

修士論文 (2000年度)

重い電子系 CeRu_2Si_2 のメタ磁性転移における 弾性異常と緩和現象の研究

新潟大学大学院自然科学研究科
物質制御科学専攻

柳澤 達也

目次

第 1 章 序論	392	第 3 章 実験結果	419
1-1 序論	392	3-1 弾性定数の温度依存性	419
1-2 基礎物性	395	3-2 弾性定数の磁場依存性	420
1-3 理論 1 正方晶系の弾性定数	404	3-3 超音波吸収	428
1-4 理論 2 音響ドハース効果	406		
第 2 章 測定系	413	第 4 章 結論と課題	431
2-1 弾性定数	413	4-1 まとめ	431
2-2 位相比較法	413	謝辞	436
2-3 超音波吸収	415	参考文献	436
2-4 トランスデューサー	416		
2-5 接着剤	416		
2-6 クライオスタット	416		
2-7 温度計	418		
2-8 単結晶試料	418		

第1章 序論

1-1-1 f 電子系

希土類元素は Xe 芯 ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^{10} 3p^6 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$) を閉核として $4f^n 5d^1 6s^2$ の電子をもっている。このうち $5d^1 6s^2$ は価電子であり、結晶中でイオン状態になって剥れた価電子の一部は伝導電子に寄与している。図 1-1-1 に各軌道の波動関数の動径部分についての比較を示す。軌道の電子密度が最大になる位置に注目すると $4f$ 電子軌道は他の軌道と比較して原子核の近くに位置するだけでなく、外側の $5s^2 5p^6$ に遮蔽され内部に閉じ込められた狭い波動関数を持っているため、結晶電場の影響を受けにくい。また一般に $4f$ 電子は電子間のクーロン斥力が強い場合にはバンドを形成しない。この理由から孤立原子と変わらない波動関数を持ち、特別な場合を除いて原子核に局在する傾向が強い。そのため希土類元素は通常 3 価である。

このように閉核 $5s^2 5p^6$ の内側にある $4f^n$ は化合物を構成しても隣の希土類原子の f 電子軌道との重なりは小さく、隣接する希土類イオンの $4f$ 電子間に働く直接の交換相互作用は小さい。しかしながら局在 $4f$ 電子はスピンを持っているので周囲の伝導電子と相互作用する、このため伝導電子を媒介とした局在 f スピン同士の間接的な交換相互作用が働く。これは **RKKY** 相互作用と呼ばれ、この相互作用が及ぶ有効距離は長く、Ce 化合物に強磁性、反強磁性などさまざまな磁気秩序をもたらしている。

RKKY 相互作用の他にも $4f$ 電子の磁気モーメントによって伝導電子のスピンが反転するような散乱過程—近藤効果—が存在し低温物性に大きな効果をもたらしている。局在スピンの上向きである場合は伝導電子が全体として下向きにスピン偏極し、局在スピンの下向きの場合は伝導電子が上向きに偏極してスピン—重項束縛状態を形成する。このような近藤効果によって Ce の磁気モーメントが伝導電子のスピンによって遮蔽される。近藤効果は元素遷移金属の 1 つの磁性不純物による電気抵抗の極小の発現機構を説明するために導入された。この場合の局在電子は f 電子ではなく $3d$ 電子である。それに対して本研究で取りあげる CeRu_2Si_2 のような化合物では、磁気モーメントを持つ原子が格子を形成している。このような結晶中では 1 コの磁性イオンに対する伝導電子の近藤散乱が存在し、不純物系と同様に抵抗に $\ln T$ に比例する増大が見られる。しかし低温になるとこのような近藤—重項の間にコヒーレンスが発展する。このため伝導電子が著しく繰り込みを受け、極めて大きな状態密度を持った重い電子状態が発生、近年精力的な研究が進められてきた。

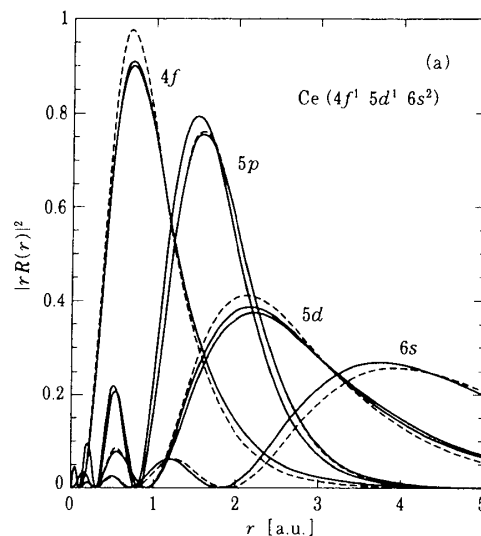


図 1-1-1 Ce 原子の動径方向への
波動関数分布[B]

1-1-2 局在・遍歴の二重性

RKKY 相互作用も近藤効果も本質的には伝導電子と局在モーメント間の相互作用という共通点をもつ。RKKY 相互作用は局在スピンのによって偏極された伝導電子スピンの分布が別の位置の局在スピンのに作用する協力現象によって局在モーメントを安定化させ、伝導電子の運動エネルギーを下げ、磁気秩序を出現させる。後者の近藤効果は $c-f$ 交換相互作用によって局在モーメントを伝導電子のスピンのが遮蔽しようと振舞い、磁気秩序を発生させないで非磁性基底状態を生じる。Ce 化合物ではこの RKKY 相互作用と近藤効果が競合し多種多様な基底状態を形成している。Ce 化合物が磁気秩序を示すかどうかは、基本的には近藤温度 T_K と RKKY 相互作用による磁気秩序安定化エネルギー T_{RKKY} との競合で決定されると言てよい。図 1-1-2 に示すように Ce 化合物の典型物質の近藤温度（近藤効果のエネルギー尺度）は、 CeB_6 のごく小さな $T_K = 1 \text{ K}$ から、 CeRh_2 のように $T_K = 10^3 \text{ K}$ と結晶場より大きくバンド幅に近いものまである[1]。Ce や U を含む化合物の多くは、低温で近藤効果に起因するスピンゆらぎによって伝導電子の有効質量が増大する。フェルミ粒子間の相互作用をくり込んだ有効質量の衣を纏った「準粒子」を導入することにより、有効質量近似で取り扱うことができる。この立場からランダウはフェルミ流体論を基礎付けた。帯磁率によるドハース・ファンアルフェン効果（以降「ドハース効果」とする）の実験や電子比熱の測定などによる有効質量を測定によって、静止質量と比較して数百から数千倍もの巨大な有効質量を持つ電子系—重い電子系—の存在が確認されている。

T_K が低い一部の Ce 化合物においては、高温では局在的に振舞っていた $4f$ 電子が、低温ではその強い電子相関を保ちつつ伝導電子(s, p, d 電子)と混成することによって有効質量が増加し、結晶中を遍歴することが知られている。表 1 にフェルミ面が明らかにされている Ce 化合物の結晶構造と磁気秩序温度、電子比熱係数 $\gamma = C/T$ およびメタ磁性を示す転移磁場を示す。一般的な局在スピン系のメタ磁性とは、通常反強磁性の秩序が磁場で破壊されたことにより磁気モーメントが段階的に揃いはじめる現象であり、磁化や帯磁率で階段状の急激な増加が現れる。これらの Ce 化合物は前述の通り磁気秩序の有無によって二つに大別される。磁気秩序を示す物質は表 1 中の CeSb , CeIn_3 , CeAl_2 , CeB_6 , CeCu_2 , CeGa_2 である。 CeCu_2Si_2 は磁気秩序と超伝導がほとんど同じ 0.7 K 以下で発現し、共存状態にある。一方 CeCu_6 ($T_K = 4 \text{ K}$), CeRu_2Si_2 ($T_K = 20 \text{ K}$), CeNi ($T_K = 150 \text{ K}$), CeSn_3 ($T_K = 200 \text{ K}$) には磁気秩序が無い。実験的には前者の物質群では $4f$ 電子は局在していて、そのフェルミ面は $4f$ 電子をもたない La 化合物のフェルミ面に酷似している。一方後者の CeRu_2Si_2 , CeSn_3 , CeNi 等では $4f$ 電子は完全に遍歴電子とみなしてよいことがドハース実験、バンド理論のフェルミ面研究から明らかにされている。

このように重い電子系では遍歴性と局在性の二重性格を反映し、多様な電子相関によって特異な超伝導や

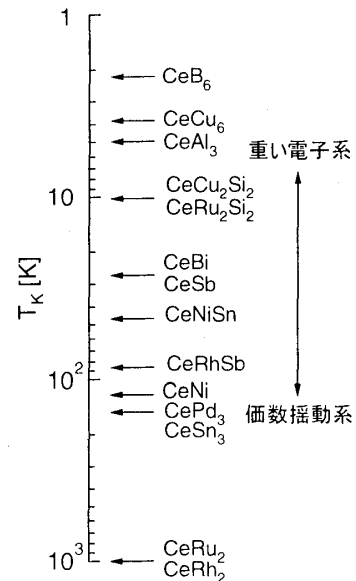


図 1-1-2 Ce を含む典型物質の近藤温度プロット[1]

メタ磁性など豊かな物性が現れる。それらの発生機構の解明を目指した探求は現在も続行中であり、全てを矛盾なく説明する理解はまだ得られていない。また、結晶育成技術の進歩によって、純良結晶により正確な物性実験が可能となってきた。

表1 代表的な物質[3]における磁気秩序温度 [K], 電子比熱係数 [$\text{mJ/mol}\cdot\text{K}^2$], メタ磁性転移磁場 [T]

	化合物名	結晶構造	磁気秩序状態	電子比熱	メタ磁性転移点
局在 4f	CeSb	立方晶	$T_N = 16.2 \text{ K}$	20	3.8 T
	CeIn ₃	立方晶	$T_N = 10.2 \text{ K}$	130	$H_m > 15.0 \text{ T}$
	CeAl ₂	立方晶	$T_N = 3.8 \text{ K}$	135	5.3 T
	CeB ₆	立方晶	$T_N = 2.3 \text{ K}$ ($T_Q = 3.2 \text{ K}$)	220	1.5 T
	CeCu ₂	斜方晶	$T_N = 3.4 \text{ K}$	82	1.8 T
	CeGa ₂	六方晶	$T_N = 11.4 \text{ K}$, $T_C = 8.4 \text{ K}$		
↑ 共存 ↓	CeCu ₂ Si ₂	正方晶	$T_N = 0.7 \text{ K}$ (超伝導 0.7 K)	1600	2.0 T
遍歴 4f	CeCu ₆	斜方晶	なし	1000	7.0 T
	CeRu ₂ Si ₂	正方晶	なし	350	8.0 T
	CeNi	斜方晶	なし	65-85	
	CeSn ₃	立方晶	なし	53	

1-1-3 本研究の目的

本研究のテーマである CeRu₂Si₂ は巨大な有効質量($m^* = 120m_0$)を持ち、重い電子系の典型物質として良く知られている。低温では近藤効果が RKKY 相互作用に打ち勝ち、 f 電子をもつ系にも関わらず磁気秩序の無い特異な非磁性金属相を基底状態に持つ。近藤格子系であるため CeRu₂Si₂ の極低温での基底状態は各格子点における 1 重項の近藤束縛状態が全体としてコヒーレントになった系と考えられている。低温まで磁気秩序を示さないのが低温における電子状態はフェルミ液体論によって記述されると考えられている。CeRu₂Si₂ は磁場を[001]方向に加えるとメタ磁性転移が起こり、電子状態が大きく変化して、重い電子系の 4f 電子状態の本質を探る上で大変興味深い物質である。基礎物性について詳しくは次節で述べる。

本研究では極低温、強磁場での超音波測定を行い CeRu₂Si₂ のメタ磁性転移に於ける 4f 電子状態を研究する。局在 4f 電子はスピンと軌道自由度のため磁気双極子と電気四重極子とを合わせもっている。四重極子は格子歪みと相互作用するために弾性定数は温度や磁場によって変化し、四重極子感受率として理解できる。また四重極子秩序やメタ磁性転移、超伝導転移などに対応し弾性定数が異常を示すと期待される。本研究ではメタ磁性転移点に現れる磁気体積効果を研究するため超音波によって弾性定数の測定を行う。またメタ磁性転移近傍の超音波吸収実験から緩和時間の大きさを見積もることができる。音響ドハース効果の実験からはフェルミ面極値断面積とサイクロトロン有効質量の情報を得ることができる。重い電子系の超音波実験を系統的に行うことは電子状態の新たな知見を得るために重要な意義を持つと考えられると同時に超音波物性の新しい課題である。

1-2-1 CeRu_2Si_2 の基礎物性

CeRu_2Si_2 は重い電子系の典型物質として f 電子物性を語る際にその奇妙な物性が頻繁に取りあげられ、巨大な電子比熱係数と、それに比例した巨大な電子有効質量を持つ物質として注目された。図 1-2-1 に CeRu_2Si_2 の結晶構造を示す。正方晶 ThCr_2Si_2 型の構造をとり、Ce は体心正方格子の位置を占めている。格子定数は $a = 4.192 \text{ \AA}$, $c = 9.780 \text{ \AA}$ である。特に CeRu_2Si_2 を特徴付ける物性は 15 K 以下の低温で磁化容易軸の [001] (c 軸) 方向に $H_m \sim 8 \text{ T}$ の磁場をかけると起きるメタ磁性転移である[4]。メタ磁性は磁気秩序を起こす物質のみならず、 CeRu_2Si_2 のように低温で磁気秩序を持たない常磁性基底状態でも出現する。双方に共通するのは磁場をかけると磁化や帯磁率に急激な増加が現れることである。実際に磁気秩序の存在しない CeCu_6 でもメタ磁性が出現することが報告されている[4]。しかし CeRu_2Si_2 では磁化が H_m 付近で急激な増加を見せた後も収束することなく高磁場側で増大を続けたり、比熱にダブルピーク構造が見られたりするなどメタ磁性による異常としては説明できない実験結果が観測されている。転移の秩序変数は現在のところ明らかにされていない。メタ磁性を起こすにもかかわらず低温で磁気秩序をもたないという特異性から CeRu_2Si_2 のメタ磁性は「擬メタ磁性」あるいは「メタ磁性的」と表現される場合もある。本論文ではこの転移を「メタ磁性転移」と統一して記すことにする。

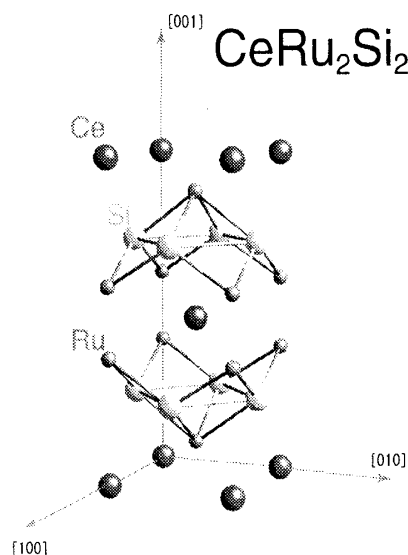


図 1-2-1 CeRu_2Si_2 の結晶構造

1-2-2 これまでにわかっている 主な物性

(1) 帯磁率 χ : 図 1-2-2 に CeRu_2Si_2 の帯磁率の温度変化を示す。室温から低温に向かってキュリーワイス型の増加を示す。10 K 付近で近藤温度に対応した極大値が現れる。この極大値は磁化容易軸方向のみに現れ、大きな磁気異方性を持っていることが解る [4],[6]。

(2) 磁化 M : 図 1-2-3 に CeRu_2Si_2 の磁化曲線を示す。 $H // [001]$ 方向に磁場をかけると $H_m \sim 8.0 \text{ T}$ でメタ磁性による磁化の急激な上昇が見られる。15 T においても磁気モーメントの値は飽和せず増加しつづけるので近藤効果 ($T_K \sim 20 \text{ K}$) が高磁場領域でも未だ効いていると考えられる。メタ磁性転移前後でのヒステリシスは見られない [4],[6],[7]。

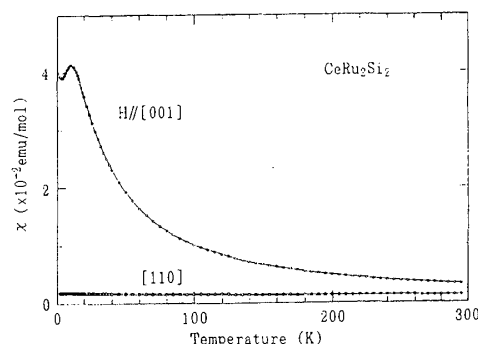


図 1-2-2 帯磁率の温度依存性[C]

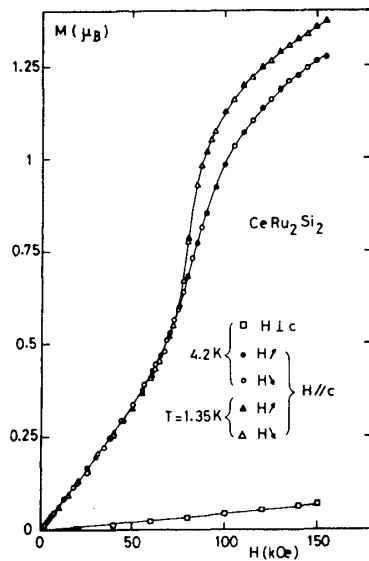


図 1-2-3 磁化曲線[6]

(3) 微分磁化率 dM/dH : 図 1-2-4(a)に CeRu_2Si_2 の微分磁化率の磁場依存性を示す[7]. 低温になるほど $H_m \sim 7.7$ T の極大値は鋭くなり, 絶対値も増大する. また, 4.2 K 以下での低磁場極限の帯磁率 $\chi_0 (= 0.6 \mu_B/\text{kOe} \cdot \text{Ce})$ から見積もった転移点 H_m における微分磁化率の逆数 $1/\Delta\chi = 1/(\chi_{Hc} - \chi_0)$ の温度依存性を描くと図 1-2-4(b)のようになる. $1/\Delta\chi$ は 1 K 以上で温度 T に比例して増大するが, 0.5 K 以下では T^2 の温度依存性を示し, $T = 0$ K である有限値に達する. 絶対零度で有限値を持つということはこのメタ磁性転移が 1 次の相転移ではなく, 連続的に 4f 電子の状態が変化していることを意味する.

(4) 電気抵抗 $\rho(T)$: 図 1-2-5 に CeRu_2Si_2 の電気抵抗を示す[4],[8]. 1 K 以下で AT^n の温度依存性が見られる ($n = 1.75 \sim 2$). AT^2 依存性はフェルミ流体特有のものである. 電気抵抗は磁化率と同様に電流を [100] と [001] 方向に加えた場合とで大きな異方性を持つ. $\rho(\perp) : I // [100]$ と $\rho(\parallel) : I // [001]$ とで共に 25 K と 200 K 付近に変極点を持つ. 前者の起源は近藤効果であり, 後者は近藤効果と結晶場散乱による影響であると考えられる.

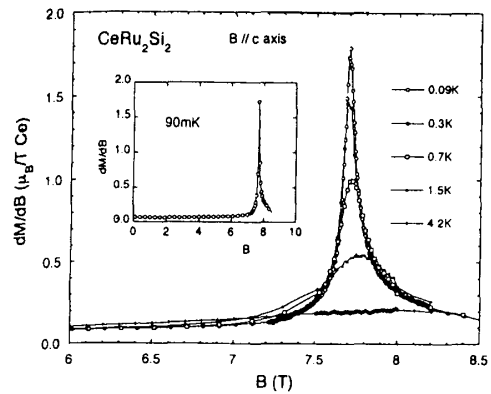


図 1-2-4(a) 微分帯磁率の磁場依存性[7]

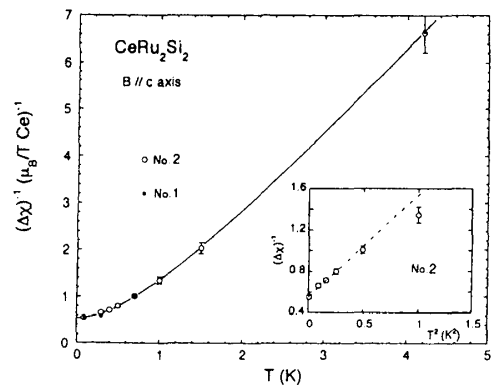


図 1-2-4(b) 微分帯磁率の極大値の温度依存性[7]

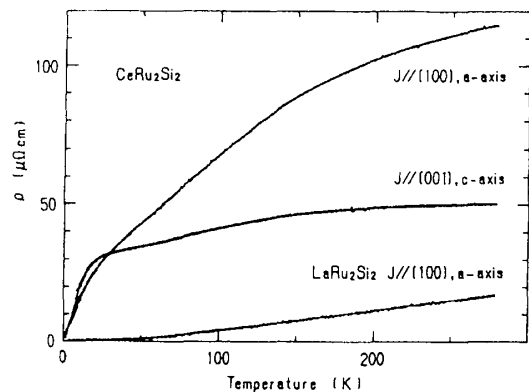


図 1-2-5 電気抵抗の温度依存性[8]

(5) 比熱 $C(T)$: CeRu_2Si_2 は低温で巨大な電子比熱係数 $\gamma = C/T = 350 \text{ mJ/molK}^2$ を持ちフェルミ流体状態であることを示している。極低温領域の比熱を図 1-2-6(a) に示す[6],[9],[10].

