

平成 23 年度

博士論文

近藤格子系三元化合物の探査と
その低温電子物性の研究

名古屋工業大学大学院
工学研究科機能工学専攻

山下 哲朗

目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.1.1	強相関電子系	1
1.1.2	重い電子系	2
1.1.3	量子臨界点	3
1.1.4	重い電子系超伝導	5
1.2	研究背景	5
1.2.1	物質探査	5
1.2.2	重い電子系超伝導体 Ce_2CoIn_8	9
1.2.3	二次元ハニカム格子磁性体 $R\text{Ni}_3\text{Al}_9 (R = \text{Gd} - \text{Lu})$	11
1.2.4	近藤格子系化合物 $\text{YbNi}_3\text{X}_9 (X = \text{Al}, \text{Ga})$	12
1.3	研究目的および概要	13
1.3.1	研究目的	13
1.3.2	概要	14
	参考文献	25
第 2 章	研究手法および測定系	29
2.1	単結晶育成	29
2.1.1	フラックス法	29
2.1.2	結晶育成法	30

2.2	結晶構造評価	31
2.2.1	X 線回折	31
2.2.2	粉末法	31
2.2.3	Laue 法	32
2.2.4	測定法	32
2.3	電気抵抗率	33
2.3.1	原理	33
2.3.2	測定法	35
2.4	比熱	36
2.4.1	原理	36
2.4.2	測定法	39
2.5	磁化率	40
2.5.1	原理	40
2.5.2	測定法	42
	参考文献	47
第 3 章	重い電子系超伝導体 Ce_2CoIn_8 の純良大型単結晶育成とその低温電子物性	48
3.1	はじめに	48
3.2	単結晶育成	49
3.3	電気抵抗率	50
3.4	磁化率	52
3.5	結晶場効果	53
3.6	比熱	55
3.7	まとめ	58
	参考文献	69
第 4 章	新しい二次元ハニカム格子磁性体 RNi_3Al_9 ($R = Gd - Lu$) の基礎電子物性	71
4.1	はじめに	71

4.2	単結晶育成	71
4.3	電気抵抗率	72
4.4	比熱	73
4.5	磁化率	75
4.6	磁化	75
4.7	まとめ	76
参考文献		92
第 5 章	新しい近藤格子系化合物 YbNi_3X_9 ($X = \text{Al}, \text{Ga}$) の基礎電子物性	93
5.1	はじめに	93
5.2	単結晶育成	94
5.3	重い電子系反強磁性体 YbNi_3Al_9	96
5.3.1	電気抵抗率	96
5.3.2	比熱	97
5.3.3	磁化率	99
5.3.4	磁化	100
5.3.5	磁気相図	100
5.4	価数揺動物質 YbNi_3Ga_9	101
5.4.1	電気抵抗率	101
5.4.2	比熱	101
5.4.3	磁化率	103
5.5	まとめ	105
参考文献		119
第 6 章	総括	121
謝辞		126
研究業績		128

第 1 章

序論

1.1 はじめに

1.1.1 強相関電子系

固体はその物質の持つ性質により分類がなされる。例えば電気伝導に着目すると、金属、半導体および絶縁体に大別される。金属、特に単純金属では大部分の電子は原子核周りに強く束縛されている。原子核からの束縛を免れた電子は結晶中を動き回る伝導電子となる。結晶中では陽イオンによる周期ポテンシャルのために電子の有効質量は自由電子の質量と異なる。この有効質量は格子振動や電子間の相互作用により変化し様々な値を取るが、せいぜい自由電子の十倍程度であることが知られている。規則正しく配列したイオン中を運動する電子を電子間相互作用のない理想気体と考えることにより、金属、半導体、絶縁体の区別やキャリアとしての正孔の概念などが見事に解明された。しかし 1980 年代以降、従来のバンド理論だけでは説明が困難である、伝導電子を強く相互作用する電子系と考えざるを得ない新しい現象を示す物質が数多く発見された。これら電子間の強い相互作用によって互いの運動に強い相関を持つ電子系は強相関電子系と呼ばれ、物性研究者の注目を浴び続けている。強相関電子系物質は 1979 年に発見された重い電子系超伝導体 CeCu_2Si_2 ¹⁾、1986 年に発見された銅酸化物高温超伝導体²⁾をはじめ、金属絶縁体転移、価数揺動、軌道自由度の秩序など多様かつ興味深い現象を示す物質が数多く存在し、現在でも盛んに研究が行われている。

1.1.2 重い電子系

強相関電子系の代表格である希土類化合物は f 電子と伝導電子との相互作用を通して発生する近藤効果と RKKY 相互作用の競合によって実に多彩な物性を示す。希土類元素の持つ $4f$ 電子について考える。希土類元素は Xe 芯 ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^{10} 3p^6 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$) を閉殻として $4f^n 5d^1 6s^2$ の電子が存在する。このうち多くの場合は $5d^1 6s^2$ が価電子であり、結晶中でイオン状態になり剥がれた価電子の一部は伝導電子となる。図 1.1 に Ce 原子の動径方向の波動関数の分布を示す³⁾。波動関数の動径方向に注目すると $4f$ 電子軌道は他の軌道と比較して原子核の近くに位置するだけでなく、外側の $5s^2 5p^6$ に遮蔽され内部に閉じ込められた狭い波動関数を持っているため、他の軌道と比較して結晶電場の影響を受けにくい。また一般に $4f$ 電子は電子間のクーロン斥力が強い場合にはバンドを形成しない。そのため孤立原子と変わらない波動関数を持ち、特別な場合を除いて原子核に局在する傾向が強い。

閉殻 $5s^2 5p^6$ の内側にある $4f^n$ 電子軌道は結晶中においても隣の希土類原子の f 電子軌道との重なりは小さく、隣接する希土類イオンの $4f$ 電子間に働く直接の交換相互作用は小さい。しかし局在している $4f$ 電子はスピンを介して周囲の伝導電子と相互作用する。そのため伝導電子を媒介として局在 $4f$ 電子のスピン間に間接的な交換相互作用が働く。これは RKKY (Rudermann–Kittel–Kasuya–Yoshida) 相互作用と呼ばれ、この相互作用が及ぶ有効距離は長く、希土類化合物においては強磁性、反強磁性など様々な磁気秩序を齎す。

RKKY 相互作用の他にも $4f$ 電子の磁気モーメントによって伝導電子のスピンが反転するような散乱過程によって生じる近藤効果が存在し、低温物性に大きな影響をもたらす。近藤効果によって局在スピンの磁気モーメントが伝導電子によって遮蔽され消失する。局在スピンの上向きである場合には伝導電子が全体として下向きにスピン偏極し、局在スピンの下向きの場合では伝導電子が全体として上向きに偏極しスピン一重項束縛状態を形成する。近藤効果は元来、遷移金属の僅かな磁性不純物による電気抵抗極小の発現機構を説明するために導入された。希土類化合物では磁気モーメントを持つ希土類イオンが結晶格子を形成している。希土類イオンが高密度に存在しているにも拘らず、伝導電子は希土類イオンを磁性不純物と見做し近藤効果を起こす。しかし低温になると伝導電子と局在スピンの混成を通してコヒーレンスが発達する。そして希土類

イオンは伝導電子の散乱体としての役割を次第に失い、伝導電子と f 電子は混成 (これを cf 混成と呼ぶ) により一体化しフェルミ液体の性質を持った準粒子となりバンドを形成して結晶全体を遍歴するようになる。しかし f 電子間には強い斥力が働くため準粒子のバンド幅は狭まり有効質量が増大する重い電子状態が出現する。この状態では電気抵抗はフェルミ液体的な $\rho = \rho_0 + AT^2$ の温度依存性を示し、その A の値は通常の金属に比べ遥かに大きく、電子比熱係数 γ や磁化率 χ も通常金属に比べ大きな値を示す。 γ, χ は $D(\epsilon_F)$ に、 A は $D(\epsilon_F)$ の二乗に比例することから、これらの値が大きいことは有効質量が大きいことを意味する。あたかも電子の質量が増大しているかのように振る舞う、これが重い電子系と呼ばれている所以である。

1.1.3 量子臨界点

RKKY 相互作用も近藤効果もその起源は伝導電子と局在モーメント間の相互作用にあって根は共通である。RKKY 相互作用は局在スピンのによって偏極された伝導電子スピンの分布が別の位置の局在スピンの作用する協力現象によって局在モーメントを安定化させ、伝導電子の運動エネルギーを下げて磁気秩序を誘発させる。一方、近藤効果は cf 交換相互作用によって伝導電子スピンの局在モーメントを遮蔽しようと振る舞い、磁気秩序を発生させないで非磁性基底状態を発生させる。希土類化合物ではこの両者の競合により基底状態が決定される。RKKY 相互作用を特徴付けるエネルギー T_{RKKY} は

$$T_{\text{RKKY}} \propto J_{cf}^2 D(\epsilon_F) \quad (1.1)$$

で与えられる。一方、近藤効果の特徴的エネルギーは

$$T_K \propto W \exp\left(-\frac{1}{J_{cf} D(\epsilon_F)}\right) \quad (1.2)$$

で与えられる近藤温度 T_K である。ここで W はバンド幅、 J_{cf} は cf 交換相互作用の大きさ、 $D(\epsilon_F)$ はフェルミエネルギー ϵ_F における伝導電子の状態密度である。この2つのエネルギーを比べると、 $D(\epsilon_F) \sim 1/W$ であるから、 $J_{cf} < W$ の時は RKKY 相互作用が支配的で、 $J_{cf} > W$ の時は近藤効果が支配的になる。これは磁性に関する秩序 – 無秩序転移の量子臨界点が

$$\left(\frac{W}{J_{cf}}\right) \sim 1 \quad (1.3)$$

近傍にあることを示している。重い電子系の現象がしばしば観測される Ce 系化合物や Yb 系化合物では軌道縮退の効果によって T_K が大きくなるので近藤効果が RKKY 相互作用に打ち勝ち、低温で重い電子状態が形成されることがある。結晶場効果により各イオンの基底状態の縮退度が下がったとしても結晶場分裂の大きさはバンド幅より遥かに小さいのが普通で、近藤温度は軌道縮退を考えない場合よりかなり大きくなる。磁気秩序を持つ場合とそうでない場合が拮抗するが、重い電子系は量子臨界点に近いことで特徴付けられる。

重い電子系における量子臨界点の概念を図示したのが図 1.2 である。横軸は $J_{cf}D(\epsilon_F)$ である。この相図は Doniach 相図と呼ばれる⁴⁾。 T_N はネール温度と呼ばれ、近藤温度と RKKY 相互作用の大きさにより決まる。量子臨界点は $T_N = 0$ となる点であり、近藤効果と RKKY 相互作用が拮抗した状態にある。その近傍は量子臨界領域と呼ばれ、臨界点でのスピン揺らぎが種々の物理量の温度依存性を支配している領域である。守谷らは自己無撞着なスピン揺らぎの理論 (Self-Consistent-Renormalization, SCR 理論) を提唱し、量子臨界現象を定性的に導き出す事に成功した⁵⁾。SCR 理論から導き出された磁化率 $\chi(Q)$ 、比熱 C 、電気抵抗 ρ 、核磁気緩和率 T_1^{-1} の温度依存性を表 1.1 にまとめる⁶⁾。量子臨界領域では、スピンの臨界揺らぎのために種々の物理量が特異な温度依存性を持ち、非フェルミ液体の性質を示す。

表 1.1 SCR 理論による量子臨界現象³⁾

	強磁性		反強磁性		フェルミ液体
	二次元	三次元	二次元	三次元	
$\chi(Q)^{-1}$	$-T \log T$	$T^{4/3}$	T	$T^{3/2}$	$a + bT^2$
C/T	$T^{-1/3}$	$-\log T$	$-\log T$	$a - bT^{1/2}$	a
ρ	$T^{4/3}$	$T^{5/3}$	T	$T^{3/2}$	T^2
$1/T_1 T$	$\chi(Q)^{3/2}$	$\chi(Q)$	$\chi(Q)$	$\chi(Q)^{1/2}$	a

1.1.4 重い電子系超伝導

重い電子系超伝導体の多くは磁気秩序相近傍に超伝導相が存在する。例えば $CeTIn_5$ ($T = Co, Rh, Ir$)^{7, 8, 9)} や $CeCu_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$ ^{1, 10)} では反強磁性相, UGe_2 ¹¹⁾ や $URhGe$ ¹²⁾ などでは強磁性相近傍に超伝導が見つかっている。磁気秩序温度は圧力や元素置換, 或いは外場などのチューニングパラメータによってコントロールされ, パラメータがある臨界的な値となると磁気転移温度は絶対零度となる。この磁気秩序相が消失する量子臨界点近傍において, 多くの重い電子系超伝導が発見されている。こうした重い電子系超伝導は臨界磁気揺らぎにより引き起こされる新しい超伝導として, その発見以来機構解明に向けた精力的な研究が続けられている。

$CeCu_2Si_2$ における重い電子系超伝導が 1979 年に Steglich らによって発見されて以降¹⁾, Ce 系化合物や U 系化合物だけでなく, Yb 系化合物, Pr 系化合物あるいは Np 系化合物や Pu 系化合物などこれまでの 30 年の間に 30 を超える重い電子系超伝導体が発見されてきた¹³⁾。その歴史は, Ce 系化合物に着目すれば, $CeCu_2Si_2$ で超伝導が発見されて以来, 同系の $CeCu_2Ge_2$ ¹⁰⁾ に始まり $CeRh_2Si_2$ ¹⁴⁾, $CePd_2Si_2$ ¹⁵⁾ や $CeIn_3$ ¹⁶⁾ といった反強磁性体において圧力誘起超伝導が発見されるようになった。そして 2000 年以降, $CeTIn_5$ ($T = Co, Rh, Ir$), Ce_2TIn_8 ($T = Co, Rh$)^{17, 18)} といった準二次元性に特徴を持つ重い電子系超伝導体, さらに近年では $CePtSi_3$ ¹⁹⁾, $CeRhGe_2$ ²⁰⁾ や $CeIrGe_3$ ²¹⁾, $CePt_2In_7$ ²²⁾ などの圧力誘起超伝導体や Ce_2PdIn_8 ²³⁾ といった重い電子系超伝導体の発見されるなど, 新しい重い電子系超伝導体の発見が相次いでいる。このように Ce 系化合物が重い電子系超伝導の中心であったが, 最近 Yb 系化合物としては初となる重い電子系超伝導体 $\beta-YbAlB_4$ ²⁴⁾ が報告されるなど, その研究の幅はさらに広がりを見せている。

1.2 研究背景

1.2.1 物質探査

重い電子系は, 近藤効果と RKKY 相互作用の拮抗に端を発した量子臨界現象の宝庫として精力的に研究が成されてきた。その研究の舞台は, これまで Ce 系や U 系化合物が中心であった。これら化合物が精力的に研究されてきた理由の一つに, 量子臨界現象や重い電子系超伝導をはじめ

めとする興味深い物性を呈する物質が数多く存在したことがある。同じ希土類元素の Yb を含む化合物も、Ce 系に次いで研究が行われてきた。Yb 系化合物では、Yb³⁺ 状態における 4f 電子の軌道占有状態は 4f¹ 正孔である。この状態は、Ce 系化合物の Ce³⁺ 状態の 4f¹ 電子と電子 - 正孔対称の関係にある。従って、Ce 系化合物と同様に重い電子状態や重い電子状態における超伝導などが Yb 系化合物においても期待されている。さらに Yb 系化合物では 4f 電子の強い局在性により磁気モーメント間の相互作用が小さく、また 4f 電子軌道に高い縮退度が残りやすい傾向にある。加えて、Yb は +3 価の状態だけでなく +2 価の状態も比較的安定である。このように Yb 系化合物では低温で様々な自由度が残るため、磁気秩序、多極子秩序、重い電子、価数揺動など多様な基底状態をとりうる。Yb 系化合物の多彩な基底状態がどのように形成されているかの理解は、Ce 系化合物との比較研究の観点からも重要かつ意義あるテーマである。

しかし、Yb 系化合物は Yb の蒸気圧が高いなどの理由から一般に結晶育成が容易でないため物質探査は進んでいない。また、Yb の電子状態は磁性を示す Yb³⁺ の状態の他に非磁性の Yb²⁺ の状態も安定であるため、Yb 系化合物の多くは非磁性の通常金属であった。そのため、Yb 系化合物の研究は Ce 系化合物と比較して発展していない。これまで興味ある物性を示す Yb 系化合物は YbXCu₄ (X = Pd, In, Cu, Ag, Au)^{25, 26)} や YbAl₃²⁷⁾ など数例に留まっていた。しかし近年、YbRh₂Si₂ における量子臨界性²⁸⁾、YbT₂Zn₂₀ (T = Fe, Ru, Co, Rh, Ir) における重い電子状態やメタ磁性^{29, 30)}、さらに Yb 系化合物として初となる β-YbAlB₄ における重い電子系超伝導²⁴⁾ など、単結晶育成技術の向上によりその研究に進展が見られる。

我々は、興味深い物性を呈する新奇な希土類化合物、特に重い電子系における超伝導体を見出すべく物質探査を行ってきた。強相関電子系に限らず、固体物理では研究対象となる単結晶の信頼性は極めて重要となる。一般に重い電子系超伝導は結晶格子の乱れや組成比からのずれなどの内的要因に非常に敏感であり、その研究には純良単結晶が必要不可欠とされる。そこで物質探査は自己フラックス法を用いた結晶育成により行ってきた。自己フラックス法では低融点フラックスに高融点金属を溶かし込むことで、Czochralski 法や Bridgman 法などアーク炉を用いた結晶育成法に比べて加熱温度を低く抑えられる。これにより、Yb など蒸気圧の高い希土類元素の蒸発を防ぎ、組成のずれを抑えることができる。さらに、自己フラックス法の原理的に結晶成分以外の不純物の混入を防ぐ、高純度フラックスを用いることで原材料中の不純物が拡散することで純良単結晶が得られやすいといった利点がある。

物質探査は、これら自己フラックス法の利点を最大限に生かすことができるフラックス高濃度領域を中心に行ってきた。さらに創り出す物質に広がりを持たすため、二元系から三元系への展開を試みた。過去に二元系化合物 CeIn_3 (立方晶 AuCu_3 型構造)¹⁶⁾ に着目した近傍物質探査により、新しい三元系化合物 Ce_2CoIn_8 の結晶育成に成功、新しい重い電子系超伝導体の発見に至っている (図 1.3(a))¹⁷⁾。そこで同じ結晶構造を持つ二元系化合物 YbAl_3 ²⁷⁾ に着目して、Yb-3d 遷移金属-Al の三元系における近傍物質探査を行ってきた (図 1.3(b))。我々は自己フラックス法による Yb 系化合物の純良単結晶育成の経験を十分に有する。自己フラックス法を用いることで Yb に対して多配位な物質を狙い、Yb から電子を引き抜く、つまり Yb^{3+} の状態に近づけることを試みた。さらに 3d 遷移金属の 3d 電子によるフェルミエネルギーにおける状態密度 $D(\epsilon_F)$ への寄与により、重い電子状態など興味ある基底状態が形成されることを期待した。

これまで $R-T-X$ ($R =$ 希土類, $T =$ 3d 遷移金属, $X = \text{Al, Ga, In}$) の三元系において、 X をフラックスとした自己フラックス法による三元系希土類化合物の物質探査を研究の主軸として行ってきた。その成果として、価数揺動物質 $\text{YbT}_2\text{Al}_{10}$ ($T = \text{Fe, Ru, Rh}$)³¹⁾、重い電子系反強磁性体 $\text{Ce}_2\text{TGa}_{12}$ ($T = \text{Ni, Pd, Pt, Cu}$)³²⁾、重い電子系物質 $\text{R}_2\text{Pt}_6\text{X}_{15}$ ($R = \text{Ce, Yb}$; $X = \text{Al, Ga}$)、そして二次元ハニカム格子磁性体 RNi_3Al_9 ($R = \text{Gd} - \text{Lu}$)³³⁾、近藤格子系化合物 YbNi_3X_9 ($X = \text{Al, Ga}$)³⁴⁾ などの三元系希土類化合物の結晶育成に成功した。表 1.2 にこれら物質探査の成果を纏める。

本研究では、重い電子系超伝導体 Ce_2CoIn_8 、新しい二次元ハニカム格子磁性体 RNi_3Al_9 ($R = \text{Gd} - \text{Lu}$)、そして新しい近藤格子系化合物 YbNi_3X_9 ($X = \text{Al, Ga}$) を研究対象物質として選定した。

表 1.2 三元系 $R - T - X$ ($R =$ 希土類; $T = 3d$ 遷移金属; $X = \text{Al, Ga, In}$) 物質探査

<ul style="list-style-type: none"> • Ce_2TIn_8 ($T = \text{Co, Rh, Ir}$) system
<ul style="list-style-type: none"> · Ce_2CoIn_8: 重い電子系超伝導体 · Ce_2RhIn_8: 重い電子系反強磁性体 · Ce_2IrIn_8: 重い電子系物質
<ul style="list-style-type: none"> • $R\text{Ni}_3X_9$ ($R = \text{Gd} - \text{Lu}$; $X = \text{Al, Ga}$) system
<ul style="list-style-type: none"> · YbNi_3Al_9: 重い電子系反強磁性体 · YbNi_3Ga_9: 価数揺動物質 · $\text{GdNi}_3\text{Al}_9, \text{TbNi}_3\text{Al}_9, \text{DyNi}_3\text{Al}_9,$ $\text{HoNi}_3\text{Al}_9, \text{ErNi}_3\text{Al}_9, \text{TmNi}_3\text{Al}_9$: 二次元ハニカム格子磁性体 · $\text{LuNi}_3\text{Al}_9, \text{LuNi}_3\text{Ga}_9$: 参照物質
<ul style="list-style-type: none"> • $R_2\text{Pt}_6X_{15}$ ($R = \text{Ce, Yb}$; $X = \text{Al, Ga}$) system
<ul style="list-style-type: none"> · $\text{Ce}_2\text{Pt}_6\text{Al}_{15}, \text{Ce}_2\text{Pt}_6\text{Ga}_{15}, \text{Yb}_2\text{Pt}_6\text{Al}_{15}$: 重い電子系物質 · $\text{Yb}_2\text{Pt}_6\text{Ga}_{15}$: 価数揺動物質 · $\text{La}_2\text{Pt}_6\text{Al}_{15}, \text{La}_2\text{Pt}_6\text{Ga}_{15}$: 参照物質
<ul style="list-style-type: none"> • $\text{Ce}_2T\text{Ga}_{12}$ ($T = \text{Ni, Pd, Pt, Cu}$) system
<ul style="list-style-type: none"> · $\text{Ce}_2\text{NiGa}_{12}, \text{Ce}_2\text{PdGa}_{12}, \text{Ce}_2\text{PtGa}_{12}$: 重い電子系反強磁性体 · $\text{Ce}_2\text{CuGa}_{12}$: 重い電子系物質 · $\text{La}_2\text{NiGa}_{12}, \text{La}_2\text{PdGa}_{12}, \text{La}_2\text{PtGa}_{12}$: 参照物質
<ul style="list-style-type: none"> • $\text{Yb}T_2\text{Al}_{10}$ ($T = \text{Fe, Ru}$) system
<ul style="list-style-type: none"> · $\text{YbFe}_2\text{Al}_{10}, \text{YbRu}_2\text{Al}_{10}, \text{YbRh}_2\text{Al}_{10}$: 価数揺動物質 · $\text{LuFe}_2\text{Al}_{10}, \text{LuRu}_2\text{Al}_{10}$: 参照物質

1.2.2 重い電子系超伝導体 Ce_2CoIn_8

Ce_2CoIn_8 は、我々の研究グループが世界で初めて結晶育成に成功した常圧において超伝導転移温度 $T_{\text{sc}} = 0.4$ K の重い電子系超伝導体である¹⁷⁾。この物質は $\text{Ce}_n\text{TIn}_{3n+2}$ ($n = 1, 2, \infty$; $T = \text{Co, Rh, Ir}$) という形式で表わされる重い電子系物質群の一つである。 $\text{Ce}_n\text{TIn}_{3n+2}$ 系物質には常圧で超伝導を示す CeCoIn_5 , CeIrIn_5 や加圧下で超伝導を示す CeRhIn_5 を含む CeTIn_5 ($n = 1$) がある。 CeTIn_5 は、その特異な超伝導状態が大いに注目され発見以来活発な研究が行われている。現在では結晶育成手法の確立により純良大型単結晶が得られることも追い風となり、量子臨界点近傍における超伝導と磁性の相関を研究する上で最適な物質系の一つとなっている。その発見を切っ掛けに、重い電子系超伝導体 Ce_2CoIn_8 , 圧力誘起超伝導体 Ce_2RhIn_8 や重い電子系物質 Ce_2IrIn_8 ³⁵⁾ という新しい重い電子系物質 Ce_2TIn_8 ($n = 2$) が相次いで報告された。さらに最近、この物質群に重い電子系超伝導体 Ce_2PdIn_8 や圧力誘起超伝導体 CePt_2In_7 という新たなメンバーが加わった。 $\text{Ce}_n\text{TIn}_{3n+2}$ 系物質は、重い電子系超伝導体の代表物質として、その研究に大いに貢献している。

図 1.4 に $\text{Ce}_n\text{TIn}_{3n+2}$ 系物質の結晶構造を示す。これらの結晶構造は正方晶 $\text{Ho}_n\text{CoGa}_{3n+2}$ 型構造 (空間群 $P4/mmm$)^{36, 37)} であり、母体となる n 層の CeIn_3 層が TIn_2 層を挟んで c 軸方向に積層した構造をしている。その結晶構造は、系の磁性を担っている CeIn_3 層に着目すると、 $n = 1$ では二次元的構造 (CeTIn_5), $n = 2$ で準二次元的 (Ce_2TIn_8), $n = \infty$ では三次元的な構造 (CeIn_3) となっている。このように $\text{Ce}_n\text{TIn}_{3n+2}$ 系物質は n が増すに連れ、系の次元性が高くなる特徴的な構造をしている。

$\text{Ce}_n\text{TIn}_{3n+2}$ 系物質の基礎物性を表 1.3 に示す。 $n = 1$ の CeCoIn_5 は磁気秩序を持たない重い電子系超伝導体であり、Ce 系では最も高い超伝導転移温度 $T_{\text{sc}} = 2.3$ K を示す。常圧で電子比熱係数 $\gamma = 1$ J/(molK²) にも達する重い電子状態を形成しており、様々な物理量で非フェルミ液体的な振る舞いを示すなど、量子臨界点に極めて近い物質であると考えられている^{38, 39)}。 CeRhIn_5 は CeTIn_5 系物質の中で唯一の反強磁性体であるが、加圧により反強磁性は消失し超伝導相が現れる。 CeIrIn_5 も常圧で超伝導体であり磁気秩序は示さない。 $n = 2$ の Ce_2CoIn_8 は常圧において超伝導転移温度 $T_{\text{sc}} = 0.4$ K の重い電子系超伝導体である。電子比熱係数 γ は 500

表 1.3 Ce_nTIn_{3n+2} 系物質の基礎物性

n	Formula	a [nm]	c [nm]	T_N [K]	T_{sc} [K]	γ [mJ/mol-CeK ²]
$n = 1$	CeCoIn ₅	0.4614	0.7552	–	2.3	300
	CeRhIn ₅	0.4652	0.7542	3.8	2.1 (1.7 GPa)	400
	CeIrIn ₅	0.4668	0.7515	–	0.4	700
$n = 2$	Ce ₂ CoIn ₈	0.4643	1.225	–	0.4	500
	Ce ₂ RhIn ₈	0.4665	1.224	2.8	2.0 (2.5 GPa)	400
	Ce ₂ IrIn ₈	0.4671	1.221	–	–	700
	Ce ₂ PdIn ₈	0.4695	1.220	–	0.7	400
$n = \infty$	CeIn ₃	0.4689	–	10	0.3 (2.5 GPa)	100

mJ/(mol-CeK²) と見積もられており、低温において重い電子状態を形成している。比熱や電気抵抗率において非フェルミ液体的振る舞いが観測されており、CeCoIn₅ 同様に量子臨界点に近い物質と考えられている⁴⁰⁾。Ce₂RhIn₈ は常圧で反強磁性転移温度 $T_N = 2.8$ K の重い電子系反強磁性体であるが、加圧により反強磁性は抑えられ 1 GPa 以上の圧力で超伝導相が現れる。Ce₂IrIn₈ は 50 mK まで相転移が存在しない重い電子系物質である。最近新たに発見された Ce₂PdIn₈ は常圧において $T_{sc} = 0.7$ K の重い電子系超伝導体である。 T_{sc} は圧力により単調に減少し、約 2 GPa で超伝導相は消失すると予想されている⁴¹⁾。

Ce_nTIn_{3n+2} では、その準二次元的な CeIn₃ の層が特異な磁性や超伝導状態を引き起こしていると考えられている。CeTIn₅, Ce₂TIn₈, CeIn₃ のいずれも常圧あるいは圧力下で超伝導を示すが、恐らく次元性の効果で、その次元性が高くなるに連れ超伝導転移温度は低くなる。最近、CeTIn₅ 系物質について一軸圧力の T_{sc} に及ぼす影響が調べられ、 a 軸に縮め系をより二次

元的にすると T_{sc} は上昇, c 軸方向に縮めて三次元に近づけると減少することが報告された (図 1.5)⁴²⁾. このように $CeTIn_5$ では, 系の次元性が超伝導転移温度に影響を持つと解釈された. しかし, 異なる次元性を持つ $CeTIn_5$, Ce_2TIn_8 , $CeIn_3$ 間における超伝導転移温度と構造の次元性に関しては未だに十分な解釈がされていない. Ce_2TIn_8 は $CeTIn_5$ と同様に準二次元的な構造を持つが, 二次元的な $CeTIn_5$ に比べ三次元的な $CeIn_3$ の構造に近い. よって $CeTIn_5$ と $CeIn_3$ の中間に位置する Ce_2TIn_8 の理解は, 超伝導転移温度と電子構造の次元性の関連性を研究する上で重要である. しかし Ce_2TIn_8 は $CeTIn_5$ に比べて結晶育成が遥かに難しく, 低温電子物性には強い試料依存性が観測されている. そのため本質的な低温電子物性の理解は十分には進んでいない. 特に Ce_2CoIn_8 は常圧で超伝導を示す数少ない重い電子系超伝導体であるにも拘らず, その単結晶育成は困難を極め, 電子物性の研究報告は未だ数件に留まっているのが現状である^{43, 44, 45)}.

Ce_2CoIn_8 の基礎電子物性を纏める. 図 1.6, 図 1.7 に電気抵抗率の温度依存性を示す^{17, 40)}. 抵抗率は近藤効果により増大し, $T_M = 20$ K で極大を示す. この極大は加圧により単調に高温側へシフトする. 低温で抵抗率は急激に減少し, $T_{sc} = 0.4$ K においてゼロ抵抗となる超伝導が観測されている. 磁場 - 超伝導相図は電気抵抗率の磁場中測定から決定されており (図 1.8), 上部臨界磁場 $H_{c2} \sim 10$ kOe である (図 1.9)⁴³⁾. しかし, T_{sc} における超伝導以外にも 3.4 K に不純物である In の超伝導や $T_{a1} = 1.4$ K, $T_{a2} = 1.0$ K における抵抗率の多段の減少など, 強い試料依存性が観測されている. 図 1.10 は比熱 C/T の温度依存性である. 比熱では抵抗率の T_{a1} , T_{a2} に対応する異常は観測されておらず, 格子欠陥などによる部分的超伝導の可能性が指摘されている. さらに $T_{sc} = 0.4$ K の超伝導転移に伴う比熱のとびは再現性が得られず, その超伝導が本質的なものであるかの確認が必要とされてきた. 本研究では Ce_2CoIn_8 の本質的な低温電子物性を明らかにするため, 純良大型単結晶を育成し, 電気抵抗率, 比熱および磁化率の測定を行った.

1.2.3 二次元ハニカム格子磁性体 RNi_3Al_9 ($R = Gd - Lu$)

希土類化合物において, 希土類 R , $3d$ 遷移金属 T および Al から成る $R-T-Al$ の三元系では, 比較的多くの物質の存在が報告されている. 例えば, $R-Ni-Al$ の三元系から成る希土類三元系化合物 RNi_3Al_9 ($R = Y, Gd, Dy, Er$) は, Gladyshevskii らにより, その結晶構造が報告されている⁴⁶⁾. RNi_3Al_9 の結晶構造を図 1.11 に示す⁴⁷⁾. これらの結晶構造は三方晶

ErNi_3Al_9 型構造或いは DyNi_3Al_9 型構造 (空間群 $R32$) である. この構造は Ni_3 層, Al_3 層と $R_2\text{Al}_3$ 層から構成されている. Ni_3 層, Al_3 層において Ni, Al はそれぞれ三角格子を組む. $R_2\text{Al}_3$ 層では, R が三角格子 Al_3 を中心とした二次元ハニカム格子を組んでいる. これらの層が $\text{Al}_3\text{-Ni}_3\text{-Al}_3\text{-Al}_3\text{-Al}_3\text{-Ni}_3\text{-Al}_3\text{-}R_2\text{Al}_3$ の順に最密となるように c 軸方向に積層している. この構造では, 系の磁性を担う希土類原子同士の最近接原子間距離は面内で約 0.42 nm, 面間で約 0.91 nm と面間で大きく隔てられている. この特徴的な結晶構造により, $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ は一風変わった磁性を持つことが予想され, その磁気構造には興味を持たれる.

最近我々は, $R\text{-Ni-Al}$ の三元系における物質探査により, $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($R = \text{Gd} - \text{Lu}$) の単結晶育成に成功した. $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ は結晶構造が報告されているのみであり, その電子物性は報告がない. 本研究では $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ の基礎電子物性を, 電気抵抗率, 比熱および磁化率測定により調べた. $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ の磁気低域性質について系統的に理解することで, 結晶構造と磁性の関連性について考察した.

1.2.4 近藤格子系化合物 YbNi_3X_9 ($X = \text{Al}, \text{Ga}$)

Yb 系化合物は, Yb の高い蒸気圧などにより一般に結晶育成が難しく, 研究対象となる良質な単結晶が得られにくい. また, その多くが通常金属であるなど, 物質探査は十分に進んでいない. このような背景から, Yb 系化合物では Ce 系化合物に比べて研究が発展していない. 我々は新たな Yb 系化合物を創り出すべく, Yb-T-X ($T = 3d$ 遷移金属; $X = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) の三元系における物質探査を行ってきた. 最近, Yb-Ni-Al の三元系における物質探査により, これまで電子物性が研究されていない新しい Yb 系化合物 YbNi_3Al_9 の単結晶育成に成功した. YbNi_3Al_9 の発見を受け, その近傍物質 Yb-T-X ($T = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$; $X = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) の物質探査を進めたところ, 新たに YbNi_3Ga_9 の発見に至った.

YbNi_3Al_9 と YbNi_3Ga_9 の結晶構造は共に三方晶 ErNi_3Al_9 型構造 (空間群 $R32$) である^{46, 47}. その格子定数の変化は 1 % 程度である. YbNi_3Al_9 と YbNi_3Ga_9 の電気抵抗率 ρ , 磁化率 χ および比熱 C/T の温度依存性を図 1.12, 図 1.13 および図 1.14 にそれぞれ示す. ρ , χ および C/T の振る舞いは, YbNi_3Al_9 では重い電子系反強磁性体, YbNi_3Ga_9 では価数揺動物質の典型である. 重い電子系反強磁性体 YbNi_3Al_9 の Al を同族元素である Ga で置き換えることで

YbNi_3Ga_9 は価数揺動物質に変貌する。同じ結晶構造、価電子数を持つ物質において、電子状態が重い電子系反強磁性から価数揺動状態まで変化することには興味を持たれる。

これまで、 YbNi_3X_9 ($X = \text{Al}, \text{Ga}$) と類似した結晶構造を持つ $\text{Yb}_2\text{T}_3\text{X}_9$ ($T = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}; X = \text{Al}, \text{Ga}$)^{48, 49)} において、 $X = \text{Al}$ では重い電子系反強磁性、 $X = \text{Ga}$ では価数揺動状態が報告されている。しかし、 $\text{Yb}_2\text{T}_3\text{X}_9$ では純良単結晶が得られておらず、その研究は発展していない。これに対して YbNi_3X_9 では大きさが 2 mm 角程度と比較的大型、かつ残留抵抗率が $1 \mu\Omega\text{cm}$ 以下、残留抵抗比が 30 ~ 300 と極めて純良な単結晶が得られる。加えて、参照物質 LuNi_3X_9 ($X = \text{Al}, \text{Ga}$) や類似物質 RNi_3Al_9 ($R = \text{Gd} - \text{Lu}$) が存在し、同様に純良単結晶が得られている。 YbNi_3X_9 では比較研究できる物質も豊富に存在している。

このように YbNi_3X_9 は強相関電子物性の研究に非常に適した物質であり、その研究は Yb 系化合物において重い電子状態が形成されるメカニズムの解明に貢献することが期待される。本研究では YbNi_3X_9 について純良単結晶を用いた電気抵抗率、比熱、磁化率の測定を行い、その本質的な基礎電子物性を明らかにする事を研究目的とする。さらにその電子物性の差異について比較検討を行い、その起源について考察する。

1.3 研究目的および概要

1.3.1 研究目的

本研究では、興味深い物性を呈する新奇な希土類化合物、特に重い電子系における超伝導体を見出すべく物質探査を行ってきた。その物質探査により結晶育成に成功した重い電子系超伝導体 Ce_2CoIn_8 、新しい二次元ハニカム格子磁性体 RNi_3Al_9 ($R = \text{Gd} - \text{Lu}$)、そして新しい近藤格子系化合物 YbNi_3X_9 ($X = \text{Al}, \text{Ga}$) を研究対象物質として選定し、以下の事項を研究目的とした。

- 重い電子系超伝導体 Ce_2CoIn_8 の本質的な低温電子物性を明らかにする。

$\text{Ce}_n\text{TIn}_{3n+2}$ 系物質の一つであり、二次元的な電子構造を持つ CeTIn_5 と三次元的な CeIn_3 の中間にあたる準二次元的な構造を持つ Ce_2CoIn_8 の低温電子物性、特にその超伝導状態を明らかにすることは、重い電子系超伝導と構造の次元性の関連性を理解する上で意義ある研究となる。 Ce_2CoIn_8 の純良大型単結晶を育成し電気抵抗率、比熱および磁化率測定を行い、 Ce_2CoIn_8 の本

質的な低温電子物性を調べることで、その基底状態を明らかにする。さらに抵抗率、磁化率の異方性を調べ、 Ce_2CoIn_8 の結晶場分裂を明らかにする。

- 新しい二次元ハニカム格子磁性体 RNi_3Al_9 ($R = Gd - Lu$) の基礎電子物性を明らかにする。

二次元ハニカム格子という特徴的な構造が齎す磁性には興味を持たれる。新しい二次元ハニカム格子磁性体 RNi_3Al_9 ($R = Gd - Lu$) について電気抵抗率、比熱および磁化率測定を行い、その基礎電子物性を系統的に理解し、その特徴的な結晶構造と磁性との関連性について考察する。

- 新しい近藤格子系化合物 $YbNi_3X_9$ ($X = Al, Ga$) の基礎電子物性を明らかにする。

新しい重い電子系反強磁性体である $YbNi_3Al_9$ と価数揺動物質である $YbNi_3Ga_9$ の基礎電子物性を理解することは、Yb 系化合物における強相関電子系物性を研究する上で重要である。 $YbNi_3X_9$ ($X = Al, Ga$) では、同じ結晶構造、価電子数の重い電子系反強磁性体と価数揺動物質という利点を活かし、Yb の 4f 電子と Al 或いは Ga との電子軌道混成の違いに着目して電子状態の差異を研究することができる。 $YbNi_3X_9$ の電子状態の比較研究は、Yb 系化合物において重い電子状態が形成されるメカニズムの解明に貢献することが期待される。 $YbNi_3X_9$ について純良単結晶を用いた電気抵抗率、比熱、および磁化率の測定を行い、その基礎電子物性を明らかにする。さらに電子物性の比較研究を行い、その起源について考察する。

1.3.2 概要

本論文は、これらを目的とした研究成果を纏め、全六章で構成した。

第一章は序論であり、本研究の研究対象である重い電子系について紹介した。そして本研究の主軸となる物質探査に関して記述し、研究対象物質として選定した重い電子系超伝導体 Ce_2CoIn_8 、二次元ハニカム格子磁性体 RNi_3Al_9 ($R = Gd - Lu$)、そして近藤格子系化合物 $YbNi_3X_9$ ($X = Al, Ga$) について研究背景を纏めた。最後に研究目的および本論文の構成を述べた。

第二章では、研究手法について記述した。本研究における結晶育成および電子物性測定につい

て、その原理と測定系について説明した。

第三章では、重い電子系超伝導体 Ce_2CoIn_8 の研究を纏めた。 Ce_2CoIn_8 の純良大型単結晶の育成を行い、その本質的な低温電子物性を明らかにした。その結果、 Ce_2CoIn_8 の超伝導は臨界スピンの揺らぎによって誘起された重い電子系超伝導であることが示唆された。さらに Ce_2CoIn_8 の結晶場分裂を明らかにした。 Ce_nTIn_{3n+2} 系物質との比較から、その結晶場分裂が系統的に変化していることを示した。

第四章は新しい二次元ハニカム格子磁性体 RNi_3Al_9 ($R = Gd - Lu$) の研究を纏めた。基礎電子物性測定から、 RNi_3Al_9 は低温で磁気秩序を示す磁性体であることが明らかにした。その磁気秩序温度は de-Genne 係数でよくスケーリングされることを示した。

第五章では、新しい近藤格子系化合物 $YbNi_3X_9$ ($X = Al, Ga$) の研究を纏めた。重い電子系反強磁性体 $YbNi_3Al_9$ と価数揺動物質 $YbNi_3Ga_9$ の基礎電子物性を電気抵抗率、比熱および磁化率測定により明らかにした。 $YbNi_3X_9$ は、純良単結晶が得られること、同一結晶構造および価電子数であることや、さらに重い電子系反強磁性と価数揺動と対極に位置する電子物性を示すことから、Yb 系化合物における強相関電子物性の研究に非常に適した物質であると結論付けた。

第六章では本研究を総括すると共に、今後の研究展望を示した。

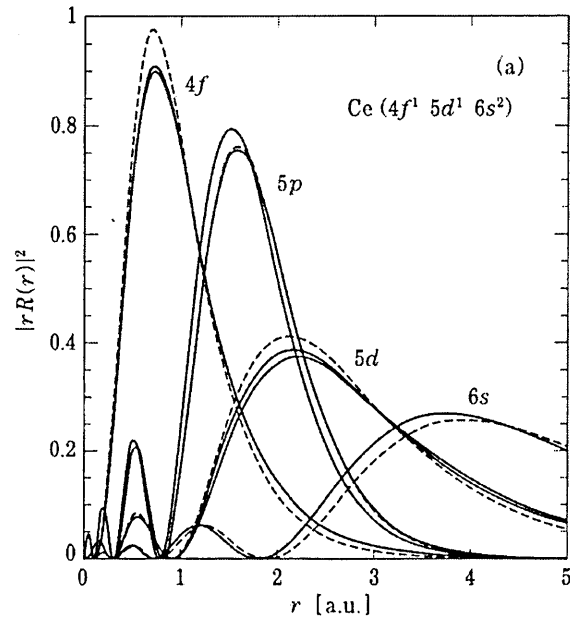


図 1.1 Ce 原子の動径方向の波動関数³⁾.

