

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 29 年度

修士論文

低温熱膨張および磁歪測定による四極子近藤格子
系 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ における多極子秩序の研究

2018年1月22日提出
指導教員 中辻 知 教授 印

永岡 靖浩

目次

1. 序論	3
1.1 研究背景.....	3
1.2 f 電子系	4
1.2.1 基底多重項	5
1.2.2 結晶場.....	5
1.2.3 多極子.....	6
1.2.4 立方晶 O_h 群 f^2 配位の場合のエネルギー固有波動関数	7
1.2.5 Kramers の定理.....	8
1.2.6 近藤効果	8
1.2.7 四極子近藤効果	10
1.2.8 RKKY 相互作用	12
1.2.9 量子臨界点	13
1.3 $\text{PrTr}_2\text{Al}_{20}(\text{Tr} : \text{Ti, V})$	14
1.3.1 結晶場準位	14
1.3.2 多極子秩序	15
1.3.3 強い c - f 混成.....	17
1.3.4 量子臨界現象.....	18
1.3.5 八極子秩序の可能性を示唆する理論	19
1.4 研究目的.....	21
2. 研究手法	22
2.1 試料合成.....	22
2.1.1 Al セルフフラックス法.....	23
2.1.2 高真空縦型炉	24
2.2 試料評価.....	24
2.2.1 電気抵抗率測定	25
2.2.2 比熱測定	25
2.3 熱膨張・磁歪測定	27
2.3.1 熱膨張計	27
2.3.2 バックグラウンドの見積もり	28
2.4 希釈冷凍機	30
3. 実験結果	32
3.1 試料合成.....	32
3.2 熱膨張および磁歪測定(T156).....	34

3.2.1 熱膨張測定	34
3.2.2 磁歪測定	38
3.3 別サンプルにおける測定	44
3.3.1 測定サンプル.....	44
3.3.2 磁歪測定	45
3.3.3 熱膨張測定	48
3.3.4 低温・低磁場相	49
4. 総括.....	52
付録：核の寄与の見積もり.....	53
謝辞.....	54
参考文献	55

1. 序論

1.1 研究背景

物質の多彩な物理現象には電子の持つ自由度が大きく関係している。電子は「電荷」、「スピン」、「軌道」の3つの自由度を持つ。 La_2CuO_4 等のモット絶縁体におけるモット転移は電荷の自由度に由来する物理現象の一つで、よく研究されている。また、スピンの自由度については磁化などを測定することによって直接的にその振る舞いを観測することができる。一方で軌道の自由度に由来する物理現象に関しては、研究に適した系が見つかってこなかったことや、その観測の難しさから近年に至るまで十分な研究がなされていなかった。

近年の実験技術や理論の発展によって、電子の軌道自由度による新奇な物理現象に対する関心が高まってきている。 FeSc_2S_4 や $\text{Ba}_3\text{CuSb}_3\text{O}_9$ において観測されるスピン自由度と軌道自由度がカップルしたスピン軌道液体[1]や、 $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ に代表される鉄系高温超伝導体においても、その転移温度の高さの起源にはスピンの揺らぎと軌道の揺らぎが重要な役割を占めているのではないということが示唆されている[2]。以上の物質はいずれも d 電子系の化合物であり、 d 電子系においては電子のスピン自由度と軌道自由度が強くカップルしていることが知られている。従って、 d 電子系の化合物では軌道自由度のみを見ることは非常に難しい。

一方で、典型的な強相関係である f 電子系化合物の場合、近藤効果と RKKY 相互作用という2つの拮抗する相互作用が生じる。近藤効果が支配的な領域では、物質はフェルミ液体として振る舞い、RKKY 相互作用が支配的な領域では磁気秩序が起こる。さらにこの2つの相互作用が拮抗するところでは、フェルミ液体から磁気秩序相への量子相転移が生じる。この点のことを量子臨界点と呼ぶ。また、量子臨界点を覆い隠すように重い電子超伝導が現れることがある[3,4]。これらは全て局在 f 電子の持つスピンの自由度に由来する効果であり、軌道自由度(多極子自由度)を用いて同様の現象が起きるのかは大変興味深い事柄であり、軌道の自由度について深く理解することは高温超伝導体の謎を解明することにも繋がる可能性を持っている。

実験的にこれらのことを確認するためには、 cf 混成が強く、かつ低温で軌道の自由度のみを持つ系(結晶場基底状態が Γ_3 二重項である物質)が必要である。これまでこれら2つの条件を同時に満たす物質は存在していなかった。しかし、我々の研究室で $\text{PrTr}_2\text{Al}_{20}$ ($\text{Tr} = \text{Ti}, \text{V}$)という、結晶場基底状態が Γ_3 二重項であり、 cf 混成の非常に強い物質の合成に成功した。

本論文では、 $\text{PrTr}_2\text{Al}_{20}$ ($\text{Tr} = \text{Ti}, \text{V}$)の低温での物性について議論する。

1.2 f 電子系

1.2.1 基底多重項 [5,6]

f 電子系では軌道自由度のため状態数が大きくなる。 f 電子がサイト当たり n 個、サイト数が N_L 個の系では、全状態数は $({}_{14}C_n)^{N_L}$ 個となる。これら全ての状態をまともに取り扱うことは難しいので、電子間相互作用(U)やスピン軌道相互作用(λ)の大きさに応じて状態空間を低エネルギー部分に制限することが必要である。その代表例として LS 結合描像と $j-j$ 結合描像がある。 LS 結合は $U \gg \lambda$ 、 $j-j$ 結合は $U \ll \lambda$ の極限を出発点とした描像である。希土類化合物では、基本的に $U \gg \lambda$ が成り立つので LS 結合描像の方が都合がよい。本研究の対象は Pr 化合物であるため、 LS 結合描像について説明する。

LS 結合描像においては、最初は U によるエネルギー利得を最大化し、次にスピン軌道相互作用によるエネルギーを最大化する電子配置が基底多重項となる。つまり Hund 則に従い

- ① $S = \sum_{i=1}^n s_i$ を最大化
- ② ①の条件下で、 $L = \sum_{i=1}^n l_i$ を最大化

するように電子を配置する。これらの状態のうち、

- ③ スピン軌道相互作用 $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ のエネルギー利得を最大化

する $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ が基底多重項となる。 λ の符号はサイト当たりの電子の個数 n が $2l + 1$ より小さいときには正、大きいときには負になる。 f 電子の場合、 $n \leq 7$ の時は $J = |L - S|$ 、 $n > 7$ の時は $J = L + S$ が基底多重項となる。例えば、 f^1, f^{13}, f^2, f^{12} の基底多重項はそれぞれ $(S = \frac{1}{2}, L = 3, J = \frac{5}{2}), (S = \frac{1}{2}, L = 3, J = \frac{7}{2}), (S = 1, L = 5, J = 4), (S = 1, L = 5, J = 6)$ である。図 1.1 に一例として Pr^{3+} の状態である、 f^2 の電子配置の模式図を示す。

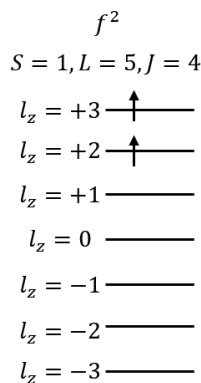


図 1.1 f^2 の電子配置の模式図

1.2.2 結晶場 [7]

多極子に関する研究では結晶場が非常に重要であり、正確な結晶場の情報がなければどのような多極子が活性であるかわからない。そのため多極子の研究は、結晶中における希土類イオンの位置の対称性が高い系について行われることが多い。結晶中の希土類イオンは局在性の強い4f電子を持っており、結晶場の効果により基底多重項は分裂する。4f電子の位置ベクトルを \mathbf{r} 、周りのイオンの点電荷を q_i 、その位置ベクトルを \mathbf{R}_i とすると、結晶場の静電ポテンシャルは

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \quad 2-1$$

と書くことができる。4f電子の電荷分布を $\rho(\mathbf{r})$ としたとき、この静電ポテンシャルによるエネルギーは

$$E = \int \rho(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad 1-2$$

となる。ここで全角運動量演算子 J_z, J_+, J_-, J^2 の多項式で表現される Stevens 等価演算子 O_n^m を導入すると、結晶場ハミルトニアンは以下のようにあらわすことができる。

$$H_{CEF} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m \quad 1-3$$

B_n^m は結晶場パラメータでスカラー量である。

以下例として Pr^{3+} の立方晶 O_h 群における結晶場を考える。ハミルトニアンは以下のように書くことができる。

$$H_{CEF} = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0(O_6^0 - 21O_6^4) \quad 1-4$$

これはパラメータ W と x を用いて

$$H_{CEF} = W \left\{ x \frac{O_4^0 + 5O_4^4}{F(4)} + (1 - |x|) \frac{O_6^0 - 21O_6^4}{F(6)} \right\} \quad 1-5$$

と書きかえることができる。ここで $F(4)$ と $F(6)$ は定数であり、 W は分裂の大きさを決めるスケール因子である。従って、パラメータ x だけで結晶場分裂の仕方は決まる。 $\text{Pr}^{3+}(J = 4)$ の結晶場分裂の様子を図 1.2 示す。

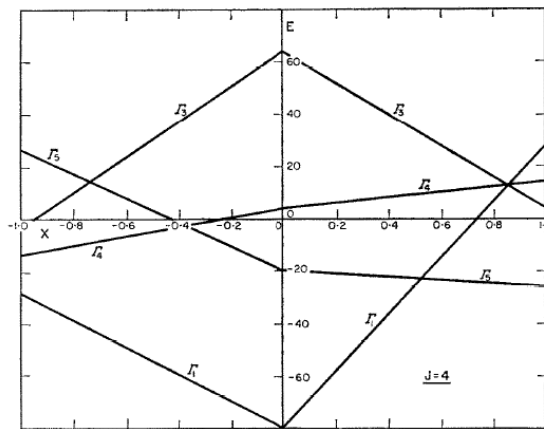


図 1.2 $J = 4$ における結晶場分裂の様子 [8]

例えば W が負で、 $x = -0.5$ の時の結晶場準位はエネルギーの低い順に、 Γ_3 二重項、 Γ_5 三重項、 Γ_4 三重項、 Γ_1 一重項に分裂する。

1.2.3 多極子 [9]

多極子とは波動関数が持つ電荷・磁荷分布の異方性を特徴づける量である。従って、その偏極を定量的に扱うためには電荷分布 $\rho_e(\mathbf{r})$ と磁荷分布 $\rho_m(\mathbf{r})$ を用いればよい。電荷分布と磁化分布は電場 \mathbf{E} と磁化 \mathbf{M} を用いて以下のように書くことができる。

$$\begin{aligned} 4\pi\rho_e(\mathbf{r}) &= \text{div}\mathbf{E}(\mathbf{r}) \\ \rho_m(\mathbf{r}) &= -\text{div}\mathbf{M}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad 1-6$$

これらの偏極は球面調和関数 $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ に射影することで、多極子として表現される。ここで、 $\hat{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{r}}{r}$ は動径方向の単位ベクトルである。Racah規格化された球面調和関数

$$Z_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \equiv \sqrt{4\pi/(2l+1)} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \quad 1-7$$

を導入すると、電気多極子モーメントおよび磁気多極子モーメントは以下の式で与えられる。

$$\begin{aligned} Q_{lm} &\equiv \int d\mathbf{r} r^l Z_{lm}(\hat{\mathbf{r}})^* \rho_e(\mathbf{r}) \\ M_{lm} &\equiv \int d\mathbf{r} r^l Z_{lm}(\hat{\mathbf{r}})^* \rho_m(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad 1-8$$

l は多極子のランクと呼ばれる。系に反転操作を施したときに、 $\rho_e(\mathbf{r}) \rightarrow \rho_e(-\mathbf{r})$ 、 $\rho_m(\mathbf{r}) \rightarrow -\rho_m(-\mathbf{r})$ であり、 $Z_{lm}(-\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^l Z_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ となることから、電気多極子 Q_{lm} は $(-1)^l$ のパリティ、磁気多極子 M_{lm} は $(-1)^{l+1}$ のパリティを持つ。つまり、系が反転対称性を持つとき、 $l = \text{偶数}$ の時は電気多極子、 $l = \text{奇数}$ の時は磁気多極子となる。

1.2.4 立方対称 O_h 群 f^2 配位の場合のエネルギー固有波動関数

例として本研究テーマの物質 $\text{PrT}_2\text{Al}_{20}$ の Pr^{3+} の結晶場である「立方晶 O_h 結晶場中の f^2 配位($J = 4$)」のエネルギー固有波動関数について考える。式 1-5 の結晶場ハミルトニアンを行列表示して、対角化することで以下のように固有波動関数が得られる。

$$|\Gamma_1\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{6}}|+4\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{3}}|0\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{6}}|-4\rangle$$

$$|\Gamma_{5\pm}^{(2)}\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{2}}|\pm 3\rangle - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{2}}|\mp 1\rangle$$

$$|\Gamma_5^{(2)}\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}}|+2\rangle - \sqrt{\frac{1}{2}}|-2\rangle$$

$$|\Gamma_{4\pm}^{(1)}\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{2}}|\mp 3\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{2}}|\pm 1\rangle$$

1-9

$$|\Gamma_4^{(2)}\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}}|+4\rangle - \sqrt{\frac{1}{2}}|-4\rangle$$

$$|\Gamma_3^{(1)}\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{6}}|+4\rangle - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{3}}|0\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{6}}|-4\rangle$$

$$|\Gamma_3^{(2)}\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}}|+2\rangle + \sqrt{\frac{1}{2}}|-2\rangle$$

このように球対称ポテンシャル中で9重縮退していた状態が、立方晶中の結晶場では、 Γ_3 二重項、 Γ_5 三重項、 Γ_4 三重項、 Γ_1 一重項に分裂する。この中でも特に Γ_3 状態は非磁性の二重項であり、磁気双極子の自由度を持たないことから非常に重要である。つまり、 Γ_3 状態で有効な多極子は O_2^0, O_2^2 の電気四極子と T_{xyz} の磁気八極子である。このように多極子自由度のみを持つ状態が現れることが、 f 電子を奇数個持つ Kramers 系との違いであり、 f 電子を偶数個持つ Pr 化合物が電子軌道の研究に適している理由である。

1.2.5 Kramers の定理

f 電子を奇数個持つ系($\text{Ce}^{3+}, \text{Nb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$)は、対称性がどれだけ下がっても必ず磁気的な縮退 (Kramers 縮退)を持つ。このことを Kramers の定理呼ぶ。また、この定理の成り立つ奇数個の f 電子を持つ系を Kramers 系と呼ぶ。

一方で Pr^{3+} などの f 電子が偶数個の系は非 Kramers 系と呼び、対称性が下がっても磁気的な縮退が残るとは限らない。つまり、磁気双極子以外の多極子自由度のみの縮退が残る可能性がある。立方晶 $4f^2$ 配位で実現する可能性のある、 Γ_3 状態である。従って、非 Kramers 系では Kramers 系では実現できない純粋な軌道状態の研究が可能である。しかし非 Kramers 系の多極子の縮退は (Kramers 系の磁気的な縮退が磁場をかけない限り解けないのとは異なり)、結晶の乱れ等による対称性の低下により消失する可能性がある。

以上のような理由から、多極子の研究には結晶の乱れを含まない純良試料を用いる必要がある。純良性一つの指標は多極子転移である。すなわち、多極子転移を示せば Γ_3 の縮退は転移温度より高温では存在していることが保証される。

1.2.6 近藤効果 [10]

金属の電気抵抗率は通常温度を下げると単調に減少するが、微量な磁性不純物が存在するとある温度で極小値をとり、さらに低温で対数的に増大する現象が起こる。これを近藤効果と呼ぶ。

金属中に磁性 f 電子が不純物として一つ入っている状況を考える。その場合のハミルトニアンは

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_f n_{f\sigma} + U n_{f\uparrow} n_{f\downarrow} + \frac{1}{\sqrt{N_A}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} (V_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger f_{\sigma} + h.c.) \quad 1-10$$

ここで、 $n_{f\sigma} = f_{\sigma}^\dagger f_{\sigma}$ である。また、 $f_{\sigma}^\dagger, f_{\sigma}$ は f 電子の生成、消滅演算子である。 $V_{\mathbf{k}}$ は混成の大きさを表す。この式 1-10 のモデルはアンダーソンモデルと呼ばれる。第三項は f 準位に電子が 2 個入ったときの電子間のクーロン相互作用、第四項は f 電子の混成を表す。この第三項と第四項は競合しており簡単に解くことはできない。ここで不純物 f 電子の磁気モーメントを考慮したうえで、基底状態を書くと

$$f_{\downarrow}^\dagger |F\rangle, f_{\uparrow}^\dagger |F\rangle \quad 1-11$$

となる。ここで、状態 $|F\rangle$ は伝導電子がフェルミ準位まで詰まっている状態のことを指す。ここで式 1-10 の第四項 ($H_{\text{hyb}} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} (V_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger f_{\sigma} + h.c.)$) に対する摂動を二次まで考えると、式 1-11 に近い状態になるので

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{hyb}} \frac{1}{E - H_0} H_{\text{hyb}} \quad 1-12$$

を式 1-11 に作用させる。 $f_{\downarrow}^\dagger |F\rangle$ もしくは $f_{\uparrow}^\dagger |F\rangle$ に近い状態に戻ってくる過程を考える。そのような過程は 2 つあり、過程①は中間状態で f 電子がいなくなる。過程②は中間状態でスピンの向き異なる f 電子が 2 つになる。というものである。これらをすべて計算し足し合わせると

$$H_{\text{eff}} = \frac{1}{N_A} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} \frac{V^2}{2} \left(-\frac{1}{\epsilon_f} + \frac{1}{\epsilon_f + U} \right) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \sigma_{\sigma\sigma'} c_{\mathbf{k}'\sigma'} S$$

$$+ \frac{1}{N_A} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} V^2 \left(-\frac{1}{\epsilon_f} - \frac{1}{\epsilon_f + U} \right) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma}$$
1-13

となる。このうち第一項は交換相互作用と呼ばれるもので、混成の前後でスピンの反転する。第二項はスピンに依らない散乱を与える。ここで第一項による電子の散乱を2次 Born 近似を用いて考える。

$$H_{\text{ex}} = \frac{J}{2N_A} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \sigma_{\sigma\sigma'} c_{\mathbf{k}'\sigma'} S$$

$$J = V^2 \left(-\frac{1}{\epsilon_f} + \frac{1}{\epsilon_f + U} \right)$$
1-14

$\epsilon_f + U > 0$ かつ $\epsilon_f < 0$ のときは $J < 0$ となるので、伝導電子のスピンと局在 f 電子のスピンを互いに逆方向に向けようとする反強磁性的な有効相互作用が働く。ここで Fermi の黄金律より状態 (\mathbf{k}, σ) から (\mathbf{k}', σ') へ散乱される確率 $W(\mathbf{k}, \sigma \rightarrow \mathbf{k}', \sigma')$ は

$$W(\mathbf{k}, \sigma \rightarrow \mathbf{k}', \sigma') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}', \sigma' | T | \mathbf{k}, \sigma \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}'})$$
1-15

と書ける。 T は散乱の T 行列であり

$$T = H_{\text{ex}} + H_{\text{ex}} \frac{1}{E - H_0} H_{\text{ex}} + \dots$$
1-16

また、 $|\mathbf{k}, \sigma\rangle$ はフェルミ面の外側に電子がいる状態で

$$|\mathbf{k}, \sigma\rangle = c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger |F\rangle$$
1-17

である。2次 Born 近似を考えているので J が2次の項まで考慮して、全ての終状態 (\mathbf{k}', σ') について式1-15の散乱確率 $W(\mathbf{k}, \sigma \rightarrow \mathbf{k}', \sigma')$ を足し合わせると、緩和時間 τ の逆数が以下の式のように不純物濃度 c に比例することが分かる。

$$\frac{1}{\tau} \propto cJ^2 S(S+1) \left\{ 1 + 2JN(\epsilon_F) \log \frac{k_B T}{D} \right\}$$
1-18

式1-18のカッコ内第二項が近藤効果を引き起こす項であり、 $J < 0$ の時この項は低温で増大する。

電気抵抗 R は電流の緩和時間 τ の逆数に比例する。合金の電気抵抗は、前述の不純物による抵抗と格子振動による散乱に起因する抵抗があるので

$$R = c(A - B \log T) + DT^5$$
1-20

となる。 c は不純物濃度、 A, B, D は定数である。

1.2.7 四極子近藤効果 [11,12]

