

氏名	はし けん じ ろう 端 健 二 郎
学位(専攻分野)	博士 (人間・環境学)
学位記番号	人 博 第 32 号
学位授与の日付	平成 10 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	人間・環境学研究科文化・地域環境学専攻
学位論文題目	NMR Study of the Heavy Fermion Compounds Yb-monopnictides 核磁気共鳴法を用いた Yb モノプニクタイトの研究

論文調査委員 (主査) 教授 後藤 喬雄 教授 富田 博之 助教授 前川 寛

### 論 文 内 容 の 要 旨

少数キャリア系希土類化合物磁性体には、通常のヘビーフェルミオン物質と似た物性を示すものがある。しかし、これはヘビーフェルミオン状態が実現していることによるものか、あるいはまったく異なるメカニズムによるものかが明確にされておらず、この問題の解明に、実験的また理論的見地から興味を持たれている。本学位申請論文は、同化合物である Yb モノプニクタイト YbX (X=N, P, As, Sb) を研究対象とし、主としてパルス核磁気共鳴法 (NMR) を用い、超低温領域まで含めた実験を行い、その結果を考察・解釈したものである。

本論文の第 1 章では、本研究の実験的、理論的背景、ならびにこれらを踏まえた研究の目的が述べられている。

第 2 章では、本研究で用いた試料の作成方法と実験方法が述べられている。本研究で対象とした物質の融点や飽和蒸気圧が高いことから、申請者は石英管やタングステン坩堝を用いた高温における閉鎖系での試料作成を行っている。特に YbSb については、インコングルーエント化合物であるため、X線回折による試料評価を行っている。実験方法に関しては、NMR の実験装置と、20mK までの超低温での測定を可能にした  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  希釈冷凍機について説明している。

第 3 章では、非磁性プニクトゲン X の原子核をプローブとした NMR の実験結果が述べられている。測定したのは、NMR スペクトル、ナイトシフト K、核スピン—格子緩和時間  $T_1$  で、プニクトゲンが異なる試料について系統的に調べている。特に YbAs に関しては、希釈冷凍機を用いて 20mK の超低温領域まで詳細な NMR 測定を行っている。

第 4 章では、実験結果の解析と考察が述べられている。申請者は、特に YbAs に関する実験結果に着目し解析を行っている。まず、転移点 (0.5K) 近傍での NMR スペクトルの解析からは、0.4K~0.6K において、常磁性状態と秩序状態が共存すること、また、相転移は 1 次転移的であること、さらに、秩序した磁気モーメントの大きさは、結晶場の基底状態から期待される値のほぼ半分に縮んでいるという知見を得ている。これらの結果は、従来ほかの実験で示唆されていたことを微視的測定にもとづいて実験的に検証したものとなっている。一方、核スピン—格子緩和時間  $T_1$  の温度 (T) 依存性の解析からは、0.2K 以下の低温において  $(T_1 T)^{-1}$  = 一定値というフェルミ流体的な関係が成立していること、また、その一定値が、YbAs と同じバンド構造をもつ非磁性化合物 LuAs における値に比べて 100 倍にもなることを見いだしている。このことが、キャリア数がきわめて少ない YbAs において、ヘビーフェルミオン状態が実現していることの実験的証拠であると結論している。さらに、フェルミ流体的な振舞を特徴づける  $(T_1 T K^2)^{-1}$  の値が、YbAs と秩序を示す通常のヘビーフェルミオン物質とで、ほぼ同じ値になることを示すことにより、YbAs におけるヘビーフェルミオン状態の実現を検証している。

YbAs に関する実験結果以外に、プニクトゲンの異なる試料についての常磁性状態におけるナイトシフト K や帯磁率  $\chi$  の実験結果の解析から、全ての Yb モノプニクタイトにおいて超微細結合定数を評価することによって、プニクトゲンの s 電子が超微細場の値に重要な寄与をしていることを明らかにしている。

一方、核スピン—格子緩和時間の実験結果とその解析からは、Yb の 4f 電子の揺らぎが、通常のヘビーフェルミオン物

質と同じ振舞をすることが示されている。さらに、4f 電子の揺らぎのプニクトゲン依存性から、YbSb の性質は他の Yb モノプニクタイトとは異なることが示されている。YbSb は他の Yb モノプニクタイトとは異なり 5K 付近で何らかの転移を起こすことがメスバウアー効果の実験から示唆されてきたが、中性子回折の実験では転移は観測されておらず、転移の有無さえ明確ではなかった。本研究では、観測された NMR スペクトルの線幅の急激な広がりが磁氣的相転移によるものとし、線幅の外部磁場依存性から  $0.05\mu_B$  というきわめて小さな磁気モーメントが秩序することを明らかにしている。秩序した磁気モーメントが小さいために中性子回折では相転移が観測できないと解釈することにより、メスバウアー効果と中性子回折の実験結果が矛盾なく説明されるとしている。

第5章では、本論文の結論として、YbAs に関して、少数キャリア系であるにもかかわらずヘビーフェルミオン状態が実現していることが実験的に示されたこと、また、YbN, YbP, YbAs は定性的に似た性質を持つが、YbSb は他の Yb モノプニクタイトとは異なった振舞をすることが明らかにされたことが述べられている。