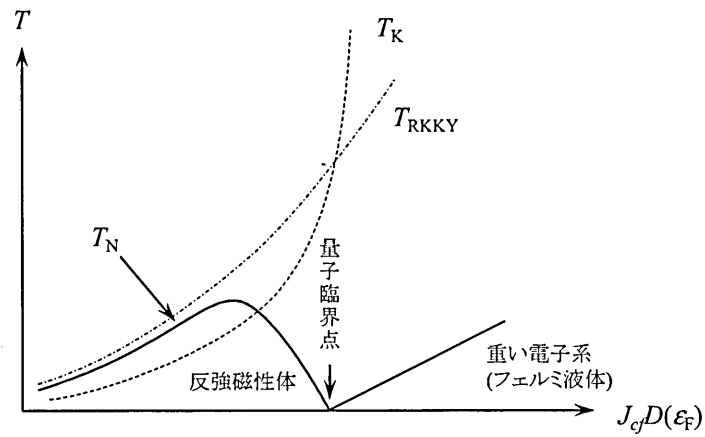


図 1.2 Doniach 相図⁴⁾.

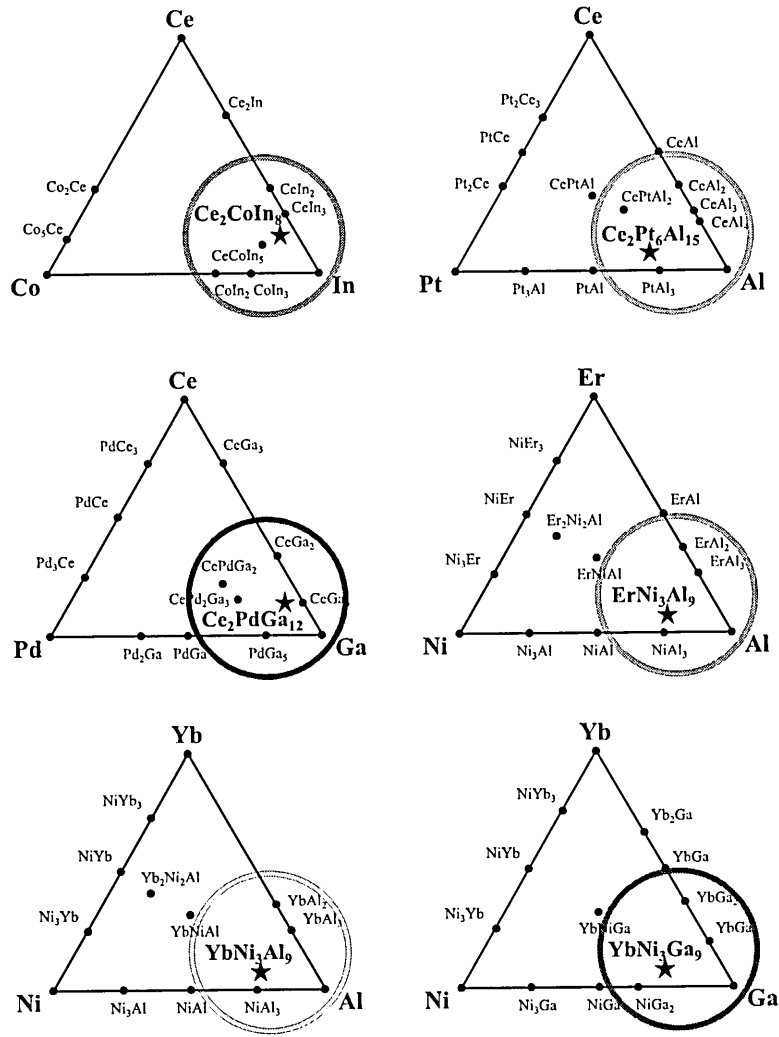


図 1.3 R-T-X (R = 希土類; T = 3d 遷移金属; X = Al, Ga, In) 三元系相図.

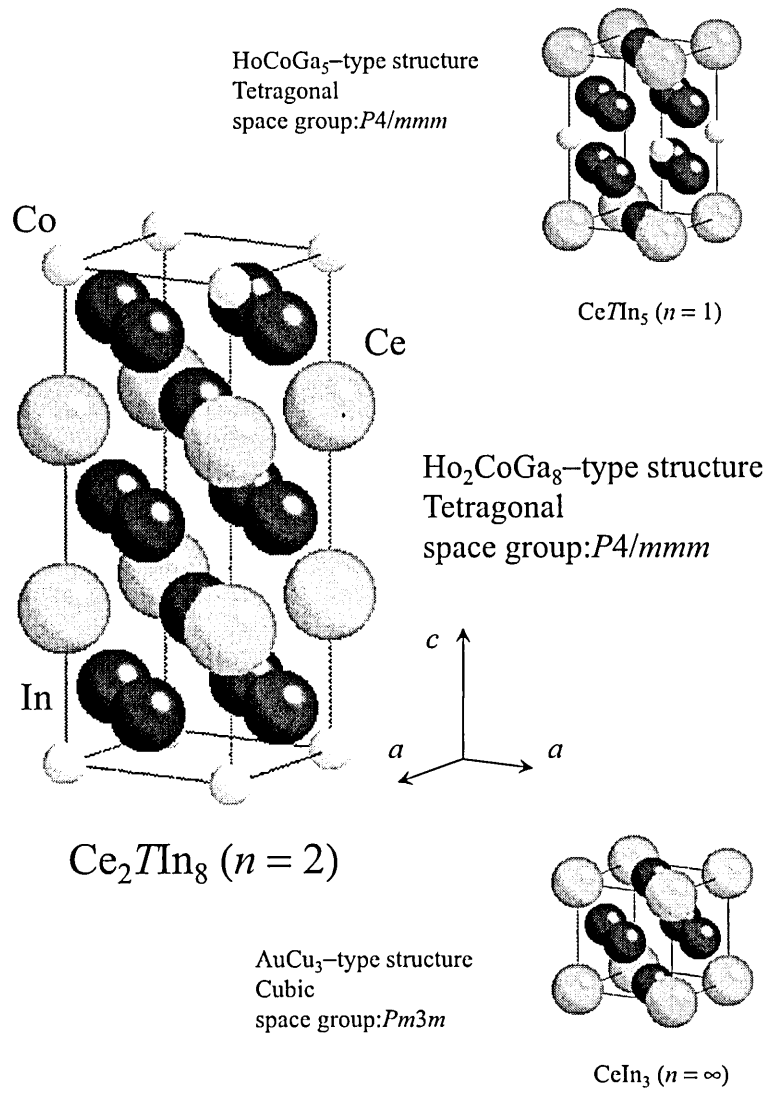


図 1.4 Ce_nTIn_{3n+2} 系物質の結晶構造 ($n = 1, 2, \infty$)^{37, 38}.

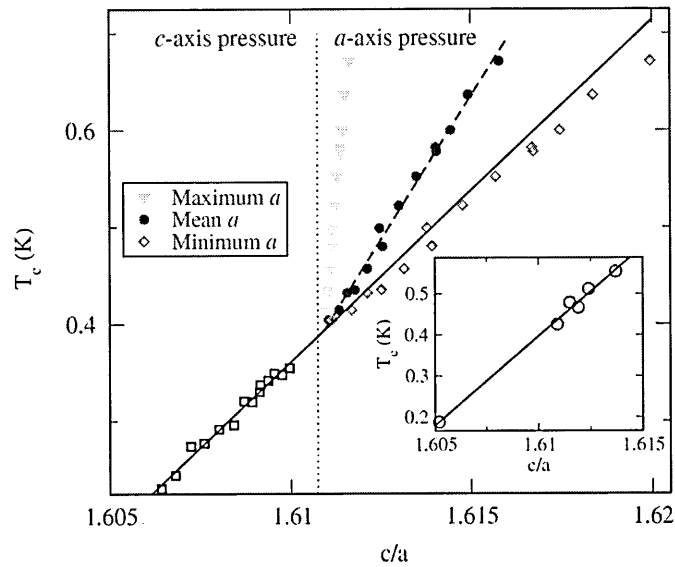


図 1.5 CeIrIn_5 の超伝導転移温度 T_{sc} の a, c 軸長の比 c/a 依存性⁴²⁾. 内挿図は CeTIn_5 系物質について混成の度合いが同じ場合に期待される T_{sc} の c/a 依存性.

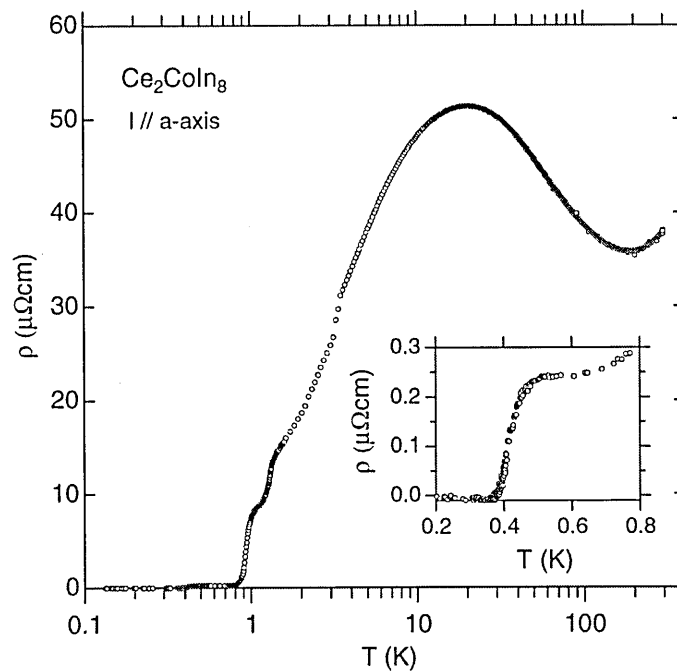


図 1.6 Ce_2CoIn_8 の電気抵抗率 ρ の温度依存性¹⁷⁾. 内挿図は低温域の拡大図.

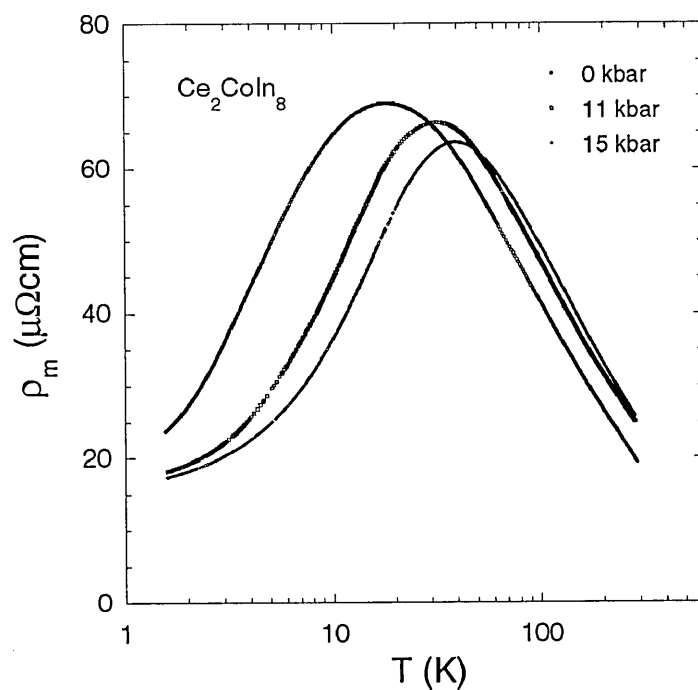


図 1.7 Ce_2CoIn_8 の各圧力下における電気抵抗率の磁気成分 ρ_{mag} の温度依存性.⁴⁰⁾

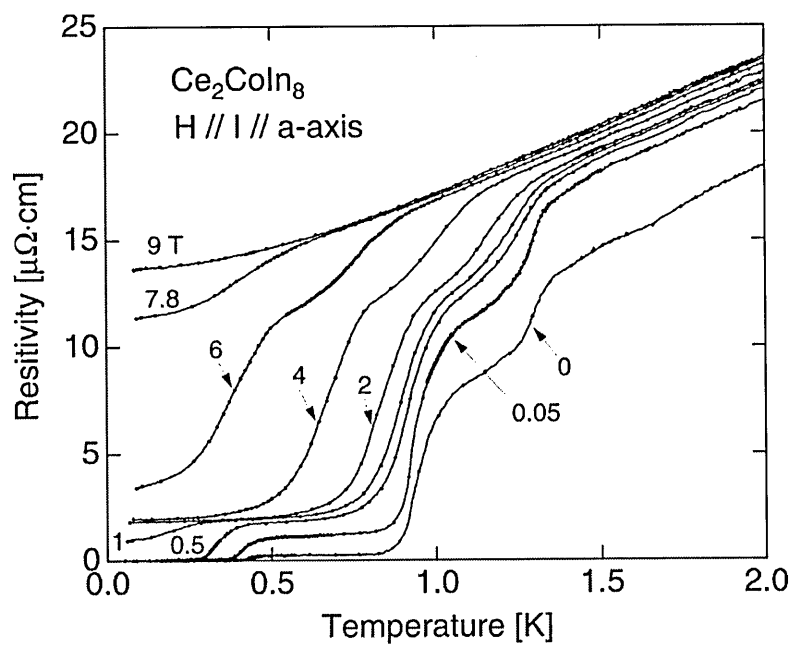


図 1.8 Ce_2CoIn_8 の磁場中における電気抵抗率 ρ の温度依存性 (低温域).⁴³⁾

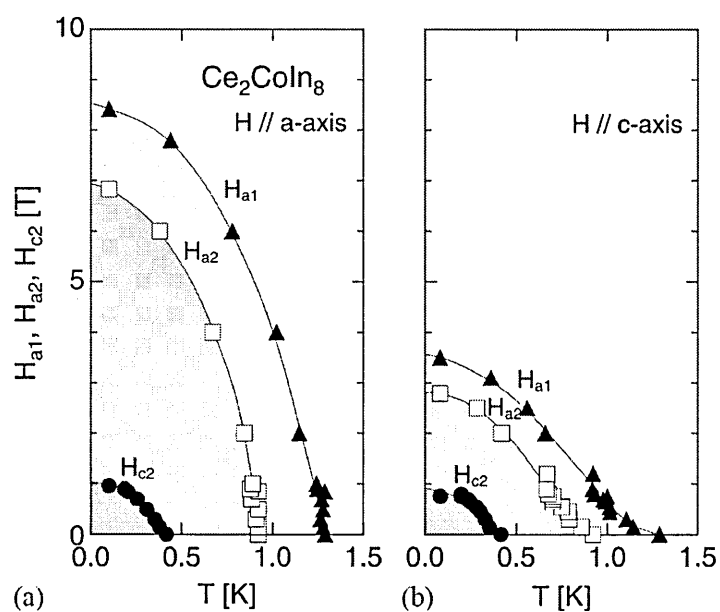


図 1.9 Ce_2CoIn_8 の磁場 - 超伝導転移温度相図.⁴³⁾

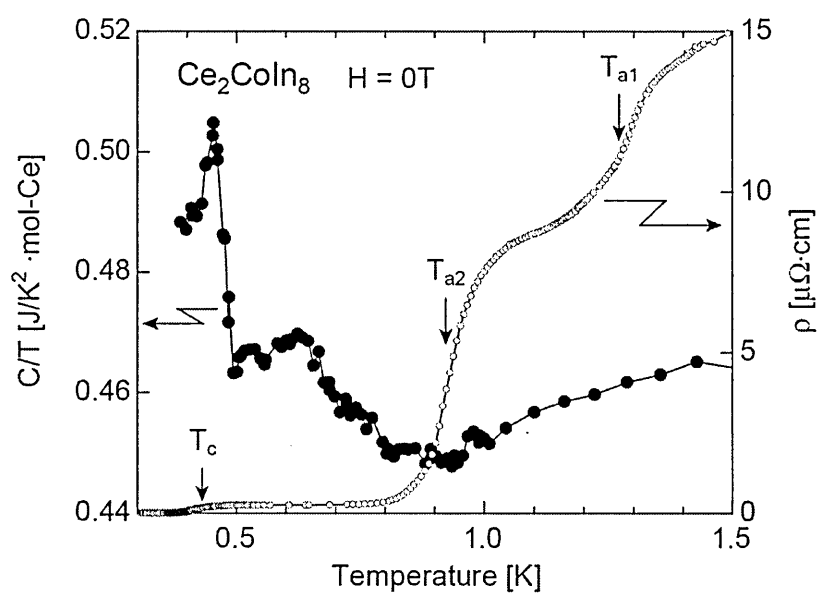


図 1.10 Ce_2CoIn_8 の比熱 C/T と電気抵抗率 ρ の温度依存性.⁴³⁾

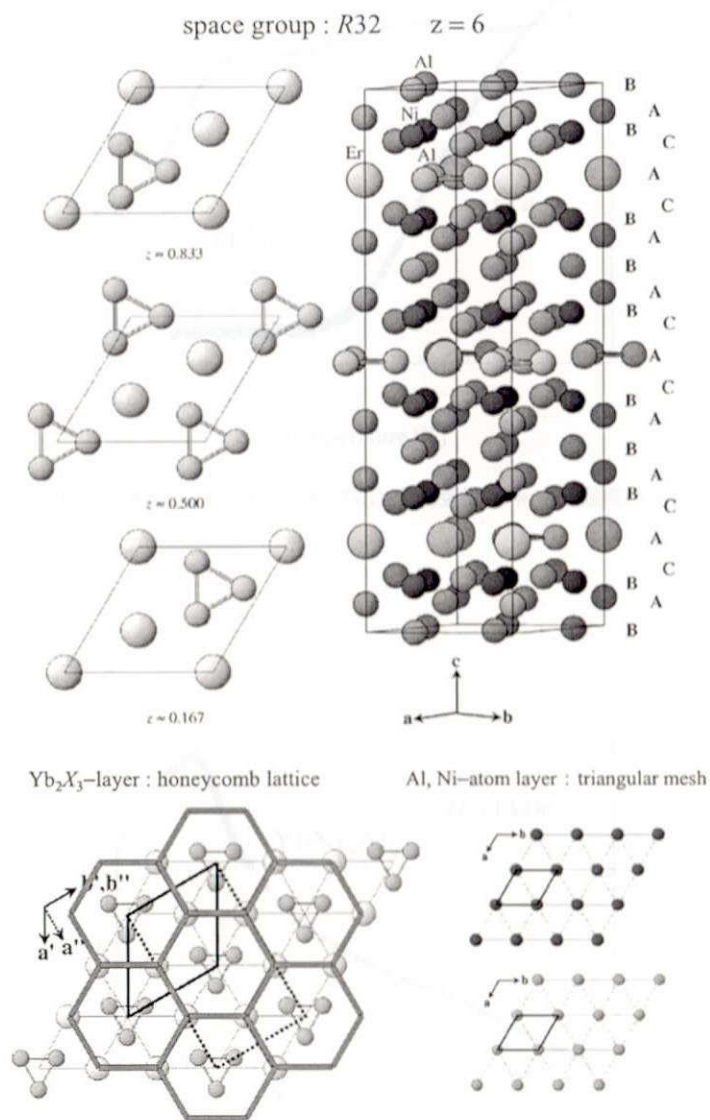
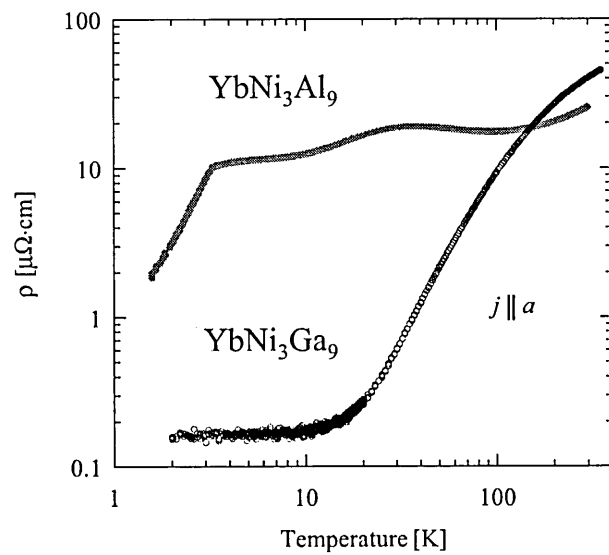
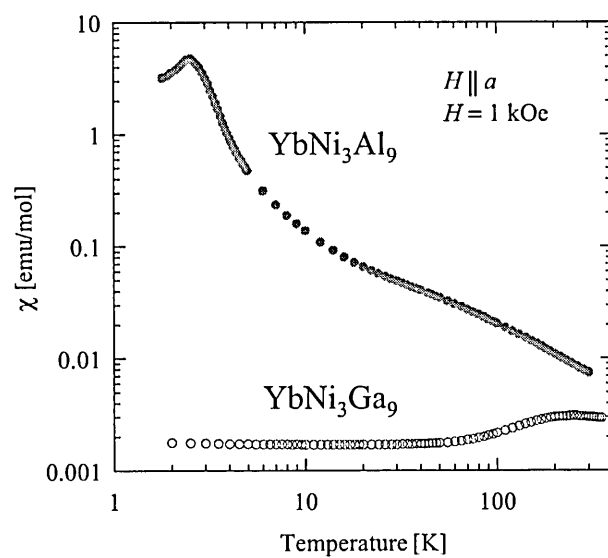


図 1.11 三方晶 ErNi_3Al_9 型結晶構造.⁴⁷⁾

図 1.12 YbNi_3X_9 ($X = \text{Al}, \text{Ga}$) の電気抵抗率 ρ の温度依存性.図 1.13 YbNi_3X_9 ($X = \text{Al}, \text{Ga}$) の磁化率 χ の温度依存性.

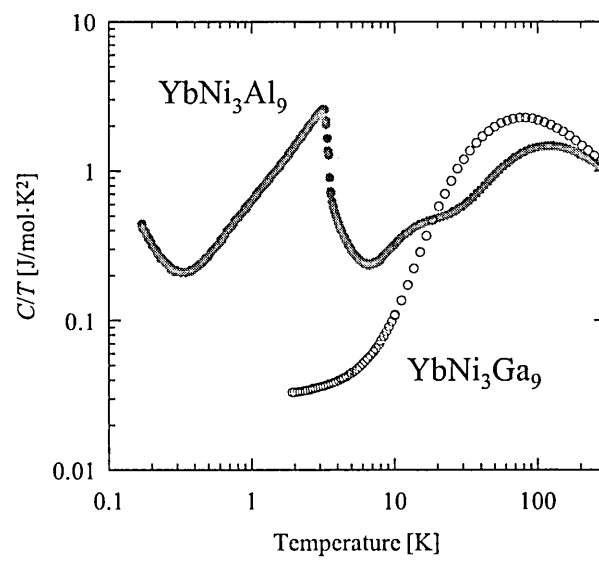


図 1.14 YbNi_3X_9 ($\text{X} = \text{Al}, \text{Ga}$) の比熱 C/T の温度依存性.

参考文献

- 1) F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schafer: *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 1892.
- 2) J. G. Bednorz and K. A. Müller: *Z. Phys. B* **64** (1986) 189.
- 3) 上田和夫, 大貫惇睦 共著: 「重い電子系の物理」(裳華房)
- 4) S. Doniach: *Physica B* **91** (1977) 231.
- 5) 守谷亨: *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism* (Springer, 1985)
- 6) 守谷亨, 上田和夫: *日本物理学会誌* **52** (1997) 422.
- 7) H. Hegger, C. Petrovic, E. G. Moshopoulou, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, Z. Fisk, and J. D. Thompson: *phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 4986.
- 8) 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** (2001) L337.
- 9) C. Petrovic, R. Movshovich, M. Jaime, P. G. Pagliuso, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, Z. Fisk, and J. D. Thompson: *Europhys. Lett.* **53** (2001) 354.
- 10) D. Jaccard, K. Behnia, and J. Sierro: *Phys. Lett. A* **163** (1992) 475.
- 11) S. S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosch, R. K. W. Hasselwimmer, M. J. Steiner, E. Pugh, I. R. Walker, S. R. Julian, P. Monthoux, G. G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, and J. Flouquet: *Nature* **604** (2000) 587.
- 12) D. Aoki, A. Huxley, E. Ressouche, D. Braithwaite, J. Flouquet, J. P. Brison, E. Lhotel, C. Paulsen, and I. Formin: *Nature* **413** (2001) 613.
- 13) “Frontiers of Novel Superconductivity in Heavy Fermion Compounds”, Special Topics in *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 051001.
- 14) R. Movshovich, T. Graf, D. Mandrus, J. D. Thompson, J. L. Smith, and Z. Fisk: *Phys. Rev. B* **53** (1996) 8241.

- 15) F. M. Grosche, S. R. Julian, N. D. Mathur, and G. G. Lonzarich: *Physica B* **223–224** (1996) 50.
- 16) I. R. walker, F. M. Grosche, D. M. Freye, and G. G. Lonzarich: *Physica C* **282** (1997) 303.
- 17) G. Chen, S. Ohara, M. Hedo, Y. Uwatoko, K. Saito, M. Sorai, and I. Sakamoto: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 2836.
- 18) M. Nicklas, V. A. Sidorov, H. A. Borges, P. G. Pagliuso, C. Petrovic, Z. Fisk, J. L. Sarrao, and J. D. Thompson: *Phys. Rev. B* **65** (2002) 100506(R).
- 19) T. Nakano, M. Ohashi, G. Oomi, K. Matsubayashi, and Y. Uwatoko: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 172507.
- 20) F. Honda, S. Yoshiuchi, Y. Hirose, T. Nakamura, E. Yamamoto, N. Tateiwa, Y. Haga, T. Takeuchi, R. Settai, and Y. Ōnuki: *Phys. Status Solidi B* **247** (2010) 617.
- 21) F. Honda, I. Bonalde, S. Yoshiuchi, Y. Hirose, T. Nakamura, K. Shimizu, R. Settai, and Y. Ōnuki: *Proc. Int. Conf. Materials and Mechanisms of Superconductivity Physica C* **470** (2010) suppl., S543.
- 22) N. apRoberts–Warren, A. P. Dioguardi, A. C. Shockley, C. H. Lin, J. Crocker, P. Klavins, and N. J. Curro: *Phys. Rev. B* **81** (2010) 180403(R).
- 23) D. Kaczorowski, A. P. Pikul, D. Gnida, and V. H. Tran: *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 027003.
- 24) S. Nakatsuji, K. Kuga, Y. Machida, T. Tayama, T. Sakakibara, Y. Karaki, H. Ishimoto, S. Yonezawa, Y. Maeno, E. Pearson, G. G. Lonzarich, L. Balicas, H. Lee, and Z. Fisk: *Nature Physics* **4** (2008) 603.
- 25) C. Rossel, K. N. Yang, and M. B. Maple, Z. Fisk, E. Zirngiebl, and J. D. Thompson: *Phys. Rev. B* **35** (1987) 1914.
- 26) I. Feiner and I. Nowik: *Phys. Rev. B* **33** (1986) 617.
- 27) A. L. Cornelius, J. M. Lawrence, T. Ebihara, P. S. Riseborough, C. H. Booth, M. F. Hundley, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, M. H. Jung, A. H. Lacerda, and G. H. Kwei: *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 117201.
- 28) P. Gegenwart, J. Custers, C. Geibel, K. Neumaier, T. Tayama, K. Tenya, O. Trovarelli, F. Steglich: *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 056402.

- 29) Y. Saiga, K. Matsubayashi, T. Fujiwara, M. Kosaka, S. Katano, M. Hedo, T. Matsumoto, and Y. Uwatoko: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 053710.
- 30) M. S. Torikachvili, S. Jia, E. D. Mun, S. T. Hannahs, R. C. Black, W. K. Neils, D. Martien, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield: *Proceedings of the national Academy of Sciences of the United States of America* **104** (2008) 9960.
- 31) 早川秀宜 名古屋工業大学大学院 修士論文 平成 22 年度.
- 32) 河野浩 名古屋工業大学大学院 修士論文 平成 23 年度.
- 33) T. Yamashita and S. Ohara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) SA080
- 34) S. Ohara, T. Yamashita, Y. Mori, and I. Sakamoto: *J. Phys.: Conf. Ser.* **273** (2011) 012048.
- 35) J. D. Thompson, R. Movshovich, Z. Fisk, F. Bouquet, N. J. Curro, R. A. Fisher, P. C. Hammel, H. Hegger, M. F. Hundley, M. Jaime, P. G. Pagliuso, C. Petrovic, N. E. Phillips, and J. L. Sarrao: *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230** (2001) 5.
- 36) Y. M. Kalychak, V. I. Zaremba, V. M. Baranyak, V. A. Bruskov, and P. Y. Zavalij: *Izv. Acad. Nauk SSSR, Met.* **1** (1979) 209.
- 37) E. G. Moshopoulou, Z. Fisk, J. L. Sarrao, and J. D. Thompson: *J. Solid State Chem.* **158** (2001) 25.
- 38) T. Tayama, A. Harita, and T. Sakakibara: *Phys. Rev. B* **65** (2002) 180504(R).
- 39) S. Ikeda, H. Shishido, M. Nakashima, R. Settai, D. Aoki, Y. Haga, H. Harima, Y. Aoki, T. Namiki, H. Sato, and Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001) 2248.
- 40) G. F. Chen, S. Ohara, M. Hedo, Y. Uwatoko, and I. Sakamoto: *J. Phys. Condens. Matter* **15** (2003) S2175.
- 41) V. H. Tran, D. Kaczorowski, R. T. Khan, and E. Bauer: *Phys. Rev. B* **83** (2011) 064504.
- 42) O. M. Dix, A. G. Swartz, R. J. Zieve, J. Coolry, T. R. Sayles, and M. B. Maple: *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 197001.
- 43) M. Hedo, N. Kurita, Y. Uwatoko, G. Chen, S. Ohara, and I. Sakamoto: *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276** (2004) 146.
- 44) S. Raj, Y. Iida, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, H. Ding, S. Ohara, T. Hayakawa, G. F. Chen, I. Sakamoto, and H. Harima: *Phys. Rev. B* **71** (2005) 224516.
- 45) H. Fukazawa, T. Okazaki, K. Hirayama, Y. Kohori, G. Chen, S. Ohara, I. Sakamoto,

- and T. Matsumoto: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 124703.
- 46) R. E. Gladyshevskii, K. Cenzual, H. D. Flack, and E. Parthe: *Acta Crystallogr. B* **49** (1993) 468.
- 47) Y. Lutsyshyn, Y. Tokaychuk, V. Davydov, and R. Gladyshevskii: *Chem. Met. Alloys* **1** (2008) 303.
- 48) S. K. Dhar, C. Mitra, P. Manfrinetti, A. Palenzona, and P. Bonville: *Physica B* **259–261** (1999) 150.
- 49) O. Trovarelli, C. Geibel, B. Buschinger, R. Borth, S. Mederle, M. Grosche, G. Sparn, and F. Steglich: *Phys. Rev. Lett.* **60** (1999) 1136.

第2章

研究手法および測定系

本章では、本研究における結晶育成および電子物性測定について、その原理と測定系について記述する。

2.1 単結晶育成

2.1.1 フラックス法

高温溶液から結晶を析出させる方法をフラックス法と呼ぶ¹⁾。溶媒として 100 °C より十分高い融点を持つ非水溶媒 (フラックス) を用いるため、このように呼ばれる。フラックス法の利点として、(1) 結晶面の成長した、良質の単結晶が得られやすいこと、(2) 特殊な装置や技法を必要としないこと、などが挙げられる。一方で、溶媒による結晶の汚染などの欠点もある。フラックスには自己フラックスとそれ以外のものがあり、自己フラックスとは目的結晶の成分の一部が共晶系を形成し溶媒として作用する場合である。自己フラックス法では原理的に結晶成分以外の不純物の混入が抑えられる。

図 2.1 にフラックス法の原理図を示す。曲線 ab は目的物質の溶解度曲線であり、この曲線以下で溶液は過飽和状態となる。ただし、実際の過飽和溶液において結晶の析出が始まる状態は線 $a'b'$ 以下である。この線 $a'b'$ を晶出線、温度を析出臨界温度、濃度を析出臨界濃度と呼ぶ。また線 ab , $a'b'$ で囲まれる領域を準安定領域という。いま点 $P(x_1, T_1)$ の溶液から結晶を析出させるには線 $a'b'$ 以下の過飽和状態にする必要がある。過飽和状態にする一般的な方法として、溶媒を蒸

発させる蒸発法, 溶液を冷却する冷却法, の2種類の方法があるが, 操作が容易で再現性のある冷却法が主に用いられる. $P(x_1, T_1)$ の溶液を冷却していくと $P'(x_1, T_2)$ に移った後, $P''(x_2, T_2)$ に移る. この間, 準安定領域を通り結晶成長が行われる.

徐冷法は溶液を徐冷することで結晶を析出, 成長させる方法である. 図 2.2 に育成温度プログラム例を示す. 加熱は突沸を避けるため数百 °C/h 以下で行う (A-B). 保持温度に達したら容量により数時間 ~ 数日間保持し (B-C), 徐冷に入る (C-D). ここで結晶成長は C-D 間でのみ行われる. 徐冷の最初の部分 C-C' では核発生が進行する. ここでは微小な結晶核は消失し粒径の大きな少数核のみが成長するように, なるべく緩やかに冷却する必要がある. C'-D 間は結晶核から結晶が大きく成長する段階に該当する. 徐冷終了後は早い冷却にし (D-E), 最後に放冷 (E-F) する.

2.1.2 結晶育成法

結晶育成の手順を以下に示す.

1. 原材料の質量を目的の比率に秤量し, 融点が高い元素が下部に来るよう石英管の底に入れる. その上に遠心分離の際にフィルタの役割を担う石英ウールを詰める. 原材料に高温で石英と反応する元素を含む場合, 原材料をタンマン管に入れた後石英管に入れる. その際, 石英管とタンマン管の熱膨張率の違いにより石英管が破損するのを防ぐため, 石英片を石英管とタンマン管の間にスペーサーとして入れる.
2. 石英管の口をガスバーナーで細める. その際原材料の酸化を防ぐため, 石英管内は Ar ガスを充填させておく.
3. ロータリーポンプ (varian 社製 SD-40) を用いて石英管内の真空度を 10^{-3} Torr 程度まで減圧後, ターボ分子ポンプ (varian 社製 Turbo-V40) を用いて 10^{-6} Torr 程度まで減圧し真空封入する.
4. 真空封入した石英アンプルを坩堝路 (ISUZU 社製 RR-14K) に入れ, 原材料が熔融する温度まで加熱した後, 徐冷して結晶育成を行う. 電気炉内の温度は温度コントローラ (OMRON 社製 E5CK) を用いて制御する.
5. 結晶育成終了後, 石英アンプルを電気炉から取り出し遠心分離機 (HITACHI 社製 CT5L)

を用いてフラックスを結晶から分離させる。遠心分離後、石英アンプルを割り結晶を取り出す。必要に応じて結晶表面に残留したフラックスを酸や塩基を用いて除去する。

2.2 結晶構造評価

2.2.1 X線回折

X線回折は結晶格子によって生じる回折現象を利用して結晶構造を解析する方法である²⁾。格子間隔 d を持つ結晶の格子面に波長 λ の単色 X 線が照射された場合、X 線の入射角 θ が Bragg の回折条件

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n: \text{整数}) \quad (2.1)$$

が満たされると θ 方向への X 線の回折が起こる。X 線回折による解析では、Bragg の回折条件を満足させるために θ あるいは λ を連続的に変化させる。 θ を変化させる方法に粉末法、 λ を変化させる方法に Laue 法がある。

2.2.2 粉末法

粉末法は多結晶体や粉末状の結晶を試料として扱う方法であり、試料の組成分析 (状態分布)、結晶粒子の状態などの解析に用いる²⁾。

粉末結晶には無数の無配向結晶が含まれている。粉末試料に単色 X 線を照射するとこれら結晶粒が特定の格子面に対して回折条件を満たす。面間隔 d の格子面について考えると、入射角と格子面のなす角 θ が Bragg の回折条件を満足すれば回折は入射方向を中心軸として半頂角 2θ の円錐に沿って出てくる。異なった面間隔の格子面に対しては別の円錐ができる。そこで入射 X 線に垂直に平板上フィルムを置くと、入射 X 線の位置を中心とした同心円状の回折図形が得られる。

X 線回折装置は計数管で回折線を受けてその強度を測定し記録する。図 2.3 にディフракトメータの概念図を示す。ターゲット S から発生した X 線はスリット A を通り O にある粉末粒子に入射される。粉末粒子による回折線はスリット B, F を通り検出器 G に入り測定される。試料台 C の回転角 θ に対し検出器は 2θ で回転する。X 線回折強度は 2θ の関数として記録される。

これを理論値と比較することで物質を同定することができる。

2.2.3 Laue 法

Laue 法は単結晶の方位を決めるために用いる測定法であり、結晶を加工せず測定でき、結晶方位の決定や主要な指数付が可能である²⁾。Laue 法には反射法と透過法がある。透過 Laue 法ではフィルムは結晶の後ろに置かれる。この方法は回折線が一部結晶を透過するのでそのように呼ばれる。背面反射 Laue 法ではフィルムは結晶と線源の間に置かれ、入射線はフィルムに開けた穴を通り後方への回折線が記録される。背面 Laue 法は透過法に比べて試料に特別な準備が必要ないため広く用いられる。背面 Laue 法の原理図を図 2.4 に示す。X 線源と結晶の間にフィルムを置き、白色 X 線を単結晶に照射する。Bragg の回折条件を満たす面間隔 d を持つ平面からの反射はフィルム上に並んだ斑点を形成する。斑点の位置は Greninger チャートにより直接的に求められ Wulff ネットを用いることにより面間隔が正確に測定でき、図形的解釈ができる。

2.2.4 測定法

測定試料をメノウ乳鉢、乳棒を用いて粉末状にする。その際、粉末試料の酸化防止および適度な粘度を確保するため油を数滴加える。粉末試料をガラス製試料板に表面が水平になる様に塗り付け、X 線回折装置 (RIGAKU 株式会社製 RINT1100) を用いて測定を行う。測定条件を表 2.1 に示す。

背面反射 Laue 法では X 線源に X 線回折装置 (RIGAKU 株式会社製 RINT1100) を用いた。測定試料をゴニオメーターヘッドに Ag ペースト (Dupont 株式会社製 4922N) を用いて固定する。試料に X 線が当たるよう位置を調整し X 線回折装置に設置して測定を行う。結晶軸の確認後、放電加工機 (SANKYO 株式会社製 DE703T) により油中で結晶軸の切り出しを行う。

表 2.1 粉末 X 線回折測定条件

管球 (対陰極)	Cu	操作軸	$2\theta/\theta$
フィルター	Ni	モノクロ受光スリット	0.60 mm
管電圧	40 kV	発散スリット	1°
管電流	30 mA	散乱スリット	1°
サンプリング角度	0.010°	受光スリット	0.30 mm
スキャンスピード	3.00°/min	走査角度	10.00 – 100.00°

2.3 電気抵抗率

2.3.1 原理

断面積 S の試料に電流 I を流した時の長さ l の端子間電圧を V とすると、抵抗 R は Ohm の法則により $R = V/I$ と定義される³⁾。抵抗 R は試料寸法に依存するため、一般には試料寸法に依存しない電気抵抗率 $\rho = RS/l$ を用いる。

電場がない時、自由電子の平均速度はゼロである。電場を加えることにより電子は加速を受け、一方で不純物、格子振動、電子間衝突などの散乱を受け減速する。この両者が釣り合って定常状態となる。この時、電気抵抗率 ρ は散乱緩和時間 τ 、素電荷 e 、伝導電子の有効質量 m^* 、伝導電子密度 n として

$$\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau} \quad (2.2)$$

で定義される。通常金属の電気抵抗では n や m^* は温度依存性がなく一定であるので、主に τ の温度依存性が問題となる。異なる係数の散乱体が含まれるときは Matthiessen の法則が成り立

ち, 各々の散乱機構による電気抵抗の総和で与えられる. 一般に磁性体の電気抵抗は,

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{\text{ph}}(T) + \rho_{\text{e-e}}(T) + \rho_{\text{mag}}(T) \quad (2.3)$$

で与えられる. 上式において ρ_0 は不純物や格子欠陥による抵抗, $\rho_{\text{ph}}(T)$ は格子振動による散乱の抵抗, $\rho_{\text{e-e}}(T)$ は伝導電子間の散乱による抵抗, $\rho_{\text{mag}}(T)$ は磁氣的散乱による抵抗である.

