

純良単結晶育成と dHvA 効果

日本原子力研究開発機構

先端基礎研究センター

松田 達磨

1 試料育成

1.1 はじめに

私が希土類化合物の単結晶作りを始めたのは、修士の学生からです。所属していた東京都立大学（現 首都大学東京）の電子物性研究室では、輸送特性を中心とする物性測定を行っている一方、試料育成ができる環境が既に整えられておりました。さらに助手として赴任して間もない菅原仁先生（現 神戸大）が、当時多忙で実験室になかなか来られない佐藤英行先生にかわって、新しい装置の立ち上げを楽しそうに学生達と行っているといった状態でした。高周波炉を用いたブリッジマン法、ゾーンメルト法、テトラアーク炉による引き上げ法といった手法を駆使する一方、ちょうど、まだ海のものとも山のものとも分からない充填型スクッテルダイト化合物を育成するために、フラックス法による結晶育成に取り組み始めたときでもありました。その後、単結晶育成に成功してからの約十年の間に、あれよあれよと言う間に奇妙な現象が次々発見され、研究の規模が拡大していく様を目の当たりにすることとなりました。こうして高純度単結晶試料による研究がもたらす波及効果の大きさを幸運にも実感することができました。当時の私は試料育成に関して全くの素人で、日々実験室で電気炉の作成やら、ガラス職人のような石英管の封入作業、化学屋のような酸や溶液の取り扱い等、およそイメージしていた物理学実験とかけ離れた作業の日々で、多少不安に思ったことは否定できません。もちろん目的は物性研究にある訳ですが、それに至るまでの試料作成過程では、色々な育成手法、原料や薬品の取り扱いに関わる化学的知識等、必要とされることは多岐にわたります。さらに、多少の職人的技術の習得や経験が要求される部分もあり、初めて取り組む方にとっては、かつての私と同様に戸惑う事が多いと思われれます。本テキストでは、このような方にとって導入的内容となるよう努めました。特に引き上げ法、フラックス法、ブリッジマン法、気相成長法と、希土類やアクチノイド化合物の高純度単結晶育成で用いられる代表的な4つの試料育成技術について絞って解説いたしました。近年、精力的に行われている高圧合成法については、他の解説等に譲りたいと思います。

一般には純良単結晶育成は難しく、比較的好く分かっている2元系であっても不純物を取り除くことが難しい場合や、化合物自身の持つ特性そのものに起因する格子の乱れや欠損、置換が生じる場合もあります。ましてや希土類やアクチノイド化合物はガスの吸蔵材料でもあり、酸化物が混入する可能性の高い物質でもあります。しかし、このような問題を技術的に可能な限り克服し、物質の本質に迫ることのできる結晶育成方法を少しでも理解して頂ければ幸いです。

1.2 事前準備

試料育成は、装置、原料、技術、実験条件といった全てが揃わなければ、良いものできないという点において総合技術である。一つ一つの要素について適格なものを選択し構築することが大事である。そのため、事前に得られる情報は可能な限り収集し条件を絞り込むことで、失敗するリスクを低減させておくことが必要である。以下に事前準備として基本的な5つの項目について整理しておく [1]。

(1) 対象とする化合物の情報

研究対象とする化合物について育成実験を行う前に、得られる情報を調べることはごく当然の事であるが、試料育成という観点からは、物性物理の研究に関する普段馴染みの深い雑誌以外にも、化学系あるいは工業系文献についても十分調べる事を勧めたい。ときとして化学や工業的応用研究の分野において、結晶育成手法及び条件が確立している、あるいは関連化合物を通して推察することが可能な場合もある。一方でそれらは、物性研究に必要な高純度単結晶を得ることとは多少意味合いが異なるために、育成方法について再考が必要な場合もある。大事な点は、結晶性や形状、純度、均

一性といった研究にとって必要な目標を明確にしておくことである。また、原料の使用量に対する収率も重要となる場合もある。例えば中性子実験や核磁気共鳴実験では、実験が可能な核種の問題から、同位体を用いることがある。このような場合、希少で高価な原料を使用するので収率の高い手法が求められる。

(2) 原料の融点と蒸気圧

結晶育成に用いる手法を決定する上で、原料の融点と蒸気圧は基本的な情報になる。図1には単体の融点、図2には蒸気圧曲線を示す。融点は、化合物育成に用いる材料や装置のパワーを見積もる上で重要な情報である。また原料の蒸気圧が高い元素、例えばP, As, Sb, Pb, Sn等を含む場合では、試料育成空間が広いような開放系では難しいことが容易に想像ができる。また、蒸気圧がさほど高くない元素を含むような化合物であっても、他の元素との相対的な飛び量の違いから、高純度単結晶育成という意味では、敏感なパラメータとして効く場合もある。ただし、原料を混合したときの蒸気圧は単体の場合とは異なるため、化合物ではより複雑になる。

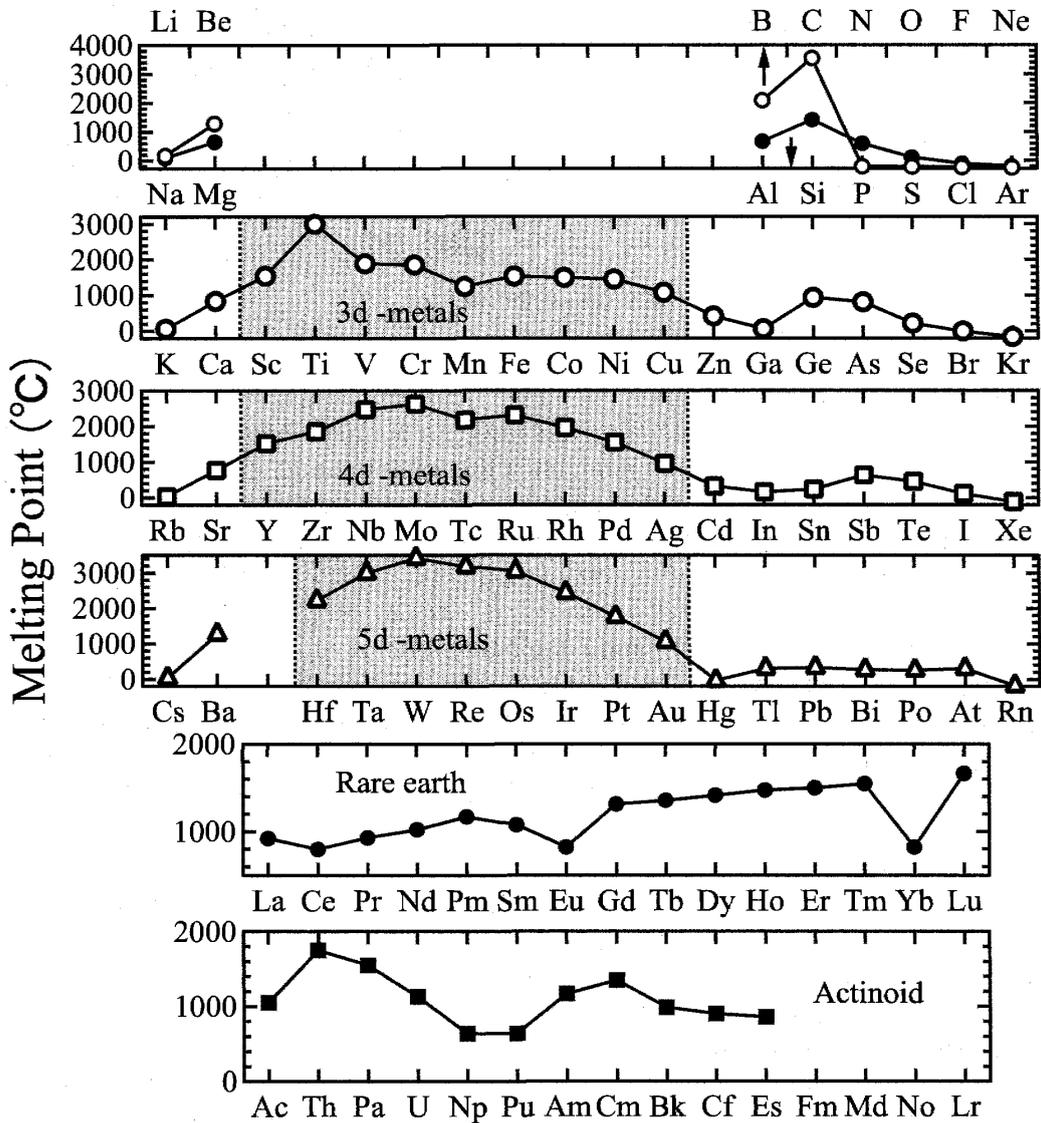


図1 周期ごとの単体の融点。[2, 3, 4]

(3) 状態図

状態図については、1.2.1節で詳細を述べるように、2元以上の元素を混合した際の組成と融点等の温度に関する情報が得られる。そのため、原料の初期組成比あるいは育成方法を決定する上で必要な情報となる。混入が予想される不純物を避ける条件を決める、あるいは育成後の試料評価という点でも有用である。3元系以上については、実際に入手できる状態図に限られるが、組成元素に近い系の周辺状態図を参考にすることも有効な場合がある。

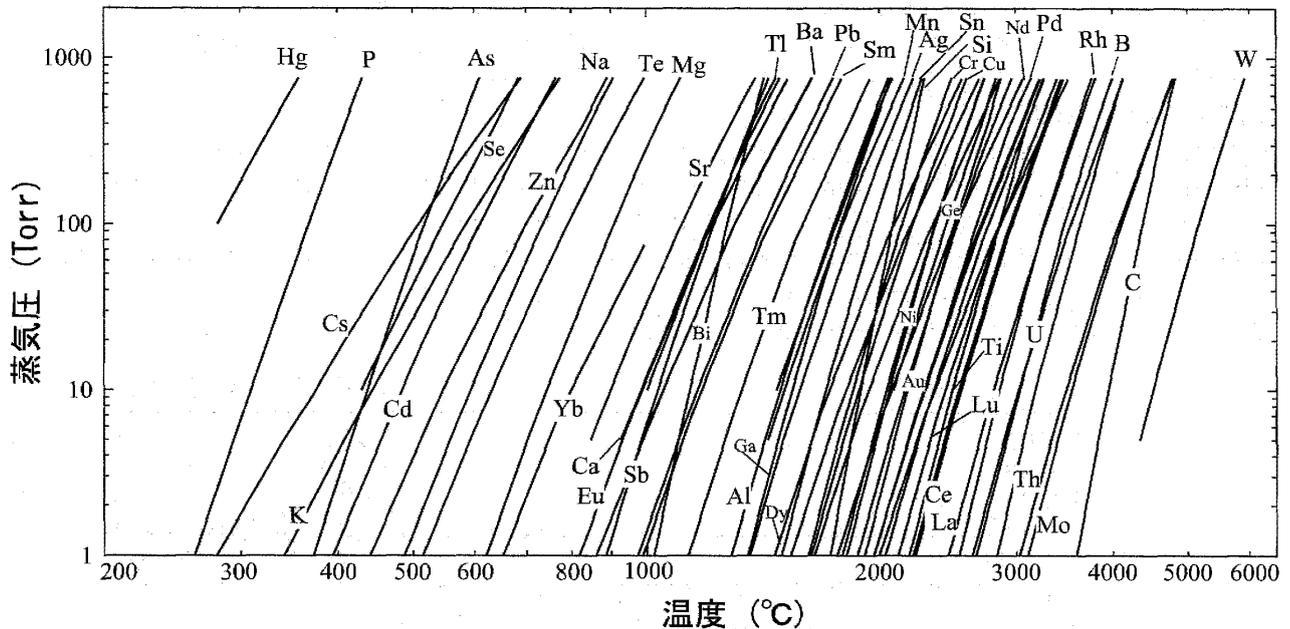


図 2 単体の蒸気圧曲線。[2, 3, 4, 5]

(4) 原料の準備 (純度や形状) と保存

原料は粉末や塊、ワイヤー状と様々な形態がある上、純度も様々である。適用する育成手法に合わせて原料の形態も注意が必要である。例えば粉末原料の場合、アーク炉等において溶融・固化させると、当初の計量よりも目減りする傾向がある。このような場合、試料作成時の初期組成比に敏感な結晶育成方法では、原料を予め圧粉あるいは一度融解するなどして塊状にし、質量誤差を生みにくい形態にしておく必要がある。一方、反応性を重視する手法では、表面積の大きい粉末状のものが都合が良い場合もある。また、購入したままのものや長期保存してあった原料では、表面が酸化されてそのままでは使用に適さない状態のものも時々あるので、その場合は、酸やアルカリ溶液によるエッチング (etching) によって表面の酸化物を取り除く。このような原料の腐食や研磨方法については、文献 [6, 7] 等を参考にして頂きたい。

純度については、基本的に可能な限り高純度原料を用いることがベストではある。しかし、高純度結晶育成にとって、原料の純度以外の要素も大きいので、特に原料の純度に敏感、あるいは実験条件が絞られている化合物以外は、最初から不必要に高価な高純度原料を使用することは得策ではない。また、実際に入手できる純度には原料ごとに限りがあるため、一部の原料だけ高純度にしてもあまり意味がなく、適度なバランスが重要である。実際の例としては、市販の希土類金属ではせいぜい良くても 99.99 % (4N) 程度になり、最近ではこの 4N の原料の入手が困難になりつつある。遷移金属の多くは、3N~4N、Si や Ge では 10N ぐらいまでであるが通常は 5N~6N 程度で十分である。

原料の保存にも注意を払う必要がある。せっかく入手した高純度の原料でも、実験に適さない状態になっては意味がないからである。特に酸化や潮解性の強い原料の場合である。希土類金属の多くは空気中にさらしておくと表面が黒くなり、最終的には黄色い粉末状の酸化物になってしまう。そのような事態を避けるため、購入した原料は計量した上でバイレックス管等へ真空封入を行っておく等の対策が必要となる。

(5) 器具や試薬の使用方法和安全の確保

新しい発見には、ある程度の冒険的試行実験が必要な事が多々ある。しかし薬品・原料・装置の取り扱い方法を十分に調べた上で危険性を認識し、安全に行わなければならない。実験者だけでなく周囲の安全の確保、さらには研究として継続性や再現性を十分に考えた実験を行って頂きたい。

以上のように、初めて育成する化合物については、集めた情報や原料等から総合的に判断し、育成方法、原料の初期組成比等について決定を行うことが高純度結晶を得る近道である。また以下の節で述べる試料育成方法の技術的特性を理解し適格に実験することで、初めて高純度結晶が可能となる。

余談ではあるが、図 1 に示した単体の融点、あるいは図 3(a) の蒸気圧 10Pa に達する温度、(b) に示したの単体のウィグナー-ザイツェル半径等の傾向を見ると、化合物の結合や電子状態の情報を如実に反映していることがよく分かる。遷移金属のような遍歴電子系、4f 電子のような局在電子系、5f 電子のような中間的特性の傾向が、よくリンクしているこ

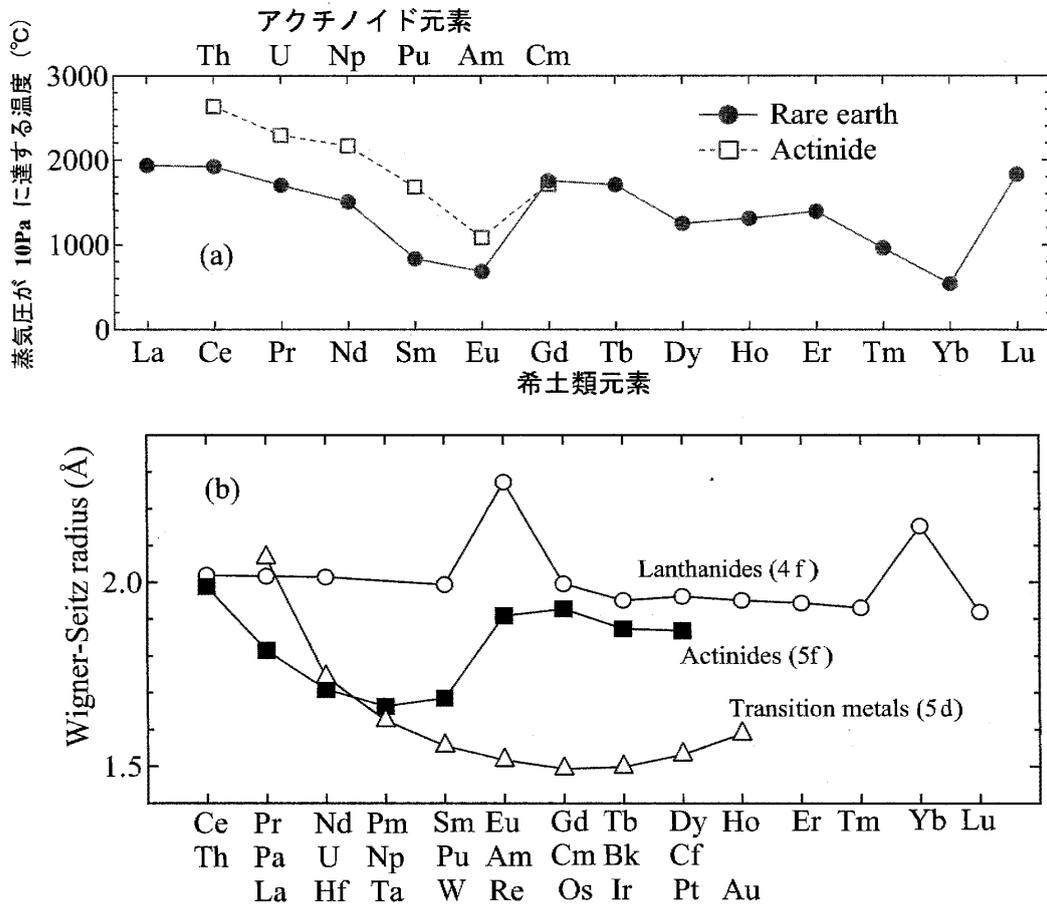


図 3 (a) 希土類・アクチノイド単体の蒸気圧が 10Pa に達する温度 [2, 3, 4, 5]。 (b) 希土類・アクチノイド・5d 遷移金属のウィグナーザイツ半径。

