

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2007～2010

課題番号：19204034

研究課題名（和文） ほとんど局在した f 電子と量子現象

研究課題名（英文） Nearly Localized f Electron and Quantum Phenomena

研究代表者

青木 晴善（AOKI HARUYOSHI）

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：60302246

研究成果の概要（和文）：強相関 f 電子系化合物の興味深い現象は、f 電子の局在と遍歴の狭間にあるほとんど局在した性質から生じている。本研究では、化学的圧力を加えたり、あるいは合金化することによって、いくつかの典型的な強相関 f 電子化合物において、f 電子の性質を広い範囲にわたって変化させた。また、同時にド・ハース-ファン・アルフェン効果を主たる実験手段として、f 電子の性質の変化に伴う物性・電子状態変化を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The interesting phenomena of the strongly correlated f electron system arise from the nearly localized nature of the f electron on the border between itinerant and localized. By applying chemical pressure or by alloying, we have varied successfully the nature of the f electron to a large extent in a number of typical strongly correlated f electron compounds. We have also revealed the changes in the physical and electronic properties associated with the change in the f electron nature by using the de Haas-van Alphen effect as a main experimental tool.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2008 年度	25,600,000	7,680,000	32,280,000
2009 年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2010 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
総計	36,100,000	10,830,000	45,930,000

研究分野：電子物性

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：強相関係、低温物性、dHvA 効果、f 電子化合物

## 1. 研究開始当初の背景

強相関 f 電子系化合物の多くの興味ある物性は f 電子の性質が局在と遍歴の狭間にある“ほとんど局在した状態”にあることに起因する。f 電子の局在から遍歴状態への変

貌は磁気、電荷の揺らぎとも密接に関係があり、変貌を起こす近傍ではこれらの揺らぎによると思われる超伝導、有効質量の増大、非フェルミ液体挙動など極めて興味深い量子現象が観測される。“ほとんど局在した f 電

子”の変貌は強相関 f 電子系の研究の根幹を成す古くからの基本問題であり、最近の量子相転移の研究の発展とともに改めて深い理解を必要とする課題となっている。

これらの f 電子の変貌は圧力、磁場などの外場、および化学的な圧力や混晶化によって制御することができる。

## 2. 研究の目的

本研究ではこれまでの混晶、圧力を用いた我々の研究成果を発展させ、単独の物質系で不純物状態から格子系、および局在一遍歴—価数揺動の広い範囲で f 電子を変貌させ、それによって起こる電子状態、物性の変化、相転移をド・ハースーフアン・アルフェン (dHvA 効果) を中心とする測定で明らかにしようとするものである。主として以下のようなものを調べる。

- (1) Ce の典型的な化合物系において、不純物状態から格子系を形成する変化過程。
- (2) Ce の典型的な化合物系において、圧力印加による変化過程。
- (3) 複数の f 電子を持つ Pr 化合物、U 化合物の混晶における電子状態。
- (4) 強くスピンの方向に依存した電子状態。
- (5) 上記の実験とともに強磁場中での強相関 f 電子系の電子状態の理論的な理解を進める。

## 3. 研究の方法

各研究目的の対応する研究計画は以下のとおりである。

- (1) 通常金属から近藤効果を示す不純物状態を経て、格子系への変貌過程はすでに 1980 年代から種々の手段で研究が行なわれている。しかし、dHvA 効果のように直接的にフェルミ面を明らかにする研究はほとんどない。本研究では、下記の系について単結晶試料作製と dHvA 効果観測を試み、発展過程を

調べる。  $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ 、 $Ce_xLa_{1-x}Ru_2Si_2$ 、 $Ce_xLa_{1-x}Ru_2Ge_2$ 、 $Ce_xLa_{1-x}Sn_3$

- (2) 磁気秩序状態に物理的圧力を加えて行き、重い電子系へと変貌する過程を追った研究は最近多く行われるようになった。本研究では化学的圧力を主な手段として、f 電子を変貌させ、電子状態の変化を調べる。下記の系について単結晶作成と dHvA 効果観測を試み、発展過程を調べる。

