

Title	YbB <sub>12</sub> に於ける価数揺動状態(I. Sm, Yb化合物系, 価数揺動状態の総合的研究, 科研費研究会報告)
Author(s)	伊賀, 文俊; 笠谷, 光男; 糟谷, 忠雄
Citation	物性研究 (1984), 42(6): 17-22
Issue Date	1984-09-20
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/91435">http://hdl.handle.net/2433/91435</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

# YbB<sub>12</sub> に於ける価数揺動状態

東北大・理 伊賀文俊, 笠谷光男, 糟谷忠雄

## §1. 序

最も典型的な価数揺動物質の1つとして知られているSmB<sub>6</sub>は、実験・理論の両面から、多くの研究がなされているが、今なお大きな問題が未解決のまま残されている。第1に、Fermi level (E<sub>F</sub>)上に形成されているEnergy Gapが、どの様な機構で生じているか、はっきりした結論に至っていない(Mottのd-f hybridization<sup>(1)</sup>, KasuyaのWigner Crystal<sup>(2)</sup>等のmodelがある)。第2に、帯磁率の温度依存性は、40K付近の小さなBroadなpeak以外は、大旨40%のSm<sup>2+</sup>(<sup>7</sup>F<sub>0</sub>)で説明できる様に見えて、低温でSm<sup>3+</sup>の寄与が殆どないかの様な異常な振舞<sup>図[3]</sup>を示している。これらの問題を解決する為には、referenceとして同様の性質を示す物質が必要だが、その例が殆ど見つからない為、これらの問題解決を、いっそう困難にしていた。

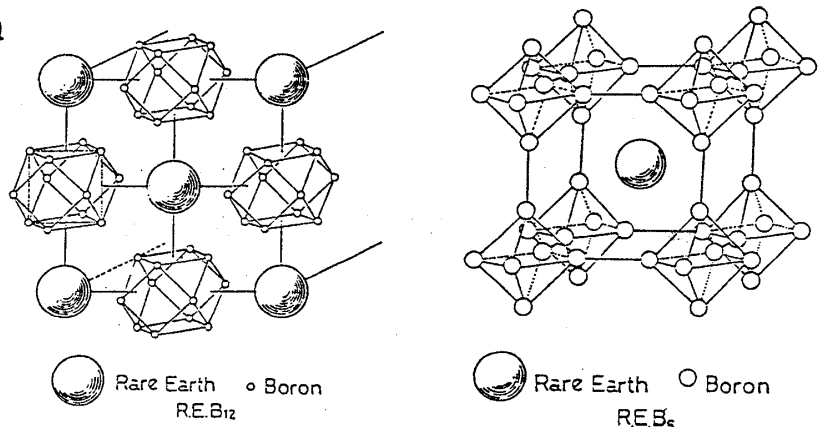
SmB<sub>6</sub> typeの振舞、すなわち基底状態が非磁性的でかつEnergy Gapを伴うという性質を持つ物質の探索に我々は力を注ぎ、特にRare Earth Boridesに目を向けた。その探索に於いて我々が注目したのが、以下で説明するYbB<sub>12</sub>であり、SmB<sub>6</sub>と種々の測定に於いて多くの類似点が見られ、しかもより明瞭な異常を示す点で極めて興味深い物質と言える。このYbB<sub>12</sub>は、Yb<sup>3+</sup>(4f hole)<sup>1</sup>, Yb<sup>2+</sup>(4f hole)<sup>0</sup>と、丁度Ce<sup>3+</sup>(4f)<sup>1</sup>, Ce<sup>4+</sup>(4f)<sup>0</sup>と対照的な最も簡単な系であり、Yb<sup>2+</sup>は<sup>1</sup>So singlet systemで、帯磁率への寄与はYb<sup>3+</sup>(<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>)だけを考えれば十分で(Yb<sup>3+</sup>の<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>は約15,000Kも上のlevelにある)、その振舞がSmB<sub>6</sub>との比較の意味で注目される。また通常Yb化合物の異常は、むしろDense Kondo的である場合が多く、それらとの比較も興味ある所と言える。

以下に於いては、YbB<sub>12</sub>の実験結果を他のRB<sub>12</sub>(R: 稀土類金属)や、SmB<sub>6</sub>と比較し、上述した第1, 第2の問題と関連づけて述べていく。

