

論文の内容の要旨

論文題目 重い電子系イッテルビウム化合物 α -YbAlB₄における
遷移金属置換効果と中性子散乱測定

氏名 鈴木慎太郎

1. 背景

電子間の相関が強く自由電子論で記述できない振る舞いを電子が示す系を強相関電子系という。この強相関電子系の1つである重い電子系では、金属電子間の相互作用を電子の質量増大として扱うことが出来、その質量は100倍以上にも達する。重い電子系は希土類を含む金属間化合物において多く発見され、その中では、*f*電子間の磁気秩序を遮蔽する近藤効果と、磁気秩序を誘発するRKKY相互作用が伝導電子を媒介として働く。これら2つの相互作用が拮抗する点(量子臨界点, QCP)において、磁気揺らぎによる非従来型超伝導や異常金属状態といった量子臨界現象が磁場や圧力下にて観測されてきた[1]。

2008年に発見された初のYb系重い電子超伝導体 β -YbAlB₄は、チューニング無しで量子臨界現象を示す[2,3]にも関わらず価数揺動状態(Yb^{2.75(2)+})と共存する[4]異質な重い電子系である。さらに外部・化学的圧力印加による相図(図1)から、超伝導相と磁気秩序相が隣接しないことが最近明らかとなり、この量子臨界現象の起源が従来の磁気揺らぎとは異なる可能性が強く示唆されている[5]。また、磁気転移を示すYb系における転移温度は従来数K以下と非常に小さい。しかし、この系では圧力下にて30Kと極めて高い反強磁性転移温度を示し[6]、この系の異常金属状態との関連性が示唆される。

一方 β 型の構造異性体 α -YbAlB₄は、Fermi液体を基底状態として示す[7]価数揺動系(Yb^{2.73(2)+})であること[4]から、価数揺動を伴う量子臨界現象を発現する可能性が指摘されてきた。このAlサイトにFeを置換した結果、1.4%の微量な置換により β 型と類似した異常金属状態が発現した[8]。また、1.4%前後の置換量で価数の跳びが見られたことから、価数と異常金属状態の関連が強く示唆される。さらに置換を施すと、 β -YbAlB₄と同様、高い磁気転移温度(10K)を伴う反強磁性を示した。この他にも、純良系においてメタ磁性を伴う異常金属状態が3.3Tの磁場印加により観測されている(図2)[9]。このメタ磁性は系のFermi面のLifshitz転移に由来すると考えられ、異常金属状態との関連が強く示唆されている。

理論的な観点からは、Bの作る7員環がYbを挟んでいるという局所的な結晶構造に由来し、 α, β -YbAlB₄で $|J = 7/2, J_z = 5/2\rangle$ の、*c*軸方向に強いイジング性を持った状態が実現していること、またその波動関数の形状より、*ab*面方向に強い伝導電子との混成を持つ反面、*c*軸にあまり混成を持た

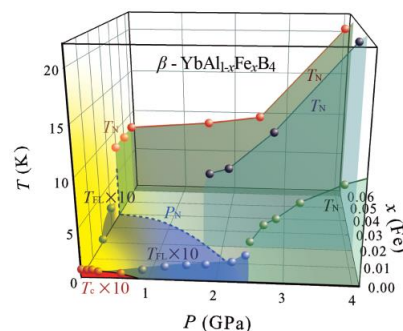


図1: β 型に対するFe置換および静水圧による磁気転移相図[5]

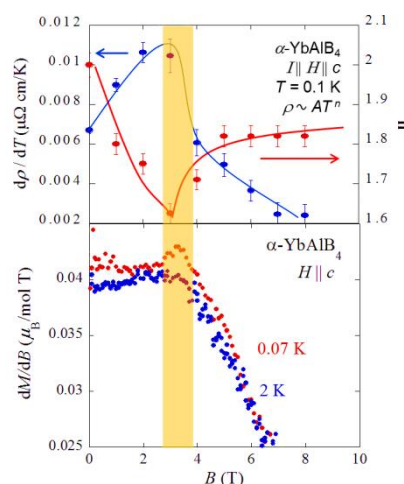


図2: α 型におけるメタ磁性を伴った異常金属状態($d\rho/dT \sim 1.6$)の測定結果[9]

