

博士論文(要約)

非磁性基底状態を持つ重い電子系 $\text{PrTr}_2\text{Al}_{20}$ ($\text{Tr} : \text{Ti, V}$) 単結晶に
おける多極子モーメントの強い混成効果

**(Experimental study of strong hybridization effects
in the multipolar heavy fermion systems $\text{PrTr}_2\text{Al}_{20}$ ($\text{Tr} : \text{Ti, V}$))**

辻本 真規

1. 背景

電子相関が強い系は強相関電子系と呼ばれ、結晶内の種々の相互作用により様々な特異な性質が現れる。その中でも特に局在電子と遍歴電子の相互作用が強い場合、高温で成り立っていた局在描像が低温で成り立たなくなり、準粒子の有効質量が重くなった状態となる。このような物質は重い電子系と呼ばれる。重い電子系には局在モーメントを秩序化させようとする RKKY 相互作用と、逆に局在モーメントをスクリーニングしようとする近藤効果が同時に作用する。そして RKKY 相互作用と近藤効果が丁度打ち消しあう点は量子臨界点と呼ばれ、スピンの量子ゆらぎにより重い電子超伝導などの特異な物性が現れる。このような重い電子系の描像はドニアックの相図で表すことができ、これまでの研究によって多くの大変興味深い物性が明らかにされている。

一方で、スピンの代わりに電気四極子モーメントの混成を考慮することにより新しい現象が起こると考えられる。理論的には従来のようなスピン同士との混成に対して、スピン/四極子の 2 つの自由度が同時に混成する四極子 (2 channel) 近藤効果の存在が予測されている。四極子近藤効果の基底状態は局在モーメントが過剰遮蔽された非フェルミ液体になること予測され、種々の物理量に異常が現れる (例えば、電気抵抗率 $\rho \sim T^{1/2}$, 磁化率 $\chi \sim T^{-1/2}$, 比熱 $C \sim T \ln T$) [1]。しかしながらこの四極子近藤効果に関する現象はこれまで実現可能な系が見つかっていなかったため、実験的な研究がほとんど進められてこなかった。

四極子近藤効果の実験的な研究には非磁性である Γ_3 結晶場基底状態と強い混成が必用であるが、近年我々のグループで発見された $\text{PrTr}_2\text{Al}_{20}$ ($Tr: \text{Ti}, \text{V}$) はそれらの条件を満たす稀有な系であることが分かってきた。これらの物質は四極子転移を 2 K (Ti 系), 0.7 K (V 系) において起こし、中性子実験などによって非磁性 Γ_3 結晶場基底状態であることが確認されている [2]。さらに、さまざまな実験でこれらの物質の強い混成効果が観測されている [3]。さらに $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ は常圧下において 0.2 K で [4]、8 GPa の圧力を印加することにより 1 K で超伝導転移を示す。圧力下における準粒子の有効質量は自由電子の 100 倍以上であり、四極子ゆらぎの重い電子超伝導が実現している [5]。 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ は Ti 系に対して化学的圧力がかかった状態であり、常圧下でも混成が強い状態となっている。実際に強い混成によって $\rho \sim T^{1/2}$, $\chi \sim -T^{1/2}$, $C/T \sim T^{-3/2}$ などの異常な振る舞いが見られる [2]。ただしより量子臨界点に近いと考えられる V 系で超伝導が実現されておらず、結晶の純良化が必要だと考えられていた。

2. 目的と手法

本研究では特に混成が強い $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の純良化を行い四極子の混成による様々な現象を実現することをまず第一の目的とした。そして、その実験結果をもとに四極子近藤効果と、四極子のゆらぎによって発現する量子臨界現象の知見を得ることを第二の目的とした。

結晶はアルミニウム自己フラックス法で合成をし、主に希釈冷凍機とパルスチューブ冷凍機を用いて電気抵抗率、比熱、磁化率、磁気グリューナイズン係数を測定した。

3. 実験結果と考察

3-1. PrV₂Al₂₀ の常圧下非磁性重い電子超伝導 [6]

