

博士論文

試料作製・評価による希土類化合物 の研究

— 少数キャリア系希土類プニクタイト Yb_4As_3 及び希
土類水素化物 SmH_{2+6} を例として —

2009 年 12 月
中村 修

目 次

| | |
|---|------|
| 1 序論 | 1p |
| 1-1 少数キャリア系希土類プニクタイト | 8p |
| 1-2 Yb_4As_3 及び関連物質のこれまでの研究 | 9p |
| 1-3 Yb_4As_3 の研究の目的と方法 | 19p |
| 1-4 希土類二水素化物概説 | 20p |
| 1-5 希土類二水素化物の磁性概説 | 26p |
| 1-6 希土類二水素化物薄膜(RH_{2+x})概説: 薄膜の分光学的研究と応用について | 28p |
| 1-7 $\text{SmH}_{2+\delta}$ のこれまでの研究 | 34p |
| 1-8 $\text{SmH}_{2+\delta}$ の研究の目的と方法 | 40p |
| 2 実験方法 | 41p |
| 2-1 試料の同定 | 41p |
| 2-2 試料の分析 | 43p |
| 2-3 電気抵抗、磁気抵抗、ホール効果の測定 | 46p |
| 2-4 帯磁率の測定 | 51p |
| 2-5 比熱、磁場中比熱の測定 | 54p |
| 2-6 反射及び透過率の測定 | 59p |
| 3 Yb_4As_3 及びその関連物質の作製 | 63p |
| 3-1 希土類の取り扱い | 65p |
| 3-2 Yb_4As_3 作製の予備反応 | 68p |
| 3-3 坩堝の加工と電子ビーム溶接 | 72p |
| 3-4 真空炉(タングステンヒータ) | 74p |
| 3-5 タングステン(W)及びモリブデン(Mo)坩堝の選択 | 75p |
| 3-6 W、Mo 坩堝法による Yb_4As_3 及びその関連化合物試料の作製 | 78p |
| 4 Yb_4As_3 及びその関連物質の実験結果と考察 | 84p |
| 4-1 Yb_4As_3 各種物性の試料依存性 | 84p |
| 4-2 Yb_4As_3 の核四重極共鳴(NQR)の測定 | 111p |
| 4-3 Yb_4As_3 の磁場中比熱 | 114p |
| 4-4 $\text{Yb}_4\text{As}_{3-x}\text{Sb}_x$ 及び $\text{Yb}_4\text{As}_{3-x}\text{P}_x$ の比熱 | 117p |
| 4-5 Yb_4Sb_3 及び Yb_4Bi_3 の比熱 | 125p |

| | |
|--|------|
| 4-6 Yb ₄ As ₃ の比熱: 10 K 以下の振る舞いの考察(Yb ₄ As ₃ は重い電子系か?) | 128p |
| 4-7 Yb ₄ As ₃ の帯磁率の説明 | 141p |
| 4-8 Yb ₄ As ₃ 系 10 K 以上の比熱に関する考察: フォノンパートに関する問題と磁性部分に関する推定 | 142p |
| 5 SmH _{2+δ} 試料作製(薄膜試料を中心として) | 152p |
| 5-1 SmH _{2+δ} 薄膜作製の問題点 | 152p |
| 5-2 試料作製手順と製造装置 | 155p |
| 5-3 SmH _{2+δ} 測定に使用した入手バルク試料の分析結果及び作製した薄膜試料とその分析結果 | 168p |
| 6 SmH _{2+δ} の実験結果と考察 | 175p |
| 6-1 SmH _{2.16} (バルク) の磁性と比熱 | 175p |
| 6-2 SmH _{2+δ} (薄膜) の分光学的測定と伝導特性 | 188p |
| 7 本研究のまとめ | 198p |
| APPENDIX | 202p |
| 引用文献 | 210p |
| 公表論文リスト | |

1 序論

物質はその電気の流れやすさによって、金属、半導体、絶縁体等に分類できる。これらの物性は、バンドモデルにより説明される。例えば、結晶固体中の電子が、他の電子の影響を受けることなく、周期ポテンシャルをほとんど自由に運動する場合、電子の波動関数はブロッホ関数となる。そしてこの電子の質量と結晶固体の周期ポテンシャルを運動量依存性のある有効質量で置き換え、固体中の電子がこの有効質量の自由粒子として振る舞うとする有効質量近似は極めて有用であり、バンドモデルの成功例でもある。又、有効質量の概念は、単純な金属 (Na, K, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al など) の比熱の説明などにも使用され、そのゾンマーフェルト係数について自由電子の質量を熱的有效質量で置き換えて説明される[1]。これらの金属中で電子間の相互作用を考える必要がないのは、高い電子密度のためにトーマス・フェルミ遮蔽が 0.1nm 以下に見積もられるためである。一方、バンド理論の立場から、固体中の電子が、原子に局在化していることを出発点とし、その電子が結晶固体に広がり全体のエネルギーを下げ、系が安定化すると考えるタイトバインディングモデルも提唱されている。この場合も有効質量近似は成立する。このようなバンド理論の場合、金属と絶縁体の区別は、フェルミエネルギー (E_F) が伝導帯と価電子帯のいずれかのバンド内にあるか、バンドギャップ内にあるかで決まり、 E_F がバンドギャップ内にあり、絶対温度零度でキャリア数が零の絶縁体となるものをバンド絶縁体と呼ぶ。金属からバンド絶縁体への転移は、 0K におけるキャリア濃度が零になる、あるいはフェルミレベルが禁制帯に向かう転移である。このようなバンド (バンド絶縁体や半導体) の概念及び前述の有効質量近似は、半導体デバイス分野でも大変重要な概念となっている。金属、絶縁体以外に、金属に比べてキャリア数の少ない半金属がある。これは、バンド絶縁体における価電子帯と伝導帯が僅かに重なっており、フェルミエネルギーが、価電子帯の最上部と、伝導帯の最下部を横切って、価電子帯最上部にホールができ、伝導帯最下部は電子が占有している場合に実現する。通常、金属より電気伝導度は低い。

周期的なポテンシャルの中を動き回る電子が、不純物元素などのためにランダムポテンシャルが増大した結果、電子は局在化して絶縁体となる。このような電子の局在化をアンダーソン局在と言い、Si 半導体中に P (ドープ) を入れた系などで研究された[2]。アンダーソン局在による絶縁体は、フェルミレベルの状態密度は零にならないで、キャリアの緩和時間が零に向かうタイプの転移である。[2]。

以上の考え方は、電子間の相互作用を無視している。ところが、電子間の斥力

が大きく、互いに局在して動かない場合に系のエネルギーを得る場合があり、そのような場合に出現する絶縁体をモット絶縁体と呼ぶ。金属からモット絶縁体への転移の場合、モット絶縁体近傍の金属相において、その金属相が絶縁相に近づくにつれ、キャリア数が零に近づく場合と有効質量が増大する場合とがある[3]。モット絶縁体は、電子間の相互作用が強く、一種の強相関電子系物質である。モット絶縁体の例で見られるように強相関電子系の物質群では、電子の運動はその周辺の電子からおよぼされる斥力によって強く影響を受ける。そのため、半導体である Si や金属である Al のように、電子の運動を互いに独立であるかのように近似することが出来ない。したがって、Al や Au などの通常の金属に見られない特異な物性を示すことが多い。

原子番号が 57(La)から 71 番(Lu)のまでの 15 種類の元素は、ランタノイド元素と呼ばれる。これに電子構造に類似性のある原子番号 21(Sc)と 39(Y)を加えて希土類として扱われている[4]。Ce 以降の元素は、内殻の 4f 電子を持つ。この 4f 電子の動径分布関数は、水素原子の基底状態であるボーア半径より内側にあり、強い局在性を示す。これらの元素を含む化合物は、この 4f 電子同士および 4f 電子と伝導電子の相互作用により、各種磁性、高濃度 Kondo 効果、重い電子、価数揺動、超伝導などの多彩且つ興味深い物性が報告され強相関電子系分野の一群をなしている。

これらの多彩な物性の中、局在 4f 電子と伝導電子の状態が絡み合い、有効質量の極めて”重い電子”として遍歴電子が発現する状態は、現在の固体物理の大きな研究テーマとなっており、本研究においても重要な概念となっている。以下にこの重い電子系の特徴的な振る舞いについてまとめる。

<重い電子系の特徴的な振る舞い>

通常の金属の場合、自由電子フェルミ気体近似において、低温側でその比熱は

$$C_p = \gamma T + \beta T^3 \quad (1-1)$$

$$\beta = (12\pi^4/5)Nk_B/\theta_D$$

θ_D : デバイ温度 k_B : ボルツマン定数

N : 原子数

γ : ゼンマーフェルト係数

あるいは

$$C_p/T = \gamma + \beta T^2 \quad (1-2)$$

と表すことができる。ただし、 β は格子振動からの比熱の寄与を示す部分である。ゾンマーフェルト係数 γ は、キャリアー濃度 n と有効質量 m に対して

$$\begin{aligned}\gamma &= (1/3)\pi^2 k_B^2 D(E_F) = (1/3)\pi^2 k_B^2 (3n/2E_F) \\ &= (1/3)\pi^2 k_B^2 (2m/\hbar^2 \pi^{1/3}) n^{1/3} \propto n^{1/3} m\end{aligned}\quad (1-3)$$

E_F : フェルミエネルギー
 $D(E_F)$: フェルミ面における状態密度

となり、 $n^{1/3}$ 、 m にそれぞれ比例する。この有効質量は熱的有効質量[1,5]と呼ばれている。

1975年、Andresら[6]は CeAl_3 の比熱において、ゾンマーフェルト係数 γ が異常に大きく、 $\gamma = 1620 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mole})$ にもなることを見いだした。通常の金属、例えば Cu , Ag , Al の γ がそれぞれ、 $0.505 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mole})$, $0.645 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mole})$, $0.912 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mole})$ であること[5]と比較した場合、両者の比はおよそ 1000 倍という驚くべき値となる。さらに、F.Steglichら[7,8]は CeCu_2Si_2 において、ゾンマーフェルト係数が $\gamma = 1100 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mole})$ になり、しかも、 0.5 K 以下で超伝導になることを見いだした。又、G.R.Stewartら[9]は UPt_3 が、 0.54 K 以下で超伝導になり、且つゾンマーフェルト係数が $\gamma = 450 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mole})$ と大きくなることを見いだした。大きな γ を持つ物質はこれまでに数多く発見され、キャリアー数を通常の金属と同程度と考えるとその熱的有効質量が大きくなることから、重い電子系(ヘビーフェルミオン)物質と呼ばれている。

このような重い電子系の大きなゾンマーフェルト係数は、自由電子フェルミ気体近似に対してフェルミ流体近似によって理解され、すなわちフェルミ流体の一例となっており、その場合、1-1 及び 1-2 式がそのまま成立する。

フェルミ気体とフェルミ流体との帯磁率の関係は、比熱の場合と少し異なっている。通常の金属の場合の自由電子フェルミ気体近似において帯磁率 χ は以下の式で表される。

$$\begin{aligned}\chi &= 2\mu_B^2 D(E_F) \\ &= 2\mu_B^2 (2m/\hbar^2 \pi^{1/3}) n^{1/3}\end{aligned}\quad (1-4)$$

μ_B : ボーア磁子

このような温度に依存しない自由電子フェルミ気体の帯磁率はパウリ常磁性と呼ばれる。一方、フェルミ流体の場合[10]は以下の式で表される。

$$\chi = 2\mu_{\text{eff}}^2 (2m/\hbar^2\pi)^{1/3} n^{1/3} (1+F_0^a)^{-1} \quad (1-5)$$

μ_{eff} はフェルミ流体を構成する準粒子の有効ボーア磁子数であり、 $(1+F_0^a)$ はフェルミ流体パラメータと呼ばれている。1-5 式からも明らかなように、フェルミ流体的描像が成立し、且つフェルミ縮退をしている温度領域では、その帯磁率は温度依存性を持たない。磁気秩序を示さない重い電子系物質の $\chi(0)$ とゾンマーフェルト係数 γ の関係は、下記の 1-6 式の関係[11]を満たすとされる。

$$\frac{\chi(0)}{\gamma} = \frac{g_J^2 \mu_B^2 (2J+1)(J+1)}{2\pi^2 k_B^2} \quad (1-6)$$

この $\chi(0)/\gamma$ の比は、Wilson 比と呼ばれている。図 1-1 にいくつかの Yb 化合物について、 $\chi(0)$ と γ の値をプロットした。1-6 式の Wilson 比は Yb^{3+} の場合、 $g_J=6/7$ 、 $J=7/2$ となり、図中の青線となる。

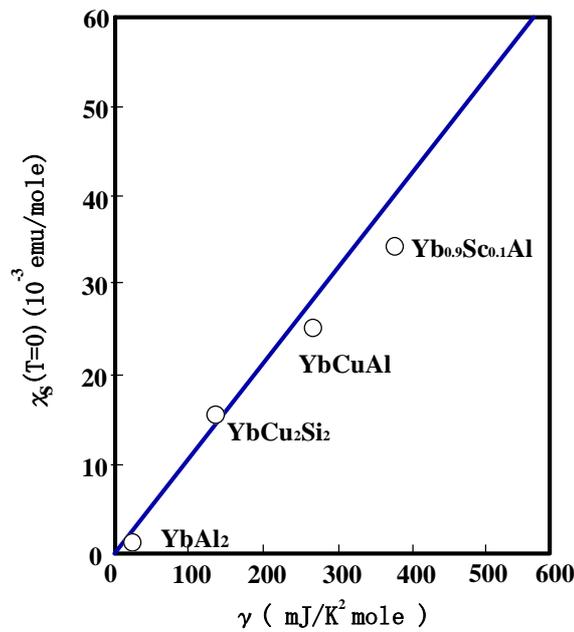


図 1-1 いくつかの Yb 化合物の $\chi(0)$ と γ の関係。

フェルミ気体における抵抗の温度依存性の内、電子-電子散乱による項は温度 T の 2 乗に比例する。フェルミ流体でも同様の温度変化が得られ、重い電子系の低温領域の抵抗率は、温度 T^2 に比例する[12]。

$$\rho = \rho_0 + AT^2 \quad (1-7)$$

1-7 式の係数 A とゾンマーフェルト係数 γ の比は以下の値となる[13]。

$$A/\gamma = 1.0 \times 10^{-5} \mu\Omega\text{cm}(\text{mole K/mJ})^2 \quad (1-8)$$

これらの A と γ の関係を示したものは Kadowaki プロットとして知られている。これらの物質の抵抗は、さらに高温側では温度増加につれて $-\log T$ に比例して減少し、不純物近藤効果と類似の温度変化をする領域を持ちその起源となる希土類元素が高濃度に存在することから、高濃度近藤効果とも呼ばれる[14]。

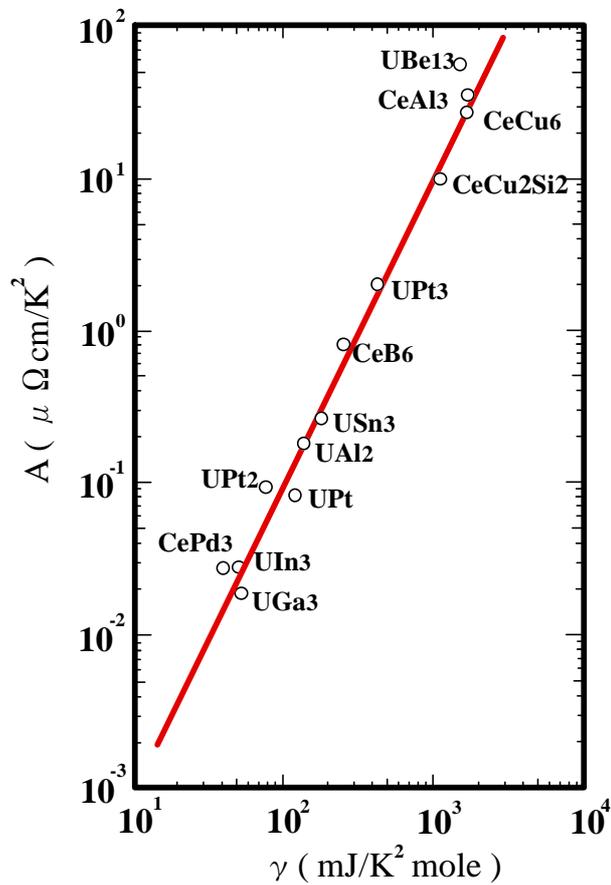


図 1-2 幾つかの重い電子系物質における A と γ の関係。

＜希土類化合物研究における試料作製の重要性＞

強相関電子系分野に限らず、固体物理では、研究で扱う試料の信頼性は極めて重要である。従来、希土類化合物は、他の遷移元素を含む化合物や、半導体に比べて、その品質が著しく劣る化合物しか作製できなかった。ところが近年、高純度の材料の入手が可能になったことやその管理方法、作製法の進歩によって、良質な試料が作製されるようになった。このように固体物理の研究において、試料作製は極めて重要な位置を占めているが、様々な理由のために、しばしば良質の試料作製が困難な場合があり、いくつかの物質においては、研究に立ちはだかる壁となっている。本研究では、＜希土類プニクタイトの Yb_4As_3 ＞＜希土類水素化物 $SmH_{2+\delta}$ ＞の二系統の物質について、前者は坩堝封入法による単結晶作製や後者は分光学的測定用の薄膜試料の作製をして、その研究を行った。

＜希土類プニクタイト Yb_4As_3 ＞の作製

希土類プニクタイト(N, P, As, Sb, Bi)や、希土類カルゴゲン(O, S, Se, Te)の試料を作る場合、アーク溶解などの開放系システムでは、しばしば、希土類、プニクタイトやカルゴゲンの蒸発が問題となる。

坩堝封入法は東北大学磁気研究室などの長年の努力によって、確立された方法で、希土類プニクタイト(N, P, As, Sb, Bi)や希土類カルゴゲン(O, S, Se, Te)など作製時の温度領域において、蒸気圧が高くなる物質の作製に適している。但し、高融点の金属坩堝(Mo, W)を電子ビームで溶接するために極端に蒸気圧の高いAsや、Sなどの元素は希土類金属と予備反応させた後に封入する。

本研究では、希土類プニクタイト Yb_4As_3 の単結晶、及び多結晶試料を封入坩堝法によって作製した。

＜希土類水素化物 $SmH_{2+\delta}$ ＞の作製

希土類金属を水素化することによって、希土類水素化物を作製する場合、希土類金属に水素が侵入することにより、しばしば亀裂が発生し、物性測定に適した良質な結晶を得ることが困難となる。ただし、 CeH_2 では、Ce より CeH_2 の方が融点が高いことを利用して単結晶が得られており、その作製方法は、以下通りである。

1. 先ず、Ceを真空炉中で融点直上の温度にて加熱融解させる。
2. 真空炉に水素を導入する。

水素化された部分は融点が高くなるために、水素化をした部分から結晶成長が始まり、単結晶が成長する。しなしながら、Smの場合は、蒸気圧が高くこの方法が使用できない(Eu, Ybなど蒸気圧の高い希土類元素には不向きだと考えられる。)。一方基板上の希土類薄膜は、水素化による亀裂の心配もない。本研究で

は、基板上の希土類薄膜金属を水素化することによって、分光学的測定が可能な良質の $\text{SmH}_{2+\delta}$ 膜の作製を行った。

1-1 少数キャリア系希土類プニクタイト

ランタノイド系列の希土類化合物、あるいは、ウラン(U)化合物に見いだされる高濃度近藤効果や重い電子系の状態に多くの関心があつまり、研究がされてきた。これらの物質の多くは金属である。

希土類プニクタイト化合物は NaCl 構造の RX (R:希土類、X:プニクトゲン)や Anti-Th₃P₄ 構造の R_4X_3 を作る。その内、多くの化合物は半金属の少数キャリア系となり、更に R_4X_3 の場合、混合原子価となり、構造転移温度以下で電荷秩序が出現する物質が報告されている。

不純物近藤状態の概念をそのまま高濃度近藤効果に延長するかぎり、伝導電子と磁性イオンのモーメントが結合して、近藤シングレットを作るためには、磁性イオンと同程度の数の伝導電子が必要である。ところが、CeBi、CeSb において、キャリア数が Ce³⁺あたり数パーセントであるにも拘わらず、電気抵抗の $-\log T$ 依存性や、大きなゾンマーフェルト係数が観測された[14,15]。

更に、Yb₄As₃ において、キャリア数が Yb³⁺ あたり 0.1%であるにも拘わらず、大きなゾンマーフェルト係数 $\gamma = 200 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mole})$ が見いだされた[16]。次節に Yb₄As₃ とその関連物質について行われたこれまでの研究、及び本研究の目的について述べる。

1-2 Yb₄As₃ 及び関連物質のこれまでの研究

<少数キャリアの重い電子系：Yb₄As₃>

Yb₄As₃ は Anti-Th₃P₄ 型の結晶構造を持ち、Anti-Th₃P₄ 型の P の位置には Yb が、Th の位置には As が占有する結晶構造を持つ。その空間群は、室温近傍より高温側*1 で立方晶系の $I\bar{4}3d$ である。一方、低温側では、菱面体晶系の $R3c$ である。図 1-3 に示すように Yb は 6 個の As によって、囲まれてており、As 自身は、歪んだ八面体を形成する。

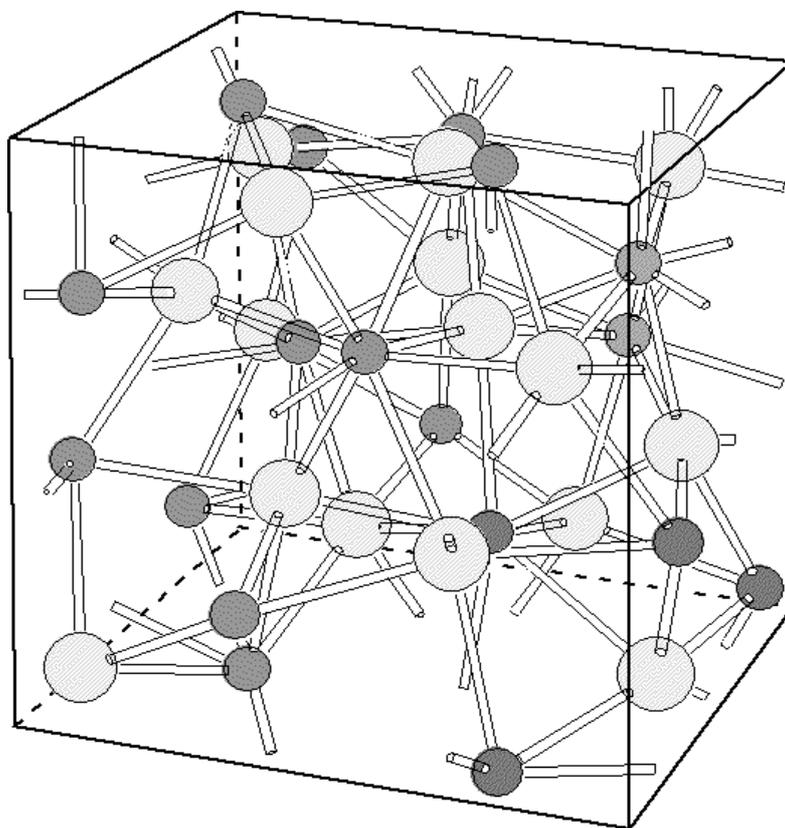


図1-3 Anti-Th₃P₄ 型の結晶構造 Yb は大きな球で、As は小さな球で表現されている。

*1 後で詳しく述べるように Yb₄As₃ は、室温近傍で相転移する物質である。

Yb_4As_3 の結晶系が室温より高温側の立方晶系の場合、Yb の 8 個の等価な原子位置は、以下ようになる。

$$(u, u, u), (u, \bar{u}, 1/2-u), (1/2-u, u, \bar{u}), (u, 1/2-u, u), (u+1/4, u+1/4, u+1/4) \\ (1/4-u, u+1/4, u+1/4), (u+1/4, 3/4-u, 1/4-u), (3/4-u, 1/4-u, u+1/4)$$

この結晶中の Yb には、 $\text{Yb}^{3+}(J=7/2)$ と $\text{Yb}^{2+}(J=0)$ の 2 種類が存在し、室温より低温側では、電荷秩序状態をとる菱面体晶系となり Yb^{3+} と Yb^{2+} は規則正しく並ぶ。電荷秩序状態にある Yb_4As_3 が菱面体晶系となる理由は、 Yb^{3+} と Yb^{2+} の両者のイオンの内、イオン半径の小さい Yb^{3+} が (u, u, u) $(u+1/4, u+1/4, u+1/4)$ の位置にあり、結晶構造が $[1\ 1\ 1]$ 方向に縮み菱面体晶系の $R3c$ となると推定されている[16]。

一方、高温側で Yb^{3+} と Yb^{2+} の電荷秩序が壊れ、熱的価数揺動状態にあると推定されており*2、その結晶系は立方晶系となる[16,17]。

抵抗率の温度変化を図 1-4 に示す。その残留抵抗は $1\text{m}\Omega\text{cm}$ と通常の金属に比べると大きく、キャリア濃度の少ないことを示唆している。室温近辺の不連続な変化は、結晶の構造相転移に対応しており、上述したように高温側では立方晶系、低温側では、菱面体晶系の構造を持つ。高温側において、抵抗は温度に比例して変化している。およそ 100K 以下の温度領域で、抵抗は T^2 の温度依存性を示す[16]。

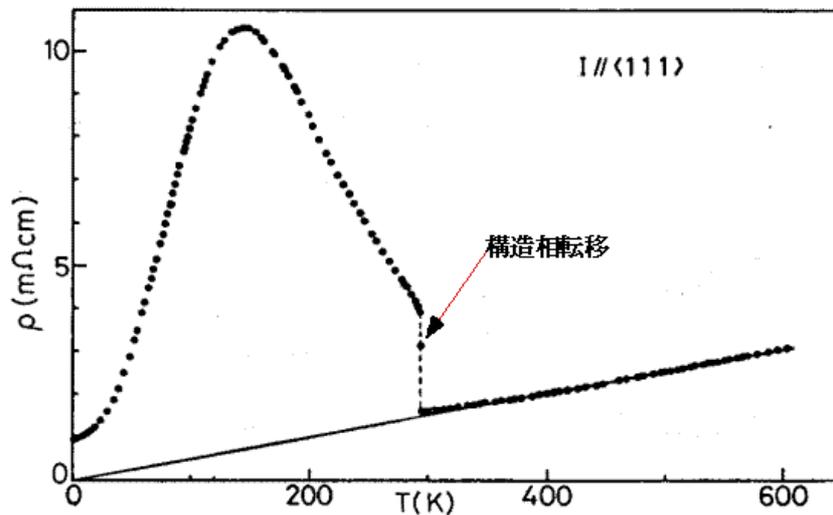


図1-4 Yb_4As_3 の抵抗率の温度変化。抵抗率残留抵抗は $1\text{m}\Omega\text{cm}$ と通常の金属に比べると大きい[16]。

*2 文献 16 では、低温側の電荷秩序領域で、フェルミレベル(E_F)を挟んで Yb^{2+} の 4f は E_F より低いレベルにあり、 Yb^{3+} の 4f は E_F より高いレベルにある。一方、高温側では、4f はフェルミレベル近傍にあり、熱的価数揺動状態にあると考えられている。

図 1-5 に帯磁率の温度依存性を示す。帯磁率は 10-20 K の温度範囲でほぼ一定になり、それより低温側で再び上昇する。この低温側の上昇は Yb_4As_3 の不純物に起因すると推定されている[16]。帯磁率の逆数から、図中の直線、すなわちキュリーワイスの法則から求めた Yb^{2+} と Yb^{3+} の割合は 3:1 であり、常磁性キュリー温度は $\theta_p = -60 \text{ K}$ と比較的大きい[16]。

