

東京大学大学院新領域創成科学研究科

物質系専攻

平成 25 年度

修士論文

重い電子系イッテルビウム化合物の強磁場における価数揺動現象

Valence fluctuation in ytterbium-based heavy fermion compounds at
high magnetic fields

2014 年 1 月 28 日提出

指導教官 松田 康弘 准教授

47126027 寺島 拓

目次

第1章 研究背景・目的	1
第2章 重い電子と量子臨界現象	5
2-1 f 電子	5
2-2 重い電子系	6
2-2-1 近藤効果	6
2-2-2 RKKY 相互作用	10
2-3 量子臨界現象	11
2-4 Ce と Yb 系の比較	12
2-5 価数の量子臨界現象	13
2-5-1 価数揺動	13
2-5-2 価数の量子臨界現象	15
2-6 YbAlB ₄	19
2-6-1 基礎物性	19
2-6-2 超伝導性	21
2-6-3 量子臨界性	23
2-6-4 価数揺動	26
2-6-5 Fe ドープ効果	27
2-6-6 磁化の磁場依存性	29
第3章 実験方法	33
3-1 磁化測定	33
3-1-1 磁場発生方法	33
3-1-2 磁化測定	39
3-1-3 低温環境	44

3-2	放射光 X 線.....	46
3-2-1	放射光 X 線と磁場.....	48
3-2-2	測定セットアップと測定法.....	48
3-2-3	測定試料の調整.....	53
3-2-4	超小型パルスマグネット.....	54
3-2-5	スペクトルフィッティング.....	55
3-3	実験試料.....	57
第 4 章	実験結果.....	59
4-1	パルスマグネットによる磁化測定.....	59
4-1-1	α -YbAlB ₄ の磁化測定.....	60
4-1-2	α -YbAl _{0.986} Fe _{0.014} B ₄ の磁化測定.....	62
4-1-3	α -YbAl _{0.96} Fe _{0.04} B ₄ の磁化測定.....	64
4-1-4	α -YbAl _{0.885} Fe _{0.115} B ₄ の磁化測定.....	66
4-2	縦型一巻きコイル法による磁化測定.....	67
4-3	X 線吸収スペクトル測定.....	77
4-3-1	ゼロ磁場での X 線吸収スペクトル.....	77
4-3-2	X 線吸収スペクトルの磁場依存性.....	82
4-3-3	XMCD の強磁場測定.....	95
第 5 章	考察.....	97
第 6 章	結論と今後の課題.....	107
6.1	結論.....	107
6.2	今後の課題.....	108
付録	近藤半導体の強磁場磁化測定.....	111
	参考文献.....	125
	謝辞.....	127

第 1 章 研究背景・目的

Ce や Yb のような $4f$ 電子を持つ化合物は低温で伝導電子との相互作用から伝導電子の有効質量が自由電子の数百～数千倍程度大きくなる重い電子系を発現する。重い電子系物質は比較的利用しやすい低温、磁場の測定で重要な効果が見えることと純良な試料の作成が可能であるため量子臨界点近傍の臨界現象の研究において多くの新しい現象が発見されてきた。そのため強相関電子系において重要な研究テーマの一つとなっている。

重い電子系における量子臨界現象は、 f 電子の磁気モーメントを伝導電子が遮蔽しようとする近藤効果と f 電子のモーメントを安定化させ反強磁性を基底状態とする RKKY 相互作用との 2 つの相互作用が拮抗することで絶対零度において量子臨界点(反強磁性転移温度 $T_N = 0$)が生ずる。実際、多くの Ce 系の重い電子系において 2 つの相互作用の拮抗の相図である Doniach 相図[1]の量子臨界点近傍で BCS 理論では説明出来ない非従来型の超伝導が発現し、その多くは反強磁性のスピン揺らぎが重要な役割をしていると考えられている。

Ce と電子・ホール対称性の関係である Yb も Ce と同様に量子臨界点近傍での性質に興味を持たれていたが、純良なサンプルの合成が難しいため研究が遅れていた。2000 年代になり、Yb 系においても純良なサンプル作成が可能になるにつれ、Ce と同様に低温での磁化率、比熱、電気抵抗などで従来のスピン揺らぎでは説明出来ない非フェルミ液体などの量子臨界現象、超伝導などが発見された。これらの現象の原因は現在、Kondo-breakdown[2]や価数の揺らぎ[3]などの理論が提唱されており現在精力的に研究されている。

β -YbAlB₄ は、Yb 系重い電子系で初めての超伝導物質であり、低温で非フェルミ液体性を示すため、量子臨界点近傍に位置すると考えられている。実際、極低温での磁化測定の結果から、この物質がゼロ圧力、ゼロ磁場で温度を下げるだけで量子臨界点に至るということが示された[4]。また類縁物質である α -YbAlB₄ の Al を Fe で 1.4 % 置換した物質では超伝導は示さないが、同様の量子臨界現象を示す[5]。しかしこの量子臨界点付近での磁化や電気伝導度、比熱の非フェルミ液体的振る舞いは、従来のスピン揺らぎの理論では説明出来ないため、新しい理論が必要とされている。その一つとして価数の揺らぎの量子臨界現象の理論が最近注目されている。実際、 β -YbAlB₄ は 20 K において Yb 価数が約 2.8 と整数価数の 3 価から大きくずれており[6]、価数揺らぎが強いことが示されている。従来の量子臨界点の理論において、希土類イオン(Ce や Yb)の価数はほぼ 3 価とみなされ、価数揺らぎの効果は取り入れられていない。

量子臨界現象に近づくためには、温度変化、圧力、化学圧力や組成変化などが考えられるが、磁場を印加した状態での電子状態を調べることも有効である。磁場変化によってゼーマンエネルギーをコントロールすることが可能であるため、低温で熱揺らぎを抑制した状態で量子現象の測定に有効であると考えられる。またハミルトニアンを比較的容易に記述することが可能であることも有利な点である。しかし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 程度であり、電子状態の制御に必要な強い磁場の発生は、技術的、費用的にも困難である場合が多い。

強磁場発生は定常磁場ではハイブリッドマグネットで 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、700 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磁化、電気抵抗など基本物性に加えて光学的手法での測定も精力的に行われている。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である。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。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 線でのマクロとマイ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。

一般的に重い電子系ではエネルギースケールが数 K であるため、必ずしもパルス強磁場を必要としない。しかし前述の β -YbAlB₄ のような強い価数揺動物質のエネルギースケールは数百 K 程度と 2 桁ほど大きくなる。価数揺動物質は通常低温で非磁性となり、一部の研究を除きあまり注目されていなかった。しかし最近の価数揺動物質における量子臨界現象[7]の発現において再び注目を集めている。価数揺動物質における *f* 電子と伝導電子との強い相互作用のため、電子状態を大きく制御するためには強い磁場が必要である。

本研究の目的は、強磁場中での価数および磁化測定による YbAlB₄ 系の量子臨界現象の解明である。価数揺らぎの理論では磁場によって量子臨界点を制御出来、磁場誘起の価数転移が起こると期待される。また、価数転移が起これば磁化が非線形に増加するメタ磁性が起こると予想できる。そのため価数及び磁化を磁場下で測定ができれば、この系での量子臨界現象の解明につながると考えられる。

本論文の構成は以下の通りである。

第 2 章では重い電子、価数揺動現象、量子臨界性などについて説明し、研究対象物質である YbAlB_4 の物性について記す。第 3 章では強磁場発生、放射光 X 線、実験方法について説明し、第 4 章では実験結果とその考察を行う。第 5 章で本研究の結論を記す。

第2章 重い電子と量子臨界現象

2-1 f 電子

希土類元素は原子番号 57 の La から 71 の Lu のランタノイド、89 から 103 の Lr のアクチノイド、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、原子核からの距離に近いが、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。イオン化する場合エネルギーの高い $6s, 5d$ 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。

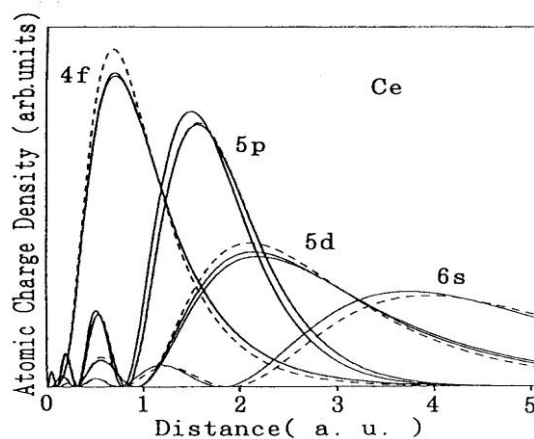


Fig 2-1

Ce の動径方向の波動関数の分布確率 [8]

点線は非相対論、実線は相対論の結果

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な役割を占めている。 f 電子と伝導電子の間の相互作用には、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[9]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が小さくなり、 $-\ln T$ に比例する関数となり残留抵抗値という一定値となる。しかし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 1930 年代に発見されていた[10]。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[11]。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[9]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^2 に比例する定数、 R_1 は J^3 に比例する定数として

$$R = aT^5 + cR_0 - cR_1 \ln T$$

を得る[9]。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[12]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。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。

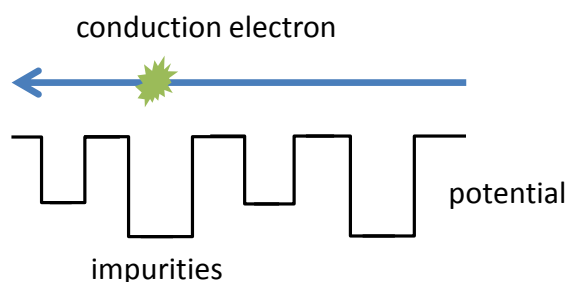


Fig 2-2
一般の金属物質
不純物で散乱が起こる

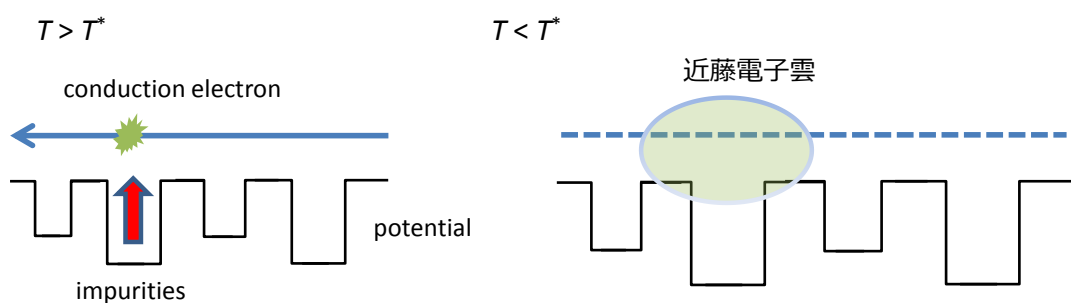


Fig 2-3
近藤効果(磁性イオンが少ない)
近藤電子雲ではモーメントが遮蔽される

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 Fig 2-5 のように降温とともに $-\log T$ 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た 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。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 電子が動くことができる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。重い電子系での重い電子はフェルミ粒子として取り扱え、低温において電気抵抗は $\rho = \rho_0 + AT^2$ 、磁化率は Pauli 常磁性 ($\chi \simeq \chi_0$)、比熱において $C/T = \gamma$ (一定) などの振る舞いを示す。有効質量が大きいことで磁化率や電子比熱係数 γ は大きな値を持つ。

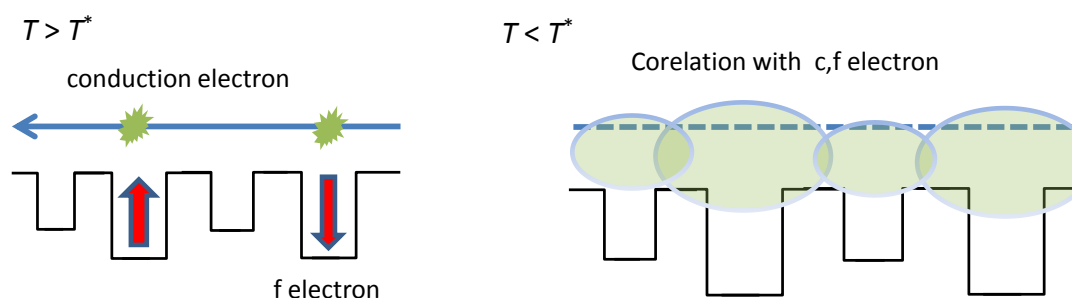


Fig 2-4

近藤効果(磁性イオンが多い場合)

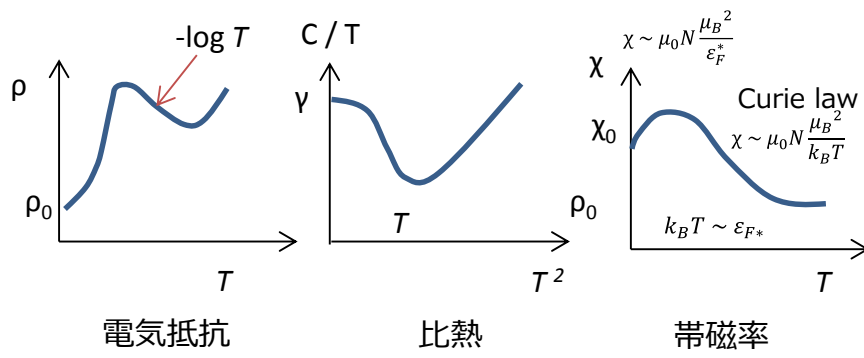


Fig 2-5

重い電子系の磁化率、比熱、電気抵抗

2-2-2 RKKY 相互作用

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。Fig 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。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[13]、Kasuya の希土類の強磁性の研究[14]、Yoshida の CuMn 希薄合金における局在スピンの伝導電子の分極[15]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。

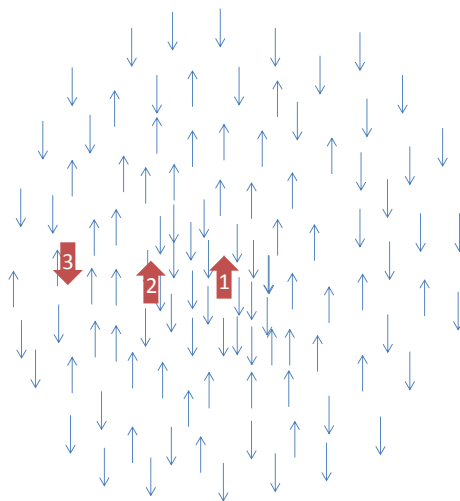


Fig 2-6

RKKY 相互作用の概念図 青矢印は伝導電子スピンの分極を示し、赤矢印は局在電子スピンの分極を示す。局在電子によって周りの伝導電子のスピンの分極が起これば、その伝導電子の分極が他の局在電子に対して相互作用をする。結果として局在電子同士が伝導電子を媒介にした相関を起こす。

2-3 量子臨界現象

f 電子と伝導電子の相互作用の基底状態は RKKY 相互作用と近藤効果の 2 つの相互作用の拮抗で反強磁性状態と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く。この拮抗した 2 つの相互作用は Doniach 相図[1]として書けることが知られている。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。そしてその多くは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 対が形成されるという、反強磁性のスピンの揺らぎが超伝導発現機構に重要であると考えられている。量子臨界点近傍に現れる異常な金属状態はフェルミ液体をベースとしたスピンの揺らぎの理論で説明できることが多い[8]。

表 1 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。

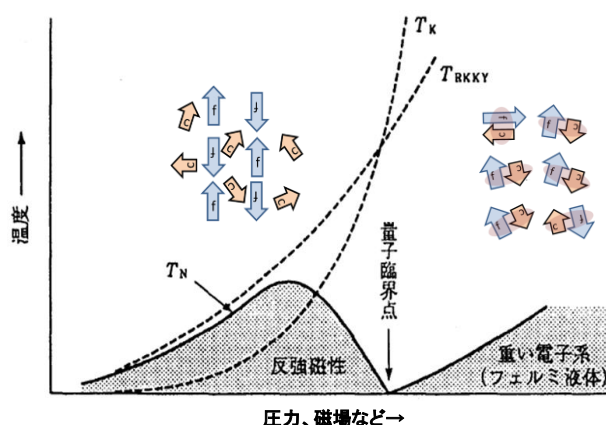


Fig2-7 Doniach 相図[1]

	磁化率 χ	電気抵抗 ρ	比熱 C/T
$\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$	$1-\alpha\sqrt{T}$	T	$-\log T$

表 1 Doniach 相図における量子臨界点近傍での非フェルミ液体の性質

2-4 Ce と Yb 系の比較

重い電子系で最も良く研究されているのが Ce 系である。重い電子系最初の超伝導体である CeCu_2Si_2 や非従来型の超伝導体 CeTIn_5 (T : 遷移金属) など多くの物質が研究されてきた。Yb 系重い電子系物質は $\text{Yb } 4f^{13}$ であり $\text{Ce } 4f^1$ と電子・ホール対称であり興味が持たれてきた。しかし超伝導体、非フェルミ液体などの現象の発現は 2000 年代まで見られなかった。

理由として物質の作成法が挙げられる。Yb の沸点は約 1200°C で Ce は約 3400°C と大きな違いがある。そのため試料作製においてアーク溶解法などができないため、多くの試料はフラックス法を用いている[16]。これによって高純度の物質作成が可能となり Yb 系において量子臨界現象の発現している YbRh_2Si_2 [17]、初めての超伝導体である $\beta\text{-YbAlB}_4$ の発見[18]などの成果につながった。

また圧力効果にも違いがある。Ce 系、Yb 系共に圧力によって物質内のイオン同士が近づくため、 f 電子と伝導電子の混成が大きくなり、 f 準位が高くなる。Ce の f 準位はフェルミ順位よりも低いところにあるため、圧力をかけることでフェルミ準位に近づくため磁性が抑えられる。これは前述の Doniach 相図で局在的から遍歴的に移動することに相当する。そのため局在的な Ce 系に圧力をかけることで比較的容易に量子臨界点近傍に近づくことが可能である。しかし Yb はホールが 1 つの系としてみなせ、圧力によってフェルミ準位から遠ざかるためより磁性的になる。Yb 系では圧力下では格子が縮み、イオン半径の小さい 3 価(f^3)の方が、4 価(f^4)と比べて安定化する。その結果、価数が大きくなり 3 価の局在状態が安定となる。

また Yb は Ce に比べて原子番号が大きいため、より f 電子を引き寄せる。 $4f$ 電子はイオン半径を決める $5s, 5p$ 電子よりも内側にあるためランタノイド収縮によってより局在性が強くなる。よって Yb 系の方が一般的に伝導電子との混成が小さく、結晶場の効果も小さい。さらに Yb 系は Ce 系に比べてスピン軌道相互作用による分裂が数倍大きいという特徴もある。

2-5 価数の量子臨界現象

2-5-1 価数揺動

重い電子系の物質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^{3+} 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とである。このことは伝導電子と f 電子との強い混成によって Yb^{3+} と Yb^{2+} 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されている。そのため価数が $3+$ よりも小さければ小さいほどより混成が強い状態であると理解できる。

価数揺動物質は低温においてパウリ常磁性を示すが、パウリ常磁性を示す温度は重い電子系が数 K であるのに対して、価数揺動物質は数 100 K になることがある。また磁化率の値も価数揺動物質では重い電子系に比べて小さい値である。これらのことは f 電子と伝導電子の混成が近藤格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、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_3 [19]について説明する。磁化率の結果が Fig 1-8 であるが、キュリー常磁性的な状態が高温から 150 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(近藤温度)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。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。

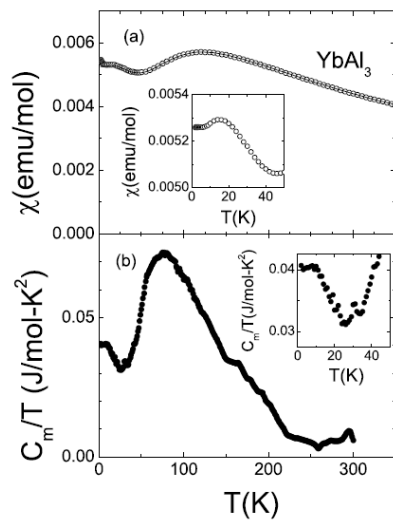


Fig 2-8

価数揺動物質 YbAl_3 と重い電子系の磁化率と比熱の温度依存性[19]

2-5-2 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磁気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。しかし最近になりこの従来の磁気量子臨界現象とは違う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[3,20,21,22]。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 YbRh₂Si₂ において発見された[17]。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(表 2)。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 YbRh₂(Si_{0.95}Ge_{0.05})₂[23]、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 β-YbAlB₄[18]でも同様な振る舞いが発見されている。

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、磁化率、電気比熱係数が表のように増大し、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。また低温でのウィルソン比も重い電子系の特徴である $R_W \sim 2$ よりもかなり大きな値となっている。また β-YbAlB₄ は価数が Yb³⁺ から大きくずれた Yb^{2.75+}[6] 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。

	磁化率 χ	電気抵抗 ρ	比熱 C/T
YbRh ₂ Si ₂	$T^{-0.6}$	T	$-\log T$
β-YbAlB ₄	$T^{-0.5}$	$T^{1.5}$	$-\log T$

表 2 非従来型の量子臨界物質の低温物性[22]

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を拡張している。これらは温度や磁場によって価数転移し相転移を起こす物質と価数が比較的滑らかに増加する価数クロスオーバーを説明することが可能である。

Fig 2-9 は周期アンダーソンモデルの模型である。この図は f 準位 ε_f 、軌道間斥力 U_{fc} 、温度 T で表される。赤色で示された一次の価数転移の面と黄色で示された価数クロスオーバー面がつながっており、その境界線が $T=0$ と一致した点が

価数転移の量子臨界点(QCEP)となる。 f 準位 ϵ_f は価数の決定に重要な役割をはたしており、大きいと f 電子が入ると安定しないため価数が整数からずれた価数揺動状態となり、小さいと通常の重い電子系となる。また ϵ_f は圧力によって変化し上昇する。断面図 A は大きな軌道間斥力 U_{fc} をもつ物質の温度圧力相図に対応する。断面図において圧力を上げていくと 1 次の価数転移面を横切ることになり、その場合価数の増大を伴った相転移が起こる。 U_{fc} が小さくなると断面図 B のようになる価数のクロスオーバーが実現する。この場合、一次転移は起こらない。Ce、Yb では一般的に U_{fc} が小さい傾向にあり Fig 2-10 のように臨界点が負にあるものが多いと考えられている。そのため一次転移を起こす物質は多くない。

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が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されると考えられている。また量子臨界点付近に物質が位置しているときに非フェルミ液体や価数揺らぎを媒体とした超伝導が発現すると予想されており、Ce 系において発見されている。

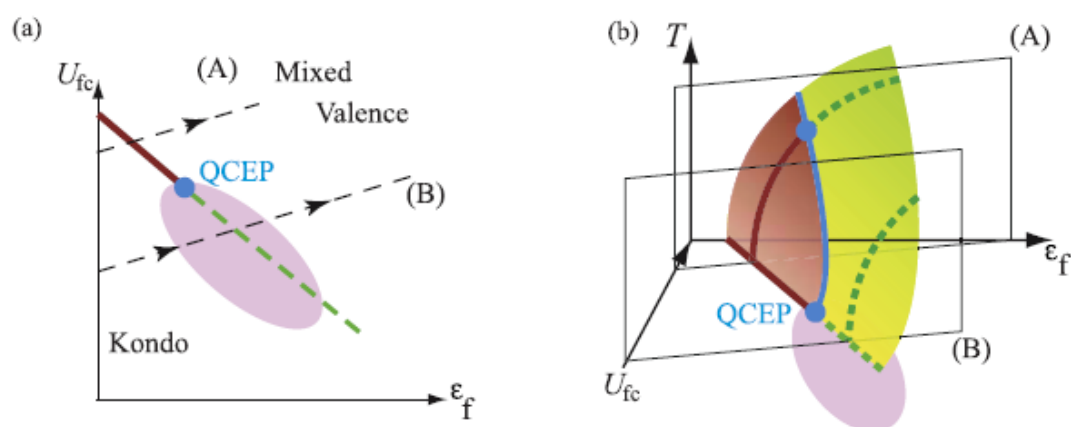


Fig 2-9 拡張アンダーソンモデルの模型[17]

$T = 0$ での断面図(a)、全温度での模型(b)

赤が一次転移面で黄色がクロスオーバー面、紫が超伝導相を示す境界線が $T = 0$ と一致した点が価数転移の量子臨界点(QCEP)である。

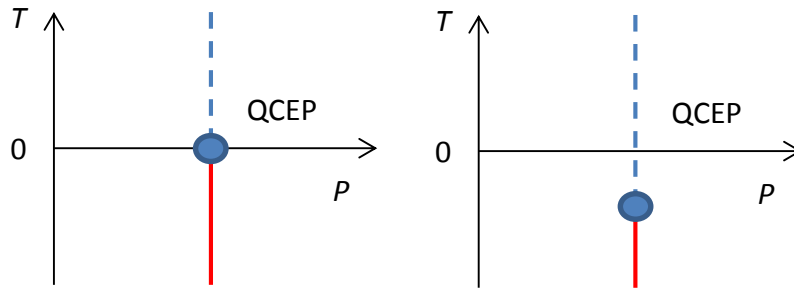


Fig 2-10 一次相転移の T - P 相図の概念図

実線は一次相転移で点線は価数クロスオーバーを示す

青丸は価数の一次転移とクロスオーバーの境界で量子臨界点(QCEP)と呼ぶ

またこの理論における磁場効果も計算されている。磁場印加によって $T=0$ における量子臨界点が Fig 2-11 のように移動するということがわかった。磁場をかけることで量子臨界点及び価数転移面、価数クロスオーバー面が移動する。その量子臨界点が物質の位置しているところを通過した時にメタ磁性が生じる。このことから磁場印加によって価数の量子臨界点が誘起され、Fig 2-10 のような負に位置していた臨界点が正の方向に移動する。つまりゼロ磁場では価数転移を起こさない物質でも磁場をかけることで価数転移を起こす可能性がある。また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 YbInCu_4 [24] 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 YbAgCu_4 [25] は Fig 2-11 の★に位置しているためゼロ磁場では価数転移は起こらないが、磁場をかけることで量子臨界点が移動することで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、より遠い所では大きな磁場が必要である。

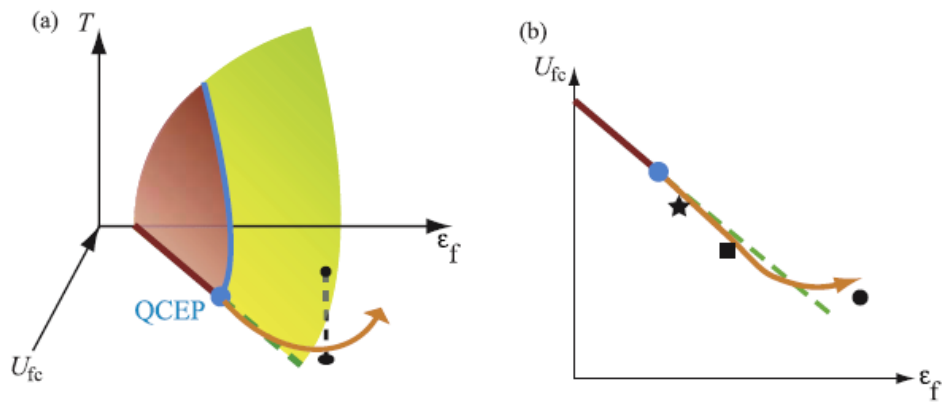


Fig 2-11 拡張周期アンダーソンモデルにおける磁場効果[21]より転記

●は YbAgCu_4 を表している。この点からクロスオーバー面に対して垂線を引き、接した点が価数クロスオーバー温度となる。また磁場によって QCEP が移動するその移動の先に物質が存在すると価数のクロスオーバーを伴う相転移が起きる。★や■のように QCEP に近い物質は比較的小さい磁場で価数クロスオーバーが起きる。

