

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

2019 年度
修士論文

遍歴局在相関係の超強磁場下での 磁場誘起相転移

2020 年 1 月 20 日 提出
指導教官 松田 康弘 准教授

鈴木 悠太

目次

第 1 章	序論	3
第 2 章	遍歴局在相関電子系	4
2.1	d 電子系	4
2.1.1	金属絶縁体転移	4
2.1.2	モット絶縁体	6
2.1.3	軌道秩序	7
2.1.4	Sr_2VO_4 の物性	9
2.1.5	BaVS_3 の物性	14
2.2	f 電子系	18
2.2.1	重い電子系	18
2.2.2	価数揺動	20
2.2.3	$\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ の物性	22
2.3	研究目的	27
第 3 章	実験方法	28
3.1	強磁場の発生	28
3.1.1	磁場発生	28
3.1.2	一巻きコイル法	28
3.2	磁化測定	30
3.2.1	誘導法	30
3.2.2	低温環境	31
3.2.3	測定系	32
3.2.4	試料	33
第 4 章	実験結果および考察	35
4.1	Sr_2VO_4 の磁化測定	35
4.2	BaVS_3 の磁化測定	40
4.3	$\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.79$) の磁化測定	43
第 5 章	結論	57
	参考文献	58

謝辭

61

第 1 章

序論

固体中の電子が強いクーロン相互作用により互いに反発しあう系は強相関電子系とよばれる。強相関電子系は銅酸化物高温超伝導体が発見されて以来、精力的に研究されてきた。強相関電子系において、電子は電荷・スピン・軌道の 3 つの内部自由度を持ち、多体効果によって遍歴性と局在性の相関が発現し、さまざまな物質で多様な物理現象が生じる。d 電子が物性を担う遷移金属化合物では、d 軌道の局在性が強いために電子相関が金属絶縁体転移やモット絶縁体といった現象が起こる。f 電子が物性を担う希土類化合物では、基本的には局在している f 電子が伝導電子と混成し、遍歴性を獲得することで、重い電子系や価数揺動、量子臨界現象などが発現する。

磁場は物性研究において重要な役割を担っている。物質に磁場を加えると、電子の軌道やスピンと作用することで様々な性質の変化や相転移が引き起こされることが多く、研究において有用である場合が数多く存在するからである。

強相関電子系の電子状態を解明することは重要であり、その一端として、磁場中における電子状態を調べることは意義深いと言える。一般に、磁場 1 T でのゼーマンエネルギーは約 1.35 K (~ 0.116 meV) であり、電子相関の強い系でこのエネルギースケールに到達するためには、100 T を超える磁場が必要となる。このような強磁場下では、時に理論的予測を超える新たな現象が観測される場合もある。ゼーマンは、1896 年にゼーマン効果を発見したとき、上司の命令に背いて実験を行ったためその後クビになったが [1]、強磁場中の電子にもゼーマンのような性質があるのかもしれない。

本研究では、3 種類の遍歴局在相関系の物質に着目し、磁場中の電子状態の解明を目的に、100 T を超える磁場下において磁化測定を行うことで磁場誘起相転移を観測しようと試みた。

第2章

遍歴局在相関電子系

2.1 d 電子系

2.1.1 金属絶縁体転移

物質の中には、温度や圧力、磁場などの外部条件を変えたとき、または混合物の組成を変えたときに、金属から絶縁体になるものがある。この現象は金属絶縁体転移と呼ばれる [2]。[2] によれば、金属絶縁体転移の代表的な機構は次の 5 つほどに分類できるとされる。すなわち、パイエルス転移、ブロッホ・ウィルソン転移、アンダーソン転移、モット転移およびパーコレーションによる転移である。

パイエルス転移とは、周期の変化による金属絶縁体転移である。元の結晶格子がひずむことにより、フェルミ準位のところに新たなエネルギーギャップが出現し、その結果電子系のエネルギーの低下が結晶のひずみエネルギーの増加よりも大きく、系全体のエネルギーが下がる。このようなことが起こる場合、低温で結晶が変形し、金属絶縁体転移が引き起こされることになる (図 2.1)。

ブロッホ・ウィルソン転移とは、バンド交差による金属絶縁体転移である。最隣接原子間の距離が変わると、バンド幅 W や隣り同士の準位差 $\Delta\varepsilon_{\mu,\mu+1}$ が変化する。その結果として、 $W/\Delta\varepsilon_{\mu,\mu+1}$ が変化することでバンドギャップが開いたり閉じたりし、金属絶縁体転移あるいは絶縁体金属転移が引き起こされるという機構である。図 2.2 に概念図を示す。 R_{nn}^{-1} は原子間距離の逆数を表す。

アンダーソン転移とは、不規則なポテンシャルによる金属絶縁体転移である。金属中では、大抵格子欠陥や不純物による乱雑なポテンシャルが存在する。このポテンシャルはランダムなものであり、そのランダムさが限界を超えると電子の波動関数が空間的に局在するようになる (アンダーソン局在)。電子の波動関数が局在した領域と広がっている領域の境界が移動したり、フェルミ準位の位置が移動したりするとき、金属絶縁体転移がおこる (図 2.3)。

モット転移とは、電子相関による金属絶縁体転移である。 d 電子の波動関数が原子核の周りに局在していることで、電子間のクーロン斥力 U が強くはたらくことになる。そのクーロン斥力 U のほうが、電子系の運動エネルギー K よりも大きければ電子は動かないことになる。すなわち、系の U/K によって金属か絶縁体かが決まっており、なんらかの理由によって境界値を超えると、金属絶縁体転移が起きる。

マクロにあるいは半古典的に考えたとき、パーコレーションによる金属絶縁体転移を考えられるときがある。ある 2 次元または 3 次元格子において、各サイトに金属球を置くことを考える。端から端まで電気が流れるために最低必要な金属球の個数はサイト数に対して、パーコレーション閾値と呼

ばれている。パーコレーション閾値と各格子の充填率をかけたものをパーコレーション閾体積とすれば、この値の前後で金属絶縁体転移が起こる、と考えることができる。

以上の5つが金属絶縁体転移の代表的な機構であるが、このうちモット転移だけは1電子近似が適用できず、多体効果を考慮に入れる必要がある。

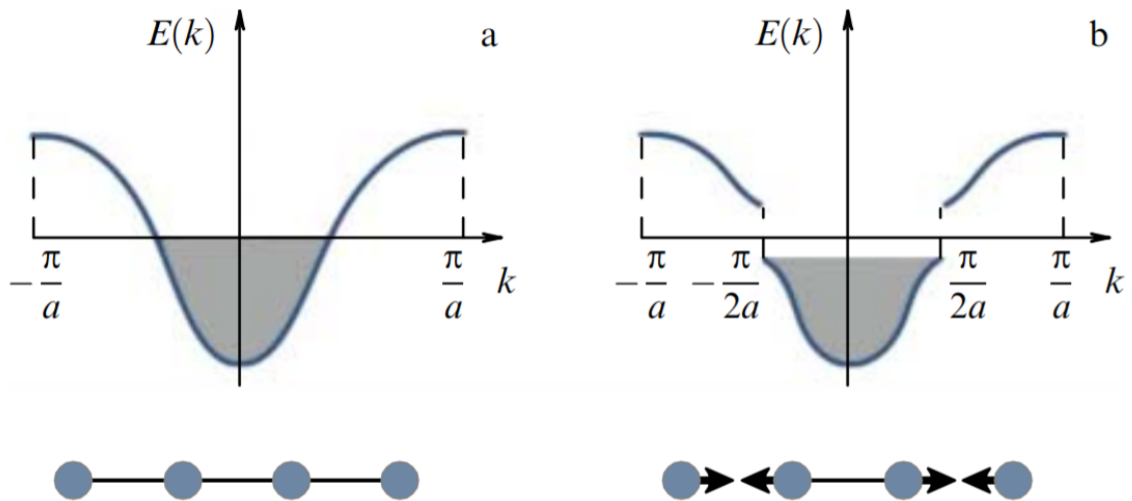


図 2.1 パイエルス転移の概念図 [3]

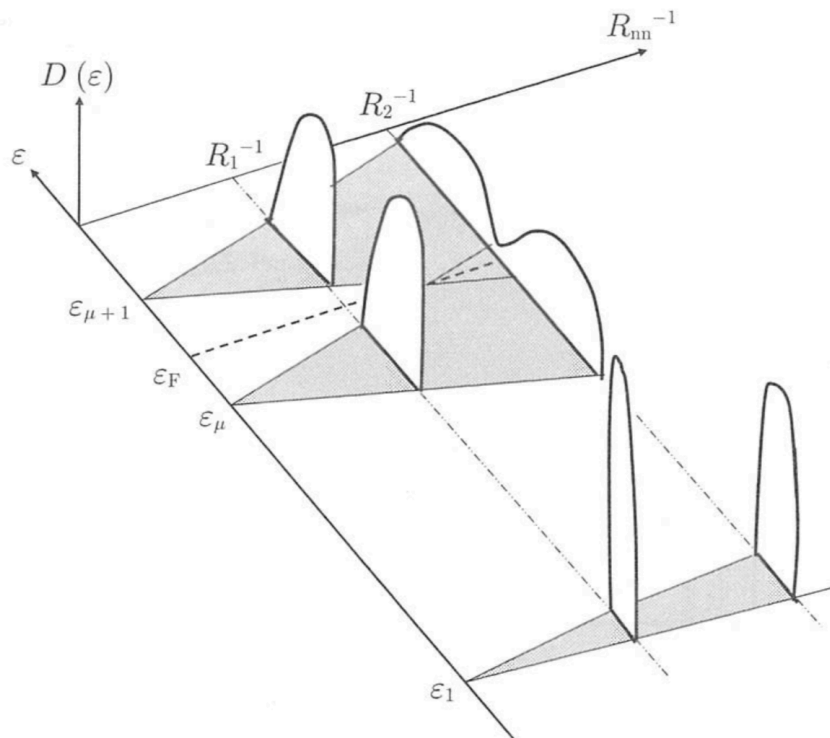


図 2.2 ブロッチホ・ウィルソン転移の概念図 [2]

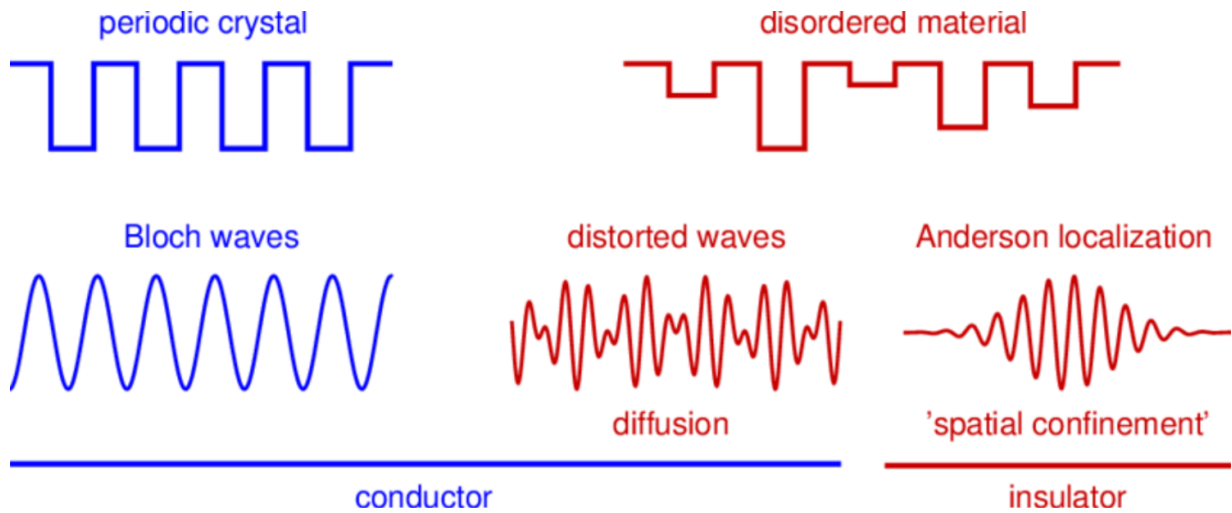


図 2.3 アンダーソン転移の概念図 [4]

2.1.2 モット絶縁体

モット絶縁体とは、バンド理論によれば金属となるはずが、電子間の相互作用のために絶縁体となっているものをいう。モット絶縁体の概念図を図 2.4 を示す。バンド理論によれば金属となるはずであるから、 d バンドには奇数個の電子が詰まっている。電子相関が電子の運動エネルギーよりも強ければ、オンサイトのクーロン斥力によって、 d バンドが二つのハバードバンドに分かれる。フェルミ準位は二つのバンドの間に位置するため、系は絶縁体となる。また、遷移金属酸化物や希土類化合物においては反強磁性秩序を伴うことも多い。

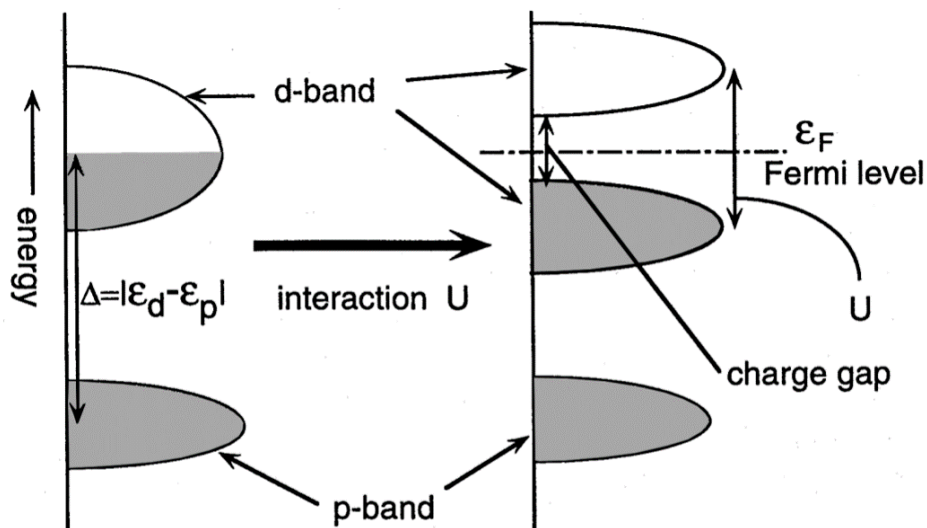


図 2.4 モット絶縁体の概念図 [5]

2.1.3 軌道秩序

軌道秩序とは、電子がある単一の軌道を占有することが確定し、空間的に特定の並び方で秩序を形成することである。1990年代半ば頃から、ペロブスカイト型マンガン酸化物の巨大磁気抵抗に対して軌道秩序の議論がなされてきた [6]。電荷・軌道秩序相である絶縁体相と強磁性金属相が競合しており、これらの相間の磁場誘起相転移が巨大磁気抵抗にとって重要であると考えられている。以降、軌道秩序による相転移の重要性が他の物質においても認識され、さまざまな物質に対して考察がなされてきた。

軌道秩序にはさまざまな種類が存在する。大きく分けて、各サイトに電子軌道が局在するサイト秩序型と、隣接するイオン同士が結合軌道を形成するボンド秩序型の二つがある。サイト秩序型には、たとえばペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ やスピネル型マンガン化合物 MnV_2O_4 があり、軌道秩序の様子を図 2.5、2.6 に示す。 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ は、 Mn^{3+} と Mn^{4+} が交互に並び、軌道はジグザグ鎖を作るように並んでいる。スピンはこの鎖に対して強的に、鎖同士は反強的に秩序し、CE 型スピン・軌道・電荷秩序と呼ばれている。 MnV_2O_4 のほうは、軌道は 1 つは d_{xy} に入り、もうひとつは d_{yz} あるいは d_{zx} が、 ab 平面内においては反強的に、 c 軸方向には強的に、またスピンはそれとは逆向きに秩序し、C 型軌道・A 型磁気秩序と呼ばれている。ボンド秩序型にはたとえば LiVO_2 があり、三量体を形成する様子を図 2.7 に示す。図のように、各辺で xy 軌道同士、 yz 軌道同士、 zx 軌道同士がスピンシングレットのボンドを形成している。

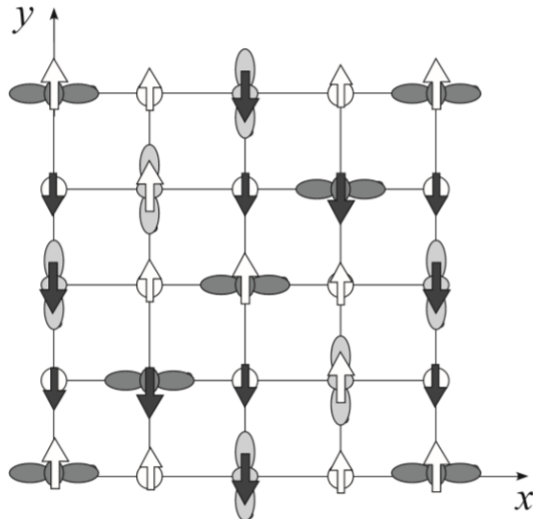


図 2.5 ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の軌道秩序の概念図 [7]

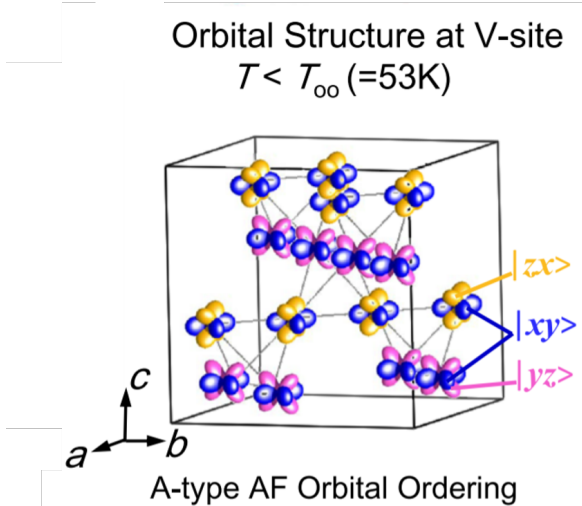


図 2.6 スピネル型マンガン酸化物 MnV_2O_4 の軌道秩序の概念図 [8]

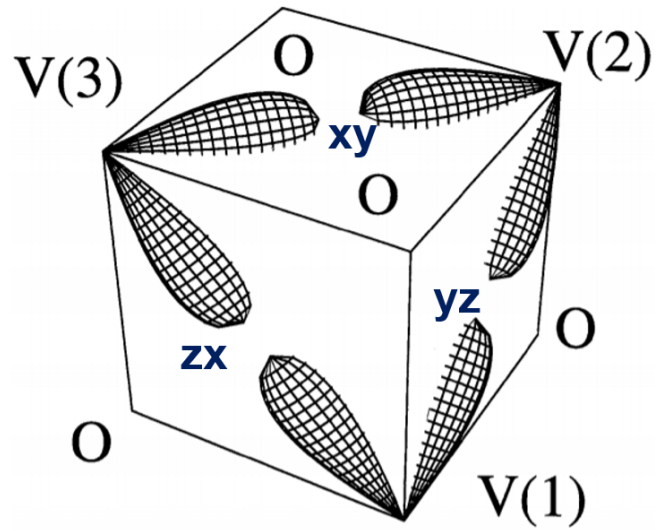
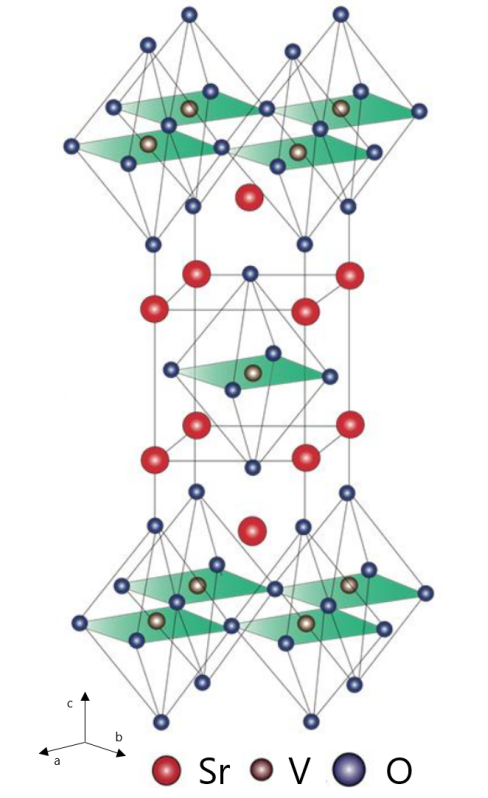


図 2.7 LiVO_2 の軌道秩序の概念図 [9]

また近年、鉄系超伝導体において非磁性電子ネマティック秩序が発見され、その起源として軌道秩序などが提唱されており、盛んに研究されている。

2.1.4 Sr_2VO_4 の物性

バナジウム酸化物 Sr_2VO_4 は銅酸化物高温超伝導体の発見の後、1990年に Cyrot らによって初めて合成された [10]. Sr_2VO_4 には α 型と β 型の二種類の結晶構造がある. α 型は K_2NiF_4 型構造を持ち、空間群 $I4/mmm$ に属する. β 型は VO_4 四面体からなる斜方晶の構造を持つ. 本研究では、 α 型に注目した. α 型の結晶構造をを図 2.8 に示す. 本物質は La_2CuO_4 と同様の結晶構造を持ち、電子 - ホール対称性を有する.

図 2.8 Sr_2VO_4 の結晶構造 [11]

Sr_2VO_4 は $\text{V}^{4+}(3d^1)$ が二次元正方格子を形成する、 $S = 1/2$ のモット絶縁体である. 結晶場分裂の様子を図 2.9 に示す. 5 重縮退していた d 軌道が立方対称の結晶場によって 3 重縮退している t_{2g} と 2 重縮退している e_g に分かれる. この物質では c 軸方向に結晶全体が伸びているため、さらに正方対称場によって縮退が解け、 d_{yz}, d_{zx} 軌道が基底状態となる. ここに軌道の自由度が残る. 1 つの $3d$ 電子が占有し軌道自由度が残ることから、スピン軌道相互作用によって非自明な磁気的性質が発現することが予想されている. この物質には図 2.10 に示すような試料依存性が存在する [12]. 試料の合成が難しく、酸素の欠損量に応じて物性が変化すると報告されている. 酸素が過剰に存在するとき、V イオンの価数が減少するため、 d 電子の数が増えることにより、格子定数 c が大きくなる. 帯磁率と電気抵抗率の酸素欠損量依存性を図 2.11 と図 2.12 に示す. 酸素の欠損量により格子定数 c の値が変化し、それが帯磁率、電気抵抗率ともに影響を及ぼしていることがわかる. 後述するように、100 K あたりで帯磁率が急峻な減少を示す、すなわち格子定数が小さい系において、構造相転移を示すことが知られている.

