

## 論文内容の要旨

論文題目：Study of Quadrupole Ordering Structures in PrPb<sub>3</sub>

(PrPb<sub>3</sub> の四重極秩序構造に関する研究)

氏名 鬼丸 孝博

希土類化合物においては、希土類イオンの  $4f$  軌道が  $5s^25p^6$  よりかなり内側にあり、この軌道が不完全にしか充填されていない場合には、局在した磁気モーメントが出現する。その一方で、 $4f$  電子は大きな裾を持って広がっているため、局在  $4f$  電子と伝導電子の混成効果が重要となる。その結果、重い電子状態、価数揺動、高濃度近藤効果など、様々な興味深い物性が発現する。 $4f$  電子系の物性として近年特に関心が高まっているもののなかに、電子軌道の織りなす現象がある。ここでの主役は  $4f$  電子の軌道自由度である。 $4f$  電子においては、スピン・軌道相互作用が強いため  $J$  がよい量子数となり、軌道は四極子 (quadrupole) として記述される。この四極子間の相互作用 (四重極相互作用, quadrupolar interaction) を駆動力とする秩序相転移を、四重極秩序転移 (quadrupole ordering transition) と呼び、特に四極子が交互に整列する場合を反強四重極 (AFQ) 秩序転移 (antiferroquadrupole ordering transition) と呼ぶ。AFQ 秩序転移では、格子歪みをほとんど伴わないことや、転移温度が外部磁場により高温側へシフトすることなど、非常に特異な振る舞いがみられる。AFQ 秩序転移を示す物質としては、CeB<sub>6</sub>[1], TmTe[2], DyB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>[3] などがあり、現在も精力的に研究されている。本研究では、AFQ 物質といわれている PrPb<sub>3</sub> に着目して研究を行った。PrPb<sub>3</sub> は基底状態で四極子の自由度しか持っておらず、結晶構造はシンプルな AuCu<sub>3</sub> 型立方晶である。このことから、AFQ 秩序現象や四極子の性質が顕著に表れる系であることが期待される。

PrPb<sub>3</sub> の結晶構造は、シンプルな AuCu<sub>3</sub> 型立方晶である。結晶場基底状態は磁気モーメントの自由度を持たない非クラマース  $\Gamma_3$  二重項であり、自由度としては四極子  $O_2^0$  と  $O_2^2$  を持つ。[4, 5] 実際、比熱では  $T_Q=0.35$  K 付近で二次相転移を示す  $\lambda$  型の異常が観測されており [6, 7, 8, 9]、ま

た  $(C_{11}-C_{12})/2$  モードの弾性定数は  $T_Q$  に向かってソフトニングを示す。[5] 一方、ゼロ磁場下での中性子回折では、この転移に対応する超格子反射はまったく観測されない。[5] これらのことから、 $\Gamma_3$  型四極子を秩序変数とする相転移が起きていると考えられる。さらに、弾性定数のソフトニングがたかだか 2% に過ぎないこと [5]、また 3 次の磁化率が転移点近傍で発散し四極子の coupling constant がマイナスと見積もられること [10] などから、この相転移は AFQ 秩序相転移である可能性が高い。最近 Tayama らは低温での磁化測定の結果について報告している。[11] そこでは、 $T_Q$  が磁場に対して非常に異方的に振舞うことが明らかになった。また平均場計算の結果より、秩序変数が  $\Gamma_3$  型四極子であり、それらが反強的に配列していることを示した。しかしながら、ミクロ的手法でその AFQ 秩序状態を証拠付ける結果はこれまで得られていない。

本研究では、まず詳細な磁化測定を行い、各磁場方向について正確な磁気相図を決める。また、 $T_Q$  の異方的振る舞いに着目し、その磁場方向依存性について調べ、秩序変数の同定を行う。さらに、これまでマクロ測定でしか観測されていない AFQ 秩序状態を、ミクロ測定である中性子回折にて明らかにし、AFQ 秩序や四重極相互作用について考察する。

Tayama らにより [100] 方向の磁化測定が行われているが、[110], [111] 方向に関してまだ詳細な報告はない。そこで、各主軸方向について、低温での詳しい磁化測定を行った。その結果、得られた磁気相図を図 1 に示す。ここからは、 $T_Q$  が磁場方向に対して非常に異方的に振舞うこと、また磁気相図が複雑であり、やはり非常に異方的であることが分かる。さらに  $H \parallel [110]$  において、6 T 以上の高磁場下で新しい秩序相が存在することを明らかにした。

