

Yb - モノプニクタイトの異常磁性のNMRによる研究

京都大学大学院人間・環境学研究科
小山田 明

Yb - モノプニクタイトはイッテルビウム(Yb)と5族元素N,P,As,Sbとの1対1の化合物である。従来からこの系列は、ヘビーフェルミオン物質であると考えられており、これを出発点として実験的研究が行われてきた。[1],[2] 特にイッテルビウム(Yb, $4f^{13}$)はセリウム(Ce, $4f^1$)と電子-正孔対称の関係にある。Ce - モノプニクタイトにおいてキャリアー数が少ないにも関わらず高濃度近藤状態が実現していると解釈されていたことからYb - モノプニクタイトでも同様な状態が起こっていると考えられてきた。[3] Yb - モノプニクタイトがヘビーフェルミオン物質であることを支持する実験結果は主に次の2点である。

- 1 YbAsの比熱の測定から、反強磁性相で 270mJ/K^2 という大きな γ 値が観測されている。[4]
- 2 YbN,YbP,YbAsは1K以下で反強磁性秩序を持つがこのときの磁気モーメントが結晶場の基底状態から期待される値の半分以下に縮んでいる。[5],[6]

このヘビーフェルミオン状態の原因としては次のようなp-fミキシングモデルが考えられていた。Yb - モノプニクタイトは半金属であり、播磨らによるバンド計算によると Γ 点にはpバンドのホールがありスピンの軌道相互作用によって $p - \Gamma_8$ と $p - \Gamma_6$ に分裂している。Ybの4f電子の結晶場の基底状態は Γ_6 状態であり同じ対称性を持つ $p - \Gamma_6$ バンドと強く混成するというものである。

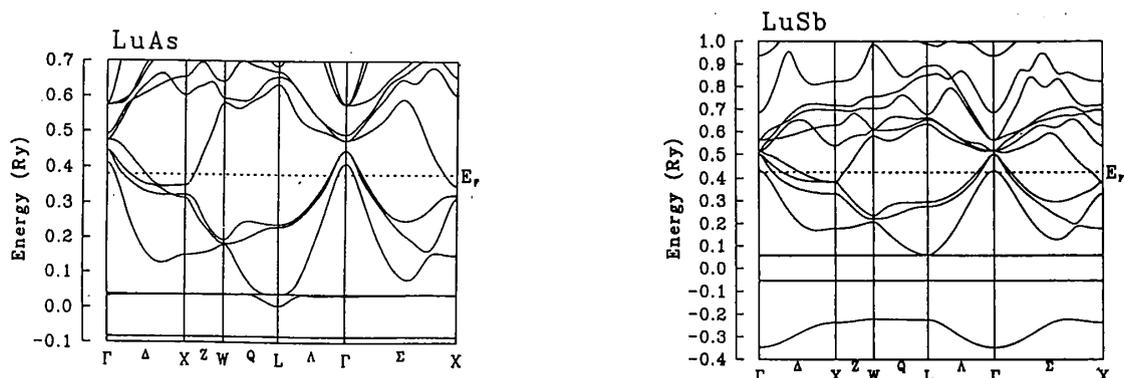


図1 LuAs, LuSbのバンド計算[7]

しかしバンド構造はYbNからYbSbまで系統的に変化している。図1は、播磨らによるYbAs, YbSbの非磁性参照系LuAs, LuSbのバンド計算の結果である。[7] Γ 点のp-バンドに注目すると、プニクトゲンが重くなるにつれてスピ軌道相互作用が大きくなりp - Γ_6 とp - Γ_8 の間の分裂が大きくなる。このためp - Γ_6 バンドのホール数は、プニクトゲンが重くなるにつれて系統的に減少しLuSbではほとんどなくなる寸前になっている。近藤温度は混成を起こす伝導電子（あるいはホール）の状態密度に対して、

