

# パルス強磁場を用いた $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$ のフェルミ面の同定

望月健生, 廣瀬峻啓

## Abstract

巨大な反磁性を示す金属間化合物  $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$  に対し、パルス強磁場を用いて量子振動を測定し、フェルミ面の同定を行った。結晶の[001]方位では磁気破壊により基本となる量子振動の観測が難しい一方で、[111]方位では振幅の大きな量子振動を観測することに成功した。結果として、小さなホール面が、第一原理計算の予想よりも細い柱状の形を有し、 $0.067(1) m_e$  から  $0.57(9) m_e$  という軽いサイクロトロン有効質量をもつことが明らかとなった。これらの特徴から、この小さなホール面が大きな反磁性を担っているものと推定される。加えて、今回の測定環境を用いることで、[111]方位であれば、希土類  $Re$  を含む重い電子を有する  $Re\text{V}_2\text{Al}_{20}$  でも大きなフェルミ面の情報を含む量子振動を測定できると予想される。

## 1. 著者の紹介

望月健生：専門は物性物理、特に強相関伝導系の強磁場物性測定、およびパルス強磁場中で作動する装置の開発を行っている。本研究では非金属性回転プローブの開発とパルス磁場中での測定を担当した。

廣瀬峻啓：専門は物性物理・化学。単結晶の美しさと固体の多様な物性に魅了され、自ら合成した単結晶試料を用いて物性測定を行い、背後の物理を議論する。本研究では、試料の合成及び量子振動の解析を担当した。

## 2. 本研究の着想と目的

$\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$  は  $\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$  型の結晶構造をもつ金属間化合物である。<sup>1)</sup> 近い組成の  $A\text{V}_2\text{Al}_{20}$  ( $A = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Sc}, \text{Lu}$ ) の一連の化合物が通常の常磁性を示すにも関わらず、この物質は巨大な反磁性を示すことから、その起源となる電子状態に興味を持たれている。<sup>2)</sup> 詳細な起源を探るために、2 K の温度にて 10 T の磁場まで測定した量子振動から電子状態の推定が試みられ、小さなホールのフェルミ面が大きな Landau-Peierls 反磁性を示す可能性が指摘された。<sup>3)</sup> しかしながら、高純度な単結晶の育成が難しいことから、この測定ではこの小さなフェルミ面の一部の状態に関する情報しか得られておらず、キャリア数の 99% 以上を占めるより大きなフェルミ面に関する情報が得られていない。この小さなホールのフェルミ面の特異性を議論するためには、大きなフェルミ面を含めた全ての電子状態を実験的に決定する必要があり、そのためにはより低温・より強磁場の条件下における量子振動の測定が求められる。東京大学物性研究所金道研究室の非破壊型パルス強磁場を用いることで、純度を高くできない  $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$  の単結晶試料でも全電子状態の決定に十分な量子振動の測定ができると考えた。

また、同一の結晶構造で La の代わりに希土類原子( $Re$ )を含む物質群には、4f 電子と伝導電子の混成による興味深い現象を示すものがある。特に  $Re = \text{Pr}$  の物質は近藤効果と RKKY 相互作用の拮抗した量子臨界点の近くに位置し、軌道自由度に由来する量子臨界現象を示すことが知られている。<sup>4,5)</sup> もし、これらの物質でも量子振動を測定することができれば、希土類を含まない  $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$  に対する有効質量の増大比から、これらの物質における電子相関の強さを実験的に決定することができる。しかしながら、 $Re\text{V}_2\text{Al}_{20}$  は  $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$  と同様に高純度な単結晶の育成が難しく、且つ電子相関により増加した有効質量をもつ。量子振動を観測するためには  $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$  に

比べてさらに低い温度、強い磁場が必要であるが、実際の測定に十分な条件は不透明である。電子相関の弱い  $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$  で全てのフェルミ面に対する量子振動を強磁場で測定した結果があれば、 $\text{ReV}_2\text{Al}_{20}$  の量子振動の測定に必要な条件を検討することができる。

そこで、本研究における  $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$  の量子振動測定では、(1)  $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$  の全電子状態を実験的に決定することで小さなホールのフェルミ面が有する特異性を明らかにし、(2) 重い電子をもつ  $\text{ReV}_2\text{Al}_{20}$  の量子振動を測定する手法・条件を検討するための指標を与える、という2つを目的とした。

### 3. 測定方法

本章では本研究に用いた  $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$  の単結晶試料に関する詳細、および非破壊型のパルス磁石とパルス磁場中で試料を精密に回転させるために作製した回転プローブについて解説する。また  $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$  の電気伝導度の量子振動である Shubnikov-de Haas 振動 (SdH 振動) の観測に用いた非接触の電気伝導測定 (TDO 測定) についても解説する。

#### 3.1 単結晶 $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$

$\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$  の単結晶は原料のアルミニウムを過剰にした自己フラックス法により育成され、 $RRR$  は 11 程度である。同試料において、de Haas-van Alphen 効果を既に観測されており<sup>3)</sup>、純度は量子振動を見るのに十分であると思われる。実際に実験に用いた試料の写真を Fig. 1(a) に示す。 $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$  は、立方晶に特徴的な正八面体型の単結晶が得られ、正三角形の面が (111) 面に対応し、この面が非常に平滑な結晶となる特徴がある。測定時の結晶方位に対する磁場方向を Fig. 1 (b) の様に定義した。結晶の対称性から  $\theta$  回転([001]→[111]→[110])と  $\phi$  回転([001]→[101])の2方向の回転によってフェルミ面の全スキャンが行える。

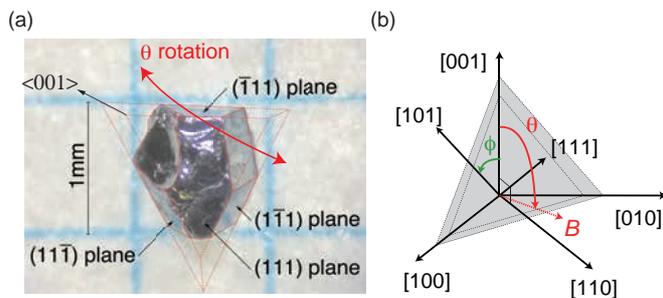


Fig. 1 (a) 実験に使った  $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$  の単結晶の写真 (b) 回転角  $\theta$ ,  $\phi$  の定義

