

Ce_xLa_{1-x}B₆ の磁気相図と低温物性 I

極低温科学センター 中村慎太郎

1. はじめに

希土類化合物の磁性を担う $4f$ 電子はスピンだけでなく、軌道角運動量 L を持っている。また、 $3d$ 系の場合と異なり、結晶場より L - S 結合の方が強いため、 $4f$ 電子系では全角運動量 J が局在電子の良い量子数となる。金属中に磁性イオンを 1 つ置いたとき、 c - f モデルあるいは Coqblin-Schrieffer (C-S) モデルでは $4f$ 電子とスピン s を持った伝導電子との相互作用は全角運動量 J を用いて記述される。[1] これらのモデルは $4f$ 電子の局在性が高く、 L - S 結合が大きい極限のモデルであるが、実際の希土類化合物の低温物性、磁気相図を理解するためには結晶場の効果も考えなければならない。また、Ce 濃度が高くなった場合には、 $4f$ 電子の局在性を完全として良いかどうかは問題であろう。

Ce 化合物の異常磁性を理解するためには、伝導電子と $4f$ 電子との相互作用、 $4f$ 電子間の相互作用を正確に記述することが必要と思われるが、それには実際の物質でおこる協力現象、特に磁気相転移についての研究が不可欠であろう。この問題を考察するのに適当な研究対象の 1 つとして Ce_xLa_{1-x}B₆ が挙げられる。Ce_xLa_{1-x}B₆ は立方晶に属する CaB₆ 型の結晶構造を持っており、対心の位置に Ce³⁺あるいは La³⁺が配置する。結晶中では $5d$ 電子 1 個が伝導電子となり、Ce 濃度によらず金属となる。電気抵抗は典型的な不純物近藤あるいは高密度近藤系の性質を示し、高温側では $\log T$ 温度依存性を示す。[2,3] 立方晶の結晶場中で基底 J 多重項は 2 つに分裂し、基底状態が Γ_8 四重項で Γ_7 励起状態で 540 K に位置する。[4] したがって、低温物性を論じるかぎりには Γ_8 四重項だけを考えればよい。近藤温度は Ce 濃度の低濃度極限ではおおむね 1 K である。[2] Γ_8 四重項は電気四重極子の自由度を 2 つ持っており、各々の電気四重極子の状態に対してさらに磁気双極子の自由度が 2 つある。Ce_xLa_{1-x}B₆ の結晶構造、電子構造は単純なうえに典型的な重い電子系としてよく知られている CeB₆ を含んでいる。Ce_xLa_{1-x}B₆ は後述するように Ce 濃度、外部変数を変えてやることによって様々な磁気相転移を起こす。この系の磁気相図、低温物性を系統的に調査すること

によって、上述の問題に関する知見が得られると期待される。

2. 実験方法

実験に使用した Ce_xLa_{1-x}B₆ の単結晶は東北大理学部の國井暁助教授によってフローティングゾーン法によって作成されたものである。1 K 以下の比熱測定には自作の比熱計と極低温科学センターの希釈冷凍機 (SIHE 社製) を使用した。比熱の測定法には準断熱法を採用し、温度計は RuO₂ である。アデンダは銀板で、細い真ちゅう線によって混合器へ熱リークを取っている。1K 以上の温度領域の比熱測定には東北大理学部の比熱計 (メカニカルスイッチによる断熱法) を使用した。超音波測定は新潟大学の位相比較法による音速測定装置を用いて行った。

3. 実験結果と考察

磁気相図は主に超音波による音速測定と比熱測定によって決定した。図 1 に Ce_xLa_{1-x}B₆ の磁気相図の Ce 濃度依存性を示す。[5,6] I 相は常磁性相で II 相は符号の異なる電気四重極子が交互に並ぶ反強磁性的四重極相、III 相は反強磁性相であるが、電気四重極子も反強磁性的に秩序状態を作っている。[7] まず、はじめに目につくのは Ce 濃度によらず、高磁場側では磁気相図が定性的によく似通っていることである。例えば、I-II 相境界は Ce 濃度の低下とともに系統的に低温側へシフトしているが、I-II 相境界そのものの磁場依存性などは良く似通っている。このことは Ce_xLa_{1-x}B₆ における四重極相互作用が RKKY 型の間接相互作用であり、相互作用の到達距離が比較的長いことを示唆していると思われる。

