

氏名・(本籍)	い が ふみ とし 伊 賀 文 俊
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 1107 号
学位授与年月日	平成元年3月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)物理学第二専攻
学位論文題目	価数揺動物質 YbB_{12} の実験的研究
論文審査委員	(主査) 教 授 糟 谷 忠 雄 教 授 立 木 昌 助 教 授 笠 谷 光 男

論 文 目 次

第1章	序 論
第2章	試料作製と分析
第3章	実験方法
第4章	実験結果
§4-1.	伝導——電気抵抗と Hall 効果——
§4-2.	磁性——帯磁率と磁化——
§4-3.	比熱
§4-4.	非弾性中性子散乱
§4-5.	価数の評価
§4-6.	低温X線と超音波
第5章	考 察
第6章	結 論
	APPENDIX

論文内容要旨

§1. 序論

価数揺動状態とは、本来局在性の良い f 電子が、伝導電子或は価電子との混成を通じて生じる 1 種の多体状態であり、磁性や伝導等の各物性に様々な形の異常が発現する。その例としては、高濃度近藤状態と呼ばれるものがあるが、これは希薄磁性合金に見られた 1 不純物近藤状態の濃縮された状態であり、100%不純物の状態（近藤格子）でさえ存在している。近藤格子の特徴は特性温度 T_K （近藤温度）以上で、1 不純物状態と同様のインコヒーレント近藤状態にあるが、 T_K 以下の低温では、近藤不純物間のコヒーレンスが発達し、温度低下と共に通常金属と同様に電気抵抗の減少が見られることである。しかしこの時伝導を担う電子の有効質量は、自由電子の1000倍にも達することがあり、この状態はヘビーフェルミオン（または重い電子）と呼ばれる。

このような物質での f 準位は、通常フェルミ準位 E_F 以下、1~2 eV 程度の浅い所にあるが、更に f 準位が上がり、 E_F に近づいて（この時 T_K が増大）、正に E_F に直下にまで達すると、f 電子そのものが空間的に動き出す、いわゆる狭い意味での価数揺動状態に移る。その典型的価数揺動物質の 1 つが SmB_6 （価数2.6価）で、しかも E_F 上にエネルギーギャップを形成するという特異な振舞いを示す。このギャップの起因について多くの理論が提唱されているが、未だにはっきりした結論に至っていない。通常の Ce, Yb 化合物の近藤物質は、 T_K 以下で電気抵抗減少を示し、 SmB_6 のようなギャップ型は現れないと見られていたが、我々は YbB_{12} が、 SmB_6 と同様に半導体的振舞いを示すことを見いだした。これは Sm 以外でギャップを持つ初めての近藤物質である。本研究の目的は、Sm のような多電子系に比べてはるかに簡単なエネルギー構造をとることから、理論的にも扱い易い Yb 化合物によって、価数揺動状態に於けるエネルギーギャップ発生機構を明らかにすることである。この為様々な実験によりアプローチを試みた。

§2. 試料作製と分析

YbB_{12} は相図上からも、元々試料作製が困難であり、これまで単結晶作製に成功したという報告はない。しかし我々は三叉型アーク炉による引き上げや、帯容融法の両方の手段により、ある程度単結晶作製の目処が立つまでには至っている。現在も様々な物性測定の使用に耐え得る大きな単結晶作製の試みを継続中である（以下の YbB_{12} の多くの実験は、多結晶焼結体によるものが殆どである）。また YbB_{12} の他に、非磁性の参照系 LuB_{12} （単結晶）及び YB_{12} を、また Yb を Lu, Y 等の非磁性イオンで置換した合金系も作製した。合金系は Yb の希釈効果が、物性にどの様に反映するかという興味がある。なおこれらの試料の組成の評価の為、ICP（誘導結合プラズマ）発光分析による化学分析を行った。

§ 3. 実験方法

伝導は電気抵抗やホール効果を測定した。更に阪大パルス強磁場による磁気抵抗や、圧力下の電気抵抗(北大高圧研)の測定も行った。磁性は磁気天秤による帯磁率のほか、阪大パルス強磁場により磁化測定も行った。比熱の測定は、断熱法によるヒートパルス法(80 K迄の低温側)とAC法(室温迄の高温側)に依った。結晶場やエネルギーギャップの情報を直接探る目的で、中性子非弾性散乱の実験(フランス:グルノーブル)を行った。またX線L III吸収や光電子分光により、価数の評価も行った。この他、低温X線や超音波によりフォノンの情報も探った。