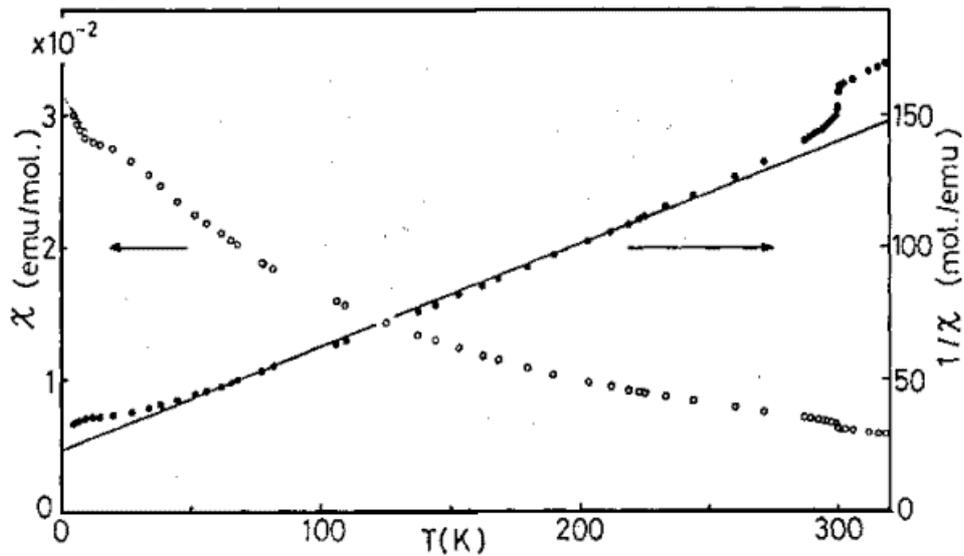


図1-5 Yb_4As_3 の帯磁率の温度依存性。10-20 K でほぼ一定になり、それより低温側で上昇する。この低温側の上昇は Yb_4As_3 の不純物に起因すると考えられている[16]。

図1-6 にホール係数の温度依存性を示す。ホール係数は、全温度領域で正の値を示す。キャリアが一種類の場合、ホール係数は 1-9 式で与えられる。

$$R_H = 1/nq \quad (1-9)$$

n :キャリアー濃度 q :電荷

キャリアーが単極性であり、ホール優勢であることを仮定して、1-9 式から求めたキャリアー濃度は 4.2 K に於いて 0.1%/ Yb^{3+} ion と非常に少ない[16]。

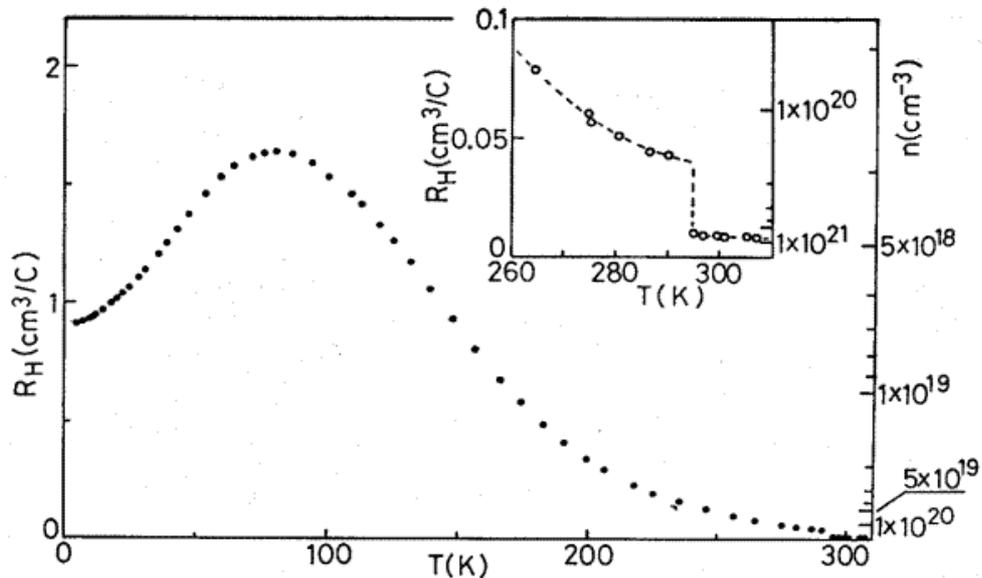


図1-6 Yb₄As₃ のホール係数の温度依存性。キャリアがホール優勢であることを仮定して、4.2K でキャリア濃度を求めると 0.1%/Yb³⁺となる[16]。

キャリア数の少ないことは、図 1-7 に示す権[18]らの分光学的測定における反射率の極小値(プラズマ端)から求めたキャリア濃度からも支持されている^{*3}。キャリア濃度の計算は次のようにして行った。

プラズマ振動数 ω_p とキャリア濃度の関係は 1-9 式で与えられる。

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m}} \quad (1-9)$$

図 1-7 における 10 K における反射率の極小値はおよそ 0.1eV にあり、この値をプラズマ端とした場合、1-9 式より見積もったキャリア濃度は、およそ 0.1%/Yb³⁺ion となる。この値は図 1-6 のホール係数より見積もった値とほぼ一致する[18]。

*3 10 K でのプラズマ端が 0.1 eV にあり光学的有効質量を自由電子の質量と等しいと仮定し計算した。近藤ピークと伝導に関わるバンドが別々に存在すると考えれば[16]ゾンマーフェルト係数が $\gamma = 200 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mole})$ と大きいことと小さな光学的有効質量の仮定は矛盾しない。

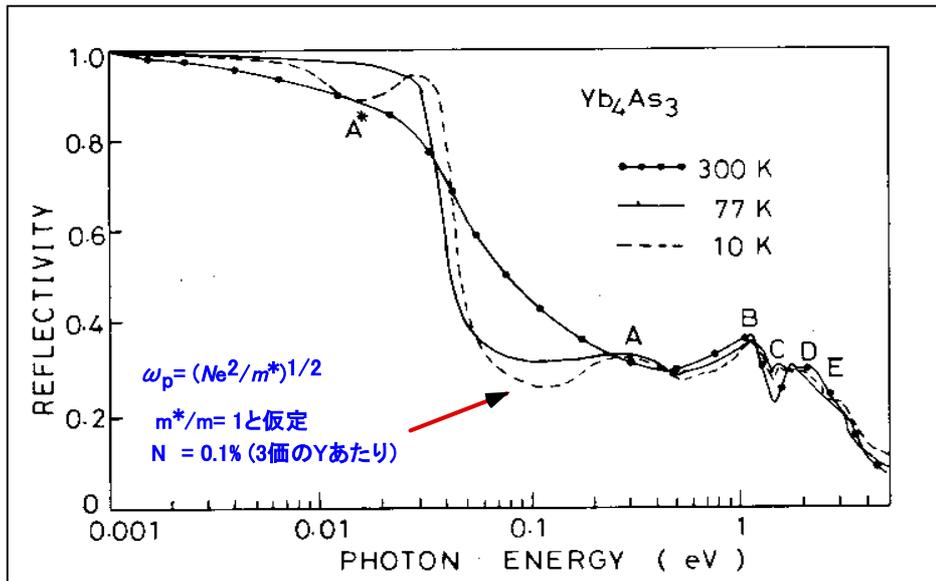


図1-7 Yb_4As_3 の反射率：0.1eV 近傍のプラズマ端からキャリア濃度を計算すると、0.1%/ Yb^{3+} となる[18]。

図 1-8 に比熱の温度依存性を 1-2 式にしたがい C/T vs T^2 プロットしたものを示す。前節でも触れたように Yb_4As_3 のゾンマーフェルト係数は $\gamma = 200 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mole})$ と大きい。

図 1-9 に他の Yb 化合物の重い電子系物質と共に、 Yb_4As_3 の帯磁率($\chi(0)$)とゾンマーフェルト係数 γ の関係をプロットした結果を示す。図中の直線(Wilson 比)の近くに位置しており、この Yb_4As_3 が重い電子系物質であることを示す結果となっている[16]。

上述したように、重い電子系物質では一般的に抵抗の T^2 の係数 A と γ の比はほぼ一定値を示すことが知られている(Kadowaki プロット)。他の重い電子系物質と共にプロットしてみると(図 1-9)図中の直線の近くに位置する。

Yb_4As_3 の γ が大きく、 A と γ の比が Kadowaki プロットの直線の近くに位置し、 $\chi(0)$ と γ の比が Willson ratio に近い値を持つこの物質はまさに重い電子系物質の特徴を有している。しかしながらキャリア数が極端に少ない特異な系と理解されている。

又、 Yb_4As_3 における Yb の 4f レベルは二種類あり、 Yb^{2+} の 4f レベルはフェルミ準位より低いエネルギーレベルにある。一方 Yb^{3+} の 4f (ホールレベル)はフェルミ準位より上にある。 Yb_4As_3 における重い電子は、この 4f レベルと他のバンドとの

c-f 混成効果^{*4}によりもたらされると考えられている[16]。

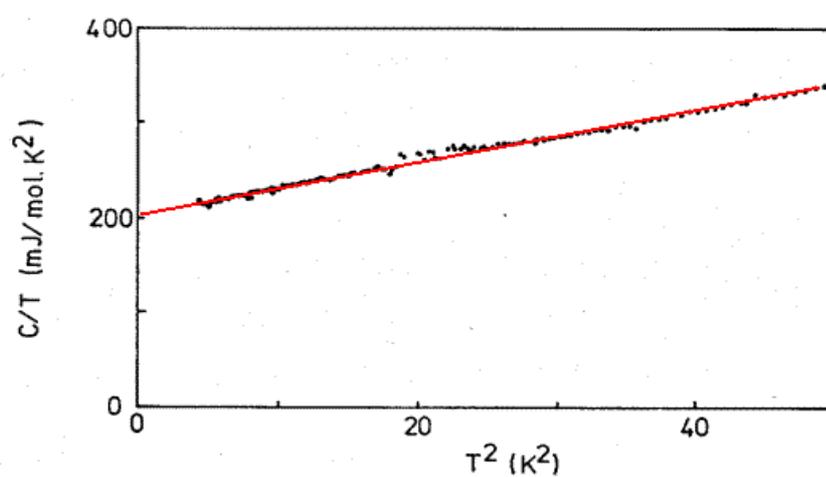


図1-8 Yb₄As₃ の比熱の C/T の T^2 依存性[16]。

*4 希土類における 4f 電子の波動関数のすそ野は、周囲のイオンまで伸びており、周囲のイオンが構成する伝導電子(conduction electron)の状態と混成する。これを c-f 混成と言う。

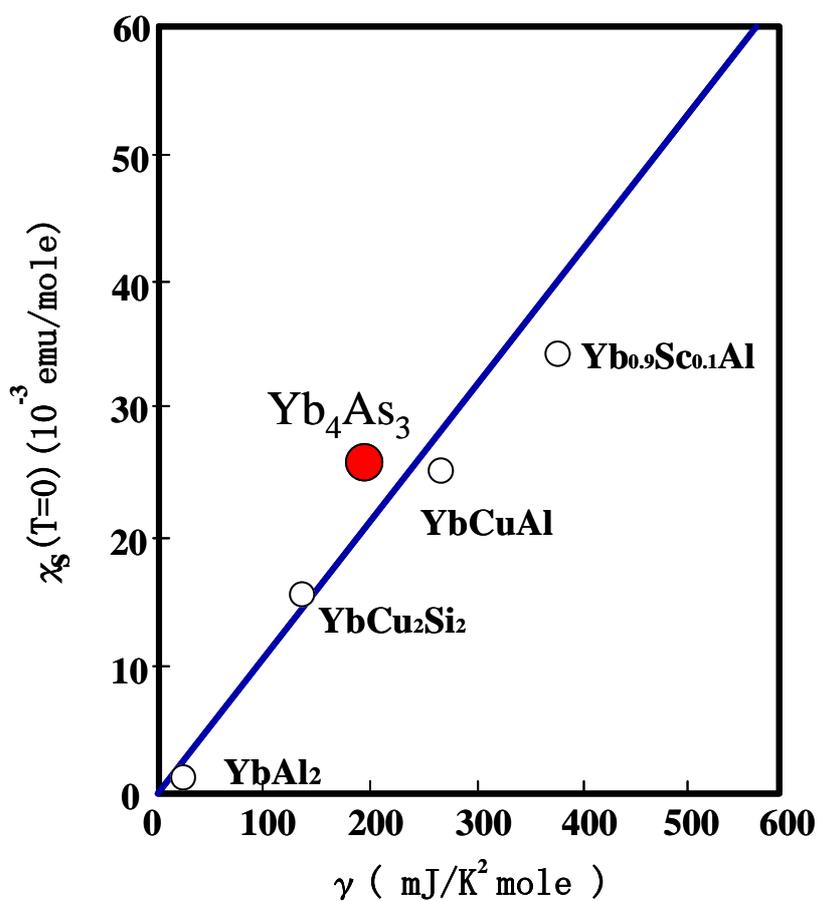


図1-9 Yb₄As₃ の Wilson 比を他の Yb 化合物と共にプロットした。Yb₄As₃ の $\chi(0)$ の値は 10K-20K の範囲の値を使用し、 γ の値は 2K-7K の範囲から外挿して求めている [16]。

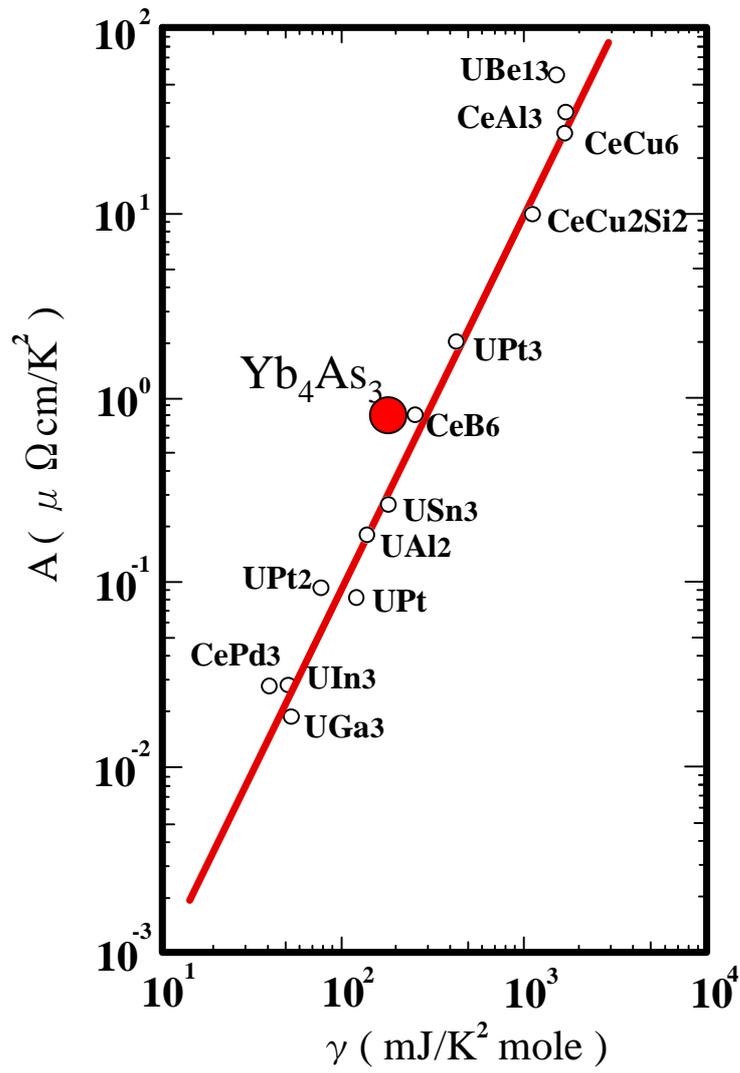


図1-10 Yb₄As₃ を他の重い電子系(ヘビーフェルミオン)物質と共に Kadowaki プロットに記入した[16]。

< 価数揺動系 Yb_4Sb_3 及びパウリ常磁性物質 Yb_4Bi_3 >

これまでに測定されている Yb_4Sb_3 及び Yb_4Bi_3 の抵抗率の温度依存性を図 1-11 に示す[16]。低温側に温度依存性の少ない領域があるのみで、数十 K から室温近傍まで、抵抗率は温度にほぼ比例して変化している。抵抗率の絶対値は大きい、両物質とも、典型的な金属的温度依存性を示す。

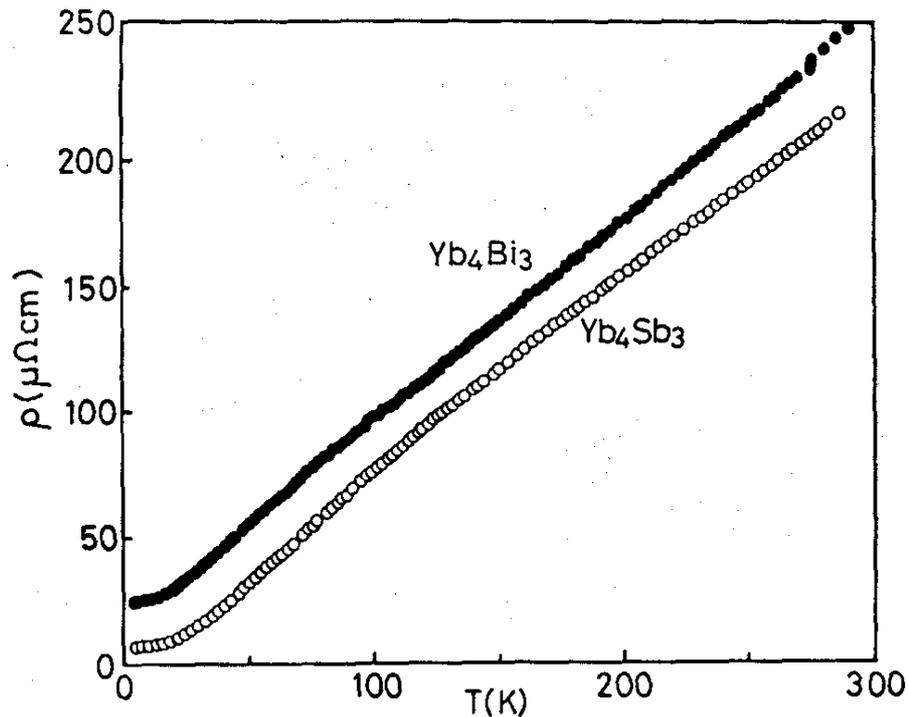


図1-11 Yb_4Sb_3 及び Yb_4Bi_3 の抵抗率温度依存性[16]。

Yb_4Sb_3 及び Yb_4Bi_3 の帯磁率の温度依存性を図 1-12 に示す[16]。 Yb_4As_3 (図 1-5)に比較して、両物質ともに帯磁率は小さい。又、低温側の温度低下に伴う、帯磁率の上昇は両物質とも Yb_4As_3 と同程度であり、不純物によるものと考えられている[16]。この不純物によると考えられている上昇を除くと Yb_4Bi_3 は温度変化を示さず、ほとんど一定であり、パウリ常磁性的である。4f レベルはフェルミ面より低いエネルギーレベルにあり、4f は 14 個の電子で埋まり Yb^{2+} となると考えられている[16]。一方の Yb_4Sb_3 の帯磁性率は 220 K 近傍に極大値を持ち、低温側で、一定値に近づく。300 K での帯磁率 χ から見積もった Yb^{3+} の割合は Yb_4Sb_3 の 1

分子あたり 0.4 個である。低温領域では帯磁率が小さくなりため、価数揺動系と考えられている。4f はフェルミ面近傍にあると考えられる。[16]。

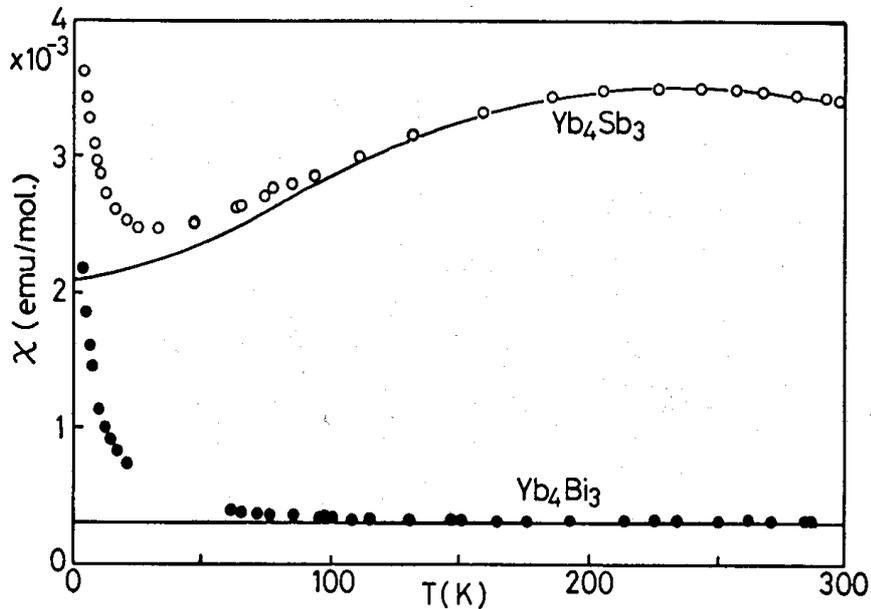


図1-12 Yb₄Sb₃ 及び Yb₄Bi₃ の帯磁率の温度依存性[16]。

プニクタイトを重い元素から軽い元素に変えるにつれて 4f レベルは以下のように変化する[16, 19, 20]と考えられている。

Yb₄Bi₃: パウリ常磁性的であり、通常の金属に近く Yb は Yb²⁺。4f レベルはフェルミ準位より低いエネルギーレベルにある。4f レベルは 14 個の電子で埋まり Yb²⁺ となる。

Yb₄Sb₃: 価数揺動系であり、帯磁率から求めた Yb³⁺は Yb₄Sb₃ の 1 分子あたり 0.4 個。4f レベルはフェルミ準位近傍にある。

Yb₄As₃: 室温近傍の構造転移温度以上では、熱的価数揺動状態にあり、以下では、電荷秩序状態にある。帯磁率から求めた Yb³⁺は Yb₄As₃ の 1 分子あたり 1 個である。重い電子系でありながら、キャリアー数は少ない。Yb の 4f レベルは二種類あり、Yb²⁺の 4f レベルはフェルミ準位より低いエネルギーレベルにある。一方 Yb³⁺の 4f (ホールレベル)はフェルミ準位より上にある。この 4f レベルと他の伝導バンドとの c-f 混成効果により重い電子状態をもたらす。

1-3 Yb₄As₃ の研究の目的と方法

これまでの研究により Yb₄As₃ は極端にキャリアの少ない重い電子系(ヘビーフェルミオン)と考えられている。上述したように不純物近藤状態の概念をそのまま延長するかぎり、伝導電子と磁性イオンのモーメントが結合して、近藤シングレットを作るためには、磁性イオンと同程度の数の伝導電子が必要である。このキャリア数の少ない系における重い電子系の描像の解明は、重要な研究課題となっている。本研究では Yb₄As₃ における重い電子系の理解の進展のために以下の研究を行う。

1. Yb₄As₃ の抵抗、ホール係数、帯磁率、比熱の試料依存性

キャリア数が 0.1%/Yb³⁺ion と極端に少ないために、物理量の試料依存性が大きいことが予想される。そこで、基礎的な物理量の試料依存性を明らかにする。更に、ストイキオメトリーに近い試料の判断、あるいはそれがゾンマーフェルト係数 γ に与える影響を研究する。

2. Yb₄As₃ の磁場中比熱

常磁性キュリー温度 θ_p は -60 K と比較的大きく、同程度と考えられる Kondo 温度も、比較的大きい。そのために、低温での比熱の磁場依存性は小さいことが予想される。このことを確認するために、磁場中比熱の測定を行う。同時に NQR の測定(共同研究)により、フェルミ流体で成立する Korringa の関係[21]を確認する。

3. Yb₄As₃ の混晶系 Yb₄As_{1-x}Sb_x Yb₄As_{1-x}P_x 及び Yb₄Bi₃ Yb₄Sb₃ の比熱

伝導帯と 4f ホールレベルとの c-f 混成効果の変化を見るために Yb₄As₃ の混晶系 Yb₄As_{1-x}Sb_x、Yb₄As_{1-x}P_x を作製し比熱を中心とした測定をする。同時にほとんど Yb²⁺である Yb₄Bi₃ 価数揺動系である Yb₄Sb₃ の試料を作製し、比熱を調査し、比較検討する。

1-4 希土類二水素化物概説

水素は、金属に固溶することにより母金属の電子状態に影響を与える。その中でも希土類水素化物は学術的な観点からも、産業への応用の観点からも注目が注がれている。例えば、希土類金属元素に水素が固溶すると、水素濃度の変化によって、金属(RH_2 R:Eu,Yb 以外の希土類)から半導体、絶縁体(RH_3)に転移する。又、一部の希土類水素化物では RH_2 から更に水素化を進めた絶縁相直前の $\text{RH}_{2+\delta}(\delta>0)$ において半導体的な抵抗率の温度変化を示す温度領域が存在し、温度により金属的伝導から半導体的伝導へ変化する[22]。さらには水素量は磁性の面でも影響を与え、且つ多彩な変化が報告されており、様々な面で興味深い。ここでは以下に希土類第二水素化物を中心として、最初にその結晶構造、電気的性質、電子構造、磁性についてまとめ、その後、本研究の対象である $\text{SmH}_{2+\delta}$ のこれまでの研究と本研究の目的についてまとめる。

< 希土類二水素化物の結晶構造、電気的性質 >

希土類二水素化物の結晶構造と格子定数を表 1-1 にまとめた[22,23]。Eu と Yb を除く希土類二水素化物の結晶構造は空間群 $Fm\bar{3}m$ の蛍石(CaF_2)構造である。図 1-13 にその構造を図示した。図 1-13 にあるように、希土類の原子は、面心立方格子(fcc)に位置し、水素は面心立方副格子(1/8)の中心、すなわち、

$$(1/4, 1/4, 1/4), (3/4, 1/4, 1/4), (1/4, 3/4, 1/4), (3/4, 3/4, 1/4)$$

$$(1/4, 1/4, 3/4), (3/4, 1/4, 3/4), (1/4, 3/4, 3/4), (3/4, 3/4, 3/4)$$

に位置する。この位置は、水素から希土類元素を見た場合に四配位となり T(tetrahedral)サイトと呼ばれている。この T サイトが水素で満たされるとその組成は RH_2 (R:希土類元素)となる。ところが、水素は T サイトが満たされる前 ($\text{RH}_{1.9}$ - $\text{RH}_{1.98}$)に六配位の O(octahedral)サイトに侵入し、且つ、幅広い範囲で化学量論比からのズレが観測される。

このように、T サイトが満たされる前に水素が O サイトに侵入をすることは、例えば $\text{YH}_{2+\delta}$ において、中性子回折により直接確認されている[24]。別の証拠としては、生成エントロピーに関する研究がある。希土類元素と水素及びその水素化合物の平衡水素圧の測定から水素化物の生成エントロピーは、1-10 式で求められる。



$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - \Delta S_0 = -RT \ln K$$

ただし、

ΔG_0 :標準ギブス自由エネルギー

ΔH_0 :エンタルピー

ΔS_0 :エントロピー

K : 平衡定数

$$\Delta G_f = \Delta H_f - \Delta S_f = RT \ln P_{H_2} \quad (K=1/P_{H_2}) \quad (1-10)$$

ただし、

P_{H_2} :水素化物-気体水素の平衡解離圧

ΔG_f :生成ギブス自由エネルギー

ΔH_f :エンタルピー

ΔS_f :エントロピー

生成エントロピーは水素/希土類元素の比により異なる。例えば H/Ce では、化学量論比である 2 より僅かに小さく、1.97 付近に極小値を持つ[25]。生成エントロピーに関するこの現象は、配列エントロピーの変化、すなわち、この濃度前後にて、水素原子の占有サイトが異なるためと考えられている。

同様の現象は、電気抵抗にも現れる。Yb と Eu を除いた希土類第二水素化物は金属的伝導を示す。特に、 RH_x (R:希土類) $1.5 < x < 2.0$ の組成範囲では、その母体金属より優れた電気伝導体となる。そして、化学量論比である 2 より僅かに小さいところで室温の抵抗率は極小値を持つ。図 1-14 に筆者ら[26]の $YH_{2+\delta}$ ($-0.3 < \delta < 0.1$)膜についての室温での抵抗率と δ の関係を示す。 $\delta = -0.1$ 近傍にて抵抗率は極小となっている。

