

博士論文

極限環境下における CeAl の電子状態と逐次相転移

新潟大学自然科学研究科数理物質科学専攻

F16J007K 角田竜馬

2019年2月

概要

4f 電子を一つ持つセリウム (Ce) を含む化合物では、磁気転移温度が絶対零度まで抑制される量子臨界点 (QCP) 近傍において、重い電子状態や異方的超伝導、非フェルミ液体的な挙動など興味深い物性が観測されている。Ce 化合物の 4f 電子の電子状態は、QCP を境に磁気秩序を示す局在状態と、遍歴状態の間で変化していくが、QCP 近傍での 4f 電子の電子状態は明らかとなっていない。Ce-Al 系化合物は、大きな電子比熱係数 $\gamma=1600 \text{ mJ}/(\text{K}^2\cdot\text{mol})$ を持つ典型的な重い電子系化合物である CeAl_3 や、2.7 GPa に QCP が存在する重い電子系反強磁性体 CeAl_2 などが属する。これら Ce-Al 系化合物では、圧力・磁場中などの極限環境下において QCP の探索が行われている。また、Ce-Al 系化合物では QCP 近傍での圧力誘起超伝導が観測されていないことから、QCP 近傍での極低温における物性の振る舞いについて多くの知見が得られている。本研究で対象とする CeAl は反強磁性転移温度 $T_N=10 \text{ K}$ 、 $\gamma=52 \text{ mJ}/(\text{K}^2\cdot\text{mol})$ をもつ反強磁性体である。CeAl は反強磁性状態において複雑な磁気構造を示す。また、インコングルエントでありこれまで単結晶の育成が困難であったが、最近 Ce-Al の混晶フラックスを用いた単結晶の育成が報告され、磁化の大きな異方性や多段のメタ磁性など特徴的な磁性を示すことが報告されている。本研究では Ce 化合物の QCP 近傍での磁性と電子状態についての知見を得るため、Ce-Al 化合物群に属する CeAl の、残留抵抗比 (RRR) が 30~40 程度の純良単結晶を用いて圧力・磁場中での比熱、磁化率、電気抵抗測定を行った。また、得られた結果から CeAl における反強磁性相と遍歴 4f 電子状態の関係について議論した。

圧力下の比熱、磁化率、電気抵抗測定から CeAl の反強磁性転移温度 T_N が加圧に伴い上昇し、2 GPa より高压では 3 つの反強磁性相転移温度 (T_{N2} , T_{N3} , T_{N4}) に分裂した。これらの転移温度は 6 GPa より高压で急激に減少し始め、 $P^*=7.5 \text{ GPa}$ で消失する。低温での電気抵抗の温度依存性の解析から、電気抵抗の温度の二乗の係数 A と残留抵抗 ρ_0 が 7 GPa 近傍で最大となる振る舞いが観測され、局在的な磁気モーメントによる磁気 QCP が P^* 近傍にあることが示唆された。また、4.5 GPa より高压では圧力誘起相 (PIP) が観測され PIP は P^* より高压でも観測される。PIP について、不純物、圧力誘起超伝導、遍歴した 4f 電子による磁性の可能性について議論した。

また、常圧及び 1.3 GPa における横磁気抵抗を測定し、常圧では磁気構造の変化による二つの磁気異常を観測した。1.3 GPa での磁気抵抗では、3 つ以上の磁気異常と磁場の上げ下げによるヒステリシスを観測した。

本研究から得られた結果から、CeAl の PIP は遍歴した 4f 電子が寄与する磁性であり、CeAl は反強磁性相内で遍歴的な電子状態の 4f 電子が出現している可能性が示唆された。そこから、CeAl が加圧によって遍歴反強磁性が誘起される稀な Ce 化合物である可能性を示した。また、CeAl が圧力・磁場下で複雑な逐次転移を持つことを示す物質であることが明らかとなった。

目次

第1章	序論	3
第2章	研究背景	4
2.1	内殻の4f電子	4
2.2	量子臨界点	5
2.2.1	RKKY相互作用と近藤効果	5
2.2.2	フェルミ液体論と重い電子系	6
2.2.3	ドニアックの相図	7
2.2.4	Ce-Al系化合物	12
第3章	CeAlの既知の物性	17
3.1	結晶構造	17
3.2	多結晶による先行研究	17
3.2.1	磁化・磁化率	17
3.2.2	磁気構造	19
3.3	単結晶による先行研究	21
3.3.1	電気抵抗	21
3.3.2	磁化、磁化率	21
3.3.3	比熱	22
第4章	測定原理と方法	24
4.1	単結晶育成	24
4.1.1	フラックス法	24
4.2	X線回折	27
4.3	電気抵抗	27
4.3.1	測定方法	29
4.4	磁気抵抗	30
4.5	比熱	31
4.5.1	交流法	31
4.6	磁化	34
4.6.1	交流磁化	34
4.6.2	ピックアップコイル	35
4.7	圧力発生	37
4.7.1	Piston Cylinder Cell	37
4.7.2	Bridgman Anvil Cell	39

4.7.3	Cubic Anvil Cell	41
4.7.4	圧力決定	42
4.8	de Haas-van Alphen 効果	43
4.8.1	サイクロトロン有効質量	45
第 5 章	実験結果	46
5.1	研究目的	46
5.2	試料の同定	47
5.3	比熱	49
5.4	磁化率	49
5.5	電気抵抗	51
5.6	圧力下電気抵抗	53
5.6.1	ブリッジマンアンビルセル (BAC)	53
5.6.2	キュービックアンビルセル (CAC、PCAC)	54
5.7	相図	58
5.8	磁気抵抗	61
第 6 章	考察	68
6.1	T_{N2} 、 T_{N3} 、 T_{N4} の起源	68
6.2	PIP の起源	69
6.3	磁気抵抗と SdH 振動	77
第 7 章	まとめ	79
7.1	実験結果のまとめ	79
7.2	今後の展望	79

第1章 序論

本研究で対象とする CeAl は Ce-Al 化合物群に属する物質であり、反強磁性転移温度 $T_N=10$ K、電子比熱係数 $\gamma=52$ mJ/K²·mol をもつ [1, 2, 3]。Ce-Al 系化合物は、大きな電子比熱係数 1600 mJ/(K²·mol) を持つ典型的な重い電子系化合物である CeAl₃ や [4]、2.7 GPa に QCP が存在する重い電子系反強磁性体 CeAl₂ など [5]、圧力・磁場中などの極限環境下において QCP の探索と電子状態に関する議論が行われている物質群である。本研究では Ce 化合物の QCP 近傍での磁性と電子状態についての知見を得るため、Ce-Al 化合物群に属する CeAl の、圧力・磁場中での比熱、磁化率、電気抵抗測定を行った。

本論文の構成は以下の通りになっている。第 2 章では本研究の研究背景について述べ、第 3 章では過去に報告されている CeAl の物性について述べる。第 4 章では本研究で用いた実験手法の原理と測定方法について述べる。第 5 章では本研究で得られた実験結果と考察を示し、第 6 章にて総括を行う。

第2章 研究背景

2.1 内殻の4f 電子

ランタノイド元素 (La~Lu) の電子配置は $4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ ($n = 0, 1, \dots, 14$) であり、化合物中で $5d^1 6s^2$ が価電子となり3価をとるものが多い。ここで原子中の質量 m の電子が受けるポテンシャルは次のように表される。

$$V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \quad (2.1)$$

第一項は原子核によるポテンシャルと、他の電子によるポテンシャルの和からなる有効ポテンシャルであり、第二項は軌道角運動量 l の電子が受ける遠心力ポテンシャルである。4f電子は大きな軌道角運動量 ($l = 3$) を持ち、遠心力ポテンシャルが大きくなるため、動径方向の波動関数は5d、6s電子に比べ、内側で大きな振幅を持ち広がり小さい。さらに4f電子は $5s^2 5p^6$ の閉殻の内側押し込められ、強い局在性を示す。

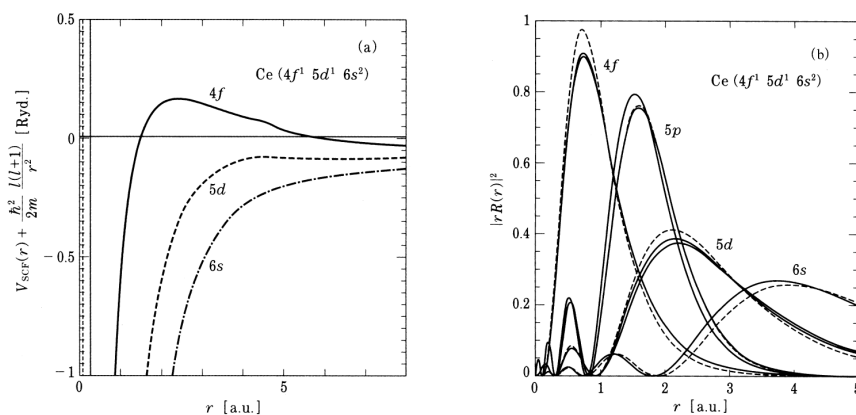


図 2.1: (a)Ce 原子の有効ポテンシャルと、(b) 動径方向の波動関数 [6]。(b) の実線は非相対論、点線は相対論的效果を考慮した場合。

4f 軌道は 14 重に縮退しているが、電子間の相互作用によって全軌道角運動量 \mathbf{L} と全スピン角運動量 \mathbf{S} の組で指定されている LS 多重項に分裂し、基底状態は次の Hund 則によって決まる。

- (1) 与えられた電子配置の中で許される最大の S を持つ。

(2) その S に対して許される最大の L を持つ。

Hund 則で決まる LS 多重項は $(2L+1)(2S+1)$ の縮退をもつが、スピン-軌道相互作用を考慮すると $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ の大きさによって分裂する。 J の値は $|L-S|, |L-S|+1, \dots, L+S$ を取りうるが、不完全殻の電子数 n が $2l+1$ 以下のときは $J = |L-S|$ が、 $n > 2l+1$ のときは $J = L+S$ が基底状態となる [7]。

2.2 量子臨界点

2.2.1 RKKY 相互作用と近藤効果

前述の通り、 $4f$ 電子は強い局在性の為、 $4f$ 電子同士での直接の相互作用はない。しかし、実際の結晶中では伝導電子との混成 J_{cf} を通して、周囲の $4f$ 電子と間接的に相互作用する。

あるサイト i での $4f$ 電子の局在スピン \mathbf{S}_i と、伝導電子のスピン \mathbf{s}_i との間には $-J_{cf}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i$ の相互作用が働き、サイト i の伝導電子のスピンはスピン偏極を起こす。さらにそのスピン偏極がサイト j の局在スピンの作用し、結果的にサイト i と j の局在スピンの相互作用することになる。これを RKKY 相互作用と言い、局在スピンは反強磁性や強磁性的に配列する。RKKY 相互作用の特徴的エネルギーを T_{RKKY} とすると

$$k_{\text{B}}T_{\text{RKKY}} \propto -J_{cf}^2 D_c(\epsilon_{\text{F}}) \quad (2.2)$$

で与えられる [6]。ここで $D_c(\epsilon_{\text{F}})$ は $l=3$ の部分波のフェルミエネルギーにおける状態密度である。

RKKY 相互作用は磁気秩序を促す相互作用である。RKKY 相互作用と同様に伝導電子との混成 J_{cf} が起因した相互作用であり、磁気モーメントを遮蔽し、磁気秩序を妨げる相互作用が存在する。これは近藤効果と呼ばれる。 J_{cf} が強い系では

$$k_{\text{B}}T_{\text{K}} = W \exp\left(-\frac{1}{J_{cf}D_c(\epsilon_{\text{F}})}\right) \quad (2.3)$$

で定義される温度 T_{K} 以下の温度では、伝導電子のスピンが局在スピンを遮蔽するように基底一重項形成する [6]。ここで W はバンド幅である。このため、基底状態は磁気秩序ではなく非磁性となる。重い電子系化合物では、近藤効果によって局在スピンと伝導電子が形成する準粒子が幅の狭いバンドを形成し、 f 電子は遍歴的となる。 $4f$ 電子は大きな有効ポテンシャルを受けるため、その準粒子は非常に大きな有効質量を持つことになる。

$4f$ 電子は軌道角運動量 l が 3 であり、近藤温度が軌道縮退による効果を受ける。 Ce^{3+} のように f 電子が一つの時、

$$k_{\text{B}}T_{\text{K}} = W \exp\left[-\frac{1}{(2l+1)J_{cf}D_c(\epsilon_{\text{F}})}\right] \quad (2.4)$$

と表せる [6]。スピン-軌道相互作用を考えれば、 Ce^{3+} では $J=5/2$ が基底状態になる。 $J=7/2$ の状態はエネルギーが高いため無視するとすれば、この時の近藤温度は、内部自由度 $2l(l+1)$

を $2J + 1$ に置き換えて

$$k_B T_K^{(0)} = W \exp \left[-\frac{2}{(2J + 1) J_{cf} D_c(\epsilon_F)} \right] \quad (2.5)$$

となる。さらに結晶場を考えれば $J=5/2$ の基底状態は分裂する。基底状態と励起状態の結晶場分裂幅を Δ とする。温度が十分高ければ結晶場分裂による影響は無視でき近藤温度は $T_K^{(0)}$ で表される。しかし温度が結晶場分裂幅よりも低くなる $\Delta \gg k_B T$ の領域では結晶場基底多重項が効いてきて、低温でもう一つの近藤温度が現れる。

2.2.2 フェルミ液体論と重い電子系

相互作用の強い系では、電子同士は絶えず衝突しているように見えるが、フェルミ縮退している系ではパウリ則によって衝突は抑えられる。フェルミ温度より十分低温では、散乱される電子は主にフェルミ面から $E = k_B T$ の範囲にいるもので、この時、フェルミ面内の空孔と、フェルミ面外へ励起された電子との間で準粒子対が形成される。その寿命 τ は

$$\frac{\hbar}{\tau} \sim \frac{(k_B T)^2}{\epsilon_F} \quad (2.6)$$

程度となる。 $k_B T \ll \epsilon_F$ であれば粒子の寿命が無限大とみなせ、元の粒子から準粒子への移行が一对一で対応する。

準粒子の分布関数を $n_\sigma(\mathbf{k})$ とする。準粒子のエネルギー $\epsilon_\sigma(\mathbf{k})$ は、系に波数 \mathbf{k} 、スピン σ の準粒子 1 つが形成された場合の系のエネルギー E の差分 $\delta E / \delta n_\sigma(\mathbf{k})$ で定義される。相互作用のない場合のそれぞれの粒子のエネルギーを $\epsilon_{\mathbf{k}}$ とすると

$$\epsilon_\sigma(\mathbf{k}) = \epsilon_{\mathbf{k}} + \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} f_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \delta n_{\sigma'}(\mathbf{k}') \quad (2.7)$$

と表される。 Ω は系の体積である。 $f_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ はランダウパラメーターと呼ばれ、準粒子間の相互作用を記述するパラメーターである [8]。次に、準粒子の速度を考える。系を等方的と考え \mathbf{k} を k とすると、準粒子の群速度 v_k は、

$$v_k = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_k}{\partial k} = \frac{\hbar k}{m^*} \quad (2.8)$$

と表される。 m^* は準粒子の有効質量である。フェルミ面付近の準粒子の状態密度 $D(\epsilon_F)$ は次のように表される。

$$D(\epsilon_F) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \delta(\epsilon_F - \epsilon_k) = \frac{k_F m^*}{2\pi^2 \hbar^2} \quad (2.9)$$

次に、準粒子による比熱 C と状態密度 $D(\epsilon_F)$ の関係を求める。フェルミ温度より十分低温では、式 (2.7) の相互作用の項は無視でき、低温比熱は相互作用のない場合と同様に計算できる。

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} \quad (2.10)$$

であるので

$$C = \frac{2\pi^2 k_B^2 T}{3} D(\epsilon_F) = \gamma T \quad (2.11)$$

となる。最後に、電気抵抗率と比熱の温度係数 γ の関係を示す。式 (2.6) と電気抵抗率 $\rho(T) = \frac{m^*}{n_e e^2 \tau}$ から

$$\rho(T) \sim \frac{m^*}{n_e e^2} \frac{(k_B T)^2}{\epsilon_F} \propto T^2 \quad (2.12)$$

となり。 $\rho(T) = AT^2$ とすると、 $\epsilon_F = (\hbar k)^2 / 2m^*$ より、

$$A \propto m^{*2} \quad (2.13)$$

となる。よって、 γ が m^* に比例するので、

$$\frac{A}{\gamma^2} = \text{const.} \quad (2.14)$$

となる。重い電子系の場合は大きな有効質量を反映し、 A と γ が通常の金属よりもはるかに大きい値となる [8]。

2.2.3 ドニアックの相図

重い電子系では RKKY 相互作用と近藤効果が拮抗した状態にあり、基底状態はそれぞれのエネルギースケールである T_{RKKY} , T_K のどちらが大きいかで決まる。二つの相互作用が拮抗する様子を表したのが図 2.2 のドニアックの相図である [9]。 T_{RKKY} と T_K が同程度となり、磁気秩序温度が絶対零度となる点を量子臨界点 (QCP) という。QCP 近傍では物性の非フェルミ液体的な振る舞いや、異方的超伝導などの興味深い現象が観測される。ドニアックの相図の横軸は $J_{cf} D_c(\epsilon_F)$ であるが、実験的には加圧、元素置換等によって制御することが可能である。ここで J_{cf} は

$$J_{cf} = \frac{|V_{cf}|^2}{\epsilon_F - \epsilon_f} \quad (2.15)$$

と表され、 $|V_{cf}|$ は電子と伝導電子の混成エネルギーの行列要素、 ϵ_F と ϵ_f はそれぞれフェルミエネルギー、 $4f$ 電子準位のエネルギーである。

圧力をかけると物質を圧縮する効果があるので、加圧により局在スピンと伝導電子との距離が縮まり、 $|V_{cf}|$ は大きくなる。Ce の $4f$ 電子は化合物中でフェルミ準位より下の準位に在るが、圧力をかけると周囲の負のイオンが近づいてくるため相対的に ϵ_f が上がり ϵ_F に近くなるため分母が小さくなる。このようにして、加圧により J_{cf} は大きくなり、ドニアックの相図において右側にシフトしていく。

ここで、磁気的な量子臨界現象を示す物質の例として CePd_2Si_2 を取り上げる。 CePd_2Si_2 は常圧で反強磁性転移温度 8.5 K、電子比熱係数 $70 \text{ mJ}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$ の重い電子系反強磁性体である [10]。図 2.3 には CePd_2Si_2 の各圧力での電気抵抗の温度依存性を示す [11]。矢印で示された反強磁性転移温度 T_N は加圧に伴い低温側へシフトし 25 kbar では消失している。また 27.8 kbar では低温で超伝導が確認されている。図 2.4 には CePd_2Si_2 の温度-圧力相図を示す [12]。反強磁性転移温度 T_N が加圧によって減少し、消失する圧力近傍で現れる超伝導は磁気的な QCP 近傍で現れる量子臨界現象として説明できる。

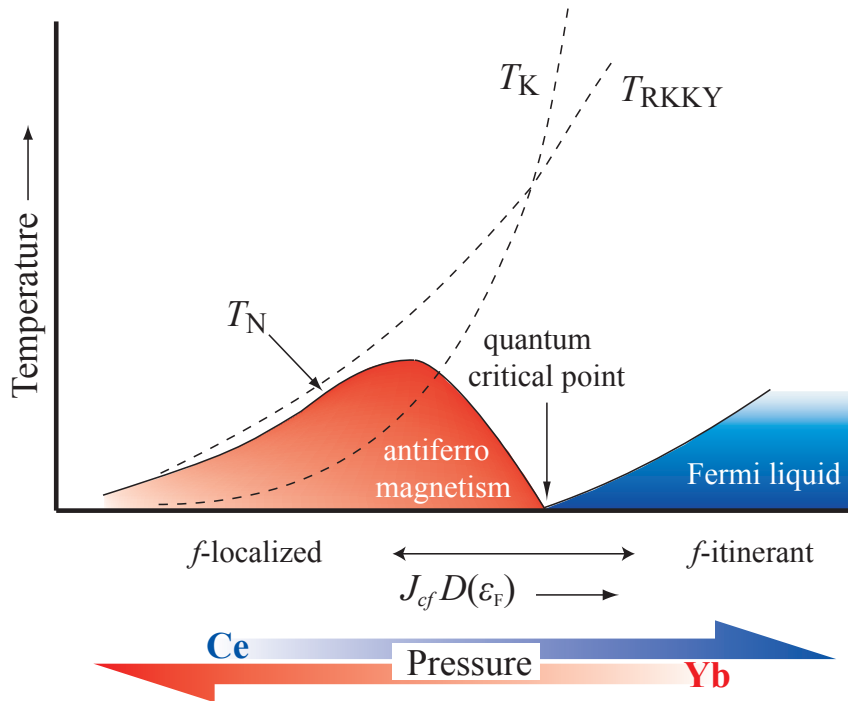


図 2.2: ドニアックの相図。

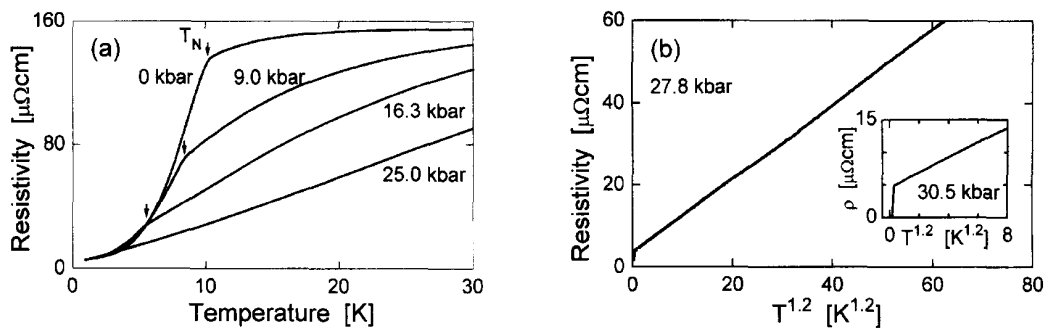


図 2.3: CePd_2Si_2 の電気抵抗の温度依存性。

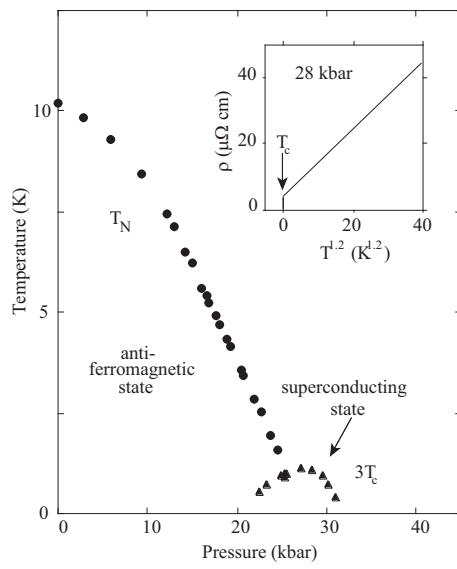


図 2.4: CePd₂Si₂ の温度-圧力相図。

QCP 近傍における $4f$ 電子の電子状態には二つの議論がある。一つは近藤崩壊モデルであり [13]、二つ目は SDW モデルである [14, 15, 16]。二つのモデルの違いは $c-f$ 混成効果がどこで消失するかである。近藤崩壊モデルでは $c-f$ 混成は磁気秩序相では消失するため、重い電子状態は磁気秩序と共存しない。一方で SDW モデルでは $c-f$ 混成は反強磁性相内でも残っており、非磁性状態から磁気秩序状態に移る過程で連続的に消失する。そのため、重い電子状態と磁気秩序が共存する。CeRhIn₅ は $T_N=3.8$ K の反強磁性体であり、 T_N は加圧下で抑制され 2.5 GPa 付近で QCP を迎える [17, 18]。図 2.5 は CeRhIn₅ の dHvA 振動数の圧力依存性である [19]。4f 電子の局在モデルに対応する常圧の CeRhIn₅ の dHvA 振動数は QCP 近傍の圧力で遍歴モデルに対応する dHvA 振動数へと不連続に変化する。QCP で 4f 電子の電子状態が不連続に変化する様子は近藤崩壊モデルを支持する実験結果である。CeIn₃ は $T_N=10$ K の反強磁性体であり [20]、圧力下において反強磁性転移温度は減少し、 $P=2.5$ GPa で QCP を迎える [12]。図 2.6 は CeIn₃ の各磁場方向における dHvA 振動数の圧力依存性である [21]。dHvA 振動数は QCP である 2.5 GPa を超えた圧力で遍歴的なフェルミ面に対応する α ブランチが出現する。一方で図 2.7 は各圧力におけるテラヘルツ分光から得られた反射スペクトルである [22]。20 meV 付近に $c-f$ 混成効果ギャップに対応する肩構造が 0.9 GPa より高压で見られ、肩構造は加圧に伴い明瞭になっていく。この結果は、反強磁性相内である 0.9 GPa 付近から 4f 電子と伝導電子の混成が発達していることを示しており、SDW モデルを支持する結果となっている [22]。

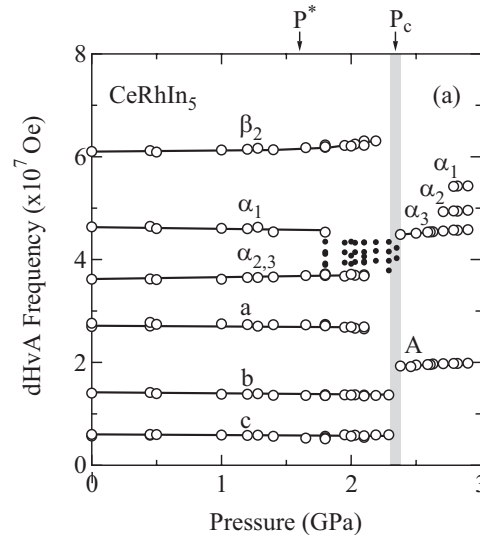


図 2.5: CeRhIn₅ の磁場を [001] 方向に印加した場合の dHvA 振動数の圧力依存性。

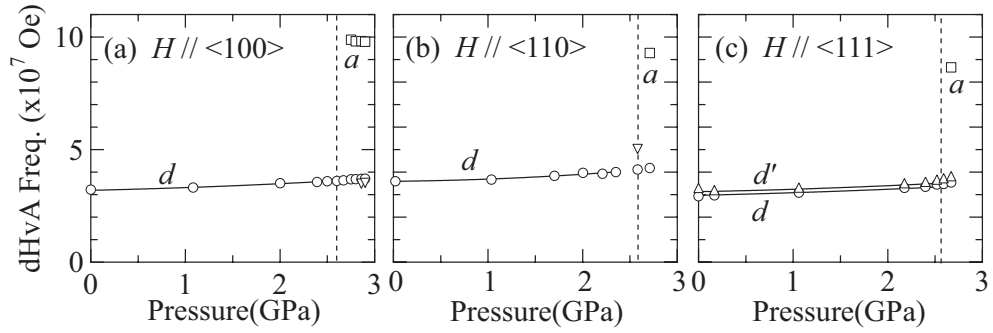


図 2.6: CeIn_3 の磁場を (a) $\langle 100 \rangle$ 、(b) $\langle 110 \rangle$ 、(c) $\langle 111 \rangle$ 方向に印加した場合の dHvA 振動数の圧力依存性。

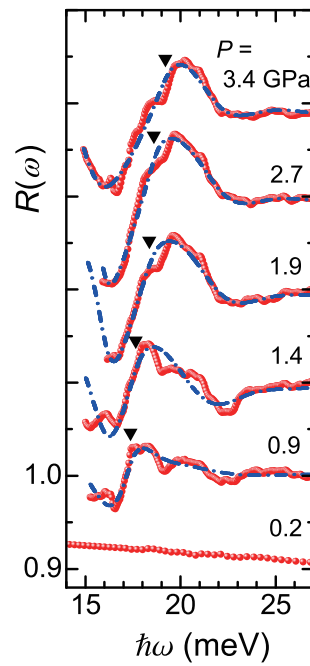


図 2.7: CeIn_3 のテラヘルツ分光測定における各圧力での反射スペクトル。

2.2.4 Ce-Al系化合物

Ceを含む化合物の中でもCeとAlで構成される二元系化合物は、反強磁性、重い電子状態、QCPに関して古くから研究がなされている物質群の一つである。一方でCe-Al化合物群ではQCP近傍での異方的超伝導は見られていないため、QCP近傍での極低温における物性測定と電子状態の議論が行われている。図2.8にはCe-Alの二元相図を示す[23]。Ce-Al系化合物には室温においてCeAl、CeAl₂、CeAl₃、Ce₃Al₁₁、Ce₃Alの5つの安定相が存在する。このうちCeAl₃は典型的な重い電子状態を示す物質である[4]。CeAl₂は $\gamma=135$ mJ/(K²·mol)、反強磁性転移温度 $T_N = 3.9$ Kの重い電子系反強磁性体[24]、Ce₃Al₁₁は $\gamma=120$ mJ/(K²·mol·Ce)であり、 $T_C = 6.2$ Kにおいて強磁性、 $T_N = 3.2$ Kにおいて反強磁性転移を示す重い電子系化合物である[25]。Ce₃Alは520、110 Kで二つの構造相転移を示し、 $\gamma=90$ mJ/(mol·K²·Ce)、 $T_N=2.5$ Kの反強磁性体である[23, 26, 27, 28, 29, 30]。CeAl₂、Ce₃Al₁₁、Ce₃Alについては圧力下におけるQCPの探索が行われている[5, 31, 26]。ここでは重い電子系化合物の特徴的な振る舞いを示すCeAl₃、CeAl₂の物性について紹介する。

