

東京大学大学院新領域創成科学研究科  
物質系専攻

平成28年度  
博士論文

イッテルビウム系価数揺動物質の  
超強磁場電子状態

(Electronic state of ytterbium-based valence  
fluctuation compounds in ultrahigh magnetic field)

指導教員 松田 康弘 准教授

47-147010 寺島 拓

# 目次

第 1 章	序論、研究目的	1
第 2 章	重い電子系、価数揺動物質	3
2.1	4 <i>f</i> 電子 . . . . .	3
2.2	重い電子系 . . . . .	4
2.3	価数揺動と新しい臨界現象 . . . . .	9
2.4	価数揺動と近藤絶縁体 . . . . .	15
2.5	価数揺動と Doniach 相図 . . . . .	17
第 3 章	近藤絶縁体 YbB <sub>12</sub> の諸物性	18
3.1	基礎物性 . . . . .	18
3.2	価数 . . . . .	20
3.3	電荷ギャップ . . . . .	22
3.4	スピンギャップ . . . . .	25
3.5	ギャップの起源 . . . . .	27
3.6	絶縁体金属転移 . . . . .	28
3.7	近藤絶縁体の磁場による絶縁体金属転移 . . . . .	32
3.8	近藤絶縁体 Ce <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub> Pt <sub>3</sub> . . . . .	34
3.9	近藤セミメタル CeNiSn . . . . .	36
第 4 章	近藤絶縁体 YbB <sub>12</sub> における強磁場比熱測定	38
4.1	目的 . . . . .	38
4.2	パルス強磁場中の比熱測定 . . . . .	38
4.3	実験結果、考察 . . . . .	44
4.4	結論とまとめ . . . . .	52
第 5 章	近藤絶縁体 YbB <sub>12</sub> における超強磁場磁化測定	53
5.1	目的 . . . . .	53

5.2	実験 . . . . .	54
5.3	実験結果 . . . . .	62
5.4	考察 . . . . .	67
5.5	結論 . . . . .	73
<b>第 6 章</b>	<b>価数揺動物質 YbAlB<sub>4</sub> の物性</b>	<b>74</b>
6.1	YbAlB <sub>4</sub> . . . . .	74
6.2	YbAlB <sub>4</sub> の基礎物性 . . . . .	75
6.3	Yb 系で初めての重い電子系超伝導物質 $\beta$ -YbAlB <sub>4</sub> . . . . .	77
6.4	価数揺動 . . . . .	79
6.5	磁気基底状態の理論 . . . . .	81
6.6	磁場効果 . . . . .	82
6.7	Fe ドープの効果 . . . . .	85
<b>第 7 章</b>	<b>価数揺動物質 YbAlB<sub>4</sub> における X 線吸収分光測定</b>	<b>89</b>
7.1	目的 . . . . .	89
7.2	実験 . . . . .	89
7.3	実験結果 . . . . .	103
7.4	考察 . . . . .	115
<b>第 8 章</b>	<b>価数揺動物質 YbAlB<sub>4</sub> における強磁場磁化測定</b>	<b>121</b>
8.1	目的 . . . . .	121
8.2	実験方法 . . . . .	121
8.3	実験結果 . . . . .	122
8.4	考察 . . . . .	131
8.5	結論 . . . . .	137
<b>第 9 章</b>	<b>結論</b>	<b>138</b>
9.1	近藤絶縁体 YbB <sub>12</sub> の磁場効果 . . . . .	138
9.2	価数揺動物質 YbAlB <sub>4</sub> の磁気基底状態 . . . . .	139
9.3	価数揺動物質 $\alpha$ -YbFe <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> B <sub>4</sub> の電子状態 . . . . .	139
<b>第 10 章</b>	<b>付録 1 磁場による発熱効果</b>	<b>141</b>
	参考文献	144

# 第 1 章

## 序論、研究目的

局在性の強い  $4f$  電子と伝導電子の相関は、電子比熱係数の増大する重い電子系を発現する。重い電子系は  $4f$  電子が周りの伝導電子との相関 (近藤効果) で、準粒子を形成しほぼ局在的な性質を持ちながら遍歴電子の性質を持つ。

重い電子系が精力的に研究された背景の一つとして、量子臨界現象の研究に最適な系であることが挙げられる。 $4f$  電子と伝導電子の混成は磁気秩序を誘起する RKKY 相互作用と、重い電子系を誘起する近藤効果がある。この 2 つの相互作用が拮抗し、反強磁性転移温度が絶対零度となる点を量子臨界点と呼ぶ [1, 2, 3]。量子臨界点近傍では超伝導や非フェルミ液体など重い電子系や磁気秩序状態では見られない興味深い現象が観測されるため現代固体物理学でも重要な問題となっている。このような量子臨界点は RKKY 相互作用と近藤効果が拮抗するため、近藤効果が比較的小さい系において観測される。

近藤効果が強い系は、重い電子系よりも遍歴性が強く  $4f$  電子がより動けるようになることで一部の  $4f$  軌道にホールができ、価数が増えるため価数揺動物質と呼ばれる。一般的に価数揺動物質は特性温度が大きい重い電子系と認識されており、遍歴的であることから結晶場などの局在描像は多くの場合無視され、また前述の磁気秩序と近藤効果の臨界現象点からは大きく離れているため臨界現象について考えられることはなかった。

しかし最近、価数揺動において、非フェルミ液体や超伝導など臨界現象に起因する現象が発見されている [4, 5]。またその強い近藤効果を持つにも関わらず結晶場の影響を強く受けるなど従来の理論の枠組みでは説明できないため、最新の問題となっている [6, 7]。この新しい臨界現象の説明として価数が重要であるという理論が提唱されている [8, 9]。この理論では価数を秩序変数として、重い電子系と価数揺動物質には相境界があること予想している。その境界において超伝導や非フェルミ液体など異常金属状態が発現する。

また発見当初価数揺動物質として注目されてきた近藤絶縁体は、低温でエネルギーギャップを形成し、金属から絶縁体に転移する。このエネルギーギャップの起源は現在でも不明な点が残されているが、強い近藤効果が重要な役割をしていると考えられている。いくつかの近藤絶縁体は 50 T 程度で磁場誘起絶縁体金属転移が起こる。しかし磁場誘起金属相がどのような電子状態をもつ金属なのかは完全にはわかっていない。



このように価数揺動状態で基底状態が絶縁体や重い電子系になることは大変興味深いですが、完全な説明は未だ出来ていない。そのため基底状態の異なる価数揺動物質において電子状態を調べる研究は重要である。臨界現象の研究は、温度変化、圧力、化学圧力、組成変化などの手法が考えられるが、磁場印加した状態で電子状態を調べることも有効である。低温で熱揺らぎを抑制した状態で磁場によってゼーマンエネルギーを制御することで量子状態の測定ができる。しかし一般に物質への磁場効果はあまり大きくなく温度換算で 1 T は約 1.35 K 程度である。本研究のテーマである価数揺動物質の特性温度は一般に 100 K を大きく超えるため、このエネルギースケールに到達するには 100 T 以上の強磁場での測定が必要である。

強磁場発生は定常磁場ではハイブリッドマグネットでは 45 T 程度までの磁場発生が可能であるが専用の施設においてのみ可能である。通常の実験施設で使用できる市販の超電導マグネットでは 20 T 程度が上限である。より高い磁場発生はパルス磁場のみで発生可能である。パルス磁場発生は非破壊型と破壊型の装置があり、それぞれ 100 T、1000 T までの磁場発生が可能であるが破壊型の発生時間は数マイクロ秒程度となる。

パルスマグネットの技術の発展により、各種物性測定が可能になっており光学特性、磁化、電気抵抗など基本物性に加えて熱的な測定も精力的に行われている。特に最近では 60 T までの比熱測定が可能になり、大きく発展した [10]。さらに最近ではパルス磁場と放射光 X 線の組み合わせが可能となってきた。光は磁場と直接相互作用しないこと、パルス磁場特有のノイズの影響が少ないことが有利な点となる。放射光 X 線は元素・軌道の選択性があり、スピンや軌道秩序の測定も可能であり、電子状態の理解に有効である。基本物性測定と X 線でのマクロとミクロ両方からの研究は強磁場下での新奇現象へ決定的なアプローチとなる可能性が高い。

本研究の目的は、Yb 系価数揺動物質の磁場中電子状態の解明である。具体的には近藤絶縁体  $\text{YbB}_{12}$  の磁場誘起金属相の物性、及びより強磁場下での電子状態変化を解明する。また価数揺動物質  $\text{YbAlB}_4$  における価数の重要性を磁場中の磁化及び X 線吸収スペクトルから明らかにすることを目的としている。

本論文の構成は以下の通りである。第 2 章では重い電子系、価数揺動物質、臨界現象、近藤絶縁体などについて説明する。第 3 章では近藤絶縁体  $\text{YbB}_{12}$  の物性を示す。第 4 章では近藤絶縁体  $\text{YbB}_{12}$  の強磁場比熱測定、第 5 章では近藤絶縁体  $\text{YbB}_{12}$  の強磁場磁化測定について述べる。第 6 章では価数揺動物質  $\text{YbAlB}_4$  の物性を説明する。第 7 章では価数揺動物質  $\text{YbAlB}_4$  の X 線吸収分光測定、第 8 章では価数揺動物質  $\text{YbAlB}_4$  の強磁場磁化測定について述べる。第 9 章では本研究の結論及び今後の課題について述べる。

## 第2章

# 重い電子系、価数揺動物質

### 2.1 $4f$ 電子

希土類元素は原子番号 57 の La から 71 の Lu、89 の Ac から 103 の Lr、及びそれらと電子構造の似ている Sc, Y を合わせた元素のことを言う。特にランタノイドは電子構造に  $4f$  軌道を持つことが重要である。ランタノイドの電子配置はまず  $4f$  軌道の外側にある  $5s, 5p, 6s$  軌道から先に埋まり、その後  $4f$  軌道に電子が入る。これは  $4f$  軌道のエネルギーは  $5s, 5p, 6s$  軌道よりも高く、原子核からの距離が近いが、電子の入る順番は後になるためである。そのためイオンになった時に  $f$  軌道は他のイオンとの最外殻同士の相互作用を考えなくて良いため、 $f$  電子は孤立したものと考えることが出来る。ランタノイドはほとんどが Xe 核と  $4f^n 5d^1 6s^2$  の配置を取る。 $n$  は  $f$  軌道に入る電子数で 14 個まで入ることが出来き、フント則に従って配置する。本研究で登場する物質である Ce と Yb は単体で Xe 核  $4f^1 5d^1 6s^2$ 、Xe 核  $4f^{14} 5d^0 6s^2$  となる。イオン化する場合  $6s, 5d$  から電子が放出され、最外殻電子は  $4f$  電子となる。Ce の 3 価、4 価状態、Yb の 2 価、3 価状態はそれぞれ  $Ce^{3+}$ 、 $Ce^{4+}$ 、 $Yb^{2+}$ 、 $Yb^{3+}$  のように表現する。

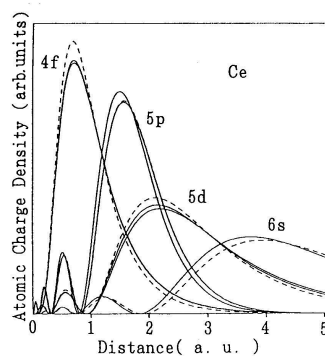


図 2.1 Ce の動径方向の波動関数の分布確立。点線は非相対論、実線は相対論の結果。

図は [11] より転記。

## 2.2 重い電子系

$f$  電子を持つ希土類元素を含む化合物では  $f$  電子と伝導電子との間の相互作用が重要である。 $f$  電子と伝導電子間の相互作用には、伝導電子が  $f$  電子のモーメントを遮蔽しようとする近藤効果と、伝導電子が媒介となって  $f$  電子の局在モーメントを安定化させようとする RKKY 相互作用がある。近藤効果が強いと低温で  $f$  電子と伝導電子が互いにスピンを打ち消し合い、一体となって運動する近藤一重項状態となる。反対に RKKY 相互作用が強い場合、低温で磁気秩序が起きる。その2つの相互作用の拮抗する量子臨界点付近では超伝導や非フェルミ液体性など興味深い現象が発現する。この章では重い電子系の理解に重要である近藤効果と RKKY 相互作用について簡単に解説する。

### 2.2.1 近藤効果

近藤効果 [12] はそもそも Cu や Au など非磁性金属中に磁性不純物が極微量含まれた場合に電気抵抗が通常の金属とは違う振る舞いを示すことを説明するために考えられたものである。通常の金属の電気抵抗は低温になると格子振動の効果の減少と共に小さくなり、残留抵抗値という一定値となる。

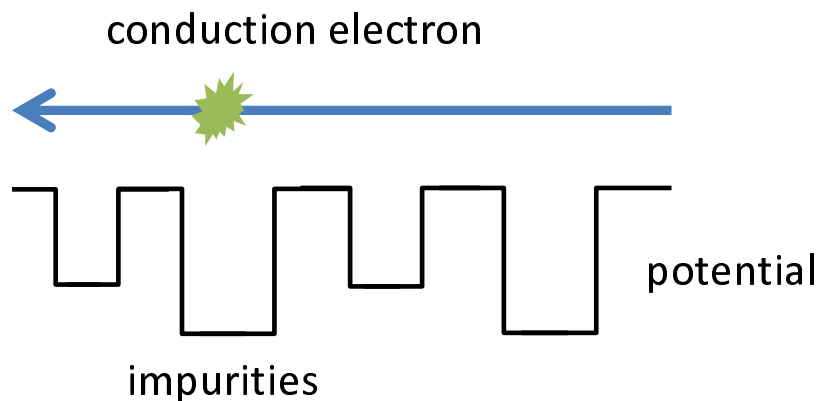


図 2.2 通常の金属の散乱。伝導電子が不純物によって散乱される。

しかし 1930 年代に、磁性不純物を含む金属では低温で極小値を持ち、それ以下の温度では  $-\log T$  で上昇し不純物濃度に比例した残留抵抗を持つという現象が発見されていた [13]。この現象は磁性を持たない不純物では起こらない。そのことから 1961 年にアンダーソンによって磁気モーメントの有無を理解するためのモデルが開発される [14]。これにより遷移金属不純物の  $3d$  軌道は、伝導電子のバンドと混成して、有限の幅を持つようになること、 $3d$  軌道は局在していて、電子間斥力が強いことから磁気モーメントをもつことが明らかになった。このモデルの厳密解が 1964 年に近藤によって計算され、 $-\log T$  の振る舞いは磁性不純物による異常散乱が起源であることが明らかになった。そのことか

らこの現象を近藤効果、極小値を持つ温度を近藤温度  $T_K$  と呼ぶようになった。その計算ではボルン近似を高次項まで計算し、 $a$  は格子振動の寄与、 $c$  は不純物濃度、 $R_0$  は  $J$  に比例する定数、 $R_0$  は  $J^2$  に  $R_1$  は  $J^3$  に比例する定数として抵抗を表す式として

$$R = aT^5 + cR_0 - R_1 \ln T$$

を得る [12]。ここで  $J$  は伝導電子スピンと不純物スピンの相互作用で反強磁性相関がある。低温では格子の寄与はほぼ無くなることから第一項はほぼ 0 であるので、極小値を持ち  $-\ln T$  で変化することを説明することが可能になった。しかし  $T = 0$  で電気抵抗が発散してしまうこと。またその後のさらに高次の計算によって  $T_K$  では電気抵抗の発散、磁化率が負に発散してしまうなど摂動自体が破綻してしまうことがわかった。これに対し芳田は系の基底状態では局在モーメントを伝導電子が打ち消すように偏極する非磁性の一重項状態を形成することを明らかにした [15]。高温では伝導電子が磁性不純物のスピンによって反転を伴う散乱を起こす。しかし  $T_K$  以下では磁性不純物のスピンは伝導電子のスピンを打ち消すように結合し、見かけ上モーメントが消滅する。そして  $T = 0$  で反強磁性的に結合する。このことを近藤一重項状態という。そして  $T_K$  は一重項の束縛エネルギーという物理的意味をもつようになった。

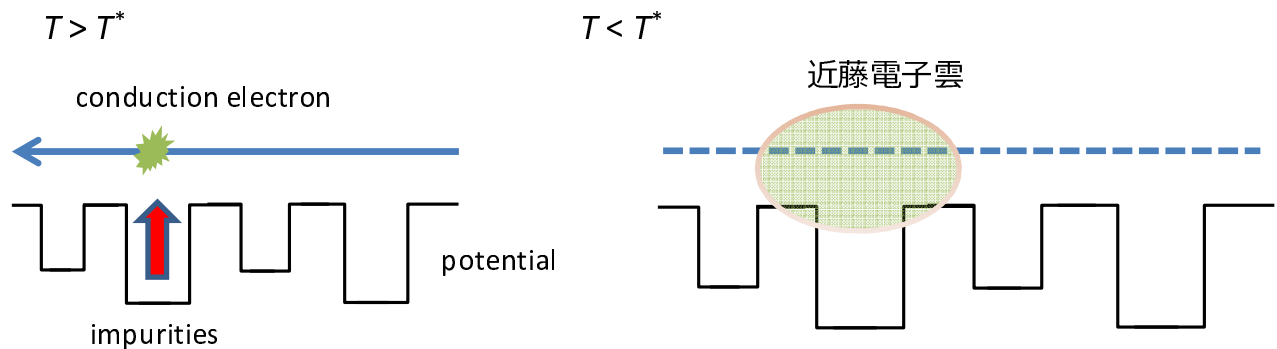


図 2.3 近藤効果の概念図。

$s$ - $d$  相互作用において近藤効果と後述の RKKY 相互作用は競合し、近藤効果が強ければ局在磁気モーメントを遮蔽し、RKKY 相互作用が強ければ局在モーメントを安定化させ磁気秩序が存在する。また一般的に希薄合金中の磁性不純物濃度を増やしていくと、磁性不純物間の RKKY 相互作用が強くなり近藤効果は現れない。

しかし Yb や Ce のような希土類においては濃度が高くても近藤効果を示すことがある。RKKY 相互作用はスピン  $S$  の大きさの 2 乗に比例するため、比較的  $S$  の値の小さい Ce、Yb ( $S = 1/2$ ) では RKKY 相互作用が小さく磁気秩序が起こりにくく近藤効果が起こりやすい。このような希土類化合物で近藤効果が起こることを高濃度近藤効果、これらの物質群を近藤格子系と呼ぶことがある。近藤格子系の電気抵抗は図 2.4 のように降温とともに  $-\ln T$  で増加し  $T_K$  で極大を持ったあと、低温まで減少し残留抵抗となる。  $T_K$  以下では周期配列している Yb や Ce は伝導電子と混成し、磁性不純物が希薄な場合の近

藤効果のように近藤電子雲を作る。そしてそのそれぞれの電子雲同士が重なり合い全体として伝導電子を作る (図 2.5)。そのため局在していた Yb や Ce イオンの  $f$  電子が引きずられて動くことができるようになる。4 $f$  電子が遍歴性を獲得したことで、金属としてのバンドを形成する。伝導電子は引きずられているため、伝導電子の有効質量は自由電子の約 1000 倍程度大きくなる場合がある。そのため近藤格子系は重い電子系とも呼ばれる。重い電子系は相互作用のせいで電子質量は重くなっているが自由に運動することができるフェルミ粒子と考えることができるためフェルミ液体とも呼ばれる。重い電子系での動きづらくなった自由電子は有効質量の大きなフェルミ粒子として取り扱え、低温において電気抵抗は  $\rho = \rho_0 + AT^2$  のように温度の 2 乗に従って変化する。また磁化率は Pauli 常磁性を示し、低温で帯磁率  $\chi$  はある一定値  $\chi_0$  をとる。電子比熱  $C/T$  は低温で降温と共に増大し、低温極限で一定値を取る。有効質量が大きいことで通常の金属と比較して、重い電子状態の磁化率や電子比熱係数  $\gamma$  は大きな値を持つ。

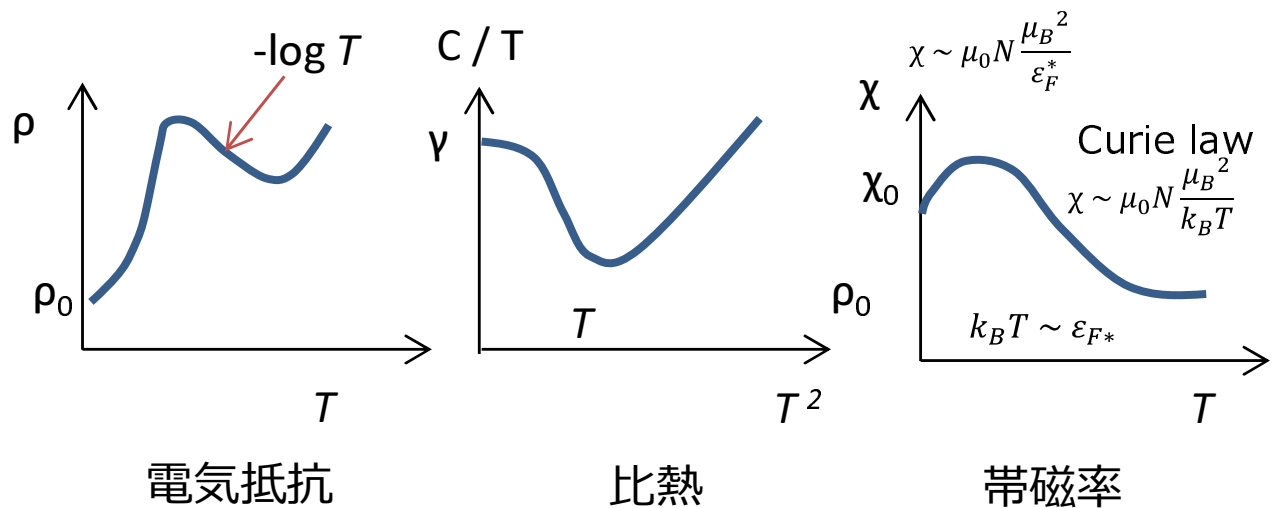


図 2.4 重い電子系の電気抵抗、比熱、磁化率の温度依存性。

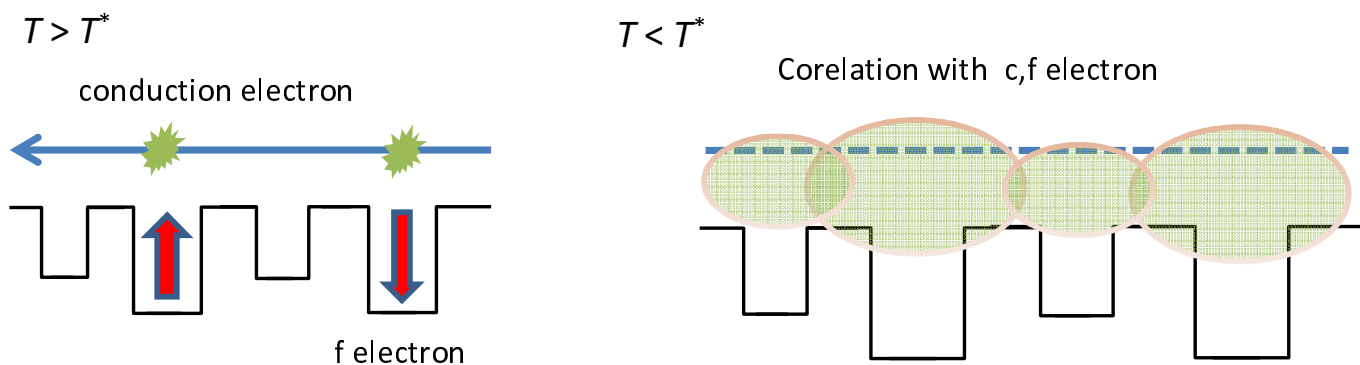


図 2.5 重い電子系の近藤温度前後での電子状態の概念図。

### 2.2.2 RKKY interaction

RKKY 相互作用も近藤効果と同様に局在モーメントと伝導電子間の  $s$ - $d$  相互作用が起源である。しかし近藤効果がモーメントを消す働きなのに対して、RKKY 相互作用は局在モーメントを安定化させようとする効果である。図 2.6 のように赤矢印 1 の局在スピンの周りの伝導電子のスピンの分極が近くの赤矢印 2 に反強磁性的に相互作用を起こす。そのため赤矢印 1 と赤矢印 2 に強磁性相関が起こる。しかし、やや距離のある赤矢印 3 に対しては反強磁性相関となる。結果として局在電子間に伝導電子を媒介にした強磁性や反強磁性相互作用が起こる。

局在磁気モーメントの距離を  $R$  とすると、相互作用定数  $J_{RKKY}$  は

$$J_{RKKY} \propto \frac{\sin(2k_F R) - 2k_F R \cos(2k_F R)}{(2k_F R)^4}$$

と表わせ、 $R$  によって大きさと符号が変化する。

元々 RKKY 相互作用は、金属の核スピンの強磁性や鉄金属の強磁性の起源として研究されてきた。そして Rudermann-Kittel の金属中の核スピン間相互作用 [16]、Kasuya の希土類の強磁性の研究 [17]、Yoshida の CuMn 希薄合金における局在スピンの伝導電子の分極 [18] の研究から研究者の頭文字をとって RKKY 相互作用と呼ばれるようになった。

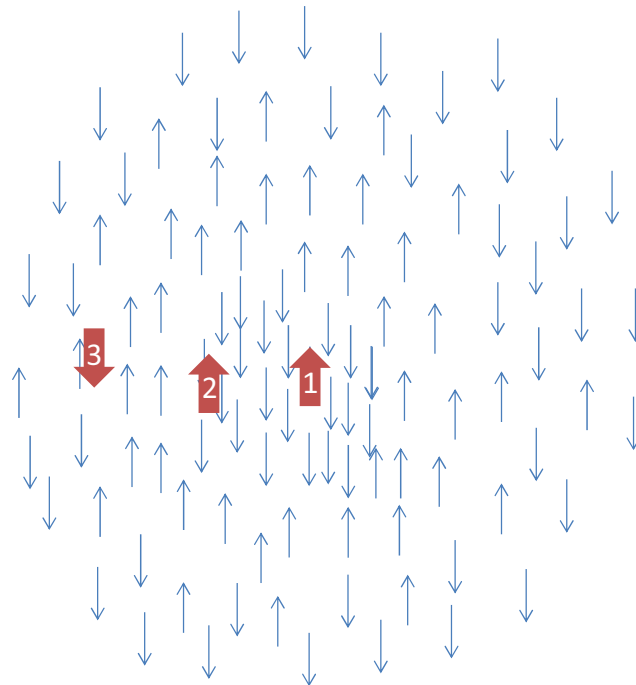


図 2.6 RKKY 相互作用の概念図。

### 2.2.3 量子臨界現象

$f$  電子と伝導電子の相互作用がある場合、基底状態は RKKY 相互作用と近藤効果の 2 つの相互作用の拮抗の結果、どちらの効果が強いかによって反強磁性状態又は重い電子状態が実現する。RKKY 相互作用によって局所的な  $f$  電子のモーメントが反強磁性的な振る舞いを示す。一方、近藤効果は  $f$  電子と伝導電子がお互いのモーメントを打ち消すように働き、重い電子系を形成する。この拮抗した 2 つの相互作用は Doniach 相図 [19] として表せることができる。

図 2.7 に Doniach 相図を示す。図の縦軸は温度、横軸は混成の強さを表す  $J_c f$  である。RKKY 相互作用が強い左側の領域と、近藤効果の大きい右側の領域に分かれており、 $T_{RKKY}$  と  $T_K$  の大小で決まる。 $T_{RKKY}$  が  $T_K$  と交わる点で転移温度は 0 K となる。その時の 0 K の状態を量子臨界点と呼ぶ。この量子臨界点では RKKY 相互作用と近藤効果が拮抗するため、別の基底状態が現れる。

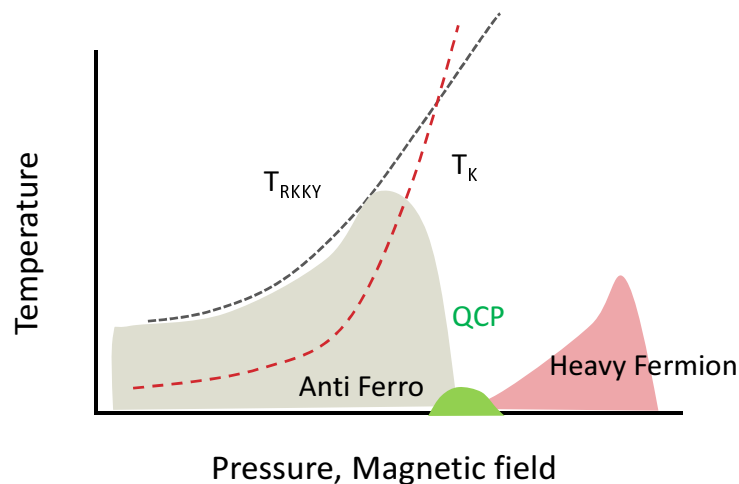


図 2.7 Doniach 相図。

実際に Doniach 相図の量子臨界点の近傍において、多くの物質で BCS 理論では説明できない非従来型の超伝導、非フェルミ液体などが発見されている。この超伝導はスピン揺らぎが起源だとされている。隣接するサイト上で逆向きスピンをもつ近藤効果から生じた準粒子間に引力的相関が生じ、それによって Cooper 対が形成される。スピン揺らぎの理論における物理量の異常は、実験結果を良く説明出来る。表 4.3.2 は代表的な非フェルミ液体性を示す  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$  の磁化率、電気抵抗、比熱である。前述した重い電子系の振る舞いと比べて低温での磁化率の増加、抵抗の温度依存性などに大きな違いが見られる。

	磁化率	電気抵抗	比熱 $C/T$
CeNi <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	$-\sqrt{T}$	$T^{3/2}$	$-\ln T$

表 2.1 [20, 21]

## 2.3 価数揺動と新しい臨界現象

### 2.3.1 価数揺動

重い電子系の物質は  $f$  電子が  $c$ - $f$  混成及び近藤効果によって遍歴性を持った系であるが、ほとんど局在した状態であると考えられ、希土類イオンの価数は整数として扱われる場合がほとんどである。しかし実際には  $f$  電子軌道の電子占有率は 100 パーセントより僅かに低く、価数は厳密には整数からずれている。

$c$ - $f$  混成が強い場合に重い電子系の中には温度や圧力、磁場などで希土類イオンの価数が変化するものが存在し、価数揺動物質と呼ばれる。例えば Yb イオンは通常 Yb<sup>3+</sup> として化合物の中に存在しているがこの 3+ が 2.9+ など非整数になる。このことは伝導電子と  $f$  電子との強い混成によって Yb<sup>3+</sup> と Yb<sup>2+</sup> の波動状態関数の量子力学的混成が生じ、結果として観測される価数が整数からずれた値となると理解することもできる。そのため Yb の場合価数が 3+ からのずれが大きいほど混成が強い状態であると理解できる。

価数揺動物質も低温においてパウリ常磁性を示すが、帯磁率は重い電子系と比べて小さい。パウリ常磁性を示す磁化率のピークの温度 ( $T_K$ ) は重い電子系が数 K であるのに対して、価数揺動物質は数 100 K に現れる。

これらのことは  $f$  電子と伝導電子の混成が重い電子系とくらべて大きくなっているためであると解釈できる。そのためよりモーメントが出づらく、混成のエネルギースケールも大きくなる。

価数揺動物質の例として YbAl<sub>3</sub> が挙げられる [22]。価数は Yb<sup>2.71+</sup> で大きく揺動している [23]。磁化率の結果が図 2.8 であるが、キュリー常磁性的な状態が高温から 100 K 程度まで見られ、そこから低温になり、ブロードなピークを持って一定値となる。これは重い電子系でも見られる磁化率の振る舞いであるが、ピークを持つ温度が重い電子系と比べて 2 桁程度大きいことが特徴である。これを単純に近藤温度として見ることは難しいが、温度スケールが 10 から 100 倍程度になっている。また比熱においても 100 K 程度にピークを持ち、磁化率に見られる高い近藤温度を示している。実際 YbAl<sub>3</sub> の  $T_K$  は 670 K [22] だと見積もられており、強い混成を示唆している。



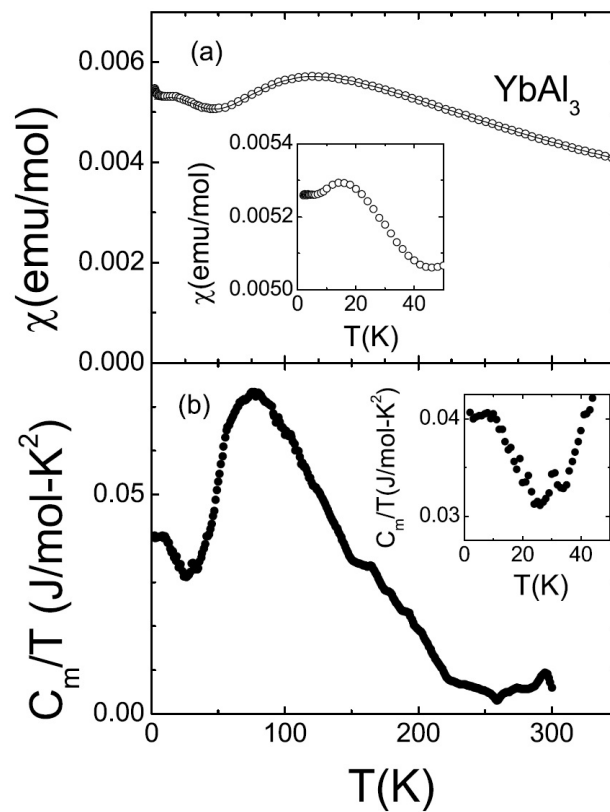


図 2.8 価数揺動物質  $\text{YbAl}_3$  の磁化率と比熱の温度依存性。図は [22] より転記。

### 2.3.2 価数の量子臨界現象

Ce や Yb 系重い電子系では、圧力や磁場下で RKKY 相互作用による磁気秩序と近藤効果による重い電子系の拮抗する磁氣的な量子臨界点が出現し、「スピン揺らぎの量子臨界現象」の理論に従うと考えられている [1, 2, 3]。しかし最近になりこの従来の磁気量子臨界現象とは異なる量子臨界現象が発見され注目を集めている。渡辺、三宅らはこの非従来型量子臨界現象は Ce、Yb の価数の揺らぎが原因ではないかという理論を提案し、最新のトピックとなっている [24, 25, 9, 8, 26]。この項では、新しい量子臨界現象、価数揺らぎの量子臨界現象について簡単に説明する。

非従来型量子臨界現象は、2000 年に  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  において発見された [27]。この物質は 70 mK で反強磁性転移を起こすが、転移温度よりも高温での常磁性相で従来の磁気量子現象の振る舞いから外れており、新しい量子臨界現象であることがわかった。

同様の振る舞いは組成を変えることで転移温度を 0 K にした  $\text{YbRh}_2(\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_2$  [30]、本研究テーマの物質である Yb 系重い電子系で初めての超伝導物質である  $\beta\text{-YbAlB}_4$  [4, 29] でも発見されている。

これらの物質の特徴は低温で重い電子系での一定値に収束する振る舞いとは違い、磁

	磁化率	電気抵抗	比熱 $C/T$
$\text{YbRh}_2\text{Si}_2$	$T^{-0.6}$	$T$	$-\ln T$
$\beta\text{-YbAlB}_4$	$T^{-0.5}$	$T^{1.5}$	$-\ln T$

表 2.2 [5, 28, 29, 4]

化率、電気比熱係数が表 2.2 のように増大し、電気抵抗も低温でフェルミ液体の振る舞い ( $\propto T^2$ ) から外れている (非フェルミ液体)。また低温でのウィルソン比も重い電子系の特徴である  $R_W = 2$  よりも大きな値となっている。さらに  $\beta\text{-YbAlB}_4$  は価数が  $\text{Yb}^{3+}$  から大きく離れた  $\text{Yb}^{2.75+}$  [31] であることがわかり、従来型で価数が大きく変化している物質がないことから、この系における価数の役割に注目が集まっている。

渡辺、三宅らは価数の量子臨界現象を説明するために重い電子系の基本的なモデルであるアンダーソンモデルに  $f$  電子と伝導電子の斥力 ( $U_{fc}$ ) を取り入れることで拡張している。この  $f$  電子と伝導電子の斥力が一次の価数転移の起源となる。この拡張されたアンダーソンモデルから、低温での非フェルミ液体性や、温度や磁場による価数転移を伴う相転移をよく説明出来る。

図 2.9 は計算された  $f$  準位  $\epsilon_f$ 、軌道間斥力  $U_{fc}$ 、温度  $T$  での相図である。(a) は  $T = 0$  での相図である。赤色の一次転移線と緑点線のクロスオーバー線によって価数揺動物質 (Mixed Valence) と重い電子系 (Kondo) が分けられている。その 2 つの線の境界点が一次転移とクロスオーバーの境界で量子臨界終点 (QCEP) となる。量子臨界終点近傍では非フェルミ液体および超伝導が発現することが計算されており、赤い領域となっている [9]。  $\epsilon_f$  は  $f$  電子のエネルギー位置であり、重い電子系ではフェルミエネルギー以下に存在するため、大きくなるとフェルミエネルギー近傍において伝導電子と混成することで価数揺動的になり、小さくなるとより  $f$  電子が局在的になるため重い電子系となる。また  $U_{fc}$  は  $f$  電子と伝導電子との距離に比例するため、価数揺動が強い領域では  $f$  準位がフェルミエネルギー近傍に位置するため大きくなり、重い電子系のようにフェルミエネルギーよりも小さい場合は  $U_{fc}$  も小さい。

この  $\epsilon_f$  と  $U_{fc}$  は圧力によって変化する。例えば Ce 系において局在的な比較的  $U_{fc}$  が小さく  $\epsilon_f$  も小さい場合を考える。圧力によって体積が小さくなるため、電子半径の小さい  $\text{Ce}^{4+}$  方向に変化する。 $\text{Ce}^{4+}$  になるためには  $f$  準位がフェルミエネルギー近傍にある必要があるため、 $U_{fc}$  も大きくなる。そのため Ce 系では圧力によって価数転移を伴う重い電子系から価数揺動へ相転移する。その時図 2.9(a)(A),(B) のようにスタートする位置によって一次転移かクロスオーバーかが変わってくる。また QCEP 近傍を通った場合は非フェルミ液体や超伝導等の異常が見られる。Yb 系では圧力によって半径を小さくすると磁気的な  $\text{Yb}^{3+}$  方向に価数変化が起こるため、図の矢印とは逆方向に圧力変化する。

図 2.9(b) は縦軸が温度になった三次元相図である。温度においても一次転移とクロスオーバー面が現れる。拡張周期アンダーソンモデルでは物質の量子臨界点は  $T = 0$  面の

どこかにポイントされていて、そのポイントから温度方向に線を伸ばし価数の一次転移面かクロスオーバー面にタッチしたところの温度で価数変化をすることを考えられている。

一般的に Yb や Ce などは  $U_{fc}$  が小さい傾向があるため、断面 (A) の領域のように一次転移を起こす物質は少ないが単体 Ce がここに位置すると考えられている。Ce の温度圧力相図は図 2.13(a) で  $T = 300$  K で価数が  $\text{Ce}^{3.03+}$  ( $\gamma$  相) から  $\text{Ce}^{3.14+}$  ( $\alpha$  相) に相転移する。

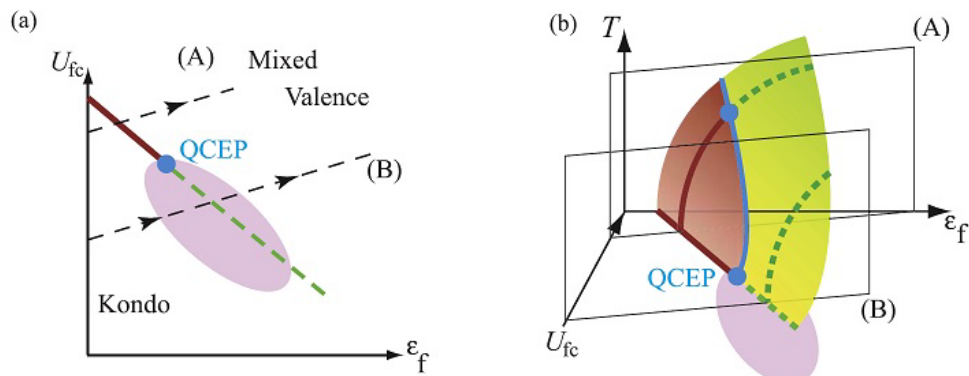


図 2.9 価数の量子臨界の理論における拡張されたアンダーソン模型の (a) $T=0$  での断面図、(b) 全温度での相図。赤が一次転移面、黄色がクロスオーバー面を示す。[26] より転記

またゼーマン項を取り入れることで磁場効果も計算されている。磁場印加によって  $T = 0$  における量子臨界終点が図 2.10 のように移動するということがわかった。重要なことは Kondo と Mixed Valence の領域が磁場によって変化することである。

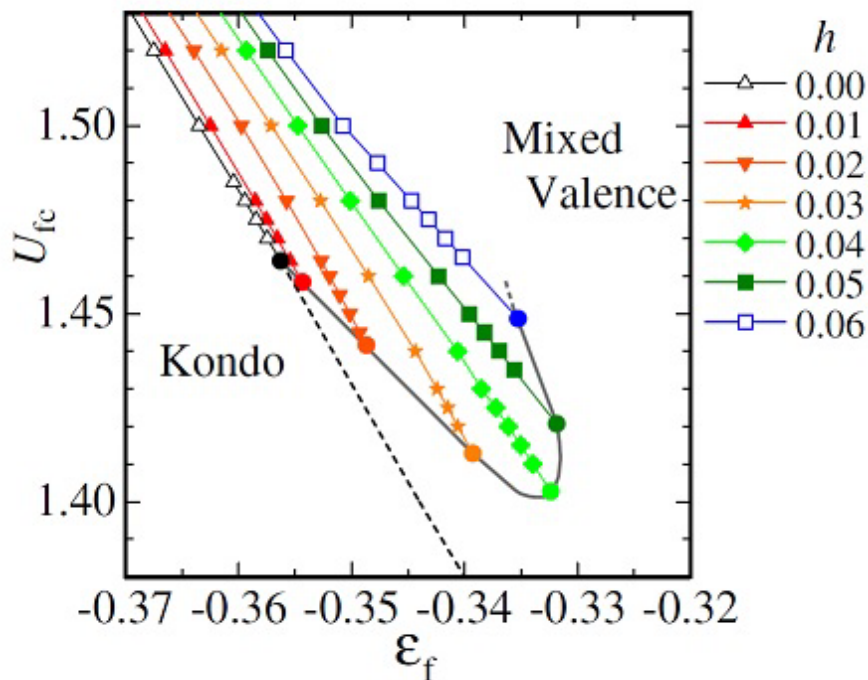


図 2.10 拡張アンダーソン模型における臨界点の磁場依存性。磁場によって臨界点が移動し、重い電子系と価数揺動物質の境界が変わる。[25] より転記

前述のように物質は  $U_{fc}$  と  $\epsilon_f$  が決まっているため、この相図のどこかに一点存在する。磁場によって臨界線が移動し、物質が位置している点を通じた時に Mixed valence から Kondo への価数転移を伴う相転移が起こる (図 2.11)。図 2.11(b) の星印のように量子臨界終点近傍周辺に物質が存在した場合、小さい磁場で価数のクロスオーバーラインが横切る。また温度も含めた三次元相図も計算されており図 2.11(a) である。この相図からわかることは、ゼロ磁場下では温度で価数転移面を通過せず、温度による価数転移のない物質であっても磁場によって価数転移を起こす可能性があるということである。

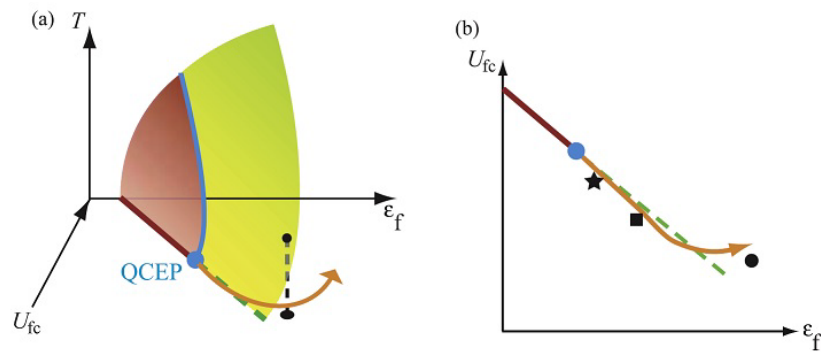


図 2.11 価数の量子臨界点 (面) の磁場効果。(a) は三次元相図で (b) は  $T=0$  での相図。黒印はある物質を示しており、臨界点に近い星や四角は少ない磁場で価数揺動物質から重い電子系へ転移するが、丸印は強い磁場が必要となる。[26] より転記

この量子臨界点では磁化率も発散するメタ磁性が生じる。例えば 30 T でメタ磁性が起こる  $\text{YbInCu}_4$ [32] は比較的  $U_{fc}$  が大きいため、価数の一次転移面が通過するため価数の一次転移が起こる。また 32 T で価数の増加を伴いメタ磁性が起こる  $\text{YbAgCu}_4$ [33] は図 2.11 の黒丸に位置しているためゼロ磁場では価数揺動状態にあるが、磁場をかけることで量子臨界点が移動し、そのポイントが通過した場合にメタ磁性が起こり価数のクロスオーバーが起こると考えられる。量子臨界点に近い物質 (図 2.11(b) 黒星や黒四角) では小さな磁場で価数転移を見ることが可能で、より遠い所 (図 2.11(b) 黒丸) では大きな磁場が必要である。

温度磁場相図は図 2.12 のようになる。温度によって臨界磁場が変化し、低温ではより強い磁場が必要となる。これは  $\text{YbAgCu}_4$ 、 $\text{YbInCu}_4$  の価数転移磁場と温度相図においても測定されている [32, 33]。

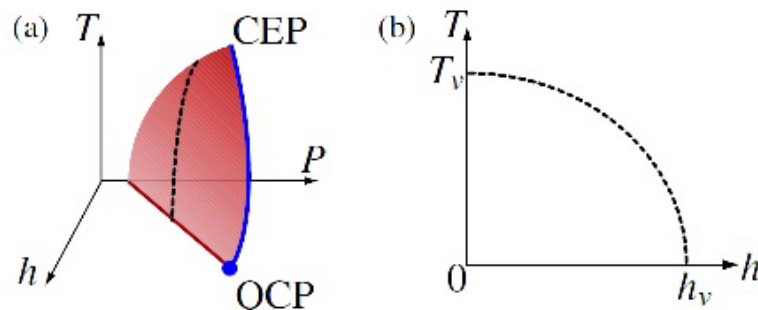


図 2.12 価数の量子臨界の理論における価数転移磁場と温度相図。[25] より転記

従来は価数揺動と重い電子系は混成の強さが違うだけでほぼ同じものだと考えられてきた。しかしこの理論では強い混成のある価数揺動状態と、やや混成の弱い重い電子系が電

子間斥力が別の相であることを示している。つまりドニアック相図で得られる磁気秩序と近藤効果との臨界点以外に、より強い近藤効果が効いた領域にも臨界点があることを指摘している。

ここで価数の量子臨界の理論と磁気量子臨界点との関係について述べる。価数の量子臨界点と磁気量子臨界点を制御するパラメータは  $c$ - $f$  混成強度である。図 2.13(b) は図 2.9(b) の断面 (B) の圧力温度相図である。これは  $c$ - $f$  混成強度が強い価数揺動状態の場合であり磁気量子臨界点  $P_c$  と価数クロスオーバー点  $P_v$  によって相が分けられている。この場合は磁気量子臨界点  $P_c$  よりも  $P_v$  は大きくなる。

ここで  $c$ - $f$  混成を弱くしていくと  $P_c$  が高圧側に  $P_v$  が低圧側に移動し、図 2.13(c) のように  $P_c = P_v$  が実現する。臨界点近傍では価数の揺らぎによって非フェルミ液体性を示す領域が現れる (赤枠)。これによって磁気量子臨界点と価数クロスオーバー点が一一致が起こり、YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> などの新奇的な量子臨界物質の相図を良く再現する。

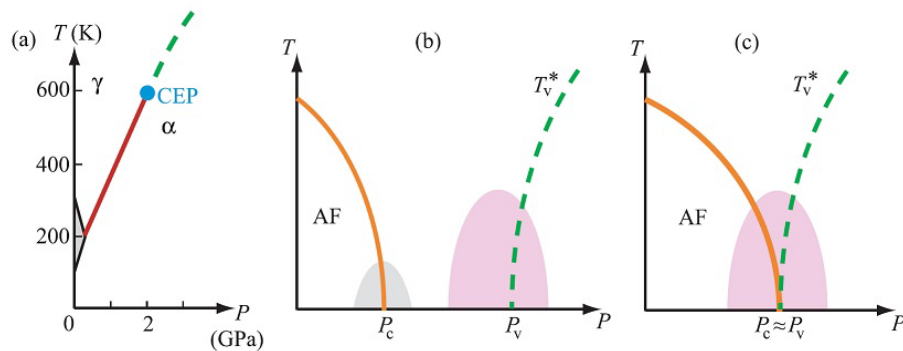


図 2.13 (a) 単体 Ce の温度圧力相図、(b) 混成が強くと、 $P_c$  と  $P_v$  が離れた場合 (c) 混成が弱くと、 $P_c$  と  $P_v$  が一致した場合。[26] より転記

## 2.4 価数揺動と近藤絶縁体

前節までに述べたように重い電子系の基底状態は、近藤一重項が物質全体に広がった状態 (コヒーレント状態) である。これは  $4f$  電子と伝導電子が一体化した準粒子が、結晶中を移動する金属と考えることができる。

しかし重い電子系の物質群と同様の組成でありながら、高温では重い電子系と同様に常磁性金属でありながら、低温でキャリア数が極端に少なくなり、非磁性になる物質群が存在し、近藤絶縁体と呼ばれている。

代表的な物質として SmB<sub>6</sub>、YbB<sub>12</sub>、Ce<sub>3</sub>Pt<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub> などがある。図 2.14 に SmB<sub>6</sub> の電気抵抗の温度依存性を示す。50 K 以上では金属的であるが、50 K 以下から電気抵抗が半導体的に大きくなる。ホール抵抗の測定からも低温でキャリア数が減少していることがわかっている。電気抵抗やホール抵抗の温度依存性からエネルギーギャップが見積もること

ができ、数 10 から数 100 K 程度である。

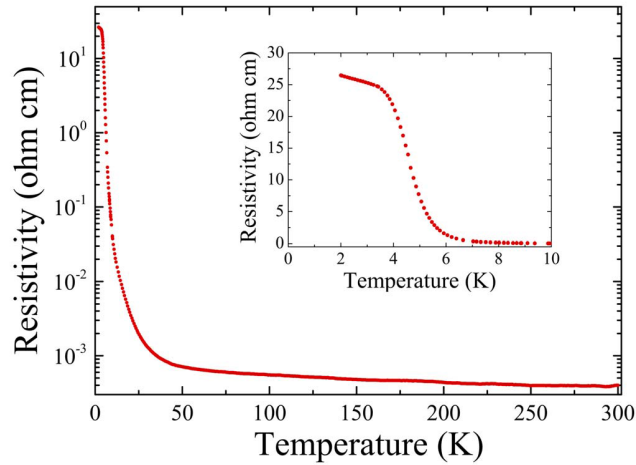


図 2.14 近藤絶縁体  $\text{SmB}_6$  の電気抵抗の温度依存性。図は [34] から転記。

近藤絶縁体において重要であることは、強い  $c$ - $f$  混成がエネルギーギャップの起源だと考えられていることである。図 2.15 に  $\text{SmB}_6$  の Sm 価数の温度依存性を示す。価数は室温でも整数価数ではなく、温度減少で価数が小さくなる。150 K 以下ではさらに価数が減少し、近藤絶縁体状態では強い価数揺動状態である。