希土類三水素化物は、Yb と Eu を除いて報告されており、二水素化物と同じく希土類の原子が面心立方格子(FCC)となる希土類三水素化物、結晶系が六方晶となる希土類三水素化物がある。面心立方格子(FCC)となるものすなわち Ce や La, Y などの三水素化物 RH_3 はバンドギャップを持ち半導体(絶縁体)となる。六方晶系となる希土類三水素化物については、その電気抵抗の報告は少ないが、これらも半導体的性質を持つと考えられている[27,28,29]。

表 1-1 希土類二水素化物の結晶構造と格子定数。

| | Lattice constant (Å) | Structure | Conductivity |
|------------------------|------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|
| ScH₂ | a=4.783 | FCC | Metallic |
| YH₂ | a=5.205 | FCC | Metallic |
| LaH₂ | a=5.663 | FCC | Metallic |
| CeH₂ | a=5.580 | FCC | Metallic |
| PrH₂ | a=5.515 | FCC | Metallic |
| NdH₂ | a=5.469 | FCC | Metallic |
| SmH₂ | a=5.363 | FCC | Metallic |
| EuH₂ | a=6.254 b=3.806 c=7.212 | Orthorhombic | Insulator, Semiconductor |
| GdH₂ | a=5.303 | FCC | Metallic |
| TbH₂ | a=5.246 | FCC | Metallic |
| DyH₂ | a=5.201 | FCC | Metallic |
| HoH₂ | a=5.165 | FCC | Metallic |
| ErH₂ | a=5.123 | FCC | Metallic |
| TmH₂ | a=5.090 | FCC | Metallic |
| YbH₂ | a=5.904 b=3.580 c=6.794 | Orthorhombic | Insulator, Semiconductor |
| LuH₂ | a=5.033 | FCC | Metallic |

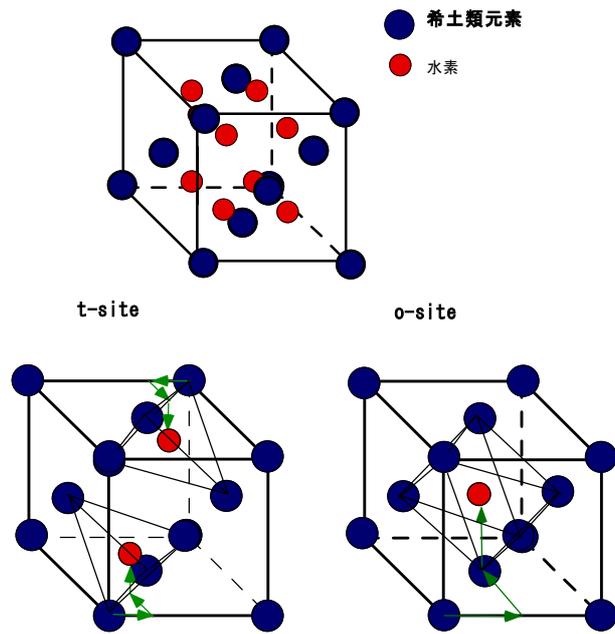


図1-13 萤石構造を持つ希土類二水素化物 (RH_{2+x})。

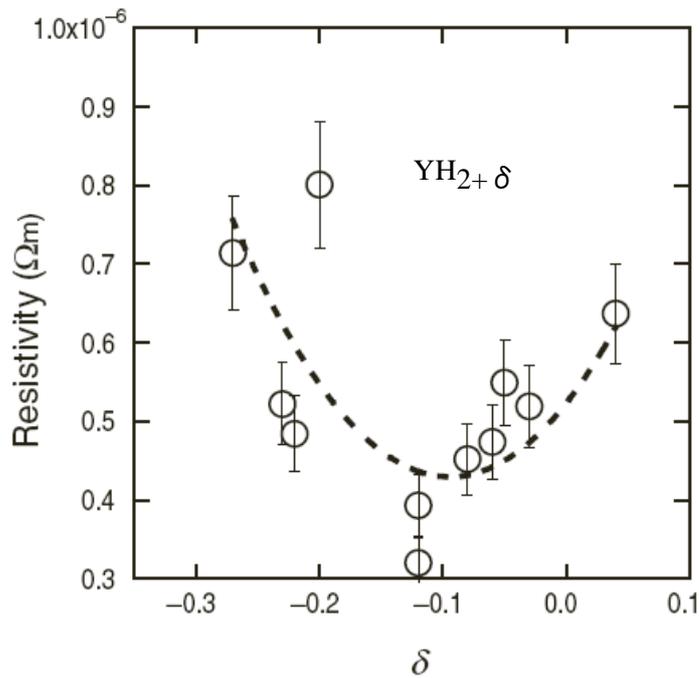


図1-14 YH_{2+δ} 膜における室温の抵抗率と δ の関係 [26]。

< 電子構造 >

ここでは例として CeH_2 について説明する。Eu と Yb 以外の他のランタノイド系列の希土類二水素化物も類似な電子構造を持つと考えられている。図 1-15 に CeH_2 の状態密度の計算結果を示す[30]。価電子帯は主として T サイトの水素 Ht (1s)から成り、それに僅かにセリウム Ce(5d)と O サイトの水素 Ho(1s)が混成してる。O サイトの水素 Ho(1s)は価電子帯の裾の広がりをもたらしている。伝導帯は主として Ce(5d)と Ce(6p)から成り(Ce5d6p)、それに加えて、Ce(6s),Ht(1s),Ho(1s)が混成している。 CeH_2 の単位化学式あたり、主として水素の 1s から成る価電子帯には 4 個の電子が収容され(Ce の 2 個の電子と H_2 の 2 個の電子)、Ce5d6s から成る伝導帯には 1 個の電子が収容され、Ce5d6s から成る伝導帯の中に E_F (フェルミレベル)が形成される。その結果、 CeH_2 は典型的な金属となる。このような電子構造は、金属的伝導を示す希土類二水素化物同士では、類似していると考えられている。又、希土類の 4f の価電子帯への影響は小さく、ほとんど混成はないと考えられている。上述したような RH_X (R:希土類) $1.5 < X < 2.0$ の領域においてその母体金属より優れた電気伝導体となる現象も、一応、図 1-3 に示すような電子構造から説明される。すなわち、Ce 元素単体の 5d6s から成るバンドのには 3 個の電子が入り、 E_F (フェルミレベル)状態密度は大きく、有効質量も大きく、電子の移動度も低い。しかしながら、 CeH_2 の場合、 E_F (フェルミレベル)は Ce5d6s から成る伝導帯の有効質量の小さい領域にあるために、電子の移動度も高くなる。

より水素の割合が高くなり、 CeH_3 の組成に近づくと、O サイト水素 Ho(1s)は Ce(5d)と混成し価電子帯を広げ、 CeH_3 の単位化学式あたり価電子帯には 6 個の電子が収容される(Ce の 3 個の電子と H_2 の 2 個の電子)[30]。一方、伝導帯は空となり、 E_F がバンドギャップに位置するために CeH_3 は半導体となる。

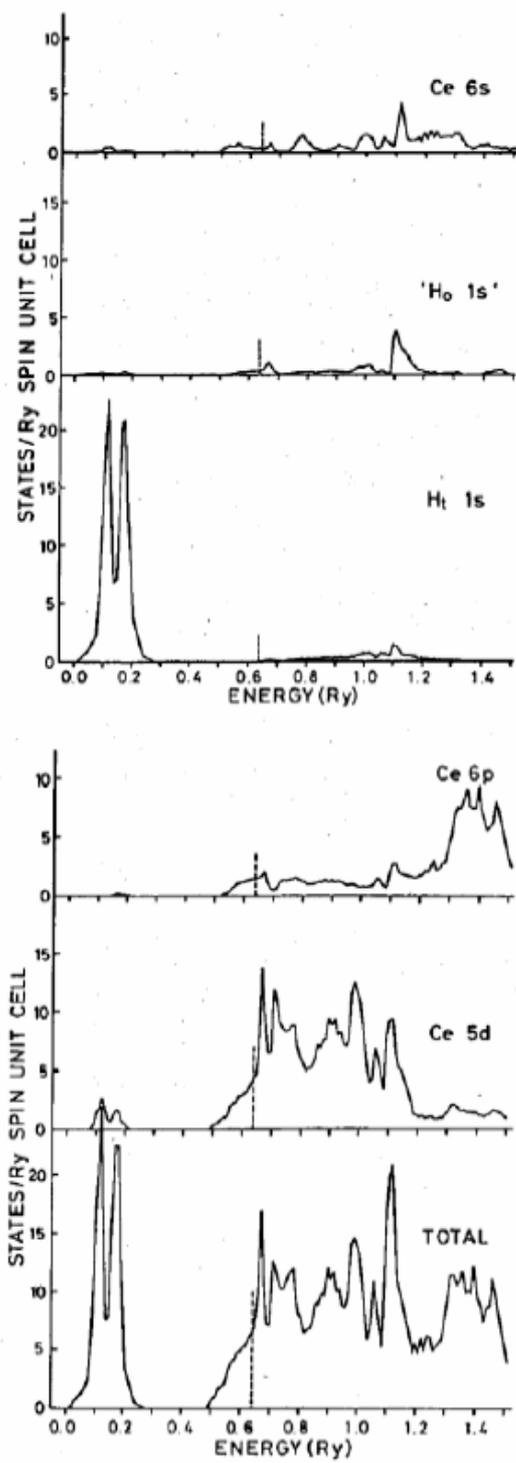


図1-15 CeH_2 における局所及び全状態密度[30]。

1-5 希土類二水素化物の磁性概説

希土類二水素化物 ($\text{RH}_{2+\delta}$: $\delta \geq 0$ ここでは化学量論比より過剰な水素を δ で表す。)の幾つかのものは、その磁性も調べられており、興味深い挙動を示す。表 1-2 にまとめた[22]。以下にその内容の一部を記載する。

CeH_2 はネール温度が $T_N = 4.2 \text{ K}$ と $T_N = 6.9 \text{ K}$ の 2 つの磁気転移温度をもち、過剰な水素 $\delta(\text{CeH}_{2+\delta})$ の付加により、その磁性及び磁気転移温度を複雑に変化させる。又、抵抗率の温度依存性、 T_N 以上の温度領域において、磁性の何らかの変化に起因すると思われるブロードな極大(T_M)、やブロードな極小(T_m)が現れる

化学量論組成の NdH_2 は、 $T_C = 4.2 \text{ K}$ の強磁性であるが過剰な水素 δ は強磁性を抑制し、 $\text{NdH}_{2.5}(\delta = 0.5)$ では反強磁性になる。

EuH_2 おいて Eu の価数は 2 価となり(Eu^{2+})、強磁性となる。

化学量論組成の GdH_2 は $T_N = 18.3 \text{ K}$ 反強磁性体となるが δ の増加は不整合性 (incommensurancy) を増加させる。 δ が増加すると T_N は低下し、 $\text{GdH}_{2.14}(\delta = 0.14)$ にて $T_N = 11.5 \text{ K}$ となる。

化学量論組成の TbH_2 は、ネール温度が $T_N = 16 \text{ K}$ であるが、 $\text{TbH}_{2.18}(\delta = 0.18)$ にて $T_N = 32.5 \text{ K}$ となるが、 T_N 以上、 42 K 以下の温度域にて incommensurate 相を持つ。

$\text{YbH}_{2+\delta}$ は興味深い δ 依存性を示す。化学量論組成の YbH_2 において、結晶系は、斜方晶、 Yb の価数は 2 価(Yb^{2+})であり、磁性を持たない。 $\delta > 0.25$ で、その結晶系は、立方晶の FCC となり、 Yb^{3+} イオンが出現し、価数混合状態となる。比熱は、 $\delta = 0.25$ の場合 4 K 近傍で、磁気転移や結晶場に起因しない極大値を持ち、 $\text{YbH}_{2.37}(\delta = 0.37)$ でゾンマーフェルト係数は $\gamma = 589 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mole})$ に達する[31]。

金属的伝導を示す多くの $\text{RH}_{2+\delta}$ ($\delta \geq 0$) において、 T_N 前後の温度領域では、磁性に関係すると思われる抵抗変化が観測され、 δ の変化を敏感に反映する。このように化学量論組成の希土類二水素化物に過剰な水素付加すると、磁性にも変化をもたらす。本研究の対象物である $\text{SmH}_{2+\delta}$ については後ほど細述する。

$\text{YbH}_{2+\delta}$ 以外、重い電子系の観点からの報告は少ないが、 $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ 系における金属-絶縁体転移に近い組成の $\text{CeH}_{2.65}(\delta = 0.65)$ はそのゾンマーフェルト係数が $\gamma = 110 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mole})$ と比較的大きい[32]。

表1-2 希土類水素化物の磁気転移温度[21]と電子比熱係数 γ [22,31,32,33,34]。

AFは反強磁性、FMは強磁性、N.Oは磁気秩序がないことを意味する。

δ は化学量論組成H/R=2からのズレ量を意味する。

| | | T_c or T_N (K) | γ (mJ/K ² mole) | + δ による変化の例 |
|------------------|----|--------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| ScH ₂ | | -- | 2.0 | |
| YH ₂ | | -- | 2.0 | |
| LaH ₂ | | -- | 8.5 | |
| CeH ₂ | AF | 4.2,6.9 | 110 (CeH _{2.65}) | $\delta=0.1$ FMなど |
| PrH ₂ | AF | 3.35 | | |
| NdH ₂ | FM | 6.6 | | $\delta>0$ FMは抑制 |
| SmH ₂ | AF | 9.6 | | $\delta>0$ T_N は減少 |
| EuH ₂ | FM | 16-18 | | |
| GdH ₂ | AF | 18.3 | | $\delta=0.14, T_N=11.5K$ |
| TbH ₂ | AF | 18,21 | | |
| DyH ₂ | AF | 3.7,5.0 | | |
| HoH ₂ | AF | 3.5,4.7 | | |
| ErH ₂ | AF | 2.3 | | |
| TmH ₂ | | N.O>1.5 | | |
| YbH ₂ | | N.O>4 | 589 (YbH _{2.37}) | |
| LuH ₂ | | - | 2.2 | |

1-6 希土類二水素化物薄膜(RH_{2+x}) 概説：薄膜の分光学的研究と応用について

<分光学的な研究>

これまでも簡単に述べてきたが、Eu と Yb を除く希土類二水素化物(RH_2)は金属であるが H/R 比が 2 より大きな絶縁相に近い組成、例えば $\text{YH}_{2.1}$ では、抵抗率の温度依存性が半導体的である温度領域も存在することが報告されている[35]。更に、希土類三水素化物は半導体相になる。しかしながら、これらの物質について、電子状態の解明に重要な情報をもたらす分光測定の結果は少ない。ここでは、比較的報告の多い YH_2 について、筆者らの報告[26]を中心にまとめる。Y や La などでは、薄膜化した希土類水素化物の H/R 比が 2 から 3 に変化することによって、金属相から絶縁相に転移すること[36,37,38](図 1-16 参照)などが見出されており、この金属-絶縁体転移現象は調光窓材料(スイッチャブルミラー)などの光学素子のへの応用の観点から興味深いものの、これらの膜は Y 膜の保護や触媒反応を目的にその上に Pd 層を設けており、詳細な分光学的な解析には不向きな構成となっている。そのために、筆者らは石英基板上に $\text{YH}_{2+\delta}$ ($-0.3 < \delta < 0.05$)膜を作

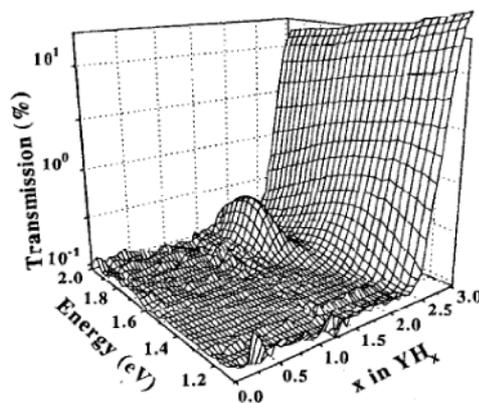


FIG. 4. Three-dimensional representation of the optical transmission as a function of photon energy and calculated hydrogen concentration for a 500-nm Y film electrode covered with a 5-nm Pd top layer during galvanostatic hydriding (-1 mA) in 6-M KOH. Note that the data, which are obtained during the same experiment as in Fig. 1, are corrected for the effect of Pd.

図1-16 YH_2 - YH_3 おける透過率と水素濃度の関係。

製し、電子輸送及び分光学的特性を調べた[26]。図 1-17 にその結果を示す。

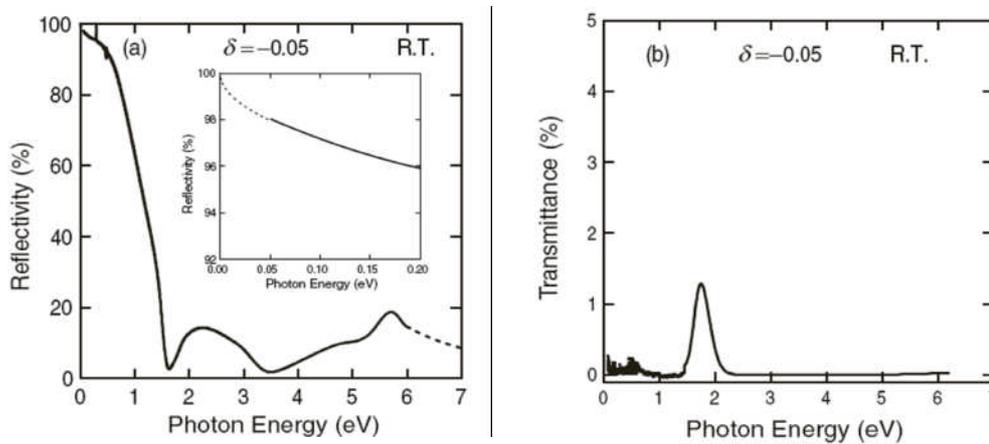


図1-17 YH_{2+δ}(δ=-0.05)膜の反射率と透過率の測定結果[26]。

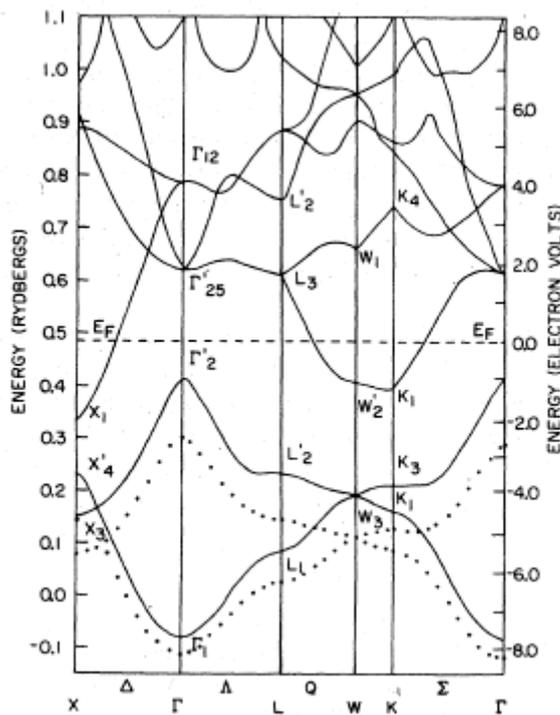


図1-18 YH₂ のバンド計算の結果[39]。

水素化前の Y 膜の抵抗率は、96-160 $\mu\Omega\text{cm}$ であるが、YH_{2+δ}(-0.3<δ<0.05)膜では、45-80 $\mu\Omega\text{cm}$ と小さくなり、温度依存性は金属的である。それにも関わらず、プラズマ端と考えられる反射端は赤外領域の 1.56eV にある。1.5eV<ħω<2.0eV に

光を透過する領域があるが、これは、以下の 2 つの理由による。約 1.5 eV 以下で光が透過しないのは、Drude-type の自由電子プラズマによって光が反射されるためである。2.0eV 以上で光を透過しないのは、図 1-18[39]に示すように H(1s:Γ₂)バンドと Y(4d:Γ₂₅)バンドのギャップは約 2.5eV であり、その遷移に相当するエネルギーにて吸収がおり、光を透過しないためと考えられる[26]。図 1-19 に透過率のピーク位置と δ の関係を示す。透過率のピーク位置が上述したバンド間遷移に依存して変化するとするならば、H(1s)のバンドと Y(4d)バンドのギャップは δ=-0.1 で最大となる[26]。

図 1-20 に反射率をクラマース・クローニツヒ変換し、その光学伝導度から求めた緩和時間と δ の関係を示す。抵抗率の極小値を示す δ=-0.1(図 1-14 参照)近傍にて緩和時間も最大となっている。ホール係数は、正であり、通常 of 金属より一桁以上小さくなっている。単一キャリアを仮定するとイットリウム(Y)あたりのキャリア数は 10 個と現実的でない値になる。これはこの系が両極性のキャリアを持つことを意味している[26]。

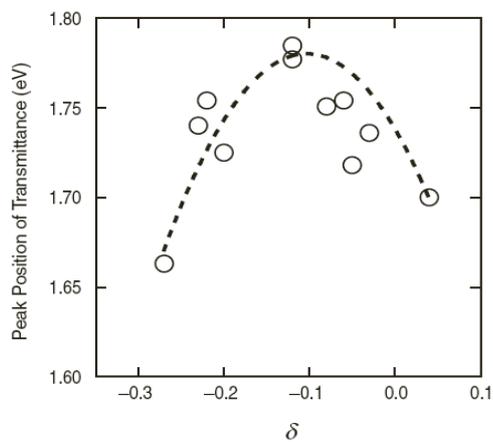


図 1-19 YH_{2+δ}(-0.3<δ<0.05)膜の透過率のピークエネルギーと δ の関係[26]。

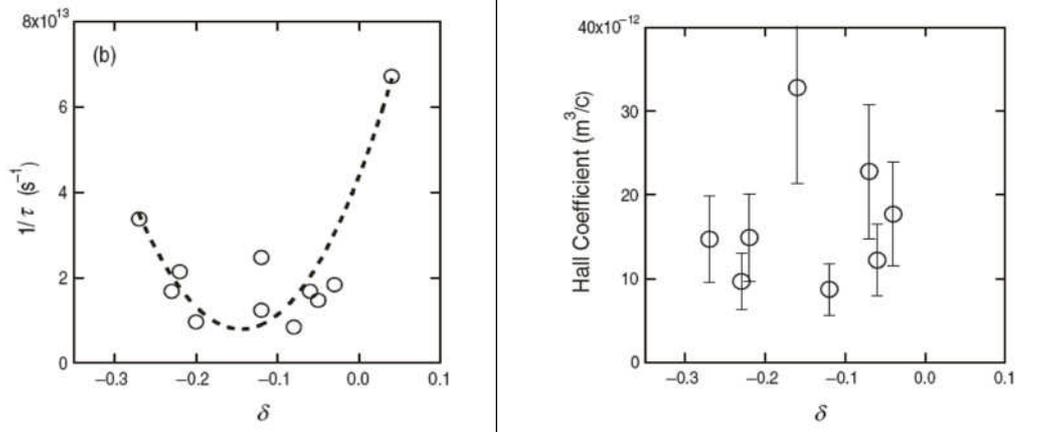


図1-20 $\text{YH}_{2+\delta}$ ($-0.3 < \delta < 0.05$) 膜の緩和時間とホール係数 [26]。

以上、簡単にイットリウム二水素化物膜の特徴的な結果をまとめた。このように希土類水素化物を薄膜化し、分光学的測定、解析とホール効果の測定をすることによって、ホール係数が小さく、且つプラズマ端が赤外領域にあるなどの、電子物性の異常性が浮き彫りになっている。残念ながら Y 以外の希土類水素化物でこのような分光学的な測定例は、ほとんど報告されていないのが現状である。

<応用>

半導体に代表されるように様々な物質が薄膜化されデバイスに使用されている。上述したように、希土類水素化物薄膜はスイッチャブルミラー（調光窓材料）などの光学素子応用への期待に拘わらず、そしてこれに限らず実用レベルに達したものは少ない。ここでは実用レベルにある希土類水素化物薄膜のデバイス応用の例として水素雰囲気中での $\text{YH}_2\text{-YH}_3$ における金属(M)-非金属(I)転移を利用した水素センサー[40]と筆者らが開発した冷陰極管への応用[41]を紹介する。

1. 水素センサーへの応用[40]

Y 膜上の水素透過膜として、これまでの Pd に変わり AlN あるいは SiN_x などに Pd を分散させたコンポジット膜を使用した。水素雰囲気中でコンポジット膜を透過する水素によって Y 膜が $\text{YH}_2\text{-YH}_3$ 膜に変わり、その膜の抵抗変化をモニターすることによって水素を検知する。コンポジット膜を使用することにより、センサーとしての安定性（耐環境）が増したとしている。（株）ミクニと岩手大学とで共同開発され 2009 年度内に商品化予定。

2. 冷陰極管の電極材料への応用[41]

携帯情報機器液晶パネルのバックライトに使用される冷陰極管の低消費電力化は重要な課題であった。冷陰極管のグロー放電の電圧には陰極降下電圧と呼ばれる非発光部分が存在する。この無駄な部分の電圧を小さくするために、当初、筆者らは仕事関数が小さく、且つ安定性（耐スパッタ性等）の良い Y_2O_3 に注目した。そして、電極として $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Y}$ /金属基板から成る電極を作製し、従来の冷陰極管に使用したところ、放電電圧は、従来品(Ni)の 220V から 170-175 V まで低下し、冷陰極管の光束効率は約 30%改善した。この冷陰極管は実用化され量産化された。しかしながら、 Y_2O_3 を電極に使用した場合、放電電圧は初期状態から時間経過にしたがい上昇し、初期の良好な特性を維持できない。そのために、 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Y}$ /金属電極を上回る特性と安定性を示す電極の開発が必要となった。放電電圧の上昇は、通常の冷陰極管電極材料には導電体が使用されているにも関わらず、 Y_2O_3 が絶縁体であり、そのため、放電集中が起これ電極が劣化することに原因があると考え、これらの性質を満たす電極材料として、筆者らは $\text{YH}_x(x \sim 2 \text{ 程度})/\text{金属電極}$ を見いだした[41]。この電極は金属基板上の Y 膜を水素化することによって得られる。 $\text{YH}_x(x \sim 2)/\text{金属電極}$ の場合、以下のような特徴が見られた。

1. 放電電圧は、従来品(Ni)の 220 V から 166-170 V まで低下。
2. 管電流 5 mA にて 7500 時間以上、管電流 3 mA にて 10000 時間以上を達成。

特に長時間の放電の安定性に関して著しい改善が見られ、十分な実用性を有する冷陰極管を作製できた。図 1-21 にその放電電圧の経過時間依存性を示す。

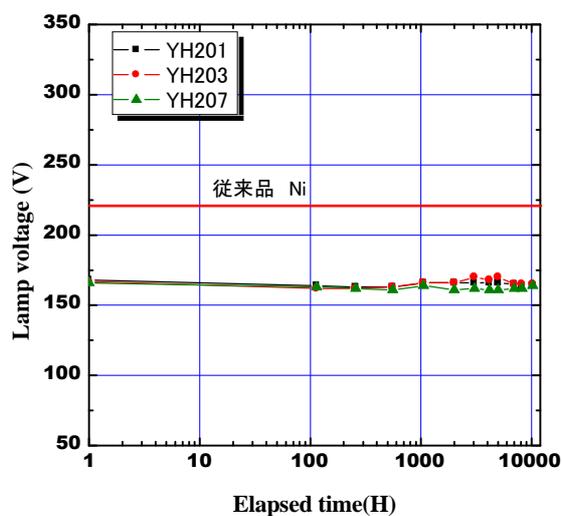
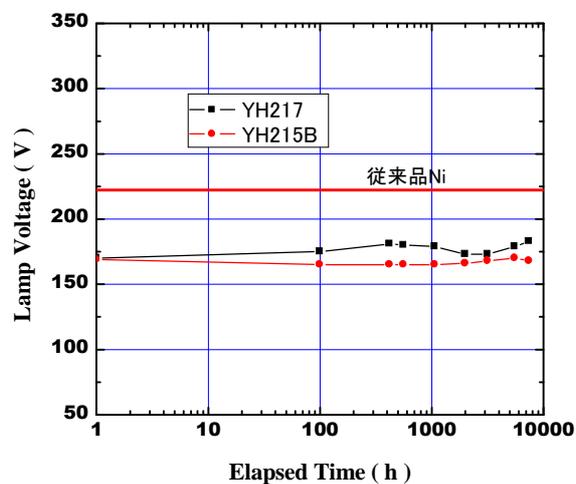


