

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)

寺島拓

1. 研究背景と目的

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で、動けるようになりほぼ局在的な性質を持ちながら遍歴電子の性質を持つ。局在性が強い場合は磁気秩序が現れ、遍歴性が強い場合はフェルミ液体となる。その両者が拮抗した場合、量子臨界点が現れ、非フェルミ液体性を示し、超伝導などの異常を誘起するため現代固体物理学でも精力的に研究されている。

重い電子系においてさらに混成が強まり、遍歴性が増したものを価数揺動物質と呼ぶ。 $4f$ 電子がより動けるようになり、一部の $4f$ 軌道にホールができるため価数が大きく変化し、磁気モーメントは小さくなる。一般的には価数揺動物質は遍歴磁性体であるため、結晶場などの局在的な描像は無視される場合が多い。また磁気秩序との量子臨界点からも大きく離れているため、局在遍歴転移の臨界現象を考えることはあまりなかった。

しかし最近になり価数揺動物質において、非フェルミ液体や超伝導などの臨界現象に起因する現象が発見され、またその強い価数揺動にも関わらず $4f$ 電子が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現象が発見されている。

一方、価数揺動物質として注目された近藤絶縁体は、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。ギャップの形成機構については現在も不明な点が残されているが、 $4f$ 電子と伝導電子の相関が重要な役割を果たしていると考えられている。

重い電子系の臨界現象の研究には、量子現象を測定するため低温において圧力や磁場などのパラメータを制御することが有効である。一般的な重い電子系では近藤温度 T_K が数 K 程度であるためゼーマンエネルギーに換算すると数 T となり、強磁場は必要がない。しかし価数揺動物質は T_K が数百 K であり、強い磁場が必要である。

本研究では強磁場下で金属相が現れる近藤絶縁体 YbB_{12} と強い価数揺動と異方的な $c-f$ 混成を持つ量子臨界物質 YbAlB_4 を主な対象に、強磁場下で近藤効果が抑制された電子状態を明らかにすることで、これらの物質の異常物性の起源を解明することを目的とする。

1-1. 近藤絶縁体 YbB_{12}

近藤絶縁体 YbB_{12} は、低温で cf 混成を起源として 15 meV 程度の電荷ギャップを形成し、絶縁体となる [1][2]。また、電子状態密度(DOS)はギャップ以外に複数のピーク構造を持っていることが光電子分光測定からわかっている [2]。低温の絶縁体の状態では $4f$ 電子のスピンは周りの伝導電子のスピんと近藤一重項状態を形成し、局在磁気モーメントの消失した非磁性状態となる [3]。この非磁性状態からの磁気励起が中性子非弾性散乱により観測されている。ここで興味深いのは、このスピンギャップが約 15 meV と電荷ギャップと同程度の値であることである [4]。また結晶場の効果も重要であり、基底状態は Γ_8 、23 meV 高いエネルギーに Γ_6 、 Γ_7 の状態がほぼ縮退して存在することが明らかになっている [4]。一方、強束縛近似を用いた理論計算からは基底状態 Γ_8 と伝導電子である $5d$ 電子との混成によって YbB_{12} にギャップが開くことが説明されている [5]。この計算から求められた DOS にも複数の混成由来のピークが現れている。

YbB_{12} は約 50 T で絶縁体から金属に転移し、同時に急激な磁化の増加(メタ磁性)を示す [3]。このこ

とから電荷ギャップが磁場によって抑制されたと考えられるが、メタ磁性の起源は十分に明らかになっていない。モンテカルロシミュレーションを用いた動的平均場理論の計算から近藤絶縁体の相図(図 1.1)が得られており[6]、ゼーマン効果による DOS の変化から、ある温度範囲において磁場により近藤絶縁体から近藤金属相に転移することが予想されている。一方、メタ磁性の起源は DOS のピーク構造にあると考えることができ、実際に近藤半金属である CeNiSn において DOS に複数のピークを持つことに起因する多段のメタ磁性が観測されている[7]。

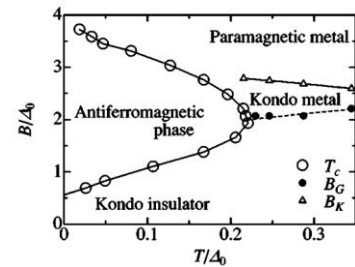


図 1.1 近藤絶縁体の磁場温度相図。
[6]より転記

YbB₁₂において、現在まで 67 T の磁化、電気抵抗測定が行われている[8]。しかし、磁場誘起金属相が近藤金属であるかは不明である。さらにメタ磁性転移後の磁化は飽和に至らず、DOS の構造を反映した磁化過程を明らかにするには、さらに高い磁場が必要である。本研究では 100 T を超えるパルス強磁場を用いた磁化、及び 60 T までの比熱測定から YbB₁₂ の強磁場相の電子状態を明らかにする。