とがわかる。これら単体の基本的性質の特徴を理解しておくことは、f 電子系化合物研究の全体を見通す上でとても参考になる。希土類化合物に限っても、概して化学的性質は似ているという記述が教科書や文献にしばしば見られるが、軽希土類と重希土類という区別でさえも育成される化合物の構造や結晶性が異なったり、育成条件が異なることは多々ある。さらに価数として 2 価になりやすい Sm、Eu、Yb では、その違いは顕著に現れ、特に図 3(a) に示すように蒸気圧が比較的高いので、育成方法の選択には注意が必要となる。

1.2.1 2 元及び 3 元系状態図について

状態図は、組成、温度、圧力の様々な組み合わせで示される物質の状態や平衡相の地図である。多くの材料技術における操作は、大気圧 (1atm) で行われる為、合金の 2 元系状態図は、一般に縦軸に温度 (°C または K)、横軸に組成 (weight % または atomic %) で記述されている。実用的に興味ある金属元素に絞って考えてもおよそ 50 種類程あり、その組み合わせは、 ${}_{50}C_2 = 50 \times 49 / 2! = 1225$ 通りもあることになる。3 元の組み合わせにいたっては、 ${}_{50}C_3 = 50 \times 49 \times 48 / 3! = 19,600$ 通りという膨大な数に上る。さらに、各 3 元状態図の詳細を表現するための必要な等温断面と垂直断面を考えると、膨大な研究データが必要となることは想像にかたくない。実際のところ 2 元状態図については現在にいたるまでの先人達の研究のおかげにより、比較的確立されたデータベースとして利用する事が可能である。一方、3 元状態図にいたっては実用上重要な系で、かつ興味ある温度・組成範囲に限られている。これらの状態図に関する研究については、文献として "J. Phase Equilibria and Diffusion" のような専門誌もあり、現在でも精力的に研究がすすめられている。2 元及び 3 元平衡状態図についての詳細な説明はとて本テキストの範囲内では収まらないので、参考文献 [8, 9] 等を参照して頂きたい。ここでは試料育成方法の選定、あるいは初期組成比の決定に関わる点を理解するために、ごく簡単に 2 元状態図から読み取れる情報と 3 元状態図の見方を説明しておきたい。

図 4(a) に示したのは、ウラン (U) とガリウム (Ga) の 2 元平衡状態図である [10]。一番左端が Ga100% 右端が U100%

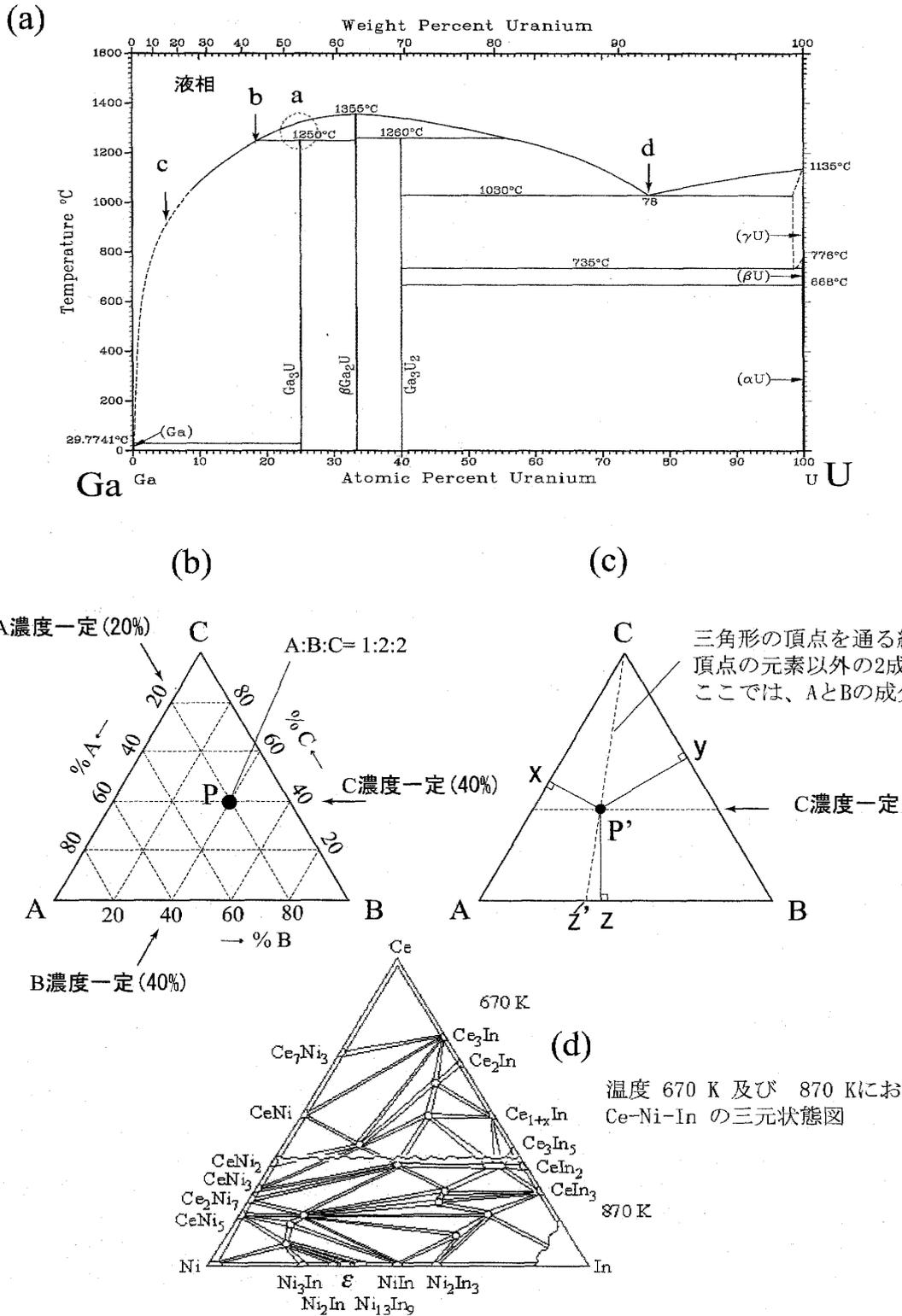


図 4 (a)U-Ga の 2 元状態図 [10]。(b)(c)3 元平衡状態図の基本的見方。(d)670K 及び 870K における Ce-Ni-In の平衡状態図 [11]。

を示している。上部の曲線はその組成比での融点を示しており、それ以上の温度では液相となる。例えば、 UGa_3 を育成すると考えるとする。この場合、化合物組成比から単純には U25% -Ga75% で融解させれば化合物ができそうなものではあるが、実際には矢印で示した a の領域で、下からの直線がとぎれていることがわかる。このような場合、融点から温度をゆっくりと下げたとき、 UGa_3 ではなく UGa_2 が最初に育成されてしまう。(ただし急冷することで、比較的不純物の少ない UGa_3 の多結晶を育成することは可能である。) このような化学量論比 (stoichiometry) ではない溶融を分解溶融 (incongruent melt) と呼んでいる。 UGa_3 の単結晶を育成する場合、このように状態図を見ることで原料の初期組成比あるいは温度制御に工夫が必要な事が分かる。実際の UGa_3 の高純度単結晶育成については、後に詳細を述べるフラックス法が適しているが、初期組成比を图中的 b 点より左側にあわせる事で、原理的には引き上げ法でも育成ができる。実際このように初期組成比をずらして育成する事は、他の化合物でも多々行われている。一方 UGa_2 については、融点まで直線が伸びており、一致溶融 (congruent melt) である。そのため、化合物の組成比そのままを原料を溶融させることで、不純物の少ない化合物が育成できる可能性が高い。このような状態図の特徴は、一般的には引き上げ法による単結晶育成方法が適している。実際、 UGa_2 の単結晶は引き上げ法によって育成されている [12]。しかしながら一方で、Ga の場合は蒸気圧が多少高いことも考慮しなければならない。このような元素が含まれる場合は、育成過程の原料の減少による組成比のずれを原因として、均一な結晶を育成することが難しくなるということもある。以上のように、状態図からは目的物質の融点あるいは一致溶融か否か等の特性を含め、不純物として混入の可能性のある相を予測することができる。場合によっては、るつぼや種結晶の代りとして使用する金属棒等、試料育成過程で原料に接触する物質との状態図や反応性も確認しておくが良い。

以上は 2 元素間の状態図であるが、現在の研究対象の多くは 3 元素、あるいは 4 元素化合物にまで及んでいる。2 元状態図を元に簡単な推測が可能な場合もあるが、多くは複雑かそもそも状態図が調べられていないケースがほとんどである。その場合、単結晶育成の条件探しには組成比と温度条件について地道な試行錯誤が必要となる。条件を可能な限り絞るためにも、3 元状態図が存在する場合は活用しない手はない。図 4(b)(c) は、3 元平衡状態図の基本的見方を示したものである。3 元平衡状態図は、3 つの元素の組成比 (三角形) と温度軸からなる三角柱が、全体のイメージとなる。そのため三角形の状態図は、ある温度で切った断面の情報を示している。まず、図 4(b) の三角形の辺 AB 上は、A-B の 2 元系を示している。同様に各辺は B-C、C-A の 2 元系となる。また三角形の内側に、辺 AB に平衡な直線を引いた場合、その線上は元素 C の濃度が一定である場所を示している。例えば P 点における組成比は、点 P を通る平行線が各三角形の辺と交わる点が 3 元素それぞれの濃度を表しており、図 4(b) の場合は、A が 20%、B が 40%、C が 40% となるので、つまりは組成比 1:2:2 の位置を示していることになる。また 4(c) に示したように頂点 C から辺 A-B に向かう直線上は、A と B 元素の組成比が一定となるラインを示している。例えば頂点 C から P' 点を通る直線を考えると、P' 点での A と B の間の組成比は辺 AB 上での直線が交わった点 z' における A : B に対応し、 $A : B = Az' : Bz'$ となる。あるいは簡単な幾何学的考察から $A : B = P'x : P'y$ 等と求めることもできる。実際にはこのような基本とともに、温度の情報を加え、複雑な相の情報を読み取ることになる。図 4(d) には一例として Ce-Ni-In の 670K と 870K における 3 元平衡状態図 [11] が示してある。この状態図の線と点の具合から、ごく簡単に推測をすれば、CeNiIn や Ce_2Ni_2In といった物質が存在し、それらは一致溶融で化学量論比からの結晶育成の可能性が読み取れるわけである。より詳細は、この 3 元状態図と合わせて過去の報告内容をよく精査する必要がある上、実際の結晶育成時には In の蒸気圧が多少高いなどということも考慮しながら方法を決定してゆくことになる。

1.3 チョクラルスキー (Czochralski) 法 (引き上げ法)

この結晶の単結晶化方法の名前の由来は、ポーランドの科学者である Jan Czochralski が 1916 年に金属の結晶化において論文を発表した事に因る [13]。この方法は、半導体産業では欠かせないシリコンウエハの元である大型 Si 結晶育成に使用されていることでもよく知られている。原料となる融体に種結晶あるいはタングステンの棒を接触させ、融体の表面張力を利用してゆっくりと上へ引き上げてゆくことで、単結晶を成長させる方法である。希土類化合物の多くやウラン化合物では、この引き上げ法による単結晶育成が行われている。中でも Ce 及び U 化合物は重い電子系の物理の主役となる興味ある物性を示すため精力的に研究が行われているが、図 1 にも示したように、Ce (融点約 800 °C) と U (約 1100 °C) は融点が適当で、また図 2 に示したように比較的蒸気圧が低いいため、融かした際の原料のとびが問題にならず、単結晶育成に引き上げ法が適している場合が多い。

引き上げ法の装置としてはいくつかの種類があるが、基本的なセットアップは同じである。大雑把には、結晶を引き上げる際の原料の融体をつくる加熱方法が異なっている。これらの装置は、一つは化合物の融点と原料の融体を入れるるつぼ材料との反応性で使い分けられている。融点が 1500 °C 以下の時は高周波炉が適当である。タングステン等のるつ

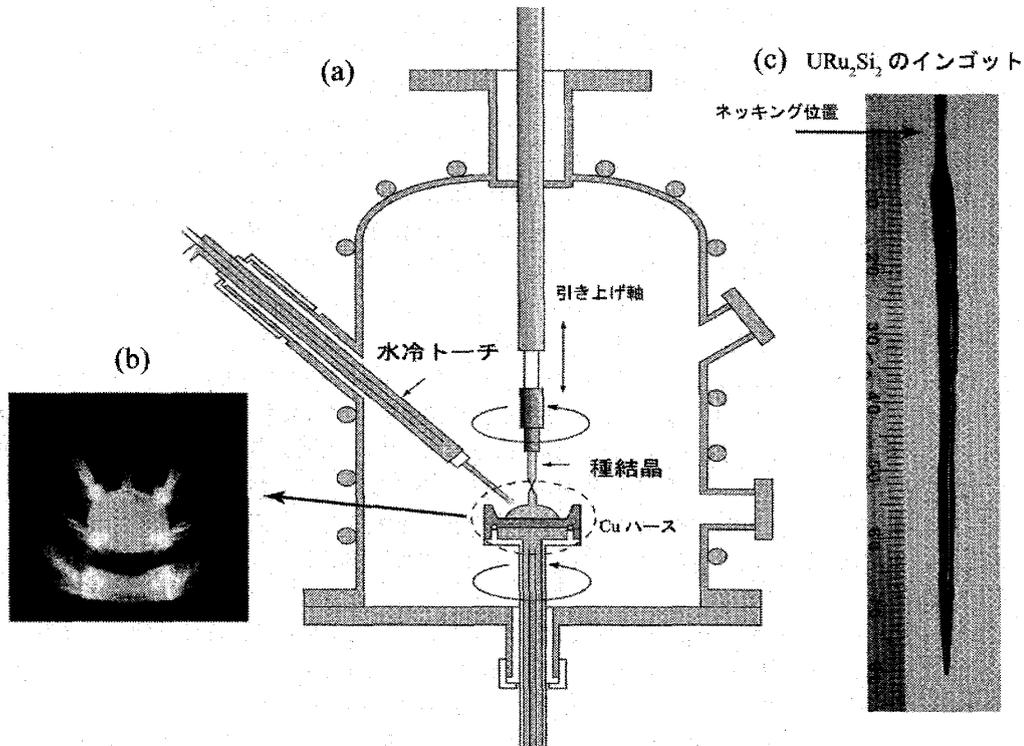


図 5 (a) アーク炉の概要図と (b) 実際の結晶引き上げの様子。(c) 引き上げ法によって育成された URu_2Si_2 の単結晶インゴット。

ばに入れ、ワーキングコイルで加熱して原料を溶融させる。この場合、高周波のエネルギー損失により、るつぼ自身が発熱体となるため、引き上げによって原材料が減少しても温度が変化せず、引き上げ条件が安定なことが利点となる。しかしながら多くの場合、融体がるつぼと反応してしまうため適用は限られる。融点が $1500^\circ C$ を超えるときは、カーボンヒーターを用いることで高周波炉でも可能となる。またタングステンやボロンナイトライド等のるつぼも適用できるが、実際には融体がるつぼと反応してしまうケースが多く、これも適用は限られる。そのような場合は、図 5(a) に装置の概要図を示したアーク炉を用いる方法が適当となる。図のように水冷された銅のハースに原材料をセットし、4 方からアークをとばすことで加熱し融体をつくる。このテトラアーク炉にて育成された単結晶の例は多数であるが、重い電子系の典型例としては $CeRu_2Si_2$ や UPt_3 、 URu_2Si_2 等である。前節でも述べたように、一般には一致溶融でかつ融点が高く原料の蒸気圧も低いという場合に、引き上げ法が単結晶育成には適していると考えられている。

