

東京大学 大学院新領域創成科学研究科  
基盤科学研究系物質系専攻

平成 23 年度

修士論文

パルス強磁場 X 線分光による  
重い電子系の磁場中電子状態の研究

2012 年 1 月 24 日提出

指導教員：松田 康弘 准教授 印

47-106032 : 中村 俊幸

# 目次

第1章 序論.....	3
1.1 研究背景 .....	3
1.2 f電子系.....	3
1.3 重い電子系.....	4
1.4 価数揺動 .....	5
1.5 メタ磁性 .....	7
1.6 パルス磁場.....	8
1.7 X線吸収スペクトル.....	8
1.8 研究の目的.....	12
第2章 実験方法 .....	13
2.1 X線分光 .....	13
2.1.1 試料加工 .....	13
2.1.2 磁場発生 .....	13
2.1.3 X線吸収スペクトル測定.....	17
2.1.4 スペクトルのフィッティング.....	19
2.2 磁化測定 .....	20
2.2.1 ロングパルスマグネット.....	20
2.2.2 MPMS .....	21
第3章 結果・考察.....	23
3.1 YbAgCu <sub>4</sub> .....	23
3.1.1 諸物性.....	23
3.1.2 磁化率測定の結果 .....	25
3.1.3 強磁場磁化測定の結果 .....	27
3.1.4 X線吸収スペクトルと価数の温度依存性.....	29
3.1.5 X線吸収スペクトルと価数の磁場依存性.....	32

3.1.6	XMCD .....	36
3.1.7	まとめ .....	37
3.2	CeRu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> .....	37
3.2.1	諸物性 .....	37
3.2.2	磁化率と配向率の測定結果 .....	40
3.2.3	強磁場磁化.....	42
3.2.4	X線吸収スペクトルと価数の温度依存性 .....	42
3.2.5	X線吸収スペクトルと価数の磁場依存性 .....	43
3.2.6	まとめ .....	47
3.3	他の重い電子系物質.....	47
3.3.1	YbRh <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> .....	47
3.3.2	CeRh <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> .....	55
3.3.3	CeCu <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> .....	57
3.3.4	まとめ .....	60
第4章	結論.....	61
	参考文献 .....	63
	謝辞.....	64

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

ここ数年、X線を用いたパルス強磁場中での研究が盛んになってきている。その要因は SPring-8 といった大型放射光施設ができたことであり、広いエネルギー領域で高輝度の X 線を得ることが可能になったからである。放射光施設ができる以前は、X 線を用いた測定というと X 線回折による結晶構造解析が主であった。しかし、このような測定は長い時間が必要となるため、非常に短いタイムスケールであるパルス磁場中で行うことは難しかった。それに対し、放射光による X 線は先ほど記述したように高輝度であるためパルス磁場中でも十分な信号強度を得ることができ、2004 年には小型パルスマグネットを使用した 20 T までの磁場中 X 線回折実験が初めて SPring-8 で行われた[1]。それに続き、ヨーロッパの ESRF やアメリカの APS でも同様にパルス磁場中の X 線回折実験が行われてきた[2][3]。このようにパルス磁場と X 線を組み合わせた実験が世界中で行われてきているが、その中で f 電子系の物質における価数揺動現象が注目され、磁場中の価数状態が明らかにされている。しかしながら、これまでの研究では、磁場によって価数が劇的に変化する価数転移物質でしか行われていない。例えば Eu 化合物の  $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$  は価数が 0.1 以上変化し、信号の変化が大きいため測定は比較的容易であった[4]。一方、ここ数年のさらなる技術開発によりパルス磁場中での測定でありながらもその精度が徐々に上がってきている。そのため、価数がほとんど整数に近く、揺動による価数変化が微少であると期待される重い電子系物質についても調べることが可能になってきた。重い電子系物質は  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  が示す価数が 3.05 というようにほとんど 3 に近い値を示し[5]、外的環境変化による価数の変化が 0.01 以下程度であると考えられるため、微小な変化を測定する必要がある。

重い電子系では、後で述べるように、磁場で重い電子状態が抑制されることによって、磁化が急激に増加するメタ磁性転移が期待される。このメタ磁性転移では、f 電子の遍歴性が失われ、本来の局在性が顕著になると期待されるため、遍歴性と関連性の深い価数状態に変化が期待される。もっとも、価数の変化は微少であると考えられ、これまでに磁場中の価数変化の観点から重い電子系のメタ磁性を研究した例はほとんど皆無であると言える。本研究では、これまで測定例のない重い電子系物質のメタ磁性における微小な価数の変化を調べることを目的とし、パルス強磁場中での放射光 X 線吸収分光の研究を行った。

## 1.2 f 電子系<sup>[6]</sup>

原子番号 57 の La から 71 の Lu のランタノイドや、89 の Ac から 103 の Lr のアクチノイドは f 電子をもった物質群である。また、電子構造に類似性がある Sc、Y とランタノイドを合わせて希土類元素と呼ばれる。f 電子の重要な要素としては、その軌道が原子核に近い閉殻の内側に押し込められ孤立したものとして扱われる点にある。希土類元素は Xe 核と  $4f^n 5d^1 6s^2$  の電子構造をもつ。ここで 4f 電子が軌道に n 個入るとした。Ce についてのこれらの電子の波動関数の広がりについて図 1.1 に示す。4f 電子は s、p 電子に比べかなり内側に切り立っていることがわか

る。そのため  $f$  電子をもつ原子はイオンになっても  $f$  殻は不完全である。 $f$  殻は 14 個の電子が入ることができ、考えている原子に応じて  $n$  個の電子がフント則にしたがって入り磁性を示すことになる。固体中ではこの  $f$  電子による磁気モーメントが伝導電子と相互作用を起こしさまざまな物性を出現させる。

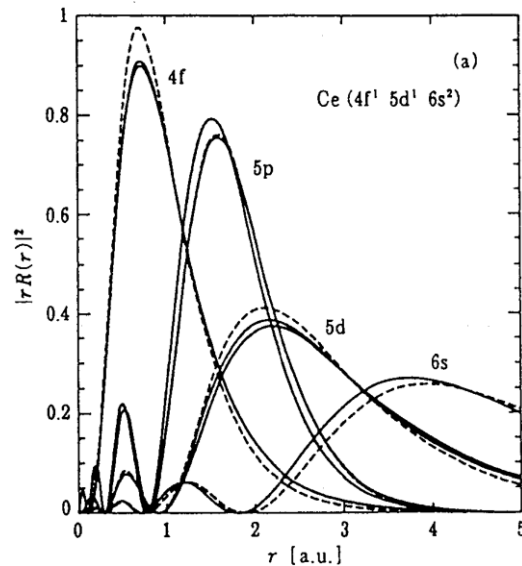


図 1.1 Ce の動径方向の波動関数の分布。点線は非相対的、実線は相対論の結果[6]

### 1.3 重い電子系[6]

重い電子系とは物質中の伝導電子の有効質量が大きいことを意味しており自由電子の 1000 倍にも達するものもある。 $f$  電子は前節で説明したとおり局在性が強く局在磁気モーメントをもつことが多い。重い電子はこの局在磁気モーメントが近藤効果によって伝導電子のスピントと結合し、強い電子相関を介して混成したため  $f$  電子が遍歴性を得ることによって生じている。

ここで近藤効果について触れておくと、元々は磁性不純物を持った金属中の電気抵抗が低温において極小を示したことが始まりであり、局在磁気モーメントによる異常散乱の効果であると近藤淳氏によって説明された。その後、芳田奎氏によって基底状態では局在モーメントに対して伝導電子がモーメントを打ち消すように偏極し、1 重項を形成していると説明された。このように重い電子状態では近藤効果によって磁性を打ち消すように局在磁気モーメントと伝導電子が 1 重項束縛状態を形成している。ところで、 $f$  電子と伝導電子間の相互作用には磁性を打ち消すように働く近藤効果に対し、磁気秩序を発生させるように働く RKKY 相互作用が存在する。RKKY 相互作用は歴史的には近藤効果よりも早く研究され、局在磁気モーメント間に働く伝導電子を媒介にした相互作用である。この相反する相互作用が拮抗し、RKKY 相互作用が打ち勝った場合は磁気秩序が現れ、近藤効果が打ち勝った場合は重い電子を形成し、低温でフェルミ液体としての性質が現れる。

ここで  $f$  軌道がただ 1 つのサイトで存在する場合を考えると、相互作用がない場合の  $f$  電子の運動エネルギーは  $\Gamma = \pi D_c(\epsilon_f) \langle |V|^2 \rangle$  で与えられる。ここで  $D_c$  は伝導電子の状態密度、 $\epsilon_f$  はフェルミエネルギー、 $V$  は混成の行列要素である。図 1.2(a) のように  $f$  準位  $E_f$  がフェルミエネルギーよ

りもはるかに高いエネルギーを持っている場合では f 軌道に入っている電子数は平均として 1 よりもはるかに少ないが、図 1.2(c)のようにフェルミエネルギーよりも十分低く、クーロン相互作用が強い場合は f 軌道の電子数がほとんど 1 に保たれ重い電子系を形成する。このときのフェルミ液体の特征的エネルギー $T_F^*$ は、バンド幅を  $W$  として

$$k_B T_F^* = W \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{\varepsilon_F - E_f}{2V^2 D_c(\varepsilon_F)}\right)$$

と求められ、ほとんど 1 である f 電子の数  $n_f$  の 1 からのずれは

$$1 - n_f = \frac{\pi T_F^*}{\Gamma}$$

と書くことができる。 $T_F^*$ は相互作用を考慮した場合の f 電子の運動エネルギーであり、相互作用がない場合の運動エネルギー $\Gamma$ との比から f 電子数の 1 からのずれが決まっている。そのため後の節で説明する X 線吸収スペクトルから希土類元素の価数を求めることは  $1 - n_f$  を求めることに相当し、物理的に重大な意味がある。

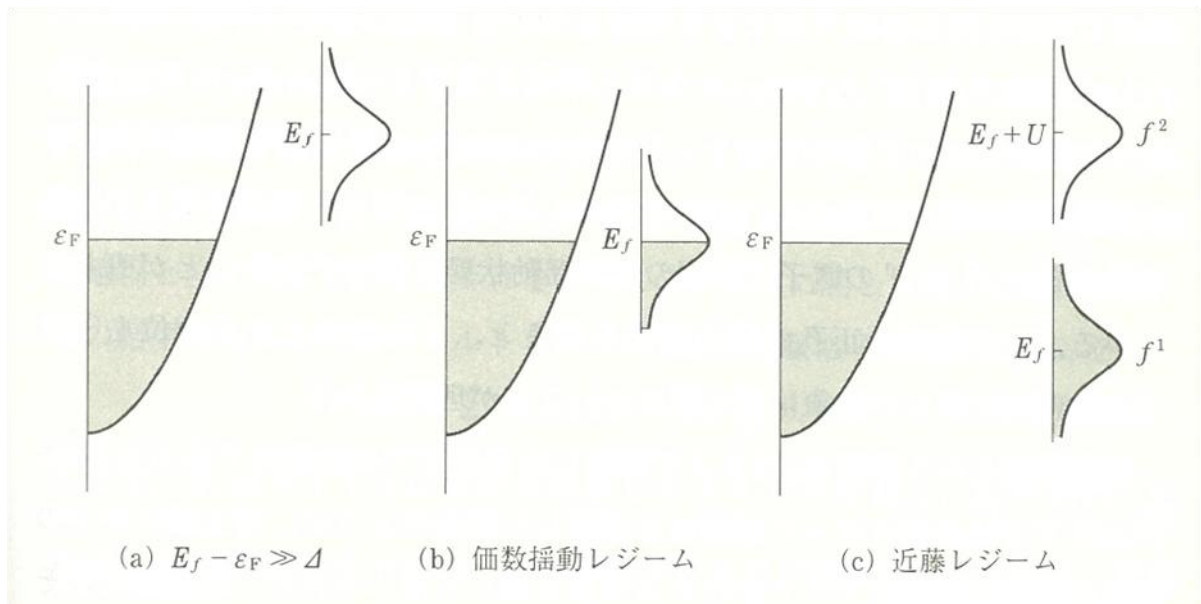


図 1.2 フェルミ面と f 準位の関係

## 1.4 価数揺動[6]

希土類化合物中の希土類元素  $R$  は  $5d^1 6s^2$  が伝導電子となるため通常  $R^{3+}$  のイオンとなる。しかしいくつかの希土類元素は温度や圧力、磁場などの外部パラメータによって価数が変化することがある。この価数の変化を価数揺動と呼ぶ。価数揺動は、元々局在している f 電子が伝導電子と混成することによって、遍歴性を獲得することで起こる現象である。また図 1.2(b)から、価数揺動状態は  $f^0$  と  $f^1$  の電子配置が混じった中間価数状態と捉えることができる。

価数揺動物質の例として  $YbInCu_4$  の 1 次の価数相転移について説明する。この物質の最初の報告は 1986 年の I. Felner と I. Nowik による磁化率であり [7]、その磁化率は図 1.3 のように高温ではキュリーワイス的な常磁性を示すが転移温度  $T_v = 42$  K で局在磁気モーメントが消失しパウリ常磁性的な振る舞いになる [8]。これは高温状態では Yb は 3 価であり磁気モーメントを示すが  $T_v$

以下で価数揺動状態となり、非磁性状態になっているためである。実際の価数の温度依存性を図 1.4 に示す[9]。興味深いことに高温で 2.9 の価数が  $T_v$  以下で約 2.8 とわずかに減少するだけで局在磁性から非磁性に変化する。また、この物質は温度だけでなく磁場でも価数転移することが知られている[8]。1.3 節で述べたように重い電子系の f 電子は遍歴的で価数が僅かにずれているため価数揺動していると言える。ただし、そのずれの大きさは  $1 - n_f \approx 0$  であり価数の整数値からのずれは小さい。このことから重い電子系の価数状態はあまり注目されてこなかった。しかし、価数を直接見るということは f 電子の遍歴性がわかるということであるため、非常に重要であると考えられる。さらに最近、価数転移の量子臨界性が誘起する興味深い物性に多くの関心が寄せられており、価数揺動物質の研究が盛んに行われている[10]。

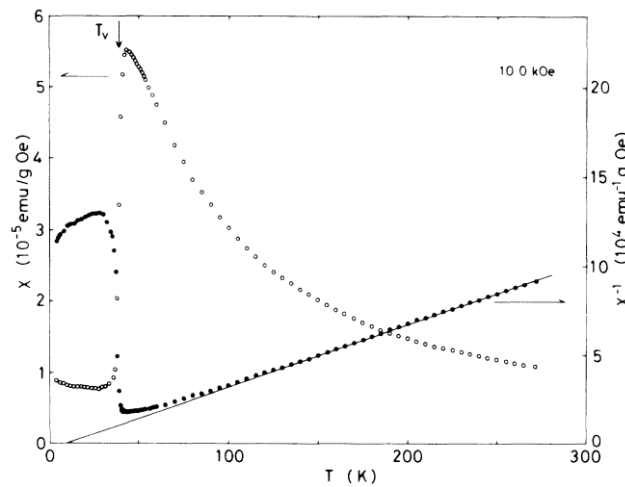


図 1.3 YbInCu<sub>4</sub> の磁化率と磁化率の逆数の温度依存性[8]

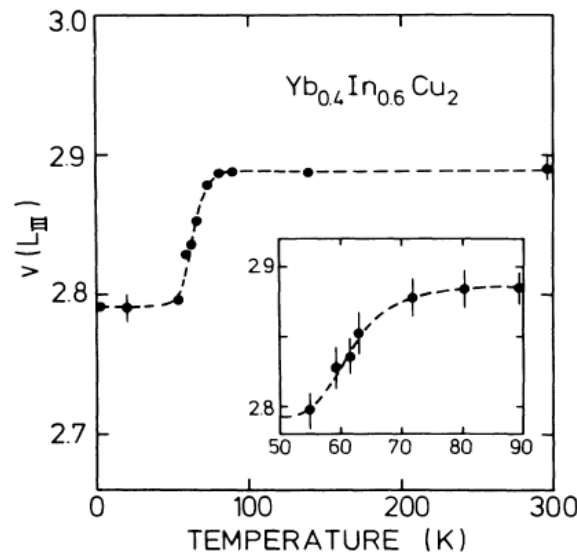


図 1.4 YbInCu<sub>4</sub> の X 線吸収スペクトルから得られた価数の温度依存性[9]

## 1.5 メタ磁性

元来、反強磁性体に磁場を印加した時に磁場によって反強磁性が壊され、磁化が急に立ち上がる現象のことをメタ磁性と呼んでいたが、最近では物質に磁場を印加した時に磁化が急に立ち上がる現象を総じてメタ磁性と呼ぶことが多いようである(図 1.5)。重い電子状態では近藤効果のため f 電子が持つ磁気モーメントが伝導電子によって打ち消され、パウリ常磁性的な振る舞いを示す。この重い電子状態に磁場を印加した時、磁場によって近藤束縛状態が壊され、f 電子の磁気モーメントが現れるためメタ磁性が起きると考えられている(図 1.6)。しかし、現在までに見つかっているメタ磁性を示す重い電子系物質である  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$ [11]や  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ [12]、 $\text{UPt}_3$ [13]などでは、実験でメタ磁性の起源を十分明らかになっているとは言えない。重い電子状態では 1.3 節で説明したように価数が整数値から僅かにずれる。そのため、磁場によって重い電子状態が壊され、メタ磁性が起きているのだとしたら価数の整数値からのずれが無くなると考えられる。そこで、X 線吸収分光によって磁場中の価数を直接見ることは重い電子系物質のメタ磁性の起源について重要な情報を提供し、重い電子系の理解につながると考えられる。

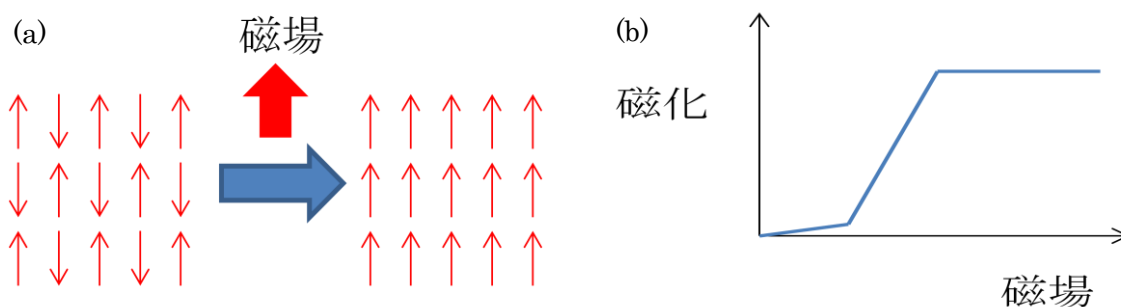


図 1.5 (a)反強磁性体のメタ磁性概念図、(b)メタ磁性

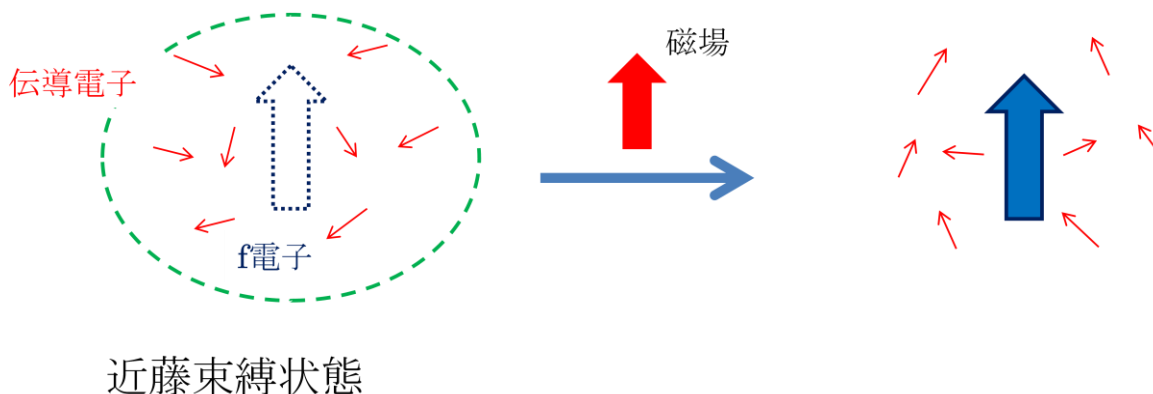


図 1.6 重い電子系状態におけるメタ磁性の概念図



## 1.6 パルス磁場<sup>[14]</sup>

ここまで記述してきた重い電子系物質や価数揺動物質は強い磁場を印加することによってメタ磁性を示すことが知られている。しかし物質によっては数十テスラの強磁場が必要な場合も多い。

数テスラを超える強磁場は電磁石に電流を流し得ることができる。しかし、電流が流れることによってジュール熱が発生し、最終的にマグネットが破壊されてしまう。そのため、定常磁場を発生させるマグネットとして水流によって常に冷却しながら磁場を発生させる水冷式マグネットやジュール熱の発生しない超伝導体を使用した超伝導マグネットなどが開発されている。しかし残念ながら今のところ水冷式マグネットは 30 T 程度が限界であり、なおかつ大規模な装置で多くの電力消費が必要となる。超伝導マグネットでは超伝導の臨界電流のため大量の電流が流せず 20 T 程度が限界である。また、水冷式と超伝導を組み合わせ 40 T 超の磁場を発生させることができるハイブリッドマグネットも開発されているがやはり大規模な装置のため国内外で一部の研究所でしか使用されていない。

パルス磁場は瞬間的に磁場を発生させるためジュール熱の効果を軽減でき、マグネットの発熱による破壊を抑制できる。そのため定常磁場では得ることのできない強磁場を得ることができる。通常のパルス磁場発生装置ではコンデンサーに充電したエネルギーを放電することによって磁場を発生させる。最大磁場はマグネットの機械的強度で決定される。最も簡単な発生可能な最大磁場を評価する方法は、マクスウェル応力

$$f_{\mu} = \frac{B^2}{2\mu_0}$$

と、マグネットを形成する導電線材の強度の比較である。ここで  $B$  は磁束密度、 $\mu_0$  は真空の透磁率である。例えば 40 T 発生時に  $f_{\mu} = 640$  GPa であり、線材の引張り強度が  $f_{\mu}$  より小さい場合は 40 T の磁場発生は特別の工夫をしなければ不可能である。

## 1.7 X 線吸収スペクトル<sup>[15][16]</sup>

本研究では放射光 X 線を用いて X 線吸収スペクトルの実験を行う。まずは放射光について説明する。

放射光とは光速に近い荷電粒子(通常は電子を用いることが多い)が磁場によって軌道を曲げられるときに制動輻射によって発生する電磁波のことである(図 1.7(a))。放射光は極めて明るく赤外線から X 線までの広い波長領域で指向性が高いという特徴を持っている。その優れた特性により元素分析や構造解析など様々な研究に使用されている。また、より高い輝度の放射光を発生させるため、図 1.7(b)のような周期的な磁場によって電子を蛇行させるウィグラーやアンジュレータが使用される。

放射光は 20 世紀半ばに高エネルギー素粒子実験用に開発された加速器で初めて観測された。この素粒子実験用の加速器の片隅を利用して放射光を利用した実験が始まった。このように素粒子実験用の加速器を光源としたものを第一世代と呼ぶ。さらに安定した光源を得るため放射光専用

の施設が建設が行われた。つくばの Photon Factory などはこの第二世代と呼ばれる。現在は後で述べる挿入光源もいくつかのビームラインに導入されており、2.5 世代と呼ばれることもある。その後、ウィグラーやアンジュレータといった、より高輝度の放射光を得ることができる挿入光源が開発された。このような挿入光源を利用した放射光施設を第三世代と呼び、実験で利用した SPring-8 はこれにあたる。SPring-8 の放射光は図 1.8 に示す様な光源としての特性を持っている。特に X 線領域の輝度が高く、物性測定に威力を発揮する。

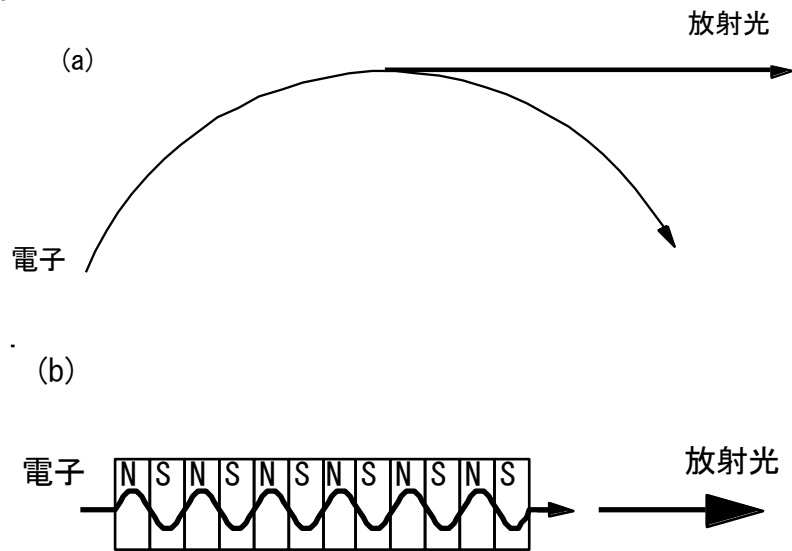


図 1.7 放射光発生の様式図(a)円軌道放射、(b)蛇行軌道放射

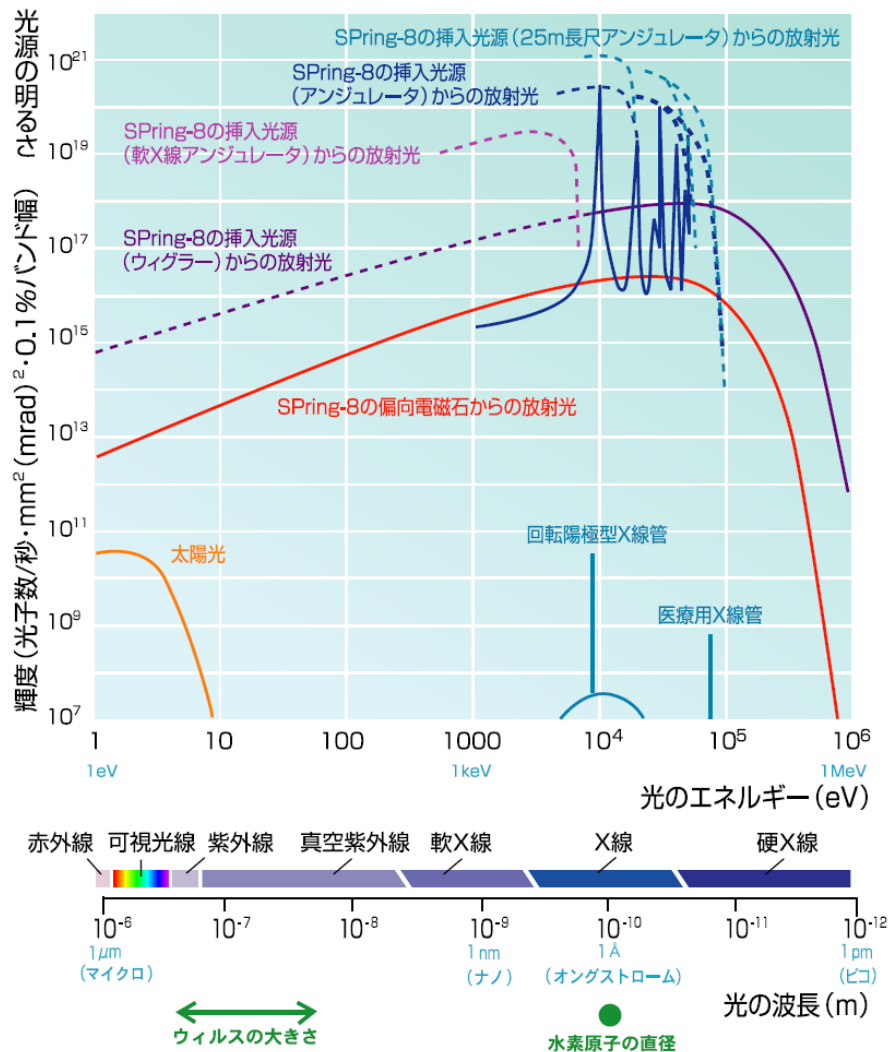


図 1.8 SPring-8 の放射光のスペクトル[17]

