

Research for Hyperfine Nuclear Magnetism of PrPba in the Antiferro-Quadrupoinr Ordered State

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2018-12-20 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Abe, Satoshi メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00052954

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



反強四重極子秩序状態における増強核磁気
モーメントの秩序化に関する研究

課題番号 (17540321)

平成 17 年度～平成 19 年度科学研究費補助金

(基盤研究(C)) 研究成果報告書

金沢大学附属図書館



1300-05165-5

平成 20 年 5 月

研究代表者

阿部 聡

金沢大学自然科学研究科 (理) 講師

反強四重極子秩序状態における増強核磁気
モーメントの秩序化に関する研究

課題番号 (17540321)

平成 17 年度～平成 19 年度科学研究費補助金

(基盤研究(C)) 研究成果報告書

平成 20 年 5 月

研究代表者 阿部 聡

金沢大学自然科学研究科 (理) 講師

著 者 寄贈

はしがき

物質の温度を絶対零度に近づけると、熱力学の第三法則によりエントロピーは零に近づき、ある基底状態が実現する。その基底状態は、それぞれの物質のミクロな性質を反映し、量子力学的な性質がマクロなスケールで現れたもので、多種多様な基底状態が実現し大変興味深い研究対象である。このような基底状態を実現するためには、対象となる系で働いている相互作用の大きさに匹敵する温度まで、系の温度を下げる必要がある。代表的な研究現象として大きく3つに分類すると、電子系、量子液体・固体、核系によるものがある。

数 10K~0.1K の温度領域では電子系に関する研究があり、とくに最近では f 電子系に起因する物理が活発に展開されている。 f 電子は局在性が強く、通常は伝導電子を媒介とした RKKY 相互作用により磁気秩序を示すが、 f 電子と伝導電子が結合する近藤効果により f 電子は局在性を失い遍歴性を示す、いわゆる重い電子系となることが知られている。重い電子系では、 f 電子の局在モーメントを遮蔽しようとする近藤効果と、局在モーメントを安定化しようとする RKKY 相互作用が拮抗しているため、弱い反強磁性秩序と超伝導との共存、異方的超伝導、電荷密度波 (SDW) など、さまざまな基底状態が出現する。また、それらの基底状態は、磁場、圧力、元素置換などにより量子相転移を示し、これらの観点から多くの研究が行われている。また、 f 電子は大きな軌道角運動量を持つため、結晶場中におかれた f 電子は異方的電荷分布により四極子モーメントなどの多極子モーメントを持つ。磁気モーメントによる磁気秩序の方が顕著なため、多極子モーメントの存在は顕わでないことが多いが、ある物質系では、多極子モーメントが秩序化し、結晶の歪みと結合して構造相転移を起こしたり、反強磁性秩序との共存などを示す。

2 番目として量子液体・固体に関する研究がある。ヘリウムは質量が軽く、分子間力も小さいため、非常に強い量子性を示す。また、同位体である ^3He と ^4He の量子統計性の違いがマクロに現れるため、ヘリウムの物性はよく研究されてきている。最近では、制限された空間中にヘリウムを入れた状態や、表面に吸着された状態、エアロジェルなど不純物のある状態を実現することで、超流動の空間・次元効果や不純物効果の研究が行われている。また、固体 ^3He では、

原子が直接位置を交換する直接交換相互作用があり、その相互作用は約 0.1~1 mK と、核スピン間の相互作用としては 3 桁程度大きく、約 1 mK で核スピン秩序が起こる。さらに、単純な 2 体の交換相互作用よりも、3 体や 4 体といった、多体交換相互作用の方が支配的であるために、複雑な核磁気秩序状態が実現することが知られている。

3 番目は核による磁性である。核の磁気モーメントの大きさは、ボーア磁子 μ_B と核磁子 μ_N の比と考えると約 2000 分の 1 と小さい。ところが、核磁気共鳴では選択的に核磁気モーメントを測定でき、また電子系と核スピン系は相互作用することを利用し、核磁気モーメントをプローブとして電子系の情報を測定することが、広い温度範囲でしばしば行われている。ところが、核磁気モーメント間にも弱いながらも相互作用があり、それによる磁気秩序が起こりえる。しかし、磁気モーメント間の相互作用の比は磁気モーメントの 2 乗となるので、6~7 桁小さくなるため、核磁気秩序の直接測定は非常に困難になるが、Cu, Ag, Sc などの純金属では実際に、 $\mu\text{K} \sim \text{nK}$ の温度まで直接断熱消磁冷却という核スピン系の温度のみを下げる手段により、核磁気秩序状態の測定が行われた。これに対して、Pr 化合物などの一部の遷移金属間化合物の核磁気秩序は、mK と通常の核断熱消磁冷却で実現可能な温度領域でおこる。これは f 電子と核の間の超微細相互作用と f 電子間の交換相互作用の結合によって、核スピン間の相互作用が增強されるためである。

これらの研究を行う温度領域を実現するための冷却手段としては、 ^4He cryostat, ^3He cryostat, ^3He - ^4He 希釈冷凍機、核断熱消磁冷却、レーザー冷却などの手法がある。今日では希釈冷凍機までは比較的ポピュラーになってきており、電子系の研究の進展が著しい。しかし、技術的な問題から核断熱消磁冷却との間には大きなギャップがあるため、核断熱消磁冷却による超低温物性研究の対象は量子液体固体が中心に限られている。

本研究課題は、核断熱消磁冷却温度領域で、電子系に強く影響を受けた核系に着目し、結晶場基底状態が非磁性 Γ_3 二重項であり軌道自由度である四極子モーメントが反強的に秩序化した状態での增強核磁気モーメントの基底状態に関する研究である。静磁化・交流帯磁率測定により、 PrPb_3 の核磁気秩序状態を初めて測定し、また超伝導転移の可能性を指摘した。さらに、研究を進展させる

ための装置開発，超低温温度での中性子測定計画の準備に着手するなどの成果を挙げた。

本課題研究を遂行するに当たり，研究分担者，研究協力者以外に多大なる協力，助力を頂きました。金沢大学大学院自然科学研究科の水野仁君には本研究課題の萌芽段階で精力的な協力を頂きました。金沢大学極低温研究室の布村晃一技官には液体ヘリウム供給に多大なる助力を頂き感謝いたします。装置設計・製作については理学部工作室の向敬一技官，恒川隆樹技官に助言を頂き感謝いたします。また，研究事務を支援していただいた，理学部川島好枝事務官，森廣美事務官には厚くお礼申し上げます。

平成 20 年 5 月

阿部 聡

電話 076-264-5665

FAX 076-264-5739

email abesi@kenroku.kanazawa-u.ac.jp

研究組織

研究代表者： 阿部 聡 (金沢大学自然科学研究科 (理) 講師)
研究分担者： 松本 宏一 (金沢大学自然科学研究科 (理) 准教授)

