

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：24506

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22332

研究課題名(和文) 近藤効果を示すCe希釈系における極低温熱膨張

研究課題名(英文) Low-temperature thermal expansion in a diluted Ce system exhibiting the Kondo effect

研究代表者

山根 悠 (Yamane, Yu)

兵庫県立大学・理学研究科・助教

研究者番号：80883511

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：重い電子状態から近藤状態へ移行変わる際の、熱膨張の振る舞いの変化を明らかにするため、近藤合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ce}_6$ の熱膨張を1.8-300 Kの温度範囲で測定した。 $x=1$ において215 Kで観測された構造相転移に伴う熱膨張の飛びは、 $x=0.6$ では260 Kまで上昇した。この変化は、既報の中性子散乱などの結果と符合する。一方、1.8-15 KのCe濃度で規格化した体積熱膨張係数はよく一致した。この結果は、重い電子状態と近藤状態は似た熱膨張を与えることを示唆する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

希土類金属間化合物の熱膨張は、重い電子状態、量子臨界点近傍での非フェルミ液体的挙動や非従来型超伝導など、近藤効果とRuderman-Kittel-Kasuya-Yosida相互作用の競合によって発現する多彩な物性を明らかにしてきた。しかしながら、近藤効果を示す物質の熱膨張は測定されておらず、その振る舞いは未解明のままであった。本研究では、近藤合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ce}_6$ の熱膨張測定から、重い電子状態と近藤状態は似た熱膨張を与える可能性を提案した。この結果は、量子臨界点近傍で発現する物性の理解を助けるものであると期待される。

研究成果の概要(英文)：To reveal behaviors of thermal expansion when a ground state changes from the heavy Fermion state to the Kondo state, we measured the thermal expansion in a Kondo alloy $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ce}_6$. A jump observed in $x=1$ at 215 K, which is attributed to a structural transition, shifts to 260 K with decreasing x to 0.6. This increase is consistent with the results of previous neutron scattering experiments. On the other hand, volume thermal expansions normalized with the Ce concentration x agree well. This result implies that the heavy Fermion state and the Kondo state give rise to similar thermal expansion.

研究分野：強相関電子系

キーワード：強相関電子系 セリウム化合物 近藤効果 熱膨張

1. 研究開始当初の背景

希土類を含む金属間化合物では、局在 $4f$ 電子と伝導電子の混成($c-f$ 混成)により多彩な物性が現れる。 $4f^1$ 配位をとる Ce^{3+} イオンを希薄に含む場合、伝導電子が $4f$ 電子の磁気モーメントを遮蔽する近藤効果が発現する。さらにその格子系では、近藤効果と Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida(RKKY)相互作用の競合により、伝導電子の有効質量が数百倍に増大する重い電子状態や磁性と超伝導の共存、非フェルミ液体(NFL)的挙動などが発現することから、理論と実験の両面から精力的に研究されている[1, 2]。

上記の重い電子状態や NFL 的挙動の研究において、物質の熱膨張が重要な役割を果たしてきた。Ce 格子系 $CeCu_6$ では、重い電子状態の形成に伴い Ce^{3+} イオンに局在した $4f$ 電子が遍歴しはじめるため、 $T < 10$ K で試料が急激に収縮する[3, 4]。その結果、体積熱膨張係数 $\beta(T)$ は $T = 2.5$ K で極大を示す。また、NFL 的挙動を示す置換系 $CeCu_{0.8}Ag_{0.2}$ は、比熱 $C(T)$ と $\beta(T)$ から見積もられたグリューナイゼン係数 $\Gamma(T)$ が温度降下とともに発散することから、量子臨界点近傍に位置することが明らかにされた[5]。このように、熱膨張は $c-f$ 混成に起因する物性を調べるうえで有効な手段である。それにもかかわらず、近藤効果を示す物質に対する熱膨張は測定されておらず、近藤状態による熱膨張は未解明のままであった。

