

シャストリー・サザーランド格子を持つ $\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$ の 新奇的な磁場応答

大学院理学研究科
大学院理学研究科
大学院理学研究科・極低温科学センター

松田沙織
豊島茂憲
落合明 (aochiai@mail.clts.tohoku.ac.jp)

1. はじめに

$\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$ は正方晶 $\text{U}_2\text{Pt}_2\text{Sn}$ 型の結晶構造を持ち、磁性を担う Yb イオンはシャストリー・サザーランド格子 [1] と呼ばれる特徴的な配置をとる物質である。それ故、この物質については構造に起因する幾何学的フラストレーションの効果が期待され、実際、幾何学的フラストレーションを示唆する実験結果も報告されている [2, 3]。幾何学的フラストレーションについては、これまで d 電子系を中心に研究がなされており、その新奇的な基底状態のみならず、磁場応答にも特徴的な振る舞いが見られることから、多くの研究者が注目している。これに対して、幾何学的フラストレーションを有する f 電子系の研究は非常に少なく、ほとんど未開拓の状態である。 d 電子系と同様な新奇的な基底状態のみでなく、磁場印加に際しては LS 結合により混入する軌道成分によって、まったく別の磁場応答が観測される可能性も考えられる。

本研究では、 f 電子系物質 $\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$ の磁場中における物性測定を行うことにより、印加磁場の方向により大きく異なる特異な磁気相図を得た。さらに、その結果は、結晶場によってできた Kramers 二重項基底状態が Ising 型の磁気モーメントを持つことと、Yb イオンが作るシャストリー・サザーランド格子を併せて考えることで理解可能であるので、それについて紹介する。

2. 試料作成

本研究で用いた $\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$ の単結晶は、池田によって行われた先行研究 [3] で用いられたサンプルと同じバジジから得られたものである。参考文献 [2] と同様に Pb を用いた自己フラックス法によって作成され、得られた単結晶の形状も参考文献 [2] と同様に c 軸方向に細い長い直方体であった。しかしながら、大きく異なっていたのは a 軸であり、直方体の側面に垂直と報告されていたのに対して、我々の試料で側面に垂直なのは $[110]$ 軸であった。つまり、結晶の形状は非常に似たものが出来たにもかかわらず、 a 軸が c 面内で 45 度異なっていることになる。なお、 a 軸も $[110]$ 軸も、どちらも 2 回軸なので、我々は Laue パターンをシュミレーションすることで方向を区別した。

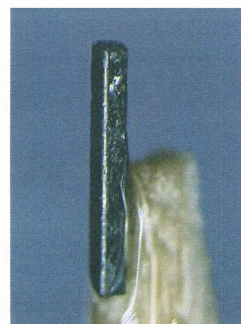


図 1. $\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$ の単結晶。直方体の長軸が c 軸であり、直方体側面に垂直方向が $[110]$ 軸である。

3. 実験結果

3.1. 磁性

図2に、SQUIDで測定した幾つかの低磁場における[100]方向及び[110]方向の帯磁率の温度変化を示す。参考文献[2]では、この物質は $T_N \sim 2.1\text{K}$ で反強磁性秩序を示すことが報告されている。[100]方向の帯磁率は、[110]方向の帯磁率と同様な振る舞いを示し、3K付近でブロードな山を作って2K付近で急に減少する。この折れ曲がり T_N に対応する。ただし、磁場印加方向により、磁場の大きさに対する T_N の低温側へのシフトの速さが異なり、[100]方向より[110]方向に印加した場合、より早く低温へシフトしている。 $T \sim 3\text{K}$ のブロードな山は、参考文献[2]で報告されているように、幾何学的フラストレーションの効果と考えられる。