第1項の ρ_0 は不純物や格子欠陥による抵抗を指し, 温度に依存しない.

第2項の $\rho_{\text{ph}}(T)$ は格子振動による散乱の抵抗である. 伝導電子が主として s, p 電子の金属では格子振動による電気抵抗は Grüneisen の式として次式で与えられる.

$$\rho_{\text{ph}}(T) = \frac{C}{M\Theta_D} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5}{(1-e^x)(e^x-1)} dx \quad (2.4)$$

この抵抗の高温と低温での温度依存性は次のようになる.

$$\rho_{\text{ph}} \propto T \quad \left(T \geq \frac{\Theta_D}{2} \right) \quad (2.5)$$

$$\rho_{\text{ph}} \propto T^5 \quad \left(T \ll \frac{\Theta_D}{2} \right) \quad (2.6)$$

ここで C は物質に依らない定数, M は質量, Θ_D はデバイ温度であり比熱 C の測定より求めることができる.

第3項の $\rho_{\text{e-e}}$ は伝導電子間の散乱による抵抗であり,

$$\rho_{\text{e-e}} = AT^2 \quad A \propto m^{*2} \quad (2.7)$$

として知られている.

磁性体でない金属では, 以上三種類の電気抵抗で記述される. 残留抵抗比 $RRR = \rho_{\text{RT}}/\rho_0$ は $RRR = \rho_{\text{ph}}/\rho_0$ と近似できるので不純物や格子欠陥がどれほど少ないか, つまり試料純度の良し悪しの目安となる.

磁性体では第4項の ρ_{mag} をさらに考える. ここでは局在した f 電子と伝導電子の散乱を考える. 温度が磁気秩序温度 T_m より大きい高温では ρ_{mag} は温度依存せず一定である. $T > T_m$ の

常磁性領域の ρ_{mag} は次式で与えられる。

$$\rho_{\text{mag}} (T > T_m) = \frac{3\pi N m^*}{2\hbar e^2 \varepsilon_F} J_{cf}^2 (g_J - 1)^2 J(J+1) \quad (2.8)$$

ここで J_{cf} は伝導電子と f 電子間に働く交換相互作用定数である。磁気秩序を起こすと散乱は急激に減少して抵抗は減少し、 $T = 0$ K では $\rho_{\text{mag}} = 0$ となる。その電気抵抗の温度依存性は単純ではないが、重い電子系反強磁性体においては経験的に $T < T_N$ の温度では $\rho_{\text{mag}} \propto T^2$ の温度依存性を示すことが知られている。

重い電子系の電気抵抗を特徴付けるのが近藤効果である。近藤効果によって磁気的な電気抵抗 ρ_{mag} と多体効果の散乱のうちスピン揺らぎによる電気抵抗とは一体不可分のものとなる。金属におけるスピン揺らぎによる抵抗は ρ_{e-e} と同じく T^2 に比例するが、重い電子系ではその比例係数は重い電子状態を反映して通常金属に比べて桁違いに大きくなる。

2.3.2 測定法

電気抵抗率測定は接触抵抗による誤差をなくすため四端子法により行った。試料基板には熱伝導性の良い Al を用い、表面には絶縁ワニスを塗る。測定用電極として Ag 線 ($\phi = 0.05$ mm) を、導電性 Ag ペースト (DUPONT 株式会社製 4922N) を用いて測定試料に固定する。測定基板の概略図を図 2.5 に示す。測定試料を試料棒先端の銅板部 (キャビティ) に絶縁グリースを用いて固定する。試料温度はキャビティに取り付けてある 2 つの温度計により測定する。温度測定は 20 K 以下ではカーボン抵抗温度計 (電流源: YOKOGAWA 株式会社製 7651, 電圧計: HEWLETPACKARD 社製 34410A), 20 K 以上は Au(Fe)-クロメル熱電対 (電圧計: HEWLETPACKARD 社製 34420A) を用いる。図 2.6 に測定系の概略図を示す。デュワーは、外デュワーと内デュワーの 2 層構造になっており、外デュワーに液体 N_2 を満たすことで外部からの熱流入を防ぎ、内デュワーの液体 ^4He の蒸発を防ぐことができる。内デュワーの液体 ^4He を減圧することで約 1.5 K まで冷却することが可能である。0.3 K までの極低温は ^3He ガスを、1K ポットに貯めた液体 ^4He により冷却させ液体 ^3He とした後減圧することで冷却が可能である。試料抵抗測定では、電流源 (ADVANTEST 社製 TR6143) から電流を流し、電圧計 (HEWLETPACKARD 社製 34420A) を用いて試料電圧を測定した。温度調整はヒーター

(電流源: YOKOGAWA 株式会社製 7651) により行う。測定は測定機器 (GP-IB) を介してコンピュータ (DELL 社製 OptiplexGX520) により制御する。

2.4 比熱

2.4.1 原理

比熱 C はエントロピー S の一階微分, すなわち自由エネルギー F の二階微分で定義される³⁾。従って, 超伝導や磁気転移といった二次の相転移では比熱は不連続なとびを示すことになる。比熱のとびを調べることで相転移の性質を知ることができる。

磁性体における比熱は伝導電子, 格子, f 電子および核スピンの担う。これらが独立に寄与するとすれば, 比熱は次式で表わされる。

$$C(T) = C_e(T) + C_{\text{ph}}(T) + C_{\text{mag}}(T) + C_{\text{nucl}}(T) \quad (2.9)$$

第1項の C_e は電子比熱であり, フェルミエネルギーから $k_B T$ 程度のエネルギー状態の電子のみが熱的に励起され比熱に寄与すると考えると,

$$C_e = \frac{2\pi^2}{3} D(\epsilon_F) k_B^2 T \equiv \gamma T \quad (2.10)$$

と表される。 $D(\epsilon_F)$ はフェルミエネルギーにおける状態密度であり, γ は電子比熱係数と呼ばれる。自由電子気体モデルにおいては

$$D(\epsilon_F) = \frac{3N}{2\epsilon_F}, \quad \epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e}, \quad k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.11)$$

である。従って電子の有効質量 m_e を有効質量 m_e^* に置き換えると γ は

$$\gamma = \frac{2\pi^2 N k_B^2}{\hbar^2} \left(\frac{V}{3\pi^2 N} \right)^{\frac{2}{3}} m_e^* \quad (2.12)$$

となり, 電子の有効質量の大きい重い電子系では γ は大きくなる。

第2項の C_{ph} は格子比熱である。デバイモデルによる1原子あるいは1モル当たりの格子比

熱 C_{ph} は

$$C_{\text{ph}} = 9k_{\text{B}} \left(\frac{T}{\Theta_{\text{D}}} \right)^3 \int_0^{\Theta_{\text{D}}/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.13)$$

である。ここで $T \ll \Theta_{\text{D}}$ に限定すると

$$C_{\text{ph}} = \frac{12\pi^4}{5} k_{\text{B}} \left(\frac{T}{\Theta_{\text{D}}} \right)^3 \equiv \beta T^3 \quad (2.14)$$

と近似される。ここで β は格子比熱係数と呼ばれる。実際にこの T^3 近似がよく成り立つのは $T < \Theta_{\text{D}}/50$ であることが知られている。通常、金属でのデバイ温度 Θ_{D} は 200 ~ 400 K 程度である。

常磁性状態での第3項 C_{mag} について考える。 f 電子が結晶場で分裂し、準位 i の状態のエネルギー固有値 E_i とする。1個の磁性イオン当たりの内部エネルギー E_{CEF} は、Boltzmann 分布に従って、

$$E_{\text{CEF}} = \langle E_i \rangle = \frac{\int_i E_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_{\text{B}}T}\right)}{\int_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_{\text{B}}T}\right)} \quad (2.15)$$

となる。ただし準位 i には一般に縮退があり、総和にはその縮退度も加味される。比熱は内部エネルギーの温度微分 $\partial E_{\text{CEF}}/\partial T$ で与えられるが、基底状態から励起状態にエネルギーギャップがある場合の比熱をショットキー比熱 C_{Sch} と呼ぶ。基底状態から励起状態へのエネルギーギャップを Δ とすると、

$$E_{\text{CEF}} = \frac{2\Delta e^{-\Delta/k_{\text{B}}T}}{1 + 2e^{-\Delta/k_{\text{B}}T}} \quad (2.16)$$

となる。従ってショットキー比熱 C_{Sch} は次式で表わされる。

$$C_{\text{Sch}} = \frac{\partial E_{\text{CEF}}}{\partial T} = \frac{2\Delta^2}{k_{\text{B}}T^2} \frac{e^{-\Delta/k_{\text{B}}T}}{(1 + 2e^{-\Delta/k_{\text{B}}T})} \quad (2.17)$$

次に f 電子によるエントロピー S_{mag} を考える。

$$S_{\text{mag}} = \int_0^T \frac{C_{\text{mag}}}{T} dT \quad (2.18)$$

と定義されるが、実験的には比熱を測定し上式より計算で求める。物理的な意味としては

$$S_{\text{mag}} = k_B \log W \quad (2.19)$$

と書くこともできる。\$W\$ は温度 \$T\$ でとりうる状態の数であり微視的な量である。1 モル当たりで考えれば \$S_{\text{mag}} = R \log W\$ となる。Ce 化合物の \$\text{Ce}^{3+}\$ の \$4f\$ 電子軌道は六重縮退しており、正方晶 \$\text{Ce}^{3+}\$ の場合には一般的にこれら 6 つの状態は結晶場効果により 3 つの二重縮退に分裂している。基底状態から第一励起幅 \$\Delta_1\$、第二励起幅 \$\Delta_2\$ とすると、\$T \gg \Delta_2\$ の高温では \$f\$ 電子は 6 つの全ての状態を占有できるので \$S_{\text{mag}} = R \log 6\$ となる。同様に \$T \sim \Delta_1\$ では \$S_{\text{mag}} = R \log 4\$、\$T \ll \Delta_1\$ では \$S_{\text{mag}} = R \log 2\$ となる。ただし磁気秩序を起こす場合は \$T \ll T_N\$ で \$W \sim 1\$ となり \$S_{\text{mag}} \sim 0\$ となる。クラマースの二重縮退は多くの場合磁気秩序を引き起こす。

磁気秩序を起こした時の比熱 \$C_{\text{mag}}\$ を考える。マグノンは Bose-Einstein 統計に従う。十分低温では長波長のマグノンで近似され、三次元反強磁性マグノンでは \$\hbar\omega_q \cong D'q\$ なので \$E_{\text{mag}}\$ は、

$$E_{\text{mag}} = \frac{1}{2\pi^2} D' \left(\frac{k_B T}{D'} \right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (2.20)$$

となる。従って比熱 \$C_{\text{mag}}\$ は

$$C_{\text{mag}} = \frac{\partial E_{\text{mag}}}{\partial T} \propto T^3 \quad (2.21)$$

となり \$T^3\$ に比例する。

最後に核比熱を考える。原子核が核磁気モーメントを持ち内部磁場を感じる場合や、原子核が核の四極子モーメントを持つことによって電場勾配を受ける場合にエネルギー準位の分裂が生じる。これはショットキー比熱を引き起こすことになる。このような比熱を核比熱 \$C_{\text{nucl}}\$ と呼び、

$$C_{\text{nucl}} = \frac{\hbar^2 \gamma_n^2 I(I+1) H_{\text{loc}}^2}{3k_B T^2} = \frac{A}{T^2} \quad (2.22)$$

と表される。ここで \$\gamma_n\$ は磁気回転比、\$I\$ は核スピンの大きさ、\$H_{\text{loc}}\$ は内部磁場である。

重い電子系などの強相関電子系では電子比熱と磁気比熱の単純な分離は不可能である。仮に磁気秩序がなく、磁気的エントロピー \$R \log 2\$ が磁気比熱でなく近藤効果を通して電子比熱に変貌したとする。その時の電子比熱係数 \$\gamma\$ は \$\gamma \sim R \log 2 / T_K\$ となる。もし近藤温度 \$T_K\$ が数 K であれ

ば, $\gamma \sim 1 \text{ J}/(\text{molK}^2)$ の非常に大きな値となる.

2.4.2 測定法

比熱測定は Quantum Design 社製の電子物性測定装置 PPMS(Physical Properties Measurement System) を用いた熱緩和法により行った. 図 2.7 に試料周辺の概略図を示す. 抵抗 R のヒーターに電流 I を流し発生する熱量 $\Delta W (= RI^2)$ と定常状態での熱浴とプラットフォームとの温度差 ΔT_0 から熱伝導度 $\kappa (= \Delta W/\Delta T_0)$ を求め, 電流を切った後の温度差の時間変化から緩和時間 τ をフィッティングにより決定し, $\tau = C_{\text{total}}/\kappa$ の関係より比熱 C_{total} を得る.

熱浴とプラットフォームは 4 本のワイヤーで繋がれており, 試料はアピエゾン N グリースを介してプラットフォームと熱接触している. ワイヤーの熱伝導度 κ_w , グリースの熱伝導度 κ_g とした時の概念図を図 2.8 に示す. このモデルにおいて C_{total} を求めると,

$$C_{\text{total}} \frac{dT_p(t)}{dt} = -\kappa_w (T_p(t) - T_0) + P \quad (2.23)$$

となる. T_0 は熱浴の温度, $T_p(t)$ はプラットフォームの温度, P はヒーターパワーでありヒーターが ON の時一定値 P_0 , OFF の時 0 である. しかし緩和法ではフィッティングにより τ を決定するので, 実際に C_{total} を求める式は次式となる.

$$C_{\text{total}} = \frac{\kappa_w \Delta t}{\ln \left(\frac{T_p(t) - T_0 - P}{T_p(t + \Delta t) - T_0 - P} \right)} \quad (2.24)$$

比熱の測定では時間間隔 Δt 毎の $T_p(t)$ の測定から上式のフィッティングにより C_{total} を決めており, sample の比熱を得るには測定系の比熱である addenda のバックグラウンドを差し引く必要がある. そのため, まず試料ホルダにアピエゾン N グリースを少量塗り addenda の比熱を測定し, その後試料を乗せて同様の測定を行うことで差し引いた.

2.5 磁化率

2.5.1 原理

磁化の起源は微視的に見ると電子の磁気モーメント (磁気分極) である³⁾. 物質が持つ単位体積当たりの磁気モーメントを磁化と呼ぶ. 磁化 M は磁場 H に比例し,

$$M = \chi H \quad (2.25)$$

と表される. ここで χ は磁化率と呼ばれる. 原子やイオンに局在する磁気モーメントがある場合には低温で磁化率が增大するキュリー常磁性を示す. 特に, 局在モーメント間の相互作用が無視できる場合には Curie の法則 $\chi = C/T$ に従う. ここで C はキュリー定数と呼ばれる. しかし多くの場合, 局在モーメント間に相互作用が働くので χ の温度依存性は Curie-Weiss の法則

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (2.26)$$

となる. 相互作用が強磁性的の場合はワイス温度 Θ が正 ($\Theta > 0$), 反強磁性的な場合は負 ($\Theta < 0$) となる. キュリー定数は有効磁気モーメント μ_{eff} を用いて

$$C = \frac{N\mu_{\text{eff}}^2}{3k_{\text{B}}} \quad (2.27)$$

と表される. N は単位体積 (モル) 当たりの磁性元素の数で, k_{B} は Boltzmann 定数である.

磁性原子の磁気モーメントが d または f 電子のスピン磁気モーメント S と軌道磁気モーメント L との両方から生じている場合, 両者の割合は Lande の g 因子で表わされる. 普通, 磁性原子では両者が合成されて全角運動量子数 J で表わされる状態をとるが, その場合には有効磁気モーメント μ_{eff} は

$$\mu_{\text{eff}} = g_J \mu_{\text{B}} \sqrt{J(J+1)} \quad (2.28)$$

で与えられる. ここで μ_{B} は Bohr 磁子である. そして g_J は

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.29)$$

になる。局在した f 電子のエネルギー準位は結晶場を受けて分裂する。 f 電子が示す磁気モーメントの大きさは磁場中での磁化率或いは磁化を測定することにより決定することができる。磁場を加えると f 電子の結晶場エネルギー \mathcal{H}_{CEF} に次式の第2項ゼーマンエネルギーが加算される。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{CEF}} + g_J \mu_B H J_z \quad (H \parallel z) \quad (2.30)$$

結晶場で分裂した準位 i の状態を $|i\rangle$, そのエネルギー固有値を E_i , その準位の磁気モーメントを μ_i とする。磁場が加わると状態 $|i\rangle$ には他の状態が混成し, その結果各レベルのエネルギーも他のレベルのエネルギーの影響を受ける。この時の状態を $|\tilde{i}\rangle$ とし, エネルギー固有値を $E_i(H)$ とする。磁化 M は Helmholtz の自由エネルギー F の一階磁場微分と定義され,

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H} = \frac{\sum_i \mu_{z_i} e^{-E_i(H)/k_B T}}{\sum_i e^{-E_i(H)/k_B T}} \equiv \langle \mu_{z_i} \rangle \quad (2.31)$$

となる。ここで μ_{z_i} は状態 $|\tilde{i}\rangle$ の磁気モーメントであり

$$\mu_{z_i} = -\frac{\partial E_i(H)}{\partial H} = g_J \mu_B \langle \tilde{i} | J_z | \tilde{i} \rangle \quad (2.32)$$

と定義される。従って磁化 M は μ_{z_i} の平均値 $\langle \mu_{z_i} \rangle$ に相当する。磁化率 χ は磁化 M の磁場 H に関する一階微分 $\partial M / \partial H$ ($H \rightarrow 0$) であり,

$$\chi = \frac{1}{k_B T} \left(\left\langle \left(\frac{\partial E_i(H)}{\partial H} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{\partial E_i(H)}{\partial H} \right\rangle^2 \right) - \left\langle \frac{\partial^2 E_i(H)}{\partial H^2} \right\rangle \quad (2.33)$$

となる。磁化率の計算では, ゼーマンエネルギー $-g_J \mu_B H J_z$ は摂動で取り扱うことができ, 2 次の摂動による $E_i(H)$ は

$$E_i(H) = E_i - g_J \mu_B H \langle i | J_z | i \rangle - (g_J \mu_B)^2 H^2 \sum_{j(\neq i)} \frac{|\langle j | J_z | i \rangle|^2}{E_j - E_i} \quad (2.34)$$

となる。(2.34) を (2.33) に代入し, $H \rightarrow 0$ とおくと

$$\chi = \frac{(g_J \mu_B)^2 \sum_i e^{-E_i/k_B T} \left(|\langle i | J_z | i \rangle|^2 + 2k_B T \sum_{j(\neq i)} \frac{|\langle j | J_z | i \rangle|^2}{E_j - E_i} \right)}{k_B T \sum_i e^{-E_i/k_B T}} \quad (2.35)$$

となり, 上式が結晶場を考慮した磁化率の一般的な式である。

2.5.2 測定法

磁化率および磁化測定は Quantum Design 社製の SQUID 磁束計である MPMS(Magnetic Properties Measurement System) により行った。SQUID(Superconducting Quantum Interference Device) は磁束の変化を直接測定することのできる超伝導弱結合素子である。この素子はリング状の超伝導体に薄い超伝導体や絶縁体を挟んで結合しており、この素子をジョセフソン接合と呼ぶ。SQUID にはジョセフソン結合を1つ持つ rf-SQUID と2つ持つ dc-SQUID があるが、本研究に用いた MPMS では rf-SQUID が用いられている。

SQUID に磁場を印加すると鎖交する磁束の数に応じて接合間に流れるトンネル電流の位相差が変調される。SQUID 磁束計はこれを利用し、磁性体がつくる磁束の本数を、量子束 Φ_0 を単位として測定する。その磁束分解能は $10^{-19} \sim 10^{-21}$ Wb/Hz にもおよび非常に高い感度を持っている。

磁化率および磁化測定ではストローで作成したホルダに、試料をアピエゾングリースで固定し、ロッドにセットして測定を行う。この測定では試料とストローを測定するため、試料の信号を得るためにはストローのバックグラウンドを差し引く必要がある。そのため、まず試料ホルダにアピエゾングリースを少量塗り磁化率を測定し、その後試料を固定して同様の測定を行うことで差し引いた。

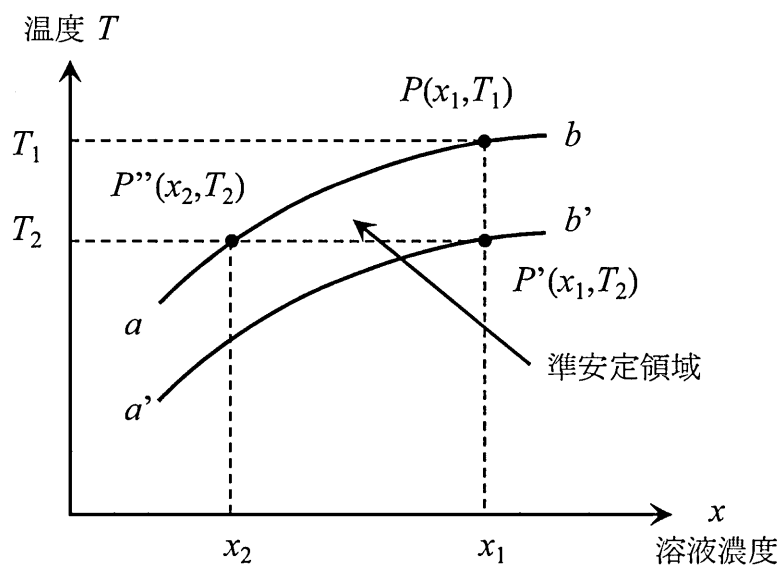


図 2.1 フラックス法原理図¹⁾

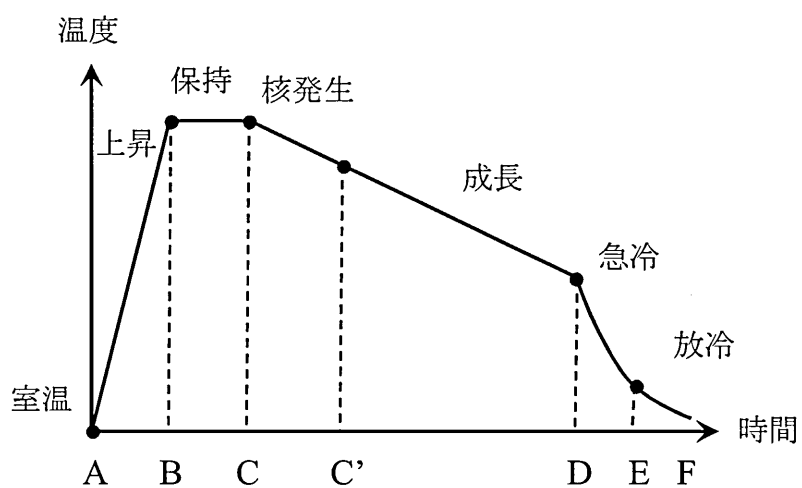


図 2.2 徐冷法温度プログラム¹⁾

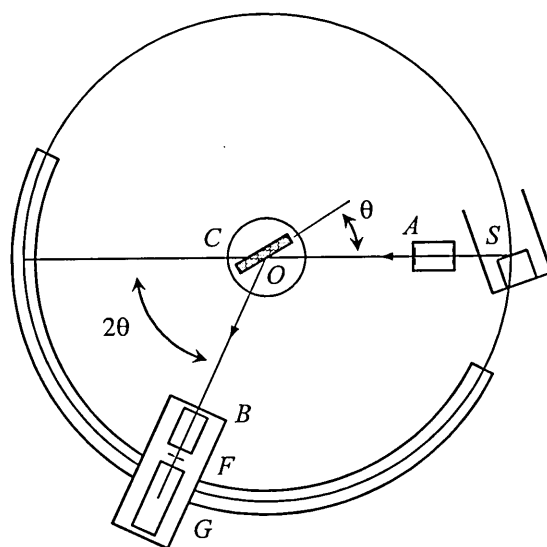


図 2.3 ディフラクトメータ概略図²⁾

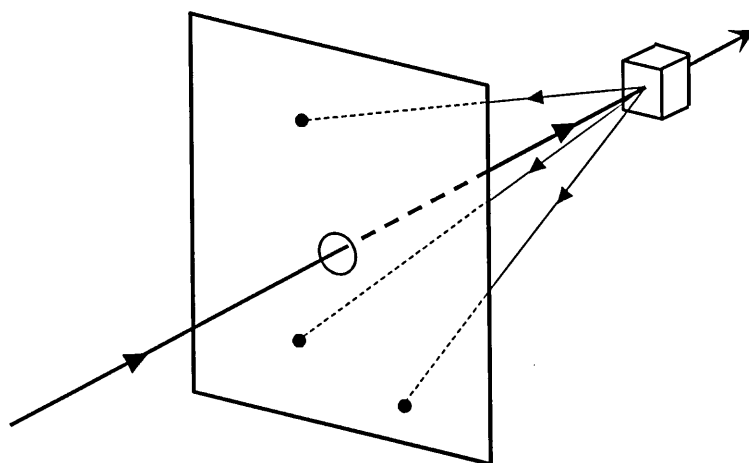


図 2.4 背面 Laue 法原理図²⁾

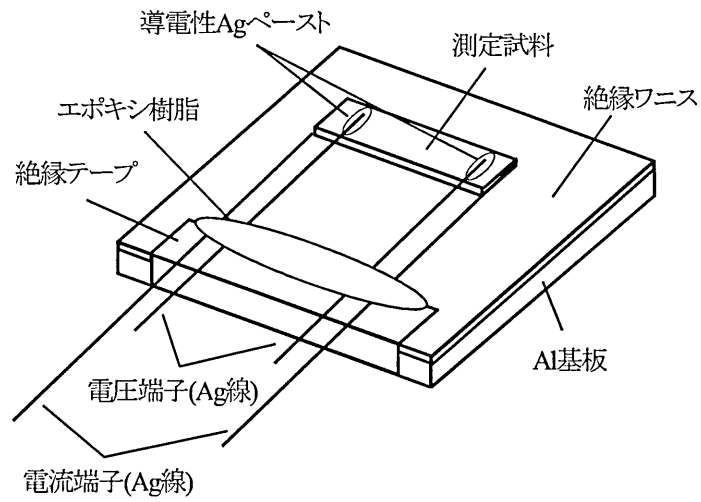


図 2.5 電気抵抗測定試料概略図

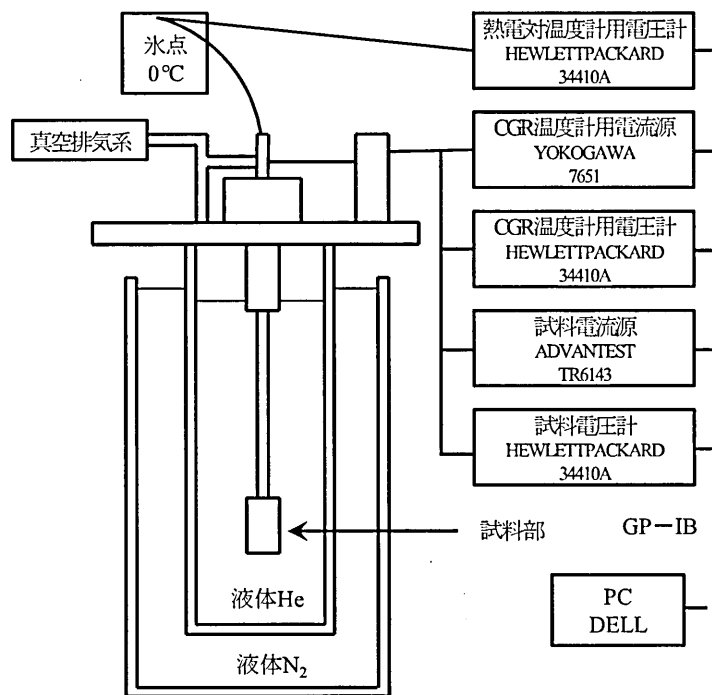


図 2.6 電気抵抗測定系概略図

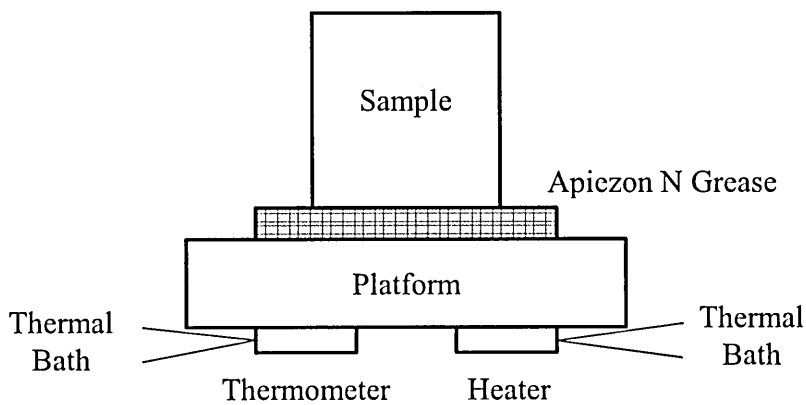


図 2.7 試料周辺概略図

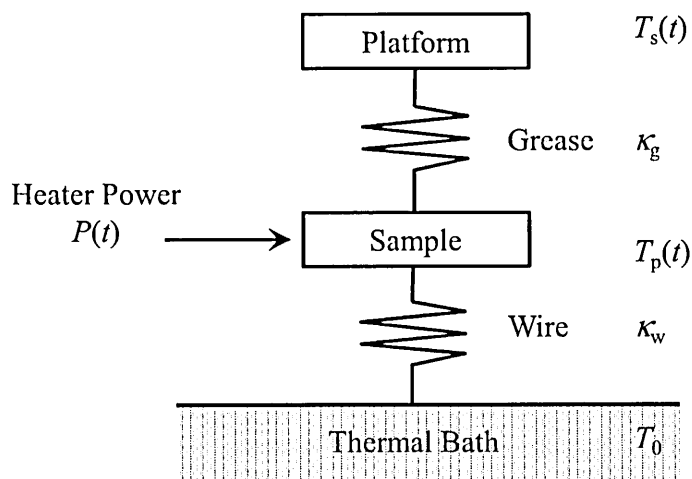


図 2.8 比熱測定原理図

参考文献

- 1) 小間篤 編集: 「丸善 実験物理学講座 4 試料作製技術」(丸善)
- 2) B. D. Cullity 著, 松村源太郎 訳: 「新版 X 線回折要論」(アグネ承風社)
- 3) 上田和夫, 大貫惇睦 共著: 「重い電子系の物理」(裳華房)

第3章

重い電子系超伝導体 Ce_2CoIn_8 の純良大型単結晶育成とその低温電子物性

3.1 はじめに

本章では、重い電子系超伝導体 Ce_2CoIn_8 の純良大型単結晶育成とその低温電子物性について述べる。

Ce_2CoIn_8 は常圧において超伝導転移温度 $T_{\text{sc}} = 0.4$ K の重い電子系超伝導体である。この物質は精力的な研究が行われてきた $\text{Ce}_n\text{TIn}_{3n+2}$ ($n = 1, 2, \infty$; $T = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) 系物質群の一つであり、二次元的な電子構造を持つ CeCoIn_5 と三次元的な CeIn_3 の中間にあたる準二次元的な電子構造を持つ。 Ce_2CoIn_8 の低温電子物性、特にその超伝導状態を明らかにすることは、重い電子系超伝導と構造の次元性の関連性を理解する上で重要な研究となる。

Ce_2CoIn_8 の電子物性については電気抵抗率、比熱、磁化率の温度依存性などが報告されている。抵抗率では $T_{\text{sc}} = 0.4$ K において超伝導転移が観測されており、低温比熱では電子比熱係数 $\gamma = 500$ mJ/(mol-CeK²) と重い電子状態を反映した大きな値を示す。しかし、 Ce_2CoIn_8 は単結晶育成が極めて困難であり、本質的な低温電子物性は未だ十分に理解されていない。

本研究では Ce_2CoIn_8 の本質的な低温電子物性を理解するため、純良大型単結晶を育成し、電気抵抗率、比熱および磁化率測定を行った。結晶育成温度条件を検討し急冷操作を用いた結晶育成法により、 Ce_2CoIn_8 の純良大型単結晶の育成に成功した。抵抗率、比熱測定から、 Ce_2CoIn_8

の超伝導が非フェルミ液体状態から発現する臨界揺らぎに誘起された重い電子系超伝導であることを明らかにした。さらに磁化率の温度依存性、異方性から Ce_2CoIn_8 の結晶場分裂を明らかにした。 $\text{Ce}_n\text{TIn}_{3n+2}$ 系物質との結晶場分裂の比較により、その分裂幅が系統的に変化することを明らかにした。

3.2 単結晶育成

Ce_2CoIn_8 の単結晶育成は、In をフラックスとした自己フラックス法により行った¹⁾。原材料は Ce(3N)、Co(5N) および In(5N) を用いた。Ce と Co は単体での融点が高いため、Ce : Co = 2 : 1 のモル比でアーク溶融し Ce_2Co 溶融物として結晶育成に用いた。図 3.1 に Ce-Co 状態図を示す。状態図によると Ce_2Co 溶融物にすることで融点が約 450 °C まで下がるため、結晶育成温度条件における加熱温度を低く抑えられる。また、溶融物にすることで原材料を十分に混合する点においても効果があると考えられる。原材料を石英管に入れ真空封入し、電気炉を用いて結晶育成を行った。結晶育成に用いた温度プロファイルを図 3.2 に示す。アンブルを 780 °C まで加熱し原材料を十分に溶融、混合させる。次いで 780 °C から 650 °C まで急冷する。最後に結晶核を大きく成長させるため -4 °C/h の速度で 350 °C まで徐冷を行う。

Ce_2CoIn_8 の純良単結晶を育成するには、加熱時の最高温度を低く抑え、650 °C 以上の高温域で非常に強い成長相を持つ CeIn_3 および CeCoIn_5 の析出、成長を抑制させる必要がある。一方で加熱時の最高温度が 650 °C 以下の場合、 Ce_2CoIn_8 の結晶核は成長せず、大きさが ~ 100 μm 程度の微小単結晶しか得られない。この原因として、650 °C 近傍では Ce_2CoIn_8 は不安定な状態にあり、僅かな外乱を切っ掛けに結晶核が一度に多量に発生している可能性が挙げられる。そこで一度 650 °C より十分高温まで加熱し、急冷操作によりアンブル内に温度勾配を生み出し、かつ高温域に留まる時間を極力短縮することで、 Ce_2CoIn_8 の純良大型単結晶の育成に成功した。

結晶育成後、アンブル内に残った余剰なフラックスは遠心分離を行い除去した。結晶表面に残留したフラックスは酸を用いて除去した。これまでは塩基により数十時間掛けてフラックスを除去しており、結晶の損傷が懸念されていた。今回、酸により数十分で除去出来ることを確認し、結晶の損傷を抑えることが可能となった。フラックス除去後、大きさ $0.8 \times 0.8 \times 0.6$ mm 程度と、従来の結晶育成条件から得られる結晶に比べて大型の切頂六面体状の結晶が多数得られた。

得られた結晶の物質同定は粉末 X 線回折測定により行った。その回折パターンを図 3.3 に示す。全ての回折線が正方晶 Ho_2CoGa_8 型構造の回折線で説明され、不純物である In , CeIn_3 および CeCoIn_5 の回折線は観測されていない。よって、得られた結晶は単相の Ce_2CoIn_8 であると同定した。格子定数は $a = 0.4643(4)$ nm, $c = 1.226(2)$ nm と見積もられ、報告値とよく一致した¹⁾。

結晶方位および単結晶性は背面反射 Laue 測定により確認した。正方晶 Ho_2CoGa_8 型構造から期待される Laue 斑点が綺麗に観測された。このことから結晶の単結晶性は良いことが分かる。

3.3 電気抵抗率

電気抵抗率 ρ は直流四端子法により、電流方向 a 軸 ($j \parallel a$), c 軸 ($j \parallel c$) について温度 $T = 0.35 - 300$ K まで測定を行った。図 3.4 に Ce_2CoIn_8 および参照物質 Y_2CoIn_8 の電気抵抗率の温度依存性を示す。 Ce_2CoIn_8 の抵抗率は電流方向による異方性があり、 $j \parallel c$ の抵抗率 ρ_c が $j \parallel a$ の抵抗率 ρ_a よりも大きく、室温で比較すると $\rho_a = 40 \mu\Omega\text{cm}$, $\rho_c = 120 \mu\Omega\text{cm}$ と 3 倍の差がある。この抵抗率の異方性は、二次元的な結晶構造を反映したフェルミ面に起因するものと考えられる。このような二次元的なフェルミ面は Ce_2RhIn_8 ²⁾ やその参照物質 La_2RhIn_8 ³⁾ でも報告されている。一方で、 Ce_2CoIn_8 の参照物質である Y_2CoIn_8 の抵抗率は、電流方向による異方性を示さない。そのため、 Ce_2CoIn_8 の抵抗率の異方性の起源としては異方的な cf 混成の可能性が挙げられる。今後、dHvA 効果測定により Ce_2CoIn_8 のフェルミ面研究を進め、異方性の起源を明らかにしていく必要がある。

Ce_2CoIn_8 の抵抗率の温度依存性は、重い電子系の典型的な振る舞いを示す。抵抗率は温度低下に伴い $-\log T$ に比例して増大した後、 a 軸では $T_M = 18$ K, c 軸では $T_{M1} = 60$ K および $T_{M2} = 4$ K において極大を示す。さらに低温では抵抗率は急激に減少する。これら抵抗率の振る舞いは近藤効果と結晶場効果により大まかに説明される。高温側の極大は、結晶場分裂の大きさ Δ に対して $\Delta \leq k_B T$, つまり結晶場効果の影響が現われていない状態での高い近藤温度 T_K^H に対応し、低温側の極大は結晶場基底状態の縮退が主に効いた状態での真の近藤温度 T_K にそれぞれ対

応している⁴⁾. これら低温での真の近藤温度 T_K および高温での近藤温度 T_K^h はそれぞれ,

$$k_B T_K = \frac{W^2}{\Delta_1 \Delta_2} W e^{-1/J_{cf} D_c(\epsilon_F)} \quad (3.1)$$

$$k_B T_K^h = W e^{-1/3J_{cf} D_c(\epsilon_F)} \quad (3.2)$$

で与えられる⁵⁾. ここで k_B は Boltzmann 定数, W はバンド幅, Δ_i は結晶場分裂の大きさ, J_{cf} は cf 交換相互作用の大きさ, $D_c(\epsilon_F)$ はフェルミエネルギー ϵ_F における伝導電子の状態密度である. 従って

$$(k_B T_K^h)^3 = \Delta_1 \Delta_2 (k_B T_K) \quad (3.3)$$

の関係が成り立つ. c 軸について, 近藤温度 T_K を $T_K = 4$ K と仮定し, 結晶場分裂の大きさ $\Delta_1 = 82$ K および $\Delta_2 = 102$ K を代入すると $T_K^h = 33$ K を得る. この T_K^h は高温側の極大 $T_{M1} = 60$ K に対応すると考えられる. 近藤効果がコヒーレント状態となる低温域においては抵抗率が急激に減少する振る舞いが観測される.