## §2. 実験結果

### 【1】結晶構造と格子定数

RB<sub>12</sub>は立方八面体型のB<sub>12</sub>分子が、RB<sub>6</sub>の正八面体型B<sub>6</sub>分子と同様、2個の電子を取り入れて、-2価のanion<sup>(3)</sup>となって閉殻構造を形成する。Rare EarthとB<sub>12</sub>分子は各々fcc構造をとり、全体としてNaCl型の結晶構造<sup>図[1]</sup>をとり、CsCl型のRB<sub>6</sub>と共にCubicであるという共通性を持つ。一方、RB<sub>12</sub>はTb以上の重稀土類、RB<sub>6</sub>はYb<sup>2+</sup>B<sub>6</sub>を除いて、



図[1]

Ho までの軽い稀土類でしか存在しないという違いがある。

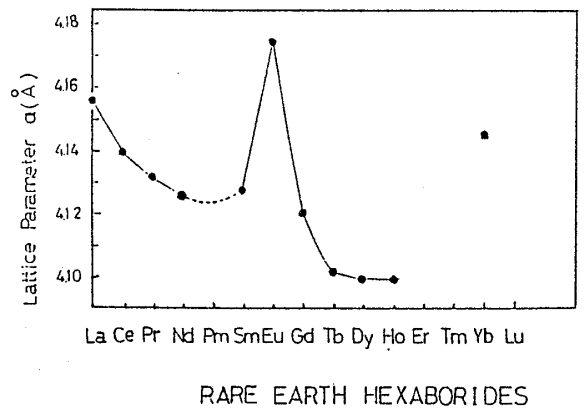
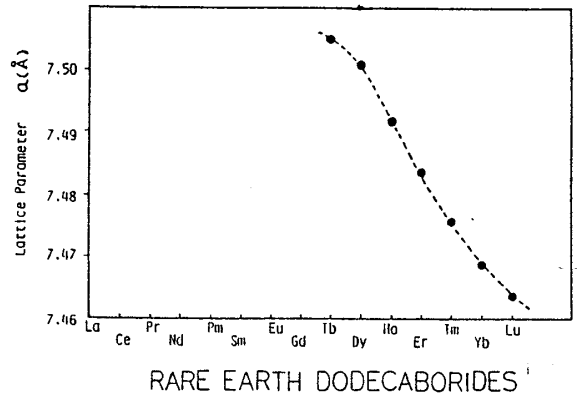
格子定数の原子依存性<sup>図[2]</sup>から価数を評価するのは、よく行なわれる方法の一つであり、SmB<sub>6</sub>は、その価数(~2.6価)に対応する格子定数を示しているのがわかる。しかし、RB<sub>12</sub>の格子定数はLanthanoid収縮で原子番号の増加と共に、なめらかに減少し、価数の異常なものはない様に見える(殆ど3価)が、完全に2価のRB<sub>12</sub>が存在しない為、格子定数からYbB<sub>12</sub>の価数を評価するのは困難と言える。(価数についての実験は【6】に詳述)

【2】帯磁率の温度依存性<sup>図[3]</sup>( $\chi$  vs T)

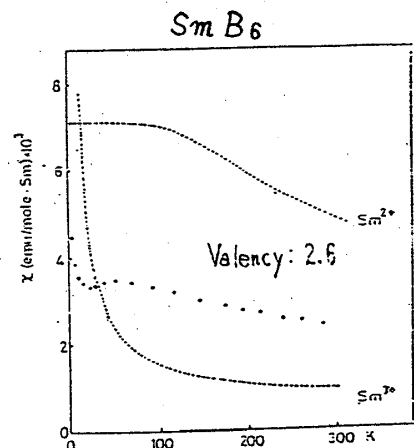
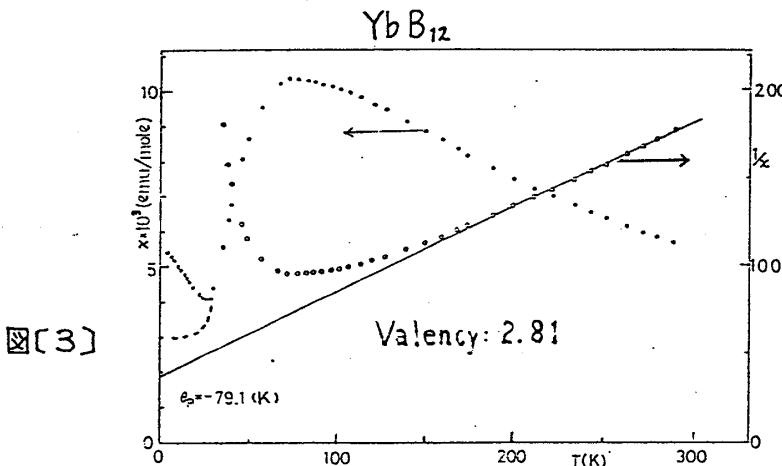
30K~50K付近で急激な立ち上がりとし、70K~80KにBroadなpeakを持つことが特徴的である。さらに低温の30K以下では、不純物(Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等)による立ち上がりが見えており、強い試料依存性を示す。この低温領域に於ける $\chi$ のintrinsicな振舞は、NMRによるKnight Shiftの温度依存性(K vs T)<sup>図[4], (4)</sup>によって示唆されているが、それによるとYbB<sub>12</sub>は低温では、 $\chi$ はある一定値に収束することが予想される。