図1-21 YH_x(x ~ 2)の電極を使用した冷陰極管の放電電圧
上が 5mA,下が 3mA で放電させた場合[41]。

1-7 $\text{SmH}_{2+\delta}$ のこれまでの研究

これまで述べたように、希土類二水素化物は、化学量論組成からの過剰な水素により、その磁性は複雑に変化する。又、薄膜を使用した分光学的研究も興味深いものがあるが、Y膜を除き、ほとんどなされていない。

そこで、本研究は、希土類水素化物としては、比較的安定で、薄膜においても取り扱いが容易な $\text{SmH}_{2+\delta}$ に注目して、バルク及び薄膜についてそれぞれ異なる観点からの研究を行った。

< $\text{SmH}_{2+\delta}$: 構造と δ の範囲>

$\text{SmH}_{2+\delta}$ の構造は立方晶(FCC)の CaF_2 型であり、幅広い水素量の範囲で存在する。図 1-22 に $\text{SmH}_{2+\delta}$ の格子定数と組成比(H/Sm)の関係を示す[42,43,44]。 δ の許容される範囲は報告により異なる。例えば Greis ら[42]の報告では、 $-0.05 \leq \delta \leq +0.35$ であるが、Peblar ら[44]は $-0.08 \leq \delta \leq +0.55$ とより広い範囲での存在を報告している。

いずれの報告でも $\delta \geq 0$ の範囲では、 δ が増加するとともにその格子定数は減少する。これは $\text{SmH}_{2+\delta}$ 特有の性質ではなく、 CaF_2 構造を持つ他の $\text{RH}_{2+\delta}$ でも観測されている[44]。 $\text{YH}_{2+\delta}$ おける中性子回折及び非弾性散乱の結果から、 $\delta \geq 0$ 領域における δ の増加に伴う格子定数の減少は O サイト水素の引力相互作用によるものであると結論づけられている[24]。

Sm_3H_7 の存在が Greis ら[42]により報告されたが、これまで他の研究者からの報告はない。

<バルク: 磁性>

1. $\text{SmH}_{2+\delta}$: $\delta=0$ の磁性

化学量論組成の SmH_2 は、ネール温度が $T_N=9.6 \text{ K}$ の反強磁性体であり、その磁気構造は propagation vector $\tau = 1/2[111]$ を持つ MnO 型となる[45]。Žogal[46] は帯磁率の温度依存性の測定からネール温度が $T_N=9.7 \text{ K}$ であること、結晶場の影響が小さいこと、サマリウムが 3 価(Sm^{3+})であることを報告した。図 1-23 に彼の帯磁率の測定結果を示す。Vajda ら[47]は抵抗率の温度依存性の測定から、ネール温度が $T_N=9.6 \text{ K}$ であり、結晶場の影響も小さいことを報告した。

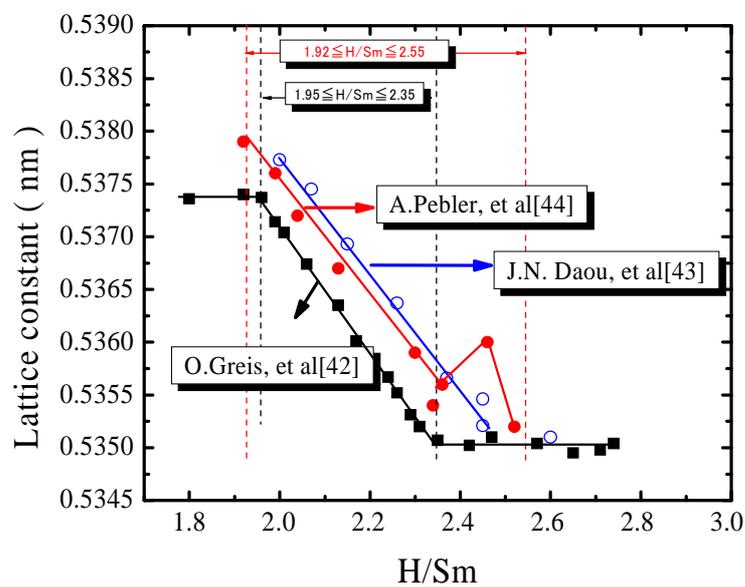


図1-22 $\text{SmH}_{2+\delta}$ の組成比(H/Sm)と格子定数の関係。

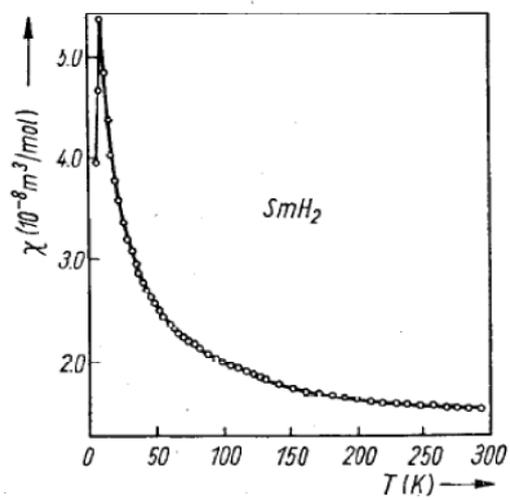


図1-23 SmH_2 の帯磁率の温度依存性[46]。

2. $\text{SmH}_{2+\delta}$: $\delta=0$ 、 $\delta>0$ の抵抗

化学量論組成の SmH_2 に過剰な水素が付加された場合の抵抗率の温度依存性の変化が調査された[47]。 図 1-24,1-25 その結果を示す。

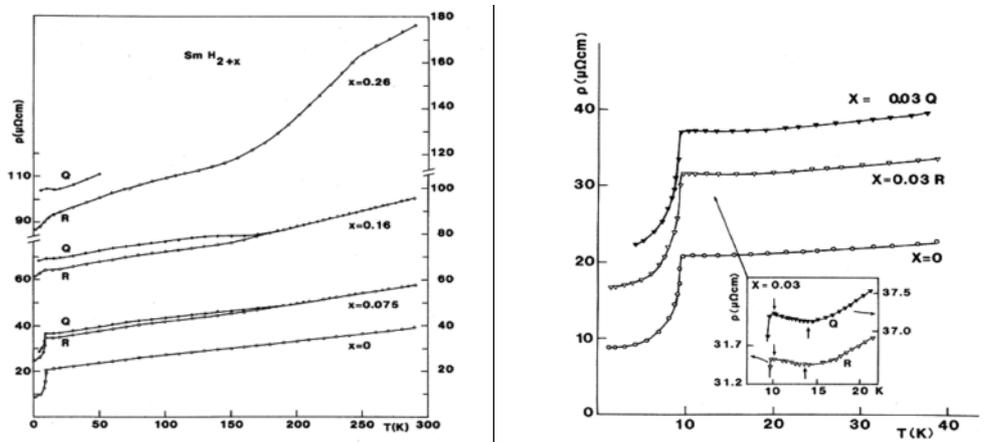


図1-24 $\text{SmH}_{2+\delta}$ の抵抗率の温度依存性[47]。

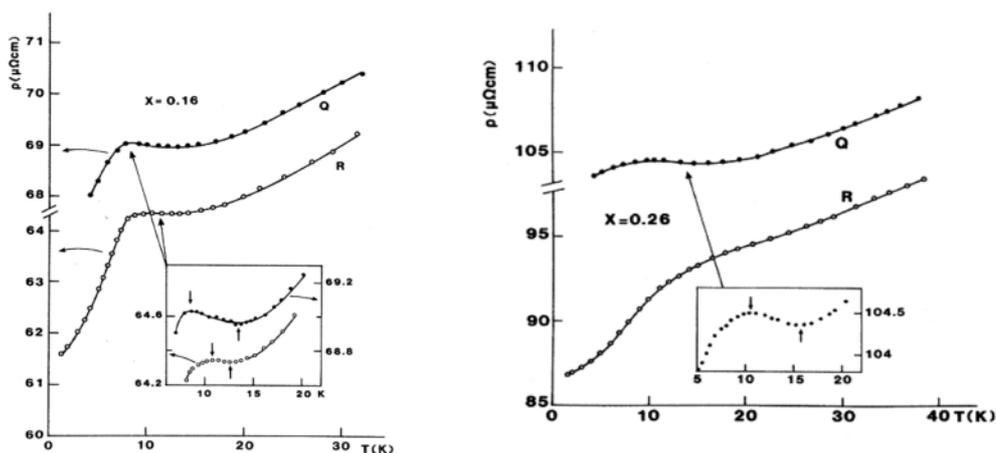


図1-25 $\text{SmH}_{2+\delta}$ の抵抗率の温度依存性[47]。 Qの添え字があるデータは測定時に急冷した場合の結果。

SmH_2 ($\delta=0$) の場合にネール温度は $T_N=9.6\text{ K}$ でシャープな抵抗の温度変化として表れたが、 δ の増大につれて低下し、 $\text{SmH}_{2.16}$ ($\delta=0.16$) では 8 K まで低下する。しかも $\text{SmH}_{2.26}$ ($\delta=0.26$) において抵抗の温度変化はブロードになり、転移ははっきりしなくなる。特に、測定時に低温まで急冷して測定した試料にて顕著となるこの現象は、 $\delta=0$ の場合の結晶場の基底状態が Γ_8 (図 1-13 にあるように完全結晶の場合 SmH_2 の Sm は T サイト水素原子により 8 配位にあり、結晶場の対称性は Cubic となる。) であり、その 4 重縮退が、 $\delta=0.26$ において、O サイトに侵入した

水素による摂動の結果、2重+2重に分裂したためであると考えられている[47]。 $\delta > 0$ において、 T_N 以上の温度領域で、抵抗率の温度依存性に極大、極小が現れる。 $\text{SmH}_{2.16}(\delta = 0.16)$ の場合、10.8 Kに極大が、12.6 Kに極小が現れる。このことは、incommensurate相や short-range ordering に関係すると考えられている[22]。

3. $\text{SmH}_{2+\delta}$: $\delta=0$? 比熱

化学量論組成にある SmH_2 の比熱についての報告[48]には、幾つかの点で奇妙な点が存在する。図 1-26 にその比熱の温度変化を示す。比熱の結晶場の解析から基底状態が Γ_7 であり、Sm が価数混合状態にある ($(2/3)\text{Sm}^{3+}$ と $(1/3)\text{Sm}^{2+}$) 可能性も示唆された[48]。比熱の測定から求められた磁気転移温度は $T_N = 6.75 \text{ K}$ となり、帯磁率や抵抗率の温度依存性から求められた磁気転移温度より 3K 近く低い。又、図中の転移温度近傍の比熱には小さなカブスが現れている。Vajda[22] は、抵抗率の測定結果[47]との対応から、図 1-26 の SmH_2 とされている試料は、無視できない量の δ が存在し、 $\text{SmH}_{2+\delta}$ である可能性を指摘した。

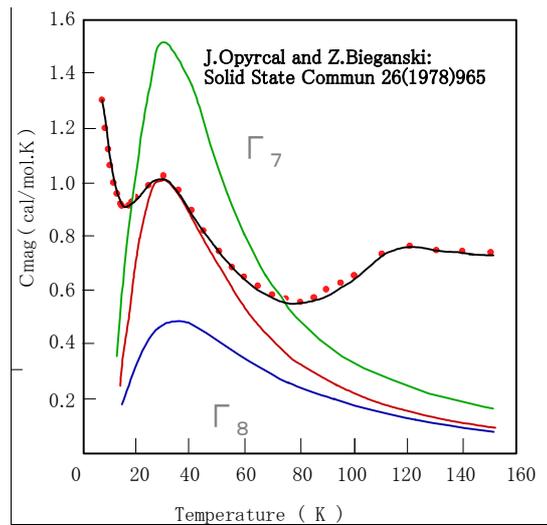
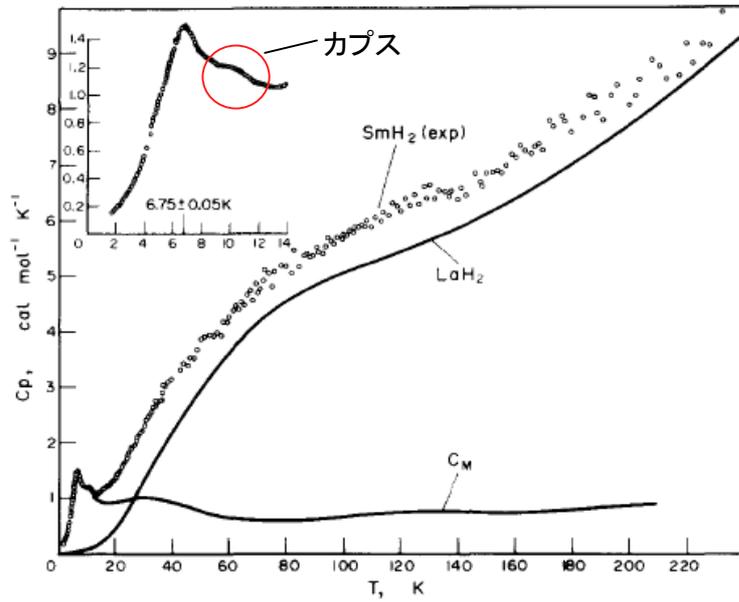


図1-26 SmH_2 の比熱の温度依存性とその比熱への結晶場の寄与。
結晶場は Γ_8 を基底状態とした場合、その値は小さすぎる。一方、 Γ_7 を基底状態とした場合は大きすぎる [48]。

< 薄膜: 光学的 >

$\text{SmH}_{2+\delta}$ の分光学的研究例も極めてすくなく、薄膜を使用した研究がわずかに報告されている。 $\text{YH}_{2+\delta}$ や $\text{LaH}_{2+\delta}$ 系の薄膜においてなされるのと同様に、酸素に対する保護層と触媒層を兼用した Pd で表面コートした系、すなわち、Pd(7 nm)/Sm(50 nm)/基板の系にて実験が行われた[49]。図 1-27 に $\text{SmH}_{2+\delta}$ の透過率と反射率の測定結果を示す。なお、 δ の値は不明である。350-850 nm の範囲での測定である。透過率は 750 nm 近傍で極大を持ち、反射率は 550 nm 付近で極大、850 nm に極小を持つ。又、透過率から、2.4 eV のギャップが求められ、O サイトにある水素 H の 1s 的なバンドから伝導帯の遷移に対応するギャップであると考えられている。

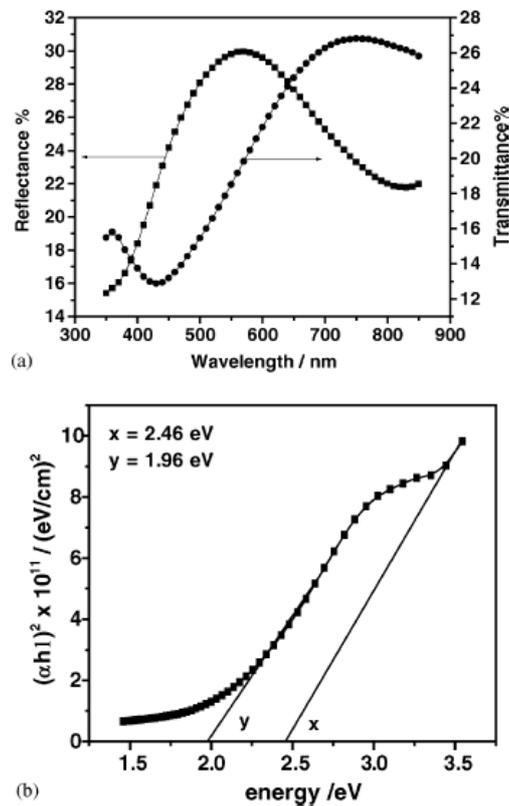


図1-27 $\text{SmH}_{2+\delta}$ の透過率と反射率の結果[49]。

1-8 SmH_{2+δ} の研究の目的と方法

1. 磁性の研究に関して

Vajda ら[22]が指摘したように、SmH₂ の比熱測定[48]は、化学量論組成より過剰に水素を含む系で行われた可能性がある。SmH_{2+δ} 系の磁性の理解を深めるために特に O サイトに侵入した水素による Γ₈ の結晶場に対する摂動の効果が比較的少ない[47]と考えられている δ~0.16 近傍の試料の帯磁率、比熱の測定及び解析を行い、SmH_{2+δ} の結晶場等について研究する。そしてこの系の混合原子価の可能性も探る。又、重い電子系の可能性も探る。

2. 分光学的研究に関して

SmH_{2+δ} に関して、基礎的なデータそのものが不足している状況である。分光学的な理解を深めるために、薄膜試料作製の困難さも予想されるが、筆者らが YH_{2+δ}[26]について行ったのと同等の品質の薄膜を作製する。200-30000 nm の範囲の反射率と透過率の測定、及び緩和時間の δ 依存性などを研究する。

2 実験方法

2-1 試料の同定

Yb_4As_3 系の多結晶試料は標準的な封入管型の X 線源を有する回折装置の θ - 2θ 法によって、又、単結晶試料はガンドルフィカメラを使用したデバイ写真によって試料の同定及び格子定数の決定をした。これらの測定では、空気中の酸素及び水分に対する保護膜として、多結晶の粉末試料の場合には真空グリース、単結晶の場合には透明なマニキュアを使用した。試料が単結晶であることの確認は、3000 番のカーボラダムで表面を研磨してルーペまたは低倍率の反射顕微鏡で表面を観察したのちラウエ写真を取りパターンを確認することによって行った。

$\text{SmH}_{2+\delta}$ 薄膜試料については、回転ロータ型の X 線源を有する回折装置 (Rigaku RU200B Cu $K\alpha$ 50kV 200mA) を使用し、以下に記述する薄膜法によって、試料の同定及び格子定数の測定を行った。薄膜法の原理は以下に述べる通りである。

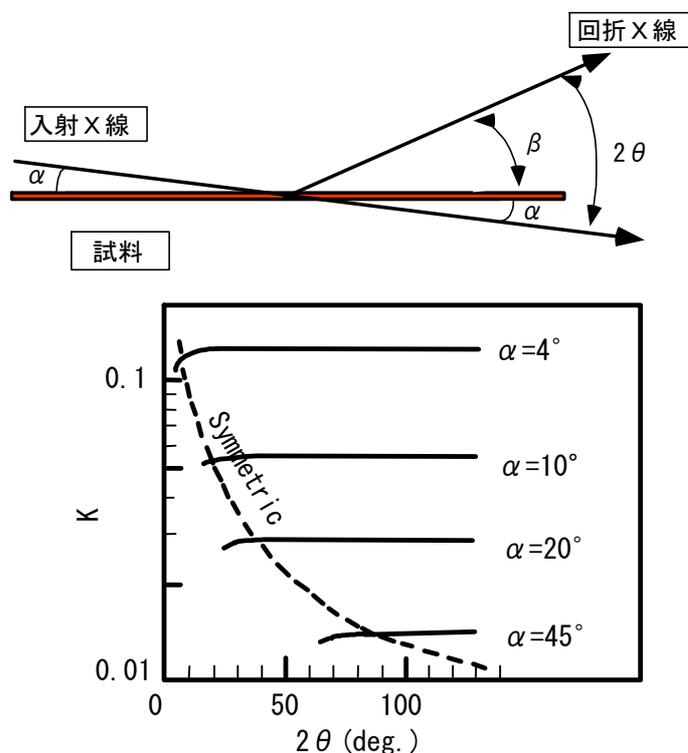


図 2-1 上は X 線の入射角度と回折 X 線の角度の関係。
下は入射 X 線と K の関係。

薄膜試料の回折X線強度は、試料が薄いことから非常に微弱となる。そのため、相対的にバックグラウンドが高くなり鮮明な回折線像を得ることがむずかしい。また通常のディフラクトメータは 2θ - θ スキャンのために、入射 X 線の角度が高角度になるにつれて X 線の通過する経路は短くなり、その結果、回折 X 線強度は益々小さくなる。薄膜法は、図 2-1 上に示したように、測定対象試料に対する入射 X 線角度 θ を試料すれすれの 1-2 度に固定し、X 線の通過する経路を長くして、回折 X 線強度を得る方法である。薄膜法の場合、厚さ t の薄膜試料からの回折 X 線強度 I_r は 2-1 式で表わされる。

$$I_r = (I_0 S / \mu) K \quad (2-1)$$

$$K = \left\{ \frac{\sin\beta}{\sin\alpha + \sin\beta} \left[1 - \exp \{-\mu t (\operatorname{cosec}\alpha + \operatorname{cosec}\beta)\} \right] \right\}$$

I_r : 得られる回折 X 線の強度

I_0 : 吸収のないときの試料の単位体積あたりの回折 X 線強度

S : 入射 X 線束の断面積

μ : 試料の線吸収係数

α : 試料表面と入射 X 線のなす角

β : 試料表面と回折 X 線とのなす角

2θ : 回折角 = $\alpha + \beta$

2-1 式求められた回折 X 線強度を図 2-1 下に示す。横軸に回折角、縦軸に K の値、及び μt と α をパラメータとして示した。したがって、図の K は薄膜試料、特性 X 線、入射 X 線束の断面積が一定であるときの回折 X 線強度の相対的な値を示している。薄膜試料の厚さ t が同じ(一定)ときには、入射角 α を小さくすることによって、回折 X 線強度を増すことが図 2-1 より理解できる。たとえば、 $\mu t = 100 \times 10^{-4}$ のとき、 $\alpha = 4$ 度にとることによって、 $\alpha = 45$ 度の約 10 倍に回折 X 線強度を得ることができる。

2-2 試料の分析

$\text{SmH}_{2+\delta}$ 薄膜の組成分析にはラザフォード後方散乱/水素前方散乱法を使用した。又、 $\text{SmH}_{2+\delta}$ 膜中の不純物、特に酸素の有無の確認を光電子分光法 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) により行った。以下にその原理を簡単に述べる。

<ラザフォード後方散乱法/水素前方散乱法>

ラザフォード後方散乱法 (Rutherford Backscattering Spectrometry 以下 RBS) とは、 He^+ イオンなどの軽いイオンをある運動エネルギーにて物質に打ち込み、物質中の原子核により散乱された後のイオンの運動エネルギーを測定することによって、その物質の組成等を調べる分析法である[50]。図 2-2 にその原理を示す。RBS で使用するイオンのエネルギーは数 MeV である。このようなエネルギーのイオンが物質に入射し、図 2-2 左に示すように元素と衝突する場合、重い元素では弾性散乱されるイオンが失う運動エネルギーは少なく、軽い元素では大きくなる。又、同一元素により散乱される場合、より深い位置にある元素が失う運動エネルギーはより大きくなる。図 2-2 右に、石英基板に作製した $\text{SmH}_{2+\delta}$ 膜の RBS の実測データを示す。黒のドットが測定データである。この実測値は、Sm と Si と O、及び Ar の散乱として説明される。

水素前方散乱法 (Hydrogen Forwardscattering Spectrometry 以下 HFS) は、水素より重い元素を測定対象試料に入射させ、試料内部の反跳水素のエネルギーと量を調べる分析法である。

<光電子分光法>

光電子分光法 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis 以下 ESCA) とは、図 2-3 に示すようにプローブとなる紫外光や X 線を測定対象試料に入射させ、試料の構成原子の内殻から飛び出す電子の運動エネルギーからその内殻準位を測定し元素を特定し分析する方法である。紫外光や X 線と内殻準位と電子の運動エネルギーの関係は 2-2 式で表される[51]。

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}} \quad (2-2)$$

ただし、 E_{kin} : 電子の運動エネルギー

$h\nu$: プローブとなる紫外光や X 線のエネルギー

E_{B} : 束縛エネルギー

したがって、プローブとなる紫外光や X 線のエネルギーが明らかであれば、電子の運動エネルギー E_{kin} を測定することにより束縛エネルギー E_B を知ることができる。この E_B が大きい場合、すなわち、対象とする物質のフェルミ面から十分に深いレベルにある場合には、その電子は原子に局在しており、その束縛エネルギー E_B から元素種を決定することができる。又、束縛エネルギー E_B はその元素の化学結合の影響を受けるために、対象試料の化学結合状態に関する情報も得られる。尚、固体中から真空中へ脱出できる電子は、試料対象表面の数 nm 未満に限定されるため、この分析方法は、主に表面分析に使用される。又、対象試料内部を分析する場合は、Ar ガスで試料をスパッタエッチングして測定を行う。したがって、対象試料の Ar ガススパッタによる組成変化には十分に注意を払う必要がある。本研究では、スパッタエッチングしての分析は対象試料の酸素不純物の有無の確認に使用された。

プローブが X 線の場合を XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 紫外線の場合を UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) と呼ぶ。

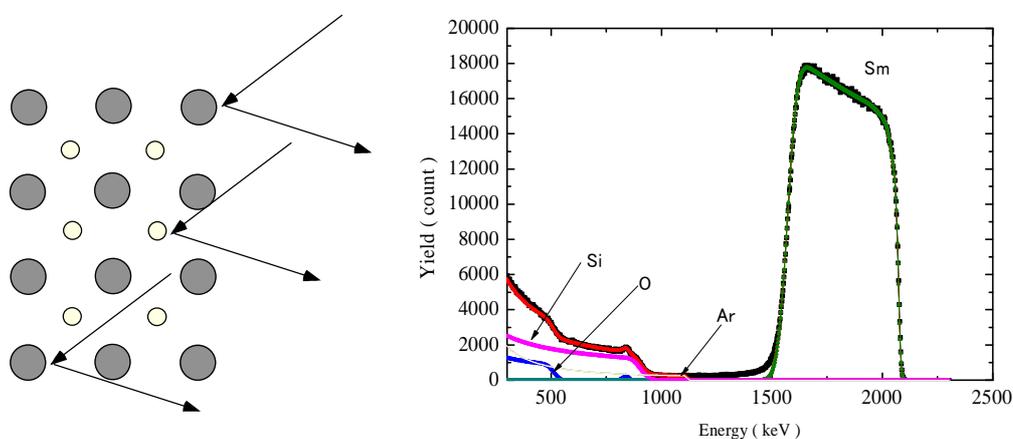


図2-2 試料からの散乱の模式図と石英ガラス基板上 $\text{SmH}_{2+\delta}$ 試料の測定例。

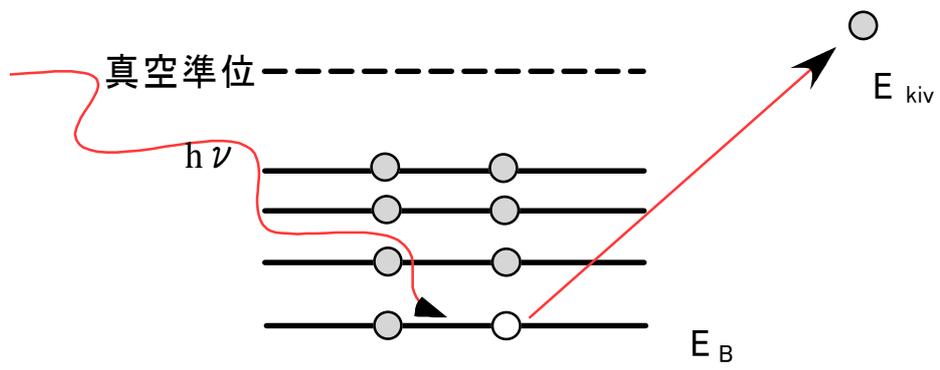


図2-3 試料からの光電子放出の模式図。

2-3 電気抵抗、磁気抵抗、ホール効果の測定

電気抵抗率測定のための模式図を図 2-4 に示す。通常、単結晶や多結晶試料の抵抗率を求めるには、図 2-4 に示すように断面積 A の直方体試料に、 x 方向に流す電流を I 、端子間の距離を L 、その電圧降下を V とすると、電気抵抗率 ρ は以下の 2-3 式で与えられる。

$$\rho = \frac{V A}{I L} \quad (2-3)$$

又、磁場 B を z 方向に与えた場合ホール係数は 2-4 式で与えられる。

$$R_H = \frac{V_{Ht}}{IB} \quad (2-4)$$

電流端子を電流を流す試料断面に一様に流すように形成し、電流端子間に電流端子とは別に、その内側に電圧端子を設け電気抵抗率を測定する方法を四端子法と呼ぶ。Yb₄As₃ 系の単結晶、及び多結晶試料の電気抵抗率測定は四端子法で行った。単結晶の場合、ラウエ写真によって方位を決め、測定電流方向に合わせて湿式研磨(流動パラフィン+研磨材)で試料を直方体に成形した。その場合電流の流す方向に比べて、厚みと幅を十分小さくするように注意を払った。測定に使用した試料の大きさは、長さ 3 mm 幅 1 mm 厚さ 0.3 mm 程度である。図 2-5 に電気抵抗測定システムと抵抗測定用端子の例である。図 2-5 の右上に示すように、銅線の被服をソルコートで剥しエポキシ板の四隅に付ける。銅線をばねの様にして試料に押しつけ、銀ペーストをたらして、端子付けを完了する。その際、接触抵抗を極力小さくすることが必要である。ペレット状の多結晶焼結試料の場合、インジウムを直接試料に圧着することによって端子を取り付けた。電気抵抗の測定以外にも、ホール効果測定などの目的に応じて、端子を付けた試料を各測定用のホルダーにつけ測定を行った。電気抵抗のホルダーは 2 重管になっており、断熱層を真空に引くことによって、低温側の昇温をしている。定電流源と測定対象試料の間に標準抵抗を入れ、この抵抗間の電位差から電流を求めた。