ないこと、そしてこの特殊な混成が価数揺動の量子臨界現象の起源となっていることが指摘されている^[10]。 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ ではこうした基底状態を示唆する実験結果が観測されている^[11]。

2. 目的と手法

本研究では β 型と比較して大きな結晶を得られる $\alpha\text{-YbAlB}_4$ を対象とし、(i) $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$ を用いた、化学置換効果による高い転移温度の起源の解明 (ii) 系の微視的相関、およびその磁場依存性の解明を目的とした。(i),(ii)ともに、単結晶はAl自己フラックス法により合成し、特に(ii)のホウ素については、天然比のものではない¹¹Bを用いた。

得られた単結晶に対し、(i)については、商用のMPMS(Magnetic Property Measurement System; Quantum design)を用いて磁化率を、PPMS(Physical Property Measurement System; Quantum design)を用いて電気抵抗・比熱を測定した。また、(ii)については、申請者が米国まで渡航し、Johns Hopkins UniversityのC. L. Broholmグループとの共同研究のもと、非弾性中性子散乱測定を行った。具体的には、日本で合成した単結晶を米国に持ち込み、それらを平行に並べたうえで、米国National Institute of Standards and Technology (NIST)の中性子実験施設NIST Center for Neutron Research (NCNR)におけるビームラインThe Multi Axis Crystal Spectrometer (MACS)を用い、3回の測定を行った。

3. 実験結果と考察

3-1. $\alpha\text{-YbAlB}_4$ のAlサイトに対するMn化学置換効果

(i)について、本研究により得られた $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$ の相図を図3に示す。Feに替えMnを用いることにより、反強磁性転移温度が20Kにまで達すること、高濃度の置換を施すことにより、系の伝導特性が金属的でなくなることを見出した。特に、20 Kの反強磁性転移温度は、そのde Gennes factorにより予測される転移温度と比較して10倍程度高い。また、Yb系重い電子系化合物の常圧下の磁気転移温度としては最高の転移温度となる。

磁化率測定結果を図4に示す。磁化率は反強磁性転移に伴い、折れ曲がりを示したのち、Zero Field Cooling(ZFC)とField Cooling(FC)で2本の曲線に分かれる振る舞いを示す。磁化率より見積もられる有効磁気モーメントは置換に伴い3価のYbが持つ $4.5\mu_B$ に近づく振る舞いをすることから、価数揺動は置換に伴い抑えられていることがわかる。希土類サイトの4f軌道が閉殻となる $\alpha\text{-LuAl}_{0.56}\text{Mn}_{0.44}\text{B}_4$ においては、系は一切の磁気転移を示さない。このことから、 $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$ の磁気転移はYbの持つ4f電子に由来することがわかる。

電気抵抗の測定結果を図5に示す。置換量の上昇に伴い、系

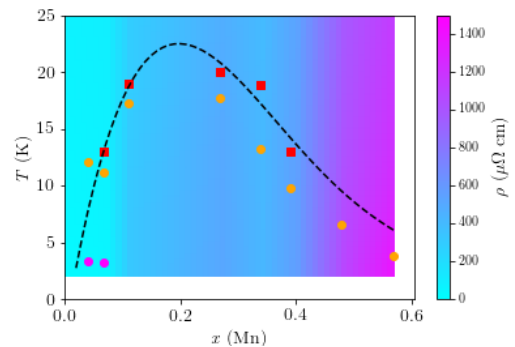


図3： $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$ の磁気相図と電気抵抗の変化。赤が磁化率、オレンジ・桃色が比熱から見積もった転移温度をそれぞれ示す。

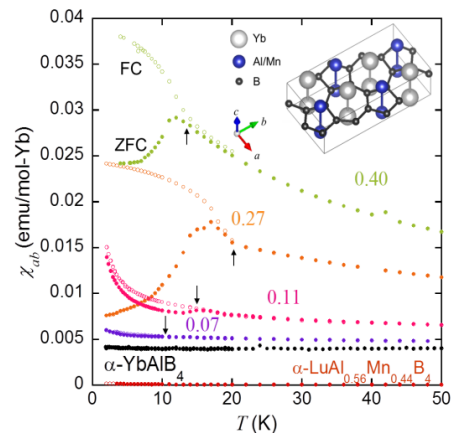


図4： $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$ の磁気相図と結晶構造。矢印は磁気転移を示す。