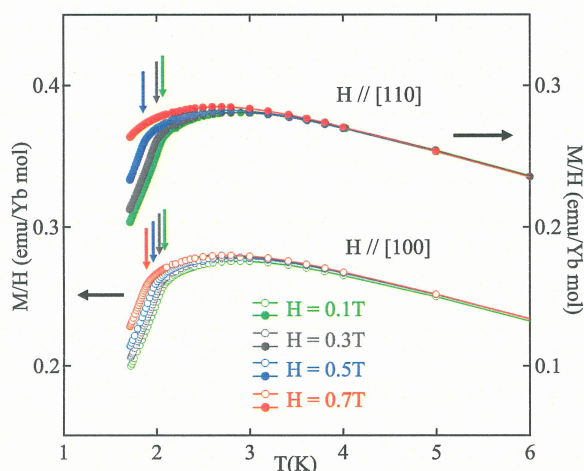


図2. $\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$ の帯磁率の温度依存性。 $H // [100]$, $[110]$ の1T以下の帯磁率を示した。矢印で示した点が、各磁場における T_N に対応する。

図3(a)に $\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$ に磁場を[100]及び[110]方向に印加した時の $T=1.8\text{K}$ における磁化の磁場依存性を示す。どちらの印加方向でも、磁化はほぼ同じ傾きで磁場の増加と共に上昇していくが、飽和磁化がそれぞれ異なることに注意したい。[100]方向では飽和磁化 $2.6\mu_B$ に対して、[110]方向では飽和磁化は $1.9\mu_B$ であり、その比はほぼ $\sqrt{2}$ となっている。この値が、後で示すようにこの系の物性

を理解する上でのキーワードの一つとなる。なお、[001]方向への磁場の印加に関しては、7Tまで磁化が磁場に線形に上昇しており、その傾きも[100]及び[110]方向に対して一桁以上小さい。一方、 T_N に対応する点は磁化でも見えており、図3(b)は磁化の磁場微分(dM/dH)の磁場依存性であるが、矢印で示した点が T_N に対応する。ここでも、 T_N に対応する磁場は、磁場印加方向によって異なっており、この物質は磁場に対して大きな異方性を示すことが判った。

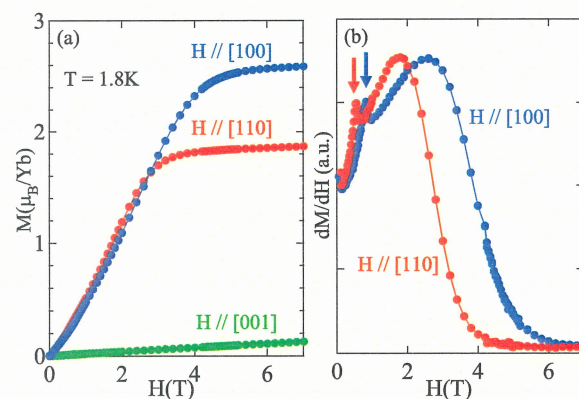


図3. $\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$ の (a) 磁化 (M) と (b) 磁化の磁場微分 (dM/dH) の磁場依存性。矢印で示した点は、 T_N に対応する。

図4に、 $H=5\text{T}$ までの[001]方向の帯磁率の温度依存性を示した。[100]及び[110]方向の帯磁率に比べて一桁程度小さく、 T_N 以上の温度でブロードな山は観測されない。また、特徴的なことは T_N に対応する2K付近の折れ曲がり、ほとんど磁場に依存しておらず、 $H=5\text{T}$ の磁場を印加しても $T \sim 2\text{K}$ に留まっている。

一方、[110]方向に磁場を印加した場合、図2に示したように $H=1\text{T}$ に満たない磁場の印加でさえ、 T_N に対応する帯磁率の折れ曲がりSQUID装置の測定温度領域より低温側にシフトして観測されないはずであるが、図4に示すように $H=5\text{T}$ の磁場を印加した場合、 $T=2\text{K}$ 近傍に帯磁率に僅かな折れ曲がり存在することが観測された。参