$T < 5$ K の低温域における電気抵抗率の温度依存性を図 3.5 に示す. 抵抗率は 0.5 K 近傍から急激に落ち, 超伝導転移温度 $T_{sc} = 0.4$ K において転移幅 $\Delta T_{sc} = 0.05$ K とシャープな超伝導を示す. また, これまで報告されている不純物や部分的超伝導による抵抗率の多段の減少は観測されていない. さらに残留抵抗率 ρ_0 および残留抵抗比 $RRR (= \rho_{300\text{K}}/\rho_0)$ は, それぞれ $\rho_0 \sim 1$ $\mu\Omega\text{cm}$ および $RRR \sim 40$ と良い値である. 以上の結果から, Ce_2CoIn_8 の純良単結晶育成に成功したことが分かる.

T_{sc} 以上における抵抗率はフェルミ液体状態で期待される温度に二次の依存性ではなく, 一次の依存性 $\rho = \rho_0 + AT$ (a 軸: $\rho_0 = 0.96$ $\mu\Omega\text{cm}$, $A = 8.9$ $\mu\Omega\text{cm}/\text{K}$, c 軸: $\rho_0 = 66$ $\mu\Omega\text{cm}$, $A = 26$ $\mu\Omega\text{cm}/\text{K}$) を示す. この抵抗率の振る舞いは二次元反強磁性スピン揺らぎで期待される非フェルミ液体の振る舞いであり, 同様の振る舞いが常伝導状態における CeCoIn_5 ⁶⁾ や CeIrIn_5 ⁷⁾ でも観測されている. この非フェルミ液体的振る舞いが観測される温度 T^* は常圧では $T^* = 4$ K である. T^* は加圧に伴い上昇し, 圧力 $P = 1.5$ GPa では $T^* = 15$ K にまで達する (図 3.6)⁸⁾. 残留抵抗は $P = 1.5$ GPa までの加圧により単調に増大する⁹⁾. また常圧において $T_M = 18$ K で

観測される a 軸の極大は、加圧により単調に高温側へシフトし、 $P = 1.5$ GPa では $T_M = 40$ K となる。これらの結果は全て加圧による臨界揺らぎの増強を示唆する。特に $P = 1.5$ GPa における T^* および T_M は、ほぼ反強磁性量子臨界点上に位置する CeCoIn_5 の $T^* = 15$ K, $T_M = 35$ K とほぼ一致する。以上の結果から、常圧において二次元反強磁性揺らぎを伴う量子臨界点近傍にあった Ce_2CoIn_8 の基底状態は加圧に伴い単調に量子臨界点に近づき、 $P = 1.5$ GPa でほぼ臨界点直下にあると予想される。

3.4 磁化率

磁化率 χ は SQUID 磁束計を用いて印加磁場方向 a 軸 ($H \parallel a$), c 軸 ($H \parallel c$) について磁場 $H = 5$ kOe, 温度 $T = 2 - 300$ K まで測定を行った。図 3.7 に磁化率, 図 3.8 に逆磁化率の温度依存性をそれぞれ示す。磁化率は $T > 100$ K において Curie-Weiss 則に従う。有効磁気モーメント μ_{eff} は a 軸で $2.55 \mu_B$, c 軸で $2.50 \mu_B$ となり、ワイス温度 Θ_p は a 軸が -77.8 K, c 軸が -38.2 K となる。この μ_{eff} は Ce^{3+} イオンで期待される値 $2.54 \mu_B$ に等しく、高温において Ce は +3 価の状態である。ワイス温度は両軸共に負の値であり、特に a 軸では -78 K と大きく負である。これは強い反強磁性的相関、即ち近藤効果を示唆する。磁化率は 100 K 以下では近藤効果、結晶場効果により Curie-Weiss 則から逸れる。低温では、磁化率がほぼ一定値となる Pauli 常磁性を示す。 $T = 5$ K において磁化率は緩やかな極大を示す。この極大は磁場により高温側へ、加圧により低温側へシフトする (図 3.9)⁹⁾。この結果から、磁化率の極大は短距離的な反強磁性相関による異常と考えられる。これは比熱で観測される短距離的な反強磁性相関による異常と整合する。

磁化 M は温度 $T = 2$ K において印加磁場方向 a 軸 ($H \parallel a$), c 軸 ($H \parallel c$) について磁場 $H = 50$ kOe まで測定を行った。図 3.10 に磁化曲線を示す。 $H \parallel a, c$ 共に磁場に対して直線的に増大する常磁性的振る舞いを示す。磁場 $H = 50$ kOe における磁化は a 軸が $0.065 \mu_B$, c 軸が $0.075 \mu_B$ と結晶場基底状態から期待される磁気モーメントの大きさと比較して小さい。この原因として、近藤効果による磁気モーメントの遮蔽効果が挙げられる。

3.5 結晶場効果

結晶場による励起エネルギー準位の理解は様々な電子物性を解釈する上で重要である。 Ce_2CoIn_8 の結晶場励起準位を、磁化率の温度依存性および異方性の解析により明らかにした。磁化率の解析には、結晶場ハミルトニアンを用いた結晶場モデルを用いた。 Ce_2CoIn_8 において Ce^{3+} イオンの $4f$ 電子が受ける結晶場の対称性は正方晶 D_{4h} である。正方晶対称場における結晶場ハミルトニアン \mathcal{H}_{CEF} は

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 \quad (3.4)$$

で与えられる。ここで B_l^m は磁化率の温度依存性へのフィッティングにより決定される結晶場パラメータであり、 O_l^m は Stevens 等価演算子である^{10, 11)}。Stevens の等価演算子は次のように定義される。

$$\begin{aligned} O_2^0 &= 3J_z^2 - J(J+1) \\ O_4^0 &= 35J_z^4 + \{25 - 30J(J+1)\}J_z^2 - 6J(J+1) \\ O_4^4 &= \frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4) \end{aligned} \quad (3.5)$$

ここで $J_{\pm} = J_x \pm J_y$ である。これらを用いて固有状態およびそのエネルギー固有値を求める。結晶場効果を考慮した磁化率 $\chi_{\text{CEF}i}$ ($i = x, y, z$) は

$$\begin{aligned} \chi_{\text{CEF}i} &= \frac{N_A (g_J \mu_B)^2}{\sum_n e^{-E_n/k_B T}} \\ &\times \left(\frac{\sum_n |\langle n | J_i | n \rangle|^2 e^{-E_n/k_B T}}{k_B T} + \sum_n \sum_{m(\neq n)} |\langle m | J_i | n \rangle|^2 \frac{e^{-E_n/k_B T} - e^{-E_m/k_B T}}{E_m - E_n} \right) \end{aligned} \quad (3.6)$$

となる。ここで N_A は Avogadro 数、 g_J は Lande g の因子であり Ce^{3+} イオンでは $g_J = 6/7$ である。 E_n および $|n\rangle$ は結晶場準位 n におけるエネルギー固有値、その状態であり、 J_i は軌道角運動量を表わす。上の議論は結晶場のみを考慮した議論であるので、 $\chi_{\text{CEF}i}$ に異なるイオン間の交換相互作用を分子場 λ_i として導入する。従って、結晶場磁化率 χ_i は

$$\chi^{-1} = \chi_{\text{CEF}i}^{-1} - \lambda_i \quad (3.7)$$

表 3.1 Ce_2CoIn_8 の結晶場パラメータ B_l^m , 結晶場励起準位 Δ_n および波動関数 $|n\rangle$

CEF parameters						
B_2^0 [K]	B_4^0 [K]	B_4^4 [K]	λ_i [emu/mol]			
0.30	0.15	1.81	$\lambda_{x,y} = -90, \lambda_z = -53$			
CEF energy levels and wave functions						
E [K]	$ +5/2\rangle$	$ +3/2\rangle$	$ +1/2\rangle$	$ -1/2\rangle$	$ -3/2\rangle$	$ -5/2\rangle$
102	-0.584	0	0	0	0.812	0
102	0	-0.812	0	0	0	0.584
82	0.812	0	0	0	0.584	0
82	0	0.584	0	0	0	0.812
0	0	0	0	1	0	0
0	0	0	1	0	0	0

となる。式 (3.7) を磁化率にフィッティングして結晶場パラメータを決定した。図 3.11 にフィッティング曲線を実線で、測定結果と併せて示す。磁化率の温度依存性で観測された $T < 100$ K における Curie–Weiss 則からのずれは結晶場効果で説明される。 $T < 20$ K の低温域における差異は近藤効果の影響と考えられる。

Ce_2CoIn_8 の Ce^{3+} イオンの基底 J 多重項 ($J = 5/2$) は結晶場を受け 3 つのクラマース二重項に分裂する。 Ce_2CoIn_8 の結晶場励起準位は、結晶場第一励起準位 $\Delta_1 = 82$ K, 第二励起準位 $\Delta_2 = 102$ K となる。表 3.1 に決定した Ce_2CoIn_8 の結晶場パラメータ B_l^m , 結晶場励起準位 Δ_i および波動関数 $|n\rangle$ を示す。

$\text{Ce}_n\text{TIn}_{3n+2}$ ($n = 1, 2$; $T = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) 系物質の結晶場分裂の様子を図 3.12 および表 3.2 に纏める^{2, 12, 13}). 結晶場の分裂幅を CeTIn_5 と Ce_2TIn_8 で比較すると, 全体的に CeTIn_5 の分裂幅が大きい傾向にある. さらに Co, Rh および Ir の各物質間で比較すると, $\text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ の順に分裂幅が大きくなる傾向にある. これは CeTIn_5 と Ce_2TIn_8 に共通した傾向である. この結晶場分裂の変化は a, c 軸長の比 c/a が $\text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ の順に小さくなる変化と対照的である. この結果は, 系の次元性が三次元に近づくに連れ結晶場分裂が小さくなることを示唆する. 結晶場分裂と超伝導転移温度の関連性についても, 系の次元性と同様に, 分裂幅が大きくなるに連れ超伝導転移温度が低くなる傾向が見られる.

$\text{Ce}_n\text{TIn}_{3n+2}$ 系物質では, 結晶場分裂が系統的に変化することが明らかとなった. この物質系の結晶場分裂について解釈を進めることで, 超伝導転移温度と結晶場分裂, 構造の次元性との相関について, 新たな知見が得られる可能性がある. 今後, 中性子非弾性散乱測定により結晶場基底状態についての解析を進め, 結晶場と超伝導転移温度について理解を進める必要がある.

3.6 比熱

比熱 C は熱緩和法により磁場 $H = 0 - 80$ kOe, 温度 $T = 0.2 - 100$ K まで測定を行った. 温度 $T = 0.2 - 10$ K の極低温における比熱の測定では十分な信号を得るためランダムに配向させた微小単結晶試料を用いた. 図 3.13 に Ce_2CoIn_8 のゼロ磁場における比熱 C/T の温度依存性を示す. Ce_2CoIn_8 の比熱は約 7 K から温度の低下に伴い $-\log T$ に比例して増大する. この比熱の振る舞いは, 抵抗率の $\rho \propto T$ の温度依存性と併せて, 二次元反強磁性揺らぎで期待される非フェルミ液体的振る舞いである. $T = 2$ K において比熱は緩やかな極大を示し, その後一定値に落ち着く. その比熱 C_{4f}/T ($\equiv \gamma$) の値は 430 mJ/(mol-CeK²) と, 重い電子状態を反映して非常に大きな値となる. さらに超伝導転移温度 T_c 近傍の 0.5 K 以下では急激な増大が観測される.

Ce_2CoIn_8 の比熱の温度依存性を理解するため, 比熱への $4f$ 電子の寄与 C_{4f} を考える. 重い電子系では近藤効果により電子比熱 C_{el} と磁気比熱 C_{mag} の単純な分離は不可能なので, これらを $4f$ 電子の寄与 C_{4f} として扱う. C_{4f} は測定した比熱 C , 格子比熱 C_{ph} および核比熱 C_{nucl} により,

$$C_{4f} = C - C_{ph} - C_{nucl} \quad (3.8)$$

表 3.2 $\text{Ce}_n\text{TIn}_{3n+2}$ ($n = 1, 2$; $T = \text{Co, Rh, Ir}$) 系物質の結晶場分裂^{2, 12, 13)}

	CeTIn ₅ system			Ce ₂ TIn ₈ system	
	CeCoIn ₅	CeRhIn ₅	CeIrIn ₅	Ce ₂ CoIn ₈	Ce ₂ RhIn ₈
Δ_1 [K]	151	300	330	102	149
Δ_2 [K]	166	61	68	82	14
T_N [K]	—	3.8	—	—	2.8
T_{sc} [K]	2.3	2.1	0.4	0.4	2.0
P_c [GPa]	—	1.7	—	—	2.5
a [nm]	0.4614	0.4652	0.4668	0.4643	0.4665
c [nm]	0.7552	0.7542	0.7515	1.225	1.224
c/a	1.637	1.621	1.609	2.638	2.623

として与えられる。 Ce_2CoIn_8 の格子比熱 C_{ph} として、参照物質 Y_2CoIn_8 の比熱を用いた。 Y_2CoIn_8 の比熱は、電子比熱係数 $\gamma = 13.0 \text{ mJ}/(\text{molK}^2)$ 、デバイ温度 $\Theta_D = 211 \text{ K}$ から計算により再現した¹⁴⁾。核比熱 $C_{nucl} = A/T^2$ は磁場中比熱 C の極低温域におけるフィッティングから得られた $A = 5.33 \times 10^{-10} \times H^2 \text{ mJK}/(\text{mol-Ce})$ から、 $C_{nucl} = A/T^2$ により再現した。図 3.14 に 10 K 以下の低温域における C_{4f}/T の温度依存性を示す。ゼロ磁場において $T = 2 \text{ K}$ の極大は磁場で抑制され低温へシフトするため、短距離的な反強磁性相関に起因する比熱の異常と考えられる。反強磁性相関の抑制に伴い、非フェルミ液体的振る舞いは低温域まで拡大する。磁場 $H = 80 \text{ kOe}$ では反強磁性相関による極大は完全に消失し、最低温度 $T = 2 \text{ K}$ まで $-\log T$ の非フェルミ液体的温度依存が観測される。磁場による非フェルミ液体的振る舞いの低温域への拡

大は, CeCoIn_5 ¹⁵⁾ や Ce_2IrIn_8 ¹⁶⁾ でも報告されている. 特に CeCoIn_5 では磁場誘起の量子臨界点の存在が報告されており^{17, 18)}, Ce_2CoIn_8 における磁場誘起量子臨界点の存在が期待される.

0.5 K 以下で観測される C_{4f} の急激な増大は, $H = 20$ kOe までの磁場で抑制される. これは Ce_2CoIn_8 の超伝導が磁場で破壊されることに対応している. よって, 0.5 K 以下の比熱の増大は Ce_2CoIn_8 の超伝導転移による比熱の変化と考えられる. 通常, 超伝導転移においては比熱の λ 型のとびが伴うが, 本測定結果では比熱の増大に留まっている. これは測定した微小単結晶内部の超伝導転移温度が分布しており, 顕著なとびを示さず増大に留まった可能性が考えられる. 今後純良大型単結晶による比熱測定を行い, Ce_2CoIn_8 の超伝導転移に伴う比熱の本質的な振る舞いを明らかにする必要がある.

図 3.15 に全温度領域における C_{4f}/T の温度依存性を示す. $T = 25$ K における C_{4f}/T の極大は結晶場励起準位によるショットキーピークである. Ce_2CoIn_8 のショットキー比熱 C_{Sch} を考える. Ce_2CoIn_8 の Ce^{3+} イオンの基底 J 多重項 ($J = 5/2$) は結晶場を受け 3 つのクラマース二重項に分裂する. Ce_2CoIn_8 の結晶場第一励起準位 Δ_1 および第二励起準位 Δ_2 はそれぞれ $\Delta_1 = 82$ K, $\Delta_2 = 102$ K である. この系のショットキー比熱 C_{Sch} を,

$$E_{\text{CEF}} = \langle E_i \rangle = \frac{\int_i E_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\int_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)} \quad (3.9)$$

$$C_{\text{Sch}} = \frac{\partial E_{\text{CEF}}}{\partial T} \quad (3.10)$$

から再現した. C_{Sch} の温度依存性を図 3.15 に破線で併せて示す. $T = 25$ K の異常は C_{Sch} でよく説明され, 結晶場分裂によるショットキーピークであることが示される. 10 K 以下では $-\log T$ に比例して C_{4f}/T が増大する非フェルミ液体的温度依存性を示す. 比熱の非フェルミ液体的振る舞い C_{NFL} は近藤コヒーレント温度 T_0 を用いて $C_{\text{NFL}} = aT \log(T_0/T)$ と表される. この C_{NFL} を C_{4f} へフィッティングすることで, $T_0 = 45$ K が得られる. C_{NFL} の温度依存性を図 3.15 に点線で, C_{Sch} と C_{NFL} の和 $C_{\text{Total}} = C_{\text{Sch}} + C_{\text{NFL}}$ を実線で併せて示す. C_{Total} により, 2 K 以下の低温域を除いた全温度領域の C_{4f} がよく説明される. この結果から, Ce_2CoIn_8 の比熱において, $4f$ 電子は高温域では結晶場分裂によるショットキー比熱, 低温域では二次元反強磁

性臨界揺らぎによる非フェルミ液体的温度依存性に寄与していることが分かる。

図 3.16 に $4f$ 電子のエントロピー S_{4f} の温度依存性を示す。ここで S_{4f} は

$$S_{4f} = \int_0^T \frac{C_{4f}}{T} dT \quad (3.11)$$

により求めた。 S_{4f} が二重項基底状態の持つエントロピー $R\log 2$ に達するのは約 20 K である。この結果は、 Ce_2CoIn_8 の近藤温度 T_K がおよそ 20 K 程度であることを示唆する。 S_{4f} は約 80 K 以上では一定値となり、この時の S_{4f} の値は約 14.5 J/(mol-CeK) である。これは Ce^{3+} イオンの状態で $J = 5/2$ (状態数 $W = 6$) から期待されるエントロピーの最大値 $S = R\log W = 14.9$ J/(molK) とほぼ等しく、約 80 K において全エントロピーが回復、つまり全状態数を解放していることを示唆する。この結果は、結晶場励起準位 $\Delta_1 = 82$ K, $\Delta_2 = 102$ K と概ね整合している。

3.7 まとめ

重い電子系超伝導体 Ce_2CoIn_8 の純良大型単結晶を育成し、電気抵抗率、磁化率および比熱測定からその本質的な低温電子物性を調べた。

結晶育成温度条件において、650 ° 以上の高温域における結晶育成では不純物である CeIn_3 や CeCoIn_5 の混入が顕著になり Ce_2CoIn_8 の純良単結晶は得られない。一方、650 ° 以下の低温域においては Ce_2CoIn_8 の結晶核が一度に大量に発生してしまい単結晶は大きく成長しない。そこで高温域からの急冷操作による不純物の抑制と結晶核発生を制御することで、 Ce_2CoIn_8 の純良大型単結晶を育成することに成功した。本研究で育成した単結晶は、不純物や部分的超伝導による抵抗率の多段の減少を示さないこと、残留抵抗率や残留抵抗比が良い値を示すことから純良であることが示された。

電気抵抗率測定から、結晶構造を反映した準二次元的なフェルミ面、或いは異方的な cf 混成による異方性を示すことを明らかにした。超伝導転移温度 $T_{sc} = 0.4$ K において転移幅 $\Delta T_{sc} = 0.05$ K のシャープな超伝導を観測した。常伝導状態では電気抵抗率の $\rho \propto T$ となる非フェルミ液体的振る舞いを観測した。比熱においても $C_{4f}/T \propto -\log T$ となる非フェルミ液体的振る舞いが観測される。さらに比熱および磁化率において、反強磁性相関による異常を観測した。以上の結果から、 Ce_2CoIn_8 は二次元反強磁性量子臨界点に近い物質であることが示唆される。 Ce_2CoIn_8

の超伝導は二次元反強磁性スピン揺らぎによる非フェルミ液体状態から発現しており, 臨界揺らぎに誘起された重い電子系超伝導であると考えられる.

磁化率の温度依存性および異方性から結晶場効果を解析した. Ce_2CoIn_8 の結晶場第一励起準位 $\Delta_1 = 82$ K, 第二励起準位 $\Delta_2 = 102$ K を明らかにした. $\text{Ce}_n\text{TIn}_{3n+2}$ 系物質の結晶場分裂を比較検討し, この物質系における結晶場分裂が系統的に変化していることを明らかにした.

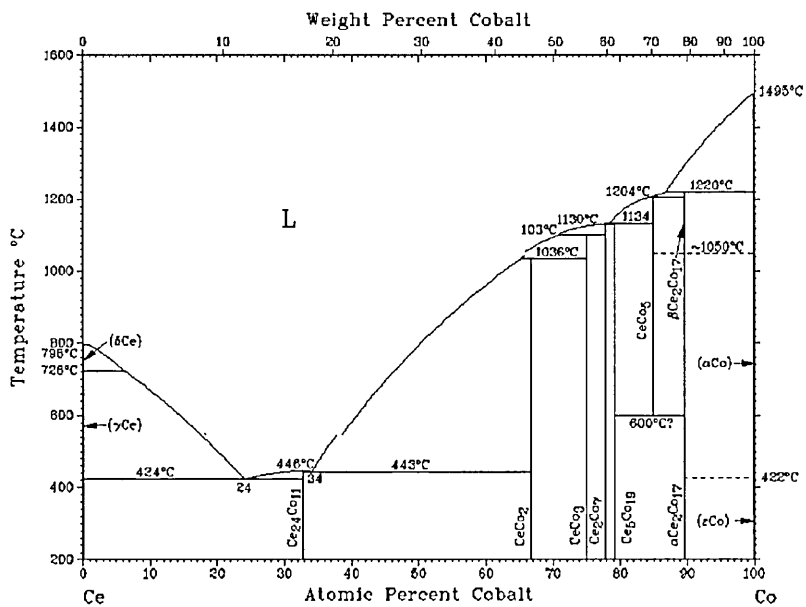


図 3.1 Ce-Co 状態図¹⁹⁾

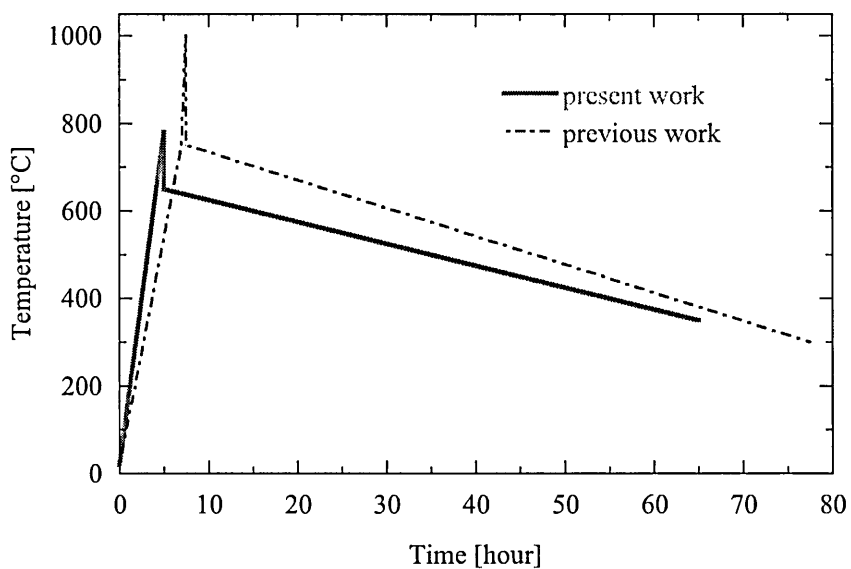


図 3.2 Ce_2CoIn_8 の結晶育成温度プロファイル

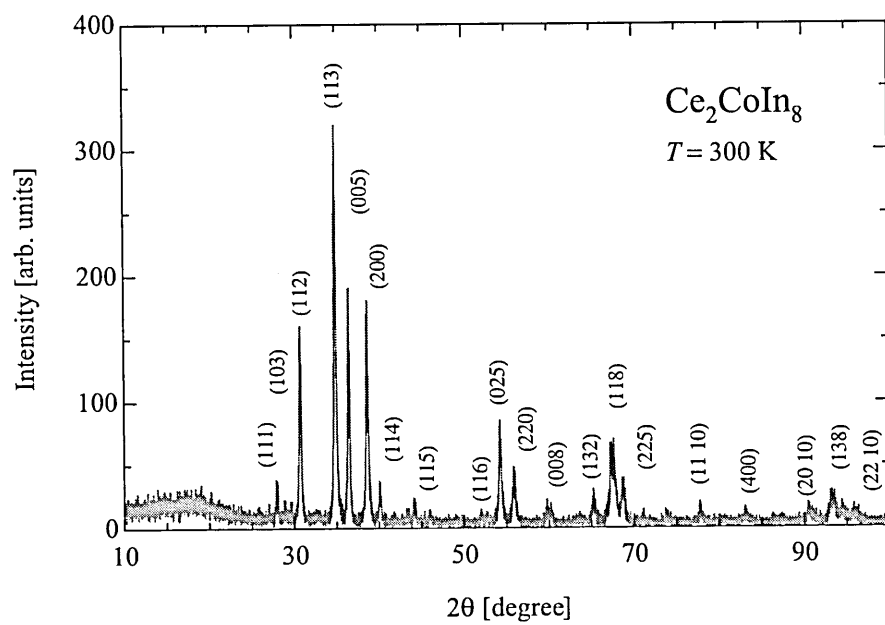


図 3.3 粉末 X 線回折結果

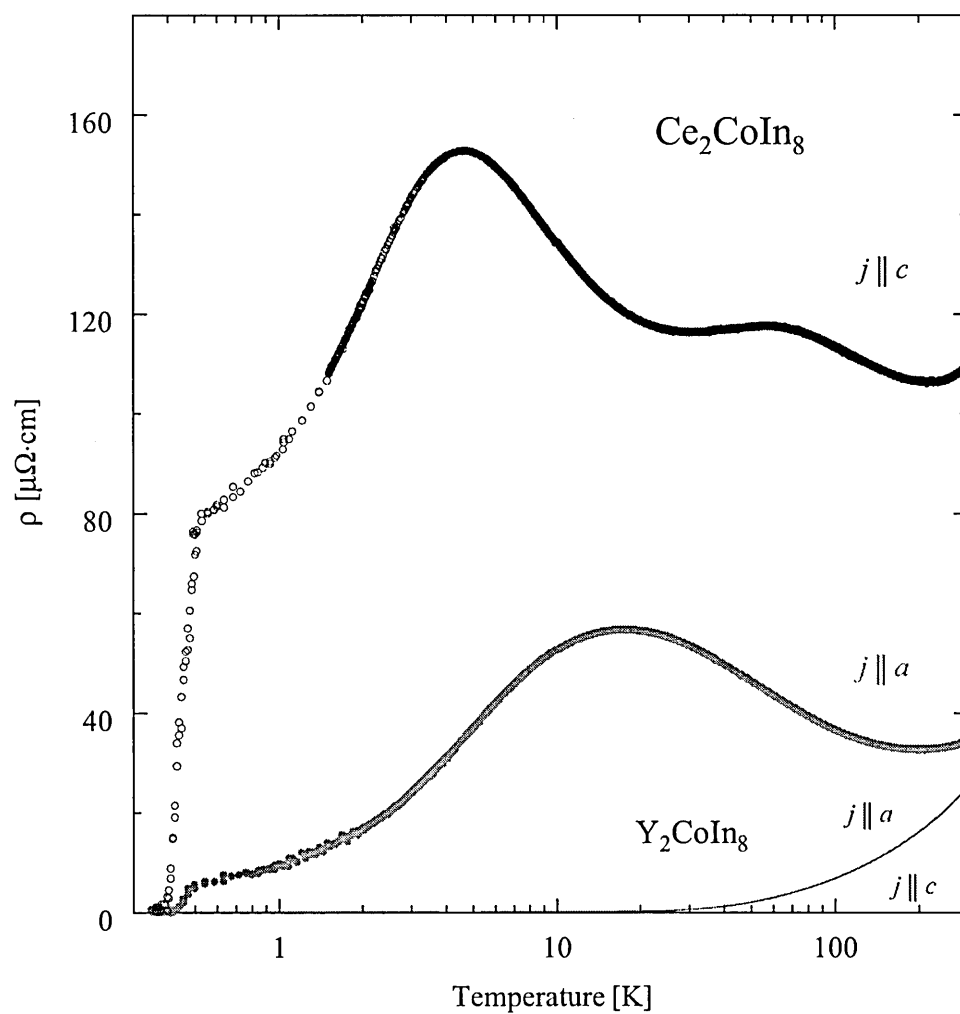


図 3.4 Ce_2CoIn_8 の電気抵抗率 ρ の温度依存性

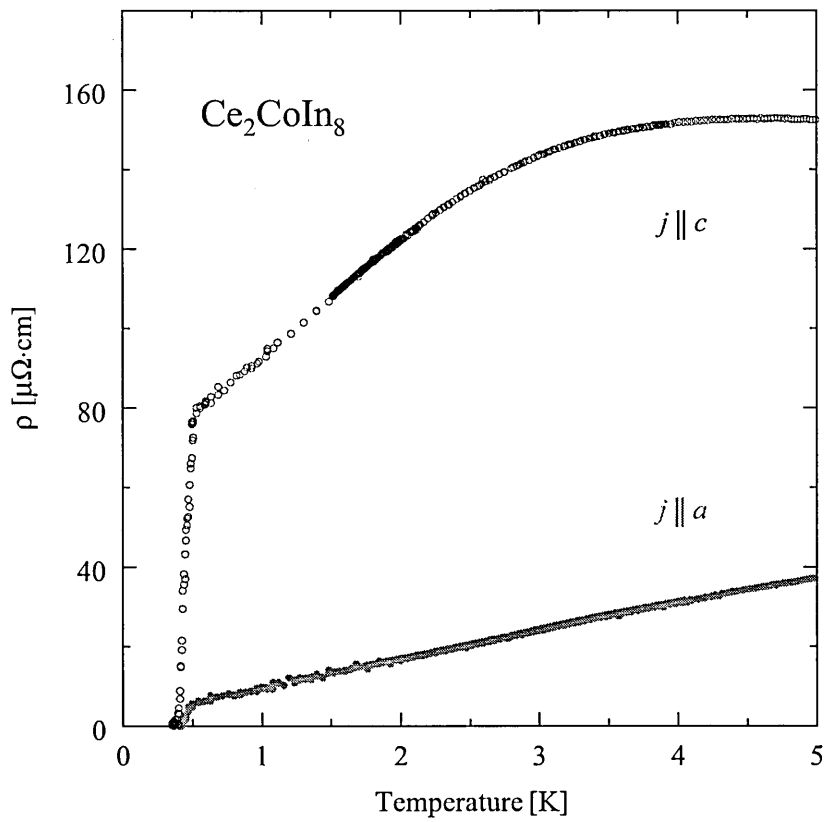


図 3.5 Ce_2CoIn_8 の電気抵抗率 ρ の温度依存性 (低温域)

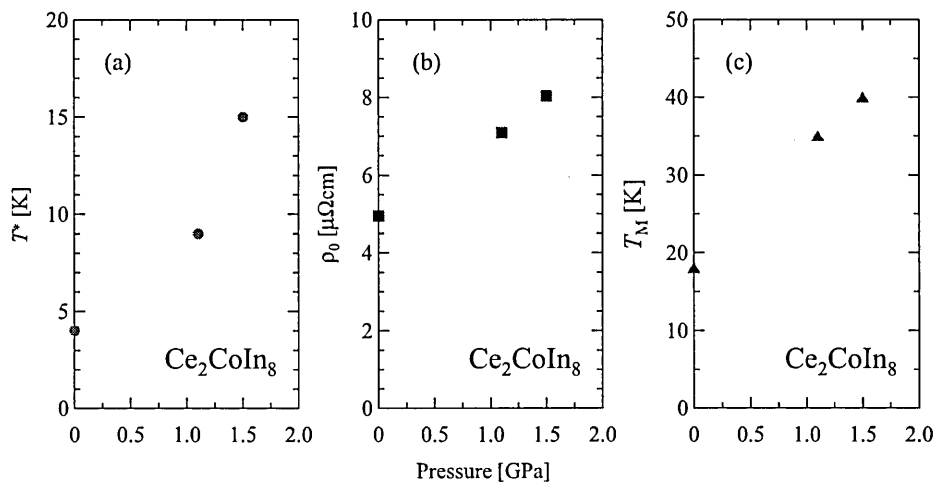


図 3.6 Ce_2CoIn_8 の T^* , ρ_0 および T_M の圧力依存性^{8, 9)}

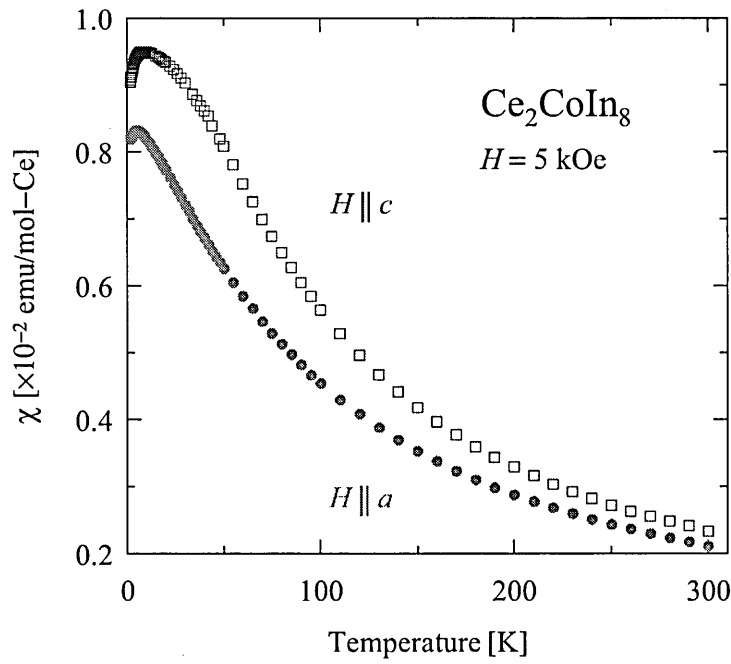


図 3.7 Ce_2CoIn_8 の磁化率 χ の温度依存性

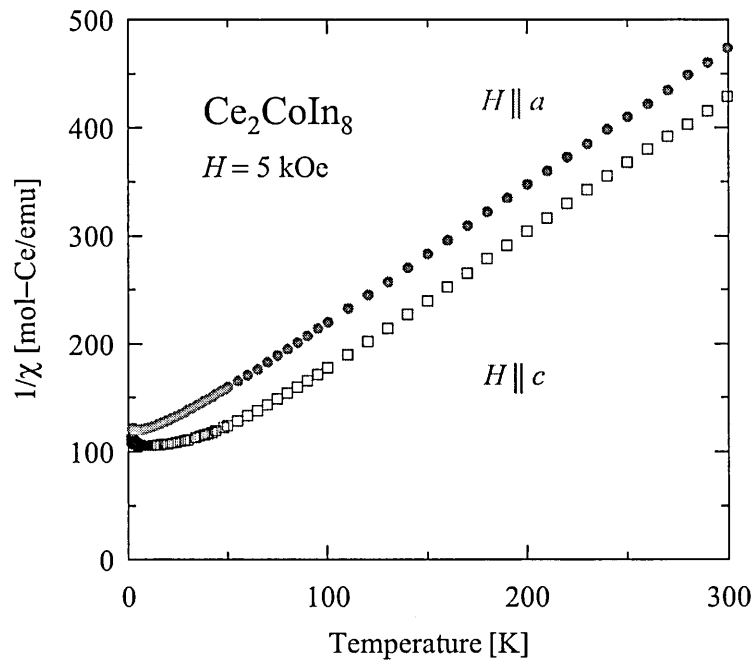


図 3.8 Ce_2CoIn_8 の逆磁化率 $1/\chi$ の温度依存性

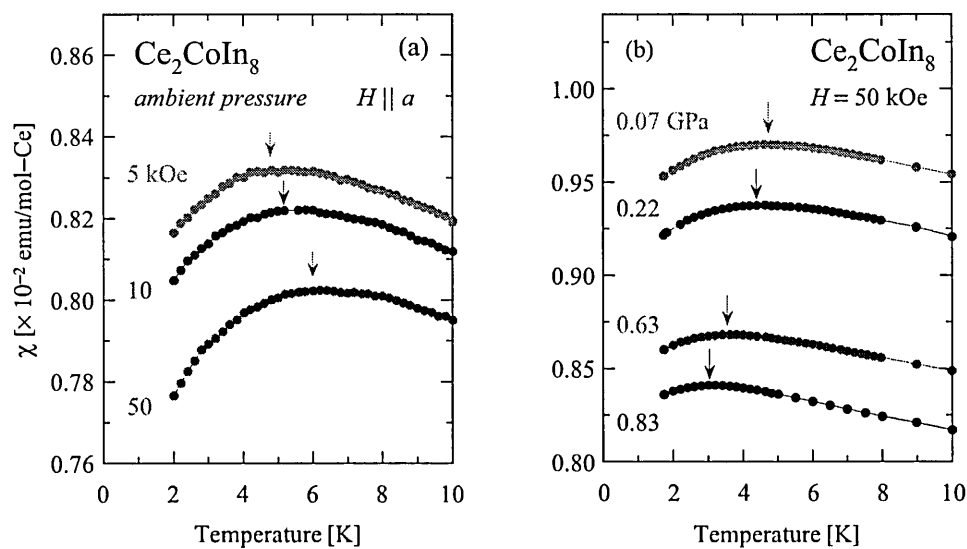


図 3.9 Ce_2CoIn_8 の (a) 各磁場下, (b) 各圧力下における磁化率 χ の温度依存性 (低温域)⁹⁾

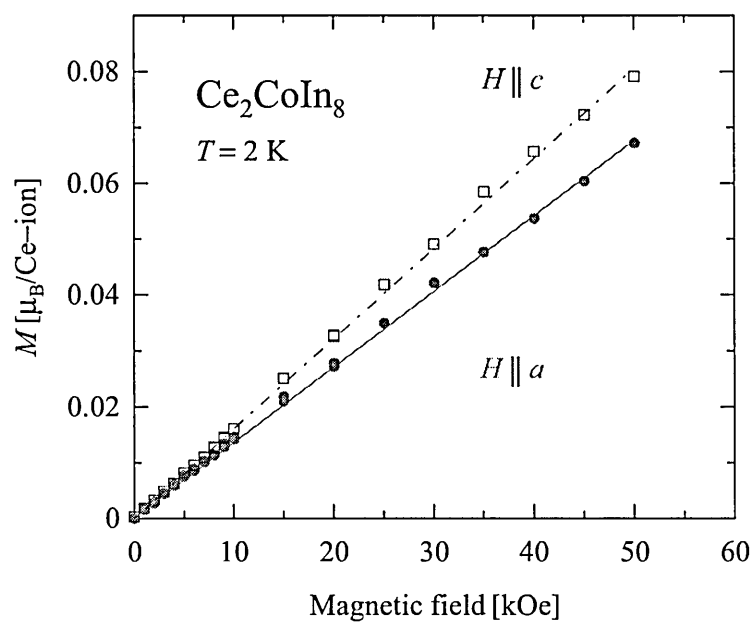


図 3.10 Ce_2CoIn_8 の磁化曲線 M

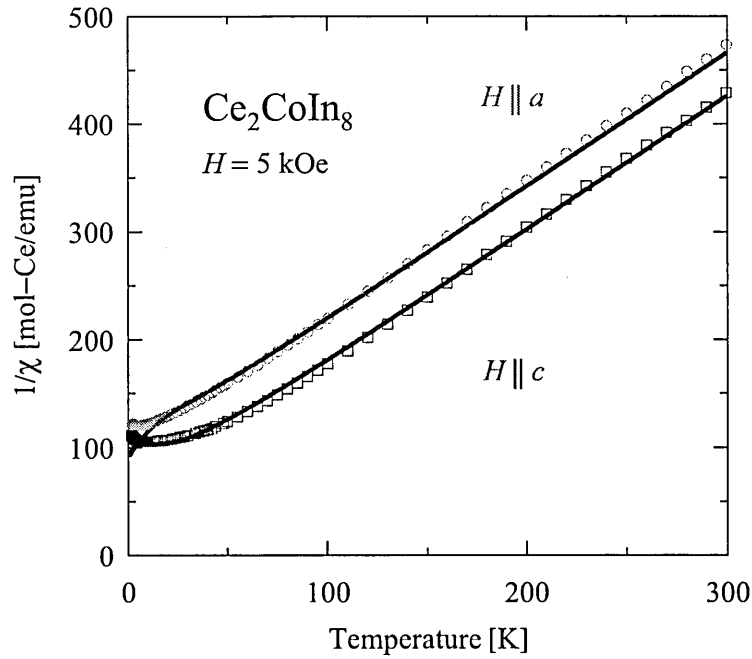


図 3.11 Ce_2CoIn_8 の磁化率 χ の結晶場による解析. 実線は結晶場磁化率 χ_i による再現.

