

YbB₁₂ 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SmB₆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_F)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⁽¹⁾, KasuyaのWigner Crystal⁽²⁾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Sm²⁺(⁷F₀)で説明できる様に見えて、低温でSm³⁺の寄与が殆どないかの様な異常な振舞^{図[3]}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。

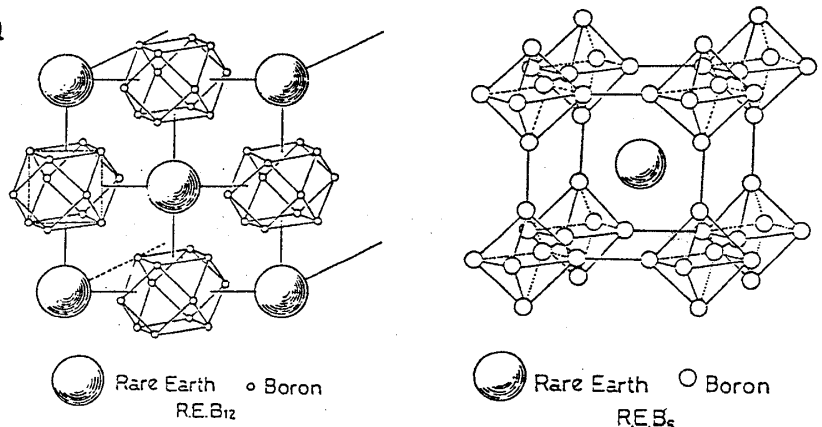
SmB₆ typeの振舞、すなわち基底状態が非磁性的でかつEnergy Gapを伴うという性質を持つ物質の探索に我々は力を注ぎ、特にRare Earth Boridesに目を向けた。その探索に於いて我々が注目したのが、以下で説明するYbB₁₂であり、SmB₆と種々の測定に於いて多くの類似点が見られ、しかもより明瞭な異常を示す点で極めて興味深い物質と言える。このYbB₁₂は、Yb³⁺(4f hole)¹, Yb²⁺(4f hole)⁰と、丁度Ce³⁺(4f)¹, Ce⁴⁺(4f)⁰と対照的な最も簡単な系であり、Yb²⁺は¹So singlet systemで、帯磁率への寄与はYb³⁺(²F_{7/2})だけを考えれば十分で(Yb³⁺の²F_{7/2}は約15,000Kも上のlevelにある)、その振舞がSmB₆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、YbB₁₂の実験結果を他のRB₁₂(R: 稀土類金属)や、SmB₆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

RB₁₂は立方八面体型のB₁₂分子が、RB₆の正八面体型B₆分子と同様、2個の電子を取り入れて、-2価のanion⁽³⁾となって閉殻構造を形成する。Rare EarthとB₁₂分子は各々fcc構造をとり、全体としてNaCl型の結晶構造^{図[1]}をとり、CsCl型のRB₆と共にCubicであるという共通性を持つ。一方、RB₁₂はTb以上の重稀土類、RB₆はYb²⁺B₆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。

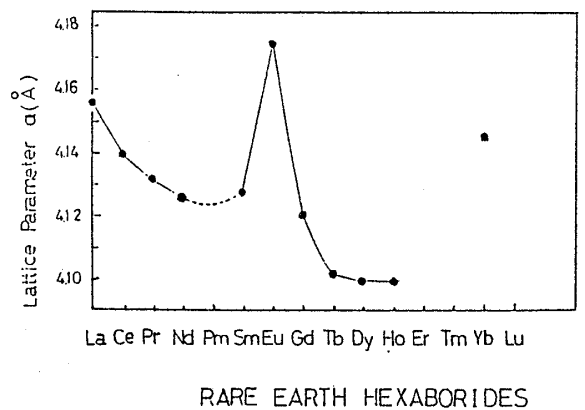
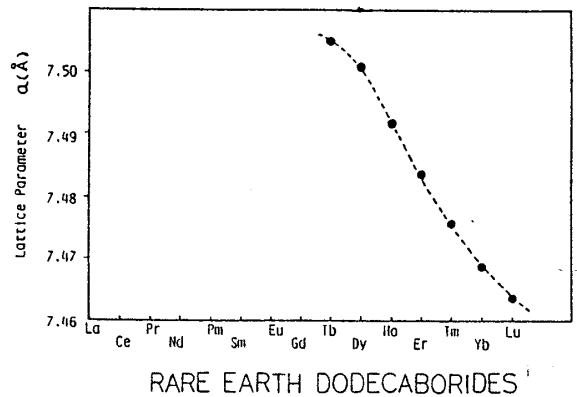
格子定数の原子依存性^{図[2]}から価数を評価するのは、よく行なわれる方法の一つであり、SmB₆は、その価数(～2.6価)に対応する格子定数を示しているのがわかる。しかし、RB₁₂の格子定数はLanthanoid収縮で原子番号の増加と共に、なめらかに減少し、価数の異常なものはない様に見える(殆ど3価)が、完全に2価のRB₁₂が存在しない為、格子定数からYbB₁₂の価数を評価するのは困難と言える。(価数についての実験は【6】に詳述)

