学位論文題名

Study of the crystalline-electric-field effect and low-temperature anomalies on 4f electrons in the clathrate compound $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$.(カゴ状化合物 $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ における 4f 電子の結晶場効果及び低温異常に関する研究)

学位論文内容の要旨

希土類やアクチナイドといったf電子を含む化合物の示す物性において高次多極子自由度が果たす役割に注目が集まっている。f電子は軌道角運動量 L とスピン角運動量 S が強いスピン軌道相互作用によって結合し、全角運動量 $J = L \pm S$ が良い量子数となるいくつかの J 多重項状態をとる。第一励起 J 多重項のエネルギーは通常数千K程度であるため、室温以下では基底 J 多重項のみを考えればよい。基底 J 多重項の $2J+1$ の縮退は、結晶中では結晶場効果によっていくつかの準位に分裂する。f電子を含む元素が高対称性の結晶を組んでいる場合、f電子の結晶場基底状態は軌道自由度に基づく自由度を残すことがあり、四極子モーメントとして表現される。四極子モーメント間に強い相互作用がある場合、自発的に四極子モーメントが秩序化する四極子秩序という現象が起きる。現在までに四極子秩序転移が観測された物質のほとんどが対称性の良い立方晶の構造を有している。また、四極子モーメントと伝導電子の相互作用を通じた量子揺らぎも注目を集めている。この効果は四極子近藤効果と呼ばれ、理論的にはランダウのフェルミ液体論から外れる物性を示すと考えられているが、実験的には未だ確立されていない。重い電子系や非フェルミ液体といった振舞いがPrやUを含んだ化合物で発見されており、四極子近藤効果と四極子間相互作用が原因の一端を担っている可能性が議論されている。希土類元素やアクチナイド元素が他のイオンにカゴ状に囲まれているクラスレート化合物は四極子モーメントの特性を調べる上で都合が良い。カゴが非常に対称性の高い構造を持つため、f電子状態の結晶場分裂が弱く、低温まで大きな多極子自由度を残していると期待されるからである。さらに、周囲の配位子と多くの結合を作るため、f電子と伝導電子との混成が強くなると期待される。実際、近年の研究ではスクッテルダイト型のクラスレート物質で異方的超伝導や四極子秩序等の新物性が見つかっている。本研究ではクラスレート化合物の一つである $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ に注目し、Prイオンの電子状態を詳細に調べた。

$\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ は立方晶 Cr_{23}C_6 型の結晶構造を持ち、 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ の空間群に属する。Prイオンは結晶学的に異なる2サイト4aと8cを占め、その周囲は多数のPdとGeに囲まれているカゴ状の構造を持つ。過去に行われた非弾性中性子散乱から結晶場基底状態は4aと8cの両サイトで Γ_3 であるとされた。しかし、磁気測定や弾性定数測定から結晶場基底状態は4aと8cサイトで異なっており、4aサイトで Γ_5 、8cサイトで Γ_3 をとるという2サイトモデルが提案されている。熱力学的な要請から、絶対零度ではすべての縮退は解けなければならない。この物質は80 mKまで磁気秩序をしない物質である。一方比熱において1 K以下の低温領域で立方晶の結晶場モデルでは説明できない上昇が存在する。このことから低温では磁場と結合しない新しい秩序(多極子秩序)や伝導電子との相互作用による効果が疑われる。本研究では $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ における詳細な結晶場レベルスキームの特定と基底状態が持

つ縮退を解く機構について研究を行った。本研究で得られた結果を以下に述べる。

結晶場基底状態の特定

広エネルギー範囲での非弾性中性子散乱実験と高エネルギー分解能の非弾性中性子散乱実験の結果から、4a サイトと 8c サイトとで異なる結晶場レベルスキームを持つことを証明し、基底状態が 4a サイトにおいては Γ_5 であること、8c サイトでは Γ_3 であることを特定、詳細なレベルスキームを決定した。

磁場中比熱測定

0.36 K から 20 K までの比熱測定を 12 T までの磁場中で行った結果、 $B // 100$ において低温で比熱のとびを観測した。このとびはヒステリシスを持つため、一次相転移であると考えられる。また、比熱のとびは試料固定用の熱接触グリスの量が多いと抑制されてしまうことがわかった。このことからこの比熱のとびは試料周辺環境に強く依存する相転移であり、構造相転移である可能性が高いことがわかった。