は金属的な性質を失い、半導体的な、降温に伴い電気抵抗が増大する振る舞いを示す。また、 $\alpha\text{-LuAl}_{0.56}\text{Mn}_{0.44}\text{B}_4$ の電気抵抗には、降温に伴う電気抵抗の増大は見られないことから、 f 電子の寄与がこの振る舞いに重要であることがわかる。さらに、磁気転移温度が $x = 0.27$ 以上の置換で低下していくのに対し、電気抵抗は置換に伴い単調に増大していくことから、磁気転移に伴うギャップ形成が降温に伴う電気抵抗の増大の原因でないことがわかる。 f 電子の寄与するギャップ形成を示す系として、伝導電子との混成を起源に持つ近藤半導体が知られているが、斜方晶系では $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$ ^[12] など、ごくわずかな例しか報告されていない。

磁性の起源の考察のため、Fe 置換系並びに圧力効果と比較する。Fe, Mn 置換は両者とも正の化学圧力を系に与える。格子定数の縮みから静水圧効果と比較すると、Fe, Mn 置換で磁気転移を示す程度の収縮が純良系に加わっても系は磁性を示さないことが確認されている^[13]。また、Fe, Mn の化学圧力はほぼ同等でありながら、 $\alpha\text{-YbAl}_{0.77}\text{Fe}_{0.23}\text{B}_4$ と $\alpha\text{-YbAl}_{0.73}\text{Mn}_{0.27}\text{B}_4$ の磁気転移温度にはおおよそ 10K 程度の差がある。ここから、置換による化学圧力ではなく、電子数の変化が磁性に対して重要であることがわかる。また C. L. Broholm グループとの共同研究の結果、Fe 置換系において AF1 相と AF2 相の間に磁気構造の違いが確認された。これは、置換に伴う局所的な歪みにより、Yb 周辺の 7 員環構造がゆがむことにより、系の基底状態が異方性の強い $|J_z = 5/2\rangle$ から変化したことに由来すると考えられる。 $\alpha\text{-YbAl}_{0.73}\text{Mn}_{0.27}\text{B}_4$ では Fe 置換系の AF2 相とよく似た磁化率の振る舞いを示しており、磁気構造は同一のものと考えられるため、高温での磁気転移と磁気構造・Yb の基底状態の関係性が強く示唆される。

3-2. $\alpha\text{-YbAlB}_4$ の非弾性中性子散乱測定

(ii)について、まず、図 6 に示すように、合計 300mg の疑似単結晶を、70 個の単結晶をすべて平行に並べることにより作成した。事前測定により、ほとんどの結晶が誤差 2 度以内で並んでいることが確認された。

(hk0)面と(h0l)面に対する非弾性中性子散乱測定の結果、(100), (020), (001)の箇所それぞれにそれぞれ相関に由来する信号を観測した。また、このエネルギー依存性を測定した結果、(h0l)面において、ピーク形状の変化を確認した。このピーク幅より相関長を見積もった結果、 c 軸方向の相関長は 4\AA となる一方、 a 軸方向の相関長が 1.5 meV 付近より急激に減少し、 1\AA 程度まで小さくなるのが分かる。 a 軸方向の相関長が低下する 2 meV 前後のエネルギースケールは、20K 程度の温度スケールに対応する。過去のホール抵抗測定の結果、20K 付近でホール係数の温度依存性が下凸の dip を示すことが分