CeRu_2Si_2 では低温で磁気秩序を示唆するピークがみられない。 LaRu_2Si_2 (約 6.5 mJ/molK^2) の格子比熱を差し引いた磁氣的比熱を図 1-2-6(b) に示す。11 K と 84 K 付近に 2 つのブロードな極大が現れる。それらはいずれも熱的励起に起因したショットキー異常である。低温側のピークは近藤温度を $T_K = 24.4 \text{ K}$ とすると低温側の異常は理論値 $T_{\text{max}} = 0.45 T_K (= 10.98 \text{ K})$ と一致する[B]。高温側は結晶場状態に起因するもので、第 1 励起状態の二重項が 220 K 付近に存在することが予想される。中性子散乱については後述する。

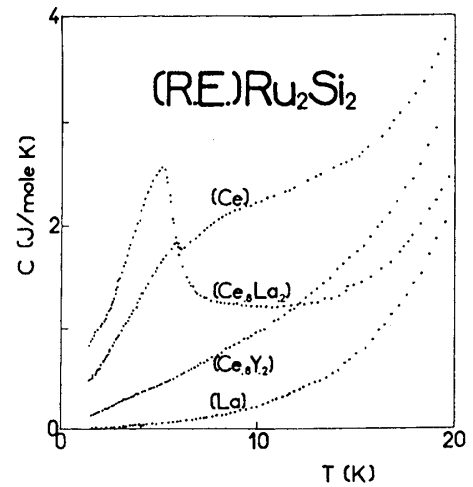


図 1-2-6(a) 比熱の温度依存性[6]

(6) 比熱 $C(B)$: 図 1-2-7 には磁場スキャンによる比熱 $C(B)$ の結果を示す[11]。比熱の磁場依存性の測定は多くの固定磁場で温度を変化させる必要があるため、実験的に大変困難である。 C/T 対 B のデータを見るとメタ磁性転移点において 0.25 K では単一のピークだったものが 0.5 K から高温ではダブルピーク構造が見え始める。帯磁率と同様に磁場の昇降でヒステリシスは見られない。 H 対 T の磁気相図を書くと図 1-2-8 のようになる。1 K 以下の低温側では温度依存せず、高温側では低磁場側と高磁場側の両者共に T のべき乗に乗った相図を示す。現在ではこれらの 2 重ピーク構造は準粒子の状態密度に $4f$ 電子と伝導電子の異方的混成バンドに起因した変則的なピーク構造があり、ゼーマンシフトにより磁場の上昇に伴ってアップスピンとダウンスピンの状態密度のピークが次々にフェルミ準位を通過すると仮定することで説明されている[11].

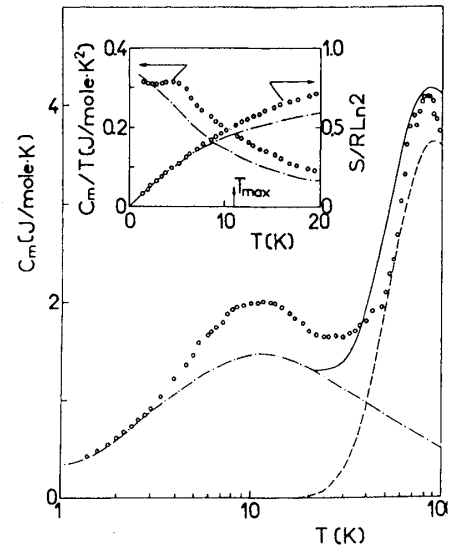


図 1-2-6(b) 磁氣的比熱の温度依存性[6]

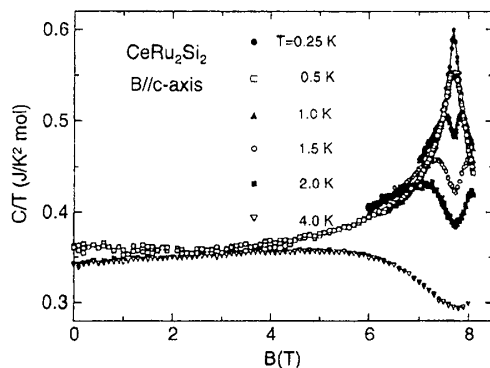


図 1-2-7 比熱係数 γ の磁場依存性[11]

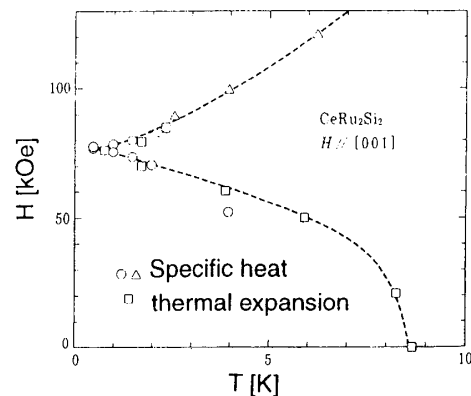


図 1-2-8 比熱と熱膨張から得られた相図[11],[12]

(7) 熱膨張 : 図 1-2-9 に示すように CeRu_2Si_2 の熱膨張係数 $\alpha(T)$ には異方性があり, その値は $[001]$ 方向で大きく, 9 K と 120 K にそれぞれ極大値と極小値がある[13]. 極大値は比熱や帯磁率の結果と同じ近藤温度に起因するものと考えられる. また, 熱膨張係数に現れるピークを磁気相図にプロットした図を図 1-2-8 に示す. 熱膨張係数のピークは前述の比熱のダブルピーク構造から得られた相境界に乗っている. この相図から, 極低温では非常に狭い範囲で起こっているメタ磁性転移が 0.5 K 以上の高温側では磁場範囲が広がっていることが解る.

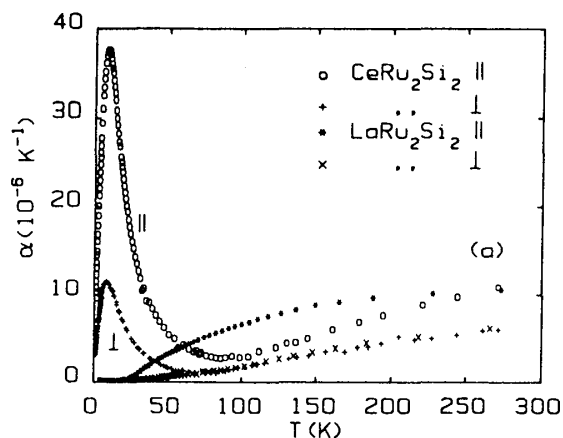


図 1-2-9 熱膨張係数の温度依存性[13]

(8) 磁歪 : 図 1-2-10(a) に CeRu_2Si_2 の線形磁歪の温度依存性を示す[13],[14],[15]. $H \parallel [001]$ に磁場をかけると転移点 H_m で $[001]$ 方向に結晶は膨張する. 磁場に平行方向の線形磁歪 ($\lambda_{\parallel} = dL/L$) は垂直方向の磁歪にくらべて約 3 倍大きく ($\lambda_{\parallel} = 3\lambda_{\perp}$), これは熱膨張の結果と一致する. 図 1-2-10(b) に示す体積磁歪 $\lambda_v (=1/V dV/dH)$ は線形磁歪と $\lambda_v = 5/3 \lambda_{\parallel}$ の関係にある. また $H=H_m$ における λ_v の値には大きな温度依存性がある. 後述する弾性定数において体積歪みに結合する弾性定数 C_{33} に大きなソフト化が現れる原因はこの $[001]$ 方向への磁歪と深い関係を持つと考えられる.

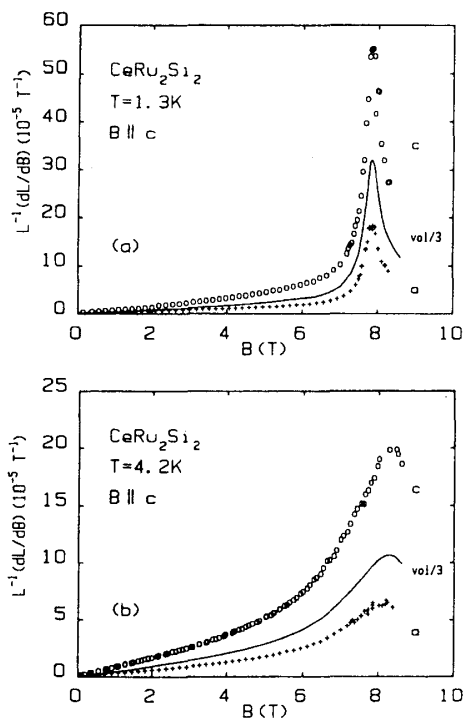


図 1-2-10(a) 線形磁歪の温度依存性[14]

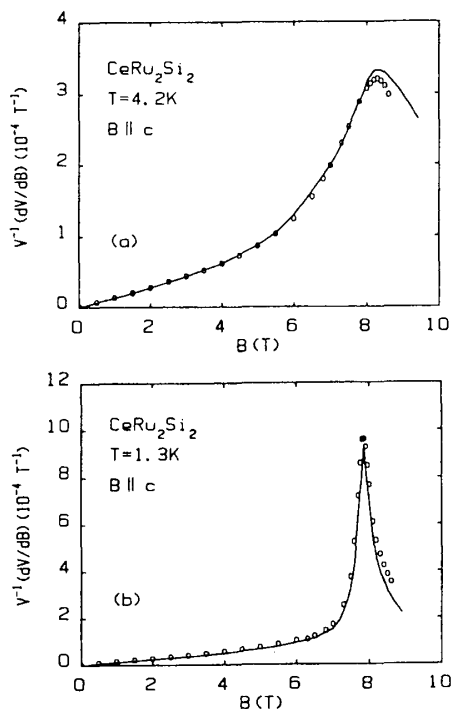


図 1-2-10(b) 体積磁歪の温度依存性[14]

(9) 弾性定数, 超音波吸収係数 : CeRu_2Si_2 の超音波測定は以前にも行われている[C],[16]. 我々が再び測定した弾性定数の温度依存性を図 1-2-11 に示す. 縦波弾性定数 C_{11} と C_{33} はソフト化し, 横波弾性定数 C_{44} と C_{66} は逆にハード化する. 各弾性定数において 20 K 付近に見られる異常はヴァン・ヴレック項により四重極子感受率が一定値をとることに対応する. 縦波弾性定数において, より低温で再びソフト化するのは近藤効果によって一重項基底状態が出現し, そこから励起状態への遷移によるものと考えられる. このように縦波超音波でのみソフト化が観測される振る舞いは同じように極低温でも磁気秩序の存在しない CeCu_6 の弾性定数の実験結果に類似している[17]. 温度依存性について詳しくは第 3 章の実験結果で後述する. 弾性定数 C_{33} の磁場依存性を図 1-2-12 に示す. $T = 165 \text{ mK}$ において $[001] \parallel H_m = 7.7 \text{ T}$ 付近で約 50% もの巨大なソフト化が報告されている [18],[19]. また弾性定数 C_{11} では約 20% のソフト化が観測された. メタ磁性転移点におけるソフト化の大きさの温度依存性を図 1-2-13 に示す. 帯磁率 χ と同様に低温で一定値に収束する傾向が見られる. 超音波吸収係数は縦波弾性定数 C_{11} , C_{33} に対してそれぞれ α_{11} および α_{33} が報告されている[C]. 図 1-2-14 は α_{11} の磁場依存性である. H_m 近傍で発散的な吸収が起こり, 周波数が高いほど超音波吸収の起こる領域の幅が広く, 吸収も大きくなる. 図 1-2-15 は吸収係数の周波数依存性から計算した緩和時間の磁場依存性である. τ は H_m 付近で $\tau \sim 10^{-10} \text{ sec}$ のオーダーまで増加しており, 緩和時間のスローイングダウンが起こっていると考えられる.

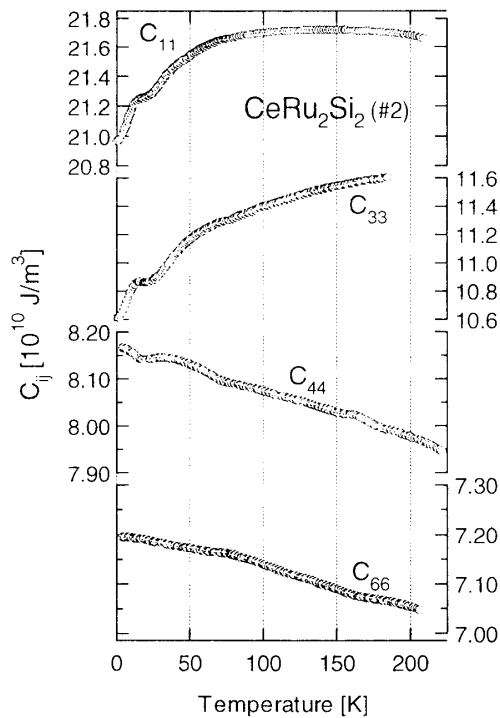
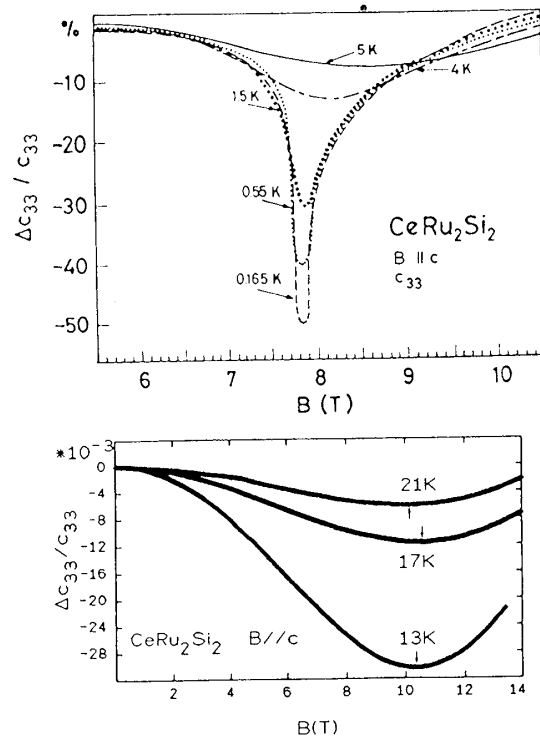


図 1-2-11 弾性定数の温度依存性


 図 1-2-12 弾性定数 C_{33} の磁場依存性[C]

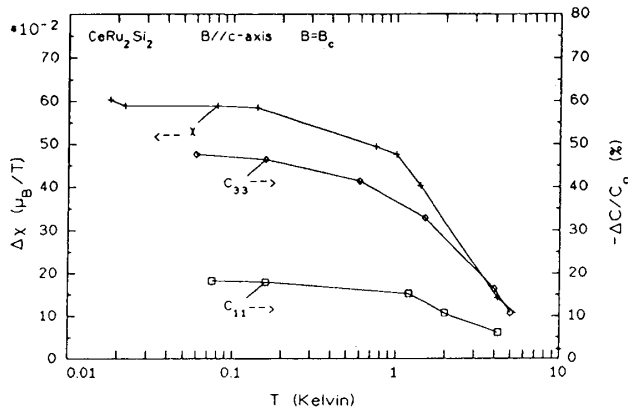


図 1-2-13 弾性定数のソフト化と帯磁率の強度の温度依存性[C].

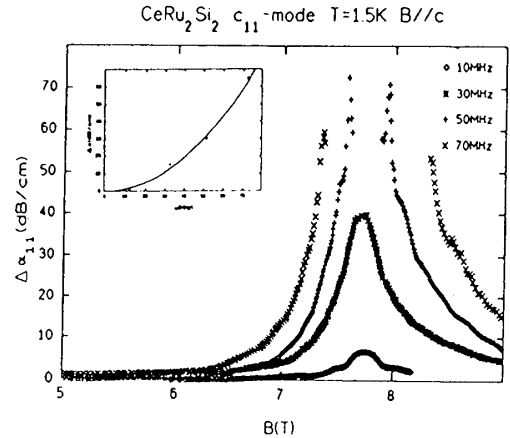


図 1-2-14 超音波吸収係数 α_{11} の磁場依存性[C]

(10) 中性子散乱 : $T = 5 \text{ K}$ の ω (エネルギー) スキャンによる非弾性中性子散乱スペクトルの実験からは明確な磁気構造は見られない. しかし分解能を高めると低エネルギー領域に新たな磁気励起が観測される. 偏極中性子を使って, 散乱中性子の偏極度を解析して純粋に磁気散乱を取り出した実験結果を図 1-2-16 に示す[20]. 分解能は 0.1 meV であり, 温度 1.5 K で一定のエネルギー $\hbar\omega = 1.6 \text{ meV}$ の下での $Q = (0.7, 0.7, 0)$ の中性子散乱強度の磁場依存性 ($H \parallel [001]$) である. 低磁場側の散乱強度には 2 種類の散乱があり 2 つの寄与が考えられる. 一つは空間的に相関の無いシングルサイトの, つまり局所的な (localized) 近藤スピン揺動の寄与であり, もう一つは反強磁性的な短距離スピン相関 (correlations) の寄与である. メタ磁性転移に対応した約 8 T 以上の高磁場側では整合な反強磁性スピン相関が消失し, シングルサイトの近藤スピン揺動の寄与のみが残る.

(11) フェルミ面の研究 : 図 1-2-17 に磁場変調法によるドハース効果の実験とバンド計算から得られたドハース周波数の角度依存性を示す[25]. また図 1-2-18 にはバンド理論から計算されたフェルミ面の図を示す. メタ磁性転移前のフェルミ面極値断面積の角度依存性は CeRu_2Si_2 のバンド計算の結果とほぼ合っている[23]. サ

イクロトン有効質量は $\beta = 1.5 m_0$, $\gamma = 1.6 m_0$, $\kappa = 20 m_0$ ($H \parallel [001]$) で, 特筆すべきは $\psi = 120 m_0$ ($H \parallel [100]$) という巨大な有効質量が観測されたことである. 一方, メタ磁性転移後のフェルミ面は遍歴バンド計

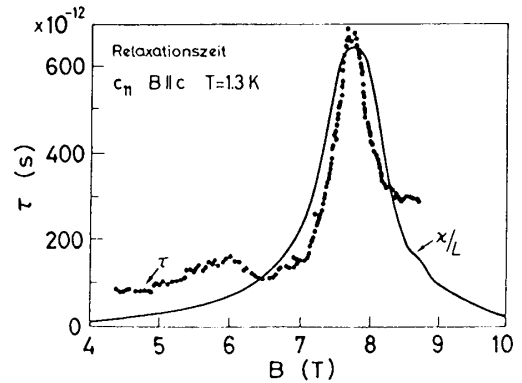


図 1-2-15 緩和時間の磁場依存性[C]

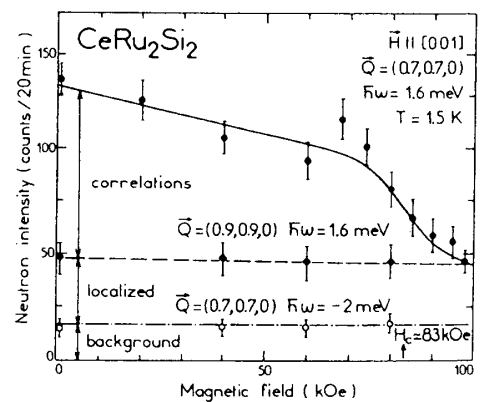


図 1-2-16 中性子強度の磁場依存性^[1-20]

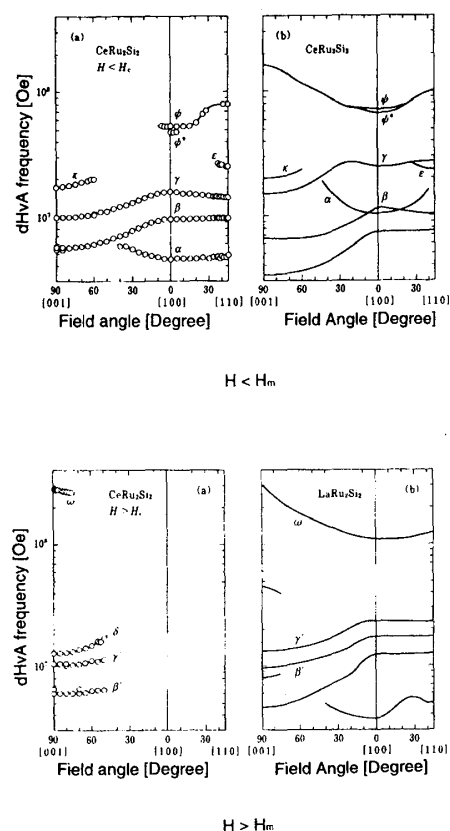


図 1-2-17 メタ磁性転移前後のドハース周波数の角度依存性[25]

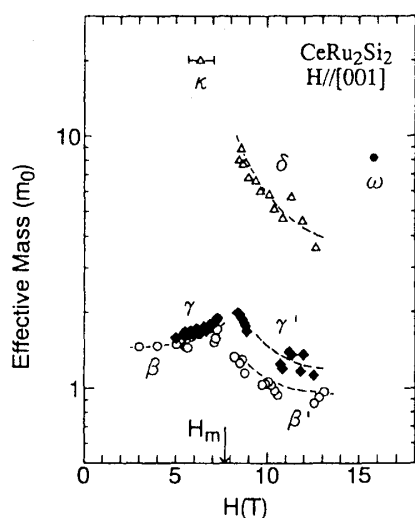


図 1-2-19 メタ磁性転移前後の電子有効質量の磁場依存性[21]

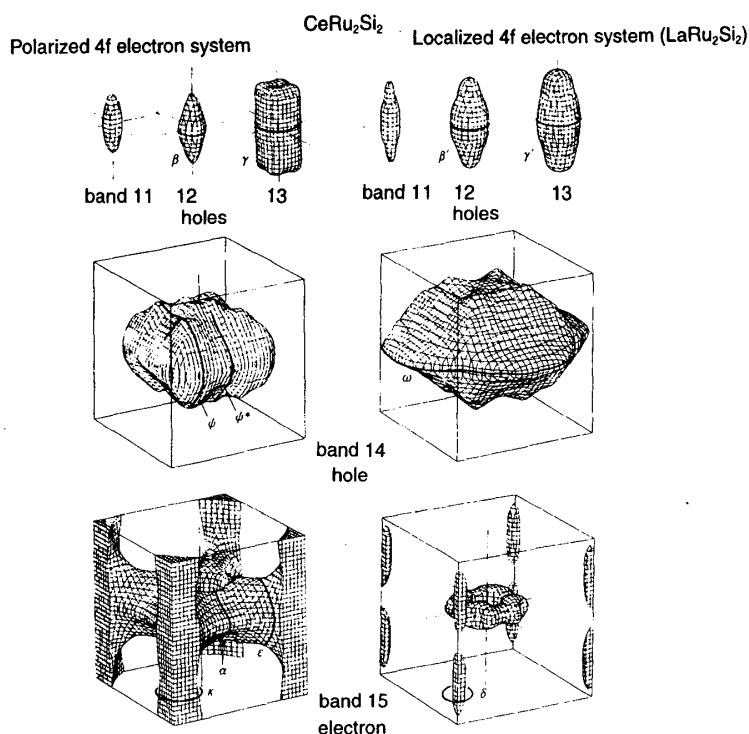


図 1-2-18 バンド計算から求められた[22],[23],[24] 遍歴 $4f$ 電子モデルに基づく CeRu_2Si_2 のフェルミ面 (左) と局在 $4f$ 電子系に対応する LaRu_2Si_2 のフェルミ面 (右)

算の結果とは一致せず、フェルミ面の極値断面積は局在電子系の LaRu_2Si_2 のフェルミ面と同じ大きさであると同定される [24]。つまり実験から得られた ω ブランチのドハース振動数は $8.2 \times 10^8 \text{ Oe}$ であり、遍歴バンド計算から期待される値より大きく、むしろ CeRu_2Si_2 から $4f$ 電子を 1 つ抜いた LaRu_2Si_2 のバンド計算の値とよく合う。このことから、基底状態の低磁場側で遍歴し重い電子系を形成していた $4f$ 電子がメタ磁性転移後、局在化すると解釈されている。サイクロトロン有効質量の磁場依存性を図 1-2-19 に示す。磁場をかけてゆくとサイクロトロン有効質量はメタ磁性転移点で増大し、転移後は磁場を増加させるにつれ減少する[21]

(12) 他の元素による置換 : $(\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ru}_2\text{Si}_2$ では $x = 0.08 \sim 0.90$ で反強磁性秩序が現れる[32]. その他の濃度では常磁性である. 即ち La 希釈系では濃度によって近藤効果と磁気秩序が共存する. 電気抵抗には $x \geq 0.3$ で近藤効果による $-\log T$ 依存性が見られる. メタ磁性転移磁場 H_m は x の増加と共に減少する. 一方 Y で置換した $(\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Ru}_2\text{Si}_2$ の場合, 磁気秩序は現れない. $\text{Ce}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ では $x > 0.05$ で反強磁性秩序が現れる[33]. また $x > 0.8$ では強磁性が現れる[34]. CeRu_2Ge_2 は $T_C = 9 \text{ K}$ で強磁性に転移する. $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ では $0.03 < x < 0.40$ でスピン密度波(SDW)転移が見られる[35]. $x > 0.5$ の領域では反強磁性秩序が生じる. $x = 1$ (CeRh_2Si_2)は高圧下で超伝導体になる[36]. いずれの置換効果の研究も, CeRu_2Si_2 が少量の置換で磁気秩序の出現する極めて微妙な領域にあることを示している.