研究協力者： 鈴木 治彦 (金沢大学自然科学研究科 (理) 特任教授)
高橋 大輔 (理化学研究所・研究員)
吉田 潤 (金沢大学自然科学研究科・大学院生)

交付決定額(配分額)

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 17 年度	1,700,000	0	1,700,000
平成 18 年度	900,000	0	900,000
平成 19 年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,400,000	240,000	3,640,000

研究発表

(1) 雑誌論文

1. S.Abe, D.Takahashi, J.Yoshida, K.Matsumoto, H.Suzuki, and T.Kitai,
"Hyperfine Nuclear Magnetism of PrPb₃ in the Antiferro-Quadrupolar Ordered State", *AIP Conf. Proc.*, 査読有り, **850**, (2006), p1293-1294
2. J.Yoshida, S.Abe, D.Takahashi, K.Matsumoto, and H.Suzuki,
"Magnetic properties of CeRu₂Si₂ at small magnetic fields and ultra low temperatures", *AIP Conf. Proc.*, 査読有り, **850**, (2006), p1171-1173

3. 阿部聡,

「金沢大学極低温研究室と物性研究」, 低温工学, 査読なし, 43, (2008), p28-29

(2) 国際会議発表

1. S.Abe, D.Takahashi, J.Yoshida, K.Matsumoto, H.Suzuki, and T.Kitai,

"Hyperfine Nuclear Magnetism of PrPb₃ in the Antiferro-Quadrupolar Ordered State", 24th International Conference on Low Temperature Physics, August 10-17, 2005, Orlando, Florida, U.S.A.

2. J.Yoshida, S.Abe, D.Takahashi, K.Matsumoto, and H.Suzuki,

"Magnetic properties of CeRu₂Si₂ at small magnetic fields and ultra low temperatures", 24th International Conference on Low Temperature Physics, August 10-17, 2005, Orlando, Florida, U.S.A.

3. S. Abe, D. Takahashi, J. Yoshida, K. Matsumoto, H. Suzuki

"Hyperfine Nuclear Magnetism of PrPb₃ in the Antiferro-Quadrupolar Ordered State", International Conference on Ultra Low Temperature Physics 2005, August 17-20, 2005, Gainesville, Florida, U.S.A

(3) 国内学会発表

1. 吉田潤, 新庄弘嗣, 高橋大輔, 阿部聡, 松本宏一, 鈴木治彦, 大貫惇睦

「超低温領域における重い電子系 CeRu₂Si₂ の熱膨張測定」,

日本物理学会年次大会, 2005年3月25日, 東京理科大学野田キャンパス

2. 吉田潤, 田中俊介, 阿部聡, 松本宏一, 鈴木治彦, 高橋大輔, 大貫惇睦

「超低温領域における重い電子系 CeRu₂Si₂ の熱膨張測定」,

日本物理学会秋期大会, 2005年9月19日, 同志社大学京田辺キャンパス

3. 吉田潤, 田中俊介, 阿部聡, 松本宏一, 鈴木治彦, 高橋大輔, 大貫惇睦
「超低温領域における重い電子系 CeRu_2Si_2 の熱膨張測定 II」,
日本物理学会年次大会, 2006 年 3 月 29 日, 愛媛大学・松山大学
4. 吉田潤, 瀬川芳紀, 阿部聡, 松本宏一, 鈴木治彦, 高橋大輔, 大貫惇睦
「超低温領域における重い電子系 CeRu_2Si_2 の熱膨張測定」,
日本物理学会春季大会, 2007 年 3 月 18 日, 鹿児島大学郡元キャンパス
5. 瀬川芳紀, 駒井裕, 吉田潤, 阿部聡, 松本宏一, 鈴木治彦, 高橋大輔, 大貫惇睦
「熱膨張測定による重い電子系 CeRu_2Si_2 の量子臨界現象の研究」,
日本物理学会年次大会, 2007 年 9 月 21 日, 北海道大学札幌キャンパス
6. 吉田潤, 多田篤志, 阿部聡, 松本宏一, 鈴木治彦, 鈴木博之
「 PrMg_3 の核磁気秩序状態の探索」,
日本物理学会年次大会, 2007 年 9 月 21 日, 北海道大学札幌キャンパス
7. 目時直人, 菅井孝志, 金子耕士, 阿部聡, 鈴木治彦, 小池良浩
「JRR-3 の多目的単色熱中性子実験ビームポート「武蔵」における超低温中性子散乱実験」,
日本物理学会年次大会, 2007 年 9 月 21 日, 北海道大学札幌キャンパス
8. 阿部聡, 長崎欣史, 森拓磨, 松本宏一, 鈴木治彦, 目時直人, 金子耕士, 小池良浩
「中性子散乱実験用核断熱消磁ステージの開発」,
日本物理学会年次大会, 2007 年 9 月 21 日, 北海道大学札幌キャンパス

研究成果

研究成果については、研究発表のうち雑誌論文に掲載されたものを添える。以下に、参考として研究成果の概要を記す。

研究成果の概要

4f 電子の基底状態

希土類元素を含んだ遷移金属間化合物では、希土類イオン中の 4f 電子の全角運動量 J 多重項基底状態が、周囲のイオンとの静電相互作用により数 K から数十 K の幅に結晶場分裂する。また 4f 電子は外殻の 5s, 5p 軌道が閉殻であるため局在する傾向が強いが、局在 4f 電子同士には伝導電子を媒介とした RKKY 相互作用と、伝導電子との混成により局在性を遮蔽する近藤効果が働き、前者が優勢な場合は強磁性あるいは反強磁性などの電子磁気秩序が現れ、後者が優勢な場合は 4f 電子が遍歴化し相互作用を繰り込んだ重い電子系となるなど、多彩な磁気基底状態を示すことから、4f 電子系は磁性研究の中心分野となっている。

4f 電子は大きな軌道量子数 ($J=4$) を持つため、電気四極子を始めとする多極子モーメントを持ち、結晶場基底状態に対して軌道自由度が縮退した状態をとることがある。この場合、軌道自由度による隠された秩序変数による相転移がおこり、例えば CeB_6 では反強磁性秩序と四極子秩序の共存による複雑な磁気相図を示し、四極子自由度の観点から多くの研究がなされている。

4f 電子を 2 個もつプラセオジウム (Pr) 化合物の場合、立方晶のように結晶対称性が高い結晶場に対して、結晶場エネルギー準位は Γ_1 一重項、 Γ_3 二重項、 Γ_4 および Γ_5 三重項に分裂する。このうち、結晶場基底状態が Γ_1 一重項または Γ_3 二重項である場合、これらの基底状態は J_z に対する対角成分を持たないため、磁気双極子モーメントを示さない非磁性基底状態となり、Van Vleck 常磁性を