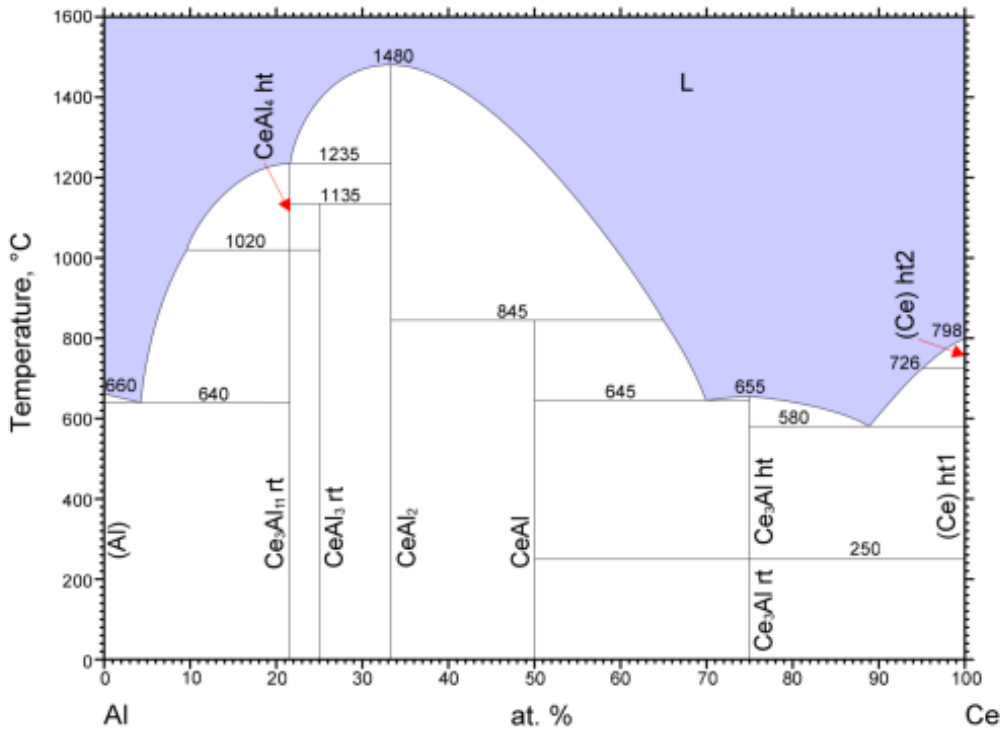


図 2.8: Ce-Al の二元相図。

CeAl₃

CeAl₃ は電子比熱係数が $1600 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ と大きな値を持つ典型的な重い電子系化合物の一つである [4]。また、CeAl₃ は $T_N \sim 1.2 \text{ K}$ 以下の低温において反強磁性相関を持つことが報告されている [32]。図 2.9(a) は CeAl₃ の電気抵抗の温度依存性であり、#1, #2 はサンプルの種類を表記である [33]。電気抵抗は降温に伴い近藤効果による上昇を示し、50 K 付近で重い電子系化合物に特徴的な極大を示す。図 2.9(a) の内挿図は低温部の拡大図であり、1.2 K 付近で反強磁性転移による電気抵抗の折れ曲がりが見られる。図 2.9(b) は各温度での磁気抵抗であり、磁気抵抗は $H_c = 27 \text{ kOe}$ 付近で反強磁性秩序から常磁性相に移ることによるピークを示し、1.0 K でピークは消失する [33]。図 2.9(c) には磁気抵抗測定から得られている CeAl₃ の磁場-温度相図を示す [33]。反強磁性相 (AF) は $H_c \sim 25 \text{ kOe}$ より高磁場で消失する。図 2.10(a) は横軸を温度 T^2 に取った場合の CeAl₃ の磁場中電気抵抗であり、CeAl₃ の電気抵抗は低温で $\rho = \rho_0 + AT^2$ に従うフェルミ液体的振る舞いを見せる [33]。A はどちらの試料についても H_c に向かって増大し、 $40 \mu\Omega \cdot \text{cm/K}^2$ 程度の大きな値を取る [33]。前述のとおり $A \propto m^{*2}$ であるので、CeAl₃ では反強磁性が壊れる磁場周辺で重い電子状態が発達し、より高磁場では急激に重い電子状態が崩壊することが分かる。

CeAl₂

CeAl₂ は前述の通り $\gamma = 135 \text{ mJ/(K}^2 \cdot \text{mol)}$ 、反強磁性転移温度 $T_N = 3.9 \text{ K}$ の重い電子系反強磁性体である [24]。図 2.11(a) には CeAl₂ の圧力下での $\rho_{\text{mag}} (\rho_{\text{mag}} = \rho_{\text{CeAl}_2} - \rho_{\text{LaAl}_2})$ の温度依存性を示す [5]。 ρ_{mag} は降温に伴い上昇し、温度 T_2 において極大を示す。さらに低温では再び上昇し T_1 で極大を取ったのち T_N において大きく減少する。 T_1 、 T_2 はそれぞれ近藤効果と結晶場効果の影響により現れる。2.4 GPa では T_1 での極大は肩構造へと変化し、2.5 GPa より高压では、極大は一つになる。図 2.11(b) には圧力下電気抵抗測定から得られた CeAl₂ の温度-圧力相図を示す [5]。 T_N は加圧によって減少し、 $P_c \sim 2.7 \text{ GPa}$ 付近で消失する。 T_1 、 T_2 は加圧に伴い減少するが、 T_1 は 2 GPa より高压において上昇し、2.4 GPa 付近で T_2 と同程度の大きさになる。2.5 GPa より高压では T_1 と結合した T_2 が大きく上昇する。このような振る舞いは CeCu₂Ge₂ のような他の反強磁性を示す Ce 化合物でも見られている [34]。図 2.12(a) は CeAl₂ の ρ_{mag} の低温部である [5]。実線は $\rho = \rho_0 + AT^n$ でのフィッティングカーブを表している。 ρ_{mag} は、2.1 GPa 以下の圧力下では温度 $n = 2$ に近いフェルミ液体的な振る舞いであるが、 P_c 近傍では $n = 1$ に近い非フェルミ液体的な振る舞いとなる。図 2.12(b) はフェルミ液体の表式 $\rho = \rho_0 + AT^2$ のフィッティングから得られた CeAl₂ の A 値の圧力依存性である [5]。A 値は P_c に向かって大きく上昇している。この振る舞いは P_c に向かって重い電子状態が発達していることに対応している。

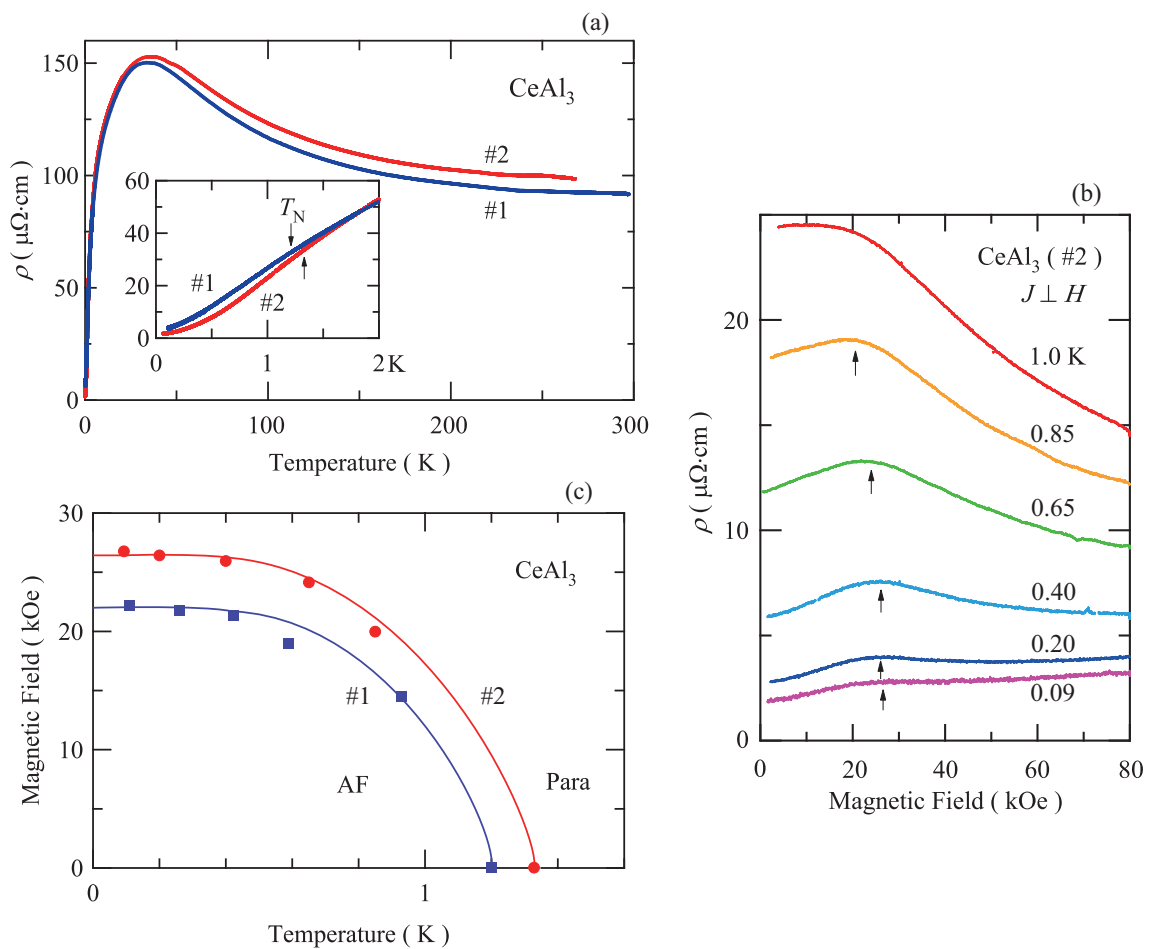


図 2.9: (a)CeAl₃ の電気抵抗の温度依存性、(b)CeAl₃ の各温度での磁気抵抗、(c)CeAl₃ の磁場-温度相図。(a) の内挿図は低温部の拡大図。#1,#2 の表記はサンプルの種類を示す。

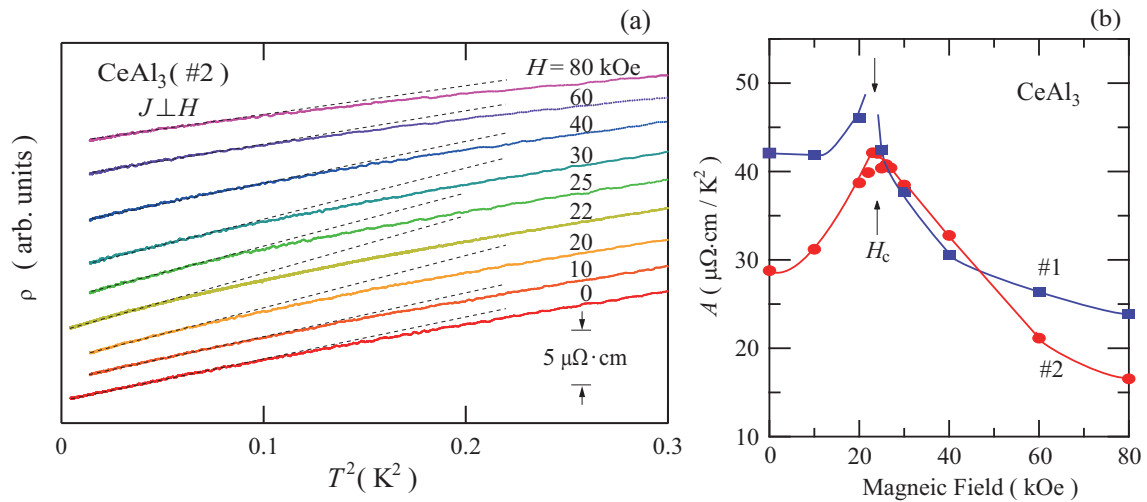


図 2.10: (a) 横軸を T^2 に取った場合の CeAl_3 の磁場中電気抵抗及び、(b) 電気抵抗を $\rho = \rho_0 + AT^2$ でフィットした場合の A の磁場依存性。

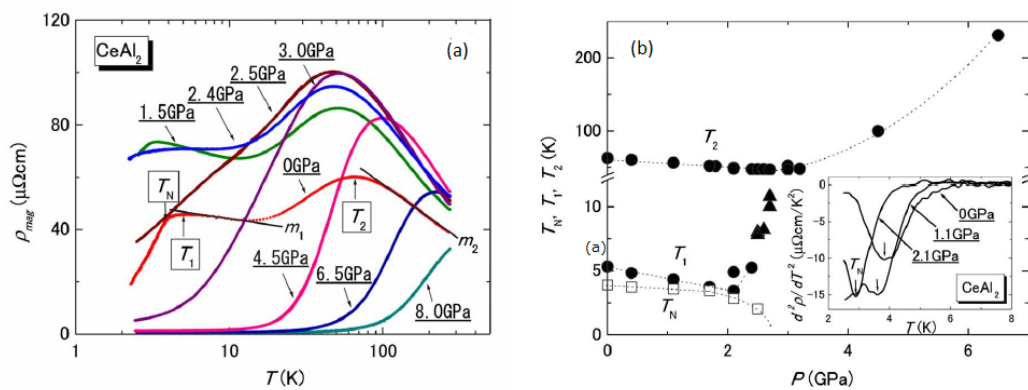


図 2.11: (a) 各圧力での CeAl_2 の電気抵抗から LaAl_2 の電気抵抗を差し引いた ρ_{mag} の温度依存性及び、(b) CeAl_2 の温度-圧力相図。

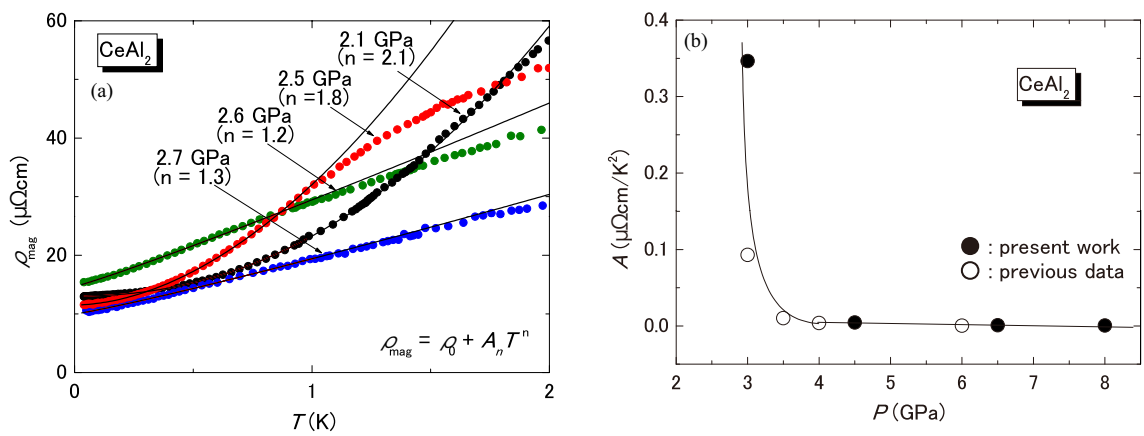
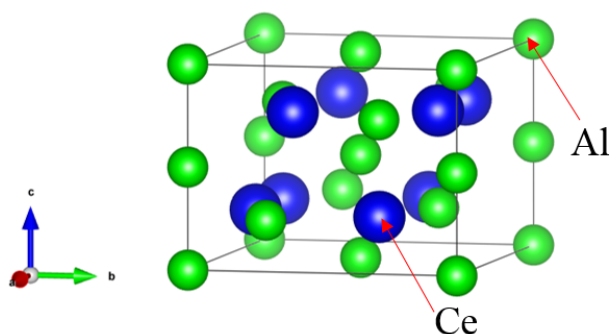


図 2.12: (a)CeAl₂ の 0~2 K までの電気抵抗、及び (b)A 値の圧力依存性。(a) の実線は $\rho = \rho_0 + AT^n$ でのフィッティングカーブ。

第3章 CeAlの既知の物性

3.1 結晶構造

CeAlは図3.1に示す斜方晶CeAl型の結晶構造を持ち空間群は $Cmcm$ である。格子定数はそれぞれ $a = 9.267$ 、 $b = 7.68$ 、 $c = 5.746$ (Å)であり、各原子位置は表3.1に示すとおり、Ceが1サイト、Alが2サイトある[1]。



Atom	x	y	z
Ce	0.321	0.161	0.25
Al	0	0	0.5
Al	0.5	0.290	0.25

表 3.1: 原子位置 [1]。

図 3.1: CeAlの結晶構造 [1]。

3.2 多結晶による先行研究

3.2.1 磁化・磁化率

図3.2(a)にはCeAlの逆磁化率の温度依存性を示す[2]。逆磁化率は室温から100Kまで、温度に比例するCurie-Weiss的な振る舞いを示す。図中の直線から求められた有効磁気モーメント μ_{eff} は $2.46 \mu_B/\text{Ce}$ と Ce^{3+} の値 $2.54 \mu_B/\text{Ce}$ と近いことからCeの磁気モーメントが磁性を担う。常磁性キュリー温度 θ_p は -24 K と負の値をとることから反強磁性的な相関を持つ[2]。図3.2(b)はCeAlの磁化率の温度依存性であり、磁化率は $T_N = 10.2 \text{ K}$ で大きく減少することから反強磁性秩序を示すことが分かっている。

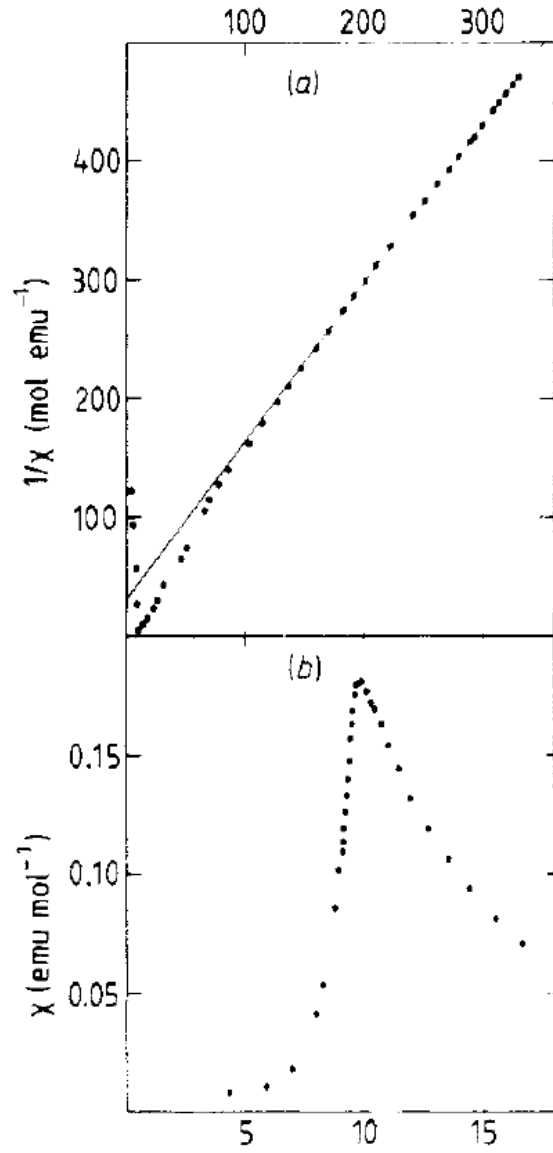


図 3.2: CeAl の (a) 逆磁化率及び (b) 0~20 K の磁化率の温度依存性。

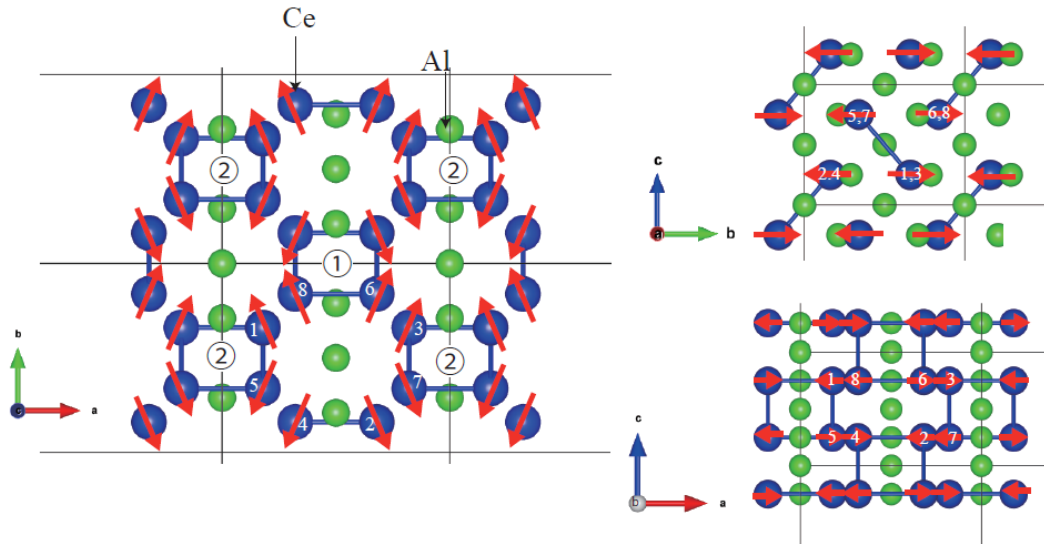


図 3.4: 各結晶軸方向から見た場合の CeAl の磁気構造。青い丸が Ce 原子、緑丸が Al 原子、赤い矢印が Ce の磁気モーメントの向きを表す。青い線で繋がれた Ce が一つの副格子を示し、同じ番号がついている CeAl 原子が各図で同じ場所に位置する。

3.3 単結晶による先行研究

3.3.1 電気抵抗

図 3.5 に c 軸方向に電流を流した場合の CeAl の電気抵抗を示す [3]。電気抵抗は降温とともに減少し、200 K 付近でブロードな肩構造を持つ。さらに温度を下げていくと電気抵抗は一定値に近づいていき、図 3.5 の内挿図に示すように 10 K 付近で反強磁性転移による急激な減少を示す。

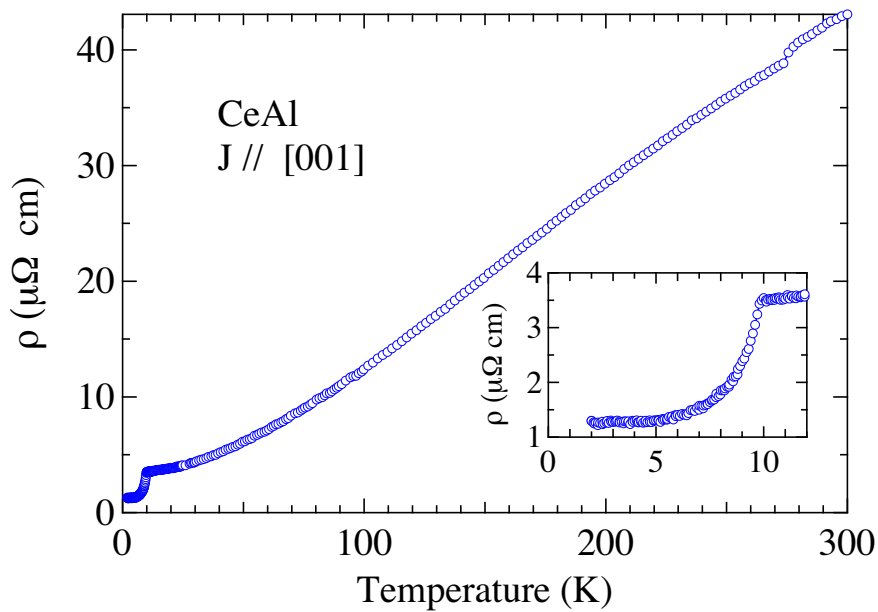


図 3.5: CeAl の電気抵抗率 ρ の温度依存性。内挿図は低温部の拡大図。

3.3.2 磁化、磁化率

図 3.6(a) には CeAl の磁化率 χ の温度依存性を示す [3]。 χ は c 軸方向に垂直、つまり ab 面に平行に磁場を印加した場合のほうが、 c 軸方向の場合よりも大きな値をとる。 χ は降温に伴い増加し、 $T_N \sim 10$ K において反強磁性による大きな減少を示す。図 3.6 の内挿図に示す逆磁化率は、多結晶体と同様に 300 ~ 100 K の間の温度では、Curie-Weiss 的な振る舞いを示す。逆磁化率から求められた μ_{eff} は $2.66 \mu_B/\text{Ce}$ と Ce^{3+} の値と近く、常磁性キュリー温度 θ_p は -30 K と負の値をとる [3]。図 3.6(b) に示すのは ab 面に平行及び c 軸方向に磁場印加した場合の磁化過程であり、 ab 面に平行に磁場を印加した場合、0.6 及び 1.1 T において磁化が急激に上昇するメタ磁性が観測される [3]。このメタ磁性は反強磁性状態の磁気構造が変化することに起因する。

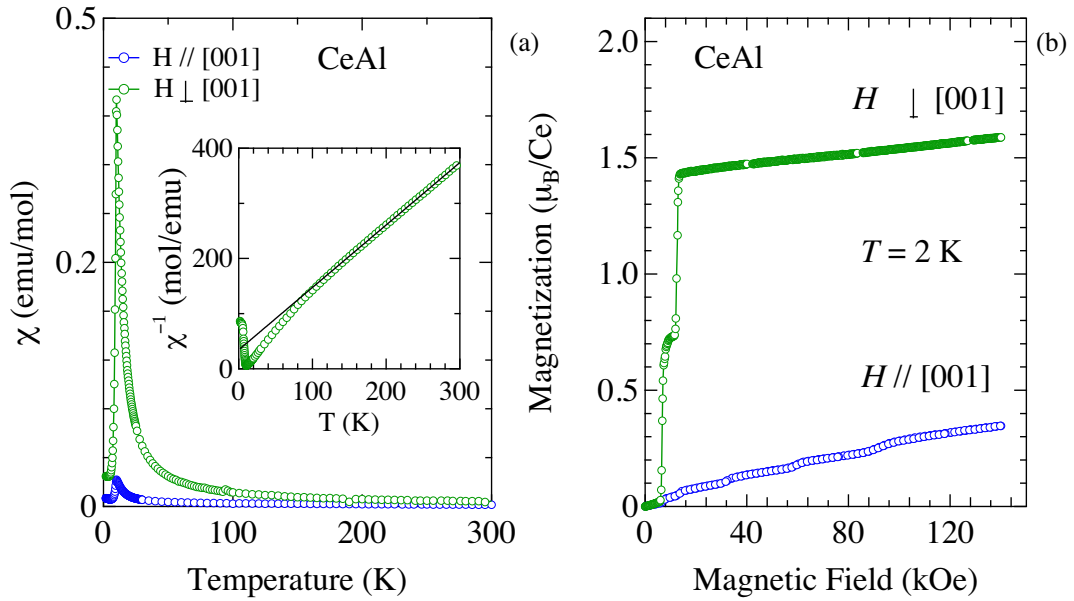


図 3.6: CeAl の (a) 磁化率の温度依存性及び (b) 2 K での磁化過程。

3.3.3 比熱

図 3.7(a) には CeAl 及び、関連物質である LaAl の比熱の温度依存性を示す [3]。両物質で比熱は降温と共に減少し、CeAl では $T_N \sim 10\text{K}$ で反強磁性転移による飛びが見られる。図 3.7(b) は CeAl の比熱から LaAl の比熱を差し引いた磁気比熱 C_{4f} と磁気エントロピー S_{4f} の温度依存性である [3]。 C_{4f} から見積もられた電子比熱係数 γ は $52\text{ mJ/K}^2\cdot\text{mol}$ であり、LaAl の $2\text{ mJ/K}^2\cdot\text{mol}$ の 20 倍程度の値となっている。磁気エントロピーは T_N で $R\ln 2$ に到達し、基底状態が 2 重項であることを示唆している。60 K 付近にはショットキーピークが見られており、結晶場分裂幅は 175 K 程度と見積もられている。

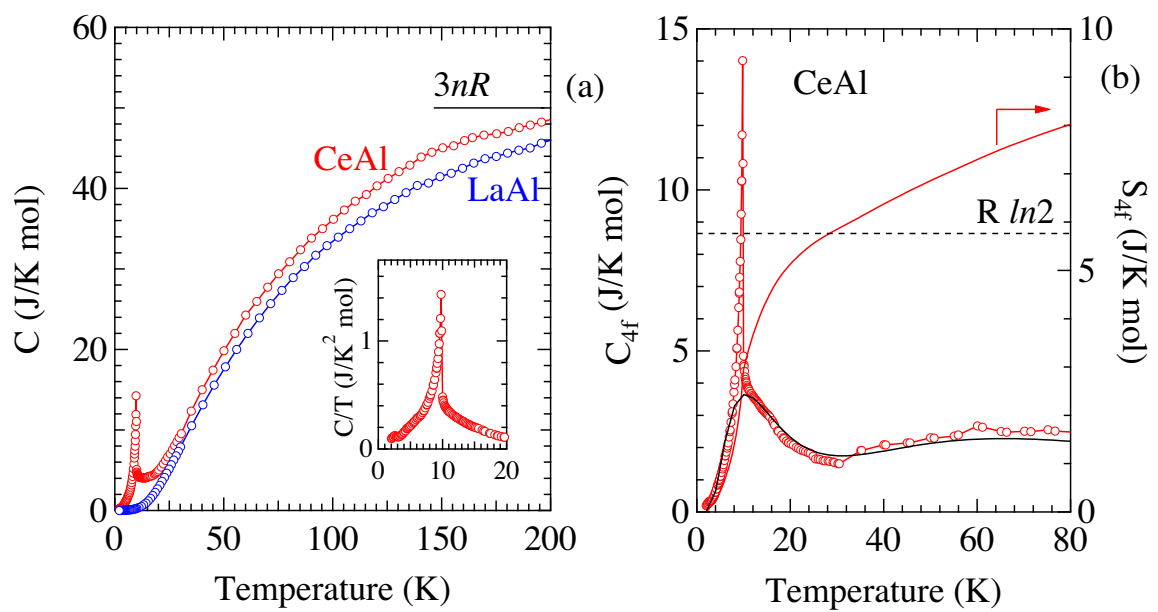


図 3.7: (a)CeAl 及び LaAl の比熱の温度依存性。内挿図は CeAl の比熱の低温拡大図。
 (b)CeAl の磁気比熱 C_{4f} と磁気エントロピー S_{4f} の温度依存性。