(13) 圧力効果 : 圧力は格子定数(磁気モーメント間距離)を変化させるので極低温まで磁気秩序を示さない物質に加圧することで相転移が起きる可能性がある. また他の物質との置換効果によって超伝導が発生する場合もある. 実際 CeRu_2Si_2 では磁化や帯磁率は圧力増加に伴って減少する[26],[27]. 図 1-2-20(a)に示すようにメタ磁性転移点 H_m は圧力を加えるにつれ高磁場側にシフトする[29]. 図 1-2-20(b)に示した転移磁場の大きさは圧力に比例している. ドハース周波数の圧力依存性[30]を図 1-2-21 に示す. 正孔フェルミ面のドハース周波数は圧力上昇に伴い減少し, 電子フェルミ面の δ, κ ブランチは逆に圧力増加に伴ってドハース周波数が上昇する. 常圧と圧力下での有効質量の差は大きなフェルミ面ほど大きくなる. また最近, 圧力下でのみ観測される新たなフェルミ面が発見され, 常圧での有効質量は $40 m_0 \sim 50 m_0$ と見積もられている[31]. 図 1-2-10(a),(b)に示したように, 熱膨張の結果では転移磁場近傍で体積が膨張するので圧力を印加することで熱膨張の効果を抑えることができる. 圧力効果は磁場変化と同様に有効質量を変化させることが予想できる. 図 1-2-22 では圧縮率 $0.95 \times 10^{-3}/\text{kbar}$ を用いて圧力を体積に換算して表示している. $V = 173 \text{ \AA}^3$ の左右にある目盛りは Si を Ge で置換した物質 $\text{CeRu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ の濃度 $x = 0.05$ (左) と $x = 0.07$ (右) の点を表している. 図の領域から右側に外れた $V = 183.06 \text{ \AA}^3$ に位置するのが CeRuGe_2 である. もし体積が一定であればメタ磁性転移点に近づいても低磁場側のフェルミ面が保持され, $4f$ 電子が遍歴したまま高磁場まで続くと予想されている. メタ磁性転移は温度の低下と共に鋭くなるが, 図 1-2-8 の相図のように転移前後の領域は低温で連続的に繋がっているという量子臨界点的な解釈もなされている

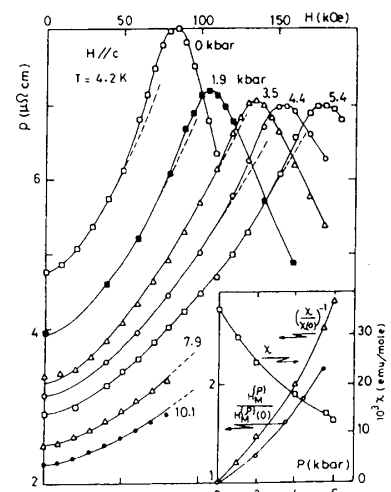


図 1-2-20(a) 圧力下の電気抵抗にみる
メタ磁性転移点の推移[29]

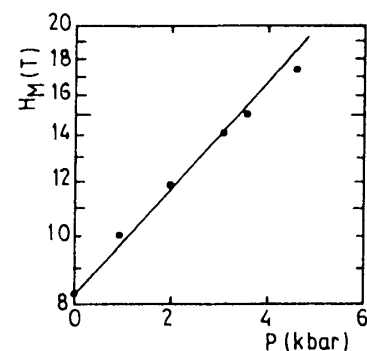


図 1-2-20(b)
メタ磁性転移磁場と
圧力の関係[29]

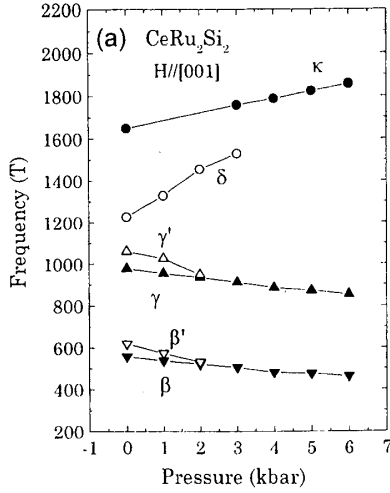


図 1-2-21 ドハース周波数の圧力依存性[30]

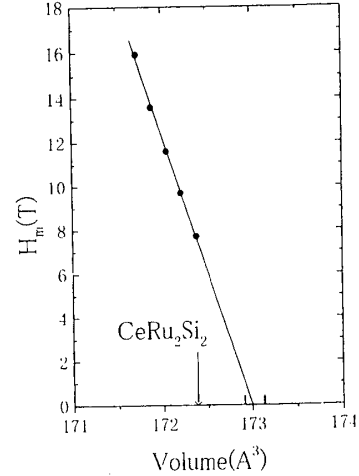


図 1-2-22 圧力を体積に置き換えた相図[30]

1-2-3 メタ磁性の理論

倉本, 三宅らはシングルサイトアンダーソン模型を利用してフェルミ流体の修正を行い, 強相関係 f 電子の局在・遍歴二重性を加味するため **RKKY** 相互作用とスピン偏極の非線形効果を考慮した計算を行った. アンダーソン格子のハミルトニアンは次のように書ける.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{AL} = & \sum_{i\sigma} \left(\varepsilon_f + \frac{1}{2} U f_{i-\sigma}^+ f_{i-\sigma} \right) f_{i\sigma}^+ f_{i\sigma} + \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} \\ & + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{ik} \sum_{\sigma} \left[V_k \exp(ik \cdot R_i) f_{i\sigma}^+ c_{k\sigma} + h.c. \right] \end{aligned} \quad (1-2-1)$$

ここで $f_{i\sigma}^+$ (或いは $f_{i\sigma}$) は, 格子点 R_i にスピン σ を持つ f 電子を生成する (或いは消滅させる) 演算子である. 簡単のため f 軌道の縮退は無視している. また, 幅の広いバンドを持つ伝導電子は波数 k , スピン σ で指定され, $c_{k\sigma}^+$ がその生成演算子を表す. また V_k は f 電子と伝導電子との混成を表し, N は格子点の総数である. アンダーソン格子の分配関数 Z は, 温度 $T = 1/\beta$ において, $\exp(-\beta \mathcal{H}_{AL})$ を伝導電子と f 電子の自由度に関して積分することによって得られる. f 電子自由度をフーリエ変換してエネルギーが T_K 程度のものを遍歴自由度とみなし, また高エネルギーの f 自由度のうち $f_{i\sigma}^+$ と $f_{i\sigma}$ のエネルギー差が T_K 程度までのものは低エネルギーのスピン励起自由度 S とみなすことができる. このようにしてアンダーソン格子の分配関数を変形すると次の経路積分,

$$Z = \int Df^+ Df DS \exp(-\beta A) \quad (1-2-2)$$

で表現することができる. ここで作用 A はスピン部分 A_S , フェルミオン分極による寄与部分 A_{pol} から構成

される。状態方程式は次のようになる。

$$[\chi_0(0)^{-1} - J(q) - 2\lambda^2 \prod(q; S_q)] S_q = h_q \quad (1-2-3)$$

式 (1-2-3) で左辺括弧内の初めの 2 項は A_S に由来し、 $\chi_0(0)$ は遍歴的自由度との結合を仮想的に除いた場合の静的帯磁率に相当する量で、 $J(q)$ は RKKY 相互作用である。フェルミオンの分配関数 $\Pi(q, S_q)$ はスピン分極 S_q に強く依存し、一様な分極 $q=0, S_q=S$ と f 電子の混成を加味した状態密度を考えると $\Pi(0, S)$ は $|S|$ の関数として極大点を持つ。これを数値的に計算するとメタ磁性転移を引き起こす。またその結果は圧力のスケーリング則を再現している[37]。

佐藤、大川らは準粒子の状態密度にギャップが存在するモデルを用いて理論計算を行った。電子密度波やスピン密度波などの揺らぎ（短距離秩序）が発達すると長距離秩序の出現に伴うギャップの前駆としてフェルミ面に擬エネルギーギャップができ、状態数が減少する部分が現れる。そこで現象論的な状態数のモデルを用い計算を行った。また近藤温度の体積依存性、

$$T_K(x) = T_K(0) \exp(-x) \quad (1-2-4)$$

$$x = \Gamma \Delta V / V$$

と電子-格子相互作用を考慮しハバード模型を用いて計算を行った。ここで $\Gamma(\sim 190)$ は T_K のグリュナイゼン定数である。その結果メタ磁性転移付近の比熱のダブルピーク構造や中性子散乱の実験結果を説明している[38]。その他多数の理論が考案されているが依然としてメタ磁性転移の起源に関する統一的な見解は得られていない。

1-3 理論 1 正方晶系の弾性定数

本節 1-3 と次節 1-4 では超音波測定の詳細を述べる。

試料中を伝搬する超音波は結晶格子点を平衡状態からわずかに変位させる。実験に用いる超音波の周波数 $f = \omega / 2\pi$ は約 10^8 Hz であり、固体結晶中での超音波の波長は 0.01~0.5 mm である。それゆえに超音波の波長は結晶中のイオン半径や伝導電子の平均自由行程 ($10^3 \sim 10^4 \text{ \AA}$) などにくらべて非常に長い。結晶中での超音波と電子系との相互作用は周期性を無視でき、連続体近似を用いて一般の弾性体と同じように扱うことができる。また一般的な金属中の電子の緩和時間 τ は 10^{-12} sec 程度であるので実験では $\omega\tau \ll 1$ を満足している。ここでは正方晶系での弾性定数について述べる。

歪み ε_{ij} は 2 階のテンソル量として変位ベクトル u の微小変化量 $\partial u_i / \partial x_j$ で定義される。格子の回転を伴わない純粋な歪み ε_{ij} は 2 階の対称テンソルとして表される[39],[40]。

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) = \varepsilon_{ji} \quad (i, j = x, y, z) \quad (1-3-1)$$

また、格子の回転は 2 階の反対称テンソルとして表される。

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) = -\omega_{ji} \quad (1-3-2)$$

一般に結晶の弾性エネルギーは歪み ε_{ij} によって記述される。磁場中では格子の回転効果が存在し、 ω_{ij} の

寄与を考えなくてはならない。この問題は音響ドハース効果の節で述べる。

フックの法則によると、変形が十分に小さいとき歪みは応力に比例する。それゆえ応力テンソル σ_{ij} は歪み ε_{ij} の 1 次関数である。

$$\sigma_{ij} = \sum_k \sum_l C_{ijkl} \varepsilon_i \varepsilon_l \quad (1-3-3)$$

ここで C_{ijkl} は弾性ステイフネス定数（以降、弾性定数と記す）と呼ばれ、物質の固さを表す定数である。 C_{ijkl} は [J/m³]（エネルギー／体積）の次元を持つ。我々はこの弾性定数を音速から計測している。

結晶が歪むことによって蓄えられる弾性エネルギー F_{lattice} は、フックの法則が成立する近似の下では歪みの二次式として表される。

$$F_{\text{lattice}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^6 \sum_{\nu=1}^6 C_{\mu\nu} \varepsilon_{\mu} \varepsilon_{\nu} \quad (1-3-4)$$

ここで添え字 μ, ν は Voigt 表示で $1 = xx, 2 = yy, 3 = zz, 4 = yz, 5 = zx, 6 = xy$ を表す（回転が無い場合）。弾性エネルギー F_{lattice} は結晶構造の持つ全ての対称変換について不変である。正方晶において応力と歪みは次のように行列化した式で結ばれる。

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (1-3-5)$$

正方晶系の場合、対称性によってこのように 6 個の独立な定数に省略化して書くことができる。今回測定したモードについて対応する歪みと対称性の既約表現を表 1-3-1 に示す。

表 1-3-1 正方晶系での弾性定数 C_{ij} 、歪み ε_{ij} および対称性[41]

弾性定数モード	歪み	k /(進行方向)	r /(遷移方向)	対称性
C_{11}	ε_{xx}	[100]	[100]	$\Gamma_1^+ + \Gamma_3^+$
$(C_{11} - C_{12})/2$	$\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$	[110]	[1 $\bar{1}$ 0]	Γ_3^+
C_{33}	ε_{zz}	[001]	[001]	Γ_1^+
C_{44}	$\varepsilon_{yz}, \varepsilon_{zx}$	[100], [010]	[001]	Γ_5^+
C_{66}	ε_{xy}	[100]	[010]	Γ_4^+

次に、結晶中を伝搬する弾性波の運動方程式を考える。結晶内部の微小体積に働く力を考えると、 x 方向の運動方程式は次の様に見える。

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zx}}{\partial z} \quad (1-3-6)$$

ここで ρ は密度、 u_x は x 方向への変位である。 y, z 方向にも同等の式が成立する。(1-3-3)式より正方晶系の場

合,

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + C_{66} \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + C_{44} \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} + (C_{11} + C_{12}) \frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y} + (C_{13} + C_{44}) \frac{\partial^2 u_z}{\partial x \partial z} \quad (1-3-7)$$

となる．[100]方向に伝搬する縦波超音波 $u = u_0 \exp[i(kx - \omega t)]$ について式(1-3-7)を解くと

$$C_{11} = \rho \left(\frac{\omega}{k} \right)^2 = \rho v_{xx}^2 \quad (1-3-8)$$

となる．ここで v_{xx} は音速である．また，[100]方向に伝搬する横波超音波 $v = v_0 \exp[i(kx - \omega t)]$ について

$$C_{44} = \rho v_{xy}^2 \quad (1-3-9)$$

が得られる．このように一般に各モードに対して弾性定数と音速には $C = \rho v^2$ の関係が成り立つ．

1-4 理論 2 音響ドハース効果

1-4-1 ド・ハース-ファン・アルフェン効果 [42]

ド・ハース-ファン・アルフェン効果（以降，ドハース効果と記す）は，外部磁場 H の掃引とともに磁化が，周期 $1/H$ で振動する現象である．ドハース効果は外部磁場 H の掃引に伴う交流帯磁率で測定する方法が一般的であるが，精密に実験を行えば帯磁率・磁化に限らず電気抵抗・弾性定数・比熱・磁歪などさまざまな物理量でも磁場中での量子振動が観測できる．特に弾性定数の量子振動を音響ドハース効果と呼ぶ．磁場に垂直なエネルギー面の電子状態がランダウ状態と呼ばれる等エネルギー面に量子化される．図 1-4-1 参照の離散的なエネルギーを持ったランダウ状態が H を増加させるにつれ次々とフェルミエネルギーを通過することにより，電子系の自由エネルギーが振動する．このため，磁化，比熱，弾性定数など多くの物理量に振動が出現する．以下ではランダウ準位，自由エネルギーおよび弾性定数の振動項について簡単に述べる．

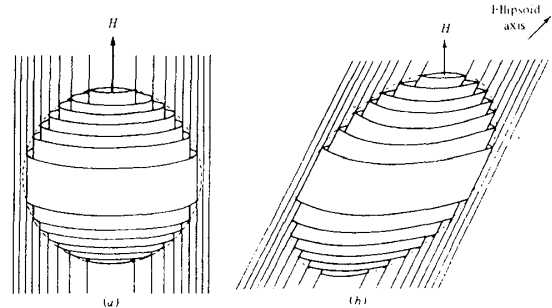


図 1-4-1 ランダウ・チューブ

1-4-2 ランダウ準位

[001]軸方向の一樣な静磁場 $H = (0, 0, H)$ 中に存在する質量 m ，電荷 e の自由電子を考える．一樣な静磁場中の電子の波動関数についてのシュレディンガー方程式を解く．このとき電子のハミルトニアンは次の様に表される．

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \quad (1-4-1)$$

ここでは磁場 H に対してランダウゲージのベクトルポテンシャルを $\mathbf{A} = (0, Hx, 0)$ と選ぶ．これを解くと磁気量子数 n と印加磁場方向の波数ベクトル k_z で指定される固有状態および固有値は次のように与えられる．

$$\phi_n = \exp(ik_y y + ik_z z) \phi_n(x)$$

$$E_n = \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$$

(1-4-2,3)

$\phi_n(x)$ は次元調和振動子を表すエルミート関数である。 ω_c はサイクロトロン周波数と呼ばれ、次式で記述される。

$$\omega_c = \frac{eH}{mc} \quad (1-4-4)$$

量子数 n で指定されるエネルギー状態をランダウ準位と呼ぶ。式(1-4-3)の固有値は H が変化したときエネルギーが周期的に変化することを示している。磁場が印加されているとき磁場方向に垂直な k_x - k_y 平面内の電子の運動は量子化され量子数 n で特徴づけられる。他方、磁場方向では波数ベクトル k_z を持つ平面波として取り扱うことができる。磁場によるエネルギー準位の分裂のため電子は磁場に垂直な面とびとびの半径を持つ円筒状の等エネルギー面に収容され、その面に沿って円周軌道を回る。この円筒をランダウチューブと呼ぶ。 n 番目と $n+1$ 番目のランダウ準位間のエネルギー差 ΔE はサイクロトロンエネルギー $\Delta E = \hbar \omega_c$ となる。一般にサイクロトロン運動を行っている物質中の伝導電子の質量は静止質量 m_0 と等しくならない。ドハース効果で測定される電子の質量はサイクロトロン有効質量と呼ばれる。フェルミ面断面積を S 、波数ベクトルの磁場方向成分を k とすると有効質量 m^* は次式で定義される。

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2\pi} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_k \quad (1-4-5)$$

重い電子系のように、フェルミ面の断面積がエネルギーの変化によって激しく変化する場合には m^* は極めて大きくなる。

1-4-3 電子系エネルギーの振動項

磁場中での磁化や弾性定数の量子振動を求めるには電子系の自由エネルギーを計算する必要がある。Lifshitz と Koservich によれば磁場中にある電子系の自由エネルギーの振動項 $\tilde{\Omega}$ は電子の散乱などを考慮すると次の式で表される。

$$\tilde{\Omega} = \left(\frac{e}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} \frac{\mu_B^* H^{5/2}}{\pi^2 (S_0^{(2)})^{1/2}} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{R_T R_D R_S}{p^{5/2}} \cos \left[2\pi \left(\frac{F}{H} - \frac{1}{2} \right) \pm \frac{\pi}{4} \right] \quad (1-4-6)$$

ここで μ_B^* は自由電子のボーア磁子 μ_B にあられる電子静止質量 m_0 をサイクロトロン有効質量 m^* で置き換えたものであり有効ボーア磁子と呼ばれる。

$$\mu_B^* = \frac{e\hbar}{m^* c} \quad (1-4-7)$$

また R_T, R_D, R_S は減衰因子と呼ばれ次式で書かれる。

$$\begin{aligned}
R_T &= \frac{2\pi^2 p k_B T / \mu_B^* H}{\sinh(2\pi^2 p k_B T / \mu_B^* H)} \\
R_D &= \exp(-2\pi^2 p k_B T / \mu_B^* H) \\
R_S &= \cos\left(\frac{1}{2} p \pi g \frac{m^*}{m_0}\right)
\end{aligned} \tag{1-4-8,9,10}$$

F は印加磁場の逆数 $1/H$ に対する振動周期でドハース周波数と呼ばれる。ドハース周波数 F はフェルミ面極値断面積 S に比例している。

$$F = \frac{c\hbar}{2\pi e} S \tag{1-4-11}$$

よって $1/H$ の等しい間隔で起こるドハース振動をスペクトル分析することによって対応する極値断面積を求めることができる。 $S_0^{(2)}$ はフェルミ面の曲率因子で、極値断面積の波数ベクトルの磁場方向成分 k_H による 2 階微分で定義される。

$$S_0^{(2)} = \left. \frac{\partial^2 S}{\partial k_H^2} \right|_{k_H=0} \tag{1-4-12}$$