引き上げ法の具体的な育成過程についても、ごく簡単に述べておきたい。原料となる融体の温度を融点の直上程度になるようにパワーをコントロールし、4 本のアーク放電の位置をバランスよく配置する事が一つのポイントである。融体は、常に銅の水冷ハースから冷やされているため、アーク放電による加熱位置が悪いと、融体中の温度差を原因として一部が固化するなど、組成の不均一を生む可能性が高くなる。融体の温度やチャンパー全体の温度も含めて平衡状態となった時点で、融体の直上から種結晶あるいはそれに代わるタングステン棒等を下ろし、先端を接触させる。この接触による種結晶と融体のなじみが不十分だと、数時間かけて育成した結晶が途中で落ちる等のトラブルの原因になるので注意が必要である。また種結晶を接触させたことによる温度変化が大きく、融体が固まる、あるいはせっかくの種結晶が溶け落ちて消失するといった深刻な事態になることもあるので、細心の注意を払う必要のある作業の一つである。その後、種結晶をゆっくりと引き上げながら結晶成長を促す。引き上げ速度としては平均的に $10\sim 15\text{mm/時}$ が経験的に良いとされているが、物質の結晶性に依存する。引き上げる結晶の直径は通常 $2\sim 5\text{mm}$ 程度が一般的であるが、最初に種結晶に成長する結晶は、いくつかのグレイン (grain) を持つことが多く、単一のグレインに揃える必要がある。そのため引き上げている結晶の直径を、加熱するパワーや引き上げ速度の制御により細めるネックングと呼ばれる作業が多くの場合行われる。図 5(c) の矢印で示した位置がネックングの場所に対応する。化合物によっては、数度行う場合もある。可能な限り細くすることが有効とされているが、一方で引き上げる結晶全体の重量は時に 10g 以上にもなるため、それらの重量を支えるだけの強度は残さなければならない。さらに結晶性の良いインゴットは、結晶面に沿って劈開性 (へきかい: cleavage) が増すことがある。また融体と接触しているインゴットは、内部の温度勾配も大きいことから、熱膨張の差による結晶の割れやすさも増幅しているので注意が必要である。また一般的な解説書等では、融体や結晶の均一性

を促すために引き上げ軸、あるいは融体を回転させる方法が記載されているが、育成化合物の結晶性や融体の量等に依存するので、有効性については試行錯誤による判断が必要である。

一回の引き上げ時間は数時間から10時間以上に及び、約4~10cm以上のインゴットが引き上がる。このような引き上げ法による高純度育成において工夫する点としては、引き上げ速度を変える、種結晶の結晶方位を特定の方向に揃える、融体の組成比をずらすなどが考えられる。時には数度から十数回の試行によって結晶の高純度化をすすめることになる。また前述したように引き上げたそのままの結晶は、大きな温度勾配による歪が残っている可能性もあるため、アニール効果や、可能な場合は1.7節で述べるエレクトロトランスポート法等による精製方法が有効か否かを調べることも必要である。さらに結晶の純度はインゴット内に分布がある場合が多く、場所依存性について丹念に傾向を調べることで、高純度結晶にたどりつくこともある。例えば、重い電子系 URu_2Si_2 を例にとると、原子力機構では20回以上に及んだ引き上げの記録が残されている。様々な工夫や評価が行われてきたことが記録から読みとることができる。これらの歴代の研究蓄積と工夫が、後に示すような世界最高水準の結晶育成へとつながっていると言える。

1.4 フラックス (flux) 法

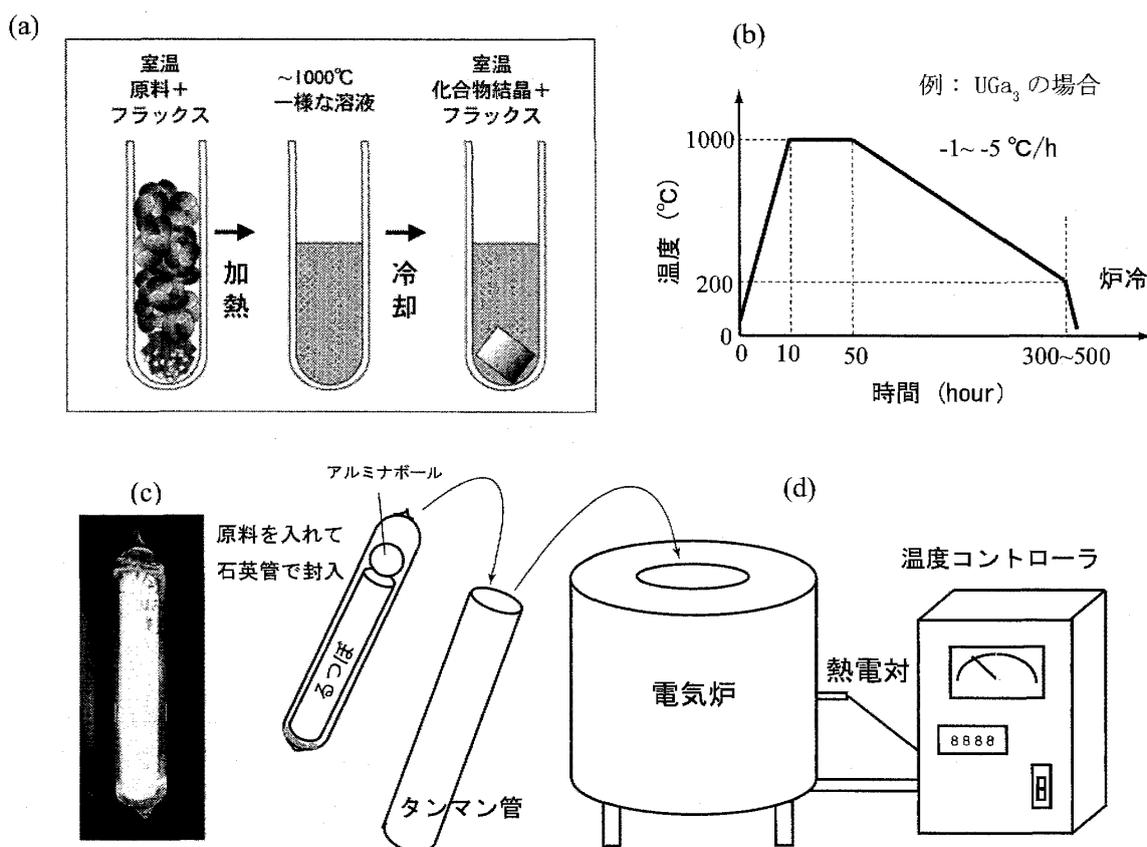


図6 (a) フラックス法の概要と (b) 電気炉の温度制御プログラム例。 (c) 原料を石英管で封入したアンブールの写真。 (d) アンブールのセットと電気炉の概略図。

フラックス法は、金属間化合物、カルコゲン化合物、酸化物などの多くの化合物の単結晶育成に用いられる [14, 15, 16]。フラックスとは、育成原料を溶かし込む適当な溶媒の事を指している。(厳密には、水の沸点よりも十分高い融点を持つ溶媒をフラックスと定義して呼んでいる文献もある。) 図6(a)に示すように、フラックス法ではこのフラックス中に原料を溶かし、降温、蒸発、温度差等により、原料の過飽和状態をつくり出すことで、目的の物質を析出させる方法である。場合によっては、化合物の構成元素そのものをフラックスとして用いる場合もあり、その場合、自己 (self) フラックス法と呼ぶこともある。単体のフラックスとして図7に示したような比較的低融点の元素がよく使われる。また、2つ以上の元素を混ぜる事で低融点の状態をつくり、フラックスとして用いる場合もある。例えば Ce-Fe の共晶点 (592 °C) を用いる場合などがあげられる。共晶点とは、図4(a)の U-Ga の状態図で言えば、d 点にあたるような2つの組成が同時

					Al	element
					660.4	melting Point (°C)
Cu	Zn	Ga	Ge	As		
1083.4	419.6	63.4	937.4	817		
Ag	Cd	In	Sn	Sb		
961.93	320.9	156.6	232	630.7		
Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
1064	-38.9	303.5	327.5	271.3		

図 7 フラックスとして比較的良好に用いられる元素とその融点。

に析出するような温度・組成位置を指す。また NaCl, KCl, RbCl の混合物など、塩フラックス等も酸化物やプニクトゲンを含む化合物育成で用いられるようである [17]。このフラックスの一般的な利点と短所については、以下に示す点として整理できる。

長所：

- ・ 育成用の装置やセットアップが簡便。
- ・ 蒸気圧の高い元素を含む場合に有効。
- ・ 少量原料で、高品質単結晶育成が可能である。
- ・ フラックス中に不純物を取り込まれるため、比較的原料の純度に鈍感で、高純度結晶が得られる。
- ・ 高融点化合物の結晶育成ができる。
- ・ 分解溶融 (incongruent melt) によって化学量論比からの育成が難しい化合物でも単結晶が得られる。
- ・ 新規物質の発見の可能性がある。

短所：

- ・ 3元化合物以上において、組成比や温度制御プロセス等の結晶育成条件の確立が難しい。
- ・ 育成に時間がかかる。
- ・ 育成後の flux と結晶を分離する作業が必要。
- ・ 単結晶の大型化が難しい。
- ・ るつばが必要。
- ・ 溶媒による結晶汚染の可能性がある。
- ・ 結晶の組成分布を一様にすることが難しい。特に混晶系など。

蒸気圧の高い原料が含まれる場合、特にフラックス法は有効である。引き上げ法等の比較的広い試料育成空間を持つ解放系に近い装置では原料が蒸発してしまい、微妙な組成比を調整する事が不可能になるためである。例えば、P, As, Sb を含むスクッテルダイト化合物や、Ce や U の 115 化合物、最近の RT_2X_{10} や RT_2X_{20} 系化合物の多くはフラックス法によって育成されている。また、希土類そのものの蒸気圧を比較しても、図 3 のように Sm, Eu や Yb の蒸気圧は高いため、これらを含む化合物育成ではフラックス法が有効なことが推察できる。ごく数年前までは Yb 化合物についての高純度単結晶育成例は比較的限られていたが、フラックス法による育成条件の確立や探索が進んだことが、近年の Yb 化合物の研究を支えていると言えるかもしれない。また、少量原料でかつその純度に鈍感で、高純度単結晶が育成できるという特徴は、近年のレアアース原料の高騰を考慮しても、研究の経済性と効率化の両面にとって大きな利点である。通常フラックス法で使用する原料の量は、希土類の量で 0.5~1 g 程度である。特にアクチノイド元素のような放射性物質では、取り扱い量を低く抑える必要がある上、しかも入手できる原料の純度が限られるという制限の下で高純度結晶育成を行わなければならない。この点で、フラックス法は最適な手法の一つである。図 8 には、実際にフラックス法によって育成されたウランや超ウラン化合物の単結晶を示している。これらの多くで、高純度単結晶でのみ可能な de Haas-van Alphen 効果測定実験にも成功している。また、フラックス法の大きな魅力の一つは、新しい化合物の発見の可能性が含まれていることである。図 8 に示された化合物の中で、超伝導体 $NpPd_5Al_2$ がその一例である [18]。この物質は、化合物の組成も結晶構造も全く知られていない新物質であった。さらに、図 8(a) の電気抵抗から分かるように、ネプツニウム化合

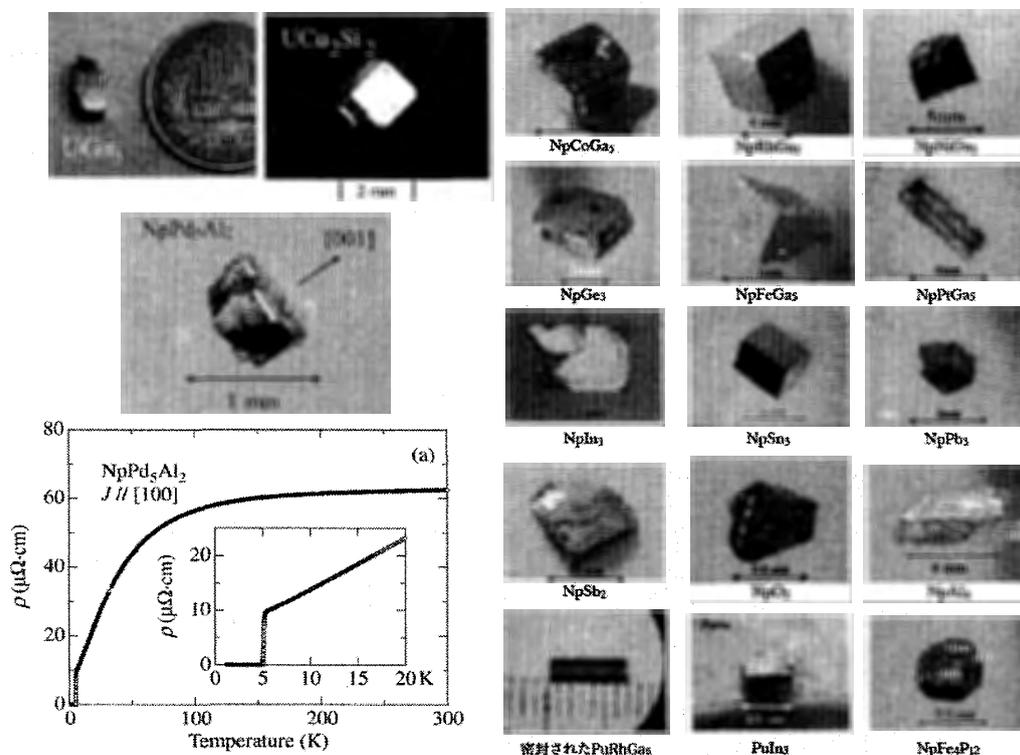


図 8 フラックス法によって育成されたアクチノイド化合物の単結晶写真及び NpPd_5Al_2 の電気抵抗 [19, 20, 21, 22, 23, 24, 25]。

物として初めて発見された重い電子系超伝導体である。当初、解説記事 [19] の中でも述べられているように、 NpPd_3 を目的とする Pb フラックス法を行い、その残留物の中にこの物質は発見された。残留物を丹念に分離して行った研究と、そしてこの構造を特定した分析・評価技術が実を結んだ一例である。結局、 NpPd_5Al_2 の Al の混入は、使用したアルミナなつぽと反応していたことが原因だった訳であるが、このような偶発的な作用があることがフラックス法の魅力であり、重要な利点としてとらえるべきだと思われる。

一方、短所としてあげた中で最も問題になるのは、組成比等の初期条件及び育成温度条件を決めることが、一般には難しいということである。既に 1.2.1 節で述べたように、2 元化合物の場合ほとんどの元素の組み合わせに関する状態図はおおよそ確立されており、比較的育成温度条件などを推定することは難しくないとと思われる。しかしたとえ 2 元化合物を目的としても、それにフラックスとなる元素を足すと 3 元の状態図を読み解く必要がある。そもそも、この 3 元組成において平衡状態図が確定されているものは限られている。そのため根気よく条件を探さなくてはならないのである。それぞれの条件下においてどのような純度の結晶が得られたか、あるいは不純物・副産物が育成されているか、結晶の大きさや原料に対する収率といった全ての情報を評価し傾向を整理することが重要となる。このことから、フラックス法による試料育成の最大のポイントは、適当なフラックスを見つけることも含めた条件探しに集約されると言っても過言ではない。そのため 1.8 節で述べるように、試料評価プロセスがとても大事になる。そのかわり、ひとたび結晶育成条件が決まると、系統的に応用が可能な場合が多く、大きな研究の広がりにつながる場合がある。例えば、図 8 に示した UCu_2Si_2 は当初 UCu_2Sn の結晶育成を目的として偶然にも育成条件を発見することができた化合物である [25, 26]。ここで得られた育成条件を応用することで、同型の希土類化合物 RCu_2Si_2 の研究に展開することができたのである [27, 28]。

フラックス法による具体的な結晶育成例として、1.2.1 節で登場した立方晶 UGa_3 を Ga セルフフラックス法によって育成する方法を説明したい。1.2.1 節で説明したとおり、図 4 の U-Ga の 2 元状態図において UGa_3 の組成ラインは、1260 °C 以上で上に突き抜けておらず、いったん 1400 °C 近い温度で原料を溶かして降温しても化学量論比からの育成が難しいことが読み取れる。また、融点は約 1300 °C に達するため、原料の封入に使う石英管の軟化点をも越え、電気炉も通常の 1100 °C 前後を最大設定温度とするマッフル炉では対応できないことになる。このような場合、点線で示された、1260 °C 以下の左側の Ga リッチサイドの融点のラインを利用することがポイントとなる。例えば、ウラン 5% とした $\text{U:Ga} =$

