

学位論文

重い電子系におけるメタ磁性の 熱力学的手法による研究

(Thermodynamic Study on the Metamagnetism
in Heavy Fermions)

平成28年12月博士（理学）申請

東京大学大学院理学系研究科

物理学専攻 望月 健生

Abstract

本研究では、重い電子系メタ磁性体 CePdAl、および $U(Pd,Ni)_2Al_3$ を対象として、熱力学的手法 (磁化、比熱測定) による研究を行った。

CePdAl は部分無秩序な反強磁性を低温 ($T_N = 2.7$ K) で示し、無秩序なサイトには局所的な近藤状態が実現している可能性が指摘されている。磁場中では 1 K 以下の極低温領域で 3 段のメタ磁性転移を示す。しかしながら、このメタ磁性転移と部分的な近藤状態の関係は明らかではない。この物質における部分的な近藤状態に対する磁場効果を明らかにするため、パルス磁場を用いた磁化測定と磁場中比熱測定を行った。容易軸 (c 軸) 方向の磁化は 40 T 以上の磁場領域で $\sim 1.6 \mu_B/Ce$ に飽和し、一段目のメタ磁性転移磁場 B_{m1} 付近で、飽和磁化の $1/3$ の磁化値に達することが分かった。さらに磁化の角度依存性の測定から CePdAl は、ほとんど理想的な Ising 系であることを示した。また、メタ磁性転移付近の磁場中で詳細に比熱測定を行い、温度磁場相図を決定した。低磁場の部分的な反強磁性相内にはクロスオーバーが存在し、その温度付近で $\sim 0.3 R \ln 2$ のエントロピーが解放されることが明らかになった。この結果は、反強磁性相内で無秩序な $1/3$ の Ce サイトにおけるエントロピー $1/3 R \ln 2$ を重い電子状態を形成することで解放しているという過去の NMR 実験からの提案を支持する。この部分的な重い電子状態は磁場により壊れ、飽和磁化の $1/3$ の磁化を B_{m1} で生じさせる。またエントロピーは、磁場誘起相の直上の温度領域において大きな値を持つことが明らかになった。この大きなエントロピーは、磁場により反強磁性秩序、および部分的な重い電子状態の形成の両方を抑制したことにより生じていると解釈できる。磁場中における大きなエントロピーを解放するために低温領域にさらなる重い電子状態を有する特異な磁場誘起相が発現することが明らかになった。

一方、 UNi_2Al_3 は多くの遍歴電子メタ磁性体に共通する性質である磁化率の極大が存在する。しかし、その極大温度は 100 K 付近と高温であるため、メタ磁性の存在は確認されていなかった。そこで、パルス磁場を用いて 75 T の強磁場まで単結晶 UNi_2Al_3 の容易軸 $[11\bar{2}0]$ 方向に対する磁化測定を行った。 UNi_2Al_3 の低温 ($T = 4.2$ K) における磁化は、 $B = 70$ T 以上の強磁場領域において非線形な増大を示すことが明らかになった。この結果は、 UNi_2Al_3 のメタ磁性の存在を強く示唆する。磁化は、75 T においてもまだ増大し続けているが、 UPd_2Al_3 のメタ磁性との比較からメタ磁性の中間地点が $B_m \sim 75$ T 付近であると見積もられる。またメタ磁性の全景を得るには 80 T 以上の磁場が必要である。さらに高磁場領域での磁化率の極大の振る舞いを明らかにするため、60 T までの磁化を様々な温度で測定した。その結果、極大をとる温度が磁場により低温に抑制され、メタ磁性が発現することが分かった。メタ磁性を示す磁場 B_m と磁化率の極大温度 $T_{\chi_{max}}$ の比 $B_m/T_{\chi_{max}} \sim 0.71$ は、 $CeRu_2Si_2$ の値 0.78 に非常に近い。また、メタ磁性はヒステリシスのないクロスオーバーであり、常磁性状態から生じるなど $CeRu_2Si_2$ と類似点が多い。 $CeRu_2Si_2$ はメタ磁性によって Fermi 面が変化し、 $4f$ 電子の遍歴性が変化している考えられている。 UNi_2Al_3 のメタ磁性も同様に $5f$ 電子の遍歴性の変化による Fermi 面の変化が起きている可能性がある。したがって、 UNi_2Al_3 の高磁場相についてさらなる研究が必要であるが、磁場領域が非常に大きいために現状では難しく、メタ磁性を示す磁場を小さくするアプローチが必要である。そこで UNi_2Al_3 と同じ結晶構造を持ち、磁化率の極大 ($T_{\chi_{max}} \sim 35$ K) とメタ磁性 ($B_m \sim 18$ T) を示す UPd_2Al_3 に着目し、置換物質 $U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$ の磁化率、比熱の

評価を行った。その結果、 UNi_2Al_3 の Ni を Pd に置換することで磁化率の極大温度を低温に、メタ磁性の臨界磁場を低磁場にそれぞれ抑制することに成功した。

Abstract

We have investigated the heavy-fermion metamagnets CePdAl and U(Pd,Ni)₂Al₃ by thermodynamic methods such as magnetization and specific-heat measurements.

A quasi-Kagome Kondo lattice CePdAl shows the partially antiferromagnetic order below $T_N = 2.7$ K, and a NMR measurement has been proposed that f electrons possibly form the local Kondo state i.e. local heavy-fermion state at partial disorder sites to lift the geometrical frustration. Under magnetic fields, a three-step metamagnetic transition has been observed below 1 K, but the relationship between the metamagnetic transitions and the partial heavy-fermion state has not yet been clarified. To reveal the magnetic field effect on the partial heavy-fermion state, we have performed the pulsed-field magnetization and specific-heat measurements by using single crystalline samples of CePdAl. The magnetization of CePdAl for the magnetic easy-axis ($B \parallel c$ -axis) saturates to $\sim 1.6 \mu_B/\text{Ce}$, and reaches the one-third of the saturation value around the lowest metamagnetic transition field B_{m1} . In addition, the angle-dependence of magnetizations from the easy-axis ($B \parallel c$ -axis) to the hard-axis ($B \perp c$ -axis) suggests that CePdAl is a almost ideal Ising system. The $B - T$ phase diagram was also determined for $B \parallel c$ -axis from the detailed measurements of the specific heats around the metamagnetic transition fields. In the partially antiferromagnetic order phase I, we have clarified that there a crossover exists around 2 K where the entropy of $\sim 0.3 R \ln 2$ seems to be released. This result supports the suggestion by the previous NMR experiment that the entropy of the one-third disorder sites $1/3 R \ln 2$ is released by forming the partial heavy-fermion state. Namely, the partial heavy-fermion state breaks, and as a result, one-third of the saturation magnetization appears around B_{m1} . Moreover, the magnetic-field dependence of the entropy has a maximum at the high temperature region of the field-induced phases, since the magnetic field suppresses both of the antiferromagnetic order and forming heavy-fermion state. The exotic field-induced phases II, III with the electron mass heavier than that of low-field phase I appear in low temperature is mainly resulted from the release of the enhanced entropy.

UNi₂Al₃ has a magnetic susceptibility maximum around $T_{\chi_{\max}} \sim 100$ K, similar to many itinerant electron metamagnets. However, $T_{\chi_{\max}}$ of UNi₂Al₃ is much higher than others, and thus no metamagnetic behavior has been observed. To reveal the relationship between the susceptibility maximum and the metamagnetism in UNi₂Al₃, we have measured the magnetization (M) of single-crystalline UNi₂Al₃ along the magnetic easy-axis ($B \parallel [11\bar{2}0]$) up to 75 T by using a pulsed magnet. The magnetization curve at 4.2 K increases linearly without any metamagnetic behavior up to 60 T. However, above 70 T, a nonlinear increment of M appears without hysteresis, strongly suggesting the existence of the metamagnetic crossover. The magnetization still increases nonlinearly up to the maximum field of 75 T, but the metamagnetic crossover field B_m can be estimated to be ~ 75 T from a comparison with the metamagnetic behavior of UPd₂Al₃. The magnetic field above 80 T is necessary to obtain the whole magnetization process of UNi₂Al₃. To clarify

the behavior of the susceptibility maximum at high fields, we have measured the magnetization curves at various temperatures up to 60 T. $T_{\chi_{\max}}$ is suppressed to low temperature under high magnetic fields towards $B_m \sim 75$ T. Therefore, the metamagnetic behavior of UNi_2Al_3 relates well to the susceptibility maximum phenomenon. The ratio $B_m/T_{\chi_{\max}}$ was estimated to be ~ 0.71 , very close to the value $B_m/T_{\chi_{\max}} \sim 0.78$ of CeRu_2Si_2 . Moreover, UNi_2Al_3 shows the metamagnetic crossover without hysteresis from paramagnetic phase like CeRu_2Si_2 . For CeRu_2Si_2 , it has been reported that the Fermi surface discontinuously changes below and above the metamagnetic crossover field, corresponding to the change of the heavy fermion state. Therefore, the metamagnetic crossover of UNi_2Al_3 is probably caused by the change of the Fermi surface. Further study is necessary to understand the origin of metamagnetism and high-field state in UNi_2Al_3 , but the measurements such as specific heat, electrical resistivity are limited due to the high critical field B_m . Then, we have focused on and investigated the substitution material $\text{U}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Al}_3$ by the magnetic susceptibility and specific heat measurements, since UPd_2Al_3 has a susceptibility maximum at $T_{\chi_{\max}} \sim 35$ K and a metamagnetic transition at $B_m \sim 18$ T. Consequently, we have succeeded in decreasing $T_{\chi_{\max}}$ and B_m by substituting Pd for Ni of UNi_2Al_3 .

目次

1	序章	1
1.1	はじめに	1
1.2	メタ磁性	2
1.3	f 電子系化合物	3
1.3.1	f 電子	3
1.3.2	結晶場効果	3
1.3.3	f 電子と伝導電子との (c - f) 混成	4
1.4	f 電子系におけるメタ磁性	6
1.5	CePdAl の物性	15
1.5.1	結晶構造	15
1.5.2	基礎物性	15
1.5.3	反強磁性秩序状態での磁気構造	17
1.5.4	磁場中の振る舞い	18
1.5.5	温度磁場相図	20
1.6	U(Pd,Ni) ₂ Al ₃ の物性	21
1.6.1	UNi ₂ Al ₃ と UPd ₂ Al ₃ の結晶構造	21
1.6.2	UNi ₂ Al ₃ と UPd ₂ Al ₃ 基礎物性	21
1.6.3	UPd ₂ Al ₃ のメタ磁性	24
1.6.4	UNi ₂ Al ₃ の磁化過程	24
1.7	本研究の目的	27
2	実験手法	29
2.1	試料の準備	29
2.1.1	CePdAl	29
2.1.2	U(Pd,Ni) ₂ Al ₃	30
2.2	磁化測定	35
2.2.1	非破壊型パルス磁石の概要	35
2.2.2	電磁誘導法による磁化測定	36
2.2.3	試料のセットアップ	40
2.3	比熱測定	41
2.3.1	装置の概要	41
2.3.2	熱量計の概要と測定手法	41
2.4	結晶場計算	43
3	実験結果と考察	45
3.1	実験結果と考察：CePdAl	45
3.1.1	磁化測定の結果	45
3.1.2	結晶場計算との比較	47
3.1.3	磁気異方性	49

3.1.4	部分的な近藤効果	51
3.1.5	比熱測定の結果	53
3.1.6	磁場温度 (B - T) 相図	56
3.1.7	揺らぎの大きさと三重臨界点の可能性	57
3.1.8	量子臨界性	58
3.1.9	磁場中での重い電子状態の変化	59
3.1.10	磁場中のエントロピー	60
3.1.11	比熱測定から決定した相図と先行研究による相図の比較	61
3.2	実験結果と考察: UNi_2Al_3	63
3.2.1	MPMS を用いた試料の評価	63
3.2.2	パルス強磁場を用いた磁化測定の結果	65
3.2.3	UPd_2Al_3 の磁化過程との比較	70
3.2.4	メタ磁性と磁化率の極大現象	72
3.3	実験結果と考察: $\text{U}(\text{Pd},\text{Ni})_2\text{Al}_3$	75
3.3.1	磁化率の測定結果	75
3.3.2	高温領域の磁化率	77
3.3.3	比熱の測定結果	79
3.3.4	置換効果	81
3.3.5	$\text{U}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Al}_3$ の磁化過程	84
3.3.6	$\text{U}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Al}_3$ のメタ磁性に対する Ni 置換効果	85
4	総括と今後の展開	87
4.1	CePdAl	87
4.1.1	強磁場磁化測定	87
4.1.2	磁場中比熱測定	87
4.1.3	今後の展開	88
4.2	$\text{U}(\text{Pd},\text{Ni})_2\text{Al}_3$	88
4.2.1	UNi_2Al_3 の強磁場磁化測定	88
4.2.2	$\text{U}(\text{Pd},\text{Ni})_2\text{Al}_3$ の磁化率、比熱および強磁場磁化の測定	88
4.2.3	今後の展開	89
	参考文献	91
	謝辞	99

1 序章

1.1 はじめに

メタ磁性は古くは、反強磁性体のスピン反転に伴う磁化の不連続な変化に用いられていた言葉であるが、近年ではこの言葉の意味が広義化しており、さまざまな物質の磁化の非線形な増大を示す言葉になった。本論文で対象とするのは、 f 電子系のメタ磁性である。Ce や U などの希土類、アクチノイド化合物中における f 電子は元々、原子核に局在する傾向がある。しかし、伝導電子とわずかに混成することで、遍歴性を獲得することがあり、しばしば遍歴的な磁性を示す場合がある。多くの f 電子系化合物ではこの伝導電子との混成が重要な役割を果たし、局在磁性から遍歴磁性まで多様な物性研究の舞台を与える。例えば、スピントリプレット超伝導や強磁性体における超伝導など他の物質群には見られない現象が、 f 電子系物質において見い出されている。また、 f 電子系物質における非従来型の異方的超伝導体は、銅酸化物高温超伝導体の発見より前に見つかっている。したがって、 f 電子系の物性研究は、興味深い強相関現象の先駆けになっているとも考えられる。さらに近年、磁場中で一度壊れた超伝導状態に再突入するリエントラント超伝導が、強磁性超伝導体 URh₂Ge₂ のメタ磁性転移近傍で観測されていることから、この系におけるメタ磁性は特別な注目を集めている。また、磁気秩序のない状態からメタ磁性を起こす物質も数多く発見されており、その起源は伝導電子との混成によって実現する重い電子状態に密接にかかわっている可能性があり、非常に重要なテーマである。そのため、これまで多くの手法による研究が行われてきたが、その起源については明らかになっていないことが多い。その起源を明らかにするためには以下二つのアプローチが考えられる。

- 既知のメタ磁性体に対するさらなる研究を行い、その起源を明らかにする。
- 新規メタ磁性の探索し、メタ磁性物質の発見例を増やすことにより統計的に共通する性質を明らかにする。

本研究では一つ目のアプローチとして磁場中で3段のメタ磁性転移を示す CePdAl を対象物質として選んだ。CePdAl は幾何学的なフラストレーションを有し、低温の反強磁性相内で部分無秩序な Ce サイトに局所的な近藤状態が実現している可能性が指摘されている。このような部分的な近藤状態を示す物質は CePdAl のほかに UNi₄B の2例しかこれまで発見されておらず、部分近藤状態と複雑な磁化過程の関係は明らかではない。一方、2つ目のアプローチとして、100 K 程度の高温で磁化率に極大を示す UNi₂Al₃ を研究対象として選んだ。磁化率の極大温度が高温であるため、メタ磁性の磁場が非常に高いことが予想され、これまでその存在が確かめられたことはなかった。また非常に高いと予想される転移磁場を下げるアプローチとして 18 T でメタ磁性転移を示す UPd₂Al₃ に着目し、置換系 U(Pd,Ni)₂Al₃ の研究を行った。

1.2 メタ磁性

初めに本論文でメタ磁性として捉えている現象を明らかにしておく。磁性体において磁化 (M) の磁場 (B) 微分である磁化率 $\chi (= \partial M / \partial B)$ の温度 (T) 依存性に Fig. 1.1(a) に実線で描いたような極大を示す物質がしばしば存在する。この低温での磁化率の減少が相転移として起こる場合には、極大温度 $T_{\chi\max}$ において磁化率は鋭く折れ曲がるだろう。この磁化率の極大現象によって生まれる $(\partial M / \partial T)_B > 0$ の領域では、Maxwell の関係式 $(\partial M / \partial T)_B = (\partial S / \partial B)_T$ より磁場中でエントロピー S が増大することになる。しかしながら、強い磁場を物質に印加すると、磁化は飽和し $S = 0$ の状態が実現されるはずである。したがって、いつかはエントロピーは磁場の増加と共に減少に転じ $(\partial S / \partial B)_T < 0$ 、つまり $(\partial M / \partial T)_B < 0$ となるはずで、磁化率は Fig. 1.1(a) に破線で示したような磁化率の回復が観測されるだろう。これを $T_{\chi\max}$ 以下の温度 T_0 で磁化の磁場依存性としてプロットすると Fig. 1.1(b) となり、磁化はある磁場 B_m で非線形な増大を示す。この現象を本論文ではメタ磁性と呼んでいる。メタ磁性の起源である磁化率が減少する原因は、対象とする系でそれぞれ存在する。いくつか例を挙げると、反強磁性秩序の形成や、量子スピン系におけるスピンスिंगレット基底状態の形成、もしくは磁性を持つイオンの価数から非磁性の価数への変貌などさまざまである。特に、本論文で対象とする f 電子系物質では、電子の有効質量が自由電子の 100-1000 倍にもなる非常に興味深い重い電子の形成に伴い、磁化率が減少することがある。そのような物質のメタ磁性の理解は、低温での重い電子状態を理解するために非常に重要である。

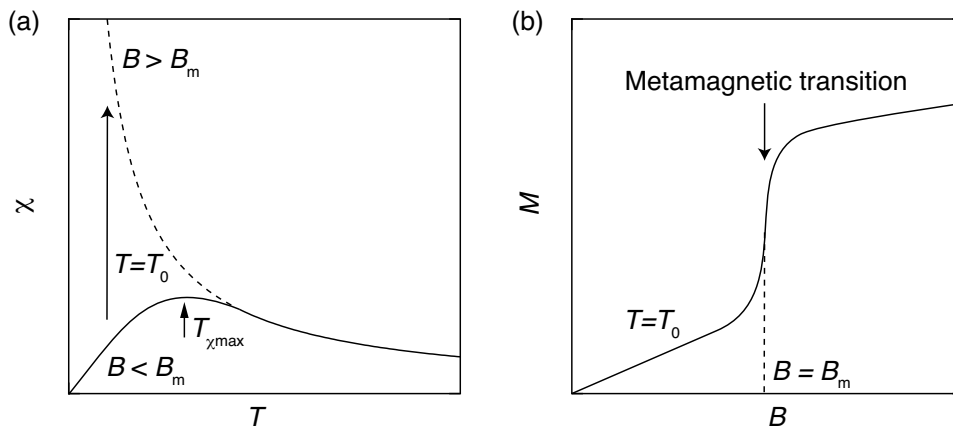


Fig. 1.1: (a) 低温で磁性を失う物質の磁化率の温度依存性、磁化率の極大が $T = T_{\chi\max}$ に存在する。(b) $T = T_0 (< T_{\chi\max})$ における磁化過程。メタ磁性転移を $B = B_m$ で示す。

1.3 f 電子系化合物

1.3.1 f 電子

f 電子はCeなどのランタノイド系列、Uなどのアクチノイド系列に属する元素において磁性を担う。Ce原子核、U原子核における電子の波動関数の広がりを Fig. 1.2(a)、(b) にそれぞれ示した¹⁾。また比較として典型的遷移金属であるNi原子核中の電子の波動関数の広がりも Fig. 1.2(c) に示す。Ce化合物中のCeイオンは通常3価の価数を持っており、 $5d$ 、 $6s$ 軌道の3個の電子が価電子となり結晶中を動き回る。したがって、 Ce^{3+} イオンは $5s$ 、 $5p$ 軌道が最外核閉殻 (Xeの閉殻構造) をなし、 $4f$ 軌道はその内側に位置する。そのため、 $4f$ 電子は原子核によく局在している。一方、Niの $3d$ 軌道に着目すると、Ni化合物中のNiイオンが+2価の場合、 $3d$ 軌道の外側に位置する $4s$ 電子は価電子となり、結局 $3d$ 軌道が最も外側に位置することになる。したがって $3d$ 軌道は遍歴的であり、多くの場合バンドを形成する。さらに局在的な $4f$ 電子と遍歴的な $3d$ 電子の中間の性質を持っているのがUなどのアクチノイド系列における $5f$ 電子である。U化合物中のUイオンは+3価の場合、 $5f$ 軌道の外側に位置する $6d$ 軌道と $7s$ 軌道の3個の電子が価電子となる。また+4価の場合もあり、その時には $6d$ 軌道と $7s$ 軌道の電子に加えて $5f$ 電子が一つ価電子となる。U原子核中の $5f$ 軌道の波動関数はCe原子核における $4f$ 軌道に比べると外側に最大値を持つが、Ni原子核中の $3d$ 軌道ほど外側には位置していない。²⁾。

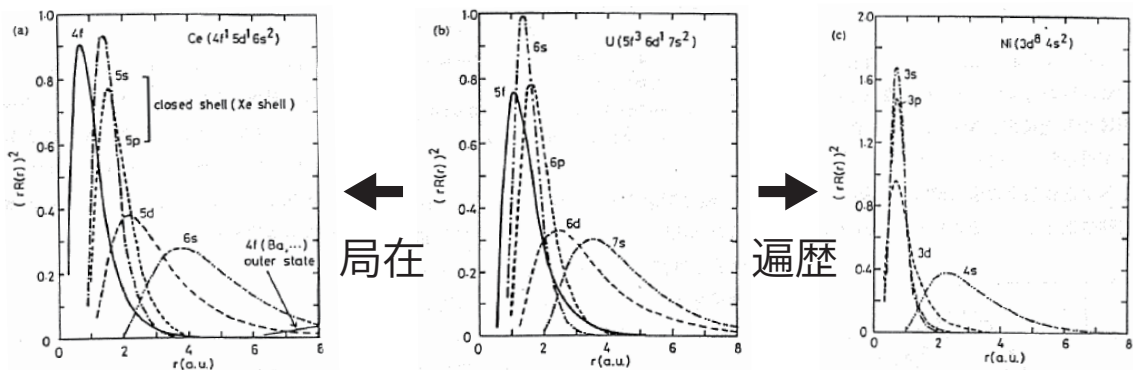


Fig. 1.2: (a)Ce, (b)U, (c)Ni の原子核中の電子の波動関数の広がり¹⁾

1.3.2 結晶場効果

結晶場は、磁性イオンの周りに位置する陰イオンからの電場であるが、その効果は遷移金属と希土類金属で大きく異なる。遷移金属中では前述したように、 $3d$ 軌道が最も外側に位置していて結晶電場に直接影響される。その影響により $3d$ 電子では、軌道角運動量 L が消失しスピン角運動量 S が良い量子数となる。一方、希土類化合物中の $4f$ 軌道は $5s$ 、 $5p$ 軌道からなる閉殻構造によって遮蔽されるため結晶電場の効果が弱められ、スピン・軌道相互作用よりスピン角運動量 S と軌道角運動量 L を合成した全角運動量 J が良い量子数になる。それら全角運動量の大きさ J は、 $(2S-1)(2L-1)$ 個の値を取りうる。Ce

の場合、 $J=5/2$ が基底多重項になり、 $J=7/2$ の励起状態とのエネルギー差はおよそ 3000 K になる。この基底多重項はさらに結晶場によって分裂し興味深い物性を示す。

具体的に、Ce イオンの場合の結晶場ハミルトニアン \mathcal{H}_{cry} をスティーブンス等価演算子を用いて 4 次の項まで書き下すと

$$\mathcal{H}_{\text{cry}} = \sum_{lm} B_{lm} O_{lm} = B_{20} O_{20} + B_{22} O_{22} + B_{40} O_{40} + B_{42} O_{42} + B_{44} O_{44} \quad (1.1)$$

となる。ここで O_{lm} ($l = 2, 4, m = 0, 2, 4$) は角運動量演算子 J_z とその生成消滅演算子 J_+, J_- を用いて、

$$O_{20} = 3J_z^2 - J(J+1) \quad (1.2)$$

$$O_{22} = \frac{1}{2}(J_+^2 + J_-^2) \quad (1.3)$$

$$O_{40} = 35J_z^4 - \{30J(J+1) - 25\}J_z^2 + 3\{J(J+1)\}^2 - 6J(J+1) \quad (1.4)$$

$$O_{40} = \frac{1}{4}\{(7J_z^2 - J(J+1) - 5)(J_+^2 + J_-^2) + c.c.\} \quad (1.5)$$

$$O_{44} = \frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4) \quad (1.6)$$

である。 $c.c.$ は complex conjugate (複素共役) の略。例として、正方対称な結晶場に Ce イオンが存在する場合は、対称性から結晶場ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{cubic}} = B_{40}(O_{40} + 5O_{44}) \quad (1.7)$$

と簡略化される。このハミルトニアンを解くと、固有エネルギーが $-210B_{40}$ の 4 重縮退した Γ_8 状態と、 $120B_{40}$ の 2 重縮退した Γ_7 状態に分裂する。より低対称な結晶場中では Γ_8 状態はさらに分裂するが、Ce イオンの場合 f 電子数が 1 つと奇数個なのでクラマースの定理より、必ず 2 重縮退が残る。これをクラマース 2 重項といい、この縮退は磁場をかけない限り解かれない。

1.3.3 f 電子と伝導電子との (c - f) 混成

f 電子間は、その強い局在性から、相互作用が直接行われることはなく、主に伝導電子を介した間接的な RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) 相互作用が働く。伝導電子のスピンの \mathbf{s} と局在 $4f$ 電子のスピンの \mathbf{S} との相互作用は以下で表現される。

$$\mathcal{H}_{cf} = -2J_{cf} \mathbf{s} \cdot \mathbf{S} \quad (1.8)$$

この相互作用によって、局在スピン $\mathbf{S}_{i,j}$ 間には、

$$\mathcal{H}_{\text{RKKY}} \propto -2F(2k_{\text{F}}r) J_{cf}^2 \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.9)$$

の相互作用が働き、局在磁気モーメントの秩序をもたらす。ここで、 $F(2k_{\text{F}}r)$ はフリーデル振動と呼ばれ、 $\mathbf{S}_{i,j}$ 間の距離 r と共に減衰振動する。この振動の及ぶ距離は長く、局在

スピン間の距離によって強磁性的、反強磁性的のどちらにもなりうる。 \mathbf{S} はランダウの g 因子 g_J を用いて $\mathbf{S} = (g_J - 1)\mathbf{J}$ と書けるので、 $\mathcal{H}_{\text{RKKY}}$ は \mathbf{J} を用いて、

$$\mathcal{H}_{\text{RKKY}} \propto -2F(2k_{\text{Fr}})J_{cf}^2(g_J - 1)^2 \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j \quad (1.10)$$

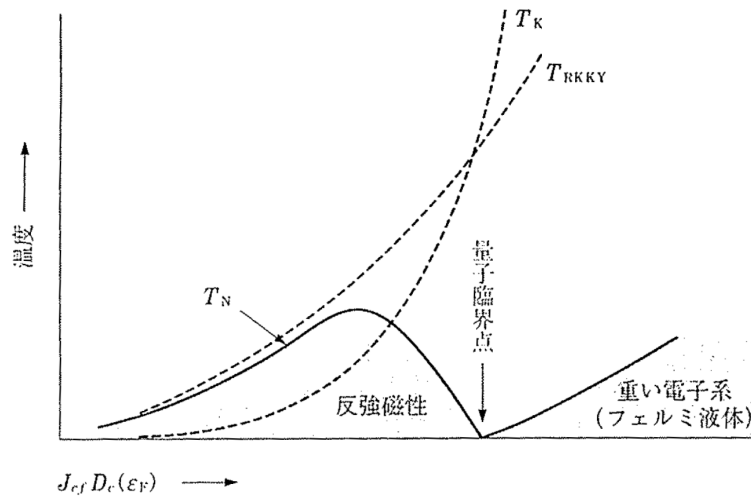
と書ける。また磁気転移温度 T_{RKKY} は

$$T_{\text{RKKY}} \propto (g_J - 1)^2 J(J + 1) F(2k_{\text{Fr}}) J_{cf}^2 \quad (1.11)$$

と J_{cf}^2 に比例する。ここで、 $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$ は de Gennes 因子と呼ばれる⁵⁾。

f 電子には RKKY 相互作用のほかに、伝導電子のスピンによって局在磁気モーメントが遮蔽されるような相互作用が働く。この相互作用は、近藤効果と呼ばれている。近藤効果は元々、金属中に Fe や Ni などの磁性不純物が希薄に存在する場合に、電気抵抗が低温で $-\log T$ で増大する現象を示す。この $-\log T$ の増大は、伝導電子のスピンが不純物磁性イオンにより反転するような散乱であると考えられている。基底状態は局在スピンが伝導スピンと一重項 (近藤シングレット) を作り、その磁性イオンの磁気モーメントは遮蔽される。電気抵抗の $-\log T$ での増大は、Ce などの希土類不純物でも観測されているが、 $3d$ 電子系の磁性不純物とは異なり、不純物濃度が高まってもこの効果が維持され、ついには純粋な Ce 化合物でも見られる。これを近藤格子といい、近藤シングレットの形成により、低温で局在する f 電子の磁性が抑制される。このようにして、 f 電子は伝導電子と混成し、バンド形成に寄与することができる。この混成により f 電子は遍歴性を獲得し、伝導電子との混成により隣の原子核に移ることができるようになるが、狭い f 軌道に電子が2つ入るとクーロン相互作用による斥力が働きエネルギーが高まるため、その確率は非常に小さく、 f 電子は結局動きにくい。これは動き出した f 電子の有効質量が大きい“重い”電子であることを意味する。実際、Ce や U 化合物では有効質量が真空中の電子の質量 m_0 の 100-1000 倍以上のものが見つかっている。

RKKY 相互作用および近藤効果は、伝導電子との混成 J_{cf} が強まると、どちらも増強される。その様子を示したのが Fig. 1.3 で示した Doniach 相図⁴⁾ である。RKKY 相互作用および近藤効果の特性温度 T_{RKKY} と T_K は、互いに J_{cf} 依存性が異なり、 J_{cf} の小さな領域では RKKY 相互作用が優位な相互作用になり、低温で磁気秩序を示す。また J_{cf} が増大すると T_{RKKY} と T_K の大小関係が逆転し、近藤効果が優位となり重い電子状態が形成される。このような二つの相互作用の競合があるため、 f 電子系物質は反強磁性秩序、重い電子状態、価数揺動、近藤半導体、非従来型の異方的超伝導状態など多様な基底状態をとりうる。

Fig. 1.3: Doniach 相図^{2,4)}

1.4 f 電子系におけるメタ磁性

初めに述べたように、メタ磁性の多くは磁性体において低温で磁化率が減少するために生じる現象であると考えられる。 f 電子は元々の局在的な側面を持つものから遍歴性をあらわにするものまで多様な物性を示す。それに伴って、磁化率の減少も様々な起源により起こりうる。

まず、反強磁性転移に伴う磁化率の減少とメタ磁性転移について述べる。多くの f 電子系物質の特徴的な磁気秩序は、RKKY 相互作用による反強磁性秩序であり、それにより磁化率の減少が起こりうる。この秩序が磁場の印加によって壊れる際にメタ磁性転移を示す物質がいくつか存在する。Figure 1.4(a) に Aoki らによってまとめられた f 電子系反強磁性体に対する反強磁性転移温度 T_N とメタ磁性転移磁場 $B_m = \mu_0 H_m$ を示した⁶⁾。RKKY 相互作用により、局在スピン間には $\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j$ に比例した相互作用が働くので、磁場のゼーマンエネルギー $-\mu_B g J \mathbf{H} \cdot (\mathbf{J}_i + \mathbf{J}_j)$ が、その相互作用の大きさを上回ると反強磁性秩序を維持するよりも磁場の方向をスピンの向いたほうがエネルギーを低くできる。そのため、局在系のメタ磁性転移磁場 B_m は T_N と比例に近い相関関係があるのだと考えられる。しかしながら、その比例係数は図中で最も多い Ce 化合物同士でも非常に幅広い。これは、式 1.10 から RKKY 相互作用の特性温度 T_{RKKY} に含まれる伝導電子との混成の強さ J_{cf} の違いによりもたらされていると考えられる。また、多くの f 電子系反強磁性体は近藤効果による磁気モーメントの遮蔽が存在し、磁気秩序する磁気モーメントの大きさは結晶場から期待されるものに比べて小さい。極端な例として、 URu_2Si_2 、 UPt_3 は低温で反強磁性転移を示すが、秩序する磁気モーメントの大きさが $0.03 \mu_B/\text{U}$ ⁷⁾、 $0.02 \mu_B/\text{U}$ ⁸⁾ と極めて小さい。

ここで、典型的な物質として CeRh_2Si_2 のメタ磁性転移を Fig. 1.4(b) に示す。 CeRh_2Si_2 は f 電子系化合物の中でも T_N が 36 K ⁹⁾ と最も大きい物質の一つである。反強磁性秩序する磁気モーメントの大きさが、 $1.34\text{-}1.42 \mu_B/\text{Ce}$ ^{10,11)} と結晶場中の磁気モーメント並みに

大きいことや転移温度 T_N で解放されるエントロピーは $R \ln 2^{12)}$ と結晶場 Kramers 二重項のエントロピーと同程度と大きいことなどから、 f 電子が良く局在していると考えられている。磁場中では、Fig. 1.4(b) に示したように $B = 25.5, 26$ T と非常に狭い磁場範囲で二段のメタ磁性転移を示し飽和する¹³⁾。一段目と二段目のメタ磁性転移の中間相は飽和磁化のおよそ半分の値を持つキャントした反強磁性相だと考えられている¹³⁾。

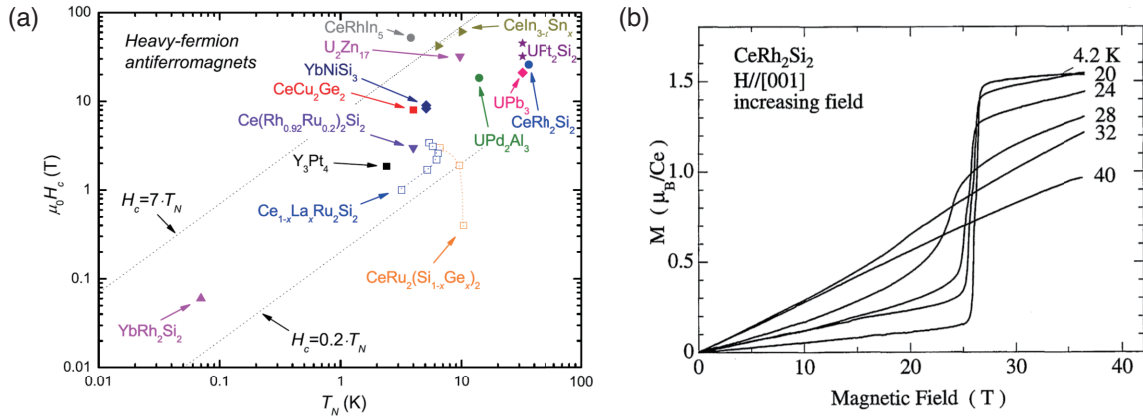


Fig. 1.4: (a) 重い電子系反強磁性体におけるネール点 T_N とメタ磁性転移磁場 $B_m = \mu_0 H_c$ の相関関係⁶⁾、(b) 重い電子系反強磁性体 CeRh_2Si_2 におけるメタ磁性転移¹³⁾

また幾何学的フラストレーションを有する重い電子系反強磁性体では、メタ磁性転移が複雑化する場合がある。幾何学的フラストレーションは三角格子やカゴメ格子、パイロクロア格子などに反強磁性的に相互作用するスピンを配置したときに最も安定な状態が一つに決められず、基底状態が縮退することを指す。このような結晶構造を有する系は、幾何学的フラストレーションを有する系として、スピン液体^{14,15)} やスピンアイス¹⁶⁾、スピンネマティック秩序¹⁷⁾ など興味深い量子状態が発現しうることが、理論的に指摘されており、多くの研究が絶縁体に対して行われている¹⁸⁾。また、しばしば磁化過程は複雑なものとなり、興味深い磁場誘起相が見つかった¹⁹⁾。最近では、 f 電子系物質においても幾何学的フラストレーションの効果の研究が行われており、磁気秩序をもたらす RKKY 相互作用と磁気モーメントを遮蔽する近藤効果の競合に幾何学的フラストレーションが加わることで新たな量子相が実現することが期待されている。 f 電子系化合物でも、絶縁体でみられるようなメタ磁性転移を含む複雑な磁化過程を示すものがある。例として、六方晶系 UNi_4B の磁化過程²⁰⁾ を Fig. 1.5 に示した。 c 軸に垂直な面内が磁化容易軸になっており、面内で U 原子が三角格子を形成する²¹⁾。低温 ($T = 1.4$ K) での磁化過程は、 $B \parallel a$ 軸に対して $B = 7.0, 11, 20$ T において、 $B \parallel b$ 軸に対しては $B = 8.1, 19$ T において他段のメタ磁性転移を示す。このメタ磁性転移によってスピンの再配列が行われており、磁場中でのスピン構造が複雑に変化すると考えられている。また、 UNi_4B ^{22,23)} や本研究の対象物質である CePdAl ^{24,25)} では、幾何学的フラストレーションにより部分無秩序な磁性イオンが低温の反強磁性相内で存在しエントロピーが残る。この残留エントロピーを解放するために無秩序なサイトにおける局所的な近藤状態が重要な役割を果たしていることが指摘されている²⁶⁾。詳しくは、1.5 章で述べる。

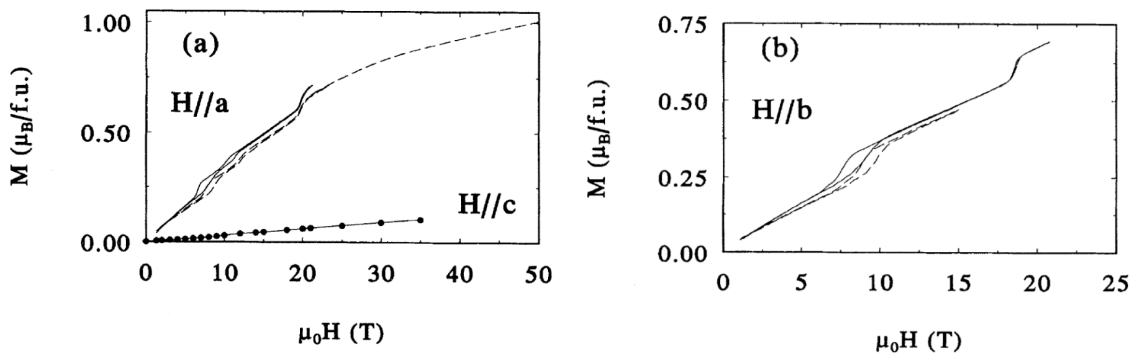


Fig. 1.5: 六方晶 UNi_4B の (a) $B \parallel a, c$ 軸、(b) $B \parallel b$ 軸に対する磁化過程²⁰⁾。実線は $T = 1.4$ K、破線は $T = 4.2$ K の結果

また価数揺動物質の価数転移に伴うメタ磁性転移も起こりうる。例として、 YbInCu_4 の磁化過程を Fig. 1.6(a) に示す²⁷⁾。 YbInCu_4 は磁場のない状態の高温相は、磁性を担う Yb がほとんど 3 価となっており²⁸⁾[Fig. 1.6(b)]、低温 ($T_v = 42$ K) で一部の Yb イオンの価数が、磁性を持たない 2 価の状態に相転移し、全体の Yb の平均価数が 2.86 に減少する²⁸⁾。この時、磁気モーメントも大きく抑制される²⁹⁾。磁場中では、この失った磁気モーメントがある磁場で急激に回復し、価数転移に伴ったメタ磁性転移を起こす²⁷⁾。

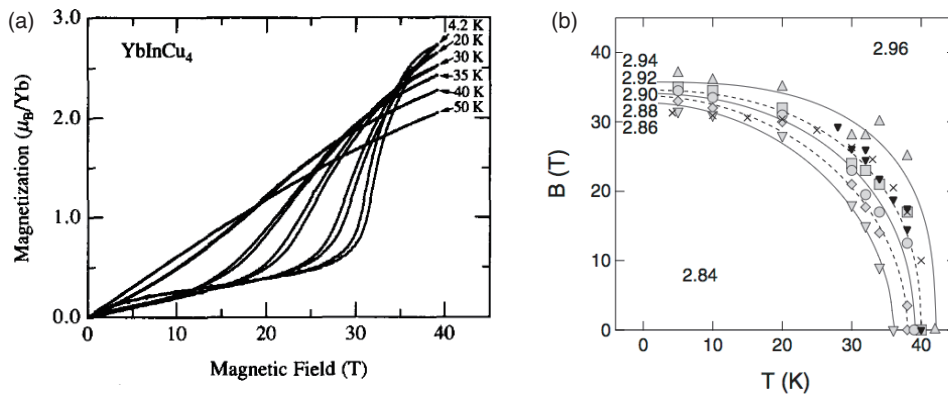


Fig. 1.6: (a) YbInCu_4 の磁化過程²⁷⁾、(b) Matsuda らによって決定された YbInCu_4 の価数の変化²⁸⁾。

近年、 URhGe ³⁰⁾、 UCoGe ³¹⁾ などウラン化合物で見い出されている強磁性超伝導体のメタ磁性が、非常に注目を集めている。これらの物質では、メタ磁性の起源は磁化率の減少ではなく、ある方向へ強磁性的に配列したスピンを磁場で他の方向へ倒すことによる。例として、 URhGe の磁化過程を Fig. 1.7(a) に、 $B \parallel b$ 軸に対する温度磁場相図を Fig. 1.7(b) に示した³²⁾。 URhGe の磁化容易軸 (c 軸) に対する磁化は、強磁性物質の特徴である $B = 0$ T で有限の磁化を持つ。一方、困難軸である b 軸に磁場をかけると、 $B = 12$ T においてメタ磁性を示し、 c 軸を向いていた磁気モーメントが b 軸の方向に再配列する。このメタ磁性前後で、磁場誘起の超伝導 (リエントラント超伝導) を示す。興味深いこと

