

氏名・(本籍)	あおきひでかず 青木英和
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第1739号
学位授与年月日	平成12年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4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)物理学専攻
学位論文題目	低密度キャリアー物質 Yb_4As_3 の一次元磁性と電子構造の研究
論文審査委員	(主査) 教授 青木 晴 善 教授, 笠谷 光 男, 倉本 義 夫, 上 村 孝 助教授 落 合 明 (新潟大学)

論文目次

第1章 序論

- 1.1 背景
- 1.2 Yb_4As_3 の基礎物性
- 1.3 Sm_4Bi_3 の基礎物性
- 1.4 参照物質の基礎物性
- 1.5 研究目的

第2章 試料作成

- 2.1 希土類プニクタイトの試料作成
- 2.2 作成方法
- 2.3 試料の評価

第3章 実験方法

- 2.1 電気抵抗
- 2.2 ホール効果
- 2.3 帯磁率
- 2.4 磁場中比熱
- 2.5 高圧下での電気抵抗
- 2.6 SdH 効果
- 2.7 一軸性圧力下での実験
- 2.8 その他の測定

第4章 実験結果

- 4.1 Yb_4As_3
- 4.2 混晶系
- 4.3 Sm_4Bi_3

第5章 考察

- 5.1 磁気異方性の起源
- 5.2 シングルドメインの比熱及び帯磁率の解析
- 5.3 Yb_4As_3 の一次元性
- 5.4 Yb_4As_3 の電子構造
- 5.5 電荷秩序状態と一次元磁性

第6章 まとめ

論文内容要旨

anti- Th_3P_4 型結晶構造を持つ Yb_4As_3 は Yb^{2+} と Yb^{3+} が3:1の比で存在する原子価混合物質である。 $T \sim 290\text{K}$ で立方晶から[111]方向にわずかに縮んだ菱面体晶へと構造相転移を起こす。同時に電荷秩序状態に移行し、 Yb^{3+} が[111]方向に並んだ一次元鎖が形成される。比熱で C/T が 200mJ/molK^2 もの大きな値を持つことや帯磁率が 20K 付近で肩を持つことから典型的な重い電子系物質として考えられてきたが、キャリアが非常に少ないことが問題点であった。最近、非弾性中性子散乱の実験から Yb^{3+} 一次元鎖上の反強磁性的相関の存在が明らかになり、大きな C/T や帯磁率の肩構造は一次元反強磁性ハイゼンベルグモデルで説明された。しかしながら、帯磁率の 10K 以下での立ち上がりや磁場による C/T の減少などは、上述の一次元モデルでは説明できない。一方で、これまで重い電子系として磁性と関連づけて考えられてきた T^2 に従う電気抵抗等の伝導現象は新たな問題となった。本研究では Yb_4As_3 の一次元磁性の本質と伝導の問題を明らかにすることを目的とし、以下の実験をおこなった。

Yb_4As_3 の一次元磁性の本質を明らかにするために、まず、結晶全体が[111]方向に縮んだシングルドメイン構造の試料を用いた実験をおこない、一次元鎖に対する異方性を詳しく調べた。また、一次元鎖を有限の長さにすることで一次元磁性がどう変化するかを調べるため、 Yb_4As_3 のYbをLuで置換した系を作成して各種の物性測定をおこなった。

電子構造を明らかにするために、 Yb_4As_3 でシュブニコフ・ドハース (SdH) 効果を観測することを目指した。また、キャリアと磁性の相関について調べるため、プニクトゲンを変化させることでキャリア数を変化させたP及びSb混晶系の試料を作成し諸物性を測定した。

Yb_4As_3 と同型でかつ電荷秩序を示す Sm_4Bi_3 を作成し、両者を比較することにより Yb_4As_3 の本質を明らかにすることを目指した。

以下に本研究で明らかになった結果を示す。

Yb_4As_3 のシングルドメイン状態では、帯磁率や比熱に磁場方向による大きな異方性が観測された。マルチドメインの帯磁率(χ_m)で見られていた 10K 以下の立ち上がりは、[111]方向に対して磁場を平行にかけた場合(χ_{\parallel})では小さくなり、垂直にかけた場合(χ_{\perp})では大きくなっていた。同様の異方性は磁場中比熱でも観測されており、 $H \parallel [111]$ の時は C/T は磁場によりほとんど変化しないが、 $H \perp [111]$ の時には大きく減少した。熱膨張の測定でも、磁場によって大きくなるSchottky型の異常が観測され、磁場を一次元鎖に平行にかけたときにはこの異常が現れなかった。この帯磁率の立ち上がりや磁場中の比熱は、Oshikawaらによる一次元鎖の対称性に起因した有効交替磁場の理論での計算で比較的よく説明できるが、 χ_{\parallel} の 5K 以下の立ち上がりはこの理論では説明できない。