1:19の組成比でスタートすると、融点は1000℃以下になる。ウラン0.5gに対し、ガリウム約2.8グラムを図7(a)のようにアルミナるつぼにいれ、石英管で封入する。そして、そのアンブルごと(b)の加熱曲線で電気炉の温度コントロールする。この加熱曲線によって、約1000℃で全て融解させることができ、降温とともに過飽和状態を作り出し、液相との境界を沿いながら、同時にUGa₃が析出することになる。残留したGaフラックスは、フラックスの融点以上で加熱して遠心分離によって取り除く。このようにして取り出された結晶は、結晶の対称性を反映し鏡面のような(100)面の結晶成長面を持っている。このUGa₃の場合は、フラックスのGaが内包されることもなく、残留抵抗比は80を越える試料が得られる。

1.5 ゾーンメルティング法、フローティングゾーン、ブリッジマン法

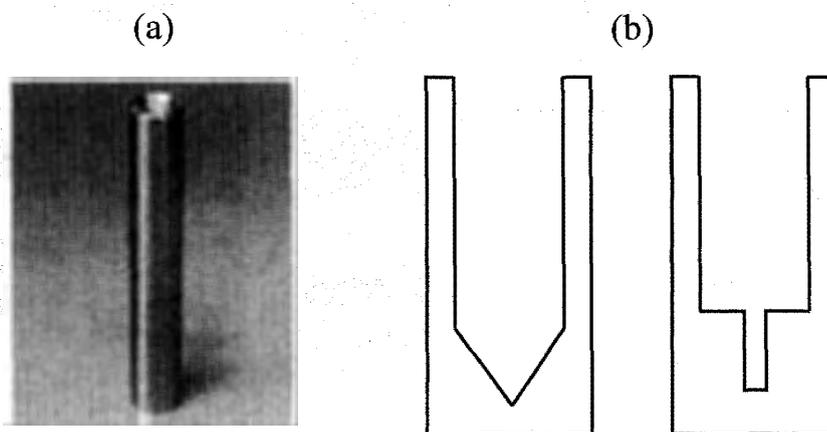


図9 (a) モリブデンるつぼの概観。(b) 典型的な内部の形状の例

ゾーンメルティング法(帯域溶融法)は、多結晶体や粉末の焼結体の細長い棒を準備し、高周波炉の時は幅の狭い数ターンのワーキングコイル、あるいは遠赤外線を集光させて試料棒の一部を融かし、その加熱部分を試料や加熱機そのものをゆっくり移動させ、帯状の融解部分を一端からもう一方へ動かす方法である。この操作を何回も繰り返すことにより、不純物を試料棒の末端部分に濃縮させ、化合物によっては単結晶化させることが可能な方法である。このような帯域溶融(ゾーンメルティング)法では、原料をボート状の容器に物質を乗せる、あるいは水冷された銅パイプの上に乗せて水平方向への移動を行う場合と、原料や焼結体を吊り下げたり、るつぼに入れ鉛直方向に移動させる場合がある。このような後者の方法は、フローティングゾーン法(FZ法:浮遊帯域法)と呼んでいる。FZ法の重要な特徴としては、融体帯域が融液の表面張力等によって保持されて容器が不要であるため、不純物汚染が避けられ高純度の物質を得ることができるという点である。多くの場合は、アルゴンガス等の雰囲気中の解放型であるため、蒸気圧の高い原料を含む化合物では適用できないことになる。蒸気圧の高い化合物に適用する場合は、高融点金属のモリブデン(融点2600℃)やタンダステン(融点3400℃)のるつぼの中に原材料を封入して行う。この場合は、前者のフローティングゾーン法と区別してブリッジマン法(Bridgman method)と呼んでいる。ブリッジマン法の名前は、この結晶育成方法を開発したノーベル物理学者Percy W. Bridgmanに由来している。高圧技術の進展に多大に貢献したことで有名であり、圧力実験用セルにもBridgmanセルと名前が冠されているのでなじみのある方も多いと思われる。るつぼにふたをつける溶接作業には、1.3節で解説したテトラアーク炉で行う事ができる。ブリッジマン法ではるつぼの中で溶融した原料から、加熱位置を移動させることによる温度勾配を利用しながら単結晶を育成する。るつぼの底部から結晶化を行うが、この結晶の核生成を促すために、通常るつぼの形状は図9(b)のように尖らせる、あるいは細めるように加工しておく。この先端部での核生成により、ドメインの生成を抑え単結晶の大型化を促進することになる。このブリッジマン法で育成された物質の例としては、RTX(R:希土類やU、T:遷移金属、X:In, Sn, Pb)もしくはRT₂Xの結晶系があげられる。フラックス法と同様に、るつぼに封入するため、蒸気圧の高い化合物に有効である。短所としては、金属のるつぼから取り出す作業が困難な点である。通常は旋盤で周囲を削りとったり、ダイヤモンドカッターなどでそぎ落としている。

ちなみにフローティングゾーン法については、希土類化合物の育成例として、ボライド系の化合物や $R_3Pd_{20}X_6$ (X: Si, Ge)、あるいは酸化物育成に多く用いられている。異方的超伝導体としてよく知られた Sr_2RuO_4 もこの FZ 法によって高純度単結晶が育成されている。単結晶育成の詳細については、例えば文献 [17, 29, 30] 等を参照して頂きたい。

1.6 気相成長法

気相成長法は、化学気相反応法 (chemical vapor deposition: CVD) と物理反応法 PVD (physical vapor deposition) に大別される。前者は、原料を気化させ気相や基板等の界面での化学反応を利用して固体の生成物を得る方法。一方後者は、熱や光、スパッタ等の物理的エネルギー交換過程を用いて、固体原料を気化させ薄膜等をつくる方法である。この PVD を用いた薄膜等の育成は、工業や基礎科学の分野で大きな領域を形成している。これについては、他の解説や専門書を参考にさせていただきたい [17]。ここでは、希土類やアクチノイド化合物の単結晶育成に用いられる、CVD の中の一つ、化学輸送法 (Chemical transport) について説明する。

化学輸送法反応は、固体が固体、液体または気体と化学反応によって気体となり、その気体が別の場所に移動して逆反応が生じ、固体が析出する反応を指す。概してこのような反応による結晶育成は、P、As、Sb 等のプニクトゲンや、S、Se、Te 等のカルコゲン元素を含むような蒸気圧の高い化合物に有効な方法である。この方法の基本的なセットアップは、原料や粉末試料を石英管等に入れ、同時に輸送材 (transport agent) と呼ばれる原料と反応して気体化合物を生成させる物質を入れる。そしてこの石英管の両端に温度差をつけ、拡散や対流によって高温端あるいは低温端に結晶を析出させる。このように、閉じた管の中で輸送反応を行う方法は閉管法と呼ばれる。また一方、開管で気体を流しならら輸送反応を行う方法は開管法と呼ばれ、工業的に多く用いられている。通常の実験では閉管法が一般的で簡便である。以下に化学輸送法で、注意すべき3つのポイントについて整理する。

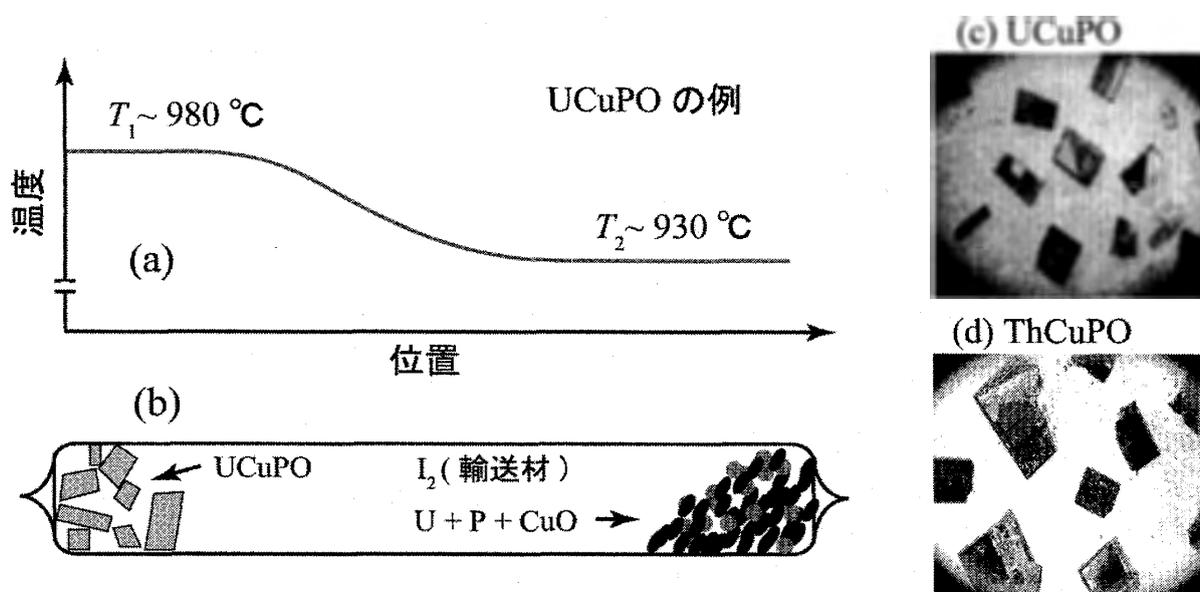


図 10 (a)(b) 化学輸送法の実験概略図 (UCuPO の例)。化学輸送法によって育成された (c)UCuPO と (d)ThCuPO の単結晶 [31]。

(1) 輸送材の量と取り扱いについて

適当な輸送材を見つけるためには、ある程度の試行錯誤が必要であるが、一般にはハロゲンやハロゲン化合物がよく用いられる。輸送材は、少ないと反応が進まず、多すぎると結晶の核生成が多くなり小さな結晶しか得られなくなってしまう。ハロゲン等の輸送材の多くは、融点あるいは昇華点が低く蒸気圧も高いため、室温での取り扱いが難しく、また様々な機器の錆びや劣化の原因になるので注意が必要である。作業は、専用のドラフト中で行う等、安全な作業環境を整え、また液体窒素等で冷却しながら取り扱う等、工夫も必要である。試料空間への導入には、予め細いキャピラリー中に封入しておく等、取り扱いを簡便にしておくとも良く、全てを封入してから後、キャピラリーを中でうまく破壊することで輸送材の導入が可能になる。

(2) 加熱温度及び温度差

加熱温度も、育成条件が予め分かっている場合以外は、試行錯誤で決めるしかない。低融点物質を除いて 800~1000 °C で行う場合が多い。輸送反応は平衡定数の差によって起こる。そのため温度差が必要不可欠である。反応が吸熱反応か発熱反応かによって、低温部もしくは高温部に運ばれるのか輸送方向が決まるが、実際の化合物それぞれについて分からない場合は、これも試行錯誤が必要である。温度差が大きいと輸送が早く起こり小さい結晶しか得られない可能性が大きくなるので、一般には 50~100 °C 程度が適当とされている。電気炉は、炉内の温度差や勾配を正確に制御可能な 2 ゾーン以上の電気炉があればベストであるが、無くても通常の管状型電気炉内の位置をずらすことでできる自然温度勾配や温度差でもまずは問題はない。ただし、結晶成長部の温度の均一性が、結晶の純度や大型化にとって重要になる場合があるので、その場合は注意が必要である。

(3) 石英管内部の清浄

石英管内部に、微粒子が付着していたりキズ等があると、それが結晶の核生成を促進し、小さな結晶しか得られないことになる場合がある。そのため、結晶成長部を汚さないように封入プロセスを行う必要がある。また事前に石英管内部をよく洗浄したり、酸を用いて表面の平滑化をする場合もある。このような石英管の平滑化には、フッ酸(フッ化水素)等を用いる方法等がしばしば解説書等に記載されていることがある。しかし、フッ酸は極めて毒性が高く危険物質なので、普通は厳重に取り扱いが管理されていなければならない。そのため安易な使用は控えるようにして頂きたい。

図 10(a)(b) は、UCuPO の単結晶育成を例とした、化学輸送法の実験概要図である [31]。輸送材のヨウ素 (I_2) は、前述したように予めキャピラリーに封入して、石英管を封入後に破壊する事で導入した。図 10(c)(d) には、化学輸送法によって育成したウラン化合物 UCuPO 及び ThCuPO の単結晶を示した。この化学輸送法で育成された UCuPO 及び ThCuPO は、近年精力的に研究が行われている鉄砒素系の超伝導体 LaFeAsO の関連物質である。残念ながら、超伝導転移は示さず半金属的な振る舞いを示す。また UCuPO は、 $T_N \sim 220$ K と高い転移温度を持つ異方的反強磁性体である [31]。一方これらの関連物質である CeRuPO、LaFePO、LaRuPO、LaFe₂P₂ の高純度単結晶は、Sn フラックス法での育成が報告されている [32, 33, 34]。このように、同じ組成比の化合物でもいくつかの異なる手法で結晶育成が可能な場合は多々あるので、特に高純度結晶をめざす場合は、色々な手法を試して比較することが良い。

1.7 エレクトロ・トランスポート法

重い電子系の興味ある現象は極低温で現れることが多く、不純物の問題は常につきまとう。しかし入手できる原料の純度は限られる。例えば入手できるウラン金属の純度はたかだか 99.9% 程度である。このような問題に対する、有効な解決手段の一つとして用いられているのがエレクトロトランスポート法である [35, 36]。超高真空下 ($\sim 10^{-10}$ torr) で、原料の金属棒に約 20~60 A 程度の電流を流し、金属自身のジュール熱によって加熱する方法である。この加熱を電流値によって制御し、金属の融点直下で行うことで、電流による掃き寄せ効果、熱による拡散効果、蒸気圧の高い不純物の揮発効果によって、純良化が可能となる方法である。また単体金属では単結晶化が可能な場合もある。図 11 は、エレクトロトランスポート法に用いる装置(チャンバー)の概要図である。高真空に引かれた水冷チャンバーの中に、水冷された電極を引き込み、それぞれの電極に Ta チャックを用いて原料や試料棒を固定する。チャック部分には銅のパネを設置することで、原料や試料の熱膨張による長さの変化に対応することができるようにしてある。

図 11(b) は、ウランの金属棒に大電流を流して加熱し精製を行っている様子である。図 12 は、エレクトロトランスポート法によって精製したウラン金属中の不純物の分析結果である [37]。購入したウランには約 40 ppm の Fe が含まれるが、ウラン棒の中心では 2 ppm 以下に減少している。不純物によって減少の様子は異なるが、蒸気圧の高いものは超高真空なので飛んでなくなる上、棒の中央と端とで 200 °C の温度差があるので、不純物が低温端に拡散する。また、大電流が流れるというのは極めて多量の電子が移動することであるため、それによってアノード端に不純物がはき寄せられる効果もあり、Ni や V 等ではその傾向が見られる。エレクトロトランスポート法は、このような原料の精製に有効だけでなく、例えば UPt₃ や URu₂Si₂ の引き上げられた単結晶に対しても純良化が行える。図 13 には、エレクトロトランスポート法を適用した URu₂Si₂ の単結晶とその切断部分の電気抵抗を示したものである [38]。この物質の物性は、結晶の純度に特に敏感な系として知られているが、エレクトロトランスポート法が有効に働いた系である。ただし、同一の単結晶インゴット内においても大きな分布が存在することが分かっている。結晶インゴットの中心部分と表面という差でも、図 13(b) に示すように低温において電気抵抗の大きな違いが現れる。高純度化とともに低温で観測される超伝導転移温度も高温へシフトしていくのが分かる。No.1 と記された残留抵抗の最も小さな表面に近い単結晶では、2 章にて解説する de Haas-van Alphen 効果測定を用いた平均自由行程の見積もりから、1 μ m 以上にも及ぶ高純度試料であることが確かめられている。このような精製技術の適用により、ようやく物質の本質的振る舞いが観測できる結晶が得られる