四極子近藤効果とは、字の通り四極子モーメントを介した近藤効果のことである。1.2.6節で説明した、磁気モーメントについて作用する近藤効果の交換相互作用ハミルトニアン H_{ex} に新しい自由度(チャンネル)を加えると

$$H_{\text{ex}} = \frac{J}{2N_A} \sum_{kk'\sigma\sigma'} \sum_{m=1}^n c_{km\sigma}^\dagger \sigma_{\sigma\sigma'} c_{k'm\sigma'} S \quad 1\cdot21$$

と書くことができる。 $J < 0$ 、つまり反強磁性的だとする。スケーリング理論を使って基底状態を考えてみる。温度を下げると、結合定数は繰り込みで大きくなるので、強結合($J \rightarrow \infty$)へスケールされる。このような場合では不純物スピンはできる限り伝導電子に遮蔽されていると考えることができる。遮蔽のされ方は、チャンネル数 n とスピン S の大きさによって3つに分類される。

(1) $n = 2S$ の場合、(2) $n < 2S$ の場合、(3) $n > 2S$ の場合である。このうち(3)について考える。

$n > 2S$ の場合、不純物スピンは伝導電子によって過剰に遮蔽され、 $S' = \frac{n}{2} - S$ のスピンが残留する。これは $R \ln(n - 2S + 1)$ のエントロピーが残ることを意味している。隣接サイトから遷移してくる伝導電子は、残留するスピンと逆向きのスピンをもつ伝導電子のみが許される。したがって、残留スピン S' と伝導電子の間には反強磁性的な相互作用が働いていることになる。この場合は強結合にスケールされるので、繰り込みをするごとに結合は強くなる。この場合の遮蔽の様子を図 1.3 に示す。

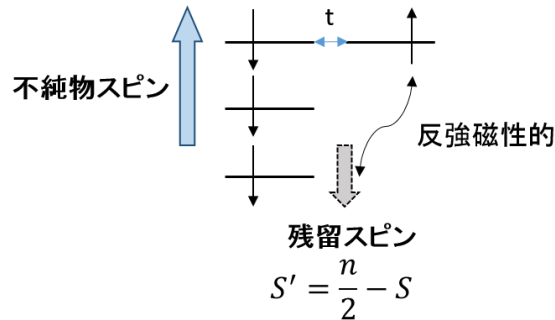


図 1.3 $n > 2S$ の場合の一例

$J \rightarrow \infty$ までスケールされたとしても残留スピン S' は完全に遮蔽されることはない。従って、 $0 \rightarrow \infty$ の間の中間点に固定点を持つことになる。例えば $n = 2, S = \frac{1}{2}$ の場合は残留エントロピー $S = R \ln \sqrt{2}$ を持つ非フェルミ液体となる。

上述の(3)の場合で特に $n = 2, S = \frac{1}{2}$ のものが四極子近藤効果に相当し、2チャンネル近藤効果とも呼ばれる。実際に、 $f^2(\text{Pr}^{3+}, \text{U}^{4+})$ 化合物で結晶場基底状態が Γ_3 状態である場合、2チャンネル近藤モデルが適用できるとCoxによって理論的に指摘された[12]。

- ① 基底状態は立方晶 Γ_3 二重項である、その他の結晶場準位はエネルギー的に基底状態から十分離れているとして無視する。
 - ② 電子数が異なる状態の中で最もエネルギーが低いものは f^1 の Γ_7 二重項とする。
- 以上2つの仮定をする。伝導電子を放出、吸収することによって f 電子の価数は変化し、 f^2 の Γ_3 と f^1 の Γ_7 の二状態を移り変わる。この際に放出、吸収される電子は群論的に Γ_8 部分波に限られ

る。 Γ_3 状態は四極子自由度 α のみを持つが、 Γ_7 状態は四極子自由度 α に加えてスピン自由度 μ をもつ。この系におけるアンダーソンハミルトニアンは

$$H_{378} = \sum_{k\alpha\mu} \epsilon_k c_{k8\alpha\mu}^\dagger c_{k8\alpha\mu} + \tilde{\epsilon}_f \sum_{\alpha} |f^2\Gamma_3, \alpha\rangle \langle f^2\Gamma_3, \alpha| + H_{\text{hyb}} \quad 1-22$$

$$H_{\text{hyb}} = -\frac{V}{\sqrt{N_S}} \sum_{k\alpha\mu} \text{sgn}(\mu) (|f^2\Gamma_3, \alpha\rangle \langle f^1\Gamma_7, -\mu| c_{k8\alpha\mu} + \text{h. c.}) \quad 1-23$$

と書くことができる。ここで V は混成の強度、 N_S はユニットセル内の原子数、 $\tilde{\epsilon}_f$ は $-f^2$ 状態間のエネルギー差である。ハミルトニアン H_{hyb} は f^2 配位の Γ_3 状態が Γ_8 の伝導電子に遷移し、 f^1 配位の Γ_7 状態へと励起されていることを示している。上式に Shrieffer-Wolf 変換を用いることで、以下の近藤ハミルトニアンを求めることができる。

$$H_{\text{quad.Kondo}} = \sum_{k\alpha\mu} \epsilon_k c_{k8\alpha\mu}^\dagger c_{k8\alpha\mu} - J\tau_I [\tau_{c8\uparrow}(0) + \tau_{c8\downarrow}(0)]$$

$$\text{ただし、} J = \frac{2V^2}{\tilde{\epsilon}_f} < 0, \quad \tau_I^i = \sum_{\alpha\alpha'} |f^2\Gamma_3, \alpha\rangle \langle f^2\Gamma_3, \alpha'|, \quad 1-24$$

$$\tau_{c8\mu}^i(0) = \frac{1}{N_S} \sum_{k,k',\alpha,\alpha'} \tau_{\alpha\alpha'}^i c_{k8\alpha\mu}^\dagger c_{k8\alpha\mu}$$

ここで、 τ_I^i は Γ_3 の多極子演算子、 $\tau_{c8\mu}^i$ は伝導電子による対応する多極子演算子を表す。また、このハミルトニアンの物理的な描像は図 1.4 のようになる。

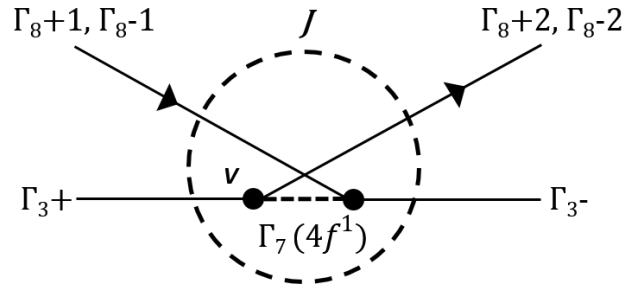


図 1.4 3-7-8 モデルでの散乱過程

上図での散乱過程は

1. 不純物サイトの f^2 配位 Γ_3+ 状態が $\Gamma_8+2(\Gamma_8-2)$ の伝導電子に遷移する。
2. f^1 配位の Γ_7 状態に励起される。
3. $\Gamma_8+1(\Gamma_8-1)$ の伝導電子が不純物サイトに遷移し、 Γ_3- 状態となる。

上記の 3 過程で中間状態である Γ_7 状態を排除すると、伝導電子と f 電子の間で四極子モーメントの交換相互作用が働いていると考えることができる。

1.2.8 RKKY 相互作用

格子系では、各格子点に f 電子の局在モーメントが配置されているので隣接 f 電子間での相互作用が発現することが期待される。実際に磁気モーメントの自由度に対して RKKY 相互作用と呼ばれる伝導電子を媒介にした相互作用が隣接 f 電子間に働き、磁気秩序を引き起こすことが知られる[10]。式 1-10 では無数の伝導電子の中の 1 つの磁性不純物 f 電子を考えたが、この不純物 f 電子を周期的に配置すると、式 1-10 を格子系のモデルに拡張することができる。

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_{i,\sigma} E_f n_{i\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \frac{1}{\sqrt{N_A}} \sum_{k\sigma} (V_k c_{k\sigma}^\dagger f_{k\sigma} + \text{h.c.}) \quad 1-25$$

ここで、 $n_{i\sigma} \equiv f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma}$ 、 $f_{k\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N_A}} \sum_i e^{-ikR_i} f_{i\sigma}$ である。このハミルトニアンを周期アンダーソンモデルと呼ぶ。このハミルトニアンから

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + J \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad 1-26$$

の近藤格子モデルが得られる。

局在スピン $\mathbf{S}_\alpha (\mathbf{r}_\alpha = 0)$ と伝導電子 $\mathbf{s}_i (\mathbf{r}_i)$ 間には相互作用

$$H_{\text{int}} \equiv -J \sum_i \mathbf{S}_\alpha \cdot \mathbf{s}_i \delta(\mathbf{r}_i) = g\mu_B \sum_i \mathbf{H}_{\text{eff}} \mathbf{s}_i \quad 1-27$$

が働く。この式は局在スピンから伝導電子が有効磁場 $\mathbf{H}_{\text{eff}} \equiv -J \mathbf{S}_\alpha \delta(\mathbf{r}_i) / g\mu_B$ を感じていると考えることができる。この局在スピンで誘起される \mathbf{s}_i はスピン感受率 χ_q と式 $\chi_q \mathbf{H}_q = -g\mu_B \mathbf{s}_q$ で結びついている。 $\mathbf{s}_q, \mathbf{H}_q$ はそれぞれ $\mathbf{s}_i, \mathbf{H}_{\text{eff}}$ のフーリエ変換であり、 $\mathbf{H}_q = -J \mathbf{S}_\alpha / g\mu_B$ であるから

$$\mathbf{s}_q = \frac{J}{g^2 \mu_B^2} \chi_q \mathbf{S}_\alpha \quad 1-28$$

逆フーリエ変換を行うと

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}_i) = \frac{J}{g^2 \mu_B^2 V} \sum_q \chi_q \mathbf{S}_\alpha e^{iqr_i} \quad 1-29$$

となる。従って、磁性原子の間には

$$H_{\text{RKKY}} = -\frac{J^2}{g^2 \mu_B^2} \left\{ \frac{1}{V} \sum_q \chi_q e^{iqr_i} \right\} \mathbf{S}_\alpha \mathbf{S}_\beta \quad 1-30$$

の相互作用が働く。この相互作用を RKKY 相互作用と呼ぶ。

1.2.9 量子臨界点

前述の通り、格子系では近藤効果と RKKY 相互作用という二つの相互作用が存在する。

近藤効果は電子の局在モーメントを遮蔽しようとする現象であり磁気秩序を抑制しようとする効果を持つと考えることができる。近藤効果の温度スケールは結合定数 J_{cf} に対して

$T_K \sim \exp\left(-1/J_{cf}D(\epsilon_f)\right)$ と指数関数的にスケールする。一方で RKKY 相互作用は、磁気秩序を引き起こす相互作用であり、 $T_{\text{RKKY}} \sim J_{cf}^2 D(\epsilon_f)$ というように結合定数 J_{cf} の二乗にスケールする。つまり、伝導電子と f 電子の相互作用が小さい系では RKKY 相互作用が優勢になるため、秩序化が起こるが、伝導電子と f 電子の相互作用が大きくなるにつれ近藤効果が支配的になり、秩序化が抑制されることになる。このことから、 $T_K \sim T_{\text{RKKY}}$ となる点が存在することが分かる。これは絶対零度での相転移(量子相転移)が存在することを意味している。また、この点を量子臨界点 (Quantum Critical Point=QCP)と呼ぶ。以上の様子を概念的に相図にしたものを Doniach 相図と呼び、図 1.5 に示す。また、QCP 近傍では、磁気モーメントの揺らぎが媒介となった非従来型の超伝導や非フェルミ液体的性質といった興味深い物理現象が観測されている。

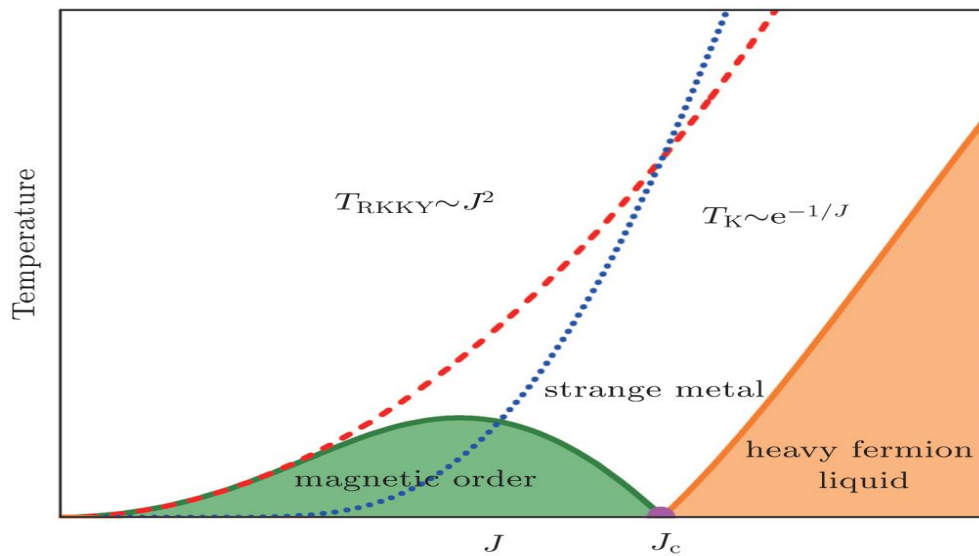


図 1.5 Doniach 相図[13]

1.3 PrTr₂Al₂₀(Tr : Ti, V)

Pr³⁺は4f電子を2個持つ非Kramers系である。従って、非磁性の基底状態を取ることが可能である。そのためPr化合物は電子軌道の研究を行うのに適した系である可能性が高い。なかでもPrTr₂Al₂₀(Tr : Ti, V)はCeCr₂Al₂₀型の立方晶構造を持つ化合物であり[14]、Pr サイトはCubicの対称性を持つ。結晶構造は図1.6に示すようになっており、Prイオンが16個のAlイオンに囲まれている。このことから伝導電子とf電子の混成が強いことが予想されており、量子臨界現象の研究にも適しているのではないかと考えられている。以下、このPrTr₂Al₂₀について先行研究の結果から紹介していく。

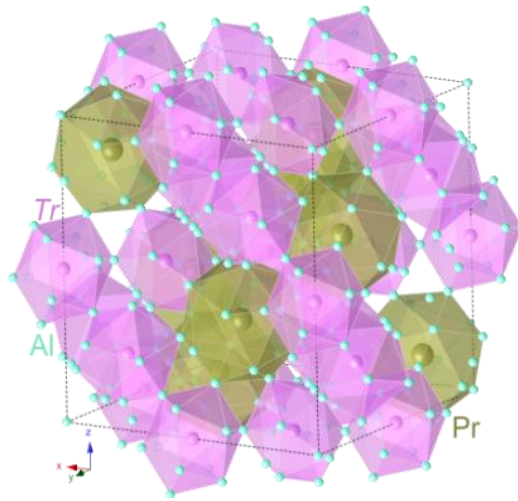


図 1.6 PrTr₂Al₂₀の結晶構造 [15]

1.3.1 結晶場準位

PrTr₂Al₂₀の結晶場基底状態は、磁化率やエントロピーの振る舞いから結晶場第一励起状態からそれぞれ~55 K (Ti系)、~40 K (V系)離れた非磁性のΓ₃二重項であると考えられている[14]。特にTi系では弾性率測定[16]や非弾性中性子散乱実験[17]などから基底状態はΓ₃二重項だと確認されている。また、結晶場のエネルギー順位は図1.7に示すようになっている。

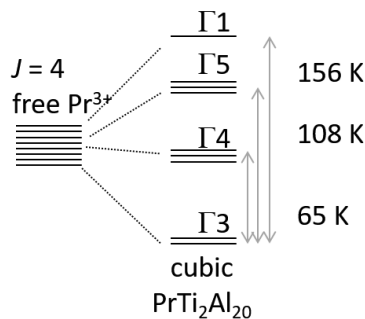


図 1.7 PrTi₂Al₂₀の結晶場準位

このことからTiの系は十分低温では電気四極子もしくは磁気八極子の自由度のみを持つことが

分かる。実際にこの物質が低温で基底状態が非磁性であることは磁化率が低温で一定値を持つことから確認されている[14]。

Vの系では比熱測定などより結晶場準位の見積もりが行われている。比熱測定の結果は図 1.8 のようになっている。これは比熱の測定値から4f電子を持たない、 $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$ の比熱のデータを差し引くことで、比熱の4f電子の寄与を見積もったものである。 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の比熱の値が高磁場下(9 T)のものとゼロ磁場のものとほとんど一致しており、磁場に対する応答がほとんど無い。これは、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の基底状態が非磁性であることを示唆していると言える。基底状態に磁気双極子の自由度が残っている場合、磁場を掛けるとショットキー型の比熱が確認されるはずである。

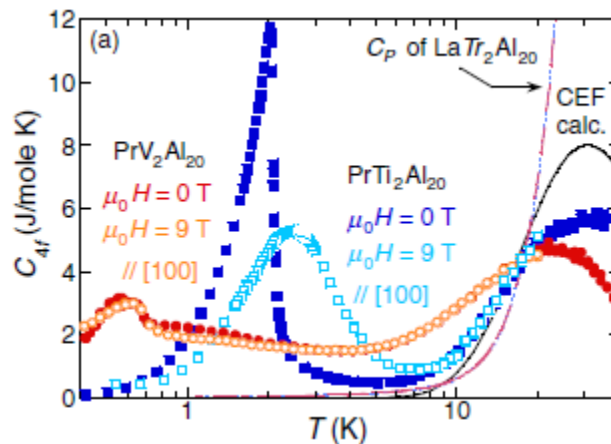


図 1.8 $\text{PrTr}_2\text{Al}_{20}$ の比熱の4f電子の寄与 [14]

1.3.2 多極子秩序

比熱測定や電気抵抗率測定において $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ は $T_Q = 2 \text{ K}$ で、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ は $T_Q = 0.6 \text{ K}$ で異常が確認されている[14]。これは基底状態における多極子秩序によるものだと考えられている。磁場中での比熱測定の結果を図 1.9 に示す。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ では比熱のピークが磁場を掛けるとともに高温側にシフトしながらブロードになっていることが分かる。このことから $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の基底状態は低温で強四極子秩序(FerroQuadrupole order : FQ)を示していると考えられている。また、磁場下で転移温度が高温側にシフトすることは多極子秩序の特徴である。これは磁場によって誘起された磁気双極子が多極子秩序を安定化させるためだと考えられる。また、中性子散乱実験[17]やNMR測定[18]によって、この強四極子秩序の秩序変数は O_2^0 であると考えられてきたが、低温熱膨張測定[19]の結果などから O_2^0 と O_2^2 が混在している可能性も示唆されている。

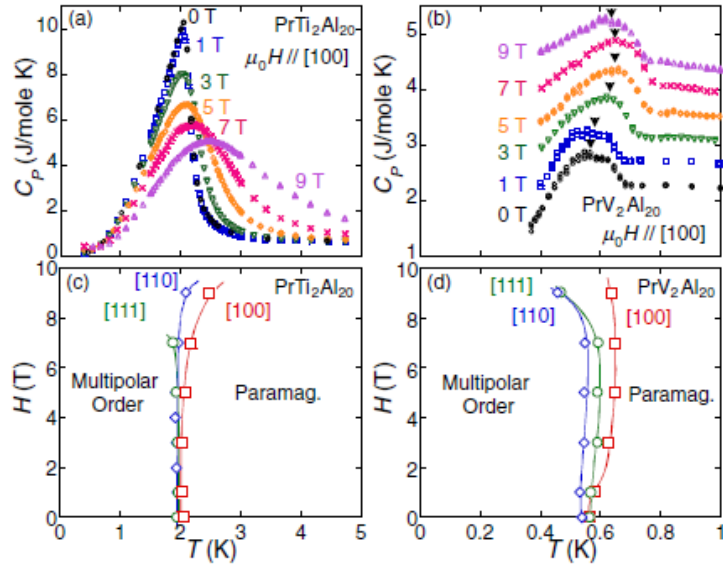


図 1.9 $\text{PrTr}_2\text{Al}_{20}$ の磁場中比熱

一方で $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の場合高磁場下でも比熱のピークが高温側にシフトしブロードになる様子は観測されない。このことから $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ が反強多極子秩序であると考えられる。

