

# 論文内容の要旨

非磁性  $\Gamma_3$  基底二重項を持つ Pr 化合物の極低温下における低エネルギー励起の研究

(Low energy excitations in the Pr compounds with a  $\Gamma_3$  non-magnetic doublet ground state)

森江 孝明

## 1 序論

希土類金属が低温において示す磁性は、希土類イオンの持つ  $4f$  電子に由来する。化合物中においては、主に結晶場基底状態の有する自由度により磁気的性質が支配される。Ce 金属化合物の Ce イオンは、基底状態に磁気双極子の自由度を持ち、低温においてこの自由度に由来する磁気的性質を示す。古くから研究が行われている磁気秩序、近藤効果は、 $4f$  電子の結晶場基底状態が縮退の無いより安定な基底状態を達成する現象である。 $4f$  電子系の金属においてこれら二種類の異なる磁気的性質の起源は同一であり、それは局在  $4f$  電子の持つモーメントと伝導電子の間の相互作用である。そして幾つかの Ce 化合物においては、上記二つの性質が競合しているような振る舞いを示すものが見つかっており、これらは重い電子系と呼ばれ研究が行われている。

一方、結晶の対称性が高い場合、結晶場基底状態に軌道縮退が残る場合がある。強いスピン・軌道相互作用のため、 $4f$  電子の状態は角運動量  $\mathbf{J}$  により記述され、スピンと軌道の複合自由度である多極子モーメントの自由度を持つ。このような化合物は、低温において基底状態の持つ多極子の自由度により支配される磁気的性質を示す。幾つかの  $4f$  電子系化合物において多極子モーメントの秩序が観測されている。また、局在  $f$  電子の持つ軌道（四極子）の自由度に対する近藤効果の研究も行われており、特に結晶場基底状態が非磁性二重項の場合、低エネルギー励起の振る舞いが特異であることが理論的に予想され注目されている。

$4f^2$  配置の Pr 化合物に限って話をすれば、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  においては電気抵抗に極小が観測され、多極子秩序を壊す磁場中において大きな電子比熱係数を持つ。特に、非磁性  $\Gamma_3$  二重項基底を持つ  $\text{PrInAg}_2$ 、 $\text{PrMg}_3$  の比熱においては、低温でブロードなピークが見られ、これらは近藤効果によるものではないかと考えられているが、後に述べるように試料の問題から未だ確定していない。

## 非磁性 $\Gamma_3$ 基底二重項を持つ Pr 化合物

非磁性 $\Gamma_3$ 二重項に対する近藤効果は四極子近藤効果と呼ばれ、低エネルギー励起の振る舞いが通常近藤効果とは異なり非フェルミ液体的であることが理論的に予想されている。

Ce 化合物は半整数の  $J$  を持ち、必ず磁気自由度が基底状態に残るため、非磁性の縮退を持つことはない。また U 化合物などの  $5f$  電子系は遍歴性が高く、局在  $f$  電子描像では取り扱いが難しい。そこで本実験では、四極子近藤効果について調べるために、結晶場基底状態に非磁性 $\Gamma_3$ 二重項を持つ以下の Pr 化合物に着目した。

$\text{PrPb}_3$  は、 $\Gamma_3$  二重項基底を持つ Pr 化合物の中で唯一 AFQ 秩序 ( $T_Q = 0.4 \text{ K}$ ) が確認されている化合物で、後に述べる  $\text{PrMg}_3$  とは異なり、サイト置換の無い結晶構造 (AuCu<sub>3</sub> 型) を持つ。 $\text{PrPb}_3$  の AFQ 秩序構造は、磁場中中性子回折実験において詳細に調べられている。その結果、低磁場領域では、格子の 8 倍周期を持つ  $O_2 \sin$  波秩序構造 (AFQ-I) である。100 mK、1 T 以上では高調波が観測され、 $O_2^0$  反位相構造 (AFQ-II) であることが明らかにされた。AFQ-I の秩序構造は絶対零度付近まで保持されていると考えられ、そのままでは基底状態の縮退が残るので、どのような機構でこの自由度が失われるかに興味を持たれる。また  $\text{PrPb}_3$  は、Pr を La で数%置換するだけで低磁場では秩序が抑えられてしまう。秩序を起こさない場合、はたして近藤効果が起きるかどうかに興味を持たれる。

