

SmB₆ のレビュー

東北大学 理学部 笠谷光男

§1 序

SmB₆ の特徴は Sm の 5d_{eg} 軌道からなる伝導帯内に 4f 状態が存在し、そこにフェルミレベルがある為典型的な価数揺動状態を示すということである。価数揺動とは一つの site にあるイオンの価数が時間的、空間的にふらついたりする状態であり、SmB₆ に於ては Sm²⁺ と Sm³⁺ がほぼ 4:6 の割合で存在し、その割合は温度に殆んど依存しない。これは格子定数¹⁾(図1)、XPS²⁾(図2)、X線吸収³⁾、メスバウアー効果⁴⁾(図3a)等の実験から確かめられている。ふらつきの時間的は図2、3aの結果より 10⁸~10¹⁸ sec の間と考えられる。

希土類ヘキサボライド (RB₆) に於ては、希土類金属が +3 価の場合には伝導電子を希土類原子当り 1 個もつ金属になる。典型的な例は LaB₆ である。希土類金属が +2 価の場合には半金属又は絶縁体になる。典型的な例は YbB₆ である。SmB₆ では Sm³⁺ が 60% の割合で存在するので Sm 原子当り 0.6 個の伝導電子を持つ金属になるはずであるが電気抵抗はむしろ低温で急激に増加する(図4)。ホール係数の符号は最低温度で正であり(図4)

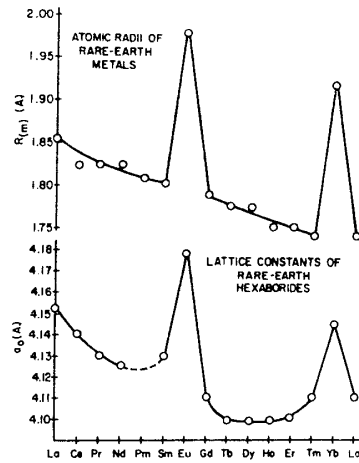


図1

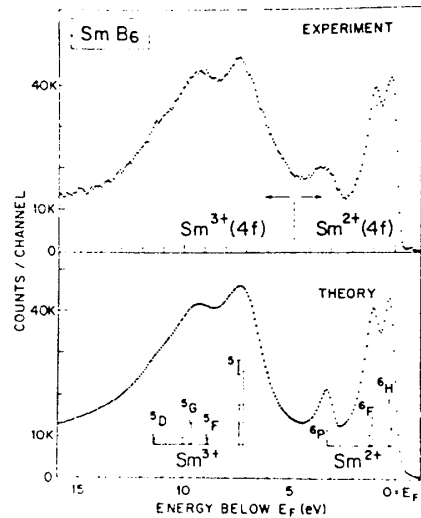


図2

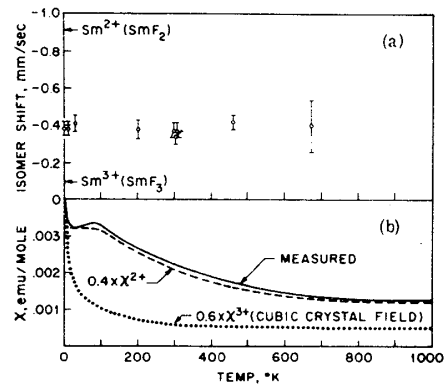


図3a, 3b

熱起電力も低温で正を示すという報告がある⁵⁾。一方 Sm^{3+} は $f^5 ({}^6H_{5/2})$ の Kramers イオンであり帯磁率が低温でフェリ型の散散を示すイオンであるが別定した帯磁率は大约 40% の $Sm^{2+} ({}^7F_0)$ イオンで説明され、 Sm^{3+} のフェリ部分は消滅している(図3b)。

一般に希土類に於ける f 電子は、遷移金属での $3d$ 電子のように結晶場に直接入るといえるわけではなく、 $5s, 5p$ の内側にあるため、かなり良く atomic な状態を保持している。この為、 SmB_6 のようなフェルミレベル上の f 状態があり、 f 電子が動くとすると、この atomic な状態を保持したまま動く f band 中は非常に狭いものがある。普通の金属では擾動と12扱とのような電子間相互作用、電子-フォノン相互作用及び磁気的相互作用などが、この f band 中より強くあり、この為、一体の band 的な取り扱いが出来なくなり本質的に多体効果が重要な状態になる。