YbB<sub>12</sub>の室温付近の $1/\chi$  vs T曲線から求められるYbの価数は2.81である。90K~1100Kでの帯磁率の測定<sup>(5)</sup>からは、Yb以外のRB<sub>12</sub>が2.98~2.99価と、殆ど3価に評価されているのに対し、YbB<sub>12</sub>のみ2.90と、3価よりやや小さく評価しうることとよく一致している。

SmB<sub>6</sub>は、小さいながらBroadなpeakを持ち、YbB<sub>12</sub>と定性的には同様の振舞を示すが、YbB<sub>12</sub>の方がはるかにdrasticな変化を示す。価数揺動状態に於ける低温での $\chi$ の振舞という重要な問題に対して、YbB<sub>12</sub>のこの結果(K vs Tより)は、示唆に富んだものであり、SmB<sub>6</sub>に対する解決の糸口となる。



図[2]



図[3]

次にEnergy Gapに関して, transport, 比熱,  $1/T_1$  (核磁気緩和率) の温度依存性について述べる。

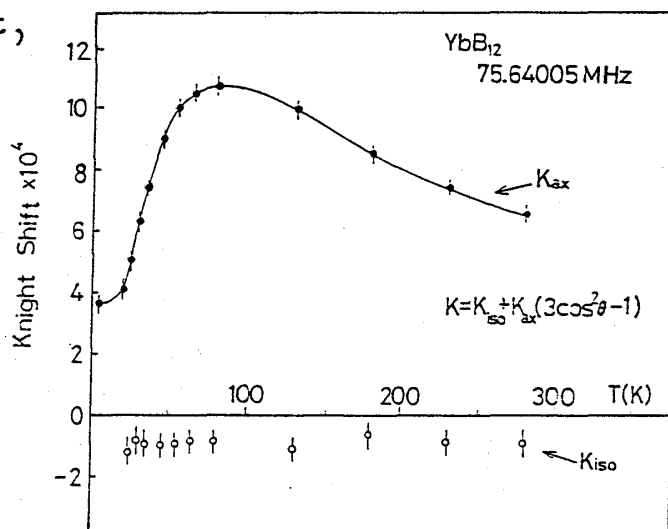
【3】抵抗の温度依存性<sup>図[5]</sup> ( $\rho$  vs T)

YbB<sub>12</sub>はSmB<sub>6</sub>と同様に activation type の温度変化を示し, 現在 activation energy  $\Delta E = 62$  K, 抵抗比  $\rho_{1.7}/\rho_{300} \cong 10^5$  のものが得られている (SmB<sub>6</sub>では  $\Delta E = 47$  K,  $\rho_{1.7}/\rho_{300} \cong 10^5$ ) が, SmB<sub>6</sub>の場合と同様, 抵抗比の値は sample 依存性が強く, 不純物に敏感である。一般にYb以外のRB<sub>12</sub>は, 稀土類が+3価であることから, 典型的金属としての伝導が期待される。LuB<sub>12</sub>及びYB<sub>12</sub>については, YbB<sub>12</sub>の reference の目的で, Band 計算<sup>(6)</sup>が行なわれているが, 実際のこれらの電気抵抗の振舞は, <sup>図[6]</sup>そのBand 計算をよく再現している様に思われる。