#### 3.2 非破壊型パルス磁石

パルス磁石は 1 s 以下の非常に短い時間のみコイルに電流を流すことにより、50 T 以上の強磁場発生を可能にしている。本研究には東京大学物性研究所金道研究室で開発されたパルス磁石を用いた。パルス磁石の断面図を Fig. 2(a) に、このパルス磁石における最高の 56 T の磁場を発生させた時の磁場波形を Fig. 2(b) にそれぞれ示す。この磁石の特徴は、多層式のソレノイド型電磁石を通常の Cu の数倍高い引っぱり強度を持つ Cu と Ag の合金線を用いて巻き、高強度合金マルエージング鋼で補強することにより、自身が作った磁場の maxwell 応力 ( $\sim 1.4 \text{ GPa} @ 60 \text{ T}^6$ ) による破壊を防いでいる点である。<sup>7,8)</sup> これらの工夫により 60 T 近い磁場を再現性良く、繰り返し発生させるこ

とができる。マグネットに流される電流源には、静電容量18 mF、最大電圧10 KV、最大充電量900 kJのコンデンサバンクが用いられている。56 Tの磁場発生の際には730 kJ(9 kV)のエネルギーが38 msの間にパルス磁石に投入される。

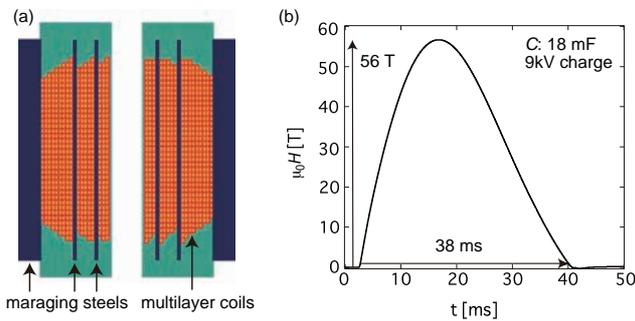


Fig. 2 (a)金道研究室で開発されたパルス磁石 (b)56 Tの磁場発生時の磁場の時間変化

### 3.3 非金属製回転プローブ

パルス磁石は 20T 以上の大きな磁場が発生し、磁場の時間変化も大きいため、磁場発生空間に金属および磁性体を置くことはできない。そこで Fig. 3(a)に示す非金属、非磁性体の PEEK 製のスウェーデン歯車を用いた回転プローブを作製した。このプローブは磁場発生空間に位置する回転部(Fig. 3(a) 左下)を PEEK を用いて作り、それ以外の部分は、強度および加工のしやすさからすべてステンレスを用いて作られている。プローブ先端部のスウェーデン歯車はプローブ上部に伸びたステンレス製の軸を回す(Fig. 3(a) 右下青矢印)ことによって、一回転当たり  $10^\circ$ 回転する。磁場、および回転角はピックアップコイルに発生する誘導起電力を用いて決定される。Figure 3 では角度を決定するコイルを確認することはできないが、試料台の背面に台に対して平行に設置されている。そのため、試料台が磁場に対して回転すると誘電起動力が同じ周期で振動する。これにより試料台と磁場のなす角を知ることができる。試料を固定した状態( $\theta$ 回転時)での試料台の写真を Fig. 3(b)に示した。試料の固定は絶縁性のワニスを用いて行った。ワニスアセトンで容易に溶けるため、試料の角度の微調整が可能である。ここでは試料を目的の方向に回転させられるよう注意深く固定を行った。試料温度は、試料台近くに設置した低温用抵抗温度計 Cernox を用いて測定した。回転部および試料は液体  $^4\text{He}$  用のクライオスタットに入れられ、常圧で 4.2 K、減圧することによって最低 1.3 K での測定が可能である。温度の制御は 4.2 K 以下ではクライオスタット内の圧力を変えることによって調整することが可能である。一方、4.2 K 以上ではクライオスタット内での局所的な温度勾配を最小にするため、ヒーターは使わず液体  $^4\text{He}$  が枯れ自然に温度が上がるのを待つて磁場掃引を行った。

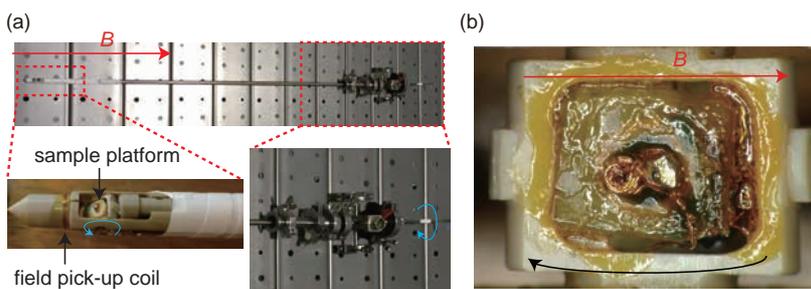


Fig. 3 (a)パルス磁場用回転プローブの写真 (b) 試料が固定された試料台( $\theta$ 回転:  $\langle 001 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$ )

### 3.4 Tunnel Diode Oscillator(TDO)測定

トンネルダイオードは 1957 年に江崎玲於奈によって発明され、順バイアス動作において電圧を上げると電流が小さくなる負性抵抗( $R < 0$ )領域を持つ。<sup>9)</sup>この特性からトンネルダイオードを Fig. 4(a)のような LC 回路に使用すると、回路中の抵抗によるエネルギー損失を補うことができ、安定した共振を行うことが可能である。TDO 測定はトンネルダイオードを用いた共振回路(~100 MHz)を使用し、発信コイル中に置かれた試料の抵抗率変化を非接触で測定する手法である。<sup>10)</sup>

LC 回路が共振しているとき、共振振動数  $f$  は回路中のキャパシタンス  $C$  とインダクタンス  $L$  を用いて  $1/2\pi(LC)^{1/2}$  と表される。回路中のキャパシタンスが一定だとすると、インダクタンスの変化によって共振振動数が変化することになる。ここでインダクタンスを担うコイルに試料を内挿すると、この試料の物理的な特性を非常に良く反映した変化を示す。例えば、コイルに金属的な試料を内挿した場合、インダクタンスは試料の表皮効果に影響を受け、共振振動数  $f$  は表皮深さ  $\delta$  の変化に比例した変化を示すことが知られている<sup>11)</sup>

$$\Delta f \propto \Delta \delta \quad (3.1)$$

さらに表皮深さ  $\delta$  は試料の抵抗率の平方根  $\rho^{1/2}$  に比例するので振動数変化  $\Delta f$  は結局、

$$\Delta f \propto (\Delta \rho)^{1/2} \quad (3.2)$$

となる。このように TDO 測定は試料の抵抗率の変化を端子を付けることなく観測することができる。この方法は試料の電気抵抗の絶対値を得るには不便であるが、量子振動のような周期的な抵抗変化を得るには非常に有効な手法である。さらに試料の電気抵抗を直接的に測定しないため、高い電気伝導性を示す物質に対しても特別な試料成形をせずに応用が可能である。