$S_0^{(2)}$ は球面のフェルミ面では 2π である。フェルミ面が球状からずれると $S_0^{(2)}$ は大きくなる。 $\tilde{\Omega}$ の式中に $S_0^{(2)}$ は分母に 2 乗根の形で入っている。フェルミ面の形が球形からずれると $S_0^{(2)}$ が大きくなるため、自由エネルギーの振動項は小さくなることがわかる。 R は減衰因子と呼ばれ、 R_T は温度因子、 R_D はディンゲル因子、 R_S はスピン因子を表す。温度因子 R_T は有限の温度によるフェルミ面のぼけにより振動が減衰する効果を表す。ディンゲル因子 R_D は不純物により、電子のサイクロトロン運動が散乱されて有限の散乱時間を持つと不確定性原理によりエネルギーレベルがブロードになることで振動が減衰する効果である。 T_D はディンゲル温度と呼ばれ散乱緩和時間を温度に換算したものである。

$$T_D = \frac{\hbar}{2\pi k_B \tau} \tag{1-4-13}$$

スピン因子 R_S はランダウ準位のスピン分裂により位相差が発生し振動強度が干渉する因子で、式中に現れる g 因子はランダウ準位のスピン分裂の大きさ $\Delta\epsilon$ を与える。

$$\Delta\epsilon = \frac{1}{2} \mu_B^* H \tag{1-4-14}$$

減衰因子のうち R_T は温度が上昇すると、また R_D はディンゲル温度 T_D が大きくなると急速に 0 に近づく。また、有効質量 m^* が大きくなっても温度因子 R_T 、ディンゲル因子 R_D は急速に減少するため振動の減衰が激しくなる。即ち電子軌道の量子化が電子の衝突によってぼけたり、ある順位を占める電子数の振動が近傍の軌道への熱分布によって平均化され、はっきりしなくなると量子振動は観測されないのである。このため、大きな有効質量をもつ重い電子系のドハース効果の実験では極低温、強磁場、純良単結晶といった厳しい実験条件が必要となる。

1-4-4 音響ドハース効果の理論 [43],[44]

弾性定数の量子振動項 ΔC_{ij} は Lifshitz-Kosevich の式から現象論的方法で求められる。(1-4-6) を歪み ε_{ij} で 2 階微分する。歪みの 1 次までを考えると

$$\Delta C_{ij}^P = \left(\frac{e\hbar}{c} \right)^{1/2} \frac{\sqrt{2H}}{4\pi^{7/2} \sqrt{S_0^{(2)}} m^*} \frac{R_T R_D R_S}{p^{1/2}} \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)^2 \quad i, j = x, y, z \quad (1-4-15)$$

を得る。しかしこの式ではフェルミ面の極値断面積と電子-格子相互作用との間の関係は明らかになっていない。一方片岡、後藤による音響ドハース効果の理論では弾性定数の振動強度から電子-格子相互作用を求めることが可能である。以下にこの理論の概略を述べる。

歪み ε_{ij} が存在する系における磁場 $H = \text{rot} \mathbf{A}$ の中でフェルミ面上の伝導電子のハミルトニアン $\mathcal{H}_{ele}$ は次のように書ける。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ele} &= \mathcal{H}_{orb} + \mathcal{H}_Z \\ \mathcal{H}_{orb} &= \sum_i \frac{1}{2m_i} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)_i^2 + \sum_i \sum_j \frac{1}{2} \frac{g_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} \varepsilon_{ij} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)_i \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)_j \\ \mathcal{H}_Z &= \frac{1}{2} g \mu_B \mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\sigma} \end{aligned} \quad (1-4-16, 17, 18)$$

$\mathcal{H}_{orb}$ の第 1 項は伝導電子の運動エネルギーを表し、第 2 項は歪み ε_{ij} によるエネルギーの変化を表す。 g_{ij} は歪みと電子の間の結合定数であり、この大きさが電子-格子相互作用の強さを反映する。 $\mathcal{H}_Z$ はゼーマンエネルギーで g は g 値、 $\boldsymbol{\sigma}$ はパウリのスピン演算子である。このハミルトニアンにはまだ磁場中の回転効果やバンドによる電子-格子相互作用の寄与は含まれていない。まずこのハミルトニアンをスケーリング則を用いて解いていく。

弾性定数の振動項 $\Delta \tilde{C}_{\mu\nu}$ ($\mu, \nu = 1 \sim 6$) は次式で表される。

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{C}_{\mu\nu} &= \sum_s \Delta \tilde{C}_{ij;i'j'}^S \\ &= -F_s(H, \beta, 0) \left[\Lambda_{ij}(\beta) \Lambda_{i'j'}(\beta) \left(\frac{H_s(\beta)}{H} \right)^2 \cos \left(\frac{H_s(\beta)}{H} + \eta \frac{\pi}{4} \right) \right. \\ &\quad \left. + \Lambda_{ij;i'j'}(\beta) \left(\frac{H_s(\beta)}{H} \right) \sin \left(\frac{H_s(\beta)}{H} + \eta \frac{\pi}{4} \right) \right] \end{aligned} \quad (1-4-19)$$

上チルダ(-)はスケールされた回転座標 $(x, y, z) \rightarrow (x', y', z')$ をあらわしている。式中右辺の第 2 項は歪みによる 2 次の項であり、一般にその寄与は小さいと考えられるので 2 次の項は無視した。改めて $\Delta C_{\mu\nu}$ を ΔC_{ij} とおき、歪みの 1 次までを考慮すると

$$\Delta C_{ij}^s = -F_s(H, \beta, 0) (\Lambda_{ij}(\beta))^2 \left(\frac{H_s(\beta)}{H} \right)^2$$

$$F_s(H, \beta, 0) = (-1)^s \left(\frac{eH}{2\pi\hbar c} \right)^{3/2} \left| S_0^{(2)}(\beta, e) \right|^{-1/2} \frac{e\hbar H}{s\pi^2 m^* c} R_T R_D R_S \quad (1-4-20, 21, 22)$$

$$H_s(\beta) = \frac{sc\hbar}{e} S_0^{(0)}(\beta, 0)$$

を得る。\$\beta\$は磁場の方向余弦であり、\$\beta^2 + \beta_j^2 + \beta_k^2 = 1\$ となる。\$S_0^{(2)}(\beta)\$はフェルミ面の曲率因子である。\$R_T, R_D, R_S\$はそれぞれ先述のスピン因子、温度因子、ディンゲル因子である。\$\Lambda_{ij}(\beta)\$は面積変化率(area coefficient)と呼ばれフェルミ面極値断面積 \$A\$ の歪み \$\varepsilon_{ij}\$ による変化率で次のように定義される。

$$\Lambda_{ij}(\beta) = \frac{1}{S_0^{(0)}(\beta, 0)} \left[\frac{\partial}{\partial \varepsilon_{ij}} S_0^{(0)}(\beta, \varepsilon) \right]_{\varepsilon=0} \quad (1-4-23)$$

面積変化率はフェルミ面上の電子と歪みとの相互作用を表したものであり、その大きさは電子-格子相互作用のみならず印加磁場方向にも寄与している。面積変化率が弾性定数の振動項に含まれているため、弾性定数の量子振動強度を解析することで、フェルミ面上の伝導電子に対する電子-格子相互作用を定量的に決定できる。一般に面積変化率は次の3つの項から構成されると考えられる。

$$\Lambda_{ij}(\beta) = \Lambda_{ij}^d(\beta) + \Lambda_{ij}^r(\beta) + \Lambda_{ij}^m \quad (1-4-24)$$

ここで \$\Lambda_{ij}^d(\beta)\$ は変形項、\$\Lambda_{ij}^r(\beta)\$ は回転項、\$\Lambda_{ij}^m\$ はマルチバンド項と呼ばれる。それぞれの項について以下に特徴を述べる。

変形項 \$\Lambda_{ij}^d(\beta)\$ は歪み \$\varepsilon_{ij}\$ によるフェルミ面極値断面積の変化の寄与を表す。歪み \$\varepsilon_{ii}\$ を誘起する [100] 方向に進行する縦波超音波に対する変形項は次式で表される。

$$\Lambda_{ii}^d(\beta) = \frac{1}{6} g_{ii} \left(\frac{2m_i \beta_i^2 - m_j \beta_j^2 - m_k \beta_k^2}{m_i \beta_i^2 + m_j \beta_j^2 + m_k \beta_k^2} \right) \quad (1-4-25)$$

\$\beta_i\$ は [100] 軸からの磁場 \$H\$ の方向余弦、\$m_i\$ は [100] 方向の有効質量、\$g_{ii}\$ は (1-4-17) で定義された結合定数である。この式から \$\Lambda_{ii}^d(\beta)\$ は磁場の方向に対して異方性を持つことがわかる。また [100] 方向へ進行する縦波の場合、進行方向に垂直な面内では \$\beta_i = 0\$ となり \$\Lambda_{ii}^d(\beta)\$ は角度変化しないことがわかる。一方歪み \$\varepsilon_{ij}\$ を誘起する横波の場合の変形項 \$\Lambda_{ij}^d(\beta)\$ は次式で表される。

$$\Lambda_{ij}^d(\beta) = g_{ij} \left(\frac{\sqrt{m_i m_j} \beta_i \beta_j}{m_i \beta_i^2 + m_j \beta_j^2 + m_k \beta_k^2} \right) \quad (1-4-26)$$

横波の場合は方向余弦 \$\beta_i\$ と \$\beta_j\$ がともに 0 でない場合、即ち超音波の変位と波数ベクトルで張られる面内で異方性を示すことがわかる。また \$\beta_i\$ と \$\beta_j\$ のどちらかが 0 となる領域では変形項は \$\Lambda_{ij}^d(\beta) = 0\$ となる。

次に回転項 \$\Lambda_{ij}^r(\beta)\$ について述べる。[100] 方向に変位し [010] 方向に進行する横波超音波は結晶中に歪み \$\varepsilon_{ij}\$ と右回りの回転 \$\omega_{ij}\$ を誘起する。零磁場中では超音波の誘起する回転方向の交代に対して電子の自由エネルギーは等しい。しかし、磁場中では回転方向の交代 \$\varepsilon_{ij} + \omega_{ij} \rightarrow \varepsilon_{ji} + \omega_{ji}\$ に対して電子の自由エネルギーは等しくない。これを回転効果と呼ぶ。回転項は回転効果によるフェルミ面極値断面積の変化を表す。実験では回転方向の交代は横波超音波の変位 \$u\$ と波数ベクトル \$k\$ の交換に相当する。したがって回転効果は横波超音波に対して

のみ生じ、縦波の回転項は 0 である。横波の回転項は次式で表される。

$$\Lambda_{ij}^r(\beta) = \frac{(-m_i + m_j)\beta_i\beta_j}{m_i\beta_i^2 + m_j\beta_j^2 + m_k\beta_k^2} \quad (1-4-27)$$

回転効果は印加磁場方向に垂直なフェルミ面の断面積が格子の回転によって変化する幾何学的効果であり結合定数には無関係である。また表式から $m_j = m_k$ の場合には $\Lambda_{ij}^r(\beta) = 0$ であることは球面を回転させても断面積は不変であることを意味している。また横波の変形項と同じく β_i と β_j がともに 0 でない場合にのみ効果を表すことがわかる。

最後にマルチバンド項 Λ_{ij}^m について述べる。複数のバンドが存在する系を考える。一般に結晶中に歪みが誘起されるとそれぞれのバンドエネルギーが変化する。系の電子は保存されるので異なるバンド間に電子の移動が起きる。この結果フェルミエネルギーが変化する。歪みに依存するフェルミエネルギーを $E_F(\epsilon)$ とするとマルチバンド項は次のように定義される。

$$\Lambda_{ij}^m = \left[\frac{\partial}{\partial \epsilon_{ij}} \left(\frac{E_F(\epsilon)}{E_F(0)} \right) \right]_{\epsilon=0} \quad (1-4-28)$$

マルチバンド項は系の体積を変化せしめる縦波振動モードで大きい。系の体積を変化させない横波振動モードでは小さいかあるいは零であると予想される。またマルチバンド項は磁場の方向に対して等方的であると考えられる。また変形ポテンシャル d_{ij} と音響ドハース効果の理論で導入された面積変化率 Λ_{ij} との間には次の関係式が成立する。

$$\bar{d}_{ij} = E_F \cdot |\Lambda_{ij}| \quad (1-4-29)$$

変形ポテンシャルはフェルミエネルギーに比例するので、このことから面積変化率の大きさは電子-格子相互作用の大きさを反映していることがわかる。

本研究では実験結果に高速フーリエ変換(FFT)を作用させて振動強度 ΔC_{ij} とドハース周波数を求めた。本研究では磁場中の回転効果を測定しなかったため電子-格子相互作用の大きさを決定できなかった。理由は結合定数 g_{ij} およびマルチバンド項 Λ_{ij}^m を磁場中回転効果による曲率因子から見積もる必要があるからである。FFT の境界条件を満たすために実験データにハニング関数を掛けて計算した。FFT を行うにあたってハニング関数をかけているため、そのままでは FFT ピーク強度は弾性定数振動強度の半分になってしまうので、FFT の後で二倍している。

1-4-5 サイクロトロン有効質量とディングル温度

音響ドハース効果でも振動磁化によるドハース効果と同様に有効質量 m^* やディングル温度 T_D を求めることができる。FFT の範囲 $H_1 \rightarrow H_2$ に対して平均磁場 H_0

$$\frac{1}{H_0} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{H_1} + \frac{1}{H_2} \right) \quad (1-4-30)$$

と定義する。磁場 $H_0 =$ 一定での振動強度 ΔC_{ij} の温度変化を考えると温度因子より

$$\ln\left(\frac{\Delta C_{ij}}{T}\right) = \ln\left(\frac{const.}{\sinh(2\pi^2 k_B T m^* c / e\hbar H)}\right) \quad (1-4-31)$$

となる．左辺に測定した振動強度を与え，左辺の $const.$ をパラメータとしてフィッティングを行うことにより有効質量 m^* を見積もることができる．また温度 $T =$ 一定での振動強度の磁場変化を考えるとディングル因子により

$$\ln\left[\Delta C_{ij} \sqrt{H_0} \sinh(2\pi^2 k_B T m^* c / e\hbar H_0)\right] = const. - 2\pi^2 k_B T_D m^* c / e\hbar H \quad (1-4-32)$$

となる．有効質量 m^* がわかっていれば横軸を磁場の逆数 $1/H$ とした直線の傾きからディングル温度 T_D を見積もることができる．

次章では本研究に用いた測定系と実験方法について述べる．

第2章 測定系

2-1 弾性定数

結晶に入射された超音波は歪み波として伝搬し、結晶中に歪みを誘起する。格子の歪みは希土類化合物の $4f$ 電子など軌道自由度をもつ電子系の電子四重極子と結合し、その電子状態に摂動として作用する。したがってその四重極子感受率の実部である弾性定数や虚部である超音波吸収を測定することにより電子状態や相転移などの情報を得ることができる。本研究ではパルス超音波を物質中に伝搬させ、その弾性定数と吸収係数を測定する。

良く研磨された測定試料面に各種の接着剤により接着されたトランスデューサーに標準信号発信器から発生させた電気パルス信号を入力するとトランスデューサーは電気信号を超音波パルスに変換し、試料中を歪み波として伝搬する。試料の両端面で反射を繰り返したパルスエコーはもう一方の端面のトランスデューサーにより再度電気信号に再変換され、検出器へ送られる。実験中はオシロスコープでパルスエコーの様子を常に監視している、理想的なパルスエコーならば図の様に $\exp(-\beta t)$ に比例して減衰する超音波エコーをオシロスコープ上で観測できる。測定試料の長さを l [m]、隣接したパルスエコーの時間間隔を T [sec] とすると試料中の音速は $v = 2l/T$ [m/sec] で与えられる。音速の絶対値の測定はパルスエコー間隔をオシロスコープ上で直接肉眼により読み取っているため測定精度には限界があり、数%の誤差が生ずる。音速よりも弾性定数が物理的に重要である。弾性定数は $C = \rho v^2$ [J/m³] と定義される。ここに ρ [kg/m³] は試料の密度である。正方晶系である CeRu_2Si_2 で必要とされる弾性定数については後述する。

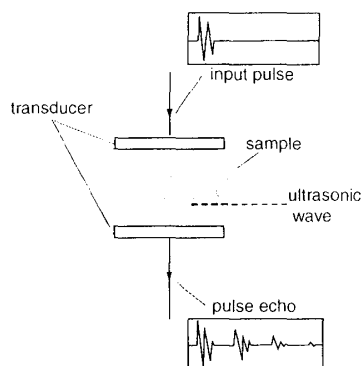


図 2-1-1 試料中を伝搬する超音波

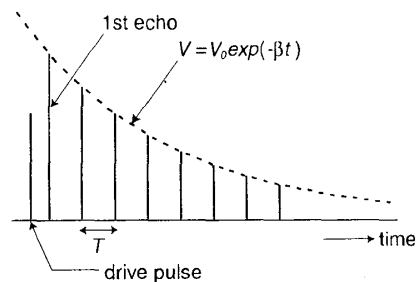


図 2-1-2 パルスエコーの模式図

2-2 位相比較法

結晶の弾性定数や超音波吸収係数の温度や磁場依存性を測定し、得られる弾性的性質は格子歪みと結合した電子系状態を敏感に反映しているため、高精度の測定が要求される。特に音響ドハース効果では微小な量子振動を検出するのに十分な分解能を確保する必要がある。我々は位相比較法を用いることによりこの問題を克服している。以下に位相比較法の原理について述べる。

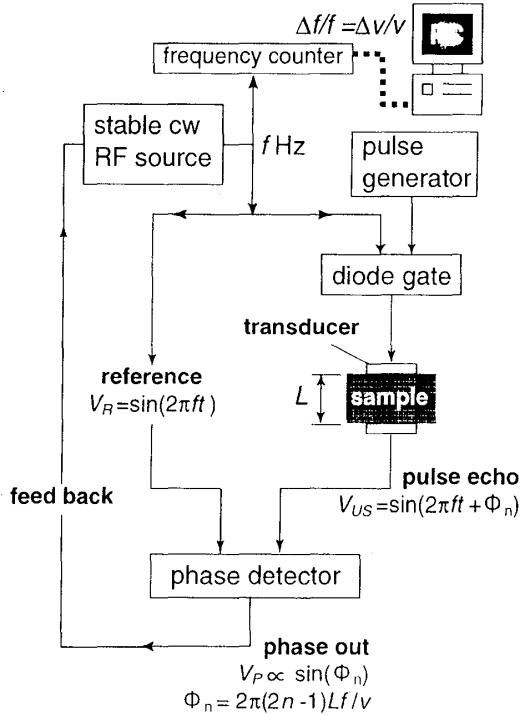


図 2-2 位相比較法の原理図

図 2-2 に位相比較法[45]のブロック図を示す。標準信号発生器から発生した周波数 f [Hz] をもつ正弦波は試料側と参照信号側に分岐される。試料側の信号はダイオード・ゲートスイッチにより $0.5 \mu\text{sec}$ 程度の幅を持つパルス信号に整形され、入射される。試料の両端面で反射を繰り返した超音波パルスには参照信号との間に遅延による位相差 ϕ が発生する。即ち第 n 番目のパルスエコーに注目すると試料中を $(2n-1)l$ の長さを余計に伝搬しているため、遅延時間は

$$t_n = \frac{(2n-1)l}{v} \quad (2-1)$$

となる。ミキサーのアナログ積算器としての機能を利用して位相検出を行う。参照信号側の電圧を

$$V_{ref} = A \cdot \cos(2\pi ft) \quad (2-2)$$

とすると、 n 番目のパルスエコー信号は

$$V_{sample} = B \cdot \exp[-\alpha(2n-1)l] \cdot \cos(2\pi ft + \phi_n) \quad (2-3)$$

と書ける。ここで A, B は振幅を表す定数、 α は単位長さあたりの吸収係数である。また ϕ_n は遅延に対応した位相差である。位相検出器の中で(2-2)式と(2-3)式で表された信号が掛

け合わされ、出力は

$$\begin{aligned} V_{out} &= V_{ref} \cdot V_{sample} \\ &= \frac{1}{2} AB \exp[-\alpha(2n-1)l] \cdot \{\cos(4\pi ft + \phi_n) + \cos(\phi_n)\} \end{aligned} \quad (2-4)$$

ローパスフィルタによって式(2-4)内第 1 項の交流成分をカットすれば式(2-5)に示す位相差だけに依存する直流出力を取り出すことができる。

$$V_{phase} = \frac{1}{2} AB \exp[-\alpha(2n-1)l] \cdot \cos(\phi_n) \quad (2-5)$$

さて、 n 番目のパルスエコーの位相差 ϕ_n と音速 v の間には式(2-1),(2-2)から次の関係がある。

$$\phi_n = 2\pi(2n-1)l \cdot \frac{f}{v} \quad (2-6)$$

試料中の音速 v が磁場や温度で変化すると位相差 ϕ_n が変化するため V_{phase} の直流出力の変化を得られる。今、直流出力 V_{phase} が常にゼロになるように標準信号発生器にフィードバックをかけ、周波数 f を Δf だけ変化させると、位相差 $\Delta\phi_n$ は常に一定値をとり、(2-7)から試料中の音速の相対変化を周波数の相対変化として読み取ることができる。

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta f}{f} \left(+ \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta f \Delta l}{fl} \right) \quad (2-7)$$