第4章 測定原理と方法

4.1 単結晶育成

物質の本質を明らかにする為には純良な単結晶の育成は非常に重要である。ここでは本研究で用いたフラックス法での単結晶育成について説明する。

4.1.1 フラックス法

フラックス法は、目的の物質の原料をフラックス (溶媒) 中に溶かし込み、温度を下げていく過程でフラックス中に単結晶を析出させる方法である。フラックスには比較的融点の低い Ga、Sn、In や、複数の元素を混ぜ合わせることで、融点を下げた混晶フラックスが使われる。化合物の構成元素をフラックスとして用いる場合は自己フラックス法と呼ばれる。冷却速度や冷却する温度範囲は目的とする試料によって異なり、多くの原料を用いる場合、目的以外の試料が育成されてしまうような温度領域を避けて、育成を行うこともある。

フラックス法を用いる利点は

- 高融点の原料を用いる場合でも、低い温度での試料育成が可能である。
- 原料を密封した状態にするため、蒸気圧の高い原料にも適用可能である。
- 結晶面が発達するため、方位の特定・整形が容易である。

が挙げられる。欠点には

- 育成に1週間~1ヵ月程度の時間が必要である。
- フラックスが結晶中に混入する可能性がある。
- 結晶とフラックスを分離する必要がある。
- 大型の結晶を育成するのが困難である。
- 坩堝や石英管が原料と反応する場合がある。

が挙げられる。CeAlの単結晶試料は、インドのタタ基礎研のThamizhavel博士からCe-Alの自己フラックス法を用いて育成したものを提供していただいた。LaAlの単結晶試料については新潟大学で育成を行った。育成にはLa-Alの自己フラックス法を用い、La:Al=2:1の比で原料を秤量をし、図4.1に示す温度プログラムで育成を行った。図4.2に示すように、LaAl₂の相線が873℃にあるため、一度温度を上昇させた後、最高温度から850℃まで温度を急激に降下させる。得られた単結晶は図4.3に示す。

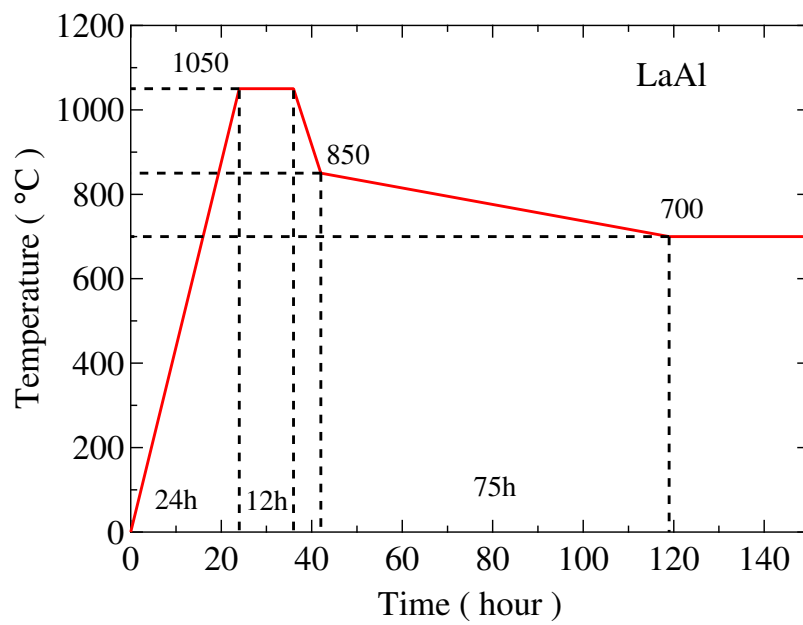


図 4.1: LaAl の結晶育成温度プログラム。

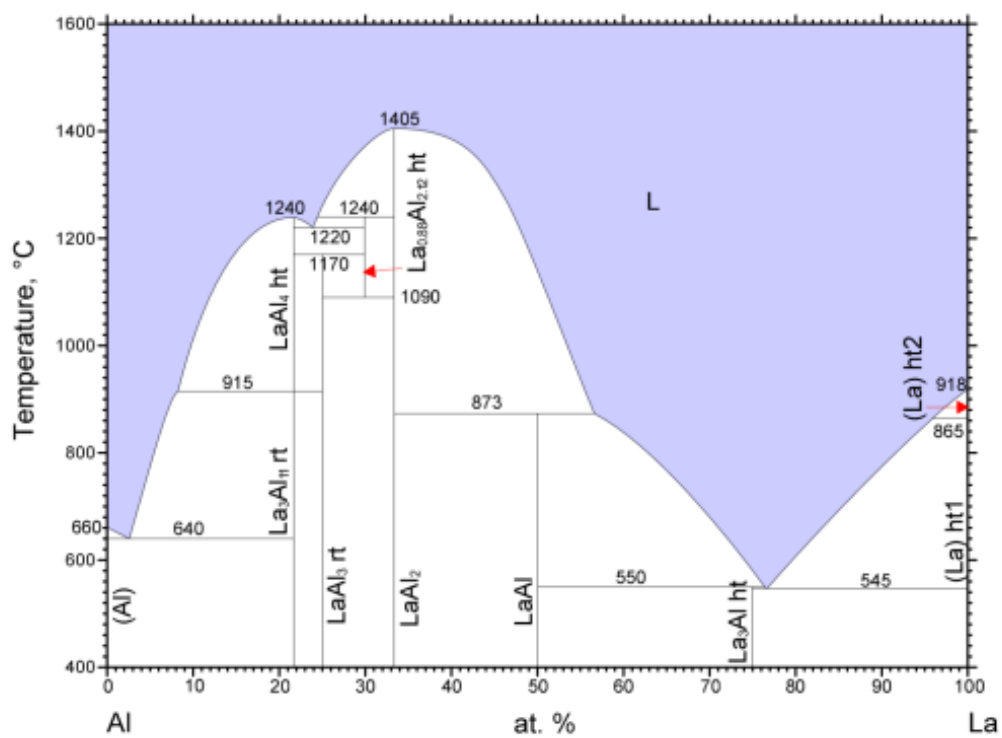


図 4.2: La-Al の二元相図 [35]。

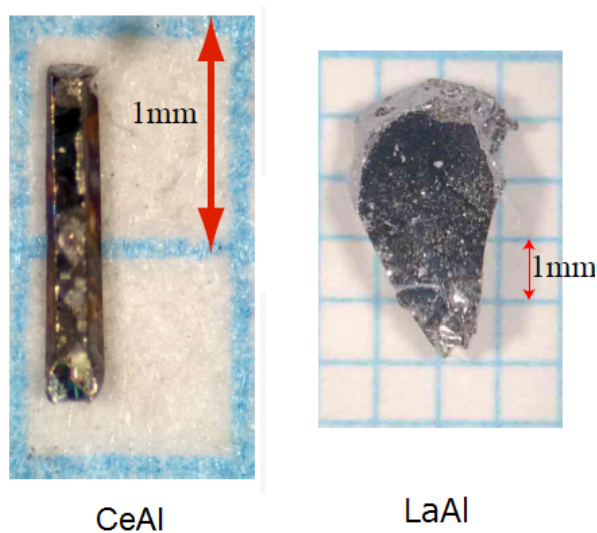


図 4.3: RAl(R=Ce, La) の単結晶。

4.2 X線回折

X線の波長は原子の大きさと同程度であり、結晶に入射されたX線は原子によって散乱され、散乱されたX線がたがいに干渉し、ブラッグの法則の条件を満たす場合に、回折現象が観測される。ここではX線を用いた構造解析方法について触れておく。

Laue法

Laue法では連続X線を静止した単結晶の面にあて、イメージングプレートやフィルムなどで回折斑点を検出する。この方法では、それぞれの回折斑点に対応した結晶面や、結晶の対称性を調べることができる。しかし、連続X線を使用しているため、それぞれの回折斑点に使われたX線の波長が分からない。そのため、面間隔を知ることは出来ない。本研究では単結晶の面から反射されるX線を検出する、背面ラウエ法で、結晶の方位の決定を行っている。

粉末法

粉末法では、砕いて粉末状にした結晶に特性X線を照射し、X線の回折強度の角度依存性を観測する。粉末法ではLaue法と違い、使用するX線の波長が既知であるため、回折されたX線の角度依存性から結晶のもつ面間隔を調べることが出来る。しかし、粉末の一粒一粒が向く方位は完全にランダムであり、結晶の対称性の情報は平均化されてしまい失われてしまう。本研究では粉末法の測定にはCuの $K\alpha$ 線 ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) を用いた。

4.3 電気抵抗

マティーンセン則

電気抵抗は伝導電子の散乱によって生じ、その散乱機構は複数ある。電気抵抗率はそれらの散乱機構がすべて独立の場合の抵抗率の和で表さる。これをマティーンセン則といい、電気抵抗率は

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{\text{ph}}(T) + \rho_{\text{e-e}}(T) + \rho_{\text{mag}}(T) \quad (4.1)$$

と表される。ここで ρ_0 は不純物や格子欠陥による散乱、 $\rho_{\text{ph}}(T)$ は格子振動による散乱、 $\rho_{\text{e-e}}(T)$ は伝導電子間の散乱、 $\rho_{\text{mag}}(T)$ は磁気的な散乱を表す。

不純物や格子欠陥による散乱

不純物や格子欠陥による散乱は温度に依存せず、絶対零度まで残留抵抗 ρ_0 として残る。そのため、 ρ_0 の大きさには試料の純良度が反映され、 ρ_0 が小さいことは不純物や格子欠陥の少ない、純良な試料であることを意味する。室温での抵抗値を残留抵抗で割った値は残留抵抗比 (RRR) と呼ばれ、一般にはこの値の大きさが試料の純良度の目安として使われる。

格子による散乱

電子が格子の熱振動によって散乱されることによる電気抵抗は、一般にグリュナイゼンの式で

$$\rho_{\text{ph}}(T) = \frac{B}{M\Theta_D} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{T/\Theta_D} \frac{x^5}{(1 - e^{-x})(e^x - 1)} dx \quad (4.2)$$

と表される [36]。ここで B は物質固有の値であり、 Θ_D はデ바이温度であり後述の比熱で説明する。また $\rho_{\text{ph}}(T)$ の値は高温極限と、低温極限で

$$\rho_{\text{ph}}(T) \propto T \quad (T \gg \Theta_D) \quad \text{高温極限} \quad (4.3)$$

$$\rho_{\text{ph}}(T) \propto T^5 \quad (T \ll \Theta_D) \quad \text{低温極限} \quad (4.4)$$

となる [36]。

伝導電子間での散乱

伝導電子間での散乱による抵抗 $\rho_{e-e}(T)$ は次のよう表される。

$$\rho_{e-e}(T) = AT^2 \quad (4.5)$$

$$\sqrt{A} \propto m^* \quad (4.6)$$

重い電子系では大きな有効質量 m^* を反映し、 $\rho_{e-e}(T)$ が通常の金属よりはるかに大きくなる。

磁気的な散乱

磁性体の場合、温度が磁気転移温度 (T_{mag}) よりも高い常磁性状態の時、磁気モーメントはあらゆる方向を向いており、その乱雑さによって、伝導電子が散乱される。この常磁性状態での $\rho_{\text{mag}}(T)$ は

$$\rho_{\text{mag}}(T > T_{\text{mag}}) = \frac{3\pi N m^*}{2\hbar^2 \epsilon_F} J_{cf}^2 (g_J - 1)^2 J(J + 1) \quad (4.7)$$

と表され、温度依存せず一定となる。ここで J_{cf} は伝導電子と局在電子との間にはたらく交換相互作用の大きさを表す。磁気秩序を起こすと、局在モーメントの乱雑さが無くなり $\rho_{\text{mag}}(T)$ は急激に減少する [6]。また、 T_{mag} より低温においては、マグノンギャップを形成し、その寄与が電気抵抗に現れる。反強磁性秩序状態においてはマグノンギャップを Δ と置けば

$$\rho_{\text{mag}}(T < T_{\text{mag}}) = \Delta^5 e^{-\Delta/T} \left(\frac{1}{5} \left(\frac{T}{\Delta} \right)^5 + \left(\frac{T}{\Delta} \right)^4 + \frac{5}{3} \left(\frac{T}{\Delta} \right)^3 \right) \quad (4.8)$$

と表される [37, 38]。

4.3.1 測定方法

電気抵抗測定には交流四端子法を用いた。二端子法を用いる場合、導線の抵抗や、試料と導線との接触抵抗などが無視できないため、試料の抵抗を正確に測定することが出来ない。四端子法の場合、電流端子と電圧端子がそれぞれ別に設置してあるため、電流反転して接触抵抗などを無視することが出来、試料の電気抵抗のみを測定することが出来る。

試料の電気抵抗を R としたとき、試料の断面積 S と端子間距離 l を用いて電気抵抗率 ρ は

$$\rho = R \frac{S}{l} \quad (4.9)$$

と計算される。

試料への端子付けの方法としては導線を銀ペースを用いて固定する方法と、スポット溶接がある。スポット溶接は試料と導線の間で放電させることで導線と試料の接触部を溶かし、試料に端子をつける方法である。この方法は微少な試料に対して有効であるが、放電によって試料が破損するなどの難点がある。

常圧での電気抵抗測定では試料に $25\mu\text{m}\phi$ の金線を銀ペーストで固定し端子として用いている (図 4.4)。圧力下での測定は試料が微少であるため、 $16\mu\text{m}\phi$ の銅線または、 $10\mu\text{m}\phi$ の金線をスポット溶接によって端子付けし、接合部を銀ペーストで補強した。

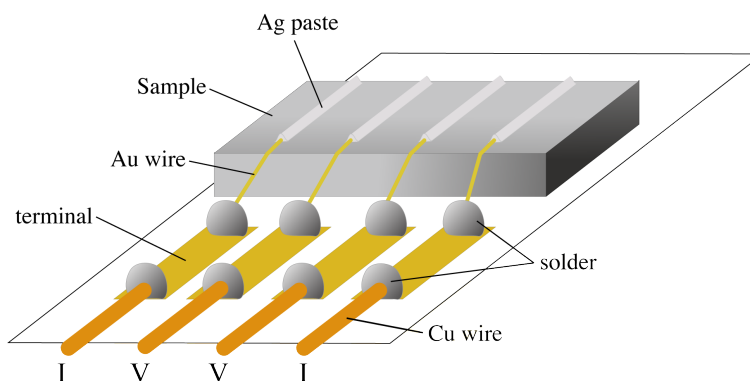


図 4.4: 電気抵抗測定の概要図

4.4 磁気抵抗

磁場を印加した場合の抵抗を磁気抵抗と呼ぶ。電流方向と磁場方向が垂直、平行の場合をそれぞれ横磁気抵抗、縦磁気抵抗と呼ぶ。ここでは横磁気抵抗について考える [39]。電場以外に、磁場 \mathbf{H} が存在するとき、ボルツマン方程式は次のように書ける。

$$e\mathbf{E} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon} \right) = \frac{g_{\mathbf{k}}}{\tau} + \frac{e}{\hbar} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{H}) \cdot \frac{\partial g_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \quad (4.10)$$

$$(4.11)$$

$$g_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0 \quad (4.12)$$

ここで、 $f_{\mathbf{k}}$ は波数 \mathbf{k} を持つ電子の局所的な濃度、 $f_{\mathbf{k}}^0$ は電場、磁場の存在しない平衡状態での電子の密度である。ここでは自由電子を仮定し、式 (4.11) の解の形として次のような式を仮定する。

$$g_{\mathbf{k}} = \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon} \right) \tau \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot e\mathbf{A} \quad (4.13)$$

\mathbf{A} は求めるべきベクトルであり、磁場のない時 \mathbf{A} は電場 \mathbf{E} に等しい。自由電子を仮定すると $\hbar\mathbf{k} = m\mathbf{v}$ であり、この式と式 (4.13) を式 (4.11) に代入すると

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{E} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{A} + \left(\frac{e\tau}{mc} \right) (\mathbf{v} \times \mathbf{H}) \cdot \mathbf{A} \quad (4.14)$$

となり、この式は

$$\mathbf{E} = \mathbf{A} + \left(\frac{e\tau}{mc} \right) (\mathbf{H} \times \mathbf{A}) \quad (4.15)$$

であれば、すべての \mathbf{v} について成り立つ。試料の電流は磁場のない状態での電気抵抗率を $\rho_0 = \frac{1}{\sigma_0}$ (σ_0 は磁場がない状態での伝導度) とすれば、 $\mathbf{J} = \frac{1}{\rho_0} \mathbf{A}$ なので

$$\mathbf{E} = \rho_0 \mathbf{J} + \left(\frac{e\tau}{mc} \right) \rho_0 \mathbf{H} \times \mathbf{J} \quad (4.16)$$

となる。このとき \mathbf{J} 方向に生じる電場 E_{\parallel} は $E_{\parallel} = \rho_0 J$ であり、磁気抵抗は生じない。次に二種類のキャリアを考える。それぞれのキャリアに対して式 (4.16) が成り立つので

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\sigma_1} \mathbf{J}_1 + \beta_1 \frac{1}{\sigma_1} \mathbf{H} \times \mathbf{J}_1 \quad (4.17)$$

$$\beta_1 = \frac{e\tau_1}{m_1 c} \quad (4.18)$$

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\sigma_2} \mathbf{J}_2 + \beta_2 \frac{1}{\sigma_2} \mathbf{H} \times \mathbf{J}_2 \quad (4.19)$$

$$\beta_2 = \frac{e\tau_2}{m_2 c} \quad (4.20)$$

となる。全電流を $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$ とすれば

$$\mathbf{J} = \left(\frac{\sigma_1}{1 + \beta_1^2 H^2} + \frac{\sigma_2}{1 + \beta_2^2 H^2} \right) \mathbf{E} - \left(\frac{\sigma_1 \beta_1}{1 + \beta_1^2 H^2} + \frac{\sigma_2 \beta_2}{1 + \beta_2^2 H^2} \right) \mathbf{H} \times \mathbf{E} \quad (4.21)$$

と表せる。磁気抵抗は電場 \mathbf{E} の \mathbf{J} 方向の成分と \mathbf{J} の大きさの比として

$$\rho = \frac{\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}}{J^2} \quad (4.22)$$

となり、磁気抵抗を表す式として

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \equiv \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \quad (4.23)$$

を採用すれば、 $\rho_0 = 1/(\sigma_1 + \sigma_2)$ であるので

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\sigma_1 \sigma_2 (\beta_1 - \beta_2)^2 H^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + H^2 (\beta_1 \sigma_1 + \beta_2 \sigma_2)^2} \quad (4.24)$$

が得られる。磁場小さい領域 ($H \ll 1$) では

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \simeq \frac{\sigma_1 \sigma_2 (\beta_1 - \beta_2)^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} H^2 \quad (4.25)$$

となり、 H の二乗に比例する。磁性体の場合には、磁気モーメントの散乱による磁気抵抗が生じる。常磁性領域では磁気モーメントが様々な方向を向くため、磁場の印加によってモーメントの向きが揃い、磁気モーメントによる伝導電子の散乱が抑えられ、磁気抵抗は減少する。反強磁性体では、磁場に印加によって磁気構造が変化し、その変化を反映して磁気抵抗が変化する。

4.5 比熱

試料に熱量 δQ を与えた時の試料の温度変化を δT としたときの

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T} \quad (4.26)$$

を熱容量という。1mol 当たりの比熱をモル比熱と言い定積比熱と定圧比熱で区別される。ここでは、モル比熱を比熱として扱うことにする。

4.5.1 交流法

比熱は交流法を用いて測定した。交流法での比熱測定には、緩和法や断熱法などの他の方法に比べ、試料の量が微少でも測定可能、高圧下での測定技術が確立されている、交流測定のため感度が優れていることなどの特徴がある。交流法では熱容量 C の試料は熱抵抗 R で熱浴に弱く接続されている。このとき周波数 ω で振動する熱を試料に与え、その熱による試料温度の振動の振幅を測定し、比熱を測定する。試料はヒーター (熱容量 C_h) と温度計 (熱容量 C_θ) に、熱抵抗 R_h と R_θ で接触している。試料の温度を T_s 、熱拡散率を

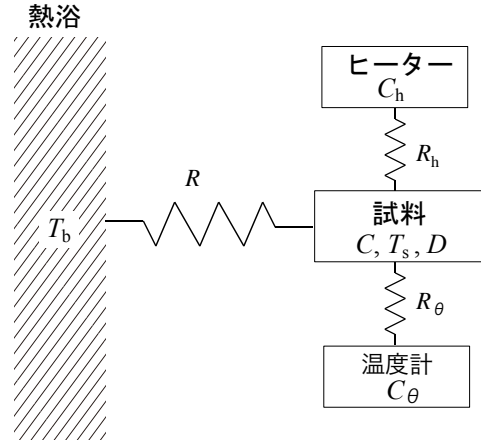


図 4.5: 交流比熱測定のための熱的モデル。

D , 熱浴の温度を T_b とした時の熱的モデルを図 4.5 に示す [40]。ここで k は試料と熱浴の間の熱伝導係数である。熱浴中におかれた試料にヒーターから P の熱を与えると、試料の温度は上昇し一定値の

$$\Delta T = T_s - T_b \quad (4.27)$$

に近づく。 $t = 0$ でヒーターを切ると、試料の温度は下がる。温度が下がる速さは

$$T_s(t) = \Delta T \exp\left(-\frac{kt}{C}\right) \quad (4.28)$$

で表され、試料の熱容量に依存する。 C/k は緩和時間と呼ばれ、交流法ではこの緩和時間より十分に短い時間でヒーターの on,off を切り替えて測定を行う [41]。

ヒーターから $P = P_0[1 + \cos(\omega t)]$ の熱を加えると、試料の温度はヒーターと同じサイクルで振動する。この時の温度の振幅を T_{ac} とすると

$$T_{ac} = \frac{P_0}{\omega C} \left[1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_1^2} + \omega^2 \tau_2^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (4.29)$$

と表される [42]。ここで $\tau_1 = C/k, \tau_2$ はそれぞれ、試料温度の熱緩和時間、試料に熱が伝わる速さを表す時定数である。式 (4.29) で表される T_{ac} はヒーターの周波数 ω によって決まる。 $\omega_1 = 1/\tau_1, \omega_2 = 1/\tau_2$ とすると

- $\omega \ll \omega_1$ の時、 $T_{ac} \cong P_0/k$ となり T_{ac} は熱浴に支配される。
- $\omega_1 \ll \omega \ll \omega_2$ の時 $T_{ac} \cong P_0/\omega C$ となり T_{ac} は比熱を反映した値となる。
- $\omega_2 \ll \omega$ の時、試料内部の熱緩和が ω に追い付かず、 T_{ac} が小さくなっていき、測定感度が低下する。

このため交流比熱の測定は $\omega_1 \ll \omega \ll \omega_2$ の条件を満たす周波数で行われ、条件は試料の大きさ、形状によって異なる。

一般に、ヒーターと試料温度の振動には位相差 ϕ が生じる。この時

$$\tan\phi = \frac{k}{C} \quad (4.30)$$

の関係が成り立っている。交流法の条件が成立しているとき ϕ は $\pi/2$ であり、位相差を測定することで交流法の条件が成立しているか判別することが出来る [41]。

交流法では試料内に熱をはやく伝えるために試料は小さいほうが有利である。そこで、測定に用いる試料の形状は、 $1 \times 0.5 \times 0.1 \text{mm}^3$ 程度の大きさに整形した。試料に与える熱 $P(t)$ は、試料に張り付けた $\text{RuO}_2(10 \Omega)$ に電流 I_{ac} を流した時の発熱を利用している。試料温度の振幅 T_{ac} は試料表面に取り付けた金線と金-鉄 (鉄 0.07%) の熱電対の起電力 (V_{ac}) としてロックインアンプで検出する。また、図 4.6 のように熱電対以外に 4 本の金線を追加することで、比熱と電気抵抗を同一環境で測定することも可能である。熱電対に用いる

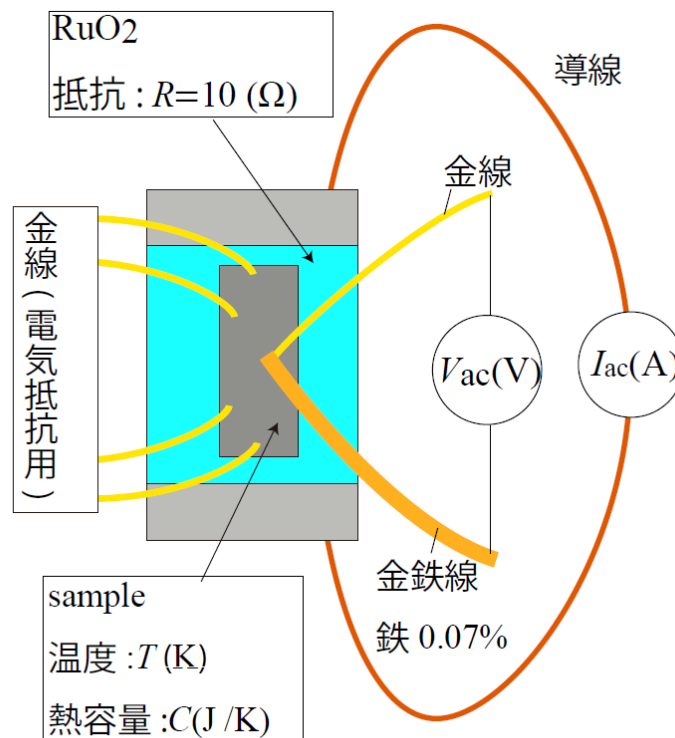


図 4.6: 交流比熱測定の概要図。

金線は $10 \mu\text{m}\phi$ のものを用い、金鉄線は約 $50 \mu\text{m}\phi$ に整形し、スポット溶接で試料に取り付けた。電流 I や電圧 V は $\cos\omega t$ に比例するので、 T_{ac} や P_0 は $\cos 2\omega t$ に比例する。従って、ロックインアンプによって 2ω 成分のみを検出する。図 4.7 には測定試料に取り付けてある、金-金鉄熱電対の起電力 V_{ac} の周波数依存性を示す。 V_{ac} は試料に流す交流の周波数が 40 Hz 付近で大きく減少し始めるため、今回の圧力下交流比熱測定では $\omega = 40 \text{Hz}$ で測定

を行った。

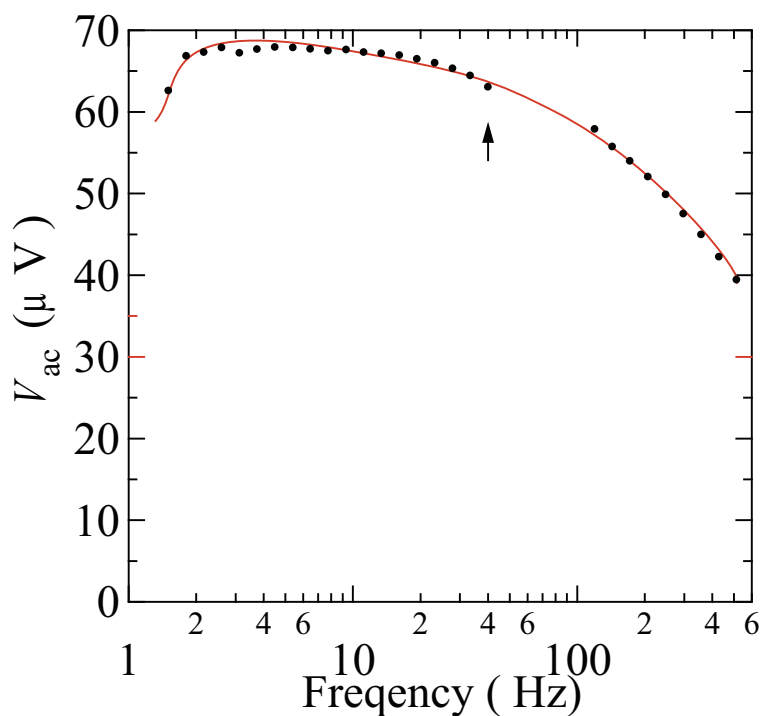


図 4.7: V_{ac} の周波数依存性。

4.6 磁化

局在 $4f$ 間に働く RKKY 相互作用によって、 $4f$ 電子の持つ磁気モーメントは磁気秩序を起こす。磁化の温度依存性は磁気秩序によって顕著な変化を見せるため、磁気転移温度の探索に不可欠である。

4.6.1 交流磁化

試料の磁化は、試料に交流磁場を印加したときの磁化の変化をピックアップコイルによって検出している。試料をセットした圧力セルの周囲に磁場発生用のモデュレーションコイルを配置し、試料に $H_0 \cos(\omega t)$ の振動磁場を印加する。この時の H_0 は 10 Oe 程度である。振動磁場の印加によって周波数 ω で振動する試料の磁化成分 M をピックアップコイルの起電力 V_{ac} として検出する。この時

$$V_{ac} \propto \frac{dM}{dt} = \frac{dM}{dH} \frac{dH}{dt} = -\frac{dM}{dH} H_0 \sin \omega t \quad (4.31)$$