強い混成は近藤効果によって  $f$  電子の磁気モーメントを強く遮蔽するため、非磁性の状態をつくると考えるのは自然である。しかし前述の強い価数揺動は一般的に金属状態である。価数揺動金属と価数揺動近藤絶縁体の違いが、どのような物理的機構によって生じているのかはこれまで十分明らかになっていない。

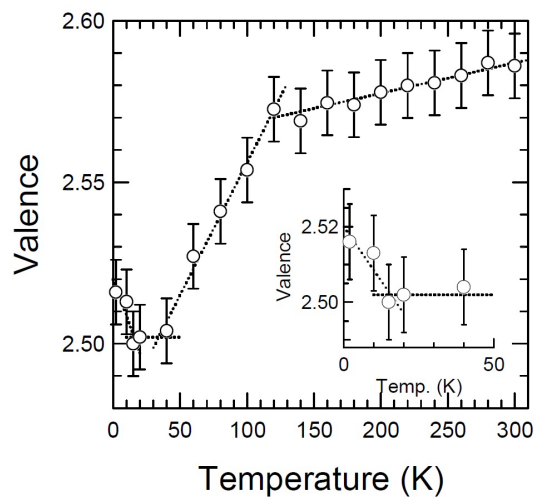


図 2.15 近藤絶縁体  $\text{SmB}_6$  の価数の温度依存性。

## 2.5 価数揺動と Doniach 相図

ここまで述べたことをまとめると図 2.16 となる。従来の重い電子系では、近藤効果と RKKY 相互作用の拮抗が臨界現象に重要であった。しかし最近ではより近藤効果の強い領域でも量子臨界点が存在することが明らかになった。さらに従来重い電子系と価数揺動物質は、 $T_K$  の大小は異なるが本質的な電子状態は類似しているであると考えられていたが、この 2 つに価数を秩序変数とした相転移及び臨界点がありうると議論されている。

また価数揺動領域では近藤絶縁体状態も存在する。このように強い価数揺動が弱い混成状態とは異なる、様々な基底状態を作るため興味深い。

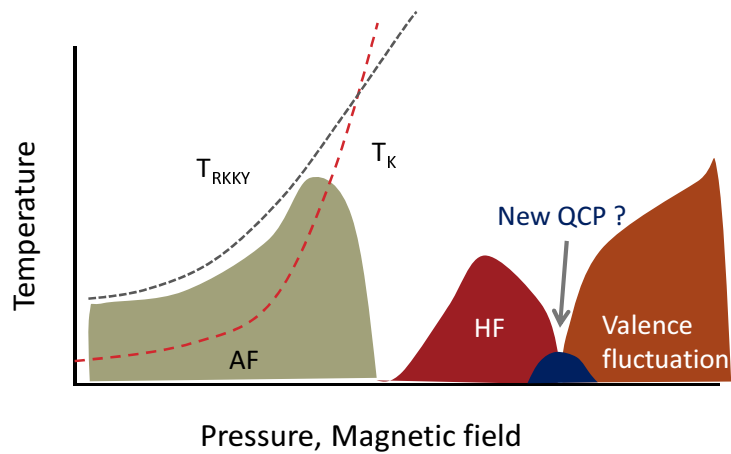


図 2.16 価数の量子臨界点を考慮した Doniach 相図の概念図



## 第 3 章

# 近藤絶縁体 $\text{YbB}_{12}$ の諸物性

本章では近藤絶縁体  $\text{YbB}_{12}$  のこれまで行われてきた研究を紹介する。

### 3.1 基礎物性

近藤絶縁体  $\text{YbB}_{12}$  は 1983 年に Kasaya らによって発見された。図 3.1 に結晶構造を示す [35]。NaCl 型面心立方格子の結晶構造をとり、Na サイトに Yb、Cl サイトに  $\text{B}_{12}$  クラスタが配置される。 $\text{B}_{12}$  クラスタは正八面体となり、価電子は  $2s^2, 2p^1$  となる。

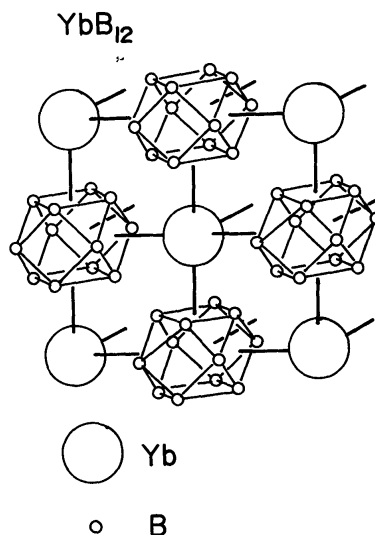


図 3.1  $\text{YbB}_{12}$  の結晶構造。NaCl 型の結晶構造を取る。図が [35] から転記。

図 3.2 に電気抵抗、ホール抵抗の温度依存性を示す [36]。電気抵抗は高温では金属的であるが、低温で半導体的な電気抵抗の増大が見られる。この半導体的な振る舞いはホール

抵抗の温度依存性からもわかり、キャリア数換算で高温では多く、低温で少ない。

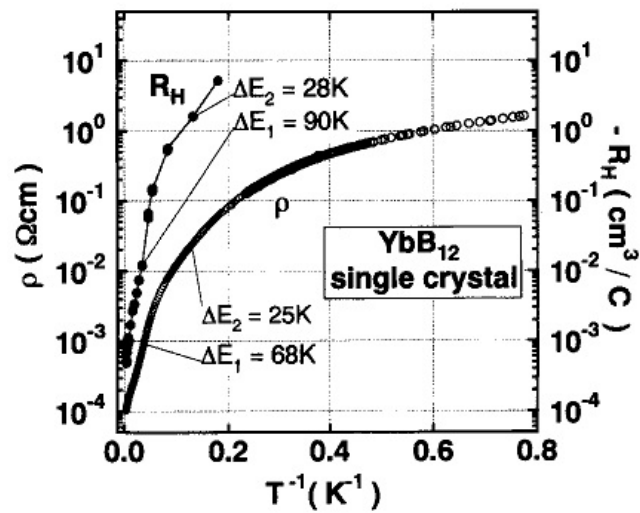


図 3.2 YbB<sub>12</sub> の電気抵抗の温度依存性。図が [36] から転記。

また図 3.3 に磁化率の温度依存性を示す [36]。室温程度から約 100 K までは降温とともにキュリー常磁性の磁化率の増大が見られる。しかし 100 K 以下では磁化率は急激に減少する。最低温度付近で磁化率は増大するが、これは不純物の影響であることが NMR 測定からわかっており、低温で非磁性となる。

これらのことから高温では常磁性金属で、低温では電荷、スピンギャップをもつ絶縁体 (半導体) であると考えられている。

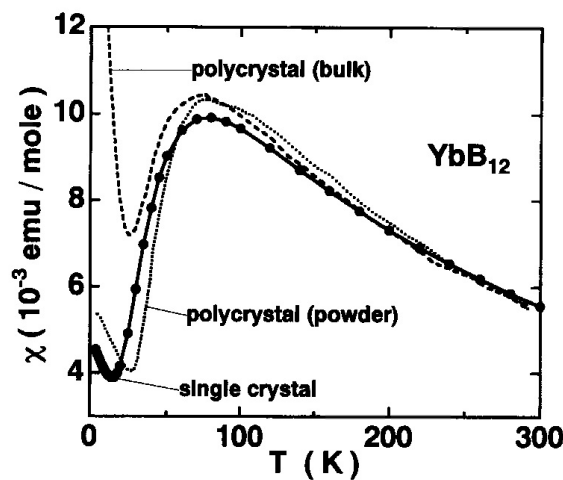


図 3.3 YbB<sub>12</sub> の磁化率の温度依存性。図が [36] から転記。

図 3.4 に比熱測定の結果を示す [37]。50 K, 250 K 程度にブロードなピークを持つ。50

K のピークは常磁性金属から近藤絶縁体への転移に伴うピークである。また 250 K のピークは結晶場分裂によるピークだと考えられており、実際後述する中性子非弾性散乱測定から得られた結晶場分裂は、磁気基底状態が  $\Gamma_8$  で励起状態は  $\Gamma_6$ 、 $\Gamma_7$  がほぼ縮退し、23 meV 離れている [38]。そのため 250 K のピークとエネルギー的に良い一致を示す。

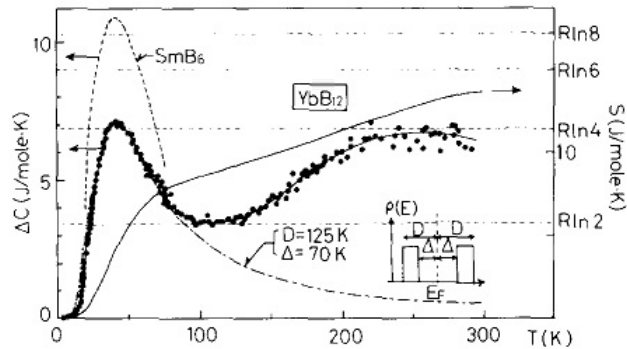


図 3.4  $\text{YbB}_{12}$  の比熱の温度依存性。[37] から転記。

エントロピーは低温でほぼ 0 で 100 K 程度までに金属化することから大きく上昇する。300 K では  $\Gamma_8$  基底状態から期待されるエントロピー  $R \ln 4$  を超えることがわかっている。また最低温度における比熱の値は絶縁体であるため小さい。

## 3.2 価数

$\text{YbB}_{12}$  の注目すべき点として、価数揺動が挙げられる。図 3.5 に Yb の価数の温度依存性を示す [39]。測定最低温度では測定法によって値は違うものの  $\text{Yb}^{2.9+}$  程度と整数価数からのズレが観測されている。重い電子系において価数揺動は混成の強さと密接に関係しており、整数価数からのズレの大きさは混成の強さに比例する。そのため、近藤絶縁体においても強い混成がギャップの起源に重要であると考えられている。

また 200 K においても価数は  $\text{Yb}^{3+}$  にならないことも特徴で、強い価数揺動、混成を示唆している。この高温においても価数揺動によって Yb イオンの自由度が下がることが、前節での高温でのエントロピーが Yb 自由イオンから期待される  $R \ln 8$  よりも小さい理由だと考えられる。

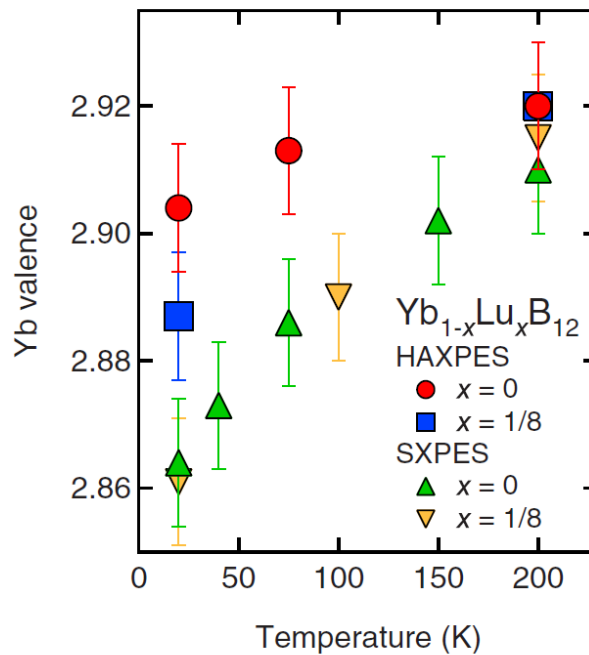


図 3.5  $\text{YbB}_{12}$  の価数の温度依存性。[39] から転記。

一般的に価数揺動物質に磁場をかけると、磁気モーメントが出やすい価数に変化する。 $\text{Yb}$  の場合は  $\text{Yb}^{3+}$  ( $J = 7/2$ ) 方向に変化する。混成が小さい場合は、価数は磁場に敏感で低磁場で変化が観測される。しかし混成が強い場合は、強い磁場が必要となる。

図 3.6 に  $\text{YbB}_{12}$  と別の典型的な近藤絶縁体である  $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$  の X 線吸収の磁場依存性を示す [40]。X 線吸収は  $\text{Yb}^{2+}$  又は  $\text{Ce}^{4+}$  の成分が磁場で  $\text{Yb}^{3+}$  又は  $\text{Ce}^{3+}$  に変化した場合にスペクトルの変化が期待される X 線エネルギーで測定されており、少なくとも 50 T までに価数変化は見られない又は大きく変化しないことがわかる。

このことから近藤絶縁体は強い混成 (近藤効果) があることが示唆され、50 T 程度では混成は解けないと考えられる。

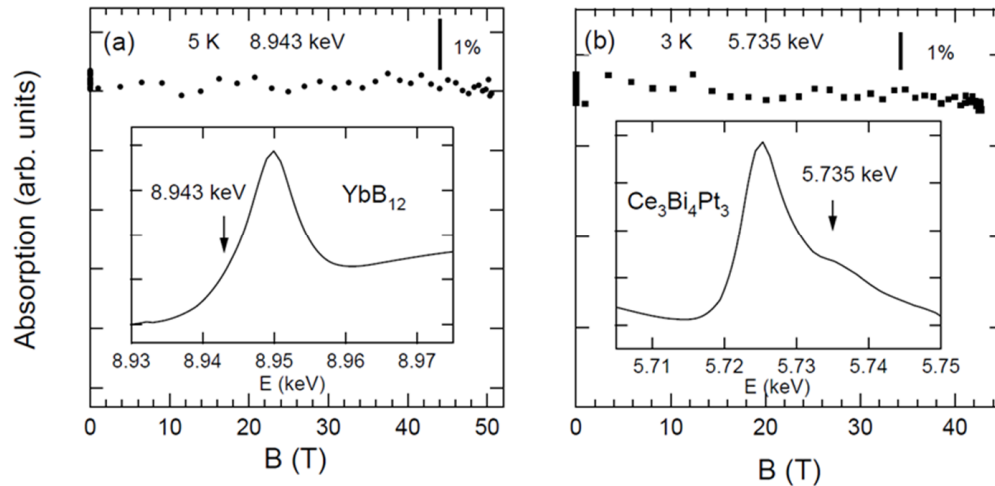


図 3.6  $\text{YbB}_{12}$  の X 線吸収分光の磁場依存性。[40] から転記。

### 3.3 電荷ギャップ

近藤絶縁体  $\text{YbB}_{12}$  は 15 meV の電荷ギャップを持つ。光電子分光測定 [41] による電子状態密度 (DOS) の測定から低温で 15 meV にピーク構造を持ち、フェルミエネルギーから 15 meV まで強度が小さくギャップ的な構造が観測されている。この 15 meV のピーク強度は 110 K 程度から発達しており同時にフェルミエネルギーの強度もその温度から減少していく。またこの 15 meV 以外に 25 meV, 30 meV, 45 meV にもピーク構造が見られ、30 meV, 45 meV はそれぞれ結晶場、 $4f(J=7/2)$  に関連するピークだと議論されている。興味深いのは 25 meV のピークが 200 K 以下で発達し、この物質の近藤温度と考えられている 240 K と近いことである。このことから近藤効果に起因する擬ギャップだと予想しており、ゼロ磁場で  $\text{YbB}_{12}$  は 2 つの (擬) ギャップを持つ考えられている [41]。

このような 2 つのギャップ構造は抵抗やホール抵抗の温度依存性の測定において、アレニウスプロットが 2 つの温度範囲でできることから予想されており [36]、DOS に 2 つのギャップ的な構造を示唆している。

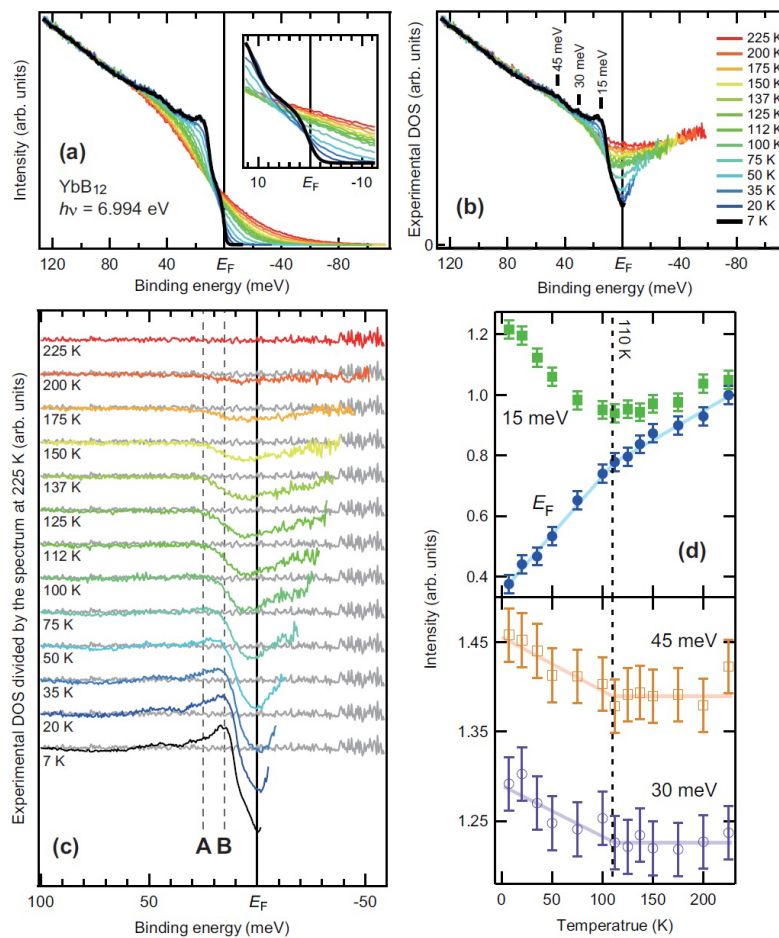


図 3.7  $\text{YbB}_{12}$  の高電子分光測定。[41] より転記。

同様に光学伝導度測定 [42] でも 20 K 以下において 15 meV 以下で光学伝導度スペクトルがほぼ 0 となりギャップ構造が見られる。また 20 meV, 40 meV にも異常が見られる。

このような電荷ギャップは  $cf$  混成ギャップと呼ばれ、最も単純には以下のように説明される。4f 電子は局在的であるため、 $k$  空間において分散はほぼなく、一定値である。また伝導電子には分散があるため、その 2 つのバンドには重なりがある。その 2 つのバンドの混成によってギャップが出来ると考えられる (図 3.9)

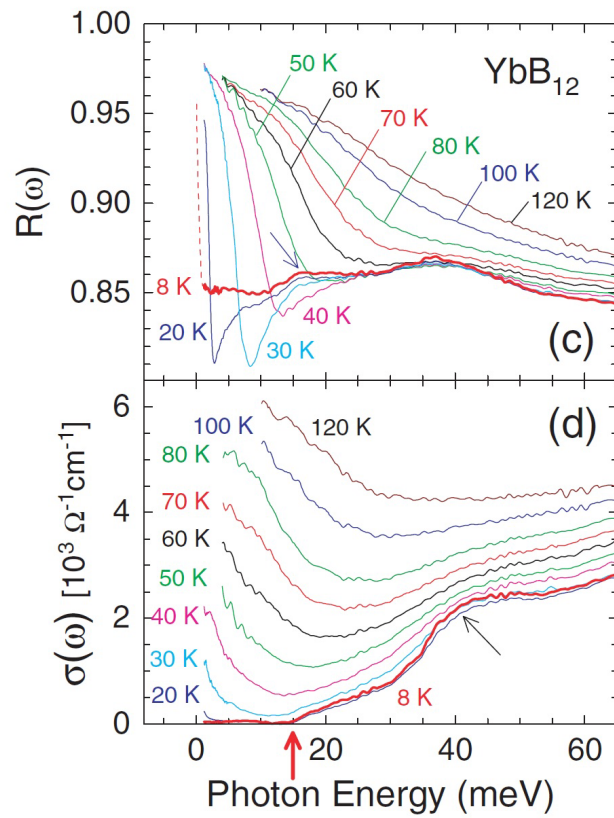


図 3.8  $\text{YbB}_{12}$  の光学伝導度測定の温度依存性。[42] より転記。

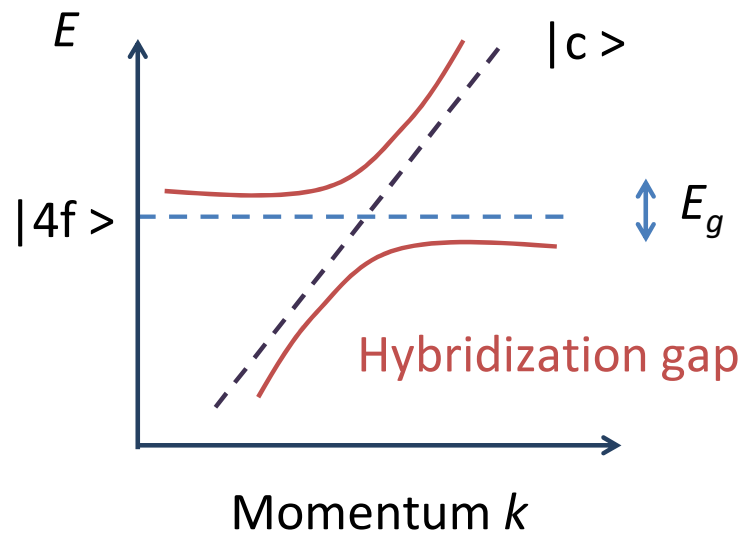


図 3.9 混成ギャップの機構。

### 3.4 スピンギャップ

興味深い点として  $\text{YbB}_{12}$  のスピンギャップも電荷ギャップと同じ  $15\text{meV}$  であることが挙げられる (図 3.12)[38]。

高温での中性子非弾性散乱によって  $f$  電子の結晶場分裂が明らかになった。基底状態が  $\Gamma_8$  で、 $23\text{meV}$  高いエネルギーに  $\Gamma_6$ 、 $\Gamma_7$  がほぼ縮退した状態である [38]。また、基底状態が  $\Gamma_8$  であることは、最近の光電子分光の線二色性スペクトルから確かめられている (図 3.10)[43]。

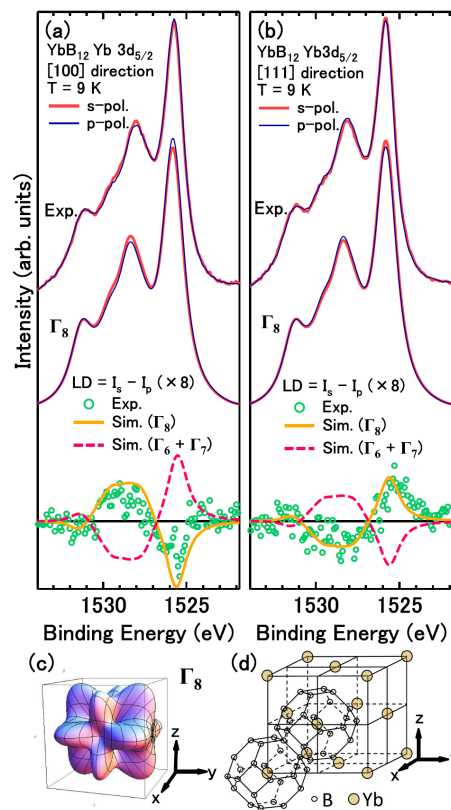


図 3.10  $\text{YbB}_{12}$  の光電子分光の線二色性スペクトル。[43] より転記。

中性子非弾性散乱測定では低温において、3つのピーク M1、M2、M3 が観測されている。M1、M2 が近藤一重項から磁気状態 ( $\Gamma_8$ ) の遷移である (図 3.12(a))。M1 は Yb 間の反強磁性相関にも関係している。M3 は結晶場と関連したピークであり、高温での結晶場分裂のエネルギー間隔を維持している。



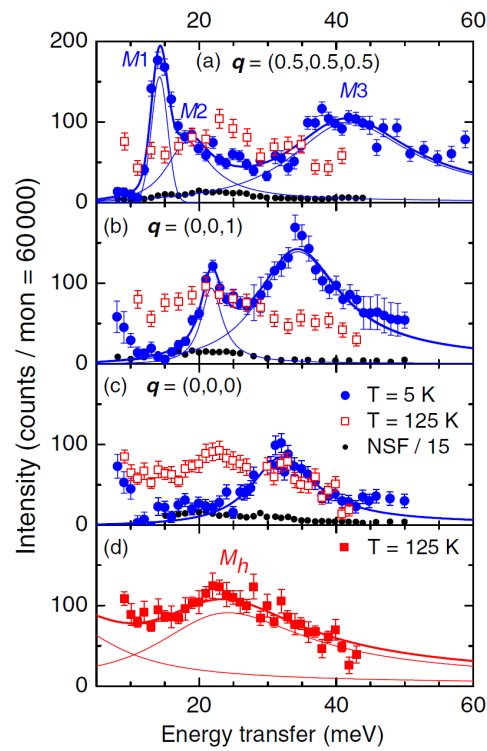


図 3.11  $\text{YbB}_{12}$  の中性子非弾性散乱。[38] より転記。

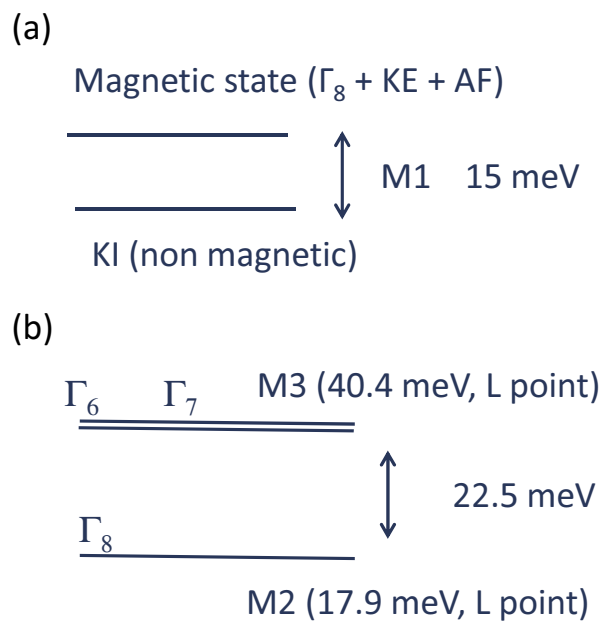


図 3.12 (a)  $\text{YbB}_{12}$  のスピンギャップと (b) 結晶場分裂。

### 3.5 ギャップの起源

ギャップの起源に関しては多くの議論があるが、ここでは Saso, Harima が提案した理論を紹介する [44]。図 3.9 で示したように、伝導バンドと  $4f$  バンドの縮退度が同じ場合、混成ギャップが出来る。ここで、図 3.13(a) のように  $4f$  バンドの縮退度が伝導バンドよりも大きい場合、図 3.13(b) のように混成ギャップは出来るが他の  $4f$  バンドのせいでギャップとならない。ここでは簡単のため  $4f$  バンドの縮退度が 2、伝導バンドの縮退度は 1 としている。同様に図 3.13(c) のように伝導バンドの縮退度 (2) が  $4f$  バンドの縮退度 (1) よりも大きい場合も、混成ギャップ以外に混成しない伝導バンドがあるためギャップとならない。つまり完全なギャップを作るためには、 $4f$  バンドと伝導バンドの縮退度が等しい必要がある。

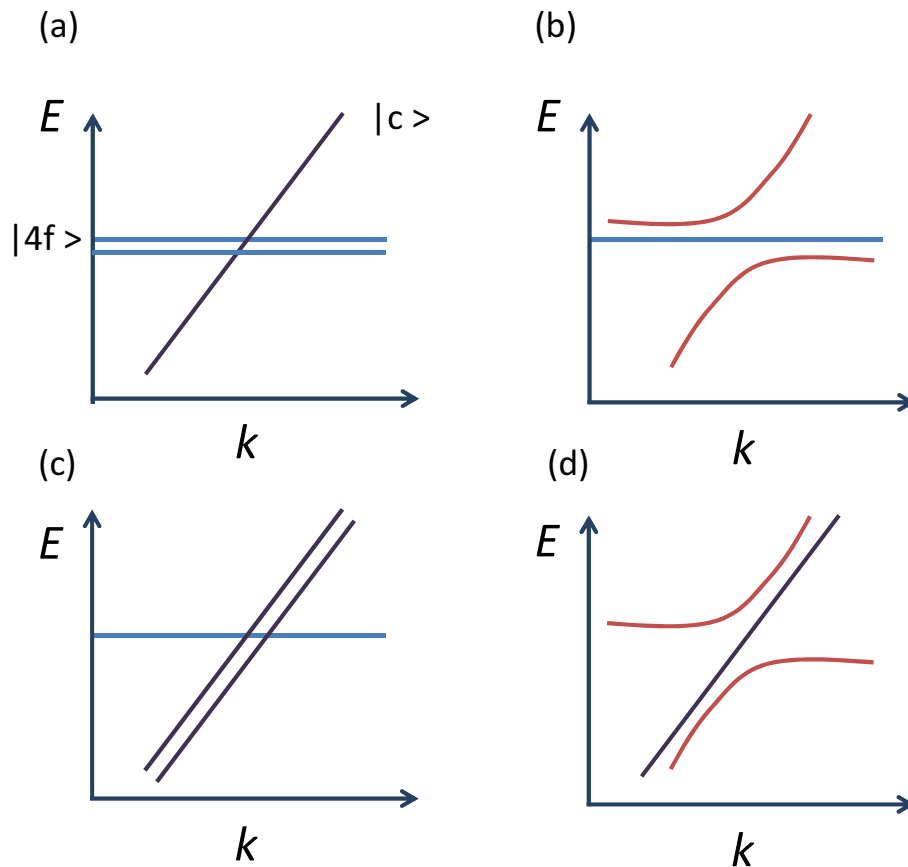


図 3.13 混成ギャップと縮退度。(a)  $4f$  バンドが伝導バンドよりも縮退が大きい場合。(b) 混成バンド、(c) 伝導バンドの縮退度の方が大きい場合、(d) 混成バンド。

$\text{YbB}_{12}$  の Yb の磁気基底状態  $\Gamma_8$  の縮退度は 4 である。また伝導電子は Yb の  $5d$  軌道で、 $B_{12}$  の  $2p$  軌道を媒体して  $4f$  軌道と混成する。 $5d$  軌道は  $t_{2g}$  軌道と  $e_g$  軌道に分裂しており、 $\text{YbB}_{12}$  においては  $t_{2g}$  軌道が基底状態である。 $t_{2g}$  軌道は  $xy, yz, zx$  の 3 つの軌道からなるが、計算では最安定点では 4 重縮退 (スピンも含む) となっている。その軌道

と  $4f$  の基底状態  $\Gamma_8$  が混成するときに、ギャップが開く (図 3.14(a))。仮に磁気基底状態が  $\Gamma_6$ 、 $\Gamma_7$  の場合は縮退度が 2 であるためギャップは開かない。厳密な強束縛近似から計算された DOS を図 3.14(b) に示す。 $\varepsilon = 0.88$  程度にバンドギャップが開き、また複数のピーク構造が見られる。DOS の形はフェルミエネルギーを境に対称的な構造ではない。

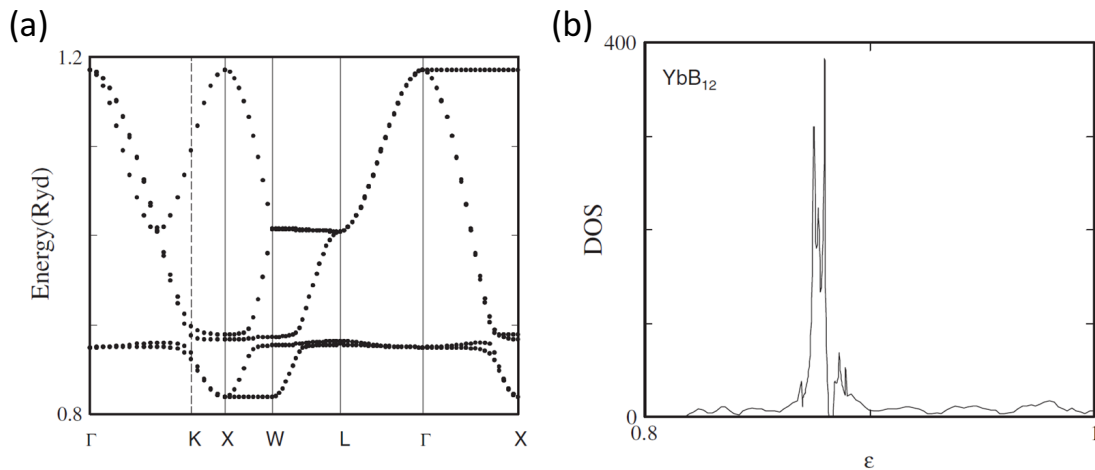


図 3.14 (a) $\text{YbB}_{12}$  の混成バンド。(b)DOS。[44] より転記。

### 3.6 絶縁体金属転移

$\text{YbB}_{12}$  は磁場によって絶縁体金属転移を起こす。図 3.15、図 3.16 に磁化測定と電気抵抗測定の結果を示す [45]。大きな特徴として 50 T 程度でメタ磁性を示すと同時に絶縁体金属転移を示す (図 3.16)。また方向依存性があることも特徴で  $[001][110][111]$  方向に磁場を印加した場合で転移磁場及び 68 T での磁化の値がそれぞれ異なる。 $[001]//B$  面では転移磁場は他の方向と比べて小さく 68 T での磁化の値も一番小さい。現在 68 T まで測定されているが、どの方向でも磁化の飽和は観測されていない。また金属転移後電気抵抗において 52 T 程度から 68 T までの約 16 T 程度の幅で抵抗値が変化しない振る舞いも観測されている。

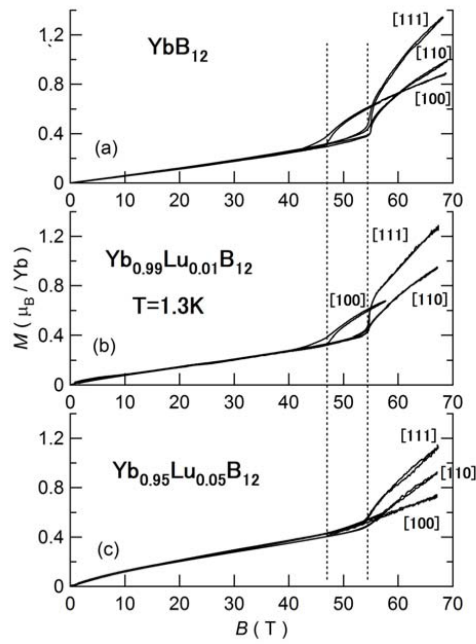


図 3.15  $\text{YbB}_{12}$  の強磁場磁化測定。[45] から転記。

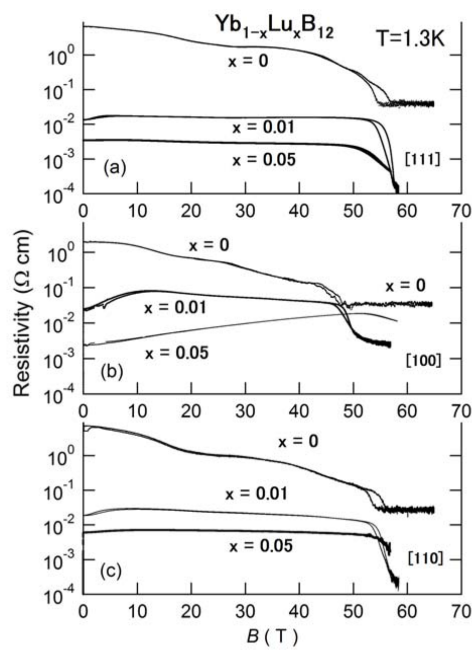


図 3.16  $\text{YbB}_{12}$  の強磁場電気抵抗測定。[45] から転記。

図 3.17 に電気抵抗の磁場、温度依存性を示す [46]。低温では転移が明瞭に見られるが、高温ではほとんど磁場依存性が見られない。また抵抗の磁場依存性は複雑な振動を転移磁場まで示す。また温度によって転移後の抵抗値も異なる。

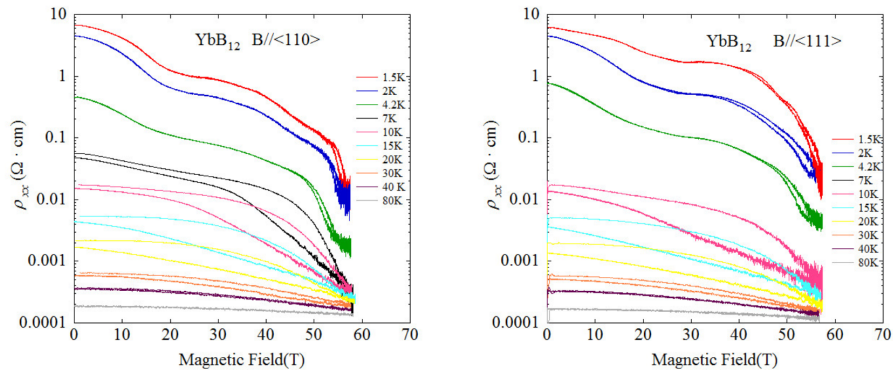


図 3.17  $\text{YbB}_{12}$  の強磁場電気抵抗。[46] から転記。

図 3.18 にホール抵抗の磁場依存性と磁化の比較を示す [46]。1.5 K, 4.2 K で振る舞いが大きく異なる。磁場によってホール抵抗は上昇するが、転移磁場近傍で大きく減少する。

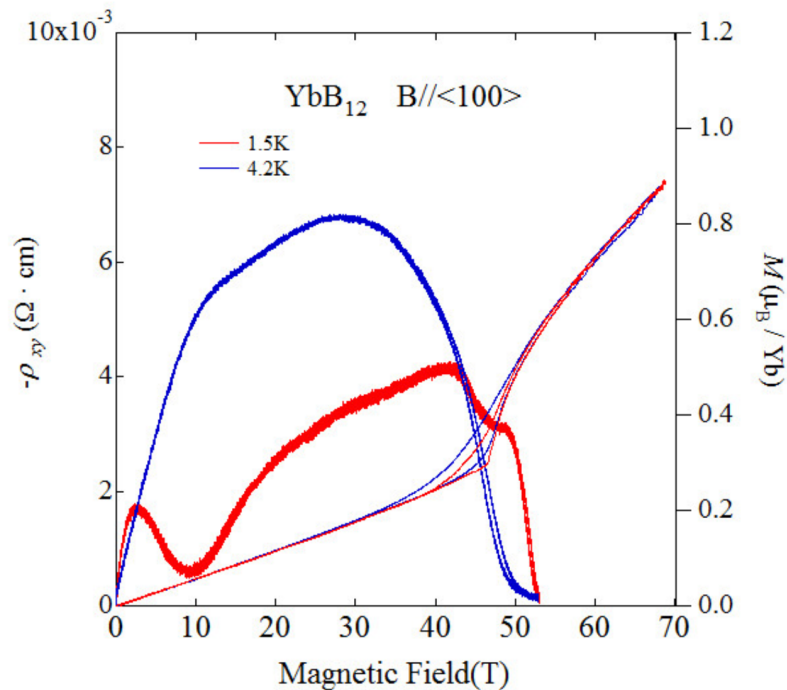


図 3.18  $\text{YbB}_{12}$  のホール抵抗の磁場依存性。[46] から転記。

このホール抵抗からキャリア数を見積もったものが図 3.19 である。それぞれの温度で

磁場によってキャリア数が増加しており、特に絶縁体金属転移においてはキャリア数の急激な増加が見られる。

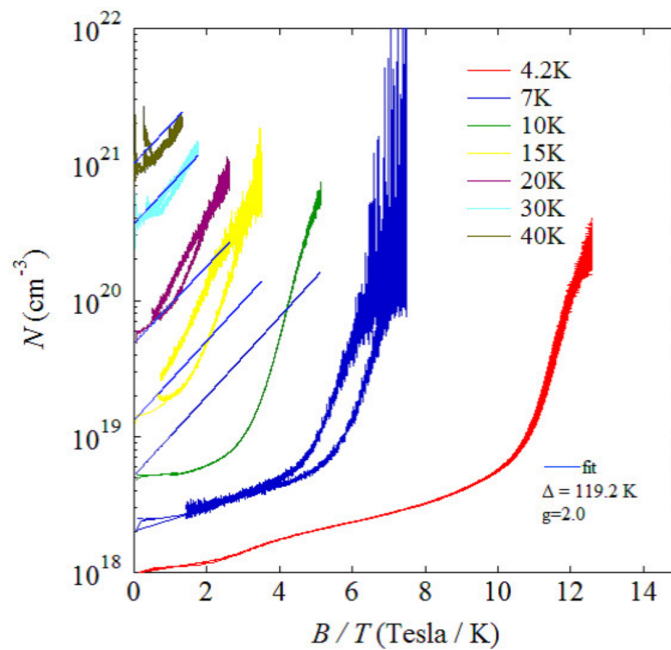


図 3.19  $\text{YbB}_{12}$  のホール抵抗から求めたキャリア数の磁場依存性。[46] から転記。

### 3.7 近藤絶縁体の磁場による絶縁体金属転移

磁場誘起絶縁体金属転移の起源についてこれまで明らかになっていることを述べる。

近藤絶縁体で最も単純な磁場誘起絶縁体金属転移のモデルはギャップの大きさ  $\Delta$  と近藤シングレットを形成するのに必要なエネルギー  $T_K$  が同じ大きさである場合である。この場合ゼーマンエネルギー  $E = \Delta = T_K$  の時、近藤シングレットが抑制され  $4f$  電子と伝導電子の混成が解かれ、混成由来のギャップが閉じ、常磁性金属への転移が起こることが考えられる。この場合磁場誘起金属相は常磁性金属相である。しかし現在近藤絶縁体においてギャップの大きさと近藤温度が同等の値になることの証拠は見つかっていない。

そのため近藤絶縁体における転移はバンドモデルで考えられる場合が多い。図 3.20 に一番単純な場合の状態密度を示す。横軸は電子の状態密度、縦軸はエネルギーである。 $cf$  混成によってバンドが出来た場合、そのフェルミ面に近い状態密度は  $f$  電子由来の性質をもち、シャープなピーク構造を持つと考えられる。またフェルミエネルギーにおいて状態密度がない場合は絶縁体となる。この状態密度は  $c$  電子と  $f$  電子が混じっているため、ゼーマン効果はそれぞれの  $g_J J_Z$  の大きさに依存する。ここで状態密度の形が磁場によって変形しない (Rigid band model) と仮定すると、ゼーマン効果によって状態密度はアップスピンバンドが上に、ダウンスピンバンドが下にシフトする。またそのとき  $g_J J_Z$  は  $f$  電子由来であるとする。例えば磁気基底状態が  $\Gamma_8$  の場合は  $g_J J_Z = 2.1$ 、Yb 自由イオンなら  $g_J J_Z = 4$  というように考える。このゼーマン効果による状態密度のシフトによってフェルミエネルギーに対して上側のダウンスピンバンドと下側のアップスピンバンドがフェルミエネルギーでタッチするときに始めてフェルミエネルギーで状態密度が有限になり、その磁場で絶縁体金属転移を起こす。また状態密度は  $f$  電子由来のピーク構造があるため、それを反映してアップスピンとダウンスピンの数の差 (磁化) が大きく変化することで磁化の急激な上昇 (メタ磁性) が発現する。このモデルにおいて磁化曲線は状態密度の形に依存するため、ゼロ磁場での状態密度の形はとても重要である。

この  $f$  電子由来の DOS のピークの幅は近藤温度とほぼ等しいため、混成が強い場合はブロードになり、弱い場合はシャープになる。転移磁場以上で、 $f$  電子ピーク内にフェルミ面がある場合電子状態は重い電子系に磁場をかけた状態と同じ電子状態を持つと考えられる。つまりこの単純なモデルでは磁場誘起金属相は重い電子系 (近藤金属) であることが定性的には説明できる。

このモデルでは単純化のために、状態密度の形、 $g_J J_Z$ 、近藤効果が磁場によって変化しないこと、またフェルミエネルギーに対してバンドの形が対称であること等の仮定をしている。

一方、状態密度の形の磁場変化を詳細に計算が Ohashi らによって行われている [47]。図 3.21 にその計算によって得られた近藤絶縁体の相図及び状態密度の磁場依存性を示す。低温低磁場では近藤絶縁体相であるが、 $T/\Delta_0 = 0.2$  以上では磁場印加によって重い電子

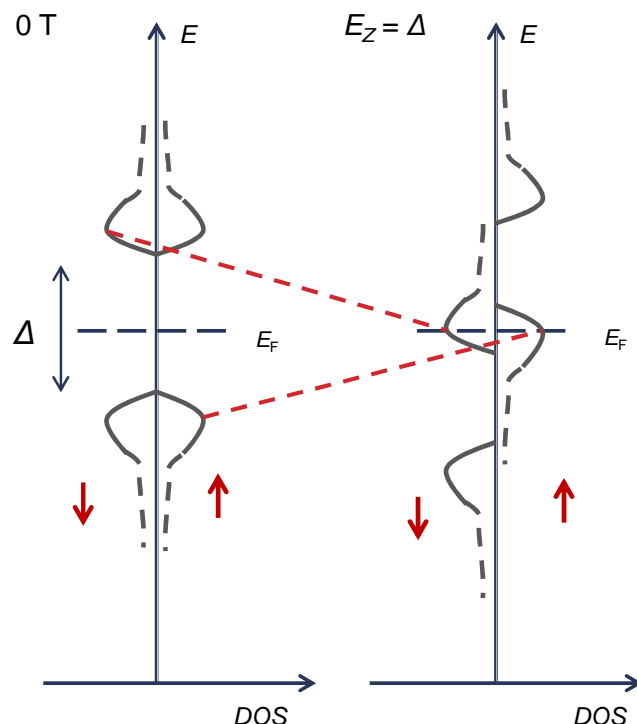


図 3.20 Rigid band モデルでの磁場誘起絶縁体金属転移。

系 (Kondo metal) に転移し、さらに強磁場では常磁性金属に転移することが示されている。このときの状態密度の磁場変化を図 3.21(b) に示す。左側が  $f$  電子の状態密度、右側が伝導電子の状態密度である。この計算では混成効果も取り入れているため、 $f$  電子、伝導電子共に状態密度の磁場による変形は、複雑であるが定性的には前述のバンドモデルで説明できる。また低温では近藤絶縁体から反強磁性絶縁体相に転移し、より強磁場では常磁性金属に転移することがわかる。これは近藤絶縁体においても重い電子系同様に  $f$  電子間の反強磁性相関 (RKKY 相互作用) の効果が無視出来ないことを示している。

また実際に磁場誘起金属相がどのような金属かについては実験的にはほとんどわかっていない。唯一近藤絶縁体  $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$  において電子比熱係数が磁場誘起金属相において増大していることが測定され、磁場誘起金属相の比熱が上昇し重い電子系になっていることが明らかになった [48] が、他の近藤絶縁体では重い電子系が現れるかは実験的に明らかではない。

実際  $\text{YbB}_{12}$  においても 50 T で絶縁体金属転移が起こるが、重い電子系かどうかは磁化と電気抵抗からでは判断できない。絶縁体金属転移は図 3.21 において赤色の線で示した範囲で起こりうるため、重い電子系か常磁性金属か判断することができない。

仮に磁場誘起相が重い電子系であるためには強磁場下においても完全に抑制されない大きな  $T_K$  をもつ必要がある。ゼロ磁場では絶縁体であるため電気抵抗、比熱、磁化率から近藤温度を見積もることは出来ないが、今まで発見された  $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$  や  $\text{YbB}_{12}$  の磁場誘起相金属相は 40 T 以上で現れるためそのゼーマンエネルギー以上の混成効果があることが示唆される。また  $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$  の近藤金属相は 40 T 以上の磁場でも重い電子系状態で



あるため、少なくとも  $T_K$  は 40 T におけるゼーマンエネルギーよりも高いエネルギースケールであると考えられる。

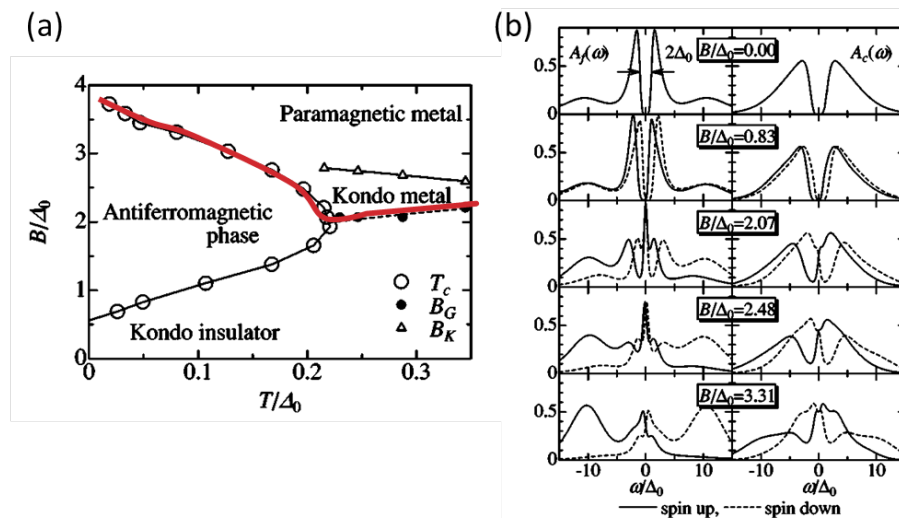


図 3.21 (a) 近藤絶縁体の磁場温度相図。(b)  $f$  電子、伝導電子の状態密度の磁場変化。

[47] より転記。

次に  $g_J J_Z$  について述べると、一般的な重い電子系の場合の  $T_K$  は数 K であり、結晶場分裂幅よりも小さい場合が多いため磁場による  $g_J J_Z$  は磁気的な基底状態だけを考えれば良い。しかし近藤絶縁体は混成が強く  $T_K$  が大きいと考えられているため、磁気励起状態も無視できないと考えられる。しかしこれまでの近藤絶縁体の磁場効果は  $g_J J_Z$  を一定として考えて磁化や電気抵抗を議論する 경우가多く、結晶場準位及び近藤効果への磁場印加による変化はあまり議論されていない。

### 3.8 近藤絶縁体 $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$

$\text{YbB}_{12}$  と同様に強磁場での測定が多く行われている近藤絶縁体として  $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$  がある。図 3.22 に電気抵抗の磁場依存性を示す [49]。磁場によって電気抵抗は減少する。これによって 40 T 程度で絶縁体金属転移をされると考えられている。

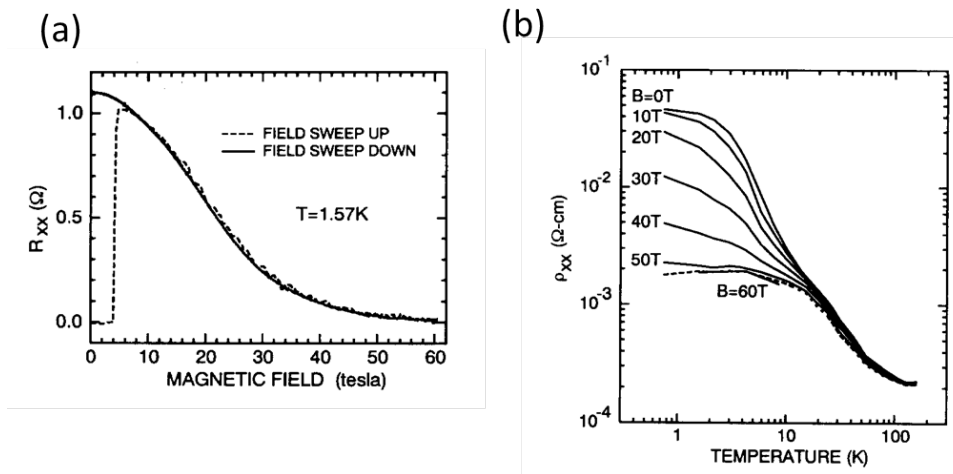


図 3.22  $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$  の電気抵抗の温度、磁場依存性。[49] より転記