吾々は以上のような特異な性質をもつ SmB_6 に注目し数年前から実験を進めているわけであるが、フェルミエネルギー (E_f) 近傍の状態をより詳細に調べることと目的とし、具体的には次の2つの方法を進めてきた。

- 1) SmB_6 自身の purification
- 2) E_f の意図的な移行

1) に際しては SmB_6 の単結晶を種々の方法で作製を試み、各種材料によって伝導を測定し Intrinsic な性質と Extrinsic な性質の差別に重点を置き 2) に際しては具体的に $Sm_{1-x}La_xB_6$ 及び $Sm_{1-y}Yb_yB_6$ 系の固溶体で実験を行、これが他の目的もあり x, y は $0 \sim 1$ の範囲で行、この場合 f 電子の数 (S_m) も変化することはいずれも明白。

尚本稿の表題は SmB_6 の概観であり以下の内容は筆者が現在までに

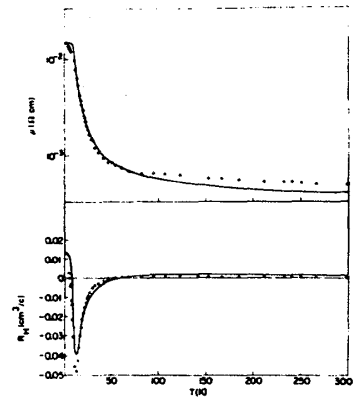


図4

直接あるいは間接的に関係した実験データの紹介に任り、他の重要な実験結果は文献にゆづることと前も、この述べたい。

3.2. SmB_6 の状態密度の概念図

SmB_6 の単結晶を3種類の手法, floating zone (F.Z), Al-flux (A.F), plasma jet (P.J) で作製し各々の試料で電気抵抗 (ρ), ホール係数 (R_H) の測定を行い, 試料依存性のチェックを行った。各手法で幾つかの試料を作製したが, その中で低温での抵抗値の一番高い試料の結果を図5.6.7に示す。3つの試料共 ρ の温度変化が低温でゆるやかであり, $\sim 30\text{K}$ 以上の活性化型の温度変化へと遷移する。特に注目すべき事は, ρ の温度変化のゆるやかな低温領域では ρ の値及び R_H の符号は試料依存性があるが, 活性化型の温度依存性を示す領域では ρ, R_H 共ほぼ同じ活性化エネルギー (ΔE) をもって減少し, ホール係数の符号が負であることである。このことは SmB_6 の本質はエネルギーギャップを持つ半導体であることを強く示唆している。低温での ρ, R_H が強い試料依存性を示すことより低温の ρ, R_H の振舞は Extrinsic な性質であることが判る。尚, R_H の試料依存性は Allen 等によっても報告がなされている⁶⁾。熱起電力の温度依存性を F.Z, P.J で作製した試料について測定した結果を図8に示す⁷⁾。低温での熱起電力の符号はホール係数と同様, 試料依存性があり, ホール係数の符号とよく対応している。ホール係数, 熱起電力と同様, T_F 近傍の状態に關して有力な情報を