$$T_K \propto \exp\left(\frac{-1}{|J|\rho(E_F)}\right)$$

と表される。従ってp - Γ_6 バンドの状態密度が系統的に変化していることと、近藤効果が原因と考えられてきた比熱のブロードな山がすべてのYb-モノプニクタイトで同じ温度領域に共通に現れていることとは矛盾していることになる。従ってp-fミキシングモデルでYb-モノプニクタイトを理解することには無理があることがわかる。しかし前述のようにヘビーフェルミオンに特徴的な性質も観測されており、他のモデルを考える場合はこれらをも説明できるものでなければならない。現在我々はYbSbに特に興味を持って実験を進めている。その理由は第一に最近他のYb-モノプニクタイトと違った磁氣的異常が見いだされていること、第二にp - Γ_6 のホールがほとんどなくなっているためp-fミキシングモデルの破綻が最もはっきり現れていることである。

YbSbで特徴的な、しかも他のYb-モノプニクタイトと最も違っている点は5K付近の相転移である。図2はYbAsとYbSbの磁場中比熱を示している。[8]

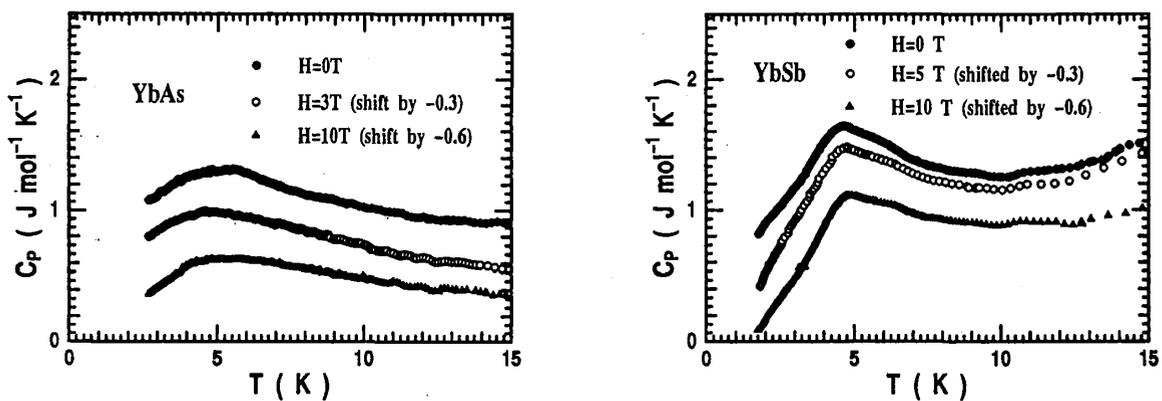


図2 YbAsとYbSbの磁場中での比熱の温度変化[8]

YbSbは5K付近で比熱に折れ曲がりがあり、この温度は10Tまでほとんど変化しない。YbAsでは低磁場では単にブロードな山があるだけであるが、10Tの磁場中ではYbSbと全く同様の折れ曲がりが見られるようになる。これはエントロピー変化の非常に少な

いなんらかの相転移が起こっていることを示唆している。しかもYbSbで磁場変化がほとんどないというのは奇妙であり何が起きているのか非常に興味を持たれていた。図3はサクレイのグループによるメスバウワーの実験結果である。[9]

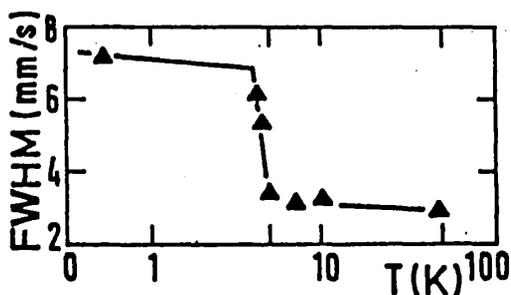


図3 YbSbにおけるメスバウワー効果の線幅の温度変化[9]