我々は合成パラメーターを丁寧に調整することによって従来の RRR ~ 7 に対して、今回 RRR ~ 19 の結晶を合成することに成功した。そして希釈冷凍機を用いて電気抵抗率、磁化率、比熱を測定したところ、0.05 K において超伝導が現れることを発見した(図 1 (a))。さらに転移温度の磁場依存性を調べたところ、この超伝導が図 1(b)のように磁場に対して鈍感であり、準粒子質量は自由電子の 140 倍程度となっていることが分かった。また、比熱測定では超伝導転移温度よりも高温側の四極子秩序状態において、図 1(c)のように温度の冪乗に比例するふるまいが見られている。このことから、四極子秩序状態中でオービトンのようなギャップレスなモードが四極子ゆらぎにより立ち上がっている可能性が考えられる。基底状態が非磁性であることから、これは初めて常圧下で実現した四極子ゆらぎによる重い電子超伝導である。

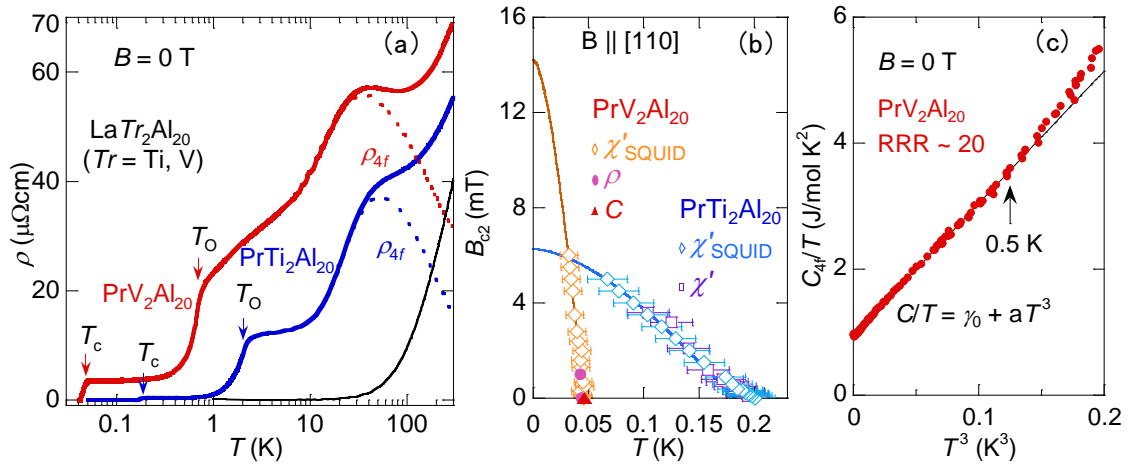


図 1. (a) PrTi₂Al₂₀, PrV₂Al₂₀ の電気抵抗率の温度依存性。本研究で PrV₂Al₂₀ の四極子秩序状態において 0.05 K で超伝導が実現した。(b) 超伝導の温度—磁場相図。実線は WHH フィットtingの結果を表す。PrV₂Al₂₀ の超伝導は常圧下において PrTi₂Al₂₀ よりも磁場に対して鈍感で、準粒子の有効質量が大きい重い電子超伝導状態となっている。(c) 比熱は四極子秩序状態において T^4 に比例する。切片は非常に大きく、 γ が 0.9 J/mol K^2 にも達する。

3-2. 磁場下の物性測定による四極子ゆらぎ量子臨界現象

PrV₂Al₂₀ は前節で述べたようにゼロ磁場常圧下でも四極子のゆらぎによる重い電子超伝導が見られることから、常圧下において量子臨界点近傍にあることが予想されていた。そして共同研究により、 $B = 11$ T $\parallel [111]$ の磁場中電気抵抗率測定において、四極子ゆらぎの量子臨界現象にともなう異常な温度のべき乗測が観測された [7]。そこで四極子ゆらぎ量子臨界現象を確認し、詳細を調べるために磁気グリューナイズン係数と、比熱の測定を磁場中で行った。