X線を物質に入射し、X線のエネルギーを徐々に上げていくと吸収が急に立ち上がる。この立ち上がりのことを吸収端と呼び、X線のエネルギーが内殻電子の励起エネルギーと共鳴した場合に起きる。吸収端のエネルギーは元素によって異なるため、X線吸収スペクトルでは、X線エネルギーを調整することで観測したい元素のみを見ることが出来る。この元素選択制は、放射光 X線分光の最大の長所と言える。吸収端は励起される内殻の主量子数によって K 端、L 端などと呼ばれる。2p 軌道に X 線が入射して励起された場合、2p 軌道に正孔が生じるためスピン軌道相互作用によって 2p の準位が分裂し、 $2p_{1/2}$  と  $2p_{3/2}$  となる。 $2p_{1/2}$  と  $2p_{3/2}$  から d 軌道への遷移をそれぞれ  $L_2$ 、 $L_3$  吸収端と呼ぶ。吸収端近傍の構造を XANES(X-ray absorption near edge structure)、それよりも高エネルギー領域の振動構造を EXAFS(Extended X-ray absorption fine structure)と呼ぶ。ここでは単純に X 線吸収スペクトルと呼ぶことにする。

価数揺動物質の X 線吸収スペクトルは吸収端の近傍で f 電子の電子の占有数に依存して二つのピークを持つことが多く、それぞれが  $4f^n$  と  $4f^{n+1}$  に対応する。ここで  $4f^n$  は 4f 軌道に n 個の電子が占有している状態を表す。その X 線吸収スペクトルの二つのピークの強度比から価数を求めるこ

とができる。図 1.9 に価数揺動物質の X 線吸収スペクトルを概念的に示した。

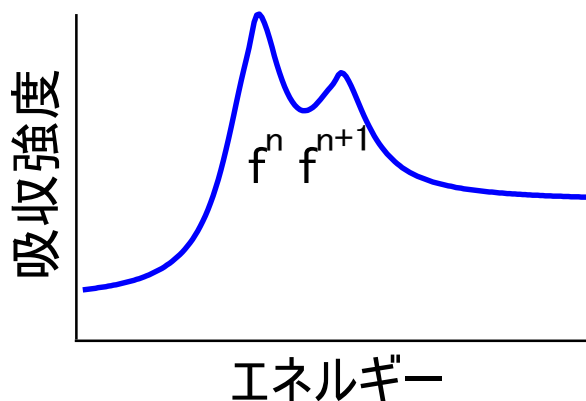


図 1.9 価数揺動物質の価数によるピークの分裂

X 線吸収スペクトルを円偏光 X 線を用いて測定すると、吸収スペクトルが円偏光の磁性に依存する場合がある。これは磁化された物質に対して左右円偏光(ヘリシティ:±1 のスピンを持つ光子)に対する吸収強度が異なるためである。この現象を X 線磁気円二色性(X-ray magnetic circular dichroism:XMCD)と呼ぶ。XMCD の最大の特徴は磁化された物質に対して元素選択的に微視的な磁化を見ることができることである。

磁化された物質に円偏光 X 線が磁化方向に入射する場合を考える。電気双極子遷移ではスピンの保存され、ヘリシティが  $h=+1$  の円偏光吸収では電子の軌道各運動量の z 成分が +1 だけ増え( $\Delta m_l=+1$ )、ヘリシティが  $h=-1$  では 1 だけ減る( $\Delta m_l=-1$ )。円偏光を入射した場合の遷移確率は図 1.10 のようになり、左右円偏光によって吸収強度が異なるため XMCD が観測される。通常 XMCD スペクトルは、 $h=+1$  の吸収スペクトルから  $h=-1$  の吸収スペクトルを引いた差分スペクトルとして得られる。

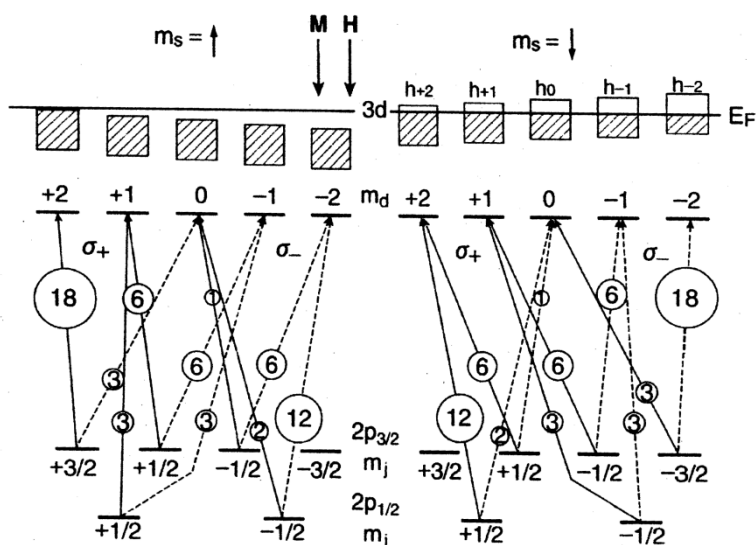


図 1.10  $2p \rightarrow 3d$  内殻吸収円偏光相対遷移確率とエネルギー準位図[16]

## 1.8 研究の目的

f 電子は元来局在しているとして考えられるが、低温において伝導電子と混成し、強い電子相関のため重い電子状態が現れる。その際に f 電子は局在状態から遍歴状態へと変化し、特徴的な磁性が現れる。特に重い電子状態にある物質に強磁場を印加すると、磁化が急に立ち上がるメタ磁性と呼ばれる現象が現れることがある。このメタ磁性は磁場により重い電子状態が抑制され、遍歴状態から局在状態に変化するために起こると説明されることがあるが、物質によっても異なり、その詳細は未だ十分明らかにされていない。そこで、放射光 X 線とパルス磁場を組み合わせた強磁場下での X 吸収スペクトル測定を行うことによって価数の磁場依存性を決定し、重い電子系におけるメタ磁性について電子状態の解明を目的として研究を行った。その対象とした物質は

①約 40 T でメタ磁性を示し、価数揺動物質としての性質を持つ  $\text{YbAgCu}_4$

②約 8 T でメタ磁性を示す典型的な重い電子系物質  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$

③その他の重い電子系  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$ 、 $\text{CeRh}_2\text{Si}_2$ 、 $\text{CeCu}_2\text{Ge}_2$

である。それぞれの主な物性は第 3 章で説明し、実験結果と合わせて考察する。

## 第2章 実験方法

### 2.1 X線分光

#### 2.1.1 試料加工

X線吸収スペクトルを測定するうえで一番注意しなくてはならないのが試料の厚みである。X線の入射光強度を  $I_0$ 、透過光強度を  $I$ 、試料の厚みを  $t$  とするとその関係は

$$I = I_0 \exp(-\mu t)$$

で与えられる。ここで  $\mu$  は試料の吸収係数である。試料の厚みが大きすぎると試料の透過光強度が弱くなるため透過光の測定が困難になる。逆に厚みが小さすぎると入射光強度と透過光強度の差が小さくなりやはり測定が困難になる。そのため、測定に適した厚さに調整する必要がある。図 2.1(a)に示すような典型的な X線吸収スペクトルにおいて一般に X線吸収量が大きく変化する吸収端の前後で  $\Delta\mu t = 1$  が適しているとされる。試料に適した厚さに加工してやればよいのだが測定に適している厚さは本研究では数  $\mu\text{m}$  ~ 十数  $\mu\text{m}$  となり薄いため、加工は困難である。また、厚みの均一性という面からも不安が残る。そこで、試料の実行的な厚みを調整するために試料を粉にし、X線領域では透明とみなすことのできるスタイキャスト 1266 と混ぜて、希釈することによって測定用の試料を作成した(図 2.1)。また、異方性がある物質に関しては Quantum Design 社の PPMS を用いて 14 T の定常磁場中で固めることによって粉末の結晶方位を配向させた。

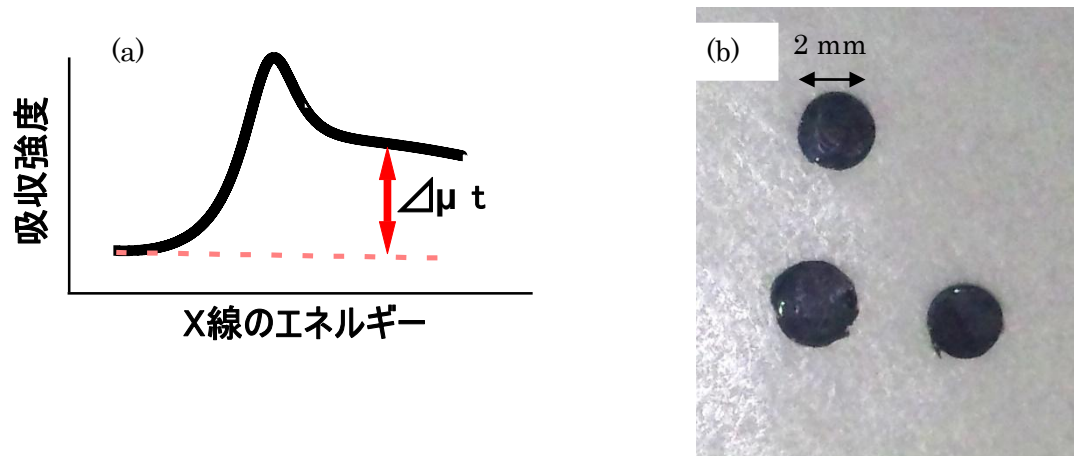


図 2.1 (a) 典型的な X線吸収スペクトルの概念図

(b) X線吸収測定用に作成した試料、実際の厚さは 0.5 mm で実行厚み 15  $\mu\text{m}$  に調整してある

#### 2.1.2 磁場発生

強磁場下 X線分光に用いたパルスマグネットは外直径が 3 cm であり、冷凍機に試料と一緒に入れることのできる(図 2.2)。このように非常に小さいパルスマグネットは以下のような利点がある。

- ①磁場発生空間が小さいため、少ないエネルギーで強磁場を得ることが可能である。
- ②冷凍機に直接入れて磁場を発生させることができるため、大がかりな装置を新たに導入することなく使用できる。

③小型であるため材料などが少なく安価で作成することができる。

1 GPa の高い引っ張り強度を持つ Ag-Cu 線を使用することにより、最大で 40 T 程度の磁場を発生可能である。

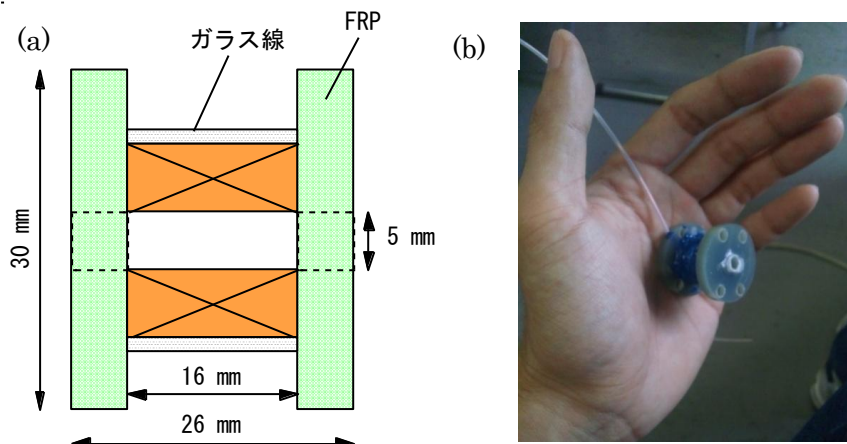


図 2.2 強磁場下 X 線吸収スペクトル測定に使用したコイルの(a)寸法、(b)実際の写真

マグネットを研究室で作る上で、マグネットが発生する磁場をあらかじめ計算し、マグネットの最適な形状などを決めることは必要である。

パルス磁場の発生磁場を計算するためにはコイルに流れる電流とその電流と磁場の関係を求めなくてはならない。

まずはコイルの抵抗を  $R$ 、コイルのインダクタンスを  $L$ 、コンデンサーの容量を  $C$  とした場合の RLC 回路に流れる電流を計算する。RLC 回路の電流  $I$  に関する微分方程式は

$$L \frac{d^2 I(t)}{dt^2} + R \frac{dI(t)}{dt} + \frac{I(t)}{C} = 0$$

で与えられる。この微分方程式はラプラス変換を行うことで解くことができその解は 3 つの場合分けによって与えられ

$4L/C > R^2$  のとき

$$I(t) = 2V_0 \sqrt{4 \frac{L}{C} - R^2} \exp\left(-\frac{R}{2L}t\right) \sin\left(\frac{\sqrt{4 \frac{L}{C} - R^2}}{2L}t\right)$$

$4L/C = R^2$  のとき

$$I(t) = \frac{V_0}{R} t \exp\left(-\frac{R}{2L}t\right)$$

$4L/C < R^2$  のとき

$$I(t) = V_0 \sqrt{R^2 - 4 \frac{L}{C}} \left\{ \exp\left(\frac{-R + \sqrt{R^2 - 4 \frac{L}{C}}}{2L}t\right) - \exp\left(\frac{-R - \sqrt{R^2 - 4 \frac{L}{C}}}{2L}t\right) \right\}$$

となり、電流を求めることができる。ここで  $V_0$  はコンデンサーの充電電圧である。低温での磁場発生では一番目の減衰振動の式で求めることができるが、抵抗のジュール熱によって抵抗の値が大

きくなると  $4L/C < R^2$  の領域に入り、三番目の式に変化することも考えられる。

次に電流と磁場の関係を示す。コイルの中心位置における磁場はコイルの内半径  $r_1$ 、コイルの外半径  $r_2$ 、長さ  $l_c$  として

$$B = \frac{\mu_0 N I}{2l_c} \frac{\beta}{\alpha - 1} \ln \frac{\alpha + \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}}{1 + \sqrt{1 + \beta^2}}$$

から求められる[14]。ここで  $\mu_0$  は真空の透磁率で  $N$  は全巻き数、 $\alpha = r_2/r_1$ 、 $\beta = l_c/r_1$  である。

またコイルのインダクタンスは近似的に

$$L = \frac{\mu_0 \pi}{8} r_1 \frac{(\alpha + 1)^2}{\beta} N^2 K_L(\alpha, \beta)$$

$$K_L(\alpha, \beta) = \left( 1 + 0.225 \frac{\alpha + 1}{\beta} + 0.64 \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} + 0.42 \frac{\alpha - 1}{\beta} \right)^{-1}$$

で表すことができる[14]。ここで  $K_L$  は長岡係数と呼ばれる係数である。非常に長く、厚みが無視できるようなコイルの場合は  $K_L = 1$  である。

これらの式を用いて実際に実験に用いたマグネットにより発生する磁場を計算した。線材の半径を  $r_w = 0.35 \text{ mm}$ 、一層あたりの巻き数  $n$  からコイルの長さ  $l_c$  を

$$l_c = 2r_w n$$

層数  $m$  からコイルの外半径  $r_2$  を

$$r_2 = 2r_w m + r_1$$

として求め、インダクタンスを計算した。抵抗  $R$  は線材試験の結果から抵抗率  $\rho$  をもちいて

$$R = \rho \sum_{n,m=1} 2\pi \left( 2r_1 + 2 \left( m - \frac{1}{2} \right) r_w \right) n$$

とした。また、比熱は銅のデバイ温度  $\theta_D$  よりデバイ比熱

$$C_V(T) = 9R \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

から 1 モルあたりの比熱を計算した。ここで  $T$  は温度であり、ここでの  $R$  は気体定数である。計算はジュール熱の効果を入れるため、時間を短く区切り区切った時間ごとに温度上昇を求め、抵抗と比熱の変化を見積もっている。時間は十分短いとして熱の移動は計算に入れておらず発生した熱は全て温度の上昇に寄与するとした。図 2.3 に計算結果を示す。また、比較のため、実験で得られた磁場の測定結果も示す。計算値の方が 2-3%程度磁場が大きい、マグネットの評価を行うには十分な精度で発生磁場が計算されていることがわかる。



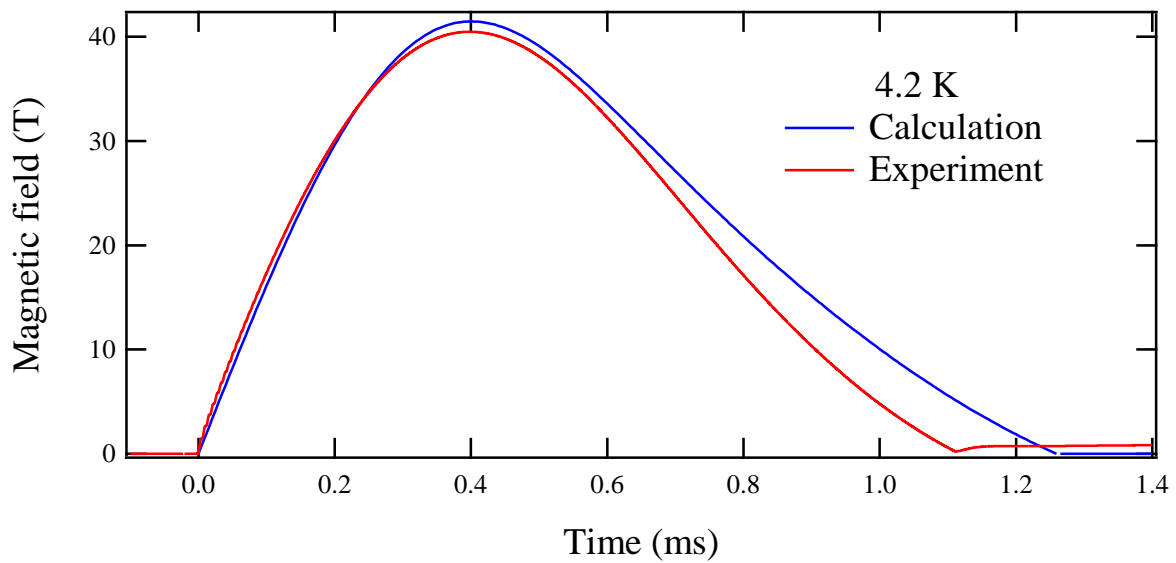


図 2.3 磁場の計算値と測定値の比較

表 2.1 に磁場計算に用いたパラメータを示す。また、表 2.2 ではマグネットのインダクタンス  $L$  と電気抵抗  $R$  について、計算と実測を比較した。 $R$  が計算より大きいのは接触抵抗が主な要因であると考えている。線材には Ag-Cu(Ag10wt%)線  $0.7\phi$  を用いており、電気抵抗についてはカタログ値  $\rho = 5 \times 10^{-10} \times T + 6.5 \times 10^{-11} \text{ } \Omega \text{ m}$  を用い、比熱については銅のデバイ温度  $\theta_D = 343 \text{ K}$  を用いた。

導線の直径 $2r_w$ (mm)	0.7
内径 $2r_1$ (mm)	5
一層の巻き数 $N$	20
層数 $M$	8
コンデンサーの容量 $C$ (mF)	1.2
充電圧 $V$ (V)	1700

表 2.1 発生する磁場を計算するときを使用したパラメータ

	計算値	測定値
室温の抵抗 R(mΩ)	306	360.3±9.3
インダクタンス L(μ H)	102.3	99.5±3.7

表 2.2 室温抵抗とインダクタンスの計算値と測定値の比較

### 2.1.3 X線吸収スペクトル測定

X線吸収スペクトルは SPring-8 のビームライン BL22XU と BL39XU で行った。X線吸収スペクトルは温度依存性の測定と磁場依存性の測定では測定の仕方が異なるため別に説明する。

#### 【温度依存性】

試料の冷却には He フロー型の冷却機を用いて行っており He の減圧を行うことにより約 1.8 K までの低温にすることが可能である。X線吸収スペクトルの測定はビームラインのモノクロメータによって単色化した X線で行っている。X線のエネルギー領域は Yb と Ce の L<sub>3</sub> 吸収端もしくは L<sub>2</sub> 吸収端近傍について行う。X線の検出は試料よりも手前の位置での入射強度 I<sub>0</sub> と試料を透過した後の透過強度 I について行った。I<sub>0</sub> はイオンチェンバー、またはカプトンシートに反射した X線を PIN フォトダイオードで検出している。I はイオンチェンバー、または PIN フォトダイオードによって得ている。測定は各エネルギーで 1 秒ずつ I<sub>0</sub> と I の積算で行った。得られた信号から

$$\mu t = -\ln(I/I_0)$$

によって X線吸収強度  $\mu t$  を計算し、スペクトルを得る。温度依存性の測定で重要なのが試料の位置合わせである。試料の均一度には十分注意を払って準備を行っているが、どうしても試料には濃淡ができてしまうため常に試料の同じ位置に X線を入射する必要がある。しかし温度変化によってプローブが熱収縮を起こし位置がずれてしまうため、温度を変化させるたびに横、高さ、角度方向に試料を動かし透過強度の位置依存性を調べることで常に同じ位置で測定するように心がけなければならない。

#### 【磁場依存性】

測定は I<sub>0</sub> と I を測定して行う点は通常の X線吸収スペクトルの測定と同様であるが、パルス磁場を用いて実験を行うため磁場とともに I<sub>0</sub> と I について時間依存性を測定している(図 2.4)。I<sub>0</sub> の検出は温度依存性と同様にイオンチェンバー又はカプトンシートの反射からの PIN フォトダイオードの信号で、I の検出は PIN フォトダイオードで行う。それぞれの信号はオシロスコープで磁場の信号とともに図 2.5(a)のように測定する。PIN フォトダイオードからの信号は十分高い周波数特性を持ったアンプによって増幅されている。X線吸収強度を  $\mu t = -\ln(I/I_0)$  より求め、図 2.5(b)を得る。モノクロメータに使用している分光結晶の冷却による振動などが原因で X線強度は時間的に揺らいでいるため、通常はある程度の時間で積算によってデータを平均化して X線吸収スペクトルを測定するが、パルス磁場という特性上、積算を秒単位で行うことは難しい。そのため、測定したデータは 100 点毎に平均をとり、平滑化する(図 2.5(c))。これは、磁場の分解能を悪くすることに相当するので、急峻な磁場依存性がある場合などでは注意が必要である。また、

