

## 重い電子系 Yb 化合物 $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> の単結晶育成と低温物性の研究

物質系専攻 47-086052 堀江直樹

指導教官：中辻 知 (准教授)

キーワード：重い電子系化合物, 4*f* 電子, Yb 化合物, 価数揺動, 近藤格子, メタ磁性, 磁場誘起クロスオーバー

### 背景・目的

*f* 電子系と呼ばれるランタノイドやアクチノイド元素を含む金属間化合物の中には、強い電子間相互作用により、自由電子の百～千倍の有効質量を持つ「重い電子系」と呼ばれる物質が存在する。この系では、*f* 電子を遍歴させようとする近藤効果と、磁気秩序を誘起し局在させようとする RKKY 相互作用が存在し、これらの競合により量子臨界点 (反強磁性転移点  $T_N$  が 0 K となる点) が生じており、その近傍において、非フェルミ液体や非 BCS 超伝導などの、新奇な現象が発現することが知られている。重い電子系化合物の中でも、特に Ce 化合物では、量子臨界点近傍で数多くの超伝導体が報告されている。一方、Yb 化合物 (Yb<sup>+3</sup>, 4*f*<sup>13</sup>) は、Ce 化合物 (Ce<sup>+3</sup>, 4*f*<sup>1</sup>) と、電子-正孔の対称性を持つにもかかわらず、試料合成の難しさから典型例はあまり多くなく、超伝導も最近まで報告されていなかった。

このような状況の下で、我々のグループは、Yb 系で初めての重い電子超伝導体  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> ( $T_c = 80$  mK) を発見した [1][2]。興味深いことに、この物質は、常伝導状態において顕著な非フェルミ液体性を示し、さらに磁場を加えることで速やかにフェルミ液体性を回復することから、常圧・ゼロ磁場で量子臨界点が実現していると考えられている。またこの系は、強い価数揺動状態 (Yb 平均価数 ~ 2.75) にあることが最近の硬 X 線光電子分光の実験により判明している [3]。その一方で、磁化の増大や大きな比熱が見られるなど、近藤格子的な振る舞いを示し、この系の量子臨界性の起源、価数揺動との関係についても興味を持たれる。一方、 $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> には、同組成で、反転対称性の破れた結晶構造を持つ  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> [4] が存在する。この物質は、 $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> と比べて純良化が難しく、高純度単結晶を用いた低温物性測定の詳細な報告はこれまで

されておらず、超伝導の有無、および反転対称性の破れによる影響など、 $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> との比較研究は非常に興味深いと考えられる。そこで本研究では、 $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> の純良単結晶の育成を試み、得られた純良単結晶に対して低温物性測定を行うことで、この系の基底状態を明らかにした。

### 実験・考察

単結晶の育成はアルミセルフフラックス法で行い、仕込み組成、温度シーケンスなど、合成条件の最適化による純良化を試みた。原料を入れたアルミナるつぼを石英管に真空封入し、電気炉を用いて 1150 C° 保持した後ゆっくり温度を下げ、700 C° 以上の温度でフラックスを遠心分離し、単結晶を取り出す。この方法により、仕込み組成 Yb:Al:B = 1:35:4、遠心分離温度 900 C° という条件において、残留抵抗比 RRR が 100 を超える単結晶の合成に成功した。得られた単結晶は、XRD、SEM-EDX を用いて  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> であることを確認し、これらに対して磁化、比熱、電気抵抗率の測定を行った。

磁化測定の結果を、図 2 に示す。 $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> の磁化率  $M/H$  は、 $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> と同様、*c* 軸方向に強い磁化を