磁気抵抗の測定には超伝導マグネットを使用して、10 T までの磁場中で行った。またホール効果の測定は常伝導マグネットを利用して 1 T の磁場中で行った。

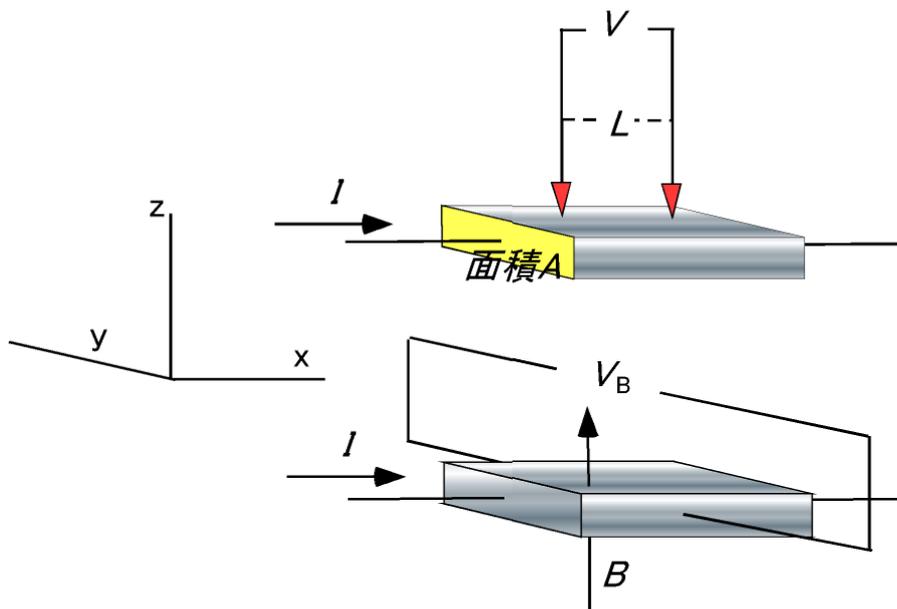


図2-4 電気抵抗率の測定とホール係数の測定原理図。

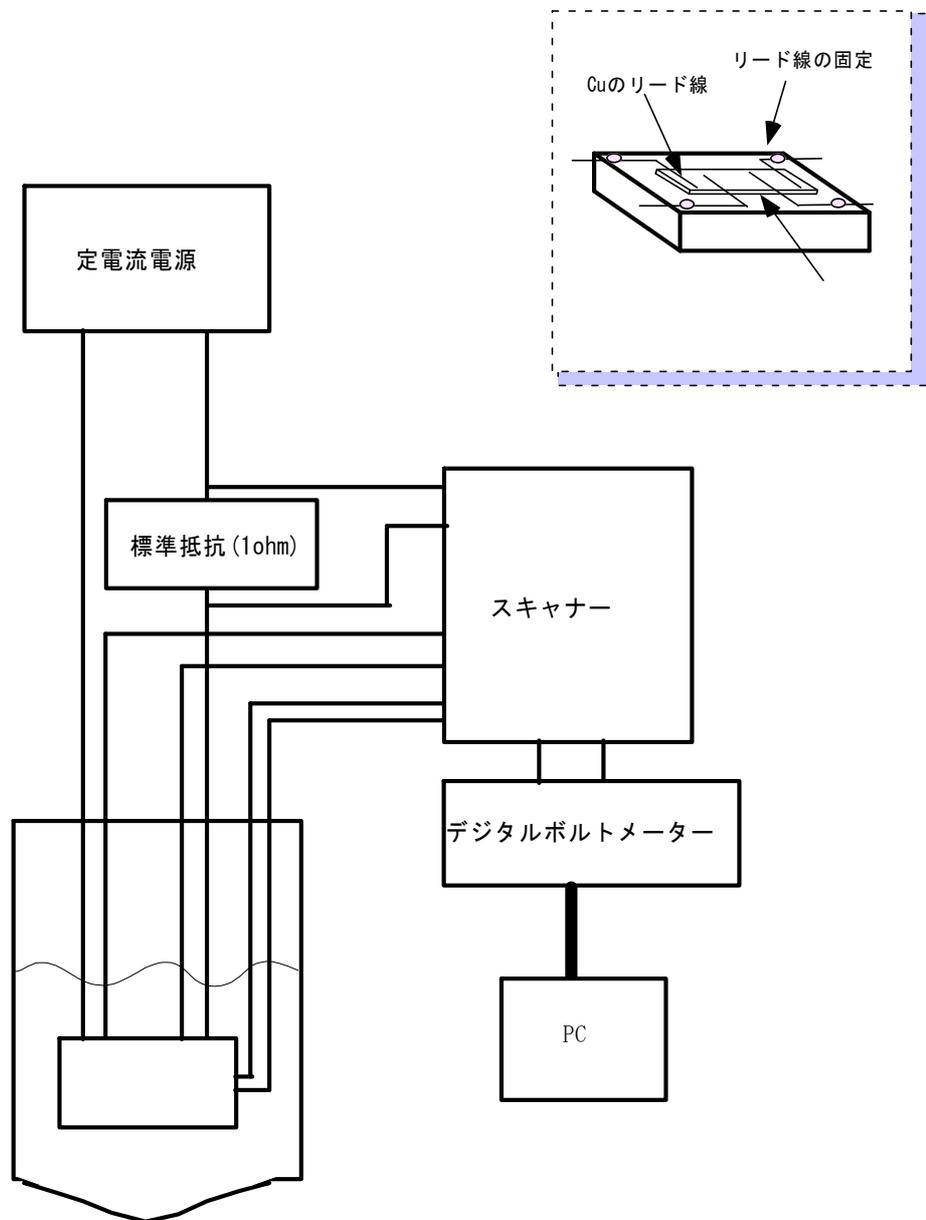


図2-5 電気抵抗率温度依存性測定用システムと試料への電極付け。

$\text{SmH}_{2+\delta}$ 系薄膜の室温での電気抵抗測定は四端子法ではなく、四深針法で行った。この方法は、絶縁基板上の導電性薄膜に電流端子用の針、その内側に電圧端子用の針をあて抵抗を測定する方法であり、基板を加工や切断あるいは汚染をすることなく簡単に測定が可能であるという利点を有する。電圧—電流端子用の

針の間隔が等間隔であり、針の間隔に比べて膜厚が十分に小さい場合、シート抵抗は 2-5 式で与えられる[52]。

$$R_{\square} = (V/I)(\pi/\ln 2) \quad (2-5)$$

R_{\square} :シート抵抗

膜厚を d とすると電気抵抗率は 2-6 式となる[52]。

$$\rho = (V/I)(\pi/\ln 2)d \quad (2-6)$$

薄膜の電気抵抗率の温度依存性の測定システムと測定用試料の形状を図 2-6 に示す。電気抵抗率測定には Van der Pauw を使用した。薄膜付き基板を 6-8mm 程度のほぼ正方形に近い四角形に切断し、電極は、正方形の4角の 1mm^2 程度に簡易型スパッタ装置(サンヨー電子 SC-701)にて Au をおよそ 100nm 成膜した後に、金属板片を接触させ形成した。ほぼ正方形の四隅に電極を形成した。膜質が一定であるなら、Van der Pauw による電気抵抗率は 2-7 式で与えられる[52]。

$$\rho = (\pi/\ln 2)(R_1/2 + R_2/2)d \quad (2-7)$$

ただし、 $R_1 = V_{cd}/I_{ab}$ $R_2 = V_{ab}/I_{cd}$

電気抵抗率の温度依存性測定システムは、定電流源と電圧計から成り、温度はクライオ冷凍機とその温度制御装置でコントロールする。測定可能な温度領域は 10 K から室温までである。

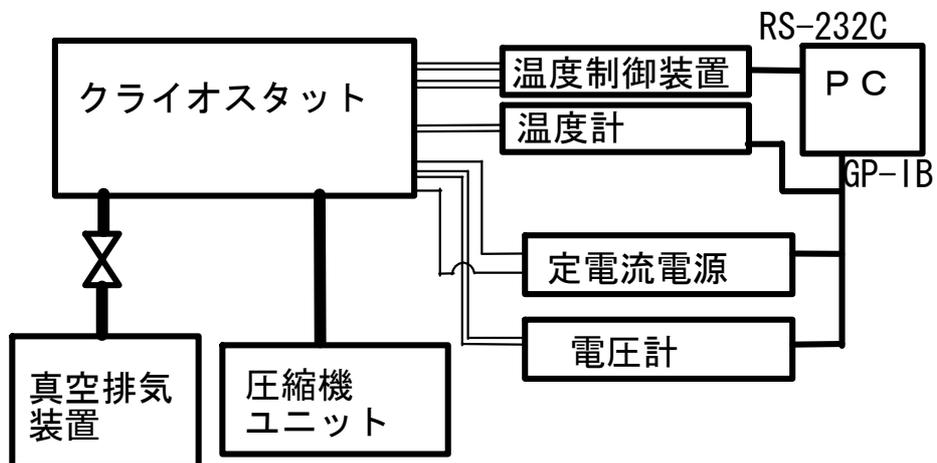
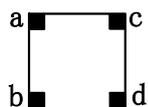


図2-6 電気抵抗率測定用システムと薄膜試料の電極形状。

2-4 帯磁率の測定

振子型の磁気天秤、あるいは化学天秤型磁気天秤を使用して帯磁率の測定を行った。両者の装置とも磁性体が不均一磁場中で受ける力を検出することによってその帯磁率を測定することを原理とし、Faraday 法の一環である。

< Faraday 法の原理 >

Faraday 法原理の模式図を図 2-7 に示す。磁気モーメント M を不均一磁界 H の中に置くと、次式で表される力を受ける

$$F = (M \cdot \nabla)H \quad (2-8)$$

ただし、
$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

電磁石で磁界を作ると、下図のような不均一磁界ができる。

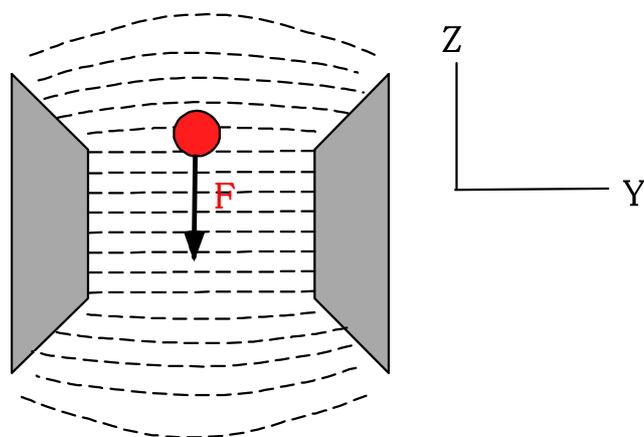


図2-7 不均一磁場の様子。

不均一磁界中では、試料に異方性がなければ、磁気モーメント M は必ず磁界 H の方向に向くので

$$M_x \frac{\partial H_x}{\partial x} = 0, \quad M_y \frac{\partial H_y}{\partial y} = 0$$

となる。したがって、2-8 式は 2-9 式の様になる。

$$F = M_z \frac{\partial H}{\partial z} \quad (2-9)$$

図 2-7 において試料には、矢印の方向に力が働く。この力は試料の位置を変化させる方向に働く。その極僅かな変化をなんらかの方法、例えば差動トランス等で検出し、試料の位置が変化しない様に逆方向に力を加えるようにフィードバックコイルに電流を流す。この電流は試料に加わる力に比例する。MnF₂ の様な標準試料を試料ホルダーにセットして、磁場を印加し、フィードバックコイルの電流を計ることで、フィードバックコイルの電流値と帯磁率の関係を求めることができる。

振り子型の磁気天秤の例を図 2-8 に示す。この磁気天秤は振子の支点における横方向の力を相殺するために二つのフィードバックコイルを使用していることに特徴を持つ[53]。コイルが一つの場合に比べて、振子の支点での水平方向にかかる力が減少し、支点の形状を感度のみを考えて設計できるため高感度な装置になる。この天秤では位置検出に差動トランスを使用している。本研究では温度の微調節が可能な様に、試料の周りを二重管に改造して使用した。

化学天秤型磁気天秤は位置検出に光を利用している。すなわち、天秤の上部に鏡を置き光をあて、その反射光を直列につながれた二個の CdS で受ける。この CdS は、このブリッジ回路の一部を構成しており、二個の CdS にあたる光が等しいときに天秤はバランスする。極僅かな変位が生ずるとフィードバックコイルに電流が流れる様に設計されている。この天秤は 4.2K から室温までの測定のほかに高温側(室温から 800K)の測定に使用した。高温で測定するときの様子を図 2-9 に示す。高温帯磁率測定のためのヒーターにニクロム線を使用した炉を使用した。電磁石のホールピースの昇温を避けるために、炉とホールピースの間に放熱用の Cu 板を置いた。高温測定において、小さなブランク(試料のホルダーであるバスケットや、バスケットを吊る石英ガラスの反磁性及び熱電対の常磁性による測定への寄与)の温度変化が測定に大きく影響するために、ブランクの温度変化の精密な測定が必要である。温度測定用の熱電対は帯磁率の小さい Pt-PtRh を使用した。

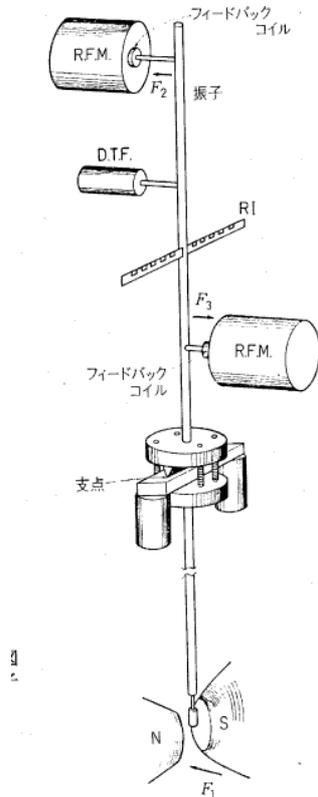


図2-8 振り子型磁気天秤の構造[53]。

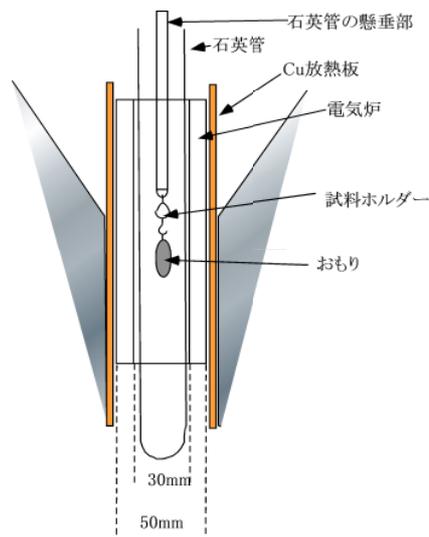


図2-9 電気炉を取り付けた化学天秤型の磁気天秤の試料ホルダー近傍。

2-4 比熱、磁場中比熱の測定

<比熱測定：断熱法>

比熱の測定方法には幾つかの方法があるが、比熱を温度の関数として求め比熱の値、転移温度などを精密に求める方法として断熱法がある。本研究では、低温領域の比熱、及び磁場中比熱の測定に断熱法を用いた。

断熱された試料に与える熱量を ΔQ 、その時の試料の温度上昇を ΔT とする。 ΔQ はヒータに流す電力 W と時間 t の積で与えられ、試料の比熱は 2-10 式と書ける。

$$C = \Delta Q / \Delta T = (W \Delta t) / \Delta T \quad (2-10)$$

測定に使用したシステムのブロック図を図 2-10 に、試料をセットする断熱容器の構造を図 2-11 に示す。初期冷却は測定セル内に He ガスを 5 Torr 導入し、その容器を液体 He に浸けて行い。その後、測定セル内を真空ポンプで排気することによって、断熱を得る。又、この測定セルを超伝導マグネットに導入することにより、磁場中比熱の測定が可能である。

図 2-10 に示した測定システムのブロック図に見るようにシステムは単純である。試料に与えられる熱量 ΔQ はヒーターに定電流電源から一定時間与えられる電流によるジュール熱によって得る。ヒーターの電圧はデジタルボルトメータ (TR6851) で計測されて、PC におくられ熱量が計算される。温度計へ流れる電流は温度計に直列につながれた 1 k Ω の標準抵抗の電圧として読みとられ、手動で PC に入力する。温度計の電圧はデジタルボルトメータ (2501A) によって読みとられ、PC におくられる。断熱容器内 (図 2-11) の試料台には、温度計とヒータ (マンガン線 700 Ω) がセットされ、温度計にはカーボングラス温度計 (CGR-1000) を用いた。

この CGR 温度計は温度サイクルを繰り返すうちに抵抗値が変化する欠点があるために、必要に応じて Cu などの標準試料でその精度を確認する必要がある。Cu の文献値 [54] と本システムの測定例を図 2-12 に示す。

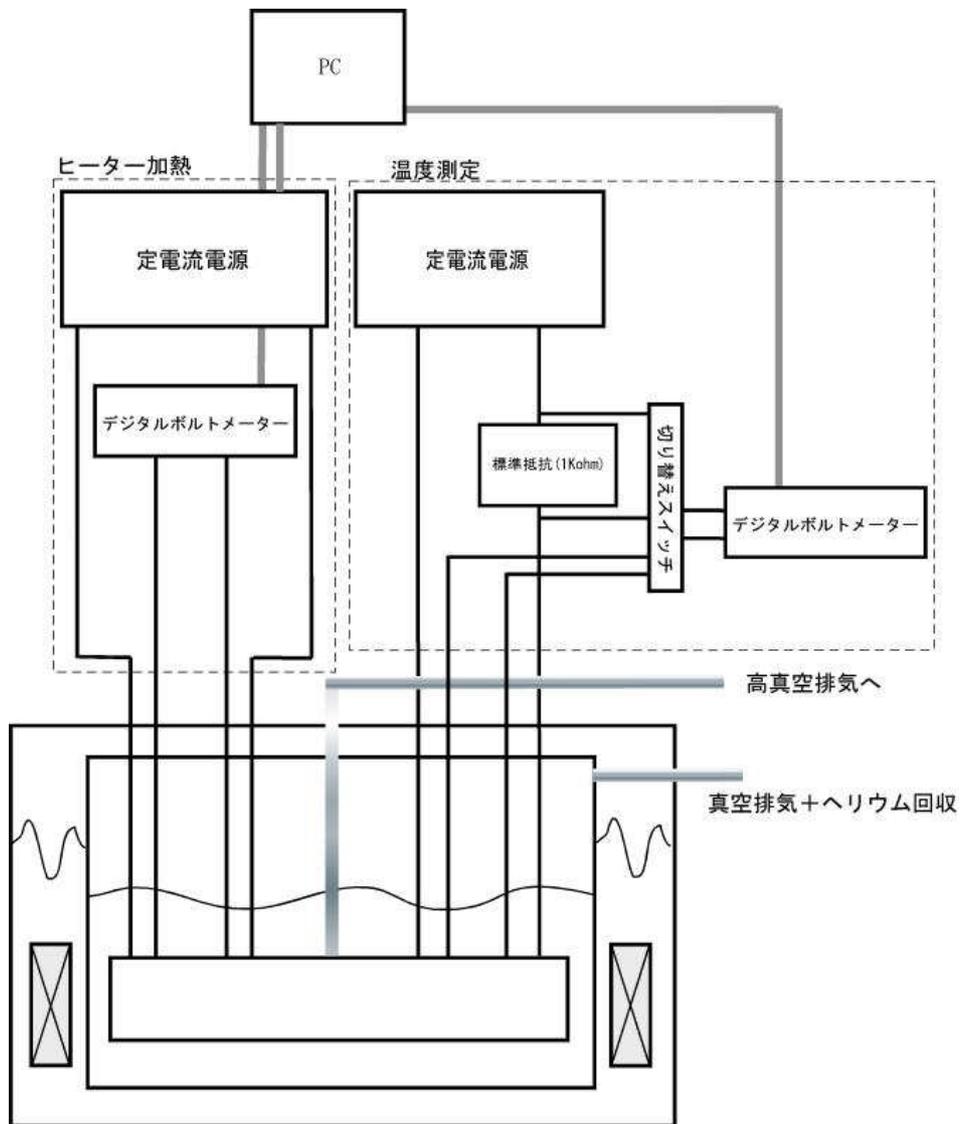


図2-10 磁場中比熱のシステム。

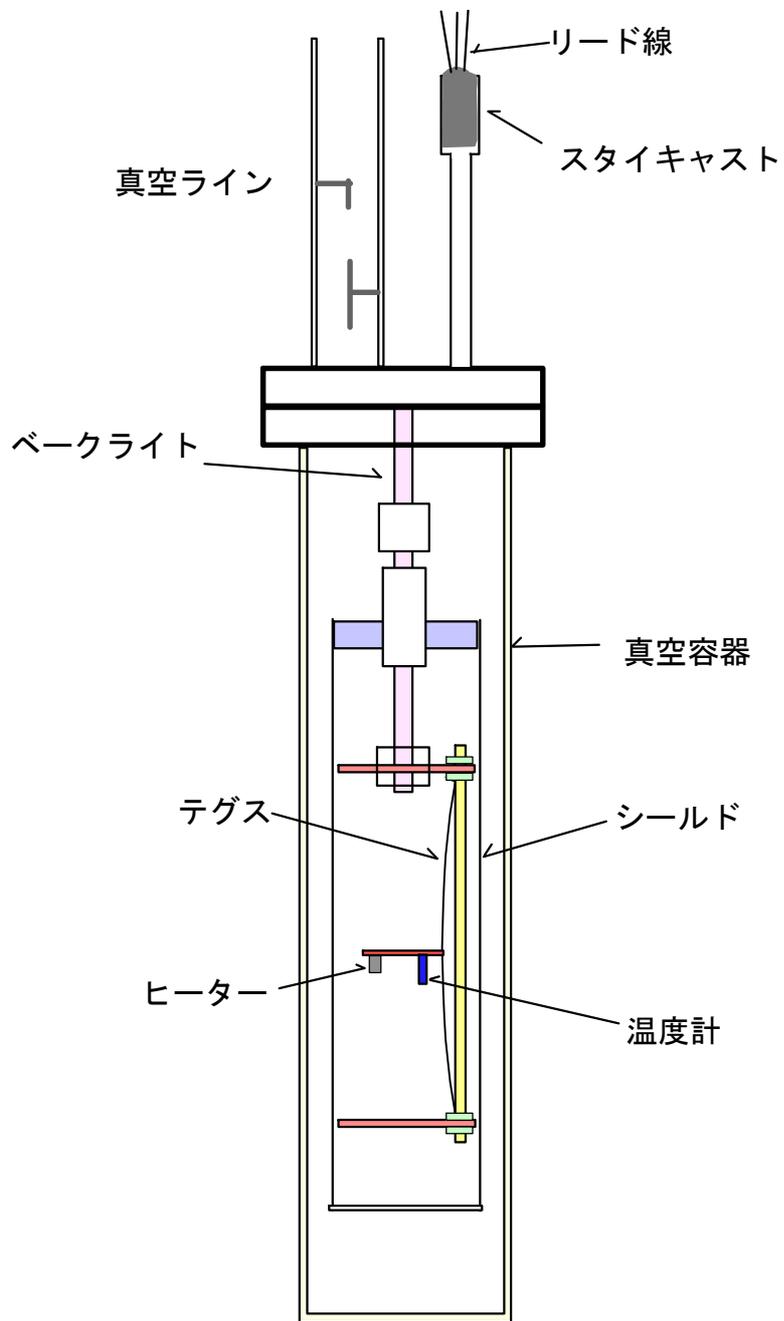


図2-11 試料をセットする容器の構造。

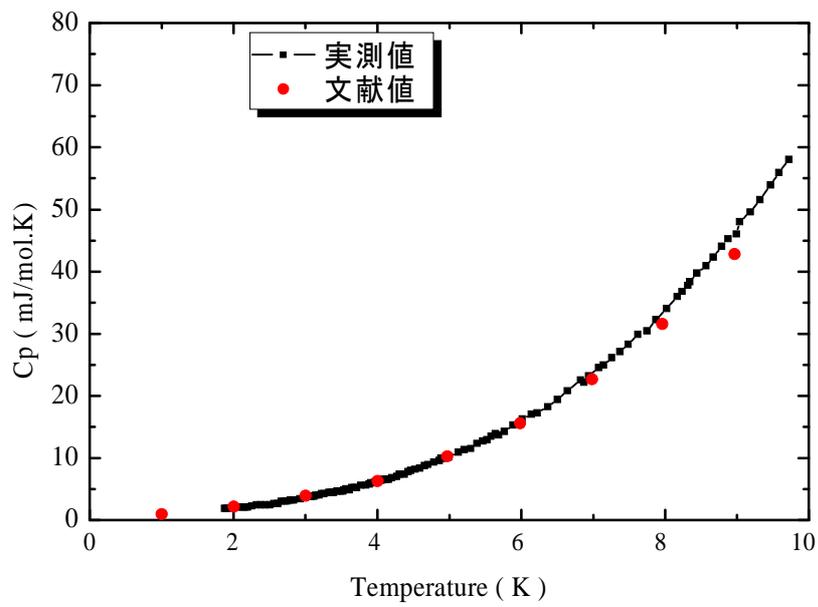


図2-12 Cuの比熱測定結果、Cu比熱の標準値[54]との比較。

＜比熱測定：緩和法＞

水素化物の比熱測定には Quantum design 社製 PPMS(Physical Properties Measurement System)を使用した。ここでは、この装置で用いられる緩和法の原理について記す。

試料の乗せるアデンダには、ヒータと温度計がセットされ、熱伝達係数 K 、断面積 S のワイヤーで熱浴と繋がれている。その状態でヒータに電力 $P^*t=Q(t)$ を供給すると、試料及びアデンダは熱浴より ΔT だけ高い温度となる。電力の供給を止めると試料及びプラットフォームから熱浴に熱が流れ、両者の温度差は減少する。この温度変化は、比熱を用いて 2-11 式で近似的に表される。

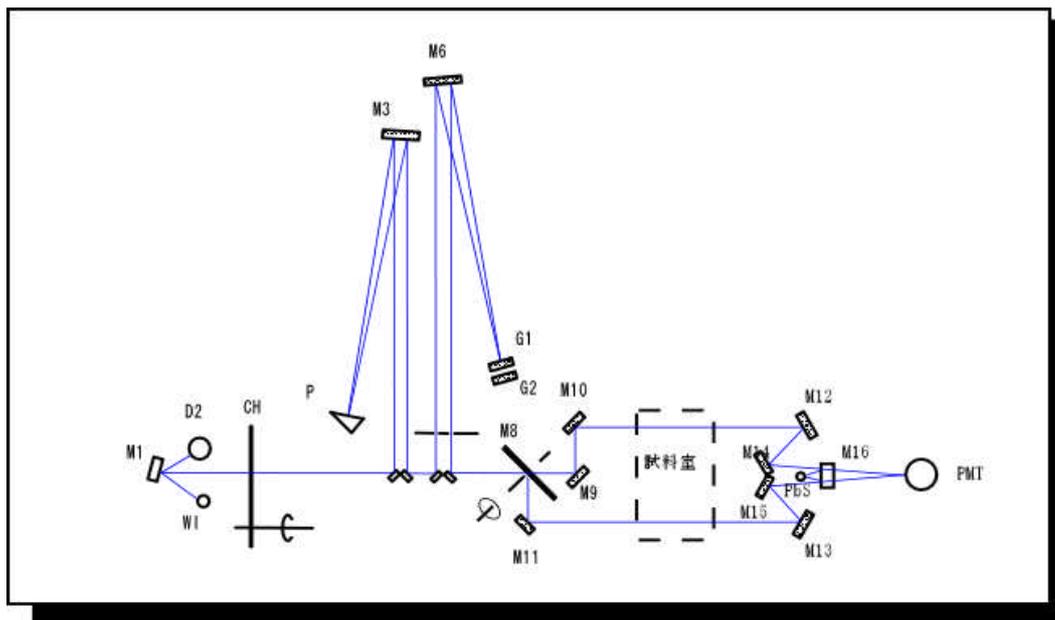
$$C \frac{dT}{dt} = -KS(T - T_{bath}) + Q \quad (2-11)$$