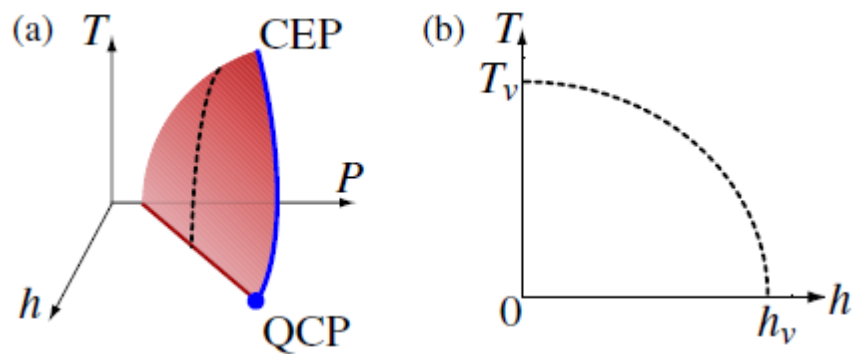


Fig 2-12 QCP と磁場、圧力、温度の関係(a)とある圧力での温度、磁場の関係(b)[20]より転記
 (a)をある圧力で切り取ったのが(b)である。ゼロ磁場では特性温度 T_v で価数の一次相転移を起こすが $T=0$ では温度と同等のエネルギースケールの磁場で価数転移を起こす。そのため有限温度であっても磁場によって価数転移を伴う。

2-6 YbAlB₄

YbAlB₄は東大物性研の中辻グループによって超伝導が発見された物質である[18]。この系では①Yb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。

YbAlB₄は図のように α 型と β 型の構造がある。どちらもYbイオンが歪んだ六角形を基調としている。 α 型は六角形がジグザグした構造であるが、 β 型は六角形が横方向にまっすぐ並んだ構造をしている。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。

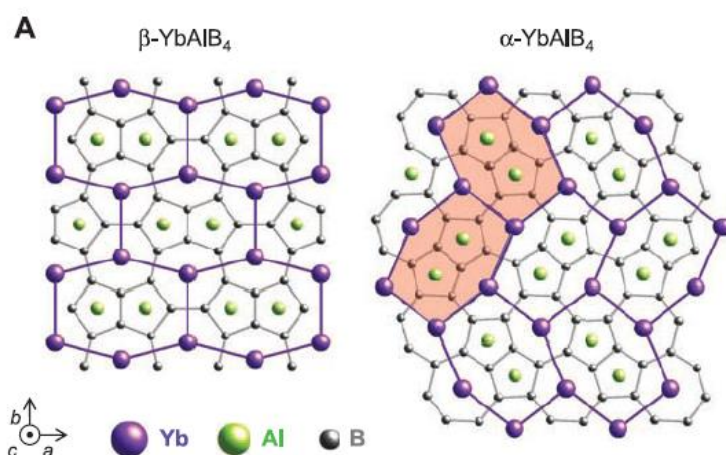


Fig 2-13

YbAlB₄の構造[18]より転記

2-6-1 基礎物性

Fig 2-14 に電気抵抗, Fig 2-15 に比熱、磁化率の温度依存性を示す[26]。

比熱において 20 K 以下で低温に向かって増加し α 型は 2 K で約 130mJ/mol K²での一定値となり重い電子系の振る舞いを示す。対して β 型は $-\log T$ で発散する非フェルミ液体的な振る舞いとなる。

磁化率において共にc軸方向にスピンの向いた Ising 異方性を持ち 10 K から高温で α 型と β 型ともに良く似た振る舞いをしている 150 K 以上の温度領域でc軸の磁化率を Curie-Weiss 則でフィットすると両者の Weiss 温度は $\Theta_W \simeq 110$ K である。Weiss 温度以下では Curie-Weiss 則から外れ磁化の増加が抑えられるが 50 K 以下でまた増加する。また 6 K~15 K でも Curie-Weiss 則をフィットでき、Weiss 温度 $\Theta_W \simeq 25$ K となる。そのため強磁性相関も示唆されている。 α 型において 8 K 程度を境に重い電子系に見られる Pauli 常磁性的な振る舞いを示すことからこの物質が重い電子系物質であることがわかる。

Fig2-14 の ρ_m は電気抵抗 $4f$ 電子の磁気的な成分を見るため、非磁性の LuAlB_4 の抵抗を引いたものである。磁気電気抵抗は ab 面内において約 200 K 程度にブロードなピークを持ち温度降下にしながら減少する。このことからこの物質の f 電子と伝導電子の相互作用が起こる特性温度が約 200 K 程度であると推測される。この高い温度スケールは一般的に価数揺動物質の振る舞いに見られ、実際に価数が大きく変化していることと矛盾がない。しかし磁化測定に見られる 8 K 程度の温度スケールとは矛盾する結果である。

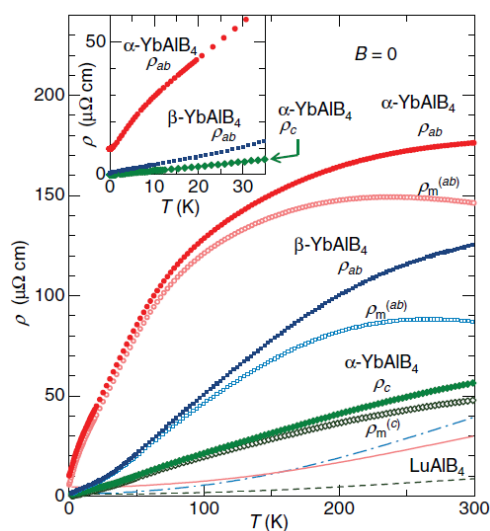


Fig 2-14

YbAlB_4 系の電気抵抗の温度依存性[4]より転記

ρ_{ab} 、 ρ_c は実際の電気抵抗の測定値を示す。 ρ_m は測定値から非磁性の LuAlB_4 の電気抵抗の測定値を引いて、格子などの寄与を除き磁性的寄与のみの電気抵抗の値となっている。

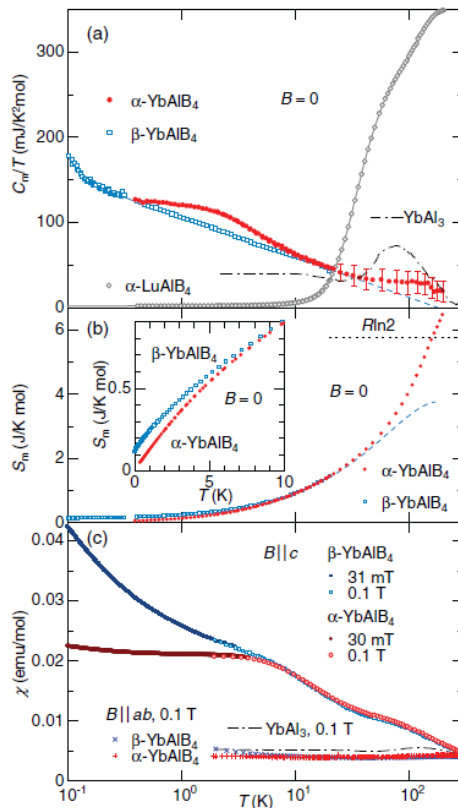


Fig 2-15

YbAlB₄の電気比熱係数と磁化率の温度依存性[26]

非フェルミ液体の β -YbAlB₄、重い電子系の α -YbAlB₄、典型的な価数揺動物質 YbAl₃、非磁性の LuAlB₄の比較である。 α -YbAlB₄は磁化率や比熱で重い電子系の振る舞いを示す。

2-6-2 超伝導性

Fig 2-16 は β -YbAlB₄ の単結晶の面内電気抵抗の温度依存性である[18]。残留抵抗位 RRR が 300 を超える小さいサンプルでは 80 mK で超伝導を示す。残留抵抗によって転移温度が変化し、残留抵抗が大きいと転移温度が小さくなる。これは非従来型超伝導体の特徴でもある。抵抗の磁場依存性から求めた上部臨界磁場は異方的である。c 軸方向の上部臨界磁場は、磁化率のイジング異方性による強い常磁性効果によって軌道対破壊効果と比べて低く抑えられる。また上部臨界磁場の温度依存性から有効質量が 180 m₀ と見積もることができ、超伝導が重い電子から形成されていることがわかる。

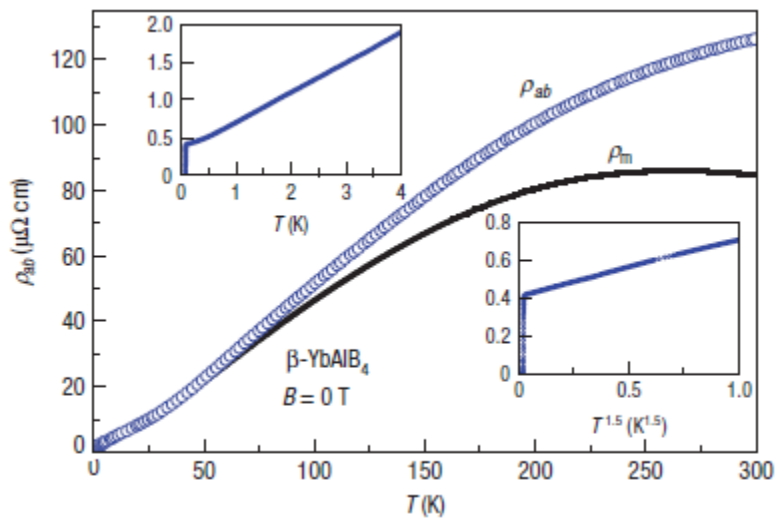


Fig 2-16
β-YbAlB₄ の電気抵抗[18]

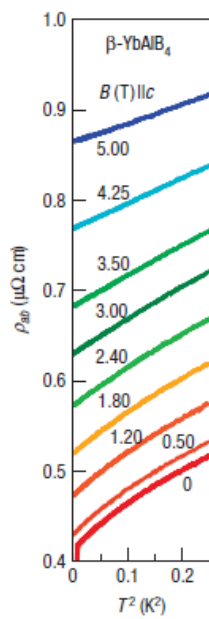


Fig 2-17
β-YbAlB₄ の電気抵抗の磁場依存性[18]

2-6-3 量子臨界性

$\beta\text{-YbAlB}_4$ のゼロ磁場低温での電気抵抗の温度依存性は温度 T に対して $T^{1.5}$ で増加する非フェルミ液体の性質を示す。磁場容易軸である c 軸に磁場をかけると T^2 の温度依存性を示し、フェルミ液体として振る舞う。非フェルミ液体とフェルミ液体のクロスオーバーは、温度の低下と共に低い磁場で起こるため量子臨界点がゼロ磁場近傍にあることを示唆している。このことは低温での磁化率からもわかり、ゼロ磁場では低温で発散するのに対して磁場を印加すると発散がなくなりフェルミ液体性を示す(Fig 2-19)。比熱においても 3 K 以下では $\log T$ で発散し、0.3 K ではさらに大きく発散する。

またこの物質が量子臨界点に位置していることを示すために $(-dM/dT)B^{-1/2}T/B$ でスケーリングがされている(Fig 2-20)。これによって 30 mK から 2 K、0.003 T から 3 T において 1 つの直線状に乗ることが示された[4]。このようなスケーリングは従来の量子臨界現象では再現できない。このグラフから $T=B$ においてフェルミ液体と非フェルミ液体の変化が起きており、 $B=0$ において量子臨界点に温度を下げるだけで到達できることがわかった。このことから $\beta\text{-YbAlB}_4$ は常圧、ゼロ磁場で量子臨界点が現れる初めての物質であることが発見された。

$\beta\text{-YbAlB}_4$ に現れる非フェルミ液体性は、従来の近藤効果と RKKY 相互作用の拮抗からなる臨界現象であるスピン揺らぎからは説明できない新しい量子臨界点によるものだと考えられている。候補の一つに前述の価数の量子臨界現象の可能性があり研究が進められている。

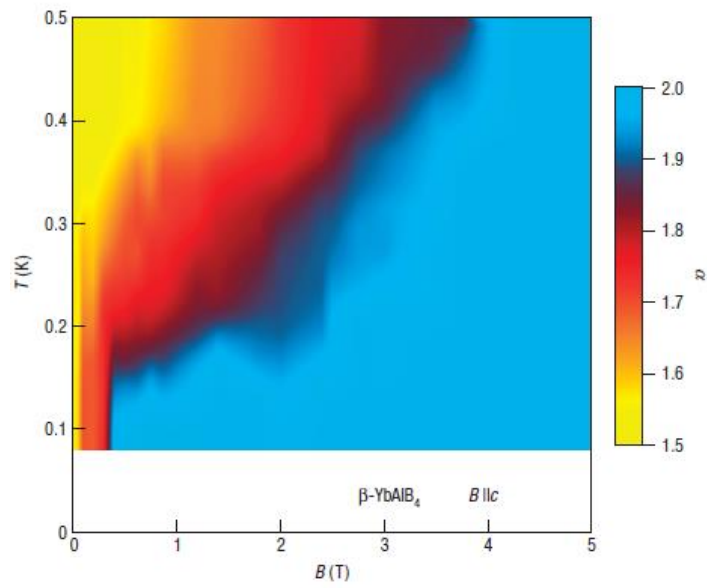


Fig 2-18

β -YbAlB₄ の電気抵抗の温度依存性 T^α [18]

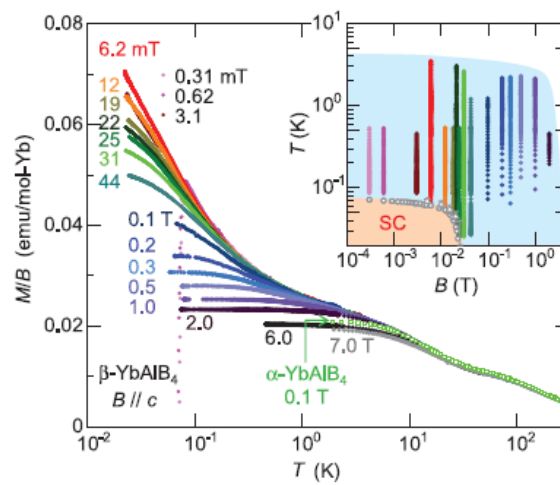


Fig 2-19

YbAlB₄ の磁化率の磁場依存性[4]

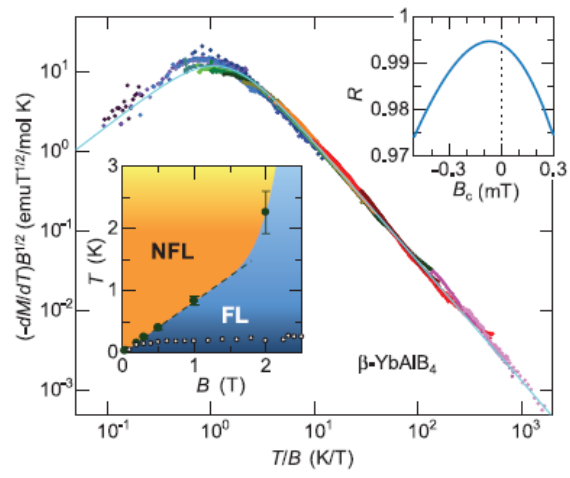


Fig 2-20

β -YbAlB₄ の磁化率からのスケールリング[4]

2-6-4 価数揺動

SPring-8での硬X線光電子分光実験から α -YbAlB₄, β -YbAlB₄はYb価数が整数から大きくずれた価数揺動物質であることがわかった[6]。値はそれぞれYb^{2.73+}, Yb^{2.75+}[6]となっている。このような系で上記のような量子臨界現象が観測されたことはなく、ほとんどは価数がほぼ整数の近藤格子系に限られていた。また価数揺動系では高い近藤温度、Pauli常磁性で比熱も比較的小さい値となり非磁性であると考えられているためYbAlB₄の振る舞いは通常の価数揺動物質とは異なっている。そのためこの系では価数揺動系と重い電子系とが混在した系としても注目されている。

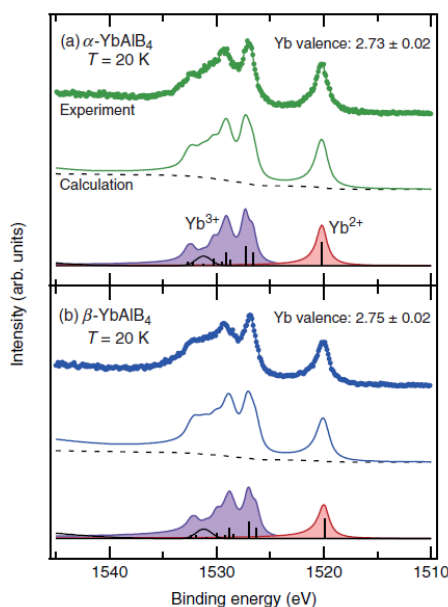


Fig 2-21

YbAlB₄の光電子分光測定[6]

Yb³⁺のみではなく Yb²⁺成分もはっきりと見ることができる

2-6-5 Fe ドープ効果

物質の価数を制御する方法として圧力、磁場、温度、化学圧力などが挙げられる。ここでは YbAlB_4 の Al を Fe で置換した場合について述べる。

Fig 2-22 は 20 K における $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$ と Fe ドープ系における価数とその基底状態を示したものである[5]。このことから Fe 量の増加に伴って価数も増加することがわかる。これは Al よりも Fe の方がイオン半径が大きいために格子定数が減少し化学圧力がかかったことによって Yb 間距離が縮まったことからイオン半径の小さい 3 価の状態が安定化し価数が上昇したと考えられる。また Fe ドープ量が 1.3 %、1.4 % の時を境に価数が大きく変化することがわかり、実際に Fig 2-23 に示すように $x = 0.013$ の電気抵抗において重い電子系の温度依性である T^2 から外れ、磁化率(Fig 2-24)においても極低温まで磁化率の増加が見られ、 $\beta\text{-YbAlB}_4$ と同様な非 Fermi 液体性を示すことがわかった。Fe ドープによって Fermi 液体相、非 Fermi 液体相、反強磁性相と変化し、反強磁性相は磁化率のヒステリシスの違いから 2 つに分けられている。

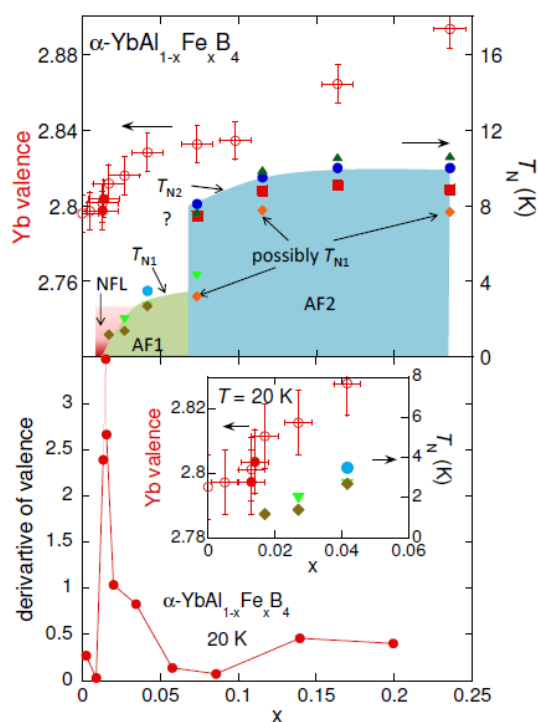


Fig 2-22

$\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$ と Fe ドープ系における価数と基底状態(20 K) [5]より転記

$x = 0.013$ と $x = 0.014$ で価数が上昇することから臨界点にいと考えられている

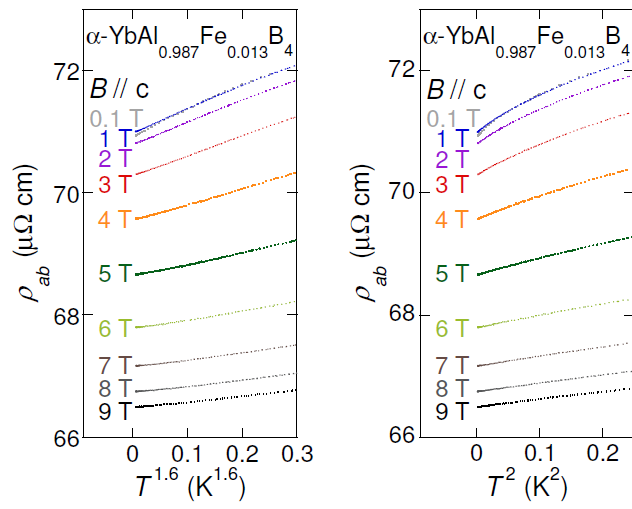


Fig 2-23

$\alpha\text{-YbFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_4$ ($x = 0.013$)の電気抵抗[5]より転記

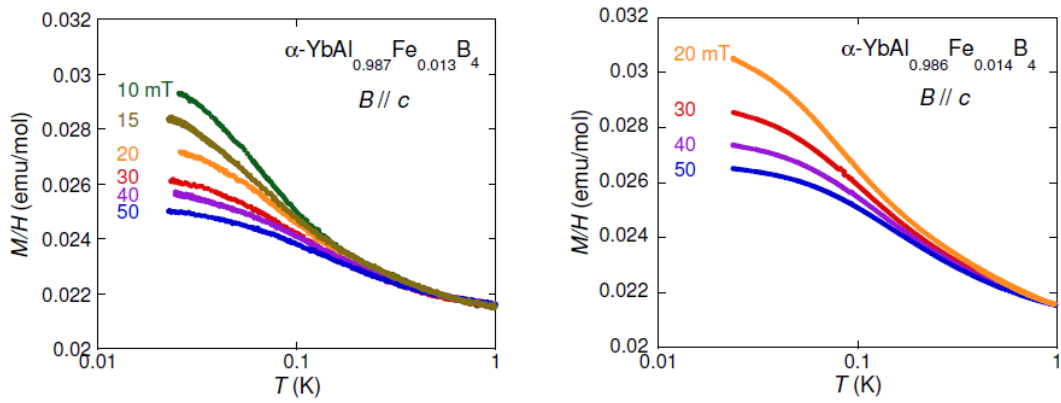


Fig 2-24

$\alpha\text{-YbFe}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_4$ ($x = 0.013$)の磁化率[5]より転記

2-6-6 磁化の磁場依存性

α -YbAlB₄の磁化曲線はFig 2-25に示す様になり、磁化の磁場微分 dM/dB の磁場依存性はFig 2-26の様を得られる[5]。特徴としては3 T程度に磁化曲線に変化が見られ、 dM/dB に対応するピークが見られる。この結果からこの原因として3つほど予測されている[5]。1つ目が前述の価数のクロスオーバーによるメタ磁性転移で、量子臨界面からの距離が比較的近いため3 T程度の磁場で価数クロスオーバー面が通過したという考え方である。

もう一つはLifshitz 転移[27]で、混成していた f バンドがゼーマン分裂し、その一部がフェルミ体積から外れる時に起こる。これはトポロジーの変化を伴う連続的な相転移であり、一部のバンドがフェルミ面の寄与から消えることから有効質量の減少が見られる。

そして最後は前述の価数転移で説明した通り、 f 電子の局在化は、ゼーマンエネルギーと近藤効果のエネルギースケールが同程度のとき、近藤効果が抑制されて f 電子の局在化が生じたと考えられる。つまり価数揺動状態からより相対的に局在的な重い電子系への変化である。このような仮説があるが、まだ結論は出していない。本研究において磁化と価数を同じ磁場領域で測定することで有用な結果を得ることが可能であると考えられる。

また、 β -YbAlB₄は70 Tまで測定されている(Fig 2-27[28])。 α -YbAlB₄と同様に8 T程度に磁化曲線の傾きの変化が観測され、より強磁場ではほぼ直線的になる。 α -YbAlB₄と7 T程度の磁化の値をくらべると β -YbAlB₄の方が大きい値を示す。

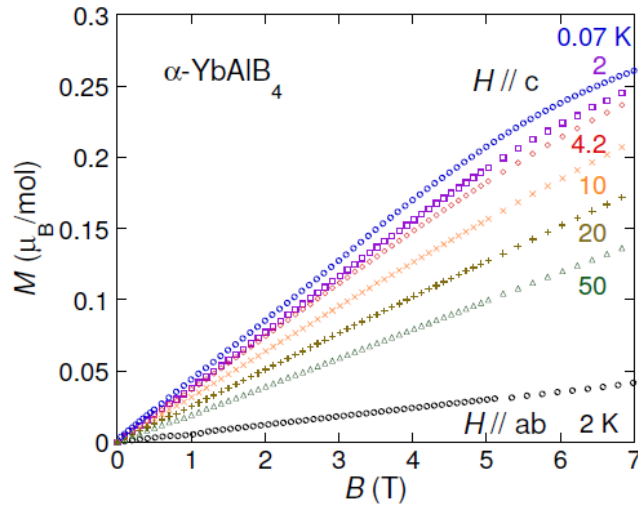


Fig 2-25

α -YbAlB₄ の磁化測定[5]より転記

磁化曲線は反強磁性的な直線となるが傾きの変化が極低温で見られる

c 軸と ab 軸で異方性が大きい、また磁化の値は温度の上昇によって減少する

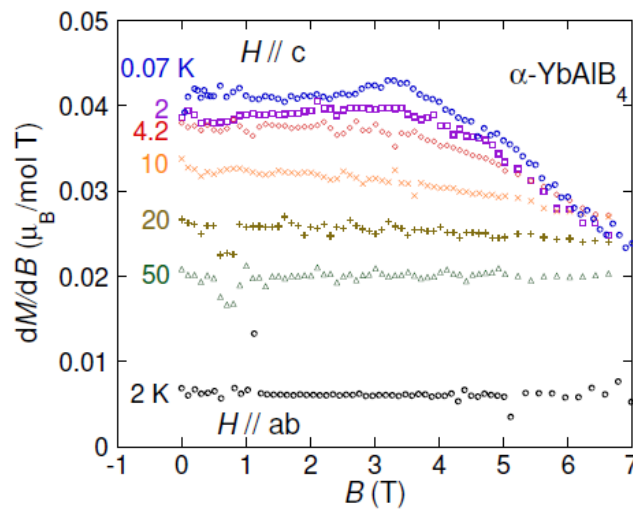


Fig 2-26

α -YbAlB₄ の dM/dB [5]より転記

0.07 K では 3 T 程度にピークが観測され、

温度上昇によってそのピークはなくなる

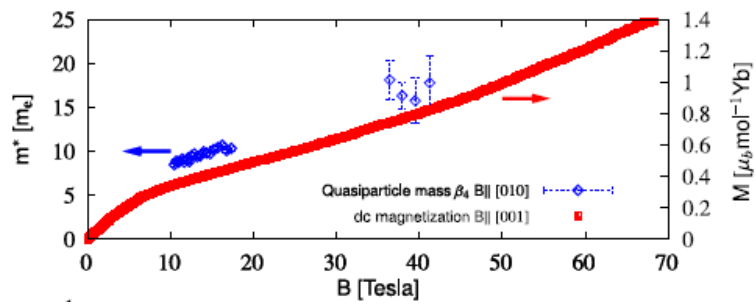


Fig 2-27

β -YbAlB₄の磁化測定[28]より転記

8 T程度で傾きの変化が観測され、より強磁場ではほぼ直線的になる。

7 T程度において α -YbAlB₄と比べて磁化の値が大きい

第3章 実験方法

3-1 磁化測定

磁場発生は物性研究所において、55 T までは非破壊型パルスマグネット、100 T 程度までは破壊型縦型一巻きコイル装置を用いた。磁化測定はピックアップコイルによる誘導法を用いた。

3-1-1 磁場発生方法

パルスマグネット

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 μ 秒から m 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。