に、磁場中の超伝導転移温度 T_c は $B = 0$ T の時よりもむしろ高く、ゼロ磁場よりも安定的に超伝導が実現している。このリエントラント超伝導は、 b 軸に磁場を印加したときのみ発現するため、強磁性スピンの再配列による大きな揺らぎが関係していると考えられているが、詳しいことはまだわかっていない。

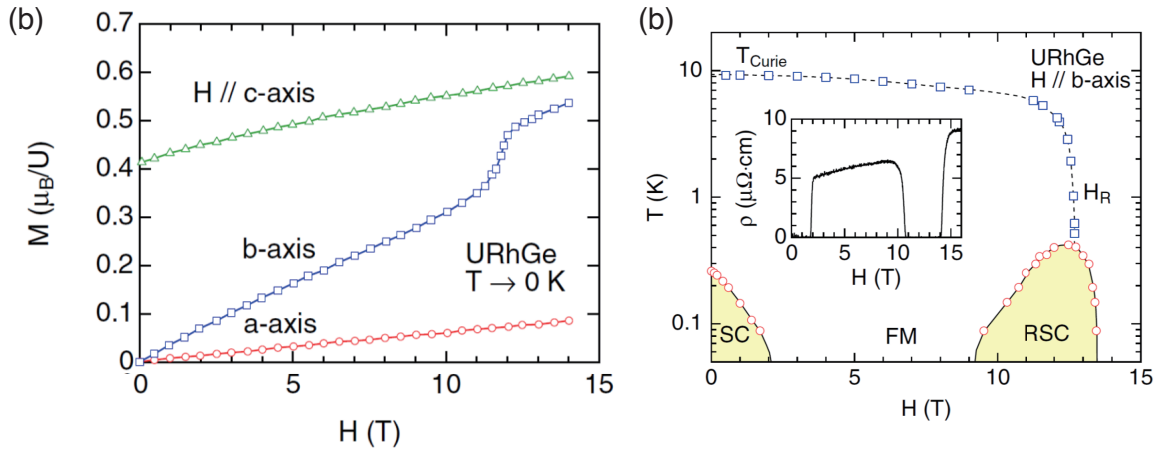


Fig. 1.7: URhGe の (a) 磁化過程、(b) $B \parallel b$ 軸に対する相図、インセットは磁気抵抗³²⁾

さらに、 f 電子系物質には磁気秩序のない常磁性相からある磁場 B_m でメタ磁性を示すものがいくつか存在する。これらの物質にはしばしば、磁化率の温度依存性に反強磁性転移とは明らかに異なるブロードな極大が存在し³³⁾[Fig. 1.8(a)]、低温で磁化率が減少する。この起源はまだ明らかになっていないが、磁化率が抑制されることから重い電子状態の形成に関係した現象だと考えられている。Figure. 1.8(b) に典型物質として $CeRu_2Si_2$ の磁化過程を示した³⁴⁾。 $CeRu_2Si_2$ は低温で $B_m = 7.7$ T においてメタ磁性転移を示す。低磁場相は磁気秩序がなく、量子振動の測定から f 電子を遍歴的に扱ったバンド計算とよく合う Fermi 面が観測されている³⁵⁾。一方、メタ磁性転移より高磁場では f 電子がバンドに寄与しない $LaRu_2Si_2$ の Fermi 面と酷似する³⁶⁾ ため、メタ磁性によって、遍歴し重い電子を形成していた $4f$ 電子の局在性が高まったと考えられている。しかしながら、高磁場領域でも有効質量の大きなバンドが見つかっており、また磁化は飽和せず増大を続ける³⁴⁾ ことなどから、近藤効果が依然として残っていることが示唆されており、メタ磁性の起源について、理解されていないことが多い。また、数多くの重い電子系メタ磁性体の研究から極大温度を $T_{\chi max}$ とすると、 $T_{\chi max}$ と B_m に比例に近い関係があると指摘されている⁶⁾[Fig. 1.9]。

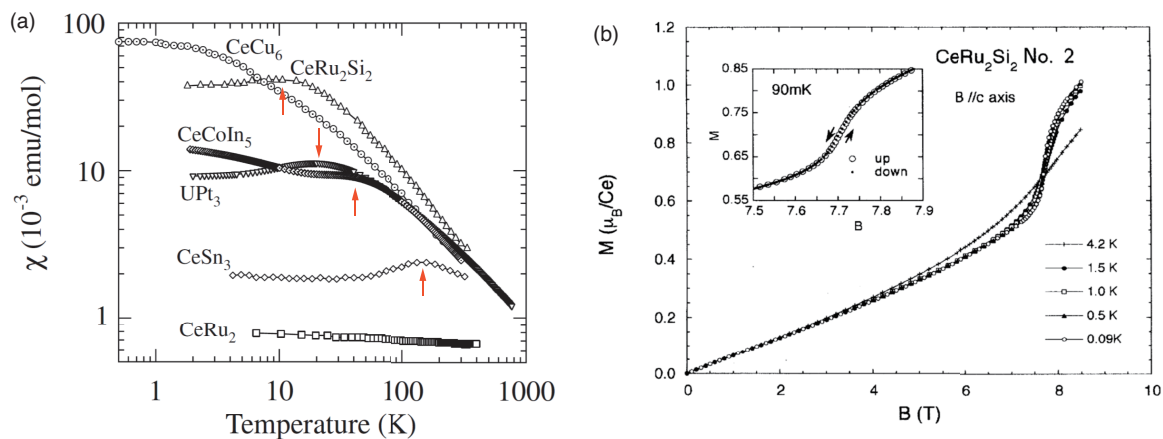


Fig. 1.8: (a) 重い電子系物質における磁化率の極大現象³³⁾ (b) CeRu_2Si_2 のメタ磁性転移³⁴⁾

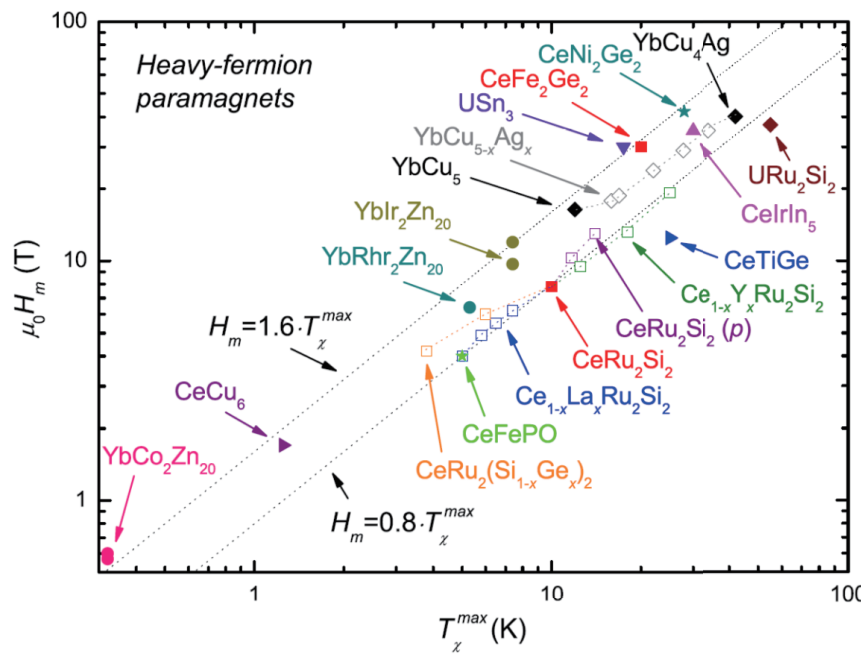


Fig. 1.9: 重い電子系物質における磁化率の極大温度 $T_{\chi^{max}}$ とメタ磁性転移磁場 B_m の相関関係⁶⁾

このような遍歴電子系の常磁性状態からのメタ磁性は f 電子系物質以外にも、強磁性近傍のラーベス相化合物 YCo_2 などにおいて詳しく調べられている。Figure 1.10(a) に $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ 系の磁性の Al 濃度依存性を示した³⁷⁾。 $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ は、Al の濃度 x を用いて $0.12 < x < 0.2$ の領域に強磁性相が発現し、母物質 $YCo_2(x=0)$ から $x=0.12$ までは強磁性相近傍の常磁性相となる。 $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ の磁化過程には、Fig. 1.10(b) に示したような非線形な増大（メタ磁性）が常磁性領域の広い範囲 ($0 < x < 0.11$) にわたって観測されている³⁸⁾。 Al の濃度が下がるにつれてメタ磁性は鋭くなり、転移磁場は高磁場にシフトしていく。また、 $x=0.06$ より小さな領域ではヒステリシスを伴う一次相転移となる。

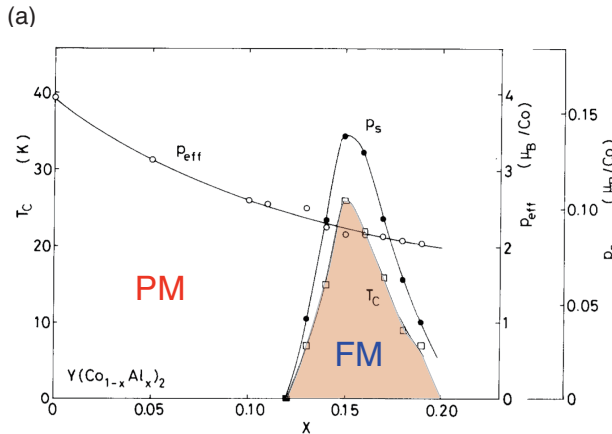


Fig. 1. Concentration dependence of T_c , P_s and P_{eff} in the $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ system.

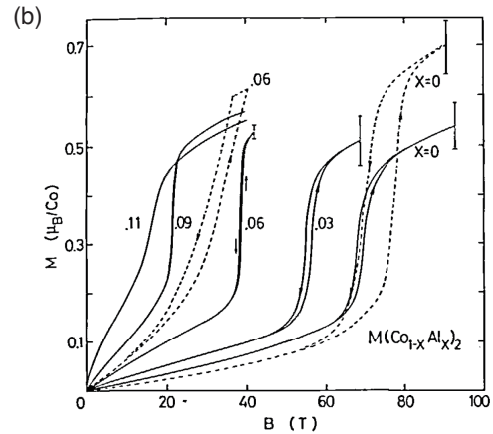


Fig. 3. High field magnetization of $M(Co_{1-x}Al_x)_2$ ($M=Y$: solid lines; Lu : broken lines), obtained at 4.2 K ($B < 40$ T) and 10 K ($B \geq 40$ T).

Fig. 1.10: (a) $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ 系の磁性の Al 濃度依存性³⁷⁾。オレンジの領域 ($0.12 < x < 0.2$) は強磁性相、その他は常磁性相。 T_c , p_{eff} , p_s はそれぞれキュリー温度、有効磁気モーメント、自発磁気モーメントを示す。(b) $M(Co_{1-x}Al_x)_2$ の強磁場磁化過程。実線と破線はそれぞれ $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ と $Lu(Co_{1-x}Al_x)_2$ の磁化過程³⁸⁾

またこれらのメタ磁性を示す組成の磁化率の温度依存性には、Fig. 1.11(a) で示したようなブロードな極大が存在する³⁸⁾。この極大温度 T_{max} は低磁場でメタ磁性を示す $x=0.11$ から Al 濃度の低下に伴い高温にシフトし、メタ磁性転移磁場 B_c が大きな母物質 YCo_2 の値に近づく。 $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ 系の B_c と T_{max} は Fig. 1.11(b) のようにまとめられており、比例関係にあることが見出されている。興味深いことに、この性質は先ほど Fig. 1.9 で示した重い電子系物質のメタ磁性を示す磁場と磁化率の極大温度で見い出されている関係性と類似している。

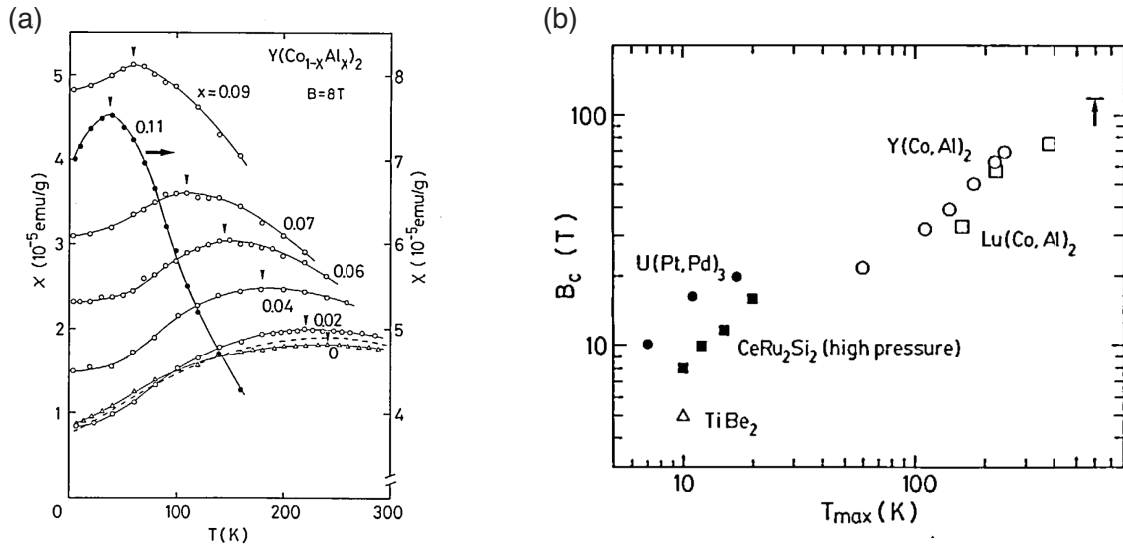


Fig. 1.11: (a) $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ の磁化率の温度依存性。(b) ラーベス相化合物における磁化率の極大温度 T_{max} とメタ磁性転移磁場 B_c の相関関係³⁸⁾

YCo_2 などの強磁性相近傍におけるメタ磁性は以下に示す Yamada によるスピン揺らぎの効果を取り入れたランダウの相転移に関する現象論から理解されている^{39,40)}。まず絶対零度において、自由エネルギー F を磁化 M を秩序変数として6次の項まで展開する。

$$F(M) = \frac{1}{2}aM^2 + \frac{1}{4}bM^4 + \frac{1}{6}cM^6 \quad (1.12)$$

ここで、自由エネルギー $F(M)$ は $M \rightarrow -M$ に対して対称であるため、偶関数になる。自由エネルギーの秩序変数の微分は、その秩序変数の共役な場となるので、

$$H = \frac{dF(M)}{dM} = aM + bM^3 + cM^5 \quad (1.13)$$

この方程式を満たす磁化が実現する。またメタ磁性を示す条件として $a > 0, b < 0, c > 0$ が必要である。磁化過程は ac/b^2 の大きさにより Fig. 1.12 のように変化する。

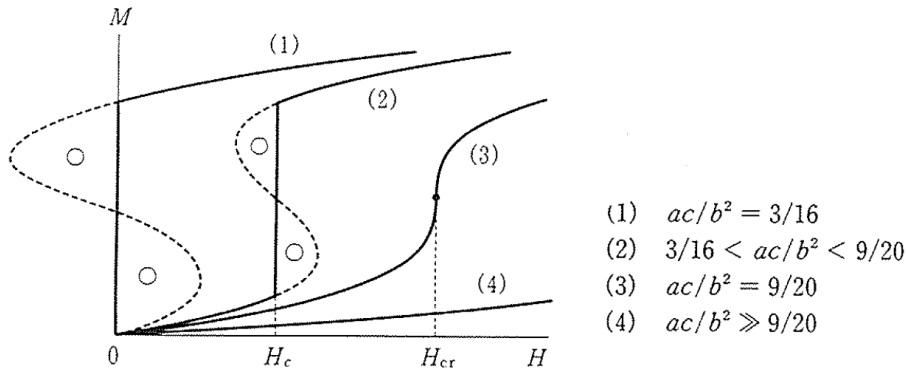


Fig. 1.12: 磁化過程の ac/b^2 依存性⁴⁰⁾

したがって、メタ磁性を示す条件は

$$\frac{3}{16} < \frac{ac}{b^2} < \frac{9}{20} \quad (1.14)$$

で与えられる。Yamadaはこのランダウ展開にスピン揺らぎの効果を取り入れることで有限温度への拡張を行った³⁹⁾。詳しい計算過程は文献³⁹⁾を参照。Yamadaらは、有限温度における磁化を与える方程式 1.15 が絶対零度の式 1.13 と類似な形で与えられることを示した。

$$H = \frac{dF(M)}{dM} = A(T)M + B(T)M^3 + C(T)M^5 \quad (1.15)$$

ここで、 $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$ は絶対零度におけるランダウ展開係数 a , b , c を用いて以下で与えられる。

$$A(T) = a + \frac{5}{3}b \xi^2(T) + \frac{35}{9}c \xi^4(T) \quad (1.16)$$

$$B(T) = b + \frac{14}{3}c \xi^2(T) \quad (1.17)$$

$$C(T) = c \quad (1.18)$$

$\xi^2(T)$ は磁化の揺らぎ δm の 2 乗の平均 [$\xi^2(T) \equiv 3\langle(\delta m)^2\rangle$] で定義され、小さな T に対しては $\xi^2(T) \propto T^2$ となる。 M の一次の係数 $A(T)$ は $a > 0$, $b < 0$, $c > 0$ の場合、 $\xi(T)$ が小さいときには、2 次の項が優位になり $\xi(T)$ の増大に対して減少する。一方、 $\xi(T)$ が増大すると次第に 4 次の項が優位になり $\xi(T)$ の増大に対して増大するようになる。したがって磁化率 $\chi(T) = A^{-1}(T)$ は $dA(\xi^2)/d\xi^2 = 0$ となる温度 T_{\max} で極大を持つ。したがって

$$\xi^2(T_{\max}) = -\frac{3}{14} \frac{b}{c} \quad (1.19)$$

となるから、式 (1.17) より $B(T_{\max}) = 0$ 。また $T = T_{\max}$ における磁化率の逆数 $\chi^{-1}(T_{\max})$ は

$$\chi^{-1}(T_{\max}) = A(T_{\max}) \quad (1.20)$$

$$= a - \frac{5}{28} \frac{b^2}{c} \quad (1.21)$$

となる。常磁性状態から強磁性状態へのメタ磁性は、絶対零度の結果 [Fig. 1.12] と同様に、 $3/16 < B^2(T)/A(T)C(T) < 9/20$ の場合に示す。このようにして、遍歴電子の強磁性近傍のメタ磁性体には磁化率に極大現象が現れることが明らかにされた。さらに Yamada は、磁化率の極大温度とメタ磁性転移磁場の関係についても考察を行っている。それによれば、絶対零度においてメタ磁性の臨界磁場 $H_c(T=0)$ は $ac/b^2=3/16$ の近傍 $ac/b^2 > 3/16$ の場合、以下で書かれる。

$$H_c(0) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{-b}{3c}} \left(a - \frac{3}{16} \frac{b^2}{c} \right) \quad (1.22)$$

ξ と χ を用いて書くと

$$H_c(0) = \sqrt{\frac{7}{18} \frac{\xi(T_{\max})}{\chi(T_{\max})}} \left(\frac{21}{20} - \frac{1}{20} \frac{\chi(T_{\max})}{\chi(0)} \right) \quad (1.23)$$

となる。 $\xi(T_{\max})$ は T_{\max} が小さいときには $\xi(T_{\max}) \propto T_{\max}$ となるので、メタ磁性転移磁場 H_c と磁化率の極大温度 T_{\max} の間に比例関係があることが分かる。しかしながらこの式の右辺には $\xi(T_{\max})$ の他に物質に依存する $\chi(T_{\max})$ や $\chi(0)$ が含まれる。したがって、Fig. 1.11(b) に示された物質間で共通する H_c と T_{\max} のユニバーサルな比例定数の存在は明らかではない。以上の強磁性近傍の常磁性状態からのメタ磁性は、 f 電子系においても $\text{UCoAl}^{41)}$ などが見出されており、同様な現象論による解釈が行われている。しかしながら、Fig. 1.9 で示した多くの f 電子系のメタ磁性物質は強磁性相を近傍に持たない。起源は重い電子状態の形成による磁化率の減少であり、メタ磁性はその重い電子状態の変化であると考えられている。したがって興味深い重い電子状態を理解するためには、この物質系のメタ磁性の研究は非常に重要なテーマである。

このほかにも多極子が関係するもの⁴²⁾ など他にも様々な起源を持つメタ磁性体が f 電子系物質には存在する。本研究では、重い電子状態とメタ磁性の理解を深めるため、部分的な重い電子状態を有するメタ磁性体 CePdAl と、磁化率の極大現象由来のメタ磁性を示すことが期待される UNi_2Al_3 を対象とした。以下にそれぞれの物質でこれまでに行われている研究を紹介する。

1.5 CePdAlの物性

1.5.1 結晶構造

CePdAlはFig. 1.13で示したように六方晶系ZrNiAl型($P\bar{6}2m$)の結晶構造をとる⁴³⁻⁴⁵)。磁性を担うCeイオンに着目すると、六回対称性がない歪んだカゴメ格子を c 面内で組んでおり、Ceサイトは3つの等価な副格子、すなわちCe(1), Ce(2), Ce(3)に分類できる。低温($T=7.5$ K)で決定された格子定数から、最近接サイトは4つ存在し、例えばCe(1)の最近接サイトは、それぞれ2つのCe(2), Ce(3)サイトでおおよそ 3.73 Å離れており、第二近接サイトはすぐ上の面に存在するCe(1)サイトで 4.24 Åの距離にある²⁴)。

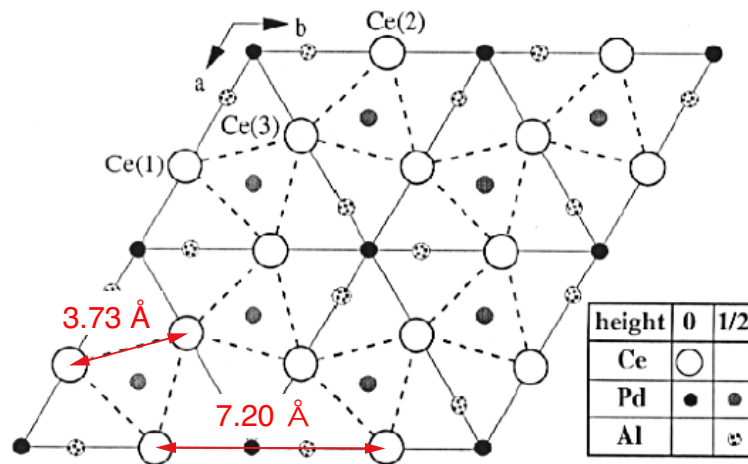


Fig. 1.13: CePdAlの結晶構造²⁴)。Ceによって c 面内に歪んだカゴメ格子が形成されている。

1.5.2 基礎物性

CePdAlの0 Tにおける低温比熱(C)の温度依存性をFig. 1.14(a)に示す。低温比熱は反強磁性転移($T_N = 2.7$ K)に伴い、 ~ 1.5 $\text{JK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ にも達する大きな異常を示す。反強磁性転移より高温($T > 11$ K)での比熱の振る舞いは $C/T = \gamma_p + \beta T^2$; $\gamma_p = 75$ $\text{mJK}^{-2}\text{mol}^{-1}$, $\beta = 0.50$ $\text{mJK}^{-4}\text{mol}^{-1}$ で良くフィットされ、反強磁性転移以外の異常は見つかっていない。さらに低温の比熱測定からは電子比熱係数が求められており、 200 $\text{mJK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ を超える重い有効質量を持つことが報告されている⁴⁵)。また、 T_N 直上でのエントロピーは $0.55 R \ln 2$ 程度⁴⁵)であることから、近藤効果($T_K \sim 6$ K⁴⁷)によって、反強磁性転移温度より高温ですでに磁気エントロピーが失われていると考えられている。Fig. 1.14(b)に示した電気抵抗測定⁴⁶)においても、近藤効果に特徴的な $\propto -\log T$ の増大が低温で観測されており、比熱測定の結果と矛盾しない。この増大は磁場中で小さくなり、高磁場($B=14$ T)では増大はほとんどなくなる。

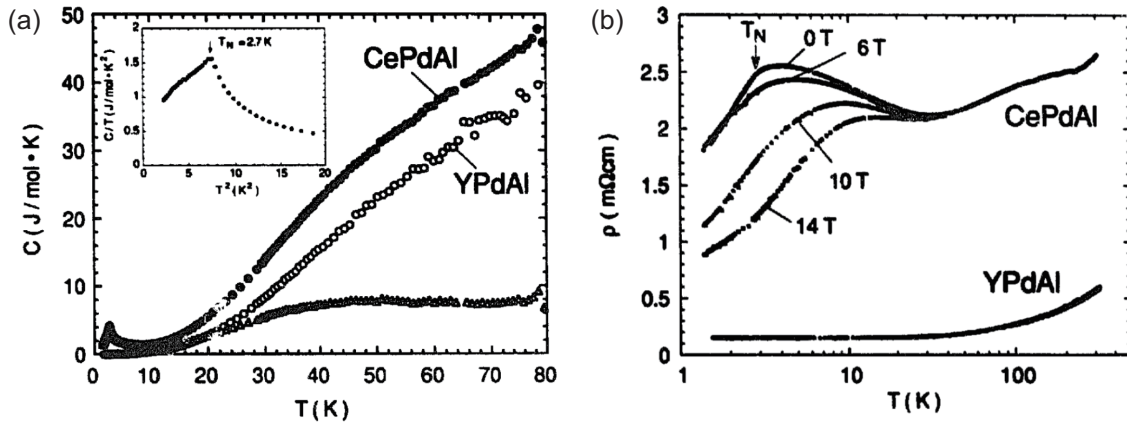


Fig. 1.14: Kitazawa らによる CePdAl の (a) 低温比熱, (b) 電気抵抗の温度変化⁴⁶⁾

また磁性に着目すると、Fig. 1.15(a) に示したように結晶場由来の大きな異方性を有する⁴⁸⁾。Isikawa らは Fig. 1.15(b) に示した結晶場計算による磁化率のフィッティングから結晶場順位を見積もっており、Ce の 6 重縮退した $J = 5/2$ 多重項は 3 つのクラマース 2 重項に分裂し、基底状態と第一励起状態は ~ 190 K、第二励起状態は ~ 410 K 離れていると報告されている⁴⁸⁾[Fig. 1.15(a) 挿入図]。さらに高温領域の磁化率の温度依存性は、キュリーワイス則でよく表現され、ネール温度 T_N に比べて大きいワイス温度 $\theta_p = -34$ K²⁴⁾ ($|\theta_p|/T_N \sim 13$) が見積もられている。これはフラストレーションの大きな系に特徴的である。

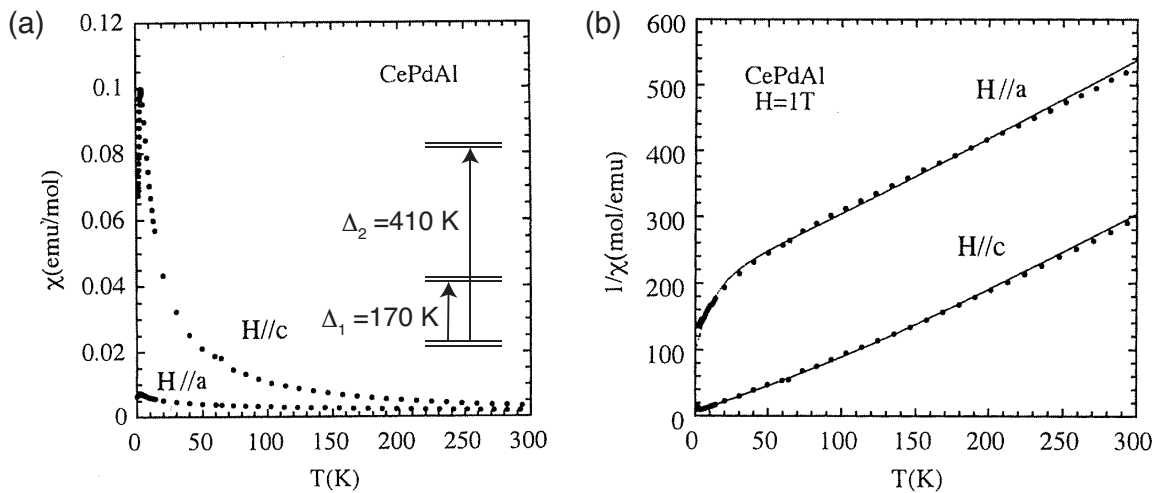


Fig. 1.15: (a) Isikawa らによる単結晶 CePdAl の磁化率の測定結果, (b) 結晶場計算 (実線) と実験結果の比較⁴⁸⁾

1.5.3 反強磁性秩序状態での磁気構造

反強磁性秩序状態における磁気構造は伝搬ベクトル $Q = (0.5, 0, \tau)$ で特徴づけられており、 c 軸方向に格子の周期性と非整合なスピンの大きさの変調が見られる²⁴⁾。 c 軸方向に変調する磁気モーメントの振幅は $1.58 \mu_B/\text{Ce}$ と見積もられている。この非整合な成分 τ は秩序相内でも温度変化し、2 K 以下で $\tau \approx 0.354$ に固定される^{25,49)}。Ce サイトが歪んだカゴメ格子をなす c 面内の磁気構造を Fig. 1.16 に示した。Ising 型のスピンの秩序になっており、3つの副格子のうち、Ce(1), Ce(3) は面内で強磁性鎖を形成し、さらにこの強磁性鎖同士は、反強磁性的に配列している。興味深いことに、幾何学的なフラストレーションが存在するため、強磁性鎖に挟まれた Ce(2) サイトは秩序を示さない（部分無秩序状態）。

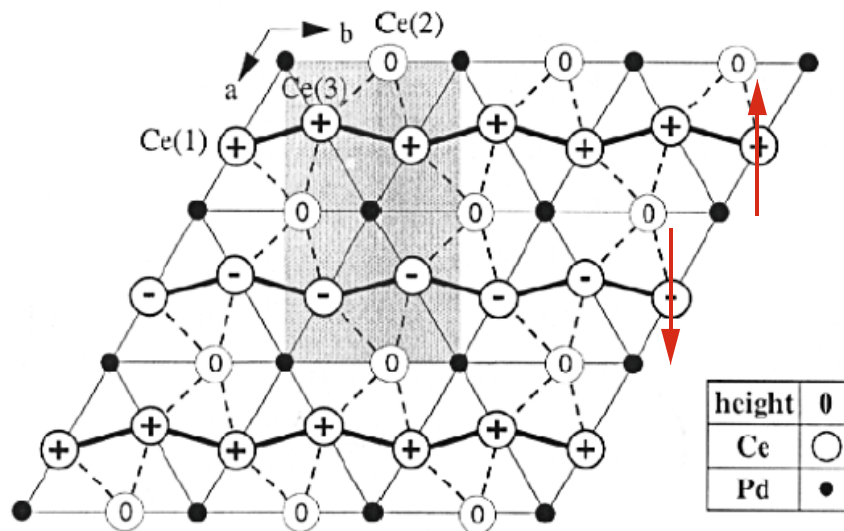


Fig. 1.16: 反強磁性秩序状態における CePdAl の磁気構造²⁴⁾。+ は c 軸に平行なスピン、- は反平行なスピンを表す。Ce(1), Ce(3) で強磁性鎖を作っており、鎖同士は反強磁性的に配列している。また強磁性鎖に挟まれた Ce(2) サイトは磁気モーメントを持たない。

Figure 1.17 に示した NMR の実験によるスピン格子緩和時間は、反強磁性転移に伴う異常の他、低温で異常を示さない。したがってサイトは少なくとも 30 mK までの低温でも磁気秩序を示さないと考えられている²⁶⁾。さらに低温におけるスピン格子緩和時間 T_1 は、遍歴する重い電子系に特徴的な Korringa 則を示す²⁶⁾。その結果から、Oyamada らは部分無秩序な Ce(2) サイトの磁気モーメントは、局所的に働く近藤効果によって遮蔽されており、幾何学的なフラストレーションは重い電子の形成によって解かれていると考えた。

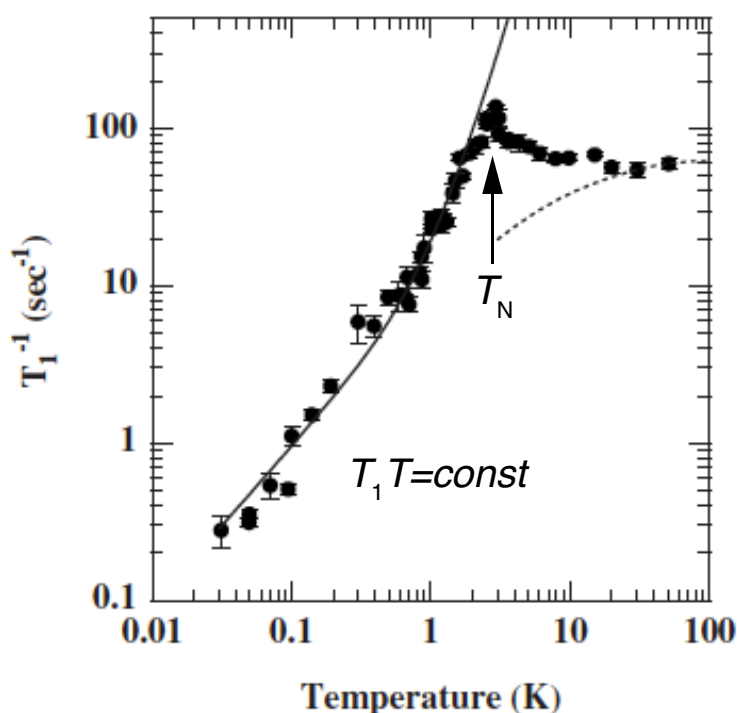


Fig. 1.17: NMR 実験による、スピン-格子緩和時間 T_1 の温度依存性²⁶⁾

1.5.4 磁場中の振る舞い

CePdAl は磁場中での振る舞いも興味深い。Hane らは 0.51 K の極低温において、単結晶 CePdAl の容易軸 (c -axis) 方向の磁化の磁場依存性を測定し [Fig. 1.18(a)]、磁場 $B_{m1} = 3.2$ T, $B_{m2} = 3.4$ T, $B_{m3} = 4.0$ T において、それぞれメタ磁性転移を示すことを明らかにした⁵⁰⁾。容易軸方向の磁化は 10 T で $1.43 \mu_B/\text{Ce}$ に達する。この値は、中性子実験から求められた磁化の値 1.58 - $1.81 \mu_B/\text{Ce}$ ^{24,53)} と比べて小さい。さらに粉末試料では 40 T まで磁化が測定されているが、容易軸方向以外の磁化の寄与があるため、単結晶試料による結果と整合しない⁵¹⁾。したがって、単結晶試料の全磁化過程は明らかになっていない。一方、容易軸方向の縦磁気抵抗測定においても B_{mi} ($i = 1, 2, 3$) でそれぞれ異常が観測されている [Fig. 1.18(b)]。縦磁気抵抗は $B < B_{m1}$ では磁場の増大に対して非線形に増大し、 $B > B_{m3}$ では減少に転じる。減少の割合は $B_{m2} < B < B_{m3}$ の領域より $B > B_{m3}$ の領域の方が大きく、6 T 以上の磁場では変化が小さくなる⁸⁸⁾。

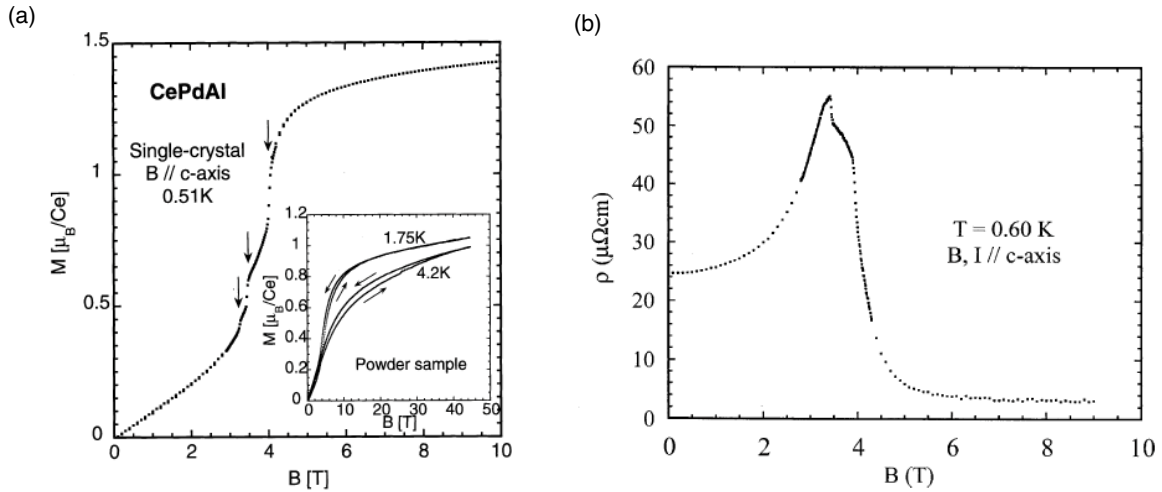


Fig. 1.18: 単結晶 CePdAl の $B \parallel c$ に対する (a) 磁化⁵⁰⁾ と (b) 磁気抵抗⁸⁸⁾ の測定結果。(a) のインセットは多結晶試料での磁化測定の結果。

磁場中比熱測定についてもこれまでいくつか報告例がある。Čermák らが行った多結晶試料に対する磁場中比熱を測定から、反強磁性転移の鋭い異常は 4 T より高磁場で消失することが明らかにされた⁴⁷⁾ [Fig. 1.19]。また、 $B > 4\text{ T}$ の高磁場においても、磁場の増加に伴って高温にシフトする複数の異常を観測している。一方、単結晶試料の磁場中比熱測定からは、メタ磁性転移以上の領域では一つのブロードな Schottky 型の異常のみが観測されており⁵⁴⁾、多結晶試料と単結晶試料では高磁場の振る舞いが異なる。また、メタ磁性転移付近の詳細な比熱測定の結果はこれまでなされていない。

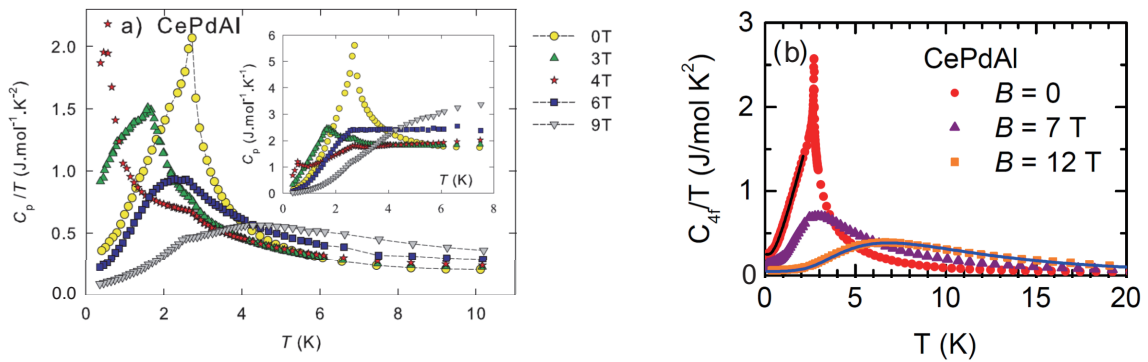


Fig. 1.19: (a) 多結晶 CePdAl と (b) 単結晶 CePdAl に対する磁場中比熱測定の結果^{47,54)}

1.5.5 温度磁場相図

最近、Zhao らによって CePdAl の $B \parallel c$ に対する ac 磁化率と電気抵抗の詳細な測定から、CePdAl の温度磁場相図が明らかにされた⁵⁵⁾[Fig. 1.20]。CePdAl の反強磁性転移温度は磁場中では低温に抑制され、3-5 T において反強磁性転移の量子臨界点が発現するかわりに、多くの相転移やクロスオーバーが存在する“臨界領域”が発現する。Zhao らは、この臨界領域には少なくとも4つの相 B-E が出現し、B, C 相には磁気秩序が存在し、高磁場の E 相は磁気秩序のない相であると考えた。さらに磁気秩序相 C と磁気秩序のない E 相の間に位置する D 相に磁場誘起のスピ液体相の可能性を指摘している。しかしながら、それぞれの高磁場相における基底状態の詳細、磁気異方性、および部分的な重い電子状態と複雑な相図の関係については明らかにされていない。

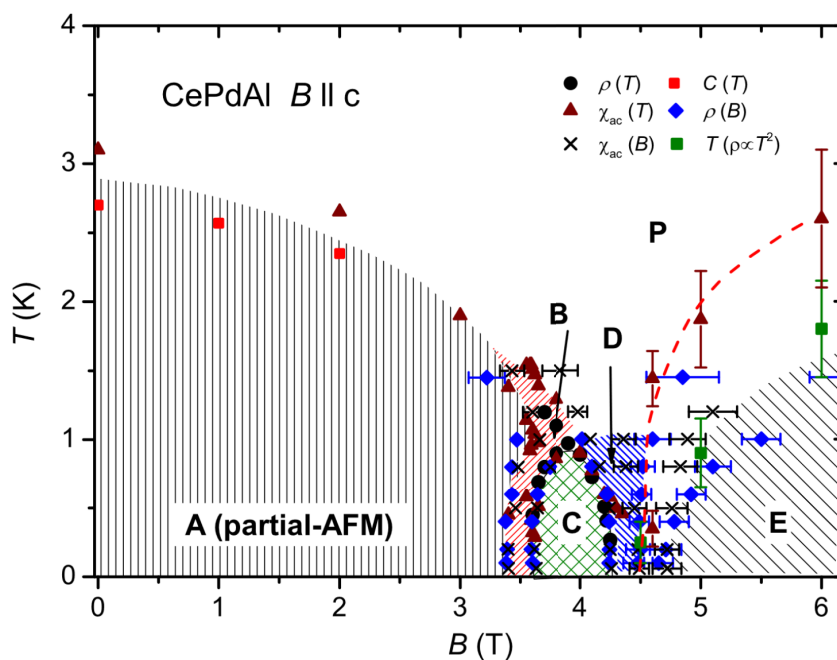


Fig. 1.20: Zhao らによって報告された CePdAl の $B \parallel c$ に対する温度磁場 (T - B) 相図⁵⁵⁾

1.6 U(Pd,Ni)₂Al₃ の物性

1.6.1 UNi₂Al₃ と UPd₂Al₃ の結晶構造

UNi₂Al₃ と UPd₂Al₃ は共に六方晶系の PrNi₂Al₃ 型の結晶構造をとり [Fig. 1.21]^{56,57}、類似した物性を示すためこれらの物質を比較しながら述べていく。U原子同士の距離は面内より面間が近く、UNi₂Al₃ における最近接のU間の距離は4.0 Å、UPd₂Al₃ における最近接のU間の距離は4.2 Åである。Uの5*f*電子同士の波動関数が重なる Hill Limit(3.5 Å)⁵⁸と比較すると、原子間距離は広く、5*f*電子の直接の相互作用はないと考えられる。またUPd₂Al₃にNiを置換すると格子定数は合金の Vegard 則に従って、UNi₂Al₃の格子定数に向かってNi濃度に線形に減少する⁵⁹。