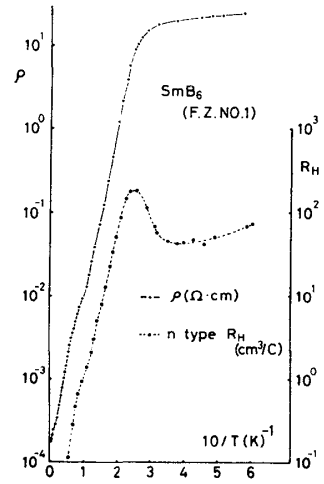


図 5

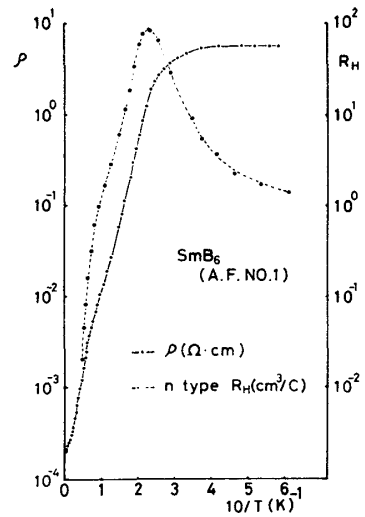


図 6

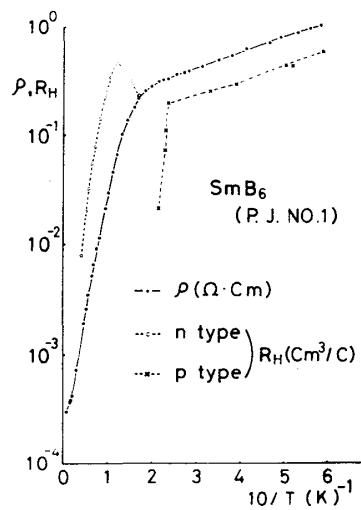


図 7

与える比熱の実験結果をFig. 9で
 作製した試料についてFig. 9に
 示す⁸⁾。測定した比熱から格子
 振動による比熱 (LaB_6 及び EuB_6
 からの見積り) を差し引いた比熱が
 実線Bで示されている。実線Bは
 ~40 Kにピークをもつ Schottky 型の
 比熱となる。実線Bを 120 Kまで
 延長して求めたエントロピーは

$14.5 \text{ J/K}\cdot\text{mole}$ となる。これは Sm^{3+} の磁気的エ
 ントロピーと Sm^{2+} , Sm^{3+} 間の mixing エントロピー
 の和 $C_3 \ln(2J+1) - C_2 \ln C_2 - C_3 \ln C_3$ [但し: C_3 , C_2 は各々, Sm^{3+} , Sm^{2+} の割合で 0.6, 0.4 であ
 り, $J = \frac{5}{2}$ である] と良く一致する。一方 E_f
 の状態密度と空接に関する γ 値は $6.8 \text{ mJ/mole}\cdot\text{K}^2$
 と高く LaB_6 の γ 値 ($\sim 3 \text{ mJ/mole}\cdot\text{K}^2$) の2倍程度で

ある。Nickerson 等は以前 SmB_6 の γ 値として $50 \sim 100 \text{ mJ/mole}\cdot\text{K}^2$ という値
 を報告しているが⁵⁾, 試料の purification が いかほど大切を示す一つの良
 い例である。 SmB_6 の γ 値が非常に小さいことより, E_f 近傍には f 電子に
 よる大きな状態密度は存在しなく, むしろエネルギーギャップにおいてこの sub-
 band に分かれていることと比熱の実験は矛盾している。この実験結果と前述
 (1) 位準の実験結果より Fig. 10 のような状態密度の

概念図が描かれる。 Fig. 9 の実線 B の解析で,
 多体問題を一体問題に取り換える為に右状態
 数をパラメーターと取り直し, 飽和エントロピーが
 合う様に与えた D 及び Δ は各々 200 K, 160 K で
 Δ は温度変化する。