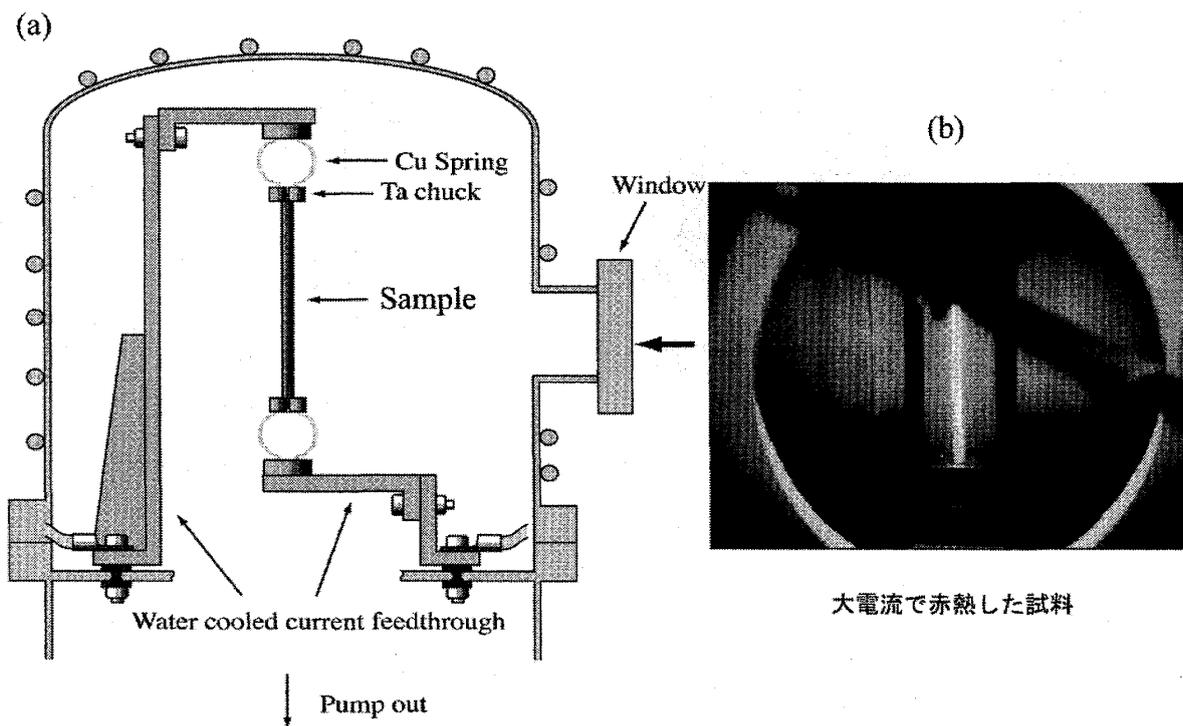


図 11 (a) 固相エレクトロトランスポート法 (SSE) の装置概要 [37]。(b) 大電流によって赤熱した試料の様子

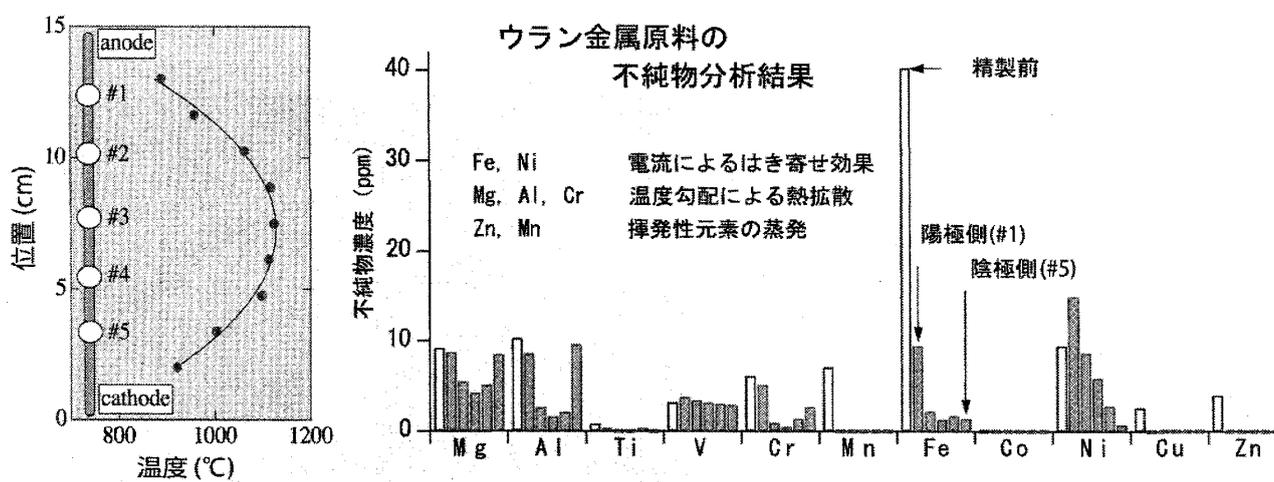


図 12 エレクトロトランスポート法によって精製したウラン金属原料中の不純物の分析結果 [37]。

化合物もあるのである。

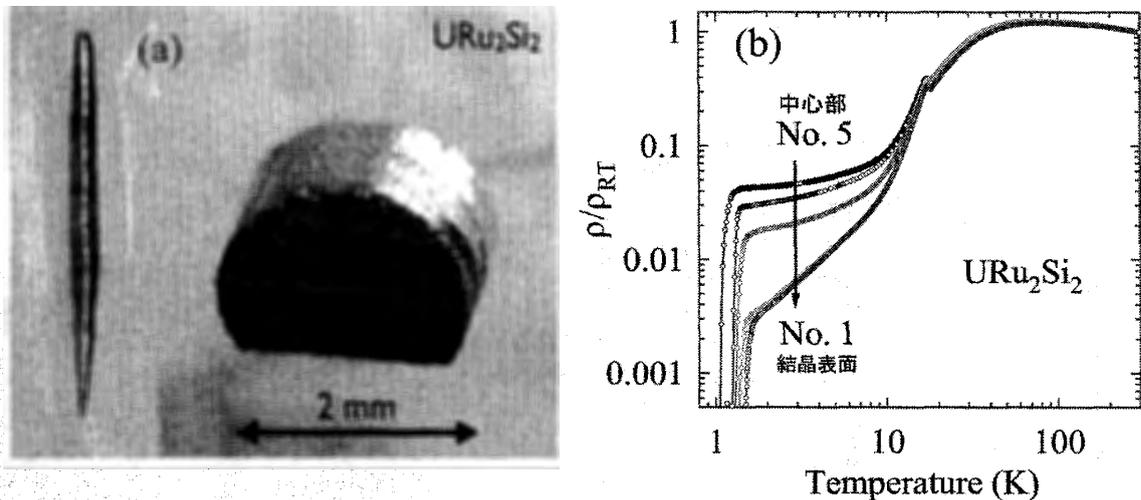


図 13 エレクトロトランスポート法を施した URu_2Si_2 の (a) 単結晶 (インゴットと切断部分) と (b) 電気抵抗 [38]。

1.8 試料の評価

試料育成は、場合によっては簡単な原料の融解によって育成できる場合もあるが、それらがどのような試料であるか評価することが非常に重要となる。試料評価から得られた情報を、次の育成条件へフィードバックさせることが、高純度結晶育成条件の確立には欠かせないからである。また本来の研究目的に対して、物質の本質性が失われていない適当なものであることを確認するためにも、定量的な評価方法が必要となる。どのような試料においても完全なものではなく、また評価も完璧ということはないが、少なくとも得られた試料が実験の目的に適ったものであるか否かを判断する何らかの材料は必要になる。また一方で物質探索という観点からは、全く未知の物質の組成や構造を解く技術と知識が求められることになる。前述した $NpPd_5Al_2$ のような場合がその例である。EPMA (Electron Probe MicroAnalysis) や ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) 等による組成分析装置、あるいは結晶構造を特定するための X 線等による精密な実験と解析の知識が不可欠になる。組成分析が重要な役割を果たした例として UCo の例を示す。図 14(a)

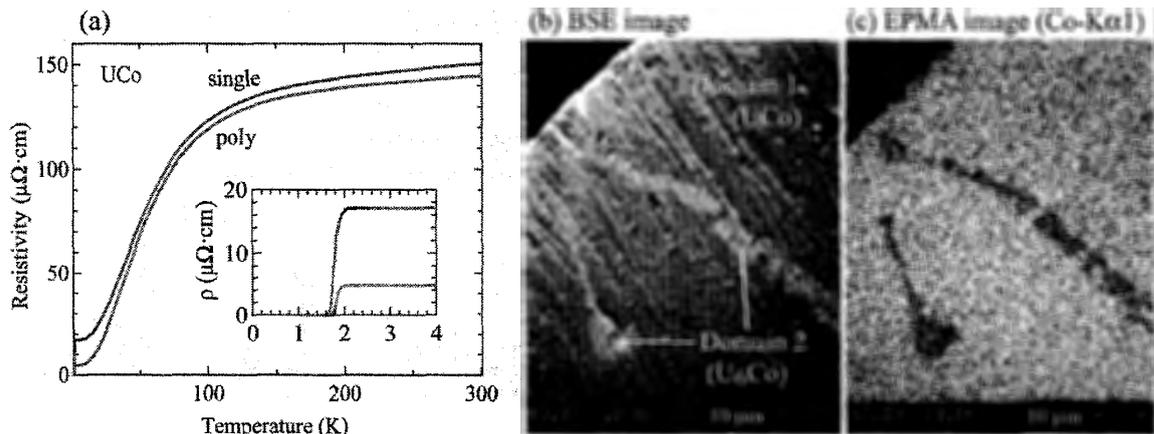


図 14 (a) UCo の電気抵抗と、試料の (b) 後方散乱電子像 (Back-Scattered Electron image) 及び (c) 電子線マイクロアナライザ (Electron Probe Micro Analyzer) による $Co-K\alpha_1$ の二次元強度画像 [39]。

には UCo の多結晶と単結晶の電気抵抗を示している。どちらの試料においても超伝導が観測される。この超伝導状態は約 26 年前に報告されて以来、最近まで本質的なものだと信じられてきた。ごく最近の研究では、図 14(b) や (c) の分析

写真のように、別の組成の化合物が微視的に入り込んでいることが明らかになった。詳細な組成分析からは、 U_6Co という相が入りこんでいることがつきとめられた。 U_6Co は転移温度約 2 K の超伝導物質として知られており、結果として UCo は超伝導を示さないということが判明したのである [39]。このような例は特殊なケースではあるが、同様のことが起き得ないとは言い切れない。特に試料育成を行う多くの研究室では、育成した試料を様々な研究グループに共同研究として提供するが、後々の研究グループの信用問題にも発展しかねないので、研究対象によっては慎重に評価を行って頂きたい。

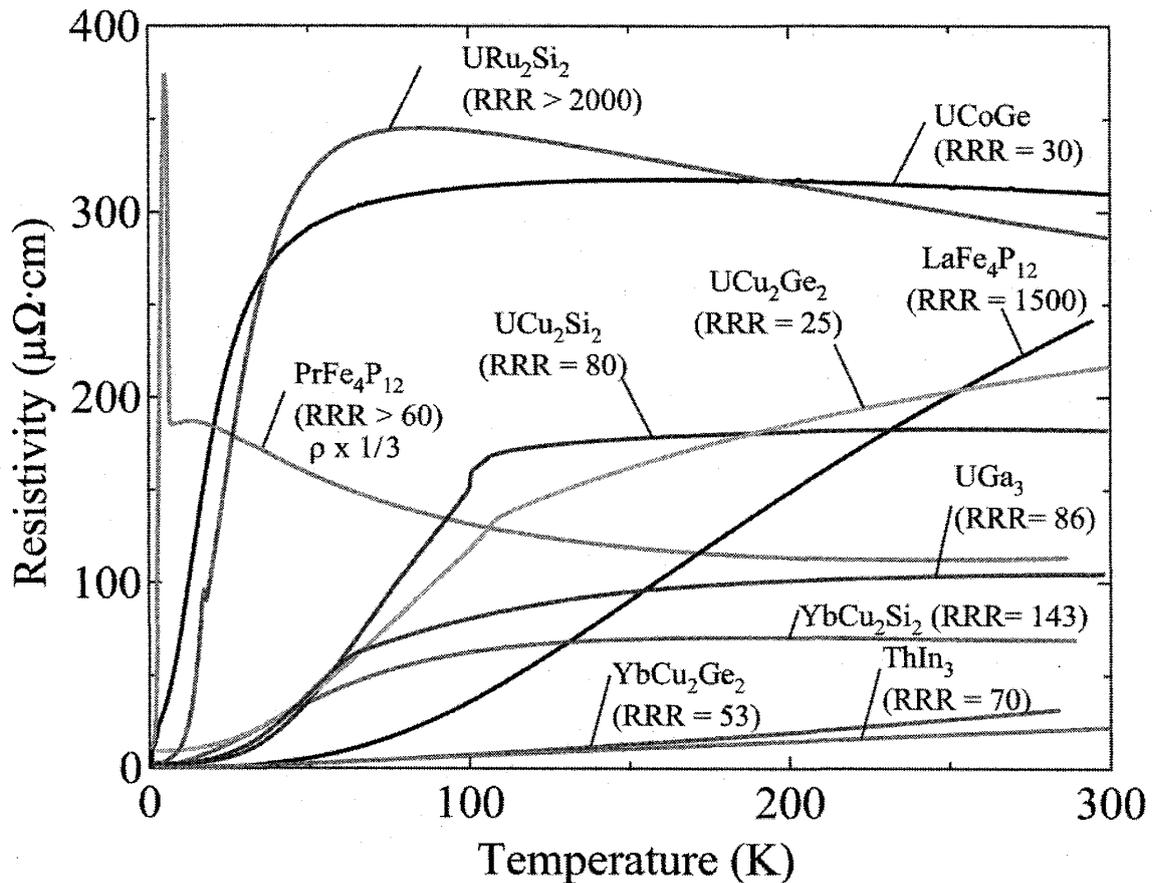


図 15 フラックス法と引き上げ法で育成された、さまざまな化合物の高純度単結晶の電気抵抗。

純度に関する定量評価は一般には大変難しいものである。また一言で「純度」といっても、不純物量だけではなく、結晶格子の乱れ・歪みといった質の問題を分けなければならない。しかし、次章で述べるようなドハース・ファンアルフェン (dHvA) 効果測定を目指すような結晶では、平均自由行程は最低でも数百から数千オングストロームに達するため、このような結晶の純度や格子系の乱れを通常の X 線回折実験等では定量的に見積もる事は不可能と言って良いレベルである。ミクロスコピックな構造を直接観測できる実験、あるいは高精度の組成分析が可能でなければ評価はできない。しかしながら金属においては Matthiessen 則を仮定した上で、低温における残留抵抗が不純物や結晶の乱れに起因するとすれば、比較的良い指標になっている。通常、室温の電気抵抗値を残留抵抗値で割った無次元量の残留抵抗比 (RRR: residual resistivity ratio) を目安にしている。希土類やアクチノイド金属間化合物では、RRR が数十を超えると dHvA 効果シグナルの観測が可能であるが、重い電子系になればなるほど、RRR の大きな高純度試料が必要となる。試料育成の解説の最後として、dHvA 効果測定が行われた高純度単結晶試料の電気抵抗の温度依存性を図 15 に示す。

2 de Haas-van Alphen effect

金属の電子状態の研究において、伝導電子の顔であるフェルミ面を決定することは重要である。このフェルミ面を実験的に研究する手段として、光電子分光、超音波吸収、サイクロトロン共鳴等々あるが、ドハース・ファンアルフェン効果 (dHvA: de Haas-van Alphen effect) 測定は、最も精度良く観測できる実験手段の一つである。ここでは、dHvA 効果測定の発見、基本原理、実際の解析からどのようなことが分かるかについて要約して解説する。より詳細な解説については、文献 [40, 41, 42, 43, 44, 45, 46] 等を参考にして頂きたい。以下に述べるように、dHvA 効果シグナルの観測には、特に高純度の単結晶試料が必要不可欠であり、試料育成技術の進歩とともに、dHvA 効果実験による研究も進展してきたことを踏まえれば、本章の位置づけを理解して頂けるかと思う。

2.1 dHvA 効果の発見

dHvA 効果は、1930 年にオランダの W. J. de Haas と P. M. van Alphen がビスマス Bi 単結晶の帯磁率を 14 K で測定し、帯磁率が振動的な磁場強度依存性を示す事を発見したことが最初の観測である [47]。図 16 のように、磁場の強さに対して、帯磁率に増減の波をもつような磁場強度依存性を示してゐる。より正確には、導体の磁化の強さが、磁場強度の逆数 ($1/H$) を変数として一定周期をもつような振動的变化を示す現象を、発見者の名前を冠してドハース・ファンアルフェン効果とよんでいる。このような振動現象は、一般には高純度導体の帯磁率を低温強磁場中で測定すると観測される。dHvA 効果は、後に記すように伝導電子系の熱力学的ポテンシャル振動を反映したものであり、電気抵抗、弾性定数、磁歪、比熱などでも dHvA 効果的振動が検出することができる。このうち電気抵抗の振動は、特別に発見者の L. W. Shubnikov と W. J. de Haas の名前をとって、シュブニコフ・ドハース (SdH) 効果ともよばれている [48]。