ちょうどこの5K付近で線幅が急激に広がっていてやはり相転移の存在を示している。ただし変化はそれほど大きくなく、Yb原子に磁気モーメントが生じたときに特徴的なゼーマン分裂による構造もはっきりしない。彼らは磁場中でも測定を行い、磁場中で反強磁性秩序が誘起されているように見えることから4重極オーダーの起きている可能性を論じている。さらに0.3K以下では磁気モーメントが $0.3\mu_B$ 程度の反強磁性秩序が起こっていると主張している。ところがその後行われた中性子回折の実験では7mKまで $0.1\mu_B$ 以上のモーメントを持った長距離秩序は観測されなかった。[5] また構造相転移も報告されていない。この矛盾はサンプル依存性のためではないことが確かめられている。我々はこのような状況でマイクロな測定手段であるNMRを用いてこの温度領域を調べるのは非常に興味深いと考えて実験を始めた。図4は我々のグループによるスピンエコースペクトルの半値幅の温度変化を示している。[10] メスバウワーや磁場中比熱の実験でなんらかの相転移があると指摘されていた5K付近で図のような線幅の急激な変化が観測された。高温側で80Oe程度だったスピンエコースペクトルの半値幅は270Oeまで広がっている。この実験結果はYbSbが5K付近でなんらかの相転移を持つことを明瞭に示している。中性子回折で全く見えなかった相転移がNMRでこれだけ大きな変化として観測されたのは意外であるとともにこの相転移の特徴を示していると思われる。転移温度以下でさらに低温に向かって幅が広がっていくように見えるのも異常である。そこでこの幅の広がりについてさらに情報を得るために、スピンエコースペクトルの周波数依存性を測定した。図5にこの線幅の周波数依存性をパラ相とオーダー相両方について示している。磁場にするとおよそ1Tから8Tにあたる。パラ相ではスペクトルの半値幅は磁場に比例していて0磁場へ外挿すると幅が0になるように見える。一方オーダー相では磁場に比例してはいるが、その比例係数がパラ相の2倍程度になっている。また0磁場への外挿が有限な値を持つように見える。帯