$CeRu_2(Si_xGe_{1-x})_2$ 、 $Ce_{1-x}Y_xRu_2Si_2$ 、 $CeCu_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$ 、 $CeNi_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$

- (3) f 電子を複数持つ U、Pr などの混晶における dHvA 効果に関する研究はこれまで皆無である。f 電子が複数ある場合には、その局在性と遍歴性についての理解が進んでいない。下記の系について、単結晶作製と dHvA 効果観測を試み、電子状態の変化を調べる。

$Pr_xLa_{1-x}Pb_3$ 、 $Pr_xLa_{1-x}Fe_4P_{12}$ 、 $UPd_3$ 、 $UPd_2Al_3$

- (4) スピン依存性が観測された物質で、有効質量のスピンの依存性を詳細に調べるとともに、無磁場で波数  $k$  での縮重が消失している反転対称性のない物質で、スピンの依存性に対応する現象がどのように現れるかを明らかにする。

- (5) これまでの理論では、強磁場を用いて dHvA 効果で求められたスピンの依存性など強相関 f 電子系の実験結果を解釈するためには十分ではない。実験結果と直接比較できる、多体効果を取り入れた電子状態の理論を発展させる。

## 4. 研究成果

- (1) 不純物状態から格子系への変化  $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ 、 $Ce_xLa_{1-x}Ru_2Si_2$ 、 $Ce_xLa_{1-x}Ru_2Ge_2$ 、 $Ce_xLa_{1-x}Sn_3$  のすべてで単結晶試料の作製に成功した。  $Ce_xLa_{1-x}Ru_2Si_2$ 、 $Ce_xLa_{1-x}Ru_2Ge_2$  については、 $x=0$  から 1.0 に

わたる、多くの試料で dHvA 効果信号の検出に成功した。一方、 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_6$ 、および  $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Sn}_3$  については混晶試料で明瞭な dHvA 効果が観測できなかった。これは、f 電子の遍歴性が高い場合には、わずかな不純物によって、信号が減衰してしまうためであることが分かった。以下、 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Ru}_2\text{Si}_2$ 、 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Ru}_2\text{Ge}_2$  についての主要な結果について述べる。

$\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Ru}_2\text{Si}_2$  は Ce 濃度が薄い領域では、不純物近藤効果を示し、Ce 濃度の増加とともに  $x=0.06$  近傍から反強磁性秩序を示す。さらに、濃度を増加させると、 $x=0.91$  で反強磁性秩序が消失し、f 電子が遍歴する重い電子状態となる。最近の理論的な研究により、磁気秩序が消失するところで、f 電子が局在から遍歴状態へと変化することが提案されている。しかし、実際にどこで、このような変化が起こるかについては理論的、実験的にも現在決着がついていない。また、反強磁性状態および常磁性状態で正方晶  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  構造の [001] 方向に磁場を加えると、メタ磁性転移を起こす。一方、(001) 面内に加えた場合では、磁化が緩やかに増加するだけである。常磁性状態でおこるメタ磁性転移についてはその機構、およびメタ磁性転移後に f 電子がどのような状態を取るかについては、いまだに未解決な問題である。

磁場を [001] 方向に加えた場合では、すべての濃度の試料で明瞭な dHvA 効果の信号を観測した。混晶における信号強度の減衰は  $\text{LaRu}_2\text{Si}_2$  と比べて高々 1/10 程度である。これは通常金属の合金では、わずか 1% 程度の不純物の導入によって信号が見えなくなるほど減衰してしまうことと比べると驚くべき結果であり、伝導電子から見た Ce と La はほとんど違いがないことを示している。また、信号の周波数 (フェルミ面)、有効質量

も  $x = 0.0$  から 1.0 まで連続的に変化していることが明らかとなった。これらの結果は、メタ磁性転移より高い磁場では f 電子は遍歴した状態から局在的な状態に変化することが明らかとなった。

