

贈	平成
分	年
子	月
系	日
孝雄	

DA
1382
1994
HG

RIn_3 ($R=Ce, Nd, Sm, Gd$) と $NdPb_3$ の ドハース・ファンアルフェン効果

1995年3月

海老原孝雄

目 次

第1章 序論

1-1 希薄近藤系	
1-1-1 近藤効果	3
1-1-2 RKKY相互作用	8
1-2 高濃度近藤系	
1-2-1 近藤効果とRKKY相互作用	10
1-2-2 重い電子系の特徴	14
1-3 本研究の目的	17

第2章 結晶育成

2-1 育成準備	39
2-2 結晶育成	
2-2-1 チョコラルスキー法	40
2-2-2 ブリッジマン法	41
2-3 試料調整	41

第3章 実験方法

3-1 ドハース・ファンアルフェン効果	
3-1-1 ドハース・ファンアルフェン効果の原理	47
3-1-2 LifshitzとKosevichの式	48
3-2 測定方法	
3-2-1 (I) 低温生成	53
(II) ^3He - ^4He 希釈冷凍機	56
3-2-2 磁場変調法	72
3-2-3 測定系	75

3-3	解析方法	
3-3-1	フェルミ面の形状	78
3-3-2	サイクロトロン有効質量	80
3-3-3	散乱緩和時間	82
3-3-4	伝導電子のg因子	84
第4章	既知の物性	
4-1	LaIn_3 のフェルミ面	111
4-2	RIn_3 ($\text{R}=\text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)の物性	
4-2-1	RIn_3 ($\text{R}=\text{Ce}$)の物性	112
4-2-2	RIn_3 ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)の物性	113
4-3	NdPb_3 の物性	114
第5章	実験結果と考察	
5-1	RIn_3 ($\text{R}=\text{Ce}$)のフェルミ面	128
5-2	RIn_3 ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)のフェルミ面	
5-2-1	NdIn_3 のフェルミ面	135
5-2-2	SmIn_3 のフェルミ面	136
5-2-1	GdIn_3 のフェルミ面	137
5-3	NdPb_3 のフェルミ面	138
第6章	結論	
6-1	RIn_3 ($\text{R}=\text{Ce}$)	174
6-2	RIn_3 ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)	175
6-3	NdPb_3	176
	謝辞	177
	参考文献	178

第1章 序論

金属の微視的な電子状態であるフェルミ面を決定する実験的手段として、ドハース・ファンアルフェン効果はバンド理論と共に大きな役割を果たしてきた¹⁾。金属電子の微視的電子状態の研究は、初期の段階ではs、p電子系に対して発展してきた。s、p電子同士の電子相関はほとんど無視できるほど小さく、ドハース・ファンアルフェン効果によって得られるサイクロトロン有効質量は、バンド理論で決まる有効質量にほぼ等しい。またそのフェルミ面の形状も、一体近似に基づくバンド理論による結果と良く一致する。従って、s、p電子は一体近似モデルで扱ってよく、幅の広いバンドを形成して結晶中を自由に移動していることが明らかになった。

その後、研究の主題は電子相関のある3d遷移金属の電子状態に移った。3d電子が遍歴的なのか局在的なのかについて1950年代に激しい論争があったが、ドハース・ファンアルフェン効果によって、3d電子は遍歴的な描像で捉える方が良いことが明らかにされた。理論的にも守谷によるSCR(Self-Consistent Renormalization)理論の登場によって、d電子系に対してはスピンの揺らぎのある遍歴バンドモデルが一義的には良いことが明かとなった。

しかし、イオン結晶性の強い化合物中でのd電子の振舞いは、局在磁気モーメントを持っていると考えたほうが良い。この場合、d電子は直接的な相互作用はほとんどないが、超交換相互作用による解釈が与えられて局在スピン間の相互作用の原因について一応の決着を見た。一方、4fあるいは5f電子系の希土類、アクチナイド化合物の研究も、3d電子系と並行して研究が行われた。1950年代には、純粋な希土類元素金属の研究が進展した。希土類元素金属および金属化合物では、その4f電子が希土類イオンにほとんど局在しているので、4f電子間の直接交換相互作用は働かない。4f電子間には伝導電子を媒介として間接的に働く、いわゆるRKKY(Rudermann, Kittel, Kasuya, Yoshida)相互作用が働く。

このような物質系の電気抵抗の温度依存性は、通常金属の電気抵抗の温度依存性と異なる。すなわち、降温と共に減少し始めた電気抵抗は、極小値をとった後に $-\log T$ 依存性をもって増大し、絶対零度に近づくとユニタリティーリミットと呼ばれる一定値に落ち着く。この現象及びその周辺問題は、解決の糸口を作った近藤の名をとって近藤効果と呼ばれる。近藤の理論はCuの伝導電子(4s)のスピンと遷移金属の局在3d電子のスピンとのs-d交換相互作用から出発する。伝導電子のスピン反転を伴う伝導電子の散乱過程を考慮して、電気抵抗の $-\log T$ 依存性が理論的に導出された。近藤の理論以後、20年余の年月を経てその基底状態も完全に説明された。すなわち、

基底状態では伝導電子のスピンによって局在スピンは遮蔽され、スピン一重項を作って非磁性状態になる。

このような3d電子系の近藤効果の研究が続けられていた1970年代から、Ce化合物で、希薄合金の近藤効果によく似た電気抵抗の $-\log T$ 依存性が出現することが観測されていた。後に高濃度近藤効果と呼ばれるこの現象は、基本的には希薄合金系の近藤効果を基に説明ができる。しかし、高濃度近藤効果が希薄近藤系と著しく違う点は、濃度100%でも近藤効果が出現することと、低温で重い電子状態と呼ばれる新たな基底状態を出現させることにある。このようなCeを中心とした希土類化合物(4f電子系)の新しい局面が、最近10年間で少しずつ明らかになってきた。この4f電子系は、幅の広いバンドを持ち結晶中を自由に動き回る伝導電子と、希土類イオンに比較的良く局在した4f電子が織りなす強相関電子系と考えることができる。つまり、高温で局在的な4f電子は伝導電子と近藤散乱を引き起こしつつも、低温では重い電子状態に変貌する。近藤効果が基本にはあるのだが、近藤散乱源のCeが周期的に配列しているために、4f電子の遍歴的側面が露になるのである。しかし、重い電子状態では、4f電子は他のサイトへ移ろうとしても他の4f電子との間の強いクーロン斥力を受ける。この強いクーロン斥力のために、4f電子は簡単には移動できない。このような強い電子相関を受けながら結晶中をゆっくりと動く4f電子が、極めて有効質量の大きな重い電子系を出現させるのである。

この章では重い電子系にアプローチする基礎として希薄近藤系、高濃度近藤系を述べ、重い電子系の特徴的物性を述べた後に、本研究の目的を述べる。

1-1 希薄近藤系

1-1-1 近藤効果

Au、Cuなどの通常金属の電気抵抗 ρ は、高温では温度 T に比例し、低温では T^5 に比例する。絶対零度では不純物や格子欠陥による格子周期性の乱れに由来する散乱因子だけが残る。つまり、降温と共に電気抵抗は減少して絶対零度では一定値 ρ_0 に落ち着く^{2,4)}。

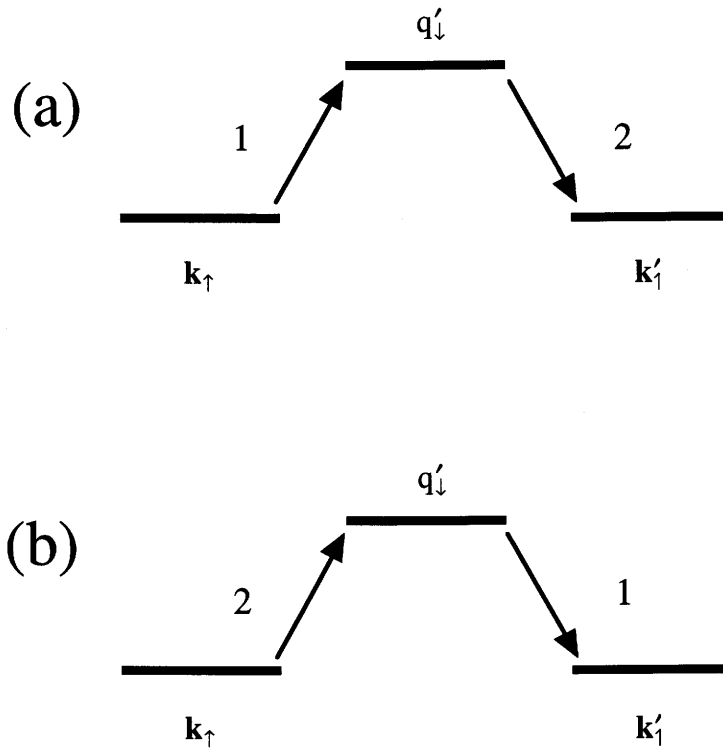
ところが、降温と共に一旦減少した電気抵抗の値が極小値を持った後に再び増大する現象が、1933年にde Haas、de Boer、van den Berg⁵⁾らによって発見された。後にこの現象は、金、銅などの通常金属に鉄、マンガンなどの磁性不純物を0.1%以下の割合で混入させたときに起こる普遍的な現象であることがわかった。また極小値よりも低い温度では降温とともに抵抗が $-\log T$ に比例して増大して絶対零度近くではユニタリティーリミットと呼ばれる一定値に落ち着くこと、抵抗が極小値を示す温度 T_{\min} が不純物濃度 c の $1/5$ 乗に比例して上昇することも明らかになった。ユニタリティーリミットでの抵抗値は、不純物や格子欠陥による周期ポテンシャルの乱れに由来する残留抵抗よりも大きな値を示す。しかし、なぜこのような現象が出現するのかは不明であった。この現象の理論的解明の糸口は、1964年に、近藤によって与えられた⁶⁾。近藤は、希薄合金の磁性を理解するための基盤として確立しつつあったs-d模型を用い、第二ボルン近似による摂動計算を行なって、希薄合金の電気抵抗の $-\log T$ 依存性を説明することに成功した。以下にその過程を述べる。ハミルトニアン H_{s-d} としては

$$H_{s-d} = -2J \sum_i \delta(\mathbf{r}_i) \mathbf{S} \cdot \mathbf{s}_i \quad (1-1)$$

J ：交換エネルギー、 \mathbf{r}_i ：局在スピンと i 番目の伝導電子の距離

\mathbf{S} ：局在スピン、 \mathbf{s}_i ： i 番目の伝導電子のスピン

という球対称s-d模型をとる。ここで $\delta(\mathbf{r}_i)$ はデルタ関数で、伝導電子が局在スピンのごく近傍に来た場合にのみ、相互作用をすることを表している。伝導電子の散乱過程のうち、スピン散乱を含む3次の項だけを考える。この時、散乱過程として次のような(a)、(b)という2つの過程が可能である。



第1-1図 近藤スピン散乱の過程

(a)の過程は、 k_{\uparrow} の伝導電子が q_{\downarrow} の中間状態に散乱され、最終的に k'_{\uparrow} に散乱される過程を示す。(b)の過程は、初め q_{\downarrow} にあった電子が k'_{\downarrow} に散乱されて空になった q_{\downarrow} 状態を k_{\uparrow} 状態の電子が埋めるような散乱過程を示している。

それぞれの過程についての遷移確立を求めて足しあわせると、

$$\left(\frac{J}{V}\right)^3 \sum_{q,M} \{ \langle M|S_-|M+1\rangle \langle M+1|S_+|M\rangle - \langle M|S_+|M+1\rangle \langle M+1|S_-|M\rangle \} \frac{M f_q}{\epsilon_{(k')} - \epsilon_{(q)}}$$

$$= -2 \left(\frac{J}{V}\right)^3 \sum_M M^2 \sum_q \frac{f_q}{\epsilon_{(k)} - \epsilon_{(q)}} \quad (1-2)$$

である。(1-2)式中で $M=S_z$ (S_z はスピンのZ成分)とした。また $f_q = f(\mathbf{q})$ であり、 q 状態でのフェルミ分布関数を表す。 $\epsilon_{(k')} - \epsilon_{(q)}$ は k' から q' への励起エネルギーである。ここで重要となるのは(1-2)式の分子が0とならずに $2M$ となったことである。これは遷移する過程を考えたときに、スピンの向きを考慮した結果である。スピンマトリックスオペレーターは、

$$S_+ S_- - S_- S_+ \neq 0 \quad (1-3)$$

と言う非交換性を持つので、遷移過程が違う場合分子が0とならなかったのである。

s-d模型の場合、散乱の原因になるのがスピンという自分も向きを変えてしまうもの（内部自由度を持つもの）である点が周期ポテンシャル散乱のような散乱とは異なる点である。周期ポテンシャル散乱であれば、着目する1個の伝導電子が散乱されてもそれによってポテンシャルは変化しない。従って前に散乱させた電子とは全く独立に次に続く伝導電子を散乱させる。しかしスピンによる散乱の場合、ある伝導電子のスピンと散乱源のスピンが相互作用すると、お互いが最初に持っていたスピンの向きは変わってしまい、次に来た電子のスピンは前の電子の残していった情報の影響を受けることになる。つまり、ある電子の状態が他の電子に影響を与える多体問題になる。そしてこの多体効果を取り入れたことが近藤理論の重要な意義である。さて(1-2)式の散乱マトリックスを解き、抵抗に換算すると

$$R = R_B \left(1 + 2J\rho(\epsilon_F) \log \frac{k_B T}{D} \right) \quad (1-4)$$

D：バンド幅、 $\rho(\epsilon_F)$ ：フェルミ面での状態密度

が得られ、 $J < 0$ とすれば電気抵抗の $-\log T$ の温度依存性が説明できたことになる。今後 $J < 0$ を前提に話を進める。しかし、この式では $T \rightarrow 0$ の極限でRが発散してしまう。その後、高次の摂動項を取り込んだ計算がアプリコソフ⁷⁾によって行われ

$$R = R_B \frac{1}{\left(1 + 2|J|\rho(\epsilon_F) \log \frac{k_B T}{D} \right)^2} \quad (1-5)$$

を得たが、やはり $T_K^0 = \frac{D}{k_B} \exp\left(-\frac{1}{|J|\rho(\epsilon_F)}\right)$ で発散してしまう。 T_K^0 を近藤温度と呼ぶが、この温度でJに対する摂動展開が意味をもたなくなったことを意味する。

局在スピンが近藤効果によって低温でどのような状態に落ち着くのか。電気抵抗と共に重要な物理量である帯磁率を検証する。帯磁率は、母金属のパウリ常磁性帯磁率を別にすると、最強発散近似で計算すると

$$\chi = \frac{C}{T} \left[1 - |J|\rho(\epsilon_F) \frac{1}{1 + (|J|\rho(\epsilon_F)) \log \left(\frac{k_B T}{D} \right)} \right] \quad (1-6)$$

となる。ここでCはキュリー一定数で $C = (1/3k_B)g^2\mu_B^2S(S+1)$ によって与えられる。(1-6)式もやはり $T = T_K^0$ で発散することがわかる。帯磁率の結果が示す重要なことは、局

在スピンの降温とともに減少してゆき、 $T=0$ では局在スピンのなくなるということである。

$T=0$ 近傍での基底状態に対する考察は、芳田によって行われ、基底状態では局在スピンと伝導電子のスピンのシングレット基底状態にあるとの理論が展開された⁸⁾。シングレット基底状態は、局在スピンの上向きと下向きの二つの状態の一次結合として、次のように表される。

$$\Psi_{\text{singlet}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_{\alpha} \cdot \alpha - \Psi_{\beta} \cdot \beta \} \quad (1-7)$$

ここで α 、 β は、局在スピンの上向き下向きを表す。 Ψ_{α} 、 Ψ_{β} は伝導電子の波動関数である。芳田は摂動の第ゼロ近似として、 Ψ_{α} としてフェルミ面上に下向きの、 Ψ_{β} としてフェルミ面上に上向きの伝導電子を一個、局在スピンの周りに局在させた波動関数を採用し、摂動計算によって基底状態を求める方法を展開した。その結果、シングレット基底状態が形成されることで、近藤温度 T_K^0 に相当するエネルギーだけ安定化されること、帯磁率は $1/T_K^0$ によって与えられる有限値をとることが明らかになった。しかし、基底状態の理論は有限温度への拡張が困難である。一方、高温からの摂動展開は、低温部分で発散すること以外、ほとんどの温度領域で正しい結果を与える。低温部分での物理的描像は、芳田の考察によってほぼ明らかになっているので、高温の摂動展開で得られた結果が、低温でどこに行き着くべきかは明らかである。高温と低温での理解はある程度成功したのだから、近藤問題の統一的な理解には高温の理論と低温の理論の橋渡しが必要である。

高温の理論と低温の理論の橋渡しは、次に述べるウィルソンの繰り込み群の理論によって行われた⁹⁾。ウィルソンは繰り込み群とスケーリング則に基づいて、数値計算を駆使し、低温の比熱と帯磁率を数値的に計算した。彼の得た結論は、

(1) 帯磁率 χ_{imp} と比熱 C_{imp} の比は

$$\frac{C_{\text{imp}}}{T\chi_{\text{imp}}} = \frac{4\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{g^2\mu_B^2} \quad (1-8)$$

であること。

(2) 帯磁率を

$$\chi_{\text{imp}} = \frac{C}{T_K^0} \quad (1-9)$$

とおくとCの値として 0.1032 ± 0.0005 という値が得られたことにある。現在、(1-8)式はウィルソン比と呼ばれる。

実験的に見られる近藤効果の特徴を磁気モーメント μ 、電気抵抗 ρ 、比熱 C_v として第1-2図に示した。それぞれの物理量は、母金属の値を希薄系から差し引いてある。電気抵抗の図（第1-2(b)図）からユニタリティ-リミットの半分の値をとる温度を、実験的には近藤温度とする。また、第1-2(c)図に示した比熱からは $\int C_v dT = k_B T_K^0$ として見積る。第1-2(a)図から一目でわかるが、近藤温度 T_K^0 は局在モーメントがシングレット基底状態を作って磁気モーメントを失い始める特性温度に対応する。

ウィルソンの計算によって低温での比熱、帯磁率の計算に成功したが、これらの結果は、有限温度の解析的計算で保証されなければならない。解析的計算は、芳田と山田によってアンダーソン模型に基づく摂動論によって展開され¹⁰⁾、近藤効果の全容が定性的には全て理解された。その内容は要約すると、次のようなものである。

伝導電子に囲まれた強い相関を持った局在d電子は、絶対零度ではスピンを持たない非磁性状態（シングレット基底状態）にある。温度が上昇するとd電子は揺らぎとしてスピンを持つようになる。スピンの揺らぎの振幅は温度上昇にともなって増大し、近藤温度 T_K^0 を越えると飽和値に達する。つまり、d電子は完全に局在電子として振る舞うようになる。

アンダーソン模型の摂動展開の研究から数年して、近藤効果の厳密解がアンドレイとウィーグマン^{11,12)}によって与えられた。彼らは、一次元に帰着させたs-d模型をベーター仮説を用いて厳密解を与えた。その後、ウィーグマンと興地-川上¹³⁻¹⁷⁾はベーター仮説をアンダーソン模型に応用して厳密解を得た。

厳密解が提出されたことにより、20数年に渡った希薄金属合金の近藤問題は根本的に解決されるに至った。

1-1-2 RKKY相互作用

さて、今まで磁性不純物が0.1%以下であるほどに希薄であることを強調してきたが、0.1%程度以上の濃度になるとどうなるのかこれから論じる。s-d模型にもう一度戻る。磁性不純物の周りに局在しているスピン S は(1-1)式によって伝導電子にスピン偏極を起こす。スピン偏極の主な部分は局在スピンの周りであるが、すそは比較的遠方まで広がっている。いわばスピン偏極の雲が局在スピンの周りであって、すそが薄く遠くまでたなびいている様なものである。そのスピン偏極の雲の下にまた別の局在スピンがあった場合、最初に考えた局在スピンと他の局在スピンの間に伝導電子を介した相互作用が働くことになる。この相互作用はRKKY相互作用と呼ばれ、

$$H_{\text{RKKY}} \propto F(2k_F |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1-10)$$

$$F(x) = \frac{-x \cos(x) + \sin(x)}{x^4}$$

$$x = 2k_F |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$$

\mathbf{R}_i : 格子点の*i* 番目の位置、 \mathbf{R}_j : 格子点の*j* 番目の位置

\mathbf{S}_i : *i* 番目の位置のスピン、 \mathbf{S}_j : *j* 番目の位置のスピン

の形式で表現される²⁰⁾。F(x)の距離依存性を第1-3図に示す。この図のなかに示されている+、-が表す意味は、+の位置に他のスピンが入っていると強磁性的に配列する。-の位置に他のスピンが入っていると反強磁性的に配列することを示している。また H_{RKKY} はスピンの大きさにも依存し、その影響は第1-3図で言えば山の高さや谷の深さが大きくなることに相当する。またフェルミ波数ベクトル k_F (キャリアー数) やスピン間距離 $|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ の関数になっているので、相互に絡み合いながらスピンが強磁性的配列か反強磁性的配列かが決まる。

第1-3図からもわかる通り、RKKY相互作用は遠距離にまで及ぶので磁性不純物同士が充分離れていなければ、RKKY相互作用の影響をより強く受けることになる。言い換えれば濃度が高くなるとスピン偏極の雲のなかに他のスピンの入る確立が高くなり、磁気秩序しやすくなる。ここで取り上げたFe、Mnなどの磁性イオンは金や銅の中で大きな磁気モーメントを持つので、第1-3図で言えば遠距離でも谷の深さが比較的深い。つまり、RKKY相互作用を遠距離でも強く感じる事ができるので濃

度が重要な問題となる。もしも濃度が高くなり、RKKY相互作用や、d電子の波動関数同士の重なり合いによる直接交換相互作用が支配的になれば、スピンの空間的にばらばらの方向を向いたスピングラスや、スピンの整序した磁気秩序が出現することになる。局在スピン同士の相互作用が支配的になれば、局在スピンはお互い同士の方向をある方向に固定しようとし、近藤効果を出現させるために必要であった内部自由度が低減されてしまうので近藤効果は起こりにくくなる。

このようなRKKY相互作用は3d電子系ばかりでなく、4f電子系や5f電子系を含む希土類化合物やアクチナイド化合物の磁性にも反映されている。例えば、希土類金属化合物の4f電子の存在確率の雲は $5s^25p^6$ の閉殻の内側にあり、隣の4f電子の雲とほとんど全く重ならないので直接の交換相互作用は働かない。しかし、4f電子雲は伝導電子と相互作用をして局在4f電子間に間接的な磁気相互作用、すなわちRKKY相互作用が働く。

1-2 高濃度近藤系

1-2-1 近藤効果とRKKY相互作用

前節では通常金属に3d遷移金属元素が希薄に溶け込んだときの物性について述べてきた。そのなかで近藤効果がRKKY相互作用に打ち勝って安定的に存在するためには、0.1%程度のオーダーで遷移金属元素が溶け込むことしか許されない。ところがランタノイド、特にCe金属間化合物においては高濃度にCe原子が配置しているながらも高温で近藤効果による電気抵抗の $-\log T$ 依存性を見せるものがある。高濃度の極限として各格子点上に磁性不純物が配位しているような系もある。このような物質を高濃度近藤物質という。具体例として $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ の電気抵抗の温度依存性²²⁾を第1-4図に示しながら高濃度近藤系の特徴について述べていく。 $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$ の電気抵抗の温度依存性を見ると、 $x=0.094\sim 0.5$ の範囲内では希薄近藤系で見られた電気抵抗の $-\log T$ 依存性が高温側で現われており、低温側ではユニタリティーリミットと呼ばれる一定の抵抗値に至っている。希薄近藤系と大きく異なる点は、Ceが9~50%の割合で結晶中に存在しているながら磁気秩序よりもむしろ近藤効果を起こしている点である。3d遷移金属元素ではこれほどの濃度になると局在スピン間の磁気的な相互作用が優勢で、近藤効果は実現されなかったのに、なぜCeでは実現されるのか。まずこの理由について述べる。

Ceは電子配置 $[Kr] 4d^{10} 4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ をとる原子である。4f軌道は $l=3$ であるために、 $l(l+1)/r^2$ で記述される中心力ポテンシャルが、 $l=0,1$ であるs,p電子系に比べて強い。その強い中心力を補償するために軌道半径は小さくなり5s,5p電子軌道の内側へ押し込められる。第1-5(a)図にCeの4f電子の存在確率を示した²³⁾。4f軌道は5s,5p軌道の内側に大きな存在確率を持っていることがわかる。つまり、結晶中においても4f電子は5s,5p殻に守られて原子の外部からの影響を受けにくい。しかし、半径が小さくなった分だけ速度は早くなり、相対論的効果を加味しなければならない。相対論的効果を考慮すると、波動関数は5s,5p軌道の外側に若干はみ出し、伝導電子との混成を起こすことになる。第1-5(b)図にNiの3d電子の存在確率を示す。 $l=2$ であるために、d電子の存在確率の高い位置が、s,p電子の存在確率の高い位置とほとんど同じである。つまり、3s,3p電子の内側にまでは至らないものの、同じ位の位置まで押し込まれている。ただし波動関数の裾野は広いので、d電子と伝導電子の混成の度合いは4f電子に比べて強いことが予想される。

ここでRKKY相互作用によって磁気秩序が安定化する温度 T_{RKKY} と、近藤効果が安

定化する温度 T_K を、目安として見積る。4f軌道は5s,5p電子軌道の内側にあるので軌道磁気モーメントも良く保持しており、Hund則を良く満たすために $J=L+S$ が良い量子数となっている。 T_{RKKY} は

$$T_{\text{RKKY}} = B(g-1)^2 J(J+1) \quad (1-11)$$

で与えられる。ここで B は定数である。単体Gdでは $T_{\text{RKKY}}=293\text{K}$ （実際には強磁性転移点であるが）、 $g=2$ 、 $J=7/2$ であるので、 $B=18.6$ である。この定数 B とCeでの $g=6/7$ 、 $J=5/2$ を(1-11)式に代入すると単体Ceの転移温度 T_{RKKY} が3.4Kと見積ることができる。CeCu₆の近藤温度 T_K は約5Kであることを考慮すると、 $T_K > T_{\text{RKKY}}$ がなり立っている。単純な見積りではあるが近藤効果がRKKY相互作用に打ち勝って近藤状態を実現していることを良く示している。

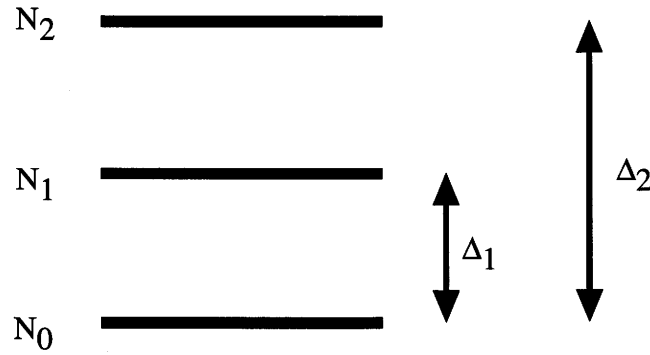
次に軌道縮退が近藤効果に及ぼす影響について述べる。近藤状態の安定化エネルギーは、 $S=1/2$ の時に

$$T_K^0 = D_0 \exp\left(-\frac{1}{|J\rho(\epsilon_F)|}\right) \quad (1-12)$$

で表されることを述べた。ただし、 $k_B=1$ とおく。この式の導出には軌道縮退の効果が考慮されていない。4f電子系では軌道縮退の効果が重要であるから、軌道縮退の効果が T_K にどのような影響を与えるか調べておく必要がある。この点について、実験による具体例を示しながら議論を進めることにする。

第1-6図にCe_xLa_{1-x}Al₂の電気抵抗の温度依存性を示す³⁶⁾。Ceの濃度を上げていくに従い、近藤効果による $-\log T$ 依存性が顕著になっていく様子がわかる。ただ第1-4図に示したCe_xLa_{1-x}Cu₆とは異なり、二つのピークがあることがわかる。この二つのピークが出現する理由について考えていく。

Ce³⁺において全角運動量 $J=L+S$ はスピン-軌道相互作用で $J=7/2$ 、 $5/2$ に分裂する(第1-7図)。 $J=7/2$ の準位は我々が考えるエネルギースケールではほとんど問題とならないので $J=5/2$ のみを考える。 $J=5/2$ のエネルギー準位は $2J+1=6$ であるから6重に縮退している。この縮退が結晶電場によって幅 Δ_1 、 Δ_2 を持つ3つのダブルットに分裂した時のことを考える。スピンの自由度を考慮すると、軌道縮退度 N_0 、 N_1 、 N_2 はそれぞれ1になる。



第1-8図 配位子場で軌道縮退が解けた様子

このような分裂幅を持つ場合の近藤温度 T_K は次のように与えられる³⁷⁾。低温においては単純に(1-12)式と同じように

$$T_K^0 \equiv D_0 \exp\left(-\frac{1}{|J|\rho(\epsilon_F)}\right) \quad (1-14)$$

となる様に思えるが、分裂幅 Δ_1 、 Δ_2 が余り大きくないことによる励起準位の効果が最低の準位に入り込むことで、真の近藤温度は T_K^0 ではなく、

$$T_K \equiv \frac{D_0^2}{\Delta_1 \Delta_2} D_0 \exp\left(-\frac{1}{|J|\rho(\epsilon_F)}\right) \quad (1-15)$$

と得られた。高温の場合、電子は各準位に等確率にいることができるから高温側での近藤温度 T_K^h は、

$$T_K^h \equiv D_0 \exp\left(-\frac{1}{3\rho(\epsilon_F)J}\right) \quad (1-13)$$

となる。山田らは電気抵抗に現れる二つのピークはおよそ T_K と T_K^h に対応すると考えた。具体的な例を定量的に比較した例を表1-1に示す³⁸⁾。 $CeAl_2$ ばかりでなく $CeAl_3$ 、 $CeCu_2Si_2$ でも電気抵抗の温度依存性は二つの山を持つ。RKKY相互作用は室温から近藤効果と競合しているが、 $T_{RKKY} \equiv 5K$ に対して $T_K^h \equiv 50K$ なので近藤効果は出現する。しかし、真の近藤温度は $T_K \equiv 5K$ なのでRKKY相互作用による磁気秩序か近藤効果のどちらが基底状態になるのかは物質による。つまり高濃度近藤系では、サイト毎に一重項基底状態を作ってエネルギー的に得をしようとする近藤効果と、系全体を整序させることでエネルギー的に得をしようとするRKKY相互作用が競合してい

る。従って、低温においてある物質では磁気秩序を示し、あるものでは近藤効果が最後まで現われることになる。

RKKY相互作用に打ち勝って低温まで近藤効果が生き残った時、Ceがサイトに周期的に並んでいるコヒーレンス効果によって4f電の新しい電子状態が出現する。このことについては次節で述べるが、希薄近藤効果の場合、局在電子は伝導電子によって遮蔽されて非磁性になる。しかし、高濃度近藤効果では、本来局在していた4f電子が低温で伝導電子と共に結晶中を動き始めるのである。この伝導電子とともに結晶中を動く4f電子は、周りのサイトの局在4f電子のスピンの向きに応じて強いクーロン斥力を受けるために動きにくく、フェルミ面近傍に非常に大きな状態密度を作り出す。重い電子の出現である。

1-2-2 重い電子系の特徴

重い電子状態の基本的な性質を述べる。重い電子系に対して、自由電子モデルを基本としてまず議論しよう。低温領域での比熱は次の式で表される³⁹⁾。

$$C = \gamma T + \beta T^3 \quad (1-16)$$

$$\gamma = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} \rho(\epsilon_F) \quad (1-17)$$

$$\beta = \frac{12\pi^4}{5\theta_D} n k_B \quad (1-18)$$

ϵ_F はフェルミエネルギー、 $\rho(\epsilon_F)$ はフェルミ面での状態密度、 θ_D はデバイ温度、 n はアボガドロ数を表す。一方フェルミエネルギーでの状態密度は、有効電子質量 m^* と次の関係で結ばれている。

$$\rho(\epsilon_F) = \frac{3n}{2\epsilon_F} = \frac{3n}{\hbar^2 k_F^2} m^* \quad (1-19)$$

ここで CeCu_6 における非磁性の基底状態と、不純物系での非磁性の基底状態がどう異なるのかについて述べる。

この最も代表的な研究例は $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_6$ という置換系である。 LaCu_6 と CeCu_6 は結晶構造が同じであるのでLaでCeを置換しても結晶の基本構造は変えない。したがって、希薄系から高濃度系までの統一的研究ができる。第1-8(a)図に帯磁率 χ の温度依存性を示す。降温と共にキュリーワイス則に従って χ は増大する。 μ_{eff} は3価の $2.5\mu_B$ に近い。低温では磁気秩序は示さず、一定値に落ち着く。 x が小さいとき、これは第1章の1-1-1で述べたように、Ceの磁気モーメントが一重項束縛状態を作ってCeの磁気モーメントが消失したと考えられる。 x が増大しても3d電子と異なって磁気秩序することなく、磁気モーメントの消失が各Ceイオンで起こっている。

次に磁気比熱係数を C_m/T をみる（第1-8(b)図）。ここで C_m は

$$C_m = C(\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_6) - C(\text{LaCu}_6) \quad (1-20)$$

で、格子比熱を差し引いた磁気的な比熱を表す。希薄系では前述のごとく

$$\int C_m dT = k_B T_K \quad (1-21)$$

であるから、希薄系に対して近藤温度を見積ると $T_K \cong 5K$ となる。同様に、高濃度近藤系に対しても $T_K \cong 4 \sim 5K$ である。つまり、 $CeCu_6$ は帯磁率で示されたのと同様に一重項基底状態を形成して磁気モーメントを消失する。ここで述べてきた C_m/T が、 $CeCu_6$ においては実は伝導電子の電子比熱係数と見做すことができるのである。

C_m/T が、高濃度近藤系では伝導電子の電子比熱係数と見做すことができる理由について以下に述べる。先に示した第1-4図は電気抵抗の温度依存性である。希積系では前述の希薄近藤系と同様の性質を持ち、室温以上で抵抗値の極小を持ち、その後 $-\log T$ 依存性を示し、1K以下ではユニタリティ-リミットである一定の抵抗値に近づく。この抵抗の温度依存性に希薄系で適用されたShul-Nagaokaの式^{40,41)}

$$\rho = A - B \ln \left[\frac{\theta^2 + T^2}{T_K^2} \right]^{1/2} \quad (1-22)$$

を便宜的にあてはめて近藤温度を見積ると、 $T_K \cong 4K$ となり、比熱から求めた値と一致する。 x が増大すると $x=0.5$ まではユニタリティ-リミットの絶対値は増大する。これは希薄近藤系で理解できる。ところが $x=0.5$ を越えるとユニタリティ-リミットの絶対値が減少し始めて $x=1$ では極めて顕著に電気抵抗が T^2 で減少し始める。第1-9図に $CeCu_6$ の電気抵抗の温度依存性を示した。縦軸が電気抵抗率 ρ [$\mu\Omega \cdot cm$]、横軸が温度の二乗 T^2 である。測定点は直線にのっているので、

$$\rho = \rho_0 + A \cdot T^2 \quad (1-23)$$

が成り立っている。この特徴は、まさにフェルミ流体の特徴である。フェルミ流体的特徴は、相互作用を有効質量の増強因子として含ませた準粒子が、あたかも自由電子と同じように振る舞っていると考えることを示す。つまり、ここで得られた物理量、具体的には常磁性帯磁率 χ 、電子比熱係数 γ 、抵抗係数 A 、有効質量 m^* 、を、あたかも自由電子によるもののように扱ってよいことを示唆している。つまり、自由電子模型で導出されたそれぞれの物理量の表式を、ほとんどそのまま適用させてよい。ただし、本来強い相関を受けて極めて動きにくいためにフェルミ面近傍の状態密度は著しく増強されており、上述の物理量も大きく増強されている。

自由電子模型の表式を使うと、

常磁性帯磁率 χ は

$$\chi = \frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3} \rho(\epsilon_F) \quad (1-24)$$

電子比熱係数 γ は

$$\gamma = \frac{C}{T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} \rho(\epsilon_F) \quad (1-25)$$

で与えられる。

電気抵抗の低温での T^2 依存性は、フェルミ面近傍の $k_B T \rho(\epsilon_F)$ 個の電子が $k_B T \rho(\epsilon_F)$ 個の空準位に散乱される確率が、両者の積 $[k_B \rho(\epsilon_F)]^2 T^2$ になることによると言える。したがって、係数 A は状態密度 $\rho(\epsilon_F)$ の2乗に比例することになる。第1-10図に A 対 γ^2 の図を示す⁴³⁾。 A と γ^2 は比例関係にあり、 $A/\gamma^2 = 1.0 \times 10^{-5} [\mu\Omega \cdot \text{cm}/(\text{mJ}/\text{K}^2 \cdot \text{mol})^2]$ であることがわかる。

それぞれの物理量がフェルミ流体論の枠組みの中でこれらの表式に従うのか、増強の度合いはどの程度かについて検証した例を最後に述べる。

通常金属では χ の大きさは 10^6 [emu/mol]程度である。しかし重い電子系では第1-9(a)図に示すように 10^4 [emu/mol]程度となり、やはりフェルミ面近傍の状態密度の増強を反映している。ここで重い電子系の電子比熱係数と $T \rightarrow 0$ での常磁性帯磁率との関係について述べる。双方は状態密度に比例しているのだから、比を取れば

$$R = \frac{\chi \pi^2 k_B^2}{\gamma g^2 \mu_B^2 J(J+1)} \quad (1-26)$$

で、 R は1程度となる。第1-11図に代表的な重い電子系物質の電子比熱係数と帯磁率の関係を示した。図中に示した $R=1$ の直線と同じ傾向にあることがわかる。直線からのずれは、帯磁率が伝導電子の分極の影響を含むために増大した結果である。

CeCu_6 で求められた電子比熱係数は、 $\gamma = 1600$ [mJ/K²·mol]である。通常金属Cuの電子比熱係数が 0.505 [mJ/K²·mol]であることを考えれば、約3000倍になっていることがわかる。つまり、フェルミ面近傍での状態密度 $\rho(\epsilon_F)$ が数千倍になる。この状態密度の大きさは、状態密度と比例関係にある有効電子質量に反映される。ドハース・ファンアルフェン効果によって CeCu_6 のサイクロトロン有効質量が求められているので(表1-2)に示す⁴²⁾。Cuのサイクロトロン有効質量の $1 m_0$ 程度に比べて約80倍重い。ただし、数千倍に増強されたサイクロトロン有効質量が観測されないのは、現在の低温、強磁場単結晶の質では実験的に無理だからである。

以上のことから、重い電子系は強い相関がありながらフェルミ流体的描像が成り立つ、興味深い系であることがわかる。

1-3 本研究の目的

以上に述べてきた様に、重い電子系は局在電子と遍歴電子が相互に絡み合いながら出現する。特にCe金属間化合物に多く出現し、Ceの4f電子が外部のエネルギー変化にたいして極めて敏感であることに深く関係している。つまり、Ceの4f電子は本来局在的な性質を多く持っているが、わずかに持ちあわせた遍歴的性格が、配位の仕方や外部からのエネルギー変化に伴って現われるのである。ただし現れ方は物質によって違う。だが大きく分けると、(1) 完全に4f電子が遍歴する物質 (CeSn₃、CeNiなど) (2) 低温でも近藤効果が優勢な物質 (CeCu₆、CeRu₂Si₂など、ただしメタ磁性転移を起こして局在磁性を出現させる)、(3) 途中まで近藤効果を起こしながらも最後に磁気秩序を持つもの (CeB₆、CeSb、CeIn₃、CeAl₂など) の3種に分類できる。その分類を第1-12図に示し⁴⁴⁾、個々の物質に対する近藤温度と磁気秩序温度を表1-3に示した。それぞれの代表例を、そのドハース・ファンアルフェン効果 (dHvA効果) の結果をもとにした微視的電子状態について述べる。

まず(1)の代表例がCeSn₃である。CeSn₃とLaSn₃のdHvA振動数の角度依存性を第1-13(a)、第1-13(b)に示す。CeSn₃のフェルミ面とLaSn₃のフェルミ面は大きく違うことが明らかである^{45,46)}。新潟大学の長谷川らによって、Ceの4f電子を完全に遍歴としたバンド計算の結果とLaSn₃のバンド計算の結果を第1-14(a)、第1-14(b)図に示した^{47,48)}。バンド計算の結果は主要なフェルミ面において実験結果を良く説明する。つまり、基底状態において、Ceの4f電子は完全に遍歴電子となっている。

(2) に分類したCeRu₂Si₂やCeCu₆については実験、バンド計算などの研究が現在も鋭意続けられているが、最も研究が進展している例としてCeRu₂Si₂について述べる。

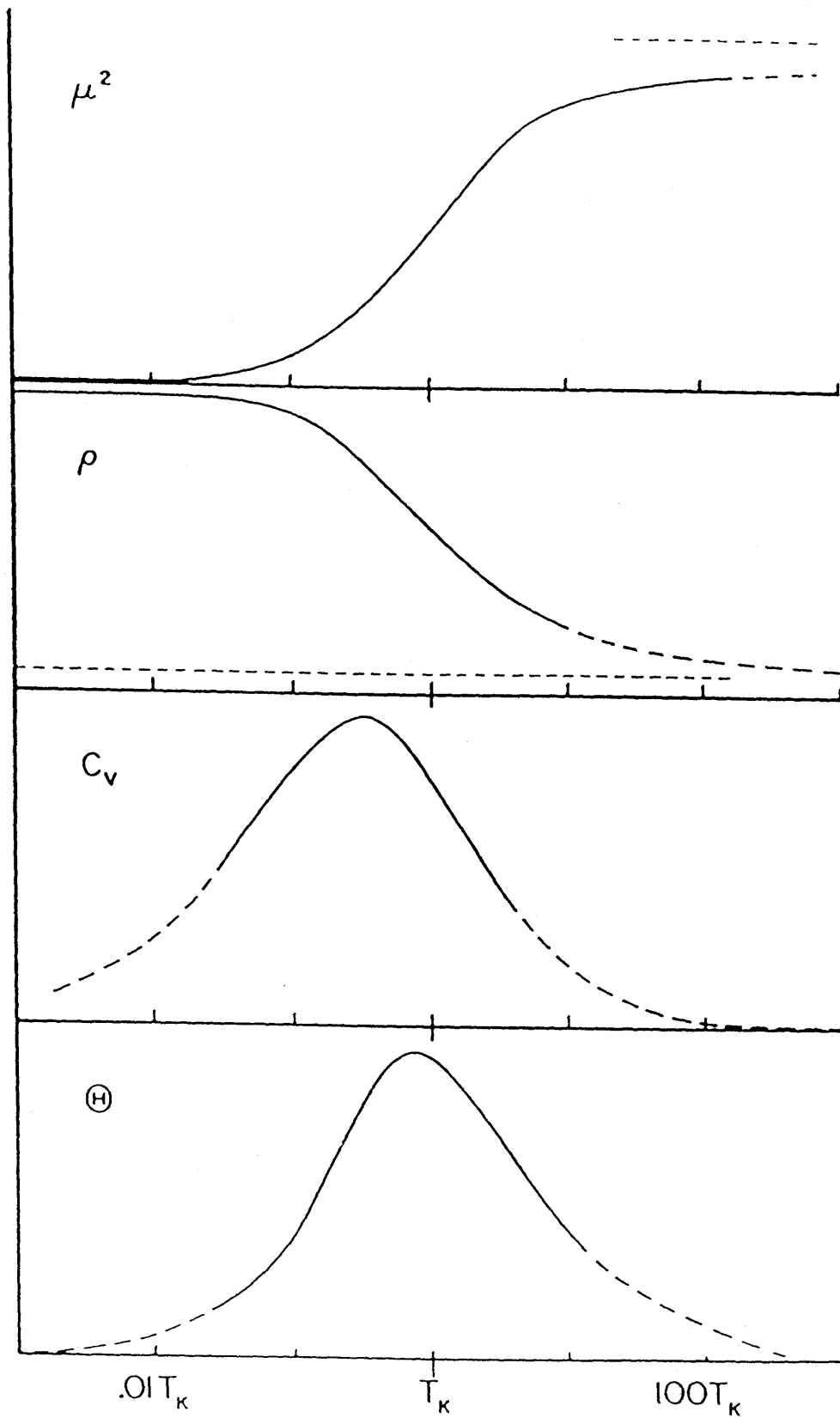
第1-15図(a)と第1-15図(b)にdHvA振動数の角度依存性を示した^{49,50)}。第1-16図(a)はLaRu₂Si₂のバンド計算によって得られたフェルミ面、第1-15図(b)はCeRu₂Si₂でCeの4電子を完全に遍歴としてバンド計算して得られた図である^{51,52)}。それぞれのバンド計算の結果は、CeRu₂Si₂については4f電子が遍歴的であるという描像を支持しているということが解かってきた。遍歴的であっても近藤効果による多体効果によってサイクロトロン有効質量は著しく増大している (表1-4(a)、表1-4(b))。CeCu₆については今後の研究の進展を待たなければならない。

(3) に分類したCeB₆、CeSbは反強磁性秩序を持つ重い電子系物質の代表例である。CeB₆は数Kのネール点を持ち、それに対応するようにメタ磁性転移点は数Tにある。CeSbのネール点は約16Kであるが、磁場に誘起された強磁性状態になるまでに

多段階のメタ磁性を示す。 CeB_6 は反強磁性状態でドハース・ファンアルフェン効果を測定し、完結させるためにはメタ磁性転移点が低すぎる。 CeSb は磁場に誘起された強磁性状態になるまでに多段階のメタ磁性を示すので、反強磁性状態化でのフェルミ面の統一的描像を得るために適しているとはいえない。したがって、両物質ともに、ドハース・ファンアルフェン効果によるフェルミ面の詳細な研究は、磁場に誘起された強磁性状態に限られてしまう。近藤効果が反強磁性状態で電子状態にどのような影響を及ぼしているのだろうか。この点については今迄適当な物質が見つからず、不明な点が多く、かつ興味深い。

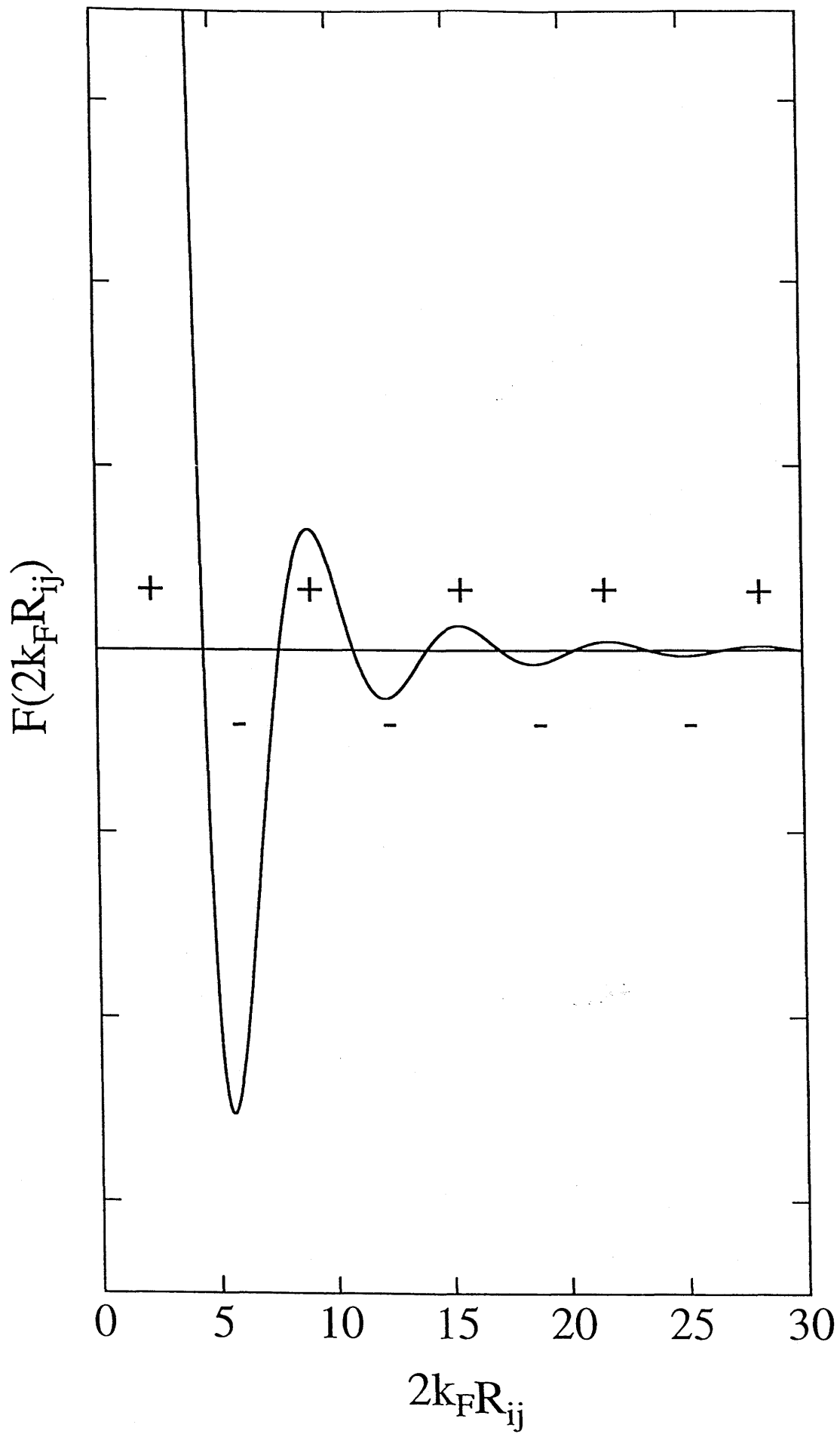
本研究では(3)に分類され16Tまでメタ磁性を示さない CeIn_3 を取り上げ、ドハース・ファンアルフェン効果（dHvA効果とも略記することもある）という微視的手段によって反強磁性状態での近藤効果の影響を研究することが目的である。

さらに、近藤効果の影響が全く無い場合、反強磁性状態がフェルミ面（微視的な電子状態）に与える影響はあるのだろうか。また、あるとすればどのようにあるのだろうか。 CeIn_3 では近藤効果の影響が反強磁性状態でも影響を及ぼしている可能性は強いので、反強磁性状態のみがフェルミ面に与える影響を研究することは困難である。近藤効果の影響が無く、磁気秩序がフェルミ面へ与える影響を明確に研究できる物質として、 NdIn_3 、 SmIn_3 、 GdIn_3 、 NdPb_3 を取り上げて研究した。

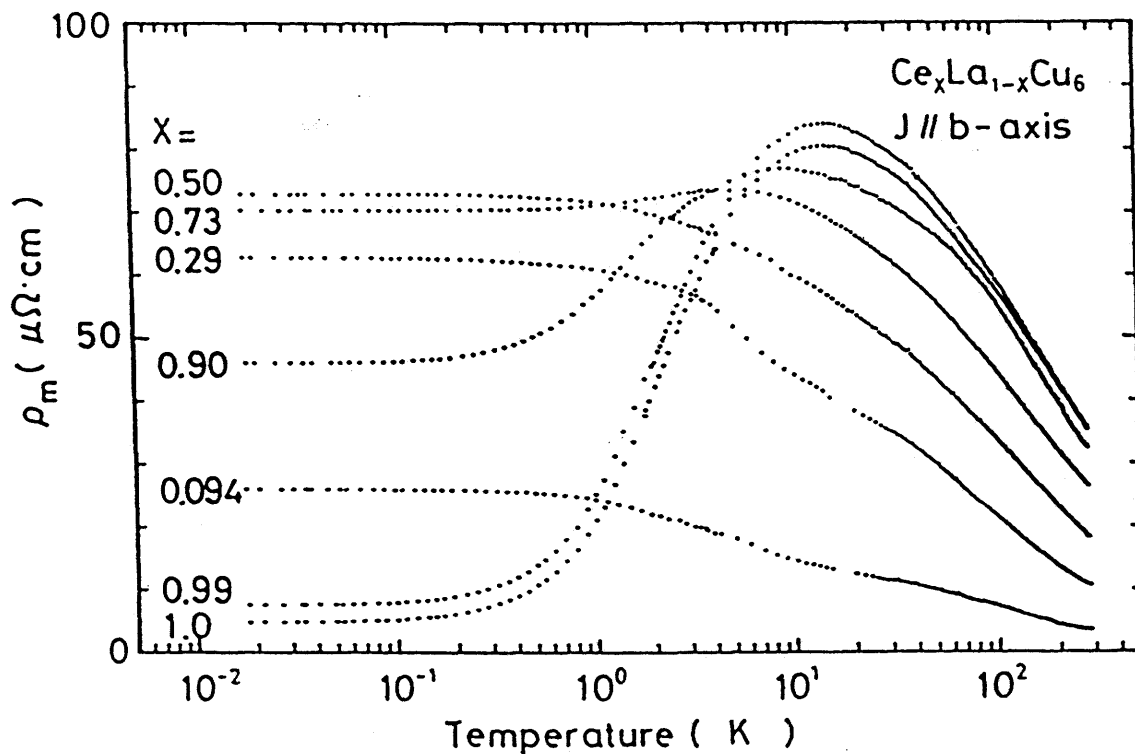


第1-2図 各物理量に現れる近藤効果の特徴

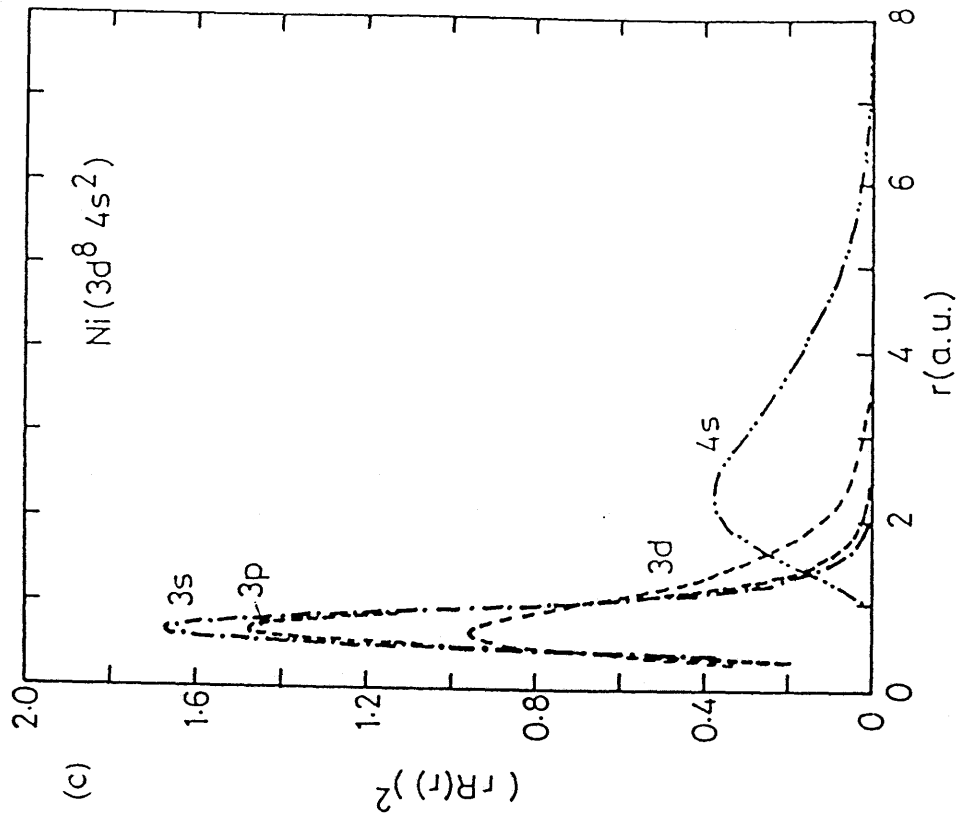
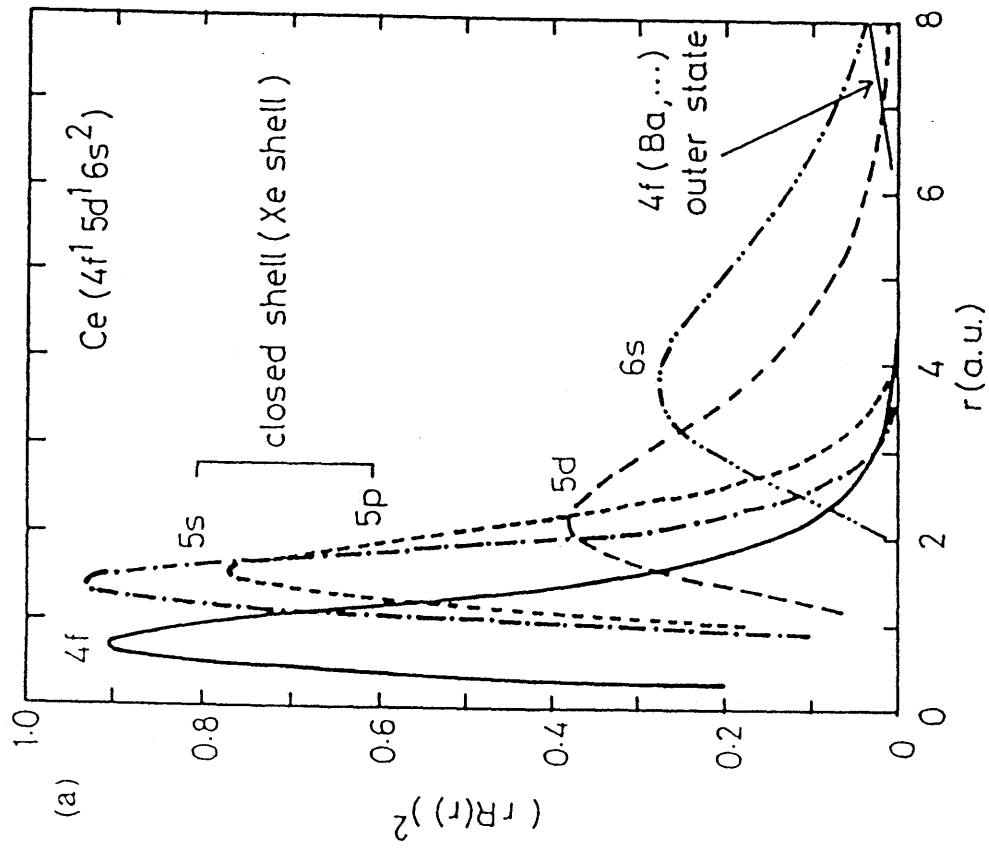
- (a) 磁気モーメント
- (b) 電気抵抗
- (c) 磁気比熱
- (d) 熱伝能