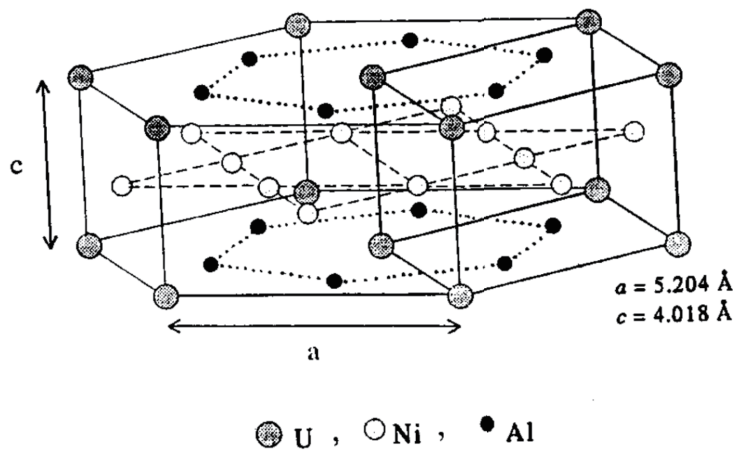


Fig. 1.21: UNi₂Al₃ の結晶構造⁶⁰、UPd₂Al₃ はNiサイトをPdに変えたもの。

1.6.2 UNi₂Al₃ と UPd₂Al₃ 基礎物性

Figure 1.22(a)にUNi₂Al₃の低温比熱(C/T)の温度(T)依存性を示した。比熱には2つの異常が観測されており、それぞれ反強磁性転移($T_N = 4.6$ K)、超伝導転移($T_c = 1.1$ K)による比熱異常であると報告されている⁵⁶。また1 Tの磁場を印加することによって常伝導状態における電子比熱係数が $120 \text{ mJK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ と見積もられており、典型的な重い電子系物質であると考えられる。一方、Fig. 1.22(b)に示したUPd₂Al₃の低温比熱の温度依存性にも2つの異常が観測されており、それぞれ反強磁性転移($T_N = 14$ K)、超伝導転移($T_c = 2.0$ K)によるものであると報告されている⁵⁷。UPd₂Al₃の電子比熱係数も $150 \text{ mJK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ と典型的重い電子系である。これらの2物質は反強磁性状態に超伝導相が存在する磁性と超伝導が共存する系となっており、そのどちらの性質もUイオンの5*f*電子が担っていると考えられている。また、多くの重い電子系物質における超伝導転移温度は1 K以下であるから、これらの物質はともに超伝導転移温度は高く、その超伝導性は非常に多くの興味を持たれている。

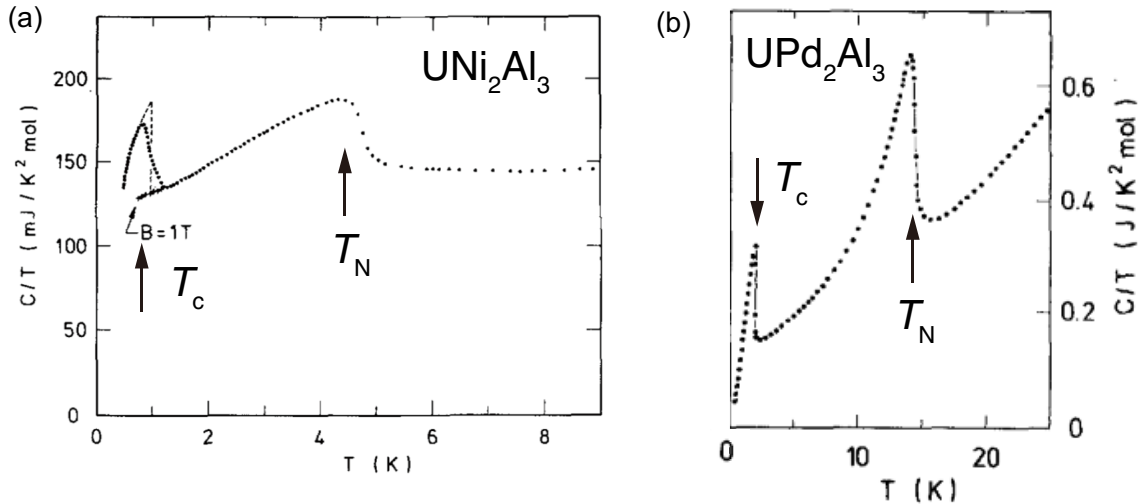


Fig. 1.22: (a) UNi_2Al_3 と (b) UPd_2Al_3 の低温比熱^{56,57)}

磁性に着目すると磁化率の温度依存性には Fig. 1.23 に示したように磁気異方性があり、その大きさは低温において UNi_2Al_3 で $\chi_{\perp c}/\chi_{\parallel c} \sim 3$ 、 UPd_2Al_3 で $\chi_{\perp c}/\chi_{\parallel c} \sim 6$ と UPd_2Al_3 の方が大きい^{61,62)}。また容易軸方向の磁化率にはメタ磁性を示す物質に特徴的な極大が、 UNi_2Al_3 では $T_{\chi_{\max}} \sim 100$ K、 UPd_2Al_3 では $T_{\chi_{\max}} \sim 35$ K に観測されている。この極大現象は f 電子の遍歴性の獲得に関係していると考えれば、 UNi_2Al_3 は高温から遍歴性を示していることになる。

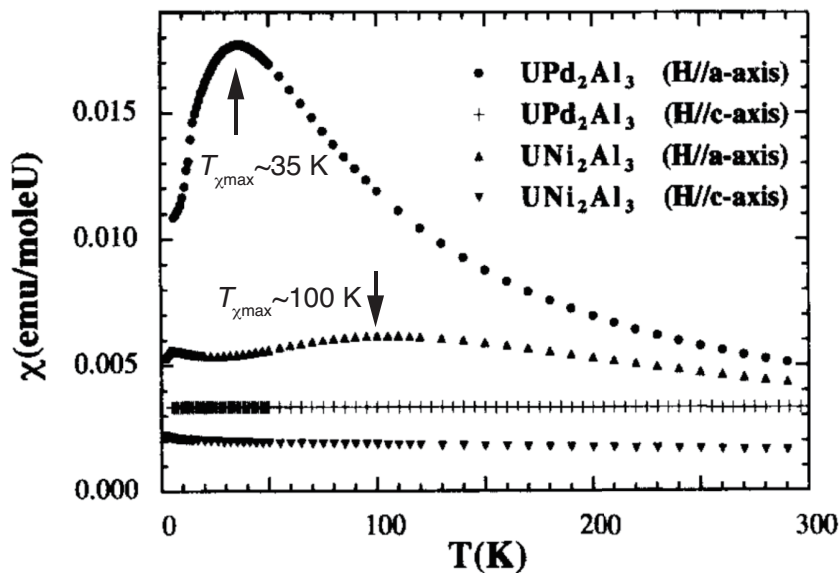


Fig. 1.23: Sato らによる単結晶 UPd_2Al_3 と UNi_2Al_3 の磁化率測定の結果⁶¹⁾

また UNi_2Al_3 の反強磁性相内における磁気構造を Fig. 1.24(a) に示した。 UNi_2Al_3 の反強磁性秩序の伝搬ベクトルは $Q = (0.5 + \tau, 0, 0.5)$, $\tau \approx 0.11$ ⁶³⁾ で表され、 c 面内で遍歴

電子系でみられるようなスピン密度波を示しその振幅は $\mu_{\text{ord}} \sim 0.24 \mu_{\text{B}}/U$ ⁶⁰⁾ であると報告されている。一方、 UPd_2Al_3 の磁気秩序は Fig. 1.24(b) に示したような格子の周期に整合する伝搬ベクトル $Q = (0, 0, 0.5)$ の反強磁性を示し、秩序する磁気モーメントの大きさは $\mu_{\text{ord}} \sim 0.85 \mu_{\text{B}}/U$ と他の重い電子系超伝導体 URu_2Si_2 や UPt_3 と比べて桁違いに大きい⁶⁴⁾。また、反強磁性転移によって秩序する解放されるエントロピー S の大きさは UNi_2Al_3 は $S \sim 0.13 R \ln 2$ ⁶⁶⁾ と小さいのに対して、 UPd_2Al_3 は $S \sim 0.65 R \ln 2$ ^{56,67)} と大きい。これらの性質を Table 1.1 にまとめた。いずれも、 UNi_2Al_3 の遍歴性が UPd_2Al_3 と比べて強く、 UPd_2Al_3 は局在磁性の性質が色濃い。そういう理由から UPd_2Al_3 の磁性を局在的なモデルで説明されることもしばしばある。Grauel らは、 UPd_2Al_3 の大きな磁気異方性と特異な磁化率の極大現象を局在的性質である結晶場モデルを用いて実験結果をよく再現した⁶⁵⁾。しかしながら、非弾性中性子散乱実験において、結晶場励起が観測されない⁶⁸⁾ ことや、ドハース・ファンアルフェン効果の実験より決定された Fermi 面⁶⁹⁾ は、 $5f$ 電子を遍歴的に扱ったモデル⁷⁰⁾ と良い一致を示すことなどから、局在磁性として扱うことが疑問視され、この物質中の $5f$ 電子が局在的か遍歴的であるのかは多くの議論を生んだ。近年では、Fujimori らの角度分解光電子分光 (ARPES) 実験から UPd_2Al_3 の $5f$ バンドの観測が行われており、磁化率の極大温度より高温 ($T = 100$ K) で Fermi 順位より下に位置していた $5f$ 電子のバンドが、磁化率の極大温度より低温 ($T = 20$ K) で Fermi 順位に移動すると報告されており、やはり磁化率の極大の前後で $5f$ 電子の遍歴性の変化が起こっていることが明らかにされている⁷¹⁾。

Table 1.1: UNi_2Al_3 と UPd_2Al_3 の物性の比較

	μ_{ord}	S at T_{N}	$\chi_{\perp c}/\chi_{\parallel c}$	$T_{\chi\text{max}}$
UNi_2Al_3	$0.24 \mu_{\text{B}}/U$	$0.13 R \ln 2$	~ 3	~ 100 K
UPd_2Al_3	$0.85 \mu_{\text{B}}/U$	$0.65 R \ln 2$	~ 6	~ 35 K

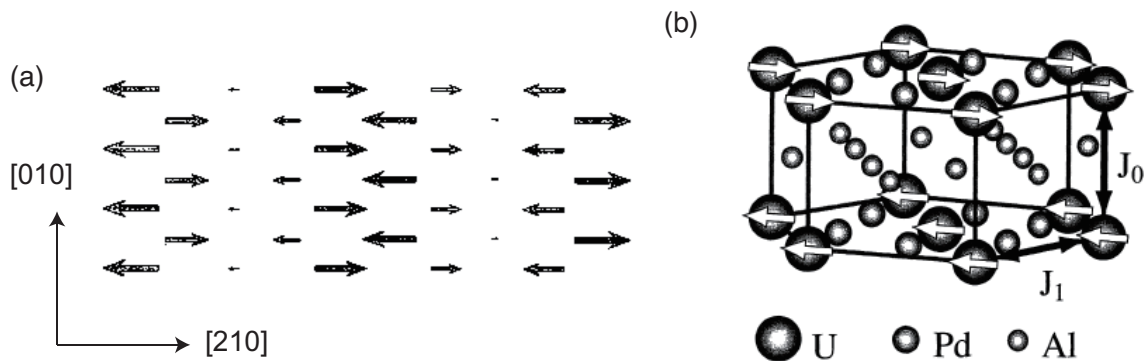


Fig. 1.24: (a) Hiess らによって決定された UNi_2Al_3 の反強磁性秩序状態での c 面内における磁気構造⁶³⁾。(b) Krimmel らによって決められた UPd_2Al_3 の反強磁性秩序状態での磁気構造⁷²⁾

1.6.3 UPd₂Al₃ のメタ磁性

UPd₂Al₃ の磁化容易軸方向 $B \parallel [11\bar{2}0]$ に対する磁化過程を Fig. 1.25(a) にメタ磁性に関する温度磁場相図を Fig. 1.25(b) に示した。UPd₂Al₃ は磁化率の極大温度以下でおよそ $B = 18$ T でメタ磁性を示す^{72,73}。Oda らは、このメタ磁性が遍歴性的変化に対応しており高磁場相では重い電子状態が消失していると考えた⁷²。しかしながら、Terashima らの量子振動の測定からは、18 T 以上の磁場領域でも重い電子バンドの存在が確認されており、近藤効果は高磁場相でも依然として残っていると考えられる⁷⁴。このように UPd₂Al₃ のメタ磁性転移の起源の詳細はまだ明らかになっていない。メタ磁性は低温の反強磁性相転移線にマージしていき、滑らかな磁化の増大（クロスオーバー）から一次のメタ磁性転移に変貌する。またメタ磁性を示す磁場 B_m と磁化率の極大温度 $T_{\chi_{\max}}$ の比は $B_m/T_{\chi_{\max}} \sim 0.51$ と Fig. 1.9 に示した重い電子系メタ磁性体の多く属する $0.8 < B_m/T_{\chi_{\max}} < 1.6$ と比べて小さい。

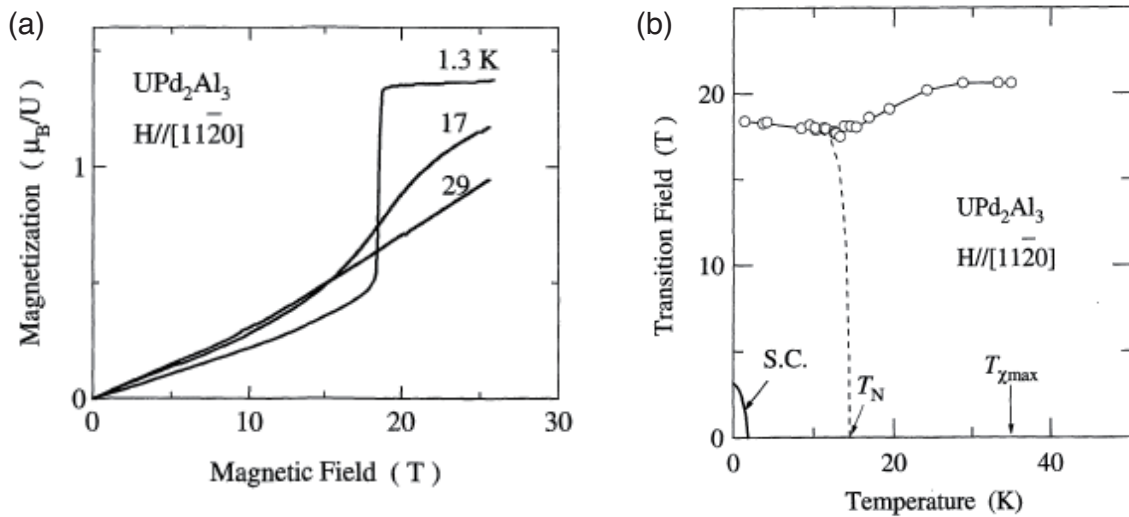


Fig. 1.25: Oda らによって測定された UPd₂Al₃ の $B \parallel [11\bar{2}0]$ に対する (a) 磁化過程と (b) 磁場温度相図⁷²

1.6.4 UNi₂Al₃ の磁化過程

UNi₂Al₃ の磁化率の極大温度 $T_{\chi_{\max}}$ が 100 K 付近と高温 [Fig. 1.26(a)] である。Figure 1.9 に示した多くの重い電子系メタ磁性体が $0.8 < B_m/T_{\chi_{\max}} < 1.6$ に属することから、メタ磁性を示す磁場は $B_m \sim 80-160$ T と非常に高いと予想される。そのため、これまで行われている $B = 35$ T までの強磁場磁化測定では、メタ磁性的な異常やその兆候は観測されていない⁷⁵ [Fig. 1.26(b)]。しかしながら、同じ結晶構造を持つ UPd₂Al₃ の場合、 $B_m/T_{\chi_{\max}} \sim 0.51$ であるため 50 T 程度の磁場でもメタ磁性を示す可能性がある。UNi₂Al₃ に対する磁化率の極大現象とメタ磁性の関係を理解するため、さらなる強磁場での測定が必須である。一方、YCo₂ で過去に行われていたような置換物質からのアプローチも必要であると考えられる。UPd₂Al₃ は UNi₂Al₃ と同様な結晶構造を持ち、メタ磁性磁場はおよそ 18 T

であるから、 UNi_2Al_3 の Ni を Pd で置換する手法が最適である。これにより、 UNi_2Al_3 のメタ磁性の理解が進むと考えられる。また UPd_2Al_3 において明らかではない反強磁性秩序相が遍歴電子のメタ磁性に与える影響を明らかにするために、磁化率の極大温度 $T_{\chi\text{max}}$ と反強磁性転移温度 T_N の温度が非常に離れている UNi_2Al_3 や置換物質 $\text{U}(\text{Pd},\text{Ni})_2\text{Al}_3$ のメタ磁性の研究は興味深い。

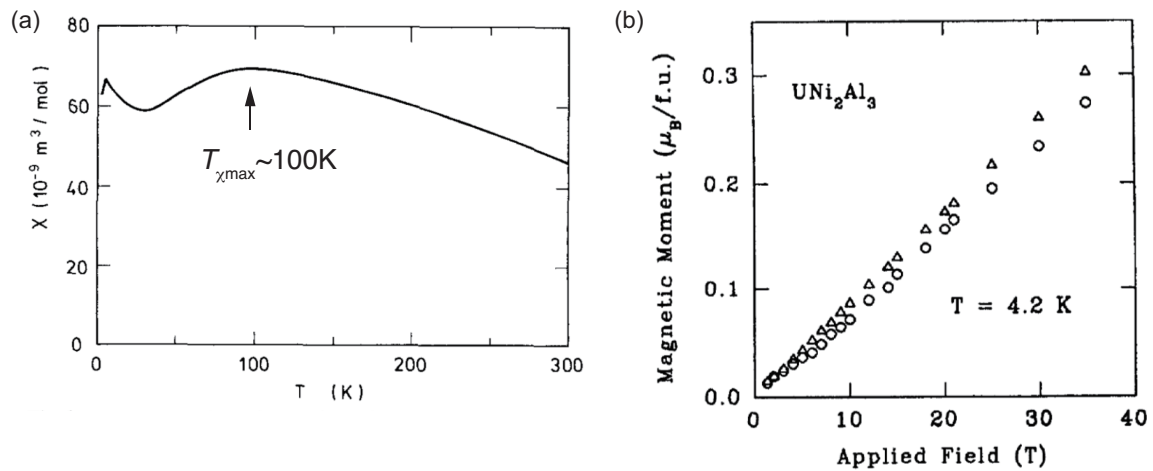


Fig. 1.26: (a) 多結晶 UNi_2Al_3 の磁化率の温度変化⁵⁶⁾、(b) Nakotte らによる磁化測定の結果、三角は粉末試料、丸はアルコールで固められた粉末試料による結果を示す⁷⁵⁾。

1.7 本研究の目的

CePdAl

発見例の少ない部分的な近藤状態を有する系に対する磁場効果を明らかにする。具体的には以下に示したことを明らかにするため、単結晶 CePdAl を用いたパルス磁場中の磁化測定 ($B < 50$ T, $T \sim 1.3$ K) と磁場中比熱測定 ($B < 7$ T, $T > 0.3$ K) から検証する。

- 高磁場の磁化過程
- 高磁場相の磁気異方性、基底状態
- 比熱測定による温度磁場相図
- 重い電子状態の変化
- 高磁場における定量的なエントロピー

UNi₂Al₃ および関連物質 U(Pd,Ni)₂Al₃

f 電子系物質において非常に重要な f 電子の局在・遍歴の変化に対応した磁化率の極大現象を示すが、その特性温度が $T_{\chi\max} \sim 100$ K 程度の高温であるためにこれまで観測例がなかった UNi₂Al₃ を対象として新規メタ磁性体の探索を行った。具体的には以下に示したことを明らかにするため、単結晶 UNi₂Al₃ に対しては、非破壊パルスマグネットの国内最高磁場 75 T までの磁化測定から、置換系 U(Pd,Ni)₂Al₃ に対しては磁化率、比熱測定および 45 T 程度までの強磁場磁化から評価を行う。

- UNi₂Al₃ の高磁場の磁化過程
- UNi₂Al₃ の磁化率の極大現象とメタ磁性の関係
- 置換物質 U(Pd,Ni)₂Al₃ の反強磁性秩序と磁化率の極大現象
- 置換物質 U(Pd,Ni)₂Al₃ の磁化過程

2 実験手法

2.1 試料の準備

2.1.1 CePdAl

CePdAlはCzochralski引き上げ法により作製した⁴⁸⁾単結晶試料を富山大学石川義和客員教授から提供いただいた。結晶の軸は東京大学物性研究所 X線測定室の理学電機製ラウエカメラを用いて決定した。またこの試料を測定に適切な大きさに試料を加工した [Fig. 2.1]。磁化用、比熱用の試料は単一のバッチの試料から切り出されている。試料の加工には Fig. 2.2 に示した三協エンジニアリング社製の放電加工機を用いた。

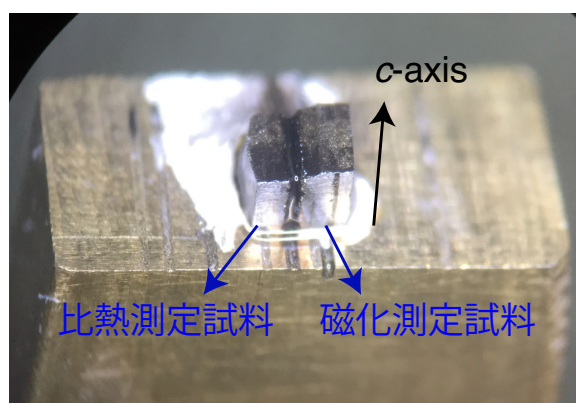


Fig. 2.1: 放電加工機を用いて加工された単結晶 CePdAl。容易軸 (c -axis) に沿って傷がつけられている。切り出された2つの試料は磁化、および比熱測定にそれぞれ用いた。(b) 試料の加工に用いた放電加工機



Fig. 2.2: 試料の加工に用いた三協エンジニアリング社製の放電加工機

2.1.2 $U(Pd,Ni)_2Al_3$

単結晶 $U(Pd,Ni)_2Al_3$ は Czochralski 引き上げ法により作製した試料を東北大学金属材料研究所、清水悠晴助教、青木大教授から提供いただいた [Fig. 2.3]。東京大学物性研究所では放射性廃棄物の処理が不可能であるため、ラウエカメラによる軸の決定及び加工は東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センターで清水氏と共同で行った。組成は、 $U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$ とすると、 $x = 0.10, 0.30, 0.50, 0.75, 1.0$ を本研究に用いた。試料の情報と用いた測定を Table 2.1 にまとめた。 $x = 0.1$ の試料のみシングルドメインの単結晶が得られなかったため、磁化率は測定せず比熱測定にのみ用いた。以下、 $x = 0.30, 0.50, 0.75, 1.0$ の試料が、単結晶であることを示すために、結晶の写真、ラウエ写真、実測された Bragg 点とシミュレーションとの比較をそれぞれの組成に対して示した。

Table 2.1: $U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$ の試料の情報と行った測定

$U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$	$x = 0.10$	$x = 0.30$	$x = 0.50$	$x = 0.75$	UNi_2Al_3 ($x = 1.0$)
単結晶/ 多結晶	多結晶	単結晶	単結晶	単結晶	単結晶
測定	比熱	強磁場磁化 磁化率 比熱	強磁場磁化 磁化率 比熱	強磁場磁化 磁化率 比熱	強磁場磁化 磁化率

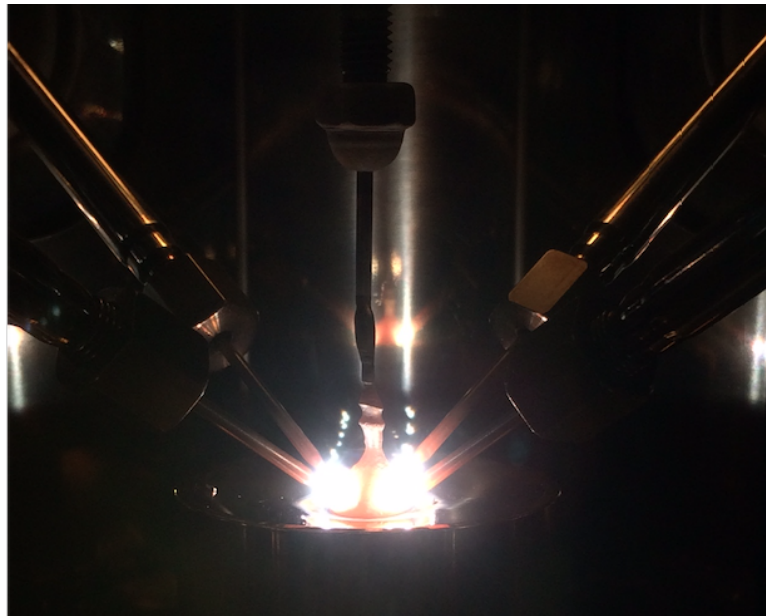


Fig. 2.3: 清水氏、青木氏によるアーク炉中での試料 $U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$ の引き上げの様子

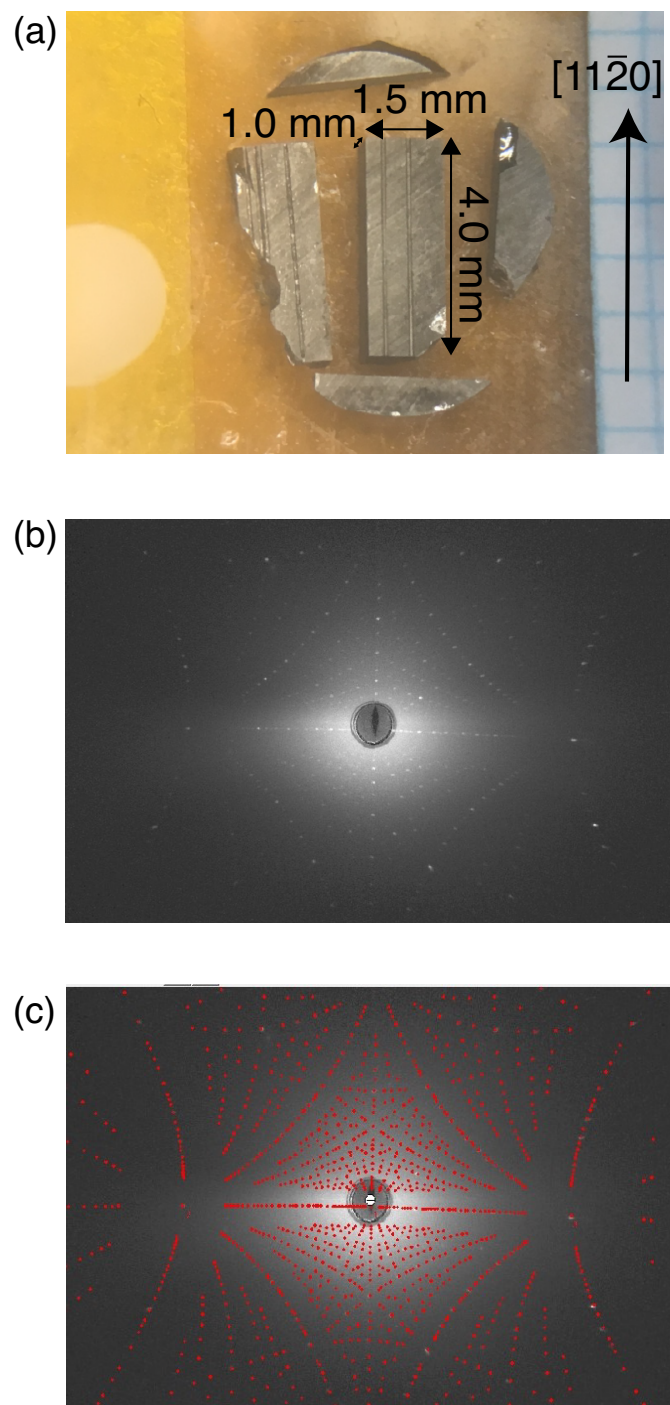


Fig. 2.4: (a) 単結晶 UNi_2Al_3 の写真, (b) 容易軸方向 ($[11\bar{2}0]$) のラウエ写真, (c) 実測された Bragg 点とシミュレーションとの比較

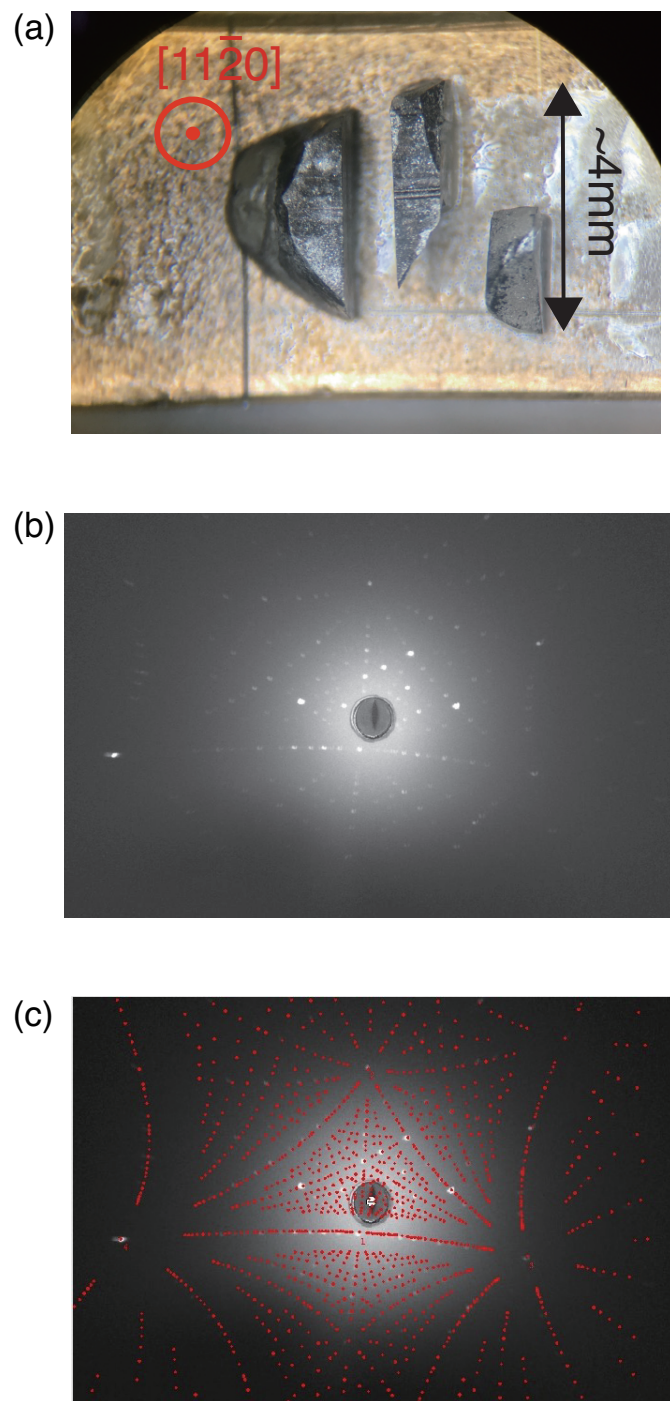


Fig. 2.5: (a) 単結晶 $\text{U}(\text{Pd}_{0.7}\text{Ni}_{0.3})_2\text{Al}_3$ の写真, (b) 容易軸方向 ($[11\bar{2}0]$) のラウエ写真, (c) 実測された Bragg 点とシミュレーションとの比較

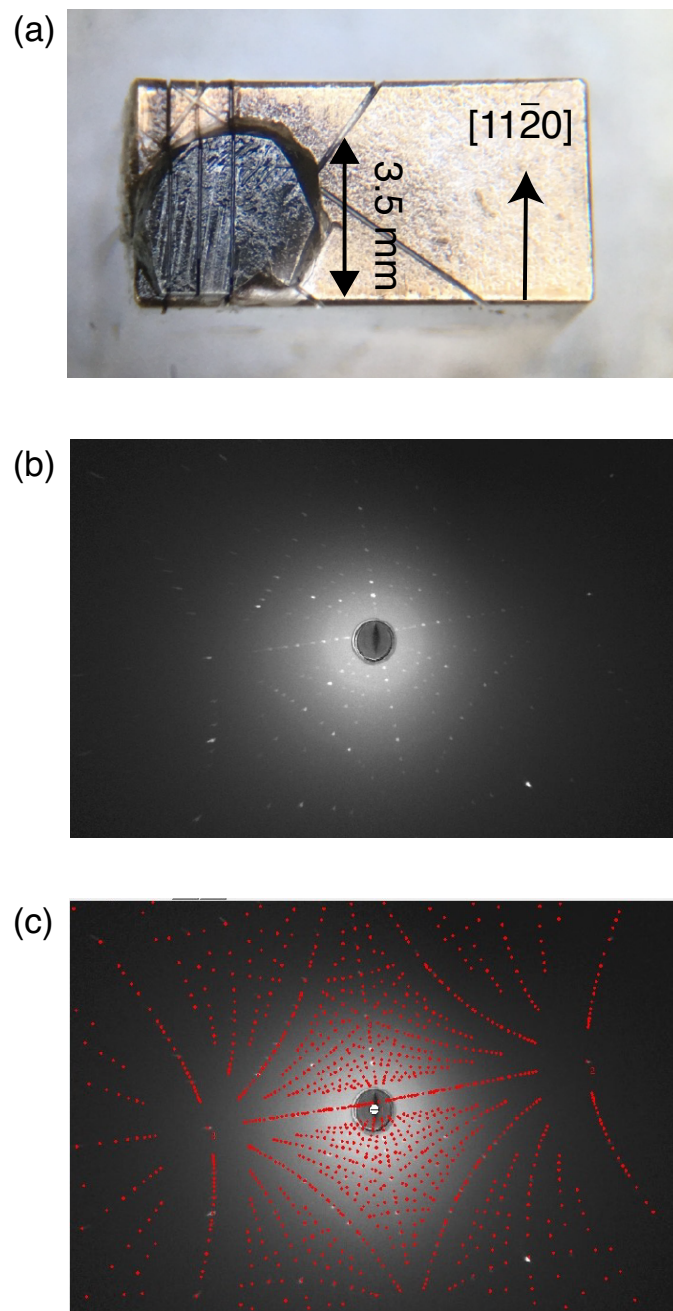


Fig. 2.6: (a) 単結晶 $U(Pd_{0.5}Ni_{0.5})_2Al_3$ の写真, (b) 容易軸方向 ($[11\bar{2}0]$) のラウエ写真, (c) 実測された Bragg 点とシミュレーションとの比較

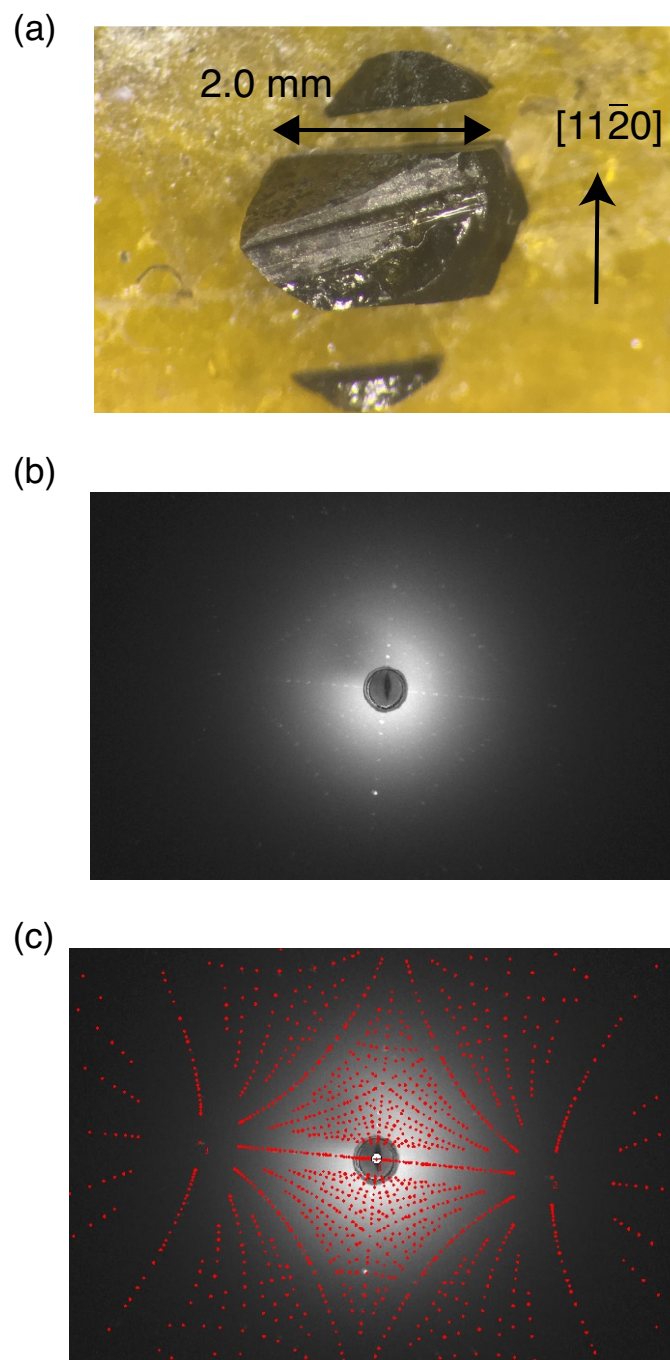


Fig. 2.7: (a) 単結晶 $\text{U}(\text{Pd}_{0.25}\text{Ni}_{0.75})_2\text{Al}_3$ の写真, (b) 容易軸方向 ($[11\bar{2}0]$) のラウエ写真, (c) 実測された Bragg 点とシミュレーションとの比較

2.2 磁化測定

磁化測定には Quntum Design 社の MPMS(Magnetic Properties Measurement System) と東京大学物性研究所金道研究室で開発されたパルス磁石を用いた。MPMS の装置の概要や測定手法は、Quntum Design 社のマニュアルに詳しく記してあるので、ここでは非破壊型パルス磁石の装置の概要とそれを用いた磁化測定法について記す。

2.2.1 非破壊型パルス磁石の概要

パルス磁石はパルス電流を流すことによって、定常電流を用いた磁場発生手法では到達できない 50 T 以上の磁場発生を可能にする。Figure 2.8(a), (b) に東京大学物性研究所金道研究室で開発された非破壊型パルス磁石の一例を示す。このマグネットの特徴は、通常の Cu の数倍高い引っぱり強度を持つ Cu と Ag の合金線（銅銀線）を用いて多層式のソレノイド型電磁石を巻き、高強度合金マルエージング鋼のリングやステンレスのフランジで補強することにより、発生した磁場の maxwell 応力 ($\sim 1.4 \text{ GPa}$ for 60 T^{76}) による自己破壊を防いでいる点である^{77,78)}。これらの工夫により 50 T 以上の強磁場を再現性良く、繰り返し発生させることができる。

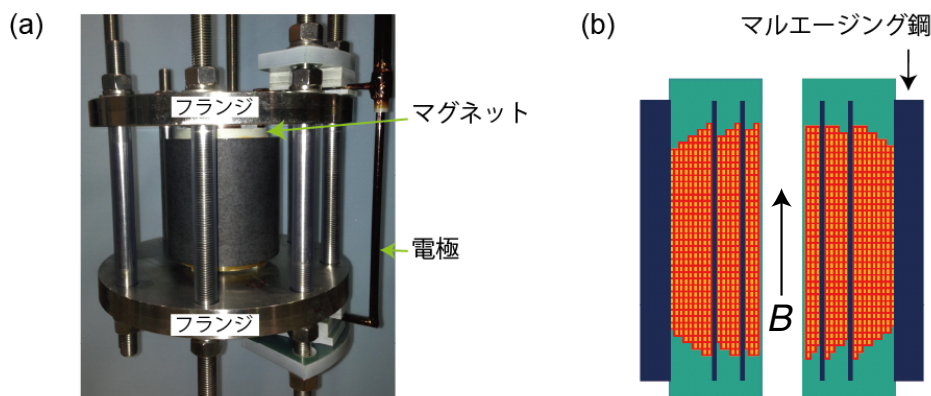


Fig. 2.8: 金道研究室で開発された非破壊型パルス磁石の (a) 写真、(b) 断面図。ソレノイド電磁石が2つのフランジで上下から挟まれ、マルエージング鋼のリングで電磁石の層間も数カ所補強がされている。

東京大学物性研究所では磁場発生時間の異なる3種類の非破壊型パルス磁石を有しており、測定手法や測定対象物によって最適なものが選択可能である。それぞれのパルス磁石の磁場波形を Fig. 2.9(a), (b) に、発生可能な最高磁場及び磁場発生時間を Table 2.2 にまとめた。ショートパルス、ミッドパルス磁石の電源にはコンデンサバンクが用いられており、その LCR 回路を反映して磁場波形は sin 波に近いものになる。しかし特にミッドパルス磁石では顕著であるが、磁場発生中にジュール発熱により電磁石の抵抗が上がり、電流が減少することによって sin 波から逸脱すると共に、到達磁場が低くなる。したがって発生する磁場の大きさは、磁場発生時間（パルス幅）が短いほど高くなる。一方で、パルス幅が長いほど、試料に発生する渦電流は小さくなり発熱が小さくなるため、金属的な物

質の精密な測定が可能になり、測定対象物が広がる。またパルス幅がショート、ミッドパルス磁石と大きく異なるロングパルス磁石は、電源にフライホイール付き直流発電機が用いられているため磁場波形の制御が可能となっている。Figure 2.9(b) に示した通り磁場トップ付近で磁場の変動の少ない、フラットトップ磁場を作り出すことに成功している。フラットトップ磁場上では渦電流が大きく抑制され、金属的な物質のさらなる精密測定のほか、磁場以外のパラメータを掃引する手法も可能になる。現在、この磁場中で高速で温度を掃引することにより、比熱や電気抵抗の温度依存性が測定されている^{79,80)}。