式(2-7)は近似を行っており、本研究の CeRu_2Si_2 のように音速の変化が巨大な系では式(2-7)内の高次項も考慮しなければならない。位相比較法による測定では上述の通り音速 v の変化量に比例して超音波の周波数(角周波数)を変化させるので、測定されている超音波の波数は一定に保たれている。

$$k_s = \frac{\omega}{v} = \frac{2\pi f}{v} \quad (=const) \quad (2-8)$$

測定は 5~100 MHz 程度の周波数で行っている。しかし測定周波数は圧電素子の固有振動数に左右されるため、ほとんどの測定では基本周波数として縦波 12~14 MHz, 横波 8~10 MHz, 高調波としてその奇数倍 (3 倍, 5 倍, 7 倍, 9 倍) の固定周波数を用いている。標準信号発生器は(RACAL-DANA 9082)を用いている。またオシロスコープ上で表示される高次のパルスエコーを測定に利用すると試料の有効長 $(2n-1)l$ が大きくなるので位相差 ϕ_n も大きくなり分解能の向上が期待できるが、逆に吸収係数に比例したパルスエコーの減衰が起こるため、出力は必然的に小さくなる。音響ドハース効果や非常に小さな異常を観測する場合は超音波の入力パワーを上げ、発信機の周波数を高くすることで分解能を上げることができる。試料内部のひび(碧開性によるもの)や接着面の凹凸による超音波の散乱は超音波エコー信号の強度を著しく減少させ、よい分解能での実験を困難にする。試料の表面処理と精密な圧電素子の接着は慎重に行う必要があり、高精度の測定を実現するためにはある程度の熟練を要する。いずれにせよ各試料に最適な測定状態を模索し、試行錯誤を繰り返すことが重要である。

2-3 超音波吸収

超音波吸収[46],[47],[48]の測定にはパルス受信器に(MATEC PULSE MODULATOR 606)を用いた。MATEC 社の装置はパルス発信器の機能も兼ね備えているが、本研究ではパルスエコーの受信側のみに使用し、発信器は(RACAL DANA 9087)標準信号発生器を使用した。受信器側からビデオ出力されたパルスエコーはオシロスコープに入射され、同じく MATEC 社の指数函数発生器(MATEC EXPONENTIAL GENERATOR 1204B)によって出力された指数函数の減衰曲線を重ねて表示させる。理想的なパルスエコーの列は単位時間当たりの吸収係数 β [dB/sec]によって指数函数的に減衰するはずなので指数函数発生器の曲線をフィットさせて指数函数の係数を随時読み取り、コンピューターに入力し同時に計算処理を行う。フィットは手動操作で行う。超音波吸収の実験は吸収が大きな試料の場合など、パルスエコーの状態が悪い場合は困難を極める。パルスエコー消失が起こり、エコーが1つしか観測されなくなる場合は単独のパルスエコーの電圧変化を記録するなど工夫が必要である。オシロスコープ上のパルスエコーの電圧 V は $V=V_0\exp(-\beta t)$ と表せるので1番目のエコーと2番目のエコーの電圧をそれぞれ V_1, V_2 とすれば、吸収係数 β は

$$\beta = \frac{20 \log_{10}(V_1/V_2)}{t_0} \quad (2-9)$$

とかける。ここで t_0 [sec]は隣り合うエコーの時間間隔である。試料長を l [m]とすれば上式は超音波の強度が試料中を $2l$ だけ進む間に $20 \log_{10}(V_1/V_2)$ [dB] 減衰することを意味する。したがって単位長さ当たりの吸収

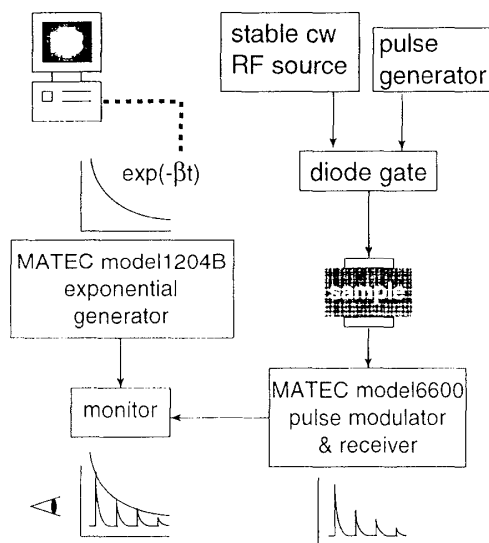


図 2-3 超音波吸収測定の様式図

係数 α [dB/m]は

$$\alpha = \frac{\beta}{v} = \frac{20 \log_{10}(V_1/V_2)}{2l} \quad (2-10)$$

となる。デバイ緩和[49]を示す系では超音波吸収係数は測定周波数 $f = \omega/2\pi$ に依存している。緩和時間を τ とすると吸収係数 $\alpha(\omega)$ は ω^2 に比例し

$$\alpha(\omega) = \frac{C_\infty - C_0}{2\rho v^3} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2-11)$$

と書ける。緩和の現象論について詳しくは付録で述べる。ここで ρ は試料の密度、 v は音速である。また $C_\infty - C_0$ は弾性定数の高周波極限と低周波極限の変化量の差である。超音波吸収が観測される場合には通常弾性定数にも周波数依存性がみられる。さらに、緩和時間と測定周波数域が一致すると誘電率にみられる誘電分散[50]と同様に超音波分散が観測される。本研究では超音波吸収の結果を(2-11)式を用いて解析する。

2-4 トランスデューサ

本研究では圧電素子として LiNbO_3 を用いた。図 2-4 に模式図を示す。 LiNbO_3 は水晶と比較して電気-機械変換効率が優れているため(LiNbO_3 : $K = 0.2 \sim 0.7$, 水晶: $K = 0.1$)、低い入力パワーでも良好な超音波が得られる。よって極低温実験でトランスデューサからの発熱を強力に抑えるためには LiNbO_3 の利用が有効であった。また単結晶 LiNbO_3 からカットする方向により特定の横波・縦波を選択できるという利点がある。代表的な方向にカットされたウエハーが市販されており、本研究では縦波用圧電素子は $36^\circ Y$ カット($K = 0.49$, $N = 3615 \text{ Hz} \cdot \text{m}$)、横波用は X カット($K = 0.68$, $N = 2400 \text{ Hz} \cdot \text{m}$)を用いた。厚さは $L = 0.25 \text{ mm}$ に研磨加工し、単位長さ当たり共振周波数定数 N から計算すると縦波用は $f = N/L \sim 15 \text{ MHz}$ 、横波用は $f = N/L \sim 10 \text{ MHz}$ となる。図 2-4 に示した様にトランスデューサは圧電結晶の表面に金を蒸着し電気入力端子とアース端子を設ける。

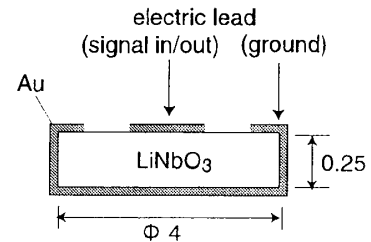


図 2-4 トランスデューサの構造

2-5 接着剤

トランスデューサと試料の間の接着剤には室温からヘリウム温度までの広い温度領域で音速の測定を行う為に複数の接着剤を使い分けた。150 K 以下の低温では RTV シリコーンゴム一液型脱酢酸タイプ（信越化学）を用い、100 K から 200 K まではチオコール LP31（東レチオコール）を用いた。

2-6 クライオスタット（低温装置）

絶対零度に近づくほど格子の熱振動や電子の熱励起が抑制されるので、低温実験は電子の基底状態を如実に観測することができる。低温環境を実現するための冷凍機は目的の温度領域に合わせたシステムを使い分ける必要がある。4.2 K から 0.4 K までの温度領域は主に ^3He 冷凍機、0.4 K 以下の温度領域は ^3He - ^4He 希釈冷凍機を用いている。それぞれのシステムの原理と概要を以下に示す。

2-6-2 ^3He 循環式冷凍機

本研究で用いたトップローディング型 ^3He 循環式冷凍機の概観図を図 2-6-2 に示す。このクライオスタットは本研究室で作成された[48]。 ^3He ガスの循環運転で最低温 450 mK を連続して得ることができる。簡便なシングルショットでは数時間最低温(400 mK)を維持できる。 ^3He ガスの体積は 20 l (大気圧換算)である。 ^3He ガスは地球上には殆ど存在せず、Li 原子に中性子線を照射して人工的に創られ、非常に高価な元素であるため、 ^3He ガスラインの完全遮蔽が必至である。本装置では微小な塵や空気が混入した場合も窒素トラップを用いて取り除くことができる。この ^3He クライオスタットには 14 T の超伝導マグネットが装備されており、12 T 以上の高磁場ではラムダチップを使用する。

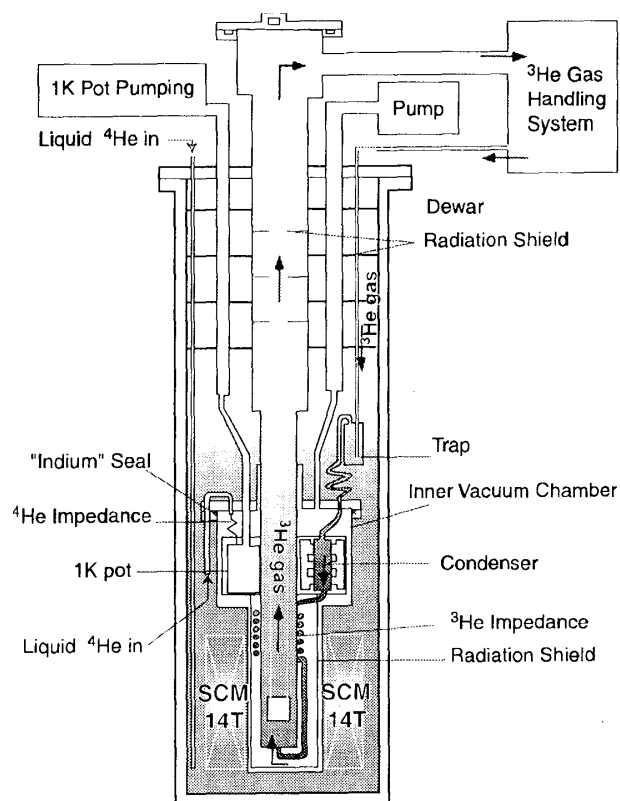


図 2-6-2 トップローディング型 ^3He 循環式冷凍機と超伝導磁石の模式図

2-7 温度計

試料の温度を測るには 1K 以下の温度領域では RuO_2 チップ抵抗温度計を用いた。30 K~1 K の温度領域ではセルノックス抵抗温度計(Lake Shore 社)を用いた。30 K 以上の高温領域では白金抵抗温度計(Lake Shore 社)を用いた。それぞれ温度校正したものを直流 4 端子法でナノボルトメーター(HP34420A)とカレントソース(KEITHLEY220)を用いて測定した。希釈冷凍機の温度領域(20 mK)では直流電流によるジュール発熱を極小にする必要があり電流を $I = 20 \mu\text{A}$ 以下とした。さらに RuO_2 チップ抵抗に焼結銀チップを接着し、表面積を増大させることによりカピツア熱抵抗の困難を克服している。測定には交流レジスタンスブリッジ(RV-ELECTRONIKKA 社)を用いた。また全てのセッティングにおいて試料と温度計の熱接触を良好な状態にさせるため、アピエゾングリースを用いた。

2-8 単結晶試料

本研究で使用した CeRu_2Si_2 単結晶試料は大阪大大貫研究室でテトラ・アーク炉を用いたチョクラルスキー引き上げ法によって作成された。この試料は壁開面をもっているため、[001]方向は容易に方位決定することができる。[100]方向と[110]方向は X 線背面ラウエ法によって方位決定し、放電カッターによって切り出された。

本研究では測定に 2 種類の試料を用いている。区別するため“sample#1”と“sample#2”と名づける。どちらも大阪大大貫研究室で作成された純良試料であるが“sample#1”に比べて“sample#2”は最近作成された新し

い試料であり残留抵抗は $RRR \sim 200$ である。“sample#1”の残留抵抗は不明であるが作成してから8年ほど経っている試料なので劣化している可能性がある。本論文の実験データは弾性定数の温度依存性と、磁場依存性では C_{33} の一部の測定と超音波吸収測定で“sample#2”を用いた。その他の測定は全て“sample#1”を用いた。図表上にも用いた試料を区別するために(#1)、(#2)と明記しておく。

第3章 実験結果

3-1 弾性定数の温度依存性

図 3-1-1 に CeRu_2Si_2 の弾性定数の温度依存性の実験結果を示す。4.2 K と 78 K における各モードの弾性定数と音速を表 1 に示す。 CeRu_2Si_2 では縦波弾性定数 C_{11} と C_{33} のみソフト化が現れ、横波弾性定数 C_{44} と C_{66} は単調にハード化する。 CeB_6 [51] や CeSb など 4f 電子が局在している系の弾性定数では対称性を低下させる横波超音波に顕著なソフト化が見られ、四重極子感受率として理解できる。しかし、 CeRu_2Si_2 では図 3-1-1 に示したように対称性を低下させる横波超音波は単調にハード化し、対称性を低下させない体積歪みに関連した縦波超音波だけに顕著なソフト化が見られる。このような振る舞いは、基底状態で磁気秩序が存在せず 4f 電子が遍歴しバンドを形成していると考えられている CeSn_3 , CeNi , CeNiSn [52], CeCu_6 [11-17] などにも共通して見られる特徴であるため、

CeRu_2Si_2 が低温で遍歴電子系をなすという一つの根

拠である。縦波弾性定数において、約 20 K より低温で再びソフト化するのは近藤効果によってそれまでの基底状態よりも下のエネルギーレベルに一重項基底状態が新たに出現するためである考えられる。

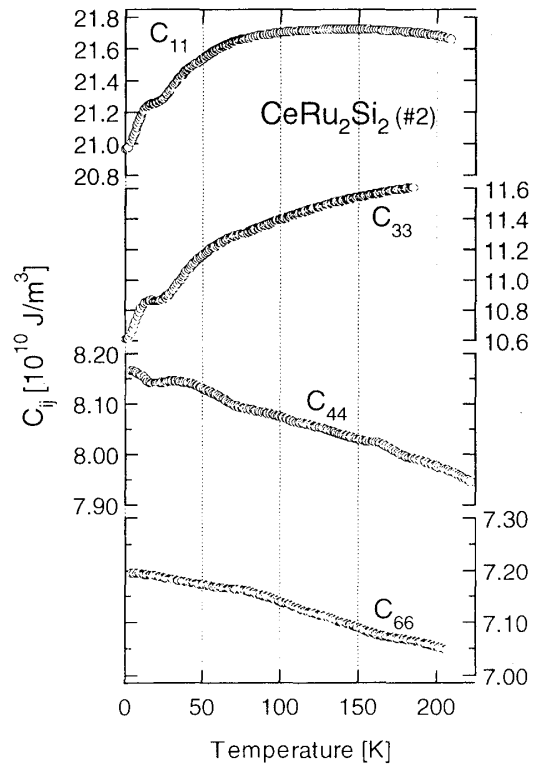


図 3-1-1 弾性定数の温度依存性

表 1 CeRu_2Si_2 の $T = 78 \text{ K}$ での弾性定数と音速の絶対値 (ここで密度 $\rho = 7.65 \text{ g/cm}^3$ とした)

弾性定数 $\times 10^{10} (\text{J/m}^3)$	音速 Km/sec
$C_{11} = 21.65$	1.68
$C_{33} = 11.30$	1.22
$C_{44} = 8.09$	1.03
$C_{66} = 7.16$	0.97

3-2 弾性定数の磁場依存性

3-2-1 縦波弾性定数 C_{11}

図 3-2-1 に弾性定数 C_{11} の磁場依存性の実験結果を示す。超音波は[100]方向を伝搬する縦波で測定周波数は 13 MHz である。CeRu₂Si₂ は正方晶の主軸に垂直な c 面が壁開し易く、実験を行う際には試料に外力を加えることを極力避けるなど慎重に取り扱った。磁場はメタ磁性が現れる[001]方向に印加した。本研究では磁場方向は全て[001]方向に固定して行った。弾性定数 C_{11} は磁場を増加させると 0 T から 6 T 付近まで緩やかにソフト化し、7 T 付近から急激にソフト化が増大する。22 mK におけるメタ磁性転移点 $H_m = 7.65$ T では約 20 % の巨大なソフト化を観測した。メタ磁性転移点付近の 7 T から 8 T の狭い領域では超音波吸収が激しく、急激なエコーの消失が起こる。そのためメタ磁性転移付近の測定は困難を極めた。また、メタ磁性転移近傍では図 1-2-7 に示したように比熱係数 $\gamma = C/T$ が極めて大きくなっていることを考慮して磁場の掃引は極力ゆっくりと行い試料の温度を一定に保った。さらに磁場を止めて数分間熱平衡状態になるのを待って測定を行った。

転移後の 8 T から 9 T の間では弾性定数はメタ磁性転移前の変化量と比較してやや緩やかにハード化し、10 T において零磁場の値まで回復する。約 15 T までハード化が観測された。零磁場と 15 T の絶対値を比較すると 15 T での絶対値は約 2 % 増している。メタ磁性転移を起こす転移磁場は温度上昇にともなって高磁

場側に移動してゆき、4.2 K では $H_m = 8.1$ T まで上昇する。また、メタ磁性転移点のソフト化の大きさは温度上昇にともなって急速に減少し 4.2 K では 5 % であった。ソフト化の大きさの温度依存性は弾性定数 C_{33} の実験結果と併せて後述する。メタ磁性転移の前後を通して昇磁と降磁でヒステリシスは観測されなかった。今回の測定で図 3-2-1 の矢印 a に示すように 13.5 T 付近で弾性異常を初めて観測した。この弾性異常は 610 mK まで温度を上げても存在し、他のモード C_{33} , C_{66} でも恒常的に観測された。矢印 a の弾性異常は現在まで他の実験からは報告されておらず、もし超音波でのみ観測される異常であるならばより詳しい実験が必要である。最低温度の 22 mK から 610 mK の温度領域ではメタ磁性転移後の 9 T 付近から音響ドハース振動を観測した。温度上昇にともなってドハース振動の強度は弱まるが、約 1 K 程度までドハース振動を観測できた。

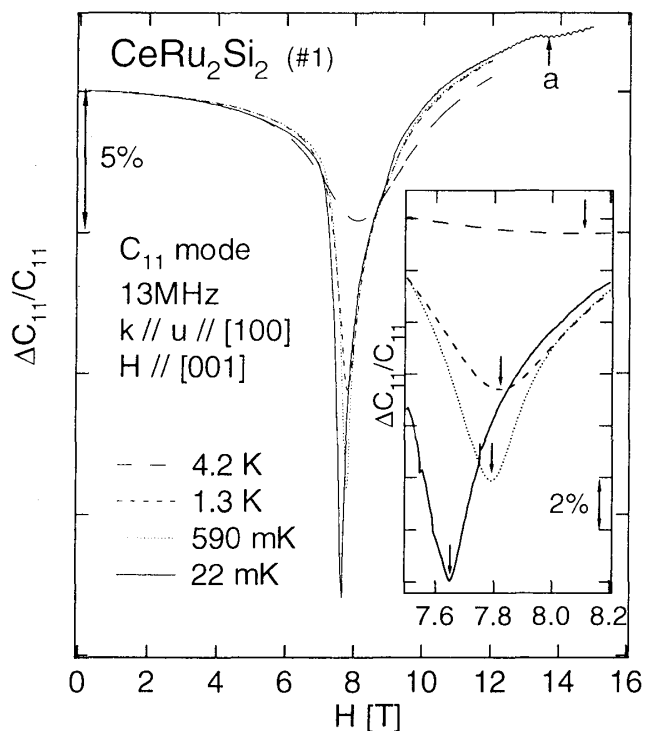


図 3-2-1 弾性定数 C_{11} の磁場依存性 (Sample#1)

これは本研究で用いた試料が不純物の極めて少ない純良単結晶である証拠である。図 3-2-2a に弾性定数 C_{11} の音響ドハース振動を示す。また、図 3-2-2a の 28.6 mK における音響ドハース振動を 11 T~15 T ($H_0 = 12.693$ T) の範囲でフーリエ変換して得られたドハース周波数のスペクトルを図 3-2-2b に示す。 β' , γ' , δ の3つのブランチとその高調波が観測された。 β , γ ブランチはメタ磁性転移前と後の両方で観測されている。ここにギリシャ文字に付いた「' (dash)」はメタ磁性転移後のフェルミ面であることを示す。バンド計算によれば δ ブランチは電子フェルミ面, β' , γ' ブランチは正孔フェルミ面であることがわかっている。図 3-2-2b を見ると δ ブランチが大きな振動強度を持っている。各ブランチのドハース周波数はそれぞれ $F_{\beta'} = 0.62 \times 10^3$ T, $F_{\gamma'} = 1.07 \times 10^3$ T, $F_{\delta} = 1.24 \times 10^3$ T である。交流磁化率の実験で観測された重い有効質量($m_{\omega}^* \sim 8.2 m_0$)を持つ ω ブランチ($F_{\omega} \sim 2.82 \times 10^4$ T)は超音波では観測できなかった。サイクロトロン有効質量は振動強度の温度依存性から決定できる。ディングル温度は振動強度の磁場依存性と先に求めたサイクロトロン有効質量から決定できる。今回は δ ブランチでのみサイクロトロン有効質量とディングル温度が計算でき、それぞれ $m_{\delta}^* = 3.5 m_0$, $T_{D\delta} = 1.2$ K が得られた。この結果は交流磁化率によって求められた値[21]と一致する。 β' , γ' ブランチでは正確な強度の温度依存性が得られず有効質量は計算できなかった。

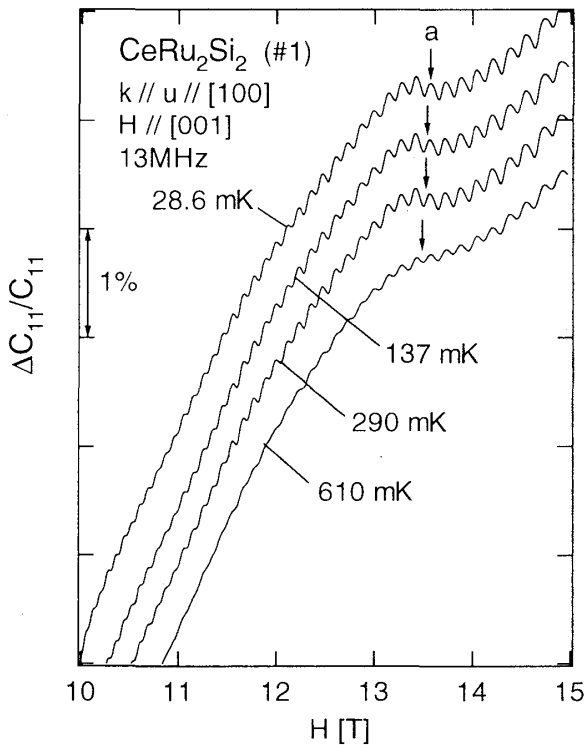


図 3-2-2a 弾性定数 C_{11} の磁場依存性におけるドハース振動 (Sample#1)