実際に測定に用いたトンネルダイオードを含む発信回路を Fig. 4 (b)に、発信コイルの写真を Fig. 4 (c)にそれぞれ示す。発信回路は Fig. 4(a)に示した最も簡単な LC 回路に加えて、発信を安定させるため<sup>12)</sup>、いくつかの抵抗とコンデンサを含む。発信回路の大部分は室温の空間に設置されており、セミリジット同軸線を用いて繋がれた発信コイルのみが低温空間に置かれる。パルス磁石の急激な磁場の変化によって、発信コイルに発生する誘導起電力が、回路中に過剰なバイアス電圧を与えるのを防ぐため、発信コイルは左右で逆向きに巻かれた 8 の字型を採用した(Fig. 4(c))。

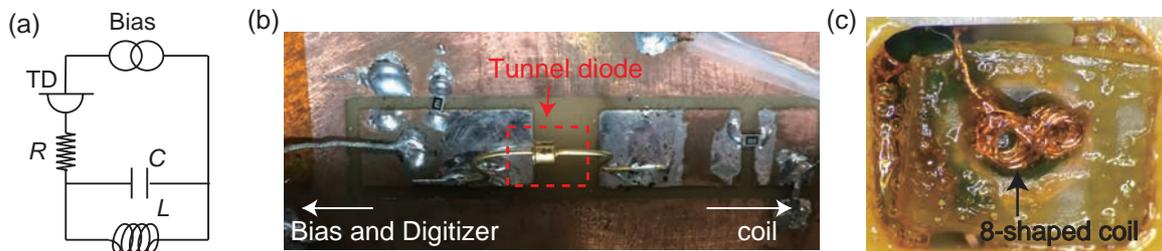


Fig. 4 (a) 最も簡単なトンネルダイオード(TD)を用いた LC 発信回路の一例 (b)トンネルダイオードを用いた発信回路(室温部) (c) パルス磁場中においても発信可能な 8 の字型のコイル

## 4. 解析方法

共振周波数の磁場依存性に現れる SdH 振動を、次の手順により解析した。SdH 振動に関する基本事項、生データからバックグラウンドを差し引いて SdH 振動の成分を抽出した方法、得られた SdH 振動の成分から電子状態の情報を得る方法、測定系に由来したノイズの影響を低減するための工夫、および比較に用いた電子状態計算の詳細についてそれぞれ解説する。

#### 4.1 Shubnikov-de Haas 振動

SdH 振動は、電気伝導度の量子振動である。<sup>13)</sup> 磁場中では、伝導電子は Landau 準位と呼ばれる離散的なエネルギー準位をもつ。この準位のエネルギー間隔および準位の縮退状態数は共に磁場  $B$  に比例する。そのため、フェルミ準位の状態密度は、 $B$  の逆数値に対して振動する。SdH 振動は、このフェルミ準位の状態密度の変化に伴う伝導電子の散乱確率の変化により、電気伝導度の値が磁場の逆数値に対して振動するために生じる。SdH 振動の厳密な定式化は困難であるが、多くの近似のもとで電気抵抗率の振動成分  $\Delta\rho$  は

$$\Delta\rho \propto \sum_i A_{\rho,i} \cos[2\pi\nu(F_i/B - 1/2) \pm \pi/4] \quad (4.1)$$

と表される。ここで、 $A_{\rho}$  は振幅、 $F$  は振動数、 $\nu$  は整数である。 $\nu = 1$  が基本波であり、 $\nu > 1$  の倍数波は  $\nu$  が大きいほど  $A_{\rho}$  が小さくなり、観測が難しくなる。 $F$  は Onsager の関係<sup>13)</sup>によりフェルミ面の磁場に垂直な断面積の極値  $S_{\text{ex}}$  を用いて  $F = \hbar S_{\text{ex}}/2\pi e$  と表される。この  $S_{\text{ex}}$  の値の磁場方位依存性から、フェルミ面のおおよその形状を実験的に求めることができる。また、振動の振幅  $A_{\rho}$  は温度  $T$  の上昇に伴う Landau 準位の不明瞭化により減少する。電気抵抗率の SdH 振動の場合、その温度依存性はサイクロトロン有効質量  $m_{\text{cyc}}$  を用いて

$$A_{\rho} \propto \lambda/\sinh \lambda \quad (4.2)$$

$$\lambda = 2\pi^2\nu k_{\text{B}} T m_{\text{cyc}}/ehB \quad (4.3)$$

で表される。TDO の測定では、共振周波数の変化(3.2)式より、

$$A_{\text{TDO}} \propto A_{\rho}^{1/2} \propto (\lambda/\sinh \lambda)^{1/2} \quad (4.4)$$

である。この振幅の温度依存性を調べることで、フェルミ面の  $m_{\text{cyc}}$  を決定する。

#### 4.2 振動成分の抽出

Figure 5(a)に  $B \parallel [001]$  の磁場方向で  $T \sim 1.4$  K で測定された共振周波数  $\Delta f$  の磁場依存性をアップスイープ ( $\Delta f^{\text{up}}$ ) とダウンスイープ ( $\Delta f^{\text{down}}$ ) についてそれぞれ示す。 $\Delta f^{\text{up}}$  と  $\Delta f^{\text{down}}$  は磁場の増加に伴って減少しており、これは試料およびコイルの磁気抵抗によるものである。内挿図に示した拡大図にあるように、高磁場領域では  $\Delta f^{\text{up}}$  と  $\Delta f^{\text{down}}$  に共通する振動が現れており、これが  $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$  の SdH 振動である。この SdH 振動の成分  $\Delta f_{\text{SdH}}$  を抽出するために、SdH 振動を除いたバックグラウンド  $\Delta f_{\text{BG}}$  を 3 次スプライン曲線<sup>14)</sup>で近似して実験値から差し引いた。3 次スプライン曲線は隣り合う制御点の間を 3 次関数で滑らかにつないだ曲線である。 $\Delta f_{\text{BG}}$  を求めるため、制御点の数および横軸上の値は 3 次スプライン曲線が SdH 振動の成分を取り込まないように固定し、縦軸上の値を最小二乗法により決定した。Figure 5(a)の  $\Delta f^{\text{up}}$  に対して求めたバックグラウンド  $\Delta f_{\text{BG}}^{\text{up}}$  とそのスプライン曲線の制御点の位置、およびこれを実験値から差し引いて得られた SdH 振動の成分  $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{up}}$  を Fig. 5(b)に示す。