となり、 V_{ac} の ω 成分が磁化率に対応する。

4.6.2 ピックアップコイル

本研究でもちいたピックアップコイルの原理と作成方法について述べる。コイルは内側のコイルと、その外側に逆方向に巻いた外側のコイルの二つを直列につないで構成されており、試料を入れない場合の検出出力が0となるように補償されている。コイルの長さを l 、導線直径を a 、コイルの内径を r_1 、内側のコイルの外径を r_2 、外側の補償用コイルの外径を r_3 とする (図 4.8、図 4.9)。コイルの巻き数を内側を n_{in} 、補償コイル側を n_{out} とすれば

$$n_{\text{in}} = \int_{r_2}^{r_1} \frac{l}{a^2} r^2 dr = \frac{l}{3a^2} (r_2^3 - r_1^3) \quad (4.32)$$

$$n_{\text{out}} = \int_{r_3}^{r_2} \frac{l}{a^2} r^2 dr = \frac{l}{3a^2} (r_3^3 - r_2^3) \quad (4.33)$$

と表せる。外部から磁束密度 B の磁場を印加した場合、内側のコイルを貫く磁束 Φ_{in} 、外側コイルを貫く磁束 Φ_{out} はそれぞれ

$$\Phi_{\text{in}} = \int_{r_2}^{r_1} \frac{\pi l B}{a^2} r^2 dr = \frac{\pi l B}{3a^2} (r_2^3 - r_1^3) \quad (4.34)$$

$$\Phi_{\text{out}} = \int_{r_3}^{r_2} \frac{\pi l B}{a^2} r^2 dr = \frac{\pi l B}{3a^2} (r_3^3 - r_2^3) \quad (4.35)$$

ここで、内側のコイルに発生する起電力 V_{in} と補償コイルに発生する起電力 V_{out} はそれぞれ

$$V_{\text{in}} = \frac{d\Phi_{\text{in}}}{dt} = \frac{dB}{dt} \frac{\pi l}{3a^2} (r_2^3 - r_1^3) \quad (4.36)$$

$$V_{\text{out}} = \frac{d\Phi_{\text{out}}}{dt} = \frac{dB}{dt} \frac{\pi l}{3a^2} (r_3^3 - r_2^3) \quad (4.37)$$

となる。 $V_{\text{in}} = V_{\text{out}}$ のとき、外部磁場によって生じるコイル全体の起電力は0となる。この時

$$(r_3^3 - r_2^3) = (r_2^3 - r_1^3) \quad (4.38)$$

となり、この条件を満たすように巻き数を決定する。コイル作成には $a=16 \mu\text{m}$ の銅線を用いている。また、銅線を巻く際には、巻きむらが生じるてしまう為、外側のコイルを多めに巻いてほどこいていくことで補償コイルを作成している。試料を補償されたピックアップコイルに入れると、外側と内側のコイルの巻き数の違いによって Φ_{in} と Φ_{out} に違いが生じ、試料の磁化率に比例した起電力が生じる。

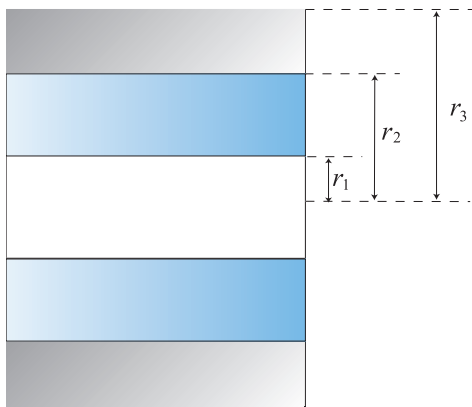


図 4.8: 補償コイルの概要 1。

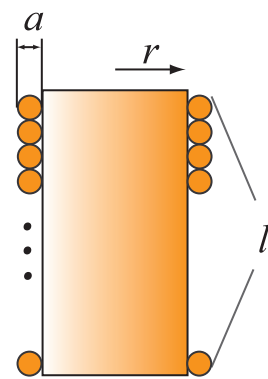
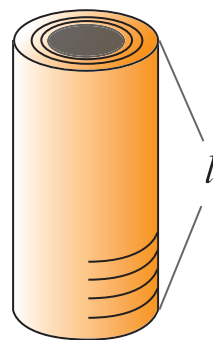


図 4.9: 補償コイルの概要 2。

4.7 圧力発生

圧力発生装置には Piston Cylinder Cell (PCC)、 Bridgman Anvil Cell (BAC)、 Diamond Anvil Cell、 Cubic Anvil Cell、 Indenter Cell 等があり、それぞれ到達圧力、試料空間の大きさなどに違いがあり、測定手法によって使い分ける。本研究では交流比熱、交流磁化率の測定に Piston Cylinder Cell、電気抵抗測定には Bridgman Anvil Cell、Cubic Anvil Cell を用いた。

4.7.1 Piston Cylinder Cell

Piston Cylinder Cell (PCC) は試料空間が大きく、4 GPa 以上の高圧を得ることは難しい。しかし、試料空間が広く、比較的大きな試料での測定や、複数の試料について、同じ圧力条件下で測定を行うことが出来る。本研究で使用している PCC では低温で最大 3 GPa までの圧力が得られている。セルには Ni、Cr、Mo、Mn 等を原料とした MP35N、ピストンにはタングステンカーバイド (WC) が用いられており、外径は 19.5 mm、内径は 5.0 mm である。図 4.10 に PCC の概要を示す。

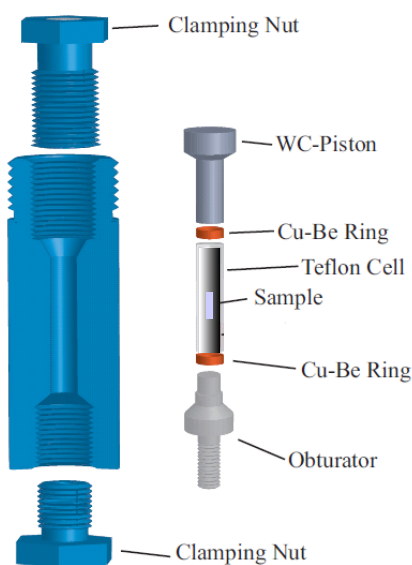


図 4.10: Piston Cylinder Cell の概要図。

オブチュレーター、ピストンの間には圧力媒体を封じたテフロンセルと、CuBe のリングを挟み、加圧時に CuBe のリングが変形することによって、圧力媒体をシールする。オブチュレーターには 6~12 本の導線が通してあり、4 本が低温での圧力較正用のスズ、残りが測定試料に接続されている。PCC にセットした交流比熱、交流磁化率のセットアップの様子をそれぞれ図 4.11、図 4.12 に示す。静水圧性の良い圧力媒体としてダフニーオイル 7373 が挙げられる。この特徴は、圧力によらず室温と低温での圧力差が 0.15 GPa 程度と少なく、温度変化に伴う圧力変化が緩やかで、粘性も強く媒体漏れもしにくいという

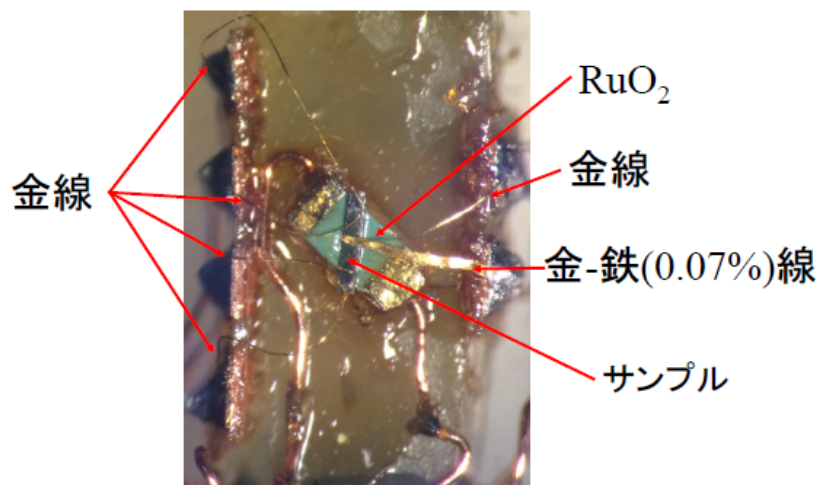


図 4.11: PCC 内部の様子 (交流比熱測定の場合)。



図 4.12: PCC 内部の様子 (交流磁化率測定の場合)。

事である。しかし、2 GPa で固化してしまい、2 GPa 以上の圧力では、静水圧性も悪くなり、ピックアップコイルに用いる細い導線などは圧力の不均一性によって断線しやすくなる。そこで試料空間が広いピストンシリンダーセルでは静水圧性の確保を優先し、ダフニーオイルと石油エーテル (凝固圧力 : 約 10 GPa) を 1:2 で混合したものを圧力媒体として用いた。

4.7.2 Bridgman Anvil Cell

Bridgman Anvil Cell は二つのアンビルで、上下方向だけからの一軸性圧縮を行う対向 Anvil 型高圧装置の一つである。この装置の概要を、図 4.13 に示す。この装置では、リング状の outer gasket(MP35N) の内側にいれたリング状の inner gasket(CuBe 外径 3mmφ、内径 2mmφ) を、先端部を切った二つの円錐型の WC アンビルで上下から挟み、上から油圧プレスでアンビルに荷重を加え、inner gasket ごと圧力媒体の入った試料空間を押しつぶすことによって加圧を行う。また、アンビルに荷重を加えた状態で、クランプナットを閉めることで、圧力を保持する。この圧力装置における到達圧力は 5 GPa 程度である。試料空間は Piston Cylinder Cell に比べ狭く、セットできる試料の目安は、 $0.8 \times 0.2 \times 0.1$ mm 以下である (図 4.14)。Bridgman Anvil Cell ではシールしやすさを優先し、圧力媒体はダフニーオイル 7373 のみ使用した。

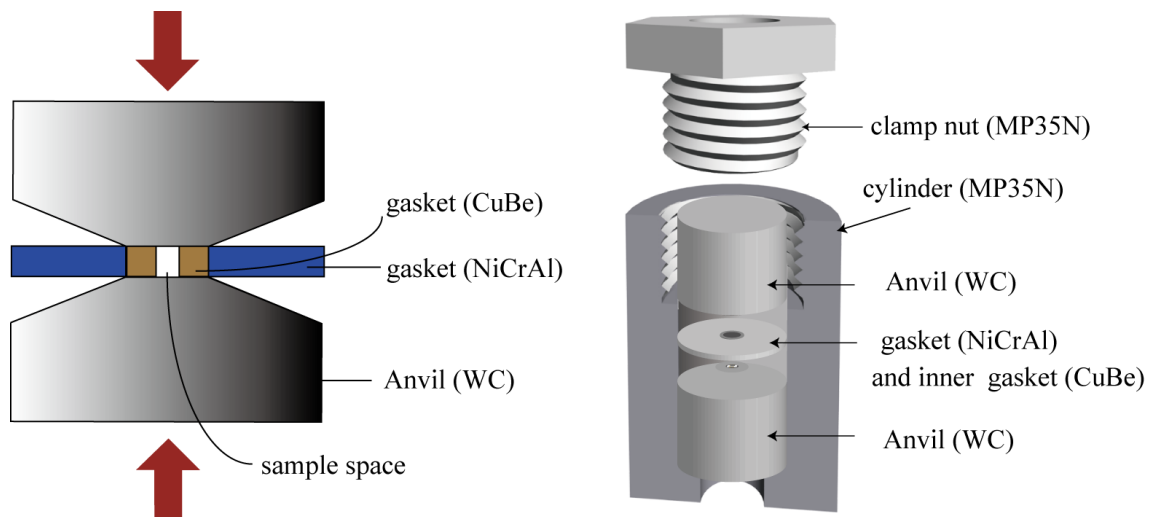


図 4.13: Bridgman Anvil Cell の概要図。

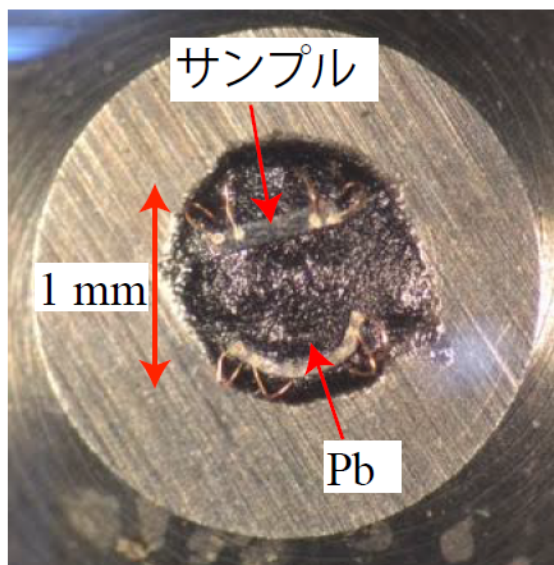


図 4.14: BAC 内部の様子。

4.7.3 Cubic Anvil Cell

4 GPa よりも高圧の測定には Cubic Anvil Cell (キュービックアンビルセル) を用いた。本研究では二種類のキュービックアンビルセルを用いており、室温から 2 K までの温度領域の測定で用いたキュービックアンビルセルを CAC、室温から 20 mK までの測定で用いた小型のキュービックアンビルセルは Palm Cubic Anvil Cell (PCAC) と表記する [43]。図 4.15 に示すように、キュービックアンビルセルでは WC 製のアンビルで 6 方向からガスケットをプレスして加圧する。ガスケットにはパイロフェライト (CAC) と MgO (PCAC) を用いている。CAC では 2~300 K の温度領域を定荷重で 0~8GPa まで加圧が可能である。PCAC は 0~15 GPa まで測定可能であり、測定温度領域は 0.01~300 K までである。圧力媒体は両方のセルでフロリナート FC70 と FC77 の 1:1 混合液を使用し、導線である金線を試料に銀ペーストで固定した。CAC での圧力はあらかじめ構成された荷重と圧力の関係式によって、PCAC での測定では同じ試料 (今回は CeAl) の電気抵抗の室温での変化率や転移点の圧力依存性を参考に決定している。

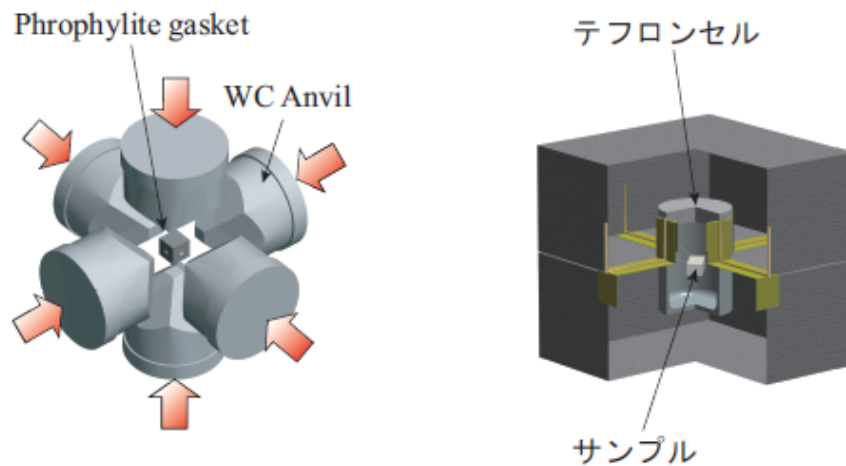


図 4.15: Cubic Anvil Cell の概要図。

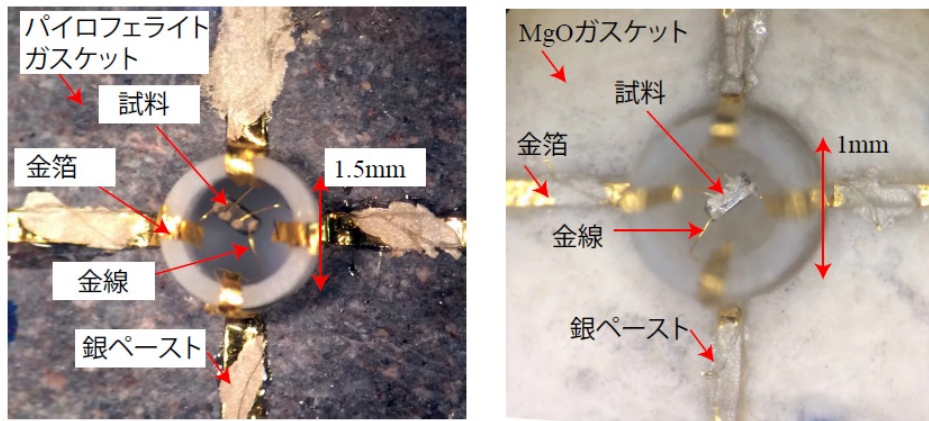


図 4.16: CAC 内部の様子。

4.7.4 圧力決定

圧力決定法は様々であるが、PCC, BAC のセッティングの際、それぞれ Sn、Pb を同封し、低温での圧力を Sn、Pb の超伝導転移温度 T_c から求めた。CAC の場合は前述のように荷重によって圧力を決定しており、常に荷重を調整しながら温度を変化させている。ここでは Sn、Pb を用いた低温での圧力の決定法について述べる。

錫 Sn での圧力較正

Sn の超伝導転移温度 T_c と圧力の関係は Jening らによって研究されている [44]。その関係式は

$$T_c = 3.732 - 4.95 \times 10^{-1}P + 3.9 \times 10^{-2}P^2 \quad (4.39)$$

と表される。

鉛 Pb での圧力較正

Pb の超伝導転移温度 T_c と圧力の関係は、Bireckoven らによって研究されている [45]。5 GPa 以下の領域では、0 GPa での Pb の超伝導転移温度 $T_c(0)$ を使って以下の式で近似することができる。

$$P = \frac{T_{sc}(0) - T_c(P)}{0.365} \text{ [GPa]} \quad (4.40)$$

$T_c(0)$ は、セッティングごとに常圧での Pb の電気抵抗を測定し、そこから得られた T_c を用いている。

2 GPa 程度の圧力までの Sn の T_c の圧力変化は、Pb よりも大きいだが、2 GPa 以上の圧力においては Pb の T_c の圧力変化の方が大きくなる。そのため、3 GPa 程度までの測定を行う PCC での測定には Sn、5 GPa 程度までの測定を行う BAC では Pb を低温での圧力較正に用いている。

4.8 de Haas-van Alphen 効果

de Haas-van Alphen(dHvA) 効果とは、低温強磁場下で磁化などの物理量が磁場の逆数に対して周期的に振動する現象のことである。dHvA 振動の解析からはフェルミ面の極値断面積 (S_F) やサイクロトロン有効質量 (m^*) などの情報が得られ、 f 電子の電子状態を知るうえでの強力なツールとなる。電気抵抗、磁化、弾性定数で観測される量子振動をそれぞれ、SdH(ジューニコフドハース) 効果、dHvA 効果、音響ドハース効果と呼ぶ。本研究では CeAl の加圧下での電子状態の観測を行う為、交流四端子法による電気抵抗測定によって SdH 振動を観測した。以下に基本原理について述べる。

dHvA 効果の原理

一様な静磁場 $\mathbf{H} \parallel z$ におかれた自由電子気体のエネルギーは

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_c^*} \quad (4.41)$$

と表され、図 4.17(b) のように、離散的なエネルギー準位をとるランダウチューブに変貌する。ここで m_c^* は電子のサイクロトロン有効質量、 $\omega_c = eH/m_c^*c$ はサイクロトロン振動数である。磁場を印加していくと、ランダウチューブ間の間隔は H に比例して拡がり、一番外側の Landau チューブの準位は上昇する。この時、一番上のランダウチューブよりも内側のランダウチューブに入る電子のエネルギーはエネルギーの上がるものと下がるもので打ち消しあい、エネルギーの総体値は変化しない。一方で一番外側のランダウチューブを占有する電子のエネルギーは零磁場での値とそれよりもわずかに大きくなった値を $1/H$ の周期で繰り返す。最もエネルギーが大きくなるのは一番外側のランダウチューブとフェルミ面の極値軌道が一致するときである。

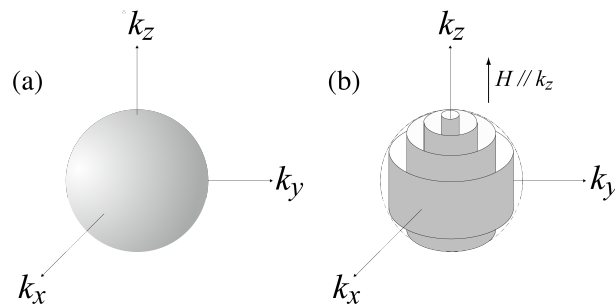


図 4.17: 自由電子の (a) 零磁場でのフェルミ面と、(b) 磁場中のフェルミ面 (ランダウチューブ)。

Lifshitz-Kosevich の式

dHvA 効果の定量的な計算は Lifshitz と Kosevich によってなされており、磁場 H 中の伝導電子の自由エネルギーの振動成分 $\tilde{\Omega}$ は

$$\tilde{\Omega} = \frac{\beta V H^{\frac{5}{2}}}{2\pi^2} \left(\frac{e}{2\pi c \hbar} \right)^{\frac{3}{2}} \left| \frac{\partial^2 S_F}{\partial k_z^2} \right|^{-\frac{1}{2}} \sum_p \frac{R_T R_D R_S}{p^{5/2}} \cos \left[2\pi p \left(\frac{F}{H} - \gamma \right) \pm \frac{\pi}{4} \right] \quad (4.42)$$

$$F = \frac{1}{\Delta(\frac{1}{H})} = \frac{c\hbar}{2\pi e} S_F : \text{dHvA 振動数} \quad (S_F : \text{フェルミ面の極値断面積}) \quad (4.43)$$

$$R_T = \frac{2\pi^2 p \frac{k_B T}{\hbar \omega_c}}{\sinh \left(2\pi^2 p \frac{k_B T}{\hbar \omega_c} \right)} = \frac{2 \frac{\alpha p m_c^* T}{H} \exp \left(-\frac{\alpha p m_c^* T}{H} \right)}{1 - \exp \left(-\frac{2\alpha p m_c^* T}{H} \right)} : \text{温度因子} \quad (4.44)$$

$$R_D = \exp \left(-\frac{\pi p}{\omega_c \tau} \right) = \exp \left(-\frac{\alpha p m_c^* T_D}{H} \right) : \text{ディングル因子} \quad (4.45)$$

$$R_S = \cos \left(\frac{p \pi g m_c^*}{2m_0} \right) : \text{スピン因子} \quad (4.46)$$

$$\alpha = \frac{2\pi^2 c k_B}{e \hbar} \quad (4.47)$$

$$\beta = \frac{e \hbar}{m_c^* c} \quad (4.48)$$

$$T_D = \frac{\hbar}{2\pi k_B \tau} : \text{ディングル温度} \quad (4.49)$$

である [46]。

位相因子 γ は自由電子の場合は $1/2$ だが、バンドを形成すると一般に $1/2$ からずれる。 g は伝導電子の g 因子、 m_c^* はサイクロトロン有効質量、 m_0 は自由電子の質量、 τ は散乱の緩和時間である。また、 p は振動の p 倍高調波を表す。

式(4.42)で表されるように dHvA 振動の振幅は様々な要素によって決定される。 $|\partial^2 S_F / \partial k_z^2|$ は曲率因子と呼ばれ、フェルミ面の極値断面積の z 軸方向に対する曲率であり、曲率が大きいほど振幅は小さくなる。 R_T は温度因子と呼ばれ、有限温度におけるフェルミ面のぼやけにより電子の再配列がなまされることに起因する減衰因子である。 R_D はディングル因子と呼ばれサイクロトロン運動をしている電子が不純物や格子欠損で散乱されることによる減衰項である。 T_D はディングル温度であり散乱の緩和時間 τ の逆数に比例する。 R_S はスピン因子と呼ばれ、上向きスピンをもつキャリアと下向きスピンをもつキャリアが Zeeman 分裂することに起因する項である。曲率因子やスピン因子は物質に依存するので、dHvA 振動の振幅を大きくするためには温度因子を小さくするような極低温高磁場、ディングル因子を小さくする高純度試料が必要である。

4.8.1 サイクロトロン有効質量

dHvA の振幅の大きさから伝導電子のサイクロトロン有効質量 m^* を求めることができる。ここでは m^* の求め方を説明する。 $p = 1$ のみを考えれば式 (4.42) は

$$\tilde{\Omega} = A \sin \left(\frac{2\pi F}{H} + \theta \right) \quad (4.50)$$

$$A = C_1 \frac{2 \frac{\alpha p m_c^* T}{H} \exp \left(-\frac{\alpha p m_c^* T}{H} \right)}{1 - \exp \left(-\frac{2\alpha p m_c^* T}{H} \right)} \quad (4.51)$$

と書ける。式 (4.51) を書き換えれば

$$\ln \left(A \frac{1 - \exp \left(-2\alpha m_c^* T / \bar{H} \right)}{T} \right) = -\frac{\alpha}{\bar{H}} m_c^* T + C_2 \quad (4.52)$$

となる。 C_1 、 C_2 は定数である。こうして式 (4.52) により、一定磁場下での実験結果から求めた左辺と温度 T のプロットの傾きから逐次近似的に m_c^* が決定される。

第5章 実験結果

5.1 研究目的

Ce 化合物は QCP 近傍において興味深い物性が見つかっており、盛んに研究がされている。しかし、QCP 近傍における $4f$ 電子の電子状態がどのように局在と遍歴の間で変化していくのかについては複数のモデルが提案されており、いまだ明らかではない。Ce-Al 二元系化合物は、 CeAl_3 や CeAl_2 のように、極限環境下における QCP の探索が行われている。また、Ce-Al 化合物は、QCP 近傍での異方的超伝導が見られていないことから QCP 近傍における極低温での物性に関する研究が多くなされている物質群である。本研究で対象とする CeAl は、多結晶、単結晶を用いた実験から、 $T_N=10\text{ K}$ 、 $\gamma=52\text{ mJ}/(\text{K}^2\cdot\text{mol})$ の反強磁性体であることが報告されている。本研究では Ce 化合物における QCP 近傍での $4f$ 電子の磁性、電子状態に関する知見を得るために、Ce-Al 化合物群に属する CeAl の圧力、磁場中での物性測定を行った。また、得られた結果から、 CeAl の反強磁性相と遍歴 $4f$ 電子状態の関係性を議論した。

5.2 試料の同定

CeAlの試料はインドのタタ基礎研の Thamizhavel 氏らによって作成されたものであり、粉末 X 線回折の実験より、CeAl 型の結晶構造を持ち、不純物相を含まない純良結晶であることが分かっている [3]。LaAl については粉末 X 線回折実験から試料の同定を行った。図 5.1 は LaAl の粉末 X 線回折パターンと、過去に得られている LaAl の結晶構造をもとに計算された粉末 X 線回折パターンである [47]。実験で見られたすべてのピークが CeAl 型の結晶構造で説明できることから LaAl の結晶が育成できていることを確認した。

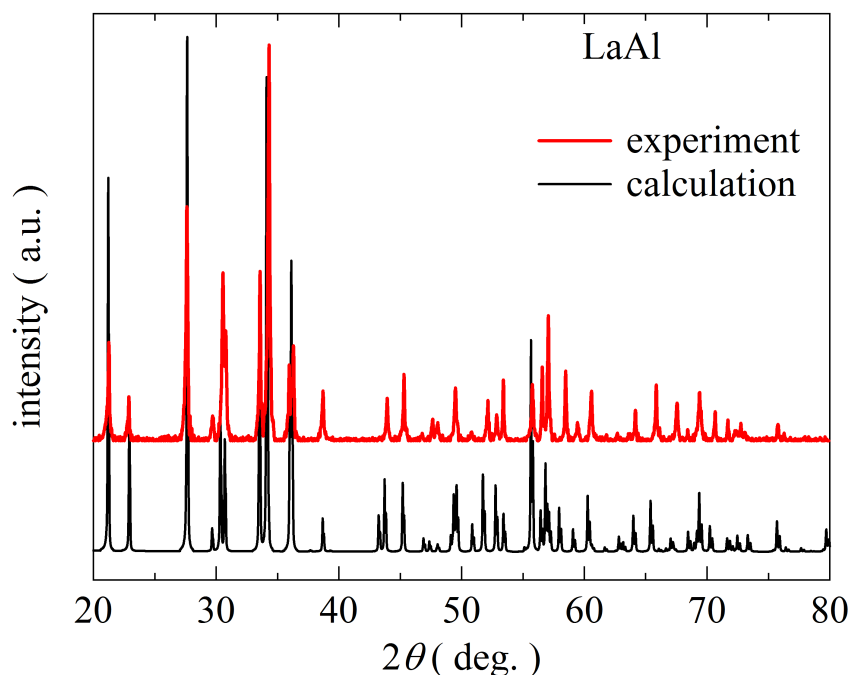


図 5.1: LaAl の粉末 X 線回折パターンの実験結果 (赤線) と計算値 (黒線)。

単結晶の方位は背面ラウエ法を用いて決定した。図 5.2 に CeAl と LaAl の結晶の様子とラウエパターン及び計算によるシュミレーション結果を示す。図 5.2 に示すように明確な回折パターンが観測されたことから CeAl、LaAl の単結晶が得られていることがわかる。また、CeAl では結晶の長軸方向が c 軸方向であり、LaAl では大きな面が a 面であることが分かった。