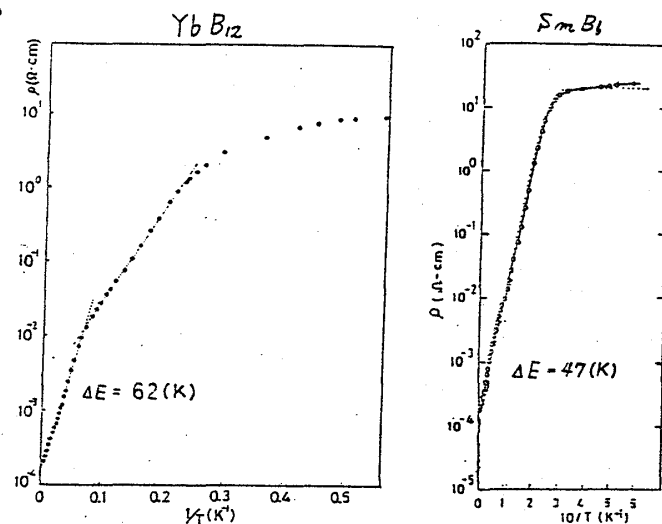
なお, ホール係数の測定でも, YbB<sub>12</sub>はSmB<sub>6</sub>と定性的にまったく同様の変化を示すことが, 確かめられている<sup>(7)</sup>。(室温付近で p-type。温度を下げていくと途中で n-type に変わり, 更に低温では再び p-type へと符号を変える。)

【4】比熱の温度依存性 (C vs T)

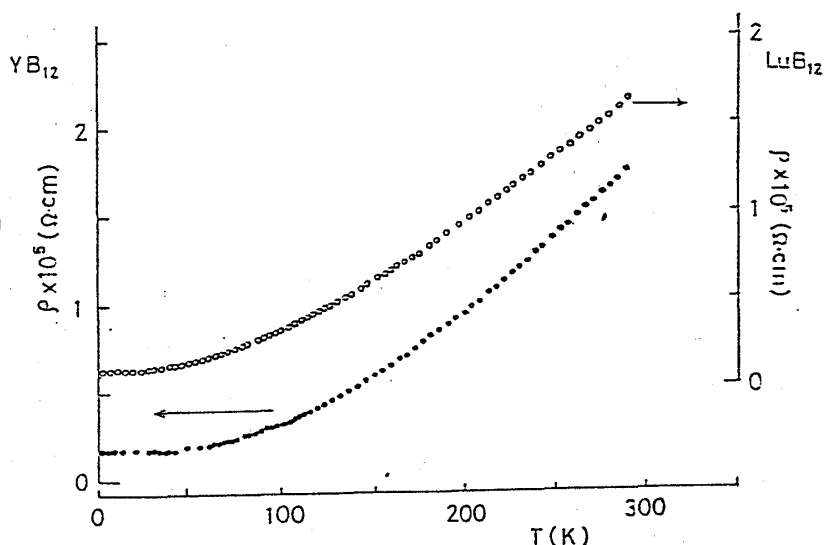
YbB<sub>12</sub>の比熱測定は, 現在低温でしか行っていないが, E<sub>F</sub>での状態密度と密接に関係する  $\gamma$  値は,  $5 \pm 2$  (mJ/mole·K<sup>2</sup>) で, SmB<sub>6</sub>の  $\gamma$  値 (6.8 mJ/mole·K<sup>2</sup>)<sup>(2)</sup> に非常に近く, LaB<sub>6</sub>の  $\gamma$  値 ( $\sim 3$  mJ/mole·K<sup>2</sup>) と, 同じ order である。YbB<sub>12</sub>の  $\gamma$  値が小さいことから, SmB<sub>6</sub>と同様 YbB<sub>12</sub>も E<sub>F</sub> 近傍では, 4f 電子に由来する大きな状態密度は存在しないと考えられる。しかしなが



図[4]



図[5]



