

SmB₆ 中 Eu の電子スピン共鳴

東北大 理 国井 暁、福間 寛、糟谷忠雄

大阪大 理 植村寿公、伊達宗行

動的価数揺動状態を直接とらえ様とする場合、系を local な立場からとらえる必要がある。この観点から深索子として微量の磁性不純物を使用し、価数揺動の典型物質 SmB₆ の電子スピン共鳴が行われた。

試料として SmB₆ 単結晶中に Eu が 0.25% 及び 0.03% のものが、Floating Zone 法によつて用意された。

Eu を微量 dope することによつてその物性がどう変わるかはいろいろ調べられている。^{1, 2)}

SmB₆ 中に 1% Eu 及び 1% Gd を dope した場合²⁾、その電気抵抗は Eu の場合は pure のものと変わらないが Gd の場合は極端に抵抗が下る。

このことは伝導電子の効果の見積りに有用であり、また SmB₆ 自体の大きな抵抗の変化はマイクロ波の表皮効果とも関連してその効果が大きくあらわれることになる。

本実験に使用されたマイクロ波の周波数は X-Band (9.5×10^9 Hz), K-Band (2.4×10^{10} Hz) 及び Q-Band (3.4×10^{10} Hz) である。SmB₆ の価数揺動周期は Mössbauer 効果及び X 線 L_{III}-absorption によりその上限、下限が求められており、下限では上記マイクロ波の領域に入る。

得られた ESR の signal は Hamiltonian,

$$\mathcal{H} = g\mu_B H \cdot S + B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6(O_6^0 - 21O_6^4) + A S \cdot I,$$

を使用し解析された。第一項は Zeeman term, 第二項、第三項は cubic な結晶場の効果、第四項は hyperfine interaction による効果を表わす。

signal の角度変化は上記 Hamiltonian によつてよく説明され、図 1 に示されている。Hamiltonian の定数は表 1 に示す。

得られた結果の特徴を以下に記す。

1). 表1に示されている様な negative g-shift が観測されている。

2). negative g-shift の大きさが磁場により系統的に変化する。

3). 単純な point charge model では出るのはずいぶん cubic field 中の S-state ion

の大きな結晶場分裂(四次)が観測されている。

4). 結晶場の六次の項が稀土類元素にもかかわらず殆ど寄与していない。

5). 線幅は著しい Eu 濃度変化を示し、Eu 間の dipole 相互作用が大きい。

6). 線幅は 4 K 付近を minimum とし、高温側では急上昇、低温側でもゆるやかな増大を示す。

まず negative g-shift に関し、図2の関係から外部磁場に依存しない部分と、依存する部分を分離する。零磁場 limit では $g = 1.938$ となる。

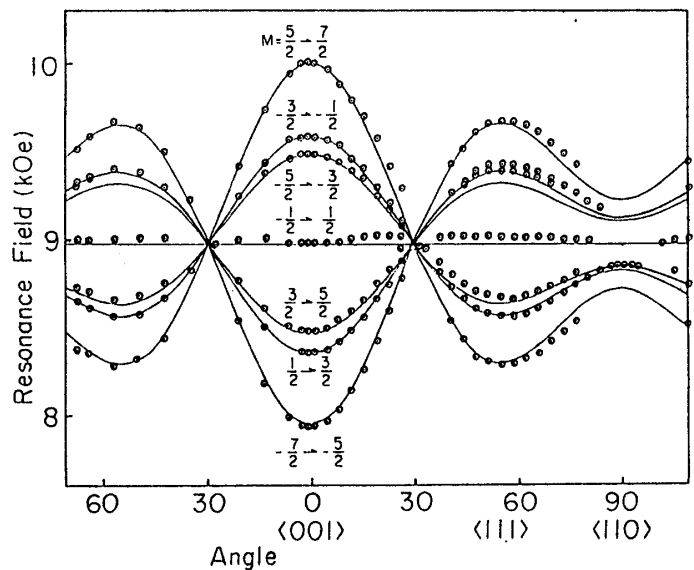


図1. SmB_6 単結晶中 Eu^{2+} の微細構造の角度変化。丸は実測、実線は fitting Curve.

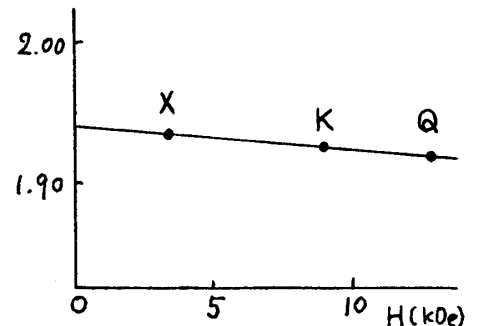


図2. g-値の磁場依存性

表1. 各周波数に於ける Hamiltonian の定数 (4.2 K)

X-Band (9.489 GHz)	K-Band (24.17 GHz)	Q-Band (34.38 GHz)
$g = 1.933$	$g = 1.923$	$g = 1.918$
$b_4 = 185 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$b_4 = 183 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$b_4 = 199 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
$b_6 = 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$b_6 = -0.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$b_6 = 0.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

自由な $\text{Eu}^{2+} (8S_{7/2})$ の g -値は反磁性や相対論的補正あるいは $6P_{7/2}$ 状態の混りを考慮する必要があるが、ここでは非磁性絶縁体（例えば CaF_2 , BaF_2 , SrB_6 ）中 Eu^{2+} の g -値 1.993 を基準とする。従って g -shift は表2の如くなる。

表2. g -shift	X (9.489 GHz)	K (24.17 GHz)	Q (34.38 GHz)
外部磁場によらない shift	-0.055		
外部磁場に依存する shift	-0.005	-0.015	-0.020

この Origin として伝導電子による効果、母体の van Vleck 常磁性による効果が考えられるが、伝導電子による効果はこの温度に於ては非常に小さいことが estimate できる。母体の van Vleck 常磁性による効果として、

$\mathcal{H} = J_{\text{Eu-Sm}}^{\text{eff.}} \sum_{n=1}^{\infty} S_{\text{Eu}} \cdot S_{\text{Sm}}^{(n)}$ を考え、 S_{Sm} の van Vleck 常磁性が Eu イオンに有効磁場 H_{eff} をもたらすとし、母体 S_{Sm} の測定された帯磁率 χ_{VV} を使用すると $J_{\text{Eu-Sm}}^{\text{eff.}} \sim 1 \text{ K}$ が得られるが、なお詳細な解析が必要である。

なお、外部磁場に依存する shift は不純物 Eu の常磁性モーメントの大きさと比例関係にあり、cubic, s -state ion で大きな結晶場分裂があること、及び依然 dipole 幅が大ききいていることの2点を考慮すると、Eu に由来する平均の χ が2次モーメントだけでなく一次モーメントにもきいている事が考えられる。

線幅の高温側に於る急激な増大は Kasuya³⁾ によって解析がなされている。また低温側に於る漸増は SmB_6 中 1% Eu の帯磁率が 0.1 K 以下で flat となり ferromagnetic order を示唆していることに関係していると考えられる。

なお慎重な結論を出すためには SmB_6 が2価と3価の valence fluctuation である事から2価として入る Eu のみでなく3価として入る Gd、及び参照としての LaB_6 中 Eu, Gd の ESR の結果を得て、その比較からより明確な結論が出されなければならぬ。

1). 小島健一；東北大学博士論文（昭和51年）

2). T. H. Geballe ; J. appl. Phys. 41 904 (1970)

3). T. Kasuya ; International C.N.R.S. Colloquium, Aufranc (1976) (J. de Physique).