Ce 濃度が 75% の試料では低温低磁場で新しい磁気相が (IV 相) 出現する。[8-11] IV 相の著しい特徴は帯磁率が等方的なこと [9] と弾性定数 C_{44} の絶対値の小さいことである。[8,11] 図 2 に Ce_{0.75}La_{0.25}B₆ の弾性定数 C_{44} の温度変化を示した。I-IV 相転移点近傍で 30% もの C_{44} の減少が見られる。IV 相では C_{44} の絶対値は小さいが、III 相では大きく増加する。小さな C_{44} の絶対値が IV 相の特徴であることが分かる。図 3 に

$Ce_xLa_{1-x}B_6$ の零磁場での比熱を示した。[12,13] 比熱は Ce イオン 1 個当たりの値であらわされている。 $Ce_{0.75}La_{0.25}B_6$ の比熱には 1.6 K 近傍に 2 次転移的な鋭い入型のピークがあり、IV 相にはなんらかの秩序変数が存在することを示す。IV 相の秩序変数はまだ特定されていないが、I-IV 相転移点での比熱の飛びの鋭いことから IV 相出現の原因となっている相互作用はやはり間接的で到達距離の長いものではないかと思われる。図 3 の $Ce_{0.75}La_{0.25}B_6$ の比熱には 1.1 K 近傍に小さなピークがあって、IV-III 相転移に対応している。一方、 $Ce_{0.65}La_{0.35}B_6$ では IV 相-III 相転移は見え

なかった。IV 相-III 相転移は $x=0.7$ の近傍で消失するようである。図 3 中の矢印は I 相-IV 相転移点を示す。I-IV 相転移は Ce 濃度の低下とともに $x=0.6$ の近傍で急速に消失する(図 1 参照)。II 相が Ce 濃度が低下してもしつこく残っていることと対照的である。IV 相出現の原因となっている相互作用は到達距離が長いと考えられるので IV 相の急速な消失は不思議であるが、近藤効果とサイト間相互作用の競合の結果として、Ce 濃度が 60% 近傍の濃度で基底状態の急激な変化がおこると考えられる。

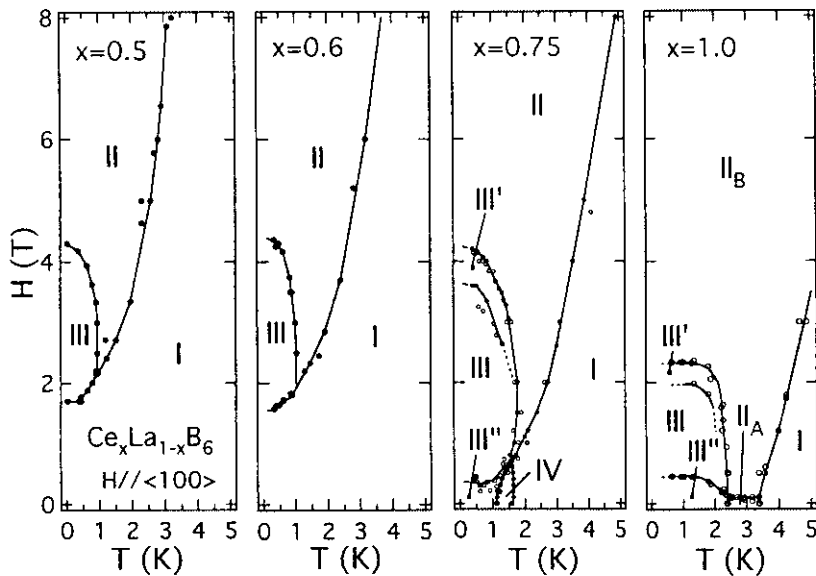


図 1. $Ce_xLa_{1-x}B_6$ の磁気相図 ($H//\langle 001 \rangle$) .