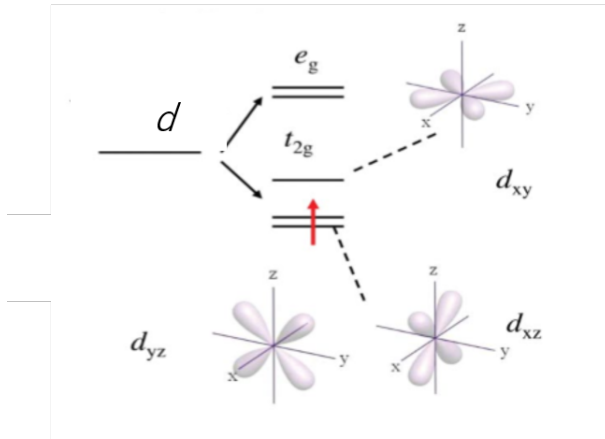


図 2.9 d 軌道の結晶場分裂 [13]

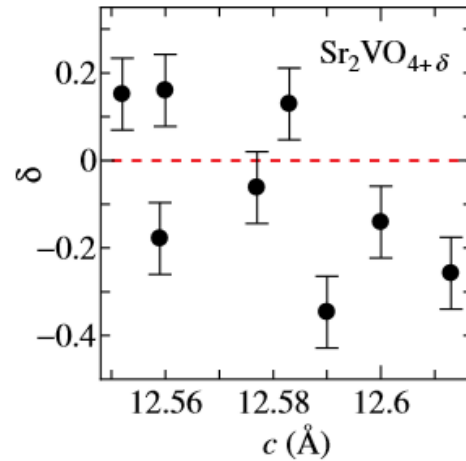


図 2.10 酸素欠損による c 軸の変化 [12]

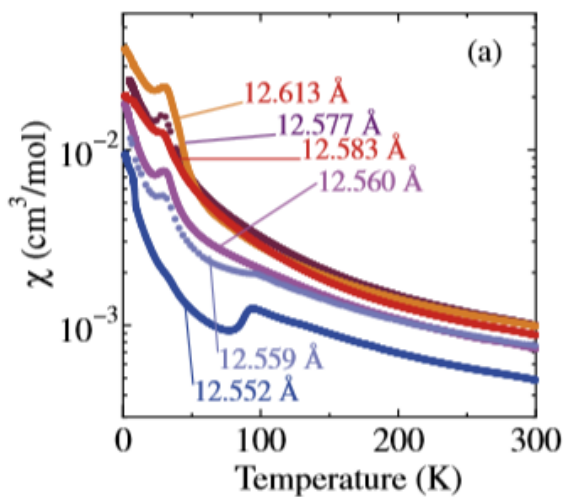


図 2.11 帯磁率の温度依存性の酸素欠損量による変化 [12]

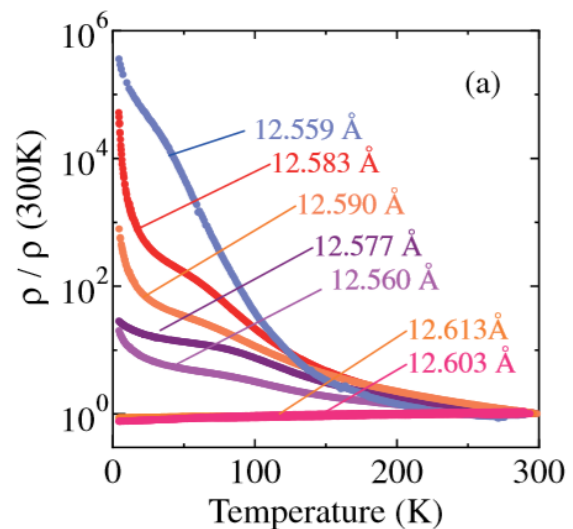


図 2.12 電気抵抗率の温度依存性の酸素欠損量による変化 [12]

この系では図 2.13, 2.14 に示されるような構造相転移が観測される [14]. 高温では正方晶であり, $T_2 = 127$ K で直方晶に転じた後, $T_1 = 101$ K で再び正方晶になる. 通常, 温度低下に伴う構造相転移は対称性の低下を伴うが, この系では対称性が上昇しており, その起源に興味を持たれている. T_1 では軌道秩序を示すことがわかっている [13]. NMR の測定結果によれば, T_1 まではキュリーワイス則に従うが, それ以下では, 従わなくなる [15]. ゆえに, この軌道秩序がなんらかの磁気秩序を伴うことが予想されるが, 内部磁場は観測されていない. また, 低温における中性子散乱でも磁気回折ピークは観測されなかった [16] が, $T_N = 10$ K で磁気秩序をもつことが, ミュオンスピン磁気共鳴の実験によって分かっている [14, 17]. ただし, この内部磁場は空間的にも時間的にもゆらいでいる.

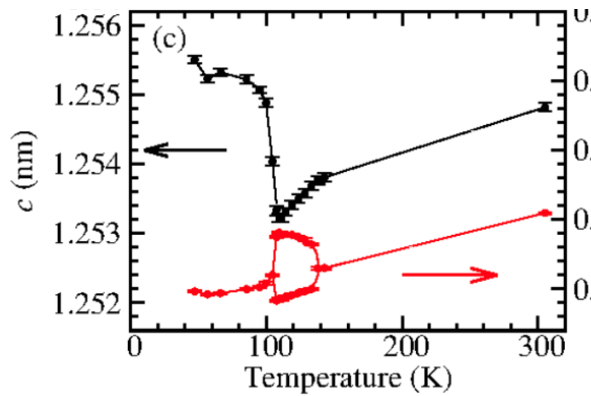


図 2.13 格子定数の温度変化 [14]

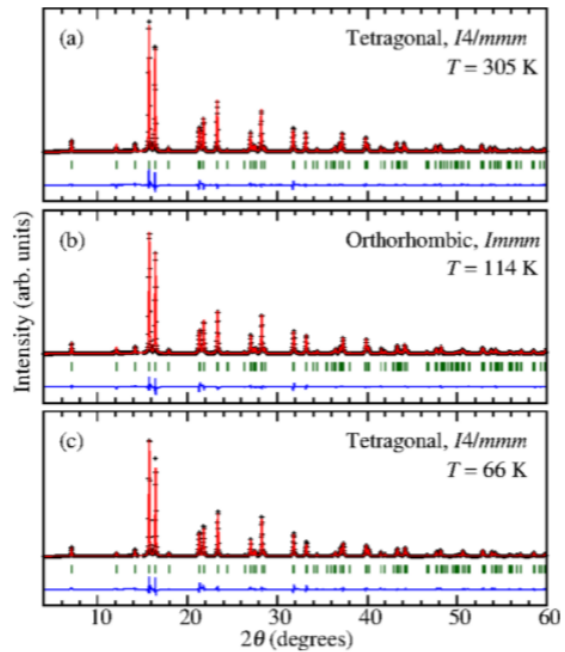


図 2.14 X 線構造回折 [14]

基底状態に関しては、主に 2 つのモデルが重要である。一つは、経路積分繰り込み群法により、多体効果によるゆらぎの効果を取り入れて計算したものであり、得られている基底状態、ストライプ型スピン軌道秩序を図 2.15 に示す [18, 19, 20]。スピン間の相互作用は反強磁性・強磁性由来の交換相互作用が競合しており、トータルスピンは 0 になっていることがわかる。もう一つはスピン軌道相互作用を強く取り入れたモデル [21] によるものである。*c* 軸方向には、スピン軌道相互作用によりスピンと軌道磁気モーメントが逆向きにオーダーする。*ab* 平面では磁気八極子 $S^{x(y)}[(l^x)^2 - (l^y)^2]$ が反強的にオーダーするという結果を得ている。

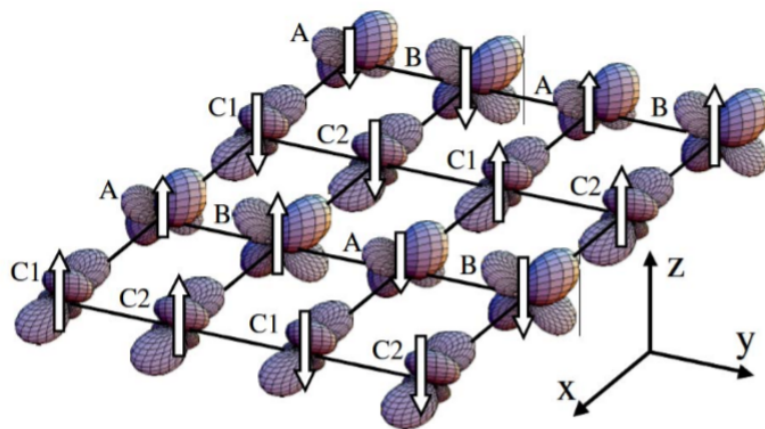


図 2.15 ストライプ型スピン軌道秩序 [18]

最近、高圧下における実験により、先述したような酸素欠損量の調整をコントロールできるようになったとの報告もなされている [22]。図 2.16 に各圧力下における電気抵抗率および帯磁率を示す。7 GPa 付近以上で金属相が出現する。この金属相は 100 K 前後で絶縁体に転移する。この金属相はさらに、50 K 付近で再び金属的な振る舞いを示す。ただし、抵抗率は金属相としては二けた以上大きく、単純でない現象が起きていると考えられる。帯磁率における 100 K での急峻な減少がみられるとき、後述するように構造相転移が確認される。この急峻な減少が、2 GPa で消失している。温度 - 圧力相図を図 2.17 に示す。

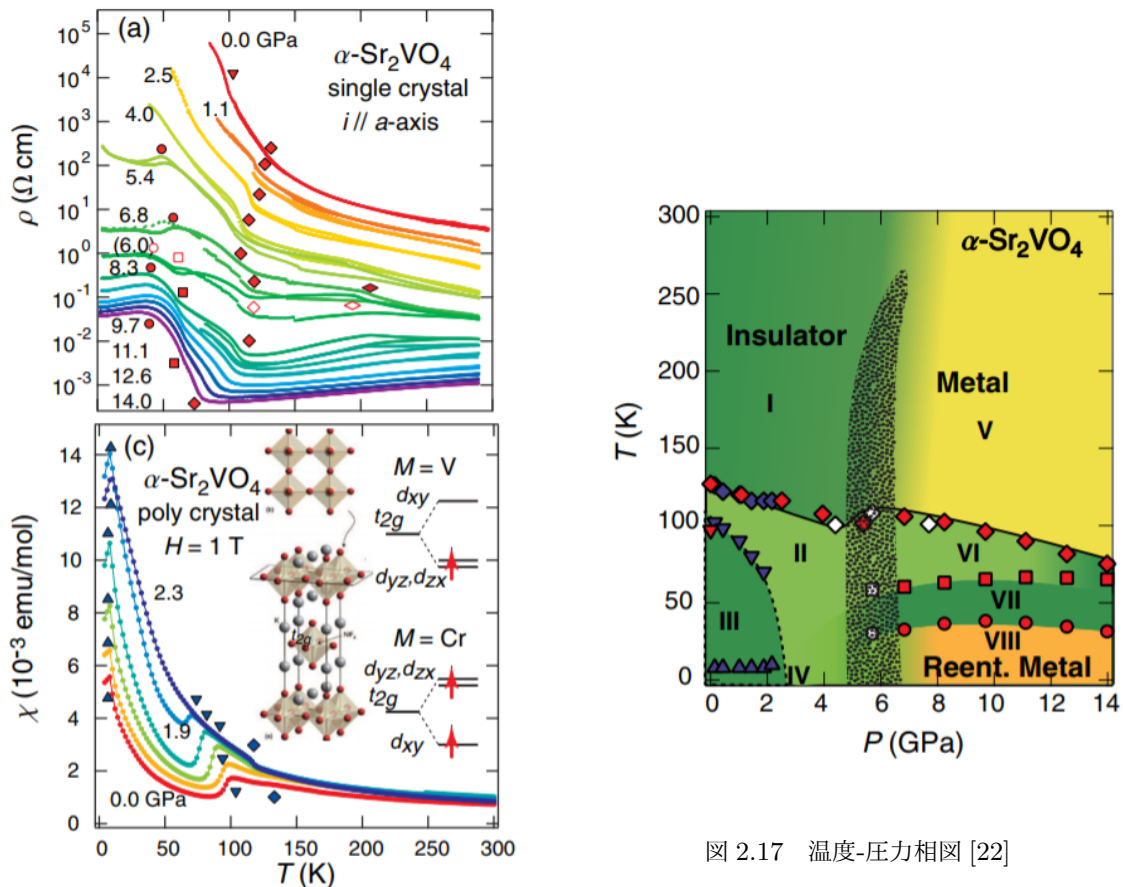


図 2.16 電気抵抗率 (a) および帯磁率 (c) の温度依存性の圧力による変化 [22]

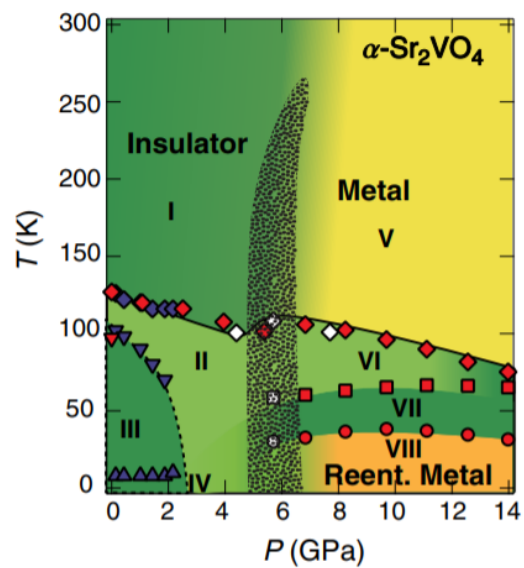


図 2.17 温度-圧力相図 [22]

物性研徳永研の三宅助教らによって非破壊パルスマグネットを用いた磁化測定がこれまでに行われている [23]。この結果を図 2.18, 2.19 に示す。4.2 K での磁化測定では、50 T 以降で磁化が一定の値をとっている。この系は $S=1/2$ かつ磁性を担う V イオンが 1 化学式当たり 1 つであることから飽和磁化は $g=2$ で $1\mu_B$ であるといえる。これより、図 2.18 での磁化の値は飽和磁化の $1/6$ であることがわかる。これを、本論文では以後 $1/6$ プラトーと呼ぶ。また、図 2.19 によれば、正方晶である 90 ~ 97 K で磁化の立ち上がりが確認でき、相転移が存在することがわかる。61 T では相転移が完了していないことがわかる。これらの結果より、さらなる高磁場領域での磁化測定が必要であることがわかる。

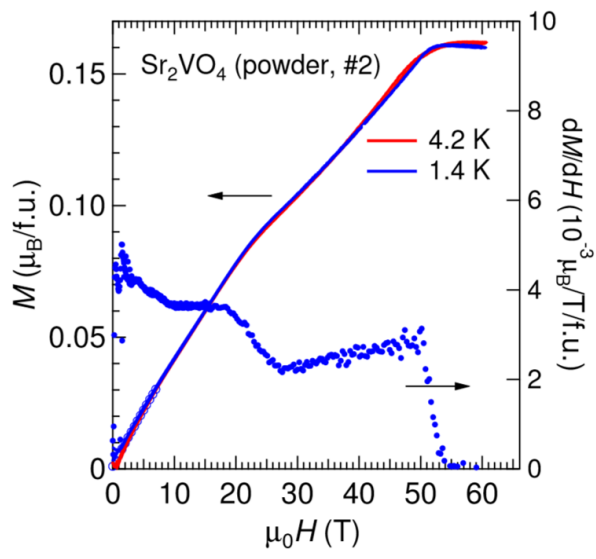


図 2.18 4.2 K および 1.4 K における磁化曲線 [23]

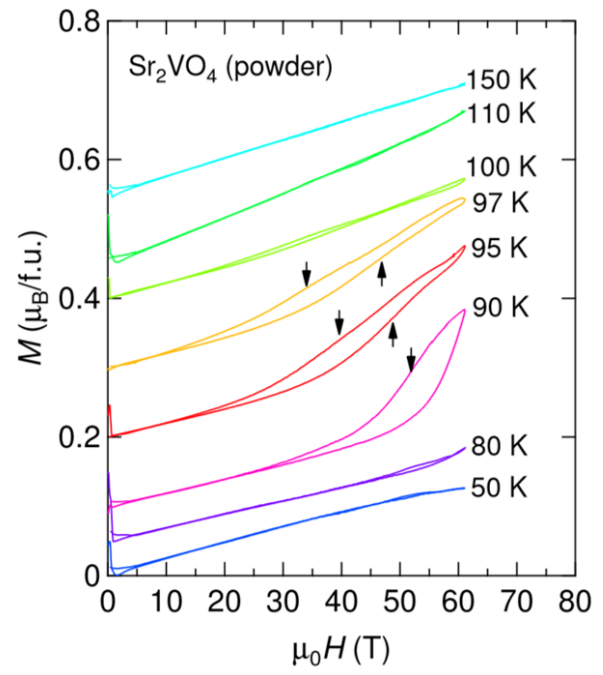


図 2.19 磁化曲線の温度依存性 [23]

2.1.5 BaVS₃ の物性

BaVS₃は図 2.20に示すように CsNiCl₃型構造を持ち、空間群 $P6_3/mmc$ を持つ。V-V 距離は c 面内、 c 軸方向でそれぞれ、2.8, 6.7Å である。V⁴⁺ ($3d^1$) が c 軸方向に一次元鎖、 c 面内に三角格子を形成する、擬一次構造を持つ。V 原子は S 原子の八面体に囲まれている。T_S = 240 K で六方晶から斜方晶への構造相転移が起こり、空間群は $Cmc2_1$ に属するようになる。この構造相転移はヤーンテラー効果によって d_{xy} と $d_{x^2-y^2}$ 軌道の縮退が解けたと理解される (図 2.21)。

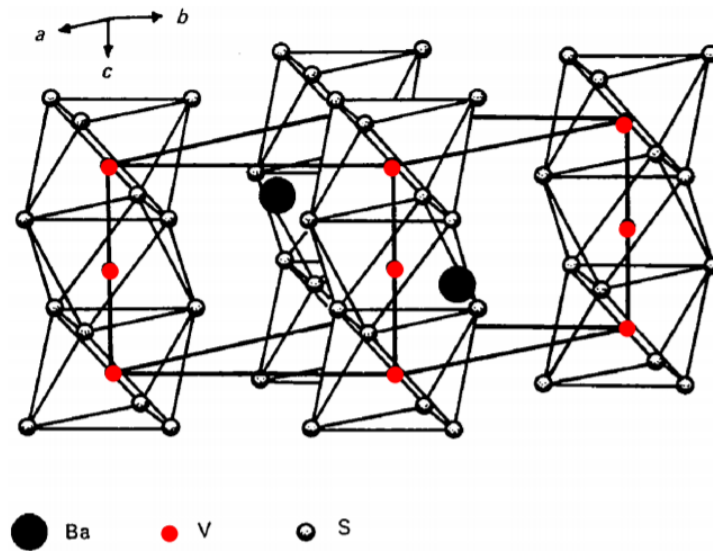


図 2.20 BaVS₃ の結晶構造 (六方晶)[24]

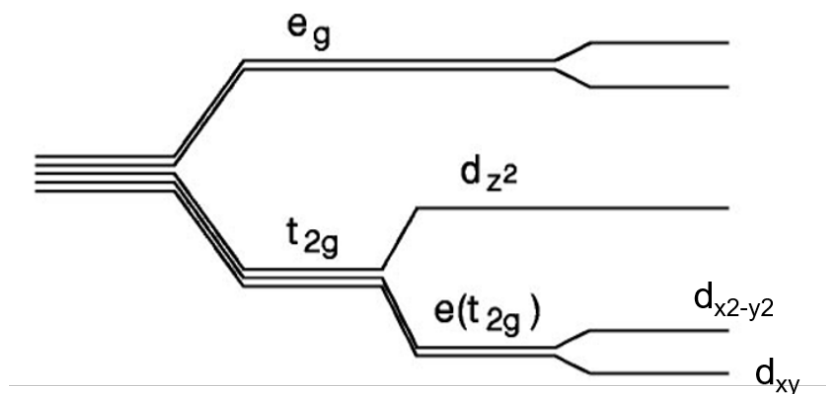


図 2.21 結晶場分裂 [25]

電気抵抗率と伝導率異方性、および帯磁率の温度依存性を図 2.22, 2.23に示す。T_{MI} ~ 70 K 付近で金属絶縁体転移を示す。金属絶縁体転移の起源は未だ明らかになっていない。伝導率の c 軸方向と c 面内の比はおよそ 3 程度である。 c 軸方向の帯磁率は高温ではキュリーワイス則に従う。T_{MI} でカスプが見られることから、金属絶縁体転移はなんらかの磁気転移を伴っていると考えられる

．さらに、X 線回折から、 c 軸方向に 2 倍周期の超格子が形成されている [26]。また、 $T_X \sim 30$ K で c 面内磁気秩序が生じる。

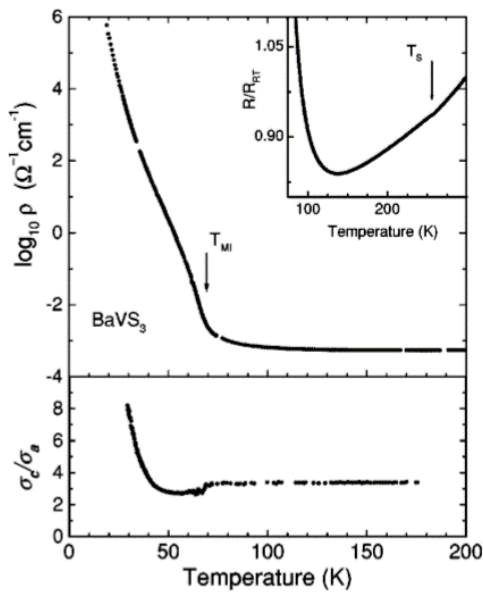


図 2.22 電気抵抗率 (上) および伝導率の異方性 (下) の温度依存性 [25]

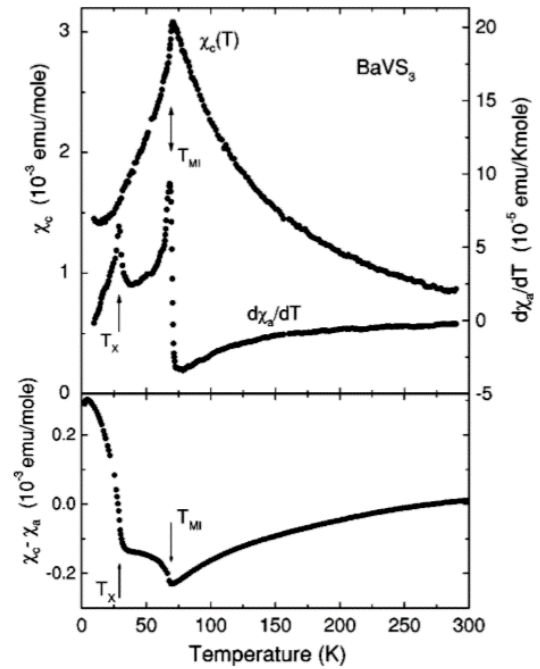


図 2.23 帯磁率の温度依存性 [25]

図 2.24 に温度圧力相図を示す。実線は金属と絶縁体との境界であり、点線は絶縁体の前兆を表す領域である。斜線の長方形は非フェルミ液体的な振る舞いを示す領域を表す。非フェルミ液体的な振る舞いは、軌道揺らぎによるのではないかと考えられている。

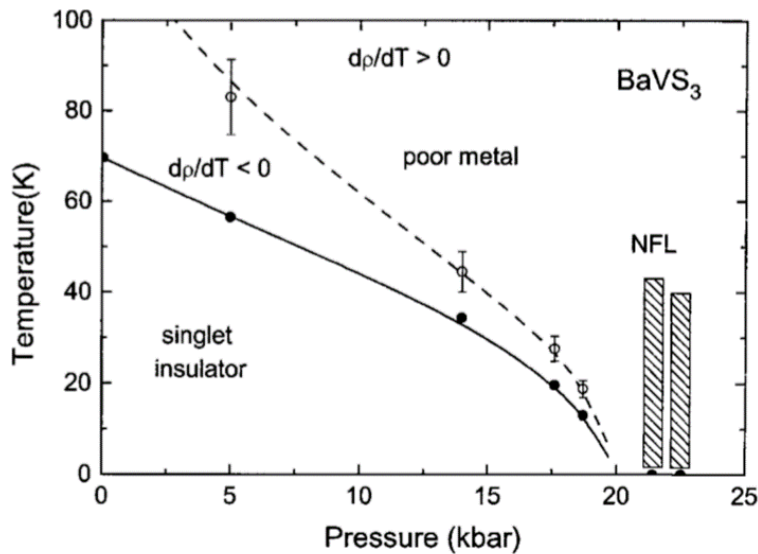


図 2.24 BaVS₃ の温度圧力相図 [27]

図 2.25, 2.26 に非破壊パルスマグネットを用いて測定された, 強磁場領域における磁化曲線を示す. 磁化曲線からは, 4.2 K において, メタ磁性転移が確認される. 磁化の値は $0.4 \mu_B$ と, 飽和磁化の 4 割程度である. 低温では 1 次相転移であるが, T_M に近づくとつれ, 2 次相転移のような挙動を示す. 圧力下でも同様のことが起こっている. これらの相転移は単純な絶縁体金属転移だとは考えられていない. 図 2.27 に示すように, 35 K における 40 T 付近において, 電気抵抗率の異常がみられる. また, $B_x \simeq 10$ T で小さい異常が観測されている. 理論的には 60 T 以上にさらなる別の磁場誘起相転移が期待されており [28], 高磁場領域における磁化測定が望まれていることがわかる. 磁場温度相図を図 2.28 に示す.

