

## 論文の内容の要旨

論文題目 重い電子系イッテルビウム化合物  $\text{YbAlB}_4$  における核磁気共鳴

氏名 高野 俊

### 1. 序論

重い電子系化合物とは、電子間の強い相互作用によってキャリアが自由電子の 100 倍から 1000 倍の有効質量を持つ物質のことであり、ランタノイドやアクチノイドなど  $f$  電子を持つ元素を含む金属間化合物で多くみられる。重い電子の本質は近藤効果であり、高温領域で局在していた  $f$  電子は伝導電子と混成 ( $c$ - $f$  混成) してスピン-重項を形成し遍歴性を獲得することで電気抵抗率、磁化率、比熱がそれぞれ  $\rho \sim T^2$ ,  $\chi \sim \text{constant}$ ,  $C_M \sim T$  に従うフェルミ液体となる。一方、局在電子間には伝導電子を介した RKKY 相互作用が働くことで磁気秩序が誘起される。近藤効果と RKKY 相互作用のエネルギースケールが拮抗することで低エネルギーのスピン揺らぎが発達し磁気量子臨界点を形成する。量子臨界点近傍では非フェルミ液体現象や重い電子超伝導などの多彩な物性が発現することから盛んに研究が行われてきた[1, 2]。

本研究の研究対象である  $\beta$ - $\text{YbAlB}_4$  はゼロ磁場常圧下における電気抵抗率、磁化率、比熱の温度依存性が低温でそれぞれ  $\rho \sim T^{1.5}$  (0.1 K 以下),  $\chi \sim T^{-0.5}$  (2 K 以下),  $C_M/T \sim \ln T$  (3 K 以下) を示す。この振舞いは磁気量子臨界点近傍における非フェルミ液体性とは異なっている。また、 $\text{Yb}$  系として初めて超伝導転移 ( $T_c = 80$  mK) が観測された[3,4]。さらに硬 X 線光電子分光測定から中間価数状態 ( $\text{Yb}^{+2.75}$ ) をとることが明らかとなり[5]、価数揺動系でありながら量子臨界性を示す最初の物質として注目されており、価数の揺らぎによる量子臨界現象である可能性が理論的に提唱されている[7]。

本物質における圧力効果や元素置換効果を知ることで、ゼロ磁場常圧下における異常な金属状態 (非フェルミ液体状態) に関する知見を得ることができる。 $\beta$ - $\text{YbAlB}_4$  に圧力を印加すると臨界圧力  $P_c = 2.4$  GPa 以上で電気抵抗率  $\rho$  の温度依存性に折れ曲がりが生じ、その温度  $T_N$  は圧力の増加に伴い上昇する[6]。 $\beta$ - $\text{YbAlB}_4$  の Al サイトに Fe を置換した系でも 4% 以上置換をすると、低温で電気抵抗率が折れ曲がり、6% 置換した試料における磁化率測定から  $T_N$  以下で反強磁性相が誘起されることが示された[6]。Fe 置換系の磁気秩序相と母物質の圧力下に現れる相は連続的につながっており、同一の反強磁性相であると考えられ

ている[6]。また、シンクロトロン角度分解 X 線散乱測定による圧力下における  $\beta\text{-YbAlB}_4$  の結晶構造解析からは、 $P_{c1} \sim 3.5 \text{ GPa}$ 、 $P_{c2} \sim 5.8 \text{ GPa}$  で結晶の対称性を破ることなく局所構造が変化することが報告されており[8]、構造や価数の変化と磁気秩序相との関連が注目されている。

本研究では、 $\beta\text{-YbAlB}_4$  の(1) 常圧下に広がる非フェルミ液体相における電子状態をマイクロ測定から調べることを、(2) 電気抵抗率や X 線散乱測定から示された圧力下における転移の起源を解明することを目的として  $^{11}\text{B}$  NMR 測定を行った。NMR 測定では、スペクトルを介して局所的な内部磁場や電荷分布に関する情報が得られ、磁化や価数の転移が検出できる。また、核スピン格子緩和率  $1/T_1$  は低エネルギーの揺らぎを検出し、転移近傍の臨界現象の特性解明に役立つ。