一方、磁場を (001) 面内に加えた場合では、磁場は f 電子状態を大きく変化させることはないと考えられる。 $x=0.08$  までは  $\text{LaRu}_2\text{Si}_2$  で観測できるすべての信号が観測できた。Ce 濃度とともに、ホール面からの信号の周波数は減少し、電子面からの信号の周波数は増大することが分かった。また、有効質量は Ce 濃度とともに急激に増加する。これらのことは、Ce の f 電子が、伝導電子となってフェルミ面の形成に寄与していることを示している。また、dHvA 信号は Ce 濃度とともに急激に減少し、もつとも減衰するところでは 1 万分の 1 以下となる。このことも、f 電子状態は磁場を [001] 方向に加えた場合に比べて、より遍歴的な性格を持っていることを示している。すなわちこの系においては、f 電子は低濃度から遍歴しており、量子臨界点で f 電子の性質が変わることはないことを明らかにした。

また、 $x=0.02$  の試料において、周波数を精密に測定することによって、大きなホール面が近藤温度よりも高温領域から低温に向かって連続的に縮小していること、また、有効質量も低温の近藤一重項基底状態に向かって、増大していることを見出した。これらのことは、f 電子が高温の局在状態から低温での遍歴状態に連続的に変化していることを示している。これは、近藤効果によるフェルミ面の連続的変化を見た初めての観測である。

$\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Ru}_2\text{Ge}_2$  は常磁性金属  $\text{LaRu}_2\text{Ge}_2$  から Ce 濃度とともに強磁性秩序が形成され、最終的に f 電子が局在した強磁性  $\text{CeRu}_2\text{Ge}_2$

となる。低濃度では、 $Ce_xLa_{1-x}Ru_2Si_2$  と同様に近藤効果が観測される。この系でも同様に、低濃度では f 電子は遍歴的となり、有効質量も Ce 濃度とともに増大していることが示された。しかし、強磁性の発達とともに、有効質量は Ce 濃度とともに単調には増大せず、減少、もしくは一定となり、また、フェルミ面の大きさもほぼ一定となる。すなわち、いったん遍歴的となった f 電子は強磁性の発達とともに局所的になることが明らかにされた。この結果は  $Ce_xLa_{1-x}Ru_2Si_2$  のメタ磁性転移後の結果とともに、磁場や強磁性が f 電子の遍歴性を奪うことを実験的に明確に示したものである。

#### (2) 化学的圧力による変化

$CeRu_2(Si_xGe_{1-x})_2$ 、 $Ce_{1-x}Y_xRu_2Si_2$  では単結晶の作製に成功した。このうち、 $CeRu_2(Si_xGe_{1-x})_2$  では  $x=0$  から 1.0 にわたる多くの試料で dHvA 効果の観測に成功した。一方、 $Ce_{1-x}Y_xRu_2Si_2$  では dHvA 効果の観測に成功しなかった。 $CeRu_2Si_2$  ではすでに遍歴性が強く、また、重い電子状態のため信号強度も小さい。そのため、混晶試料での観測が出来なかったと思われる。 $CeCu_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$ 、 $CeNi_2(Ge_{1-x}Si_x)_2$  では dHvA 効果測定が可能な試料の作製にはいたらなかった。以下に  $CeRu_2(Si_xGe_{1-x})_2$  の主な結果について述べる。

Ge を Si で 100%置換した場合には、その体積変化は 8-10GPa の圧力を加えることに相当する。このような物理的圧力を加えながら、種々の測定手段を用いることは不可能であるが、本研究では dHvA 効果、磁気測定、輸送測定、また、共同研究により光電子分光の測定を行い、圧力とともに f 電子状態の変貌を調べた。Si 濃度の増加させると、 $x=0.42$  において、強磁性から反強磁性へ変化し、さらに、増加させると  $x=0.935$  において常磁

性となる。

磁場を [001] 方向に加えた場合では、 $Ce_xLa_{1-x}Ru_2Si_2$  と同様にフェルミ面はメタ磁性転移よりも高い磁場では、 $CeRu_2Ge_2$  から  $CeRu_2Si_2$  まで連続的に変化し、f 電子は局所的であることが示された。一方、磁場を (001) 面内に加えた場合では、dHvA 効果の信号および輸送現象が、強磁性から反強磁性への変化にともなって、大きく変化し、フェルミ面または f 電子の状態が大きく変化していることが示された。共同研究で行った光電子分光のフェルミ面の測定により、f 電子は  $x < 0.935$  の領域で  $CeRu_2Si_2$  のフェルミ面に良く似ていることが示された。すなわち、この系においても、f 電子の性質は量子臨界点で変化するのではないことが実験的に明らかにされた。