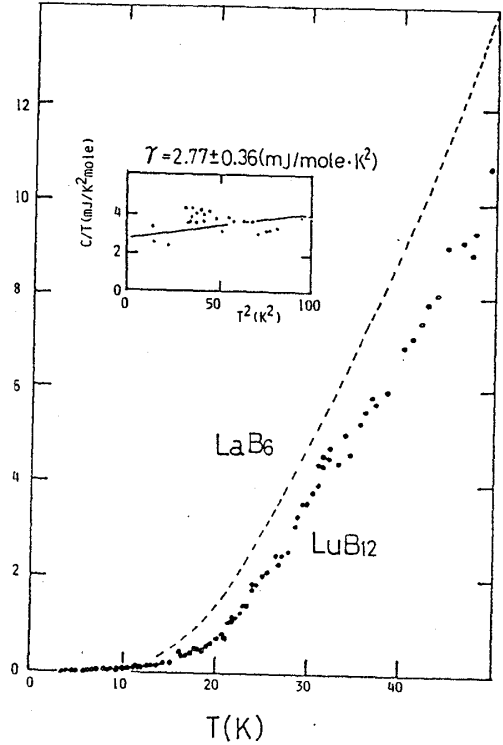
図[6]

ら、LaB<sub>6</sub>と同程度の状態密度があれば、電気伝導度もかなり良いはずで、何故この状態密度が、電気伝導に寄与しないか、SmB<sub>6</sub>の場合と同様未解決である。

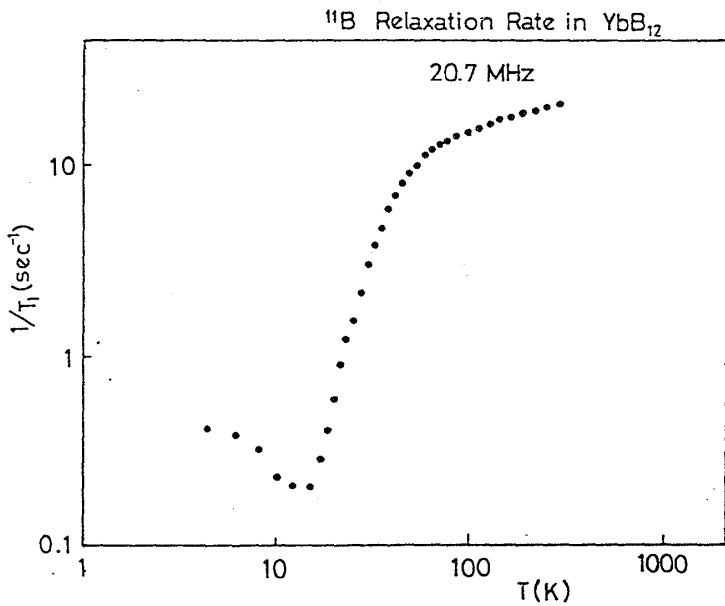
YbB<sub>12</sub>のreferenceとして、LuB<sub>12</sub>の比熱の測定<sup>図[7]</sup>を行なったが、定性的にはLaB<sub>6</sub>と同じ振舞で、 $\gamma$ 値( $2.77 \pm 0.36$  mJ/mole·K<sup>2</sup>)の実験値は、計算値<sup>(8)</sup>と、極めて良い一致を示している。

【5】核磁気緩和率の温度依存性<sup>図[8], (4)</sup> ( $1/T_1$  vs T)

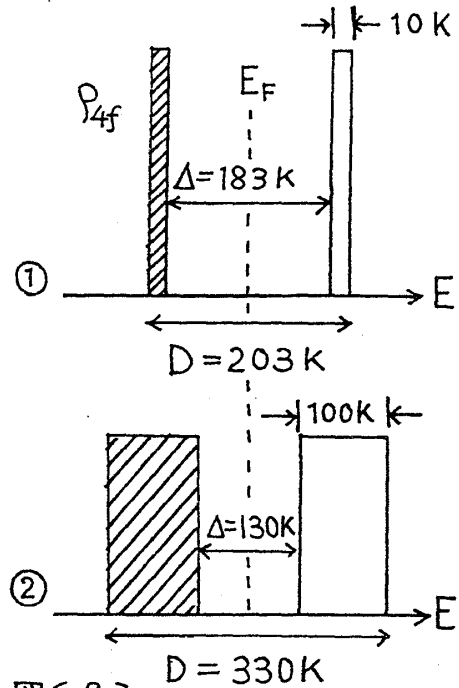
YbB<sub>12</sub>の $1/T_1$ の測定結果は、SmB<sub>6</sub>と同様、15K付近でminimumを持ち、高温でactivation typeの温度変化を示す。SmB<sub>6</sub>では、バンド中  $D = 500$  K, gap  $\Delta = 50$  Kの4fバンドの状態密度を仮定すると説明できるという報告<sup>(9)</sup>がある。これに対し、YbB<sub>12</sub>のDと $\Delta$ の値は、<sup>図[9]</sup>の①, ②のどちらでもよくfitして、これらの値はまだ確立していない。