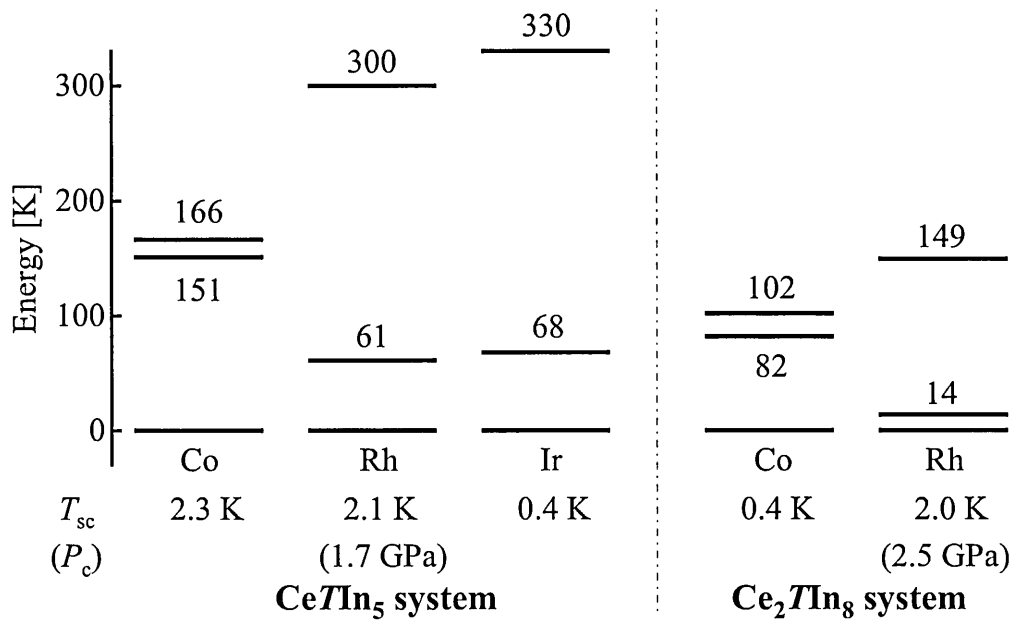


図 3.12 $\text{Ce}_n\text{TIn}_{3n+2}$ 系物質の結晶場分裂^{2, 12, 13}).

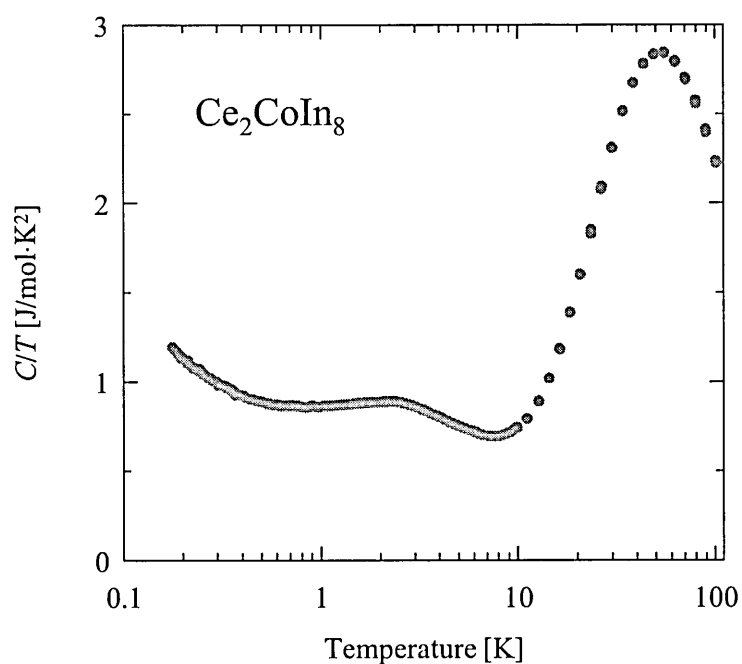


図 3.13 Ce_2CoIn_8 の比熱 C/T の温度依存性

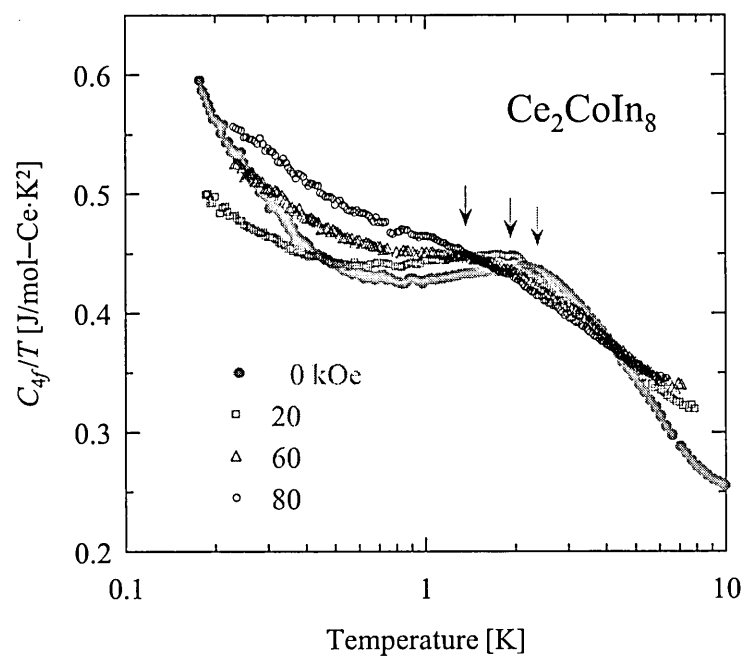


図 3.14 Ce_2CoIn_8 の $4f$ 電子の比熱 C_{4f}/T の温度依存性 (低温域)

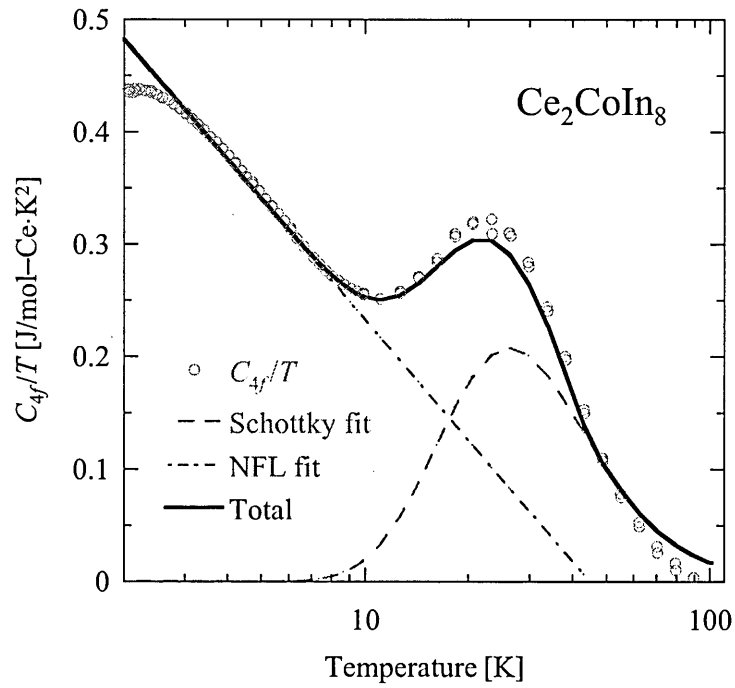


図 3.15 Ce_2CoIn_8 の $4f$ 電子の比熱 C_{4f}/T の温度依存性

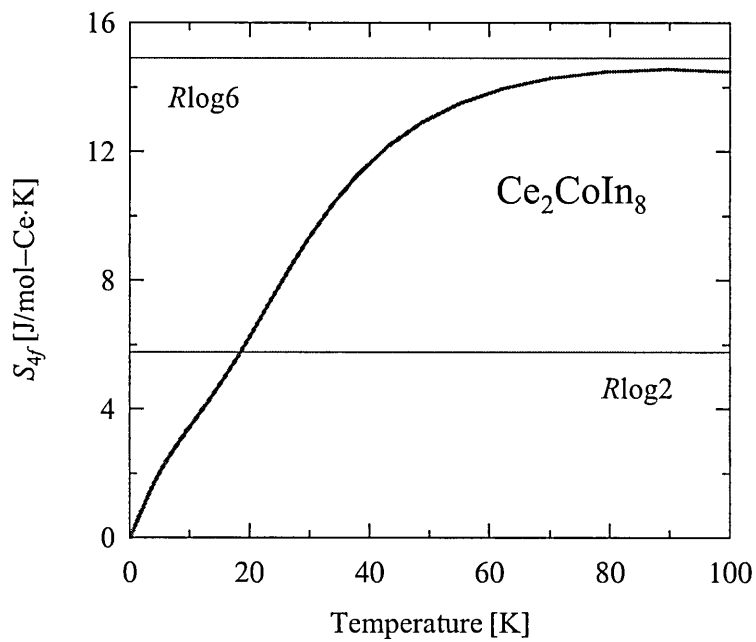


図 3.16 Ce_2CoIn_8 の $4f$ 電子のエントロピー S_{4f} の温度依存性

参考文献

- 1) G. Chen, S. Ohara, M. Hedo, Y. Uwatoko, K. Saito, M. Sorai, and I. Sakamoto: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 2836.
- 2) T. Ueda, H. Shishido, S. Hashimoto, T. Okubo, M. Yamada, Y. Inada, R. Settai, H. Harima, A. Galatanu, E. Yamamoto, N. Nakamura, K. Sugiyama, T. Takeuchi, K. Kindo, T. Namiki, Y. Aoki, H. Sato, and Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 649.
- 3) S. Ohara, Y. Shomi, and I. Sakamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 258.
- 4) Y. Ōnuki, Y. Furukawa, and T. Komatsubara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **53** (1984) 2734.
- 5) 上田和夫, 大貫惇睦 共著: 「重い電子系の物理」(裳華房)
- 6) 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** (2001) L337.
- 7) C. Petrovic, R. Movshovich, M. Jaime, P. G. Pagliuso, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, Z. Fisk, and J. D. Thompson: *Europhys. Lett.* **53** (2001) 354.
- 8) G. F. Chen, S. Ohara, M. Hedo, Y. Uwatoko, and I. Sakamoto: *J. Phys. Condens. Matter* **15** (2003) S2175.
- 9) 住田栄司 名古屋工業大学大学院 修士論文 平成 17 年度.
- 10) K. W. H. Stevens: *Proc. Phys. Soc., Lond., Sect. A* **65** (1952) 209.
- 11) M. T. Hutchings, in: F. Seitz, B. Turnbull (Eds.), *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, Academic, New York, 1965.
- 12) T. Takeuchi, T. Inoue, K. Sugiyama, D. Aoki, Y. Tokiwa, Y. Haga, K. Kindo, and Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001) 877.
- 13) H. Shishido, R. Settai, D. Aoki, S. Ikeda, H. Nakawaki, N. Nakamura, T. Iizuka, Y. Inada, K. Sugiyama, T. Takeuchi, K. Kindo, T. Kobayashi, Y. Haga, H. Harima, Y. Aoki, T. Namiki, H. Sato, and Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 162.

- 14) D. A. Joshi, C. V. Tomy, and S. K. Malik: *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007) 136216.
- 15) S. Ikeda, H. Shishido, M. Nakashima, R. Settai, D. Aoki, Y. Haga, H. Harima, Y. Aoki, T. Namiki, H. Sato, and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001) 2248.
- 16) J. S. Kim, N. O. Moreno, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, and G. R. Stewart: *Phys. Rev. B* **69** (2004) 024402.
- 17) J. Paglione, M. A. Tanatar, D. G. Hawthorn, E. Boaknin, R. W. Hill, R. Ronning, M. Sutherland, and L. Taillefer: *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 246405.
- 18) A. Bianchi, R. Movshovich, I. Vekhter, P. G. Pagliuso, and J. L. Sarrao: *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 257001.
- 19) T. B. Massalski: in *BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS Vol. 2* (ASM International)

第4章

新しい二次元ハニカム格子磁性体

$R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($R = \text{Gd} - \text{Lu}$) の基礎電子物性

4.1 はじめに

最近我々は、 $R\text{-Ni-Al}$ ($R = \text{希土類}$) の三元系における物質探査により、新しい希土類三元系化合物 $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($R = \text{Gd} - \text{Lu}$) の単結晶育成に成功した。 $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ の結晶構造は、ハニカム格子を組む希土類原子を含む層が、面間で大きく隔てられている二次元的な層状構造である。この特徴的な結晶構造が齎す磁氣的性質には興味を持たれる。本研究では $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ について電気抵抗率、比熱、磁化率測定を行い、その基礎電子物性を明らかにした。

4.2 単結晶育成

$R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($R = \text{Gd} - \text{Lu}$) の単結晶育成は Al をフラックスとした自己フラックス法により行った。原材料は希土類 $R(3\text{N})$, $\text{Ni}(4\text{N})$ および $\text{Al}(5\text{N})$ を用いた。Ni や Al は高温で石英と反応するため、原材料を入れたタンマン管を石英管に真空封入した二重構造のアンブルを用いて結晶育成を行った。結晶育成に用いた温度プロファイルを図 5.1 に示す。アンブルを $1050\text{ }^\circ\text{C}$ (YbNi_3Al_9 のみ $900\text{ }^\circ\text{C}$) まで加熱し 5 時間温度を保持して原材料を十分に溶融、混合させる。その後 -5

°C/h の速度で徐冷して結晶成長を行う。

結晶育成後, アンプルに残った余剰なフラックスは遠心分離により除去した. 結晶表面に残留したフラックスは酸を用いて除去した. フラックス除去後, 大きさ $5 \times 5 \times 3$ mm 程度の平板六角形状の結晶が得られた. $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ の単結晶の大きさは, 希土類元素のイオン半径が大きくなるに連れて小さくなる傾向にある. これは後述する構造欠陥と関係していると考えられる

$R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ の結晶構造として, ErNi_3Al_9 型構造と DyNi_3Al_9 型構造が報告されている^{1, 2)}. 両結晶構造共に三方晶系に属し, 空間群は $R32$ である. これらの結晶造は Ni_3 層, Al_3 層と $R_2\text{Al}_3$ 層から構成されており, これら三つの層が c 軸方向に最密構造となる様に積層している. Ni_3 層, Al_3 層では Ni , Al がそれぞれ三角格子を組み, $R_2\text{Al}_3$ 層では R が三角格子 Al_3 を中心とした二次元ハニカム格子を組む. ErNi_3Al_9 型構造は, $R_2\text{Al}_3$ 層において R と Al_3 が規則的な配列を成す構造である. 一方の DyNi_3Al_9 型構造では R と Al_3 が部分的に置き換わる構造欠陥を持つ. この構造欠陥は, 希土類のイオン半径が大きくなると Al_3 との原子間距離が狭まり, 規則的な配列を保てなくなるために起こると考えられる.

得られた結晶の物質同定は粉末 X 線回折測定により行った. $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ について得られた粉末 X 線回折パターンを図 5.2 に示す. 粉末 X 線回折パターンにおいて ErNi_3Al_9 型構造と DyNi_3Al_9 型構造の差異は, 例えば低角側のピーク強度に現われる. DyNi_3Al_9 型構造では構造欠陥のために $[01n]$ 面からの回折線の強度が ErNi_3Al_9 型構造に比べて著しく弱くなる. このことから, $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ の結晶構造を, $R = \text{Gd} - \text{Ho}$ では DyNi_3Al_9 型構造, $R = \text{Er} - \text{Lu}$ については ErNi_3Al_9 型構造と推定した. 粉末 X 線回折測定の結果からこれら結晶構造を判別するのは非常に困難であるため, 今後放射光粉末 X 線回折測定より結晶構造を決定する必要がある.

$R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ の格子定数の変化を図 5.3 に示す. 格子定数は希土類の原子番号が増すに連れて小さくなる, ランタノイド収縮に従う変化を示す. YbNi_3Al_9 ではランタノイド収縮から僅かに上に外れる. これは Yb の価数が $+3$ 価から $+2$ 価へ, 僅かにずれていることを示唆する.

4.3 電気抵抗率

電気抵抗率 ρ は直流四端子法により, 電流方向 a 軸 ($j \parallel a$), c 軸 ($j \parallel c$) について温度 $T = 1.5 - 300$ K まで測定を行った. $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($R = \text{Gd} - \text{Lu}$) の電気抵抗率の温度依存性をそれぞれ図

5.4(a) – (h) に示す. 室温における抵抗率の比 ρ_c/ρ_a は概ね 1.2 程度であり, 電流方向による異方性は僅かである. YbNi_3Al_9 および LuNi_3Al_9 を除く $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($R = \text{Gd} - \text{Tm}$) の抵抗率は温度低下に伴い単調に減少する通常金属的振る舞いを示す. 磁気秩序温度 T_M において抵抗率は折れを示し, その後急激に減少する. YbNi_3Al_9 では抵抗率の対数的増大や結晶場励起準位に起因する極大など近藤格子系の特徴的な振る舞いが観測される. LuNi_3Al_9 では通常金属的な振る舞いであり, 低温において残留抵抗値に収束する.

図 5.5 に $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($R = \text{Gd} - \text{Lu}$) の $j \parallel a$ における電気抵抗率の温度依存性を併せて示す. 高温における抵抗率の絶対値は, 希土類の原子番号が大きくなるに連れて小さくなる傾向にある. この傾向は, 後述する de-Genne 係数により概ね説明される. $R = \text{Gd}, \text{Tb}$ および Ho では残留抵抗率が大きい. これは構造欠陥が原因に挙げられる.

図 5.6 に $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($R = \text{Gd} - \text{Yb}$) の電気抵抗率の磁氣的成分 ρ_{mag} の室温における絶対値と磁気秩序温度 T_M の de-Genne 係数によるスケーリングプロットを示す. 図には de-Genne 係数 $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$ を実線で併せて示してある. ここで g_J は Lande の g 因子, J は全角運動量である. $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ の ρ_{mag} は $\rho_{\text{mag}} = \rho(R\text{Ni}_3\text{Al}_9) - \rho(\text{LuNi}_3\text{Al}_9)$ として求めた. $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ の T_M は概ね de-Genne 係数で整理される. これは $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ の磁気秩序温度が希土類原子間のスピン成分による相互作用の大きさに存していることを示唆する. ρ_{mag} も概ね de-Genne スケーリングに従うが, 構造欠陥による残留抵抗率の増強の効果などにより原子番号の大きい GdNi_3Al_9 や TbNi_3Al_9 では差異が見られる. YbNi_3Al_9 では ρ_{mag}, T_M 共に de-Genne スケーリングから大きく逸脱している. この結果は, YbNi_3Al_9 では近藤効果や結晶場効果とその磁氣的性質に大きく寄与していることを示唆する.

4.4 比熱

比熱 C は熱緩和法により温度 $T = 2 - 300$ K まで測定を行った. 図 5.7 に $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($R = \text{Gd} - \text{Lu}$) の比熱 C の温度依存性を併せて示す. LuNi_3Al_9 の比熱は通常金属的であり, 単調に減少する振る舞いを示す. 磁性を持つ希土類元素 $R = \text{Gd} - \text{Yb}$ では, 磁気秩序温度 T_M で λ 型のシャープな比熱のとびが観測される. $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ の T_M は 23.0 K ($R = \text{Gd}$), 18.5 K (Tb), 8.4 K (Dy), 3.5 K (Ho), 6.4 K (Er), 2.9 K (Tm), 3.4 K (Yb) である. 表 5.1 に $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ の磁氣的性

表 4.1 $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($R = \text{Gd} - \text{Lu}$) の磁性, 磁気秩序温度 T_M , 有効磁気モーメント μ_{eff} , ワイス温度 Θ_p , および磁化容易方向

R	Magnetism	T_M [K]	μ_{eff} [$\mu_B/R\text{-ion}$]		Θ_p [K]		Axis of easy magnetization
			$\parallel a$	$\parallel c$	$\parallel a$	$\parallel c$	
Gd	Antiferro	23.0	8.02	8.13	-27.0	-31.3	-
Tb	Weakferro	18.5	9.76	10.1	7.9	-46.2	$\perp c$
Dy	Antiferro	8.4	10.8	11.0	-0.9	-31.6	$\perp c$
Ho	Antiferro	3.5	10.1	10.3	-0.4	-11.4	$\perp c$
Er	Antiferro	6.4	9.53	9.68	-5.1	10.6	$\parallel c$
Tm	Antiferro	2.9	7.65	7.66	-15.0	19.4	$\parallel c$
Yb	Antiferro	3.4	4.34	4.35	-14.1	21.6	$\perp c$
Lu	Dia						

質を纏める.

$R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($R = \text{Gd} - \text{Yb}$) について $4f$ 電子による比熱の寄与 C_{4f} の温度依存性をそれぞれ図 5.8(a) - (g) に示す. ここで C_{4f} は $C_{4f} = C(R\text{Ni}_3\text{Al}_9) - C(\text{LuNi}_3\text{Al}_9)$ とした. また, $4f$ 電子のエントロピー S_{4f} を

$$S_{4f} = \int_0^T \frac{C_{4f}}{T} dT \quad (4.1)$$

として求めた. $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ の S_{4f} の温度依存性を図 5.8(a) - (g) に実線で併せて示す. $R = \text{Gd}$ では軌道運動量 $L = 0$ であり結晶場効果は現れず, S_{4f} は $T_M = 23.0$ K において基底 J 多重項 ($J = 7/2$, 状態数 $W = 2J + 1 = 8$) の持つエントロピーの最大値 $S = 17.3$ J/(molK) まで回

復する。 $R = \text{Er}$, Tm および Yb では、結晶場励起準位によるショットキーピークが $10 \sim 20 \text{ K}$ において観測される。 $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ では、約 100 K までに S_{4f} が基底 J 多重項から期待されるエントロピーの最大値 $R \log(2J + 1)$ に達していることから、結晶場分裂は 100 K 程度であることが予想される。

4.5 磁化率

磁化率 χ は SQUID 磁束計を用いて印加磁場方向 a 軸 ($H \parallel a$), c 軸 ($H \parallel c$) について磁場 $H = 1 \text{ kOe}$, 温度 $T = 2 - 300 \text{ K}$ まで測定を行った。 $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($R = \text{Gd} - \text{Lu}$) の磁化率, 逆磁化率の温度依存性を図 5.9(a) - (g), 図 5.10(a) - (g) にそれぞれ示す。 LuNi_3Al_9 が反磁性を示すことから, $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ において Ni の磁気モーメントは消失している。 $R = \text{Gd} - \text{Yb}$ では, 磁化率は $T > 50 \text{ K}$ において Curie-Weiss 則に従う。有効磁気モーメント μ_{eff} およびワイス温度 Θ_p を表 5.2 に併せて示す。 $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ の μ_{eff} はそれぞれ +3 価の希土類イオンで期待される値と実験誤差の範囲内で一致しており, 希土類は高温で +3 価の状態である。 $T < 30 \text{ K}$ の低温において磁化率は, 結晶場効果の影響により Curie-Weiss 則から逸れ, 磁気秩序温度で折れ曲がりを示す。 YbNi_3Al_9 では $H \parallel a$ においてメタ磁性転移を反映した折れが観測される。

4.6 磁化

磁化 M は温度 $T = 2 \text{ K}$ において印加磁場方向 a 軸 ($H \parallel a$), c 軸 ($H \parallel c$) について磁場 $H = 0 - 50 \text{ kOe}$ まで測定を行った。 $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($R = \text{Gd} - \text{Yb}$) の磁化曲線を図 5.11(a) - (g) にそれぞれ示す。磁化曲線から, $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ の磁化容易方向は $R = \text{Tb}$, Dy , Ho および Yb では c 軸に垂直な方向であり, $R = \text{Er}$ および Tm では c 軸方向であることが分かる。 $R = \text{Gd}$ では印加磁場方向に依らず等方的である。磁化容易方向の差異は結晶場パラメータが影響していることが, $R\text{Rh}_4\text{B}_4$ ³⁾ や $R\text{RhIn}_5$ ⁴⁾ の結晶場効果の解析により報告されている。

$R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ の磁化困難方向の磁化は, 磁場に対して直線的に増大する。磁化容易方向の磁化は, R により異なる振る舞いを示す。 $R = \text{Gd}$ では, 低磁場において僅かに磁化が立ち上がる, 弱強磁性的振る舞いが観測される。 $R = \text{Tb}$ では残留磁化 M_r が $0.2\mu_B/\text{Tb}$ 程度のヒステリシスループを描く。 GdNi_3Al_9 および TbNi_3Al_9 では構造欠陥の影響が大きく, 磁氣的性質に影響してい

る可能性がある。DyNi₃Al₉ および HoNi₃Al₉ では、磁化は磁場に対して直線的に増大した後、飽和する。その飽和磁化は $R = Dy$ では $6.8 \mu_B/Dy-ion$, Ho では $7.2 \mu_B/Ho-ion$ であり、+3 価の希土類イオンから期待される飽和磁化の 70 % 程度に留まっている。この原因として結晶場効果が挙げられる。また、HoNi₃Al₉ では強磁場においてヒステリシスループを描いており、この磁場領域において特殊な磁気構造を形成している可能性がある。 $R = Er$ および Tm ではメタ磁性転移磁場 $H_M = 10$ および 5 kOe においてメタ磁性転移を示す。メタ磁性転移後、磁化は飽和する。飽和磁化は $R = Er$ について $8.5 \mu_B/Er-ion$, Tm では $6.5 \mu_B/Tm-ion$ であり、+3 価の希土類イオンで期待される飽和磁化の値を示す。従って、ErNi₃Al₉ および TmNi₃Al₉ では結晶場分裂は小さいと考えられる。YbNi₃Al₉ では $H_M = 1$ kOe という極めて低い磁場においてメタ磁性転移を示す。YbNi₃Al₉ の磁気構造は磁場に対して非常に敏感であることが分かる。

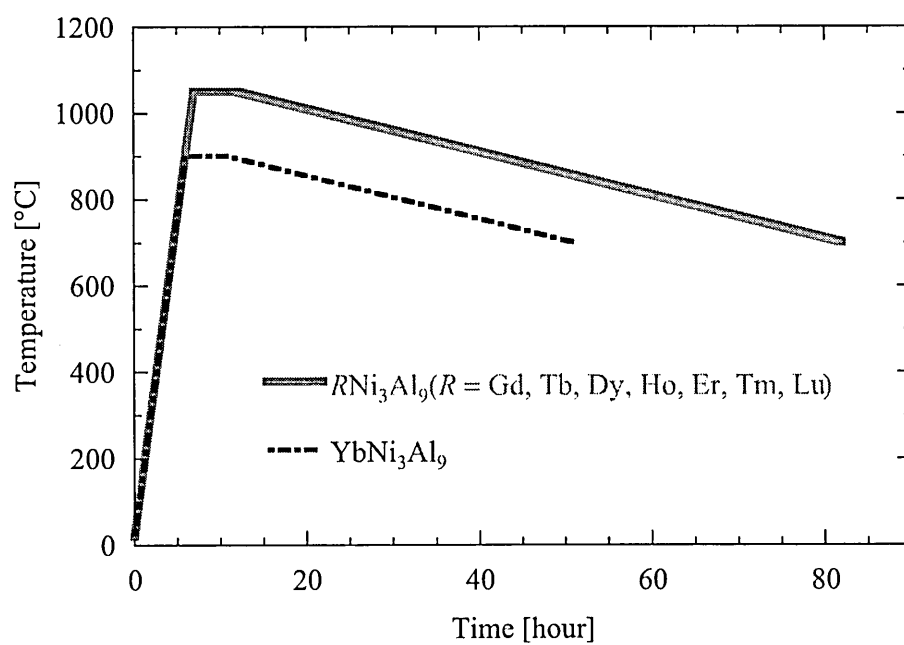
4.7 まとめ

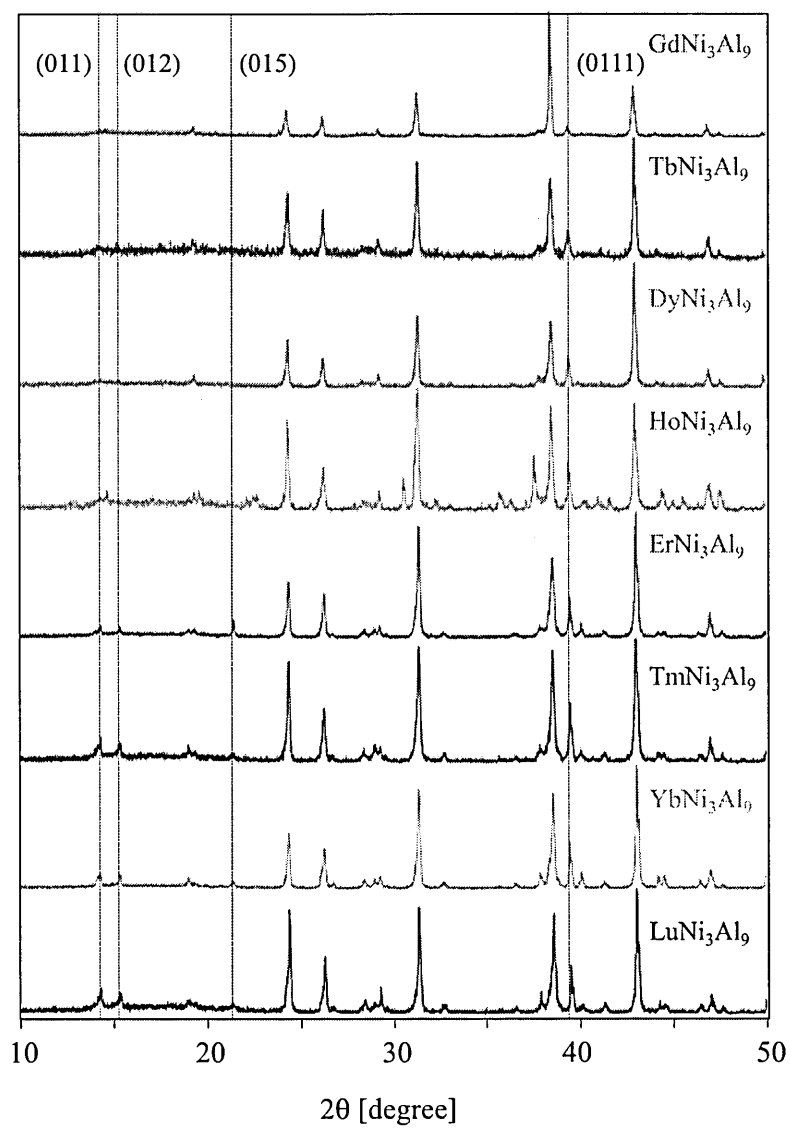
本研究では二次元ハニカム格子磁性体 RNi_3Al_9 ($R = Gd - Lu$) の単結晶を育成し、その基礎電子物性を電気抵抗率、比熱および磁化率測定により明らかにした。

RNi_3Al_9 の結晶構造は、 $R = Er - Lu$ では三方晶 ErNi₃Al₉ 型構造であるが、 $R = Gd - Ho$ では希土類のイオン半径が大きいために不規則な配列となる構造欠陥を持つ三方晶 DyNi₃Al₉ 型構造と推定した。

希土類が磁性を持たない LuNi₃Al₉ は通常金属であり反磁性を示すことから、 RNi_3Al_9 において Ni の磁気モーメントは消失している。希土類が磁性を持つ $R = Gd - Yb$ では、希土類は +3 価の状態であり低温において磁気秩序を示すことを明らかにした。その磁気秩序温度は概ね de-Genne 係数でスケーリングされることを示した。YbNi₃Al₉ では、重い電子系特有の性質である近藤効果により、その磁気秩序温度や抵抗率の磁氣的成分が de-Genne スケーリングから大きく外れていると考えられる。

RNi_3Al_9 の磁化容易方向は、結晶場効果の影響により $R = Gd$ では等方的、 $R = Tb - Ho$ および Yb では c 面内、 $R = Er$ および Tm では c 軸方向と、その希土類元素により異なる事を明らかにした。 $R = Er, Tm$ および Yb では容易方向の磁化においてメタ磁性転移を示すことを明らかにした。特に、YbNi₃Al₉ のメタ磁性転移磁場は $H_M = 1$ kOe と極めて低磁場である。

図 4.1 RNi_3Al_9 ($R = Gd - Lu$) の結晶育成温度プロファイル

図 4.2 $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($R = \text{Gd} - \text{Lu}$) の粉末 X 線回折結果

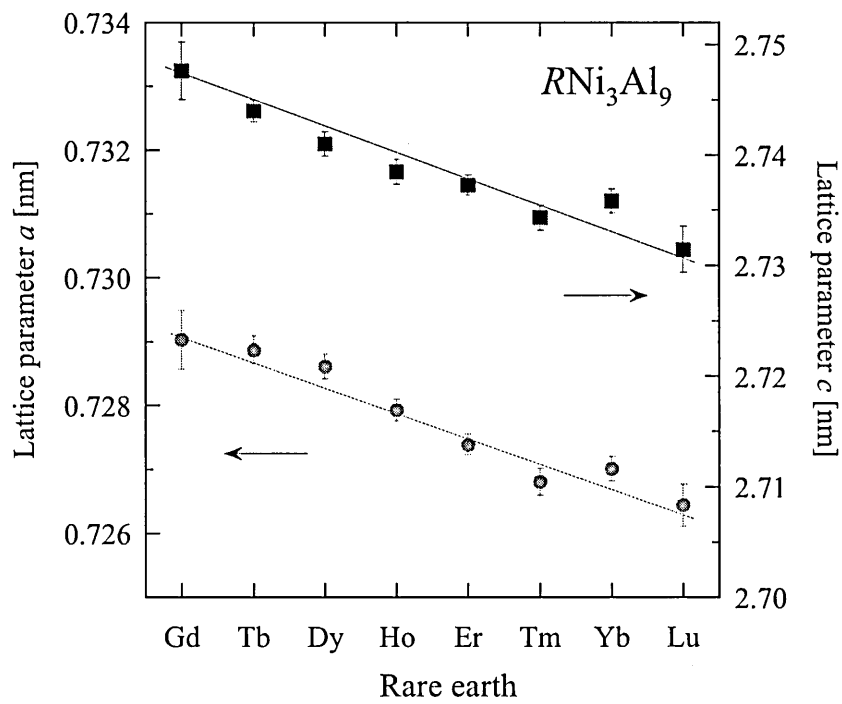
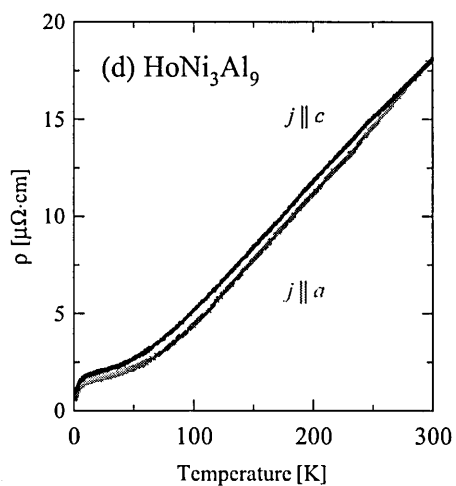
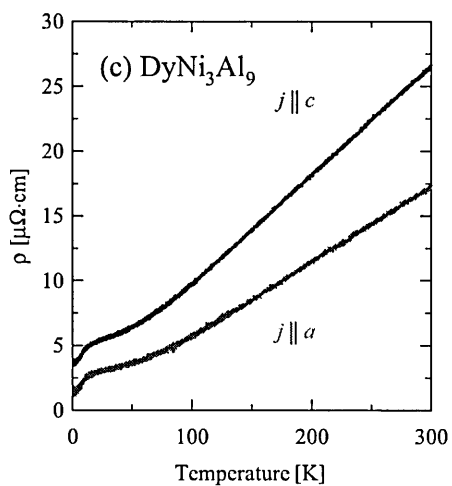
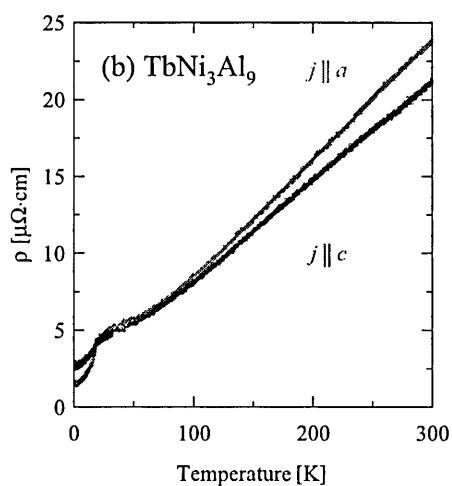
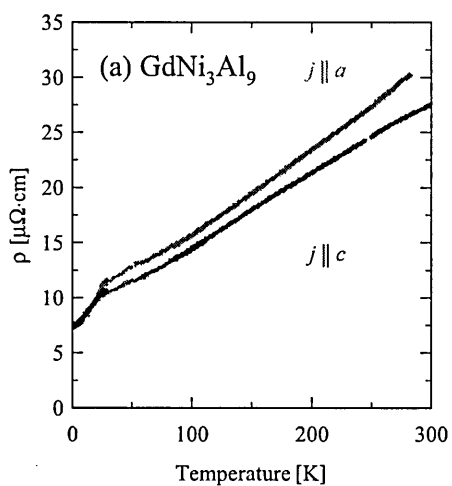