データ精度を上げるため 2 回程度測定を繰り返す。特に注意してデータをとりたいエネルギー点に関してはその後さらに数回測定を繰り返して S/N を向上させる。そして図 2.5(c)のような X 線吸収強度の磁場依存性のデータを磁場の値ごとにプロットすることによって図 2.5(d)のような X 線吸収スペクトルの磁場依存性を得ることができる。また、BL39XU ではダイヤモンド移相子により X 線を円偏光させることができ、XMCD 測定が可能である。XMCD は X 線のヘリシティと磁化方向が平行な場合の吸収係数 $\mu_+$ と反平行な場合の吸収係数 $\mu_-$ より

$$\Delta\mu t = \mu_+ t - \mu_- t$$

で表される。

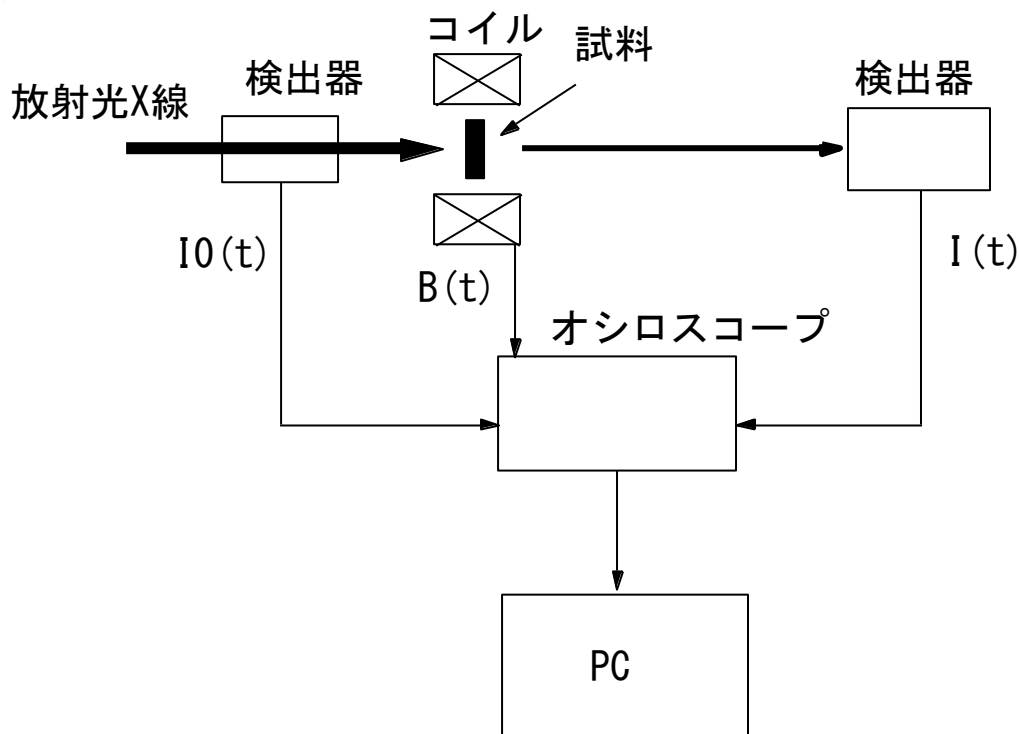


図 2.4 強磁場下 X 線吸収測定概念図

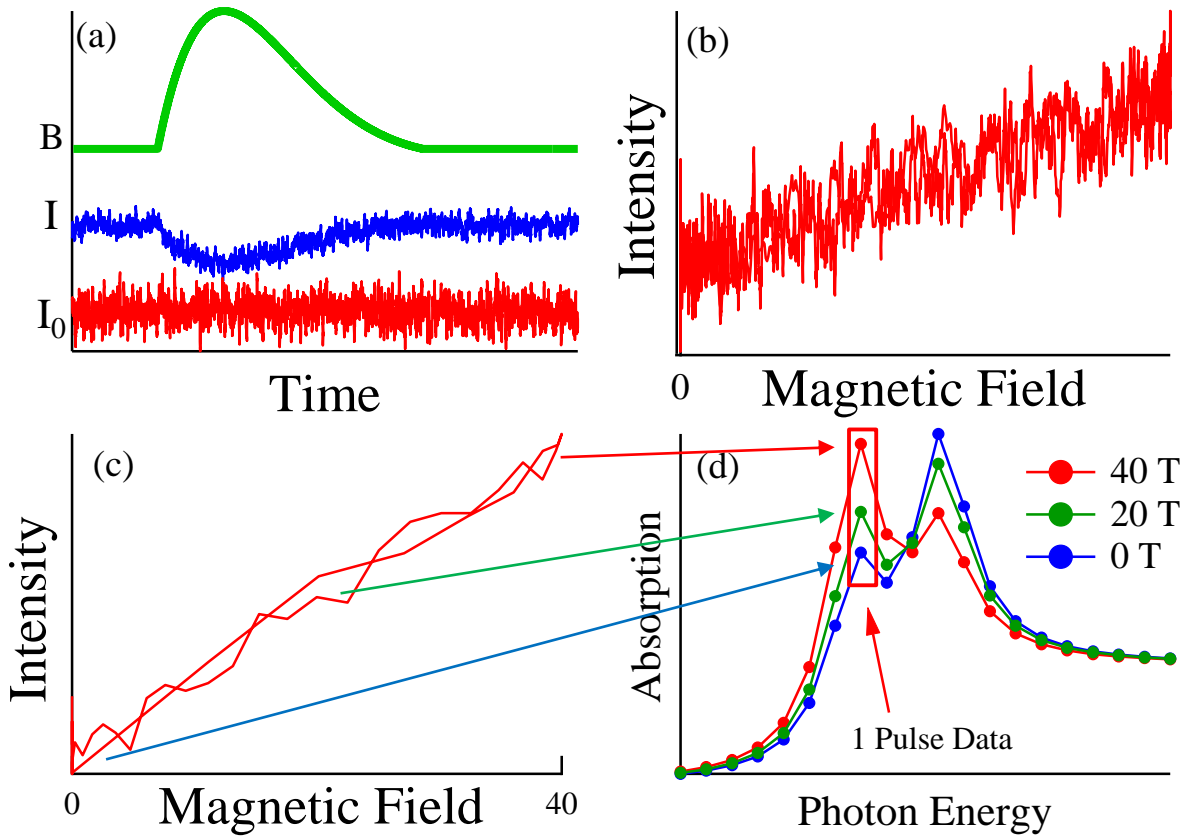


図 2.5 強磁場下 X 線吸収測定の実例

- (a)入射 X 線、透過 X 線、dB/dt の時間依存性 (b)X 線吸収強度の磁場依存性  
(c)X 線吸収強度の磁場依存性の 100 点毎の平均 (d)X 線吸収スペクトルの磁場依存性

#### 2.1.4 スペクトルのフィッティング

X 線吸収スペクトルはフィッティングを行い価数を見積もる。フィッティングは以下の式を用いて行った。

fit(E)

$$= f_0 + f_1 E + \frac{1}{1+k} \left\{ \frac{A W_1^2}{(E - E_1)^2 + W_1^2} + B \left[ 0.5 + \frac{1}{\pi} \text{atan} \left( \frac{E - E_1 - d}{W} \right) \right] \right\}$$

$$+ \frac{k}{1+k} \left\{ \frac{A W_1^2}{(E - E_2)^2 + W_1^2} + B \left[ 0.5 + \frac{1}{\pi} \text{atan} \left( \frac{E - E_2 - d}{W} \right) \right] \right\}$$

ここで  $f_0$  は定数、 $f_1$  は線形のバックグラウンドを表す。フィッティングは図 2.1(a) のようなスペクトルが異なる価数によってエネルギー位置、強度が異なるがスペクトルの形は価数が異なっても同じであると仮定して行っている(図 2.6)。価数はそれぞれ  $E_1$ 、 $E_2$  にピークを持ち、 $k$  がそれぞれの強度比を表している。 $k$  の値から価数  $v$  を

$$v = 2 \frac{1}{k+1} + 3 \frac{k}{k+1}$$

としてより求める。

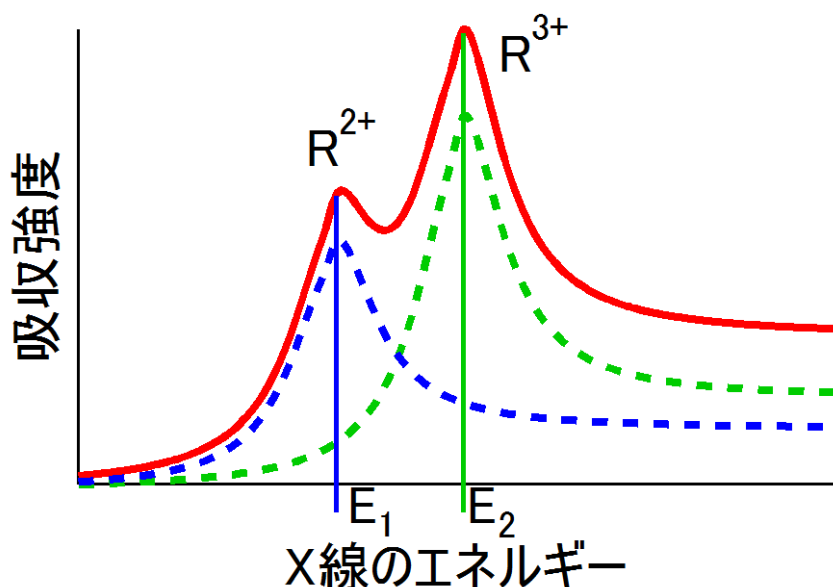


図 2.6 X 線吸収スペクトルのフィッティングの模式図

## 2.2 磁化測定

磁性体の研究において磁化測定は最も基本的かつ重要あり、本研究では X 線吸収測定によって得た情報と磁気状態を対応させて議論するため測定を行った。以下磁化測定の説明を行う。

### 2.2.1 ロングパルスマグネット

磁化測定は物性研究所の金道研究室のパルスマグネットを使用して行った。金道研究室のパルスマグネットは X 線吸収測定で使用したミニコイルのように試料のみ挿入することを前提として高い磁場を発生させているのではなく、磁化測定を始めとした各種物性測定を行うために十分な磁場発生空間を持っている。また、磁場発生時間は 36 ms 程度と長いいため渦電流の効果が抑えられ、金属材料などの測定もできる。常用最大磁場は約 55 T である。ロングパルスマグネットは強度の高い Ag-Cu 線を使用しているだけでなく、さらに強度の高いマルエージング鋼でコイルの外側を覆い補強することによってマクスウェル応力という磁場発生に伴い発生する力による破壊を防いでいる。そのため、高い磁場を発生させることが可能になっている。また、ミニコイルでは線材は丸線であったが、こちらは角線を使用して隙間なく巻くことによってコイルの充填率を上げ、効率よく磁場発生ができるようになっている。マグネットは液体窒素に浸して用いる。これにより、線材の抵抗を下げ効率のよい磁場を発生させるとともに磁場発生に伴う発熱によって上昇した温度を冷却する。本研究で用いたコイルでは最大磁場を発生させた時に約 23 分の冷却時間が必要になる。

磁化測定はピックアップ法(誘導法)によって行った。ピックアップコイルは試料のない状態で磁場を印加した時の起電力を打ち消すように逆向きに巻かれている。今回使用した同軸型のピックアップコイルは図 2.7(a)のように同軸上に 3 つのコイルが巻かれており、内側に巻かれたコイルを A コイル、その外側に巻かれたコイルを B コイル、さらに外側に 1、2 回巻かれたコイルを C コイルと呼ぶ。A コイルと B コイルは互いに逆向きに巻かれ、直列につながっており起電力が

等しくなるよう断面積、巻き数を計算してある。しかし、実際には巻いた時の誤差などによって起電力の打ち消しは不十分になるため外側に 1,2 回 C コイルを巻いている。C コイルは可変抵抗器につながっており、抵抗を調整することによって起電力を打ち消すことができる図 2.7(b)。実際の測定では起電力を完全に打ち消すことはできないため試料を挿入している状態での信号から空の状態での信号を引いた後に数値計算し磁化を求めている。

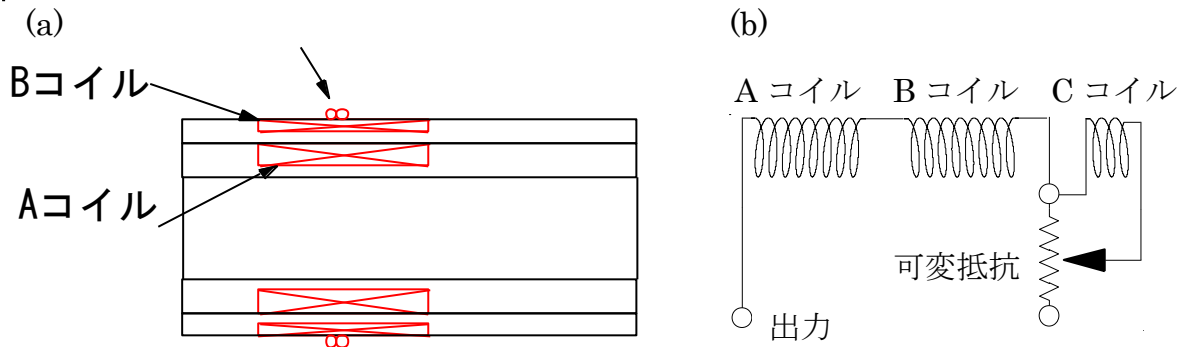


図 2.7 (a)ピックアップコイルの断面図、(b)ピックアップ法の電気回路

磁化の測定原理を説明する。A コイルと B コイルの長さは等しく、断面積はそれぞれ  $S_A$ 、 $S_B$ 、巻き数は  $N_A$ 、 $N_B$  とし試料の断面積を  $S_S$  とする。パルス磁場の強さを  $B_{\text{ext}}$ 、試料の単位体積当たりの磁化を  $M$  とすると、試料の内部の磁束密度  $B_i$  および試料外部の磁束密度  $B_o$  は

$$B_i = B_{\text{ext}} + M$$

$$B_o = B_{\text{ext}}$$

で表される。よって A、B コイルの全磁束  $\Phi_A$ 、 $\Phi_B$  は

$$\Phi_A = N_A(S_A B_{\text{ext}} + S_S M)$$

$$\Phi_B = N_B(S_B B_{\text{ext}} + S_S M)$$

となる。A、B は互いに逆向きで、直列に接続してあるため、

$$N_A S_A \frac{dB_{\text{ext}}}{dt} = N_B S_B \frac{dB_{\text{ext}}}{dt}$$

の条件が成立しているとすれば、コイルに発生する電圧は

$$\begin{aligned} V &= -\frac{d(N_A \Phi_A - N_B \Phi_B)}{dt} \\ &= -(N_A - N_B) S_S \frac{dM}{dt} \end{aligned}$$

となり、磁化  $M$  の時間微分に比例している。得られた部分信号を時間で積分することによって磁化  $M$  が得られる。

## 2.2.2 MPMS

低磁場領域での磁化測定及び、磁化率の温度依存性の測定は Quantum Design 社 MPMS を使用した。温度領域は 2 K から 300 K で、磁場は最大 7 T で測定した。

低磁場領域で磁化測定からロングパルスマグネットによる磁化測定をさらに校正している。ま

た、磁場を固定し磁化率の温度依存性を測定した。X線吸収測定用に配向した試料は磁化率の温度依存性を配向前と後で比較することによって、その配向率を検討する。

## 第3章 結果・考察

以下に本研究で得られた実験結果について、測定した物質ごとに考察を加えながら示していく。  
3.1 YbAgCu<sub>4</sub>、3.2 CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、3.3 他の重い電子系の順に説明する。各々の節において、まず初めにその物質の諸物性について紹介し、その後各実験結果について示していく。

### 3.1 YbAgCu<sub>4</sub>

#### 3.1.1 諸物性

この物質は C15b 型の結晶構造を持つ立方晶の物質であり、重い電子系物質であるが同時に顕著な価数揺動現象も示す。比熱の測定より電子比熱係数は  $\gamma = 246 \text{ mJ/mol K}^2$  であり有効質量が  $m^* = 60 m_e$  程度と見積もられている[18]。図 3.1 に磁化率の温度依存性を示す[19]。高温領域ではキュリーワイス的な振る舞いであり有効ボーア磁子  $\mu_{eff} = 4.28 \mu_B$ 、キュリーワイス温度  $\Theta = 31 \text{ K}$  であり、低温にすると約  $40 \text{ K}$  で極大値を示し、ある一定値に落ち着く。Rajan による Coqblin-Schrieffer モデル[20]から

$$T_K = \frac{v(v^2 - 1)(g\mu_B)^2}{24\pi k_B \chi(0)}$$

の式による近藤温度  $T_K$  の見積もりは  $\chi(0) = 0.0165 \text{ emu/mol}$  より  $199 \text{ K}$  となる[18]。ここで  $v$  は磁気的な縮重度であり  $v = (2J+1)$  で与えられ、 $g$  はランダウの  $g$  因子、 $k_B$  はボルツマン定数、 $\chi(0)$  は  $0 \text{ K}$  における磁化率である。温度によって価数が増えることが X 線吸収スペクトルからわかっており、その結果を図 3.2 に示す[21]。この図から YbAgCu<sub>4</sub> は約  $100 \text{ K}$  よりも高温領域ではほとんど価数が増えず、それより低温領域では、変化は  $2.91$  から  $2.89$  の  $0.02$  程度で小さく、その変化もゆっくりとしたものである。

低温における強磁場中の YbAgCu<sub>4</sub> の振る舞いは  $50 \text{ T}$  まで測定されており、その結果を図 3.3 に示す[18]。図 3.3 より YbAgCu<sub>4</sub> は  $20 \text{ T}$  程度まで磁場を上げてても一定の傾きで磁化が増えるだけだが  $20 \text{ T}$  を超えたあたりから磁化の傾きが大きくなり、さらに磁場を大きくすると傾きが小さくなるメタ磁性を示す。メタ磁性に対応して YbAgCu<sub>4</sub> の体積が小さくなることが調べられており、強磁場中で価数が増えると考えられている[8]。しかし、現在までに強磁場中の価数は明らかになっていなかった。



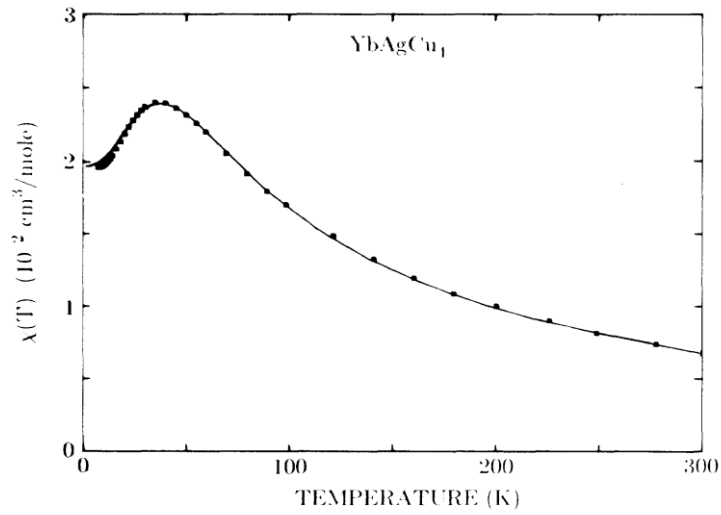


図 3.1 YbAgCu<sub>4</sub> の磁化率の温度依存性[19]

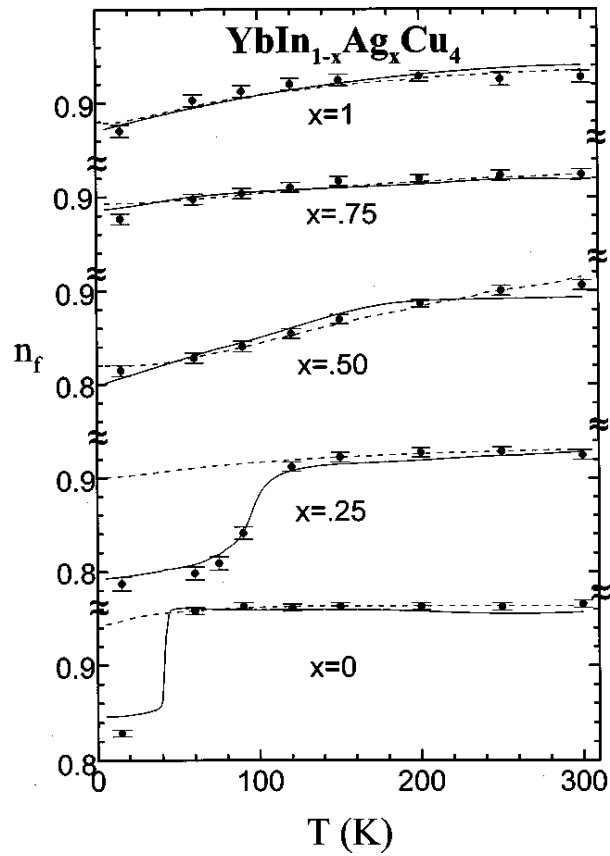


図 3.2 X 線吸収スペクトルによって求められた YbAgCu<sub>4</sub> の価数の温度依存性[21]

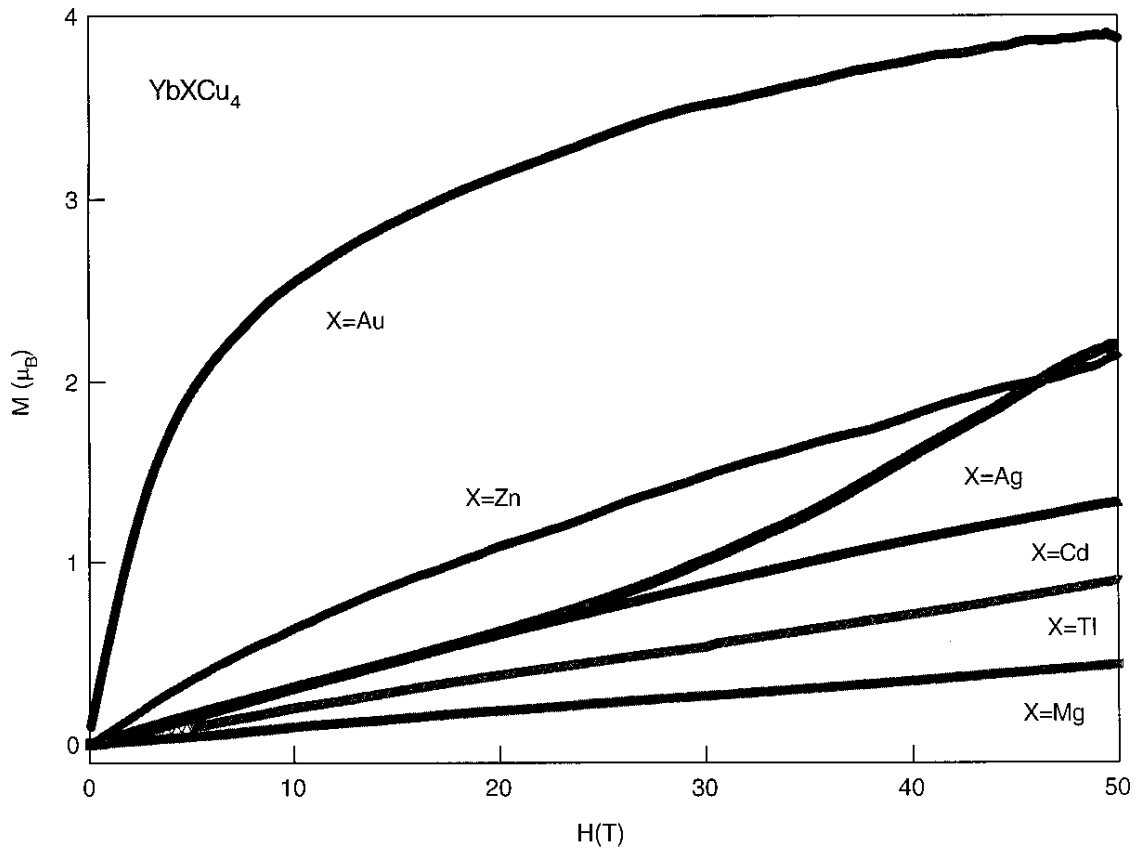


図 3.3 YbAgCu<sub>4</sub> の磁化の磁場依存性[18]

### 3.1.2 磁化率測定の結果

図 3.4 に実際に測定した YbAgCu<sub>4</sub> の磁化率の温度依存性を示す。測定磁場は 1 T で行った。試料は京都大学の吉村一良教授に提供していただいた。高温領域ではキュリーワイス的挙動を示しており、低温に向かって大きくなっている。また、約 40 K で極大値をとり、低温領域で磁化率が小さくなる。最低温の磁化率の増加は不純物によるものであり、低温領域における磁化率の極小値を先ほどの  $T_K$  の式における  $\chi(0)$  として近藤温度を求める。すると、 $\chi(0)=0.0190$  emu/mol から  $T_K=180.0$  K と見積もられ、Sarrao らによる報告[18]よりも若干小さくなっている。この不一致の原因の 1 つは、試料依存性が考えられるが 40 K 付近での極大などは文献とよく一致しており、重い電子系及び価数揺動物質としての特徴を顕著に示す磁化率の温度依存性が得られたと考えている。

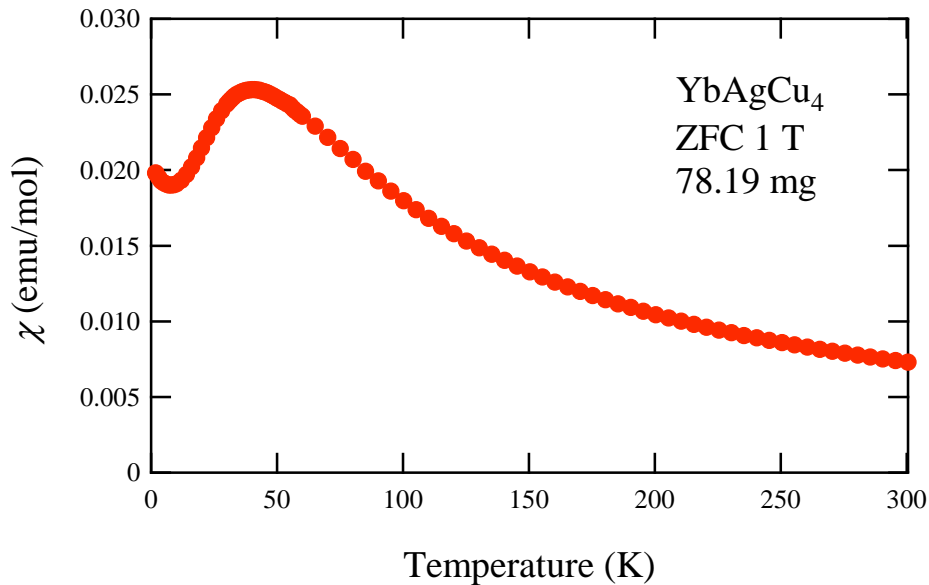


図 3.4 YbAgCu<sub>4</sub> の磁化率の温度依存性

次に YbAgCu<sub>4</sub> の磁化率の逆数を温度に対してプロットしたものを図 3.5 に示す。キュリーワイス則より磁化率は

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$$

と与えられ、温度  $T$  に反比例するためキュリーワイス的な振る舞いを示せば磁化率の逆数をとった場合に直線状になる。ここで  $C$  はキュリー定数で  $\Theta$  はワイス温度である。図 3.5 より高温側では直線的な振る舞いを示していることがわかる。そこで 100 K 以上の温度で直線でフィッティングを行い、有効ボーア磁子およびワイス温度を求めた。フィッティングよりキュリー定数は  $C = 2.45 \text{ emu/mol}$ 、ワイス温度は  $\Theta = -34.6 \text{ K}$  となった。また、キュリー定数は

$$C = \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B}$$

と与えられ、 $\mu_{\text{eff}}$  が有効ボーア磁子となる。 $k_B$  はボルツマン定数である。式 3.3 から有効ボーア磁子は  $\mu_{\text{eff}} = 4.43 \mu_B$  となり、Yb の 3 価の磁気モーメントによく一致している。また  $\Theta$ 、 $\mu_{\text{eff}}$  ともに 3.11 で示した文献[19]の値とおおむね良い一致を示す。このことから YbAgCu<sub>4</sub> は高温側でほぼ 3 価のキュリー常磁性状態であることが示唆される。