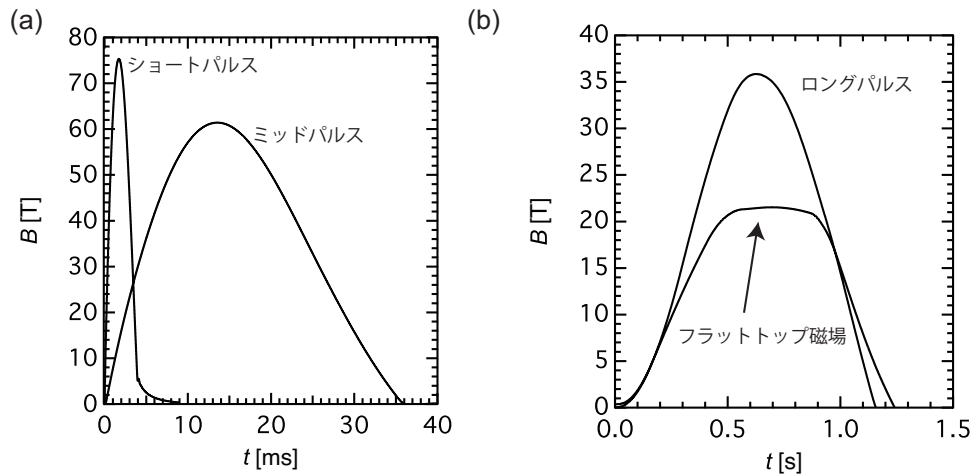


Fig. 2.9: (a) ショートおよびミッドパルスマグネットの磁場波形 (b) ロングパルスマグネットの磁場波形。

Table 2.2: 東京大学物性研究所が有する非破壊型パルス磁石の最高磁場と磁場発生時間

非破壊型パルス磁場	最高磁場	磁場発生時間
ショートパルス	75 T	4-7 ms
ミッドパルス	65 T	35-40 ms
ロングパルス	45 T	1-1.5 s

2.2.2 電磁誘導法による磁化測定

電磁誘導法は試料の磁化変化を、試料回りに巻かれたピックアップコイルを用いて検出する方法である。この手法では dM/dt に比例したシグナルが得られるために、パルス強磁場と相性が良く、主にショートパルス、ミッドパルス磁石を用いて、高精度な磁化測定を行うことができる。ピックアップコイルは試料由来の信号を大きくするために通常 100 ターン近く巻かれる。しかしパルス磁場中では磁場の平均掃引速度が $10^4 \sim 10^5$ T/s と非常に大きいために、ピックアップコイルには巨大な誘導起電力が生じてしまう。そこで Fig. 2.10(a) の回路図に示したように、互いに逆巻きに巻かれた A コイルと B コイルを用

い打ち消す。誘導起電力を完全に打ち消すには、A,B コイルの断面積を $S_{A,B}$ 、コイルの巻き数を $N_{A,B}$ とすると $S_A \times N_A = S_B \times N_B$ となるように巻く必要があるが、この条件を満たすことは技術的に困難である。そのため AB コイルに加えて、一巻きの C コイルと、補償（バランス）回路を用いることで、パルス磁場由来の大きなバックグラウンドを小さくすることが可能である。しかしながら、100 ターン以上巻かれた AB コイルと、1 ターンの C コイルとではインダクタンス L が異なるために、パルス磁場に対する応答速度が異なり、やはり完全にはバックグラウンドを消すことはできない。そのため測定時には、試料をピックアップコイルに入れた状態と、抜いた状態のデータを差し引くことで、試料の磁化の寄与のみを取り出している⁸¹⁾。

実際に測定に用いた同軸型の磁化ピックアップコイルの設計図を Fig. 2.10(b) に示す。ボビン A, B と示された部品を $(\phi, t) = (5\text{mm}, 1\text{mm})$ 、 $(\phi, t) = (6\text{mm}, 1\text{mm})$ のベークライトチューブから切り出し、それぞれのボビンに彫られた 4 mm の溝（図中オレンジの領域）に $\phi = 0.1$ mm の銅線または錫入り銅線を用いてピックアップコイルを作製した [Fig. 2.10(c)]。したがってコイルを密に巻けば、一層で 40 ターン巻くことができる。今回は A コイルを 2 層（80 ターン）、B コイルを 1 層（40 ターン）巻いた。また設計図には描かれていないが、AB コイルが一つの線で巻かれるように、ボビン B には切れ目が入っている。ボビン A のコイルの巻かれる径は、試料との距離をなるべく短くするために素材の加工限界まで薄くする。今回用いたベークライトはおおよそ厚さ 0.1 mm が加工限界であった。また前述した C コイルを B コイルの直上に 1 ターン巻く。さらに磁場の検出もピックアップコイルを用いて行うため、さらに 1~3 ターンのコイルが B コイルの上に C コイルとは別に巻いた。磁場は MnF_2 のスピンプロップ転移 ($B_F = 9.24 \text{ T}^{82)}$ を基準に決定した。

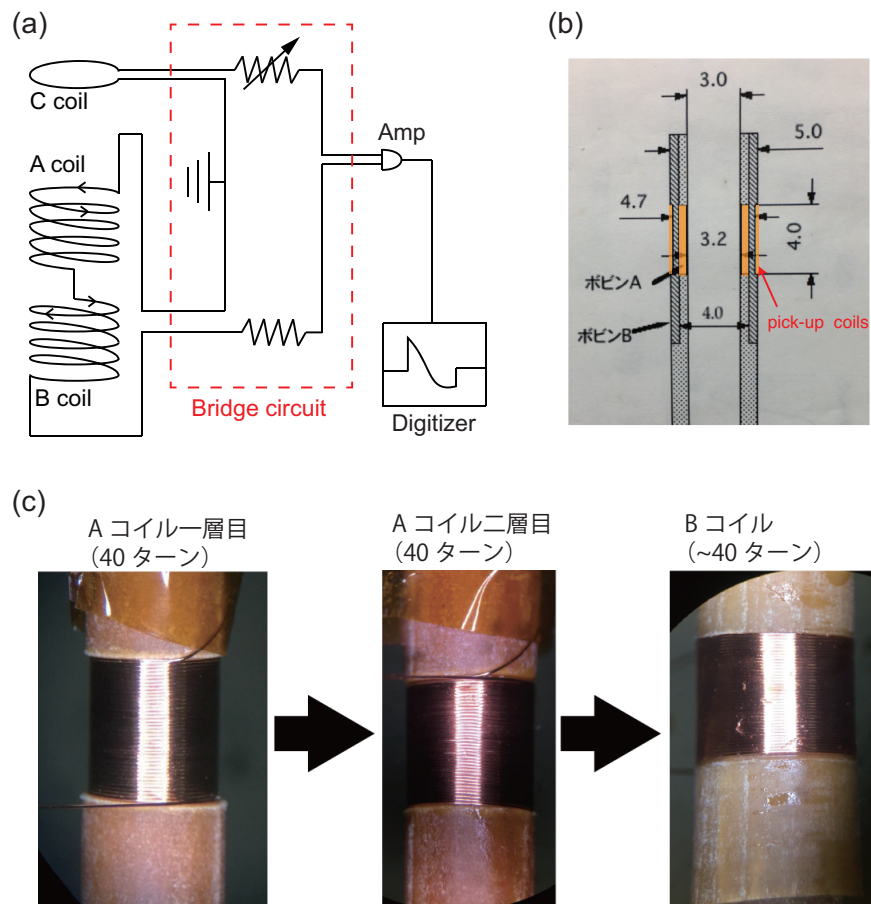


Fig. 2.10: (a) 磁化測定用の回路 (b) 同軸型磁化ピックアップコイルの設計図 (c) 磁化ピックアップコイルの製作手順

自作した磁化プローブを用いた磁化の測定例を Fig. 2.11 に示す。本研究で用いた磁化プローブの AB コイルはパルス幅 ~ 4 ms のショートパルス磁石で 6 T の磁場を発生させたとき、最大 4 mV ほどの誘導起電力 (赤線) が生じる。ここでは磁場発生直後の大きなスパイクノイズは無視している。この誘導起電力は C コイルとバランス回路を用いることで 1/10 以下に小さくすることができる [Fig. 2.11(a) および (b) 青線]。これにより試料をピックアップコイルに入れて測定したとき [Fig. 2.11(b) 緑線] とのわずかな差を顕著にすることができる。さらに信号をデジタル化してパソコンに取り込む時、ダイナミックレンジを小さくすることにより、AB コイルのみの場合と比べて S/N の大きな測定が可能となる。

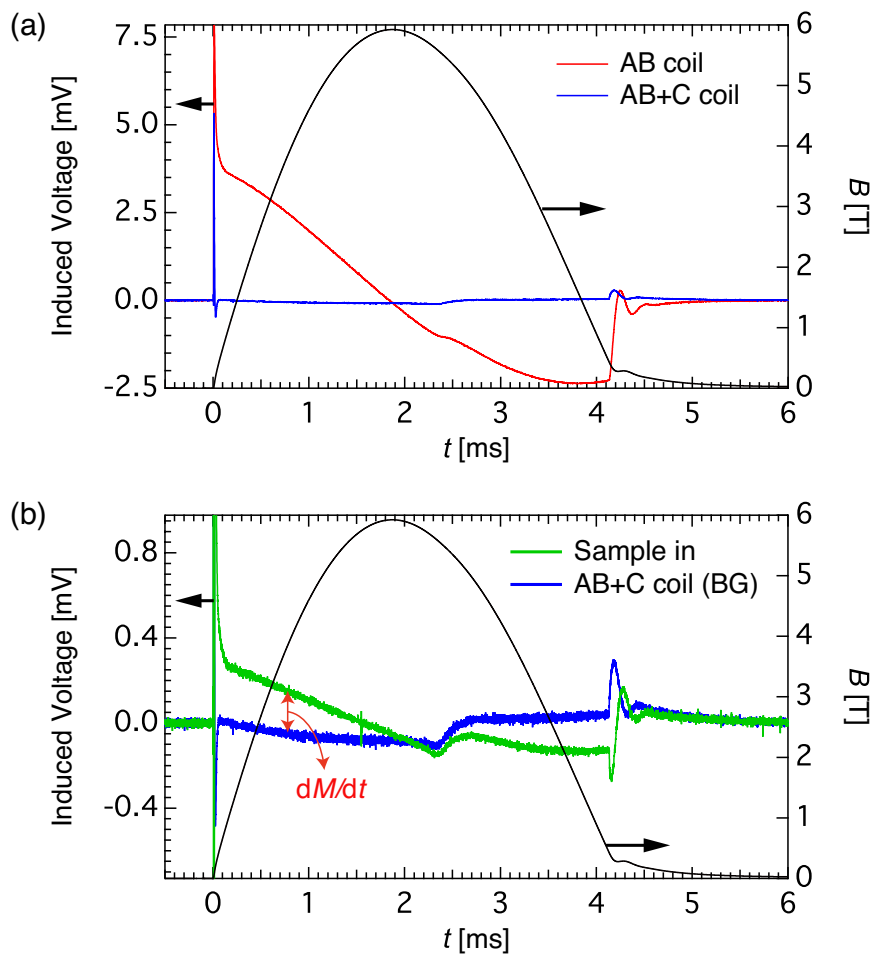


Fig. 2.11: (a) ショートパルス磁石で 5 T の磁場 (黒線) 発生時の AB コイルの誘導起電力 (赤線) とバランス回路を用いた場合の信号 (青線) (b) バランス回路を用いた場合の信号 (青線) と試料がピックアップコイルに入った状態の信号 (緑線)。試料がピックアップコイルに入った状態 (緑線)、抜いた状態 (青線) の差が試料の磁化の時間微分 dM/dt 由来の信号。

2.2.3 試料のセットアップ

パルス磁場を用いた磁化測定を行う際には、試料を石英のキャップで挟み、熱収縮チューブに入れる [Fig. 2.12]。パルス磁場中は、磁場発生時のマグネットの振動や金属試料であれば渦電流など、試料に様々な力が加わり動きうる。試料の振動は測定ノイズになってしまうので、小さい試料であれば石英に GE-Varnish などを用いて固定し、大きな試料であれば熱収縮チューブを縮ませて試料に密着させる。また、磁気異方性の強い試料に対しては、磁化容易軸以外に磁場をかける際には大きなトルクがかかるため、さらなる工夫が必要となる。そこで本測定では、Fig. 2.13 に示したように、キャップの石英をダイヤモンドカッターで斜めに切り、その間に試料を挟みこみ熱収縮チューブに入れた。このようにすることで、試料を完全に固定することができ、磁化の異方性を測定することが可能になった。

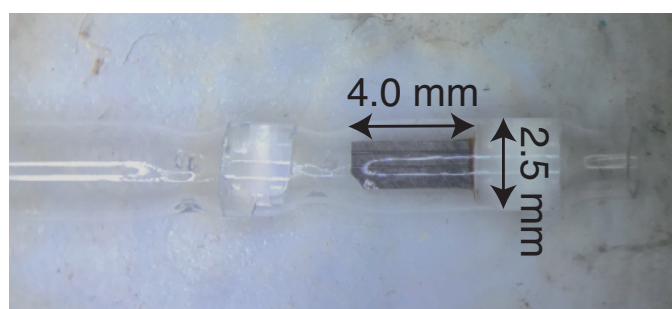


Fig. 2.12: 磁化測定時の試料のセットアップ。試料は石英のキャップに挟まれ、熱収縮チューブの中に入れられる。写真は UNi_2Al_3 。

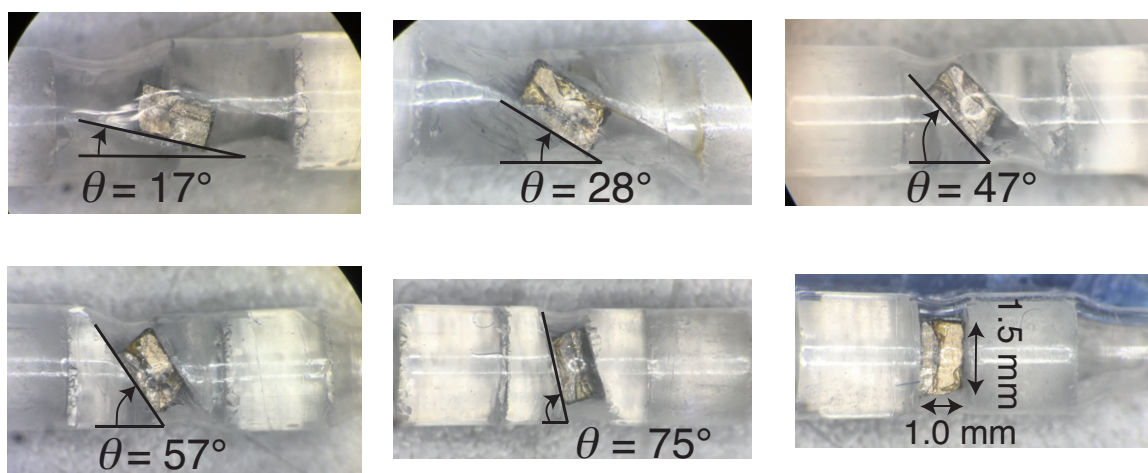


Fig. 2.13: トルクが強い試料を測定する場合のセットアップ。試料は斜めに切られた石英に挟まれ、磁場中で強いトルクがあっても動かない。写真は CePdAl 。

2.3 比熱測定

CePdAlの磁場中比熱測定には東京大学物性研究所榊原研究室の装置を、 $U(Pd,Ni)_2Al_3$ の比熱測定には、放射性物質の取り扱いが比較的容易な東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センターのQuantum Design社のPPMS(Physical Properties Measurement System)をそれぞれ用いた。PPMSの装置の概要や測定手法は、Quantum Design社のマニュアルに詳しく記してあるので、ここでは榊原研究室の装置の概要とそれを用いた比熱測定法について記す。

2.3.1 装置の概要

本研究で対象としたCePdAlの複雑なメタ磁性転移は1 K以下で起こることから、メタ磁性転移によって出現する高磁場相に関する新たな知見を得るには、極低温($T < 1$ K)での実験が不可欠である。そこで比熱測定には、東京大学物性研究所榊原研究室の装置を用いた。この装置はシングルショット 3He 冷凍機(Heliox VL Oxford社)をスプリット型の超伝導マグネット(International Cryogenic社)デュワーと組み合わせることで、 $T \geq 0.3$ K, $B \leq 8$ Tの環境下で比熱測定が可能である。この超伝導マグネットの特徴は、磁場が設置地面に水平に磁場が発生するため、磁場の印加方向を水平面内で変えたいときには非常に都合がよい[Fig. 2.14]。今回、CePdAlは磁気異方性が非常に強い試料であることから磁場方向が容易軸方向と異なると強いトルクがかかり、比熱セルの破損、もしくは試料がセルから外れる危険性がある。そのため、実際に磁場を加える軸を容易軸と正確に合わせる必要がある。

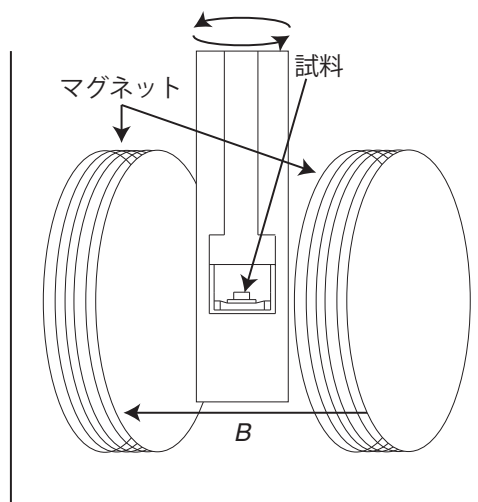


Fig. 2.14: 比熱測定に用いたスプリット型の超伝導マグネットの磁場方向と試料の配置。

2.3.2 熱量計の概要と測定手法

榊原研究室で開発された熱量計をFig. 2.15に示す。この熱量計の特徴はトルクに対してある程度強度を保つために、温度計とヒーターが乗った試料台をシャープペンシルの芯

で支える機構を有することである。また試料台と芯の間の熱伝導を小さくするため、試料台を支える芯と試料台の接触面にはさらに細いシャープペンシルの芯を短く切り、散りばめられている。試料台のサイズはおよそ $4 \times 5 \text{ mm}^2$ 、試料は GE-varnish を用いて試料台に固定される。今回測定した試料の大きさは $1.4 \times 1.8 \times 0.7 \text{ mm}^3$ 、質量は 13.52 mg であった。

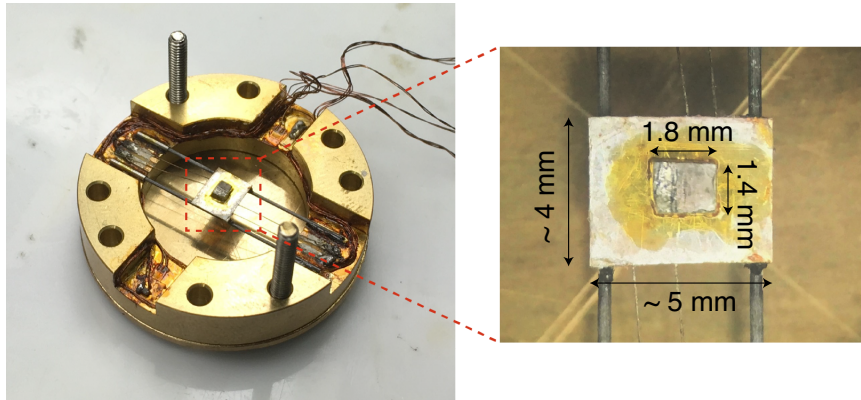


Fig. 2.15: 榎原研究室で開発されたトルクに強い熱量計。試料台を支える機構が存在する。

試料の比熱は準断熱ヒートパルス法を用いて測定した。準断熱法は最も単純な比熱測定の方法で、断熱条件下で熱量 Q を試料に与えると温度はステップ状の時間変化を示す。熱量を与える前の温度を T_1 、与えた後の温度を T_2 とすると、温度変化 $\Delta T \equiv T_2 - T_1$ を用いて熱容量は次のように与えられる。

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (2.1)$$

この式は与えた熱量がすべて試料の温度上昇に使われたという仮定の下で正しい結果を与える。したがって試料と試料台は外部から熱的によく隔絶されていなければならない。熱量 Q は試料台の裏面に貼り付けられている抵抗体に電流を流すことで与えられる。この抵抗体には通常、温度や磁場変化の少ないものを選ぶ。単位時間あたりの熱量は抵抗体の抵抗を R 、流れる電流を $I(t)$ とすると $RI^2(t)$ である。これをヒートパルスを与えた時間で積分することによって試料に与えた熱量を計算する。また試料の温度はヒーター同様に試料台の裏面に張り付けられた RuO_2 チップ抵抗を用いて得られる。

ここで断熱法を用いた理由について述べておく。緩和法はヒーターを切った後の緩和曲線を指数関数でフィットするために、非常に良い断熱条件が保たれている場合や試料の熱容量が大きい場合など、測定時間が長くなってしまう。一方で、断熱法は試料が良く断熱されていれば、原理的にはヒートパルスを与えたときに試料の温度はステップ状の時間変化を示し、緩和曲線を長く測定する必要がない。そのため、測定時間を短くすることができる。また緩和法は一次転移のような比熱が極端に大きくなる温度をまたいで測定が行われる時、緩和曲線が転移温度で指数関数から逸脱し、比熱を見積もることができなくなる。今回 CePdAl はネール点付近で非常に鋭い比熱のピークが観測されることが予想されたため、断熱法が非常に優位な測定手法となった。

2.4 結晶場計算

本研究では結晶場パラメータから CePdAl の高磁場の磁化や結晶場準位の磁場依存性を行った。CePdAl における Ce^{3+} イオンは、六回対称性が欠如しており点群 C_{2v} に属する。このような対称性の低い場合の結晶場ハミルトニアンを解析的に解く (対角化する) のは一般的に難しい。そこでオープンソースとして利用可能な数値解析ソフト Octave を用いて対角化を行った。Octave を用いて対角化が正確に行われるか評価するため、 Ce^{3+} イオン ($J=5/2$) の立方対称の結晶場ハミルトニアンの対角化を行った。正方対称の場合、結晶場ハミルトニアンは対称性のために

$$\mathcal{H} = B_{40}(O_{40} + 5O_{44}) \quad (2.2)$$

と簡単化される。これを Octave を用いて対角化する。

$$\mathcal{H}_{\text{cry}} = A^\dagger H A \quad (2.3)$$

$$H = \begin{pmatrix} -240B_{40} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -240B_{40} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 120B_{40} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 120B_{40} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 120B_{40} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 120B_{40} \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

$$A = \begin{pmatrix} 0.40825 & 0 & 0 & 0 & -0.91287 & 0 \\ 0 & 0.91287 & 0 & 0 & 0 & -0.40825 \\ 0 & 0 & 1.00000 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1.00000 & 0 & 0 \\ -0.91287 & 0 & 0 & 0 & -0.40825 & 0 \\ 0 & -0.40825 & 0 & 0 & 0 & -0.91287 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

一方、解析的にハミルトニアンを対角化する²⁾と以下になる。

$$\mathcal{H}_{\text{cry}} = A^\dagger H A \quad (2.6)$$

$$H = \begin{pmatrix} -240B_{40} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -240B_{40} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 120B_{40} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 120B_{40} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 120B_{40} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 120B_{40} \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

$$A = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{6}} & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{\frac{5}{6}} & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{5}{6}} & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{\frac{1}{6}} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ -\sqrt{\frac{5}{6}} & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{\frac{1}{6}} & 0 \\ 0 & -\sqrt{\frac{1}{6}} & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{\frac{5}{6}} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

ここで、 $\sqrt{1/6} = 0.408248\dots$ 、 $\sqrt{5/6} = 0.912870\dots$ であるから、Octaveの結果と一致する。さらにz方向に磁場 H が印加されているとき、その効果を取り入れるにはゼーマン項を導入して、全体のハミルトニアン \mathcal{H} は以下で示される。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{cry}} - \mu_B g_J J_z \cdot H \quad (2.9)$$

μ_B , g_J はそれぞれボーア磁子とランデの g 因子を表す。Ceの場合 g_J 因子は $6/7$ である。したがって各磁場でこのハミルトニアンを対角化すれば、磁場中における固有値（エネルギー順位）と磁化の期待値 $\langle J_z \rangle$ を計算することが可能である。

3 実験結果と考察

3.1 実験結果と考察 : CePdAl

3.1.1 磁化測定の結果

ミッドパルスマグネットを用いて行った CePdAl の磁化容易軸 ($B // c$ -axis) と困難軸 ($B \perp c$ -axis) に対する磁化 (M) 測定の結果を Fig. 3.1 に、容易軸方向のメタ磁性転移付近の磁化 (M) と磁化の磁場 (B) 微分 dM/dB を挿入図に示す。試料の温度は ^4He を減圧することで、磁場発生前は 1.3 K に保っている。一方、磁場掃引中は渦電流による発熱、試料周りの ^4He との熱交換、磁気熱量効果などにより、複雑な温度変化を示していると予想される。容易軸方向の磁化は、三段のメタ磁性転移を dM/dB にピーク構造が現れる磁場 $B_{m1} = 3.2$ T, $B_{m2} = 3.4$ T, $B_{m3} = 4.0$ T においてそれぞれ示す。この転移磁場は、Hane らの 0.5 K における結果⁵⁰⁾に近いことから、磁場中で試料は負の磁気熱量効果によって冷却されていると考えられる。この冷却は、メタ磁性転移付近にはエントロピーが非常に大きい領域が存在することを示唆する。強磁場領域では非常に小さな傾き ($\sim 1.5 \times 10^{-3} \mu_B/\text{T}$ at 45 T) を持ち、50 T で $1.6 \mu_B/\text{Ce}$ に飽和する。一方、困難軸方向は磁化は磁場に対してほとんど直線的に増大し、異常は見られない。磁化の値は小さく、50 T で $0.35 \mu_B/\text{Ce}$ 程度である。したがって CePdAl の異方性は、50 T の強磁場に対しても安定的に存在することが分かる。

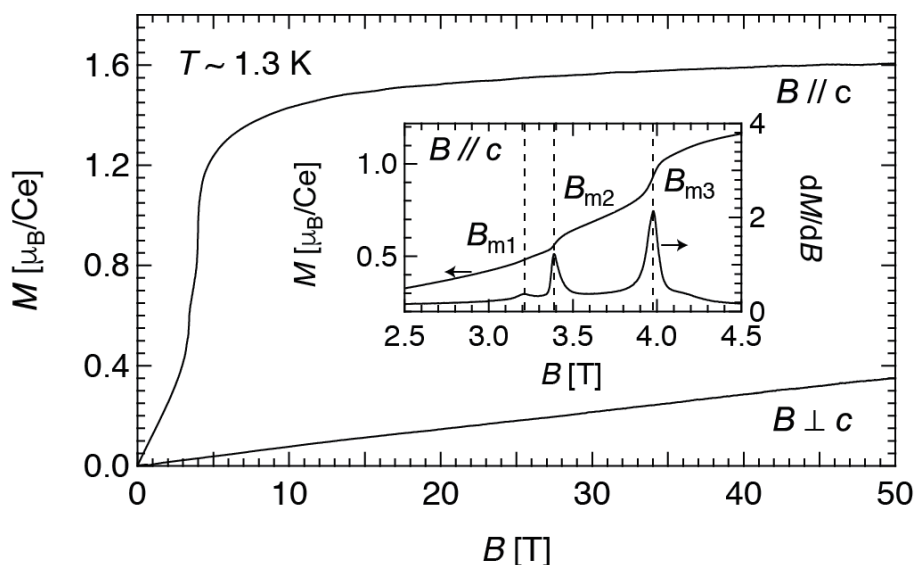


Fig. 3.1: 容易軸方向 ($B // c$) と困難軸方向 ($B \perp c$) に対する磁化 (M) 測定結果。インセットは容易軸方向におけるメタ磁性転移付近の磁化 M と微分磁化 dM/dB 。

さらに、CePdAl 磁気異方性を調べるために磁化容易軸方向から困難軸方向への磁化の各角度における磁化の磁場依存性の測定結果を Fig. 3.2 に示す。角度 θ は試料の c 軸と印加した磁場がなす角で定義されている [Fig. 3.2 下図]。温度はすべて ^4He を減圧することによって、磁場発生前に 1.3 K にしている。磁化は容易軸 ($\theta = 0^\circ$) 方向から困難軸 ($\theta = 90^\circ$) 方向に磁場を傾けていくと、徐々に抑制されていき、特に $\theta = 57^\circ$ から $\theta = 75^\circ$ は急激に減少する。また Fig. 3.2(a) に示すように、メタ磁性転移に伴う微分磁化 $dM(B)/dB$ のピークは θ の増加と共に小さくなり、高磁場にシフトし、 $\theta = 75^\circ$ では $B_{m2,3}$ はそれぞれ ~ 12.0 T, ~ 13.5 T となる。一方、 B_{m1} のピークは非常に小さくなる。

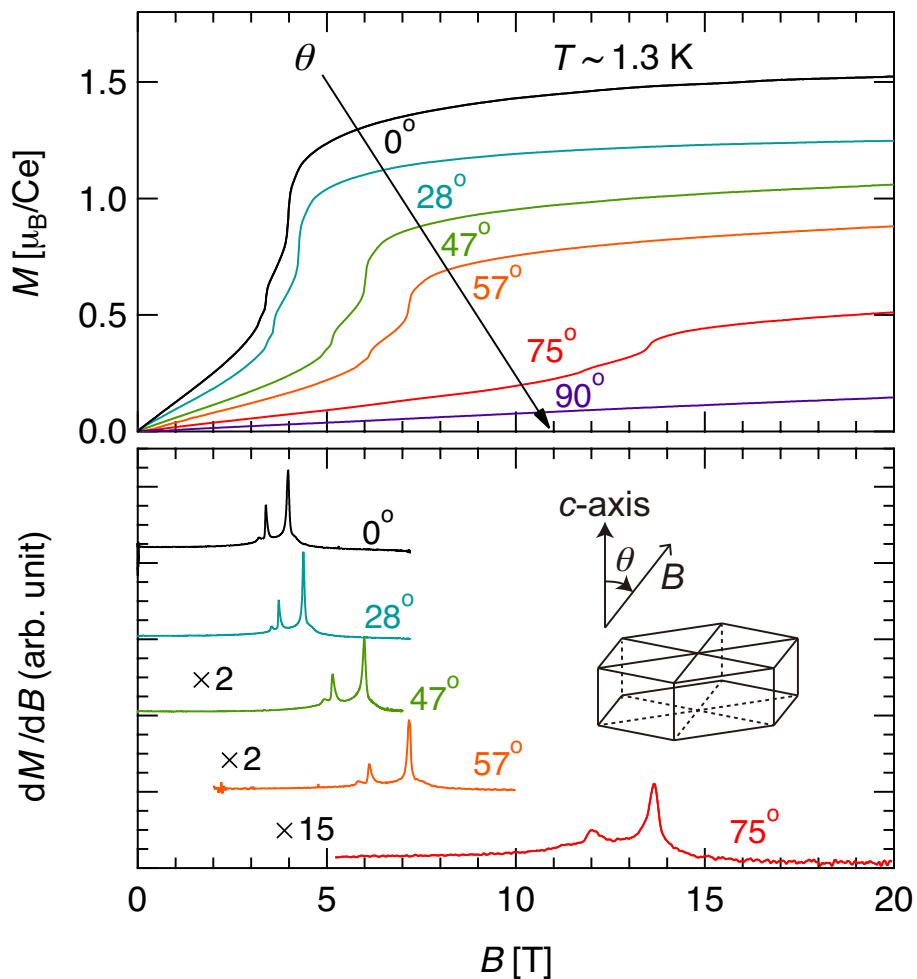


Fig. 3.2: 様々な磁場方向に対する CePdAl の磁化 M と微分磁化 dM/dB 。見やすくするために $\theta = 47^\circ$ と 57° の微分磁化は 2 倍、 $\theta = 75^\circ$ は 15 倍している。磁場方向は下図に示した様に磁場が c 軸に平行であるのが $\theta = 0^\circ$ 、垂直が $\theta = 90^\circ$ と定義している。

3.1.2 結晶場計算との比較

本研究により、単結晶試料において高磁場までの磁化過程の測定が行えたので結晶場を用いた磁化過程の計算との比較が可能である。比較は磁化容易軸に対して行い、結晶場パラメータは Isikawa ら⁴⁸⁾ によって磁化率の温度依存性のフィッティングから求められた値 [Table 3.1] を用いた。

Table 3.1: Isikawa らにより求められた結晶場パラメータ⁴⁸⁾

A_{20} [K]	A_{22}	A_{40}	A_{42}	A_{44}
475	416	110	-290	58

A_{lm} と B_{lm} の対応は文献⁸³⁾ を参照。この結晶場ハミルトニアン \mathcal{H}_{cry} を対角化すると

$$\mathcal{H}_{\text{cry}} = A^\dagger H A \quad (3.1)$$

$$H = \begin{pmatrix} -193 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -193 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -23.6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -23.6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 216 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 216 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

$$A = \begin{pmatrix} 0.89 & \sim 10^{-3} & -0.29 & -0.069 & 0.34 & \sim 10^{-16} \\ \sim 10^{-4} & -0.15 & -0.21 & 0.88 & \sim 10^{-17} & 0.40 \\ 0.43 & \sim 10^{-4} & 0.30 & 0.072 & -0.85 & \sim 10^{-16} \\ \sim 10^{-4} & -0.43 & -0.072 & 0.30 & \sim 10^{-17} & -0.85 \\ 0.15 & \sim 10^{-4} & 0.88 & 0.21 & 0.40 & \sim 10^{-16} \\ \sim 10^{-3} & -0.89 & 0.069 & -0.29 & \sim 10^{-16} & 0.34 \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

となり、Isikawa らの報告⁴⁸⁾ と同様、第一、第二励起状態がそれぞれ ~ 170 K、 ~ 410 K 離れた3つの doublet が現れる。基底状態 |GS (ground state) \rangle は主要な項のみを残すと以下で示される。

$$|\text{GS}\rangle \sim 0.89|\pm 5/2\rangle + 0.15|\mp 3/2\rangle + 0.43|\pm 1/2\rangle \quad (3.4)$$

この状態での z 方向の磁化 M は J_z の期待値 $\langle J_z \rangle$ が以下で与えられるので、

$$\begin{aligned} \langle J_z \rangle &= \langle \text{GS} | J_z | \text{GS} \rangle \\ &= (0.89)^2 \times 2.5 - (0.15)^2 \times 1.5 + (0.43)^2 \times 0.5 \\ &\sim 2.04 \end{aligned} \quad (3.5)$$

磁化は、 $M = g_J \mu_B \langle J_z \rangle$ ($g_J=6/7$ for Ce) より、 $\langle J_z \rangle \sim 2.04$ を用いると $\sim 1.75 \mu_B$ の磁気モーメントを持つ。

磁場中でのエネルギー順位の計算を行った結果を Fig. 3.3 に示す。ゼロ磁場における基底状態は、計算を行った 150 T までの磁場中で、どの励起状態とも交差することなく安定

して実現している。したがって、この物質のメタ磁性転移は結晶場から理解される基底状態の変化によるものではない。

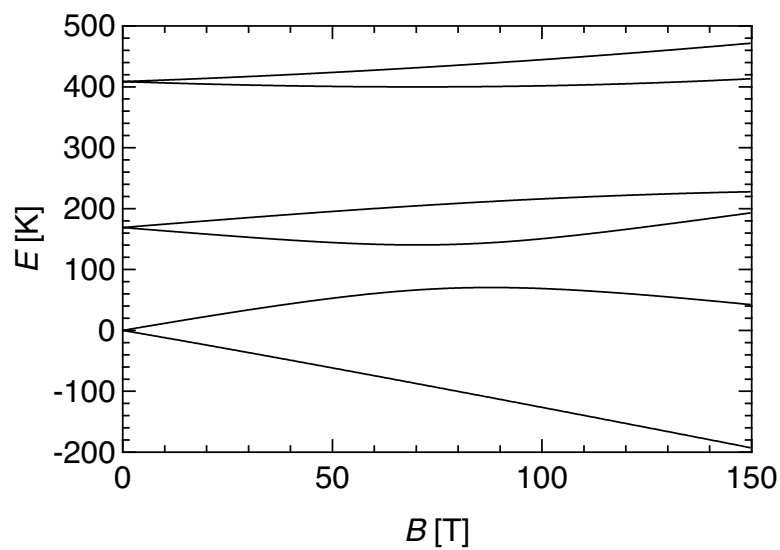


Fig. 3.3: エネルギー順位の磁場変化の計算結果

さらに結晶場パラメータから、各磁場で J_z の熱平均値を計算することによって、磁化の磁場依存性を計算することが可能である。計算結果を実験結果と共に Fig. 3.4 に示す。計算は、実験の磁場発生前の条件と同じ温度 1.3 K で行った。相互作用を全く考慮していないので、磁化は速やかに基底状態における飽和磁化 $\sim 1.75\mu_B$ となる。それ以上の磁場領域では結晶場励起状態の寄与と考えられる非常に小さな傾きで増大する。この結果を実験結果と比べると、高磁場の磁化は計算結果と比べて小さい。しかしながら、中性子実験の結果においても Ce サイトにおける有効磁気モーメント $1.58 \mu_B$ ²⁴⁾ とはコンシステントである。また CePdAl の磁化はメタ磁性転移磁場直上で直ちに飽和せず、磁化の増大がほとんどなくなるのは 40 T 以上の強磁場である。したがって、メタ磁性転移磁場から 40 T 程度の磁場まで近藤効果による磁気モーメントの遮蔽が残っていることを意味している。

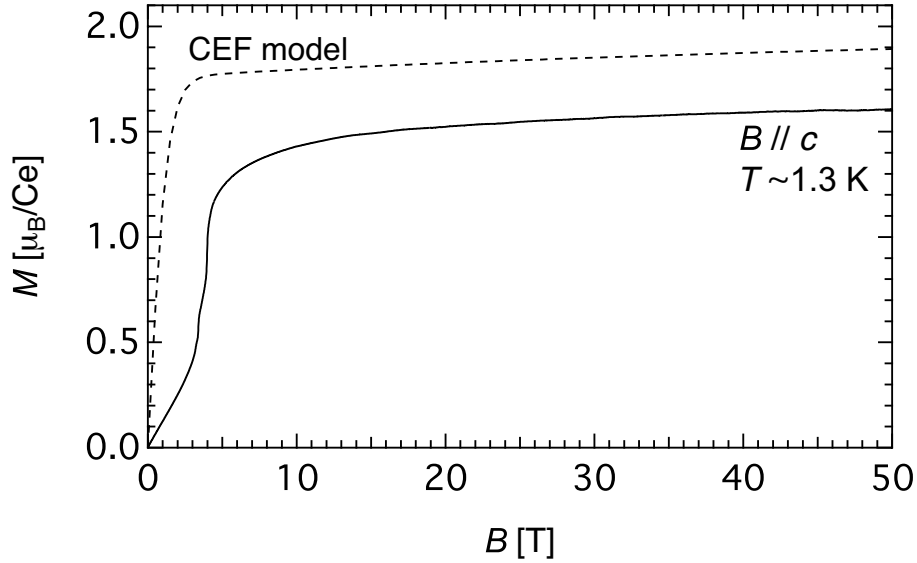


Fig. 3.4: 容易軸方向の磁化 (実線) と $B \parallel c$ 軸, $T = 1.3$ K における結晶場計算 (破線) との比較

3.1.3 磁気異方性

メタ磁性転移と磁化の異方性について考察する。Figure 3.5(a) に Fig. 3.2 で得られた転移磁場 B_{mi} ($i = 1, 2, 3$) の角度 (θ) 依存性を横軸を $1/\cos\theta$ として示す。 $B_{mi}(\theta)$ はいずれも $\theta = 57^\circ$ 以下の角度において $B_{mi}(\theta = 0)/\cos\theta$ でよくフィットされる。これは磁場の c 軸方向への射影成分が支配的で、 c 軸に磁場を印加したときのみ、メタ磁性転移が発現することを示している。 $B < B_{m1}$ の領域では Ising 型の磁気秩序が存在すると報告されている²⁴⁾ から、 $B_{m1}(\theta) \propto 1/\cos\theta$ であることは、Ising スピンにとって容易軸方向 (CePdAl の場合は c -axis) 以外の磁場に応答しないと考えれば矛盾がない。一方で、 $B_{m2,3}$ が B_{m1} と同じ角度依存性を示すという結果は、高磁場相において、 $B < B_{m1}$ と同様に Ising 型の磁気異方性が実現していることを意味する。

次に、Figure 3.5(b) にメタ磁性転移磁場の前後 ($B = 2.0, 20$ T) における磁化の角度依存性を横軸を $\cos\theta$ として示した。この図では主に結晶場励起状態からの寄与による角度依存性の小さな成分を定数項 M_0 としてデータから差し引いて表示している。

$$\Delta M(\theta) \equiv M(\theta) - M_0, \quad (3.6)$$

$$M_0 = M_{\perp c} \quad (3.7)$$

磁化の角度依存性は、メタ磁性転移以上の磁場領域 (20 T) では $\Delta M_{20T}(\theta) = \Delta M_{20T}(0) \cos\theta$ でよくフィットされる [Fig. 3.5(b) 赤線]。我々の測定手法ではピックアップコイルが磁場に対して垂直に巻かれているので、磁化の磁場方向成分が検出される。したがって $B = 20$ T における “ $\propto \cos\theta$ ” の振る舞いは、 $B > B_{m3}$ の磁場において結晶全体の磁化が c 軸方向を向き、磁場依存が小さいこと示す。したがって、CePdAl における結晶場由来の強い一軸異方性のために c 軸以外の軸に磁場を印加しても、メタ磁性転移によって c 軸方向に磁

化が立ち上がると考えられる。この結果は、Prokešらによるメタ磁性転移以上では強磁性的にスピンの揃うという推察⁴⁹⁾とコンシステントである。

一方で、 $B = 2.0$ Tにおける磁化は $\cos\theta$ (実線) よりむしろ $\cos^2\theta$ (破線) でよくフィットされる [Fig. 3.5(b)]。これは、式 3.8 で示されるように c 軸方向の有効磁場 $B_{\text{eff}} = B \cos\theta$ により c 軸方向に常磁性的な磁化 $M_{\parallel c}$ が誘起されていると考えることで理解ができる。

$$M_{\parallel c} = \chi_{\parallel c} B_{\text{eff}} = \chi_{\parallel c} B \cos\theta \quad (3.8)$$