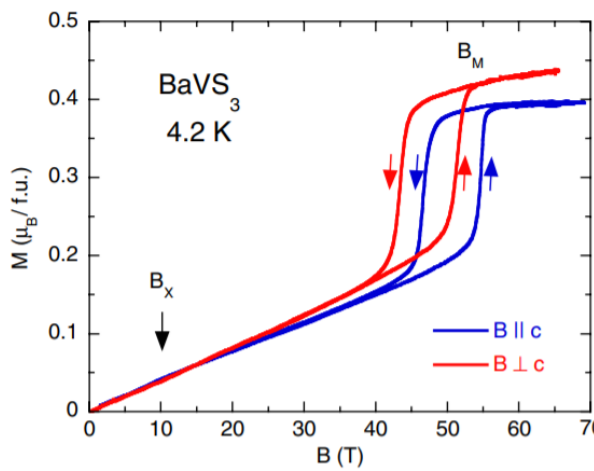


図 2.25 4.2 K における強磁場領域での磁化曲線 [29]

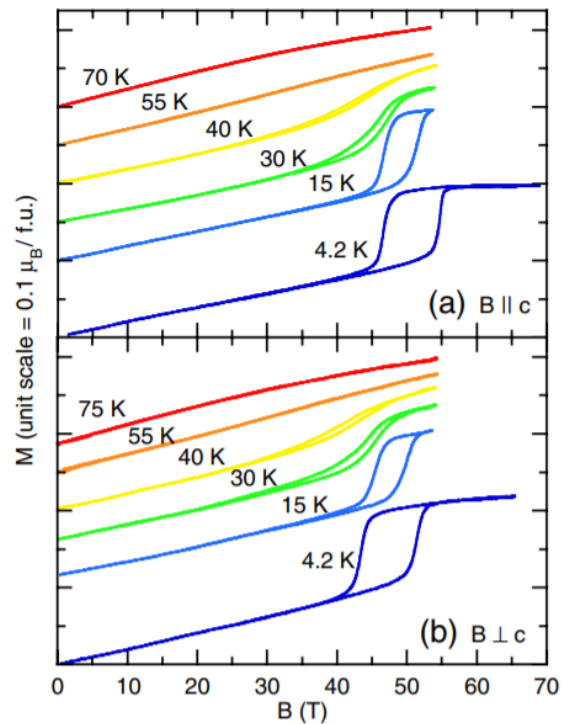


図 2.26 強磁場領域での磁化曲線の温度依存性 [29]

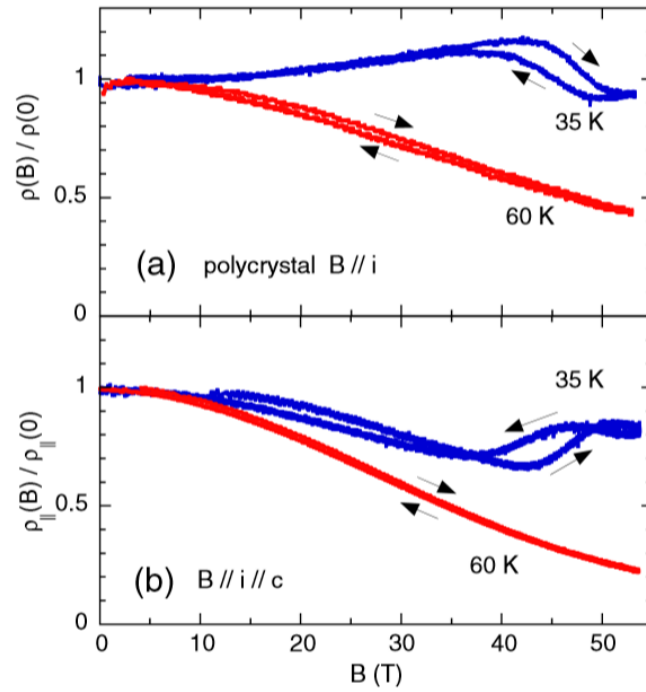


図 2.27 電気抵抗率の磁場依存性 [29]

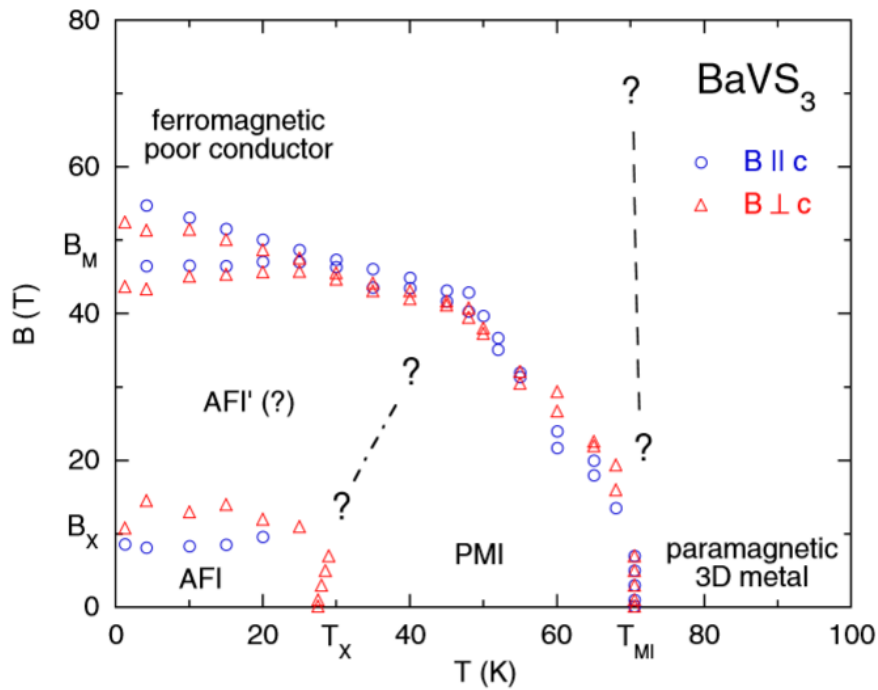


図 2.28 $BaVS_3$ の温度磁場相図 [29]

2.2 f 電子系

希土類元素化合物は $4f$ 電子を持ち、その結晶中で伝導電子と相互作用する。この相互作用には、主に、局在磁気モーメントが遮蔽されて一重項を形成し、 f 電子が遍歴性を獲得するようになる近藤効果と、伝導電子を媒介として局在磁気モーメントを安定化しようとし、それによって磁気秩序を生じさせる RKKY 相互作用とがある。近藤効果と RKKY 相互作用とが拮抗した状況にあるとき、量子臨界現象が発現し、興味を持たれている。

2.2.1 重い電子系

重い電子系とは、ある金属化合物において、電子の有効質量が通常の金属における電子の質量の 1000 倍ほどに増大している系のことをいう。重い電子系において、比熱や帯磁率は、通常の金属におけるそれらと比べて 10^3 倍程の大きな値をとる。このとき、系を特徴づける温度 (有効フェルミ温度) は、 $T_F^* \sim 10$ K であることになる。 T_F^* は繰り込まれたフェルミ温度に相当し、相互作用によって繰り込まれた電子の有効質量 m^* を用いて、 $T_F^* = \frac{m}{m^*} T_F$ と表せられる。磁気モーメントの縮退が 2 であるとすれば、電子一個当たりのエントロピーは $k_B \ln 2$ と書ける。通常の金属とは異なり、重い電子系では、図 2.29 に示すように、フェルミ温度が繰り込まれていることにより、 $T_F^* \sim 10$ K でエントロピーが残存する。このエントロピーが、大きな電子比熱となり、したがって重い電子が生じていることになる。

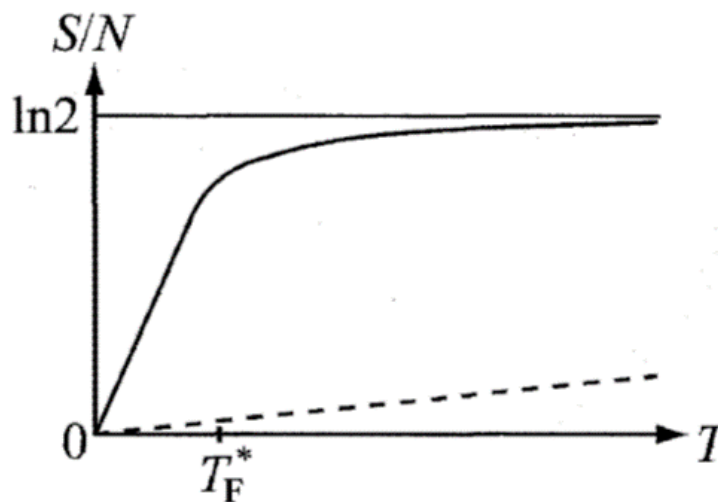


図 2.29 1 サイトあたりの電子のエントロピーの温度依存性の概念図 [30]

重い電子状態にある Ce 化合物では、Ce イオンは 3 価に近い価数を取っている。 $l=3$ であるためにスピン軌道相互作用が強く、さらに結晶場により 3 つのクラマス二重項に分裂する。この様子を図 2.30 に示す。 $4f$ 電子の局在性がよいため、同一軌道に電子がもう一つ入るためにはクーロン斥力 U (~ 10 eV) がはたらく。フェルミ準位 E_F と f 電子の準位 E_f との差が十分に小さければ、クラマス基底二重項のうちのどちらかに $4f$ 電子が一つだけ入る状態となる。また、 $4f$ 電子の波動関数

の裾は相対論的效果により少し外に広がっており、周囲の伝導電子と混成をなすことから、 $4f^1$ 準位は有限の幅 Γ を持ち、

$$U - (E_F - E_f) \gg \Gamma \quad (2.1)$$

が必要となる。また、 c - f 混成を通じて、 $4f$ 電子の擬スピンの反転するまでの時間は不確定性の関係より \hbar/Γ であり、有効フェルミ温度は、 $T_F^* \sim \Gamma$ となる。

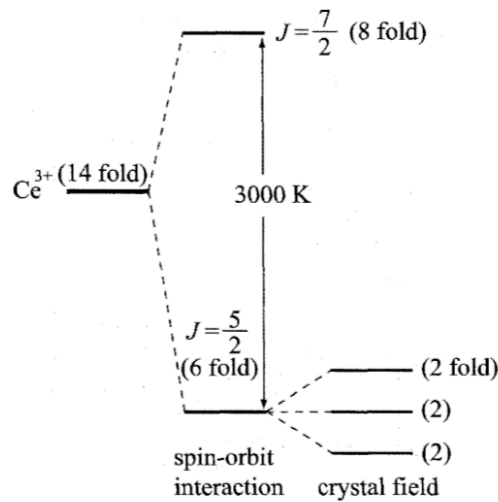


図 2.30 Ce^{3+} イオンの $4f$ 電子のエネルギー準位の概念図 [30]

重い電子系において、近藤効果と RKKY 相互作用が拮抗し、スピン揺らぎを介して量子臨界点が出現することが知られている。この説明として、温度と c - f 混成のエネルギーとを軸とする相図 (Doniach 相図) を図 2.31 に示す。

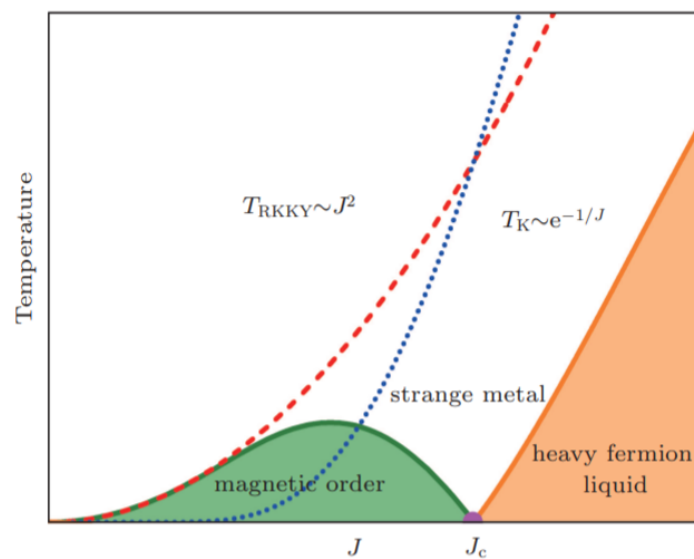


図 2.31 Doniach 相図 [31]

2.2.2 価数揺動

重い電子系の物質は、局在していた $4f$ 電子が $c-f$ 混成によりわずかではあるが遍歴するようになっている。これにより、価数が時間的・空間的にゆらぐ現象がみられる場合があり、これは価数揺動とよばれている。価数揺動は、さまざまなランタノイド元素化合物においてみられる現象である。たとえば、Ce 化合物の場合には図 2.32 のように理解できる。 $4f$ 電子準位とフェルミ準位との大きさによって、電子がどのように移動するかが決まる。つまり、すべての $4f$ 電子が伝導バンドに移動したとすれば、Ce イオンは $4f$ 電子を持たないことになる。すべての $4f$ 電子が伝導場バンドに移動しないうちに化学ポテンシャルがもとの $4f$ 準位と一致すれば、Ce イオンはいくつかの $4f$ 電子を持つこととなり、したがって、整数でない価数をとることとなる。前節でも述べたように、重い電子系の $4f^1$ 準位の幅は 10 K 程度と、通常の金属のバンド幅と比べて 1000 倍程小さい。価数は物質の電子状態を反映するものであるから、温度や圧力、磁場によって制御され、価数の変化を示す物質が存在する。このような変化は価数転移と呼ばれている。

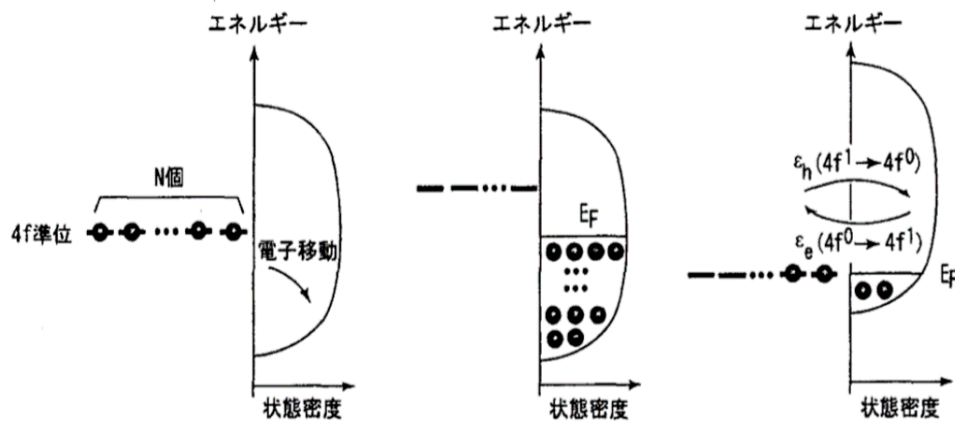


図 2.32 $4f$ 電子のエネルギー準位と伝導電子バンドの状態密度 [32]

価数揺動物質の例として、 YbInCu_4 を挙げる。ゼロ磁場で T_v (42 K) における一次の価数転移が起きる系である。この物質の温度磁場相図の境界は、図 2.33 に示すように、

$$\left(\frac{H_v(T)}{H_v(T=0)} \right)^2 + \left(\frac{T_v(H)}{T_v(H=0)} \right)^2 = 1 \quad (2.2)$$

で近似できるとの報告がある。

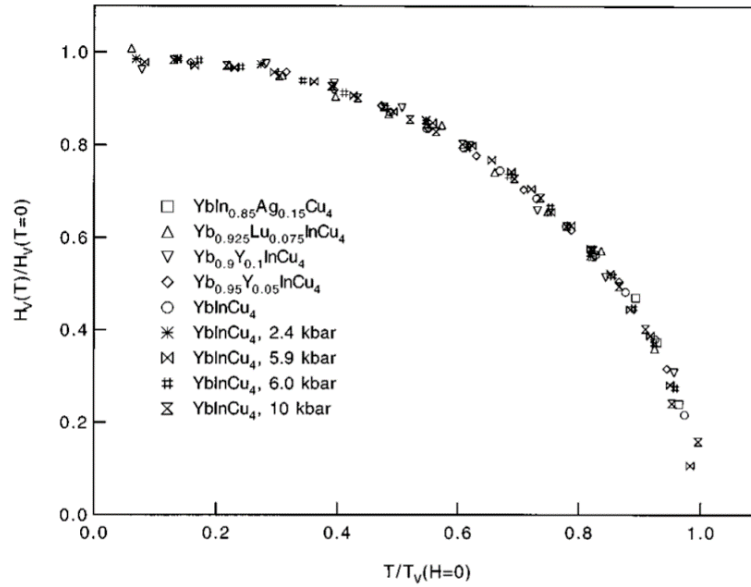


図 2.33 YbInCu₄ の磁場温度相図 [33]

ユウロピウム化合物の価数変化は Ce 系や Yb 系に比較して、その変化量大きいことが知られており、実験研究に適する。また、ユウロピウム化合物において、*c-f* 混成が重要であるかどうか十分に理解されていない。本研究ではユウロピウム化合物に着目した。

価数揺動を示すユウロピウム化合物において、Eu は $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$ と $\text{Eu}^{2+}(4f^7)$ の状態間で時間的・空間的にゆらぐ。イオン半径は、 Eu^{3+} と Eu^{2+} それぞれのイオン半径は 1.07 \AA 、 1.26 \AA と、約 20% の違いがある。また、フント則によれば、 Eu^{3+} は $L = 3, S = 3, J = 0$ の非磁性であり、 Eu^{2+} は $L = 0, S = 7/2, J = 7/2$ と、 $7\mu_B$ の磁気モーメントを持つ。

2.2.3 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ の物性

$\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ は, Eu の価数が 3 価である EuNi_2Si_2 と, 2 価である EuNi_2Ge_2 の混晶系であり, 典型的な価数揺動物質の一つである. 図 2.34 に示すように, $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ は ThCr_2Si_2 型の結晶構造を取り, 空間群 $I4/mmm$ に属する

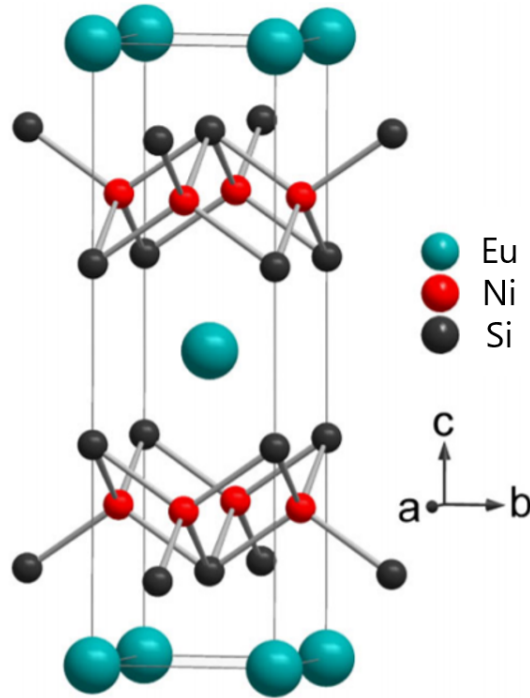


図 2.34 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ の結晶構造 [34]

この物質には, 格子定数の Ge 濃度依存性があり, その関係を図 2.35 に示す. Si よりも Ge の方がイオン半径が大きいため, Ge 濃度が高くなると格子定数が大きくなることを示している. 図 2.36 に $x = 0.79$ における格子定数の温度依存性を示す. 85 K 前後を境に格子定数の急な変化が見られる. 価数とイオン半径の関係から, 価数転移が起こっていることが示唆されている.

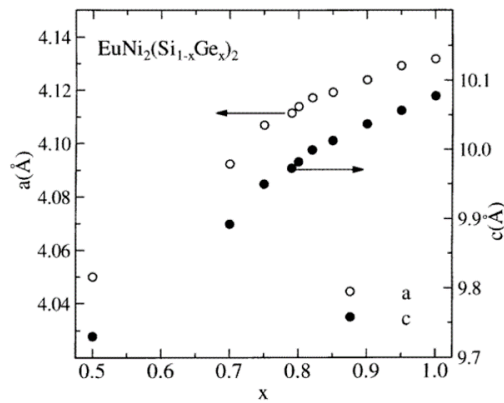


図 2.35 格子定数の Ge 濃度依存性 [35]

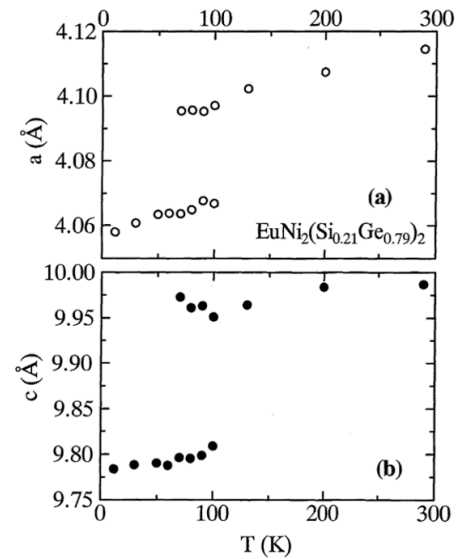


図 2.36 格子定数の温度依存性 [36]

図 2.37 に電気抵抗率の温度依存性を示す。試料の脆性のため、残留抵抗がある。 $x = 0, 0.5$ では Eu 価数が 3 価に近く、抵抗率は金属的に温度上昇とともに緩やかに上昇していく。 $x = 0.85, 1.0$ では Eu 価数が 2 価に近く、高温で抵抗率は $x = 0, 0.5$ と比べて傾きが小さくなっている。 40 K 以下では反強磁性転移により傾きが変わっている。 $0.7 \leq x \leq 0.8$ では抵抗率にピークが見られる。このピークは $x = 0.70$ よりも 0.80 の方が鋭い。これらのピークは価数転移を反映している。

図 2.38 に帯磁率の温度依存性を示す。 $x \geq 0.7$ では、極大値まではキュリーワイス則に従うが、それより低温では従わなくなる。図 2.37 と合わせると、 $x = 0.85, 0.95$ においては反強磁性転移であり、それ以外では価数転移を反映していると考えられる。

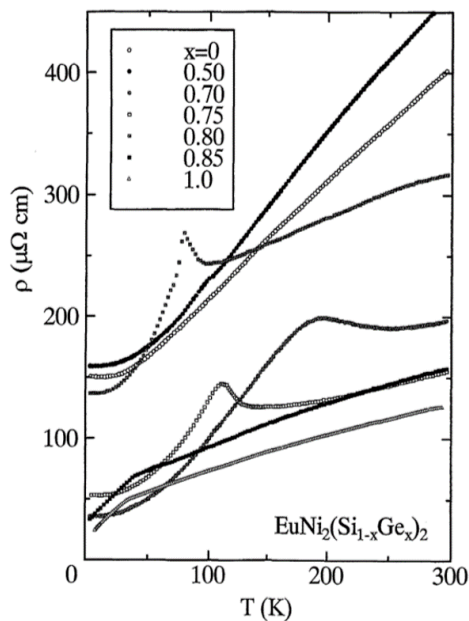


図 2.37 電気抵抗率の温度依存性 [36]

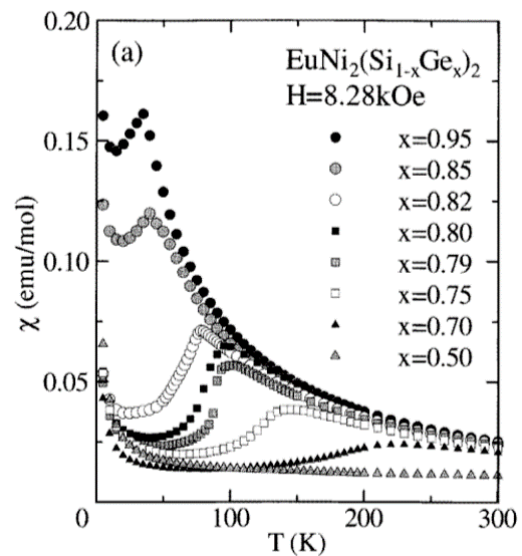


図 2.38 帯磁率の温度依存性 [37]

図 2.39 に各 Ge 濃度における価数転移温度とネール温度を示す. $x = 0.85$ を境に, 反強磁性秩序から価数転移を示すようになることがわかる.

図 2.40 に硬 X 線光電子分光で調べられた価数の温度依存性を示す. どの x に対しても価数転移が起こっていることが確認できる. 低温極限, 高温極限でともに整数価数でないことも見て取れ, 単純な整数価数転移では説明できないことがわかる.

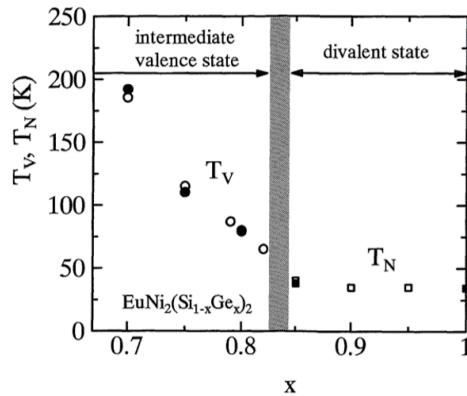


図 2.39 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ の各 Ge 濃度における価数転移温度とネール温度 [36]

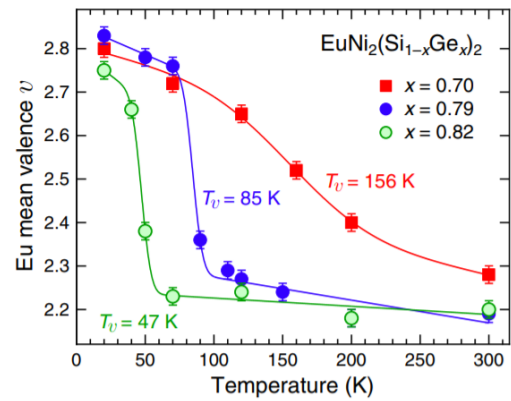


図 2.40 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ の価数の温度依存性 [38]

図 2.41 に磁化曲線の温度依存性を示す. $x = 0.85, 0.95$ において, 反強磁性秩序にあった状態が磁場によって 30 T までで磁化が飽和に達し, 価数転移が完了したことがわかる. $x \leq 0.82$ の価数揺動状態では, メタ磁性転移が確認される, これは転移後も価数揺動状態を取ることが示唆している. 図 2.42 に強磁場中 XAS によって調べられた各 Ge 濃度における価数の磁場依存性を示す. この図からも転移の前後で価数揺動状態であることがわかる.