近藤絶縁体の磁場誘起金属相における比熱測定は唯一この物質で行われており、図 3.23 に示す。 $C/T$  は 0 から 30 T まで変化は小さいが、30 T から 40 T の磁場で急激に上昇し、転移後の 40 T 以上では一定値となる。このことから 40 T 以上の磁場誘起金属相は有効質量の大きい状態であることが明らかになった。

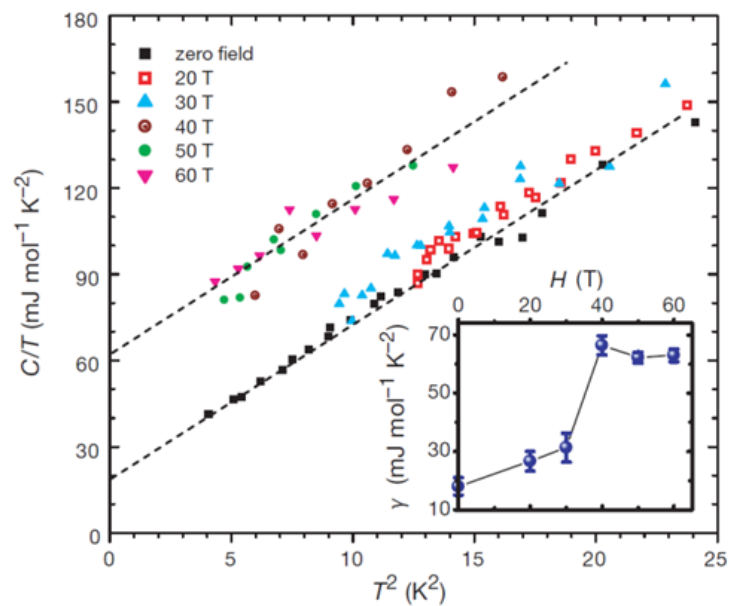


図 3.23  $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$  の比熱の磁場依存性。[48] より転記。

### 3.9 近藤セミメタル $\text{CeNiSn}$

フェルミエネルギーに状態密度が存在するため、近藤絶縁体ではないが、共通の性質、議論がされている物質に近藤セミメタル  $\text{CeNiSn}$  がある。電気抵抗の温度依存性は金属的である。NMR 核磁気緩和率の測定から図 3.24(b) のような V 字型の擬ギャップ構造をもつと予想された。つまり完全なギャップは開かないが、フェルミエネルギー近傍では状態密度が小さい。V 字のピークとピークの差をギャップの大きさ  $\Delta$  とすると約 14 K 程度である [50]。このような擬ギャップ構造の起源は Ikeda, Miyake によって議論され、 $f$  と  $c$  の混成の異方性が重要である。Ce の結晶場基底状態が  $J_z = \pm 3/2$  の場合、 $z$  方向の混成が消えギャップが出来ないことが計算されている [51]。

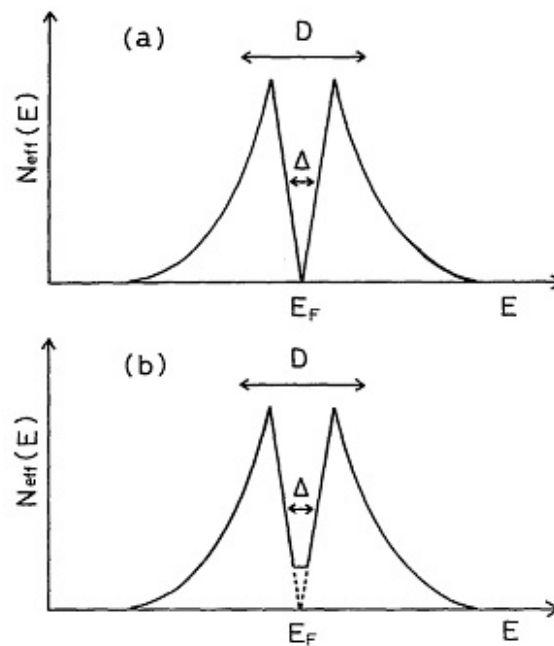


図 3.24 NMR 核磁気緩和率の測定から得られた DOS。完全なギャップは開かず、フェルミエネルギー近傍では一定の密度が存在する。図は [50] より転記。

また  $\text{CeNiSn}$  は混成、結晶の異方性を反映して、異方性が大きい物質である。図 3.25 に磁化の磁場依存性を示す。b, c 軸に平行に磁場をかけた時は傾きが一定で金属的な磁化曲線であるが、a 軸に磁場を平行にかけた時のみで多段のメタ磁性が観測されている [52]。

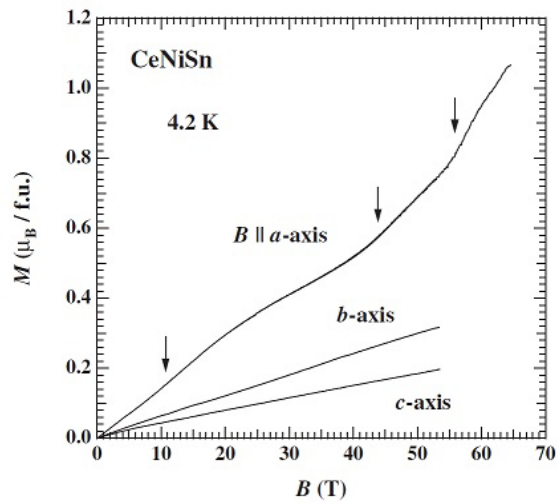


図 3.25 CeNiSn の磁化過程。[52] より転記。

この多段のメタ磁性を説明するために、図 3.26 に示すような DOS のゼーマンシフトが提案されている [52]。ここでは DOS に形の磁場変化は考えずゼーマンシフトも  $J_z = -3/2$  から期待される  $g_J J_z = 1.29$  としている。計算された磁化と実際の磁化曲線は完全には再現しないがメタ磁性、電気抵抗の異常を定性的には説明できる [52]。

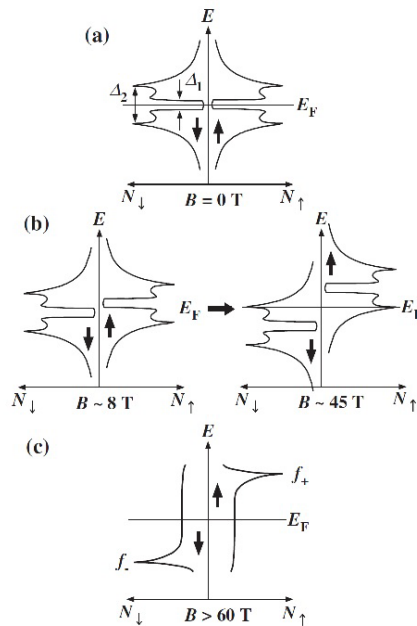


図 3.26 CeNiSn の磁化過程から予想された DOS の変化。[52] より転記。

## 第 4 章

# 近藤絶縁体 $\text{YbB}_{12}$ における強磁場 比熱測定

### 4.1 目的

近藤絶縁体  $\text{YbB}_{12}$  の磁場誘起金属相の研究として磁化と電気抵抗の測定が行われているが、前述のようにこの二つの測定からでは磁場誘起金属相がどのような相か判断できない。可能性としては常磁性金属または電子有効質量が大きい重い電子系が挙げられる。近藤絶縁体の磁場誘起金属相については実験例が少なく、また唯一比熱測定が強磁場下で行われた  $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$  は不安定な物質であるため、基本的な物性が十分に明らかにされておらず、比熱の異常と磁化過程との対応もわかっていない。典型的な近藤絶縁体である  $\text{YbB}_{12}$  の磁場誘起金属相の詳細は重要であり、また低磁場での研究も多く行われていることから近藤絶縁体の磁場効果の理解に適した系であると考えられる。

本章における研究目的は近藤絶縁体  $\text{YbB}_{12}$  の磁場誘起金属相について理解することである。具体的には磁場誘起相は重い電子系であるかどうか (電子有効質量が重いかどうか)、実際重い電子系であった場合の混成の強さの指標となる近藤温度はどの程度であるかを議論する。そのため 60 T までの比熱測定を行った。

### 4.2 パルス強磁場中の比熱測定

#### 4.2.1 磁場発生

強磁場という言葉に明確な定義はないが、パルス強磁場とは 40 T 以上の磁場をマイクロ秒からミリ秒の短時間に 1 波形発生させる技術のことを指す場合が多い。中心に空間のあるソレノイドコイルに大電流を流すことで強磁場を発生させる装置が一般的である。大電流を流すためにはなんらかの装置にエネルギーを蓄えておく必要があり、多くは制御

の問題もありコンデンサーの静電エネルギーを用いる。そして抵抗を加えた RLC 回路が強磁場発生の基本となる。ここで R は抵抗、L はインダクタンス (コイル)、C はキャパシタンス (コンデンサー) を指す。パルス強磁場発生の問題は大きく 2 つあり、マクスウェル応力と発熱である。発熱については時間を短くすることでその効果のある程度抑制することができる。一方、マクスウェル応力は磁場発生時に伝導電子がローレンツ力を受けコイルを外側に引っ張る力を指す。これは磁場を  $B$  とすると  $B^2$  に比例し、強磁場であるほど影響が大きく 100 T で 4 GPa となりほとんどのコイルにできる線材では耐えられない。これの対処法として強い材料を用いてマグネットを強化することと破壊しても構わないのでその破壊までの時間に発生する強磁場を有効に利用するという 2 つのアプローチがあり、前者を非破壊型、後者を破壊型と呼ぶ。

今回の比熱測定は物性研の金道研究室の非破壊パルスマグネットを用いている。この磁場波形を図 4.1 に示す。常用最大磁場は 60 T で磁場発生時間は 36 ms 程度である。利点としてマグネットの内径が大きいこと及びコイル長が長いため、比較的良い測定空間内の磁場均一性が挙げられ、比熱測定以外にも磁化、電気伝導度測定、等各種物性測定が可能である。

マグネットの材料として強度の高い Ag-Cu 線を用いており、さらに強度の高いマレージング鋼でコイルの外側を補強することで、磁場発生時のマクスウェル応力による破壊を防ぐことができる。またマグネットは液体窒素に浸して使用することで、線材の電気抵抗を下げ効率よく磁場を発生させることと磁場発生後の発熱を抑えかつ素早く冷却することが出来る。しかし最大磁場発生後は約 1 時間程度の冷却時間が必要である。最近ではマグネット内部に液体窒素の流れる空間を作ることで冷却時間を短くしたマグネットも開発されている。

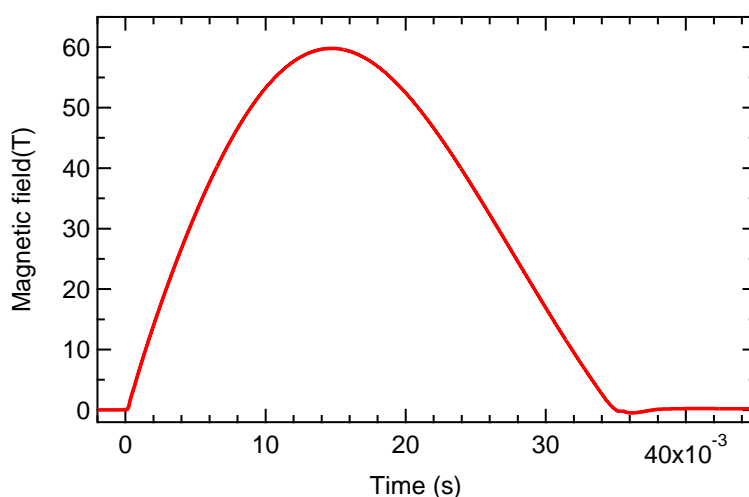


図 4.1 非破壊型マグネットの磁場波形

### 4.2.2 比熱測定の実験原理

比熱測定で一般的な手法として緩和法と断熱法が挙げられる。比熱測定の実験セットアップの典型的な例を図 4.2 に示す。試料台には試料に対して熱を与えるためのヒーターと温度計が取り付けられており、リード線によって熱浴につながれている (熱伝導  $k_w$  で温度  $T_0$ )。試料はこの試料台の上に熱伝導の高いグリースなどを介して直接置かれる。試料、試料台の比熱をそれぞれ  $C_s$ 、 $C_P$  とする。簡単のために温度計とヒーターの比熱、リード線の比熱を無視する。

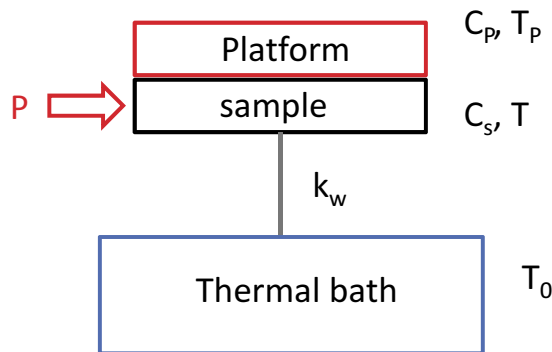


図 4.2 比熱測定の実験セットアップの典型的な例。

比熱測定ではヒーターから熱  $P$  を与えることで試料台の温度  $T_P$  と試料の温度  $T$  を上昇できる。ここでは試料台と試料がよく熱的に接していると仮定して  $T_P = T$  とおく。熱バランス方程式から

$$P(t) = (C_H + C_s)dT/dt + k_w(T - T_0)$$

となる。熱を与え続けて、温度が定常状態になった場合 (図 4.3(a))、 $dT/dt = 0$ 、 $P/k_w = (T - T_0) \equiv \Delta T$  となる。次にある時間  $t = 0$  においてヒーターを切ると、図 4.3(b) のように温度は指数的に熱浴の温度  $T_0$  に戻ろうとする。このときの熱の緩和は

$$T(t) = T_0 + \Delta T \exp(-t/\tau_1)$$

$$\tau_1 = (C_H + C_s)/k_w$$

となる。よって温度の時間依存性を測定し時定数を見積もり、試料台の比熱がわかれば、それを差し引くことで試料の比熱を得ることが出来る。

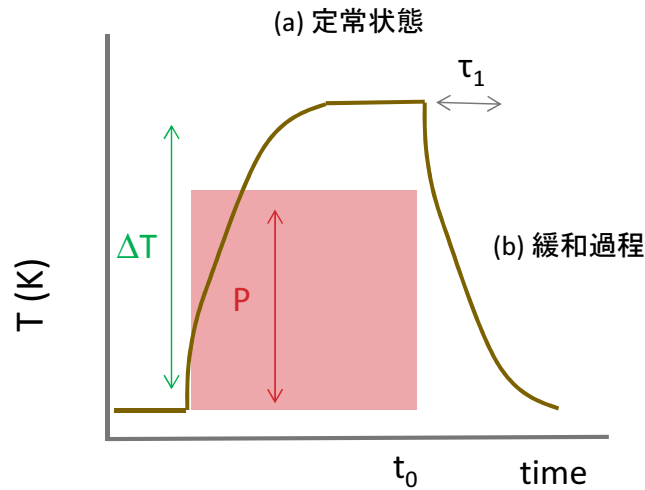


図 4.3 緩和法の概念図。

一方試料を断熱条件 ( $\tau_1 \sim \infty$ ) にし、与えた熱と温度上昇から比熱を求める測定を断熱法と呼ぶ。まず図 4.4 のように試料温度が外界と熱平衡状態になり  $T_0$  となっている。ヒーターによって一定時間熱を与える ( $\Delta Q = P\Delta t$ )。与えた熱で上昇した温度と外界との熱平衡状態になった温度を  $T_1$  とする。断熱条件であることからヒーターを切っても温度緩和が起こらず、温度は一定となる ( $\Delta T = T_1 - T_0$ )。比熱  $C$  の定義から  $C \equiv \Delta Q/\Delta T$  であるため、与えた熱量と温度変化量を測定することで熱量容量を見積もることが出来る。

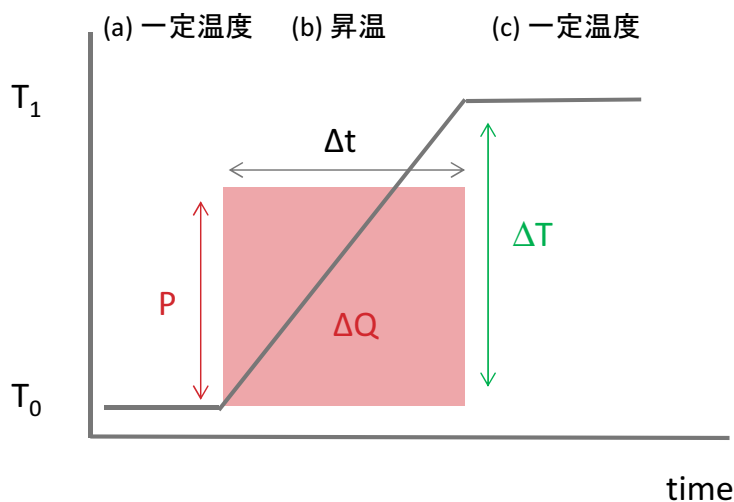


図 4.4 断熱法の概念図。

パルス磁場は発生時間がミリ秒と短く、測定に  $\tau_1$  以上の時間が必要な緩和法は難しい。そのためパルス磁場中の比熱は測定時間が  $\tau_1$  より短くなる準断熱法を用いている。この測定は準断熱条件 (試料空間はほぼ断熱条件に近いが  $\tau_1$  は有限の値) において試料に対して熱パルス ( $P\Delta t$ ) を与え、試料の温度変化 ( $\Delta T$ ) を測定することで、 $C_p = P\Delta t/\Delta T$  から比熱を得ることができる。

図 4.5 は準断熱法の概念図を表している。熱を加えると試料の温度は上昇し、熱を切る



と温度は初期温度に指数関数的に戻ろうとする(緩和過程)。この緩和過程において、 $\tau_1$  よりも十分に短い時間範囲であれば、直線で外挿してやることで  $\Delta T$  を見積もれる(図 4.5 緑線)

実際の実験では試料とヒーター、試料と温度計は瞬間的には同じ温度には出来ない。温度が均一になるにはある程度の時間 ( $\tau_2$ ) が必要であり、これは内部緩和時間と呼ばれる。

この内部緩和は試料から温度計までの距離やサンプルの比熱および熱伝導に大きく依存する。本測定では後述のように試料に対して温度計とヒーターを試料にスパッタし、 $\tau_2$  を小さくするように努めているが、ヒーターからの熱が試料を伝わって温度計まで到達するまである程度時間がかかる。特に試料の端はヒーターがスパッタされていない部分があり、そこに熱が伝達し、試料内部の温度が一定となるのに時間がかかると考えられる。測定時間  $\tau_2$  より長いので、はこの結果  $\tau_2$  が大きくなりすぎると、短時間での測定が難しくなる。

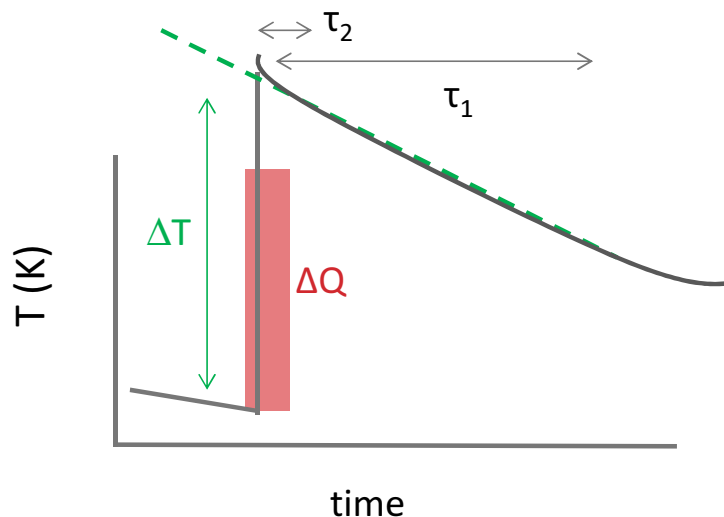


図 4.5 準断熱法概念図。試料の温度は熱パルスによって上昇し、元の温度に戻る。

また測定では磁場一定における温度変化を測定したいため、パルス磁場中で出来る限り磁場変化の少ない領域を使う必要がある。そのため磁場の時間変化が少ない最大磁場付近で比熱測定を行う。

### 4.2.3 比熱測定のセットアップ

図 4.6 に物性研究所の小濱氏が開発したパルス磁場中での比熱測定のセットアップ [10] を示す。

$\text{YbB}_{12}$  の磁場誘起相は金属であるため温度計及びヒーターと試料の間には 500 nm 程度の厚みの絶縁膜 (SU-8 2000.5) がスピンコート法 (3000 rpm) によって作られている。その絶縁膜表面に厚さ 100 nm 程度の NiCr 薄膜ヒーター及び  $\text{Au}_{16}\text{Ge}_{84}$  薄膜温度計がスパッタされている。ここで薄膜を用いたのはパルス磁場中での測定のため、試料の温度を

短時間で測定する必要がある。出来る限り小さい温度計を使うことで、 $\tau_2$  を減少させている。

$\Delta T$  を正確に調べるためには、 $\tau_1$  が熱パルス幅よりも長い必要がある。 $\tau_1$  を長くするためには、サンプルと熱浴への熱伝導  $k_w$  が小さい必要があるためヒーターとの電気的な配線はコンスタンタン線を用いている。YbB<sub>12</sub> における実際の  $\tau_1$  は 0 T で 2-10 ms、高磁場では 20-100 ms となる。一方熱パルスは 80 $\mu$ s である。

前述のように試料に熱を与えるとヒーターからの熱が試料に伝達し、さらに温度計に伝達するまでには  $\tau_2$  程度の時間がかかる。これを減らすためにはヒーターから温度計までの熱伝達距離を小さくする必要がある。そのためまず試料の厚さが小さい必要がある。それによって試料中心近辺において熱の伝達が素早く行うことが出来る。またヒーターは試料にスパッタされているが、完全に面を被っているわけではない。そのため、試料端ではヒーターがついていない部分があり、そこは試料中心と比べてすぐには熱が伝達しない。この効果を減らすために試料の形状は出来る限り小さくする。そのため試料の縦横幅は 0.5 mm、厚さは 0.1 mm 程度の板状に成形した。

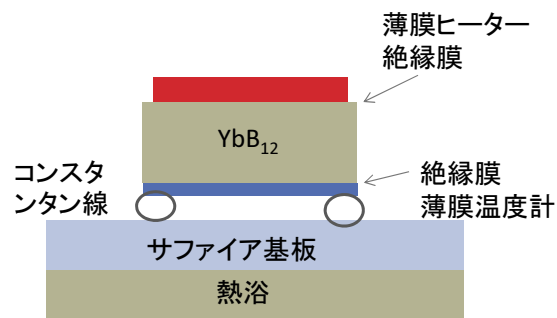


図 4.6 比熱測定のセットアップ。

#### 4.2.4 磁気熱量効果測定

60 T 近傍で熱パルスを与えるが、それ以下の磁場でも試料温度の磁場依存性が測定出来る。そのため磁場上昇時のみであるがこの温度変化も同時に測定した。

試料温度の磁場変化は、主に磁気熱量効果が原因である。この磁気熱量効果測定からエントロピーの磁場変化を議論することができる。断熱断熱条件では  $dS = 0$  であり、系のエントロピーは保存される。例えば断熱条件で常磁性体に磁場をかけた場合、スピンの揃うために磁気的自由度が小さくなり、スピン系のエントロピーは減少しようとするがエントロピー保存のために格子系のエントロピーが大きくなり、系の温度が上がる。この原理を利用して、磁場によってスピンの揃った状態から磁場をゼロにすることで、系の温度を減少させる磁気冷凍技術にも応用されている。

## 4.3 実験結果、考察

### 4.3.1 磁気熱量効果測定

図 4.7 に  $\text{YbB}_{12}$  に [100] 面に垂直に磁場を印加したときの試料温度の磁場依存性を示す。初期温度は 0 T における温度で図では 2 K 以上の結果を示している。0 T での初期温度が 5 K 以下の測定で、5 T 程度まで温度は 0.5 K 程度上昇する。その後 40 T 程度までに緩やかに約 1 K の温度減少が見られる。40 T 以上で急激に温度は減少し、相転移磁場 47 T で極小値を持つ。さらに磁場を強くすると、温度は上昇し始め測定範囲の最大磁場である 60 T において 0 T での温度とほぼ一致する。

パルス磁場での測定において注意したいことは短時間での磁場上昇による渦電流による発熱である。特に金属試料では磁場による発熱の影響によって、試料温度が上昇する可能性がある。 $\text{YbB}_{12}$  においても、磁場誘起金属相において発熱が起こっている可能性もあった。しかし本測定において、強磁場においても試料温度が磁場によって大きく上昇しないことがわかった。

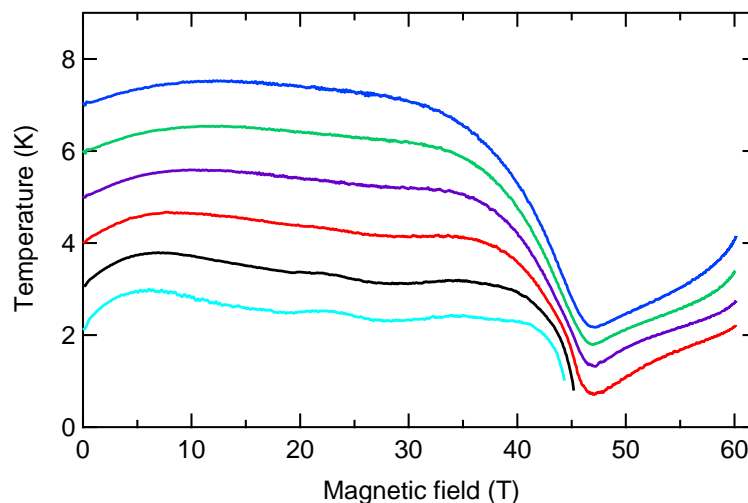


図 4.7  $\text{YbB}_{12}$  試料の温度変化の磁場依存性。初期温度は 0 T における温度である。

断熱条件下で測定された磁気熱量効果測定で得られる  $T(B)$  曲線は等エントロピー曲線に対応する。磁場によってスピン系のエントロピーが変化するが、断熱条件 ( $dS = 0$ ) のために系の温度が変化する。例えば系の磁気的なエントロピーが小さくなった場合、格子系のエントロピーが大きくなるため温度が上昇し、逆に磁気的な自由度が大きくなった場合は温度が減少する。

今回のデータは断熱条件ではないが、断熱条件に近いとして温度変化を議論する。まず 5 T までの温度上昇について考察する。 $\text{YbB}_{12}$  において不純物として  $\text{YbB}_6$  などが含まれていることがわかっており、それらは近藤絶縁体の性質には直接影響はしないものの磁

場によって3価のYbのモーメントが発現する。これは磁化の傾きにおいて低磁場側で常磁性的な振る舞いとして観測されている。この3価のYbの磁気モーメントの飽和が温度上昇の起源であると考えられる。常磁性においてゼロ磁場ではスピンのエントロピーが大きい磁場によって飽和した場合スピンのエントロピーは小さくなる。これは格子のエントロピーを増加させると考えられるため、試料の温度は上昇する。5 T以上の不純物の磁化が飽和した後は系の温度は $\text{YbB}_{12}$ の本質的な性質を反映していると考えられる。系の温度は40 Tまで穏やかに下がるが、これは電気抵抗測定においても穏やかに抵抗値が下がることによる状態密度の増加による試料のエントロピー上昇と矛盾がない。40 T以上における温度の急激な減少は相転移に伴うさらなるエントロピーの増大に起因すると考えられる。一般的な相転移点では相関距離が発散するためエントロピーが増大する。 $\text{YbB}_{12}$ の場合も絶縁体から金属への相転移であるため、より急激な温度変化が見られると考えられる。

相転移後の温度上昇は、金属化したことによる磁場からの渦電流による発熱、相転移によって格子変形が起こったことによる摩擦、履歴によるヒステリシスロス、磁気モーメントの自由度の減少、熱緩和の影響などが考えられるが確定はできていない。

### 4.3.2 比熱測定

図4.8に本測定における0 Tでの温度変化と60 Tで温度変化を示す。熱パルスは2 msの間に5回与えている。0 Tでは比熱が小さいため、 $\tau_1$ も短いですが、後述するように60 Tでは比熱が大きくなることで $\tau_1$ が大きくなり、 $\tau_2$ も観測できる。

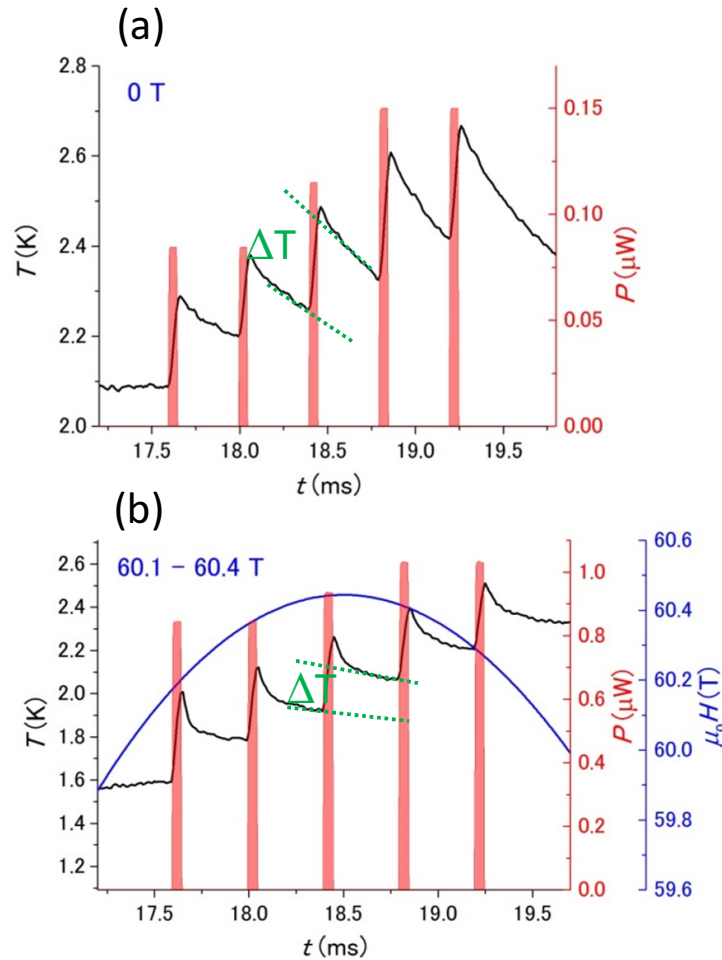


図 4.8 実際の測定における  $\text{YbB}_{12}$  の温度変化。黒線は試料温度、赤線が熱パルス、青線が磁場。

磁場中比熱測定の結果を図 4.9 に示す。0 T から 26 T までは比熱の温度変化はほぼない。しかし [100] での転移磁場 47 T に近づいた 39 T において  $T > 3$  K の領域で比熱が低磁場の比熱と比べて上昇する傾向が観測された。また転移磁場以上においては測定範囲全ての温度で比熱がゼロ磁場での値よりも上昇し、2 K では約 10 倍近い値になる。また温度依存性における温度の 3 乗的な振る舞いは強磁場では見えづらくほぼ直線的な振る舞いを示す。この傾向は  $C_P/T$  の温度二乗プロットでより顕著にわかる (図 4.10)。

1.8 K での  $C_P/T$  はゼロ磁場での約  $5 \text{ mJ/mol K}^2$  から相転移後の 49 T では  $60 \text{ mJ/mol K}^2$  と上昇した。また 60 T ではノイズが大きいものの電子比熱係数は 49 T よりも大きく  $70 \text{ mJ/mol K}^2$  であった。電子比熱係数  $\gamma$  の磁場依存性を図 4.11 に示す。このことから近藤絶縁体  $\text{YbB}_{12}$  における磁場誘起金属相は、絶縁体相と比べて電子比熱係数  $\gamma$  が大きく上昇することが明らかになった。低磁場では絶縁体であるので電子比熱の定義は難しいが、磁場誘起金属相では有効質量が自由電子よりも大きい重い電子状態であることが強く示唆される。

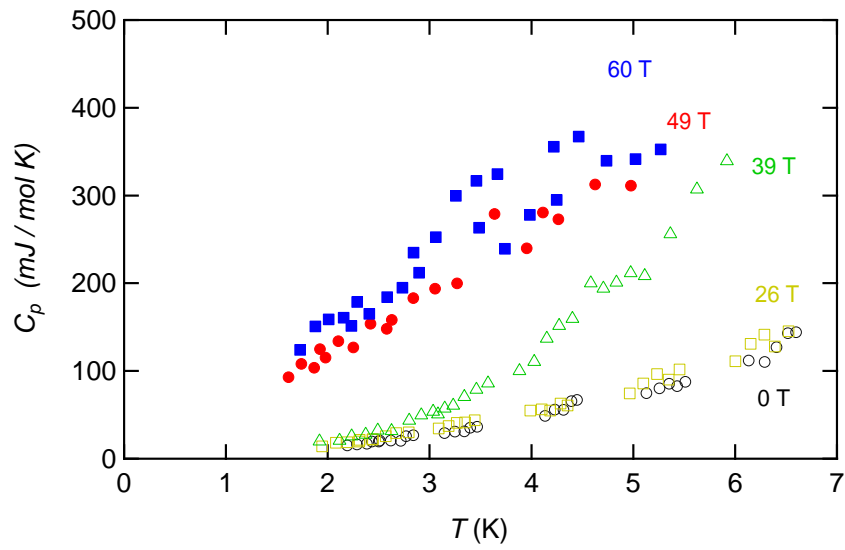


図 4.9  $\text{YbB}_{12}$  の磁場中比熱の温度依存性。単結晶試料 [100] 面に垂直に磁場を印加している。

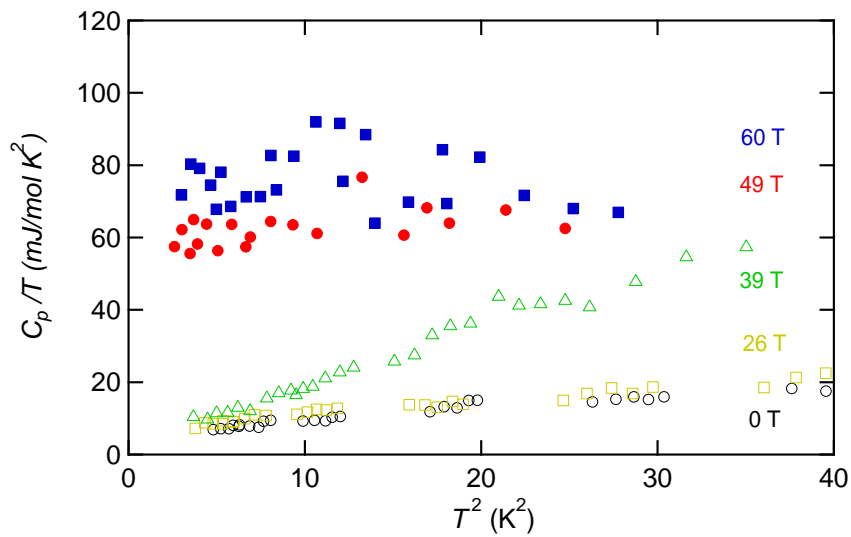


図 4.10  $\text{YbB}_{12}$  の磁場中比熱の温度依存性。単結晶試料 [100] 面に垂直に磁場を印加している。

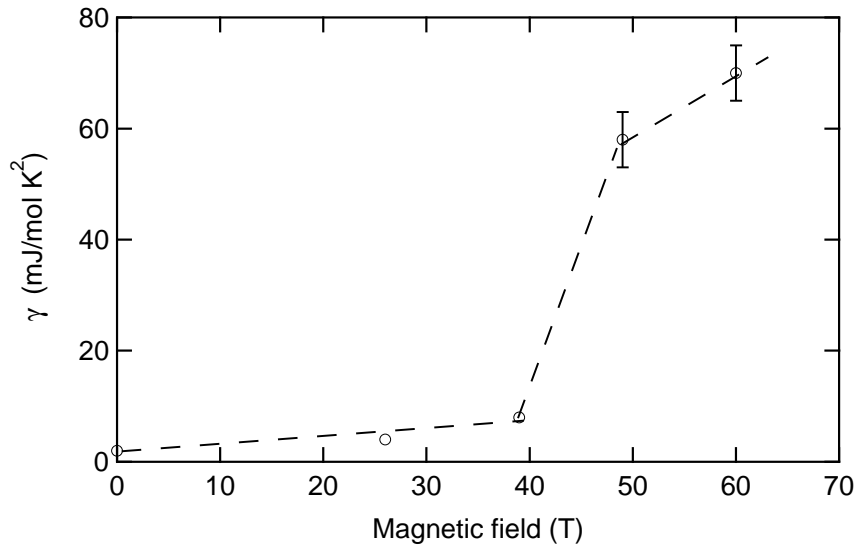


図 4.11 比熱測定から求めた電子比熱係数の磁場依存性。

次に電子比熱係数から磁場誘起金属相における  $c$ - $f$  混成の強さを議論するために近藤温度  $T_K$  を見積もる。まずエントロピーについて議論するため次のような式変形を行う。

$$\int dS = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{C_P}{T} dT \propto \int \gamma dT$$

$$S \propto \gamma T$$

ここで  $dQ = TdS$ 、 $C_P = \frac{dQ}{dT}$ 、 $C_P dT = dQ$  を用いた。

これによって  $\gamma$  が  $T$  に依存しないとするとエントロピーは電子比熱係数と温度に比例する式を得る。エントロピーは  $S = k_B \ln W$  と書け  $W$  は系の自由度である。

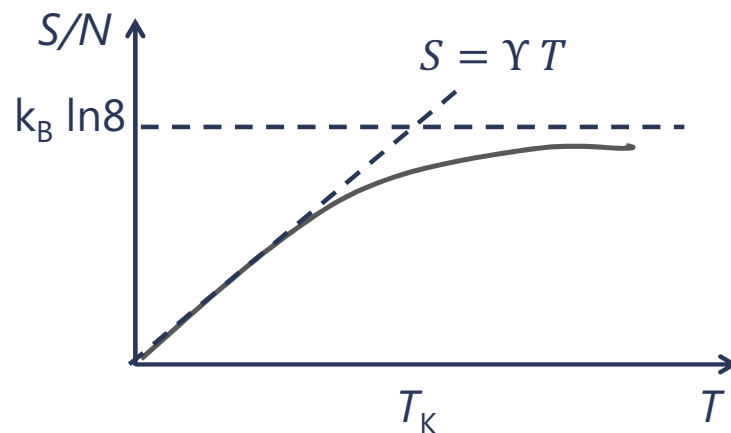


図 4.12  $T_K$  とエントロピーの関係。

重い電子系において高温極限では  $4f$  自由イオンの常磁性金属、低温極限では非磁性の近藤シングレットが形成されるとすると、エントロピーは  $0\text{ K}$  で  $0$ 、高温極限で  $4f$  電子の

局在状態から期待されるものになる。この局在状態のエントロピーは結晶場分裂と  $T_K$  の大きさに依存する。仮に Yb 系において結晶場基底状態が  $\Gamma_8$  で励起状態とのエネルギー差が  $T_K$  の温度スケールよりも十分に大きいとすると、局在状態のエントロピーは励起状態を考えず  $\Gamma_8$  由来の  $W = 4$  となる。しかし仮に  $T_K$  がこの結晶場分裂と同じスケールであった場合励起状態を無視することが出来ないため Yb の磁気状態を全て考え  $J = 7/2$  から得られる  $W = 8$  を採用する必要がある。表に  $W = 4, 8$  それぞれにおいて  $T_K$  を計算した値を示す。どちらの  $T_K$  の値を採用するかは自明ではないが、結晶場基底状態と励起状態は 23 meV であり、近藤温度が 100 K 以上だとすると励起状態も含めて考える必要があると考えられる。どちらの場合も 50 T において  $T_K$  は 190 K を超え、磁場誘起金属相は高い近藤温度を持っており、強い混成が強磁場下においても存在していることが示唆される。

	60 mJ/mol K <sup>2</sup> (49 T)	70 mJ/mol K <sup>2</sup> (60 T)
W = 4	192 K	164 K
W = 8	288 K	247 K

表 4.1

表 4.2 に比較のために典型的な価数揺動物質の  $T_K$  と電子比熱係数の値、及び価数を示す。基本的には  $T_K$  の大きさは混成の大きさに対応し、電子比熱係数と反比例の関係にある。 $T_K$  が数 K 程度の一般的な重い電子系では電子比熱係数の大きさは数 J/mol K<sup>2</sup> であるのに対して、価数揺動物質では数 10 から 100 mJ/mol K<sup>2</sup> 程度になる。YbB<sub>12</sub> の磁場誘起金属相の値は典型的な価数揺動物質と近い値であるため、磁場誘起金属相は価数揺動物質である可能性がある。このことは YbB<sub>12</sub> の低磁場での価数が 2.9+ 程度 [39] であり、50 T までの X 線吸収測定から価数が大きく変化していない [40] こととも矛盾がない。 $T_K$  の大きさは DOS の Kondo peak の幅として現れるため、仮に  $T_K = 250$  K の場合、幅は 22 meV となると予想される。0 T での PES による DOS 測定では、15 meV のピークと 25 meV のピークが混成由来のピークだと考えられているため、少なくとも 10 meV 以上の幅を持っていることがわかっており [53]、強い混成を示唆している。

	$\gamma$ (mJ/mol K <sup>2</sup> )	$T_K$	Valence
YbAgCu <sub>4</sub>	209[54]	100 [54]	2.92+[33]
YbAl <sub>3</sub>	50[22]	670 K [22]	2.71+ [23]

表 4.2

また価数揺動物質の特徴として電気抵抗が磁場に対して鈍感であることが挙げられる。図 4.13 に価数揺動物質 YbInCu<sub>4</sub> の電気抵抗の磁場依存性を示す [55]。この物質は価数



転移を伴う相転移が見られ、そこで価数揺動状態から Yb イオンが局在状態になり、電気抵抗が大きくなることが知られている。相転移前の電気抵抗は大きな近藤温度を反映して磁場を印加してもほとんど変化がない。これは磁場誘起金属転移後の  $\text{YbB}_{12}$  の電気抵抗が一定値であることと良く類似しており、強磁場下では価数揺動状態であるという予想をサポートする。

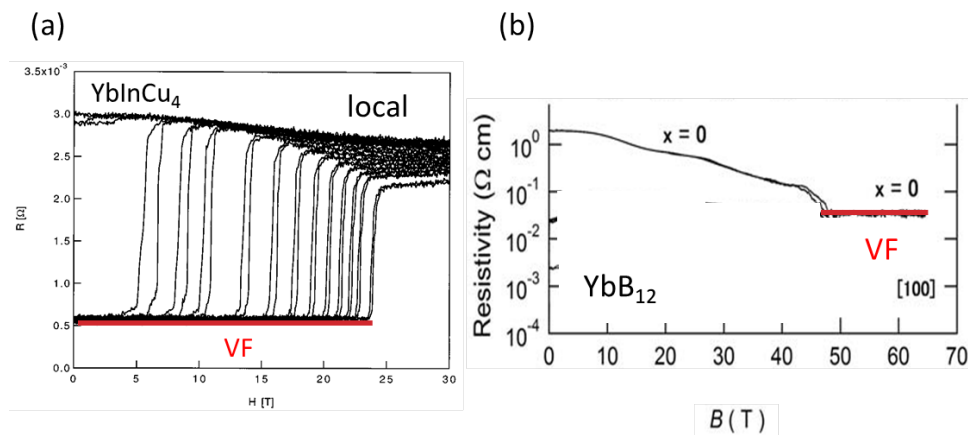


図 4.13 価数揺動物質  $\text{YbInCu}_4$  の電気抵抗との比較。[55] より転記。

### 4.3.3 60 T までの描像

強い混成が磁場誘起金属相で残っているとすると、電子相関の効果は磁場ではあまり変化せず、磁場効果は電子帯構造のゼーマンシフトを考えるのが妥当であると思われる。本研究では絶縁体金属転移のモデルとして少なくとも 60 T まではバンドモデルで考えるのが適切だと考えた。図 4.14 に予想される DOS の形と絶縁体金属転移のゼーマンシフトの様子を示す。大きな  $T_K$  を反映した  $4f$  由来のバンドがゼーマンシフトし、フェルミエネルギーを通ったときに絶縁体金属転移が起こり、同時にメタ磁性が起こる。この描像は Ohashi らの計算した近藤絶縁体の相図において赤枠で示した部分に対応すると考えられる (図 4.15)。相図にはより低温で反強磁性相を予想しているが、現在の測定範囲である 1.4 K 程度ではその傾向は実験的には見られていない。

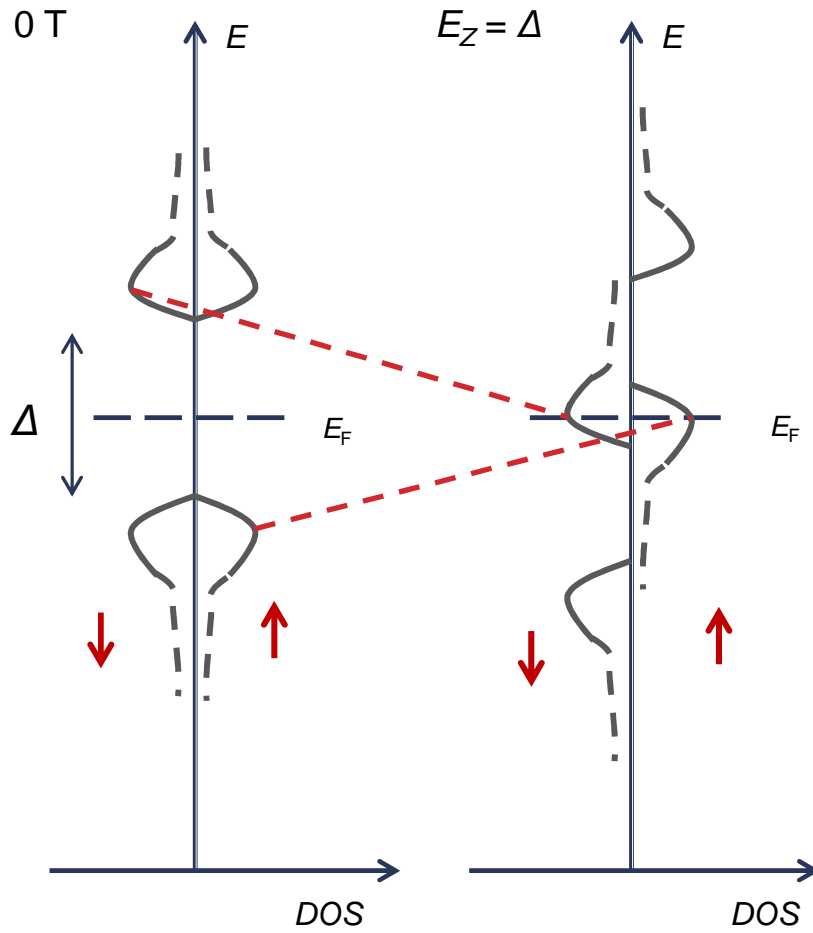


図 4.14 比熱測定から考えられる絶縁体金属転移の起源。バンドモデル。

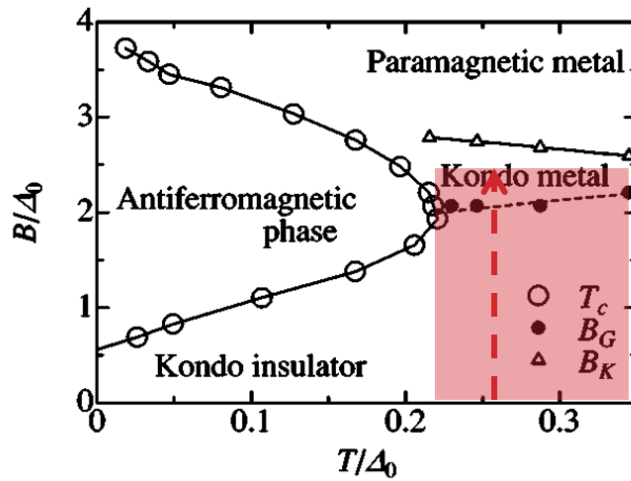


図 4.15 Ohashi らの計算した。近藤絶縁体の磁場温度相図

## 4.4 結論とまとめ

本章において著者は  $\text{YbB}_{12}$  の 60 T までの磁気熱量効果、比熱測定を行った。磁気熱量効果測定から絶縁体金属転移に伴う温度変化を観測した。また比熱測定から電子比熱係数が磁場誘起金属相で  $60 \text{ mJ/mol K}^2$  程度であり、重い電子系であることが明らかになった。さらに電子比熱係数の値から  $T_K$  は 190 K 以上と大きな値と見積もられ、ゼロ磁場での他の実験との比較から  $\text{YbB}_{12}$  の磁場誘起金属相は価数揺動状態であると結論した。

## 第 5 章

# 近藤絶縁体 $\text{YbB}_{12}$ における超強磁 場磁化測定

### 5.1 目的

前章での比熱測定から、 $\text{YbB}_{12}$  は 60 T まではバンドモデルで考えることが妥当であると結論付けた。より強磁場でどのような物性が生じるかはとても興味深い。

まずより強磁場において新たな相転移が起こる可能性がある。磁場誘起金属相において強い  $c$ - $f$  混成が残っているため、極限的な強磁場では混成が壊れ、常磁性金属になると予想される。実際 Ohashi らの計算でも近藤金属相から常磁性金属への相転移が起こることが予想されている [47]。さらに前章で結論づけた磁場誘起金属相が価数揺動物質であった場合、一章で述べたように価数揺動状態から重い電子系へ価数転移を伴う相転移が起こる可能性もある [8]。その場合近藤金属相と常磁性金属相の間にもう一つ相があることになる。

また相転移とは関係なくバンドの形によっては、これまで発見された 50 T のメタ磁性以外にもメタ磁性が観測される可能性がある。前章の結論で予想した DOS ではフェルミエネルギー近くのバンドを  $4f$  電子由来の 2 本のピーク構造として描いている。

仮にフェルミエネルギー近くのこのピーク以外に別のピーク構造があり、それがゼーマンシフトによってフェルミエネルギーを通過したときに新たなメタ磁性が起こると考えられる。実際、ゼロ磁場における過去の研究ではこのような 2 つのギャップ構造を示唆する結果がある。例えば PES では 15 meV 以外に 25 meV 程度にも DOS に混成由来のピークが観測され [42]、また電気抵抗の温度依存性でも 2 つのアレニウスプロットが可能であることから、2 つのギャップ的な構造をもつことが予想されてきた [56, 35, 36]。

さらに DOS のゼーマン効果は未解決の問題である。15 meV の電荷ギャップ、スピンギャップがゼーマンエネルギーで閉じるというバンドモデルにおいて重要なパラメータは  $g_J J_Z$  である。ここで  $g_J$  はランデ  $g$  因子、 $J_Z$  は Yb の全軌道量子数の  $z$  成分である。ゼ

口磁場での  $\text{YbB}_{12}$  の磁気基底状態は  $\Gamma_8$  であり、弱磁場では近似的にゼロ磁場での期待値  $g_J J_Z = 2.1$  を用いてゼーマンシフトを線形に考えることが出来る。結晶場分裂がゼーマンエネルギーに比べて十分に大きくない場合は磁場中で、固有状態を新たに決定する必要があり、基底状態の  $g_J J_Z$  は一定値ではなくなってしまう。 $\text{YbB}_{12}$  の場合、結晶場分裂のエネルギー (23 meV) は相転移磁場である 50 T 以上でのゼーマンエネルギーと比べて十分大きいとは言えず、結晶場の励起状態を無視出来ないと考えられる。そのため混成の磁場効果以外にも結晶場という観点からも考える必要がある。