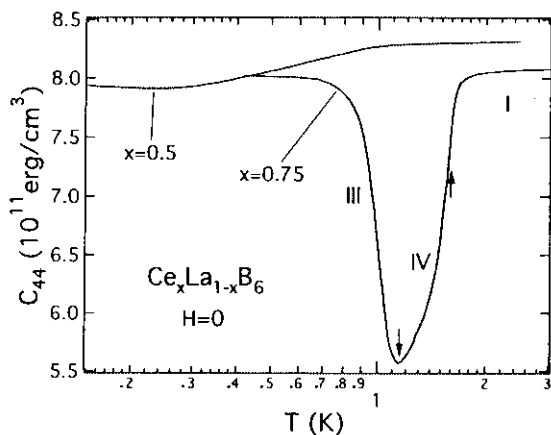


図 2. $Ce_xLa_{1-x}B_6$ の弾性定数 C_{44} (零磁場) .

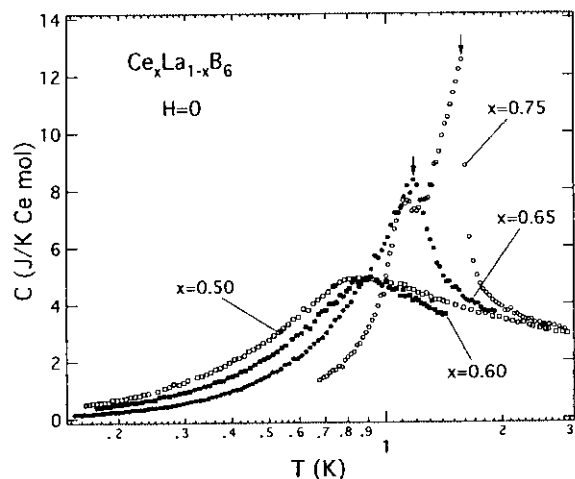


図 3. $Ce_xLa_{1-x}B_6$ の比熱 (零磁場) .

図4に比熱から計算した $Ce_{0.65}La_{0.35}B_6$ のエントロピーの温度変化を示した。図3を見ると1.5 Kから降温とともに比熱が急激に増大し、1.2 Kで折れ曲がっていることから、短距離秩序の発達が1.5 Kくらいから始まり、1.2 Kで長距離秩序へ発達すると思われる。図4で1.5 Kにおけるエントロピーを見るとちょうど $\ln 2$ の値になっている。このことは、昇温とともに I-IV 相転移温度まで、自由度2つ分のエントロピーが放出されることを意味している。 Γ_8 基底状態から期待されるエントロピーは $\ln 4$ であるから、 $Ce_{0.65}La_{0.35}B_6$ では残りの半分のエントロピーが常磁性相領域で緩やかに放出されることになる。IV 相の出現機構を考えるときにも近藤効果の影響を取り入れる必要があろう。

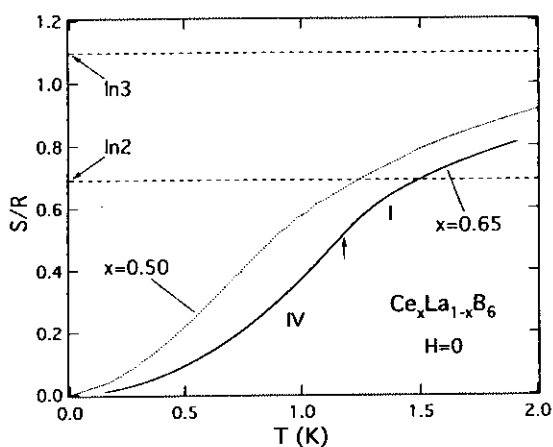


図4. $Ce_xLa_{1-x}B_6$ のエントロピー (零磁場) .