示す。特に Γ_3 二重項基底状態の場合は、 $O_2^0 = (3J_z - J^2)/2$ および
 $O_2^2 = \sqrt{3}(J_x^2 - J_y^2)/2$ の四極子モーメントを持つため、四極子秩序状態の研究
に非常に適している。

Γ_3 二重項基底状態における四極子秩序の研究としては PrPb₃ が代表的であ
り、これまでに多くの研究がなされている。 Γ_3 二重項基底状態は非磁性基底
状態であるために電子スピンによる磁氣的相転移を示さないが、比熱・弾性
率に異常が現れ、隠された相転移の可能性が指摘されていたが、磁場中物性
測定や中性子回折測定により、 $T_Q = 0.4K$ で四極子モーメントが反強秩序転移
を起こすことが明らかにされた。近年では、詳細な中性子測定や磁化測定に
より非整合な反強四極子秩序相の存在や、Pr 原子の La 置換により四極子秩序
が消滅することから四極子近藤効果の可能性などが指摘されている。

核磁気秩序

核スピンの持つ磁気モーメントの大きさは、電子の磁気モーメントの約
 $1/10^3$ と小さい。このため、核磁気モーメント間の相互作用に起因する磁気秩
序状態への転移温度は、電子の磁気秩序温度の約 $1/10^6$ 程度となり、一般にマ
イクロケルビン($10^{-6}K$)以下の超低温となる。このような超低温を生成するこ
とは実験的に極めて困難であるにもかかわらず、これまでにいくつかの試み
がなされてきた理由は、古典的な熱的揺らぎを排除できること、核スピン系
での相互作用は電子系に比較すると理論的に扱いやすく磁性の本質的な解明
を行えることなどが挙げられる。

研究対象となる核スピン系の温度を磁気秩序転移温度以下に冷却する方法
として、直接冷却と間接冷却の2つの冷却方法がある。直接冷却とは、系
のもつエントロピーを直接除去する方法であり、近年飛躍的な進歩を遂げた金
属気体のポーズ・アインシュタイン凝縮 (BEC) ではレーザー冷却により気
体原子の熱振動を強制的に押さえ気体原子温度をナノケルビン(nK)以下に直

接冷却し、それまでヘリウムのみで観測されていた BEC が一般にも起こりうることを示し、量子渦の生成等の直接検証などが行われている。固体金属中の核スピンの場合、核スピン系以外に電子系・格子系が存在し、核スピン系と電子・格子系はスピン-格子緩和時間 τ で特徴づけられる相互作用で結合している。数 T(テスラ)、数 mK (10^{-3} K)の初期状態では、核スピン系の磁気エントロピーはほぼ 0%まで除去されるため、この初期状態からスピン-格子緩和時間内に外部磁場を 0 まで断熱消磁すると、電子・格子系の温度は初期状態の温度 (数 mK)に残ったまま核スピン系の温度のみを核磁気秩序温度以下まで直接冷却することが可能である。このような方法で、Cu (銅), Ag (銀), Sc (スカンジウム) の純金属原子の核スピン磁気秩序が実現され、単純と思われてきた核スピン系であっても RK 相互作用と磁気双極子相互作用の拮抗による多彩な磁気秩序相の存在や量子揺らぎによる効果など、多くの成果を挙げてきた。しかし、直接冷却法では核スピン系のみの温度が冷却されるため、他の温度計を用いた温度測定が不可能なため熱力学的手法による間接的な温度決定しかできないこと、物性測定手段が限定されること、冷却後スピン-格子緩和時間 (概ね数時間~数十分) で初期温度に戻るため核磁気秩序状態は極めて短い時間 (数十分~数分) しか実現できない、等の欠点がある。

一方間接冷却法では、数十モル以上の Cu 寒剤による核断熱消磁冷却ステージに研究対象となる試料物質を熱接触させ、スピン-格子緩和時間より十分長い時間で試料物質を冷却するため、核スピン系と電子・格子系は熱平衡状態を保ったまま同時に冷却される。また核断熱消磁冷却ステージに設置された温度計によって温度測定が可能であり、物性測定も多くの手段が可能となる利点がある。しかし温度低下にともない熱伝導が悪くなること、外部からの熱流入を完全に遮断することができないこと等の技術的理由から、間接冷却による実現可能な最低温度は数 10 μ K に限定され、これまでに純金属の核磁気秩序温度に到達することはできていない。

核スピン系に起因する磁気秩序状態は、純金属だけでなく遷移金属間化合物、固体 ^3He などでも実現される。固体 ^3He は質量が軽く分子間力が弱いた

め極めて量子効果が高く、常圧下では絶対零度でも液体状態をとる。また加圧下での固体状態であっても量子効果による零点振動の振幅は格子間隔の30%程度であり、原子が直接位置を交換することで核スピン間に直接交換相互作用をもたらす、約1 mKでU2D2構造という特殊なスピン配列をもった核磁気秩序状態へ転移する。また原子の直接交換は2体よりも3体、4体交換相互作用が支配的であり磁場により異なった磁気秩序配列をとり多くの研究が行われてきた。

増強核磁性体

4f電子の結晶場基底状態が一重項基底状態や Γ_3 二重項基底状態の場合、これらの基底状態では電子磁気モーメントを持たないため、1K以下の温度では帯磁率は温度変化せずVan Vleck常磁性を示すことが知られている。このようなVan Vleck常磁性体に外部磁場を印加すると、外部磁場により誘起される4f電子の磁気モーメントが超微細相互作用により核スピンに有効磁場として作用し、結果として外部磁場が1+K倍に増強されて核スピンに作用することになる。1+Kを増強因子といい、

$$K = \frac{\Lambda g_J \mu_B A}{(1-\eta) g_N \mu_N}$$

である。ここで g_J 、 μ_B はそれぞれランデのg因子、ボーア磁子、 g_N 、 μ_N は核のg因子、核磁子、Aは超微細相互作用定数、 Λ は結晶場エネルギー準位間の非対角要素の和、 $1-\eta$ は4f電子の交換相互作用の補正係数である。このように核磁気モーメントが1+K倍に増強されるVan Vleck常磁性体を増強核磁性体という。増強核磁性体では、核スピン間の相互作用も1+K倍に増強されるため、核スピンの磁気秩序転移温度もmK温度まで増強されることが期待される。希土類元素のひとつであるプラセオジウム(Pr)では、 ^{141}Pr 原子核は核磁気モーメント $g_N \mu_N \sim 5.05 \mu_N$ を持つが、超微細相互作用定数が $A = 52$ mKと大きいため、増強因子1+Kは数~数十の値を持ち、これまでにPrNi₅,