磁化の値が磁場誘起金属転移後も小さいことも疑問点である。ゼロ磁場での結晶場基底状態  $\Gamma_8$  から予想される飽和磁化  $2 \mu_B/\text{Yb}$  であれ、Yb 自由イオンから予想される飽和磁化  $4 \mu_B/\text{Yb}$  であれ、現在まで測定された最高磁場である 68 T では到達した磁化は  $1 \mu_B/\text{Yb}$  程度と小さく、飽和には至っていない。飽和磁化の値を知ることは上記の  $g_J J_Z$ 、近藤効果、反強磁性相関などにも関連し、重要な情報であると考えられる。

このような疑問点の解決には、60 T 以上の磁場で物性の異常、磁化の飽和を観測する必要がある。しかし現在まで測定されている最高磁場は 68 T で、50 T 付近での絶縁体金属転移を伴うメタ磁性以外に、磁化飽和傾向やメタ磁性などは観測されていない。

そのため本章では 120 T までの低温における磁化測定から新たなメタ磁性及び磁化の飽和を探索し、またゼーマン効果の詳細を調べるために結晶場分裂の磁場依存性を計算することで、 $\text{YbB}_{12}$  の強磁場磁気状態を明らかにすることを目的とする。

## 5.2 実験

実験は 60 T までを非破壊型パルスマグネットによる磁化測定、120 T までの磁化測定は横型一巻きコイル法を用いて行った。

### 5.2.1 一巻きコイル法

100 T 以上の磁場発生法の一つに一巻きコイル法が挙げられる。図 5.1 に示すに示すようなシンプルな回路からなり、瞬間的に大電流をコイルに流すことで強磁場発生が可能である。しかし大電流と発生した磁場によってローレンツ力がコイル外側ににかかりコイルは破壊される。磁場発生は非破壊型と同様に、コンデンサーバンク (エネルギー最大 200 kJ,  $C = 250 \mu\text{F}$ ,  $V = 40 \text{ kV}$ ) に充電し、ギャップスイッチによって瞬間的に放電される。また放電時間は  $10 \mu$  秒程度と非常に短時間であり、最大 3~4 MA のパルス電流が放電される。

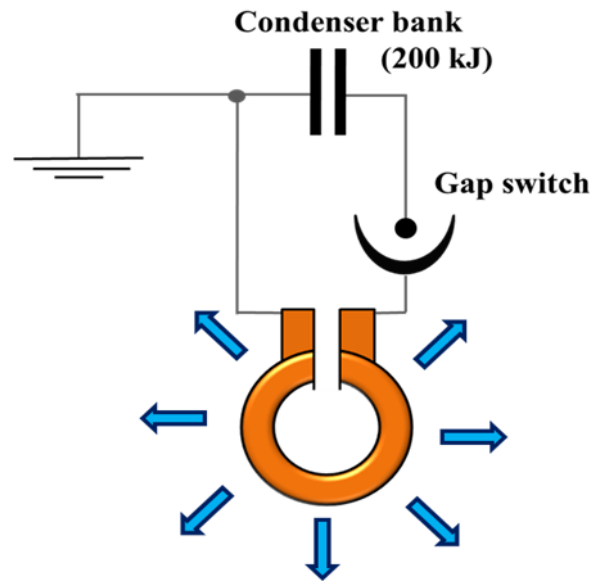


図 5.1 一巻きコイル法の回路図

強磁場発生用のコイルは一巻きコイルと呼ばれ、厚さ 3 mm の銅板を折り曲げて作製される (図 5.2)。マクスウェル応力によるマグネットの破壊には、慣性のため数  $10 \mu\text{s}$  の時間を必要とする。そのため数マイクロ秒の間に磁場発生のためのパルス電流を流すことが必要である。パルス磁場発生時間は抵抗  $R$  を無視した近似でコンデンサーバンクの電気容量  $C$  と回路のインダクタンス  $L$  から  $\sqrt{LC}$  に比例する。そのため  $L$ 、 $C$  の値を小さくする工夫が必要である。一方コイルのインダクタンスはソレノイド型で透磁率を  $\mu$ 、 $N$  をコイルの巻き数、断面積  $S$ 、コイルの長さを  $l$  とすると、コイル長が十分大きいという近似のもとで、 $L = \mu SN^2$  である。従ってパルス幅を短くするためにはなるべく断面積を小さくし、巻き数を少なくする必要がある。一巻のコイルを採用している。 $C$  は電気エネルギー  $E = \frac{1}{2} CV^2$  の  $V$  を大きくすることで小さくすることが出来るため、数  $10 \mu\text{s}$  の電流のパルス幅を可能にしている。磁場発生の際に一巻きコイルは、図 5.3 のように破壊されてしまうが、このときコイルはマクスウェル応力により外向きの力を受けるので、コイル内部にセットされた試料や冷却システム等は基本的に無傷のまま残される。一巻きコイルを随時交換しながら繰り返し同じ条件の測定が可能であり、これは一巻きコイル法の最大のメリットとも言える。

磁場の測定は直径 1.0 mm のカプトンチューブに直径 0.06 mm の銅線を数巻きしたピックアップコイルを使用した。電磁誘導の法則から、ピックアップコイルで検出される誘導起電力は磁場の時間微分に相当するので、この信号に対し 1/30 減衰器を通して読み取ったものを数値積分して磁場波形を得る。図 5.4 に磁場波形を示す。



図 5.2 一巻きコイル

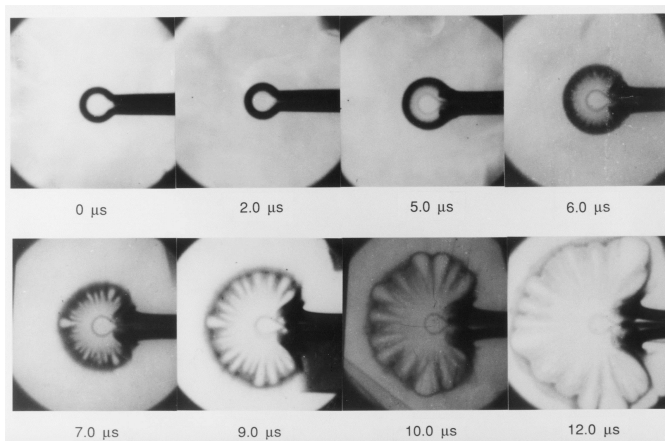


図 5.3 一巻きコイルの破壊の時間依存性

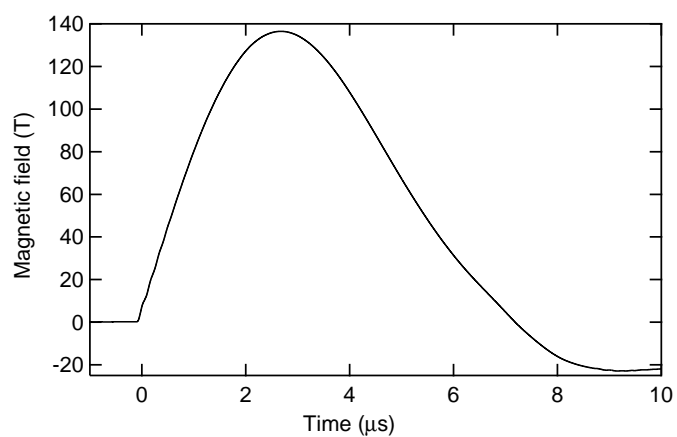


図 5.4 一巻きコイル法による発生磁場波形。図は直径 12 mm のコイルに充電電圧 40 kV の放電である。

現在物性研には2台の一巻きコイル装置があるが、2台の装置は磁場発生方向が建物の床と垂直になるようにコイルを設置する縦型と平行になるようにコイルを設置する横型に分かれている。横型は主に光学的手法で用いられる。光学的手法を用いるためには光源、ファイバー、測定系をできるだけ平行に配置する必要がある。そのため磁場発生方向を床と平行にすることで、比較的容易に測定系を組むことができる。しかし重力の方向は床と垂直であるため、液体 He を溜めるは容易ではなく 4.2 K 以下での測定は難しい。そのため低温のためのクライオスタットをコイル内径程度の小型にし、低温の He 気体をサンプル層に入れることで試料を冷却する。この方法で 4.2 K までの低温が得られる。さらにクライオスタットが小型であるため、コイルの内径もある程度小さくすることが可能である。一巻きコイル方においてコイルの内径が小さいとより強磁場を発生することが可能になり、直径 10 mm のコイルで約 180 T 程度の磁場発生が可能である。

縦型は床と垂直にコイルを設置することで横型にはないメリットとして、液体 He を溜めるクライオスタットを用いることができる。これによってより低温の実験が可能となる。クライオスタットについては後述するが、液体 He を溜めるには一般的に断熱真空層、液体窒素層、液体 He 層を必要とするため、クライオスタットの直径を小さくすることが難しい。そのため横型と比べて直径の大きな一巻きコイルしか使用することが出来ない。そのため横型よりも発生磁場が小さい測定しか行えないというデメリットもある。現在は常用ではコイル径 14mm を用いて 108 T の磁場発生が可能である。

磁化測定は誘導法で行う。この測定は 4.2 K であれば縦、横型どちらでも可能である。より低温では縦型、108 T 以上では横型を使用する。

金属を試料とした場合、定常磁場の測定では気にしなくても良いが、パルス強磁場では誘導起電力 ( $V \propto dB/dt$ ) による渦電流の効果が無視出来なくなり、ジュール熱が生じて試料の温度が上昇し、測定が出来なくなる。渦電流の効果を小さくするためには試料を粉状にする等して、磁束の貫く断面積を小さくする必要がある。また、粒子間を電氣的に絶縁する必要がある。これについては付録 1 で詳しく議論している。

### 5.2.2 磁化測定 (非破壊型用)

同軸型のピックアップコイルは3つのコイルからなっている。内側に巻かれたコイルを A コイル、それと反対の向きに外側から巻かれたものを 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。ピックアップコイルに磁場が発生した時の誘導起電力が A, B コイルで互いに打ち消し合うように断面積、巻き数が計算されている。実際には巻き方の誤差などで完全に打ち消すことは難しいため C コイルを用いる。C コイルには可変抵抗につながっており抵抗調節することで、誘導起電力を打ち消すことが可能となっている。実際の測定ではバックグラウンドノイズが入ってしまうためより高い精度を出すためにサンプルがピックアップコイルに入っている状態と入っていない状態の 2 回測定を行い、その差分から誘導起電力を測定する。

磁化は以下のように計算している。A コイル、B コイルの長さは等しく、断面積はそれ



それぞれ  $S_A, S_B$ 、巻き数を  $N_A, N_B$ 、試料断面積を  $S_S$ 、パルス磁場の強さ  $B_{ext}$ 、試料の単位面積あたりの磁化を  $M$  とする。試料内部の磁束密度  $B_i$  及び試料外部の磁束密度  $B_0$  は

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

$$B_0 = B_{ext}$$

となる。よって A, B コイルの全磁束  $\Phi_A, \Phi_B$  は

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

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

A, B は互いに極性が反転しているので

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

となるとき、コイルの誘導起電圧  $V$  は

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

よって誘導起電力と磁化  $M$  の時間微分の関数になるため、得られた結果を時間で積分することで磁化を求めることが出来る。実際に筆者が巻いた磁化プローブを図 5.5 示す。

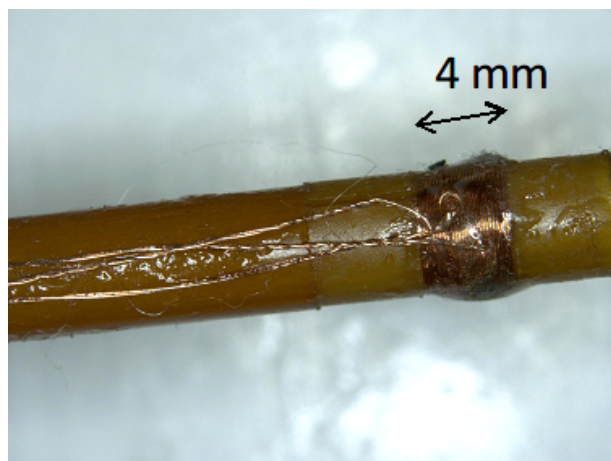


図 5.5 非破壊型パルスマグネットでの磁化測定用同軸型ピックアップコイルの写真

### 5.2.3 磁化測定 (一卷コイル用)

一卷きコイル法での磁化測定ではパルスマグネットでの磁化測定と基本は同じ誘導法である。しかし縦型一卷きコイルでの磁化測定用ピックアップコイルは Fig 3-8 のような銅線を平行に巻かれた自己補償型である。外径 1.12 mm のカプトンチューブに直径 0.06 mm の銅線をそれぞれ逆巻きに 20 回巻いたものを直列に接続して、磁場による誘導起電力をできるだけ打ち消す。

測定時には試料を左右どちらかのコイルにのみ挿入する。このとき、左右のピックアップコイルで検出するパルス磁場の強さを  $B_{ext} = \mu_0 H_{ext}$ 、単位体積あたりの試料の磁化を  $M$  とすると、試料を挿入したコイルと挿入していないコイルの磁束密度は

$$B_{iR} = \mu_0 H_{ext} + \mu_0 S M B_0$$

$$B_{iL} = \mu_0 H_{ext}$$

となる。左右のコイルの断面積を  $S_L, S_R$ 、巻数を  $n_L, n_R$  とすると、それぞれのコイルにおける内部の磁束  $\Phi_L, \Phi_R$  は、

$$\Phi_L = \mu_0 n_L S_L H_{extL} + \mu_0 n_L S_L M$$

$$\Phi_R = \mu_0 n_R S_R H_{extR}$$

となる。ここでは試料を左 (L) のコイルに入れ、右 (R) は空であるとした。また、左コイルと右コイルの位置が異なるため、磁場の不均一性を考慮して磁場をそれぞれ  $H_{ext-L}$ 、 $H_{ext-R}$  とした。パルス磁場を印加したときのコイル L とコイル R は極性が逆向きになるように接続されているので誘導起電力  $V$  は、

$$V = -\frac{d(\Phi_L - \Phi_R)}{dt} = -\mu_0 n_L S_L \frac{dM}{dt} - \mu_0 (n_L S_L \frac{dH_{extL}}{dt} - n_R S_R \frac{dH_{extR}}{dt})$$

が発生することになる。ピックアップコイルは  $n_L S_L - n_R S_R \simeq 0$  となるように慎重に作製するため、仮に  $H_{ext-L} \simeq H_{ext-R}$  であれば、右辺第二項はほぼ 0 となる。ピックアップコイルで検出した起電力は、

$$V \propto \frac{dM}{dt}$$

となり、この信号をオシロスコープで検出し、積分計算することで磁化  $M$  を求めることができる。

$$M(t) \propto \int V(t) dt$$

しかし実際には、完全に  $n_L S_R = n_R S_L = 0$  や  $H_{ext-L} \simeq H_{ext-R}$  とはならないため、これを打ち消し、また信号を大きくするために、試料を右コイルに入れて同じ条件で同様に測定して、二つの測定結果の差分をとり、この成分をできる限り除くことでよりきれいなデータを得ることができる。ピックアップコイルの左コイルに試料を入れた場合の磁束密度と誘導起電力の式は R と L を入れ替えた下式のようなになる。コイルのそれぞれの位置での磁場は  $H_{ext-L1}$ 、 $H_{ext-R1}$  とした（磁場発生一回目）

$$\Phi_{L1} = \mu_0 n_L S_L H_{extL1} + \mu_0 n_L S_L M$$

$$\Phi_{R1} = \mu_0 n_R S_R H_{extR1}$$

$$V1 = -\frac{d(\Phi_{L1} - \Phi_{R1})}{dt} = -\mu_0 n_L S_L \frac{dM}{dt} - \mu_0 (n_L S_L \frac{dH_{extL1}}{dt} - n_R S_R \frac{dH_{extR1}}{dt})$$

次に試料を右コイルに入れて同じ条件で同様に測定した場合の磁束と起電力は以下のとおりになる。一巻きコイル法では、コイルは一度の磁場発生で破壊されるため、同型ではあるが厳密には別のコイルで磁場を発生させ、また、コイルの破壊の仕方も厳密には実験毎に異なる。そこで、左右のコイルのそれぞれの位置での磁場を  $H_{ext-L2}$ 、 $H_{ext-R2}$  とおいた（磁場発生二回目）。

$$\Phi_{R2} = \mu_0 n_R S_R H_{extR2} + \mu_0 n_R S_R M$$

$$\Phi_{L2} = \mu_0 n_L S_L H_{extL2}$$

$$V2 = -\frac{d(\Phi_{L2} - \Phi_{R2})}{dt} = -\mu_0 n_R S_R \frac{dM}{dt} - \mu_0 (n_L S_L \frac{dH_{extL2}}{dt} - n_R S_R \frac{dH_{extR2}}{dt})$$

二回の磁場発生が等価であるとみなせる条件であるとすれば、 $H_{ext-L1} \simeq H_{ext-L2}$ 、 $H_{ext-R1} \simeq H_{ext-R2}$  となり、 $V1$  と  $V2$  の差をとると、

$$V = V2 - V1 \simeq \mu_0 (n_L S_L + n_R S_R) \frac{dM}{dt}$$

となり、磁化信号成分だけを取り出せる。このパラレル型の利点は試料からの信号が左右のピックアップコイルの有効断面積  $nS$  の足し算に比例するため信号の小さい試料に対しても有効である。しかし手で巻くため  $n_L S_L = n_R S_R$  の条件を満足させるには、作成にある程度の熟練が必要である。

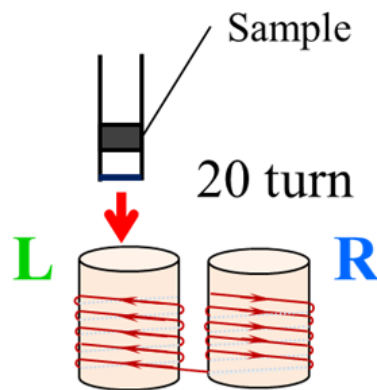


図 5.6 一巻きコイル法での磁化測定用ツインピックアップコイル

#### 5.2.4 低温環境

低温測定は物性測定において必要な要素で、強磁場磁化測定においても重要である。低温の作り方は多様にあるが、最もシンプルなのは液体 He に直接試料を漬けることであり我々もそれを採用している。重要なのはいかにして液体 He を溜めるかであるが、クライオスタットには外界からの熱流入を抑制するための断熱真空層と液体窒素層、さらに液体窒素層と液体 He 層との間の断熱真空層、最内側に液体 He 層がある。液体 He 層を真空引きを行い、減圧することで 2 K 程度までの低温で測定が可能である。非破壊パルスマグネットの測定用プローブでは空間的に余裕があるため、ピックアップコイルの外側にマンガニン線を巻いたヒーターを取り付け、電流を流すことで温度調整が可能で、温度依存性の測定も可能である。パルス磁場では誘導起電力の観点から金属製の低温装置はとて相性が悪い。そのため非破壊パルスマグネットではガラスデュアー、縦型一巻きコイル法では繊維入りの強化エポキシ材 (Fiber Reinforced Plastics : FRP) を採用している。ガラスデュアーは断熱真空層の真空の持ちが良く液体 He が長く持つ利点があるが一巻きコイル法では、衝撃のためにたちまち壊れてしまい、最悪の場合液体 He が一気に蒸発し大事故につながるおそれがある。そのため縦型一巻きコイル法では FRP を採用して破壊を防いでいる。縦型一巻きコイル法で使用するクライオスタットを図 5.7 に示す。前述したピックアップコイルは液体 He 層に挿入するため空間的に制限がある。低温での温度測定はどちらも熱電対 Au(Fe)-chromel を用いている。また場合によっては RuO<sub>2</sub> チップ抵抗器 (RMC1/20-392JPA,0.05w,3) なども温度計として利用した。

横型一巻きコイル法用のクライオスタットは液体 He フロー型のクライオスタット (図 5.8) で、直接液体 He が試料に接触する。ほとんど液体が貯まることはないが、短時間液体化または気化熱によって最低温 4.2 K にすることが出来る。

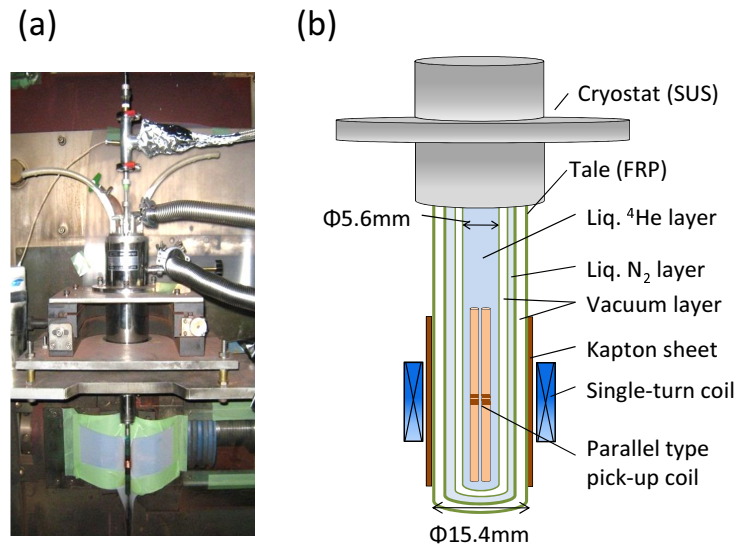


図 5.7 縦型一巻きコイル法の液体 He 溜め込み式クライオスタット

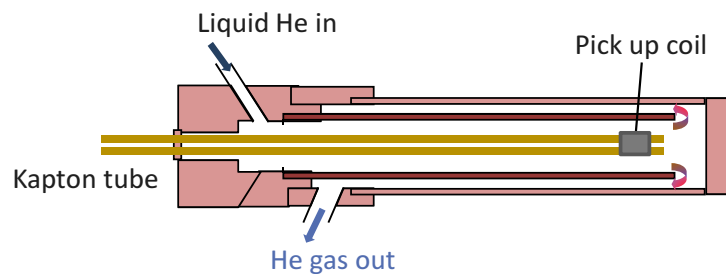


図 5.8 横型一巻きコイル法におけるクライオスタット

## 5.3 実験結果

### 5.3.1 磁化測定の結果

図 5.9 は針状に加工した  $[111]$  方向に平行に磁場をかけた場合の磁化曲線、図 5.10 に磁化の磁場微分 ( $dM/dB$ ) を示す。紫の線は非破壊型、灰色の線は一巻きコイル法による測定結果を示す。ノイズが大きいものの非破壊型の磁化曲線での転移磁場、磁化曲線の傾向をよく再現している。非破壊型の結果では  $dM/dB$  は 57 T でピークを示し 68 T まで値が減少するが、今回 92 T までの測定で、68 T 以降で  $dM/dB$  の値が増加することが始めて明らかになった。これは  $dM/dB$  の磁場依存性に、別のピークが存在することを期待させ、これまで測定されたメタ磁性以外にもう一つメタ磁性が存在する可能性を示唆している。また磁化の値は測定最大磁場 92 T で約  $2.5 \mu_B/\text{Yb}$  である。これは磁気基底状態  $\Gamma_8$  から期待される飽和磁化  $2 \mu_B/\text{Yb}$  よりも大きいものの、Yb 自由イオンから期待される  $4 \mu_B/\text{Yb}$  よりも小さい。磁化の飽和傾向は見られず  $dM/dB$  の振る舞いから磁化はさらに大きくなると考えられる。

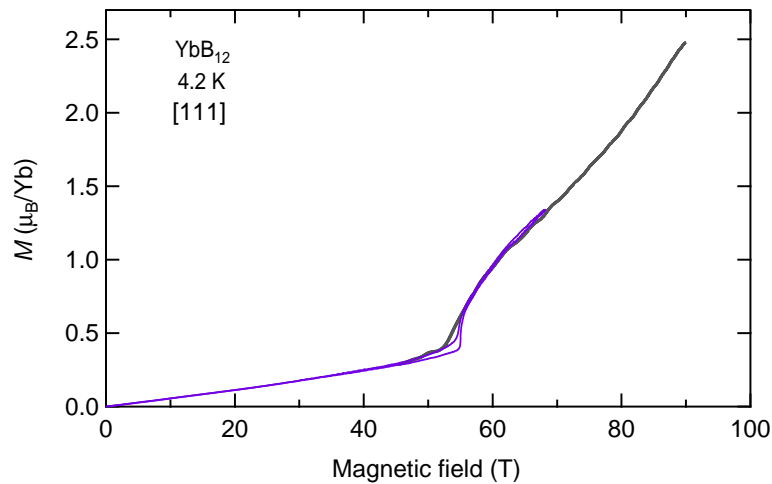


図 5.9 針状試料  $\text{YbB}_{12}$  の 4.2 K における磁化曲線。単結晶試料 [111] 面に平行に磁場を印加している。

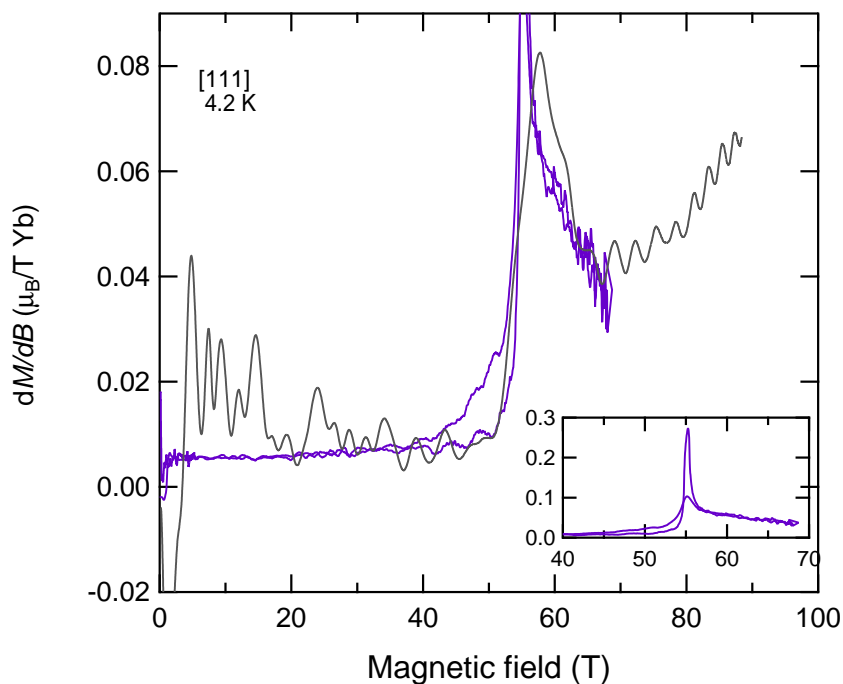


図 5.10 針状試料  $\text{YbB}_{12}$  の 4.2 K における  $dM/dB$ 。単結晶試料 [111] 面に平行に磁場を印加している。インセットは単結晶試料の結果の全体図。

実験のアクシデントによって針状試料が破壊されてしまったため、粉状試料での測定を行った。図 5.11 は磁化曲線、図 5.12 に磁化の磁場微分 ( $dM/dB$ ) を示す。黒線は破壊型、赤線の非破壊型の結果で針状試料と同様に良い一致を示す。パウダー試料は 55 T で  $dM/dB$  にピークを持ち 60 T まで減少傾向になるが、より強磁場において約 80 T で変曲点を持ち再び値が上昇し、102 T でピークを持つことが明らかになった。また 112 T で

磁化は飽和傾向を示すことも明らかになった。磁化の値は飽和傾向を示す 112 T で約  $1.9 \mu_B/\text{Yb}$  となった。

この結果の再現性を示すために図 5.13 に複数回測定の結果を示す。ノイズが大きいものの 55 T, 102 T のピーク、112 T で値が 0 付近で一定になる傾向は良く再現されている。また一巻きコイル法におけるマイクロ秒磁場印加による試料の発熱に関しては付録 1 で議論し、計算上発熱は無視できると考えている。

以上のことから  $\text{YbB}_{12}$  において 102 T に新たなメタ磁性が存在すること、及び 112 T で磁化の飽和傾向を示すことが明らかになった。

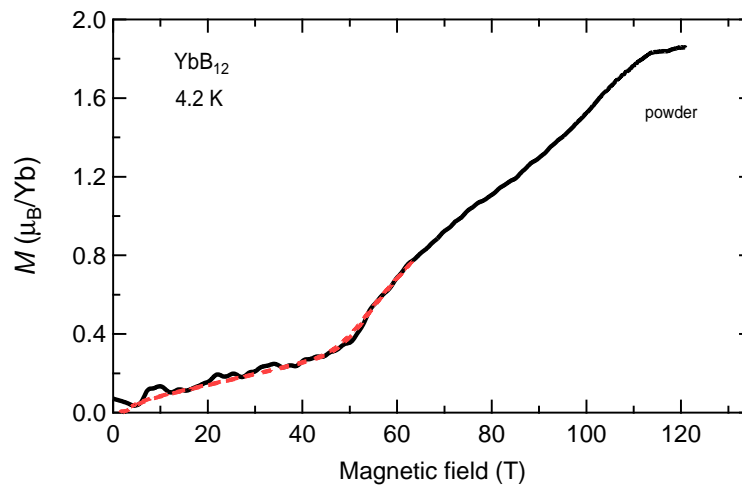


図 5.11 粉状試料  $\text{YbB}_{12}$  の 4.2 K、120 T までの磁化曲線。横型一巻きコイル法を用いている。

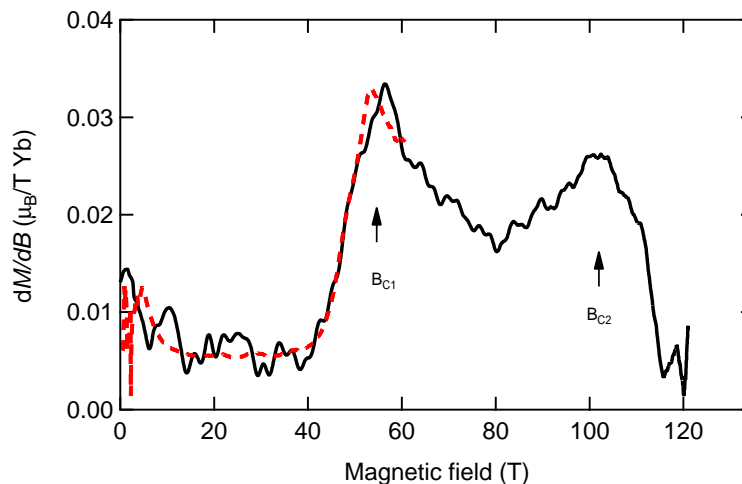


図 5.12 粉状試料  $\text{YbB}_{12}$  の 4.2 K、120 T までの  $dM/dB$ 。

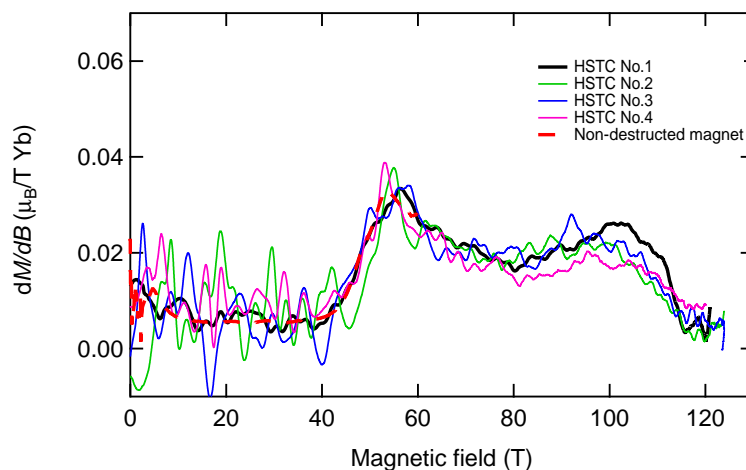


図 5.13 粉状試料における磁化曲線の再現性。4.2 K、最大 120 T での測定

### 5.3.2 ゼーマン効果の計算

過去の研究から  $\text{YbB}_{12}$  の  $\text{Yb}^{3+}$  の結晶場基底状態は  $\Gamma_8$  で、励起状態は  $\Gamma_6$ 、 $\Gamma_7$  がほぼ縮退し 23 meV 離れていることがわかっている [38]。正方晶における希土類の結晶場分裂は Lea, Leask, Wolf [57] らによってハミルトニアンが議論されている。このハミルトニアンにゼーマンエネルギーの項を加えて解くことで、正方晶の対称性が変わらないという条件における結晶場分裂を計算することができる。

計算した結晶場分裂の磁場依存性を図 5.14 に示す。赤線は  $\Gamma_8$  のゼロ磁場での期待値を用いた場合のゼーマンエネルギーで、青線は Yb 自由イオン ( $J_Z = -7/2$ ) でのゼーマンエネルギーである。どの方向においても磁場がかかると  $\Gamma_8$ 、 $\Gamma_6$ 、 $\Gamma_7$  の対称性は崩れ、強磁場下で  $J = 7/2$  の縮退度である 8 つの状態に分かれる。しかし最もエネルギー的に安定な一番下の黒線はどの方向でも 30-40 T 程度までは  $\Gamma_8$  のゼーマンエネルギーとあまり変わらない値である。しかし 100 T 以上では完全に分裂し基底状態は  $J_Z = -7/2$  に近づくことがわかる。方向によって分裂の傾向が異なり、 $B//[001]$  では 20 T 程度で  $\Gamma_8$  からずれるが、 $B//[110]$  では 70 T 程度までほぼ同じ値をとる。 $B//[111]$  はその二つの中間のような傾向がある。

この結晶場分裂から 4.2 K における磁化曲線を計算したものを図 5.15 に示す。どの方位でも 5 T 以下で磁化の値は大きく上昇し 1.5 から 1.9  $\mu_B/\text{Yb}$  程度になる、より強磁場では方位によって傾向は異なるものの 130 T では 3.5  $\mu_B/\text{Yb}$  となる。 $B//[001]$  方向の場合は 10 T 程度から比較的穏やかに磁化が上昇していくが、磁場が  $[111]$ 、 $[110]$  と平行の場合では急激に磁化が上昇する傾向が見られる。これは結晶場分裂の傾向から理解できる。例えば  $B//[110]$  では基底状態は  $\Gamma_8$  に近い状態であるため、低温では磁化はすぐに 2  $\mu_B/\text{Yb}$  付近になる。基底状態は 70 T 程度まで  $\Gamma_8$  と近い状態であるため、磁化は大きくは変わらないが、それ以上の磁場では  $\Gamma_8$  から自由イオンに近い状態に近づくと磁化



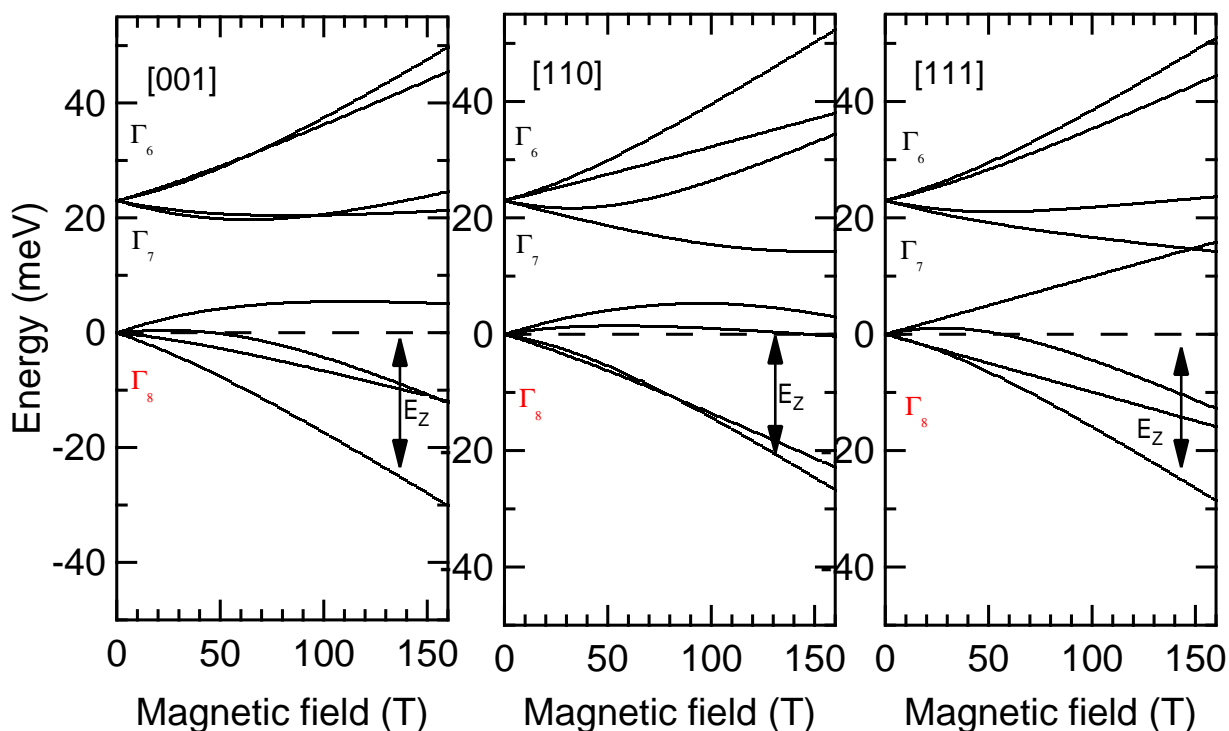


図 5.14 結晶場分裂の磁場依存性。赤線は  $\Gamma_8$  から期待されるゼーマンエネルギー、青線は  $J_z = -7/2$  におけるゼーマンエネルギー

の値が大きく上昇する。

この計算した磁化曲線は実験結果を再現しない。実際は、近藤効果によって磁気モーメントが遮蔽され、さらにエネルギーギャップが形成されて、磁氣的に不活性となっていることが計算には全く考慮されていないためである。しかし中性子非弾性散乱測定から得られた結晶場がどのように磁場で分裂するかなどを議論するために、結晶場準位のゼーマン効果の理解は重要である。

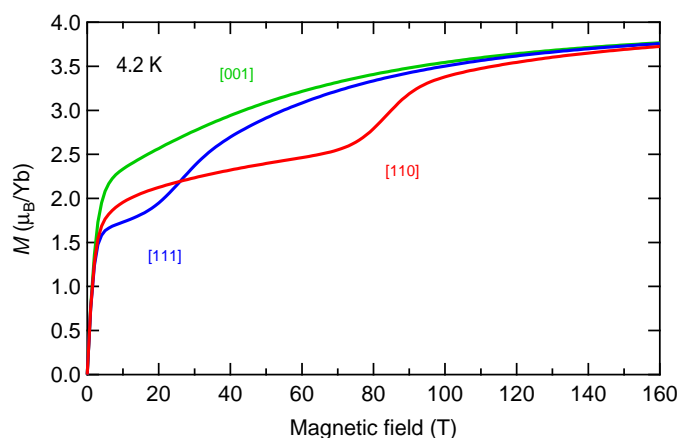


図 5.15 結晶場分裂から得られた 4.2 K における磁化曲線。

## 5.4 考察

本章ではまず計算した結晶場分裂の磁場依存性から、転移磁場の磁場方向依存性、比熱測定で提案した Rigid Band モデルの妥当性について考察する。そして本測定で始めて発見された 102 T のメタ磁性の起源についても考察する。

### 5.4.1 ゼーマンエネルギー

前章の比熱測定の結論から、 $\text{YbB}_{12}$  の磁化曲線が少なくとも 60 T まではバンドモデルで考えることが出来ることを前提とし、DOS がゼーマン効果によりエネルギーシフトすることを考える。

近藤絶縁体のギャップの起源は完全には解明されていないが、 $4f$  準位と伝導電子の混成効果によってバンドギャップが現れている。磁場効果を考える際に、混成バンドのゼーマン効果は複雑であるため、 $4f$  と伝導電子それぞれについて考える。まず  $4f$  電子において混成がない場合、磁場効果は結晶場分裂した準位のゼーマン効果によって決まるため、 $4f$  電子の磁場中の基底状態は、磁場中の結晶場エネルギー準位の最低エネルギーの状態を考えれば良い。しかし実際は伝導電子との混成が存在する。そこで、局在した  $4f$  磁気基底状態と伝導電子の混成を考えている磁場であらためて考える必要がある。通常金属状態の伝導電子におけるゼーマン効果は  $4f$  電子と比べて小さい。また  $\text{YbB}_{12}$  の場合、60 T までの比熱測定から磁場誘起金属相においても強い混成が残っていることがわかっており、磁場中で  $c-f$  混成によって現れるバンドの形は、ゼロ磁場におけるバンドの形と大きくは変わらないと予想できる。以上のことから近藤絶縁体  $\text{YbB}_{12}$  の磁場効果は DOS の形には、あまり影響を与えず、大きく影響するのは混成前の  $4f$  電子の基底状態だと考えることができる。従って、結果的に磁場効果は DOS の形状を保ったまま、局在  $4f$  電子のゼーマンエネルギー分だけシフトしていくという描像が近似的に正しいと考えられ、少なくとも一次転移が起こる  $B_{c1}$  までは Rigid Band モデルで考えることができる。

フェルミエネルギー近傍のギャップは  $4f$  電子の性質を大きく反映しピーク構造を持つ。本研究では、ゼーマンシフトが、前述の結晶場準位のゼーマン効果の計算より表せると考えた。実際の系はギャップがあり、フェルミエネルギーの上下でゼーマンシフトの仕方が異なる可能性があり複雑であると予想されるが、上記の議論にもとづき、磁場によって DOS の形状変化せず、フェルミエネルギーに対して、対称なバンドとゼーマン効果を仮定した。

ある磁場におけるゼーマンエネルギーはその差に対応し図 5.14 の  $E_Z$  となる。 $\text{YbB}_{12}$  のスピンギャップ及び電荷ギャップは 15 meV であるため、ゼーマンエネルギーが  $2E_Z = 15$  meV である磁場が絶縁体金属転移を起こす  $B_{c1}$  に対応すると考えられる。 $E_Z = 15$  meV に対応する磁場 ( $B_{c1}(\text{Cal.})$ ) と実際の実験におけるメタ磁性転移磁場 ( $dM/dB$  の

ピーク磁場)を示す。

	[001]	[110]	[111]
$B_{c1}(\text{Cal.})$	49.5 T	59.5 T	56 T
$B_{c1}(\text{Exp.})$	49 T	59 T	56 T

表 5.1

計算値と実験値が極めて近い値が得られた。これはバンドモデルにおいてフェルミ準位近傍の電子状態が  $4f$  由来であり、そのゼーマンシフトによってエネルギーギャップが閉じる磁場でメタ磁性転移が起こるといった描像がある程度正当であることを示していると考えられる。しかし実際の系では近藤効果、反強磁性相関などがあり、この計算ではこれらを完全に無視しているため、今後より詳しい理論的考察が必要であると考えられる。

#### 5.4.2 2つ目のメタ磁性の起源

2つ目のメタ磁性の起源について議論する。50 T 以上では  $\text{YbB}_{12}$  は重い電子系 (近藤金属相) である。そのためより強磁場下では Ohashi らに計算された相図のように近藤金属から近藤効果の抑制された常磁性金属相に相転移すると考えられる。その場合近藤効果によって抑制されていた  $4f$  電子のモーメントが局在的になり磁化の飽和が起こると考えられる (図 3.21)。

もう一つの考えられる起源として DOS にギャップピーク以外にもう一つ擬ギャップ構造があることが挙げられる。図に予想される DOS の形と磁場下での電子状態を示す。

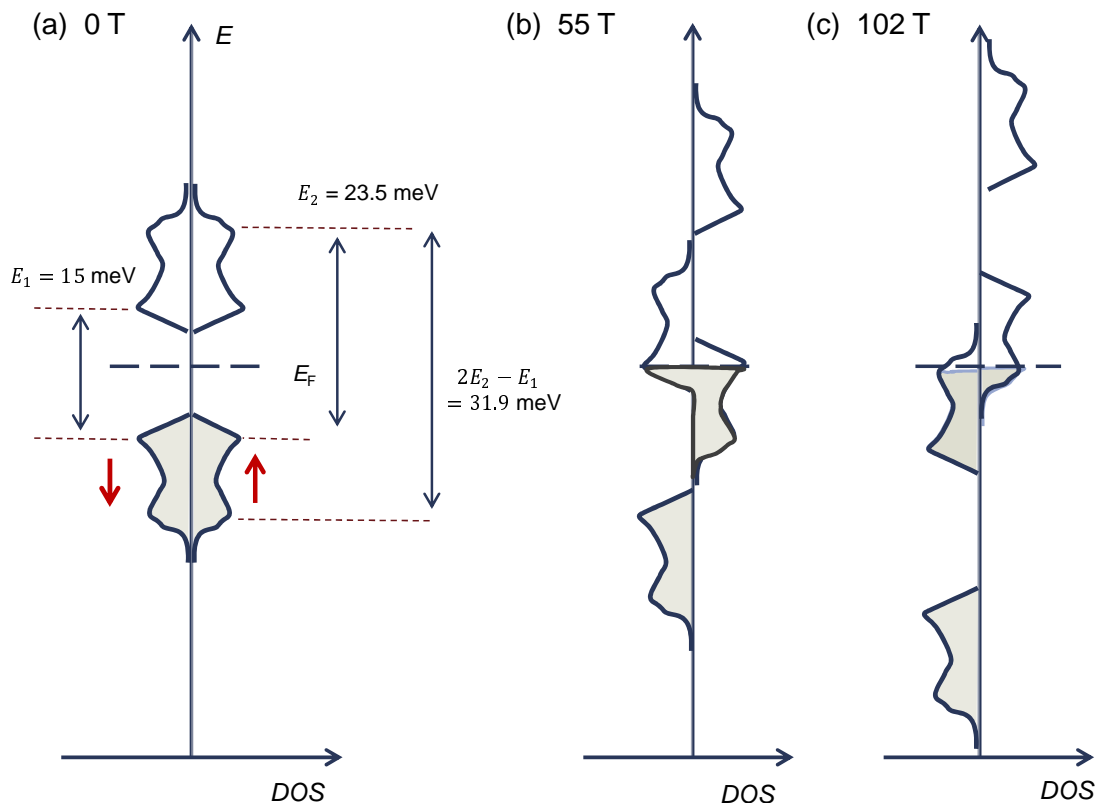


図 5.16 予想される DOS の磁場変化。磁場によって DOS 自体の形は変化しないと仮定している。

DOS のピーク構造の位置は 55 T で 15 meV のギャップが閉じたとした場合 ( $2E_Z = E_1$ ) と同様に、102 T でのゼーマンエネルギー  $E_Z$  から  $2E_Z = 2E_2 - E_1$  として見積もっている。ここで  $E_2$  は  $B//[001], [110], [111]$  それぞれにおいて 102 T でメタ磁性が起きていると仮定し、 $2E_Z(B = 102 \text{ T})$  での平均をとっている。このような擬ギャップ的な構造は光電子分光から得られた DOS や電気抵抗の温度依存性からも提案されており、本研究で仮定した DOS はある程度信頼性があるものと考えられる。

磁化測定の結果からは 2 つの仮説のうちどちらが適当かを結論付けることはできないが、1 つ目の常磁性転移の場合は磁化が  $4 \mu_B/\text{Yb}$  になることが期待されるため 2 つ目の DOS における擬ギャップ構造が有力であると考えられる。これについては後述する近藤セミメタル CeNiSn との比較から、さらに議論する。

またフェルミエネルギー以下の DOS において 2 つのピーク間のエネルギー幅は ( $E_2 - E_1$ ) 約 8.4 meV である。一般的に重い電子系では  $4f$  電子由来の DOS ピーク (近藤共鳴ピーク) の幅は  $k_B T_K$  の大きさだと考えられている。近藤絶縁体の場合にどこを DOS ピークの幅と考えるかは自明ではないが、混成によってギャップが開いたとすると、元々は同じ  $4f$  バンド由来のピークであるので、フェルミエネルギー上下の DOS のエネルギー幅の足し算した値と考えてよいと思われる。その場合ピーク幅は  $16.8 \text{ meV} (= 2(E_2 - E_1))$  となる。温度換算すると 200 K 程度であり、比熱測定から見積もった  $T_K$  とともスケールとしてよい一致をする。

2つ目のメタ磁性のさらに別の可能性として価数転移を伴い大きな  $T_K$  から小さな  $T_K$  への相転移が挙げられる。これは2章で紹介した価数の臨界点による価数揺動物質と重い電子系の相境界に対応する。磁化測定のみから混成の強さを議論することは困難であるが、磁場誘起金属相における  $T_K$  200 K 程度が、102 T において小さくなるが、磁化を強く抑制する程度には残っている必要がある。 $T_K$  が数 K であった場合、数 T で混成が解かれるため、少なくとも数 10 から数 100 K 程度はありと予想できる。

### 5.4.3 混成の異方性、CeNiSn との比較

近藤セミメタル CeNiSn は電荷ギャップが開いていないため近藤絶縁体ではないが、DOS の複数のピーク構造が多段のメタ磁性を誘起すると考えられているため、 $\text{YbB}_{12}$  と類似している。

図 5.17 に CeNiSn において計算された DOS の形を示す [58]。特徴として4つのピーク構造を持っている。複数のギャップ構造の起源は混成の異方性である。CeNiSn における  $\text{Ce}^{3+}$  の結晶場基底状態は  $J = 5/2$ ,  $J_Z = \pm 3/2$  であり、量子化軸方向で、混成が零になり、混成ギャップも閉じる。エネルギーギャップは  $k_Z = 0$  及び  $k_Z = \pm \sqrt{7/15}$  で極値を取り、それぞれ図 5.17 の  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  に対応する。このような DOS から得られる磁化曲線は図 5.18 のようになり2つのメタ磁性が起こる。また電子質量の変化も計算されており [58]、1つ目のメタ磁性で電子質量が増加し、2つ目のメタ磁性で小さくなっていくことが示されている。

$\text{YbB}_{12}$  で予想している DOS (図 5.16) と得られた磁化曲線は CeNiSn の計算結果とよく似ている (図 5.17)。 $\text{YbB}_{12}$  においても混成の異方性が DOS における4つのピーク構造の起源である可能性がある。実際 Saso, Harima の厳密強束縛近似による電子状態の研究から  $\text{YbB}_{12}$  は Yb の  $4f$  電子と  $5d$  電子が B の  $2p$  を媒介して混成しており、DOS に4つのピーク構造を作ることが明らかになっている [44]。これは Yb の磁気基底状態  $\Gamma_8$  と異方的な  $5d$  電子が混成するためであると考えられる。またこの計算では磁気基底状態が  $\Gamma_8$  のときのみ完全なギャップ構造をつくることも明らかにしており、CeNiSn との違いは結晶場基底状態である。

