

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26800189

研究課題名(和文)超音波によるプラセオジウム化合物の新奇磁場誘起量子相転移の起源解明

研究課題名(英文) Ultrasonic investigation of the novel magnetic-field-induced phase transition in praseodymium compounds

研究代表者

石井 勲 (Ishii, Isao)

広島大学・先端物質科学研究科・助教

研究者番号：20444713

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、非磁性基底二重項をもつプラセオジウム化合物における新奇磁場誘起相転移の起源を解明するために、電気四極子の感受率である超音波実験を磁場28テスラ、温度0.02ケルビンまで行った。その結果、弾性率の磁場依存性において磁場誘起相転移点で明確な弾性異常がみられた。非磁性基底二重項がもつ電気四極子に対応する弾性モードで異常が見られたことから、電気四極子の関与が考えられる。超音波実験から詳細な磁場-温度相図が得られ、2ケルビン付近に相境界の終点が存在することを明らかにした。磁場誘起相転移の起源としては、非磁性基底二重項の多極子と格子が結合した新規振動状態の磁場による破れの可能性がある。

研究成果の概要(英文)：To investigate the novel magnetic-field-induced phase transition in praseodymium compounds with non-magnetic ground state doublet, we carried out ultrasonic measurements up to 28 tesla and down to 0.02 Kelvin. Here, the ultrasonic technique is a powerful tool for studying electric quadrupole degrees of freedom. We found a clear anomaly at the phase transition in the magnetic-field dependence of the elastic modulus corresponding to the ground state doublet, suggesting that electric quadrupole degrees of freedom play an important role for the phase transition. We also clarified existence of the endpoint of the phase transition around 2 Kelvin from the detailed magnetic field-temperature phase diagram obtained. The origin of the magnetic-field-induced phase transition might be related to exclusion of the vibronic state, which arises from a coupling between degenerate f-electron orbitals and dynamical phonons, by increasing the magnetic-field.

研究分野：物理学

キーワード：非磁性二重項 電気四極子 磁場誘起相転移

1. 研究開始当初の背景

(1) 非磁性二重項と多極子

電子の自由度に起因した物性について、これまで主として電荷とスピンのみに注目した研究がなされてきた。近年では、電荷とスピンに加えて軌道の自由度も注目され、それらが絡み合った物性研究が国内外で精力的に行われている。*f*電子をもつ希土類化合物では、強いスピン-軌道相互作用により発現する電気四極子などの多極子の秩序化や、伝導電子との混成による重い電子状態、超伝導などが研究されている。局在 *f*電子をもつ立方晶プラセオジム化合物の結晶場は、軌道の自由度に起因した電気四極子をもち、磁気双極子をもたない非磁性二重項 Γ_3 をもつ。非磁性二重項 Γ_3 を結晶場基底状態としてもつ物質は、電気四極子を調べる良いステージになっている。

(2) $\text{PrTr}_2\text{Zn}_{20}$ の新奇磁場誘起相転移

その典型例として、近年注目されているプラセオジム化合物 $\text{PrTr}_2\text{Zn}_{20}$ ($\text{Tr} = \text{Ir}, \text{Rh}$) は、それぞれ $T_c = 0.05 \text{ K}$ ($\text{Tr} = \text{Ir}$) と 0.06 K ($\text{Tr} = \text{Rh}$) で超伝導転移を示す [1]。超伝導転移とは別に、それぞれ $T_Q = 0.11 \text{ K}$ ($\text{Tr} = \text{Ir}$) と 0.06 K ($\text{Tr} = \text{Rh}$) で相転移を示すことが報告されており、我々は超音波実験から、両物質が T_Q で反強四極子 (AFQ) 秩序を起こすことを実験的に明らかにした。 $\text{PrTr}_2\text{Zn}_{20}$ は四極子秩序相内で超伝導を示す極めて稀な物質である。

一方で、図 1 に示すように、磁場 $H // [100]$ の弾性率の磁場依存性においては、 T_Q よりも十分高い温度の 0.4 K でも 5 T 付近で明確なピークがみられる。これは、AFQ 秩序の他に磁場誘起相転移があることを示し、これまでに図 2 に示すような磁場-温度相図が得られている。ピーク構造は、 2 K での磁場依存性ではみられない。類似した磁場誘起相転移を $H // [110], [111]$ でも発見した。一方で、図 1 挿入図に示すように $H // [100]$ の相境界近傍 5 T での弾性率の温度依存性は、零磁場よりも弾性ソフト化が増大し、かつ絶対零度に向かってソフト化し続けているように見える。