また、 $M_{\parallel c}$ は磁場方向に射影されて式 3.9

$$M_{\text{detect}} = M_{\parallel c} \cos\theta = \chi_{\parallel c} B \cos^2\theta \quad (3.9)$$

で表され、 $\cos^2\theta$ に比例した角度依存性を示すことになる。ここで、この振る舞いの担い手について考察する。CePdAl は Ce イオンが面内で歪んだカゴメ格子を組んでいるため、全体の 2/3 の Ce(1) および Ce(3) サイトが反強磁性秩序、1/3 の Ce(2) サイトが部分無秩序となっている。このうち反強磁性秩序サイトは Ising 性のために、磁気モーメントが自由に回転することができない。したがって $B < B_{m1}$ の低磁場領域で観測された磁化への寄与は、ほとんどないと考えられる。したがって、部分無秩序な Ce(2) サイトの磁気モーメントが磁化に寄与しており、Ce(2) サイトには c 軸方向に外部磁場に比例した磁気モーメントが c 軸方向に発現することになる。

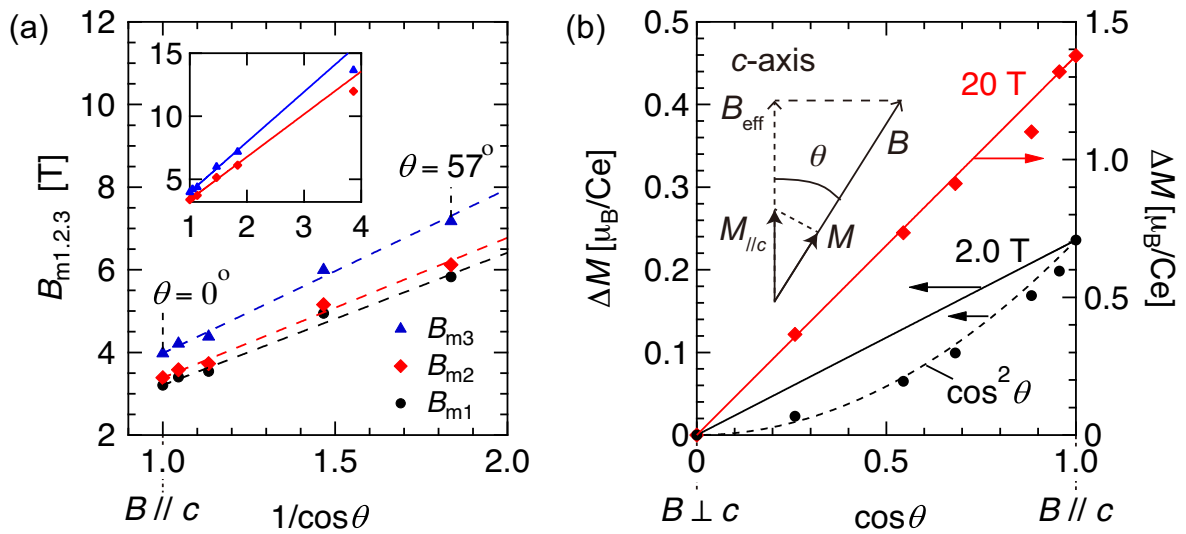
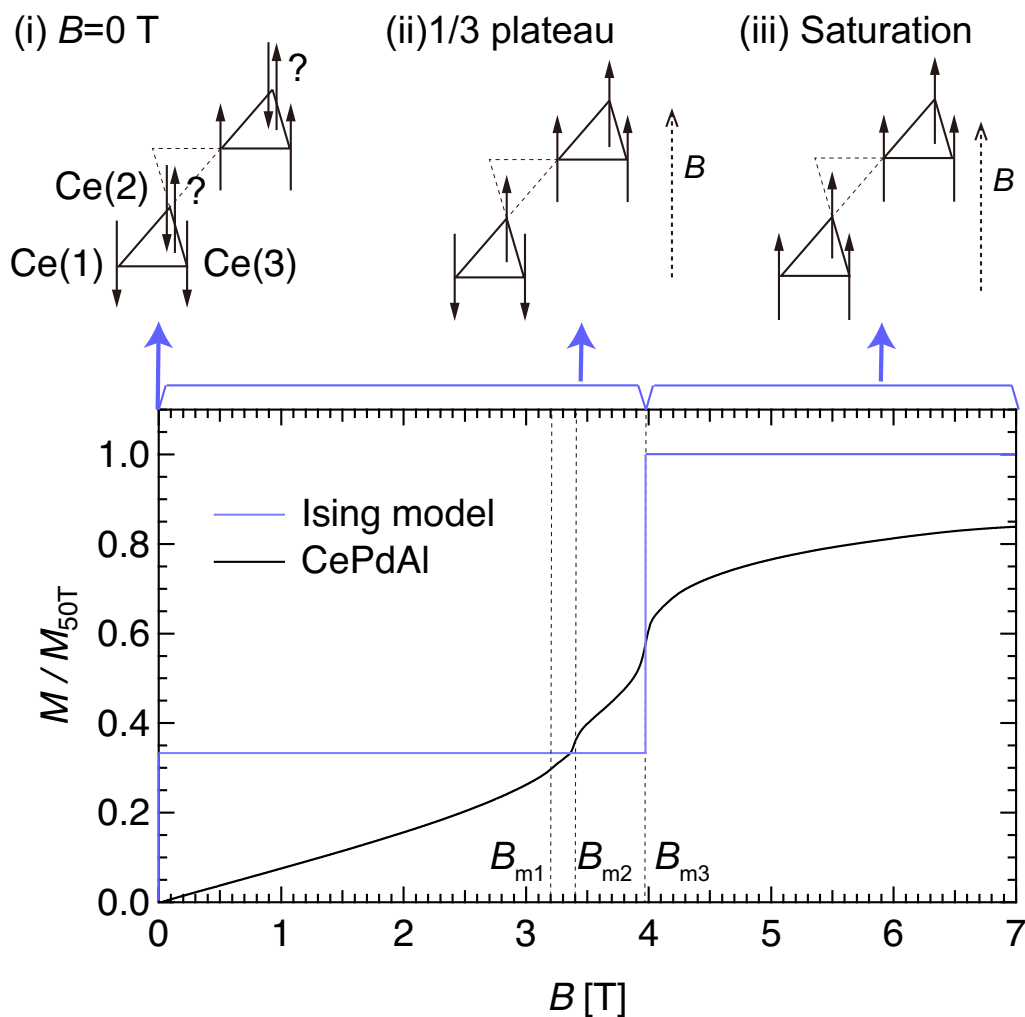


Fig. 3.5: (a) メタ磁性転移磁場 B_{mi} ($i = 1, 2, 3$) と (b) メタ磁性転移前後の磁化 M_{2T}, M_{20T} の角度依存性

3.1.4 部分的な近藤効果

NMRの実験から、反強磁性秩序相内で部分無秩序な Ce(2) サイトには近藤効果による磁気モーメントの遮蔽が存在し、このサイトで部分的な重い電子状態を形成している可能性が指摘されている²⁶⁾。この提案について磁化測定から考察する。初めに、近藤効果などを考えない単純なカゴメ格子反強磁性 Ising 模型と磁化過程を Fig. 3.6 で比較した。この模型では、CePdAl と同様にゼロ磁場ではフラストレーションの効果により反強磁性秩序する 2/3 のサイト Ce(1) および Ce(3) と、無秩序な 1/3 のサイト Ce(2) が存在すると仮定する [Fig. 3.6 上図 (i)]。磁場を印加すると、無限小の磁場で縮退した状態が解かれ、無秩序な Ce(2) サイトの磁気モーメントは磁場方向を向く [Fig. 3.6 上図 (ii)]。また反強磁性相互作用を磁場による Zeeman 分裂のエネルギーが上回ると、磁場と逆向きのスピンは反転する [Fig. 3.6 上図 (iii)]。したがって Fig. 3.6 青線で示したような 1/3 プラトーを有するステップ状の磁化過程となることが期待される⁸⁴⁾。しかしながら、CePdAl の磁化過程は 1/3 プラトーはなく、 $B < B_{m1}$ で外部磁場に比例して磁化が増大する。これは明らかに Ising 模型の振る舞いとは異なり、Ce(2) サイトで、ある決まった大きさのスピンの向きが定まらないという描像ではなく、磁気モーメントの大きさが変化していることを意味する [Fig. 3.6 下図 (iv)]。これは重い電子状態が磁場により壊れ、遮蔽されていた磁気モーメントが徐々に表れると考えれば、理解が可能である。また $B < B_{m1}$ の磁場領域では、反強磁性秩序している 2/3 の Ce サイトの磁化への寄与が小さいと考えると、 B_{m1} 付近で 50 T の磁化 M_{50T} の 1/3 程度にも達することは、部分無秩序なサイトの磁化が B_{m1} 付近でほとんど飽和することを意味する。したがって、Ce(2) で重い電子状態を形成することによって解消されていたフラストレーションの効果が再び現れ、エントロピーが磁場中で増大すると考えられる。この推察は、容易軸方向の初期温度 1.3 K の磁化測定において、試料の磁気熱量効果による冷却が起こり、1 K 以下のみ見いだされる多段のメタ磁性が観測されたことと矛盾しない。さらに高磁場では、磁化の角度依存性が $\cos\theta$ に比例する [Fig. 3.5(b)] ことや中性子実験による強磁性成分の反射強度の増大⁴⁹⁾ から、反強磁性秩序していた Ce(1), Ce(3) サイトのスピンも磁場方向を向いていると考えられる [Fig. 3.6 下図 (vi)]。しかしながら、本研究では高磁場相について Ising 型の異方性があることは明らかにできたが、具体的な $B_{m1} < B < B_{m3}$ の磁気構造は明らかに出来ていない [Fig. 3.6 下図 (v)]。したがって、高磁場相の磁性の理解にはさらなる研究が必要である。

カゴメ格子反強磁性Ising模型



CePdAl

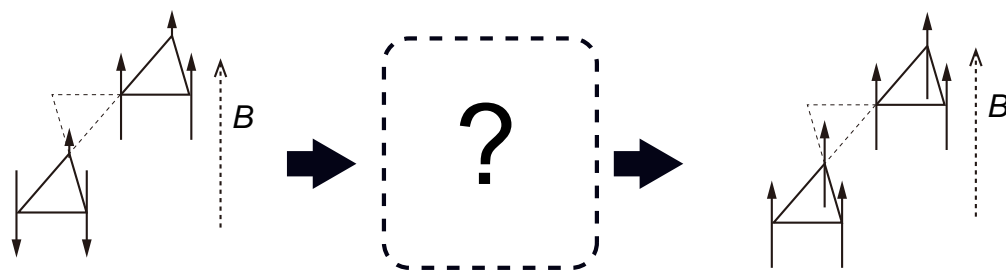
(iv) $0 < B < B_{m1}$ (v) $B_{m1} < B < B_{m3}$ (vi) $B_{m3} < B$ 

Fig. 3.6: カゴメ格子反強磁性 Ising 模型 (青線) と CePdAl (黒線) の磁化過程の比較。CePdAl の磁化は 50 T での磁化値で規格化されている。また上図はカゴメ格子反強磁性 Ising 模型の (i) 磁場のない場合 (ii) $1/3$ プラトーを示す場合 (iii) 磁化が飽和している場合の磁気構造。0 T での磁気構造は CePdAl と同じとした。また下図は CePdAl の (iv) $0 < B < B_{m1}$ 、(v) $B_{m1} < B < B_{m3}$ 、(vi) $B_{m3} < B$ の磁気構造。 $B_{m1} < B < B_{m3}$ の磁気構造は明らかになっていない。

3.1.5 比熱測定の結果

CePdAlの非常に強い磁気異方性による装置を破損を防ぐために、磁場を印加する方向と試料の磁化容易軸 (c 軸) を正確に合わせる必要がある。そこで c 軸周りに異方性を有する比熱の異常が存在すると軸合わせが正確に行えると考え、最低温 0.34 K において、CePdAl の比熱の角度依存性の測定を行った。この時、CePdAl のメタ磁性転移を目印にした。磁化の角度依存性の測定より、メタ磁性転移は磁場が c 軸からずれると、高磁場にシフトすることが分かっている。CePdAl を比熱セルに配置し、磁化測定で観測した二段目のメタ磁性転移 $B_{m2}=3.4$ T よりわずかに高い磁場 $B = 3.5$ T 中で比熱の角度依存性の測定を行った [Fig. 3.7]。メタ磁性転移による異常を観測したのち、逆方向に回転させ再び異常を観測した。二つの異常が観測された角度のちょうど真ん中を c 軸と考え、この方向に磁場方向を合わせた。

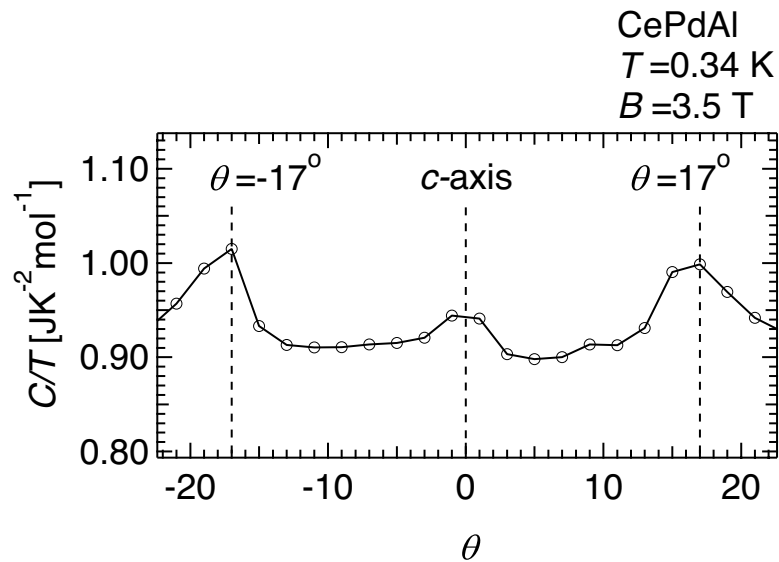


Fig. 3.7: $B = 3.5$ T, $T = 0.34$ K での c 軸周りの比熱の角度依存性

単結晶 CePdAl を用いたメタ磁性転移付近の詳細な比熱 (C) 測定の結果を示す。初めに、磁化測定と対応させるため、 $B \parallel c$ -axis に対する比熱 (C/T) の磁場 (B) 依存性を Fig. 3.8(a) に示した。最低温の $T = 0.34$ K ではメタ磁性転移に対応して、 $B_{m1} = 3.2$ T, $B_{m2} = 3.4$ T と $B_{m3} = 4.0$ T に比熱の異常が観測された。また C/T は、メタ磁性転移によって最も磁化の飛びが大きい B_{m3} で最大値をとる。これらの異常は温度上昇に伴って鋭くなり、0.8 K では B_{m1} と B_{m2} の異常が合わさり一つの大きな異常になる。さらにこの温度では $B_0 (< B_{m1})$ と $B^* (> B_{m3})$ にブロードな異常が観測されており、低磁場領域の反強磁性相と、メタ磁性転移磁場 B_{m3} より高磁場領域の常磁性相にクロスオーバーが存在することを示している。

次に、0-7 T の磁場中での比熱 (C/T) を Fig. 3.8(b) に示す。比熱はメタ磁性転移以下の磁場領域 ($B \leq 3$ T) とそれ以上の磁場領域 ($B \geq 4$ T) で異なる振る舞いを示す。0 T では反強磁性秩序に伴う大きな比熱異常が $T_N = 2.7$ K において観測され、この異常は磁場の上昇に伴い低温に移動し、小さくなりながらも 3 T まで観測される。また、2, 3 T では T_N の異常に加えて、 T_0 でブロードな比熱異常が存在する。一方で、4 T 以上の磁場領域ではショットキー型の大きな異常が T^* にあり、磁場依存性の測定 [Fig. 3.8(a)] で観測されたメタ磁性転移以上の磁場領域でのクロスオーバーの存在が、温度依存性でも確かめる。この異常は磁場の上昇に伴い高温側へシフトしていく。

Figure 3.8(c) にメタ磁性転移付近 (3.3-3.7 T) の比熱 (C/T) の温度依存性を示した。この磁場領域ではシャープな異常とブロードな異常がそれぞれの磁場で観測され、それらの異常は非常に磁場に敏感で、且つ異なる磁場依存性を示す。 T_N の反強磁性秩序に伴う比熱異常は、磁場の増加と共にブロード化し、3.5 T まで残る。またこの磁場領域では $T_m (< T_N)$ に鋭い比熱異常が観測され、特に 3.5-3.7 T では非常に大きな C/T を示す。これらの異常は後の章で示すように、温度磁場相図 [Fig. 3.9] 上でメタ磁性転移と関係すると考えられる。さらに $T_A (< T_m)$ においてブロードな比熱異常があり、高磁場相内にもクロスオーバーが示唆される。

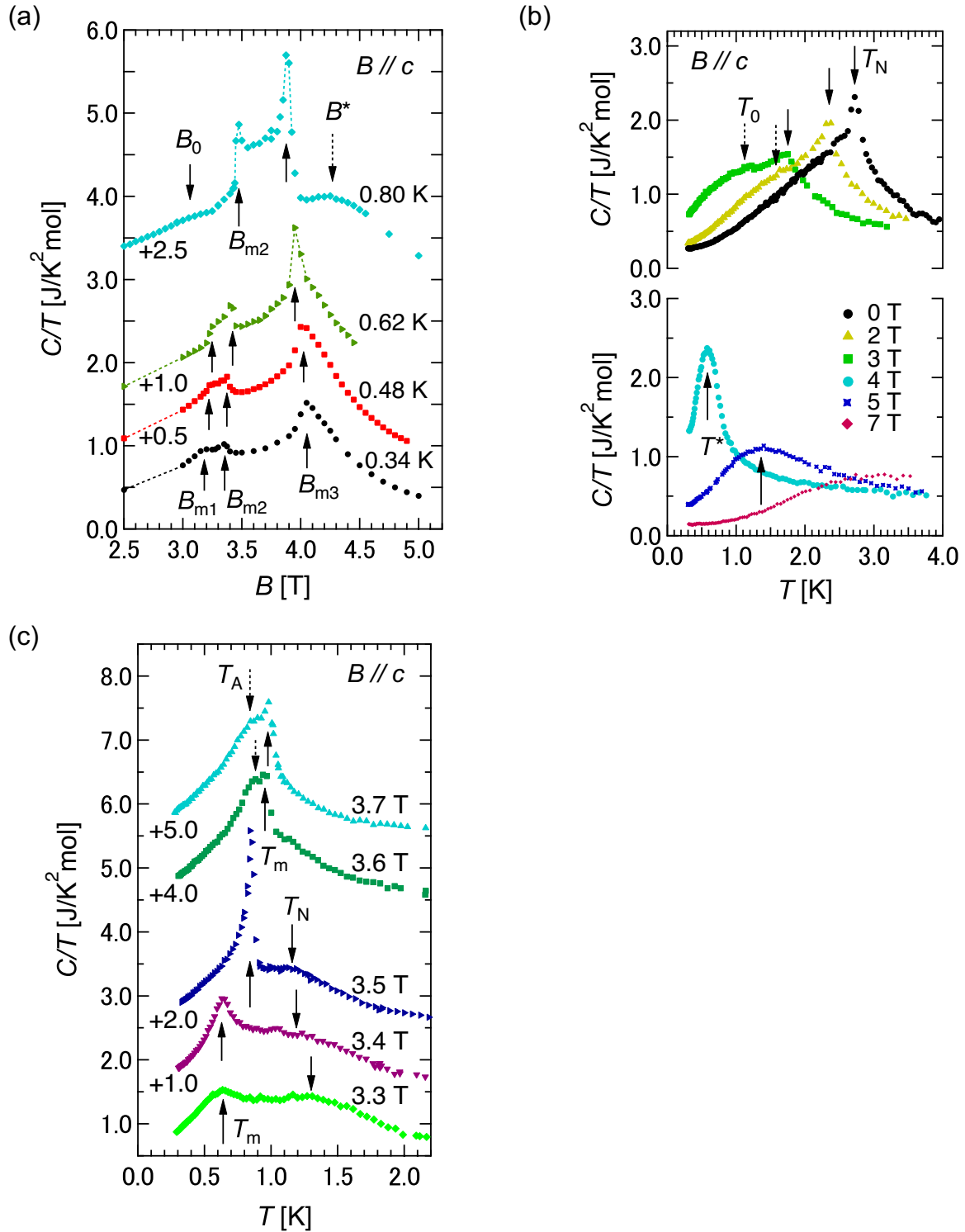


Fig. 3.8: (a) 1 K 以下の極低温における比熱 (C/T) の磁場 (B) 依存性。見やすくするために比熱は適当な量をオフセットしている。異常が観測される磁場をいくつかに分類し、異なる矢印で示した; B_{mi} ($i=1,2,3$) (up arrows), B_0 (down arrow), B^* (down-dashed arrow). (b) 0-7 T における C/T の温度依存性。異常が観測される温度を T_N (down arrows), T^* (up arrows), T_0 (dashed arrows) と分類した。(c) メタ磁性転移磁場付近 (3.3-3.7 T) の比熱の温度依存性。この図では、見やすくするために比熱に適当な量をオフセットしている。比熱の異常は T_m (up arrows), T_N (down arrows), T_A (down-dashed arrows) と分類した。

3.1.6 磁場温度 (B - T) 相図

$B \parallel c$ -axis に対する比熱測定で観測された異常を磁場-温度 (B - T) 相図としてまとめた [Fig. 3.9]。図中の実線と破線はそれぞれ相境界とクロスオーバーを示す。CePdAl の相図は磁気秩序のある Phase I-III と常磁性相 (PM phase) からなる。さらに Phase I は T_0 , B_0 の、常磁性相は T^* と B^* のクロスオーバー線によって領域を分けられる。Phase I は $T_0(B)$ および $B_0(T)$ により高温側を Phase I' として区別した。一方で常磁性相は $T^*(B)$ と $B^*(T)$ により高磁場側を PM' phase として分けた。さらに Phase III の内部にも T_A による異常があるため、この相も高温相と低温相に分けられる。磁化測定の結果 [Fig. 3.1] から Phase I-III と PM' の相境界ではメタ磁性を伴うことが分かっている。

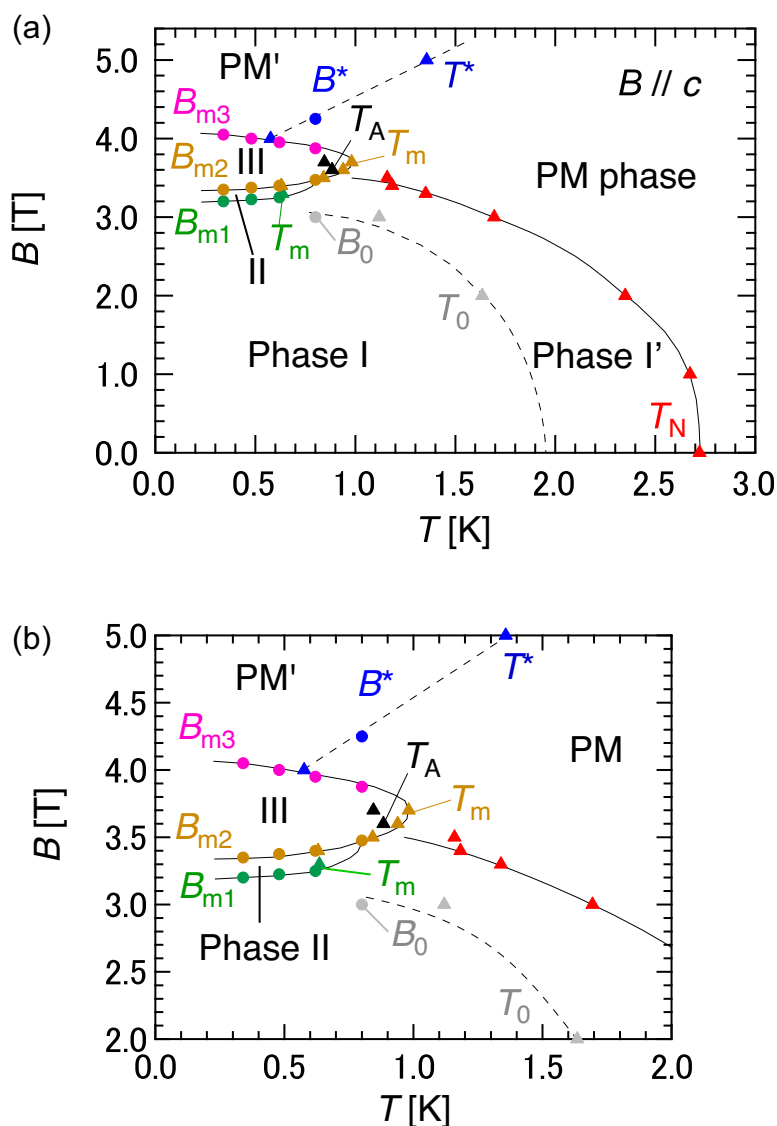


Fig. 3.9: 比熱測定から得た CePdAl の磁場温度 (B - T) 相図

3.1.7 揺らぎの大きさと三重臨界点の可能性

相図上で Phase I, II, III と PM' の相境界線は反強磁性相転移線 $T_N(B)$ にマージしていくように見える。中性子実験⁴⁹⁾ や DC 磁化測定⁸⁵⁾ では、これらの相境界で起こるメタ磁性転移においてヒステリシスが観測されていることから、この転移は一次の相転移であると考えられる。したがってメタ磁性転移線がマージする点は、一次相転移線が二次相転移線に移り変わる三重臨界点である可能性がある。そのような点付近では極端に大きな揺らぎが存在することが期待される。そこで、揺らぎを可視化するために、 C/T を得られた相図上にマップした [Fig. 3.10]。磁場の増大に伴って C/T の大きな緑の領域が低温側にシフトする。これは、磁場による反強磁性転移の抑制に対応する。さらに非常に C/T の大きな赤い領域が、3つのメタ磁性転移線が反強磁性相転移線にマージする領域に広がる。特に、Fig. 3.8(c) に示した C/T が λ 型の異常を示す $B = 3.5$ T、 $T = 0.84$ K では極端に大きな揺らぎが存在することが分かる。この大きな揺らぎは三重臨界点がこの点の近傍に存在することを示唆しているのかもしれない。また、Phase II, III 内における低温の C/T は、Phase I と比べてかなり大きい。一方で、PM' phase では低温の C/T は Phase I と同程度である。 T^* と B^* におけるクロスオーバーにより、PM' 相にも緑色の領域が存在し、磁場の増加と共に高温にシフトしていく。

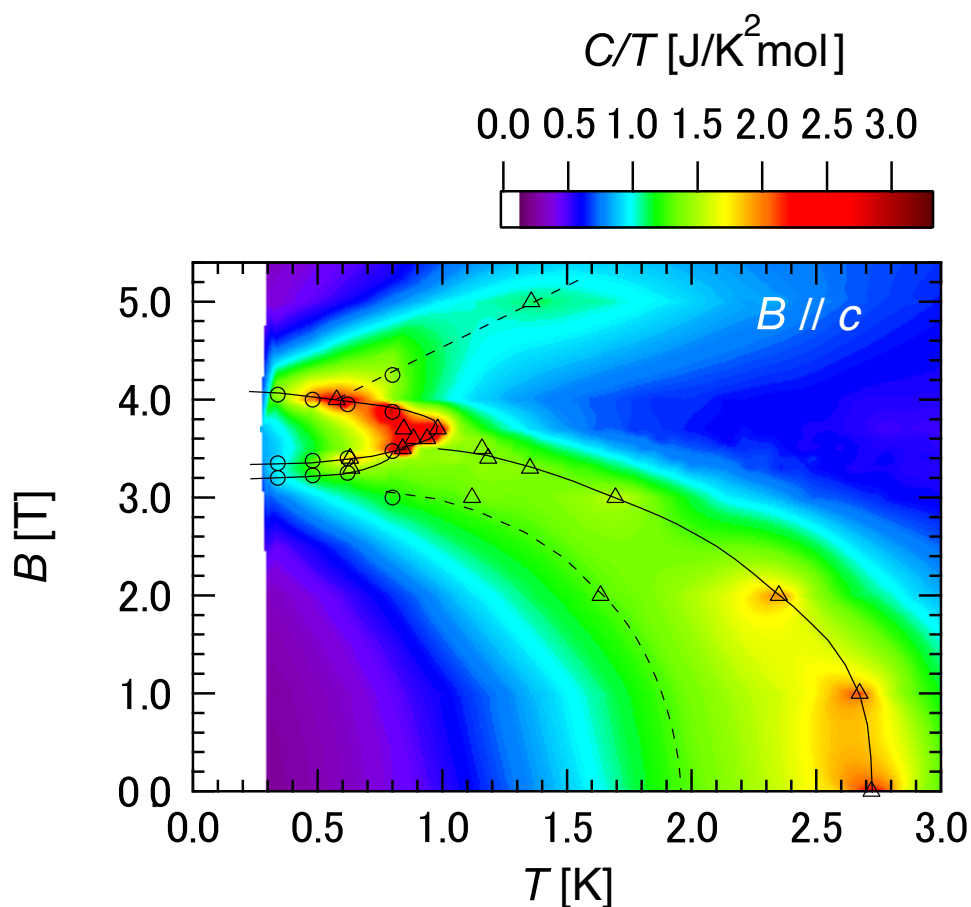


Fig. 3.10: C/T の磁場温度 (B - T) 相図上のカラープロット

3.1.8 量子臨界性

次に、反強磁性転移が消失する近傍での量子臨界点の可能性について考察する。量子臨界点近傍に特徴的な絶対零度に向かった比熱の発散が存在するかどうか確かめるために、Fig. 3.11(a) 左図にすべての磁場下における CePdAl の比熱を示した。この図で示されているように、どの測定磁場においても CePdAl の C/T は絶対零度に向かって発散しない。これは、メタ磁性転移が一次相転移として絶対零度まで残るために、二次相転移が絶対零度で起こるときに期待される量子臨界現象とは異なる振る舞いを示すと考えられる。したがって、CePdAl の反強磁性転移が消失する近傍での比熱の振る舞いは、磁場誘起量子臨界性を示す重い電子系反強磁性体 YbRh_2Si_2 ⁸⁶⁾[Fig. 3.11(a) 右]とは異なる。一方で、CePdAl は圧力下^{87,88)}[Fig. 3.11(b)] や Pd サイトへの Ni 置換^{89,90)}[Fig. 3.11(c)] によって、量子臨界点付近における非 Fermi 液体的挙動が報告されている。本研究における結果は、pure な CePdAl に対して磁場は、量子臨界点を誘起するチューニングパラメータではないことを示している。このことは、Zhao らによる電気抵抗測定⁵⁵⁾において非 Fermi 液体的挙動が見い出されなかったことと矛盾しない。したがって、磁場誘起相 II, III における C/T の増大は量子臨界性とは別の効果である。

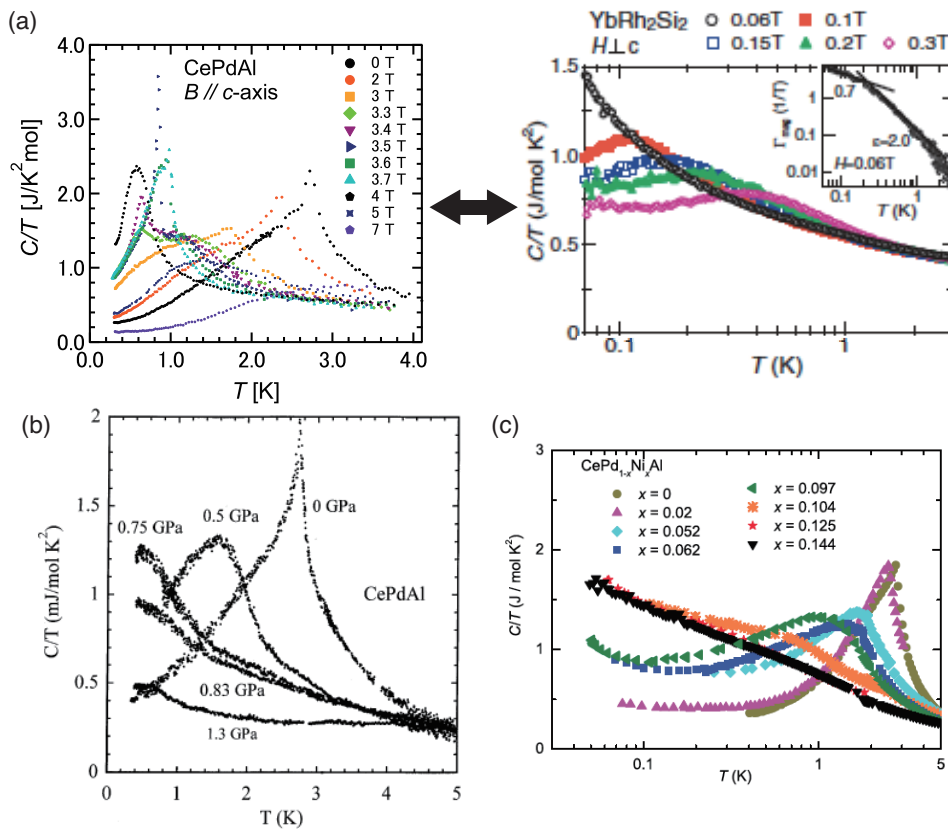


Fig. 3.11: (a) Tokiwa らによる YbRh_2Si_2 の磁場下における量子臨界現象⁸⁶⁾ と本研究による CePdAl の磁場中比熱。 YbRh_2Si_2 の比熱は 0.06 T において 0 K に向かって発散するが、CePdAl の比熱はすべての磁場領域において 0 K に向かって小さくなる。(b) Goto らによる CePdAl の圧力下量子臨界現象⁸⁸⁾ (c) Fritsch らによる CePdAl の Ni 置換による量子臨界現象⁸⁹⁾

3.1.9 磁場中での重い電子状態の変化

次に磁場中での重い電子状態について考察する。まず、NMRの実験²⁶⁾からCePdAlには反強磁性相内においても磁気秩序を示さないサイトが存在している、重い電子状態を形成している可能性が指摘されていることを強調しておく。1 K以下の低温比熱(C/T)の温度依存性を横軸を温度の2乗(T^2)で示し、電子比熱係数 γ を見積もった[Fig. 3.12(a)]。 $B=4.0$ Tはショットキー型の比熱異常が近傍にあるため γ を見積もることができない。このようにして得た電子比熱係数の磁場依存性をFig. 3.12(b)上図に示した。低磁場の反強磁性相(Phase I)内において γ は B_{m1} に向かって磁場の増加と共に増大し、3 Tでは ~ 0.60 $\text{JK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ に達する。また、Phase II, IIIにおい最大値 $\gamma \sim 0.68 - 0.72$ $\text{JK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ をとる。この大きな γ は反強磁性秩序の崩壊に伴う磁気揺らぎにより生じると考えられるが、同時に電子の状態密度とも関連している可能性がある。それを検証するため、この物質の磁場下における電気抵抗率の詳細な測定⁵⁵⁾から決定された電気抵抗率の温度の二次の係数 A [$\rho(T) = \rho_0 + AT^2$]の磁場変化をFig. 3.12(b)下図に示した。磁場中での A 係数の変化は、本研究で明らかになった γ の変化と非常に類似していることが分かる。さらに、Fig. 3.13に示したように γ と A はKadowaki-Woods則⁹¹⁾に近い関係を持ち、特に磁場誘起相III($B = 3.7$ T)において、 γ が ~ 1 $\text{JK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ に達する重い電子状態を形成するCeCu₂Si₂⁹²⁾の値に近づく。さらに高磁場領域($B > B_{m3}$)の常磁性相PM'では、磁場の増加に伴って γ , A は共に減少するが、 γ は5.0 Tの磁場中においても0 Tと同程度の値を持つ。また磁化 $M(B)$ はメタ磁性転移により直ちに飽和磁化は実現しない[Fig. 3.1]ことから、メタ磁性転移磁場以上でも重い電子状態は完全に壊れずに残ると考えられる。また高磁場で残った重い電子状態も磁場の増大に伴い徐々に壊れ、40 T以上の強磁場領域に向かって磁化が飽和していく。

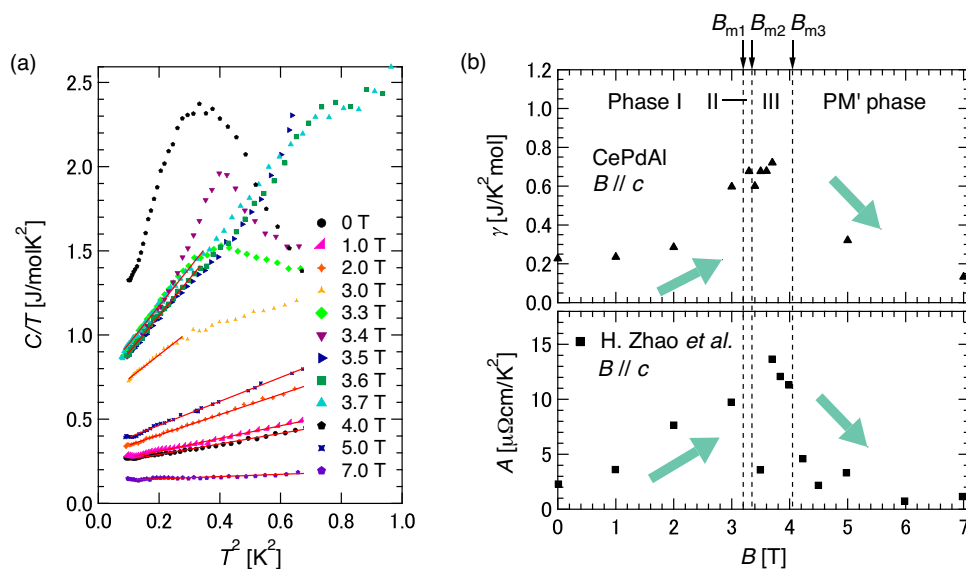


Fig. 3.12: (a) 本研究によって得たCePdAlの1 K以下の低温比熱(C/T)の温度2乗(T^2)に対するプロット。実線で示したフィッティング [$C/T = a + bT^2$] から電子比熱係数 γ を得る。(b) CePdAlの $B \parallel c$ に対する電子比熱係数 γ (上図)とZhaoらによる磁場中電気抵抗測定⁵⁵⁾から得られた A 係数(下図)の磁場依存性。

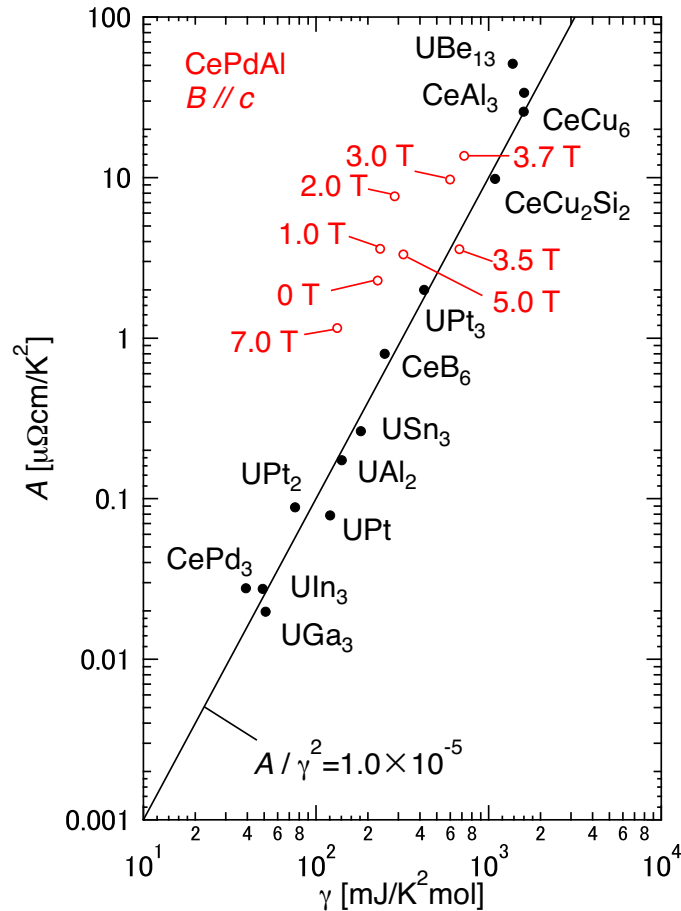


Fig. 3.13: Kadowaki-Woods プロット⁹¹⁾。赤丸が CePdAl の値を示す。C/T は 1mol 当たりの値。0 T では 1/3 の無秩序な Ce サイトが主に重い電子を担っていると考えると、無秩序な Ce 当たりの値は 3 倍になる。一方、A 係数も散乱に寄与しているのは重い電子の状態密度であるから、こちらも Ce 当たりの値は 3 倍となる。ただし磁場中では重い電子を担う Ce が無秩序な Ce に限らないのでこの図では得られた値をそのまま示した。

3.1.10 磁場中のエントロピー

CePdAl の低温物性を理解するためには、局所的な結晶場基底状態における Kramers 二重項のエントロピー $S = R \ln 2$ がどのように解放されていくかを調べるのが大きな手助けになる。Figure 3.14 に比熱測定から得られた CePdAl のエントロピーの磁場変化をカラープロットで示した。格子系の寄与は YPdAl の比熱⁴⁶⁾を差し引くことで取り除いている。0 T では T_N のすぐ上の温度におけるエントロピーは $\sim 0.5 R \ln 2$ である。これは f 電子のエントロピーが低温ですでに近藤効果によって減少していることを示唆している。さらに反強磁性秩序によってエントロピーが解放されるが、幾何学的フラストレーションがあるために部分無秩序なサイトが反強磁性秩序相内に存在するため、1/3 の Ce(2) サイトでのエントロピー $S = 1/3 R \ln 2$ のエントロピーが残る。このフラストレーションを解消するために部分無秩序な Ce(2) サイトに部分的な近藤状態が形成される。Figure 3.14 の図中で $\sim 0.3 R \ln 2$ となる温度に着目すると、おおよそ破線で示された $T_0(B)$, $B_0(T)$ のクロス