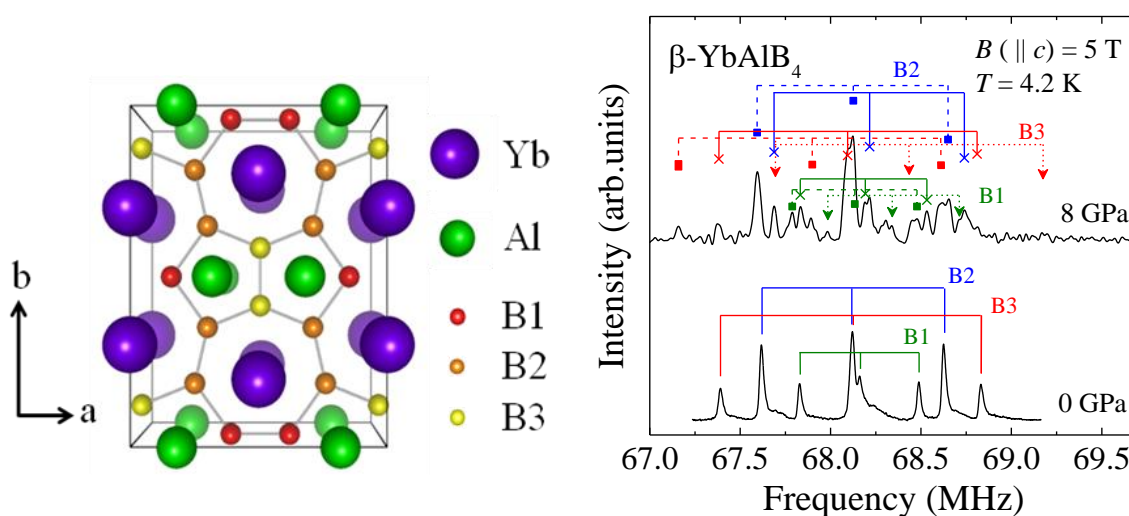


図 1 (左)  $c$  軸方向から見た  $\beta\text{-YbAlB}_4$  の結晶構造。実線は単位格子を表す。(右)  $\beta\text{-YbAlB}_4$  の常圧および  $P = 8 \text{ GPa}$  における  $^{11}\text{B}$  NMR スペクトル ( $T = 4.2 \text{ K}$ ,  $B \parallel c$ ,  $B = 5.0 \text{ T}$ )

## 2. 実験方法

本研究では単結晶  $\beta\text{-YbAlB}_4$  において常圧下および圧力下で  $^{11}\text{B}$  NMR 測定を行った。 $\beta\text{-YbAlB}_4$  の単結晶試料は Ar 雰囲気中で Al のセルフフラックス法により合成された[9]のものであり東大物性研の中辻研究室より提供された。常圧下および圧力下の NMR 測定には残留抵抗率 RRR がそれぞれ 200、100 の純良な試料を用いた。

常圧下での測定では磁化容易軸である  $c$  軸および磁化困難軸である  $ab$  面にそれぞれ 0.3 ~ 6.6 T、1.0 ~ 5 T の磁場を印加し、0.04 ~ 300 K の温度領域で核磁気緩和率  $1/T_1$  を測定した。1 K 以下の極低温の温調は  $^3\text{He}\text{-}^4\text{He}$  希釈冷凍機を用いて行った。

圧力下での測定は磁場を  $c$  軸に印加し、1.5 ~ 40 K の温度領域でスペクトルの測定を行った。単結晶試料への圧力印加には対向アンビル型の圧力セル[10]を用い、圧力媒体にはグリセリンを採用した。実際に印加された圧力は  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{195}\text{Pt}$  NMR におけるナイトシフトの値から校正した[10]。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 常圧下における NMR 測定

$\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>には結晶学的に非等価な3つのBサイトが存在する(B1~B3)。<sup>11</sup>Bは核スピンの  $I = 3/2$  であることから各Bサイトより電気四重極分裂した3本のピークが観測できる。 $c$ 軸に平行に磁場 ( $B = 5.0$  T) を印加すると3組のスペクトルが得られるが、それぞれの組のセンターラインが重なっているため、図1に示すように7本のピークが観測できる。

図2に  $c$  軸および  $ab$  面に磁場  $B$  を印加して測定したB2サイトの核磁気緩和率  $1/T_1$  を温度  $T$  で割った  $1/T_1T$  の温度依存性を示す。 $B = 5$  T ではいずれの方位に磁場を印加しても  $1/T_1T$  は 10 K ~ 300 K の温度領域で増大し、6 ~ 8 K 以下の低温領域で一定値をとる (Korringa 則)。この振る舞いは高温領域で局在電子的な性質を持つ Yb の  $f$  電子が 10 K 以下でフェルミ液体的な性質に変化することに起因しており、重い電子系に現れる典型的な振舞である。