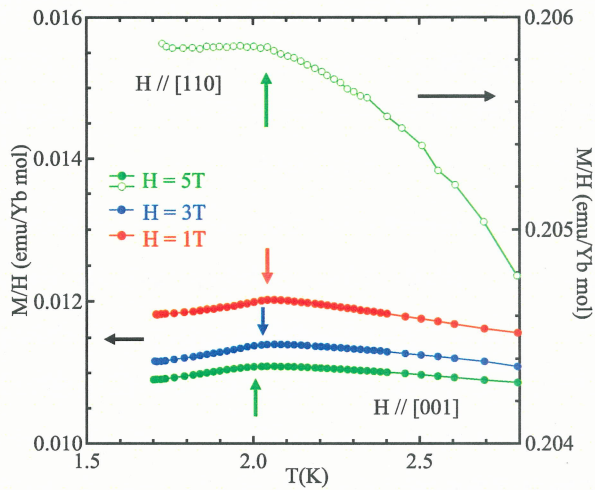


図4. $\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$ の $H//[001]$, $[110]$ の帯磁率の温度依存性。参考文献 [3] で報告されているように、 $H//[001]$ の場合、1T 以上の高磁場においても T_N は 2K 付近に留まっている。一方、 $H//[110]$ に関しては再度詳細な測定結果を行った結果、高磁場で帯磁率のわずかな変化を観測できた。

参考文献 [3] の高磁場の帯磁率ではこのような異常は報告されていなかったが、再度注意深く測定を行った結果、非常にわずかではあるが、矢印で示した点に変化が見られた。これは、後で示すとおり比熱で見られた転移点と一致していることが分かった。低磁場側で、この転移に対応するものが観測されなかったのは、帯磁率の変化に対して異常の変化が小さいために見られなかったと考えられる。なお、 $[100]$ 方向に磁場を印加した場合にはこの折れ曲がり観測されなかった。

3.2. 比熱

図5に緩和法によって測定した $\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$ の磁気比熱を示す。参考文献 [3] で報告されている $[110]$ 方向に磁場を印加した場合の磁気比熱に加え、 $[100]$ 及び $[001]$ 方向に印加した場合の磁気比熱を併せて示した。 $\text{Lu}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$ の比熱のデータがないため、格子比熱の寄与は $\text{Lu}_2\text{Pd}_2\text{Sn}$ のデータを用いて差し引いてある。まずゼロ磁場における磁気比熱を見ると、反強磁性秩序に対応するシャープなピークが $T_N \sim 2.1\text{K}$ で観測されている。磁気エントロピーは示していないが、参考文献 [2]、[3] で示され

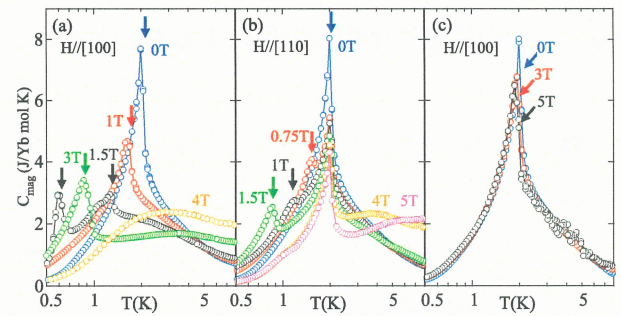


図5. $\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$ の $H//[100]$, $[110]$, $[001]$ の磁気比熱。 $H//[100]$, $[110]$ では、 T_N に対応するピークが磁場印加と共に低温側へシフトし、 $H//[001]$ ではほとんど磁場依存していない。また $H//[110]$ では、 T_N 以外のピークが 2K 近傍に留まっている。 $H//[100]$, $[110]$ の $H=1.5\text{T}$ で見られる低温側のピークも T_N とは別の転移点に相当する。

ているように、 $T \sim 8\text{K}$ で $R \ln 2$ に達しており基底状態は 2 重項であることが分かっている。

次に、各磁場方向における磁気比熱の振る舞いを見ていく。 $[100]$ 方向に磁場を印加すると、ゼロ磁場で観測される T_N に対応するシャープなピークが磁場が強くなるに従って低温側へシフトしていくことが分かる。これは帯磁率で見られた振る舞いと同様である。 $H=1.5\text{T}$ の比熱では、 T_N に対応するピーク以外に $T \sim 0.6\text{K}$ で新しいピークが出現しており、新たな磁気秩序相の存在が示唆される。