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、前者は非破壊型、後者は破壊型と呼ぶ[29]。

非破壊型として物性研の金道研究室の非破壊パルスマグネットを用いた。この磁場波形を Fig 3-1 に示す。常用最大磁場は 55 T で磁場発生時間は 36 ms 程度である。利点として測定空間内の磁場均一性が挙げられ、磁化測定以外にも電気伝導度測定、比熱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。しかし冷却にはある程度時間が必要で 55 T 発生時に磁場発生時間が 10 ms のもので約 20 分、30 ms のもので約 50 分の待ち時間である。ただし最近ではマグネット内部構造に液体窒素の流れる空間を作ることで冷却時間を数分の 1 に短縮したものも開発されている。

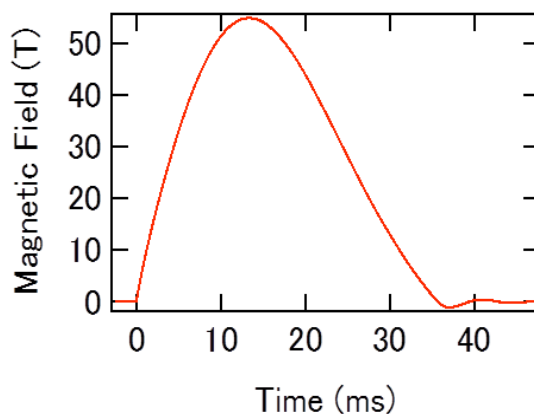


Fig 3-1 非破壊型パルスマグネットの発生磁場の時間依存性

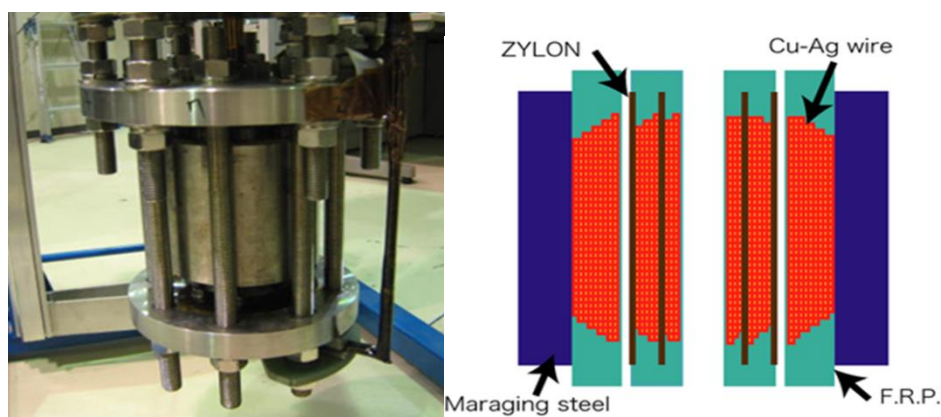


Fig 3-2 非破壊型パルスマグネットの写真(左)と断面(右)

破壊型では 100 T 以上の磁場発生が可能であり、その方法の 1 つに一巻きコイル法が挙げられる[30]。Fig 3-3 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しコイルが破壊するまでの間に超強磁場領域を発生させることが出来る。

磁場発生の流れとして非破壊型と同様に、コンデンサーバンク最大 200 kJ

($C = 250 \mu\text{F}$, $V = 40 \text{ kV}$) まで充電し、電荷は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 $10 \mu\text{ sec}$ 程度と非常に短時間に最大 $3 \sim 4 \text{ MA}$ のパルス電流が放電される。

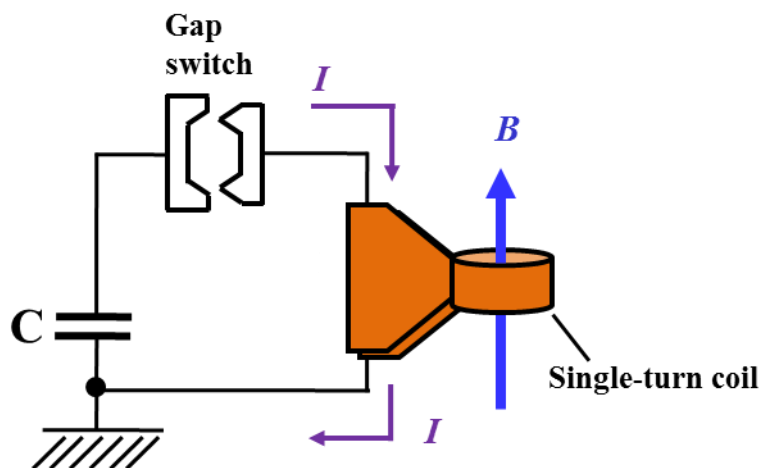


Fig 3-3 一巻きコイル法の電気回路

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(Fig 3-4)。マクスウェル応力によるマグネットの破壊には、慣性力のため数 $10 \mu\text{ s}$ の時間がある。そのため短時間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。コイルのインダクタンスはソレノイド型で透磁率を μ 、 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、 $L = \frac{\mu N^2 |S|}{l}$ であるので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ため一巻コイルを採用している。

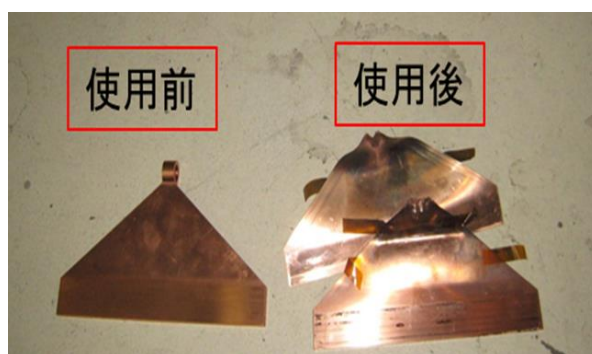


Fig 3-4 一巻きコイルの写真

また C はコンデンサーバンクにおいて、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、Fig 3-5 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ため、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る。これは一巻きコイル法の最大のメリットとも言える。

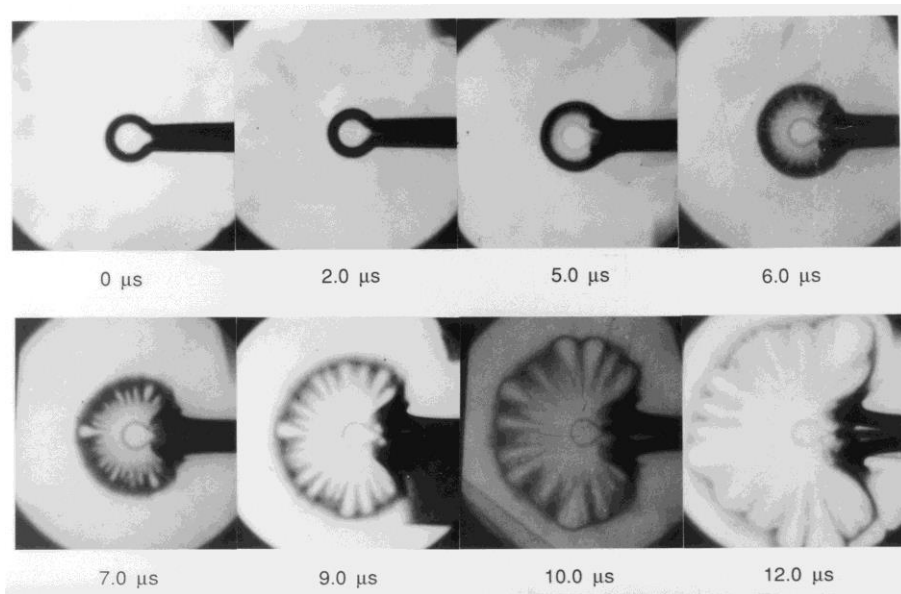


Fig 3-5 一巻きコイルの破壊の高速 X 線写真[31]

一巻きコイルの破壊方向は外側方向のみである。Maxwell 応力がかかるとコイルの径が大きくなるため、磁束密度が小さくなる。

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。Fig 3-6 に磁場波形を示す。

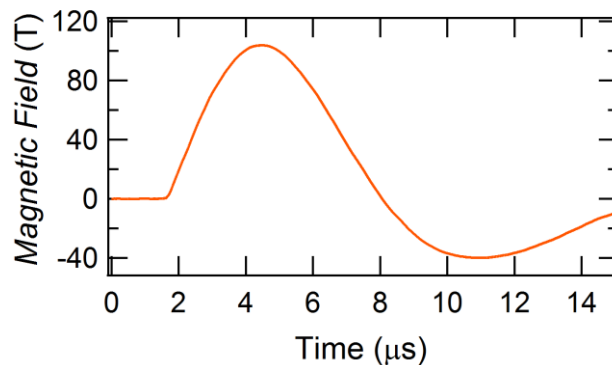


Fig 3-6

一巻きコイル法での磁場波形

一巻きコイル法を用いた磁化測定として、光学的手法とピックアップコイルによる誘導法が用いられている。光学的手法として磁場によって電磁波のベクトルの振動面が回転するファラデー回転法などが用いられる。誘導法は後述するが、磁場によって生じた磁化を測定用コイル用いて誘導起電力として測定する手法である。

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地面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。発生磁場に大きな違いはないが、設置の仕方によってそれぞれメリットやデメリットが存在する。

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、測定系ができるだけ平行に位置する必要がある。そのため磁場発生方向を地面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。しかし地面と垂直方向のスペースがコイルの内径のみであるため、液体 He など寒剤を溜めるスペースがほとんどないため 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 5 K 程度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

縦型は地面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、

クライオスタットを地面方向に伸ばすことができる。これによって液体 He を溜めることが可能となり、より低温の実験において有利となる。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横方向の半径を小さくすることが難しい。そのため横型と比べて径の大きな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。縦型では主に誘導法を用いたピックアップコイルの磁化測定が行われている。光学的測定機器のスペースが縦方向に取りにくいいため現在では縦型で光学測定は行われていない。

一巻きコイル法では絶縁体の磁性体が多く測定されている。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一定上昇し、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。しかし粉状では光を通したときに散乱が大きくなってしまい測定が困難になる。そのために金属物質の測定と一巻きコイル法での光学測定とは相性が悪い。また重い電子系では低温環境が重要であるため本研究では縦型一巻きコイル法における磁化測定を行った。

3-1-2 磁化測定

それぞれの磁場発生装置において磁化測定はピックアップコイルを用いた誘導法で行っている。それぞれの特徴としてパルスマグネットでは同軸型のピックアップコイル、縦型一巻きコイル法では平行型を採用している。それぞれに長所、短所があるが、長い間試行錯誤されてきたが現在のところ作成効率やデータの精度などからこの形に落ち着いている[30]。

パルスマグネット用磁化ピックアップコイル

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 Φ_A 、 Φ_B は

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

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

となる。A、Bは互いに逆向きで直列に接続してあるので

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

の条件が成立しているとするれば、コイルに発生する電圧は

$$V = - \frac{d(N_A \Phi_A - N_B \Phi_B)}{dt}$$

$$= - (N_A - N_B) S_S \frac{dM}{dt}$$

$$\frac{dM}{dt} = - \frac{V}{(N_A - N_B) S_S}$$

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 Fig 3-6 示す。

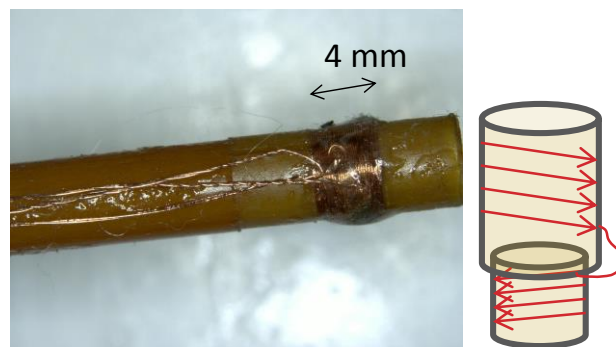


Fig 3-7 ピックアップコイルの写真と図

一巻きコイル法での磁化測定

一巻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。しかし縦型一巻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。

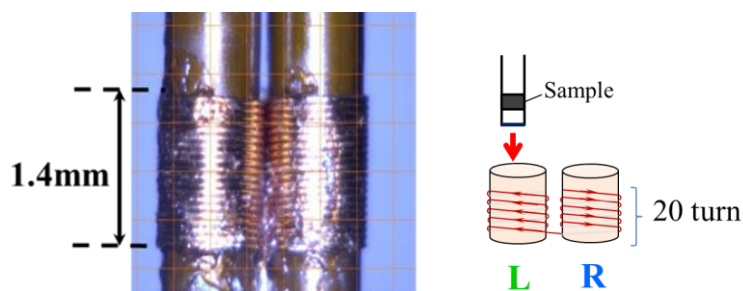


Fig 3-8 パラレルタイプに巻いたピックアップコイルの写真と概略図

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 $B_{\text{ext}} = \mu_0 H_{\text{ext}}$ 、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

$$B_i = \mu_0 H_{\text{ext}} + \mu_0 S M B_o = \mu_0 H_{\text{ext}}$$

となる。左右のコイルの断面積を S_L, S_R 、巻き数を n_L, n_R とすると、それぞれのコイルにおいける内部の磁束 Φ_L, Φ_R は、

$$\Phi_L = \mu_0 n_L S_L H_{\text{ext-L}} + \mu_0 n_L S_L M$$

$$\Phi_R = \mu_0 n_R S_R H_{\text{ext-R}}$$

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 $H_{\text{ext-L}}, H_{\text{ext-R}}$ 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、

$$V = -\frac{d(\Phi_L - \Phi_R)}{dt} = -\mu_0 n_L S_L \frac{dM}{dt} - \mu_0 (n_L S_L \frac{dH_{\text{ext-L}}}{dt} - n_R S_R \frac{dH_{\text{ext-R}}}{dt})$$

が発生することになる。ピックアップコイルは $n_L S_L - n_R S_R \cong 0$ となるように慎重に作製するため、仮に $H_{\text{ext-L}} \cong H_{\text{ext-R}}$ 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 $n_L S_L - n_R S_R = 0$ や $H_{\text{ext-L}} \cong H_{\text{ext-R}}$ 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 $H_{\text{ext-L1}}$ 、 $H_{\text{ext-R1}}$ とした（磁場発生一回目）

$$\Phi_{L1} = \mu_0 n_L S_L H_{\text{ext-L1}} + \mu_0 n_L S_L M$$

$$\Phi_{R1} = \mu_0 n_R S_R H_{\text{ext-R1}}$$

$$V_1 = -\frac{d(\Phi_{L1} - \Phi_{R1})}{dt} = -\mu_0 n_L S_L \frac{dM}{dt} - \mu_0 (n_L S_L \frac{dH_{\text{ext-L1}}}{dt} - n_R S_R \frac{dH_{\text{ext-R1}}}{dt})$$

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 $H_{\text{ext-L2}}$ 、 $H_{\text{ext-R2}}$ とおいた（磁場発生二回目）。

$$\Phi_{L2} = \mu_0 n_L S_L H_{\text{ext-L2}}$$

$$\Phi_{R2} = \mu_0 n_R S_R H_{\text{ext-R2}} + \mu_0 n_R S_R M$$

$$V_2 = - \frac{d(\Phi_{L2} - \Phi_{R2})}{dt} = \mu_0 n_R S_R \frac{dM}{dt} - \mu_0 (n_L S_L \frac{dH_{\text{ext-L2}}}{dt} - n_R S_R \frac{dH_{\text{ext-R2}}}{dt})$$

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るれば、 $H_{\text{ext-L1}} \cong H_{\text{ext-L2}}$, $H_{\text{ext-R1}} \cong H_{\text{ext-R2}}$ となり、 V_1 と V_2 の差をとると、

$$V = V_2 - V_1 \cong \mu_0 (n_L S_L + n_R S_R) \frac{dM}{dt}$$

となり、磁化信号成分だけを取り出せる。

この平行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、作成にある程度の練習が必要である。

3-1-3 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、大気と触れさせないための断熱真空層と窒素層、さらに液体 He を囲うための断熱真空槽で囲まれた液体 He 層を作り、そこに溜めるのが一般的である。その場合、液体 He 層の温度は 4.2 K でしか測定が出来ないが液体 He 層から直接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。また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、コイルの外にマンガニン線を巻いたベークライト筒を取り付け、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であるため金属材料での低温装置はとても相性が悪い。そのため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のようにコイルの破壊による破片が当たった場合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オスタットを Fig 3-9 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 RuO₂ チップ抵抗器(RMC1/20-392JPA,0.05w,3)なども利用した。

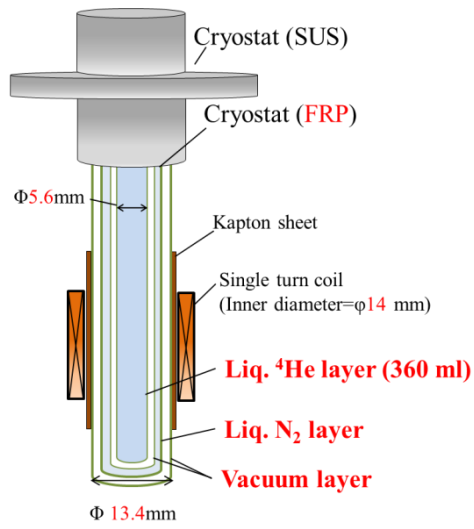


Fig 3-9

縦型一巻きコイル用クライオスタットの概念図

3-2 放射光 X 線

本研究の測定の 1 つとして、放射光 X 線を用いて X 線吸収スペクトル[37]の実験を行った。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時に制動輻射によって発生する電磁波のことである[38]。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性と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。

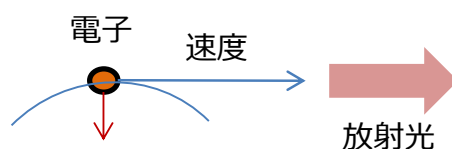


Fig 3-10 放射光発生原理

X 線との相互作用で重要なのは内殻準位から価電子帯への遷移である。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できる(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。2p 軌道にあった電子は励起し正孔が生じる。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 L_2 、 L_3 吸収端と呼ぶ。

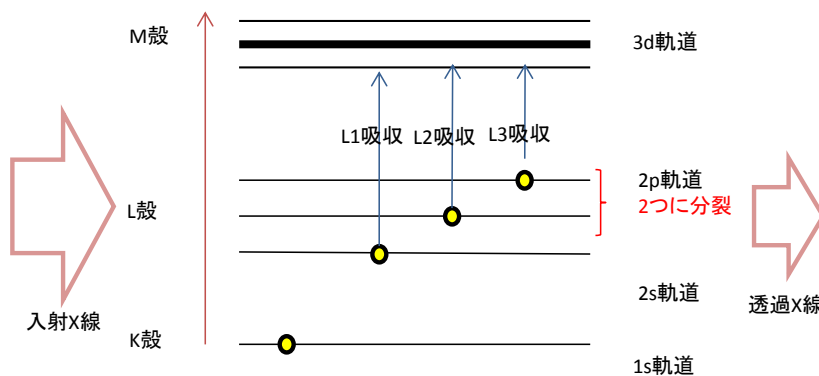


Fig 3-11 X線吸収スペクトルの吸収端

本研究のテーマである Yb 系価数揺動物質の例として YbInCu₄ の Yb の L₃ 吸収端における X 線吸収スペクトルを示す(Fig 3-12)[24][39][40]。Yb 系価数揺動状態の場合、揺動状態である Yb²⁺と Yb³⁺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 Yb²⁺と Yb³⁺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。

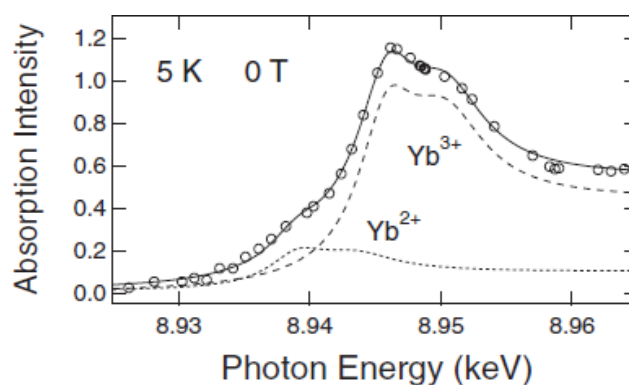


Fig 3-12

YbInCu₄ の低温ゼロ磁場 X 線吸収スペクトル[24]

3-2-1 放射光 X 線と磁場

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 の超電導マグネットが導入されている。世界的にも超伝導マグネットを用いて 10~13 T 程度の超電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 2001 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。

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[39][40]。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。

3-2-2 測定セットアップと測定法

Fig 3-13 に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)、その X 線をイオンチャンバーで測定する(I_0)。その入射光は冷凍機の 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ー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中で 2K 程度までの測定が可能である。

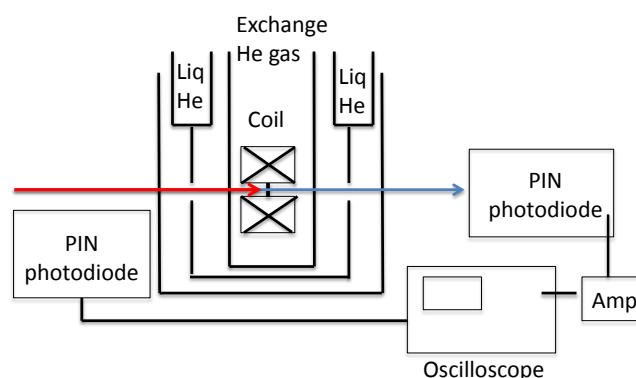


Fig 3-13 X 線吸収スペクトル測定のセットアップの概念図

実際の実験の BL39XU での写真が写真 1,2 である。Fig 3-14 でのセットアップの写真である。写真左の金属筒は施設で作成された放射光 X 線が分岐し測定器へ通過するために用いられる(約 10 m)。この筒の中は真空に引いておくことで放射光の散乱を防ぐ。入射 X 線の次に述べるように検出器でどの程度の電圧で記録するかが重要であるため強度が強すぎても弱すぎても良くない。そのため入射 X 線を調整する場合は金属筒と入射 X 線用のフォトダイオードの間にアルミ板を置いて調節する。

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 Fig 3-14 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、反対に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。また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サンプル層と液体 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 がサンプル層に入り早く冷却でき、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巻を巻いておき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。またサンプル層を真空ポンプにつなぎ、真空引きを減圧することで 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座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台座に置かれている。この台座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。

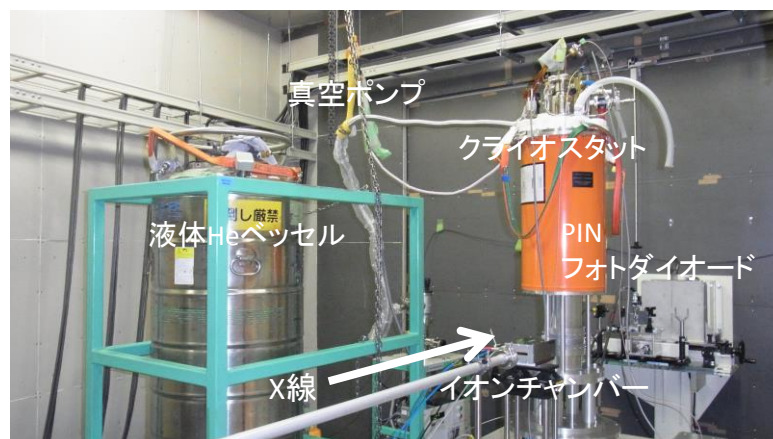


Fig 3-14 SPring-8BL39XU でのセットアップ

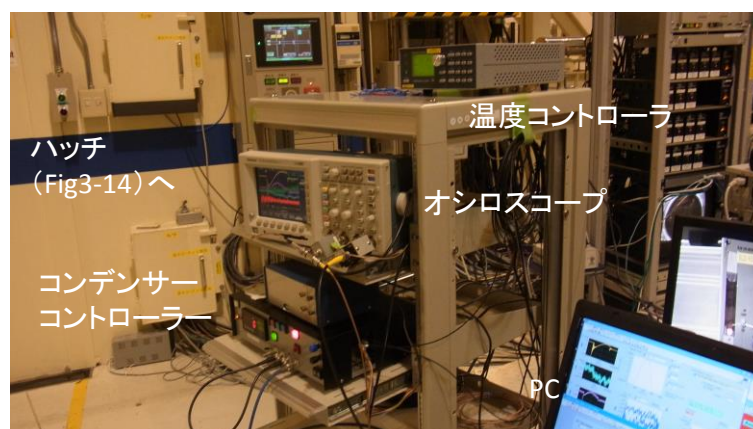


Fig 3-15 測定系

実際の測定器具が Fig 3-15 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する。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。そのため後述の Fig 3-18 のようにマグネット支持部分と試料支持部分を独立に動けるように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。しかし前述の液体ヘリウムのサンプル層の流量によって温度変化のスピードの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

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

から X 線吸収強度 μt 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。 μ 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 μt を計算すると磁場での時間と X 線吸収強度 μt での時間を 1 対 1 対応することで「あるエネルギー、磁場での X 線吸収強度」の 1 点を作ることが出来る。エネルギーを変えて同様の作業を行うことで、X 線吸収スペクトルの磁場依存性を得ることが出来る(Fig 3-16)。

データ精度を上げるためには各々のエネルギーで複数回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 つのエネルギーの回数を減らし、Yb の L_3 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。

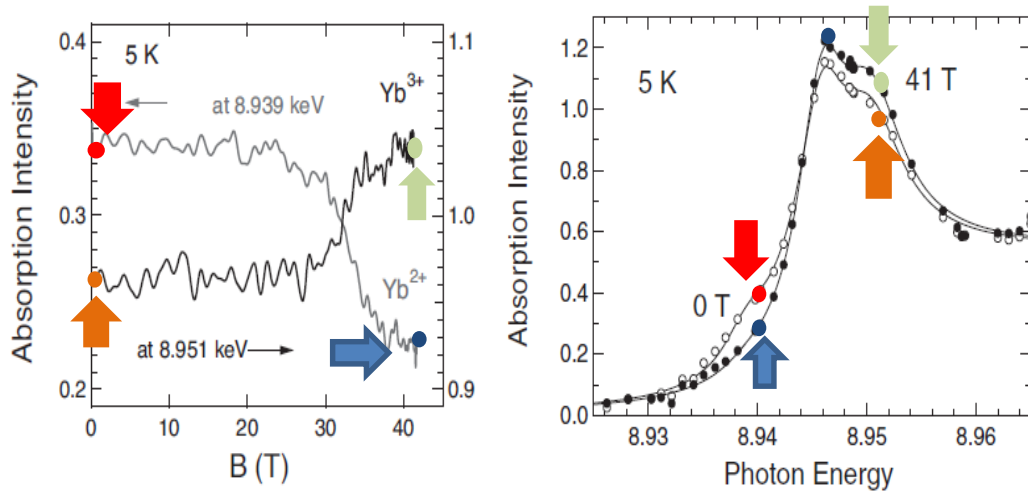


Fig 3-16[24]より転記

特定エネルギーにおける X 吸収強度の磁場依存性(左)

左図から求めた X 線吸収スペクトルの磁場依存性(右)

3-2-3 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測定が困難である。そのため試料の実効厚みを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 μ から

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

で表される。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 μm ~10 μm 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実効厚みを調整する方法をとっている。作成した試料は Fig 3-17 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なプラスチックケースを用いている。今回の場合、直径が 2 mm、実効厚みが 15 μm 、実際の厚みは 0.5 mm である。