$Ce_xLa_{1-x}B_6$ では $x=0.6$ の近傍で I-IV 相転移点が消滅することを前述した。図5は $Ce_{0.5}La_{0.5}B_6$ の磁場中比熱である。[12] 磁場は[001]方向に印可され、図中の矢印は相転移点を示している。零磁場下の $Ce_{0.5}La_{0.5}B_6$ の比熱には 0.9 K 近傍にブロードなピークが見える。電気抵抗も 0.9 K 近傍では降温とともに緩やかに減少するので、[12] 一見スピングラスのように思われるが、低温磁化[9] や弾性定数の磁場変化のヒステリシスが小さいことを考えると、スピングラスあるいは四重極子ガラスのような準安定状態とは考えにくい。また、0.7 K 近傍の $Ce_{0.5}La_{0.5}B_6$ の帯磁率の折れ曲がりも鋭くなく、[9] 弾性定数から求めた歪み感受率 χ_T^{eff} のピークも歪みのモードによって異なる温度にあらわれる。[13] すなわち、 $Ce_{0.5}La_{0.5}B_6$

ではスピングラスと異なり、ガラス転移に対応する特性温度が特定できない。この物質では低温、低磁場領域でなんらかの非磁性相が出現しているものと推察される (図1参照)。

$Ce_{0.5}La_{0.5}B_6$ に磁場を印可すると、非磁性相が壊れて秩序相が 1.7 T 近傍で出現する。図5中の $H=2.0, 2.5$ T の比熱のデータでブロードなピークに重なってあらわれる小さな鋭いピークが長距離秩序の発生に対応している。 $H=5$ T では $Ce_{0.5}La_{0.5}B_6$ の比熱のピークはさらに大きく鋭くなる。II 相出現の原因となる四重極相互作用の到達距離が長いために Ce イオンの空間的な乱雑さが大きな効果を生まないためであろう。ひるがえって考えると、零磁場での比熱のピークの幅が極めて広いのは Ce イオンの空間的な乱雑さが原因ではない。その原因はなんだろうか。図5中の破線は C-S モデルによって計算した比熱である。[14] ここでは、パラメータを $T_K=5.5$ K に取って計算している。C-S モデルによる計算値と実験値の一致は $T>1$ K の温度領域では良く、 $Ce_{0.5}La_{0.5}B_6$ の零磁場の比熱のピークが近藤効果によるものであることを示唆する。

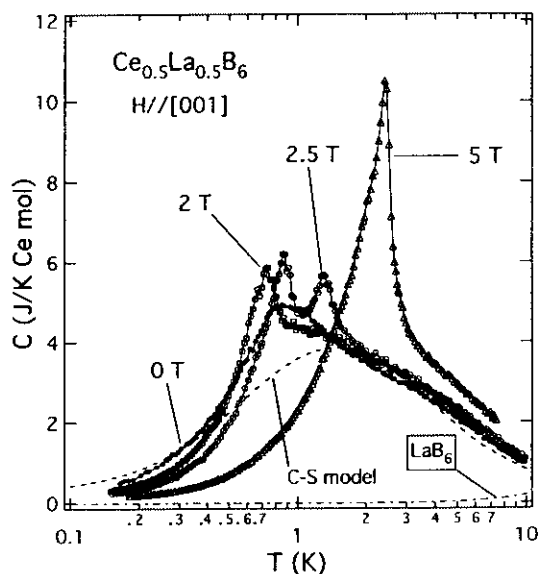


図5. $Ce_{0.5}La_{0.5}B_6$ の比熱 (H//[100]).

$Ce_{0.5}La_{0.5}B_6$ の弾性定数 C_{44} の温度変化を図6に示した。白丸は実験値で実線は四重極相互作用を平均場近似で取り入れた計算結果である。 $T>1$ K では両者はよく一致しており、1 K より高温側で

は四重極相互作用の到達距離が長く、電気四重極子の揺らぎが小さいことを示唆している。一方、前述のように $Ce_{0.5}La_{0.5}B_6$ のエントロピーは 1 K から 10 K まで緩やかに放出されている。超音波と比熱の実験結果を総合して考えると、 $Ce_{0.5}La_{0.5}B_6$ の場合、1 K から 10 K の温度領域で放出されているエントロピーは電気四重極子の自由度に起因するものではなく、磁気的な自由度に起因することを示していると考えられる。