1-2. 価数揺動物質 YbAlB₄

Yb 系重い電子系において初めての超伝導体 ($T_c = 50$ mK) である β -YbAlB₄[9] は Yb^{2.75+} と強い価数揺動を示す[10]。この強い価数揺動を反映して電気伝導に特性温度 $T_V = 200$ K 程度にピーク構造を持つ[12]。一般的にはこの温度が近藤温度に対応し、重い電子系が形成され、磁化率や比熱は一定値になると予想される。しかし、この物質はより低温でさらに 2 つの特徴的な温度を持ち、 $T_K^* = 40$ K から近藤効果が顕著になり始め、 $T_K = 8$ K で重い電子系となる[12]。通常の重い電子系では近藤温度が 1 つに規定される。このような複数の特徴的な温度スケールを有することは超伝導などのこの物質の臨界現象と関連すると考えられており電子状態の理解に関心が集まっている。

さらに、この物質の特徴的な結晶構造に起因して、低対称結晶場による cf 混成の異方性が低温の金属状態の異常に深く関連するとも指摘されている[13]。YbAlB₄ の電気抵抗は ab 面で大きく c - f 混成効果を示すピーク構造を示す。 c 軸方向においては電気抵抗には混成効果は強くは現れない。さらに磁化率も強い一軸異方性を示す[11]。このことを説明するために Yb 系重い電子系としては特異といえる $J_z = 5/2$ の基底状態が理論的に提案されている[13]。この理論では磁化の異方性や電気抵抗が定性的によく説明される。結晶場基底状態を明らかにするには中性子非弾性散乱による測定が一般的であるが、ある程度大きな結晶が必要である。この物質は単結晶が小さく、現在まで測定は行っていない。

重い電子系 YbAlB₄ は複数の近藤温度スケールと異方的 cf 混成がその臨界的異常金属状態の理解に重要である。また価数転移の量子臨界点近傍に位置することが、低温における異常物性の要因であると予想されている。そのため、Yb の価数を抑制することがこの物質の理解に重要であると考えられ、Fe を Al サイトに置換した α -YbAl_{1-x}Fe_xB₄ の研究も精力的に行われている。本研究では、強磁場を用いることで、近藤効果を抑制し、その際の磁化と X 線分光スペクトル(XAS, XMCD)を明らかにすることで、Yb 価数及び、結晶場の観点から YbAlB₄ の電子状態を理解する。

2. 実験方法

(a)[磁化測定]磁場発生は一巻きコイル法(最高 120 T)又は非破壊型パルスマグネット(最高 60 T)を用いた。図 2(a)に示すような並列型ピックアップコイルを用い、誘導起電力測定から磁化を抽出する。測定温度は 1.4 K~77 K である。

(b)[比熱測定]非破壊型パルス磁場により 60 T までの測定を行った。測定温度は 2 K~4 K である。パルス磁場中(ms)で行うために熱パルスは 0.1 ms 程度の短時間に与えられる。試料の温度変化は試料に取り付けられた薄膜温度計によって測られる。測定は準断熱条件で行う。

(c)[X 線分光]SPRING-8 BL39XU における放射光 X 線を用いた。磁場は X 線実験専用の小型マグネット(最大 40 T)によって発生する。X 線吸収スペクトル(XAS)及び X 線磁気円二色性(XMCD)は共に図 2(c)のような透過配置で測定を行う。X 線吸収は Yb の L3 吸収端近辺で行い、偏光を制御することで価数の情

報を含んだ XAS、磁気モーメントの情報を含んだ XMCD の 2 つの測定が行える。

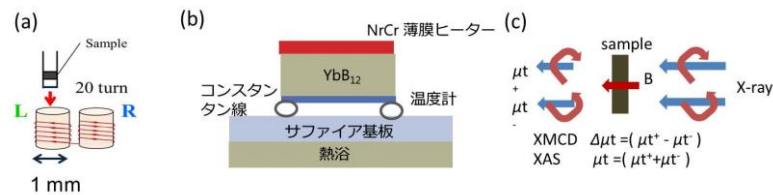


図 2. (a)誘導法の磁化測定用ピックアップコイル、(b)パルスマグネットにおける比熱測定のためのセットアップ (c) XAS, XMCD の概略図

3. YbB₁₂ の結果と考察

YbB₁₂ の比熱の磁場依存性を図 3.1 に示す。絶縁体金属転移を起こす前後で電子比熱係数が 5 mJ/mol K² (0 T) から 60 mJ/mol K² (50 T) へと増大することが明らかになった。これは磁場誘起金属相において電子質量が大きい重い電子状態が実現していることを示している。また磁場誘起金属相における近藤温度は約 190 K と見積もることができ、YbB₁₂ の強磁場金属相は価数揺動金属相であることが示唆される。このことは強磁場金属相においても近藤効果が強く残っていることが示唆しており、理論的な近藤金属相を指示する結果となった。