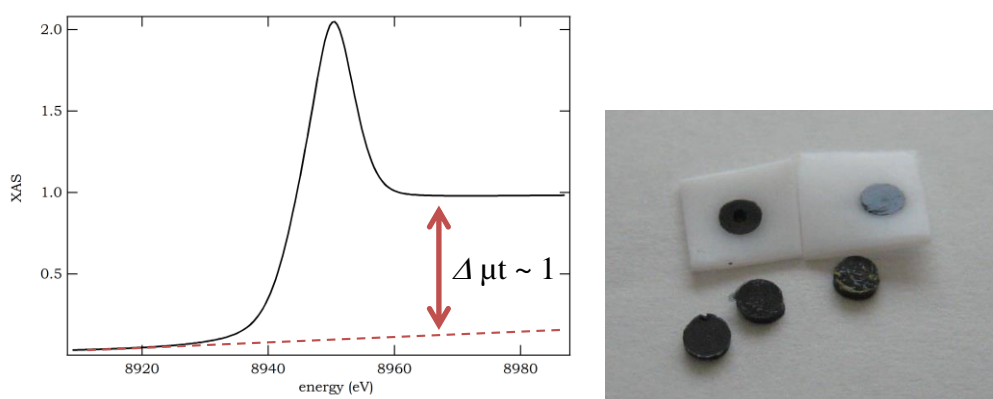


Fig 3-17

X線吸収スペクトルのエッジジャンプ(左)

サンプルの写真(右)

黒い円柱状のものが試料で白色のプラスチックケースに流して型を取る

3-2-4 超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(Fig 3-18)。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(Fig 3-19)。通常の測定では最大 40 T までで測定を行っている[39]。

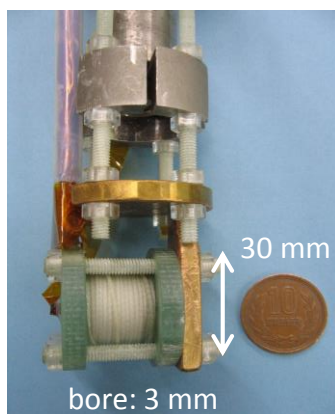


Fig 3-18

ミニチュアコイルの写真

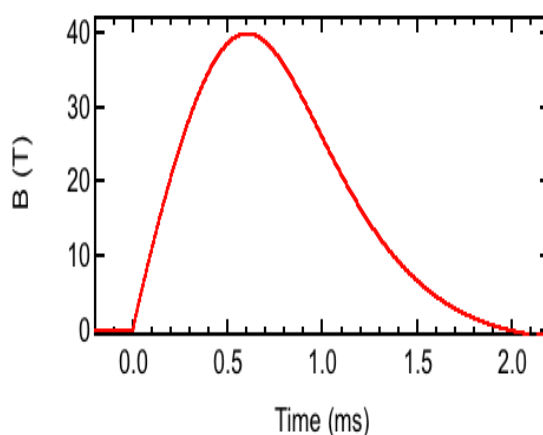


Fig 3-19

ミニチュアマグネットの磁場波形

3-2-5 スペクトルフィッティング

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。Fig 3-20 は α -YbAlB₄ 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 線吸収スペクトルの結果から高エネルギー側に Yb³⁺ に対応する大きなピーク (8950 eV) が見られる。この生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^{2.73+} であり、発光分光の実験から Yb²⁺ のピーク (8945 eV) も存在することがわかっている。Yb 価数を求めるには Yb³⁺ と Yb²⁺ の強度比がわかれば良い。仮に Yb³⁺ と Yb²⁺ 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 Yb²⁺、Yb³⁺ 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 Yb²⁺、Yb³⁺ 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。

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

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 Yb³⁺、Yb²⁺ 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 Fig 3-20 のような 2 つのピークを持つスペクトルを表現できる。青点線が Yb³⁺、緑点線が Yb²⁺ の関数となり黒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

の計算から価数を求める。

$$\text{valence} = 2 \frac{1}{k+1} + 3 \frac{k}{k+1}$$

Fig 3-20 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 でのスペクトルと磁場中のスペクトルと磁場中のスペクトルを求める。次に先ほどと同様に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応するが、注意するのは k のみを変えるということである。 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。

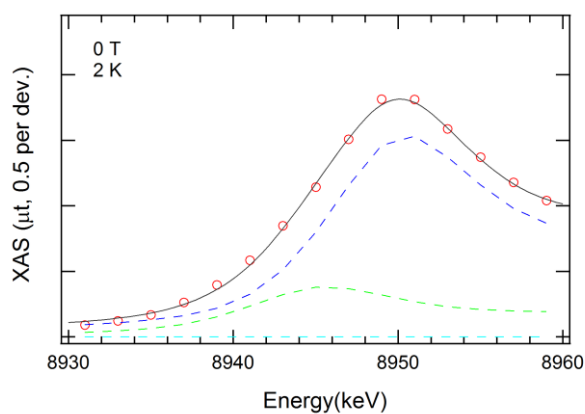


Fig 3-20

α -YbAlB₄ のゼロ磁場、2 K での X 線吸収スペクトルとフィッティング

3-3 実験試料

実験試料は物性研中辻研究室提供の α -YbAl_{1-x}Fe_xB₄ ($x = 0, 0.014, 0.04, 0.115$) 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[5]。試料の大きさは $x = 0$ で $1 \times 1 \times 5 \text{ mm}^2$ 程度で c 軸に長い構造をしている。構造は X 線回折等を用いて確認されている。また低温での磁化率、比熱の測定でも性質は確かめられている。

また本研究では、非破壊パルスマグネットでは粉状にしたものを、縦型一巻きコイルは粉状試料に STYCAST1266 の少量混ぜ渦電流の効果を出せる限り減らすようにしている。また STACAST が固めるまで室温において超電導マグネットの中で 14 T の磁場をかけ磁場配向を行っている。XAS 用試料は前述のように粉状の試料を直径 2mm、厚さ 5 mm の型で実効厚みが 15 μm になるように STYCAST1266 を混ぜている。また STACAST1266 が固まるまで超電導マグネット中で 14 T の磁場をかけ磁場配向を行っている。

また出来た試料は、MPMS で磁化率の温度依存性を測定し単結晶の異方性から配向度を求めているが、概ね磁場容易軸の c 軸方向の成分が 60~70 %程度となる。

第4章 実験結果

4-1 パルスマグネットによる磁化測定

ここでは磁化測定の結果を示す。結果は試料ごとに磁化曲線と磁化の磁場微分である dM/dH の順で示す。磁場発生マグネットは Fig 3-1 などのように磁場発生(0 T)から最高磁場までの「行き」と最高磁場から 0 T までの「帰り」のデータが一度の測定で観測できる。この「行き」「帰り」のデータの違いはヒステリシスなど相転移の議論で有用であるが、本研究ではヒステリシスが観測されなかったため「行き」のデータのみを示す。 dM/dH を見ることで磁化曲線の傾きの値や変化がわかり、磁化曲線における変化を詳細にみることができる。また dM/dH は生データを緑、市販のソフト WaveMetrics 社の IGOR Pro のスムージング機能を用いて 5 点毎の平均を取っているデータを赤にしている。

4-1-1 α -YbAlB₄ の磁化測定

Fig 4-1 は α -YbAlB₄ の 1.4 K における磁化曲線のグラフである。Fig 4-2 は同じく dM/dH のグラフである。まず 55 T での磁化の値は約 $1 \mu_B/\text{Yb}$ で孤立 Yb^{3+} のイオンの飽和磁化の値である $4 \mu_B/\text{Yb}$ と比べてかなり小さい。矢印で示したように磁化の傾きが 5 T で変化し、傾きの大きさが減少している。また 45 T 付近で傾きの増加が見られる。これは dM/dH カーブにおいても矢印で示すように特徴的な構造として表れている。

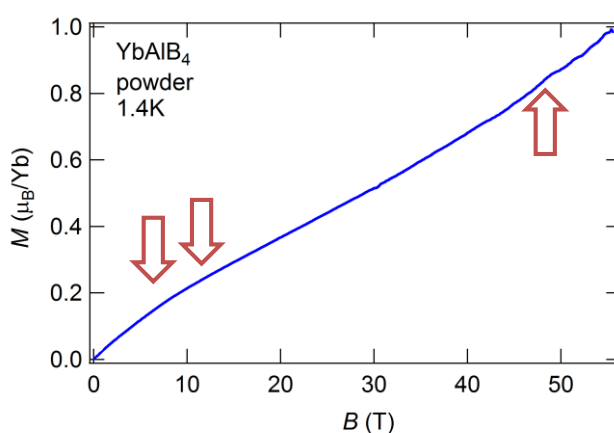


Fig 4-1 α -YbAlB₄ の磁化測定 (2 K)

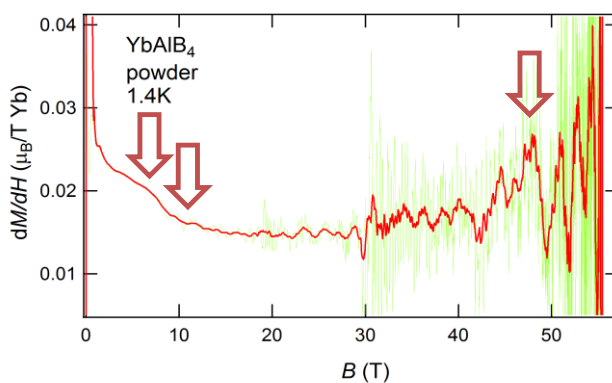


Fig 4-2 α -YbAlB₄ の dM/dH (2 K)

Fig 4-3 は α -YbAlB₄ の 4.2 K における磁化曲線のグラフである。Fig 4-4 は α -YbAlB₄ の同じく dM/dH のグラフである。まず 55 T での磁化の値は約 0.85 μ_B/Yb であり、1.4 K での値と比べて小さい。これは磁化率の温度依存性において低温で磁化率の増加が見られることから納得できる。1.4 K で見られる 10 T の磁化の傾きの変化は見られるが低温に比べてブロードであり 5 T 程度に見られた変化は観測されなかった。しかし 45 T 付近で傾きの増加は観測されている。

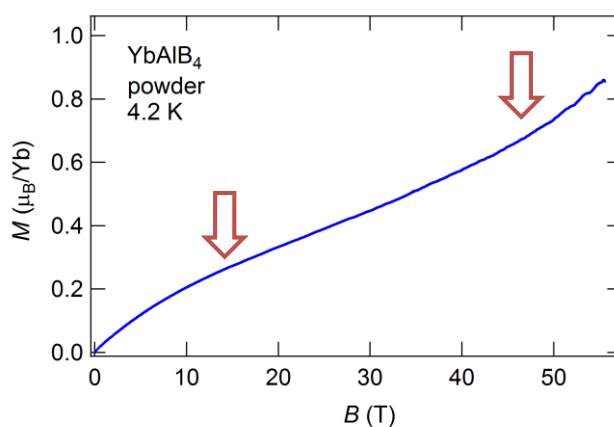


Fig 4-3 α -YbAlB₄ の磁化測定 (4.2 K)

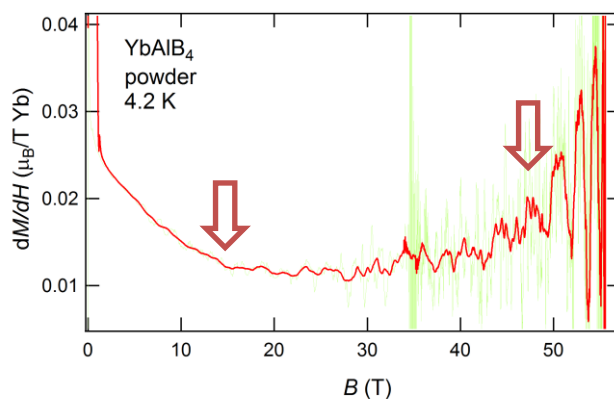


Fig 4-4 α -YbAlB₄ の dM/dH (4.2 K)

4-1-2 $\alpha\text{-YbAl}_{0.986}\text{Fe}_{0.014}\text{B}_4$ の磁化測定

Fig 4-5 は $\alpha\text{-YbAl}_{0.986}\text{Fe}_{0.014}\text{B}_4$ の 1.4 K における磁化曲線の 50 T までのグラフである。Fig 4-6 は同じく dM/dH のグラフである。まず 50 T での磁化の値は約 $0.8 \mu_B/\text{Yb}$ で、 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ の値と大きな違いはない。磁化曲線において 4 T 程度で傾きの変化が観測され、傾きの大きさが減少する。 dM/dH においても小さいながら変化が見られ 8 T 程度に矢印で示したような変化が観測されている。

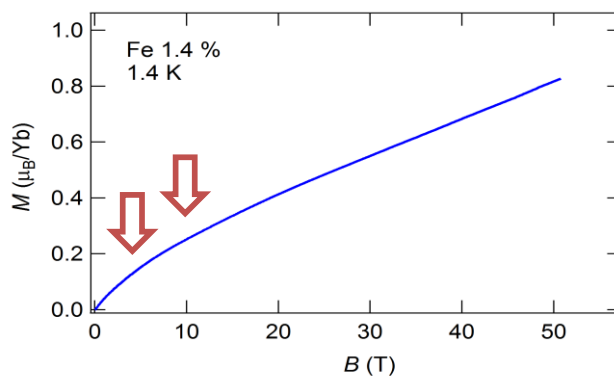


Fig 4-5 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ (Fe 1.4%) の磁化測定 (1.4 K)

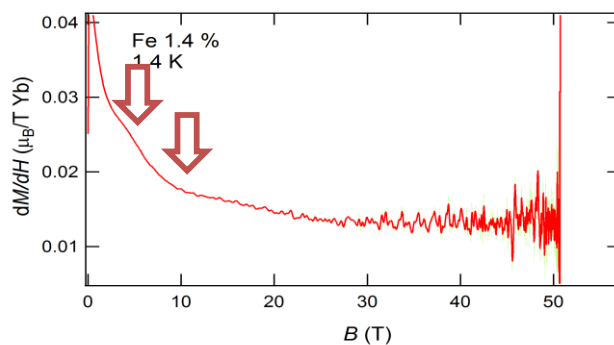


Fig 4-6 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ (Fe 1.4%) の dM/dH (1.4 K)

Fig 4-7 は $\alpha\text{-YbAl}_{0.986}\text{Fe}_{0.014}\text{B}_4$ の 4.2 K における磁化曲線の 55 T までのグラフである。Fig 4-8 は $\alpha\text{-YbAl}_{0.986}\text{Fe}_{0.014}\text{B}_4$ の dM/dH のグラフである。まず 55 T での磁化の値は約 $0.9 \mu_B/\text{Yb}$ である。1.4 K の 50 T での値とほぼ同じ値である。1.4 K に見られる 4 T に見られる dM/dH には見られない。 dM/dH では 8 T での変化はこの温度でも残っている。

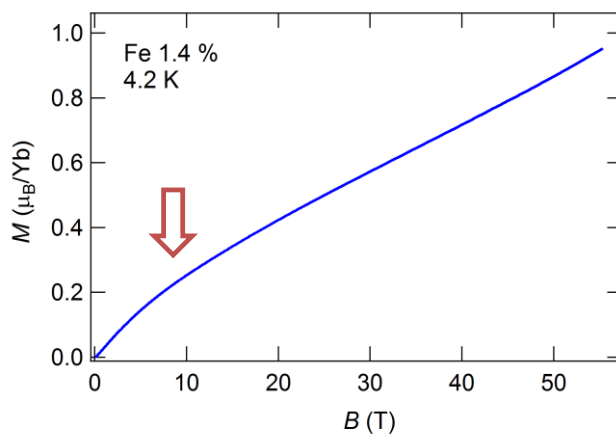


Fig 4-7 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ (Fe 1.4%)の磁化測定 (4.2 K)

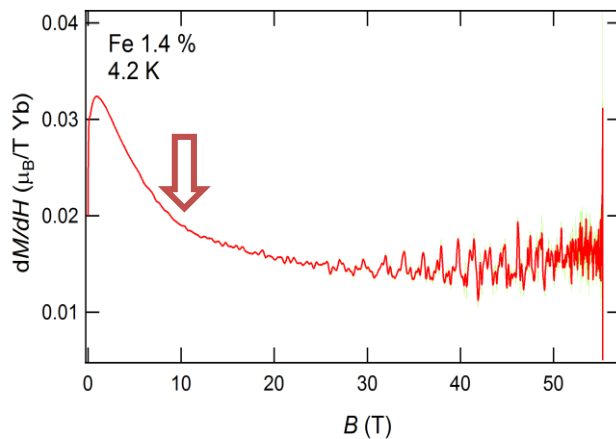


Fig 4-8 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ (Fe 1.4%)の dM/dH (4.2 K)

4-1-3 $\alpha\text{-YbAl}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{B}_4$ の磁化測定

Fig 4-9 は $\alpha\text{-YbAl}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{B}_4$ の 1.4 K における磁化曲線の 50 T までのグラフである。Fig 4-10 は $\alpha\text{-YbAl}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{B}_4$ の dM/dH のグラフである。まず 50 T での磁化の値は約 $0.9 \mu_B/\text{Yb}$ である。磁化の傾きは 25 T 程度で変化しているように見えるが、 dM/dH において 3 T、8 T、15 T、25 T に変化が見られる。

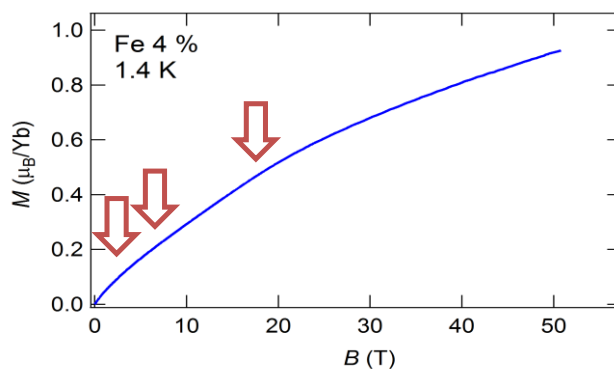


Fig 4-9 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ (Fe 4%) の磁化測定 (1.4 K)

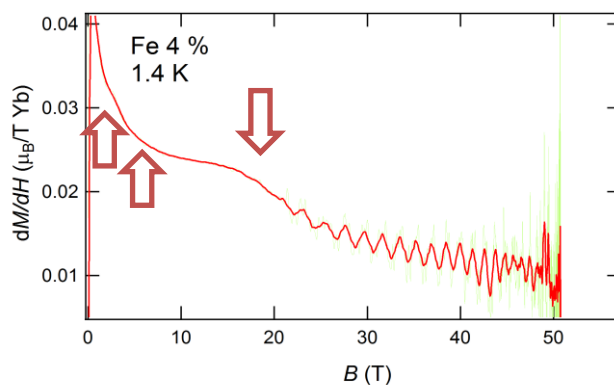


Fig 4-10 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ (Fe 4%) の dM/dH (1.4 K)

Fig 4-11 は $\alpha\text{-YbAl}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{B}_4$ の 4.2 K における磁化曲線の 50 T までのグラフである。Fig 4-12 は $\alpha\text{-YbAl}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{B}_4$ の dM/dH のグラフである。まず 50 T での磁化の値は約 $0.85 \mu_B/\text{Yb}$ である。磁化の傾きは 25 T 程度で 1.4 K と同様に变化している。 dM/dH において 8 T、15 T、25 T に変化が見られるが 3 T 程度での変化は見られない。

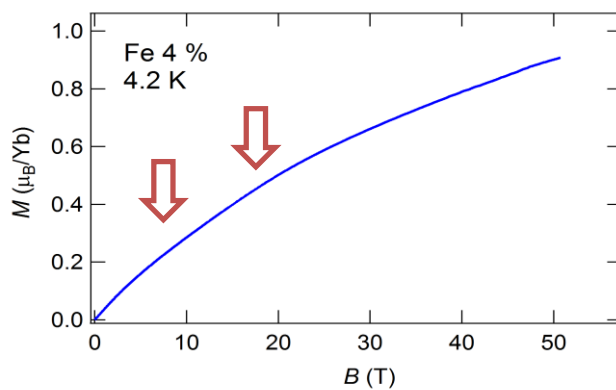


Fig 4-11 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ (Fe 4%) の磁化測定 (4.2 K)

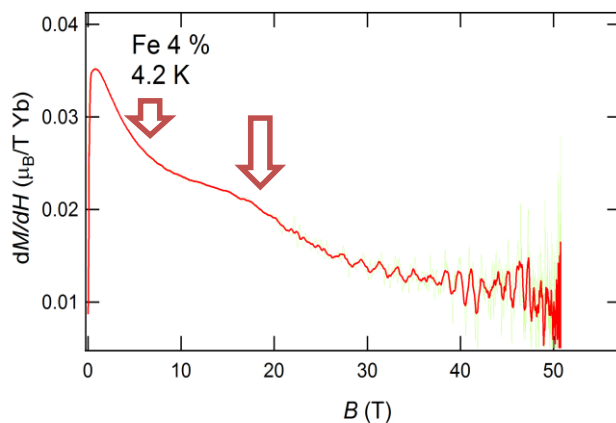


Fig 4-12 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ (Fe 4%) の dM/dH (4.2 K)

4-1-4 $\alpha\text{-YbAl}_{0.885}\text{Fe}_{0.115}\text{B}_4$ の磁化測定

Fig 4-13 は $\alpha\text{-YbAl}_{0.885}\text{Fe}_{0.115}\text{B}_4$ の 4.2 K における磁化曲線の 55 T までのグラフである。Fig 4-14 は $\alpha\text{-YbAl}_{0.885}\text{Fe}_{0.115}\text{B}_4$ の dM/dH のグラフである。まず 55 T での磁化の値は約 $1.2 \mu_B/\text{Yb}$ である。他の物質と比べて比較的磁化の値が大きい。これは Fe ドープによって価数が大きくなっていることから磁化の値が大きくなったと考えられる。磁化の傾きは 25 T で変化している。 dM/dH ではノイズが大きいが 32 T 程度でも変化が見られる。

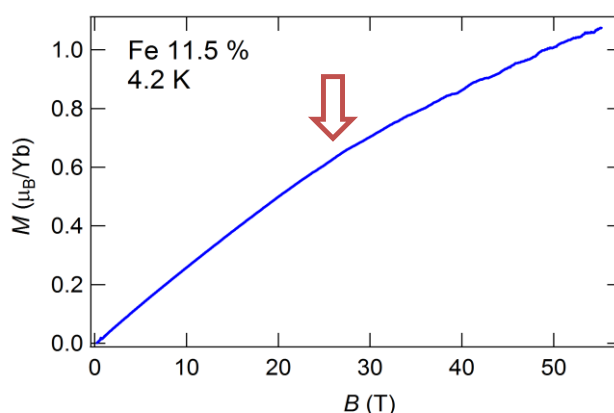


Fig 4-13 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ (Fe 11.5%) の磁化測定 (4.2 K)

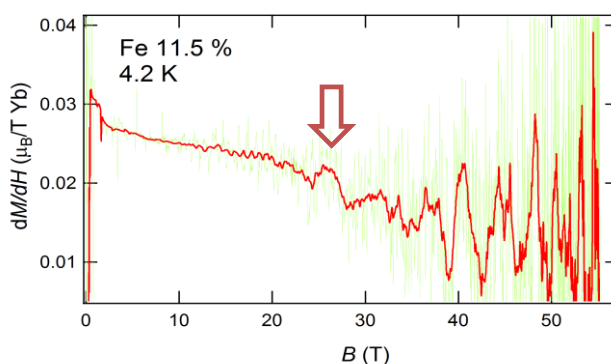


Fig 4-14 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ (Fe 11.5%) の dM/dH (4.2 K)

4-2 縦型一巻きコイル法による磁化測定

[予備実験]縦型一巻きコイルによる価数転移の典型物質 YbInCu₄、

YbAgCu₄の磁化測定

YbAlB₄の量子臨界点の観測には 100 T 以上の磁場が必要な可能性もある。しかし YbAlB₄は電気伝導性が良い金属であり、かつ磁化の信号が小さいため縦型一巻きコイルのような短い時間で磁場発生する装置で、測定が可能であるかは分からない。またその量子臨界点を通過したときのメタ磁性がどのように見えるかを検証する必要がある。そのため本研究の予備実験として磁場によって価数の量子臨界現象が起こる典型物質 YbInCu₄[24]と YbAgCu₄[25]を縦型一巻きコイル法で測定した。簡単な物性を説明し、そのあとに測定結果を示す。

[物性]価数の一次転移を起こす YbInCu₄

YbInCu₄は約 40 K で 1 次の価数転移を示し、高温で Yb³⁺ (S = 1/2, L = 3, J = 7/2)の局在磁気モーメント相、低温で Yb^{2.85+} となり価数揺動相となる。

Fig 4-2-1 は価数の温度、磁場依存性、Fig 4-2-2 は磁化曲線である。低温の価数揺動相での強磁場磁化測定で 30 T 程度にメタ磁性が観測され(Fig 4-2-2)、同時に磁歪にも異常が観測されている[35]。この磁場付近で磁場誘起価数転移が起こっていると考えられており、実際に価数の転移が観測されている。このメタ磁性が起こる 30 T 付近で 3 価に向かって大きく変化し、40 T で飽和して価数の値は 2.96 と推定され[24]、ゼロ磁場、高温相での値と良い一致を示す。これは低温、強磁場領域で Yb の局在磁気モーメントがほぼ完全に復活したことを示している。

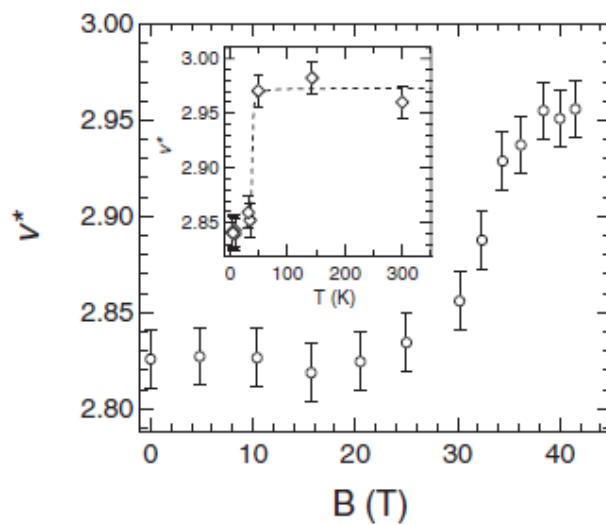


Fig 4-2-1 YbInCu₄の価数の温度依存性と低温での磁場依存性[24]
 30 T 付近で価数が 3 価にむかって大きく上昇する。同様に温度依存性においても 40 K
 で価数の上昇が見られる

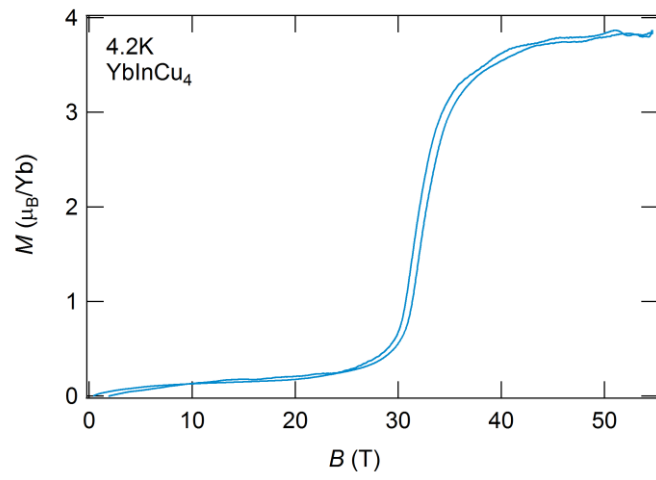


Fig 4-2-2 YbInCu_4 の低温での磁化測定[24]
30 T 程度からメタ磁性が起こり、ヒステリシスが観測される。

[測定結果]縦型一巻きコイル法による YbInCu₄ の磁化測定

縦型一巻きコイル法での磁化測定結果が Fig 4-15、Fig 4-16 は dM/dH の結果となる。それぞれのデータはアップスイープのみのデータである。55 T までのデータと比較して 30 T 程度でのメタ磁性が良く再現されている。そのためこの物質では磁化測定が可能であることがわかった。