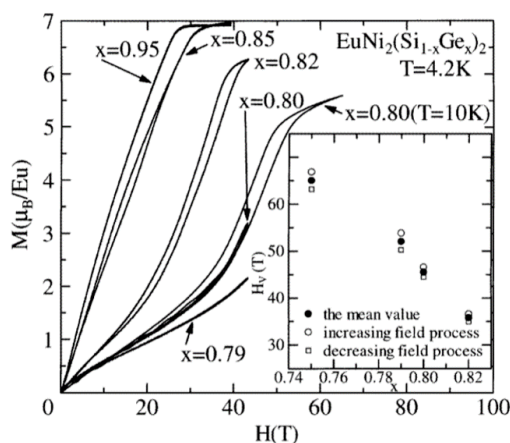


図 2.41 各 Ge 濃度における磁化曲線 [35]

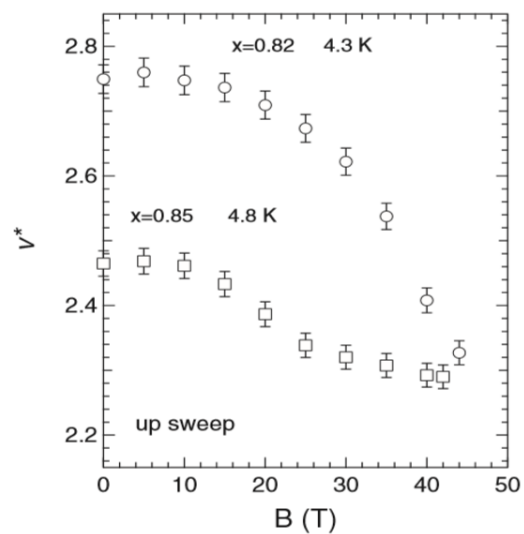


図 2.42 各 Ge 濃度における価数の磁場依存性 [39]

図 2.43 に $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.82})_2$ の X 線吸収磁気円二色性 (XMCD) スペクトル (左軸) と X 線吸収分光 (XAS) スペクトル (右軸) を示す. 図中の $L_{2,3}$ は $2p_{1/2,3/2} \rightarrow 5d$ の遷移を表す. XMCD, XAS とともに, 磁場をかけることで価数転移が起こっていることが確認できる. また, XMCD のピークが混ざっていることから, Eu^{3+} と Eu^{2+} の波動関数が混成していることも示唆されている.

図 2.44 は XMCD ピークの積分値, 磁気分極 (左軸) および磁化過程 (右軸) を表す. ピーク積分値から 0 T から 40 T まで磁場をかけることで, 平均価数は 2.74 から 2.47 に変化したと報告されており, 図 2.42 の結果と一致する. Eu^{3+} の磁気分極の曲線が磁化曲線の概形とおおむね一致していることから, $J = 7/2$ と $J = 1$ の隣り合った Eu サイトにおける状態が *c-f* 混成を通じて, Eu^{3+} の $5d$ 電子の分極が起こっていると考えられている. Eu^{2+} の磁気分極の曲線は, 局所的な *d-f* 混成によって $5d$ 電子が分極しているため, Eu^{2+} の $4f$ 電子の磁気分極を直接反映していると考えられる.

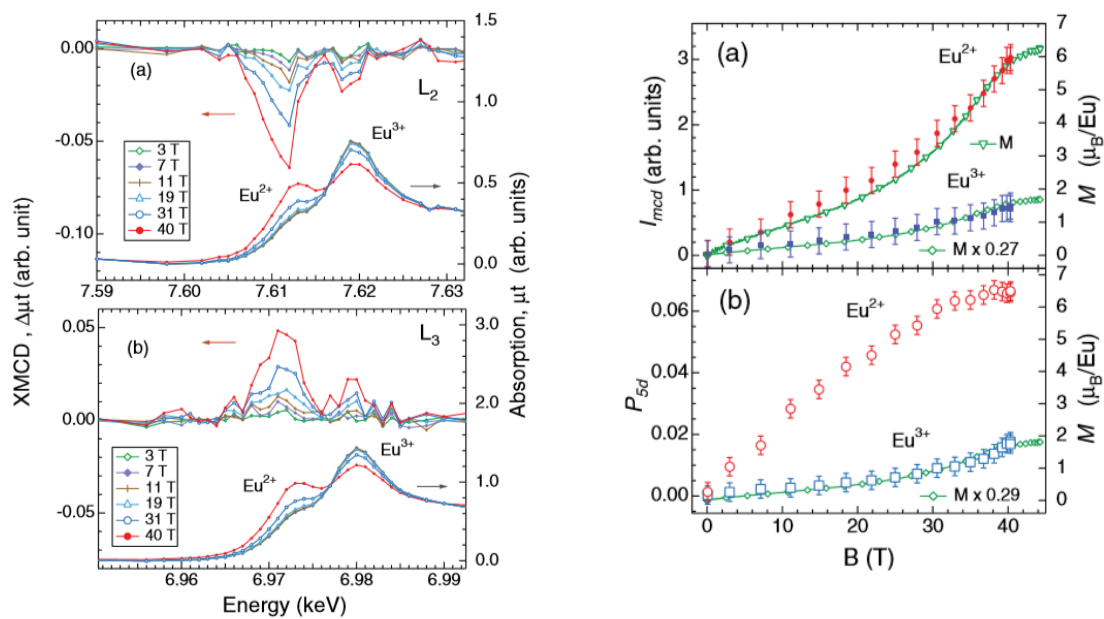


図 2.43 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.82})_2$ の XMCD スペクトル [40]

図 2.44 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.18}\text{Ge}_{0.82})_2$ の XMCD ピークの積分値, 磁気分極 (左軸) および磁化過程 (右軸) [40]

図 2.45, 2.46 に強磁場領域での磁化曲線および dM/dB の温度依存性の先行研究を示す. いずれの温度でもメタ磁性転移が確認されているが, 磁化は飽和まで達していないことから, これまで同様, 価数揺動状態を取っていることが示唆される. 図 2.47 に温度-磁場相図を示す. 図 2.33 と似たような形をとっており, ユロピウム化合物においても, Yb 系と同様の議論が可能であることが示唆されている.

希土類化合物では, 電子状態を *L-S* 結合描像で記述することが多い. *L-S* 結合描像では飽和磁化は $7 \mu_B$, *j-j* 結合描像では $4 \mu_B$ であるため, 飽和磁化が $5 \mu_B$ であることから, 両者が混ざったような機構を考えることができる. *j-j* 結合描像では Ce 系や Yb 系で近藤効果が確認されることから, 本物質においても, 近藤効果が発現している可能性がある. すなわち, 磁場による価数転移によって, 価数揺動状態から重い電子状態へ転移したと考えることができる.

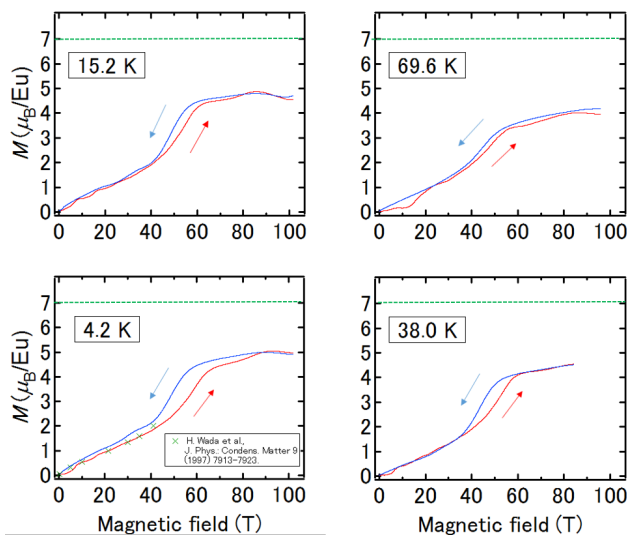


図 2.45 強磁場領域での磁化曲線の温度依存性 [41]

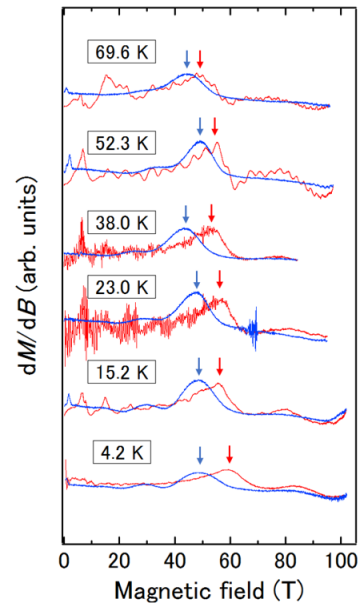


図 2.46 強磁場領域での dM/dB の温度依存性 [41]

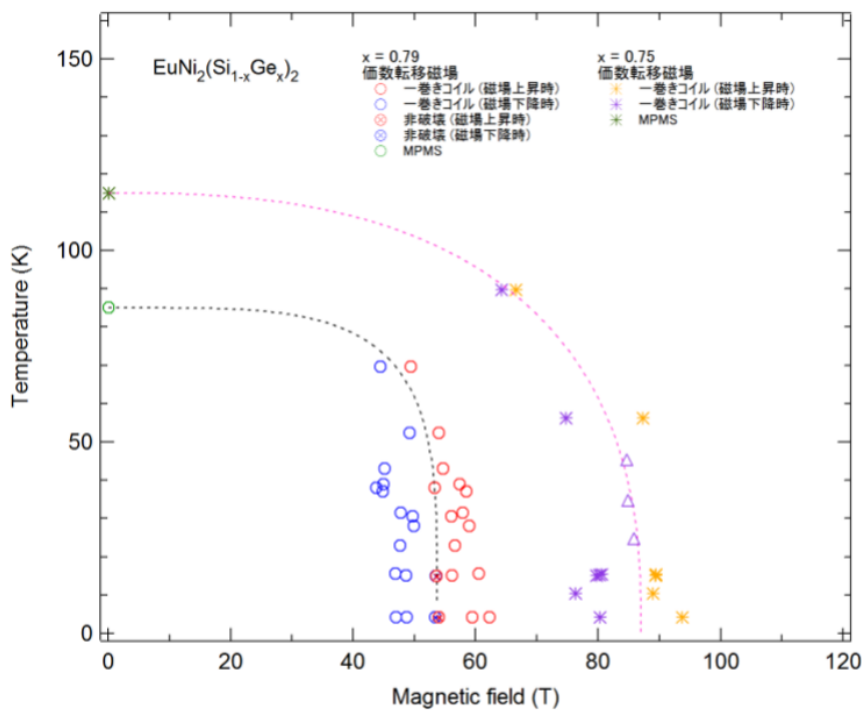


図 2.47 温度-磁場相図

2.3 研究目的

前節までに述べてきたように、遍歴局在相関係の物質には多様な物理現象が出現する。Sr₂VO₄の構造相転移および基底状態、BaVS₃の金属絶縁体転移、EuNi₂(Si_{1-x}Ge_x)₂の価数転移と、未だ解明されていない現象が多い。いずれの現象にもそれぞれの磁気構造が関わっていることが予想できる。そのため、本研究ではその一端として、100 T級の磁場を用いて、これらの物質の磁場中の電子状態を解明することを目的として、磁化測定を行うことで磁場誘起相転移を観測しようと試みた。

第3章

実験方法

3.1 強磁場の発生

3.1.1 磁場発生

磁場は物性研究において重要な役割を担っている。物質に磁場を加えると、電子の軌道やスピンと作用することで様々な性質の変化や相転移が引き起こされることが多く、研究において有用である場合が数多く存在するからである。それらの観測に必要な磁場は物質ごとに異なるため、より強い磁場を発生させるために精力的に研究がなされてきた。本節を記述する際、[42]を大いに参考にした。

通常、強い磁場の発生にはコイルに大電流を流す方法が用いられる。流す電流を大きくすればするほど、発生する磁場は強くなると考えられるが、実際には発熱とマックスウェル応力との2つの問題が生じ、障害となる。

電流による発熱、すなわちジュール熱はコイル抵抗 R 、電流 I 、電流が流れる時間 t を用いて RI^2t で表される。このことから、これを抑えるためには、抵抗が0の超伝導コイルを用いる、電流を流す時間を短くする、コイルを冷却する、などの方法が考えられる。しかし、超伝導コイルはその臨界磁場の性質から 20 T 程度で超伝導状態が壊れてしまう。また、定常磁場を発生させようとする巨大な冷却設備が必要となる。このため、それ以上の強磁場の発生には磁場発生時間を短くするパルス磁場が用いられる。この方法では、コンデンサーに電気エネルギーを蓄え、一気に大電流を流すことで発熱の問題を回避しつつ高い磁場値を得る。

一方、発生した磁場によるローレンツ力によるマックスウェル応力の問題が残る。円形のコイルであれば、それを外側へ広げる向きに応力がかかる。この応力は発生する磁場の2乗に比例するため、現存する線材を用いても 100 T 程度でコイルが破壊されてしまう。100 T を大きく超える磁場の発生には、コイルの破壊を前提とした方法が用いられる。その代表的な方法の一つが一巻きコイル法である。

3.1.2 一巻きコイル法

100 T を超える超強磁場を得るには一巻きコイル法がよく用いられる。これは磁場発生にコイルの破壊を前提とした手法であり、世界でも数カ所でしか行われていない。マックスウェル応力によるコイルの破壊には、その慣性力のために数十 μs ほど時間がかかる。ゆえに、数 μs までの間に磁場発生および測定を行うことができればよい。磁場発生にかかる時間は、電気抵抗が十分に小さい場合近似

的に \sqrt{LC} に比例するため、パルス幅を短くするためには L と C を小さくすればよい。高速コンデンサーバンクにより、残留インダクタンスを極力減らし、エネルギー $1/2CV^2$ を C ではなく V で稼ぐために高電圧の仕様の装置設計となっている。また、一巻きのコイルを採用することで、巻き数に比例する L をできるだけ小さくしている。以上により、パルス幅は $10 \mu\text{s}$ 以下で実現される。

一巻きコイル法の最大のメリットはその簡便さと再現性の高さである。マックスウェル応力が外側にはたらし、破壊されるため、コイル内部を含む測定系への影響がほとんどない。それゆえに、コイルが破壊された後、別のコイルに付け替えることによって同一の測定系で、かつ簡便に実験を行うことができる。磁場発生の前後におけるコイルの写真、およびコイル破壊時の X 線写真をそれぞれ図 3.1, 3.2 に示す。このように、非常に高い電圧を用い、破壊を伴った実験であるため、装置各所の電気的な絶縁には細心の注意を払わなければならない。

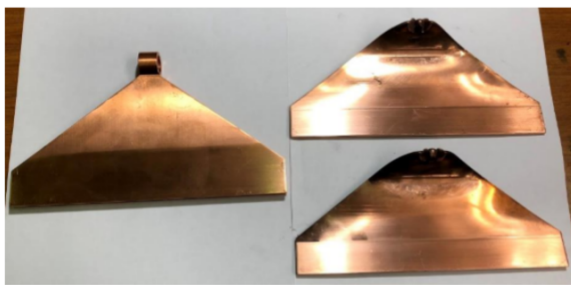


図 3.1 一巻きコイル法における磁場発生前後のコイルの写真

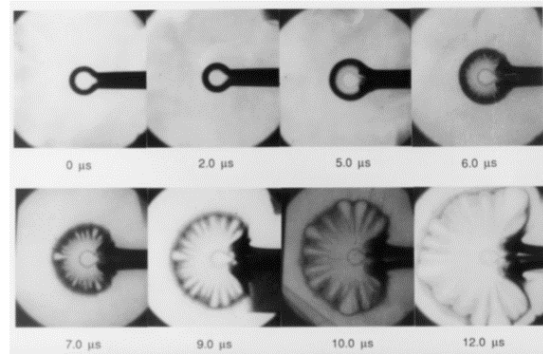


図 3.2 一巻きコイル法におけるコイル破壊の X 線写真 [43]

一巻きコイル法には、その磁場発生方向の違いにより横型のもので縦型のもので存在する。横型一巻きコイル法は主に光学的測定に用いられる。測定系や光源などを平行に置く必要があるからである。この方法では縦方向のスペースが不足するため寒剤をためておくことが困難である。しかし、かえってクライオスタットが小型であることから、コイルの内径を小さくすることができ、 10ϕ のコイルで 180 T 、低温環境でなければ 300 T ほどの磁場を発生させることができる。縦型一巻きコイルは、クライオスタットが重力方向に位置することになるため、寒剤をためることができる。クライオスタットの構造上、コイルの内径に制限がかかり、横型一巻きコイルよりも発生磁場が小さくならざるを得ないが、低温環境における測定に関して有利である。また、コイルを固定するクランプ機構や集電版にも大きな磁気力が発生するが、縦型一巻きコイルではその力の方向が重力と垂直であり、振動的な変形を十分抑制するのが難しく、機械的に脆弱であることも、縦型一巻きコイルで使用する磁場を低く設定している理由の一つである。横型一巻きコイル、縦型一巻きコイルにおける磁場波形を図 3.3, 3.4 に示す。

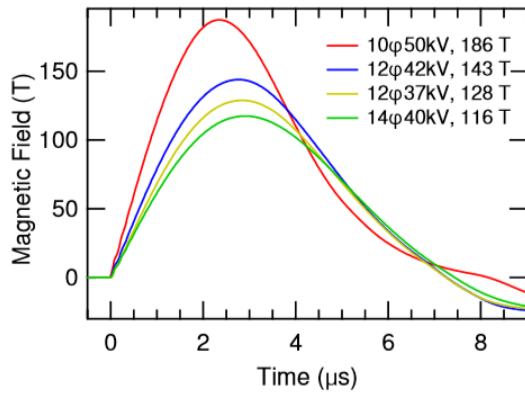


図 3.3 横型一巻きコイルによる磁場波形 [43]

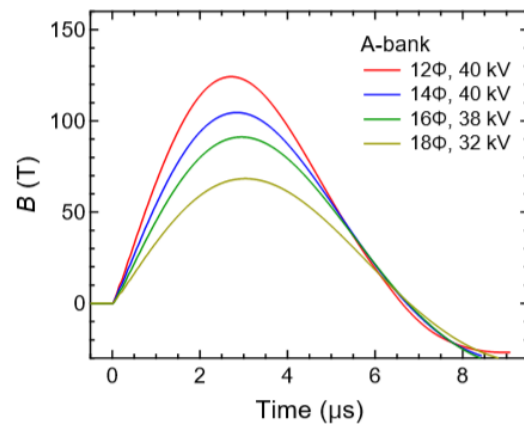


図 3.4 縦型一巻きコイルによる磁場波形 [43]

東京大学物性研究所の国際超強磁場科学研究施設にある縦型一巻きコイルのコンデンサーバンクには、AバンクとBバンクの二つがある。本研究では、低温環境での磁化測定が必要であったため、縦型一巻きコイルを用いて実験を行い、その際Aバンクを用いた。また、充電電圧は最大40kVである。

3.2 磁化測定

3.2.1 誘導法

磁化測定には、図3.5のような縦型一巻きコイルと相性のいい平行型ピックアップコイルを用いた。以下に測定原理を示す。

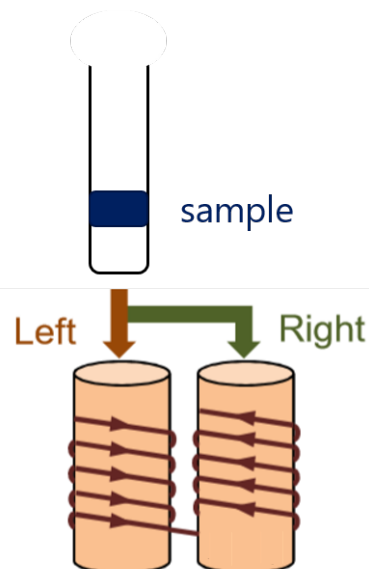


図 3.5 平行型ピックアップコイルの概念図 [43]

磁化測定を行うには左 (L) あるいは右 (R) の、いずれかのコイルに試料を入れておく必要がある。ここでは L に試料を入れておいたとし、コイルの軸方向に一樣な断面積 S_S を持ち、その長さはコイルの長さに比べて十分長いものとする。また、 L, R の断面積、巻き数をそれぞれ S_C, N とする。磁場の強度は実際問題上、不均一性が生じるので H_L, H_R とおき、単位体積あたりの試料の磁化を M とすると、試料内部及び外部の磁束密度はそれぞれ

$$B_L = \mu_0 H_L + M \quad (3.1)$$

$$B_R = \mu_0 H_R \quad (3.2)$$

で与えられる。ゆえに、コイルを貫く全磁束はそれぞれ

$$\Phi_L = N(S_C \mu_0 H_L + S_S M) \quad (3.3)$$

$$\Phi_R = N S_C \mu_0 H_R \quad (3.4)$$

となる。コイル L, R はその極性が逆向きになるように直列接続されており、

$$\begin{aligned} V_M &= -\frac{d(\Phi_L - \Phi_R)}{dt} \\ &= -N S_C \frac{d}{dt} \mu_0 (H_L - H_R) - N S_S \frac{dM}{dt} \\ &= (|V_{HL}| - |V_{HR}|) - N S_S \frac{dM}{dt} \end{aligned} \quad (3.5)$$

の起電力が生じる。ここで、 V_{Hi} を $i(L$ または $R)$ に入れたときの磁場による誘導起電力とした。実際には S_C や H_i に不均一性があり、誤差が生じる。磁場による誘導起電力は数 kV であるのに対し、磁化の誘導起電力は高々数百 mV であるため、測定を成功させるためには $\||V_{HL}| - |V_{HR}|\| < (|V_{HL}| + |V_{HR}|) \times 10^{-4}$ 程度の補償がとれた、すなわち均一性の高いピックアップコイルの作製が必要となる。また、一巻きコイル法では磁場発生過程 (図 3.2) において磁場発生コイルが変形するため、空間磁場分布に時間依存性が生じ、 L, R に発生する磁場にも変化が生じてしまう。そのため、試料を L から R に入れ替え、再度磁場発生を行い、一回目の測定の電圧から二回目の測定の電圧を引き算して dH/dt 成分をキャンセルすることが必要となる。すなわち、

$$V_M^* \approx -2N S_S \frac{dM}{dt} \quad (3.6)$$

を信号として採用する。もちろん dH/dt 成分がキャンセルしきれない場合もあり、その場合には測定は成功しない。

3.2.2 低温環境

本研究では、4.2 K だけでなく幅広い温度領域における測定を行う必要があったので温度調整可能なクライオスタットを用いた。温度調整可能なクライオスタットの概念図を図 3.6 に示す。図 3.6 のように、液体 He の周りに断熱真空層、液体 N_2 層、断熱真空層を設置しておくことにより、液体 He をためることを可能にしておけるようにした構造が一般的である。真空層の真空度は 10^{-3} Pa 程度である。液体 He 層を真空ポンプでフローさせ、その速度を変化させることで温度調整が可能となっている。一巻きコイル法による磁場発生では、外側に向かってマックスウェル応力がかかり爆発を伴うが、その衝撃が内側に対してもかかる。測定を繰り返していくうちにその衝撃によってクライオスタット

が壊れることもある。言い換えれば、クライオスタットの真空層は内部にある試料を保護する役割も担っているといえよう。パルス磁場を用いた実験では、その誘導起電力による弊害が生じるため、金属材料を使用することができない。ゆえに、クライオスタットの各層は繊維強化プラスチック、FRPを使用している。