オーバーが位置し、これより低温でエントロピーが $\sim 0.3R\ln 2$ を下回る。したがって、このクロスオーバーが部分無秩序なサイトの近藤状態の形成に対応している可能性がある。また、Prokeš らの中性子実験⁴⁹⁾からは反強磁性秩序しているにもかかわらず、非整合伝搬ベクトル成分 τ が温度変化し c 軸方向の変調周期が変わることが指摘されており、この特異な変化も 0 T において 2 K 付近でなくなり、CePdAl の反強磁性秩序は一定の周期に固定される [Fig. 1.16(a)]。この現象も部分的近藤状態の形成に関係しているのかもしれない。また、ゼロ磁場でエントロピーから近藤温度を式 (3.10)

$$T_K \sim 2T(S = 0.5R\ln 2) \quad (3.10)$$

より見積もると $T_K \sim 6$ K となる。したがって数 T の磁場によりこの近藤遮蔽は壊れ始めるだろう。興味深いことに、 $T > T_N$ でエントロピー S を磁場の関数として見ると、測定した最低温 0.34 K から 3.2 K までの広い温度範囲で 3-4 T 付近で最大値をとることが分かる [Fig. 3.14]。この振る舞いは、磁場によりエントロピーを解放する反強磁性秩序、および部分的な重い電子状態の形成の両方を抑制したことにより生じていると解釈できる。磁場中における大きなエントロピーを解放するために低温領域にさらなる重い電子状態を有する特異な磁場誘起相が発現すると考えられる。

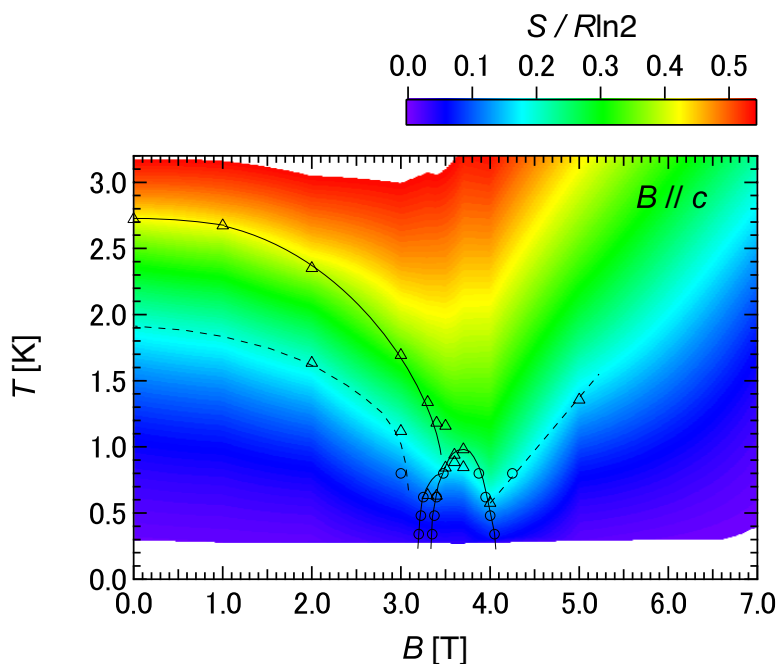


Fig. 3.14: 本研究によって得た CePdAl の磁場中エントロピー S のカラープロット

3.1.11 比熱測定から決定した相図と先行研究による相図の比較

最後に、本研究における比熱測定で得た相図と、Zhao らによる電気抵抗率および ac 磁化率から得た相図を比較検討する。我々の相図には低磁場の反強磁性相に、相内を二つの領域 (I, I') に分ける T_0, B_0 におけるブロードな異常として観測されたクロスオーバーがある。これにより幾何学的フラストレートにより生じる部分無秩序サイトのエントロピー

は近藤効果によって解消されると考えている。一方、Zhao らの電気抵抗や ac 磁化率の測定では、この付近に異常は観測されていない。また、メタ磁性転移付近の相図にも違いがある。我々は、メタ磁性転移による Phase I-III および PM' phase の相境界は反強磁性転移 $T_N(B)$ にマージしていくと考えているが、Zhao らは高磁場相 C の周りを相 B, D がドーム状に覆っていると考えている。また、彼らの相図では例えば 0.5 K で 5 T まで磁場を印加すると 5 つの相転移が観測されるはずであるが、我々の 0.48 K におけるメタ磁性転移付近の詳細な比熱測定 [Fig. 3.8(a)] では 3 つの異常しか観測されず、高磁場の相境界 D-P, および P-E においては比熱に異常はない。したがって、もし 5 つの相が存在するのであれば、これらの相間のエントロピーの差は非常に小さいのかもしれない。さらに彼らは Phase D に磁場誘起のスピ液体相の可能性を指摘している。我々の比熱測定では、その磁場領域において、ショットキー型の比熱異常があり、エントロピーは低温で 0 に向かって減少する [Fig. 3.14]。したがって、0 K における残留エントロピーが期待されるスピ液体相を支持する結果は得られていない。これらの差は、測定する手法による測定感度によって生じている可能性があるため、CePdAl の磁場中の振る舞いを理解するには、他の手法によるさらなる研究が必要であると考えている。

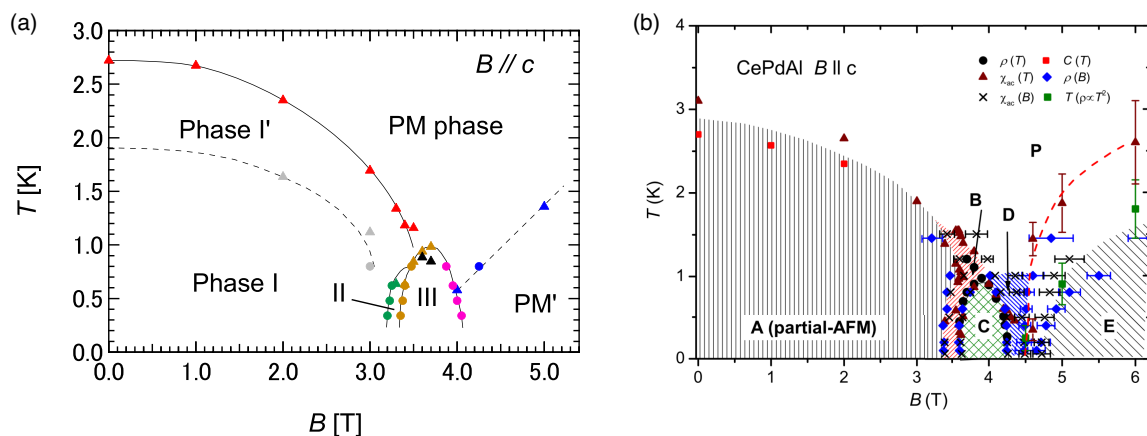


Fig. 3.15: (a) 本研究と (b)Zhao らの報告による CePdAl の温度磁場相図の比較

3.2 実験結果と考察 : UNi_2Al_3

3.2.1 MPMS を用いた試料の評価

以下の章では、 UNi_2Al_3 のメタ磁性転移について述べる。単結晶 UNi_2Al_3 は試料育成が難しく⁹³⁾、反強磁性転移温度や超伝導転移温度は試料依存が大きい。そこでまず、本測定で用いた UNi_2Al_3 の単結晶試料に対する評価を磁化率の測定から行った。MPMS を用いて行った磁化率 (M/B) の $T = 1.8 \text{ K}$ から 300 K の温度依存性を Fig. 3.16 に、 30 K 以下の低温領域を拡大したものを Fig. 3.17(a) に示す。 UNi_2Al_3 に磁化率の温度変化は非常に特徴的で、反強磁性転移 ($T_N \sim 3 \text{ K}$ at 0.5 T) による折れ曲がりのほか、非常にブロードな極大 ($T_{\chi\text{max}} \sim 105 \text{ K}$) と極小 ($T_{\chi\text{min}} \sim 27 \text{ K}$) が存在する。このブロードな極大、極小を含む高温の振る舞いは、 7 T の磁場までほとんど変化しない。一方で、反強磁性秩序による折れ曲がり、 3 T から 5 T で低温にシフトし、測定した温度領域 ($T > 1.8 \text{ K}$) では観測できなくなる [Fig. 3.16(a)]。より詳細な磁場中における反強磁性転移付近の磁化率測定の結果を Fig. 3.17(b) に示した。ネール点 (T_N) は磁場の増大に伴って徐々に低温に抑制され 3.8 T から 4.0 T の間で測定の最低温 1.8 K を下回る。Figure 3.24 に磁場温度相図として転移温度をまとめた。本研究で用いた単結晶 UNi_2Al_3 の反強磁性は転移温度をゼロ温度に外挿するとおよそ 5 T 程度の磁場で壊れ、高温の常磁性相に相転移する。以上の結果を以前の報告と比べると、反強磁性転移温度と臨界磁場は、以前の報告^{56,61,93,114,115)} と比べて低い。反強磁性転移温度は、先行研究でも試料依存が大きい⁹³⁾、やはり試料育成が難しいと考えられる。一方で、ブロードな極大、極小に関しては先行研究においても差があまりなく、本研究で用いた単結晶試料もそれらの報告と非常に良い一致を示す。磁化率の極大現象に由来するメタ磁性の有無の評価にこの単結晶試料を用いた。

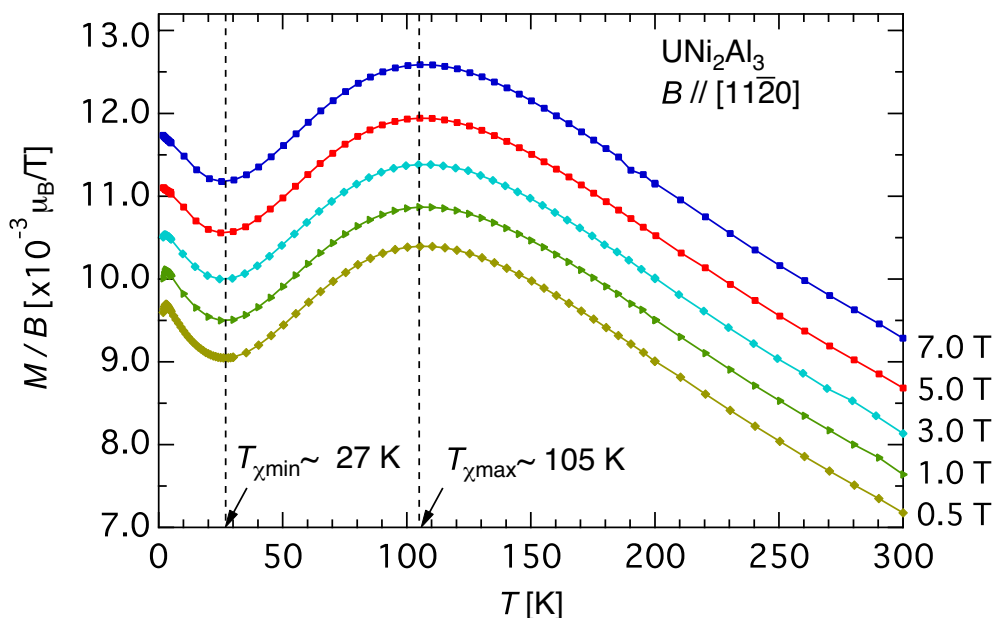


Fig. 3.16: 1.8-300 K の UNi_2Al_3 の磁化率の温度変化。データは $0.5 \times 10^{-3} \mu_B/T$ ずつオフセットされている。

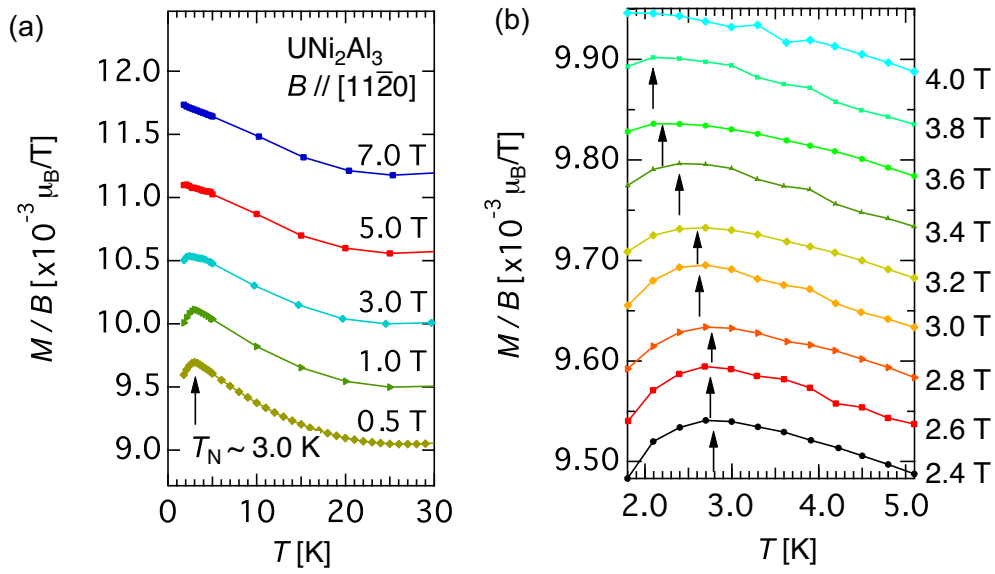


Fig. 3.17: (a) Figure 3.16 の低温部 (0-30 K) の拡大図。データは $0.5 \times 10^{-3} \mu_B/T$ ずつオフセットされている。(b) 反強磁性転移付近の詳細な磁化率。データは $0.05 \times 10^{-3} \mu_B/T$ ずつオフセットされている。

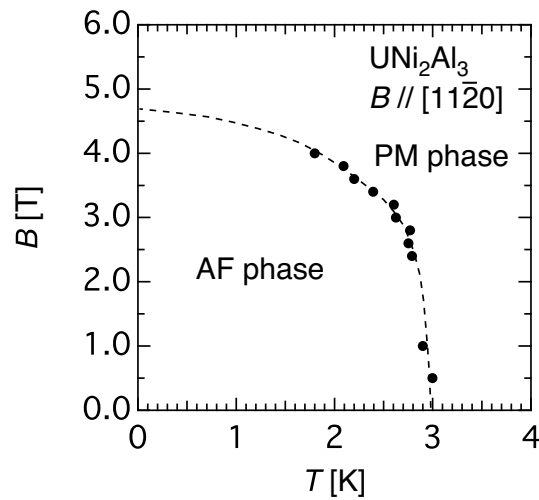


Fig. 3.18: UNi_2Al_3 の反強磁性の $B \parallel [11\bar{2}0]$ に対する相図

3.2.2 パルス強磁場を用いた磁化測定の結果

次にパルス磁場を用いた単結晶 UNi_2Al_3 の磁化容易軸 $B \parallel [11\bar{2}0]$ に対する 75 T までの磁化測定について述べる。本研究において、 UNi_2Al_3 のメタ磁性の存在を強く示唆する結果を得た [Fig. 3.21]。 UNi_2Al_3 のメタ磁性は、これまで発見例がなく非常に重要な結果であると考えているため、まず実際に測定される信号から磁化曲線を得る過程を示すことにする。

パルス磁場中では特に磁場発生直後、ピックアップコイルに非常に大きな磁場由来のノイズが入ってしまう。このノイズのために、75 T のパルス磁場発生による測定のみで全磁場領域に対する磁化過程を得るのは難しい。そこで、 $B \sim 5 \text{ T}$, $\sim 15 \text{ T}$, $\sim 40 \text{ T}$, $\sim 60 \text{ T}$ のように低磁場の測定を行い、高磁場の結果とつないでいく。ここでは低磁場の測定の例として、60 T までの磁化測定の結果 (raw data) を Fig. 3.19 に示した。磁化測定は、試料をピックアップコイルに入れた状態 (sample in) の信号 (赤線) と抜いた状態 (sample out) の信号 (黒線) の差をとることで、試料以外 (バックグラウンド) の寄与を取り除き、試料の磁化 (M) 由来の誘導起電力を検出している。Figure 3.19 上図に示したように、sample in の信号と sample out の信号には明確な差があるため、本測定で用いた単結晶 UNi_2Al_3 の試料の磁化由来の信号 (緑線) が、バックグラウンドに対して十分大きく、測定が可能であることが分かる。また磁化の時間微分 dM/dt の振る舞いは、以下で書き表せる。

$$\frac{dM}{dt} = \frac{dM}{dB} \times \frac{dB}{dt} \quad (3.11)$$

したがって、磁化が磁場に対して線形 ($dM/dB = \text{const}$) な常磁性物質の場合、磁化の時間微分 dM/dt は磁場の時間微分 dB/dt と相似形になる。Figure 3.19 で示したように、 dM/dt (緑線) は、ほとんど dB/dt (青線) と相似形で、この結果は UNi_2Al_3 の磁化過程が 60 T の磁場まで異常を示さず、ほとんど磁場に線形に磁化が増大することを示している。

次に Fig. 3.20 に 75 T までの測定の結果を示す。75 T の sample out (SO) は、測定時に電磁石の破壊が伴い、データが得られなかったため 60 T 測定時のものを最高到達磁場の比を定数倍して用いた。

$$\text{SO}_{75\text{T}} = \text{SO}_{60\text{T}} \times \frac{B_{75\text{Tmax}}}{B_{60\text{Tmax}}} \quad (3.12)$$

sample in の信号 (赤線) は磁場の最高到達点付近において 60 T までの測定時とは明らかに異なり、磁場の頂上付近で信号の増大と頂上における信号の反転が観測されている。sample in と sample out の信号との差をとって得られた dM/dt (緑線) は磁場の頂上付近で dB/dt (青線) から大きく逸脱している。したがって、これは磁化が高磁場領域で非線形に増大することを意味する。磁場の頂上付近の dB/dt が最も小さくなる領域で、大きな正の信号が検出され、最高到達点で信号が対称に反転することから、磁場に対して非線形な磁化の大きな増大がヒステリシスなく存在するということを示唆している。

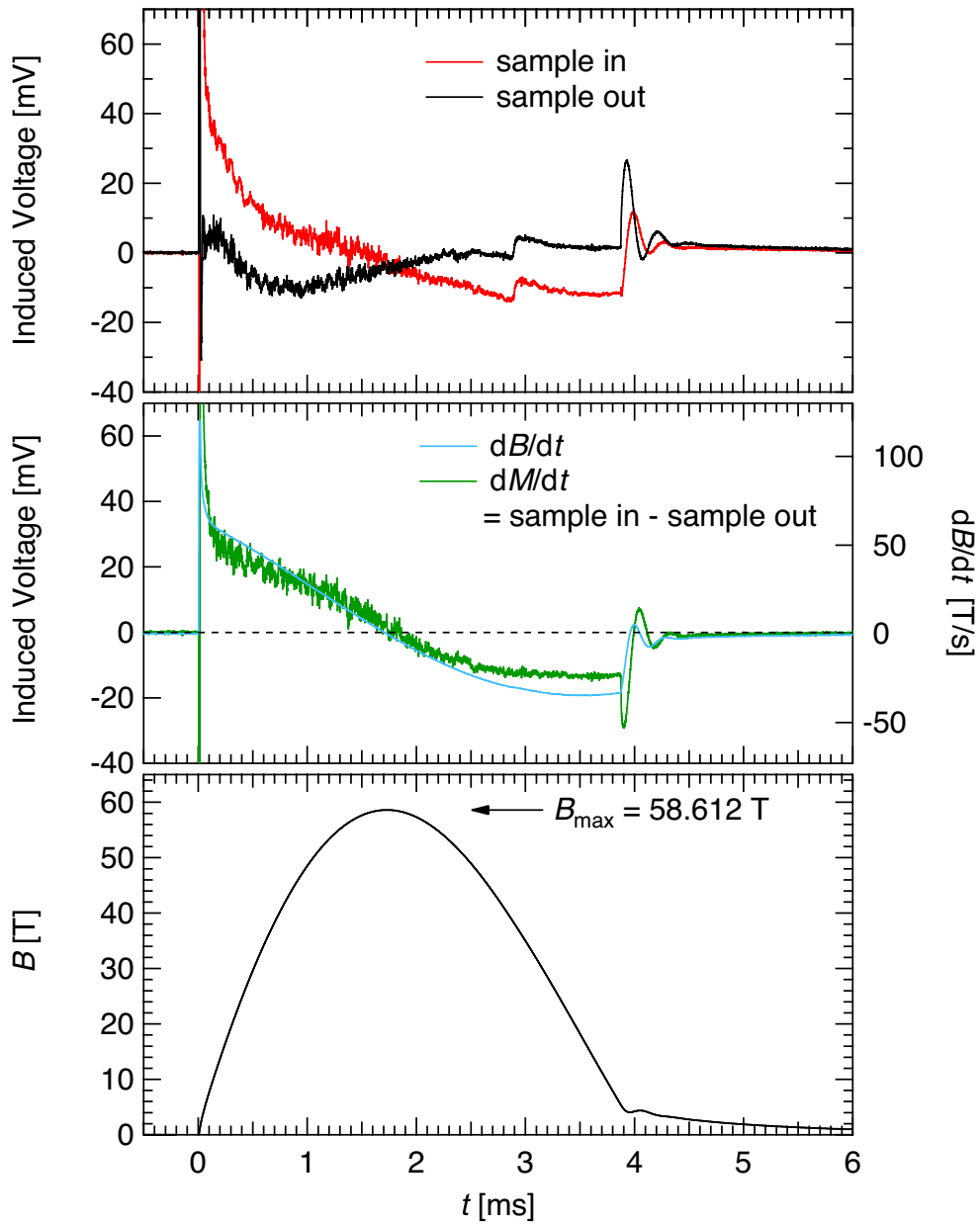


Fig. 3.19: 60 T までの単結晶 UNi_2Al_3 の $B \parallel [11\bar{2}0]$ に対する磁化測定 raw データ

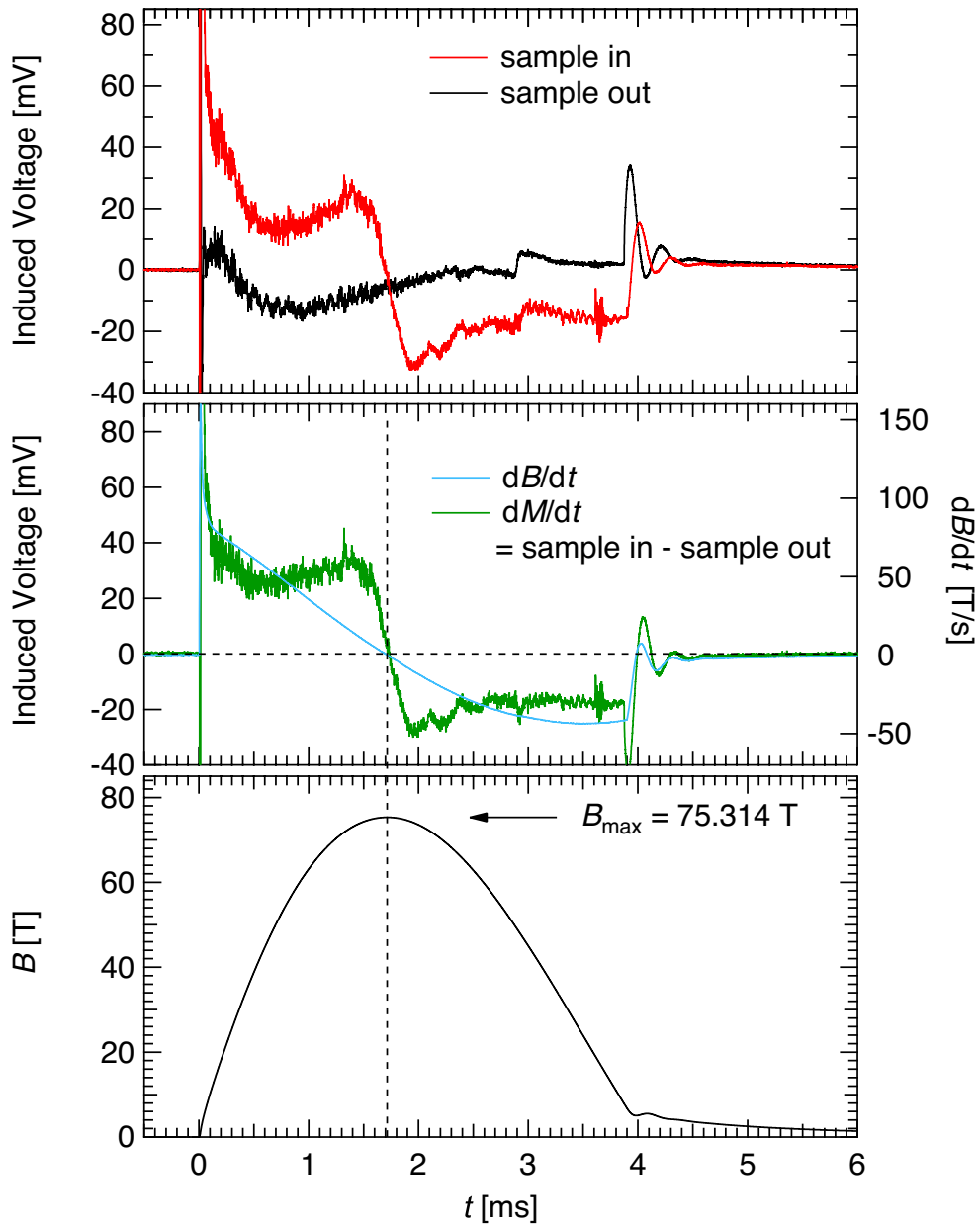
Fig. 3.20: 75 T までの単結晶 UNi_2Al_3 の $B \parallel [11\bar{2}0]$ に対する磁化測定 raw データ

Fig. 3.21(a) に、75 T までの測定で得られた dM/dt を時間積分して磁化を求め、磁場に対してプロットした。先述した理由により各測定の低磁場のデータは試料の磁化を反映した結果は得られない。そこで磁化の傾きが他のデータと重なる磁場まで、データをカットし、各測定のデータ同士をつないでいる。また、磁場の上昇過程と下降過程でデータに差が生じているが、パルス磁場発生中の試料の温度変化や sample in の信号と sample out の信号でバックグラウンドが完全に打ち消せていないために生じるもの出ると考え、上昇過程と下降過程で平均した [Figure 3.21(b)]。UNi₂Al₃ の $B \parallel [11\bar{2}0]$ に対する磁化は、60 T まではほとんど直線的で、30 T 付近では $\sim 0.010 \mu_B/T$ 程度の傾きで増大し、60 T で $0.63 \mu_B/U$ に達する。この値は結晶場がない場合のどの価数のウランイオンの磁気モーメント ($3.62 \mu_B$ for U³⁺, $3.58 \mu_B$ for U⁴⁺, $2.54 \mu_B$ for U⁵⁺) と比較しても非常に小さい。しかし、65 T 付近から直線からの逸脱が顕著になり、70 T を超えると磁場の急激な上昇（メタ磁性）が観測されている。最高到達磁場 $B=75.3$ T での磁化の値は $1.1 \mu_B/U$ であるが、磁化はまだ上昇し続けている。本研究では、東京大学物性研究所で実用可能な最高磁場まで測定を行った。しかしメタ磁性の観測には成功したものの、メタ磁性の全景を得ることは現時点ではできていない。

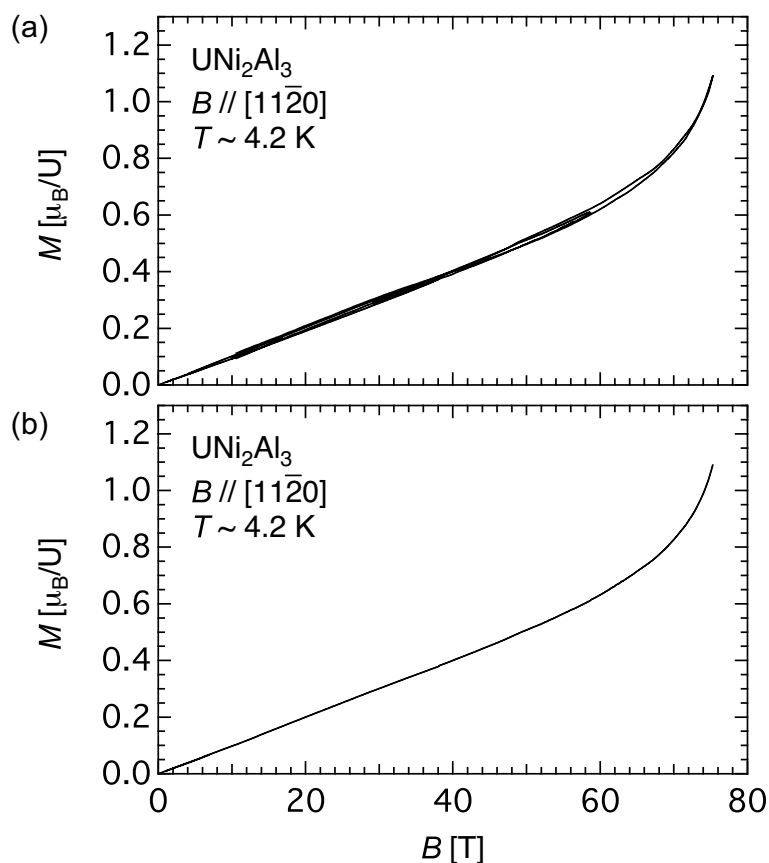


Fig. 3.21: 75 T までの単結晶 UNi₂Al₃ の容易軸 $B \parallel [11\bar{2}0]$ に対する磁化曲線。(a) 低磁場と高磁場の測定結果をつなぐことによって得た磁化曲線 (b) さらに磁場の上昇過程と下降過程の結果を平均することによって得た磁化曲線

次に、 UNi_2Al_3 の磁化の高磁場での振る舞いをさらに調べるために、60 Tまでのパルス磁場中で行った様々な温度における磁化測定の結果を Fig. 3.22 に示す。1.3 K, 4.2 K の低温領域では UNi_2Al_3 の磁化は 60 T までほとんど直線的に増加するのに対して、磁化率が極小 ($T_{\chi\text{min}} \sim 27$ K) となる 20 K から 54 K までの温度領域での磁化は、60 T までの磁化測定でも明らかに直線から逸脱するのが分かる。それに伴って、磁化率の極小により抑制されていた磁化が回復する。さらに高温の 81-105 K では磁化は直線的で、131 K ではむしろ上凸にも見える。この振る舞いの変化は、さらに高磁場にあるメタ磁性転移が関係していると考えられる。

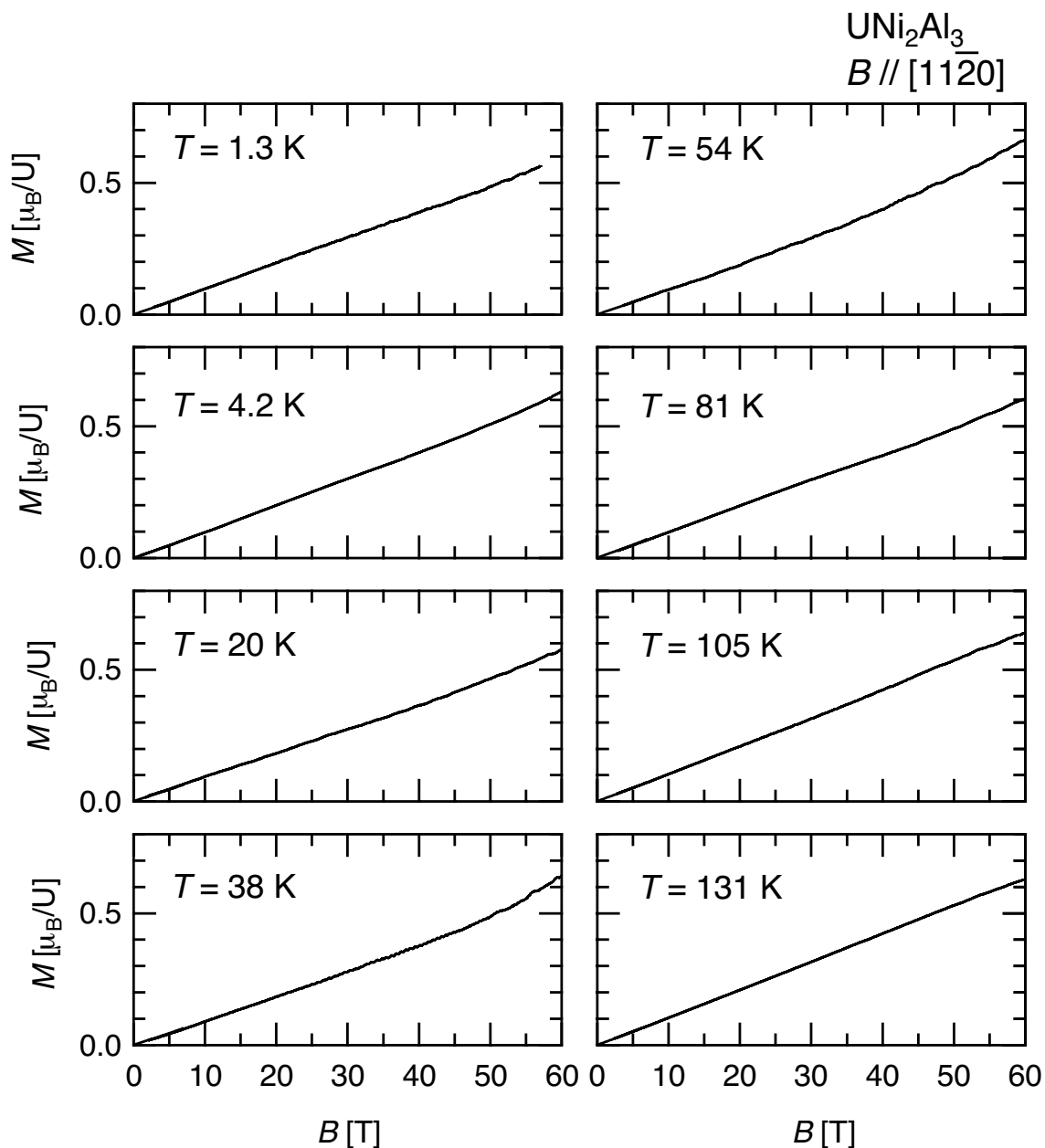


Fig. 3.22: 様々な温度における 60T までの UNi_2Al_3 の容易軸 $B // [11\bar{2}0]$ に対する磁化曲線

3.2.3 UPd₂Al₃ の磁化過程との比較

UPd₂Al₃ は UNi₂Al₃ と同じ結晶構造を持ち、反強磁性秩序や、その秩序内に超伝導が存在するなど類似点が多い。UPd₂Al₃ の磁化過程と本研究で得た UNi₂Al₃ の磁化過程を Fig. 3.23 で比較する。UPd₂Al₃ の磁化過程はすでに詳細に測定されている^{73,94)}が、我々の手法で改めて測定した結果を Fig. 3.23 に示す。

UPd₂Al₃ の磁化は、10 T まではほとんど直線的に増大し、18 T でメタ磁性転移が起こる。その時、磁化は $0.5 \mu_B/U$ から $1.5 \mu_B/U$ まで不連続に変化する。高磁場領域では磁場の増大に対して変化がなくなり飽和しているように見える。一方、UNi₂Al₃ の磁化は 60 T の強磁場領域まで UPd₂Al₃ の 1/3 程度の傾きで直線的に増大し、70 T 付近から滑らかにメタ磁性転移が始まる。磁化の値は、60 T では $0.6 \mu_B/U$ 、70 T で $0.8 \mu_B/U$ と増大する。さらに高磁場でも磁化は上昇し続けており、75 T で $1.1 \mu_B/U$ に達するが、まだメタ磁性転移の途中である。もし、UPd₂Al₃ と高磁場相の性質や、飽和磁化が同程度であると考えれば、UNi₂Al₃ の磁化はさらに $0.4 \mu_B/U$ 程度増大する。また、メタ磁性転移の始まりが、70 T だと仮定すれば、メタ磁性転移による磁化の変化は $\Delta M \sim 1.5 - 0.8 = 0.7 \mu_B/U$ であるから、75 T 付近がこのブロードなメタ磁性転移のおおよその中間地点であると考えられる。したがってこの物質のメタ磁性の全景をとらえるには、80 T 以上の磁場が必要となる。このような強磁場が実用可能な設備は現在国内にはない。したがって、UNi₂Al₃ の強磁場相のさらなる理解には、転移磁場を小さくするようなアプローチが必要不可欠である。

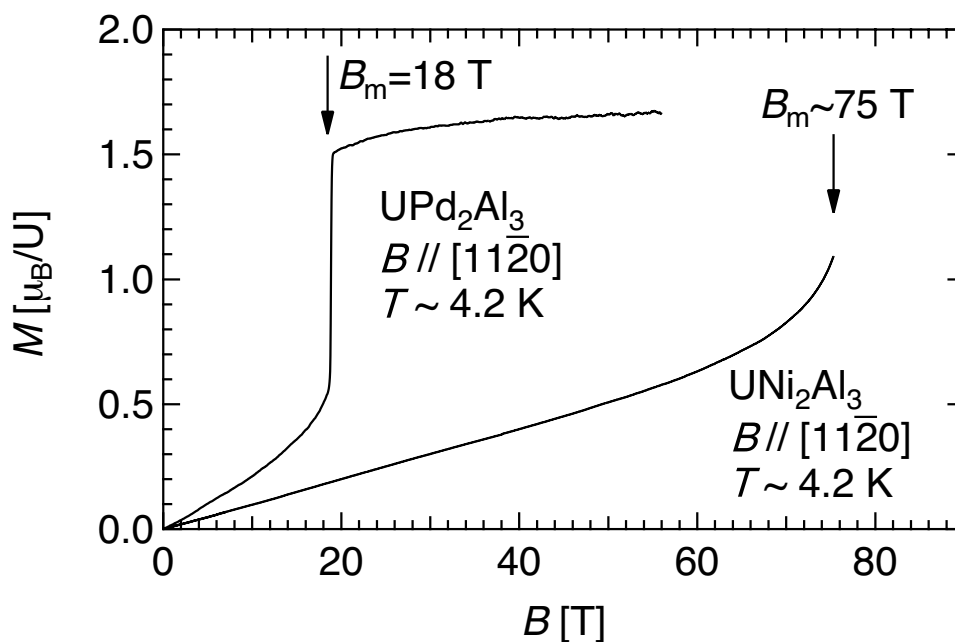


Fig. 3.23: $B \parallel [11\bar{2}0]$ に対する UNi₂Al₃ と UPd₂Al₃ の磁化曲線の比較

次に UNi_2Al_3 と UPd_2Al_3 における、反強磁性とメタ磁性の関連性について考察する。Figure 3.24 に赤色で示したように、 UNi_2Al_3 の反強磁性は 5 T 程度の磁場で壊れてしまうことや、反強磁性転移によって秩序する磁気モーメントの大きさが $0.24 \mu_B/\text{U}^{60)}$ とメタ磁性により期待される磁化の変化 $\Delta M \sim 0.7 \mu_B$ と比べて 1/3 程度に小さいことなどから、75 T におけるメタ磁性転移と反強磁性の関連性はほとんどないと考えられる。このようにメタ磁性が反強磁性とあまり関係が深くない点が UPd_2Al_3 とは大きく異なる。Figure 3.24 の相図に青色で示したように、 UPd_2Al_3 の磁化率の極大温度以下でメタ磁性が観測される。したがって、他の重い電子系メタ磁性物質と同様に f 電子の遍歴性の変化に対応したメタ磁性であると考えられる。このメタ磁性が起こる磁場は、反強磁性転移温度以下では鋭いメタ磁性転移に変貌し、反強磁性の相境界をなす。このメタ磁性転移により低温の反強磁性相から高温の常磁性相に連続的な相へ相転移し、 $\Delta M \sim 1.0 \mu_B/\text{U}$ の大きな磁化の不連続な上昇を伴う。 $\Delta M \sim 1.0 \mu_B/\text{U}$ が反強磁性秩序する磁気モーメントの大きさ $0.85 \mu_B/\text{U}^{64)}$ と近いことから、 UPd_2Al_3 の反強磁性とメタ磁性転移は非常に良く関連しているのではないかと考えられているが、その関係性はよくわかっていない。この関係を明らかにするためには、反強磁性と磁化率の極大現象を段階的に分離する研究は非常に価値があると考えられる。

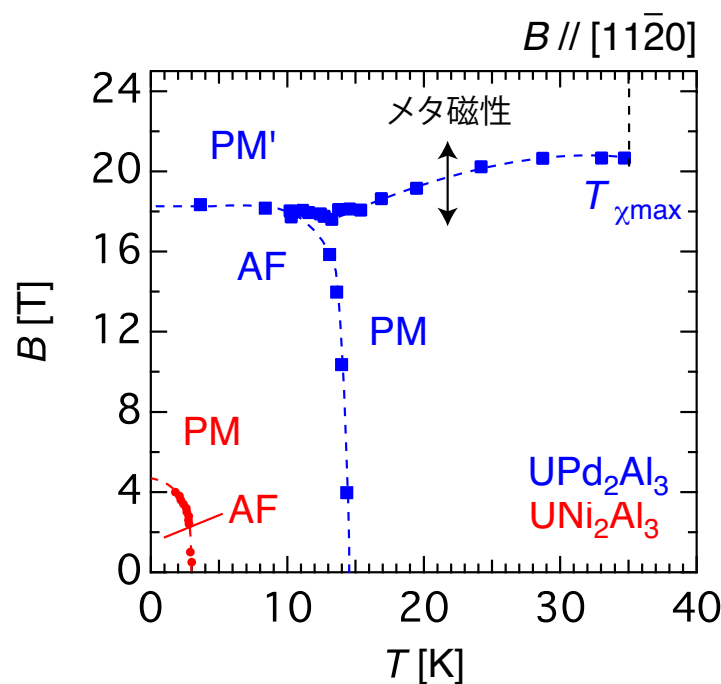


Fig. 3.24: UPd_2Al_3 の反強磁性転移に関する相図^{65,72,95)}(青)と本研究で用いた UNi_2Al_3 の反強磁性転移に関する相図の比較