55 T の測定では磁化の値が 3.92 程度で、ほぼ飽和していると考えられてきたがこの測定では 65 T 程度で dM/dH においてわずかな変化があり磁化の増加を示している。確証はないが、65 T までは完全に価数が 3 価にはなっておらず Yb³⁺ の飽和磁化である 4 には届いていなかったが、65 T 以降で完全に 3 価になり飽和磁化に達したと考えれば辻褃があう。つまり価数揺動状態から重い電子系に転移し、そのあと重い電子系としてのメタ磁性が起こったのではないかという考えである。しかしパルス磁場の実験では磁場の最高値周辺では時間分解能が小さいためデータの信頼性に疑問もある。そのためこの結果については、興味深い追実験などが必要である。

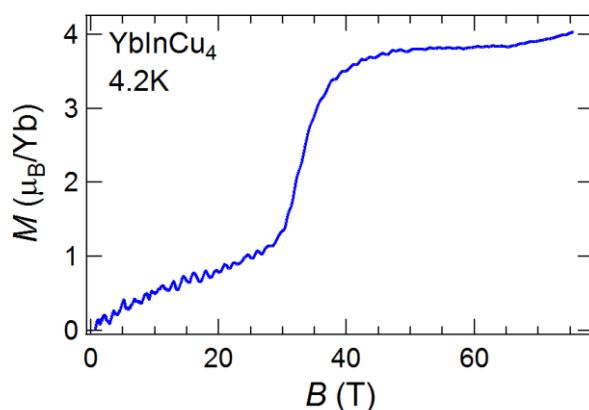


Fig 4-15 縦型一巻きコイルでの YbInCu₄ の低温での磁化曲線

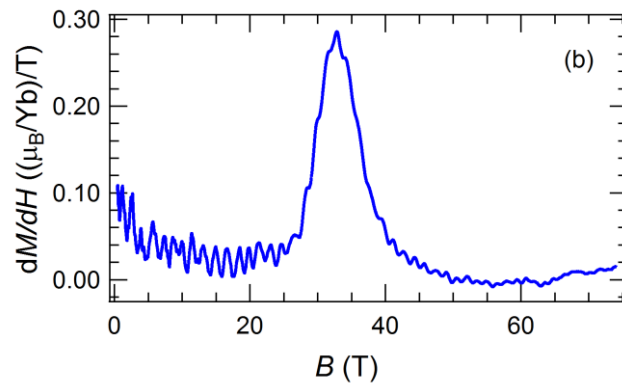


Fig 4-16 縦型一巻きコイルでの YbInCu_4 の低温での dM/dH

[物性]価数のクロスオーバー又は弱い一次転移を起こす YbAgCu₄

この物質の価数は温度変化によって変化し、100 K 以上の高温では価数はほとんど変化しないが、それよりも低温では比較的緩やかに 0.02 程度の変化が起こる(Fig 4-2-3)。また磁化率における相関を示しており、高温の常磁性状態では価数が 3 価に近く、低温では価数揺動物質となる。

低温での磁化測定において、約 35 T でメタ磁性が起こり(Fig 4-2-4)、相転移が起こることがわかっている[36]。またメタ磁性と温度の関係から価数転移物質である YbInCu₄ と良く類似しており同じ機構によって価数転移が起こることが示唆されていた。渡辺、三宅らによってこの物質は近藤格子系と価数揺動系のクロスオーバー近傍に位置する物質であることが予想されており[3]、メタ磁性が起こる磁場付近での磁場誘起価数変化が期待されていた。

実際に価数の磁場依存性の測定によって、磁場誘起価数転移が見つまっている。前述のスペクトルフィッティングから Yb 価数を求めたものが Fig4-2-5 となる。価数は 35 T で約 0.02 変化し、YbInCu₄ と比較すると価数転移は比較的ブロードである。これは YbInCu₄ が 1 次の鋭い転移で、低磁場領域での近藤温度 $T_K = 400$ K が高磁場相では $T_K = 25$ K と変化し、*c-f* 混成の大きさが磁場中で急激に小さくなると考えられているのに対して、YbAgCu₄ では強磁場相でも近藤温度の変化が小さいと考えられ[36]、*c-f* 混成が強磁場相でも比較的大きいためブロードな変化を起こしていると考えられる。この物質で興味深いのは、強磁場での X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD)測定において 2p→4f 遷移の四重極遷移が見えることである(Fig 4-2-6)。メインピークが Yb³⁺由来の 8.945 keV で測定されるのに加えて、低エネルギー側に負のピークが観測されている。X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)であれば Yb²⁺の成分を観測したと考えることが出来るが、XMCD は磁気モーメントのない成分 ($S=0, L=0, J=0$)は観測されない。XAS では四重極遷移の吸収は通常小さいが、XMCD では吸収端より低エネルギーで観測できることがある。

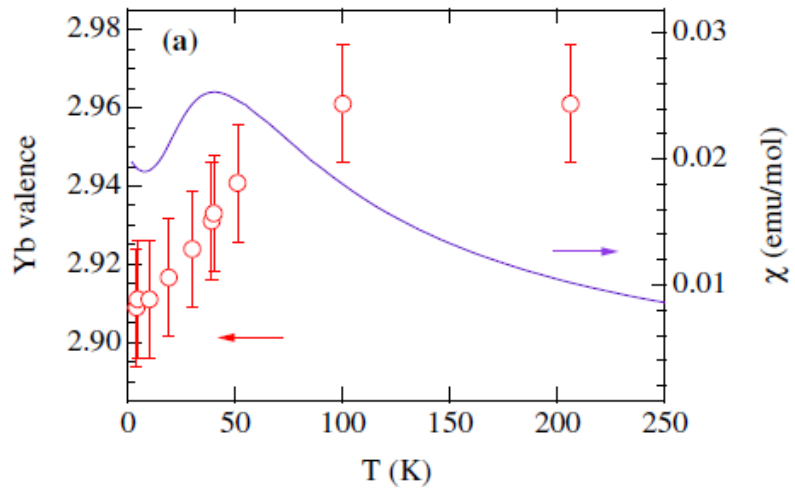


Fig 4-2-3 YbAgCu₄ の磁化率と価数の温度依存性

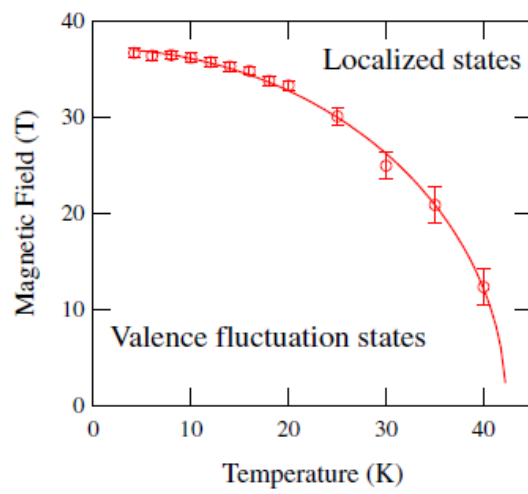


Fig 4-2-4 YbAgCu₄ 転移磁場の温度依存性

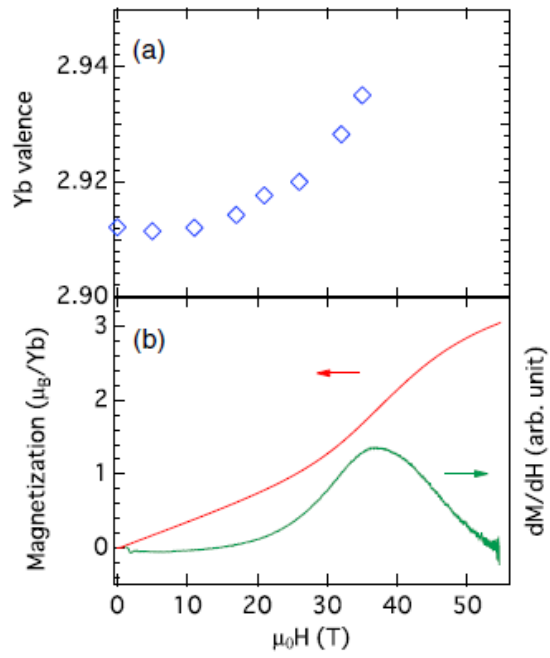


Fig 4-2-5 YbAgCu₄の価数の磁場依存性と磁化測定

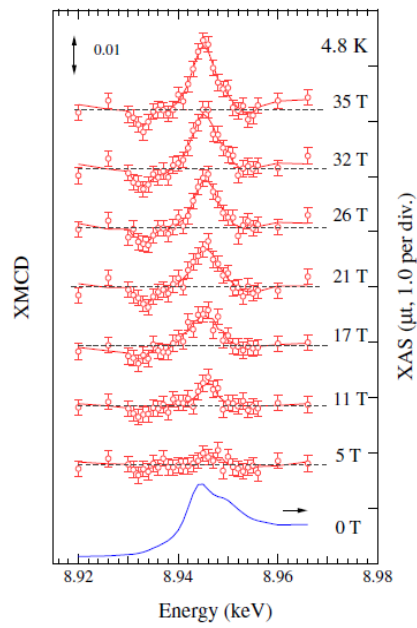


Fig 4-2-6 YbAgCu₄のXMCDの磁場依存性

[結果]YbAgCu₄の縦型一巻コイルでの磁化測定

本研究で得られた YbAgCu₄ の縦型一巻コイルでの磁化測定の結果を以下に示す。Fig 4-17 は液体ヘリウム温度での磁化曲線、Fig 4-18 は同様に dM/dH のグラフである。それぞれのデータは磁場発生から最高到達磁場までの「行き」のみを表している。磁化曲線において、約 25 T から磁化曲線の傾きが変化しメタ磁性を起こす。 dM/dH において磁場約 37 T でピークを持ち、このピークは YbInCu₄ と比べてブロードである。その後 55 T 程度でピークが終わり、90 T で値が 0 となる。そして 90 T 付近で Yb³⁺ の飽和磁化である 4 となる。このことから YbAgCu₄ は相転移後 Yb 価数が完全に 3 価となることがわかった。飽和磁化過程を初めて測定することに成功し、金属物質でも縦型一巻コイル法での測定が可能であることが分かった。

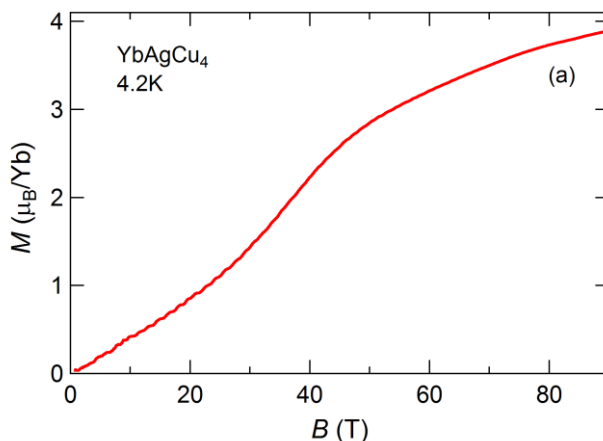


Fig 4-17 縦型一巻きコイルでの YbInCu₄ の低温での磁化曲線

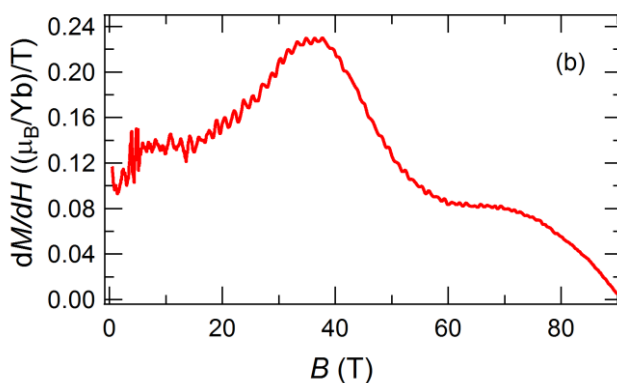


Fig 4-18 縦型一巻きコイルでの YbAgCu₄ の低温での dM/dH

縦型一巻きコイル法による磁化測定

Fig 4-19 は α -YbAlB₄ の 4.2 K における 95 T までの磁化曲線のグラフである。Fig 4-20 は同じく dM/dH のグラフである。磁化の値は非破壊パルスマグネットによる 55 T までの測定値から校正している。95 T での磁化の値は約 $1.42 \mu_B/\text{Yb}$ で Yb³⁺ のイオンの飽和磁化の値である 4 と比べてかなり小さい。 dM/dH において約 65 T にブロードなピークが見られる。このことから約 65 T にメタ磁性が現れると考えられる。

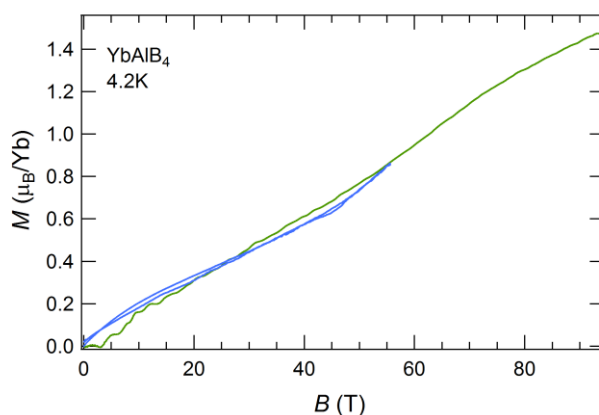


Fig 4-19 α -YbAlB₄ の超強磁場磁化測定 (4.2 K)

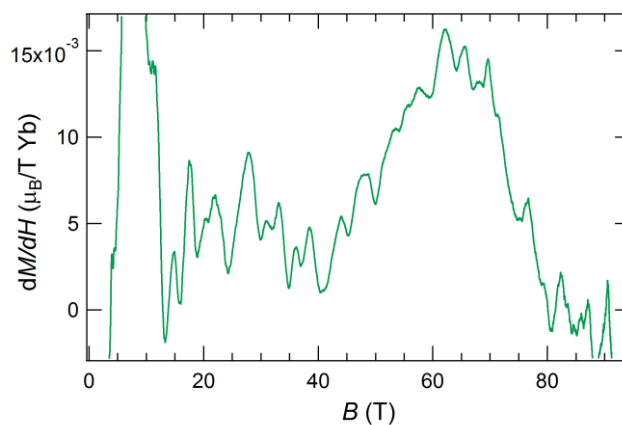


Fig 4-20 α -YbAlB₄ の超強磁場での dM/dH (4.2 K)

4-3 X線吸収スペクトル測定

4-3-1 ゼロ磁場でのX線吸収スペクトル

Fig 4-21、Fig 4-22 は $\alpha\text{-YbAl}_{0.986}\text{Fe}_{0.014}\text{B}_4$ の X 線吸収スペクトルの温度依存性でそれぞれ 2 K と 120 K である。前述したフィッティング関数をそれぞれ乗せている。 Yb^{2+} の成分は明確には見ることが出来ないが過去に発光分光測定において 2 価と 3 価のエネルギーが測定されている[41]ため、それぞれ 8945 eV、8950 eV と求められている。そこでフィッティング関数 Yb^{2+} のピークの位置を 8945 eV、 Yb^{3+} を 8950 eV になるように合わせている。また価数はこの比から求め約 2.8 程度となり光電子分光で求められた測定値と良い一致を示す。

それぞれのデータで X 線吸収スペクトルの形は温度で大きな変化は見られない。しかし Fig 4-23 での 120 K から 2 K のスペクトルの差分を取った dXAS では明確なピークが見られる。実線はフィッティング関数から求めた差分で点は測定値の差分である。8950 eV での正のピークは Yb^{3+} 、8944 eV の負のピークは Yb^{2+} に対応する。そのためこのデータから 2 K と比べて 120 K では Yb^{3+} が増大し、 Yb^{2+} が減少することが明らかになった。

温度スペクトルのフィッティングから求めた価数の変化が Fig 4-23 となる。価数は 2 K から 120 K で約 0.02 程度の変化が見られる。エラーバーが大きいので価数の明確な転移などは見ることが出来ないが温度によって価数が Yb^{3+} への変化は過去の研究からも矛盾はない。

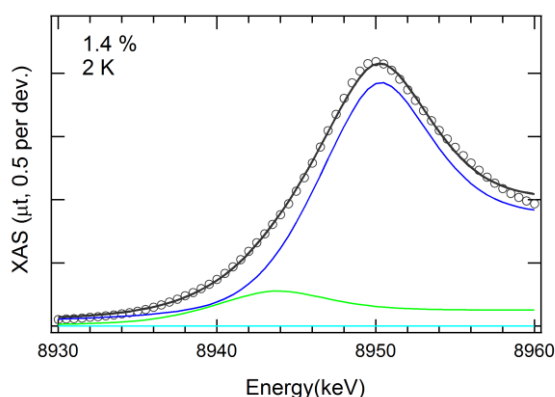


Fig 4-21 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ (Fe 1.4%) の X 線吸収スペクトルの温度依存性(2 K)

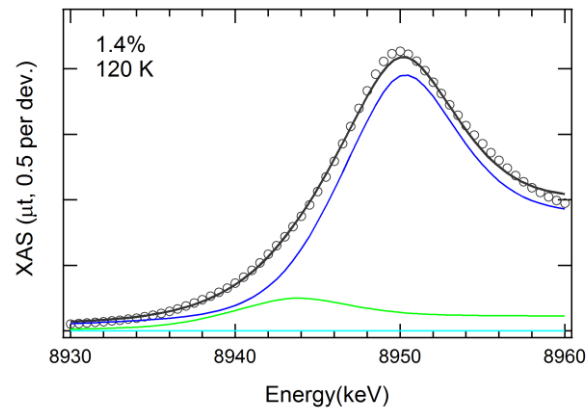


Fig 4-22 α -YbAlB₄ (Fe 1.4%)の X 線吸収スペクトルの温度依存性(120 K)

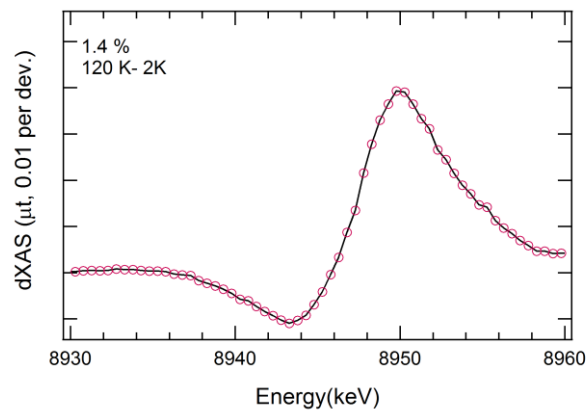


Fig 4-23 α -YbAlB₄ (Fe 1.4%)の X 線吸収スペクトルの温度依存性の差分スペクトル

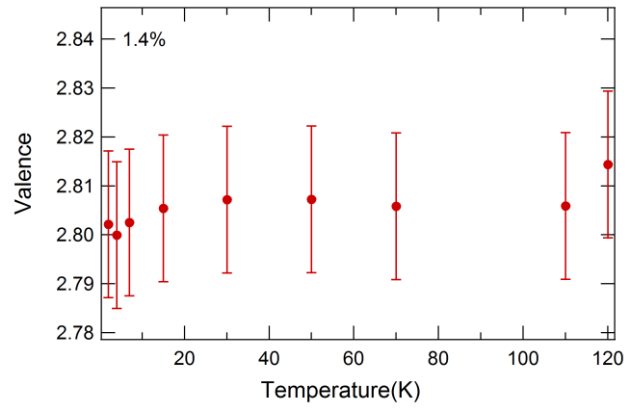


Fig 4-24 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ (Fe 1.4%)の価数の温度依存性

Fig 4-25、Fig 4-26 は $\alpha\text{-YbAl}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{B}_4$ の X 線吸収スペクトルの温度依存性である。X 線吸収スペクトルの形は温度で大きな変化は見られない。しかし Fig 4-27 での 110 K から 2 K のスペクトルの差分を取った dXAS では明確なピークが見られる。そのため温度が高温になることで 1.4 % のサンプルと同様、価数が 3 価方向に変化している。温度スペクトルのフィッティングから求めた価数の変化が Fig 4-28 となる。価数は 2 K と 110 K 約 0.025 程度の変化が見られる。

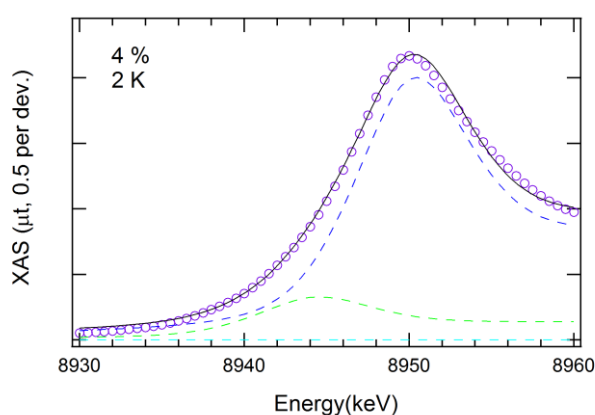


Fig 4-25 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ (Fe 4%) の X 線吸収スペクトルの温度依存性(2 K)

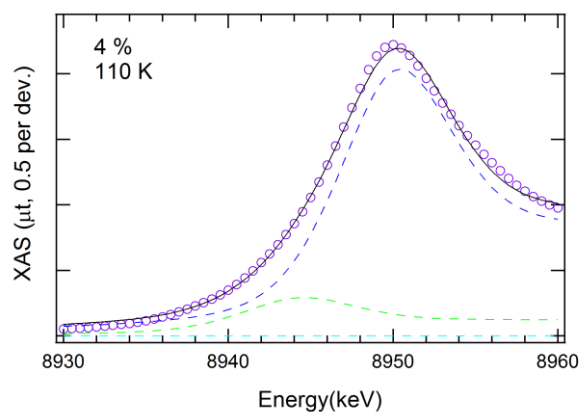


Fig 4-26 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ (Fe 4%) の X 線吸収スペクトルの温度依存性(110 K)

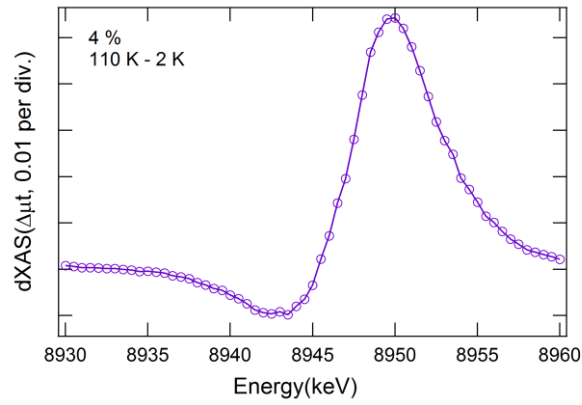


Fig 4-27 α -YbAlB₄ (Fe 4%)の X 線吸収スペクトルの温度依存性の差分スペクトル

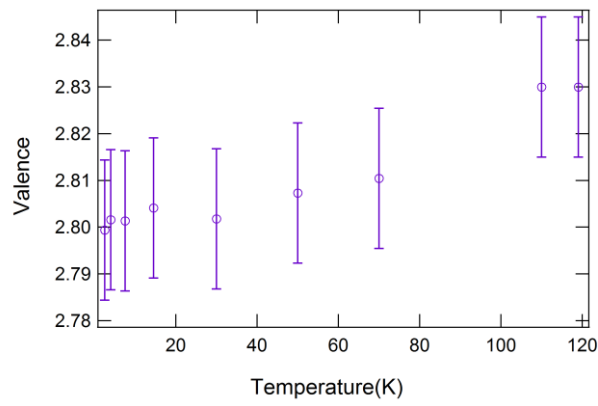


Fig 4-28 α -YbAlB₄ (Fe 4%)の価数の温度依存性

4-3-2 X線吸収スペクトルの磁場依存性

ここからは X 線吸収スペクトルの磁場依存性を示す。それぞれの試料に対してまず低磁場、高磁場での X 線吸収スペクトルを示す。その後差分 dXAS を示し、3 価と 2 価が磁場での変化を求める。また 2 価、3 価に対応するエネルギーでの X 線吸収の磁場依存性を示す。最後に得られた結果から価数の磁場依存性を求める。

① α -YbAlB₄

α -YbAlB₄ の X 線吸収スペクトルの磁場依存性を示す。Fig 4-29 が 0 T、Fig 4-30 が 25 T の X 線吸収スペクトルである。両者のグラフからは明確な変化は見られない。Fig 4-31 はその 2 つの差分であるが、大きな変化は見られない。このことから 25 T までに価数の変化は見られないと考えられる。また Fig 4-32 は 3 価 (8950 eV) での X 線吸収の磁場依存性であるが磁場に対して変化は見られない。このことから 25 T までに価数の変化は見られないことがわかった。

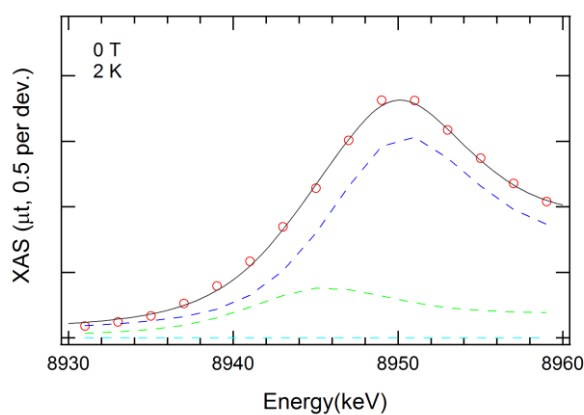


Fig 4-29 α -YbAlB₄ の X 線吸収スペクトルの磁場依存性(0 T)

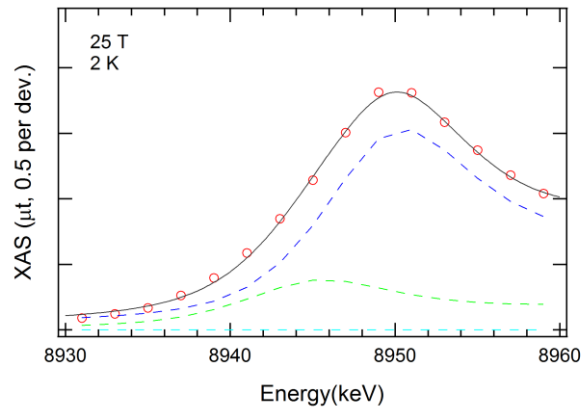


Fig 4-30 α -YbAlB₄ の X 線吸収スペクトルの磁場依存性(25 T)

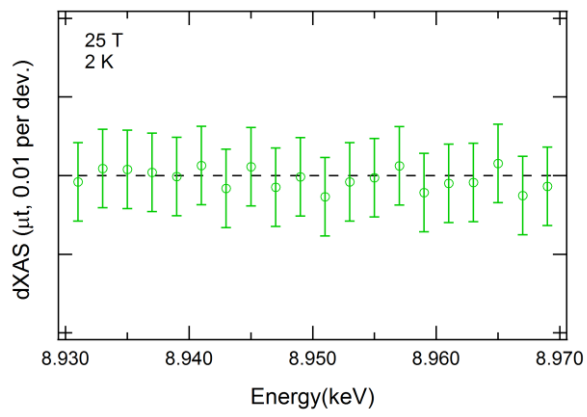


Fig 4-31 α -YbAlB₄ の X 線吸収スペクトルの磁場依存性の差分

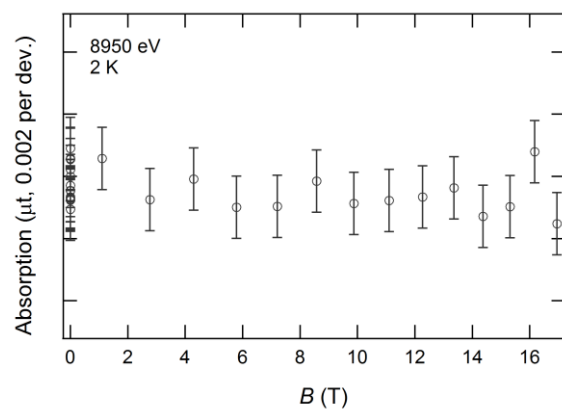


Fig 4-32 α -YbAlB₄ の 3 価(8950 eV)での X 線吸収 (4.2 K)