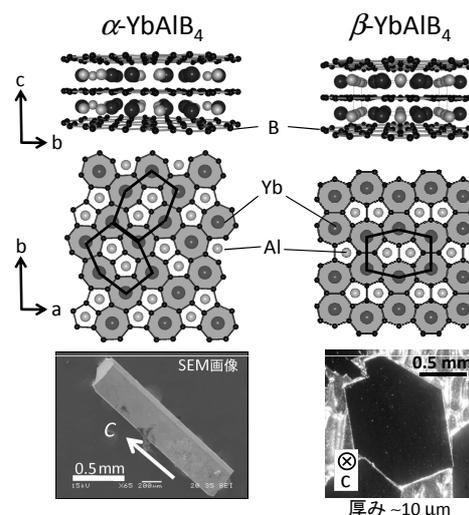


図 1 YbAlB<sub>4</sub> の結晶構造と単結晶写真

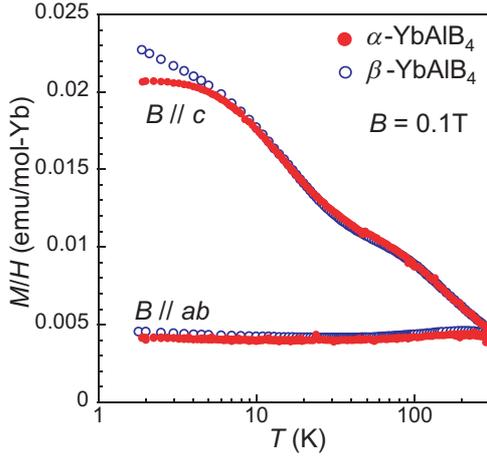


図2  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> の磁化率

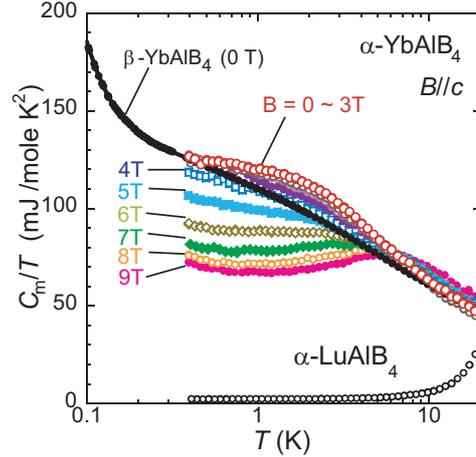


図3 電子比熱係数の温度依存性

持ち、 $ab$  面内方向の磁化はほとんど温度依存性を示さないイジング異方性が見られる。低温における  $c$  軸方向の磁化は、 $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> が量子臨界性を反映した発散的な磁化を示すのに対し、 $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> の場合、一定の値  $M/H$  ( $=\chi = 0.021$  emu/mol) に近づくフェルミ液体的な振る舞いを示す。また、約 150K 以上の高温側では Curie-Weiss 則に従い、Weiss 温度  $\theta_w=108$  K、イジング異方性を持つ有効磁気モーメント  $I_z = 2.24 \mu_B/\text{Yb}$  が求められる。図 2 からわかるように、磁化の振る舞いは  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> と  $T > 10$  K でほぼ重なっており、実際  $I_z$ 、 $\theta_w$  もほぼ同じ値を示すため、高温では両者が非常によく似た性質を持っていると考えられる。ここで  $I_z$  の値は、Yb<sup>+3</sup> イオンから計算される有効磁気モーメント  $p_{eff}=4.53\mu_B/\text{Yb}$  に比べて小さいが、その理由として、Yb<sup>+3</sup> が結晶場の影響を強く受けていることや、この系が価数揺動状態 (Yb 平均価数  $\sim 2.73$ ) [3] にあることが考えられる。

次に、図 3 に、 $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> の比熱の温度依存性を示す。電子比熱  $C_m$  は、測定データから  $\alpha$ -LuAlB<sub>4</sub> の格子比熱  $C_l$  を差し引くことで求めている。 $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> の  $C_m/T$  ( $\equiv \gamma$ ) がゼロ磁場で発散的な振る舞いを示すのに対し、 $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> の  $C_m/T$  は 1 K 以下の温度域でほぼ一定の値に近づいており、磁化と同様にフェルミ液体的な振る舞いをしている。また、最低温 0.4 K における  $C_m/T$  の値は、127 mJ/molK<sup>2</sup> であり、重い電子状態を実現している。以上のように、強い価数揺動状態にありながら、近藤格子的な振る舞い、すなわち Curie-Weiss 的な磁化および比較的大きな  $C_m/T$  を示すことは非常に興味深い。また、 $\chi$ 、 $\gamma$  から、ゼロ磁場における Wilson 比を見積もると、 $R_w = (\pi^2 k_B^2 / \mu_0 \mu_{eff}^2) (\chi / \gamma) = 7.2$  となり (ただし  $\mu_{eff} = I_z = 2.24 \mu_B/\text{Yb}$ )、強磁性的な相関が強いことが分かる。