さらに興味深いことに $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ 、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ ともに試料を純良化することによって $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ では $T_c = 200 \text{ mK}$ 、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ では $T_c = 50 \text{ mK}$ において多極子秩序と共存する超伝導を示すことが分かっている[20,21]。

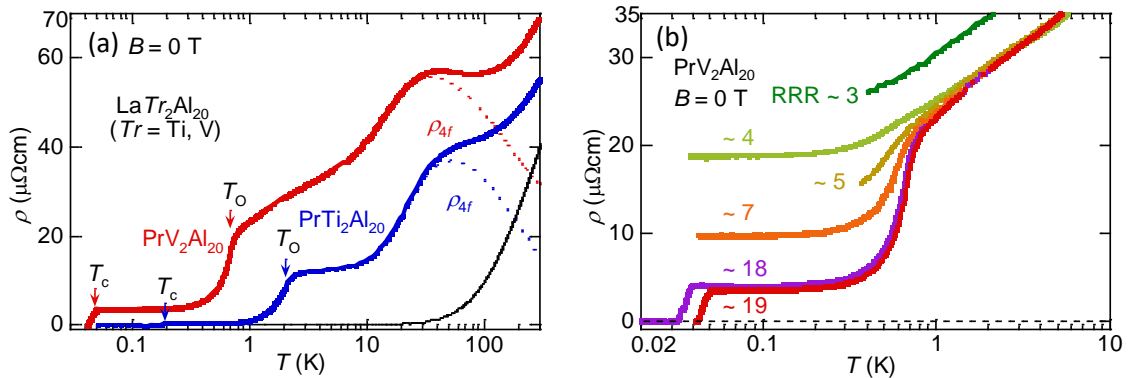


図 1.10 $\text{PrTr}_2\text{Al}_{20}$ の電気抵抗率における4f電子の寄与とサンプル依存性[21]

また純良試料の $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ では、比熱において $T_Q = 0.6 \text{ K}$ で観測されていたピークが $T_Q = 0.75 \text{ K}$ と $T^* = 0.65 \text{ K}$ の二つに分裂することが観測されている[22]。この二段転移の起源は未だはっきりとわかってはいないが、後述する通り磁気八極子の自由度が関わっている可能性を示唆する研究成果も出ている。図 1.11 に比熱の二段転移の様子を示す。

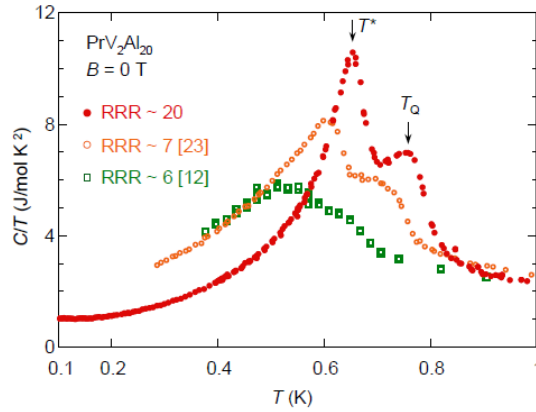


図 1.11 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の比熱における二段転移[22]

1.3.3 強い c - f 混成

$\text{PrTr}_2\text{Al}_{20}$ はその結晶構造から、伝導電子と f 電子との間に強い相互作用が働いていることが予想されている。実際に様々な測定からこの物質の c - f 混成強さが確認されている。例えば、 $4f$ 電子の寄与による電気抵抗率 ρ_{4f} において、 $T > 100$ K の高温領域において $\rho_{4f} \sim -\ln T$ の近藤効果の温度依存性となっている[14]。これは結晶場励起した電子が磁気散乱を起こすために見られる現象であり、近藤効果が起こっていることから伝導電子と f 電子の混成が強いことを意味している。また、NMR 測定において超微細結合定数 A_{hf} が求められており、Al(3) に対する値が $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ では $1.70 \text{ kOe}/\mu_B$ 、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ では $2.34 \text{ kOe}/\mu_B$ となっている。この値は Al(3) サイトに対して典型的な双極子相互作用から予測される $0.34 \text{ kOe}/\mu_B$ という値に対して、それぞれ 5 倍と 7 倍程度大きくなっている。これは強い c - f 混成効果の表れである[23]。さらに Ti 系では光電子分光による近藤共鳴ピークが $T = 25$ K で確認されており[24]、この結果も同様に c - f 混成が強いことを示している。

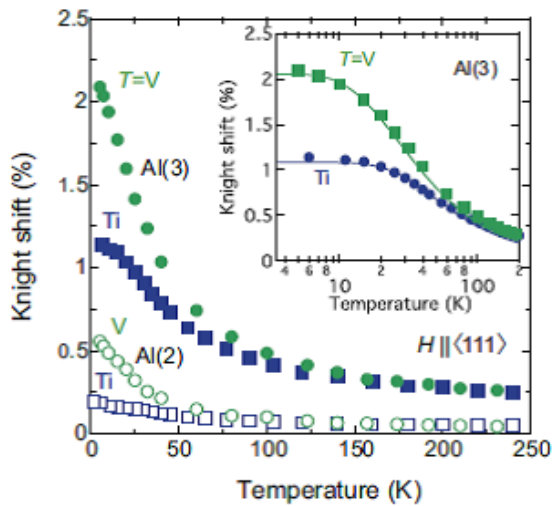


図 1.12 NMR 測定から得た $K-T$ プロット[23]

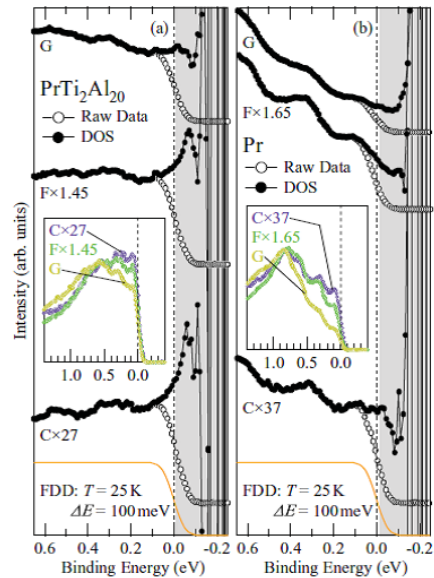


図 1.13 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ における光電子分光[24]

1.3.4 量子臨界現象

1.2.9 節で述べたように f 電子系では RKKY 相互作用と近藤効果が拮抗するところに量子臨界点が存在することが示唆されている。しかし、1.2.9 節で記した Doniach 相図は通常の近藤格子に対して考えられるものである。この相図を軌道自由度に対して考えてみると図 1.14 のような相図が想像される。これは c - f 混成が強い場合に期待されるもので、四極子 RKKY 相互作用と四極子近藤効果の拮抗するところに軌道自由度に対する量子臨界点が存在すると考えられている。また、QCP 近傍では超伝導や非フェルミ液体的な振る舞いといった異常な金属状態が期待される。

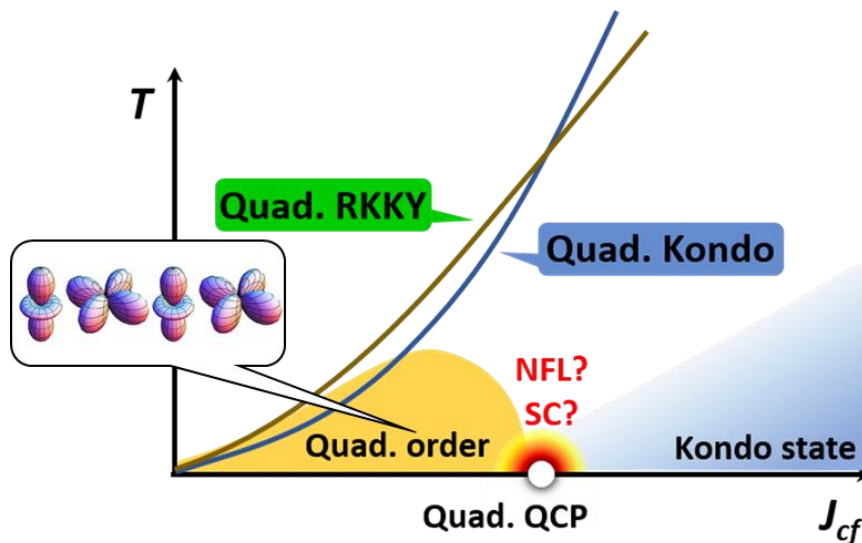


図 1.14 軌道自由度に対して考えられる Doniach 相図

実際に 1.3.2 節で述べたように $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ 、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ はいずれも多極子秩序と共存する超伝導を示す。特に V 系での超伝導は有効質量の増大を伴った重い電子超伝導である。この系は低温では軌道の自由度のみを持つので、軌道自由度の揺らぎを媒介にした超伝導の可能性が期待されている。また、Ti 系においても高圧下で超伝導転移温度が上昇し有効質量も増大し、重い電子超伝導が発現することが確認されている[25]。

さらに V 系では高磁場下での磁気抵抗測定において磁場を $[111]$ 方向に印加した時に $B = 11$ T でピークを持つ。また、図 1.17 で確認できるように $B = 9.5$ T までは多極子転移による電気抵抗率の折れ曲がりが見えているが、さらに磁場を大きくすると $B = 11$ T 付近で多極子転移は確認されなくなり、上凸の温度依存となる。さらに磁場を上げ $B = 15$ T では電気抵抗率は下凸の温度依存になり、 $T = 0.6$ K 以下では T^2 に比例するフェルミ液体となっていることが分かる。このことから $B = 11$ T に量子臨界点が存在していると考えられることができる[26]。これは多極子揺らぎの量子臨界現象であると考えられており、多極子揺らぎの量子臨界現象が観測されたのはこれが初めてである。

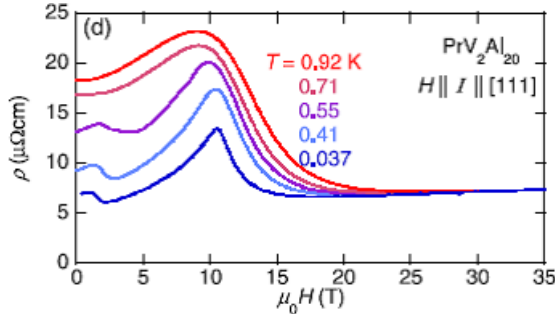


図 1.15 PrV₂Al₂₀の磁気抵抗[26]

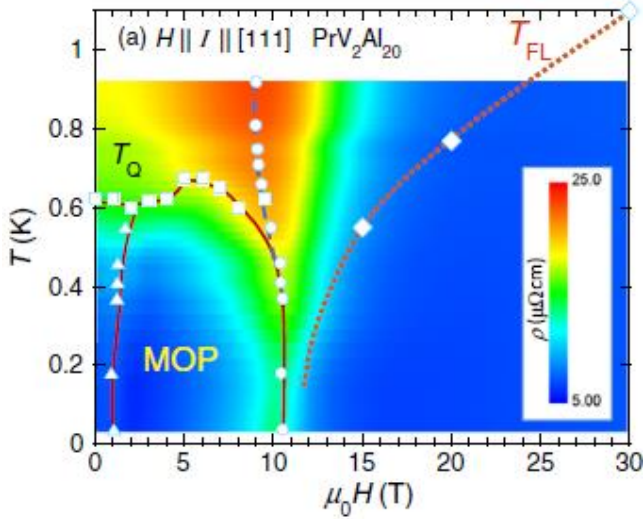


図 1.17 磁気抵抗測定から得られたPrV₂Al₂₀の相図[26]

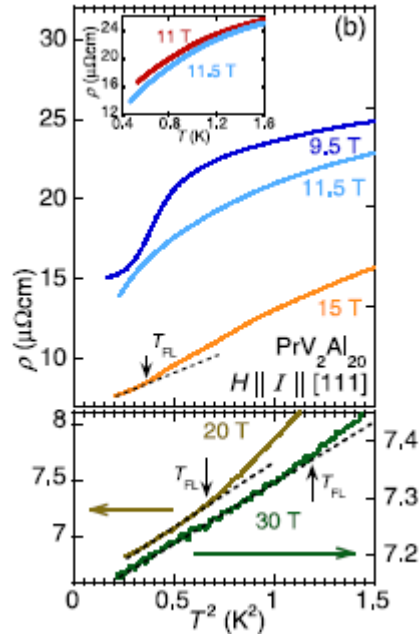


図 1.16 PrV₂Al₂₀の磁気抵抗[26]

1.3.5 八極子秩序の可能性を示唆する理論[27]

PrTr₂Al₂₀は四極子秩序であると考えられてきたが、トロント大学の Yong Beak Kim らのグループによる理論研究は基底状態で四極子と八極子が混在している可能性を示唆している。

この研究はフラストレートしたPr³⁺の格子で許される局在モーメントモデルを2スピンと4スピンの相互作用で考えており、その時のハミルトニアンは以下のように書ける。

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} (\vec{\tau}_i^\perp \cdot \vec{\tau}_j^\perp + \lambda \tau_i^z \tau_j^z) - K \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle \langle\langle km \rangle\rangle} \vec{\tau}_i^\perp \cdot \vec{\tau}_j^\perp \tau_k^z \tau_m^z \quad 1-31$$

第一項が2スピン相互作用の項、第二項が4スピン相互作用の項である。ここで $\tau_x = -\frac{1}{4}O_2^x$ 、

$\tau_y = -\frac{1}{4}O_2^y$ で四極子を表しており、 $\tau_z = \frac{1}{3\sqrt{5}}T_{xyz}$ で八極子を表している。また、 $\vec{\tau}^\perp \equiv (\tau_x, \tau_y)$ である。

今、最近接原子と第二近接原子との相互作用のみを考えているので $J_{ij} = J_1, J_2$ のみとなる。

PrV₂Al₂₀の様々な実験結果等と合うようにパラメータを $J_1 = +1$ 、 $K = 0.15$ 、 $J_2 > 0$ と選ぶと、図 1.18 のような温度相図が得られる。

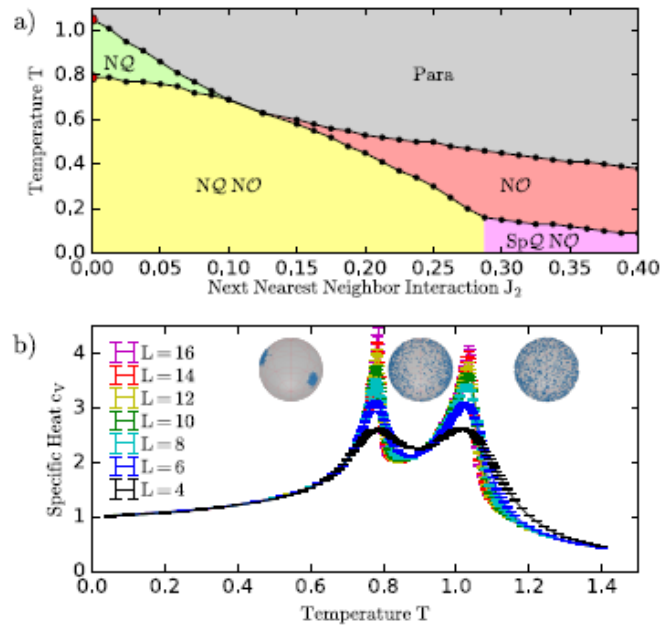


図 1.18 モンテカルロ法により得られた温度相図[27]

図中のNQ, NOはそれぞれ Neel Quadrupole と Neel Octupole でありネールオーダーのような反強的な四極子、八極子秩序を表す。SpQはスパイラルオーダーである。図 1.18(b)は $J_2 = 0$ における比熱の温度変化である。1.3.2 節で述べたように $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ は比熱に二段転移をもっており、その結果とよく合っている。さらにこの二段転移は相図から判断すると高温側の転移は反強四極子転移であり、低温側の転移は反強的な四極子と八極子の混在している相への転移であると言える。また、 $J_2 \neq 0$ の領域でも八極子秩序相は存在している。

1.4 研究目的

軌道自由度の研究は非常に興味深い研究であるが、実験的に研究するには十分適した系が見つかってこなかった。 $\text{PrTr}_2\text{Al}_{20}$ は非磁性の結晶場基底状態を持つので多極子の自由度のみを持つので、軌道自由度のみによる物理を研究することができる。さらに*c-f*混成が強いことから、軌道自由度の揺らぎを媒介にした量子臨界現象の研究を行うためには理想的な系である。特に $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ はTi系よりも混成が強いことから量子臨界現象の研究にはより適している。

本研究の目的は、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ における軌道自由度による量子臨界性を明らかにすること、さらに多極子秩序相のより深い理解をすることである。従って、軌道自由度の振る舞いをより直接的に観測できる熱膨張および磁歪測定を用いて研究を行った。

2 研究手法

2.1 試料合成

2.1.1 Al セルフフラックス法

本研究に用いた試料は Al セルフフラックス法によって合成された。以下に手順を示す。

- (1) 原料を Pr : V : Al = 2 : 2 : 45, 2 : 2 : 35, 2 : 2 : 30 の三つのモル比で秤量し、2ml のアルミナ坩堝に入れる。原料の純度と購入先は表 2.1 に記す。
- (2) 2ml のアルミナ坩堝を 50ml のアルミナ坩堝の中に置き、別の 50ml アルミナ坩堝 6 個をスペーサーとして炉内に入れ、原料が炉の温度中心に来るようにする。
- (3) 炉内をディフュージョンポンプで十分に真空引きしたのち Ar を流し、図 2.1 の温度シーケンスで昇温を始める。
- (4) 合成終了後、サンプルの入った坩堝を石英管の中に真空封入する。その際、サンプルの入った坩堝と同じサイズの 2ml のアルミナ坩堝を逆さまに入れて蓋をする。また、試料とフラックスを遠心分離機で分離する時クッションの役割を果たすために、蓋にした坩堝の中と上部にクウォーツウールを入れる。(図 2.2 参照)
- (5) サンプルを入れ、真空封入した石英管をボックス型電気炉に入れ 900°C または 750°C まで加熱し、その温度において遠心分離機でフラックスを取り除く。

原料	純度 (%)	購入先
Pr	99.99	AMES Lab.
V	99.9	レアメタリック
Al	99.999	九州三井アルミ

表 2.1 原料の純度と購入先

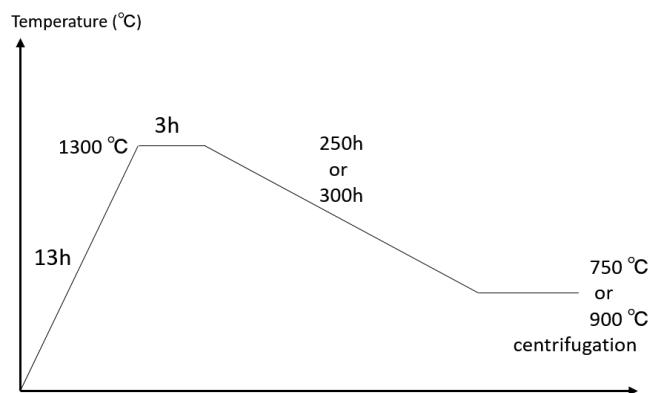


図 2.1 高真空縦型炉の温度シーケンス

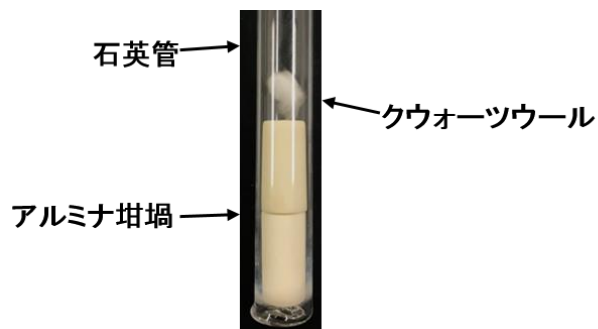


図 2.2 石英管に封入されたサンプル

2.1.2 高真空縦型炉

本研究の試料合成には独自に組み上げた高真空縦型炉を用いた(図 2.3)。この炉で合成を行う場合はボックス型電気炉と違い石英を使用しなくていいので、石英が脆くなる 1100°C以上に温度を上げることができる。発熱体にはシリコニット社製 Dsp30 で最大 1500°C程度まで上げることができる。温度計には白金-ロジウム熱電対を用いた。また、アルミナの炉心管の上下をステンレス製のフランジと O リングで封じることで炉心管内を真空に引くことができる。