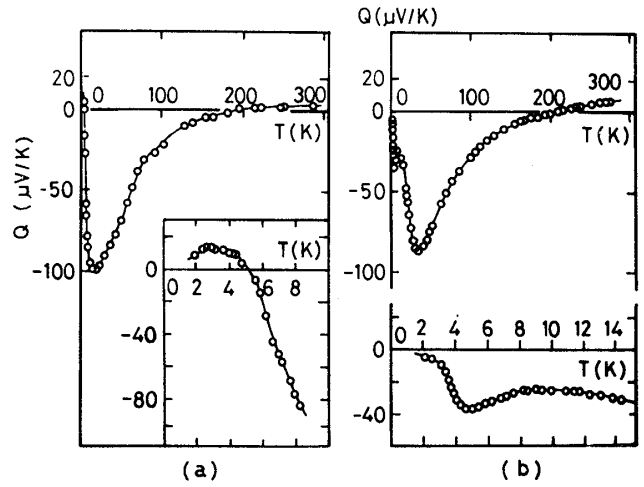


図 8. a: plasma jet による試料
 b: Floating zone-成長試料

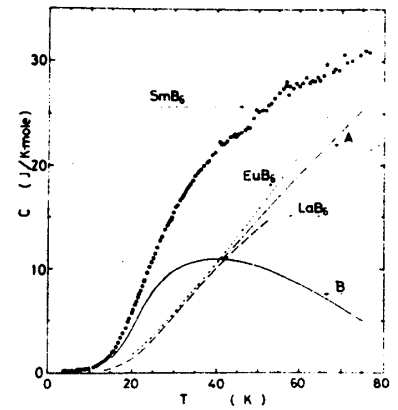


図 9

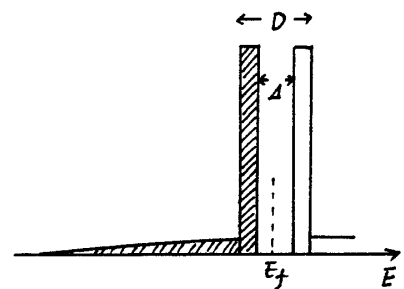


図 10

§3 フェルミエネルギーの移行とSmの価数

前章の図10に於て SmB_6 の本来の性質を變えることなく f を移行するには、圧力下あるいは少量の La^{3+} や Yb^{2+} を添加すれば充分であり、実験家の本能的欲望から $Sm_{1-x}La_xB_6$, $Sm_{1-y}Yb_yB_6$ ($0 \leq x, y \leq 1$) の試料作製を行い位導及び磁性の測定を行、た。先ず全体の概略を見らる。図11は格子定数の x, y 依存性である。特徴的なことは YbB_6 に少量の Sm を添加すると格子定数が急激に減少し、 SmB_6 に La を少量添加すると格子定数が急激に増加することである。図11から Sm の価数を見積ることが出来る⁹⁾。図12はその結果であり、●は $Sm_{1-x}La_xB_6$ 系、○は $Sm_{1-y}Yb_yB_6$ 系を示す。 SmB_6 に La を添加すると Sm の価数は +2.6 価から減少し SmB_6 に Yb を添加すると Sm の価数は +2.6 価から増加する。殆んど YbB_6 寄りの領域 ($y \sim 1$) では Sm は完全に +3 価に付着しているが、 LaB_6 寄りの領域 ($x \sim 1$) では Sm は完全に +2 価に付着しきれず、わずかの Sm^{3+} ($x=1$ に延長した場合 Sm^{2+} 90%, Sm^{3+} 10%) が共存する。図13, 14は L_{II} 吸収の実験から Sm の価数変化を調べたものである。 $Sm_{1-x}La_xB_6$ 系では Sm^{2+} の吸収が x の増加と共に増加し $Sm_{1-y}Yb_yB_6$ 系では逆に Sm^{2+} の吸収が y の増加と共に減少し Sm^{3+} の吸収が増加することが良く判る¹⁰⁾。このことは格子定数から求めた Sm の価数変化と良い対応を(している。尚 SmB_6 の L_{II} 吸収の実験は paderno 等にも行われており吾々の実験結果とよく一致している³⁾。