微分磁化率  $dM/dH$  ( $\mu_B/\text{T-Yb}$ )、0.4K における電子比熱係数  $\gamma$  の磁場依存性を、図 4 に示す。微分帯磁率  $dM/dH$  は、 $T = 1.8$  K における磁化曲線 (挿入図) の傾きの変化を表している。磁場の増大に伴って、それぞれ 3 T 以上で急激に減少している様子が見られることから、何らかのクロスオーバー、もしくは転移が起きていることが予想される。同様の振る舞いは、重い電子系化合物 YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> でも報告されており [5]、その起源として、(1)  $f$  電子の遍歴状態から局在状態への変化 [5]、(2) フェルミ面のトポロジーの変化 (リフシツツ転移) [6]、(3) 価数のクロスオーバー [7]、という 3 つの可能性が議論されている。 $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> に関してもこれらの現象が起きている可能性がある。

続いて、 $a$  軸、および  $c$  軸方向の電気抵抗率の測定結

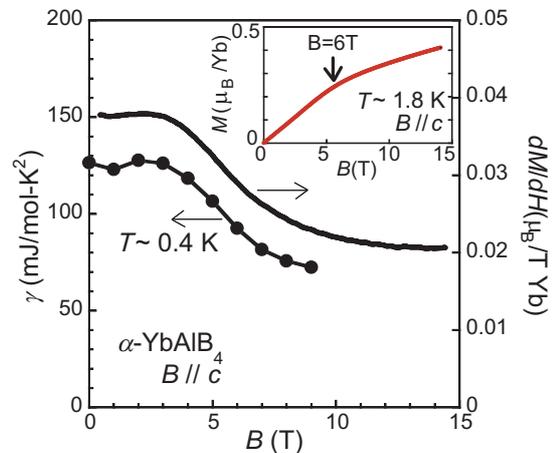


図4 磁化曲線 (挿入図)、比熱および微分帯磁率  $dM/dH$  の磁場依存性

果を図5に示す。ここで $\rho_m$ は、 $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub>の電気抵抗率から、 $\alpha$ -LuAlB<sub>4</sub>の格子による散乱の寄与を差し引いた4f電子の寄与を指す。300Kにおけるa軸、c軸方向の電気抵抗率は、それぞれ $\rho_a \sim 220 \mu\Omega\text{cm}$ 、 $\rho_c \sim 58 \mu\Omega\text{cm}$ で、温度の降下とともに減少するため、 $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>と同様に金属的である。また、30 K付近に見られる傾きの変化は、結晶場の影響と考えられる。続いて、希釈冷凍機による電気抵抗測定( $\rho_c$ )の結果を図6に示す。最低温度における残留抵抗は $1 \mu\Omega\text{cm}$ 以下であり比較的クリーンな系を実現しているといえる。最大RRR $\sim 113$ のサンプルを用いて最低温40 mKまで測定を行ったが、超伝導や磁気秩序は確認されなかった。一方で、ゼロ磁場では200 mK以下の温度域において $\rho_c = \rho_0 + AT^2$ に従うフェルミ液体的な振る舞いを示し、磁化、比熱の結果と対応している。また、磁場中では、残留抵抗 $\rho_0$ の増大と共に、非弾性衝突成分( $\rho_c - \rho_0$ )の温度変化が急激に抑えられる。これに類似した現象として、CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>のメタ磁性転移点近傍の振る舞いが報告されており[8]、比熱、磁化に見られるクロスオーバーとの関係についても興味を持たれる。発表では、これらについても議論する予定である。