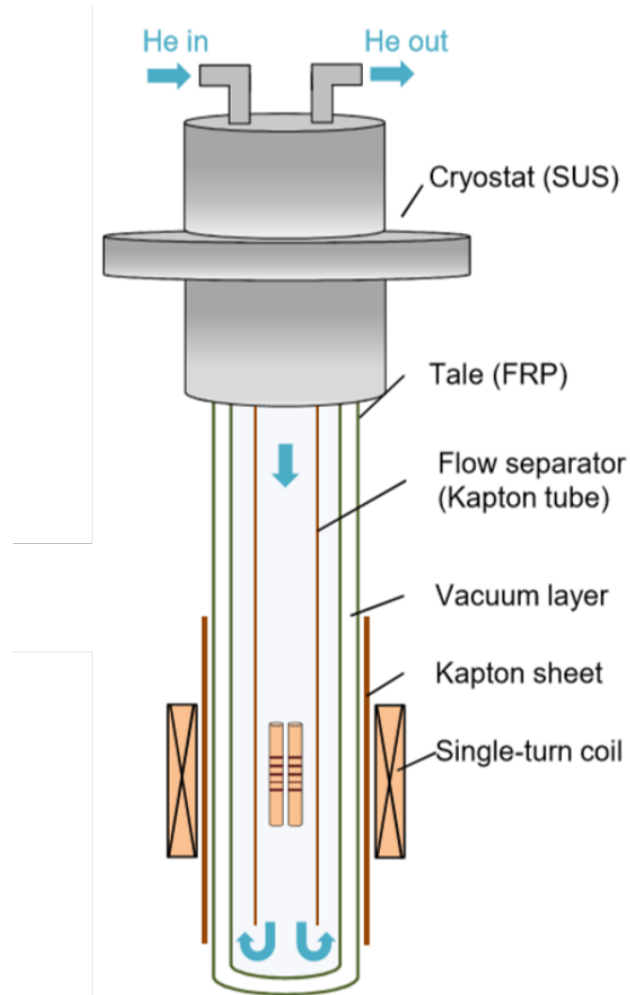


図 3.6 温度調整用クライオスタットの概念図 [43]

3.2.3 測定系

縦型一巻きコイルを用いた誘導法による磁化測定系の概念図を図 3.7 に示す。コンデンサーバンクの電気容量は $220 \mu\text{F}$ 、最大充電電圧は 40 kV である。ただし、本研究では $1/20$ のアッテネーターを用いた。

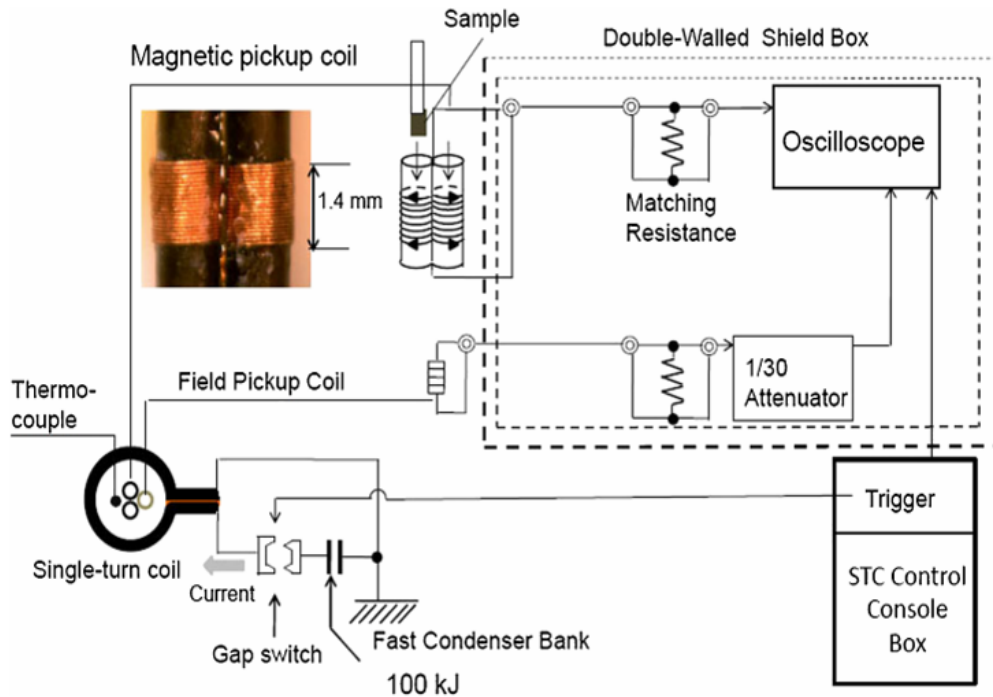


図 3.7 縦型一巻きコイルを用いた誘導法による磁化測定系の系 [44]

3.2.4 試料

実験に用いた試料である Sr_2VO_4 , BaVS_3 および $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x=0.79$) はそれぞれ物質・材料研究機構の櫻井裕也博士，大阪大学の鳴海准教授，九州大院理学府の光田准教授各氏にご提供いただいた。いずれも多結晶の粉末試料であり， 1ϕ のカプトンチューブになるべく密度が高くなるようにして，入れた。この時，試料の固定と粉末間の電気的接触を抑制する目的で，STYCAST1266 を少量混ぜてから入れた。

$\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.79$) は従来の試料がアーク溶解法成長していたのに対し，今回光田氏はブリッジマン法を用いており，よりゆっくりと成長させた。その結果，崩れにくい試料となり，熱測定などの実験にも応用可能となった。ただし，図 3.8 に示すように，二段転移が確認され，二つの相がある可能性がある。

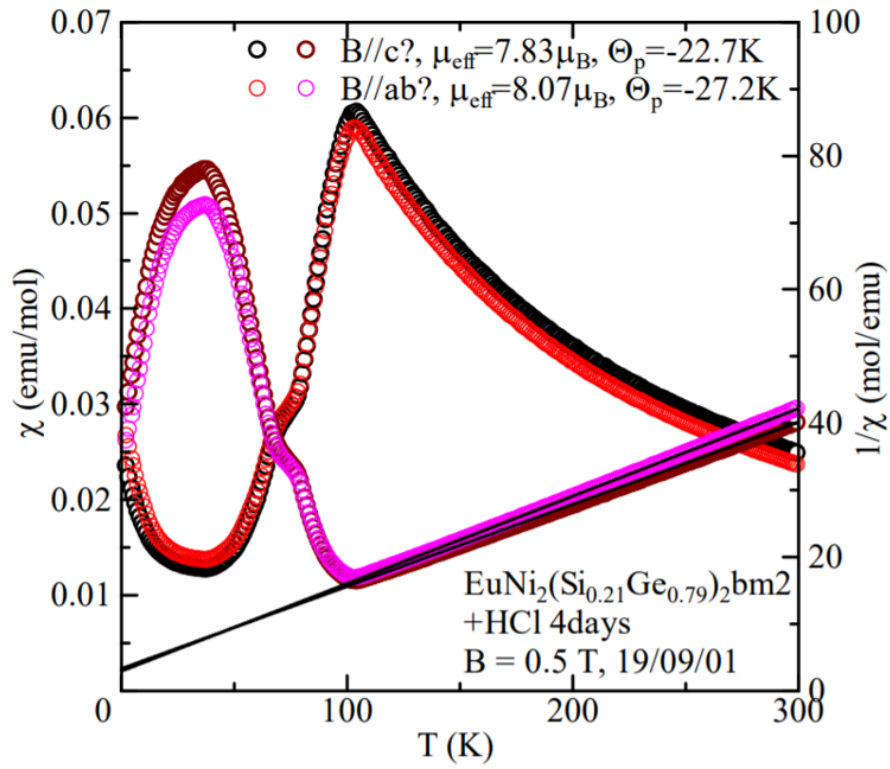


図 3.8 本研究で使用了 EuNi₂(Si_{1-x}Ge_x)₂ の帯磁率の温度依存性

第 4 章

実験結果および考察

4.1 Sr_2VO_4 の磁化測定

本節において、縦型一巻きコイル法を用いて行った、 Sr_2VO_4 の磁化測定の結果を示す。試料はすべて同一のものを使用した。すべての測定で $14\ \phi$ のコイルを用いて、充電電圧は 38 kV とした。

4.2 K において、測定は 2 度行った。一度目は試料を入れた状態、二度目は試料を抜いた状態である。図 4.1 の左軸に磁場波形の時間依存性 (黒線)、右軸に磁化の時間微分信号を示す。磁場発生に伴う電磁ノイズが $\pm 1\ \text{V}$ 程度生じており、 $2\ \mu\text{s}$ 程度で減衰して消えていく。長周期の成分は印加した磁場の分布がピックアップコイルに対して対称でないため、また、手作業で作成するピックアップコイル自身が完全な対称性を持っていないために生じるバックグラウンド信号の成分であるが、これは同じ条件で磁場印加することで再現することが多い。この測定では 2 つの測定が比較的よく再現され、バックグラウンド信号がよく一致していることがわかる。

また、図 4.2 に試料を入れた状態における信号から抜いた状態における信号を差し引いた信号を示す。 Sr_2VO_4 は、先行研究から推測される微分信号は高々数十 mV である。そのため、図 4.2 にはゼロ磁場近傍を除いて目立ったピークが見えない。この信号を積分し、磁場に対して表示した磁化曲線を図 4.4 に示す。縦軸の絶対値は、非破壊パルスマグネットの値を用いて校正した [23]。図 4.2 に示されていたように磁場発生直後のノイズが、磁化の信号に対して引き切れておらず、10 T までの磁化曲線で大きな立ち上がりが見られる。10 T 以降の強磁場領域における信号を信頼性が高いものであると判断した。また、この磁化曲線の概形から 55, 68, 76, 88 T 近傍に変曲点があることが認められる。先行研究の磁化曲線と比較すると、変曲点の存在のみを考えれば、55-68 T までが従来の 1/6 プラトーであり、76-88 T において新しいプラトー相が出現していることが示唆される。しかし磁化変化が小さく、76 T の異常は本質的な信号かどうかは確定的ではない。そのため、55-88 T の領域全体が 1/6 プラトーである可能性もある。

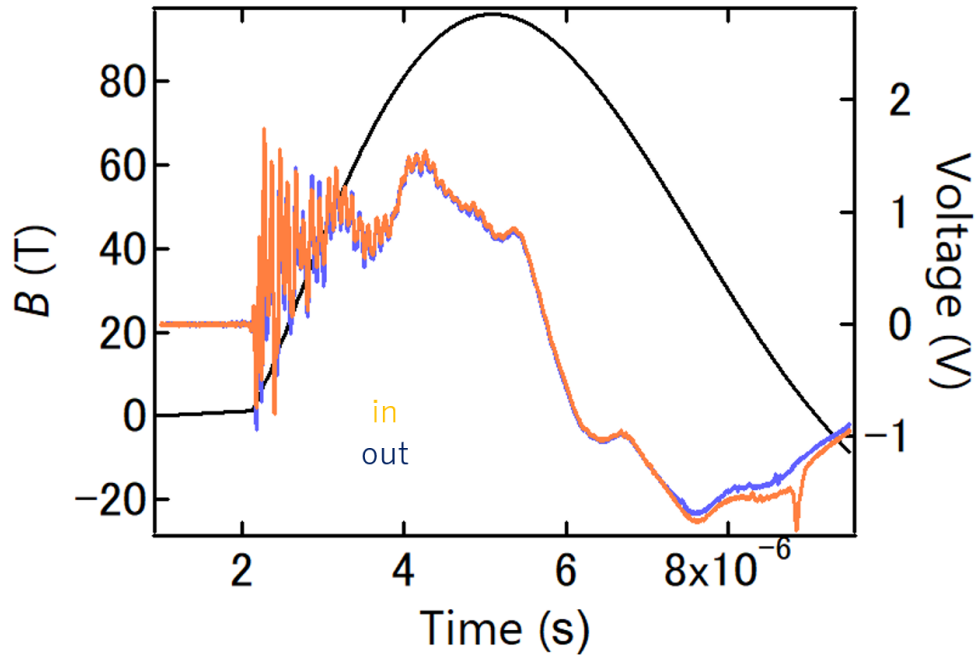


図 4.1 磁場波形および磁化の微分信号

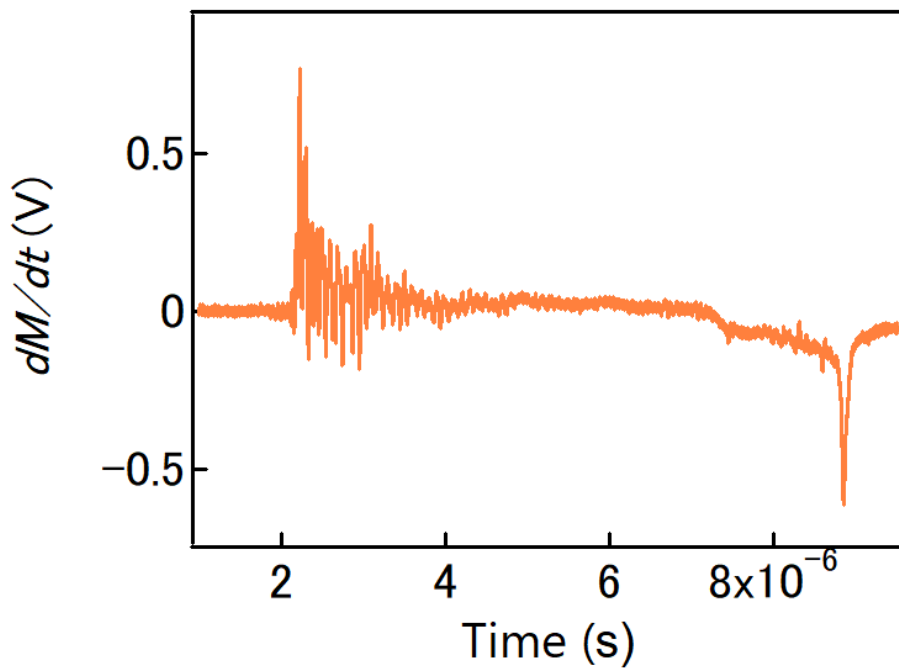


図 4.2 試料を左に入れた状態における信号から右に入れた状態における信号を差し引いた信号

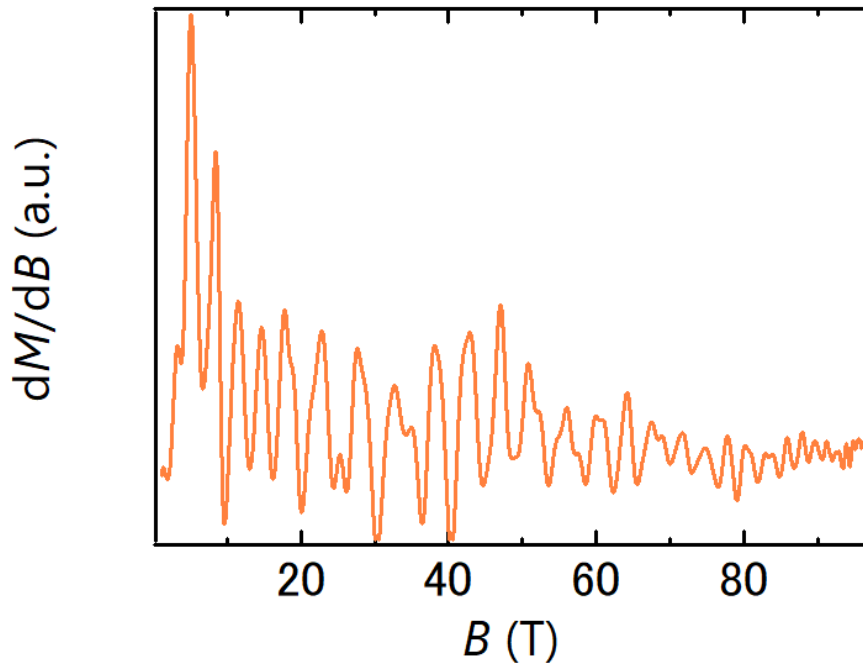
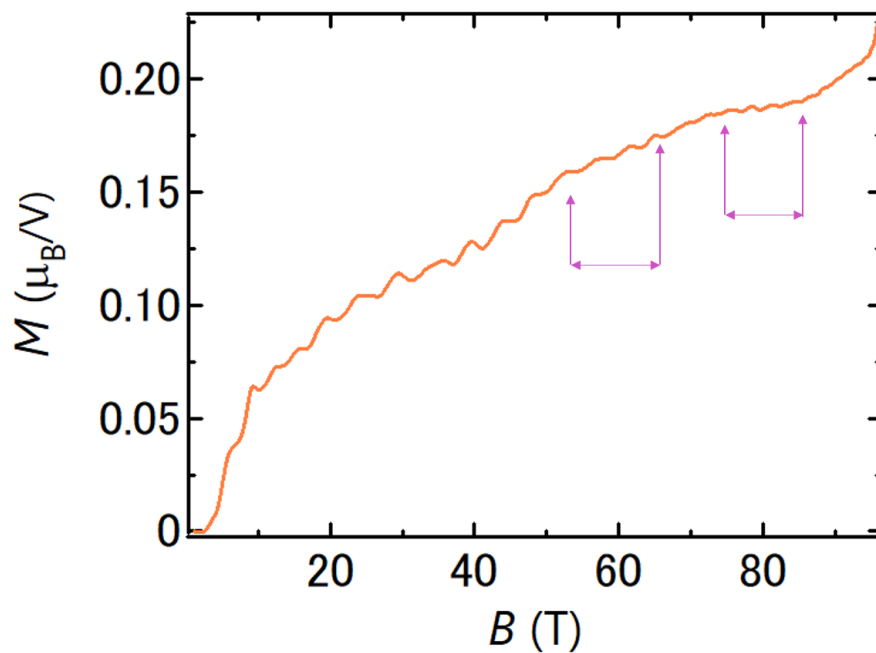
図 4.3 dM/dB 図

図 4.4 磁化曲線

次に 90 K における測定結果を図 4.5~4.7 に示す. こちらは 4.2 K における測定と異なり, 磁場発生に伴う電磁ノイズが 2 回の測定であまり一致していない. このような測定の場合, 3.2.1 節でみたように, 二つの信号を引き算したときに, 図 4.7 に示されているように, 数百 mV 程度の信号が電磁ノイズに埋もれてしまい, 成功しない. 図中の青点線は, 先行研究から推測される, 50-60 T で観測されるはずの微分信号の変化の大きさを表す.

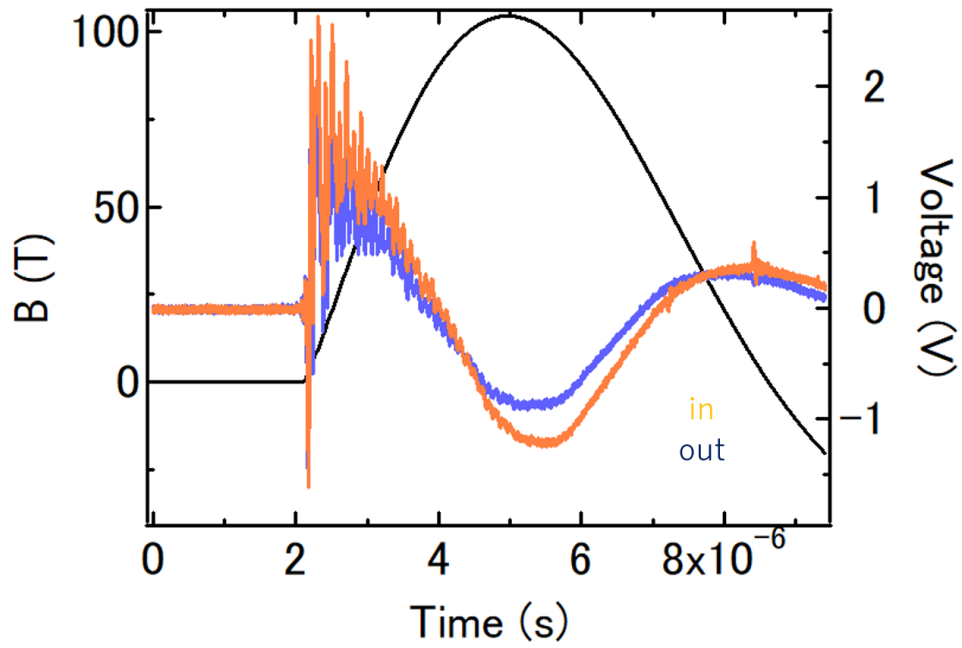


図 4.5 磁場波形および磁化の微分信号

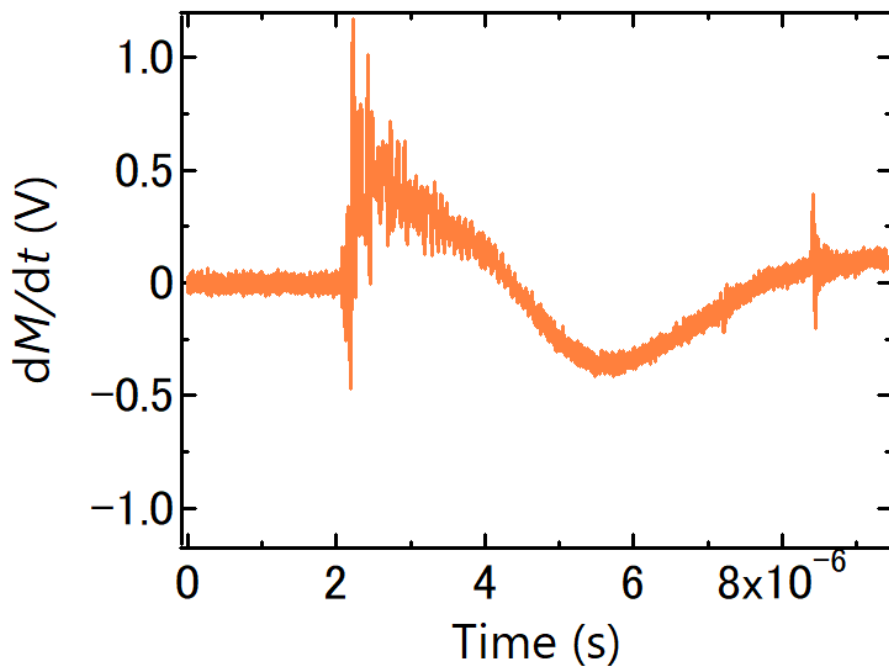
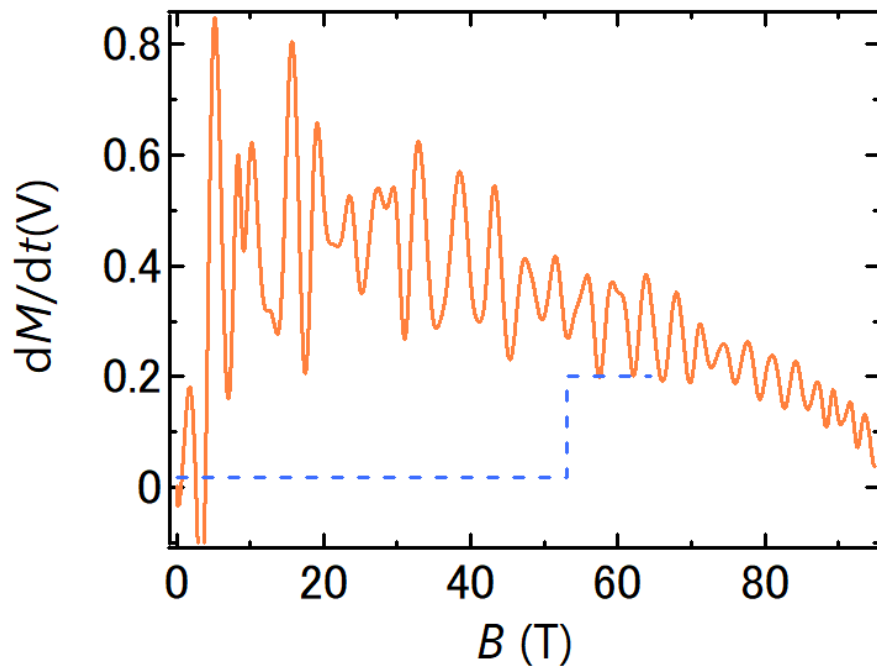


図 4.6 試料を入れた状態における信号から抜いた状態における信号を差し引いた信号

図 4.7 $dM/dt - B$ 図

4.2 BaVS₃ の磁化測定

本節において、縦型一巻きコイル法を用いて行った、BaVS₃ の磁化測定の結果を示す。試料はすべて同一のものを使用した。すべての測定で 12 φ のコイルを用いて、充電電圧は 40 kV とした。測定はすべて 4.2 K において行った。

4.2 K において、測定は 2 度行った。一度目は試料を左に入れた状態、二度目は試料を右に入れた状態である。図 4.8 に磁場波形の時間依存性 (黒線)、右軸に磁化の時間微分信号を示す。また、図 4.9 に試料を左に入れた状態における信号から右に入れた状態における信号を差し引いた信号を示す。