図 2.3 高真空縦型炉

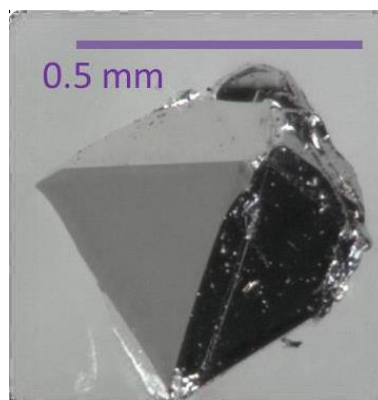


図 2.4 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の単結晶

2.2 試料評価

本研究では合成した試料の純度を、電気抵抗率測定と比熱測定によって評価した。 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ は残留抵抗比 (residual resistivity ratio; $\text{RRR} = \rho_{300\text{K}}/\rho_{0.3\text{K}}$) が 5 を超えなければ四極子転移は観測されないことが先行研究によりわかっている。また、RRR が約 7 以上になると四極子転移温度で比熱に二段転移が見られ、RRR の上昇に応じてシャープな二段転移になっていく。[21]

2.2.1 電気抵抗率測定

サンプルの純度を RRR で評価するために、0.3 K から 300 K までの電気抵抗率測定をオックスフォード・インストゥルメンツ社製 TeslatronPT, Heliox 冷凍機を用いて行った。Heliox 冷凍機(図 2.6)での冷却は $T > 1.5\text{ K}$ までは ^4He を用い、それ以下の温度域では ^3He ガスを熱接触させて液化し、次に断熱して ^3He を減圧し $0.3\text{ K} < T < 1.5\text{ K}$ の程度までの低温を得ている。

今回の測定ではリード線の抵抗や接触抵抗による電圧降下の影響を取り除くために四端子法を用い、出来るだけ接触抵抗を小さくするために、金線(10 μm)をサンプルに溶接するスポットウェルディング法で端子を付け AC 測定を行った。また測定サンプルはできる限りシグナルを大きくするために厚さ 100 μm 、長辺(電流方向)500 μm ~ 2 mm、短辺 200 μm ~ 300 μm の直方体型に紙やすりを用いて成型した(図 2.5)。成型しやすいピラミッド型の単結晶の稜線方向、つまり [110] 方向を長辺とした。

AC 法による電気抵抗率測定は、交流電流をサンプルに流し、それに対応した電圧を読み取ることで行われる。AC 電流の印加、電圧の計測はどちらもロックインアンプを用いている。電圧はプリアンプにより 100 倍に増幅した後計測している。周波数は $\sim 10\text{ Hz} < f < \sim 100\text{ Hz}$ の切りの悪い数値を用い、室温部に 3.9 $\text{k}\Omega$ の抵抗器をサンプルと直列に入れている。これはサンプルを含めた回路の全抵抗をこの抵抗器で代表することで、回路に流れる電流量が温度変化しないようにするという狙いのためである。測定時に流す電流は発熱を防ぐために十分小さい電流値で測定を行った。 $T > 1.5\text{ K}$ の温度領域では $I = 300\ \mu\text{A}$ 、 $T < 1.5\text{ K}$ の温度領域では $I = 100\ \mu\text{A}$ 程度であった。

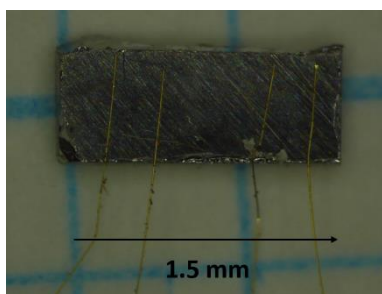


図 2.5 電気抵抗測定用サンプル

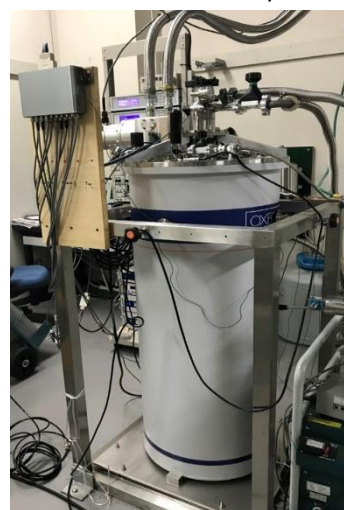


図 2.6 TeslatronPT

2.2.2 比熱測定

熱膨張および磁歪測定に用いる、ある程度大きなサンプルの評価は Quantum Design 社製の PPMS(Physical Property Measurement System)を用いた 0.4 K から 5 K の比熱測定によって行った。測定は緩和法を用いた。緩和法の内容は図 2.7 に示す。

緩和法は、サンプルに与えていた熱を切った際のサンプル温度の緩和現象から比熱を求める実験手法である。温度 T_0 の精密に温度コントロール可能な熱浴に対してサンプル台が熱伝導度 κ_{link} で繋がっている。またサンプル台にはヒーターがついており、このヒーターを用いて、 $\Delta T = T_1 - T_0 > 0$ をつけ、ヒーターを切ると熱浴への温度の緩和 $T_1 \rightarrow T_0$ が生じる。この緩和を測定することでサンプルの比熱を測定する方法が緩和法である。

今、サンプル台(アデンダ)とサンプル間の熱伝導が十分に大きく、サンプルとアデンダが一体とみなせるとすると図 2.7(a) のようになる。この場合

$$C(T) = -\left(\frac{dT}{dt}\right)^{-1} \kappa_{link}(T_1 - T_0) \quad 2-1$$

と書き表せる。これを熱浴の温度が変わらないとして解くと、

$$\frac{d(\ln \Delta T)}{dT} = -\frac{\kappa_{link}}{C} \equiv -\frac{1}{\tau_1} \quad 2-2$$

より、

$$\Delta T = (T_1 - T_0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad 2-3$$

が得られる。このことより、緩和時間 τ_1 を測定することでサンプルの熱容量を求めることができる。

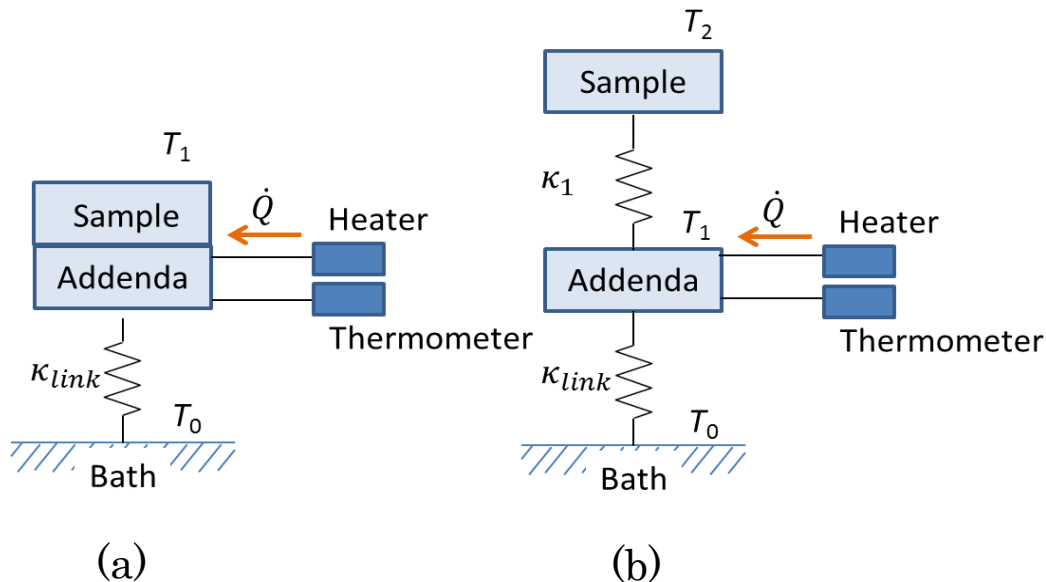


図 2.7 緩和法による比熱測定の内容 (a)サンプルとアデンダが一体の場合 (b)アデンダの温度についていかな部分があるとき

サンプルの一部または全体がアデンダの温度についていかないとき(図 2.7(b))は、アデンダに熱流 \dot{Q} を加えたときに解くべき方程式が以下ようになる。

$$C_{sample}(T) = -\left(\frac{dT_2}{dt}\right)^{-1} \kappa_1(T_1 - T_0) \quad 2-4$$

$$C_{add}(T) = \left(\frac{dT_1}{dt}\right)^{-1} \{\dot{Q} - \kappa_1(T_1 - T_2) - \kappa_{link}(T_1 - T_0)\}$$

この場合緩和曲線は

$$T_1 - T_0 = \frac{\dot{Q}}{\kappa_{link}} \left\{ \left(\frac{\tau - \tau_2}{\tau_1 - \tau_2} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \left(\frac{\tau_1 - \tau}{\tau_1 - \tau_2} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right\} \quad 2-5$$

となり **double exponential** で書き表すことができる。式 2-5 を用いて緩和曲線をフィッティングし、各係数を

$$A_1 = \left(\frac{\dot{Q}}{\kappa_{link}} \right) \left(\frac{\tau - \tau_2}{\tau_1 - \tau_2} \right) \quad 2-6$$

$$A_2 = \left(\frac{\dot{Q}}{\kappa_{link}} \right) \left(\frac{\tau_1 - \tau}{\tau_1 - \tau_2} \right)$$

とおくと、

$$C_{sample}(T) + C_{add}(T) = \kappa_{link} \left(\frac{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}{A_1 + A_2} \right) \quad 2-7$$

によって比熱が求められる。

2.3 熱膨張・磁歪測定

2.3.1 熱膨張計

80 mK から 5 K までの熱膨張および磁歪測定は、希釈冷凍機(Oxford Instruments, Kelvinox25)内で熱膨張計を使用して行った。本研究で用いた熱膨張計はキャパシタンス式熱膨張計である。その他の一般的な熱膨張測定の手法としては光学測定や X 線による測定がある。キャパシタンス式熱膨張計も用いることのメリットとして、他の測定手法よりも高い分解能を持つため、より高精度の測定を行うことができる事があげられる。上記に挙げた測定手段の精度は一般的に、光学測定が $\Delta L/L \sim 10^{-7}$ 程度、X 線測定が $\Delta L/L \sim 10^{-5}$ 程度である。それに対し、本研究で用いたキャパシタンス式熱膨張測定は $\Delta L/L \sim 10^{-9}$ 程度の精度で測定することが可能である。図 2.8 に実際のキャパシタンス式熱膨張計の写真を、図 2.9 に模式図を示す。測定サンプルは図 2.9 の 4 の位置にマウントする。セルは固定電極とサンプルの熱膨張に対して動く可動電極によって構成されており、両電極間のキャパシタンスをキャパシタンスブリッジで測定している。図 2.9 の 1 の部位が固定部分であり、2 の部位が可動部分である。可動部の下に電極が存在しているので測定サンプルの長さ変化をキャパシタンスの変化として読み取ることができる。

図 2.9 に本研究で用いた熱膨張計のサンプル周辺の模式図を示す。図のようにピストンの間に

カーボンを挟むことで熱絶縁を行った。一方でサンプルステージの最上部は銀で出来ており、ステージから温度計までの熱リンクは銀線を用いることで、サンプルの温度を正確に測定できるようにした。温度計は低温域(~5 K)では RuO₂、高温域(4 K~)では cernox を用いた。

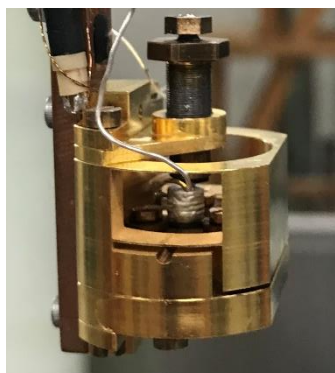


図 2.8 キャパシタンス式熱膨張計

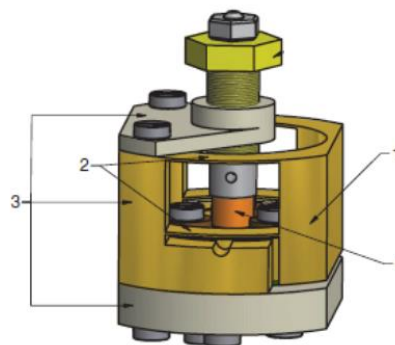


図 2.9 模式図 [28]

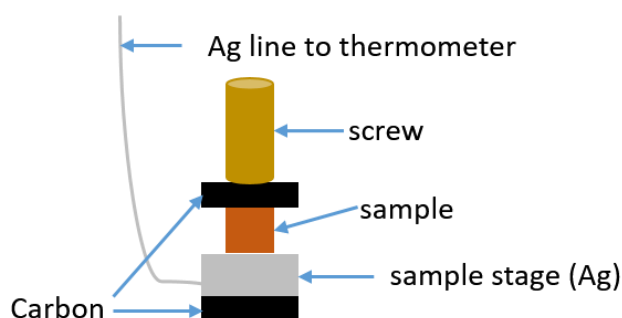


図 2.9 サンプル周辺の模式図

温度計から Mixing Chamber までも同様に銀線で熱リンクを取っている。温度計とヒーターは近い位置にあるが、ヒーターから Mixing Chamber は十分離れているので、本研究の測定温度領域でヒーターの影響が Mixing Chamber に伝わることはない。また、キャパシタンスブリッジは周波数 1 kHz の AH 2550A を使用した。

キャパシタンスの静電容量は以下のように書くことができる。

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad 2-8$$

ここで、 $\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ は真空の誘電率、 ϵ_r は極板間の比誘電率、 A は極板の面積、 d は極板間隔である。真空中で測定を行う時は $\epsilon_r = 1$ 、また 1 mbar 以下の He 雰囲気下で測定を行う場合も $\Delta\epsilon_r \leq 0.000000001$ であるから、 $\epsilon_r = 1$ と近似することができる。サンプルの長さ変化 $\Delta L = L - L_0$ は

$$\Delta L = \epsilon_0 \pi r^2 \frac{C - C_0}{CC_0} \quad 2-9$$

で与えられる。ここで、 r はキャパシタンスの極板の半径、 C はキャパシタンスの測定値、 C_0 はキャパシタンスの初期値($\Delta L = 0$ に相当)である。キャパシタンス法による熱膨張測定では、測定セル自体も温度や磁場によって変化するという事を考えなくてはならない。従ってサンプルの熱膨張は次の式で書くことができる。

$$\Delta L_{sample} = \Delta L_{measure} + \Delta L_{cell} \quad 2-10$$

ΔL_{sample} は測定サンプル本来の熱膨張、 $\Delta L_{measure}$ は測定によって得られた実測値、 ΔL_{cell} はセルによるサンプルに関係のないバックグラウンドである。以上より、熱膨張測定を正しく行うにはセルの熱収縮などによって生じるバックグラウンドを正しく見積もる必要がある。

2.3.2 バックグラウンドの見積もり [28]

バックグラウンドを見積もるには、銅や銀といった熱膨張のデータがすでに実験的に確立されている物質の熱膨張を測定し、文献値と比較してやればよい。本研究で用いた測定セルは、ほぼすべてのパーツが BeCu 合金を用いて作成されているため、高純度(99.99999%)の銅の熱膨張を測定した。銅の測定の実測値 $\Delta L_{Cu}^{measure}$ が、文献値である ΔL_{Cu}^{ref} からのズレを見ることでセルのバックグラウンド ΔL_{cell} を見積もることができる。関係式は以下ようになる。

$$\begin{aligned} \Delta L_{Cu}^{measure} &= \Delta L_{Cu}^{ref} - \Delta L_{cell} \\ \Delta L_{cell} &= \Delta L_{Cu}^{ref} - \Delta L_{Cu}^{measure} \end{aligned} \quad 2-11$$

図 2.10 に実際に希釈冷凍機中で測定した 0.5mm の銅の熱膨張の実測値 $\Delta L_{Cu}^{measure}$ と同本来の熱膨張の文献値 ΔL_{Cu}^{ref} 、そしてそれらから算出したセルのバックグラウンド ΔL_{cell} を比較したものを示す。また、セルのバックグラウンドの長さ依存性を調べるために、様々な長さの銅を測定した結果から算出したセルのバックグラウンドを図 2.11 に示す。

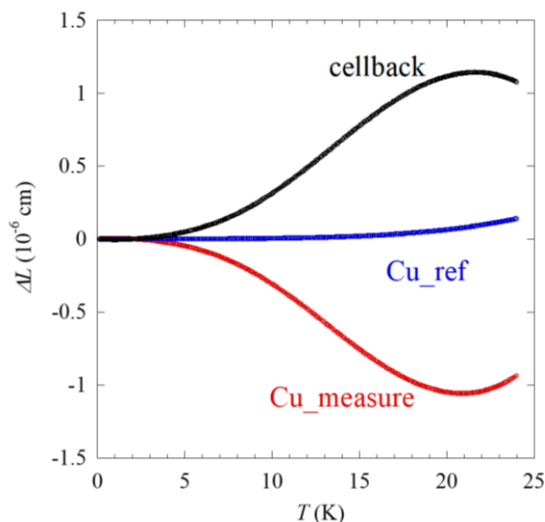


図 2.10 0.5mm の Cu の測定結果[19]

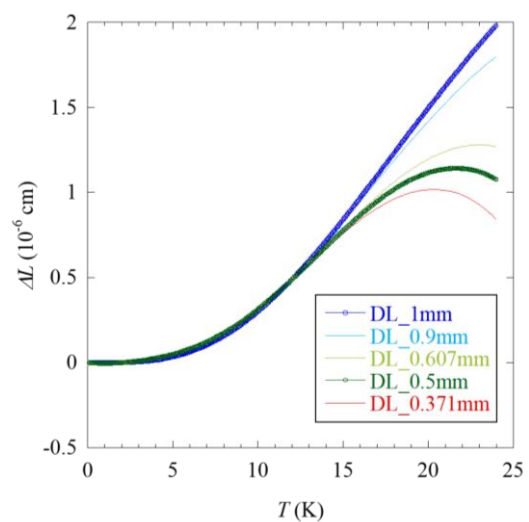


図 2.11 セルバックグラウンドの長さ依存性[19]

2.4 希釈冷凍機 [29]

$10^{-2} \sim 1$ Kの温度域で液体 ^3He はとびぬけて大きな比熱を持つ。エントロピー S と比熱は $S = \int C/T dT$ の関係で結ばれているので、この温度領域での液体 ^3He のエントロピーも大きい。一般的に大きなエントロピーを持つ物質は、そのエントロピーを外部から制御できれば冷却に使える。液体 ^3He を液体 ^4He で希釈混合することで、 ^3He のエントロピーを冷却に利用したものが $^3\text{He}-^4\text{He}$ 希釈冷凍機である。

図 2.12 に $^3\text{He}-^4\text{He}$ 混合系の相図を示す。混合系は $T = 0.87$ K以下で ^3He 濃厚相である c 相と ^3He 希薄相である d 相の 2 相に分離する。絶対零度における c 相の ^3He 濃度は 100%であり、d 相では約 6.4%である。また、 $T = 0.1$ K以下では c 相は純粋 ^3He とみなして構わない。

c 相、d 相の ^3He 1mol あたりのエントロピーを考える。 ^3He は電子と同じくフェルミオンであるので、低温でフェルミ縮退を起こし、エントロピーは以下の式で与えられる。

$$S = \int \frac{C}{T} dT = \frac{\pi^2}{2} R \frac{T}{T_F} \quad 2-11$$

フェルミ縮退の目安となるフェルミ温度は

$$k_B T_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{3\pi^2}{v} \right)^{2/3} \quad 2-12$$

で与えられる。 m^* は粒子の有効質量、 v はモル体積である。d 相のモル体積は ^3He が希薄であるため、c 相より大きことから T_F は c 相より低い。従って、d 相の ^3He 濃度をわずかに減らし、c 相の ^3He を可逆的に d 相に溶解させることで、c 相、d 相のエントロピー差に比例した吸熱

$$Q = T\Delta S \quad 2-13$$

が起こる。

^3He の希釈を行うためには c 相と共存状態の d 相から分溜によって ^3He を選択的に取り除かなければならない。分溜は通常 0.7K で行うが、極低温の d 相と共存状態であるため分溜機内の液体状態の ^3He 濃度は 0.1%にも満たない。しかし、 ^3He は蒸気圧が高く飽和蒸気中の ^3He 濃度は 96%以上あるので選択的に ^3He を除去することは可能である。