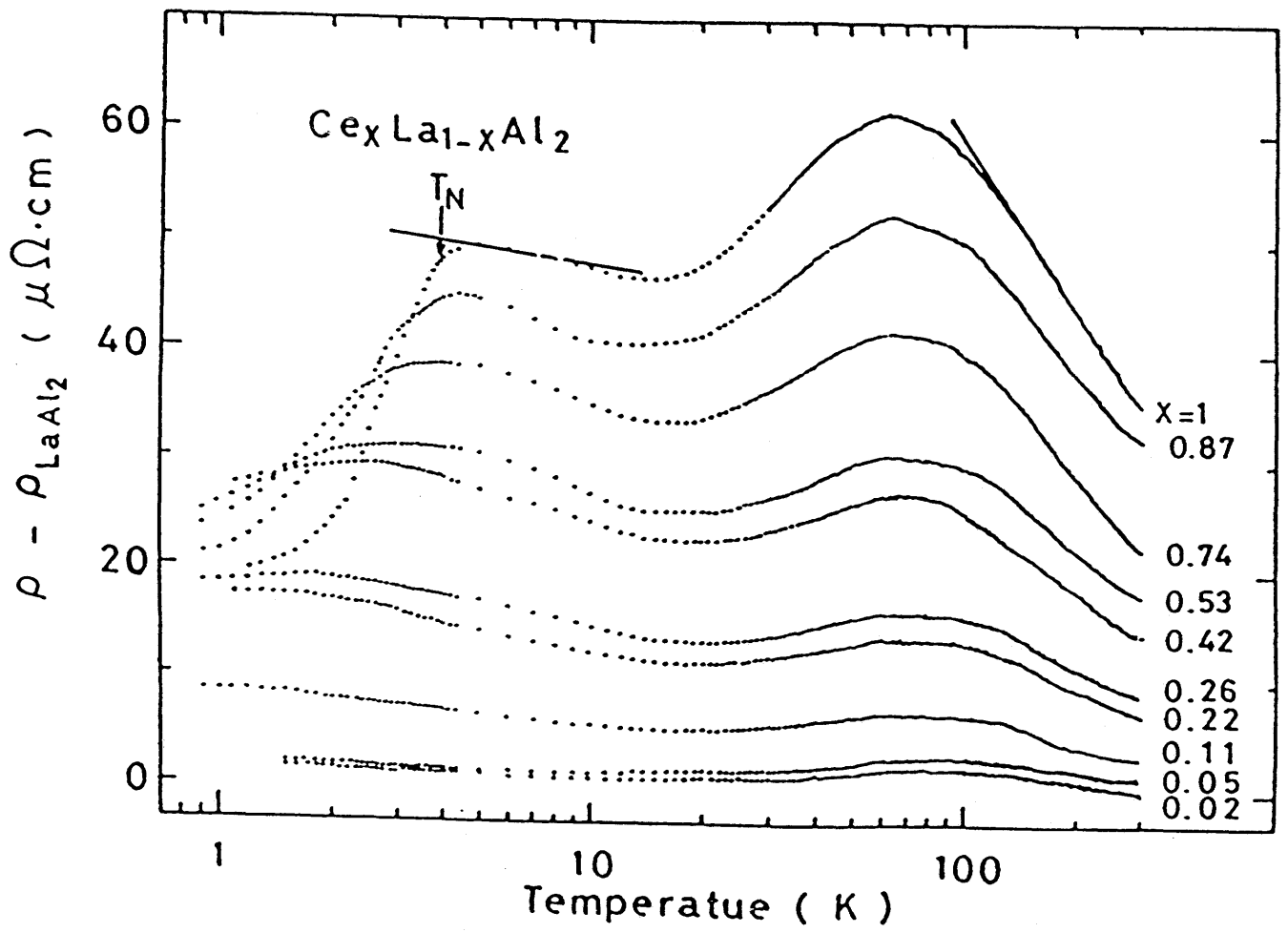
第1-3图 RKKY相互作用



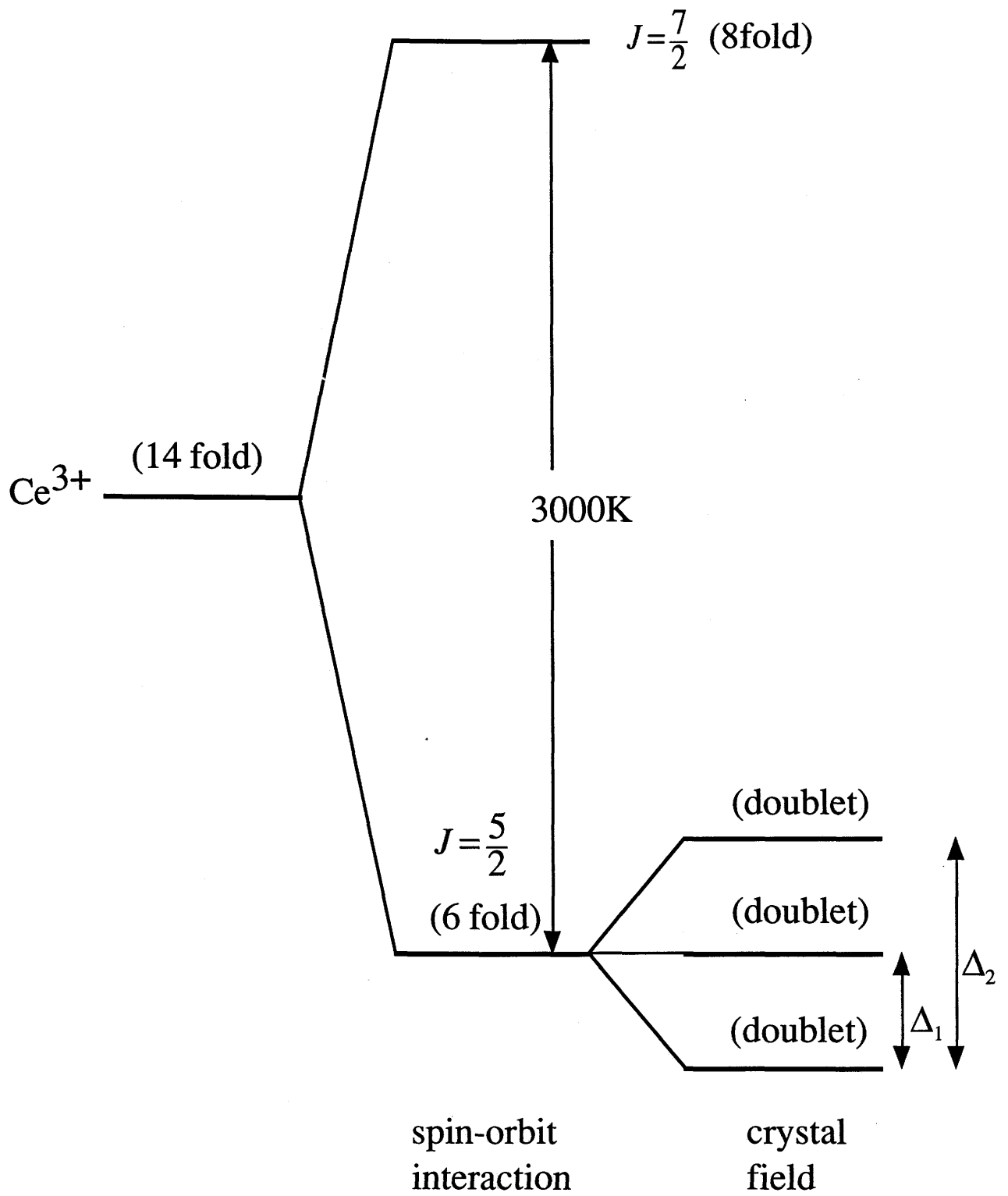
第1-4図 Ce_xLa_{1-x}Cu₆の電気抵抗



第1-5図 (a) Ceの波動関数
(b) Niの波動関数



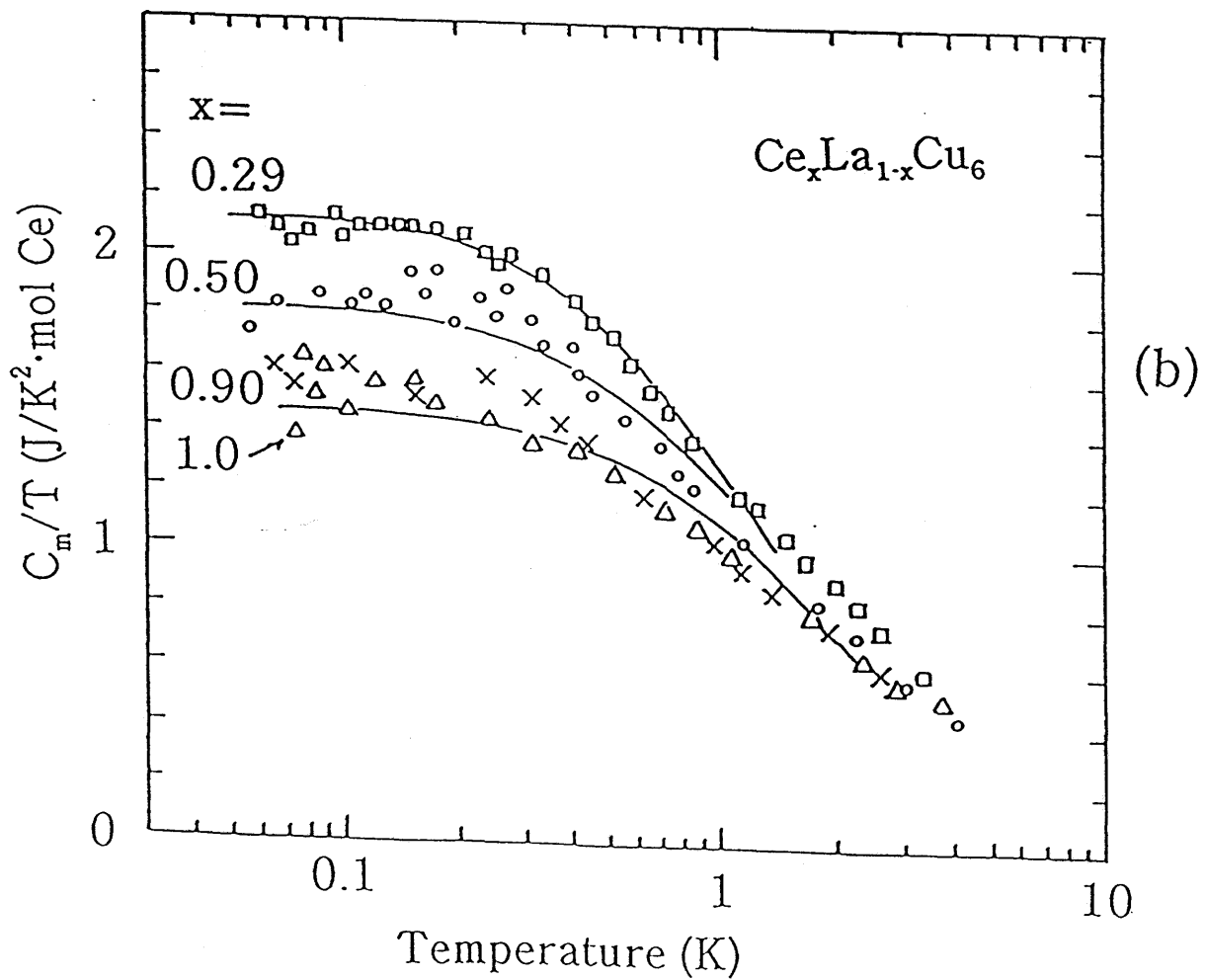
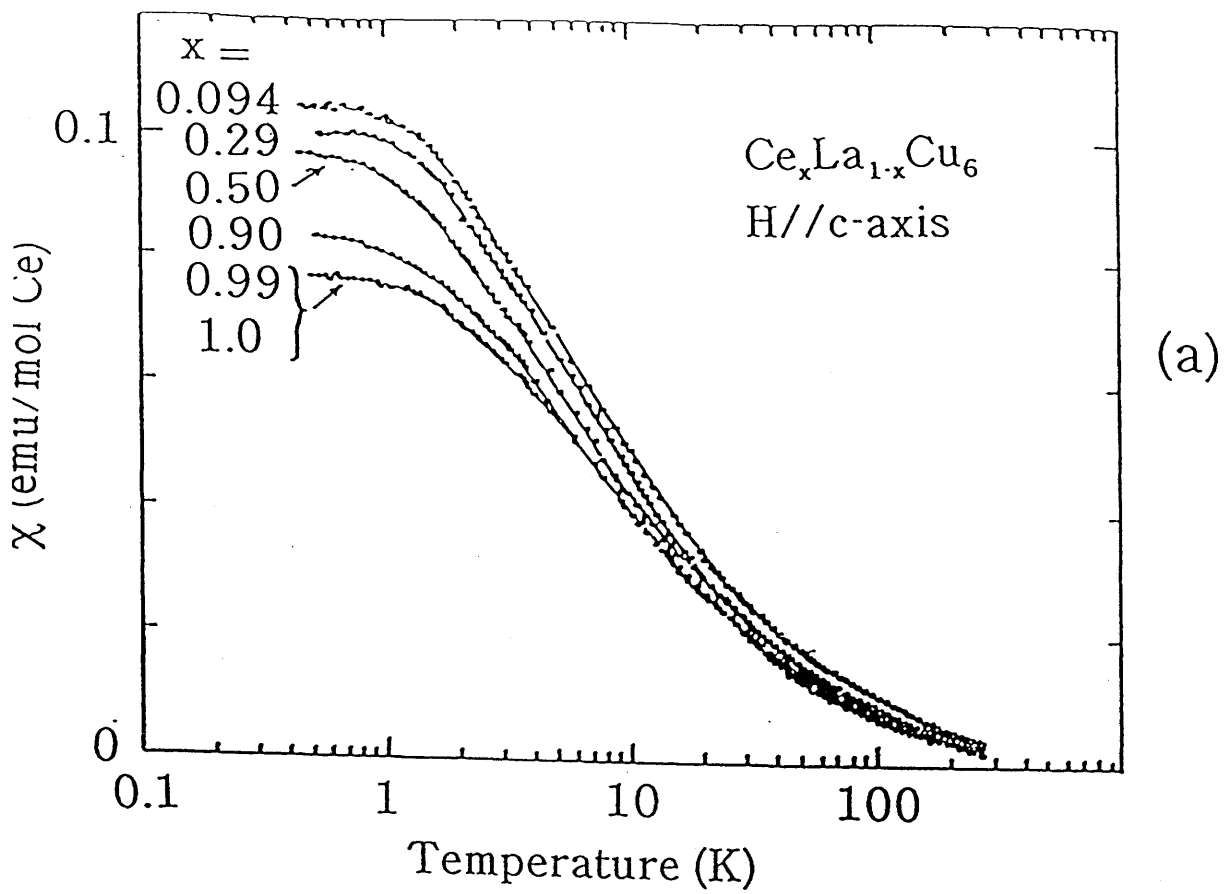
第1-6図 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Al}_2$ の電気抵抗



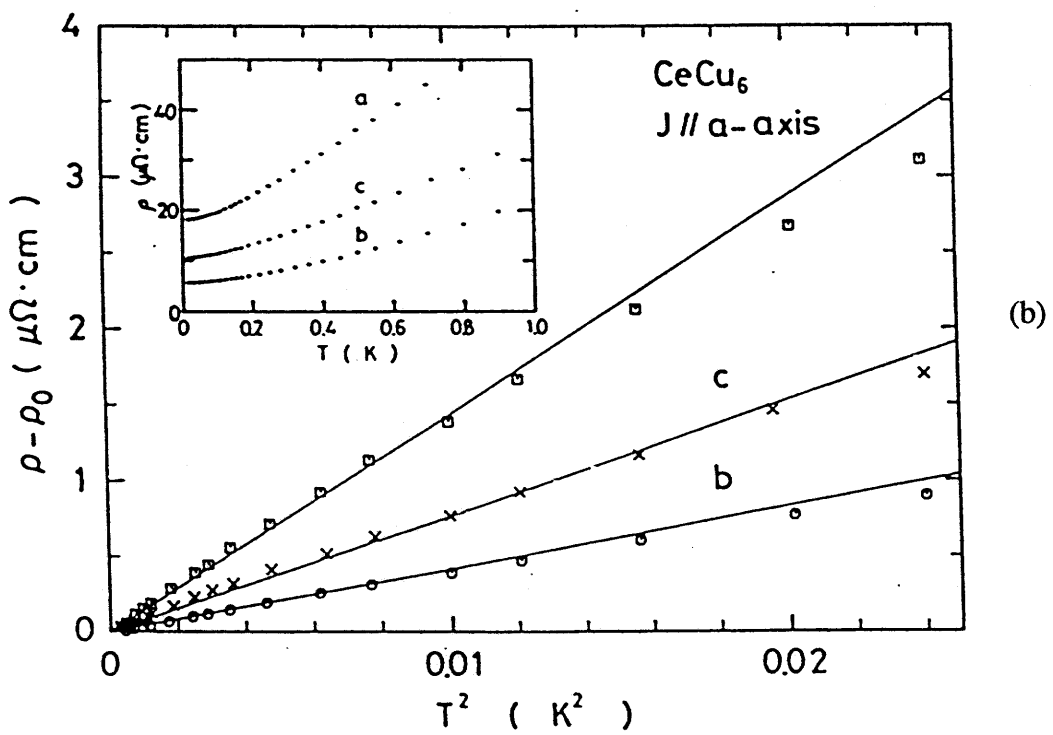
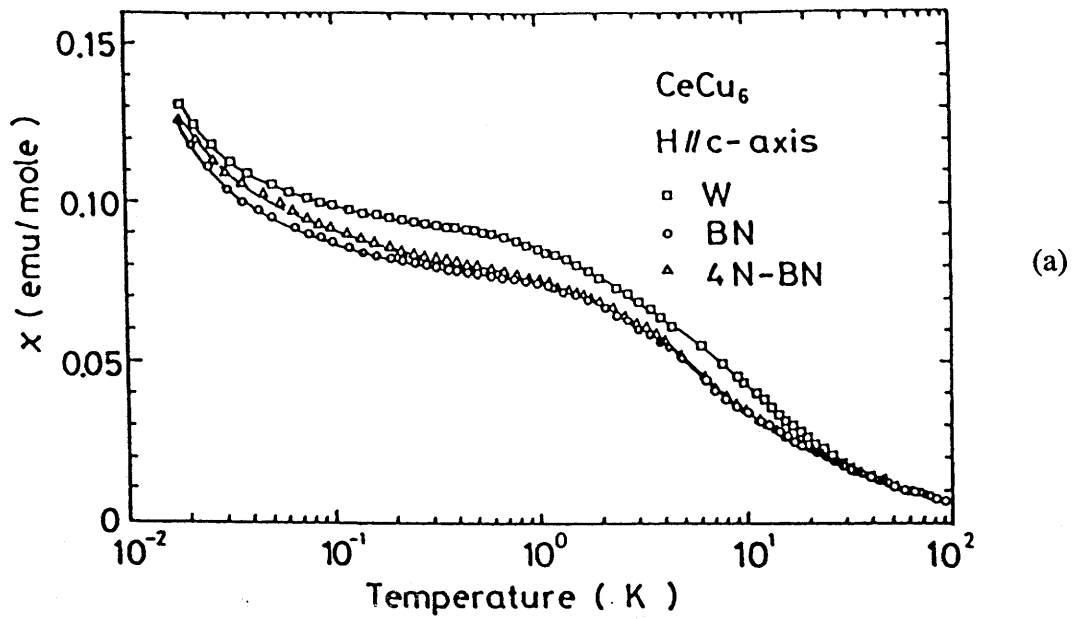
第1-7図 Ceの4f準位の配位子場による分裂

表1-1 抵抗の2つのピークと T_K

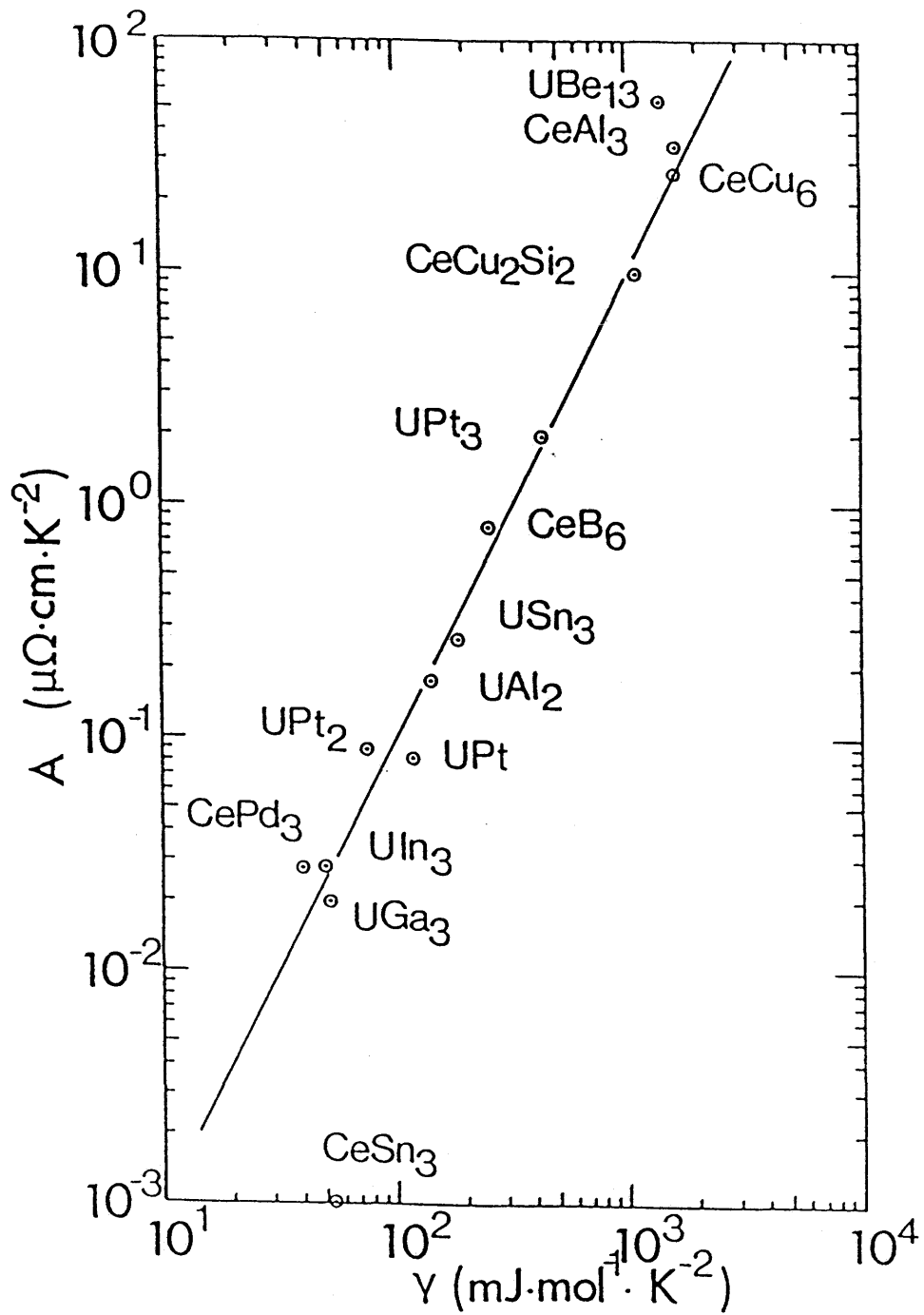
	T_K	Δ_1	Δ_2	T_K^b	抵抗のピーク
CeAl ₂	5	100	180	45	5, 60
CeAl ₃	6	60	90	32	5.5, 37
CeCu ₂ Si ₂	10 (20) ^(A)	140	360	80 (100)	20, 120



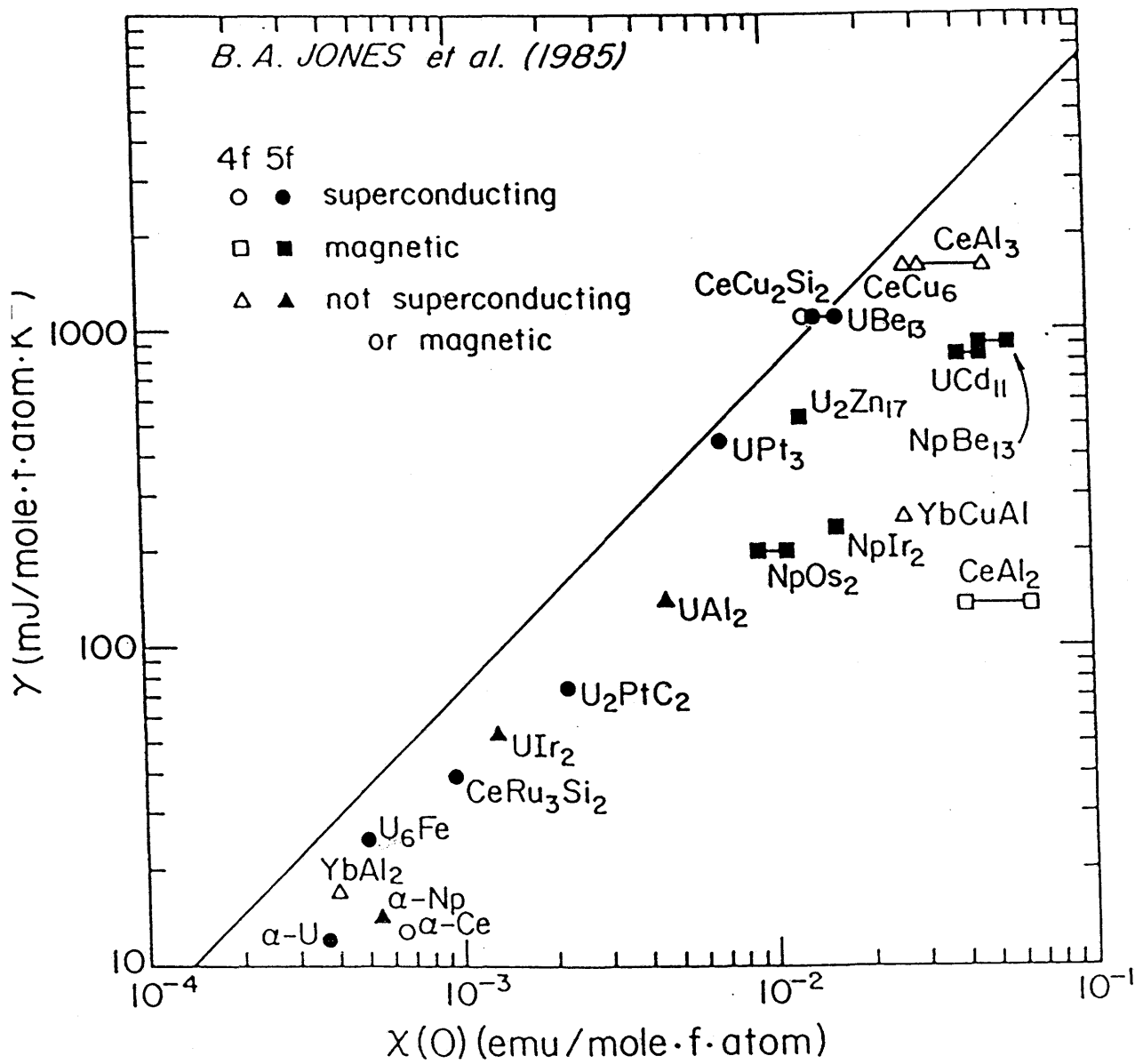
第1-8図 (a) $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_6$ の帯磁率
 (b) $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_6$ の磁気比熱



第1-9図 (a) CeCu₆の帯磁率
(b) CeCu₆の電気抵抗



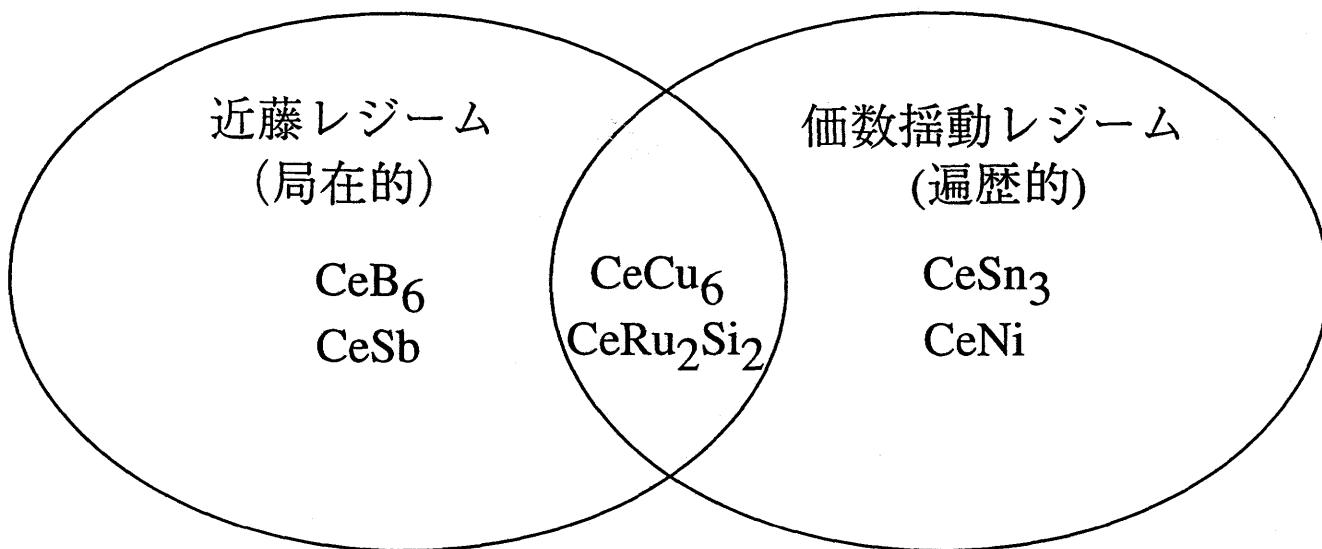
第1-10図 低温の電気抵抗係数Aと電子比熱係数 γ の関係



第1-11図 電子比熱係数 γ と常磁性帯磁率の関係

表1-2 CeCu₆のサイクロトロン有効質量

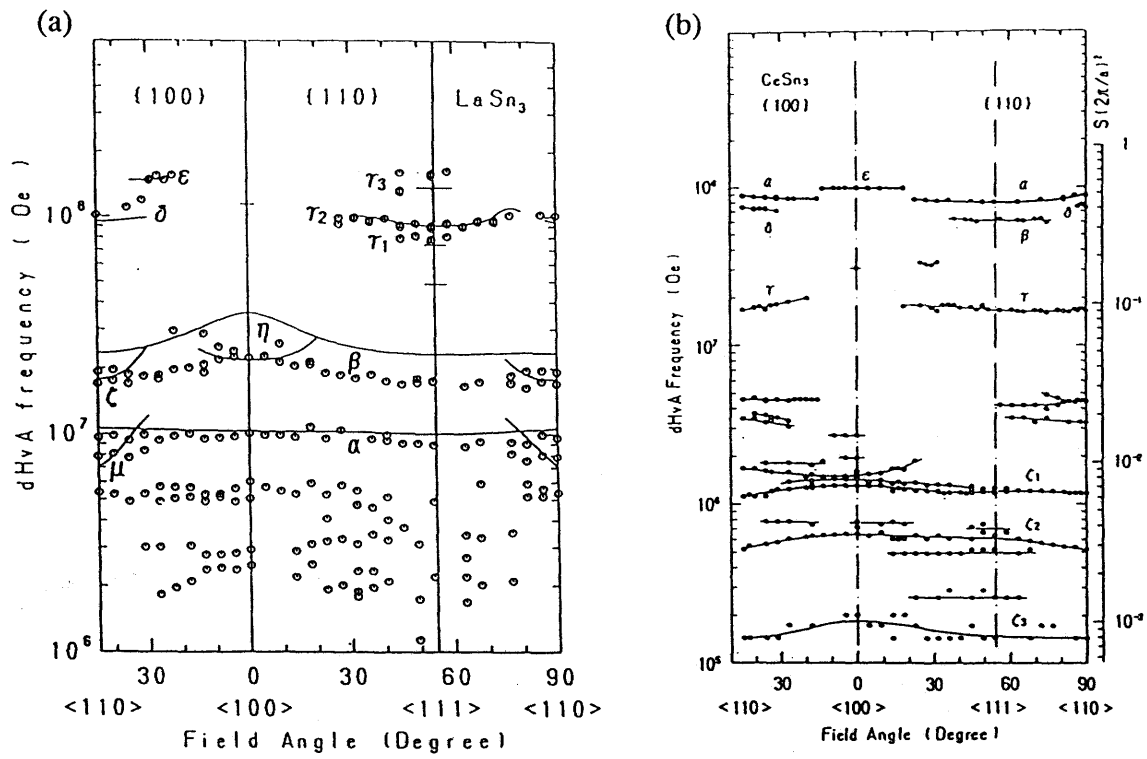
F (T)	m^*/m_0	$10^{-3}v_k^*$ (m·s ⁻¹)
200 ± 100	80 ± 10	...
300 ± 20	24 ± 2	9.6
034 ± 5	40 ± 2	5.1
740 ± 10	23 ± 1	7.5
638 ± 10	14 ± 1	11.5
210 ± 10
122 ± 2	6.0 ± 0.2	11.6
40 ± 4	11 ± 3	3.7



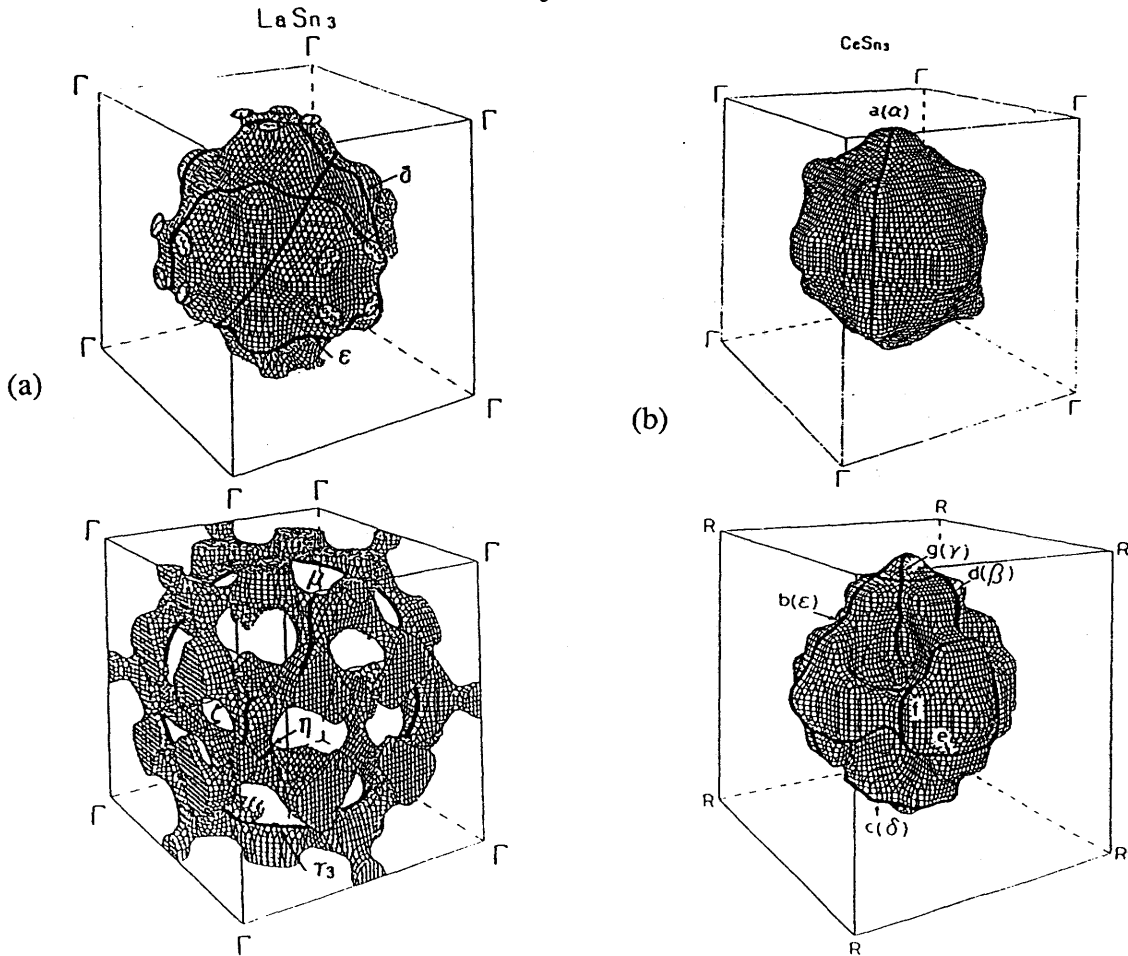
第1-12図 重い電子系Ce化合物の分類

表1-3 重い電子系物質のネール温度、電子比熱係数、メタ磁性転移磁場

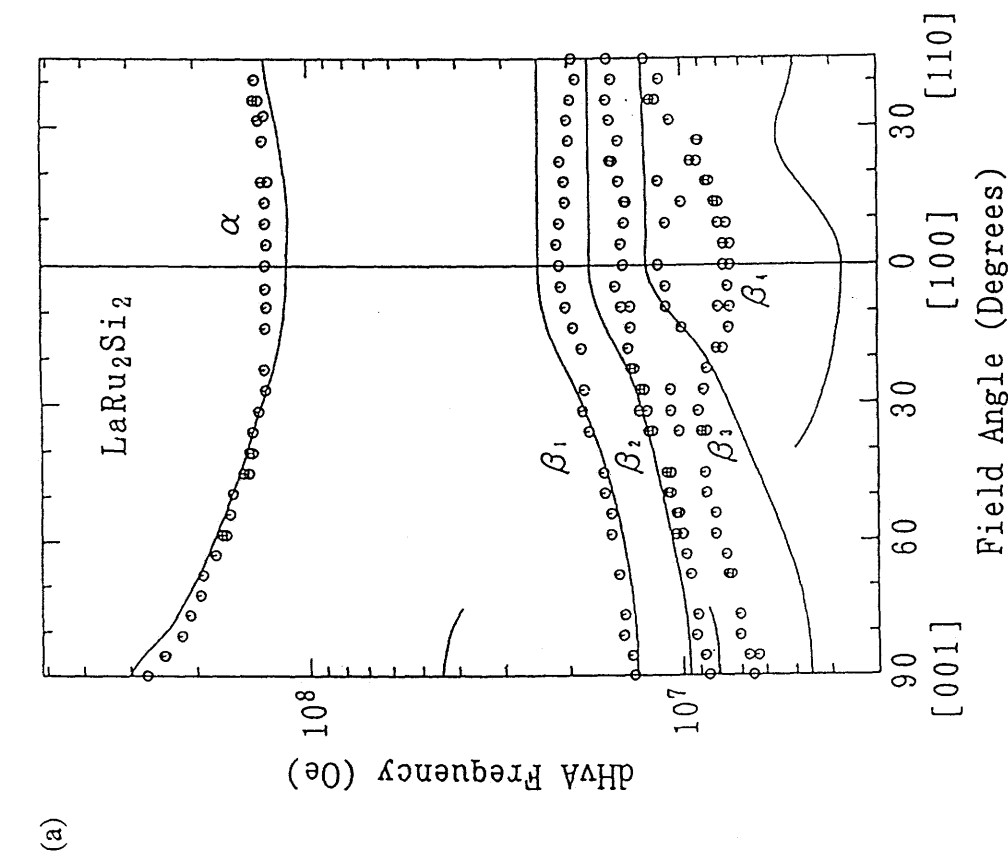
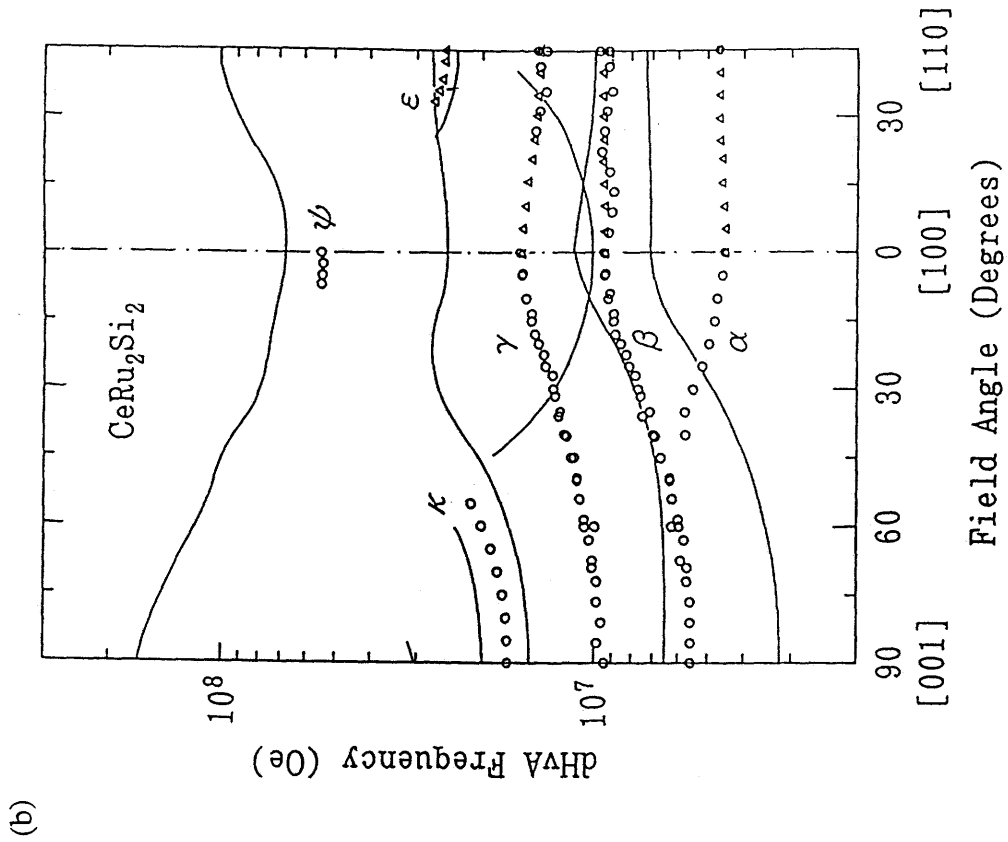
物質名	ネール温度 T_N (K)	電子比熱係数 γ (mJ/K ² ·mol)	メタ磁性磁場 H_C (kOe)
CeSn ₃		53	
CeNi		65~85	
CeCu ₆		1600	20
CeRu ₂ Si ₂		350	80
CeSb	16.2	20	38
CeB ₆	2.3	220	15
CeAl ₂	3.8	135	53
CeIn ₃	10.2	130	>160



第1-13図 (a) LaSn_3 のdHvA振動の角度依存性
 (b) CeSn_3 のdHvA振動の角度依存性



第1-14図 (a) LaSn_3 のフェルミ面
 (b) CeSn_3 のフェルミ面



第1-15図 (a) LaRu₂Si₂のdHVA振動数の角度依存性
 (b) CeRu₂Si₂のメタ磁性転移前のdHVA振動数の角度依存性

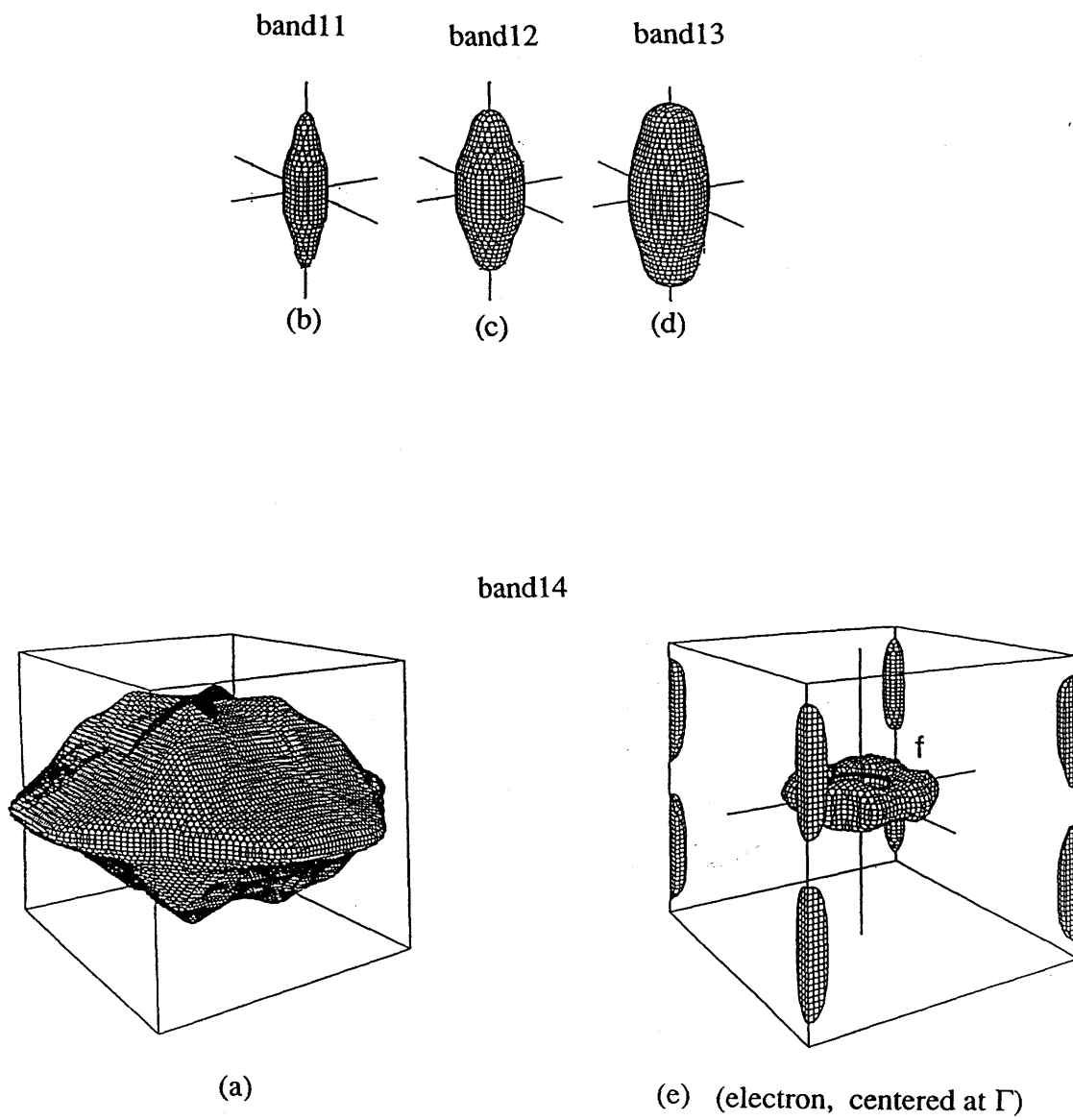
(a)

	H	$m\checkmark / m_0$	m_b / m_0
α	[001]	2.37	2.59
	[100]	1.44	1.20
β_1	[001]	0.67	0.40
	[100]	0.84	0.85
β_2	[001]	0.55	0.30
	[100]	0.53	0.58
β_3	[001]	0.51	0.68
	[100]		1.09
β_4	[100]	0.52	0.39
		0.47	

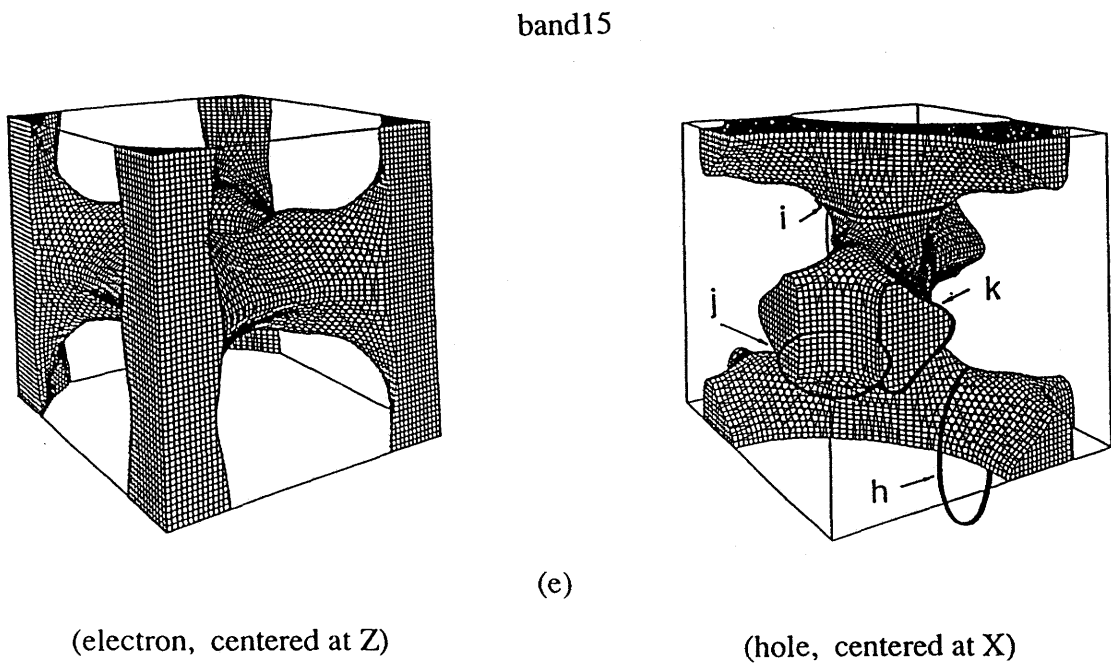
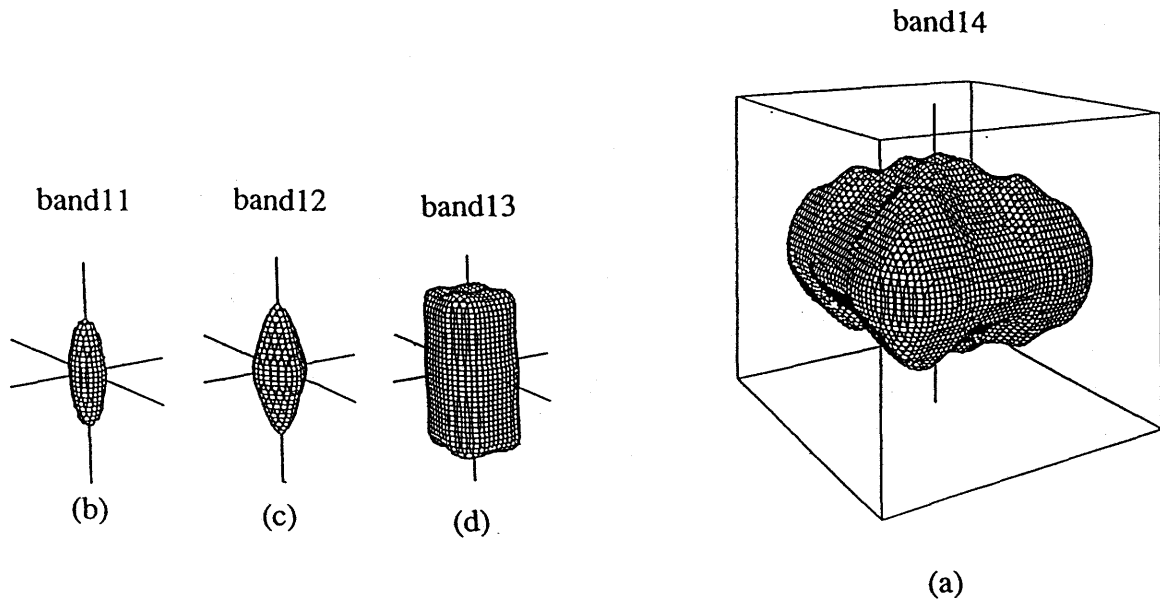
(b)

	H//[110] F($\times 10^7 Oe$) $m\checkmark / m_0$		H//[001] F($\times 10^7 Oe$) $m\checkmark / m_0$		H//[100] F($\times 10^7 Oe$) $m\checkmark / m_0$	
	α	0.47	12.3			
β	0.96	1.8	0.55	1.4		
γ	1.41	2.3	0.94	1.7		
ε	2.5	19.7				
κ			1.7	20		
ψ					5.36	120

表1-4 (a) LaRu₂Si₂のサイクロトロン有効質量とバンド有効質量
 (b) CeRu₂Si₂のサイクロトロン有効質量とバンド有効質量



第1-16図 LaRu_2Si_2 のフェルミ面 (hole, centered at Z)



第1-17図 CeRu_2Si_2 のフェルミ面 (hole, centered at Z)

(a)

	H	$m\checkmark / m_0$	m_b / m_0
α	[001]	2.37	2.59
	[100]	1.44	1.20
β_1	[001]	0.67	0.40
	[100]	0.84	0.85
β_2	[001]	0.55	0.30
	[100]	0.53	0.58
β_3	[001]	0.51	0.68
	[100]		1.09
β_4	[100]	0.52	0.39
		0.47	

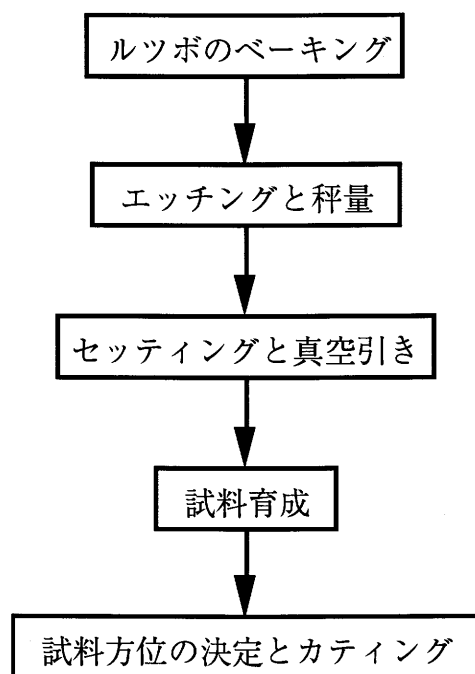
(b)

	H//[110] F($\times 10^7 0e$) $m\checkmark / m_0$		H//[001] F($\times 10^7 0e$) $m\checkmark / m_0$		H//[100] F($\times 10^7 0e$) $m\checkmark / m_0$
	$F(\times 10^7 0e)$	$m\checkmark / m_0$	$F(\times 10^7 0e)$	$m\checkmark / m_0$	
α	0.47	12.3			
β	0.96	1.8	0.55	1.4	
γ	1.41	2.3	0.94	1.7	
ϵ	2.5	19.7			
κ			1.7	20	
ψ					5.36
					120

表1-4 (a) LaRu₂Si₂のサイクロトロン有効質量とバンド有効質量
 (b) CeRu₂Si₂のサイクロトロン有効質量とバンド有効質量

第2章 結晶育成

本研究の実験手段であるdHvA効果を測定するには試料純度が高くなければならない。つまり純良な単結晶が必要である。しかし、希土類元素を含む化合物はライターの発火石として使われるほど活性であるうえに、水素や酸素の吸蔵体でもあるので純良単結晶育成には細心の注意と高い技術を必要とする。CeIn₃、NdIn₃、GdIn₃については高圧高周波誘導加熱炉でチョコラルスキー引き上げ法によって単結晶を育成した。SmIn₃についてはブッリヂマン法で育成した試料が東北大学の笠谷光男助教授によって提供された。結晶育成について特にチョコラルスキー引き上げ法を中心に述べる^{53,54)}。結晶育成の手順をチャートとして次に示す。



2-1 育成準備

原材料の希土類金属はジョンソンマッセイ社の99.99%の原料を使い、インジウムについては99.999%の原料を使用した。希土類元素金属は10g以上の塊で販売される。したがって使用するときには必要な分だけ放電加工機（三協エンジニアリング）で切り出さなければならない。切りだされた塊は表面に凹凸があり、エッチングしにくいのでグラインダーで磨いておく。ただし、放電加工機によって得られた表面は、エッチングによってグラインダーで磨いた表面よりも遥かにきれいになる。つまり、

加工歪がはいるとエッチングしにくくなるので、この面はグラインダーで磨く必要はない。粗く成型した後、硝酸：水を1：4の割合で混ぜたエッチング溶液で表面を酸処理する。表面には小さな穴などがあって汚れが残っている。この汚れはカッターで削り落とした後に再度エッチングを行う。第1回目以降のエッチング液は余り強くないほうが良いが、あまり弱すぎるとエッチングがうまくいかない。酸化の具合と酸の強さを調節しながら硝酸：水を1：5～8で表面の汚れが完全に落ちるまで繰り返す。エッチングが終わった希土類金属を電子天秤（METTER社 AE163）で秤量し、モル数を計算する。そのモル数の3倍に相当するインジウムの質量を調節しながら計る。実際には引き上げ中の蒸発分を考慮して、Inを希土類金属のモル数の3.05倍にした。インジウムはアルコールの中に浸して超音波洗浄した後に良く乾かした。

2-2 結晶育成

2-2-1 チョコラルスキー法

チョコラルスキー法はルツボの中で金属を溶融させ、その融体の中から結晶を引き上げながら成長させる方法である。チャックに噛ませた種結晶を融液につけ、徐々に引き上げる。引き上げ時に表面張力で種結晶に引きずられてきた融液は温度差により固化する。この際、種結晶の結晶方向に添って選択的に結晶が成長する。さらにネックダウンにより一方向性を高めた後に目的の太さになるよう温度及び速度を調節しながら引き上げる。チョコラルスキー法は工業的に広く用いられており、原理と装置が最も確立した方法である。また、比較的大きな単結晶の育成が可能である上に、ルツボに直接的に触れることによってできる格子不整や格子欠陥を防ぐことができる。しかし、ルツボが開放型であるために蒸気圧の高い物質に対しては不向きである。

本研究では 100kg/cm^2 まで加圧可能で、周波数 25kHz 、最大出力 40kW の高圧高周波誘導加熱炉（セレック社）を使用した。その概略図が第2-1図である。ルツボはタンゲステンルツボを用いた（第2-2図）。タンゲステンルツボは内径 27mm 、深さ 25mm に加工してある。高周波は銅管をコイル状に巻いた誘導コイルによってかけられる。誘導コイルの銅管の中には水が流れており、大電流によって発熱した銅管が溶けないようになっている。ルツボはタンゲステンの棒で支えられていて、ワークコイルの中心に来るようにセットされ、その周りは AlO_2 の断熱材で保温されている。保温材は多孔質であるために O_2 、 N_2 、 H_2 などのガスを吸着する。これらの吸着したガスは加熱によってチャンバー内に放出され、結果として育成中の結晶に溶け込むこと

になるので注意を要し、保温材の使用は必要最小限にするほうがよい。ルツボ、保温材の吸着ガスを追い出すために、あらかじめルツボや保温材の温度を上げるベーキングを行う。ベーキングは試料育成の本番時よりも高温で行う。

ベーキングが終わり、冷ました後に原料をルツボの中に入れてチャンバー内にセットする。原料をルツボの中に配置する際、希土類金属の塊を中央に置き、インジウムで埋まるような形で放熱をできるだけ避けるようにする。保温材を置き、蓋をする。蓋はモニターによって良く見えるように、また引き上げ時に邪魔にならないようにセットする。また種結晶も同時にセットする。この後ロータリーポンプで1日真空引きした後、油拡散ポンプで 10^{-6} Torr程度まで真空引きする。液体窒素でトラップした ^4He ガスで炉内を満たす。雰囲気中の ^4He ガスの圧力は対象物質に従って変える。

例えば CeIn_3 は6気圧のヘリウムガス雰囲気中で育成され、直径6.7mmで長さ15mmのインゴット試料を得た。 GdIn_3 は4.6気圧のヘリウムガス雰囲気中で育成され、直径7mmで長さ15mmのインゴット試料を得た。

2-2-2 ブリッジマン法

ブリッジマン法は垂直に支えたルツボの中で原料を溶かし、温度勾配を利用して一方向に徐々に凝固させて結晶を育成する方法である。ルツボの形状を工夫しても結晶方位を含む成長過程が偶然に支配され、人為的な操作はほとんどできない点が欠点であるが、閉鎖型のルツボを使用する点で蒸気圧の高い物質系の結晶育成に強い威力を発揮する。またルツボの形状を利用して単結晶を得るので、結晶の形状や寸法に大きな自由度がある。

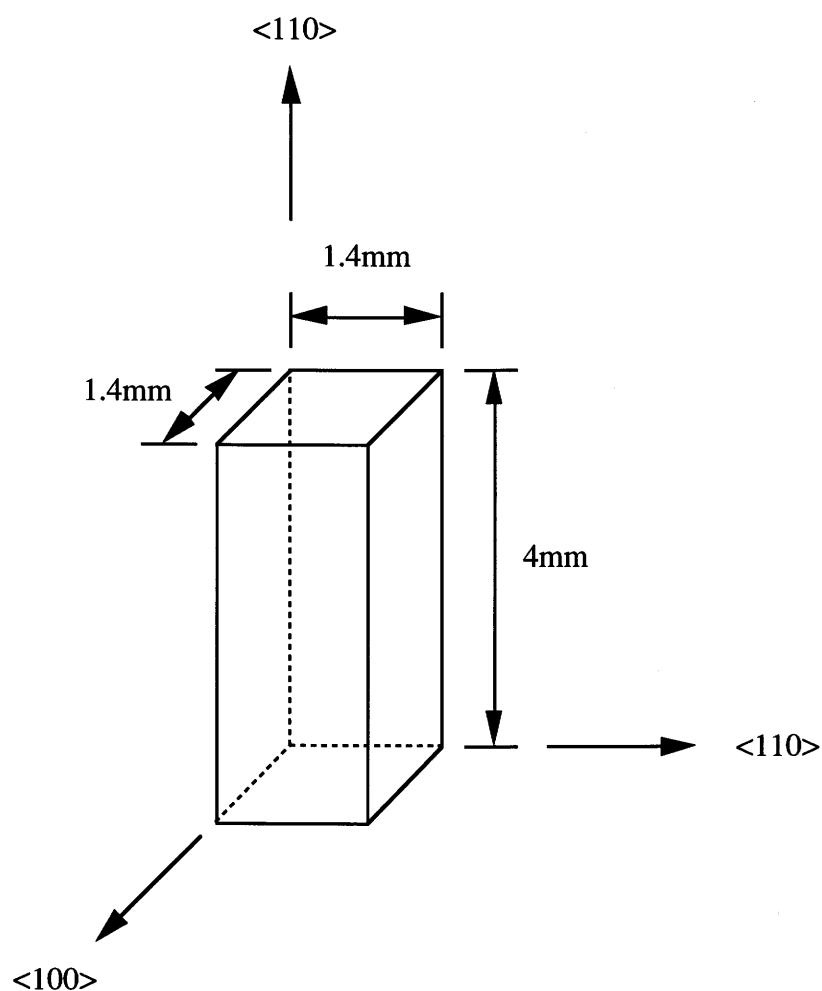
SmIn_3 については東北大学理学部の笠谷光男助教授によってブリッジマン法で育成された4mm角の塊状の試料が提供された。

2-3 試料調整

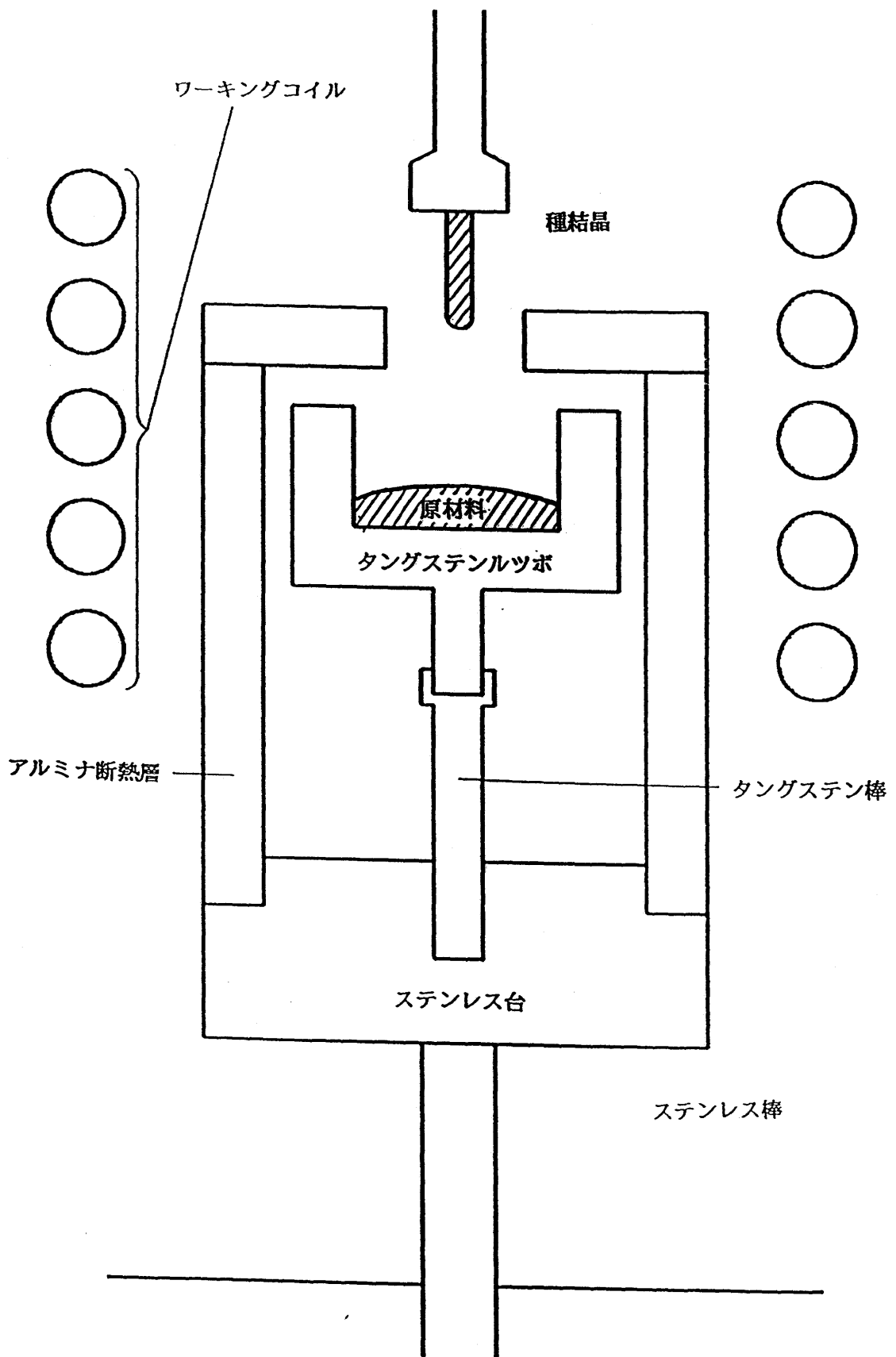
試料調整はX線を使った背面ラウエ法と放電加工機によって行った。試料調整の手順を追いながら説明する。引き上げられた結晶を、油中で放電加工機によって適当な長さに切断する。その断面又はインゴットの側面のラウエ写真を取る。 RIn_3 は空気中でも比較的安定だが、表面の酸化やガスの吸蔵を防ぐためには素早い作業が必要である。