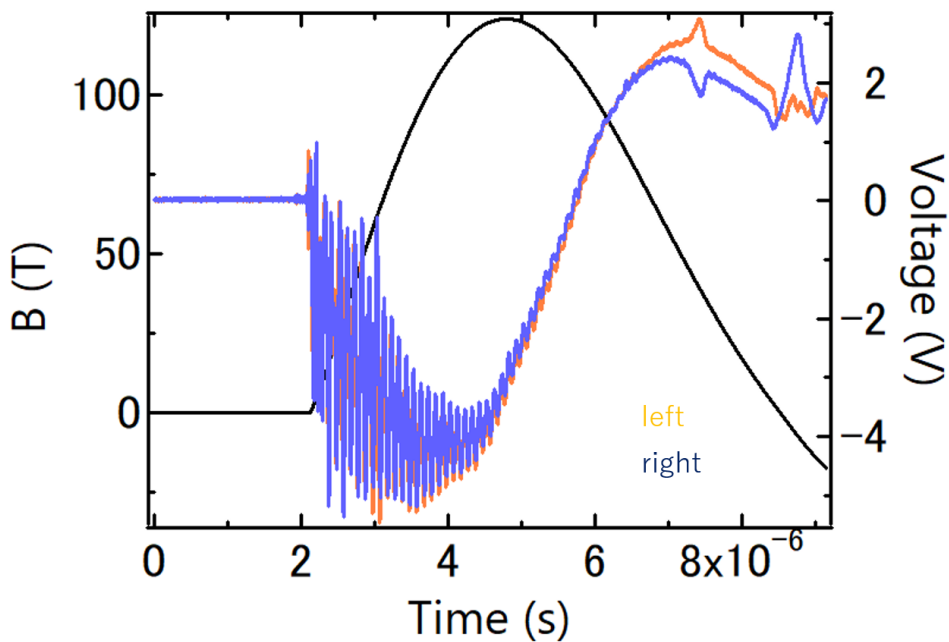


図 4.8 磁場波形および磁化の微分信号

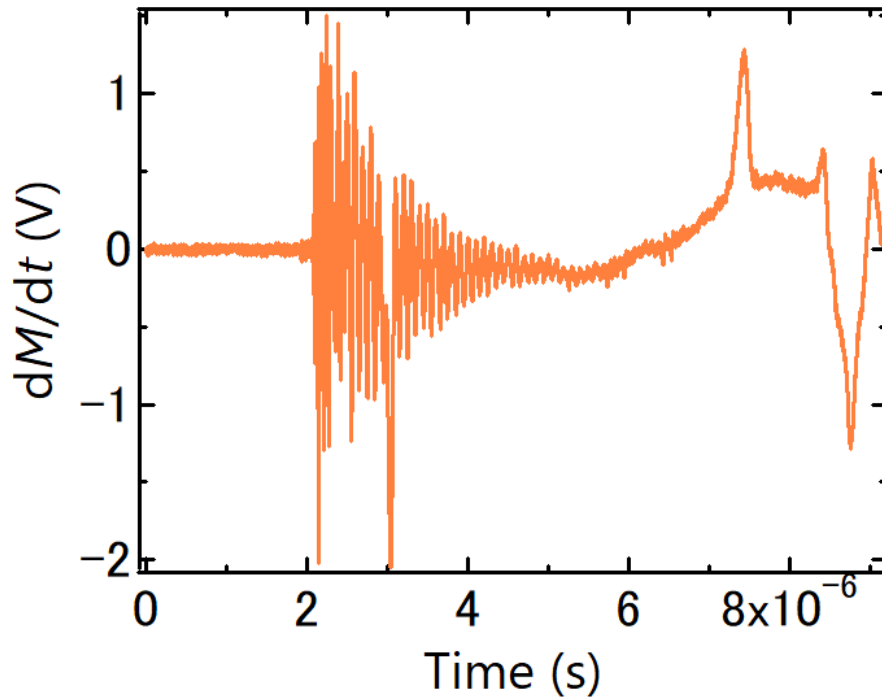


図 4.9 試料を入れた状態における信号から抜いた状態における信号を差し引いた信号

解析した結果である、 $dM/dB - B$ 図および磁化曲線を図 4.10と図 4.11 に示す。縦軸の絶対値は、非破壊パルスマグネットの値を用いて校正した [29]。磁化曲線は行き・帰りともうまく解析できていないことが分かる。この原因はやはり、磁場の発生に伴う電磁ノイズを引き切れていないためである。そのため、磁場上昇時と下降時で大きなループが開いた。しかし、 $dM/dB - B$ 図からはメタ磁性転移の信号ははっきりと認められる。理論的には 60 T 以上にさらなる別の磁場誘起相転移が期待されていたが、120 T までは目立った転移がないことが示唆される。このメタ磁性転移後も磁化が飽和にならないことから、さらに高磁場での転移が予想される。さらに高磁場での実験には電磁濃縮法を用いた測定が必要になる。

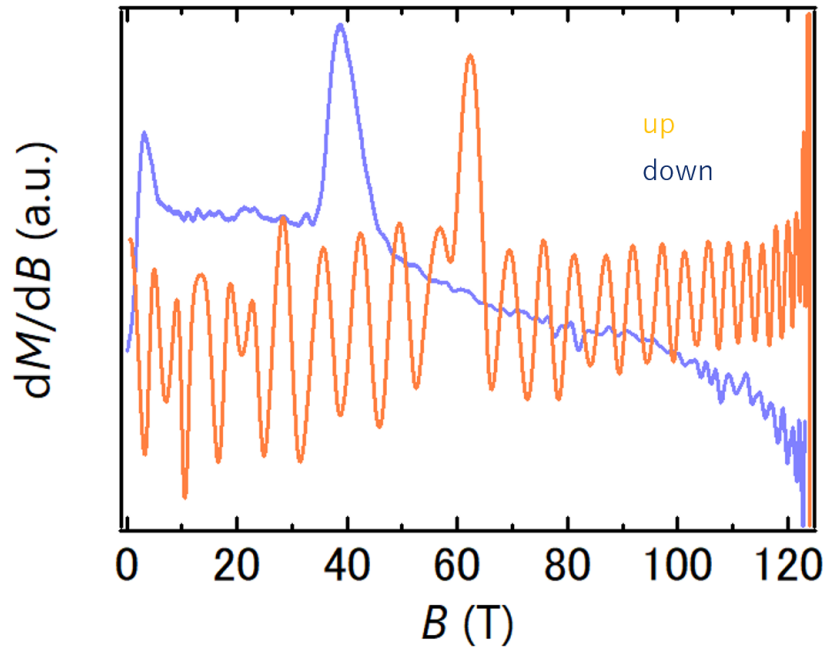
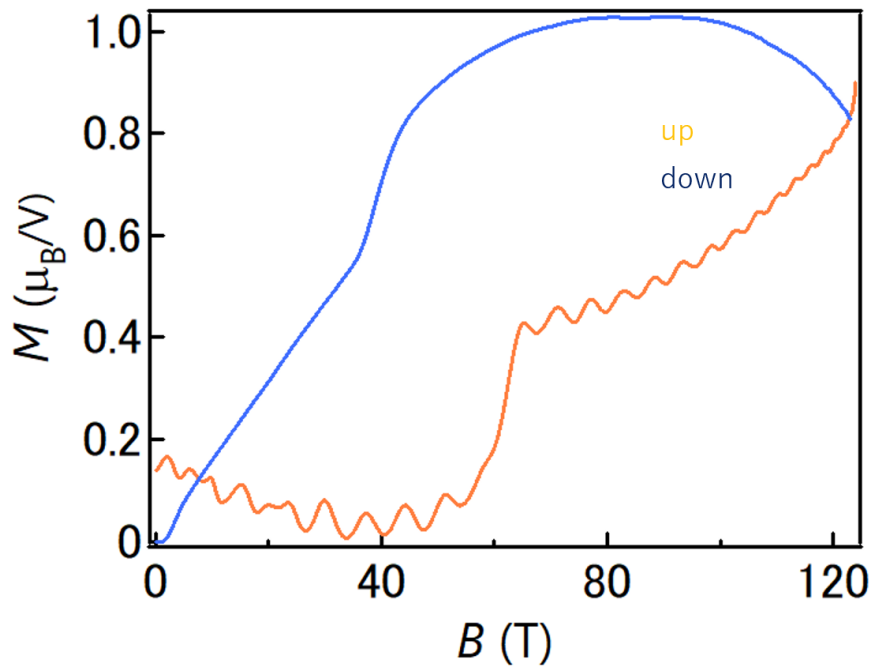
図 4.10 $dM/dB - B$ 

図 4.11 磁化曲線

4.3 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.79$) の磁化測定

本節において、縦型一巻きコイル法を用いて行った、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.79$) の磁化測定の結果を示す。試料はすべて同一のものを使用した。すべての測定で 14ϕ のコイルを用いて、充電電圧は 40 kV とした。測定は 4.2, 15, 42, 50 および 60 K において行った。その結果をそれぞれ図 4.12 から図 4.35 に示す。各温度において、測定は 2 度行った。一度目は試料を入れた状態、二度目は試料を抜いた状態である。ただし、15 K においては、一度目は試料を左に入れた状態、二度目は試料を右に入れた状態であるとした。この物質は比較的磁化の信号が大きく、試料の入れ替えをしなくとも十分に観測できる信号が得られると考えたためである。

図 4.12 が生の、すなわち観測データである。すでに記述してきたように、バックグラウンドの概形が二つの測定で一致していればいるほど測定は良いものとなる。この左図では青線であらわされている、試料を抜いた状態における信号が少し大きいことがわかる。そこで、このバックグラウンドの大きさを試料を入れた状態におけるバックグラウンドに近づくように調整を施した。後に磁化曲線を描いた後、MPMS によって測定した値と比較し較正することで、この操作の妥当性を評価することができる。

上記のような操作を施した後の信号を積分して磁化曲線としたものを図 4.17 に示す。縦軸の絶対値は、7 T までの定常磁場で得られた磁化曲線の傾きから較正を行った。行きと帰りとは完全な一致は見られず、75 T 程度までヒステリシスがあることが示唆される。先行研究と同様にメタ磁性転移が存在することがわかる。また、飽和磁化の $7 \mu_B$ に達していないことも見て取れる。

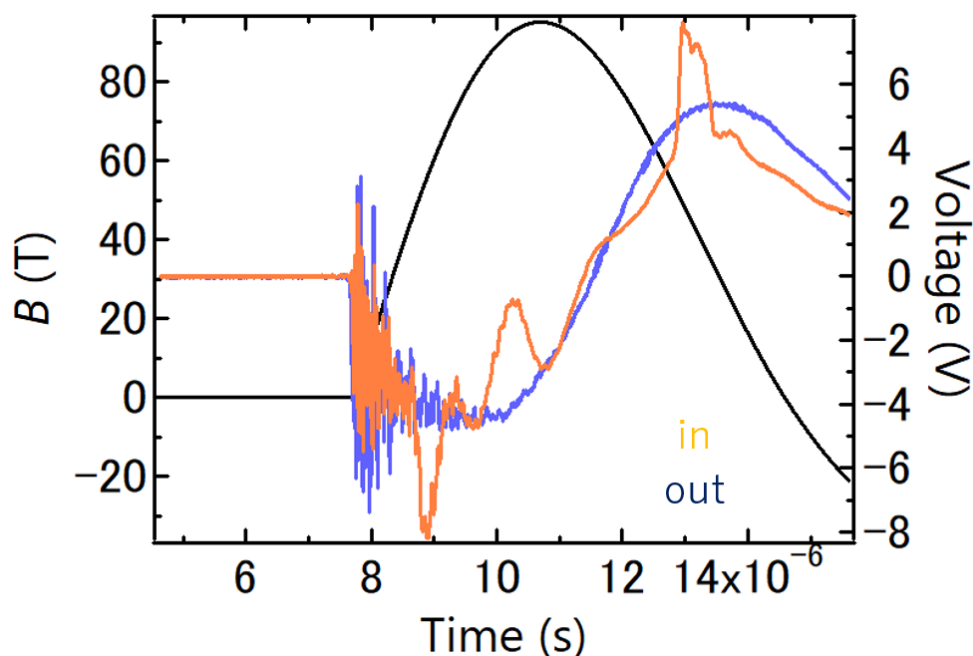


図 4.12 4.2 K における磁場波形および磁化の微分信号：修正前

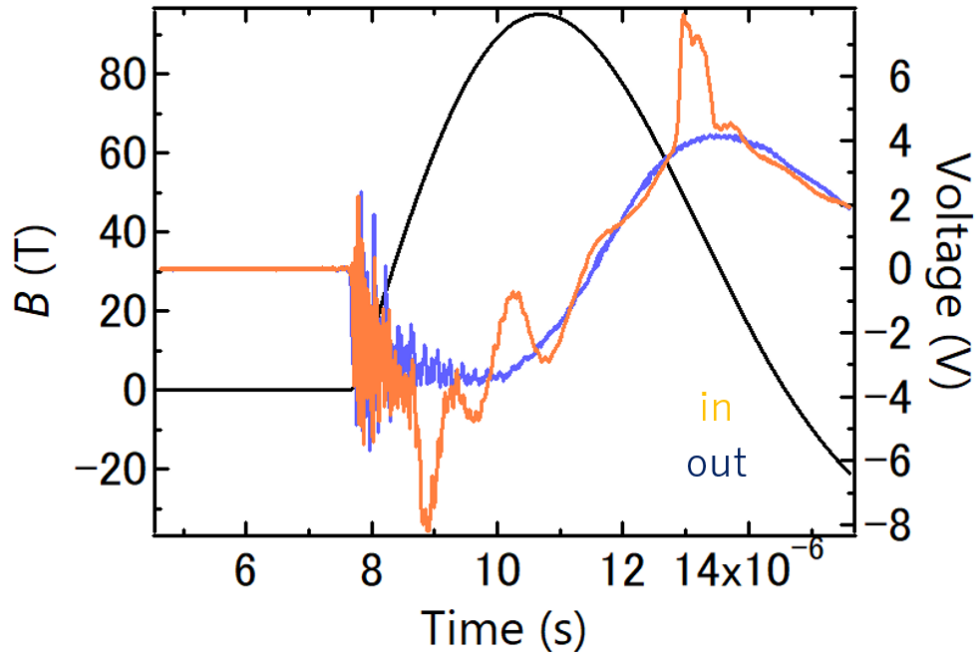


図 4.13 4.2 K における磁場波形および磁化の微分信号:修正後

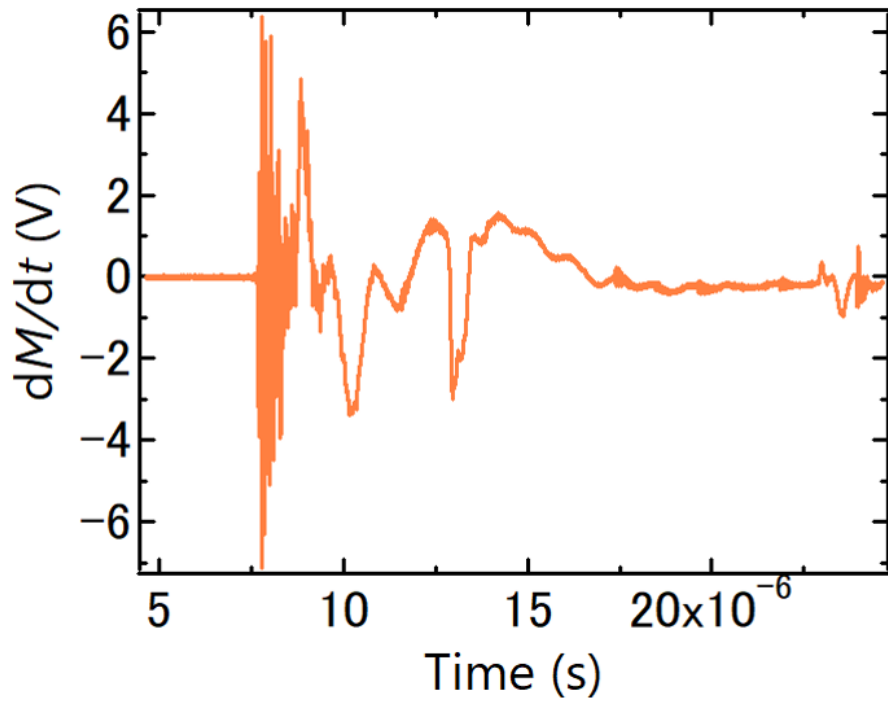


図 4.14 4.2 K における試料を入れた状態における信号から抜いた状態における信号を差し引いた信号:修正前

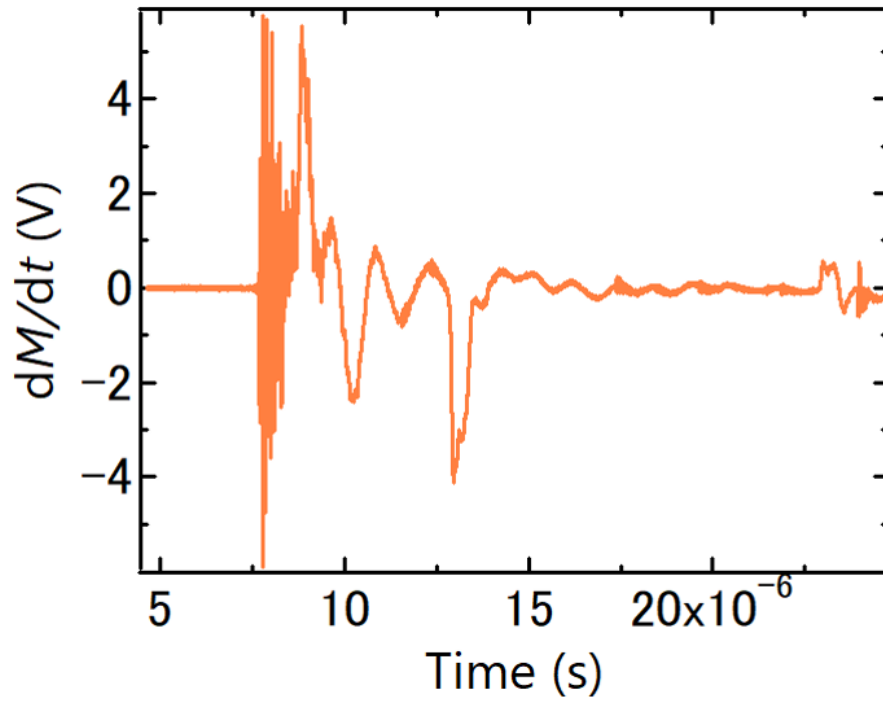


図 4.15 4.2 K における試料を入れた状態における信号から抜いた状態における信号を差し引いた信号：修正後

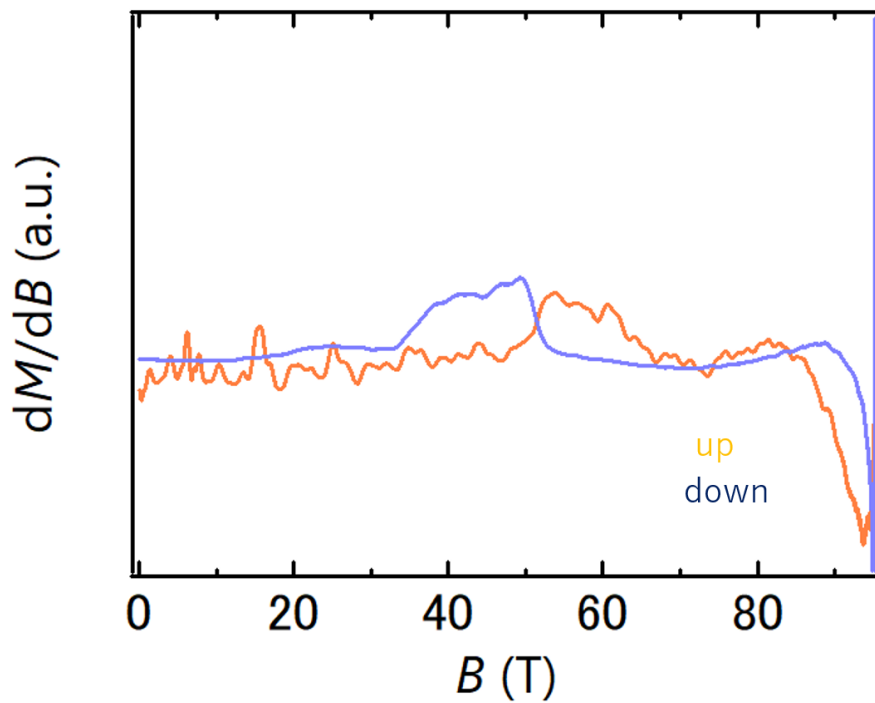


図 4.16 4.2 K における $dM/dB - B$

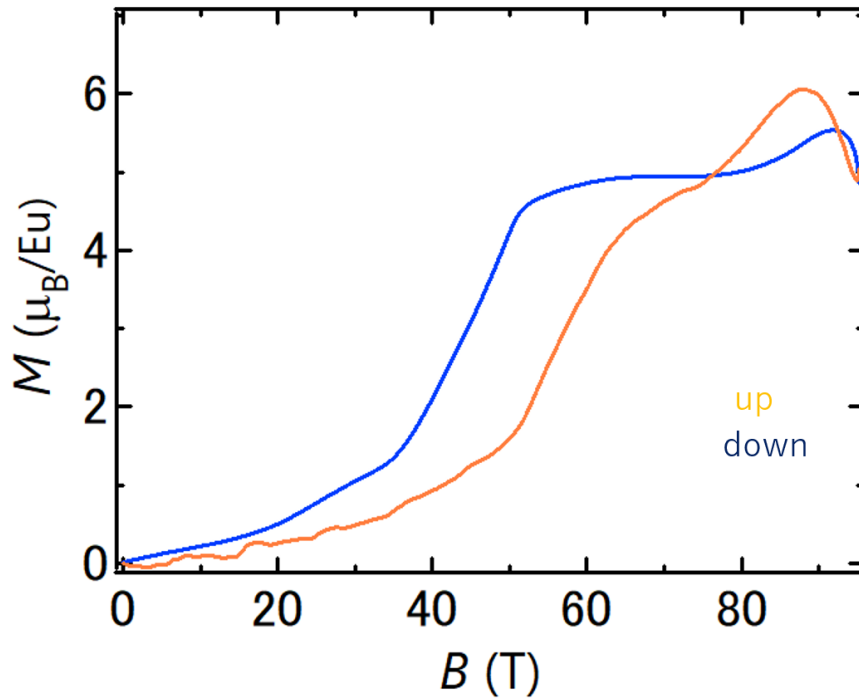


図 4.17 4.2 K における磁化曲線

図 4.18 から 4.21 に 15 K における結果を示す. 15 K においても行きと帰りの曲線が一致していないが, メタ磁性転移の存在が確認できる. 帰りの磁化曲線が飽和に達して見えるのは, 7 T までの較正であるためである.