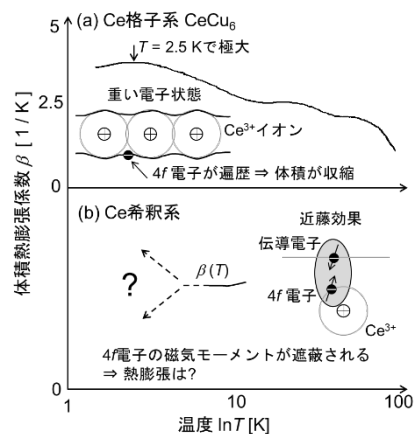


図 1 (a)重い電子状態と(b)近藤効果による体積熱膨張係数 β の温度変化[3]。

2. 研究の目的

本研究では、重い電子状態から近藤状態に移り変わる際の熱膨張の変化を明らかにすることを目的とした。このために、研究対象として直方晶 $CeCu_6$ の Ce を La で希釈した $La_{1-x}Ce_xCu_6$ ($0 \leq x \leq 1$) を選択した。 $La_{1-x}Ce_xCu_6$ の基底状態は、 $0 < x \leq 0.8$ のとき近藤状態、 $0.9 \leq x \leq 1$ のとき重い電子状態であることから、これらの基底状態における $\beta(T)$ の振る舞いを系統的に解明できると期待した。

3. 研究の方法

上記の目的のために、以下の方法で実験を行った。

- (1) 熱膨張を簡便に測定する手法として、試料にストレインゲージを張り付け、試料長さの温度変化をゲージの抵抗変化として測定する手法が確立されている。我々は、1.8 K までの熱膨張を測定するために、ストレインゲージを用いた熱膨張計を立ち上げた。冷凍機には、1.8 - 300 K までの温調が可能であり 1 T までの磁場が印加できる Quantum Design 社製磁性測定システム(MPMS²)を用いた。
- (2) (1)で作製した熱膨張計を評価するために、 $x = 1$ の熱膨張を 1.8 - 150 K の範囲で測定した。得られた結果を、既報の熱膨張のデータと比較した。
- (3) この熱膨張計を用いて、 $La_{1-x}Ce_xCu_6$ ($0.6 \leq x \leq 1$) の熱膨張を 150 - 300 K の温度範囲で測定した。 $x = 1$ の試料は、200 K 付近においてわずかな結晶軸方向の歪み($\Delta\beta \sim 1^\circ$)を伴って直方晶から単斜晶構造へと構造相転移する[6]。また、この相転移温度は、unit cell の体積の増加と共に上昇すると報告されている。したがって、 $T > 150$ K における熱膨張測定から、相転移温度の Ce 濃度 x 依存性を調べた。
- (4) 同様の手法により、 $La_{1-x}Ce_xCu_6$ ($0.6 \leq x \leq 1$) の熱膨張を 1.8 - 150 K の温度範囲で測定した。既報の $LaCu_6$ の熱膨張を差し引くことにより、熱膨張の磁気成分を見積もった。また、これらを Ce 濃度 x で規格化して比較することにより、Ce-1mol 当たりの熱膨張の x 依存性を調べた。

4. 研究成果

3. に述べた方法により、以下の結果を得た。

- (1) ストレインゲージを用いた、歪み $\Delta L/L \sim 10^{-7}$ の分解能をもつ熱膨張計を作製した(図2)。測定手法には、ストレインゲージ自身のみかけ歪みを補償するために、アクティブダミー法を採用した。装置に組み込むブリッジ回路としては、Wheatstone bridge と Kelvin double bridge の二種類が知られている。両方の回路を用いた熱膨張計を作製して試験したところ、Kelvin double bridge では外来ノイズの影響を大きく受けたため、本研究では Wheatstone bridge を採用した。ストレインゲージには、(株)共和電業社製低温用箔ひずみゲージ KFLB-02-120-C1-11 を用いた。ブリッジ回路に用いる固定抵抗器には、室温の変化による系統誤差を抑えるために、抵抗値の温度変化が 5ppm/°C と小さい金属皮膜抵抗器を用いた。また、新たに DC 精密電源 Keithley 6220 とナノボルトメータ Keithley 2182A を導入することにより、 $\Delta L/L \sim 10^{-7}$ の分解能を得た。