$\Gamma_3$  基底二重項を結晶場基底状態に持ち、秩序を示さない化合物として知られているのは  $\text{PrInAg}_2$  と  $\text{PrMg}_3$  である。但し、これらはホイスラー型結晶構造であるため、サイト置換による格子の乱雑性が起きやすい欠点がある。そのため局所的に立方対称性の破れが生じ、 $\Gamma_3$  基底二重項が静的に分裂している可能性がある。 $\text{PrMg}_3$  の比熱測定からは、550 mK まで長距離秩序は存在せず、約 900 mK に比熱のブロードなピークが報告されている。このブロードなピークは、ランダム二準位系を仮定しても説明出来るため、比熱測定だけから近藤効果の存在は結論できない。そこで本研究では  $\text{PrMg}_3$  の低温磁化率測定に着目した。比熱とは異なり、[111] 方向の磁化率の温度依存性は、格子の乱雑性による  $\Gamma_3$  基底二重項の僅かな分裂の影響を受けにくいことを示すことができる。

それ故、この方向の磁化測定において観測される振る舞いは、基底二重項に働く局所歪み以外の本質的な相互作用によるものであると考えられる。

## 2 研究の目的

本研究の目的は、四極子近藤効果に伴う低エネルギー励起の振る舞いを観測することである。そこで以下の理由から近藤効果の可能性が考えられる三つの  $\Gamma_3$  基底 Pr 化合物を用いて実験を行った。

1)  $\text{PrPb}_3$  の AFQ-I においては、その特異な秩序構造から基底状態の縮退が完全に解かれていないサイトが存在すると考えられる。よって残された縮退の解放機構を明らかにする。

2)  $\text{PrPb}_3$  を非磁性元素 La で 3%置換する事により長距離秩序を抑えた系において、基底状態の持つ縮退の解放機構を明らかにする。

3) 秩序を示さない  $\text{PrMg}_3$  において、100 mK までの比熱測定を行い、長距離秩序の有無と極低温領域における低エネルギー励起の振る舞いを調べる。特に局所歪みの影響が現れにくい  $H//[111]$  方向の磁化の温度依存性から、四極子近藤効果による異常の有無を調べる。

### 3 実験方法

試料は筑波物質材料研究機構の鈴木博之博士により作成された単結晶を提供して頂いた。

極低温領域における各種測定は希釈冷凍機を用い、磁化、比熱、電気抵抗の測定を行った。磁化はファラデー法を用いた磁化測定により行い、電気抵抗測定は AC-レジスタンスブリッジを用いた 4 端子 AC 測定法により行った。100 mK 以下の零磁場比熱測定は、東京大学の柄木良友博士の協力の下行い、磁場中の測定は自作した測定用セルを用いて、100 mK まで擬断熱測定法により行った。各測定とも極低温領域ということで温度の緩和には十分注意を払い測定を行った。

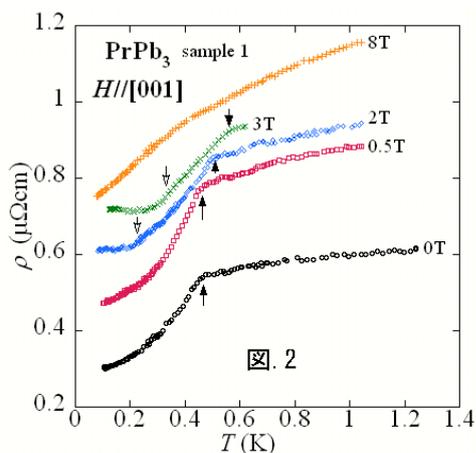
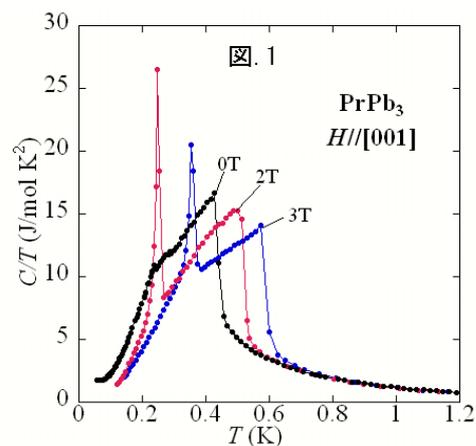
### 4 結果と考察