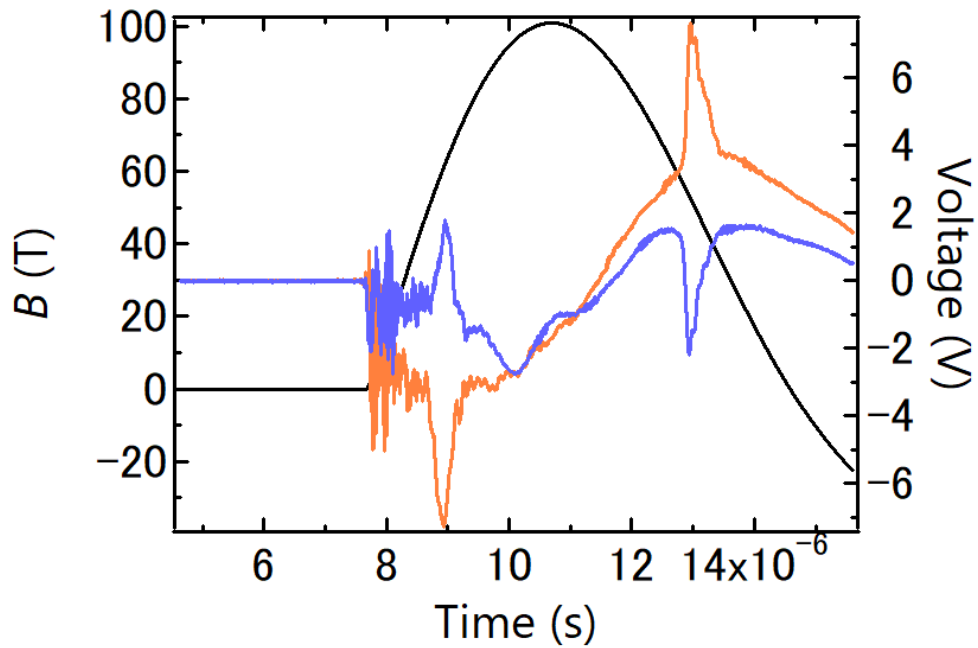


図 4.18 15 K における磁場波形および磁化の微分信号:修正後

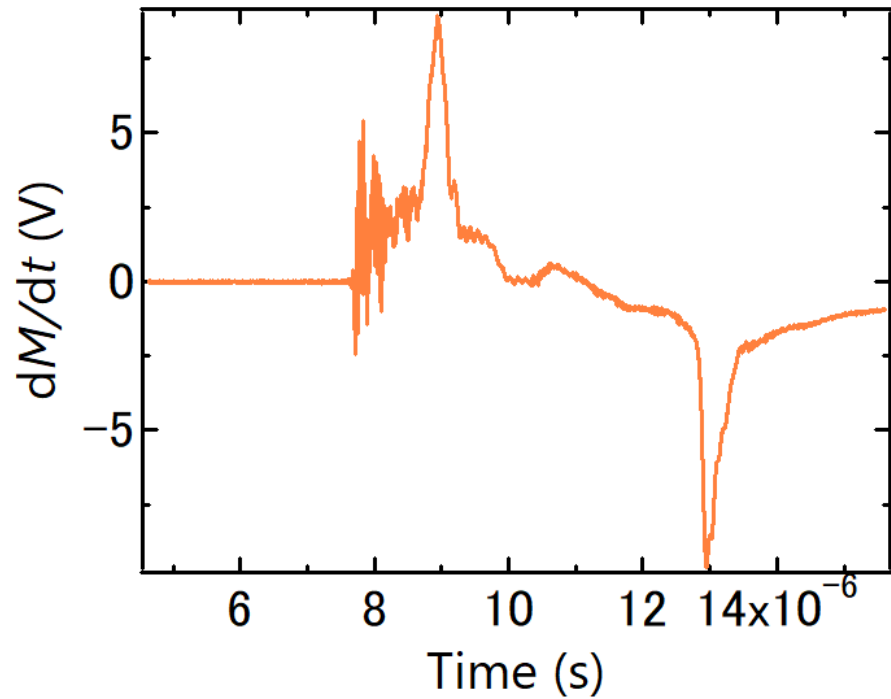


図 4.19 15 K における試料を左に入れた状態における信号から右に入れた状態における信号を差し引いた信号

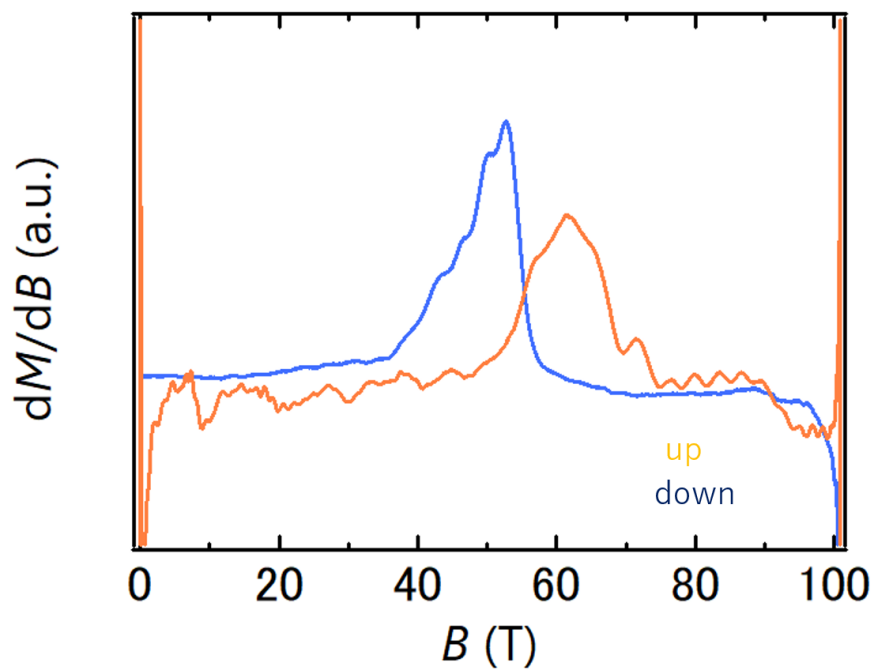


図 4.20 15 K における $dM/dB - B$

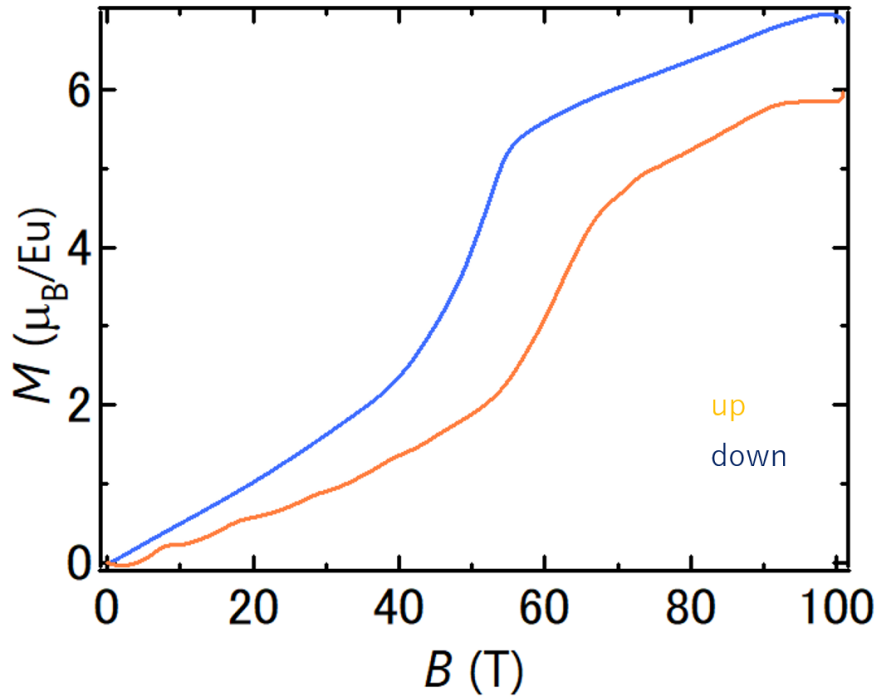


図 4.21 15 K における磁化曲線

図 4.22 から 4.27 に 42 K における結果を示す。42 K でも 4.2 K で施したのと同様の操作を行った。42 K においても行きと帰りの曲線が一致していないが、メタ磁性転移の存在が確認できる。42 K においても、帰りの磁化曲線が飽和に達して見えるのは、7 T までの較正であるためであると考えられる。

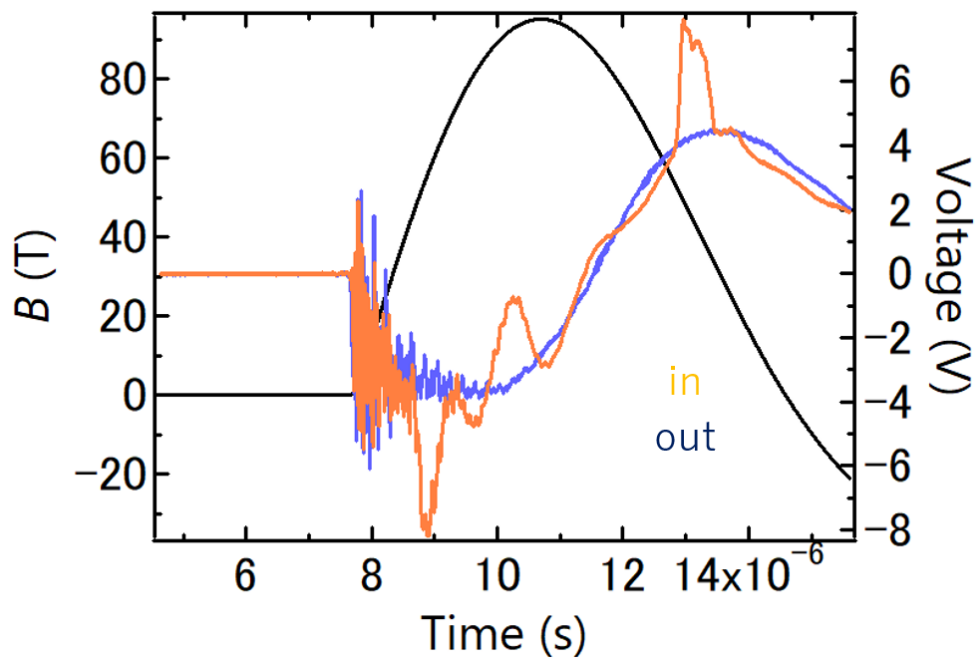


図 4.22 42 K における磁場波形および磁化の微分信号：修正前

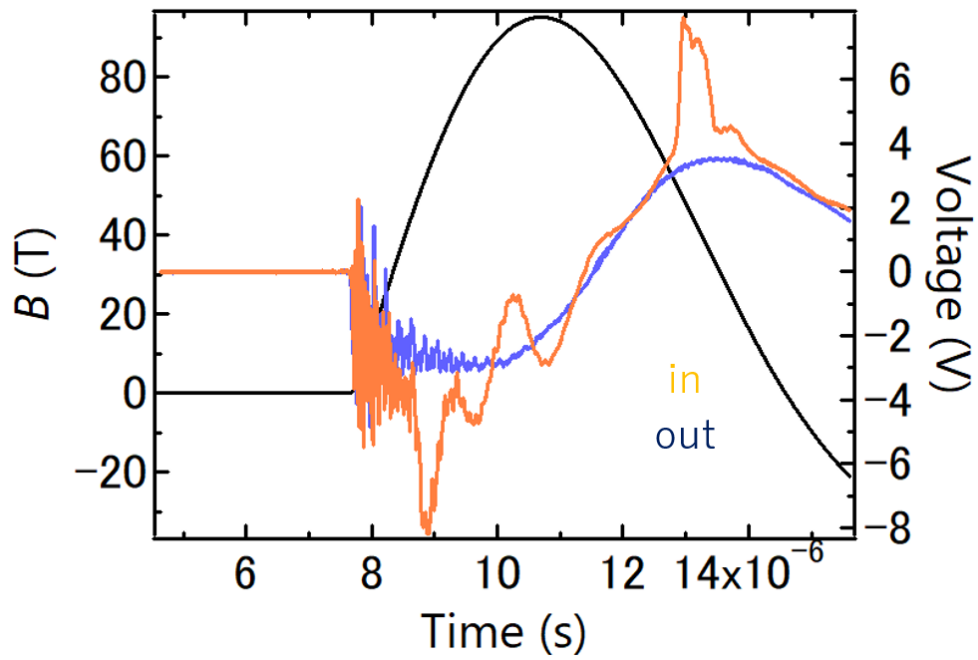


図 4.23 42 K における磁場波形および磁化の微分信号:修正後

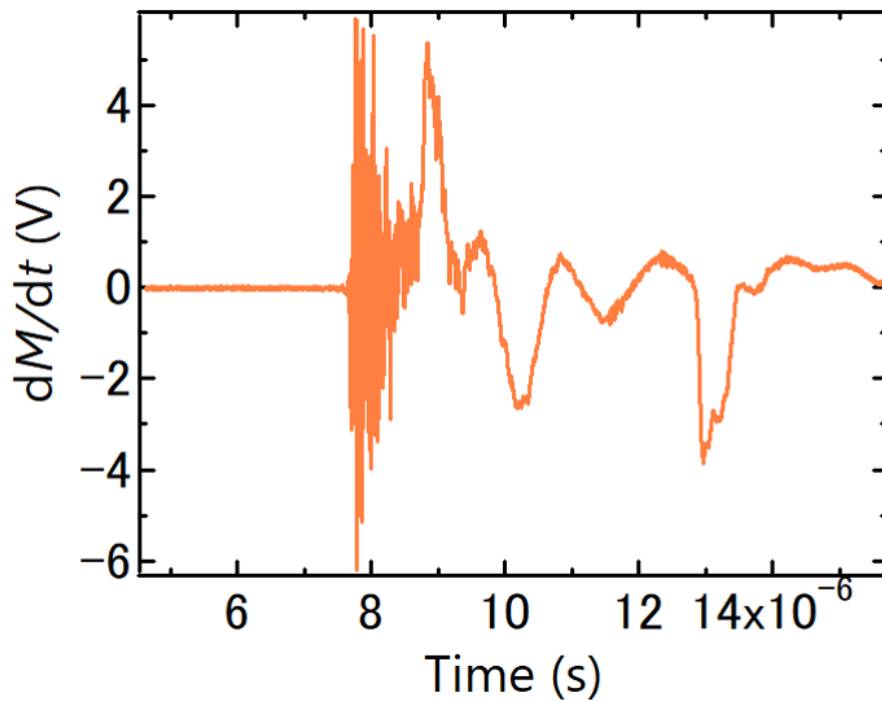


図 4.24 42 K における試料を入れた状態における信号から抜いた状態における信号を差し引いた信号:修正前

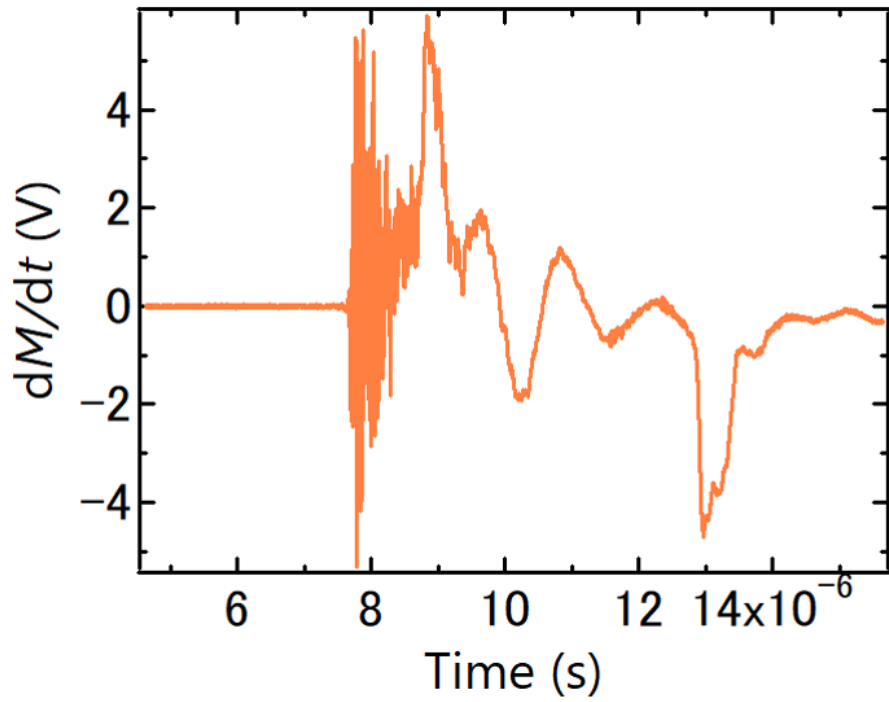


図 4.25 42 K における試料を入れた状態における信号から抜いた状態における信号を差し引いた信号：修正後

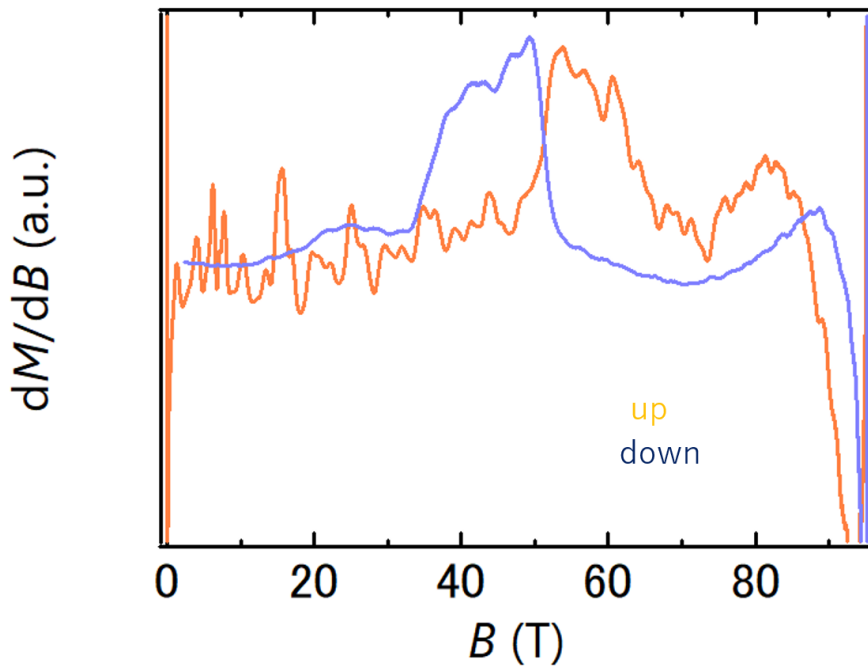


図 4.26 42 K における $dM/dB - B$

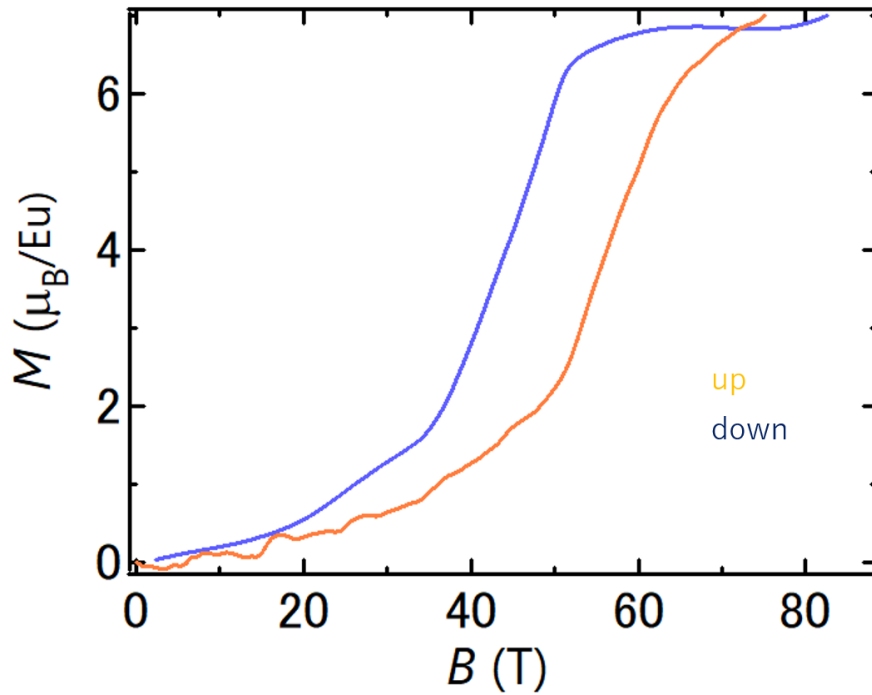


図 4.27 42 K における磁化曲線

図 4.28 から 4.31 に 50 K における結果を示す．先行研究とは異なり，メタ磁性転移の存在が確認されない．

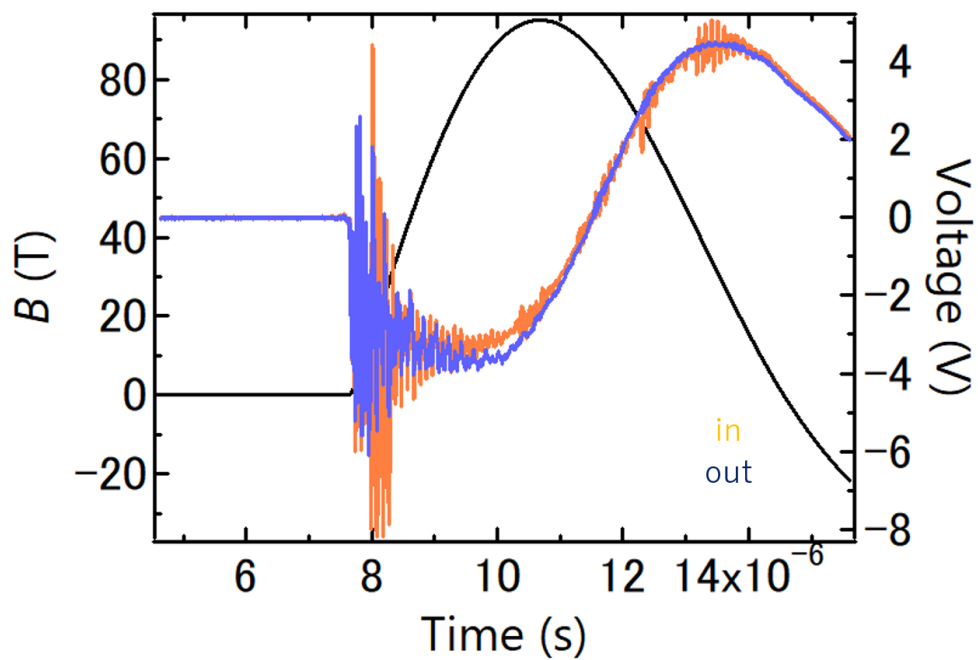


図 4.28 50 K における磁場波形および磁化の微分信号

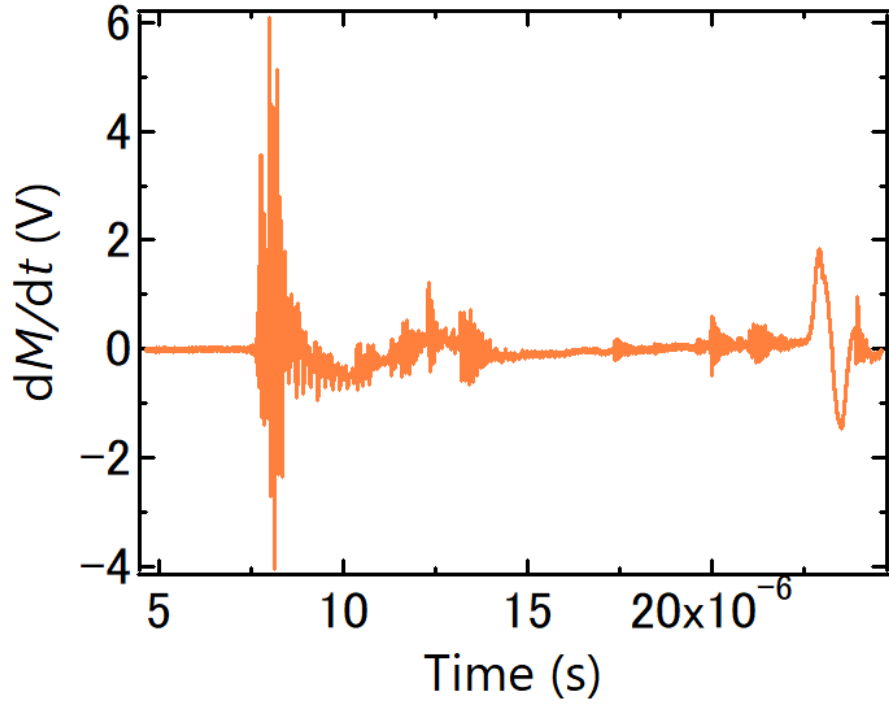


図 4.29 50 K における試料を入れた状態における信号から抜いた状態における信号を差し引いた信号

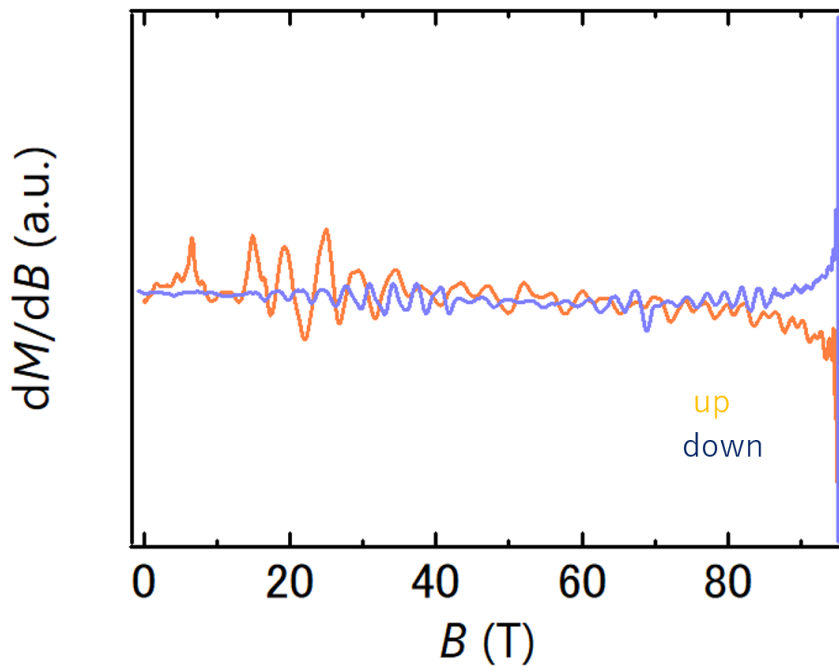


図 4.30 50 K における $dM/dB - B$

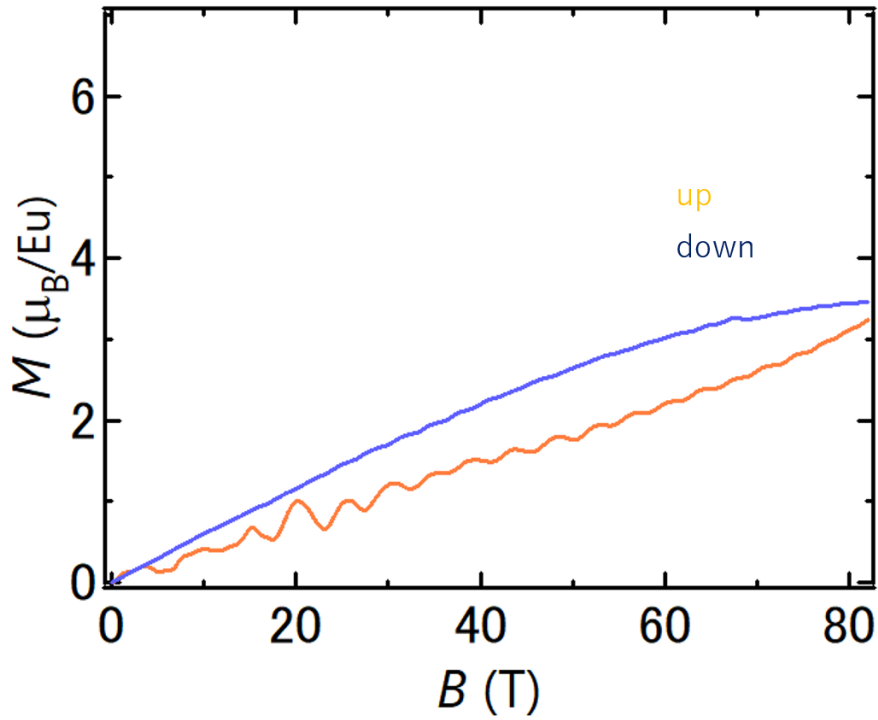


図 4.31 50 K における磁化曲線

図 4.32 から 4.21 に 67 K における結果を示す. この結果も先行研究とは異なり, メタ磁性転移の存在が確認されない.