3.2.4 メタ磁性と磁化率の極大現象

高磁場中の磁化率の極大現象とメタ磁性の関係性について考察する。Figure. 3.25 に、様々な温度における磁化曲線 [Fig. 3.22] から得た高磁場の磁化率の温度依存性を示した。7 T以下の低磁場では、ほとんど磁場依存性のない [Fig. 3.16] 磁化率の極大温度 $T_{\chi\max}$ は、10 T以上の領域において磁場の増加と共に徐々に低温に浴せされていきメタ磁性が発現する。 $T_{\chi\max}$ のこのような振る舞いは、他のウラン化合物メタ磁性体 URu_2Si_2 ^{112,113} [Fig. 3.26(a)], UPt_3 ⁹⁶ [Fig. 3.26(b)] や UPd_2Al_3 ⁹⁴ においても観測されており、これらの物質におけるメタ磁性転移は、磁化率の極大現象という共通の性質から生じると考えられる。しかしながら、メタ磁性転移における磁化の振る舞いは物質間で大きく異なり、低磁場側が何らかの秩序相になっている URu_2Si_2 や UPd_2Al_3 が一次転移的であるのに対して、無秩序な UPt_3 と UNi_2Al_3 ではクロスオーバーになる。また、Fig. 3.27 に示した $B_m/T_{\chi\max}$ も多くのメタ磁性体でばらつきがみられる。これらの事実は、重い電子系メタ磁性体において低温での磁化率の減少の起源が、全く同じではないことを示唆しているのかもしれない。

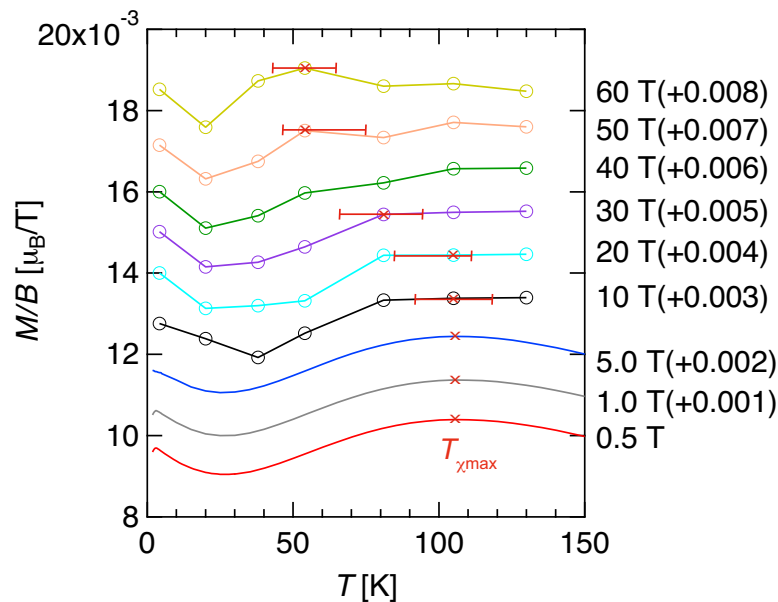


Fig. 3.25: 磁化測定から求めた UNi_2Al_3 の $B \parallel [11\bar{2}0]$ に対する高磁場における磁化率の温度依存性。データは $0.001 \mu_B$ ずつオフセットされている。

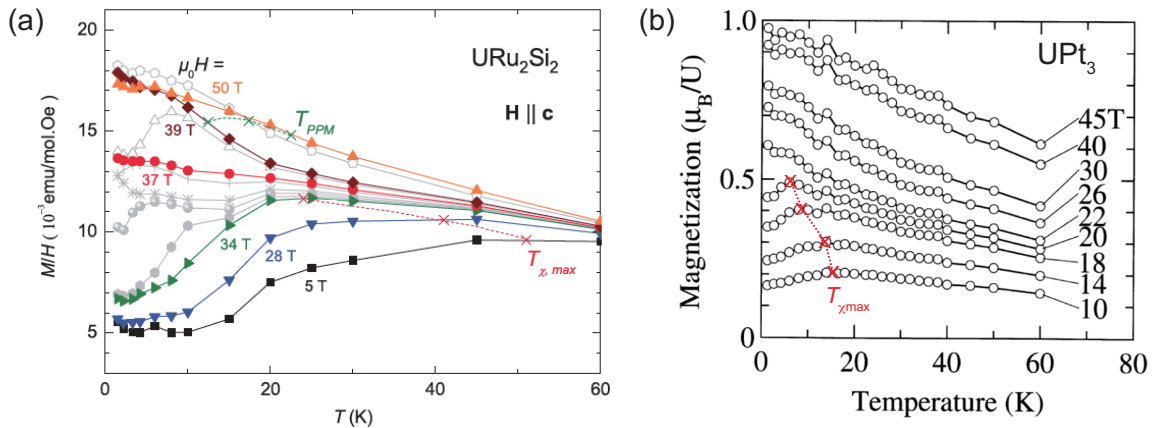


Fig. 3.26: (a) URu_2Si_2 ¹¹³⁾ (b) UPt_3 ⁹⁶⁾ の高磁場における磁化率の温度依存性

Figure 3.27 で UNi_2Al_3 のメタ磁性転移磁場 B_m と磁化率の極大温度 $T_{\chi, \max}$ の関係を他の重い電子系メタ磁性体における相関関係と比較した。 UNi_2Al_3 は他の多くの重い電子系メタ磁性体の B_m と $T_{\chi, \max}$ が属する $B_m = 0.8 - 1.6T_{\chi, \max}$ の領域に非常に近いところに位置することが分かる。したがって、 UNi_2Al_3 におけるメタ磁性転移は、磁化率の極大現象に伴うものであり、メタ磁性転移磁場 B_m と磁化率の極大温度 $T_{\chi, \max}$ の比 $B_m/T_{\chi, \max} \sim 0.71$ は、 CeRu_2Si_2 の ~ 0.78 に非常に近い。また、 CeRu_2Si_2 と同様に、磁化はメタ磁性転移磁場において滑らかに増大するクロスオーバーのように見え、ヒステリシスも存在しない^{34,97)}。さらに低磁場相には磁気秩序がない⁹⁸⁾ など類似点が多い。 CeRu_2Si_2 の Fermi 面はメタ磁性転移より低磁場では、 f 電子を遍歴的に扱った場合のバンド計算によく合う³⁵⁾。一方で、メタ磁性転移より高磁場領域では、 f 電子がバンドに寄与しない (f 電子のない) 場合の LaRu_2Si_2 の Fermi 面と酷似する³⁶⁾。そのため、 CeRu_2Si_2 のメタ磁性転移は、 $4f$ 電子の遍歴性が弱まり、局在性が高まるような Fermi 面の変化に対応していると考えられている。 UNi_2Al_3 のメタ磁性転移も同様に、 $5f$ 電子の遍歴性の変化による Fermi 面の変化に対応している可能性がある。 UNi_2Al_3 の高磁場相の研究には 80 T を超えるような非常に強い磁場が必要となる。しかしながら、このような磁場発生は容易ではなく、さらにその磁場下での測定は多くの制限が存在するため、転移磁場を下げるアプローチが必要となる。そこで、次の章で示す $B=18$ T にメタ磁性を示す UPd_2Al_3 と UNi_2Al_3 の中間物質 $\text{U}(\text{Pd}, \text{Ni})_2\text{Al}_3$ の研究を行った。さらに、 UNi_2Al_3 は反強磁性転移温度が約 4 K、磁化率の極大温度は 105 K であるので、 UPd_2Al_3 に Ni を置換していくと 2 つの現象を段階的に分離できると考えられるため、 UPd_2Al_3 のメタ磁性で明らかでない反強磁性の役割を明らかにすることが期待できる。

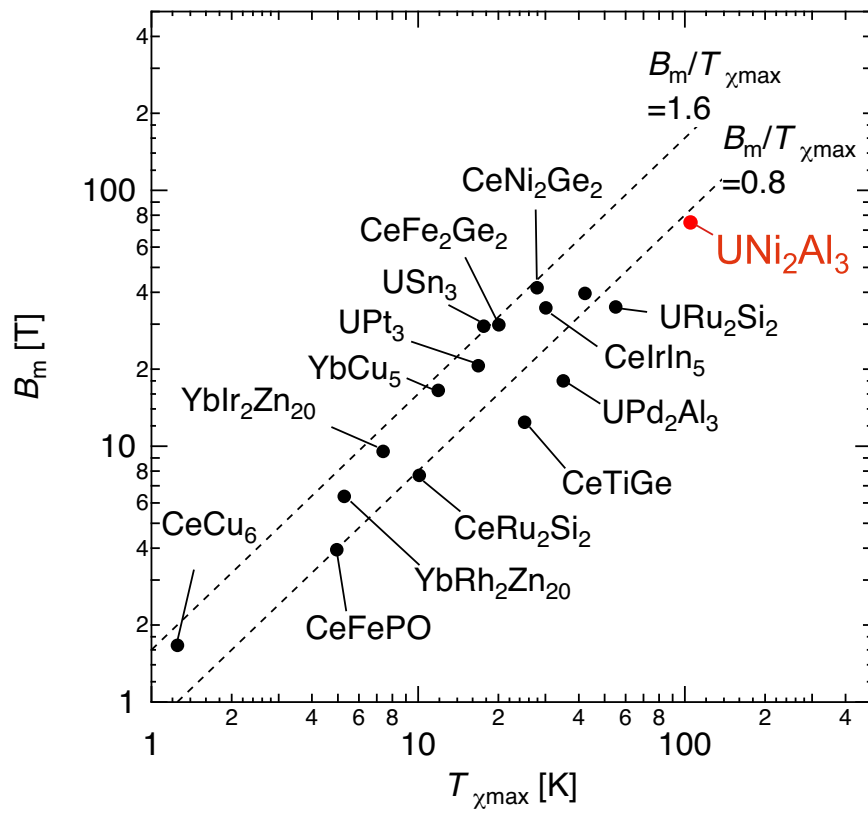


Fig. 3.27: 他の重い電子系メタ磁性体と UNi_2Al_3 の磁化率の極大温度 $T_{\chi_{\max}}$ とメタ磁性転移磁場 B_m の相関関係⁹⁹⁻¹¹¹⁾

3.3 実験結果と考察 : $U(\text{Pd},\text{Ni})_2\text{Al}_3$

3.3.1 磁化率の測定結果

Figure. 3.28 に単結晶 $U(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Al}_3$ の容易軸 $[11\bar{2}0]$ 方向に $B = 0.5$ T の磁場を印加して測定した磁化率の依存性を示した。 UNi_2Al_3 ($x = 1.0$) は反強磁性転移温度が強磁場磁化測定を行った試料よりも高い結晶が見つかったので、その単結晶試料を用いた磁化測定の結果を示した。磁化率は Ni のドーピング量の増大に伴って、低温領域の磁化率の大きさは減少し、 UNi_2Al_3 に近づいていく。また磁化率の極大温度も UPd_2Al_3 の $T_{\chi\text{max}} = 35$ K⁵⁶⁾ から、 $x = 0.30$ で 38 K、 $x = 0.50$ で 48 K、 $x = 0.75$ で 67 K と Ni のドーピング量の増大に伴って高温にシフトしていく。また、 UNi_2Al_3 には磁化率の極大温度より低温で極小値を持ち、低温で磁化率が再び増大する振る舞いが観測されるが、他の組成ではそのような振る舞いは観測されない。高温 ($T > 140$ K) 領域の磁化率は、Ni 置換に伴い磁化率が抑制されていることが分かる。

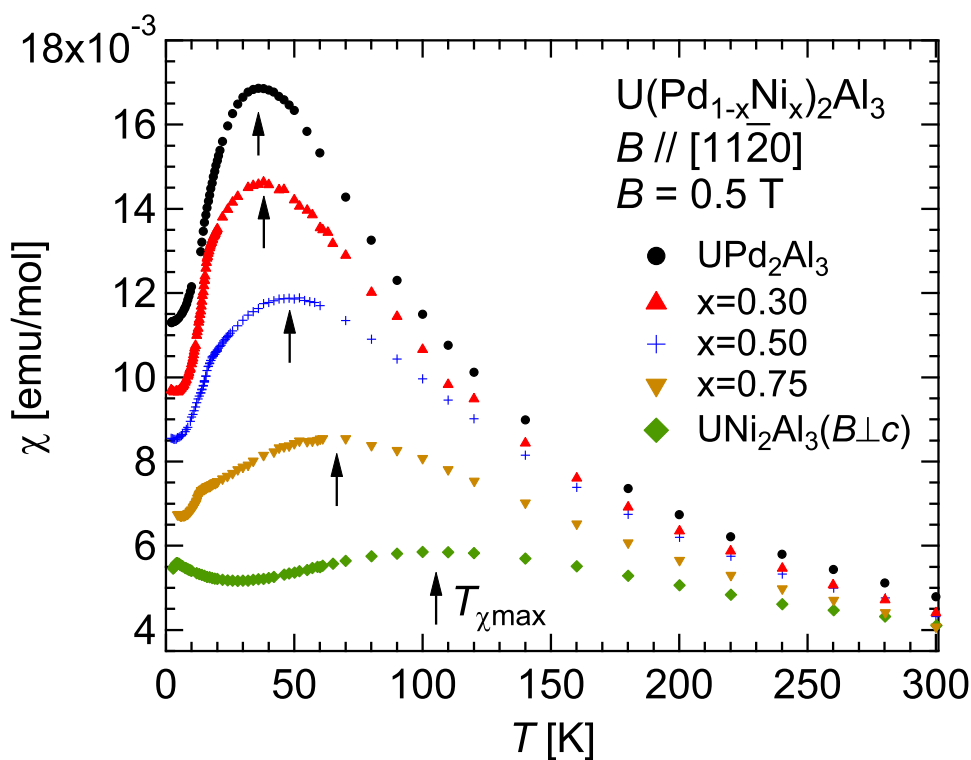


Fig. 3.28: 単結晶 $U(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Al}_3$ の $B \parallel [11\bar{2}0]$ に対する磁化率の温度依存性。 UNi_2Al_3 ($x = 1.0$) のみ $B \perp c$ の磁化率。

低温領域での磁化率の温度依存性を Fig. 3.29 に示した。磁化率の極大に近いために不明瞭な折れ曲がりとして観測される反強磁性転移は、母物質 UPd_2Al_3 の $T_N = 15.4$ K から $x = 0.30$ で $T_N = 15.9$ K、 $x = 0.50$ で $T_N = 16.7$ K、 $x = 0.75$ では $T_N = 13.8$ K と UNi_2Al_3 に向かって単純に減少せず、 $x = 0.50$ で最大値をとる。このような振る舞いは多結晶試料においても報告例があり⁵⁹⁾、 $\text{U}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Al}_3$ の中間領域では本質的な変化であると考えられる。 UNi_2Al_3 の反強磁性転移温度は、 $T_N \sim 4$ K 程度なので、さらに Ni をドーブすれば、転移温度は低温にシフトするだろう。磁化率の測定では極大現象により、反強磁性転移による磁化率の折れ曲がり点が明瞭ではないので、比熱測定による再評価を行い転移温度を定める [Fig. 3.31]。

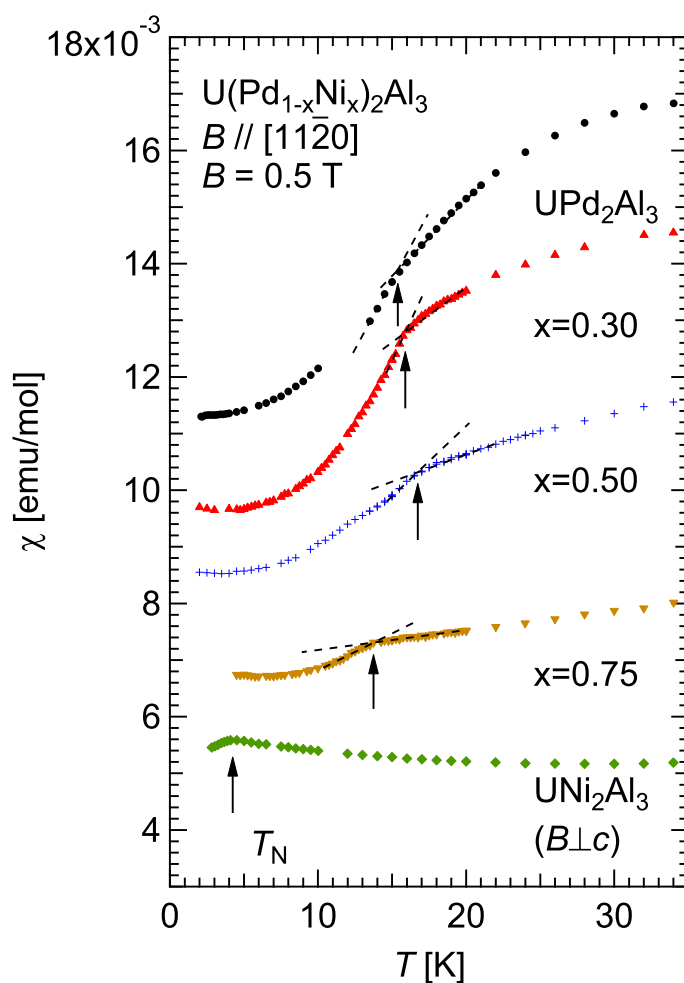


Fig. 3.29: 磁化率の温度依存性の低温部分の拡大図

3.3.2 高温領域の磁化率

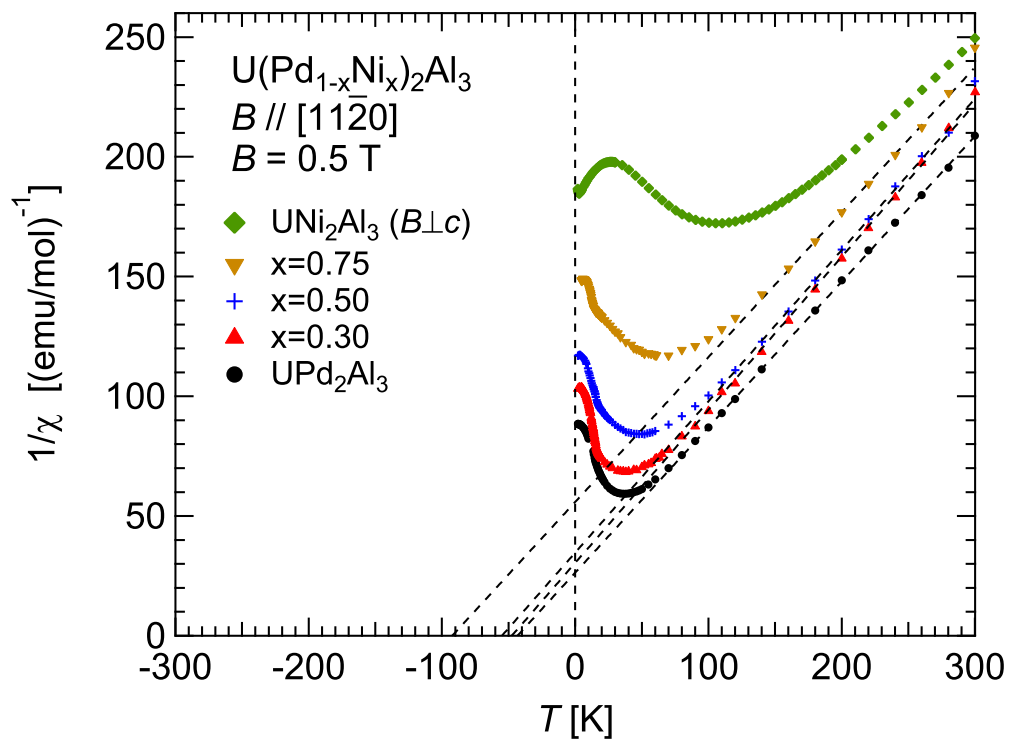
高温領域の磁化率の温度依存性をキュリー・ワイス則を用いて解析する。

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}, \quad C = \frac{N_A \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B} \quad (3.13)$$

C はキュリー定数、 θ_p 、 N_A 、 μ_{eff} 、 k_B はそれぞれワイス温度、アボガドロ数、有効磁気モーメント、ボルツマン定数を表す。磁化率の逆数を温度に対してプロットし、高温部を直線でフィットした結果を Fig. 3.30 に示した。母物質 UNi_2Al_3 は 300 K でもキュリーワイス則を示さないでフィッティングは行っていない。フィッティングから求めた有効磁気モーメント μ_{eff} とワイス温度 θ_p を Table 3.2 にまとめた。有効磁気モーメントの大きさはおよそ 3.5-3.6 μ_B の範囲であり変化はない。U³⁺ イオンと U⁴⁺ イオンの磁気モーメントはそれぞれ、3.62 μ_B 、3.58 μ_B であるから、有効磁気モーメントからでは U イオンがどちらの価数をとっているか区別が付かない。一方、ワイス温度は Ni 置換により絶対値が単調に増大する。負のワイス温度は高温における局在スピン間の反強磁性的な相関の大きさを表しており、低温における反強磁性転移温度の Ni 置換による上昇に関係している可能性がある。

Table 3.2: 磁化率のキュリーワイスフィットから求めた有効磁気モーメント μ_{eff} とワイス温度 θ_p

$\text{U}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Al}_3$	$\mu_{\text{eff}} [\mu_B]$	$\theta_p [\text{K}]$
$\text{UPd}_2\text{Al}_3 (x=0)$	3.63	-43.4
x=0.30	3.54	-47.6
x=0.50	3.56	-55.0
x=0.75	3.62	-92.3

Fig. 3.30: 単結晶 $U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$ の $B \parallel [11\bar{2}0]$ に対する磁化率のキュリー-ワイスフィット

3.3.3 比熱の測定結果

$U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$ の $Ni=0.10, 0.30, 0.50, 0.75$ に対する低温の比熱測定の結果を Fig. 3.31 に示す。Geibel らにより報告されている母物質 UPd_2Al_3 の比熱も比較のために図中に赤線で示した。すべての組成で反強磁性転移が比熱の異常として明瞭に観測されており、反強磁性転移温度 T_N は比熱の異常の最大値をとる温度で定義すると、 $x=0.10$ で $T_N=14.8$ K、 $x=0.30$ で $T_N=15.8$ K、 $x=0.50$ で $T_N=15.9$ K、 $x=0.75$ では $T_N=13.3$ K と磁化率の折れ曲がりにより定めた温度と比べると 1 K 程度低温にあるが、Ni ドープ量の増大に伴い、 $x=0.50$ で最大値をとる振る舞いはコンシステントである。また、比熱の異常の大きさ $\Delta C/T$ を T_N における比熱の最大値と $T > T_N$ の領域の比熱の極小値の差で定義すると、その Ni 濃度変化は Fig. 3.32 となる。 $\Delta C/T$ は $x=0.1$ で最大値をとり、それ以上の Ni 濃度領域では徐々に小さくなる。ThPd₂Al₃ の比熱の詳細な報告はこれまでなく、格子の寄与を差し引いた磁気比熱の絶対値で議論することはできないが、反強磁性転移により、エントロピーは比熱 C/T の温度積分値だけ変化するだろう。その変化量は秩序するモーメントの大きさに依存すると考えられるので、比熱の異常の大きさが $x=0.1$ で最大値をとることや T_N が Ni 濃度の変化に対して最大値をとることは、磁化率の極大温度の変化から予想される $5f$ 電子の遍歴性を高めるといふ Ni 置換効果とは単純には相容れない。

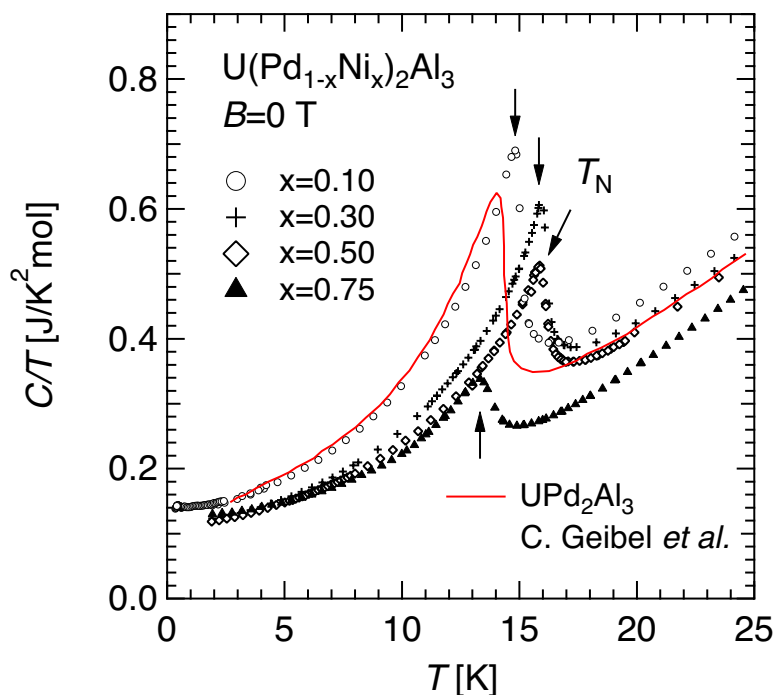


Fig. 3.31: $U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$ の $x=0.10, 0.30, 0.50, 0.75$ に対する低温の比熱の測定結果。 UPd_2Al_3 の比熱 (赤線) は文献⁵⁷⁾を参照。

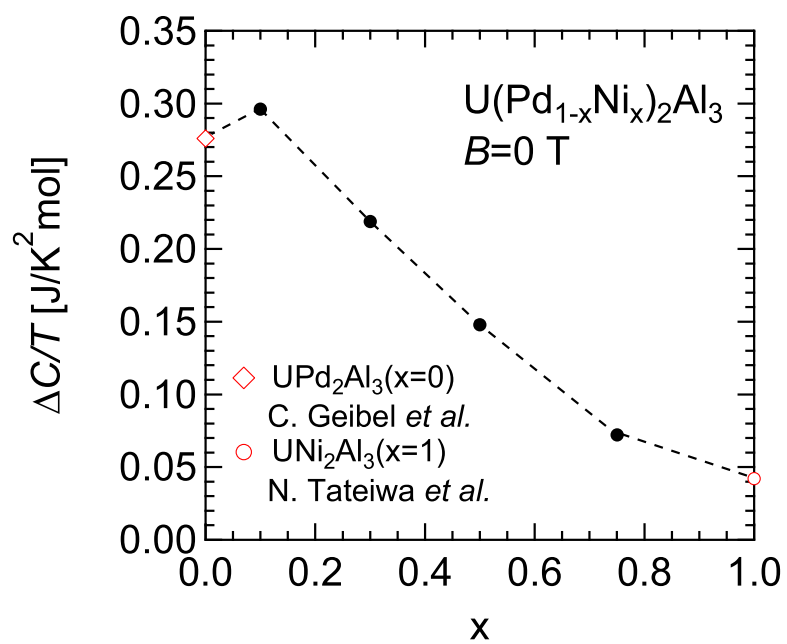


Fig. 3.32: $\text{U}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Al}_3$ の反強磁性転移点における $\Delta C/T$ の Ni 濃度依存性。UPd₂Al₃⁵⁷⁾ と UNi₂Al₃⁶⁶⁾ は文献を参照。

3.3.4 置換効果

$U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$ における磁化率の極大温度 $T_{\chi_{max}}$ 、および反強磁性転移温度 T_N の Ni 濃度依存性を Fig. 3.29 に示した。磁化率の極大温度 $T_{\chi_{max}}$ は x の増大と共に単調に増大していく。最近、 UPd_2Al_3 の角度分解光電子分光実験により、この比熱の極大より高温 ($T = 100$ K) と低温で ($T = 20$ K) の $5f$ バンドのエネルギーが測定され、 $T = 100$ K 付近では $5f$ 電子のバンドが Fermi 順位の下に位置しており、局在的であったものが、 $T = 20$ K では Fermi 順位付近にエネルギーが変化し、遍歴性を獲得することが明らかにされている⁷¹⁾。したがって、 $U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$ において Ni 置換は、 $c-f$ 混成を強め、高温から遍歴性を獲得させる効果があると考えられる。一方、反強磁性転移温度も Ni 置換により $x = 0.50$ で最大値をとるような振る舞いが観測されることから、 $c-f$ 混成が増大したことにより磁気秩序をもたらす RKKY 相互作用も強められていると考えられる。

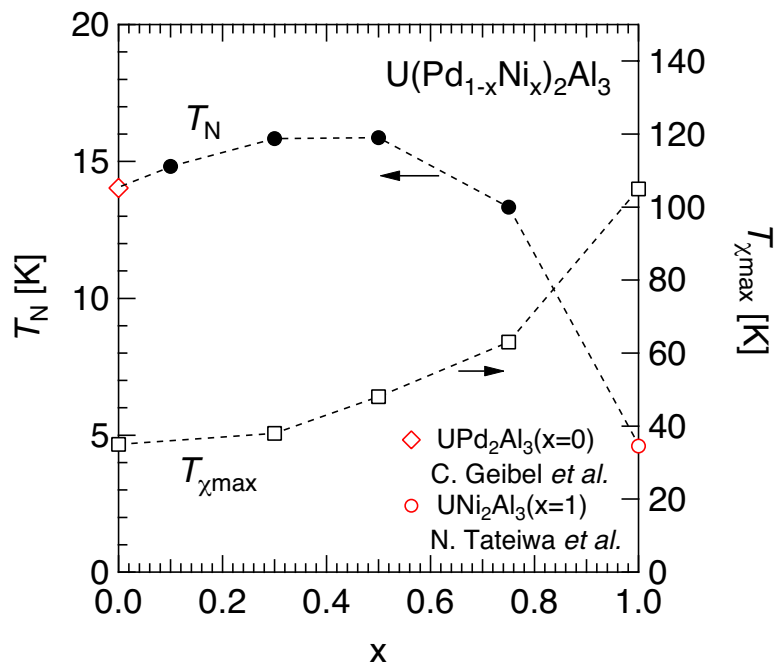


Fig. 3.33: (a) $U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$ の比熱から求めた反強磁性転移温度 T_N と磁化率の極大温度 $T_{\chi_{max}}$ 。 UPd_2Al_3 と UNi_2Al_3 の比熱測定による T_N は文献^{57,66)}を参照。

このような近藤効果と RKKY 相互作用の競合は Doniach 相図^{4,119)}[Fig. 3.34] で表せられる。近藤効果の特性温度 T_K と RKKY 相互作用の特性温度 T_{RKKY} はそれぞれ $c-f$ 混成 (J_{c-f}) の増強により高められるが、 J_{c-f} 依存性が互いに異なり、 T_K と T_{RKKY} の大小関係が $c-f$ 混成を強めると逆転する。このような点近傍では反強磁性転移温度は最大を持つような振る舞いを示すことが知られている。したがって UPd_2Al_3 は元々、RKKY 相互作用が近藤効果に対して優勢な物質で、Ni 置換により J_{c-f} が増強され近藤効果が拮抗するようになり、反強磁性転移温度が最大値をとったのち、さらに Ni 置換を行うことで反強磁性転移温度は絶対零度へ近づく。そして量子臨界点近傍に UNi_2Al_3 ($x=1.0$) が存在すると考えられる。また、この描像では UPd_2Al_3 および UNi_2Al_3 はともに $T_{RKKY} > T_K$ であることになる。しかしながら、どちらの物質も重い電子的な振る舞いや超伝導性などが見いだ

されており矛盾しているように思われる。この矛盾は、近年 Sato らによって提案されている U イオンの $5f$ 電子の 2 重性¹¹⁸⁾ により説明が与えられている。Sato らは、 UPd_2Al_3 中における U イオンの 3 つの $5f$ 電子は、大きな磁気異方性など局在的な性質を担う 2 つの $5f$ と重い電子的挙動と超伝導性を担う伝導電子とよく混成する 1 つの $5f$ 電子に分けられると考えた。したがって、Ni 置換により局在的な性質を担う 2 つの $5f$ 電子の遍歴性が増したと考えられる。

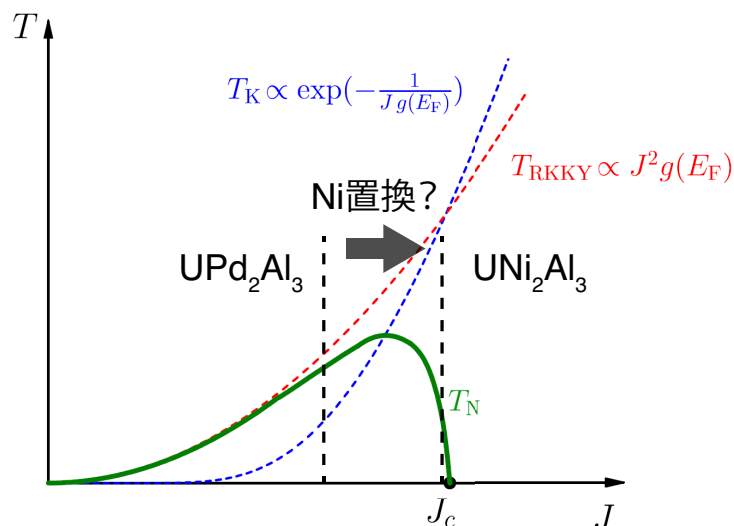


Fig. 3.34: Doniach 相図^{4,119)}。 $\text{U}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Al}_3$ における反強磁性転移温度の振る舞いをよく表している。

メタ磁性に対する置換効果を推測する。Figure 3.35(a) に示したように磁化率の極大温度 $T_{\chi\text{max}}$ の Ni 置換により上昇する。これを UNi_2Al_3 から見ると、Pd 置換により $T_{\chi\text{max}}$ が低温にシフトすることになる。例えば $x = 0.75$ では $T_{\chi\text{max}} \sim 67$ K であるから、 UNi_2Al_3 のメタ磁性の臨界磁場 B_m と $T_{\chi\text{max}}$ の比 $B_m/T_{\chi\text{max}} \sim 0.71$ から $B_m \sim 47$ T となるだろう。したがって 80 T 以上の磁場領域に存在するため、あらゆる測定が困難な UNi_2Al_3 の高磁場相に対する理解が進められることが期待できる。さらに、 $T_{\chi\text{max}}$ と T_N が Ni ドープにより、段階的に分離していくことが Fig. 3.35 から分かる。 UPd_2Al_3 のメタ磁性転移は低温で反強磁性相境界をなすことが分かっているが、それら関係性が明らかではなかった。この関係性について中間物質 $\text{U}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Al}_3$ のメタ磁性を系統的に調べることで理解が進むことが期待できる。

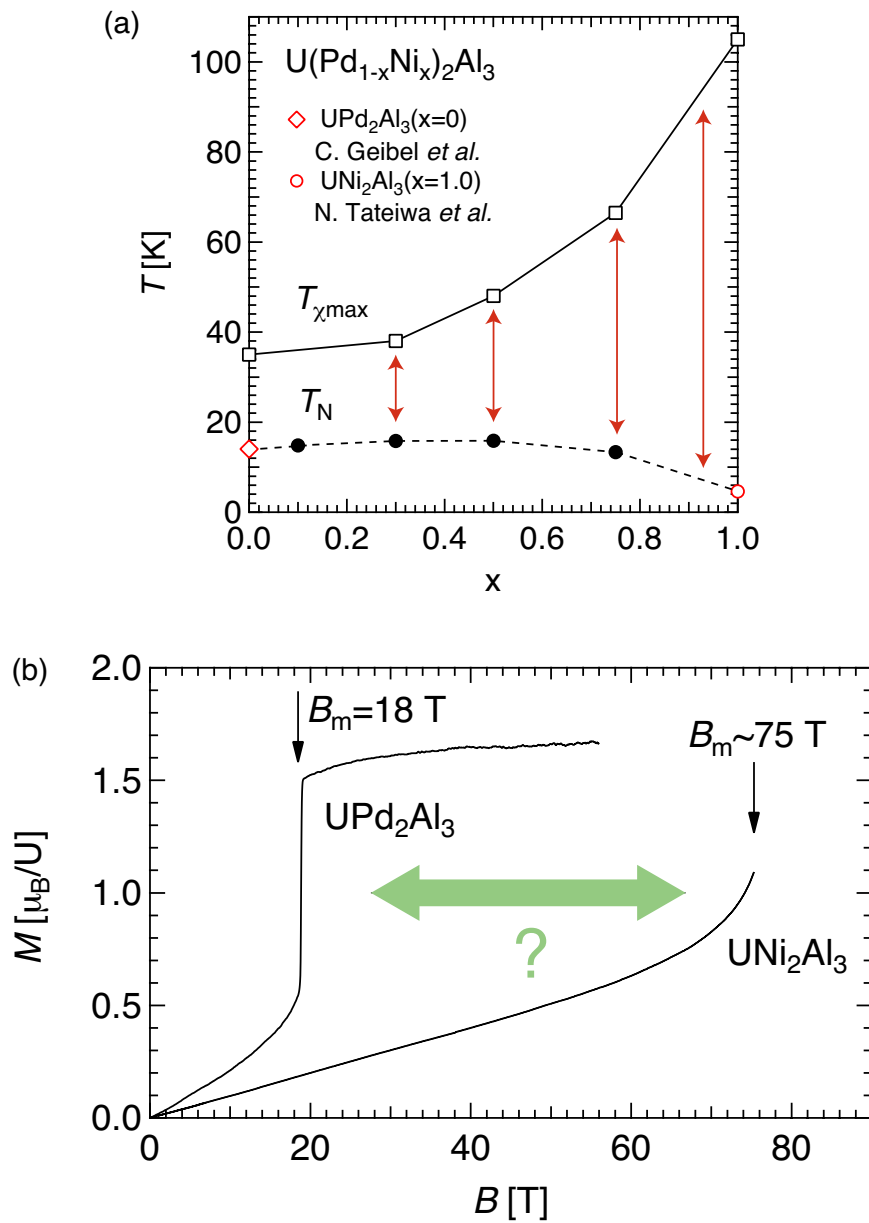


Fig. 3.35: (a) 同じ温度スケールで表した $U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$ の比熱から求めた反強磁性転移温度 T_N と磁化率の極大温度 $T_{\chi max}$ (b) $T \sim 4.2$ K, $B \parallel [11\bar{2}0]$ に対する UNi_2Al_3 と UPd_2Al_3 の磁化過程

3.3.5 $U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$ の磁化過程

最後に、 $U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$ の $x = 0.30, 0.50, 0.75$ の $T \sim 4.2$ K, $B \parallel [11\bar{2}0]$ に対して行った磁化測定の結果を Fig. 3.36 に示す。上図は磁化 (M) の磁場 (B) 依存性、下図は微分磁化 (dM/dB) の磁場依存性をそれぞれ示した。図には、比較として UPd_2Al_3 、 UNi_2Al_3 の磁化過程と微分磁化もそれぞれ示した。 $U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$ の磁化はどの組成においてもメタ磁性を示し、その臨界磁場は $x = 0.30$ に対して $B_m = 22$ T、 $x = 0.50$ に対して $B_m = 28$ T、 $x = 0.75$ に対して $B_m = 41$ T と Ni 置換により高磁場にシフトする。また、 UPd_2Al_3 の臨界磁場での非常に鋭いメタ磁性は Ni 置換により徐々に広がりを持つようになり、ブロード化していくことが分かる。 $x = 0.30$ と $x = 0.75$ は理由はまだ明らかではないが、メタ磁性前後での磁化の変化が小さい。 $x = 0.50$ に対しては、いくつかの異なる試料で磁化過程を再現したので、磁化の値は信頼性が高いが、 $x = 0.30$ と $x = 0.75$ については異なる試料での磁化過程の再現性は確かめられていない。したがって、小さな磁化の変化が本質であるかは、今後さらなる研究が必要である。本論文中では置換物質 $U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$ の臨界磁場のみに着目した。

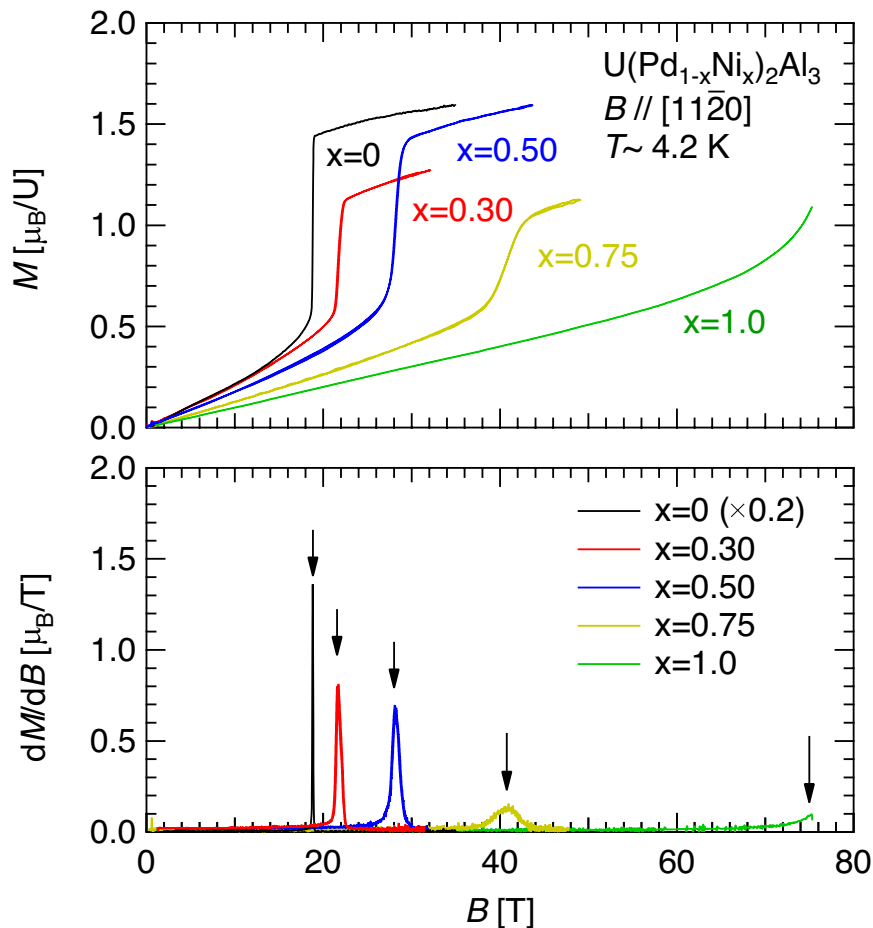


Fig. 3.36: $U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$ の $B \parallel [11\bar{2}0]$ に対する磁化過程（上図）と微分磁化 (dM/dB) の磁場依存性（下図）。下図で UPd_2Al_3 はメタ磁性転移により微分磁化が非常に大きくなるため 0.2 倍して表示している。