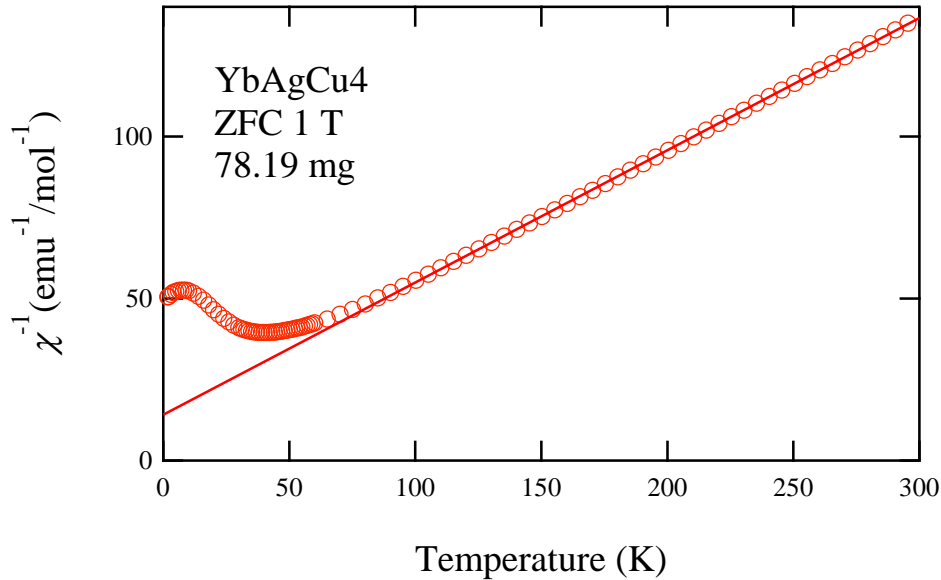


図 3.5 YbAgCu<sub>4</sub> の磁化率の逆数の温度依存性

### 3.1.3 強磁場磁化測定の結果

ここでパルス磁場によって測定した YbAgCu<sub>4</sub> の磁化の磁場依存性及び磁化の磁場微分の磁場依存性を図 3.6 に示す。まず磁化を見てみると 4.2 K では低磁場領域において磁場に比例するようなパウリ常磁性的な振る舞いであるが 30 T を超えたあたりから急に磁化が立ち上がるメタ磁性が観測されている。また、温度を上げるにつれメタ磁性は鈍くなり 30 K ではほとんど観測されなくなっている。さらに詳細に議論するため磁化の磁場微分の磁場依存性を見てみる。4.2 K では 20 T を超えたあたりから徐々に磁化の増加率が増加して約 40 T を極大値にとる。また、磁化と同様に温度変化を見てみると微分における山は温度を上げると小さくなり徐々に低磁場側に移動している。微分の極大値を転移磁場だとすると 30 K ではまだ山を持つことがわかる。転移磁場と温度の関係を図 3.7 に示す。実践は楕円曲線によってフィッティングしたものである。この図より YbAgCu<sub>4</sub> は約 40 K 以下でメタ磁性を示すことがわかり、得られた磁場温度相図は類縁物質である図 3.8 に示す YbInCu<sub>4</sub> の磁場温度相図[22]と非常によく類似していることがわかった。このことから、この 2 つの物質でメタ磁性が同じ機構によるものだと強く示唆される。YbInCu<sub>4</sub> のメタ磁性は Yb 価数が磁場で 1 次の価数転移をするためであることが既に詳しく調べられているため[22][23]、YbAgCu<sub>4</sub> のメタ磁性についても X 線による磁場中の価数決定が重要であり、その結果を 3.1.5 で示す。

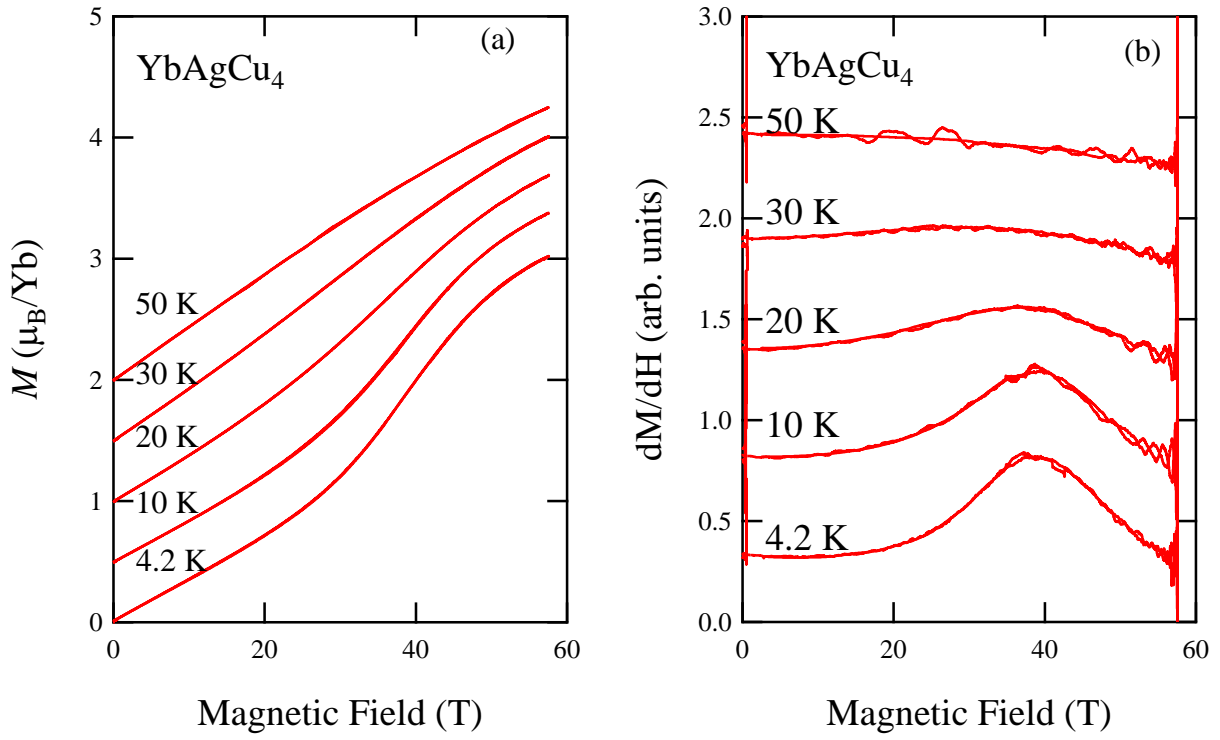


図 3.6 (a)YbAgCu<sub>4</sub> の磁化の磁場依存性  
 (b)YbAgCu<sub>4</sub> の磁化の磁場微分の磁場依存性

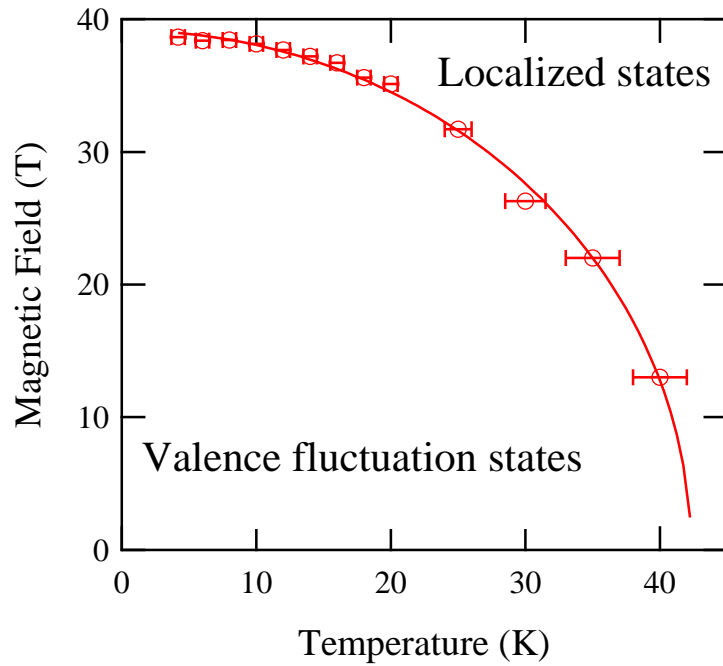


図 3.7 磁化から求めた  $\text{YbAgCu}_4$  の磁場-温度相図

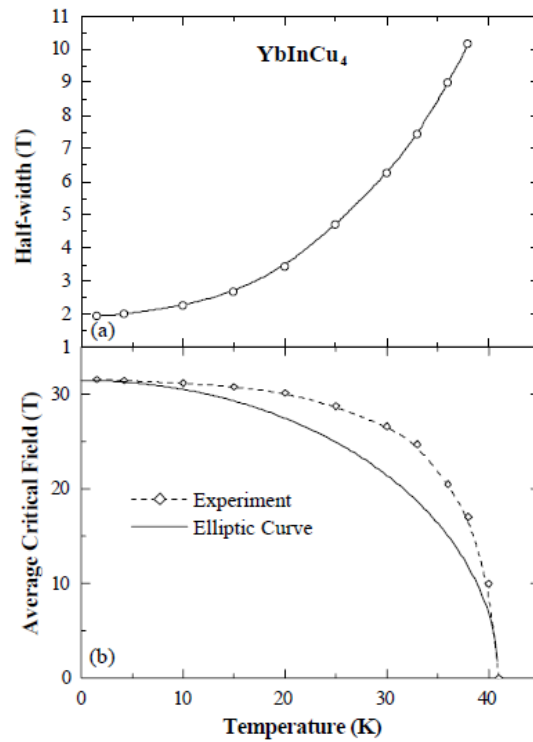


図 3.8  $\text{YbInCu}_4$  の磁場温度相図[22]

### 3.1.4 X線吸収スペクトルと価数の温度依存性

次に  $\text{YbAgCu}_4$  の X線吸収スペクトルの温度依存性について結果を図 3.9 に示す。 $L_3$  吸収端、 $L_2$  吸収端ともに温度による変化はわずかである。そのため、温度変化を見やすくするため、 $L_3$  吸

収端近傍の結果について差が最も大きいと考えられる 206 K と 4.8 K を重ね、さらに二つの差をとったスペクトルを図 3.10 に示す。この差分スペクトルには価数の変化に対応したスペクトルの変化が強調されて現れる。そのため 2 価に対応したピークがある 8.935 keV 付近と 3 価に対応しているメインピークの 8.945 keV 付近で差分スペクトルに明瞭な構造がある。正負に変化が現れるのは 4.8 K から 206 K で 3 価が増大し、2 価が減少しているためである。そのため図 3.10 より YbAgCu<sub>4</sub> の X 線吸収スペクトルわずかではあるが温度変化していることがわかり、Yb の価数が変化していると言える。

さらに 2.1.3 で説明したフィッティングによって 2 価、3 価の強度 I(2)、I(3)を見積もり、

$$v = 2 + \frac{I(3)}{I(2) + I(3)}$$

から価数を求めた。なおフィッティングは 2.1.4 の式を使用しているが YbAgCu<sub>4</sub> は結晶場の効果によってメインピークに近いエネルギーに特徴的な肩の構造がある。そのためその肩を考慮し、メインピークが二つのローレンツ関数でフィッティングできるように式を

fit(E)

$$= f_0 + f_1 E + \frac{1}{1+k} \left\{ \frac{A_1 W_1^2}{(E - E_1)^2 + W_1^2} + \frac{A_2 W_2^2}{(E - E_3)^2 + W_2^2} + B \left[ 0.5 + \frac{1}{\pi} \operatorname{atan} \left( \frac{E - \frac{E_1 + E_3}{2} - d}{W} \right) \right] \right\}$$

$$+ \frac{k}{1+k} \left\{ \frac{A_1 W_1^2}{(E - E_2)^2 + W_1^2} + \frac{A_2 W_2^2}{(E - E_2 + E_1 - E_3)^2 + W_2^2} + B \left[ 0.5 + \frac{1}{\pi} \operatorname{atan} \left( \frac{E - E_2 - \frac{E_3 - E_1}{2} - d}{W} \right) \right] \right\}$$

として行った。メインピークは Yb<sup>3+</sup>由来の吸収として上式の第 3 項でフィッティングを行い、2 価由来の吸収ピークは第 4 項でフィッティングしている。図 3.11 には 4.8 K でのフィッティング結果を示す。フィッティングによって得られた強度比から求めた価数の温度依存性を図 3.12 に示す。L<sub>3</sub> 吸収端、L<sub>2</sub> 吸収端に係らず価数の大きさ、変化は同じになるはずだが価数の大きさは L<sub>2</sub> 吸収端のほうがわずかに大きくなっている。しかし、これは強度比の見積もりによって価数の絶対値の見積もりに誤差が生じたためであり、本質的に価数が違っているわけではない。さらに価数の温度変化は同じ傾向を示していることがわかる。価数は低温で最低値をとり、温度が上昇するにつれ 3 価に近付いている。これは、高温になるに従って近藤束縛状態が抑制され、Yb<sup>3+</sup>の局在磁化モーメントが徐々に顕在化していることを示している。さらに、この結果から磁化率の極大値である 40 K よりも高い温度まで価数が変化しているということがわかる。

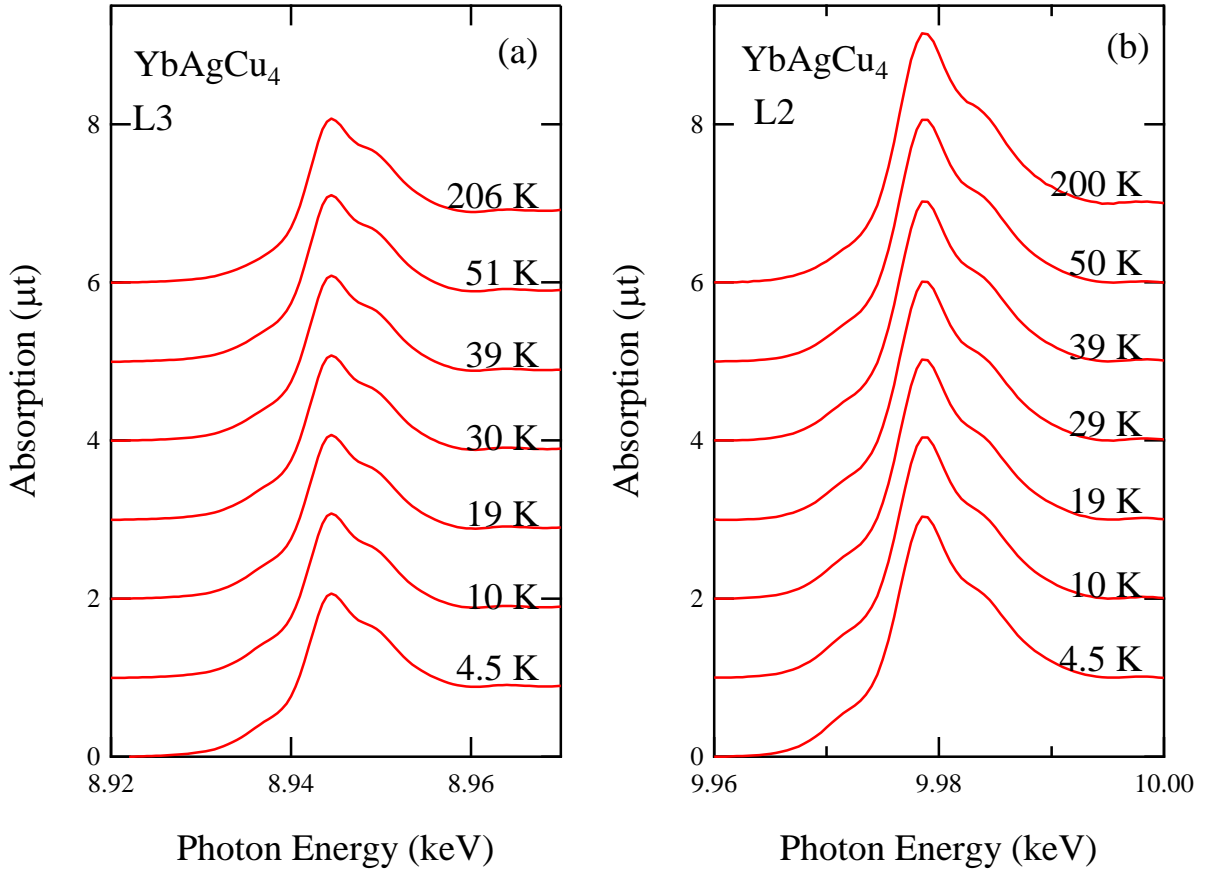


図 3.9 YbAgCu<sub>4</sub> の X 線吸収スペクトルの温度依存性  
 (a) L<sub>3</sub> 吸収端、(b) L<sub>2</sub> 吸収端

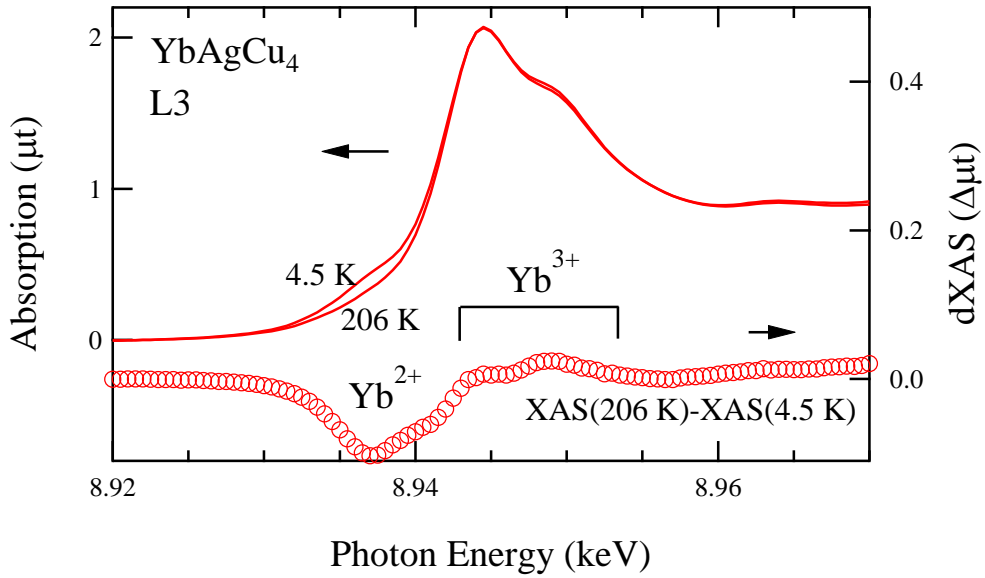


図 3.10 YbAgCu<sub>4</sub> の X 線吸収スペクトルの温度依存性とその差分スペクトル



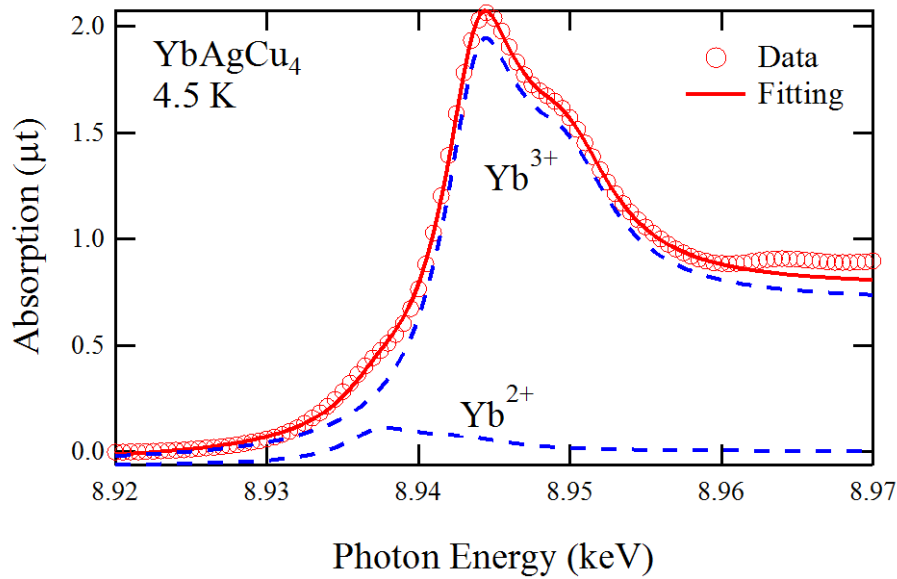


図 3.11 YbAgCu<sub>4</sub> の L<sub>3</sub> 吸収端近傍における X 線吸収スペクトルのフィッティング(4.8 K)

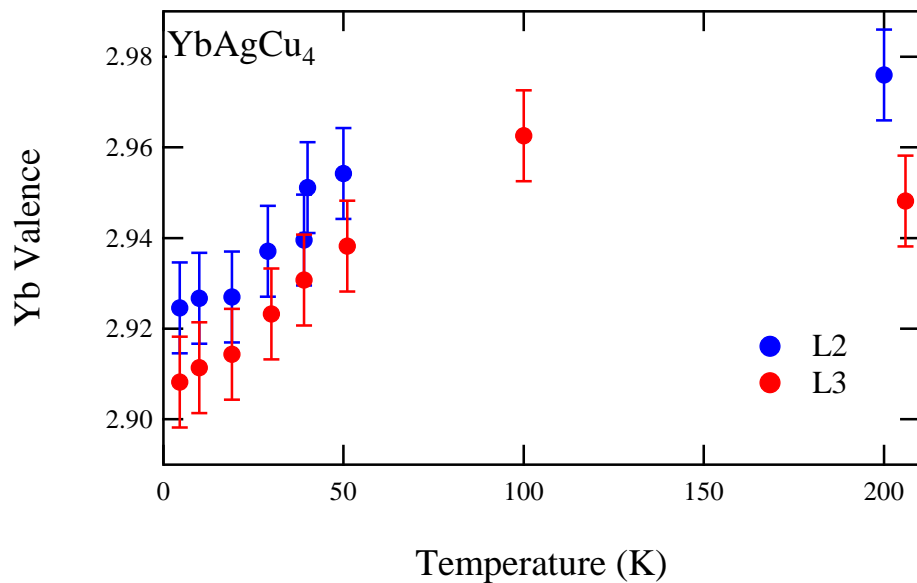


図 3.12 YbAgCu<sub>4</sub> の Yb 価数の温度依存性(青 L<sub>2</sub> 吸収端、赤 L<sub>3</sub> 吸収端)

### 3.1.5 X 線吸収スペクトルと価数の磁場依存性

4.8 K における X 線吸収スペクトルの磁場依存性を図 3.13 に示す。図 3.13 からは温度依存性と同様に一見して大きな変化は見られない。そこで温度依存性と同様に磁場中及びゼロ磁場中の X 線吸収スペクトルの差分をとった。その結果を図 3.14 に示す。図 3.14 から L<sub>3</sub> 吸収端、L<sub>2</sub> 吸収端でそれぞれ 2 価、3 価に対応したエネルギーで変化している。その変化は低磁場ではほとんどなく 15 T 程度から徐々に立ち上がっている。そのため低磁場では価数はほとんど変化していないことがわかる。さらに温度依存性と同様のフィッティングを行って価数の磁場依存性を見積もった。その結果を図 3.15 に示す。低磁場 10 T 程度までは価数の変化がなく 15 T 程度から徐々

に大きくなって3価に近付いていく様子がわかる。その依存性は図 3.6 の磁化の磁場微分の挙動によく一致し、メタ磁性が価数転移によるものであることが明らかになった。

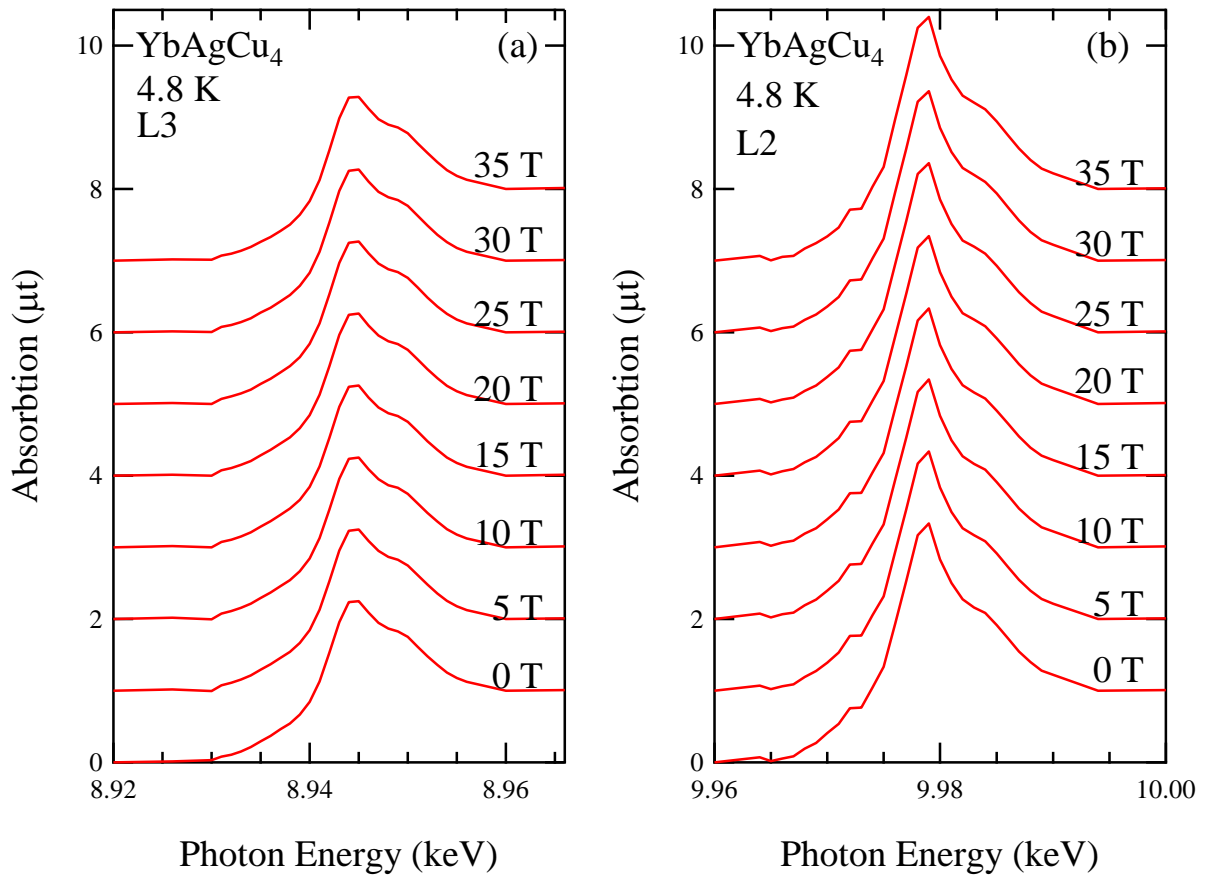


図 3.13 YbAgCu<sub>4</sub> の X 線吸収スペクトルの磁場依存性(4.8 K)

