

Ce_xLa_{1-x}B₆ の磁気相図と低温物性 II

～ 謎の IV 相の秩序変数について ～

極低温科学センター

中村慎太郎

1. 背景

Ce_xLa_{1-x}B₆ は立方晶に属する CaB₆ 型の結晶構造を持ち、対心の位置に Ce³⁺あるいは La³⁺が配置する。最近、CaB₆ の Ca を微量だけ La で置換すると強磁性が発現するとの報告があり、注目を集めている。[1] CeB₆ は CaB₆ の Ca イオンを Ce で置き換えた物質である。図 1 に CeB₆ の結晶構造を示した。磁性を担う Ce イオンの 4f 電子の結晶場基底状態は Γ_8 四重項で Γ_7 励起状態は 540 K に位置するので、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。[2] Ce が放出した電子のうち 2 つはホウ素のネットワークに吸収され、ネットワークの結合に寄与する。余った 1 つの電子は伝導バンドを形成するので、CeB₆ は 1 価の金属になる。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。[3] Γ_8 四重項基底状態のおもしろい点は 4f 電子が磁気双極子の自由度を 2 つと電気四重極子の自由度を 2 つ持っていることである。図 2 に電気四重極子と磁気双極子の簡単な模式図を描いた。CeB₆ の Γ_8 四重項状態では磁気双極子と電気四重極子の向きを独立に決められる。電気四重極子は図 1 に示すように 90° 回転させると電荷のプラスマイナスが反転し、180° 回転させると元の状態にもどる。このように CeB₆ の Γ_8 状態は時間反転対称性に関わる自由度 2 つと電荷の空間分布の対称性に関わる自由度 2 つで、 $2 \times 2 = 4$ の自由度を持っている。

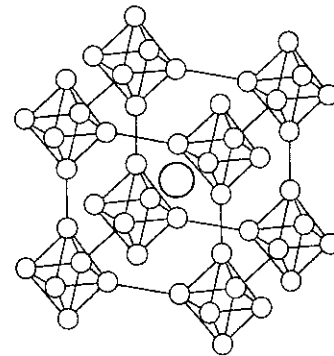


図 1. CeB₆ の結晶構造

低温で、金属中の磁性不純物の 3d 電子の 1 つスピンが消失する現象は近藤効果として良く知られている。低温では磁性不純物のスピンの伝導電子の持つスピンの向きが逆向きに強結合した（スクリーニングされた）状態が安定となり、非磁性の基底状態ができる。Ce などの希土類イオンの局在 4f 電子状態では全角運動量 J が良い量子数で、磁性不純物はスピンの他に軌道角運動量も持っている。Ce が低濃度の Ce_xLa_{1-x}B₆ は全角運動量 J を持った不純物近藤系の典型例の 1 つとして研究されてきた。立方対称の結晶場中で 4f 電子の電荷分布がいびつであるのは電子の持つ軌道角運動量による遠心力に起因する。Ce_xLa_{1-x}B₆ の電気抵抗は $-\log T$ 依存性を示し、帯磁率は低温で温度変化しなくなり、低温で伝導電子によって、全角運動量 J が打ち消されてしまうことを示す。磁性不純物が 4f 電子の場合でも伝導電子系の波動関数を磁性不純物を中心として球面波展開すると固有関数は軌道角運動量を持つので、

磁性不純物の全角運動量が伝導電子によって打ち消され非磁性の基底状態ができる。[4] 一方で、金属中の磁気双極子は伝導電子のスピン偏極を起こすため、磁性イオンの濃度が高くなってくると磁気双極子間には RKKY 相互作用が働き、低温で自発モーメントが発生する。Ce の濃度が高くなったとき、自発モーメントを消そうとする近藤効果と自発モーメントを発生させようとする RKKY 相互作用が競合する場合に、低温で巨視的な系のどのような基底状態ができるかは興味深い問題である。常識的には Ce の濃度が高くなると伝導電子が磁性不純物の磁気モーメントをスクリーンしきれなくなり、磁気秩序相が低温であらわれるはずであるが、前号（センターだより No.1）で述べたように実際の $Ce_xLa_{1-x}B_6$ には低温で奇妙な磁気相が出現する。