$[110]$ 方向に磁場を印加すると、2K 付近のシャープなピークは二つに分裂する。一つのピークは磁場が増加するとともに低温側へシフトしており、帯磁率で観測された T_N の振る舞いと同様である。しかし、もう一つのピークは、高磁場を印加しても $T \sim 2.1\text{K}$ で留まったままである。この比熱の異常について、参考文献 [3] では帯磁率に対応する変化が観測できていなかったために、磁気転移以外の転移の可能性が考えられていた。しかし今回、上述のとおり $H \geq 5\text{T}$ の高磁場では確かに $T \sim 2\text{K}$ 付近で変化が見えており、比熱のピーク温度とも対応するため、磁気転移であることが分かった。ただし $H=1.5\text{T}$ 、 $T \sim 0.8\text{K}$ で見られるピークは磁場

を [100] 方向に印加した時に観測されたものと同様に、別の磁気秩序相の出現によるものと考えられる。

磁場を [001] 方向に印加したときは、帯磁率の T_N の振る舞いに対応して、比熱の 2.1K 付近のシャープなピークはほとんど磁場依存しておらず、高磁場までほぼ同じ温度に留まっていることが分かる。また $H//[100]$, $[110]$ とは異なり、観測された転移点の一つである。

4. 考察

前述の磁化、比熱測定より得られたデータ点から、図 6 に示すように [100]、[110]、[001] の 3 つの方向に対する $H-T$ 相図が得られる。[100] 方向に磁場を印加した場合、二つの磁気秩序相 I 及び II が存在し、[110] 方向に印加した場合はそれらに加えて磁気秩序相 III 相が定義できる。III 相と常磁性相との境界はほとんど温度軸に対して垂直に立っていることが分かる。一方、[001] 方向に磁場を印加した場合は、一つの秩序相のみが存在しており、この相の境界は [110] における III 相と常磁性相の境界によく類似している。興味深い点は、[110] 方向の相図は、[100] 方向の相図の磁場軸を $1/\sqrt{2}$ 倍したものと [001] 方向の相図を併せると再現できるということである。

前述の通り [100] と [110] の飽和磁化の比が $\sqrt{2}$

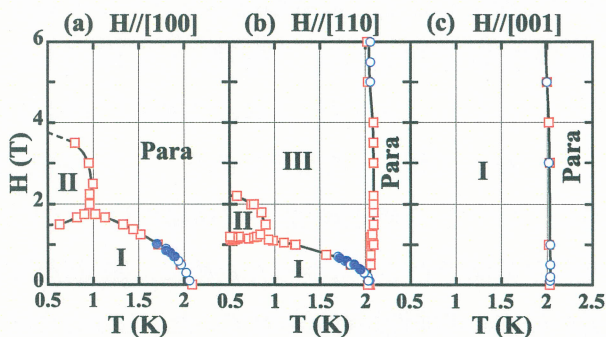


図 6. Yb_2Pt_2Pb の $H//[100]$, $[110]$, $[001]$ の磁場-温度相図。四角で示した点は比熱のデータから得られたものであり、丸で示した点は帯磁率及び磁化から得られた転移点である。

であったことも含めて、これらの Yb_2Pt_2Pb の振る舞いを理解するには、この物質の結晶構造の特徴と異方的な磁気モーメントを考えることで理解できるということが最近明らかになった [4]。図 2 のように、帯磁率には c 面内の異方性は観測されないのに、図 3 のように、飽和磁化は異方性を示すのは、磁気モーメントが単純に c 面内に等方的に広がっているのではなく、何らかの内部構造をもつことが示唆される。この点を考慮し、再度 Yb_2Pt_2Pb の結晶構造を吟味する。 Yb_2Pt_2Pb は U_2Pt_2Sn 型の結晶構造を有し、図 7 に示した Yb イオンを含む 2 種類の層を c 軸に対して交互に積み上げた構造をとる。Yb イオンがシャストリー・サザーランド格子の配置であり、幾何学的フラストレーションが内在する系である。Yb は図 7 に赤と水色で示した二種類のサイトに存在しているが、両者の局所対称性が同じでありその最近接原子間距離もわずかに異なるだけなので、二つのサイトを区別せず 2 種類の層を等価なものとして扱うことにする。つまり、ゼロ磁場では Yb のサイトは一種類だけと考える。