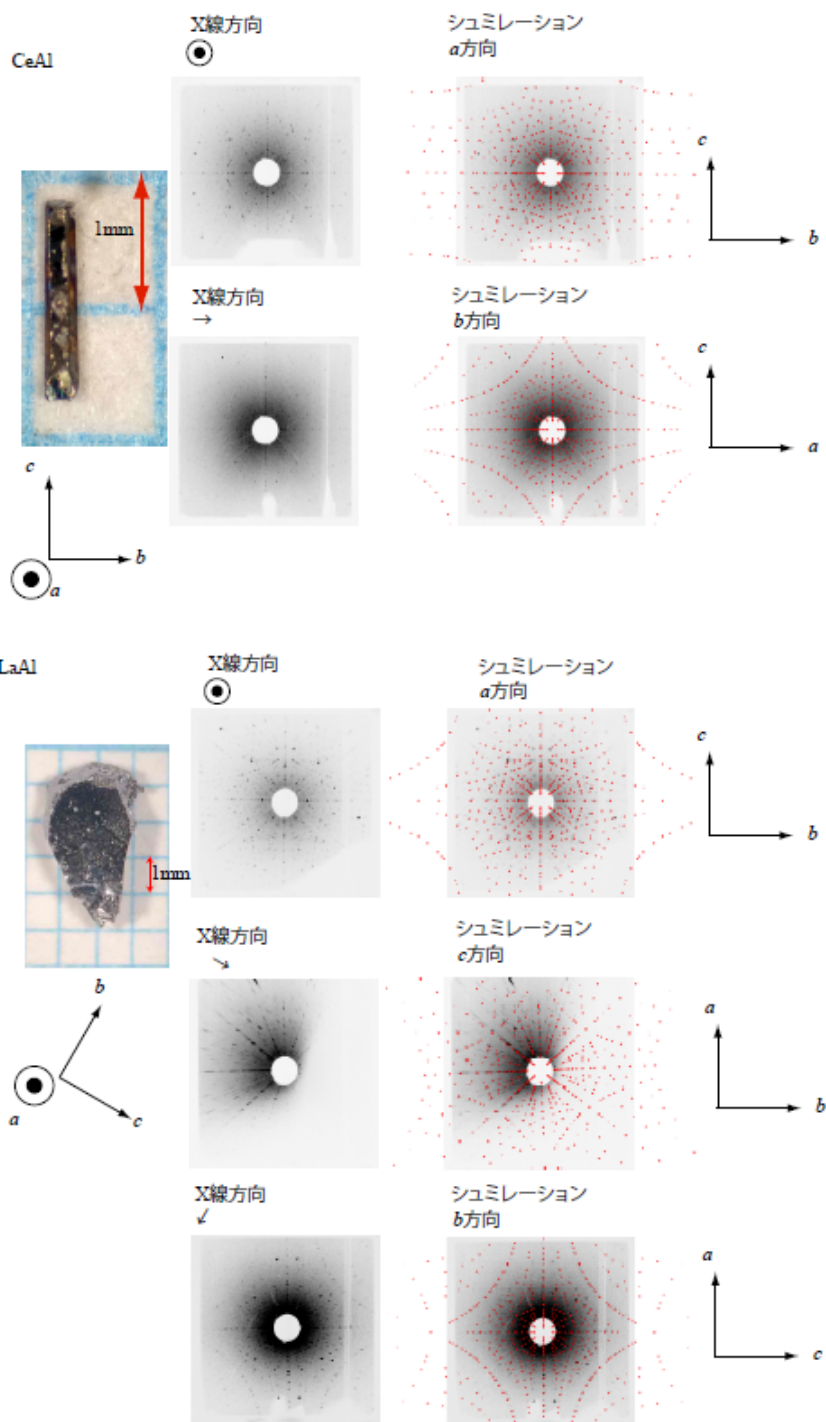


図 5.2: RAl(R=Ce, La) の単結晶とラウエパターン。

5.3 比熱

図 5.3 には PCC によって測定した交流比熱 C_{ac} の温度依存性を示す。常圧での比熱は $T_{N1}(T_N)=9.8$ K において反強磁性転移による飛びが見られる。ここでは比熱のピーク温度を転移温度と定義した。 T_{N1} は加圧にともない 0.9 GPa まで上昇し、1.7 GPa では二つのピークが温度 T_{N2} 、 T_{N3} で現れる。さらに加圧すると 1.9 GPa では T_{N2} 、 T_{N3} より高温の T_{N4} でもう一つのピークが現れる。磁化率の結果から、加圧下で見られる三つの転移は反強磁性転移に対応していると考えられ、それぞれ T_{N2} 、 T_{N3} 、 T_{N4} としている。 T_{N3} 、 T_{N4} で見られる比熱の飛びは加圧に伴い鋭くなっていくが、 T_{N2} で見られる飛びは加圧に伴い不鮮明になっていく。

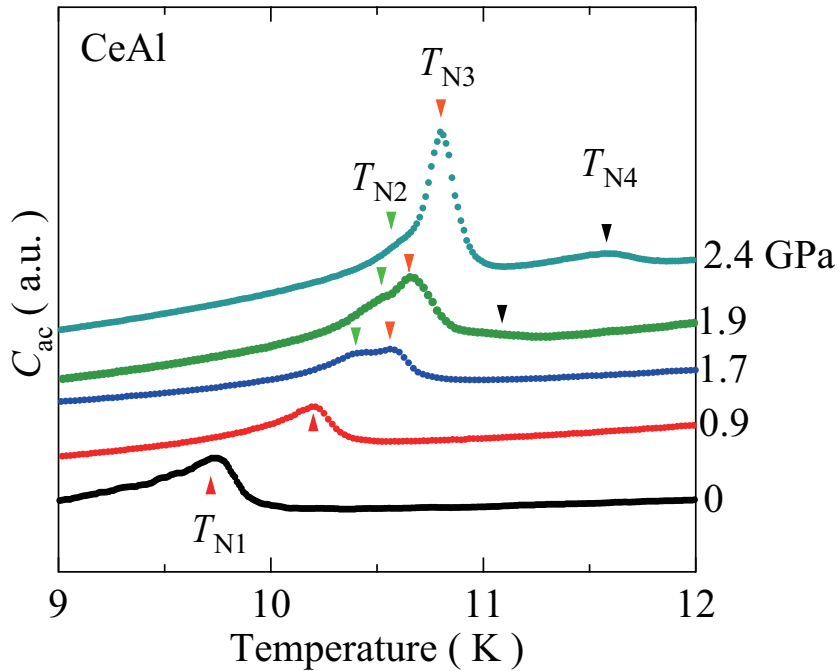


図 5.3: CeAl の各圧力での交流比熱の温度依存性。

5.4 磁化率

図 5.4 は PCC で測定した ab 面に平行に磁場を印加した場合の交流磁化率 χ' の温度依存性である。 ab 面に平行に磁場を印加した場合、常圧の磁化率は $T_{N1} \sim 11$ K 付近で反強磁性転移による急激な減少を示す。 T_{N1} は加圧にともない 1.1 GPa まで上昇し、1.8 GPa では温度 T_{N2} 、 T_{N3} で磁化率の折れ曲がりが見られる。さらに加圧した 2.4 GPa では T_{N2} 、 T_{N3} より高温の T_{N4} でもう一つの異常が見られる。温度 T_{N2} 、 T_{N3} 、 T_{N4} において磁化率に異常が見られることから、それぞれの温度は磁気転移温度に対応している。

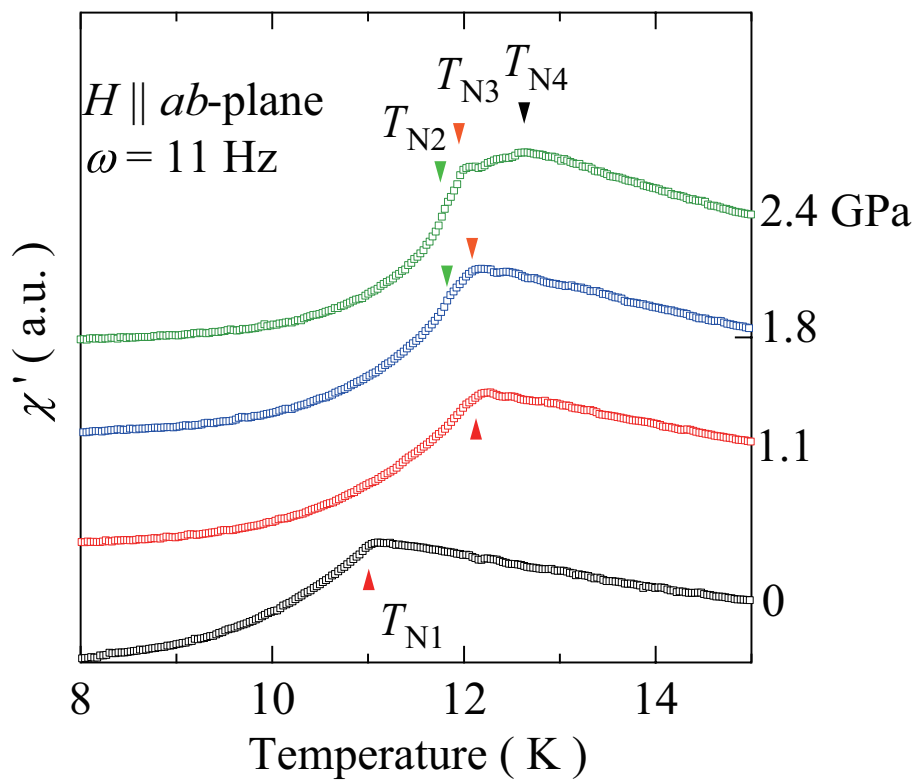


図 5.4: ab 面に平行に磁場を印加した場合の CeAl の各圧力での交流磁化率の温度依存性。

5.5 電気抵抗

図 5.5(a) は CeAl、LaAl の各電流方向での電気抵抗である。CeAl, LaAl とともに室温では ab 面に平行に電流を流した場合の電気抵抗が c 軸方向に流した場合の 3 倍程度の値をとる。CeAl の電気抵抗は ab 面、 c 軸方向共に降温に伴い減少し、200 K 付近で肩構造をとる。50 K 付近で電気抵抗の減少が抑えられ、図 5.5(a) の内挿図に示すように $T_{N1} \sim 10$ K で反強磁性転移による急激な減少を示す。290 K の電気抵抗率を 0.7 K の電気抵抗率で割った RRR は 30~40 程度と純良な単結晶が得られている。4*f* 電子を持たない La 化合物である LaAl の電気抵抗は CeAl の電気抵抗と同様の異方性を示し、降温に伴い減少し、150 K 付近で肩構造を持ち、50 K より低温で減少が抑えられる。図 5.5(b) は CeAl の電気抵抗からフォノンの寄与として LaAl の電気抵抗を差し引いた $\rho_{\text{mag}} (= \rho_{\text{CeAl}} - \rho_{\text{LaAl}})$ の温度依存性である。 c 軸方向に電流を流した場合の ρ_{mag} は降温に伴い上昇し、温度 T_2^{max} において極大を取る。さらに低温では ρ_{mag} が近藤効果に特徴的な $-\log T$ に比例した上昇を示し、温度 T_1^{max} で二つめの極大をとる。この二つの極大は前述の近藤効果と結晶場効果によるものであり T_2^{max} が結晶場分裂幅、温度 T_1^{max} が近藤温度に対応していると考えられる。 ab 面に平行に電流を流した場合でも、 c 軸方向の場合と同じように二つの極大が T_1^{max} と T_2^{max} で見られている。図 5.6 は LaAl の磁化率と電気抵抗の温度依存性である。LaAl の電気抵抗は $T_{\text{sc}}=6$ K より低温で電気抵抗が急激に減少し、ゼロ抵抗に達する。磁化率は同じく $T_{\text{sc}}=6$ K 以下においてマイスナー効果による大きな減少を示す。このことから LaAl は超伝導体であることが分かる。

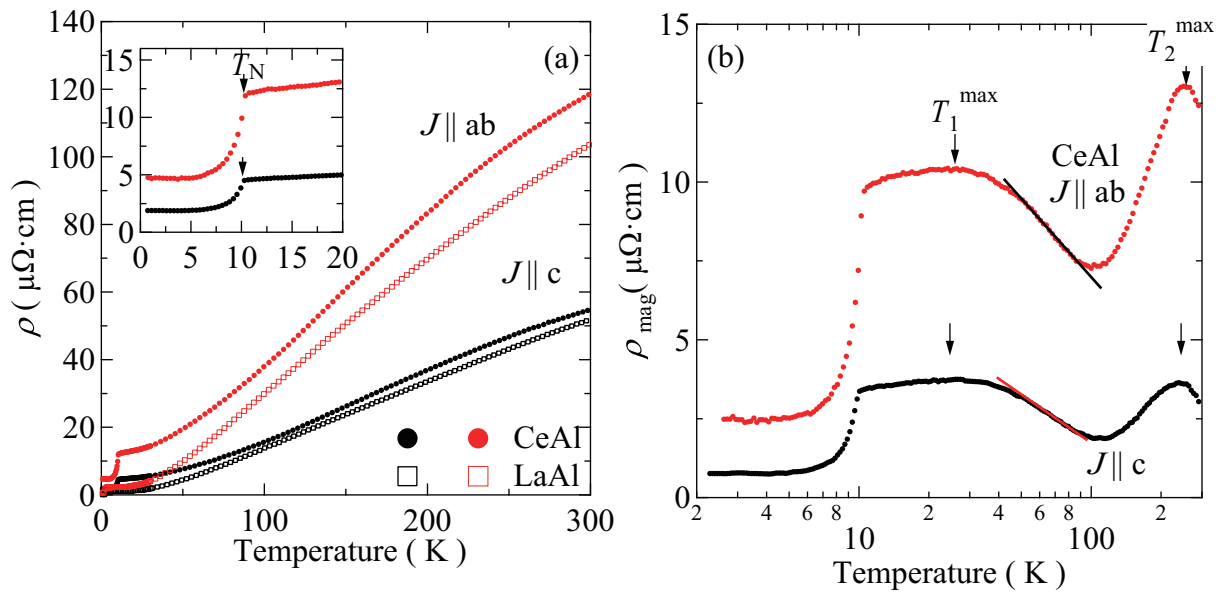


図 5.5: (a) ab 面に平行な方向 (ab) と c 軸方向 (c) に電流 (J) を流した場合の CeAl の及び LaAl の電気抵抗の温度依存性。内挿図は CeAl の 20 K 以下の温度での電気抵抗。(b) CeAl の $\rho_{\text{mag}} (= \rho_{\text{CeAl}} - \rho_{\text{LaAl}})$ の温度依存性。

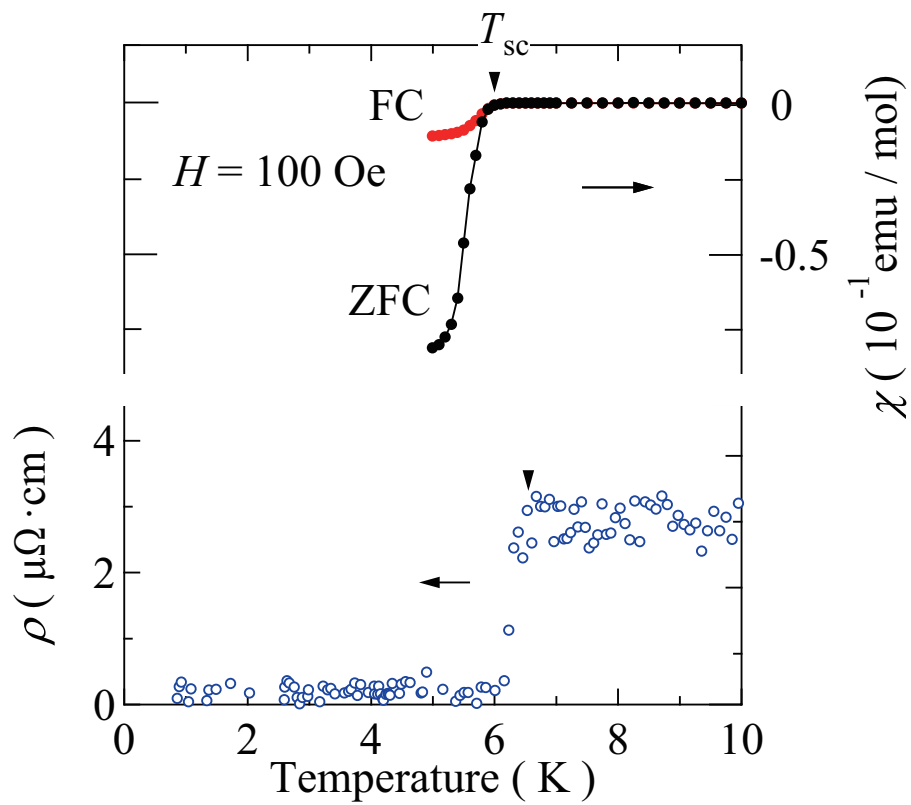


図 5.6: LaAl のゼロ磁場冷却 (ZFC)、磁場冷却 (FC) での磁化率の温度依存性 (右軸) および、LaAl の電気抵抗の温度依存性 (左軸)。

5.6 圧力下電気抵抗

5.6.1 ブリッジマンアンビルセル (BAC)

図 5.7(a) は BAC で測定した各圧力での電気抵抗である。室温での電気抵抗は加圧に伴い BAC での測定圧力領域である 4.1 GPa まで上昇する。200 K 付近で見られる肩構造は加圧によって明瞭になっていく。図 5.7(b) は CeAl の ρ_{mag} の温度依存性である。 T_1^{max} と T_2^{max} はそれぞれ加圧によって増加していく。図 5.7(c) は 20 K までの電気抵抗である。 T_{N1} は加圧に伴い 1.5 GPa まで上昇する。2.4 GPa での電気抵抗には比熱、磁化率で観測された反強磁性転移温度に対応する T_{N3} および T_{N4} での急激な減少が観測される。1.9 GPa より高圧では比熱、磁化率で三つの転移が観測されていたが、観測された T_{N2} の異常が小さいために電気抵抗では見えていないと考えられる。 T_{N3} および T_{N4} は加圧に伴い 4.1 GPa まで上昇していく。図 5.7(c) 中の実線は反強磁性マグノンによる散乱を考慮したフィッティングの結果であり、後に議論する。

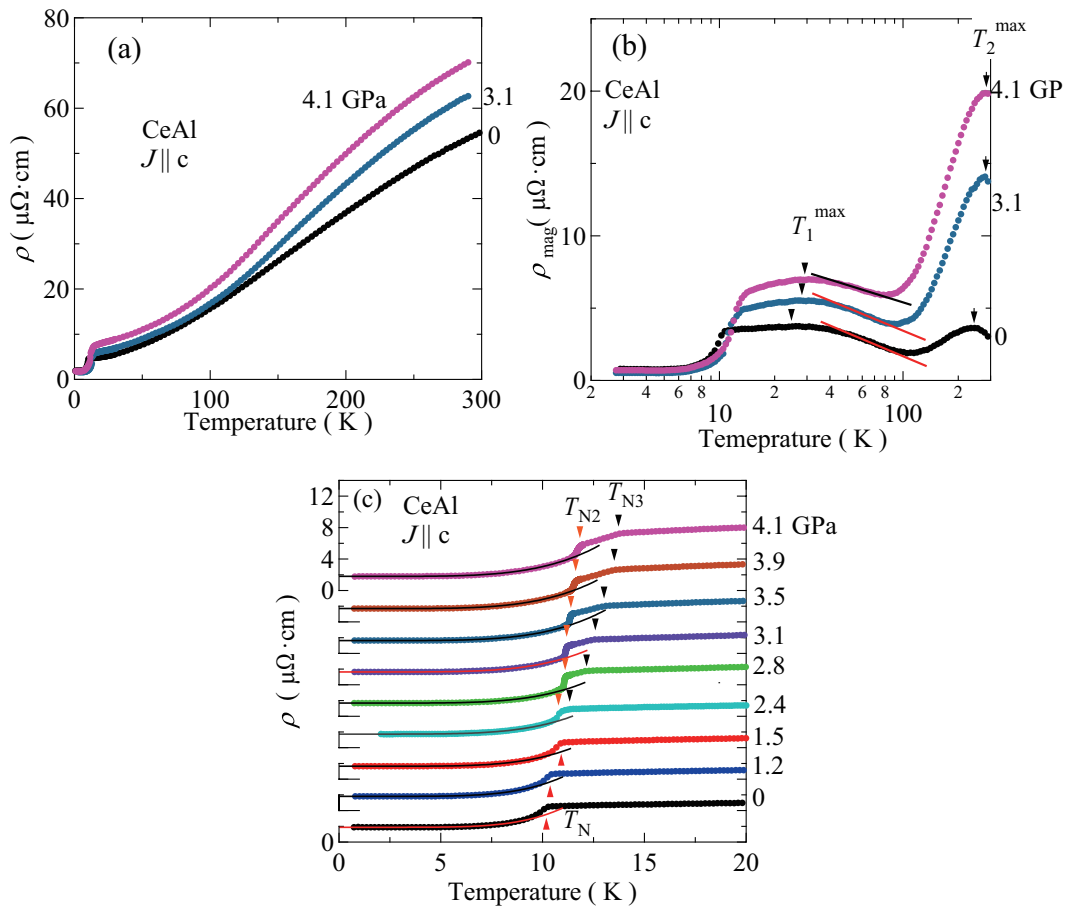


図 5.7: (a) CeAl の c 軸方向 (c) に電流 (J) を流した場合の電気抵抗の温度依存性。(b) 各圧力での CeAl の $\rho_{\text{mag}} (= \rho_{\text{CeAl}} - \rho_{\text{LaAl}})$ の温度依存性。(c) 電気抵抗の 0~20 K の範囲での温度依存性。図中の実線は式 (5.1) をもちいたフィッティング曲線。

5.6.2 キュービックアンビルセル (CAC、PCAC)

図 5.8(a) は CAC を用いた室温までの圧力下電気抵抗の温度依存性である。室温での電気抵抗の値は BAC の場合と同様に上昇し、6.0 GPa で最大となり、より高圧では減少していく。6.0 GPa では 150 K 付近で見られる肩構造と、20 K 付近で見られる転移による減少が最も顕著になる。図 5.8(b) は CAC および PCAC の電気抵抗測定から得られた ρ_{mag} の温度依存性である。4.0 GPa では BAC で見られた二つの極大が観測されず、BAC で見られた T_1^{max} とほぼ同じ温度の T_1^{s} において電気抵抗がブロードな肩構造を示す振る舞いが観測された。図 5.8(c) は ρ_{mag} を温度で微分した $d\rho_{\text{mag}}/dT$ の温度依存性であり、 T_1^{s} は $d\rho_{\text{mag}}/dT$ が最大の傾きをもつ温度として定義している。5.2 GPa より高圧では T_1^{s} に加えて ρ_{mag} が T_2^{max} で極大を示す。 T_1^{s} は加圧に伴い 8 GPa まで上昇する。 T_2^{max} は 6 GPa までは減少するが、より高圧では上昇していく。 BAC と CAC、PCAC のそれぞれの圧力セルでの実験で得られた ρ_{mag} の温度依存性には T_1^{s} での肩構造や T_1^{max} のピークなど、見られ振る舞いに違いが見られる。これは、おそらく各圧力セルでの静水圧性の違いが原因である可能性がある。

図 5.9(a) には 0~20 K の電気抵抗を示す。 $T_{\text{N}3}$ および $T_{\text{N}4}$ は加圧に伴い 6 GPa まで上昇し、 $T_{\text{N}3}=15.6$ K、 $T_{\text{N}4}=18.6$ K に達する。より高圧では $T_{\text{N}3}$ および $T_{\text{N}4}$ は減少していき、7.9 GPa では 20 mK の低温まで観測されなくなる。図 5.9(b) は 3 K までの電気抵抗の温度変化であり、2.5 GPa では $T_{\text{N}3}$ 以下の温度で電気抵抗に異常は見られないが、4.5 GPa では $T^*=0.8$ K で電気抵抗の明確な減少が観測される。 T^* は加圧にともない 7.9 GPa まで上昇していく。図 5.9(c) は異なる電流値 1 mA と 0.5 mA での 7.9 GPa における T^* 付近での電気抵抗の温度依存性である。電気抵抗が減少を示す温度 T^* の値、 T^* での電気抵抗の減少の大きさ、電気抵抗の減少が止まる温度は変わらず、この範囲での電流値の大きさに依る変化はないことが分かった。

図 5.10(a) は 6.5 GPa の圧力下における PCAC で測定した磁場中電気抵抗の温度依存性である。 $T_{\text{N}3}$ および $T_{\text{N}4}$ は 1 T の磁場ではゼロ磁場に対して変化しない、3 T では $T_{\text{N}4}$ でのブロードな折れ曲がりのみが観測され、 $T_{\text{N}3}$ は観測されない。 $T_{\text{N}4}$ は 5 T までの磁場範囲においてほとんど変化しない。図 5.10(b) は 3 K 以下での電気抵抗であり、 T^* は磁場印加に伴い減少し、3 T では消失する。

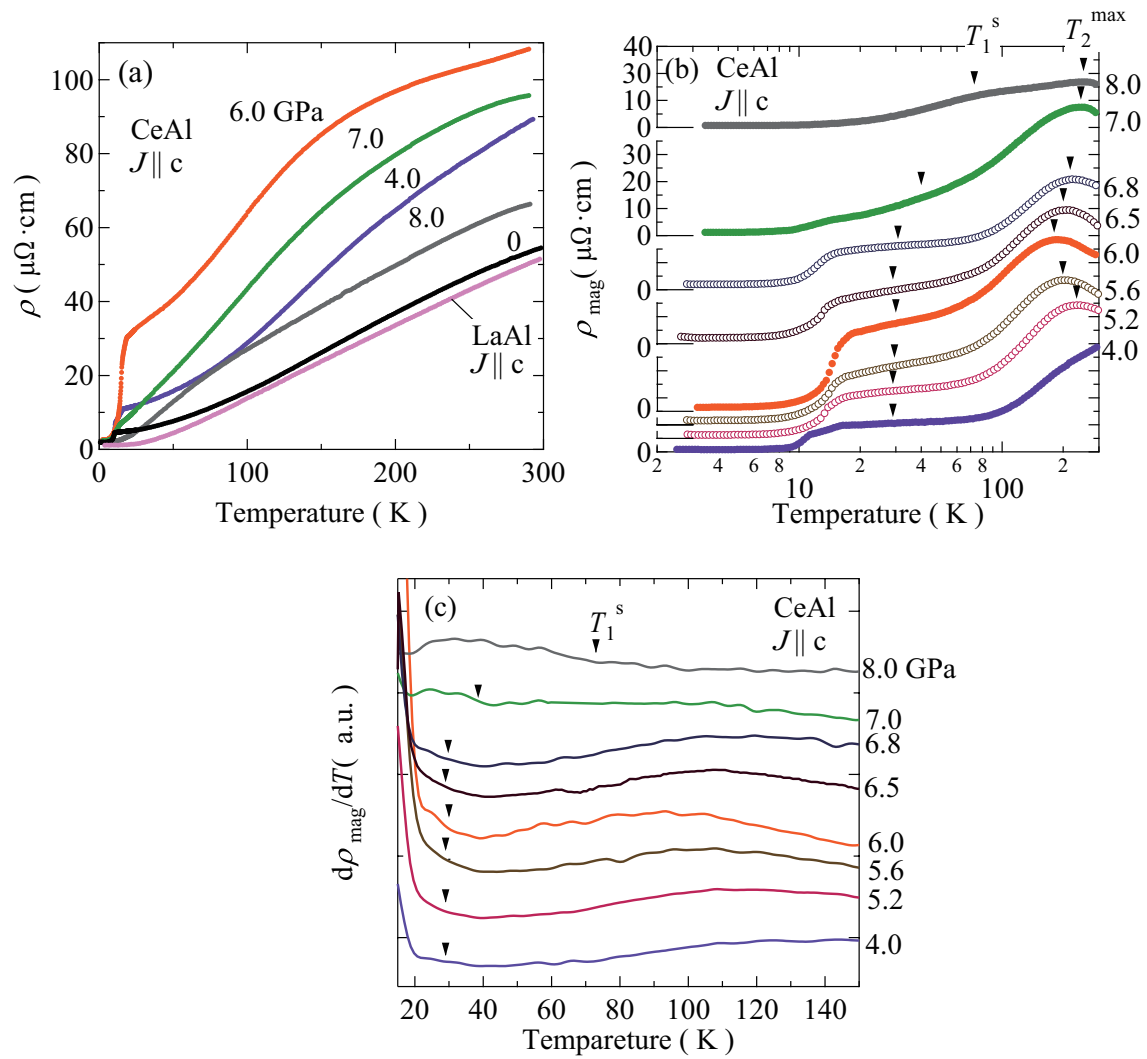


図 5.8: (a)CeAl の c 軸方向 (c) に電流 (J) を流した場合の電気抵抗の温度依存性。(b) 各圧力での CeAl の $\rho_{\text{mag}} (= \rho_{\text{CeAl}} - \rho_{\text{LaAl}})$ の温度依存性。●が CAC、○が PCAC のデータを表す。(c) ρ_{mag} の温度の一階微分 $d\rho_{\text{mag}}/dT$ の温度依存性。