PrCu₆, PrCu₂, PrIn₃ などについて増強核磁性秩序が間接冷却方法によって実現され、多くの研究が行われてきた。

反強四極子秩序状態における増強核磁性

これまでに増強核磁性の研究がおこなわれてきた物質は、PrNi₅をはじめとしてほとんどが結晶場基底状態として Γ_1 一重項基底状態である物質に限られており、 Γ_3 二重項基底状態を持つ物質の増強核磁性は絶縁体であるエルパソライト (Cs₂NaHoCl₆) などわずかな物質に限られてきた。

Γ_3 二重項の波動関数は次のように表される。

$$\begin{cases} \Gamma_3^{(1)} = \sqrt{7/24} \cdot |4\rangle - \sqrt{5/12} \cdot |0\rangle + \sqrt{7/24} \cdot |-4\rangle \\ \Gamma_3^{(2)} = 1/\sqrt{2} \cdot |2\rangle - 1/\sqrt{2} \cdot |-2\rangle \end{cases}$$

波動関数 $\Gamma_3^{(1)}$ と $\Gamma_3^{(2)}$ は四極子モーメント O_2^0 および O_2^2 に対して、異なったエネルギー固有値を持つ。したがって、結晶場基底状態が Γ_3 二重項であり Van Vleck 常磁性を示す物質において、四極子モーメントが反強的に秩序転移した場合、 Γ_3 二重項の縮退が解かれ $\Gamma_3^{(1)}$ と $\Gamma_3^{(2)}$ の2つの一重項に分裂する。 $\Gamma_3^{(1)}$ 一重項と $\Gamma_3^{(2)}$ 一重項のどちらが基底状態となるかは、四極子モーメントの符号によって異なるため、反強四極子秩序状態では $\Gamma_3^{(1)}$ と $\Gamma_3^{(2)}$ の2つの一重項基底状態が交互に整列した状態が実現される。結晶場励起状態である Γ_1 一重項、 Γ_4 および Γ_5 三重項と、結晶場基底状態である $\Gamma_3^{(1)}$ と $\Gamma_3^{(2)}$ は、それぞれ異なった非対角要素を持つために増強因子 $1+K$ も異なる。したがって、単一の増強因子しか持たない一重項基底状態での増強核磁性に比較して、反強四極子秩序状態での増強核磁性は特異な核磁性を示すことが期待される。

PrPb₃の結晶構造はCu-Ag型立方晶であり、結晶場準位は基底状態が Γ_3 二重項、第一励起状態が Γ_4 三重項、ついで Γ_5 三重項、 Γ_1 一重項である。基底状態と第一励起状態のエネルギー準位差は15Kないし20Kであり、10K以下では

Van Vleck 常磁性を示し 4f 電子による磁気秩序転移や超伝導転移は示さない。また電子 $T_Q = 0.4\text{K}$ で反強四極子秩序転移を起こすため, PrPb_3 は反強四極子秩序状態における増強核磁気秩序の研究に適した物質である。

実験方法

試料である PrPb_3 は九州工業大学の北井氏により提供されたものであり, Ar 雰囲気中の Ta 容器中に母材である Pr と Pb を組成比に従って封入し 1150 K に加熱し作成され, 粉末 X 線回折により組成を確認している。 PrPb_3 試料は酸化されやすく, 酸化された場合は試料表面に Pb が不純物として析出する。このため, 約 8K 以下で不純物 Pb の超伝導反磁性がしばしば現れる。このためこれまでの研究では, Pb の超伝導臨界磁場約 80 mT 以上の磁場中で行われている。増強核磁性秩序の研究ではゼロ磁場近傍の状態での測定が不可欠であるため, 作成された試料を 1020 K で 100 時間熱処理することにより, 不純物 Pb を除去し測定試料とした。熱処理前と後の試料について 2-300K の直流帯磁率を図 1 に示す。熱処理により不純物 Pb の超伝導反磁性が除去されていることが分かる。反強四極子秩序状態における PrPb_3 の増強核磁性は, 熱処理を施した試料を用いて測定を行った。

^3He - ^4He 希釈冷凍機と 9T 超伝導マグネットから構成される銅核断熱消磁冷凍機を用いて, 間接冷却方法により PrPb_3 を冷却した。温度測定は, RuO_2 抵抗温度計, ^3He 融解圧力温度計, 白金 NMR 温度計を温度範囲に応じて使用した。物性測定には, 超伝導量子干渉計 (SQUID 素子) を零点検出器に用いた交流インピーダンスブリッジを使用し, PrPb_3 単結晶試料の静磁化と交流帯磁率を同時測定した。測定温度範囲は約 1 mK まで, 測定磁場範囲は 6.21 mT であり, 磁場印加方向は [110] および [100] 方向である。試料支持ホルダーが回転できないため, 磁場方向 [110] と [100] では異なる試料を用いた。

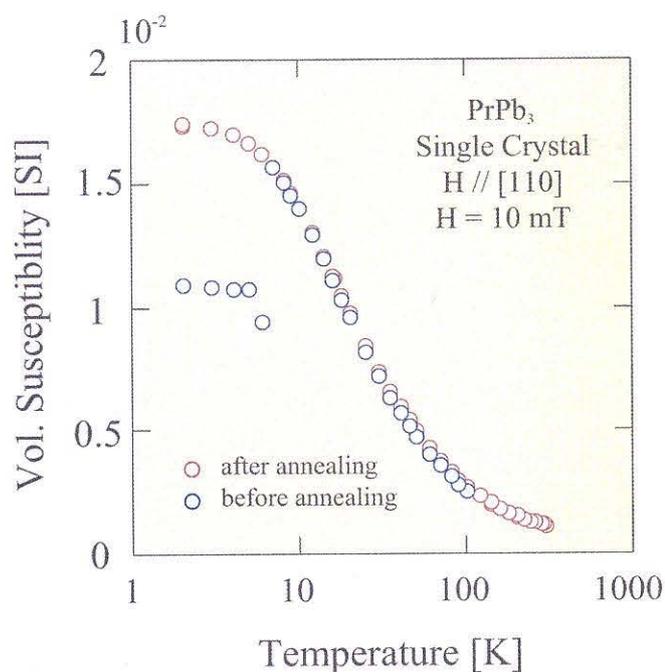


図 1 Temperature dependence of the Vol. Susceptibility of the PrPb₃. The red circle shows the susceptibility after 100[h] annealing. And the blue one shows the susceptibility without annealing.