### 論文審査の結果の要旨

希土類およびアクチナイド化合物には、f 電子が伝導電子と混成することによって様々な異常な物性を示すものがあるが、そのなかでも高濃度近藤状態、あるいはヘビーフェルミオン状態は実験的にも理論的にも多大な興味を持たれている。この状態を不純物近藤状態の延長として考えると、磁性イオンと少なくとも同程度の数の伝導電子が必要となる。しかし、半金属希土類化合物には、伝導電子の数がかなり少ないにもかかわらず、ヘビーフェルミオン物質と似た振舞を示す物質があることが知られている。これは、ヘビーフェルミオン状態が実現していることによるものなのか、あるいは他のメカニズムによるものなのか、明らかにされておらず、興味ある研究対象として注目されている。

本学位申請論文は、少数キャリア系希土類化合物 Yb モノプニクタイト YbX (X=N, P, As, Sb) を対象として、パルス核磁気共鳴法による実験を行い、その結果を考察・解釈したものである。

本研究で対象とした物質の融点や飽和蒸気圧が高いことから、申請者は石英管やタングステン坩堝を用いた高温における閉鎖系で、プニクトゲンが異なる試料の作成を行っている。特に YbSb については、インコングルーエント化合物であるため、X線回折による精密な試料評価を行っている。このような試料を用いて、申請者は、非磁性プニクトゲンの原子核をプローブとした NMR スペクトル、ナイトシフト K、および、核スピン—格子緩和時間  $T_1$  の測定を系統的に行っている。特に YbAs に関しては、 $^3\text{He}-^4\text{He}$  希釈冷凍機を用いて、20mK という超低温までの詳細な測定を行っている。

申請者は、特に YbAs に関して 20mK までの超低温域での実験結果の解析から以下のような新しい知見を得ている。まず、転移点 (0.5K) での NMR スペクトルの詳細な解析からは、0.4K~0.6K において常磁性状態と秩序状態が共存すること、また、転移は1次転移的であること、さらに、秩序した磁気モーメントの大きさが結晶場の基底状態から期待される値のほぼ半分に縮んでいるということである。これらの結果は、中性子散乱やメスバウアーの実験で示唆されていたことの微視的測定からの実験的検証となっている。一方、核スピン—格子緩和時間の温度依存性の解析からは、0.2K 以下において  $(T_1T)^{-1}$  = 一定値というフェルミ流体的な関係が成りたつとともに、その一定値が YbAs と同じバンド構造をもつ非磁性化合物 LuAs における値の100倍にもなるということである。このことがキャリア数がきわめて少ない YbAs において、ヘビーフェルミオン状態が実現していることの実験的証拠になっていると結論している。さらに、フェルミ流体的な振舞を特徴づける  $(T_1TK^2)^{-1}$  の値がに関して、他の多くのヘビーフェルミオン物質と比較することにより、YbAs における値は、秩序を示す通常のヘビーフェルミオン物質における値と、ほぼ同じであることを示している。申請者が対象とした YbAs を含め、このような総合的な定量的比較はこれまで行われたことがないもので、ヘビーフェルミオン化合物の磁氣的性質を究明する上で、意義深いものと言えよう。このようにして、キャリア数が少ないにもかかわらず、YbAs においてヘビーフェルミオン状態が実現していることが実験的に明らかにされている。

また、YbAs を含む他の Yb モノプニクタイトに関しても、常磁性状態におけるナイトシフトおよび核スピン—格子緩和時間についての、プニクトゲンを変えた系統的な実験を行っている。ナイトシフトの実験結果からは、全ての Yb モノプニクタイトについての超微細結合定数を見積り、その機構に関して、非磁性核の s 電子が非磁性核における超微細場の値に重要な寄与をしているという知見を得ている。また、核スピン—格子緩和時間の実験結果からは、Yb の 4f 電子の揺らぎの

温度依存性が、通常のヘビーフェルミオン物質における温度依存性と似た振舞をすることを示すことにより、全ての Yb モノプニクタイトにおいてヘビーフェルミオン状態が実現しているということを、異なった視点からも明らかにしている。一方、YbSb における f 電子の揺らぎの大きさが、他の Yb モノプニクタイトにおける値とは異なることを見出すことにより、YbSb の特異性を明らかにしている。また、申請者は、YbSb において、 $0.05\mu_B$  というきわめて小さな磁気モーメントが秩序していることを示すことにより、これまで矛盾しているとされてきたメスバウアー効果と中性子回折の実験結果が矛盾なく説明できるとしている。

以上のように、申請者は、本学位申請論文において、YbAs は、少数キャリア系希土類化合物であるにもかかわらず、ヘビーフェルミオン状態が実現していることを実験的に明らかにした。また、Yb モノプニクタイトの系統的な NMR 測定の結果、YbN, YbP, YbAs は似た性質を持つこと、YbSb は他の Yb モノプニクタイトとは異なった振舞をすることを明らかにした。以上、申請論文の内容は、現在当該分野で議論になっている問題に対して重要な知見を与えるものとして高く評価できるとともに、磁性に現われる多様性の一面を示した業績として本研究科での環境物性解析の研究に寄与するものである。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成10年1月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。