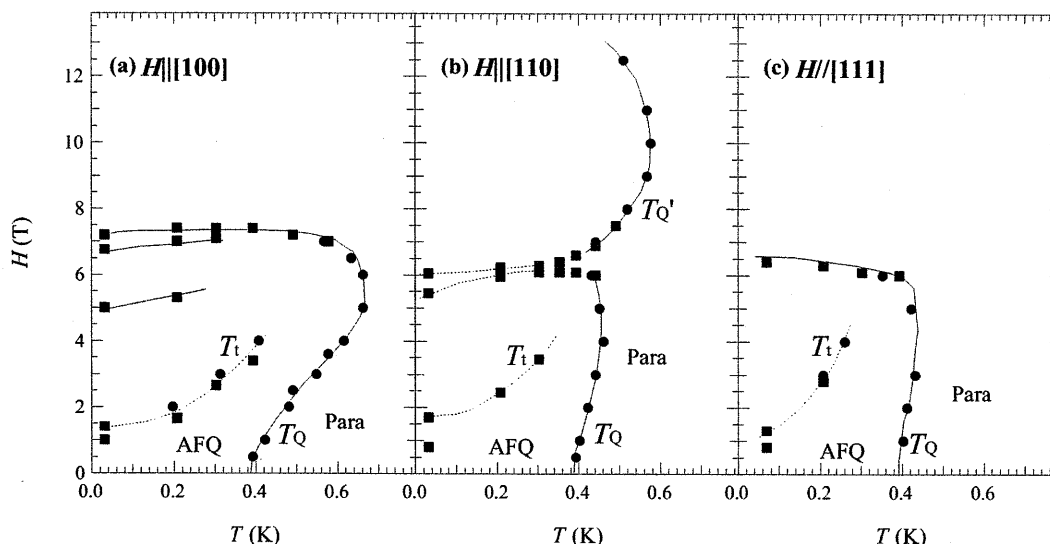


図 1: 磁気相図。

主軸方向の詳しい低温磁化測定にて得られた磁気相図からは、AFQ 秩序相がこれまで考えられていたよりも異方的かつ複雑であることが分かった。このような振る舞いは他の AFQ 物質ではみられず、 $\text{PrPb}_3$  においてまったく新しいタイプの AFQ 秩序状態が実現している可能性がある。そこで、転移温度  $T_Q$  の角度依存性を詳しく調べるために、低温角度分解磁化測定装置を開発し、測定を行った。その結果、[110], [111] 方向で  $T_Q$  が最小値をとり、そこでカスプを示すことが分かった。この  $T_Q$  の振る舞いは、異方的四重極相互作用を仮定した平均場計算によって説明が付き、その秩序変数は各軸方向を主軸とするような  $O_2^0$ -type となる。各磁場方向に対する秩序変数を図 2 に示す。

実線は秩序変数が切り替わるラインを示しており、例えば [110] でのカスプは  $O_2^0 \rightarrow O_2^{0''}$  への切り替わりを示している。また、高磁場中での  $T_Q$  の磁場方向依存性からは、[110] 方向でのみ現れる秩序相が狭い角度範囲でしか存在しないことが分かった。つまり、この秩序相における秩序変数の対称性は低磁場の AFQ 相とは異なり、 $O_2^2$  が秩序変数であると思われる。

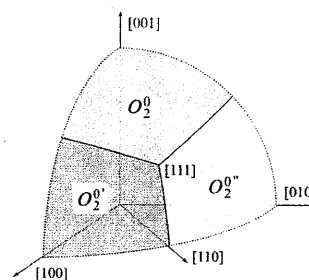


図 2: AFQ 相における秩序変数

次に、ミクロ的手法にて AFQ 秩序状態を観測するために、磁場中での中性子回折実験を行った。中性子は四極子を直接検出することはできないが、もし AFQ 秩序状態が実現しているとしたら、磁場を印加することにより反強磁性が誘起される。この反強磁性秩序構造を中性子回折で明らかにすることにより、それに対応する四極子の秩序状態を決定できる。単結晶試料はモリブデン坩堝を用いたブリッジマン法にて作製し、グレインを含まない大型純良単結晶 ( $\phi=10$  mm,  $L=26$  mm) を得ることが出来た。実験は希釈冷凍機を用い、磁場方向 [001], [01 $\bar{1}$ ] について行った。

[001] 方向の磁場下での測定では、図 3 に示すように、 $T_t < T < T_Q$  において  $\mathbf{q}_1 = (\frac{1}{2} \pm \delta \frac{1}{2} 0)$  および  $\mathbf{q}_2 = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \pm \delta 0)$  ( $\delta \sim \frac{1}{8}$ ) にて超格子反射を観測した。強度計算からは図 4(a) のように Sinusoidal 構造をとることが分かった。ここでの散乱積分強度は磁場に対して 2 乗で増加し、磁気モーメントは線形的に誘起されている。このことは、四極子秩序状態における磁場誘起反強磁性の振る舞いとよく一致する。また、0.2 T での低磁場下でも磁気反射が観測され、この磁気構造は四極子秩序構造を反映したものであるといえる。ここで磁気モーメントは [001] 方向に誘起されることから、秩序変数は  $O_2^0$  である。このことは、上記した  $T_Q$  の角度依存性から求められる秩序変数とよく一致する。図 4(a) に四極子の長周期秩序構造を示す。このように秩序状態が長周期構造をとることから、四重極相互作用は長距離に作用しており、伝導電子を介した間接的な RKKY タイプの相互作用であると考えられる。また、ゼロ磁場下では最低温まで四極子の Sinusoidal 構造が残ることを示す結果が得られた。この現象は局在モデルでは説明がつかず、四極子が伝導電子と一重項を形成している可能性がある。(四極子近藤効果 [12]) また低温 ( $T < T_t$ )・磁場下では、 $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2$  に加えて  $\mathbf{q}_1' = (\frac{1}{2} \pm 3\delta \frac{1}{2} 0)$  および  $\mathbf{q}_2' = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \pm 3\delta 0)$  でも超格子反射が現れる。これは、反位相構造をあらわしており、強度計算の結果、図 4(b) のような秩序構造をとる。