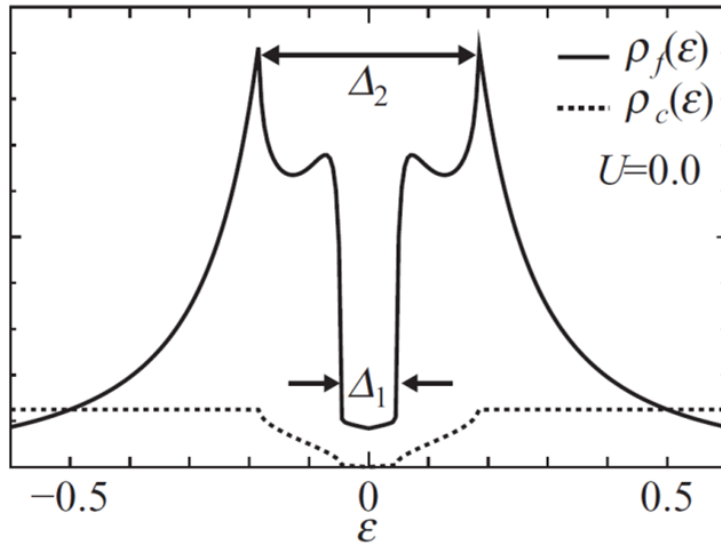


図 5.17 近藤セリメタル CeNiSn の DOS の理論計算。[58] より転記。

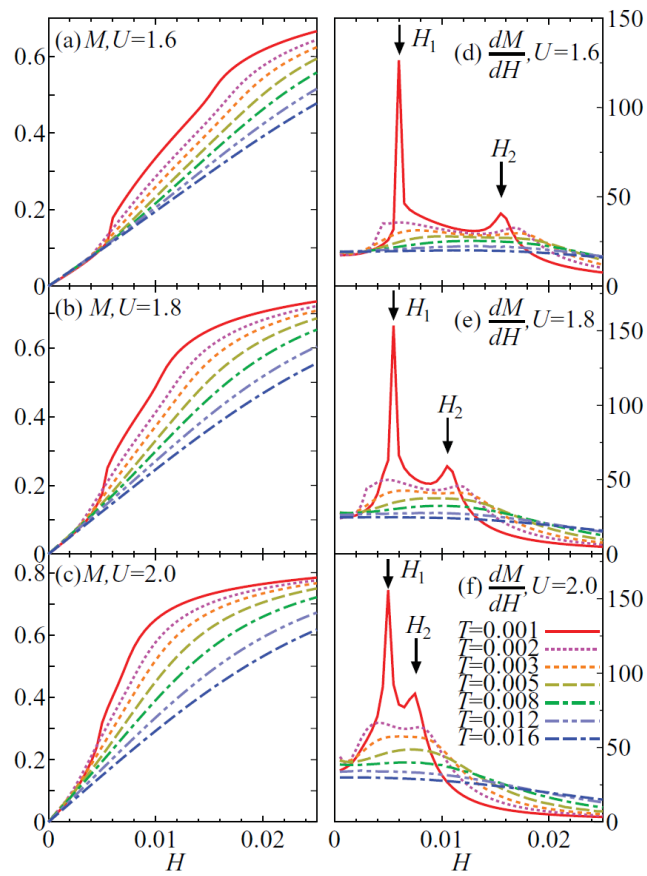


図 5.18 近藤セリメタル CeNiSn の磁化の磁場微分の理論計算。[58] より転記。

またそれぞれのメタ磁性での磁場において有効質量の変化を調べるために、自己エネ

ルギーの実部である繰り込み因子  $Z = m/m^*$  が計算されている [58]。図 5.19 に  $1/Z = m^*/m$  の磁場依存性である。それぞれの  $U$  で 1 つ目のメタ磁性転移が起こる磁場で  $1/Z$  が増大し重い電子状態が現れる。また 2 つ目のメタ磁性が起こる磁場でキック構造が見られ、 $1/Z$  が大きく減少し、 $f$  電子の有効質量が減少する。

このことは本測定において  $\text{YbB}_{12}$  の 2 つの目のメタ磁性において  $f$  電子の有効質量が大きく減少する可能性を示唆しており、近藤効果を抑制し常磁性金属に転移したことと対応づけて考えることもできる。

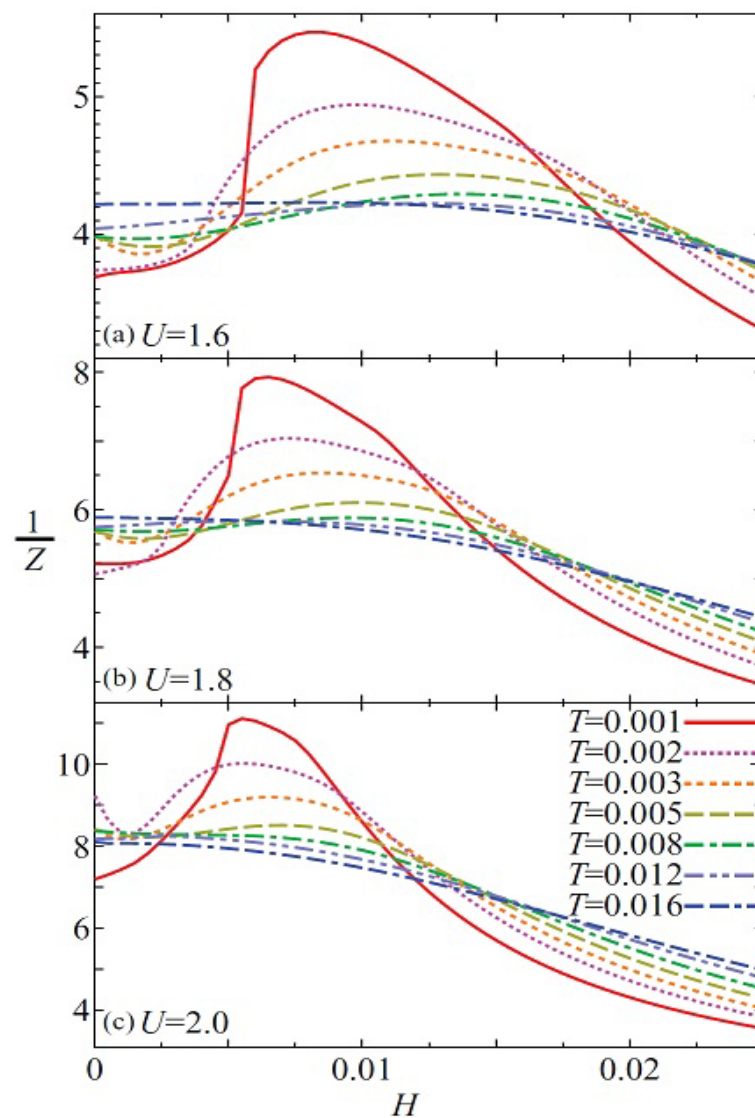


図 5.19 異方的な混成を持つ半金属  $\text{CeNiSn}$  の有効質量の磁場依存性。[58] より転記。

#### 5.4.4 磁化飽和について

これまでに知られていた  $B_{c1} = 50$  T での絶縁体金属転移に加え、 $B_{c2} = 102$  T で近藤金属から常磁性金属への転移が起こっている可能性について、提案したが、未だ不明な点も多く残されている。その 1 つは、 $B > B_{c1}$  における磁化の値である。粉末試料の磁化は 112 T で飽和傾向を示し、その値は  $1.9 \mu_B/\text{Yb}$  である。これは、強磁場下で近藤効果が壊れた常磁性金属では、 $c$ - $f$  混成が解かれ、 $\text{Yb}^{3+}$  自由イオンの飽和磁化  $4 \mu_B/\text{Yb}$  が期待されることと矛盾する。結晶場を考慮した磁化の計算でも 100 T では  $3.5 \mu_B/\text{Yb}$  程度の磁化が予想される。この磁化の減少の起源は明らかではないが、1 つの可能性として、短距離の反強磁性相関が考えられる。実際に、理論的に提案されている  $B$ - $T$  相図において近藤金属相の低温領域には反強磁性秩序状態が存在する。さらに、この反強磁性相関が異方的であれば、その磁化容易軸を  $[111]$  方向と考えることも可能かもしれない。 $[111]$  方向では  $B > B_{c1}$  での磁化の値は粉末試料に比べて 2 倍近く大きく、120 T で  $4 \mu_B/\text{Yb}$  に到達する可能性もある。

もう一つの可能性は 112 T においても混成は壊れず、比較的大きい  $T_K$  を持つ価数揺動物質であるということである。この考え方は 112 T での飽和傾向において、磁化が結晶場計算から予想される  $3.5 \mu_B/\text{Yb}$  ではなく、 $2 \mu_B/\text{Yb}$  であることが近藤効果による磁化の抑制であると説明できる。しかし  $B//[111]$  の 90 T の磁化は  $2.5 \mu_B/\text{Yb}$  程度であるため、異方性の強さは磁気基底状態のみではなく近藤効果にも影響していると考えられる。

今後、単結晶試料による様々な磁場方位でのさらなる実験によりこれらのことを確かめることは大変興味深い。

## 5.5 結論

近藤絶縁体  $\text{YbB}_{12}$  の磁化過程を低温において、最高 120 T まで調べた。 $B_{c1} = 55$  T 付近での絶縁体金属転移に加えて、粉末試料において  $B_{c2} = 102$  T に、重い電子系状態から常磁性金属への転移または小さな  $T_K$  の重い電子系金属への転移だと考えられる新しいメタ磁性転移をはじめて観測した。転移は比較的ブロードであるが、これは粉末試料であることも関係していると思われる。今後、単結晶試料を用いた磁場方位依存性の研究は興味深く、実験的検証が望まれる。



## 第 6 章

# 価数揺動物質 $\text{YbAlB}_4$ の物性

本章では  $\text{YbAlB}_4$  のこれまで行われてきた研究を紹介する。

### 6.1 $\text{YbAlB}_4$

$\text{YbAlB}_4$ [4] は東大物性研の中辻グループによって 1. Yb 系重い電子系で初めての超伝導体、2. 強い価数揺動と近藤格子系の共存、3. 非従来型の量子臨界現象等の興味深い現象が発現することが発見された。 $\text{YbAlB}_4$  は図 6.1 のように  $\alpha$  型と  $\beta$  型の構造がある。どちらも Yb イオンが歪んだ 6 角形を基調としている。 $\alpha$  型は 6 角形がジグザグした構造であるが、 $\beta$  型は 6 角形が横方向にまっすぐ並んだ構造をしている [29]。Yb 同士は c 軸方向に直接接触するほど接近しており、図の B が Yb、Al 面を分けるような二次元的な効果はない。

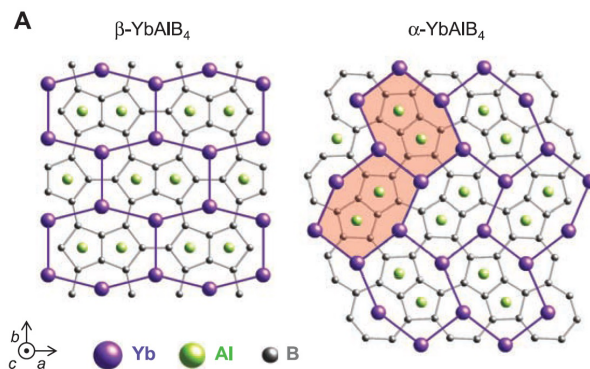


図 6.1  $\beta$ - $\text{YbAlB}_4$ 、 $\alpha$ - $\text{YbAlB}_4$  の結晶構造。[29] より転記。

## 6.2 YbAlB<sub>4</sub> の基礎物性

図 6.2 に比熱、エントロピー、磁化率の温度依存性を示す [59]。β-YbAlB<sub>4</sub>、α-YbAlB<sub>4</sub> 共に高温から 10 K まで磁気比熱  $C_m/T$  は増加し、α-YbAlB<sub>4</sub> は約 7 K で一定値になり、β-YbAlB<sub>4</sub> は極低温まで増加し続ける。α-YbAlB<sub>4</sub> の電子比熱係数は約 130 mJ/mol K<sup>2</sup> で重い電子系になっている。また β-YbAlB<sub>4</sub> の極低温での発散は  $-\ln T$  でフィッティングでき、非フェルミ液体の挙動である。

磁化率は両者ともに c 軸に磁化容易軸を持ち、イジング異方性があり、磁化率は高温から 10 K 程度までは α 型、β 型で良い一致を示す。150 K 以上の高温と 6-15 K で Curie-Weiss 則でフィッティングが可能で、それぞれ Weiss 温度が 110 K、25 K である。このことから強磁性相関も示唆されている。磁化率においても α-YbAlB<sub>4</sub> は 7 K 以下で一定値を示し、パウリ常磁性金属となり重い電子系であることがわかる。β-YbAlB<sub>4</sub> は極低温でも発散的になり、非フェルミ的挙動を示す。

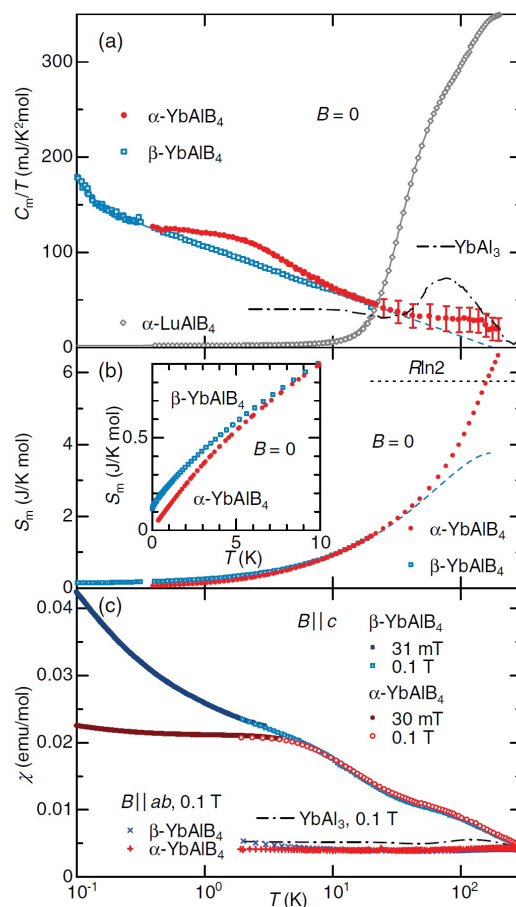


図 6.2 (a)  $\alpha$ 、 $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> の比熱、(b) エントロピー、(c) 磁化率の温度依存性。[59] より転記

図 6.3 に電気抵抗の温度依存性を示す [59]。  $\rho_m$  は磁気的な性質を調べるために、  $\text{LuAlB}_4$  の結果を差し引きして得られている。磁化率と同様に  $\alpha\text{-YbAlB}_4$  は  $ab$  軸と  $c$  軸で異方性がある。  $c$  軸は高温からなだらかに電気抵抗が減少するが、  $ab$  軸は  $\rho_m$  に 200 K 付近にブロードなピークが見られ、 7 K 程度で折れ曲がりが見られる。このことは  $c$ - $f$  混成の異方性が関係していると考えられている。  $c$  軸には  $c$ - $f$  混成が弱く、  $ab$  軸には 200 K 程度の強い  $c$ - $f$  混成があった場合、  $ab$  軸のみ電気抵抗のブロードなピークを説明出来る。実際、最近のバンド計算において  $c$  軸の  $c$ - $f$  混成が小さいことが示されている [60]。また後述する磁気基底状態が  $J_Z = \pm 5/2$  であるために、混成が  $z$  軸において零になることも理論的に示唆されている [6, 7]。

しかし、磁化率や比熱において重い電子系が形成されるのは約 8 K であり、複数の特性温度があると考えられている。

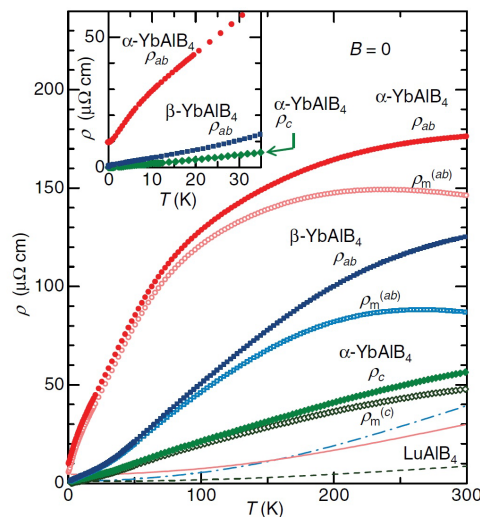


図 6.3  $\alpha$ ,  $\beta\text{-YbAlB}_4$  の抵抗の温度依存性。[59] より転記。

さらに電気抵抗の磁場微分から 40 K に大きなピークがみられる (図 6.4)。このことから 200 K の価数揺動スケール、40 K、8 K の重い電子系スケールの複数の温度スケールが存在していると考えられている。一般的に重い電子系における温度スケールは近藤温度  $T_K$  のみで複数の温度スケールをもつことはあまりない。またこの起源についても未だに解決されていない。また強い価数揺動にも関わらず 8 K で重い電子系になることも矛盾がある。

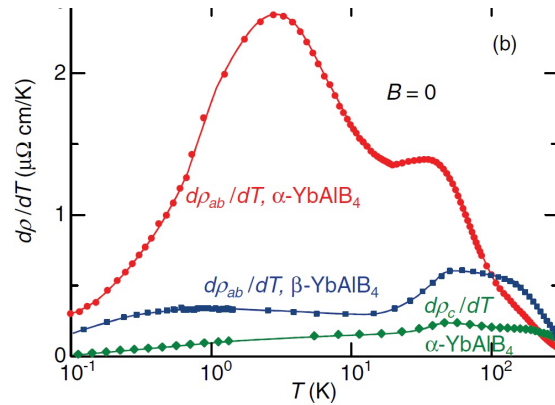


図 6.4 電気抵抗の温度微分。[59] より転記。

### 6.3 Yb系で初めての重い電子系超伝導物質 $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>

$\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> は Yb 系で初めての重い電子系超伝導物質として注目されている物質である [4]。図 6.5(b) に示すように超伝導転移温度 80 mK 近傍で一般的な重い電子系の電気抵抗の温度依存性 ( $T^2$ ) からずれ、 $T^{1.5}$  の振る舞いを示す。この非フェルミ液体はなんらかの臨界現象を示唆しており、それが超伝導の起源となっていると考えられる。しかしどのような機構の臨界現象かは未だに議論がある。

図 6.5 における電気抵抗の温度依存性の磁気抵抗の成分  $\rho_m$  は 250 K 程度にブロードな変曲点を持ち、低温に向かって電気抵抗が小さくなる。この振る舞いは、近藤格子の形成温度  $T_K$  の振る舞い似ていることから、この物質は高い近藤温度 (価数揺動スケール) を持っていると考えられる。実際後述する高電子分光測定からも価数が整数価数から大きくズレていることが明らかになっていることから高い近藤温度を持っていることを示唆している。

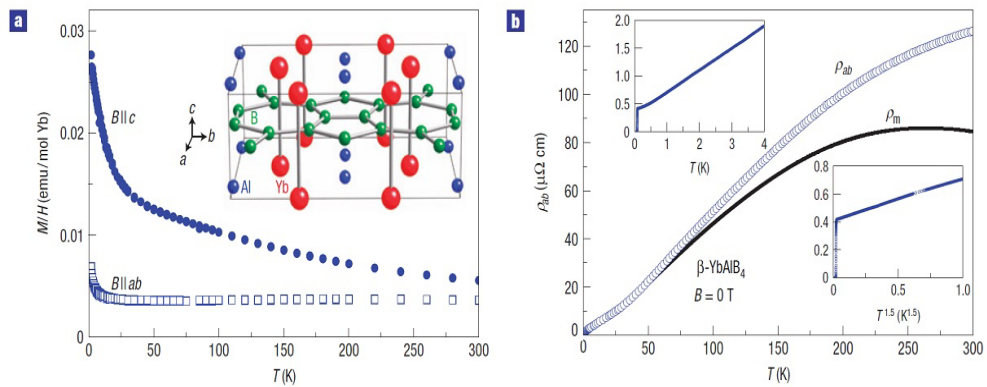


図 6.5  $\beta\text{-YbAlB}_4$  の (a) 結晶構造、磁化率、(b) 電気抵抗の温度依存性。大きな異方性と 80 mK に超伝導が見られる。[4] より転記。

図 6.6(a) は電気抵抗の  $T^2$  プロットの磁場依存性である [29]。一般的なフェルミ液体では電気抵抗は低温で  $T^2$  に比例する。 $\beta\text{-YbAlB}_4$  はゼロ磁場において  $T^2$  に線形ではなく、磁場をかけていくと  $T^2$  に線形になる。これをまとめたものが図 6.6(b) で、低温ゼロ磁場領域でのみ非フェルミ液体挙動を示すことが明らかになった。このことから  $\beta\text{-YbAlB}_4$  はゼロ磁場、ゼロ圧力、ゼロ磁場で量子臨界点にある初めての物質だと考えられている。

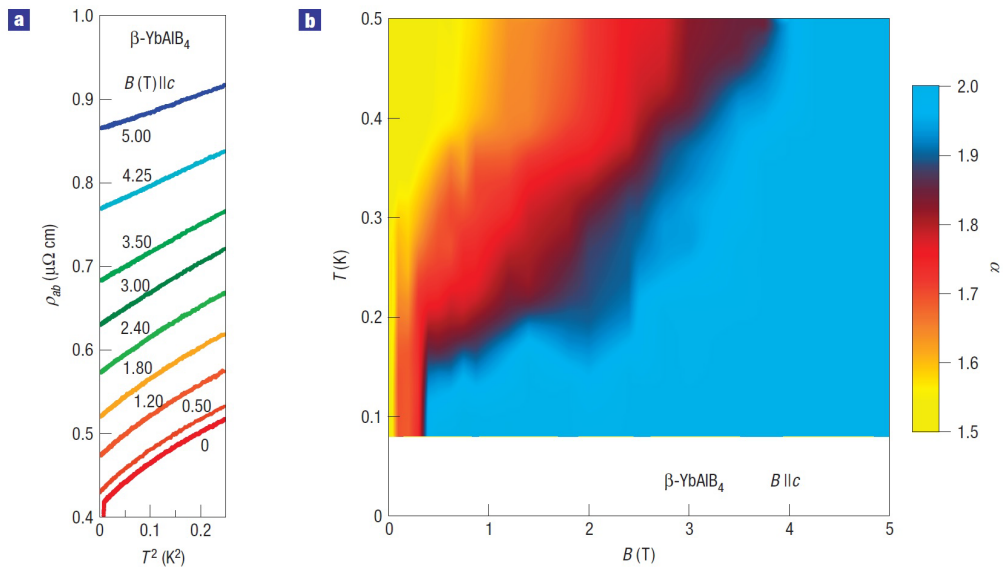


図 6.6 (a)  $\beta\text{-YbAlB}_4$  の抵抗の磁場、温度依存性。(b) 低温領域での電気抵抗の  $T^\alpha$  の磁場変化。一般的なフェルミ液体は  $T^2$  に比例する。[29] より転記。

## 6.4 価数揺動

SPring-8 での硬 X 線光電子分光の測定から  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>、 $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> の 20 K における価数が見積もられた [31]。それぞれの価数は Yb<sup>2.73+</sup>、Yb<sup>2.75+</sup> で整数価数から大きくズレた価数揺動物質であることがわかった。重い電子系における量子臨界現象は、近藤効果が RKKY 相互作用と拮抗するため *c-f* 混成は小さく、ほとんどが整数価数に近いものである。そのためこのように強い価数揺動と量子臨界現象が共存する系は珍しい。

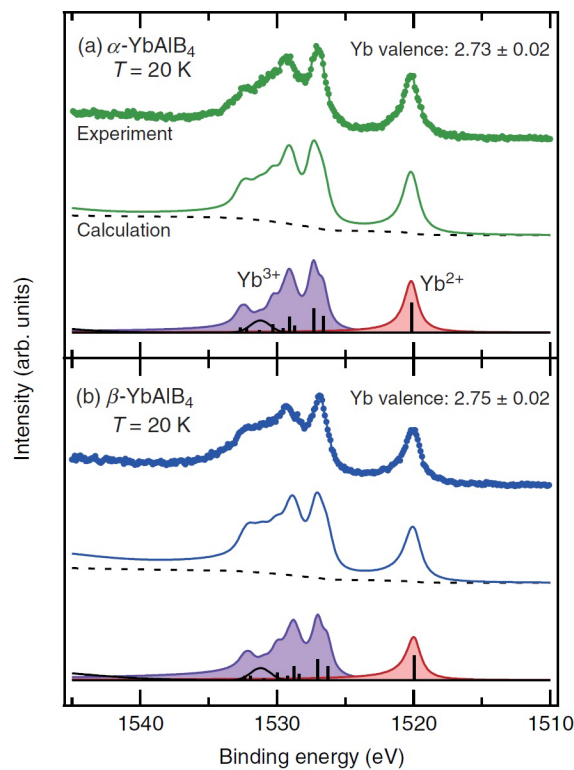


図 6.7 YbAlB<sub>4</sub> の光電子分光測定。[31] より転記。

価数の温度依存性は X 線吸収分光から見積もられており、図 6.8 に示す [61]。低温から室温に向かって穏やかに価数が増加するが、室温程度でも価数は整数価数から大きく揺動している。これは強い価数揺動をもつことをサポートする。



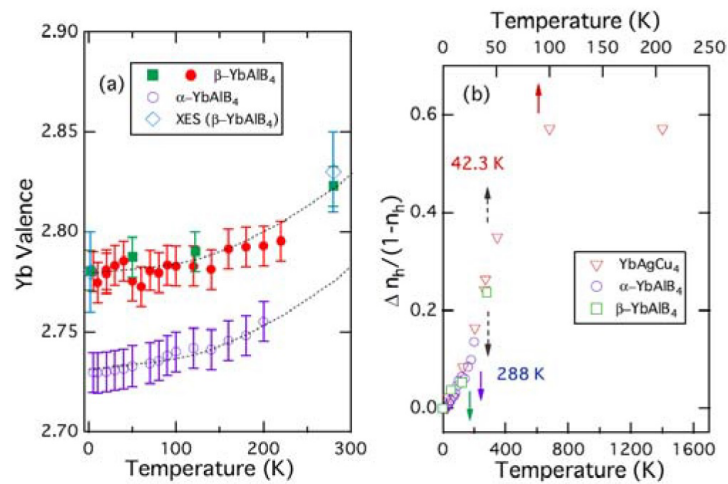


図 6.8 価数の温度依存性。[61] より転記。

磁場価数変化は  $\beta\text{-YbAlB}_4$  で測定されている。40 K でのみ 32 T で微小な価数の増加が観測されている。200 K 程度の価数揺動スケールでは 30 T では、価数変化が鈍感であるため変化が見えにくいと考えられている。

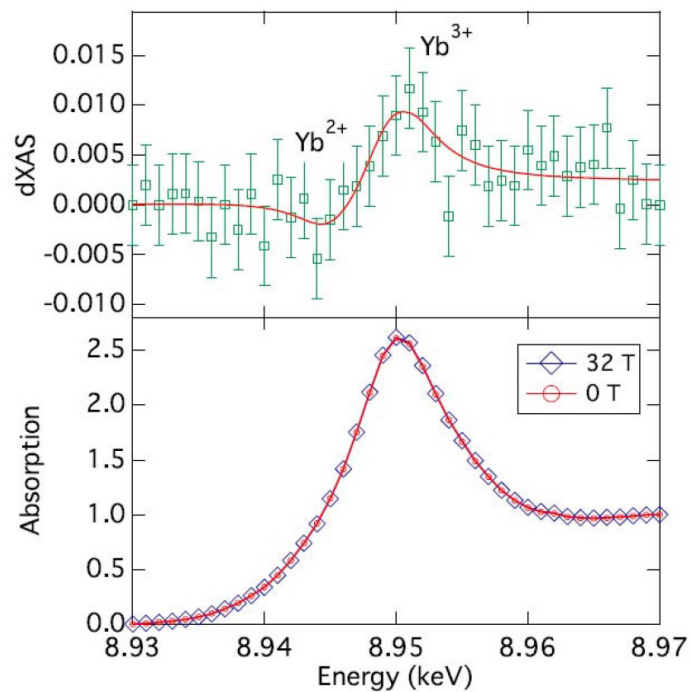


図 6.9 X 線吸収スペクトルの磁場依存性。[61] より転記。

## 6.5 磁気基底状態の理論

Nevidomsky, Coleman は  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> の磁気異方性を説明するために結晶構造と Yb の結晶場基底状態による異方的な混成を提案している [6]。図 6.10 に結晶構造と Yb の波動関数の形を示す。青丸の Yb は縦方向 (c 軸) に緑色の B の七角形リングに挟まれている。YbAlB<sub>4</sub> の伝導電子はこの B リングが担っており、Yb と混成する。Yb の中心と B への角度は c 軸から 50 度で、この B と最もよく混成するためには 52 度に波動関数が伸びている  $J_Z = \pm 5/2$  が適当であると提案している。

またこの磁気基底状態においてバンド分散を計算すると、c 軸の混成が零になり、ab 軸のみ強い混成が残る [7]。これは前述の近藤半金属 CeNiSn での議論と同様で、特殊な磁気基底状態によって特定の軸の混成が消え、混成の異方性が生じる。

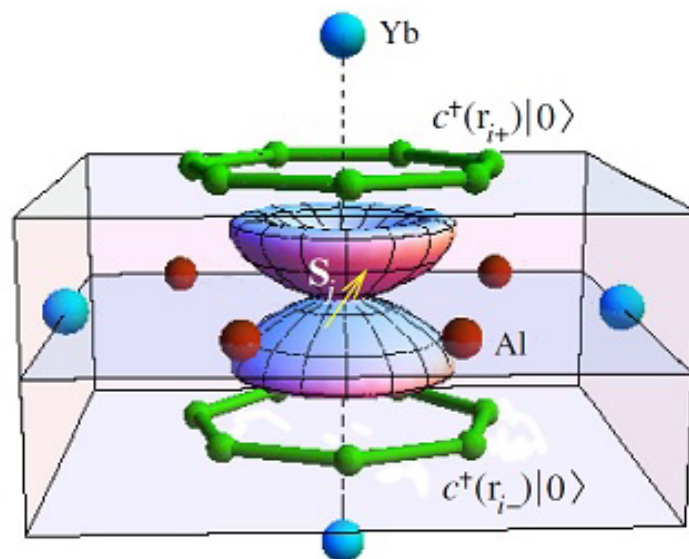


図 6.10  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> における波動関数。[6] より転記。

磁化率のフィッティングと、予想される結晶場分裂を図 6.11 に示す。磁気基底状態を  $J_Z = \pm 5/2$  とすることで磁化率の異方性をよく説明できる。

一般的に価数揺動物質は  $T_K$  が大きいので、数 100 K 程度の結晶場分裂では混成効果でぼやけるために結晶場基底状態を議論することは少ない。しかし YbAlB<sub>4</sub> では結晶場分裂と強い価数揺動が磁気異方性や臨界現象に寄与していると予想されているため重要であるが、この磁気基底状態  $J_Z = \pm 5/2$  であるかは未だにマイクロな実験からは明らかになっていない。



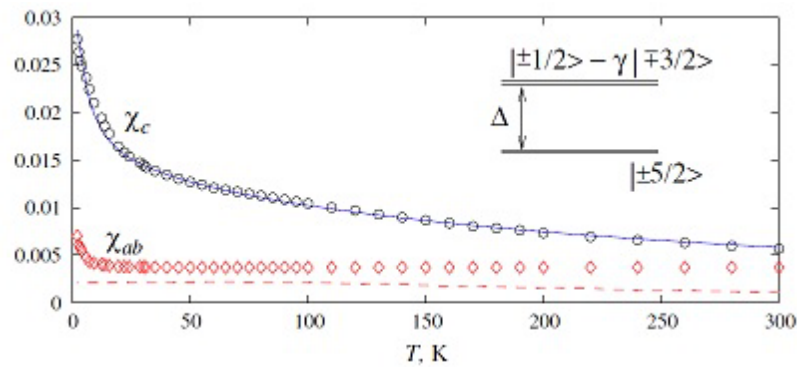


図 6.11  $\beta\text{-YbAlB}_4$  における磁化率の結晶場によるフィッティング。  $\Delta = 80$  K。 [6] より転記。

## 6.6 磁場効果

図 6.12、図 6.13 に  $\alpha\text{-YbAlB}_4$  の磁化測定の結果を示す [62]。特徴として低温で 3 T 程度に  $dM/dB$  にピーク構造が見られる。原因として近藤効果を抑制することで価数揺動から重い電子系へのクロスオーバーが考えられる。

また Lifshitz 転移 [63] も候補である。これは混成していた  $f$  バンドがゼーマン効果で分裂し、その一部がフェルミ面から外れることで起こる現象で、磁場によってフェルミエネルギーでの状態密度が急激に変化した場合に起こる。

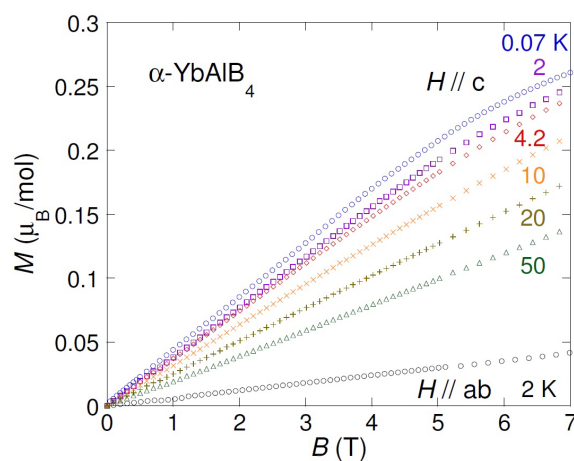


図 6.12  $\alpha\text{-YbAlB}_4$  の磁化曲線。 [62] より転記

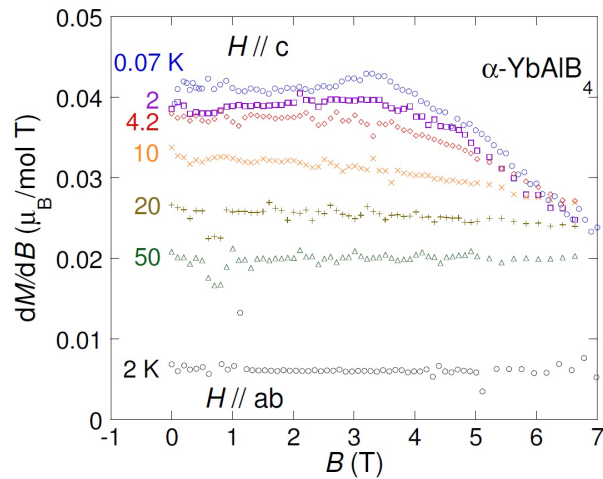


図 6.13  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> の磁化の磁場微分。[62] より転記。

磁場によるそれぞれの物性変化を図 6.14 に示す。(a) の  $T^*$  は磁化率において一定値になる温度で、重い電子系となる温度である。磁場によって  $T^*$  は減少し、5 T で極小値を取る。この磁場では前述の  $dM/dB$  のピーク構造に取ることから磁化にも折れ曲がりが見られる (図 6.14(b)(c))。電気抵抗の A 係数、電子比熱係数  $\gamma$  も 5 T で減少する振る舞いが観測されている。このことから Matsumoto らは 5 T でフェルミ液体を抑制したと結論付けている [64]。

50 T までの磁化測定も行われており、10 T 以上では磁化曲線の傾きはほとんど変化がなく単調に増加する。また磁化の値が 50 T でも  $1 \mu_B/\text{mol}$  程度で Yb 自由イオンから期待される  $4 \mu_B/\text{mol}$  よりも小さい。これは強い近藤効果によるモーメントの抑制と、磁気基底状態  $J_Z = \pm 5/2$  であることが関係していると考えられているが未だ解明していない。

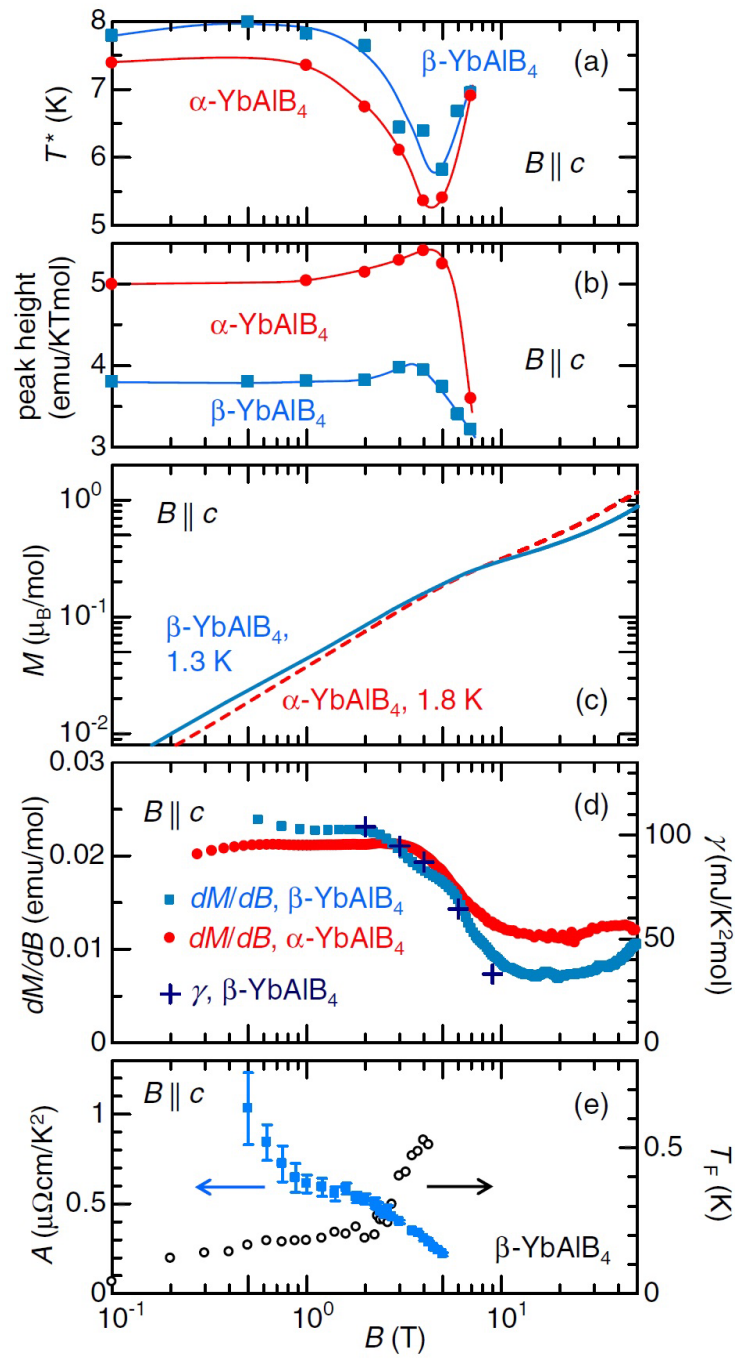


図 6.14 [64] より転記。

## 6.7 Fe ドープの効果

価数の重要性を調べるために、化学圧力をかけるために Al サイトに Fe を置換した  $\alpha\text{-YbFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_4$  研究も行われている [62, 65]。

図 6.15 は  $\alpha\text{-YbFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_4$  の  $x=0, 0.07$  における磁化率の温度依存性である。Fe ドープによって磁化率の値は全温度で上昇する。また  $x = 0.07$  では低温で約 10 K 程度で温度上昇時と下降時でヒステリシスが観測され [65]、Fe ドープによって磁気秩序が誘起されたと結論している。

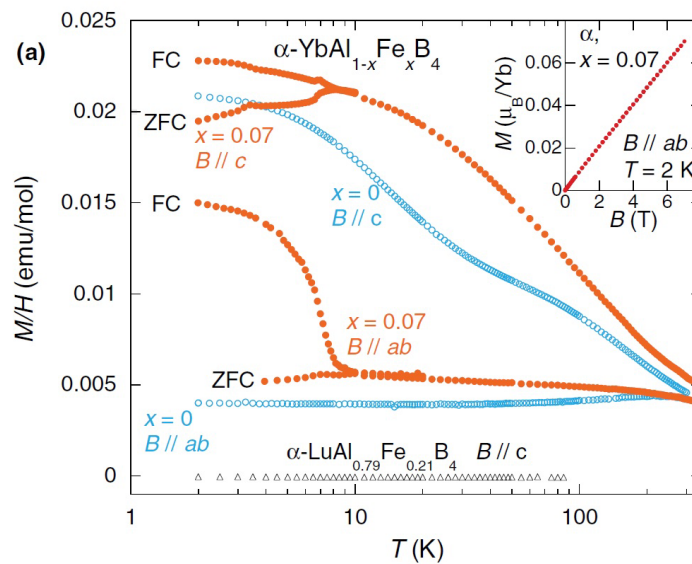


図 6.15  $\alpha\text{-YbFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_4$  の磁化率。[62] より転記。

このことは比熱のピークからも明らかで図 6.16 に Fe ドープ系の比熱の温度依存性を示す。  $x = 0.04$  以下ではピークは 1 つであるが、それ以上のドープ量ではピークが 2 つになり、それぞれ  $T_{N1}$  と  $T_{N2}$  と呼ばれる。

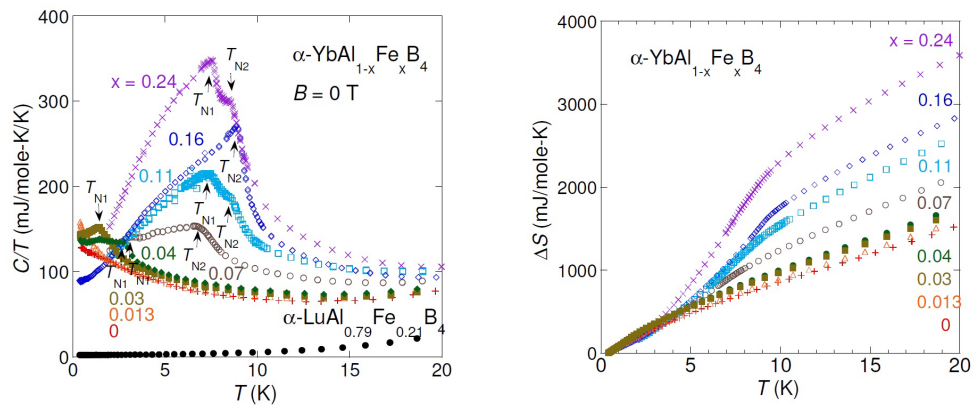


図 6.16  $\alpha\text{-YbFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_4$  の比熱の温度依存性。[62] より転記。

図 6.17 に Fe ドープ系の電気抵抗の温度依存性を示す。電気抵抗においてはドーピングすることで全体として電気抵抗が大きくなる。ab 軸における価数揺動ピークも見られるが、Fe ドープによる変化は大きくない。

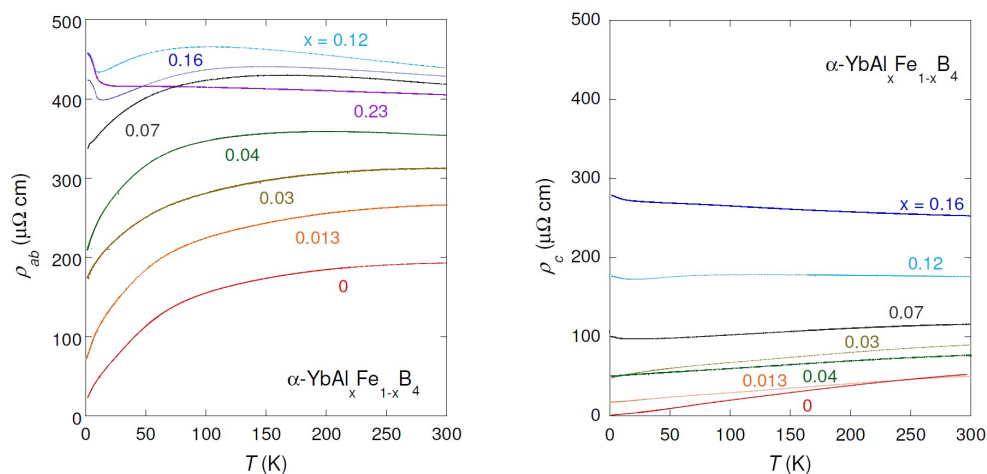


図 6.17  $\alpha\text{-YbFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_4$  の抵抗の温度依存性。[62] より転記。

図 6.18 に  $x = 0.013$  における電気抵抗の温度依存性を示す。反強磁性転移が起こる直前のドーピング量の  $x = 0.013, 0.014$  において電気抵抗の温度依存性が低温で  $T^{1.6}$  でプロット出来る。このことから反強磁性相と重い電子系相 (価数揺動相) の間に量子臨界点が存在すると考えられている。

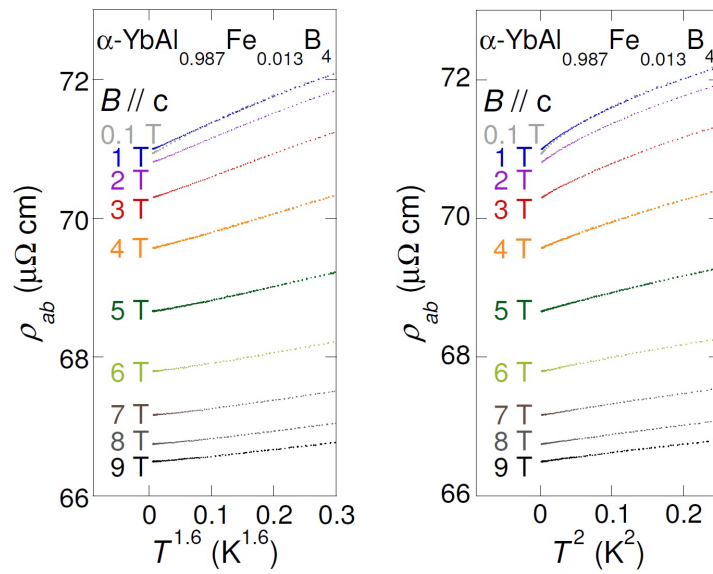


図 6.18  $x = 0.013$  の電気抵抗の温度依存性。左図は  $T^{1.6}$ 、右図は  $T^2$  でプロットしている。[62] より転記。

これらの結果と価数測定の結果をまとめたものが、図 6.19 である。 $x = 0.013, 0.014$  を境に価数が大きく変化することが分かり、同時に基底状態も変化する。これは化学圧力によって Yb 間の距離が小さくなり、価数が  $\text{Yb}^{3+}$  方向に変化することで混成が弱くなり、近藤効果も小さくなることで磁気秩序が誘起されると理解される。反強磁性相においても強い価数揺動は残っており、また重い電子系で見られる反強磁性としては転移温度が高いという特徴もある。

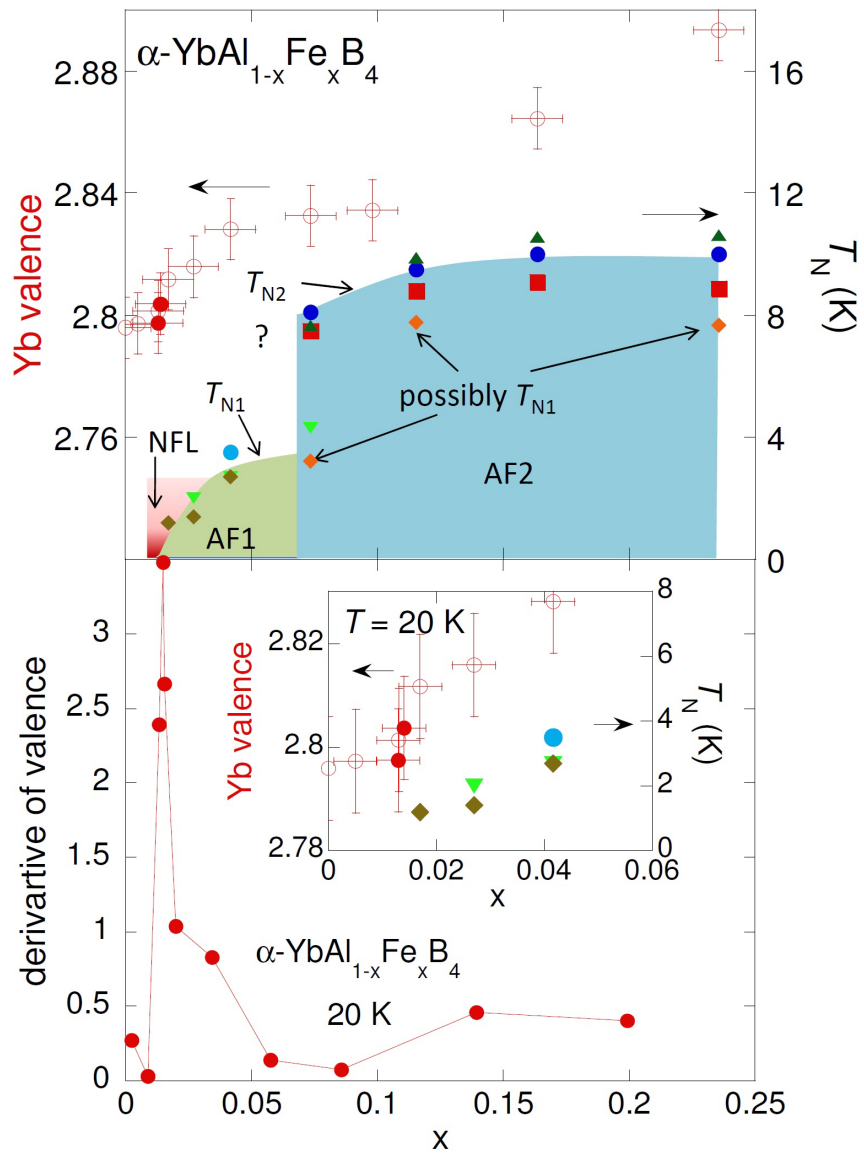


図 6.19  $\alpha\text{-YbFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_4$  のドーピング量、転移温度、基底状態の相図。[62] より転記。

## 第 7 章

# 価数揺動物質 $\text{YbAlB}_4$ における X 線 吸収分光測定

### 7.1 目的

$\text{YbAlB}_4$  は強い価数揺動と特異な結晶場基底状態 ( $J_Z = 5/2$ )、価数の量子臨界性が議論されている物質である。しかし結晶場基底状態についてのミクロな測定結果や、価数の量子臨界性を厳密に調べた研究は未だにない。結晶場については中性子非弾性散乱の測定が有効であるが、単結晶の大きさが小さい事、量が少ないことから未だに成功していない。しかし後述する X 線磁気円二色性スペクトルを用いると磁気基底状態について議論することが可能である。

また価数の量子臨界現象では磁場によって価数の増加を伴う相転移観測が期待されるが、磁場による価数変化はほとんど測定されていない。Fe ドープによって基底状態、価数が変化した状態での磁場効果を系統的に研究することは、 $\text{YbAlB}_4$  の異常金属の起源に迫れると考えられる。

そのため本研究の目的は磁場中 X 線磁気円二色性測定から磁気基底状態を明らかにすること。また X 線吸収分光から価数を見積もることで、価数の重要性を明らかにすることである。

### 7.2 実験

#### 7.2.1 放射光 X 線

本研究では、放射光 X 線を用いて X 線吸収スペクトル (XAS) 測定と X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定を行った。放射光とは光速に近い荷電粒子が磁場によって軌道が曲げられた時に、制動輻射によって発生する電磁波のことである。放射光の特徴として、広い波



長領域 (赤外線～X 線領域) での波長可変性と偏光制御性及び、高い指向性が挙げられる。また光は磁場と直接相互作用しないため、磁場を用いた研究にも有効である。これらの特徴から元素分析、構造解析などの研究が行われている。

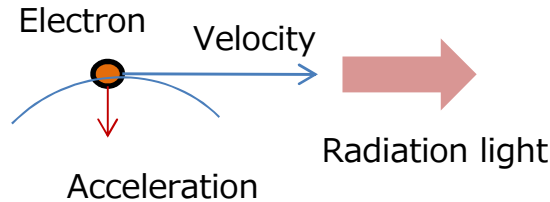


図 7.1 放射光 X 線

X 線により物質内では内殻準位から価電子帯への遷移が起こる。固体中の原子は価電子又は伝導電子による凝集エネルギーによって結合している。そのためより束縛エネルギーの大きい、内殻電子は結合には寄与せず、離散的なエネルギー構造を保持している。X 線を放射することでこれらの内殻電子を励起し、遷移を起こすことが出来る (内殻励起)。内殻励起エネルギーは各元素で決まっており (吸収端)、固体中でも大きな違いはない。このことを利用して、特定の元素の内殻遷移エネルギーに対応する X 線を使うことで観測したい元素の情報を得ることが出来る。例えば Al では  $3s$  軌道が伝導電子となり、金属結合を伴い  $1s, 2s, 2p$  軌道が内殻準位である。X 線が入射し内殻である  $2p$  軌道が励起された場合を考えると、 $2p$  軌道にあった電子は励起され、正孔が生じる。そのためスピン軌道相互作用が起こり、 $2p$  軌道が分裂し  $2p_{1/2}$  と  $2p_{3/2}$  の準位が生じる。 $2p_{1/2}$  と  $2p_{3/2}$  それぞれの準位から  $d$  電子への遷移エネルギーをそれぞれ L2、L3 吸収端と呼ぶ。