図 2.13 に $^3\text{He}-^4\text{He}$ 希釈冷凍機の模式図を示す。最も温度が下がるのは Mixing Chamber であり、ここに c 相、d 相の分離面が存在する。希釈冷凍された d 相中の ^3He は Heat exchanger に入り循環する温かい c 相の ^3He を冷却しながら Still で分溜され、分溜された ^3He は室温部にある真空ポンプで圧縮され、液体 ^4He の減圧で得られた 1K pot 中の

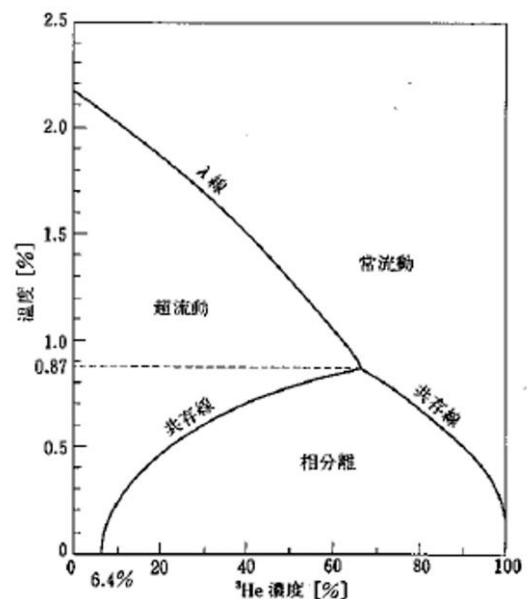


図 2.12 $^3\text{He}-^4\text{He}$ 混合液の相図

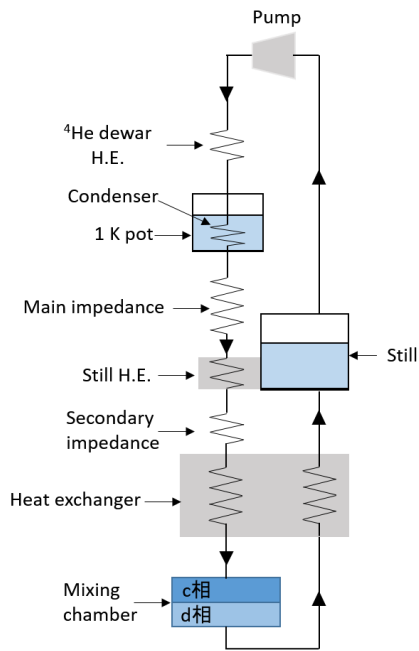


図 2.13 希釈冷凍機の模式図

condenser によって液化される。その後、Heat exchanger で冷却され、再び Mixing chamber に戻る。以上の循環は連続的に行われることになるので、極低温を長時間維持することが可能になっている。また希釈冷凍機の冷却能力 \dot{Q} は、 ^3He 循環量を \dot{n} とすると

$$\dot{Q} = \dot{n}T\Delta S \quad 2-14$$

と書くことができる。

3. 実験結果

3.1 試料合成

$\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ はサンプルの純度によって大きく物性が左右される。従って純良単結晶合成を 2.1 節で紹介した方法で行った。合成サンプルの評価は電気抵抗率測定による RRR と比熱測定で行った。合成に関しては Pr : V : Al の比と当研究室の大型の縦型炉か小型の縦型炉を使うかという条件のみを変えて行った。以下の表に単結晶が合成出来たバッチナンバーの合成条件と RRR(残留抵抗比 $\rho_{300\text{K}}/\rho_{0.3\text{K}}$)の結果を示す。

Batch No.	T153	T154	TN02V	TN03V	T156
炉の種類	大型縦型炉	大型縦型炉	大型縦型炉	大型縦型炉	大型縦型炉
Pr : V : Al	2.2 : 2 : 45	2.5 : 2 : 45	2 : 2 : 45	2 : 2 : 35	2 : 2 : 45
RRR	2,2	2,2,2	6	6,7,11	9,6,7,7,5,5,8,6,9

T157	T158	T159	T160	T161	T163
大型縦型炉	大型縦型炉	小型縦型炉	大型縦型炉	大型縦型炉	小型縦型炉
2 : 2 : 45	2 : 2 : 45	2 : 2 : 45	1.8 : 2 : 45	2 : 2 : 30	2 : 2 : 45
3,3	5	3,3	5,6,4,4,3	5,3	4,3

以上のように超伝導転移が確認できるような RRR~18 程度の試料は得られなかった。

今回の熱膨張および磁歪測定には、ある程度大きなサンプルが必要である。電気抵抗率測定に用いたものは薄板状に成型しているため、熱膨張測定には用いることができない。従って、比較的 RRR の高い単結晶が多く、ある程度の大きさの単結晶(測定用に成型する前の段階で 1mm 角以上のもの)の残っている T156 を測定に用いた(サンプル#1)。また、再現性をみるための追実験では過去に合成されたバッチ A195 から試料を選んだ(サンプル#2)。試料は熱膨張測定用に方位が出るよう整形した後、PPMS による比熱測定により評価を行った。熱膨張測定用に成型した後のサンプルの写真を図 3.1、図 3.2 に、比熱測定の結果を図 3.3 に示す。

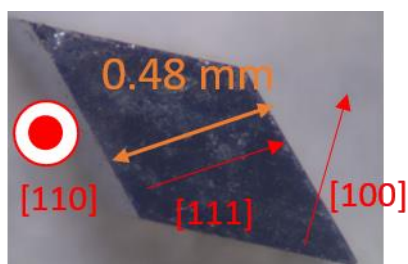


図 3.1 成型後のサンプル#1

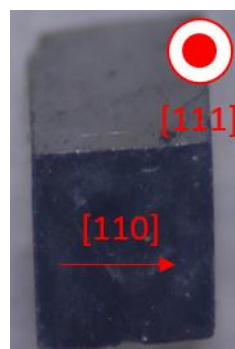


図 3.2 成型後のサンプル#1

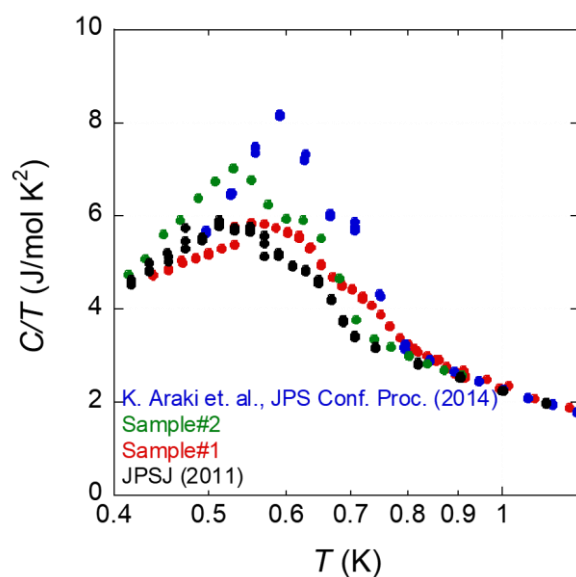


図 3.3 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ 、サンプル#1,#2 の比熱

サンプル#1、#2ともに二段転移が確認された。これら二つのサンプルは過去に比熱測定が行われたサンプルと比べても熱膨張・磁歪測定を行うにあたって問題はないと判断した。しかし、図 1.11 に示したベストなサンプルに比べると比熱の T_Q での異常は小さい。ベストなサンプルは電気抵抗率測定に用いた 0.1mg 程度の大変小さなものであり、今回のサンプルは熱膨張・磁歪測定を行うため ~ 2.08mg (#1) , 2.52 mg (#2) と 10 倍以上大きなサンプルを用いている。サイズが大きいほど格子の乱れや、不純物を含む可能性が高まるためクオリティの高いサンプルを見つけることが難しくなると考えられる。

3.2 熱膨張および磁歪測定 (#1)

まず始めにサンプル#1の結果について示す。本研究では量子臨界点の存在する $B // [111]$ 方向に磁場を固定し、 $L // [110]$ 方向、 $L // [111]$ 方向の2つの長さ方向に関して磁場中熱膨張測定、磁歪測定を行った。

3.2.1 熱膨張測定

・ゼロ磁場下での熱膨張

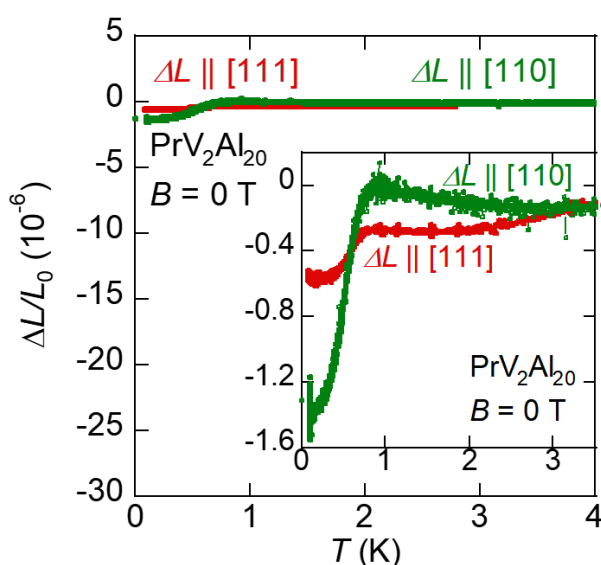


図 3.4 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ のゼロ磁場熱膨張

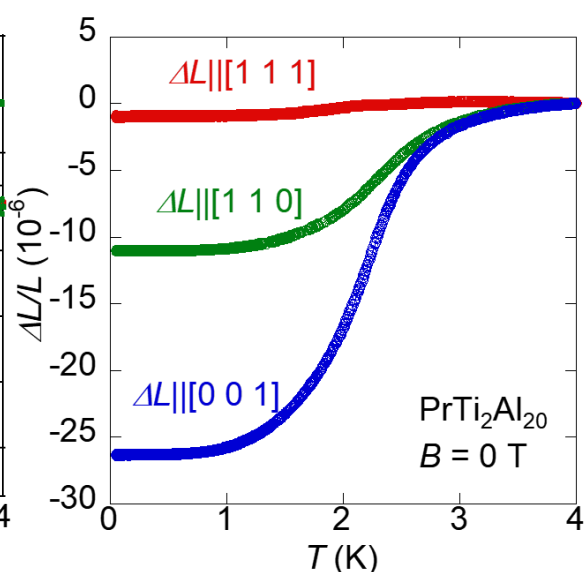


図 3.5 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ のゼロ磁場熱膨張[19]

図 3.4 にゼロ磁場での $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の熱膨張測定の結果を示す。バックグラウンドが顕著になる $T > 1$ K の温度領域では 2.3.2 節で述べた方法でセルバックグラウンドを差し引いている。 $\Delta L // [110]$ 方向、 $\Delta L // [111]$ 方向ともに $T_0 \sim 0.6$ K 付近で急激な収縮が起こっており、比熱等で見つかっている多極子転移とコンシステントである。比較のため図 3.5 に先行研究の $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ のゼロ磁場熱膨張測定の結果を示す[19]。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ は $T_0 \sim 2$ K 以下で強四極子秩序を示すことで知られている。V 系と Ti 系の転移温度以下での変化量を比較すると V 系の方が約 $\frac{1}{10}$ 程度小さくなっている。先行研究では V 系の相転移は反強的であることが示唆されており、V 系で T_0 での異常が小さいことはそれとコンシステントである。

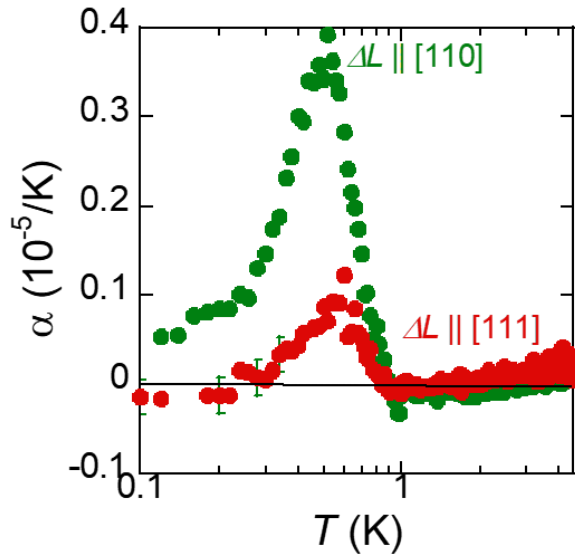


図 3.6 PrV₂Al₂₀の熱膨張係数 α

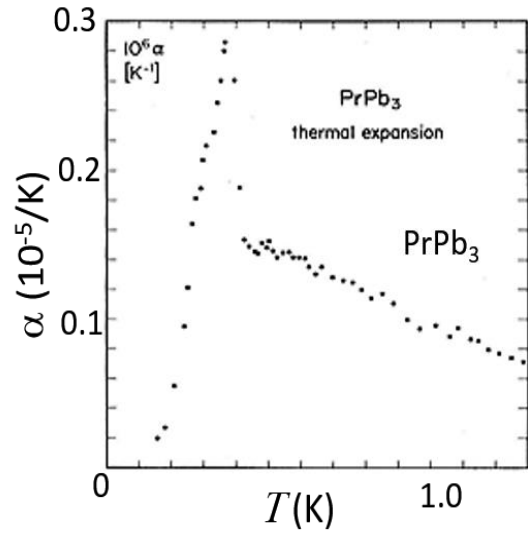


図 3.7 PrPb₃の熱膨張係数 α [30]

図 3.6 はゼロ磁場での熱膨張係数 $\alpha(T) = d(\Delta L/L_0)/dT$ の温度依存性である。 L_0 は室温でのサンプルの長さである。比較のため図 3.7 に反強四極子秩序を示すことで知られるPrPb₃の熱膨張係数を示す[30]。 T_Q での変化量はPrV₂Al₂₀の結果とほぼ等しい。このこともPrV₂Al₂₀は反強的多極子秩序であるということが示唆している。また、 $\Delta L//[110]$ 方向に関しては $T = 1 \sim 3$ Kで負の熱膨張を示している。これはCeやYb系など近藤格子系でよく見られる現象[31]であるが、これまでPr系で見つかった例はない。他のPr化合物と異なり、PrV₂Al₂₀は明確なc-f混成効果が様々な実験に表れており、負の熱膨張も混成効果によって起きている可能性が高い。

・磁場中での熱膨張

磁場を印加することで T_Q が抑制され、 $B \parallel [111]$ で量子臨界現象が表れることが期待される。そこで 磁場中での熱膨張測定を行った。図 3.8 $\Delta L//[110]$ 方向の結果を図 3.9 に $L \parallel [111]$ 方向のその結果を示す。

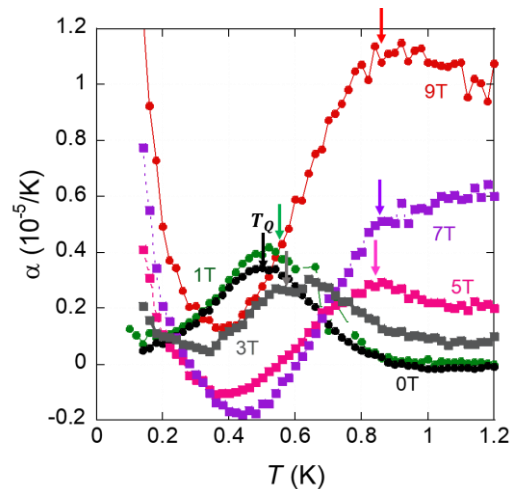
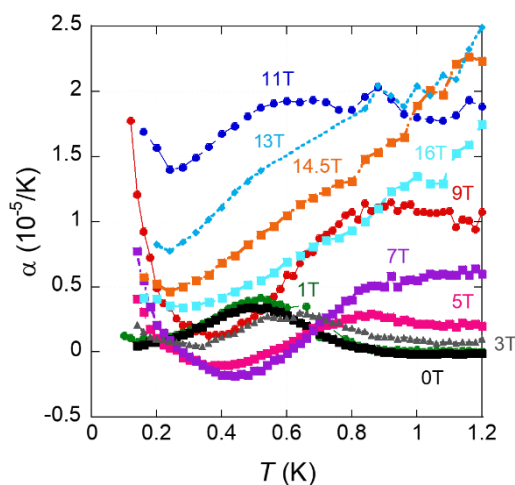


図 3.8 $\Delta L//[110]$ 方向の磁場中熱膨張率の温度依存性。右図は低磁場のみの拡大図

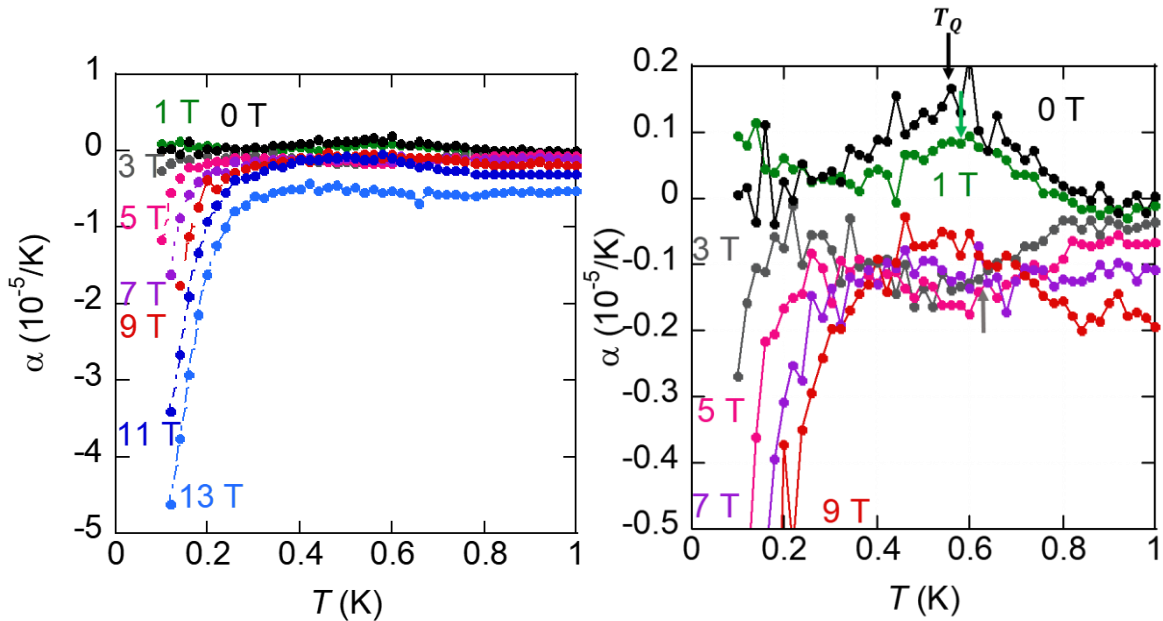


図 3.9 $\Delta L//[111]$ 方向の磁場中熱膨張率の温度依存性。右図は低磁場のみの拡大図。

各図の右側には低磁場のデータの拡大図を示した。矢印は転移温度多極子転移温度 T_Q を表す。 $\Delta L//[110]$ 方向（図 3.8）では、磁場の印加に伴い T_Q は上昇していき $B_c \sim 11$ T 近傍で消失している。この磁場とともに転移温度が大きくなる振る舞いは後述の比熱における振る舞いと一致している。 $\Delta L//[111]$ 方向（図 3.9）に関してはノイズに対して T_Q での異常が小さく、今回の測定では T_Q を正確に決めることが（特に磁場が大きくなると）困難であった。追実験により確かめる必要がある。

熱膨張係数の絶対値に着目すると $\Delta L//[110]$ 方向に関しては $B \sim 11$ T で極大を示し、それ以上の磁場では減少している。これは $B_c \sim 11$ T 付近に量子臨界点が存在することを示唆している。また $B \sim 3, 5, 7, 9$ T の磁場では低温で熱膨張係数が増大している。これは比熱で見られるように核の寄与による振る舞いと似ている。しかし、単純な核の寄与であった場合 $B_c \sim 11$ T 以上の磁場領域でも増大傾向が見られるはずである。 $B_c \sim 11$ T 付近に量子臨界点が存在すると考えると、それ以上の磁場領域では、単純な核の寄与と同じ振る舞いにならないことも十分に考えられる。この振る舞いに関しては今後も検証が必要である。