【2】帯磁率の温度依存性^{図[3]}(χ vs T)

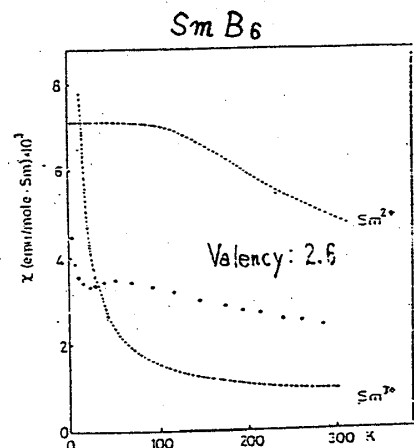
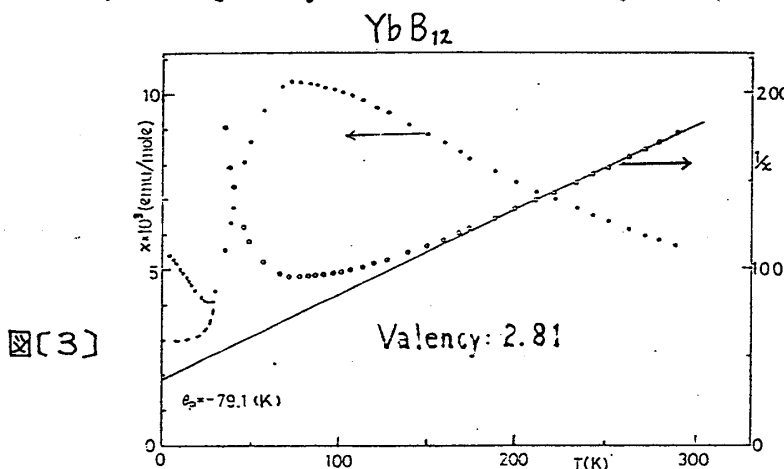
30K～50K付近で急激な立ち上がりとし、70K～80KにBroadなpeakを持つことが特徴的である。さらに低温の30K以下では、不純物(Yb₂O₃等)による立ち上がりが見えており、強い試料依存性を示す。この低温領域に於ける χ のintrinsicな振舞は、NMRによるKnight Shiftの温度依存性(K vs T)^{図[4], (4)}によって示唆されているが、それによるとYbB₁₂は低温では、 χ はある一定値に収束することが予想される。

YbB₁₂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⁽⁵⁾からは、Yb以外のRB₁₂が2.98～2.99価と、殆ど3価に評価されているのに対し、YbB₁₂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。

SmB₆は、小さいながらBroadなpeakを持ち、YbB₁₂と定性的には同様の振舞を示すが、YbB₁₂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 χ の振舞という重要な問題に対して、YbB₁₂のこの結果(K vs Tより)は、示唆に富んだものであり、SmB₆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。

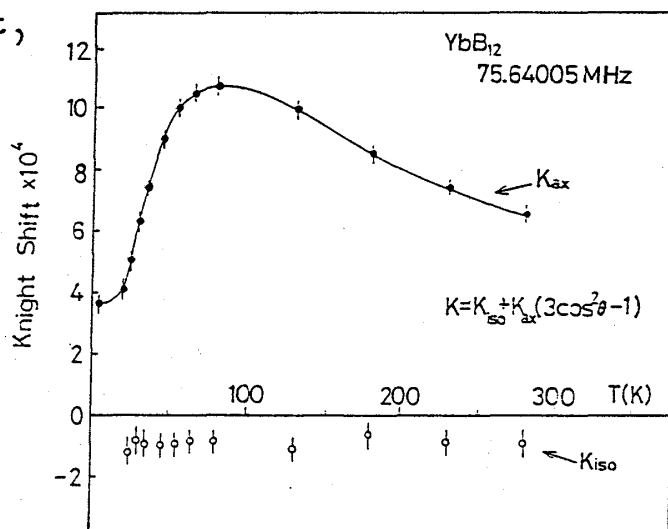
【3】抵抗の温度依存性^{図[5]} (ρ vs T)