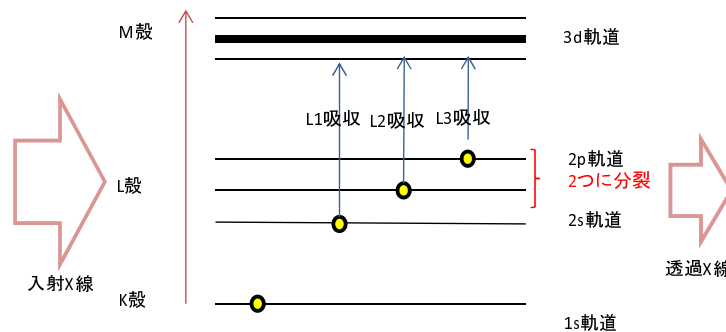


図 7.2 X 線の内殻遷移

本研究のテーマである Yb 系価数揺動物質の例として図 7.3 に  $\text{YbInCu}_4$  の Yb の L3 吸収端における X 線吸収スペクトルを示す [32]。Yb 系価数揺動状態の場合、揺動状態である  $\text{Yb}^{2+}$  と  $\text{Yb}^{3+}$  に対応するエネルギーにピークを観測することが出来る。これは内殻励起で生成した  $2p$  正孔と  $4f$  電子の間のクーロンエネルギーが  $4f$  電子の占有数の違いによって異なるためである。観測される価数は  $\text{Yb}^{2+}$  と  $\text{Yb}^{3+}$  の量子状態の重ね合わせと理解できるので、2つのピークの強度比から求めることが出来る。

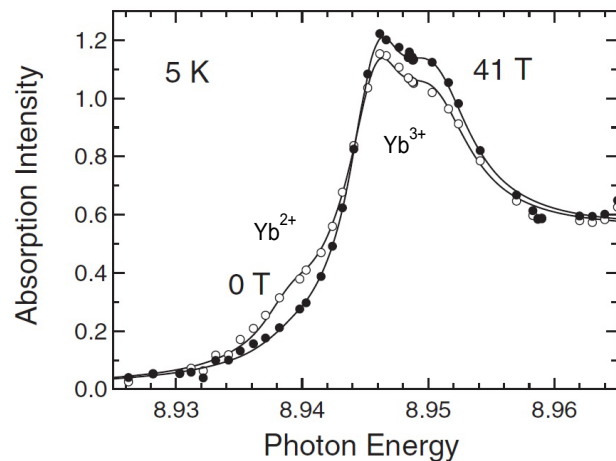


図 7.3 価数揺動物質  $\text{YbInCu}_4$  の X 線吸収スペクトル。白丸が 0 T、黒丸が 41 T の結果である。0 T では価数が  $\text{Yb}^{2.8+}$  程度であるため、8.94 keV 付近に  $\text{Yb}^{2+}$  由来のピークが観測される。40 T では価数転移して  $\text{Yb}^{2+}$  が減り、8.948 keV 程度の  $\text{Yb}^{3+}$  成分が増加している。[32] より転記。

### 7.2.2 放射光 X 線測定の設定アップ

放射光 X 線施設における磁場環境としては、SPring-8 には 15 T の超伝導マグネットが導入されている。世界的にも 10~13 T 程度の超伝導マグネットが利用されている。これらは定常磁場であるが発生できる磁場強度にはある程度限界がある。より強い磁場は磁場発生時間が短い、30 T 以上の磁場を発生できるパルスマグネットを利用する。パルス磁場と放射光 X 線を合わせた研究は 2003 年頃から始まり、X 線回折実験による強磁場中での結晶構造の研究結果が報告されている [66]。また松田らによって、40 T までの X 線吸収分光実験に成功している [32]。その測定された X 線吸収スペクトルから価数を見積もることで、価数揺動物質の磁場誘起相転移が価数の揺らぎが重要であることを実験的に示した。以下に本研究の実験方法について述べる。

図 7.4 に本研究で用いたパルス磁場を使った SPring-8 BL39XU での X 線吸収実験のセットアップの模式図を示す。まず放射光のエネルギーを固定し (赤線)、入射 X 線強度をイオンチャンバー又はフォトダイオードで測定する ( $I_0$ )。入射 X 線は冷凍機の Be 製の窓、サンプルを透過し透過 X 線として PIN フォトダイオードで抽出する。さらにそれを電流アンプで増幅しオシロスコプの時間波形として記録する ( $I$ )。マグネットと試料は冷却装置内にセットしている。冷却は市販のヘリウムガスフロータイプ (A. S. Scientific Product Ltd. 製 Orange Cryostat) を使用している。試料空間はヘリウムガス雰囲気、2 K 程度までの測定が可能である。

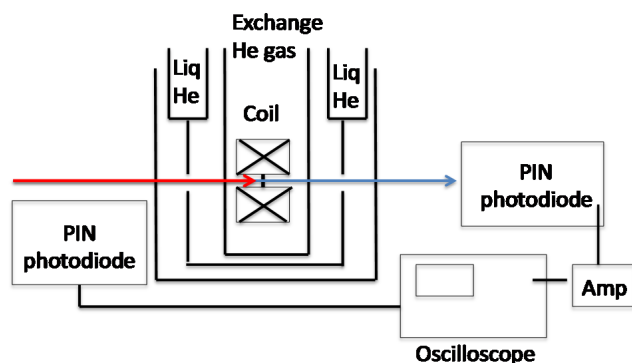


図 7.4 X 線吸収分光測定のセットアップ

実際の実験の BL39XU での写真が図 7.5 である。写真左の金属筒は施設で作成された放射光 X 線が測定器へ通過する際に空気により減衰するのを防ぐために用いられる (約 10 m)。この筒の中は真空に引いておく。次に述べるように検出器でのダイナミックレンジの問題で、アルミ板を減衰板として置いて入射 X 線の強度を調節する。透過 X 線の測定には、PIN フォトダイオード (浜松ホトニクス S3590-09) で行う。今回の測定ではアンプは  $10^5$  V/A、20 MHz 増幅器 (Femto 社:HCA-20M-100K-C) でオシロスコープの測定電圧を 200 mV 程度に調節した。

クライオスタットは図 7.5 のように台の上に置かれており、台座は縦横高さの調節が可能で、サンプルの位置調整を行う際に用いられる。まず X 線を照射し、その透過強度をそれぞれ縦方向、横方向、高さ方向で測定していく。試料がない場合はほぼすべて透過し、試料がある場合は透過強度が減るため位置がわかる。試料ではないものに当たっている場合もあるが、試料の大きさは直径 2 mm 程度であるためそれぞれの測定の値から試料かどうか識別できる。試料作成の時、粉状試料が均一に分散するように作成しているが実際はややばらつきがある。そのためその薄い部分、厚い部分がこの測定からわかる。その場合、一度後述の X 線吸収スペクトルを測定し、既知のスペクトルの形と合っているか後述のエッジジャンプがうまく取れているか等を確認する。

クライオスタットは一般的な真空断熱層、液体窒素層と液体ヘリウム層からなっている。断熱真空層を  $10^{-4}$  pa 程度まで排気するのに、ターボ分子ポンプを使用すると約 1 日かかる。この真空レベルだと液体 He は何もしなければ 2 日程度持つが、パルス磁場の実験では約 10 時間程度しか持たない。クライオスタットの役割は試料の冷却のみではなく、パルスマグネットの冷却も担っていて、パルス磁場を発生させた時に発生する熱をヘリウム気体で冷却する。冷却の時間は発生磁場によって異なるが、最高磁場 (40 T) を発生させた時は約 15 分程度の冷却が必要である。その際クライオスタット上部に He gas を流す経路と液体 He 層とをつなぐバルブがあり、そこを開くとより多く気体 He がサンプル層の周りを流れ早く冷却できる。出来る限り最短で冷却できることと液体ヘリウムのなくなる時間等を計算し調節する。真空引きがうまくいかず、このバルブ付近に水分があると凍ってしまい、うまく調節出来ないことがある。その場合クライオスタットの中にマンガン線が巻いてあり電流を流すことで温度上昇が可能であるので、それを用いて温度

を一時的に上げることで解消させる。また He gas の輩出口を真空ポンプにつなぎ、He gas を減圧することで 2 K 程度まで冷却することができる。クライオスタットが台座に置かれているので液体ヘリウムや液体窒素を補給するためには寒剤ベッセル用の台を用意しておく必要がある。写真にあるように液体ヘリウムベッセルが緑色のフレームの台に置かれており、この状態からトランスファーチューブを用いて液体 He を補給する。

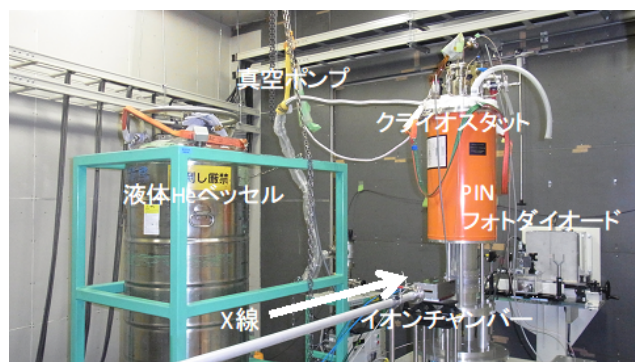


図 7.5 X 線吸収分光測定の設定アップの写真

実際の測定機器の写真が図 7.6 である。真ん中にあるオシロスコープに電圧変換された入射 X 線強度、透過 X 線強度とパルスマグネットの発生磁場の信号が同じ時間スケールで検出される。そのデータは写真右の PC に送られ、記録、表示される。パルス磁場発生時にはスイッチングやインピーダンス非整合性などから生じる電気的高周波ノイズが発生するためパルス磁場用コンデンサー電源からは距離をとる。本研究では直線距離で 10 m 程度離れている。また高周波ノイズを減らすために高周波をカットするフィルターをオシロスコープに取り付けている。高周波ノイズはある程度減らすことができるが、磁場発生時の電磁力によるマグネットの機械的振動が測定結果に大きく影響する。そのためマグネット支持部分と試料支持部分を独立に可動とすることで機械的ノイズを減らすことができる。

オシロスコープの下にあるのはパルスマグネットのコンデンサーのコントローラーである。ここで充電電圧を調整することで発生磁場をコントロールする。また棚の上に置かれているのは、温度コントローラー (CRYO-CON 製:model 18C) である。ここで測定したい温度に合わせることで調節できる。しかし前述の冷却するヘリウムガスの流量によって温度変化のスピードに大きな違いが出るため、バルブの調節が重要である。例えば室温から 4 K 程度に下げるには 3、4 時間程度かかる。

X 線吸収スペクトルの温度依存性を調べる場合は、各エネルギーに対して  $I_0$  と  $I$  を積算し、得られた信号から

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



を得て X 線吸収強度  $\mu t$  を計算することでエネルギーと吸収強度のスペクトルを書くことが出来る。 $\mu$  は吸収強度、 $t$  は試料厚みである。パルス磁場での磁場依存性の測定は、パルス幅が 1 ミリ秒と小さいため、一回の磁場発生中にエネルギーを変化させることはできない。そのため一回の磁場発生時にエネルギーを固定し  $I_0$  と  $I$  を測定する。ここから X 線吸収強度  $\mu t$  を計算すると「あるエネルギーでの X 線吸収強度」の磁場依存性を得る。エネルギーを変えて同様の測定を行うことで、様々な X 線エネルギーにおける吸収強度の磁場依存性が得られる。これらのデータを様々な磁場における吸収強度のエネルギー依存性 (吸収スペクトル) としてプロットし直すことで X 線吸収スペクトルの磁場依存性を得ることが出来る。

データ統計精度を上げるためには各々のエネルギーで複数回測定を行うこと重要であるが、1 回の磁場発生後から次の磁場発生までマグネット冷却の時間が 40 T 発生時に約 15 分であり、時間の制約がある。そのため X 線吸収スペクトルの測定の場合は 1 つのエネルギーでの繰り返し測定の回数を減らし、Yb の L3 吸収端など特に変化が期待されるエネルギーでは精度をあげるために 6 回から 10 回程度繰り返し測定を行う。



図 7.6 X 線吸収分光の測定系

### 7.2.3 測定試料の調整

X 線吸収スペクトルを測定する上で重要なことは試料の厚みである。試料が厚すぎると透過光強度が弱くなり、また薄すぎると入射光と透過光の強度に差がでないために吸収スペクトルのコントラストが小さくなり測定精度が悪くなる。そのため試料の実効厚みを適切に調節することが必要である。前述のように試料の厚みを  $t$  とすると、入射光強度  $I_0$ 、透過光強度  $I$ 、試料の吸収強度  $\mu$  から

$$\mu t = \ln I/I_0$$

で表される。経験的な目安として吸収端での吸収強度でのエッジジャンプ  $\Delta\mu t$  (図) が

1 程度になるのが良いと言われている。我々の測定したい希土類化合物における希土類イオンの L 吸収端の場合、数  $\mu\text{m}$  ~ 10  $\mu\text{m}$  程度の厚みが必要となるため薄膜をつくるのはやや困難である。またパルス磁場の実験では渦電流による試料の発熱を避けるために磁束が貫く試料の断面積を小さくする必要があり、薄膜よりも粉末が望ましい。粉末の粒形はできる限り小さくする必要がある。また試料全体が均一であることも必要である。そこで試料を粉末状にし、エポキシ系樹脂 (STYCAST1266) に分散させることで試料を希釈し、実効厚みを調整する方法をとっている。作成した試料は図 7.7 のようになっていて写真の黒色の物体が作成した試料である。試料の形は写真のようにテフロンシートに円形の穴を作り、それによって成形している。今回の場合、直径が 2 mm、実効厚みが 15  $\mu\text{m}$ 、実際の厚みは 0.5 mm である。

またエポキシ樹脂が完全に固まるまでに試料を超伝導マグネットで 14 T の磁場下 (300 K) に置き、磁場配向をさせる。配向度は磁化率を測定し、X 線で測定する温度 (今回は 2 K) での磁化率を比較することで配向度を見積もる。配向度は 60 パーセント程度である。

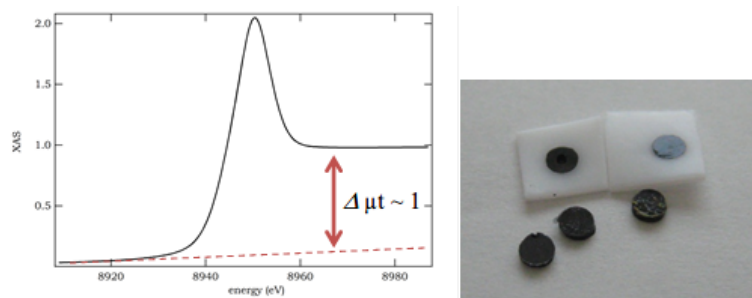


図 7.7 YbB<sub>12</sub> の光学伝導度測定。

#### 7.2.4 小型パルスマグネット

強磁場下 X 線分光に用いるパルスマグネットは通称ミニチュアコイルと呼ばれている。最大の利点はその大きさで、小型であるため既存の装置にも比較的容易に組み込むことが出来る。磁場発生に必要なエネルギーは、コイルのジュール熱を除くと体積に比例し、またサイズが小さければ発熱によるエネルギー消費も少なくなるため少ないエネルギーで強磁場を発生させることが出来る。我々の研究室では図 7.8 のようなコイルを使用しており、磁場発生時間約 1 ms、最大 50 T の磁場を発生可能である。通常の測定では最大 40 T までで測定を行っている。

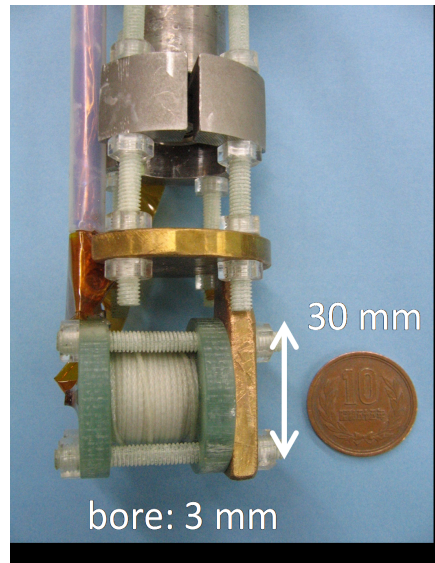


図 7.8 X 線測定用小型マグネット。

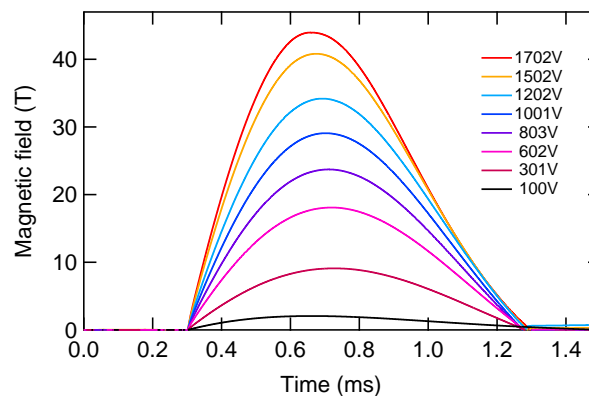


図 7.9 小型マグネットの磁場波形と充電電圧。用いたコンデンサー電源の静電容量は 1.2 mF。

### 7.2.5 X 線吸収分光

X 線吸収分光について解説する。図 7.10 に光遷移の概念図を示す。まず電気双極子遷移 (ED) 遷移について説明する。これは  $5d$  から  $2p$  への遷移である。重い電子系の場合、この  $5d$  バンドは交換相互作用によって  $4f$  と混成しており、間接的に  $4f$  電子の情報を得ることが出来る。

電気四極子遷移 (EQ) は  $4f$  準位から  $c$  と  $f$  のクーロン斥力分エネルギーが高い準位から  $2p$  への遷移で、直接  $4f$  の情報を得ることができる。しかし一般的に EQ は ED に比べて信号が小さく、測定されることは珍しい。

XASにおける $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{2+}$ 由来の信号はEDから得られており、価数変化を見積もるのに用いられる。XMCD測定でも一般的な元素選択性の磁化測定を行う場合はED遷移を用いる。EQは後述のように、XMCDにおいて仮に測定された場合、選択則から磁気基底状態を議論することができる。

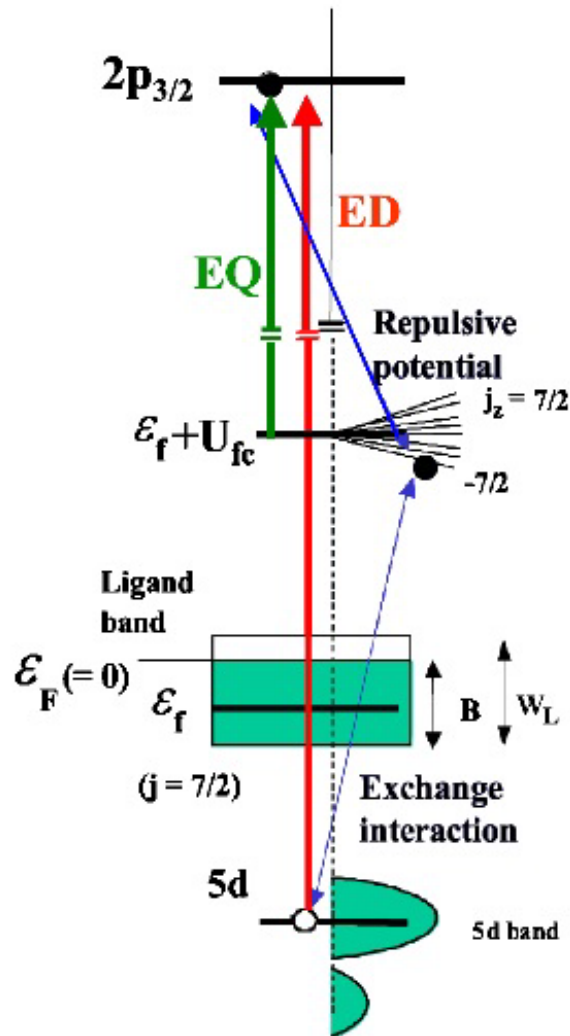


図 7.10 ED 遷移、EQ 遷移の概念図。[33] から転記。

### 7.2.6 X線吸収スペクトルと価数

測定された X 線吸収スペクトルから価数を求める解析手順について以下に具体的に説明する。図 7.11 は  $\alpha\text{-YbAlB}_4$  のゼロ磁場、2 K での X 線吸収スペクトルとそのフィッティング関数である。X 線吸収スペクトルには高エネルギー側に  $\text{Yb}^{3+}$  に対応する大きなピーク (8950 eV) が見られる。データからは見えづらいが過去の研究からこの物質が



価数揺動物質で 20 K で Yb<sup>2.73+</sup> であり [31]、発光分光の実験から Yb<sup>2+</sup> のピーク (8945 eV) も存在することがわかっている [61]。

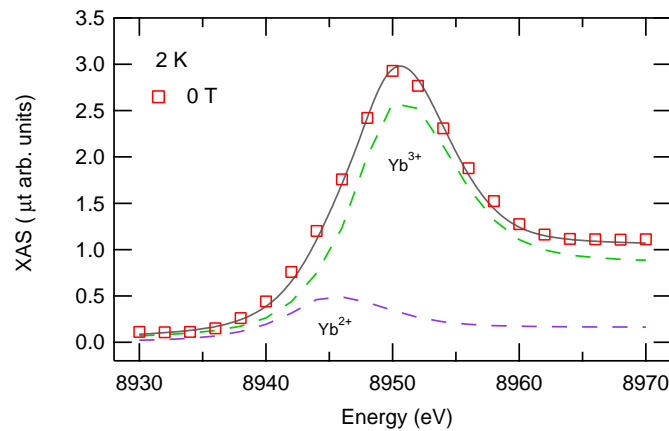


図 7.11 YbAlB<sub>4</sub> の 0T での XAS とフィッティング曲線。

Yb 価数を求めるには Yb<sup>3+</sup> と Yb<sup>2+</sup> の強度比を求める必要がある。仮に Yb<sup>3+</sup> と Yb<sup>2+</sup> の吸収が別々に測定可能とした時それぞれの吸収スペクトルは同じ吸収曲線で表せ、大きさのみが異なるとすると、それぞれの関数を足すことで測定された X 線吸収スペクトルを表わすことができる。そしてそのそれぞれの関数の大きさの比をとることで Yb<sup>3+</sup> と Yb<sup>2+</sup> の成分がそれぞれ何割あるかわかり、価数が求められる。X 線吸収スペクトルから価数を求めるには、まずスペクトルを Yb<sup>3+</sup> と Yb<sup>2+</sup> それぞれの同じ形で大きさが違う関数でフィッティングする必要がある。本研究のフィッティング関数は 2 つのローレンツ関数と 2 つのアークタンジェント関数からなり以下の関数である。

$$\begin{aligned} fit(E) = & f_0 + f_1 E + \frac{1}{1+k} \left\{ \frac{AW_1}{(E-E_1)^2 + W_1^2} + B \left( 0.5 + \frac{1}{\pi} \tan^{-1} \left( \frac{E-E_1-d}{W} \right) \right) \right\} \\ & + \frac{k}{1+k} \left\{ \frac{AW_1}{(E-E_2)^2 + W_1^2} + B \left( 0.5 + \frac{1}{\pi} \tan^{-1} \left( \frac{E-E_2-d}{W} \right) \right) \right\} \end{aligned}$$

$f_0$  は定数、 $f_1$  は線形のバックグラウンドを表す。2 つの同じ形を持つ関数が  $k$  の吸収強度比によって足されている。 $A$  はローレンツ関数の大きさ、 $W_1$  はローレンツ関数の幅、 $B$  はアークタンジェントの大きさ、 $W$  はアークタンジェント関数のカーブの変化率、 $d$  はローレンツ関数とアークタンジェント関数の位置のズレに対応する。それぞれの関数は  $E_1$ 、 $E_2$  の位置から始まり、それぞれ Yb<sup>3+</sup>、Yb<sup>2+</sup> のピークの位置である。このフィッティング関数を用いると図 7.11 のような 2 つのピークを持つスペクトルを表現できる。緑点線が Yb<sup>3+</sup>、紫点線が Yb<sup>2+</sup> の関数となり灰色線がその足し合わせになる。赤の実験値と良い一致を示し信頼性があると考えられる。フィッティングの順番として、まず  $E_1$ 、 $E_2$  を決定し、そのあと  $A$ 、 $W_1$ 、 $W$ 、 $B$ 、 $d$  を調節する。ある程度形ができたなら  $k$  を調節し、 $E_1$ 、 $E_2$  以外で一番良いフィッティングができるように調整する。そして求められた関数の  $k$  の値から、以下の式から価数を求める。

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

図 7.11 の関数から価数は 2.80 と見積もられる。パルス磁場下の実験においては、まず 0 T でのスペクトルをフィッティングし価数を求める。このフィッティング関数を磁場中のスペクトルに適用するが、注意するのは  $k$  のみを変える。 $k$  のみを変えることで  $Yb^{3+}$  と  $Yb^{2+}$  の強度比のみが変わることとなり、0 T から磁場中での価数の変化を見ることが出来る。価数が変化した場合、 $k$  のみ変化となるため磁場での価数変化を求めることができる。

### 7.2.7 X線磁気円二色性 (XMCD) 測定

XMCD は、外部磁場によって磁性体の磁化の向きを一方向に揃えて測定した XAS の円偏光応答の差である。光の電場ベクトルの先端が回転した状態が円偏光で、光進行方向に対して右回りと左回りの 2 種類がある。右回り偏光は磁気量子数  $m$  の始状態を  $m+1$  の終状態に、左回り偏光は  $m$  の始状態を  $m-1$  の終状態遷移させる。Yb 系における XMCD の概念図を図 7.10 に示す。まず Yb は  $f^{13}$  の系であるため、簡単のためにホール 1 個の系として考える。最安定の準位は  $5d$  バンドで、それが交換相互作用で  $4f$  バンドと混成している。フェルミエネルギーは  $4f$  バンド近辺にある。XMCD は基本的には ED 遷移 ( $5d$  から  $2p$  への遷移) を考える。ゼロ磁場では  $5d$  ホールから  $2p$  への遷移はアップスピン、ダウンスピン共に数が変わらないために遷移数も同じになる。そのため右回り偏光、左回り偏光で得られた XAS は同じものが観測される。

試料に磁場をかけた場合を考える。磁場によって図 7.12(b) のようにスピン分極が起こり、正孔の数がアップスピンとダウンスピンで異なることになる。ここで同様に円偏光を用いた XAS 測定を行うと、アップスピン由来の信号は大きく、ダウンスピン由来の信号は小さくなる。従って磁場中では XMCD 信号が観測できる。XMCD の起源は磁場による電子の磁気分極であるため、磁化測定に対応する測定である。ここでは  $5d$  で説明したが、入射エネルギーを変えることで  $3d$  電子など別の軌道についても同様の測定が行える。これによって測定したい元素の情報のみを抽出することが出来、同一の化合物で磁化する元素が複数あった場合などでも 1 つの元素の磁化の情報を抽出することが出来る。これが XMCD 測定一般的な使用方法である。

Yb の場合は  $5d$  と相互作用し、間接的に  $4f$  電子の情報が得られる。 $5d$  バンドは  $4f$  バンドと比べて広いエネルギー領域に広がっており、磁場による磁気分極の影響は  $4f$  バンドに由来する。Yb における XMCD ピークは  $Yb^{3+}$  由来であり、1 つの ED ピークが観測される。

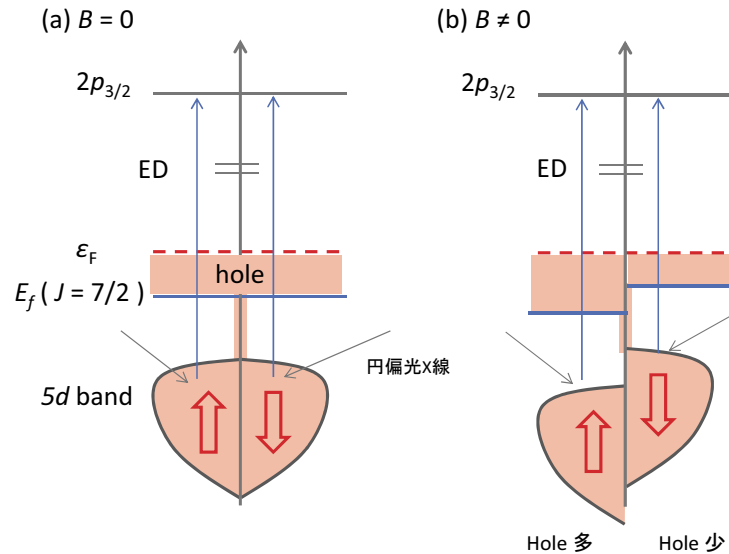


図 7.12 XMCD 測定 の 概念 図。

ここからは四極子遷移 (EQ) について説明する。EQ は  $2p$  から  $4f$  の遷移で、直接  $4f$  電子の情報である。この遷移は  $l_z \pm 1$  が許容される。 $S$  は  $4f$ 、 $2p$  共に  $S = 1/2$  であるので、この遷移は  $J_z \pm 1$  の遷移と考えることができる。 $2p$  は L3 吸収端では  $J = 3/2$  であるので  $J_z = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$  のいずれかが基底状態である。それぞれに  $J_z \pm 1$  した場合、 $4f$  電子が取りうる  $J_z$  は  $-5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2$  である。重要なことは  $J_z = -7/2, 7/2$  がないことである。つまり EQ 遷移が観測された場合、 $4f$  電子の基底状態が  $J_z = -7/2, 7/2$  以外のものが含まれることが示唆される。

また L2 吸収端で測定出来た場合は、より基底状態を限定できる。L2 吸収端において  $2p$  は  $J = 1/2$  であるため  $J_z = -1/2, 1/2$  のみである。そのため L2 吸収端で EQ 遷移が観測された場合、 $4f$  電子が取りうる  $J_z$  は  $-3/2, -1/2, 1/2, 3/2$  である。よって  $J_z = -7/2, -5/2, 5/2, 7/2$  以外の基底状態であることが示唆される。

ここで具体的な研究例として  $\text{YbAgCu}_4$  の L3 吸収端における XMCD 測定結果を示す。図 7.13 に  $\text{YbAgCu}_4$  の XMCD スペクトルの磁場依存性を示す。5 T 程度の低磁場では赤色のスペクトルに構造はほとんど見られない。しかし磁場印加とともに 8.944 keV に正のピーク、8.932 keV に負のピークが現れる。正のピークは ED 遷移、負のピークは EQ 遷移であると考えられている。

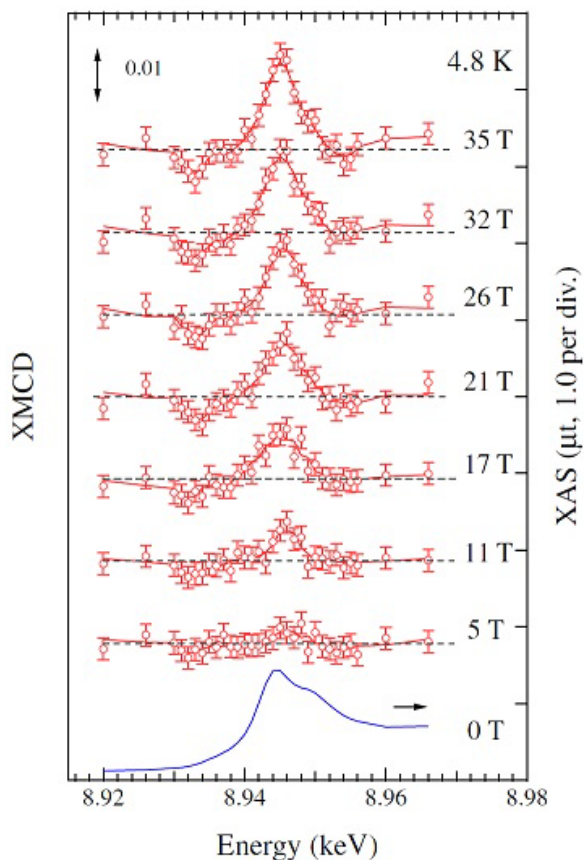


図 7.13 YbAgCu<sub>4</sub> の XMCD スペクトルの磁場依存性。[33] より転記

図 7.14 に ED、EQ 遷移のピーク強度の磁場依存性を実験値、理論値と共に示す [33]。ED 遷移は前述のように磁化の情報であるため、磁場によるピーク強度の増大はマクロな磁化測定の結果と良い一致をする。EQ 遷移のピーク強度は 30 T まで減少し、40 T まではほぼ変化がない。このことから YbAgCu<sub>4</sub> は以下のような基底状態であると議論されている。まずゼロ磁場での磁気基底状態は価数揺動物質であるため、4*f* 電子は遍歴バンドを組むため磁気基底状態  $J_z$  は 8 重縮退している。そこに磁場をかけることで、縮退が解け、ゼーマン分裂が起こる。低温強磁場下ではほとんどの正孔は最安定準位にいるため、磁気基底状態は  $J_z = -7/2$  となる。しかし測定は 4.2 K であるため、温度揺らぎによって近い準位  $J_z = -5/2$  にも一部正孔が存在するため EQ 遷移が小さく観測されたと考えられている。また EQ 遷移の変化がなくなった 30 T 以上ではゼーマン分裂が温度効果よりも大きくなり基底状態がほぼ  $J_z = -7/2$  となったことを表している。理論的には EQ 遷移はより 40 T 以上の強磁場で  $J_z = -5/2$  の寄与がなくなるため強度が減少していくと予想されている。

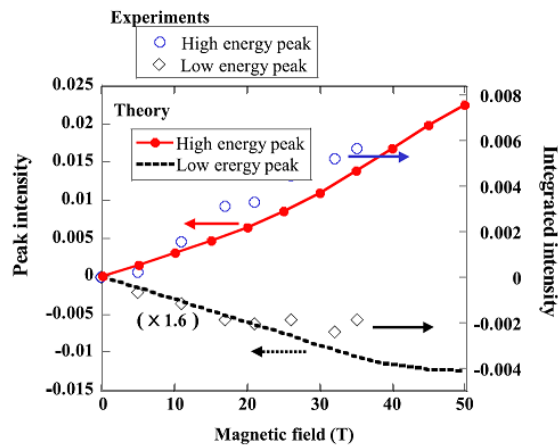


図 7.14  $\text{YbAgCu}_4$  の XMCD スペクトルのピーク強度の磁場依存性。[33] より転記

図 7.15 に L2 吸収端における  $\text{YbAgCu}_4$  の XMCD 測定の結果を示す。ノイズが大きいものの ED 遷移が負に観測されている。L2 吸収端においてどこに EQ が観測されるかは自明ではないが、L3 同様に ED から 12 eV 程度離れていると仮定すると EQ だと考えられるピークは見られない。このことは磁気基底状態が  $J_z = -7/2$  に一部  $J_z = -5/2$  にも正孔が存在し他の準位には存在しないこととも矛盾がない。

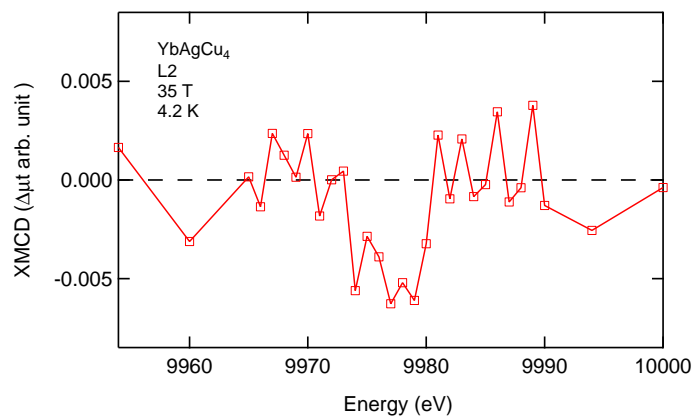


図 7.15  $\text{YbAgCu}_4$  の L2 吸収端における XMCD スペクトルの磁場依存性 [67]。

## 7.2.8 測定試料

実験試料は物性研中辻研究室提供の  $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$  ( $x = 0, 0.014, 0.04, 0.115$ ) である。試料は Ar 雰囲気中 Al セルフフラックス法で作成されている [4, 59]。試料の大きさは  $\alpha$  型が  $x = 0$  で  $1 \times 1 \times 5 \text{ mm}^3$  程度で  $c$  軸に長い構造をして、 $\beta$  型は  $1 \times 1 \times 0.01 \text{ mm}^3$  で薄い試料のみができる。Fe ドープ系も  $\alpha$  型とほぼ同程度の大きさである。

## 7.3 実験結果

ここから  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub>、 $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>、 $\alpha$ -YbAl<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>4</sub> ( $x = 0, 0.014, 0.04, 0.115$ ) における X 吸収スペクトル (XAS)、X 線磁気円二色性 (XMCD)、測定最高磁場とゼロ磁場での差分スペクトル (dXAS)、XAS から求めた価数の磁場依存性を示す。

測定結果のエラーバーは、測定したオシロスコープが観測してしまう X 線吸収の揺れ (入射 X 線の時間あたりの揺れ、磁場発生による電磁場など) を示している。

### 7.3.1 $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> の X 線吸収スペクトル (XAS) 及び X 線磁気円二色性 (XMCD)

#### [1] $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> の XAS

XAS の結果を図 7.16 に示す。0 T、40 T の XAS を示しており、フィッティング曲線は 0 T のものを示している。ほぼ Yb<sup>3+</sup> 成分が多いが Yb<sup>2+</sup> 成分も含んでおり、価数揺動の性質を示している。0 T と 40 T ではスペクトルに変化はほとんど見られない。

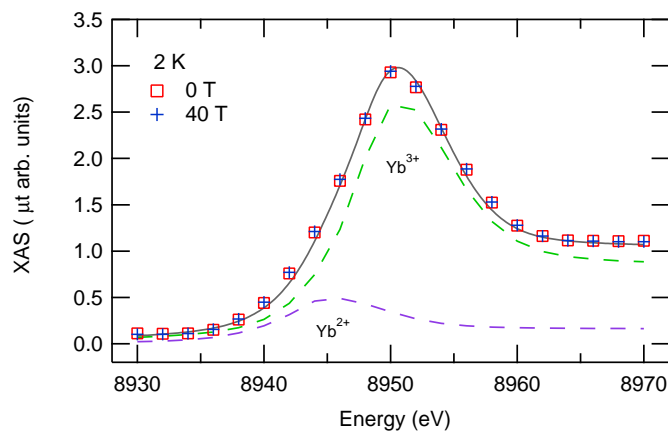


図 7.16 YbAlB<sub>4</sub> の XAS スペクトル。

#### [2] $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> の dXAS

0 T、40 T の XAS にほとんど差が見られないが、より詳細を調べるために図 7.17 に 40 T と 0 T の差分を示す。磁場で価数が増加する場合約 8950 eV で正のピーク、約 8945 eV で負のピークが観測される。しかし  $\alpha$  型に関しては変化がほぼないことがわかった。

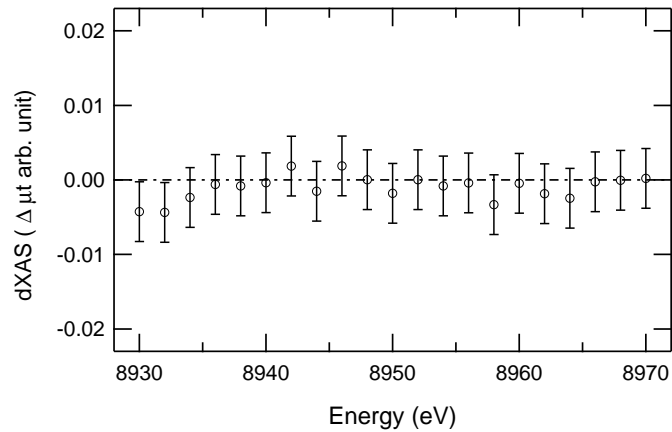


図 7.17  $\alpha\text{-YbAlB}_4$  の 40 T と 0 T のスペクトルの差分。

### [3] $\alpha\text{-YbAlB}_4$ の価数

XAS スペクトルから得られた価数の磁場依存性を図 7.18 に示す。dXAS からわかるように磁場によって価数は変化がない。

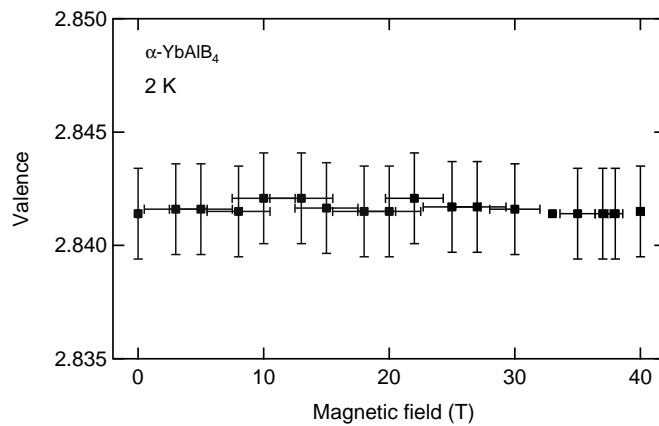


図 7.18  $\alpha\text{-YbAlB}_4$  の価数の磁場依存性。

### [4] $\alpha\text{-YbAlB}_4$ の XMCD

$\alpha\text{-YbAlB}_4$  の 2 K, 40 T における XMCD の結果を図 7.19 に示す。8950 eV に正のピーク、8938 eV に負のピークが見られる。またピーク強度も同程度である。正のピークは Yb イオンの磁気モーメント由来の Electric dipole transition (ED) で、強度の積分が磁化の情報になる。またに負のピークは Quadrupole transition (EQ) であると考えられる。

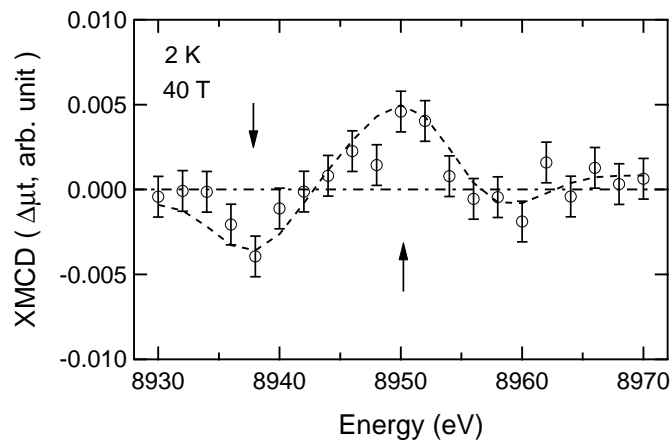


図 7.19  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> の 40 T での XMCD スペクトル。

### 7.3.2 $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> の XAS 及び XMCD

#### [1] $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> の XAS

図 7.20 に L3 吸収端における  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> の XAS スペクトルを示す。 $\alpha$  型同様に 0 T, 40 T でスペクトルに変化はほとんど見られない。

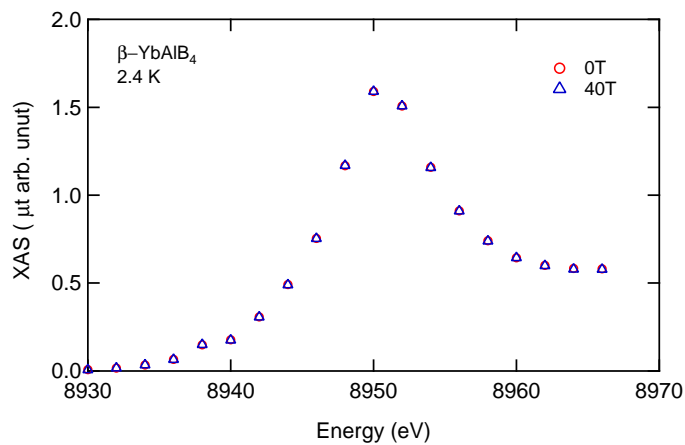


図 7.20 L3 吸収端における  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> の XAS スペクトル。

また同様に L2 吸収端における 40 T での XAS スペクトルを図 7.21 に示す。大きなピークは L3 同様に Yb<sup>3+</sup> 由来のピークで、Yb<sup>2+</sup> 由来のピークは見えづらい。



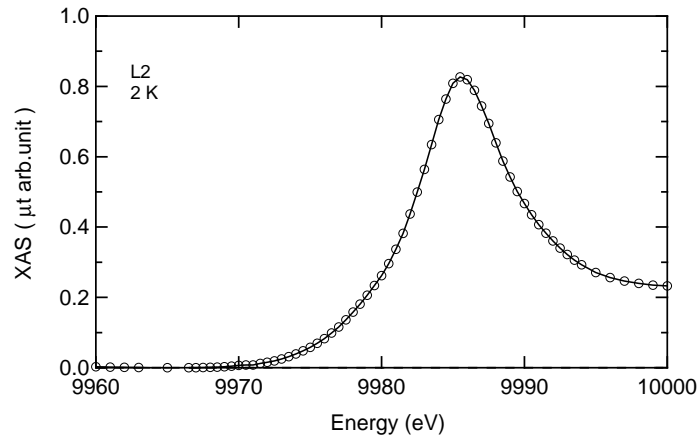


図 7.21 L2 吸収端における  $\beta\text{-YbAlB}_4$  における XAS スペクトル。

## [2] $\beta\text{-YbAlB}_4$ の dXAS

$\beta\text{-YbAlB}_4$  の dXAS を図 7.22 に示す。 $\alpha$  型と同様に低温では価数変化の兆候はみられない。

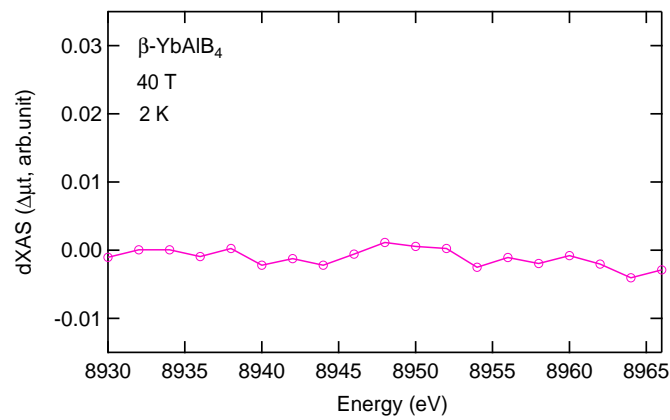


図 7.22  $\beta\text{-YbAlB}_4$  における dXAS。

## [3] $\beta\text{-YbAlB}_4$ の価数

$\beta$  型の XAS から求めた価数の磁場依存性を図 7.23 に示す。前述の差分スペクトルからわかるように 40 T までに価数変化はほぼないことがわかった。

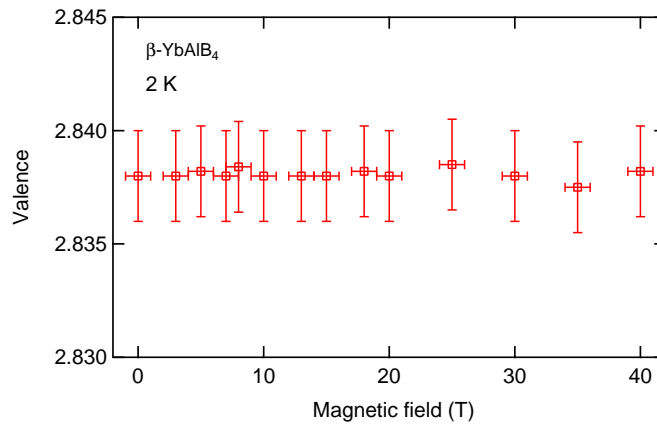


図 7.23  $\beta\text{-YbAlB}_4$  の価数の磁場依存性。

#### [4] $\beta\text{-YbAlB}_4$ の XMCD

$\beta\text{-YbAlB}_4$  の L3 吸収端における XMCD スペクトルを図 7.24 に示す。 $\alpha$  型と同様に 8950 eV の正のピークと 8938 eV に負のピークが観測された。

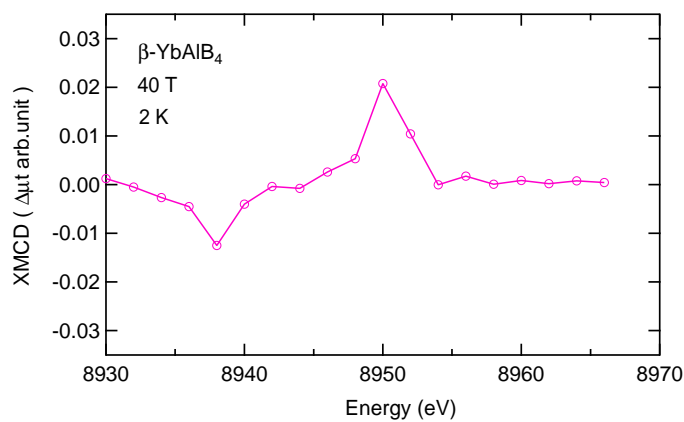


図 7.24  $\beta\text{-YbAlB}_4$  の 40 T の XMCD スペクトル。

図 7.25 に L3 吸収端の XMCD の磁場依存性を示す。8950 eV の正のピークと 8938 eV に負のピークが磁場によってピーク強度が増大することがわかった。

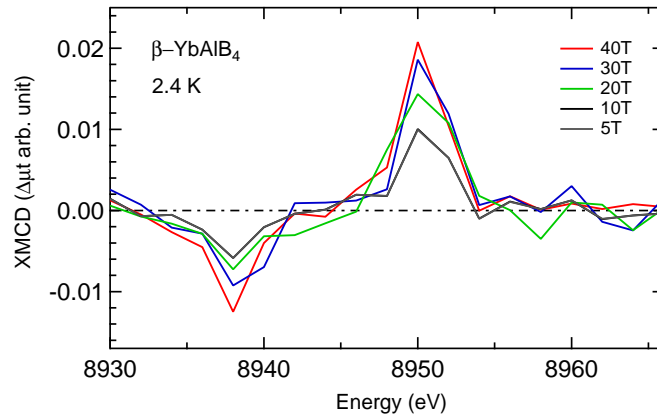


図 7.25  $\beta\text{-YbAlB}_4$  における XMCD スペクトルの磁場依存性。

図 7.26 に L2 吸収端における  $\beta\text{-YbAlB}_4$  の XMCD スペクトルを示す。9985 eV 近傍で負のピークが観測される。これは L3 吸収端における 8950 eV の正のピークと同様の ED 遷移であることがわかっている [68, 69]。この測定からは EQ に対応するピークは観測されなかった。

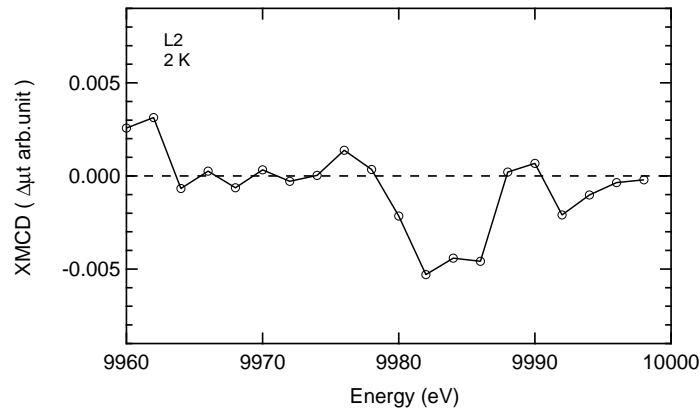


図 7.26 L2 吸収端における  $\beta\text{-YbAlB}_4$  における 40 T での XMCD スペクトルの磁場依存性。

7.3.3  $\alpha$ -YbAl<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>4</sub> (x = 0.014) の X 線吸収分光測定