静磁化測定の結果

図 2 に磁場 0.93, 6.21 mT, 磁場方向[110], [100]での静磁化の温度依存性を示す。いずれの磁場, 方向ともに温度低下とともに増強核磁気モーメントによる静磁化の増加が測定された。高温から Curie 則に従って増加した静磁化は約 5 mK で極大値をとり, 1 mK でほぼ一定になる。静磁化の原点は Van Vleck 帯磁率に相当する磁化とした。一般に増強核磁気モーメントの寄与は, 4f 電子が自由度を失い結晶場基底状態に縮退した Van Vleck 帯磁率を差し引くことで求められる。ところが PrPb₃ では 10 K 以下の温度でも, 温度低下とともにわずかに磁化が増加し, [100]方向の磁場では, 反強四極子秩序転移による磁化のとびが観測される。図中 H//[100], 6.21mT の静磁化に $T_Q = 0.4K$ で僅かにハンブが現れている。また, 図 3 に磁化と温度の逆数の関係を示すが, 40 mK 近傍で $1/T$ の傾きに変化が生じている。このため, 40 mK 以上での静磁化の変化を高温に外挿した値を Van Vleck 磁化とした。

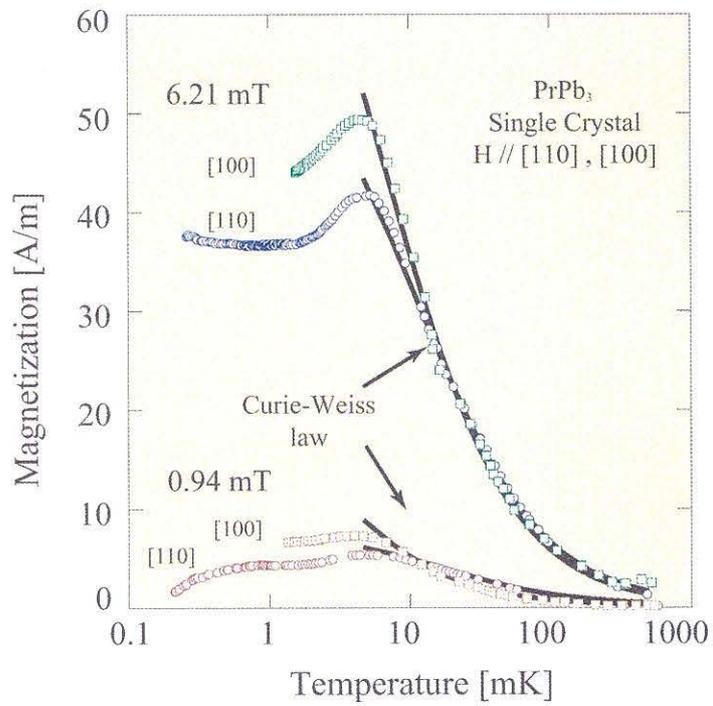


図 2 : 磁場中における静磁化の温度依存性

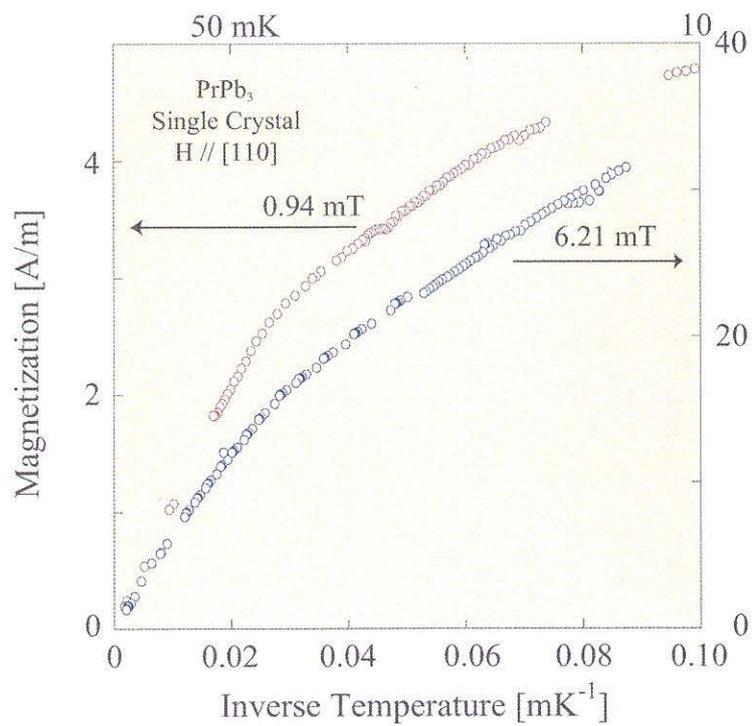


図 3 : 磁場中における静磁化の温度の逆数依存性

有効磁気モーメントの結果

静磁化 M を印加磁場 H で割った直流帯磁率の逆数と温度の関係を図 4 に示す。直流帯磁率は 10 mK 以上で, Curie-Weiss 則に従って変化していることが明らかである。Curie 定数 C , Weiss 温度 θ_p , 有効磁気モーメント μ_{eff} は次の関係にある。

$$\frac{M}{H} = \frac{C}{T - \theta_p}$$

$$C = \frac{N_A \mu_{eff}}{3k_B V_{mol}}$$

$$\mu_{eff} = (1 + K) g_N \mu_N \sqrt{I(I+1)}$$

N_A はアボガドロ数, V_{mol} はモル体積, I は核スピン量子数である。表 1 に, 各磁場, 方向における Curie 定数と Weiss 温度, Curie 定数から求められる有効核磁気モーメント, また有効核磁気モーメントから求められる増強因子 $1+K$ を示す。

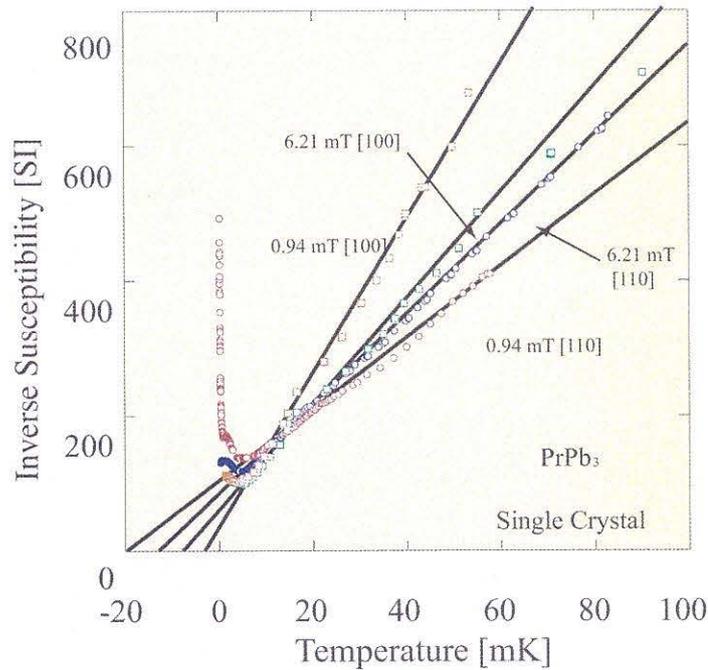


図 4 : 直流帯磁率の逆数の温度依存性

	B [mT]	C [mK]	θ_p [mK]	μ_{eff} / μ_N	1+K
[110]	0.94	1.9×10^{-2}	-19	167	33
	6.21	1.5×10^{-2}	-12	152	30
[100]	0.94	0.9×10^{-2}	-3	116	23
	6.21	1.3×10^{-2}	-7	137	27