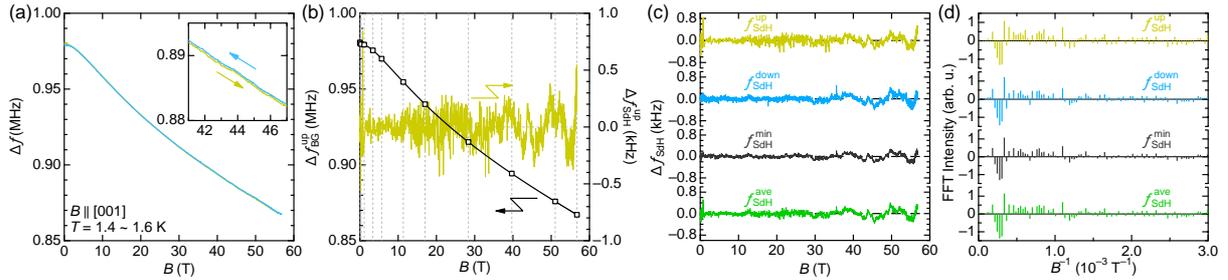


Fig. 5 (a) LaV<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> に対して[001]の磁場方位、1.4 ~ 1.6 K の温度で測定した共振周波数の磁場依存性。内挿図は高磁場領域を拡大したものであり、アップスイープとダウンスイープの区別を矢印で示している。(b) アップスイープに対して求めた3次スプライン曲線によるバックグラウンド（左軸）とそれを差し引いて得られた SdH 振動成分（右軸）の磁場依存性。3次スプライン曲線の制御点の位置を四角形で示している。(c) SdH 振動成分の磁場依存性と(d) 磁場  $B$  に対する FFT スペクトルの実数成分。アップスイープの SdH 振動成分  $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{up}}$ 、ダウンスイープの SdH 振動成分  $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{down}}$ 、平均化した SdH 振動成分  $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{ave}}$  および共通成分を取り出した SdH 振動成分  $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{min}}$  についてそれぞれ示している。

### 4.3 振動成分の解析

SdH 振動は磁場の逆数値に対する振動であるから、SdH 振動の成分を磁場の逆数に対してフーリエ変換することで、振動数および振幅の値が得られる。Figure 5(c)に Fig. 5(a)のデータから得られたアップスイープ及びダウンスイープの SdH 振動の成分  $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{up}}$ 、 $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{down}}$  を示している。どちらにも共通する SdH 振動の成分を確認することができる一方で、測定系に由来したノイズが確認できる。特に、 $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{up}}$  の 10 ~ 30 T の範囲には比較的大きなノイズが重なっており、その周波数は SdH 振動の振動周期と近いため、フーリエ変換スペクトルを評価する際の障害となりうる。このノイズ成分は  $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{up}}$  と  $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{down}}$  で現れ方が異なることを利用して、次のような2種類の方法により SdH 振動の成分とノイズ成分の区別を図った。

1つの方法は単純な平均化である。 $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{up}}$  と  $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{down}}$  を平均化することで、ノイズの影響を  $2^{-1/2}$  倍に低減できる。この処理によって得られたデータ  $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{ave}}$  を Fig. 5(c)に示しており、ノイズの影響を低減できていることが確認できる。

もう1つの方法は共通成分の抽出である。 $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{up}}$  と  $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{down}}$  を  $B$  に対してフーリエ変換したスペクトルの実数部  $\text{Re}[\text{FFT}(\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{up}})]$ 、 $\text{Re}[\text{FFT}(\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{down}})]$  を Fig. 5(d)に示している。各周波数の実数成分及び虚数成分に対し、アップスイープとダウンスイープから絶対値の小さい値を取り出したスペクトルを作成する。このスペクトルを逆フーリエ変換したデータ  $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{min}}$  を Fig. 5(c)に示す。これには  $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{up}}$  と  $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{down}}$  に共通して存在する周波数成分のみが含まれるため、 $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{ave}}$  と比べてノイズの影響をさらに低減できていることが確認できる。この方法では、SdH 振動の成分の一部も低減してしまうため振幅の値に信頼性がなくなるが、代わりに振動数の値をより精確に読み取ることができる。

本研究では、振動数の値を評価する場合には後者の処理を用い、振幅の値を評価する場合には前者の処理を用いた値をもとに、解析を行った。

#### 4.4 LaV<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> の電子状態

SdH 振動の解析から得られたフェルミ面の情報と比較するために、神戸大学の播磨教授に計算していただいた LaV<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> の第一原理計算による電子状態を用いた。この計算は、TSPACE および KANSAI-06 のコードを使用し、局所密度近似の下で FLAPW 法を用いて行われたものである。また、計算に使用された結晶構造パラメータは、本研究の測定に用いた試料と等しい条件で合成された LaV<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> の単結晶を用い、100 K の温度で測定した単結晶 X 線回折の解析から得られたものである。この測定と解析は、東工大の山浦准教授および物性研 X 線質技術職員の矢島助教に行っていただいたものである。

### 5. 結果と議論

#### 5.1 角度依存性によるフェルミ面形状の推定

様々な磁場方位で測定された SdH 振動成分  $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{min}}$  の磁場依存性を Fig. 6(a) に示している。磁場の方位は、Fig. 1(b) で定義された  $\theta$  または  $\phi$  を用いて示している。 $B^{-1}$  の横軸に対して等間隔な量子振動の成分が全ての方位に存在し、角度により変化していることが確認できる。この SdH 振動の 35 ~ 55 T の範囲をフーリエ変換したスペクトル  $\text{FFT}(\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{min}})$  を Fig. 6(b) に示しており、このピークの位置が SdH 振動の振動数に対応している。ここで、35 ~ 55 T の範囲は 96.25 T の振動数の 1 周期に対応するため、FFT スペクトルのピーク位置はこの整数倍の振動数に対してのみ正しく得られる。FFT の範囲をより低磁場まで上げると得られる振動数の精度は向上するが、低磁場では相対的に振動強度が小さいためピーク強度が弱くなり、ピーク位置が不明瞭になる。そのため、各磁場方位に現れる振動の振動数は、振動数と強度に応じて 20, 30, 35, 40 ~ 55 T の範囲の FFT スペクトルから適切な値を読み取って決定し、その結果を Fig. 6(b) 中に矢印で示している。なお、200 T 以下の振動数のように精度が不十分なものや、複数の近い振動数が重なり個別の値を読み取ることが困難なもの、特定の FFT 範囲でのみ現れるピーク（これはノイズに由来する可能性が高い）については、値を読み取っていない。得られた振動数を磁場方位の角度  $\theta$  および  $\phi$  に対してプロットしたものを Fig. 6(c) に示している。第一原理計算から予想された振動数の角度依存性も灰色のプロットで重ねており、この計算により予想された 2 つのホール面 FS1 と FS2 および 1 つの電子面 FS3 の形状をそれぞれ Fig. 7(a-c) に示している。