一方、 c 面と c 軸の磁氣的異方性は、この系の基底状態である Kramers2 重項が非常に異方的であることを示唆している。通常、このような異方性に対しては c 面内に等方的に広がった XY 型の磁気モーメントを持つ波動関数が想定されるが、この物質の特徴的な構造を考慮すると、二種類の Ising 型磁気モーメントを仮定しても説明することが可能である [4]。

まず、最近接位置にある Yb サイトのペア (図 7 の同じ色の Yb サイト) を考える。このとき、このペアを作る Yb サイトを結ぶ結合ボンドの方向が二種類 ($[110]$ 或いは $[1\bar{1}0]$) あることに対応させて Yb のサイトを二つの副格子 A、B に分けて考える。ここで、それぞれの副格子で結晶場効果を考えるが、そのとき、副格子 A の量子化軸は $[110]$ で、

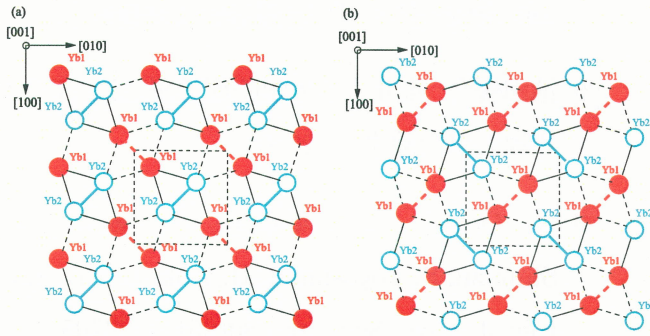


図 7. $\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$ の 2 種類の Yb 面。Yb のサイトは 2 つあり、(a) $z=0$ と (b) $z=1/2$ でその 2 つのサイトが入れ替わった配置にある。

副格子 B の量子化軸は $[1\bar{1}0]$ となる。それぞれの副格子に、Ising 型の波動関数 $|J=7/2, \pm M\rangle$ を仮定する。ここで、 $\langle J=7/2, \pm M | J_z | J=7/2, \pm M \rangle = \pm M$ とし、 J_x と J_y の行列要素はゼロとして考える。この仮定は、磁場を $[001]$ 方向に印加した場合は、ほとんど磁化が生じないことになり、 $[001]$ 方向の磁化の結果とも対応する。

スピンを Ising 的に扱い、磁気モーメントの方向としては副格子 A に対しては $[110]$ 方向に平行な方向を取り、副格子 B においては $[1\bar{1}0]$ 方向に平行な方向を取るため、反強磁性的に結合したイオンに対して考えられる磁気構造は、例えば図 8 のような状態がある。このような状態で $[100]$ 方向に磁場を印加すると、その向きが二つの量子化軸に対して 45° 傾いているため、実際に観測される $[100]$ 方向に誘起される磁化は $M/\sqrt{2}$ である。その結果、 $[100]$ 方向に磁場を印加し、各副格子上の磁気秩序状態を壊すのに十分な磁場を加えると、飽和磁化は $g_J M \mu_B / \sqrt{2}$ となる。一方 $[110]$ 方向にある程度強い磁場を印加した場合は、応答するのがほぼ副格子 A のみであるから、飽和磁化の値は $g_J M \mu_B / 2$ である。これにより実験結果で得られた $M[H//100]/M[H//110] = \sqrt{2}$ となることをうまく説明付けられる。