一方で、 $\Delta L//[111]$ 方向では熱膨張係数の符号が逆になっている。これは後述する磁歪測定でも同様の異方性が確認されている。これは単純にある方向で伸びる方向に変化すると、別の方向では縮む方向に変化することがあると考えることができる。多極子転移温度 T_Q に関しては $\Delta L//[110]$ 方向と同様に増大が確認されるが、 $B \sim 3$ T までしか転移温度を定義することが難しくなっている。さらに、 $B \sim 3, 5, 7$ T では転移温度付近の凹凸が変化している。これは後述の磁歪測定で観測された $B \sim 2$ T でのピークに対応していると考えられる。また、 $\Delta L//[110]$ 方向とは異なり低温領域での熱膨張係数の増大は磁場の増加で単調に増大している。このような低温で増大する振る舞いは比熱ではよく知られており、核の寄与として考えられる。比熱と熱膨張率に直接的な関係はないが、2つの量の比は以下のようにグリューナイズン係数 Γ として知られている。

$$\Gamma = -\frac{n}{VT} \frac{\partial S / \partial p}{\partial S / \partial T} = \frac{n}{VT} \frac{\partial T}{\partial p} \propto \frac{\alpha}{C} \quad 3-1$$

グリューナイズン係数は後述するように量子臨界点などでは特異な温度依存性をしめすが、通常は温度に依存しない定数となる。したがって、最も単純な場合、熱膨張率における核の寄与は核のショットキー比熱と同様の T^{-2} 依存性を示すことが期待される。フェルミ液体の場合電子比熱は $C = \gamma T$ と温度に比例するため、同様にして $\alpha \propto T$ が期待される。したがって、

$$\alpha = \frac{a}{T^2} + bT \quad 3-2$$

ここで右辺第一項は核の寄与を表す項 α_{nuc} 、第二項は電子の寄与を表す項 α_{ele} である。 a, b はそれぞれ核、電子の寄与に対する係数である。今回は極低温領域に関して議論しているため格子の寄与である α_{phonon} は無視できるものとする。ここで式 3-2 の両辺に T^2 をかけると

$$\alpha T^2 = a + bT^3 \quad 3-3$$

である。これらを利用して $\Delta L // [111]$ 方向の熱膨張係数から核の寄与を差し引いて、 $4f$ 電子の寄与による熱膨張係数 α_{4f} を求めた。PrV₂Al₂₀は $B_C \sim 11$ T付近に量子臨界点の存在が示唆されている物質であるため、 $B \sim 11$ T以上では上記の方法で単純に核の寄与を引くことはできない。従って $B = 0 \sim 9$ Tの核の寄与から求めた核の寄与を差し引いた(詳細は Appendix)。図 3.10 にその結果を示す。

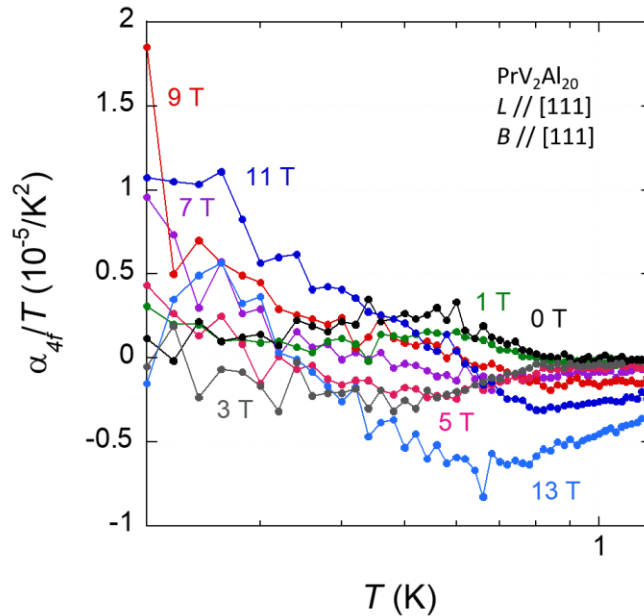


図 3.10 熱膨張係数の $4f$ 電子の寄与

図 3.9 からわかるように $4f$ 電子の寄与を考えると、低磁場では α_{4f}/T がほとんど一定であるのに対して、 $B \sim 9$ T以上の高磁場では低温に行くにつれて上昇傾向を示す。このことから $\Delta L // [111]$ 方向の測定においても、 $B_C \sim 11$ T付近に量子臨界点が存在することが示唆されている。

3.2.2 磁歪測定

- 量子臨界点を示唆するピーク

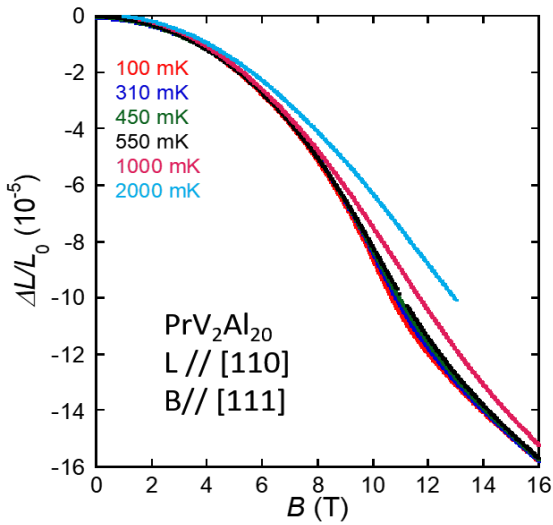


図 3.11 $\Delta L//[110]$ 方向の磁歪

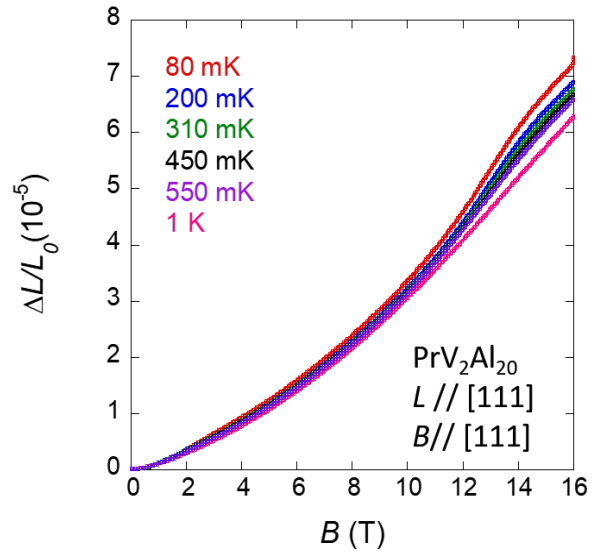


図 3.12 $\Delta L//[111]$ 方向の磁歪

図 3.11 および 3.12 に $\Delta L//[110]$ 方向と $\Delta L//[111]$ 方向の磁歪を示す。前述の通り、 $[110]$ 方向と $[111]$ 方向では磁歪においても符号が逆になっている。この異方性は、低温でも高温でも同様に出現していることから、結晶場の要素が影響を与えている可能性が考えられる。また、このような符号が逆になる異方性は $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ でも確認されている。しかし、これについては更に別の方向を測定するなどしてより正確な考察が必要であり、今後の課題となってくる。

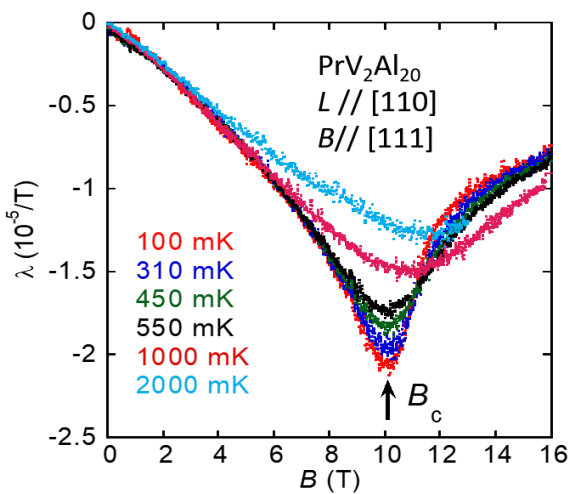


図 3.13 $\Delta L//[110]$ 方向の磁歪係数

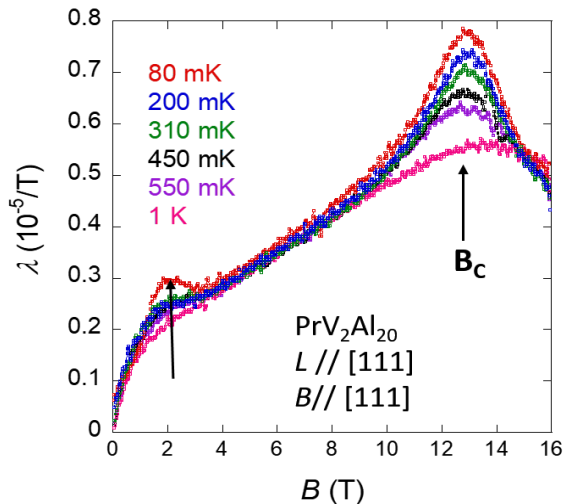


図 3.14 $\Delta L//[111]$ 方向の磁歪係数

図 3.13、3.14 は磁歪係数 λ である。磁歪係数 λ は $\lambda = d(\Delta L/L_0)/dB$ で与えられる。 $\Delta L//[110]$ 方向では $B_c \sim 10$ T でピークが確認できる。また $\Delta L//[111]$ 方向においても $B_c \sim 13$ T 付近でピークを持つ。このピークは磁気抵抗測定で観測されたピーク[26]と同様に、量子臨界点に対応したピークであると考えることができる(詳細は後述)。 $[110]$ 方向と $[111]$ 方向でピークのある臨界磁場が

異なっている。この理由としては大きく二つの原因が考えられる。1つ目は Dilatometer からサンプルが受ける一軸圧によるもの。そして2つ目がサンプルを研磨した際に出した面が実際の面方向と一致していないことによるもの。考えられるこの2つの理由のうち2つ目に関しては、面方向がずれていたなら 40° 程のずれがなければ、臨界磁場が約 3 T もずれることはなく、単結晶 X 線測定で確認したところそれほど大きなずれは確認されなかった。1つ目の理由に関しては、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ に一軸圧がどのように影響を及ぼすかはまだ詳しく判明しておらず検証することができない。

式 3-1 で定義されるグリューナイズン係数 Γ は量子臨界点近傍で発散し、次元や臨界指数などを反映したスケーリングを示す大変重要な量であることが理論的実験的に知られている(図 3.15[31]、図 3.16[32])

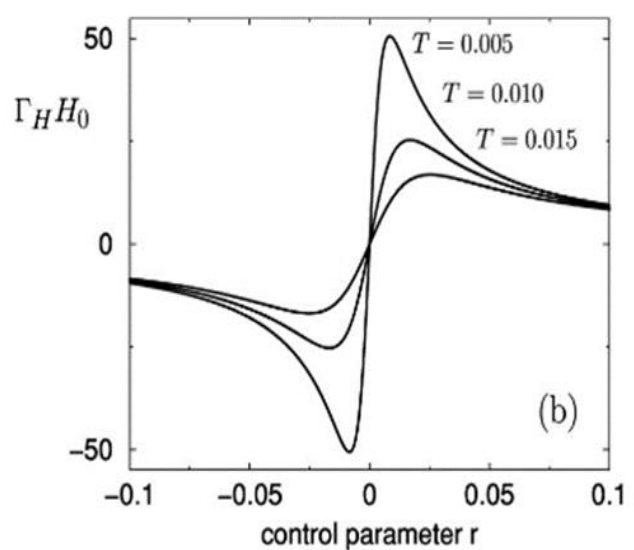
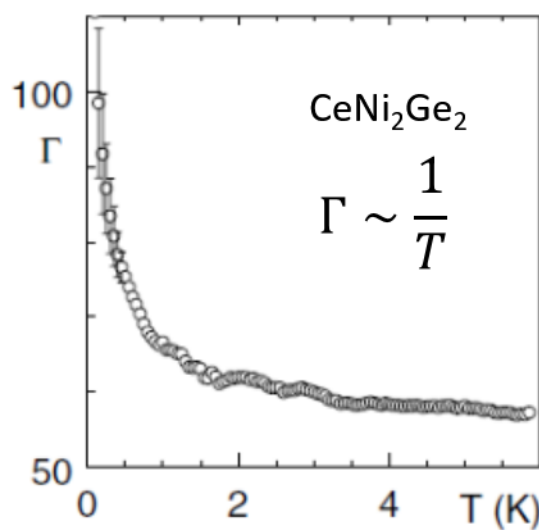


図 3.15 CeNi_2Ge_2 に於けるグリューナイズン係数[31] 図 3.16 グリューナイズン係数の振る舞い[32]

式 3-3 のようにグリューナイズン係数は $\frac{\alpha}{c}$ に比例する。今回の測定に用いたサンプルの比熱測定はゼロ磁場でしか行っていない。したがって熱膨張係数 α で評価を行う。 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の量子臨界現象は磁場印加で現れるため、 α および α_{4f} を磁場でプロットすることを考える。以下の式を用いることで熱膨張係数を磁場プロットできる。

$$\alpha(B) = \left\{ \frac{\Delta L(B)}{L_{550 \text{ mK}}} - \frac{\Delta L(B)}{L_{450 \text{ mK}}} \right\} / dT \quad 3-4$$

ここで dT は温度差なので $dT = 0.1 \text{ K}$ である。以上より求めた $\alpha(B)$ を図 3.17 と図 3.18 に記す。

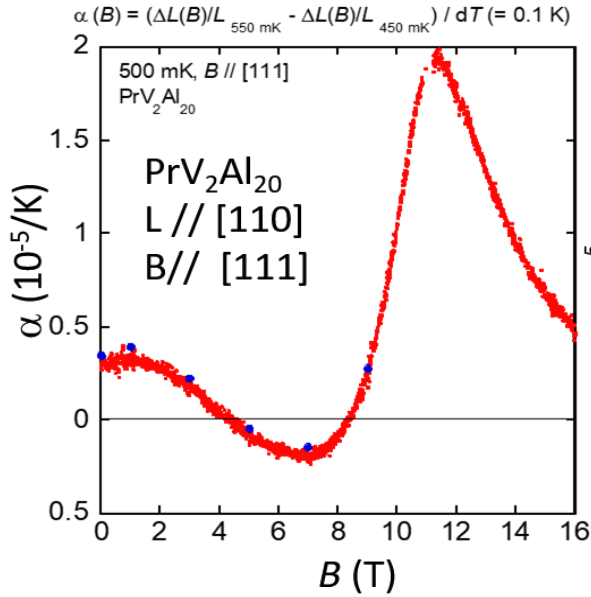


図 3.17 $\Delta L//[110]$ の $\alpha(B)$

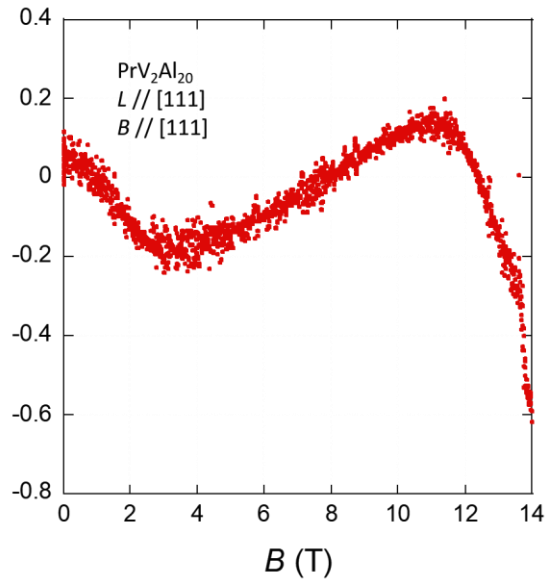


図 3.18 $\Delta L//[111]$ の $\alpha_{4f}(B)$

[110]方向に関しては核の寄与の評価が難しく差し引くことができなかったので α のままになっている。図中の赤線は式 3-4 より求めた。青点は磁場中の熱膨張測定の結果から対応する点をプロットしたものである。いずれの結果も青点は赤線によく合う。また[110]方向は $B \sim 9$ T 付近の符号反転が起きそこから増大が始まっている。[111]方向に関しては $4f$ 電子の寄与を求めることができた。今回のサンプルでは極低温での比熱測定は行っていないので、過去に測定された別のサンプルの磁場中測定の結果を用いて $\alpha_{4f}/C_{4f} \propto \Gamma_{4f}$ を求めた。用いた比熱測定の結果を図 3.19 に α_{4f}/C_{4f} を図 3.20 に記す。

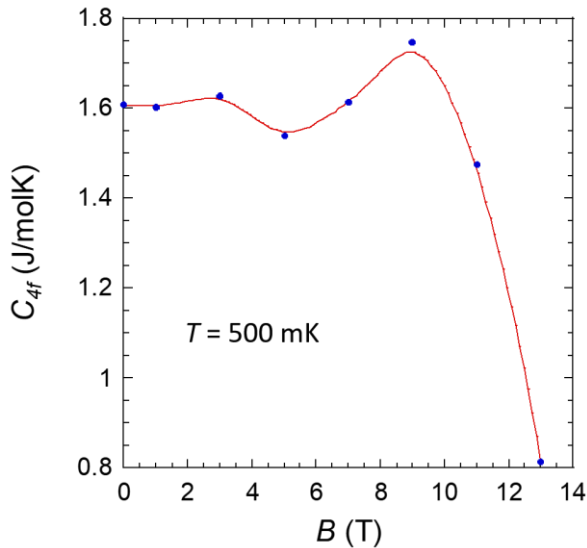


図 3.19 磁場中比熱

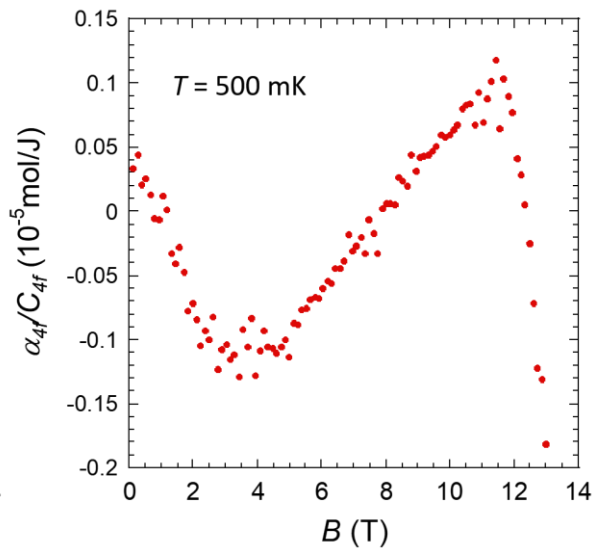


図 3.20 α_{4f}/C_{4f} の磁場依存性

符号反転が $B \sim 2$ T, 8 T, 13 T に観測されている。 $B \sim 2$ T の符号反転は前述の λ のピークに対応しており、相転移によるものと考えられる。13 T での符号反転は核の引き算によるエラーの可能性が高い。 $B \sim 8$ T の符号反転が量子臨界点によるものであると考えられる。臨界磁場 $B_C \sim 11$ T 以下

り小さな磁場ではあるが、温度が高いと Γ の符号反転の磁場は B_C より小さくなることが知られており、有限温度の効果であると考えられる。

・八極子秩序の可能性[19,27]

結晶場ハミルトニアン H_{CEF} を歪み ϵ で展開すると、対象歪みと四極子モーメントの関係式が得られる。立方晶の対称性における四極子と歪みの相互作用ハミルトニアンは

$$H_{\text{ME}} = g_{\Gamma_1} O_B \epsilon_B + g_{\Gamma_3} (O_2^0 \epsilon_u + O_2^2 \epsilon_v) + g_{\Gamma_5} (O_{yz} \epsilon_{yz} + O_{zx} \epsilon_{zx} + O_{xy} \epsilon_{xy}) \quad 3-5$$

である。図 3.21 に典型的な四極子モーメントとそれに対応する対象歪みを示す。

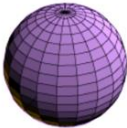
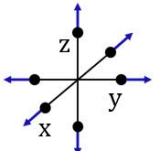
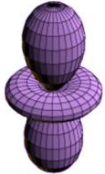
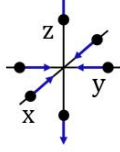
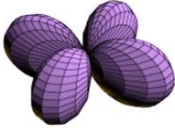
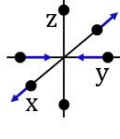
四極子モーメント		対象歪み	
O_B		ϵ_B	
O_2^0		ϵ_u	
O_2^2		ϵ_v	