## [1] x = 0.014 の XAS

図 7.27 に x = 0.014 試料における XAS スペクトルを示す。緑のフィッティング曲線は 0 T のものを示している。大きな変化は見られないが 8948 eV において 40 T のピークがわずかに増加している。

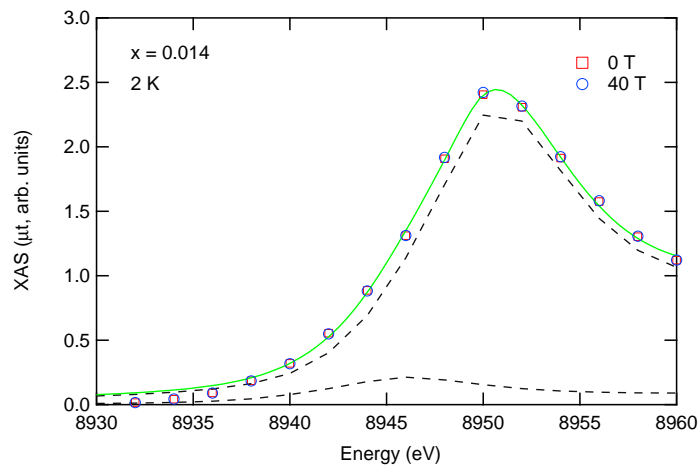


図 7.27 x = 0.014 の XAS スペクトル。

## [2] x = 0.014 の dXAS

x = 0.014 の dXAS の結果を図 7.28 に示す。8950 eV に明確な正のピーク、ブロードながら 8944 eV に負のピークが観測された。これは価数が磁場によって変化したため Yb<sup>3+</sup> 成分が増加し、Yb<sup>2+</sup> の成分が減少したことに対応する。

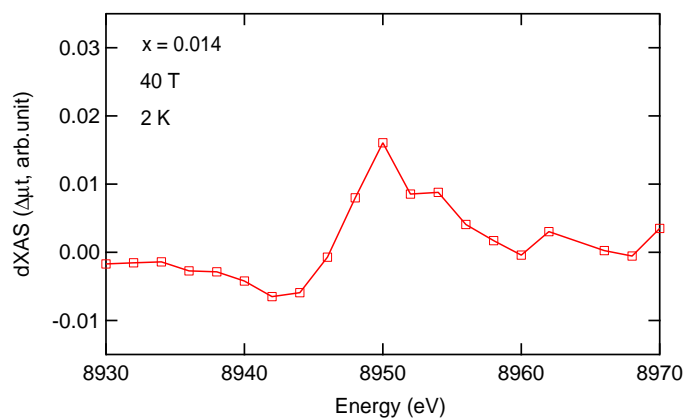


図 7.28 x = 0.014 の dXAS。

[3]  $x = 0.014$  の価数

得られた XAS から求めた価数の磁場依存性を図 7.29 に示す。10 T 程度から価数が緩やかに増加し始めることがわかった。40 T までの価数変化量は 0.007 程度である。低温において  $\text{YbAlB}_4$  系において価数の増加が観測されたのはこれが初めてである。

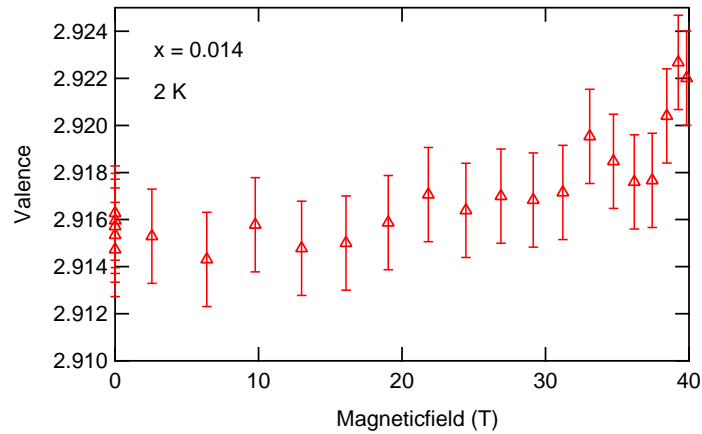


図 7.29  $x = 0.014$  の価数の磁場依存性。

[4]  $x = 0.014$  の XMCD

$x = 0.014$  の XMCD スペクトルを図 7.30 に示す。8950 eV に正のピーク、8938 eV に負のピークを観測した。

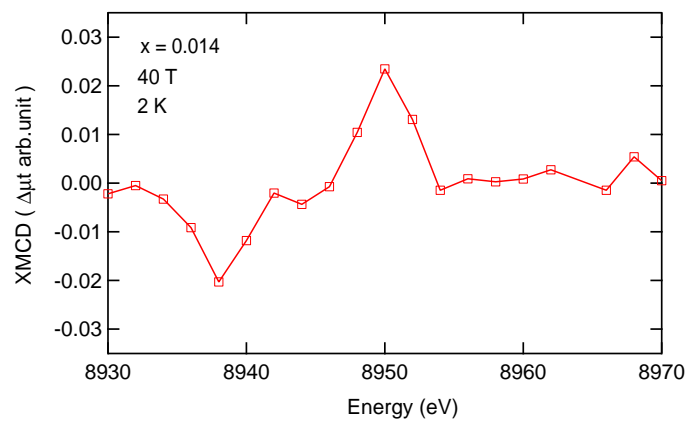


図 7.30  $x = 0.014$  の XMCD スペクトル。

7.3.4  $\alpha$ -YbAl<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>4</sub> (x = 0.04) の X 線吸収分光測定

## [1] x = 0.04 の XAS

図 7.31 に x = 0.04 試料における XAS スペクトルを示す。緑のフィッティング曲線は 0 T のものを示している。8950 eV において 40 T のピークが増加していることがその結果でも明確に見られる。

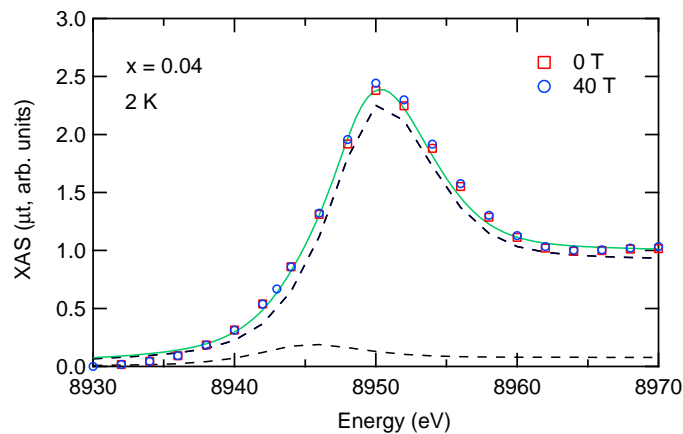


図 7.31 x = 0.04 の XAS スペクトル。

## [2] x = 0.04 の dXAS

x = 0.04 の dXAS の結果を図 7.32 に示す。8950 eV に明確な正のピーク、ブロードながら 8944 eV に負のピークが観測された。これは価数が磁場によって変化したため Yb<sup>3+</sup> 成分が増加し、Yb<sup>2+</sup> の成分が減少したことに対応する。

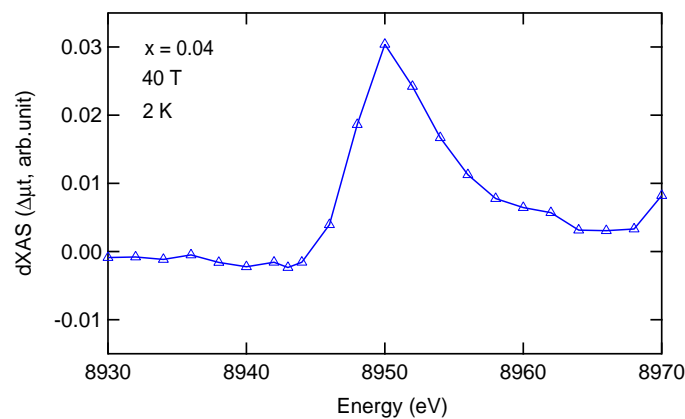


図 7.32 x = 0.04 の dXAS。

[3]  $x = 0.04$  の価数

XAS 測定から得られた価数の磁場依存性を図 7.33 に示す。約 20 T から価数は増加し始め、40 T まで増加し続けることがわかった。40 T までの価数変化量は 0.007 程度である。

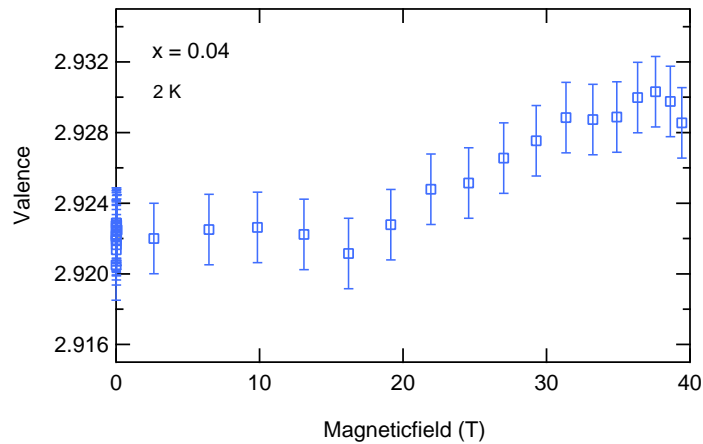


図 7.33  $x = 0.04$  の価数の磁場依存性。

[4]  $x = 0.04$  の XMCD

$x = 0.04$  の 40 T での XMCD スペクトルを図 7.34 に示す。他の試料と同様に 8950 eV に正のピーク、8938 eV に負のピークを観測した。

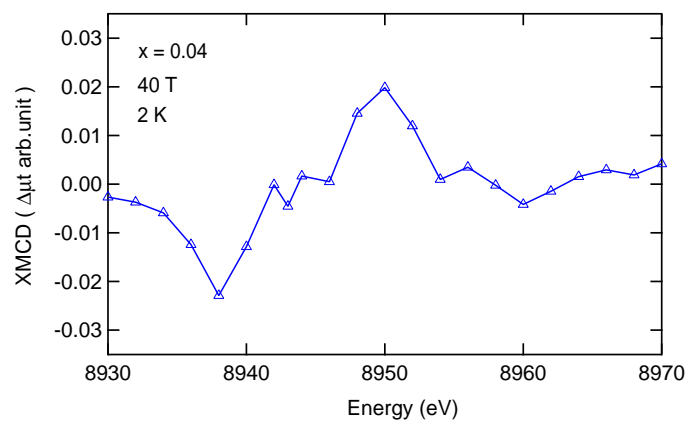


図 7.34  $x = 0.04$  の XMCD スペクトル。

7.3.5  $\alpha$ -YbAl<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>B<sub>4</sub> (x = 0.115) の X 線吸収分光測定

## [1] x = 0.115 の XAS

x = 0.115 試料における XAS を図 7.35 に示す。8950 eV での強度が 40 T で増加、8944 eV 近傍で減少していることがわかった。

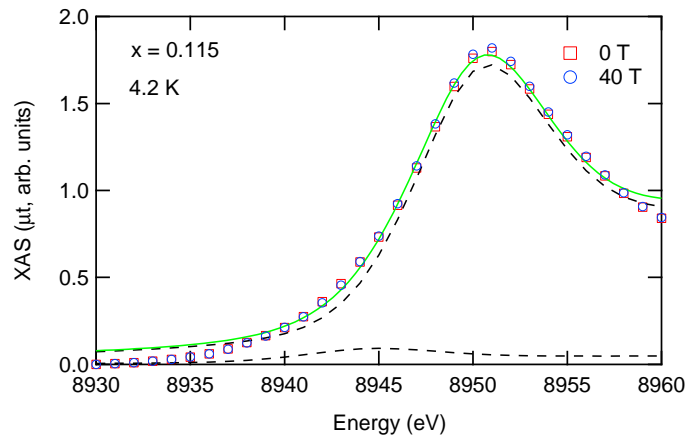


図 7.35 x = 0.115 の XAS。

## [2] x = 0.115 の dXAS

x = 0.115 の dXAS を図 7.36 に示す。8950 eV に明確な正のピーク、8944 eV に負のピークが観測された。これは価数が磁場によって変化したため Yb<sup>3+</sup> 成分が増加し、Yb<sup>2+</sup> の成分が減少したことに対応する。

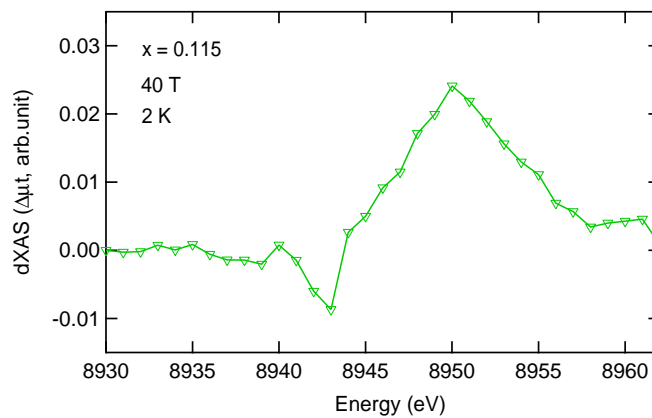


図 7.36 x = 0.115 の dXAS。



[3]  $x = 0.115$  の価数

価数の磁場依存性を図 7.37 に示す。25 T から 30 T 程度から価数の増加が見られる。40 T まで価数は増加し続け、増加量は 0.007 程度である。

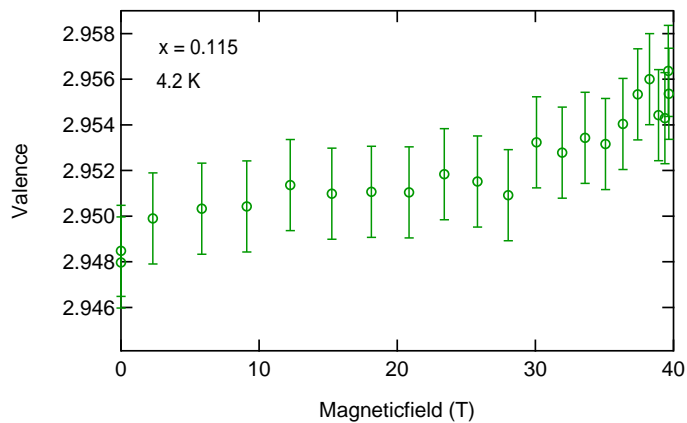


図 7.37  $x = 0.115$  の価数の磁場依存性

## 7.4 考察

### 7.4.1 XMCD 測定

図 7.38 に測定した試料の L3 吸収端における 40 T での XMCD スペクトルのデータを示す。それぞれの試料で、8950 eV 付近に双極子遷移の正のピーク (ED)、8938 eV 付近に四極子遷移の負のピーク (EQ) が観測された。ED は前述のように 4*f* 電子の磁気モーメントの情報を間接的に測定しているもので、ピーク近傍の積分値が磁化となる。YbAlB<sub>4</sub> は Yb 以外磁化に寄与しないため、磁化は次章のマクロ磁化測定から十分な精度で測定できるため、ここでは ED については議論しない。

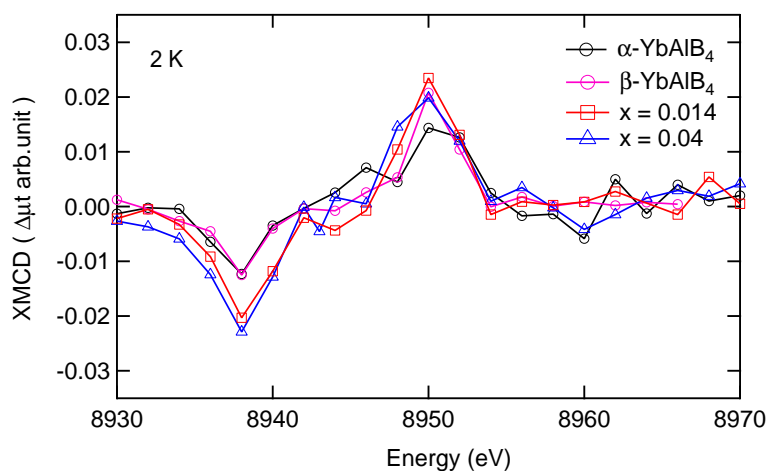


図 7.38 YbAlB<sub>4</sub> 系の XMCD スペクトル。

ここからは EQ 遷移の結果から基底状態について議論する。 $\beta$  型では L3、L2 両方の XMCD 測定を行ったため、この物質について議論する。L3 吸収端では ED、EQ がそれぞれ観測され、強度が同程度であった。また L2 吸収端では ED のみが観測され、EQ は見られなかった。

Yb における遷移はホール描写で考えた場合、始状態は 4*f* で終状態 2*p* への遷移であり L3 では  $2p_{3/2}(J'_z = \pm 3/2, \pm 1/2)$ 、L2 では  $2p_{1/2}(J'_z = \pm 1/2)$  である。ここで 2*p* の  $J_z$  を  $J'_z$  とする。本測定条件は強磁場、低温であるためゼーマン効果から 4*f* 電子の始状態の  $J_z$  が負であると考えられる。

以下は簡単のため絶対零度を仮定して議論する。EQ 遷移は  $J_z \rightarrow J_z = J_z \pm 1$  の遷移であるため、4*f* が  $J_z = -7/2$  の場合は  $J'_z = -9/2, -5/2$  となり、L2、L3 共に遷移できない。また  $J_z = -5/2$  の場合は  $J'_z = -7/2, -3/2$  で L3 のみ遷移が可能である。 $J_z = -3/2$  では  $J'_z = -1/2, -5/2$ 、 $J_z = -1/2$  では  $J'_z = 1/2, -3/2$  で L2、L3 共に遷移が可能である。ここから L3 に EQ ピークが大きく観測された場合は、 $J_z = -7/2$  ではない。また L2 吸収端に EQ が観測された場合はさらに  $J_z = -5/2$  も除外でき、 $J_z = -3/2, -1/2$  が基底状態

である可能性が高い。

本測定では L2 の EQ が観測されなかったことから  $J_z = -3/2, -1/2$  が基底状態から除外でき、L3 において EQ が観測されたことから  $J_z = -7/2$  の可能性はない。

ここで、実際の測定は有限温度であるため、 $J_z = \pm 7/2, \pm 5/2$  がゼロ磁場で縮退している場合を考える。 $J_z = -7/2$  と  $J_z = -5/2$  のエネルギー差は  $g_J \mu_B B$  と書けるため 40 T では約 31 K である。このとき測定温度は 2 K での  $J_z = -5/2$  への熱的な励起確率は  $\exp(-31/2) \sim 1.9 \times 10^{-7}$  となり極めて小さい。YbAgCu<sub>4</sub> では 5 K, 35 T の条件で EQ が観測されたが、同様の見積もりを行うと  $\exp(-27/5) \sim 4.3 \times 10^{-3}$  である。単純な比較から YbAgCu<sub>4</sub> と同様の磁気励起状態を仮定したとき、EQXMCD は 1/10000 程度の強度と見積もられ、観測するのは不可能である。

仮に零磁場では  $J_z = \pm 5/2$  以外の状態が基底状態であり、磁場によって基底状態が  $J_z = \pm 5/2$  以外の状態から  $J_z = -5/2$  の状態に変化した場合、EQ ピークの強度の磁場依存性が磁化曲線でスケールできなくなる。実際 YbAgCu<sub>4</sub> において  $J_z = -5/2$  の成分が磁場によって減少した場合は、EQ は磁化が増大するのに対して強度が小さくなる [33]。β 型における EQ ピークの強度の磁場依存性を図 7.39 に示す。EQXMCD は磁化と良くスケールしており、基底状態の入れ替えはないと考えられる。仮に  $J_z = -7/2$  などが基底状態に入れ替わると EQ 強度は急激に減少しなくてはならない。

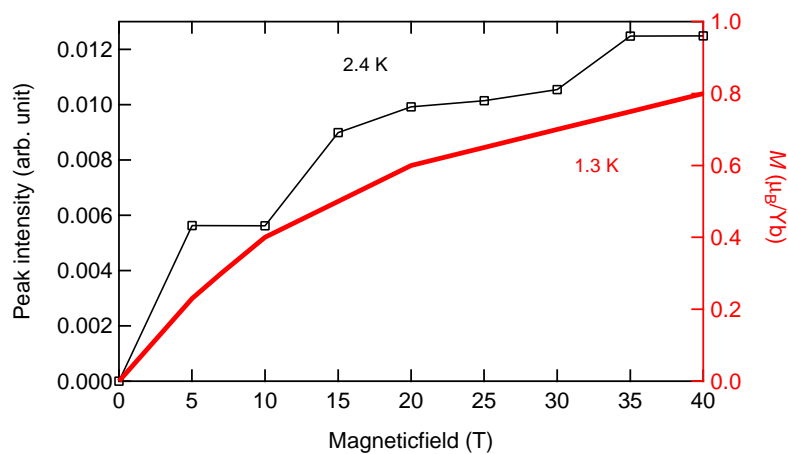


図 7.39 β-YbAlB<sub>4</sub> の XMCD における EQ ピークの強度の磁場依存性。

以上のことから β-YbAlB<sub>4</sub> の磁気基底状態は  $J_z = \pm 5/2$  であると考えられる。実際、YbAlB<sub>4</sub> の磁気基底状態は  $J_z = \pm 5/2$  であることが理論的に予想されており [6]、矛盾がない。そのため本研究の XMCD 測定から YbAlB<sub>4</sub> 系で結晶場基底状態が  $J_z = \pm 5/2$  であることを強くサポートする結果を得た。α 型及び Fe ドープ系においても L3 吸収のみであるが同様のスペクトルを観測できたことから、Fe ドープ効果によって結晶場分裂は大きく変化しないと考えられる。よって Fe ドープ効果はほとんど混成効果に効くと考えられる。

ここで理論から予想されている結晶場準位のゼーマン効果と、XMCD スペクトルの磁

場による変化について考える。図 7.40 に磁化率と理論から予想されている結晶場準位を示す [6]。ここに磁場がかかるとゼーマン効果が起こる。ゼロ磁場での磁気基底が  $J_z = \pm 5/2$  で、励起状態が  $J_z = \pm 3/2, \pm 1/2$  の場合は、どんなに磁場をかけても磁気基底状態が入れ替わることはない。そのため EQ 遷移が磁場によって単調に発達することと矛盾がない。また理論では示されていないが、結晶場状態で  $J_z = \pm 7/2$  が存在するはずである。仮に磁場によって磁気基底状態が  $J_z = \pm 7/2$  に入れ替わった場合は EQ のピークがなくなる。そのため少なくとも 40 T までには  $J_z = \pm 7/2$  が磁気基底状態になることはないため、 $J_z = \pm 7/2$  の励起状態はエネルギー的に大きく基底状態と離れていると考えられる。

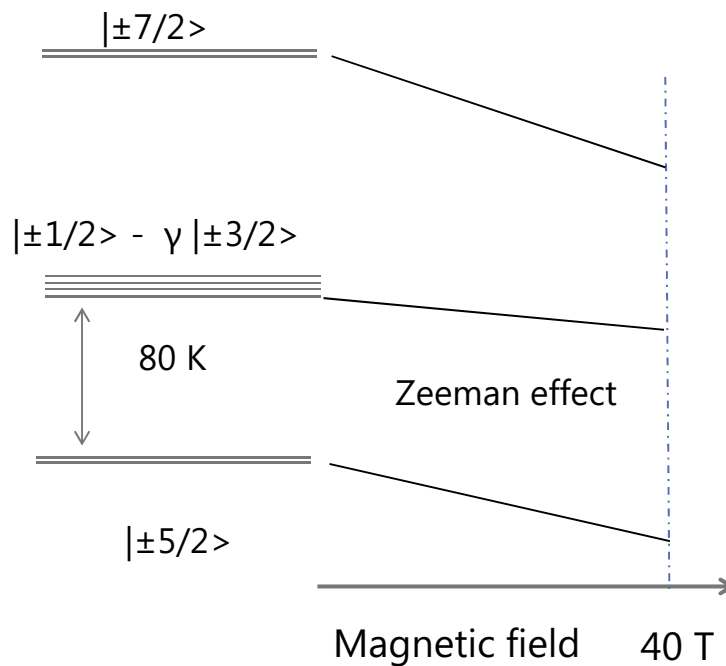


図 7.40 YbAlB<sub>4</sub> の結晶場分裂。

## 7.4.2 XAS 測定

### 価数変化の測定限界

ここから XAS スペクトルから見積もった磁場による価数変化について議論するが、本測定法においてどの程度までの価数が見積もれるかを調べる必要がある。図 7.41 に  $\alpha$  型の XAS スペクトルと dXAS を示す。また (b) の赤点線は価数変化が 0.002、緑点線は価数が 0.01 変化した場合に得られる dXAS である。この点線は 0 T でのフィッティング曲線を求め、そこから変数  $k$  (本章のスペクトルフィッティング曲線参照) から価数変化させたときに得られる。ここから価数が 0.002 以下の変化では dXAS の変化を見ることはできない。そのため本研究において得られた価数の磁場依存性において  $\Delta v = 0.002$  以下の変化は測定できない。

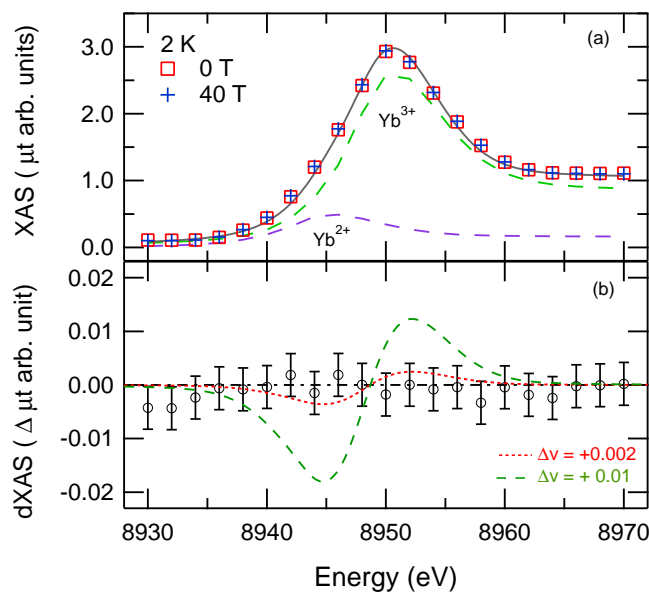


図 7.41  $\alpha$ - $\text{YbAlB}_4$  の (a) XAS スペクトルと (b) 差分スペクトルと価数変化があった場合の dXAS。

### 価数変化

まず  $\alpha$  型において 3 T 程度のメタ磁性の起源として価数転移が疑われていたが、本測定において  $\alpha$  型において価数変化は測定されなかった。そのためここでの価数変化はない又は  $\Delta v = 0.002$  以下である。マクロ物性測定において 5 T で重い電子系が抑制されていることがわかっているため [64]、この重い電子系の抑制において強い価数揺動は大きく影響されないことがわかった。これは重い電子系をつくっているのが c 軸で、ab 軸の強

い価数揺動は少なくとも 5 T では抑制されず、さらに 40 T まで影響がないと考えられる。

過去の  $\beta$  の測定で、40 K では 30 T で 0.002 程度の価数変化が測定されており [61]、価数の臨界点が低温でより高磁場に変化したため、今回の測定温度 2 K では価数変化が観測できなかった可能性がある。しかし現在 X 線測定で詳細な測定が可能な磁場範囲は 40 T 程度であるため、より強磁場での測定により実験的に検証することは難しい。

Fe ドープ系では測定した  $x = 0.014, 0.04, 0.115$  それぞれで X 線吸収の差分スペクトルに変化がみられた (図 7.42)。実験から見積もった価数の磁場依存性を図 7.43 に示す。 $x = 0.014$  は 10 T 程度から緩やかに磁場で価数が増加する。 $x = 0.04$ 、 $x = 0.115$  は 20-30 T 程度から価数の増加が見られる。それぞれ 40 T での価数変化は 0.07 程度である。低温で  $\text{YbAlB}_4$  系で価数変化が観測された例はこれが始めてである。

これらの価数の磁場変化は次章の磁化測定の結果と総合して議論する。

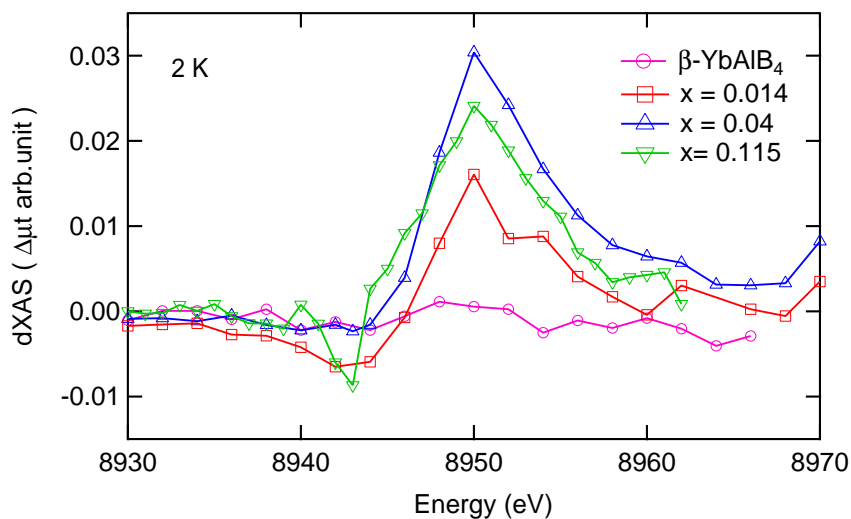
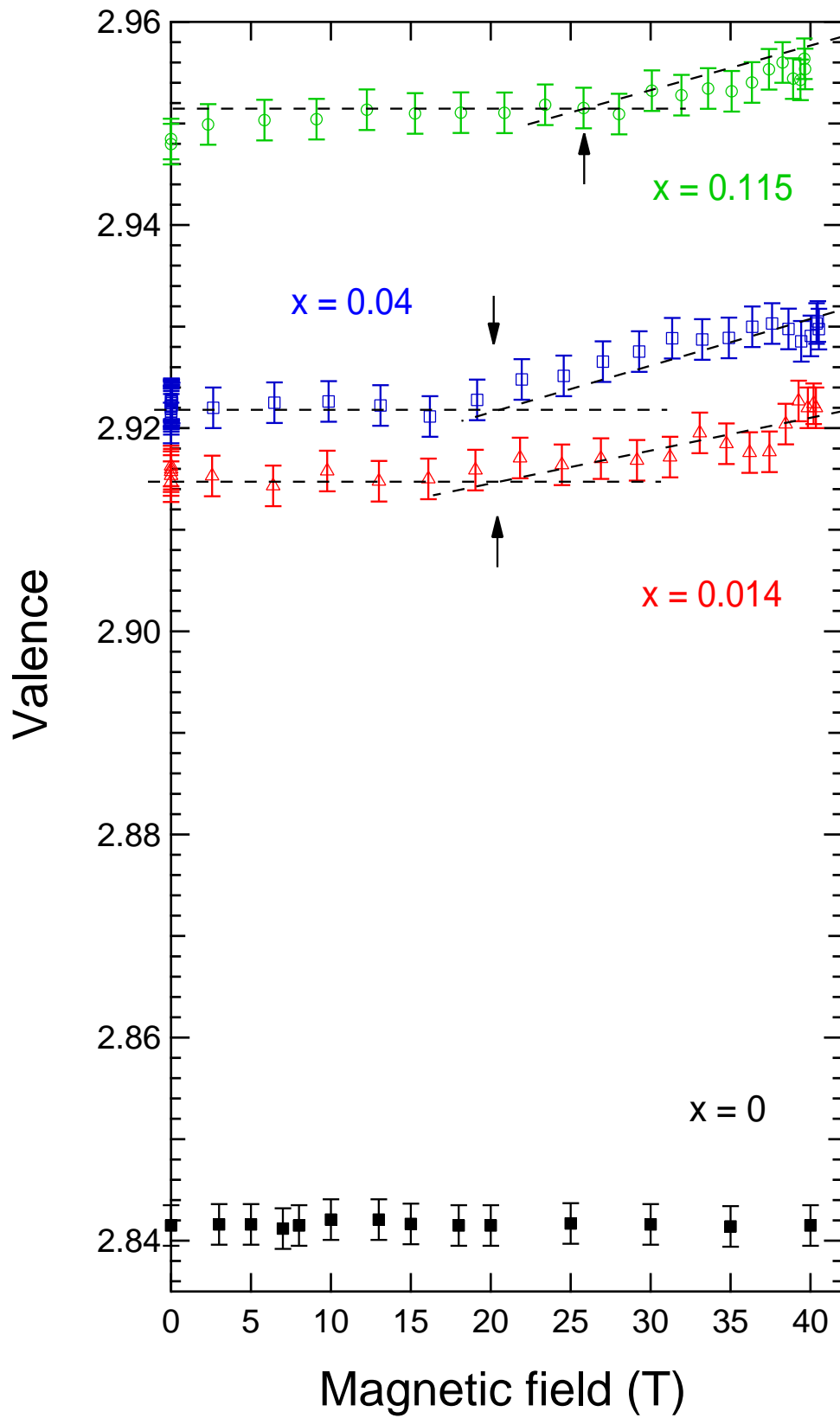


図 7.42  $\text{YbAlB}_4$  の XAS 差分スペクトル。

図 7.43  $\text{YbAlB}_4$  の価数の磁場依存性のまとめ。

## 第 8 章

# 価数揺動物質 $\text{YbAlB}_4$ における強磁場磁化測定

### 8.1 目的

前節の X 線吸収分光の磁場依存性から磁場による価数の上昇、結晶場基底状態などについて議論した。価数の変化は Introduction で述べたように、価数揺動物質から重い電子系への相転移の可能性があり、他の実験から相転移について調べる必要がある。また結晶場基底状態は  $J_Z = \pm 5/2$  であるが、Yb には  $J_Z = \pm 7/2$  の状態があるため、40 T よりもさらに強磁場ではその影響が現れる可能性がある。

X 吸収分光において価数の変化は 20 T 以上から起こっており、パルス磁場を用いる必要がある。しかし  $\text{YbAlB}_4$  は金属であるので、単結晶では誘導起電力由来の発熱が大きく、電気抵抗や比熱などの測定は困難である。そのため粉末試料で測定可能なパルス磁場下の磁化測定が有効である。

本章における目的は磁場下における  $\text{YbAlB}_4$  の磁気状態の理解である。そのために強磁場磁化測定を行った。これと前章の X 線吸収分光との比較によって強磁場電子状態を議論する。

### 8.2 実験方法

測定は強磁場下磁化測定で、第四章で述べた手法を用いる。測定試料は粉状にし、非破壊型マグネットによる測定では粉状のまま測定した。一巻きコイルでの測定では粉同士との接触を避けるためにエポキシ系樹脂接着剤を混ぜ、超伝導マグネットを用いて 300 K、14 T で磁場配向を行う。配向度は磁化率測定から求め、約 65 パーセント程度である。



## 8.3 実験結果

### 8.3.1 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ の磁化測定

図 8.1 に  $\alpha\text{-YbAlB}_4$  の低温における磁化測定の結果を示す。1.4 K と 4.2 K を比較して 5 T 程度までに大きな変化はないが、2 K 以下では  $dM/dB$  に肩構造が見られる (インセット)。5 T 以上では磁化は振る舞いは良く似ているが磁化の値は 1.4 K の方が大きくなっていく。

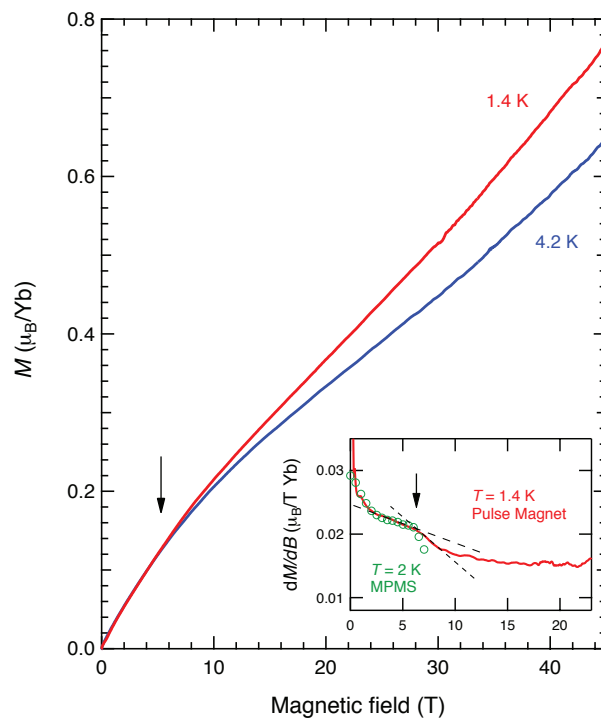


図 8.1  $\alpha\text{-YbAlB}_4$  の 1.4 K、4.2 K の磁化曲線 (磁場上昇時)。インセットは  $dM/dB$  の磁場依存性で緑丸は超伝導マグネットの結果である。

さらに磁化曲線の温度依存性について測定した結果を図 8.2 に示す。1.4 K と 4.2 K では 50 T において磁化の値に  $0.1 \mu_B/\text{Yb}$  の差がある。また 60 K の高温では磁化曲線は直線的になり、磁化の値も低温と比べて小さい。しかし 20 K では磁化曲線はほぼ直線的で 20 T までは 4.2 K よりも小さいが、20 T 以上で磁化の値は 4.2 K よりも大きくなる。この磁化曲線を磁化、温度でプロットし直したものを図 8.3 に示す。5 T、10 T 程度では磁化は低温に向かってなめらかに上昇する振る舞いを示すが、より強磁場では 1.4 K での磁化が急激に上昇し、20 K にもピーク構造が発達していく。

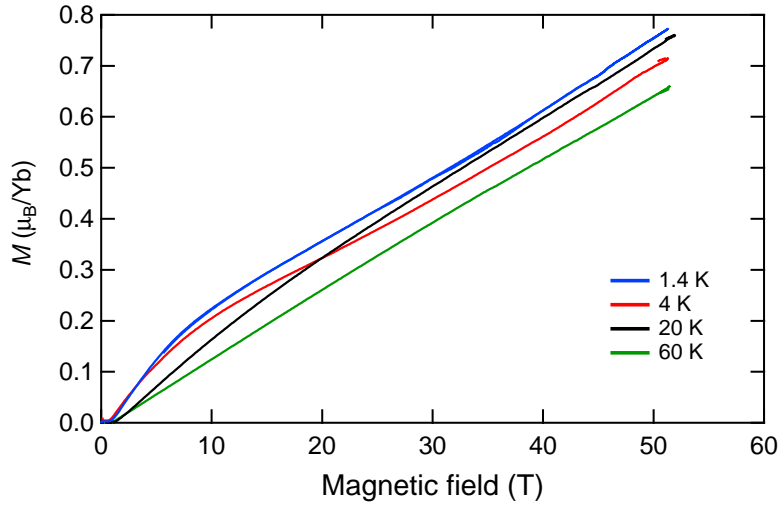


図 8.2  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> の磁化曲線の温度依存性 (磁場上昇時)。

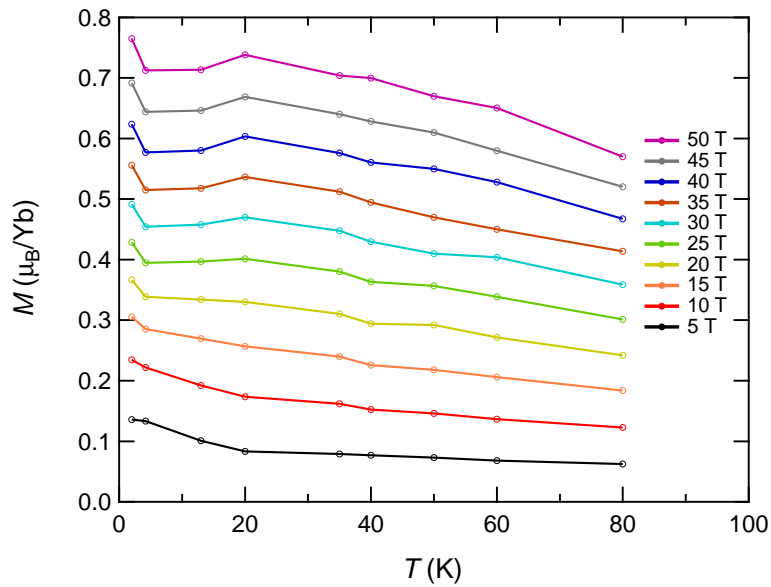


図 8.3  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> の磁化の磁場、温度依存性 (磁場上昇時)。

さらに  $M/B$  の温度依存性を図 8.4 に示す。低磁場ではキュリー常磁性からパウリ常磁性へのクロスオーバー的な振る舞いを示すが、強磁場では 20 K にピーク構造、1.4 K で磁化率の発散傾向が見られる。

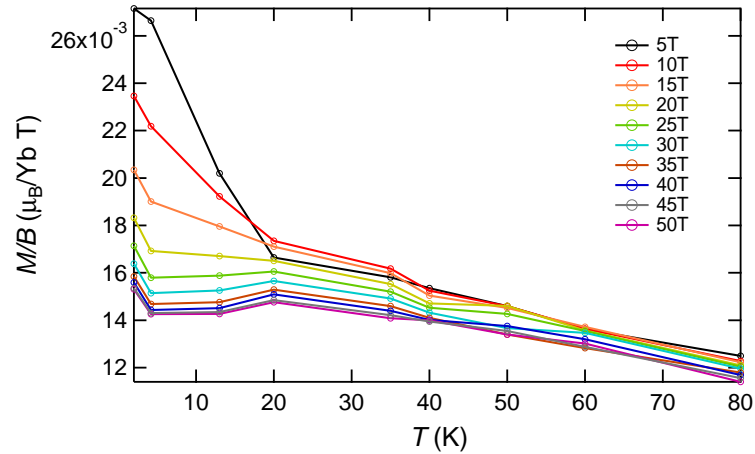


図 8.4  $\alpha\text{-YbAlB}_4$  の  $M/B$  の温度依存性。

一巻きコイル法を用いた磁化測定の結果を図 8.5、 $dM/dB$  の結果を図 8.6 に示す。赤色の線は非破壊型マグネットを用いた磁化測定の結果である。ノイズが大きいものの 7 T 以上では非破壊型の測定結果を再現している。磁化曲線は 20 T 以上では直線的ながら 60 T 程度に  $dM/dB$  にブロードながらピーク構造が測定された。

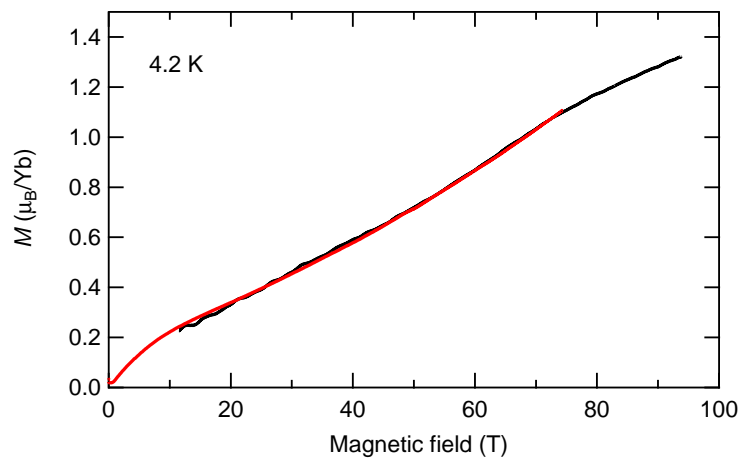


図 8.5  $\alpha\text{-YbAlB}_4$  の 92 T までの磁化曲線 (磁場上昇時)。

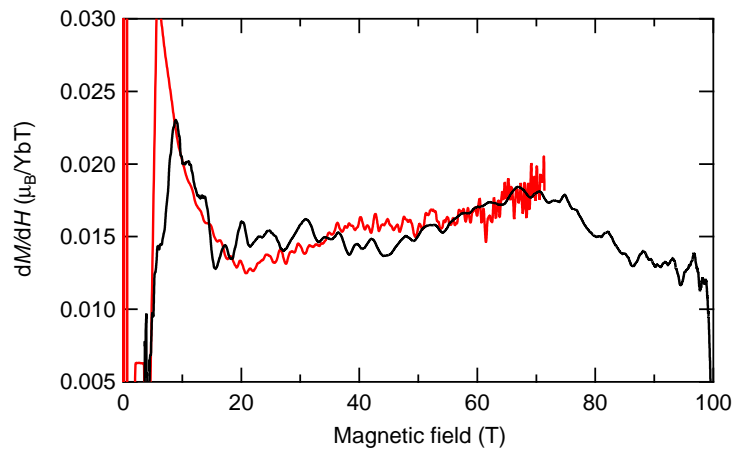


図 8.6  $\alpha\text{-YbAlB}_4$  の 92 T までの  $dM/dB$  (磁場上昇時)。

8.3.2  $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$  の磁化測定

$x = 0.014$

図 8.7 は  $x = 0.014$  の磁化曲線で、図 8.8 は  $dM/dB$  の結果である。 $\alpha$  型同様に 5T 程度に小さな構造があり磁化の傾きが磁場によって減少し、30 T 程度でほぼ一定値になる。

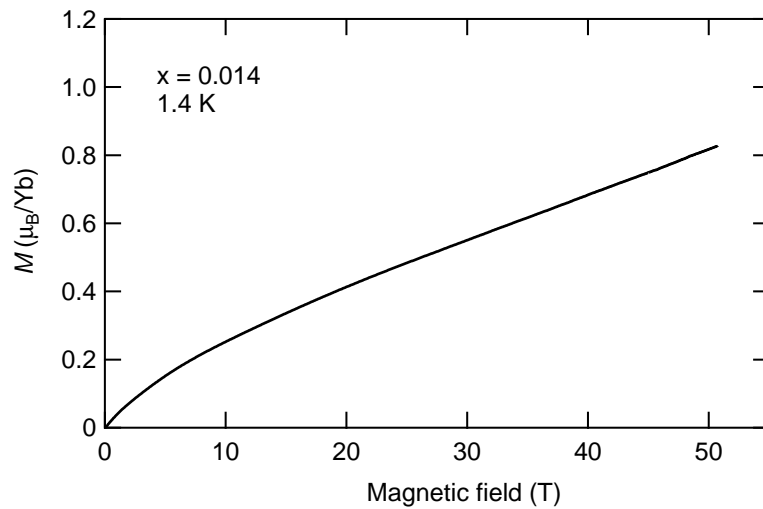


図 8.7  $x = 0.014$  の 1.4 K における磁化曲線 (磁場上昇時)。

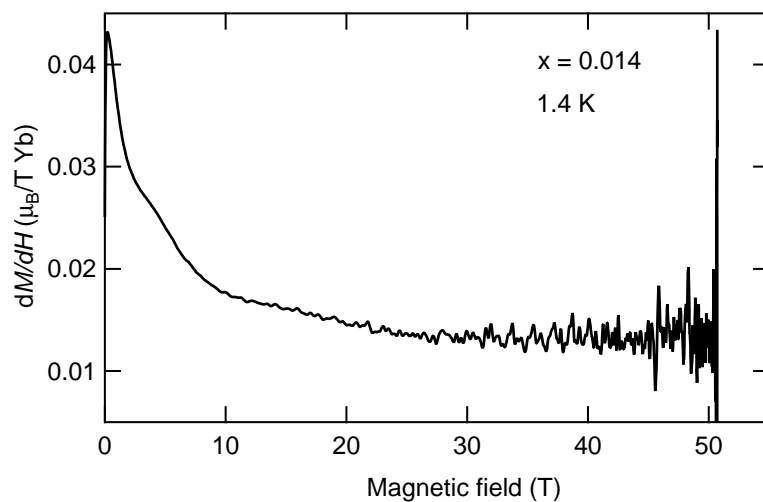


図 8.8  $x = 0.014$  の 1.4 K における  $dM/dB$  (磁場上昇時)。

### $x = 0.005$ から $0.015$ までの磁化曲線

図 8.9 に  $x = 0.005$  から  $0.015$  までの  $1.4$  K の磁化曲線、図 8.11 は  $4.2$  K の磁化曲線である。前述の  $x = 0.014$  と振る舞いがほぼ同じ様であり、 $10$  T 程度で磁化曲線の傾きが小さくなり、その後ほぼ一定の傾きのみである。

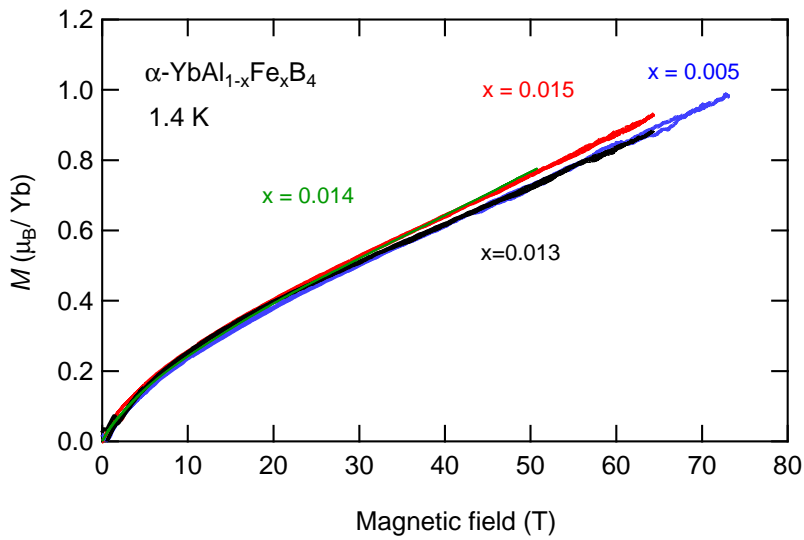


図 8.9  $x = 0.005$  から  $0.015$  までの  $1.4$  K における磁化曲線。

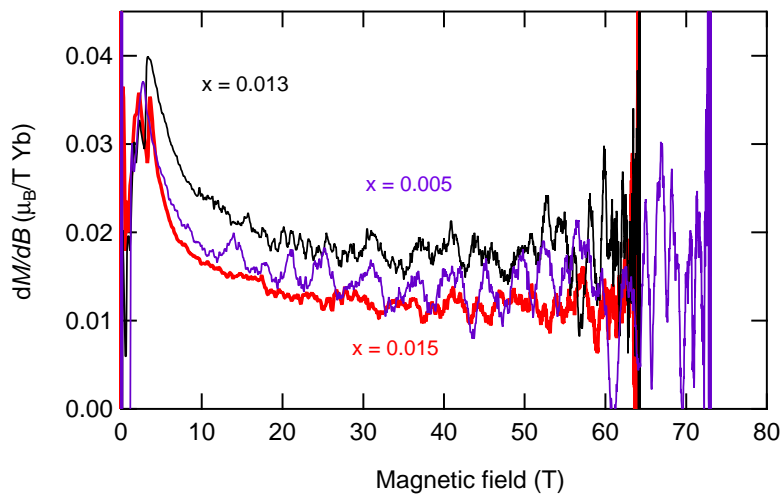


図 8.10  $x = 0.005$  から  $0.015$  までの  $1.4$  K における  $dM/dB$  (磁場上昇時)。

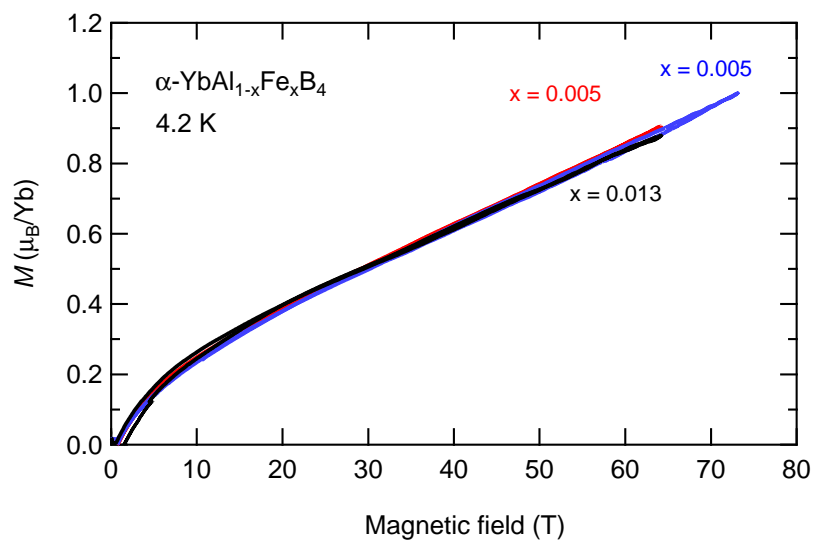


図 8.11  $x = 0.005$  から 0.015 までの 4.2 K における磁化曲線 (磁場上昇時)。

$x = 0.04$

図 8.12 は  $x = 0.04$  の磁化曲線で、図 8.13 は  $dM/dB$  の結果である。この物質も全体として磁場によって磁化の傾きが減少していくが、約 17 T 程度で肩構造が見られる。