ラウエ斑点がでたら、どのスポットが $\langle 110 \rangle$ 軸、あるいは $\langle 100 \rangle$ 軸か予測をつける。 RIn_3 の典型的なラウエパターンを第2-4図、第2-5図に示した。 $\{110\}$ 面に当たれば、

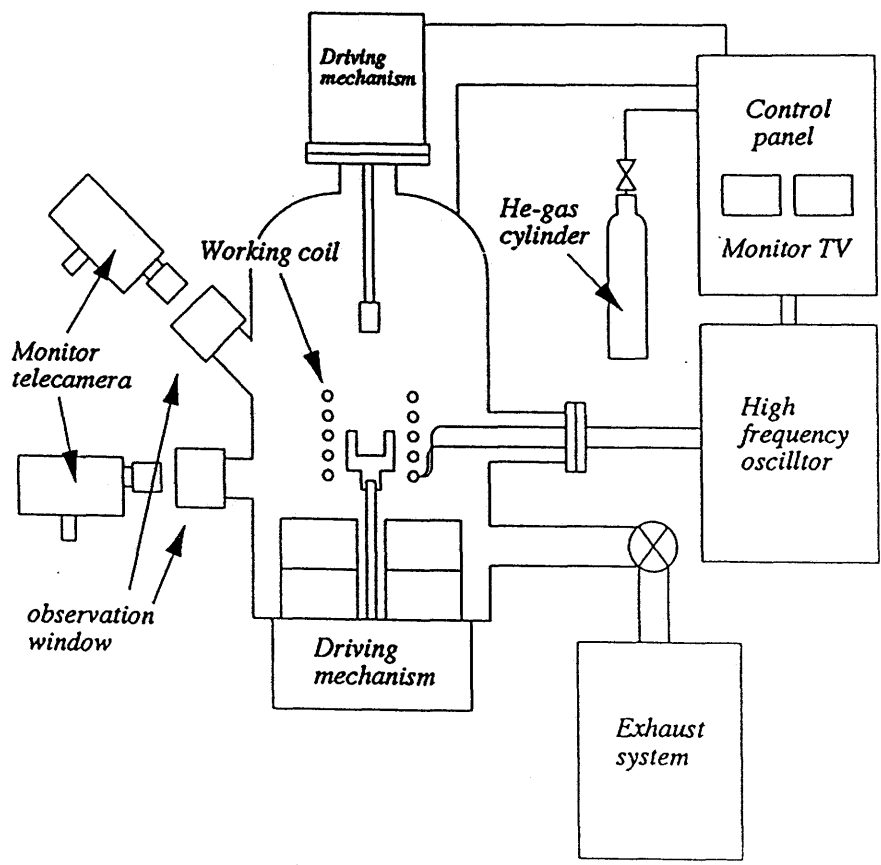
第2-4図の様なパターンができる。 $\{100\}$ 面に当たれば、第2-5図の様なパターンができる。ラウエ写真を撮るときには、常に前回どのような発想でどのような操作をしたかをラウエ写真と共に記録しながら進める。一つの軸が決まったらその軸に垂直な方向に放電加工機でスライスする。スライスの厚さは1.4~1.45mmとした。放電加工機で試料を切ると、試料断面に条がつく。この条とスライスを作るまでに取った記録とを照らし合せて、次を取るべき方針を決める。ラウエ写真で正確に軸方向をあわせただ後に放電加工機で1.4mmx1.4mmx4mm程度の直方体を切り出す。dHvA効果の測定用には、検出コイルの内径が2mm、深さ4mmであるから、第2-6図の様な試料を切り出すのが最適である。



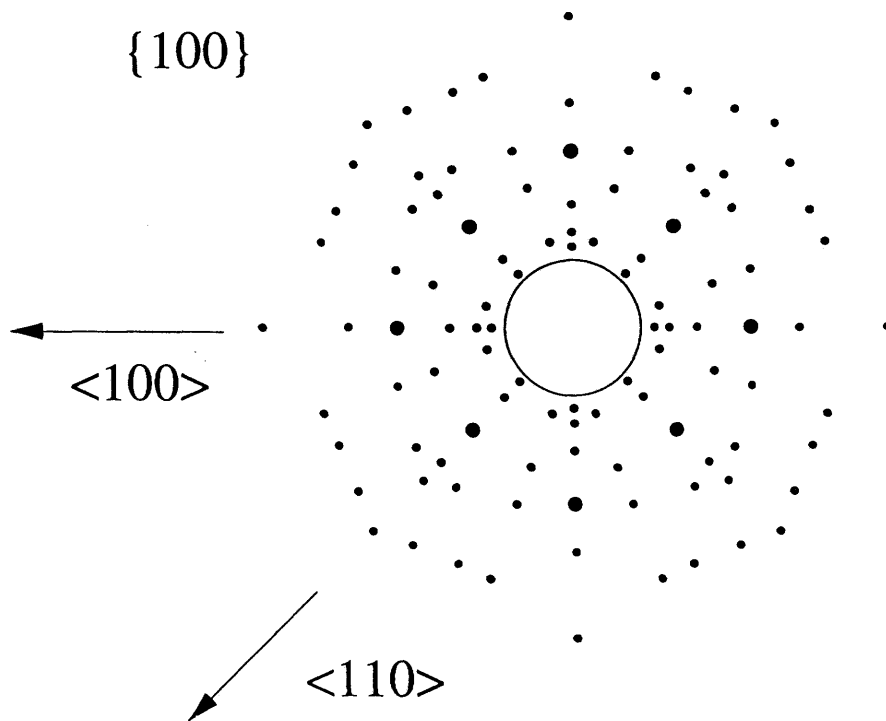
第2-6図 試料の形状



第2-2図 チョコラルスキー法の試料育成装置

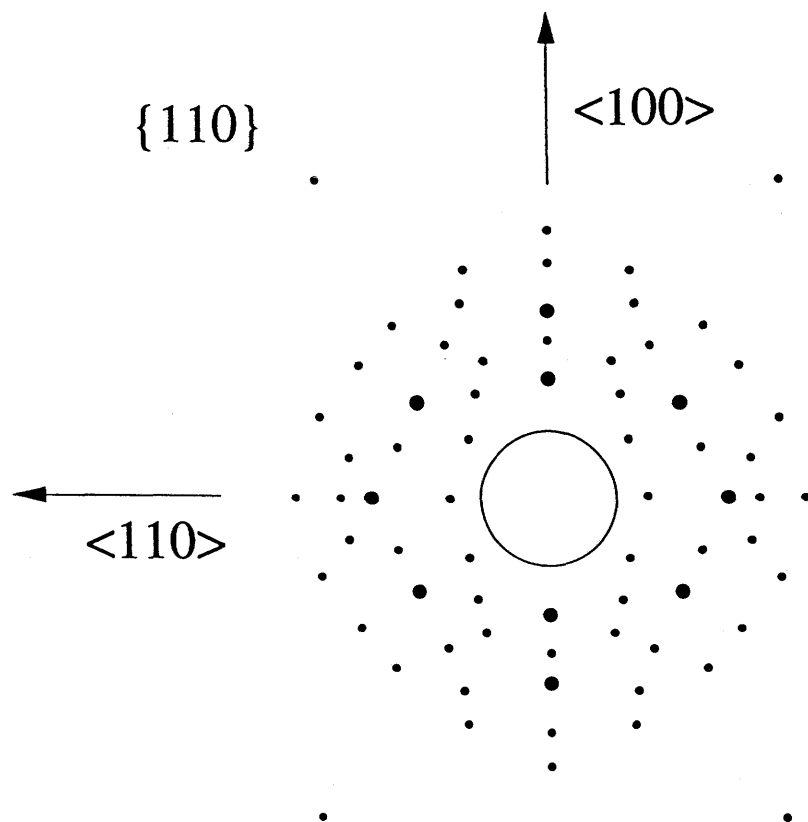


第2-1図 高圧高周波炉の概略図



RIn₃ X-Ray Laue Pattern

第2-4図 RIn₃のX-線ラウエパターン{100}面



RIn_3 X-Ray Laue Pattern

第2-5図 RIn_3 のX-線ラウエパターン $\{110\}$ 面

第3章 実験方法

3-1 ドハース・ファンアルフェン効果

3-1-1 ドハース・ファンアルフェン効果の原理

ドハース・ファンアルフェン効果は磁場の増大とともに磁化が周期的に振動する現象である⁵⁵⁻⁶⁰⁾。この現象は1930年にオランダの de Haasと van Alphenが 14K における B_i の帯磁率の振動として発見した⁶¹⁾。その振動の様子を第3-1図に示した。この現象は電子が量子条件を満たすことと、フェルミ面が存在することに密接に関係している。ドハース・ファンアルフェン効果によるフェルミ面研究はその後発展をとげ、フェルミ面研究の強力な手段となっている。

まず自由電子を考える。波動関数は

$$\psi(\mathbf{r}) = V^{-1/2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (3-1)$$

である。この運動エネルギーは、

$$E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} \quad (3-2)$$

である。ここで m^* は結晶中を伝導するキャリアの有効質量である。波数ベクトル空間で考えると、パウリの排他原理にしたがって電子を順次つめていったときに占有された準位と非占有の準位を分ける境界ができる。この等エネルギー面がフェルミ面と呼ばれ、絶対零度のときに(3-2)式を模式的に表せば第3-2(a)図に示すような球である。実際の金属では結晶構造に応じた周期ポテンシャルの影響をうけて、フェルミ面の形状は一般には球からずれる。熱エネルギーや磁場などのエネルギーに対して応答できるのは、主にフェルミ面近傍の電子なのでフェルミ面の研究は金属の物性を知るうえで極めて有意義なことである。

つぎに磁場がかかったときのことを考える。磁場中に置かれた電子はローレンツ力を受けてサイクロトロン運動を始める。サイクロトロン運動はつぎのボーアの量子条件を満たすように行われる。

$$\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{r} = 2\pi\hbar(n + \gamma) \quad (3-3)$$

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} + \frac{e\mathbf{A}}{c} \quad (3-4)$$

$\mathbf{A} = (0, Hx, 0)$ はベクトルポテンシャルで、 z 軸方向に磁場がかかった場合を考える。このように再び量子化された軌道をランダウチューブ又はランダウ準位と呼ぶ（第3-2(b)）。ベクトルポテンシャルを含む運動量を使い、ハミルトニアン of 表式に対する考察により電子のエネルギーは

$$E = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2m_c^*} \quad (3-5)$$

となり離散的である。 $\omega_c = eH/m_c^*c$ はサイクロトロン振動数で、 m_c^* はサイクロトロン有効質量（磁場中での伝導電子の有効質量）である。ランダウ準位の間隔 ΔE は(3-5)式からもわかる通り

$$\Delta E = \frac{e\hbar}{m_c^*c} H \quad (3-6)$$

で、磁場に比例する。つまり、磁場を増大させるとランダウ準位の間隔が開いていく。チューブの端は $T=0$ 、 $H=0$ のときのフェルミ面からはみ出してゆく。はみ出した部分の電子は、磁場の増大によって増した下のランダウ準位の縮退度に速やかに移動する。再配列する電子とフェルミ準位に近づいていく電子の自由エネルギーのに対する寄与の差し引きをすると、自由エネルギーは増大していく（第3-3図）。その後、ランダウ準位がフェルミ準位を通過するときにエネルギーの極大点を持つ（第3-3(c)図）。ランダウ準位がフェルミ準位を通過した後は、 n 番目の準位が空になるまで減少する。 $n+1$ 番目の準位の自由エネルギー変化を考えなければならなくなったら、もう一度 (b) \rightarrow (c) \rightarrow (e) の過程が繰り返される。このように、自由エネルギーが周期的に山を持ち、傾が減少から増大に変わるときに特異点を持つ（第3-4図）。磁化は自由エネルギーの磁場による一階微分であるから、この特異点で磁化が発散的に変化する（第3-5図）。

3-1-2 LifshitzとKosevichの式

自由エネルギーの定量的な計算はLifshitzとKosevichによってつぎの様に与えられた⁶²⁾。

$$U = \left(\frac{e}{2\pi c\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} 2k_B T H^{3/2} V \left|\frac{\partial^2 S_F}{\partial k^2}\right|^{-1/2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\cos\left[\frac{1}{2} p \pi g \left(\frac{m_c^*}{m_0}\right)\right]}{p^{3/2} \sinh\left(\frac{2\pi^2 p k_B T}{\beta H}\right)} \cos\left[2\pi p \left(\frac{F}{H} - \frac{1}{2}\right) \mp \frac{\pi}{4} - 2\pi p \gamma\right] \quad (3-7)$$

$$\beta = \frac{e\hbar}{2\pi m_c^*}$$

ここでVは試料体積、Tは温度、 S_F はフェルミ面の極値断面積、Fは振動数であり、フェルミ面の極値断面積 S_F に比例する。 k は波数、 g は伝導電子の g 因子である。 $|\partial^2 S_F / \partial k^2|^{-1/2}$ はフェルミ面の極値断面積の曲率に比例する項である。円形軌道を取る場合、極値断面積は円であるから $|\partial S / \partial k^2|^{-1/2} = (2\pi)^{-1/2}$ となる。しかし、突起のあるようなフェルミ面を考えると突起部分を通る軌道の場合、突起の先端部分では $|\partial^2 S_F / \partial k^2|^{-1/2}$ が発散的に大きくなる。したがって $|\partial^2 S_F / \partial k^2|^{-1/2}$ は極端に小さくなり、振動は検出しにくくなる。

この後、Dingle⁶³⁾が不純物散乱による影響を考慮し、

$$\exp\left(\frac{-2\pi^2 p k_B T_D}{\beta H}\right) \quad (3-8)$$

と、(3-7)式の積であることを明らかにした。ここで T_D はディングル温度と呼ばれ、電子の散乱緩和時間 τ に逆比例する。(3-8)式を考慮すると

$$U = \left(\frac{e}{2\pi c\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} 2k_B T H^{3/2} V \left(\frac{\partial S}{\partial k^2}\right)^{-1/2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{-2\pi^2 p k_B T_D}{\beta H}\right) \cos\left[\frac{1}{2} p \pi g \left(\frac{m_c^*}{m_0}\right)\right]}{p^{3/2} \sinh\left(\frac{2\pi^2 p k_B T}{\beta H}\right)} \cos\left[2\pi p \left(\frac{F}{H} - \frac{1}{2}\right) \mp \frac{\pi}{4} - 2\pi p \gamma\right] \quad (3-9)$$

となる。(3-9)式の中にサイン項が入っている。つまり、振動項が含まれていることがわかる。 p による展開項は、先程述べた特異点をフーリエ級数で展開しているため

にでてきたものである。磁化と自由エネルギーは

$$M = -\frac{\partial U}{\partial H} \quad (3-10)$$

という熱力学的関係で結ばれているので、磁化の振動は

$$\tilde{M} \sim \frac{H^{1/2}}{m_c^*} \left| \frac{\partial^2 S_F}{\partial k^2} \right|^{-1/2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^{3/2}} R_T R_D R_S \sin(2p\pi \frac{F}{H} + \gamma) \quad (3-11)$$

$$R_T = \frac{\alpha p m_c^* T / H}{\sinh(\alpha p m_c^* T / H)}$$

$$R_D = \exp(-\alpha p m_c^* T_D / H)$$

$$R_S = \cos\left(\frac{1}{2} p \pi g \frac{m_c^*}{m_0}\right)$$

$$\alpha = \frac{2\pi^2 k_B c}{e \hbar}$$

$$T_D = \frac{\hbar}{2\pi k_B \tau}$$

$$F = \frac{\hbar c}{2\pi e} S_F$$

で与えられる。これらをまとめてLifshitzとKosevichの式と本論文では呼ぶ。(3-11)式のFからはフェルミ面の極値断面積 S_F がわかり、(3-11)式の R_T の項の温度依存性からサイクロトロン有効質量 m_c^* 、(3-11)式の R_D の項からは散乱緩和時間、(3-11)式の R_S 項から伝導電子のg因子の情報が得られる。ここで、g因子の入ったコサイン項は、ゼーマン分裂によってできたサブランダウ準位を考慮したものである。つまりdHvA振動数の角度依存性からフェルミ面の形状がわかり、dHvA振動振幅の温度依存性からサイクロトロン有効質量がわかる。またdHvA振動振幅の磁場依存性から散乱緩和時間が求められ、もしサイクロトロン有効質量が角度変化する場合振動振幅の角度変化から伝導電子のg因子の情報が得られる。

(3-11)式の最後の式は、Onsagerによって与えられた^{39,64)}。この式について説明しておく。(3-3)式の左辺を計算する。ローレンツ力

$$\mathbf{F} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{e}{c} \frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{H} \quad (3-13)$$

とストークスの定理を使い、実空間で軌道の囲む面積は

$$S = \frac{2\pi c \hbar (n + \gamma)}{eH} \quad (3-14)$$

である。波数ベクトル空間の面積 S_k に換算すると、

$$S_k = \left(\frac{eH}{c\hbar} \right)^2 S \quad (3-15)$$

であるから

$$S_k = \frac{2\pi eH(n+\gamma)}{\hbar c} \quad (3-16)$$

となる。 S_k をあらためて S_F とおく。 H を左辺に移項して、 n 番目の準位と $n+1$ 番目の準位がフェルミ面を横切るときの磁場はつぎのようになる

$$S_F \left(\frac{1}{H_n} \right) = \frac{2\pi e(n+\gamma)}{\hbar c} \quad (3-17)$$

$$S_F \left(\frac{1}{H_{n+1}} \right) = \frac{2\pi e(n+1+\gamma)}{\hbar c} \quad (3-18)$$

(3-17)式から(3-18)式を引くと

$$S_F \cdot \Delta \left(\frac{1}{H} \right) = \frac{2\pi e}{\hbar c} \quad (3-19)$$

となる。振動数 F は

$$F = \frac{1}{\Delta \left(\frac{1}{H} \right)}$$

で定義されるから、

$$F = \frac{\hbar c}{2\pi e} S_F \quad (3-20)$$

であることを導くことができる。この式によって、フェルミ面の極値断面積とドハース・ファンアルフェン振動数が比例関係にあることがわかる。

ここでLifshitzとKosevichの式を考慮しながらdHvA効果の測定条件について見積る。dHvA効果の測定には低温、強磁場、純良単結晶の3条件が必要である。その理由は、温度によるランダウ準位のぼけがランダウ準位の間隔 $\hbar\omega_c$ よりも大きくなってはな

らない。つまり $\hbar\omega_c \gg k_B T$ が成り立たなければならず、低温と強磁場が必要となる。具体的に見積ると $T=0.5\text{K}$ 、 $H=100\text{kOe}$ の条件下では $m_c^*=26m_0$ よりもかなり軽くなければ dHvA 振動が観測できないことになる。 $H=100\text{kOe}$ 、 $m_c^*=100m_0$ のとき、 $T=0.13\text{K}$ よりも低い温度でなければならない。 Lifshitz と Kosevich の式も有効質量が重くなると磁場が高くなければ振動振幅が小さくなり、観測しにくくなることを示している。また、サイクロトロン運動は不純物や格子欠陥などによる散乱を受けるが、散乱緩和時間 τ 内に1回以上のサイクロトロン運動を完結しなければならない。したがって $\omega_c\tau/2\pi \gg 1$ の条件を満たさなければならない。もし $H=100\text{kOe}$ 、 $m_c^*=10m_0$ とすると、 $\tau=5.7 \times 10^{-12}\text{sec}$ 以上の散乱緩和時間を持つ純良単結晶が必要である。散乱緩和時間はディンゲル項に反映されるのだから、(3-11)式からも高い磁場と純良単結晶がなければ振幅が小さくなり、観測しにくくなることがわかる。

3-2 測定方法

3-2-1 低温生成

(I) ^3He クライオスタット

^3He クライオスタットは ^3He を液化した後に液体 ^3He を減圧排気して蒸発潜熱を奪って低温を作り出す冷凍装置である^{65,66}。本研究で使用した ^3He クライオスタットの最低到達温度0.4Kであり、その温度範囲でドハース・ファンアルフェン効果の測定を行った。 ^3He クライオスタットの装置図を第3-6図に示す。

強制排気に伴って奪われる熱量は単位時間あたり

$$\dot{Q} = -\dot{n}L \quad (3-21)$$

である。ここで \dot{Q} は単位時間あたりに奪われる熱量、 \dot{n} は単位時間あたりに排気される粒子数、 L は単位粒子あたりの蒸発潜熱である。 ^4He と ^3He の $T=0.7(\text{K})$ での飽和蒸気圧を示すと⁶⁷

$$P_{4\text{vap}} = 2.19 \text{ (mTorr)}$$

$$P_{3\text{vap}} = 1349.25 \text{ (mTorr)}$$

であり、 $P_{3\text{vap}}$ の方が $P_{4\text{vap}}$ に比べてはるかに蒸気圧が高い。つまり低温においては ^4He に比べて ^3He の方が700倍ほど強制排気しやすいことを示している。この蒸気圧の違いは、 ^4He の蒸発潜熱と ^3He の蒸発潜熱の差を補って余りある。蒸発潜熱の温度依存性を第3-7図に示した。沸点での両者の蒸発潜熱を示すと⁶⁹、

表3-1 Heの蒸発潜熱(J/mol)

	^3He	^4He
0 K	18.8	50.2
標準沸点	25.5	81.1

であり3倍程度でしかない。つまり、低温では ^3He を使うことが有効である。
ここで理想気体の場合を仮定すると、Clausius-Clapeyronの式は

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{L(T)P_v}{T^2} \quad (3-22)$$

となり、それゆえ

$$P_v \sim \exp\left[-\frac{L(T)}{T}\right] \quad (3-23)$$

となる。温度が下がれば下がるほど蒸気圧は指数関数的に減ることになる。蒸気圧の温度依存性を第3-8図に示した。現実の系では、低温で $L(T) \cong L(0)$ であり、 \dot{n} も低くなってあるところで限界に達するために、 \dot{Q} もある温度で飽和することになる。 ^3He クライオスタットと ^3He - ^4He クライオスタットの冷却能力の比較を第3-9図に示した。

最低温度を決めるのは、吸熱量 \dot{Q} と外部からの熱流入 \dot{Q}' とのバランスによって決まる。どのようなシステムであっても外部からの熱流入 \dot{Q}' は防げない。つまり実際の系ではいかに外部からの熱流入 \dot{Q}' を防ぐかということが重要で、いかに断熱を状態を保持するかにも大きくかかわってくる。真空が最も良い断熱方法であるから、真空をどの程度の真空度でどのくらいの時間保持できるかが低温生成の鍵となる。通常は 10^{-6} 程度より低い真空度があれば役割を果たす。またドハース・ファンアルフェン効果は変調磁場を使うので試料や装置本体からの発熱も伴う。装置本体からの発熱を押さえるために、 ^3He 空間（試料空間）はポリエステル樹脂（G10）のパイプ、および丸棒を加工して作成した。接合部分は接着剤としてスタイキャスト2850GT（グレースジャパン）を使用した。試料の発熱を見積る。半径 $r(\text{cm})$ 、長さ $l(\text{cm})$ 、比抵抗 $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$ の導体で、軸方向に平行な変調磁場 $h=h_0 \sin(\omega t)$ がかかっているとす。単位時間あたりの発熱量は

$$\dot{Q}' = \frac{\pi r^4 l}{8\rho} \left(\frac{\partial h}{\partial t}\right)^2 \times 10^{-16} \quad [\text{J/s}] \quad (3-24)$$

である。

$$h=h_0 \sin(\omega t)$$

なのだから、単位時間平均を考えれば

$$\dot{Q}' = \frac{\pi r^4 \ell}{16\rho} (\omega h_0)^2 \times 10^{-16} \quad (3-25)$$

ここで $r=10^{-1}(\text{cm})$ 、 $\ell=10^{-1}(\text{cm})$ 、 $\rho=1 \times 10^{-6}(\Omega \cdot \text{cm})$ 、 $\omega=2\pi f=2\pi \times 20(\text{Hz})$ としたとき、

$$\dot{Q}' \approx 32 \times 10^{-7} \text{ (J/s)} \approx 3.2 \text{ (}\mu\text{W/s)}$$

となり、(3-21)式や第3-9図から求めた吸熱量⁶⁸⁾、数百($\mu\text{W/s}$)よりはるかに小さい。

第3-6図に示した装置は ^4He に完全に浸けて、断熱空間に若干の ^4He ガスを入れて熱接触をさせて全体を4.2Kまで冷やす。この段階でニードルバルブを開け、1Kポットに液体 ^4He を満たす。その後高真空排気装置（アルバック社 YH-500A）で断熱空間を 5×10^{-7} Torr程度まで引いて断熱を取る。排気速度3000(ℓ/min)のキニーポンプで強制排気すると1.2Kまで温度が下がる。1Kポットからのぼした尻尾（細い銅管）が試料空間に絡みついて熱接触が起こるようになっている。 ^3He は約2時間で完全に液化する。このシステムで使用した ^3He は室温で約7 ℓ であり、液化すると試料空間に約5cm程溜まって試料を完全に浸すことになる。 ^3He の強制排気は、排気速度150(ℓ/min)のシールドロータリーポンプ（大垂真空株式会社 CPR-150）と排気速度300(ℓ/sec)の油拡散式エグゼクターポンプ（日本真空技術株式会社 PBL-04）を用いた。0.5K弱まではシールドロータリーポンプで約1時間かかって到達する。0.4Kにはエグゼクターポンプを併用することが必要で、最低温に達するには数時間かかる。

(II) ^3He - ^4He 希釈冷凍機

CeIn_3 では電子の有効質量が重いのでランダウ準位の幅 $\hbar\omega_c$ ($\omega_c = eH/m_c^*c$) が狭まり、 $\hbar\omega_c \gg kT$ の条件を満たすにはより低温が必要になる。本研究では希釈冷凍機を稼働させ0.05Kを達成した。東北大学科学計測研究所の協力を得て建設し、使用した ^3He - ^4He 希釈冷凍機はトップローディング型を採用している。トップローディング型の利点は冷凍機本体は低温のままプローブの抜き差しが可能である点、プローブ内に回転機構を付けることで室温での試料操作ができる点、室温で試料操作ができるのでモータードライブにする必要がなく、混合器の体積が小さくてすむ点の3点にある。しかし欠点は熱流入が大きいことで、各所に熱流入を防ぐ工夫をした。性能として、設計段階では最低温度20(mK)、冷却能力は0.1Kで500(μW)を目標とした。この条件を満たすための ^3He の循環率 \dot{n} は、600($\mu\text{mol}/\text{sec}$)程度を必要とする。

第3-10図に希釈冷凍機の全体図を示した。超伝導磁石は断熱用のバキュームカンの外側に配置されて、希釈冷凍機本体と共に液体 ^4He に浸っている。ソレノイドの中心に試料が来るように、混合器の先端は細くなっている。ただし、相分離面の面積は広いほうが冷却能力が高くなるので、混合器の上部は超伝導磁石の上に出して半径を大きくする。

第3-11図は ^3He の循環の概略図である。蒸留器でオイルブースターポンプ (Edwards社 9b3K 排気速度1800(l/sec)) と密閉型ロータリーポンプ (日本真空社 950DBH 排気速度760(l/sec)) によって選択的に強制排気された ^3He ガスは、Cuメッシュの入ったオイルミストトラップ(室温部分)を通った後、液体窒素トラップ (Cuメッシュを敷いた上にモレキュラーシーブスをぎっしり詰めてある)を通り1Kプレート上にある凝縮器に向かう。1Kプレートには1Kポットが配置されていて連続的に供給される ^4He をロータリーポンプ (Alcatel社 T2033A 排気速度635(l/sec)) によって強制排気している。ここで液化された ^3He (1.3K) は分溜器第3-12図の螺旋管の中を通りながら0.7Kに冷やされる。 ^3He は二重管式熱交換器、銀熱交換器を順々に通りながら温度を下げていき、最後に混合器にはいる。混合器内では ^3He - ^4He 混合液は、ほぼ純粋な ^3He の相 (濃厚相) と ^4He に ^3He が6.4%程度溶け込んだ希薄相に別れており、密度の差から濃厚相は希薄相の上に浮いている。つまり循環してきた ^3He は濃厚相にまず入る。 ^3He は浸透圧によって、 ^4He 内にあたかも蒸発、拡散するかのように希薄相に溶け込む。 ^3He が希薄相に溶け込むときに蒸発潜熱を奪い、吸熱する。溶け込んだ ^3He は分溜器に上がって行って、また蒸留される。以上、希釈冷凍機が冷える原理を ^3He の循環経路にしたがって簡略に説明した。次に詳しい原理と、本希釈冷凍機に対して行われた工夫を述べる。

(i) 希釈過程及び冷却能力

まず ^3He - ^4He 混合液の性質について述べる。 ^4He は核スピン0のボーズ粒子であるが、 ^3He は核スピン1/2のフェルミ粒子である。この二者を混合したときの相図を第3-13図に示す。相図は三重点(0.87K)から始まる二本の共存線を持つ⁶⁶⁾。これらの曲線において、右のc相側は

$$x_4 = 1 - x_3 = 0.85T^{3/2} \exp(-0.56/T) \quad (3-26)$$

で表される。他方、左のd相側は

$$x_3 = 0.0648(1 + 8.4T^2 + 9.4T^3) \quad (3-27)$$

と表されることが実験的に求められている。共存線で囲まれた領域の状態は、右の共存線上の状態(^3He 濃厚相、c相)と左の共存線上の状態(^3He 希薄相、d相)の二相に分離する。c相の ^3He 濃度は、 $T \leq 0.1$ ではほぼ100%であるが、d相では $T \rightarrow 0$ の極限でも約6.4%の ^3He 濃度を持つ。 ^3He の方が ^4He に比べて軽いので、重力場内ではc相はd相の上に浮く。d相では $T \rightarrow 0$ の極限でも約6.4%の ^3He 濃度を持つということは、 ^3He 粒子が ^3He の中に存在するよりも ^4He 粒子の中にいる方が、エネルギー的に得な状態が訪れることに起因している。 ^3He はフェルミ粒子であるので、フェルミエネルギーを持っている。二相分離した混合液の中の ^3He は濃度が極めて薄く、 ^4He 中を動く理想気体と見なすことができる。 ^3He - ^3He 相互作用を ^3He の有効質量 m_3^* に繰り込んだ準粒子として扱い、 ^3He - ^4He ファンデルワールス力による相互作用を ϵ_0 とすると、 ^3He 粒子一個のエネルギー ϵ は

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_3^*} \quad (3-28)$$

と表記できる。 ^3He 濃度が x であるとする、

$$T_F = \frac{\hbar^2}{2k_B m_3^*} \left(\frac{3\pi^2 N_A x}{V_{\text{mol}}} \right)^{2/3} \quad (3-29)$$

となる。 V_{mol} は混合液のモル体積である。 N_A はアボガドロ数である。比熱は

$$T \ll T_F \quad C_{3v}(x, T) = \frac{1}{2} \pi^2 R \frac{T}{T_F(x)} \quad (3-30)$$

$$T \gg T_F \quad C_{3v} = \frac{3}{2} R \quad (3-31)$$

と求められており、 ${}^3\text{He}$ 濃度 x が低いほどその比熱は大きくなる。エントロピーも同様に

$$T \ll T_F \quad S_{3v}(x, T) = \int_0^T \frac{C_{3v}}{T} dT = \frac{1}{2} \pi^2 R \frac{T}{T_F(x)} \quad (3-32)$$

となる。 ${}^3\text{He}$ が濃度 x の高いほうから低いほうに移動すれば相分離面での冷却が起こることを意味する。濃度差は $T \rightarrow 0$ でも必ず存在するので、濃度差をつけておけば連続的に吸熱が起こることになる。 $T \rightarrow 0$ の極限でも d 相は約6.4%の ${}^3\text{He}$ 濃度を持つ。つまり、 ${}^3\text{He}$ では $T \rightarrow 0$ の極限で純粋 ${}^3\text{He}$ の蒸気圧が0に近づいて最低到達温度を決めるのに対し、 ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ 混合液では $T \rightarrow 0$ の極限でも必ず約6.4%の ${}^3\text{He}$ 濃度を持ち、 c 相から d 相に ${}^3\text{He}$ の移動が起こる。この点が ${}^3\text{He}$ クライオスタットと ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ 希釈冷凍機の決定的な違いである。

低温での ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ 混合液には浸透圧の議論が欠かせない。 $T \gg T_F$ での浸透圧 $\Pi(x, T)$ はファンツホッフの式

$$\Pi(x, T)V_4 = xRT \quad (3-33)$$

となるが、低温ではもはや成り立たず、 $T \ll T_F$ での浸透圧 $\Pi(x, T)$ は漸近的に

$$P_F = \frac{\hbar^2 (3\pi^2)^{2/3}}{5m_3^* k_B} \left(\frac{x}{V_4} \right)^{5/3} N_A^{5/3} \quad (3-34)$$

に近づく⁷⁰⁾。 P_F はフェルミ圧力またはゼロ点圧力と呼ばれる。この圧力は絶対零度でも有限の値をもつ。これは ${}^3\text{He}$ のゼロ点振動が大きいために粒子半径が ${}^4\text{He}$ よりも大きく、 ${}^4\text{He}$ の中に ${}^3\text{He}$ が溶け込むほうがエネルギー利得が大きいことに由来している。もちろん溶け込む量に限界はあり、それが $x=0.064$ である。 ${}^3\text{He}$ 粒子が ${}^4\text{He}$ 粒子のなかに拡散していくのであるが、溶け込む過程は、あたかも ${}^3\text{He}$ 気体が ${}^4\text{He}$ という真空中に蒸発、拡散していく様子を思い浮かべれば理解の助けになる。つまり、 ${}^3\text{He}$ が気体として ${}^4\text{He}$ という真空中に蒸発してゆくときに、潜熱を奪って冷却が起こる様子を思い浮かべればよい。

次に冷却能力について述べる。二相分離した混合液中、c相の ${}^3\text{He}$ がd相側に溶け込む過程を考える。模式図を第3-14図に示した。 ${}^3\text{He}$ が相分離面を通過して ${}^4\text{He}$ 側に \dot{n} (mol/sec)で溶け込むとする。この過程では相分離面の温度 T_M を保つために外部から \dot{Q} の熱量を吸収すると仮定する。c相に入ってくる ${}^3\text{He}$ の温度を T_c とすると、相分離状態の平衡条件は、

$$\mu_{3c}(x_c, T) = \mu_{3d}(x_d, T) \quad (3-35)$$

である。ここで μ_{3c} は ${}^3\text{He}$ のc相でのケミカルポテンシャル、 μ_{3d} は ${}^3\text{He}$ のd相でのケミカルポテンシャルである。d相のモルあたりのエンタルピーを H_{3d} 、c相のモルあたりのエンタルピーを H_{3c} とすると、外部から奪う熱量は

$$\dot{Q} = \dot{n}_3 \{H_{3d}(T_M) - H_{3c}(T_c)\} \quad (3-36)$$

である。熱力学関数から

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dP + N \cdot d\mu \quad (3-37)$$

である。(3-37)式の第二項について考える。圧力は変化しないので $dP=0$ であるから

$$\begin{aligned} H_{3c}(T_c) &= \int dH_3 \\ &= \int (T \cdot dS_3 + N_A \cdot d\mu_3) \\ &= \int T \left(\frac{dS_3}{dT} \right) dT + N_A \int d\mu_3 \\ &= H_3(0) + 12.5T_c^2 + N_A \mu_{3c} \end{aligned} \quad (3-38)$$

である。第一項については温度が変わると浸透圧 Π も変わるのが圧力としては Π だけが変わるので $dP=d\Pi$ である。

$$\begin{aligned} H_{3d}(T_{mc}) &= \int dH_3 \\ &= \int (T \cdot dS_3 + V \cdot d\Pi + N_A \cdot d\mu_3) \\ &= \int T \left(\frac{dS_3}{dT} \right) dT + V \int \left(\frac{d\Pi}{dT} \right) dT + N_A \int d\mu_3 \end{aligned} \quad (3-39)$$

となる。 $\Pi \sim x_3^{5/3}$ と(3-27)式の高次の項を省略して

$$H_{3d}(T_{mc}) = H_3(0) + 94.5T_c^2 + N_A\mu_{3d} \quad (3-40)$$

を得る。従って、冷却能力は

$$\dot{Q} = \dot{n}_3(94.5T_{mc}^2 - 12.5T_c^2) \quad (3-41)$$

となる。熱交換器を経た後の ^3He の温度 T_c が低いほど冷却能力が上がる。

(ii) 1Kポットと凝縮器

第3-15図は1Kポットと凝縮器の概略図である。1Kポットはいわば小型の⁴Heクライオスタットで、液体⁴Heを強制排気して1.3Kを達成する。1Kポットの容積は182 (cm³)である。1Kポットはインピーダンスを通してバスとつながっているので、⁴Heは連続的に供給される。ここでインピーダンスの果たす役割は大きい。インピーダンスが小さすぎると(入り易いと) 4.2Kの⁴Heが排気速度を上まわって温度が下がらない。また大きすぎると(入り難いと) 排気速度の方が勝ってしまい、ポットが干上がって温度が下がらなくなる。運転中はインピーダンスの調節ができないので、⁴Heの排気速度と供給速度のバランスが保たれるようにインピーダンス値を設定して取付ける。

単位時間あたりに排気される⁴Heのモル数 \dot{n}_{out} は気体の状態方程式から

$$\dot{n}_{\text{out}} = \frac{P_{1\text{K}}}{RT_{1\text{K}}} \dot{V}_{1\text{K}} \quad (3-42)$$

である。ここで1Kポット内の圧力を $P_{1\text{K}}$ 、1Kポット内の温度を $T_{1\text{K}}$ 、1Kポットの排気能力を $\dot{V}_{1\text{K}}$ とした。 $\dot{V}_{1\text{K}}$ は減圧排気するポンプの能力と引き口の断面積である。

R は気体定数である。一方、単位時間に供給される⁴Heのモル数 \dot{n}_{in} は、

$$\Delta P = Z_{1\text{K}} \cdot \eta_{\text{He}(4.2\text{K})} \cdot \dot{V}_{\text{in}} \quad (3-43)$$

ΔP はインピーダンス両端の圧力差（この場合は1気圧である）、 $Z_{1\text{K}}$ は1Kのインピーダンス、 $\eta_{\text{He}(4.2\text{K})}$ は4.2Kでの⁴Heの粘性、 \dot{V}_{in} は単位時間に供給される⁴Heの体積。供給される液体⁴Heのモル数 \dot{n}_{in} は、 m_4 を⁴Heの質量、 $\rho_{\text{He}(4.2)}$ を液体⁴Heの4.2Kでの体積密度とすると、

$$\dot{n}_{\text{in}} = \frac{\dot{V}_{\text{in}} \cdot \rho_{\text{He}(4.2)}}{m_4} \quad (3-44)$$

である。⁴Heの収支が合う条件、 $\dot{n}_{\text{in}} = \dot{n}_{\text{out}}$ が成り立つようにインピーダンスを決定する。具体的に見積ると1Kポット用のポンプの排気能力 $\dot{V}_{1\text{K}}=635$ (l/min)と $T=4.2$ (K)から $\dot{n}_{\text{out}} \cong 1.6 \times 10^{-4}$ (mol/sec)と求められる。また $\Delta P=760$ (Torr)、 $\rho_{\text{He}(4.2)}=0.13$ (g/cm³)、 $\eta_{\text{He}(4.2\text{K})}=3.0 \times 10^{-5}$ (poise)、 $m_4=4$ (g/mol)を(3-44)式に代入すれば、 $Z_{1\text{K}}=1.0 \times 10^{11}$ (cm³)であれば⁴Heの収支が合う。

室温でのインピーダンスを実験的に決定するには、第3-16図に示すような方法をとる。 \dot{V}_{in} はこの場合単位時間にインピーダンスを通過する ^4He であるので、注射器に溜まるガスの体積である。この場合、インピーダンスは(3-43)式と同等の $\Delta P = Z \cdot \eta \cdot \dot{V}$ で定義される。 ^4He ガスを使う場合、

$$Z = \frac{\left(1 + \frac{\Delta P}{2P_a}\right)}{14.5\dot{V}} \times 10^8 \quad (\text{cm}^{-3}) \quad (3-45)$$

が実験値として採用される。 P_a は大気圧である。実験的に室温で決定したインピーダンスは室温での ^4He の粘性 $\eta_{^4\text{He}(R,T)} = 19.6 \times 10^{-5} (\text{poise})$ を考慮して換算する。1Kポット用のインピーダンスはこのようなプロセスを経て決定され、取付けられた。

1Kポットは熱伝導性の良い銅でできており、同じく銅でできた1Kプレートに密着している。凝縮器には第3-15図に示したような銅製の容器の中に、 ^3He との熱接触面積を多くとるために焼結銀が入っている。凝縮器は1Kプレートの上に3つ並列に設置し、 ^3He との熱接触面積を多くとるようにしてある。

(iii) 分溜器

分溜器の模式図を第3-12図に示した。銅でできた分溜器本体は、内壁がプローブ導入管となり、プローブのテーパーと機械的に熱接触するようになっている。プローブとの熱接触は、プローブを通じた混合器への熱流入を極力避けるためである。容積は140(cm³)である。分溜器の最大の目的は³Heの選択的回収にある。³Heの回収は強制排気によって行われているので、吸熱されている。吸熱されていると分溜器の温度は0.3Kに向かって下がってしまう。蒸気圧は $P_3 \sim \exp\left(-\frac{L_3}{RT}\right)$ に従って低下してしまうので回収するために十分な蒸気圧を確保するためにヒーターをかける。しかし、ヒーターをかけ過ぎると⁴Heの蒸気圧も上がってしまい、実質的な³Heの排気効率が落ちることになる。適性温度は半経験的に0.7Kとわかっているので、分溜器の温度は0.7Kに保ようにする。また排気管にもヒーターが取付けられており、配管に這い上がってくるフィルムフローを温度を上げて断ち切る。排気管と分溜器との結合にはInシールを使い、漏れに容易に対処できるようにしてある。

c相が分溜器に上がって来る理由を理解するには浸透圧を理解する必要がある。第3-17図に示したような容器に、純粋な液体⁴Heと³He-⁴He混合液が断熱容器A、Bにわかれて入っているとす。この二つの容器は超流動⁴He (⁴HeII) のみを通す管でつながっているとす。このときAとBの容器には高低差ができる。高低差による静水圧と濃度差による浸透圧が釣り合っているのである。浸透圧の大きさ Π を求める。まずA、Bが平行状態にあるときを考える。内部エネルギー、温度、圧力、体積、エントロピー、ケミカルポテンシャル、粒子数をU、P、V、S、 μ 、nとする。

$$dU_A = T_A \cdot dS_A - P_A \cdot dV_A + \mu_{3A} \cdot dn_{3A} + \mu_{4A} \cdot dn_{4A} \quad (3-46)$$

$$dU_B = T_B \cdot dS_B - P_B \cdot dV_B + \mu_{3B} \cdot dn_{3B} + \mu_{4B} \cdot dn_{4B} \quad (3-47)$$

が成り立つ。添え字のA、Bは容器、3、4は³He、⁴Heを表す。A、Bを連結させている管は⁴HeIIしか通さないなので $dn_{4A} = dn_{4B} = 0$ 、⁴HeIIはエントロピーを運ばないので $dS_A = dS_B = 0$ 、AとBが平衡にあるという条件から $dV_A = dV_B = 0$ 、 $dn_{4A} = -dn_{4B}$ 、 $dU = dU_A + dU_B = 0$ が成り立つ。したがって

$$\mu_{4A} - \mu_{4B} = 0$$

が得られる。この式は $T_A \neq T_B$ でも成り立つ。 μ_4 をP、T、 x_3 の熱力学的関数とみなすと

$$d\mu_{4A} = \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial P} \right)_{T, x_3} dP + \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial T} \right)_{x_3, T} dT + \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial x_3} \right)_{P, T} dx_3 \quad (3-48)$$

である。容器Aにおいて $P=0$ 、 $T=0$ 、 $x_3=0$ 、容器Bにおいて $P=P_B$ 、 $T=T_B$ 、 $x_3=x_{3d}$ とおいたときに、

$$\begin{aligned} \mu_{4B} - \mu_{4A} &= \mu_4(P_B, T_B, x_{3d}) - (0, 0, 0) \\ &= \int_0^{P_B} \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial P} \right)_{T=0, x_3=0} dP + \int_0^{T_B} \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial T} \right)_{x_3=0, P=P_B} dT + \int_0^{x_{3d}} \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial x_3} \right)_{P=P_B, T=T_B} dx_3 \\ &= 0 \end{aligned} \quad (3-49)$$

Gibbs-Duhemの式

$$S \cdot dT - V \cdot dP + x_3 \cdot d\mu_3 + x_4 \cdot d\mu_4 = 0 \quad (3-50)$$

から

$$x_3 \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial x_3} \right)_{P, T} + x_4 \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial x_4} \right)_{P, T} = 0 \quad (3-51)$$

が導きだせる。ここに $x_4 = 1 - x_3$ を代入すると

$$\left(\frac{\partial \mu_4}{\partial x_3} \right)_{P, T} = - \frac{x_3}{1 - x_3} \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial x_3} \right)_{P, T} \quad (3-52)$$

となる。(3-48)式から導きだされる

$$\left(\frac{\partial \mu_4}{\partial P} \right)_{x_3=0, T=0} = V_4, \left(\frac{\partial \mu_4}{\partial T} \right)_{x_3=0, P=P_B} = -S_4 \quad (3-53)$$

から(3-49)式は

$$\int_0^{P_B} V_4 \cdot dP - \int_0^{T_B} S_4 \cdot dT - \int_0^{x_3} \frac{x_3}{1 - x_3} \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial x_3} \right)_{P, T} dx_3 = 0 \quad (3-54)$$

となり、 V_4 の圧力変化はほとんど無視できるので

$$P_B = \frac{1}{V_4} \int_0^{x_3} \frac{x_3}{1-x_3} \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial x_3} \right)_{P,T} dx_3 + \frac{1}{V_4} \int_0^{T_B} S_4 \cdot dT \quad (3-55)$$

と変形できる。これは容器Bの圧力である。右辺の第一項は浸透圧、第二項は噴水圧と呼ばれる。先に定義した浸透圧 Π は

$$\Pi = \frac{1}{V_4} \int_0^{x_3} \frac{x_3}{1-x_3} \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial x_3} \right)_{P,T} dx_3 \quad (3-56)$$

定義される。この浸透圧を利用してd相は混合器から分溜器まで届く。

(iv) 熱交換器

本希釈冷凍機に使用した熱交換器は⁷¹⁾、連続型 (tubu-in-tube型) とステップ型の2種である。tubu-in-tube型の熱交換器は、50~700(mK)程度の温度範囲での有効性が高い。本装置ではtubu-in-tube型熱交換器を2器設置した。第3-18図に示すのがtubu-in-tube型熱交換器である。キュプロニッケルの細い管を螺旋状に巻いて、より太いキュプロニッケル管に挿入し、全体をコイル状に巻いたものである。内側の細い管のなかをc相が、その外側をd相が反対向きにながれる。まず本装置での1段目のtubu-in-tube型熱交換器について述べる。キュプロニッケル管 (外径0.8(mm)、内径0.6(mm)) を外径3.3(mm)のコイル状に巻く。さらにこのコイルを、キュプロニッケル管 (外径4.0(mm)、内径3.6(mm)) に挿入した後、治具に巻き付けて内径17(mm)、ピッチ4、巻き数3のコイルに加工したものが1段目のtubu-in-tube型熱交換器である。2段目のtubu-in-tube型熱交換器は真鍮管 (外径2.0(mm)、内径1.4(mm)) をコイル状に巻いてCu-Ni管 (外径6.0(mm)、内径5.4(mm)) に挿入し、内径98(mm)、ピッチ8、巻き数5のコイルに加工してある。1段目はプローブによる熱流入を防ぐために、プローブ導入管の壁に密着させ、半田付けしてある。1、2段のtubu-in-tube型熱交換器の合計表面積は0.219(m²)である。

次にステップ型熱交換器について述べる。ステップ型熱交換器を第3-19図に示した。本希釈冷凍機ではステップ型熱交換器が1段にしてある。通常は数段のステップ型熱交換器を設置するが、本装置ではトップローディング型であることによる熱流入の方が大きい。具体的に計算する。熱交換器によって1ステップで下げられる温度は、入ってくるc相の温度を T_{N-1} 、入ってくるd相の温度を T_{N+1} 、出ていく時の温度を両相ともに T_N とすると、

$$\dot{n}_3 [H_{3c}(T_{N-1}) - H_{3c}(T_N)] = \dot{n}_3 [H_{3d}(T_N) - H_{3d}(T_{N+1})] \quad (3-57)$$

(3-38)式、(3-40)式によって H_{3c} 、 H_{3d} は与えられているので、

$$12.5(T_{N-1}^2 - T_N^2) = 53.5(T_N^2 - T_{N+1}^2) \quad (W) \quad (3-58)$$

となる。この式はいわば漸化式であり、多段の熱交換器を入れれば理想的な熱交換が行われることになる。ここでは1段で、0.1Kの液体⁴Heが熱交換器に流れ込み、熱交換が行われ混合器の温度と同じ温度の液体⁴Heが混合器に供給されたとすると

$$12.5(T_{0.1K}^2 - T_c^2) = 53.5(T_c^2 - T_{mc}^2) \quad (3-59)$$

である。他方、トップローディングによる熱流入がある。プローブとプローブ導入管内壁との隙間の間隔は、SUSとエポキシ樹脂の熱膨張率の違いを反映して0.2(mm)程度に広がる。プローブ導入管の内径は16.2(mm)で、隙間を這い上がってくるd相によって起こる熱流入 \dot{Q}' は0.4(μ W)程度であり⁷²⁾、冷却能力は

$$\dot{Q} = \dot{n}(94.5T_{mc}^2 - 12.5T_c^2) - 0.4 \times 10^{-6} \quad (W) \quad (3-60)$$

となる。(3-59)式と(3-60)式に $T_{0.1K}=0.1(K)$ 、低温の極限 $\dot{Q}=0$ を仮定して計算すると $T_{mc}=16(mK)$ 、 $T_c=45(mK)$ が得られるので20(mK)は実現できることになる。したがって多段のステップ型熱交換器を設置する積極的な意義はない。

(v) 混合器

混合器の概略図を第3-20図に示した。混合器では(i)の(3-60)式で述べたような吸熱が起こっているが、実際にはプローブからの熱流入を含めたトータルの熱流入 \dot{Q}' があり、

$$\dot{Q} = \dot{n}_3(94.5T_{mc}^2 - 12.5T_c^2) - \dot{Q}' \quad (3-61)$$

が実際の冷却能力である。最低温度を作り出す相分離面は試料位置よりも上にある。したがって低温の ^3He が試料と良く熱接触するために ^3He が試料位置を通るように、流れのガイドとしてエポキシ樹脂の円筒を内部に取付けてある。

(vi) プローブ

トップローディング方式を採用することで実験効率の向上が望めることは先に述べた。しかしプローブが室温部分から混合器の中(約50mK~200mK)まで突き抜ける構造になり、熱流入が多いことが欠点であることも述べた。この欠点を補うためにプローブにはさまざまな工夫が施されている。第3-21図はプローブの概略図である。プローブには4.2Kの ^4He (バス)、1K(1Kポット)、0.7K(分溜器)、0.1K(tube-in-tube型熱交換器とステップ型熱交換器の間)と接触する4箇所の熱アンカーがあり、室温部からの熱流入がダイレクトに混合器に伝わるのを防いでいる。プローブにはdHvA測定用の直径0.04mmの銅線4本と温度測定用の直径0.1mmのマンガニン線10本が通っている。エポキシ樹脂の部分は溝を彫り、配線した後にスタイクキャスト1266で埋め込んである。これらの配線は角ねじのきつてある熱アンカーの下部と、分溜器に接触するテーパ状の熱アンカーの周りに約1.5回転させて熱接触を良くしてある。室温部から角ねじを切った熱アンカー部までは直径0.2mmの銅線をSUS管のなかに配線している。

また、試料回転装置がプローブの先についているが、これは変調磁場の影響による渦電流で発熱しないものを選ばなければならない上に、歯車にするので機械的強度が高くなければならない。ウォームギア-の材料としてポリマーTI-5013(東洋レーヨン社)を選んだ。ウォームホイールには直径4.5(mm)の穴が開けられており、ここにdHvA用の検出コイルが装着される。ウォームネジはSUS管(熱伝導が悪い)を通じて室温部まで延長されている。

(vii) 温度計

温度測定には磁気温度計、抵抗温度計、³He融解圧温度計などのが使われる。しかし、本研究ではdHvA効果の測定が目的であるので、温度計は磁場中に設置され、磁場の影響を受けることになる。また、温度測定の精度を高めるために、目的の温度領域で抵抗の変化が大きく、かつ再現性の良いものが求められる。磁場中での測定精度や再現性、価格などを考慮した場合、半導体抵抗温度計が最も広く用いられている。本装置でも半導体抵抗温度計を用いて行った。半導体抵抗温度計は半導体の抵抗は低温で $R \sim \exp(\Delta E/k_B T)$ となり、ほとんど絶縁体となってしまうので、室温で大きな抵抗値を示すものは避けなければならない。温度特性を考慮して、設置した半導体抵抗を次に示す。使用した抵抗素子は、メーカーによって較正されたゲルマニウム温度計を使い較正した。ゲルマニウム素子は再現性に優れているので標準とするには最適であるが、磁場に対して変化が大きいのでdHvA用には炭素抵抗、RuO₂が良い。各ステージに取付けた半導体抵抗温度計を次の表に示す。

表3-2 設置した半導体温度計の場所とその種類

設置位置	種類、メーカー、抵抗値 (室温)
混合器	炭素抵抗、松下電気、82(Ω)
ステップ型熱交換器	炭素抵抗、松下電気、100(Ω)
1Kプレート	RuO ₂ 、アルプス電気、4.7(kΩ)
分溜器	RuO ₂ 、アルプス電気、4.7(kΩ)
0.1Kプレート	RuO ₂ 、アルプス電気、3.3(kΩ)
試料空間	RuO ₂ 、アルプス電気、600(Ω)

RuO₂は平坦な形状をしたチップ抵抗なので測定箇所そのまま取付けてある。炭素抵抗はソリッド抵抗で、円柱状なので熱接触をよくするために絶縁被覆を削り取って銅板にワニス（GE7031）で張り付けて測定箇所に設置した。

低温での温度測定で問題になるのは、素子自体からの発熱である。真の温度を計測するために重要なこととして、被測定物との熱接触が充分取れていること、入力電圧が大きすぎて発熱が重大な問題とならないこと、の2点があげられる。発熱の問題に関しては、 $RI^2 < T^3 \times 10^{-9} (W)$ という経験則が成り立つので、この式にしたがって測定電流を流せばよい。抵抗測定には極めて小さな測定電流の自動平衡式測定装置、AVS-46（RV-Electronikka Oy社）を用いる。

温度較正は測定抵抗と温度の関係を、

$$T^{-1} = \sum A_n (\log R)^n \quad (3-62)$$

または

$$\log(T) = \sum A_n (\log R)^n \quad (3-63)$$

のどちらかで近似し、最小自乗法によって係数を求めて較正式をつくる。さらに磁場がかかった場合、磁気抵抗効果によって抵抗値は0磁場の時とは変わる。このため、磁場中での温度較正が必要である。その手順は、まず0磁場で微弱電力を制御できる温度コントローラー（Oxford社 3142）で、ある温度に設定する。発熱をおさえるために、ゆっくり（0.08(T/min)以下）と磁場を上げる。10Tまでの間に数点のデータ点を取る。下げながらも先に取ったデータ点をうめるかたちで数点データ点を取る。温度を変えてまた同じ手順を5回以上繰り返す。磁場中の電気抵抗の0磁場での電気抵抗Rからのずれを ΔR とする。データ点を ΔR 対Hとしてプロットし、新たに各磁場での $\Delta R/R$ 対Tのプロットし直す。この図に曲線を外挿して各磁場における較正表を作成し使用する。

以上で希釈冷凍機の原理、及び本研究で建設した希釈冷凍機の説明を終える。本研究ではこの希釈冷凍機のほかに、科学技術庁金属材料技術研究所内のトップローディング型希釈冷凍機（オックスフォード社、16T）も併用した。金属材料技術研究所の装置の概略図は第3-22図に示した⁷³⁾。原理は先の装置と同じで、設計思想もほぼ同じである。

3-2-2 磁場変調法

ドハース・ファンアルフェン効果は磁化が磁場の増大に伴って振動的に変化する現象を指すことは先に述べた。ドハース・ファンアルフェン効果の磁化の振動を検出することは自由エネルギーの二次の項である振動項を観測することに相当する。したがってエネルギーの振れ幅が極めて小さいので、検出は非常に高い分解能を持つ実験手段によらなければならない。磁場変調法は準静的な外部磁場 H_0 に加えて周期的な変調磁場 $h_0 \cos(\omega t)$ をかけ、信号電圧を交流化して観測する方法である⁵³⁾。この方法によってノイズは入りにくくなり、分解能を上げることができる。変調磁場がかかった場合に、出力電圧形式でのLifshitzとKosevichの式がどのように与えられるのか、具体的に示す⁷⁴⁾。

今、簡単のため $p=1$ とする。

$$\tilde{M} \sim A \sin\left(2\pi \frac{F}{H} + \gamma\right) \quad (3-64)$$

ここに変調磁場 $h_0 \cos(\omega t)$ がかかったとする。磁場 H は外部磁場 H_0 と変調磁場 $h_0 \cos(\omega t)$ の和、 $H_0 + h_0 \cos(\omega t)$ に置き換えられる。

$$\tilde{M} \sim A \sin\left\{\frac{2\pi F}{H_0 + h_0 \cos(\omega t)} + \gamma\right\} \quad (3-65)$$

(3-65)式のサイン項のなかの第一項で、分母分子に $H_0 - h_0 \cos(\omega t)$ をかけて $H_0 \gg h_0$ を考慮して展開すると

$$\tilde{M} \sim A \left\{ \sin\left(\frac{2\pi F}{H_0} + \gamma\right) \cos(\lambda \cos \omega t) - \cos\left(\frac{2\pi F}{H_0} + \gamma\right) \sin(\lambda \sin \omega t) \right\} \quad (3-66)$$

$$\lambda = \frac{2\pi F h_0}{H_0^2}$$

となる。さらに、(3-66)式の $\cos(\lambda \cos \omega t)$ と $\sin(\lambda \sin \omega t)$ をテーラー展開して、ベッセル関数の多項式展開と見比べると、

$$\tilde{M} \sim A \left\{ J_0(\lambda) \sin\left(\frac{2\pi F}{H_0} + \gamma\right) + 2 \sum_{k=1}^{\infty} J_k(\lambda) \cos\left(\frac{2\pi F}{H_0} + \gamma - \frac{k\pi}{2}\right) \cos(k\omega t) \right\} \quad (3-67)$$

となる。ピックアップコイルに誘起される誘導起電力は

$$v = c \frac{dM(t)}{dt}$$

であるから、最終的に

$$v = -2kc\omega A \sum_{k=1}^{\infty} J_k(\lambda) \sin\left(\frac{2\pi F}{H_0} + \gamma - \frac{k\pi}{2}\right) \sin(k\omega t) \quad (3-68)$$

を得る。本研究ではSN比を上げるために 2ω 検出なので、 $k=2$ を考えればよい。つまり

$$v = -4kc\omega A J_2(\lambda) \sin\left(\frac{2\pi F}{H_0} + \gamma - \pi\right) \sin(2\omega t) \quad (3-69)$$

である。検出される電圧は、

$$\begin{aligned} v &= -4kc\omega A J_2(\lambda) \sin\left(\frac{2\pi F}{H_0} + \gamma - \pi\right) \int_0^{2\pi} \sin(2\omega t) \sum_i \sin(\omega_i t) \\ &= -2c\omega A J_2(\lambda) \sin\left(\frac{2\pi F}{H_0} + \gamma - \pi\right) \sum_i \delta_{2\omega, \omega_i} \end{aligned} \quad (3-70)$$

で、 p 倍高調波まで含めると

$$v = -2c\omega \sum_{p=1}^{\infty} A_p J_2(p\lambda) \sin\left(\frac{2\pi p F}{H_0} + \gamma - \pi\right) \sum_i \delta_{2\omega, \omega_i} \quad (3-71)$$

となる。ロックイン周波数 ω_i を 2ω に合わせれば、ドハース・ファンアルフェン振動を感度良く検出できる。

ここで(3-71)式の変調磁場の周波数 ω と第一種ベッセル関数 $J_2(\lambda)$ と変調周波数 ω について述べておく。変調磁場の周波数 ω が大きくなれば、出力電圧が大きくなることは(3-71)式からわかる。しかし、表皮効果によるスキンドープス δ は

$$\delta \equiv \left(\frac{c^2 m v_F}{2\pi n e^2 \omega} \right)^{1/3} \quad (3-72)$$

であるから、あまり ω を大きくしても試料に入らなくなるので意味がなくなる。ここで、複素屈折率を $\kappa = n - ik$ とおく。 σ は電気伝導度、 v_F はフェルミ速度、 m は伝導電子の有効質量、 e は電荷である。

また、 ω を大きくすることは、磁束密度の急激な変化を与えることに相当するの

で、誘導電流による発熱や、外部磁場を印加している超伝導マグネットがクエンチするなどの危険もでてくる。したがって ω の設定には以上の3点を考慮しなければならない。さらにノイズの入りやすい周波数帯を避けて周波数を設定する。実験の際に使用した周波数 ω は、20~450Hzの間である。

つぎにベッセル関数と λ について述べる。ベッセル関数 $J_2(\lambda)$ は第3-23図に示すような値を取る。横軸は

$$\lambda = \frac{2\pi F h_0}{H_0^2}$$

で、 $\lambda=3.1$ に最大値をもつ。実際に起こりうる条件で見積る。 $F=1.0 \times 10^8 \text{Oe}$ で $H=14 \text{T}$ であったなら、ベッセル関数の最大値にするには $h_0 \cong 970 \text{e}$ が必要である。他方、 $F=5.0 \times 10^6 \text{Oe}$ で $H=5 \text{T}$ であったなら $h_0 \cong 2470 \text{e}$ が必要になる。しかし、 h_0 は無限に上げられるわけではなく、 ω の所でも述べた誘導起電力による試料自身の発熱などがあるので上限がある。つまり、カップリツツァ抵抗によって試料本体の温度に比較して熱接触が不十分な場合、測定が不正確になるなどの弊害が出てくる。 ω 、 h_0 のどちらの上限についても、実際には試行錯誤的に決定する。