表 1：静磁化から求められた，Curie 定数 C ，Weiss 温度 θ_p ，有効磁気モーメント μ_{eff} ，増強因子 1+K

Weiss 温度を考え，Curie-Weiss 則への fitting は約 20mK 以上で行ったが，静磁化に 40 mK で折曲がりがあることから，Weiss 温度 θ_p は数十%の誤差を含む可能性があるが，いずれの磁場，方向ともに負の値をもち，増強核磁気モーメント間の相互作用は反強磁性的であることは明らかである。また ^{141}Pr 原子核の生の核磁気モーメントは $g_N \mu_N \sim 5.05 \mu_N$ であり，Curie 定数から求められた有効核磁気モーメントは 20~30 倍に増強されていることが分かる。増強因子 1+K は結晶場エネルギー準位から以下のように表される。

$$K_i = \frac{\Lambda_i g_J \mu_B A}{(1 - \eta) g_N \mu_N}$$

$$\Lambda_i = \sum_j \frac{2 \langle \Gamma_j | J_z | \Gamma_3^{(i)} \rangle}{E_j - E_3^{(i)}}$$

$T_Q = 0.4\text{K}$ 以下の反強四極子秩序状態では，結晶場基底状態の縮退が解け $\Gamma_3^{(1)}$ 一重項と $\Gamma_3^{(2)}$ 一重項基底状態が交互に配列する。それぞれの一重項基底状態に対する増強因子 K_1 ， K_2 はそれぞれ 25, 7 と計算される。静磁化のピークよりも高温では，増強された核磁気モーメントは常磁性状態であり，増強因子は $(K_1 + K_2)/2 \sim 16$ となることが期待される。静磁化の温度変化から求められた増強因子は 20~30 であり，計算値よりも数十%程度大きい結果ではあるが，温度低下に伴う静磁化の増加は，反強磁性的な相関を持つ増強核磁気モーメントに起因することは明らかである。

増強核磁気モーメントの反強磁性転移

温度低下とともに Curie-Weiss 則で増加する静磁化は、約 5 mK でピークを示した後減少し、約 2 mK より低温では約 25%減少しほぼ一定の値となる。図 5 に静磁化から求められる直流帯磁率の温度依存性を示す。

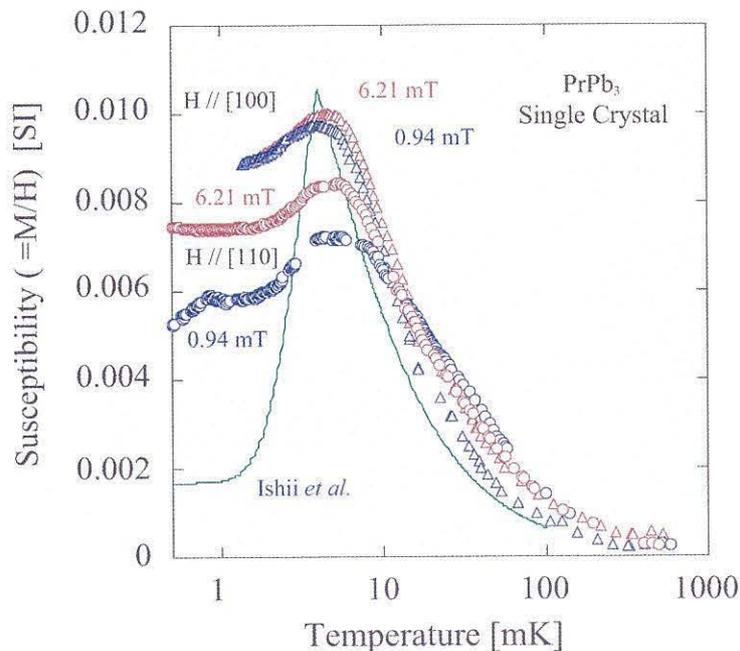
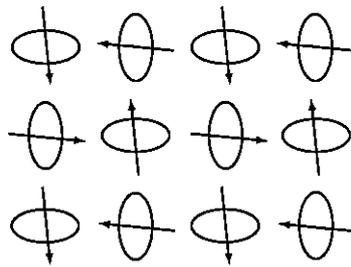


図 5 : 直流帯磁率の温度依存性, 実線は石井らの分子場理論計算の結果

磁場[100]方向では、磁場の大きさに依らず直流帯磁率は一致し、[110]方向ではピーク近傍から弱い磁場依存性を示しているが、いずれの磁場の大きさ、方向によらず、ピーク温度はほぼ同じである。あるエネルギー準位間の遷移が存在する場合、帯磁率にはショットキー型ピークが現れることがある。しかし、ショットキー型変化の場合、帯磁率のピーク温度は磁場に比例すべきであり、外部磁場に比べ十分大きい内部磁場が存在する場合、ピーク温度の磁場依存性は弱くなるが、その場合でも、ピーク温度より 1/5 の温度で十分減少するはずである。したがって、直流帯磁率の結果はエネルギー準位間の遷移によるショットキーピークでないことは明らかである。

静磁化のピークの高さは、飽和磁化 $M_S = Ng_N\mu_N I(1+K)$ のたかだか 10^{-3} 程度であること、ピーク以上の高温で Weiss 温度が負であり、有効磁気モーメントから増強因子が計算値とまざまざ一致すること等の理由から、5 mK での直流帯磁率のピークは、増強核磁気モーメントの反強磁性秩序転移によると考えられる。

石井らによる PrPb₃ の零磁場での分子場近似による計算結果では、反強四極子秩序状態における秩序変数は O_2^2 型となり、増強核磁気モーメントは約 4 mK で互いにキャントした副格子をもつ反強磁性状態へ転移することが示されている。図 6 に石井らが予測するスピン秩序構造を示す。



Nuclear spin arrangements of PrPb₃

図 6 in AFQO state by Ishii *et al.*

石井らによる帯磁率の理論計算を図 5 中に示すが、ピーク温度より高温では実験値と良く一致し、ピークの高さ・温度も良く一致する。しかし、核磁気秩序温度以下での温度依存性や[110]方向での磁場依存性は一致しない。この理由として、石井らは完全な零磁場で計算を行い四極子秩序変数として O_2^2 型を用いているが、最近の磁気相図の研究では秩序変数は O_2^0 型の可能性が高いこと、四極子モーメントだけでなく、 T_{xyz} 型の八極子モーメントの寄与が存在することなどが考えられる。また中性子回折測定では、図 7 に示すような変調された四極子モーメント配列の可能性も指摘されており、核磁気秩序状態での核スピン配列がこの四極子モーメント配列に影響されている可能性が考えられる。