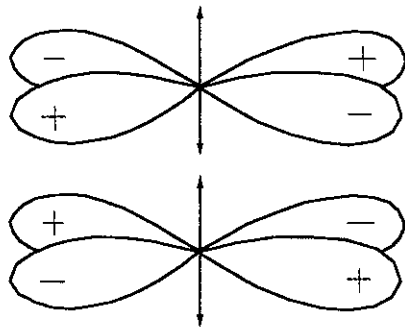


図 2. CeB_6 の Γ_8 四重項状態の磁気双極子と電気四重極子。4つの自由度を持つ。

2. $Ce_xLa_{1-x}B_6$ の IV 相

CeB_6 の磁気相は 20 年程前からいろいろなグループによって研究されている。現在のところ報告された磁気相図は研究グループによって異なるが、図 3 には我々のグループが得

た $Ce_xLa_{1-x}B_6$ の磁気相図を示した。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 相は反強磁性秩序と反強磁性的四重極秩序が共存した相である。Effantin らは中性子散乱では II 相に磁気秩序が見えないこと、磁場をかけると磁場によって反強磁性的な磁気モーメントが誘起されることから II 相の秩序変数が電気四重極子であると提案した。[5] IV 相は前号で述べたように我々のグループと北大グループが数年前に見出した新しい磁気相である。[6-10] この IV 相の秩序変数について数年来議論が続いている。

IV 相の描像としてはこれまでに反強磁性相 [8-10]、磁気八重極子相 [11] など様々な基底状態が提案された。我々のグループでは $Ce_xLa_{1-x}B_6$ の IV 相は電気四重極子相であるとの提案を行っている。[12] この IV 相に関し、微視的測定がくり返し行われているが、いまだに磁気秩序、静的な内部磁場は発見されていない。 $Ce_xLa_{1-x}B_6$ の IV 相に関する微視的測定の結果が確定するにはまだ時間がかかりそうである。このノートでは我々の IV 相の秩序変数に関する提案を紹介したい。

3. 実験

我々は $Ce_xLa_{1-x}B_6$ の IV 相の秩序変数を特定するのに比熱測定と超音波測定を用いた。比熱からは磁気双極子と電気四重極子の全自由度についての情報が得られ、超音波測定からは電気四重極子の自由度に関する情報が選択的に得られる。結晶中の超音波は格子をゆがめることで $4f$ 電子の周りの結晶場に変調を与え（結晶場に四重極電場成分ができる）、 $4f$ 電子の電気四重極子と結合する。その結果、 $4f$ 電子の基底状態に電気四重極子の縮退があると超音波の音速

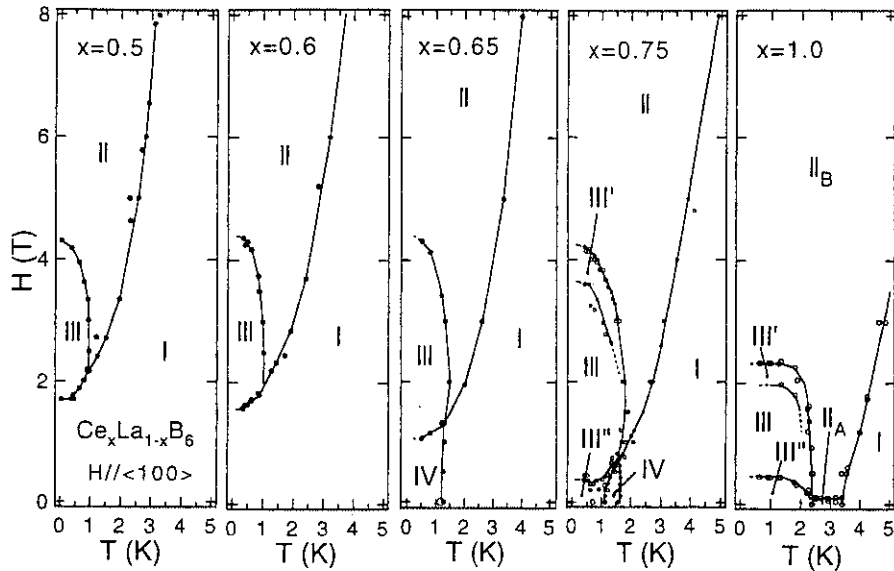


図 3. $Ce_xLa_{1-x}B_6$ の磁気相図 ($H//\langle 001 \rangle$)。I 相は常磁性相、II 相は反強磁性的電気四重極秩序相、III 相は反強磁性秩序と反強磁性的電気四重極秩序の共存相。