3-2-3 測定系

試料は1500番から2000番のエミリー紙によって表面をきれいに磨いた後、サンプルホルダーの検出コイル内に装着する（第3-24図）。検出コイルは直径0.04mmのフォルマル被覆導線で約1000ターン巻かれている。検出コイルのすぐ外には逆向きに補償コイルが約600ターン巻かれており、検出コイルと補償コイルは一体にしてGE7031ワニスで固められている。これらのコイルは糊をよく取ったテープ（住友3M）をボビンとして使って巻かれる。補償コイルは変調磁場によってからの検出コイルによって誘起される電圧を打ち消し、試料による誘導電流を感度良く検出するために巻かれている。一体型コイルは小型の変調磁場発生装置で補償されているか検査してある。検出コイルは試料に密着していて感度がよいが、角度を回すにつれて検出電圧は $\cos\theta$ にしたがって小さくなる。

第3-25図に測定系のブロック図を示した（第3-25図）。発振機（NFエレクトロニクス社 Wide Range Oscillator E-1205）で発生させた周波数 f の信号は二つに分かれ、一方はロックインアンプEG&G PARC社 Model 124A）に参照信号として、もう一方はアンプ（ ^3He クライオスタット：DENON社 STEREO Amp. PMA-580D、希釈冷凍機：DENON社 STEREO Amp. PMA690）に入る。アンプで出力を増幅した後インピーダンスマッチングのための変圧器を通して、磁場変調コイルで変調磁場として出力される。この変調磁場は試料にかかって、誘導起電力として検出コイルに電圧を誘起する。検出コイルで感知された電圧は、ロックインアンプで検出される。ロックインアンプの出力は、デジタルボルトメーター（KEITHLEY社 195A）とチャートレコーダー（ ^3He クライオスタット：横河電気 B-9501AH、希釈冷凍機：横河電気 B-9531AY）に出力される。デジタルボルトメーターからGP-IBインターフェイスでつながれたパーソナルコンピューター（NEC PC-9801）に送られ、ある一定時間（通常5point/sec）間隔で H の関数としてコンピューターに読み込まれ、 $1/H$ の関数に変換してファイルに保存される。外部磁場は17-19Tと10.2Tの超伝導磁石（共にオックスフォード社）によって印加した。外部磁場はある磁場範囲でスイープしなければならないが、スイープ速度及び磁場範囲は、対象とするフェルミ面の大きさ（ドハース・ファンアルフェン振動数）によって決める。(3-20)式からわかる通り、ドハース・ファンアルフェン振動数 F はスイープ速度 $\Delta(1/H)$ と

$$F = \frac{n}{\Delta\left(\frac{1}{H}\right)} \quad (3-73)$$

の関係にある（ n 振動の数）。もし磁場区間を10T-14Tに設定し、 $F=4 \times 10^6$ (Oe)の振動

をとらえようとした場合、

$$\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{1}{70} \times 10^{-4} \quad (\text{Oe}^{-1})$$

となり、この磁場区間内にある振動の数は約6周期分である。また振動周期 $1/\Delta(1/H)$ は

$$\frac{1}{\Delta\left(\frac{1}{H}\right)} = 7 \times 10^5 \quad (\text{Oe})$$

となり、分解能の点で条件が厳しくなる。一方磁場区間をさきほどと同じ10T-14Tに設定し、 $F=8 \times 10^7$ (Oe)の振動をとらえたいときには、同様の計算から $n=114$ であるから分解能としては十分である。スイープ速度の設定はマシンタイム及び超伝導磁石の許容範囲との兼ね合いになって来る。もしスイープ速度を0.2(T/min)としたら10T-14Tの4Tの範囲を20分で走ることになる。つまり1周期を約11秒で測定することになるので時定数を長く取ることができてノイズを低減できる。以上のような見積とマシンタイムの都合から対象のフェルミ面に対する磁場範囲やスイープ速度、時定数を決定して実験を行う。

変調磁場をかけるとき、アンプによって出力の交流電圧が調節される。アンプの出力電圧 v_{amp} はデジタルマルチメータ (TAKEDA RIKEN社 TR6853) で読み取る。アンプから出力された電流は変調コイルにながれて変調磁場を作るのであるから、電流と変調磁場は比例している。この回路に直列に標準抵抗 R を入れて、その標準抵抗の両端間の電圧を読み取れば、電圧 v_{amp} と変調磁場 h_0 は比例することになる。ただし、試料空間でかかる変調磁場 h_0 とアンプの出力電圧 v_{amp} の比例係数は、標準試料によって実験的に決めなければならない。つまり

$$h_0 = b \cdot v_{\text{amp}} \quad (3-74)$$

の比例係数 b を求めなければならない。この決定は CeIn_3 を標準物質として行った。

まず CeIn_3 のブランチのある一つの方向に設定する。その方向の振動数 F (この場合は特に $F=3.7 \times 10^7$ 付近の振動を注目する) を、3-3に述べる手順で精度よく決定する。方向、磁場範囲、温度はそのままに保持し、アンプの出力電圧のみを変えていく。その時、注目する振動数の振動振幅はベッセル関数の変化に比例して変わることになる。ベッセル関数は今の場合 h_0 のみの関数なので、アンプの出力電圧に対応する変調磁場 h_0 が一意的に求められる。実際にとったデータ及びBessel関数によるフィッ

テイニングカーブを第3-26図(a)、第3-26図(b)に示す。このようにして求めたV vs. h_0 のグラフが第3-27図である。

3-3 解析方法

3-3-1 フェルミ面の形状

(3-20)式で述べた通り、dHvA振動数Fはフェルミ面の極値断面積 S_F に比例する。したがってdHvA振動数Fの角度依存性を調べることはフェルミ面の極値断面積の角度依存性を調べることに相当する。ほとんどの場合フェルミ面は多数個あり、かつそれぞれのフェルミ面が極大値や極小値を持つような複雑な形状をしているために、極値断面積が複数ある。したがって、dHvA振動は複数の振動数を持つ振動の重ね合わせとなっている。このため検出された振動をFFTにかけて、どのような振動数が含まれているのかを割り出す。しかし、(3-11)式でわかるように一つの振動に対するp倍高調波も含まれている上、M-I効果による振動数同士の和や差がFFTスペクトルとして出現させる。これらの高調波、和や差を考慮して基本波を選び出す。選び出した基本波のdHvA振動数F（極値断面積 S_F ）の角度変化の情報から、フェルミ面の形状を実験的に決定することができる。ただしフェルミ面の形状の最終的な決定は、バンド計算との相補的研究によって行われる。

ここでM-I効果について述べておく⁷⁵⁾。二つの異なるフェルミ面に由来する振動を各々 \tilde{M}_a 、 \tilde{M}_b とする。簡単のために $p=1$ とする。全磁化 \tilde{M} は

$$\tilde{M} = \tilde{M}_a + \tilde{M}_b = M_{0a} \sin\left(\frac{2\pi F_a}{H}\right) + M_{0b} \sin\left(\frac{2\pi F_b}{H}\right) \quad (3-75)$$

となる。H → B変換すると、

$$H \rightarrow B = H + 4\pi(\tilde{M}_a + \tilde{M}_b) \quad (3-76)$$

であり、改めて $H=B$ として(3-75)式に代入する。 $4\pi\tilde{M}/H \ll 1$ であれば

$$\tilde{M} = M_{0a} \sin\left(\frac{2\pi F_a}{H} - \frac{8\pi^2 \tilde{M} F_a}{H^2}\right) + M_{0b} \sin\left(\frac{2\pi F_b}{H} - \frac{8\pi^2 \tilde{M} F_b}{H^2}\right) \quad (3-77)$$

(3-77)を展開すると

$$\begin{aligned}
 \tilde{M} = & M_{0a} \sin\left(\frac{2\pi F_a}{H}\right) + M_{0b} \sin\left(\frac{2\pi F_b}{H}\right) \\
 & - \frac{8\pi^2 F_a}{2H^2} M_{0a}^2 \sin\left(\frac{4\pi F_a}{H}\right) - \frac{8\pi^2 F_b}{2H^2} M_{0b}^2 \sin\left(\frac{4\pi F_b}{H}\right) \\
 & - \frac{M_{0a} M_{0b}}{2} \left[\left(\frac{8\pi^2 F_a}{H^2} + \frac{8\pi^2 F_b}{H^2} \right) \sin\left(\frac{4\pi F_a}{H} + \frac{4\pi F_b}{H}\right) - \left(\frac{8\pi^2 F_a}{H^2} - \frac{8\pi^2 F_b}{H^2} \right) \sin\left(\frac{4\pi F_a}{H} - \frac{4\pi F_b}{H}\right) \right]
 \end{aligned} \tag{3-78}$$

となるので、基本振動数 F_a 、 F_b を持つ場合、それぞれの振動の和や差、そしてその高調波成分がでてくる。実際にはフェルミ面が複雑なので基本振動数は多数でてくる。したがって多数出てくる基本波の和や差、 p 倍高調波を丹念に除いていく必要がある。

3-3-2 サイクロトロン有効質量

サイクロトロン有効質量はdHvA振動振幅の温度依存性から決定できる⁷⁶⁻⁷⁸⁾。(3-11)式をもう一度振り返る。

$$A \sim \frac{\alpha p T H^{-1/2}}{\sinh(\alpha p m_c^* T / H)} \exp(-\alpha p m_c^* T_D / H)$$

$$\alpha = \frac{2\pi^2 k_B c}{e \hbar}$$

$p=1$ で磁場 H 、有効質量 m_c^* 及び不純物濃度 T_D が一定の場合を前提に、この式を変形する。 $\exp(-\alpha p m_c^* T_D / H)$ は一定なのだから、

$$\frac{A}{T} \sim \frac{1}{\sinh(\alpha m_c^* T / H)} \quad (3-79)$$

となり、 $\sinh(\alpha m_c^* T / H)$ の項を指数関数的にとらえ直すと

$$\frac{A}{T} \sim \frac{1}{1 - \exp(-2\alpha m_c^* T / H)} \exp(-\alpha m_c^* T / H) \quad (3-80)$$

となる。 $1 - \exp(-2\alpha m_c^* T / H)$ を左辺に移項した後に両辺の対数をとれば、

$$\log \left\{ \frac{A}{T} [1 - \exp(-2\alpha m_c^* T / H)] \right\} \sim -\frac{\alpha m_c^*}{H} T \quad (3-81)$$

となる。つまり振動振幅の温度依存性の傾からサイクロトロン有効質量が求められる。実際には逐次近似法によって傾を求めサイクロトロン有効質量を決定する。

ここで、サイクロトロン有効質量について述べる。バンド理論的な意味でのサイクロトロン有効質量は、フェルミ面の極値断面の一周に渡る平均である。つまり

$$m_c^*(\text{band}) = \frac{\hbar}{2\pi} \oint_{v_\perp} \frac{dk}{v_\perp} = \frac{\hbar^2}{2\pi} \left. \frac{\partial S_F}{\partial E} \right|_{\epsilon_F} \quad (3-82)$$

で定義される。 $m_c^*(\text{band})$ を単にバンド有効質量と呼ぶことにし、 m_b と記述すると、上述のドハース・ファンアルフェン効果で決定される m_c^* と m_b では大きく異なる。バンド的な意味での有効質量は、エネルギーの分散関係の傾が急であれば m_b は軽く、緩やかであれば重い。例えばsバンドの分散関係は一般にパラボリックであるが、dバンドの分散関係は平坦で傾が緩やかである。これはd電子の方が m_b が重くなるこ

とを意味する。4fバンドは分散関係が非常に平坦なので、 m_b を重くする要素を強く持っている。

しかし、サイクロトロン有効質量は実験的に決定する量で、バンド理論で考慮され難い多体効果の影響を含んでいる。 m_c^* には電子-格子相互作用、電子-電子相互作用、磁気相互作用などのような多体効果が含まれる。したがって、サイクロトロン有効質量は増強され、バンド有効質量とは一般に異なる。その増強因子を考慮すると、サイクロトロン有効質量とバンド有効質量は次のような式で表される。

$$m_c^* = (1 + \lambda_{e-p} + \lambda_{e-e} + \lambda_{e-m}) m_b \quad (3-83)$$

ここで λ_{e-p} は電子-格子相互作用による増強項、 λ_{e-e} は電子-電子相互作用による増強項、 λ_{e-m} は磁気的な増強項を示す。磁気的な増強因子 λ_{e-m} には大きく分けて二種類ある。一つは重い電子系に見られるような、近藤効果という多体効果によってフェルミ面近傍に鋭く大きな状態密度を出現させるために λ_{e-m} が著しく増強される場合、二つ目は、磁気秩序を持った場合の4f電子と伝導電子の場合であり、このときは周期的な磁気的散乱が λ_{e-m} を大きくする。

3-3-3 散乱緩和時間

散乱緩和時間 τ は $dHvA$ 振動振幅 A の磁場 H 依存性によって決定できる⁸⁰⁻⁸²⁾。 $p=1$ で温度 T 、有効質量 m_c^* が一定の場合にどのような関係にあるか考える。(3-11)式から

$$A \sim \frac{\alpha p T H^{-1/2}}{\sinh(\alpha p m_c^* T / H)} \exp(-\alpha p m_c^* T_D / H)$$

$$T_D = \frac{\hbar}{2\pi k_B \tau}$$

であるが、 $\sinh(\alpha p m_c^* T / H)$ 項を左辺に移項すると、

$$A T^{-1} H^{1/2} \sinh(\alpha p m_c^* T / H) \sim \exp(-\alpha p m_c^* T_D / H) \quad (3-84)$$

両辺の対数をとると

$$\log[A T^{-1} H^{1/2} \sinh(\alpha p m_c^* T / H)] \sim -\alpha p m_c^* T_D / H \quad (3-85)$$

となり、振動振幅の磁場依存性からディンゲル温度つまり散乱緩和時間が決定できる。

ここで言う散乱緩和時間は、バンド理論的意味合いでは、フェルミ面の極値断面積に沿った一周分について言っているので、

$$\left\langle \frac{1}{\tau^*(\text{band})} \right\rangle = \oint \frac{1}{\tau^*(\mathbf{k}) \cdot v(\mathbf{k})} dk / \oint \frac{1}{v(\mathbf{k})} dk \quad (3-86)$$

である。ここで $\left\langle \frac{1}{\tau^*(\text{band})} \right\rangle$ は散乱確率のフェルミ面の極値断面積に沿った一周平均、 $\frac{1}{\tau^*(\mathbf{k})}$ はある場所での散乱確率、 $v(\mathbf{k})$ はある軌道でのフェルミ速度を示す。

$\tau_b = 1 / \left\langle \frac{1}{\tau^*(\text{band})} \right\rangle$ とすると、フェルミ面ごとに τ_b の値は異なる。しかし、実験的に求められる散乱緩和時間 τ は、 λ をサイクロトロン有効質量の時に考慮された増強因子とすると、フェルミ速度を通して散乱緩和時間にも入り込み、

$$\tau = (1 + \lambda) \tau_b \quad (3-87)$$

のはずである。バンド理論的な k 依存性を持つ他に、増強因子が角度依存性を持つ場

合、 τ が角度依存を持つ可能性があることは必ずしも否定はできないと考えられる。

3-3-4 伝導電子のg因子

伝導電子のg因子を絞り込む方法として、3種類の方法がある⁸³⁻⁸⁵⁾。

1. Harmonics Ratio法
2. Spin-Zero法
3. Absolute Amplitude法

それぞれについて、その方法と問題点について述べる。

1. Harmonics Ratio法

この方法は、(3-11)式の $p=1$ （基本波）と $p=2$ （二次高調波）の比でg因子を絞り込んでいく方法である。 $p=1$ （基本波）に対する振動振幅 a_1 と $p=2$ （二次高調波）に対する振動振幅 a_2 の比は、(3-11)式から得られる理論式として、

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left| \frac{\cos(2\pi S)}{\cos(\pi S)} \right| \frac{\exp(-\alpha m_c^* T_D / H)}{\cosh(\alpha m_c^* T / H)}$$

$$S = \frac{1}{2} g \frac{m_c^*}{m_0} (2n+1)$$

である。ここで n は整数である。実験的に求められた $p=1$ （基本波）に対する振動振幅と、 $p=2$ （二次高調波）に対する振動振幅の比を a_2/a_1 とするとその方向での有効質量がわかっているならばgを絞り込むことができる。

2. Spin-Zero法

この方法は、(3-11)式で R_s 項が0になるところを見つけてgを絞り込む方法であるつまり、

$$R_s = 0 \rightarrow S = n + \frac{1}{2} \rightarrow g = (2n+1) \frac{m_0}{m_c^*}$$

を求める方法である。付け加えるならば、 $R_s=1$ の所が見つけられれば

$$R_s = 1 \rightarrow S = n \rightarrow g = 2n \frac{m_0}{m_c^*}$$

から求めればよい。ここで n は整数である。

3. Absolute Amplitude法

この方法は(3-11)式を直接的に使う方法で実験的に振幅の絶対値が求められれば使用することができる。しかし、フェルミ面の曲率の角度依存性などの項が決定できなければならないうえに、磁場変調法では振幅の絶対値を観測することはほとんど不可能に近いので現実的ではない。

いずれにせよ上述の三つの方法ともに、周期関数であるコサイン項が入ることで一意的に g を決定することは極めて困難である。本研究では1.のHarmonics Ratio法と2.のSpin-Zero法をいわば複合的に応用し、 g 因子の絞り込みを行った。

サイクロトロン有効質量が変化する場合、dHvA振動振幅は変化する。サイクロトロン有効質量の変化が角度に依存すれば、dHvA振動振幅の変化も角度に依存する。dHvA振動振幅の変化は主に R_T 項によるものであるが、サイクロトロン有効質量の角度変化が大きい場合、(3-11)式の R_S 項による周期的変化も検出できる。 R_S 項はコサイン項で、節を持ちながら変化し、

$$\left| \cos\left(\frac{1}{2}\pi pg \frac{m_c^*}{m_0}\right) \right| = 1 \quad \text{のとき山}$$

$$\left| \cos\left(\frac{1}{2}\pi pg \frac{m_c^*}{m_0}\right) \right| = 0 \quad \text{のとき節}$$

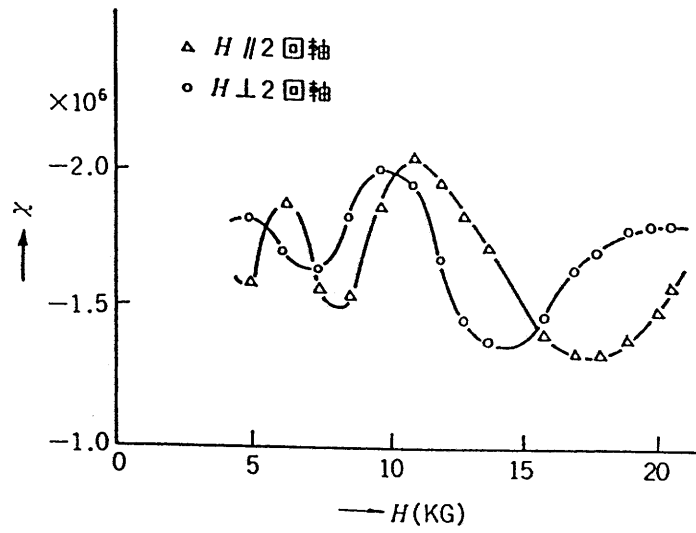
という対応関係がある。つまり

$$pg \frac{m_c^*}{m_0} = 2n + 1 \quad \text{のとき山}$$

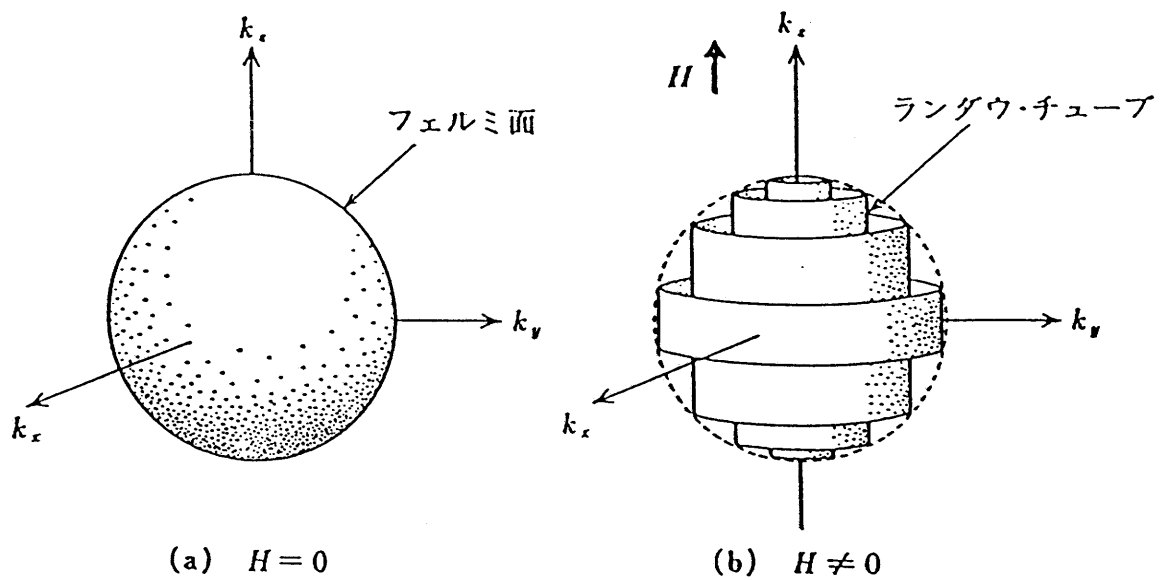
$$pg \frac{m_c^*}{m_0} = 2n \quad \text{のとき節}$$

である。この対応関係を基に伝導電子の g 因子の値を絞りこむことができる。 n は任意の整数である。

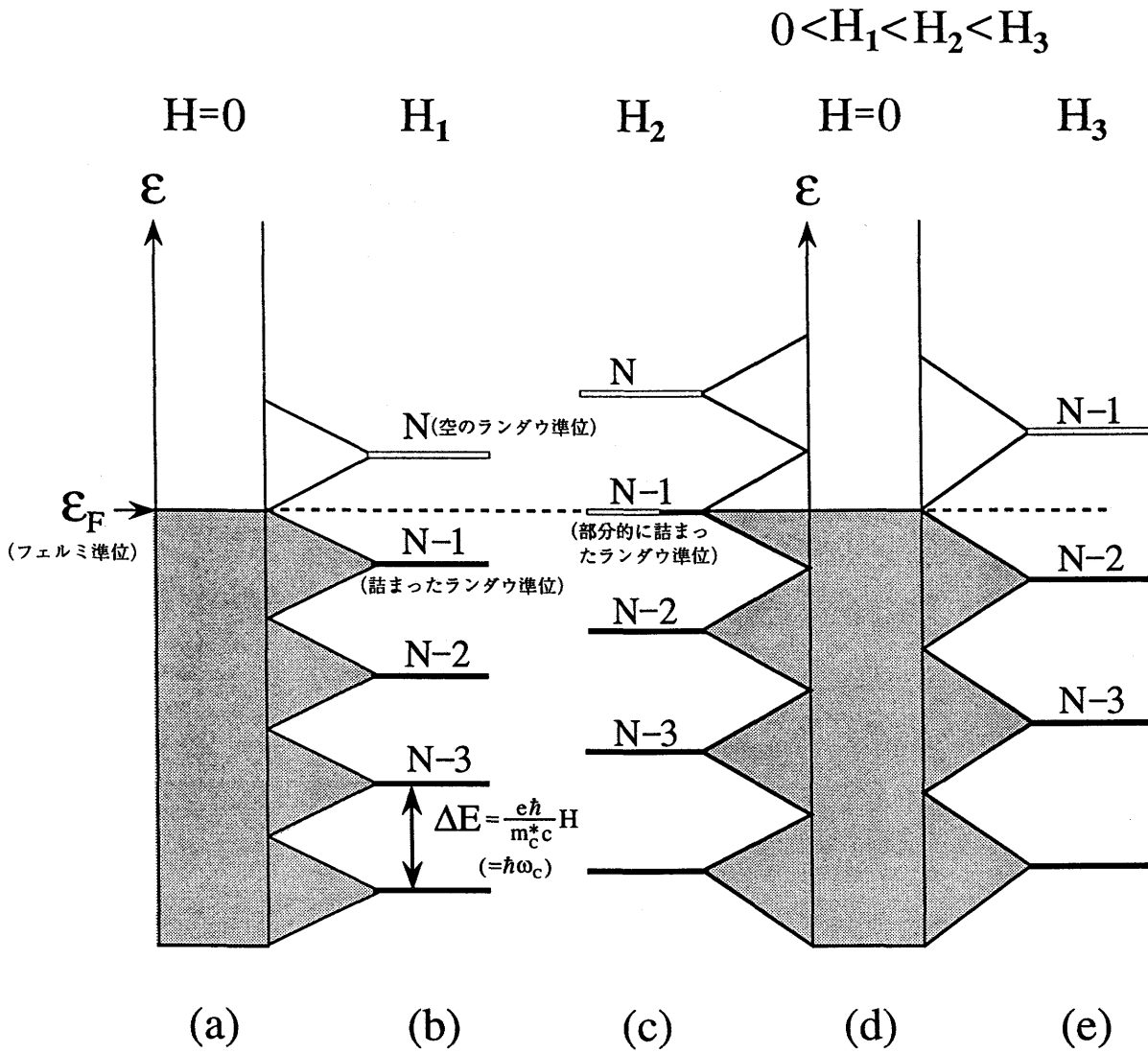
注意が必要なのはここで言う g 因子は自由電子の g 因子 $g_0 \equiv 2$ ではないということである。



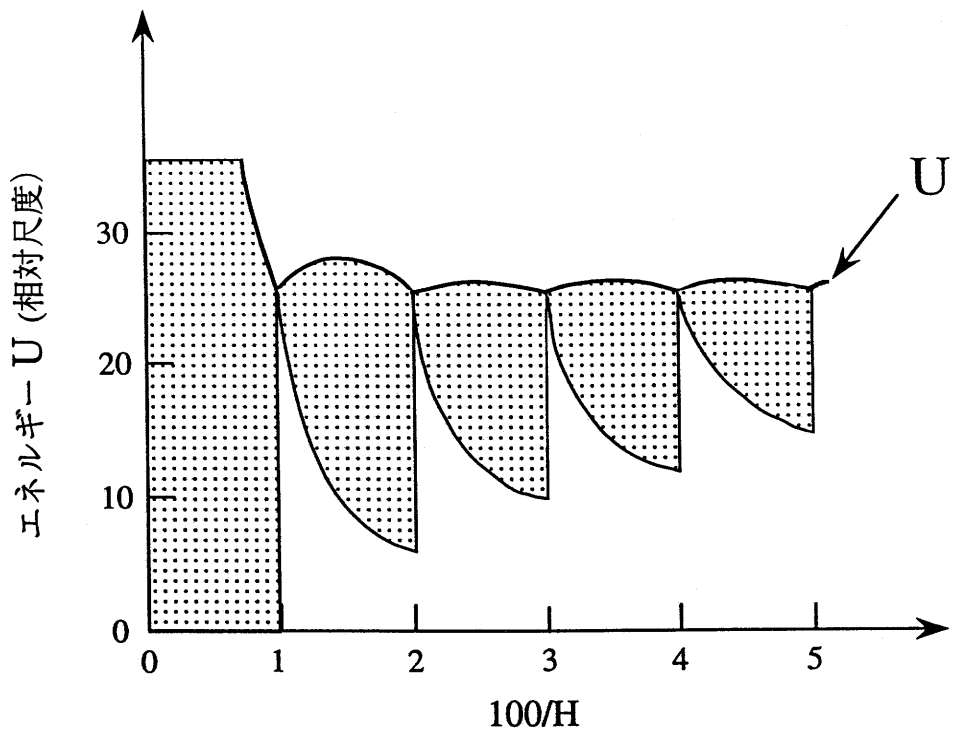
第3-1図 Biでの初のdHvA振動



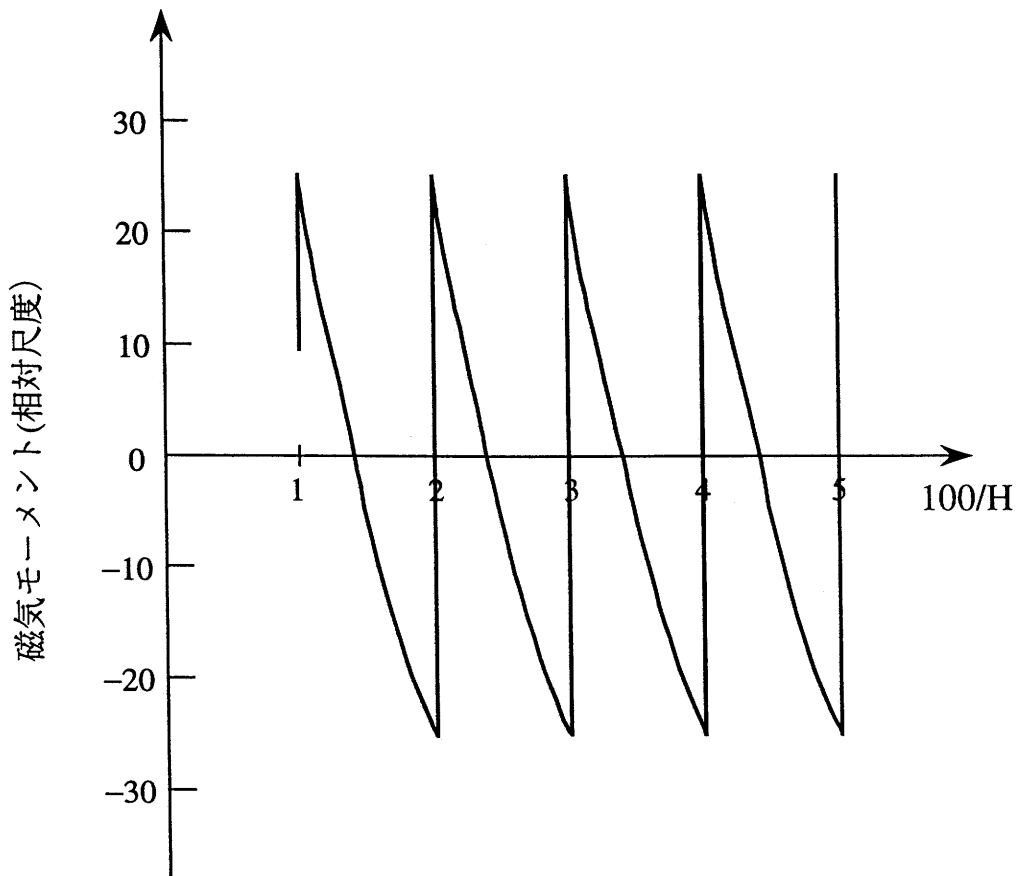
第3-2図 (a) 磁場がかかっていないときの自由電子のフェルミ面
(b) 磁場がかかってランダウチューブに再配列された様子



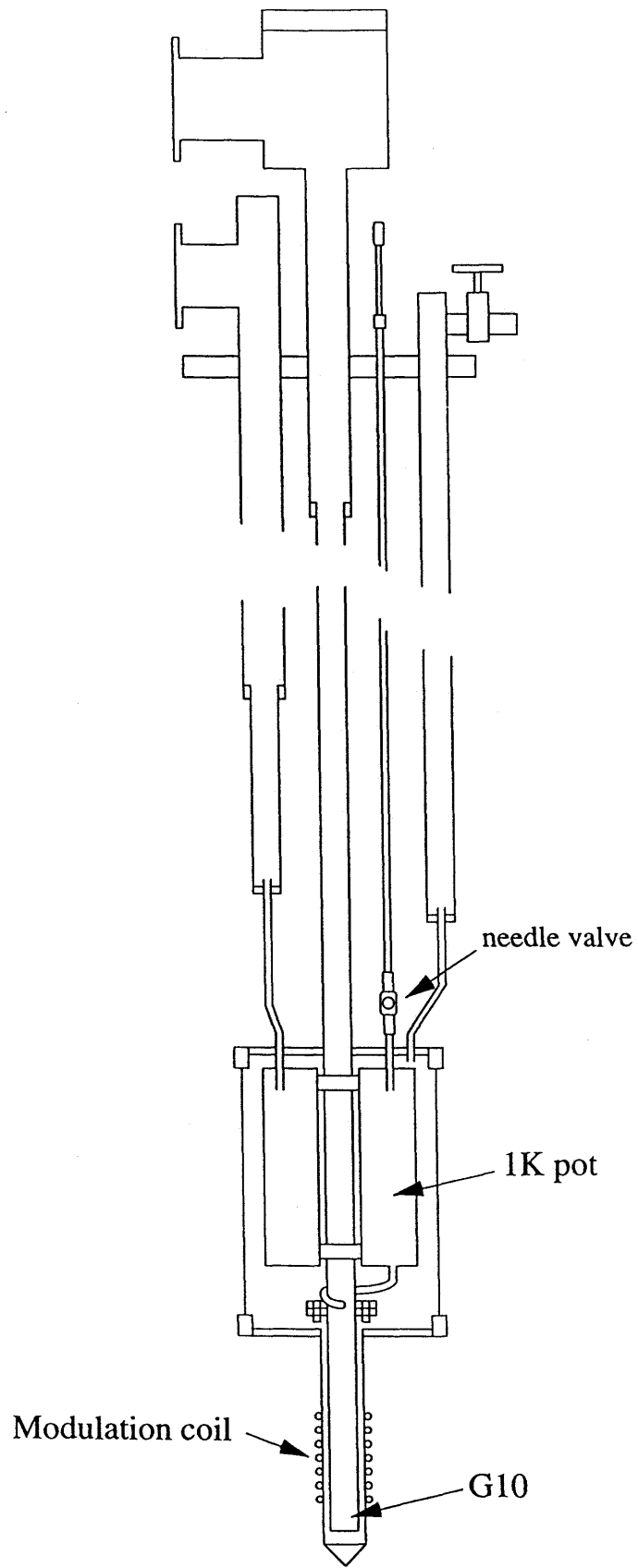
第3-3図 ゼロ磁場($H = 0$)における準連続的な電子エネルギー帯が磁場($H \neq 0$)をかけられたときに不連続なランダウ準位に束ねられる様子の模式図



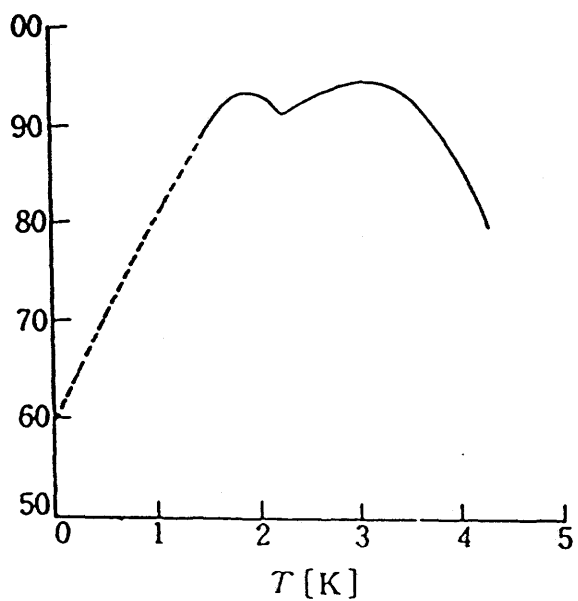
第3-4図 自由エネルギーUの磁場による変化



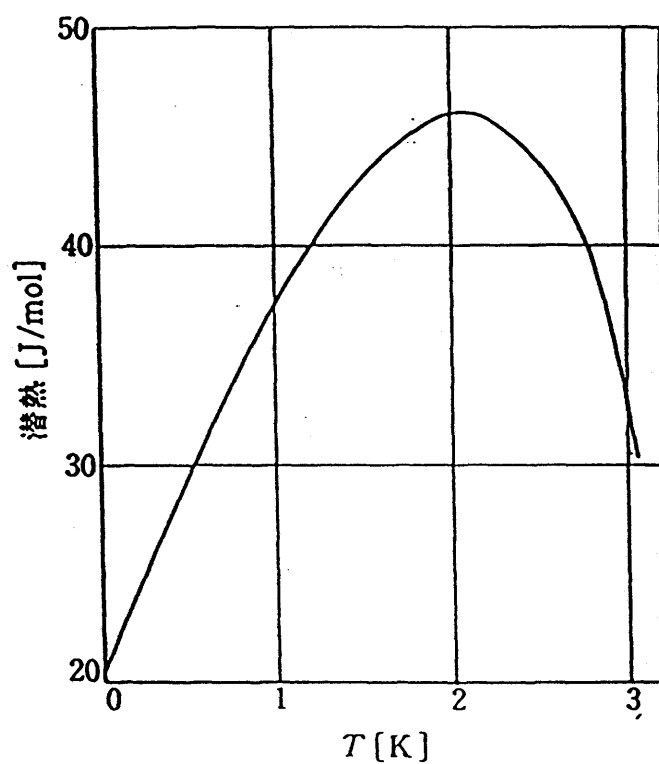
第3-5図 磁化の磁場による振動



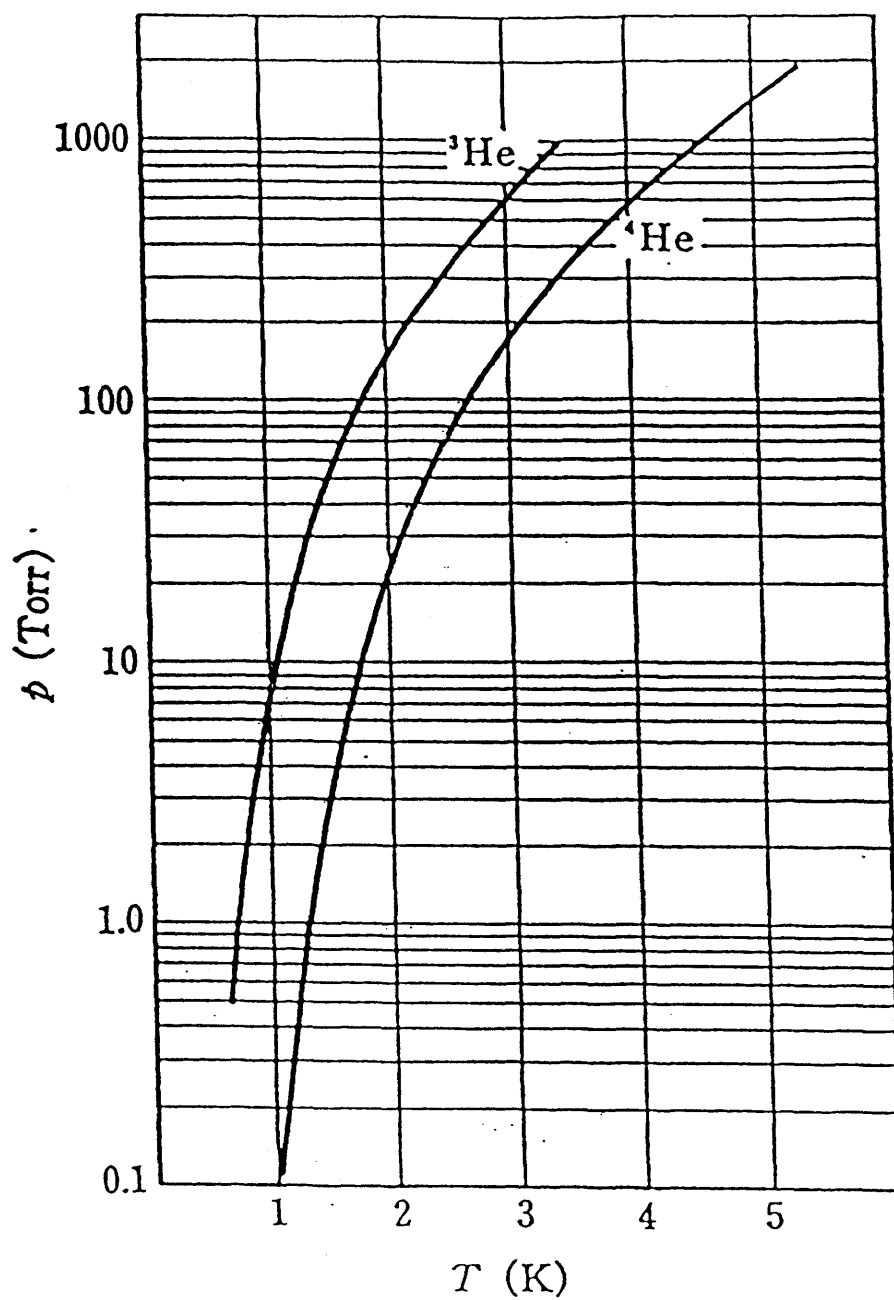
第3-6図 ^3He クライオスタット



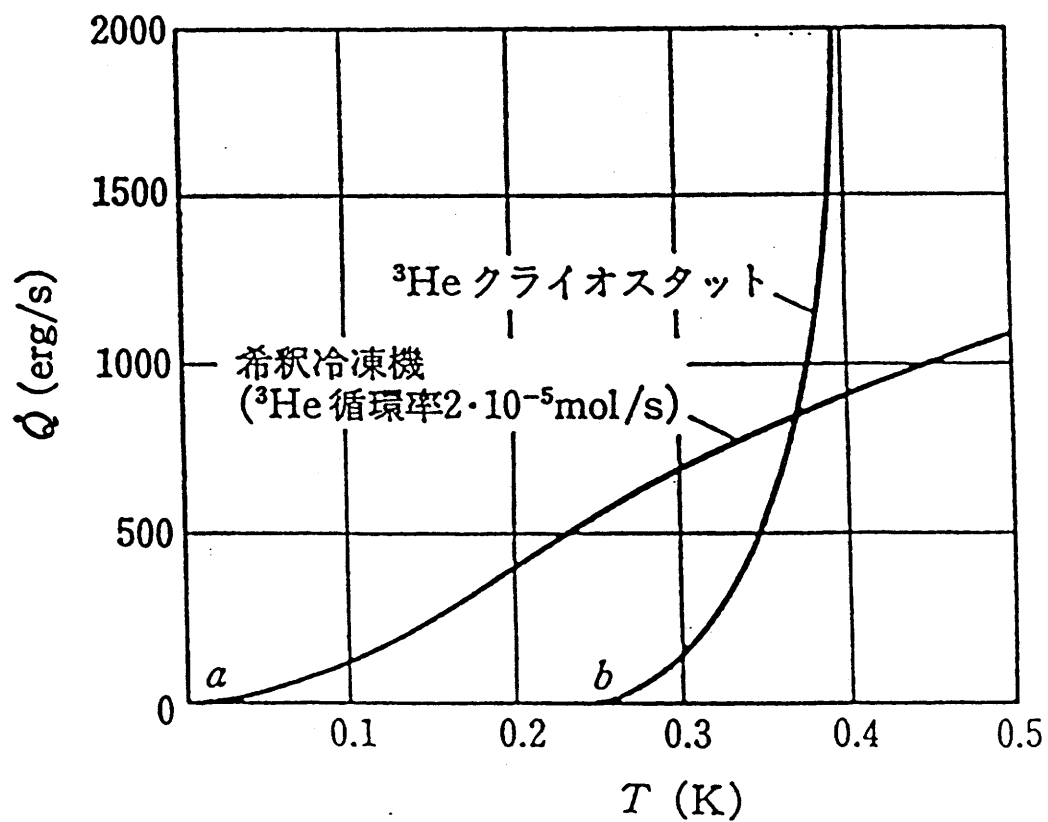
(b)



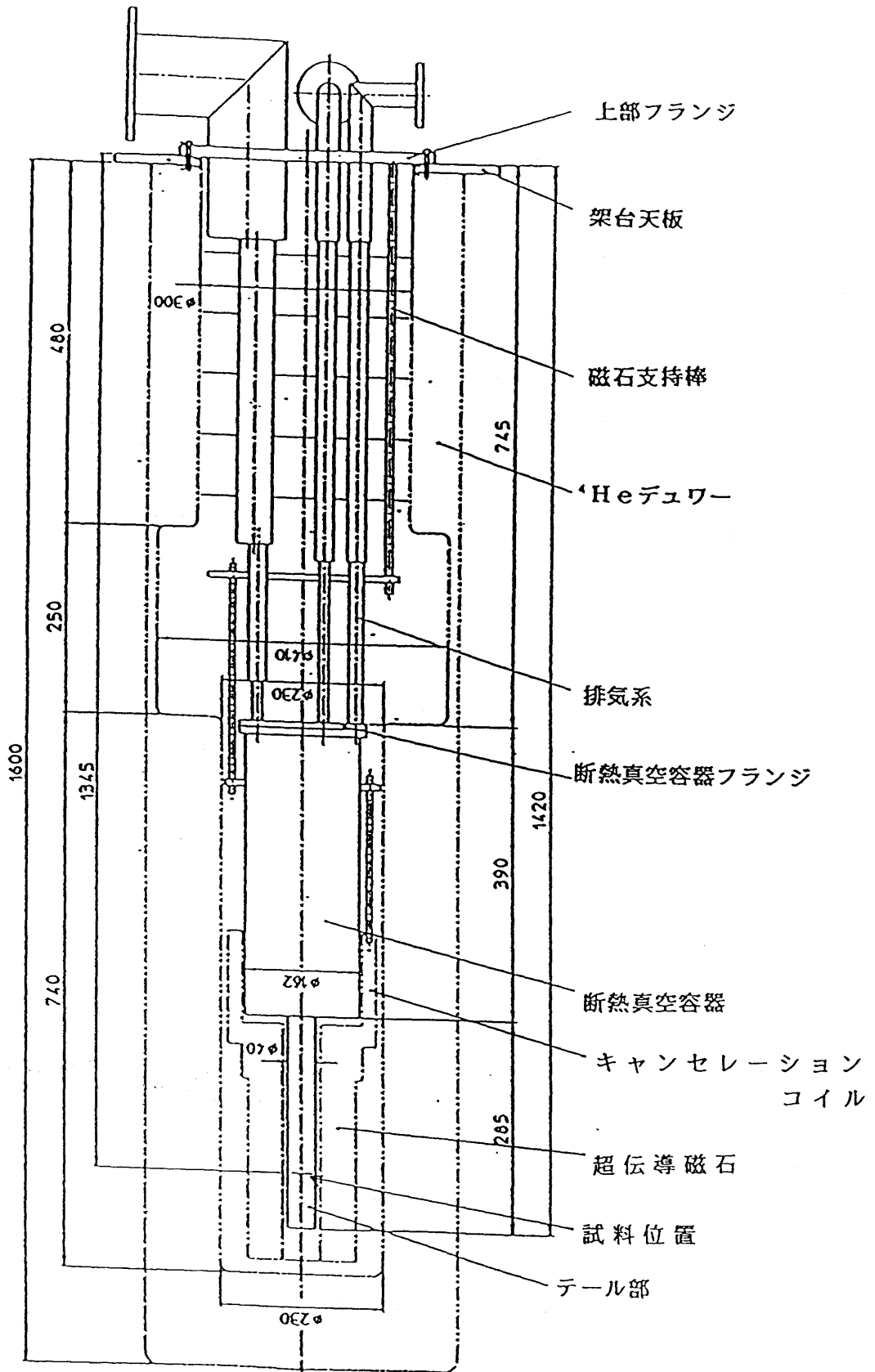
第3-7図 (a) 液体 ^4He の蒸発潜熱
(b) 液体 ^3He の蒸発潜熱