YbB₁₂はSmB₆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 (SmB₆では $\Delta E = 47$ K, $\rho_{1.7}/\rho_{300} \cong 10^5$) が, SmB₆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RB₁₂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。LuB₁₂及びYB₁₂については, YbB₁₂の reference の目的で, Band 計算⁽⁶⁾が行なわれているが, 実際のこれらの電気抵抗の振舞は, ^{図[6]}そのBand 計算をよく再現している様に思われる。

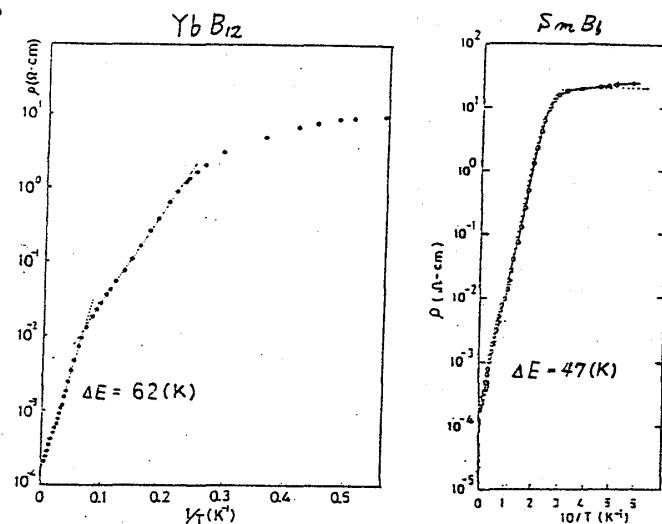
なお, ホール係数の測定でも, YbB₁₂はSmB₆と定性的にまったく同様の変化を示すことが, 確かめられている⁽⁷⁾。(室温付近で p-type。温度を下げていくと途中で n-type に変わり, 更に低温では再び p-type へと符号を変える。)

【4】比熱の温度依存性 (C vs T)

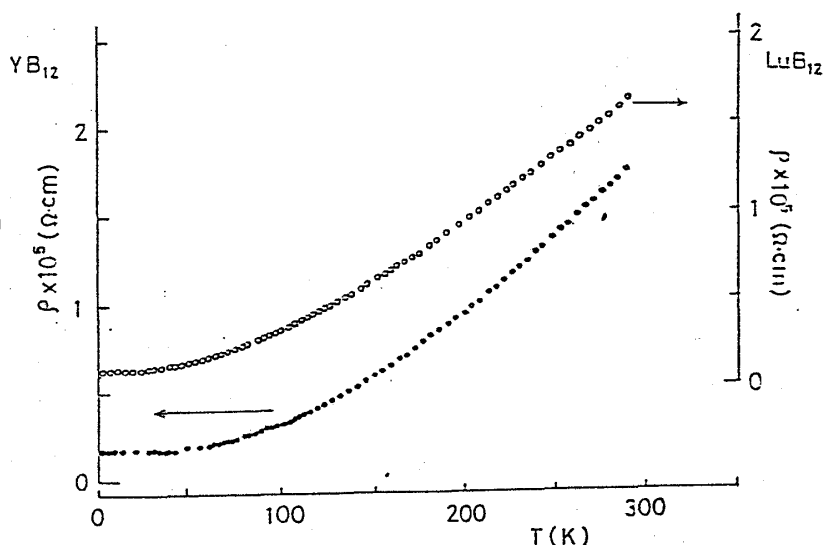
YbB₁₂の比熱測定は, 現在低温でしか行っていないが, E_Fでの状態密度と密接に関係する γ 値は, 5 ± 2 (mJ/mole·K²) で, SmB₆の γ 値 (6.8 mJ/mole·K²)⁽²⁾ に非常に近く, LaB₆の γ 値 (~ 3 mJ/mole·K²) と, 同じ order である。YbB₁₂の γ 値が小さいことから, SmB₆と同様 YbB₁₂も E_F 近傍では, 4f 電子に由来する大きな状態密度は存在しないと考えられる。しかしなが