磁気グリューナイズン係数 Γ_H を直接測定する手法が確立されているドイツ・アウグスブルグ大学において測定を行ったところ、図 2 のように量子臨界点である 11 T において Γ_H の明瞭な符号反転が見られた。 Γ_H の磁場スイープにおける符号反転は量子臨界点を表すので、11 T における量子臨界点の存在がより揺るぎないものとなった。

さらに、RRR ~ 19 の $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ 結晶に対して 8 T 以下の比熱測定を $B \parallel [111]$, $[110]$, $[100]$ 方向で行った。結果、0 T において見られていた 0.65 K, 0.75 K の 2 段転移は $[111]$ 方向は 6 T、 $[110]$ 方向は 5 T において融合し、1 つの転移になった。 $[100]$ 方向では 8 T まで 2 段転移が残り、4 T 付近では今まで発見されていなかった新しい異常が 0.45 K 付近に見られている。また、全ての方向において、低温側の転移($[100]$ 方向は 0.45 K 付近の転移と 0.65 K 付近の転移)は 4 T 付近において昇温、降温過程にヒステリシスが現れ、1 次転移であることが分かった。このように $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の磁場中相図は複雑であり、反強的な多極子秩序である。よって $B \parallel [111]$ の量子臨界現象は反強的な多極子秩序の抑制によって現れる。

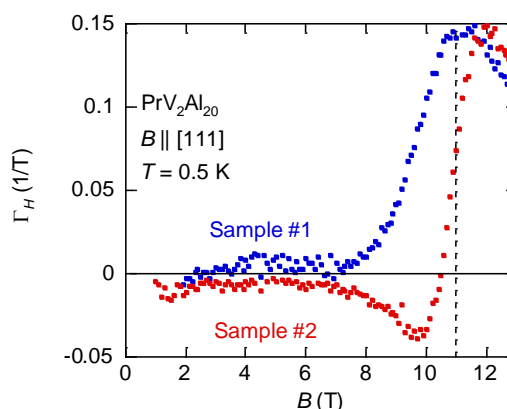


図 2. $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の Γ_H の磁場依存性。点線は量子臨界磁場である 11 T を表す。Sample #1 は RRR ~ 7、Sample#2 は RRR ~ 17 であり、後者の方が結晶の質が良い。Sample#2 においてのみ量子臨界磁場付近で符号反転が見られる。

3-3. 多極子転移点の高温側における磁場中四極子近藤効果

$\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ は四極子転移点の高温側において電気抵抗率、磁化率、比熱などに異常な金属状態が見られ、四極子近藤効果を反映したものである可能性が高いと指摘されてきた [3]。そこで、四極子近藤効果に関する理論的研究と比較をするため、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の磁場中電気抵抗率を調べた。その結果、 $8 \text{ K} < T < 60 \text{ K}$ においては、負の磁気抵抗、 $T < 8 \text{ K}$ では正の磁気抵抗が観測された(図 3)。クリーンな系において負の磁気抵抗を示すふるまいは磁氣的近藤効果または四極子近藤効果の場合に予測されている。磁気抵抗率から自由電子の寄与を差し引き、 $(T + 10)^{0.7} / H$ に対してプロットすると図 3 (b)のように負の磁気抵抗率が見られる領域で一つの曲線にスケールする。このスケールングの温度の冪は近藤効果に対して温度の 1 乗になることが予測されており、実際に多くの系で温度の冪が 1 になっている。一方、四極子近藤効果に対して温度の 0.5 乗が予測されており [8]、今回のように温度の冪が 0.7 になることは、この磁気抵抗率の振る舞いが四極子近藤効果によるものであることを強く示唆する。

さらに、電気抵抗率が $T^{-1/2}$ に依存する温度領域の上限を T_0 とし、 T/T_0 に対して電気抵抗率をプロットする。すると、負の磁気抵抗が見られる領域において一つの曲線に全ての磁場のデータが載り、四極子近藤効果に対する理論的計算結果 [9] と合致する。これらのことから、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ でみられる負の磁気抵抗率は四極子近藤効果によるものであると言える。また、低温側の磁気抵抗が正に転じる領域では四極子近藤効果の理論から外れた振る舞いとなるが、