② $\alpha\text{-YbAl}_{0.986}\text{Fe}_{0.014}\text{B}_4$

$\alpha\text{-YbAl}_{0.986}\text{Fe}_{0.014}\text{B}_4$ において、Fig 4-33 が 0 T、Fig 4-34 の 25 T での X 線吸収スペクトルとなる。2つのグラフから大きな変化は見られないが差分スペクトルである Fig 4-35 から 3 価成分の増加、2 価成分の減少が見られる。このことから磁場によって価数が増えることがわかる。また 2 価(8944 eV)に対応するエネルギーを固定した時の X 線吸収の磁場依存性が Fig 4-36 である。この図から約 16 T 程度で X 線吸収強度の減少が見られ、価数が 3 価方向に増加したことがわかる。また 2 価(8951 eV)での X 線吸収のグラフが Fig 4-37 であり同様に強度の増加が見られる。

スペクトルから価数を求めたものが Fig 4-38 である。この価数は 0 T と 25 T の価数を求め、それをエネルギー固定の測定結果から 3 価と 2 価での磁場依存性のグラフから求めている。25 T での価数の変化は約 0.002 程度である。

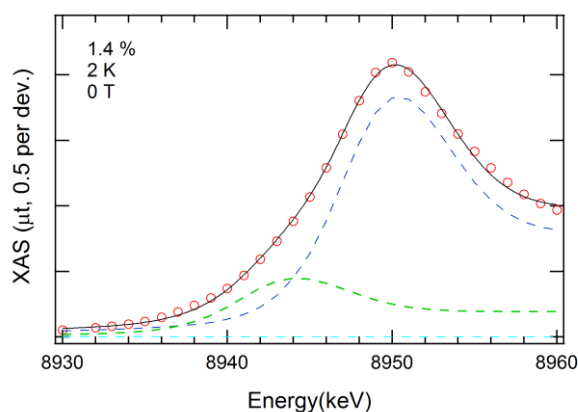


Fig 4-33 $\alpha\text{-YbAlB}_4(\text{Fe } 1.4 \%)$ の X 線吸収スペクトル(0 T)

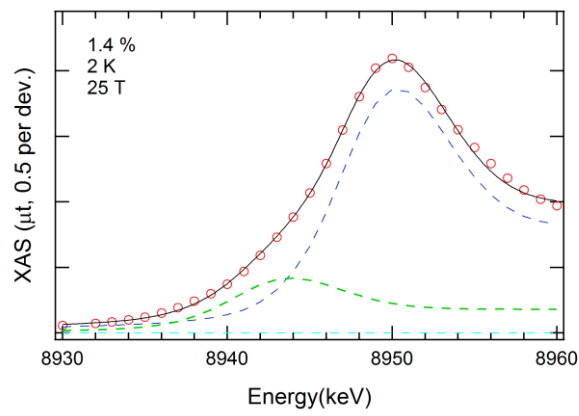


Fig 4-34 α -YbAlB₄(Fe 1.4 %) の X 線吸収スペクトルの磁場依存性(25 T)

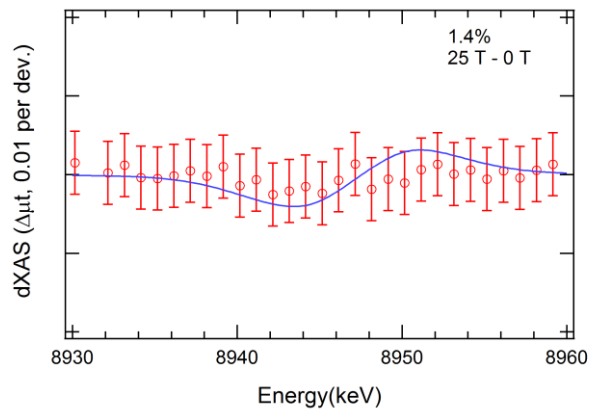


Fig 4-35 α -YbAlB₄(Fe 1.4 %) の X 線吸収スペクトルの磁場依存性の差分スペクトル

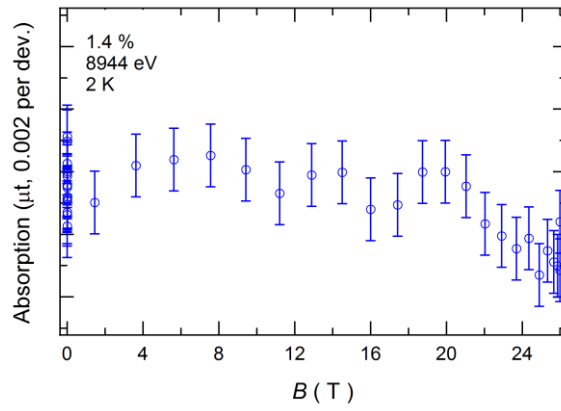


Fig4-36 α -YbAlB₄ (Fe 1.4 %) の 2 価(8944 eV)での X 線吸収 (2 K)

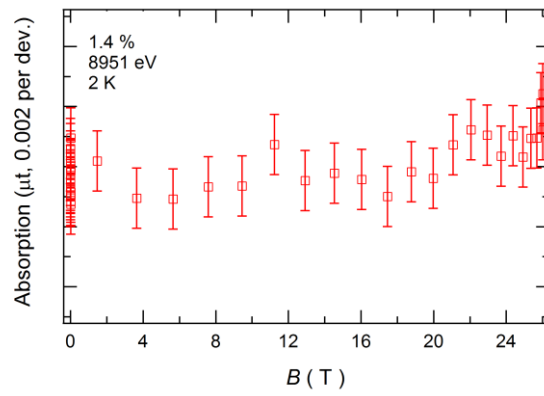


Fig 4-37 α -YbAlB₄ (Fe 1.4 %) の 3 価(8951 eV)での X 線吸収 (2 K)

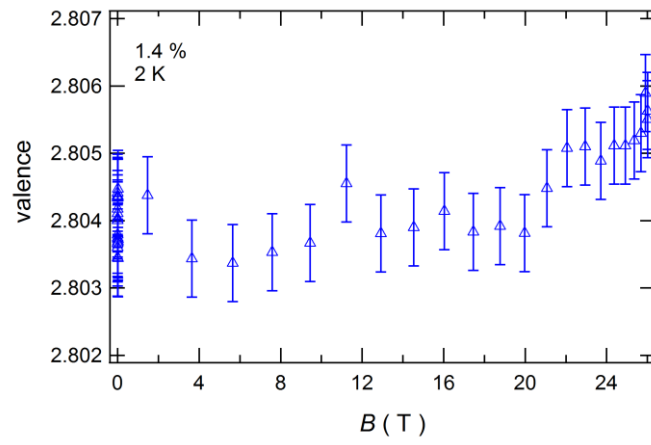


Fig 4-38 α -YbAlB₄ (Fe 1.4%) の価数の磁場依存性

③ $\alpha\text{-YbAl}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{B}_4$

$\alpha\text{-YbAl}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{B}_4$ において、Fig 4-39 が 0 T、Fig 4-40 の 25 T での X 線吸収スペクトルとなる。2つのグラフから大きな変化は見られないが差分スペクトルである Fig 4-41 から 3 価成分の増加、2 価成分の減少が見られる。このことから磁場によって価数が増えることがわかる。30 T までの 2 価(8944 eV)での X 線吸収の磁場依存性でも磁場によって減少が見られ(Fig 4-42)、矛盾はない。

スペクトルから価数を求めたものが Fig 4-43 である。この価数は 0 T と 25 T の価数を求め 2 価の磁場依存性のグラフから求めている。25 T での価数の変化は約 0.002 程度である。

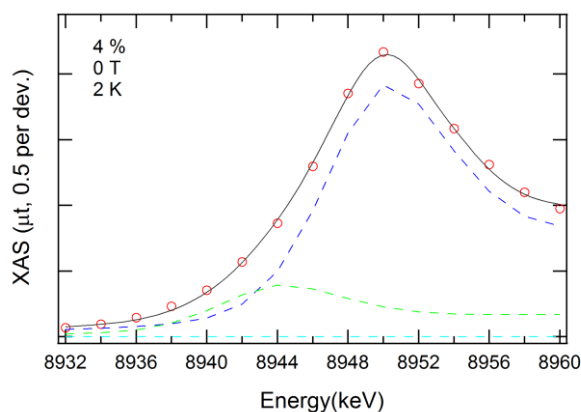


Fig 4-39 $\alpha\text{-YbAlB}_4(\text{Fe } 4\%)$ の X 線吸収スペクトル(0 T)

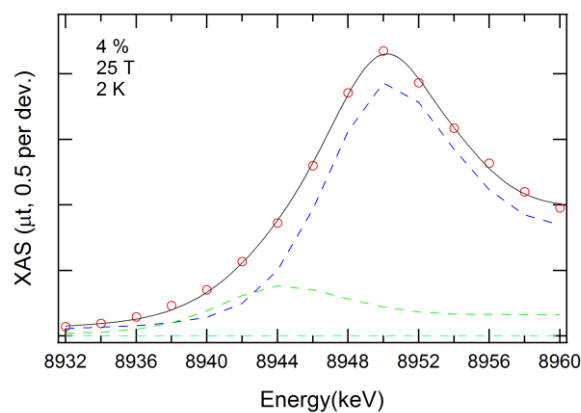


Fig 4-40 $\alpha\text{-YbAlB}_4(\text{Fe } 4\%)$ の X 線吸収スペクトル(30 T)

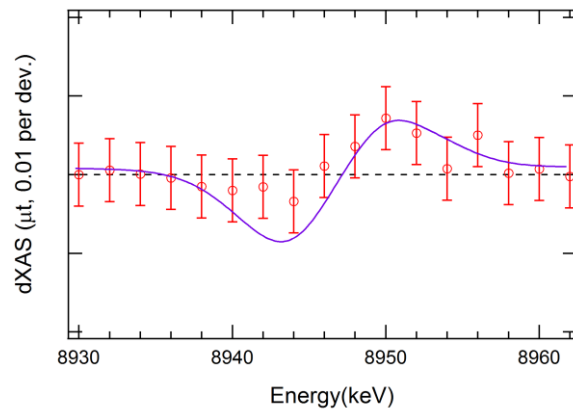


Fig 4-41 α -YbAlB₄(Fe 4%) の X 線吸収スペクトルの磁場依存性の差分スペクトル

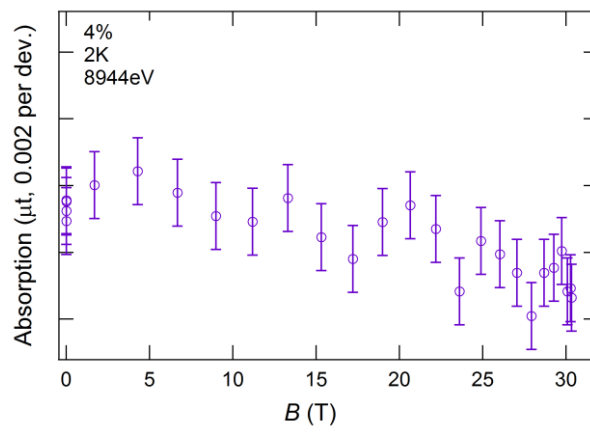


Fig 4-42 α -YbAlB₄(Fe 4%) の 2 価(8944 eV)での X 線吸収 (2 K)

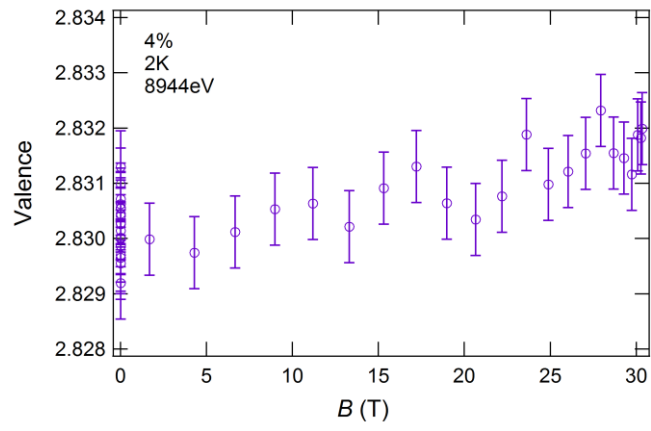


Fig 4-43 α -YbAlB₄ (Fe 4%)の価数の磁場依存性

④ $\alpha\text{-YbAl}_{0.885}\text{Fe}_{0.115}\text{B}_4$

$\alpha\text{-YbAl}_{0.885}\text{Fe}_{0.115}\text{B}_4$ において、Fig 4-44 が 0 T、Fig 4-45 の 25 T での X 線吸収スペクトルとなる。2つのグラフから大きな変化は見られないが差分スペクトルである Fig 4-46 から 3 価成分の増加、2 価成分の減少が見られる。このことから磁場によって価数が増えることがわかる。このことは前述のエネルギー固定の測定で矛盾がない。また 2 価(8944 eV)固定測定の Fig 4-47 からわかる。また変化する磁場は 25 T 程度である。

スペクトルから価数を求めたものが Fig 4-48 である。この価数は 0 T と 40 T の価数を求め 2 価の磁場依存性のグラフから求めている。40 T での価数の変化は約 0.018 程度である。

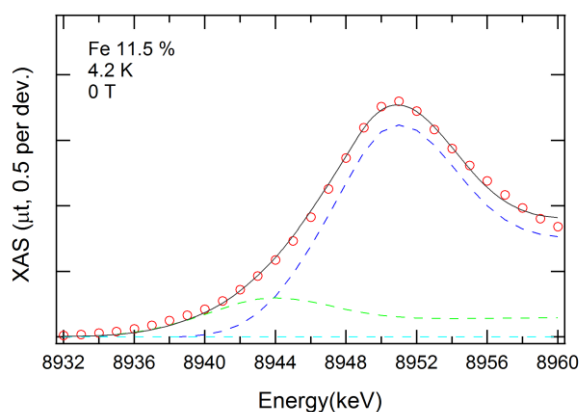


Fig 4-44 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ (Fe 11.5 %) の X 線吸収スペクトル(0 T)

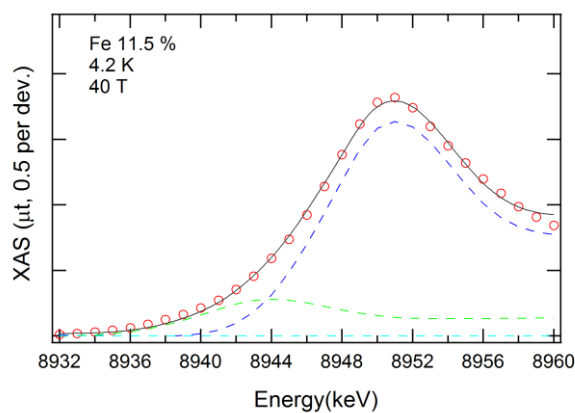


Fig 4-45 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ (Fe 11.5 %) の X 線吸収スペクトル(40 T)

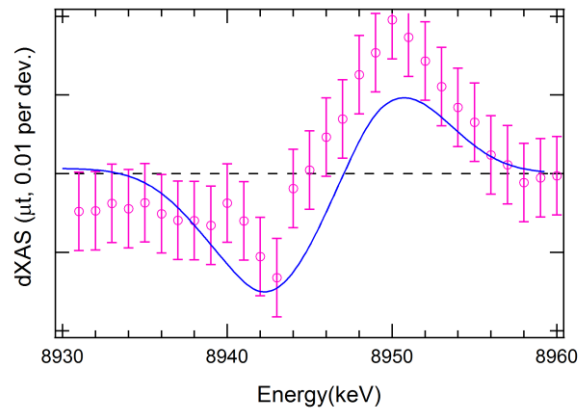


Fig 4-46 α -YbAlB₄(Fe 11.5 %)の X 線吸収スペクトルの差分

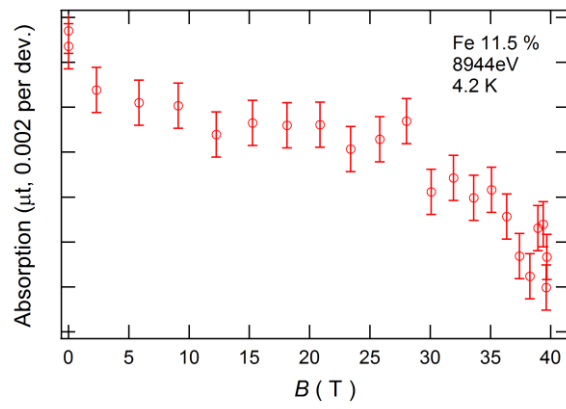


Fig 4-47 α -YbAlB₄(Fe 11.5%)の 2 価 (8944 eV)の X 線吸収(4.2 K)

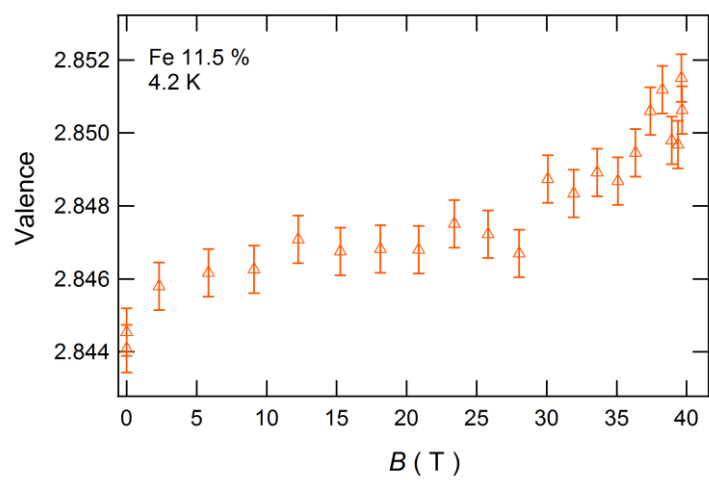


Fig 4-48 α -YbAlB₄(Fe 11.5 %)の価数の磁場依存性

4-3-3 XMCD の強磁場測定

ここからは強磁場における X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定結果について示す。XMCD は放射光 X 線の右回り円偏光と左回り円偏光を用いてその左右円偏光での吸収差分である。終状態のスピンや軌道磁気モーメントに相当する磁気偏極を見ることができる。例えば 8950 eV で行えば、 Yb^{3+} の磁気モーメントの情報(磁化)を得ることができる。XAS で価数選別し、XMCD でその磁気状態を見ることができる。 YbAlB_4 では磁性を担う Yb^{3+} の磁場による変化の有益な情報を得られると考えられる。

Fig 4-49 は $x = 0.014$ の 25 T での XMCD である。グラフには 8.950 keV 付近の正のピークと 8.938 keV 程度に負のピークが観測されている。8.950 keV のピークは 3 価に対応し Yb の磁気モーメントを観測したと考えられる。低エネルギー側の負のピークとして 2 価が考えられるが、2 価成分は磁気モーメントを持たないため、XMCD でピークを観測することはない。よって低エネルギー側において観測されるピークは $2p \rightarrow 4f$ の四重極遷移が考えられる。通常四重極遷移は X 線吸収の寄与が小さいため観測されないが、XMCD で観測される場合がある。例としては YbAgCu_4 においても同様のピークが観測される。しかし YbAgCu_4 と比べて四重極遷移ピークが大きい。

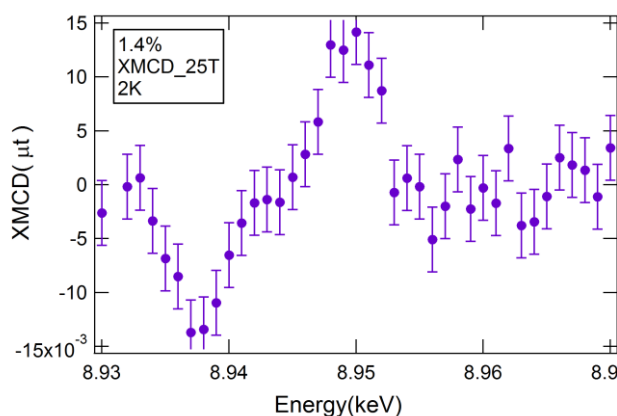


Fig 4-49 $\alpha\text{-YbAlB}_4(\text{Fe } 1.4\%)$ の XMCD

また 8951 eV における XMCD の結果を Fig 4-50 に示す。これは 3 価のモーメントに対応し磁化の信号を示す。結果はほぼ直線的なグラフとなり、磁化測定の結果と似た振る舞いを示す。

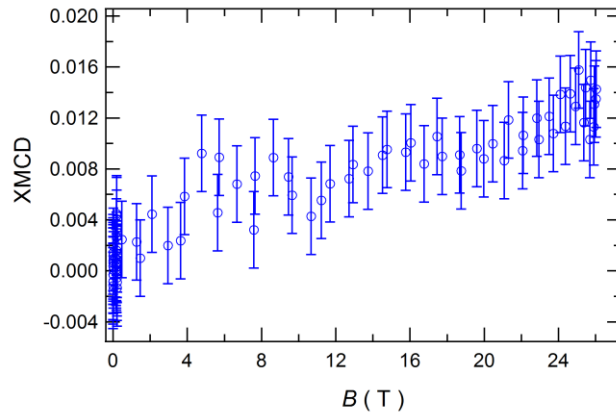


Fig 4-50 α -YbAlB₄(Fe 1.4 %) の 8951 eV での XMCD

同様に $x = 0.04$ の XMCD の結果を Fig 4-51 に示す。 $x = 0.04$ でも負のピークが観測されているが、 $x = 0.014$ に見られる 3 価(8951 eV)ピークは小さい。

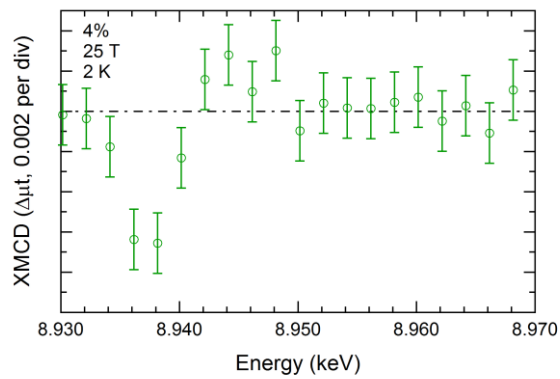


Fig 4-51 α -YbAlB₄(Fe 4 %) の XMCD

第5章 考察

ここでは磁化測定、X線吸収測定の結果からそれぞれ考察を行い、最後に2つを合わせて考えられる予想を述べる。

磁化測定の結果をまとめたのが Fig 5-1、 dM/dH の結果をまとめたのが Fig 5-2 である。また 95 T までの測定の結果が Fig 5-3 である。

磁化曲線の形は低磁場領域ではパウリ常磁性的な磁場に対して比例する振る舞いを示すが、それぞれの磁場で傾きの変化が観測されている。この変化は dM/dH に似た形をそれぞれ B1, B2, B3 とし $x=0$ のみ見られる変化を B* とした。

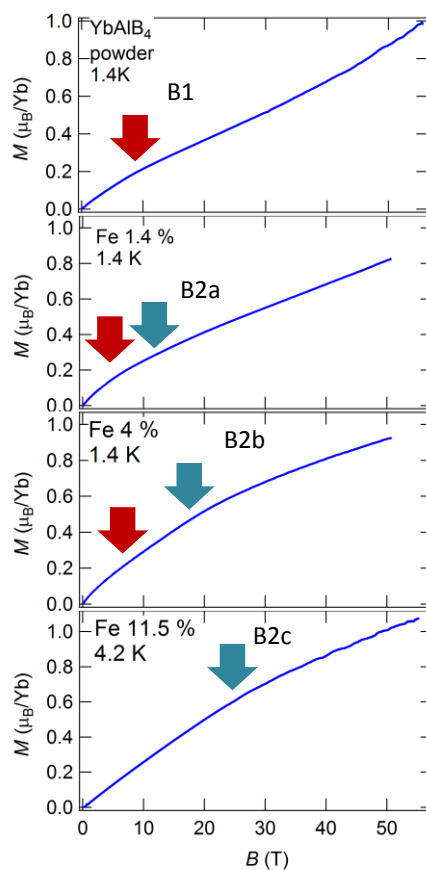


Fig 5-1 磁化測定のまとめ

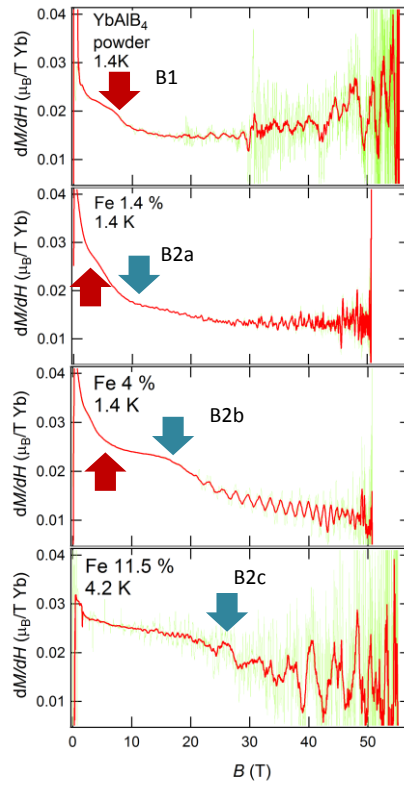


Fig 5-2 dM/dH のまとめ

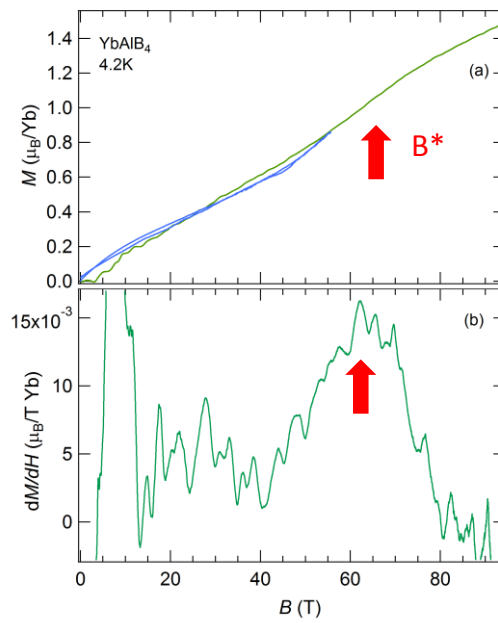


Fig 5-3 YbAlB₄ の 95 T までのまとめ

5-1 磁化の値

磁化の値は 50 T において $x = 0$ で $0.85 \mu_B/\text{Yb}$ 、 $x = 0.014$ で $0.82 \mu_B/\text{Yb}$ 、 $x = 0.04$ で $0.9 \mu_B/\text{Yb}$ 、 $x = 0.115$ は $1 \mu_B/\text{Yb}$ となっている。このことは x が増加することで Yb 価数が大きくなり、磁化モーメントが出やすくなったためだと考えられる。Fe ドープに対しての価数変化は 0.01 のオーダーの変化であるため、磁化の値の変化も微小な差であるのは妥当だと考えられる。

$x = 0$ では 95 T で 1.4 と Yb^{3+} の飽和磁化である $4 \mu_B/\text{Yb}$ とくらべて小さい。このことは強い価数揺動によって磁化が磁場に対して鈍感で 95 T 程度でも飽和磁化まで到達しなかったと推測できる。前述の予備実験で YbInCu_4 、 YbAgCu_4 は 80 T までに飽和し磁化は $4 \mu_B/\text{Yb}$ に達する。しかし YbAlB_4 においてはそこに飽和傾向がない。これは YbAlB_4 の価数が $\text{Yb}^{2.75+}$ と大きく揺動しているため磁場に対して鈍感であると考えられる。