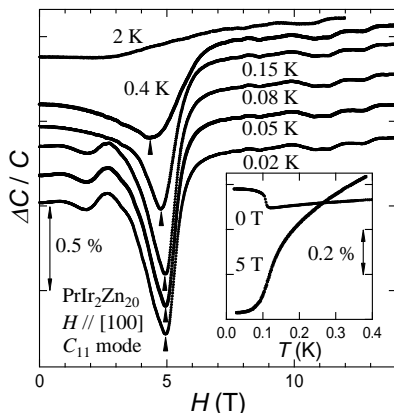


図 1. $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ の弾性率 C_{11} の磁場依存性。5 T 付近に磁場誘起相転移を示すピーク構造。挿入図は温度依存性で、磁場誘起相転移近傍で弾性ソフト化が増大。

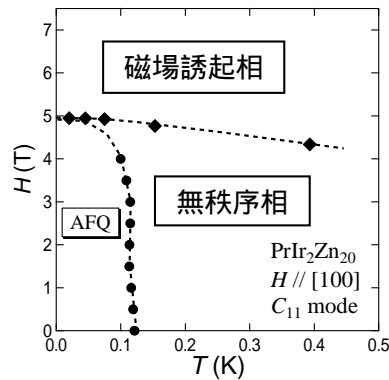


図 2. $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ の磁場-温度相図 ($H // [100]$)。反強四極子秩序相の他に磁場誘起相を発見。

この磁場誘起相転移は量子相転移の可能性がある。以上の結果から、これまでに両物質の AFQ 秩序、及び磁場誘起相転移を明らかにした [2]。

磁場誘起相転移に注目すると、この相転移には基底二重項 Γ_3 のもつ多極子が重要な役割を果たすと考えられる。その理由を列挙すると、結晶場第一励起状態は約 30 K にある為、 2 K 以下では基底二重項 Γ_3 のみで考えることができる。この磁場領域では、磁場による結晶場状態のレベルクロスは無い。磁場誘起相転移は AFQ 相が閉じる磁場領域から出現しているように見える。また、 $H // [100]$ では、 $H // [110], [111]$ に比べて基底二重項 Γ_3 のゼーマン効果による分裂幅が大きく、磁場によって多極子相互作用は急速に弱くなるが、磁場誘起相の出現磁場は $H // [110], [111]$ の約 10 T に対して約 5 T ($H // [100]$) と低くなり、対応していることが挙げられる。

さらに、磁場誘起相転移の相境界のエンドポイントも未だ明らかではない。弾性率の磁場依存性ではヒステリシスはみられないため、二次相転移と考えられる。相境界について、ある温度で閉じているのか、もしくは臨界点が存在するのかを調べる必要がある。以上の特徴をもつ磁場誘起相転移はこれまでに報告例がないことから、この磁場誘起相転移は非磁性基底二重項 Γ_3 の多極子に起因する新奇量子相転移と考えられ、その起源を解明する必要がある。

2. 研究の目的

本研究は、プラセオジム化合物 $\text{PrTr}_2\text{Zn}_{20}$ における非磁性基底二重項 Γ_3 の多極子に起因する新奇磁場誘起量子相転移の起源解明を目的とする。相境界のエンドポイントも明らかにする。研究方法としては、電気四極子の感受率である超音波実験を各磁場方向で行う。

3. 研究の方法

(1) 超音波実験

超音波実験では、弾性係数の実数部である弾性率と虚数部である超音波吸収を測定できる。図 3 に示すように、磁化率が磁気双極子の感受率になっているのと同様に、弾性率

は電気四極子の感受率になっている。これは、超音波による歪み場は対応する電気四極子と線形に結合する為で、超音波実験は電気四極子の優れたプローブである。本研究対象の磁場誘起相転移は、基底二重項 Γ_3 の多極子（電気四極子も含む）に起因すると考えられることから、 Γ_3 型の電気四極子の線形応答である横波弾性率 $(C_{11}-C_{12})/2$ を測定することにより、相転移への電気四極子の寄与を調べることが出来る。超音波実験では、体積歪みに対する応答：体積弾性率の異常の有無も調べることが出来る。 $(C_{11}-C_{12})/2$ と縦波弾性率 C_{11} の測定から体積弾性率を見積もる。この他に、超音波吸収測定などから相転移の動的性質も調べる。これらの超音波実験を温度 20 mK、磁場 28 T まで行う。