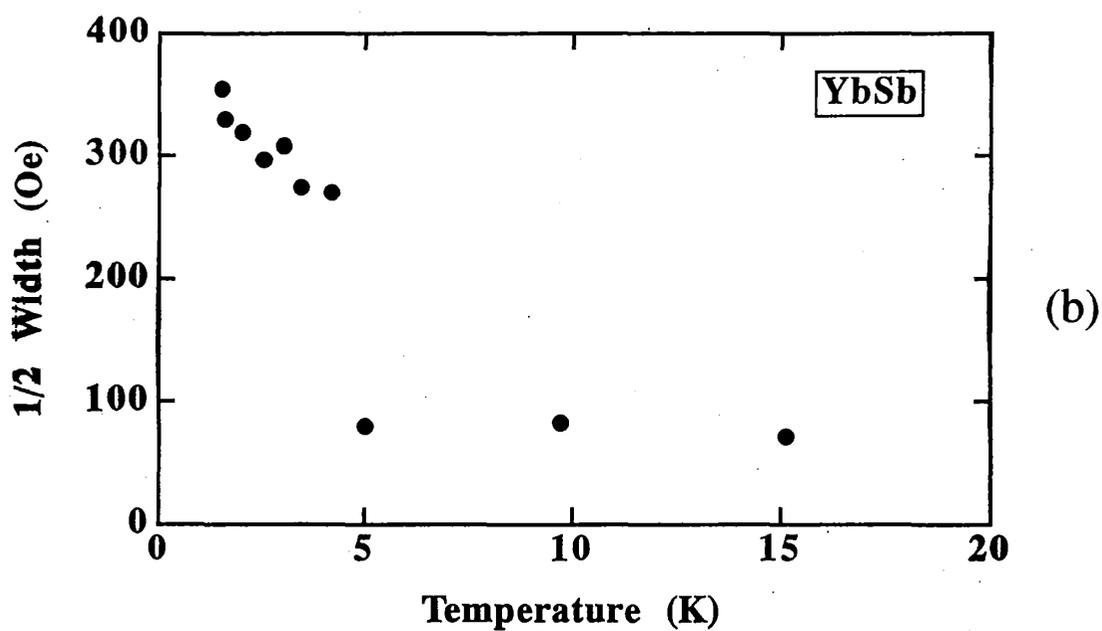
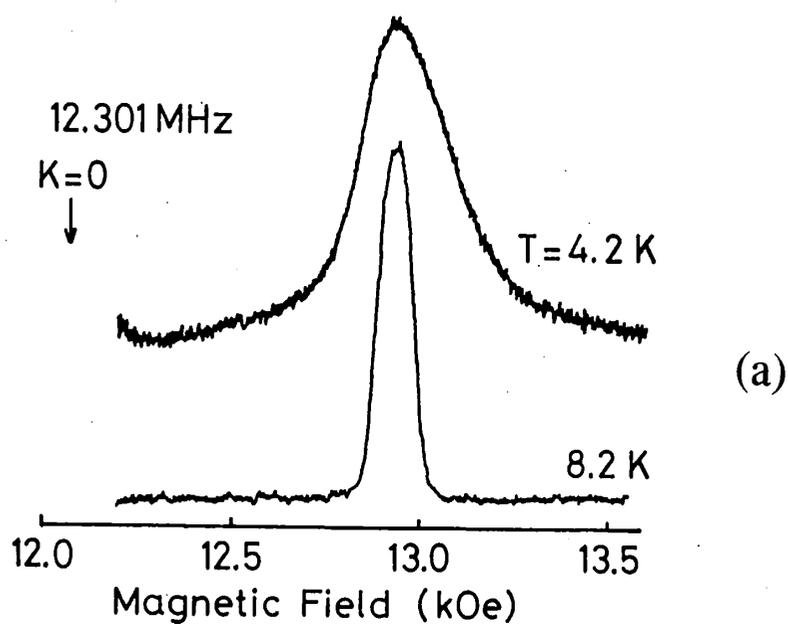


図4 YbSbにおける ^{121}Sb 核のNMR測定^[10]
(a) 転移温度以上と転移温度以下でのスピネコースペクトル
(b) スピネコースペクトルの半値幅の温度変化