YbB₁₂ の 120 T までの磁化測定の結果を図 3.2 に示す。これまで測定された 70 T までの結果をよく再現し、102 T に新たなメタ磁性を発見した。このような 2 段のメタ磁性の原因の 1 つとして、DOS に 4 つのピーク構造が考えられる。このことはゼロ磁場の DOS にいくつかの擬ギャップ構造が光電子分光測定から観測されていることと矛盾がない。また Γ_8 由来のギャップ形成を説明する計算においても、フェルミエネルギー近傍の DOS に 4 本のピークが現れるため、この結果を支持している。

一方で別の理由により 102 T のメタ磁性を説明することも可能である。図 1.1 で示されているように、近藤金属相は強磁場で常磁性金属へと移る。この常磁性金属相の相転移のため 102 T で 2 つ目のメタ磁性が現れた可能性も挙げられる。

基底状態 Γ_8 と伝導電子の混成によって出来た DOS のゼーマン効果による完全な磁化過程は未だ計算されていないが、類似物質であり異方的な混成を持つ CeNiSn において DOS に 4 つのピーク構造をもった場合の磁化曲線が計算されており、本研究の結果と良く似た結果を示している。4 つのピーク構造の起源は 4f 電子と伝導電子の混成の異方性に寄与することが指摘されている。YbB₁₂ の混成は Yb の 4f 電子と 5d 電子の混成異方的である。

4. YbAlB₄ の結果と考察

図 4.1 は α -YbAlB₄ の XMCD の結果である。8950 eV にある正のピーク構造は Yb 化合物で良く観測される双極子遷移(ED)に起因した信号である。この積分値が Yb 由来の磁化の値となる。一方、8938 eV の負のピークは四極子遷移(EQ)と呼ばれ、2p ($J=3/2$) から 4f ($J=7/2$) の遷移である。EQ 遷移の選択則は $\Delta J_z = \pm 1$ で、4f は $J_z = \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ の基底状態の場合を取りうる。低温強磁場での測定であることからゼーマン効果により、少なくとも

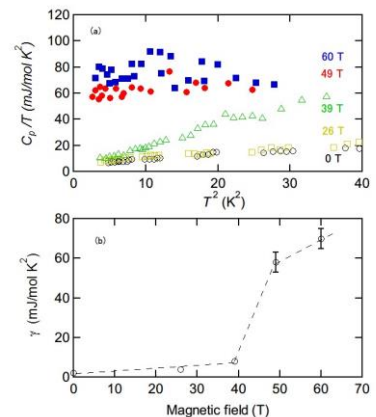


図 3.1 (a)強磁場比熱の温度依存性、(b)電子比熱係数の磁場依存性

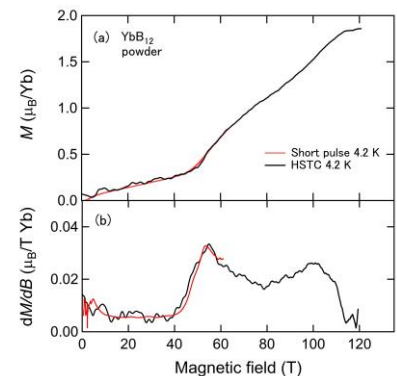


図 3.2 (a)120 T までの磁化過程、(b)磁化の磁場微分(dM/dB)の磁場依存性

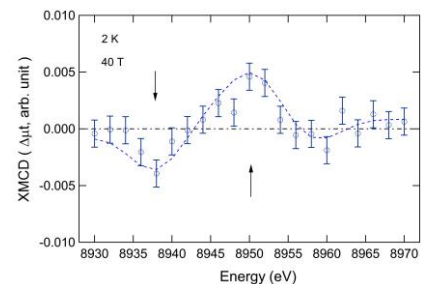


図 4.1 α -YbAlB₄ の 40 T での XMCD

も十分強磁場において $4f$ の基底状態は $J_z = -5/2$ と考えられる。

このような強磁場下 EQ 遷移は別の価数揺動物質 YbAgCu_4 でも観測されており、 $J_z = -5/2$ の寄与が支配的であることが指摘されている[15]。また XMCD 強度の磁場依存性は単調であり、低磁場でも基底状態が $J_z = \pm 5/2$ である可能性が高いと考えられる。これは cf 混成の異方性の起源として理論的に予想された Yb の結晶場基底状態を微視的実験から確かめた結果といえる。EQ 遷移は Fe ドープ系にも同様に観測されており、Yb イオンの基底状態は α, β 型同様に $J_z = -5/2$ であると考えられる。つまり Fe ドープ効果は Yb イオンの結晶場に影響は少なく、イオン間の距離の変化による混成の強さのみ影響を与えると予想される。