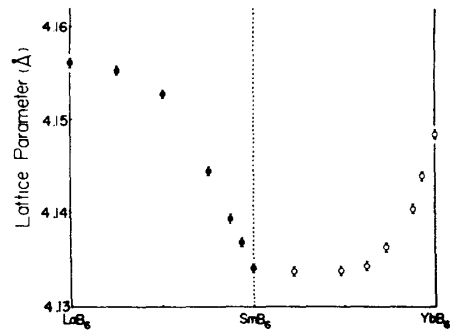


図 11

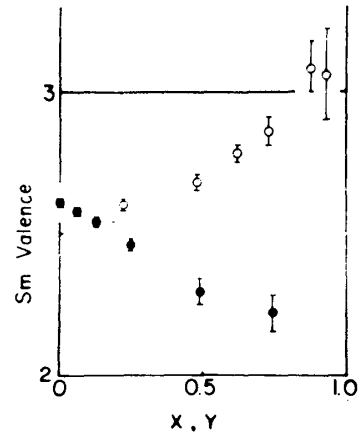


図 12

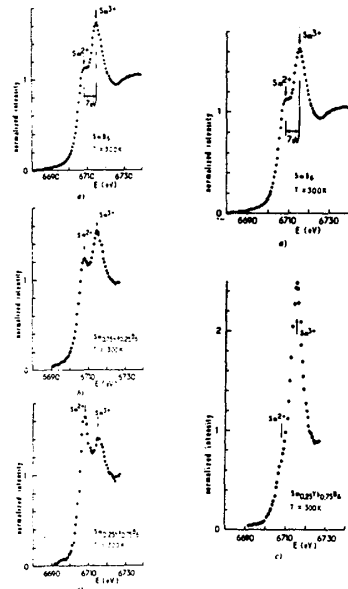


図 13

図 14

上から $x=0$,
 $x=0.25$,
 $x=0.75$

上から $y=0$,
 $y=0.75$

吾々の実験結果とよく一致している³⁾。

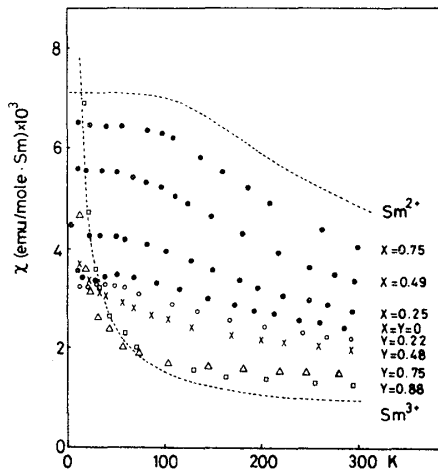


図 15

このことは前述 (格子定数, L_{III} 吸収) から得られた Sm の価数の変化と良く対応している。特に注目すべきことは, $Sm_{1-x}La_xB_6$ 系に於ては低温での帯磁率の急激な減少が認められることである。即ち合金を作ることにより, Sm^{2+} と Sm^{3+} の割合は変化しても Sm^{2+} と価数揺動を有する為には Sm^{3+} のモリ部分は依然消滅しない, 又自由イオンとしての Sm^{3+} (即ち Sm^{2+} と価数揺動を有しない Sm^{3+}) は殆んど存在を考慮してよい。 $Sm_{1-y}Yb_yB_6$ 系での帯磁率は y の増加と共に Sm^{3+} の帯磁率 (真線による自由イオンとしての計算値) に近づいて行く。このことも格子定数, L_{III} 吸収) から得られた Sm の価数の変化と良く対応している。格子定数の結果では $y=0.88$ は Sm^{3+} のみである。帯磁率に於てもこの y の領域では Sm^{2+} (自由イオン) で良く記述出来る。 y の中間領域では, Sm^{2+} と価数揺動を起さず自由イオン Sm^{3+} の存在の有無及び割合, 更にはモリ部分の発生機構等, 今後に残す興味ある問題が多い。

次にこの系の帯磁率の結果を図 15 に示す。縦軸は Sm 当りの帯磁率に換算してあることに注意していただきたい。 x の増加と共に Sm の帯磁率は Sm^{2+} の帯磁率 (真線による計算値) に近づいて行く。この

