希土類化合物 PrPb_3 における電気四重極モーメントの変調構造鬼丸 孝博^{1,2}, 榊原 俊郎³¹SORST 独立行政法人科学技術振興機構, ²東京大学物性研究所中性子科学研究施設³東京大学物性研究所)Modulated Quadrupolar Structures in Rare-earth Compound PrPb_3 Takahiro Onimaru^{1,2} and Toshiro Sakakibara³¹SORST, Japan Science and Technology Agency²Neutron Science Laboratory, Institute for Solid State Physics, University of Tokyo³Institute for Solid State Physics, University of Tokyo

ABSTRACT

In the rare-earth compound PrPb_3 , it was proposed that antiferroquadrupolar (AFQ) ordering occurs at $T_Q=0.4$ K only by means of macroscopic measurements. Recently, we have performed neutron diffraction measurements in a magnetic field to confirm the existence of the AFQ ordered state. In magnetic fields applied along the [001] axis, antiferromagnetic components with $\mathbf{q} = (1/2 \pm \delta \ 1/2 \ 0)$, $(1/2 \ 1/2 \pm \delta \ 0)$ ($\delta \sim 1/8$) are observed below T_Q (0.4 K at $H = 0$) whose amplitudes vary linear with H and vanish at zero field, providing the first evidence for a modulated quadrupolar phase. For $H < 1$ T, a nonsquare modulated state persists even below 100 mK, suggesting quadrupole moments associated with a Γ_3 doublet ground state to be partially quenched by hybridization with conduction electrons.

Keywords: 4f-electron, quadrupole, neutron diffraction

1. はじめに

磁性を担う磁性イオンには自由度として電荷・スピンの他に軌道があり, 最近になってこの軌道自由度が磁性に大きな影響を及ぼすことが分かってきた. 希土類イオンにおいて磁性を担っている 4f 電子の場合はスピン・軌道相互作用が強く, その状態は合成角運動量 $\mathbf{J}$ によって記述される. そのためスピンと軌道はもはや独立の自由度とはみなせず, 磁気双極子モーメント(magnetic dipole, 以降は磁気双極子と記す)や電気四極子モーメント(electric quadrupole, 以降は四極子), 磁気八極子モーメント(magnetic octupole)といった自由度で記述されることになる. 四極子は $\mathbf{J}$ について 2 階のテンソル量としてあらわされ, 立方対称下では Γ_3 対称性をもつ O_2^0 と O_2^2 , また Γ_5 対称性をもつ O_{yz} と O_{zx} , O_{xy} の計 5 つの成分をもつ. 最近の研究からは, これら四極子が物性に多大な影響を与えていることが分かっている[1]が, その相互作用や秩序構造などには未知のことが多い. 四極子の織りなす代表的な現象としては, 四極子間の相互作用(四極子相互作用, quadrupolar interaction)を駆動力とする四極子秩序転移(quadrupole ordering transition)がある. この四極子秩序には, 四極子が一様に整列した強四極子(FQ, ferroquadrupole)秩序と四極子が交替的に整列する反強四極子(AFQ,

antiferroquadrupole)秩序がある. FQ 秩序の場合は秩序変数に共役なマクロ歪みを伴うため, 熱膨張係数や X 線回折などの測定でその秩序状態は比較的容易に観測できる. しかし, AFQ 秩序転移においては格子歪みがほとんど生じないことが多く, その秩序状態の観測は困難である. ここで強力な手法として, 磁場中での中性子回折が挙げられる. その原理は以下のとおりである. AFQ 秩序状態には自発的な内部磁場は存在しないが, 一様磁場をかけると Fig.1 のように常磁性磁化に交替成分が誘起される. この磁場誘起反強磁性モーメントを

Fig.1 Field-induced antiferromagnetic moments (arrows) and the possible quadrupoles (ellipse) in a O_2^0 -type AFQ ordering structures along the [100] direction. The field-induced magnetic moments are distributed with the periodicity as same as the underlying AFQ structure.