(a) L<sub>3</sub> 吸収端、(b) L<sub>2</sub> 吸収端

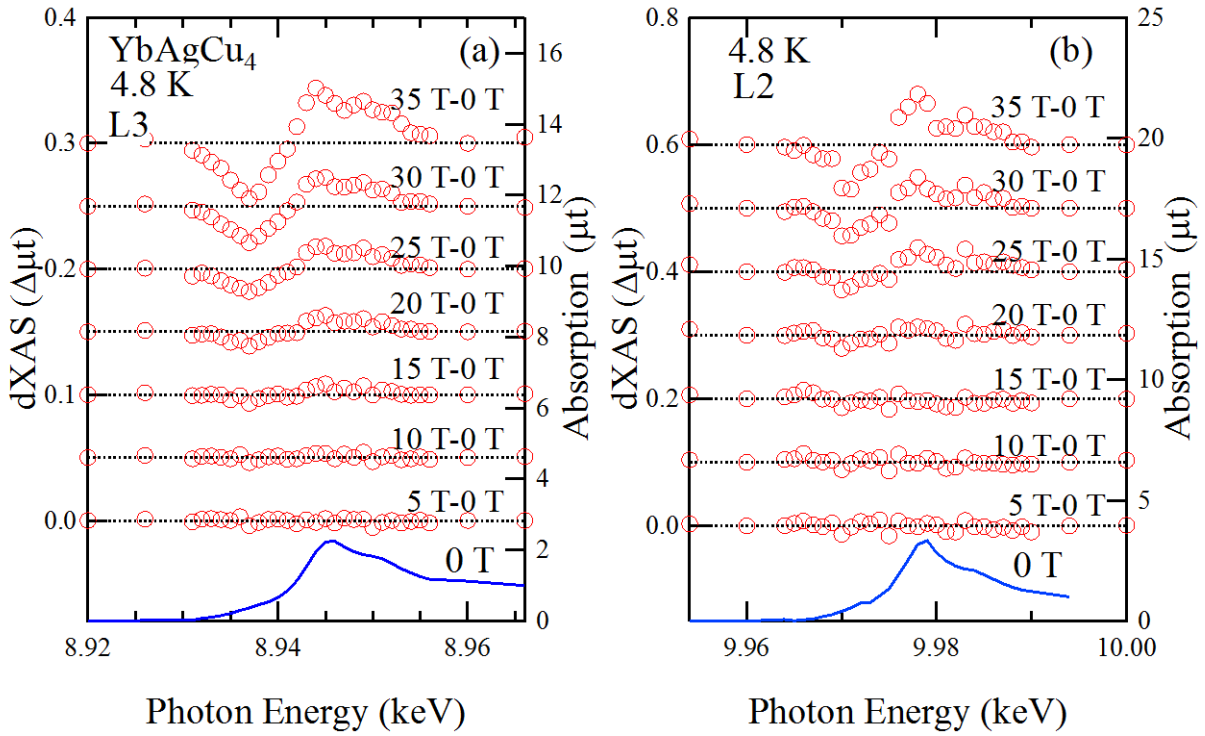


図 3.14 YbAgCu<sub>4</sub> の 0 T との差分スペクトル(4.8 K)

(a) L<sub>3</sub> 吸収端、(b) L<sub>2</sub> 吸収端

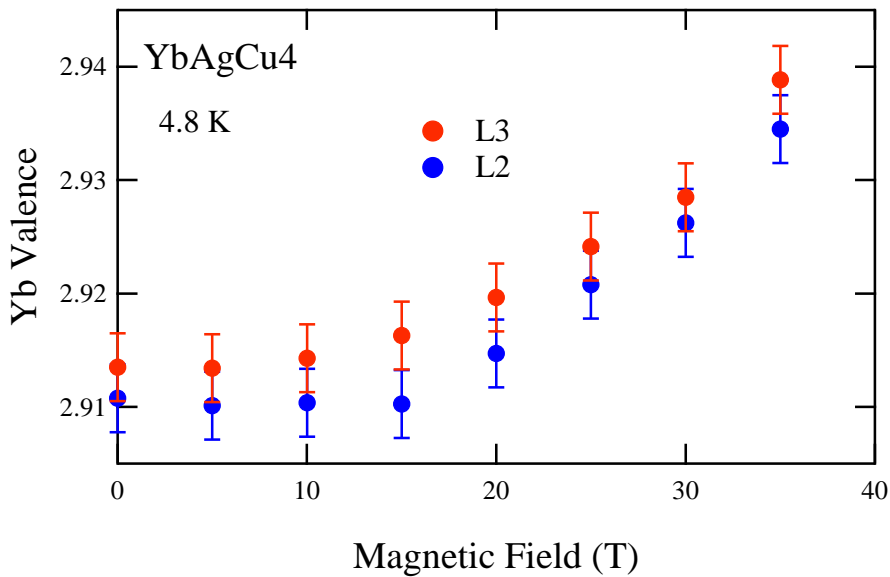


図 3.15 YbAgCu<sub>4</sub> の Yb 価数の磁場依存性(4.8 K)

さらに各温度での価数の磁場依存性を図 3.16 に示す。この結果は L<sub>3</sub> 吸収端での結果である。メタ磁性を示す低温領域では磁場によって価数が 3 価に近付いて行く様子がわかる。またその傾きは 4.8 K では磁場を上げていくにつれ価数が徐々に大きくなって傾きが鋭くなったが、温度を上げていくにつれ徐々にその傾きの変化は鈍くなっていくのがわかる。さらに興味深いことにメタ磁性が観測されていない 60 K、80 K でも磁場を印加することによって価数がわずかに 3 価に近

付いていることがわかる。これは図 3.12 で価数の温度依存性がこの温度領域でも有限であることと矛盾しない結果であると言える。

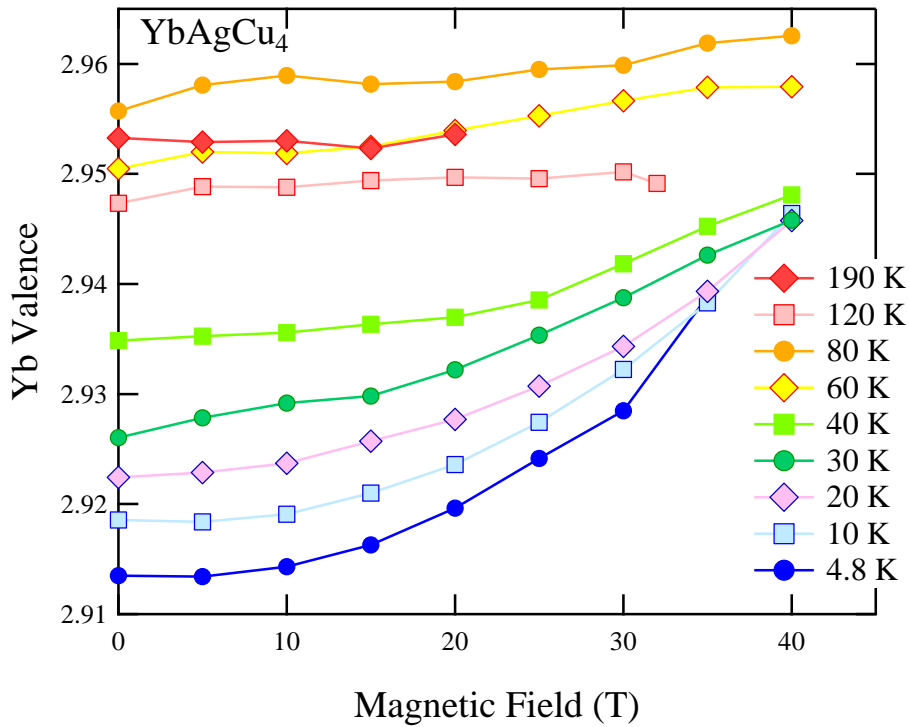


図 3.16 YbAgCu<sub>4</sub> の各温度における Yb 価数の磁場依存性

さらに図 3.16 で示した結果をプロットし直した各磁場での価数の温度依存性を表したのが図 3.17 である。この図から低温における価数揺動状態が磁場をによって抑制されていくことがわかる。また 40 T では完全に価数の変化は抑えられていないため、低温で価数が 3 価に近い局在磁性状態を磁場で実現するにはさらに強い磁場が必要であることがわかる。

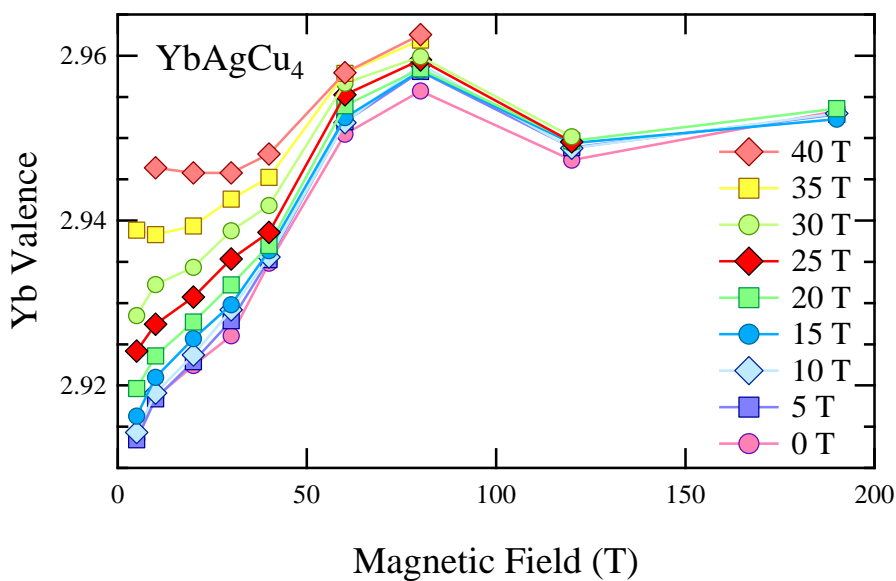


図 3.17 YbAgCu<sub>4</sub> の各磁場における Yb 価数の温度依存性

図 3.18 は磁場-温度平面で描いた Yb 価数についての等高線図である。磁化測定から求めた図 3.7 の磁場-温度相図が対応していると考えられる。しかし、今までの議論からでもわかるとおりメタ磁性の変化が一番大きい転移磁場周辺だけではなく広い領域において価数変化していることが X 線を用いた価数の直接的測定から初めて明らかになった。

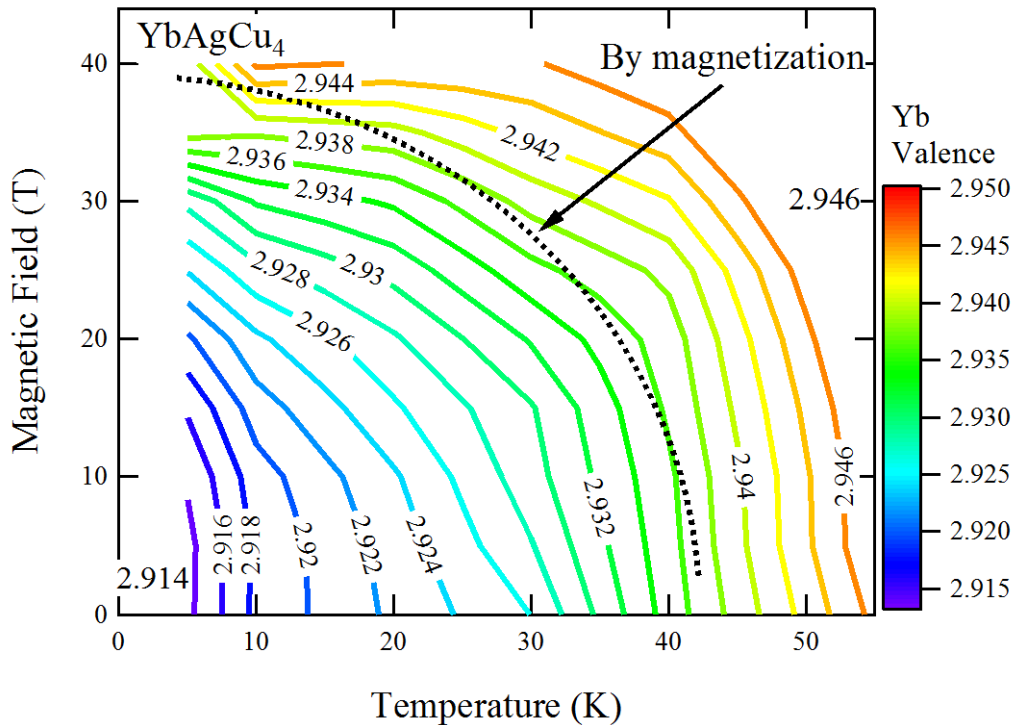


図 3.18 YbAgCu<sub>4</sub> の Yb 価数の磁場、温度の等高線プロット  
磁化から求めた磁場-温度相図の境界線も同時に破線で示した

### 3.1.6 XMCD

図 3.9 に XMCD の結果を示す。メインピークの存在する 8.945 keV 付近のエネルギーで磁場が大きくなるにつれ信号が大きくなっていることがわかる。メインピークは Yb 価数が 3 価に対応しているため  $J=7/2$  の磁気モーメントを持ち、XMCD 信号が 3 価状態について観測されるのは自然である。また、メインピークよりも低エネルギー側にわずかだがメインピークの XMCD 信号と符号が逆になった信号があるように見える。メインピークに XMCD の信号が現れたことと対応させて考えると 2 価のピークには XMCD は現れないはずである。なぜなら 2 価は  $f_{14} : S=0, L=0 (J=0)$  でスピン及び軌道各運動量がゼロであり、磁気モーメントを持たず、磁化が現れないからである。そこで考えられることとしては、 $2p \rightarrow 4f$  の四重極遷移がある。四重極遷移による X 線の吸収は通常その寄与が小さいため考えていないが、XMCD においては吸収端より低エネルギー側の構造に見られることがある [24]。

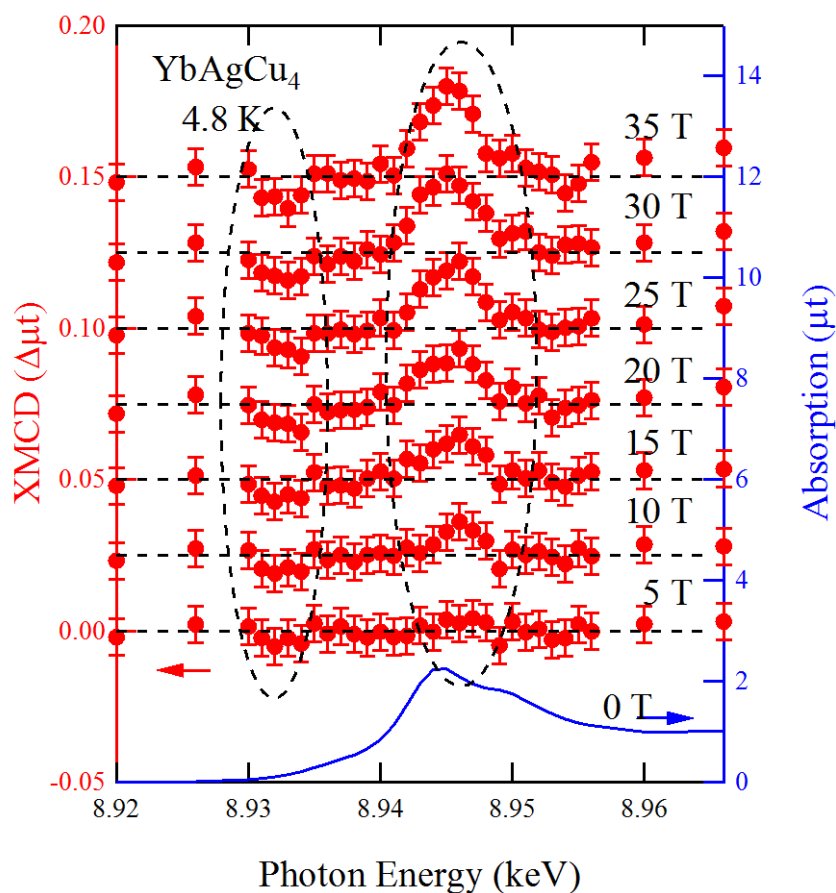


図 3.19 YbAgCu<sub>4</sub> の XMCD(4.8 K、L<sub>3</sub> 吸収端)

### 3.1.7 まとめ

価数揺動系かつ重い電子系物質である YbAgCu<sub>4</sub> について磁化測定及び強磁場下 X 線吸収スペクトル測定を各温度で詳細に行った。その結果、この物質の磁化の振る舞いは価数の振る舞いによく一致していることがわかった。また、YbInCu<sub>4</sub> とよく似た磁場-温度相図になっていることから、磁化の変化が価数の変化により起きていると考えられる。さらに、メタ磁性を示す温度よりも高温で磁場によって価数の変化が起きていることから、これまで考えていた温度範囲よりも広い範囲で価数変化していることが明らかになった。XMCD の測定からは、3 価のピークによる信号だけでなく四重極遷移による微弱な信号の検出に成功した。

## 3.2 CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>

### 3.2.1 諸物性

この物質は電子比熱係数が  $\gamma = 380 \text{ mJ/mol K}^2$  程度の値を持ち[25]、典型的な重い電子系物質として盛んに研究が行われ多くの報告がなされている。結晶構造は ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 型であり、1 軸の異方性を持つ。図 3.20 に磁化率の温度依存性を示す[11]。室温から低温に向かってキュリーワイス型の振る舞いを示すが磁化容易軸である c 軸に磁場をかけた場合、約 10 K でピークを示す。また

大きな異方性を反映してc軸に磁場をかけた場合と垂直にかけている場合では最大で約15倍の差が現れる。

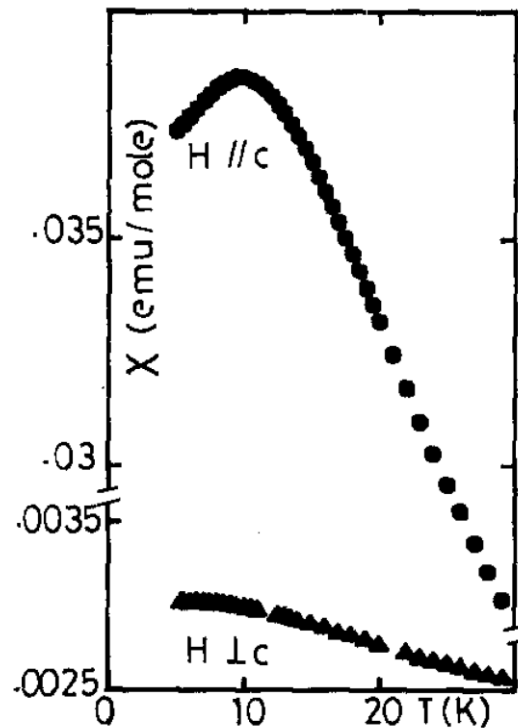


図 3.20  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  の磁化率の温度依存性[11]

次に低温における磁化の磁場依存性を図 3.21 に示す。c 軸方向に磁場を印加した場合約 8 T で磁化が急激に上昇するメタ磁性が起きる。これまでにこのメタ磁性について多くの報告があるがその起源はまだはっきりとわかっていない。図 3.22 にメタ磁性の前後におけるドハースファンアルフェン振動数の角度依存性を示す[26]。メタ磁性転移前は 4f 電子が遍歴しているとしたモデルと良い一致を示すが、転移後は 4f 電子が局在している  $\text{LaRu}_2\text{Si}_2$  と同様のフェルミ面に変貌したと考えられている。一方、磁化測定が 90 mK まで測定され、その磁化の磁場微分が図 3.23 である[27]。温度を低温に下げるほどメタ磁性が鋭くなっていることがわかる。さらにその微分の最大値の逆数を温度に対してプロットしたものが図 3.24 になる。その温度依存性は 1 K 以上では温度に比例しているが 0.5 K 以下で  $T^2$  に比例し、絶対零度で有限の値に収束する。絶対零度で有限の値に収束することからこのメタ磁性転移は一次の相転移ではないと結論されている。

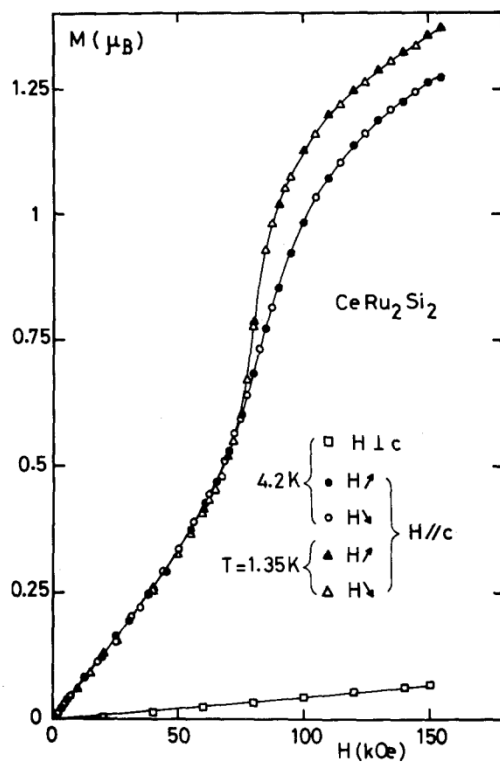


図 3.21  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  の磁化曲線[11]

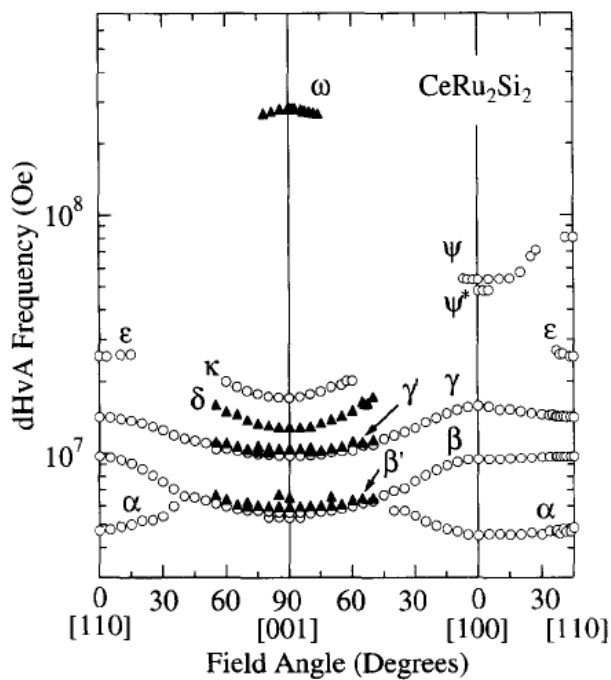


図 3.22 ドハースファンアルフェン振動数の角度依存性[26]  
丸は 7.7 T 以下、三角は 7.7 T 以上



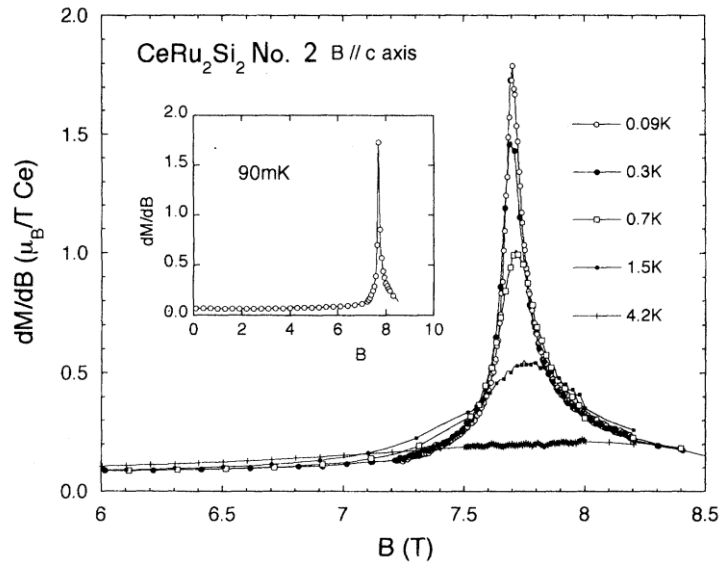


図 3.23 CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の磁化の磁場微分の磁場依存性

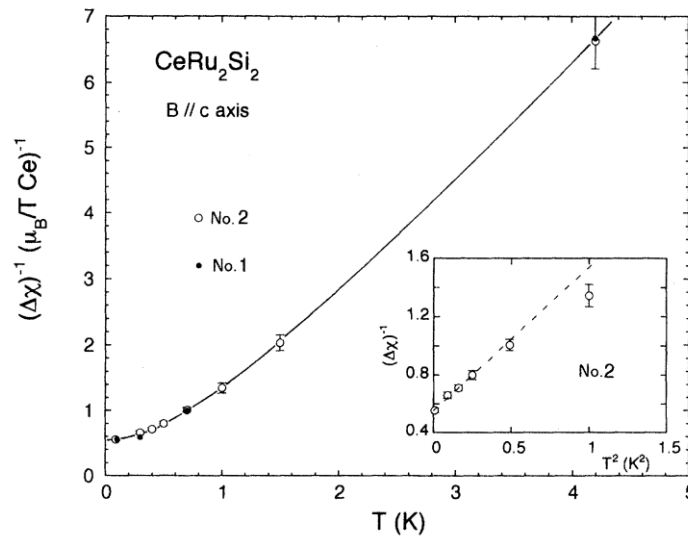


図 3.24 CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の磁化の磁場微分の最大値の温度依存性

### 3.2.2 磁化率と配向率の測定結果

図 3.25 に CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の磁化率の結果を示す。試料は静岡大学の海老原孝雄准教授から提供していただいた。c 軸に平行に磁場を印加した場合も垂直に印加した場合も室温から低温に向かってキュリーワイス的な変化をしていることがわかる。また c 軸に平行に印加した場合、これまでの報告と同様に約 10 K に極大値を持っている。これまでの報告では 10 K の極大値で c 軸に平行に磁場を印加した場合と垂直に磁場を印加した場合は 15 倍の磁化率を示しているがこの結果では 7 倍に留まった。これは c 軸に垂直に磁場を印加した場合、試料が出す磁化は非常に小さく測定において不純物などのバックグラウンド成分差し引きが不十分であるため正確に測定できていないためだと考えられる。この試料を 2.1.1 で説明した方法により一旦粉末にし、X 線吸収測定用に加工成形した。この試料は異方性を持つため磁場中でエポキシ接着材を硬化させることで結晶方位を配向してある。配向試料の配向率を見積もるため、同様に磁化率の温度依存性を測定した。

その結果を図 3.26 に示す。希釈のため試料の重量が小さくなり、相対的に不純物の寄与が大きくなったため、10 K の極大値のような特徴的な変化は見られなくなっている。しかし、c 軸に平行に磁場を印加した場合と垂直に印加した場合で磁化率が大きく異なっており、異方性が現れていることから、試料の配向が確認できる。配向率はおおよそ 70 % と見積もられた。