すべての試料で比熱、磁化において  $^{141}\text{Pr}$  核の寄与が観測され、磁場中においてその寄与は大きい。各々の結果からこの核の寄与を妥当な解析により差し引き、 $4f$  電子の振る舞いを評価した。

#### $\text{PrPb}_3$

図.1 に核比熱を差し引いた後の  $\text{PrPb}_3$  の  $C/T$  の結果を示している。零磁場 AFQ-I において、約  $1.5 \text{ J/mol K}^2$  の大きな電子比熱係数が観測された。一方で磁場中の AFQ-II においては、 $C/T$  は零磁場程大きな値は残していない事が分かった。図.2 には電気抵抗の測定結果を示している。零磁場、0.5 T の AFQ-I では、 $T_Q$  以下測定最低温度までフェルミ液体的に振る舞い、温度依存性の  $T^2$  の係数は約  $1.1 \mu\Omega \text{ cm/K}^2$  と大きな値が観測された。一方、AFQ-II においては測定最低温度付近で温度依存性をほとんど示さないことが分かった。

電気抵抗の測定結果から、AFQ-II では秩序により全てのサイトで基底状態の縮退が解けている事を示唆している。一方 AFQ-I では、秩序により縮退が解かれていないサイトにおいて、基底二重項と伝導電子が混成することにより、大きな電子比熱係数が観測されていると考えられる。これら AFQ-I の特徴的な振る舞いは、その特異な AFQ 秩序構造によるものであり、電子相関の強い状態が実現していると考えられる。



## Pr<sub>0.97</sub>La<sub>0.03</sub>Pb<sub>3</sub>

図.3に Pr<sub>0.97</sub>La<sub>0.03</sub>Pb<sub>3</sub>の零磁場比熱測定結果を  $C/T$  で示したものを示している。秩序は確認されず、四極子間相互作用か局所歪みに起因すると考えられるブロードなピークを示し、約  $4 \text{ J/mol K}^2$  の大きな  $C/T$  を残している。図.4に磁化測定結果を示している(横軸  $T^{0.5}$  表示)。2 K 程度の温度から降温と共に上昇し続ける特異な振る舞いを示す。この磁化の特徴的な振る舞いは、Cox 等により提唱されている四極子近藤効果を考える事により説明する事が可能である。

$\Gamma_4$  結晶場励起状態も考慮に入れた四極子近藤効果においては、磁化率が  $-T^{0.5}$  に比例する。測定結果では 1 K 以下でこの温度依存性に従っており、これは四極子近藤効果による異常であると考えられる。

## PrMg<sub>3</sub>

零磁場において比熱にブロードなピークが観測された。比熱測定において試料依存性が見られたことから、このピークは、サイト置換により基底二重項が分裂していることによる寄与を含んでいると考えられる。

100 mK まで長距離秩序は観測されず、図.5 に示すように、 $T \rightarrow 0$  で大きな  $C/T$  を残し、 $H//[001]$  方向の磁場により極低温領域の  $C/T$  が増大する。この結果から、零磁場において局所歪みにより全てのサイトで基底状態の縮退が解かれてはいないと考えられる。

図.6 に示した磁化測定結果(横軸  $T^{0.5}$  表示)においては、磁化が温度降下と共に上昇し続ける特異な振る舞いが観測された。 $H//[111]$  方向の結果は、静的な歪みでは説明することは出来ない。磁化の温度依存性は、得に  $H//[111]$  方向の 3 K 以下で  $-T^{0.5}$  に従っており、この振る舞いは基底状態の縮退を残しているサイトで四極子近藤効果が起きているためである。

これらの結果は、PrMg<sub>3</sub> において  $\Gamma_3$  基底二重項を持つ局在  $4f$  電子と伝導電子の混成が存在する事を強く示唆する結果である。

PrPb<sub>3</sub> において観測された大きな電子比熱係数、PrMg<sub>3</sub> において観測された磁化の  $-T^{0.5}$  の温度依存性は、近藤効果による挙動であると考えられ、これらは  $\Gamma_3$  二重項基底と伝導電子の混成が存在する事を示す結果である。