#### (3) f 電子が複数ある系の変化

$Pr_xLa_{1-x}Pb_3$  の単結晶については物質材料研究機構の鈴木博之博士から提供を受けた。低磁場まで、明瞭な dHvA 信号が観測できた。 $U_xTh_{1-x}Pd_3$  単結晶試料の作製に成功し、また、dHvA 効果の観測に成功した。 $U_xTh_{1-x}Pd_2Al_3$  の単結晶試料の作製に成功したが、混晶においては dHvA 効果の信号観測には成功しなかった。以下に  $Pr_xLa_{1-x}Pb_3$  についての主要な結果を述べる。

$PrPb_3$  の結晶場基底状態は  $\Gamma_3$  であり、軌道の自由度のみを持っている。伝導電子と四極子秩序をおこす f 電子との相互作用を調べるには非常に適した系である。約 0.4K で反強四極子転移を起こす。Pr を La に置き換えると転移温度は急激に減少し、 $x=0.03$  では転移が消失する。 $PrPb_3$  については、低温での大きな電子比熱や伝導電子を媒介を示唆する非整合な四極子秩序が見つまっている。また、Pr 濃度の薄い領域では、四極子近藤効果

を示唆する非フェルミ液体的振る舞いが観測されている。このような異常が伝導電子系の直接測定手段である dHvA 効果でどのように観測されるかを明らかにすることは重要である。

PrPb<sub>3</sub> については 1T、Pr<sub>0.97</sub>La<sub>0.03</sub>Pb<sub>3</sub> については 1.5T の低磁場まで dHvA 効果の観測に成功した。微小な電子状態の変化を感知するために、dHvA 信号の位相、および信号強度の温度変化を、各磁場で精密測定した。位相、および信号強度が変化する温度、磁場は磁化、比熱測定でこれまで求められた温度-磁場相図の相境界とよく一致することが示された。また、これらは、これまで明らかにされている相境界とは別な温度、磁場でも、変化することが見出されており、新たな相の存在が示された。Pr<sub>0.97</sub>La<sub>0.03</sub>Pb<sub>3</sub> では、磁場中では PrPb<sub>3</sub> とほぼ同じ磁場、温度で信号位相、強度に変化が見られ、磁場中では、PrPb<sub>3</sub> とほぼ同じ秩序が形成されていることが示された。一方、位相、強度の変化は PrPb<sub>3</sub> にくらべると、小さく、秩序の程度は下がっており、La の周りの秩序が局所的に壊れている可能性が示唆された。また、PrPb<sub>3</sub> において 1 T までは有効質量の測定を行ったが、低磁場で有効質量が増大する兆候は見られなかった。

Pr<sub>0.03</sub>La<sub>0.97</sub>Pb<sub>3</sub> では、低磁場領域で非フェルミ液体的挙動が観測される。各振動の有効質量の磁場変化を測定したところ、高磁場から非フェルミ液体的挙動が観測される低磁場領域まで、有効質量は一定であることが示された。

Pr<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>Pb<sub>3</sub> の比熱、電気伝導測定で観測された大きな電子比熱係数、非フェルミ液体挙動は dHvA 効果で観測されるフェルミ面上の電子物性には直接反映されないことが示されたが、上記のような異常がどのような機構

で生じているかは不明である。

#### (4) スピンに依存した電子状態

Ce<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>Ru<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> において磁場を (001) 面内に加えて、有効質量の磁場依存性を測定したところ、片方のスピンの有効質量は磁場とともに増加するのに対して、もう一方のスピンの有効質量は磁場とともに減少する不思議な現象を見出した。この機構の解明については今後の課題である。