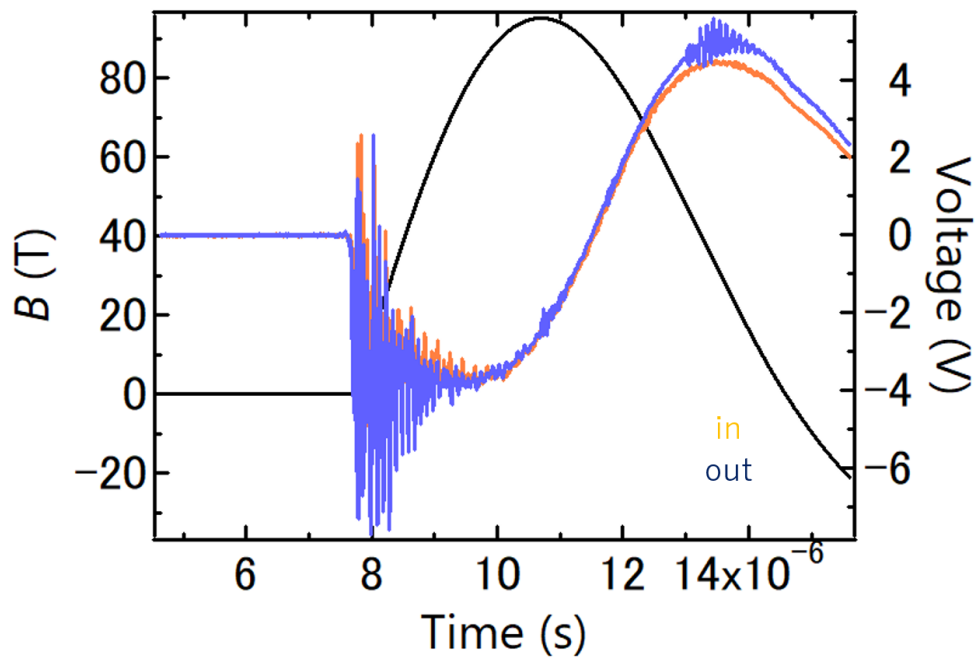


図 4.32 67 K における磁場波形および磁化の微分信号

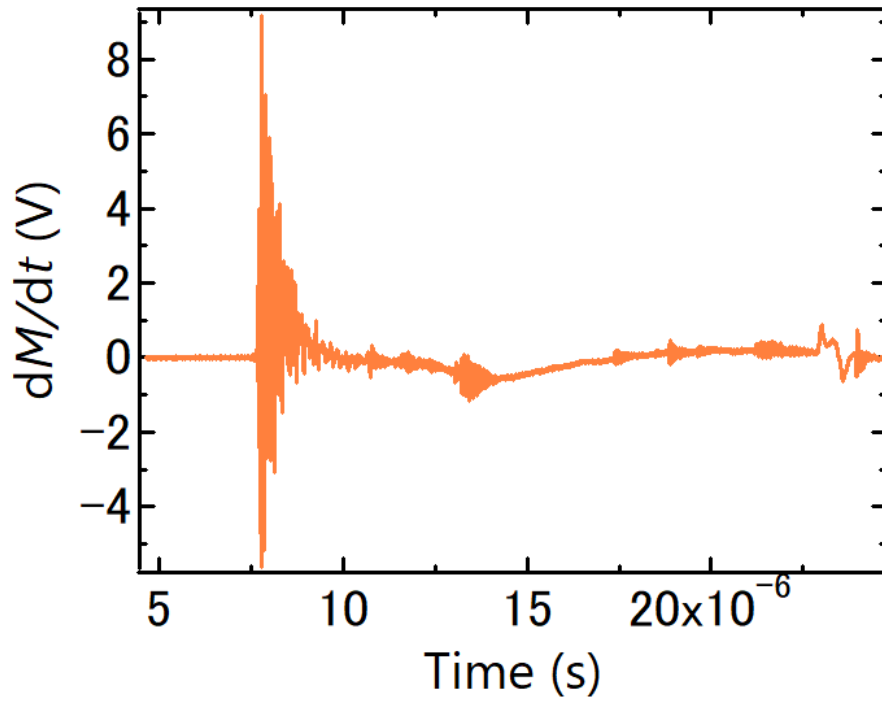


図 4.33 67 K における試料を入れた状態における信号から抜いた状態における信号を差し引いた信号

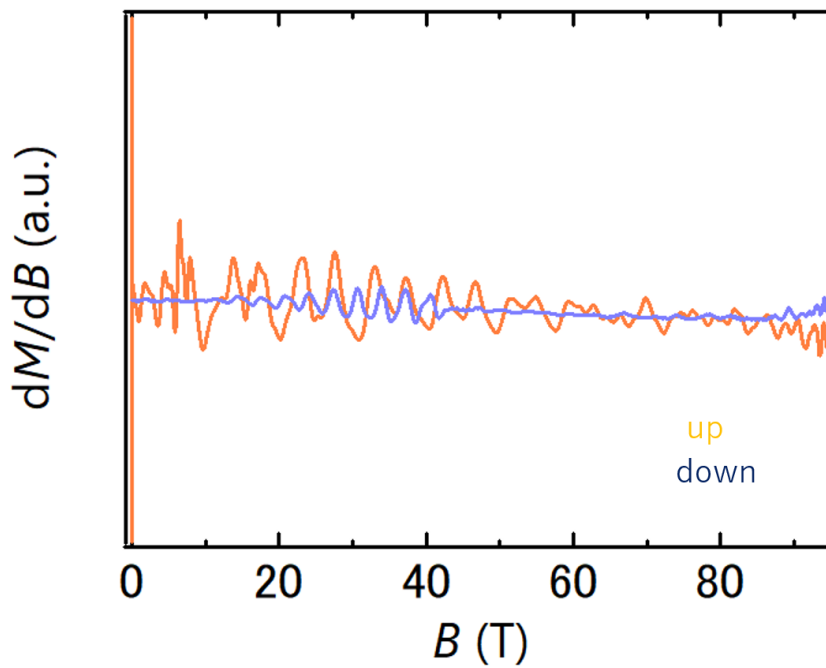


図 4.34 67 K における $dM/dB - B$

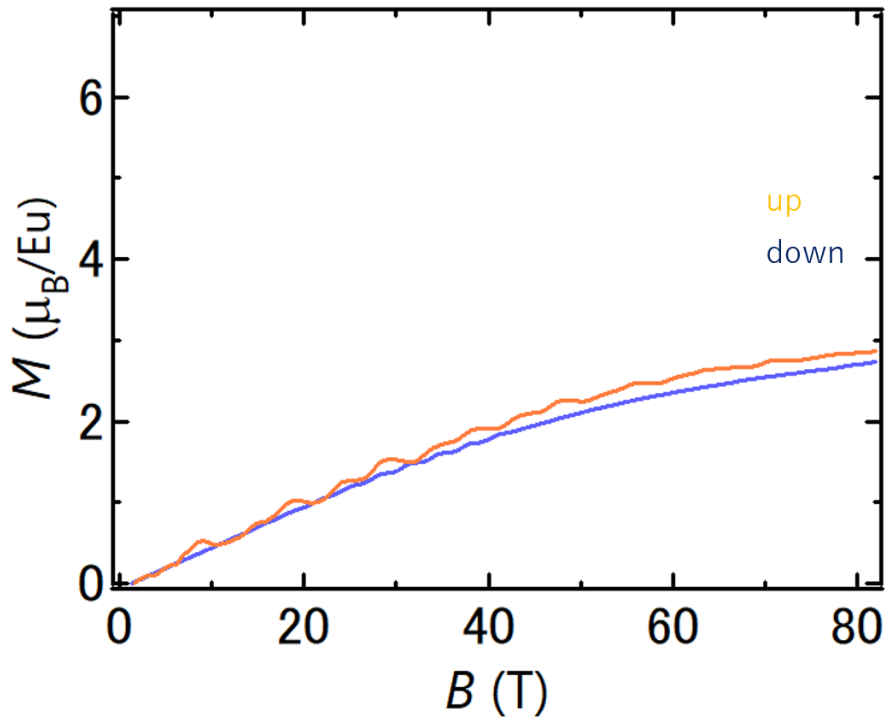


図 4.35 67 K における磁化曲線

以上の結果をまとめて磁場温度相図にしたものを図 4.36 に示す。 $dM/dB - B$ のピーク磁場を価数転移磁場とみなした。その際、ピークだと思われる信号を 30 T の幅で抜き出し、その領域のみでローレンツ曲線に近似して算出した。

以上に示したように、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.79$) において磁場誘起価数転移が観測された。磁化の値が約 $5 \mu_B$ と、飽和の $7 \mu_B$ に達していないことから、低温で価数揺動が残存していることを示唆していると考えられる。また、温度を上げていくと飽和磁化が $7 \mu_B$ に近づいていくことから、高温では近藤効果が抑制されることもわかる。先行研究で示唆されていたように、磁化が飽和値に満たないことから、磁場中で近藤効果が効いていることにより、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.79$) の磁場誘起価数転移は、非磁性基底状態からの重い電子状態への相転移であると考えられることができる。

一方、先行研究とは異なり、50 K 以降で価数転移が観測されなくなった。図 2.39 で見たように、 $x = 0.85$ を境に、反強磁性状態と価数揺動状態が区別される。このように $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ では、Ge 濃度に対して相転移が不連続な機構を持つことが予想される。これと同様のことが、磁場誘起価数転移に対しても起こっている可能性がある。

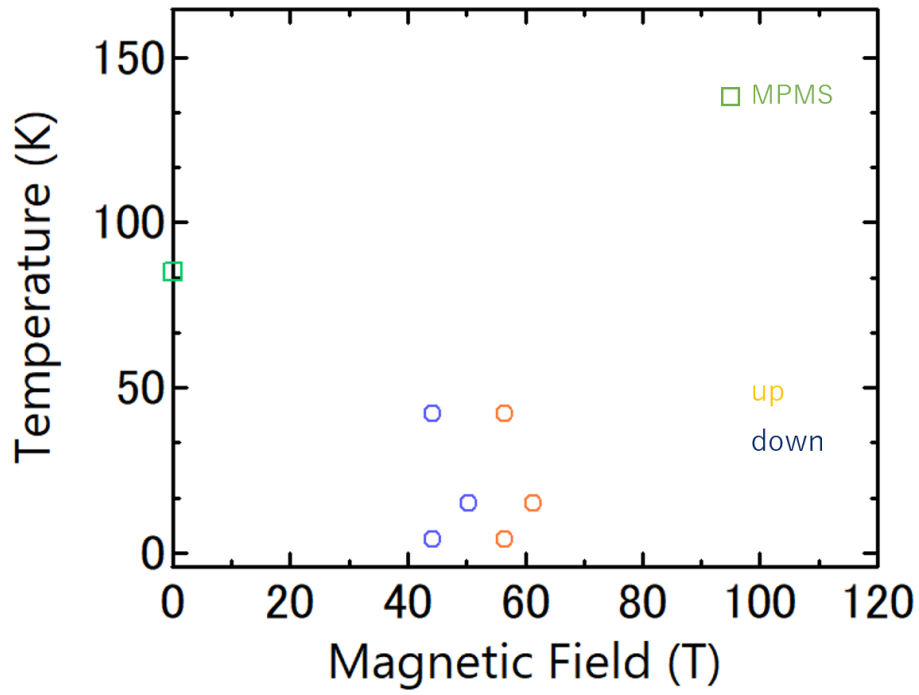


図 4.36 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x=0.79$) の温度磁場相図．相境界は価数転移を表す．
 ○は一巻きコイル法による磁化測定で得られた価数転移磁場で橙色が上昇時，青色が下降時
 である．緑色の□はゼロ磁場における $\chi - T$ から見積もった値である．

第 5 章

結論

本研究では, Sr_2VO_4 , BaVS_3 および $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.79$) に対して, 以下の結論を得た. Sr_2VO_4 に対する磁化測定の結果, 55, 68, 76, 88 T 近傍に変曲点があることが認められた. 先行研究の磁化曲線と比較すると, 変曲点の存在のみを考えれば, 55-68 T までが従来の $1/6$ プラトーであり, 76-88 T において新しいプラトー相が出現していることが示唆された.

BaVS_3 に対する磁化測定の結果, 期待される 2 段目の磁場誘起相転移は 120 T を超える磁場領域にあることが示唆された.

$\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ($x = 0.79$) の磁場誘起価数転移が 4.2, 15 および 42 K で観測された. この磁場誘起価数転移は, 非磁性基底状態からの重い電子状態への相転移であると考えることができた. 一方, 先行研究とは異なり, 50 K 以降で価数転移が観測されなくなった. 図 2.39 で見たように, $x = 0.85$ を境に, 反強磁性状態と価数揺動状態が区別された. このように $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ では, Ge 濃度に対して相転移が不連続な機構を持つ. 同様のことが, 磁場誘起価数転移に対して温度-磁場平面で温度を変化させた時に生じている可能性がある, と示唆された.

参考文献

- [1] J. T. Schmelz. "Why stellar astronomers should be interested in the Sun". *Advances in Space Research*, Vol. 32, No. 6, pp. 895–904, (2003).
- [2] 米澤富美子. 「金属-非金属転移の物理」. 朝倉書店, (2012).
- [3] S. Streltsov et al. "Orbital physics in transition metal compounds new trends". *Physics-Uspokhi*, Vol. 60, No. 11, p. 1121, (2017).
- [4] G. Schubert and H. Fehske. "Quantum percolation in disordered structures". *Quantum and Semi-classical Percolation and Breakdown in Disordered Solids*, pp. 1–28, (2009).
- [5] M. Imada et al. "Metal-insulator transitions". *Reviews of modern physics*, Vol. 70, No. 4, p. 1039, (1998).
- [6] A. J. Millis. "Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites". *Nature*, Vol. 392, No. 6672, p. 147, (1998).
- [7] Y. Tokura and N. Nagaosa. "Orbital Physics in Transition Metal Oxides". *Science*, Vol. 288, p. 462, (2000).
- [8] K. Matsuura et al. "Spin-Orbital Correlated Dynamics in the Spinel-Type Vanadium Oxide MnV_2O_4 ". *Physical Review Letters*, Vol. 119, No. 1, p. 017201, (2017).
- [9] H. F. Pen. "Orbital ordering in a two-dimensional triangular lattice". *Physical Review Letters*, Vol. 78, No. 7, p. 1323, (1997).
- [10] M. Cyrot et al. "Properties of a new perovskite oxide Sr_2VO_4 ". *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 85, No. 2, pp. 321–325, (1990).
- [11] <http://wyvern.phys.s.u.tokyo.ac.jp/f/Research/hts.htm>.
- [12] Ueno et al. "Effect of Offstoichiometry on the Physical Properties of Sr_2VO_4 ". Vol. 034708, pp. 1–5, (2014).
- [13] H. D. Zhou et al. "Orbital-ordering transition in Sr_2VO_4 ". *Physical Review Letters*, Vol. 99, No. 13, pp. 1–4, (2007).
- [14] I. Yamauchi et al. "Structural anomalies and short-range magnetic correlations in the orbitally degenerate system Sr_2VO_4 ". *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, Vol. 92, No. 6, pp. 1–7, (2015).
- [15] 加藤優介他. 「軌道縮退系バナジウム酸化物 $\alpha\text{-Sr}_2\text{VO}_4$ 単結晶の角度制御 $^{51}\text{V-NMR}$ 」. 日本物理学会講演概要集 72.2, (2017).
- [16] H. D. Zhou et al. "Orbital fluctuations in the $S=1/2$ Mott insulator Sr_2VO_4 ". *Physical Review B*, Vol. 81, No. 21, p. 212401, (2010).
- [17] Sugiyama et al. Microscopic magnetic nature of K_2NiF_4 -type 3d transition metal oxides.

- Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 551, No. 1, (2014).
- [18] Y. Imai et al. "Electronic structure of strongly correlated systems emerging from combining path-integral renormalization group with the density-functional approach". *Physical Review Letters*, Vol. 95, No. 17, pp. 21–24, (2005).
- [19] Y. Imai and M.Imada. "Ground State Properties and Optical Conductivity of the Transition Metal Oxide Sr_2VO_4 ". *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 75, No. 9, pp. 1–17, (2006).
- [20] Y. Imai et al. "Applications of path-integral renormalization group method combined with density functional theory". *Journal of Physics Condensed Matter*, Vol. 19, No. 36, (2007).
- [21] G. Jackeli et al. "Magnetically hidden order of Kramers doublets in d_1 systems: Sr_2VO_4 ". *Physical Review Letters*, Vol. 103, No. 6, pp. 4–7, (2009).
- [22] T. Yamauchi et al. "Contrasting Pressure-Induced Metallization Processes in Layered Perovskites, α - Sr_2MO_4 ($M = \text{V}, \text{Cr}$)". *Physical Review Letters*, Vol. 123, No. 15, p. 156601, (2019).
- [23] 三宅厚. 未出版.
- [24] R. A. Gardner, M. Vlasse, and A. Wold. "Preparation, properties and crystal structure of barium vanadium sulfide, BaVS_3 ". *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, Vol. 25, No. 4, pp. 781–787, (1969).
- [25] G. Mihály et al. "Orbitally driven spin pairing in the three-dimensional nonmagnetic Mott insulator Evidence from single-crystal studies". *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, Vol. 61, No. 12, pp. R7831–R7834, (2000).
- [26] T. Inami et al. "Symmetry breaking in the metal-insulator transition of BaVS_3 ". *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, Vol. 66, No. 7, pp. 731081–731084, (2002).
- [27] Forró et al. Pressure Induced Quantum Critical Point and Non-Fermi-Liquid Behavior in BaVS_3 . *Physical review letters*, Vol. 85, No. 9, p. 1938, (2000).
- [28] C. H. Boothet et al. "Effect of magnetic fields on the metal-insulator transition in BaVS_3 ". *Physical Review B*, Vol. 60, No. 21, p. 14852, (1999).
- [29] Y. Narumi et al. "Metamagnetic transition to poor conductor in BaVS_3 ". *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 76, No. 1, pp. 1–4, (2007).
- [30] 渡辺真仁. 「重い電子系における近藤効果と量子臨界現象」. 物性研究, (2012).
- [31] S. Doniach. "The Kondo lattice and weak antiferromagnetism". *Physica B*, Vol. 91, pp. 231–234, (1977).
- [32] 佐藤憲昭. 「重い電子系の物理- f 電子の示す遍歴・局在 2 重性-」. 物性研究, (2008).
- [33] C.D. Immer et al. "Magnetic-field, pressure, and temperature scaling of the first-order valence transition in pure and doped YbInCu_4 ". *Phys. Rev. B*, Vol. 56, No. 71, (1997).
- [34] M. Rotter et al. "Superconductivity at 38 K in the iron arsenide $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ ". *Physical Review Letters*, Vol. 101, No. 10, p. 107006, (2008).
- [35] H. Wada et al. "Temperature- and field-induced valence transitions of $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ". *Journal of Physics Condensed Matter*, Vol. 9, No. 37, pp. 7913–7923, (1997).

- [36] H. Wada et al. "Thermal Expansion and Electrical Resistivity of $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ". *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 68, No. 3, pp. 950–953, (1999).
- [37] H. Wada et al. "Field-induced valence transition in $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ". Vol. 181, No. 0304, pp. 363–364, 1998.
- [38] K. Ichiki et al. "Hard x-ray photoemission study of the temperature-induced valence transition system $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ". *Physical Review B*, Vol. 96, No. 4, pp. 1–7, (2017).
- [39] Y. H. Matsuda et al. "High-magnetic-field X-ray absorption spectroscopy of field-induced valence transition in $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ ". *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 77, No. 5, pp. 1–7, (2008).
- [40] Y. H. Matsuda et al. "X-ray magnetic circular dichroism of a valence fluctuating state in Eu at high magnetic fields". *Physical Review Letters*, Vol. 103, No. 4, pp. 10–13, (2009).
- [41] 市川俊和. 「超強磁場におけるユウロピウム金属間化合物の価数揺動現象」. (2017).
- [42] 三浦登. 「強磁場の発生と応用」. 共立出版, (2008).
- [43] 野村肇宏. 「超強磁場における液体および固体酸素の物性」. 博士論文, (2015).
- [44] S. Takeyama et al. "Precise magnetization measurements by parallel self-compensated induction coils in a vertical single-turn coil up to 103 T". *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 81, No. 1, p. 014702, (2011).

謝辞

修士課程の2年間を通して多くの方々のお世話になりました。ここに感謝いたします。

指導教官の松田康弘准教授には多彩なテーマを頂きました。私は怠惰でまた不勉強であり、要領・記憶・器用さおよび理解力などが著しく欠けており、さらには社交的でもなかったため、大変ご迷惑・ご心配をおかけしました。そのような私を暖かくおおらかに受け入れ、丁寧にご指導くださいまして、ありがとうございました。

池田暁彦助教はスーパーマンでした。池田さんの影響もあって哲学などをかじっておりますが、社会に戻れそうにありません。助けてください。また、名前が激似の常次研池田達彦助教は、僕が物理の勉強を始めるきっかけとなりました。ありがとうございます。

中村大輔助教は、いつもニコニコしておられ、実験中に応援してくださることも多く、嬉しかったです。ありがとうございました。

小濱芳允准教授は、ひょろりとされていながらもパワフルで独特の雰囲気があり、陰ながらのファンでした。ありがとうございました。

野村肇宏助教は、とてもエネルギッシュでカリスマ性があり、かっこよかったです。また、ポケモンも強かったです。対戦ありがとうございました。

物質・材料研究機構の櫻井裕也博士、大阪大学の鳴海准教授、九州大院理学府の光田准教授各氏に試料を提供していただきました。ありがとうございました。

昨年退官された嶽山正二郎元教授には、セミナーで毎回ためになる助言を頂きました。ありがとうございました。

徳永研の三宅助教には、非破壊パルスマグネットの磁化測定において、懇切丁寧なご指導をいただきました。ありがとうございました。

金道浩一教授、徳永将史准教授には、暖かく見守っていただきました。ありがとうございました。

石川孟助教、今城周作特任助教、三田村裕幸助教、木下雄斗特任助教、栗原綾佑氏、松尾晶氏、澤部博信氏、Yang Zhuo 氏、松井一樹氏にも大変お世話になりました。皆様からのお声掛けが大変励みになりました。ありがとうございました。

事務補佐員の、杉本裕子氏、大野亜沙子氏、大島香織氏、河野智恵美氏、にも大変お世話になりました。皆様のおかげで研究生生活を滞りなく過ごすことができました。

学生の、秋元昂氏、周旭光氏、巖正輝氏、下起敬史氏、山田宗孝氏、肥塚遼氏、中村健志氏、神田朋希、元学生の野村和哉氏、青木孝晶氏、三田航平氏、柿田頼輝氏、研究生の王瑾博氏、彭詩悦氏、元研究生の Firza Septian 氏、Dong Chao 氏にも大変お世話になりました。皆様のおかげで楽しく過ごすことができました。ありがとうございました。

そのほかにも、いままで私と関わってくださった皆様、ありがとうございました。

最後になりますが、家族の皆様、ありがとうございました。