中性子回折による磁場中構造解析

磁場中比熱によって得られた比熱のとびは構造相転移が疑われるため、低温磁場中での構造解析を行った。その結果、比熱で得られた異常に対応する温度、磁場領域において、立方晶では再現しない新たな Bragg ピークが存在することを発見した。これらのピークは結晶構造が正方晶へ低対称化していることを示唆していることがわかった。また、10 K 以下、ゼロ磁場においても指数 440 のピーク幅が他のピークに比べて 2 倍程度の幅を持っており、低温ゼロ磁場においてすでに結晶の対称性が低下している可能性があることがわかった。

Pr の La 置換による単サイト効果

一般に Pr イオンを非磁性の La イオンで置換すると f 電子間の相互作用を抑制する事ができる。そのため、低温における比熱の上昇が f 電子間の相互作用による相転移であるのか、単サイト効果であるのか区別することができる。Pr イオン濃度が 1 %、5 %、10 % の場合について比熱、磁性、電気抵抗率測定を行った。その結果、Pr イオン濃度に関わらず、低温で比熱の上昇が見られた。よって、この比熱の上昇は Pr イオン単サイト効果に基づく現象と理解できる。この原因として、局所ひずみによって基底状態の縮退が解かれることによる Schottky 異常、四極子モーメントと伝導電子との相関による四極子近藤効果の可能性を議論した。構造解析の結果に基づけば、局所ひずみによって低温で結晶の対称性が低下する事による Schottky 異常の可能性が妥当であると考えられる。しかし、電気抵抗率の測定では、5 K 以下の低温でこの効果だけでは説明できない $\ln T$ に従う減少を示す事が分かった。このことは四極子近藤効果の理論計算結果と矛盾せず、伝導電子が低温において基底状態と相関を持つ事を示している。

以上に示したように本研究の実験結果によってこれまで不明瞭であった $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ の結晶場レベルスキームが明らかになった。また、基底状態の縮退を解くために、結晶の対称性が低下している事を低温磁場中での比熱測定、構造解析によって発見した。しかし、Pr イオンの希釈極限において、電気抵抗率は低温で減少傾向を示しており、結晶の低対称化だけでは説明できない、 f 電子—伝導電子間の何らかの相関の存在が明らかになった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 網 塚 浩
副 査 教 授 大 川 房 義
副 査 准教授 根 本 幸 児
副 査 准教授 河 本 充 司

学位論文題名

Study of the crystalline-electric-field effect and low-temperature anomalies on 4f electrons in the clathrate compound $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$.

(カゴ状化合物 $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ における 4f 電子の結晶場効果及び低温異常に関する研究)

近年、希土類元素やアクチナイド元素を含む化合物において、f 軌道占有電子の持つ高次多極子自由度に関する研究が活発化している。一般に結晶固体中での電子の束縛状態は、局所電場の対称性を反映した電荷密度分布、電流密度分布をとる。これらの分布の球対称からのずれは多極子展開を用いて表され、反転対称性のある系では、電荷については低次から、電気四極子、電気十六極子など、電流については磁気双極子、磁気八極子などの自由度として記述される。電気四極子、磁気八極子以上の多極子を高次多極子と呼ぶが、これらは従来、高次の補正項以上の意味を持つものとしては殆ど注目されていなかった。しかし近年、幾つかの物質において高次多極子が秩序化することがわかり、さらにはそれらの量子ゆらぎによる重い電子状態や超伝導の発現が示唆されるなど、高次多極子が主要な役割を演じる新規物性の存在が明らかとなってきた。著者は、立方晶でかつ多くの多極子自由度を持ちやすいカゴ状構造物質 $\text{Pr}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$ に着目し、磁場下を含む弾性・非弾性中性子散乱実験、極低温磁化、比熱、さらに Pr を非磁性 La で希釈した系の磁化・比熱実験を用いてこの系の物性を詳細に調べた。まず、Pr のもつ f 電子の結晶場準位を精密決定し、基底準位が電気四極子および磁気八極子の自由度をもつことを示した。次に結晶 a 軸方向の磁場印加に対し有限温度で 1 次相転移が起こることを発見した。そして磁場中中性子回折実験から、少なくとも 10 K より低温でゼロ磁場でも僅かに立方晶から正方晶に結晶が低対称化しており、磁場中の 1 次相転移でこの歪みが増大していることを示し、また解析から、この低対称化が電気四極子と歪みの結合効果に起因することを示唆した。さらに、磁性希釈実験によって、結晶の低対称化だけでは説明できない局所的な異常電子物性の存在、すなわち降温に伴う電気抵抗の対数的減少を見出し、電気四極子と伝導電子の相関効果である四極子近藤効果が起こっている可能性を提示した。これらを要するに、著者は物性物理学の新領域に位置づけられる高次多極子物性に関して有益な知見を得たものであり、物性物理学における強相関電子系の学術分野に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (理学) の学位を授与される資格があるものと認める。