磁率やナイトシフトには大きな変化はないので、オーダー相ではスペクトルの幅に対して何か新しいメカニズムが現れたと考えるのが自然である。

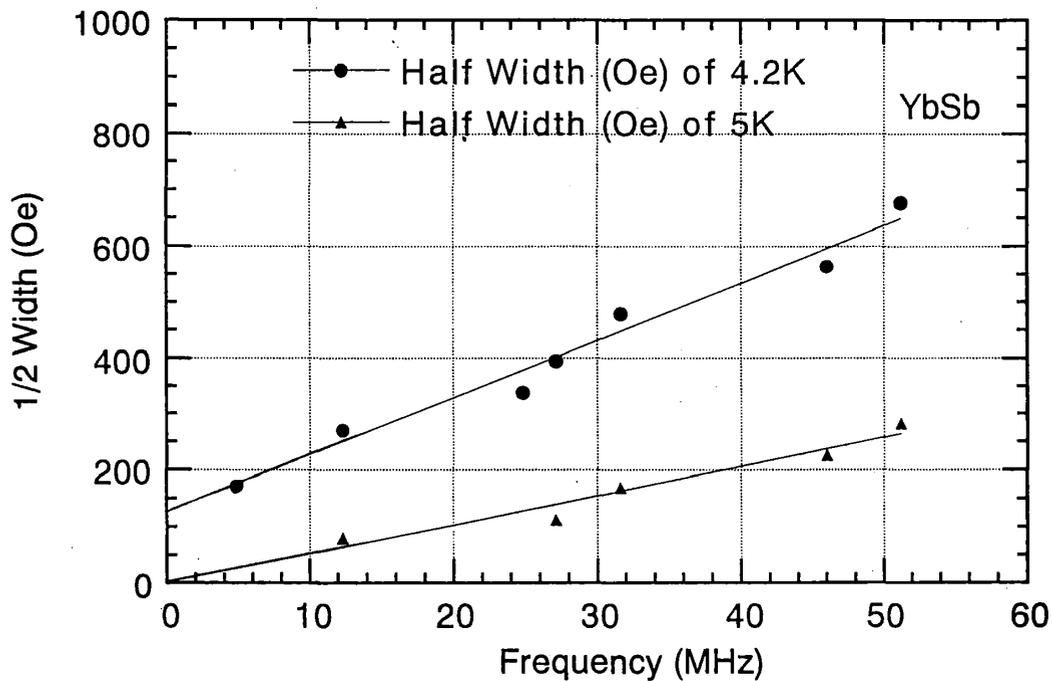


図5 転移温度以上と転移温度以下でのスピンエコースペクトルの半値幅の周波数依存性

この磁場に比例するスペクトルの幅はメスバウワーで報告されている、磁場で誘起される反強磁性秩序と同じものを見ていると考えられる。とすると4重極オーダーが起きているとも思われるが、問題はYbSbにおいて $4f^{13}$ の結晶場の基底状態が2重縮退の Γ_6 状態であり、この状態は4重極モーメントを持たないということである。この結晶場のレベルスキームは中性子の非弾性散乱によって決められていて4重極モーメントを持つ第一励起状態 Γ_8 も150Kほど離れている。(図6) [11],[12]

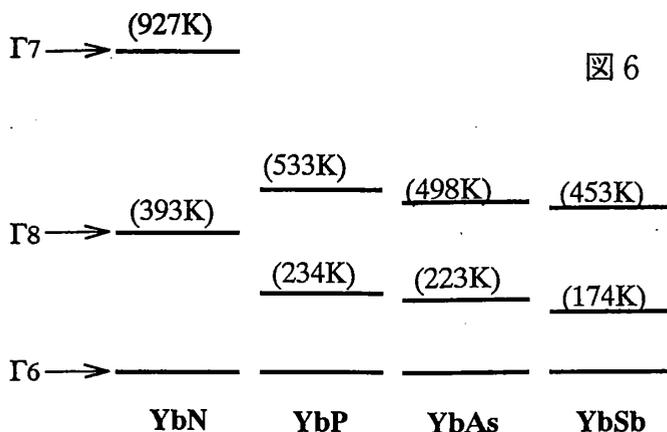


図6 Ybモノプニクタイトの結晶場のレベルスキーム [11],[12]

従ってこれまでの実験結果だけで4重極オーダーが起きていると簡単に結論することはできない。そこでさらにこの転移の特徴を明らかにするためにSQUIDによる磁化測定を行った。図7に各磁場における磁化の温度変化を示す。変化は非常に小さいが傾きが2カ所で変わっている。これをもとに磁気相図を作ると図8のようになり中間層があることがわかる。低温側の境界線はその温度も、ほとんど磁場変化がないことも磁場中比熱の結果と良く一致している。一方高温側の境界線は高磁場で高温側に伸びているように見える。このことは磁化の変化が高磁場になるほどはっきりしてくることも含めてCeB₆の場合と良く似ている。[13],[14]