磁場が $[110]$ 方向の相図における磁気秩序相 I, II が、 $[100]$ 方向の相図を H 軸に対して $1/\sqrt{2}$ 倍し

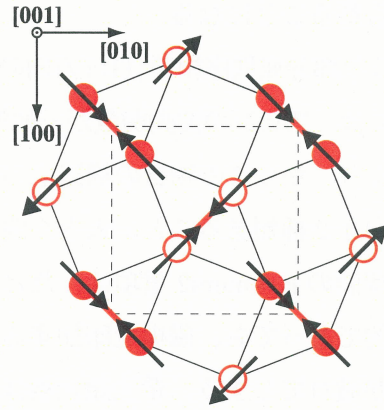


図 8. $\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$ の反強磁性状態の磁気構造の一例。赤丸が副格子 A の Yb のペアであり、白抜きの丸が副格子 B の Yb ペアである。

て得られるということも上記の理由と同様に説明がつく。 $[100]$ 方向の場合、副格子 A, B ともに量子化軸が磁場に対して 45° 傾いているので、有効磁場は $H/\sqrt{2}$ となり、 $H//[110]$ の臨界磁場 H_c に対して $\sqrt{2}$ 倍しないと磁気秩序状態を壊すことが出来ないのである。

以上の議論をもとに $H-T$ 相図について考察すると、磁場を $[110]$ 方向に印加した時のみに見られる磁気秩序相 III では部分無秩序状態が実現していることが判る [4]。この III 相の境界は $H//[001]$ の I 相と常磁性相の境界と類似していた。図 8 のような磁気構造を考えた場合、実は副格子 B 上のモーメントに対して磁場を $[110]$ 方向に印加することは、 $[001]$ 方向に磁場を印加した場合と等価である。つまり、 $[110]$ 方向の III 相と常磁性相、 $[001]$ 方向の I 相と常磁性相の境界は、印加磁場の方向に対して垂直な Yb ボンドの磁気秩序が壊れる点に対応すると考えられる。一方、 $[110]$ 方向の磁場の印加は副格子 A に対しては、量子化軸方向への印加であるため、ある程度磁場を印加すると磁気秩序は壊れてしまう。つまり I 相と III 相の境界で副格子 A の磁気秩序は壊れてしまので、III 相では副格子 B のみが磁気秩序した状態であり、言い換えれば磁場誘起の部分無秩序状態が実現してい

ると考えられることになる。

このような部分無秩序相が [110] 方向の磁場中で出現するのは、スピンの波動関数が一軸性の Ising スピンであり、かつこの物質の構造上の特徴からその軸方向が 2 種類あることに大きく関係している。基底状態の Kramers² 重項は、たとえ相互作用が等方的であっても、磁場を印加することでその対称性が破れてしまう。希土類元素は磁気モーメントに軌道成分を含むため、その異方性によりエネルギー的に得をする方向が選択される。この物質では [110], [1 $\bar{1}$ 0] が Ising スピンの量子化軸となると考えると、その物性をうまく説明することが出来た。これに加え、さらに磁場下で生じた二種類の副格子間の相関が小さいため、一方の副格子の長距離秩序が崩れたにもかかわらず、他方の副格子は秩序を維持しているものと考えられる。ここには、まさにシャストリー・サザーランド格子の特徴が現れていると言える。

5. まとめ

$\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$ の磁場中における物性測定の結果、磁場の印加方向によって異なる $H-T$ 相図を得ることが出来た。磁場を [110] 方向に印加した場合、[100] や [001] 方向では見られなかった部分無秩序状態が出現することが分かった。これは、基底状態の Kramers² 重項の Ising 的な性質と結晶構造の特徴から理解することが出来るということを紹介した。

謝辞

本研究の比熱測定は、防衛大学校の加藤健一先生に行っていただいたものであり、ここに心より感謝いたします。

参考文献

- [1] B. Shastri and B. S. Sutherland: *Physica B&C* 108 (1981) 1069.
- [2] M. S. Kim, M. C. Bennet and M. C. Aron-

son: *Phys. Rev. B* 77 (2008) 144425.

- [3] 池田優介: 東北大学大学院理学研究科 物理学専攻 修士論文 (2010)
- [4] A. Ochiai, S. Matsuda, Y. Ikeda, Y. Shimizu, S. Toyoshima, H. Aoki and K. Katoh: *J. phys. Soc. Jpn.* 80(2011)123705.