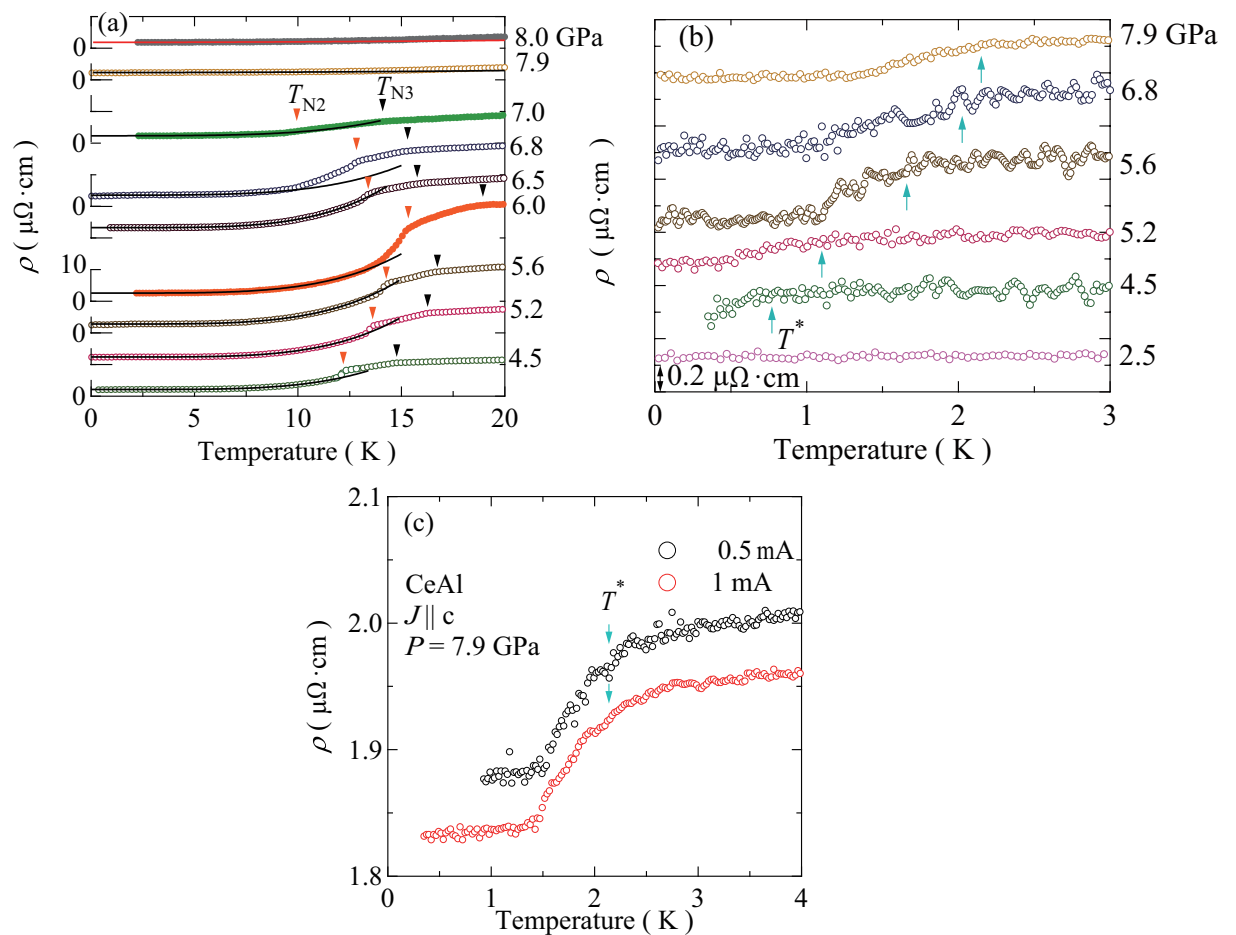


図 5.9: CeAl の c 軸方向 (c) に電流 (J) を流した場合の (a)20 K および (b)3 K までの電気抵抗の温度依存性。(a) 中の実線は式 (5.1) をもちいたフィッティング曲線。(b) のデータは見やすさの為に縦軸方向にシフトしてある。(c) は 1 mA および 0.5 mA の電流を流した場合の電気抵抗の温度依存性。各グラフにおいて、●が CAC、○が PCAC のデータを表す。

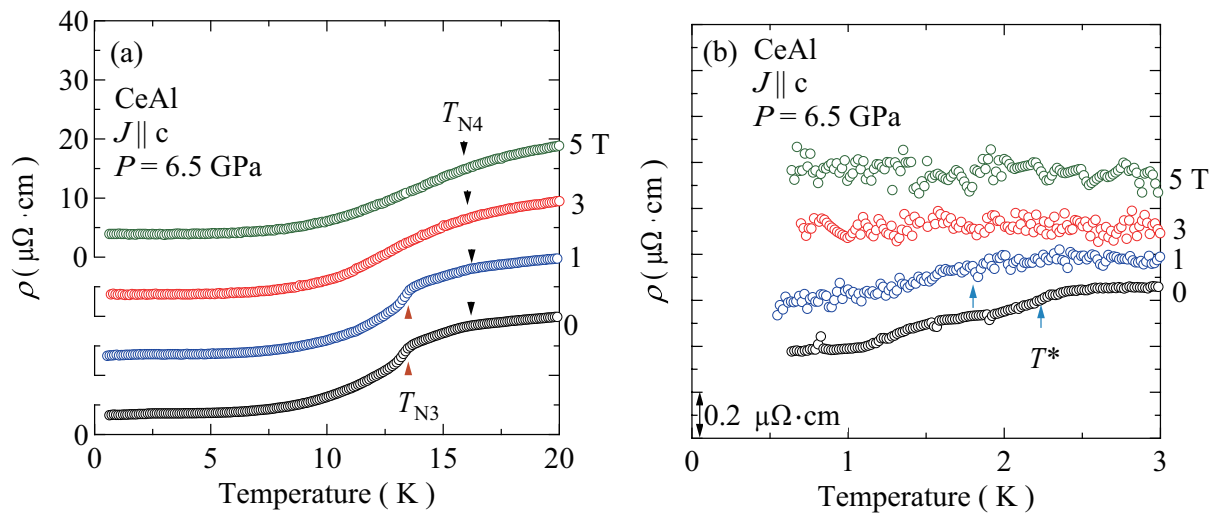


図 5.10: CeAl の c 軸方向 (c) に電流 (J) を流した場合の 6.5 GPa における (a)20 K および (b)3 K までの磁場中電気抵抗の温度依存性。(b) のデータは見やすさの為に縦軸方向にシフトしてある。

5.7 相図

図 5.11(a) には電気抵抗測定から得られた CeAl の特性温度 T_1^{\max} 、 T_1^s 、 T_2^{\max} の圧力依存性を示す。 T_1^{\max} は加圧にともない緩やかに上昇し、4 GPa より高压では T_1^s へとつながっていく。 T_1^s は 7 GPa 付近まで緩やかに上昇し、より高压では急激に上昇していく。 T_2^{\max} は 4.1 GPa の圧力まで大きく変化せず、より高压では減少し 6 GPa 付近で極小を示す。CAC で測定した 4.0 GPa の ρ_{mag} には T_2^{\max} は確認できなかった。 T_2^{\max} が加圧によって上昇し、測定温度範囲よりも高温にある可能性が考えられる。

次に図 5.11(b) に示す温度-圧力相図について説明する。 T_{N1} は加圧に伴い上昇していき、1.7 GPa で T_{N2} 、 T_{N3} の二つの転移に分裂し、1.9 GPa では新たに T_{N4} が出現する。 T_{N1} 以下での反強磁性相を AF、 T_{N3} 、 T_{N4} 以下で出現する反強磁性相をそれぞれ AF3、AF4 と定義している。 T_{N2} 以下の温度で見られる反強磁性相は T_{N1} と同じ起源である可能性もあるが、本研究でそれを確かめることは出来なかったため、AF としている。また、2.4 GPa より高压での T_{N2} の振る舞いは確認することが出来なかったため、2.4 GPa より高压での T_{N3} より低温での反強磁性相は AF という表記で統一してある。 T_{N3} 、 T_{N4} は加圧に伴い上昇し、4~6 GPa の間で急激な上昇を示す。6 GPa より高压では T_{N3} 、 T_{N4} は減少し $P^* \sim 7.5$ GPa 付近で消失する。4.5 GPa より高压では温度 T^* 以下で圧力誘起相 (PIP) が出現する。PIP は加圧に伴い上昇し T_{N3} 、 T_{N4} が消失する 7.5 GPa 近傍で飽和する傾向が見られる。

7.9、8.0 GPa の電気抵抗は低温ではフェルミ液体的な振る舞い ($\rho \propto T^2$) で説明できるが、反強磁性秩序状態では、反強磁性マグノンによる散乱を考慮し式 (5.1) を用いて T_{N1} または T_{N3} 以下の温度での各圧力での電気抵抗をフィッティングした。

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2 + B\Delta^5 e^{-\Delta/T} \left(\frac{1}{5} \left(\frac{T}{\Delta} \right)^5 + \left(\frac{T}{\Delta} \right)^4 + \frac{5}{3} \left(\frac{T}{\Delta} \right)^3 \right) \quad (5.1)$$

ρ_0 は残留抵抗であり、 Δ はマグノンギャップの大きさ、 B はマグノンの寄与の大きさに関する係数である。図 5.12 は各フィッティングパラメーターの圧力依存性である。図 5.12(a) には A および ρ_0 の圧力依存性を示す。 A および ρ_0 は 4 GPa 以下の圧力下ではほとんど変化しないが、4 GPa より高压では上昇し、7 GPa 付近で最大となる。6.8 GPa での A は $0.0027 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ 程度と常圧の 10 倍程度の値となり、わずかに重い電子状態が発達していることを示唆する。 A 係数や ρ_0 の上昇は他の Ce 化合物において反強磁性量子臨界点 (AFMQCP) 近傍で見られる振る舞いであり、7~8 GPa の間に AFMQCP が存在すると考えられる。図 5.12(b) には Δ 、 B の圧力依存性を示す。 Δ は加圧に伴い減少し、7.5 GPa 付近で 0 に到達するように減少する。 B は 4 GPa までの圧力下ではわずかに上昇し、より高压で大きく上昇し、7 GPa 近傍で極大をとる。

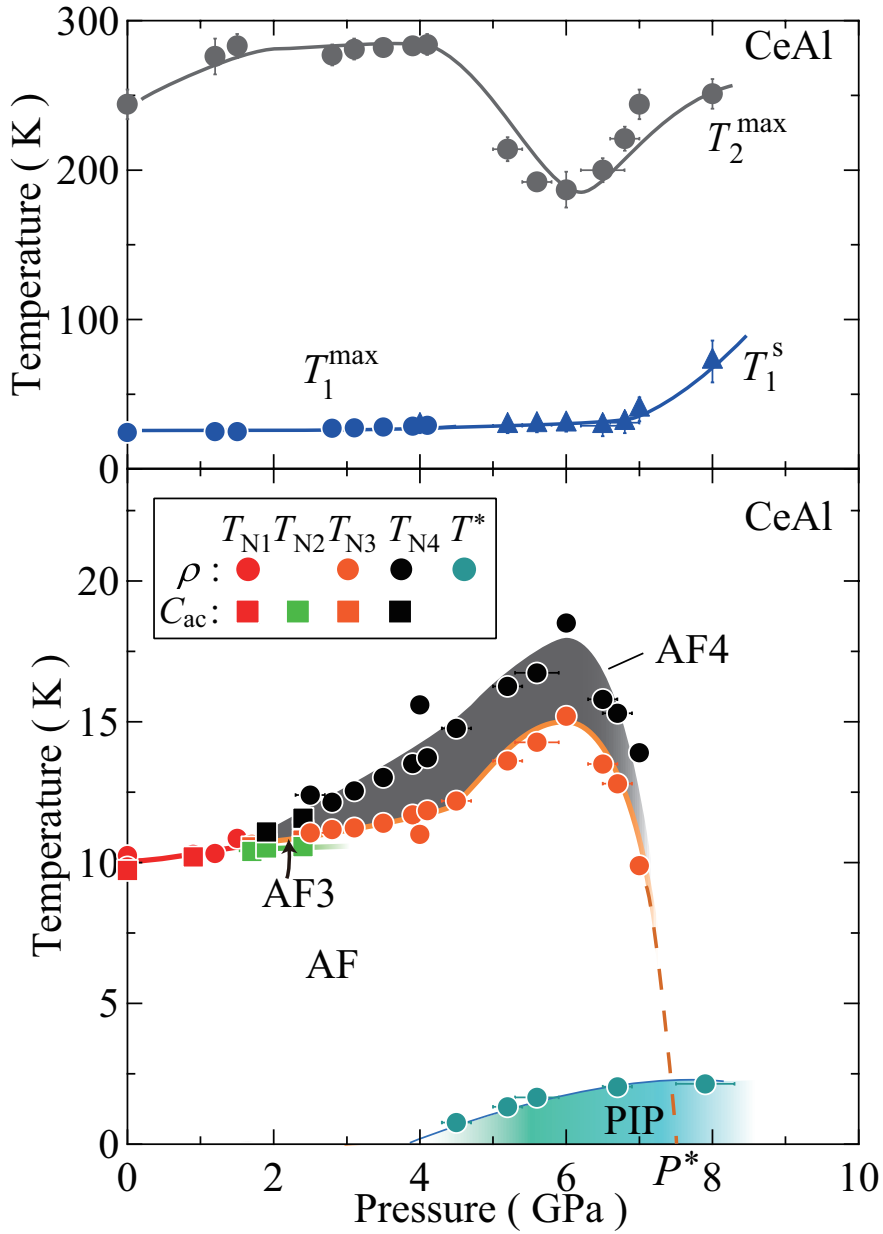


図 5.11: (a) T_1^{\max} 、 T_1^s 、 T_2^{\max} の圧力依存性、及び (b) C_{ac} 、 χ' および ρ から得られた CeAl の温度-圧力相図。

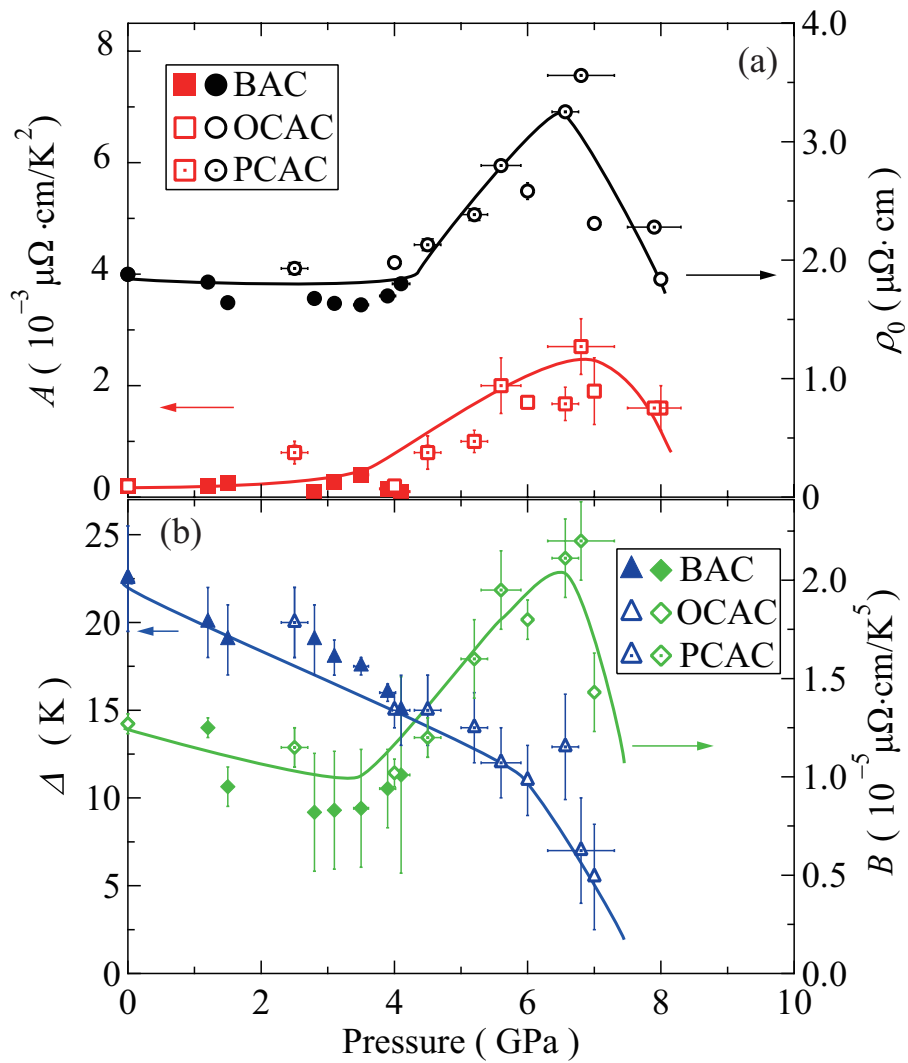


図 5.12: 電気抵抗のフィテティングから得られたパラメーターの圧力依存性。(a)に A (□、左軸)、 ρ_0 (○、右軸)の圧力依存性、(b)に Δ (△、左軸)、 B (◇、右軸)の圧力依存性を示す。

5.8 磁気抵抗

図 5.13 は ab 面に平行に磁場を印加した場合の横磁気抵抗である。磁気抵抗は磁場印加に伴い増加し、図 5.13 の内挿図の低磁場範囲の拡大図に示すように $H_{c1} = 0.6$ T、 $H_{c2} = 1.1$ T でそれぞれ急激な増大と減少を示す。 H_{c1} 、 H_{c2} はそれぞれ先行研究で見られた磁化のメタ磁性が見られる磁場と近い値を取るため、それぞれ磁気構造の変化による異常であると考えられる [3]。

図 5.14(a) は常圧下における各温度での横磁気抵抗の磁場依存性である。磁気抵抗は ab 面内に磁場を印加した場合と同様に磁場印加に伴い増大し、2 T 付近で大きく上昇し、3.5 T 付近で大きく減少する。3.5 T 以上の磁場では 17 T まで磁気抵抗は上昇を続ける。8 T より高磁場で磁気抵抗が波打っているのは SdH 振動が観測されている為である。図 5.14(b) は 0~5 T の間の磁場範囲の拡大図である。0.4 K において $H_{c1} = 1.8$ T、 $H_{c2} = 3.5$ T において磁気抵抗の異常が観測されており、 H_{c2} での異常はヒステリシスを伴う。 H_{c1} 、 H_{c2} は 0.4~1.1 K の温度範囲では温度による変化を示さない。 a 軸方向に磁場を印加したときの H_{c1} 、 H_{c2} の値は、 ab 面に平行に磁場を印加した場合と異なっているが磁気抵抗の変化の仕方が同じであるため同じ起源であると考えられる。

図 5.15(a) は a 軸方向に磁場を印加した場合の 1.3 GPa における横磁気抵抗である。0.3 K における磁気抵抗は赤線に示すように、磁場印加に伴い上昇し 6~10 T の間に複数の異常を示す。常圧での磁気抵抗は H_{c1} で急激な増大を見せ、 H_{c2} で急激な減少を示す異常を見せていたが、1.3 GPa での磁気抵抗は大きく減少してから、より高磁場で大きく上昇する振る舞いとなっている。消磁過程の振る舞いは 6~10 T において励磁過程と異なっており、大きなヒステリシスが観測された。図 5.15(b) は 1.3 GPa における磁気抵抗の 5~11 T の拡大図である。励磁では磁気抵抗が急激に、減少、増加し始める磁場を、消磁では急激な減少、増加が終わる磁場を異常が見られる磁場 H_i ($i = 1, 2, 3$) として選んでいる。0.3 K での励磁過程における磁気抵抗は $H_1 = 6.6$ T 付近において急激に減少し、7 T 付近で減少が抑えられ再び緩やかに上昇する。 $H_2 = 8$ T から磁気抵抗の上昇が大きくなり、 $H_3 = 9.7$ T において急激に上昇する。消磁過程における磁気抵抗は 10.5 T 付近から大きく減少し、 $H_3 = 9.3$ T において減少が終わり、再び上昇する。 $H_2 = 8.5$ T で磁気抵抗の上昇は止まり、7 T より低磁場で磁気抵抗が大きく上昇し、 $H_1 = 6.6$ T で抑えられる。6.2 T 付近から再び磁気抵抗が大きく上昇し、 $H^* = 5.9$ T において抑えられる。1.3 GPa において異常が見られる磁場は、0 GPa での磁気抵抗の異常との関連が不明であるため、励磁過程において磁場の低い方から H_1 、 H_2 、 H_3 と定義し、消磁過程では磁場の高いほうから H_3 、 H_2 、 H_1 としている。消磁過程で見られる 5.9 T での異常は励磁過程に同様の振る舞いが見られないことから、 H^* と定義している。励磁過程における H_1 、 H_3 は昇温に伴いわずかに減少し、 H_2 は昇温に伴い減少する。一方で、消磁過程での H_1 、 H_3 は昇温に伴いわずかに上昇し、 H_2 は上昇する。 H^* は昇温に伴い上昇する。また、昇温に伴い、ヒステリシスは小さくなっていく。

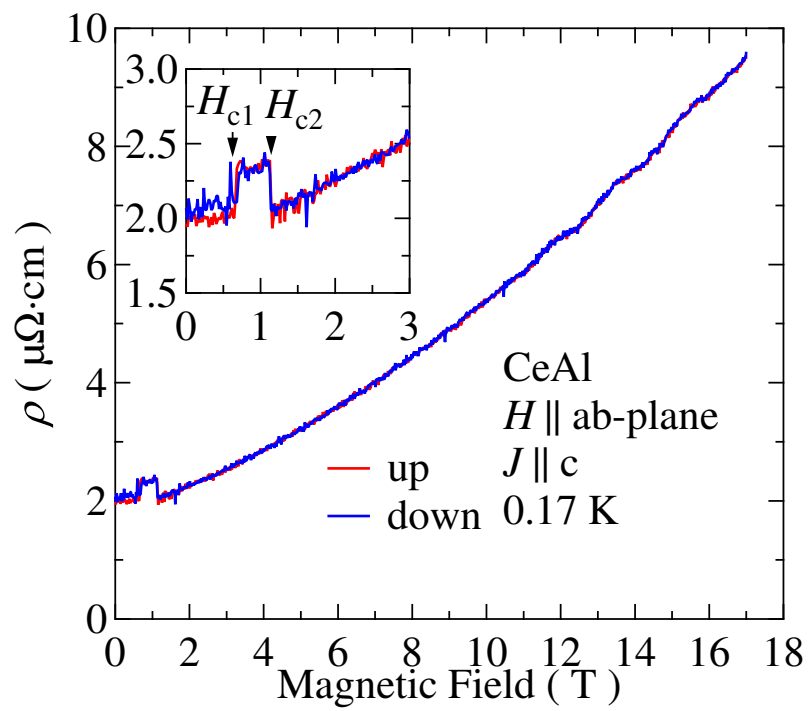


図 5.13: (a)0.17 K での CeAl の ab 面に平行に磁場を印加した場合の横磁気抵抗。内挿図は低磁場範囲の拡大図。赤線が励磁、青線が消磁のデータをあらわす。

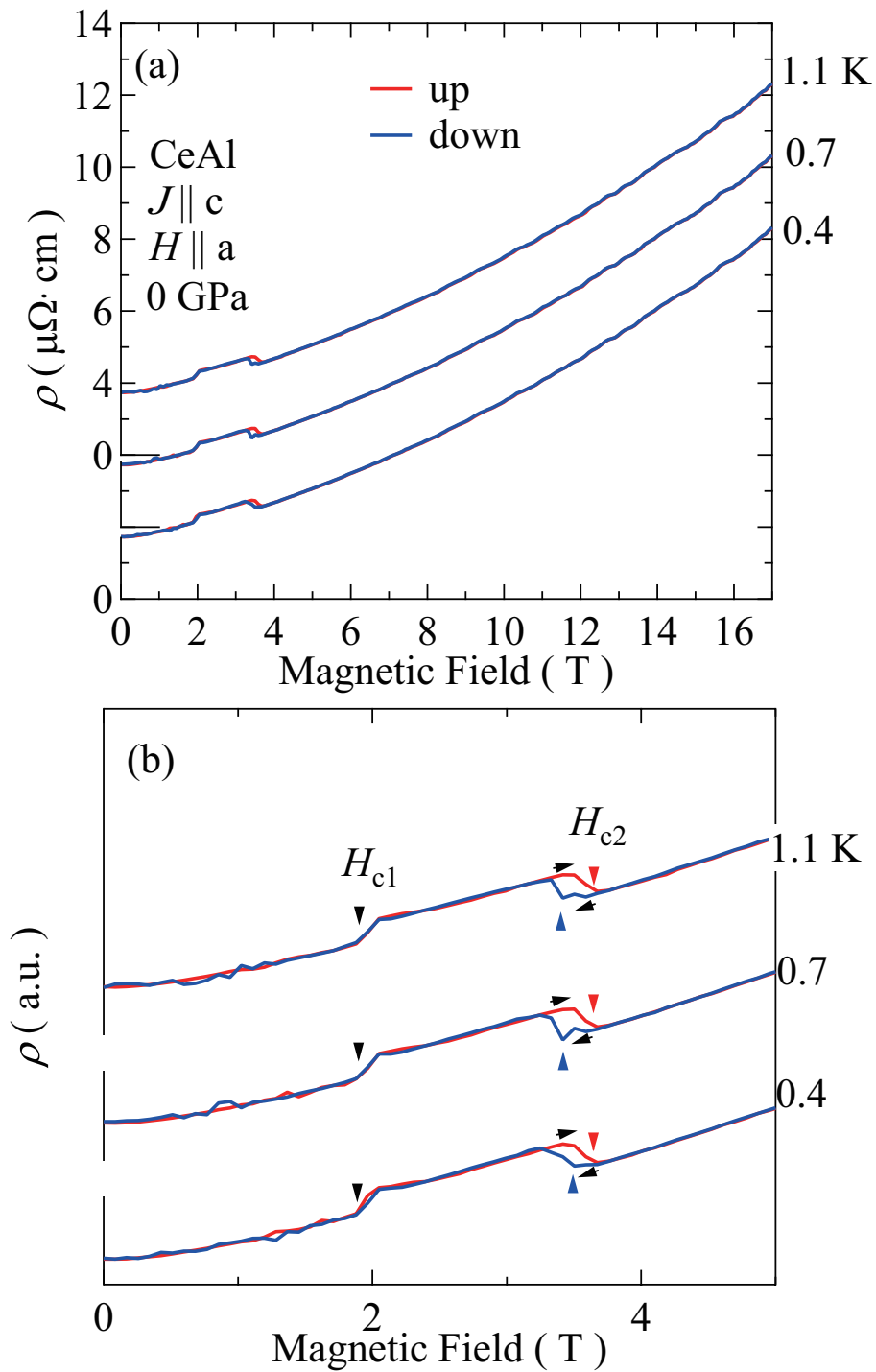


図 5.14: (a) 各温度での CeAl の a 軸方向に磁場を印加した場合の横磁気抵抗及び、(b) 0~5 T の拡大図。赤線が励磁、青線が消磁のデータをあらわす。

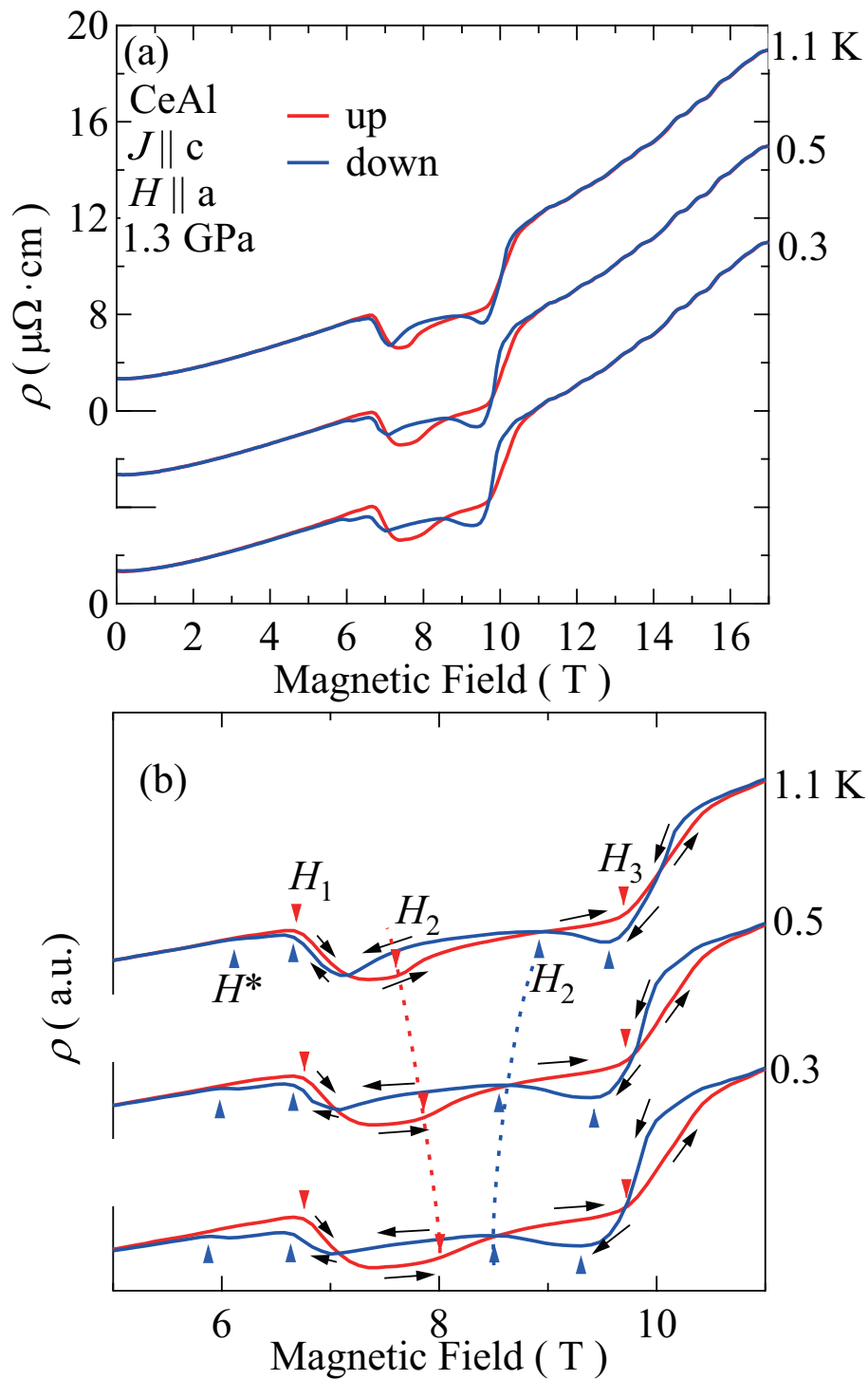


図 5.15: (a)1.3 GPa における各温度での CeAl の a 軸方向に磁場を印加した場合の横磁気抵抗及び、(b)0~5 T の拡大図。赤線が励磁、青線が消磁のデータをあらわす。