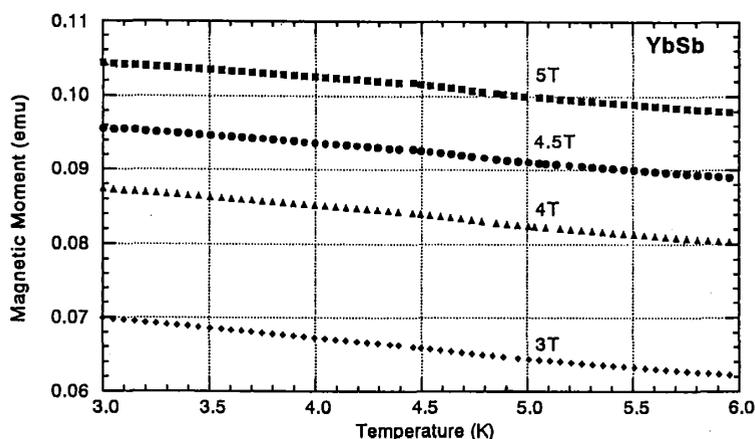


図7 YbSbのいろいろな磁場での磁化の温度変化

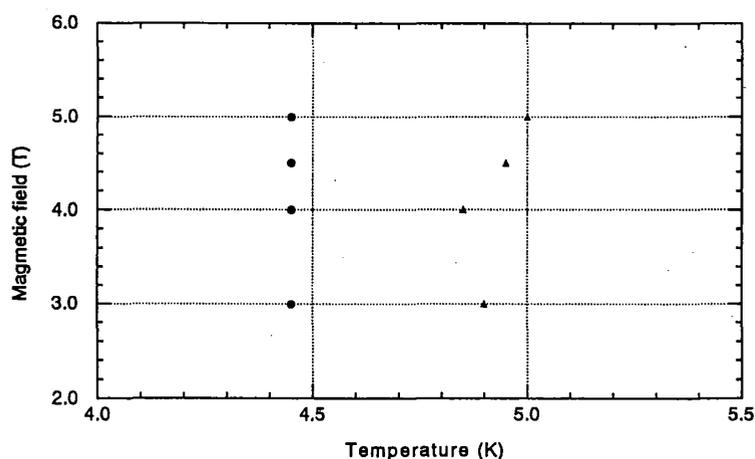


図8 磁化測定から得られたYbSbの磁気相図

しかし大きな相違点はスピンエコースペクトルの半値幅が0磁場で有限な値を持つように見えることである。図5での最低周波数はほぼ6kOeにあたる。この磁場以下で半

値幅が0に向かう可能性も否定は必ずしもできないが、メスバウワーや比熱の測定で0磁場でも転移が観測されていることを考えるとスピネコースペクトルでも0磁場で有限な幅が残る可能性が高い。その場合0磁場での幅をどう解釈すればよいだろうか。図5でのオーダー相での測定は低温側の境界線以下の温度で行っているから、試みに高温側の境界線で4重極秩序が起こりさらに低温側の境界線で反強磁性秩序が起こっていると仮定する。ここでスペクトルの幅がYbあたりどれぐらいの磁気モーメントにあたるかを考えてみる。NMRでこのような磁気秩序についての議論を行うためには、何らかの磁気構造を仮定しなければならない。YbP、YbAsでは1K以下での反強磁性秩序について磁気構造が中性子回折によって決められている。[5],[6],[15] YbP,YbAsでそれぞれtypeII,type IIIである。YbPの場合スピネコースペクトルの幅の変化は10Oe程度と報告されていて非常に小さい。typeIIではPの位置での内部磁場はtransferred hyperfine fieldもdipole fieldもともに打ち消されていて変化が小さいことは矛盾しない。小さいながらも変化があったのは結晶の不完全性のため、あるいはhyperfine fieldが異方的なために上記の打ち消しが完全ではなかったと考えられる。逆に結晶の不完全性やhyperfine fieldの異方性はこの程度の大きさだということを意味している。YbSbでの幅の変化はこの場合より一桁大きく磁気構造にtypeIIを仮定するのは不自然である。そこでYbN,YbAsと同様にtypeIIIを仮定する。この構造はkベクトルが $[1,0,1/2]$ であり単位格子が $[0,0,1]$ 方向に2倍になっていて立方対称を満たさない構造になっている。 $4f^{13}$ によるSbの位置での内部磁場はtransferred hyperfine fieldは打ち消されおりdipole fieldだけが残る。このdipole fieldを見積もってみるとスピネコースペクトルの0磁場での幅はYbあたり $0.05\mu_B$ 程度の磁気モーメントに対応する。この見積もられた磁気モーメントは非常に小さく、もし長距離秩序があったとしても中性子回折で見えなかったこととは矛盾しない。以上のように0磁場で非常に小さな磁気モーメントが長距離秩序を持つという解釈はメスバウワーと中性子回折の食い違いを矛盾なく説明することができるように見える。一方緩和時間は転移温度以下でも短くなり続けていてむしろ短距離秩序の発達を思わせる。これは長距離秩序を持つとしても非常に磁気モーメントが小さいということとさらに低温の0.3Kで相転移があることに関連していると思われる。ここまで述べてきた5Kの相転移ではエントロピー変化が非常に小さく、さらに低温で複雑な動的振舞いをしている可能性が高い。これは今後の課題として残されている。