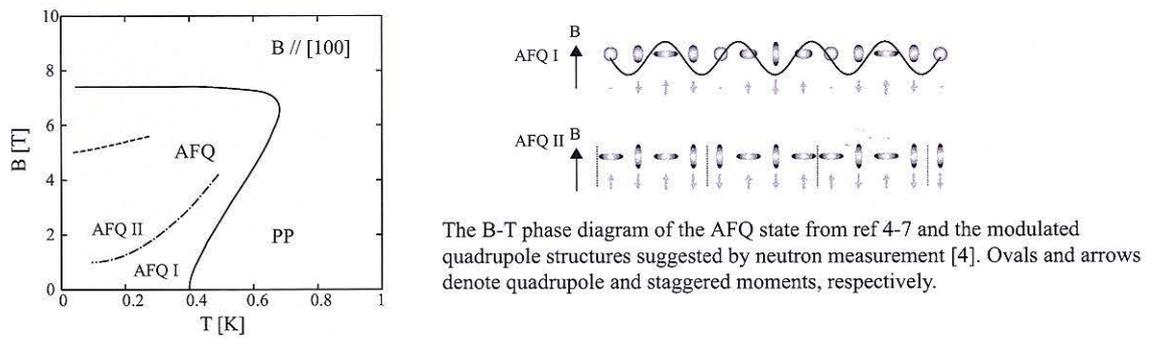


図 7：鬼丸らによる， PrPb_3 の四極子秩序状態の磁気相図（左）と変調された四極子秩序構造（右）

交流磁化率と静磁化の異常について

図 8 に示すように，交流帯磁率と零磁場近傍での静磁化の結果は，6.21, 0.92 mT の静磁化とは大きく異なる結果となる，図 8 は磁場方向[110]についての結果であるが，[100]方向についても同様な結果である。

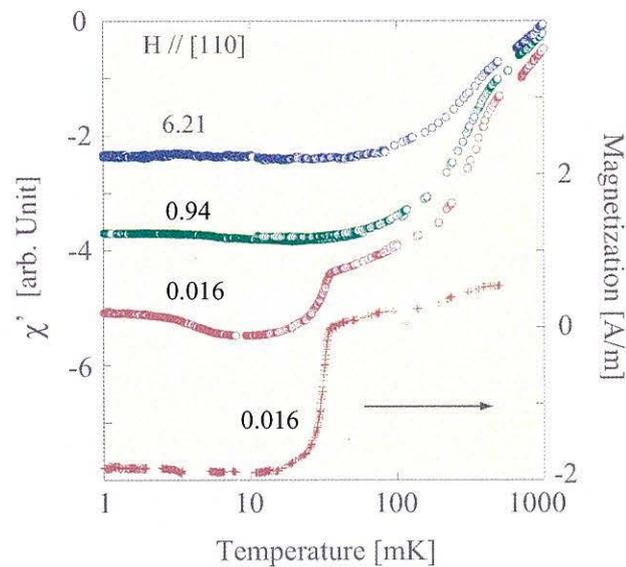


図 8：交流帯磁率と零磁場近傍での静磁化の温度依存性

温度の低下とともに，磁場中での静磁化は増加するのに対して，交流帯磁

率は高温から単調減少し約 40 mK で一定値となる。また、1 K では磁場依存性が小さいが、数百 mK から磁場依存性を持ち、磁場が小さいほど減少量が大きくなる。また、零磁場近傍では、約 40 mK で交流帯磁率、静磁化は共に急激に減少する。0.016 mT, 約 40 mK での静磁化のとび約-2 A/m は、直流帯磁率に換算すると約-0.16 であり、完全反磁性帯磁率の 16%に相当する。このことから、1 K から最低温度までの交流帯磁率の減少量は、ほぼ完全反磁性帯磁率-1 に匹敵していることが分かる。

零磁場近傍、約 40 mK での帯磁率の減少について、一定温度のもと外部磁場を掃印した時の交流帯磁率の変化を図 9 に示す。

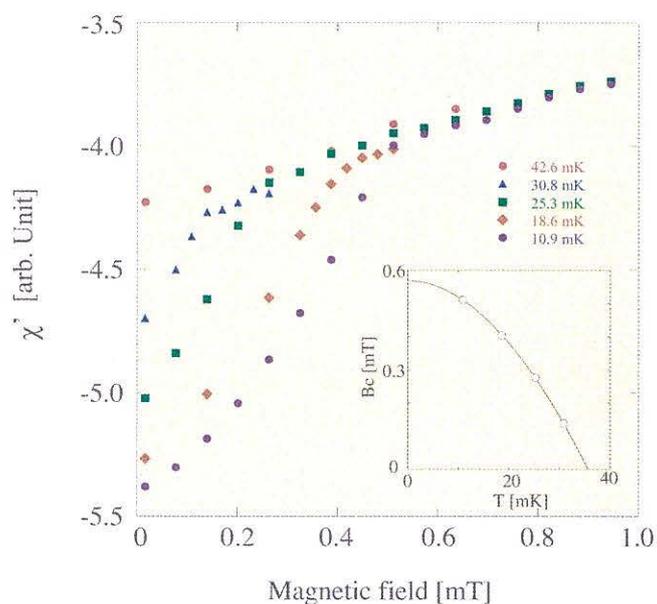


図 9：低温部での交流帯磁率の減少と、減少温度の磁場依存性

交流帯磁率の減少は、10.9 mK では外部磁場 0.51 mT で消失し、温度が高くなると交流帯磁率の減少が消失する磁場が小さくなり、42.6 mK では 0 磁場でも消失する。図 9 の inset 中に、交流帯磁率が消失する臨界磁場と温度の関係を示すが、この臨界磁場 B_c を次式に適応させると、

$$B_C = B_{C0} \left(1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^\alpha \right)$$

$B_{C0}=0.568$ mT, $T_C=35.7$ mK, $\alpha=1.9$ が得られ、理想的な超伝導転移の指数 $\alpha=2$ ほぼ従うことが分かる。これらの結果から零磁場近傍での交流帯磁率の減少と静磁化のとびは、臨界磁場 0.568 mT, 転移温度 35.7 mK の超伝導転移によるものと考えられる。一方高温から 40 mK までの交流帯磁率の減少と、磁場中における静磁化との不一致の確かな原因が不明である。ひとつの原因として、酸化により表面もしくは結晶粒界面に析出した不純 Pb の影響が考えられる。Pb の臨界磁場 80.3 mT より外部磁場が低い状態で、磁場中静磁化は外部磁場に比例した値を示し、また、40 mK 以下で外部磁場に依存した超伝導転移を示すことから、試料表面全域に Pb が析出している可能性や、高温超伝導体で見られるような結晶粒界面での磁束トラップによる完全反磁性帯磁率の磁場による抑制は否定される。超伝導体のサイズが、その超伝導磁場進入長 λ と同程度まで小さくなると、超伝導磁場進入長の温度・磁場依存性が顕在化するため、磁場による超伝導転移温度と完全反磁性帯磁率の抑制が起こる。しかし、超伝導磁場進入長の温度効果は $\lambda(T)/\lambda(0)=1-(T/T_C)^4$ であるため帯磁率の温度変化は狭い範囲に限られる。我々の測定結果の場合、40 mK までの交流帯磁率の減少は 6.21 mT まで磁場により抑制されているが、Pb の超伝導転移温度 8 K よりも遙かに低温の 100 mK 程度まで交流帯磁率の減少が継続しており、不純物 Pb のサイズ効果の可能性は低い。