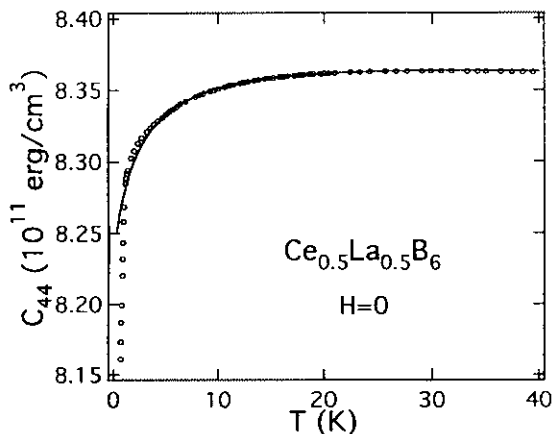


図 6. $Ce_{0.5}La_{0.5}B_6$ の弾性定数 C_{44} (零磁場) .

4. まとめ

$Ce_xLa_{1-x}B_6$ の磁気相図を超音波、比熱の実験から決定した。 $Ce_xLa_{1-x}B_6$ の磁気相図は高磁場側では Ce 濃度をかえても定性的に似通っている。II 相の出現の原因となる四重極相互作用は、到達距離の長い RKKY 型の相互作用であると推察される。 $Ce_xLa_{1-x}B_6$ の磁気相図は低磁場側では Ce 濃度の変化によって定性的に大きく変化する。 $Ce_xLa_{1-x}B_6$ の I-IV 相転移に伴う比熱のピークは鋭く、IV 相出現の起因となる相互作用がある程度長い到達距離を持っていることを示唆する。 $Ce_xLa_{1-x}B_6$ の零磁場での磁気相図の Ce 濃度依存性を調べると、Ce 濃度の低下とともに、まず、III 相が消失し、ついで IV 相が $x=0.6$ の近傍で急激に消失する。 $Ce_{0.5}La_{0.5}B_6$ の零磁場の比熱の幅の広いピークは近藤効果によるものと思われ、 $T_K=5.5$ K とすると 1 イオン C-S モデルによる計算値と $T>1$ K の温度領域でよく一致する。

IV 相の秩序変数の特定、 $Ce_{0.5}La_{0.5}B_6$ の非磁

性相の生成機構の解明が今後の課題である。また、近藤効果をどのように取り入れて $Ce_xLa_{1-x}B_6$ の磁気相図を再現するかも今後の課題である。

謝辞

このノートは新潟大学自然科学研究科の後藤輝孝教授、金属材料技術研究所の鈴木修博士、東北大学理学部の國井暁助教授、東北福祉大学の坂爪新一講師との共同研究の成果の一部を記したものである。東北大学工学部の清水幸弘博士には比熱の厳密計算の結果をいただいた。比熱測定では東北大理学部の松村武博士にお世話になった。センターの技官諸氏には液体ヘリウムの供給に尽力いただいた。共同研究者ならびにお世話になった方々に感謝する。この研究は文部省科学研究費特定領域研究 (B)「電子軌道の秩序化と揺らぎによる新しい物性」からの補助を受けて継続中である。

参考文献

- [1] B. Coqblin and R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **185** (1969) 847.
- [2] K. Samwer and K. Winzer, *Z. Phys.* **25** (1976) 269.
- [3] N. Sato *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (1985) 1923.
- [4] E. Zirngiebl *et al.*, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 4052.
- [5] S. Nakamura *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 3941.
- [6] O. Suzuki *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 4243.
- [7] J. M. Effantin *et al.*, *J. Mag. Mag. Matt.* **47&48** (1985) 145.
- [8] O. Suzuki, Masters Thesis, (Tohoku University, in Japanese) (1996).
- [9] T. Tayama *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66** (1997) 2268.
- [10] M. Hiroi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66** (1997) 1762.
- [11] O. Suzuki *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 4243.
- [12] S. Nakamura *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 552.
- [13] S. Nakamura *et al.*, *Phys. Rev. B*, in press.
- [14] Y. Shimizu and O. Sakai, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65** (1996) 2632