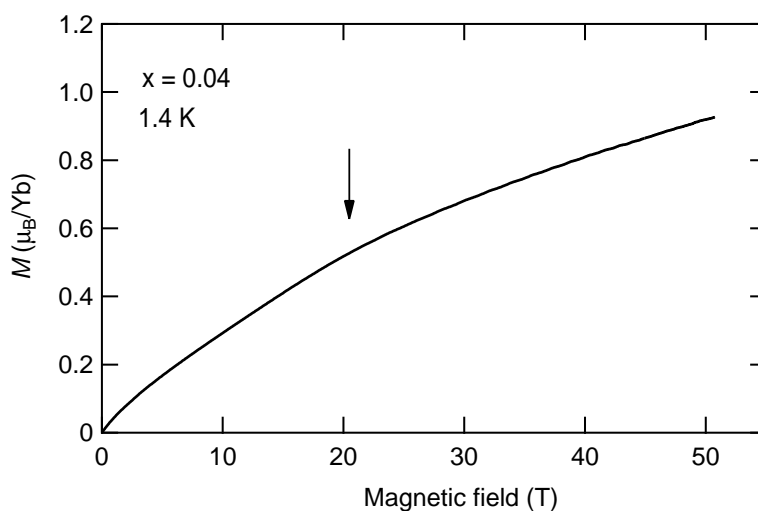


図 8.12  $x = 0.04$  の  $1.4\text{ K}$  における磁化曲線 (磁場上昇時)。

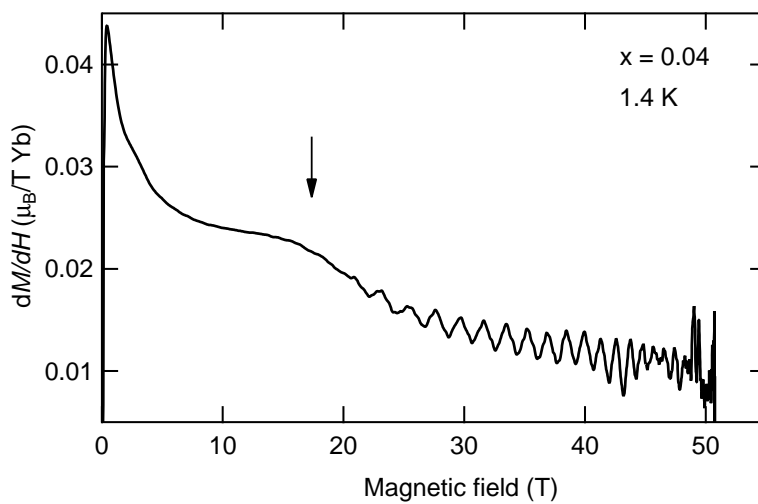


図 8.13  $x = 0.04$  の  $1.4\text{ K}$  における  $dM/dB$  (磁場上昇時)。



$x = 0.115$

図 8.14 は  $x = 0.115$  の磁化曲線で、図 8.15 は  $dM/dB$  の結果である。この物質も全体として磁場によって磁化の傾きが減少していくが、約 20 T 程度で肩構造が見られる。

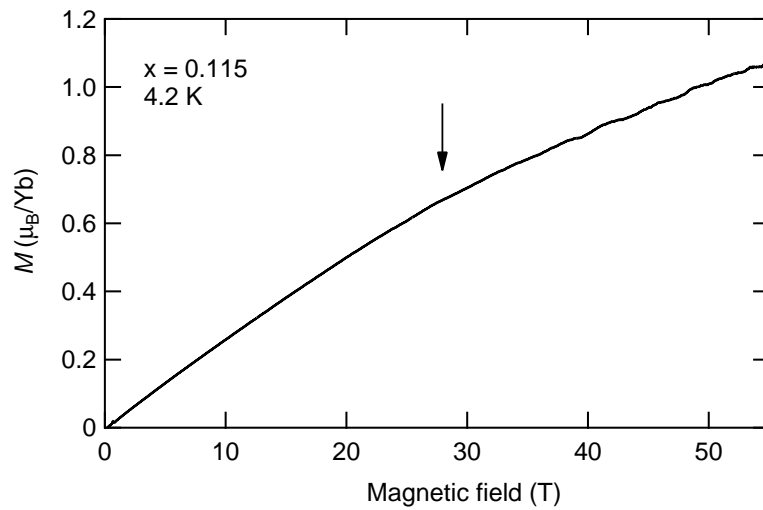


図 8.14  $x = 0.115$  の 1.4 K における磁化曲線 (磁場上昇時)。

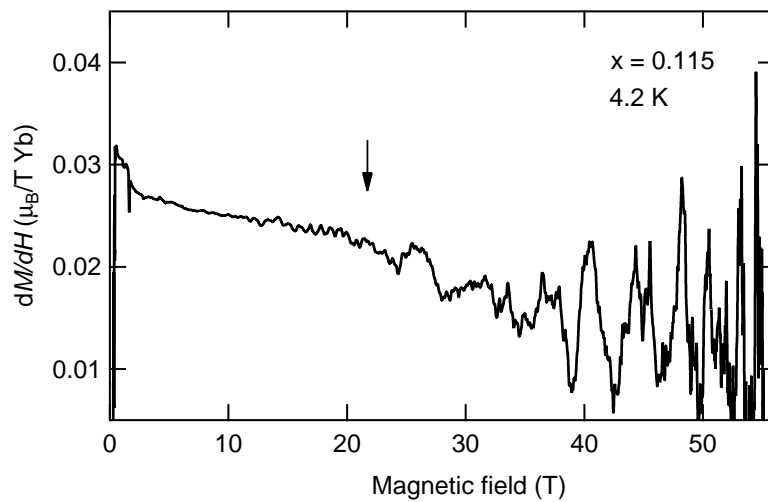


図 8.15  $x = 0.115$  の 1.4 K における  $dM/dB$  (磁場上昇時)。

## 8.4 考察

### 8.4.1 $\alpha$ 型の磁気状態

$\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> の磁化の温度依存性からいくつか興味深い測定結果が得られた。まず 1.4 K と 4.2 K で磁化の値が 5 T から異なり、1.4 K では磁化が大きく、50 T で約  $0.1 \mu_B/\text{Yb}$  の差が見られることである。これは図 8.2 からわかるように、全ての磁場でどの温度よりも磁化の値は大きい。また  $M/B$  で 25 T 以上の強磁場中で 20 K 付近にピーク構造が観測されることも興味深い。そして 4.2 K の磁化曲線で 62 T にメタ磁性が観測された。これからこの 3 つの結果について議論する。

### 低温強磁場領域での電子状態

1.4 K の磁化はどの温度領域よりも大きい。図 8.4 の  $M/B$  において低磁場では、8 K 以下のパウリ常磁性的振る舞いが磁場によって抑制されていることがわかる。10 T 程度ではほぼパウリ常磁性的な挙動は見られず常磁性的な振る舞いに見える。しかしより強磁場から 1.4 K で発散的な振る舞いになる。この磁化の発散は 4.2 K ではあるが 62 T でのメタ磁性とも同様のものであると考えられ、低温強磁場領域で何らかの臨界点があると予想される。

このような振る舞いは、重い電子系の非フェルミ液体の磁化の極低温での臨界発散の振る舞いに類似しており、強い近藤効果が磁場により抑制した結果誘起された臨界現象に起因する可能性がある。 $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> の場合は価数の量子臨界現象又は、RKKY 相互作用と近藤効果の拮抗した磁氣的な臨界現象が考えられる。Fe ドープ系では磁気秩序転移温度が高いが、ドープされていない試料は強い価数揺動物質であるため RKKY 相互作用は強くないと考えられる。そのため強磁場で顕著になる 1.4 K での発散の起源としては価数の量子臨界現象が候補となる。

価数臨界点であった場合、強い価数揺動スケール ( $T_K = 200$  K) が磁場で抑制される必要がある。ゼーマンエネルギーは  $E = g\mu_B J_z B$  である。ここで  $g$  は 5 T の磁場で 8 K の重い電子系スケールを抑制したことから得られた  $g$  値である 2.3[64]、 $J_z$  は前章から得られた  $5/2$ 、メタ磁性が観測された  $B = 62$  (T) とする。ここから得られたゼーマンエネルギーは温度換算で約 240 K となる。この値は 200 K の価数揺動スケールと近いため、価数の臨界点である可能性が高い。

前章における価数測定から  $\alpha$  型は 2 K において 40 T まで価数変化は見られず、温度依存性と Fe ドープ系の結果から価数の臨界点はより強磁場であると予想した。磁化で見られる低温の異常が価数の臨界現象であるとする 40 T 以上に見られることは自然であると考えられる。X 線の実験が 40 T までしか行うことが出来ないため、検証は困難であるが、62 T のメタ磁性から 60 T 近傍で価数変化が起きると予想できる。

## 20 K 近傍の $M/B$ ピークの起源

図 8.4 の  $M/B$  において 20 K で 25 T からブロードなピーク構造が見られる。このことは 20 K が周辺の温度よりも磁化が大きくなっていることを示している。つまり磁化が大きく出る機構が必要である。これも価数の臨界現象だと考えることができる。価数の臨界点は低温では高磁場、高温では低磁場に移動する。つまり低温では 4.2 K、62 T にあった臨界点が 20 K ではピークが出来る 25 T 程度に移動したと考えられる。実際、 $\beta$  型では 30 K、32 T 程度で価数の変化が観測されており [61]、これと同様のものが磁化で測定されたと考えられる。

### 8.4.2 Fe ドープ系

Fe ドープ系の結果をまとめたものを図 8.16 に示す。Fe 濃度による依存性は単純ではないが、40 T 程度まではドープ系のほうが  $\alpha$  型よりも磁化の値は大きい。 $x = 0.014$  は 40 T で  $\alpha$  型に磁化の値を抜かれる。 $x = 0.04$  は始め磁化が測定試料の中で一番大きく出すが、25 T で  $x = 0.115$  に抜かれる。また  $x = 0.115$  は 5 T 程度までは  $\alpha$  型とほぼ変わらないが、5 T 以上では磁化が伸び始め、25 T 程度では磁化の値は測定された試料の中では一番大きくなる。

この振る舞いはゼロ磁場の基底状態と価数から理解出来ると考えられる。まず  $x = 0$  では強い価数揺動によって Yb の価数が他の試料よりも小さいため磁化が出ない。そのため臨界点だと思われる磁場までは磁化が出にくい。Fe ドープによって価数は大きくなるため、ドープ量によって磁化が出やすくなる。 $x = 0.04$  と  $x = 0.115$  において  $x = 0.04$  の方が磁化が出やすいのは反強磁性相関が  $x = 0.115$  の方が大きいからだと考えられる。 $x = 0.115$  は AF1 と AF2 の二相が存在するため、抑制するためにはより強い磁場が必要である。25 T 程度で  $x = 0.04$  よりも  $x = 0.115$  の磁化曲線が大きくなるが、これは強磁場で両者の反強磁性相関が抑制されたことで、元々の価数の大きさを反映したことによって起きたと考えられる。

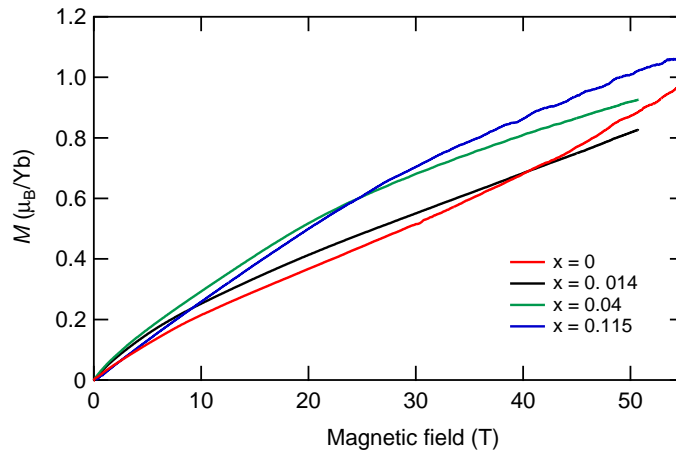


図 8.16  $\alpha$ -YbFe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>B<sub>4</sub> の磁化測定のとまとめ

またそれぞれの磁化の磁場微分を図 8.17 に示す。Fe ドープ系において  $x = 0.014$  では大きな異常はなく、10 T まで値は減少し、その後一定値となる。 $x = 0.04, 0.115$  ではそれぞれ 17 T、20 T に黒矢印で示したように肩構造が見られる。またこの肩構造を示す磁場で X 線吸収分光測定から価数が増加する振る舞いが観測されている。

磁化の傾きの変化と価数の変化に密接な関係があると予想される。また  $x = 0.014$  の結果で示した赤矢印はすでに議論した重い電子系が抑制される磁場であり、価数の磁場依存性との対応から  $x = 0.04, 0.115$  での 17 T、20 T の異常とは起源が異なると結論できる。

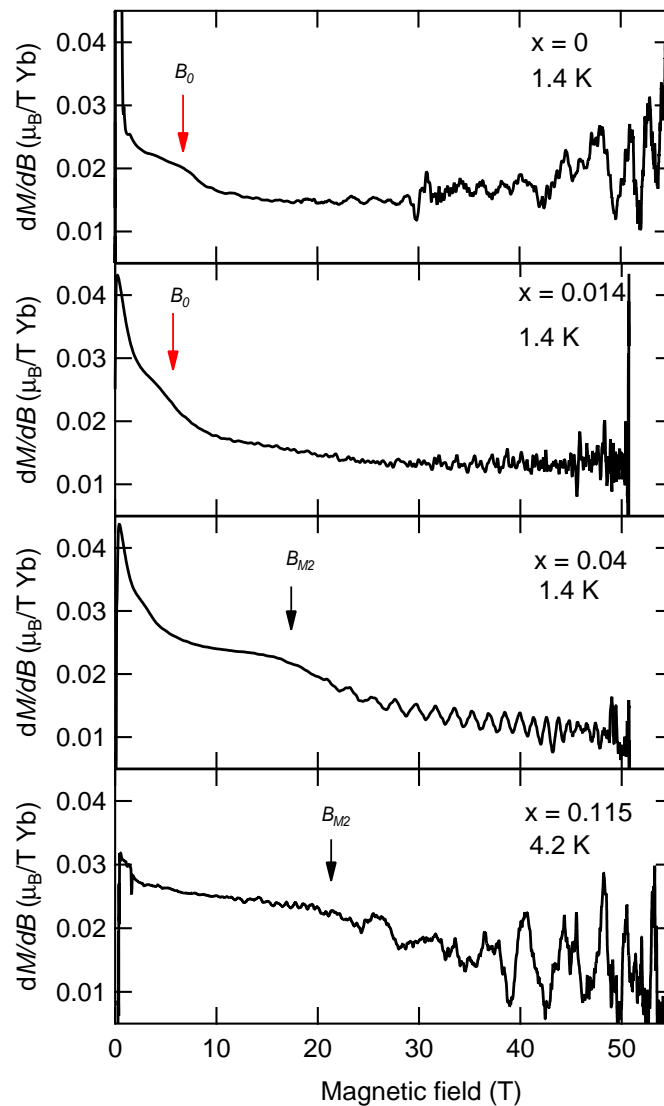


図 8.17  $\alpha\text{-YbFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_4$  の  $dM/dB$  のまとめ

図 8.18 に前章で作成した低温における価数、磁場、Fe ドープ量の相図と、磁化の異常をプロットした。青星は  $x = 0$  における 62 T のメタ磁性、赤星は Fe ドープ系における磁化の肩構造が起こる磁場、赤丸は価数が変化し始める磁場、オレンジの鍵印は Kuga らによって観測された反強磁性相 (AF1) が抑制された磁場をプロットしている。白い線は過去の研究から得られた相境界で、点線は予想される相境界である。

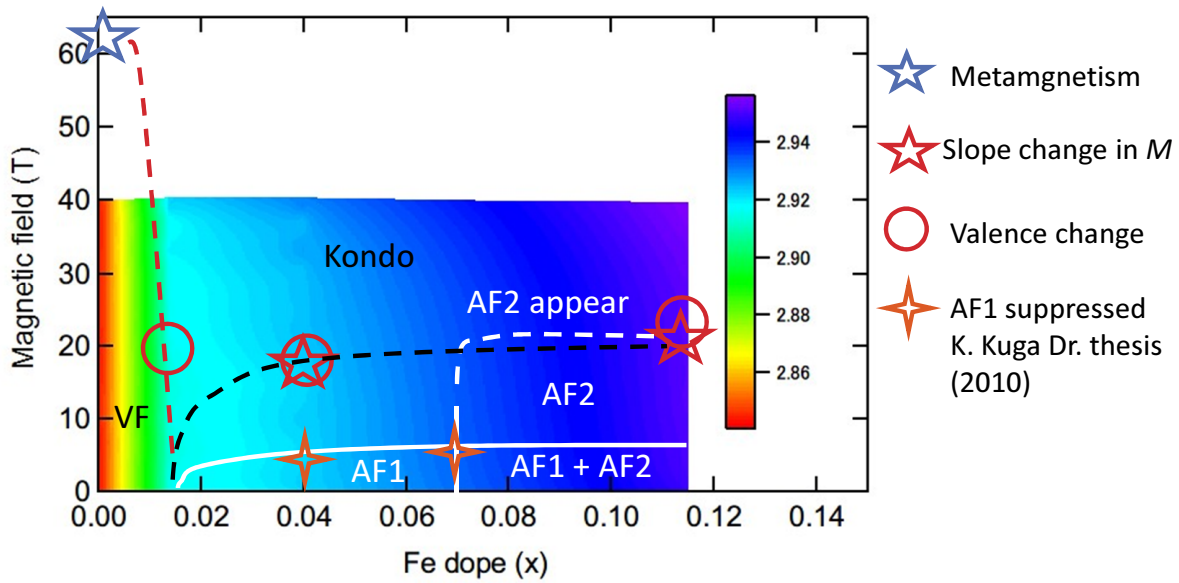


図 8.18 Fe ドープ量、磁場、価数の相図と磁化測定から得られた結果、過去の研究結果をプロットしている [62]。

この相図から予想される電子状態を以下に示す。

まず  $x = 0$  から臨界点である  $x = 0.014$  までについて述べる。 $x = 0$  は 62 T 近辺に価数の臨界点が存在する。その臨界点は Fe ドープによって混成が弱まることで、低磁場に降りてくる。価数の量子臨界の理論との対応は図 8.19 に示す。 $x = 0$  では黒星に位置しており、磁場による重い電子系と価数揺動物質を分ける臨界線が 62 T で通過するためメタ磁性が起こる。また Fe ドープ効果によって試料の位置が変化する。図 8.19 で赤星印を左下側に移動させた根拠としては 2 章で述べたように、Fe ドープによって格子が小さくなり、 $U_{fc}$  と  $\epsilon_f$  が減少するためである。

$x = 0.014$  では実験では約 20 T に価数の磁場による増大がみられ、磁場誘起価数転移が観測されたと解釈されるが、これは  $x = 0.014$  が臨界点にあることと矛盾がある。しかしながら図 8.18 の赤破線で示すように、価数転移磁場は極めて大きな  $x$  依存性が期待され、わずかな  $x$  の揺らぎにおいても大きく転移磁場が変化する可能性がある。現在のところ 20 T でみられた転移磁場は実際の試料の  $x$  が 0.014 よりもわずかに小さいため本来 0 T 近傍に位置すべき転移磁場が高磁場側にシフトした結果であると考えている。

また相境界の形状から磁場掃引では転移が見えづらくなる。さらに  $x = 0.005$  から  $x = 0.015$  の  $x = 0.014$  近傍では  $B > 20$  T で転移が期待されたが、明確な異常が磁化曲線に見られなかった。この理由については試料依存性などの可能性が考えられるが、十分明らかになっていない。

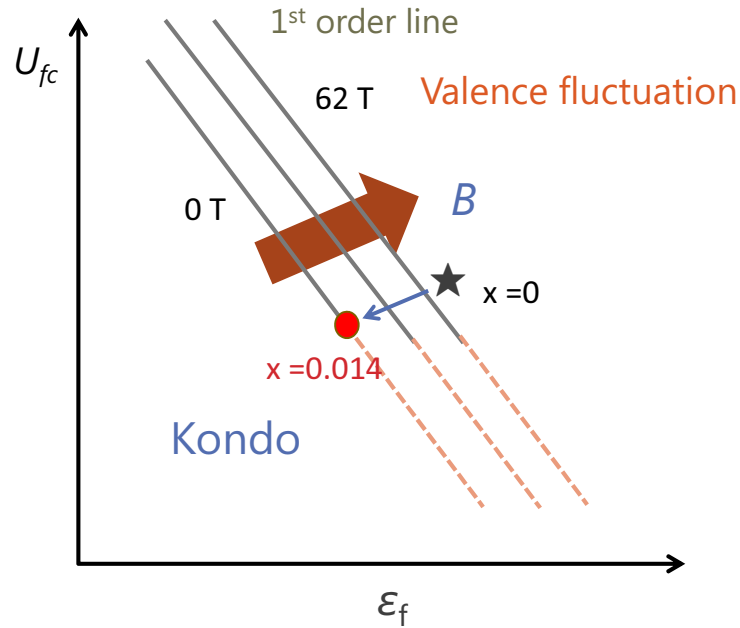


図 8.19 価数の臨界点の Fe ドープ効果の概念図

次に  $x > 0.014$  の領域について述べる。 $x > 0.014$  の領域では系は重い電子系となる。重い電子系では低温で  $4f$  電子間の反強磁性相関が近藤効果よりも強く働く場合があり、磁気秩序を示す。実際、この系においても反強磁性相 (AF1) が現れる。 $x = 0.04$  において AF1 は 3 T 程度で抑制されることがわかっており、磁場による価数の変化が観測された 20 T では、常磁性状態であると考えられる。この 20 T での価数変化は  $0 < x < 0.014$  でみられた価数転移とは別の相境界にあると考えられるが、詳細はよくわからない。ただし次に述べる  $x = 0.115$  の結果をふまえると、この価数変化は AF2 と同じ起源の反強磁性相関を抑制したことと関連する可能性がある。

$x = 0.115$  の実験結果について考察する。 $x \geq 0.07$  ではさらに AF2 も混在している。 $x = 0.115$  で観測された 25 T の価数増加は AF2 の抑制される磁場と対応するように見える。類似の現象として、 $\text{YbAlB}_4$  と同様に臨界点近傍に位置すると期待されている  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  [70] において磁化過程に折れ曲がりが見られ、その磁場で価数増加が観測される [71]。この磁化曲線の折れ曲がりには磁場によるフェルミ面の構造変化によって起こっていると考えられており [71]、価数変化はフェルミエネルギー近傍での電子状態の変化によって引き起こされていると考えられる。このことから  $x = 0.115$  の 20-30 T の異常は反強磁性を抑制したことに起因するフェルミ面の磁場依存性から説明できると考えている。

## 8.5 結論

YbAlB<sub>4</sub> の X 線吸収分光と磁化測定の結果から、1. 「YbAlB<sub>4</sub> の磁気基底状態が  $J_z \pm 5/2$  であること」、2. 「 $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> において低温強磁場領域で価数の量子臨界点の存在が示唆されること」、3. 「価数の臨界点が Fe ドープによって低磁場に移動することで低温において磁場誘起価数転移が観測されること」を明らかにした。

これらのことから YbAlB<sub>4</sub> において、異方的な *c-f* 混成の異方性によって特異な磁気基底状態をつくること、そして強い混成効果が価数の臨界点をつくり、磁場によって臨界点が制御できることを実験的に示すことができたと考えられる。



## 第 9 章

# 結論

本研究では近藤絶縁体及び価数揺動物質の磁場中の電子状態を解明するために、近藤絶縁体  $\text{YbB}_{12}$  の強磁場比熱測定及び磁化測定、価数揺動物質  $\text{YbAlB}_4$  の強磁場 X 線吸収分光測定および磁化測定を行った。

近藤絶縁体  $\text{YbB}_{12}$  において、磁場誘起金属相が有効質量が大きい金属であることを見出し、さらに 102 T に新奇なメタ磁性を発見した。さらに価数揺動物質  $\text{YbAlB}_4$  について、磁気基底状態が  $J_z = \pm 5/2$  であることの実験的証拠を X 線分光を用いて得ると共に、低温強磁場下で価数の磁場による変化を初めて見出し、磁場誘起価数転移の可能性を示した。

以下に本研究の結論を述べる。

### 9.1 近藤絶縁体 $\text{YbB}_{12}$ の磁場効果

本研究では 60 T までの比熱測定から磁場誘起絶縁体金属転移において、比熱がゼロ磁場から急激に上昇することを明らかにした。そこから得られた  $70 \text{ mJ/mol K}^2$  という大きな磁場誘起金属相の電子比熱係数から、強磁場相においても近藤温度 200 K 程度の強い  $c$ - $f$  混成が示唆される。磁化測定からは 50 T 近傍の既知のメタ磁性以外に 102 T に新たなメタ磁性を見出し、112 T で飽和傾向を示すことを明らかにした。このことから  $\text{YbB}_{12}$  は約 50 T で絶縁体から価数揺動金属に相転移することを解明できたと言える。さらに約 100 T の強磁場で常磁性金属に相転移または高い近藤温度から小さい近藤温度への価数転移を伴う相転移が期待できるが、この描像を確定させるには磁化以外の物理量について調べることも必要であり、現段階では可能性を示すに留まる。また結晶場準位のゼーマン効果を計算し、バンドモデルからそのゼーマンシフトによって、エネルギーギャップが閉じる磁場を評価した。その結果、絶縁体金属転移磁場を異方性まで含め、定量的に極めてよく説明出来ることを明らかにした。このことからフェルミエネルギー近傍の電子状態はバンドモデルで理解できること、及び、バンド幅は  $4f$  電子の性質を反映し

て狭く、磁場中でのゼーマンシフトは結晶場の影響を受けた局在的な 4*f* 電子のゼーマンエネルギーによってほぼ決定できることが明らかになった。

これらのことは今までに研究されてきた近藤絶縁体及び近藤半金属の混成によるギャップ形成、DOS ピーク形成の機構の理論とも良く整合し、近藤絶縁体の電子状態の理解を磁場効果の観点から大きく進展させた結論できる。

## 9.2 価数揺動物質 YbAlB<sub>4</sub> の磁気基底状態

価数揺動物質 YbAlB<sub>4</sub> の磁気円二色性測定 (XMCD) において通常は観測されることが稀である、特異な電気四極子遷移 (EQ) を 40 T の強磁場において明瞭に観測した。特に β-YbAlB<sub>4</sub> においては L2、L3 吸収端の測定を行い、EQ は L3 吸収端のみで観測されることが明らかになった。この結果から磁気基底状態が  $J_z = \pm 5/2$  であることを結論付けた。また α-YbFe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>B<sub>4</sub> ( $x = 0, 0.014, 0.04$ ) においても L3 吸収端におけるほぼ同型の XMCD スペクトルが観測されたことから、β-YbAlB<sub>4</sub> と同じ磁気基底状態は同様であると分かった。

YbAlB<sub>4</sub> の結晶場基底状態が純粋な  $J_z = \pm 5/2$  であることは、*c-f* 混成に *c* 軸上に線上の節 (ラインノード) が形成されるために必要であることが理論的に示されており、この系の特異な異方的電子状態の起源であると予想されている。この観点から、微視的測定である X 線分光スペクトルから  $J_z = \pm 5/2$  の基底状態を強く支持する結果を得たことは、YbAlB<sub>4</sub> の電子状態を理解する上で重要である。

また測定対象を磁性体一般に拡大しても強磁場中の XMCD から磁気基底状態について議論した研究はこれまでほとんどなく、本研究において磁気状態を研究するための新しい手法を示すことができたと言える。

さらに YbAlB<sub>4</sub> の異方的 *c-f* 混成は近藤半金属 CeNiSn の擬ギャップ構造の起源と類似している [51] ことを指摘したい。CeNiSn と YbB<sub>12</sub> の類似性に関しては、本論文で議論したが、このような異方的な混成効果によって、強い *c-f* 混成にも関わらず結晶場状態が系に重要な役割をもつことは大変興味深い。より詳細な理論計算などによって、この今までつながりがあまりないと考えられていた YbB<sub>12</sub> と YbAlB<sub>4</sub> の 2 つの系がより大きな枠組みで理解されることを期待する。

## 9.3 価数揺動物質 α-YbFe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>B<sub>4</sub> の電子状態

価数揺動物質 α-YbFe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>B<sub>4</sub> ( $x = 0, 0.014, 0.04, 0.115$ ) において、40 T までの強磁場下で X 線吸収スペクトル測定 (XAS) 及び 100 T までの強磁場中で磁化測定を行った。YbAlB<sub>4</sub> 及びその Fe ドープ系においては、価数の量子臨界点近傍に位置することが期待されており、磁場誘起価数転移の存在の有無が 1 つの注目すべき点であったが、 $x = 0 \sim 0.014$  の系で磁場誘起価数転移によると考えられる磁化の特徴的な振る舞いと価数

の磁場依存性を見出すことが出来た。このことから、磁場-Fe ドープ相図において、きりたった相境界が  $0 < x < 0.014$  に存在することが期待され、磁場により価数揺動から重い電子への相転移があると考えられる。 $x > 0.014$  では重い電子系であり、加えて反強磁性相関が現れる。 $x > 0.014$  でみられた磁化と価数の 20 T 程度の異常は、反強磁性相関を磁場で抑制したときのフェルミ面のトポロジカルな磁場変化に対応すると考えられる。同様な現象は別の量子臨界物質  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  でも報告されており、本研究の結果は量子臨界点近傍の系が示す一般的な磁場応答と理解できる。

## 第 10 章

### 付録 1 磁場による発熱効果

パルス磁場中にある試料は試料内部に渦電流が発生する。そのため試料に電流がながれ、試料の温度が上昇する。一巻きコイル法では試料温度を逐一測定することができないため、計算から試料の温度上昇を見積もる。まず図 10.1 のような試料を考える。

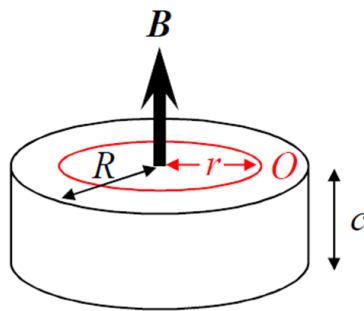


図 10.1 渦電流による発熱の見積もるための試料形状

この試料の半径  $r$ 、円周経路  $O$  に発生する電場  $E$  は

$$\oint_O E dl = - \int \frac{dB}{dt} dS$$

$$E = - \frac{r}{2} \frac{dB}{dt}$$

磁場  $B$  における試料の抵抗率を  $\rho(B)$  とすると、経路  $O$  で生じる電流密度  $i(r)$  は、

$$i(r) = \frac{E}{\rho(B)} = - \frac{r}{2\rho(B)} \frac{dB}{dt}$$

となる。従って単位時間あたりの発熱量は  $W(B,t)$  は

$$W(B,t) = \frac{c\pi R^4}{8} \left(\frac{dB}{dt}\right)^2 \frac{1}{\rho(B)}$$

試料の熱容量は  $C(T)V$  であるから、微小時間  $\delta t$  での温度上昇は  $\Delta T$  は、

$$\begin{aligned}\Delta T(t) &= \frac{1}{C(T(t))V} \int W(B, t) \\ &= \frac{c\pi R^4}{8V} \frac{1}{C(T(t))\rho(B)} \int \left(\frac{dB}{dt}\right)^2 dt \\ &= \frac{R^2}{8} \frac{A}{C(T(t))\rho(B)}\end{aligned}$$

$V = c\pi R^4$  であり、 $A = \int \left(\frac{dB}{dt}\right)^2 dt$  とおく。

この式から温度上昇は半径  $R$  の二乗に比例することがわかる。そのため試料の温度上昇を避けるために磁場がかかる面積を小さくするように試料を成形する必要がある。

ここで  $A$  を見積もる。図 10.2 に磁場波形、 $(dB/dt)^2$  とその積分値を示す。

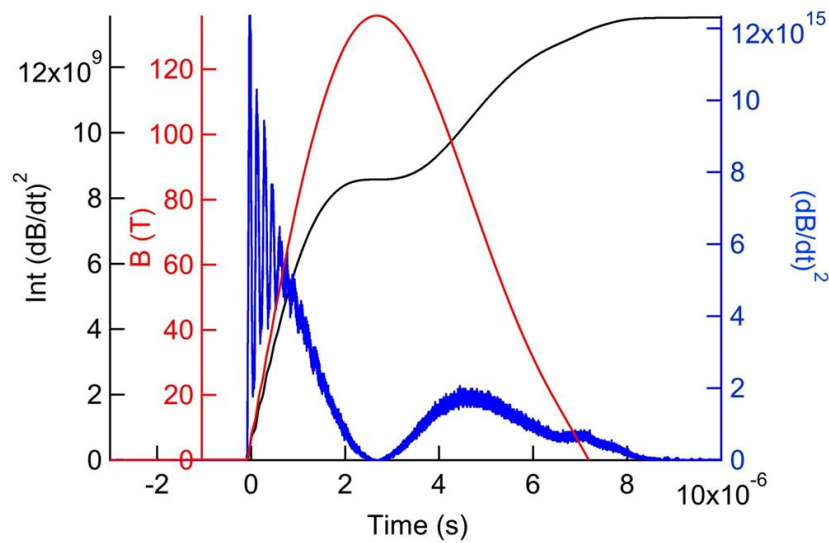


図 10.2 一巻きコイルで 130 T の磁場発生時の  $(dB/dt)^2$  とその積分値。

これを用いて本研究で測定した  $\text{YbB}_{12}$  と  $\text{YbAlB}_4$  について発熱を議論する。まず  $\text{YbB}_{12}$  は磁場中で比熱、電気抵抗が変化するがここでは磁場誘起金属相に磁場がかかった状態を考える。実際は一番磁場変化の大きい 50 T 程度までは絶縁体のため、発熱はこの計算の予想よりも小さいと考えられる。

磁場上昇時のみを考えると  $A \sim 8 \times 10^9$ 、 $C \sim 6000$  [J/m<sup>3</sup> K] (60 T)、 $\rho \sim 0.001 \Omega\text{m}$  (60 T) となる。この時、試料の半径  $R$  が 0.1 mm の場合、 $\Delta T \sim 1.7$  K。  $R$  が 0.05 mm の場合は  $\Delta T \sim 0.425$  K である。測定した試料は粉状で少なくとも 0.05 mm 以下の大きさであるため、磁場上昇時においては発熱はほぼ無視することが出来ると考えられる。

同様に  $\text{YbAlB}_4$  においては電気抵抗率が  $\text{YbB}_{12}$  よりも良いため、発熱が大きい。 $C \sim 1300 \text{ [J/m}^3 \text{ K]}$ 、 $\rho \sim 10^{-7} \text{ } \Omega\text{m}$  とすると、 $R$  が  $2 \text{ } \mu\text{m}$  で  $\Delta T \sim 1.56 \text{ K}$ 。 $R$  が  $1 \text{ } \mu\text{m}$  で  $\Delta T \sim 0.39 \text{ K}$  となる。 $\text{YbAlB}_4$  の粉状にする際に、アルコールで浮く程度に小さいもののみを選んで集めているため、正確な大きさは測定できないが、 $1 \text{ } \mu\text{m}$  に近いものが多いと考えられるため、発熱は小さいと予想される。

## 参考文献

- [1] T Moriya, Springer Series in Solid-State Sciences **56** (1985).
- [2] John A. Hertz, Phys. Rev. B **14**, 1165 (1976).
- [3] A. J. Millis, Phys. Rev. B **48**, 7183 (1993).
- [4] S. Nakatsuji, K. Kuga, Y. Machida, T. Tayama, T. Sakakibara, Y. Karaki, H. Ishimoto, S. Yonezawa, Y. Maeno, E. Pearson, *et al.*, Nature physics **4**, 603 (2008).
- [5] O. Trovarelli, C. Geibel, S. Mederle, C. Langhammer, F.M. Grosche, P. Gegenwart, M. Lang, G. Sparn, and F. Steglich, Physical Review Letters **85**, 626 (2000).
- [6] A. H. Nevidomskyy and P. Coleman, Physical review letters **102**, 077202 (2009).
- [7] A. Ramires, P. Coleman, A. H Nevidomskyy, and A. M. Tsvelik, Physical review letters **109**, 176404 (2012).
- [8] S. Watanabe and K. Miyake, Physical review letters **105**, 186403 (2010).
- [9] S. Watanabe, M. Imada, and K. Miyake, Journal of the Physical Society of Japan **75**, 043710 (2006).
- [10] Y. Kohama, Y. Hashimoto, S. Katsumoto, M. Tokunaga, and K. Kindo, Measurement Science and Technology **24**, 115005 (2013).
- [11] Y. Onuki K. Ueda, 重い電子系の物理, 裳華房 (1998).
- [12] J. Kondo, Prog. Theor. Phys. **32**, 37 (1964).
- [13] J. P. Franck et al, Proc. Roy. Soc. A **263**, 497 (1961).
- [14] P. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- [15] K Yoshida, Phys. Rev **147**, 223 (1966).
- [16] M. Ruderman and C. Kittel, Phys. Rev **96**, 99 (1956).
- [17] T. Kasuya, Prog. Theor. Phys. **16**, 45 (1956).
- [18] K. Yoshida, Phys. Rev **106**, 893 (1957).
- [19] S. Doniach, Physica. B **91**, 231 (1977).
- [20] F Steglich, B Buschinger, P Gegenwart, M Lohmann, R Helfrich, C Langhammer, P Hellmann, L Donnevert, S Thomas, A Link, *et al.*, Journal of Physics: Condensed Matter **8**, 9909 (1996).

- 
- [21] S. J. S. Lister, FM Grosche, FV Carter, RKW Haselwimmer, SS Saxena, ND Mathur, SR Julian, and GG Lonzarich, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **103**, 263 (1996).
- [22] A.L. Cornelius, JM. Lawrence, T. Ebihara, P.S. Riseborough, C.H. Booth, M.F. Hundley, P.G. Pagliuso, J.L. Sarrao, J.D. Thompson, M.H. Jung, *et al.*, *Physical review letters* **88**, 117201 (2002).
- [23] S. Suga, A. Sekiyama, S. Imada, A. Shigemoto, A. Yamasaki, M. Tsunekawa, C. Dallera, L. Braicovich, T. L. Lee, O. Sakai, *et al.*, *Journal of the Physical Society of Japan* **74**, 2880 (2005).
- [24] S. Watanabe, A. Tsuruta, K. Miyake, and J. Flouquet, *Physical review letters* **100**, 236401 (2008).
- [25] S. Watanabe, A. Tsuruta, K. Miyake, and J. Flouquet, *Journal of the Physical Society of Japan* **78**, 104706 (2009).
- [26] S. Watanabe and K. Miyake, *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 094217 (2011).
- [27] P. Gegenwart, C. Westerkamp, T. and Krellner, M. Brando, Y. Tokiwa, C. Geibel, and F. Steglich, *Physica B: Condensed Matter* **403**, 1184 (2008).
- [28] J. Custers, P. Gegenwart, H. Wilhelm, K. Neumaier, Y. Tokiwa, O. Trovarelli, C. Geibel, F. Steglich, C. Pépin, and P. Coleman, *Nature* **424**, 524 (2003).
- [29] Y. Matsumoto, S. Nakatsuji, K. Kuga, Y. Karaki, N. Horie, Y. Shimura, T. Sakakibara, A. H. Nevidomskyy, and P. Coleman, *Science* **331**, 316 (2011).
- [30] P. Gegenwart, T. Westerkamp, C. Krellner, Y. Tokiwa, S. Paschen, C. Geibel, F. Steglich, E. Abrahams, and Q. Si, *Science* **315**, 969 (2007).
- [31] M. Okawa, M. Matsunami, K. Ishizaka, R. Eguchi, M. Taguchi, A. Chainani, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, *et al.*, *Physical review letters* **104**, 247201 (2010).
- [32] Y. H. Matsuda, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murata, H. Nojiri, Y. Murakami, H. Ohta, W. Zhang, and K. Yoshimura, *Journal of the Physical Society of Japan* **76**, 034702 (2007).
- [33] T. Nakamura, Y. H. Matsuda, J.L. Her, K. Kindo, S. Michimura, T. Inami, M. Mizumaki, N. Kawamura, M. Suzuki, B. Chen, *et al.*, *Journal of the Physical Society of Japan* **81**, 114702 (2012).
- [34] M. C. Hatnean, M. R. Lees, D. M. Paul, and G. Balakrishnan, *Scientific reports* **3** (2013).
- [35] K. Sugiyama, F. Iga, M. Kasaya, T. Kasuya, and M. Date, *Journal of the Physical Society of Japan* **57**, 3946 (1988).
- [36] F. Iga, N. Shimizu, and T. Takabatake, *Journal of magnetism and magnetic materials* **177**, 337 (1998).



- [37] F. Iga, M. Kasaya, and T. Kasuya, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **76**, 156 (1988).
- [38] K. S. Nemkovski, J-M. Mignot, P. A. Alekseev, A. S. Ivanov, E. V. Nefeodova, A. V. Rybina, L-P. Regnault, F. Iga, and T. Takabatake, *Physical review letters* **99**, 137204 (2007).
- [39] J. Yamaguchi, A. Sekiyama, S. Imada, H. Fujiwara, M. Yano, T. Miyamachi, G. Funabashi, M. Obara, A. Higashiya, K. Tamasaku, *et al.*, *Physical Review B* **79**, 125121 (2009).
- [40] Y. H. Matsuda, Y. Murata, T. Inami, K. Ohwada, H. Nojiri, K. Ohoyama, N. Kato, Y. Murakami, F. Iga, T. Takabatake, *et al.*, *Journal of Physics: Conference Series* **51**, 490 (2006).
- [41] M. Okawa, Y. Ishida, M. Takahashi, T. Shimada, F. Iga, T. Takabatake, T. Saitoh, and S. Shin, *Physical Review B* **92**, 161108 (2015).
- [42] H. Okamura, T. Michizawa, T. Nanba, S. Kimura, F. Iga, and T. Takabatake, *Journal of the Physical Society of Japan* **74**, 1954 (2005).
- [43] Y. Kanai, T. Mori, S. Naimen, K. Yamagami, H. Fujiwara, A. Higashiya, T. Kadono, S. Imada, T. Kiss, A. Tanaka, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, F. Iga, and A. Sekiyama, *Journal of the Physical Society of Japan* **84**, 073705 (2015).
- [44] T. Saso and H. Harima, *Journal of the Physical Society of Japan* **72**, 1131 (2003).
- [45] F. Iga, K. Suga, K. Takeda, S. Michimura, K. Murakami, T. Takabatake, and K. Kindo, *Journal of Physics: Conference Series* **200**, 012064 (2010).
- [46] K. Takeda, 修士論文 (2009).
- [47] T. Ohashi, A. Koga, S. Suga, and N. Kawakami, *Physical Review B* **70**, 245104 (2004).
- [48] M. Jaime, R. Movshovich, G. R. Stewart, W. P. Beyermann, M. G. Berisso, M. F. Hundley, P. C. Canfield, and J. L. Sarrao, *Nature* **405**, 160 (2000).
- [49] G.S. Boebinger, A. Passner, P.C. Canfield, and Z. Fisk, *Physica B: Condensed Matter* **211**, 227 (1995).
- [50] K. Nakamura, Y. Kitaoka, K. Asayama, T. Takabatake, H. Tanaka, and H. Fujii, *Journal of the Physical Society of Japan* **63**, 433 (1994).
- [51] H. Ikeda and K. Miyake, *Journal of the Physical Society of Japan* **65**, 1769 (1996).
- [52] S. Yoshii, M. Fujita, N. Takamoto, K. Kindo, Y. Echizen, and T. Takabatake, *Journal of the Physical Society of Japan* **74**, 2612 (2005).
- [53] H. Okamura, S. Kimura, H. Shinozaki, T. Nanba, F. Iga, N. Shimizu, and T. Takabatake, *Physical Review B* **58**, R7496 (1998).
- [54] J. L. Sarrao, C. D. Immer, Z. Fisk, C. H. Booth, E. Figueroa, J. M. Lawrence, R. Modler, A. L. Cornelius, M. F. Hundley, G. H. Kwei, J. D. Thompson, and

- 
- F. Bridges, Phys. Rev. B **59**, 6855 (1999).
- [55] CD Immer, JL Sarrao, Z Fisk, A Lacerda, C Mielke, and JD Thompson, Physical Review B **56**, 71 (1997).
- [56] M. Kasaya, F. Iga, M. Takigawa, and T. Kasuya, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **47**, 429 (1985).
- [57] K. R. Lea, M. J. M. Leask, and W. P. Wolf, J. Phys. Chem. Solids **23**.
- [58] T. Yamada and Y. Ōno, Physical Review B **85**, 165114 (2012).
- [59] Y. Matsumoto, K. Kuga, T. Tomita, Y. Karaki, and S. Nakatsuji, Physical Review B **84**, 125126 (2011).
- [60] D. A. Tompsett, Z. P. Yin, G. G. Lonzarich, and W. E. Pickett, Phys. Rev. B **82**, 235101 (2010).
- [61] Y.H. Matsuda, T. Nakamura, K. Kuga, S. Nakatsuji, S. Michimura, T. Inami, N. Kawamura, and M. Mizumaki, Journal of the Korean Physical Society **62**, 1778 (2013).
- [62] K. Kuga, 博士論文 (2010).
- [63] I. M. Lifshitz, Sov. Phys. JETP **11** (1960).
- [64] Y. Matsumoto, K. Kuga, Y. Karaki, Y. Shimura, T. Sakakibara, M. Tokunaga, K. Kindo, and S. Nakatsuji, Journal of the Physical Society of Japan **84**, 024710 (2015).
- [65] K. Kuga, G. Morrison, L. Treadwell, J. Y. Chan, and S. Nakatsuji, Physical Review B **86**, 224413 (2012).
- [66] Y.H. Matsuda, Y. Ueda, H. Nojiri, T. Takahashi, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murakami, and T. Arima, Physica B: Condensed Matter **346**, 519 (2004).
- [67] Y. H. Matsuda, unpublished .
- [68] Y. H. Matsuda, J.L. Her, T. Inami, K. Ohwada, Z.W. Ouyang, K. Okada, H. Nojiri, A. Mitsuda, H. Wada, K Yoshimura, *et al.*, Journal of Physics: Conference Series **190**, 012019 (2009).
- [69] A. Kotani, The European Physical Journal B **85**, 1 (2012).
- [70] H. Nakai, T. Ebihara, S. Tsutsui, M. Mizumaki, N. Kawamura, S. Michimura, T. Inami, T. Nakamura, A. Kondo, K. Kindo, *et al.*, Journal of the Physical Society of Japan **82**, 124712 (2013).
- [71] Y. H. Matsuda, J. L. Her, S. Michimura, T. Inami, T. Ebihara, and H. Amitsuka, Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems p. 011044 (2014).

## 謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方にお世話になりました。ここで改めて振り返るとともに感謝いたします。

指導教員である松田康弘准教授には素晴らしい環境と興味深い研究テーマを頂きました。5年間という短い間でしたが、研究を進める過程で多くの議論や助言を頂きました。その全てが糧となり、無事に博士論文まで研究をまとめることができました。また海外での研究発表などの機会を多く与えていただき、大変貴重な体験をさせていただきました。楽しく、のびのびと研究生活を送ることが出来たのは先生のおかげです。ありがとうございました。

嶽山正二郎教授は、破壊型強磁場のボスとして素晴らしい環境を与えてくださいました。またゼミや実験などで指摘、指導いただきそのたびに多くの発見をいただきました。

小濱芳允特任助教には、パルス磁場中の比熱測定で共同研究をしていただきました。また多くの議論や測定について教えていただきました。研究に対する情熱、知識などは大変刺激を受けました。ありがとうございました。

近藤晃弘助教には、強磁場施設で数少ない重い電子を研究しているメンバーであるため勉強会などで多くのことを教えていただきました。また非破壊マグネットの実験などでいろいろな場面で手助けをしていただきました。研究者としての姿勢など多くの点で影響を受けた方の1人です。ありがとうございました。

池田暁彦助教には、研究の議論から研究室のイベントなどで大変お世話になりました。するどい視点は私にはないものだったので大変面白かったです。ありがとうございました。

中辻研の中辻教授、松本助教、久我博士、鈴木氏には純良な試料をいただきました。ありがとうございました。SPring-8の実験ではJASRIの河村直己氏、水牧仁一郎氏、JAEAの稲見俊哉氏には大変お世話になりました。ありがとうございました。茨城大の伊賀教授には $\text{YbB}_{12}$ の純良な試料を頂きました。ありがとうございました。嶽山・松田研究室のメンバーの方々には、普段の生活や実験などでとてもお世話になりました。

中村大輔助教には、研究のみではなく飲み会など公私共にお世話になりました。楽しい時間をありがとうございました。技術職員の澤部博信氏の施設整備のおかげで強磁場実験という特殊な実験を行うことができました。お世話になりました。ありがとうございました。

一学年上でドイツに研究員になられた野村肇宏氏には、一番近い先輩として公私ともに大変お世話になりました。普段の何気ない会話から研究のディスカッションにいたるまで、私にはない鋭い洞察力、行動力を持っていて一緒に話していて楽しかったです。

強磁場グループの学生である望月健生氏、河智史朗氏、秋葉和人氏、野村和哉氏、秋元昂氏、市川俊和氏、後藤大樹氏、森理恵氏、佐藤和樹氏、周旭光氏、巖正輝氏、安井伸氏、清水歩氏、都筑崇氏には普段の生活から研究生活で大変お世話になりました。

また同じく強磁場施設の金道・徳永研のメンバーにも大変お世話になりました。金道浩一教授には、非破壊パルスマグネットを使わせていただきました。また私がマグネットを破壊してしまい落ち込んでいる際に「壊れたのは仕方ない。これからもガンガンやれ」と言われたことがとてもありがたく、やる気になりました。ありがとうございます。また昼のサッカーでもお世話になりました。徳永将史准教授には、非破壊パルスマグネットの扱いなどでお世話になりました。また昼サッカーや飲み会などでもご一緒させていただきました。ありがとうございます。三宅厚志助教、非破壊の実験において大変お世話になりました。金道研の川口孝志氏、松尾晶博士には非破壊での実験で多大なサポートを頂きました。川口氏には昼サッカーを仕切っていただき、我々学生は毎日楽しく気分転換することができました。また工作でも私のつまらない質問でも丁寧に教えて頂きました。ありがとうございます。松尾博士には主に MPMS の扱いなどでお世話になりました。

またイベントや飲み会などで楽しく過ごさせていただきました。ありがとうございます。秘書の荒木和代さん、河野智恵美さん、大島香織さんには日々の生活をサポートしていただきました。ありがとうございます。最後に、私のやりたいことを尊重し、応援し続けてくれた両親に感謝いたします。