(弾性定数) は温度が下がるにつれておおむね $(T-\theta)^{-1}$ に比例して急激に減少し (協力型ヤーンテラー効果を想起されたい)、縮退がない場合は温度に鈍感になる。これは磁気双極子の縮退と帯磁率の関係と対応している。

4. 結果と考察

図 4 は $Ce_{0.65}La_{0.35}B_6$ の低温比熱である。I-IV 相転移点 ($T_c=1.2$ K) で比熱に鋭いピークがあり、長距離秩序が発生していることは明らかである。図 5 (a) には $Ce_{0.65}La_{0.35}B_6$ の弾性定数 C_{44} の零磁場の温度変化を示した。 C_{44} は降温とともに I-IV 相転移点で不連続的に減少した後、緩い極小を 0.5 K くらいで示し、低温ではほとんど温度変化しない。これは IV 相では電気四重極子の縮退が残っていないことを示している。図 5 (b) は $Ce_{0.65}La_{0.35}B_6$

の弾性定数 C_{44} の零磁場の温度変化の高温部の拡大図である。ここでは詳しく述べないが I 相では C_{44} は降温とともにほぼ $(T-\theta)^{-1}$ に比例して減少しており、I 相では電気四重極子の縮退があることを示している。I 相で電気四重極子の縮退があり、IV 相では電気四重極子の縮退がなくなれば、IV 相で電気四重極子の長距離秩序が発生したと考えるより他あるまい。この C_{44} の実験結果は $Ce_{0.65}La_{0.35}B_6$ の IV 相の秩序変数は電気四重極子であることを強く示唆している。IV 相の秩序変数が電気四重極子であれば、I-IV 相転移点で C_{44} に極めて大きな異常があることや IV 相で磁気秩序や静的な内部磁場がまだ発見されていないことも理解しやすいが、微視的な実験の進展をもう少しみる必要があるかもしれない。

図 4 には $Ce_{0.65}La_{0.35}B_6$ のエントロピーの温度変化を合わせて示した。I-IV 相転移点の

1.2 K 近傍ではエントロピーの値は $\ln 2$ に近く、電気四重極子の 2 つの自由度に対応している。前号で述べたように $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ の近藤温度は $x > 0.5$ のときには 10 K 程度で、残りのエントロピー（磁気双極子の自由度に対応する）は ~ 10 K くらいから降温とともに相転移無しに緩やかに放出される。[12] $\text{Ce}_{0.65}\text{La}_{0.35}\text{B}_6$ では近藤温度が I-IV 相転移点よりかなり高いので、IV 相が発生するより高温で、結晶場状態 Γ_8 が持っていた磁気双極子に関する 2 つの自由度はすでに失われてしまっているのであろう。IV 相は近藤効果による磁気双極子の消失（スクリーニング）と自発電気四重極子の発生が同時に起っている磁気相だと推察される。 $\text{Ce}_{0.65}\text{La}_{0.35}\text{B}_6$ では零磁場では低温まで IV 相のまま磁気秩序が発生しないが、IV 相は 4f 電子系がフェルミ流体になった状態でもなさそうである。例えば、図 6 は $\text{Ce}_{0.65}\text{La}_{0.35}\text{B}_6$ の低温比熱の拡大図である。比熱は IV 相で T^2 に比例しており、フェルミ流体とは異なる振る舞いを示す。[12] 今後、IV 相発生の微視的機構の開明が課題となる。