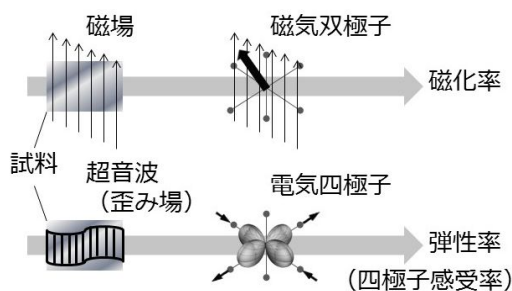


図 3. 電気四極子と弾性率の関係。弾性率は電気四極子の感受率。

(2) 高分解能弾性率測定装置

本研究代表者が所属する研究室では、弾性率測定方法の一つである位相比較法のフィードバック機構を、従来のアナログシステムからデジタルシステムに改良した。デジタル化によってフィードバック時の各種パラメータを微調整できるようになり、それらのパラメータを最適化すると、分解能を従来の方法 (10^{-6}) から 1桁上げて 10^{-7} にすることができる。本研究では設備品を購入し、専用の高分解能弾性率測定装置を立ち上げて超音波実験を行う。

4. 研究成果

(1) 平成 26 年度

高分解能弾性率測定装置用の設備品や消耗品を購入し、超音波実験装置を立ち上げた。Pr Tr_2 Zn $_{20}$ の磁場 $H // [100]$ において、横波弾性率 $(C_{11}-C_{12})/2$ と縦波弾性率 C_{11} の詳細な温度依存性、磁場依存性測定を行った。測定は温度 20 mK、磁場 14 T まで行った。

その結果、Pr Tr_2 Zn $_{20}$ の両弾性率の磁場依存性において、磁場誘起相転移点で明確なピーク構造を示した。非磁性基底二重項 Γ_3 がもつ電気四極子に対応する $(C_{11}-C_{12})/2$ で弾性異常が見られることから、磁場誘起相転移への電気四極子の関与が考えられる。両弾性率から見積もった体積弾性率でも異常がみられ、相転移点での体積歪みの発生が考えられる。また、極低温ではダブルピークがみられ、新たな相境界を発見した。超音波吸収でも磁

場誘起相転移点で明確な異常がみられた。これらの両弾性モードの異常は測定温度の上昇と共にブロードになり、1 K 以上では不明瞭になって 2 K 以上では観測されない。このことから、2 K 付近に相境界のエンドポイントが存在すると考えられる。このふるまいは Pr Tr_2 Zn $_{20}$ で共通してみられた。以上の結果から、両物質の $H // [100]$ の詳細な磁場 - 温度相図を明らかにした。

また、Pr Tr_2 Zn $_{20}$ の四極子秩序相が閉じる磁場誘起相転移近傍の磁場領域においては、両弾性率の温度依存性は弾性ソフト化が零磁場よりも増大する。また、絶対零度に向かってソフト化し続けていることから、量子相転移の可能性が示唆される。

(2) 平成 27 年度

Pr Tr_2 Zn $_{20}$ の磁場 $H // [110]$ において、弾性率 $(C_{11}-C_{12})/2$ の磁場依存性測定を磁場 28 T まで行った。測定温度は 40 mK まで行った。11 T までの測定は現有の超伝導マグネットを用いて行い、28 T までの測定は東北大学金属材料研究所 強磁場超伝導材料研究センターとの共同研究で希釈冷凍機付きハイブリッド磁石 (28T-CHM) を用いて行った。

その結果、両物質の 2 K 以下での弾性率 $(C_{11}-C_{12})/2$ の磁場依存性は、磁場誘起相転移点で明確な折れ曲がりを示した。ここで我々は、これまでの超音波実験の結果を踏まえ、両物質の相転移磁場以下の磁場領域、かつ 2 K 以下の無秩序相において、非磁性基底二重項 Γ_3 の多極子と格子が結合した新規パイロニック状態を想定している。また、磁場誘起相転移の起源として、回転異方性を持つ磁場の印可による新規パイロニック状態の破れの可能性を提案している。時計回りと反時計回りの回転が縮重している新規パイロニック状態を調べる為に、上記の弾性率 $(C_{11}-C_{12})/2$ の測定では回転不変性測定も行い、超音波実験から回転応答も調べた。これは、印可磁場方向を結晶学的に等価な軸、かつ横波超音波の進行方向と変位方向とで別々に測定した結果から得られる。横波弾性率 $(C_{11}-C_{12})/2$ の測定においては、 $H // [110]$ と $H // [1-10]$ での測定となる。

回転不変性測定の結果、不変であるはずの両測定において磁場誘起相境界を境に明確な変化が見られ、回転応答に異常が現れることがわかった。このことは、磁場誘起相転移が新規パイロニック状態の磁場印可による破れに起因することと矛盾しない。

(3) まとめ

以上のことから、我々が発見した Pr Tr_2 Zn $_{20}$ における非磁性基底二重項 Γ_3 の多極子に起因する新奇磁場誘起相転移は、量子相転移の可能性があり、2 K 付近に相境界のエンドポイントを持つことがわかった。磁場誘起相転移の起源として、非磁性基底二重項 Γ_3 の多極子と格子が結合した新規パイロ