- C : アデンダ＋試料の比熱
- K : 熱伝達係数
- S : ワイヤーの断面積
- T_{bath} : 熱浴の温度
- T : 試料及びアデンダの温度
- Q : ヒータに供給される電力

時間 $t=0$ で、ヒータに流す電流を止めると、 $T = T_{bath} \exp(-t/\tau)$ で緩和して熱浴の温度に近づく。2-11 式において $Q=0$ とした場合 $\tau = C/KS$ となる。 KS が装置パラメータとして判明していれば、緩和時間からアデンダ＋試料の比熱が求まり、試料の比熱を知ることができる。実際の測定では、プラットフォームと試料間での良質な熱接触を得るために、アピエゾングリースを使用するためにこの寄与も考慮する必要がある。

2-6 反射及び透過率の測定

0.41-6eV の範囲の反射率と透過率は、島津製作所 UV-3100PC を使用して測定した。これより長波長の 0.5-0.05 eV の範囲の反射率と透過率は日本分光 FT/IR-300 を使用して測定した。



| | |
|------------------|--|
| M 1 : 凹面鏡 | M 1 3 平面鏡 |
| M 2 : トコロイダル鏡 | M 1 4 : トロイド鏡 |
| M 3 : 凹面鏡 | M 1 5 : トロイド鏡 |
| M 4 : 平面鏡 | M 1 6 : トロイド鏡 |
| M 6 : 平面鏡 | P : プリズム |
| M 7 : シリンドリカル鏡 | S 1 : 第 1 分光器スリット |
| M 8 : 回転鏡 | S 2 : 第 2 分光器入射スリット |
| CH : メカニカルチョッパー | S 3 : 第 2 分光器出射スリット |
| M 9 : シリカンドリカル鏡 | PMT : 紫外可視光用検出器 (R 9 2 8) |
| M 1 0 : 平面鏡 | P b S : 近赤外用検出器 |
| M 1 1 : シリンドリカル鏡 | G 1 : 平面回折格子 1 4 4 0 本/mm (1 9 0 ~ 8 5 0 nm) |
| M 1 2 : 平面鏡 | G 2 : 平面回折格子 6 0 0 本/mm (8 0 0 ~ 3 0 0 0 nm) |

図2-13 島津 UV-3100PC の光学系。

図 2-13 に 0.41-6eV の範囲の測定に使用した光学系を示す。分光器はグレーティ

ングダブルモノクロ方式となっており、PbS 検知器はフォトマルに対し下方にトロイド鏡で集光してる。これにより試料側光束、対照側光束に対して PbS は対称な位置となり、光束のアンバランスをなくしている。第 1 分光器の前にメカニカルチョッパを直いて、光源光を断続し、ロックイン増幅している。可視部光源にはタングステン(W)ランプを採用している。この波長範囲の反射率測定は標準ミラーのアルミ(AI)を参照系として用いて行われた。標準ミラーのアルミ(AI)の絶対反射率の測定は、上記分光高度計に積分球を付加して行った。

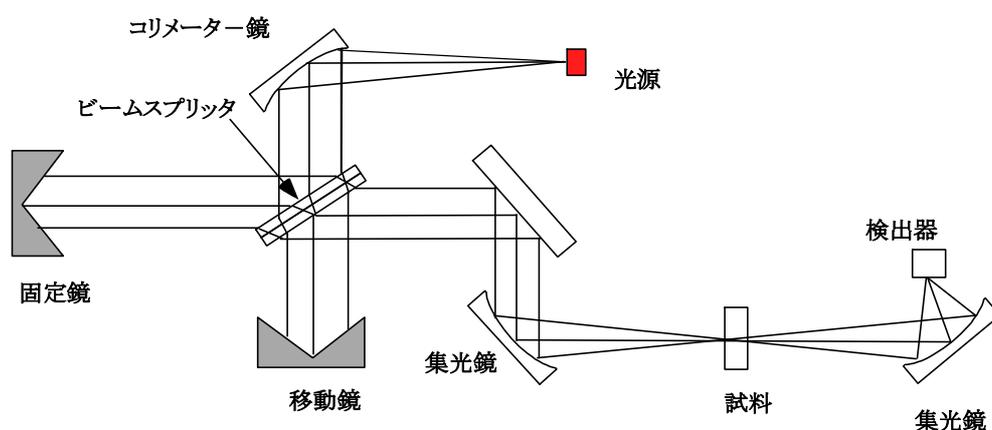


図2-14 日本分光 FT/IR-300 の光学系。

図 2-14 に 0.5-0.05 eV の範囲の測定に使用した装置の光学系を示す。この装置はフーリエ変換型の赤外分光光度計 (FT-IR) である。赤外光源からの光はビームスプリッタに入射して、二つの光束に分かれる。光束の一つは固定鏡で、もう一つは移動鏡で反射され、ビームスプリッタに戻され合成される。このときに、光は同位相の場合に強めあい、逆位相の場合弱めあう干渉効果を引き起こす。この場合に、移動鏡を動かすと、光路差による干渉パターンが得られる。この光は試料位置で焦光され、試料を透過した光は検出器に集光される。検出器で得られた光路差と光の強度の関係をフーリエ変換して赤外スペクトルが得られる。

FT-IR を用いた実際の絶対反射率の決定は以下の手順で行った。

1. FT-IR にて Au 膜の反射率を測定する。(Au:ガラス基板の上にスパッタ成膜 1 μ m)
2. 積分球付の反射率測定装置(UV-3100PC)にて、より短波長側(0.41-6 eV)の Au の絶対反射率の測定をする。
2. Au 文献値[55]と比較し、短波長側(0.41-6 eV)の範囲で一致することを確認。
4. 文献値と FT-IR 領域で測定した Au データを比較し、校正関数を見つける。
5. 上記校正関数にて FT-IR の測定で使用した標準ミラーである Al のデータを用いて

校正する。

6.短波長側の標準ミラーである Al の反射率の絶対値と Al の FT-IR の校正データと繋がることを確認する。

上述した方法では、3番目の短波長(0.41-6 eV)側での測定値が、文献値[55]と一致するかが問題となる。図 2-15 に金(Au)薄膜の測定例と文献値(55)を示す。金(Au)薄膜試料は、パイレックス基板の上に直流スパッタリング装置*1にて異なる膜厚の試料を作製した。その中で、文献値と一致する試料を図に示した。6番目の作業は、校正関数正しさの確認作業となる。図 2-16 に Al 標準ミラーの 0.4-6eV 領域での絶対反射率の測定結果と 0.5-0.05 eV 領域で測定したデータを校正した結果を示す。両者は波長が 2 μ m の近傍で良く一致する。

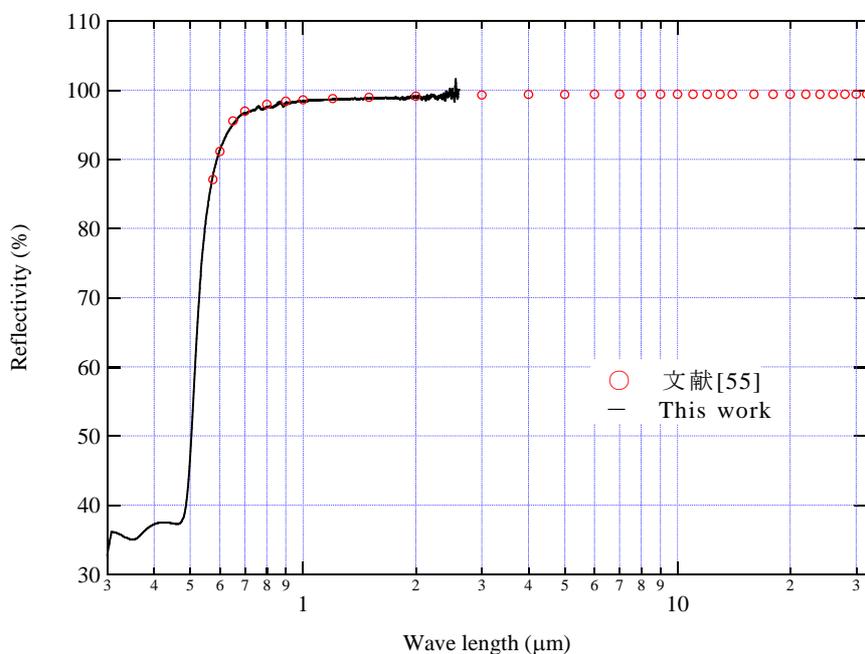


図2-15 Au 薄膜(1μm)の絶対反射率 (黒線) と文献値 (○) [55]。

*1 直流スパッタリング装置とは、直流グロー放電(Ar 雰囲気下など)をする場合に、陰極部分の固体表面元素が Ar イオンなどの高エネルギー粒子と運動量を交換して、外にはじき出される現象を利用し、はじきだされた元素を基板に堆積させ成膜を行う成膜装置のことである。

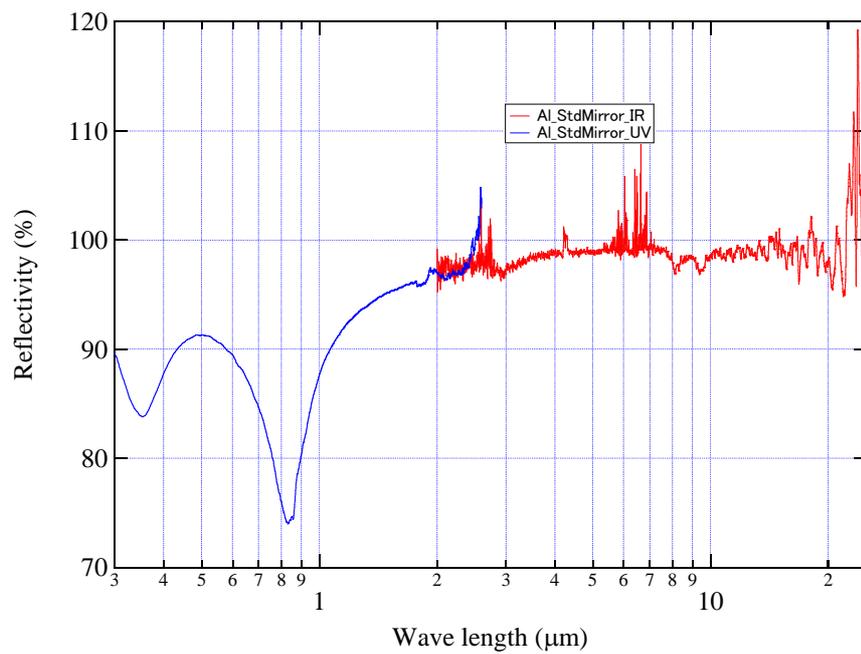


図2-16 短波長側の Al の絶対反射率（青線）と上記校正関数で校正した FT-IR で測定した Al の反射率。

3 Yb_4As_3 及びその関連物質の作製

Yb_4As_3 のような希土類プニクタイト試料作製の全体の流れを図 3-1 に示した。図の流れに従い、試料作製手順について簡単に説明する。まず、希土類金属は酸化しやすいために、グローブボックス中でチップ化をする。その次にチップ化した希土類金属とプニクトゲンを石英管に真空封入する。この石英管を電気炉に入れ、昇温し予備反応をする。予備反応の終了した試料は坩堝に真空封入され、真空炉で昇温される。本章の以下の節で、これらの手順と内容について詳しく説明する。

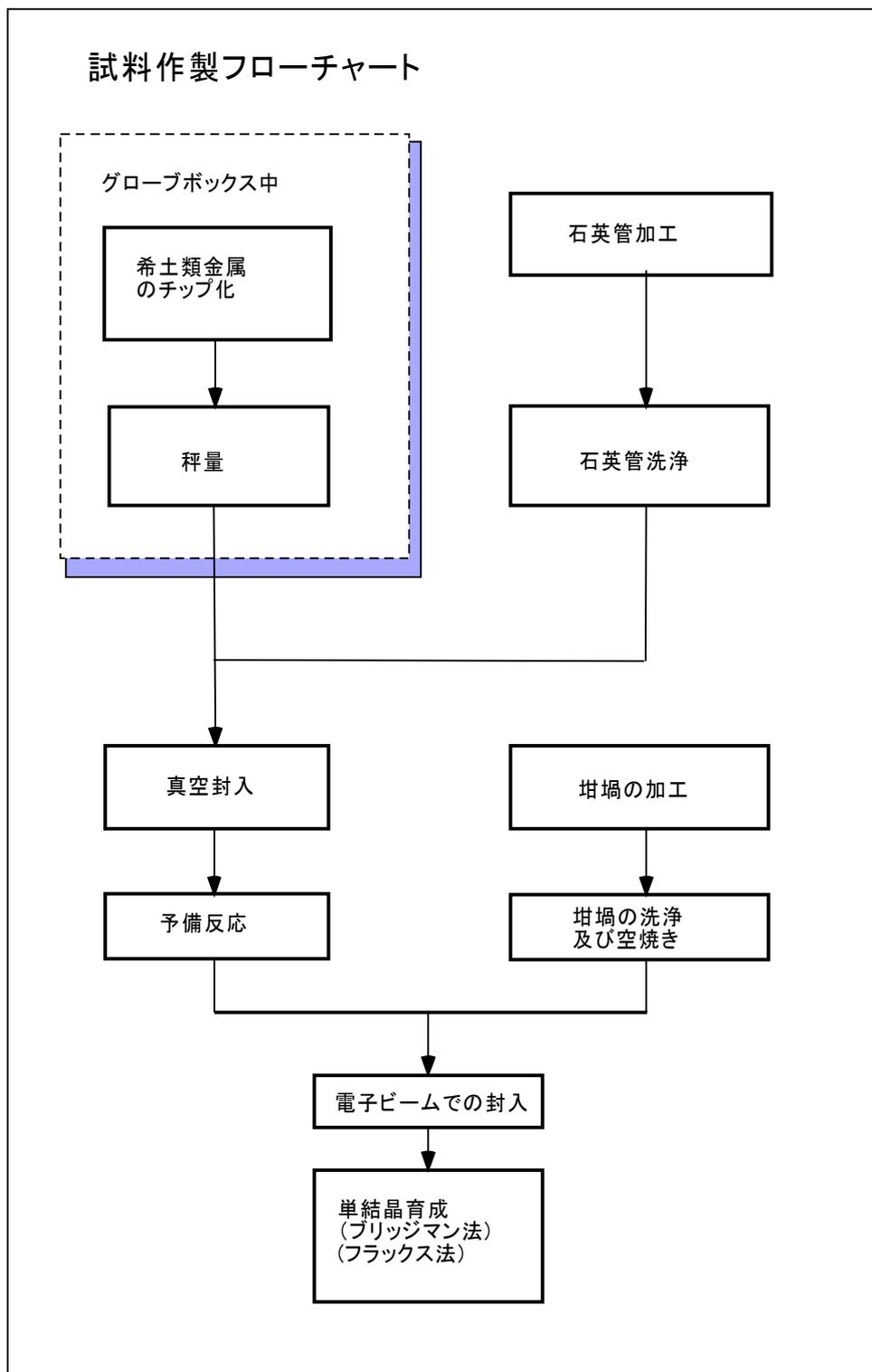


図3-1 希土類化合物の作製の流れ。

3-1 希土類の取り扱い

希土類金属は、特に軽希土類(La から Eu まで)は、室温の大気中で、容易に酸化される。重希土類(Gd から Lu まで)及び Sc, Y は、室温大気中で比較的安定である。経験則による室温での酸化の進み具合の順序は、Sc, Y を除いて以下の通りであると言われている。(あるいは、+3 価のイオン半径順、Eu は+2 価でイオン半径が大きいと考える。)

Eu >> La > Ce > Pr > Nd > Sm > Yb > Gd > Tb > Dy > Ho > Er > Tm > Lu

酸化のしやすさの客観的な指標となるデータとしては、各元素のインゴットを大気中にて 400 °C、24 時間保持した後に重量増加を測定した結果[56]がある。図 3-2 はこの重量増加分を対数で原子番号に対してプロットしたものである。

Log(ΔM (mg/dm³ · day))

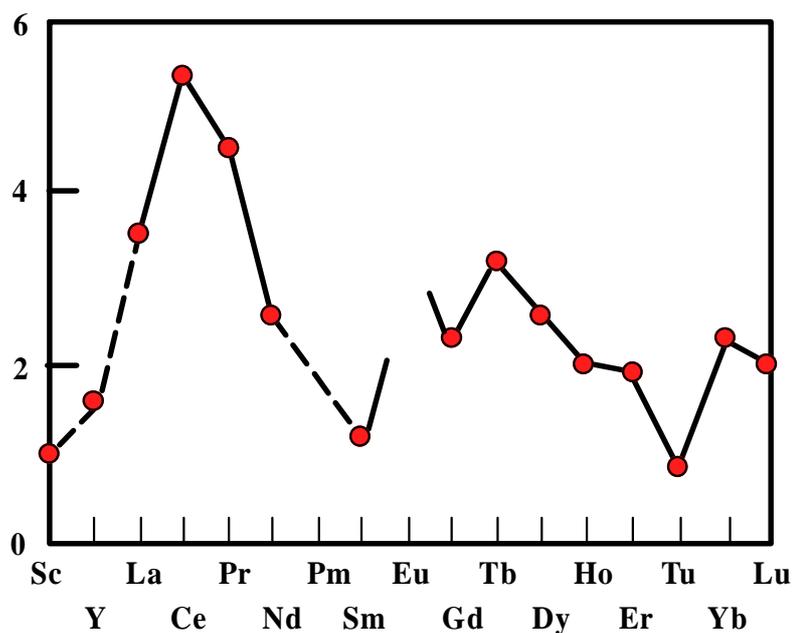


図3-2 希土類金属の空気中における 400 °Cで加熱した場合の酸化の度合い [56]。

図から明らかなように酸化の進行の程度は、上述した経験した順序が概ね成立している。このように希土類金属の多くは酸化されやすいため、予備反応のためのチップ化、封入前の秤量、予備反応後の封入石英管からの試料の取り出しに

はグローブボックスが必要である。^{*1}

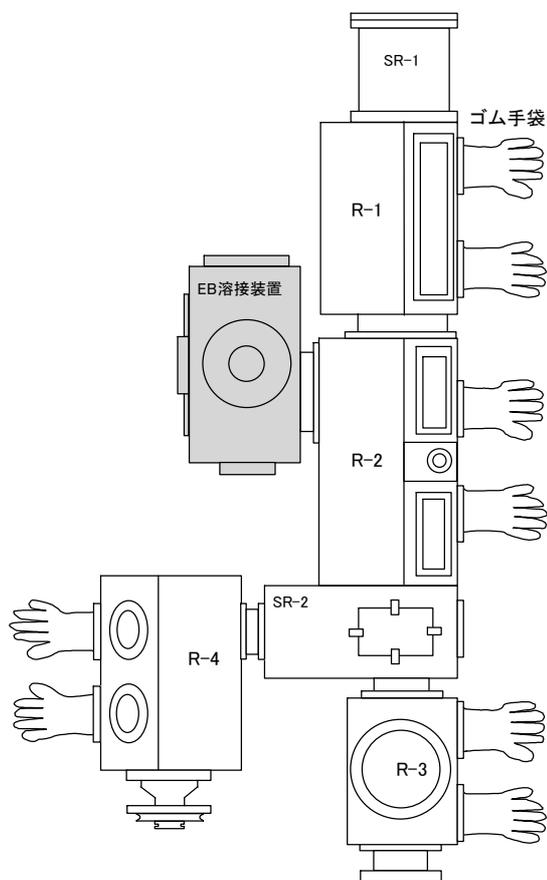


図3-3 本研究で使用したグローブボックスの概略図。

R-1:不活性ガス中での試料のセットに使用する。又、作業スペースも比較的広い。

R-2:サブルーム SR-2 を通じて R-4、R-3 とつながっている。このルームの中には電子秤が取り付けられており、封入前の秤量ができる。さらに結晶観察用の顕微鏡が取り付けられており、単結晶試料の仕分けのときに便利である。

R-3:一番小型のルームであり、不活性ガスの交換が他の大型ルームに比べ短時間で可能である。

R-4:旋盤が取り付けられている。希土類金属のチップ化のときに使用する。

SR-1,SR-2: 試料交換用のサブルーム。

*1 本論文の $\text{SmH}_{2+\delta}$ では、希土類の酸化問題について更に議論する。

グローブボックスは、希土類、及びその化合物を、酸素及び水分のない環境下で取り扱うために利用される。(例えば、希土類金属のチップ化や、作製した試料のパウダー化の時) 図 3-3 に本研究で使用したグローブボックスの模式図を示す。但し、真空システム、ボンベからのガス供給システムは図中において省略されている。グローブボックス本体は、ステンレス製で、4つのルームから成る。各ルームの Ar ガス置換は以下の手順で行われる。

1. ゴム手袋の内側にある扉を閉める。この扉とゴムの間は、予め真空に引かれた後 Ar で充填されている。
2. ルーム本体を真空に引く、真空引きは、ロータリーポンプで半日かけて行なう。
3. その後 Ar ガスで置換させ使用する。

通常、全ての部屋は Ar ガスで置換され満たされている*2。試料の出し入れはサブルームを通じて行う。複数のグローブボックスが互いに連結されている。各ルームは目的に応じての使いわけや、不活性ガス中での移動が可能である。

*2 グローブボックスの内の雰囲気について筆者の経験をまとめる。通常、希土類元素及びその化合物を取り扱うグローブボックスの充填ガスには、Ar もしくは He ガスを使う。活性炭を取扱うグローブボックスでは N₂ ガスを使用する場合もある。グローブボックスが新品でガス循環純化型でない場合、真空ーガス置換後、露点を測定すると、たかだか-10℃程度であり、露点を-50℃(水分が数 ppm レベル)にするには、真空に度々引きガス置換をしたとしても半年程度時間を要する。又、閉鎖系では、露点も時間経過と共に上昇する。本文中の酸化に対しても、水分の影響が考えられる。極めて酸化の激しい材料では、酸素、水分除去装置付きの不活性ガス循環系にする必要がある。

3-2 Yb₄As₃ 作製の予備反応

Yb と As の化合物のように、融点、あるいは分解溶融温度が高く、且つ、蒸気圧の高い材料で構成される化合物を作製する場合、高融点金属材料の坩堝に出発物質^{*3}を封入してから加熱し作製する方法がある。具体的な作業として、例えば、融点の高いモリブデン(Mo)やタングステン(W)を坩堝として加工して、その蓋を、真空中において、電子ビームで溶接するなどの作業を行い出発物質を封入する。そのため、封入のさいに坩堝は部分的に融点以上に加熱され、この高温部分の輻射により坩堝内部の試料の温度は上昇する。経験的に Bi や Sb は他の希土類と未反応のまま封入が可能であるが、これらの元素に比べて、蒸気圧の高い As や P、あるいは Se、S を直接封入することは大変に困難である。

ここで述べる予備反応とは、蒸気圧の高い元素を希土類と反応させ、蒸気圧を単体より低くするために行う作業である。もちろん、この作業のみで目的とする多結晶の試料が得られる場合もある。

< 石英ガラス管の加工と洗浄 >

予備反応に使用する石英管の加工、洗浄手順は以下の通りである。

1. 外径 18 mm、内径 15 mm の石英ガラス管を用いて、都市ガス—酸素炎で、一方の端が閉端に成るように加工する。この時の長さは約 250mm である。
2. 有機溶剤(アセトン)による、脱脂洗浄を行う。
3. HCl 洗浄(更に望ましくは、石英ガラスの弱エッチ洗浄)を行う。
4. 純水洗浄を行う。
5. 乾燥器にて乾燥
6. 使用直前に都市ガス—酸素炎で、空焼きして、ガラス表面の残留不純物を除去する。

これらの所定の作業が終了した石英管の閉端に図 3-4 に示されているように、プニクトゲンを入れ、その上に希土類金属を入れる。この順序の試料仕込みは石英管封入時に輻射熱により、プニクトゲンを暖めないようにするために行う。両物質の合計が 20g 弱程度となるように仕込む。図 3-4 に反応前の試料を入れた石英ガラス管の様子を示す。この状態から石英管を真空封入するため、閉端からおよそ 170mm のところを細化する。その後、この石英管を真空ポンプ(ロータリポンプ+油拡散ポンプ)にて、30-60 分程度真空に引いた後に、細くした部分に都市ガス

*3 原料そのものでなく、本文中で述べるように予め予備反応した材料を仕込むことがあり、あえて出発物質と表記した。

－酸素炎を当てて封入する。封入対象の希土類金属が極めて酸化されやすいものである場合、封入を手際良くできるように石英管をできるだけ細くしておく、さらに石英管内に酸素が入らないように、グローブボックス中で風船を取り付け、その状態で石英管の加工をするなどの工夫が必要である。

石英管の加工使用されるガスバーナーを図 3-5 に示す。

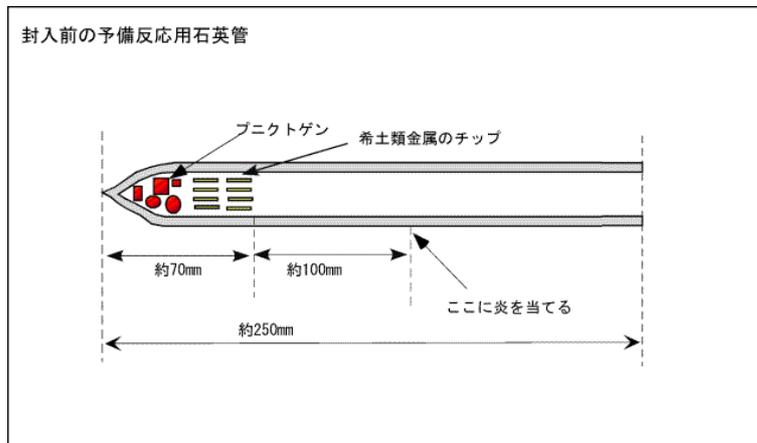


図3-4 原料を仕込んだ予備反応用の石英ガラス管の封入前の様子。

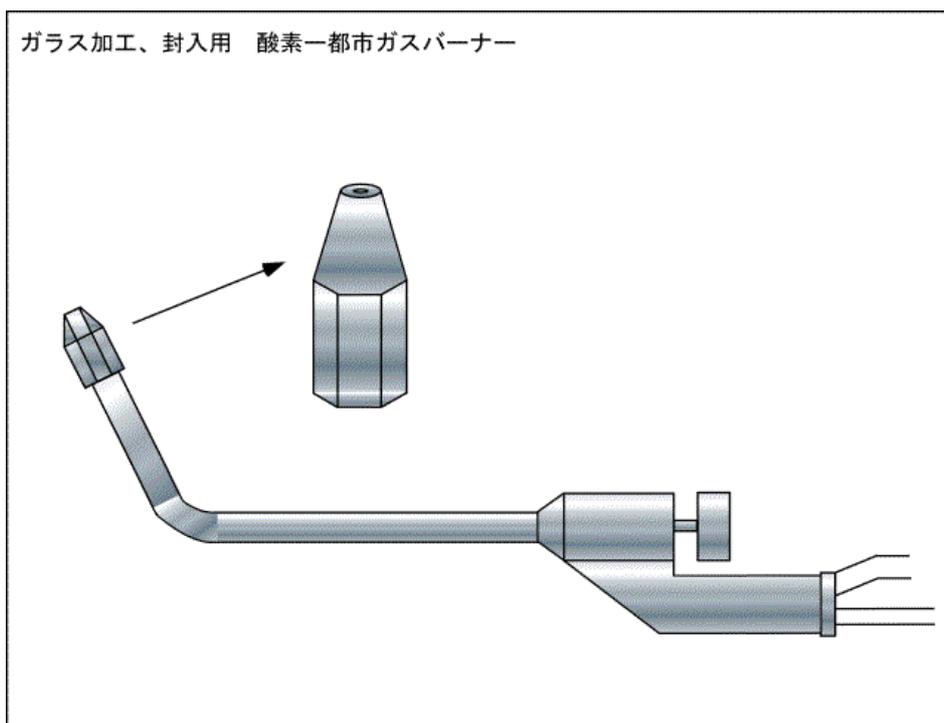


図3-5 石英管の加工や封入に使用する酸素—都市ガスのバーナー。

< 予備反応の手順 >

予備反応は、横型電気炉を使用し、反応前の試料を入れた封入石英ガラス管を 150 °C 前後から徐々に昇温させ行った。希土類金属とプニクトゲンとの直接反応には、温度に閾值的なものが存在し、ある温度以上では、急激に反応が進行するので注意が必要である。その場合、内容物と石英管が反応し、著しい場合には、石英管の破損にいたる。厄介なことに、その閾値温度は、希土類金属の種類、チップの大きさによって異なる。例えば Yb のチップが 0.1 mm 未満の細かいチップを含む場合、150 °C から 200 °C で反応に暴走が生じた。そのため、反応の様子を見ながら、昇温の速度を変えていった。チップの大きさが 2~3 mm の場合、反応に暴走の生ずる温度は高く 400 °C 程度となる。