反転対称性が破れた CeCoSi<sub>3</sub> では周波数は少し異なるが、形状が同じブランチが観測された。これらのブランチでは、有効質量が 2 倍程度異なることが分かった。この結果は反転対称性がない場合では各  $k$  における縮退がないので、上記のスピン依存性が露わに見えたと考えられる。

#### (5) 強磁場中の電子状態

連携研究者らにより、Ce<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>B<sub>6</sub> で観測されたスピンに依存し、低磁場に向かって発散的に増大する有効質量の機構について検討が行われた。dHvA 効果の表式に立ち戻り、近藤効果を取り入れることにより、その機構について説明に成功した。また、連携研究者らにより連続量子モンテカルロ法を用いた動的平均場理論による計算が、近藤格子の混晶系および反強磁性相での電子状態について行われ、本研究の実験 (1)、(2) と理論との直接的な比較が初めて可能となった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 43 件)

1. How are heavy and itinerant electrons born in a dilute Kondo alloy?

Y. Matsumoto, T. Terashima, S. Uji, N. Kimura, H. Aoki, J. Phys. Soc. Jpn.

80, 054703-1-8 (2012), 査読有

2. Magnetic Phase Diagram and Fermi Surface Properties of  $\text{CeRu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ , Y. Matsumoto, M. Sugi, K. Aoki, Y. Shimizu, N. Kimura, T. Komatsubara, H. Aoki, M. Kimata, T. Terashima, S. Uji, J. Phys. Soc. Jpn. 80, 074715-1-17 (2011), 査読有

3. Field-induced Partially Disordered State in  $\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$ , A. Ochiai, S. Matsuda, Y. Ikeda, Y. Shimizu, S. Toyoshima, H. Aoki and K. Katoh, J. Phys. Soc. Jpn. 80, 123705-1-4 (2011). 査読有

4. Delocalization of the f electron in  $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Ru}_2\text{Si}_2$ , Y. Matsumoto, N. Kimura, H. Aoki, M. Kimata, T. Terashima, S. Uji, T. Okane, H. Yamagami, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 083706-1-4 (2010). 査読有

5. 4f-Derived Fermi Surfaces of  $\text{CeRu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$  near the Quantum Critical Point: Resonant Soft-X-ray ARPES Study, T. Okane, T. Ohkochi, Y. Takeda, S. -i. Fujimori, A. Yasui, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Fujimori, Y. Matsumoto, M. Sugi, N. Kimura, T. Komatsubara, H. Aoki, Phys. Rev. Lett. 102, 216401-1-4 (2009). 査読有

6. Fermi Surface Properties of  $\text{CeRu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$  in Magnetic Fields above the Metamagnetic Transitions, M. Sugi, Y. Matsumoto, N. Kimura, T. Komatsubara, H. Aoki, T. Terashima, S. Uji, Phys. Rev. Lett. 101, 056401-1-4 (2008). 査読有

[学会発表] (計 56 件)

1. 松本裕司, 清水泰順, 木村憲彰, 小松原武美, 青木晴善, 栗田伸之, 寺嶋太一, 宇治進也  
 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Ru}_2\text{Si}_2$  混晶系の Ce 希薄領域でのフェルミ面の変化 II、

日本物理学会、2011年9月26日、大阪府立大学

2. 青木浩祐, 松本裕司, 清水泰順, 木村憲彰, 青木晴善

$\text{CeRu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ 及び、 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Ru}_2\text{Si}_2$ の輸送現象、

日本物理学会、2009年9月25日、熊本大学

3. 一色俊之, 木村憲彰, 青木晴善, 鈴木博之  
 $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{Pb}_3$ における四極子秩序とdHvA効果III  
日本物理学会、2009年3月27日、立教大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.vlt.phys.tohoku.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

青木 晴善 (AOKI HARUYOSHI)  
東北大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：60302246

### (2) 研究分担者

落合 明 (OCHIAI AKIRA)  
東北大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：90183772  
木村 憲彰 (KIMURA NORIAKI)  
東北大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号：30292311  
倉本 義夫 (KURAMOTO YOSHIO)  
東北大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：70111250  
(H20-H22:連携研究者)