また YbAlB_4 はその組成から Yb^{3+} の全運動量が $J = 7/2$ ではなく $J = 5/2$ であるという予測がある。 $J = 5/2$ は Ce と同じなので仮に Ce と同じ飽和磁化となるとすれば、 $15/7$ である。仮に 80 T からの傾きで伸びていくと、約 170 T 程度と予測できる。

5-2 低磁場での変化 (B1)

B1 は $x = 0.115$ 以外で見られ、5 T 以下の比較的低磁場側で見られる。これは以前の研究からも発見されており、磁化測定の妥当性を示している。この領域での傾きの変化については、様々な議論があり前述のように価数のクロスオーバー、リフシツツ転移、 f 電子の局在化などが挙げられている[5]。しかし本研究の X 線吸収スペクトルの測定からはこの領域では価数の変化は測定出来なかった。我々の測定では価数が 0.001 以下の変化を測定することは難しいため、完全に変化していないとは言いがたいが、少なくとも価数がこの領域で大きな役割を果たしているとは言えないと考えられる。そのためリフシツツ転移や f 電子の局在化が候補である。

リフシツツ転移を起こす YbRh_2Si_2 では転移磁場において比熱、電気抵抗に大きな変化が見られるが[42]、現在 YbAlB_4 ではそのような報告はされていない。またが一般的にはリフシツツ転移と価数の変化には相関はないと思われるが、フェルミ面の変化によって電子状態が変わり価数の変化に繋がってもおかしくはない。実際リフシツツ転移を起こす CeRh_2Si_2 では価数の変化が観測されている[41]。そのため f 電子の局在化の可能性が高いのではないかと考えられる。

よって B1 は磁場によって f 電子の局在化が起こり、ゼーマンエネルギーの効

果と近藤効果のエネルギースケールが一致し、近藤効果が抑制されたのではないかと考えられる。 YbAlB_4 は重い電子系としてのスケールが 8 K であることから磁場が数 T 程度で同じエネルギースケールであり、妥当である。 $x = 0.115$ で見られないのは Fe ドープによって反強磁性秩序となり、性質が異なりこの効果が抑制されていると考えられる。またこの点は温度が 4.2 K では消えている。よって温度が上昇することでこの効果が抑制されたと考えられる。

5-3 B2 について

B2 は傾きの変化とともに価数の変化が見られる点である。価数変化は $x = 0.014$ で比較的シャープに見られるが、 $x = 0.04$ では比較的ばらつきがありなだらかに変化しているようにも見える。また $x = 0.115$ は比較的シャープでそれぞれの物質で相が違ふことから B2a, B2b, B2c とする。

B2a では価数の変化があることから、量子臨界点を通ったため価数の変化が観測されたと考えられる。一方で、磁化にはメタ磁性が見られないが、もともと磁化信号が小さくまたパウダーのため、モーメントのない ab 軸の情報も混じり見えづらくなっている可能性がある。しかし X 線用の試料は作成の際、配向を行っているため、この価数変化による臨界点を見ることが出来たのではないかと考えられる。

B2b においては元々反強磁性秩序であるため、量子臨界点はすでに通ってしまっている。そのため価数クロスオーバーによる変化ではないのではないかと考えられる。他の原因として考えられるのはリフシツツ転移である。ここでフェルミ面の再構築が起こりバンドの形が変わったことで傾きに変化が生じ、そのフェルミ面の変化が電子状態変化の結果として価数変化として現れていると推測する。メタ磁性のような鋭いピークはないが、折れ曲がりがあり、電子状態の変化と関係していると考えられる。似た現象として、同じ反強磁性でリフシツツ転移が起こる Fig 5-5 に示すように、 CeRh_2Si_2 のは磁場によって価数が変わることが測定されている[44]。

B2c は B2b と同様の機構である可能性がある。しかし比較的価数の変化が鋭いため違う別の機構である可能性もある。実際、 $x = 0.04$ と $x = 0.115$ では反強磁性秩序であるが異なる性質を持っている。反強磁性転移温度も $x = 0.115$ が約 10 K と他の物質と比べ大きいことから磁場によるエネルギースケールのにも比較的高い 20 T 程度の磁場で変化が起きたと考えることもでき B1 と同様な機構である可能性もある。しかし価数が増えているため矛盾がある。リフシツツ転移と f 電子の局在化が同時に起こっているというようなこともあるかもしれない。

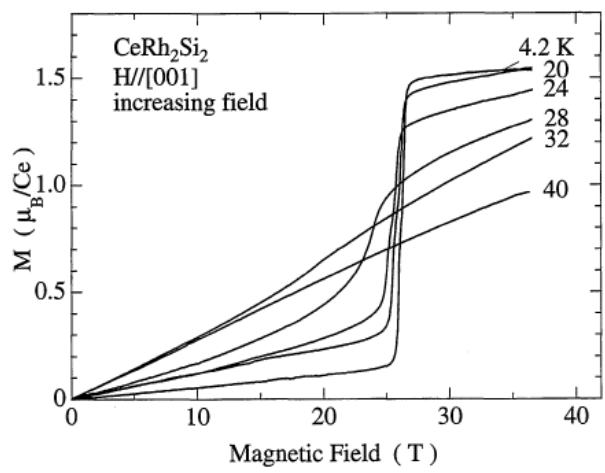


Fig 5-4

CeRh₂Si₂ の磁化曲線[43]

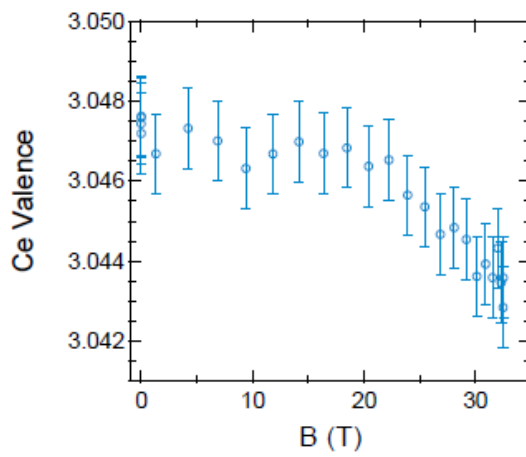


Fig 5-5

CeRh₂Si₂ の価数変化[44]

5-4 B*について

α -YbAlB₄の95 Tまでの磁化測定において観測されたメタ磁性は55 Tまでの測定における45 T程度での dM/dH の増加傾向などから妥当性がある。 $x = 0.014$ で価数が増えているにもかかわらず $x = 0$ では40 Tまで変化しないことを考えると、この65 Tでのメタ磁性は量子臨界点を通過したのではないかと考えられる。このメタ磁性の形は価数の量子臨界性を示す YbAgCu₄ の磁化曲線との類似しており、メタ磁性と価数転移が起きていると考えられる。もう一つの根拠として β -YbAlB₄ の磁場における価数測定の結果[41]で、低温では価数が増えないが、40 K では価数が増え40 T で約 0.01 程度の価数変化がある。これは価数変化を示す Fig 5-5 の温度-磁場相図からもわかり、高温で価数変化する磁場が小さくなるのがわかる。逆に低温では価数変化が見える磁場が大きいため40 Tまでの測定では観測できなかったのではないかと考えられる。

この価数変化は測定が困難であるが、他の価数転移を伴うメタ磁性を示す YbInCu₄, YbAgCu₄ から見積もることができる。まず価数の変化量がメタ磁性で増加した磁化の量に比例すると仮定するとメタ磁性のピークのはじめから終わりまでの面積 ΔM と価数転移前後の価数の差 Δv とすると $t \Delta v / \Delta M$ の値はほぼ同じになると考えられる。実際、YbInCu₄, YbAgCu₄ では共に $\Delta v / \Delta M \sim 0.06$ となり信頼性があると考えられる。そして α -YbAlB₄ で ΔM をかけることで価数を見積もると約 0.01 の変化となる。かなり荒い見積もりであるが、実際 x を変えた物質においてそのオーダーでの価数変化があるため大きく外れた予想ではないのではないかと考えられる[45]。

量子臨界現象の磁場効果 ($x = 0$ から $x = 0.014$ まで)

Fig 5-6 は 100 T までの磁化測定と価数変化の点をプロットしたものである。

本研究では前述の考察から $x = 0$ の 65 T で、 $x = 0.014$ が 10 T 程度で量子臨界点を通過したと仮定する。1.4 % という微量で大きく臨界点が移動することから量子臨界点は Fe 濃度に大きく依存すると考えられる。Fig 1-20 で示されたようにそれぞれの試料には濃度にエラーバーがあり、完全にその濃度のサンプルとは限らず例えば 0.001 のオーダーではズレが生じ、それが臨界点を移動させている。今回測定されたサンプルは粉状にし、質量を稼ぐために何個もの試料を用いているため濃度が変わっていると考えられる。量子臨界現象が測定された測定は単結晶で測定されているため濃度のずれは最小限に抑えられる。

仮に $x = 0.014$ ちょうどが量子臨界点に位置していたとすると、Fe 濃度のわずかな揺らぎのため今回測定された物質は $x = 0.014$ にわずかに達していない物質

で、磁場によって量子臨界点が磁場によって誘起された可能性がある。極めて微小な濃度の違いが磁場依存性に大きな変化を示しているだと考えられる。 $x = 0.014$ が磁場によって量子臨界点を通ったとする根拠のとして XMCD の結果も挙げられる。前述の結果で Yb^{3+} に対応する 8950 eV のピークと $2p \rightarrow 4f$ 遷移の四重極子遷移が見られる。通常この遷移は寄与が小さいため無視されるが今回測定した $x = 0.014$ 、 $x = 0.04$ では良く見ることができる。しかし問題は 8950 eV のピークで $x = 0.04$ はとても小さい。 $x = 0, 0.115$ は本研究では時間の問題で測定できていないが、以前 $\beta\text{-YbAlB}_4$ で 5 K で測定されており $x = 0.04$ と同じような形である (Fig 5-7)。 $\beta\text{-YbAlB}_4$ も量子臨界点にあると考えられているが比較的低磁場で臨界点を超えてしまったか、なんらかの揺らぎで $x = 0.04$ と同様の状態になってしまい、 $x = 0.014$ に見られる臨界点に見られると考えられる形にならなかったと考えられる。

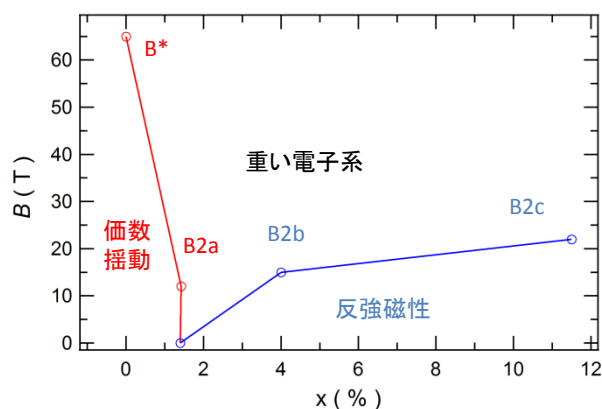


Fig 5-6 Fe ドープ量と価数変化磁場

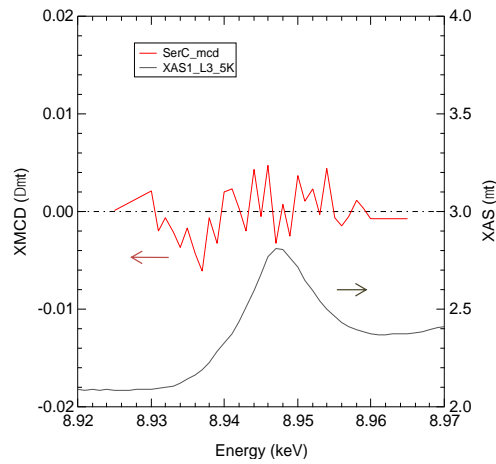


Fig 5-7

β -YbAlB₄ の XMCD

x = 0.04, 0.115 での磁場効果

x = 0.04, 0.115 では反強磁性秩序となるため、磁化曲線はパウリ常磁性的な直線となる。しかしある磁場で傾きが変化し、同時に価数の変化が測定される。しかし量子臨界点との位置関係は Fig 5-8 のようになっていると考えられ、前述の量子臨界点の磁場による変化という機構からは外れると考えられる。

この理由として考えられる機構としてはリフシツ転移が挙げられ、CeRh₂Si₂ の磁化においても磁化曲線に同様の振る舞いが見られ[43]、実際に転移磁場に対応した価数の減少が見られる。このことから反強磁性秩序を示す x = 0.04, 0.115 では磁場によって反強磁性の制御とリフシツ転移が起こり、フェルミ面の変化が起こり、電子状態の変化が間接的に価数の変化として観測されることが考えられる。

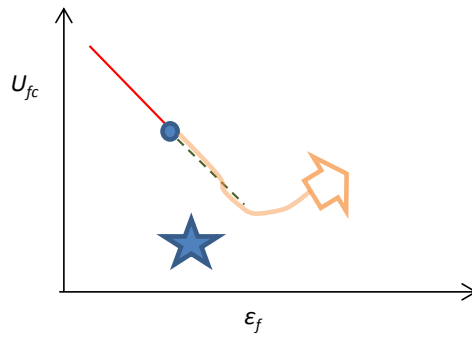


Fig 5-8

予想される $x = 0.04$ 、 $x = 0.115$ の量子臨界点との位置関係
 青星が予想される位置で青丸の量子臨界が磁場で移動してもクロスオーバー線が横切らないのでこの機構での価数変化はない

第6章 結論と今後の課題

6.1 結論

本研究では α -YbAl_{1-x}Fe_xB₄ ($x = 0, 0.014, 0.04, 0.115$) に対して低温、強磁場における磁化測定と SPring-8 での X 線吸収スペクトル測定から価数の見積もりを行った。磁化測定はパルスマグネットによる誘導法で測定し、非破壊型パルスマグネットでは 55 T まで、破壊型一巻きコイル法では 100 T まで測定を行った。SPring-8 では非破壊小型マグネットで最大 40 T までの磁場で測定を行った。

$x = 0$ において磁化曲線の傾きにいくつかの変化が見られ、65 T でメタ磁性を示唆する結果を得た。また 40 T までの測定では価数変化が見られないことから 65 T のメタ磁性は量子臨界点に到達したと推測した。また 95 T での磁化の値は 1.4 と予想される Yb³⁺ の飽和磁化である 4 よりも小さい値で磁化を飽和させるにはより高い磁場が必要であることがわかった。

$x = 0.014$ は量子臨界点に近いと予測されている物質であるが、磁化測定でメタ磁性は発見出来なかった。しかし磁化曲線の傾きの変化が 10 T 付近で観測され、また同じ磁場で価数の変化が観測された。そのため 10 T が量子臨界点であると考えられる。試料のセットアップや精度の関係から、測定した $x = 0.014$ 試料は仮に 1.4% が量子臨界点 (QCP = 0 T) ちょうどに位置すると仮定すると $x = 0.014$ 以下の濃度となっていると考えられる。

以上のことから、微小に 1.4 % 以下の濃度という少量で 70 T から 10 T に量子臨界現象があることになり、微小の濃度変化で臨界点が大きく変化するのではないかと推測される。

また $x = 0.014$ で X 線円二色性 (XMCD) の測定結果において、他の物質では 3 価に対応する 8.950 keV でピークが見えないが、 $x = 0.014$ では他の物質と違い大きなピークが観測された。このことから $x = 0.014$ は電子状態が他の物質と比べて大きく異なっていることが示唆される。

$x = 0.04, 0.115$ では反強磁性秩序となるため、磁化曲線はパウリ常磁性的な直線となる。しかしそれぞれの物質で磁化曲線の傾きの変化が観測された。また価数が $x = 0.04$ で 15 T 程度、 $x = 0.115$ で 22 T 程度での変化となり Fe ドープ量で磁化の傾きの変化が観測される磁場の値が大きくなることがわかった。この磁化曲線の変化の起源としては YbRh₂Si₂ に見られるようなリフシツ転移であると考えられる。ここではフェルミ面の変化が起り、電子状態の変化が価数の変化として観測されると考えられる。

6.2 今後の課題

本研究での結果から今後の課題を記す。

磁化の信号と強磁場磁化測定開発

YbAlB_4 は磁化の信号が小さいため、より小さい信号磁化の信号を拾うことのできる磁化プローブの開発が必要である。一巻きコイル法では装置由来のノイズが大きく、磁化の信号が小さい試料ではノイズに負けてしまう。またパルスマグネットのプローブにおいてもピックアップコイルの工夫なども必要である。また金属試料であり、 $x = 0$ 以外は磁場が比較的小さい 25 T 以内に特別な点があるため超伝導マグネットでも微細な測定も有効であると考えられる。それによって、 B^* がメタ磁性かどうかを知ることができると考えられる。

また縦型一巻きコイル法では現在 120 T 程度まで測定が可能であるが、 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ の飽和は 170 T 程度であると予想しているためその領域までの磁化測定技術の開発も重要である。方法としてコイルの径を小さくすること、電磁濃縮法^[1]などが挙げられる。しかし一巻きコイルの径が小さいとクライオスタットのスペースが小さくなることになり、スペースの問題があり困難である。また電磁濃縮法は一回の測定しか行えないので 2 回の測定を必要とする誘導法とは相性が良くない、また金属試料であるので誘導起電力の問題もある。

$\alpha\text{-YbAlB}_4$ のメタ磁性での価数変化

$\alpha\text{-YbAlB}_4$ の 65 T のメタ磁性と同時に価数に変化しているかは興味深い、現在の技術では困難である。例えば、SPRING-8 においてパルスマグネットか一巻きコイル装置が導入されるようなことがあれば測定が可能であると考えられる。

量子臨界点の濃度依存性

量子臨界点が濃度に敏感であるという推測を確かめるには、 $x = 0$ から $x = 0.014$ までの細かい濃度で同様の実験を行う必要がある。濃度が小さい時に転移磁場が大きく、徐々に小さくなっているようなことがあればこの推測に説得力が増す。今後の研究のテーマの一つになると考えられる。

SPRING-8 装置開発

上記の研究のためには SPRING-8 での測定可能な磁場をより強磁場にする必要が

ある。現在の常用最高磁場が 40 T であるので、今後の研究ではより高い磁場測定用のマグネット作成に取り組む必要がある。より多くの物質を測定する必要があるため実験の時短化にも取り組む必要がある。現在のマグネットでは1回の測定から次の測定のためのマグネット冷却に約 15 分程度必要で、一つの物質を一つの温度で測定するのに1日以上掛かってしまう。今後の課題の1つである。また現在は基本的に X 線吸収測定が主であるが、今後は発光、蛍光など他の有益な情報を得られるような測定も行えるような挑戦も行いたい。

極低温測定

$x = 0.04, 0.115$ はフェルミ面の変化が重要であると考えられるため、今回の最低温度である 1.4 K 以下の低温での測定系を整える必要がある。

付録 近藤半導体の強磁場磁化測定

1. 近藤半導体

多くの近藤格子系物質は近藤温度 T_K 以下で金属的な振る舞いをする。しかし近藤効果、c,f 混成の具合によってはバンド構造にギャップを形成し、半導体的な振る舞いを示す物質が存在する。それらは近藤半導体または近藤絶縁体と呼ばれる。代表的な物質として SmB_6 、 CeNiSn 、 CeRhSb 、そして YbB_{12} 等が挙げられる。

近藤半導体の特徴としてバンドギャップが通常の半導体と比べて小さいこととキャリアの有効質量が大きいことが挙げられる。代表的な半導体である Si のバンドギャップは約 10000 K であり温度依存はないのに対して、近藤半導体のギャップは数 10~100 K 程度で 2 ケタほど小さく温度によってギャップの大きさが変わる。これは局在的な 4f 電子と伝導電子との c,f 混成がギャップ形成の起源であるためでありキャリアの有効質量が重くなる原因でもある。近藤半導体ギャップの大きさは電気抵抗の熱活性型エネルギーを用いて

$$\rho \propto \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)$$

からギャップの大きさ Δ を見積もることが出来る。主な近藤半導体のギャップの大きさを表に示す[8]。ギャップが温度依存をするためどの温度領域で求めるかで値が変わるため表は一応の目安である。

物質	ギャップの大きさ(K)
SmB_6	27
YbB_{12}	62
CeNiSn	14, 60
CeRhSb	28, 130

表 1 近藤半導体のギャップの大きさ

近藤半導体の磁化率は Fig 1-1 のようになり、近藤格子系と異なり特徴的なピークを持ち降温と共に減少する。近藤半導体ではエネルギーギャップが特性を決めているが、このピークを特性温度として考えるのも 1 つの目安となる。近

藤格子系では電子比熱係数 γ は近藤温度の逆数に対応するが、近藤半導体の場合低温でギャップが形成されキャリア数が減少するため降温とともに減少し最終的には0になる。

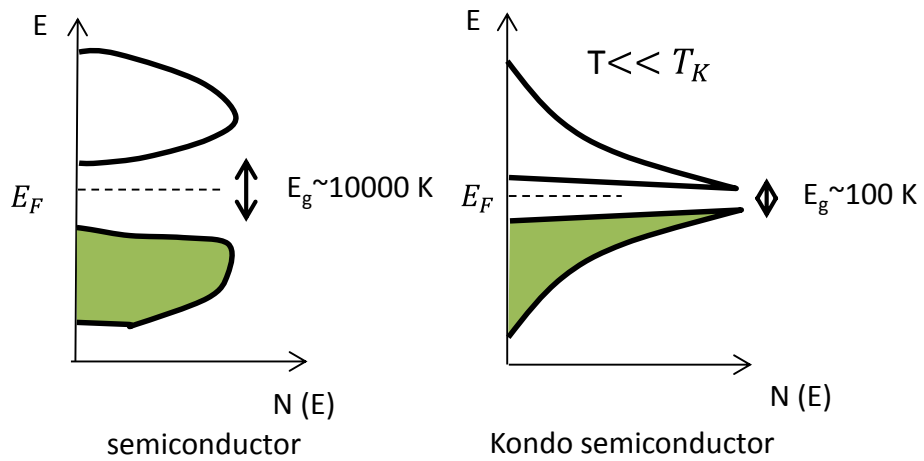


Fig 1-1

近藤半導体バンド形成と電気抵抗

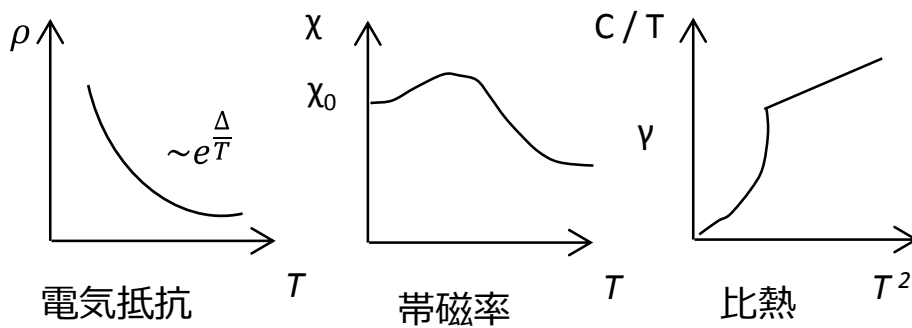


Fig 1-2 近藤半導体の基本物性

YbB₁₂

YbB₁₂ は 1983 年に笠谷らによってエネルギーギャップを伴う価数揺動物質として発見された。YbB₁₂ は UB₁₂ 型の結晶構造である。これは NaCl 型面心立方格子の Na サイトに Yb が Cl サイトに B₁₂ 分子が配列する。また XPS 測定によって、K での Yb 価数が 2.9 と測定されている[46]。

YbB₁₂ の磁化率の温度依存性は Fig 1-5 のようになっている[47]。170 K 以上の高温ではキュリーワイス的でキュリー温度は 79 K である。有効ボーア磁子 4.09 μ_B で Yb³⁺ の 4.54 μ_B と比べて少し小さい。これは Yb の価数が Yb^{2.9+} でわずかに 3+ からずれていることが関係しているためと考えられる。低温では 75 K にブロードなピークがあり低温で一定値になる。低温でキャリアが少ないことから金属のパウリ常磁性ではなく、ギャップ由来のバンプレック常磁性であると考えられる。

次に電気抵抗の温度依存性を Fig 1-6 に示す。電気抵抗は熱活性の温度変化を示し、7 K < T < 15 K と 15 K < T < 40 K の 2 つ温度領域で活性化エネルギー(エネルギーギャップ)を見積もられ、図のように $2\Delta_1 = 60$ K、 $\Delta' = 120$ K と求められた。この結果より Fig 1-7 のような 2 つのギャップを持つ状態密度の存在が提唱されている。

Fig 1-8 は低温での磁化測定と電気抵抗である。1.3 K において電気抵抗は磁場印加に伴い減少し 50 T 付近でゼロ磁場での値の 1 % 程度になる。磁化においても 50 T にメタ磁性が起こる。Fig 1-11 のように単結晶でより強磁場での実験も行われており、ヒステリシスが観測されている。これらのことから、c,f 混成によって形成されたバンドギャップが磁場によって消滅し、状態密度が変化し半導体—金属転移を起こすと考えられている。