§ 4. 実験結果及び考察

○ 4-1. 伝導

LuB₁₂やYB₁₂は共に典型的1価金属(希土類は3価)として振舞う。YbB₁₂のYbの価数は光電子分光から約2.9価と評価され、殆ど3価に近く、また温度変化(X線L III吸収)も示さないが、YbB₁₂の抵抗はSmB₆と同様に半導体的温度変化を示し、ホール係数も抵抗と相似の活性型の振舞いを示す。よって易動度は大きな温度変化を示さず、伝導の振舞いを決定しているのは、キャリア数の温度変化の方である。即ち伝導帯はE_F上にエネルギーギャップを形成している。

細かく見ると、3 K以下(領域0)で抵抗は一定になり、5 K~15 K(領域I)にかけては、試料依存性の強い活性化エネルギー ΔE_1 に従い、20 K以上(領域II)で試料依存性の弱い、従って固有の活性化エネルギー ΔE_2 (約70 K)に従う、3段階の変化を示す。このうち領域0及びIは、明らかに、不純物の支配する領域で、アンダーソン局在状態にあると見られるが、大きな負の磁気抵抗(1.3 K, 500 kOeで零磁場の時の約1%にまで減少)を示し、しかも ΔE_1 がほぼ磁場に対し比例して、減少するという興味深い現象が見いだされた。

これらの振舞いは、 $2\Delta E_2$ に相当する大きなギャップ(対称バンドを仮定)の中に、ある種の不純物バンドがあり、易動端E_mが存在するというモデルで説明できる($\Delta E_1 = E_m - E_F$)。また領域0は活性化エネルギーが0であり、易動度も約10 cm²/Vsecとかなり金属的な振舞いに近い。その意味ではヘビーフェルミオンのとも言え、低温の伝導はむしろ多体的機構に依るものと見方ができる。

○ 4-2. 磁性

帯磁率の温度依存性は、150 K以上でキュリーワイス的であるが、80 Kに広いピークを作り、それよりも低温で急激に減少し、20 K以下で不純物効果の寄与により若干増大する。20 K以下の試料固有の帯磁率の値は、NMR(ナイトシフト)や、阪大パルス強磁場による磁化測定から、ピークの約1/3に収束することが明らかにされた。帯磁率がピークを作るのは、価数揺動物質一般の性質であるが、20 K~70 Kの急激な変化はむしろエネルギーギャップ形成の効果によるものと理解される。

○ 4-3. 比 熱

断熱法と AC 法により、1.5~300 K 迄の広い範囲で YbB₁₂ 及び LuB₁₂ の比熱が求まった。YbB₁₂ の磁気比熱は SmB₆ と同様エネルギーギャップの大きさに対応して、40 K にピークを持つショットキー型を示す。250 K 付近にも広い山を持ち、全体は 2 ピーク構造をとる。低温のショットキーピークの寄与するエントロピーは Rln4 を与えることから、結晶場基底状態は 4 重縮退であり、 Γ_8 または Γ_6 と Γ_7 の混成状態のどちらかと思われる。

○ 4-4. 中性子非弾性散乱

フォノン参照系の LuB₁₂ と比べると、YbB₁₂ に於いて 3 本の磁氣的遷移 (14.6, 22, 36 meV) が認められた。比熱の 250 K の山を結晶場による寄与と解釈すると、中性子非弾性散乱の約 36 meV (温度にして約 420 K) のピークが、それに対応する結晶場遷移であると見ることができる。残り 2 本については、はっきりした結論に至っていないが、LuB₁₂ のスペクトルとの対応から、22 meV のピークは磁氣的に活性化フォノンによる可能性が高い。また 14.6 meV (169 K) の大きなピークは、その大きさが伝導や比熱に於いて評価されたエネルギーギャップの大きさに近いことから、それに対応する遷移を見たものと解釈ができる (近藤ピークとする解釈もある)。