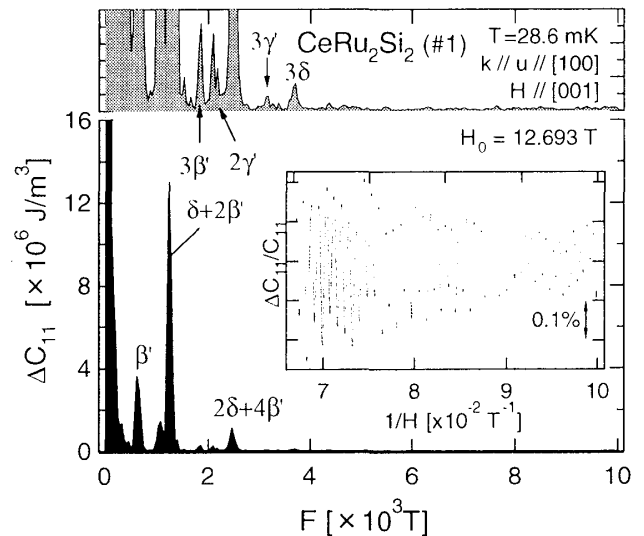


図 3-2-2b C_{11} のドハース信号から得られたフーリエスペクトル (Sample#1)

3-2-2 縦波弾性定数 C_{33}

図 3-2-3 に CeRu_2Si_2 の弾性定数 C_{33} の磁場依存性の実験結果を示す。この実験では sample#1 を用いた。希釈冷凍機を用いて 300 mK 以下の極低温領域で測定を行った。 C_{11} の測定は壁開面に垂直な [001] 方向に伝搬する縦波で測定周波数は 13 MHz である。弾性定数 C_{33} も C_{11} の実験結果と類似した磁場変化をしている。メタ磁性転移点の C_{33} のソフト化の大きさも温度に強度依存している。磁場の昇降にともなうヒステリシスは観測されなかった。弾性定数 C_{33} ではメタ磁性転移点において 100 mK で約 25 % のソフト化を観測した。さらに図 3-2-3 の挿図に示すように C_{33} ではメタ磁性転移近傍で複数の弾性異常を観測した。100 mK と 300 mK において 4 つの弾性異常が確認できる。 C_{33} でも転移点近傍で巨大な超音波吸収が存在し、30 mK のデータは吸収による急激なエコーの消失で観測不可能であった。このため 30 mK では転移近傍の 4 つの弾性異常のうち、転移磁場に近い 2 つの異常は観測できなかった。

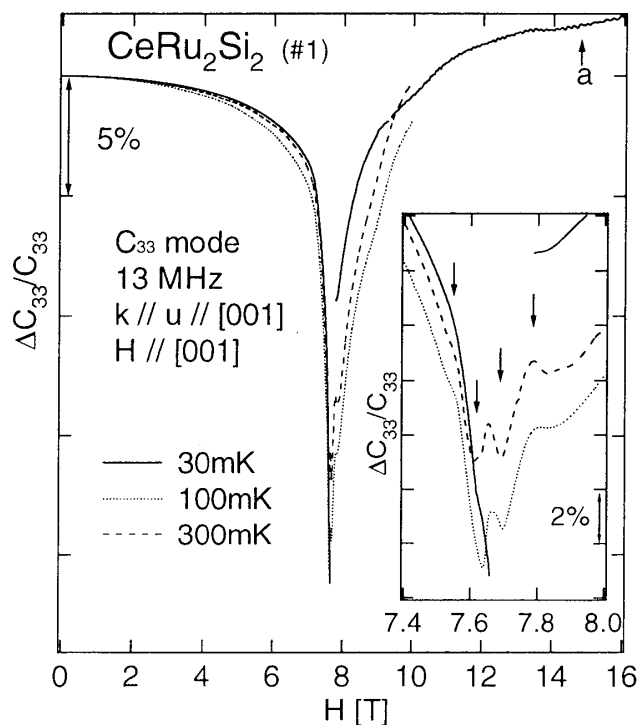


図 3-2-3 弾性定数 C_{33} の磁場依存性 (Sample#1)

図 3-2-4 に sample#2 の弾性定数 C_{33} の磁場依存性の実験結果を示す。 ^3He クライオスタットを用いて 4.2 K~0.55 K までの領域を測定した。0.55 K ではメタ磁性転移点において 30 % 以上のソフト化を観測した。この結果は前述の sample#1 のソフト化よりも大きく、試料依存性があると考えられる。0.55 K では 7.6 T でエコーが消失し、データが途切れたので高磁場側から降磁で測定したデータを繋げた。降磁では 2 つのピークが観測されたがこのときのエコー状態はかなり悪く再現性は得られなかった。1.3 K と 4.2 K では sample#1 で観測されたメタ磁性転移近傍の複数の弾性異常は観測されず、単一のピークのみ観測された。

以上の C_{11} と C_{33} のメタ磁性転移におけるソフト化の大きさを温度プロットしたのが図 3-2-5 である。 C_{11} と C_{33} とともに絶対零度に向かって収束する傾向がある。帯磁率 4χ のピーク値も低温で一定値に向かっていく。この結果は D. Weber [C] らの報告と一致しているが、彼女らの測定した C_{33} のソフト化の大きさは 50 % と今回測定した結果よりも大きい。試料依存性が考えられ、sample#2 は mK 領域で同程度のソフト化を示すと期待される。図 3-2-6 に 30 mK における弾性定数 C_{33} の音響ドハース振動を示す。 C_{33} では、 C_{11} で観測されなかったメタ磁性転移前の 1 T~7 T の低磁場領域でもドハース振動を観測した。図 3-2-7 にそのフー

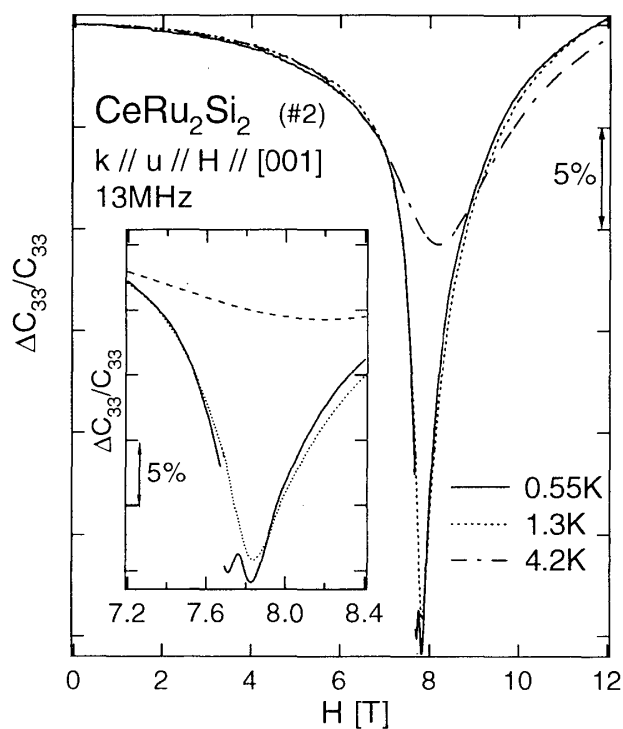


図 3-2-4 弾性定数 C_{33} の磁場依存性 (sample#2)

リエスペクトルを示す。メタ磁性転移後のドハーススペクトルは C_{11} で測定した結果と同様に β', γ', δ の3つのブランチを観測した。ドハース周波数も一致している。 C_{11} では測定されなかったメタ磁性転移前のドハーススペクトルでは β ブランチと γ ブランチの2つのブランチを観測した。ドハース周波数は $F_\beta = 0.55 \times 10^3 \text{ T}$, $F_\gamma = 0.98 \times 10^3 \text{ T}$ である。いずれも正孔フェルミ面であることがバンド計算からわかっている。交流磁化率の実験で観測された κ ブランチ ($F_\kappa \sim 1.70 \times 10^3 \text{ T}$) は観測されなかった。

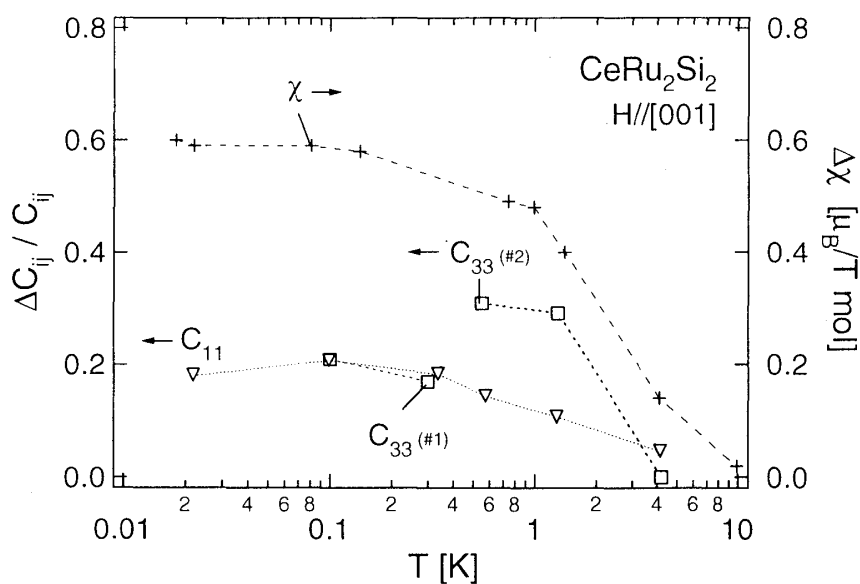


図 3-2-5 弾性定数 C_{11} および C_{33} のメタ磁性転移点におけるソフト化のピークの温度依存性とメタ磁性転移点における微分帯磁率のピークの温度依存性[A]

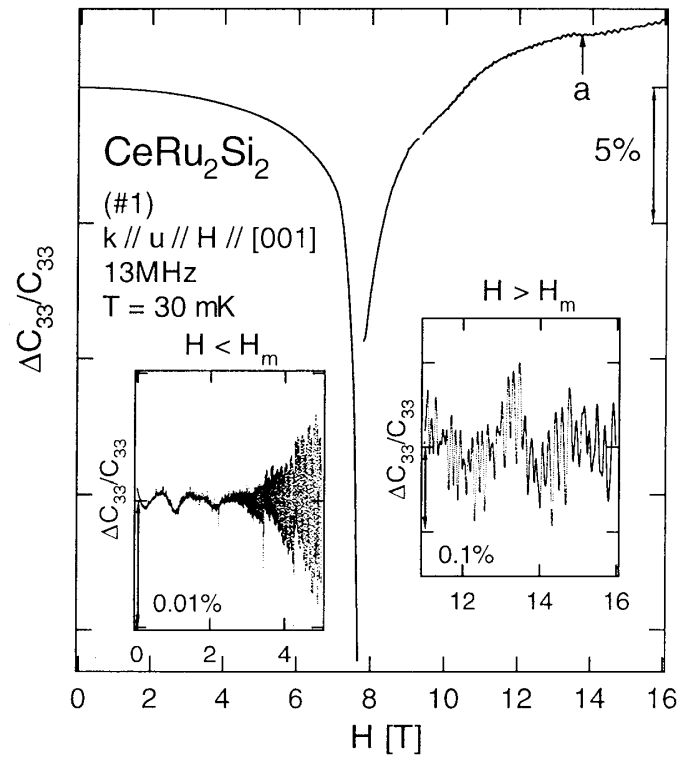


図 3-2-6 メタ磁性転移前後の弾性定数 C_{33} のドハース振動 (sample#1)

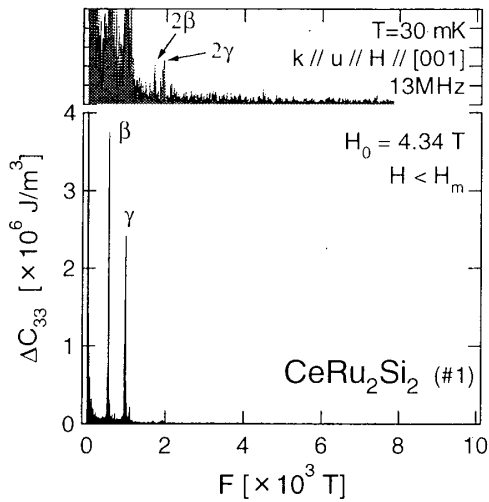


図 3-2-7a 弾性定数 C_{33} のメタ磁性転移前のフーリエスペクトル (sample#1)

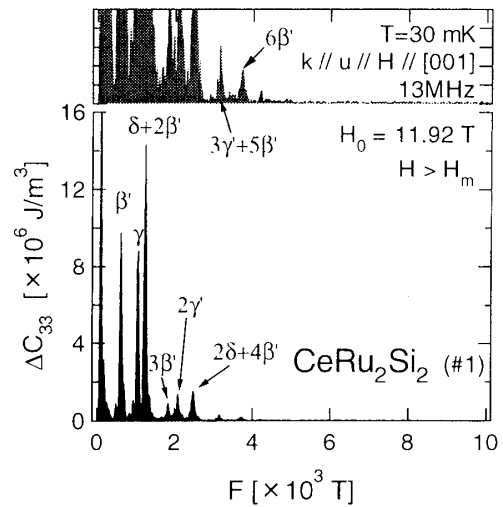


図 3-2-7b 弾性定数 C_{33} のメタ磁性転移後のフーリエスペクトル (sample#1)

3-2-3 横波弾性定数 C_{44}

CeRu_2Si_2 の弾性定数 C_{44} の磁場依存性の実験結果を図 3-2-8 に示す。希釈冷凍機を用いて 50 mK と 100 mK において [001] 方向に磁場をかけて測定した。超音波は [100] 方向に伝搬し、壁開面に垂直な [001] 方向に変位する横波で測定周波数は 7.5 MHz である。7.8 T に向かってメタ磁性転移に対応するソフト化が観測されるが、100 mK におけるソフト化の大きさは約 0.5 % と縦波の場合と比較して非常に小さい。この物質のメタ磁性転移が大きな体積歪みを伴う転移であるため、体積歪みに関係する縦波にのみ大きなソフト化が現れると考えられる。後述する横波 C_{66} モードもソフト化が約 0.8 % と小さい。相転移を記述する秩序パラメータは体積歪みと深く関連していると考えられる。急激にソフト化する磁場領域は縦波と同様に 7 T~9 T と狭く、この転移がごく狭い磁場領域で起こっていることを示している。50 mK と 100 mK の 2 つの結果だけを見る限りでは大きな温度依存性は見られない。

メタ磁性転移前後で縦波 C_{11} , C_{33} で観測されたような際立った弾性異常は見られない。メタ磁性転移後の弾性定数の絶対値は零磁場の絶対値に比べて 100 mK で 0.1 % 程度増加している。他のモードで恒常的に出現していた 14 T 付近の異常は C_{44} では観測されなかった。また、 C_{44} では音響ドハース振動は観測されなかった。

3-2-4 横波弾性定数 C_{66}

図 3-2-9 に CeRu_2Si_2 における弾性定数 C_{66} の磁場依存性の実験結果を示す。希釈冷凍機を用いて 100 mK から 450 mK までの温度領域で [001] 方向に磁場をかけて測定した。超音波は [100] 方向に伝搬し壁開面内の [010] 方向に変位する横波であり、

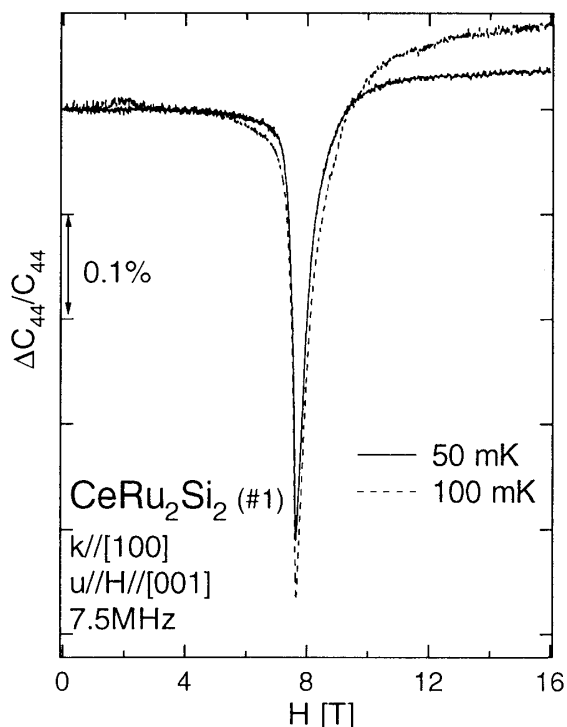


図 3-2-8 弾性定数 C_{44} の磁場依存性 (sample#1)

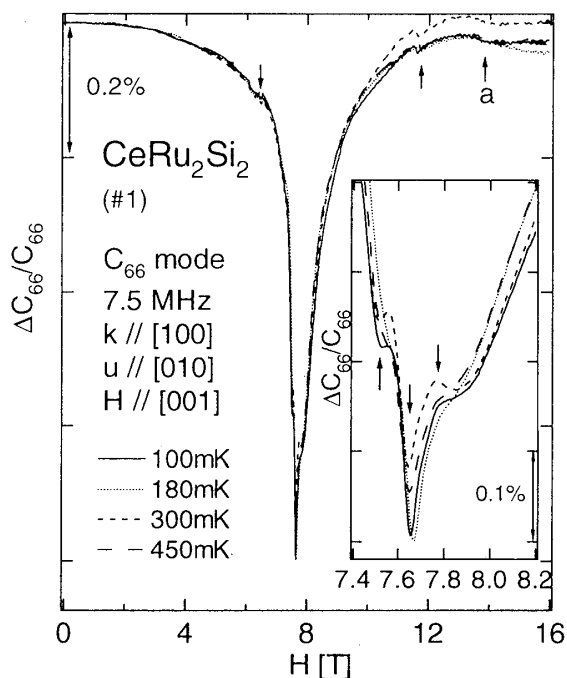


図 3-2-9 弾性定数 C_{66} の磁場依存性 (sample#1)

測定周波数は 7.5 MHz であった。弾性定数 C_{44} と同様にメタ磁性転移点でのソフト化は 0.8 % 程度であり縦波と比べると変化量は極めて小さい。また、この温度領域ではソフト化の大きさに温度依存性は見られない。

弾性定数 C_{66} ではメタ磁性転移点近傍とさらに 6.5 T 付近および 11.7 T 付近にそれぞれ 1 つずつ計 6 つの弾性異常を観測した。13.5 T 付近の弾性異常は弾性定数 C_{11} , C_{33} にも現れた異常である。

3-2-5 解析と考察

図 3-2-10 に C_{11} , C_{33} , C_{66} で観測された弾性異常の点を H - T グラフにプロットした CeRu_2Si_2 の磁気相図を示す。白抜ききのマーカーが本研究の超音波測定で得られた実験結果、黒色のマーカーがこれまでに報告されている比熱、熱膨張および弾性定数 C_{33} の実験結果である。まず 14 T 付近に注目すると C_{11} , C_{33} モードで恒常的に現れる弾性異常により新たな相境界線が存在する考えられる。この弾性異常の起源はまだはっきりとしておらず、更なる実験が必要である。本研究で得られたメタ磁性転移点の C_{11} のデータは D. Weber らによって測定された C_{33} (温度一定) の実験結果と一致している。図 3-4-11 に磁場変調法によるドハース効果の実験とバンド計算から報告されている、メタ磁性転移前後の電子の遍歴系と局在系を色分けした磁気相図を示す。10 K 以下の低磁場側で遍歴していた 4f 電子がメタ磁性転移後局在化すると考えられている。10 K