図 4.3 RNi_3Al_9 ($R = Gd - Lu$) の格子定数の変化



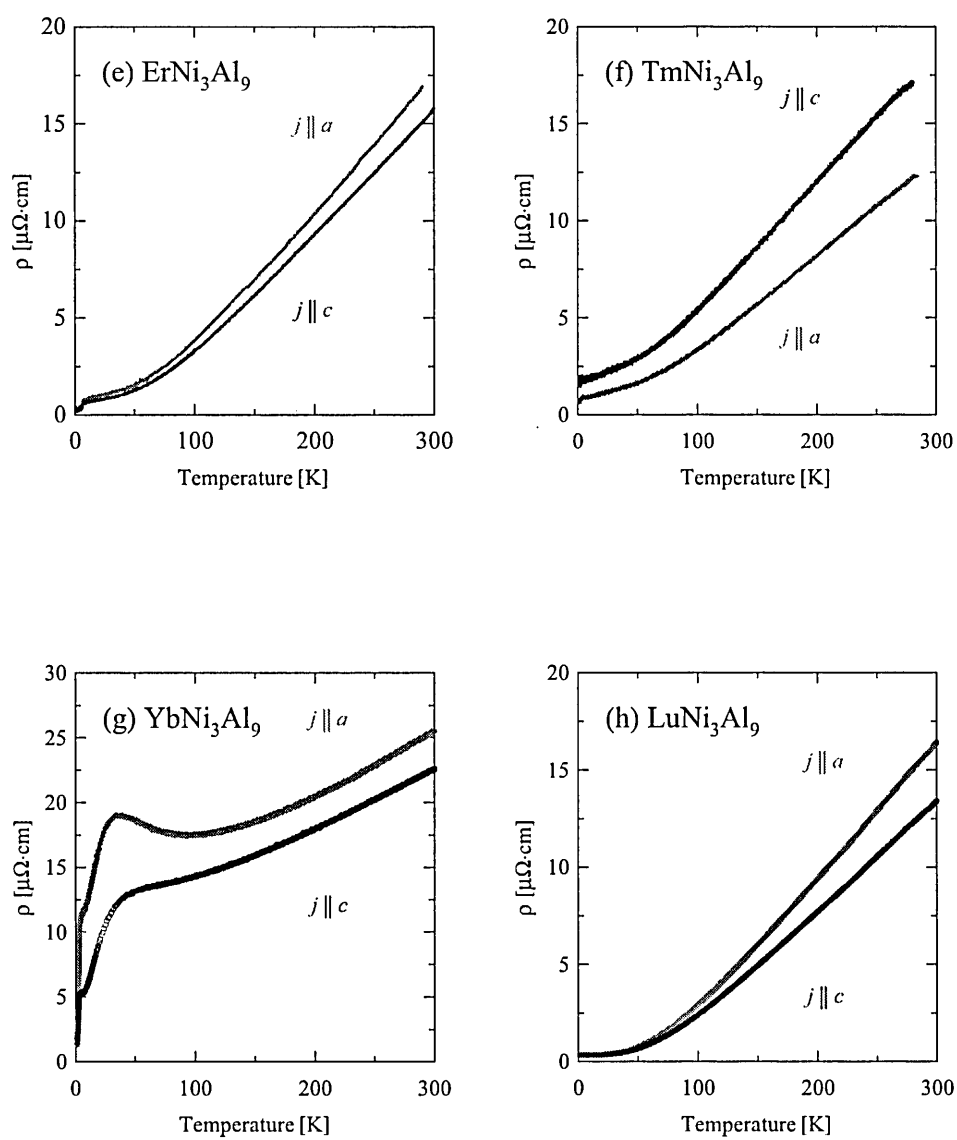


図 4.4 $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($R = \text{Gd} - \text{Lu}$) の電気抵抗率 ρ の温度依存性

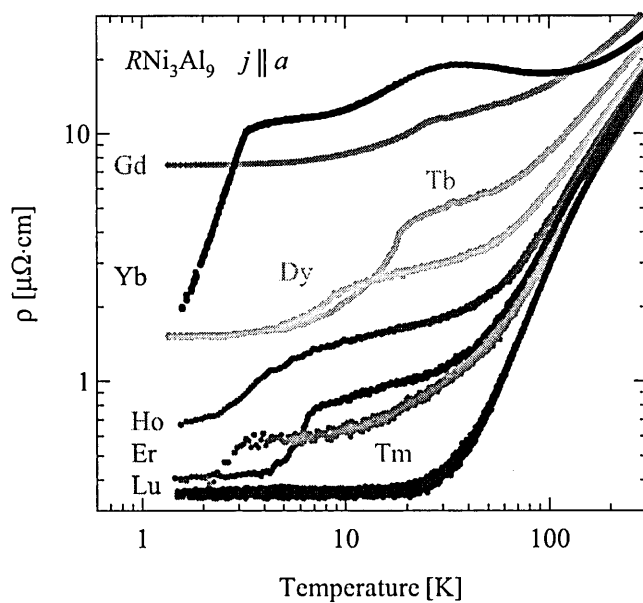


図 4.5 $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($R = \text{Gd} - \text{Lu}$) の電気抵抗率 ρ の温度依存性 ($j \parallel a$)

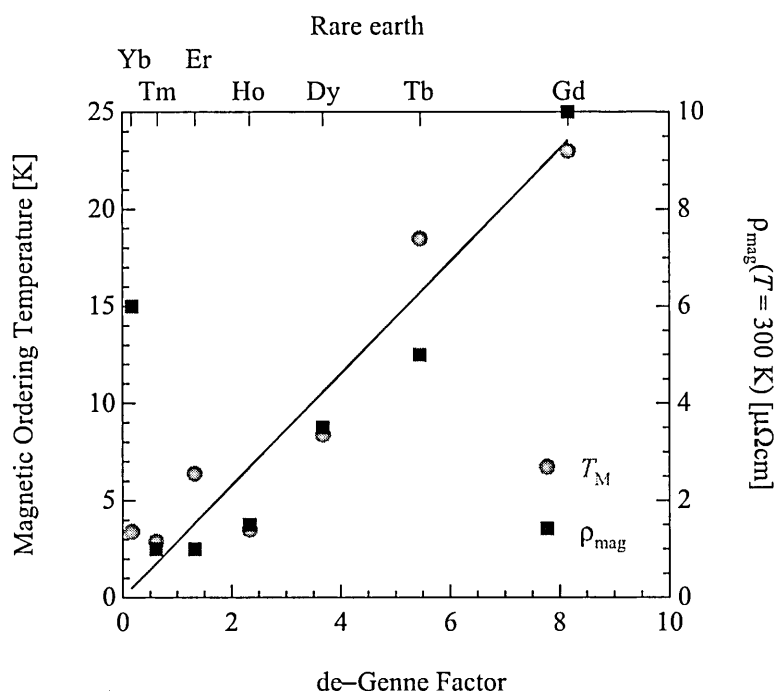


図 4.6 $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($R = \text{Gd} - \text{Lu}$) の磁気秩序温度 T_M と電気抵抗率の磁気的成分 ρ_{mag}

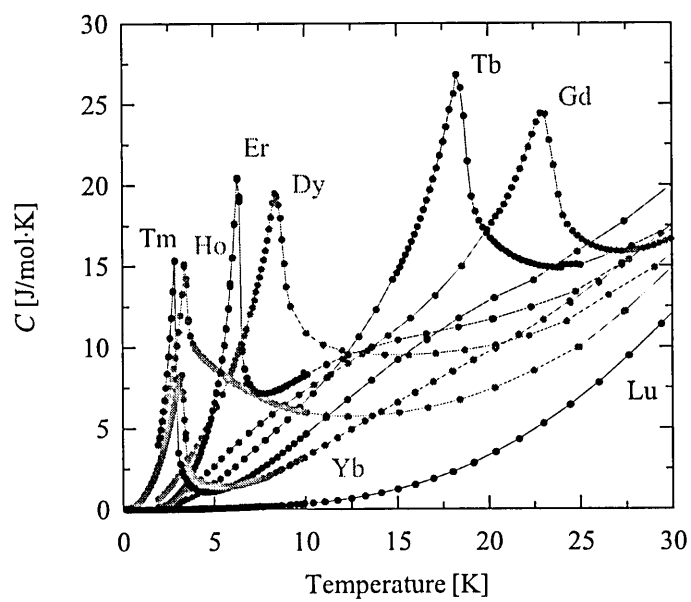
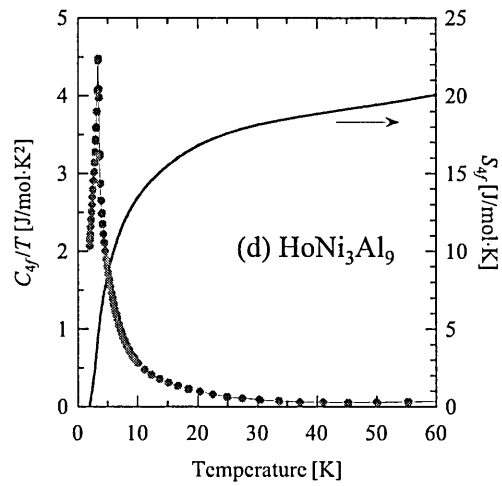
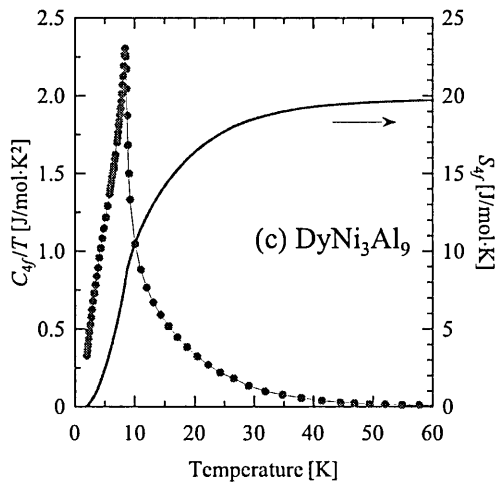
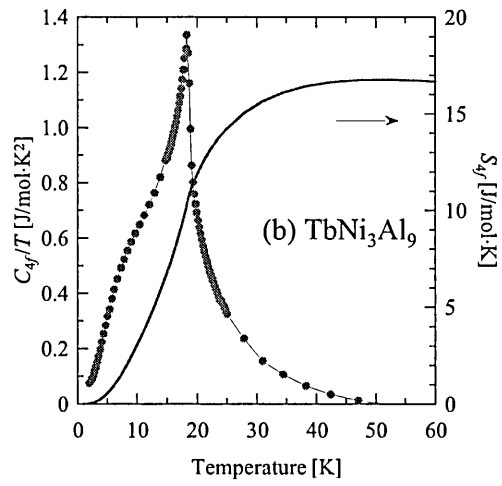
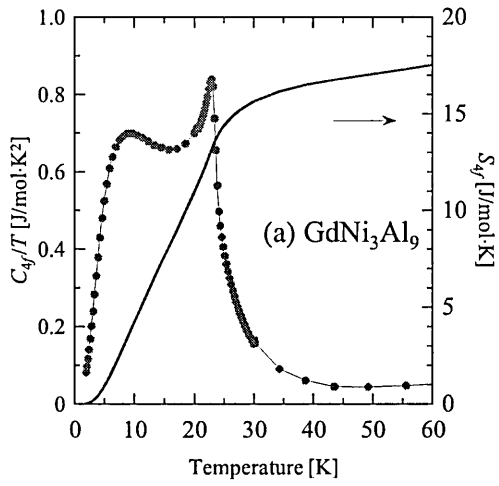


図 4.7 RNi_3Al_9 ($R = Gd - Lu$) の比熱 C の温度依存性 (低温域)



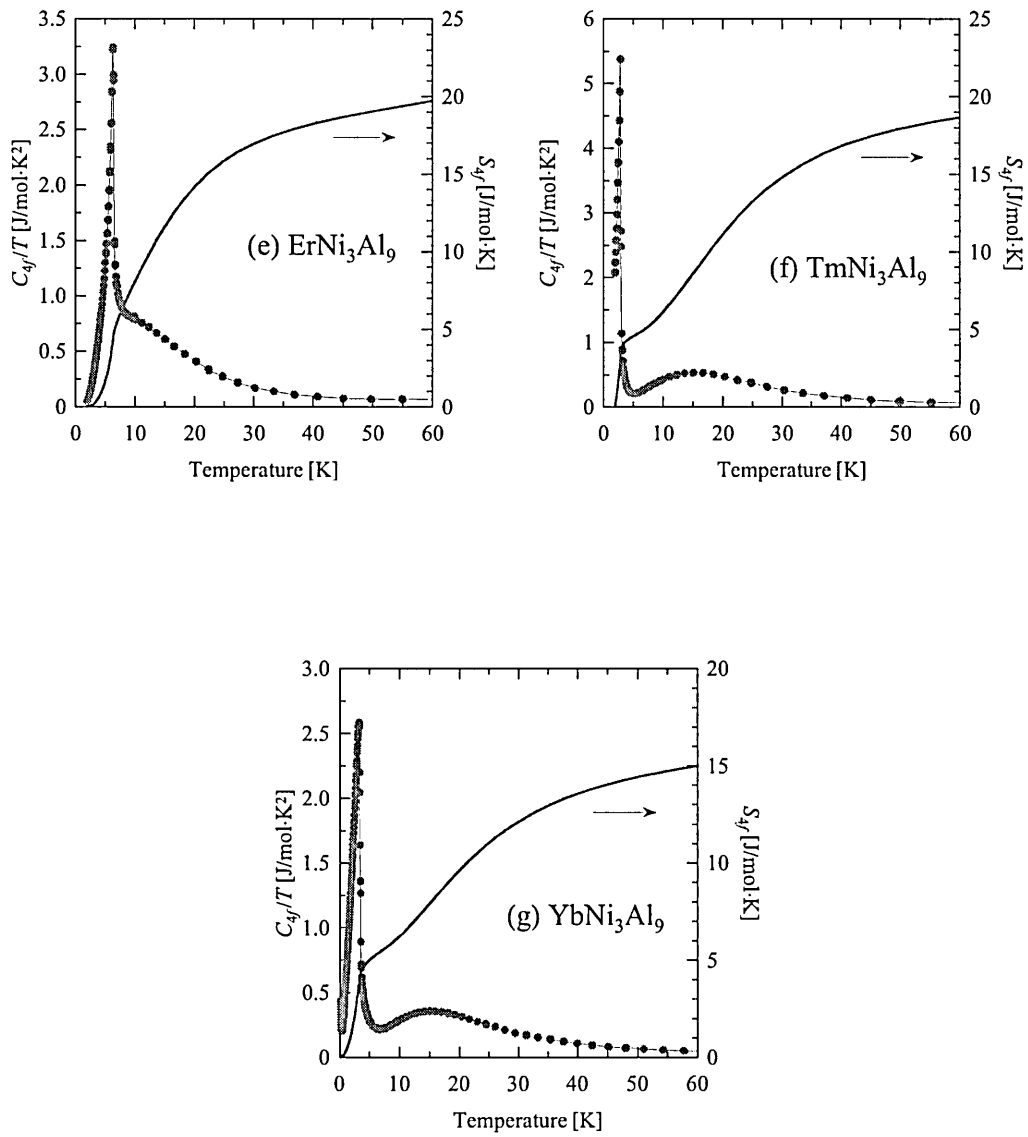
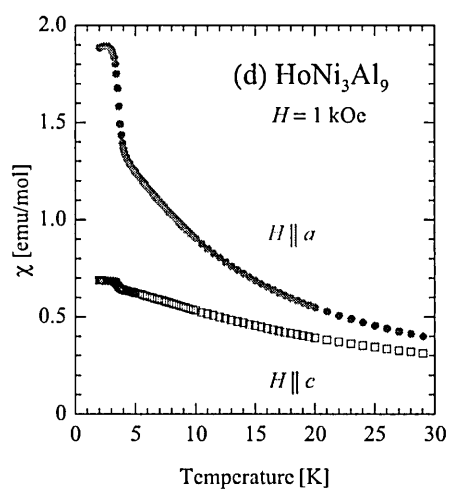
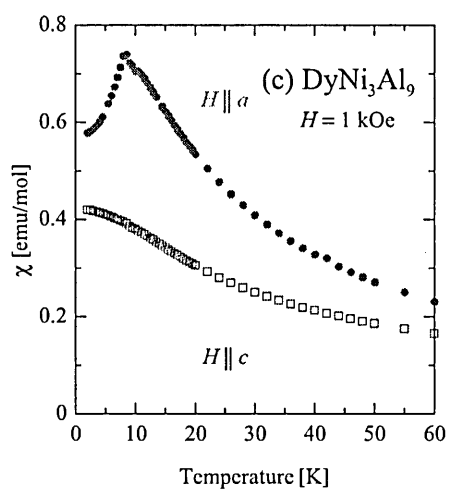
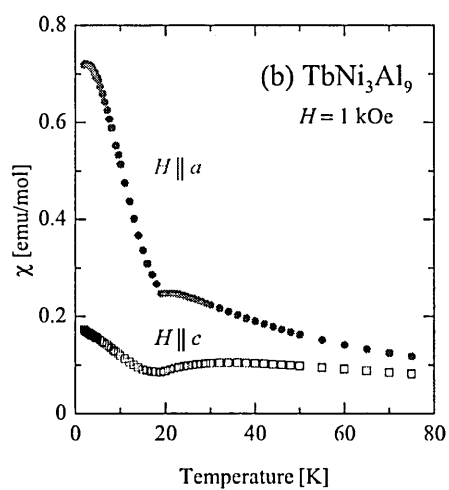
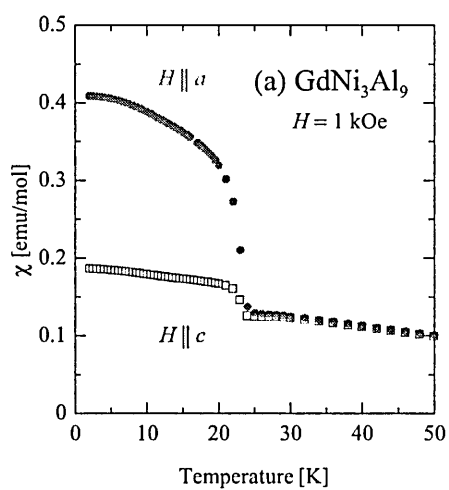


図 4.8 $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($R = \text{Gd} - \text{Yb}$) の $4f$ 電子による比熱の寄与 C_{4f} とエントロピー S_{4f} の温度依存性



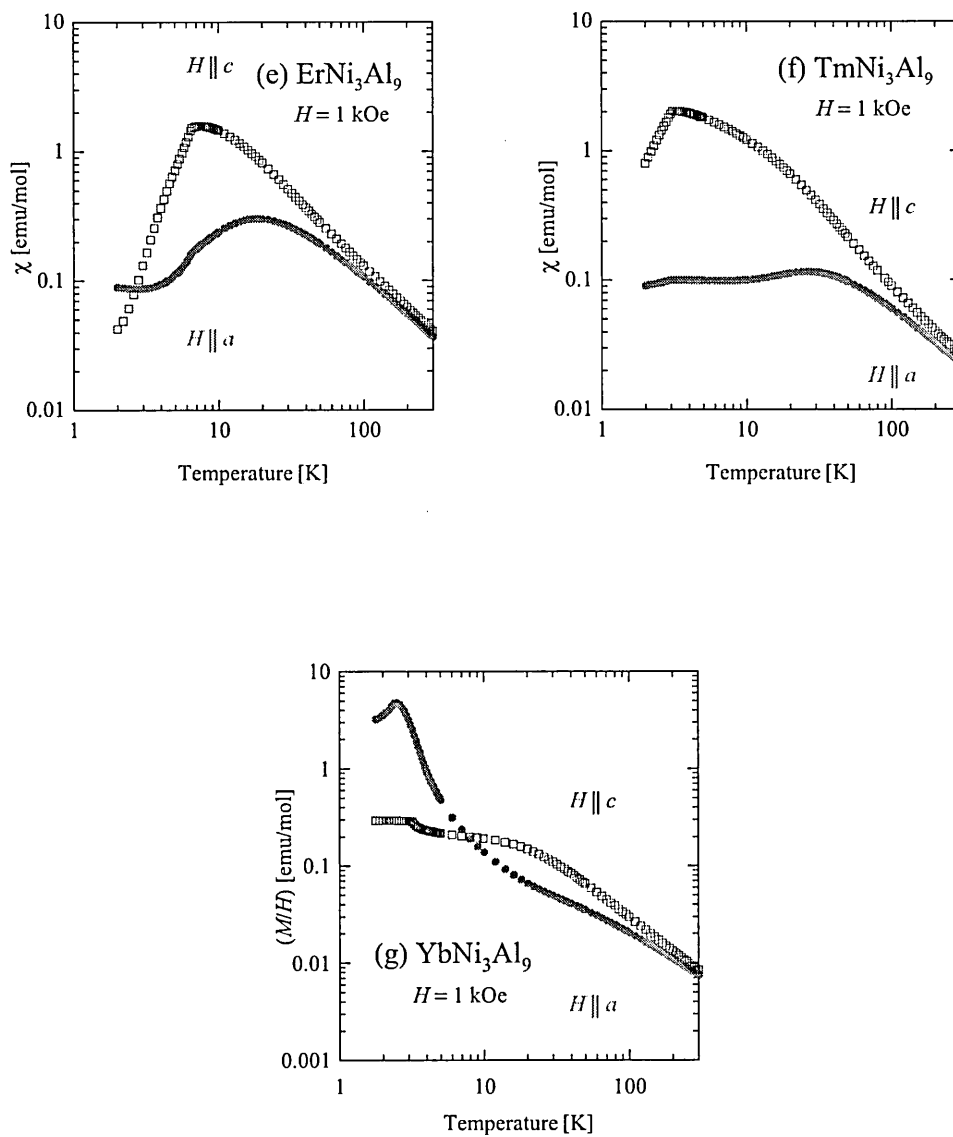
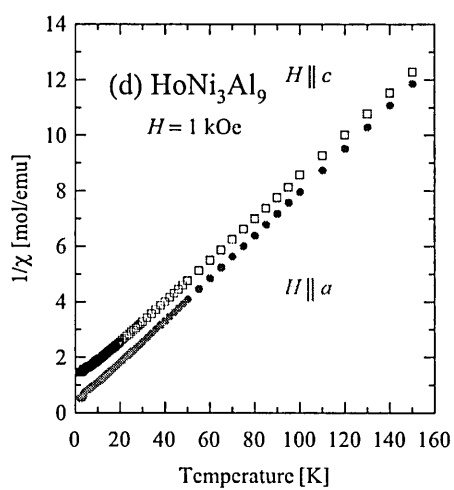
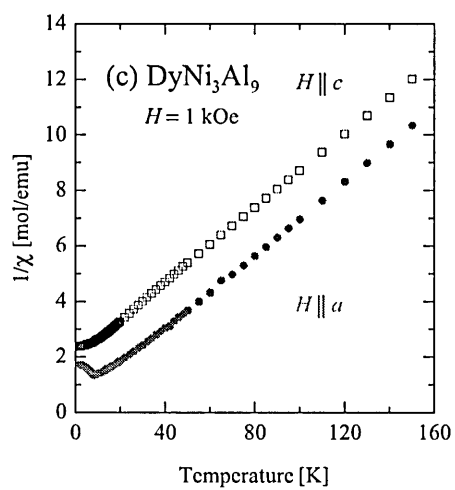
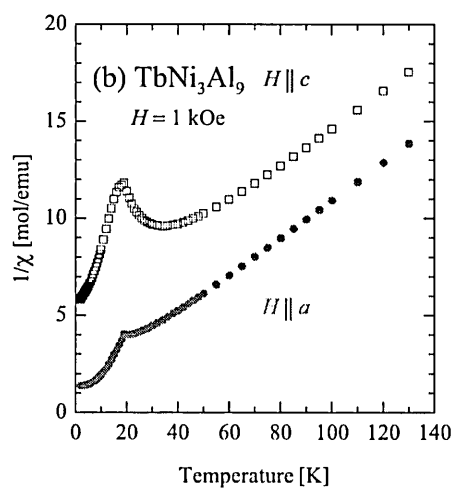
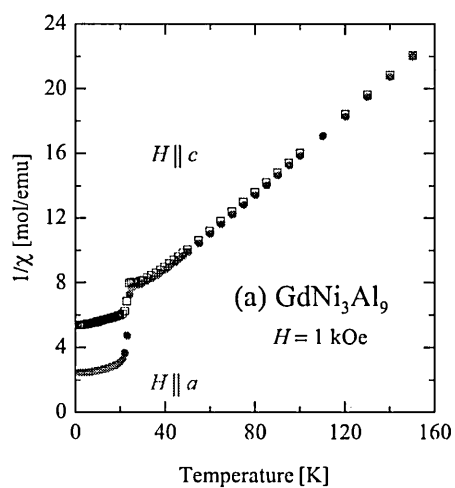


図 4.9 $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($R = \text{Gd} - \text{Yb}$) の磁化率 χ の温度依存性



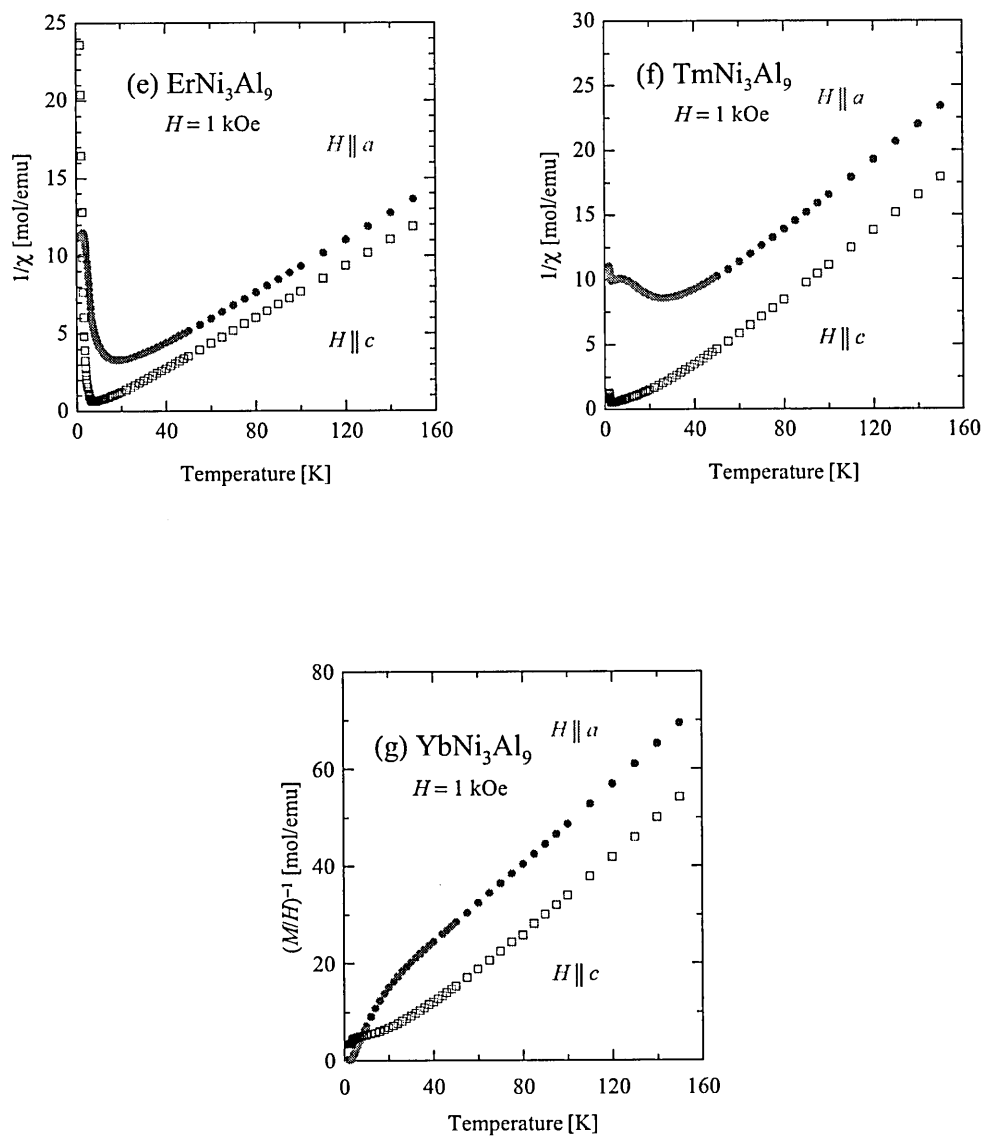
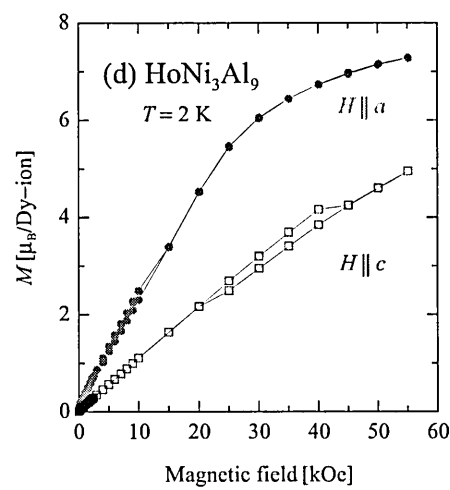
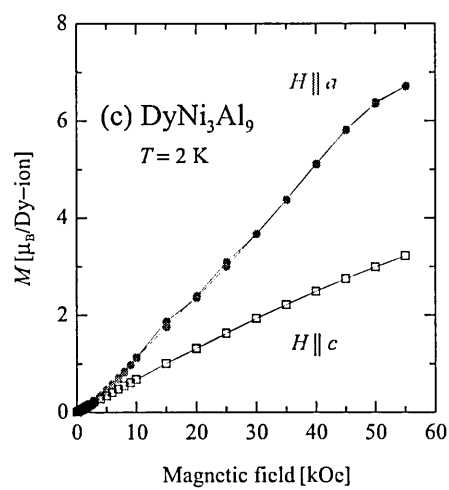
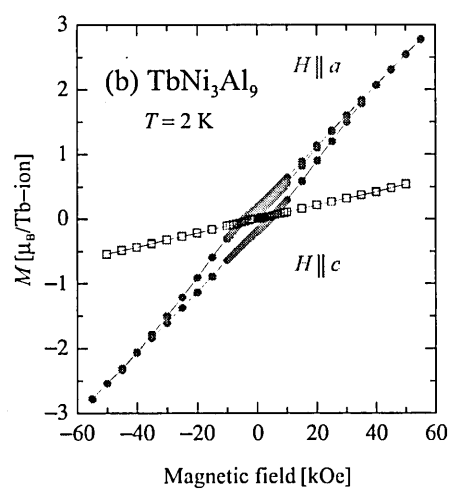
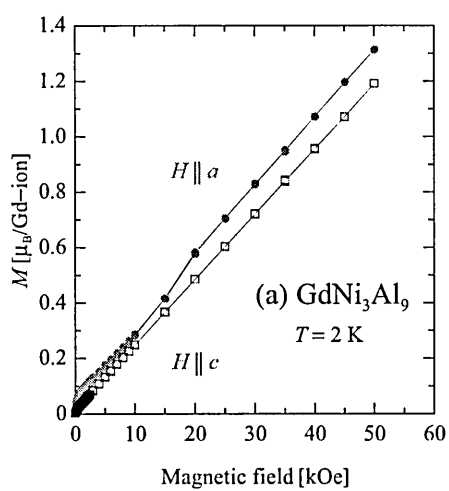


図 4.10 $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($R = \text{Gd} - \text{Yb}$) の逆磁化率 $1/\chi$ の温度依存性



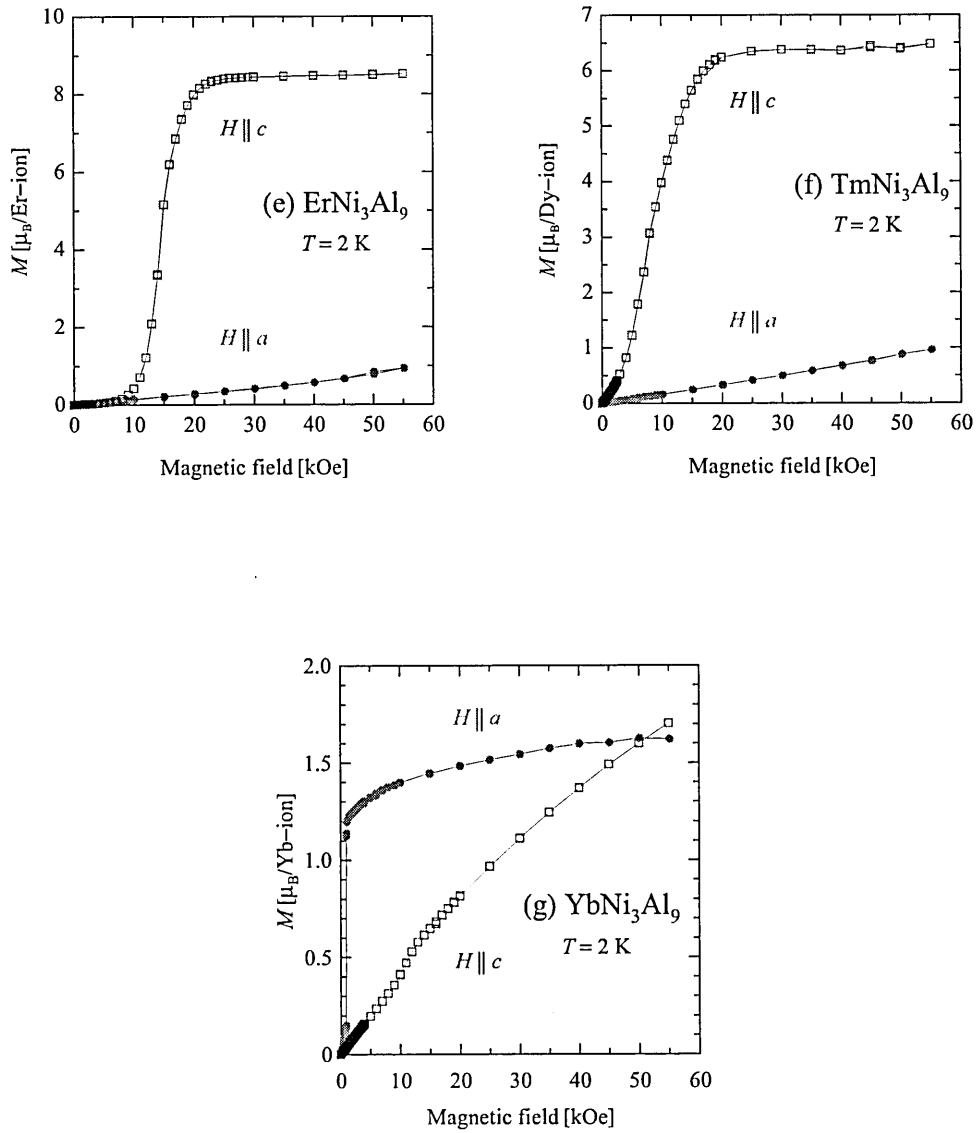


図 4.11 $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($R = \text{Gd} - \text{Yb}$) の磁化曲線 M

参考文献

- 1) R. E. Gladyshevskii, K. Cenzual, H. D. Flack, and E. Parthe: *Acta Crystallogr. B* **49** (1993) 468.
- 2) Y. Lutsyshyn, Y. Tokaychuk, V. Davydov, and R. Gladyshevskii: *Chem. Met. Alloys* **1** (2008) 303.
- 3) B. D. Dunalap, L. N. Hall, F. Behroozi, and G. W. Crabtree: *Phys. Rev. B* **29** (1984) 6244.
- 4) N. V. Hieu, T. Takeuchi, H. Shishido, C. Tonohiro, T. Yamada, H. Nakashima, K. Sugiyama, R. Settai, T. D. Matsuda, Y. Haga, M. Hagiwara, K. Kindo, S. Araki, Y. Nozue, and Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 064702.

第5章

新しい近藤格子系化合物 YbNi_3X_9 ($X = \text{Al}, \text{Ga}$) の基礎電子物性

5.1 はじめに

重い電子系物質において非フェルミ液体状態などの量子臨界現象や磁気秩序相近傍における重い電子系超伝導など新奇な電子物性が注目され活発な研究が行われている。これら重い電子系の研究の舞台は $4f^1$ 電子系の Ce 系化合物が中心であった。これに対し、Ce 系化合物と対称的な $4f$ 電子配置となる $4f^1$ 正孔系の Yb 系化合物では、Ce 系化合物に見られる近藤効果や重い電子状態、さらには重い電子系における超伝導の出現が期待される。Ce 系化合物の電子物性を理解するためにも、Yb 系化合物は重要な物質群である。しかし Yb 系化合物の物質合成は Yb の高い蒸気圧などにより一般に容易ではなく、研究対象となる純良単結晶が得られにくい。さらに多くの Yb 系化合物は Yb が +2 価の閉殻状態となる通常金属であった。このような事情から、Yb 系化合物では重い電子系物質についての研究は発展していなかった。

最近我々は、Yb-Ni-X ($X = \text{Al}, \text{Ga}$) の三元系における物質探査において X をフラックスとした自己フラックス法により、これまで電子物性が研究されていない新しい Yb 系化合物 YbNi_3X_9 の単結晶育成に成功した。 YbNi_3X_9 の結晶構造は共に三方晶 ErNi_3Al_9 型 (空間群 $R\bar{3}2$) であり、系の磁性を担う Yb イオンを含む Yb_2X_3 層が Ni_3 層、 X_3 層に c 軸方向に大きく隔てられた二次元的な構造である。基礎物性測定から、 YbNi_3Al_9 は反強磁性秩序温度 $T_N = 3.4$

K の重い電子系反強磁性体, YbNi_3Ga_9 は価数揺動物質であることが明らかとなった. 重い電子系反強磁性体 YbNi_3Al_9 の Al を同族元素である Ga で置き換えているにも拘らず YbNi_3Ga_9 は価数揺動物質に変貌する. このように同じ結晶構造を持つ物質において基底状態が重い電子系反強磁性から価数揺動まで変化することには非常に興味を持たれる. その電子状態の比較研究は, Yb 系化合物において重い電子状態が形成されるメカニズムの解明に貢献することが期待される.

本研究では YbNi_3X_9 について純良単結晶を用いた電気抵抗率 ρ , 比熱 C , 磁化率 χ の測定を行い, その本質的な基礎電子物性を明らかにした. YbNi_3X_9 の電子物性の差異について比較検討を行い, その起源について考察した.

5.2 単結晶育成

YbNi_3X_9 ($X = \text{Al}, \text{Ga}$) の単結晶育成は X をフラックスとした自己フラックス法により行った. 原材料は Yb(3N), Ni(4N) および Al(5N) あるいは Ga(5N) を用いた. Ni や Al は高温で石英と反応するため, 原材料を入れたタンマン管を石英管に真空封入した二重管構造のアンブルを用いて結晶育成を行った. また結晶育成中の蒸気圧の高い Yb の蒸発を抑制するため, 原材料を入れたタンマン管の上部は石英ウールを用いて蓋をした. 結晶育成に用いた温度プロファイルを図 4.1 に示す. アンブルを 900°C まで加熱し 5 時間温度を保持して原材料を十分に熔融, 混合させる. その後 $-5^\circ\text{C}/\text{h}$ の速度で徐冷して結晶成長を行う. 結晶育成後, アンブル内に残った余剰なフラックスは遠心分離を行い除去した. さらに結晶表面に残留したフラックスは Al では酸, Ga については温めた蒸留水を用いて除去した. フラックス除去後, YbNi_3Al_9 では大きさ $5 \times 5 \times 3$ mm 程度, YbNi_3Ga_9 では大きさ $2 \times 2 \times 1$ mm 程度の平板六角形状の結晶が得られた.