図[7]



図[8]



図[9]

transport,  $1/T_1$ の測定より、YbB<sub>12</sub>に於いてもSmB<sub>6</sub>と同様、Energy GapがE<sub>F</sub>上に形成されることが認められたが、その成因についてはまだ、これからの課題である。また、比熱の高温部、及び $\gamma$ 値の試料依存性もこれからなすべき実験である。

【6】YbB<sub>12</sub>の価数に関する実験

① 帯磁率 ( $\chi$  vs T)

【2】を参照。価数 2.81 (文献(5)からは、2.90と評価)

② X-ray L<sub>III</sub>吸収 (室温)<sup>図[10], (7)</sup>

$SmB_6$ では,  $Sm^{2+}:Sm^{3+}$   
 $\cong 4:6$  と評価されている。  
 $YbB_{12}$ では, 約5%の精度で,  
殆ど3価である。

③ XPS<sup>(\*)</sup> 図[11] (室温)

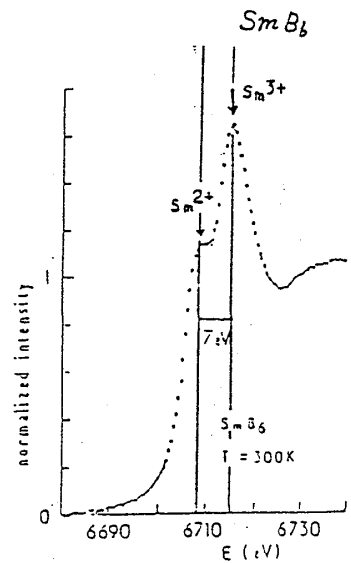
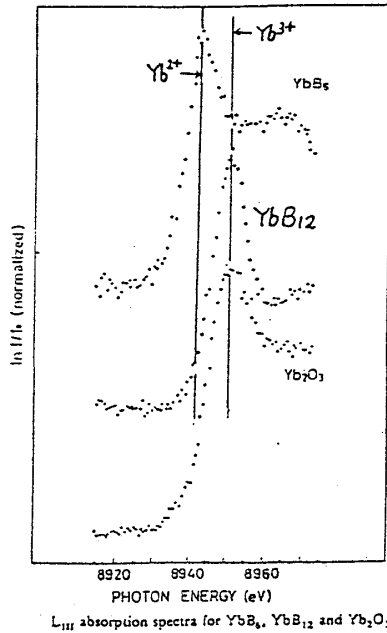
$YbB_{12}$ の4f level, 及び  
価数比 ( $Yb^{2+}$ と $Yb^{3+}$ のバンドの  
面積より知れる)を知る上で,  
最も有効な手段の一つである。  
( $SmB_6$ の結果については, 文  
献(10)を参照されたし。)

sampleとしては,  $YbB_{12}$ の他に  
referenceとして,  $TmB_{12}$ ,  
 $LuB_{12}$ のXPSも合わせて測定