図[4]



図[5]



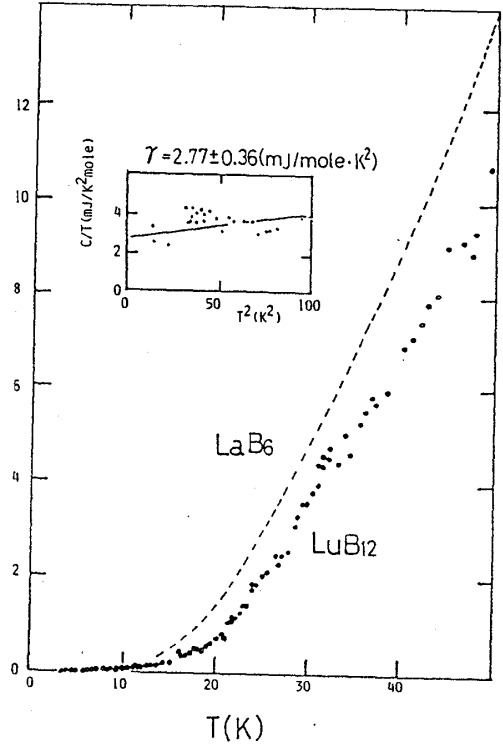
図[6]

ら、LaB₆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、SmB₆の場合と同様未解決である。

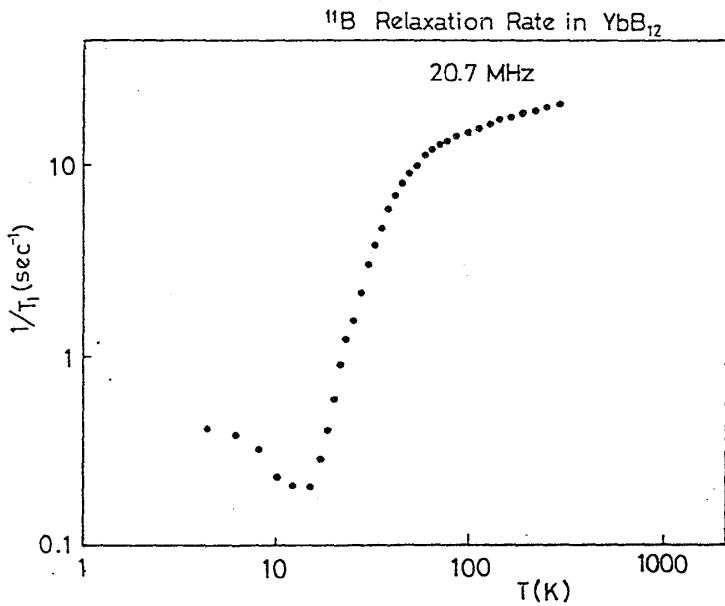
YbB₁₂のreferenceとして、LuB₁₂の比熱の測定^{図[7]}を行なったが、定性的にはLaB₆と同じ振舞で、 γ 値(2.77 ± 0.36 mJ/mole·K²)の実験値は、計算値⁽⁸⁾と、極めて良い一致を示している。

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

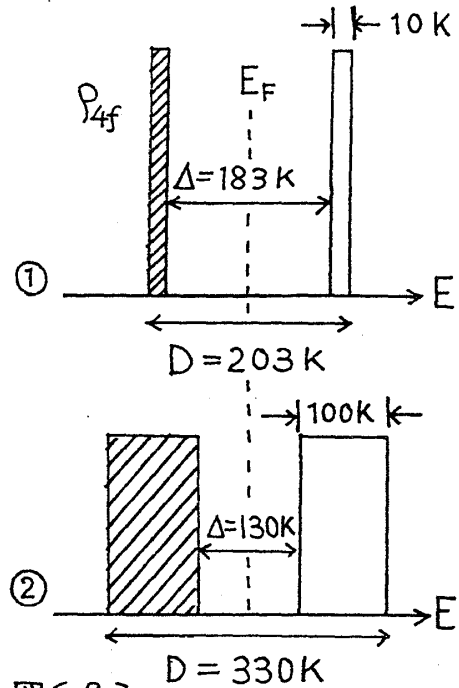
YbB₁₂の $1/T_1$ の測定結果は、SmB₆と同様、15K付近でminimumを持ち、高温でactivation typeの温度変化を示す。SmB₆では、バンド中 $D = 500$ K, gap $\Delta = 50$ Kの4fバンドの状態密度を仮定すると説明できるという報告⁽⁹⁾がある。これに対し、YbB₁₂のDと Δ の値は、^{図[9]}の①, ②のどちらでもよくfitして、これらの値はまだ確立していない。