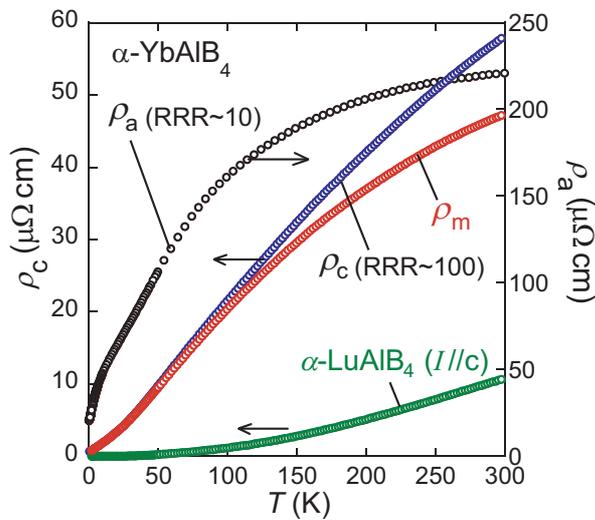


図5 電気抵抗率の温度依存性

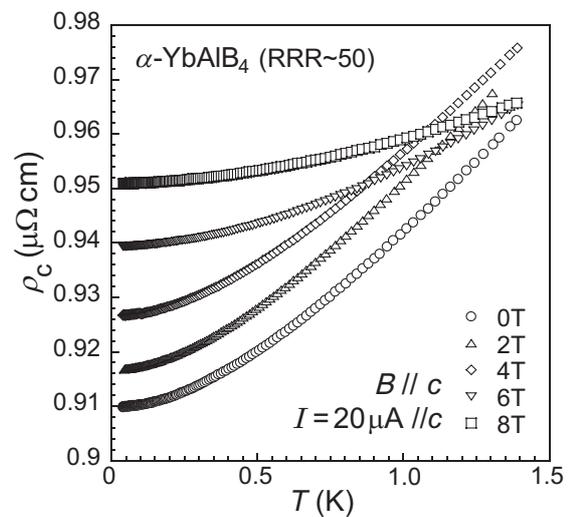


図6 低温における電気抵抗率の磁場変化

#### 参考文献

- [1] S. Nakatsuji, K. Kuga, Y. Machida, T. Tayama, T. Sakakibara, Y. Karaki, H. Ishimoto, S. Yonezawa, Y. Maeno, E. Pearson, C. C. Lonzarich, L. Balicas, H. Lee and Z. Fisk *Nature Phys.* **4**, 603(2008).
- [2] K. Kuga, Y. Karaki, Y. Matsumoto, Y. Machida, and S. Nakatsuji *Phys. Rev. Lett.* **101**, 137004(2008).
- [3] M. Okawa, M. Matsunami, K. Ishizaka, R. Eguchi, M. Taguchi, A. Chainani, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, K. Kuga, N. Horie, S. Nakatsuji, and S. Shin, Preprint at arXiv:0906.4899
- [4] R. T. Macaluso *et al.*, *Chem. Mater.* **19**, 1918(2007).
- [5] Y. Tokiwa *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 226402 (2005).
- [6] P. M. C. Rourke *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 237205 (2008).
- [7] S. Watanabe, K. Miyake, arXiv:0906.3986.
- [8] R. Daou *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 026401 (2006).

#### 学会発表

- ・日本物理学会第64回年次大会「重い電子系 Yb 化合物  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> の低温物性」(口頭発表)  
堀江直樹, 富田崇弘, 久我健太郎, 松本洋介, Cedomir Petrovic, 中辻知
  - ・The 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity(M2S-IX) 2009  
“Fermi Liquid Properties of the Heavy Fermion System  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub>”(ポスター発表)  
N. Horie, T. Tomita, K. Kuga, Y. Matsumoto, S. Nakatsuji
  - ・日本物理学会 2009 年秋季大会「重い電子系 Yb 化合物  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> における磁場誘起クロスオーバー」(口頭発表)  
堀江直樹, 富田崇弘, 松本洋介, 久我健太郎, 志村恭通, 榎原敏郎, 中辻知
- 他 4 件