図 4.2 に XAS から見積もった価数、磁場、Fe 濃度の相図を示す。 $x = 0$ において 40 T までに価数の変化は観測されなかった。しかし Fe ドープ系では 2 K において磁場による価数の増加が非常に小さいものの始めて観測された。 $x = 0.014$ 付近から価数が磁場によって変化する領域が現れることがあきらかになった。

このことから Fe ドープによって価数の臨界磁場が低磁場に降りてきたと予想出来る。実際 $x = 0$ において、約 65 T でメタ磁性を示唆する結果が観測されており、価数転移が起源である可能性がある。

また $x = 0.014$ は量子臨界点に近いことが過去の研究から指摘されており、この相図から価数がこの臨界現象に大きく関係していると考えられる。

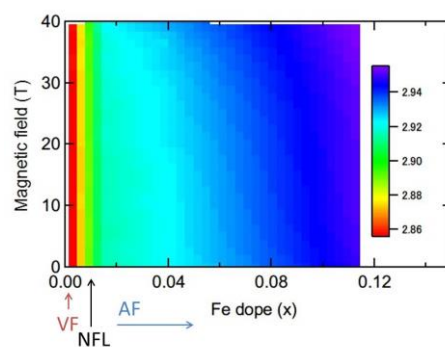


図 4.2 Fe ドープ量、磁場、価数変化相図

5. 結論

近藤絶縁体 YbB_{12} の強磁場金属相の理解を深めるために、60 T までの比熱測定、120 T までの磁化測定を行った。比熱測定から転移磁場 (~ 50 T) 以上において電子比熱係数が低磁場相から 10 倍以上に増大していることを始めて明らかにした。また磁化測定から 102 T に新たな 2 段目のメタ磁性を観測した。ここから DOS が複数のピーク構造をゼロ磁場で持っていることが示唆される。以上より YbB_{12} はゼロ磁場で $c-f$ 混成によって、ギャップ形成と共に DOS に複数のピークを持ち、強磁場金属相では $c-f$ 混成は維持したまま価数揺動金属相になることを明らかにした。また、より強磁場で常磁性金属相に転移している可能性があることを始めて示唆する結果を得た。

YbAlB_4 において XAS, XMCD 測定を 40 T まで行った。XMCD 測定から EQ 遷移を明確に観測した。それにより結晶場基底状態が $J_z = \pm 5/2$ であることを結論付けた。Fe ドープ系でも同様のスペクトルが観測されることから、Fe ドープ効果は結晶場基底状態に大きな変化を及ぼさない。

XAS から Yb の価数の磁場依存性を調べた。その結果 Fe ドープ系においてのみ価数が磁場で変化することを始めて観測した。低温でのドープ量-磁場の二次元平面における価数変化から、 YbAlB_4 において価数が重要であることが確かめられた。磁気誘起価数変化は Fe ドープにより磁場相関が強くなり、価数揺動が弱められた試料において、磁場が近藤効果を抑制することで現れる結論できる。

参考文献

- [1] H. Okamura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1954 (2005).
- [2] M. Okawa *et al.*, Phys. Rev. B. **92**, 161108 (2015).
- [3] K. Sugiyama *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 11 (1988).
- [4] K.S. Nemkovski *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, 137204 (2007).
- [5] T. Saso and H. Harima, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 1131 (2003).
- [6] T. Ohashi *et al.*, Phys. Rev. B. **70**, 245104 (2004).
- [7] S. Yoshii *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2612 (2005).
- [8] F. Iga *et al.*, J. Phys. Conf. **200**, 012064 (2010).
- [9] S. Nakatsuji *et al.*, Nature physics **4** 603 (2008).
- [10] M. Okawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 247201, (2010).
- [11] Y. Matsumoto *et al.*, Phys. Rev. B. **84**, 125126 (2011).
- [12] Y. Matsumoto *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 024710 (2015).
- [13] A. H. Nevidomsky and P. Coleman, Phys. Rev. Lett. **102**, 077202 (2009).
- [14] 久我健太郎 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 博士論文
- [15] T. Nakamura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 114702 (2012).