$B \parallel ab$  では印加磁場を低下させても  $1/T_1T$  に磁場依存性はほとんどなかったが、 $B \parallel c$  では 5.0 T から 0.6 T に印加磁場を下げると  $1/T_1T$  が 6 K 以下でわずかに増大し、Korringa 則が成り立つ領域も低温にシフトした。しかし最低温度  $T = 50$  mK で 0.6 T から 0.3 T まで磁場を低下させても  $1/T_1T$  は増大しておらず、ゼロ磁場に向けて発散する磁化率[4]の磁場依存性とは整合しない。

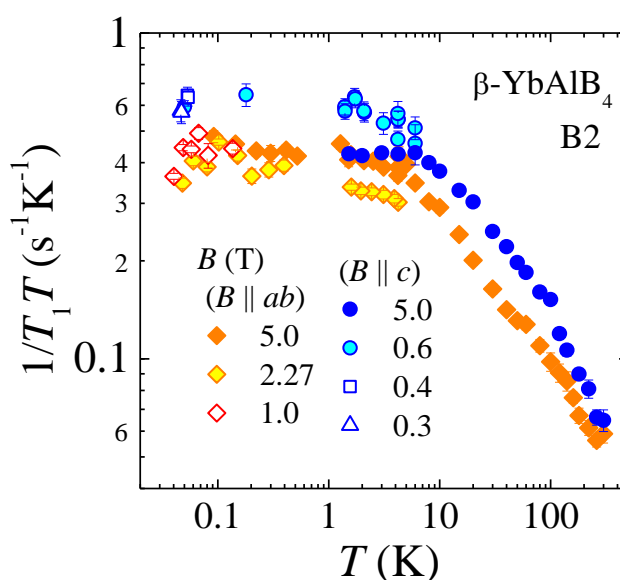


図2  $c$  軸および  $ab$  面に印加する磁場を変化 (0.3 ~ 5.0 T, 1.0 ~ 5.0 T) させたときの  $1/T_1T$  の温度依存性

#### 3.2 圧力印加時の NMR 測定

臨界圧力  $P_c \sim 2.4$  GPa 以上の圧力を印加したときに誘起されることが示唆されている磁気転移を NMR で直接観測することを目的として、 $P \sim 8$  GPa の圧力を印加したときの  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> の B サイトにおける NMR スペクトルを観測した。10 K 以上の温度領域では、常圧におけるスペクトルと同様に7本のピークが観測されたが、8~9 K 以下で線幅が増大しスペクトルも分裂した。図1 (右) に 4.2 K における <sup>11</sup>B NMR スペクトルを示す。B1~B3 サイトのスペクトルは2もしくは3組に分裂し、複雑なスペクトルを形成する。これは磁気転移にともなう内部磁場の発生を反映しており、本文中で NMR スペクトルから考えられる磁気構造の候補について考察する。

#### 4. まとめ

純良な $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>単結晶試料において、常圧および圧力下で<sup>11</sup>B NMR測定を行った。常圧での測定では、核磁気緩和率の温度依存性から重い電子系に現れる典型的な振る舞いを得た。また、 $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>に圧力を8 GPa印加すると磁気転移に伴う内部磁場の発生を反映したスペクトルの分裂を観測することができた。

#### 参考文献

- [1] H. V. Löhneysen et al., *Rev. Mod. Phys.* **79** 1015 (2007)
- [2] P. Gegenwart, Q. Si and F. Steglich, *Nature Physics* **4** 186 (2008)
- [3] S. Nakatsuji et al., *Nature Physics* **4**, 603 (2008)
- [4] Y. Matsumoto et al., *Science* **331**, 316 (2011)
- [5] M. Okawa et al., *Phys. Rev. Lett.* **104** 247201 (2010)
- [6] T. Tomita et al., *Science* **349** 506 (2015)
- [7] S. Watanabe and K. Miyake, *Phys. Rev. Lett.* **105**,186403 (2010)
- [8] Y. Sakaguchi et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **85** 023602 (2016)
- [9] R. T. Macaluso et al., *Chem. Mater.* **19** 1918 (2007)
- [10] K. Kitagawa et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** 024001 (2010)