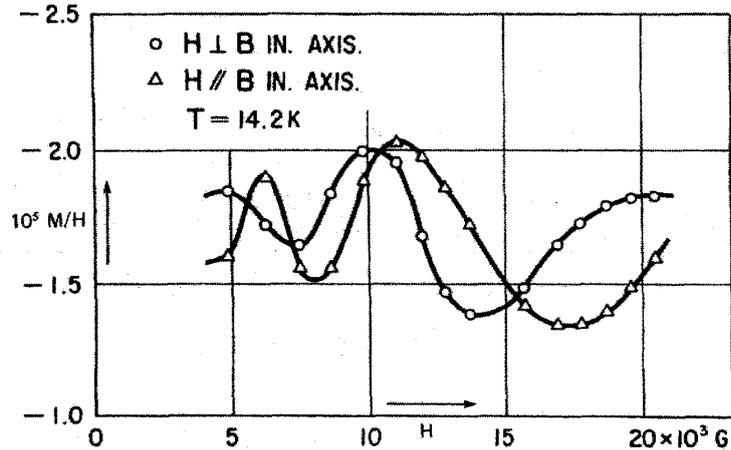


図 16 de Haas と van Alphen によって測定された温度 $T=14.2$ K でのビスマスの帯磁率 [47]。

2.2 dHvA 効果の原理

簡単のために自由電子のフェルミ面を考える。結晶中に閉じ込められている自由電子のエネルギー固有値 E は

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (2.1)$$

で表される値をとり、低いエネルギーからフェルミ統計にしたがってフェルミエネルギーまで準位をしめる。 (k_x, k_y, k_z) は、波数ベクトルである。波数空間における一番外側の等エネルギー面はフェルミ面と呼ばれ、基底状態では、これより上のエネルギーを持つ電子は存在しない。フェルミエネルギーにおける波数を k_F とすれば自由電子のフェルミ面は波数空間で、半径 k_F の球面となる (図 17(a))。ここで磁場 H が z 軸方向に印加されると、電子は角振動数 ω_c でサイクロ

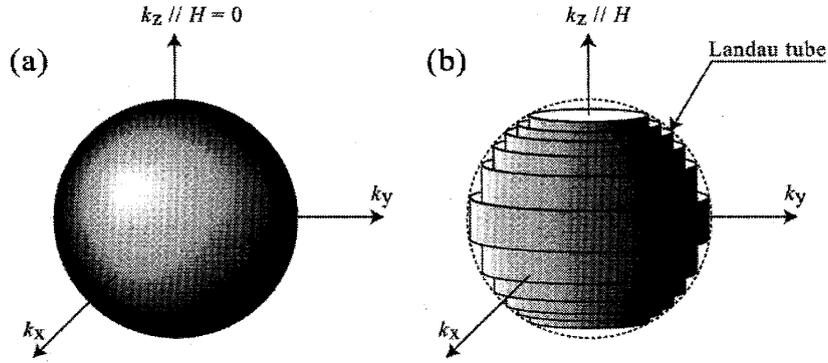


図 17 自由電子の (a) ゼロ磁場及び (b) z 軸方向に磁場がかかったときのフェルミ面。

トロン運動を始める。その時のエネルギーは、

$$E = \hbar\omega_c\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{(\hbar k_z)^2}{2m_c^*} \quad (2.2)$$

$$\omega_c = \frac{eH}{m^*c} \quad (2.3)$$

となり、ランダウ準位 (Landau level) と呼ばれるとびとびのエネルギー準位しか許されなくなる。立体的に書くと図 17(b) の様に円筒状になる。磁場を増加させていくと、量子化された準位間隔が広がるために、一番外側の準位は順次フェルミエネルギーの外に追い出され、電子はその都度下の準位に再配列される。そのためトータルの電子の自由エネルギーは、磁場の逆数 ($1/H$) に対して振動することになる。これらのローレンツ力によるサイクロトロン運動と軌道の量子化 (ランダウ・レベル)、そして電子のフェルミ統計性を考慮した自由エネルギー $\tilde{\Omega}$ は、以下のようにまとめることができる [40, 49, 50]。

$$\tilde{\Omega} = \left(\frac{e}{2\pi\hbar c}\right)^{3/2} \frac{2k_B T H^{3/2} V}{(A^n)^{1/2}} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\exp(-2\pi^2 p k_B T_D / \beta H) \cos[\frac{1}{2} p \pi g (m/m_0)]}{p^{3/2} \sinh(2\pi^2 p k_B T / \beta H)} \times \cos\left[2\pi p \left(\frac{F}{H} - \frac{1}{2}\right) \pm \frac{\pi}{4}\right] \quad (2.4)$$

$$= \left(\frac{e}{2\pi\hbar c}\right)^{3/2} \frac{\beta H^{5/2} V}{\pi^2 (A^n)^{1/2}} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{R_T R_D R_s}{p^{5/2}} \cos\left[2\pi p \left(\frac{F}{H} - \frac{1}{2}\right) \pm \frac{\pi}{4}\right] \quad (2.5)$$

$$F = \frac{c\hbar}{2\pi e} S \quad S: \text{極値断面積} \quad (2.6)$$

($= 1.05 \times 10^{-8} \cdot S$ [Oe · cm²])

$$\beta = \frac{e\hbar}{m_c c} \quad : \text{Bohr 磁子} \quad (2.7)$$

$$m_c = \frac{\hbar^2}{2\pi} \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon}\right) \propto S \quad : \text{サイクロトロン質量} \quad (2.8)$$

$$S'' = \frac{\partial^2 S}{\partial k_H^2} \propto S^3 \quad : \text{曲率因子} \quad (2.9)$$

$$R_T = \frac{2\pi^2 p k_B T / \beta H}{\sinh(2\pi^2 p k_B T / \beta H)}, \quad (2.10)$$

$$R_D = \exp(-2\pi^2 p k_B T_D / \beta H), \quad (2.11)$$

$$R_s = \cos\left(\frac{1}{2} p \pi g (m_c^* / m_0)\right) \quad (2.12)$$

ここで p は、振動の高調波成分を表す。 T は温度、 g は g 因子、 c は光速、 k_B はボルツマン定数、 e は電子の電荷、 m_0 は電子の静止質量である。式の \cos の項が、振動を与える項である。式 (2.6) で示すように振動数 F はフェルミ面を磁場に垂直な平面で切った断面積の極値 (極値断面積) S と比例関係にある。例えば、図 18(a) に示すような球体のフェルミ面

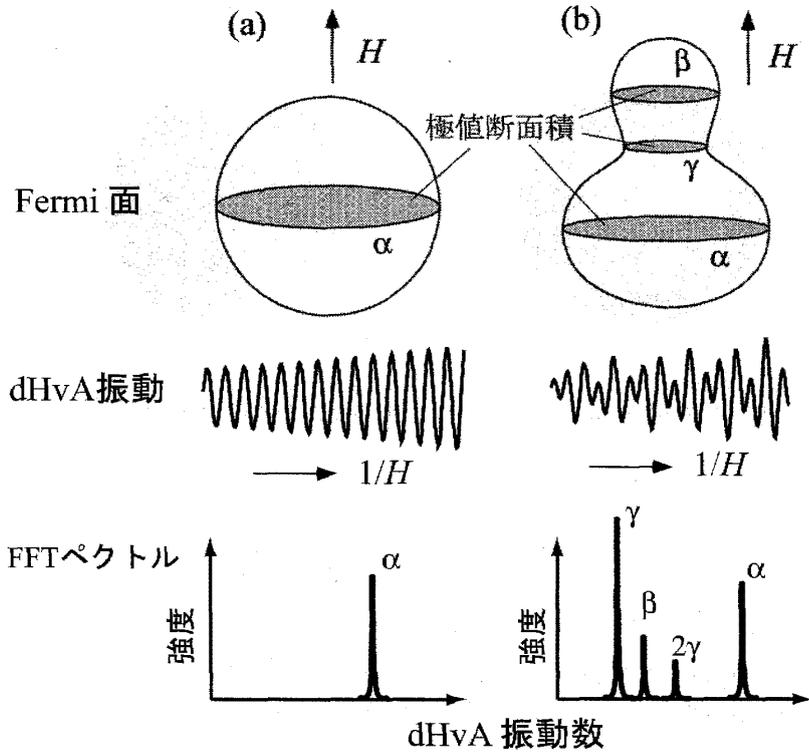


図 18 (a) 球状、(b) ひょうたん型フェルミ面の極値断面積と観測される dHvA 振動及びそのフーリエスペクトルの例 [45]。

であれば、一つの極値断面積に対応する振動が観測される。また、図 18(b) のようにひょうたんの形をしたフェルミ面があったとすれば、極値は 3 つ存在することになり、dHvA 効果では 3 つの振動が混ざって観測される。実際には、この自由エネルギーの振動を色々な物理量で検出することになる。自由エネルギーを磁場で 1 階微分すれば、磁化の振動成分が得られ、以下のように記述される。ここでは、 H に対して最も変化が大きい \cos の項についての偏微分の式を示す。

$$\tilde{M}_{\parallel} = -\frac{\partial \tilde{\Omega}}{\partial H} = -\left(\frac{e}{ch}\right)^{3/2} \frac{\beta F H^{1/2} V}{\pi^{5/2} (2S^m)^{1/2}} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{R_T R_D R_s}{p^{3/2}} \sin \left[2\pi p \left(\frac{F}{H} - \frac{1}{2} \right) \pm \frac{\pi}{4} \right] \quad (2.13)$$

式 (2.4) と式 (2.13) は、リフシツツ・コセビッチ (Lifshitz-Kosevich) の式と呼ばれている [49, 50]。このうち、振動振幅 A にかかわる部分を書き出すと

$$A \propto \frac{H^{1/2}}{p^{3/2}} (S^m)^{-1/2} R_T R_D R_s \quad (2.14)$$

となる。この A に含まれる R_T 項は、温度によって振幅が指数関数的に小さくなることを示している。これは有限温度ではフェルミ面あるいはランダウ (Landau) 準位に $k_B T$ だけのボケが生じるためと考えると良い。 R_D 項は、不純物等による散乱による減衰項を示しており、ディングル (Dingle) 項と呼ばれている。 T_D はディングル温度と呼ばれ、

$$\begin{aligned} T_D &= \frac{\hbar}{2\pi k_B} \tau^{-1} \\ &= 1.22 \times 10^{-12} \text{ [K} \cdot \text{sec]} \cdot \tau^{-1} \end{aligned} \quad (2.15)$$

のように定義され、電子の散乱緩和時間 τ に逆比例していることがわかる。そのため、電子の散乱緩和時間が短くなるほど指数関数で振幅が小さくなることを示している (式 2.11)。 R_s はスピン項で、ランダウ準位のゼーマン分裂を考慮したことによって現れる項である。 $g(m_c^*/m_0)$ が整数となるような条件では振幅がゼロとなる。たとえば $g_i = 2$ (自由電子) で、有効質量が $m_c^* = 0.5m_0$ となるような条件が整った場合、up スピンと down スピンからの寄与がキャンセルするため、dHvA の基本波 $p = 1$ の振幅がゼロになる。さらに、振幅 A には $S^m (= |\partial^2 S / \partial k_H^2|^{-1/2})$ という項があるが、これは曲率因子で、曲率が大きいほど振幅は小さくなることを示している。つまりフェルミ面の形状がゴツゴツしているなど局所的に曲率が高い場所がある場合、振動ははつきり見えなくなってしまう。以上の点を踏まえ、実験的に dHvA 効果を検出するために必要な条件をまとめると、以下ようになる。

1. ランダウ準位の間隔 $\hbar\omega_c$ が、温度によるばけ $k_B T$ よりも大きくななければならない。つまり極低温、強磁場の環境における実験が必要。
2. 伝導電子のサイクロトロン運動が何らかの散乱を受ける前に1周以上しなければならない。つまり $\omega_c \tau / 2\pi > 1$ という条件が必要となる。すなわち散乱緩和時間 τ を十分大きくするために、高純度単結晶試料が必要となる。
3. 磁場の均一性あるいはふらつきが dHvA 振動の間隔よりも小さくなければならない。

2.3 dHvA の実験から分かること

2.3.1 Fermi 面の形状

まず、dHvA 効果の周波数 F から、磁場方向に垂直な面内でのフェルミ面の極値断面積の大きさが求められる。磁場方向を変化させることで、フェルミ面の形と大きさを精密に決めることができる。通常ランダウ準位の数が 10^3 以上であり、極値断面積が振幅測定ではなく振動数の測定なので、高い精度でフェルミ面のトポロジーを決定できる。

前節までの説明から、dHvA 効果の振動周波数を測定すれば、フェルミ面の極値断面積の情報が得られることが分かったと思う。このことから、色々な方向から磁場をかけて、極値断面積を調べることでフェルミ面の形状が推定できることになる。実際には測定する化合物の結晶の対称性から、特定の角度の範囲のみを測定する事で形状を推定できることになる。例えば、立方晶であれば、[100] から [110] の 45 度、[110] から [111] を通って [001] までの 90 度と対称性の高い軸を測定する事で、おおよその形状を把握することができる。当然の事ながら、対称性の低い結晶構造であれば、測定する角度範囲は広くなる。

図 19 には、典型的なフェルミ面の形状と dHvA 効果振動数の角度変化の関係を示したものである。球状フェルミ面であれば、全ての角度範囲で振動数は一定である。回転楕円体であれば (b) のように回転軸方向に磁場を印加した場合に最小値を示し、軸に垂直にかかった場合は、最大となる。このような回転楕円体は、結晶の対称性、例えば立方晶では、等価な軸に対して図 19(c) のように存在するため、実際には、各軸方向で最小値を示す 3 つのブランチとして観測される事が多い。これらのように単純な形状に対しては実験だけからもある程度決定することは可能であるが、実際には多くの場合複雑であり、バンド計算との比較によって相補的に決定することがほとんどである。

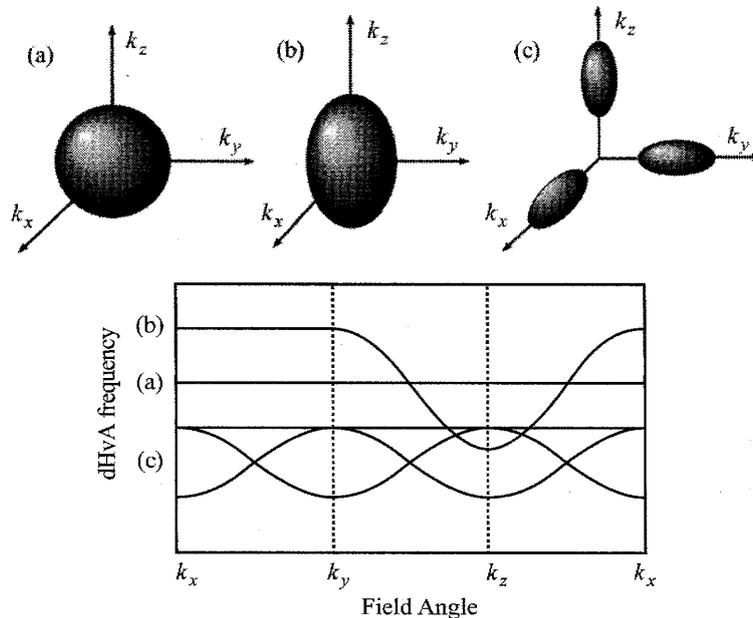


図 19 (a) 球状、(b)(c) 回転楕円体 (中心及び軸上) のフェルミ面における、典型的な dHvA 周波数の角度依存性 [45]。

2.3.2 サイクロトロン有効質量 (Cyclotron effective mass)

次に、測定した振動振幅の温度変化から、サイクロトロン有効質量 m_c^* を求めることができる。式 (2.14) を変換すると

$$\ln \left\{ A_i \left[1 - \exp \left(\frac{-2\lambda m_{ci}^* T}{H} \right) \right] / T \right\} = \frac{-\lambda m_{ci}^* T}{H} + \text{const.} \quad (2.16)$$

となるため、一定磁場において、温度 T に対して $\ln \left\{ A_i \left[1 - \exp \left(\frac{-2\lambda m_{ci}^* T}{H} \right) \right] / T \right\}$ の値をプロットし、その傾きからサイクロトロン有効質量が求まる。

このサイクロトロン有効質量とフェルミ面の極値断面積から、おおよその電子比熱係数 γ を見積もる事が可能となる。電子比熱係数と状態密度 $D(E_F)$ の関係は、

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 D(E_F) \quad (2.17)$$

であるから、球状フェルミ面を仮定すると、 γ は、以下のように記述できる。

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{\pi^2}{3} k_B^2 \cdot \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{1/2} \\ &= \frac{k_B^2 V}{3\hbar^2} \cdot m_c^* \cdot k_F \end{aligned} \quad (2.18)$$

ここで V は、モル (mol) あたりの体積である。 $k_F = (S/\pi)^{1/2}$ と式 (2.6) から、

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{k_B^2 m_0}{3\hbar^2} \left(\frac{2e}{\hbar c} \right)^{1/2} \cdot V \frac{m_c^*}{m_0} F^{1/2} \\ &= 2.87 \times 10^{-6} [\text{mJ/K}^2 \text{mol} \cdot (\text{cm}^3/\text{mol}) \cdot \text{Oe}] \cdot V \frac{m_c^*}{m_0} F^{1/2} \end{aligned} \quad (2.19)$$