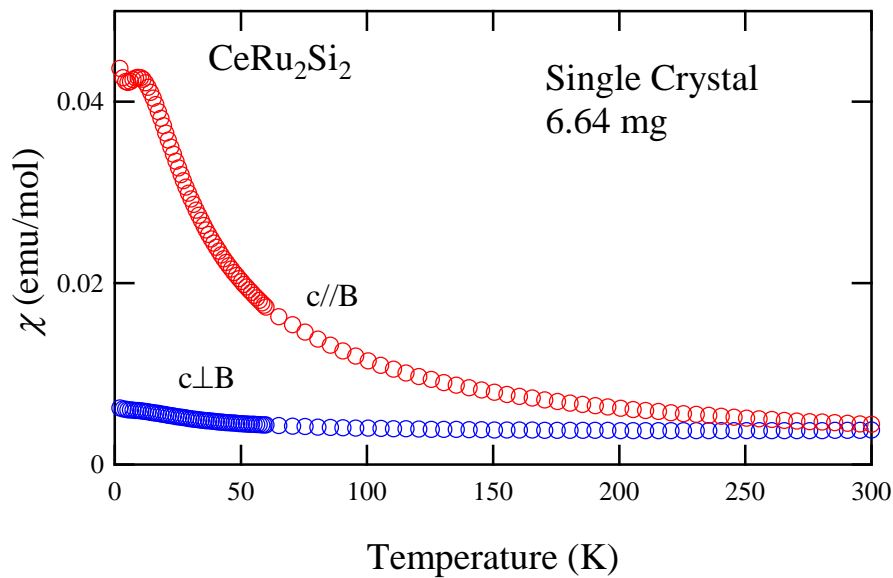


図 3.25  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  の磁化率の温度依存性  
 (赤)c 軸に平行に磁場、印加磁場 0.5 T  
 (青)c 軸に垂直に磁場、印加磁場 3 T

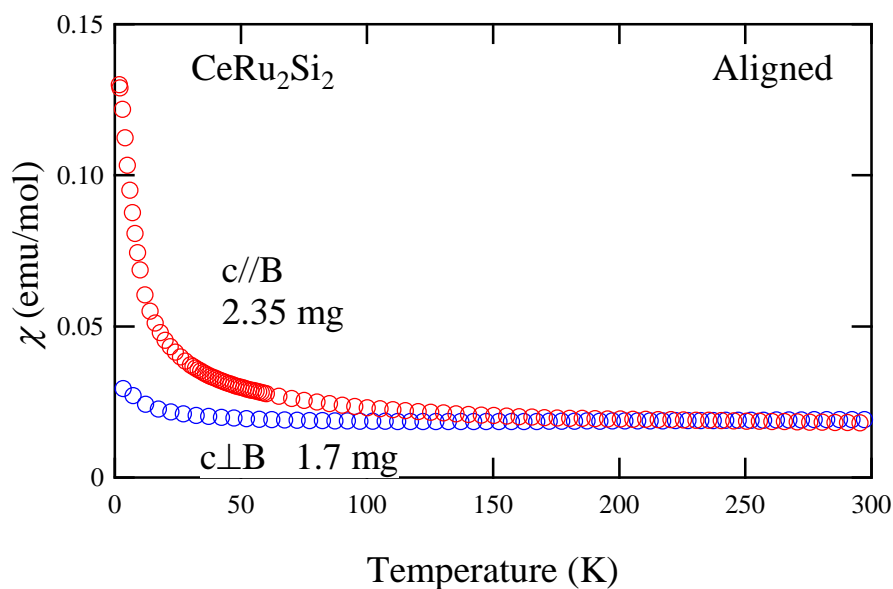


図 3.26 磁場配向した  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  の磁化率の温度依存性  
 (赤)c 軸に平行に磁場、印加磁場 1 T、  
 (青)c 軸に垂直に磁場、印加磁場 7 T

X 線試料用に薄めているため、不純物の影響が特に低温で強く出ていると考えられる。

### 3.2.3 強磁場磁化

図 3.27 にパルス磁場によって測定した単結晶の磁化曲線を示す。磁場は  $c$  軸に平行に印加した。これまでの報告と同様に 8 T で急激に磁化が大きくなっていることがわかる。さらにこのグラフからメタ磁性より強い磁場領域で磁化が増加し続けていることを示している。また低磁場領域と強磁場領域では磁化の傾きが大きく違うため磁気的な状態が大きく変化していると考えられる。

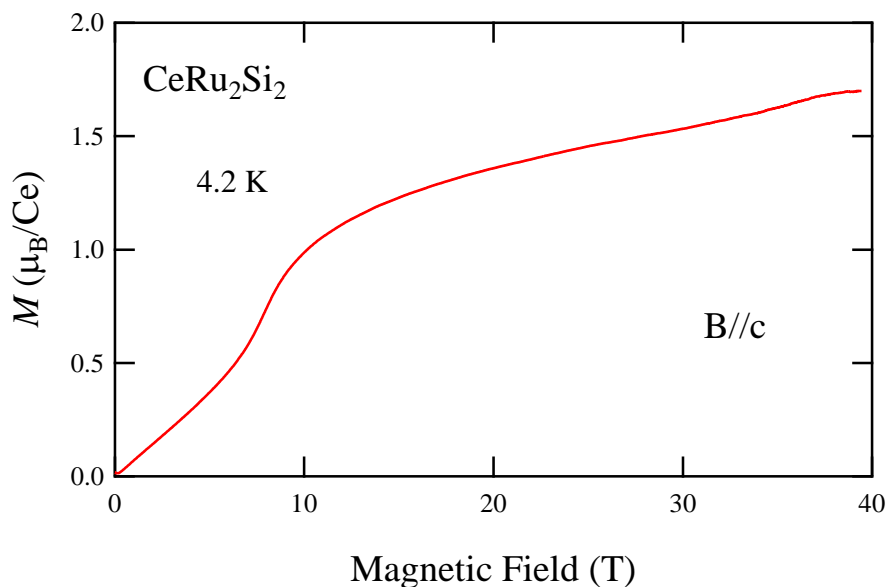


図 3.27  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  の磁化の磁場依存性(B//c)

### 3.2.4 X線吸収スペクトルと価数の温度依存性

図 3.28 に  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  の X 線吸収スペクトルの温度依存性を示す。Ce は主に 3 価状態と 4 価状態の両成分からの寄与があると考えられるため、フィッティングによって価数を求める場合、3 価と 4 価の強度  $I(3)$  と  $I(4)$  を見積もって

$$v = 3 + \frac{I(3)}{I(3) + I(4)}$$

から価数を算出する。基本的な解析方法は Yb の場合と同様で Yb における 2 価と 3 価が 3 価と 4 価に対応する。フィッティングによって価数を求めると 2.4 K で 3.06 程度とほぼ 3 価であった。その結果を図 3.29 に示す。実験誤差の範囲内で有意な温度依存性は観測できなかった。

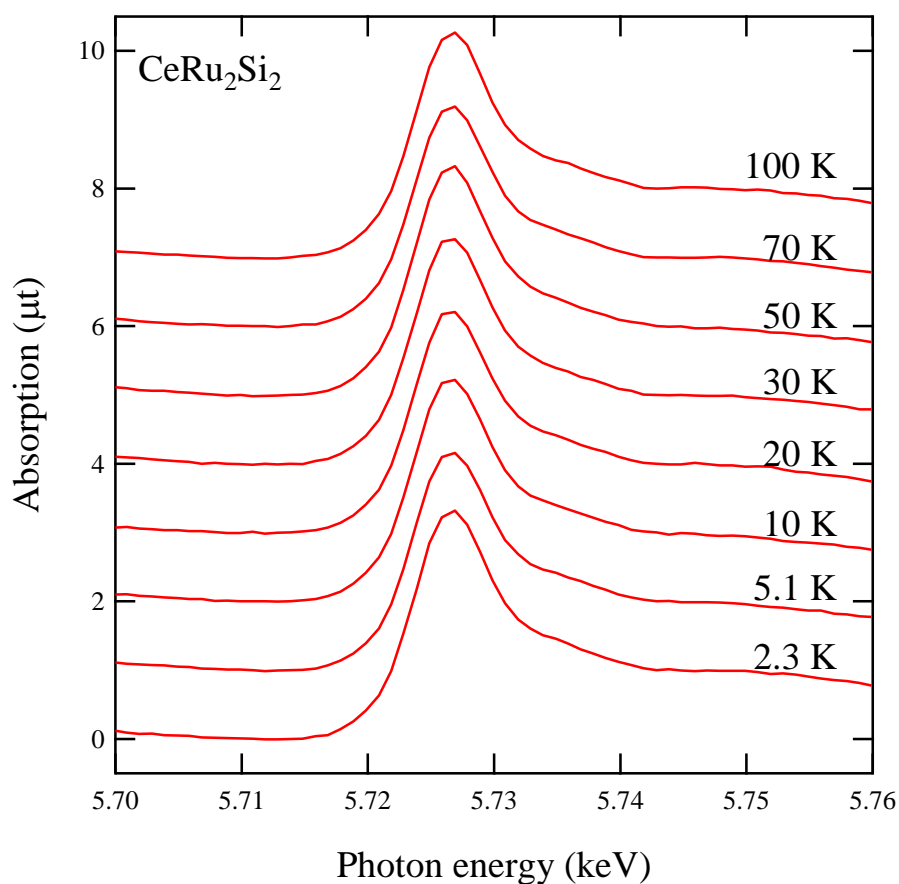


図 3.28 CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の L<sub>3</sub> 吸収端近傍の X 線吸収スペクトルの温度依存性

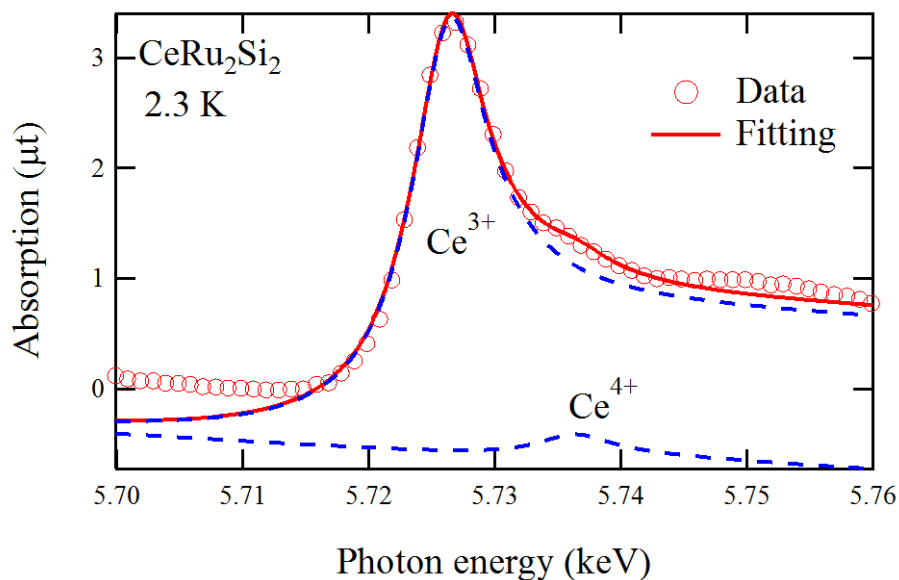


図 3.29 CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の L<sub>3</sub> 吸収端近傍における X 線吸収スペクトルのフィッティング

### 3.2.5 X 線吸収スペクトルと価数の磁場依存性

図 3.30 に CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の X 線吸収スペクトルの磁場依存性を、図 3.31 に 0 T との差をとったも

のを示す。磁場は  $c$  軸と平行に印加している。X 線吸収スペクトルの磁場依存性は極めて小さく  
 図 3.30 のプロットでは判別できない。しかし、0 T との差分スペクトルを見るとはっきりと変化  
 していることがわかる。その変化は X 線吸収スペクトルのピークである 5.728 keV 付近で増加し、  
 5.740 keV 付近で減少している。この変化は 5.728 keV 付近が Ce の 3 価成分、5.740 keV 付近が  
 4 価成分であると考えれば磁場を印加することによって Ce の 4 価成分が減少し、3 価成分が増加  
 していることを示し、磁場によって Ce 価数が 3 価に近付いていることがわかる。

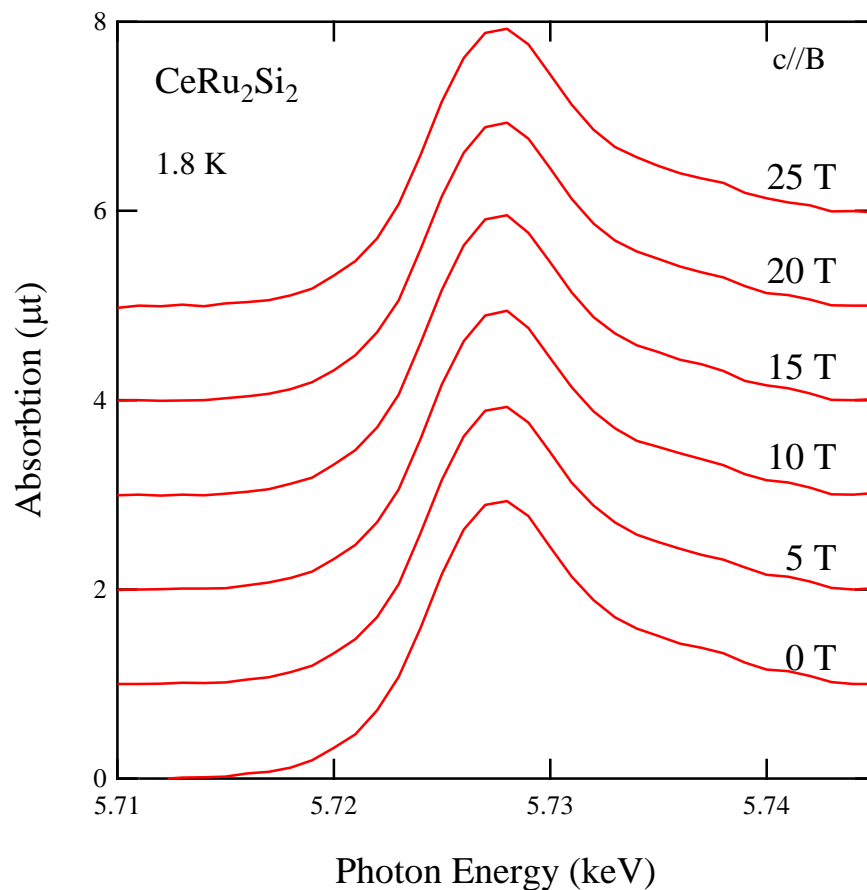


図 3.30  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  の  $L_3$  吸収端近傍の X 線吸収スペクトルの磁場依存性(1.8 K、 $B//c$ )

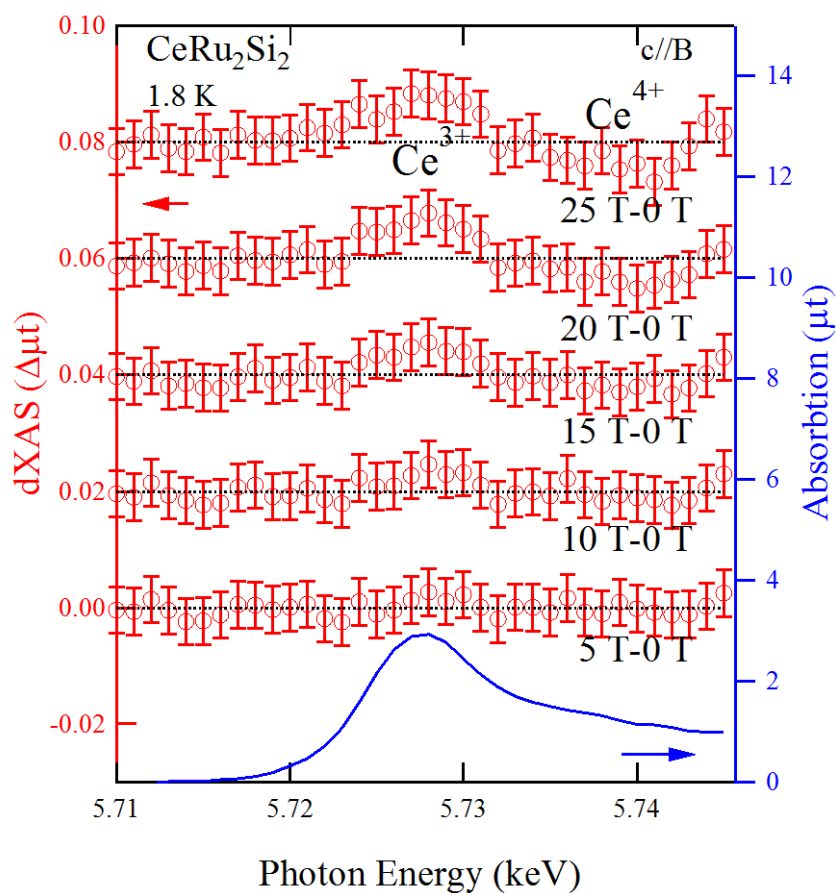


図 3.31 CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の 0 T との差分スペクトル(1.8 K、B/c)

図 3.32 に 5.725 keV と 5.737 keV における X 線吸収ピーク強度の磁場依存性を示す。5.725 keV と 5.737 keV はそれぞれ Ce の 3 価成分と 4 価成分に対応している。磁場によって二つのエネルギーでの吸収量は 5.725 keV では増加し、5.737 keV で減少していることから 3 価が増加し 4 価が減少していることを示し、Ce 価数が 3 価に近付いていることがわかる。さらにこの吸収量の変化から価数の変化を見積もった結果を図 3.33 に示す。この図から 8 T 付近で Ce 価数変化の傾きが大きくなっていることがわかる。このことより CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> はメタ磁性転移に伴って Ce 価数が変化していると言える。また、もうひとつ注目する点としてメタ磁性転移の 8 T よりも強い磁場領域の変化がある。8 T を超えた領域ではメタ磁性が終わっていると考えられるが、その領域でも Ce 価数が 3 価に近付いて変化し続けている。これはメタ磁性以上の磁場中でも f 電子と伝導電子の相互作用が残っており、重い電子状態が残っていることを示していると考えられる。

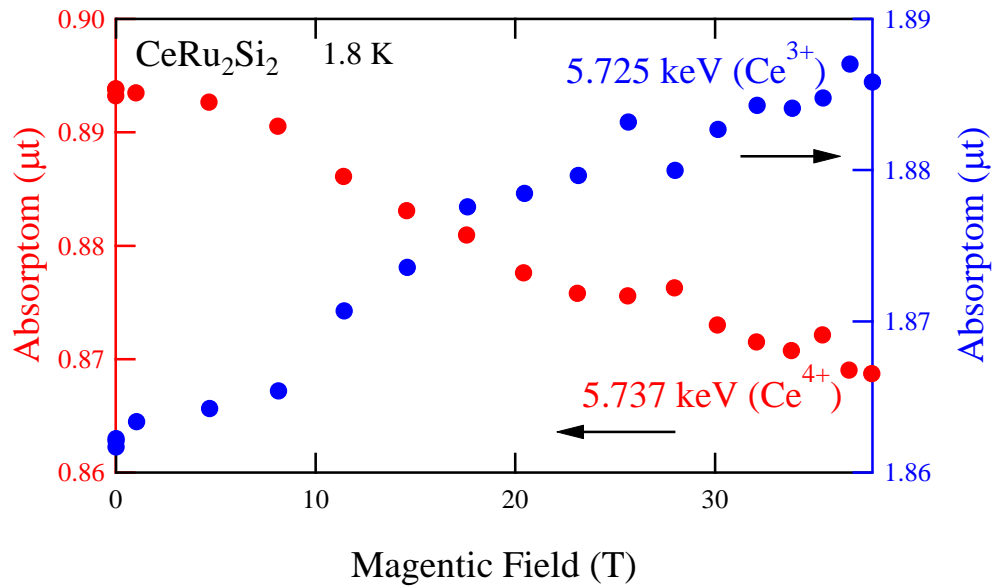


図 3.32 CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の X 線吸収ピーク強度の磁場依存性(1.8 K)

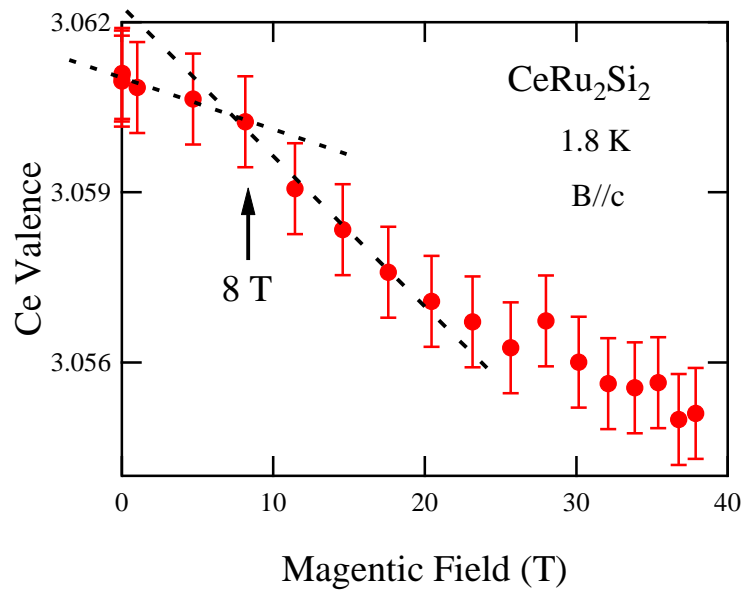


図 3.33 CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の Ce 価数の磁場依存性(1.8 K、B//c)

図 3.34 に c 軸に対して磁場を垂直に印加した場合の X 線吸収スペクトルの 0 T との差をとったものを示す。この時の実験では多結晶を砕いて配向した試料を使用しているが配向率は 90 % を超えて十分配向されたものである。その結果、c 軸に平行に磁場を印加した場合と異なり、価数が増加している系統的なスペクトルの変化は観測されなかった。このことから c 軸に平行に磁場を印加した場合のみ価数が磁化により変化していることが確かめられ、価数の磁場依存性が磁化過程と概ね対応していることがわかる。

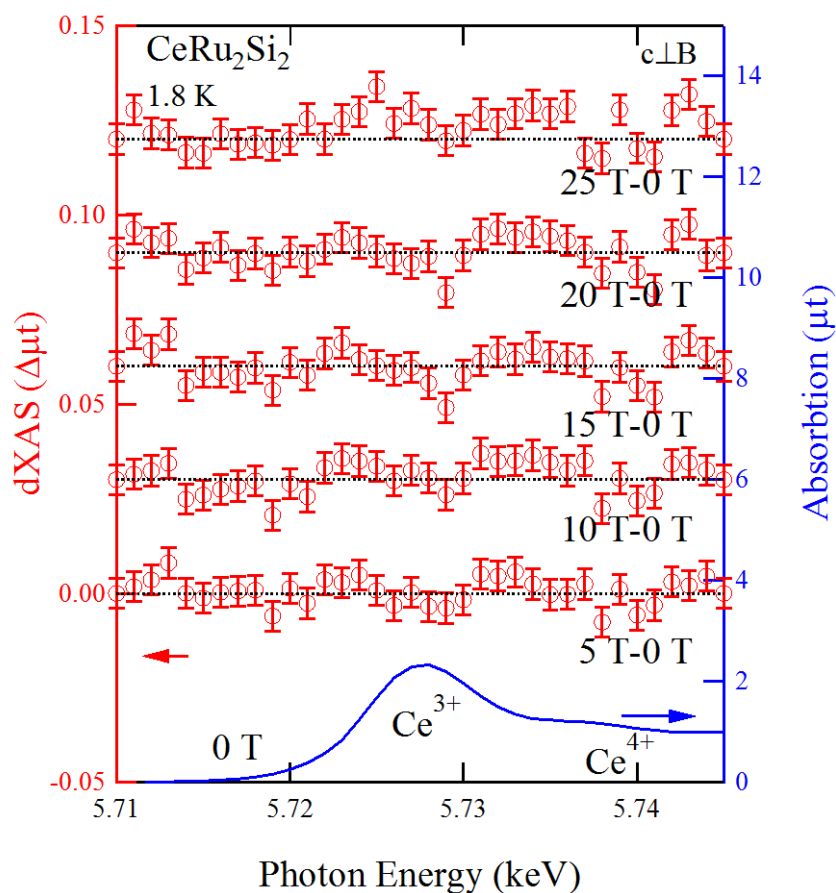


図 3.34 CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の 0 T との差分スペクトル(1.8 K, B ⊥ c)

### 3.2.6 まとめ

典型的な重い電子系物質 CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> に対して低温下での磁化測定と強磁場中 X 線吸収スペクトルの測定を行った。その結果、メタ磁性転移に対応して価数が増えていることがわかった。また、メタ磁性転移よりも強磁場領域でも価数が増えていることがわかり、強磁場領域でも f 電子は遍歴性を僅かに残して、重い電子系状態を形成していると考えられる。

## 3.3 他の重い電子系物質

### 3.3.1 YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>

[諸物性]

この物質は低温で非フェルミ液体的な挙動を示し、量子臨界点近傍の物質だと考えられている。T<sub>N</sub>=65 mK で反強磁性転移を示す[28]。図 3.35 に YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の交流磁化率の温度依存性を示す。この物質は ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 型の結晶構造を持ち、ab 面が磁化容易方向であり、c 軸に垂直に磁場が印加してある。この図より僅か 0.05 T で反強磁性が十分抑えられていることがわかり、量子臨界点に非常に近いことがうかがえる。弱磁場で敏感に磁化の大きさが変化するが、さらに強磁場領域でも異常な振る舞いが観測されている。磁化の磁場依存性を図 3.36 に示す。挿入図に示されてい



るのは 0.1 T 以下の量子臨界点近傍の磁化の変化であるが、さらに強磁場の約 10 T でも磁化の傾きが急に小さくなる異常がみられる[29]。この異常は f 電子の遍歴-局在転移であると言われているが、まだ詳細は明らかになっていない。

もし、約 10 T の磁化の異常が遍歴-局在転移であり電子状態が変化しているならば価数にも変化が現れるはずである。そのため、強磁場中の X 線吸収スペクトル測定を  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  について行った。

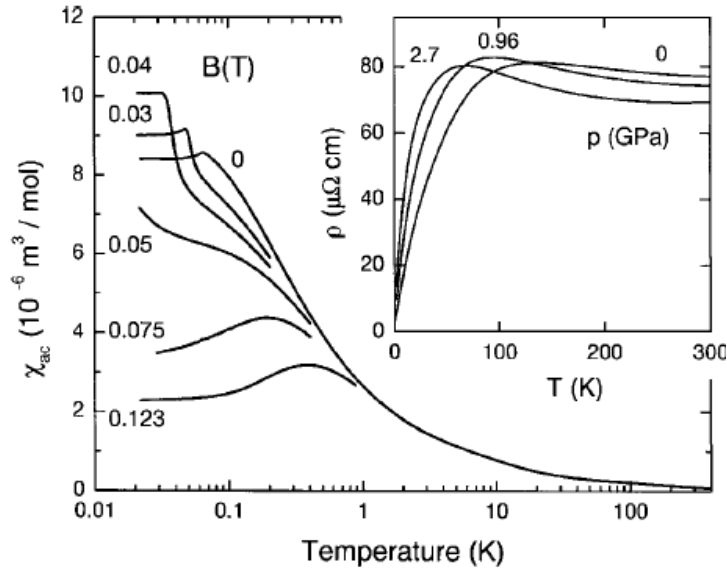


図 3.35  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  の交流磁化率の温度依存性( $B \perp c$ )[28]