ストレインゲージとゲージリードを接続するために使用されている鉛フリーはんだの超伝導の影響で、図3に示すように、4K付近に大きなノイズが発生した。このノイズを除去するために、ゲージリードをスポット溶接で接続した新しいストレインゲージを試作した。この結果、はんだの超伝導による影響は回避された。しかし、ゲージリードに使用した銅ニッケルリボン線の抵抗値が大きいため、全測定温度におけるバックグラウンドが大きくなってしまったため、このストレインゲージは実用には至らなかった。そこで本研究では、小さな磁場 $B = 0.5 \sim 1$ T を印加することにより、超伝導によるノイズを除去して測定を行った。

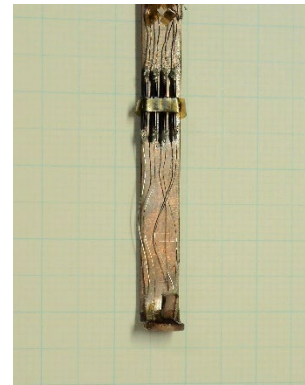


図2 熱膨張計の写真。銅板下部左にストレインゲージを張り付けた試料が取り付けられている。同右はダミーゲージが張り付けられた参照物質の銅試料。

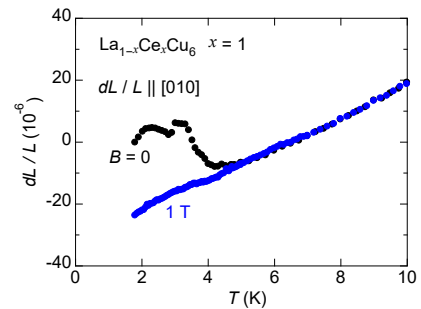


図3 $x = 1$ の試料の熱膨張 $\Delta L/L$ の温度変化。ゼロ磁場で観測されたはんだの超伝導によるノイズは、 $B = 1$ T では消失している。

- (2) $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_6$ $x = 1$ の測定結果を既報のデータと比較することにより、熱膨張計の性能を評価した。図4に、100 K 以下における $x = 1$ の体積熱膨張係数 $\beta(T)$ を示す。青い丸で示す本研究で得られたデータは、 $T > 20$ K で既報の2つのデータと一致する。ただし、黒と赤の丸で示したデータは、それぞれストレインゲージとキャパシタンス式熱膨張計を用いて測定されたものである[7, 3]。 $T < 20$ K では、本研究のデータは、低温で精度の良いキャパシタンス式熱膨張計によるデータと一致することから、従来のストレインゲージを用いた測定よりも高精度な測定ができたことが判る。

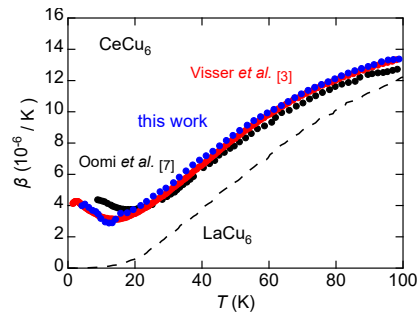


図4 $x = 1$ の体積熱膨張係数 $\beta(T)$ の先行研究との比較。

- (3) 温度範囲 150–300 K における熱膨張測定から、 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_6$ の構造相転移温度は x の減少と共に上昇する結果を得た。図5に、 $x = 1$ と 0.6 の各結晶軸における線熱膨張係数 $\alpha(T)$ の温度変化を示す。 $x = 1$ の $\alpha(T)$ は、 $T_s^{(x=1)} = 215$ K で小さな飛びを示す。先行研究では、 $x = 1$ は 168–212 K で構造相転移すると報告されている[6]ことから、この飛びは構造相転移に起因すると考えられる。飛びの温度は、 x の減少と共に上昇し、 $x = 0.6$ では $T_s^{(x=0.6)} = 263$ K に至る。構造相転移温度が x の減少と共に上昇する振る舞いは、既報の X 線や中性子散乱実験の結果[8]と整合する。