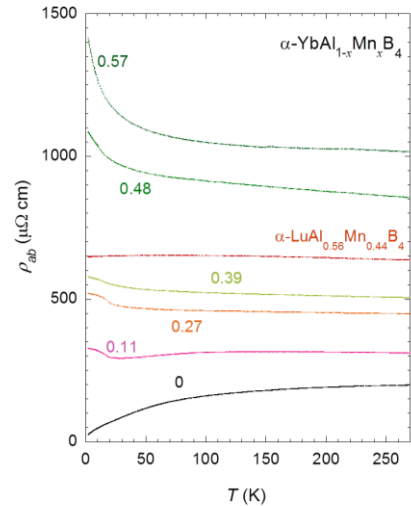


図 5: $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_4$ の ab 面電気抵抗率

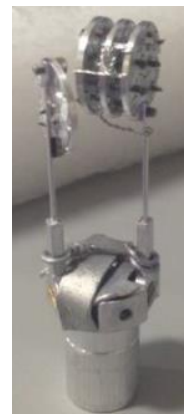


図 6: 作成した疑似単結晶

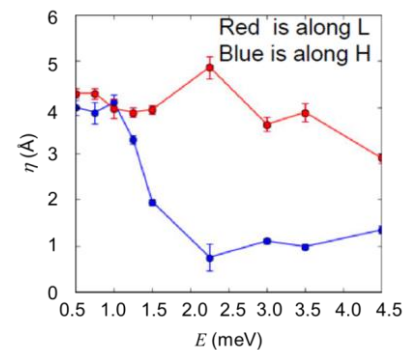


図 7: 相関長のエネルギー依存性

かっており^[14]、その関連性が示唆される。

また、最近行われた磁場中、極低温での(hk0)面に対する測定では、非弾性散乱による信号が8Tの高磁場下で消失する振る舞いが見られた。図8に示すように、異常金属状態を示す3.3Tの磁場中でも信号は増強されず、磁場印加に伴い相関による信号強度は単調に減少していく。一般に磁気転移点近傍では信号強度は増強されるが、この系ではそのような振る舞いが見られなかったことから、この系の異常金属状態は磁気揺らぎによるものではないことが明らかになった。

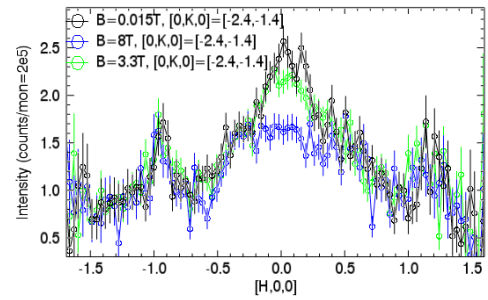


図8：(020)ピーク付近の信号強度の磁場依存性

4. まとめ

本研究では α -YbAlB₄を対象に、Yb系の中では高い転移温度の起源並びに非弾性中性子散乱の手法による相関の変化を確認した。その結果、以下のような知見が得られた。

(i) AlサイトへのMn置換を用い、常圧下におけるYb系最高の反強磁性転移温度となる20Kでの転移の観測に成功した。また、磁気転移温度の上昇の起源として、電子数の変化、並びに基底状態の変化が重要である可能性を示した。さらに、Mn置換に伴い系が近藤半導体のような振る舞いを示すことも併せて確認された。

(ii) 非弾性中性子散乱測定の結果、a軸方向の相関のエネルギー依存性を見出した。また、磁場印加に伴い8Tの高磁場下で相関による信号が消失する振る舞いが観測されたほか、異常金属状態を示す3.3Tの磁場印加によっても信号強度は増強せず、この系の異常金属状態が磁気相関によるものではないことが明らかとなった。

5. 参考文献

- [1] H. v. Loehneysen *et al.*, Rev. of Mod. Phys., **79**, 1015-1075 (2007).
- [2] S. Nakatsuji *et al.*, Nature Phys., **4**, 603-607 (2008).
- [3] Y. Matsumoto *et al.*, Science, **331**, 316 (2011).
- [4] M. Okawa *et al.*, Phys. Rev. Lett., **104**, 247201 (2010).
- [5] T. Tomita *et al.*, Science, **349**, 506 (2015).
- [6] T. Tomita *et al.*, Phys. Rev. B **94**, 245130 (2016).
- [7] Y. Matsumoto *et al.*, Phys. Rev. B, **84**, 125126 (2011).
- [8] K. Kuga *et al.*, *preprint*.
- [9] E. T. C. O'Farrell, M. Grbic, Y. Matsumoto *et al.*, *preprint*.
- [10] A. Ramires *et al.*, Phys. Rev. Lett., **109**, 176404 (2012).
- [11] T. Terashima *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 114715 (2015).
- [12] T. Nishioka *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 123705 (2009).
- [13] 志村恭通 *et al.*, 日本物理学会第69回年次大会、28aBE-1、(東海大学、2014年3月)
- [14] E. T. C. O'Farrell *et al.*, 日本物理学会2012年秋季大会、21aFH-11、(横浜国立大学、2012年9月)