Yb_4As_3 にLuを添加していくと、 Yb^{3+} の減少に伴う絶対値の減少が見られるが、Lu6%までは帯磁率に Yb_4As_3 と同じような肩が見られ、 Yb^{3+} あたりに換算した C/T も大きいままであった。Luを置換して Yb^{3+} を減少させて一次元鎖を短くしても、 Yb_4As_3 の一次元磁性は非常に安定である。Lu13%までいれると電荷秩序は観測されなかった。

Yb_4As_3 の横磁気抵抗測定でSdH振動が観測された。得られたSdH周波数は25Tと非常に小さく、有効質量は $0.38m_0$ であった。周波数からキャリア数を見積もると、 $n \sim 7.1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であり、これはホール係数から見積もられたキャリア数よりも一桁小さい値であるが、バンド計算から示唆される複数のフェルミ面（ホール面）を考慮すると、ホール係数の結果とほぼ一致している。

Yb_4As_3 にSbを添加していくと、キャリアは増加し電荷秩序の転移点は減少していき、徐々に金属的な振る舞いを示すようになった。P置換系ではPが40%になると半導体的な振る舞いを示している。しかし、プニクトゲンを変化させキャリア数を操作しても、大きな C/T や帯磁率の肩構造は観測されており、 Yb_4As_3 の磁性はキャリアの変化にほとんど依らず、伝導と乖離していることが判明した。

比熱や帯磁率における異常は一次元鎖形成に起因している現象である。しかし、Sb64%や前述のLu13%では電荷秩序状態が観測されないにもかかわらず、比熱では大きな C/T が観測された。 Yb_4As_3 の高温相では短距離の電荷秩序の存在が示唆されていることから、 Yb_4As_3 の高温相が低温まで実現していると考えられるこれらの系では、短距離電荷秩序による Yb^{3+} の一次元鎖が比熱に大きく寄与していることが考えられる。

Sb置換系の伝導の結果は Yb_4As_3 の高圧下の伝導の様子は非常に類似している。圧力効果と置換効果の差異を調べるために、Sb12%の高圧下での電気抵抗を測定した。圧力を加えていくと、電気抵抗の山は小さくなっていき、転移点も減少していった。Sbを置換した分だけ電荷秩序が消失する圧力は小さくなり、Sb置換効果と圧力効果は同じ方向に作用している。しかし、格子定数を大きくするSb置換効果は負の圧力効果であり、圧力によってホールが増加する通常の圧力効果と同じ傾向を示すことは、この系が圧力下の伝導実験で示唆された単純なホールのみの1バンドモデルで説明できないことを示している。

Sm_4Bi_3 でのシングルドメインでの帯磁率に Yb_4As_3 と同様な異方性が観測された。この物質では、 Sm^{3+} 一次元鎖を分離している2価のイオンにスピン自由度が存在するため、2.7Kで三次元磁気秩序を示す。しかし、帯磁率の温度変化はその磁気構造が単純な反強磁性でないことを示唆している。

論文審査の結果の要旨

Yb_4As_3 はanti- Th_3P_4 型結晶構造を持ち、 Yb^{2+} と Yb^{3+} が3 : 1での比で存在する混合原子価物質である。約290Kで Yb^{3+} が $\langle 111 \rangle$ 方向に一次元的に並んだ電荷秩序転移を起こす。この物質はキャリアが少ないにも関わらず、低温での電子比熱係数が 200mJ/molK^2 の非常に大きな値を持つために、たいへん注目されてきた物質である。最近、理論や中性子散乱などの実験から、1次元鎖における反強磁性相関が明らかになり、この物質の比熱、磁性などのいくつかの特徴は1次元反強磁性モデルで説明できることが明らかとなった。しかし、帯磁率の低温での立ち上がりや伝導の問題については多くの問題が残っていた。本研究では自己フラックス法により極めて純良な単結晶を作製するとともに、軸性圧力により形成したシングルドメイン試料、プニクトゲンまたはYbを置換した混晶試料について、種々の測定を行いこれらの問題の解決に重要な寄与をした。

シングルドメインにした試料では、磁場を1次元鎖に対して平行および垂直に加えた場合の帯磁率の異方性を明らかにし、未解決であった低温での振る舞いを有効交替磁場の理論でよく説明できることを明らかにした。さらに、この理論でも説明できない低温の挙動を明らかにした。また、同じ結晶構造を有し、低温で磁気転移を起こす Sm_4Bi_3 のシングルドメイン試料を調べ、その比較から低温での磁気的な挙動の原因についての重要な示唆をした。また、AsをSbやP、また、YbをLuで置換した系において、系統的に電気伝導、比熱、磁性を測定し、これらから比熱や帯磁率の振る舞いは1次元鎖の磁気的な性質に由来すること、また、1次元鎖が短くなってもそれらの性質は生き残ること、輸送現象に関わる性質は磁気的な性質と相関がないことを明らかにした。また、初めてシュブニコフ・ドハース振動の観測に成功し、この物質の伝導を支配するホール面の大きさと有効質量を明らかにした。また、共同研究を通じて中性子回折、サイクロトロン共鳴などを多彩な実験を行い重要な知見を得ている。

これらの研究成果は、自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。したがって、青木英和提出の論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。