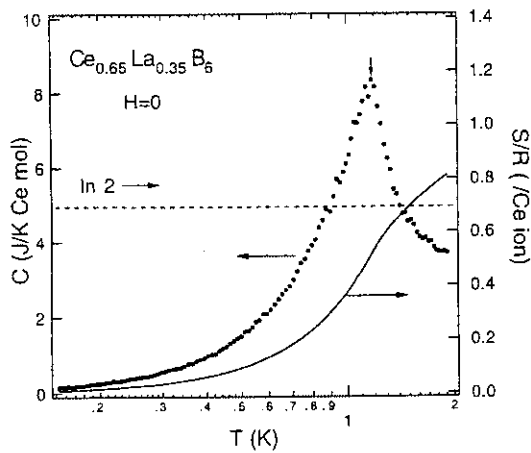


図 4. $\text{Ce}_{0.65}\text{La}_{0.35}\text{B}_6$ の比熱とエントロピー ($H=0$)。

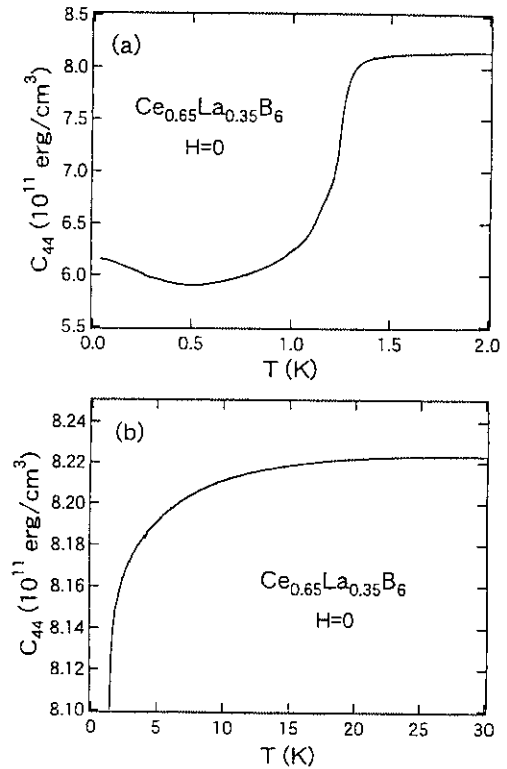


図 5. $\text{Ce}_{0.65}\text{La}_{0.35}\text{B}_6$ の弾性定数 C_{44} の温度変化 (a) 低温部と (b) 高温部。

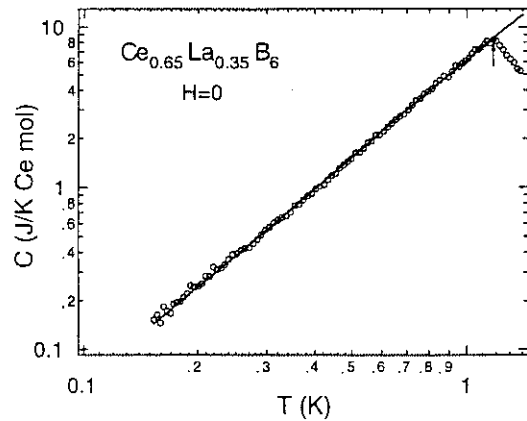


図 6. $\text{Ce}_{0.65}\text{La}_{0.35}\text{B}_6$ の比熱の拡大図 ($\log T - \log C$, $H=0$)。

5. まとめ

我々の実験結果は $Ce_xLa_{1-x}B_6$ の IV 相の秩序変数が電気四重極子であることを強く示唆している。 $Ce_xLa_{1-x}B_6$ の IV 相は強い近藤効果によって、時間反転対称性は保存されたまま、電荷分布の空間的な対称性だけが自発的に低下している磁気相であるというのが我々の提案である。

謝辞

この研究は後藤輝孝教授、根本祐一博士、赤津光洋氏（新潟大自然）、國井 暁助教授（東北大院理）、鈴木 修博士（金材技研）との共同研究である。研究の実施にあたって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」 (<http://gluon.phys.tohoku.ac.jp/orbital/index.html>) から援助を受けた。代表者の倉本義夫（東北大院理）、青木晴善（東北大極低温科学センター）両教授に感謝する。

文献

- [1] D. P. Young *et al.*, Nature **397** (1999) 412.
- [2] E. Zirngiebl *et al.*, Phy. Rev. B **30** (1984) 4052.
- [3] K. Samwer and K. Winzer, Z. Phy. **25** (1976) 269.
- [4] B. Coqblin and R. Schrieffer, Phy. Rev. **185** (1969) 847.
- [5] J. M. Effantin *et al.*, J. Mag. Mag. Matt. **47&48** (1985) 145.
- [6] O. Suzuki *et al.*, J. Phy. Soc. Jpn. **67** (1998) 4243.
- [7] O. Suzuki, Masters Thesis, (Tohoku

University, in Japanese) (1996).

- [8] T. Tayama *et al.*, J. Phy. Soc. Jpn., **66** (1997) 2268.
- [9] M. Hiroi *et al.*, J. Phy. Soc. Jpn., **66** (1997) 1762.
- [10] O. Suzuki *et al.*, J. Phy. Soc. Jpn. **67** (1998) 4243.
- [11] T. Tayama *et al.*, Physica B **259-261** (1999) 32.
- [12] S. Nakamura *et al.*, Phy. Rev. B **61** (2000) 15203.