ここでは、石英管との反応が発生しやすい、Yb-As 系について、予備反応の手順をまとめる。

1. 150 °C ~ 250 °C: 封入後の石英管を、炉のほぼ中央に石英管中の As の位置がくるように置く。Yb は炉の中央より端に有り、As より温度が 30 から 50 °C ほど低くなる様にして、昇温する。昇温速度はおよそ 10 °C / 1~3 日である。このときに Yb は徐々に黒くなり、Yb 全体が黒くなるまでこの状態を保持する。。
2. 250 °C ~ 450 °C: 次に石英管を完全に電気炉の中に入れ、昇温する。石英管は毎日取り出して振る。昇温速度は、10 °C / 2 日程度。
目視にて完全に As が見えなくなるまで反応させる。見えなくなったら(およそ 430 °C)、炉を 20 °C ほど昇温し、450 °C にして、2~3 日保持する。これで予備反応は完了する。この様にして予備反応した Yb-As 系(Yb:As=4:3、又は 5:3) 試料は、粉末生成物と Yb 金属に富むチップ状生成物からなる混合物であった。粉末生成物を X 線回折で同定したところ YbAs であった。Yb₄As₃ の場合、予備反応のみでは、多結晶試料は得られなかった。

3-3 坩堝の加工と電子ビーム溶接

予備反応を終了した Yb-As 系の試料 (Y-Sb, Yb-Bi 系は予備反応しない) は、モリブデン(Mo)又はタングステン(W)の坩堝に入れられ、蓋をした後に真空中にて電子ビームで溶接封入される。

モリブデン(Mo)及びタングステン(W)の融点は、それぞれ、2610 °C、3387 °C である。融点のより高いタングステン(W)が坩堝としては適しているが、価格が高いこと、加工に時間が掛かることから後に述べるように目的により使い分けた[57]。図 3-6 に坩堝の寸法図を示す。坩堝はモリブデン(Mo)及びタングステン(W)の棒状のロッド(20 mm φ)を 100mm 強の長さに切断後、蓋を作製し、モリブデン(Mo)の場合は通常の刃を用いて、タングステン(W)の場合はコンクリートドリルの刃を使用して、図 3-6 に示したような形状に切削加工される[57]。

電子ビーム溶接とは、加速した電子ビームを対象物にあてて、真空中にて溶接する方法である。この方法はビーム径を絞ることにより特定の場所を瞬時に加熱して溶接することが可能なため高融点金属の溶接に適している。又、高融点金属以外にも Mg 合金などの溶接において、工業の分野からも注目されている方法である。

図 3-7 に本研究に使用した電子ビーム溶接装置の概略を示す[57]。真空システムは、2 組の拡散ポンプとロータリポンプからなり、液体窒素トラップが付いている。電子ビームによる封入は、溶接対象とする坩堝を装置内の所定の位置にセットし、真空に引き、装置の真空度が 1×10^{-5} Torr に達した後に行った。電子ビームによる坩堝の溶接中も真空度を 10^{-5} Torr 台を保つ様に注意した。

電子ビーム溶接装置は熱陰極と陽極からなる電子銃及び集束レンズと水冷の坩堝ホルダーから成る。電子銃の陰極と陽極間には、通常 48 kV の電圧を印加して使用する。陽極には、直径 5 mm の穴があり、この電子銃から飛びだした電子は、その下部にある集束レンズでそのビーム径を絞られて、坩堝の上部に到達する。ビームの径は溶接部分において、その径が 1 mm 程度になるように調節した。溶接のさいのビーム電流はモリブデン(Mo)坩堝で 30~40 mA、タングステン(W)坩堝で 50 mA 程度である。図 3-8 に坩堝の溶接部分の様子を示す。

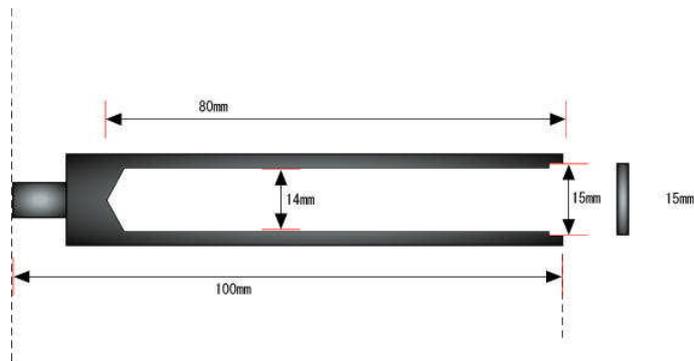


図3-6 タングステン電極の加工形状。

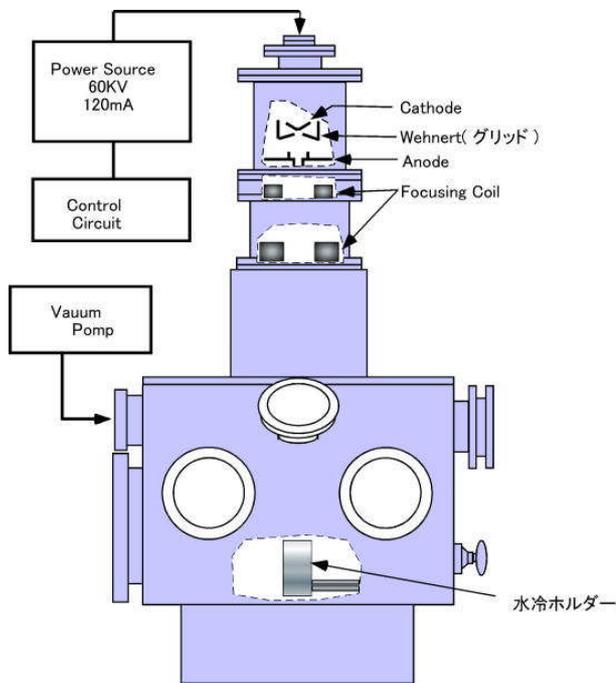


図 3-7 電子ビーム溶接装置の概略。

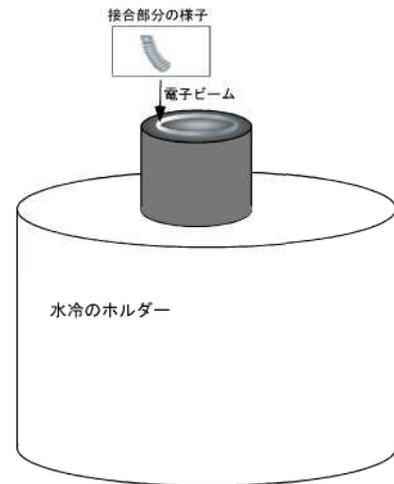


図 3-8 電子ビーム溶接の様子。

3-4 真空炉 (タングステンヒーター)

発熱体に高融点金属であるタングステン(W)のメッシュヒーターを使用した真空炉の断面図を図 3-9 に示す。真空システムは、ロータリポンプと油拡散ポンプから成り、到達真空度は 1×10^{-5} Torr 程度である。

高温で生ずるヒーター及び坩堝の酸化反応を防ぐために、炉は真空状態で運転される。温度測定用及び制御用に W-Re 熱電対を使用している。モリブデン(Mo)又はタングステン(W)坩堝は水冷されたロッドに固定されている。このロッドは上下

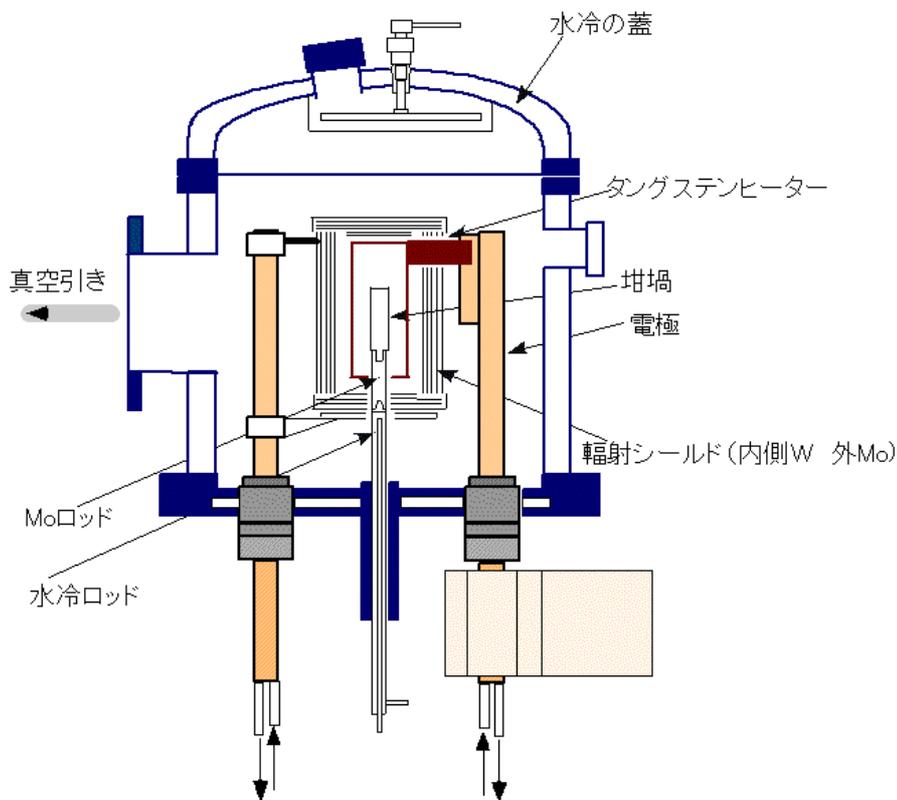


図3-9 タングステンヒーターを使用した真空炉の概略。

に可動するため、ブリッジマン法による単結晶作製も可能である。

発熱体の周りには、内側から順にタングステン(W)、複数枚のモリブデン(Mo)からなる輻射シールド板に囲まれており、 $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度まで昇温可能である。炉の温度は 1 時間程度の短時間に見れば $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度で安定する。しかし、1 週間程度の長時間に渡って見た場合、 $5\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度のドリフトはさけられなかった。本研究では、 $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 未満の温度で試料を作ることが多いためにこの真空炉を使用した。

3-5 タングステン(W)およびモリブデン(Mo)坩堝の選択

希土類-プニクタイト系では、プニクタイトの蒸気圧は高く、閉鎖系で試料を製作する必要がある。そのため、坩堝材料は封入可能で、且つ高融点の金属が望ましい。タングステン(W)およびモリブデン(Mo)の融点は、3387 °C、2610 °Cである[58]。坩堝材料とそれ以外の他元素との二元状態図[58]を見た場合(タングステン(W)-他の元素、モリブデン(Mo)-他元素の二元状態図など)、坩堝材料でないもう一方の元素付近の液相線の立ち上がりは、モリブデン(Mo)に比べてタングステン(W)の方がしばしば急である。すなわち、坩堝との反応の危険性は少ない。

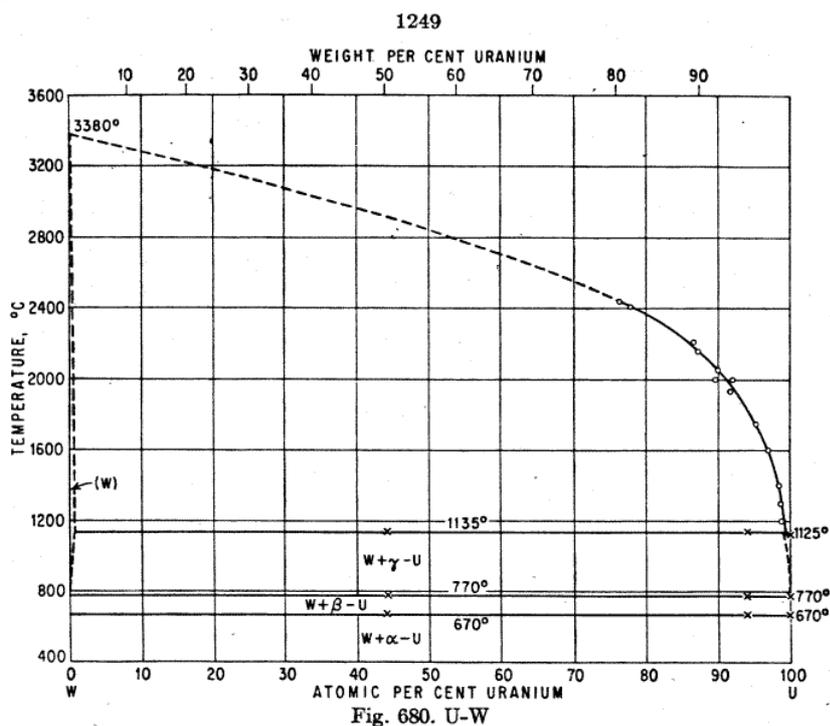


図3-10 W-U系の二元状態図[58]。

例として、反応性に富むウラン(U)とタングステン(W)系の状態図[58]を図 3-10 示す。この場合もウラン(U)側の液相線の立ち上がりは急峻であり、タングステン(W)側の液相線は、なだらかで、その途中に化合物もなく、共晶点もない。したがって、坩堝との反応性の点から坩堝としてタングستنは比較的望ましい。本研究では

Yb-As 系において、その結晶成長の過程で液相を含む場合に結晶と坩堝の溶着の著しいモリブデン坩堝を避けてタングステン坩堝を使用した。表 3-1 に筆者の経験した材料とその材料を坩堝に仕込むことの可否の関係についてまとめた。

表3-1 坩堝材料の使用の可否。

| 系 | 組成 | 坩堝の種類 | 使用の可否 |
|-----------|-------|--------|-------------------|
| Yb-As 系 | 5:3 | W | ◎ |
| | 4:3 | Mo | ○ |
| Yb-Sb 系 | 4:3 | Mo | ◎ |
| Yb-Bi 系 | 4:3 | Mo | ◎ |
| Ce-As 系 | 3:2 | Mo | × 溶着 |
| | 4:3 | W | ◎ |
| Sm-Te 系 | 3:4 | Mo | ○ |
| | 3:4 | Mo | ○ |
| Ce-O-Sb 系 | 2:2:1 | Mo | ? 脆くなる |
| U-Te 系 | 3:4 | W | ○ |
| U-O-Sb 系 | 2:2:1 | Mo | ? 脆くなる |
| U-Ni-Sn 系 | 1:1:1 | Mo | × 坩堝に穴 |
| U-Al 系 | 1:2 | Mo+PBN | × PBN と濡れる、Mo と反応 |

表 3-1 において、Yb-As 系及 Ce-As 系では、試料作製中に液相を含む場合（出発物質の組成が Yb:As=5:3 や Ce:As=3:2）、モリブデン坩堝と溶着するために、タングステン坩堝が望ましい。Ce-O-Sb 系及び U-O-Sb 系の場合、酸素を含むためか、反応後、モリブデン坩堝はもろくなっていた。

特殊な例として、ZnSe の結晶作製で成功した方法[59]であるところのモリブデン坩堝の中にインサート坩堝として PBN (Pyrolytic Boron Nitride) 坩堝*4 を入れる方法も試みた。その理由と仕込み材料は次の通りである。UAl₂ の作製にモリブデン坩堝を使用した場合ウラン(U)とモリブデン(Mo)は反応性が高く、坩堝が破れ

*4 アンモニア(NH₃)と三塩化ほう素(BCl₃)との Chemical Vapor Deposition(CVD)により作られた Boron Nitride の坩堝。超高真空蒸着装置の坩堝として使われることが多い。

る恐れがあるためにインサート坩堝として使用した。ブリッジマン法による単結晶育成を試みた。しかしながら U と PBN とのぬれ性が非常に良く、PBN の壁面にそって U と Al の溶融体が上昇して PBN からはみ出しモリブデン(Mo)と直接反応した。希土類が PBN とぬれ性が良いことはガドリニウム(Gd)でも経験した。したがって、これらの元素に PBN 坩堝を使用することは、避けるべきであろう。

3-6 W、Mo 坩堝法による Yb_4As_3 及びその関連化合物試料の作製

< Yb_4As_3 >

Yb_4As_3 は、落合[20]によれば、融点を持たない incongruent な物質である。一方報告されている二元状態図では、図 3-11 に示されるように congruent とされている[60]。本研究では、 Yb_4As_3 は incongruent と見なし試料作製を進めた。 Yb_4As_3 を作る上で想定した二元状態図を図 3-12 に示す。

incongruent な物質の単結晶の作製には、自己フラックス法を使用した。この方法の特徴は、フラックスとして Yb:As が 4:3 より Yb に富む液相を利用することにある[20]。以下にその説明をする。

図 3-11[60]及び図 3-12 の二元状態図に示すように、Yb-As 系の化合物には、 Yb_4As_3 のほかに、YbAs 及び Yb_5As_3 がある。図 3-12 の状態図が正しければ^{*5} congruent すなわち融点を持つのは YbAs のみである。坩堝に仕込む Yb:As の割合を 4:3 にして、一旦、液相線の温度以上にしてから温度を下降させた場合、最初に析出するのは YbAs となるはずである。実際に実験をすると YbAs が形成された。そのために図 3-12 の二元状態図を想定し、Yb の割合を Yb:As=4:3 から Yb の割合の多い方に偏らせ Yb-As 系における液相と固相が共存する温度と組成の領域に保持して、すなわち、固体として安定な Yb_4As_3 があり、同時に Yb に富む液相が共存する状態で、 Yb_4As_3 の単結晶を成長させた。

坩堝内の上部と下部の温度勾配は 20 °C 程度にし、1620 °C から 1650 °C にて 4 日から 5 日ほど一定の温度に保ち単結晶試料を作製した。作製した試料の条件を表 2 にまとめた。No.11,12,14 が単結晶であり、格子定数は、8.791 Å~8.789 Å (320K で測定^{*6})である。図 3-13 に試料取り出し時点での坩堝内の様子を模式的に示す。単結晶は全て坩堝の下部に析出している。

*5 もし図 3-11 に示すような状態図が正しいならば、Yb:As=4:3 を坩堝に仕込み、1800°C まで昇温後、冷却した場合、析出するのは Yb_4As_3 である。

*6 Yb_4As_3 は構造転移温度以下でドメイン構造となるため、単結晶の確認は転移温度以上で行っている。

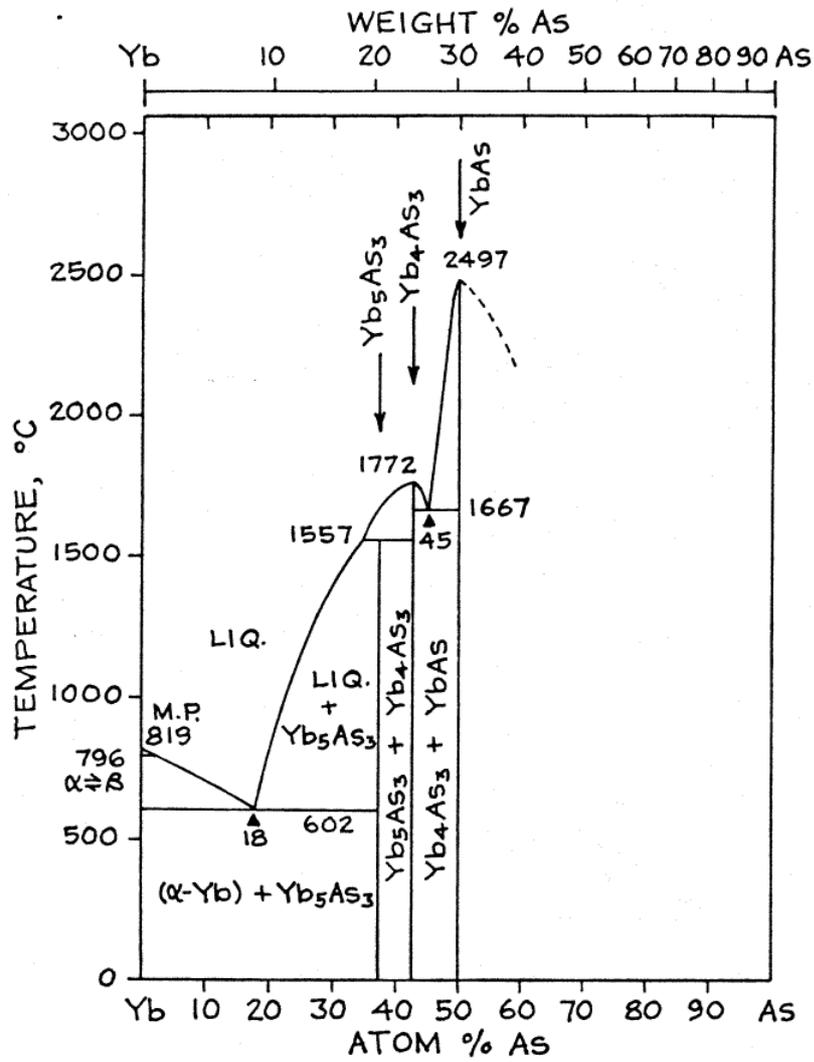


図3-11 Yb-As系の報告されている二元状態図[60]。

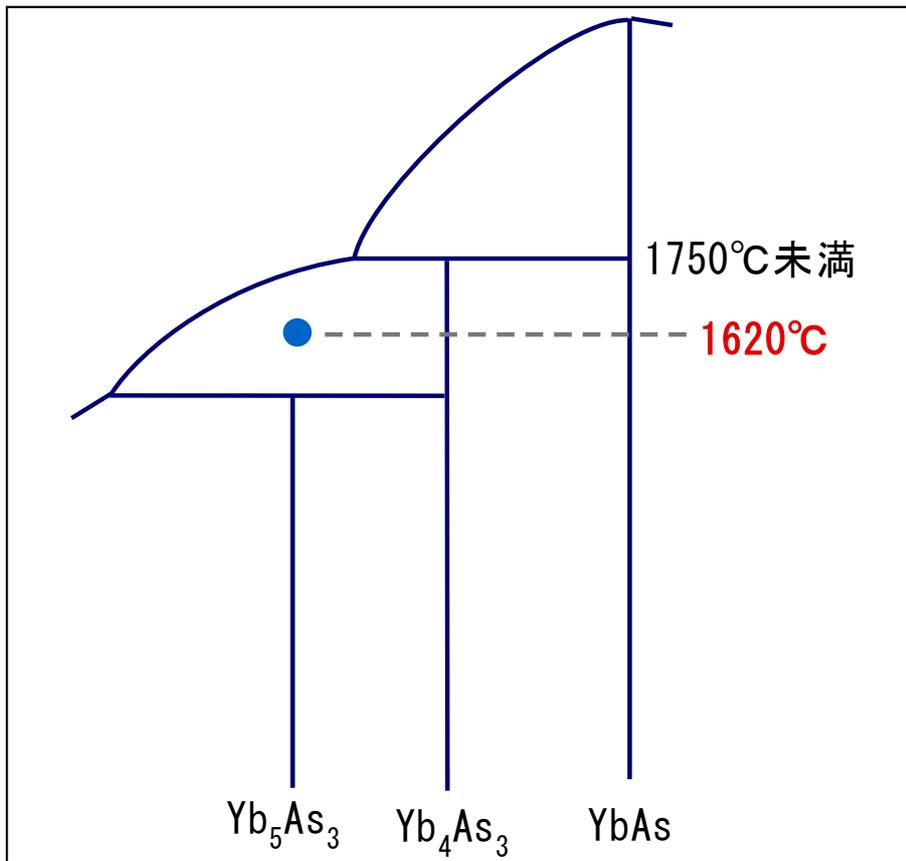


図3-12 Yb-As 系 : Yb_4As_3 の試料作製時に想定した 2 元状態図と設定温度。

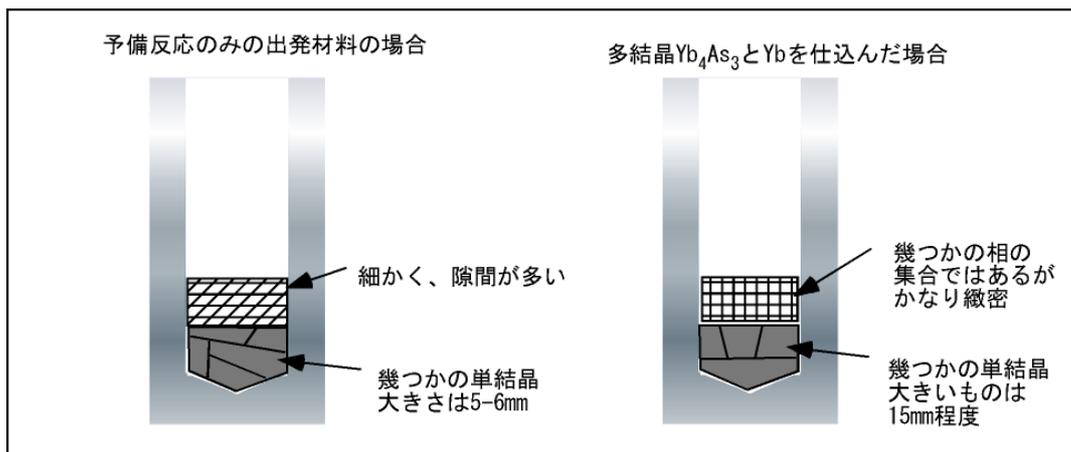


図3-13 Yb_4As_3 の単結晶作製時の坩堝内の様子。

表3-2 Yb₄As₃ 作製試料一覧^{*7}

| サンプル番号 | 坩堝 | 出発物質の状態 | Yb:As | 反応温度、時間 |
|----------|--------|---|-------|---|
| Poly - 4 | 20φ Mo | Yb+YbAs | 4:3 | 800±20 °C * 10h 1620±10 °C * 4日 |
| | 20φ Mo | Yb ₄ As ₃ + Other | 4:3 | 1620±10 °C * 2日 |
| Poly - 5 | 20φ Mo | Yb+YbAs | 4:3 | 800±20 °C * 10h 1620±10 °C * 4日 |
| | 20φ Mo | Yb ₄ As ₃ + Other | 4:3 | 1620±10 °C * 2日 |
| No. 11 | 20φ W | Yb+YbAs | 5:3 | 700±20 °C * 10h 800±20 °C * 10h 1300±10 °C * 24h 1650±10 °C * 4日 |
| No. 12 | 20φ W | Yb+Yb ₄ As ₃ | 5:3 | 700±20 °C * 10h 800±20 °C * 10h 1630±10 °C * 4日 |
| No. 14 | 20φ W | Yb+Yb ₄ As ₃ | 5:3 | 700±20 °C * 10h 800±20 °C * 10h 1630±10 °C * 5日 |