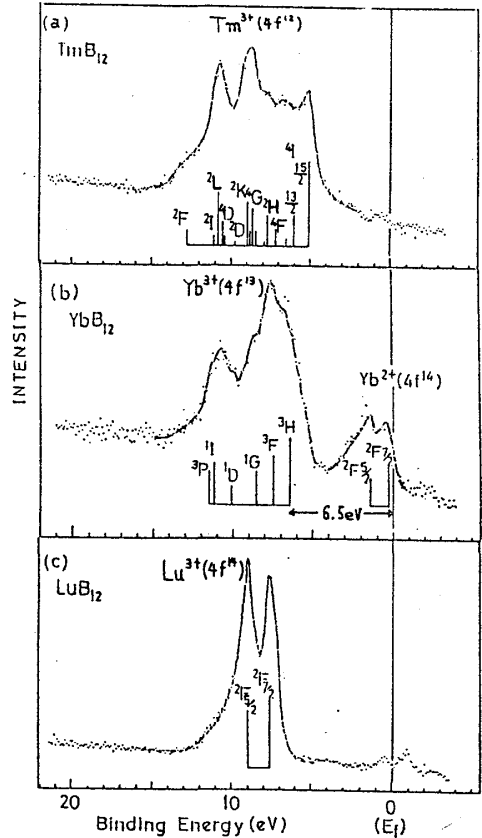
した。その結果,  $YbB_{12}$ は, 3価及び2価と思われるバ  
ンドのそれぞれが観測された。2価と思われる方のバ  
ンドは,  $E_F$ にかかってきており,  $SmB_6$ と同様に価数揺  
動状態を示すスペクトルを与えている。 $Yb^{3+}(4f^{13})$ ,  
及び $Yb^{2+}(4f^{14})$ のf電子数と, 各々のバンドの面積等  
を考慮した上で価数を評価すると2.86となり, 約2.9価  
と見積られる。また, 3価と2価のCorrelation Energy  
は, このスペクトルから約6.5eVと決定できるが, 妥当  
な値と思える。referenceの $TmB_{12}$ ,  $LuB_{12}$ は, 3価の  
バンドしか観測されず, これら $RB_{12}$ の4f levelの  
Binding Energyは $E_B(Tm) = 5.0 eV$ ,  $E_B(Lu) = 7.7 eV$   
と決定できる。

①~③の結果より,  $YbB_{12}$ の価数は3価に近く,  
2.8~3.0の間(おそらく約2.9)に落ち着くと思える。

(\*) : Xray Photoemission Spectroscopy



図[10]



図[11]

§3. まとめ

(1)  $YbB_{12}$ は  $SmB_6$  type の Energy Gapを伴う典型  
的価数揺動物質の一つである。

(2)  $YbB_{12}$ の $\chi$  vs Tの示唆するもの:  $SmB_6$ に於ける $Sm^{3+}$ の寄与は, 低温である一  
定値に収束する振舞であり, この寄与が帯磁率の peak に関与している。

(3)  $YbB_{12}$ の価数は, 2.8~3.0の間(約2.9)

#### §4. 問題点及び今後の課題

- (1) YbB<sub>12</sub> 及び SmB<sub>6</sub> の低温での3価の帯磁率は、どういう機構に基づいて減少し一定値に近づくか理論的解明が望まれる。
- (2) YbB<sub>12</sub> 及び SmB<sub>6</sub> の Energy Gap 形成の機構は何か。電子構造 (Band 構造) との関連で議論するのも興味ある点である。
- (3) 価数の温度変化を調べる為、格子定数の温度変化、及び L<sub>III</sub> 吸収の温度変化の実験を準備中である。

最後に、NMRの実験データを提供して下さった物性研の滝川仁氏、L<sub>III</sub>吸収の実験データを提供して下さった宇都宮大の中井俊一先生、XPSの実験データを出す為に装置を快く使用させて頂き、また御指導くださった東北大通研の高桑雄二氏、佐川研の高橋隆氏他皆さんに感謝致します。

#### References

- 1) N.F. Mott; Phil. Mag. 30(1974)403.
- 2) T. Kasuya, K. Takegahara, K. Fujita, T. Tanaka and E. Bannai; J. Physique Collq. 40 C5(1979)308.  
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) p.215.
- 3) W.N. Lipscomb and D. Britton; J. Chem. Phys. 33(1960)275.
- 4) M. Takigawa; Private Communication.
- 5) L.L. Moiseenko and V.V. Odintsov; J. Less-Common Metals 67(1979)237.
- 6) H. Harima; Private Communication (from Seminar Notebook 3rd(1983))
- 7) M. Kasaya, F. Iga, K. Negishi, S. Nakai and T. Kasuya; J. Mag. Mag. Mat. 31-34(1983)437.
- 8) H. Harima; Private Communication (from Seminar Notebook 5th(1983))
- 9) M. Takigawa, H. Yasuoka, Y. Kitaoka, T. Tanaka, H. Nozaki and Y. Ishizawa; J. Phys. Soc. Jpn. 50(1981)2525.
- 10) J.N. Chazalviel, M. Compagna, G.K. Wertheim and P.H. Schmidt; Phys. Rev. B14(1976)4586.