中性子回折手法によって観測することにより、四極子の秩序状態を知ることができる。また、このとき配列している四極子の成分によって誘起される反強磁性成分が異なるため、四極子の秩序変数の解明も可能となる[2]。このようにして、代表的な AFQ 物質である CeB_6 [3]や TmTe [4], $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ [5]などで秩序状態、および秩序変数が明らかにされた。最近では高強度 X 線散乱による AFQ 秩序状態の観測の試みもあり、例えば DyB_2C_2 ($T_Q=24.7$ K[6])における共鳴 X 線散乱での吸収端のアジマス角依存性[7,8]や UPd_3 における非共鳴 X 線散乱での形状因子の測定[9]などによる報告がある。ちなみに、これまで AFQ 秩序状態はいくつかの物質について報告されているが、そのいずれにおいても四極子は単純な交替的配列をとることが分かっている。これは、四極子相互作用が短距離力である場合が多いことを示唆している。

2. PrPb_3 における AFQ 秩序

希土類化合物 PrPb_3 は立方晶 AuCu_3 型のシンプルな結晶構造を持ち、結晶場基底状態は軌道縮退した Γ_3 非クラマース二重項である。 Γ_3 基底状態には磁気双極子の自由度はなく、四極子 O_2^0 と O_2^2 が存在することが特徴である。実際、比熱において 0.4 K で二次相転移に伴う異常が観測されている[10]が、転移点以上で Γ_3 対称性を持つ弾性定数 ($C_{11}-C_{12}$)/2 モードにおいてソフトニングが観測される[11]ことから、この転移は四極子によるものであるといえる。さらに、ゼロ磁場での中性子回折で磁気反射が観測されないことや転移に伴う格子歪みが非常に小さい[11]ことなどから、この転移は四極子が交替的に配列する AFQ 秩序転移ではないかと考えられるようになった。しかし、この AFQ 秩序構造については知られていなかった。

最近、単結晶試料を用いた磁場中相図についての詳しい研究が田山らによって報告された[12]。磁場[100]方向の相図は後で Fig.4 に示すように、AFQ 転移温度が磁場とともに上昇するリエントラント型の構造をもつ。このようなリエントラント型相図は、ほとんどの AFQ 物質でも共通にみられる特徴の一つである。田山らは、最も単純な $q=(1/2\ 1/2\ 1/2)$ の 2 部分格子モデルを仮定し、この相図の再現に成功した。その概要は以下のようなものである。まず Γ_3 基底状態だけを考えると、ゼロ磁場下では磁気双極子の自由度がないため、磁気相互作用の影響を受けることはない。しかし、AFQ 相において Γ_3 の二重縮退は四極子の秩序化によって解け、磁場をかけると第 1 励起状態 (Γ_4 三重項) の影響によりそれぞれの部分格子で異なる大きさの常磁性成分が誘起される。(Fig.1 参照) このとき、磁場誘起反強磁性の相互作用によって磁場中で四極子秩序状態が安定化され、磁場 6 T

くらいまで転移温度は上昇する。さらに磁場をかけると通常反強磁性同様、転移温度は磁場とともに下がり 8 T 付近で秩序相は閉じる。田山らは、さらに磁気八極子モーメントの効果も考慮することで、主要 3 方向における AFQ 転移温度の振る舞いをほぼ再現することに成功した。このことは、この系において AFQ 秩序が実現していることを強く支持するものである。そこでわれわれは、まず磁場方向を $\langle 110 \rangle$ にとり磁場中での中性子回折実験を行い、AFQ 秩序の観測を試みた[13]。散乱面は磁場と垂直方向にとれるので上記 2 部分格子モデルで仮定した $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ を含む。しかしながら、この散乱面では AFQ 相の超格子反射は観測できなかった。

3. 中性子回折手法による AFQ 秩序の観測

まず大型単結晶試料の育成について簡単に触れたい。通常中性子回折実験ではマシンタイムに制約があるため、大型の試料を得ることは測定時間を短縮化できるという点で大きな意味をもつ。われわれは、モリブデン坩堝を用いたブリッジマン法によって、坩堝の材料や形状、温度勾配等のブリッジマン条件の検討・試行錯誤を行った結果、直径 10mm、長さ 25mm (約 20g) という、それまで磁化測定などに用いていたフラックス法による単結晶試料と比較して体積比で 3 桁も大きい、しかもモザイクのない単結晶育成に成功した。

中性子回折実験は、原子力研究所改 3 号炉炉室に設置されている東京大学物性研究所の汎用 3 軸型分光器 GPTAS を用いて行った。 PrPb_3 の転移温

Fig.2 Evolution of the magnetic scattering in a filed of $H=4$ T applied along the $[001]$ direction, obtained in a temperature interval of $0.125\text{ K} < T < 0.81\text{ K}$. Inset shows the $(hk0)$ reciprocal plane, where open and closed circles represent the nuclear and the magnetic reflections observed at $T=0.125\text{ K}$, respectively.[14]