得られた結晶の物質同定は粉末 X 線回折測定により行った. 測定された回折線について Rietveld 解析を行い, 結晶パラメータを求めた. 図 4.2 に観測された回折パターンおよび三方晶 ErNi_3Al_9 型構造に基づき解析されたフィッティング曲線を併せて示す. 全ての回折線は ErNi_3Al_9 型構造に基づく回折線として指数を付けることができる. しかし, 粉末 X 線回折測定の結果からは, ErNi_3Al_9 型構造と非常によく似た構造である DyNi_3Al_9 の区別は非常に困難であり, YbNi_3X_9 の結晶構造を判断することはできなかった. ErNi_3Al_9 型構造と DyNi_3Al_9 型構造は共に三方晶系の空間群 $R32$ に属する結晶構造である^{1, 2)}. これら結晶構造の差異は, 系の磁

性を担う希土類原子 R の配列に見られる。ErNi₃Al₉ 型構造では希土類原子 R と Al 原子から構成される $R_2\text{Al}_3$ 層内において、三角格子 Al₃ を中心として R が二次元ハニカム格子を組む規則的な配列をしている。一方、DyNi₃Al₉ 型構造は $R_2\text{Al}_3$ 層内の R と Al₃ が部分的に置換される構造欠陥を持つ。YbNi₃X₉ の磁気構造など磁性について理解するには、その結晶構造の理解が必要となる。現在、放射光粉末 X 線回折測定による YbNi₃X₉ の結晶構造の解析を進めている。最近、放射光粉末 X 線回折測定から格子定数が YbNi₃Al₉ については $a = 0.724301(10)$ nm, $c = 2.72494(8)$ nm, YbNi₃Ga₉ では $a = 0.721798(10)$ nm, $c = 2.74744(11)$ nm と求められた³⁾。YbNi₃Ga₉ の格子定数が YbNi₃Al₉ と比較して、 a 軸方向に 0.4 % 程縮んでおり、 c 軸方向には 0.8 % 程伸びている (図 4.3(a))。Yb 周辺の原子配置を比較すると、YbNi₃Ga₉ では Yb 周辺に配位する X が Yb に近づく (図 4.3(b))。この局所的構造の変化が YbNi₃X₉ の電子状態の違いに寄与している可能性がある。

結晶方位および単結晶性は背面反射 Laue 測定により確認した。綺麗な Laue 斑点が観測され、ErNi₃Al₉ 型構造のそれとよく一致しており、結晶の単結晶性は良いことが分かる。

5.3 重い電子系反強磁性体 YbNi_3Al_9

5.3.1 電気抵抗率

電気抵抗率 ρ は直流端子法により, 電流方向 a 軸 ($j \parallel a$), c 軸 ($j \parallel c$) について温度 $T = 1.5 - 300$ K まで測定を行った. YbNi_3Al_9 およびその参照物質 LuNi_3Al_9 の電気抵抗率の温度依存性を図 4.4 に示す. LuNi_3Al_9 の抵抗率の温度依存性は通常金属的であり, 温度の低下に伴い温度に比例して減少し低温では残留抵抗の一定値を取る. 室温での抵抗率の絶対値は $j \parallel a, c$ 共に $15 \mu\Omega\text{cm}$ 程度であり, 電流方向による異方性は僅かである. 残留抵抗率 ρ_0 は $0.5 \mu\Omega\text{cm}$ 以下, 残留抵抗比 RRR は 30 程度と良い値である. このことから LuNi_3Al_9 の単結晶は純良であることが分かる. YbNi_3Al_9 の抵抗率は重い電子系反強磁性体の典型的な温度依存性を示す. 抵抗率は $T < 100$ K において $-\log T$ に比例して増大する近藤効果を示す. 結晶場効果を反映して約 40 K でピークを示した後減少に転じ, 反強磁性秩序温度 $T_N = 3.4$ K 以下では急激に減少する. 最低温度 1.5 K における抵抗率は $1 \mu\Omega\text{cm}$ 程であるが, その振る舞いから抵抗率は低温域に向かいさらに減少すると予想される. よって, YbNi_3Al_9 の残留抵抗率は $1 \mu\Omega\text{cm}$ 以下と考えられ, 単結晶は純良である.

YbNi_3Al_9 の抵抗率の磁氣的成分 ρ_{mag} を図 4.5 に示す. ここで ρ_{mag} は YbNi_3Al_9 の抵抗率から LuNi_3Al_9 の抵抗率を差し引いて求めた $4f$ 電子の散乱の寄与を指す. 室温から現れている近藤効果による $-\log T$ 依存性の傾きは電流方向で異なり, $j \parallel a$ の傾きが $j \parallel c$ に比べて大きくなっている. 近藤不純物系における近藤効果による抵抗率は,

$$\rho(T) = \rho_B \left(1 + 2J_{cf} D(\epsilon_F) \log \frac{W}{k_B T} \right) \quad (5.1)$$

で与えられる⁴⁾. ここで W はバンド幅, $\rho_B = \rho_0 (\pi J_{cf} D(\epsilon_F) / 2) 2S(S+1)$, $\rho_0 = 4\pi\hbar / ne^2 k_F$, $D(\epsilon_F)$ はフェルミエネルギー ϵ_F における伝導電子の状態密度, k_F はフェルミ波数である. 近藤効果による $-\log T$ 依存性の傾きの大きさには cf 混成の交換相互作用 J_{cf} が寄与している. 従って, 電流方向で $-\log T$ の傾きが異なる説明として異方的な cf 混成の可能性が考えられる. $T_N = 3.4$ K の反強磁性転移に伴い伝導電子の受ける磁氣的散乱の減少により, 抵抗率は急激な減少を示す.

5.3.2 比熱

比熱 C は熱緩和法により温度 $T = 0.2 - 300$ K まで測定を行った。図 4.6 に YbNi_3Al_9 および LuNi_3Al_9 の比熱 C/T の温度依存性を示す。 LuNi_3Al_9 の比熱は通常金属的な振る舞いを示す。図 4.7 に低温域における LuNi_3Al_9 の比熱 C/T の T^2 プロットを示す。低温域における比熱は $C/T = \gamma + \beta T^2$ の関係式によく従う。ここで γ は電子比熱係数、 β は格子比熱係数である。この関係式から LuNi_3Al_9 について $\gamma = 5.7$ mJ/(molK²), $\beta = 0.29$ mJ/(molK⁴), またデバイ温度 Θ_D について

$$\beta = \frac{12\pi}{5} \cdot k_B \cdot \frac{1}{\Theta_D^3} \quad (5.2)$$

から、 $\Theta_D = 440$ K を得る。これら γ , β および Θ_D の値は通常金属として妥当な値である。 YbNi_3Al_9 の比熱は約 20 K において緩やかなピーク構造を示し、10 K から 3.4 K まで温度の低下に伴い次第に増大する。そして反強磁性転移温度 $T_N = 3.4$ K においては反強磁性転移に伴う λ 型のシャープな比熱の飛びを示す。0.3 K 以下で観測される比熱の増大は核比熱の寄与によるものである。

図 4.8 に YbNi_3Al_9 の比熱の磁氣的成分 C_{4f}/T の温度依存性を示す。ここで磁氣的比熱 C_{4f} は YbNi_3Al_9 の比熱から LuNi_3Al_9 の比熱を差し引くことで求めた比熱の 4f 電子の寄与である。約 18 K で見られる C_{4f}/T のピークは結晶場分裂によるショットキー比熱による異常と考えられる。この振る舞いを理解するため、 YbNi_3Al_9 の結晶場励起準位を考える。 Yb^{3+} イオンではスピン - 軌道相互作用で分裂した基底 J 多重項 ($J = 7/2$) は八重縮退しており、さらに結晶場を受け 4 つのクラマース二重項に分裂する。この系におけるショットキー比熱 C_{Sch} を、

$$E_{\text{CEF}} = \langle E_i \rangle = \frac{\int_i E_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\int_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)} \quad (5.3)$$

$$C_{\text{Sch}} = \frac{\partial E_{\text{CEF}}}{\partial T} \quad (5.4)$$

より再現した。図 4.8 に結晶場励起準位を第一励起 $\Delta_1 = 47$ K, 第二励起 $\Delta_2 = 58$ K, 第三励起

$\Delta_3 = 152 \text{ K}$ と仮定した時のショットキー比熱 C_{Sch} の計算結果を破線で示す. 約 18 K のピークを含め, 高温域の C_{4f} の温度依存性は C_{Sch} でよく再現される.

次に, T_N 以下の反強磁性秩序状態における C_{4f} について考える. 反強磁性秩序状態においては電子比熱 C_{el} , 反強磁性マグノン C_{magn} による比熱への寄与が考えられる. 電子比熱 C_{el} は, 電子比熱係数 γ を用いて $C_{\text{el}} = \gamma T$ で与えられる. 反強磁性マグノンの励起による比熱 C_{magn} は $C_{\text{magn}} = BT^n$ で与えられる. ここで次元反強磁性マグノンについては $n = 1$ であり, 二次元, 三次元ではそれぞれ $n = 2, 3$ である⁵⁾. 極低温においては核比熱 $C_{\text{nucl}} = A/T^2$ の寄与が効いてくるが, 解析する温度範囲を電子比熱の見積もりに十分な低温かつ核比熱の影響が相対的に小さくなる $0.5 < T < 1.5 \text{ K}$ とすることで, 核比熱の寄与を無視した. よって, 反強磁性状態の比熱 C_{4f} を

$$C_{4f} = C_{\text{el}} + C_{\text{magn}} = \gamma T + AT^n \quad (5.5)$$

としてフィッティングによる解析を行った. 図 4.8 にフィッティング曲線を点線で示す. 核比熱の寄与が効いてくる 0.4 K 以下の極低温域を除いて, フィッティング曲線は実験結果をよく再現している. この解析から $\gamma = 102 \text{ mJ}/(\text{molK}^2)$, $n = 2.5$ と見積もられる. YbNi_3Al_9 の電子比熱係数 γ は重い電子状態を反映して参照物質の通常金属 LuNi_3Al_9 のそれに比べて 20 倍程度大きくなる. 反強磁性秩序を示すにも拘らず低温で大きな電子比熱係数を示す Yb 系重い電子系反強磁性体として, YbPtAl ($T_N = 5.8 \text{ K}$, $\gamma = 200 \text{ mJ}/(\text{molK}^2)$)⁶⁾ や $\text{Yb}_2\text{Rh}_3\text{Al}_9$ ($T_N = 3.5 \text{ K}$, $\gamma = 230 \text{ mJ}/(\text{mol-YbK}^2)$)⁷⁾ などが報告されている. 反強磁性マグノンの次元性を表す n は 2.5 と, 二次元 $n = 2$ と三次元 $n = 3$ の中間の値と見積もられている. この結果が示唆することの物理的解釈は現時点では明らかにできていないが, YbNi_3Al_9 の磁性を担う Yb 原子の特徴的な配列と層状構造が比熱にも影響を与えている可能性が考えられる. この性質を理解するため, 磁場中比熱および中性子回折測定を行い YbNi_3Al_9 の磁気構造について調べていく必要がある.

図 4.8 に YbNi_3Al_9 の $4f$ 電子のエントロピー S_{4f} の温度依存性を実線で併せて示す. ここで S_{4f} は

$$S_{4f} = \int_0^T \frac{C_{4f}}{T} dT \quad (5.6)$$

を用いて求めた。 S_{4f} は T_N において二重項基底状態を持つエントロピー $R \log 2$ の 70% 程度しか達していない。ここで R は気体定数である。この現象は磁気秩序を示す重い電子系で一般的に観測されており、原因として近藤効果による局在モーメントの遮蔽による効果や秩序温度以上における短距離的相互作用の存在などが考えられている。ここで YbNi_3Al_9 の T_N における S_{4f} の減少が主に近藤効果による遮蔽効果に起因すると考えると、近藤温度 T_K は Bethe–Ansatz を用いて $T_K = 2.7 \text{ K}$ と計算される⁸⁾。この近藤温度は、Yb 系重い電子系反強磁性体として妥当な値である。

5.3.3 磁化率

磁化率 (M/H) は SQUID 磁束計を用いて印加磁場方向 a 軸 ($H \parallel a$), c 軸 ($H \parallel c$) について磁場 $H = 1 \text{ kOe}$, 温度 $T = 2 - 300 \text{ K}$ まで測定を行った。図 4.9 に磁化率, 図 4.10 に逆磁化率の温度依存性をそれぞれ示す。磁化率は 50K 以上の高温において Curie–Weiss 則に従い、有効磁気モーメント μ_{eff} , ワイス温度 Θ_p は $H \parallel a$ について $\mu_{\text{eff}} = 4.37 \mu_B$, $\Theta_p = -16.6 \text{ K}$, $H \parallel c$ について $\mu_{\text{eff}} = 4.40 \mu_B$, $\Theta_p = 18.4 \text{ K}$ と見積もられる。この μ_{eff} は Yb^{3+} イオンで期待される値 $4.54 \mu_B$ にほぼ等しく、高温において Yb は +3 価の状態である。 a 軸の負のワイス温度は近藤効果による反強磁性的相互作用を示唆していると考えられる。50 K 以下の低温では磁化率は結晶場効果により Curie–Weiss 則から大きく外れる。この結晶場効果の影響は抵抗率や比熱の温度依存性においても観測されている。磁化率は、 $H \parallel a$ では約 6 K から温度降下に伴い急激に増大し、 $T = 2.5 \text{ K}$ でシャープな折れ曲がりを示す。一方、 $H \parallel c$ では $T_N = 3.4 \text{ K}$ 以下において一定となる振る舞いを示す。通常、反強磁性体では反強磁性転移温度 T_N を境に磁化容易方向では磁気モーメントが反平行に揃うため磁化率は減少し、それに垂直な磁化困難方向では磁気モーメントはほとんど配向しないため一定となる振る舞いを示す。よって観測された磁化率の振る舞いは、磁化容易方向が c 面内にある場合の反強磁性体の T_N における振る舞いとして説明できる。 YbNi_3Al_9 は磁化容易方向が c 面内の反強磁性体であることが分かる。 $H \parallel a$ で観測されている磁化率の減少は反強磁性転移に伴う変化ではなく、メタ磁性転移に伴う変化と考えられる。

5.3.4 磁化

磁化 M は温度 $T = 2$ K において印加磁場方向 a 軸 ($H \parallel a$), c 軸 ($H \parallel c$) について磁場 $H = 55$ kOe まで測定を行った. 図 4.11 に磁化曲線の全体像を, 図 4.12 の低磁場拡大図を示す. a 軸方向の磁化は磁場の印加に伴い直線的に増大し, $H_M = 1$ kOe で急峻なメタ磁性転移を示す. このメタ磁性転移磁場は重い電子系反強磁性体の中でも極めて低い磁場である. メタ磁性転移後, 磁化は緩やかに増大し, $H > 20$ kOe では飽和傾向を示す. 磁場 $H = 55$ kOe における磁化の大きさは $1.60 \mu_B$ である. この値は結晶場基底二重項の飽和磁化の値を反映していると考えられる. 一方, c 軸方向の磁化は $H = 55$ kOe まで磁場に対してほぼ直線的に増大する振る舞いを示す. $H_M = 10$ kOe においてメタ磁性転移と考えられる磁化の折れ曲がりを示す. 磁化曲線からも YbNi_3Al_9 の磁化容易方向は c 面内であることが示される.

図 4.12 に異なる単結晶試料について得られた磁化曲線を実線で併せて示す. 低磁場において弱強磁性的振る舞いが観測される他, メタ磁性転移を示す転移幅 ΔH_M は約 300 Oe と幅を持つ. このように YbNi_3Al_9 の磁化曲線には試料依存性が観測されている. 最近, 放射光粉末 X 線回折測定から YbNi_3Al_9 は Yb_2Al_3 層内において Yb と Al_3 が部分的に置換する構造欠陥を持つ可能性が指摘された³⁾. この構造欠陥は系の磁性を担う層内で生じているため, 磁化曲線の試料依存性が構造欠陥に関連している可能性がある.

5.3.5 磁気相図

YbNi_3Al_9 の磁気相図を磁化曲線, 比熱および電気抵抗率から決定した. 図 4.13 に YbNi_3Al_9 の磁気相図を示す. 図中の●印は $H \parallel a$ の磁化においてメタ磁性転移を示す磁場 H_M , ▲印および■印はそれぞれ比熱および電気抵抗率において反強磁性転移を示す温度 T_N を示す. 磁気相図から YbNi_3Al_9 の反強磁性状態は磁場により抑制され, わずか 1 kOe の磁場で秩序温度は 2 K 以下となる. このことから YbNi_3Al_9 の磁気構造が磁場に対して非常に敏感であることが分かる.

5.4 価数揺動物質 YbNi_3Ga_9

5.4.1 電気抵抗率

電気抵抗率 ρ は直流端子法により, 電流方向 a 軸 ($j \parallel a$), c 軸 ($j \parallel c$) について温度 $T = 1.5 - 350$ K まで測定を行った. YbNi_3Ga_9 およびその参照物質 LuNi_3Ga_9 の電気抵抗率の温度依存性を図 4.14 に示す. LuNi_3Ga_9 の抵抗率の温度依存性は通常金属的である. 抵抗率の絶対値は室温において $j \parallel a$ が $25 \mu\Omega\text{cm}$, $j \parallel c$ が $22 \mu\Omega\text{cm}$ 程であり, 電流方向による異方性はあまりない. YbNi_3Ga_9 の抵抗率は温度の低下に伴いやや上に凸の曲線を描いて減少する価数揺動系の典型的な振る舞いを示す. この温度依存は YbAl_3 ⁹⁾ や $\text{Yb}_2\text{Ir}_3\text{Ga}_9$ ¹⁰⁾ など高い近藤温度 $T_K > 500$ K を持つ価数揺動物質とよく似ている. 室温における抵抗率の絶対値は $j \parallel a$ が $45 \mu\Omega\text{cm}$, $j \parallel c$ が $55 \mu\Omega\text{cm}$ 程であり, 僅かに異方的である. 図 4.15 に 20 K 以下における YbNi_3Ga_9 の電気抵抗率の T^2 プロットを示す. 15 K 以下の抵抗率はフェルミ液体状態で期待される T^2 の温度依存性を示す. フェルミ液体状態の関係式 $\rho = \rho_0 + AT^2$ から, a 軸方向について $\rho_0 = 0.16 \mu\Omega\text{cm}$, $A = 1.7 \times 10^{-4} \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$, c 軸方向について $\rho_0 = 0.17 \mu\Omega\text{cm}$, $A = 2.7 \times 10^{-4} \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ が得られる. 試料の質の目安となる残留抵抗率および残留抵抗比はそれぞれ $0.2 \mu\Omega\text{cm}$ 以下, 300 以上と極めて良い値である. YbNi_3Ga_9 は非常に純良な単結晶が育成できることが分かる.

図 4.16 に YbNi_3Ga_9 の抵抗率の磁氣的成分 ρ_{mag} の温度依存性を示す. ここで ρ_{mag} は YbNi_3Ga_9 の抵抗率から LuNi_3Ga_9 の抵抗率を差し引くことで求めた. ρ_{mag} の絶対値は全温度領域において c 軸方向が a 軸方向と比較して大きくなっている. ρ_{mag} の温度依存性は, a 軸方向では 350 K から温度の低下に伴い単調に減少するが振る舞いであるが, c 軸方向では約 300 K に緩やかな極大を示す. これは伝導電子と $4f$ 電子の混成が a 軸方向に強い, 異方的な cf 混成を示唆する結果と考えられる.

5.4.2 比熱

比熱 C は熱緩和法により温度 $T = 2 - 300$ K まで測定を行った. 図 4.17 に YbNi_3Ga_9 および LuNi_3Ga_9 の比熱 C の温度依存性を示す. YbNi_3Ga_9 , LuNi_3Ga_9 共に比熱は温度の低下

に伴い単調に減少する振る舞いを示す。比熱 C/T は $T < 6$ K の低温域において T^2 に比例する。図 4.18 に低温域における比熱 C/T の T^2 プロットを示す。 $C/T = \gamma + \beta T^2$ の関係式から、 YbNi_3Ga_9 について $\gamma = 30$ mJ/(molK²), $\beta = 0.54$ mJ/(molK⁴), $\Theta_D = 360$ K, また LuNi_3Ga_9 について $\gamma = 6.3$ mJ/(molK²), $\beta = 0.50$ mJ/(molK⁴), $\Theta_D = 370$ K と見積もられる。 YbNi_3Ga_9 の電子比熱係数 γ は通常金属である参照物質 LuNi_3Ga_9 のそれと比較すると 5 倍程度大きい。この電子比熱係数の増強は価数揺動系の強い cf 混成を反映している。

図 4.19 に YbNi_3Ga_9 の比熱の磁氣的成分 C_{4f}/T の温度依存性を示す。ここで C_{4f} は YbNi_3Ga_9 の比熱から LuNi_3Ga_9 の比熱を差し引いて求めた $4f$ 電子の寄与である。 C_{4f}/T は約 50 K において極大を示す。この磁気比熱の極大は YbAl_3 ⁹⁾, CeNiSi_2 ¹¹⁾ などの価数揺動物質で観測される。その起源として、価数揺動系の磁化率で見られる極大と同様に、近藤温度に対応する異常と説明されている。 YbNi_3Ga_9 についても同様の議論で説明されるか、現段階では十分な実験結果が出揃っていないため断定できない。今後磁場中、圧力下比熱などの測定を行い比熱の理解を進める。10 K 以下の低温域において C_{4f}/T は一定値、即ち電子比熱係数 γ に向かうフェルミ液体的温度依存性を示す。この結果は、抵抗率の 20 K 以下で見られた $\rho \propto T^2$ のフェルミ液体的振る舞いと併せて、低温においてフェルミ液体的描像が成り立つことを示している。

フェルミ液体状態にある物質では、電気抵抗 $\rho (= \rho_0 + AT^2)$ の温度二乗係数 A と電子比熱係数 $\gamma (C = \gamma T)$ との間に

$$\frac{A}{\gamma^2} = a_0 \equiv 1.0 \times 10^{-5} \mu\Omega\text{cm}(\text{molK}/\text{mJ})^2 \quad (5.7)$$

となる Kadowaki–Woods の法則 (KW 則) が経験的に成立することが知られている¹²⁾。今、 YbNi_3Ga_9 について実験結果から見積もられた A および γ を用いて KW 比 A/γ^2 を計算すると、 a 軸について $0.019a_0$, c 軸について $0.030a_0$ となり、KW 則から期待される値より 40 倍程度小さい。このように小さな KW 比は、 YbAl_3 ($A/\gamma^2 = 0.04a_0$)¹³⁾ や YbCuAl ($A/\gamma^2 = 0.03a_0$)¹⁴⁾ などの価数揺動物質でも報告されている。これらの物質では近藤温度 T_K が結晶場分裂 Δ より大きく、基底状態が高い縮退度 N を持つと考えられている。そこで、一般の縮退度 N で成り立つ KW 則

$$\frac{A}{\gamma^2} = \frac{1.0 \times 10^{-5}}{\frac{1}{2}N(N-1)} \mu\Omega\text{cm}(\text{molK}/\text{mJ})^2 \quad (5.8)$$

を考える¹⁵⁾. 縮退度 N について Yb^{3+} ($J = 7/2$) の $2J + 1 = 8$ の場合を考えると $A/\gamma^2 = 0.04a_0$ となり, YbNi_3Ga_9 で得られた KW 比を再現する. この結果は, YbNi_3Ga_9 の近藤温度 T_K が結晶場分裂幅 Δ より大きく, 基底状態においても $N = 8$ の高い縮退度が残っていることを示唆する.

高温においては高い近藤温度 T_K , つまり強い cf 混成が YbNi_3Ga_9 の電子物性を支配していると考えられる. cf 混成の強さを表すエネルギースケール T_0 は, Rajan らによって提唱された Coqblin–Schrieffer 不純物モデルの熱力学的式から得られた関係式によると

$$C(T \rightarrow 0) = \gamma = \frac{N_A(\nu - 1)\pi k_B}{N} \quad (5.9)$$

で表わされる¹⁶⁾. N_A は Avogadro 数, ν は基底状態の縮退度, k_B は Boltzmann 定数である. ここで YbNi_3Ga_9 について $\gamma = 30 \text{ mJ/molK}^2$, 基底状態の縮退度 $\nu = 8$ を用いると, $T_0 \sim 1020 \text{ K}$ が得られる. この T_0 は近藤温度 T_K と関係式

$$T_K = \frac{2\pi T_0 W(N)}{N} \quad (5.10)$$

でスケールされる¹⁷⁾. ここで $W(N)$ は Wilson 数であり, T_0 と T_K を関係づけるスケーリング因子である¹⁸⁾. 縮退度 $N = 8$ については $W(8) = 0.6783$ であり, 先程の $T_0 = 1020 \text{ K}$ を上式に代入すると YbNi_3Ga_9 について近藤温度 $T_K \sim 570 \text{ K}$ を得る. YbNi_3Ga_9 の近藤温度は, 20 K における光電子分光測定より $T_K = 600 \text{ K}$ が得られている¹⁹⁾. よって, この近藤温度の見積もりは妥当であり, YbNi_3Ga_9 について $T_K \sim 570 \text{ K}$ であることが示唆される. この大きな近藤温度が結晶場効果に打ち勝つことにより, 基底状態には大きな軌道縮退度が残ると考えられる.

5.4.3 磁化率

磁化率 χ は SQUID 磁束計を用いて印加磁場方向 a 軸 ($H \parallel a$), c 軸 ($H \parallel c$) について磁場 $H = 1 \text{ kOe}$, 温度 $T = 2 - 350 \text{ K}$ まで測定を行った. 図 4.20 に磁化率の温度依存性を示す. 磁化率の大きさは, 測定した全温度域において c 軸方向が a 軸方向より大きい. 磁化率は温度降下に伴い増大し, a 軸では 250 K , c 軸では 190 K において極大を示す. これは価数揺動系の典型的な磁化率の温度依存性であり, その極大を示す温度は近藤ピークに対応している. 磁化率の

Curie–Weiss 的温度依存性は 350 K においても観測されない。従って、 YbNi_3Ga_9 が価数揺動物質であり、高い近藤温度を持つことが分かる。30 K 以下では磁化率は一定値に向かう。低温における磁性不純物による磁化率の増大は非常に小さく、 YbNi_3Ga_9 の単結晶は純良であることが分かる。

YbNi_3Ga_9 の電気抵抗率 ρ および磁化率 χ では極大を示す温度が軸方向で異なり、両実験共に a 軸方向では c 軸方向より高い温度で観測されている。これは a 軸方向により強い異方的な cf 混成を示唆する結果である。Coqblin–Schrieffer 不純物モデルの熱力学的式は cf 混成の強さを表すエネルギースケール T_0 について

$$T_0 = \frac{N_A \nu (\nu^2 - 1) (g_J \mu_B)^2}{24 \pi k_B \chi(0)} \quad (5.11)$$

と、温度 $T = 0$ における磁化率 $\chi(0)$ を用いた関係式を与える¹⁶⁾。ここで g_J は Lande の g_J 因子、 μ_B は Bohr 磁子である。 YbNi_3Ga_9 について、 $\chi(0) = 1.8 \times 10^{-3}$ emu/mol(a 軸)、 2.8×10^{-3} emu/mol(c 軸) と縮退度 $\nu = 8$ を関係式に代入して、 a 軸について $T_0 = 1820$ K、 c 軸について 1170 K と見積もられる。これは抵抗率、磁化率の結果と同様に a 軸方向に強い cf 混成を示唆する。

5.5 まとめ

本研究では新しい近藤格子系 Yb 化合物 YbNi_3X_9 ($X = \text{Al}, \text{Ga}$) の単結晶育成に成功し, その基礎電子物性を電気抵抗率 ρ , 比熱 C , 磁化率 χ 測定から明らかにした. YbNi_3X_9 ($X = \text{Al}, \text{Ga}$) の基礎電子物性を表 4.1 に纏める. YbNi_3Al_9 は反強磁性秩序温度 $T_N = 3.4$ K の重い電子系反強磁性体であり, 電子物性には近藤効果と結晶場効果を反映した異常が観測される. 低温では重い電子状態を形成しており, 電子比熱係数 $\gamma = 100$ mJ/(molK²) と大きな値を示す. 一方, $X = \text{Ga}$ の YbNi_3Ga_9 は近藤温度 $T_K = 570$ K の価数揺動物質である. この大きな近藤温度が

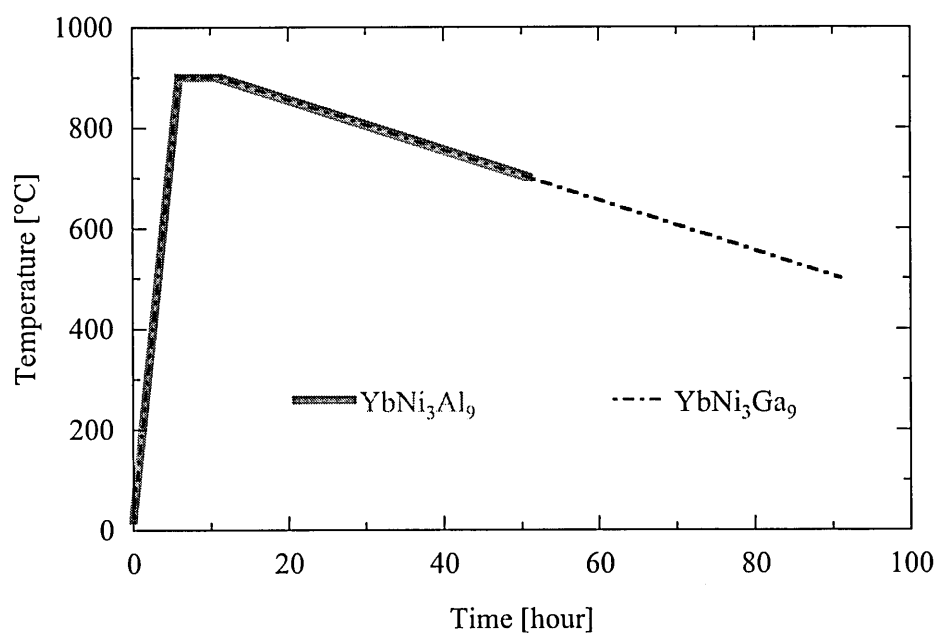
表 5.1 YbNi_3X_9 ($X = \text{Al}, \text{Ga}$) の基礎電子物性

Formula	YbNi_3Al_9	YbNi_3Ga_9
	Heavy-fermion	Intermediate-valence
	antiferromagnet	compound
Crystal structure	Trigonal ErNi_3Al_9 -type structure (space group $R32$)	
Lattice constant a	0.724301(10) nm	0.721798(10) nm
Lattice constant c	2.72494(8) nm	2.74744(11) nm
ρ_0	$< 1 \mu\Omega\text{cm}$	$< 0.2 \mu\Omega\text{cm}$
RRR	> 30	> 300
Sommerfeld coefficient γ	100 mJ/molK ²	30 mJ/molK ²
Yb valence	+3.0	+2.6
Magnetic properties	$T_N = 3.4$ K	$\chi_a(0) = 0.0018$ emu/mol $\chi_c(0) = 0.0028$ emu/mol
Kondo temperature T_K	2.7 K	570 K

結晶場分裂に打ち勝つことにより、低温において大きな軌道縮退度が残る。

YbNi_3X_9 は同じ結晶構造でありながら、Al を同族元素の Ga に置換することで基底状態が重い電子系反強磁性から価数揺動状態へと変貌する事が明らかとなった。その変化を近藤温度で表現すれば 2.7 K から 570 K もの変化となる。このような電子物性の特徴的变化に加え、 YbNi_3X_9 では比較的大型、かつ残留抵抗率が $1 \mu\Omega\text{cm}$ 以下、残留抵抗比が 30 ~ 300 と極めて純良な単結晶が得られる。

Yb 系化合物において、同一結晶構造、同一価電子数を持つ物質系について、純良単結晶を用いて価数揺動状態と重い電子系反強磁性状態を研究できる例は数少ない。 YbNi_3X_9 ではこれら条件を満たす他、参照物質 LuNi_3X_9 や類似物質 RNi_3Al_9 などが存在し、比較研究できる物質も豊富である。このように、 YbNi_3X_9 は強相関 Yb 系化合物の研究に適した物質系であると言え、その研究は Yb 系化合物における重い電子状態や価数揺動状態の発現条件についての新たな知見が得られる事が期待される。

図 5.1 YbNi_3X_9 ($X = \text{Al}, \text{Ga}$) の結晶育成温度プロファイル

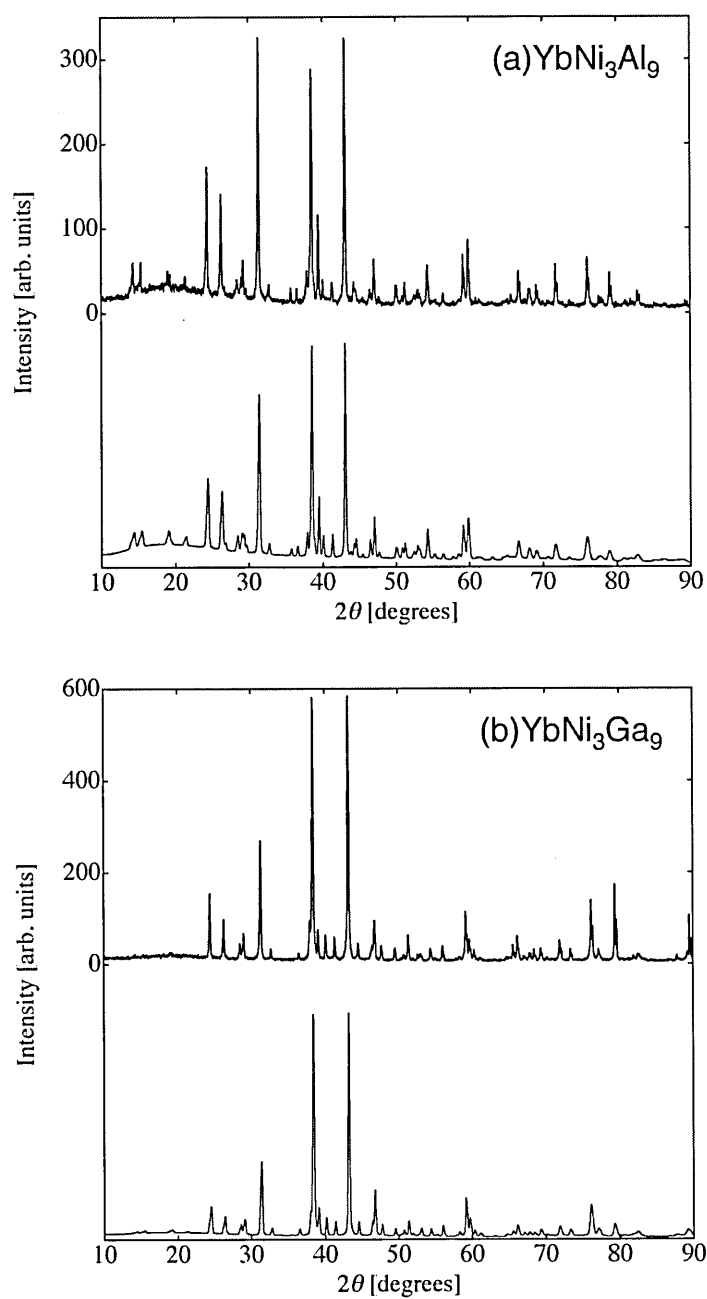


図 5.2 (a) YbNi_3Al_9 および (b) YbNi_3Ga_9 の粉末 X 線回折結果 (図上部は測定結果, 下部は Rietveld 解析による三方晶 ErNi_3Al_9 型構造に基づいて計算されたフィッティング結果)

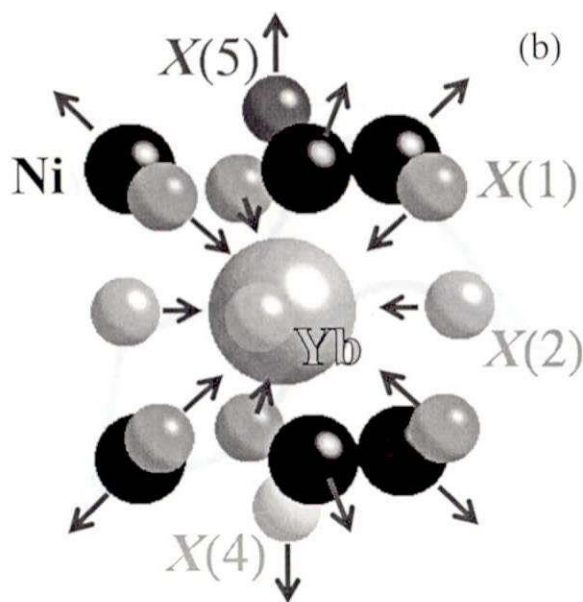
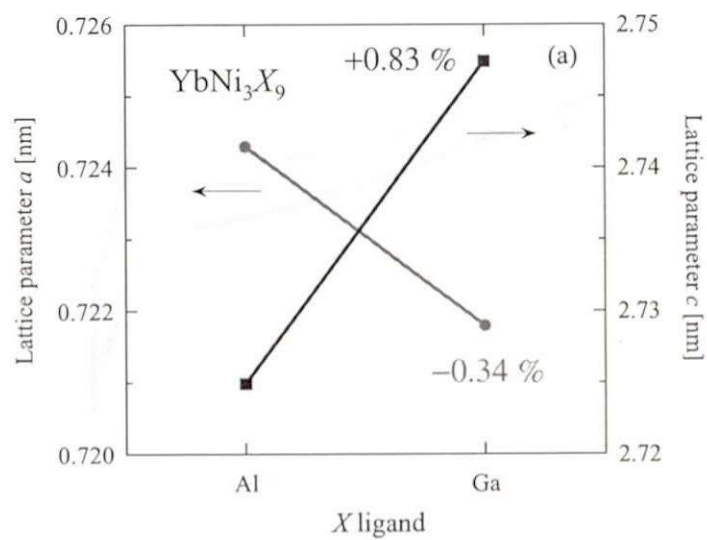