PrIr₂Zn₂₀ との比較などから、四極子の近藤共鳴や量子臨界現象が理論からの乖離の起源ではないかと考えられる。

4. まとめ

本研究では四極子近藤効果と四極子ゆらぎの量子臨界現象の物性を解き明かすために、PrTr₂Al₂₀ の物性測定を行った。その結果、以下に代表されるような成果が得られた。

1) PrV₂Al₂₀ において、0.05 K で四極子のゆらぎによって発現する常圧下重い電子超伝導を世界で初めて実現した。また、四極子ゆらぎによるギャップレス状態(オービトン)実現の可能性が見出された。

2) 磁気グリューナイゼン係数の直接測定により $B = 11 \text{ T} \parallel [111]$ における四極子ゆらぎ量子臨界現象をとらえた。また、純良結晶を用いた相図を作成し、この量子臨界現象は反強四極子秩序相の抑制によって起きると分かった。

3) PrV₂Al₂₀ において、四極子の無秩序状態において磁場中で四極子近藤効果が実現していることを明らかにした。

5. 参考文献

- [1] D. L. Cox and A. Zawadowski, *Adv. Phys.* **47**, 599 (1998).
- [2] T. J. Sato, S. Ibuka, Y. Nambu, T. Yamazaki, T. Hong, A. Sakai, and S. Nakatsuji, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **86**, 184419 (2012).
- [3] A. Sakai and S. Nakatsuji, *J. Phys. Soc. Japan* **80**, 63701 (2011).
- [4] A. Sakai, K. Kuga, and S. Nakatsuji, *J. Phys. Soc. Japan* **81**, 83702 (2012).
- [5] K. Matsubayashi, T. Tanaka, A. Sakai, S. Nakatsuji, Y. Kubo, and Y. Uwatoko, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 187004 (2012).
- [6] M. Tsujimoto, Y. Matsumoto, T. Tomita, A. Sakai, and S. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 267001 (2014).
- [7] Y. Shimura, M. Tsujimoto, B. Zeng, L. Balicas, A. Sakai, and S. Nakatsuji, *Phys. Rev. B* **91**, 241102 (2015).
- [8] F. B. Anders, M. Jarrell, and D. L. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2000 (1997).
- [9] A. Tsuruta and K. Miyake, *J. Phys. Soc. Japan* **84**, 114714 (2015).

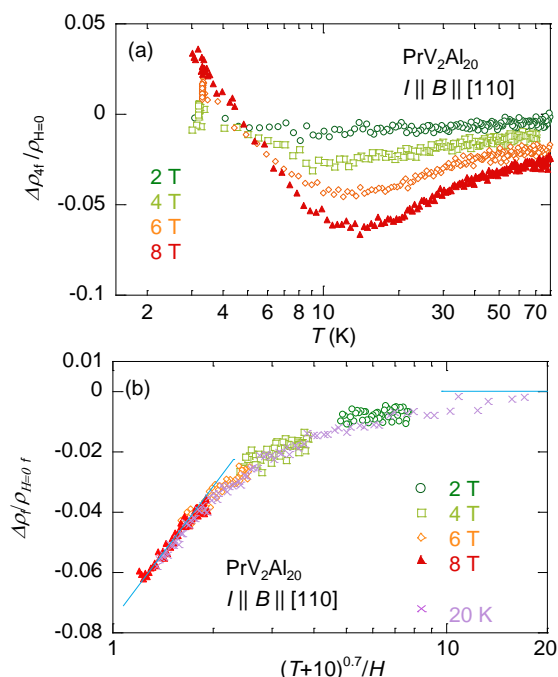


図 3. (a) PrV₂Al₂₀ の磁気抵抗率。磁気抵抗率を求めるにあたって、LaV₂Al₂₀ における電気抵抗率の温度依存性を差し引くことにより、4f 電子の寄与を求めた。(b) $(T+10)^{0.7}/H$ に対する磁気抵抗率。磁気抵抗率が一つの曲線にスケールされる。