以上の高温側では局在系である。1 K 付近に見られる 2 つの相境界の間の相は遍歴系から局在系へ移り変わる途中の状態であり、価数揺動的な相であると考えられる。

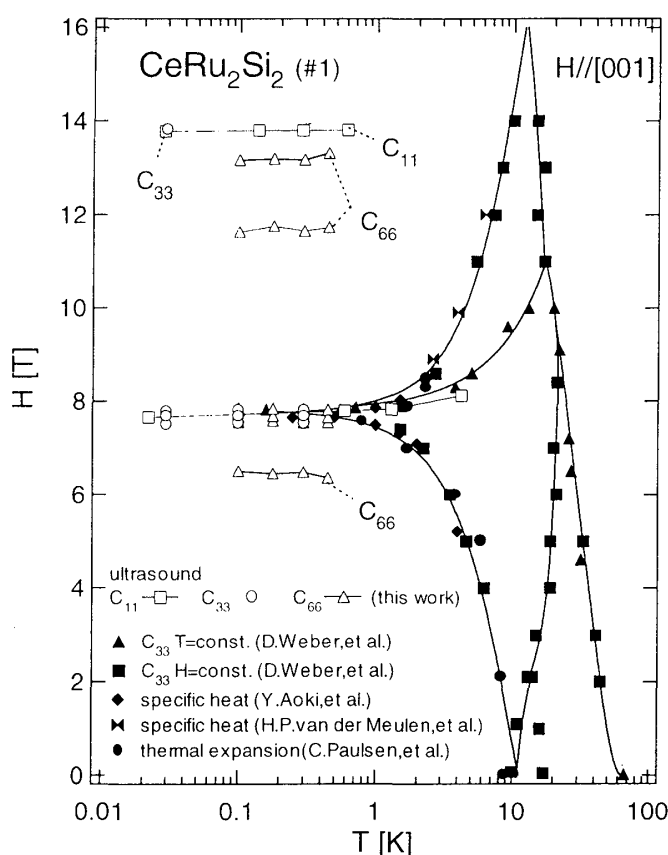


図 3-2-10 弾性異常から得られた CeRu_2Si_2 の磁気相図

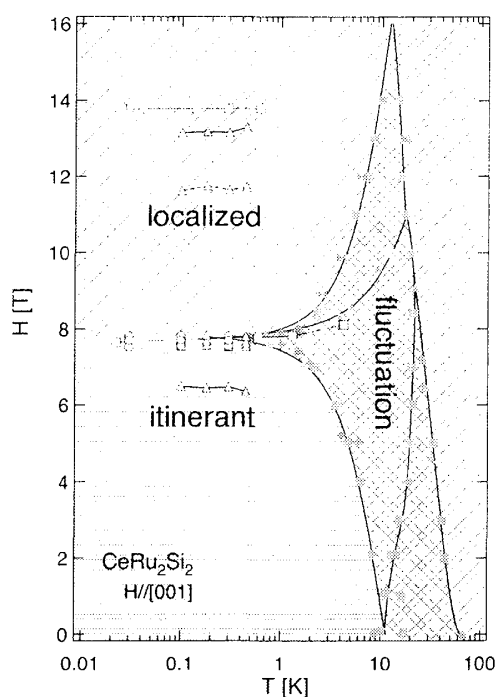


図 3-2-11 遍歴系と局在系を塗り分けた磁気相図

メタ磁性転移点近傍を拡大した磁気相図を図 3-2-12 に示す。メタ磁性転移点近傍で C_{33} に現れた複数の弾性異常と C_{66} に現れた異常はそれぞれが互いに重なり、30 mK ~ 450 mK まで 3 本の境界線があると考えられる。3 本のうち高磁場の相境界線は比熱より得られたダブルピークが極低温領域まで延長しているようにも見える。中央の相境界線は C_{33} においてダブルピークで最小値をとる点、 C_{44} , C_{66} においては最小値をとる点でありメタ磁性転移点に対応する。

これらのメタ磁性転移点付近の弾性異常の起源にはいくつかの可能性が考えられる。

- (i) 比熱に見られるダブルピーク構造と同じ起源を持つ相境界
- (ii) 音響ドハース信号がソフト化の緩やかになった極小点に強調されて現れた
- (iii) 転移点近傍における緩和時間の減少に伴う超音波分散の効果

(i) は比熱に見れるダブルピーク構造が低温で収束しもはや 0.5 K で単一のピークしか観測されておらず、低温側では区別できないことを考慮すると 1 K でのダブルピークの幅がそのまま 30 mK まで延長されているとは考えにくい。今回測定した 0.5 K ~ 1 K の温度領域で全ての弾性定数の磁場依存性においてダブルピーク構造は現れなかったが、D. Weber らの報告では弾性定数 C_{33} の磁場一定 ($H = \text{const.}$) で測定した温度依存性でダブルピーク構造が現れている。温度一定 ($T = \text{const.}$) の磁場依存性に現れたメタ磁性転移近傍の 3 つの弾性異常が同じ起源かどうかはまだわからない。

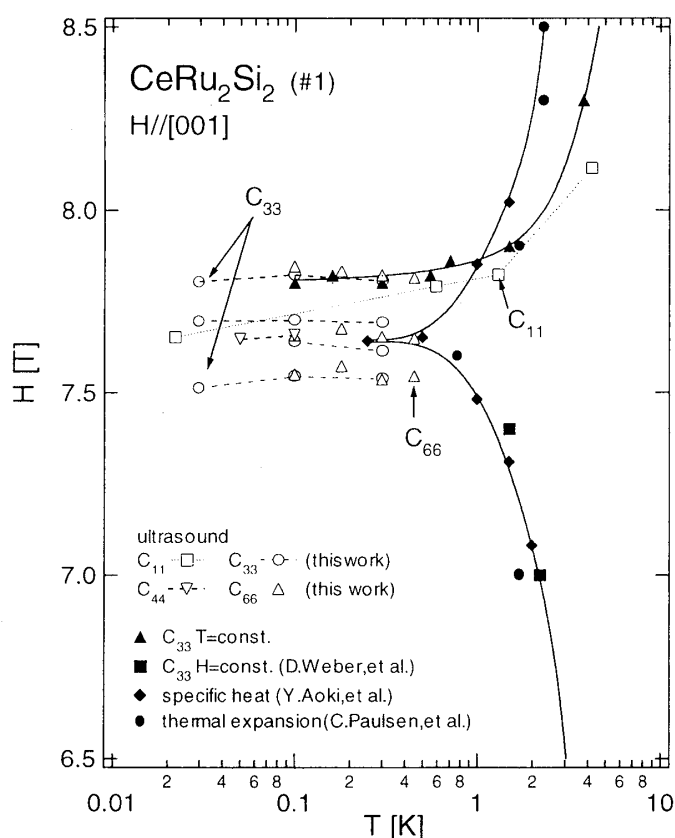


図 3-2-12 CeRu_2Si_2 のメタ磁性転移点近傍の磁気相図の拡大図 (sample#1)

(ii) の音響ドハース振動であるという可能性はメタ磁性転移における急激なソフト化によって転移前後のドハース振動が変化量の大きな部分に乗っているために確認できず、弾性定数の変化量が緩やかになる極小点付近のみに強調されて現れたという予測である。メタ磁性転移前後の弾性異常が 3 つの相境界線を描き、温度依存性でも一致するのは各温度で同じフェルミ面が見えていると考えれば説明できる。またドハース振動は $1/H$ に対して周期的に振動し、その強度は磁場に比例して大きくなることが予想される。しかしメタ磁性転移近傍の異常を音響ドハース振動と考えると周期振動を計算すると転移近傍の異常は $1/H$ には比例しておらず、高磁場領域でそれに対応した大きな振動が現れて

いない。よって音響ドハース振動であるとは考えにくい。

(iii) は量子臨界点において緩和時間が増大する臨界緩和（クリティカル・スローイング・ダウン）の影響により弾性定数に分散的效果が表れるという予測である。この超音波分散の可能性について超音波分散の測定結果から計算した緩和時間の磁場依存性と共に後述する。

3-3 超音波吸収係数の磁場依存性

3-3-1 超音波吸収係数 α_{33}

弾性定数の測定の際、メタ磁性転移点付近の磁場領域で超音波吸収が観測されたので、超音波吸収測定システムを用いて詳しく実験を行った。図 3-3-1 ~ 3-3-3 に 590mK, 1.3K, 4.2K における弾性定数 C_{33} とこのモードに対応する超音波吸収係数 $\Delta\alpha_{33}$ を示す。周波数は 15 MHz, 45 MHz, 75 MHz で測定した。4.2K においては 75MHz ではエコーが不安定になり測定できなかった。いずれの温度も弾性定数が急激にソフト化するメタ磁性転移点付近の 7 T ~ 9 T の狭い領域で吸収係数も発散的に増大している。高周波になるほど低磁場から吸収が始まり、吸収係数の絶対値も大きくなる。零磁場においても周波数に比例したバックグラウンドの存在が考えられるので、ここで示した $\Delta\alpha_{33}$ は零磁場でのバックグラウンドを差し引いた変化量である。全ての周波数において転移点近傍では $20 \times 10^2 \text{ dB/m}$ 以上の発散的な吸収が測定され、途中から測定不可能となった。より実験条件を改善し、できる限り転移磁場まで測定を行う必要がある。

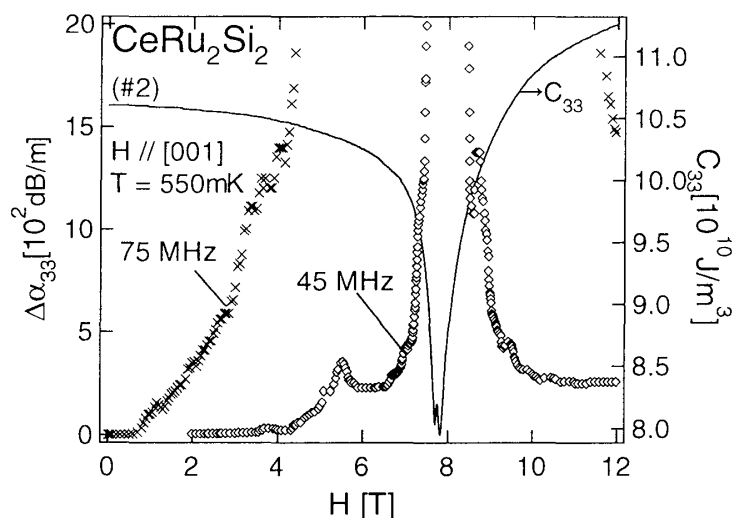


図 3-3-1 550mK における超音波吸収係数 $\Delta\alpha_{33}$ と弾性定数 C_{33} の磁場依存性 (sample#2)

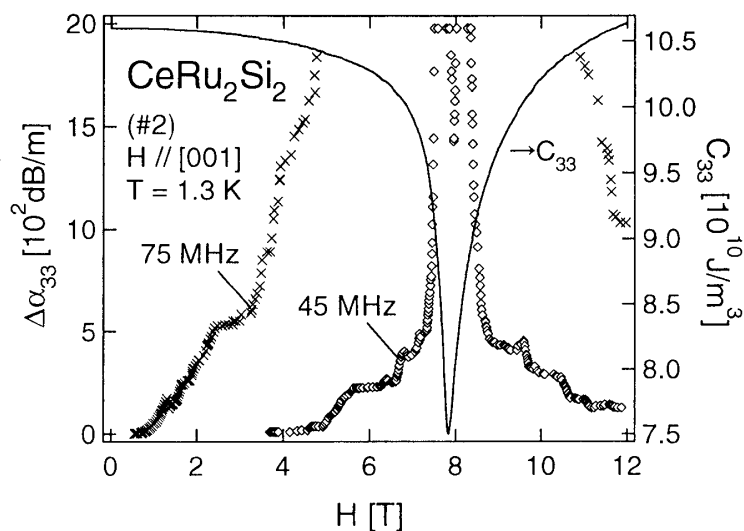


図 3-3-2 1.3 K における超音波吸収係数 $\Delta\alpha_{33}$ と弾性定数 C_{33} の磁場依存性 (sample#2)

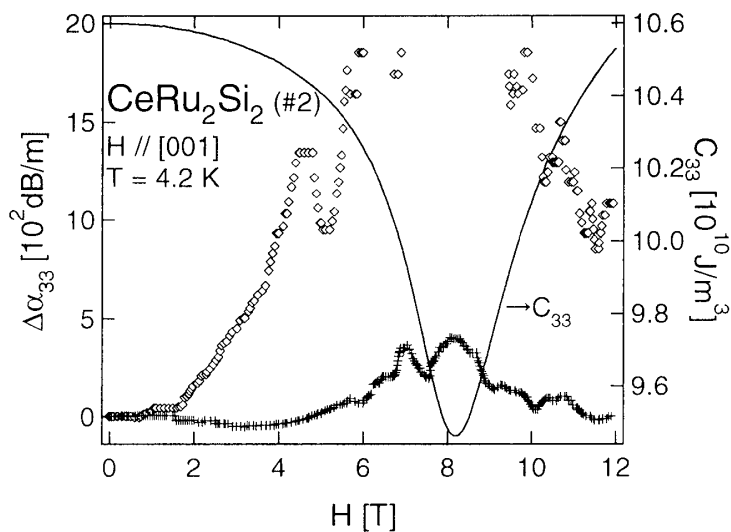


図 3-3-3 4.2 K における超音波吸収係数 $\Delta\alpha_{33}$ と弾性定数 C_{33} の磁場依存性 (sample#2)

3-3-2 解析と考察

誘電体におけるデバイ緩和と同様の現象論を用いて解析を行う。緩和の現象論について詳しくは付録で述べる。測定した吸収係数と弾性定数の磁場変化から緩和時間 τ の磁場変化を計算する。緩和の現象論は吸収の激しくなるメタ磁性転移点近傍の狭い領域でのみ適用されると思われるので転移点付近のデータが無い 75 MHz の結果は解析に用いなかった。また次の理由から 15 MHz のデータは用いなかった。測定周波数

45 MHz に比較すると 15 MHz は固体中の歪み波では指向性が乏しく次第に分散しつつ伝搬している可能性がある。メタ磁性転移近傍の吸収が激しい領域以外でも既にある程度の減衰が起きていることが経験上解っている。15 MHz と比較して 45 MHz 以上の高周波は固体中の歪み波が優れた指向性をもって伝搬をするため、高周波の方が吸収係数の絶対値が信頼できる。よって解析には 45 MHz の結果のみ用いた。付録の式 (A-11) 式から τ を計算すると

$$\tau = \frac{2\nu_{\infty} \{\alpha(\omega) - \alpha_0\}}{\omega^2} \left(-\frac{\Delta C}{C_{\infty}} \right)^{-1} \quad (3-1)$$

となり弾性定数の相対変化と吸収係数を代入すると緩和時間が得られる。式中の α_0 は超音波吸収のバックグラウンドである。実際は周波数に比例したバックグラウンドが存在すると考えられるが、零磁場における吸収係数を 0 とおくことでバックグラウンドを差し引いた吸収係数の変化量

$$\Delta\alpha(\omega) = \alpha(\omega) - \alpha_0 \quad (3-2)$$

が得られる。図 3-3-4 と図 3-3-5 にそれぞれ 550 mK と 1.3 K における緩和時間 τ の計算結果を示す。転移点近傍の磁場領域では吸収係数が得られなかったため計算できなかった。しかし緩和時間の大体の傾向はみてとれる。緩和時間は低磁場から約 10^{-11} sec 程度のオーダーではほぼ一定値を取り、7.5 T 付近から急激に増加している。メタ磁性転移後は約 8.5 T で転移前の緩和時間に戻り、以降磁場を増加しても一定の値をとりつづける。データは途中で切れているがメタ磁性転移点 $H_m = 7.9$ T では $10^{-8} \sim 10^{-9}$ sec オーダーまで緩和時間が增大していると予想される。この結果から考察される超音波分散の可能性については次章のまとめで述べる。

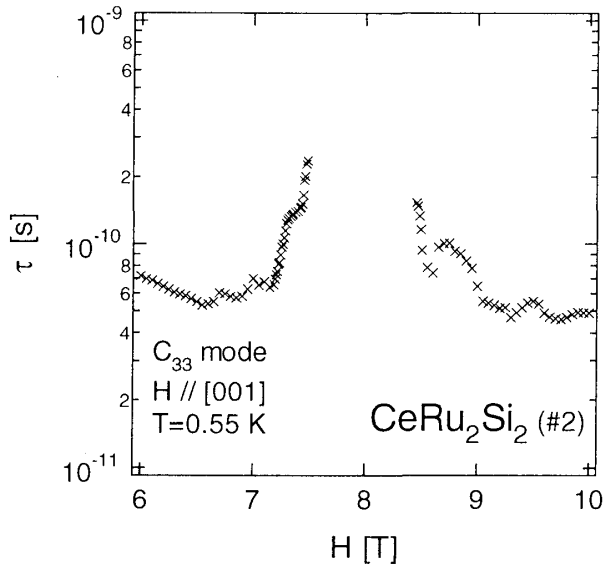


図 3-3-4 吸収係数 $\Delta\alpha_{33}$ から決定した 550 mK における緩和時間 τ の磁場依存性 (sample#2)

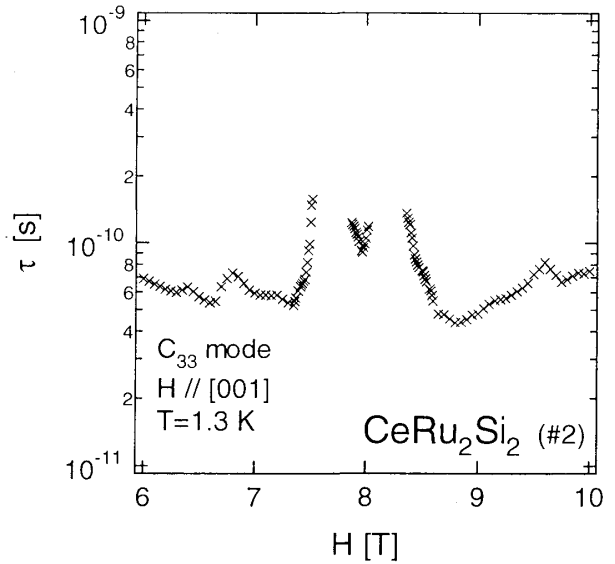


図 3-3-5 吸収係数 $\Delta\alpha_{33}$ から決定した 1.3 K における緩和時間 τ の磁場依存性 (sample#2)

第4章 結論と課題

4-1 まとめ

本研究では音波の立場から CeRu_2Si_2 のメタ磁性転移における $4f$ 電子の振る舞いを研究するために、極低温、高磁場環境で純良試料を用いて弾性定数を測定した。メタ磁性転移点近傍は急激なソフト化と超音波吸収が同時に発現するため、弾性定数の測定は困難を極めた。本研究で得られた結論は下記の3点である。

- 1 メタ磁性転移近傍で観測された複数の弾性異常から 30 mK ~ 4.2 K の温度領域での転移近傍の詳細な相図を明らかにした。
- 2 音響ドハース信号を観測し、電子フェルミ面 β' , γ' と正孔フェルミ面 δ を確認した。 δ ブランチで重い有効質量 $m^* = 3.5 m_0$ とディングル温度 $T_D = 1.2$ K を決定した。
- 3 メタ磁性転移近傍の超音波吸収実験から、デバイ緩和の現象論を用いて緩和時間の磁場依存性を計算し、緩和時間のオーダー $\tau \sim 10^{-11}$ sec を見積もった。メタ磁性転移点に向かって緩和時間が増大する傾向も観測した。

以下に得られた結論をまとめ、今後の課題について述べる

4-1-1 弾性定数

弾性定数 C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} の温度変化と磁場変化を測定した。温度変化は縦波弾性定数のみソフト化を示し、横波弾性定数では降温と共に単調にハード化した。これはバルクモジュラスの異常であると考えられる。磁場変化は数十 mK の温度領域のメタ磁性転移点近傍で縦波弾性定数 C_{11} , C_{33} に 20 ~ 30 % の巨大なソフト化を観測した。横波弾性定数 C_{44} , C_{66} のソフト化の大きさは 0.5 ~ 1.0 % であり、縦波と比較すると約 30 倍の差がある。縦波超音波は対称性を保持する歪み成分を持つのにに対し、横波超音波は対称性を低下させる歪みを成分に持つ。これより、体積歪みに関係した縦波モードにのみに大きなソフト化が観測された原因は、メタ磁性転移近傍での大きな体積膨張と深く関係しているからであると考えられる。巨大なソフト化についての解釈は今後の課題であるが、ここでは磁化測定によるドハース効果とバンド理論から説明されている電子の遍歴性、局在性の観点から考察を進める。図 4-1 に遍歴系と局在系の電子分布のイメージを示す。遍歴系では $4f$ 電子は伝導電子と混成して結晶中を動き回っているため、格子点における Ce の価数は局所的に電子の 1 つ足りない 4 価になっていると仮定される。フェルミ面の研究から遍歴 $4f$ 電子がメタ

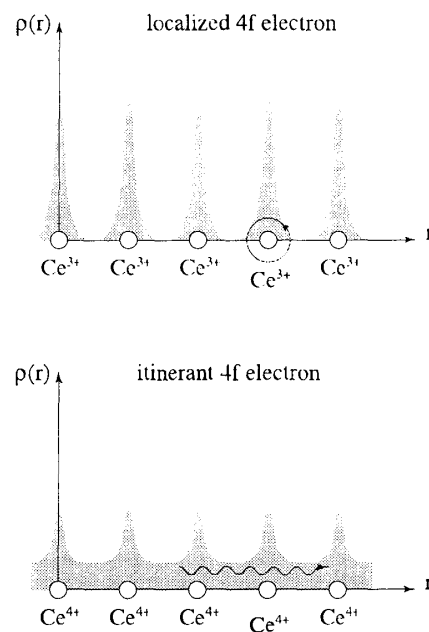


図 4-1 遍歴電子系と局在電子系の電荷分布のイメージ

磁性転移近傍で徐々に各格子点に束縛されてゆき、局在化するのではないかと考えられている。即ち価数に注目するとメタ磁性転移近傍では Ce 4 価が徐々に 3 価に入れ替わる価数揺動状態にあると考えられる。伝導電子と混成して結晶中を遍歴していた 4f 電子が局在し Ce の電子軌道に格納されることによりイオン半径が増大し、それが原因で体積膨張が起こり得ると考えられる。図 1-2-18 で示したバンド計算によるフェルミ面の図でもトポロジ的な解釈が可能である。図 1-2-18 でメタ磁性転移後の δ ブランチの電子フェルミ面に注目されたい。局在系のフェルミ面に電子を 1 個加えると（磁場を下げ、電子が伝導電子と混成した遍歴 4f 電子がバンドに入ると）フェルミ面の断面積が大きくなったとも解釈できる。さらに、弾性定数ではソフト化の大きさが絶対零度に向かって発散せず一定値に収束する。この結果は微分帯磁率の結果と一致しており、メタ磁性転移近傍では、連続的に電子系が別の状態へ移行していることを示唆している。

以上の考察から CeRu_2Si_2 のメタ磁性転移は体積膨張に深く関連した二次的な転移であると結論付けられる。また、メタ磁性転移の秩序パラメータは体積歪みと強く結合していると考えられる。次にメタ磁性転移点前後で観測された複数の弾性異常について考察する。まず第 1 に、 C_{44} を除く全てのモードに出現した 13.5 T 付近の弾性異常はこれまでのところ 30 mK ~ 610 mK までの温度範囲で恒常的に存在し、再現性も得られていることから、何らかの新たな相境界であると考えられる。この弾性異常の原因究明のためにも 13.5 T 付近の磁場領域で実験を繰り返す必要がある。それには 13.5 T 付近での超音波吸収、磁歪、音響ドハース効果から有効質量の磁場変化等の実験が考えられる。尚、 C_{44} ではノイズが多くこの弾性異常を確認できなかったが、良いエコー状態を実現できれば C_{44} でも観測可能であると予想される。

第 2 に、メタ磁性転移点を中心に 0.5 T 幅程度の磁場領域で観測された複数の異常は、メタ磁性転移が極低温において 7.5 T ~ 7.8 T の非常に狭い領域で起こっており、しかもこの狭い領域内で複雑な様相を呈していることを示している。今回の測定ではおおまかに見て 3 つの相境界を得たが、比熱の磁場変化で観測されるダブルピークのように低温で収束することなく、ほぼ等間隔で絶対零度まで伸びている。

超音波吸収実験は、巨大なソフト化が観測された弾性定数 C_{33} に対応する超音波吸収係数 α_{33} を測定した。デバイ緩和式より決定した緩和時間の大きさは、メタ磁性転移前後の 5 T ~ 7.2 T, 8.5 T ~ 11 T の磁場領域ではほぼ一定の $\tau \sim 10^{-11}$ sec であった。測定周波数 45 MHz において 5 T 付近から既に約 2.5×10^2 dB/m の超音波吸収が起きているように見える。これらの弾性異常はメタ磁性転移における電子系の遷移に伴い、何らかの複数の過程を経て電子系の遷移が起こっている可能性も考えられる。この弾性異常の起源は未解明のため詳細な実験が必要である。

4-1-2 超音波吸収

超音波吸収実験は、巨大なソフト化が観測された弾性定数 C_{33} に対応する超音波吸収係数 α_{33} を測定した。デバイ緩和式より決定した緩和時間の大きさは、メタ磁性転移前後の 5 T ~ 7.2 T, 8.5 T ~ 11 T の磁場領域ではほぼ一定の $\tau \sim 10^{-11}$ sec であった。測定周波数 45 MHz において 5 T 付近から既に約 2.5×10^2 dB/m の超音波吸収が起きているのにもかかわらず緩和時間が一定のオーダーをとる理由は弾性定数も 5 T 付近から緩やかにソフト化しはじめるため、吸収の効果が相殺されたからである。一方、メタ磁性転移点近傍では急激な超音波吸収を反映して緩和時間は 10^{-9} sec 程度まで増大していると結論づけた。今回測定した緩和時間は先述した電子系の遷移のまさにその速さを示している。緩和時間が転移点で増大することから電子系は転移点近

傍で非常にゆっくりと(連続的に) 遍歴系から局在系に変わっていると解釈できる. 今回は吸収が最も大きくなる 8 T 付近で実験データが得られなかったため, さらなる実験が必要である.