前に述べたように今の結晶場分裂で4重極秩序が可能かということも問題である。このことに関連して、最近中性子非弾性散乱の実験からすべてのYb - モノプニクタイ

トで $4f\Gamma_6-4f\Gamma_8$ 遷移が2つに分裂しているという報告がなされている。[12],[16],[17] ref.17ではこの原因として4重極秩序が提案されている。ただしここで提案されている転移温度はYbAsで80K、YbPで76Kとかなり高温である。NMRスペクトルはこの温度で全く変化がなく必ずしもref.17をそのまま受け入れることはできないが、かなり強い4重極相互作用が存在している可能性もあることを示している。これとは別に最近Ce-モノプニクタイトで議論されているマグネティックポーラロンなどのモデルもあり簡単に結論を出すわけにはいかない。[18]

最後にtransferred hyperfine field(THF)について考察してみる。YbP,YbAsではTHFが温度変化し低温側で2倍程度になっていた。ref.3ではこの原因としてp-f mixingモデルを仮定していたが、上記のようにこれには再考が必要である。最近このTHFにおいてはNMRプローブ核のs電子が重要であるという指摘がなされている。ref.19ではCe-モノプニクタイトのTHFの大きさの比がWatson and Benett[20]によるs電子に対する理論計算とよく一致していることが報告されている。またref.21ではCeCu₂Si₂においてs電子と4f電子の混成を考慮するだけで異方性や結晶場分裂による温度変化が説明されると報告されている。Yb-モノプニクタイトでも今までにわかっているYbP,YbAs,YbSbについてCe-モノプニクタイトとの比較を表にまとめてみた。(表1)(表2)

	YbP[3]	YbAs	YbSb
高温でのTHF	-2.21kOe/ μ_B	-4.84kOe/ μ_B	
低温でのTHF	-4.02kOe/ μ_B	-9.96kOe/ μ_B	-11.9kOe/ μ_B

表1 YbP, YbAs, YbSbにおけるtransferred hyperfine fieldの値

	THF(YbAs) / THF(YbP)	THF(YbSb) / THF(YbP)
高温での比	2.2	
低温での比	2.5	3.0
理論値	2.5	3.6

表2 transferred hyperfine fieldの比の理論値との比較

残念ながらYbSbについては高温でのTHFはまだ見積もられていない。これらを見るとTHFは温度変化しているが高温側でも低温側でもそれぞれプニクトゲン依存性がs電子に対する理論計算と良く一致しているように見える。このことはref.21に指摘されているように温度変化まで含めて4f-ligand sの混成でTHFが説明されることを支持するように思われる。低温側のTHFの比較には問題があるかもしれないが、YbSbはかなり期待される値より小さくなっており若干事情が違っている可能性がある。この場合、前に述べたバンド構造の違いが影響を与えているのだろうか。YbN、YbSbの高温側も含めてさらに系統的な実験が必要である。

以上述べてきたようにYbモノプニクタイトはその物性の解釈においていくつかの理論的モデルが提案されているが、今のところその決め手がないのが実状でありさらに実験的情報を集める必要がある。特にYbSbでの異常磁性の解明は、Ybモノプニクタイト全体の系統的な理解に大きく貢献すると思われる。YbSbの5Kの相転移のように、NMRという測定手段がマイクロな情報を得ることに非常に力を発揮することがよく現れており、今後もYbモノプニクタイトの理解において特に低温でのNMR測定が大きな役割を果たすと期待される。