図[7]



図[8]



図[9]

transport, $1/T_1$ の測定より、YbB₁₂に於いてもSmB₆と同様、Energy GapがE_F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 γ 値の試料依存性もこれからなすべき実験である。

【6】YbB₁₂の価数に関する実験

① 帯磁率 (χ 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 III吸収 (室温) ^{図[10], (7)}

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^(*) 図[11] (室温)

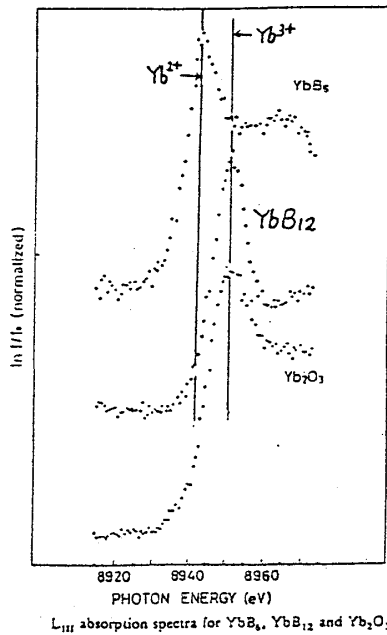
YbB_{12} の4f level, 及び
価数比 (Yb^{2+} と Yb^{3+} のバンドの
面積より知れる)を知る上で,
最も有効な手段の一つである。
(SmB_6 の結果については, 文
献(10)を参照されたし。)

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。

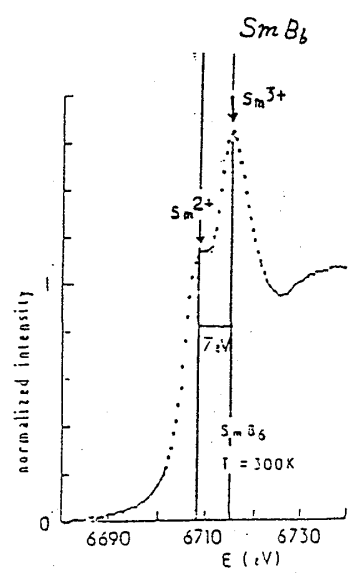
①~③の結果より, YbB_{12} の価数は3価に近く,
2.8~3.0の間(おそらく約2.9)に落ち着くと思える。

(*) : Xray Photoemission Spectroscopy

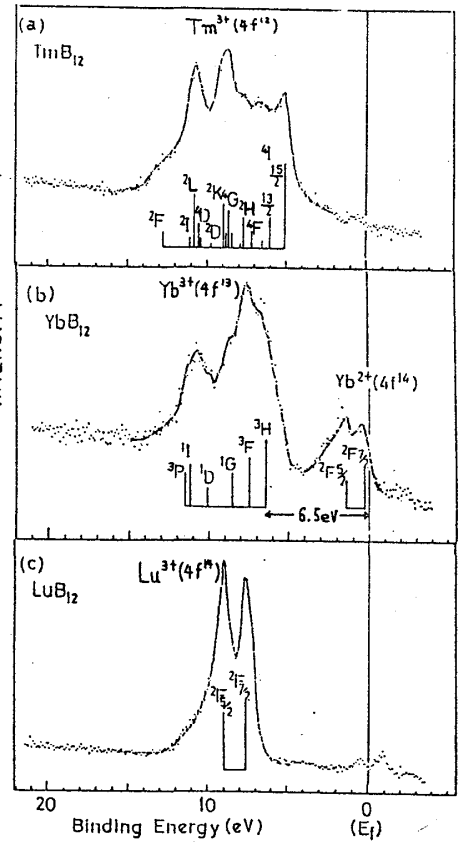


L_{III} absorption spectra for YbB₆, YbB₁₂ and Yb₂O₃.

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 χ 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) YbB₁₂ 及び SmB₆ 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) YbB₁₂ 及び SmB₆ 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_{III} 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_{III}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.