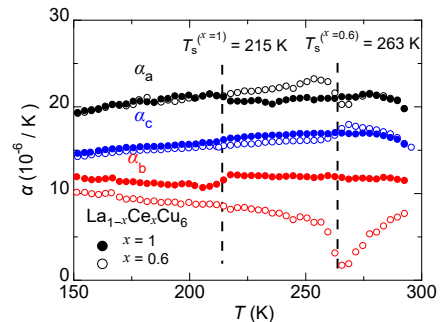


図5 $x = 1$ と 0.6 の各結晶軸における線熱膨張係数 $\alpha(T)$ の温度変化。

(4) 温度範囲 1.8 – 150 K における熱膨張測定から、各結晶軸における線熱膨張係数 $\alpha(T)$ の x 依存性を明らかにした。図 6 に $1.8 < T < 100$ K における $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_6$ の $\alpha(T)$ を示す。まず $x=1$ に着目すると、a 軸方向の線熱膨張係数 $\alpha_a(T)$ は温度降下と共に単調に減少し、12 K 以下では負の値に転じる。b 軸に沿った $\alpha_b(T)$ は対称的に、 $40 \leq T \leq 100$ K の範囲で一定値をとった後、40 K 以下で温度降下と共に減少する。c 軸方向の $\alpha_c(T)$ は 25 K で極小を示したのち、より低温では上昇する。これらの振る舞いは、既報のデータとよく一致する。次に、La 希釈系 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_6$ の結果に着目する。 x を 1 から 0.6 まで変化させると、 $\alpha_b(T)$ と $\alpha_c(T)$ の両方の曲線は x の減少と共に減少する。一方、 $\alpha_a(T)$ のデータは、 $0 \leq x \leq 1$ の全範囲でほとんど変化しない。 x に対する熱膨張の異方的な変化は、Ce イオンのもつ $4f^1$ 電子と格子歪みの異方的な結合に起因する可能性がある。特に、 $\alpha_b(T)$ に対する大きな x 依存性は、この結合が b 軸方向で最も強いことを示唆する。

体積熱膨張係数の x 依存性から、重い電子状態と近藤状態は似た熱膨張を与えることを示唆する結果を得た。図 7 に、Ce 濃度 x で規格化された体積熱膨張係数の磁気成分 $\beta_m(T)$ を示す。ここで、 $\beta_m(T)$ は、 $\beta(T) = \alpha_a(T) + \alpha_b(T) + \alpha_c(T)$ から求めた $\beta(T)$ から LaCe_6 の $\beta(T)$ を格子成分として差し引くことにより見積もった。 $15 \leq T \leq 150$ K の規格化された $\beta_m(T)$ は、 x の減少とともに減少傾向を示す。この結果は、直方晶構造の不安定化によって熱膨張に対するフォノンの寄与が変化している可能性を示唆する。一方、 $T \leq 15$ K の低温では、 $\beta_m(T)$ は温度降下と共に急激に増大する。Ce 濃度で規格化された $\beta_m(T)$ は、この温度範囲ではおおよそ一致する。ここで、本系の基底状態は、 $0.9 \leq x \leq 1.0$ では重い電子状態、 $0 < x \leq 0.8$ では近藤状態である。したがって、15 K 以下において規格化された $\beta_m(T)$ の振る舞いが一致することは、重い電子状態と近藤状態が似た熱膨張を与えることを示唆する。

以上のように、重い電子系化合物 CeCu_6 の La 希釈系 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_6$ に対する熱膨張測定から、重い電子状態と近藤状態における熱膨張に関する新たな知見を得た。今後は、1.8 K 以下の極低温における熱膨張に対象を拡大し、その振る舞いを明らかにしていきたい。

<引用文献>

- [1] G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **56**, 755 (1984).
- [2] G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **73**, 797 (2001).
- [3] A. de Visser *et al.*, Phys. Rev. B **39**, 11301 (1989).
- [4] S. Holtmeier *et al.*, Physica B **205**, 1 (1995).
- [5] R. KÜchler *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 096402 (2004).
- [6] H. Asano *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 454 (1986).
- [7] G. Oomi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 803 (1990).
- [8] K. Yamada *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 3553 (1987).