またこの測定から飽和磁化と磁場の値が見積もられており、90 T で飽和し磁化の値は約 2.5 予想されている(Fig 1-9)。

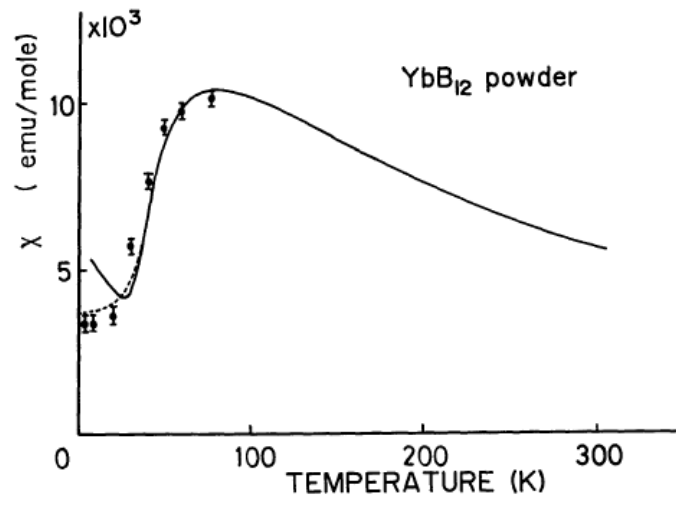


Fig 1-5 [47]より転記

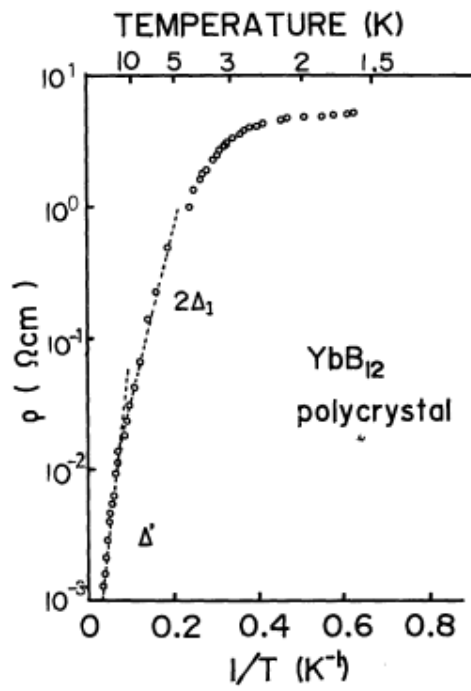


Fig 1-6 [47]より転記

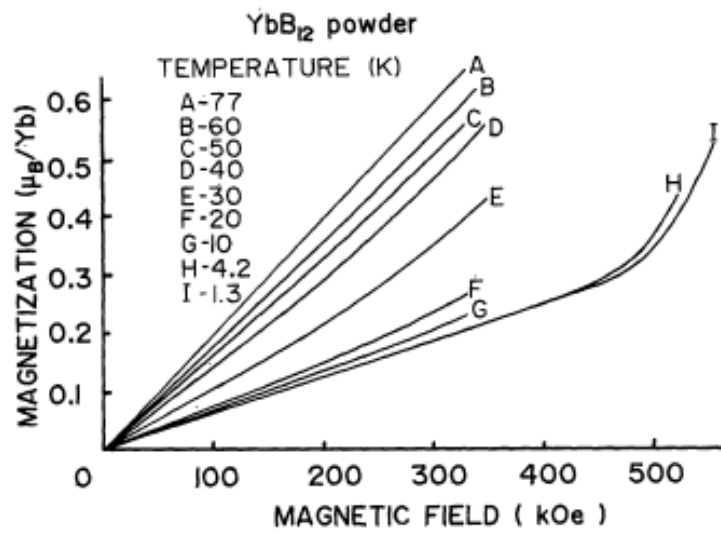


Fig 1-7 [47]より転記

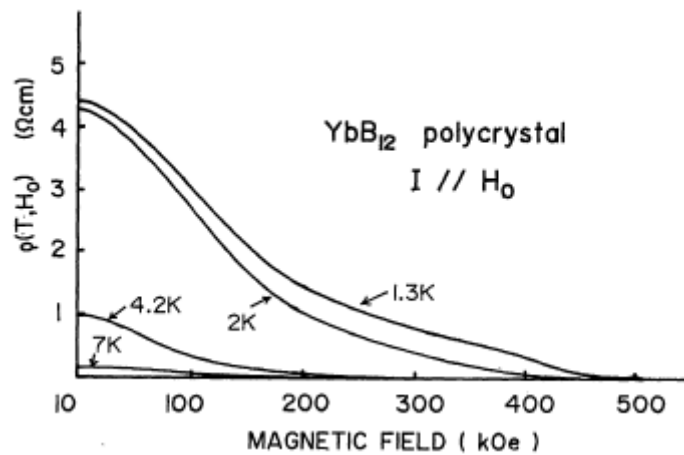


Fig 1-8 [47]より転記

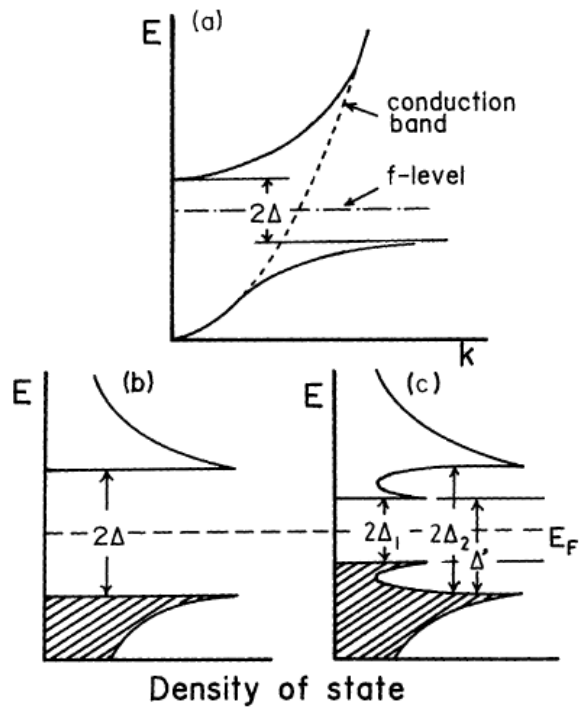


Fig 1-9 [47]より転記

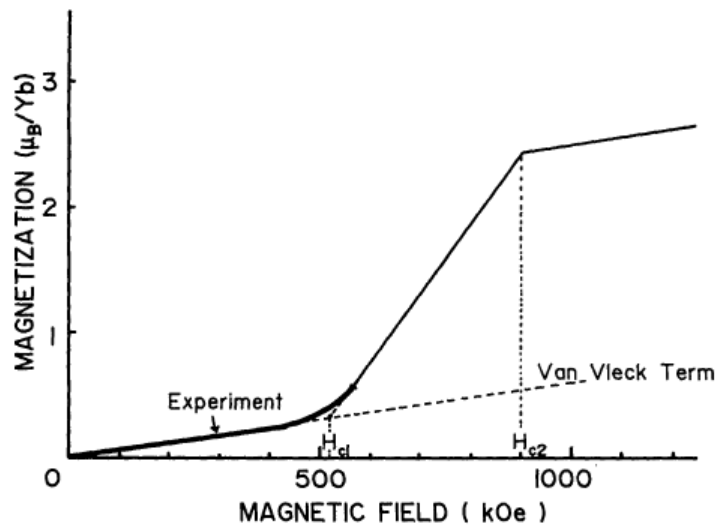


Fig 1-10 [47]より転記

佐宗らはこの物質において LDA+U 法によるバンド計算に基づき、d 電子からなる伝導バンドが **tight-binding** バンドで表されることがわかり、軌道縮退を考慮したモデルでギャップ形成の機構が明らかになった[48]。エネルギーギャップ近傍の伝導バンドは、Yb 原子上の 5d バンドは部分的に 2 重縮退（スピンを含めて 4 重縮退）を持つ。ここに 4 重縮退を持つ、4f 電子の Γ_8 軌道が混成することでギャップが開く。仮に 4f 電子の基底状態が 2 重縮退の Γ_7 軌道であった場合縮退した伝導バンドと混成してもギャップは開かない。ギャップが開くためには 4f 電子の縮退度が伝導電子の縮退度と等しいが、大きい必要がある。この結果からギャップの大きさが約 18meV であると計算された。

また YbB₁₂ はその c-f 混成効果の具合を調べるために、磁性イオンである Yb を非磁性の Lu で置換した物質の研究も多く行われている。Fig 1-11 は単結晶の Yb_{1-x}Lu_xB₁₂ の磁化測定、Fig1-12 は電気抵抗を表す[49]。まず x = 0 の結果から t 低磁場ではほぼ等方的であるが強磁場において YbB₁₂ は異方性が強い物質であることがわかる。次に x = 1/8 では<100>面ではメタ磁性が観測されなかった。また x = 1/4 ではメタ磁性が観測されなかった。

Lu 置換によって f バンドが少なくなり、バンドがフェルミ面近傍に作られ半導体から金属的になること、そしてこの系の混成には異方性あり、Lu 置換によって異方的にギャップを埋めることがわかった。

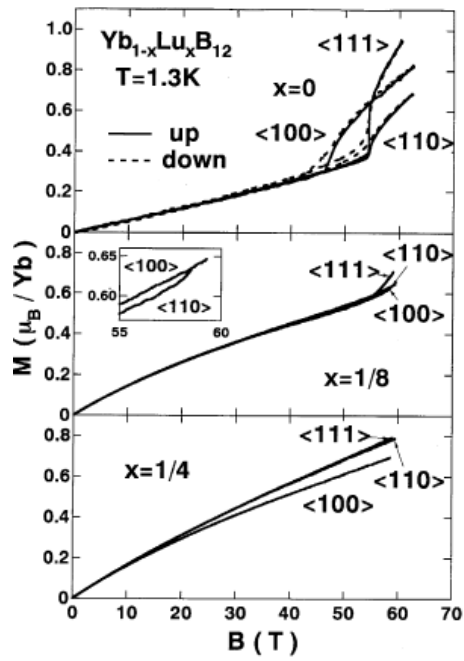


Fig 1-11 [49]より転記

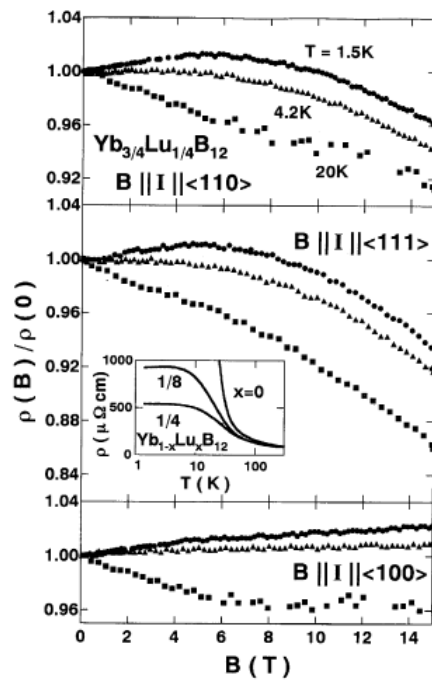


Fig 1-12 [49]より転記

SmB₆

SmB₆ は初めての近藤半導体として注目された物質であるが、最近になり Topological insulator であると予想され最近になり盛んに研究されている[50]。

Fig 1-13 は単結晶の磁化率、Fig 1-14 は電気抵抗である[51]。前述のとおり典型的な近藤半導体で低温において半導体的な振る舞いをする。また磁化率も高温ではキュリーワイス的な振る舞いを示し、低温で非磁性となる。極低温での増加は不純物の効果であり、実際は一定値となる。

Fig 1-15 は SmB₆ の圧力下での電気抵抗の温度依存性である[52]。約 60 kbar の圧力でギャップがつぶれ金属転移し、重い電子系となる。そのため YbB₁₂ と同様に磁場によってギャップを潰し、半導体—金属転移が期待される。

強磁場下での電気抵抗が Fig1-16[53]であり、約 90 T でギャップがつぶれ金属的になったという報告がある。しかし磁化測定の例はない。それは Ce や Yb と比べ、ランダ g 因子が 2/7 と小さいため磁化の値が小さく測定が困難であるためであると考えられる。

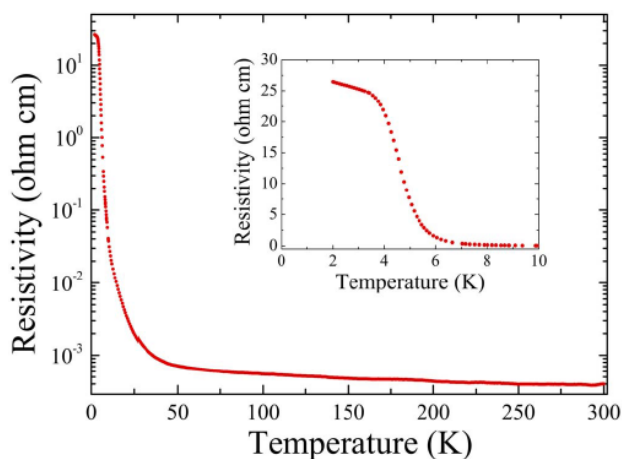


Fig 1-13 [51]より転記

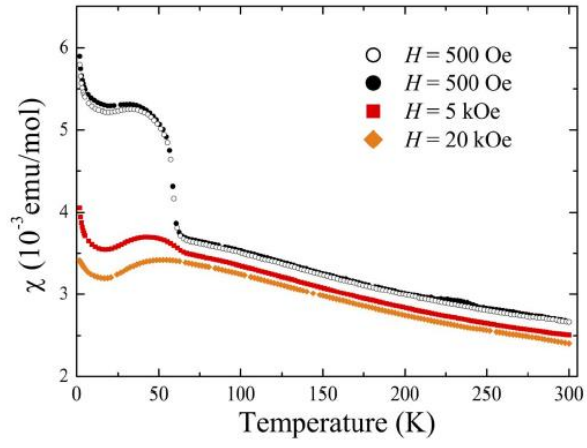


Fig 1-14 [51]より転記

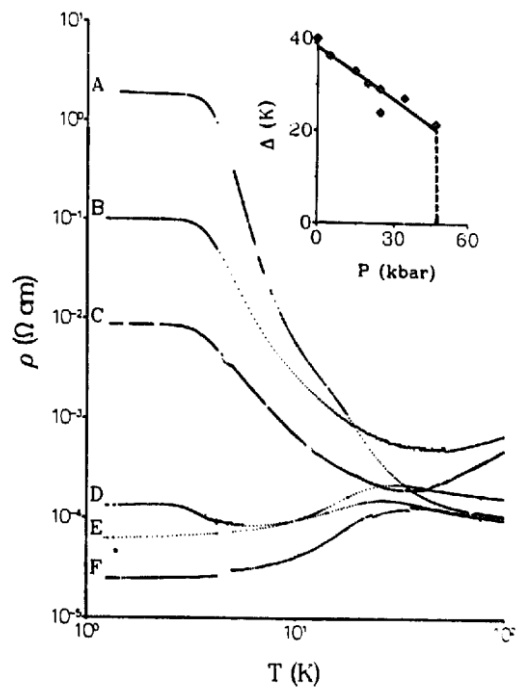


Fig 1-15[52]より転記

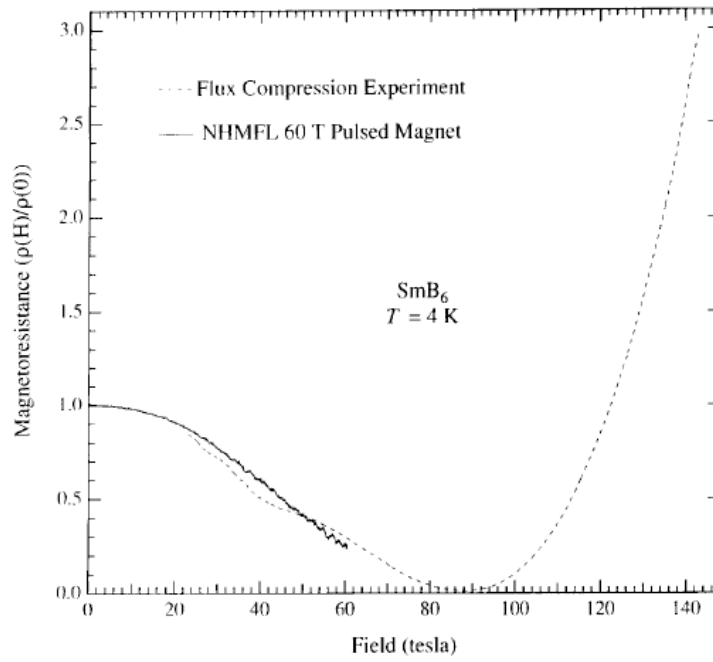


Fig 1-16 [53]より転記

2. 目的

近藤半導体のギャップは前述のとおり、磁場によって制御が可能である。強磁場の研究は多数行われているが、100 T を超える強磁場での研究はほとんど行われていない。

YbB_{12} においては、50 T 程度のメタ磁性があるがそれ以上の磁場において「2 つ目のギャップ」「飽和磁化の値」に興味が集まっている。その 2 つがわかることでバンド構造や結晶場の影響などがわかり、新しい知見が得られると考えられる。

SmB_6 は YbB_{12} と同様に磁場によってギャップが閉じ、半導体—金属転移があると考えられるが磁化においてメタ磁性が観測された例はない。

本研究の目的は YbB_{12} 、 SmB_6 の 100 T までの磁化測定を行い、強磁場領域での電子状態がどのようなになっているかを知ることである。

3. 実験方法

本論文の第 3 章に書いたパルスマグネットと縦型一巻きコイル法における低温での磁化測定を行った。

強磁場での金属転移後は電気抵抗が小さい金属であるので縦型一巻きコイル法では単結晶での測定が困難である。そのため試料は粉状にしてある。 YbB_{12} はとても固い物質であるため、粉状にするためにダイヤモンドで粉砕する。

4.実験結果と考察

YbB_{12} の縦型一巻きコイル法による108 Tまでの磁化測定の結果がFig 4-1で、 dM/dH はFig 4-2である。約50 Tでのメタ磁性が観測されヒステリシスが観測され、今までの研究と矛盾がない。また50 T以降の磁化曲線は55 Tまで磁化が伸び、それ以降傾きが小さくなりその直線のまま60 Tから108 Tまで伸びるといった結果となった。100 T程度で dM/dH にピークのようなものが見えるが、この測定法では磁場トップでは精度が低くなるため、このピークがノイズか本当の信号かは今の所わからない。磁化の値は108 Tで1.45程度である。メタ磁性後の磁化の増加は約1.1となる。予想では90 Tで飽和すると予想されていたが、その磁場では磁化の変化は見られなかった。この予想ではメタ磁性したあとの磁化曲線の傾きは一定としているが、実際は傾きが減少するのでメタ磁性後の磁化の増加が1.9になるにはより強磁場が必要であることがわかった。仮にこの傾きのままで増加するとすれば150 T程度の磁化測定が必要である。

SmB_6 の50 Tまでの磁化測定がFig 4-3となる。50 Tまでの磁化曲線は直線で傾きの変化は観測されなかった。これはバンドギャップが閉じないため、バンブレック常磁性的な直線となる。この磁場ではギャップが閉じないことがわかった。

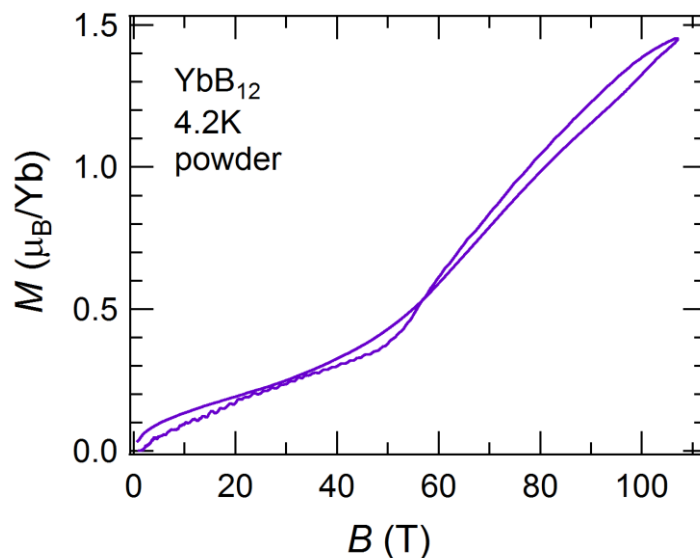


Fig 4-1 YbB_{12} の磁化測定

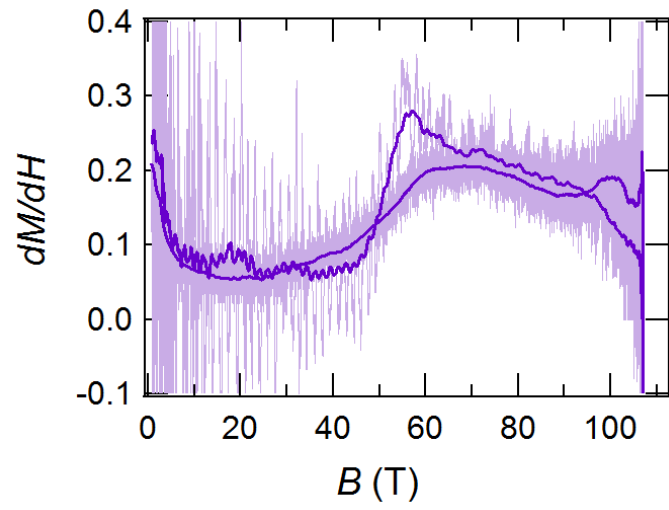


Fig 4-2 YbB₁₂ の dM/dH

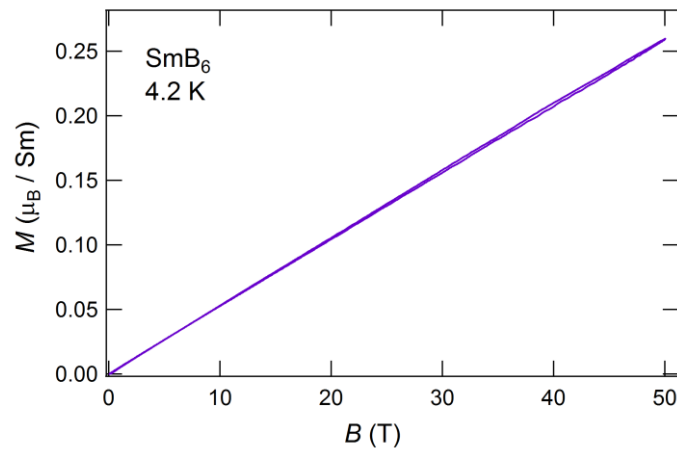


Fig 4-3 SmB₆ の磁化測定

参考文献

- [1]S. Doniach, *Physica. B* **91** (1977) 231.
- [2]M. Vojta, *J. Low Temp. Phys.* **161** (2010) 203.
- [3]S. Watanabe *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 104706.
- [4]Y. Matsumoto *et al.*, *Science* **331** (2011) 316.
- [5]久我健太郎, 博士論文 (2010)
- [6]M. Okawa *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 247201.
- [7]S. Watanabe and K. Miyake. *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010) 186403.
- [8]上田和夫、大貫惇睦 「重い電子系の物理」 裳華房
- [9]J. Kondo, *J Prog. Theor. Phys.* **32** (1964) 37.
- [10]J.P.Franck *et al.*, *Proc. Roy. Soc. A* **263**, (1961) 494.
- [11]P. Anderson, *Phys. Rev.* **124** (1961) 41.
- [12]K. Yoshida, *Prog. Theor. Phys.* **106** (1957) 893.
- [13]M.Ruderman and C. Kittel. *Phys. Rev.* **96** (1956) 99
- [14]T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16** (1956) 45.
- [15]K. Yosida, *Phys. Rev.* **106** (1957) 893.
- [16]固体物理 vol. 47 No. 11 521-535 (2012).
- [17]P. Gegenwart, *et al.*, *Physica B* **403** (2008) 1184
- [18]S. Nakatsuji *et al.*, *Nature physics* **4** (2008) 603.
- [19]Cornelius A L *et al.*, *Phys Rev. Lett* **88** (2002) 117201
- [20]K. Miyake, *J. Phys. Cond. Matt.* **19** (2007) 125201
- [21]S. Watanabe and K. Miyake: *J. Phys. Cond. Matt.* **23** (2011) 094317.
- [22]固体物理 vol. 47 No. 11 511-519 (2012).
- [23]P. Gegenwart, *Science* **315** (2007) 969.
- [24] Y. H. Matsuda *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.***76** (2007) 034702.
- [25]Y. H. Matsuda *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 015002.
- [26]Y. Matsumoto *et al.*, *Phys. Rev. B* **84** (2011) 125126.
- [27]M. I. Lifshitz, *Sov. Phys. JETP* **11** (1960) 1130
- [28]E. C. T. O'Farrell *et al.*, *Phys. Rev. Lev* **102** (2009) 216402.
- [29]本河光博, 強い磁場を作る 岩波書店
- [30]S. Takeyama *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.***81**,(2012)014702.
- [31]嶽山正二郎, 固体物理 **48**(2013)4
- [32]N. Miura, *Physica B* **201**, 40-48(1994).
- [34]阿部望, 修士論文(2013)
- [35]Z. K. Yoshimura *et al.*, *Phys Rev. Lett* **60** (1982) 7913.

- [36]P. Schlottmann, J. Appl. Phys. **73** (1993) 5412.
- [37]大田俊明編「X線吸収分光測定-XAFS とその応用-」アイピーシー
- [38]SPring-8ホームページ
- [39]松田康弘 *et al.*, 固体物理 **40** (2006) 024710
- [40]松田康弘, 放射光 **24** (2011) 3
- [41]Y. H. Matsuda *et al.*, J. Korean Phys Soc.**62**(2013)12
- [42]P. Alexandre *et al.*, J. Phys. Soc.Jpn.**82**(2013)053704.
- [43]R Settai *et al.*, J. Phys. Soc.Jpn.**66**(1997)8.
- [44] Yasuhiro H. Matsuda *et al.*, to be published
- [45]T. Terashima *et al.*, to be published.
- [46]F. Iga, *et al.*, solid state commun. **50**(1984)903.
- [47]K. Sugiyama *et al.*, J. phys. Jpn **57**(1988)3936.
- [48]T. Saso *et al.*,:Phys Rev.B **53**(1996)6877.
- [49]S. Hiura *et al.*, Physica B **281&282**(2000)271.
- [50]M. Dzero *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 106408 (2010)
- [51]M. Ciomaga Hatnean *et al.*, Science Report **3**(2013)3403.
- [52] J. C. Cooley, *et al.*, Physica B 199&200(1994)486-488.
- [53] J. C. Cooley, *et al.*, Journal of Superconductivity **12**(1999)1

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。始めは強磁場、重い電子系、実験等なにな一つわからない私に対して丁寧に1から教えていただきました。ありがとうございました。またそのパワフルで熱意ある研究姿勢は、いつも私の見本となっています。私のようなひよっこに対しても、1人の研究者として扱っていただきました。そのおかげで、自分のできるかぎりを持って応えようとする事で、2年間で成長することが出来ました。博士課程では現在の研究の完成と発展を目指しますので今後ともよろしく願いいたします。

嶽山正二郎教授には、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。先生のひらめきなどは私にはないものであるので、今後少しでも吸収できるよう精進したいと考えております。

金道研究室の近藤晃弘助教には、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。今後もよろしく願いいたします。

中辻研の中辻准教授、松本助教、久我研究員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。

京大院の影山教授には YbAgCu_4 、 YbInCu_4 の純良な試料をいただきました。ありがとうございました。

茨城大の伊賀教授には 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。また私の心を見透かすような絶妙な声かけ激励をいただきました。私が2年間研究をスムーズに行え、楽しむことができたのは中村助教のおかげだと思っております。

PD の宮田敦彦氏には研究以外にも飲み会やサッカーなどで大変お世話になりました。常に冷静でかつ物事を楽しむ姿勢には、見習いたいと考えています。私には兄がいないので勝手に兄のように思っていました。ありがとうございました。

池田暁彦助教には、学会などの発表練習に付き合っただき大変お世話になりました。またセミナーなどでの深い物理の知識はいつも感心しておりました。博士過程では、同じ土俵に立てるように努力いたします。

技術職員の澤部博信氏と添田邦裕氏、科学技術顧問の中澤徳郎氏の協力なしには、強磁場実験という特殊な実験を行うことは出来ませんでした。お世話になりました。

D3 の齋藤宏晃氏、D2 の李スヨン氏には先輩として、研究室をまとめていただきました。普段の研究だけではなく飲み会などで楽しく過ごせたのは先輩方の良い雰囲気のおかげだと思います。齋藤氏は卒業され、企業に就職され、その世界でも一層のご活躍をされると思います。

D1 の野村肇宏氏には、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。博士過程に進学し、これからも松田研と一緒に盛り上げていければと思います。

松田研 OB の阿部望さんには、縦型一巻きコイル法の使用法を 1 から教えていただきました。実験が無事出来たのは氏のおかげです。

嶽山研の周偉航研究員、同期の間祐樹氏、M1 の西晃弘氏、沼田拓也氏、山下知大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した。また昼のサッカーや朝のテニス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した。

小濱芳允特任助教には、普段の会話の中で研究への情熱と深い知識を感じその姿勢に少しでも近づければと思っていました。また飲み会ではいつも盛り上げて頂きました。ありがとうございました。

金道研の川口孝志氏、松尾晶博士、大矢孝一氏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した。松尾博士には主にMPMSの扱いなどでお世話になりました。私がミスをした時に、何が悪かったのかを丁寧に教えていただき、大変勉強になりました。また朝のテニスでも一緒にさせていただきました。

金道研の岩浅歩氏、望月健生氏には大変お世話になりました。特に同期の望月氏は私と同様に博士過程に進学されるので、お互い切磋琢磨し強磁場業界を盛り上げていければと思います。

徳永研の三宅厚志助教、赤木暢研究員、木原工研究員、河智史朗氏、秋葉和人氏、渋谷純平氏には非破壊の実験において大変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した。

秘書の荒木和代さん、ご退職された秘書の吉田理恵さん、野田真友子さんには日々の生活をサポートしていただきました。

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と弟に感謝いたします。