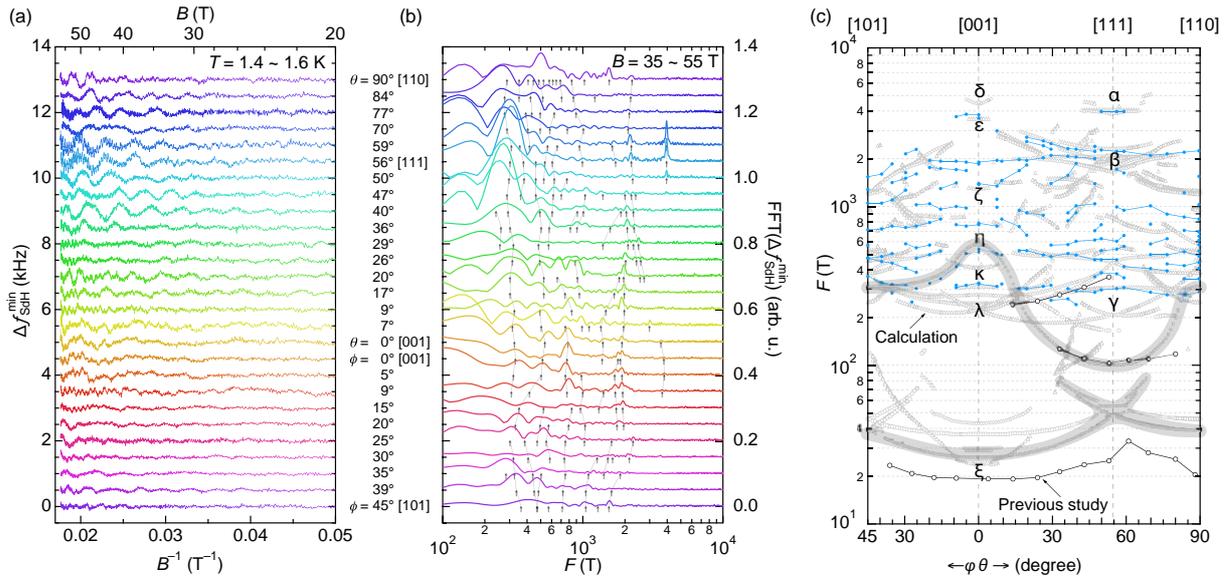


Fig. 6 (a)  $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$  に対して得られた 1.4 ~ 1.6 K における SdH 振動成分  $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{min}}$  の  $B^{-1}$  依存性と (b) 35 ~ 55 T の FFT スペクトル。磁場の方位を  $\theta$  または  $\phi$  で示している。様々な磁場範囲の FFT スペクトルを元にして読み取られた振動数の位置を図中に矢印で示している。(c) 観測された振動数の磁場方位依存性。先行研究におけるトルク磁化における de Haas-van Alphen 振動の測定から得られた振動数の位置を黒丸、第一原理計算により得られた振動数の予想を灰色の印で示している。また、Fig. 7(a)に示す FS1 のフェルミ面から期待される振動数の角度依存性を灰色のマーカーで強調している。

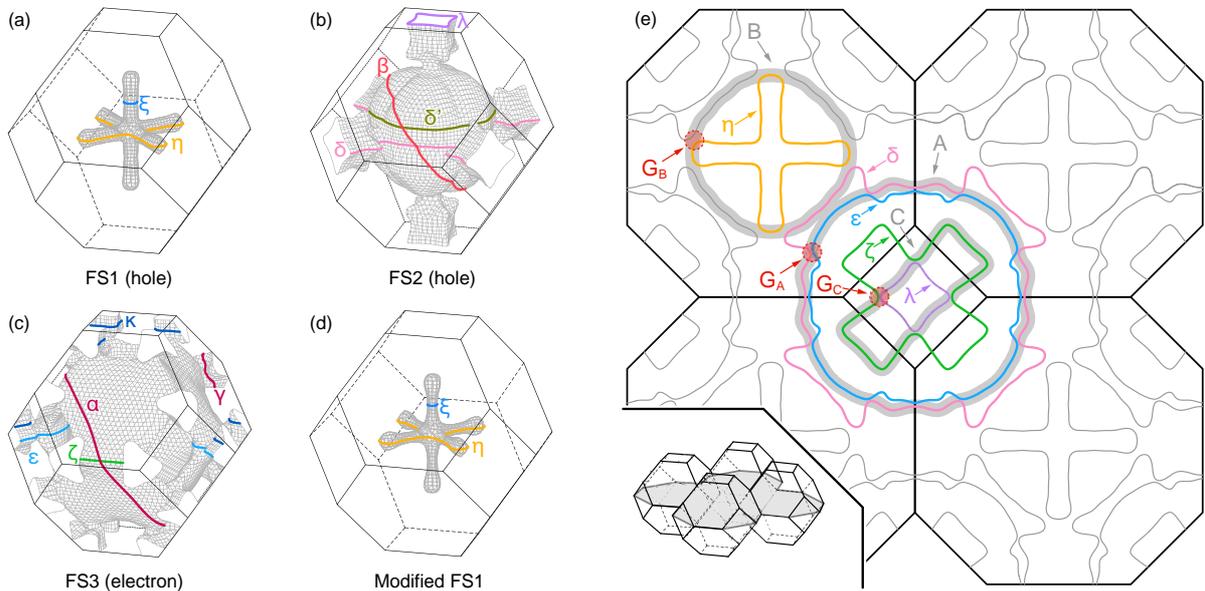


Fig. 7 (a, b, c) 第一原理計算から予想された  $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$  の 3 つのフェルミ面 FS1 (ホール面)、FS2 (ホール面)、FS3 (電子面)。代表的な軌道を太線で示している。(d) 量子振動の測定結果を元に推定した FS1 の実際の形状。(e) 隣接するブリルアンゾーンの  $\Gamma$  点を含む平面 (内挿図に灰色で示している) によるフェルミ面の断面図。代表的な軌道を太線で示している。隣接する軌道間のギャップ  $G_A$ ,  $G_B$ ,  $G_C$  を赤丸で示しており、これらに対して磁気破壊が起きた場合に期待される代表的な A, B, C の軌道を太い灰色で重ねて示している。

$B \parallel [111]$ 方向 ( $\theta = 56^\circ$ ) ではもっとも大きな 3970 T の振動数と小さな 304 T の振動数が共に大きな振幅を有している。これらの振動数に対応する軌道は、FS3 上のそれぞれ  $\alpha$  軌道、 $\gamma$  軌道と考えられる。同じく  $B \parallel [111]$  方向では、2220 T の振動数も大きな振幅を有しており、これに対応する軌道は FS2 上の  $\beta$  軌道と考えられる。SdH 振動の振幅は対応するバンドのフェルミ準位の状態密度に比例しているため、大きなフェルミ面上の軌道である  $\alpha$  軌道および  $\beta$  軌道と、多重度の高い軌道である  $\gamma$  軌道の振幅が大きく現れているのだと考えられる。これらの振動数の角度依存性は小さく、 $\alpha$  の振幅は  $\pm 5^\circ$  の範囲で急激に減少して消失する一方で、 $\beta$  と  $\gamma$  の振幅は  $\pm 30^\circ$  の範囲で緩やかに消失する。上記の観測結果が第一原理計算の予想によって矛盾なく説明されることから、 $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$  のホール面 FS2 と電子面 FS3 については共に第一原理計算で上手く再現できていることが示唆される。