となる。このような見積もりにより、他の実験結果との整合性を確かめることができる。現実には、フェルミ面の形状はより複雑で、サイクロトロン有効質量も軌道によって大きく異なる場合もある。そのため、多くの場合、正確に見積もる事は難しい。しかしながら、実験において全てのフェルミ面の極値断面積が観測されているかを判断する、あるいは、観測されていないフェルミ面のボリュームやサイクロトロン有効質量等を推察する上で、非常に有益な情報となる。

2.3.3 ディングル温度 (Dingle temperature)

上記のように、フェルミ面の極値断面積 S と、サイクロトロン有効質量 m_c^* が決まると、ディングル温度 T_D を見積もる事ができる。式 (2.6) の対数をとると、以下のように記述できる。

$$\ln \left\{ A_i H^{1/2} \left[1 - \exp \left(\frac{-2\lambda m_{ci}^* T}{H} \right) \right] \right\} = -\lambda m_{ci}^* (T + T_D) \cdot \frac{1}{H} + \text{const.} \quad (2.20)$$

サイクロトロン有効質量を求めたときと同様にして、今度は一定温度での実験において、 $1/H$ に対して式 (2.20) をプロットし、その傾きから T_D を求めることができる。式 (2.15) 及び、 $\hbar k_F = m_c^* v_F$ 、 $l = v_F \tau$ から、平均自由行程 l は、

$$l = \frac{\hbar^2 k_F}{2\pi k_B m_c^* T_D} \quad (2.21)$$

と記述できる。観測した極値断面を円と近似すると、平均自由行程は以下の式から求めることができる。

$$\begin{aligned} l &= \frac{\hbar^2}{2\pi k_B m_0} \left(\frac{2e}{\hbar c} \right)^{1/2} \cdot F^{1/2} \left(\frac{m_c^*}{m_0} \right)^{-1} T_D^{-1} \\ &= 0.776 [\text{\AA} \cdot \text{Oe}^{-1/2} \cdot \text{K}] \cdot F^{1/2} \left(\frac{m_c^*}{m_0} \right)^{-1} T_D^{-1} \end{aligned} \quad (2.22)$$

このことから、dHvA 効果測定は試料の純度を定量的に評価できる数少ない実験でもある。

2.3.4 f 電子系におけるスピンおよび磁場依存性を考慮した解析

2.2で説明した、Lifshitz-Kosevich の式は、通常金属のフェルミ面の情報を理解する上で問題はなく、多くの重い電子系の実験結果の解析に用いられてきた。この場合、磁場中においてもアップスピンとダウンスピンの有効質量は同じとしている。しかし、中にはCeRu₂Si₂のように磁場中において伝導電子の状態がスピンの向きや磁場の強さに依存していると考えられる物質もみられる。こういった系のdHvA実験結果の解析には、前述の解析からさらにスピン依存を考慮した解析をする必要がある。アップスピン電子からの振動 \tilde{M}_\uparrow とダウンスピン電子からの振動 \tilde{M}_\downarrow を独立に取り扱い、観測されるdHvA振動はそれらの和であると考え。また、それぞれの周波数と有効質量は磁場で変化すると考えると、dHvA振動の基本波は次式のように表される [51, 52]。

$$\tilde{M}_{fnd} = \tilde{M}_\uparrow(H, T) + \tilde{M}_\downarrow(H, T) \quad (2.23)$$

$$= A_\uparrow(H, T) \sin\left(\frac{2\pi F_\uparrow(H)}{H} + \xi_\uparrow + \xi_0\right) + A_\downarrow(H, T) \sin\left(\frac{2\pi F_\downarrow(H)}{H} + \xi_\downarrow + \xi_0\right) \quad (2.24)$$

ここで、 A_σ および F_σ はそれぞれアップスピン及びダウンスピンをもつ伝導電子からのdHvA振動振幅と周波数である。位相 ξ_0 は、スピンの向きや磁場に依存しない定数。 ξ_σ はスピンや磁場に依存した振動の位相であり、次式で表される。

$$\xi_\sigma(H) = \mp \frac{\pi g m_\sigma^*(H)}{2m_0} \quad (2.25)$$

$m_\sigma^*(H)$ は、スピンの向きおよび磁場に依存した有効質量である。このようにしてスピンの向きや磁場に依存した有効質量を考慮して現象論的に修正し解析を行った例は、CeRu₂Si₂[51]、CeIn₃[52]、CePd₂Si₂[53]、CeCoIn₅[54]で報告されている。

2.4 実験方法

dHvA効果は、近年様々な手法で観測されている。一般によく行われている方法は、ピックアップコイルを用いた**磁場変調法**である。図20に、測定装置のダイアグラムを示す。この方法では、直流磁場 H_{ext} に交流磁場 $\sin\omega t$ を重ねて印加し、試料の磁化変化をピックアップコイルに誘起される起電力(dM/dt)として検出し、変分のみをロックインアンプによって測定する方法である。そのため感度よく測定することが可能である。実験の詳細については省略するが、文献[40, 41]等を参考にして頂きたい。

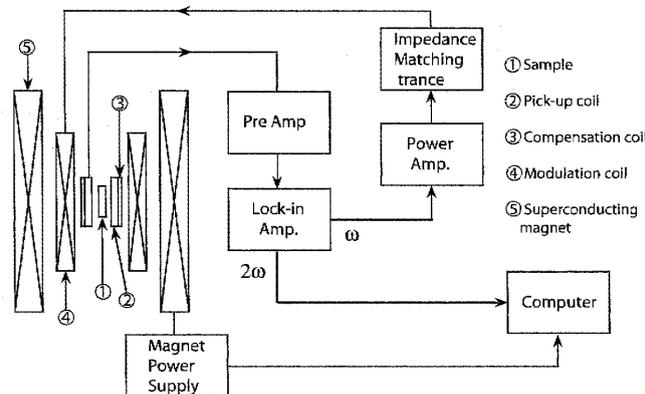


図 20 磁場変調法による測定装置のブロックダイアグラム。

最近では、2.2節で述べたように、高磁場にすれば大きな振動振幅が得られるため、パルス磁場を用いた実験も盛んにすすめられている。また精密な温度測定や断熱環境の構築により、比熱による測定報告もある。また、トルク法による測定も古くから行われているが、近年、 piezoelectric素子を利用したマイクロカンチレバーを用いた測定方法が行われてきている [55]。この測定方法の最大の利点は、微小試料で測定が可能である点である。前述の磁場変調法によるピックアップコイルに挿入される試料の大きさは、通常直径 2mm 程度、長さ数 mm で行われているが、このカンチレバー法では 1 辺 0.1mm 程度と非常に小さい。体積比で 1000~1000 分の 1 となるため、ピックアップコイルで検出することは難しいサイズである。そのため、今まで微小な結晶しか得られなかった試料や、あるいは大きく均一な試料育成が難しい化合物

において、このマイクロカンチレバーを利用し測定感度を上げたことで、実験が可能になってきている。カンチレバーは、原子間力顕微鏡用の針のついたカンチレバー部と参照部と構成される(図 21(a))。この試料が取り付けられるカンチレバー部と参照部に、低温で数百オーム程度のピエゾ抵抗のパスが通っている。この抵抗を図 21(b) や (c) に示した概要図のように、室温部の抵抗 R3 及び R4 によってホイーストン・ブリッジ回路を構成しバランスをとっておく。試料が接着されたカンチレバーがトルクを受けると、ピエゾ抵抗が変化する。この抵抗の変化をホイーストン・ブリッジ回路のバランスのズレとして検出することになる。図 21(b) のように交流電流を用いる場合と、図 21(c) のように直流電流を流し、磁場変調法によって検出する方法がある。この測定方法における注意点としては、ブリッジ回路に流す電流値が大きければ感度は上がる一方、前述のようにピエゾ抵抗値が比較的大きく発熱するため、試料と温度計との温度差ができないようにすることである。これらの詳細は文献 [55] を参照して頂きたい。

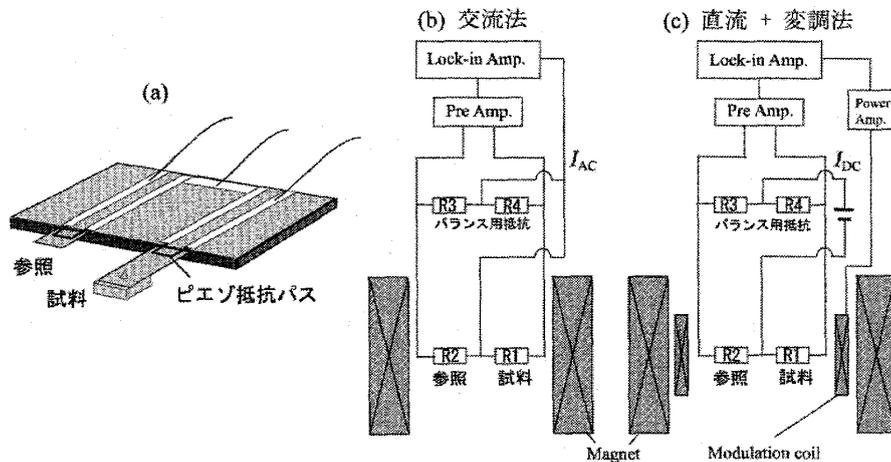
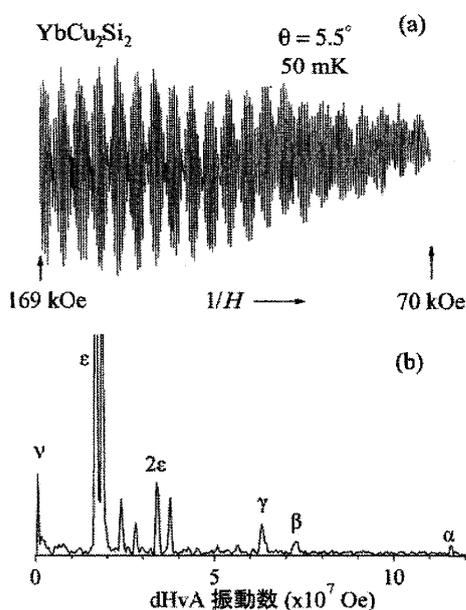


図 21 (a) ピエゾ抵抗マイクロカンチレバーの概念図。(b)(c) ピエゾ抵抗マイクロカンチレバーを用いた dHvA 効果の測定原理図 [55]。

2.5 YbCu₂Si₂ と YbCu₂Ge₂ の実験例

dHvA 効果測定を強相関 f 電子系化合物において行うことは、主に 2 つの点で大きな役割を果たす。一つは、フェルミ面のトポロジーやボリュームに関する情報とバンド計算等との比較から、特異な磁性や輸送特性に深く関わる f 電子が、フェルミ面へ寄与しているのか否かという情報が得られるという点である。特に重い電子系では、近藤効果を通じて f 電子の持つ局在性と遍歴性という相反する特性が同時に物性に現れてくる。dHvA 効果測定は、これらの特異性を伝導電子の状態を通して、特徴付けることのできる強力なツールなのである。また二つ目は、比熱や電気抵抗等の測定から類推される重い電子状態を、サイクロトロン有効質量の測定から直接観測することができるという点である。さらにはフェルミ面上のどの軌道において有効質量が増強されているか、といった細かい電子状態についても情報を得ることが可能である。これらの情報とバンド計算との比較から、フェルミ面上だけでなく、伝導電子の分散関係についても知見を得ることができるのである。Ce やウラン化合物等の dHvA 効果の詳細については、数多くの研究例と解説があるので、例えば文献 [56, 57, 58] 等を参照して頂きたい。ここでは、近年高純度結晶育成によって dHvA 効果測定に成功した重い電子系 YbCu₂Si₂ の研究例を示し、Yb 系重い電子系について明らかになった特徴をごく簡単に紹介したい。YbCu₂Si₂ は、f 電子系では良く知られた ThCr₂Si₂ 型の正方晶である。電子比熱係数約 150 mJ/K²·mol と比較的重い電子系である。電気抵抗は図 15 に示したように、温度 100 K 以下にショルダーをもつような典型的な重い電子系の振る舞いを示す。このような Yb 系の重い電子系はあまり報告例がなく、それがただ単に未発見であるためか、Yb 系の電子状態の特色によるものかは議論の余地がありそうである。いずれにせよ、これまでに Yb 化合物の重い電子状態を dHvA 効果測定によって直接観測した報告例は、YbRh₂Si₂ [59]、βYbAlB₄ [60] 及びごく最近の YbCo₂Zn₂₀ [61] や YbIr₂Zn₂₀ [62] と少ない。

YbCu₂Si₂ については、1.4 節で述べたように Sn フラックス法を用いて高純度単結晶を得ることに成功した [63]。また、参照物質として典型的な非磁性 Yb²⁺ の YbCu₂Ge₂ と f 電子を持たない Y³⁺ の YCu₂Si₂ についても高純度単結晶に成功したことから、詳細な電子状態の比較研究ができた数少ない研究例である [64]。図 22(a) と (b) に示したのは、温度 50mK において、磁場 [001] から [100] 方向に 5.5 度傾けたときの YbCu₂Si₂ の dHvA 振動と、対応するフーリエ・スペクトルである。dHvA の振動数 F は前述の通り、フェルミ面の極値断面積に比例し、磁場の単位で表現される。図 22(b)



(c)				
[001]	F (10^7 Oe)	m_c^* (m_0)	T_D (K)	l (\AA)
α	11.11	27 (± 3)	0.38	800
β	7.41			
γ	6.18	37 (± 2)	0.17	1000
	2.44	9.5 (± 0.1)	0.48	840
	2.08	8.4 (± 0.1)	0.28	1500
ϵ	1.83	7.1 (± 0.1)	0.31	1500
ν	0.101	7.4 (± 0.1)		
[100]				
δ	12.00	25 (± 1)	0.23	1400
e	1.00	5.3 (± 0.1)		
	0.132	4.4 (± 0.1)		
[110]				
ζ	2.72	11 (± 1)	0.15	2500
ϵ	1.78	17 (± 1)	0.32	660
	0.169	5.2 (± 0.4)		

図 22 (a) 温度 50mK で磁場を [001] から [100] 方向に 5.5 度傾けたときの YbCu_2Si_2 の (a)dHvA 振動と (b) 対応するフーリエスペクトル。(c) 観測されたブランチの振動周波数 F 及び実験的に決められたサイクロトロン有効質量 m_c^* 、デイングル温度 T_D 、平均自由行程 l [63]。

に示してあるようにブランチ $\alpha, \beta, \gamma, \epsilon, \nu$ の 5 種類の dHvA 振動が観測された。このような実験を、磁場の角度を変えながら行い、dHvA 振動数の角度依存性を行った結果が図 23(a) である。図 23(b) と (c) には $4f$ 電子遍歴の場合と Yb^{2+} のバンド計算の結果をそれぞれ示している。また、図 23(d)(e) には YbCu_2Ge_2 の実験結果と Yb^{2+} のバンド計算の結果を示している。

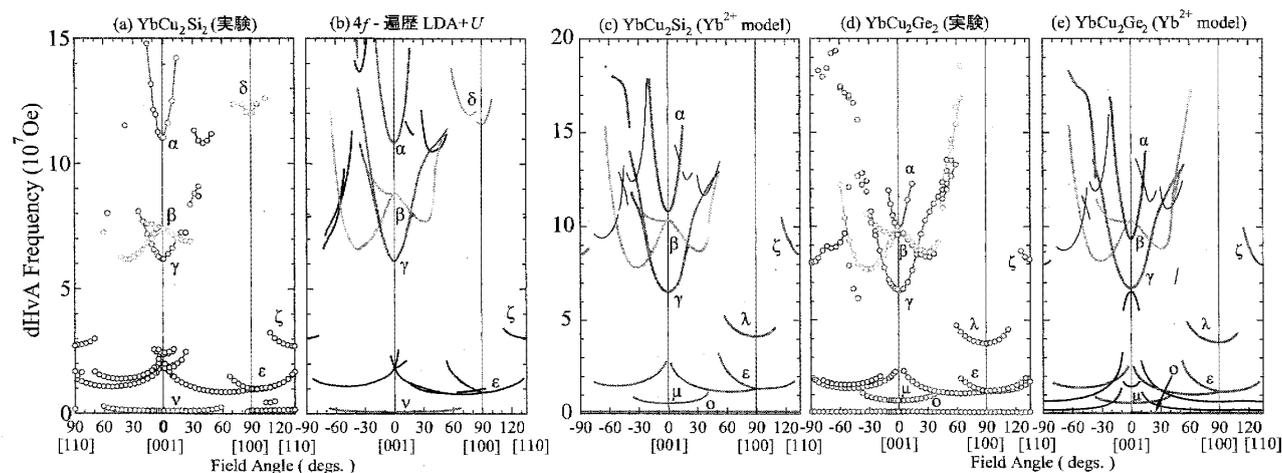


図 23 (a) YbCu_2Si_2 において実験的に観測された dHvA 振動数の角度依存性。(b) $4f$ 電子遍歴の LDA+U に基づくバンド計算の結果。(c) YbCu_2Si_2 において実験的に観測された dHvA 振動数の角度依存性。(d) YbCu_2Ge_2 の Yb^{2+} モデルに基づくバンド計算の結果 [63]。