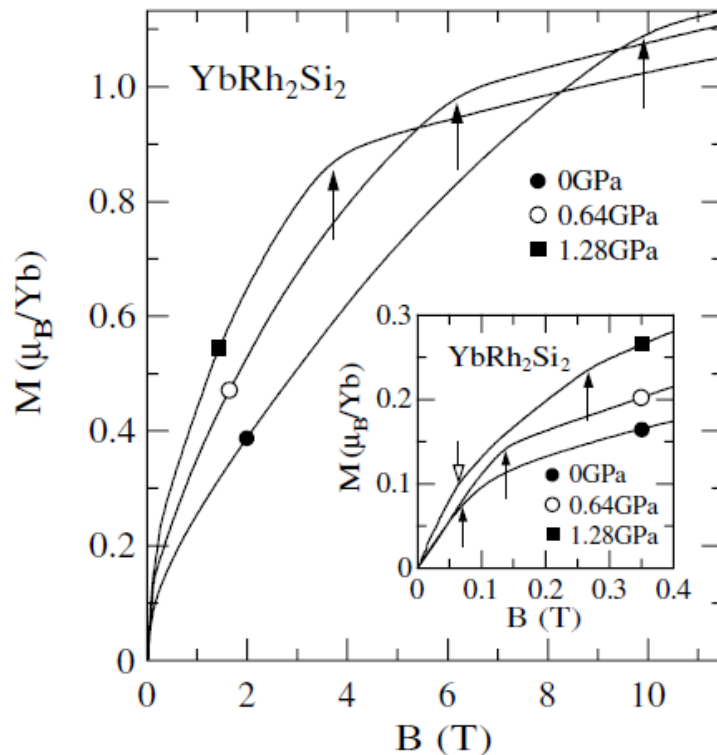


図 3.36  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  の磁化の磁場依存性( $B \perp c$ )[29]

[磁化率の結果]

測定に使用した試料は静岡大学の海老原孝雄准教授に提供していただいた。図 3.37 に単結晶と X 線吸収測定用に磁場配向した試料の磁化率を示す。単結晶では強い異方性があることがわかる。B//ab 面において単結晶と配向試料ではほとんど同じ大きさの磁化率を示すことから配向率はほぼ 100%であるとわかる。これまでの報告[28]だと 200 K 以上ではキュリーワイス的な挙動を示し有効ボーア磁子が a 軸方向が  $4.4 \mu_B$ 、c 軸方向が  $4.3 \mu_B$  で Yb がほぼ局在しているが、200 K 以下の温度では強い価数揺動のためキュリーワイス的な挙動を示さない。しかしながら、本研究の結果では図 3.38 に示されるように、高温領域でも  $1/\chi$  でも直線的にならず、キュリーワイス則から有効ボーア磁子を見積もることはできなかった。高温の小さい磁気モーメントの信号が正確に測定できていなかったためである可能性もあるが、現在のところはっきりとした理由は不明である。

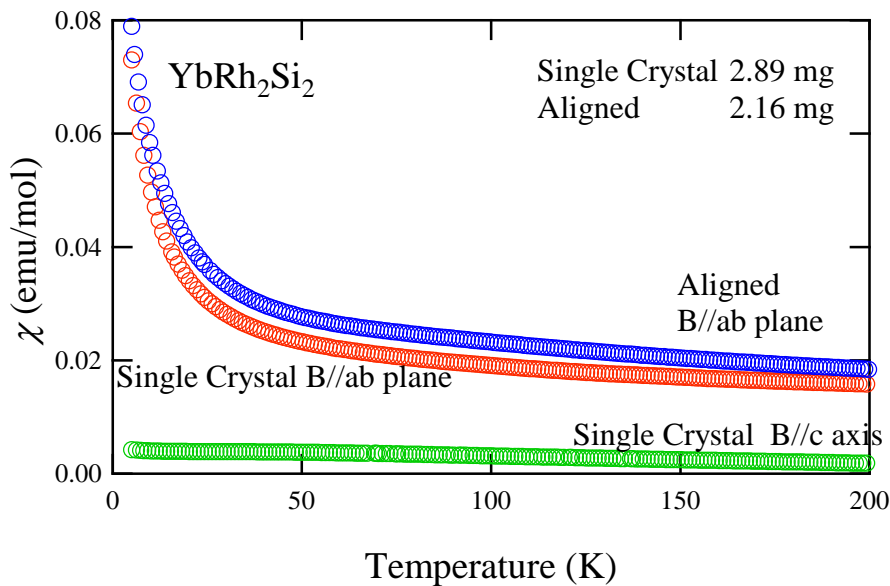


図 3.37 YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の磁化率の温度依存性

- (赤)単結晶、ab 面に平行に磁場、印加磁場 0.5 T
- (緑)単結晶、c 軸に平行に磁場、印加磁場 0.5 T
- (青)配向した試料、ab 面に平行に磁場、印加磁場 0.5 T

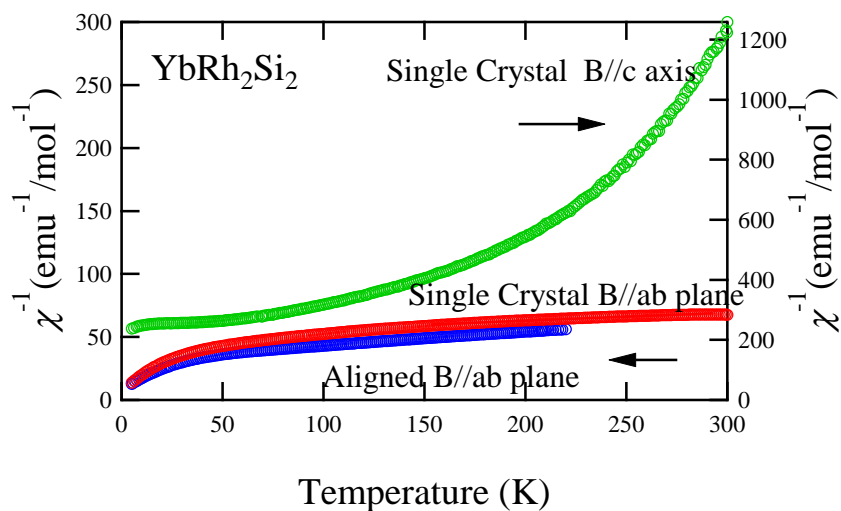


図 3.38 YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の磁化率の逆数の温度依存性

[X線吸収スペクトルの温度依存性]

X線吸収スペクトルの温度依存性を図 3.39 に示す。2 K と 200 K でも大きな変化は見られな  
いが詳しく見るため 2 K との差分をとったものを図 3.40 に示す。図より 2 K と 200 K の差はか  
なりはっきりと表れていることがわかり、Yb の 2 価成分が減少し、3 価成分が増大していること  
がわかる。さらに図 3.41 に X線吸収スペクトルのフィッティングより求めた価数の温度依存性  
を示す。200 K から 2 K に向かって価数が 2 価に近付いていくことがわかる。

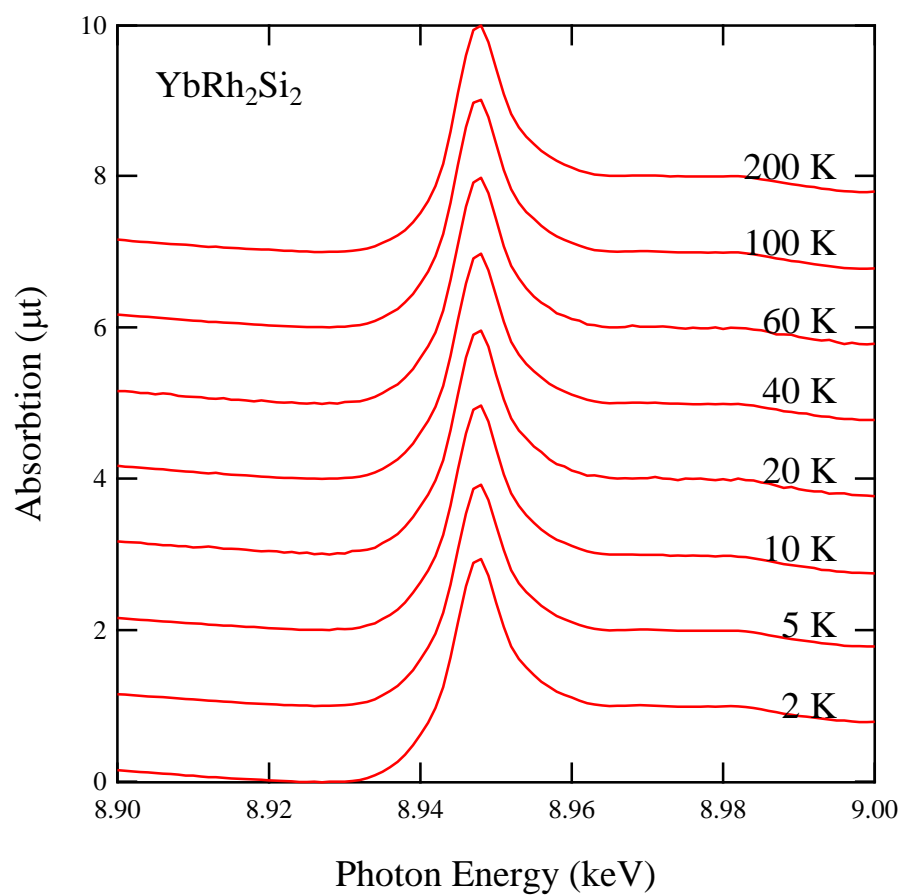


図 3.39  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  の  $L_3$  吸収端近傍の X 線吸収スペクトルの温度依存性

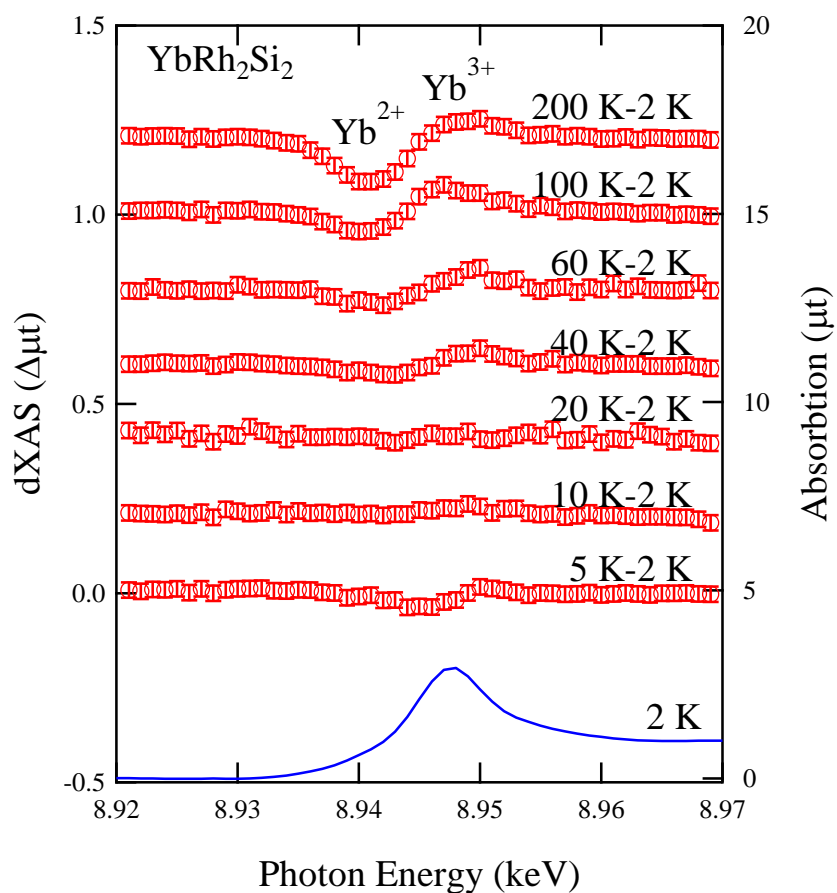


図 3.40 YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の 2 K との差分スペクトル

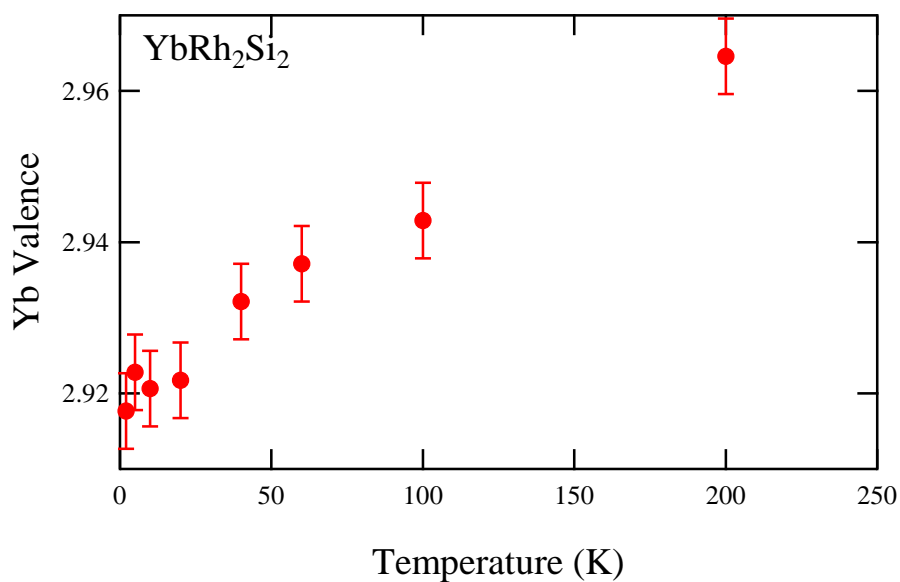


図 3.41 YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の Yb 価数の温度依存性

[X線吸収スペクトルの磁場依存性]

図 3.42 に 2 K における ab 面に平行に磁場をかけた X線吸収スペクトルの磁場依存性を示す。温度変化と同様に大きな変化は見られない。そのため、0 T との差分をとった。その結果を図 3.43 に示す。図より磁場を強くしていくと徐々に差が大きくなっていることから、価数が変化していることがわかる。さらにフィッティングにより求めた価数の磁場依存性を図 3.43 に示す。価数は磁場が大きくなるにつれ 3 価に近付いていることがわかる。

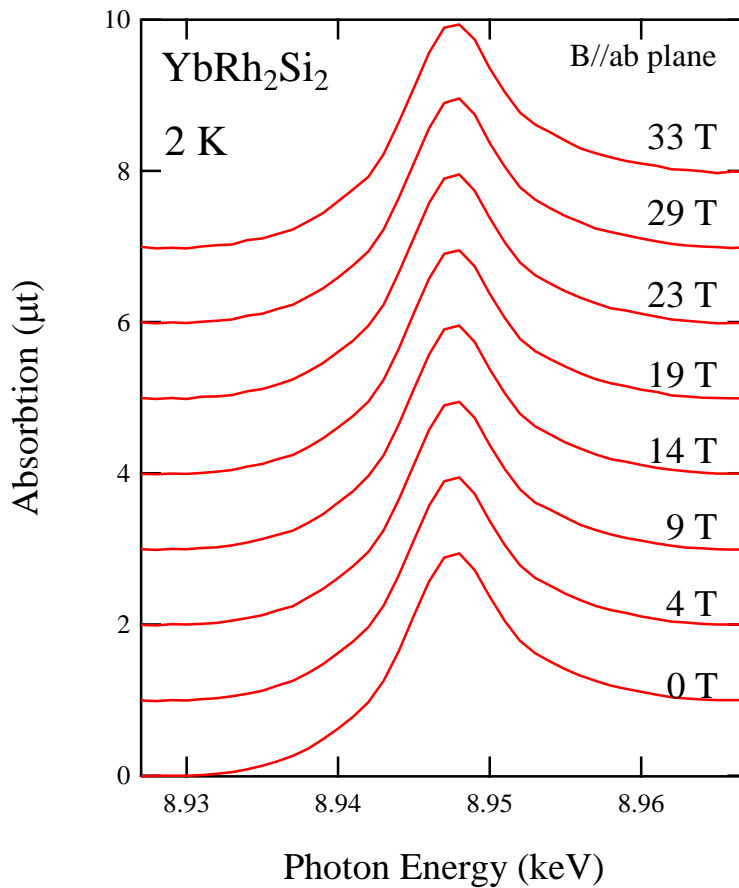


図 3.42 YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の L<sub>3</sub> 吸収端近傍の X線吸収スペクトルの磁場依存性(2 K、B//ab 面)

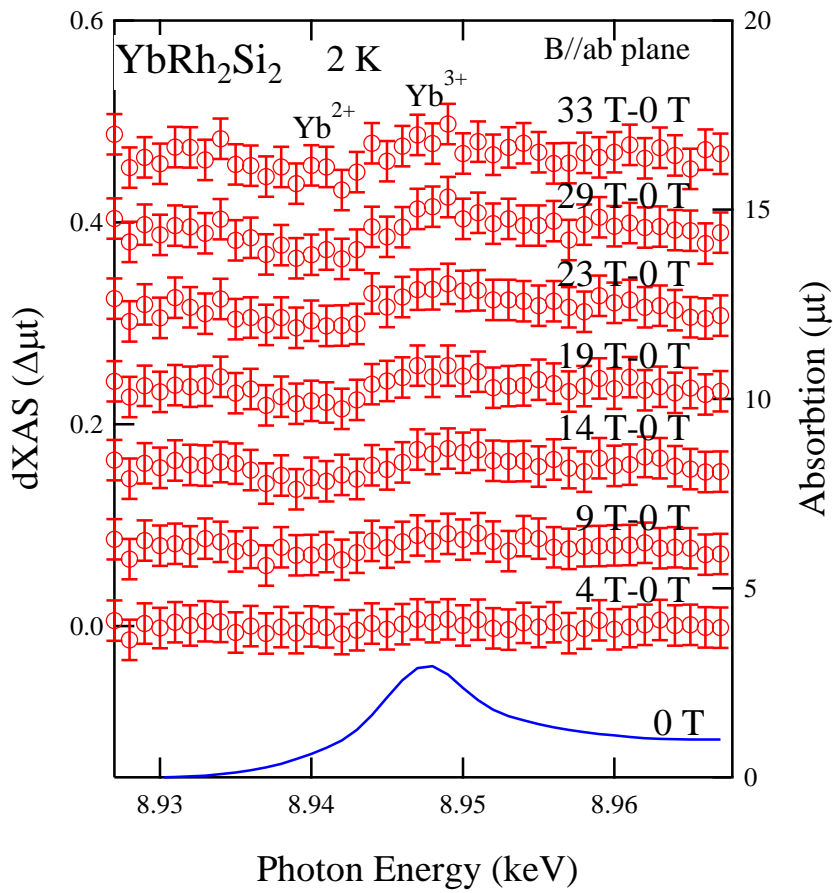


図 3.43 YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の 0 T との差分スペクトル(2 K)

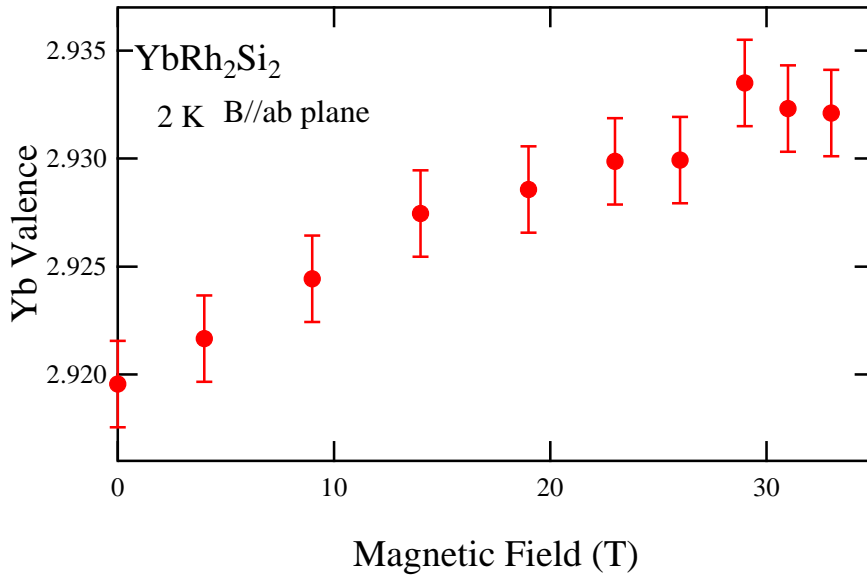


図 3.44 YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の Yb 価数の磁場依存性(2 K)

### 3.3.2 CeRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>

[諸物性]

この物質は CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> と同じ ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 型の結晶構造であり強い異方性を持つ。T<sub>N</sub>=36 K で反強磁性転移を示し、T'<sub>N</sub>=26 K でさらに磁気構造が変化する[30]。低温で c 軸方向に平行に磁場を印加すると図 3.45 に示すとおり鋭いメタ磁性を示す[31]。このメタ磁性は図 3.46 に示すように 26 K 以下では dM/dH に 2 つのピークが現れるが、26 K から 32 K の間ではメタ磁性は残っているもののピークは 1 つになっており、それらのピークはネール温度に対応している。

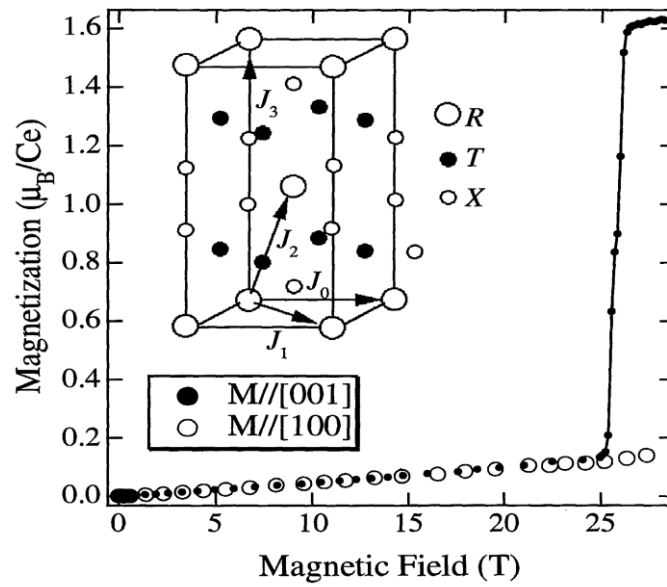


図 3.45 CeRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の磁化の磁場依存性[31]

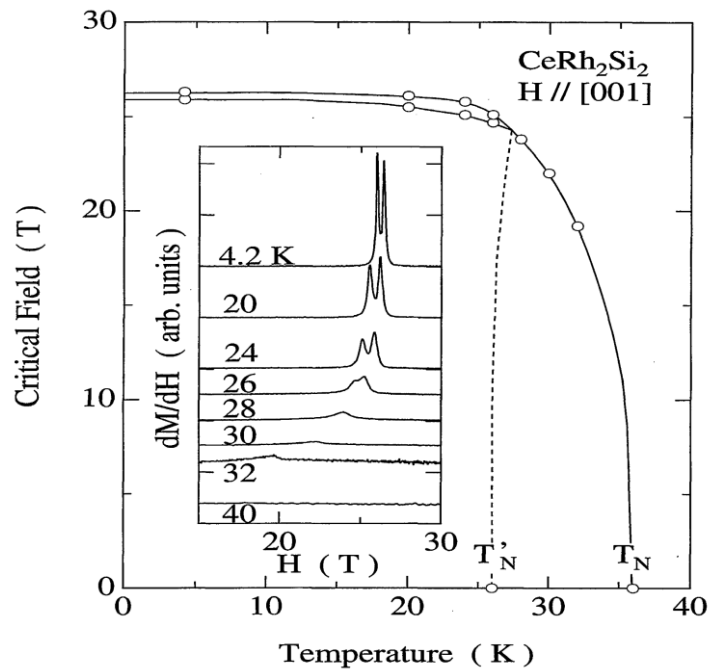


図 3.46 CeRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の磁場温度相図、挿入図は磁化の磁場微分[30]



### [X線吸収スペクトルの磁場依存性]

図 3.47 に  $\text{CeRh}_2\text{Si}_2$  の X 線吸収スペクトルの磁場依存性を示す。測定に使用した試料は北海道大学の網塚浩教授に提供していただいた。温度は 5 K で c 軸に平行に磁場を約 32 T まで印加した。X 線吸収スペクトルの変化は非常に微小である。そこで 0 T と 32 T のスペクトルの差分をとったものを図 3.48 に示す。差分スペクトルは非常にわずかであるがメインピークの付近で正の値を示し、それよりも 10 eV ほど高いエネルギーの付近で負の値を示している。これは価数の変化を示しており磁場により 3 価に近づいていることを示している。さらにフィッティングによって価数の磁場依存性を求めた。その結果を図 3.49 に示す。価数は 20 T 以上の磁場で 3 価側に減少することがわかる。しかし価数変化は 0.005 程度と非常に小さいため、メタ磁性との対応を詳しく議論することは難しい。しかしながら、メタ磁性転移磁場(約 26 T)と価数の変化する磁場が比較的良い一致を示していることがわかる。

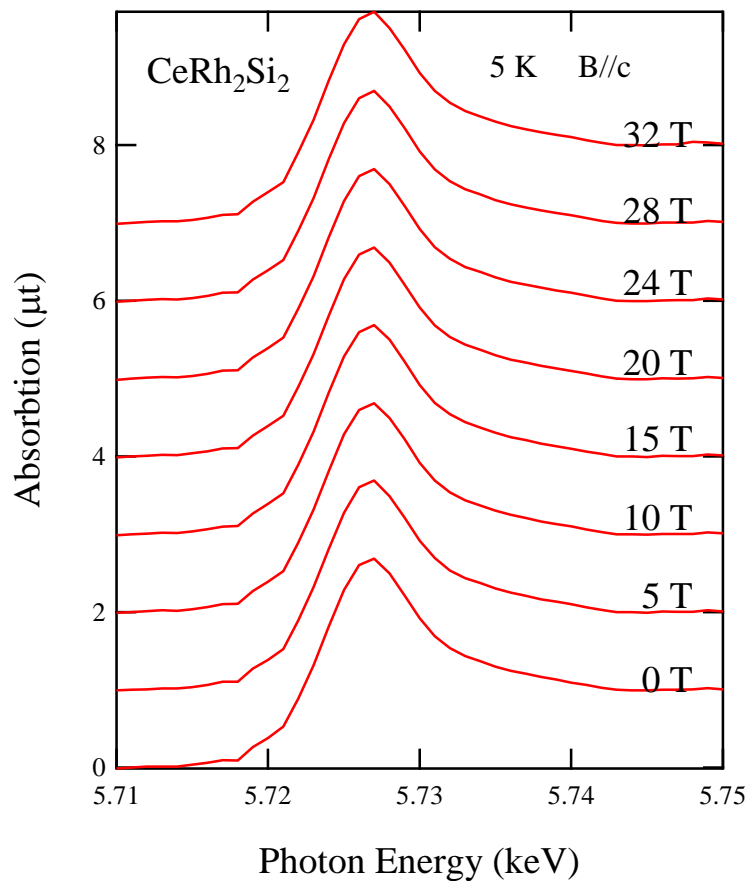


図 3.47  $\text{CeRh}_2\text{Si}_2$  の  $L_3$  吸収端近傍の X 線吸収スペクトルの磁場依存性(5 K)