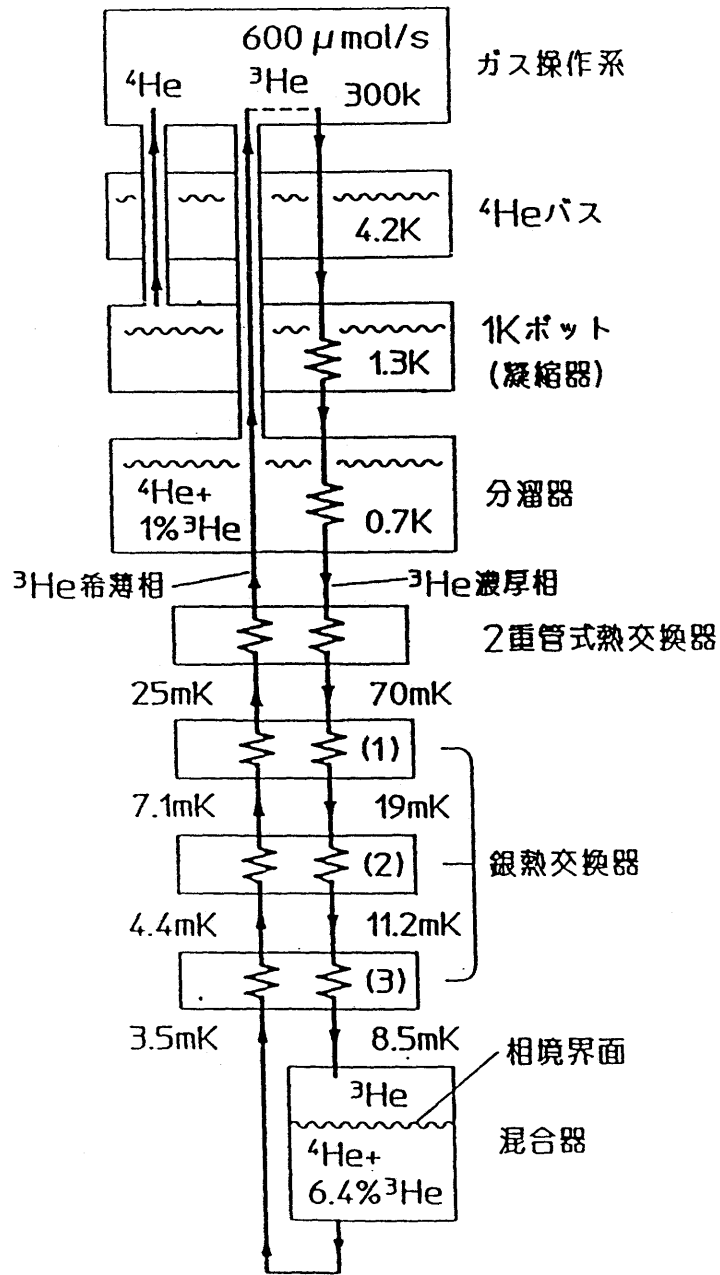
第3-8図 ^3He と ^4He の蒸気圧



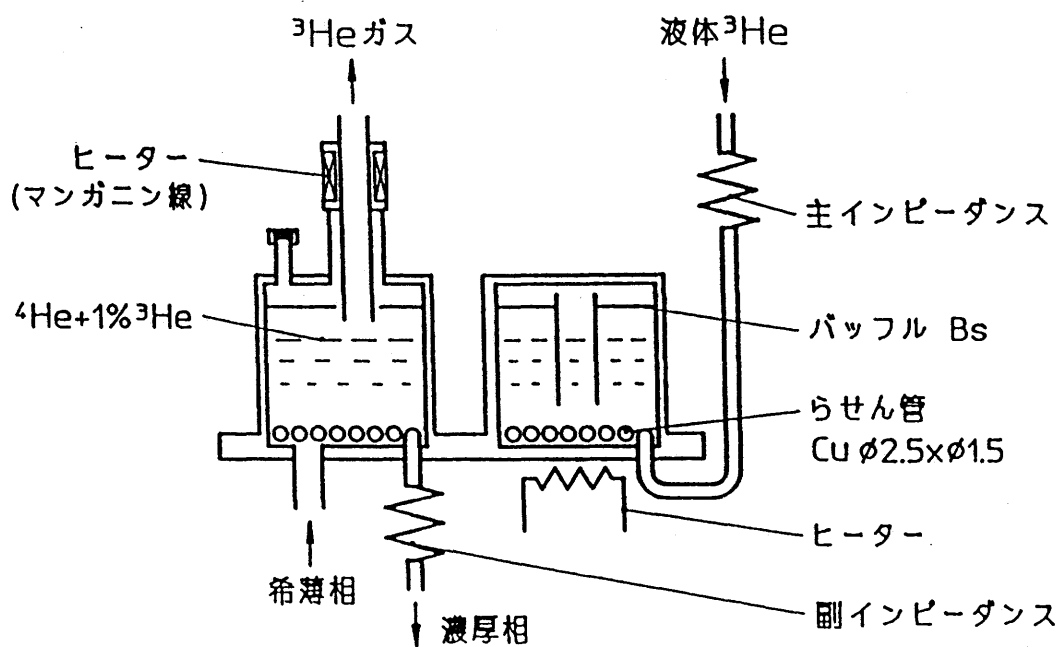
第3-9図 ^3He クライオスタットと希釈冷凍機の冷却能力



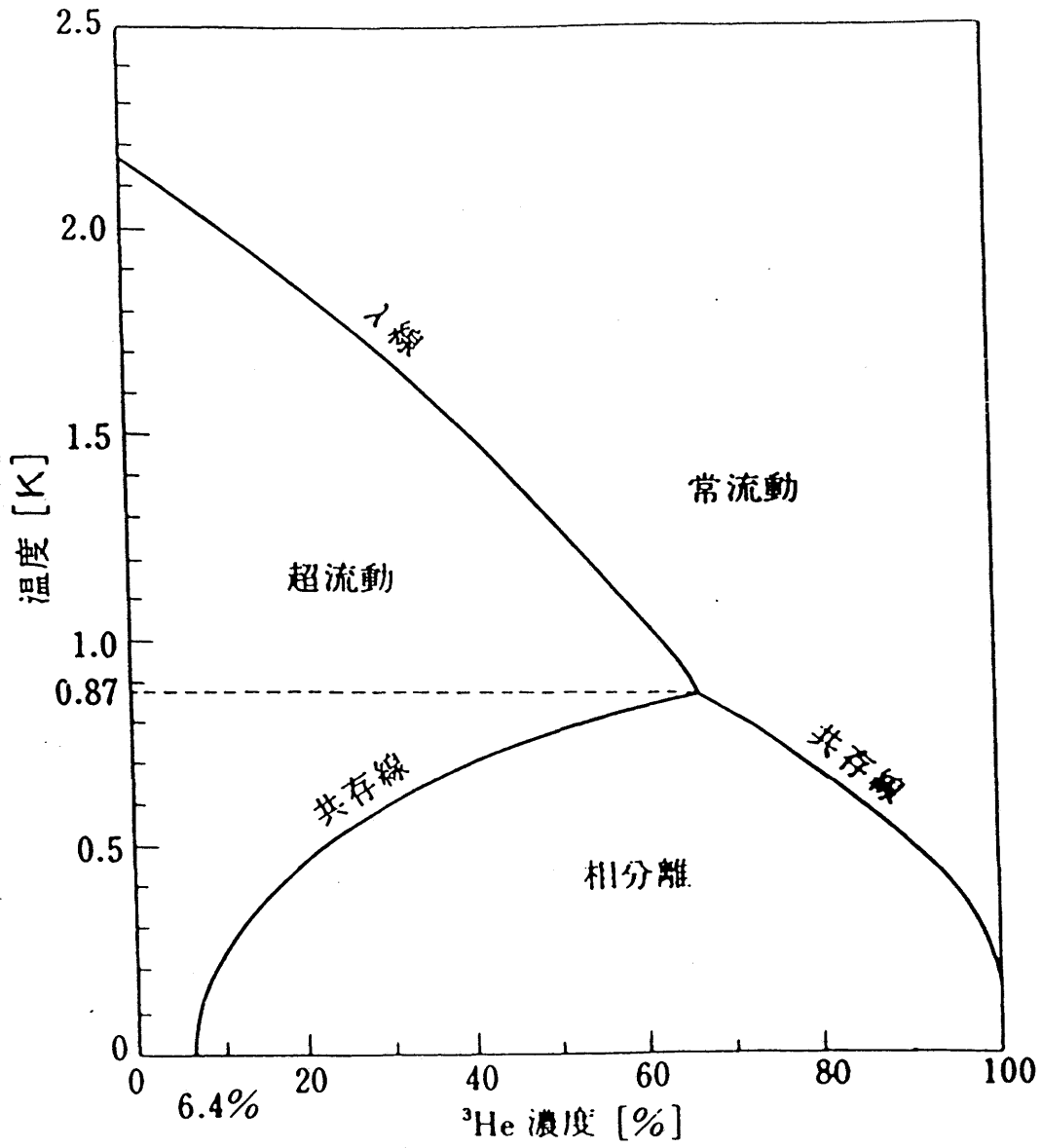
第3-10図 希釈冷凍機の全体図



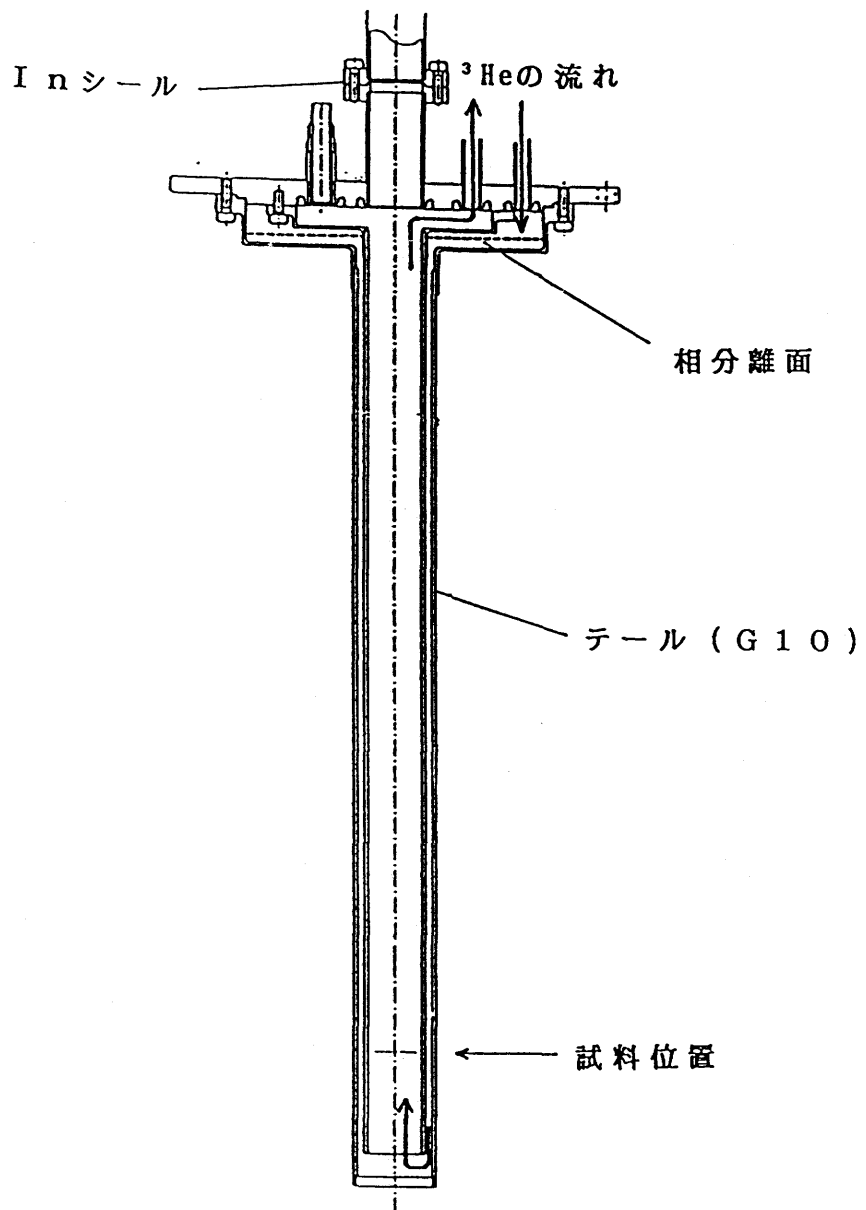
第3-11図 希釈冷凍機本体部の ^3He 循環経路模式図



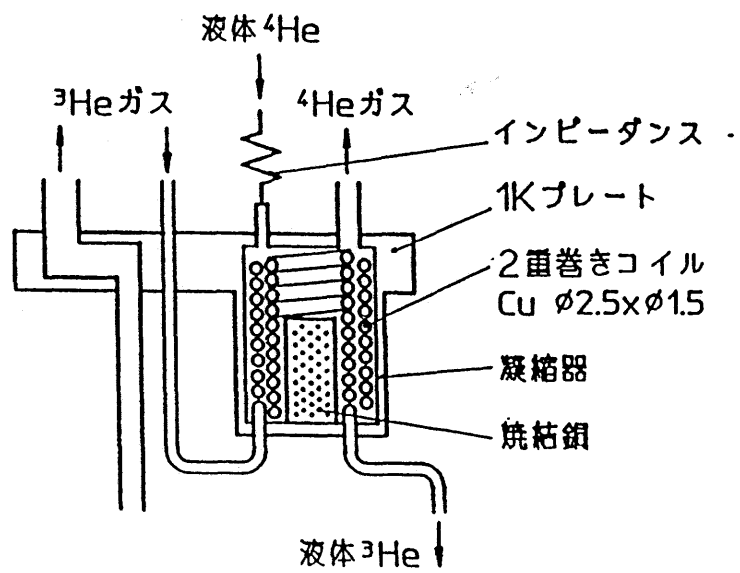
第3-12図 分溜器の構造



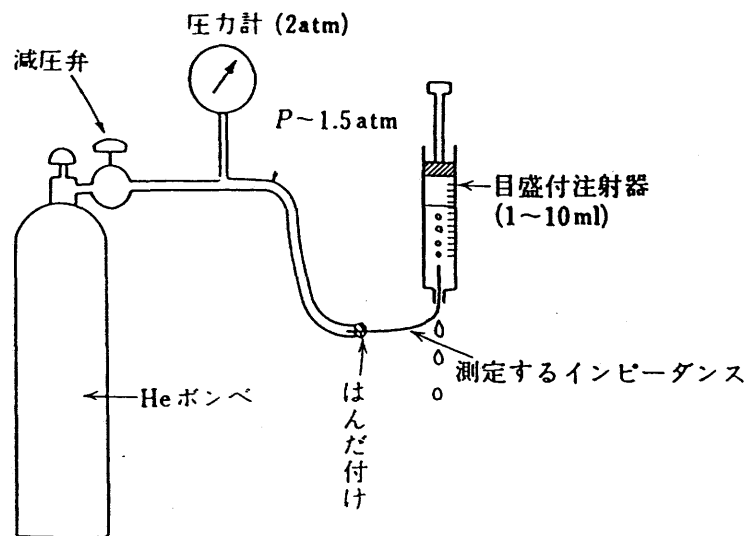
第3-13図 ^3He - ^4He 混合液の相図



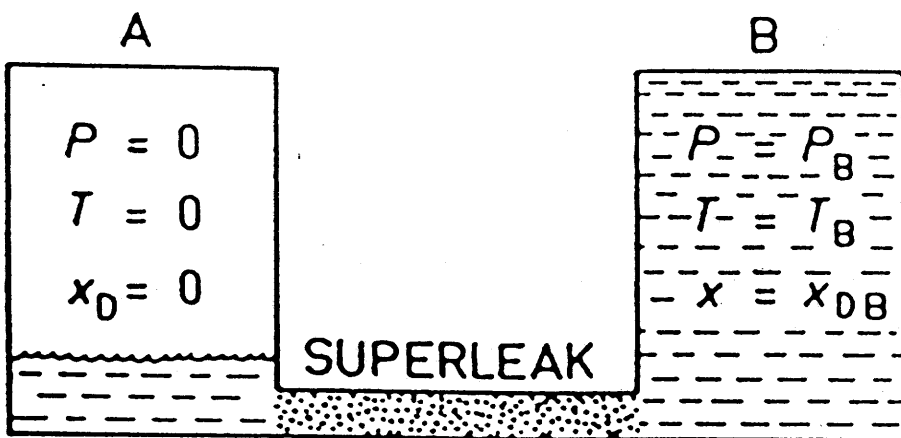
第3-14図 混合器および相分離面の位置



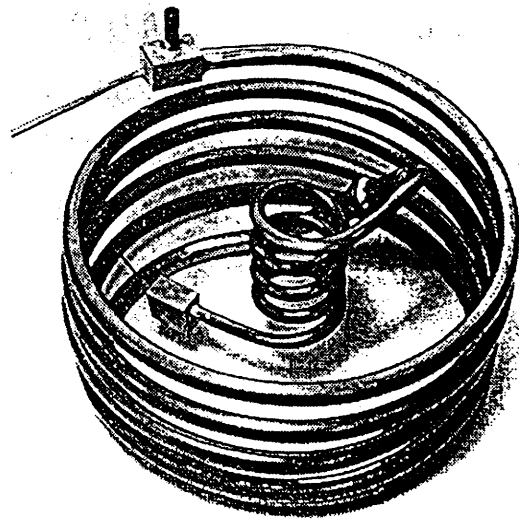
第3-15図 1Kポットおよび ^3He 凝縮器の構造



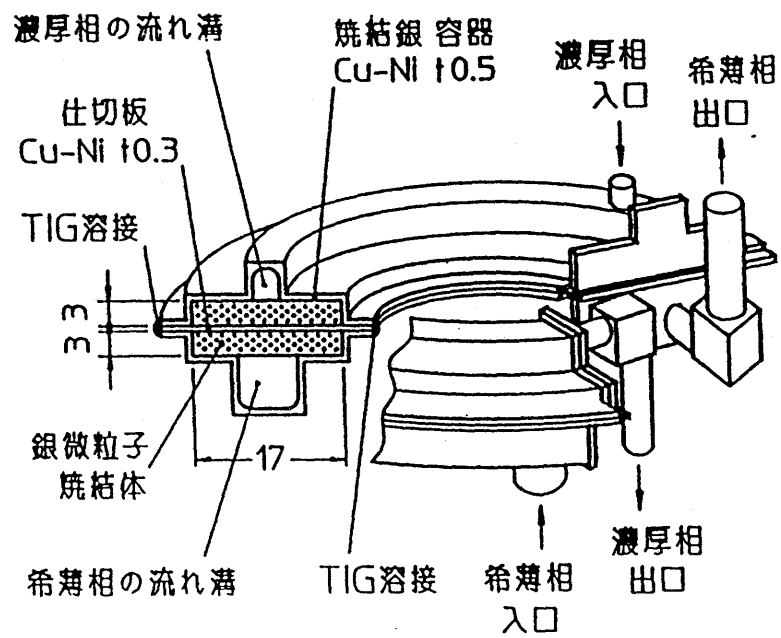
第3-16図 インピーダンスの決定法



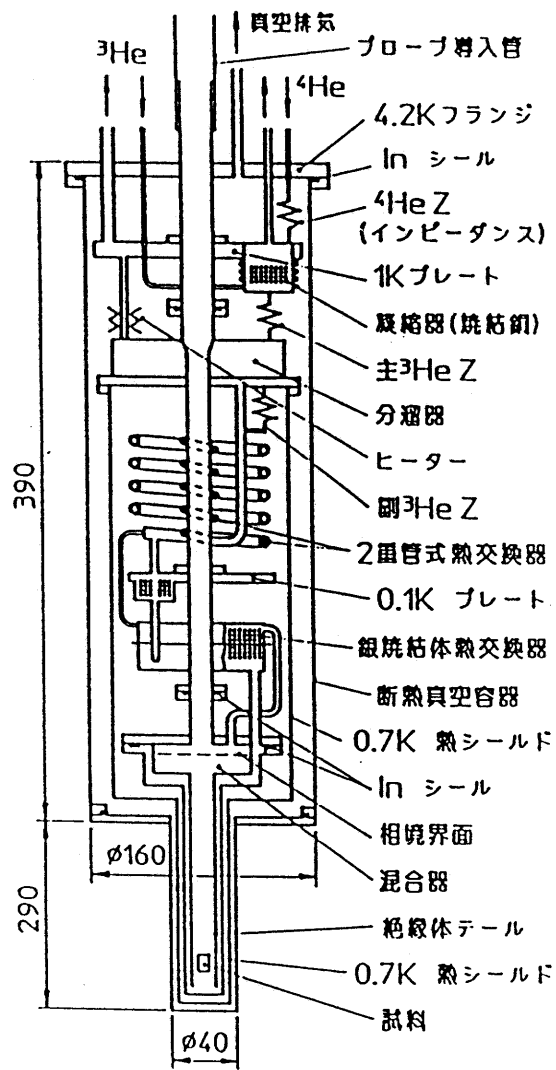
第3-17図 浸透圧考慮の際の理想的容器



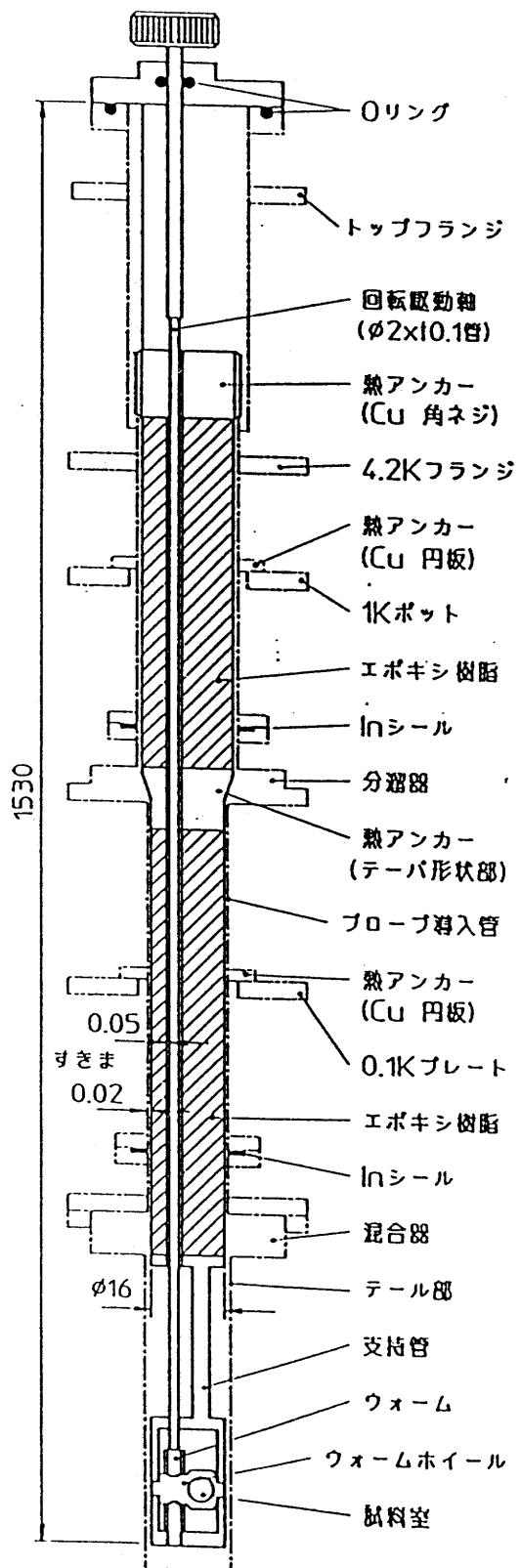
第3-18图 tube-in-tube 型熱交換器



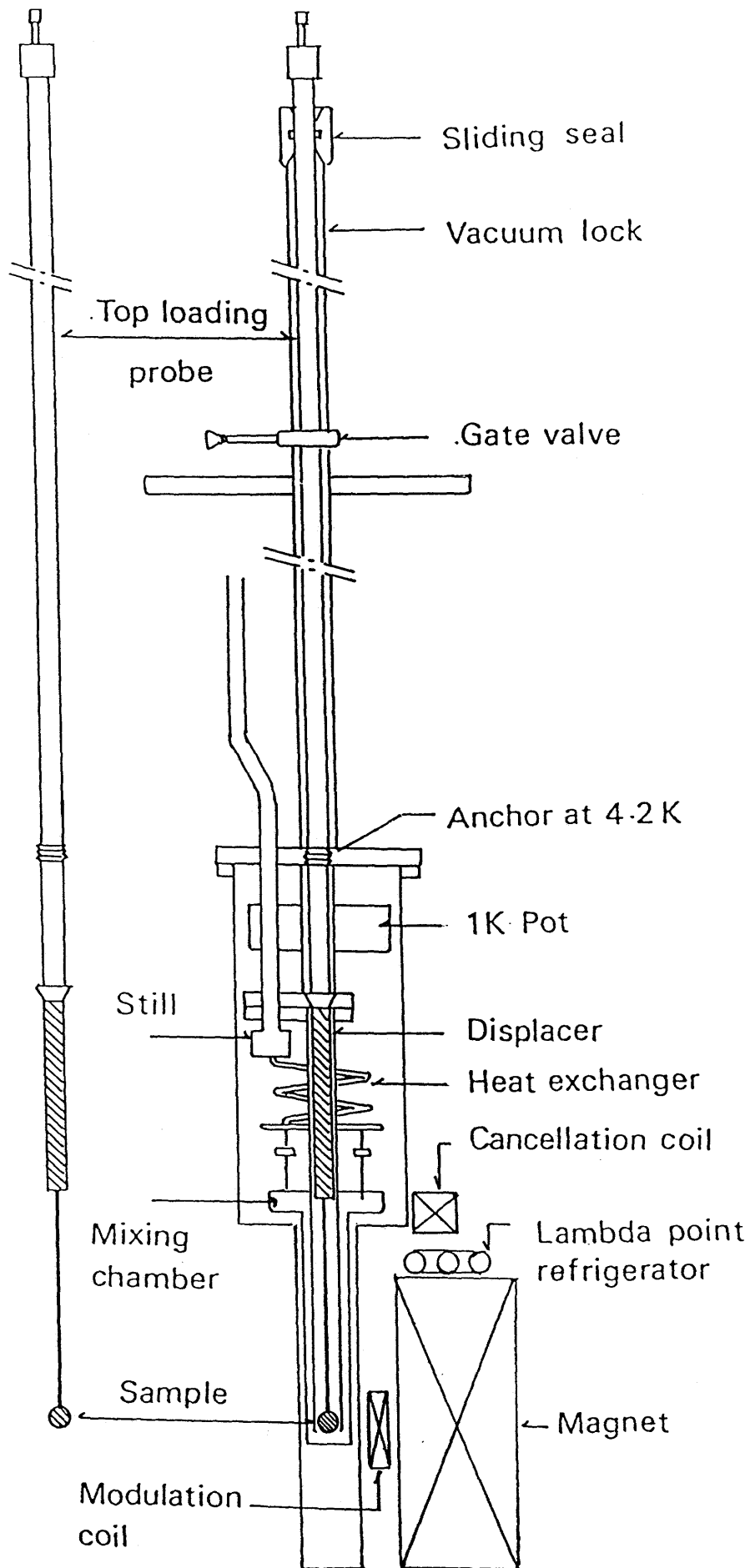
第3-19図 ステップ型熱交換器



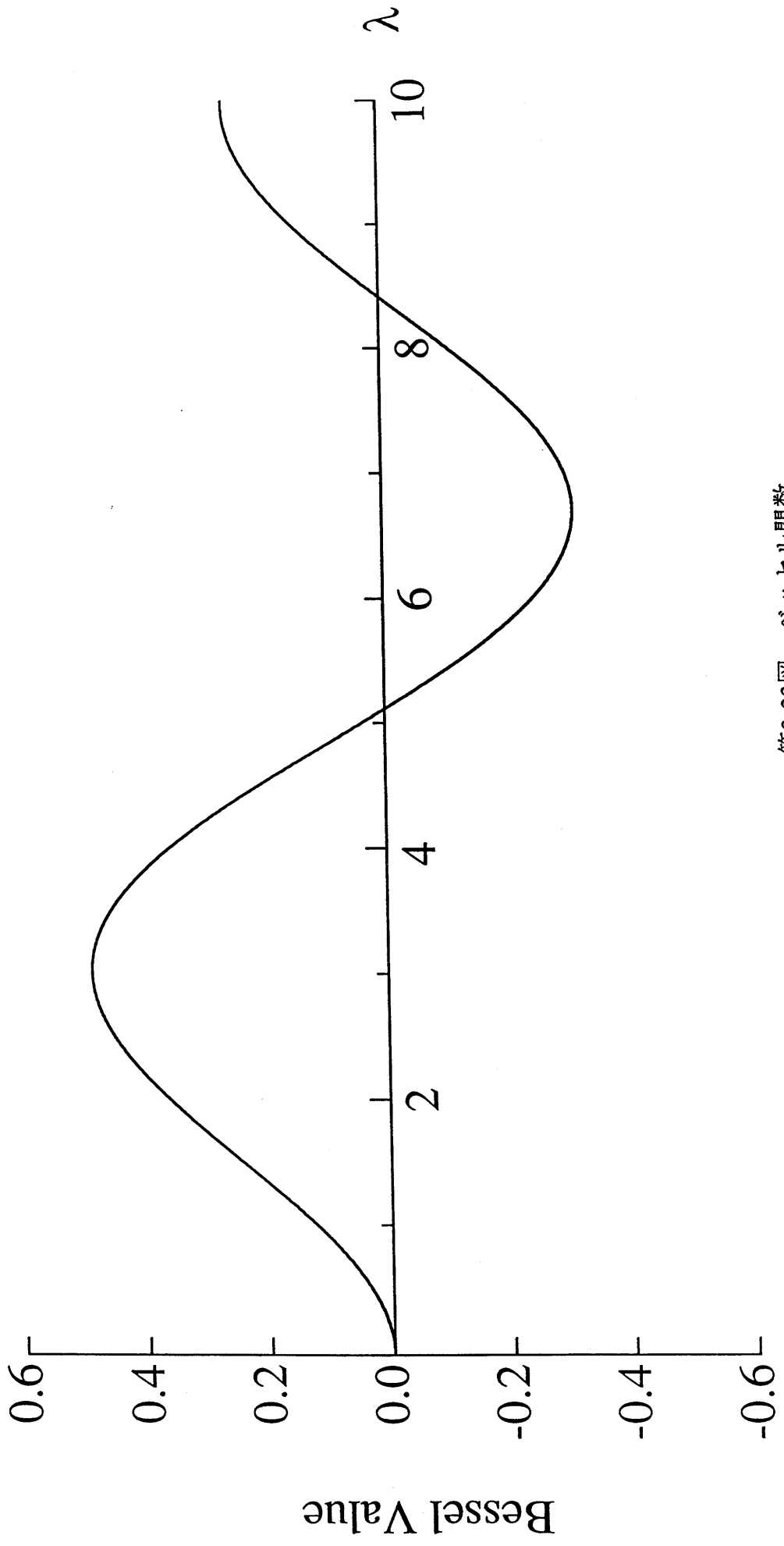
第3-20図 希釈冷凍機本体の構成



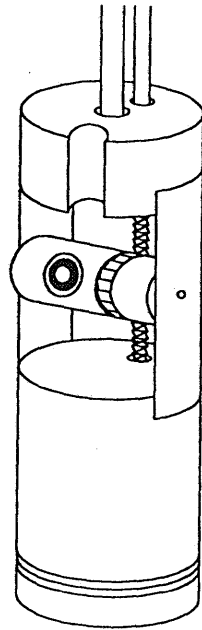
第3-21図 トップローディング略図



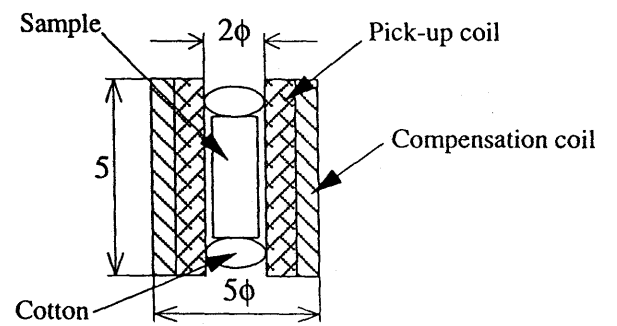
第3-22図 科学技術庁金属材料技術研究所の希釈冷凍機



第3-23図 ベッセル関数

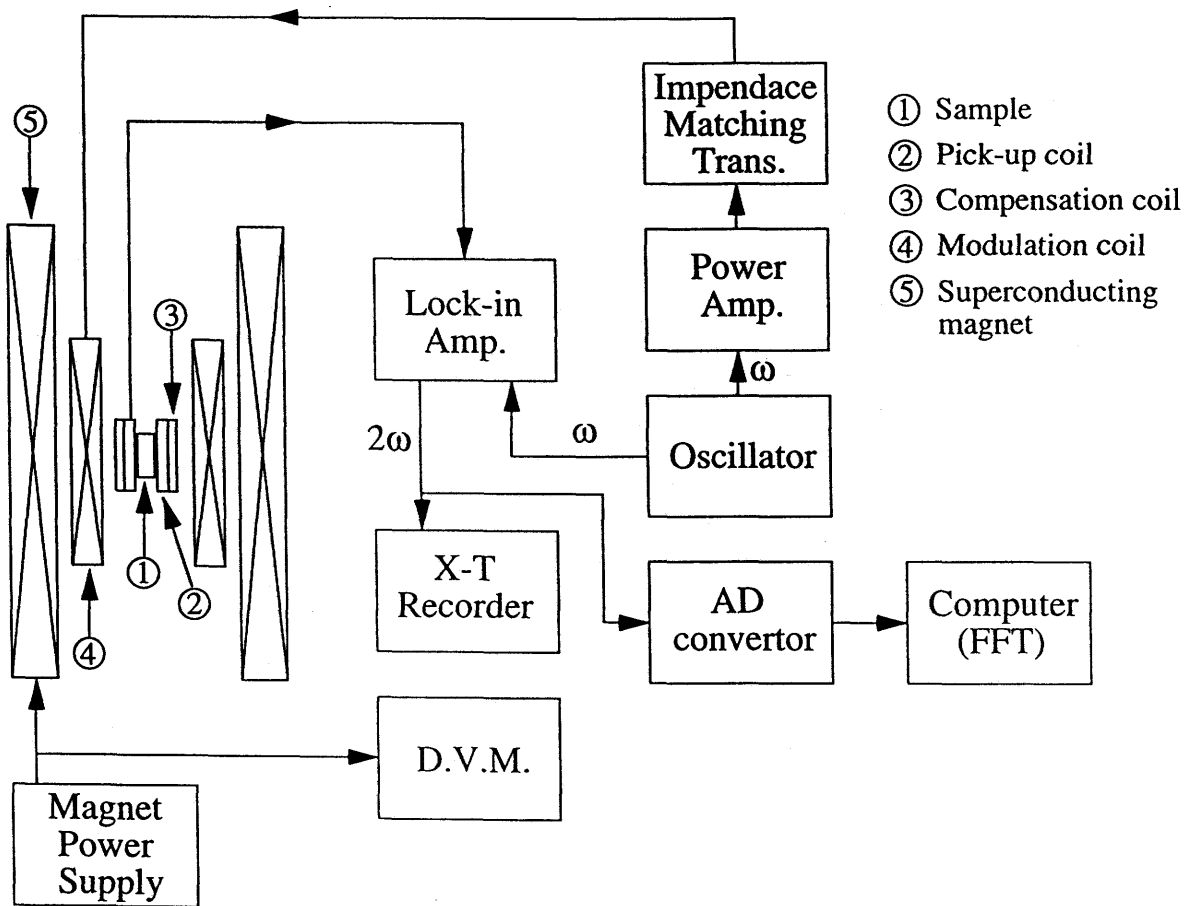


ホルダーの回転機構部

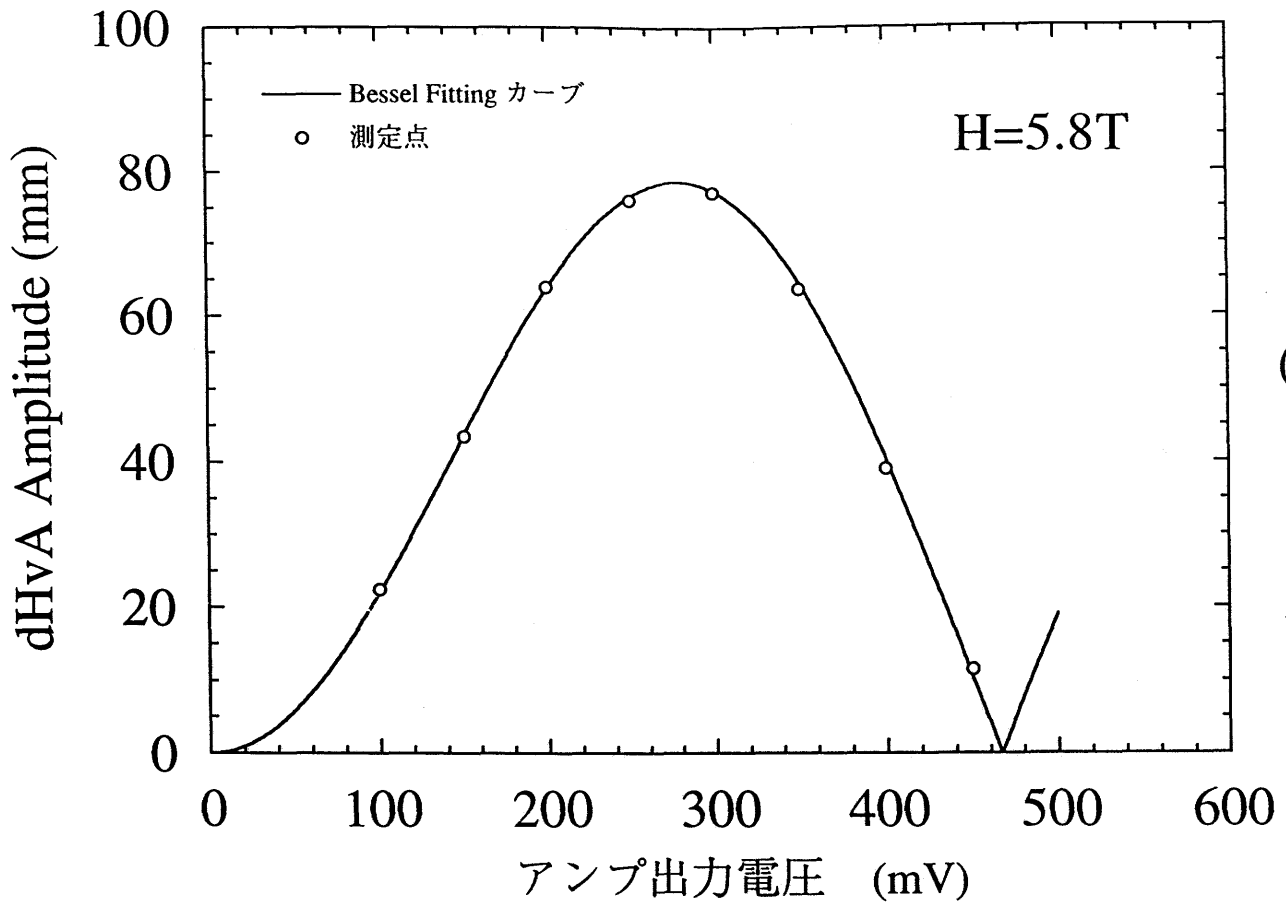


検出コイル

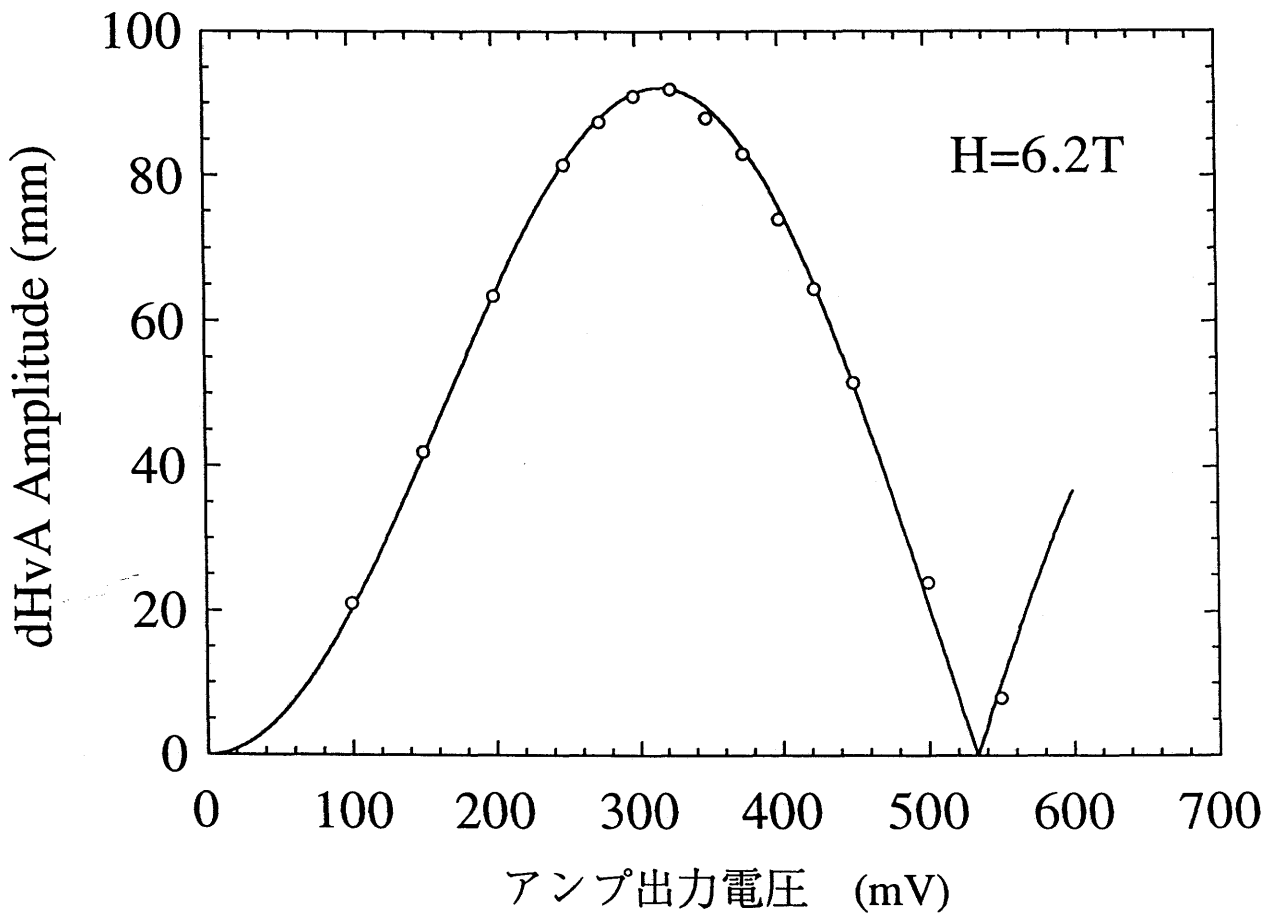
第3-24図 ホルダーの回転機構部と検出コイル



第3-25図 測定系のブロック図

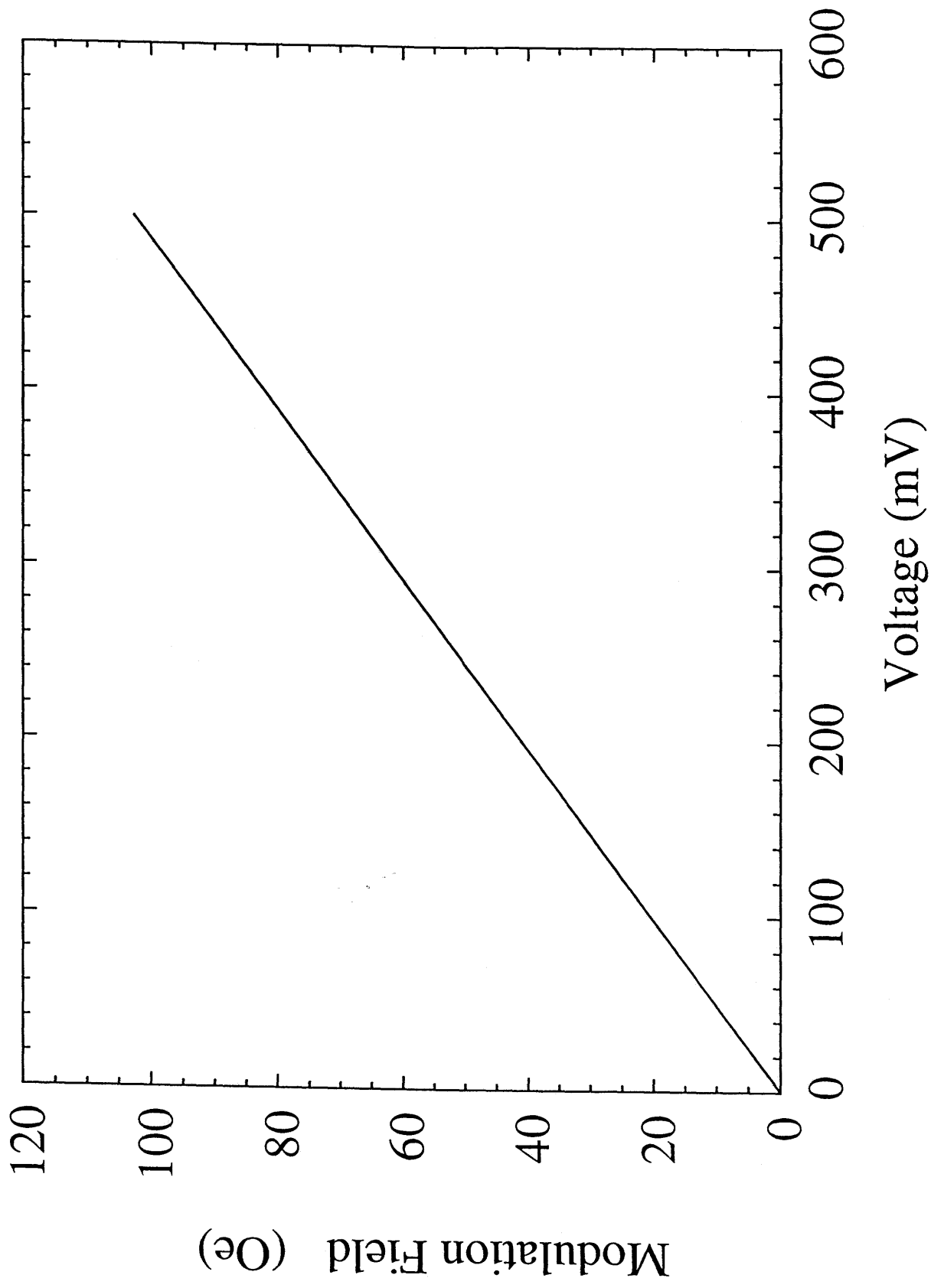


(a)



(b)

第3-26図 出力電圧と変調磁場
 (a) 5.8Tにおいて
 (b) 6.2Tにおいて



第3-27図 出力電圧と変調磁場の関係

第4章 既知の物性

4-1 LaIn_3

第4-1図に RIn_3 の格子定数の変化を示す。 YbIn_3 を除いてランタノイド収縮を良く反映している⁸⁶⁾。このことから RIn_3 ($\text{R} : \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) のRの価数はほぼ3価と見てよい。つまり LaIn_3 は RIn_3 の参照物質であり、 LaIn_3 のフェルミ面が RIn_3 のフェルミ面を理解するうえで基本となることを示している。 RIn_3 の結晶構造(第4-2図)は全て AuCu_3 型立方晶で、格子の角にあるAuの位置にR、面心の位置にあるCuの位置にInが配位する。

まず最初に RIn_3 の参照物質、 LaIn_3 について基本的な物性とフェルミ面研究の結果について述べる。 LaIn_3 はパウリ常磁性物質で磁気秩序は示さない。比熱の温度依存性から電子比熱係数 γ は $6.3(\text{mJ}/\text{K}^2 \cdot \text{mol})$ ^{87,88)}と得られた。長谷川によって行われたバンド計算で得られた $5.6(\text{mJ}/\text{K}^2 \cdot \text{mol})$ と良く一致している⁸⁹⁾。

LaIn_3 のdHvA効果は梅原らによって測定され、dHvA振動数の角度変化から、約13種類のブランチが検出された⁶⁷⁾(第4-3図)。dHvA振動数Fが $7 \times 10^7 \text{Oe}$ のブランチ(aブランチ)は全角度範囲でほとんど変化しない閉じたフェルミ面で、ブリルアンゾーンの体積の約40%を占める大きなフェルミ面である。dHvA振動数Fが $3 \times 10^7 \text{Oe}$ 付近のdブランチはdHvA振動数の角度依存性が少ないので球状のフェルミ面を想起させるが、 $\langle 111 \rangle$ 方向にはdHvA振動が検出されないのでオープン軌道を持つ。dHvA振動数が $1 \times 10^6 \text{Oe}$ 付近に弓なりの角度変化をするブランチをjブランチと呼ぶことにする。このjブランチはシリンダー状フェルミ面に特有な角度変化をしている。

新潟大学の長谷川らによる第4-4図に示したバンド計算の結果⁹¹⁾は、dHvA振動数の角度変化を良く説明する。 LaIn_3 のフェルミ面は主にLaのdバンドおよびInのpバンドから形成されている。Laのf状態がInのpバンドと混成するが、大きなディストーションは起こらない。aブランチをバンド計算の結果と比較すると、第4-5(b)図に示した第7バンドの大きな球状の電子フェルミ面に由来している。aブランチ以外は第4-5(a)図第6バンドの多重連結構造を持つホールのフェルミ面に由来しており、中心は Γ 点にある。このホールフェルミ面の形状は複雑であるが、 Γ 点の周りに形状がCuに良く似たフェルミ面がある。dブランチとjブランチはこのCu状のフェルミ面に由来している。すなわち、dブランチは $\langle 100 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ の周りで $F=3 \times 10^7 \text{Oe}$ 程度のあまり角度変化しないブランチで、このブランチはCuに良く似たフェルミ面のベリーに相当する軌道である。また、 $\langle 111 \rangle$ のまわり約 30° の角度範囲で弓なりに角度変化する $F=$

$1 \times 10^6 \text{Oe}$ 付近のjブランチは、Cuに良く似たフェルミ面の Γ 点からR点方向 ($\langle 111 \rangle$ 方向) に伸びたアーム状フェルミ面に由来している。aブランチのサイクロトロン有効質量を表4-1に示したが、 $\langle 100 \rangle$ 方向で $0.4 m_0$ 、 $\langle 111 \rangle$ 方向で $0.37 m_0$ となっている。バンド計算によって求められたバンド有効質量は、 $\langle 100 \rangle$ 方向で $0.53 m_0$ 、 $\langle 111 \rangle$ 方向で $0.39 m_0$ であり、実験との良い対応を見せている。

4-2 RIn₃(R=Ce, Nd, Sm, Gd)

4-2-1 RIn₃(R=Ce) の物性

CeIn₃はネール点が約10Kの反強磁性体である。立方晶の対称性を反映し、 $J=5/2$ の6重縮退が Γ_7 二重項と Γ_8 四重項に分裂する。基底状態は Γ_7 であり、 Γ_7 と Γ_8 の準位間隔は中性子散乱の結果から155Kと求められている。また中性子散乱の実験から、磁気構造は $\{111\}$ 面内が強磁性的な配列を持つ反強磁性状態であることがわかっている。 Γ_7 の有効磁気モーメントの期待値が $0.71 \mu_B$ であるのに対して実験値は $0.65 \mu_B$ で約9%小さいが、誤差が $\pm 0.1 \mu_B$ あるのでほぼ一致していると見てよい。したがって、4f電子は局在していると言ってよい⁹²⁾。

CeIn₃の電気抵抗の温度依存性を第4-6図を示した。CeIn₃の電気抵抗は降温と共にフォノン散乱が減るために減少していく。しかし、200K位から近藤散乱による $-\log T$ に比例した電気抵抗の増加が起こる。更に温度が下がって行くと約50Kに極大点をもち、低温部分ではコヒーレンスの発達に伴って電気抵抗が再び減少し始める。重い電子状態が始まり、発達していく過程である。約10K以下では反強磁性的磁気相転移に伴う急激な電気抵抗の減少を見せ、不純物散乱による残留抵抗 ρ_0 に近づく。

CeIn₃は1980年代前半に、高い近藤温度 T_K にもかかわらず高い T_N を持ち、さらには超伝導転移 ($T \cong 6 \sim 7 \text{K}$) を持つ物質として注目を浴びたことがあったが^{93,94)}、超伝導の可能性は今日では否定されている。本研究で使用した試料でも、その電気抵抗の温度依存性から判断するかぎり超伝導転移は存在しない。(第4-1に示したRIn₃ (R=La~Lu)の格子定数をもう一度見る。YbIn₃を除いてランタノイド収縮によるイオン半径の減少を反映した減少のしかたをしている。このことからCeIn₃は価数の変動はほとんど無くCe³⁺と考えられる。

4-2-2 RIn₃(R=Nd,Sm,Gd) の物性

(i) NdIn₃の物性

NdIn₃は5.9Kに反強磁性転移点を持つ⁹⁵⁾。また、第4-7図に示すように、印加磁場の増大にともなって、<100>方向では76、85、110kOeでメタ磁性転移が起こり、<110>方向では73、90kOeでメタ磁性転移を起こす。したがって、70kOeより低い磁場では反強磁性状態、110kOeよりも高い磁場では磁場に誘起された強磁性状態である⁹⁶⁾。本論文中では磁場に誘起された強磁性状態は、周期性が常磁性状態の周期性と同等なので常磁性状態と呼ぶ。中性子線回折によって磁気モーメントは{110}面内が強磁性的に配列して反強磁性状態になっている。磁気的な周期性は、フェルミ面に対してなんらかの影響を与えることが予想される。第4-8図にNdIn₃の電気抵抗の温度依存性を示した。降温と共に抵抗は直線的に減少し、ネール点近くになってカーブが緩やかになる。カーブが緩やかになった後、反強磁性転移による電気抵抗の急激な減少を見せる。電子比熱係数 γ は17(mJ/K²·mol)でLaIn₃の電子比熱係数6.3(mJ/K²·mol)に比べて約3倍に増強されている。ここで注意したいのは物質が磁性体である点で、核比熱、磁気比熱(反強磁性)、格子比熱を、測定された比熱から差し引いて求めているので正確な電子比熱係数でないことである。このことは、後に述べるSmIn₃、GdIn₃、NdPb₃の電子比熱係数に対しても当てはまるので注意を要する。

(ii) SmIn₃の物性

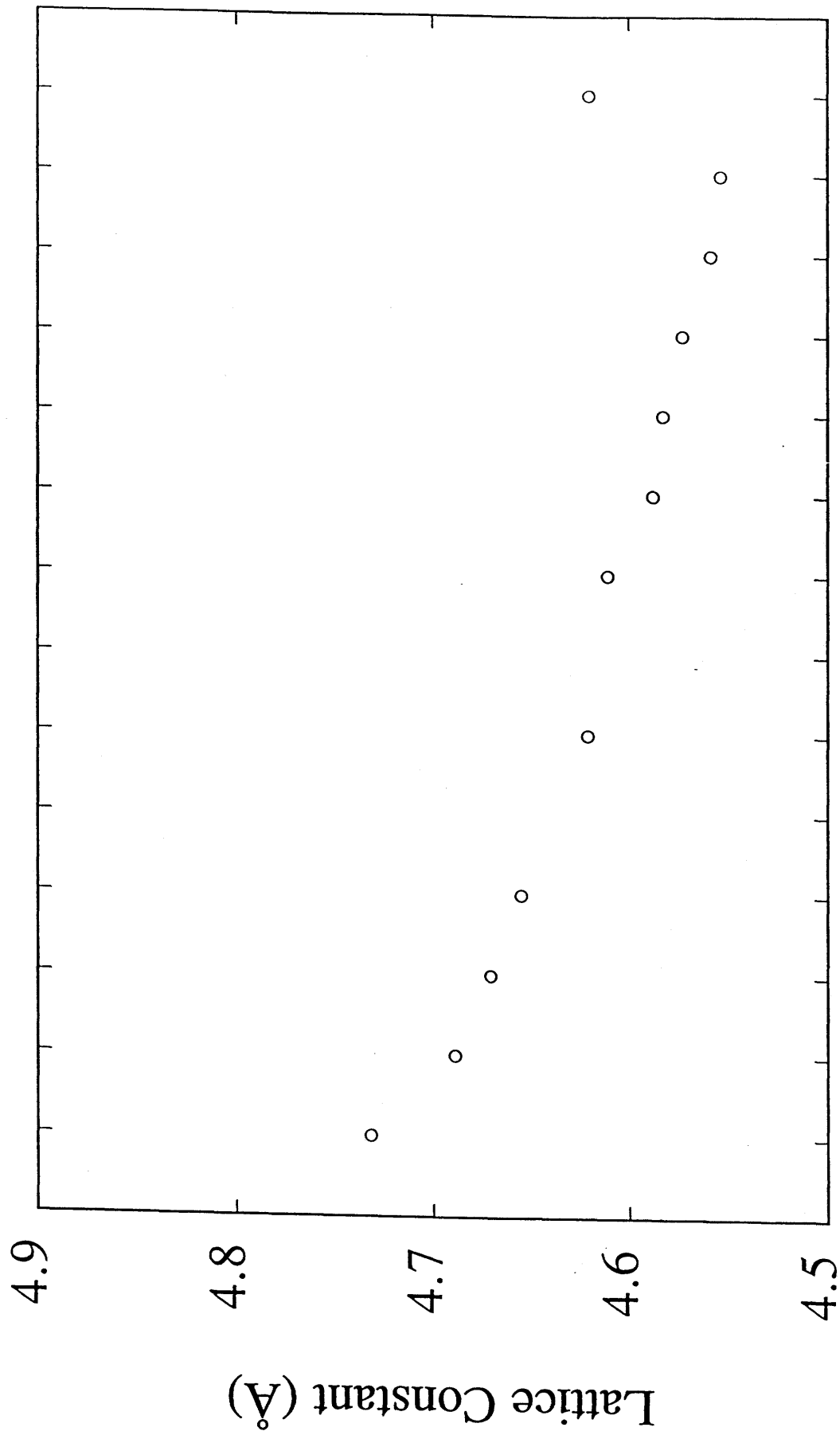
Ce、Sm、Yb化合物では価電子数が3価からずれる価数揺動と呼ばれる現象を引き起こす場合がある。SmIn₃は他のRIn₃と結晶構造が同じで、第4-1図に示した格子定数の変化から、4f電子が希土類元素に局在している3価と考えられるために、基本的にはLaIn₃のフェルミ面に似ていると考えられる。しかし、第4-9図に示した比熱の結果から、15.9Kでは四重極転移を示し、15.2Kと14.7Kで反強磁性転移を持つ⁹⁷⁾。したがって転移後では複雑な周期性を考慮しなければならないことが予想される。NdIn₃では反強磁性的な周期性のみを考慮すべきであろうが、四重極転移と反強磁性転移の両方を持つSmIn₃では磁気的な周期性以外の周期性によるフェルミ面への影響があることも考えられる。電気抵抗の温度依存性を第4-10図に示した。電子比熱係数 γ は28(mJ/K²·mol)でLaIn₃の電子比熱係数6.3(mJ/K²·mol)に比べて約3倍に増強されている。

(iii) GdIn₃の物性

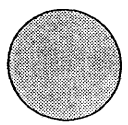
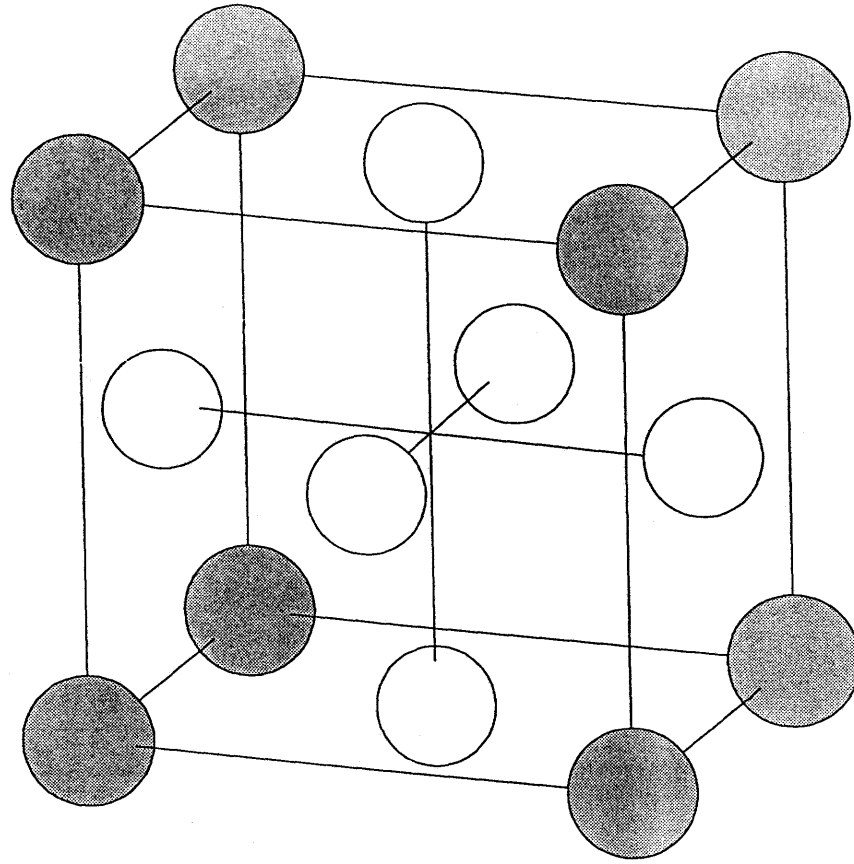
GdIn₃の帯磁率の温度依存性はキュリーワイス則に従い、42Kで反強磁性転移する⁹⁸⁾ (第4-11図)。磁化の磁場依存性を第4-12図に示したが、19Tまでは磁化の飛びはないのでメタ磁性はないと判断できる。またメタ磁性転移磁場を見積ると50~60Kであるので、19Tまでは反強磁性状態のままである。したがって、4-2-2 (i)のNdIn₃の物性の所で述べたような反強磁性的ブリルアンゾーンのフェルミ面への影響がGdIn₃においてもあるものと考えられる。しかし、GdがSmと同様に中性子を吸収してしまうために中性子散乱実験からGdIn₃の磁気構造を決定することは極めて困難であり、現在のところ磁気構造に関する有力な情報はない。比熱の測定結果から電子比熱係数 γ は $\gamma=7.9\text{mJ/K}^2\cdot\text{mol}$ と得られている。LaIn₃の電子比熱係数(6.3(mJ/K²·mol))と比較すると、ほとんど等しいので、GdIn₃のdHvA効果で得られるサイクロトロン有効質量はLaIn₃のサイクロトロン有効質量とほとんど変わらないことが予測できる。

4-3 NdPb₃の物性

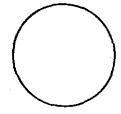
NdPb₃を含むRPb₃ (R:希土類)はRIn₃、RSn₃と同じAuCu₃型立方晶をとる。しかしRPb₃は結晶育成が困難であるうえに鉛の析出も起こるので、dHvA効果の測定に耐えうる純良単結晶はかつて得られなかった。最近ポーランドのKletowskiらが純良単結晶育成に成功した。磁化と帯磁率については1970年代半ばに測定を行っている⁹⁹⁾のでそれらを第4-14図と第4-14図に示した。NdPb₃は2.7Kにネール点を持つ反強磁性体であるが、明確なメタ磁性は見いだされていない。



第4-1図 RIn_3 の格子定数



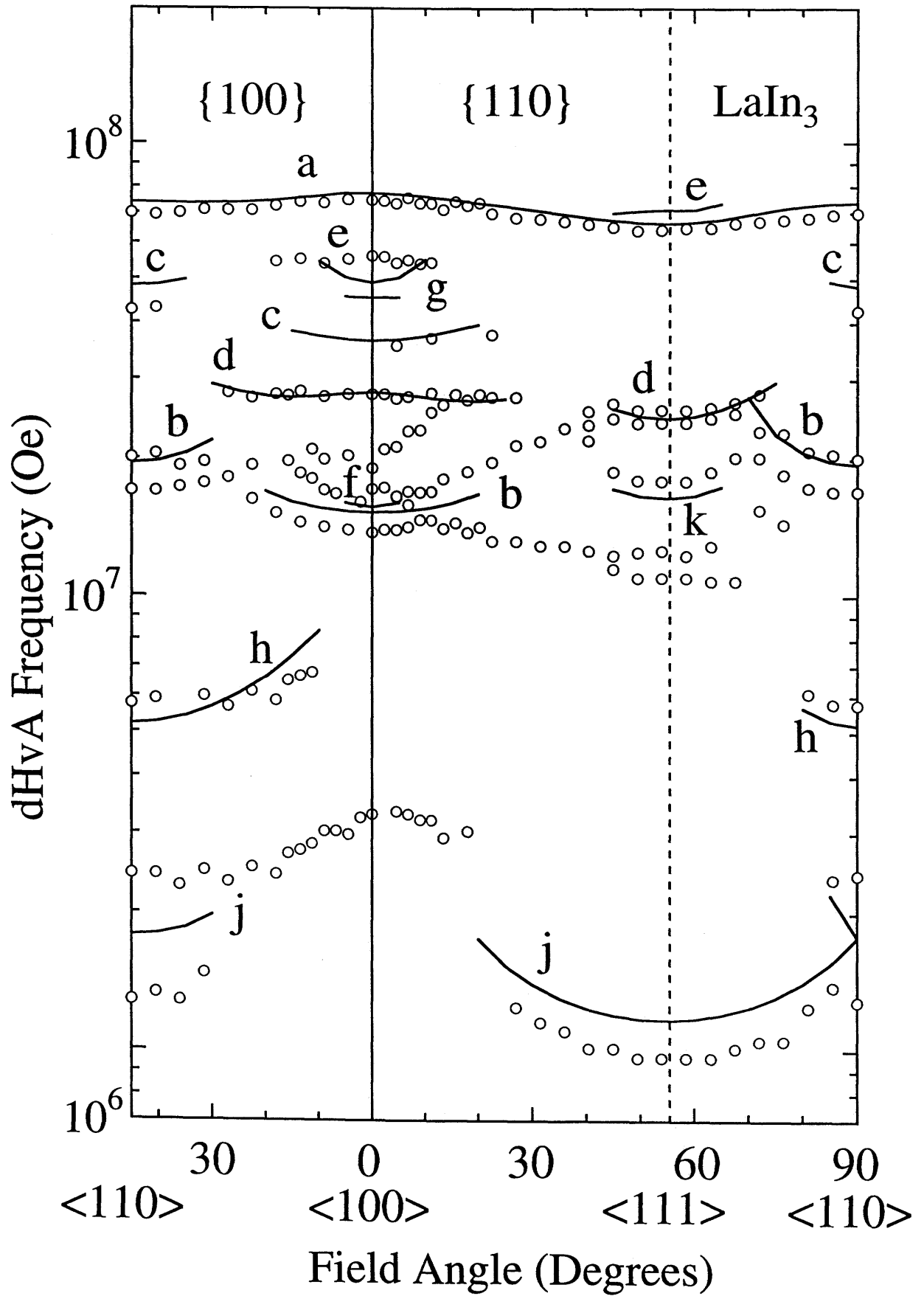
Rare Earth



Indium

Structure of RIn_3 ($AuCu_3$ Type)

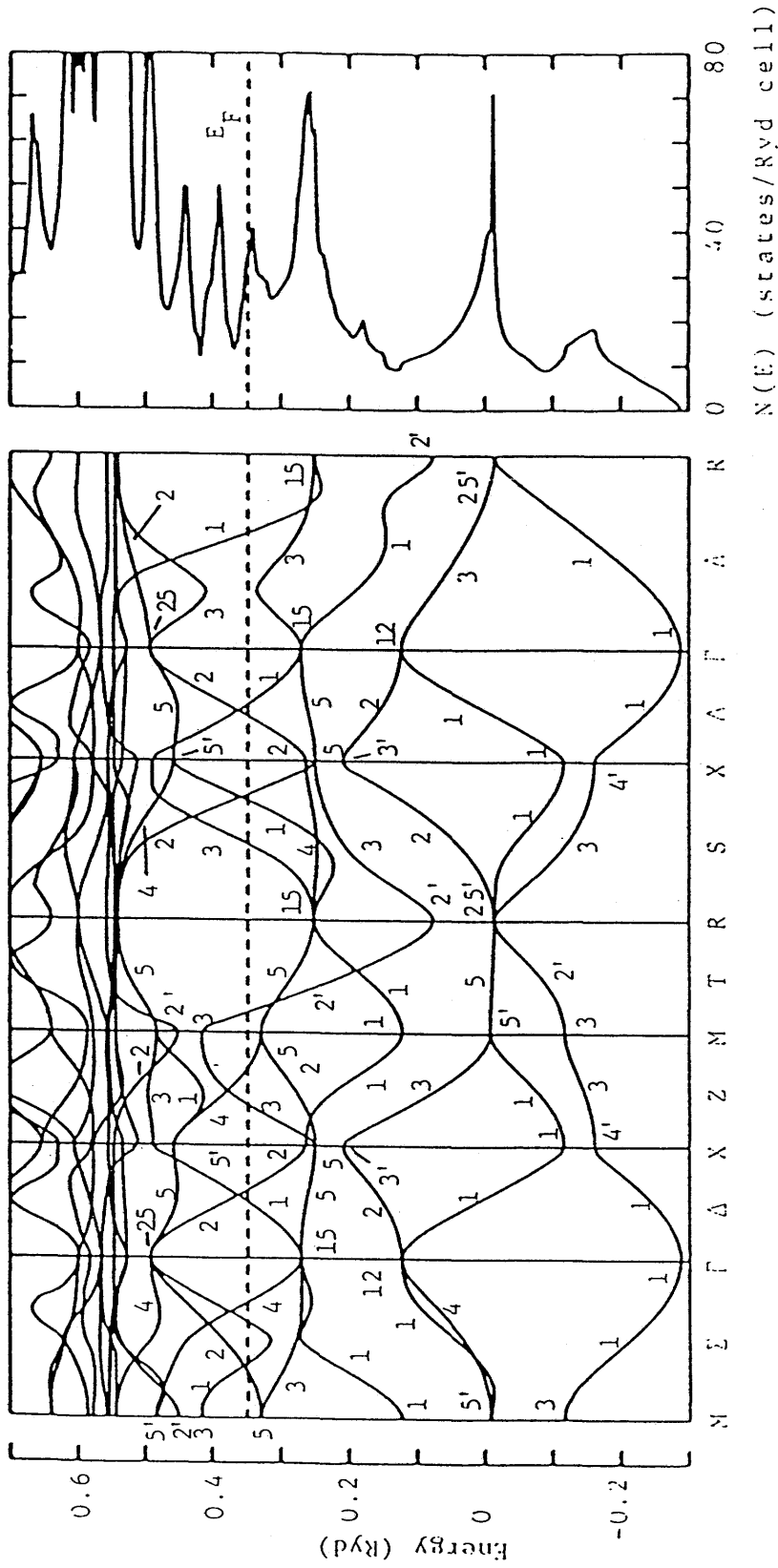
第4-2図 RIn_3 の結晶構造 ($AuCu_3$ 型立方晶)



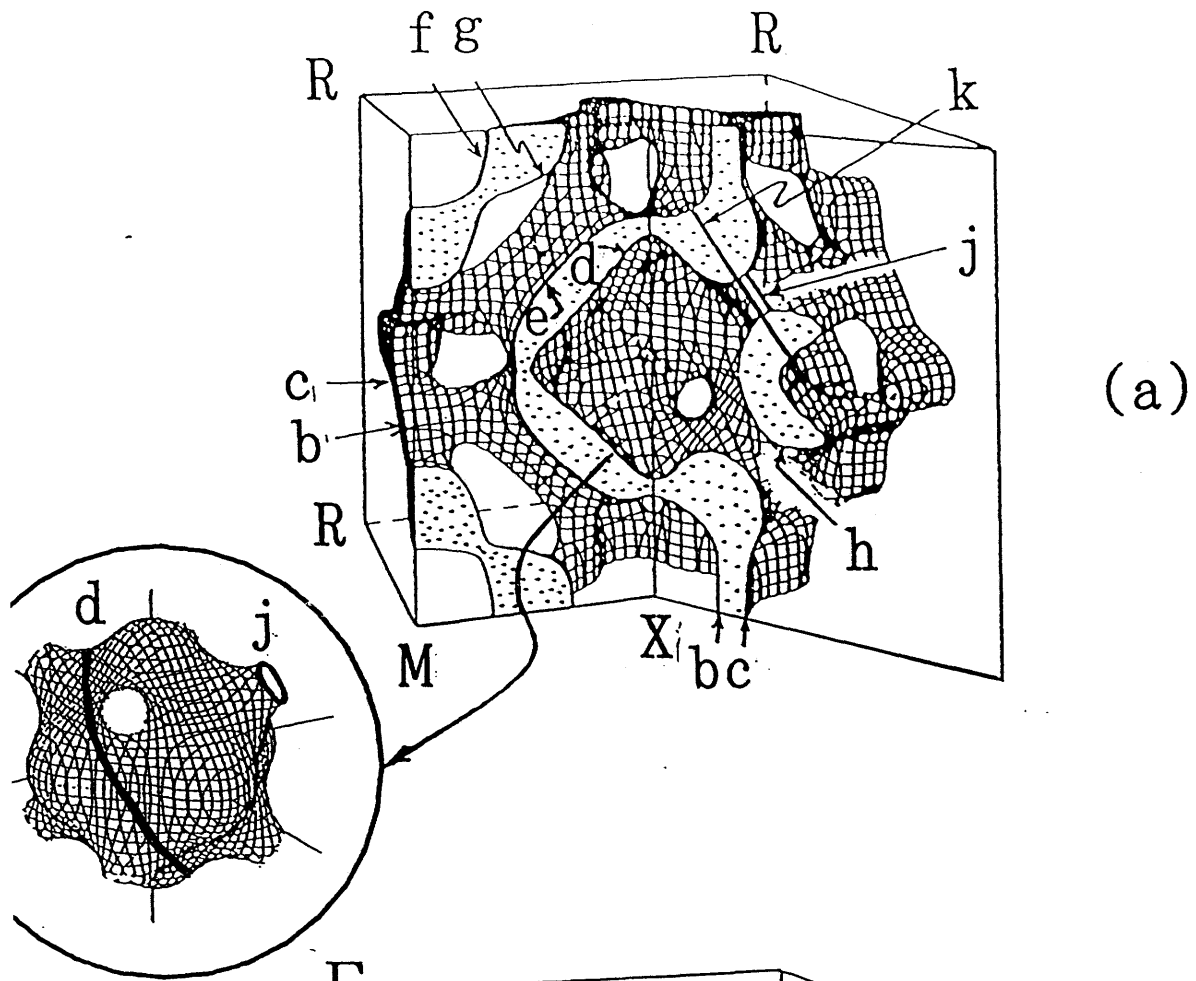
第4-3図 LaIn_3 のドハース・ファンアルフェン振動数の角度依存性

表4-1 LaIn₃のサイクロトロン有効質量

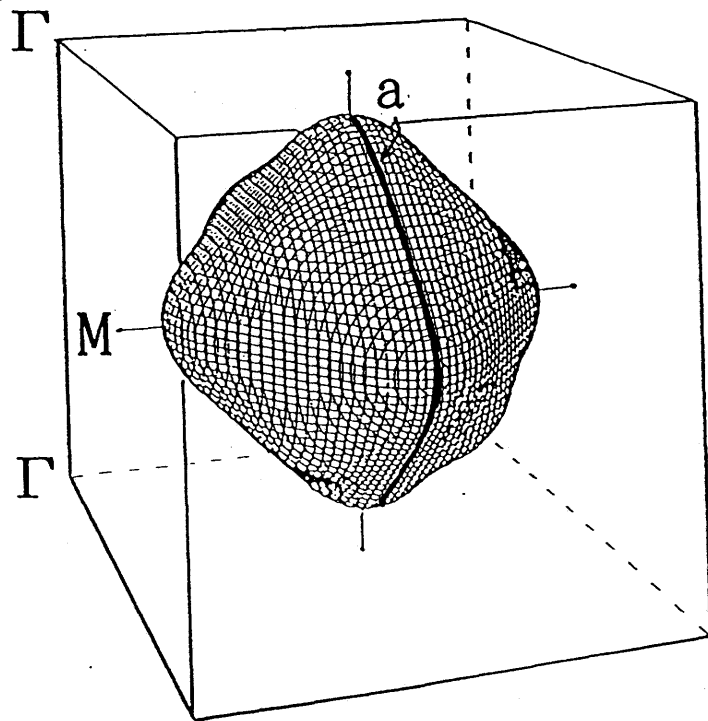
	<100>		<111>		<110>	
	F _i (x10 ⁷ Oe)	m _c [*] /m ₀	F _i (x10 ⁷ Oe)	m _c [*] /m ₀	F _i (x10 ⁷ Oe)	m _c [*] /m ₀
a	7.47	0.57	a 6.42	0.47	a 6.98	0.51
	6.07	0.69				
d	2.78	0.40	2.41	0.37		
			k 1.79	0.41		
b	1.38	0.26			b 1.70	0.32
			1.26	0.48		
	0.330	0.49	1.10	0.61		
					h 0.575	0.35
					0.243	0.24
			j 0.0963	0.17	j 0.128	0.28