以上の研究は多くの研究者との共同研究として行われています。測定に使用したサンプルはスイスETHのA. Donni, F. Hulliger両氏から提供されました。基礎物性の測定や多くの実験的情報は東北大学理学部李博士、鈴木教授によっています。バンド構造その他物性については大阪府立大学播磨博士から多くの助言を得ました。NMR測定は京都大学大学院人間・環境学研究科において行われ、端 健二郎（院生）、前川 覚（助教授）、後藤 喬雄（教授）との共同研究です。

参考文献

- [1] H. R. Ott, F. Hulliger and H. Rudigier
in *Valence Instabilities*, eds. P. Wachter and H. Boppart,
(North Holland, Amsterdam 1982) 511
- [2] H. R. Ott, H. Rudigier and F. Hulliger
Solid State Commun. 55 (1985) 113
- [3] S. Takagi, A. Oyamada and T. Kasuya
J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 1456
- [4] T. Sakon, N. Sato, A. Oyamada, N. Takeda, T. Suzuki and T. Komatsubara
J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 2209
- [5] A. Donni, A. Furrer, P. Fischer, F. Hulliger, P. Wachter and H. R. Ott
J. Magn. Magn. Mat. 90&91 (1990) 143
- [6] A. Oyamada, P. Burlet, L. P. Regnault, A. Bouvet, R. Calemczuk,
J. Rossat-Mignod, T. Suzuki and T. Kasuya
J. Magn. Magn. Mat. 90&91 (1990) 441
- [7] H. Harima: private communication
- [8] D. X. Li, A. Oyamada, H. Shida, T. Suzuki, T. Kasuya, A. Donni
and F. Hulliger
Physica B 186-188 (1993) 547
- [9] P. Bonville, J. M. Broto, A. Fert, F. Gonzalez-Jimenez, A. Hamzic, F. Hulliger,
P. Imbert, G. Jehanno, J. B. Marimon da Cunha, M. Miljak and H. R. Ott
J. Phys. Colloq. 49 (1988) 727
- [10] A. Oyamada, K. Hashi, S. Maegawa, T. Goto, D. X. Li, T. Suzuki,
A. Donni and F. Hulliger
Physica B 199&200 (1994) 42
- [11] M. Kohgi, K. Ohoyama, A. Oyamada, T. Suzuki and M. Arai
Physica B 163 (1990) 625
- [12] A. Donni, A. Furrer, P. Fischer, F. Hulliger and P. Wachter
Physica B 171 (1991) 353
- [13] N. Sato, S. Kunii, I. Oguro, T. Komatsubara and T. Kasuya
J. Phys. Soc. Jpn. 53 (1985) 3967
- [14] M. Takigawa, H. Yasuoka, T. Tanaka and Y. Ishizawa
J. Phys. Soc. Jpn. 52 (1983) 728
- [15] L. Keller, P. Fischer, A. Furrer, A. Donni, D. X. Li and T. Suzuki
- [16] K. Ohoyama, M. Kohgi, T. Nakane, M. Arai, A. D. Taylor, A. Oyamada
and T. Suzuki
Physica B 180&181 (1992) 250
- [17] L. Keller, W. Henggeler and A. Furrer
Europhys. Lett. 26(5) (1994) 353
- [18] T. Kasuya
J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994) 843
- [19] K. Hiraoka, Y. Kasamatsu, K. Kojima and T. Hihara
Physica B 186-188 (1993) 535
- [20] R. E. Watson and L. H. Bennett
Phys. Rev. B15 (1977) 502
- [21] T. Ohama, H. Yasuoka, D. Mandrus, Z. Fisk and J. L. Smith
submitted to *J. Phys. Soc. Jpn.*