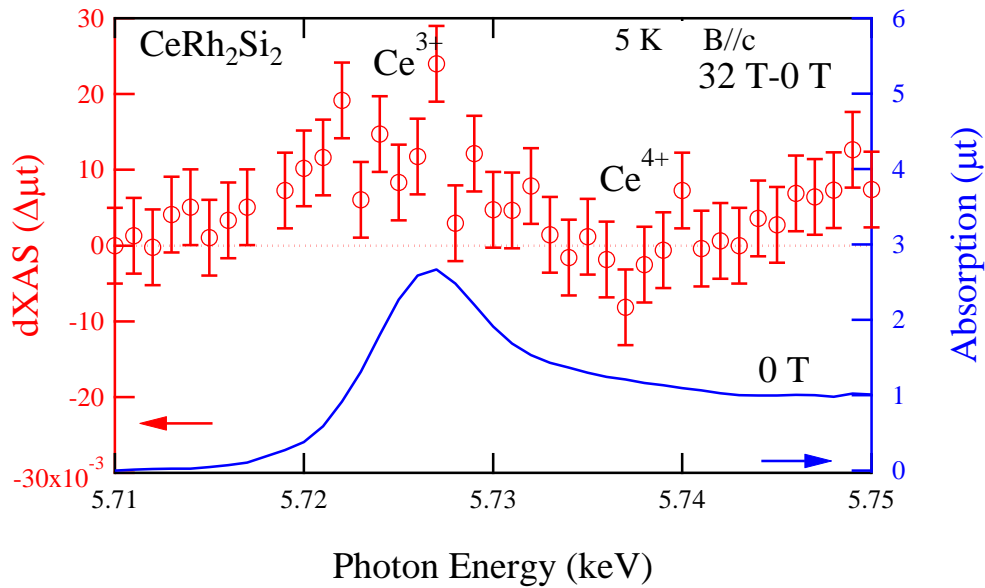


図 3.48  $\text{CeRh}_2\text{Si}_2$  の 32 T と 0 T との差分スペクトル(5 K)

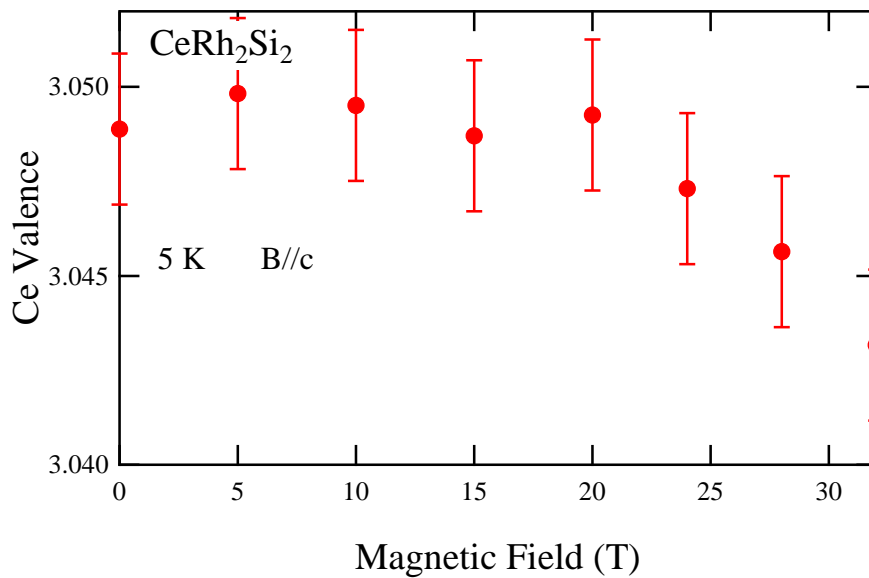


図 3.49  $\text{CeRh}_2\text{Si}_2$  の Ce 価数の磁場依存性(5 K、B//c)

### 3.3.3 $\text{CeCu}_2\text{Ge}_2$

[諸物性]

この物質は約 4 K で反強磁性転移を示し、圧力を加えることによって反強磁性転移が抑えられて、超伝導になることが知られている[32]。この超伝導はさらに 2 つの相であることが知られており、価数の揺らぎが超伝導の発現に寄与しているのではないかと考えられている[33]。このように圧力下で価数についての議論が活発にされている物質である  $\text{CeCu}_2\text{Ge}_2$  は常圧下での磁化の振る舞いにも興味深い現象が起きている。磁化の磁場依存性を図 3.50 に示す[34]。この物質は  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  型の結晶構造であり、a 軸方向[100]は約 10 T で小さいなメタ磁性を示している。

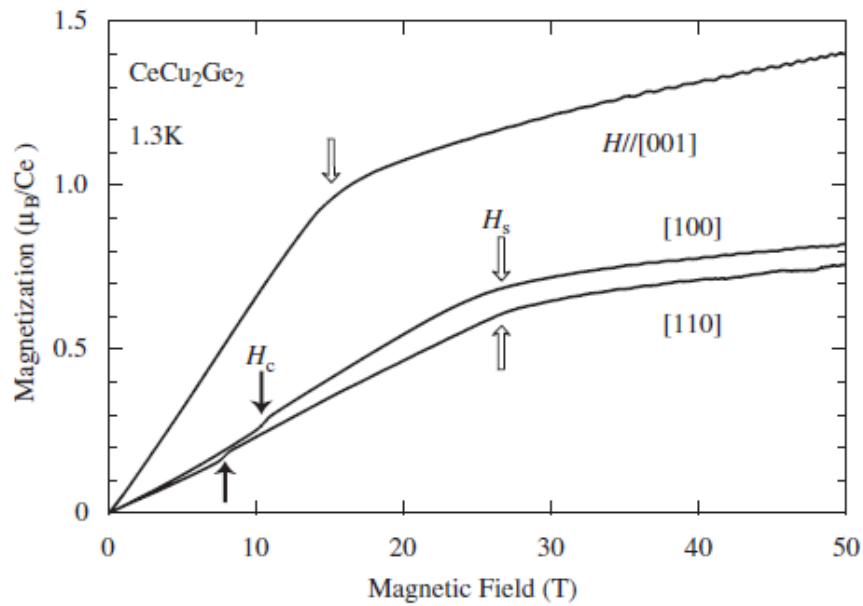


図 3.50 CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> の磁化の磁場依存性[34]

[X線吸収スペクトルの磁場依存性]

X線吸収スペクトルの磁場依存性を図 3.51 に示す。測定した試料は静岡大学の海老原孝雄准教授に提供していただいた。温度は 2 K で磁場は c 軸に平行に 32 T を印加した。スペクトルには磁場による変化はほとんど見られない。そこで 32 T と 0 T と差分をとったものを図 3.52 に示す。こちらも特徴的な変化は見られない。そのため価数はほとんど変化していないと思われる。さらにフィッティングによって求めた価数の磁場依存性を示したものが図 3.53 であるが、この図からわかるように価数は磁場によって実験誤差の範囲内で変化していない。

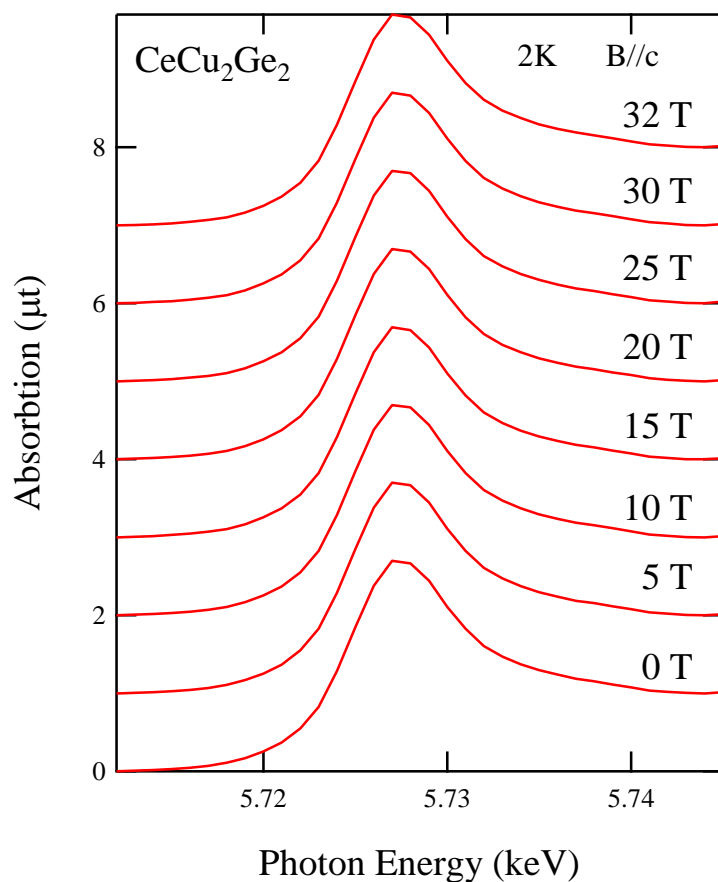


図 3.51 CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> の L<sub>3</sub> 吸収端近傍の X 線吸収スペクトルの磁場依存性(2 K、B//c)

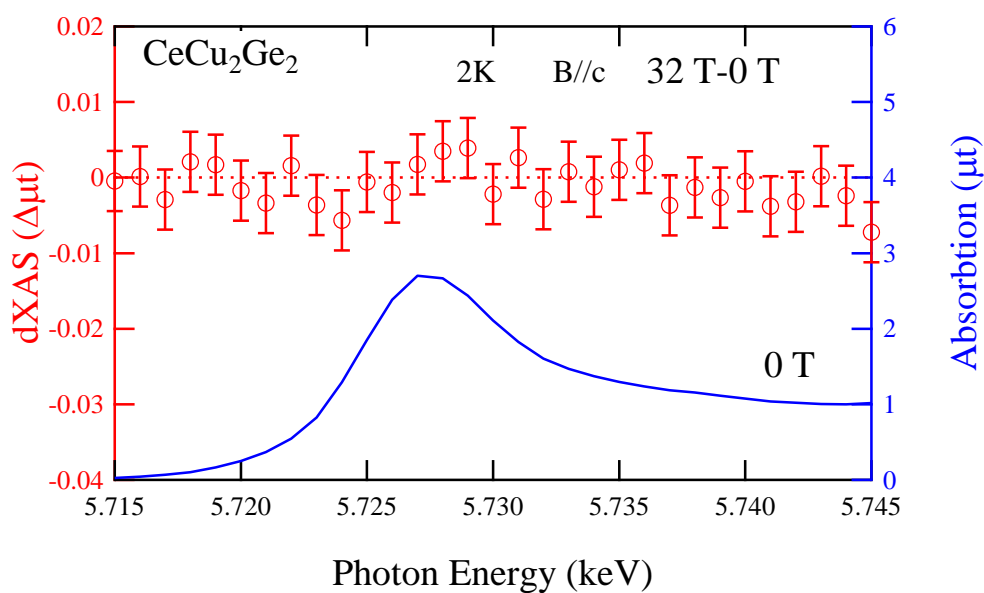


図 3.52 CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> の 32 T と 0 T との差分スペクトル(2 K、B//c)

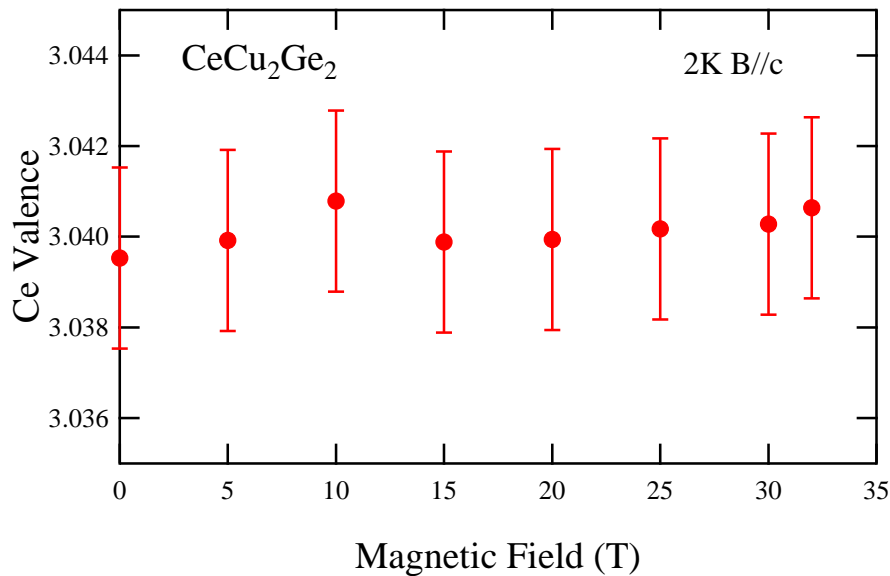


図 3.53  $\text{CeCu}_2\text{Ge}_2$  の Ce 価数の磁場依存性(2 K)

### 3.3.4 まとめ

量子臨界点近傍にあると考えられている  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$ 、反強磁性で鋭いメタ磁性転移を示す  $\text{CeRh}_2\text{Si}_2$ 、圧力下で価数揺動による超伝導が起こると考えられている  $\text{CeCu}_2\text{Ge}_2$ 、3 種類の重い電子系物質に対してパルス磁場によって強磁場中 X 線吸収スペクトルの測定を行った。その結果、 $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  は顕著な価数揺動現象が見られ、価数の明らかな温度依存性、磁場依存性を観測できた。しかしながら、磁化との対応は未だ明らかでなく、今後の検討課題である。 $\text{CeRh}_2\text{Si}_2$  は価数の変化がメタ磁性の転移磁場と良い一致を示していることがわかった。反強磁性体では局在磁気モーメントが存在するため、価数揺動は起こらないと予想されるにもかかわらず小さいながらもメタ磁性転移での価数変化が発見されたことは驚くべきことかもしれない。一方、同じく反強磁性体である  $\text{CeCu}_2\text{Ge}_2$  は磁場によって価数に変化しないことが明らかになった。この結果から、 $\text{CeCu}_2\text{Ge}_2$  は非常に 4f 電子の局在性が強く、価数状態が  $\text{Ce}^{3+}$  に限りなく近いことが結論される。

## 第4章 結論

本研究ではパルス磁場を用いた強磁場下 X 線吸収スペクトルによって重い電子系の強磁場における電子状態の解明を目指した。いくつかの重い電子系物質について、実験を行い、以下のことが明らかになった。

- YbAgCu<sub>4</sub> の 35 T 近傍のメタ磁性は、Yb の価数転移によるものである。
- CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の 8 T でのメタ磁性において、Ce の価数が 3 価方向にわずかに減少し、さらに強磁場でも価数のゆっくりとした減少がある。このことから、40 T の強磁場においても、f 電子が遍歴性を残していると考えられる。
- 量子臨界点近傍にあると考えられる YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の低温、ゼロ磁場の Yb の価数は  $2.92 \pm 0.002$  であり、顕著な温度依存性及び磁場依存性を示す。
- CeRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> は反強磁性秩序を示し、局在磁気モーメントが存在するが、約 26 T のメタ磁性において非常にわずかな価数の減少がある。
- CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> では 32 T までの磁場で Ce 価数の変化はほとんどない。

低温、ゼロ磁場における Yb または Ce 価数から f 電子の遍歴性を議論するため、4f 軌道への電子の占有数を  $n_f$ 、正孔の占有数を  $n_h$  として、1 からのずれ  $1 - n_f$  または  $1 - n_h$  を考える。YbAgCu<sub>4</sub> 及び YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ではそれぞれ  $1 - n_h = 0.085$ 、 $0.080$  であり 0.1 程度の比較的大きな値を示す。一方で、CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、CeRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> では  $1 - n_f = 0.061$ 、 $0.049$ 、 $0.040$  となり、0.05 程度である。このことから今回対象とした物質系においては Yb 化合物が Ce 化合物に比べてより強い遍歴性を有していると結論付けられる。これは、YbAgCu<sub>4</sub>、YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ともに、量子臨界点近傍に位置することが示唆されていることと関係する可能性がある[10][28]。

ここで、メタ磁性を示す YbAgCu<sub>4</sub> および CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> に関して比較する。メタ磁性における価数の磁場変化から  $1 - n_h$  および  $1 - n_f$  の磁場による減少分をそれぞれ  $\Delta n_h$ 、 $\Delta n_f$  とすると磁場による遍歴性の相対的な減少分を  $\frac{\Delta n_h}{1 - n_h}$  及び  $\frac{\Delta n_f}{1 - n_f}$  から評価できるだろう。それらは YbAgCu<sub>4</sub> では 0.71、CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> では 0.098 となり、メタ磁性における遍歴性の減少分が YbAgCu<sub>4</sub> は CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> に比べて 7 倍程度も大きいことがわかる。このことから、YbAgCu<sub>4</sub> のメタ磁性が、価数転移における f 電子の遍歴-局在転移として理解できるのに対して、CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> のメタ磁性が、そのような劇的な f 電子の性質の変化ではないことがわかる。さらにメタ磁性による磁化の急激な増加分を  $\Delta M$  とすると YbAgCu<sub>4</sub> では  $\Delta M / \Delta n_h = 51$ 、CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> では  $\Delta M / \Delta n_f = 266$  と価数変化による磁化の変化が大きく異なることからこれら 2 つの系のメタ磁性が別の機構で説明できることが期待される。

メタ磁性と価数揺動について調べるため、重い電子系でメタ磁性を示す物質を 3 つ (YbAgCu<sub>4</sub>、CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、CeRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>) 測定した結果、その 3 つ全ての物質においてメタ磁性での価数変化がある事がわかった。このことから重い電子系でメタ磁性が存在すれば、価数が必ず変化する可能性を示唆しているとも考えられる。メタ磁性は磁化が大きくなる現象のため、局在磁気モーメントを

持つ状態がよりエネルギー的に安定になり、局在磁気モーメントが完全な状態では価数は整数となると考えられる。そのため、重い電子状態でf電子が遍歴して価数が非整数(揺動)状態にあれば、磁場によって局在磁気モーメントが現れるようにメタ磁性が起これば、必ず価数が整数価数に向かって変化し、f電子の遍歴性が失われ、局在性が顕著になるというのはいずれあり得ることである。ただし、メタ磁性の起源については価数が変化するため磁化が大きくなる場合と、メタ磁性が起きるため価数が変化する場合の2つのパターンが考えられ、幾多の重い電子物質において、どちらのパターンで説明できるのか、現在のところはっきりとした条件はわからない。本研究で取り上げた3つの物質で考えれば、 $\text{CeRh}_2\text{Si}_2$ は反強磁性が磁場によって破壊されたためメタ磁性が起きると考えるのが自然であり、価数変化はメタ磁性に付随して現れたと考えられる。しかし、 $\text{YbAgCu}_4$ と $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$ は上で説明したように似たようなメタ磁性を示すのに対し、価数の変化には差がある。 $\text{YbAgCu}_4$ は他の研究結果などから、メタ磁性は価数転移によって説明するのが妥当であるが、 $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$ はやや微妙な状態にあるように思える。本研究以前は、 $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$ は整数価数として扱われ、f電子は完全な局在系として考えられることが多かった。今回、メタ磁性において価数が変化することがわかったので、それを考慮した理論を今後新たに考える必要があるだろう。

## 参考文献

- [1] Y. H. Matsuda *et al.*, Physica B **346-347**, 519-523 (2004)
- [2] P. Frings *et al.*, Review of Scientific Instruments **77**, 06303 (2006)
- [3] Z. Islam *et al.*, Review of Scientific Instruments **80**, 113902 (2009)
- [4] Y. H. Matsuda *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77**,054713 (2008)
- [5] J. Roehler *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **76-77**, 340 (1988)
- [6] 上田和夫 , 大貫惇睦 「重い電子系の物理」 裳華房
- [7] I. Ferner and I. Nowik, Phys. Rev. B **33**, 617 (1986)
- [8] K. Yoshimura *et al.*, Phys. Rev. Lett. **60**, 851 (1988)
- [9] I. Felner *et al.*, Phys. Rev. B **35**, 6956 (1987)
- [10] S. Watanabe *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 104706 (2009)
- [11] P. Haen *et al.*, J. Low Temp. Phys. **67**, 391 (1987)
- [12] A. de Visser *et al.*, Solid State Comm. **64**, 527 (1987)
- [13] J. J. M. Franse *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **52**, 61-69 (1985)
- [14] 本河光博・藤井保彦編 「丸善実験物理学講座⑫ 実験環境技術」 丸善株式会社
- [15] 日本物理学会編 「シンクロトロン放射」 培風館
- [16] 大田俊明 編 「X線吸収分光法 -XAFS とその応用-」 アイピーシー
- [17] SPring-8 ホームページ : [http://www.spring8.or.jp/ja/about\\_us/whats\\_sr/sp8\\_features/](http://www.spring8.or.jp/ja/about_us/whats_sr/sp8_features/)
- [18] J. L. Sarrao *et al.*, Rhys. Rev. B **59**, 6855 (1999)
- [19] C. Rossel *et al.*, Phys. Rev. B **35**, 1914 (1987)
- [20] V. T. Rajan, Phys. Rev. Lett. **51**, 308 (1983)
- [21] A. L. Cornelius *et al.*, Phys. Rev. B **56**, 7993 (1997)
- [22] N. V. Mushnikov *et al.*, Physica B **334**, 54-59 (2003)
- [23] Y. H. Mtsuda *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 034702 (2007)
- [24] K. Fukui *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 104405 (2001)
- [25] H. J. Besnus *et al.*, Solid State Comm. **55**, 779 (1985)
- [26] Y. Onuki *et al.*, Physica B **223&224**, 141-148 (1996)
- [27] T. Sakakibara *et al.*, Phys. Rev. B **51**, 12030 (1995)
- [28] O. Trovarelli *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 626 (2000)
- [29] Y. Tokiwa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **94**, 226402 (2005)
- [30] R. Settai *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 2260 (1997)
- [31] H. Abe *et al.*, J. Phys, Soc. Jpn. **66**, 2525 (1997)
- [32] D. Jaccard *et al.*, Physics Letters A **163**, 475-480 (1992)
- [33] A. T. Holmes *et al.*, Phys. Rev. B **69**, 024508 (2004)
- [34] K. Sugiyama *et al.*, Physica B **403**, 769-771 (2008)



# 謝辞

本研究を修士論文として執筆するにあたって、研究を始めとした学生生活において様々な方にお世話になったことを改めて振り返るとともにここで感謝いたします。

指導教官である松田康弘准教授には、大変素晴らしい研究テーマを与えていただきました。実験において、試料準備やコイルの製作、SPring-8での本実験まで常にお世話になりました。また、輪講などの発表において理解の至らない点や不十分な部分が多い中、丁寧に辛抱強く指導していただきました。深く感謝するとともに、これから多くの研究成果を出していく松田研の最初の学生として研究を行えたことを誇りに思います。

M1の最初の短い間でしたがポストドクで長庚大学に栄転なされた何金龍さんには磁化測定の方法やMPMSの使い方を教えていただき、本当に感謝しています。

SPring-8での実験では日本原子力研究開発機構の稲見俊哉さん、道村真司さん、JASRIの水牧仁一朗さん、河村直己さんには大変お世話になりました。本当にありがとうございます。

京都大学の吉村一良教授、北海道大学の網塚浩教授、静岡大学の海老原孝雄准教授からは純良な試料をいただきました。感謝いたします。

一緒に研究生生活を送った嶽山・松田研の方々からは、興味深い話をたくさん聞かせていただきました。嶽山正二郎教授はゼミで厳しいご指摘をいただき、勉強が足りないことを再確認させていただきました。中村大輔助教はいろいろ話を振ってもらい場を盛り上げていただきました。技術専門職員の澤部博信は休憩中に昔の話や関西の話などいろいろな話で楽しませていただきました。秘書の野田真友子さん、吉田理絵さんには事務でいろいろお世話になりました。D3の宮田敦彦さんには2年間同室で研究においていろいろお世話になりました。また、サッカーや飲み会の誘いは非常にうれしかったです。D1の齋藤宏晃さんにはいろいろ気を使ってもらい、優しい一言で癒してもらいました。M1の佐々木達也君、飲み会で大いに盛り上げてもらいました。特に、阿部望君、野村肇宏君はSPring-8での手伝いに感謝しています。皆さん、本当にありがとうございました。

また、同じ物性研究所国際超強磁場科学研究施設の金道研、徳永研の方々には物性研のイベントで強磁場チームとして一緒に参加したり、サッカーをみんなでやったり楽しませていただきました。金道浩一教授は磁化測定のためにパルスマグネットを使わせていただいたことと、サッカーやテニスを楽しませていただきました。徳永将史准教授は常にまじめで飲み会でもいろいろ研究の話をし、大変勉強になりました。また、サッカーでたくさんのロングパスをもらったことが印象的です。近藤晃弘助教は磁化測定で困ったときによく助けていただきました。また、怪我をしたときに車で病院まで送ってもらったり、飲み会で面白い話をたくさん聞かせていただきました。技術専門職員の川口孝志さんには工作でいろいろお世話になりました。また、怪我をしたときの優しい言葉は励みになりました。技術専門職員の松尾晶さんにはMPMSでトラブルがあったときによくお世話になりました。また、毎朝のテニスの打ち合いは楽しかったです。秘書の荒木さんはM1の時に飲み会の幹事になった際にいろいろ教えていただきました。D2の木原工さんは試料準備室で研究のちょっとしたことの話がたくさんしていただきました。強磁場での唯一の同期であるM2の岩浅歩君には強磁場のイベントの話をしたり、冗談を言い合ったり、研究の相談をしたりいろ

んな場面でたくさん話をさせていただきました。心より感謝します。

最後に東大柏キャンパスで学生生活を充実させる大きな要因であったサッカーやテニスを共にしてくださった人たちに感謝します。本当にありがとうございました。