最後に超音波分散の可能性について述べる. 誘電率におけるデバイ緩和では測定周波数と緩和時間の積が $\omega\tau \sim 1$ を満たすとき誘電率がピークを持つ. 図 4-2 はプロピオン酸カルシウムストロンチウム($\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$)についての誘電率の温度依存性[53]を示したものである. この物質は約 10 °C において常誘電相から強誘電相に転移する. 緩和時間 τ が転移点近傍でキュリー・ワイスの法則に従って増大するため, $\omega \gg 1/\tau$ を満たす周波数領域ではデバイの分散の式から転移点で極小値をとりその両側に 2 つの極大値をとる. この誘電分散の発現を説明できるデバイの式を超音波に当てはめて類推し, 適用する. 本研究での超音波測定は $f = 10 \text{ MHz} \sim 100 \text{ MHz}$ の周波数領域で測定を行っている. 測定周波数を角周波数に変換すると $\omega = 10^6 \sim 10^7 \text{ sec}^{-1}$ であるので, $\omega\tau \sim 1$ を満たすような必要条件は緩和時間が 10^{-7} sec オーダーまで発散しているか, もしくは 150 MHz 程度の高周波測定をすることである. この条件が揃った場合には四重極感受率の実部である弾性定数で超音波分散を観測できる可能性がある.

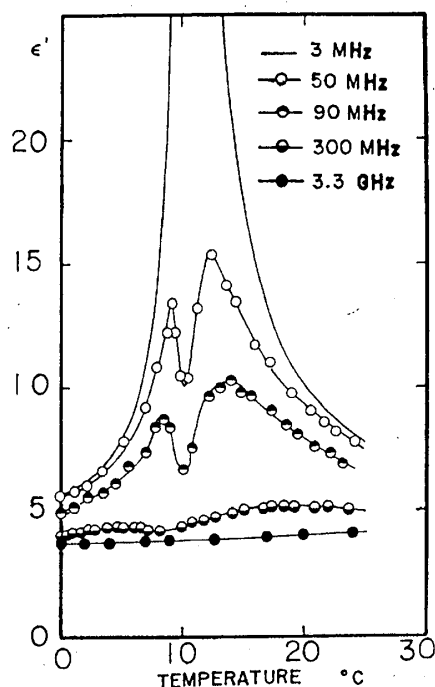


図 4-2 $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ の誘電分散 [53]

今回 C_{33} , C_{66} で観測したメタ磁性転移点付近の複数の弾性異常と超音波分散の関連について考える. C_{33} の測定周波数は 15 MHz, C_{66} の測定周波数は 8 MHz であるので分散が起こるための条件として緩和時間が 10^{-6} sec オーダーまで発散していなければならないことになる. 7.5 T に存在する異常はこの磁場での緩和時間がたかだか 10^{-9} sec までしか上昇していないので超音波分散による異常とは考えにくい. 7.7 T, 7.8 T のメタ磁性転移点近傍における弾性異常についても同様で, 緩和時間が 10^{-6} sec まで上昇していない限り分散は起こらないであろう. 今回はこの領域の τ が決定できなかったので超音波分散の可能性について断定はできない.

メタ磁性転移点付近の弾性異常の発現機構について 3 つの可能性を考察してきたが, 今回の実験からその特定には至らなかった. これまで超音波測定で弾性定数にデバイ分散型の変極点が観測されたことはない. 今後の課題として, 緩和時間と測定周波数のオーダーを見積り, 超音波分散が起こりうる測定条件を絞り込んで測定を行う実験が考えられる.

付録

緩和の現象論

熱平衡状態に外部から歪み ε 、温度 T などをかけて平衡状態からずらすとき、再び熱平衡状態に近づいていく過程を緩和現象という。平衡状態、瞬間力が「静的」な内部状態であるのに対して、緩和現象ではさらに系の「動的」な性質を記述する必要がある。例えば熱力学では状態方程式等を与えて系の性質を規定しなければならないように、動的な現象論では緩和函数をまず与えてから系の状態を規定していかななくてはならない。

Landau の現象論[54]によると相転移に於ける緩和過程では歪み、応力といったマクロな物理量のほかに、内部状態を表すミクロな秩序パラメータが必要である。そこで秩序パラメータを Φ とおくと、非平衡状態では Φ は時間と共に変化し、平衡値 Φ_0 に近づいてゆく。この緩和過程を表す最も簡単な場合は

$$\frac{d\Phi}{dt} = -\frac{\Phi - \Phi_0}{\tau} \quad \tau: \text{緩和時間} \quad (\text{A-1})$$

と記述できる^[A]。上式は $t=0$ で $\Phi = \Phi_0$ であったとすると

$$\Phi - \Phi_0 = (\Phi_1 - \Phi_0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{A-2})$$

のように指数函数的に系の緩和が起こることを表している。緩和函数（または応答函数）が時間と共に指数函数的に減衰する例は自然界にしばしばみられ、特に誘電体の誘電率緩和現象で起きるデバイ型緩和現象はこのような緩和現象を扱う際によく類推して用いられる[55]。

さて、系に音波が伝搬することにより歪みが角周波数 ω で周期的に断熱変化すると仮定する。

$$\varepsilon \propto \exp(-i\omega t) \quad \rightarrow \quad \Phi \propto \exp(-i\omega t) \quad (\text{A-3})$$

秩序パラメータの平衡値 Φ_0 もそれに従って変化するが、 Φ もまたある位相差を伴う。その結果(A-1)式は

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi}{dt} &= -i\omega\Phi = -\frac{\Phi - \Phi_0}{\tau} \\ \rightarrow \Phi &= \frac{\Phi_0}{1 - i\omega\tau} \end{aligned} \quad (\text{A-4})$$

となる。(複素)弾性率は一般的な感受率(応答/刺激)即ち(応力/歪み) = $(\partial\sigma/\partial\varepsilon)$ で与えられる。

$$\chi_{elastic}^* = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon}\right)_{\Phi} + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Phi}\right)_{\varepsilon} \frac{\delta\Phi}{\delta\varepsilon} \quad (\text{A-5})$$

第1項は静的弾性率、第2項は動的弾性率である。(A-4)式を代入すると、

$$\begin{aligned} \chi_{elastic}^* &= \frac{1}{1 - i\omega\tau} \left[\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon}\right)_{\Phi} + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Phi}\right)_{\varepsilon} \frac{\partial\Phi_0}{\partial\varepsilon} - i\omega\tau \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon}\right)_{\Phi} \right] \\ &= \frac{1}{1 - i\omega\tau} (\chi_0 - i\omega\tau\chi_{\infty}) \end{aligned} \quad (\text{A-6})$$

添え字の $0, \infty$ はそれぞれ低周波極限、高周波極限を意味する。途中では以下の考え方で式の計算を行った。歪みの変化が十分に遅い過程($\omega\tau \ll 1$)で平衡状態が壊れないとすると、 Φ は常に平衡値 Φ_0 をとるが、非常に速い場合($\omega\tau \gg 1$)では Φ は系の変化に追いつけずに一定(Φ_{∞})に保たれる。その中間の周波数つまり $\omega\tau = 1$

の近傍では Φ の変化は歪みのそれよりも位相が遅れ、 Φ の変化は応力の変化として観測される。よって弾性率も

$$\chi(\omega \rightarrow 0) = \chi_0 \quad i\omega\tau\chi(\omega \rightarrow \infty) = i\omega\tau\chi_\infty \quad (\text{A-7})$$

となる。一般的に χ は相転移の動的揺らぎに対応している。現実を描写するため、弾性率を実部と虚部に分ける。複素弾性率 $\chi_{elastic}^*$ と複素音速度 v^* の関係式

$$\chi_{elastic}^* = \rho v^{*2} \quad (\text{A-8})$$

と、複素音速度と吸収係数 α の関係式

$$\frac{1}{v^*} = \frac{1}{v} - i \frac{\alpha}{\omega} \quad (\text{A-9})$$

より、複素弾性率 $\chi^* = \chi_{Re} + i\chi_{Im}$ の実部は弾性定数、虚部は吸収係数として現れる

$$\begin{aligned} \chi_{Re}(\omega) &= C(\omega) \\ C(\omega) &= C_\infty + \frac{C_0 - C_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \end{aligned} \quad (\text{A-10})$$

$$\begin{aligned} \chi_{Im}(\omega) &= \alpha(\omega) \\ \alpha(\omega) &= \frac{C_\infty - C_0}{2\rho v^3} \frac{\omega^2\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \\ &= -\frac{\Delta C}{C_\infty} \frac{1}{2v_\infty} \omega^2\tau \end{aligned} \quad (\text{A-11})$$

(A-11)の2式目は式(A-10)と

$$\frac{C(\omega) - C_\infty}{C_\infty} = \frac{\Delta C}{C_\infty} \quad (\text{A-12})$$

を用いて変形した。実際の測定では ω^2 に比例したバックグラウンド α_0 が存在すると考えられるので(A-11)で得られた吸収係数の相対変化量を改めて $\Delta\alpha(\omega)$ とおくと

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 + \Delta\alpha(\omega) \quad (\text{A-13})$$

となる。また今回は $\alpha(\omega)$ の磁場依存性から緩和時間 τ を計算する際、 τ の温度依存性を考慮に入れていないため、温度一定として $v = v_\infty$ を用いている。 v_∞ は零磁場での音速であり、 C_∞ は零磁場での弾性定数の絶対値として計算した。 ω は測定周波数 f (Hz)から $\omega = 2\pi f$ の関係によって決まる。測定した吸収係数の変化量 $\Delta\alpha(\omega)$ とそのときの弾性定数 $\Delta C/C_\infty$ の値から式(A-11)により τ を決定する。

謝辞

本研究は沢山の方々の御協力により進めることができました。

新潟大学自然科学研究科の後藤輝孝教授には本研究の機会を与えていただき、指導教官として研究生活全般において献身的な指導をしていただきました。

大阪大学大学院理学研究科の大貫惇睦教授には高純度の試料を提供していただきました。また新潟大学での講義と議論を通して大変有益な助言をいただきました。

石巻専修大学理工学部の吉原章教授には実験結果について議論していただき大変有益な助言をいただきました。

新潟大学理学部のドンニ・アンドレアス助教授、研究室の先輩である東北大学極低温センターの中村慎太郎助手、東京電気大学工学部物質工学科の森田憲吾講師、金属材料技術研究所の鈴木修博士からは多くの助言をいただきました。

新潟大学自然科学研究科の根本祐一助手は低温実験と超音波測定の技術を一から教えてくださいました。また公私共にさまざまな助言をいただきました。

研究室のスタッフでは間広文氏（博士後期2年）には学生室のリーダーとして実験のサポートと議論をはじめいろいろとお世話になりました。同僚の赤津光洋氏（博士前期2年）、鷲沢岳人氏（博士前期2年）や博士前期1年生と学部4年生の方々には実験だけでなく常日頃から大変お世話になりました。秘書の鈴木正恵さんには研究室の事務処理をしていただき非常に助かりました。

友人の戸塚大輔氏、玉井明子さんには学生生活に大きなインパクトを与えてもらいました。

皆様に心から感謝申し上げます。有難うございました。

最後に学生生活を支えてくれた家族に感謝します。

参考文献

- [1] 固体物理 KOTBA 2, 33(4)235-394 (1998) 「 f 電子系の物理の最近の発展 特集号」
- [2] 倉本義夫：日本物理学会誌 Vol.46, No.2 (1991) p98 「重い電子の遍歴・局在二重性格」
- [3] 大貫惇睦, 長谷川彰：日本物理学会誌 Vol.46, No.7 (1991) p572 「重い電子系のフェルミ面」
- [4] P. Haen, J. Flouquet, F. Lapierre, P. Lejay and G. Remenyi : J.Low Temp.Phys.67, No5/6 (1987)391
- [5] L.P. Regnault, et al. : J.Magn. & Magn. Mater. 63&64(1987)289
- [6] M.J. Besnus, J.P. Kappler, P. Lehmann and A. Mayer : Solid State Comm.55(1985)779
- [7] T. Sakakibara, T. Tayama, K. Matsuhira, A. Amitsuka, K. Maczawa and Y. Onuki : Phys. Rev. B Vol.51 No.17(1995)12030

- [8] Y. Onuki, I. Umehara, A.K. Albessard, T. Ebihara and K. Satoh : J.Phys.Soc.Jpn Vol.61,No.3 (1992) 960-968
- [9] V.T. Rajan : Phys.Rev.Lett.Vol.51, No.4 (1983) 308
- [10] H.P. van der Meulen, A. de Visser, J.J.M. France, T.T.J.M. Berendschot, J.A.A.J. Perenboom, H. van Kempen, A. Lacerda, P. Lejay and J. Flouquet : Phys. Rev. B Vol.44 No.2 (1991) 814
- [11] Y. Aoki, et al. : J.Magn. & Magn. Mater. 177-181(1998) 271
- [12] S. Holtmeier, et al. : Physica B204 (1995) 250-254
- [13] C. Paulsen, A. Lacerda, L. Puech, P. Haen, P. Lejay, J.L. Tholence and J. Flouquet : J.Low.Temp.Phys. 81 No5&6 (1990) 317
- [14] A. de Visser, J.J. Franse and J. Flouquet : Physica B 161(1989)324-332
- [15] G. Hampel, G. Bruls, D. Weber, I. Kouroudis and B. Lüthi : Physica B 161(1989)333-336
- [16] I. Kouroudis, D. Weber, M. Yoshizawa, B. Lüthi, L. Puech, P. Haen, J. Flouquet, G. Bruls, U. Welp, J.J. Franse, A. Menovsky, E. Bucher and J. Hufnagl : Phys. Rev. B Vol.58 No.8(1987)820
- [17] T. Goto, T. Suzuki, Y. Ohe, T.Fujimura, S. Sakatsume, Y.Onuki, T. Komatsubara : J.Phys.Soc.Jpn Vol.57, No.8(1988) 2612-2615
- [18] G. Bruls, D. Weber, B. Lüthi, J. Flouquet and P. Lejay : Phys.Rev.B Vol.42 No.7(1990) 4329
- [19] G. Bruls, D. Weber, G. Hampel, B. Wolf, I. Kouroudis and B. Lüthi : Physica B 163(1990)41-44
- [20] J. Rossat-Mignod, L.P. Regnault, J.L. Jacoud, C. Vettier, P. Lejay, J. Flouquet, E. Walker, D. Jaccard and A. Amato : J.Magn.&Magn.Mater. 76&77(1988) 376-384
- [21] H. Aoki, et al.: Phys.Rev.Lett. 71(1993) 2110
- [22] M. Takashita, et al.: J.Phys.Soc.Jpn. Vol.65 (1996) 515
- [23] H. Yamagami and A. Hasegawa : J.Phys.Soc.Jpn. Vol.62 (1992) 592-603
- [24] H. Yamagami and A. Hasegawa : J.Phys.Soc.Jpn. Vol.62 (1992) 2388-2398
- [25] Y. Onuki, R. Settai and H. Aoki : Physica B 233&234(1996)141-148
- [26] J.-M. Mignot, J. Flouquet, P. Haen, F. Lappierre, L. Puech and J. Voiron : J.Magn. & Magn. Mater. 76&77 (1988) 97
- [27] J.-M. Mignot, et al. : J.Magn. & Magn.Mater. 76&77(1988) 97
- [28] J.-M. Mignot, et al. : Phys.Rev.B Vol.40 No.16(1989)10917
- [29] P. Haen, J. Flouquet, F. Lappierre, P. Lejay, J.-M. Mignot, A. Ponchet and J. Voiron : J.Magn. & Magn. Mater. 63&64 (1987) 320
- [30] H. Aoki, M. Takashita, N. Kimura, T. Terashima, S. Uji, T. Matsumoto and Y. Onuki : J.Phys.Soc.Jpn to be published.
- [31] M. Takashita, H. Aoki, T. Miura, C. Terakura, S. Uji, T. Matsumoto, K. Maezawa, R. Settai and Y. Onuki : Physica B 259-261 (1999)1093-1094
- [32] S. Quixel et al. : J.Magn.& Magn.Mater. 76&77(1988) 403
- [33] S. Dakin et al. : J.Magn.& Magn.Mater. 76&77(1992) 117
- [34] P. Haen et al.: J.Phys.Soc.Jpn. 65 (1996) Suppl. B 16S.

- [35] S. Murayama, C. Sekine, A. Yokoyanagi, K. Hoshi, Y. Onuki : Phys.Rev. B 56(1997) 11092
- [36] R. Movshovich, T. Graf, D. Mandrus, J.D. Thompson, J.L. Smith, Z. Fisk : Phys.Rev.B53 (1996) 8241
- [37] K. Miyake, Y. Kuramoto : J.Magn. & Magn.Mater. 90&91(1990) 438-440
- [38] H. Satoh and F.J. Okawa : Physica B 281&282 (2000) 187-188
- [39] C.Kittel : 固体物理入門 (上) 第7版 (丸善 1998)
- [40] 超音波便覧編集委員会 編：“超音波便覧” (丸善 1999)
- [41] T. Goto, A. Tamaki, T. Fujimura and H. Unoki : J.Phys.Soc.Jpn. Vol.55, No.5 (1986) 1613
- [42] D. Shoenberg, F.R.S. : "Magnetic oscillations in metals" (Cambridge University Press 1984)
- [43] M. Kataoka, T. Goto : J.Phys.Soc.Jpn, Vol.62, No.12 (1993) 4352-4363
- [44] H. Matsui, T. Goto, M. Kataoka, T. Suzuki, H. Harima, S. Kunii, R. Takayama and O. Sakai, :
J.Phys.Soc.Jpn. Vol.64, No.9 (1995) 3315-3327
- [45] 後藤輝孝, 鈴木孝至, 田巻明, 大江洋一, 中村慎太郎, 藤村忠雄：東北大学科学計測研究所報告 第
38 卷 (1989) 65-77
- [46] 和田八三久, 生嶋明：“超音波スペクトロスコピー[基礎編] “ 培風館 1990)
- [47] 熊本乙彦, 生嶋明, 鳥飼安生：“音波物性とその応用” (オーム社 1969)
- [48] 松井広志, 摂待力生, 大谷安見, 中村慎太郎, 坂爪新一, 後藤輝孝, 山上孜, 工藤明夫, 柏原守好,
鈴木正洵：東北大学科学計測研究所報告 第 40 卷(1992) 49-58
- [49] 湯川秀樹, 戸田盛和, 久保亮五：“岩波講座 現代物理学の基礎 6 統計物理学” (1972 岩波書
店)
- [50] 三井利夫 編：“新物理学シリーズ 11 「強誘電体」” 槇書店版 (1969)
- [51] S. Nakamura, T. Goto, S. Kunii, K. Iwashita and A. Tamaki : J.Phys.Soc.Jpn. Vol.63, No.2 (1994)
623-636
- [52] S. Nakamura, T. Goto, Y. Ishikawa, S. Sakatsume and M. Kasaya : J.Phys.Soc.Jpn. Vol.60, No.7 (1991)
2305-2310
- [53] E. Nakamura et al. : J.Phys.Soc.Jpn, Vol.23, No.4 (1967) 844
- [54] W. Gebhardt, U. Krey : “相転移と臨界現象” (邦版) 吉岡書店 (1992)
- [55] 根本祐一：博士論文 (1997 東北大学)

論文全体を通して参考にした文献

- [A] D. Weber : Doctoral thesis, Johann Wolfgang Goethe-Univ., Frankfurt (1991)
- [B] 上田和夫, 大貫惇睦 著 [重い電子系の物理]物理学選書 23 (1998) 裳華房
- [C] アルベサール・アリアンヌ・恵子：筑波大学院修士論文 (1992)