○ 4-5. 合金系 Yb_xR_{1-x}B₁₂ (R=Lu, Y)

これら 2 つの合金系は、格子定数以外他の物性 (電気抵抗, ホール係数, 帯磁率) に於いて大きな差は見いだせなかった。また合金系の物性そのものについては、室温付近の高温側では T_R 以上での高濃度近藤状態の特徴が著れ、帯磁率や抵抗は濃度に比例した振舞いが見られた。しかし 100 K 以下の低温に於いては X=1/2 を境に様子が変わることが認められた。

(1) Yb-dense 領域 (X > 1/2)

電気抵抗は低温で大きな上昇を示し、エネルギーギャップ ΔE_2 の大きさは、殆ど濃度依存性を示さなかった。また強磁場磁化から評価される低温での帯磁率収束値が、RB₁₂ 1 分子当たりで約 3.8×10^{-3} emu/mole \cdot RB₁₂ という値で、濃度 X により殆ど変化しないことが見いだされた。更に比熱のショットキーピークから評価されるエネルギーギャップの大きさも濃度に依らない。これらのことから YbB₁₂ のエネルギーギャップ形成というものは、元々は 4 重縮退の結晶場基底状態に、何らかの 1 サイト的機構が働いて分裂を引き起こし、ある種の多体効果が重なった結果として生じたものであるとの解釈ができる。

(2) Yb-dilute 領域 (X \leq 1/2)

この濃度の領域では、エネルギーギャップを形成せず、典型的高濃度近藤状態或はヘビーフェルミオン状態にある。抵抗は logT 依存性を示し、帯磁率も $x \sim 1/16$ でさえ約 100 K になおピークが認められる。比熱はほぼ温度に比例し、電子比熱係数 $\gamma = 80 \sim 100$ mJ/moleYb \cdot K² と評価されている。よって YbB₁₂ はギャップを伴うヘビーフェルミオンという言い方も可能で、ギャップがなければ中くらいの重さのヘビーフェルミオンである。

論文審査の結果の要旨

伊賀文俊提出の博士論文は、多くの価数揺動物質が低温で金属的振舞を示すのに対し、エネルギーギャップ(ΔE_2)を伴って半導体的振舞を示す新価数揺動物質の発見と、そのエネルギーギャップ発生の機構を明確にすることを目的としたものである。

従来このような特異な性質を示す物質例として SmB_6 のみしか報告されておらず、Smの複雑な磁氣的レベルの為、そのエネルギーギャップ発生の機構が学会での論争点でありながら結論にはまだ至っていなかった。Ce, Ybは+2価,+3価共もっとも簡単な磁氣的レベルをもつため、CeあるいはYb化合物での発見が強く望まれていた。本論文は多くの物質探索の後、相図から単相の YbB_{12} の作成が非常に困難であるにも拘わらず、酸処理その他の方法を併用して単相の試料作成に成功し、遂に YbB_{12} がこの目的に叶う新価数揺動物質であることを電気抵抗、磁化測定、比熱、xps、中性子等の多面的な実験を行って発見したものである。

エネルギーギャップ発生の機構の点については、YbをLu, Y等の非磁性元素で置換した合金系を詳細に研究し、Luの量50%を境にエネルギーギャップを伴った状態から、普通のギャップを伴わぬ高濃度近藤物質に移行することを見出した。このことはエネルギーギャップ発生の起因はIsite的であることを強く示したものである。従って今後の理論的發展に大きく寄与するものと考えられ高く評価出来る。本論文は更に中性子及び比熱のエントロピーを詳しく測定、エネルギーギャップに関与するf電子は結晶場で分裂した Γ_8 (あるいは Γ_8 と Γ_7 の混成)の四重縮退したものであることを見出し、大きな進展を見せた。

以上の ΔE_2 に関する情報と共に ΔE_2 内の電子状態についても言及している。強磁場下の電気抵抗、磁化測定より、易動端に対応した小さな活性化エネルギー ΔE_1 が ΔE_2 内にあり、磁場及び不純物に極めて敏感であることを見出した。これらの成果より、今後独立して研究活動を行う実験能力、学力を充分備えたと判断出来る。

よって伊賀文俊提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。