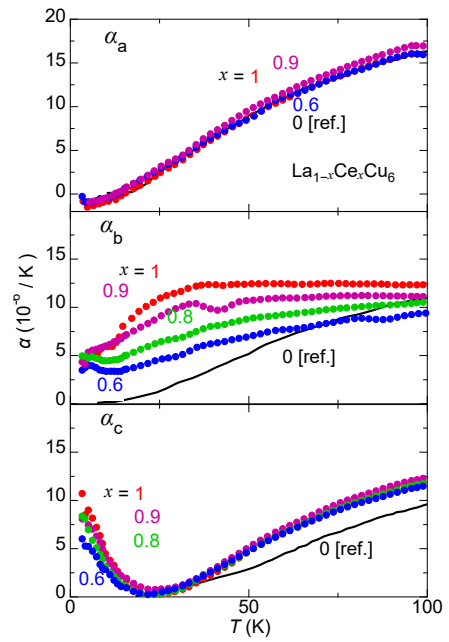


図 6 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_6$ ($0.6 \leq x \leq 1$) の各結晶軸における線熱膨張係数 $\alpha(T)$ の温度変化。

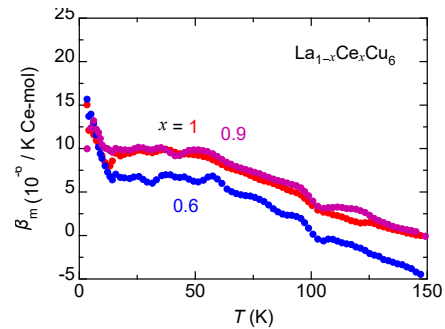


図 7 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_6$ ($0.6 \leq x \leq 1$) の x で規格化された体積熱膨張係数の磁気成分 $\beta_m(T)$ 。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yamane Y., Maeda T., Yamaguchi A., Sumiyama A., Onuki Y.	4. 巻 2164
2. 論文標題 Thermal Expansion in a diluted Ce system $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_6$	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 012034 ~ 012034
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1742-6596/2164/1/012034	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Yu Yamane, T. Maeda, A. Yamaguchi, A. Sumiyama, Y. Onuki,
2. 発表標題 Thermal expansion of a Kondo alloy $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_6$
3. 学会等名 International conference on strongly correlated electron systems (SCES2020)（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山根 悠
2. 発表標題 クラスター多極子秩序を示す希土類化合物絶縁体の探索
3. 学会等名 金属材料研究所ワークショップ「二大中性子源を活用する偏極中性子スピン科学の推進」（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山根 悠, 山口 明, 住山 昭彦, 大貫 惇睦
2. 発表標題 近藤合金 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_6$ の低温熱膨張
3. 学会等名 日本物理学会 2022年春季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山根 悠, 前田 智輝, 山口 明, 住山 昭彦, 大貫 惇睦
2. 発表標題 近藤合金La _{1-x} Ce _x Cu ₆ の熱膨張
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山根 悠, 山口 明, 住山 昭彦
2. 発表標題 擬一次元Eu化合物Eu ₂ BiS ₄ およびEu _{1.1} Bi ₂ S ₄ の磁性
3. 学会等名 日本物理学会 第76年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山根 悠
2. 発表標題 希土類化合物中で活性な多極子が示す多彩な物性
3. 学会等名 物質理学セミナー
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山根 悠, A. Woerl, 常盤欣文, P. Gegenwart, 山本理香子, 高畠敏郎, 鬼丸孝博
2. 発表標題 Pr希薄系Y(Pr)Ir ₂ Zn ₂₀ における単サイト四極子近藤効果による大きな熱膨張
3. 学会等名 日本物理学会 2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yu Yamane
2. 発表標題 Single-site non-Fermi-liquid behaviors in a diluted 4f2 system Y1-xPrxIr2Zn20
3. 学会等名 18th Theoretical and Experimental Magnetism Meeting (TEMM2020) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	住山 昭彦 (Sumiyama Akihiko) (30226609)	兵庫県立大学・理学研究科・教授 (24506)	
研究協力者	山口 明 (Yamaguchi Akira) (10302639)	兵庫県立大学・理学研究科・准教授 (24506)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------