図 3.21 典型的な四極子モーメントと対応する歪み[19]

ここで互いに直交する単位ベクトル $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ が格子歪みにより $\mathbf{x}', \mathbf{y}', \mathbf{z}'$ に変化する場合を考える。この時、変化後のベクトルは

$$\mathbf{x}' = (1 + \epsilon_{xx})\mathbf{x} + \epsilon_{xy}\mathbf{y} + \epsilon_{xz}\mathbf{z} \quad 3-6$$

$$\mathbf{y}' = \epsilon_{yx}\mathbf{x} + (1 + \epsilon_{yy})\mathbf{y} + \epsilon_{yz}\mathbf{z} \quad 3-7$$

$$\mathbf{z}' = \epsilon_{zx}\mathbf{x} + \epsilon_{zy}\mathbf{y} + (1 + \epsilon_{zz})\mathbf{z} \quad 3-8$$

となる。ここで x 方向の絶対値変化を考えると、

$$|\mathbf{x}'| = \sqrt{1 + 2\epsilon_{xx} + \epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{xy}^2 + \epsilon_{xz}^2} \sim 1 + \epsilon_{xx} \quad 3-9$$

となる。 y 方向、 z 方向も同様にして

$$|\mathbf{y}'| \sim 1 + \epsilon_{yy} \quad 3-10$$

$$|\mathbf{z}'| \sim 1 + \epsilon_{zz} \quad 3-11$$

となる。任意の結晶軸方向の熱膨張と対象歪みの関係を見るには、この長さ変化を対称歪みで表

すことを考えればよい。

本研究での測定方向は $\Delta L//[110]$ 方向と $\Delta L//[111]$ 方向なので、その方向の熱膨張と対象歪みの関係を考える。まず、正方晶歪みを仮定した場合の $[110]$ 方向の熱膨張を座標系に対して回転操作 R を作用させることで求める。

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = R \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \quad R = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad 3-12$$

結晶が歪むことによる弾性エネルギー U は歪み ϵ_{ij} によって以下のように書くことができる。

$$U = \sum C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \quad 3-13$$

一方で、座標の回転操作に対して弾性エネルギーは不変である。従って、操作後の弾性エネルギー U' は以下のように書くことができる。

$$U' = R U R^{-1} = R \left(\sum C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \right) R^{-1} = \sum C_{ijkl} \epsilon'_{ij} \epsilon'_{kl} \quad 3-14$$

よって、回転操作 R により歪み ϵ_{ij} は ϵ'_{ij} に変換される。

$$\begin{aligned} \epsilon'_{ij} &= \begin{pmatrix} \epsilon'_{xx} & \epsilon'_{xy} & \epsilon'_{xz} \\ \epsilon'_{yx} & \epsilon'_{yy} & \epsilon'_{yz} \\ \epsilon'_{zx} & \epsilon'_{zy} & \epsilon'_{zz} \end{pmatrix} R \epsilon_{ij} R^{-1} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + 2\epsilon_{xy}) & -\frac{1}{2}(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) & \frac{1}{\sqrt{2}}(\epsilon_{zx} + \epsilon_{yz}) \\ -\frac{1}{2}(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) & \frac{1}{2}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} - 2\epsilon_{xy}) & \frac{1}{\sqrt{2}}(\epsilon_{yz} - \epsilon_{zx}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\epsilon_{zx} + \epsilon_{yz}) & \epsilon_{yz} - \epsilon_{zx} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad 3-15$$

以上より $[110]$ 方向の熱膨張は以下のように書ける。

$$\frac{\Delta L}{L_{[110]}} = \epsilon'_{xx} = \frac{1}{2}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + 2\epsilon_{xy}) = \frac{1}{3}\epsilon_B - \frac{1}{2\sqrt{3}}\epsilon_u + \epsilon_{xy} \quad 3-16$$

ここで、 $\epsilon_B = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}$ 、 $\epsilon_u = (2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})/\sqrt{3}$ である。 $[111]$ 方向に関しても同様の回転操作を作用させることで、長さ変化を対象歪みで書き表すことができる。この場合の回転操作 R は

$$R = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{2}{\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \quad 3-17$$

これを作用させることで、[111]方向は

$$\begin{aligned} \frac{\Delta L}{L_{[111]}} &= \epsilon'_{zz} = \frac{1}{3}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) + \frac{2}{3}(\epsilon_{yz} + \epsilon_{zx} + \epsilon_{xy}) \\ &= \frac{1}{3}\epsilon_B + \frac{2}{3}(\epsilon_{yz} + \epsilon_{zx} + \epsilon_{xy}) \end{aligned} \quad 3-18$$

と書くことができる。

これをもとに磁歪測定において観測された $B \sim 2$ Tのピークについて考える。2 Tでのピークは $\Delta L/[111]$ 方向の測定でのみ観測された。ここで、式 3-16 と式 3-18 を比べてみると、[110]方向の長さ変化を表す式 3-16 には四極子 O_2^0 に対応する歪み ϵ_u が含まれているが、[111]方向の長さ変化を表す式 3-18 には四極子 O_2^0 に対応する歪みも O_2^2 に対応する歪みも含まれていない。これらの事実から、 $B \sim 2$ Tのピークが四極子転移に対応するものであったなら当然[110]方向にも何らかのピークが低磁場で観測されているはずである。しかし実際、 $B \sim 2$ Tのピークは[111]方向でしか観測されていない。これは $B \sim 2$ Tのピークは四極子転移に付随するものではなく八極子 T_{xyz} の転移に対応するものである可能性を示唆している。また、1.3.5節で紹介したように理論研究においても低磁場・低温に八極子を含む秩序相が存在していることが示唆されており[27]、さらなる多角的検証が必要である。

3.3 熱膨張および磁歪測定 (サンプル#2)

3.3.1 測定サンプル

前節で述べた $B \sim 2$ Tのピークが本質的なものであるかを確認するために、別のサンプルを用いて $\Delta L//[111]$ 、 $B//[111]$ での熱膨張・磁歪測定を行った。用いたサンプルは、当研究室の酒井明人助教が学生時に合成したA195というバッチからとれた単結晶である。このサンプルをサンプル#2とする。合成条件は

- Pr : V : Al = 1.8 : 2 : 45
- Ta 坩堝を使用
- 大型縦型炉を使用

であり、縦型炉の温度シーケンスを図 3.22 に記す。

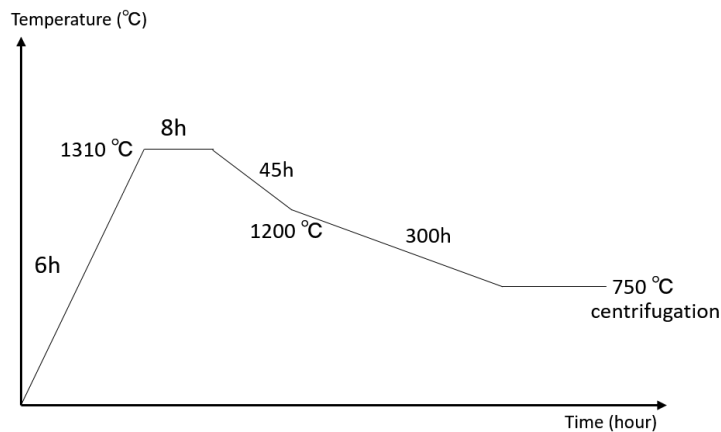


図 3.22 A195 の合成温度シーケンス

サンプルの評価に関しては RRR 等のデータが残っていなかったため、比熱測定を行った。比熱測定の結果は図 3.2 のとおりである。また、測定用に成型したサンプルの写真を図 3.23 に記す。

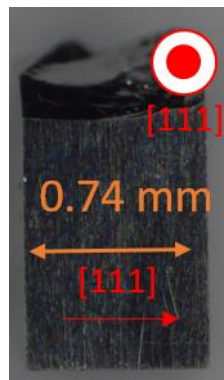


図 3.23 成型後のサンプル#2

この A195 は、先に測定を行った T156 より比熱における二段転移がシャープであり、大きさも大きい。以下このサンプルでの測定結果について述べる。

3.3.2 磁歪測定

T156 における測定では、熱膨張測定(磁場中を含む)を先に行い、その後磁歪測定を行った。今回の A195 における測定では磁歪測定を先に行ったところヒステリシスが観測された。最低温での磁場スイープの結果を図 3.24 および図 3.25 に示す。

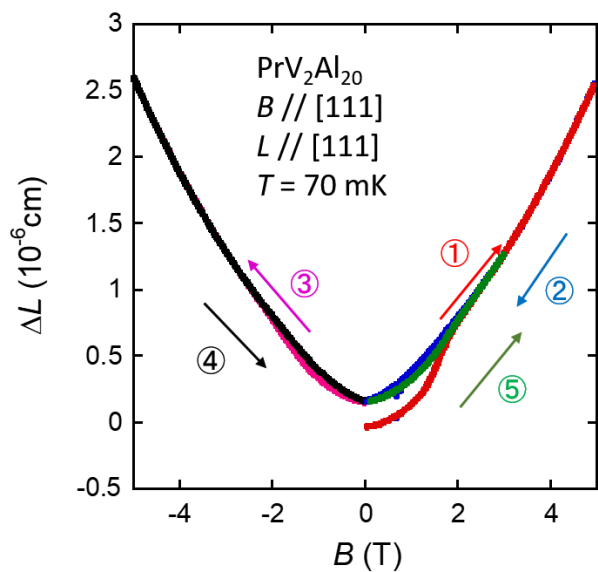


図 3.24 $T = 70 \text{ mK}$ での磁歪

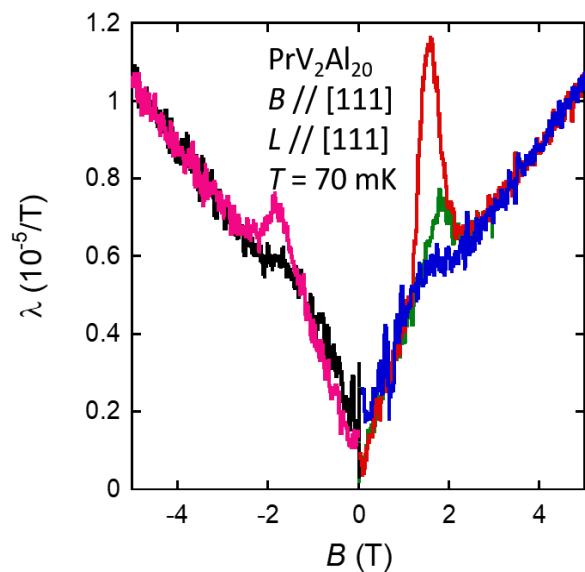


図 3.25 $T = 70 \text{ mK}$ での磁歪係数

このように、 $B \sim 2 \text{ T}$ 付近でヒステリシスが観測されている。また図 3.24 中の数字と矢印はスイープの順序を示している。図 3.25 の磁歪係数のグラフの色は図 3.24 のものと対応している。ヒステリシスが *Virgin carve* で特に大きく観測されていることと、サンプル#2 における測定においてヒステリシスがほとんど観測されなかったことから、ヒステリシスの有無はサンプルが磁場を経験しているかしていないかに大きくかかわっていると判断できる。以下図 3.26~図 3.31 に様々な温度での磁歪測定の結果を記す。

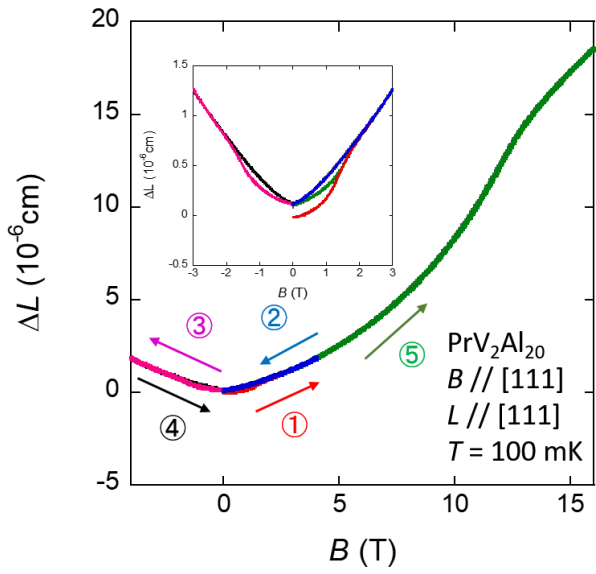


図 3.26 $T = 100 \text{ mK}$ での磁歪

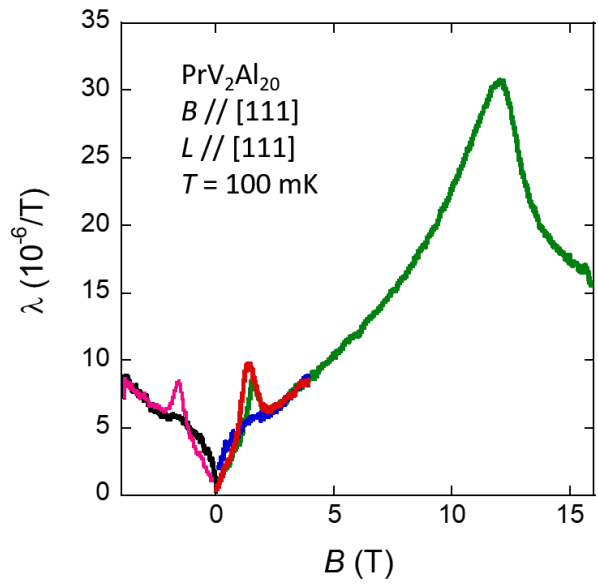


図 3.27 $T = 100 \text{ mK}$ での磁歪係数

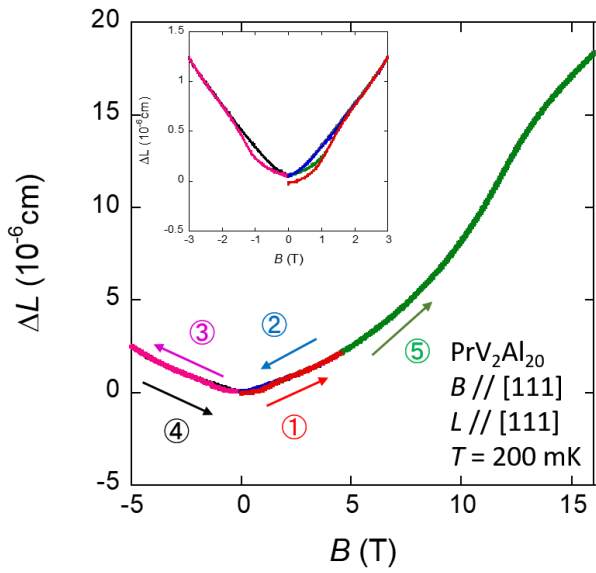


図 3.28 $T = 200 \text{ mK}$ での磁歪

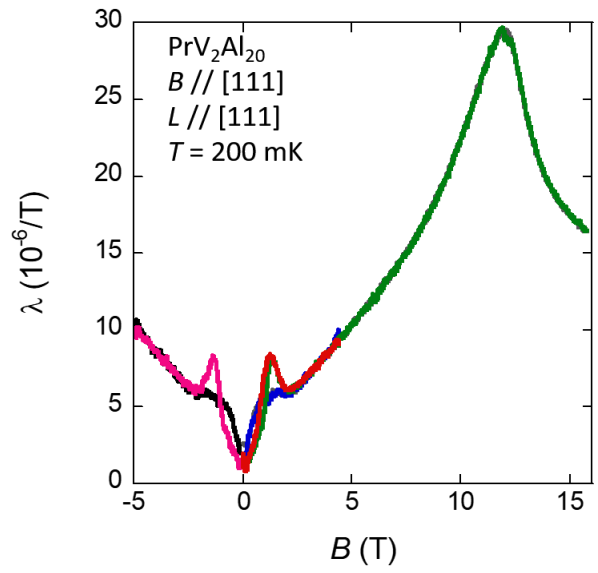


図 3.29 $T = 200 \text{ mK}$ での磁歪係数

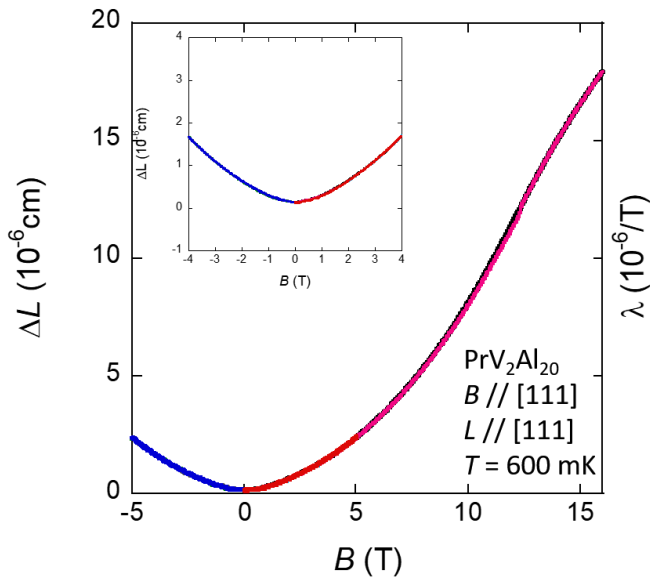


図 3.30 $T = 600 \text{ mK}$ での磁歪

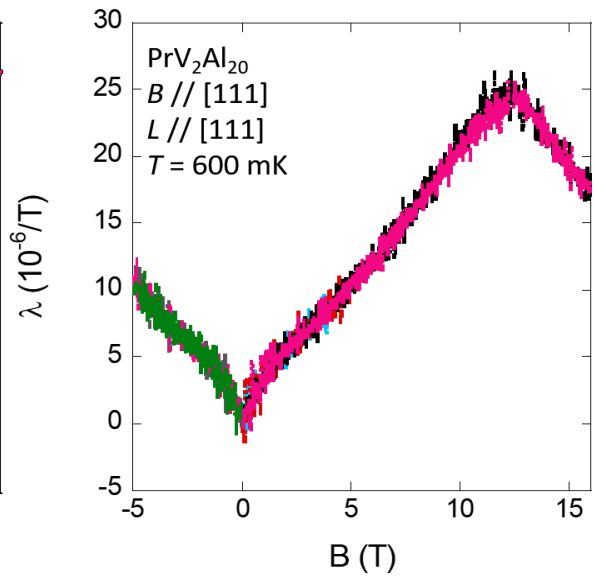


図 3.31 $T = 600 \text{ mK}$ での磁歪係数

以上のように $T = 600 \text{ mK}$ でヒステリシスは消える。これは多極子転移温度 T_Q と一致している。また、ヒステリシスの大きさを温度ごとにとったものが図 3.32 である。

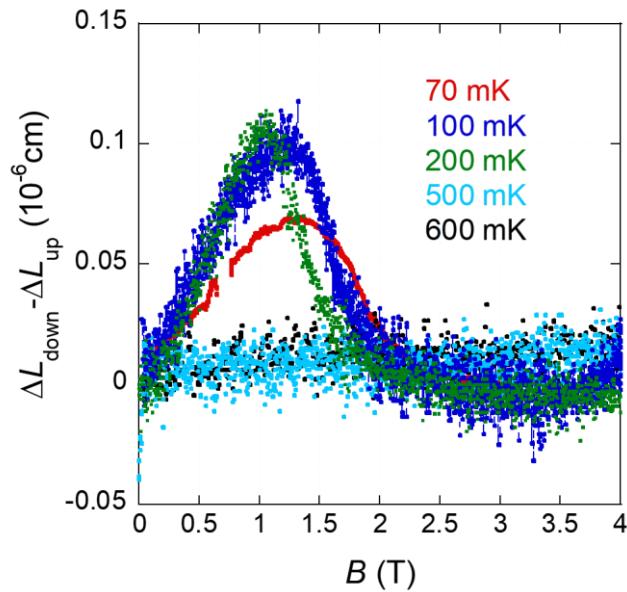


図 3.32 各温度の $\Delta L - \Delta L$

ヒステリシスの大きさは最低温のものより、 $T = 100, 200 \text{ mK}$ の方が大きくなっている。これは $B \sim 2 \text{ T}$ でのピークが最低温よりも少し高い温度で大きくなっていることと同じであり、このような振る舞いは磁気抵抗における低磁場のピークにおいても観測されている。