一方、[01 $\bar{1}$ ] 方向の 3 T 以上の磁場中では、 $\mathbf{q} = (\frac{1}{2} \delta \delta)$  ( $\delta = \frac{1}{16}$ ) にて超格子反射がみられた。強度計算の結果、磁気モーメントは磁場と垂直方向にあり、モーメントの大きさを [011] 方向に振動させながら伝播する長周期構造をとることが分かった。このことより、高磁場下での秩序相では  $O_2^2$  が秩序変数となっていると思われる。

本研究では、AFQ 物質 PrPb<sub>3</sub> について低温での磁化測定、角度分解磁化測定および磁場中での中性子回折実験を行った。その結果、AFQ 相においては四極子が長周期秩序構造をとること、秩序変数が  $O_2^0$  であることを明らかにした。また AFQ 相内において、磁場中で反位相秩序構造への一次転移を示すことも分かった。一方、 $H \parallel [110]$  の高磁場中でのみ存在する秩序相において、秩序変数は  $O_2^2$  であると思われる。

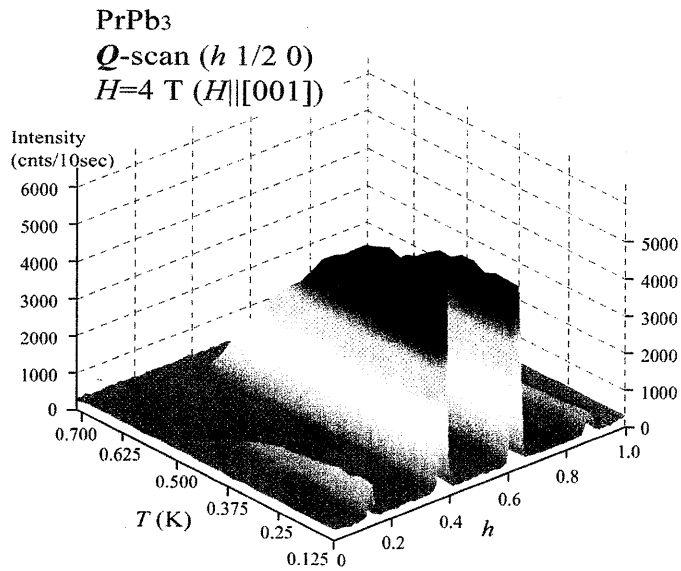
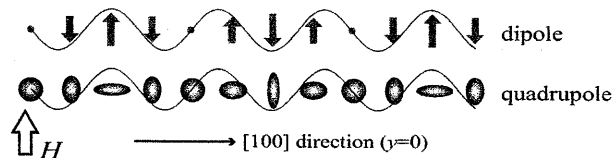


図 3:  $Q$ -scan の温度依存性。 ( $H=4$  T)

(a) AFQ I



(b) AFQ II

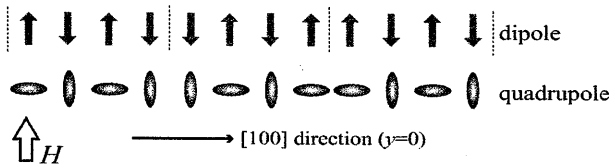


図 4: 磁気モーメントおよび四極子の秩序構造。

## 参考文献

- [1] T. Fujita *et al.*: Solid State Commun. 35 (1980) 569.
- [2] T. Matsumura *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn 67 (1998) 612.
- [3] H. Yamauchi *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn 68 (1999) 2057.
- [4] W. Gross *et al.*: Z. Phys. B 37 (1980) 123.
- [5] M. Nicksch *et al.*: Helv. Phys. Acta 55 (1982) 688.
- [6] E. Bucher *et al.*: J. Low Temp. 2 (1972) 322.
- [7] D. Aoki *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. 66 (1997) 3988.
- [8] T. Kawae *et al.*: Phys. Rev. B 65 (2001) 012409.
- [9] R. Vollmer *et al.*: Physica B 312-313 (2002) 855.
- [10] P. Morin, D. Schmitt and E. du Tremolet de Lacheisserie: J. Magn. & Magn. Mater. 30 (1982) 257.
- [11] T. Tayama *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. 70 (2001) 248.
- [12] D.L. Cox: Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1240.