次に観測された SdH 振動について述べる。図 5.16 は常圧において、 a 軸方向に磁場を印加した場合に、磁気抵抗に観測された SdH 振動と、FFT スペクトルである。観測された SdH 振動からは、FFT スペクトルに示すよう、A、B、C、D の 4 種類のブランチが観測された。

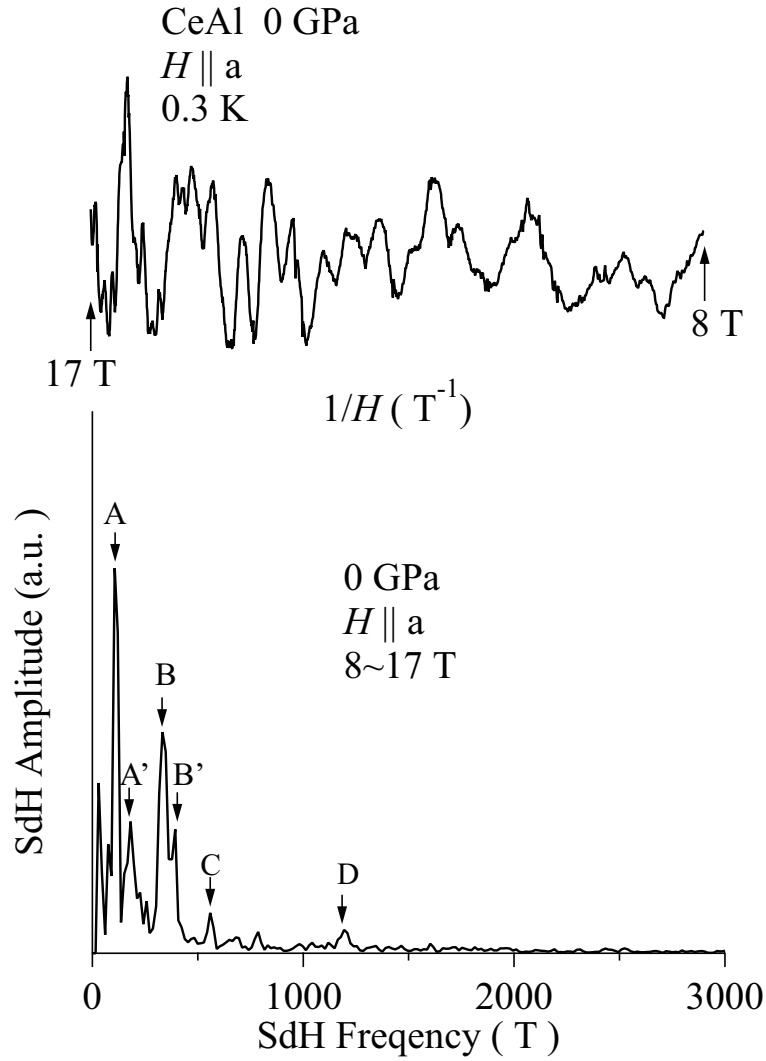


図 5.16: CeAl の a 軸に磁場を印加した場合の 8~17 T の磁場での SdH 振動と FFT スペクトル。

図 5.17 は 1.3 GPa における、 a 軸方向に磁場を印加した場合の 10.5~17 T における SdH 振動である。1.3 GPa では 0 GPa でも観測された A、B ブランチが観測された。

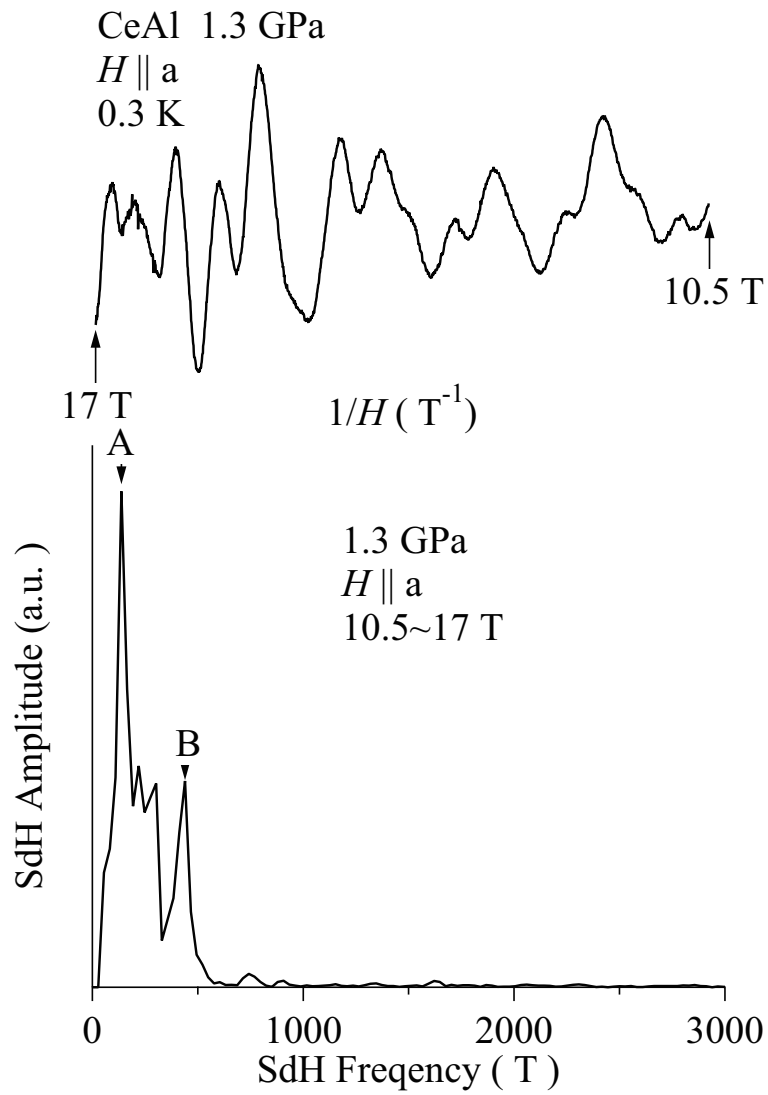


図 5.17: 1.3 GPa における CeAl の a 軸方向に磁場を印加した場合の 10.5~17 T の磁場での SdH 振動と FFT スペクトル。

常圧及び 1.3 GPa で観測された各ブランチの振動数 $F(T)$ 及び、振動振幅の温度依存性から求めた伝導電子の有効質量 m_c^* を伝導電子の質量 m_0 で割った m_c^*/m_0 をそれぞれ表 5.1、表 5.2 にまとめる。常圧で見られた各ブランチは $0.5 \sim 2m_0$ 程度の軽い有効質量を持つ。1.3 GPa では 0 GPa でも観測された A、B ブランチが観測され、有効質量に変化は観測されなかった。

表 5.1: CeAl の a 軸方向に磁場を印加した場合の SdH 振動数 $F(T)$ と有効質量

ブランチ	$F(T)$	m_c^*/m_0
A	108	0.6
A'	174	0.5
B	330	0.5
B'	392	0.6
C	559	1.8
D	1184	1.2

表 5.2: CeAl の a 軸方向に磁場を印加した場合の 1.3 GPa での SdH 振動数 $F(T)$ と有効質量

ブランチ	$F(T)$	m_c^*/m_0
A	137	0.6
B	439	0.5

第6章 考察

6.1 T_{N2} 、 T_{N3} 、 T_{N4} の起源

まず、比熱、磁化率、電気抵抗で見られた三つの圧力誘起相転移温度 T_{N2} 、 T_{N3} 、 T_{N4} について考える。交流磁化率では反強磁性転移は磁化率の急激な減少として現れる。また、強磁性の場合は強磁性転移温度 T_c 周辺で磁化率が急激に増大し、 T_c でピークとなる。 T_{N2} 、 T_{N3} 、 T_{N4} での磁化率の変化は常圧の T_{N1} の時と同様に磁化率の減少として観測されるため、 T_{N2} 、 T_{N3} 、 T_{N4} は反強磁性転移温度に対応しており、各温度を境に磁気構造が変化していると考えられる。交流磁化率測定から強磁性と反強磁性状態を区別している例として、CeRuPO の交流磁化率測定を取り上げる。CeRuPO は $T_c \sim 15\text{K}$ の強磁性 Ce 化合物であるが、約 1 GPa の圧力を印加すると基底状態が反強磁性へと変化する (図 6.1(a))[48, 49]。図 6.1(b) は CeRuPO の各圧力での交流磁化率の温度依存性である [49]。強磁性を示す 0.11、0.87 GPa では磁化率は T_c に向かって大きく上昇しピークとなっている。一方、反強磁性状態が基底状態となる 1 GPa より高压では、磁化率の上昇は急激に抑えられ、図 6.1(b) の内挿図のように反強磁性転移温度で磁化率が減少する振る舞いへと変化する。

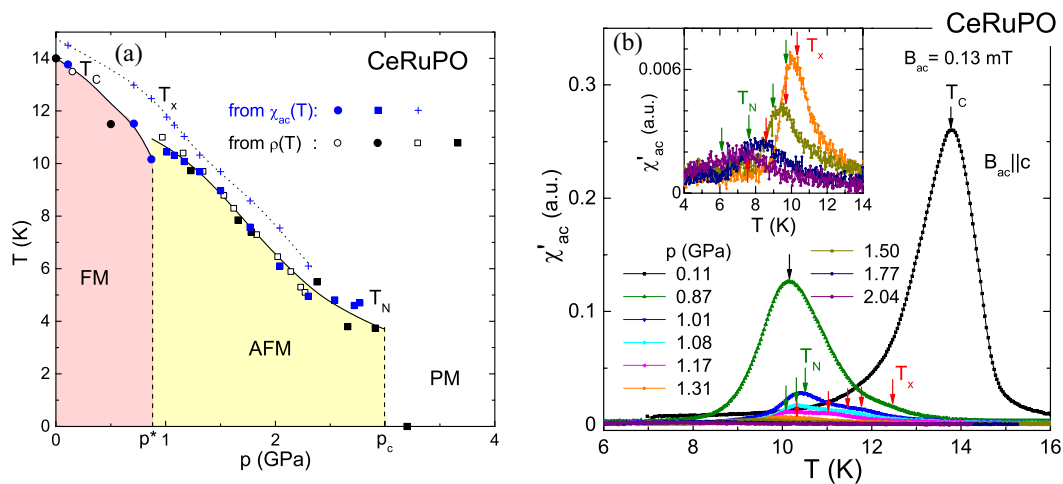


図 6.1: (a) CeRuPO の温度-圧力相図及び、(b) 各圧力での交流磁化率の温度依存性。(b) の内挿図は反強磁性転移温度付近の拡大図。

6.2 PIP の起源

次に 4.5 GPa よりも高圧で現れた圧力誘起相 PIP の起源について考察する。一つめの可能性は CeAl の圧力誘起超伝導である。Ce 化合物の中には CePd₂Si₂ のように圧力下の AFMQCP 近傍で超伝導が誘起されるものが存在する [12]。超伝導は超伝導体内部を流れる電流密度が大きいと破壊され、ゼロ抵抗が観測されなくなる場合がある。圧力下電気抵抗測定の場合、試料が小さい為に電流密度が大きくなり、ゼロ抵抗が観測されず、超伝導のオンセットのみが観測される可能性がある。本研究では 0.5~1 mA (電流密度 40~80 mA/mm²) の電流値による電気抵抗の振る舞いの変化を調べたが、電流値による振る舞いの変化は観測されなかった。そのため、PIP の起源は CeAl の超伝導ではないと考えられる。

二つめの可能性は不純物として含まれる他の化合物による影響である。CeAl に含まれる不純物としては、Ce 単体、Al 単体及び CeAl₂、CeAl₃、Ce₃Al、Ce₃Al₁₁ が考えられる。これらの単体および化合物が不純物として結晶内部に入っていれば、それぞれの物質が示す相転移による異常が電気抵抗に現れる。しかしながら、常圧の電気抵抗には CeAl の反強磁性転移以外には異常が観測されていない。また、X 粉末回折パターンには CeAl 以外の相は確認されていないため、PIP の起源は不純物によるものではないと考えられる。

最後に考えられるのは、圧力誘起磁気転移である。磁気秩序を示す Ce 化合物のなかで複数の磁気転移や複雑な磁気構造を示すものは、加圧や元素置換によって、新たな磁気転移を示す物質が存在する。例として、CeNiGe₃ を取り上げる。CeNiGe₃ は常圧では $T_N=5$ K において反強磁性秩序を示し、単結晶を用いた中性子回折実験から、反強磁性状態での磁気構造は非整合な伝搬ベクトル $\mathbf{k}=(0, 0.41, 1/2)$ を持つ複雑な磁気構造であることが報告されている [50, 51]。図 6.2 に示すのは CeNiGe₃ の温度-圧力相図であり、CeNiGe₃ は常圧での反強磁性転移温度が減少してくる 4 GPa 付近で新たな磁気秩序相 AFII が T_x 以下で観測されている [52]。また、Ce(Ru_{1-x}Rh_x)₂Si₂ でも類似の振る舞いが見られており、CeRh₂Si₂ は $T_{N1}=36$ K、 $T_{N2}=25$ K の反強磁性体、CeRu₂Si₂ は非磁性の重い電子系化合物であり、それぞれ 4f 電子は局在、遍歴的であると考えられている [53, 54, 55, 56, 57]。Ce(Ru_{1-x}Rh_x)₂Si₂ では図 6.3 のように、Rh サイトに Ru を置換していくことで $x=0.5$ で一度磁気秩序相 AF が消失し、 $x=0.35$ で新たな SDW 相が出現する ($\mathbf{k}=(0, 0, \sim 0.4)$) [58, 59]。SDW を示す試料の 4f 電子の電子状態は熱膨張係数の温度依存性から CeRu₂Si₂ と同じ遍歴的であり、重い電子状態をもつ遍歴電子が SDW の形成に寄与していることが提案されている [60, 61]。図 6.4 は Ce(Ru_{0.15}Rh_{0.85})₂Si₂ の *a* 軸及び *c* 軸方向の熱膨張係数である [61]。実線及び点線で示されているのはそれぞれ CeRu₂Si₂ の *a* 軸及び *c* 軸の熱膨張係数である。Ce(Ru_{0.15}Rh_{0.85})₂Si₂ の熱膨張係数は 9 K 付近でブロードなピークを持ち、反強磁性転移温度である 5.6 K 付近で SDW 転移による急激な減少を示す。Ce(Ru_{0.15}Rh_{0.85})₂Si₂ と CeRu₂Si₂ の熱膨張係数は SDW 転移による減少を除けば、同じ振る舞いを示しており、SDW 転移温度より高温側では二つの物質の 4f 電子が同じ遍歴的な状態をとっていると考えられる。dHvA 効果の観測から、遍歴的な 4f 電子状態と磁性が共存していることが明らかとなっている物質も見つかっている。例えば、CeRhIn₅ は $T_N = 3.8$ K の反強磁性体であり、波数ベクトル $(1/2, 1/2, 0.297)$ の非整合な反強磁性状態を持つ [17, 62]。dHvA 効果の観測から得られているフェルミ面の形状は 4f 電子を持たない LaRhIn₅ のものと類似していることから、CeRhIn₅ の 4f 電子は局在していると考えられている [63]。一方で Rh サイトを Co で置換した CeCoIn₅ は超伝導転移温度 $T_{sc} = 2.3$ K の超伝導体であり、4f 電子は

遍歴的である [64, 65]。図 6.5 は、CeRhIn₅ の Rh サイトに Co を置換した CeRh_{1-x}Co_xIn₅ の [001] 方向に磁場を印加した場合の dHvA 振動数 F(0)、伝導電子の有効質量 m^*/m_c の x 依存性、および温度- x 相図である [66]。 x の増大に伴い T_N は減少し $x=0.4$ 付近で非整合反強磁性 (ICAFM) が波数ベクトル (1/2, 1/2, 1/2) の整合反強磁性相 (CAFM) へと変化し、超伝導が発現する [67, 68]。さらに Co を置換していくと T_N はより減少し、 $x \sim 0.82$ 付近で消失する。図 6.5 の (a) に示す dHvA 振動数は $x=0.4$ で不連続に変化する。図 6.6 に示すように、 $x < 0.4$ での dHvA 振動数は CeRhIn₅ と同様の角度依存性を示し、 $x > 0.4$ での dHvA 振動数は CeCoIn₅ と同様の角度依存性を示すことから、 $x > 0.4$ の領域では 4f 電子の電子状態が局在的から遍歴的に変化したことを示している [66]。有効質量は $x=0.4$ を境に変化しているが、磁気秩序が消失する $x \sim 0.82$ 付近では増大していない。一方、電子比熱係数 γ は $x \sim 0.82$ で大きく増大することが報告されている [69]。 $T_N=8.4$ K で SDW を示し、 T_C で 7.4 K 強磁性を示す CeRu₂Ge₂ に Ru を置換した場合でも、遍歴的な電子状態と磁気秩序状態の共存が報告されている [70, 71]。

磁気 QCP 近傍における遍歴的な 4f 電子による磁気秩序は星野・倉本らによって提唱されている [72]。この理論によれば、式 (6.1) で表すハミルトニアンから、図 6.7 に示す相図のように遍歴的 (Itinerant) な f 電子が反強磁性相 (AFM) を形成する相が現れる [72]。ここで図の横軸 J_K は近藤効果の相互作用の大きさを表し加圧によって大きくなる。 J_{c1} は磁気 QCP、 J_{c2} は局在と遍歴の境界の位置を表す。式 (6.1) の右辺第 1 項は伝導電子の運動エネルギーを表し、第 2 項は近藤効果、第 3 項はハイゼンベルグ相互作用による効果を表す。 J_H はハイゼンベルグ相互作用の大きさを表す。

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + J_K \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_{ci} + \frac{J_H}{z} \sum_{(ij)} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (6.1)$$

CeAl は最近接の磁気モーメントが互いに非平行な向きを向く複雑な磁気構造をしていることから、PIP は加圧下で誘起された新しい磁気秩序相である可能性が考えられる。また、 A 値や ρ_0 の振る舞いから AFMQCP 的な振る舞いが $P^*=7.5$ GPa 付近見られていることを考慮すれば、PIP の担い手は遍歴的な 4f 電子である可能性がある。また、6.5 GPa における磁場中電気抵抗測定に見られるように (図 5.10)、 T^* は磁場印加で減少していることから、PIP は反強磁性的な相関を持っており、遍歴反強磁性が CeAl の P^* 近傍で発達している可能性がある。星野・倉本らの相図において、反強磁性転移温度が J_{c2} 付近から大きく上昇していく点や、 J_{c1} 近傍で磁気転移温度が急激に消失する点は、CeAl の温度-圧力相図とよく似た点である。CeAl の 4f 電子は常圧では、有効磁気モーメントの値が Ce³⁺ の値で説明でき、電子比熱係数 γ が小さいことから J_K が小さい局在状態領域に存在していると考えられる。圧力下では J_K が加圧に伴い大きくなることで CeAl の 4f 電子状態が相図の右側にシフトしていき、 J_{c2} に対応する 4 GPa 付近より高圧力域では高温側の局在電子による反強磁性秩序温度は大きく上昇し、かつ低温で遍歴的な電子状態が発達していると考えられる。一方で、フェルミ温度に対応する T_F^* は遍歴と局在の境界で 0 K に近づくため、 J_{c1} 付近で伝導電子の有効質量が増大することが予想されるが、CeAl の A 値は遍歴的な電子状態が発達し始められる 4 GPa ではなく、局在磁性の消失する圧力である P^* 近傍で極大を取る。しかし、CeRh_{1-x}Co_xIn₅ の場合では、前述のように電子比熱係数 γ が J_{c1} に対応する $x=0.4$ 付近ではなく、 J_{c2} に対応する $x \sim 0.82$ で大きく増大することが報告されており、実験、理論の間の違いを考慮することは今後の課題となって

くる。また、 J_{c2} 近傍では磁化率が低温で大きく上昇する振る舞いも、理論的に予想されているため [72]、圧力下での磁化率の振る舞いも検証していく必要がある。

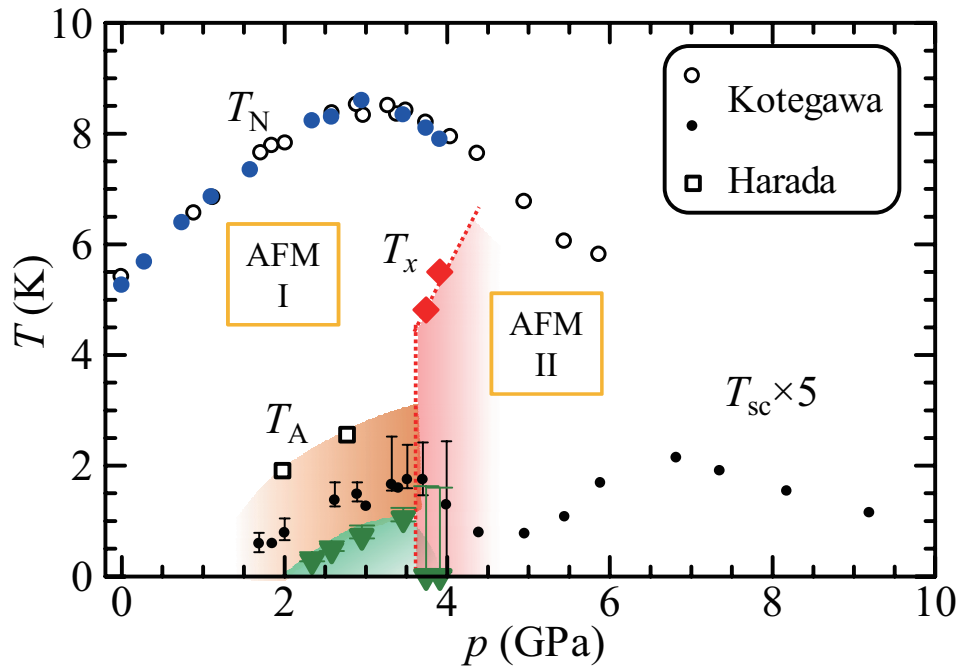


図 6.2: CeNiGe₃ の温度-圧力相図。

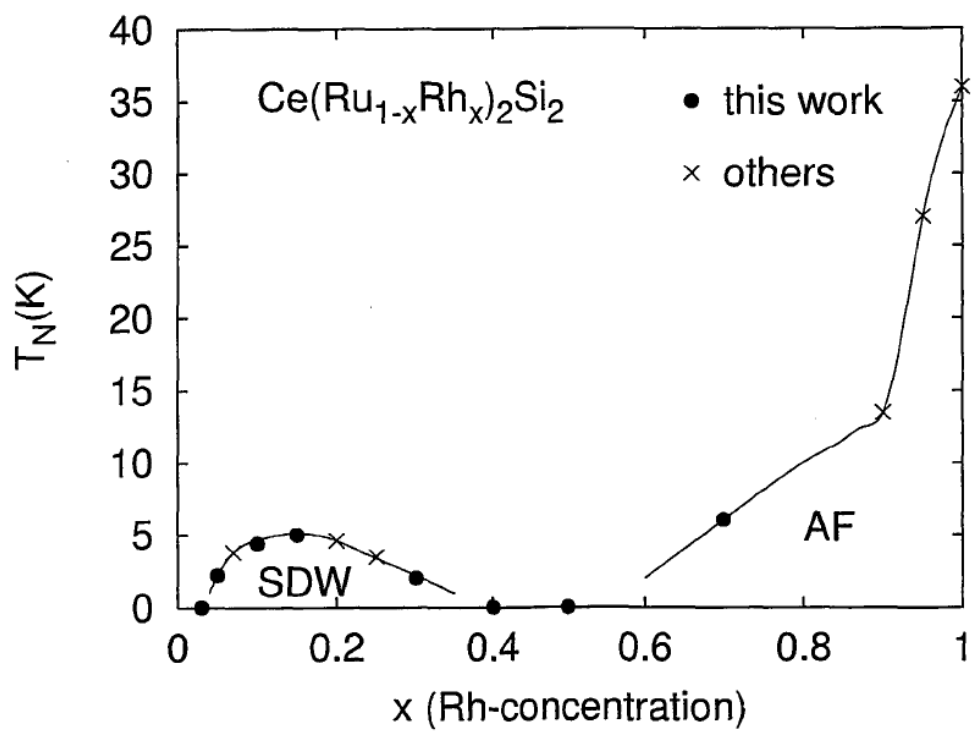


図 6.3: $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ の温度- x 相図。

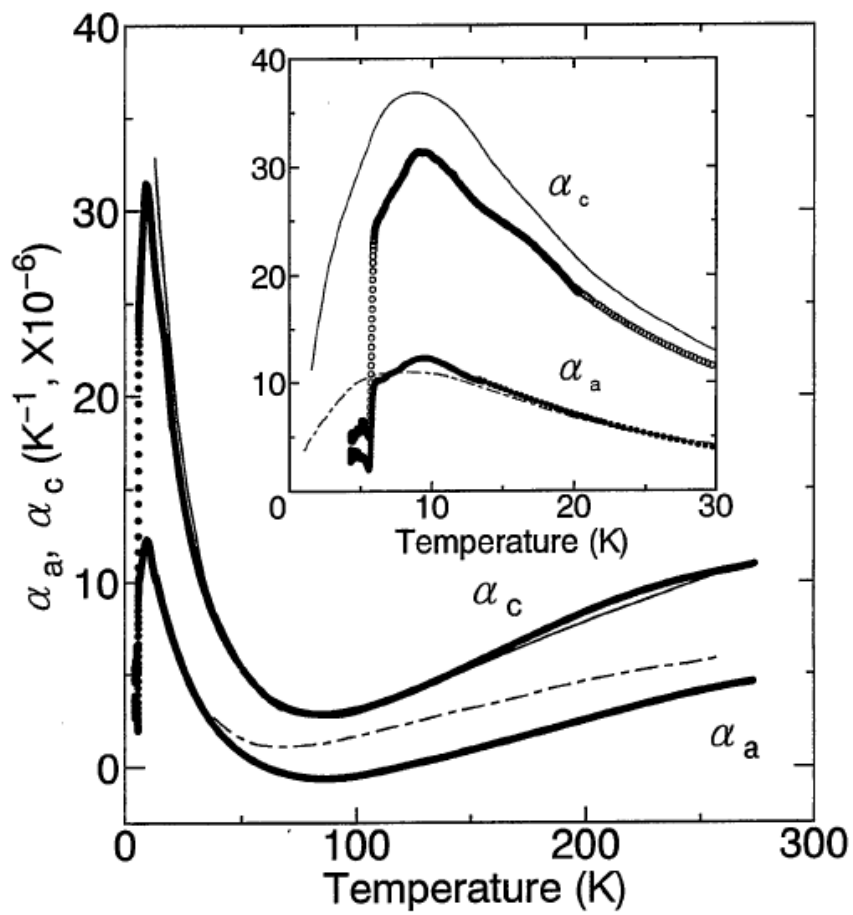


図 6.4: $\text{Ce}(\text{Ru}_{0.15}\text{Rh}_{0.85})_2\text{Si}_2$ の a 軸及び c 軸方向の熱膨張係数 α_a 、 α_c 。点線及び実線はそれぞれ CeRu_2Si_2 の a 軸及び c 軸方向の熱膨張係数。

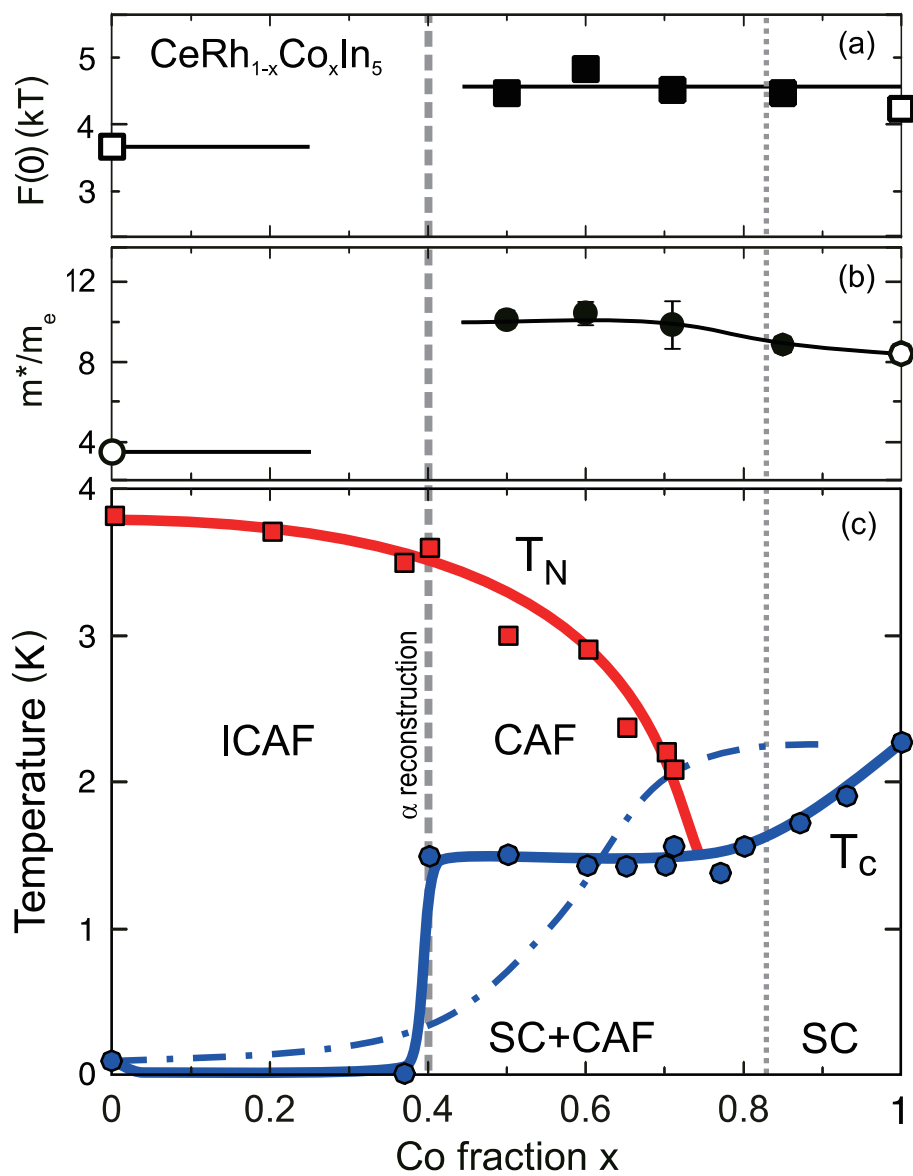


図 6.5: $\text{CeRh}_{1-x}\text{Co}_x\text{In}_5$ の [001] 方向に磁場を印加したときの (a) α_3 ブランチの dHvA 振動数、(b) 伝導電子の有効質量の x 依存性。(c) は温度- x 相図。