第4-4図 LaIn₃のバンド計算

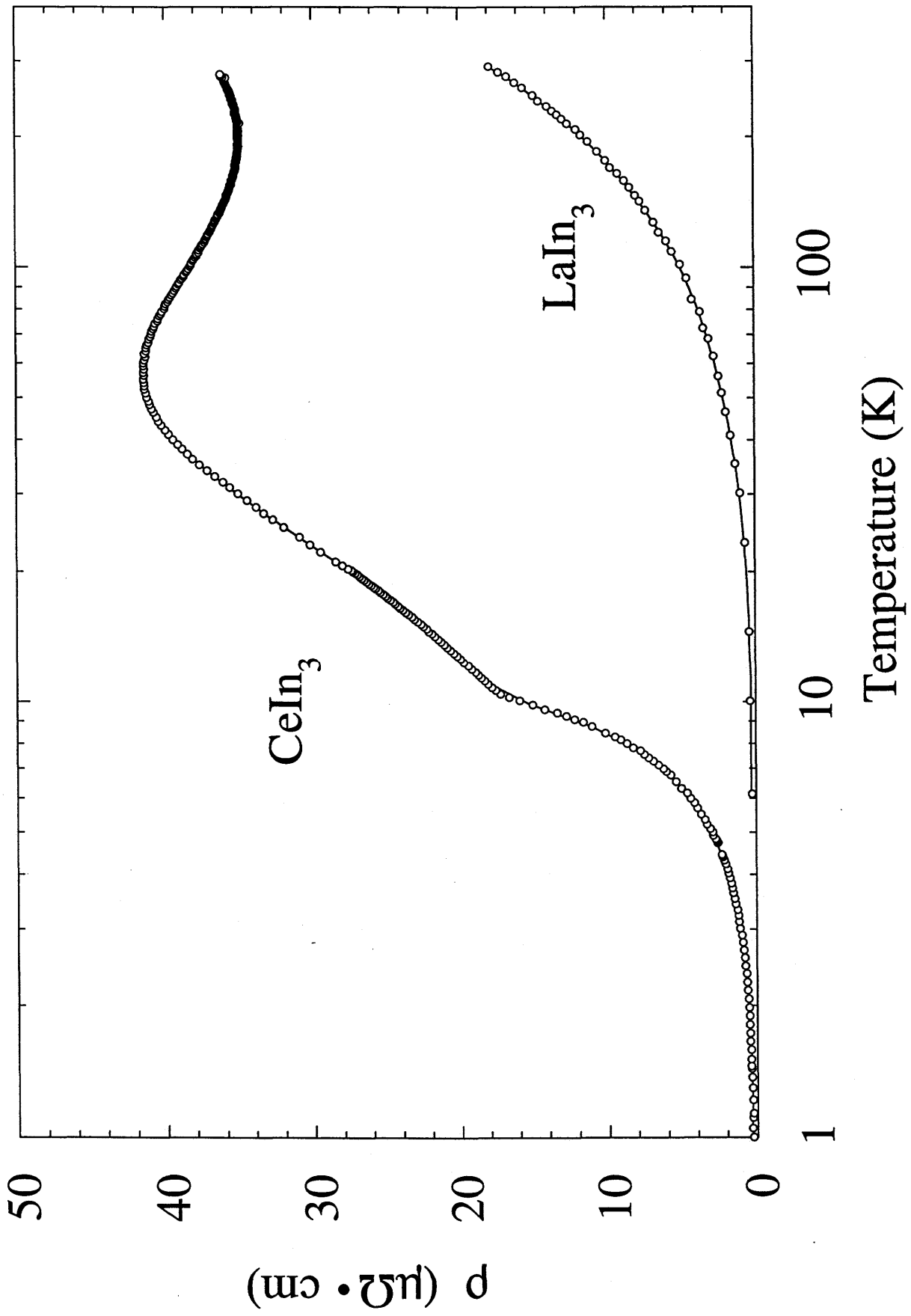


(a)

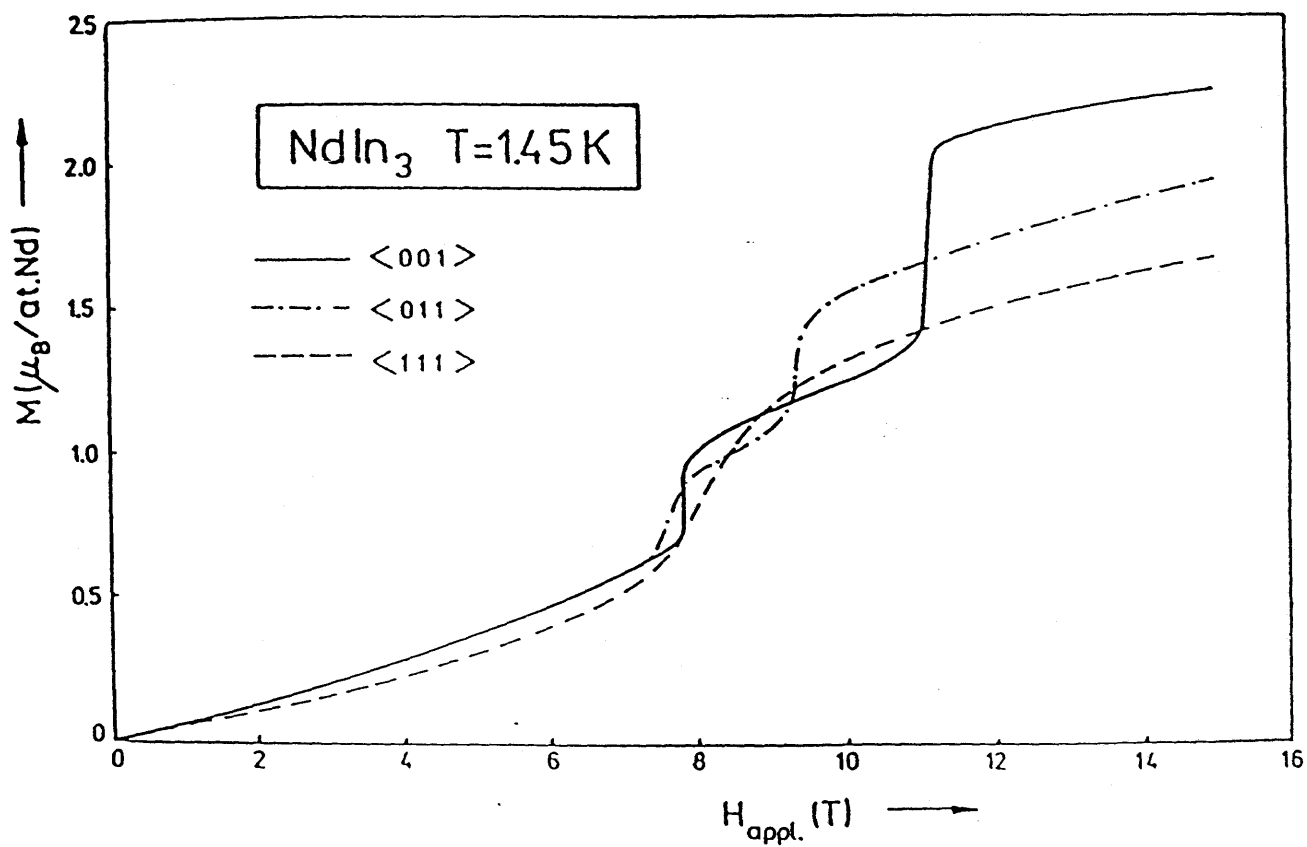


(b)

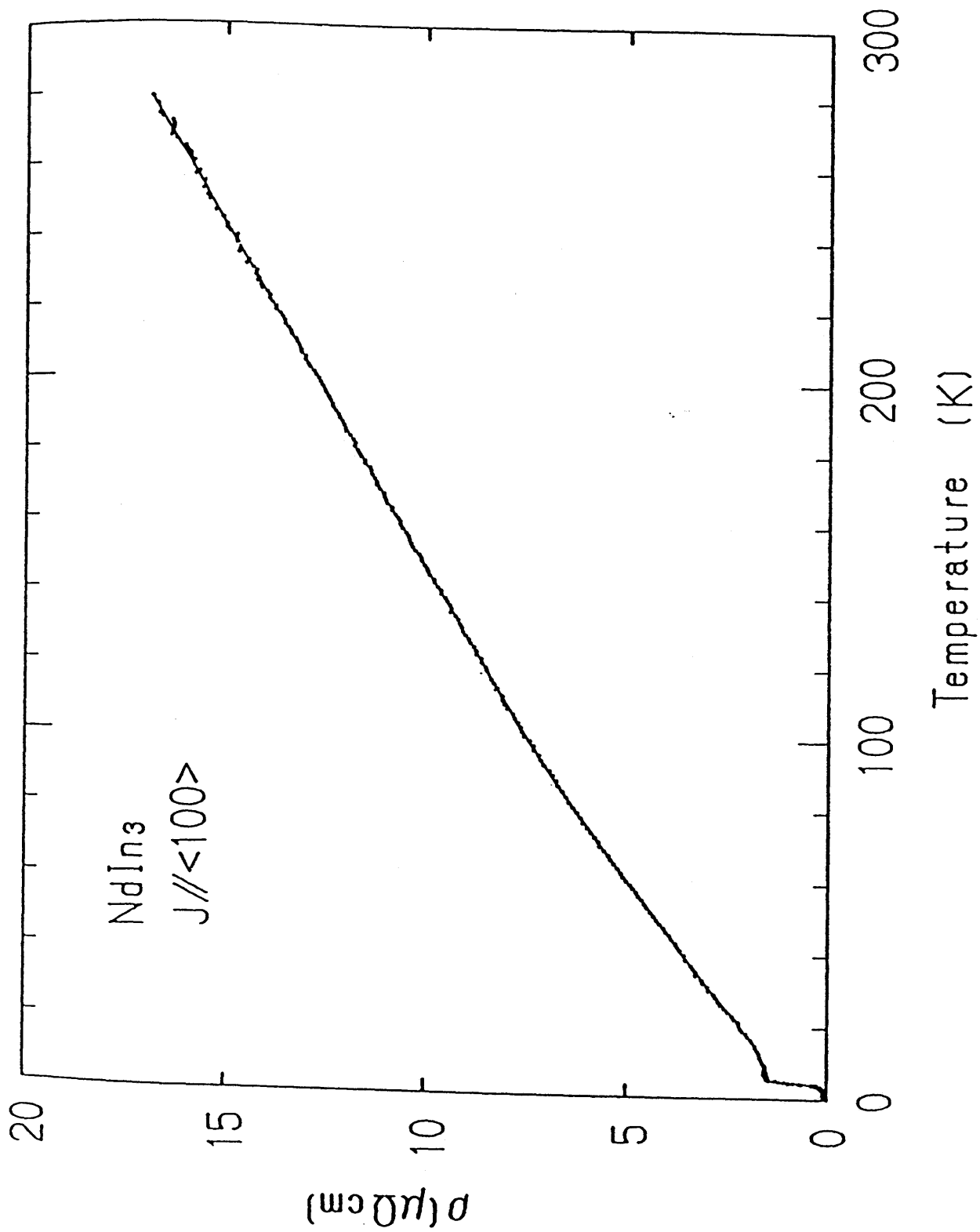
第4-5図 (a) 第6バンドのホールフェルミ面
 (b) 第7バンドの電子フェルミ面



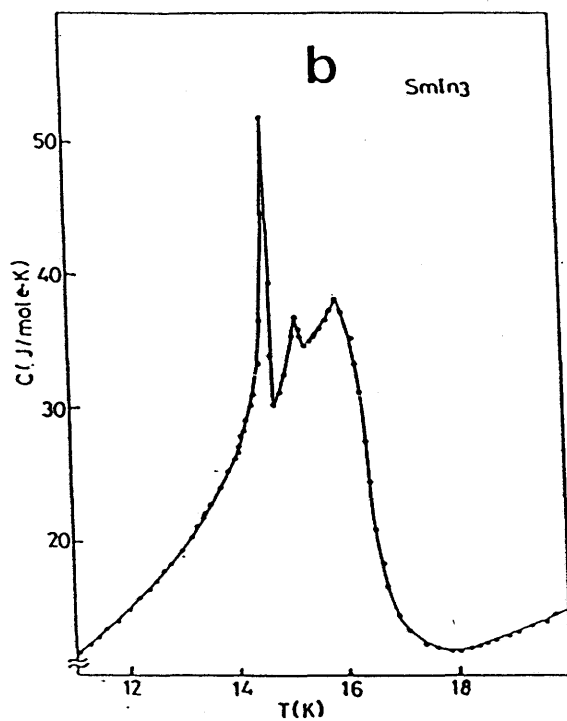
第4-6図 LaIn_3 と CeIn_3 の電気抵抗の温度依存性



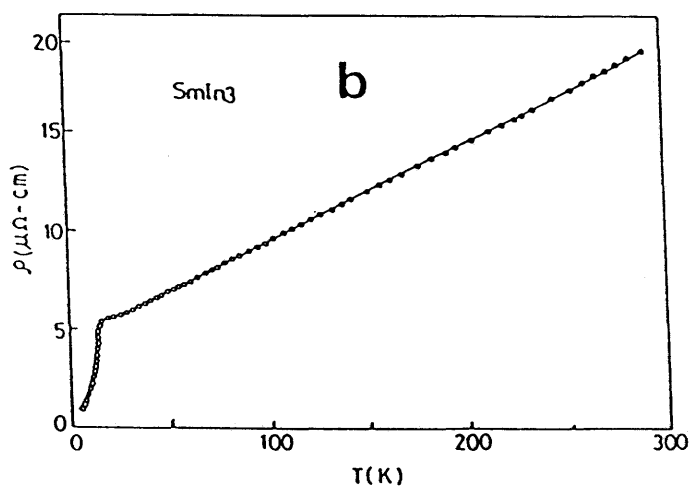
第4-7図 NdIn₃の磁化の磁場依存性



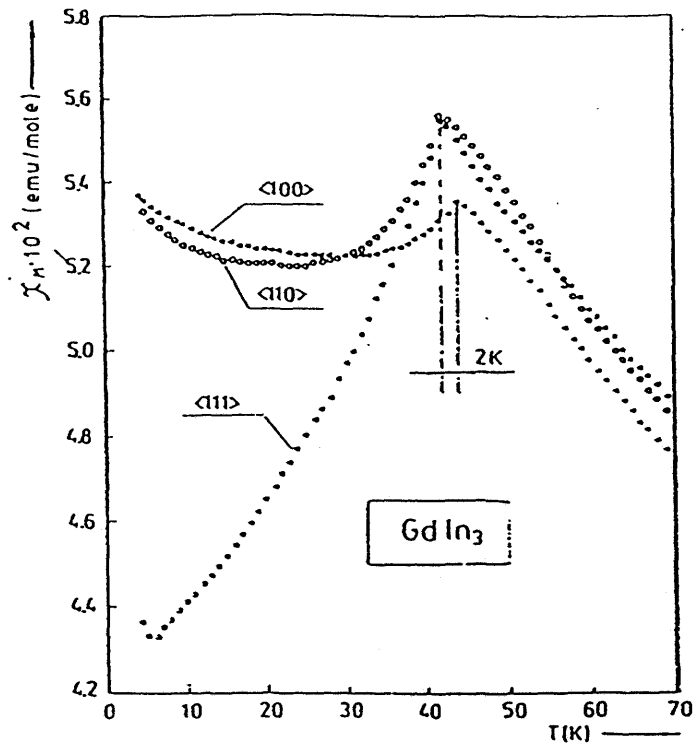
第4-8図 NdIn₃の電気抵抗の温度依存性



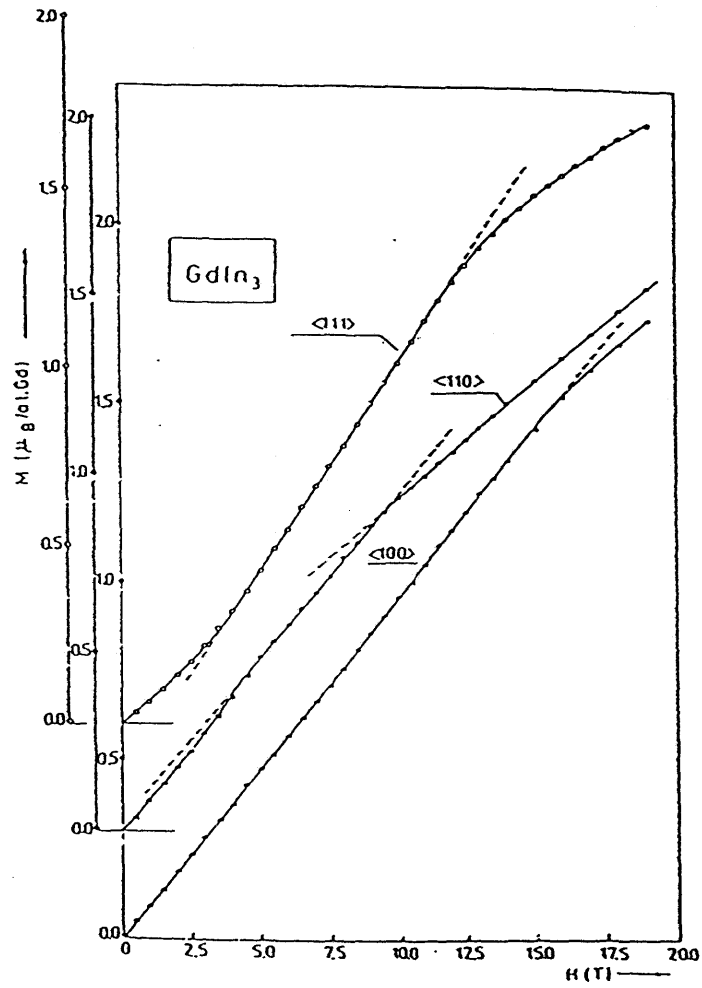
第4-9図 SmIn_3 の比熱



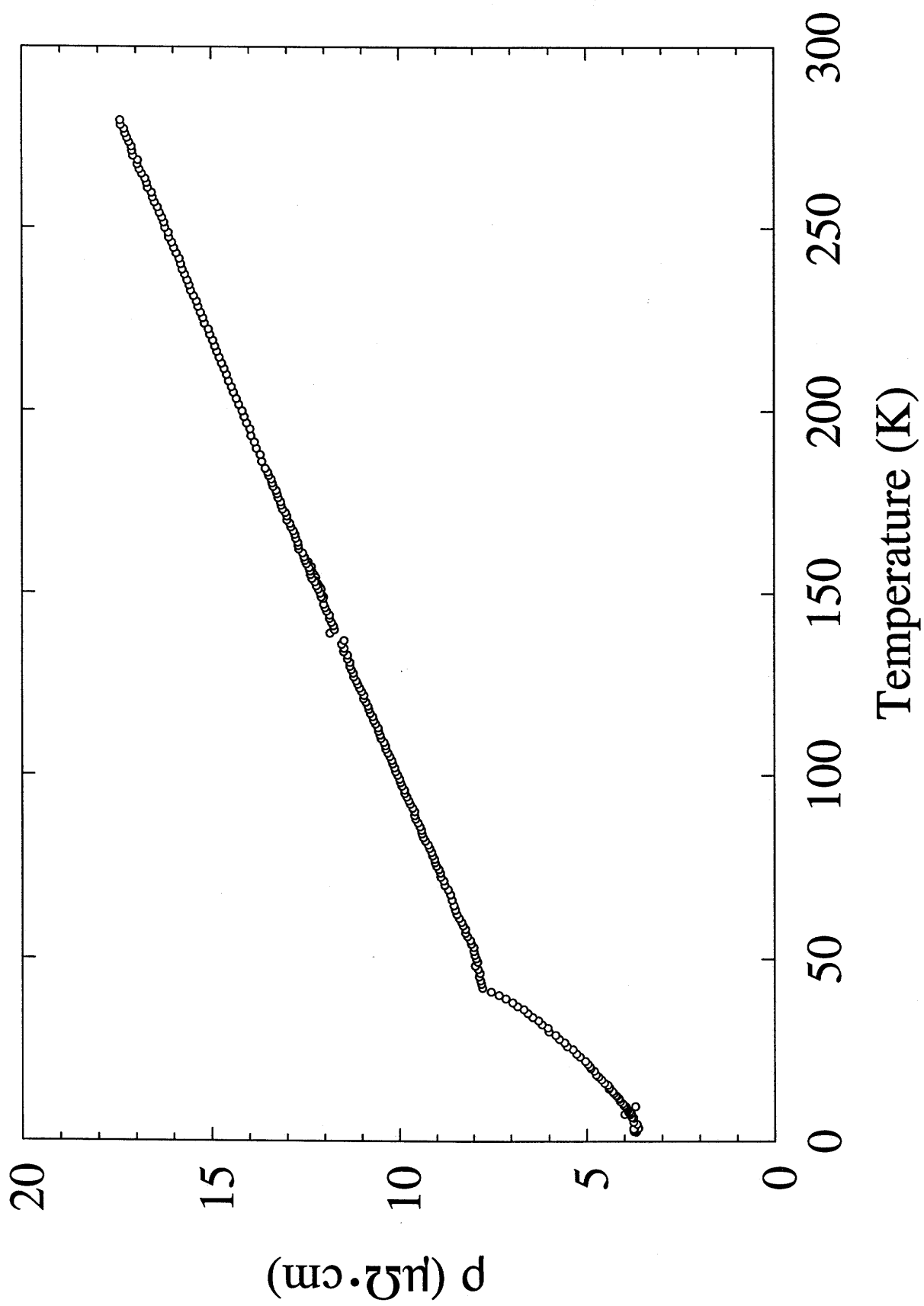
第4-10図 SmIn_3 の電気抵抗の温度依存性



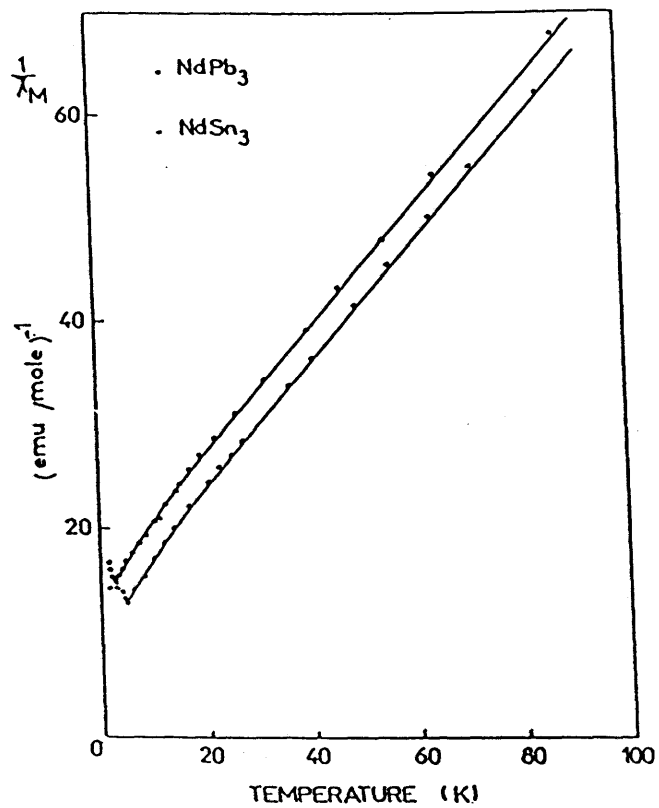
第4-11図 GdIn₃の帯磁率の温度依存性



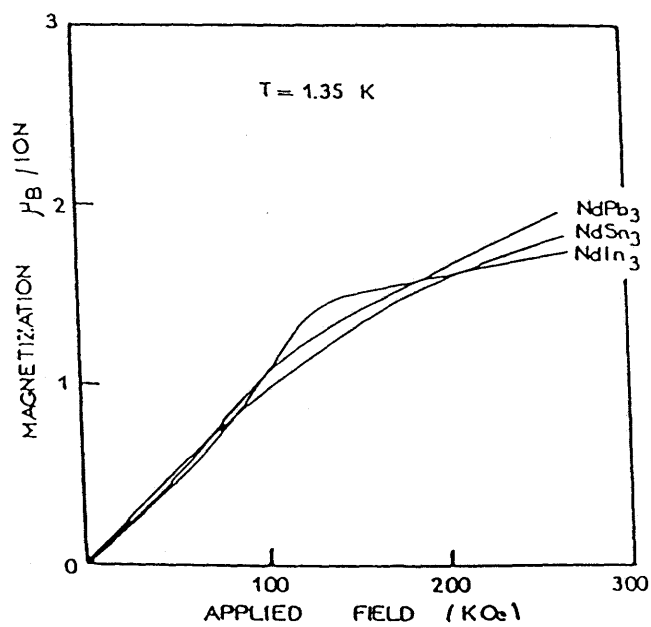
第4-12図 GdIn₃の磁化の磁場依存性



第4-13図 GdIn_3 の電気抵抗の温度依存性



第4-14図 NdPb₃の逆帯磁率の温度依存性



第4-15図 NdPb₃の磁化の磁場依存性

第5章 実験結果と考察

5-1 $R\text{In}_3$ ($R=\text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) のフェルミ面

5-1-1 CeIn_3 のフェルミ面

(i) フェルミ面の形状

CeIn_3 の dHvA 振動とその FFT スペクトルを第 5-1 図に示す。四種類のブランチがこの磁場区間では検出されている。 CeIn_3 で dHvA 振動数の角度依存性の測定の結果を第 5-2 図に示す。約 10 種類のブランチを見いだした。検出した 10 種類のブランチのうち $F=3.7 \times 10^7$ (Oe)、 8×10^5 (Oe)、 5×10^5 (Oe)、 3.8×10^5 (Oe) 付近にあるほとんど角度変化しない 4 種類のブランチは、閉じたフェルミ面に由来するものと考えられる。 $F=3.7 \times 10^7$ (Oe) のブランチは d ブランチと名づけた。さらに、 $\langle 100 \rangle$ 方向を中心とした小さな角度範囲で $F=1 \times 10^6$ (Oe) 付近で更に 4 種類のブランチが見つかっており、4 種類のブランチ内のどのブランチも開いた軌道を持つフェルミ面に起因すると思われる。また $\langle 111 \rangle$ 方向の極めて小さな角度範囲で、 $F=3 \times 10^7$ (Oe) 程度の振動数をもち、オープン軌道のフェルミ面を反映していると考えられるブランチが見いだされた。 LaIn_3 で特徴的に見られた $F=8 \times 10^7$ (Oe) にも達するような大きな球状のフェルミ面 (a ブランチ) は見いだされなかった。また LaIn_3 でもう 1 つ特徴的だった j ブランチもみいだされていない。ただし、 LaIn_3 の d ブランチと振動数が酷似しているブランチが CeIn_3 にも検出された。それが上述の約 3.7×10^7 Oe のブランチであり、あえて d ブランチと呼んだ理由である。a、d、j ブランチ以外で LaIn_3 には 10^6 (Oe) 台の dHvA 振動数を持つブランチが多数観測されたが、 CeIn_3 ではほとんど検出されなかった。

CeIn_3 における Ce イオンは 3 価であると考えられるので、基本的には LaIn_3 のフェルミ面に似ているであろうと考えていた。しかし LaIn_3 の dHvA 振動数の角度依存性に類似する振動数を持つブランチ (CeIn_3 の d ブランチ) 以外は見つからない。したがって、 CeIn_3 のフェルミ面は LaIn_3 のフェルミ面とは大きく異なっていると考えられる。フェルミ面が大きく異なる理由として、 CeIn_3 が反強磁性状態にあるので磁気的なブリルアンゾーンが構築されてフェルミ面に影響を及ぼしたことも考えられる。

(ii) サイクロトロン有効質量

振幅の温度依存性から求めた各フェルミ面のサイクロトロン有効質量は $1.5m_0 \sim 16m_0$ の範囲にあり(表5-1)、 LaIn_3 のサイクロトロン有効質量が $0.2m_0 \sim 0.7m_0$ であるのと比べて5~30倍重い。 CeIn_3 の有効質量が LaIn_3 の有効質量に比べて増大していることは CeIn_3 の γ 値($130\text{mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$)が LaIn_3 の γ 値($6.3\text{mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$)に比べて約20倍に増強されていることと矛盾しない。サイクロトロン有効質量と電子比熱係数 γ が増強されている理由は、たとえ反強磁性秩序が近藤効果に打ち勝って基底状態に至っていたとしても、近藤効果の影響が残っていることを示唆している。

特筆すべきことは、第5-3図に示すように、 $d\text{HvA}$ 振動数が $3 \times 10^7(\text{Oe})$ 付近の球状のフェルミ面で振幅が4桁もの大きな角度変化をすることである。サイクロトロン有効質量の角度依存性を調べたところ、サイクロトロン有効質量が第5-4図に示すように角度変化している。その大きさは、 $\langle 111 \rangle$ 方向で $2.4 m_0$ から $\langle 110 \rangle$ 方向の $16 m_0$ まで連続的に変化し、サイクロトロン有効質量の角度依存性は振動振幅の角度依存性を基本的に説明する。

なぜ球状フェルミ面であるのにサイクロトロン有効質量が大きく変化するのか。この理由について考察する。(3-83)式からサイクロトロン有効質量は、 $m_c^* = (1 + \lambda)m_b$ で表される。ここで、増強因子を全てまとめて λ とする。球状フェルミ面では m_b は角度変化しないのだから、増強因子 λ が角度変化するはずである。増強因子が異方的になる点について、 Cu のフェルミ面と比較しながら論ずる。第5-5(b)図は Cu のフェルミ面である。ほとんど球状のベリー軌道から $\langle 111 \rangle$ 方向にオープン軌道がのびている。第5-5(a)図はバンド計算の結果である。本来自由電子的性格の強いsバンドはパラボリックなバンドの分散関係を持つが、 $\langle 111 \rangle$ 方向での強いs-d混成のためにバンドのディストーションが起こり、オープン軌道を持つようになったことをバンド計算の結果は示している¹⁰⁰⁾。第5-5(c)にサイクロトロン有効質量の角度依存性を示した¹⁰¹⁾。1はベリー軌道のサイクロトロン有効質量、2、3は位相幾何学的に現れる軌道のサイクロトロン有効質量で今の議論には関係ない。4はネックオービットのサイクロトロン有効質量を示している。図中の実線が実験値、+印はフィッティング値、○印はフィッティングカーブからの計算値である。ベリー軌道のサイクロトロン有効質量はネックにかかる軌道を取り始めると増大し始める。1のサイクロトロン有効質量の角度依存性は、 CeIn_3 のdブランチのサイクロトロン有効質量の角度依存性に、傾向が極めてよく似ている。 Cu では $\langle 111 \rangle$ 方向に強いs-d混成があり、平坦な3dバンドの性格が4sバンドに入り込んでサイクロトロン有効質量を重くしている。 CeIn_3 でも $\langle 111 \rangle$ 方向に近藤効果の影響があつて、サイクロトロン有効質量を異方的に増強

している可能性があると考えられる。(i)で述べたように、 CeIn_3 の結果を LaIn_3 の結果に対応させてそのフェルミ面を解釈すれば、d ブランチは $\langle 111 \rangle$ 方向にネックがある球状フェルミ面である。しかし、実際には CeIn_3 のd ブランチにはネックがない。このネックに相当する部分をめぐる軌道が主として重くなっていることに注目したい。この方向で近藤効果による質量増強が強くなっていると考えすることは、あながち的外れではないであろう。だが、本当の原因は明らかではないので、今後の研究の進展が待たれる。ただし、このような一つの球状のフェルミ面で、サイクロトロン有効質量が著しく異なる例が他にないことは強調したい。

(iii) 散乱緩和時間

CeIn₃にはフェルミ面の極値断面積はほとんど変化しないにもかかわらず、有効質量が角度変化するブランチがあることを(i)、(ii)で述べた。このブランチで有効質量 m_c^* を精密に決定し、散乱緩和時間 τ を求めた。Hは磁場を表す。Hが一定の条件下では、(3-11)式と(3-81)式により $\{A[1-\exp(-2\alpha m_c^*T/H)]/T\}$ とTの傾きから m_c^* が求められる。また(3-11)式と(3-85)式から、Tが一定の下での $\ln\{AT^{-1}H^{1/2}\sinh(\alpha m_c^*T/H)\}$ と H^{-1} の傾きから T_D 、つまり散乱緩和時間が求められる。得られた観測結果は、dブランチの<111>方向のサイクロトロン有効質量は $2.44m_0$ であり、 $m_c^*T_D=0.46$ であった(第5-6図)。もう一方の、dブランチの<110>方向から 9° 傾けた方向ではサイクロトロン有効質量が $12m_0$ で、 $m_c^*T_D=0.48$ であった。前者に比べて後者のサイクロトロン有効質量は5倍重い。ディングル温度及び散乱緩和時間を求めると、 $2.44m_0$ の軌道については $T_D=0.19\text{K}$ ($\tau=6.5\times 10^{-12}\text{sec}$ 、 $\ell=1.0\times 10^{-3}\text{mm}$)、 $12m_0$ の軌道に対しては $T_D=0.04\text{K}$ ($\tau=3.0\times 10^{-11}\text{sec}$ 、 $\ell=0.9\times 10^{-3}\text{mm}$)である(第5-7図)。つまりサイクロトロン運動質量が5倍重くなると、散乱の緩和時間は5倍大きくなることをこの実験結果は示している^{102,103}。

金属における伝導電子と散乱緩和時間 τ の関係は、

$$\hbar k_F = m_c^* v_F \quad (5-1)$$

$$\ell = v_F \tau \quad (5-2)$$

v_F はFermi速度で、 ℓ は平均自由行程を示す。つまり

$$\frac{m_c^*}{\tau} = \frac{\hbar k_F}{\ell} \quad (5-3)$$

である。ドハース・ファンアルフエン振動数Fはフェルミ面の極値断面積 S_F に比例し、極値断面積が単純な円であれば πk_F^2 (k_F :フェルミ波数ベクトル)に比例する。今、考えているフェルミ面はほぼ球で、極値断面積の角度変化はほとんどないと考えることができる。また同一試料内のフェルミ面を考えているので平均自由行程 ℓ は角度によらず一定と考えてよい。従って、(5-3)式の右辺は一定であることを意味する。つまり、 m_c^* が4f電子による近藤効果のスピンの揺動によって $(1+\lambda)$ 倍の質量増強を受けたとき、 τ は $(1+\lambda)$ 倍に増大しなければならないことを示している。さらにディングル温度と有効質量の関係に換算し直すと、

$$m_c^* T_D = \frac{\hbar^2 k_F}{2\pi k_B \ell} \quad (5-4)$$

となる。 ℓ と k_F が角度によらず一定であるために、この右辺も一定である。実験によって求められた $m_c^* T_D$ の値がほぼ等しいことを良く説明する。

重い電子系では、通常のs、p電子系に比べて結晶中を電子がゆっくり動くと考えられてきた。その結果、フェルミ面の形状と平均自由行程が等しいときには、有効質量の大きな重い電子の散乱緩和時間は、s、p電子系に比べて長くなるはずである。このことは、重い電子系に対する基本的な認識であると考えられてきたが、実験的にこの正当性が確かめられたことはなかった。つまり、サイクロトロン有効質量が著しく増強され、その増強のメカニズムがs、p電子系とは異なる重い電子系においても成り立つのかは実験的に証明されていなかった。今回の結果は、「有効質量が増大するとそのフェルミ速度が遅くなり、従って散乱緩和時間が伸びる」という、永らく実験的根拠がなくて信じられてきた重い電子系の基本問題について、実験的根拠を与えたことになる。

(iv) 伝導電子のg因子

CeIn₃では極値断面積が等しい、ほぼ球状のフェルミ面が存在する（第5-2図）。このブランチのdHvA振動振幅は10°程度の大きさで角度変化する（第5-3図）。通常、有効質量が重くなればそれに伴って振動振幅は指数関数的になめらかに小さくなっていく。このような10°程度にも及ぶ大きな振幅の角度変化は、基本的にはサイクロトロン有効質量の角度変化で基本的には説明できる。しかし詳細に検討したところ、サイクロトロン有効質量の角度依存性を考慮しただけでは説明できないdHvA振幅の角度依存性が有ることがわかった。第5-3図を詳しく見ると、振幅の角度変化に細かな凹凸があることがわかる。つまり、振動振幅の角度変化がなめらかではない。しかもこの異常性は、<110>の周りのサイクロトロン有効質量が約7倍の重さに急激に角度変化する角度範囲に集中していた。dHvA振幅の角度依存性をより詳細に調べるために、<110>の周り約30°の範囲で0.18°刻みで測定した。この範囲で振動振幅は指数関数的に減少する他に、サイン関数的周期性を持って角度変化する。ドハース・ファンアルフェン振動振幅の角度変化は、主にサイクロトロン有効質量の角度変化を考慮した(3-11)式のR_T項で説明できるが、サイン関数的変化は(3-11)式のR_T項では説明できない。振動振幅のサイン関数的周期性は、(3-11)式のスピン因子を考慮すると良く説明できる。この周期的変化を利用してg因子の値の絞り込みを試みた。

R_S項はコサイン項で、節を持ちながら変化し、

$$\left| \cos\left(\frac{1}{2}\pi p g \frac{m_c^*}{m_0}\right) \right| = 1 \quad \text{のとき山} \quad (5-5)$$

$$\left| \cos\left(\frac{1}{2}\pi p g \frac{m_c^*}{m_0}\right) \right| = 0 \quad \text{のとき節} \quad (5-6)$$

という対応関係がある。pはp倍高調波を示すので、基本波を扱うときはp=1とすればよい。(5-5)と(5-6)式を解くと、

$$p g \frac{m_c^*}{m_0} = 2n + 1 \quad \text{のとき山}$$

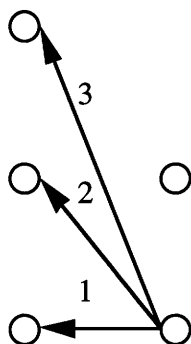
$$p g \frac{m_c^*}{m_0} = 2n \quad \text{のとき節}$$

である。ここでnは任意の整数である。さらにm_c^{*}/m₀を右辺に移行すると、

振幅の山に対して $pg = (2n + 1) \frac{m_c^*}{m_0}$

振幅の谷に対して $pg = 2n \frac{m_c^*}{m_0}$

となる、この対応関係から求めた点を第5-8図の中に白丸で示した。これらの白丸は n が任意の整数であるために、多数個ある。しかし、逆に g がある角度範囲で変化するとしても無制限に変化することが可能であろうか。次の第5-9図は第5-8図を一部切り取ったと思って欲しい。サイクロトロン有効質量の変化を考慮したとき、仮に1、2、3のという g 因子の変化の仕方があったとしよう。



第5-9図 g 因子の角度変化の検証過程

それぞれの過程を R_s 項に入れて、振幅の角度依存性（3倍高調波までプロットして第5-10図示した）を再現できるかどうか逐一検査した。その結果許される g 因子の変化の仕方は第5-8図の中に実線で示したものになる。

g 因子の値は一意的には決められなかったものの、ドハース・ファンアルフェン振動振幅の周期的な角度変化にサイクロトロン有効質量の角度依存性を考慮して g 因子の値を絞り込むことができた。

5-1-2 NdIn₃のフェルミ面

dHvA振動数の角度依存性を反強磁性状態と常磁性状態の二つの状態で測定した^{104,105}。dHvA振動数の角度依存性を第5-11図と第5-12図に示す。反強磁性状態では約11種類のブランチが観測された。dブランチ及びjブランチはLaIn₃と同様に観測された。aブランチも観測されたが信号強度が小さい。特に<100>方向から10°以上傾けるとほとんど検出可能なほど小さくなる。NdIn₃では10⁶Oe台の振動数領域でLaIn₃には見られなかった多数のブランチが見ついている。反強磁性状態でのフェルミ面は、LaIn₃のフェルミ面と異なる点もあるが、基本的にLaIn₃のフェルミ面と似ている。常磁性領域でも基本的にLaIn₃と似たフェルミ面である。3x10⁶Oeを下まわるような低振動領域では実験精度が上がらないために検出できなかった。

反強磁性状態、中間状態、常磁性状態で、それぞれの領域の振動の様子を比較する。<100>方向での磁化カーブと振動の様子を第5-13図に示す。メタ磁性が起こる度に振動が変わる様子がわかる。それぞれの領域におけるFFTスペクトルを第5-14図に示した。aブランチに注目すると、振幅の大きさはそれほど大きく変化していないことがわかる。各領域での振動数を第5-15図に示した。磁場範囲の変化による振動数の変化はほぼないが、常磁性領域ではスピンスプリットする。

<110>方向での磁化カーブと振動の様子を第5-16図に示した。やはり、メタ磁性が起こる度に振動が変わる。各領域におけるFFTスペクトルを第5-17図に示した。aブランチに注目すると、振幅の大きさがこの方向では大きく変化していることがわかる。各領域での振動数を第5-18図に示した。磁場範囲の変化による振動数の変化はほぼなくスピンスプリットも検出されなかった。

反強磁性状態のフェルミ面の最も大きな特徴は、aブランチの信号強度の角度変化にある。振幅の角度依存性を第5-19図に示した。常磁性状態では全角度範囲でaブランチの信号は強くであるが、反強磁性状態では<100>方向から10°以内でも元来振動強度が小さいうえに、10°以上傾けるとほとんど検出可能なほどに振幅が小さくなる。このような振幅の角度依存の異常を説明するためには、磁気配列の周期性がフェルミ面に及ぼす影響を考慮しなければならないのではないかと考えた。

NdIn₃の磁気モーメントは第5-20図に示したように、{110}面内が強磁性的に配列している。この磁気配列の周期性を考慮したブリルアンゾーンの変化を第5-21図に示す。この図の中に描いたフェルミ面はaブランチのフェルミ面である。ブリルアンゾーンは、立方晶的ブリルアンゾーンから斜方晶的ブリルアンゾーンに変化する。磁気的な周期性を考慮した磁気ブリルアンゾーンの体積は、もとのブリルアンゾーンの体積の1/2になる。この時、R点に中心を持つ大きな電子球状フェルミ面の<110>

方向にゾーン境界が接近し、接近したゾーン境界の影響を受けて<110>方向にネックが形成され、多重連結構造のフェルミ面に変貌する。しかし、<100>方向ではゾーン境界がフェルミ面から遠く、影響を与えないために常磁性状態のフェルミ面が生き残っている。dブランチ及びjブランチはCuのフェルミ面に形状が良く似た小さなフェルミ面である。このフェルミ面は、体積的に磁気ブリルアンゾーンよりも小さいために、磁気ブリルアンゾーンによるゾーン境界の影響は受けない。以上のモデルは反強磁性状態でのaブランチの振動振幅の角度依存性を良く説明する。この結果、近藤効果の影響のないNdIn₃で、磁気ブリルアンゾーンによるフェルミ面への影響があることが明らかになった。ほとんどが反強磁性状態にあるRIn₃のフェルミ面を理解していく上で、基本となる描像を提出した。磁気ブリルアンゾーンがフェルミ面に影響を及ぼすという描像は、反強磁性転移する近藤物質、CeIn₃にも適用されると考えられる。

NdIn₃のサイクロトロン有効質量は反強磁性状態と常磁性状態のどちらの領域においても0.3 m_0 ~ 1.4 m_0 の範囲にあり(表5-2、表5-3)、メタ磁性前後のサイクロトロン有効質量の変化はない。NdIn₃の電子比熱係数 $\gamma = 17(\text{mJ}/\text{K}^2 \cdot \text{mol})$ がLaIn₃の電子比熱係数 $\gamma = 6.3(\text{mJ}/\text{K}^2 \cdot \text{mol})$ の2~3倍となっていることはNdIn₃のサイクロトロン有効質量がLaIn₃のサイクロトロン有効質量の2~3倍になっていることとほぼ対応している。この増強は局在スピンによる伝導電子の散乱に起因するマグノン散乱、(3-83)式で言えば λ_m が大きくなったことによるものと考えられる。

5-1-3 SmIn₃のフェルミ面

第5-22図にSmIn₃のdHvA振動とFFTスペクトルを示した。この磁場範囲では約3本のスペクトルが検出された。SmIn₃のdHvA振動数、つまりフェルミ面の極値断面積の角度依存性を第5-23図に示す。SmIn₃のフェルミ面は基本的にLaIn₃のフェルミ面と似ているという観点から解析したが、LaIn₃には見られなかったブランチが多数検出された。この実験結果について反強磁性体NdIn₃のフェルミ面の考察結果をもとに考えると、SmIn₃が反強磁性状態にあるために磁気ブリルアンゾーンが構築されて、フェルミ面に影響しているのではないかと考えられる¹⁰⁶⁾。ただし、SmIn₃の磁気構造はわかっていないので、NdIn₃の様な解析はできなかった。サイクロトロン有効質量は、LaIn₃に比べて2~3倍重い(表5-4)。このことは、SmIn₃の電子比熱係数 $\gamma = 28(\text{mJ}/\text{K}^2 \cdot \text{mol})$ が、LaIn₃の電子比熱係数 $\gamma = 6.3(\text{mJ}/\text{K}^2 \cdot \text{mol})$ の約4倍となっていることとほぼ対応している。これも磁氣的な散乱による増強、つまり(3-83)式で言えば λ_m の増強に起因するものと考えられる。

5-1-4 GdIn₃のフェルミ面

第5-24図にGdIn₃のdHvA振動とFFTスペクトルを示した。この磁場範囲では約5本のスペクトルが検出された。GdIn₃のdHvA振動数の角度依存性を調べたところ、約11種類のブランチが観測された(第5-25図)。GdIn₃では $F=4 \times 10^7$ Oeの振動数を持つブランチがLaIn₃に比べて少ない半面 2×10^6 Oe $\sim 5 \times 10^6$ Oeの振動数範囲で小さなブランチが多数観測された。最も大きなブランチは $\langle 100 \rangle$ と $\langle 111 \rangle$ の狭い領域で見いだされた約 7×10^7 Oeのブランチである。このブランチは振動数の大きさから、LaIn₃のaブランチあるいはeブランチに相当すると考えられる。またLaIn₃のd、jブランチの振動数及び角度範囲に対応するブランチがGdIn₃でも検出された。LaIn₃のフェルミ面で特徴的に検出されたd、jブランチを、反強磁性状態にあるGdIn₃はもやはり持っている。しかし、LaIn₃には見られたaブランチが見出されず、また 10^6 台にLaIn₃には見られなかった多数のブランチが検出されるなどの相異点もある。このLaIn₃のフェルミ面との異なり方は、NdIn₃の反強磁性状態のフェルミ面の特徴と良くにており、GdIn₃においても反強磁性的ブリルアンゾーンの影響がフェルミ面にあるものと考えられる¹⁰⁷⁾。しかし、d、jブランチはaブランチに比べて体積的に小さいので、磁気的なブリルアンゾーンが構築されても生き残ったものと考えられる。

GdIn₃のサイクロトロン有効質量は $\langle 111 \rangle$ 方向において $1.7m_0$ であることを除いては $0.1m_0 \sim 0.6m_0$ であり(表5-5)、LaIn₃のサイクロトロン有効質量とほぼ等しい。この結果はGdIn₃の電子比熱係数 $\gamma = 7.9(\text{mJ/K}^2 \cdot \text{mol})$ がLaIn₃の電子比熱係数 $\gamma = 6.3(\text{mJ/K}^2 \cdot \text{mol})$ にほぼ等しいことと良く一致している。

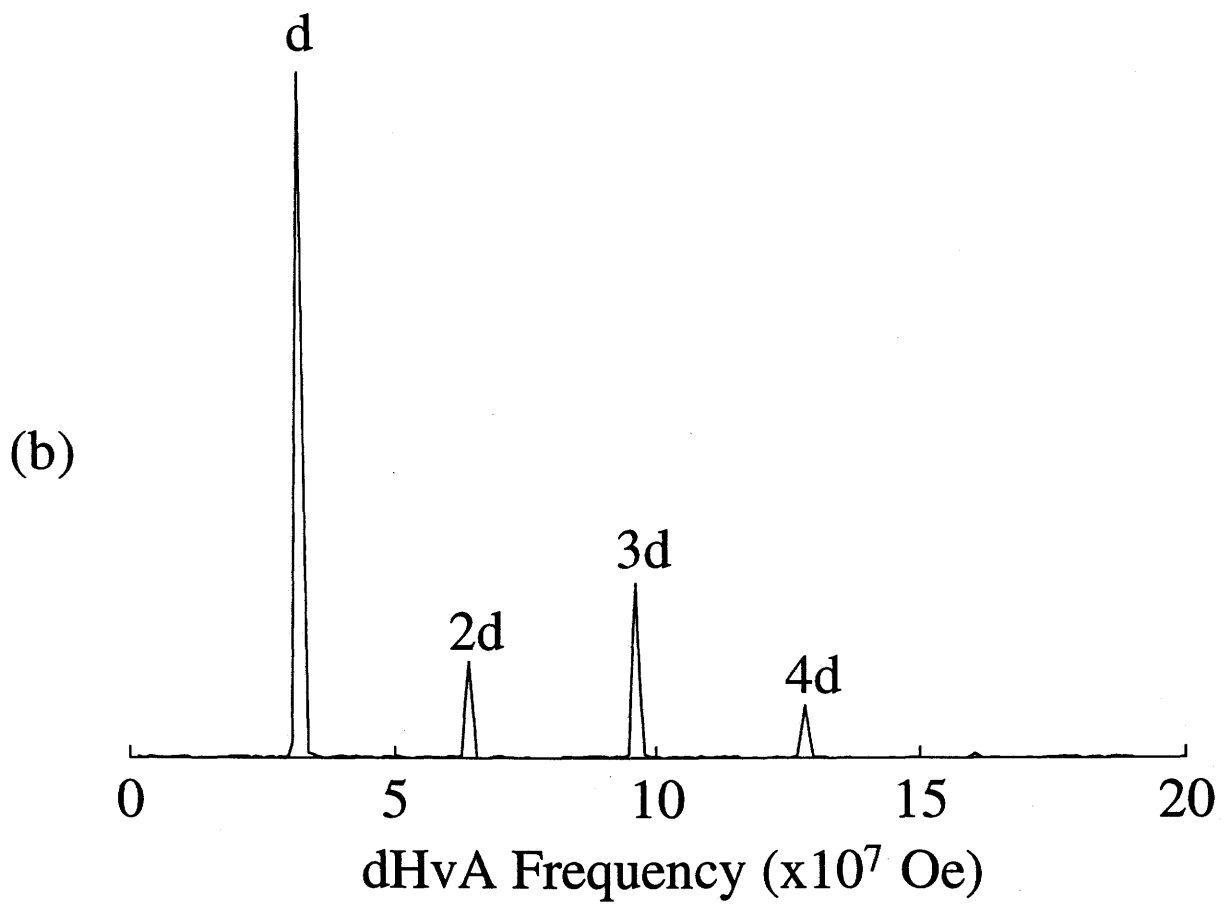
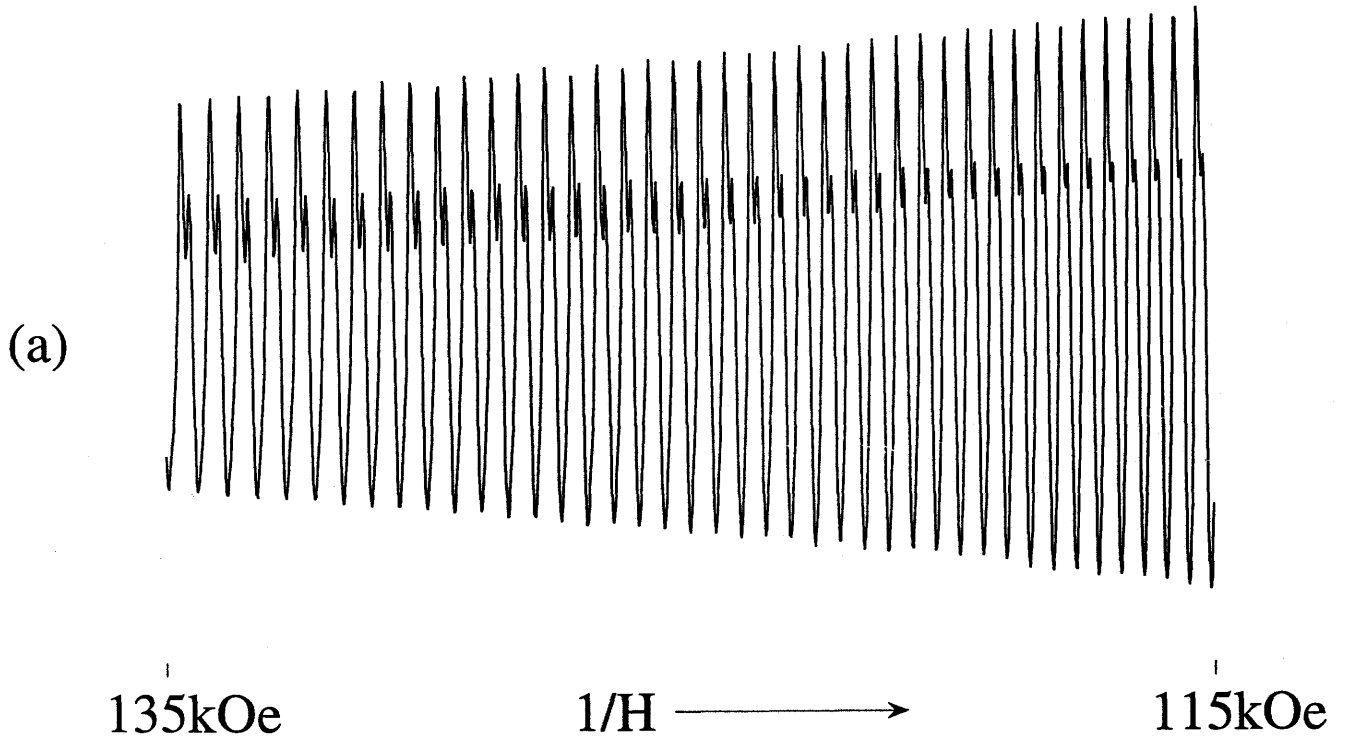
5-2 NdPb₃のフェルミ面

第5-26図にNdPb₃のdHvA振動とFFTスペクトルを示す。この磁場範囲では約5種類のスペクトルが検出された。dHvA振動数の角度依存性を第5-27図に示す。NdPb₃には約8種類のブランチが検出された。それらのブランチを周波数の高いほうから α 、 β 、 γ 、 δ 、 ε 、 ϕ 、 π 、 τ ブランチと名付けた。 α 、 γ 、 δ ブランチはほとんど角度変化のない閉じたフェルミ面で、 α ブランチはブリルアンゾーンの約33%を占めるホールフェルミ面である。 β ブランチは角度変化がわずかだが、角度範囲によっては2つのブランチに分裂している。 γ もほぼ球状のホールフェルミ面である。 α 、 β 、 γ を球近似して体積を求めると、ブリルアンゾーンの約41%を占める。 δ はLaのsバンドによる電子フェルミ面である。従って、 α 、 β 、 γ のフェルミ面の体積の合計がブリルアンゾーンに占める割合は、41%から δ の体積分約1%を引いた40%程度である。

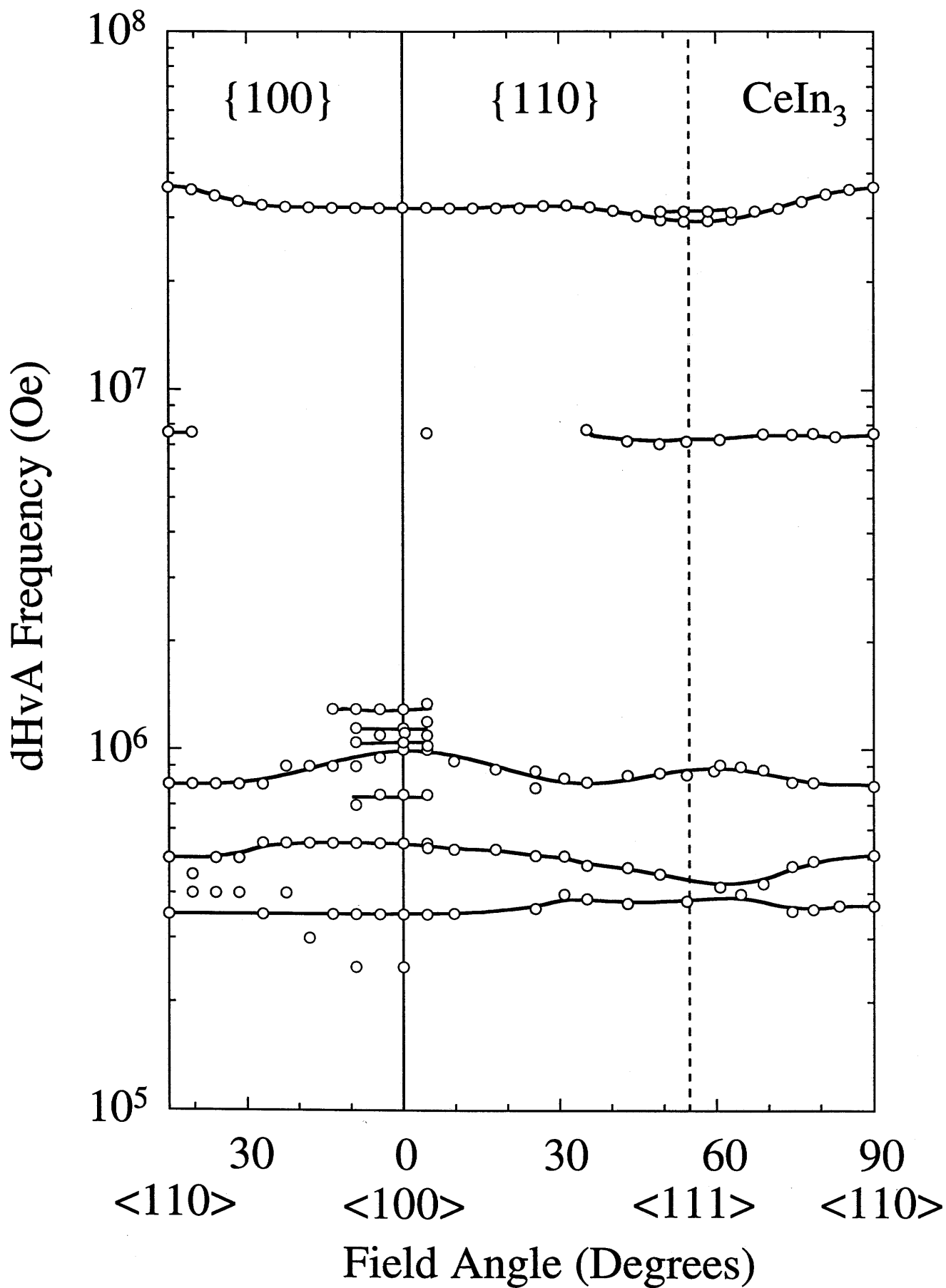
各方向でのサイクロトロン有効質量を表5-6に示した。 ε 、 ϕ 、 π 、 τ は低周波数領域に $\langle 100 \rangle$ 方向を中心として観測された。サイクロトロン有効質量は $0.4 m_0 \sim 3.1 m_0$ で、磁場範囲が変わってもサイクロトロン有効質量の変化はない。

NdPb₃の参照物質としてLuPb₃のバンド計算が播磨によって行なわれ（第5-28図）、LuPb₃フェルミ面でNdPb₃のdHvA振動数の角度依存性の基本的性質は説明できる（第5-29図）。第5-30図と第5-31図に示したメッシュが入ったフェルミ面は、ホール面である。R点に中心を持つ大きなホールフェルミ面が α ブランチに相当し（第5-30図）、R点に中心を持つ小さな電子面が δ ブランチに対応している。つまりフェルミ面の形状としては、大きな球状ホールフェルミ面（ α ブランチ）が小さなフェルミ面（ δ ブランチ）でくり抜かれたような形状である。また Γ 点に中心を持つ、ほぼ球状のホールフェルミ面が γ ブランチに相当する（第5-31図）。もう一つの Γ 点に中心を持つホールフェルミ面はゴムボールの内側から十字型を六方向に突き出したような形で、これが β ブランチに対応している。このフェルミ面には凹凸があるために断面としては2つの極値断面積を有する。

CeIn₃
<110>
0.05K



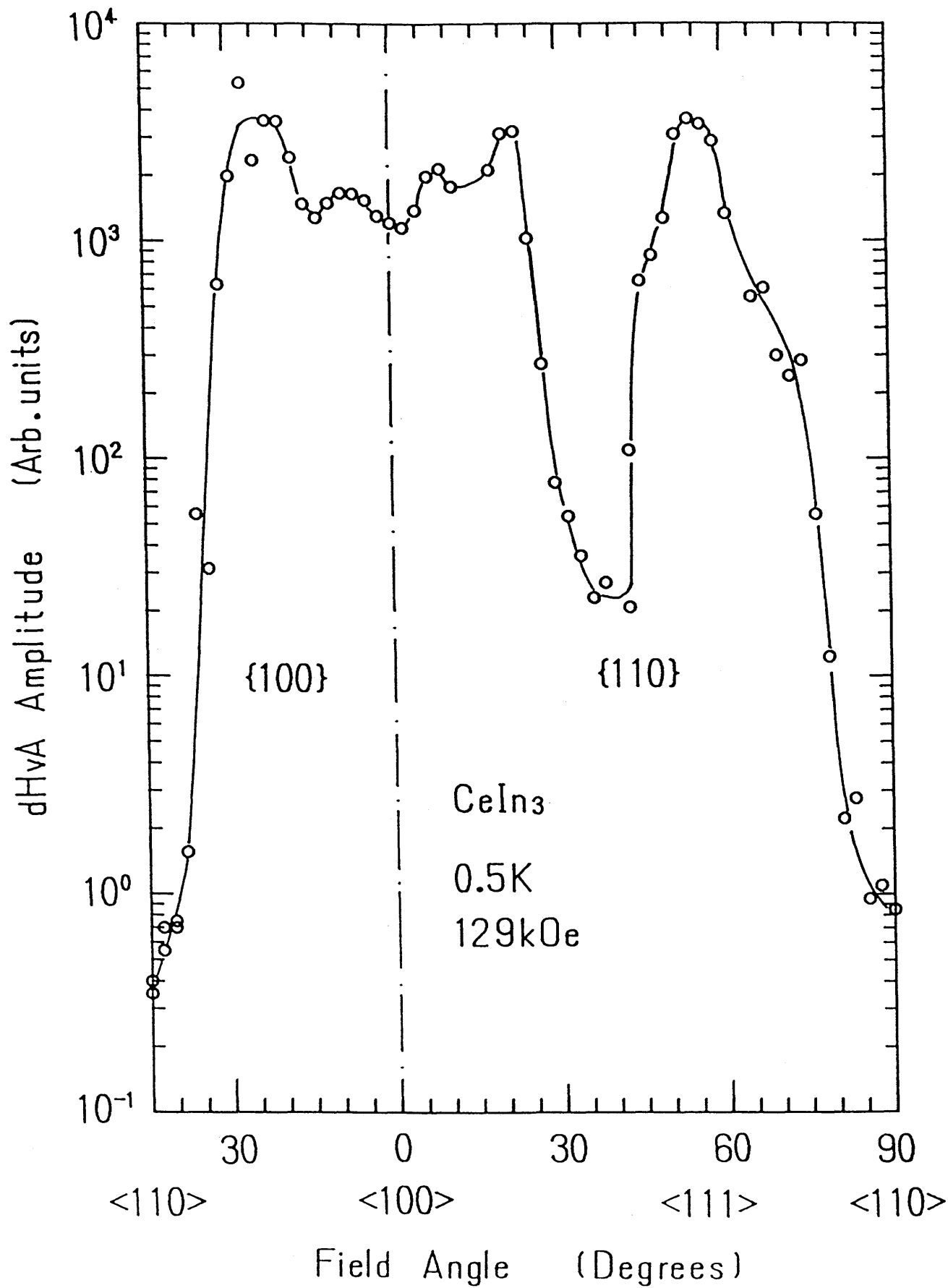
第5-1図 (a) CeIn₃のdHvA振動
(b) CeIn₃のFFTスペクトル