図 5.3 YbNi_3X_9 ($X = \text{Al}, \text{Ga}$) の結晶構造の変化

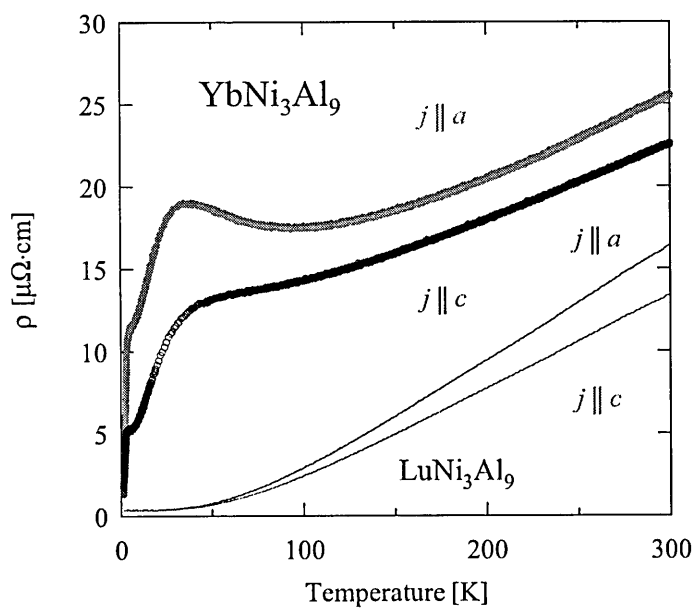


図 5.4 YbNi_3Al_9 および LuNi_3Al_9 の電気抵抗率 ρ の温度依存性

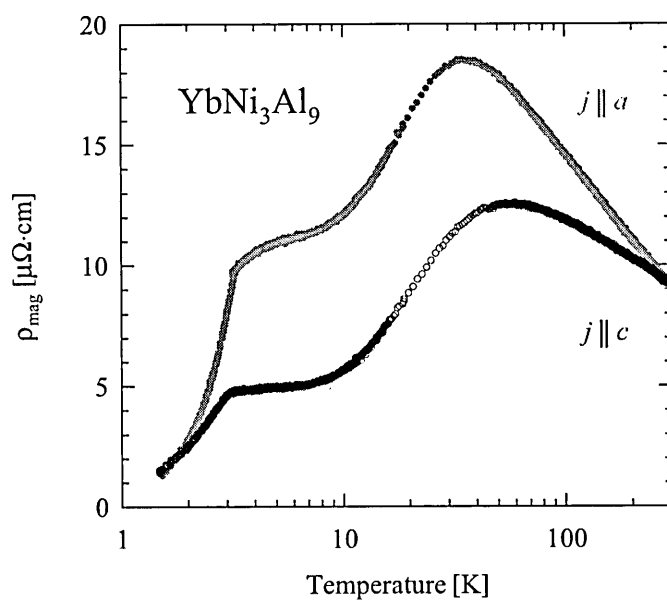


図 5.5 YbNi_3Al_9 の電気抵抗率の磁氣的成分 ρ_{mag} の温度依存性

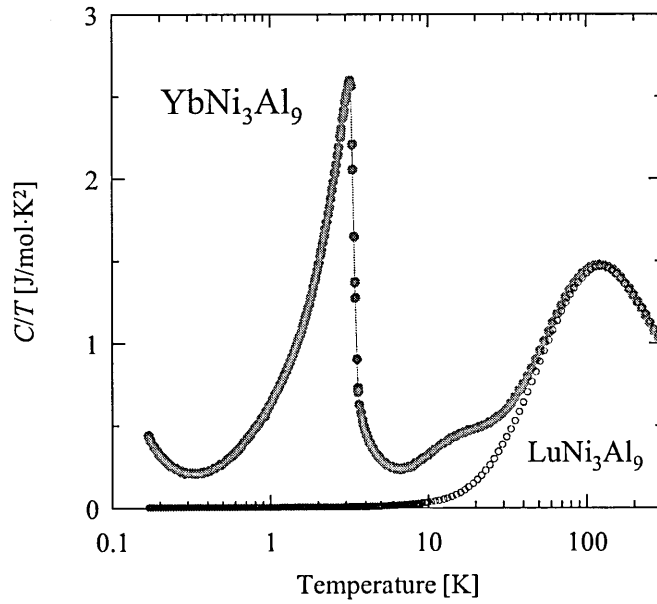


図 5.6 YbNi_3Al_9 および LuNi_3Al_9 の比熱 C/T の温度依存性

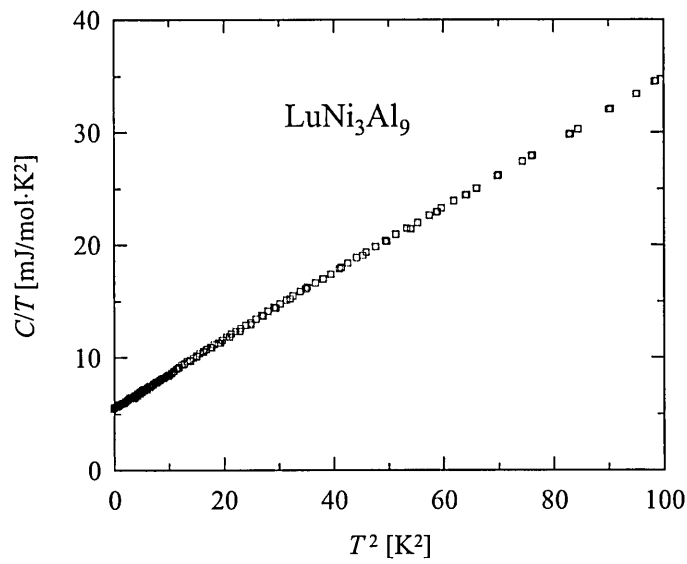


図 5.7 LuNi_3Al_9 の比熱 C/T の T^2 依存性 (低温域)

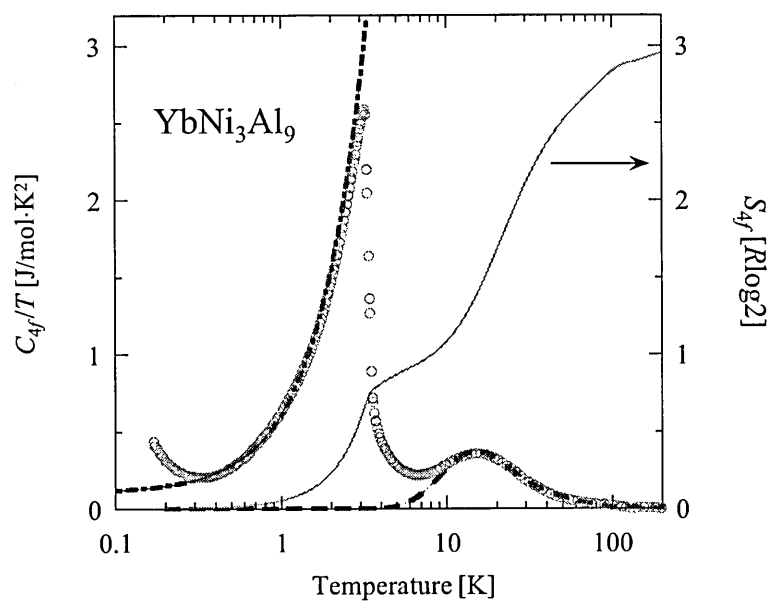


図 5.8 YbNi_3Al_9 の $4f$ 電子による比熱 C_{4f}/T の温度依存性

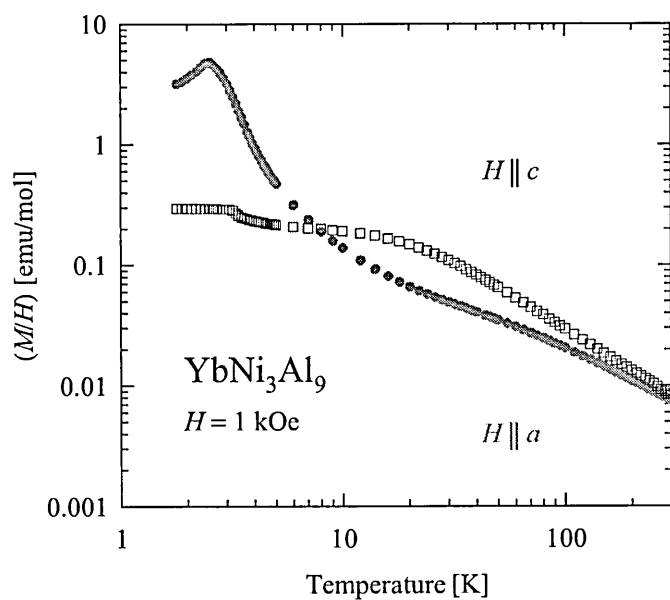


図 5.9 YbNi_3Al_9 の磁化率 (M/H) の温度依存性

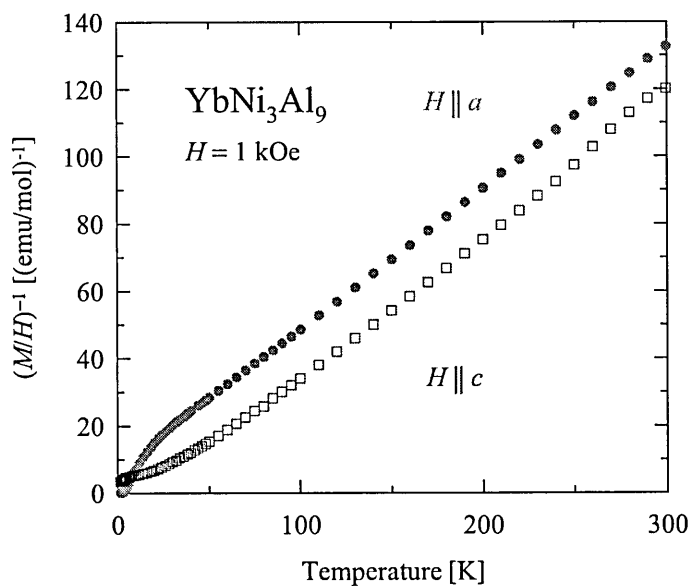


図 5.10 YbNi_3Al_9 の逆磁化率 $(M/H)^{-1}$ の温度依存性

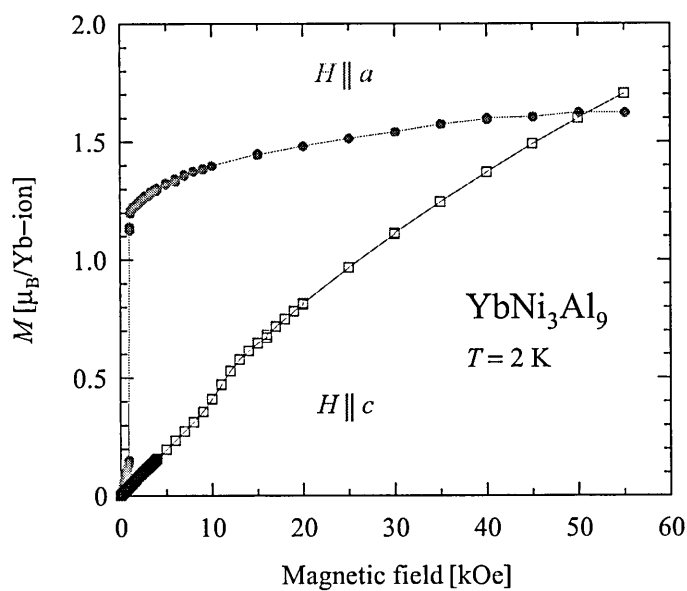


図 5.11 YbNi_3Al_9 の磁化曲線 M

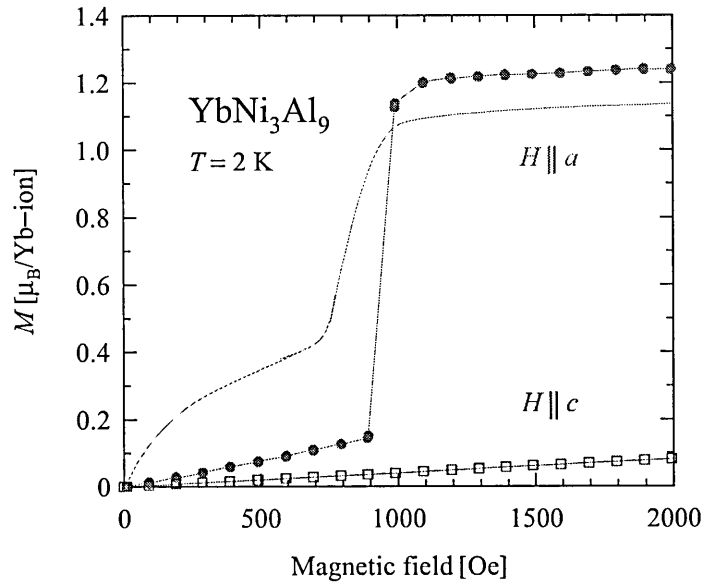


図 5.12 YbNi_3Al_9 の磁化曲線 (低磁場)

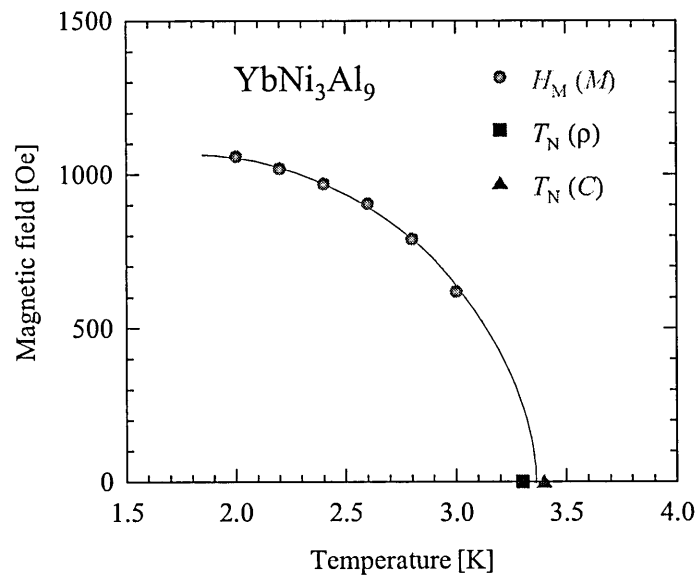


図 5.13 YbNi_3Al_9 の磁気相図

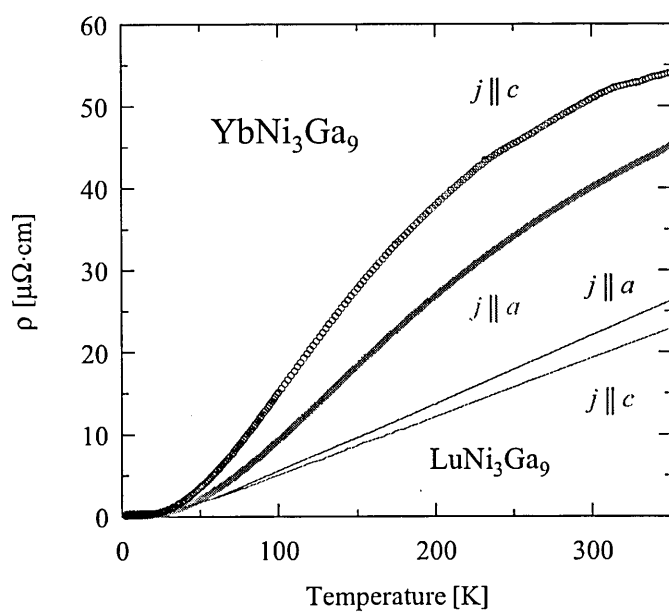


図 5.14 YbNi_3Ga_9 および LuNi_3Ga_9 の電気抵抗率 ρ の温度依存性

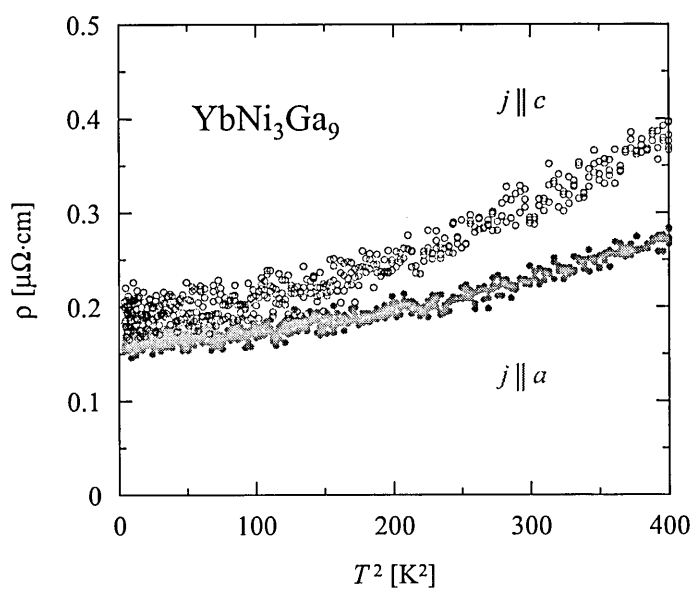


図 5.15 YbNi_3Ga_9 の電気抵抗率 ρ の T^2 依存性 (低温域)

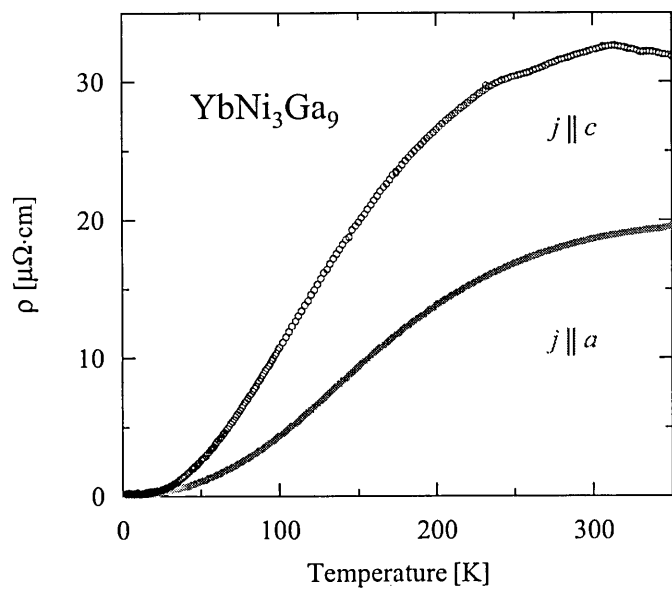


図 5.16 YbNi_3Ga_9 の電気抵抗率の磁気成分 ρ_{mag} の温度依存性

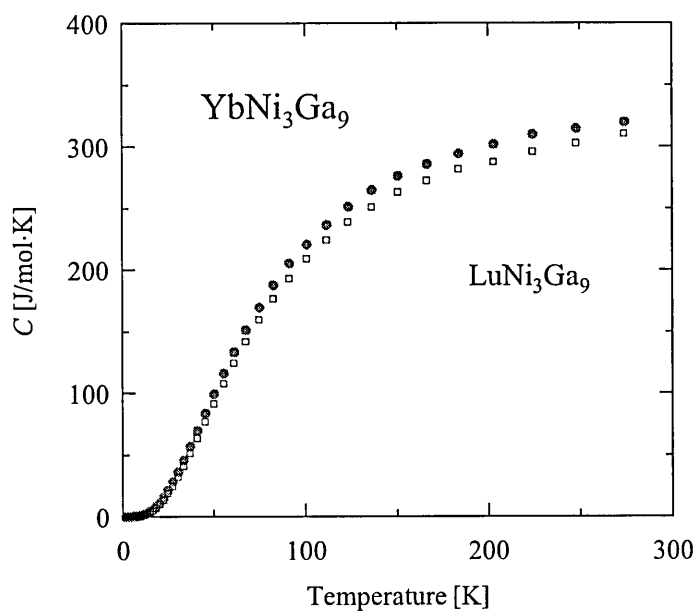


図 5.17 YbNi_3Ga_9 および LuNi_3Ga_9 の比熱 C の温度依存性

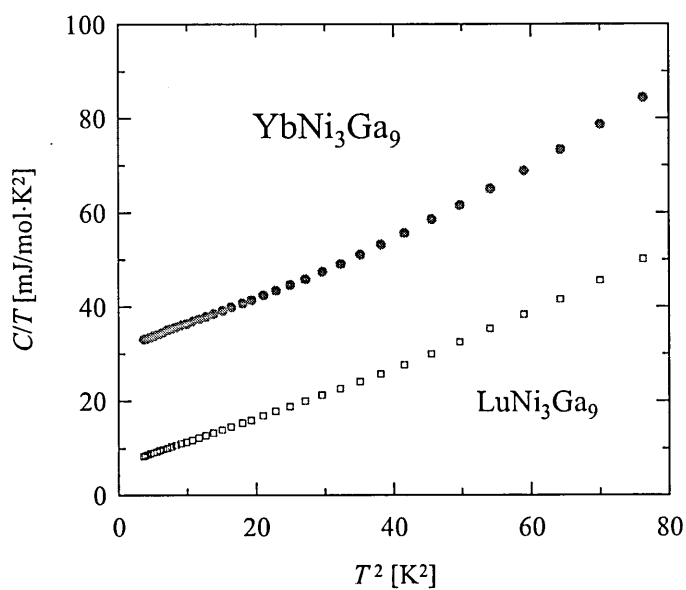


図 5.18 YbNi_3Ga_9 および LuNi_3Ga_9 の比熱 C/T の T^2 依存性 (低温域)

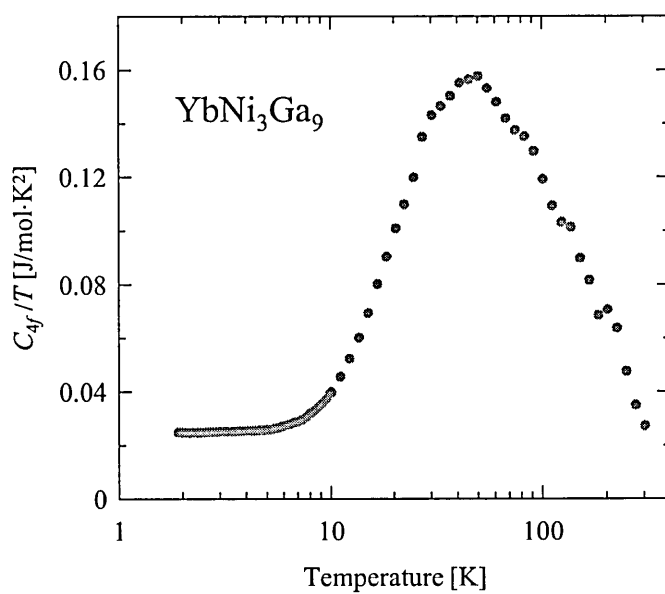


図 5.19 YbNi_3Ga_9 の $4f$ 電子による比熱 C_{4f}/T の温度依存性

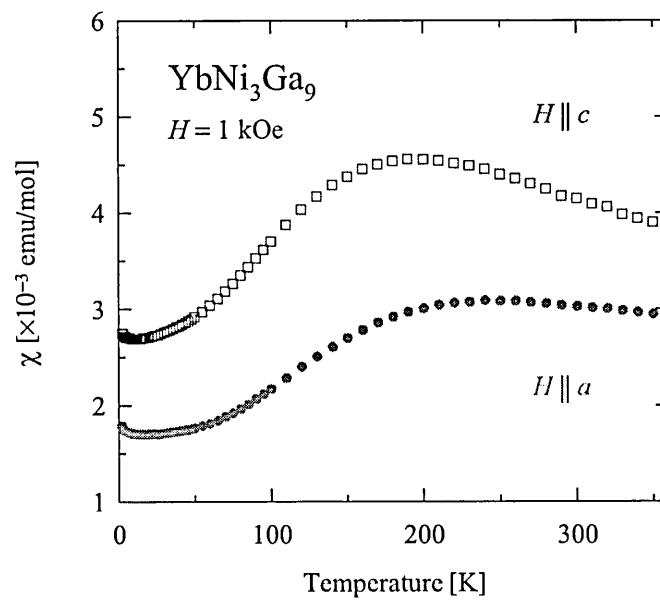


図 5.20 YbNi_3Ga_9 の磁化率 χ の温度依存性

参考文献

- 1) R. E. Gladyshevskii, K. Cenzual, H. D. Flack, and E. Parthe: *Acta Crystallogr. B* **49** (1993) 468.
- 2) Y. Lutsyshyn, Y. Tokaychuk, V. Davydov, and R. Gladyshevskii: *Chem. Met. Alloys* **1** (2008) 303.
- 3) C. Moriyoshi: private communication.
- 4) J. Kondo: *Prog. Theor. Phys.* **32** (1964) 37.
- 5) S. J. Joshua: *Physica A* **261** (1998) 135.
- 6) J. Diehl, H. Davideit, S. Klimm, U. Tegel, C. Geibel, F. Steglich, and S. Horn: *Physica B* **206 & 207** (1995) 344.
- 7) O. Trovarelli, C. Geibel, B. Buschinger, R. Borth, S. Mederle, M. Grosche, G. Sparn, and F. Steglich: *Phys. Rev. Lett.* **60** (1999) 1136.
- 8) H. U. Desgranges and K. D. Schotte: *Phys. Rev. Lett. A* **91** (1982) 240.
- 9) A. L. Cornelius, J. M. Lawrence, T. Ebihara, P. S. Riseborough, C. H. Booth, M. F. Hundley, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, M. H. Jung, A. H. Lacerda, and G. H. Kwei: *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 117201.
- 10) A. D. Christianson, J. M. Lawrence, A. M. Lobos, A. A. Aligia, E. D. Bauer, N. O. Moreno, C. H. Booth, E. A. Goremychkin, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, C. D. Batista, F. R. Trouw, and M. P. Hehlen: *Phys. Rev. B* **72** (2002) 081102(R).
- 11) E. D. Mun, Y. S. Kwon, and M. H. Jung: *Phys. Rev. B* **67** (2003) 033103.
- 12) K. Kadowaki and S. B. Woods: *Solid State Commun.* **58** (1986) 507.
- 13) T. Shimizu, M. Takigawa, H. Yasuoka, and J. H. Wernick: *J. Magn. Magn. Mater.* **52** (1985) 187.
- 14) N. Pillmayr, E. Bauer, and K. Yoshimura: *J. Magn. Magn. Mater.* **104 – 107** (1992)

639.

- 15) H. Kontani: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 515.
- 16) V. T. Rajan: Phys. Rev. Lett. **51** (1983) 308.
- 17) J. W Rasul and A. C. Hewson: J. Phys. C: Solid State Phys. **17** (1984) 2555.
- 18) A. C. Hewson and J. W. Rasul: Phys. Lett. A **92** (1982) 95.
- 19) Y. Utsumi and H. Sato: in preparation.

第6章

総括

本研究の総括と今後の展望を述べる.

本研究では, 興味深い物性を呈する新奇な希土類化合物, 特に重い電子系における超伝導体を見出すべく $R-T-X$ ($R =$ 希土類; $T = 3d$ 遷移金属, $X = \text{Al, Ga, In}$) の三元系において, X をフラックスとした自己フラックス法による物質探査を行った.

物質探査により結晶育成に成功した重い電子系超伝導体 Ce_2CoIn_8 , 新しい二次元ハニカム格子磁性体 $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($R = \text{Gd} - \text{Lu}$), そして新しい近藤格子系化合物 YbNi_3X_9 ($X = \text{Al, Ga}$) を研究対象物質として選定し, 以下の事項を明らかにした.

- 重い電子系超伝導体 Ce_2CoIn_8 の純良大型単結晶育成とその低温電子物性

重い電子系超伝導体 Ce_2CoIn_8 の純良大型単結晶育成を行い, その本質的な低温電子物性を明らかにした.

結晶育成温度条件において, 650° 以上の高温域における結晶育成では不純物である CeCoIn_5 や CeIn_3 の混入が顕著になる一方, 650° 以下の低温域においては Ce_2CoIn_8 の結晶核が一度に多量に発生し単結晶は大きく成長しない. 急冷操作を用いた結晶育成温度条件を考案し, Ce_2CoIn_8 の純良大型単結晶の育成に成功した. 電気抵抗率測定から, 本研究で育成した単結晶は純物や部分的超伝導による抵抗率の多段の変化を示さない純良な単結晶であることを示した.

電気抵抗率測定から, 結晶構造を反映した準二次元的なフェルミ面, 或いは異方的な cf 混成に

よる異方性を示すことを明らかにした。超伝導転移温度 $T_{sc} = 0.4$ K においてシャープな超伝導を確認した。低温において電気抵抗率の $\rho \propto T$, 比熱の $C_{4f}/T \propto -\log T$ となる二次元反強磁性揺らぎに起因する非フェルミ液体的振る舞いを観測した。磁化率, 比熱では, 低温において反強磁性相関による異常を観測した。以上の結果から, Ce_2CoIn_8 は二次元反強磁性量子臨界点に近い物質であることが示された。これらを総括すると, Ce_2CoIn_8 の超伝導は二次元反強磁性スピン揺らぎによる非フェルミ液体状態から発現しており, CeCoIn_5 と同様に臨界スピン揺らぎに誘起された重い電子系超伝導であることが示唆される。比熱における非フェルミ液体的振る舞いは, 磁場印加により低温へ拡大する。 CeCoIn_5 において報告されているような磁場誘起量子臨界点が Ce_2CoIn_8 においても存在する可能性がある。

磁化率の温度依存性から結晶場効果について解析し, 結晶場第一励起準位 $\Delta_1 = 82$ K, 第二励起準位 $\Delta_2 = 102$ K を明らかにした。電気抵抗率, 比熱, 磁化率の温度依存性に見られる高温側の異常は, この結晶場励起準位により大まかに説明されることを示した。 $\text{Ce}_n\text{TIn}_{3n+2}$ ($n = 1, 2$; $T = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) 系物質の結晶場分裂を比較検討し, この物質系における結晶場分裂が系統的に変化していることを明らかにした。

今後の課題として, 純良単結晶を用いた極低温比熱測定を行い超伝導転移による比熱のとびを確認することが挙げられる。純良単結晶の更なる大型化に向け, 結晶育成条件を改良する必要がある。 $\text{Ce}_n\text{TIn}_{3n+2}$ ($n = 1, 2, \infty$; $T = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) 系物質は, 類似物質において超伝導転移温度と次元性, さらに結晶場効果との相関について比較研究できる数少ない物質系である。今後中性子非弾性散乱測定により Ce_2CoIn_8 の結晶場効果を明らかにすることで, これら相関について新たな知見が得られることを期待したい。

- 新しい二次元ハニカム格子磁性体 RNi_3Al_9 ($R = \text{Gd} - \text{Lu}$) の基礎電子物性

$R\text{-Ni-Al}$ ($R = \text{希土類}$) の三元系における物質探査により, これまで電子物性が研究されていない新しい二次元ハニカム格子磁性体 RNi_3Al_9 ($R = \text{Gd} - \text{Lu}$) の単結晶育成に成功した。 RNi_3Al_9 について電気抵抗率, 比熱および磁化率測定を行い, その基礎電子物性を明らかにした。

RNi_3Al_9 の結晶構造は, $R = \text{Er} - \text{Lu}$ では三方晶 ErNi_3Al_9 型構造であるが, $R = \text{Gd} - \text{Ho}$ ではその希土類のイオン半径が大きいため不規則な配列となる構造欠陥を持つ DyNi_3Al_9 型構

造と推定した。希土類が磁性を持たない LuNi_3Al_9 は通常金属であり、その磁性は反磁性を示すことから、 RNi_3Al_9 物質系において Ni の磁気モーメントは消失している。希土類が磁性を持つ $R = \text{Gd} - \text{Yb}$ では希土類は +3 価の状態であり、低温において磁気秩序を示すことを明らかにした。磁気秩序温度は概ね de-Genne 係数で整理されることから、磁気秩序温度は希土類間のスピン成分による相互作用の大きさに依存していることを示唆する。 YbNi_3Al_9 では、重い電子系特有の性質である近藤効果により、その磁気秩序温度や抵抗率の磁氣的成分が de-Genne 係数による整理から大きく外れていると考えられる。 RNi_3Al_9 の磁化容易方向は、恐らく結晶場効果の影響により $R = \text{Gd}$ では等方的、 $R = \text{Tb} - \text{Ho}$ および Yb では c 面内、 $R = \text{Er}$ および Tm では c 軸方向と、その R により磁化容易方向が異なる事を見出した。 $R = \text{Er}, \text{Tm}$ および Yb では、容易方向における磁化でメタ磁性転移を確認した。

RNi_3Al_9 の磁氣的性質には結晶場効果の他に構造欠陥が大きく影響していることを示唆する結果が得られている。 RNi_3Al_9 の磁氣的性質を十分に理解するためには、その構造欠陥が本質であるか見極める必要がある。そこで結晶育成条件の改良を行い、単結晶の純良化を試みる必要がある。比熱や磁化率の温度依存性において結晶場効果の影響が現われているため、電子物性を理解するためには結晶場の解析が必要となる。 RNi_3Al_9 の結晶構造は三方晶系であり、一般に対称性の低い系では磁化率の温度依存性からの結晶場効果の解析は困難となる。そこで中性子非弾性散乱測定により、結晶場分裂についての知見を得ていく必要がある。

- 新しい近藤格子系化合物 YbNi_3X_9 ($X = \text{Al}, \text{Ga}$) の基礎電子物性

$\text{Yb}-\text{T}-\text{X}$ ($X = \text{Al}, \text{Ga}$) の三元系における物質探査において X をフラックスとした自己フラックス法により、これまで電子物性が研究されていない新しい近藤格子系 Yb 化合物である YbNi_3X_9 の単結晶育成に成功した。 YbNi_3X_9 について電気抵抗率、比熱および磁化率測定を行い、その基礎電子物性を明らかにした。

YbNi_3Al_9 は反強磁性秩序温度 $T_N = 3.4 \text{ K}$ の重い電子系反強磁性体である。反強磁性秩序はわずか磁場 1 kOe で消失するなど、非常に磁場敏感な磁気構造を持つ。低温では重い電子状態を形成しており、電子比熱係数 $\gamma = 100 \text{ mJ}/(\text{molK}^2)$ と大きな値を示す。一方、 $X = \text{Ga}$ の YbNi_3Ga_9 は価数揺動物質であり、その近藤温度 $T_K = 570 \text{ K}$ は YbNi_3Al_9 の $T_K = 2.7 \text{ K}$ と

比較して二桁以上大きい。この大きな近藤温度が結晶場分裂に打ち勝つことで、低温において大きな軌道縮退度が残る。YbNi₃X₉ は同じ結晶構造でありながら、Al を同族元素の Ga に置換することで基底状態が重い電子系反強磁性から価数揺動状態へと変貌する事が明らかとなった。その変化を近藤温度で表現すれば 2.7 K から 570 K もの変化となる。このような電子物性の変化に加え、YbNi₃X₉ では比較的大型、かつ残留抵抗率が 1 μΩcm 以下、残留抵抗比が 30 ~ 300 と極めて純良な単結晶が得られている。Yb 系強相関電子系物質において、同一結晶構造かつ同一価電子数を持つ物質系について、純良単結晶を用いて価数揺動状態と重い電子系反強磁性状態を研究できる例は数少ない。YbNi₃X₉ ではこれら条件を満たす他、参照物質 LuNi₃X₉ や類似物質 RNi₃Al₉ などが存在し、比較研究できる物質も豊富である。このように、YbNi₃X₉ は強相関 Yb 系化合物の研究に適した物質系であると言え、その研究は Yb 系化合物における重い電子状態や価数揺動状態の発現条件についての新たな知見が得られる事が期待される。

YbNi₃X₉ の魅力として純良大型単結晶が得られることに加え、その構造敏感な基底状態が挙げられる。現在 YbNi₃X₉ の基底状態を制御する研究手段として、Yb, Ni および X サイトへの同族元素による置換を試みている。これまで X サイトへの同族元素置換 YbNi₃(Ga_{1-x}Al_x)₉ 混晶系の単結晶育成を試み、YbNi₃Ga₉ を Al で 10 % 置換した混晶系 YbNi₃(Ga_{0.9}Al_{0.1})₉ の単結晶育成に成功した。最近光電子分光測定により、近藤温度が 600 K から 550 K に低下し、Yb 価数が +2.4 価から +2.6 価に変化することが明らかにされた。この結果は、YbNi₃Ga₉ の価数揺動状態を Al 置換により YbNi₃Al₉ の重い電子系反強磁性状態へ近づけることが可能であることを示唆している。もし、全濃度領域において置換できれば基底状態を連続的に制御できることを意味するため、その研究意義は大きい。現在、高濃度置換や Yb, Ni サイト置換などの混晶系の単結晶育成を進め、基底状態の制御を試みている。

基底状態を制御する最も有効な研究手法の一つとしては、圧力効果がある。現在 YbNi₃X₉ について電気抵抗率への圧力効果測定を進めている。YbNi₃Al₉ では加圧により近藤効果が破壊されていく事が明らかにされた。さらに、圧力 $P_c \sim 4$ GPa において重い電子系反強磁性状態から強磁性状態へと転移することが分かった。YbNi₃Ga₉ は加圧により価数揺動状態から重い電子状態を経て、 $P_c \sim 9$ GPa 下において重い電子系強磁性状態への磁気転移が確認された。この様に基底状態を重い電子系反強磁性から強磁性、或いは価数揺動状態から重い電子状態、さらに重い電子系強磁性状態を研究できる強相関 Yb 系化合物は他に例を見ない。さらに YbNi₃Ga₉ では電

気抵抗率の温度二乗係数 $A(\rho = \rho_0 + AT^2)$ が圧力により増大し、 P_c に向かって発散する磁性 – 非磁性の量子臨界点の存在を示唆する振る舞いを示す。臨界点に近づくにも拘らず、その残留抵抗は $1\mu\Omega\text{cm}$ 以下である。このように YbNi_3Ga_9 は単結晶が非常に純良であることから、量子臨界点における重い電子系超伝導の発現が期待されている。もし YbNi_3Ga_9 において圧力下で重い電子系超伝導が発現すれば、Yb 系化合物における重い電子系物質としては世界初である。その研究は Yb 系重い電子系超伝導の発現機構についての新しい知見を齎すだけでなく、Ce 系重い電子系超伝導との比較研究の観点からも重要であり、その研究意義は非常に大きなものである。

新しい近藤格子系化合物 YbNi_3X_9 ($X = \text{Al}, \text{Ga}$) の研究は、強相関 Yb 系化合物の基底状態について様々な新しい知見を齎す可能性を持つ。この物質の発見により、強相関電子物性の研究が発展することを期待したい。

謝辞

本研究の遂行と学位論文の作成に多くの方々のお力添えをいただきました。ここに謹んで深謝申し上げます。

名古屋工業大学教授、大原繁男先生には私の指導教官として六年間、常に親身になってご指導いただきました。心より厚くお礼申し上げます。先生の多大なご支援により、充実した研究生生活を送ることができました。

元名古屋工業大学教授、坂本功先生には私の副指導教官として退官されるまでの三年間、研究生生活を支えていただきました。心から感謝いたします。

名古屋工業大学教授、壬生攻先生には本研究の遂行に当たり、大変有益なご指導ならびにご助言をいただくとともに、磁化測定に関して MPMS 測定装置のご提供をいただきました。また、論文審査員として学位論文についてご指導をいただきました。深く感謝いたします。

名古屋工業大学准教授、日原岳彦先生には電気抵抗率および比熱測定に関して PPMS 測定装置のご提供をいただきました。また、論文審査員として学位論文についてご指導をいただきました。厚くお礼申し上げます。

名古屋大学教授、佐藤憲昭先生には論文審査員として学位論文についてご指導をいただきました。深く感謝いたします。

首都大学東京教授、佐藤英行先生、青木勇二先生、同研究室、宮崎亮一氏には極低温磁場中比熱測定を協力していただきました。また、比熱について議論いただき、理論面から詳しい助言をいただきました。深く感謝いたします。

東京大学物性研究所准教授、上床美也先生、同助教授、松林和幸先生、同研究室平山貴士氏には高圧力下電気抵抗率測定を協力していただきました。また、本研究を進めるにあたり、多くの助言

ならびに議論の機会を与えていただきました。心から感謝いたします。

千葉大学准教授、深沢英人先生には NQR 測定を協力していただきました。厚くお礼申し上げます。

広島大学准教授、佐藤仁先生、光物性研究室、内海有希氏には光電子分光測定を協力していただきました。深く感謝いたします。

広島大学准教授、森吉千佳子先生には放射光粉末 X 線回折測定を協力していただきました。厚くお礼申し上げます。

日々共に励まし合いながら努力し、多方面にわたり大きな支えとなってくれた博士前期課程2年の河野浩氏、山内康弘氏、吉井猛氏をはじめとする大原研究室諸氏に深く感謝いたします。

最後に、これまで学生生活を支えてくれた両親と家族に感謝します。

山下哲朗

研究業績

学術論文

1. Transport, thermal, and magnetic properties in heavy-fermion superconductor Ce_2CoIn_8
T. Yamashita, S. Ohara, and I. Sakamoto
Physica C: Superconductivity and its applications **471** (2011) 1655.
2. Transport, Thermal, and Magnetic Properties of YbNi_3X_9 ($X = \text{Al}, \text{Ga}$): A Newly Synthesized Yb-based Kondo Lattice System
T. Yamashita and S. Ohara
Journal of the Physical Society of Japan (in press)

国際会議論文

1. Transport and magnetic properties of new heavy-fermion antiferromagnet YbNi_3Al_9
S. Ohara, T. Yamashita, Y. Mori, and I. Sakamoto
Journal of Physics: Conference Series **273**(1) (2011) 012048.
2. Magnetic properties of two-dimensional honeycomb lattice magnet $R\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($R = \text{Gd to Lu}$)
T. Yamashita, S. Ohara, and I. Sakamoto
Journal of the Physical Society of Japan **80** (SUPPL. A) (2011) SA080.

3. Non-fermi-liquid behavior in electronic specific heat of heavy-fermion superconductor Ce_2CoIn_8
T. Yamashita, S. Ohara, Y. Aoki, R. Miyazaki, and I. Sakamoto
Physica C: Superconductivity and its applications **470 (SUPPL. 1)** (2010) S556.

4. Effects of Pr substitution on antiferromagnetic state of pressure-induced superconductor Ce_2RhIn_8
S. Ohara, K. Ohno, T. Miyake, K. Tsuji, T. Yamashita, and I. Sakamoto
Physica C: Superconductivity and its applications **470 (SUPPL. 1)** (2010) S573.

5. pressure effects on magnetic susceptibility of intermediate-valence compound YbAl_3
S. Ohara, Y. Adachi, T. Yamashita, and I. Sakamoto
Journal of Physics: Conference Series **200 (SECTION 1)** (2010) 012150.