ニック状態の磁場印可による破れの可能性
があることを明らかにした。このことを更に
確固たるものにする為に、磁場 $H // [100]$,
横波弾性率 C_{44} での回転応答の測定を進める
とともに、結果の解析を継続して進めている。

この他に、ドイツ国立ドレスデン強磁場研
究所の S. Zherlitsyn 博士らとの国際共同研
究で、同研究所で $\text{PrTr}_2\text{Zn}_{20}$ のパルス磁場中
超音波実験を行った。その結果、約 47 T の
超強磁場中での相転移の存在を明らかにし、
成果を論文として公表した。

<引用文献>

[1] T. Onimaru *et al.*, PRL **106** (2011)
177001.; PRB **86** (2012) 184426.

[2] I. Ishii *et al.*, PRB **87** (2013) 205106.;
JPSJ **80** (2011) 093601.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に
は下線)

〔雑誌論文〕(計 10 件)

I. Ishii, H. Goto, S. Kamikawa, S. Yasin,
S. Zherlitsyn, J. Wosnitza, T. Onimaru, K.
T. Matsumoto, T. Takabatake, and T.
Suzuki, Exotic Ground State and Elastic
Softening under Pulsed Magnetic Fields in
 $\text{PrTr}_2\text{Zn}_{20}$ ($Tr = \text{Rh}, \text{Ir}$), J. Phys. Soc. Jpn.,
査読有, 85 巻, 2016, 043601, DOI:
<http://doi.org/10.7566/JPSJ.85.043601>

X. Xi, I. Ishii, Y. Noguchi, H. Goto, S.
Kamikawa, K. Araki, K. Katoh, and T.
Suzuki, The Crystal Electric Field Effect
on 4f-Hole and Magnetic Phase Diagram in
Heavy-Fermion Compound YbPtGe
Determined from Ultrasonic
Measurements, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有,
84 巻, 2015, 124602, DOI:
<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.84.124602>

I. Ishii, Y. Noguchi, H. Goto, X. Xi, S.
Kamikawa, K. Araki, K. Katoh, and T.
Suzuki, Elastic softening in the
orthorhombic compound YbPdGe , Physics
Procedia, 査読有, 75 巻, 2015, 166, DOI:
10.1016/j.phpro.2015.12.022

I. Ishii, Y. Noguchi, S. Kamikawa, H.
Goto, T. K. Fujita, K. Katoh, and T. Suzuki,
Anomalous Elastic Softening due to the
Crystal Electric Field Effect and
Successive Phase Transitions in the
Yb-based Heavy-fermion Antiferromagnet
 YbIrGe , J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 83 巻,
2014, 043601, DOI:
<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.83.043601>

I. Ishii, Y. Noguchi, S. Kamikawa, T. K.

Fujita, K. Katoh, and T. Suzuki, Elastic
Softening of Transverse Modulus in YbIrGe ,
J. Phys. Soc. Conf. Proc., 査読有, 3 巻, 2014,
011057, DOI:
<http://dx.doi.org/10.7566/JPSC.3.011057>

〔学会発表〕(計 24 件)

石井 勲, 超音波によるカイラル化合物
 DyNi_3Ga_9 の逐次相転移の研究, 日本物理学
会 第 71 回年次大会, 2016 年 3 月 21 日, 東
北学院大学泉キャンパス(宮城県仙台市)

石井 勲, YbRhGe の磁場中弾性率と磁気
相図, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 2015
年 9 月 17 日, 関西大学千里山キャンパス(大
阪府吹田市)

石井 勲, キラル化合物 DyNi_3Ga_9 の多段
磁気転移における弾性異常, J-Physics : 多極
子伝導系の物理 キックオフミーティング,
2015 年 9 月 15 日, 神戸大学統合研究拠点コ
ンベンションホール(兵庫県神戸市)

I. Ishii, Elastic softening in the
orthorhombic compound YbPdGe , 20th
International Conference on Magnetism,
2015 年 7 月 6 日, パルセロナ(スペイン)

石井 勲, YbRhGe における弾性ソフト化
と結晶場効果, 日本物理学会第 70 回年次大
会, 2015 年 3 月 22 日, 早稲田大学早稲田キ
ャンパス(東京都新宿区)

石井 勲, $\text{PrT}_2\text{Zn}_{20}$ ($T=\text{Ir}, \text{Rh}$) の強磁場弾
性応答, 日本物理学会 2014 年秋季大会,
2014 年 9 月 9 日, 中部大学春日井キャンパス
(愛知県春日井市)

〔その他〕

ホームページ

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/ltlab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石井 勲 (ISHII, Isao)

広島大学・先端物質科学研究科・助教

研究者番号: 20444713