一方、 $B \parallel [001]$ 方向 ( $\theta = 0^\circ, \varphi = 0^\circ$ ) では様相が異なる。FS1 上の  $\eta$  軌道に対応すると考えられる振動数は、第一原理計算の予想である 580 T よりわずかに小さい 560 T である。これは、 $\varphi = 0 \rightarrow 20^\circ$  までの角度変化が第一原理計算の予想と一致することからも確認できる。また、FS3 上の  $\kappa$  軌道に対応すると考えられる振動数は、第一原理計算の予想に近い 320 T である。しかしながら、第一原理計算から予想されるその他の主な軌道に対応する振動数は観測されていないか、または大きく乖離している。例えば、高い振動数の領域では、 $\delta$  軌道の 4407 T と  $\varepsilon$  軌道の 3463 T が予想されているが、観測されたのは非常に振幅の小さい 3810 T だけである。また、 $\zeta$  軌道について 1220 T の値が予想されているが、実際に観測された近い振動数は 1400 T である。これらの代わりに、第一原理計算には予想されていないにも関わらず、大きな振幅を有する 786 T、1780 T、1910 T の振動数が観測されている。

これらの不一致は、磁気破壊 (Magnetic Breakdown) が起きたためと考えられる。磁気破壊とは、フェルミ面上の軌道を運動する電子が、大きな運動エネルギーにより有限の確率で小さなギャップを飛び越え、隣接している別のフェルミ面上の軌道にまたがった大きな軌道を周回する現象である。<sup>13)</sup> 強磁場下ではサイクロトロン運動のエネルギーが大きくなるため、ギャップを飛び越える確率  $p$  が高くなり、磁気破壊が起きやすい。Figure 7(e)内挿図の拡張ブリルアンゾーンに灰色で示すような、隣り合うゾーンの  $\Gamma$  点を含む面によるフェルミ面の断面図を Fig. 7(e)に示している。ここにあるのは、FS1, FS2, FS3 の 3 つのフェルミ面について  $B \parallel [001]$  の方位で予想される  $\delta, \varepsilon, \zeta, \eta, \lambda, \xi$  の軌道である。ここで、 $\delta$  と  $\varepsilon$ 、 $\delta$  と  $\eta$ 、 $\zeta$  と  $\lambda$  の軌道はそれぞれ小さなギャップ  $G_A, G_B, G_C$  を隔てて逆空間中に隣接している箇所がある。これらのギャップについて磁気破壊が起きた場合、それぞれの軌道をつなげた異なる軌道を電子は周回し、その周期に応じた振動数の SdH 振動が現れる。ギャップ  $G_A, G_B, G_C$  で磁気破壊が起きた場合に期待される A, B, C の軌道を Fig. 7(e)中に灰色で例示している。ギャップを飛び越える確率  $p$  は有限であり、飛び越えの有無により軌道には大きな多様性がある。

$G_C$  のギャップを飛び越えた場合の C 軌道について考えられる主な 6 種類のパターンを  $p$  の値ごとに Fig. 8 に例示している。なお、より実現確率の低いものを探れば無限の多様性がある。磁気破壊の軌道に対応する振動数もまた軌道が囲う面積に比例しており、1220 T の  $\zeta$  軌道と 213 T の  $\lambda$  軌道から新たに 4 種類の軌道が生じ、466 T、718 T、970 T の 3 種類の振動数が生じうると考えられる。それぞれの軌道の振幅は、1 周期の間にギャップを飛び越える回数  $j$  および飛び越えない回数  $k$  を用いた  $p^j(1-p)^k$  に比例する。<sup>13)</sup> これに基づくと、 $B \parallel [001]$  で観測された振動数は次のように理解できる。まず、786 T の振動数は、C 軌道の中でも 718 T と予想される  $(1/2)\zeta + (1/2)\lambda$  の軌道に対応する振動が観測されたものと考えられる。一方で、 $(1/4)\zeta + (3/4)\lambda$  と  $(3/4)\zeta + (1/4)\lambda$  の軌道に対応す

る 466 T と 970 T の振動は観測されておらず、このことから  $p$  が 1 に近く、 $G_C$  のギャップにおいて磁気破壊が非常に生じやすい状態であったと考えられる。また、観測された 1400 T の振動数は、 $\zeta$  軌道に対応するものではなく、 $(1/2)\zeta + (1/2)\lambda$  の 2 倍波 ( $\nu=2$ ) に対応している可能性が高い。

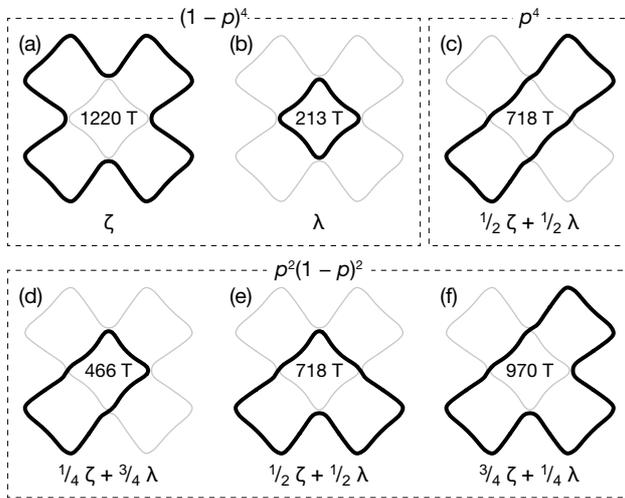


Fig. 8 磁気破壊により  $\zeta$  軌道と  $\lambda$  軌道から形成される代表的な 6 種類の軌道を太線で示している。軌道の中央に振動数を載せており、灰色の細い線は元の  $\zeta$  軌道および  $\lambda$  軌道である。ギャップ  $G_C$  を飛び越える確率  $p$  が振動強度に与える影響の係数ごとに破線で種類分けしている。

次に、観測された 3810 T の振動数は、3743 T と予想される Fig. 7(e) に例示した A 軌道の振動が観測されたものと考えられる。A 軌道では 1 周期にギャップが 8 カ所もあるため、磁気破壊による減衰が大きく、振幅が小さいのだと考えられる。これも  $p$  が 1 に近い場合に期待される軌道であり、これは磁気破壊が起きない場合の  $\delta$ 、 $\epsilon$  の振動が観測されない事実と辻褃が合う。