3.3.3 熱膨張測定

熱膨張測定においても磁歪測定と同様にヒステリシスが観測された。

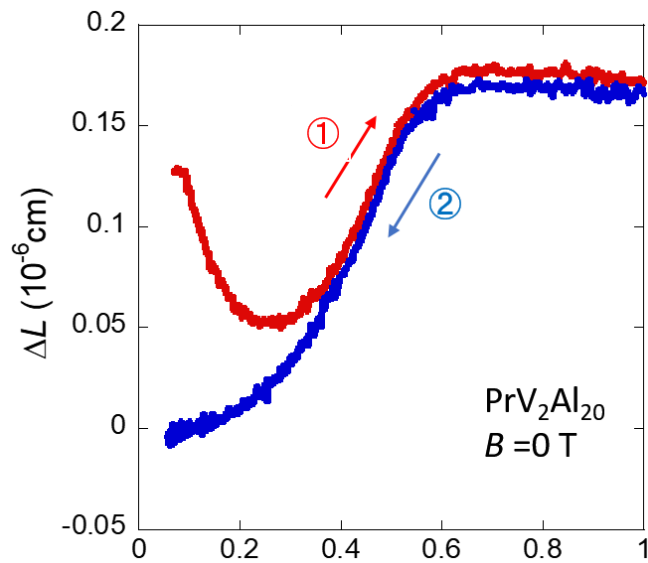


図 3.33 $B = 0$ T における熱膨張

このゼロ磁場での熱膨張測定は磁歪測定の直後に行われた。従って、①の過程は Field Cool (FC) と同等のものであり、②の過程は Zero Field Cool (ZFC) と同等のものとなっている。以下、磁場下で行った熱膨張測定の結果を示す。

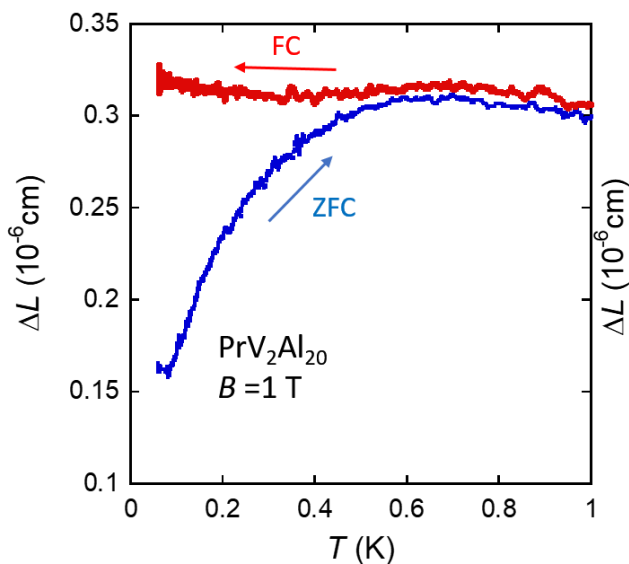


図 3.34 $B = 1$ T における熱膨張

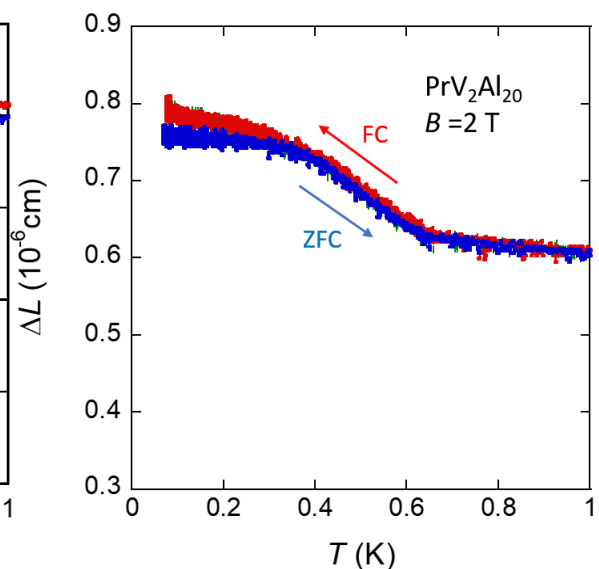


図 3.35 $B = 2$ T における熱膨張

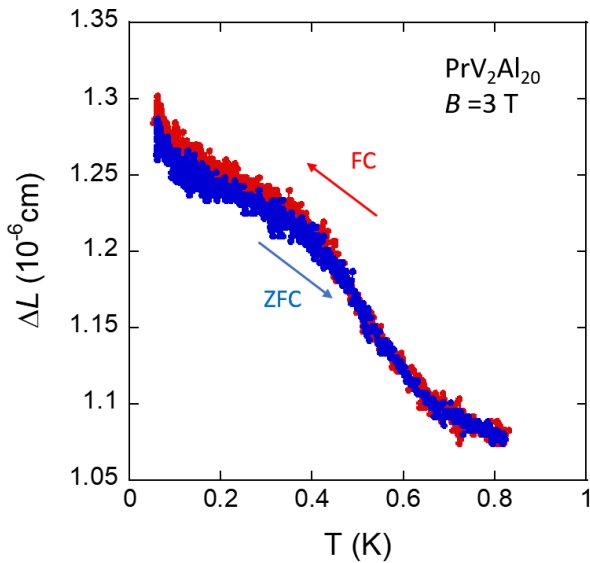


図 3.36 $B = 3 \text{ T}$ における熱膨張

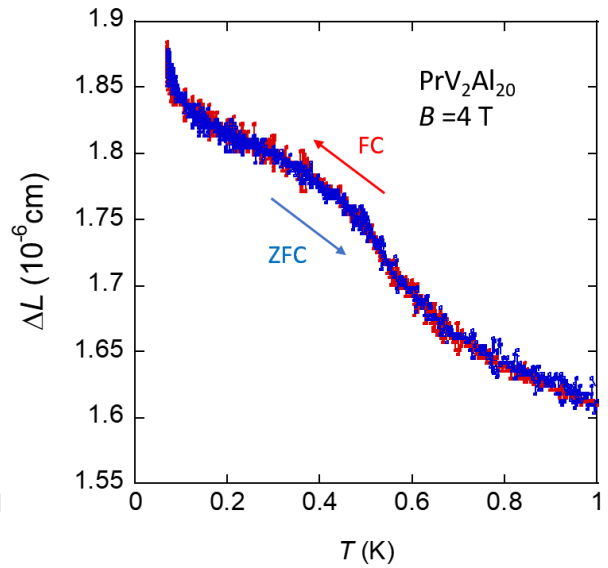


図 3.37 $B = 4 \text{ T}$ における熱膨張

以上のように、磁場を上げていくとヒステリシスは小さくなり $B \sim 3,4 \text{ T}$ で完全に消える。これは低磁場での磁歪のピークの振る舞いと一致しており、このヒステリシスは低温・低磁場相に起因するものだと考えることができる。また、 $B \sim 3 \text{ T}$ で低温での傾きがゼロ磁場のものと完全に逆になっている。これはサンプル#1での磁場中熱膨張測定の結果と一致している。

3.3.4 低温・低磁場相

3.3.2節、3.3.3節で述べたヒステリシスから、低温・低磁場領域では磁場による影響が残っているということが分かる。この低温・低磁場相が四極子秩序相であると仮定する。図 3.38 のように低温・低磁場で強四極子秩序を示す $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ は同条件の磁歪測定、熱膨張測定においてV系で見られるようなヒステリシスを示していない[19]。

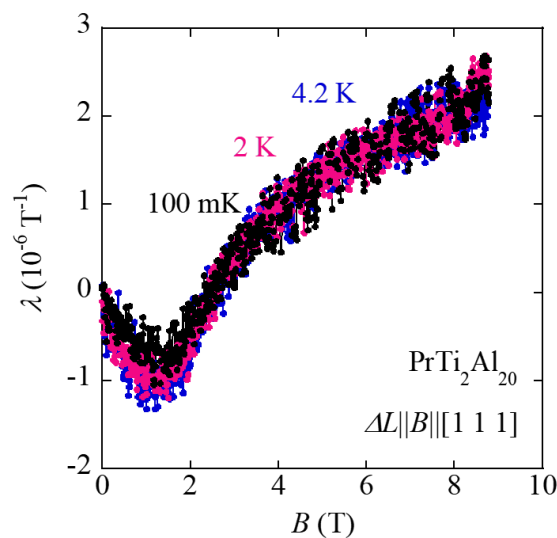


図 3.38 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ における磁歪係数[19]

PrV₂Al₂₀は反強四極子秩序を示すと考えられている。強四極子秩序を示すPrTi₂Al₂₀の磁歪においてヒステリシスが観測されていないことから、PrV₂Al₂₀の低温・低磁場相が四極子秩序である場合にヒステリシスが観測されるのは不自然である。従って、この低温・低磁場の相は八極子秩序の可能性が高いと考えるのが自然である。

また、PrV₂Al₂₀のヒステリシスは磁場中比熱測定においても観測されている[33]。

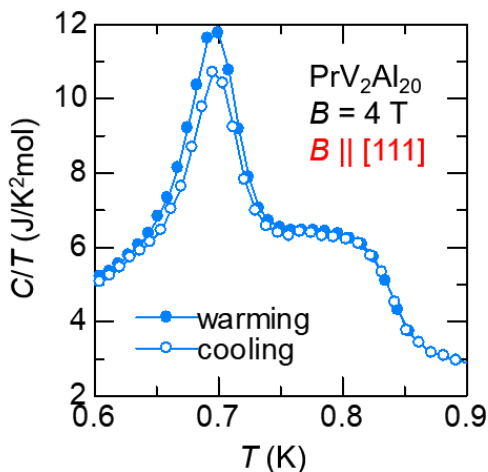


図 3.39 PrV₂Al₂₀の磁場中比熱[33]

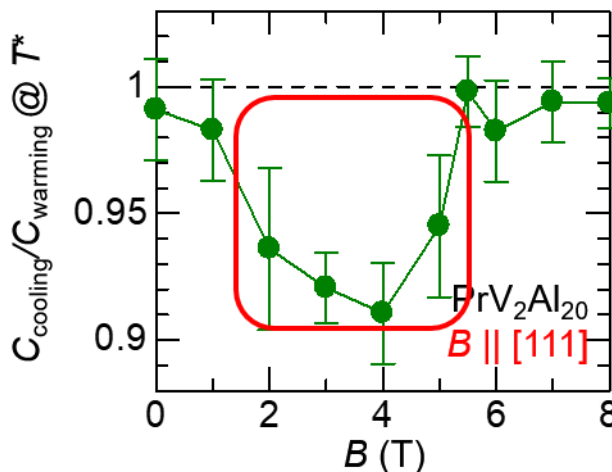


図 3.40 PrV₂Al₂₀の磁場中比熱のヒステリシス[33]

この磁場中比熱におけるヒステリシスの起源についても詳しくはわかっていない。以上の熱膨張・磁歪測定や磁場中比熱、また磁気抵抗の測定などからPrV₂Al₂₀のB//[111]方向の磁場-温度相図は図 3.40 のように書くことができる。

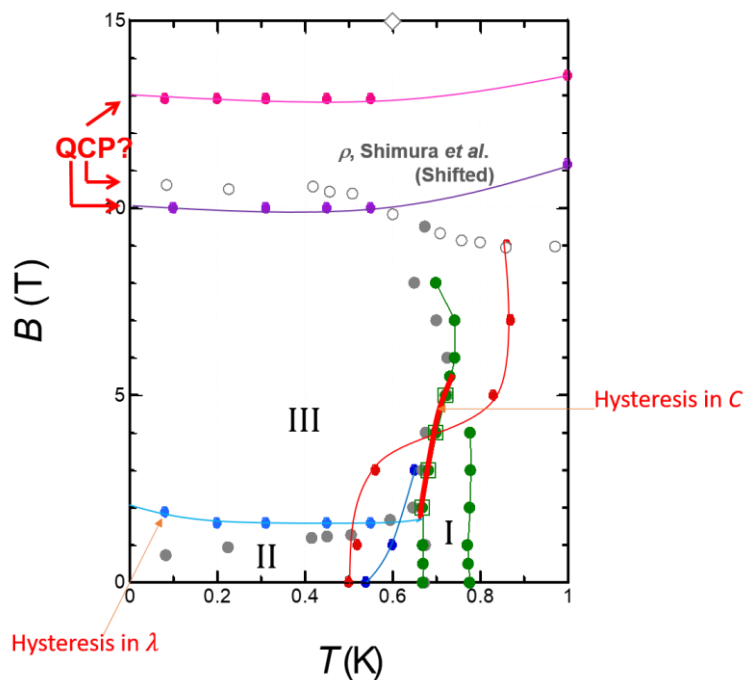


図 3.41 PrV₂Al₂₀のB//[111]方向の磁場-温度相図

ヒステリシスは領域 I → III と II → III の境界に存在している。もし、上述の通りヒステリシスの起源が八極子によるものであるならば、

八極子は領域 I、II のいずれにも存在していることになる。これは図 1.18[27]で示した、理論研究から得られた相図とよく合う形になっている。

4. 総括

本研究では $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の単結晶を合成し、熱膨張・磁歪測定を用いてその量子臨界点や新たな多極子秩序の可能性を発見した。

$B_c \sim 11$ T 近傍で量子臨界的な振る舞いを熱膨張係数 α および磁歪係数 λ から観測することができた。しかし、測定方向によって多極子転移温度 T_0 や臨界磁場 B_c の値が変化していることなどまだ検証すべき事柄が多く残っている。また、 $L//[111]$ での測定でのみ $B \sim 2$ Tにおけるピークが観測された。また、低温・低磁場の領域ではヒステリシスも観測された。これらの測定結果は $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ の低温・低磁場相が単なる四極子秩序相ではなく、八極子の混在した秩序相を持つ可能性を示唆している。

しかし、本研究の測定のみでは低温・低磁場相の秩序状態を決定するような決定的な結果は得られていない。これからこの低温・低磁場相の秩序状態を決定していくためにさらなる検証が求められる。

付録：核の寄与の見積もり

3.2.1 節で述べた核の寄与の見積りは量子臨界点近傍の磁場範囲では正確にフィットすることができない。 $B \sim 9$ T まで式 3-2、3-3 の a を求めそれ以上の高磁場については近似直線から求めた値を用いた。

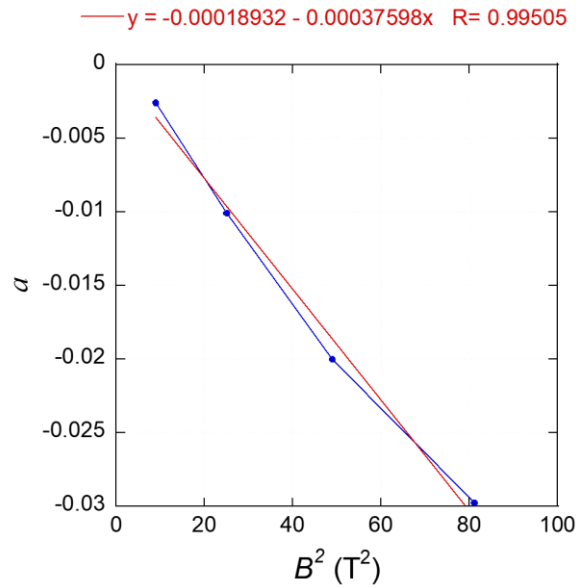


図 a 核の寄与の項の係数 a の磁場依存

図 a のように係数 a は磁場の二乗に比例する直線でフィットできる。

$$a = -0.00037598B^2 - 0.00018932$$

a

この近似直線の式 a を用いて高磁場での核の寄与の差し引きを行った。

謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々にご指導とご協力を頂きました。指導教官である中辻知教授には、研究を細部にわたるまで管理していただき、多くの発表の機会を与えてくださり研究成果を発表することができました。また、中辻研究室のメンバーの方々には非常に多くの協力と助言をしていただきました。酒井明人助教にはほとんどすべての実験や解析を行うにあたって、助言や協力、指導をしていただきました。中辻研究室 OB で現広島大学助教の志村恭通博士には、広島大学に異動になる前までは実験、解析ともに指導を頂き、移動後も研究会等で助言を頂きました。特任研究員の富田崇弘博士には、比熱測定や測定装置の立ち上げにあたって必要な技術を教えていただきました。肥後友也博士には物理の話のみでなくさまざまな話をさせていただきました。中辻研究室の卒業生である辻本真規博士(当時博士課程学生)には、試料合成と評価について I から教えていただきました。博士課程学生の鈴木慎太郎さんには修士論文の執筆や発表スライドの作り方等に多くの助言を頂きました。修士課程 2 年の西川尚さんには、同期として互いに刺激し合えました。半年違いの後輩である Ikhlas Muhammad さん、唐楠さん兩名には物理を学ぶ真摯な態度に刺激を貰いました。秘書のフジタ恭子さん、前任の秘書の鈴木まり子さん、石口祐子さんの三名には事務手続き等で非常にお世話になりました。ここに深く感謝いたします。

また、東京大学物性研究所瀧川研究室博士課程学生の谷口貴紀さんには多くのことを議論していただき多くの助言を頂きました。ここに深く感謝いたします。

最後に、二年間の大学院生活を精神的に経済的に支えてくれた両親に感謝し、謝辞を示させていただきます。

参考文献

- [1] N. Kitayama *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112**, 9305 (2015).
- [2] Y. Kamihara *et al.*, *J. AM. CHEM. SOC.* vol. **130**, no. 11 (2008).
- [3] G.R. Stewart. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 797 (2001).
- [4] H. v. Lohneysen, A. Rosch, M. Vojta and P. Wolfe. *Rev. Mod. Phys.* **79**, 1015 (2007).
- [5] 実験家向けの多極子入門 柳有起 (2016 J-Physics 若手夏の学校テキスト).
- [6] 斯波弘行, 基礎の個体物理 (培風館,2007).
- [7] 鬼丸孝博, マクロ測定から見た結晶場と多極子自由度: 発展「四極子と超伝導の共存」 物性研究 **97**,764-790, (2012).
- [8] K.R. Lea *et. al.*, *J.Phys. Chem. Solid* **23**, 1381 (1962).
- [9] 楠瀬博明, 多極子入門 物性研究 **97** (2012) 730.
- [10] 藤森淳, 強相関物質の基礎-原子,分子から個体へ- (内田老鶴圃, 2005)
- [11] P. Nozieres and A. Blandin, *J. Physique* **41** (1980) 193.
- [12] D. L. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1240.
- [13] Chen Ye *et al.*, High-pressure studies on heavy fermion systems. *Chinese Physics B*, 2016, **25(7): 077401** .
- [14] A. Sakai and S. Nakatsuji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 063701.
- [15] A. Sakai *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **391** (2012) 012058.
- [16] M. Koseki, Y. Nakanishi, K. Deto, G. Koseki, R. Kashiwazaki, F. Shichinomiya, M. Nakamura, M. Yoshizawa, A. Sakai, and S. Nakatsuji, *J. Phys. Soc. Japan SA049* (2011).
- [17] 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).
- [18] T. Taniguchi, M. Yoshida, H. Takeda, M. Takigawa, M. Tsujimoto, A. Sakai, Y. Matsumoto, and S. Nakatsuji, *J. Phys. Soc. Japan* **85**, 113703 (2016).
- [19] 眞方篤史, 修士論文(2016).
- [20] A. Sakai, K. Kuga and S. Nakatsuji, *Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 083702.
- [21] M. Tsujimoto *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **113** (2014) 267001.
- [22] M. Tsujimoto *et. al.*, *J. Phys. : Conf. Ser.* **592** (2015) 012023.
- [23] Y. Yokunaga *et. al.*, *Phys. Rev. B* **88** (2013) 085124.
- [24] M. Matusnami *et. al.*, *Phys. Rev. B* **84** (2011) 193101.
- [25] K. Matusbayashi *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **109** (2012) 187004.
- [26] Y. Shimura, M. Tsujimoto *et. al.*, *Phys. Rev. B* **91** (2015) 241102.
- [27] F. Freyer and Yong Baek Kim *et. al.*, *arXiv*: 1709. 06094 (2017).
- [28] R.Kuchler *et. al.*, *Rev. Sci. Inst.* **83**, 095102 (2012).
- [29] 低温技術 小林俊一・大塚洋一 東京大学出版会.
- [30] M. Nicksch, *et. al*, Low temperature structural and magnetic properties of PrPb3.
- [31] K. Andres *et. al*, *PhysRevLett.***35**.1779.

[32] R. Kuchler, *et. al*, *PhysRevLett*.**91**.066405.

[33] 辻本真規 博士論文(2017).