morin and J. Pierre: *J. Magn. Magn. Mat.* **8** (1978) 249.
J. Pierre and A.P. Murani, in: *Crystalline Electric Field and Structural Effects in f-Electron System*, eds. J.E. Crow, R.P. Guertin, T.W. Mihalisin (Plenum Press, New York, 1980).
- [1-2]: H. Ihrig and S. Methfessel: *Z. Phys.* **B24** (1976) 381, 385.
- [1-3]: P. Morin, J. Rouchy, Y. Miyako and T. Nishioka: *J. Magn. Magn. Mat.* **76&77** (1988) 319.
- [1-4]: H. Sato, H. Sugawara, Y. Aoki, K. Motoki, R. Settai and Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) 1329.
- [1-5]: R. Takke, N. Dolezal, W. Assmus and B. Luthi: *J. Magn. Magn. Mat.* **23** (1981) 247-253.
- [1-6]: P. Morin: *J. Magn. Magn. Mat.* **71** (1988) 151-164.
- [1-7]: E. Zirngiebl, B. Hillebranda, S. Blumöenrder, G. Güntherodt, M. Loewenhaupt, J. M. Carpenter, K. Winzer and Z. Fisk: *Phys. Rev.* **B30** (1984) 4052.
- [1-8]: A. Takase, K. Kojima, T. Komatsubara and T. Kasuya: *Solid State Commun.* **36** (1980) 461.
- [1-9]: T. Fujita, M. Suzuki, T. Komatsubara, S. Kunii, T. Kasuya and T. Ohtsuka: *Solid State Commun.* **35** (1980) 569.
- [1-10]: 中村慎太郎: 東北大学博士論文（平成 4 年）
- [1-11]: J.M. Effantin, J. Rossat-Mignot, P. Burlet, H. Bartholin, S. Kunii and T. Kasuya: *J. Magn. Magn. Mater.* **47&48** (1985) 145.
- [1-12]: M. Takigawa, H. Yasuoka, T. Tanaka and Y. Ishizawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **52** (1983) 728.
- [1-13]: R. Shiina, H. Shiba and P. Thalmeier: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 1741.
- [1-14]: O. Sakai, R. Shiina, H. Shiba and P. Thalmeier: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 3005.
- [1-15]: R. Shiina, O. Sakai, H. Shiba and P. Thalmeier: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1997) 941.
- [1-16]: A.V. Gribanov and Yu.D. Seropegin: *Journal of Alloys and Compounds*, **204** (1994) L9-L11
- [1-17]: L. Keller, A. Dönni, M. Zolliker and T. Komatsubara: *Physica B* **259** (1999) 336.

- [1-18] J. Kitagawa, N. Takeda and M. Ishikawa: Phys. Rev. B **53** (1996) 5101.
- [1-19] J. Kitagawa, N. Takeda, M. Ishikawa, T. Yoshida, A. Ishiguro and T. Komatsubara: Physica B **230** (1997) 139.
- [1-20] V.N. Nikiforov, Yu.A. Koksharov, J. Mirković, Yu.V. Kochetkov: J. Magn. Magn. Mat. **163** (1996) 184.
- [1-21] 北川二郎： 東京大学博士論文 (平成 9 年)
- [1-22] J. Kitagawa, N. Takeda and M. Ishikawa: Physica B **57** (1998) 7450.
- [1-23] J. Kitagawa et al.: Physica B (2000) in press.
- [1-24] 中山昌彦： 東北大学修士論文 (平成 10 年)
- [1-25] M. Nakayama, N. Kimura, H. Aoki, T. Komatsubara, T. Sakon and M. Motokawa: Physica B (2000) in press.
- [1-26] A. Dönni, L. Keller, P. Fischer, Y. Aoki, H. Sato, F. Fauth, M. Zolliker, T. Komatsubara and Y. Endo: J. Phys. Condens. Matter **10** (1998) 7219.
- [1-27] J. Kitagawa, N. Takeda, F. Sakai and M. Ishikawa: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 3413.
- [1-28] N. Kimura, N. Tateiwa, M. Nakayama, H. Aoki, T. Komatsubara, T. Sakon, M. Motokawa, Y. Koike and N. Motoki: Physica B **259** (1999) 338.
- [1-29] P. Morin, D. Schmitt and E. du Tremolet de Lacheisserie: J. Magn. Magn. Mat. **30** (1982) 257.
- [1-30] M. Nicksch, W. Assmus, B. Lüthi, H.R. Ott and J.K. Kjems: Helvetica Physica Acta **55** (1982) 688.
- [1-31] D. Aoki, Y. Katayama, R. Settai, Y. Inada, Y. Ōnuki, H. Harima and Z. Kletowski: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 3988.
- [2-1]: 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 第 38 卷 (1989) 65.
- [2-2]: B. Lüthi: *Dynamical Properties of Solids*, eds. G.K. Horton and A.A. Maradudin, **3** (North Holland 1980) pp.245.
- [2-3]: 竹内徹也： 固体物理 32 Vol.33 No.12 (1998)
- [2-4]: R. Pott and R. Schefzyk: J. Phys. E **16** (1983) 444.
- [2-5]: J.G. Collins, G.K. White and C.A. Swenson; J. Low. Temp. Phys., **7** (1972) 77.
- [2-6]: 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、鈴木正徇、東北大学科学計測研究所報告 第 38 卷 (1989) 65.
- [2-7]: T. Goto, A. Sawada and S. Sakatsume: *Physical Properties of Actinide and Rare Earth Compounds*, eds. T. Kasuya, T. Ishii, T. Komatsubara, O. Sakai, N. Mori and T. Saso, Jpn. J. Appl. Phys. Series **8** (1993) pp. 140.
- [3-1]: C. Kittel: “固体物理学入門 (上), (下) 第 7 版” (丸善 1998)
- [3-2]: M.T. Hutchings: “Solid State Physics Vol. **16**” (Academic Press New York 1964)
- [3-3]: K.R. Lea, M.J. Leask and W.P. Wolf: J. Phys. Chem. Solids **23** (1962) 1381.
- [3-4]: P.M. Levy: J. Phys. C **6** (1973) 3545.
- [3-5]: T. Goto, A. Tamaki, T. Fujimura and H. Unoki: J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 1613.
- [3-6]: V. Dohm and P. Fulde: Z. Physik, B **21** (1975) 369.

- [3-7]: 松井広志： 東北大学修士論文 (昭和六十三年)
- [3-8]: T. Goto, A. Tamaki, T. Suzuki, S. Kunii, N. Sato, T. Suzuki, H. Kitazawa, T. Fujimura and T. Kasuya: J. Magn. Magn. Mat. **52** (1985) 253.
- [3-9]: T.H.K. Barron, J.K. Collins and G.K. White: Adv. Phys., **29** (1980) 609.
- [3-10]: F.W. Sheard, T.F. Smith, G.K. White and J.A. Birch: J. Phys. C**10** (1977)645.
- [3-11]: R. Takke, M. Nicksch, W. Assmus et. al.: Z. Physik, B**44** (1981) 33.
- [3-12]: H.R. Ott and B. Lüthi: Z. Physik, B**28** (1977) 141.
- [3-13]: E. Grüneisen: *Handbuch der Physik* (Julius Springer, Berlin, 1926) Vol. **X**,p.1.
- [5-1] T. Takeuchi, P. Ahmet, M. Abliz, R. Settai and Y. Ōnuki: J.Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 1404.
- [5-2] 中野佳幸： 新潟大学修士論文 (平成10年)