観測された 1780 T の振動数は、1707 T と予想される  $\delta$  軌道と  $\eta$  軌道からなる Fig. 7(e) に例示した B 軌道の振動が観測されたものと考えられる。この B 軌道の囲う面積は極小値であり、ブリルアンゾーン中を Fig. 7(e) の面内から面に垂直な方向に外れた所で一度極大値をもつ。この極大面積に対応する  $\delta$  軌道が 1910 T の振動数として観測されていると考えられる。 $\delta$  軌道は、磁場方位を傾けることで  $B \parallel [111]$  の  $\beta$  軌道と連続的につながり、これは観測された 1910 T の振動数が  $B \parallel [111]$  の 2220 T の振動数まで連続的な角度依存性を示す事実と一致する。なお、上記の B 軌道の振動が生じるため、 $\eta$  軌道に対応する振幅はその分減衰していると考えられる。

このように、磁気破壊による A, B, C の軌道を考えることで  $B \parallel [001]$  方向の SdH 振動の起源を理解することができる。

具体的なフェルミ面の形状を磁気破壊の軌道に基づいて議論することは難しい。しかし、ほぼ全ての振動数が第一原理計算の予想や磁気破壊軌道で理解できることから、大きなフェルミ面については第一原理計算の結果は実際の電子状態からほとんど乖離していないと考えられる。小さなフェルミ面である Fig. 7(a) の FS1 については、幸いにも当初の目的通り  $\eta$  軌道の振動数を粗いながらも得ることができた。 $\eta$  軌道は FS1 における最大の断面積に対応しており、先述したように得られた振動数 560 T は第一原理計算の予想する 580 T よりもわずかに小

さい。このフェルミ面について、柱状部位の極小断面積をもつ軌道の振動数は、第一原理計算の予想する 26 T より小さい 19 T であることが先行研究より判明している。<sup>3)</sup> これを踏まえ、このフェルミ面の実際の形状は Fig. 7(d) のようにより細いネックを有していると推定される。

## 5.2 温度依存性の測定によるサイクロトロン有効質量の推定

$\eta$  軌道と  $\kappa$  軌道の  $m_{\text{cyc}}$  を SdH 振動の振幅の温度依存性から推定した。Figure 9(a) に、 $B \parallel [001]$  ( $\theta = 0^\circ, \varphi = 0^\circ$ ) における SdH 振動成分  $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{ave}}$  の  $B^{-1}$  依存性の温度変化を 1.4 ~ 18.0 K の範囲で示している。 $\eta$  軌道に対応する 560 T の SdH 振動の山の位置を破線で示している。この振動成分の 35 ~ 55 T の範囲を FFT したスペクトルが Fig. 9(b) である。 $\kappa, \eta, 1/2\zeta + 1/2\lambda$  の軌道に対応するピークが、温度の上昇とともに共に減衰していることがわかる。この内、磁気破壊を伴わない  $\eta$  軌道および  $\kappa$  軌道のピーク強度の温度依存性を Fig. 9(c) に示す。温度の上昇と共に単調に減衰する振る舞いが観測されている。この温度依存性を式(4.4)でフィットすることで、 $\eta$  軌道と  $\kappa$  軌道のサイクロトロン有効質量がそれぞれ  $m_{\text{cyc}}/m_e = 0.57(9), 0.74(11)$  と得られた。FS1 の  $\eta$  軌道のこの値は、FS1 の  $\xi$  軌道について先行研究<sup>3)</sup>で得られている  $m_{\text{cyc}}/m_e = 0.067(1)$  よりおよそ 8.5 倍大きい、まだ自由電子よりおよそ半分軽いものである。

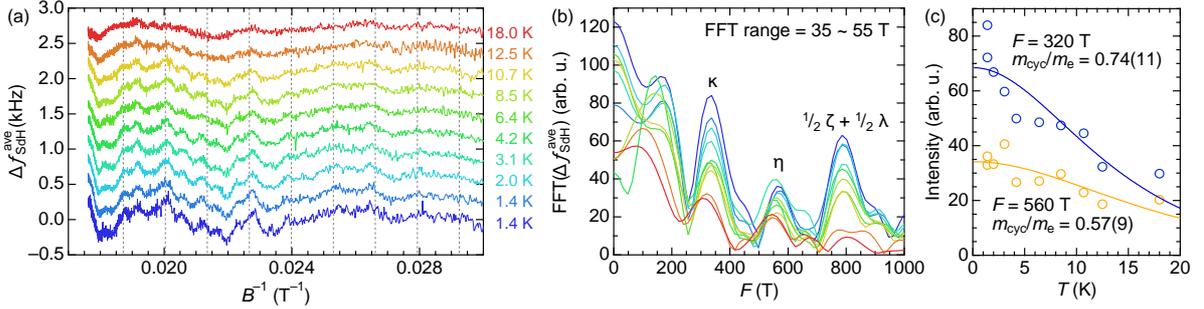


Fig. 9 (a)  $B \parallel [001]$  における SdH 振動成分  $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{ave}}$  の磁場依存性の温度変化。各温度のデータは等間隔にシフトして載せており、 $\eta$  軌道に由来する 560 T の振動数をもつ SdH 振動の山の位置を破線で示している。(b) 35 ~ 55 T の  $\Delta f_{\text{SdH}}^{\text{ave}}$  をフーリエ変換したスペクトルの温度依存性。(c) 振動数 320 T の  $\kappa$  軌道と 560 T の  $\eta$  軌道に対応する振動強度（フーリエ変換スペクトルのピーク強度）の温度依存性。実線は式(4.4)によるフィッティングの結果。

$\eta$  軌道の  $m_{\text{cyc}}$  が、より断面積の小さい  $\kappa$  軌道の  $m_{\text{cyc}}$  よりも小さいことは、FS1 のフェルミ面の特徴を強く表している。サイクロトロン有効質量は軌道が囲う面積  $S$  を用いて、 $m_{\text{cyc}} = \hbar^2/2\pi \times \partial S / \partial E$  で定義されている。一般的に大きなフェルミ面においては、ネック部にあるような  $S$  の小さな軌道は、隣接するバンドとの混成の効果により  $S$  の大きな軌道よりも小さな  $m_{\text{cyc}}$  をもつ。<sup>15)</sup> 例えば Al の電子面では、極大断面積の  $\gamma$  軌道の方が極小断面積の  $\alpha$  軌道よりも  $m_{\text{cyc}}$  が 1.1 ~ 1.9 倍大きい<sup>16)</sup> したがって、 $\eta$  軌道の  $m_{\text{cyc}}$  が  $\kappa$  軌道の  $m_{\text{cyc}}$  より小さいという事実は、FS1 のフェルミ面が大きなキャリア数を有する FS3 のフェルミ面と比べて際立って小さな有効質量を有することを示唆している。また、FS1 のフェルミ面の形状は、体積（キャリア数）に対して表面積（フェルミ準位の状態密度）が特に大きくなる形状である。Landau-Peierls 反磁性の大きさは、有効質量に反比例し、フェルミ準位の状態密度に比例するため<sup>17)</sup>、FS1 のフェルミ面が有する(1)電子状態の中でも際立って小さな有効質量と(2)