度は 0.4 K と低いため、 ^3He - ^4He 希釈冷凍機を使い試料を転移温度以下まで冷却し、また磁場は超伝導マグネットにより 5 T まで印加した。磁場方向は [001] とし、散乱面はそれに垂直な (h k 0) 面である。

磁場中での中性子回折の結果を示す [14]。Fig. 2 は、[001] 方向に磁場 4 T を印加したときの (h $1/2$ 0) ラインに沿って行った各温度での Q スキャンの結果を $0.125\text{ K} < T < 0.81\text{ K}$ の範囲で示したものである。まず $T_Q = 0.65\text{ K}$ 以下では、長周期の変調構造に対応する $q_1 = (1/2 \pm \delta \ 1/2 \ 0)$ ($\delta \sim 1/8$) で超格子反射が観測された。この結果からだけでは反強磁性反射との区別がつかないが、磁場を下げると強度は連続的に減少していき $H=0$ で消滅するので、この反射は AFQ 秩序によるものであるといえる。さらに温度を下げると、一次転移の現れる $T_t = 0.45\text{ K}$ 以下で q_1 に加えて $q_1' = (1/2 \pm 3\delta \ 1/2 \ 0)$ の高調波反射が観測され、これが矩形波動的な構造への相転移である。また、Fig. 2 (inset) の $\circ$ は核反射を、 $\bullet$ は $T = 0.125\text{ K}$, $H = 4\text{ T}$ において観測された磁場誘起の磁気反射を示す。ここから明らかなように、磁場誘起の磁気反射は $q_2 = (1/2 \ 1/2 \pm \delta \ 0)$, $q_2' = (1/2 \ 1/2 \pm 3\delta \ 0)$ においても同様に観測され、さらに散乱強度の q 空間での異方性はほとんどみられない。このことから、秩序状態は double- Q で記述できるか、あるいは single- Q のドメインがほぼ同じだけ存在しているか、のいずれかであると考えられるが、今回の結果からだけでは両者を区別することはできない。

Fig. 3 (a), (b) に今回の実験から得られた秩序構造の模式図を示す。太い矢印が磁場誘起の反強磁性成分を示しており、中性子回折で実際にみただけである。これに対して四極子の配列は直接みえ

Fig. 3 Field-induced antiferromagnetic moments and the possible quadrupole structures along the [100] axis in a [001] field. (a) Sinusoidal structure with $q = (1/2 \pm \delta \ 1/2 \ 0)$, and (b) antiphase structure with $q = (1/2 \pm \delta \ 1/2 \ 0)$ and $(1/2 \pm 3\delta \ 1/2 \ 0)$. $\delta = 1/8$ is assumed for simplicity. [14]

ないが、四極子は低磁場で磁場誘起反強磁性成分と比例関係にあることから、図中に楕円で描いたように振動していると考えられる。転移点直下の秩序相 (AFQ I) では、中性子回折の散乱強度の q 依存性から考えると、サイン波動的構造と面内で磁気双極子の向きが回転するスクリュウ構造のいずれかが実現していると考えられる。しかし、 Γ_3 基底状態では O_2^0 と O_2^2 の自由度しかないことからスクリュウ構造は考えにくく、サイン波動的構造の方が現実的である [2]。この場合、磁場誘起反強磁性成分が磁場と平行になることから秩序変数は O_2^0 となり [2]、転移温度の角度変化の実験から得られた結果とも一致する [15]。つまり四極子の秩序構造は、転移点直下の秩序相 (AFQ I) では長周期のサイン波動的変調構造、また低温相 (AFQ II) では矩形波動的な反位相構造である。これまでの AFQ 物質においては上述したようにいずれも四極子が単純に交替配列するというものであり、四極子が格子と結合することによる短距離相互作用の影響が大きいと思われる。しかし PrPb_3 において四極子の長周期構造がはじめて見つかったことにより、四極子間にも伝導電子を媒介とした RKKY 的な間接長距離相互作用が存在することが強く示唆される。今回の結果は、四極子が磁気双極子同様多彩な秩序構造を取りうるということを実証したものであ

Fig. 4 H - T phase diagram of PrPb_3 in a [001] magnetic field (T -scan: $\triangle$ (up), ∇ (down), H -scan: $\blacktriangle$ (up), $\blacktriangledown$ (down)). Solid lines show the phase boundaries determined by magnetization measurements. AFQ I and II denote the sinusoidal structure and the antiphase structure shown in Fig. 3, respectively. Inset shows the temperature dependence of the center position of the magnetic reflection at around $q = (1/2 - \delta \ 1/2 \ 0)$ in a field of $H = 4\text{ T}$. [14]