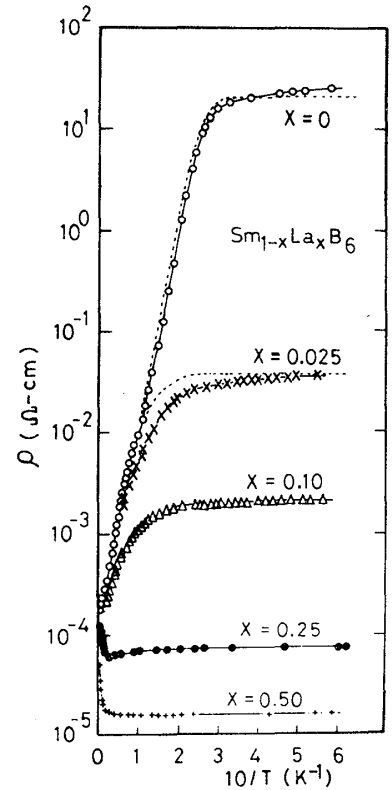


図 16

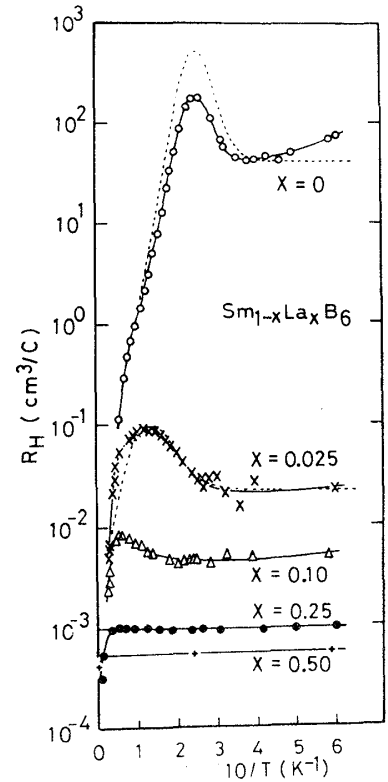


図 17

次に $S_{m_{1-x}La_xB_6}$ 系の ρ 及 R_H の温度変化を図16, 17に示す。図17に示している測定用の R_H は符号は全て n type である。 $x \leq 0.1$ の試料では 70K 以上で R_H の符号は p type に転移するが本稿では低温領域の話に限定し高温領域の議論は他の機会にゆづる¹¹⁾。

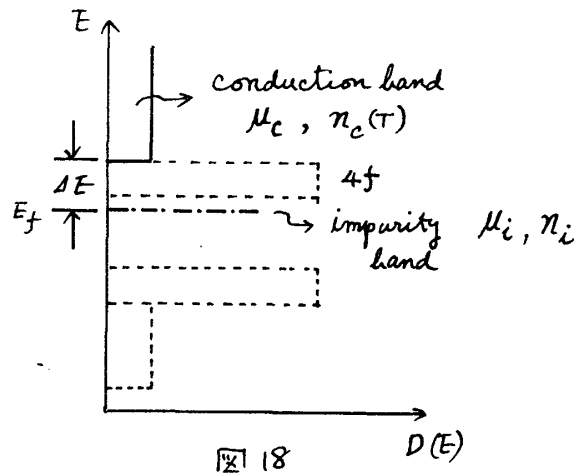


図18

図16, 17で特徴的なのは、 x の増加と共に、抵抗の温度変化のゆるやかな低温部分の抵抗値が減少し、 ρ が活性化型に変化する温度も高温側にシフトすることである。一方 R_H は $x \leq 0.1$ の範囲では p - n を示す温度があり、 x の増加と共にその温度は高温側にシフトする。これらの事実より依拠があつたカリパーは、低温部分で支配的なるカリパーと活性化型の温度領域で支配的なるカリパーの二種類が存在することを示している¹²⁾。§2で述べた事実を基にした band (図18) で計算を行うと、易動度が温度変化しないという仮定のもとで、表1の如き各値が得られ、図16, 17の真線を示す如く、 ρ, R_H の温度依存性も定性的にはよく再現される。表1で注目

表1

	$S_{m_{1-x}La_xB_6}$		
	$x=0$	$x=0.025$	$x=0.10$
ΔE (K)	45	25	
μ_c ($cm^2/v.s$)	100	10	
μ_i ($cm^2/v.s$)	2.0	0.6	
n_i/N	6.1×10^{-6}	0.019	0.097

すべきことは n_i/N の値である。 La の添加により、 ρ impurity band 内にあるカリパー数は La の量に略等しい。このことは La^{3+} が S_{mB_6} 内で donor 的役割を果たしていることを示し Impurity band 導入の正しいの傍証に行っている。