キャリア数に比べて状態密度の大きな形状が、 $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$ の大きな Landau-Peierls 反磁性の起源になっていると考えられる。

なお、今回の温度依存性の測定からは、磁気破壊が起きたために FS2 の有効質量を見積もることはできなかった。しかし、 $B \parallel [111]$ の  $\beta$  軌道の振幅が特に大きいことから、比較的軽い有効質量を有していると予想される。そのため、 $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$ の反磁性の全てが、FS1 に由来していると考えるのは早計である。今後、実験的に得られたこの有効質量の値とフェルミ面の形状から、FS1 単体が生み出す反磁性の寄与の大きさを具体的に見積もってみたい。

### 5.3 重い電子系 $\text{ReV}_2\text{Al}_{20}$ の SdH 振動測定に向けて

今回の実験では、フェルミ面ごとの  $m_{\text{cyc}}$  を決定するために、 $B \parallel [001]$ 方向の SdH 振動について温度依存性を測定したが、磁気破壊による軌道が多数生じたことで、 $\eta$  軌道と  $\kappa$  軌道の  $m_{\text{cyc}}$  しか決定することができなかった。特に大きな  $\delta$  軌道と  $\varepsilon$  軌道の  $m_{\text{cyc}}$  を得られなかったのは残念である。一方で、 $B \parallel [111]$ 方向では、 $\alpha$  軌道と  $\beta$  軌道が大きな振幅を示しており、電子とホールを主要なフェルミ面の  $m_{\text{cyc}}$  を決定しやすいと期待される。この方位では主な軌道に磁気破壊が生じていないことから、SdH 振動とその温度依存性の測定には  $B \parallel [111]$ の方位が適していると言える。また、 $RRR = 11$  程度の純度の単結晶試料で十分な振動強度の温度依存性を観測できたことから、最低温の 1.8 K では~50 倍程度の有効質量の増大があったとしても SdH 振動を観測できると期待できる。ただし、~10 倍以上の増大の場合には温度依存性の測定に耐えうる強度ではないため、試料の高純度化や測定精度の向上が必要と考えられる。希土類  $\text{Re}$  を含む  $\text{ReV}_2\text{Al}_{20}$  に対する量子振動の測定例としては、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$  に対して SdH 振動を測定した報告がある。<sup>18)</sup> この報告では、 $[111]$ 方向から $[1-21]$ 方向に  $75^\circ$ の方位において  $m_{\text{cyc}}/m_e = 4.9$  (1.9)の値が 250 T の振動数の軌道に対して得られているが、これより大きな振動数は観測されていない。 $B \parallel [111]$ 方位でも同程度の  $m_{\text{cyc}}$  をもつと仮定すると、今回の実験環境で測定できる範囲にあり、今回と同様の測定により  $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$  の電子状態を解明できる可能性がある。

## 6. まとめ

パルス強磁場を用いて、 $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$  の SdH 振動の測定を行った。得られた SdH 振動の解析から、小さなホール面の形状が第一原理計算の予想よりも細いネックを有することが判明した。このフェルミ面上の最大断面積に対応する軌道のサイクロトロン有効質量の値が  $m_{\text{cyc}}/m_e = 0.57(9)$ と得られ、このフェルミ面が大きな電子面に比べて際立って小さな有効質量を有することが明らかとなった。この小さな有効質量と体積に比して表面積の大きい特異な形状により、このフェルミ面が大きな Landau-Peierls 反磁性を示していると考えられる。また、 $B \parallel [001]$ の方位では磁気破壊が起き、元の軌道に由来する多くの SdH 振動を観測できないことが判明した。重い電子系  $\text{ReV}_2\text{Al}_{20}$  に対して SdH 振動を測定しサイクロトロン有効質量の推定を試みる際には、 $B \parallel [111]$ の方位が適していると考えられる。今後、特に  $\text{Re} = \text{Pr}$  の物質について、今回の実験環境により電子状態の解明がなされることが期待される。

## 7. 謝辞

本研究の遂行を許可していただき、議論にご協力いただいた指導教官である金道浩一先生、廣井善二先生、並びに副指導教官である今田正俊先生、有馬孝尚先生に深く感謝致します。小濱芳允特任助教にはパルス強磁場測定において多大なる支援をしていただきました。単結晶構造解析の結果に基づいた第一原理計算による電子状態は、神戸大学の播磨尚朝教授、東京工業大学の山浦淳一准教授、並びに物性研究所 X 線測定室の矢島健助教に行っていただいたものを用いました。この場を借りて深くお礼申し上げます。また、このような貴重な研究の機会を与えていただき、金銭的に支援していただいた、MERIT プログラムに感謝致します。

## 8. 参考文献

- 1) M. J. Kangas, D. C. Schmitt, A. Sakai, S. Nakatsuji, and J. Y. Chan, *J. Solid State Chem.* **196**, 274 (2012).
- 2) A. Onosaka, Y. Okamoto, J. Yamaura, T. Hirose, and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 123702 (2012).
- 3) T. Hirose, Y. Okamoto, J. Yamaura and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 113701 (2015).
- 4) A. Sakai and S. Nakatsuji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 063701 (2011).
- 5) M. Tsujimoto, Y. Matsumoto, T. Tomita, A. Sakai, and S. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 267001 (2014).
- 6) M. Date, *J. Phys. Soc. Jpn.* **39**, 892 (1975).
- 7) K. Kindo, *J. Phys.: Conf. Ser.* **51**, 522 (2006).
- 8) K. Kindo, *Physica B* **294-295**, 585-590 (2001).
- 9) L. Esaki, *Phys. Rev.* **109**, 603 (1958).
- 10) G. J. Athas, J. S. Brooks, S. J. Klepper, S. Uji, and M. Tokumoto, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 3248 (1993).
- 11) E. Ohmichi, E. Komatsu and T. Osada, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 2094 (2004).
- 12) M. M. Altarawneh, C. H. Mielke, and J. S. Brooks, *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 066104 (2009).
- 13) D. Shoenberg, *Magnetic Oscillations in Metals* (Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1984).
- 14) I. J. Schoenberg, *Quart. Appl. Math.* **4**, pp. 45-99 and 112-141 (1946).
- 15) C. Herring *Phys. Rev.* **52**, 365 (1937).
- 16) C. O. Larson and W. L. Gordon, *Phys. Rev.* **156**, 703 (1967).
- 17) R. Peierls *Z. Phys.* **80**, 763 (1933).
- 18) Y. Shimura, M. Tsujimoto, A. Sakai, B. Zeng, L. Balicas, and S. Nakatsuji, *J. Phys.: Conf. Ser.* **592**, 012026 (2015).