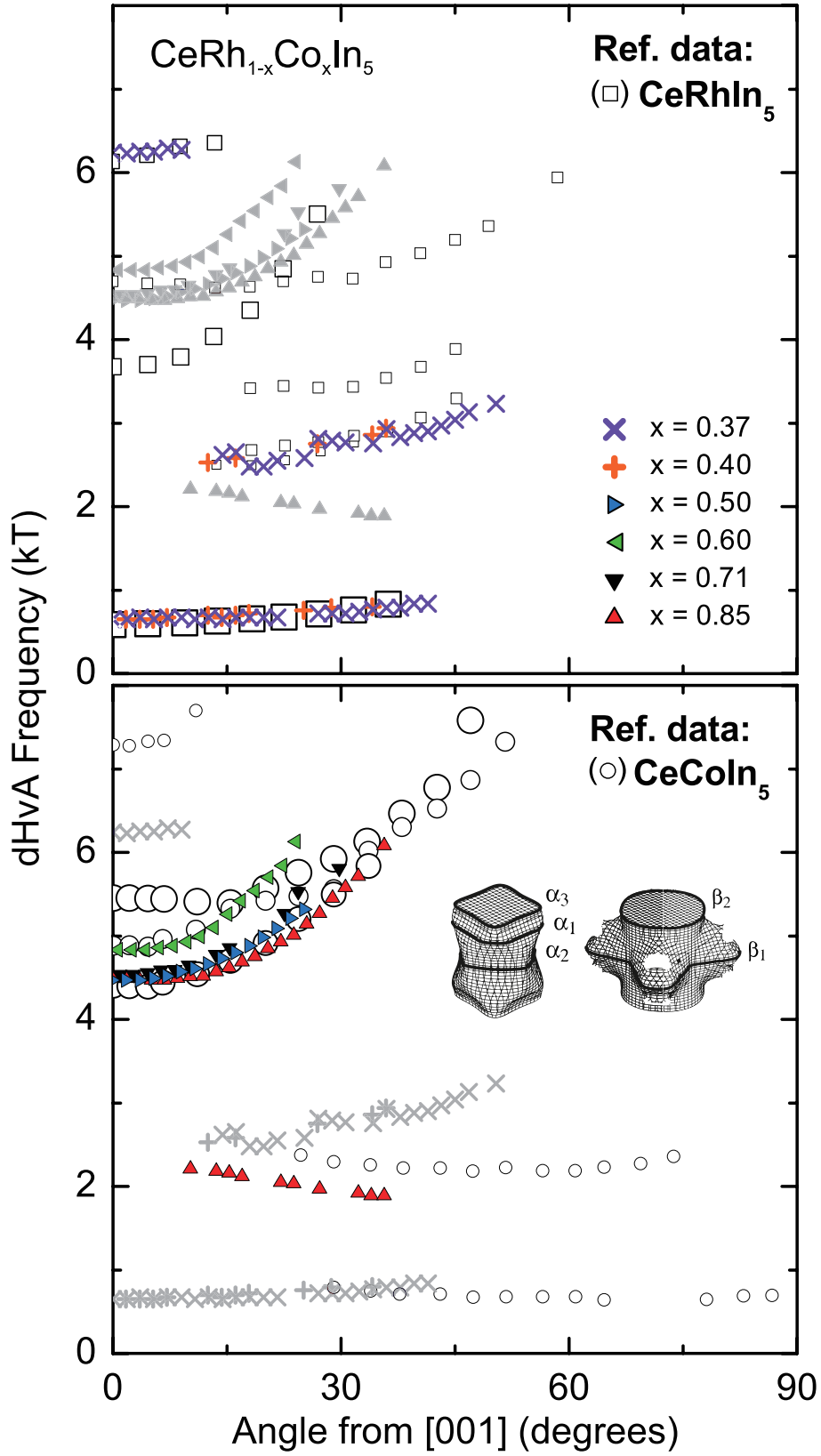


図 6.6: $\text{CeRh}_{1-x}\text{Co}_x\text{In}_5$ の各 x での [001] 方向から [100] 方向の dHvA 振動数の角度依存性。上図の白抜き四角が CeRhIn_5 、下図の白抜き丸が CeCoIn_5 の dHvA 振動数の角度依存性。

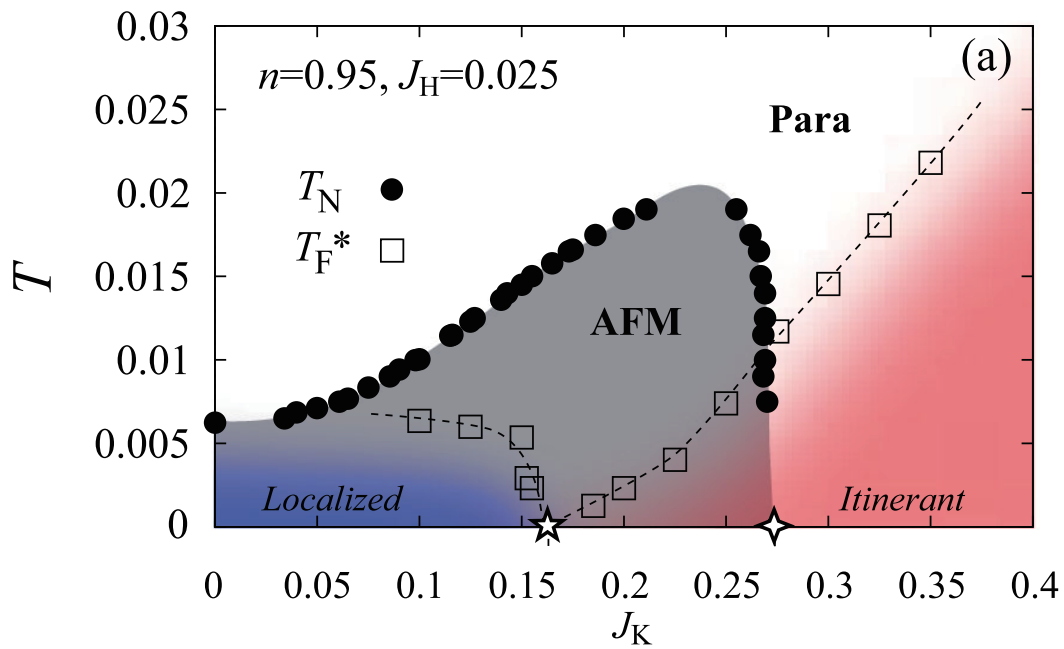


図 6.7: 星野・倉本ら理論による J_H を固定したときの温度- J_K 相図。

6.3 磁気抵抗と SdH 振動

ここでは磁気抵抗の結果について議論する。常圧では磁化に見られるメタ磁性に対応すると考えられる二つの異常が磁場 H_{c1} と H_{c2} で確認された。 ab 面に平行方向と a 軸方向に磁場を印加した場合の H_{c1} と H_{c2} が異なるのは結晶の磁気異方性によるものである可能性があり、今後、磁化率、磁化の3軸異方性を明らかにしていく必要がある。 H_{c2} が一次転移的な振る舞いを見せるのは H_{c1} と H_{c2} の間の中間状態が一次転移的な振る舞いを持つからであると考えられる。1.3 GPa における磁気抵抗は常圧に比べて異なる振る舞いを示した。常圧の磁気抵抗は H_{c2} にのみヒステリシスが見られたが、1.3 GPa では6~10 T に磁気抵抗の大きなヒステリシスが観測された。また、1.3 GPa の磁気抵抗のヒステリシスは昇温に伴い閉じていき、二次転移的な振る舞いへと変化していく。CeAl の1.3 GPa での基底状態は反強磁性のままであり磁気抵抗の異常は反強磁状態の変化によるものであると考えられる。常圧では磁気抵抗が一度大きく上昇してから、再び減少するような異常が見られるのに対し、1.3 GPa での異常が一度大きく減少してから、再び上昇する振る舞いなのは、1.3 GPa では低温での磁気構造が常圧とは異なっている為であると考えられる。1.3 GPa の磁気抵抗のヒステリシスが昇温で閉じていくのは、磁場中の反強磁性転移に一次転移と二次転移の境界である tricritical point が存在するためではないかと考えられる。同様の例として CePdAl の例を示す。CePdAl は $T_N=2.7$ K において反強磁性を示す [73]。図 6.8(a) には実線で CePdAl の各温度での磁気抵抗、点線で磁化過程を示す。CePdAl の磁化過程は 0.51 K において赤矢印に示す磁場で3段のメタ磁性を示す [74]。磁気抵抗は 0.8 K 以下の温度ではメタ磁性転移磁場に対応した磁場で3つの異常を示す。図 6.8(b) は 0.1 K での磁気抵抗の異常が見られる磁場付近の拡大図である [74]。磁気抵抗が異常を示す磁場は低い方から B_{AB} 、 B_{BC} 、 B_{CD} と定義されており、それぞれ磁場では磁気抵抗がヒステリシスを示す一次転移的な振る舞いが観測されている。 B_{AB} 、 B_{BC} 、 B_{CD} での異常は昇温に伴いブロードになっていき、1 K より高温では一次転移的な鋭い異常は観測されなくなり、二次転移的なブロードなピークとなる。 B_{AB} 、 B_{BC} 、 B_{CD} が見られなくなる 1 K と 0.8 K の間には tricritical point が存在している可能性があり、同様の理由で CeAl の 1.3 GPa での磁気抵抗がヒステリシスを示す可能性がある。磁気抵抗は磁気構造の変化以外にも様々な要因によって不連続に変化する。一次転移の起源としては価数転移、構造相転移なども考えられるので正確な起源の特定にはミクロな観点からの測定が必要になる。

次に SdH 振動の解析について考察する。常圧での磁気抵抗測定からは比較的軽い有効質量をもった A、B、C、D ブランチを観測した。1.3 GPa の圧力下では A、B ブランチに対応する二つのブランチが観測されている。A、B ブランチの有効質量は 1.3 GPa においてほとんど変化しておらず、振動数の変化も見られないことから、常圧と 1.3 GPa における 10.5~17 T の磁場範囲での $4f$ 電子の電子状態は変化していないと考えられる。

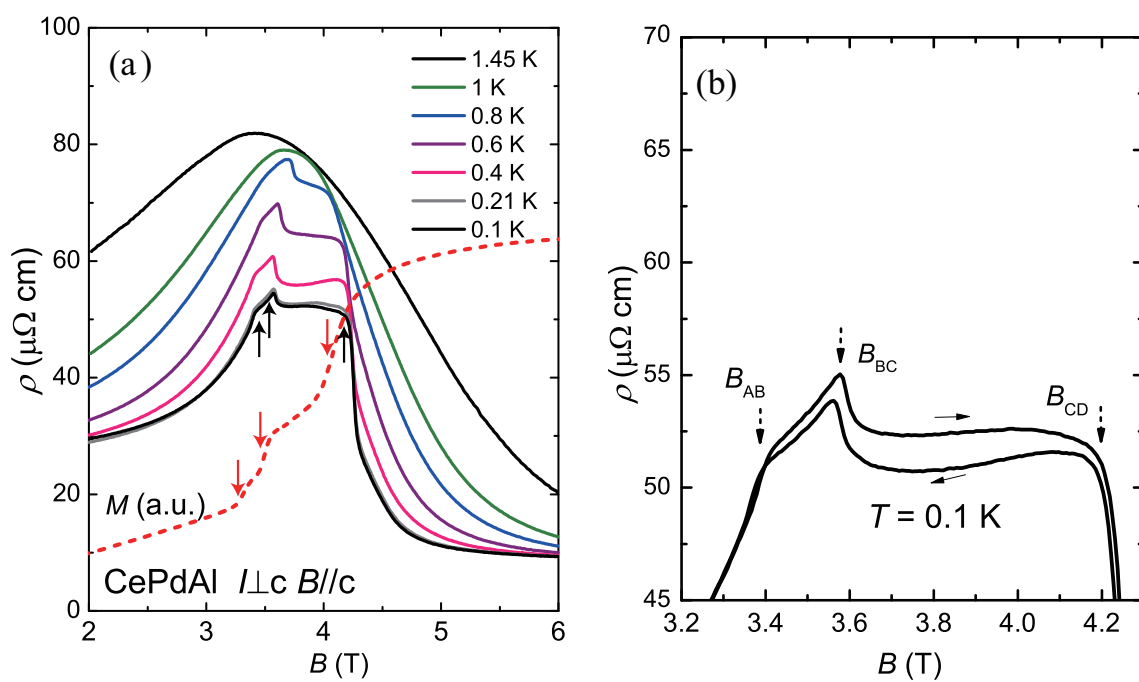


図 6.8: CePdAl の (a) 各温度での縦磁気抵抗 (実線) 及び 0.51 K での磁化過程 (点線)。(b) 0.1 K における縦磁気抵抗の拡大図。

第7章 まとめ

7.1 実験結果のまとめ

本研究では CeAl の圧力下での交流比熱、交流磁化率、電気抵抗測定を行い QCP の探索及び、QCP 近傍での磁性、電子状態についての議論を行った。また、加圧下での磁気抵抗測定から SdH 振動を観測した。これらの実験から明らかになった点を以下に挙げる。

1. CeAl は加圧下において複数の反強磁性相を示し、それらの反強磁性相が $P^*=7.5$ GPa 付近で消失することを明らかにした。
2. 圧力下における電気抵抗の低温での振る舞いを解析し、電気抵抗の温度の二乗の係数 A 及び残留抵抗 ρ_0 が 7 GPa 近傍で最大値を取る AFMQCP を示唆する振る舞いが $P^*=7.5$ GPa 付近に存在することを明らかにした。
3. 4.5 GPa より高圧で P^* 付近で増強される圧力誘起相 (PIP) が出現する。また、その起源は、圧力によって P^* 近傍で局在的から遍歴的な電子状態に変化した、重い電子状態を形成する $4f$ 電子による遍歴磁気秩序である可能性がある。
4. 常圧の磁気抵抗測定から SdH 振動を観測し、 $0.5\sim 2m_0$ の有効質量をもつフェルミ面を観測した。
5. 1.3 GPa における磁気抵抗測定から、CeAl が磁気抵抗に少なくとも一次転移的な三つ以上の異常を示し、昇温に伴い二転移的に変化していくことを明らかにした。
6. 1.3 GPa における磁気抵抗測定により SdH 振動を観測し、10.5~17 T において $0.5m_0$ の有効質量を持つ二つのブランチを観測した。

本研究から得られた結果から、CeAl の PIP は遍歴した $4f$ 電子が寄与する磁性であり、CeAl は反強磁性相内で遍歴的な電子状態の $4f$ 電子が出現している可能性が示唆された。そこから、CeAl が加圧によって遍歴反強磁性が誘起される希な物質である可能性を示した。また、CeAl が圧力・磁場下で複雑な逐次転移を持つことを示す物質であることが明らかとなった。

7.2 今後の展望

今後は CeAl の PIP について議論を行う為に、加圧下における磁化率測定を行い、PIP が磁気転移なのかどうか、および低温での磁化率の振る舞いを探る必要がある。

遍歴反強磁性に関する議論を行う為、常圧及び加圧下における CeAl の電子状態をを調

ることが必要となる。その為には常圧における LaAl と CeAl の dHvA 効果や、4~5 GPa における SdH 振動を観測し、PIP が出現する圧力下における CeAl の電子状態を探る必要がある。

4f 電子状態が局在から低温で遍歴的へと変化する場合には、比熱の温度依存性にブロードなピークが見られると考えられるため、4 GPa 近傍での低温比熱を測定し、比熱の異常を探る必要がある。

加圧下における磁気抵抗の異常の起源に迫るため、加圧下における中性子回折実験により CeAl の磁気構造を探ることが必要である。また、圧力下における磁化測定から、磁気抵抗の異常が見られる磁場付近での磁化の異常を探索する必要がある。

謝辞

本論文は筆者が新潟大学大学院自然科学研究科博士後期課程に在籍中の研究成果をまとめたものである。本研究を遂行するにあたり、多くの方々からご助力を戴きました。この場を借りて皆様に心より感謝申し上げます。

主査である摂待力生教授からは学部4年時から6年間ご指導戴き、大変お世話になりました。摂待先生には本研究を実施する機会を与えて戴き、実験の指針についての的確な助言を戴きました。摂待先生の下で研究に励んだこの6年間は、私にとって大変価値のあるものとなりました。ここに感謝の意を表します。

副査の、大野義章教授、瀧本哲也教授、武田直也教授、根本祐一准教授、石川文洋准教授からは、学位論文に関して貴重なご意見を戴きました。ここに感謝の意を表します。

インドのタタ基礎研究所の Arumugam Thamizhavel 博士、並びに Sudesh Kumar Dhar 博士、Ruta Kulkarni 博士からは高純度の CeAl の単結晶試料を提供して戴き、論文執筆にあたって多くの助言を戴きました。ここに感謝の意を表します。

東京大学物性研究所の上床美也教授、郷地順助教、Yufeng Zhang 様、長崎尚子様からは圧力下電気抵抗測定及び磁気抵抗を測定する際の、キュービクアンビルセル装置、希釈冷凍機を提供して戴き、実験遂行にあたって多大なご支援を戴きました。ここに感謝の意を表します。

広瀬雄介助教からは、学部4年生時から6年間にわたり、実験手法や、実験結果の解釈、まとめ方について多くの助言を戴きました。研究がうまくいかなかったときに、広瀬さんから頂いた助言や励ましの言葉があったおかげで、6年間研究を続けることが出来ました。ここに感謝の意を表します。

新潟大学摂待研究室の皆様には、実験の手助けをして戴いたり、実験結果について活発な議論を交わして戴きました。佐瀬芳行君には LaAl の単結晶育成に協力していただきました。小板橋拓斗君には CeAl の圧力下電気抵抗測定を支援して戴きました。ここに感謝の意を表します。

最後にここまで支えてくれた家族に感謝いたします。

参考文献

- [1] H. Asmat, B. Barbara, and D. Gignoux, *J. of Solid State Chem.* **22**, 179 (1977).
- [2] J. M. Lawrence, K. Parvin, and S. M. Shapiro, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 2021 (1986).
- [3] P. K. Das and A. Thamizhavel, *J. Phys: Conference Series.* **592**, 012009 (2015).
- [4] K. Andres, J. E. Graebner, and H. R. Ott, *Phys. Rev. Lett* **35**, 1779 (1975).
- [5] H. Miyagawa, G. Oomi, M. Ohashi, I. Satoh, T. Komatsubara, M. Hedo, and Y. Uwatoko, *Phys. Rev. B* **78**, 064403 (2008).
- [6] 上田和夫, 大貫惇睦 「物理学選書 23 重い電子系の物理」 裳華房 (1998).
- [7] 安達健五 「物性科学選書 化合物磁性 局在スピン系」 裳華房 (1996).
- [8] 斯波 弘行 「新版 固体の電子論」 和光システム研究所 (2010).
- [9] S. Doniach : *Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena*, edited by R. D. Parks (New York: Plenum Press) 169 (1977).
- [10] R. A. Steeman, E. Feikkee, R. B. Helmholtz, A. A. Menovsky, J. V. D. Berg, G. J. Nieuwenhuys, and J. A. Mydosh, *Solid State Commun.* **66**, 103 (1988).
- [11] F. M. Grosche, S. R. Julian, N. D. Mathur, G. G. Lonzarich, *Physica B* **223&224**, 50 (1996).
- [12] N. D. Mathur, F. M. Grosche, S. R. Julian, I. R. Walker, D. M. Freye, R. K. W. Haselwimmer, and G. G. Lonzarich, *Nature (London)* **394**, 39 (1998).
- [13] P. Coleman, C. Pépin, Q. Si, and R. Ramazashvili, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, R723 (2001).
- [14] T. Moriya and A. Kawabata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **34**, 639 (1973).
- [15] J. A. Hertz, *Phys. Rev. B* **14**, 1165 (1976).
- [16] A. J. Millis and P. A. Lee, *Phys. Rev. B* **35**, 3394 (1987).
- [17] H. Hegger, C. Petrovic, E. G. Moshopoulou, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, Z. Fisk, and J. D. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4986 (2000).

- [18] T. Muramatsu, N. Tateiwa, T. C. Kobayashi, K. Shimizu, K. Amaya, D. Aoki, H. Shishido, Y. Haga, and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn* **70**, 3362 (2001).
- [19] H. Shishido, R. Settai, H. Harima, and, Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1103 (2005).
- [20] J. M. Lawrence and S. M. Shapiro, *Phys. Rev. B* **22**, 4379 (1980).
- [21] R. Settai, T. Kubo, T. Shiromoto, D. Honda, H. Shishido, K. Sugiyama, Y. Haga, T. D. Matsuda, K. Betsuyaku, H. Harima, T. C. Kobayashi, and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 3016 (2005).
- [22] T. Iizuka, T. Mizuno, B. H. Min, Y. S. Kwon, and S. Kimura *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 043703 (2012).
- [23] J. H. N. Van Vucht and K. H. J. Buschow, *Z. Metallkd.* **57**, 162-166 (1966).
- [24] C. D. Breidl, F. Steglich, and K. D. Schotte, *Z. Phys. B* **29**, 327 (1978).
- [25] J. X. Boucherle, F. Givord, G. Lapertot, A. Muñoz, and J. Schweizer, *J. Magn. Magn. Mater.* **148**, 397 (1995).
- [26] Y. Y. Chen, J. M. Lawrence, J. D. Thompson, and J. O. Willis, *Phys. Rev. B* **40**, 10 (1989).
- [27] A. C. Lawson, J. M. Lawrence J. D. Thompson, and A. Williams, *Physica B* **163**, 587 (1990).
- [28] J. Sakurai, T. Murashita, Y. Aoki, T. Fujita, T. Takabatake, and H. Fujii, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 4078 (1989).
- [29] M. Sera, T. Satoh, and T. Kasuya, *J. Magn. Magn. Mater.* **63&64**, 82 (1987).
- [30] W. H. Li, J. C. Peng, Y. C. Lin, K. C. Lee, J. W. Lynn, and Y. Y. Chen, *J. Appl. Phys.* **83**, 6426 (1998).
- [31] T. Ebihara, T. Takahashi, K. Tezuka, M. Hedo, Y. Uwatoko, and S. Uji, *Physica B.* **359-361**, 272 (2005).
- [32] H. Nakamura, Y. Kitaoka, K. Asayama, and J. Flouquet, *J. Magn. Magn. Mater.* **76 & 77**, 465 (1988).
- [33] K. Ishida, Y. Taga, Y. Hirose, K. Iwakawa, A. Mori, F. Honda, T. Takeuchi, R. Settai, and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, SB053 (2012).
- [34] D. Jaccard and A. T. Holmes, *Physica B* **359-361**, 333 (2005).
- [35] Ed., T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams II* **1**, 165 (1990).

- [36] 阿部龍蔵「新物理学シリーズ 8 電気伝導」培風館 (1969).
- [37] N. H. Andersen and H. Smith, *Phys. Rev. B* **19**, 384 (1979).
- [38] E. Joubillon, J. S. Brooks, E. S. Choi, H. Lee, and Z. Fisk, *Phys. Rev. B* **72**, 104428 (2005).
- [39] J. M. Ziman 「第二版 固体物性論の基礎」 (山下次郎, 長谷川彰 訳) 丸善株式会社 (1976).
- [40] 梅尾和則 交流法を用いた低温高圧力下比熱測定.
- [41] Y. Haga, *Review of High Pressure Science and Technology* **14**, 353 (2004).
- [42] H. Wilhelm, *Adv. in Solid State Phys.* **43**, 889 (2003).
- [43] Y. Uwatoko, K. Mastubayashi, T. Matsumoto, N. Aso, M. Nishi, T. Fujiwara, M. Hedo, S. Tabata, K. Takagi, M. Tado, and H. Kagi, *Review of High Pressure Science and Technology* **18**, 230 (2008).
- [44] L. D. Jennings and C. A. Swenson, *Phys. Rev.* **112**, 31 (1958).
- [45] B. Bireckoven and J. Wittig, *J. Phys. E. Sci. Instrum* **21**, 841 (1988).
- [46] D. Shoenberg, *Magnetic Oscillations in Metals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1984).
- [47] L. Andreas, and J. Herbert, *J. Alloy. Compd.* **278**, L10 (1998).
- [48] C. Krellner, N. S. Kini, E. M. Brüning, K. Koch, H. Rosner, M. Nicklas, M. Baenitz, and C. Geibel, *Phys. Rev. B* **76**, 104418 (2007).
- [49] E. Lengyel, M. E. Macovei, A. Jesche, C. Krellner, C. Geibel, and M. Nicklas, *Phys. Rev. B* **91**, 035130 (2015).
- [50] L. Durivault, F. Bourée, B. Chevalier, G. André, F. Weill, J. Etourneau, P. Martinez-Samper, J. G. Rodrigo, H. Suderow, and S. Vieira, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 77 (2003).
- [51] Y. Ikeda, D. Ueta, H. Yoshizawa, A. Nakao, K. Munakata, and T. Ohhara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 123701 (2015).
- [52] Y. Ikeda, T. Tomijima, S. Araki, T. C. Kobayashi, and K. Murata, *JPS Conf. Proc.* **3**, 015044 (2014).
- [53] B. H. Grier, J. M. Lawrence, V. Murgai, and R. D. Parks, *Phys. Rev. B* **29**, 2664 (1984).
- [54] R. Settai, A. Misawa, S. Araki, M. Kosaki, K. Sugiyama, T. Takeuchi, K. Kindo, Y. Haga, E. Yamamoto, and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 2260 (1997).

- [55] M. J. Besnus, J. P. Kappler, P. Lehmann, and A. Meyer, *Solid State Commun.* **55**, 779 (1985).
- [56] S. Araki, R. Settai, T. C. Kobayashi, H. Harima, and Y. Ōnuki, *Phys. Rev. B* **64**, 224417 (2001).
- [57] H. Aoki, S. Uji, A. K. Albessard, and Y. Ōnuki, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2110 (1993).
- [58] T. Taniguchi, Y. Tabata, and Y. Miyako, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 2026 (1999).
- [59] S. Kawarazaki, M. Sato, H. Kadowaki, Y. Yamamoto, and Y. Miyako, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 2473 (1997).
- [60] Y. Miyako, T. Takeuchi, T. Taniguchi, Y. Yamamoto, S. Kawarazaki, M. Acet, G. Dumpich, and E. F. Wassermann, *Z. Phys. B* **101**, 339 (1996).
- [61] T. Takeuchi and Y. Miyako, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 3242 (1996).
- [62] W. Bao, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, Z. Fisk, J. W. Lynn, and R. W. Erwin, *Phys. Rev. B* **62**, R14 (2000).
- [63] H. Shishido, R. Settai, D. Aoki, S. Ikeda, H. Nakawaki, N. Nakamura, T. Iizuka, Y. Inada, K. Sugiyama, T. Takeuchi, K. Kindo, T. C. Kobayashi, Y. Haga, H. Harima, Y. Aoki, T. Namiki, H. Sato, and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 162 (2002).
- [64] C. Petrovic, P. G. Pagliuso, M. F. Hundley, R. Movshovich, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, Z. Fisk, and P. Monthoux, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, L337 (2001).
- [65] R. Settai, H. Shishido, S. Ikeda, Y. Murakawa, M. Nakashima, D. Aoki, Y. Haga, H. Harima, and Y. Ōnuki, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, L627 (2001).
- [66] S. K. Goh, J. Paglione, M. Sutherland, E. C. T. O'Farrell, C. Bergemann, T. A. Sayles, and M. B. Maple, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 056402 (2008).
- [67] M. Yokoyama, N. Oyama, H. Amitsuka, S. Oinuma, I. Kawasaki, K. Tenya, M. Matsuura, K. Hirota, and T. J. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 224501 (2008).
- [68] S. Ohira-Kawamura, H. Shishido, A. Yoshida, R. Okazaki, H. Kawano-Furukawa, T. Shibauchi, H. Harima, and Y. Matsuda, *Phys. Rev. B* **76**, 132507 (2007).
- [69] M. L. Sutherland, S. K. Goh, E. C. T. O'Farrell, C. Bergemann, J. Paglione, T.A. Sayles, and M. B. Maple, *J. Phys.: Conf. Ser.* **150**, 042193 (2009).
- [70] S. Raymond, P. Haen, R. Calemczuk, S. Kambe, B. Fak, P. Lejay, T. Fukuhara, and J. Flouquet, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 5547 (1999).
- [71] Y. Matsumoto, M. Sugi, K. Aoki, Y. Shimizu, N. Kimura, T. Komatsubara, H. Aoki, M. Kimata, T. Terashima, and S. Uji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 074715 (2011).

- [72] S. Hoshino, and H. Kuramoto, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 026401 (2013).
- [73] H. Kitazawa, A. Matsushita, T. Matsumoto, and T. Suzuki, *Phys. B* **199–200**, 28 (1994).
- [74] H. Zhao, J. Zhang, S. Hu, Y. Isikawa, J. Luo, F. Steglich, and P. Sun, *Phys. Rev. B* **94**, 235131 (2016).