り、大きな意義があると考えている。

さらに興味深いことが本研究によって明らかになった。Fig.4 に本実験により決定された磁場〈100〉方向での磁場中相図を示す。この相図は、磁化や比熱の測定により報告されているもの (Fig.4 内での実線) とよく一致する。挿入図は、磁場 4 T において (相図中矢印参照) 観測された磁場誘起超格子反射のピーク位置をプロットしたものである。あきらかに一次転移 T_1 の前後でピーク位置にとびがあり、この転移が非整合-整合転移であることが分かる。この非整合-整合転移は磁気秩序の場合によくみられるものであるが、四極子がサイン波的に振動した状態から、低温でエントロピーを下げるために矩形波的な構造へと相転移するものとして理解できる。ところが、この非整合-整合転移を示す相境界は温度軸を切らずに、 $T=0\text{K}$ に向かって有限の磁場にとどまる。実際、 $H=0.5\text{ T}$, $T=90\text{ mK}$ においてサイン波的な構造が実現しており、1 T 以下の低磁場側ではこの構造が $T=0\text{K}$ まで安定な状態として残っていると考えられる。これは、単純な局在 $4f$ 電子モデルで考えた場合にはあり得ないことで、われわれは伝導電子による四極子の遮蔽効果 (四極子近藤効果[16]) が働いているのではないかと考えている。

4. おわりに

長い間 AFQ 物質といわれてきた希土類化合物 PrPb_3 において、これまで約 30 年の間明らかにされていなかった秩序状態および秩序変数を、中性子回折手法により明らかにした。AFQ 秩序転移直下の秩序相においては四極子が非整合の長周期サイン波的構造をとり、四極子間には伝導電子を介した RKKY 的な長距離間接相互作用が働いていると思われる。これまで知られている AFQ 物質においてはいずれも四極子が単純な交替的配列をとっており、今回観測された四極子の長周期構造は初めての例であるといえる。また磁場誘起磁気双極子が磁場方向を向いていることから秩序変数は O_2^0 であり、以前おこなった転移温度の角度変化の結果とよく一致する。この四極子の非整合構造は、磁気双極子の場合と同様、低温で矩形波的構造に一次で転移するが、磁場 1 T 以下では $T=0\text{K}$ まで安定に存在する。このような秩序状態は通常の局在 $4f$ 電子モデルからだけでは理解できず、四極子が伝導電子により遮蔽された効果 (四極子近藤効果) によるものであると考えられる。

このように、この系には四極子の様々な新しい問題が含まれており、また本研究によって四極子が実は磁気双極子同様多彩な物性の担い手となり得ることが明らかになった。今後この系を含めた四極子の多彩な性質についてさらなる研究の進展

が期待される。

最後に、共同研究者であり本稿で紹介した研究にご協力をいただいた阿曾尚文氏、吉沢英樹氏、鈴木博之氏、竹内徹也氏に感謝いたします。また、有意義な議論をしていただいた田山孝氏、大貫惇睦氏、青木大氏、河江達也氏、北井哲夫氏に感謝いたします。

参考文献

- [1] P. Morin and D. Schmitt: *Ferromagnetic Materials*, ed. K.H.J. Buschow and E.P. Wohlfarth (Elsevier Science Publishers B.V., 1990) Vol. 5, p.1.
- [2] R. Shiina, H. Shiba and P. Thalmeier: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 1741.
- [3] J.M. Effantin *et al.*: *J. Magn. Magn. Mater.* **47&48**(1985) 145.
- [4] P. Link *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 4779.
- [5] K. Iwasa *et al.*: *Physica B* **312-313** (2002) 824.
- [6] H. Yamauchi *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 2057.
- [7] Y. Tanaka *et al.*: *J. Phys: Condens. Matter* **11** (1999) L505.
- [8] K. Hirota *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 2706.
- [9] D.F. McMorrow *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 057201.
- [10] E. Bucher *et al.*: *J. Low Temp.* **2** (1972) 322.
- [11] M. Nicksch *et al.*: *Helv. Phys. Acta* **55** (1982) 688.
- [12] T. Tayama *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001) 248.
- [13] T. Onimaru *et al.*: *Physica B* **359-361** (2005) 935.
- [14] T. Onimaru *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 197201.
- [15] T. Onimaru *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 2377.
- [16] D.L. Cox: *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1240.