

論文の要旨

氏名 山根 悠

論文題目

Non-Fermi Liquid Behaviors in Diluted Pr Systems (Y,Pr) T_2 Zn $_{20}$ ($T = \text{Ir, Co}$)

Pr 希薄系(Y,Pr) T_2 Zn $_{20}$ ($T = \text{Ir, Co}$)における非フェルミ液体的挙動

1987年に D. L. Cox によって単サイトの四極子近藤効果が提案されて以来、ウラン(U)やプラセオジウム(Pr)を含む化合物が示す非フェルミ液体(NFL)的挙動が注目を集めている。2チャンネル(四極子)近藤モデルでは、 f^2 配位をとる U^{4+} または Pr^{3+} イオンの Γ_3 二重項がもつ局在的な電気四極子が、2つの等価な伝導バンドの Γ_8 部分波の四極子成分によって過剰に遮蔽される。そのモデルを用いた計算から、比熱を温度で割った C/T と四極子感受率 χ_Q が $-\ln T$ 、電気抵抗率 ρ が \sqrt{T} に比例する NFL 的挙動を示し、絶対零度で $(1/2)R\ln 2$ のエントロピーが残ると予言された。四極子近藤効果の可能性は、これまで、UまたはPrを希薄に含む(Th,U)Be $_{13}$, (Y,U)Pd $_3$, (Th,U)Ru $_2$ Si $_2$, (La,Pr)Pb $_3$ などの化合物において議論されてきた。しかしながら、試料に含まれる不純物や元素置換による原子の無秩序配置、あるいはUの5f波動関数の遍歴性のために結晶場準位の同定が困難である、といった問題があり、四極子近藤効果の実験的な確証には至っていなかった。

近年、結晶場(CEF)基底 Γ_3 二重項をとる立方晶 Pr 化合物の PrIr $_2$ Zn $_{20}$ において、比熱 $C(T)$ と電気抵抗率 $\rho(T)$ の NFL 的挙動が観測され、四極子近藤格子を形成している可能性が提案された。そこで、PrIr $_2$ Zn $_{20}$ の Pr^{3+} イオンを、4f電子をもたない非磁性元素で希釈すれば、単サイトの四極子近藤効果が発現すると予想した。本研究では、非磁性のホスト化合物 YIr $_2$ Zn $_{20}$ と YCo $_2$ Zn $_{20}$ の Yを少量の Prで置換した Pr 希薄系 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ir}_2\text{Zn}_{20}$ と $\text{Y}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Co}_2\text{Zn}_{20}$ ($x, y < 0.5$)の単結晶試料を、Zn 自己フラックス法により作製した。 $T > 0.04$ K、磁場 $B \leq 14$ Tにおける比熱、電気抵抗、磁化、弾性定数、熱膨張を測定し、NFL 的挙動が発現するのか、また、それが単サイトの四極子近藤効果として理解できるのかを調べた。

Pr 希薄系 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ir}_2\text{Zn}_{20}$ ($x = 0.044, 0.44$)の磁気比熱を温度で割った $C_m(T)/T$ は、10 K 付近で極大を示す。この極大は、基底状態を二重項、第一励起状態を 30 K 離れた三重項とした二準位モデルによるショットキー型の比熱で再現できる。また、 $x = 0.028$ の磁化率 $\chi(T)$ は、10 K 以下で温度降下と共に一定値に近づく van-Vleck 常磁性的挙動を示す。一方、1.8 K における $\text{Y}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Co}_2\text{Zn}_{20}$ ($y = 0.48$)の磁化過程 $M(B)$ は、 $B > 2$ T で $M(\mathbf{B} \parallel [100]) > M(\mathbf{B} \parallel [110])$ の磁気異方性を示す。また、磁場 $B = 1$ T における $y = 0.48$ の磁化を磁場で割った $M(T)/B$ は、10 K 以下で温度降下と共に一定値に漸近する。これらの $M(B)$ と $M(T)/B$ の振る舞いは、基底状態を Γ_3 二重項、第一励起状態を 38 K 離れた Γ_4 三重項とした CEF モデルによる計算で再現できる。以上の結果は、 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ir}_2\text{Zn}_{20}$ と $\text{Y}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Co}_2\text{Zn}_{20}$ の両系の CEF 基底状態が Γ_3 二重項であり、四極子が活性となることを示す。