高磁場帯磁率測定装置の開発

SQUID を用いた帯磁率測定は、SQUID 測定系が磁場変動に対して過敏なため数十 mT 以上の磁場中では測定が困難である。さらに試料部ピックアップコイルから SQUID プローブまでの超伝導磁束伝達回路は低温部で閉じている必要があるため、試料交換や方位を変えるためには、装置全体を常温に戻さなければならない、実験効率が悪いなどの欠点がある。これに対して、SQUID 素子を用いない帯磁率測定装置は測定周波数が 16Hz に限られる、測定感度が約 1/10 程度になるなど欠点があるが、一台のコントローラーでクライオスタット内の複数のピックアップコイルを切替えて測定可能であり、結晶軸の異なる複数の試料を一度にセットし同時測定することで大幅な時間短縮が望める。本研究では、図のような、3つの試料が同時測定可能な相互インダクタンス測定コイルシステム、外部磁場印加用の超伝導磁気シールド付き超伝導マグネットからなる、高磁場帯磁率測定セルを開発した。これらを現有設備である交流インピーダンスブリッジのコントローラーと組合せて、新しい大型核断熱冷凍機に設置し、 $\text{Ce}(\text{Ru}_{0.97}\text{Rh}_{0.03})_2\text{Si}_2$, PrMg_3 の測定を現在行っている。

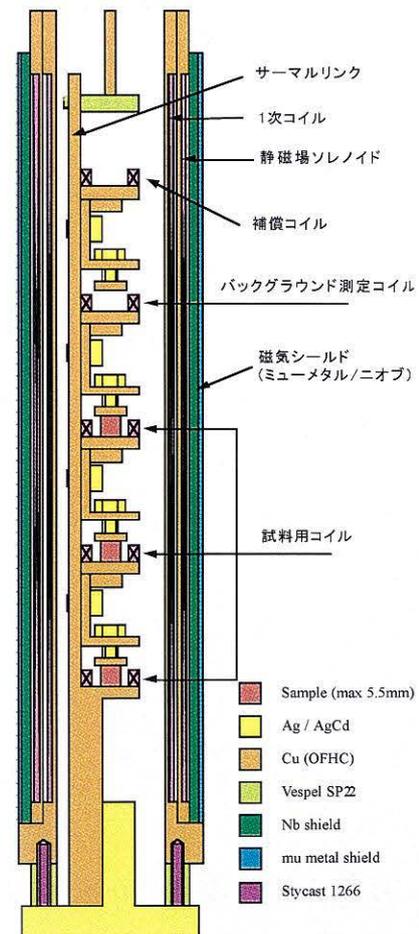


図 10 : SQUID 素子を用いない高磁場
交流帯磁率測定装置

超低温での中性子回折測定

秩序状態のスピン構造の測定には中性子回折測定が最も有力であるが、測定技術の困難さから多くの測定は希釈冷凍機温度に限られている。しかし、Cuなどの純金属では、超低温中性子測定により $T_c \sim 58\text{mK} (=10^{-9}\text{K})$ で核スピン秩序構造が最終的に決定され、また近年では中性子回折による固体 ^3He の核磁気秩序状態の直接測定の試みもなされている。断熱消磁冷却による超低温中性子回折測定は核スピン系秩序に限らず、電子系秩序においても希釈冷凍機温度では秩序状態に至らない物質について極めて有力な手段となる。このため、日本原子力機構の目時直人氏との共同研究として、日本原子力機構の研究用原子炉 JRR3 の多目的ビームポート MUSASHI の中性子回折実験装置を利用した、超低温中性子回折測定を目標に準備を開始した。経費・準備期間を短縮するために希釈冷凍機・断熱消磁用超伝導マグネットは既存の装置を改造することとし、図 11 に示すような冷凍装置の開発を計画している。本研究課題では、核断熱消磁ステージの開発を行った。寒剤は最低到達温度は 0.7mK 程度であるが冷却能力が大きい PrNi_5 とし温度計、熱スイッチ、試料ホルダーの製作を継続している。今後、冷凍装置を完成し、 PrPb_3 の核断熱消磁冷却温度までの中性子回折測定を行い、反強四極子秩序状態における増強核磁性秩序状態を解明する予定である。

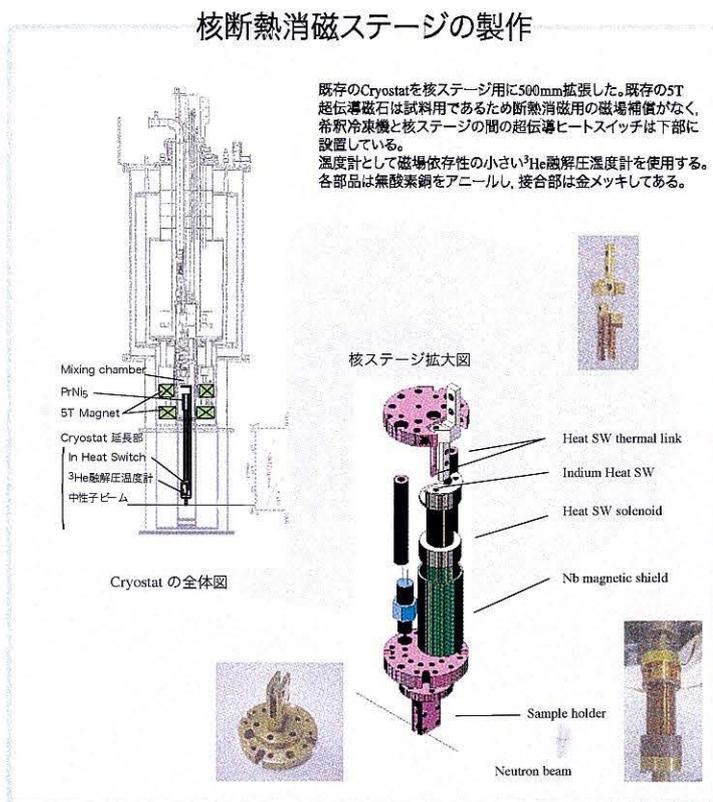


図 11：超低温中性子回折実験装置