La 10% 添加の試料で依然、活性化型の温度領域が観測される。これは図18に於て impurity band の上にすぐ

conduction band があることより、依拠に殆んど電子 (あるいはレベル) が存在することと理解される。

μ_c conduction band の易動度

μ_i impurity band の "

n_i/N 希土型金属 $1-x$ の impurity band 内のカリパー数

$Sm_{1-y}Yb_yB_6$ 系の ρ 及び R_H の実験結果を図19, 20に示す。 $y=0$ の試料は図7の試料であり, 他の試料は全てF.Z.で作製されている。先ず Yb を添加した場合 (室温で p type となることを予想したが, 実験結果は正にその通りである。 $y=0$ の試料の p type は Sm の defect に起因する¹³⁾。 y の値が0から0.25へ増加すると p type から n type へと R_H の符号が転移する温度は高温側へシフトする。抵抗の温度変化と比較して見た方が考察するとやはり n 型キャリアの存在が必要である。 $y \geq 0.5$ では全温度領域で n type になる。図21は図17, 20の R_H の逆数から求めた $1.7K$ のキャリア数である。 \circ は n type, \ominus は p type を表す。 $Sm_{1-y}Yb_yB_6$ 系では $1.7K$ に於て y に対して p type から n type への符号反転があるが $y \sim 0.5$ では実際のキャリア数より大きい値となる ($y=0.5$ は 1.3 /atom)。

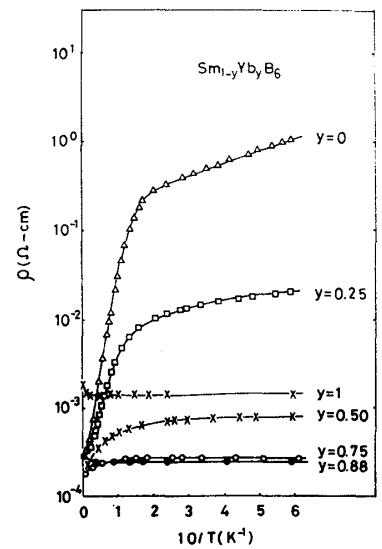


図19

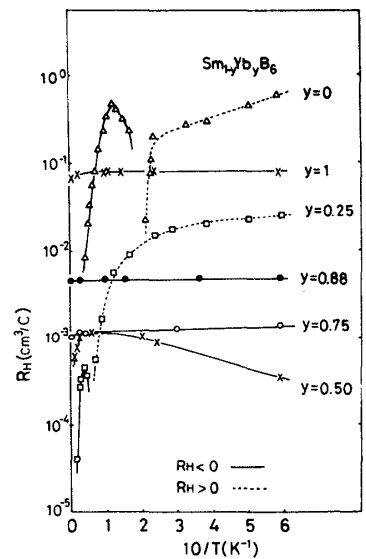


図20

図21の実線は図12から得られた Sm の価数 (V) を考慮に入れた求めた conduction band 内のキャリア数である。即ち $Sm_{1-x}La_xB_6$ 系に対しては $n_d = [(1-x)(V-2) + x]$, $Sm_{1-y}Yb_yB_6$ 系に対しては $n_d = (1-y)(V-2)$ をプロットした。 $x=y \sim 0$ 近傍で実験値と実線が大きくズレるのは正にエネルギーギャップが本系でいるからである。 $x \sim 0.25$ でエネルギーギャップが殆んど消失していることがこの図からも判る。 $Sm_{1-y}Yb_yB_6$ 系で Yb の添加に対して得られる impurity band 内のキャリア数が異常に小さいのは現在のところ, 理解出

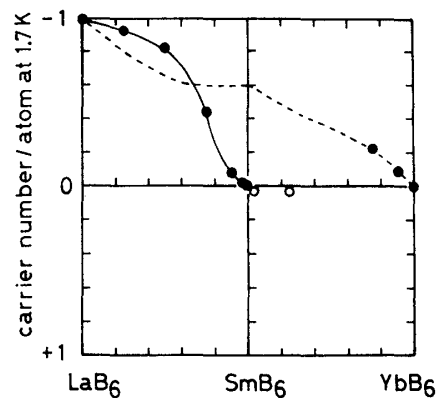


図21

来ない。compensationの可能性も今後検討しなければならぬ。

以上、大雑把に合金系のデータを紹介し随時問題点も指摘してきた。このデータのから SrB_6 及び合金系の E_f 近傍の状態に関していかなる情報が得られるかを個々の書に整理すると以下の如くなる。