第5-2図 CeIn₃のdHvA振動数の角度依存性

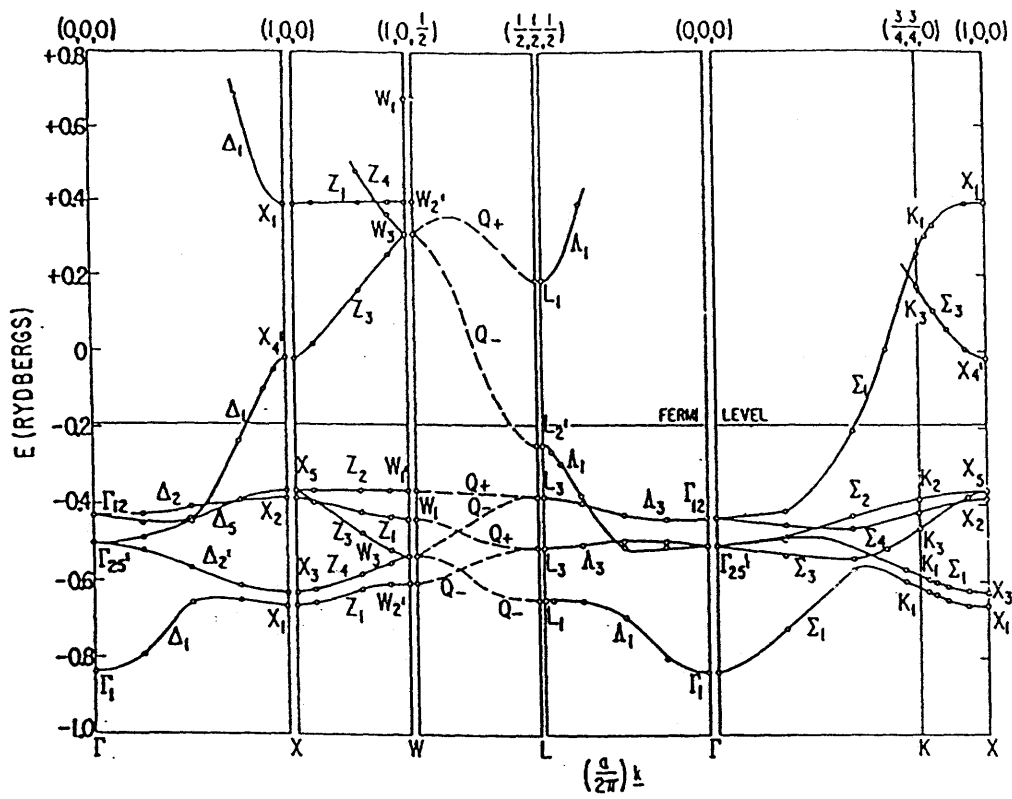
表4-2 CeIn₃のサイクロトロン有効質量

		<100>		<111>		<110>	
F_i (x10 ⁶ Oe)	m_c^* / m_0	F_i (x10 ⁶ Oe)	m_c^* / m_0	F_i (x10 ⁶ Oe)	m_c^* / m_0	F_i (x10 ⁶ Oe)	m_c^* / m_0
d	32.2	d	2.30	32.2	9.73	d	16.0
						7.60	16.0
						0.79	4.80
						0.51	1.50

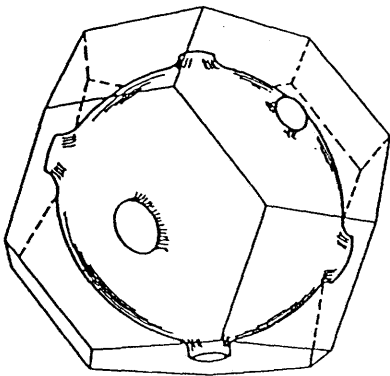


第5-3図 CeIn₃のdHvA振動振幅の角度依存性

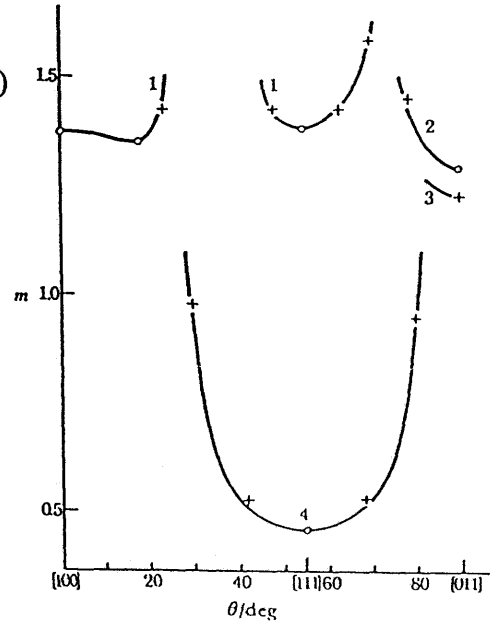
(a)



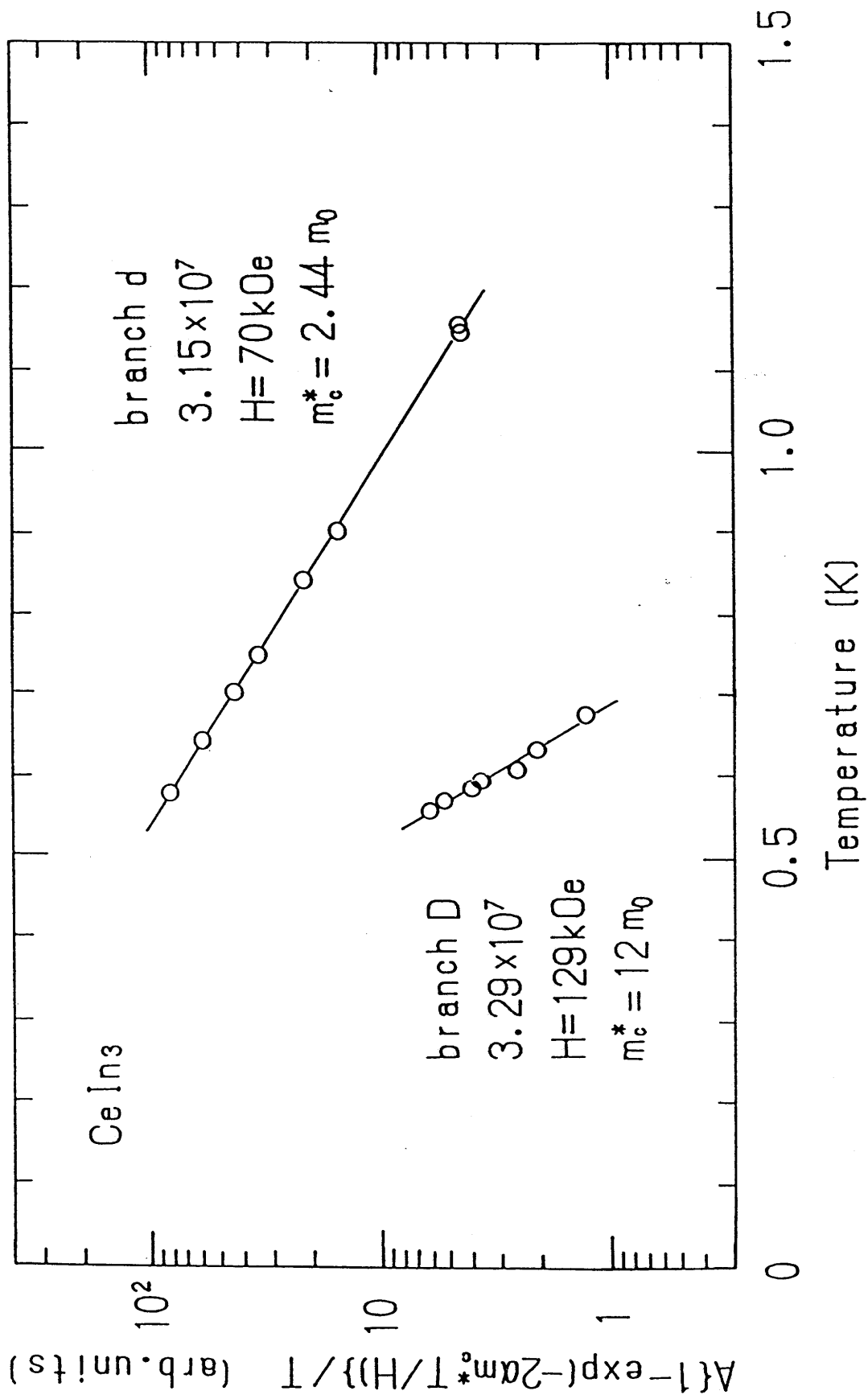
(b)



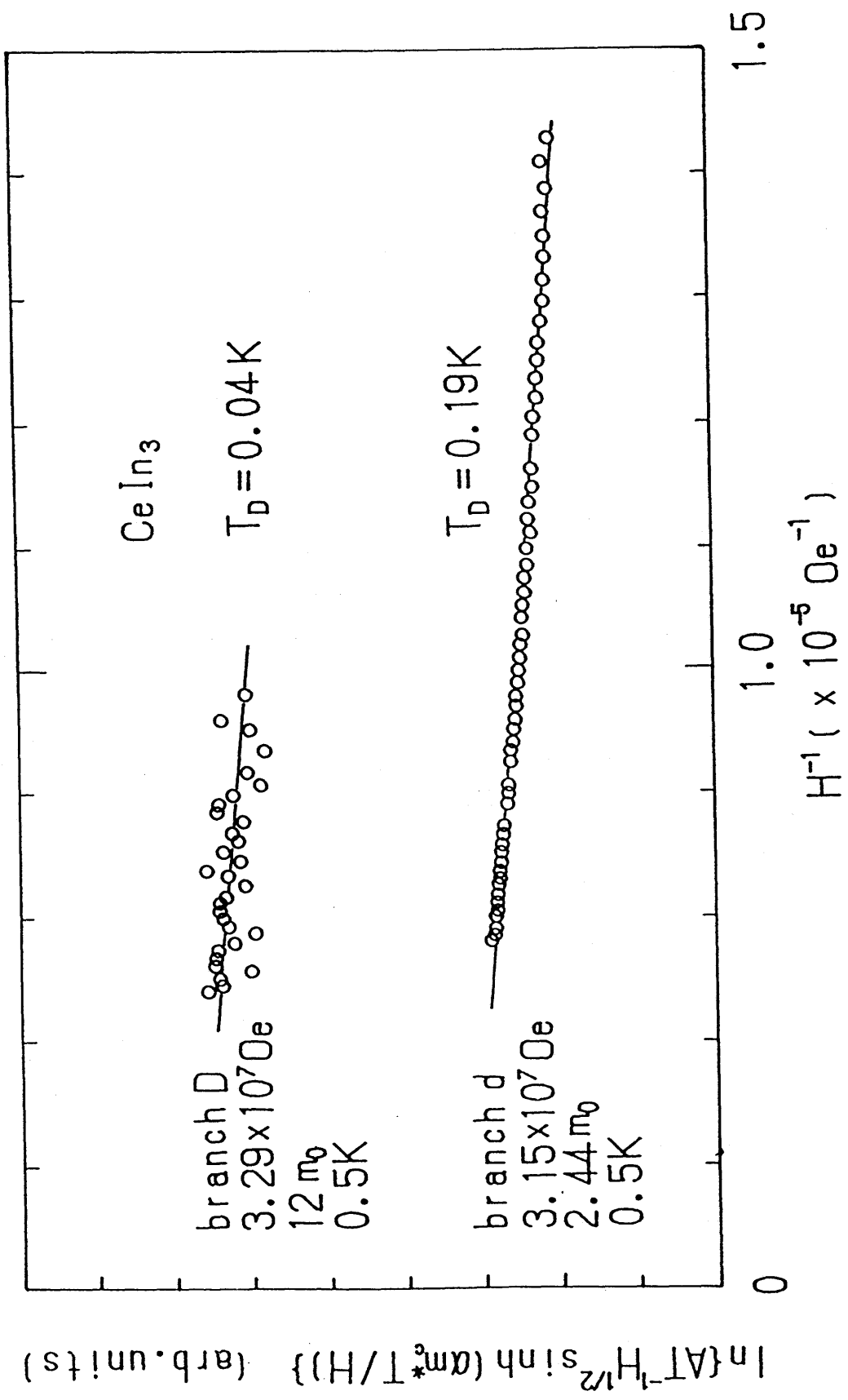
(c)



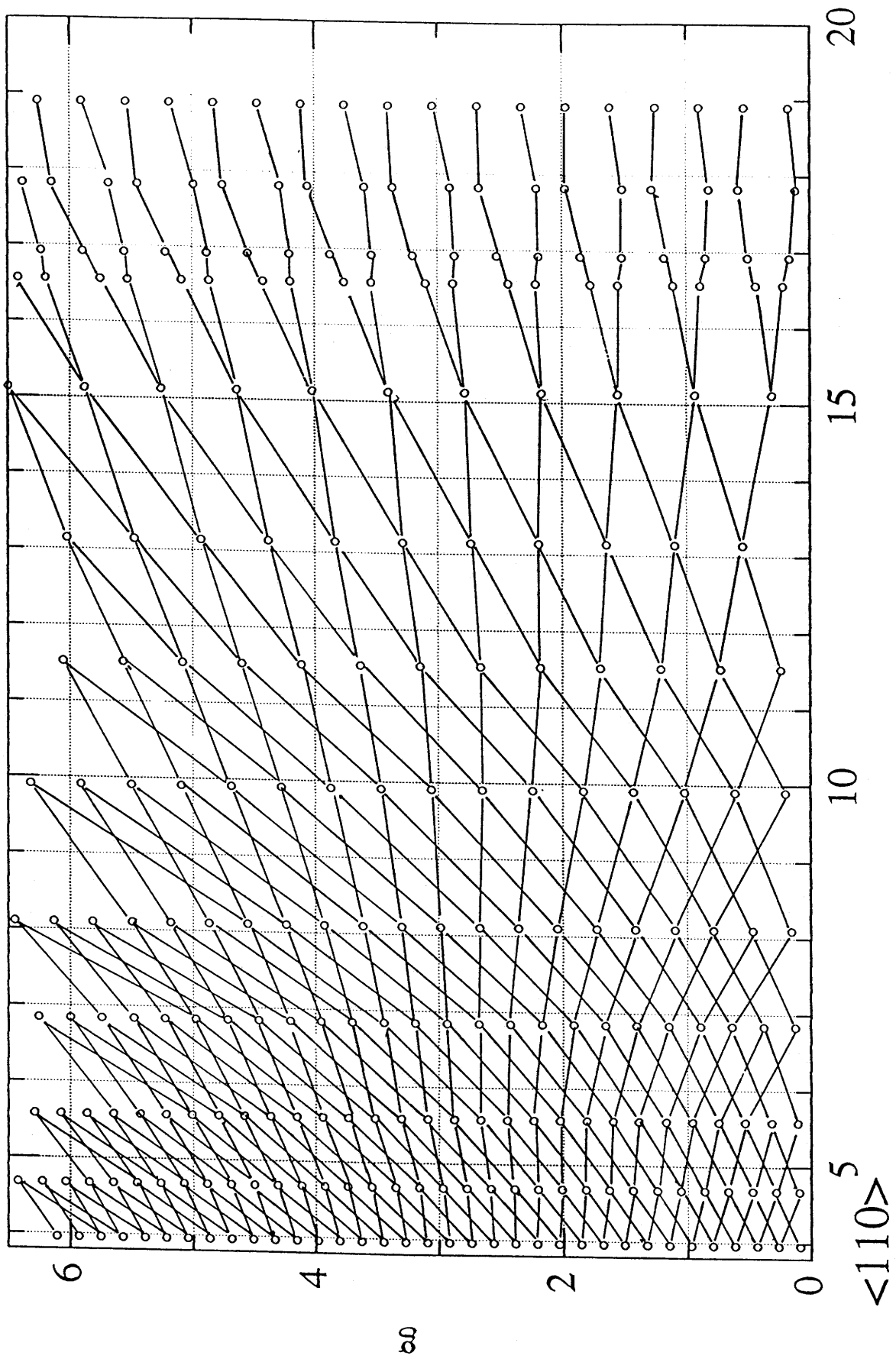
第5-5図 (a) Cuのバンド計算の結果
 (b) Cuのフェルミ面
 (c) Cuのサイクロトロン有効質量の角度依存性
 1. ベリー軌道
 2.3. ベリー、ネック以外の軌道
 4. ネック軌道



第5-6図 CeIn₃のdHvA振動振幅の温度依存性

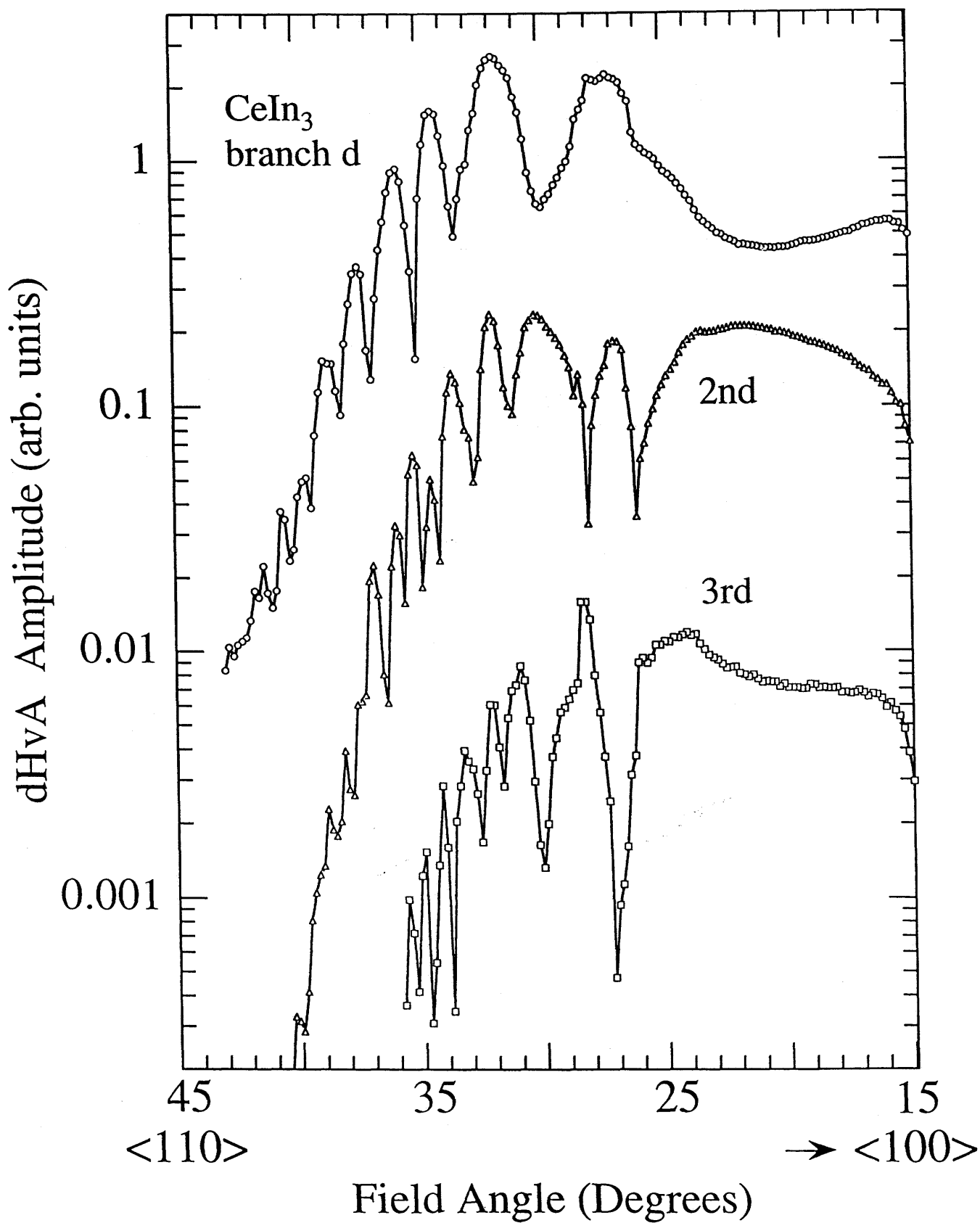


第5-7図 CeIn₃のdHvA振動振幅の磁場依存性



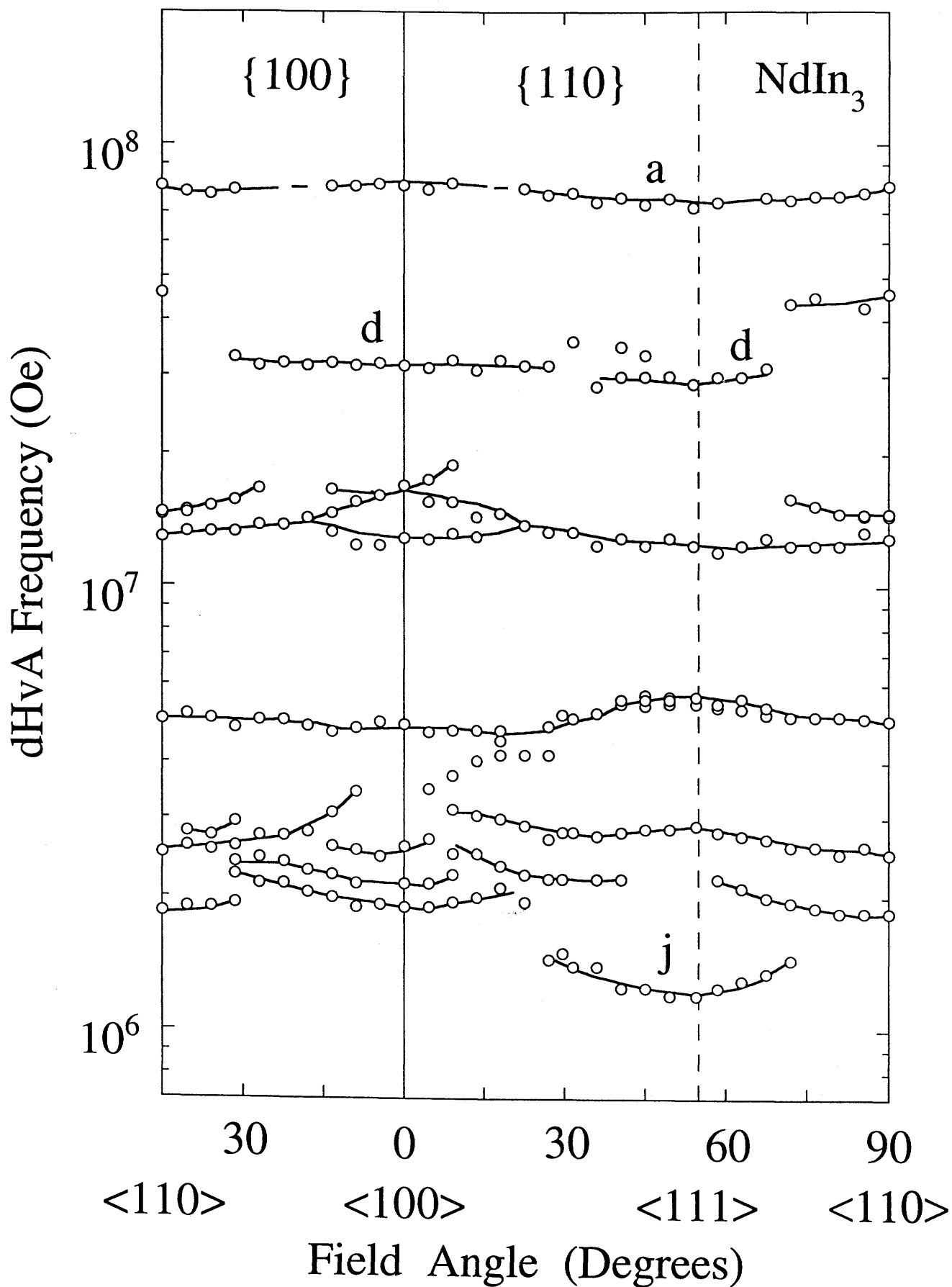
Angle (degrees)

第5-8図 伝導電子のg因子のとり得る値



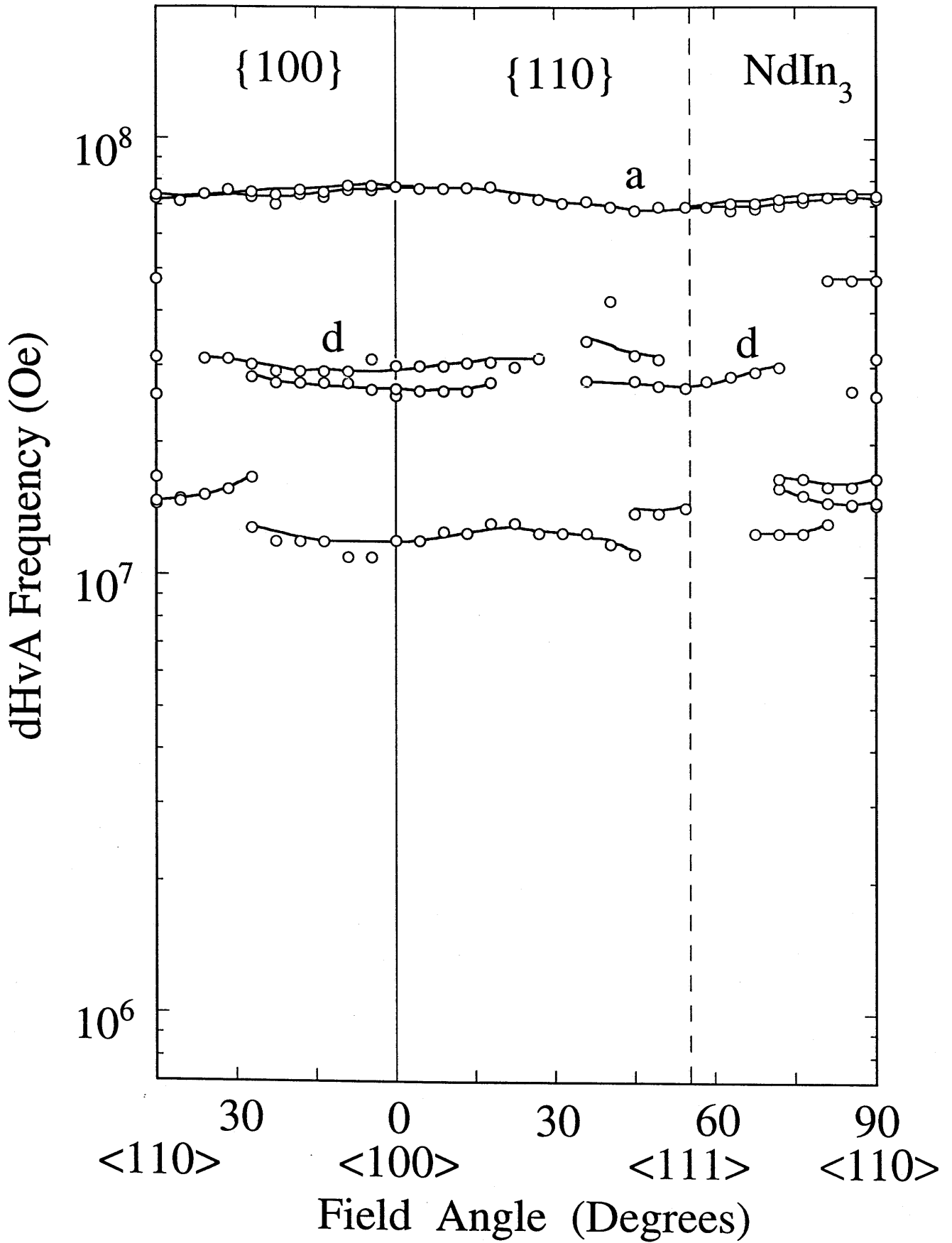
第5-10図 CeIn_3 のdブランチのdHvA振動振幅の角度依存性

Antiferromagnetic State



第5-11図 NdIn_3 のdHvA振動数の常磁性状態での角度依存性

Paramagnetic State



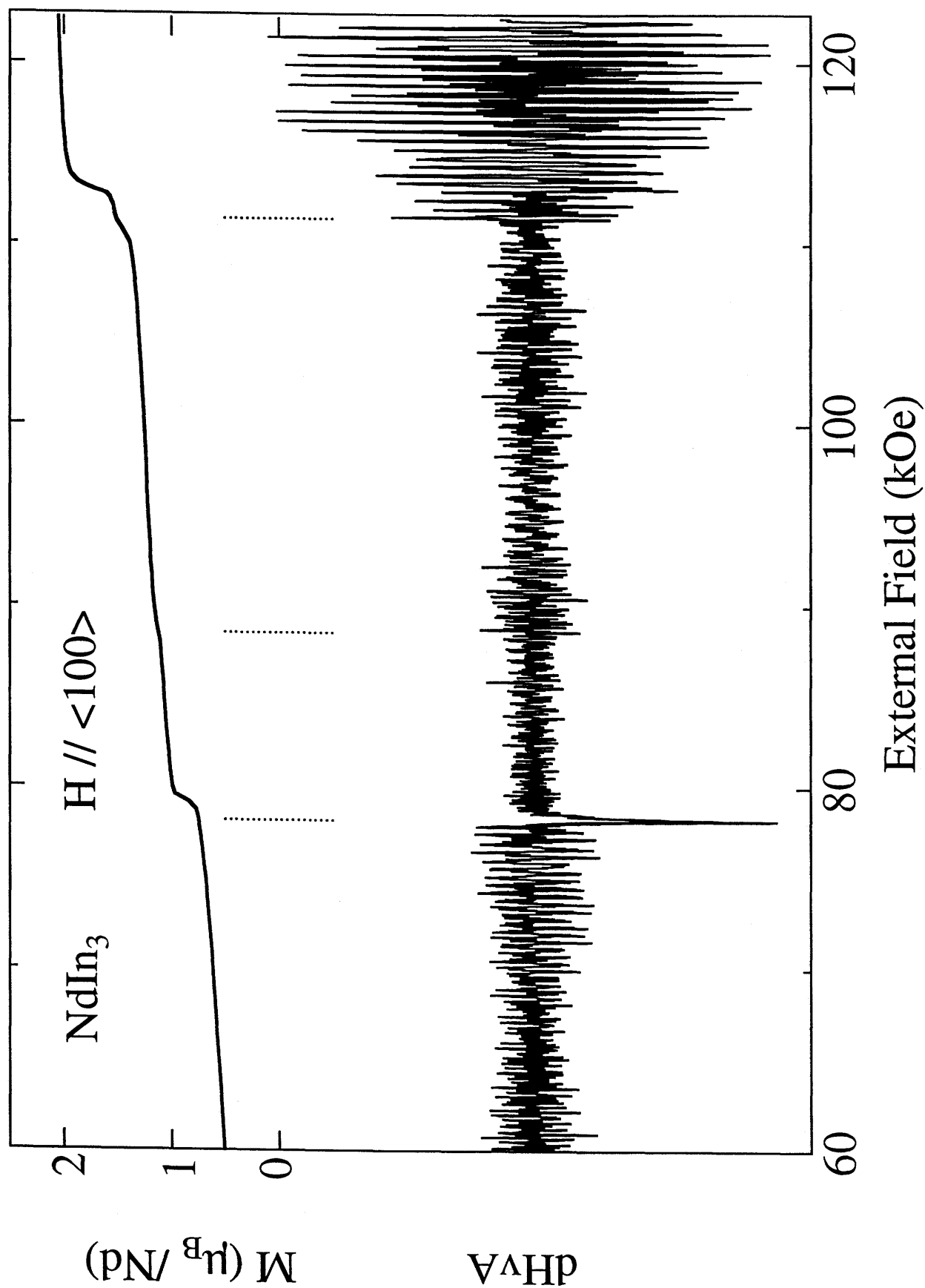
第5-12図 NdIn₃のdHvA振動数の反強磁性状態での角度依存性

表5-2 反強磁性状態でのNdIn₃のサイクロトロン有効質量

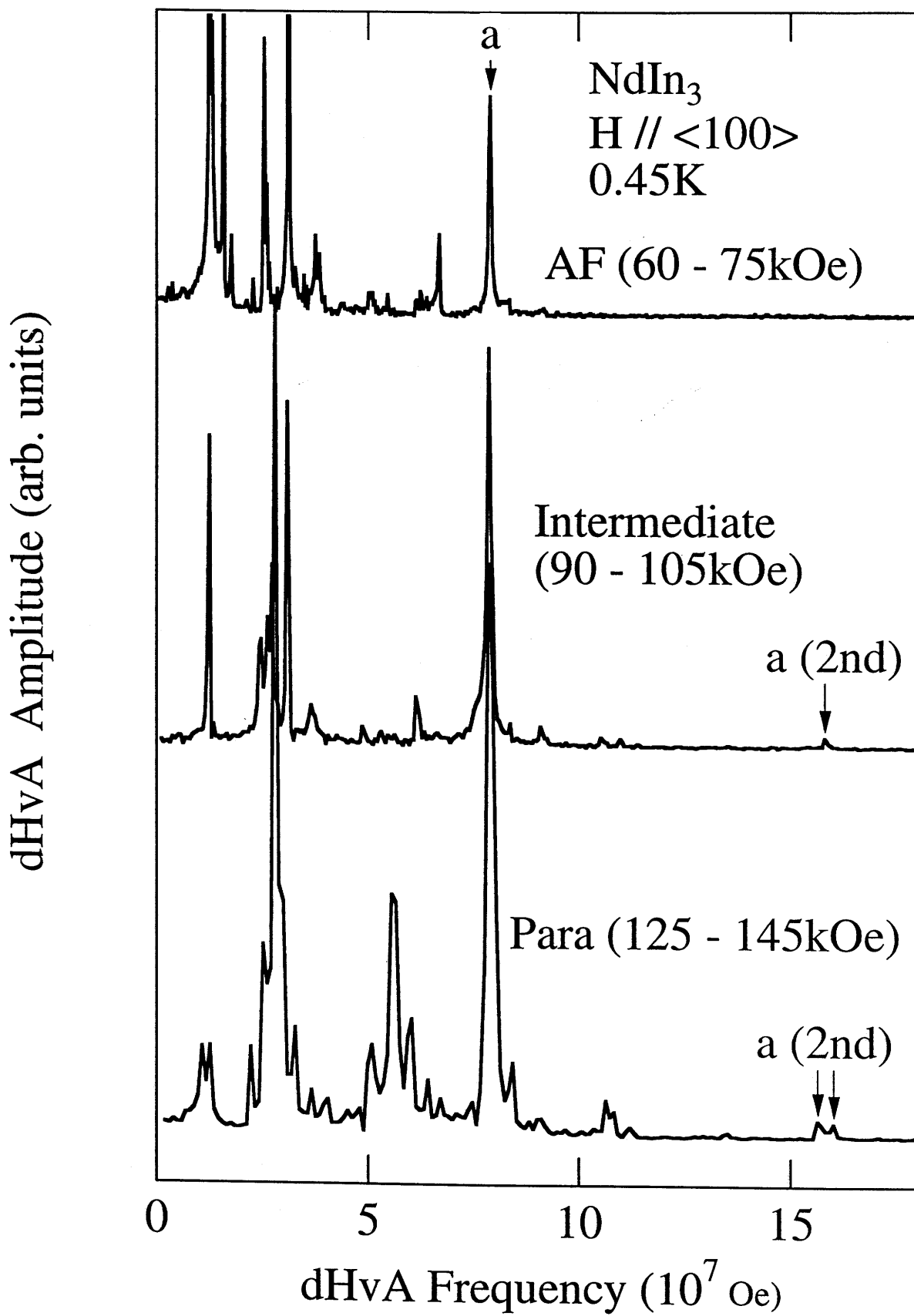
	<100>		<111>		<110>	
	F _i (x10 ⁷ Oe)	m _c [*] / m ₀	F _i (x10 ⁷ Oe)	m _c [*] / m ₀	F _i (x10 ⁷ Oe)	m _c [*] / m ₀
a	8.09	1.05			a	8.05
d	3.17	0.80	d	2.89		
	1.70	0.69			b	1.45
b'	1.29	0.60	b'	1.24	b'	1.29
	0.49	0.60		0.57 0.55		0.50
	0.26	0.42		0.29		0.26
	0.22	0.30				
	0.19	0.31	j	0.12		0.18
						0.38
				0.31		

表5-3 常磁性状態でのNdIn₃のサイクロトロン有効質量

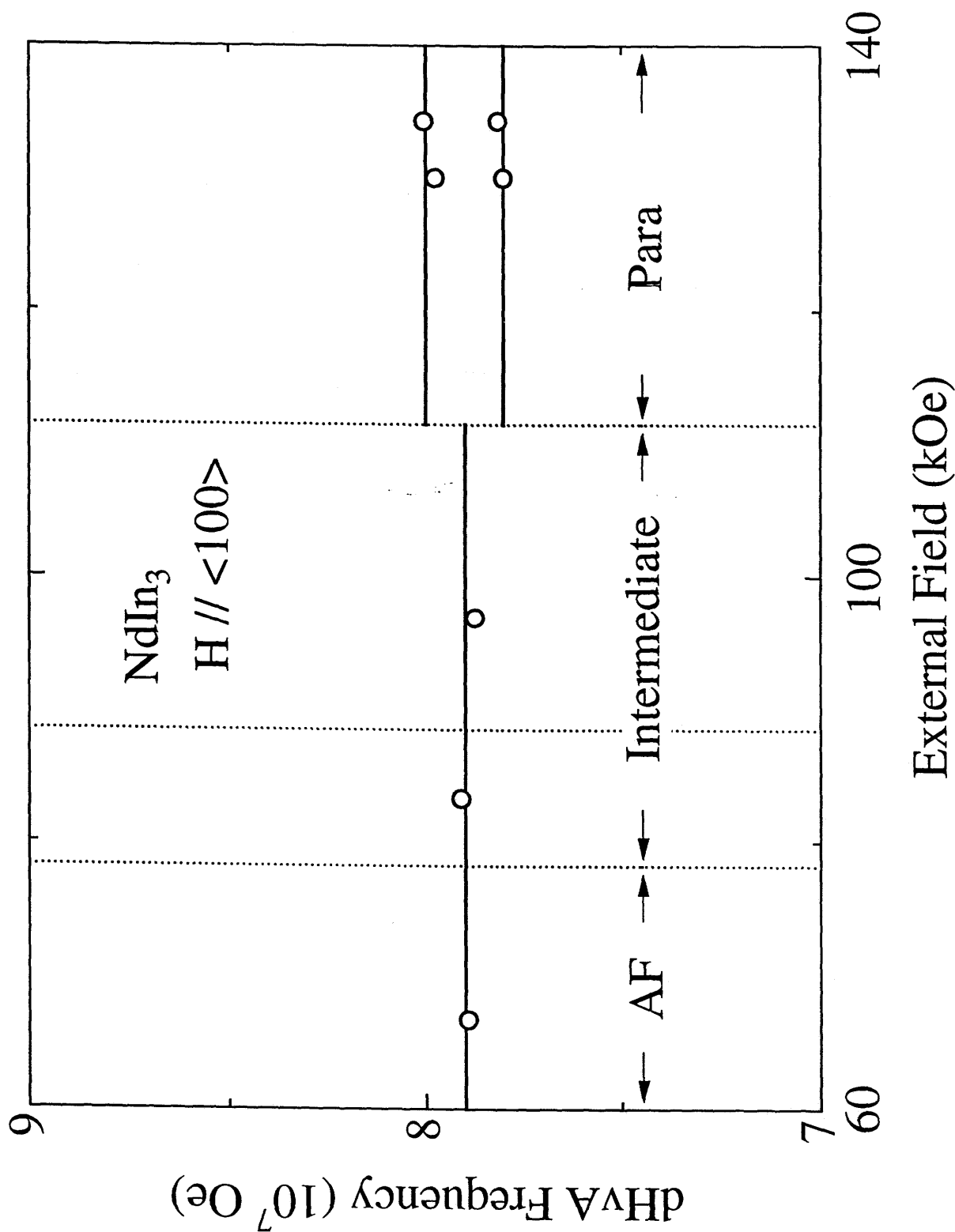
	<100>		<111>		<110>	
	F _i (x10 ⁷ Oe)	m _c [*] / m ₀	F _i (x10 ⁷ Oe)	m _c [*] / m ₀	F _i (x10 ⁷ Oe)	m _c [*] / m ₀
a	7.75	1.14	a	6.97	a	{ 7.38 7.25
	2.67	1.39	d	2.41		1.03
b'	1.20	0.91	b'	1.47		0.68



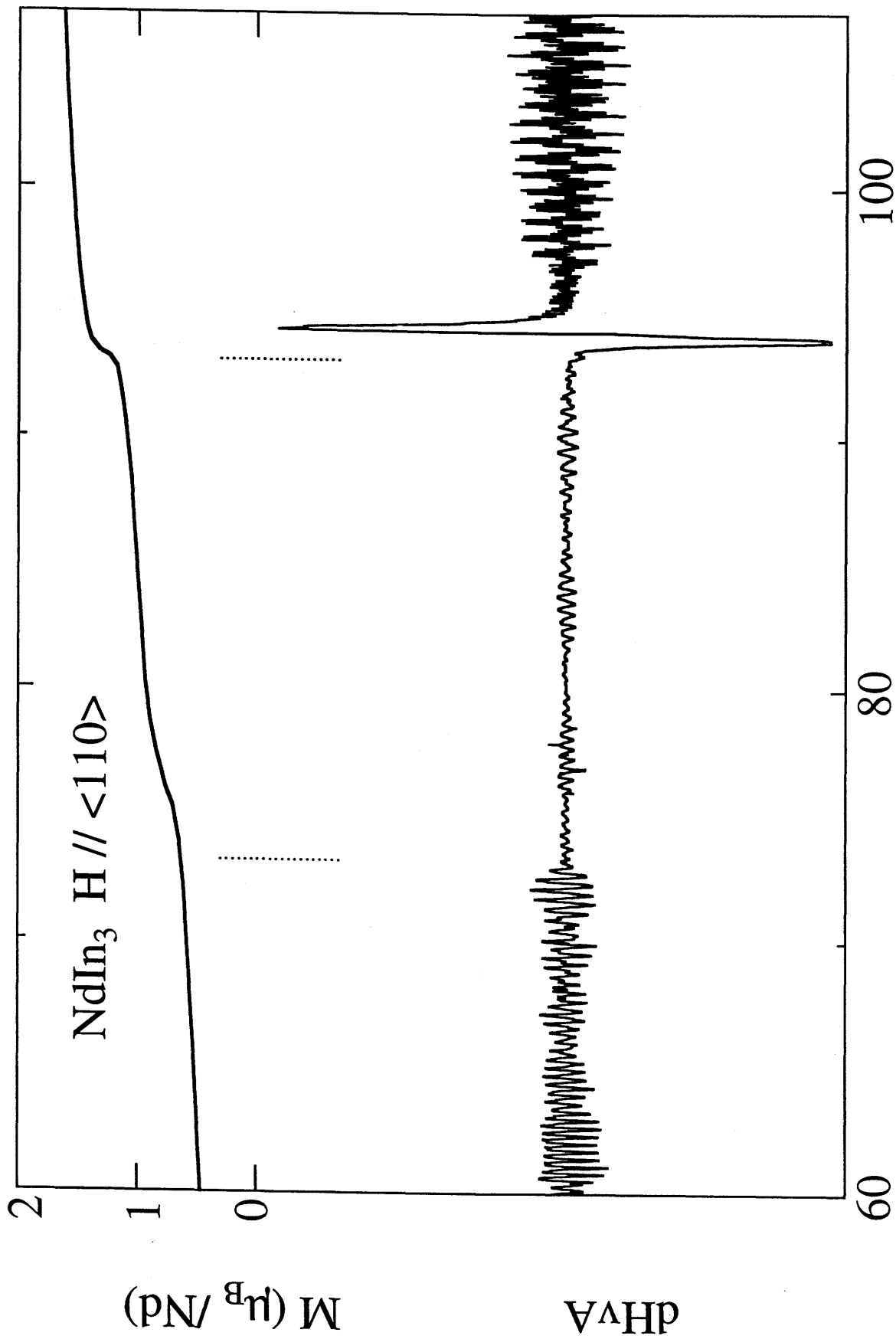
第5-13図 $NdIn_3$ の $\langle 100 \rangle$ 方向での磁化と dHvA振動の磁場依存性



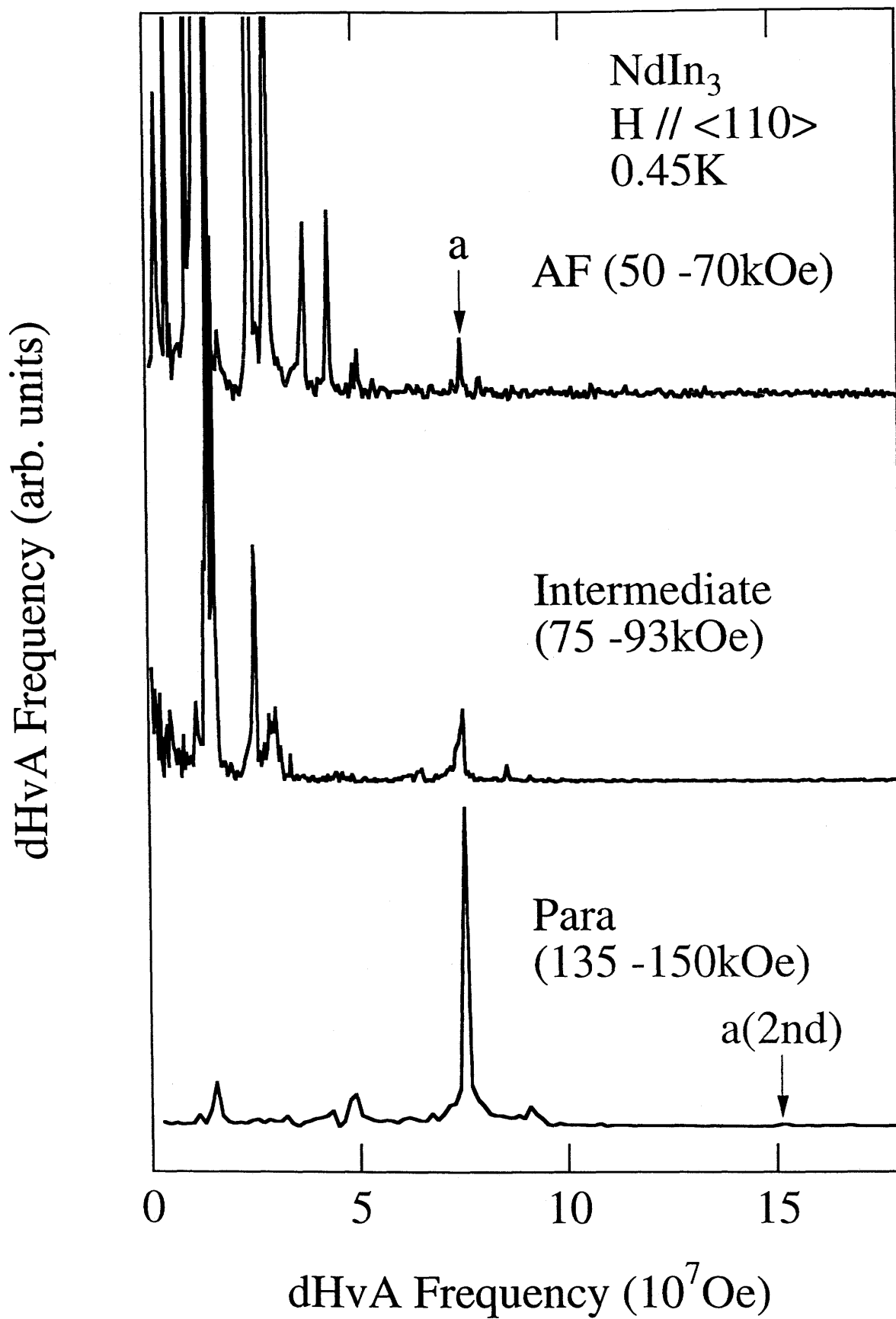
第5-14図 NdIn₃の<100>方向での各磁気相における振幅の変化



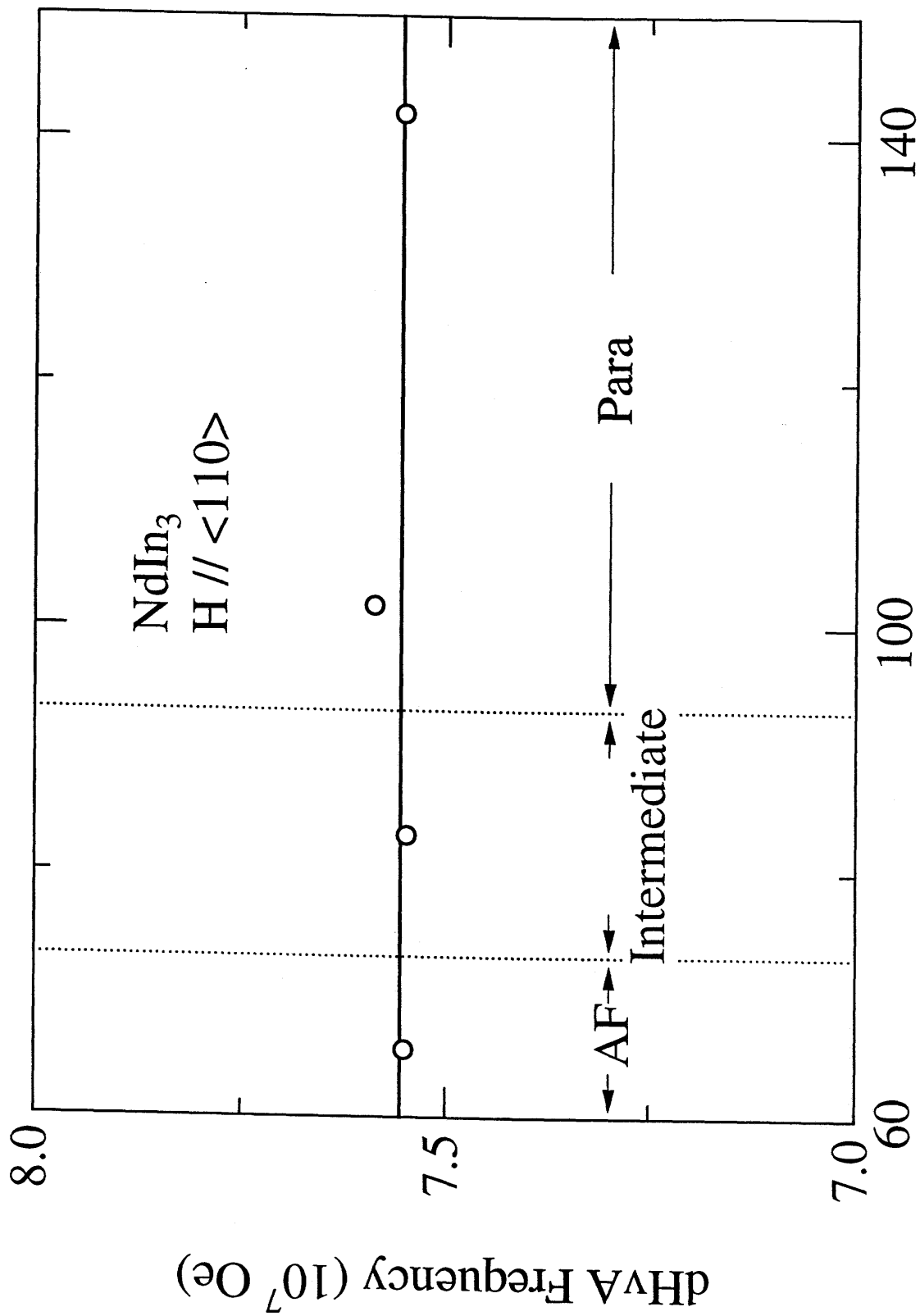
第5-15図 NdIn₃の<100>方向での各磁気相における振動数の変化



第5-16図 NdIn₃の<110>方向での磁化と dHvA振動の磁場依存性

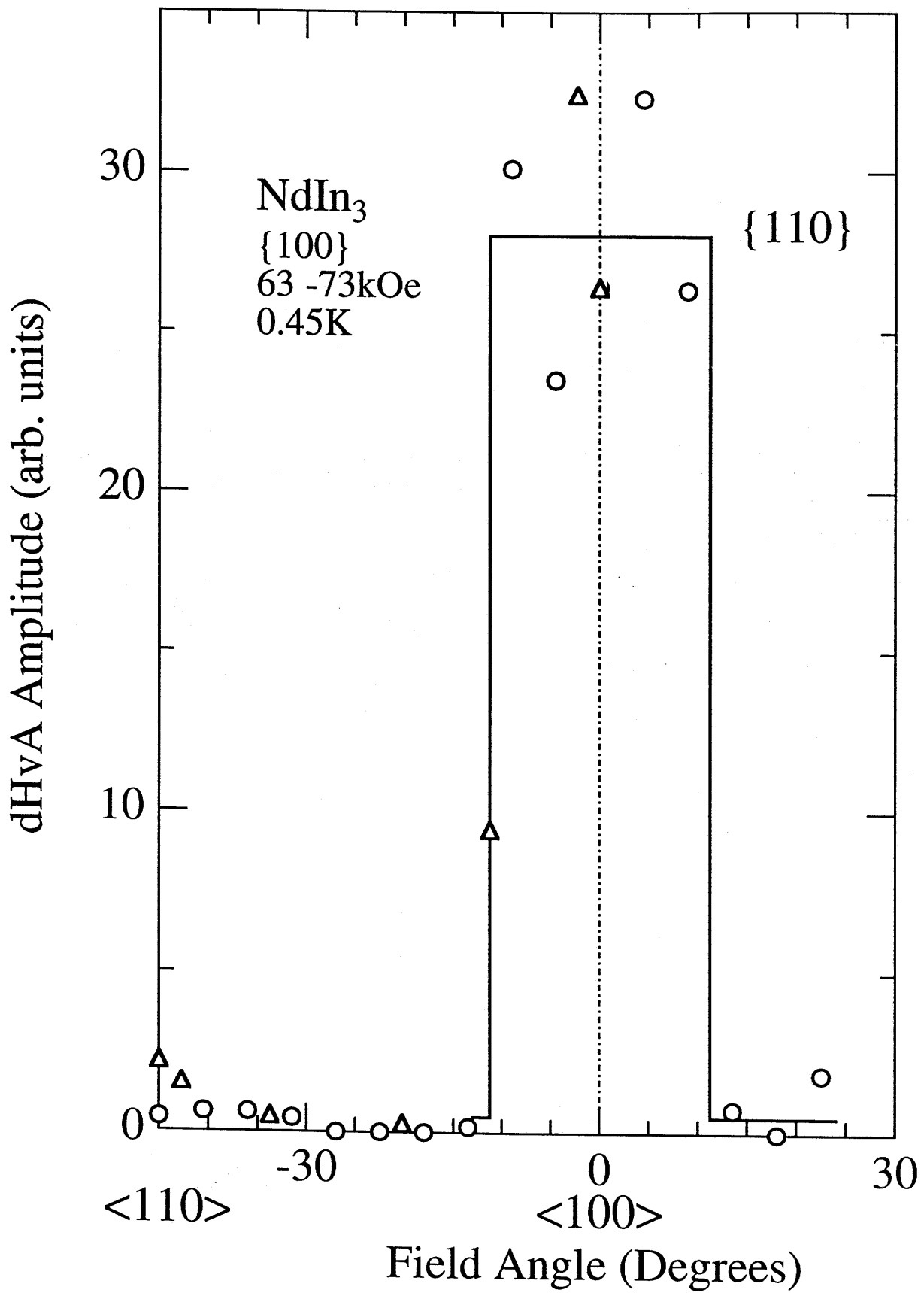


第5-17図 NdIn₃の<110>方向での各磁気相における振幅の変化

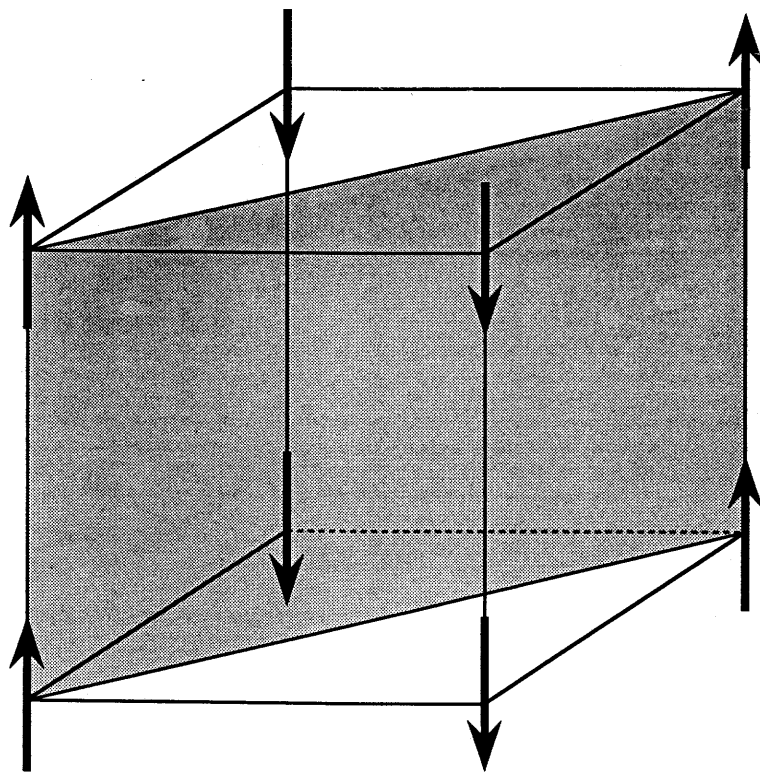


External Field (kOe)

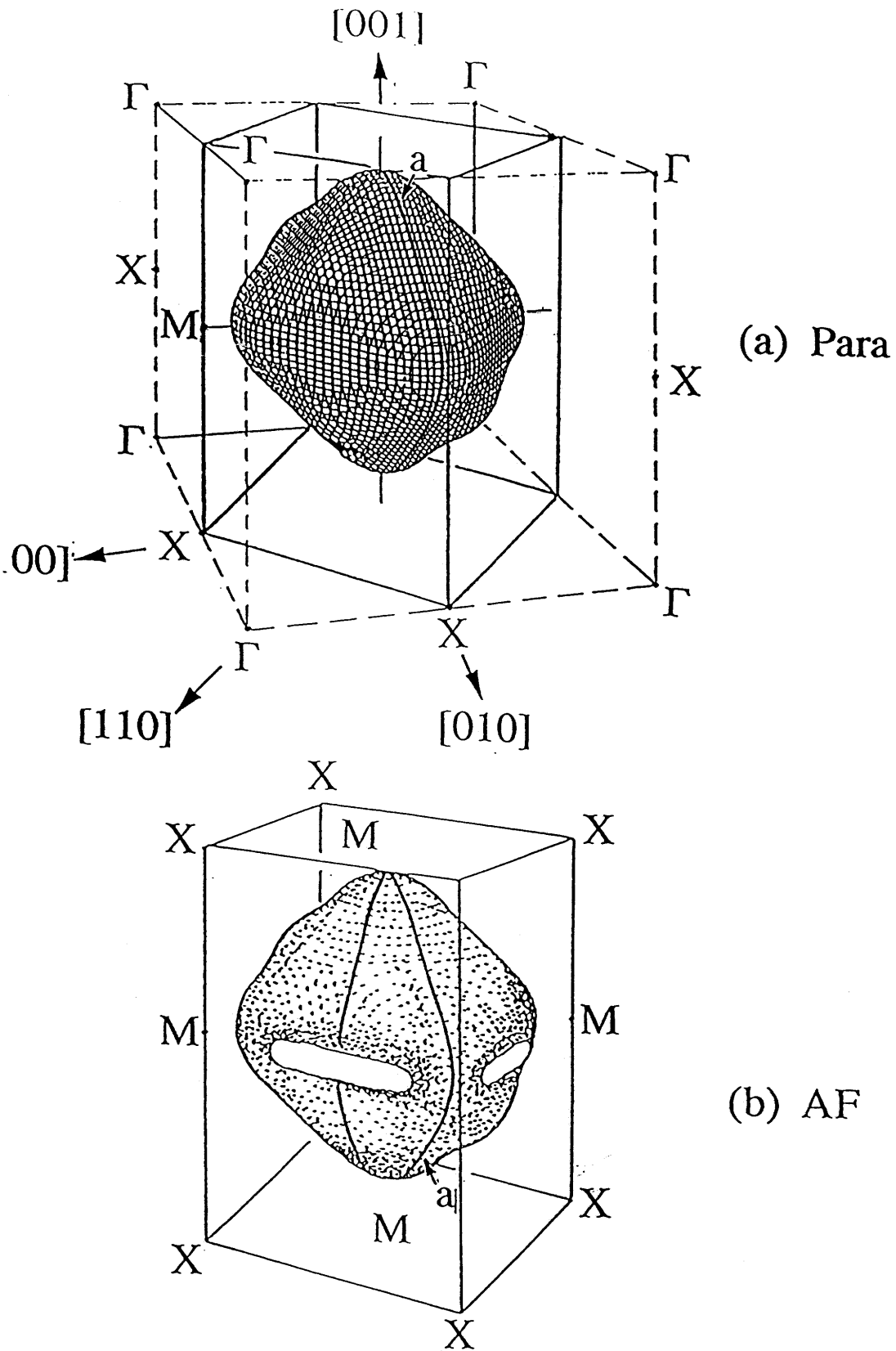
第5-18図 NdIn₃の<110>方向での各磁気相における振動数の変化



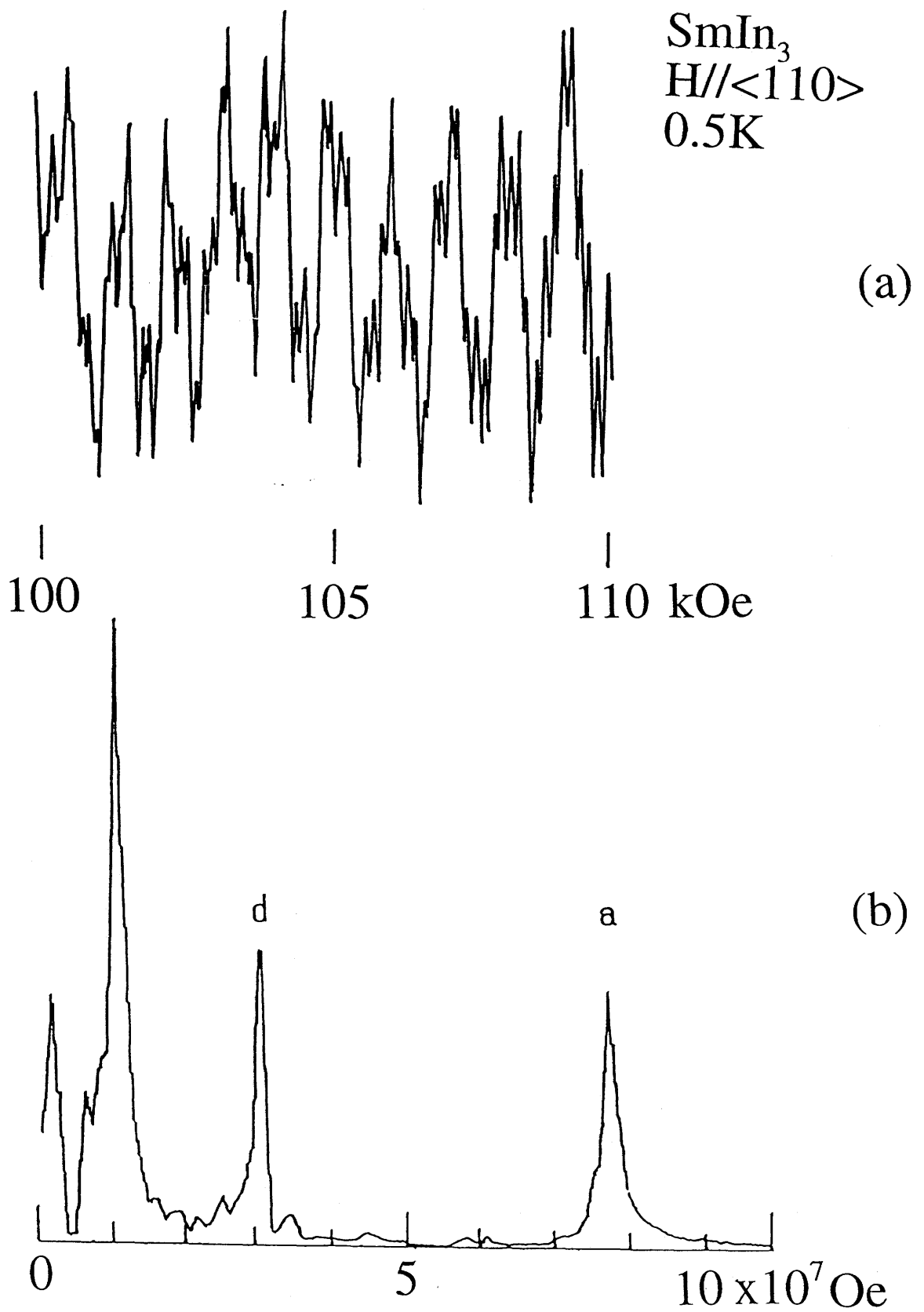
第5-19図 NdIn_3 が反強磁性状態での a ブランチの振動振幅の角度変化