まず非磁性 Yb^{2+} の参照物質である YbCu_2Ge_2 の実験結果 (d) について注目する。実験結果は、(e) に示したバンド計算の結果と極めて良い一致を示すことが分かる。また、(c) に示した YbCu_2Si_2 の Yb^{2+} としての計算結果とも (d) の結果ほぼ同じ結果を与えている。この事は f 電子がフェルミ面へと寄与していない場合は、Si と Ge でほぼ同等のフェルミ面のトポロジーを有することとしてごく自然に理解できる。一方、問題となる実際の YbCu_2Si_2 の実験結果 (a) と、(b)(c) の 2 つの理論結果を比較すると、一見しただけでは似ているように見える。しかし、詳細を見ると $H \parallel [100]$ 方向近傍において、実験で検出されたブランチ δ が (b) の遍歴モデルでは存在するが、 Yb^{2+} のモデルにはない。また Yb^{2+} モデルで予想するブランチ λ が実験と遍歴モデルにはないことがわかる。その他、ブランチの大きさも含めて比較し、結論と

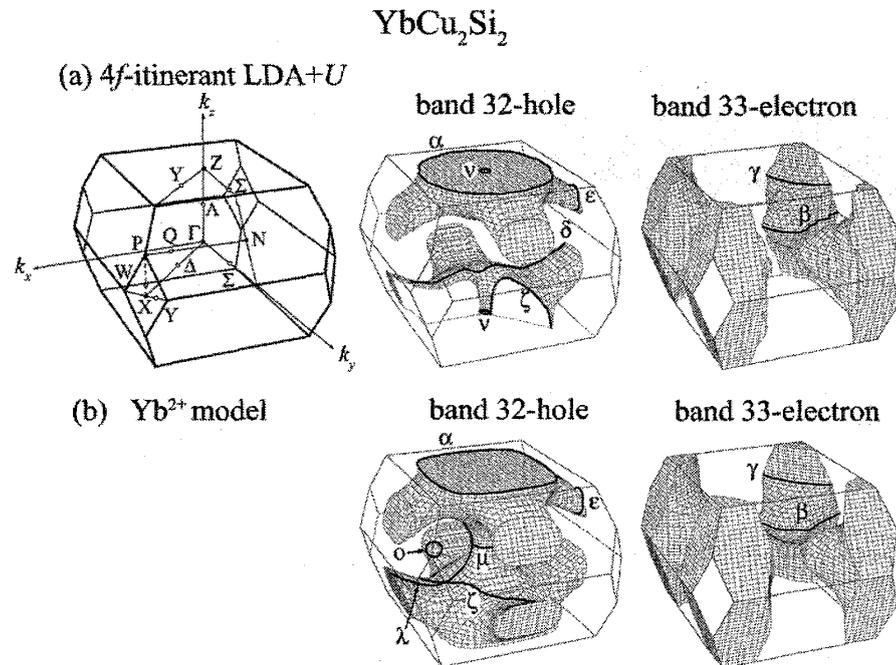


図 24 (a)4f 電子遍歴の LDA+U に基づくバンド計算から得られた YbCu₂Si₂ のフェルミ面と (b)Yb²⁺ モデルに基づくフェルミ面 [63]。

して YbCu₂Si₂ の実験結果は遍歴モデルで良く説明される。一般に R³⁺ の 4f 電子局在の場合のフェルミ面と、4f 電子が遍歴になったフェルミ面とは、価電子数が 1 個異なるので、フェルミ面の形状が異なることは明らかである。しかし 4f 電子遍歴と Yb²⁺ のような場合では、価電子数の数は同じになる。そのため、フェルミ面のボリュームとしては変化がなく、詳細なフェルミ面のトポロジーを比較しなければならないというのが、Yb 化合物の場合の特徴である。LDA に基づくバンド理論では、Yb に対しては 5p⁶4f¹⁴6s² の電子を、Cu に対しては 3p⁶3d¹⁰4s¹、Si では 3s²3p²、Ge では 4s²4p² を価電子として計算される。結果として YbCu₂Si₂ では、4f 電子成分がフェルミエネルギー付近の状態密度に寄与し、フェルミ面を形成するのに対し、YbCu₂Ge₂ では 4f 電子成分はフェルミエネルギー以下にあるため、フェルミ面への寄与はしないということになる。図 24(a) と (b) には、YbCu₂Si₂ の 4f 電子遍歴のモデル (LDA+U) のフェルミ面と、Yb²⁺ のモデルのフェルミ面を示した。基本的には良く似ているが、大きな違いはバンド 32 の正孔フェルミ面の Z 点を中心にしたフェルミ面が (a) では分離しているのに対し、(b) では連結していることである。そのため実験的な区別は、[110] 方向近傍で観測される δ ブランチ、あるいは連結部に由来する μ ブランチ、またその横にあるポケットフェルミ面に由来する o ブランチ等が重要になることとなる。このように、フェルミ面のトポロジーに関しては、一体のバンド計算の結果からよく説明されるが、一方で、図 22(c) に示した有効質量は大きく増強された特異な状態を示している。たとえばブランチ α, γ, ε, δ のサイクロトロン有効質量は 27, 37, 7.1, 25 m₀ であるが、対応するバンド質量はそれぞれ 4.1, 6.6, 1.4, 3.0 m₀ と軽い [63]。この有効質量の大きな増強は一体のバンド計算からは説明できず、YbCu₂Si₂ における多体効果による重い電子状態を特徴付けるものである。

以上のように、高純度単結晶を用いた dHvA 効果測定によって、フェルミ面のトポロジーや有効質量に関する情報を直接観測する事が可能となり、これらの結果を理論計算と詳細に比較することによって、化合物中の電子状態を特徴付けることができるのである。

謝辞

本テキストの全般にわたる参考文献等をご提供頂いた大貫惇睦氏、芳賀芳範氏、青木大氏、酒井宏典氏に感謝いたします。また dHvA 効果についての文献を提供頂いた木村憲彰氏、稲田佳彦氏、菅原仁氏、松本裕司氏にも感謝いたします。最後に重い電子系若手秋の学校のテキスト世話人の藤秀樹氏に御礼申し上げます。

参考文献

- [1] 高須新一郎: 物理工学実験 12 結晶育成基礎技術 (東京大学出版会 1990).
- [2] 日本化学会編: 化学便覧 基礎編 I (丸善株式会社 1993) 26-32.
- [3] 日本化学会編: 化学便覧 基礎編 II (丸善株式会社 1993) 117-121.
- [4] 物理学辞典 (培風館 1992) 2368.
- [5] 小間篤: 実験物理学講座 1 基礎技術 I (丸善 1999) p.70-73.
- [6] W. J. McG. Tegart: Chemical Polishing of Metals (Pergamon Press LTD., London 1956).
- [7] Günter Petzow 著、内田裕久、内田晴久 訳: 組織学とエッチングマニュアル (日刊工業新聞社, 1997).
- [8] 三浦憲司、福富洋志、小野寺秀博: 混合状態図 (オーム社 2003).
- [9] 横山亨: 図解 混合状態図読本 (オーム社 1974).
- [10] J. Phase Equilibria **14** (1993) 1.
- [11] Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Volume **34** (ed. K. A. Gschneidner, Jr., J.-C. G. Bünzli, and V. K. Pecharsky, Elsevier Science, 2004) p. 1-133.
- [12] T. Honma, Y. Inada, R. Settai, S. Araki, Y. Tokiwa, T. Takeuchi, H. Sugawara, H. Sato, K. Kuwahara, M. Yokoyama, H. Amitsuka, T. Sakakibara, E. Yamamoto, Y. Haga, A. Nakamura, H. Harima, H. Yamagami, and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 2647.
- [13] J. Czochralski: Zeitschrift fuer Physikalische Chemie **92** (1917) 219.
- [14] Z. Fisk and J. P. Remeika: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth Vol.12 (edited by K. A. Gshneidner, Jr. and L. Eyring, Elsevier Science Publishers B.V., 1989) Chap. 81, 53.
- [15] P. C. Canfield and Z. Fisk: Phil. Mag. B **65** (1992) 1117.
- [16] D. Elwell and H. J. Scheel: Crystal Growth from High-Temperature Solutions (Academic Press, London 1975).
- [17] 日本化学会編: 実験化学講座 23 無機化合物 (丸善株式会社 2005).
- [18] D. Aoki, Y. Haga, T. D. Matsuda, N. Tateiwa, S. Ikeda, Y. Homma, H. Sakai, Y. Shiokawa, E. Yamamoto, A. Nakamura, R. Settai, and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 063701.
- [19] 青木大、本間佳哉、塩川佳伸、芳賀芳範、松田達磨、立岩尚之、池田修悟、酒井宏典、山本悦嗣、中村彰夫、安岡弘志、山上浩志、摂待力生、本多史憲、大貫惇睦: 固体物理 **42** (2007) 569 and references therein.
- [20] Y. Haga, D. Aoki, H. Yamagami, T. D. Matsuda, K. Nakajima, Y. Arai, E. Yamamoto, A. Nakamura, Y. Homma, Y. Shiokawa, and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 2889.
- [21] D. Aoki, Y. Homma, H. Sakai, S. Ikeda, Y. Shiokawa, E. Yamamot, A. Nakamura, Y. Haga, R. Settai, and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 084710.
- [22] D. Aoki, Y. Haga, Y. Homma, Y. Shiokawa, E. Yamamot, A. Nakamura, R. Settai, and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 044712.
- [23] Y. Hommma, D. Aoki, Y. Haga, H. Sakai, S Ikeda, E. Yamamot, A. Nakamura, Y. Shiokawa, and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007)074715.
- [24] D. Aoki, Y. Haga, Y. Homma, H. Sakai, S. Ikeda, Y. Shiokawa, E. Yamamot, A. Nakamura, and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 073703.

- [25] T. D. Matsuda, Y. Haga, S. Ikeda, A. Galatanu, E. Yamamoto, H. Shishid, M. Yamada, J. Yamaura, M. Hedo, Y. Uwatoko, T. Matsumoto, T. Tada, S. Noguchi, T. Sugimoto, K. Kuwahara, K. Iwasa, M. Kohgi, R. Settai, and Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 1552.
- [26] 松田達磨: *固体物理* **42** (2007) 95.
- [27] N. D. Dung, Y. Ota, K. Sugiyama, T. D. Matsuda, Y. Haga, K. Kindo, M. Hagiwara, T. Takeuchi, R. Settai, and Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 024712.
- [28] N. D. Dung, 大貫惇陸、武田勇司、太田有基、石倉達朗、杉山清寛、撰待力生、松田達磨、芳賀芳範、竹内徹也、播磨尚朝、後藤沙織、三本啓輔、赤津光洋、根本祐一、後藤輝孝: *固体物理* **44** No.7 (2009) 433.
- [29] 進藤勇: *日本結晶成長学会誌* **8** No.1 (1981) 1.
- [30] 小間篤: *実験物理学講座 4 基礎技術 II* (丸善 2000).
- [31] H. Sakai, N. Tateiwa, T. D. Matsuda, T. Sugai, E. Yamamoto, and Y. Haga: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 074721.
- [32] C. Krellner, and C. Geibel: *J. Crystal Growth* **310** (2008) 1875.
- [33] H. Sugawara, R. Settai, Y. Doi, H. Muranaka, K. Katayama, H. Yamagami, and Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 113711.
- [34] H. Muranaka, Y. Doi, K. Katayama, H. Sugawara, R. Settai, F. Honda, T. D. Matsuda, Y. Haga, H. Yamagami, and Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2008) 053705.
- [35] 山内陸文: *日本鉄鋼協会誌「鉄と鋼」* **8** (1989) 1237.
- [36] 黒田健介: 「固相エレクトロトランスポート法による希土類金属の高純度化に関する基礎研究」名古屋大学博士論文 (1996).
- [37] Y. Haga, T. Honma, E. Yamamoto, H. Ohkuni, Y. Ōnuki, M. Ito, and N. Kimura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** (1998) 3604.
- [38] T. D. Matsuda, D. Aoki, S. Ikeda, E. Yamamoto, Y. Haga, H. Ohkuni, R. Settai, and Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A* **77** (2008) 362.
- [39] T. D. Matsuda, T. Sugai, Y. Haga, E. Yamamoto, and Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) SA101.
- [40] D. Shoenberg: *Magnetic Oscillations in Metals* (Cambridge University Press, 1984).
- [41] 田沼静一、石沢芳夫: *固体物理* **1** No. 4 (1966) 17.
- [42] 田沼静一: *固体物理* **5** No.6 (1969) 327.
- [43] 小川恵一、青木晴善: *金属物理セミナー* **2** No.2 (1977)63.
- [44] 小川恵一、青木晴善: *金属物理セミナー* **2** No.3 (1977)125.
- [45] 木村憲彰: 文部科学研究費重点領域研究「強相関伝導系の物理」若手夏の学校テキスト、平成7年度、p.12.
- [46] 稲田佳彦: 文部科学研究費重点領域研究「強相関伝導系の物理」若手秋の学校テキスト、平成9年度、p.88.
- [47] W. J. de Haas and P. M. van Alphen: *Leiden Comm.* (1930) 208d, 212a および (1932) 220d.
- [48] L. W. Schubnikov and W. J. de Haas: *Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Arts and Science* **33** (1930) 130 & 163.
- [49] I. M. Lifshitz and A. M. Kosevich: *Dokl. Akad. Nauk SSR* **96** (1954) 963.
- [50] I. M. Lifshitz and A. M. Kosevich: *Sov. Phys. JETP* **29** (1956) 636.

- [51] M. Takashita, H. Aoki, T. Terashima, S. Uji, K. Maezawa, R. Settai, and Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) 515.
- [52] M. Endo, N. Kimura, and H. Aoki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 3295.
- [53] I. Sheikin, A. Groger, S. Raymond, D. Jaccard, D. Aoki, H. Harima, and J. Flouquet: *Phys. Rev. B* **67** (2003) 094420.
- [54] A. McCollam, S. R. Julian, P. M. C. Rourke, D. Aoki, and J. Flouquet: *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 186401.
- [55] 摂待力生、片山敬亮、土井裕介、大貫惇睦: *固体物理* **43** (2008) 483.
- [56] Y. Ōnuki and Hasegawa: in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth Vol. 20*, (ed. K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eying, Elsevier Science, Amsterdam, 1995) p. 1.
- [57] Y. Onuki, T. Goto and T. Kasuya: *Fermi Surfaces in Strongly Correlated Electron System*, *Mat. Sci. & Techn.* (VCH, Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991) Chap. 7, 545.
- [58] Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Tokiwa, D. Aoki, Y. Inada, R. Settai, T. Maehira, H. Yamagami, H. Harima and Y. Ōnuki: *J. Nucl. Sci. Technol., Suppl.* **3** (2002) 56.
- [59] G. Knebel, R. Boursier, E. Hassinger, G. Lapertot, P. G. Niklowitz, A. Pourret, B. Salece, J. P. Sanchez, I. Sheikin, P. Bonville, H. Harima, and J. Flouquet: *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 114709.
- [60] E. C. T. O'Farrell, D. A. Tompsett, S. E. Sebastian, N. Harrison, C. Capan, L. Balicas, K. Kuga, A. Matsuo, K. Kindo, M. Tokunaga, S. Nakatsuji, G. Csanyi, Z. Fisk, and M. L. Sutherland: *Phys Rev. Lett.* **102** (2009) 216402.
- [61] M. Ohya, M. Matsushita, S. Yoshiuchi, T. Takeuchi, F. Honda, R. Settai, T. Tanaka, Y. Kubo, and Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 083601.
- [62] S. Yoshiuchi, M. Toda, M. Matsushita, S. Yasui, Y. Hirose, M. Ohya, K. Katayama, F. Honda, K. Sugiyama, M. Hagiwara, K. Kindo, T. Takeuchi, E. Yamamoto, Y. Haga, R. Settai, T. Tanaka, Y. Kubo, and Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 123711.
- [63] N. D. Dung, T. D. Matsuda, Y. Haga, S. Ikeda, E. Yamamoto, T. Ishikura, T. Endo, S. Tatsuoka, Y. Aoki, H. Sato, T. Takeuchi, R. Settai, H. Harima, and Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 084711.
- [64] N. D. Dung, T. D. Matsuda, S. Ikeda, E. Yamamoto, Y. Haga, Y. Takeda, T. Endo, Y. Doi, R. Settai, H. Harima, and Y. Ōnuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 094702.