$T = 0.04$ K までの比熱と電気抵抗の測定から、Pr 希薄系において NFL 的挙動が発現することを明らかにした。 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ir}_2\text{Zn}_{20}$ の $x < 0.5$ における $C_m(T)/T$ と電気抵抗率 ρ の 3 K からの変化量 $\Delta\rho(T)$ は、 $T < 2$ K でそれぞれ $-\ln T$ と $1+A\sqrt{T}$ (A は正の定数)の温度依存性を示

す。同様の振る舞いは $Y_{1-y}Pr_yCo_2Zn_{20}$ の $y < 0.5$ でも観測されることから、これら希薄系に共通した特徴である。

置換量 x, y の異なる系の $C_m(T)/T$ と $\Delta\rho(T)$ は、それぞれ NFL 的挙動の特性温度 T_0 を用いてよくスケールされる。ここで T_0 は、磁気エントロピー S_m が $(3/4)R\ln 2$ に達する温度と定義した。 T_0 で規格化された $x, y < 0.5$ の $C_m(T)/T$ は、 $0.5 < T/T_0 < 3$ の範囲でよく一致する。また、 T_0 で規格化された $x, y < 0.5$ の $\Delta\rho(T)$ は、 $T/T_0 < 3$ で一つの曲線にのる。これらのスケールリングは、 $C_m(T)/T$ と $\Delta\rho(T)$ の NFL 的挙動が同一の機構によって生じたことを示す。さらに、Pr が希薄な $x, y < 0.05$ の系では、 $T/T_0 \leq 1$ において、規格化した $C_m(T)/T$ と $\Delta\rho(T)$ がそれぞれ $-\ln T$ と $1 + A\sqrt{T}$ に比例し、単サイトの四極子近藤効果の発現を示唆する。

さらに、磁化と弾性定数、熱膨張の測定から、単サイトの四極子近藤効果の発現を強く支持する結果を得た。 $Y_{1-x}Pr_xIr_2Zn_{20}$ の $x = 0.028$ の $B = 1 \text{ T}, 2 \text{ T}$ における $M(T)/B$ は、 $0.1 < T < 0.8 \text{ K}$ の範囲で $-\ln T$ 依存性を示す。この温度範囲は、 $C_m(T)/T$ と $\Delta\rho(T)$ が NFL 的挙動を示す温度と一致する。 $M(T)/B$ は、 Γ_3 二重項と励起状態間のゼーマン項の非対角要素を通じて生じる、四極子に付随した磁気双極子のゆらぎを測定していると考えられる。実際、 Γ_3 タイプの四極子感受率に対応する弾性定数 $(C_{11} - C_{12})/2$ は、 $0 \leq B \leq 2 \text{ T}$ で $\ln T$ に従うソフト化を示し、 Γ_3 二重項における四極子ゆらぎの存在を示す。さらに、 $Y_{1-x}Pr_xIr_2Zn_{20}$ の $x = 0.036$ における体積熱膨張係数 $\beta(T)$ は、 $0.04 < T < 0.5 \text{ K}$ の範囲で $-\ln T$ 依存性を示し、 $4f$ 電子と伝導電子の混成による Pr イオンの価数変化を示唆する。

上に述べた NFL 的挙動は、磁場 $B \geq 4 \text{ T}$ をかけると消失する。 $Y_{1-x}Pr_xIr_2Zn_{20}$ の $x = 0.044$ における $C_m(T)/T$ の $-\ln T$ 依存性は磁場を 4 T 以上かけると観測されず、 $C_m(T)/T$ には極大が現れる。この極大は、基底二重項の分裂による二準位間のショットキー比熱として説明できる。 $x = 0.044$ の $\Delta\rho(T)$ では、 $B \geq 4 \text{ T}$ の磁場により上凸の振る舞いが消え、 0.3 K 以下で一定値に近づく。 $B \geq 4 \text{ T}$ での $x = 0.028$ の $M(T)/B$ と $x = 0.034$ の $(C_{11} - C_{12})/2$ は、温度降下とともに一定値に漸近し、これらの振る舞いはいずれも局在 $4f^2$ 状態を仮定した CEF 効果とゼーマン効果によって説明できる。さらに $B \geq 4 \text{ T}$ において、 $\beta(T)$ は $0.15 \leq T \leq 4 \text{ K}$ の範囲でほぼゼロとなる。これらの結果は、 $B = 0$ における NFL 状態が $B \geq 4 \text{ T}$ の磁場によって壊され、局在的な $4f^2$ 電子状態へとクロスオーバーすることを示唆する。これらの結果は、Pr 希薄系の NFL 的挙動が単サイトの四極子近藤効果に起因することを示している。