- 1) 多体効果を含む f -band から派生する donor level を simple band モデルで取扱、2も かなり良く実験データを説明出来る (特に La を添加した場合)
- 2) La を 10% 添加してもエネルギーギャップ (ΔE) が存在することより、いわゆる conduction band は f を隔てた上に存在する
- 3) E_f の広い範囲のニフトに対して 2も 揺動が存在することより、 f level は広い範囲で E_f に pinning されている。尚 $x \sim 1$ の極限では Sr の f 状態は LaB_6 の E_f 直下に位置し、殆んど +2 価の状態に存在する。 $y \sim 1$ の極限では Sr の f 状態が YbB_6 の空の conduction band 内に位置しキャリアを放出して +3 価になる。

§ 4. 加わり

SrB_6 に於ける揺動の最も重要な問題点の 1 つは図 10 に於ける Δ の起源である。この点に関しては特に理論面で興味を呼ぶ所であり Mott の hybridization gap¹⁴⁾, Kasuya の Wigner lattice の形成⁸⁾ がある。この問題に関しては実験的に確証が得られる段階で言及するに可い。揺動に於ける Sr^{3+} の f -電子部分の消失も重要な問題であり、帯磁率に broad tail をもつ (SrB_6 では $\sim 40K$) ことより pd と同様に Sr^{3+} の band に理解 (8) とする立場もある。今後に残すのは実験として Δ の E_f 依存性、即ち合金系の比熱測定、更には Δ と ΔE のより詳細な関連性の追及等、行なべき事多い。最初にお断り (長らくの筆者の興味に合せ本稿を書いたこと、井手君の所が多々あり、感謝したい。最近発表された Lawrence et al. の揺動に関する Review には最新のデータ及び理論が掲載されているので参考にしたいだけ幸いである。¹⁵⁾

References

- 1) B. Post, Boron, Metallo-Boron Compounds, Boranes, edited by R.M. Adams (Interscience, New York, 1964).
- 2) J.N. Chazalviel, M. Campagna, G.K. Wertheim and P.H. Schmidt, Phys. Rev. B14(1976)4586.
- 3) E.E. Vainshtein, S.M. Blokhin and Yu.B. Paderno, Sov. Phys. Solid State 6(1965)2318.
- 4) R.L. Cohen, M. Eibschitz and K.W. West, J. Appl. Phys. 41(1970)898.
- 5) J.C. Nickerson, R.M. White, K.N. Lee, R. Bachmann, T.H. Geballe and G.W. Hull, Jr, Phys. Rev. B3(1971)2030.
Yu.B. Paderno, V.I. Novikov and E.S. Garf, Powder Metallurgy(USSR) 83(1969)70.
- 6) J.W. Allen, B. Batlogg and P. Wachter, Phys. Rev. B20(1979)4807.
- 7) M. Kasaya, H. Kimura, Y. Isikawa, T. Fujita and T. Kasuya, Valence Fluctuations in Solids, edited by L.M. Falicov, W. Hanke and M.B. Maple (North-Holland, Amsterdam, 1981).
- 8) T. Kasuya, K. Takegahara, K. Fujita, T. Tanaka and E. Bannai, J. Physique Collq. 40 C5(1979)308.
- 9) M. Kasaya, J.M. Tarascon and J. Etourneau, Solid State Commun. 33(1980)1005.
- 10) J.M. Tarascon, Y. Isikawa, B. Chevalier, J. Etourneau, P. Hagenmuller and M. Kasaya, J. Physique 41(1980)1135.
- 11) T. Kasuya, K. Takegahara, Y. Aoki, K. Hanzawa, M. Kasaya, S. Kunii, T. Fujita, N. Sato, H. Kimura, T. Komatsubara, T. Furuno and J. Rossat-Mignod, Valence Fluctuations in Solids, edited by L.M. Falicov, W. Hanke and M.B. Maple (North-Holland, Amsterdam, 1981).
- 12) H. Fritzsche, J. Phys. Chem. Solids 6(1958)69.
- 13) T. Kasuya, K. Kojima and M. Kasaya, Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena, edited R.D. Parks(Plenum, New York, 1977).
- 14) N.F. Mott, Phil. Mag. 30(1974)403.
R.M. Martin and J.W. Allen, J. Appl. Phys. 50(1979)7651.
- 15) J.M. Lawrence, P.S. Riseborough and R.D. Parks, Reports on Progress in Physics 44(1981)1.