3.3.6 $U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$ のメタ磁性に対する Ni 置換効果

メタ磁性と反強磁性秩序、および磁化率の極大現象の関係を調べるために、Fig. 3.37 に反強磁性転移温度 T_N と磁化率の極大温度 $T_{\chi_{\max}}$ とメタ磁性の臨界磁場 B_m の Ni 濃度依存性を示した。メタ磁性の臨界磁場は、Ni 濃度の上昇に対して、単調に増大する。この振る舞いは、 $x = 0.5$ で最大値を持つ、 T_N とは異なる。このことから、観測された $U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$ のメタ磁性の臨界磁場に対しては、反強磁性転移温度の変化は影響を与えないことが分かる。しかしながら、 $U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$ のメタ磁性は反強磁性秩序の崩壊を伴う UPd_2Al_3 の一次転移的なメタ磁性から、Ni 置換により UNi_2Al_3 の常磁性状態からのブロードなメタ磁性に徐々に変化していくことから、反強磁性秩序がメタ磁性に関係していることは否定できない。また、例えば $x = 0.75$ の組成では、反強磁性転移温度は 13 K であるにもかかわらず、磁化過程には、磁化率の極大現象由来のメタ磁性のみ観測される。したがって、この物質で反強磁性秩序がどの磁場で消失しているかまだ明らかではない。これは、 $x = 0.50$ や $x = 0.30$ でも同様に明らかではない。反強磁性転移は高温の無秩序相と低温の秩序相間で対称性の変化を伴うから、反強磁性秩序相は、相図上で閉じた領域をなす必要がある。一方で、 UNi_2Al_3 のメタ磁性は対称性が変わらないクロスオーバーであるから、相境界が臨界終点を持ち、途切れても良い。したがって、メタ磁性が反強磁性と磁化率の極大現象のどちらに由来するのかを確かめるには、磁化の磁場依存性を様々な温度で測定し、メタ磁性に対する温度磁場相図を決定することが、重要な情報を与えるだろう。

一方、 $T_{\chi_{\max}}$ と B_m の Ni 濃度に対する変化は非常に酷似する。したがって、観測されたメタ磁性は磁化率の極大現象が密接に関係していることが明らかである。Table 3.3 に示したように、メタ磁性の臨界磁場 B_m と磁化率の極大温度 $T_{\chi_{\max}}$ の比は UPd_2Al_3 の 0.51 から Ni 置換により UNi_2Al_3 の 0.71 に向かって増大していく。また、Fig. 3.38 で示したように、磁化率の極大温度とメタ磁性の臨界磁場は、多くの重い電子系メタ磁性物質と同じような比例に近い関係を示し、Ni 置換により系統的に高温・高磁場領域に変化する。 $U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$ の $x = 0.50$ と $x = 0.75$ の間には、隠れた秩序からメタ磁性を示す URu_2Si_2 も存在していて、非常に興味深い。今後、 $U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$ のメタ磁性のさらなる研究が進めば、 URu_2Si_2 や他のメタ磁性体の理解も進むと期待できる。

Table 3.3: $U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$ のメタ磁性の臨界磁場 B_m と磁化率の極大温度 $T_{\chi_{\max}}$ 、およびそれらの比 $B_m/T_{\chi_{\max}}$

$U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$	B_m	$T_{\chi_{\max}}$	$B_m/T_{\chi_{\max}}$
$UPd_2Al_3(x=0)$	18 T	35 K	0.514(2)
x=0.30	22 T	38 K	0.578(9)
x=0.50	28 T	48 K	0.583(3)
x=0.75	41 T	67 K	0.611(9)
$UNi_2Al_3(x=1.0)$	~75 T	105 K	0.714(2)

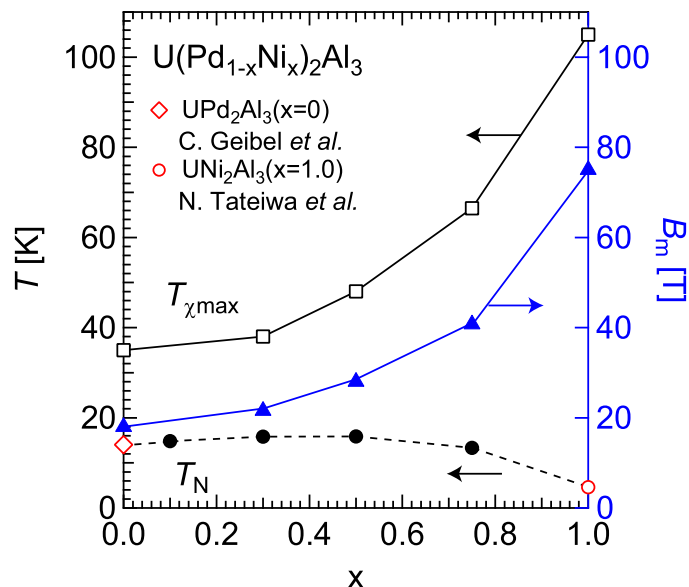


Fig. 3.37: 反強磁性転移温度 T_N と磁化率の極大温度 $T_{\chi_{\max}}$ およびメタ磁性の臨界磁場 B_m の Ni 濃度依存性

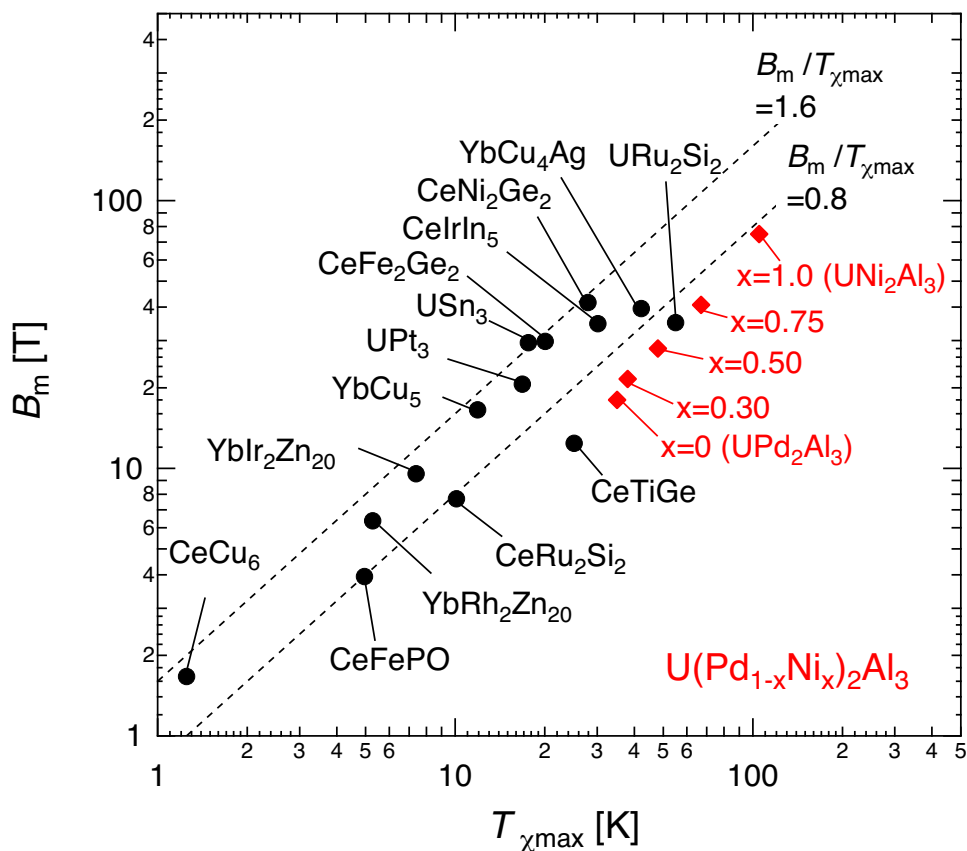


Fig. 3.38: $U(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al_3$ に対する磁化率の極大温度 $T_{\chi_{\max}}$ とメタ磁性の臨界磁場 B_m の相関関係と他の重い電子メタ磁性体⁹⁹⁻¹¹¹⁾との比較。

4 総括と今後の展開

以下に本研究で明らかになったことをまとめ、今後の展開を示す。

4.1 CePdAl

4.1.1 強磁場磁化測定

単結晶試料を用いて行った 50 T までの磁化測定により、容易軸方向の磁化が $1.6 \mu_B$ に飽和し、一段目のメタ磁性転移磁場 B_{m1} 付近で、飽和磁化の $1/3$ の磁化値に達することが分かった。さらに、磁化の角度依存性から磁場誘起相は Ising 型の磁気異方性を有すること、低磁場の部分的な反強磁性相には、 c 軸方向に磁場に比例して大きさが変わる磁気モーメントが存在することを明かにした。低磁場相では反強磁性的に秩序している $2/3$ サイトの磁気モーメントからの磁化に対する寄与は小さいと考えられることから、無秩序な $1/3$ の Ce サイトの磁気モーメントが低磁場相における磁化を担っていると結論付けた。無秩序なサイトで磁気モーメントの大きさが変化していることから、部分無秩序なサイトにおいて重い電子状態を形成するという NMR 実験から提案を支持する。この重い電子状態は磁場により壊れ、無秩序なサイトに磁気モーメントを復活させる。これにより解消されていたフラストレーションの効果が再び現れ、エントロピーが非常に大きい状態となり、その磁気熱量効果により 1 K 以下の低温で見い出されているメタ磁性転移が、初期温度 1.3 K の磁化測定において観測された。

4.1.2 磁場中比熱測定

メタ磁性転移磁場付近の詳細な比熱測定を行い、相図の決定、およびメタ磁性転移付近の定量的なエントロピーの評価を行った。低磁場の部分的な反強磁性相 (Phase I) 内にはクロスオーバーが存在し、その温度付近で $\sim 0.3 R \ln 2$ のエントロピーが解放されることが明らかになった。このクロスオーバーは、反強磁性相内で無秩序な $1/3$ の Ce サイトにおけるエントロピー $1/3 R \ln 2$ を重い電子状態を形成することで解放していると解釈でき、NMR 実験からの提案を支持する。部分的な重い電子状態は磁場により崩壊し、 B_{m1} 付近で飽和磁化のおよそ $1/3$ の磁化が現れ、高磁場相が誘起される。さらに磁場誘起相の直上の温度領域ではエントロピーが最大値を持つことが明らかになった。この大きなエントロピーは、磁場により反強磁性秩序、および部分的な重い電子状態の形成の両方を抑制したことにより生じていると解釈できる。磁場によって増大したエントロピーを解放するために低温領域に磁場誘起相 II, III が発現する。また電子比熱係数 γ の磁場依存性は、 B_{m1} に向かって増大していき、磁場誘起相で $\sim 0.72 \text{ JK}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ の最大値を持つ。この γ の増大は、どの磁場下においても比熱が絶対零度に向かって発散しないことから量子臨界点に由来するものではない。また過去の報告による電気抵抗率の二次の係数 A も同様に磁場誘起相に向かって増大し、 $\sim 14 \mu\Omega \text{ cm K}^{-2}$ の大きい値を示す。この A 係数と本研究による γ は Kadowaki-Woods 則に近い関係を持つため、磁場誘起相は重い電子状態を形成する特異な相であることが分かった。さらに高磁場領域では、大きな γ と A 係数は急激に減少に転じることから、このような特異な相は 3-4 T にのみ発現することが明らかになった。

4.1.3 今後の展開

本研究では磁場誘起相が Ising 型の磁気異方性を有し、低磁場相よりも重い電子状態を形成することを明らかに出来たが、その基底状態や磁気構造の詳細についてはまだわかっていない。今後、磁場下の中性子実験や、理論計算などにより高磁場相の基底状態や磁気秩序、重い電子状態の起源などが明らかになることが期待される。

4.2 U(Pd,Ni)₂Al₃

4.2.1 UNi₂Al₃ の強磁場磁化測定

パルス磁場を用いて 75 T の強磁場まで単結晶 UNi₂Al₃ の容易軸 [11 $\bar{2}$ 0] 方向に対する磁化測定を行うことにより、 $B = 70$ T 以上の磁場領域におけるメタ磁性の存在を強く示唆する結果を得た。しかしながら、75 T においてもまだメタ磁性の途中である。同じ結晶構造を持つ UPd₂Al₃ と高磁場相の性質や飽和磁化が同程度であると仮定すると、この物質におけるメタ磁性の全景をとらえるには、80 T 程度の磁場が必要である。また、UNi₂Al₃ は、UPd₂Al₃ とは異なり、クロスオーバーメタ磁性を示す。UPd₂Al₃ は、その関係性の詳細は明らかではないが、反強磁性転移温度以下ではメタ磁性が一次相転移へ変貌し、メタ磁性によって反強磁性秩序が磁化率の極大現象と同時に消失する。それとは対照的に、UNi₂Al₃ において反強磁性秩序は数 T の弱い磁場で消失しており、メタ磁性との関係性は小さい。メタ磁性転移磁場 B_m と磁化率の極大温度 $T_{\chi_{\max}}$ の比 $B_m/T_{\chi_{\max}} \sim 0.71$ は、CeRu₂Si₂ の値 0.78 に非常に近い。また CeRu₂Si₂ と同様に、メタ磁性はヒステリシスのないクロスオーバーであり、常磁性状態から生じるなど類似点が多い。CeRu₂Si₂ はメタ磁性によって Fermi 面が変化し、4*f* 電子の遍歴性が変化している考えられている。UNi₂Al₃ のメタ磁性も同様に 5*f* 電子の遍歴性の変化による Fermi 面の変化が起きている可能性がある。したがって、UNi₂Al₃ の高磁場相についてさらなる研究が必要であるが、発現する磁場領域が非常に大きいために現状では難しく、メタ磁性を示す磁場を小さくするアプローチが必要である。

4.2.2 U(Pd,Ni)₂Al₃ の磁化率、比熱および強磁場磁化の測定

UNi₂Al₃ と同じ結晶構造を持ち、磁化率の極大 ($T_{\chi_{\max}} \sim 35$ K) とメタ磁性 ($B_m \sim 18$ T) を示す UPd₂Al₃ に着目し、置換物質 U(Pd_{1-x}Ni_x)₂Al₃ の磁化率、比熱の評価を行った。UPd₂Al₃ に Ni を置換していくと磁化率の極大温度 $T_{\chi_{\max}}$ は UPd₂Al₃ の 35 K から UNi₂Al₃ の 105 K に向かって増大していくことが分かった。磁化率の極大現象は 5*f* 電子の遍歴性の獲得に由来するものであると考えられるので、Ni 置換は 5*f* 電子と伝導電子との (*c-f*) 混成を強め、遍歴性を高める効果があることが分かった。一方、Ni 置換が *c-f* 混成を強めたことにより、RKKY 相互作用も増強され、反強磁性転移温度 T_N は $x = 0.5$ 付近に最大値を持つ。このような振る舞いは、Doniach 相図によく表現されている近藤効果と RKKY 相互作用の競合により理解可能である。また置換系の磁化率の極大現象は、UNi₂Al₃ の Ni を Pd に置換すると $T_{\chi_{\max}}$ が低温に抑制することが可能であり、例えば UNi₂Al₃ の Ni を Pd に 25% ($x = 0.75$) 置換すると、 $T_{\chi_{\max}} \sim 67$ K となる。それに伴い、U(Pd_{1-x}Ni_x)₂Al₃ の

メタ磁性の臨界磁場はNi置換により低磁場に抑制されることが明らかになった。これらの置換物質のメタ磁性を調べることで、80 T以上の高磁場領域でしか発現しない UNi_2Al_3 の高磁場相の理解が進むと期待できる。さらに UNi_2Al_3 の場合と比較して UPd_2Al_3 では近い温度にあった $T_{\chi\text{max}}$ と T_N は、Ni置換によりその温度差が大きくなり、段階的に分離することが明らかになった。しかしながら、強磁場磁化過程の測定からは、置換物質に対して反強磁性と磁化率の極大現象由来のメタ磁性が分離するような振る舞いは観測されず、それぞれの組成で一段のメタ磁性を示すことがわかった。さらにその臨界磁場は、反強磁性転移温度には依存せず、磁化率の極大温度のみでよくスケールされることが明らかになった。

4.2.3 今後の展開

UNi_2Al_3 のメタ磁性転移の観測には成功したが、その全景はまだ明らかになっていない。この物質の強磁場相の理解には、メタ磁性転移以上の磁場領域での磁化の振る舞いを調べることは必須である。したがって、さらなる高磁場での磁化測定が必要となるが、75 T以上の磁場が安定的に発生可能な非破壊のパルス磁石は現在、国内にはない。また本文では記していないが、100 T以上の磁場発生が可能な破壊型パルス強磁場を用いて磁化を測定する試みも行ったが、試料が金属的な試料であるため、渦電流による発熱、および磁束の侵入の妨害などにより物質の磁化を反映したデータは得られていない。おそらく粉末状の試料では測定が可能なのかもしれないが、U化合物であるため粉末試料で実験を行うのは現実的ではない。また磁化の絶対値が得られない。やはり、非破壊型のパルス磁石で単結晶を用いた実験が必須になるため、東京大学物性研究所において、さらなる高磁場発生が可能な非破壊型パルスマグネットの開発が待たれる。また、現状でさらなる高磁場相の理解のためには、置換系物質の研究が最適であると考えているので、 $\text{U}(\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Al}_3$ のさらなる研究も非常に興味深い。これらの研究により、 UNi_2Al_3 、 UPd_2Al_3 の強磁場相の理解が進むと期待できる。 UPd_2Al_3 の磁化は、他の多くの重い電子系メタ磁性体とは異なり、メタ磁性転移以上の磁場領域で増大がなくなり飽和する。この飽和磁化は、どの価数のUイオンの持つ磁気モーメントと比べても小さい。また量子振動の測定からは重い有効質量をもつバンドが高磁場領域でも観測されている。したがって高磁場相でも近藤効果が重要な役割を果たしており、この近藤効果が壊れた時に、再び磁化の増大がある可能性は否定できない。このような振る舞いは、 UPd_2Al_3 にのみ観測される特別な性質なのだろうか。その観点からも、 UNi_2Al_3 や置換系の研究は興味深く、今後明らかにされると期待する。

参考文献

- [1] 糟谷忠雄, 日本物理学会誌 **42**, 722 (1987).
- [2] 上田 和夫、大貫 惇睦著 「重い電子系の物理」 (裳華房, 1998).
- [3] K. W. H. Stevens, Proc. Phys. Soc. Lond. Sect. A **65**, 209215 (1952).
- [4] S. Doniach, Physica B+C **91**, 231234 (1977).
- [5] 青木 晴善、小野寺 秀也 著 「強相関電子物理学」 (朝倉書店, 2013).
- [6] D. Aoki, William Knafo, and Ilya Sheikin, C. R. Physique **14**, 5377 (2013).
- [7] C. Broholm, J. K. Kjems, W. J. L. Buyers, P. Matthews, T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, and J. A. Mydosh, Phys. Rev. Lett. **58**, 1467 (1987).
- [8] G. Aeppli, E. Bucher, C. Broholm, J. K. Kjems, J. Baumann, and J. Hufnagl, Phys. Rev. Lett. **60**, 615 (1988).
- [9] J. D. Thompson, R. D. Parks, and H. Borges, J. Magn. Magn. Mat., **54-57**, 377-378 (1986).
- [10] B. H. Grier, J. M. Lawrence, V. Murgai, and R. D. Parks, Phys. Rev. B **29**, 2664-2672 (1984)
- [11] S. Kawarazaki, M. Sato, Y. Miyako, N. Chigusa, K. Watanabe, N. Metoki, Y. Koike, and M. Nishi, Phys. Rev. B **61**, 4167-4173 (2000)
- [12] T. Graf, M. F. Hundley, R. Modler, R. Movshovich, J. D. Thompson, D. Mandrus, R. A. Fisher, and N. E. Phillips, Phys. Rev. B **57**, 7442 (1998).
- [13] R. Settai, A. Misawa, S. Araki, M. Kosaki, K. Sugiyama, T. Takeuchi, K. Kindo, H. Haga, E. Yamamoto, and Y. Ōnuki, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 2260 (1997).
- [14] P. A. Lee, Science **321**, 1306 (2008).
- [15] L. Balents, Nature **464**, 199 (2010).
- [16] S. T. Bramwell and M. J. P. Gingras, Science **294**, 1495-1501 (2001).
- [17] T. Momoi and N. Shannon, Prog. Theor. Phys. Suppl. **159**, 72 (2005).
- [18] *Introduction to Frustrated Magnetism: Materials, Experiments, Theory*, edited by C. Lacroix, P. Mendels, and F. Mila, Springer Series in Solid-State Sciences Vol. 164 (Springer, New York, 2011).

- [19] Y. H. Matsuda, N. Abe, S. Takeyama, H. Kageyama, P. Corboz, A. Honecker, S. R. Manmana, G. R. Foltin, K. P. Schmidt, and F. Mila, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 137204 (2013).
- [20] S. A. M. Mentink, G. J. Nieuwenhuys, H. Nakotte, A. A. Menovsky, A. Drost, E. Frikkee, and J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B* **51**, 11567 (1995).
- [21] Y. Haga, A. Oyamada, T.D. Matsuda, S. Ikeda, Y. Ōnuki, *Physica B: Condensed Matter* **403**, 900-902 (2008).
- [22] S. A. M. Mentink, A. Drost, G. J. Nieuwenhuys, E. Frikkee, A. A. Menovsky, and J. A. Mydosh, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1031 (1994).
- [23] C. Lacroix, B. Canals, and M. D. Núñez-Regueiro, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 25 (1996).
- [24] A. Dönni, G. Ehlers, H. Malett, P. Fischer, H. Kitazawa, and M. Zolliker, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 11213 (1996).
- [25] L. Keller, A. Dönni, H. Kitazawa, and B. van den Brandt, *Appl. Phys. A* **74**, S686-S688 (2002).
- [26] A. Oyamada, S. Maegawa, M. Nishiyama, H. Kitazawa, and Y. Isikawa, *Phys. Rev. B* **77**, 064432 (2008).
- [27] H. Aruga Katori, T. Goto, and K. Yoshimura, *Physica B* **201**, 159-162 (1994).
- [28] Y. H. Matsuda, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murata, H. Nojiri, Y. Murakami, H. Ohta, W. Zhang, and K. Yoshimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 034702 (2007).
- [29] C. D. Immer, J. L. Sarrao, Z. Fisk, A. Lacerda, C. Mielke, and J. D. Thompson, *Phys. Rev. B* **56**, 71(1997).
- [30] F. Lévy, I. Sheikin, B. Grenier, and A. D. Huxley, *Science* **309**, 1343 (2005).
- [31] W. Knafo, T. D. Matsuda, D. Aoki, F. Hardy, G. W. Scheerer, G. Ballon, M. Nardone, A. Zitouni, C. Meingast, and J. Flouquet, *Phys. Rev. B* **86**, 184416 (2012).
- [32] D. Aoki and J. Flouquet, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 011003 (2012).
- [33] R. Settai, T. Takeuchi, and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 51003 (2007).
- [34] T. Sakakibara, T. Tayama, K. Matsuhira, H. Mitamura, H. Amitsuka, K. Maezawa, and Y. Ōnuki, *Phys. Rev. B* **51**, 12030(R) (1995)
- [35] H. Yamagami and A. Hasegawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 592-603 (1992).
- [36] H. Yamagami and A. Hasegawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 2388-2398 (1992).

- [37] K. Yoshimura, M. Takigawa, Y. Takahashi, H. Yasuoka, M. Mekata, and Y. Nakamura, *J. Magn. Magn. Mat.*, **70**, 11 (1987).
- [38] T. Sakakibara, T. Goto, K. Yoshimura, K. Murata, and K. Fukamichi, *J. Magn. Magn. Mat.*, **90& 91**, 131-134 (1990).
- [39] H. Yamada, *Phys. Rev. B* **47**, 11211 (1993).
- [40] 安達 健五 著 「化合物磁性 遍歴電子系」 p. 314 (裳華房, 1996).
- [41] H. Yamada, V. Mushnikov, and T. Goto, *Physica B* **281-282**, 218-219 (2000).
- [42] R. Settai, S. Araki, P. Ahmet, M. Abliz, K. Sugiyama, Y. Ōnuki, T. Goto, H. Mitamura, T. Goto and S. Takayanagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 636-644 (1998).
- [43] B. Xue, H. Schwer, and F. Hulliger, *Acta Cryst. C* **50**, 338-340 (1994).
- [44] F. Hulliger, *Journal Alloys and Compounds* **196**, 225 (1993).
- [45] C. Schank, F. Jährling, L. Luo, A. Grauel, C. Wassilew, R. Borth, G. Olesch, C.D. Bredl, d C. Geibel, and F. Steglich, *Journal of Alloys and Compounds* **207**, 329 (1994).
- [46] H. Kitazawa, A. Matsushita, T. Matsumoto, and T. Suzuki, *Physica B* **199-200**, 28 (1994).
- [47] P. Čermák, H. Kitazawa, J. Prchal, P. Javorský, *J. Phys.: Condens. Matter.* **22**, 126002 (2010).
- [48] Y. Isikawa and T. Mizushima and N. Fukushima and T. Kuwai and J. Sakurai and H. Kitazawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 117 (1996).
- [49] K. Prokeš, P. Manuel, D.T. Adroja, H. Kitazawa, T. Goto, and Y. Isikawa, *Physica B: Condensed Matter* **385-386**, 359 (2006).
- [50] S. Hane, T. Goto, T. Abe, and Y. Isikawa, *Physica B* **281-282**, 391 (2000).
- [51] 羽根慎吾, 東京大学理学系研究科物理学専攻, 博士論文 (2001).
- [52] T. Goto, S. Hane, K. Umeo, T. Takabatake, Y. Isikawa, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **63**, 1159-1163 (2002).
- [53] K. Prokeš, S. Hartwig, A. Stunault, Y. Isikawa, and O. Stockert, *Journal of Physics: Conference Series* **592**, 012082 (2015).
- [54] V. Fritsch, S. Lucas, Z. Huesges, A. Sakai, W. Kittler, C. Taubenheim, S. Woitschach, B. Pedersen, K. Grube, B. Schmidt, P. Gegenwart, O. Stockert, and H. v. Löhneysen, arXiv:1609.01551.

- [55] H. Zhao, J. Zhang, S. Hu, Y. Isikawa, J. Luo, F. Steglich, and P. Sun, *Phys. Rev. B* **94**, 235131 (2016).
- [56] C. Geibel, S. Thies, D. Kaczorowski, A. Mehner, A. Grauel, B. Seidel, U. Ahlheim, R. Helfrich, K. Petersen, C.D. Bredl, and F. Steglich, *Z. Phys. B - Condensed Matter* **83**, 305-306 (1991).
- [57] C. Geibel, C. Schank, S. Thies, H. Kitazawa, C. D.Bredl, A. Böhm, M. Rau, A. Grauel, R. Helfrich, U. Ahlheim, G. Weber, and F. Steglich, *Z. Phys. B - Condensed Matter* **84**, 1-2 (1991).
- [58] H. H. Hill, *The early "actinides": The periodic system's f electron transition metal series*, in: *Plutonium 1970 and Other Actinides* (Edited by W. N. Miner), p. 2, AIME, New York (1970).
- [59] C. Schank, F. Jaehrling, U. Tegel, C. Geibel, A. Grauel, A. Boehm, R. Borth, R. Helfrich, D. Jaeckel, G. Weber, and F. Steglich, *J. Modern Physics B* **7**, 46 (1993).
- [60] J. G. Lussier, M. Mao, A. Schröder, J. D. Garrett, B. D. Gaulin, S. M. Shapiro, and W. J. L. Buyers, *Phys. Rev. B*, **56**, 11749 (1997).
- [61] N. Sato, N. Aso, N. Tateiwa, N. Koga, T. Komatsubara, N. Metoki, *Physica B* **230-232**, 367-369 (1997).
- [62] C. Geibel, U. Ahlheim, C.D. Bredl, J. Diehl, A. Grauel, R. Helfrich, H. Kitazawa, R. Kohler, R. Modler, M. Lang, C. Schank, S. Thies, F. Steglich, N. Sato and T. Komatsubara, *Physica C* **185-189**, 2651-2652 (1991).
- [63] A. Hiess, P. J. Brown, E. Lelièvre-Berna, B. Roessli, N. Bernhoeft, G. H. Lander, N. Aso, and N. K. Sato, *Phys. Rev. B*, **64**, 134413 (2001).
- [64] A. Krimmel, P. Fischer, B. Roessli, H. Maletta, C. Geibel, C. Shank, A. Grauel, A. Loidl, and F. Steglich, *Z. Phys. B-Condensed Matter* **86**, 161-162 (1992).
- [65] A. Grauel, A. Bohm, H. Fischer, C. Geibel, R. Kohler, R. Modler, C. Schank, F. Steglich, G. Weber, T. Komatsubara and N. Sato, *Phys. Rev. B* **46**, 9 (1992).
- [66] N. Tateiwa, N. Sato, and T. Komatsubara, *Phys. Rev. B* **58**, 17 (1998).
- [67] R. Caspary, P. Hellmann, M. Keller, G. Sparn, C. Wassilew, R. Köhler, C. Geibel, C. Schank, F. Steglich, and N. E. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2146 (1993).
- [68] A Krimmel, A Loidl, R Eccleston, C Geibel, and F Steglich, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 1677-1685 (1996).
- [69] Y. Inada, A. Ishiguro, J. Kimura, N. Sato, A. Sawada, T. Komatsubara, and H. Yamagami, *Physica B: Condensed Matter* **206-207**, 33-36 (1995).

- [70] K. Knöpfle, A. Mavromaras, L. M. Sandratskii and J. Kübler, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **8**, 7 (1996).
- [71] S. Fujimori, Y. Saitoh, T. Okane, A. Fujimori, H. Yamagami, Y. Haga, E. Yamamoto, and Y. Ōnuki, *Nature* **3**, 618-622 (2007).
- [72] K. Oda, K. Sugiyama, N. Sato, T. Komatsubara, K. Kindo, and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3115-3116, (1999).
- [73] A. de Visser, H. Nakotte, L.T. Tai, A.A. Menovsky, S.A.M. Mentink, G.J. Nieuwenhuys, and J.A. Mydosh, *Physica B* **179**, 84 (1992).
- [74] T. Terashima, C. Haworth, M. Takashita, and H. Aoki, N. Sato, and T. Komatsubara, *Phys. Rev. B* **55**, 20 (1997).
- [75] H. Nakotte, K. Bakker, Z. Koziol, F.R. de Boer, and A.V. Andreev, *IEEE Transactions on Magnetics*, **30**, 2 (1994).
- [76] M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.* **39**, 892 (1975).
- [77] K. Kindo, *Physica B* **294-295**, 585-590 (2001).
- [78] K. Kindo, *J. Phys.: Conf. Ser.* **51**, 522 (2006).
- [79] 望月健生, 東京大学理学系研究科物理学専攻, 修士論文 (2014).
- [80] K Mochidzuki, Y Kohama, A Matsuo, and K Kindo, *Physics Procedia* **75**, 284-291 (2015).
- [81] 石川義和, 三浦登 編著 「磁性物理学とその応用」 (裳華房 1982) .
- [82] Y. Shapira and S. Foner, *Phys. Rev. B*, **1**, 3083 (1970).
- [83] F. Strigari, T. Willers, Y. Muro, K. Yutani, T. Takabatake, Z. Hu, Y.-Y. Chin, S. Agrestini, H.-J. Lin, C. T. Chen, A. Tanaka, M. W. Haverkort, L. H. Tjeng, and A. Severing, *Phys. Rev. B* **86**, 081105(R) (2012).
- [84] 久保 健、田中 秀数 著 「磁性 I」 p. 185 (朝倉書店, 2008).
- [85] Y. Shimizu *et al.*, in preparation.
- [86] Y. Tokiwa, T. Radu, C. Geibel, F. Steglich, and P. Gegenwart, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 066401 (2009).
- [87] S. Akamaru, Y. Isikawa, T. Kuwai, T. Mizushima, J. Sakurai, Y. Uwatoko, *Physica B* **312-313**, 466 (2002).
- [88] T. Goto, S. Hane, K. Umeo, T. Takabatake, and Y. Isikawa, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **63**, 1159 (2002).

- [89] V. Fritsch, N. Bagrets, G. Goll, W. Kittler, M. J. Wolf, K. Grube, C.-L. Huang, and H. v. Löhneysen, *Phys. Rev. B* **89**, 054416 (2014).
- [90] Y. Isikawa, T. Kuwai, T. Mizushima, T. Abe, G. Nakamura, and J. Sakurai, *Physica B* **281&282**, 365 (2000).
- [91] K. Kadowaki and S. B. Woods, *Solid State Commun.* **58**, 507 (1986).
- [92] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892 (1979).
- [93] N. Sato, N. Koga, and T. Komatsubara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1555-1558 (1996).
- [94] T. Sakon, N. K. Sato, Y. Nakanishi, T. Komatsubara, and Mitsuhiro Motokawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 3673-3677 (2002).
- [95] A. de Visser, van der Meulen, L. T. Tai, and A. A. Menovsky, *Physica B* **199&200**, 100-102 (1994).
- [96] K. Sugiyama, M. Nakashima, M. Futoh, H. Ohkuni, T. Inoue, K. Kindo, N. Kimura, and E. Yamamoto, Y. Haga, T. Honma, R. Settai, and Y. Ōnuki, *Physica B* **281&282**, 244-246 (2000).
- [97] M.J. Besnus, J.P. Kappler, P. Lehmann, and A. Mayer, *Solid State Comm.* **55**, 779 (1985).
- [98] P. Haen, J. Flouquet, F. Lapierre, P. Lejay, and G. Remenyi, *J. Low Temp. Phys.* **67**, 391 (1987).
- [99] P. H. Frings, J. J. M. Franse, F. R. de Boer, and A. Menovsky, *J. Magn. Magn. Mater.* **31-34**, 240 (1983).
- [100] A. Schröder, H.G. Schlager, and H. v. Löhneysen, *J. Magn. Magn. Mater.* **108**, 47-48 (1992).
- [101] H. v. Löhneysen, H.G. Schlager, and A. Schröder, *Physica B* **186-188**, 590-592 (1993).
- [102] K. Sugiyama, T. Iizuka, D. Aoki, Y. Tokiwa, K. Miyake, N. Watanabe, K. Kindo, T. Inoue, E. Yamamoto, Y. Haga, and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (1), 326-331 (2002).
- [103] K. Sugiyama, H. Fuke, K. Kindo, K. Shimohata, A. A. Menovsky, J. A. Mydosh, and M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 3331-3339 (1990).
- [104] T. Takeuchi, T. Inoue, K. Sugiyama, D. Aoki, Y. Tokiwa, Y. Haga, K. Kindo, Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (3), 877-883 (2001).

- [105] H. Sugawara, Y. Aoki, H. Sato, N. Mushnikov, T Goto, J. Phys. Soc. Jpn. **68** (4), 1094-1097 (1999).
- [106] T. Ebihara, K. Motoki, H. Toshima, M. Takashita, N. Kimura, H. Sugawara, K. Ichihashi, R. Settai, Y. Onuki, Y. Aoki, H. Sato, Physica. B: Condens. Matter **206-207**, 219-221 (1995).
- [107] T. Fukuhara, K. Maezawa, H. Ohkuni, J. Sakurai, H. Sato, H. Azuma, K. Sugiyama, Y. Ōnuki, and K Kindo, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1559-1561 (1996).
- [108] M. Deppe, S. Lausberg, F. Weickert, M. Brando, Y. Skourski, N. Caroca-Canales, C. Geibel, and F. Steglich, Phys. Rev. B **85**, 060401(R) (2012).
- [109] S. Kitagawa, H. Ikeda, Y. Nakai, T. Hattori, K. Ishida, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, Phys. Rev. Lett. **107**, 277002 (2011)
- [110] Y. Hirose, M. Toda, S. Yoshiuchi, S. Yasui, K. Sugiyama, F. Honda, M. Hagiwara, K. Kindo, R. Settai, Y. Ōnuki, J. Phys. Conf. Ser. **273** (1), 012003 (2011).
- [111] N. Tsujii, H. Mitamura, T. Goto, K. Yoshimura, K. Kosuge, T. Terashima, T. Takamasu, H. Kitazawa, S. Kato, G. Kido, Physica B: Condens. Matter **294-295**, 284-287 (2001).
- [112] K. Sugiyama, M. Nakashima, H. Ohkuni, K. Kindo, Y. Haga, T. Honma, E. Yamamoto, and Y. Ōnuki, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 3394-3401 (1999).
- [113] G. W. Scheerer, W. Knafo, D. Aoki, G. Ballon, A. Mari, D. Vignolles, and J. Flouquet, Phys. Rev. B **85**, 094402 (2012).
- [114] M. Mihalik, F.E. Kayzel, T. Yoshida, K. Kuwahara, H. Amitsuka, T. Sakakibara, A.A. Menovsky, J.A. Mydosh, and J.J.M. Franse, Physica B **230-232**, 364-366 (1997).
- [115] S. Süllo, B. Becker, A. de Visser, M. Mihalikz, G. J. Nieuwenhuys, A. A. Menovsky, and J. A. Mydosh, J Phys.: Condens. Matter **9**, 913-922 (1997).
- [116] A. Böhm, A. Grauel, N. Sato, C. Shank, C. Geibel, T. Komatsubara, G. Webwe, and F. Steglich, Int. J. Mod. Phys. B **07**, 34 (1993).
- [117] C. Geibel, A. Böhm, R. Caspary, K. Gloos, A. Grauel, P. Hellmann, R. Modler, C. Schank, G. Weber, and F. Steglich, Physica B **186-188**, 188-194 (1993).
- [118] N. K. Sato, N. Aso, K. Miyake, R. Shiina, P. Thalmeier, G. Varelogiannis, C. Geibel, F. Steglich, P. Fulde, and T. Komatsubara, Nature **410**, 340343 (2001).
- [119] F. Steglich, J. Arndt, O. Stockert, S. Friedemann, M. Brando, C. Klingner, C. Krellner, C. Geibel, S. Wirth, and S. Kirchner, J. Phys.: Condens. Matter **24**, 294201 (2012).

謝辞

本研究を遂行し、本論文にまとめるまでお世話になった方々にここで感謝の意を表します。

指導教員である金道浩一教授にはパルス強磁場という他の研究室では容易に用いることができない特殊な装置を使わせて頂きました。また得られたデータに対してコメント、ご指摘を頂きました。心から御礼申し上げます。

上床美也教授、常次宏一教授、徳永将史准教授、近藤猛准教授、北川健太郎講師には、本論文の主査、副査を快く引き受けていただきました。論文提出の際、審査会、および審査会後も論文の内容に関して多くの貴重なご指摘を頂きました。感謝申し上げます。

富山大学石川義和客員教授には純良な CePdAl の単結晶試料を快くご提供いただきました。また物理学会では貴重なディスカッションのお時間を作っていただき、論文内容に関して多くのコメントを頂きました。感謝申し上げます。

東北大学金属材料研究所の池田陽一助教には CePdAl の投稿論文の執筆の際、結果の議論で行き詰っていた時に多くのコメントやご指摘を頂きまして、論文をまとめ上げることができました。感謝申し上げます。

東京大学物性研究所の榊原俊郎教授には比熱測定装置を快く使わせて頂きました。また測定の際には、榊原研究室の橘高俊一郎助教、D3 の河野洋平氏、D2 の中村翔太氏には多大なご支援を頂きました。感謝申し上げます。

東北大学金属材料研究所の清水悠晴助教、青木大教授には純良な UNi_2Al_3 の単結晶試料および置換物質 $\text{U}(\text{Pd},\text{Ni})_2\text{Al}_3$ の試料をご提供いただきました。また私が東北大学金属材料研究所にて共同利用として研究させていただいた際には、手厚いご支援を頂きました。放射性物質の加工や評価が比較的容易な施設を使わせていただいたことにより研究が大きく進みました。特に、清水助教には、ご自身の研究がお忙しい中、多くのご支援を頂きました。私が学部生の時、北海道大学で所属の異なる研究室でありながら同じ装置を使っており、ご指導いただけてました。その当時から博士課程まで長い間、本当にお世話になりました。感謝申し上げます。

金道研究室近藤晃弘助教には研究領域が近いということもあり、修士、博士課程の5年間を通して多くのご指導をいただきました。私の知識が足りないために、多くの質の低い質問をしてしまって申し訳ありません。近藤助教にご指導いただいたおかげで同じ分野の研究者の方々とともにディスカッションができるようになったと思っています。感謝申し上げます。

金道研究室小濱芳允特任助教には修士課程、および博士課程の前半で行っていたロングパルスを用いた物性測定装置の開発の際に多くのご支援、ご指導を頂きました。感謝申し上げます。

金道研究室川口孝志技術専門員には、マグネットの開発を行っていただきまして、本研究における強磁場の結果を得ることができました。また旋盤などの機械工作は川口氏にご指導いただきました。さらに、短い間でしたがマグネットの線材の熱処理を行っていた際には多くのご支援いただきました。感謝申し上げます。

金道研究室松尾晶技術専門職員には、本研究における 75 T までの強磁場磁化測定の際に多くのご支援を頂きました。また 75 T 測定時マグネットが爆発しどのように後処理をして良いか迷っているときに手伝って頂いて本当に助かりました。感謝申し上げます。

金道研究室荒木和代秘書には、事務手続き等をして頂き、余計なことに時間を取られずに研究を行うことができる環境を整えていただきました。学生なのにならりと相談してしまって申し訳ありません。感謝申し上げます。

嶽山正二郎教授、嶽山研究室中村大輔助教には本論文では載せられませんでした、100 T までの UNi_2Al_3 の磁化測定を行っていただきました。金属試料ということもあり、意味のあるデータが得られる可能性がかなり低い条件であることを承知で貴重な時間を割いていただきました。感謝申し上げます。

松田康弘准教授、松田研究室池田暁彦助教には研究の進捗状況を気にかけていただきました。また飲み会や研究所のイベントで楽しい時間を過ごすことができました。感謝申し上げます。

この他に金道研究室の大圃一実氏、足立伸太郎博士、岩浅歩氏、後藤大樹氏、森理恵氏、大阪大学から留学生として金道研究室に在籍している佐藤和樹氏、徳永研究室三宅厚志助教、河智史朗氏、秋葉和人氏、徳永研究室 OB の赤木暢博士、木原工博士、佐藤由昌博士、渋谷純平氏、嶽山研究室の澤部博信氏、嶽山研究室 OB の宮田敦彦博士、斎藤宏晃博士、佐々木達也氏、間祐樹氏、沼田拓也氏、山下知大氏、松田研究室野村肇宏博士、寺島拓氏、野村和哉氏、秋元昂氏、市川俊和氏、松田研究室 OB の阿部望氏、Lee Suyeon 氏には研究生活を送る上で大変お世話になりました。感謝申し上げます。

最後に、今日まで様々な援助を頂き、このような研究生活の機会を与えて下さった両親と祖父母に感謝申し上げます。