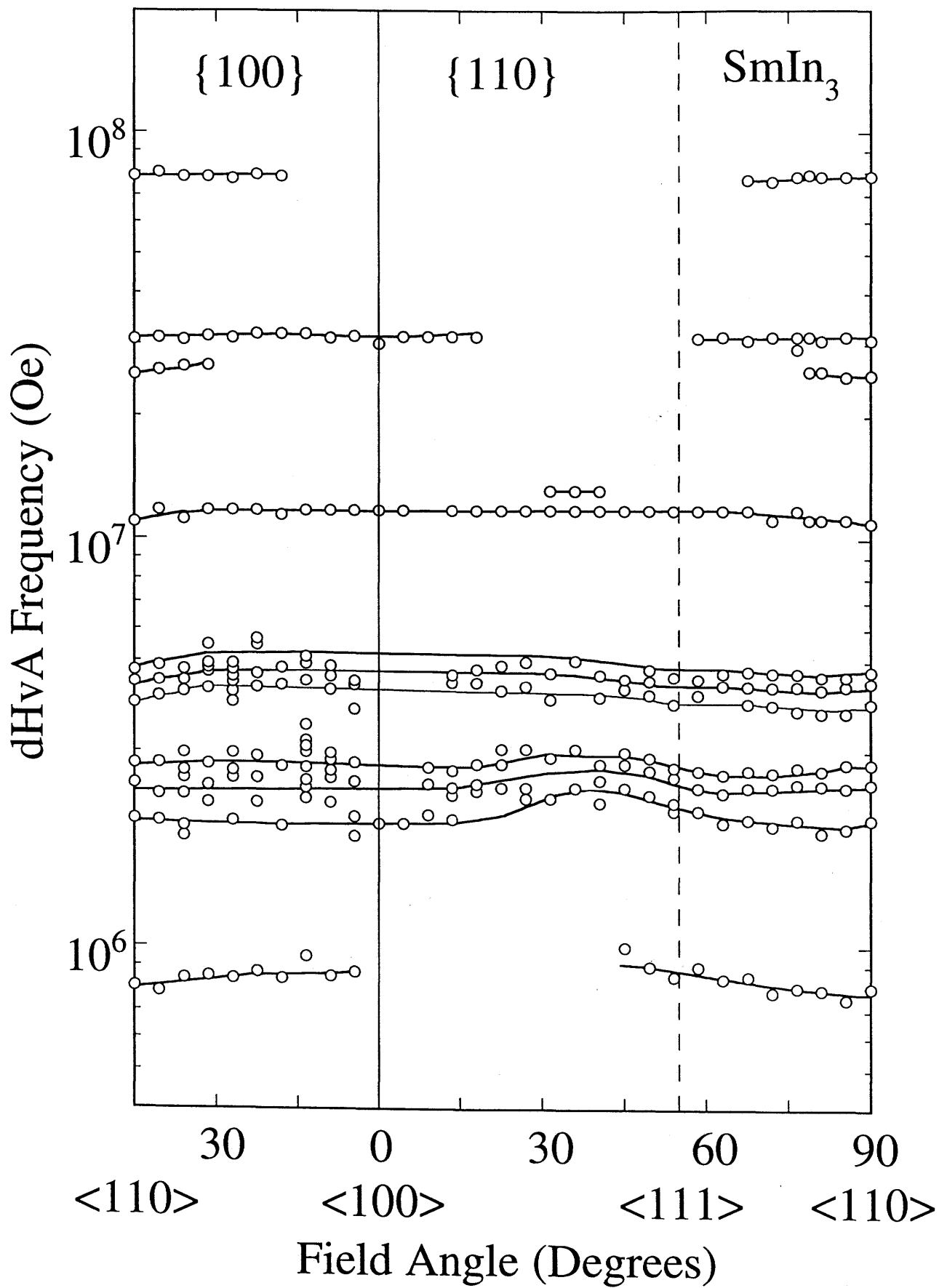
第5-20図 NdIn_3 の磁気構造
{110}面内強磁性的配列



第5-21図 (a) 常磁性相でのゾーン境界と第7電子フェルミ面
 (b) 反強磁性相でのゾーン境界と第7電子フェルミ面



第5-22図 SmIn_3 の(a)dHvA振動と(b)FFTスペクトル



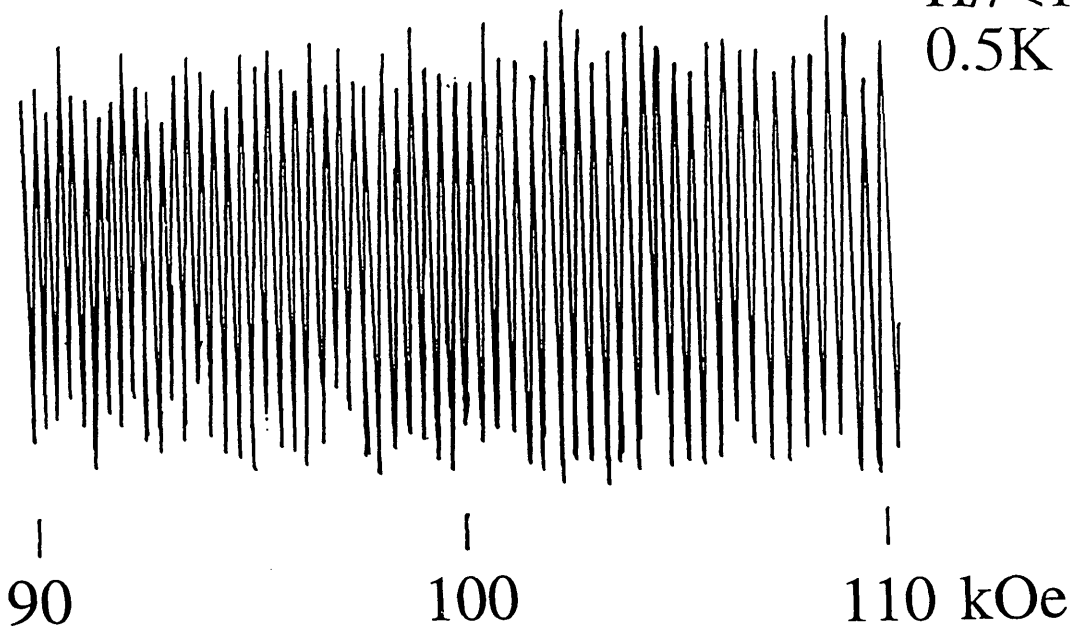
第5-23図 SmIn_3 のdHvA振動数の角度依存性

表5-4 SmIn₃のサイクロトロン有効質量

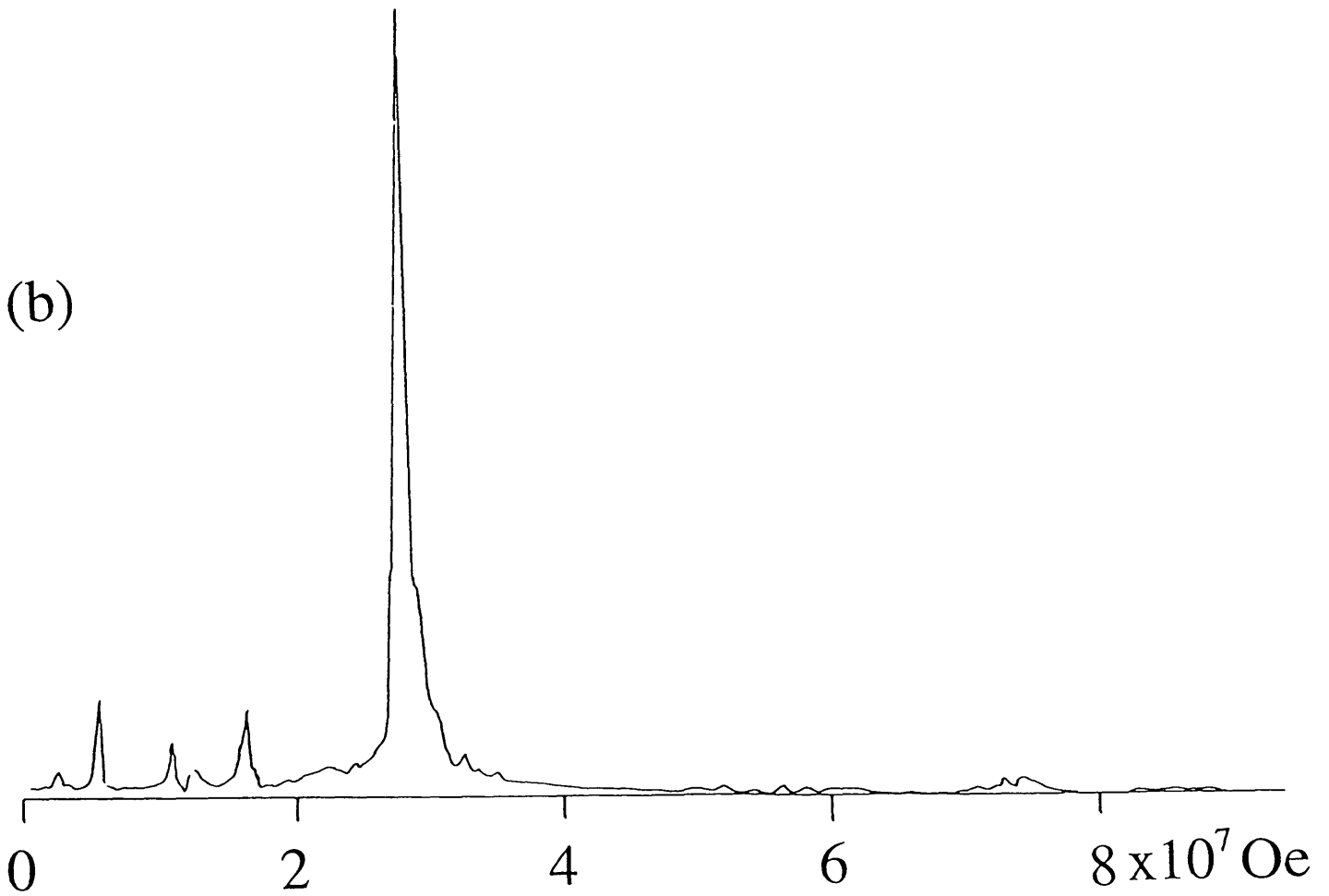
<100>		<110>	
F _i (x10 ⁷ Oe)	m _c [*] / m ₀	F _i (x10 ⁷ Oe)	m _c [*] / m ₀
d	3.08	a	7.28
	0.80	d	3.08
	1.10		1.10
	0.80		0.475
			0.445
			0.395
			0.280
			0.250
			0.205
			1.30
			0.80
			0.80
			0.27
			0.37
			0.45
			0.30
			0.32
			0.32
	0.095		
	0.24		

GdIn₃
H//<111>
0.5K

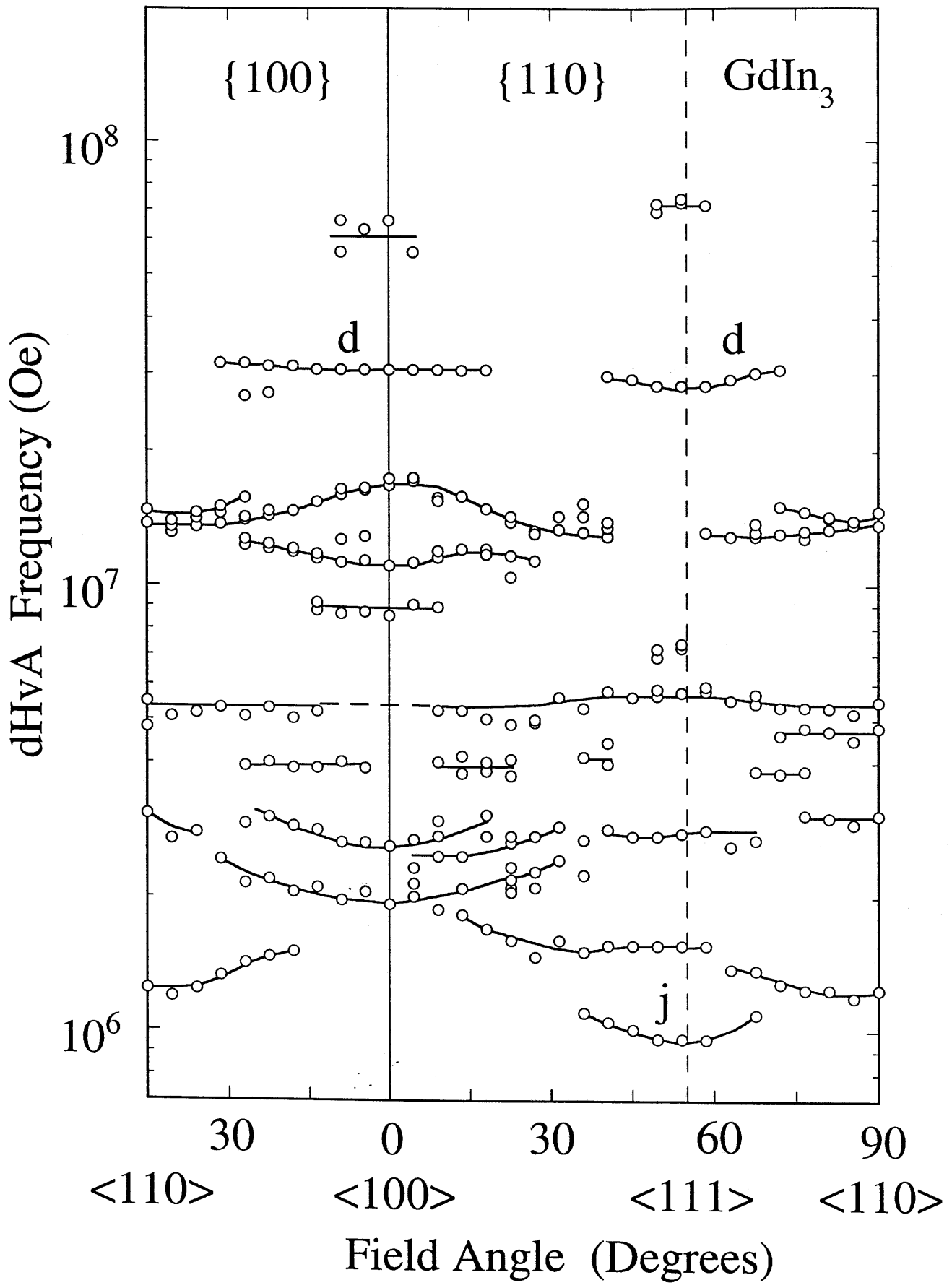
(a)



(b)



第5-24図 GdIn₃の(a)dHvA振動と(b)FFTスペクトル

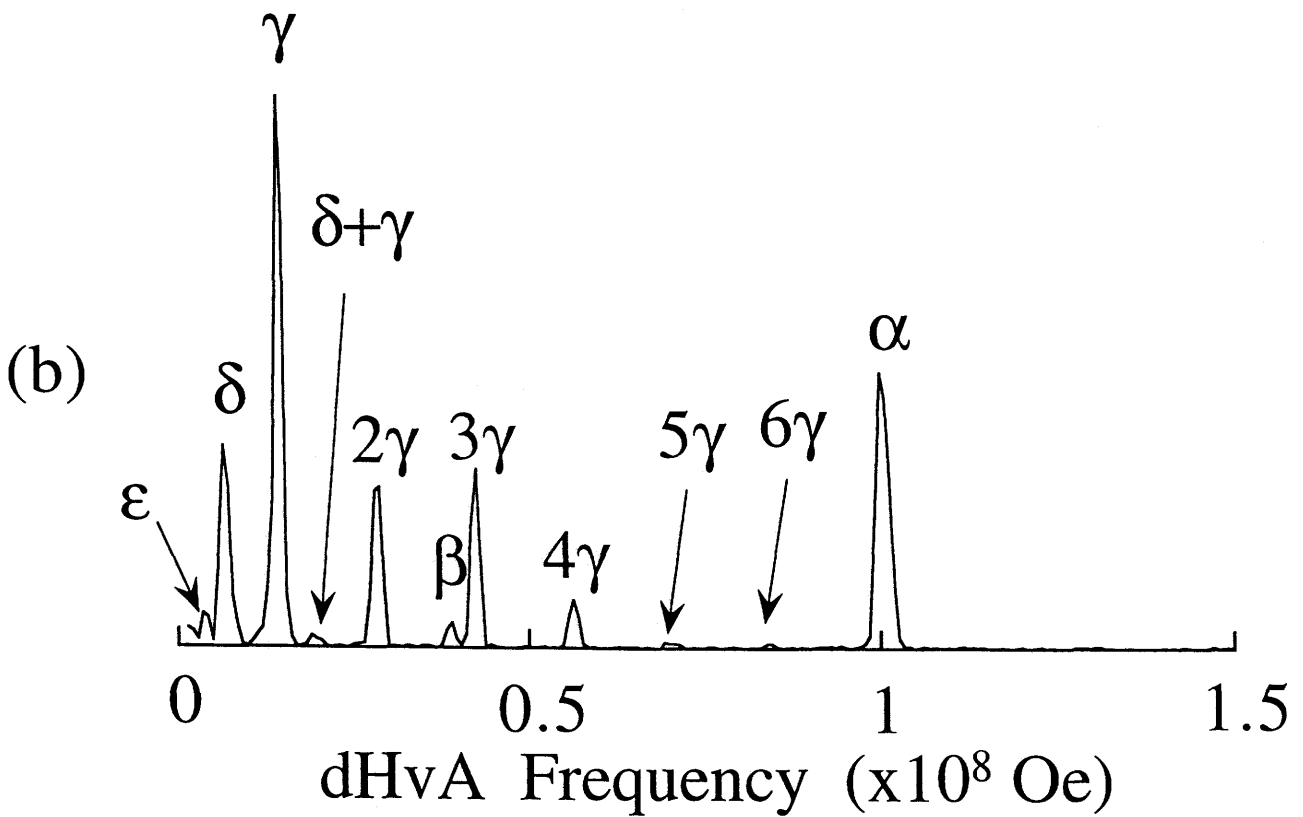
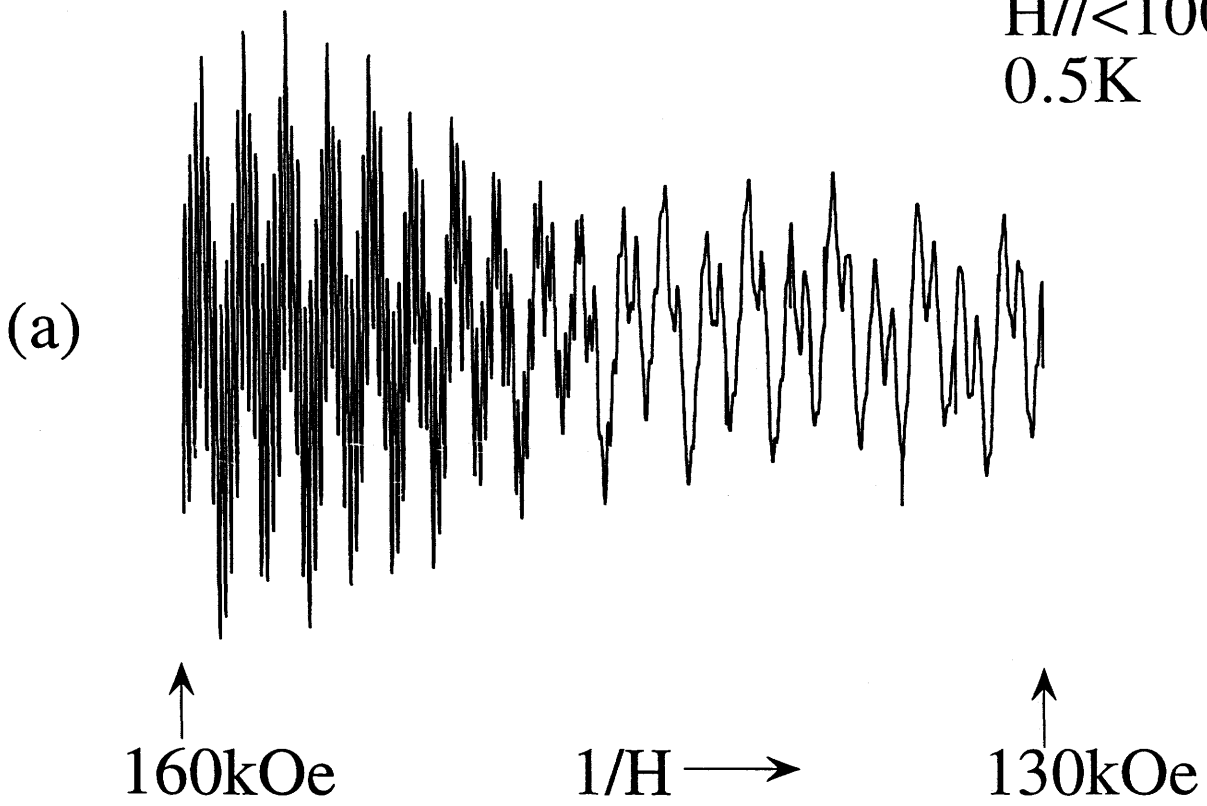


第5-25図 GdIn_3 のdHvA振動数の角度依存性

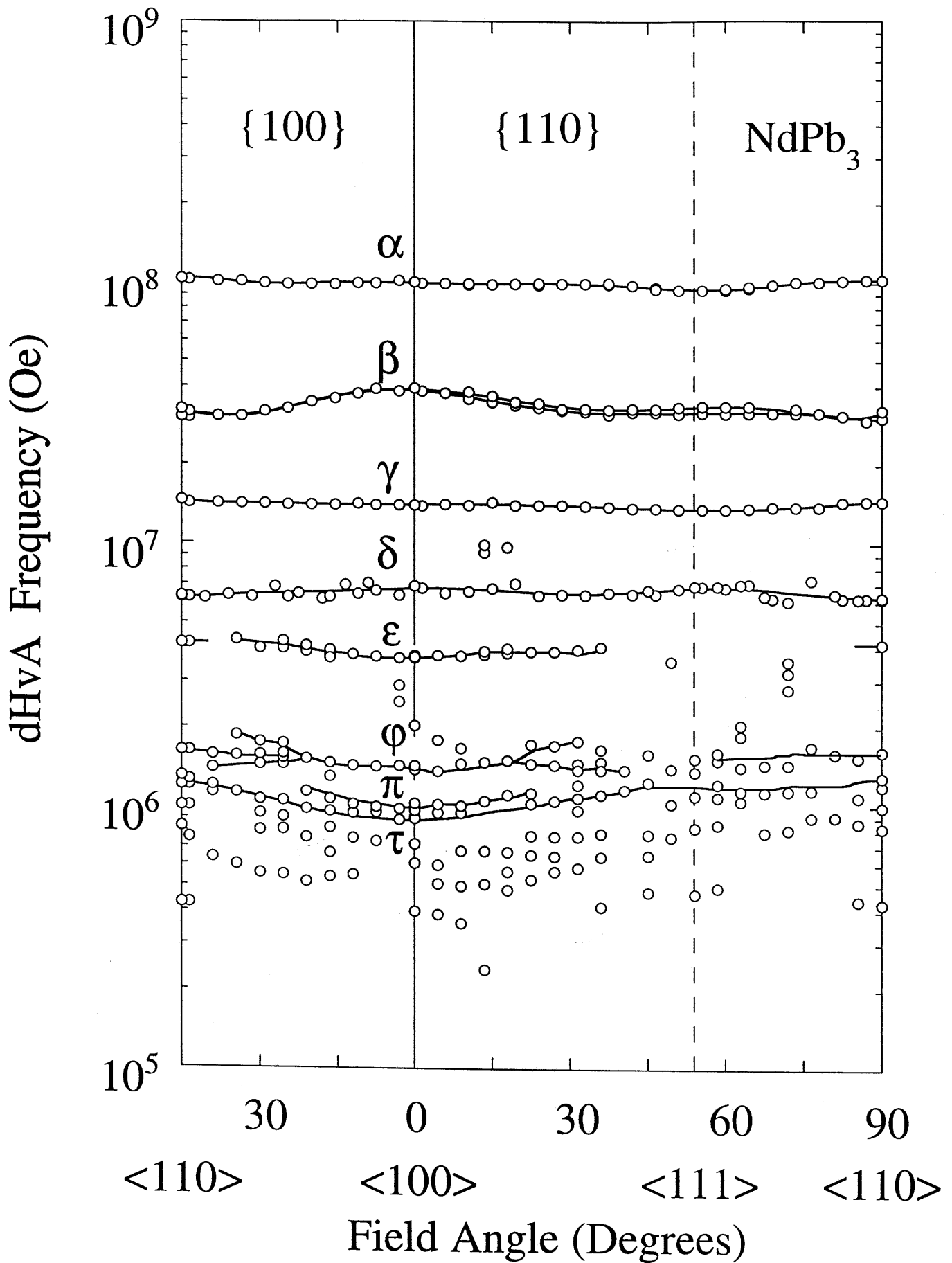
表5-5 GdIn₃のサイクロトロン有効質量

<100>		<111>		<110>	
F _i (x10 ⁷ Oe)	m _c [*] /m ₀	F _i (x10 ⁷ Oe)	m _c [*] /m ₀	F _i (x10 ⁷ Oe)	m _c [*] /m ₀
6.63	0.61	7.28	1.70		
d	0.49	d	0.47		
1.64	0.52			1.47	0.31
1.11	0.31			1.35	0.42
0.857	0.32				
		0.578	0.31	0.481	0.30
0.261	0.17	0.279	0.43	0.307	0.45
0.193	0.16				
		0.156	0.17		
		j	0.096	j	0.124
			0.29		0.12

NdPb₃
H//<100>
0.5K



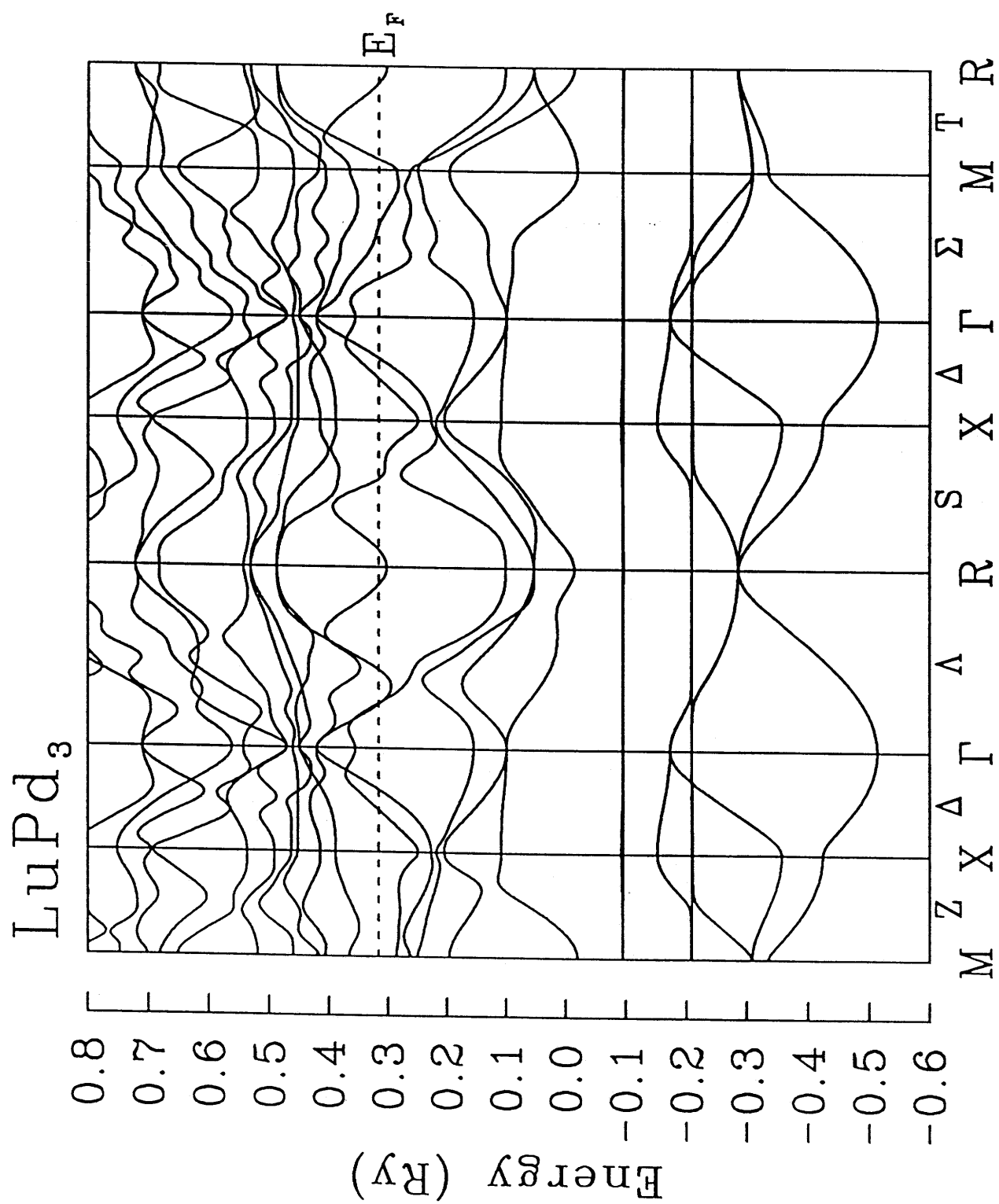
第5-26図 NdPb₃の(a)dHvA振動と(b)FFTスペクトル



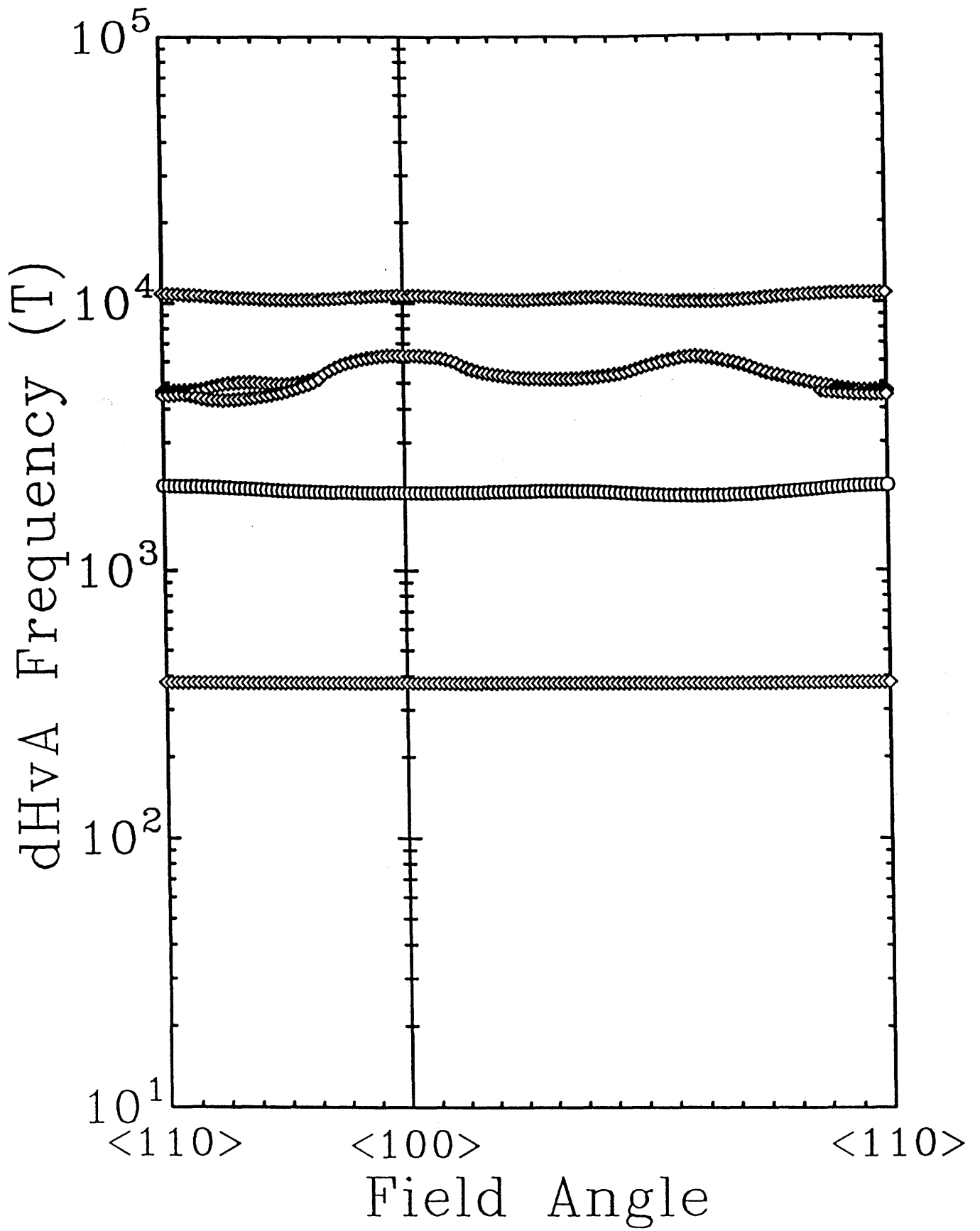
第5-27図 NdPb₃のdHvA振動数の角度依存性

表5-6 NdPb₃のサイクロトロン有効質量

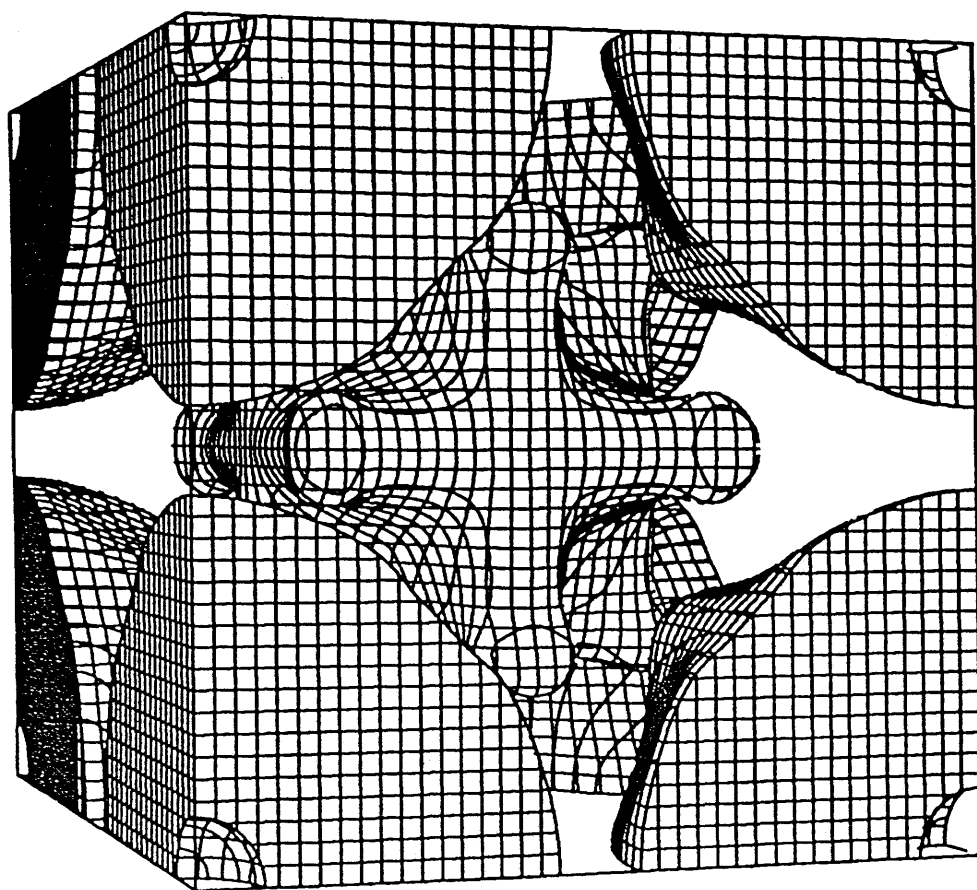
<100>		<110>	
F_i ($\times 10^7$ Oe)	m_c^*/m_0	F_i ($\times 10^7$ Oe)	m_c^*/m_0
α	10.1	α	10.3
	2.08	β_1	3.26
		β_2	3.05
γ	1.41	γ	1.41
	0.94	δ	0.624
δ	1.41		
	1.26		
ε	0.693		
	0.60		
φ	0.137		0.163
	0.43		
π	0.099		
	0.44		
			0.130
τ	0.091		
	0.37		
			0.64
			0.120
			0.044
			0.64
			0.43



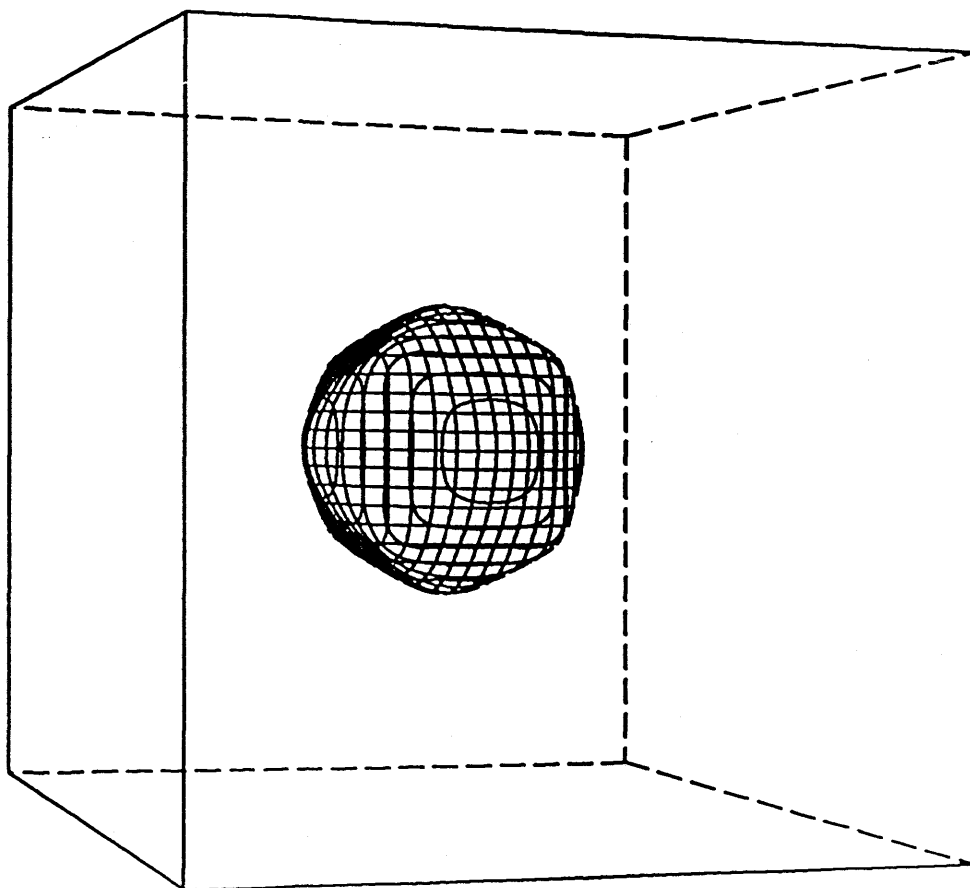
第5-28図 LuPd₃のバンド計算の結果



第5-29図 LuPb₃のバンド計算によるdHvA振動数の角度依存性



第5-30図 LuPb_3 の第8バンドホールフェルミ面



第5-31図 LuPb_3 の第7バンドホールフェルミ面

第6章 結論

6-1 $R\text{In}_3$ ($R=\text{Ce}$)

- (1) $d\text{HvA}$ 振動数の角度依存性から CeIn_3 のフェルミ面は LaIn_3 のフェルミ面と大きく異なる。しかし、一点だけ類似点がある。 LaIn_3 の d ブランチとほぼ等しい周波数のブランチが CeIn_3 にも検出された。 LaIn_3 における、アーム状フェルミ面 (j ブランチ) は見いだされていない。 CeIn_3 は反強磁性状態にあるので、磁気的な周期性を基にしたブリルアンゾーンが構築されてフェルミ面に影響を与えている可能性は大きい。 d ブランチは体積的に小さいので磁気ブリルアンゾーンの影響を受けにくい。にもかかわらず CeIn_3 における d ブランチが変形しているのは $\langle 111 \rangle$ 方向になんらかの相互作用があって、アーム状フェルミ面を消失させていると考える。
- (2) CeIn_3 の d ブランチのサイクロトロン有効質量は大きく角度変化する。 CeIn_3 の d ブランチのサイクロトロン有効質量の角度依存性は、 Cu のサイクロトロン有効質量の角度依存性に傾向が極めてよく似ている。 Cu では $\langle 111 \rangle$ 方向に強い s - d 混成があり、平坦な $3d$ バンドの性格が $4s$ バンドに入り込んでサイクロトロン有効質量を重くしている。 CeIn_3 でも $\langle 111 \rangle$ 方向に近藤効果の影響があって、サイクロトロン有効質量を異方的に増強している可能性があると考えられる。 CeIn_3 の結果を LaIn_3 の結果に対応させてそのフェルミ面を解釈すれば、 d ブランチは $\langle 111 \rangle$ 方向にネックがある球状フェルミ面であるが、 CeIn_3 の d ブランチにはネックがない。このネックに相当する部分をめぐる軌道が主として重くなっていることに注目したい。この方向で近藤効果による質量増強が強くなっていると考えすることは、あながち的外れではないだろう。だが、本当の原因は明らかではないので、今後の研究の進展が待たれる。
- (3) d ブランチにはサイクロトロン有効質量の角度変化があり、 $2.44m_0$ から $16m_0$ まで変化する。このことを利用して $m_c^*T_D \propto m_c^*/\tau$ が一定であることを初めて実験的に証明した。サイクロトロン有効質量が重くなると、ゆっくりと結晶中を移動する。したがって散乱緩和時間が長くなる。このような重い電子系の最も特徴的な性質を本研究により明らかにした。

- (4) $dHvA$ 振動振幅がサイクロトロン有効質量の大きく変化する領域で周期的に変化することを見いだした。この周期的変化はLifshitz-Kosevichの式のスピ
ン項 R_5 で説明できる。

6-2 RIn_3 ($R=Nd, Sm, Gd$)

6-2-1 $NdIn_3$

近藤効果の影響がない $NdIn_3$ において磁気配列がフェルミ面に与える影響を研究して、磁気的な周期性を考慮した磁気ブリルアンゾーンがフェルミ面に影響を与え、フェルミ面の形状を変形させることを極めて明瞭に示した。すなわち、磁気的な周期性を考慮すると、ブリルアンゾーンは立方晶的ブリルアンゾーンから正方晶的ブリルアンゾーンに変化する。磁気的な周期性を考慮した磁気ブリルアンゾーンの体積は、もとのブリルアンゾーンの体積の1/2になる。この時、 R 点に中心を持つ大きな電子球状フェルミ面の $\langle 110 \rangle$ 方向にゾーン境界が接近し、接近したゾーン境界の影響を受けて $\langle 110 \rangle$ 方向にネックが形成され、多重連結構造のフェルミ面に変貌する。しかし、 $\langle 100 \rangle$ 方向ではゾーン境界がフェルミ面から遠く、影響を与えないために常磁性状態のフェルミ面が生き残っている。 d ブランチ及び j ブランチはCuのフェルミ面に形状が良く似た小さなフェルミ面である。このブランチは、体積的に磁気ブリルアンゾーンよりも小さいために、磁気ブリルアンゾーンによるゾーン境界の影響は受けない。

この実験結果は、ほとんどが反強磁性状態にある RIn_3 のフェルミ面を理解していく上で、基本となる描像を提出した。磁気ブリルアンゾーンがフェルミ面に影響を及ぼすという描像は、反強磁性転移する近藤物質、 $CeIn_3$ にも適用されると考えられる。

6-2-2 $SmIn_3$

$SmIn_3$ のフェルミ面は $LaIn_3$ のフェルミ面と対応する部分もあるが、異なる部分も多い。 $SmIn_3$ は反強磁性状態にあるので、磁気ブリルアンゾーンがフェルミ面に影響を与えて変形させている可能性がある。 $SmIn_3$ の磁気配列の情報や四重極オーダーのフェルミ面への影響など不明な点も多く、今後の研究の進展が待たれる。

6-2-3 GdIn₃

GdIn₃のフェルミ面は、基本的にLaIn₃のフェルミ面と良く似ている。ただし、aブランチが見にくい。dブランチ、jブランチが生き残る。F=10°Oe台にLaIn₃では見られなかった多数のブランチが見つかるなど、NdIn₃の反強磁性状態でのフェルミ面と類似した点が多い。このことから反強磁性GdIn₃のフェルミ面は磁気ブリルアンゾーンの影響を受けて変形しているものと考えられる。磁気配列については中性子散乱実験が極めて難しいなどの難点があり、NdIn₃の様な解析はできなかった。

6-3 NdPb₃

結晶育成が困難なRPb₃のなかでNdPb₃のdHvA効果の測定に初めて成功した。約10種類のブランチを検出したが、そのうちの主要な4つのブランチは、参照物質であるLuPb₃のバンド計算と良く一致している。

謝辞

本研究を進めるにあたり、実験技術や理論などの多方面にわたってご指導くださった大貫惇睦 筑波大学物質工学系教授（現大阪大学理学部教授）に深く感謝いたします。また、大貫惇睦 筑波大学物質工学系教授が1994年4月に大阪大学理学部教授として赴任したために、最後の一年間は岡崎誠 筑波大学物質工学系教授に指導教官となっていただきました。一年間、岡崎誠教授には多大なるご負担をおかけしました。ここに感謝の意を表明いたします。

CeIn₃の研究を進める過程で、科学技術庁金属材料技術研究所の希釈冷凍機を使用できました。使用をお許しくくださった青木晴善室長（現ユニットリーダー）と実験の遂行を支えてくださった宇治進也研究員（現主任研究官）に感謝いたします。

貴重なバンド計算の結果を提供し、またバンド理論の立場から様々なことを教えていただいた長谷川彰 新潟大学教養学部教授、山上浩志 東北大学理学部助手、播磨尚朝 大阪府立大学助教授に感謝いたします。

本研究の多くの部分は低温センターで行われました。16Tの超伝導磁石の使用を可能にしてくださった吉崎亮造 筑波大学物理工学系教授と莫大な量の低温寒剤の使用にあたり、ご援助とご協力をいただいた池田博博士を始めとする低温センターの皆様感謝いたします。

身近なところからデータ解析などの相談にのっていただいた摂待力生 筑波大学助手（現大阪大学理学部助手）および希釈冷凍機建設の指導とその苦楽を共にした佐藤一彦 筑波大学助手（現東京工業大学理学部助手）に感謝いたします。

梅原出博士（現横浜国立大学工学部助手）や永井信之君（現ソニー研究員）、アルベサル恵子さん（現東芝研究員）、元木和行君、池沢晴久君とはドハース・ファンアルフェン効果の測定の苦楽を共にしました。木村憲彰君とは希釈冷凍機建設の長い道のりをともにしました。菅原仁君（現東京都立大学助手）、伊藤純也君（現旭硝子研究員）、戸島宏至君をはじめとする、様々な意味で苦楽を共にした研究室の多くの人達に支えられました。ここで感謝したいと思います。

最後に、常に気遣い、励まし、そして筆者の長い学生生活を見守り続けてくれた両親に感謝いたします。

参考文献

- 1) Y. Ōnuki, T. Goto, T. Kasuya: Fermi Surfaces in Strongly Correlated Electron Systems, Mat. Sci. & Techn. 3A, Chap. 7 (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1991) 545.
- 2) 芳田奎：近藤効果
物理学最前線 Vol. 5 大槻義彦編 (共立出版、1983)
- 3) 近藤淳：金属電子論
物理学選書 Vol. 16 山内恭彦、小谷正雄、高橋秀俊 編
(裳華房、1983)
- 4) 芳田奎：近藤効果とは何か
フロンティアサイエンスシリーズ 大槻義彦、森本雅樹編
(丸善、1990)
- 5) W. J. de Haas, J. de Boer and G. J. van den Berg: Physica 1 (1933) 1115.
- 6) J. Kondo: Prog. Theor. Phys. 32 (1964) 37.
- 7) A. A. Abrikosov: Physics 2 (1965) 5.
- 8) K. Yoshida, A. Yoshimori: Magnetism V, Academic Press (1973)
- 9) K. G. Wilson: Rev. Mod. Phys. 47 (1975) 773.
- 10) K. Yoshida and K. Yamada : Prog. Theor. Phys. Suppl. 26 (1970) 244.
- 11) N. Andrei: Phys. Rev. Lett. 19 (1980) 379.
- 12) P. B. Wiegmann: J. Phys. C 14 (1981) 1463.
- 13) P. B. Wiegmann: Phys. Lett. 80 A (1980) 163.
- 14) N. Kawakami and A. Okiji: Phys. Lett. 86 A (1981) 483.
- 15) A. Okiji and N. Kawakami :Solid State Commun. 43 (1982) 365.
- 16) N. Kawakami and A. Okiji: Solid State Commun. 43 (1982) 467.
- 17) 興地斐男：固体物理 18 (1983) 61.
- 18) M. A. Ruderman and C. Kittel: Phys. Rev. 96 (1954) 99.
- 19) T. Kasuya: Prog. Teor. Phys. 16 (1956) 45.
- 20) K. Yosida: Phys. Rev. 106 (1957) 893.
- 21) 芳田奎：磁性 岩波書店 (1991)
- 22) A. Sumiyama, Y. Oda, H. Nagano, Y. Ōnuki, K. Shibutani and T. Komatsubara:
J. Phys. Soc. Jpn. 55 (1986) 1294.
- 23) 糟谷忠雄：日本物理学会誌 42 (1987) 722.

- 24) 上田和夫、常次宏一：日本物理学会誌 48 (1993) 704.
- 25) 半沢克郎、山田耕作：固体物理 22 (1987) 615.
- 26) 大貫惇睦、小松原武美：固体物理 20 (1985) 821.
- 27) 後藤輝孝：固体物理 25 (1990) 1.
- 28) 大貫惇睦、小松原武美：日本物理学会誌 41 (1986) 423.
- 29) Z. Fisk, H. R. Ott, T. M. Rice and J. L. Smith: Nature 320 (1986) 124.
- 30) 上田和夫：固体物理 26 (1991) 101.
- 31) N. B. Brand and V. V. Moshchalkov: Advances in Physics 33 (1984) 373.
- 32) 平原榮治：重い電子系の物性 (未出版)
- 33) 磁性理論の進歩
守谷亨、金森順次郎編
(裳華房、1983)
- 34) 電子相関：山田耕作著 (岩波書店、1993)
- 35) 電子相関：パリティ物理学コース、長岡洋介編
川畑有郷著 (丸善、1992)
- 36) Y. Onuki, Y. Furukawa and T. Komatsubara:
J. Phys. Soc. Jpn. 53 (1984) 2734.
- 37) K. Yamada, K. Yosida, K. Hanzawa: Prog. Theor. Phys. 71 (1984) 450.
- 38) K. Hanzawa, K. Yosida: J. Mag. Mag. Matt.: 47&48 (1985) 357.
- 39) C. Kittel: Introduction to Solid State Physics, 6th edition
- 40) Y. Nagaoka: Phys. Rev. A138 (1965) 1112.
- 41) H. Shul and D. Wong: Physics 3 (1967) 17.
- 42) P. H. P. Reinders, M. Springford, P. T. Coleridge, R. Boulet and D. Ravot:
Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 1631.
- 43) K. Kadowaki and S. B. Woods: Solid State Com. 58 (1986) 507.
- 44) 物理学論文選集IV 重い電子系 大貫惇睦、上田和夫、小松原武美編
日本物理学会 (1994)
- 45) I. Umehara, Y. Kurosawa, N. Nagai, M. Kikuti, K. Satoh and Y. Onuki:
J. Phys. Soc. Jpn.: 59 (1990) 2848.
- 46) I. Umehara, N. Nagai and Y. Onuki: J. Phys. Soc. Jpn.: 60 (1991) 1294 .
- 47) A. Hasegawa and H. Yamagami: J. Phys. Soc. Jpn.; 60 (1991) 1654.
- 48) A. Hasegawa, H. Yamagami and H. Johbettou: J. Phys. Soc. Jpn.: 59 (1990) 2457.
- 49) A. K. Albessard, T. Ebihara, I. Umehara, K. Satoh, Y. Onuki, H. Aoki, S. Uji
and T. Shimizu: Physica: 186-188 (1993) 147.

- 50) H. Aoki, S. Uji, A. K. Albessard and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 3457.
- 51) H. Yamagami, A. Hasegawa: J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 2388.
- 52) H. Yamagami, A. Hasegawa: Physica: 186-188 (1993) 136.
- 53) 高須新一郎：結晶成長基礎技術（東京大学出版会）
- 54) 日本金属学会編：結晶成長（丸善）
- 55) C. Kittel: Quantum Theory of Solid (1963)
- 56) 小川恵一、青木晴善：金属物理セミナー:2 (1977) 125.
- 57) 小川恵一、青木晴善：固体物理: 12 (1977) 377.
- 58) 松本泰国：固体物理:7 (1972) 125.
- 59) 寿栄松宏仁：固体物理: 12 (1977) 439.
- 60) 田沼静一：固体物理: 5 (1970) 327.
- 61) W. J. de Haas and P. M. van Alphen: Leiden Comm. 208d (1930) 212a,220d.
- 62) I. M. Lifshitz and A. M. Kosevich: Soviet Physics JETP 2 (1956) 636.
- 63) R. B. Dingle: Proc. Roy. Soc. A211 (1952) 517.
- 64) J. M. Ziman: Principles of the theory of Solids, Cambridge Univ. Press (1971)
- 65) O. V. Lounasmaa: Experimental Principle and Methods Below 1K,
Academic Press (1974)
- 66) 田沼静一責任編集：低温 武藤武雄編、共立出版 (1974)
- 67) D. S. Betts: An Introduction to Millikelvin Technology ,
Cambridge Univ. Press (1976)
- 68) 低温工学協会関西支部海外低温工学研究会訳：低温工学ハンドブック、
内田老鶴圃新社、(1982)
- 69) 小林俊一、大塚洋一：低温技術[第二版]、東京大学出版 (1987)
- 70) 佐藤武郎：月刊フィジックス Vol.1 No.5 (1979) 445.
- 71) 東北大学科学計測研究所附属工場：工作ニュース 2 (1992)
- 72) 佐藤一彦 他：重点領域研究 (1) 「アクチナイド化合物の物性」
フェルミ面班研究成果報告書 (1991) 17.
- 73) 青木晴善、宇治進也、清水禎：低温工学 27 (1992) 21.
- 74) D. Shoenberg: Magnetic Oscillation in Metals, Cambridge University Press (1984)
- 75) 田沼静一：金属電子論I、金属物性基礎講座4
日本金属学会編 丸善 (1984)
- 76) 長谷川彰、大貫惇睦：固体物理 12 (1991) 867.
- 77) J. Appel and D. Fay: Phys. Rev. 30 (1984) 6689.
- 78) P. Fulde, P. Horsch and A. Ramsak: Zeit. Phys. B 90 (1993) 125.

- 79) R. M. Martin: Phys. Rev. Lett. 48 (1982) 362.
- 80) A. Wassermann, M. Springford and A. C. Hewson:
J. Phys. Cond. Matt. 1 (1989) 2669.
- 81) P. G. Poulsen, D. L. Randles and M. Springford:
J. Phys. F Met. Phys. 4 (1974) 981.
- 82) M. Springford: Phys. Cond. Matt. 19 (1975) 1.
- 83) E. W. Fenton: J. Phys. F Mett. Phys. 6 (1976) 363.
- 84) H. Shiba: Phys. Cond. Matt. 19 (1975) 259.
- 85) G. W. Crabtree, L. R. Windmiller and J. B. Ketterson:
J. Low Temp. Phys. 20 (1975) 655.
- 86) Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik:
Landolt-Börnstein, Gesamtherausgabe, K.-H. Hellwege,
Springer-Verlag Berlin (1977)
- 87) 筑波大学大学院修士論文：伊藤純也 (1994)
- 88) 筑波大学大学院修士論文：戸島宏至 (1995)
- 89) A. Hasegawa: Crystalline Electric Field Effect In f-Electron Magnetism
ed. R. P. Guetin, W. Susuki and Z. Zolinierok
Plenum Publishing Corporation (1982) 201.
- 90) I. Umehara, N. Nagai and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. 60 (1991) 591.
- 91) Z. Kletowski, M. Glinski and A. Hasegawa: J. Phys. F Met. Phys. 17 (1987) 993.
- 92) J. M. Lawrence and S. M. Shapiro: Phys. Rev. 22 (1980) 4379.
- 93) 科研費総合 A, 「価数揺動状態の総合的研究」研究会報告書：
物性研究 37 (1982)
- 94) 科研費総合 A, 「価数揺動状態の総合的研究」研究会報告書Ⅱ：
物性研究 40 (1983)
- 95) K. H. J. Buschow, H. W. De Wijn and A. M. Van Diepen:
J. Chem. Phys. 50 (1969) 137.
- 96) A. Czopnik, N. Iliew, B. Stalinski, C. Bazan, H. Mädge and R. Pott:
Physica B 130 (1985) 259.
- 97) M. Kasaya, B. Liu, M. Sera, T. Kasaya, D. Endoh, T. Koto and T. Fujimura:
J. Mag. Mag. Matt. 52 (1985) 289.
- 98) B. Stalinski, A. Chopnik, N. Iliew and T. Mydlarz: J. de Phys. C5 (1979) 149.
- 99) P. Lethuillier, J. Pierre, K. Knorr and W. Drexel; J. Phys. 37 (1976) 329.
- 100) B. Sagall: Phys. Rev. 125 (1962) 109.

- 101) M. R. Halse: *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* A265 (1969) 507.
- 102) T. Ebihara, I. Umehara, A. K. Albessard, K. Satoh and Y. Ōnuki:
Cyclotron Mass and Scattering Lifetime in Heavy Electron System,
J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 1473-1476.
- 103) T. Ebihara, I. Umehara, A. K. Albessard, K. Satoh and Y. Ōnuki:
Fermi Surface Property of branch d In CeIn_3 ,
Physica B 186-188 (1993) 123-125.
- 104) I. Umehara, N. Nagai, T. Ebihara and Y. Ōnuki:
Magnetic breakthrough effect in antiferromagnetic NdIn_3 ,
J. Magn. and Magn. Mat. 104-107 (1992) 1409-1410.
- 105) I. Umehara, N. Nagai, T. Ebihara and Y. Ōnuki:
Magnetoresistance and de Haas-van Alphen Effect in the Antiferromagnetic
Compound NdIn_3
J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 1633-1644.
- 106) T. Ebihara, I. Umehara, A.K. Albessard, Y. Fujimaki, K. Stoh,
Y. Ōnuki, B. Liu and M. Kasaya: de Haas-van Alphen Effect in Antiferromagnetic
Compound SmIn_3 ,
J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 2104-2108.
- 107) I. Umehara, T. Ebihara, N. Nagai, Y. Fujimaki, K. Satoh and Y. Ōnuki:
de Haas-van Alphen Effect in the Antiferromagnetic Compound GdIn_3 ,
J. Phys. Soc. Jpn., 61 (1992) 19-22.
- 108) N. Nagai, I. Umehara, T. Ebihara, A. K. Albessard, H. Sugawara,
T. Yamazaki, K. Satoh and Y. Ōnuki: Change of the Fermi Surface in RIn_3 ,
Physica B 186-188 (1993) 139-142.