No.11 試料においては、出発物質として、石英管で予備反応をした物質をそのまま使用した。その試料の単結晶の上部にある多結晶の部分を X 線回折で同定したところ多くの Yb₄As₃ が含まれていた。(X 線回折の強度は、Yb₄As₃ からの回折ピークが一番強い) No.12,14 試料では単結晶部分の収率を上げる意図で坩堝封入時の出発物質として多結晶の Yb₄As₃ と Yb のメタルを使用した結果としては、有意な変化は認められなかった。しかし、より大きな単結晶試料が得られた。

*7 表 3-2 の中で、出発物質の状態とあるのは、予備反応後の生成物の内容である。例えば Yb+YbAs とあるのは、Yb と YbAs からなる混合物の意味。＜予備反応の手順＞のところで述べたように、予備反応だけでは、Yb₄As₃ は形成されない。そのため、全ての出発物質に未反応の Yb がある。この Yb による急激な反応を避けるために、坩堝の温度は Yb の融点温度近傍で 20 時間程度保持した後に最終温度に達せられる。

表の Poly-4,5^{*8} は多結晶試料である。一度の反応で単相の試料が得られなかったため二度の反応をしている。

*8 本論文では、表 3-2 以外に落合氏作製の Yb₄As₃(poly-3)の試料も使用している。この試料は、坩堝に仕込む Yb:As を 3:2 にして作成したところ、何らかの原因によって単結晶作成に失敗し、Yb₄As₃ の多結晶試料となったもの。

<Yb₄Sb₃>

二元状態図では、congruent とされている[58]。Yb と Sb のインゴットを 4:3 の割合で Mo 坩堝に封入した後、1700 °C まで昇温して、20 時間保ち、多結晶を作製した。但し、4 回に 1 度程度しか成功しない。^{*8} 原因としては、予備反応をしていないため、昇温の途中で激しい反応が起こり、内容物が壁面に飛び散り、一旦飛び散った内容物は、粘性が高く、容易に壁面から落下せず、溶液に組成のずれが生ずるためとも考えられる。このような事態を避けるために、この系でも予備反応が必要かもしれない。

<Yb₄Bi₃>

Yb と Bi のインゴットを 4:3 の割合で Mo 坩堝に封入して、1530 °C に約 1 週間保持して、試料を作製した。

<混晶系 Yb₄As_{3-x}Sb_x(x=0.1,0.2) Yb₄As_{3-x}P_x(x=0.1)>

Yb₄As_{3-x}Sb_x

予め、Mo 坩堝で作製した Yb₄As₃ と Yb₄Sb₃ を目的とする組成比で混合し、プレスしたのち Mo 坩堝に封入し、1610°C に 4 日間保ち、多結晶試料を作製した。Yb₄As_{2.7}Sb_{0.3} の格子定数は 8.839Å である。Yb₄As_{2.4}Sb_{0.6} の格子定数は 8.896Å である。ただし、焼結密度に問題のある試料もあり、Yb₄As_{2.7}Sb_{0.3} の場合、残留抵抗は大きくなった。温度条件を変化させ数々の試行錯誤を繰り返したが、x=0.3 の単相の試料を作製することはできなかった。

Yb₄As_{3-x}P_x

石英管中で反応した Yb と P(4:3)の混合物と Mo 坩堝で作製した Yb₄As₃ を目的とする組成比で混合しプレスしたのち Mo 坩堝に封入し、1610°C に 4 日間保ち、多結晶試料を作製した。格子定数は 8.784Å である。

*8 希土類金属のインゴット中に、水素又は、フッ素が数千から数万 ppm 存在する場合がある。これらの水素が試料作成に予想外の悪影響を与える場合があることも経験した。上述した Yb₄Sb₃ 試料作成の再現性のなさに関係あるかもしれない

4 Yb₄As₃ 及びその関連物質の実験結果と考察

4-1 Yb₄As₃ 各種物性の試料依存性

Yb₄As₃ はキャリアー数が非常に少ない系であるために、抵抗率などの輸送現象に試料依存性が現れやすい。本研究では、落合氏により測定された 3 個の試料についての抵抗率、ホール効果測定結果(私信)や文献[16]に加えて新たに 3 個の試料について抵抗率、ホール効果、帯磁率、比熱の測定をして試料依存性の比較検討を行った。表 4-1 に試料と測定項目の関係を示す。

表 4-1 Yb₄As₃ の各試料番号と測定項目^{*1} ○が本論文、及び共同研究における測定。
 ○が文献[15]、あるいは落合氏私信 ■のデータを図にまとめ比較している。

| | 抵抗 He-RT | ホール効果 He-RT | 帯磁率 He-RT | 高温帯磁率 RT-800 K | 比熱 1.5-30 K | 磁場中比熱 1.2-20 K | 比熱 10-320 K | NQR | 低温比熱 | BIS |
|--------|-------------|----------------|--------------|-------------------|----------------|-------------------|----------------|--------------|-------|-------|
| | | | | | | | | (共同研究での測定項目) | | |
| Poly-5 | | | | | | | | ○[61] | | |
| No.2 | | | ○ | ○ | | | | | | |
| No.3 | ○ | ○ | ○(低温のみ) | | ○(1.5-10K) | | | | | |
| No.4 | ○ | ○ | ○(低温のみ) | | | | | | | |
| No.5 | ○ | ○ | ○(低温のみ) | | ○(1.5-10K) | | | | | |
| No.6 | | | | | ○ | ○ | | | ○[62] | |
| No.11 | ○ | ○ | ○ | | ○ | ○ | | ○ | | ○[63] |
| No.12 | ○ | ○ | ○ | | ○ | | ○[64] | | ○ | |
| No.14 | ○ | | ○ | | ○ | | | ○ | | |

< 抵抗率、ホール係数の試料依存性 >

抵抗率の測定結果を図 4-1 に示す。全試料において抵抗率は、概略、次のような変化を示す。残留抵抗率は 0.91 mΩcm から 5.4 mΩcm の範囲にわたり大きく異なっている。しかしながら、No.3 の試料を除くと残留抵抗率は 0.91 mΩcm から 1.6 mΩcm であり、さほど大きな変化はない。図 4-2 に示すように、低温領域の抵

*1 共同研究として行われた、表 4-1 の項目について、本論文と関係の深い核四重極共鳴(NQR)の結果[61]については本章にてまとめた。No.6 の試料を使用した低温比熱の結果は本章に述べる磁場中比熱の結果を更に決定的なものとした[62]。No.11 の試料を使用した BIS の結果[61]は、本論文との関係が薄いので本文中にて議論していない。

抗率は T^2 に比例して変化している。温度増加につれて 100 K-170 K で緩やかな極大を示した後に減少に転じ、室温近傍の温度において構造相転移に起因した不連続な減少が見られる。

この結晶構造相転移に起因する抵抗率の不連続な変化を示す温度は 277 K から 296 K と試料依存性がある。これも、残留抵抗率と同様に大部分の試料は、291-296 K(相転移終了時)であるが、試料 No.3 のみが 277 K と例外的に低い。又、試料 No.11 は構造相転移に相当する抵抗率の不連続な変化はブロードになっており、試料 No.11 の不均一性を伺わせる。

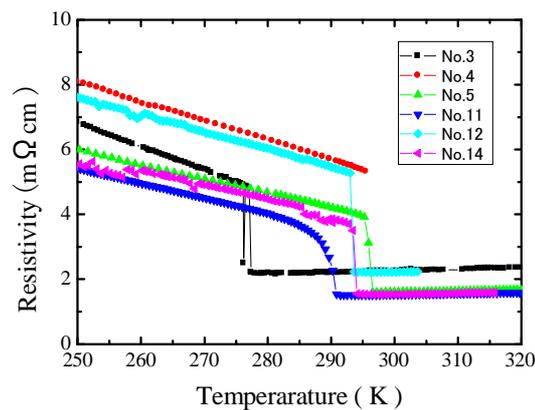
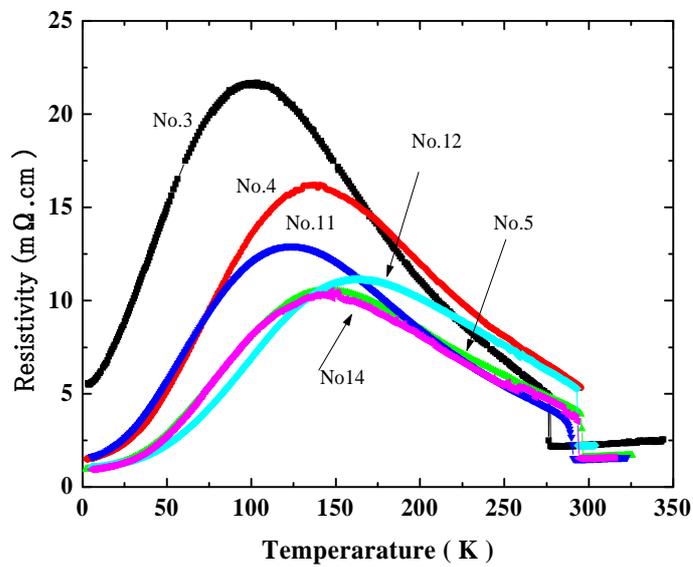


図4-1 各 Yb_4As_3 試料の抵抗率の温度依存性(上) と 転移温度近傍の拡大図(下)。

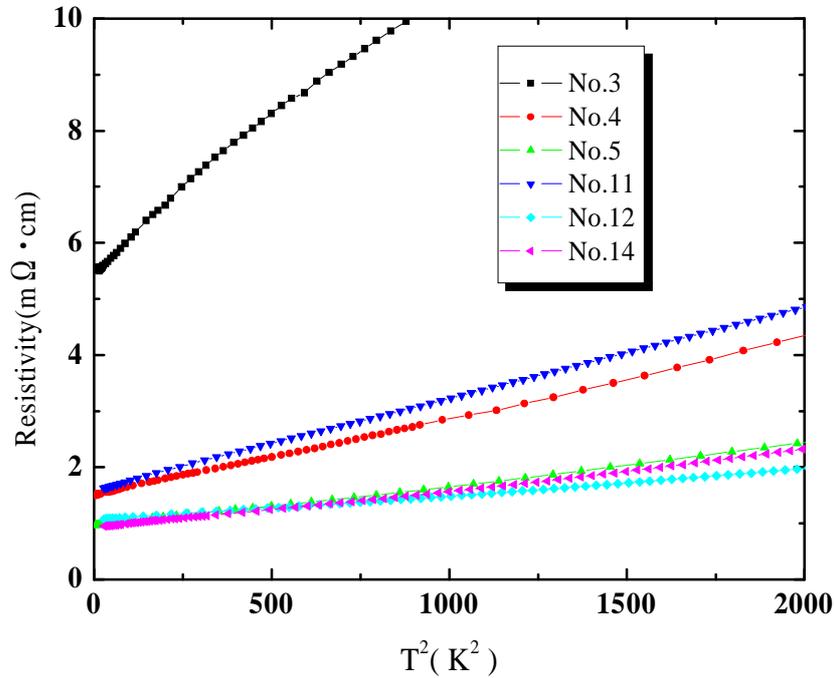


図4-2 各 Yb_4As_3 試料の抵抗率の T^2 依存性。

一般に重い電子系においてフェルミ流体的振る舞いを示す温度領域では、キャリア間の散乱が優勢であるために、残留抵抗率を除いた抵抗率は温度の 2 乗(T^2)に比例する。1-7 式の係数 A を各試料間で比較検討するために低温側の抵抗率の温度依存性を T^2 でプロットした結果を図 4-2 に示す。抵抗の T^2 の係数にも試料依存性が表れる。大まかには残留抵抗率の小さい試料ほど温度の 2 乗の係数 A も小さくなる傾向がある。なお No.3 では、直線となる温度範囲が極端に狭いことがわかる。

ホール係数は、キャリアが単極性である場合、あるいは優勢である場合には、例えば、キャリアが電子の場合には $R_H = -(1/ne)$ となり、その符号や値からキャリ

ヤーの種類や濃度が判明する。ホール係数の温度依存性の試料依存性^{*2}を図4-3に示す。ホール係数は、これまでの報告[16]と同じく、測定温度範囲内で正になり、抵抗の測定から予想されるようにホール係数の温度変化も大きい。ホール係数は低温側から上昇して、ブロードな極大値をとり、減少する。ただし、極大値の位置は、抵抗率が極大を示す温度に比べて低温側にシフトしている。注目すべきことに、低温側で、他の試料に比べて極端にホール係数の大きい No.3 の試料は、室温近傍では、他の試料に比べて小さくなっている。

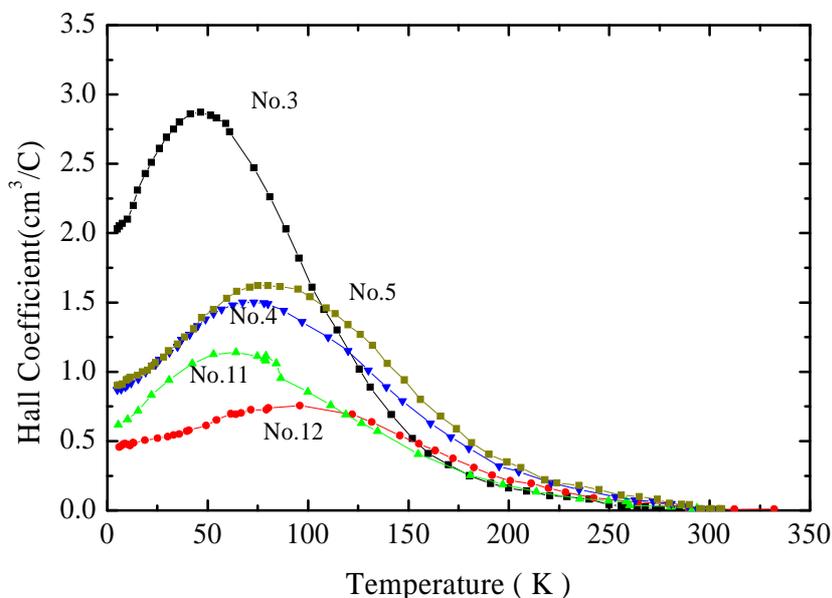


図4-3 各 Yb_4As_3 試料のホール係数の温度依存性。

*2 落合[20]によれば、試料 No.5 の電荷秩序領域でのホール係数の温度変化は、例えば、状態密度の異なる価電子帯(As の P 由来、4f由来)と伝導帯(4f由来)、そのギャップを 1560K と仮定すると説明できる。すなわち、0 K にて価電子帯のみにあったキャリアーが、伝導帯に励起され、有限温度でホールと電子の2種類のキャリアーが存在することによって説明される。

< 帯磁率の試料依存性 >

磁気秩序を示さない重い電子系物質の帯磁率は、フェルミ流体となる温度領域において、電子ガスの示すパウリ常磁性と同様に温度によらず一定の値となり、その帯磁率は、 $\chi(0)$ で表される。

図 4-4 に帯磁率の温度依存性を示す。10 K 以下の低温範囲で、温度が下がるにつれて帯磁率は上昇する。従来から、この上昇は不純物の影響であると説明されている[16,20]。10 K-20 K の温度範囲で、帯磁率はほぼ一定になる。この温度領域から 0K に外挿して得られた $\chi(0)$ は、上述したようにフェルミ流体の示す温度に不変な帯磁率である。その大きさは試料に依存し、約 7%異なる。

分子場近似によれば帯磁率 χ は 4-1 式のように書ける

$$\chi^{-1} = \chi_{\text{free}}^{-1} - \lambda \quad (4-1)$$

ただし、 $\lambda = \theta_p / C$ (θ_p : 常磁性キュリー温度 C : キュリー定数)

χ_{free} : 自由イオンの帯磁率

したがって、結晶場や J 多重項の影響が無視できる場合、逆帯磁性率の温度依存性からキュリー定数 C 、すなわち Yb の価数や常磁性キュリー温度を見積もることができる。図 4-5 に逆帯磁率の温度依存性を示す。 Yb_4As_3 の場合、これまでの報告[16]と同様に逆帯磁率は上に凹になり、直線で近似出来るとは言い難いものの、20K から室温の温度領域における逆帯磁率は、試料 No.14 において、 Yb の平均価数を +2.25 ($Yb^{3+}:Yb^{2+}=1:3$ で $Yb^{2.25+}$ となる。)、常磁性キュリー温度 $\theta_p = -60$ K として説明される。常磁性キュリー温度を $\theta_p = -60$ K として試料間の依存性がないと仮定すると、試料間における帯磁率の差は平均価数が 5%程度の変動するとして、概ね説明される。

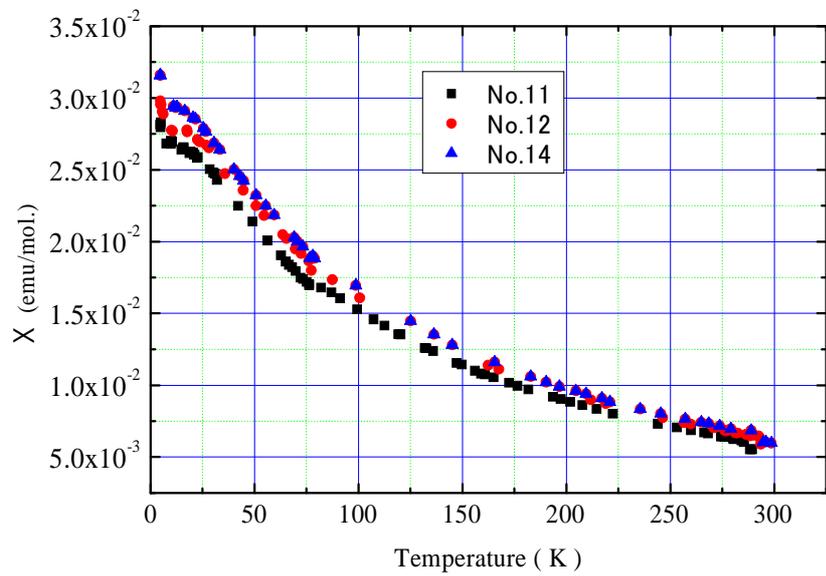


図4-4 試料に依存した Yb_4As_3 試料の帯磁率の温度依存性。

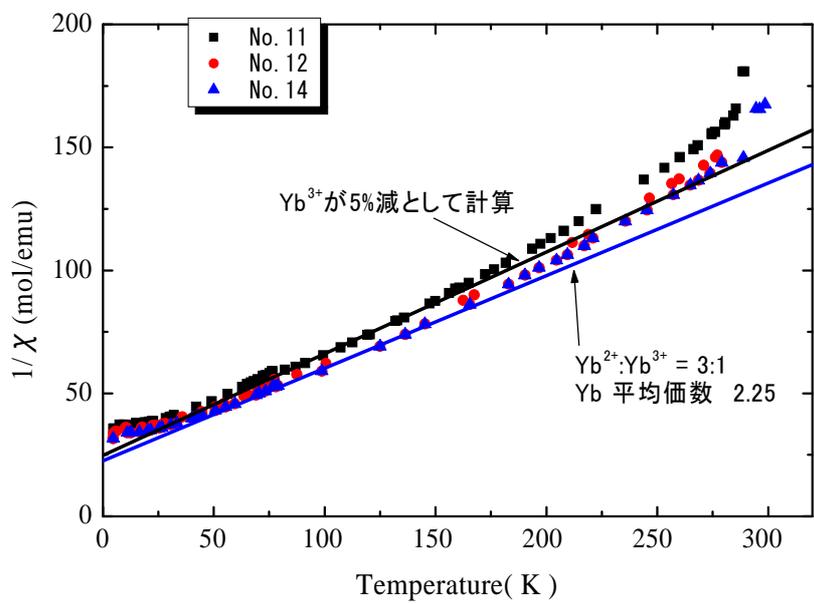


図4-5 各 Yb_4As_3 試料の逆帯磁性率の温度依存性。

< 比熱の試料依存性 >

図 4-6 に幾つかの Yb_4As_3 試料(No.11,12,14)の比熱 C_p/T の T^2 依存性を示す。 T^2 が 50 K^2 の近傍に特徴的な折れ曲がりがある。 T^2 が 50 K^2 - 300 K^2 (7.1 - 17.3 K)の範囲では、ほぼ直線になり、外挿して得られた γ_{HT} 及び β_{HT} の範囲は $\gamma_{\text{HT}}=240$ - $250 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mole})$ 、 $\beta_{\text{HT}}=2.2$ - $2.3 \text{ mJ}/(\text{K}^4 \text{ mole})$ であり、試料依存性は少ない^{*3}。

T^2 が 50 K^2 以下の温度領域で傾きは変わり、より急勾配になる。この勾配の変わる温度は、帯磁率(図 4-4)の温度変化のない領域から、温度低下に伴い、上昇に転じる温度とほぼ一致している。図 4-7 に従来、落合らによって報告[16]されている結果と設定温度領域をそろえた C_p/T の T^2 依存性を今回測定した複数個の Yb_4As_3 試料について示す。この温度領域から外挿して得られた γ_{LT} (175 - $203 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mole})$) は試料依存性があり、構造転移温度の低い No.11 の γ_{LT} 値が最も小さい。又、 β_{LT} (3.1 - $3.8 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mole})$)も試料依存性を持ち No.11 の β_{LT} 値は他に比べて大きい。

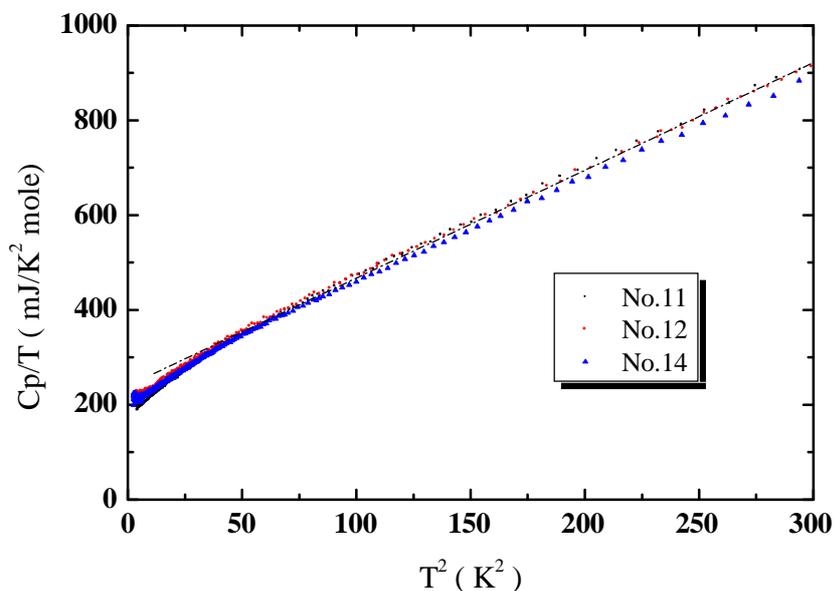


図4-6 各 Yb_4As_3 試料の比熱 C_p/T の T^2 依存性。

*3 7-8 Kを境にそれより高温側から外挿して求めた γ 、 β を γ_{HT} 、 β_{HT} 、低温側から外挿して求めた γ 、 β を γ_{LT} 、 β_{LT} と記す。

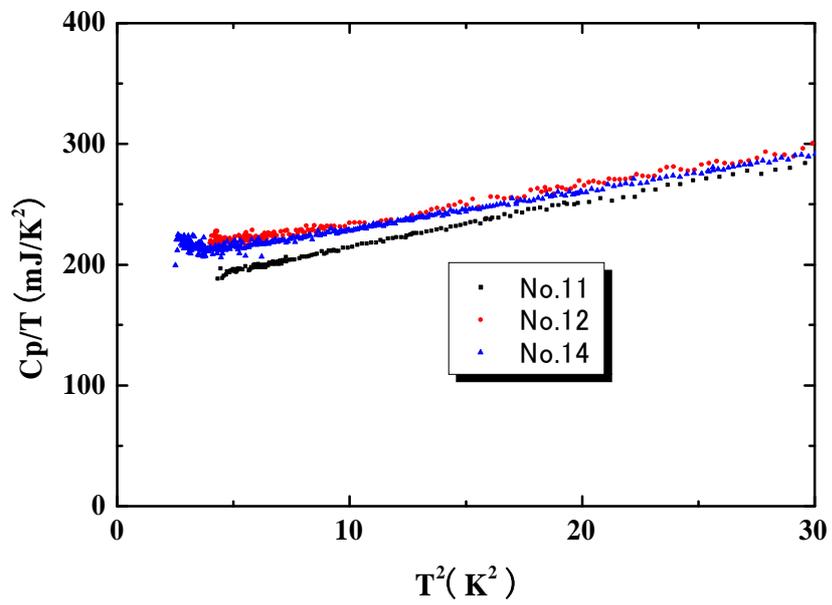


図4-7 各 Yb_4As_3 試料の比熱 C_p/T の T^2 依存性 (低温側)。

< 基本物性の試料依存性 >

これまでに述べた各物性の試料依存性について、表 4-2 にまとめた。

表4-2 各物性の試料依存性まとめ^{*4}。

| | | No.3 ^{*)} | No.4 ^{*)} | No.5 ^{*)} | No.11 | No.12 | No.14 |
|--|---------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|-------|-------|
| 格子定数(Å) | | 8.791 | 8.790 | 8.788 | 8.791 | 8.791 | 8.789 |
| 構造転移温度(K) 菱面体 | | 227.1 | 295.4 | 295.2 | 287.4 | 293.0 | 293.5 |
| 構造転移温度(K) 立方晶 | | 227.3 | --- | 296.6 | 290.9 | 293.6 | 294.1 |
| 抵抗率温度依存より求めた転移温度の幅 ΔT | | 0.2 | --- | 1.4 | 3.5 | 0.6 | 0.6 |
| 残留抵抗($m\Omega \cdot cm$) | | 5.4 | 1.5 | 0.97 | 1.61 | 1.05 | 0.95 |
| $\rho(\max)/\rho(0 K)$ | | 4.00 | 10.80 | 10.89 | 8.00 | 10.61 | 10.86 |
| 帯磁性率 $\chi(0) \times 10^{-2} emu/mol.$ | | 2.9 ^{*)} | 2.8 ^{*)} | 2.8 ^{*)} | 2.7 | 2.8 | 2.9 |
| 比熱 (10K以上) | $\gamma_{HT}(mJ/mol.K^2)$ | --- | --- | --- | 246 | 249 | 242 |
| | $\beta_{HT}(mJ/mol.K^4)$ | --- | --- | --- | 2.3 | 2.2 | 2.2 |
| 比熱 (2K-7K) | $\gamma_{LT}(mJ/mol.K^2)$ | 165 ^{*)} | --- | 205 ^{*)} | 175 | 203 | 197 |
| | $\beta_{LT}(mJ/mol.K^4)$ | 3.5 ^{*)} | --- | 3 ^{*)} | 3.8 | 3.1 | 3.1 |

試料依存性が顕著に見られるのは抵抗率である。図 4-8 に残留抵抗率と構造転移温度の関係を図示した。転移温度は、抵抗率の温度変化における低温相である菱面体晶系の最高温度、及び高温相である立方晶系での最低温度の平均値で定義した。概ね残留抵抗率の小さい試料ほど、転移温度の高い傾向を持つ。しかしながら、No.4 の試料は相転移温度が高いものの、その残留抵抗はあまり小さくない。抵抗率の測定には、その絶対値に± 10%程度の誤差がある。このような誤差を考慮する必要のない別の指針として、図 4-9 に各試料の抵抗率の極大値と残留抵抗率の比($\rho(\max)/\rho(0)$)と相転移温度の関係を示した。 $\rho(\max)/\rho(0)$ が増大するにつれて、構造相転移温度も高くなる。 $\rho(\max)/\rho(0)$ の値は、約 11 で飽和している。

残留抵抗率(あるいは $\rho(\max)/\rho(0)$) 及び構造相転移温度に極端な差が見られるのは、No.3 の試料であり、その他の試料の間の差は小さい。又 No.11 の試料では、相転移がシャープでなく、ブロードになっている。

図 4-10 に 0K に外挿した帯磁性率 $\chi(0)$ と構造相転移温度の関係を示す。帯磁性率 $\chi(0)$ と転移温度との目立った相関はなく、No.11 の試料の $\chi(0)$ の値が最も小さい。

ゾンマーフェルト係数 γ と構造転移温度の関係を図 4-11 に示す。2 K-7 K の

4 試料番号の右肩)がある物性値は文献[16]及び落合氏私信による。

温度領域から外挿して求めたゾンマーフェルト係数 γ_{LT} について、No.3 及び No.11 の試料は他の試料比べて 1 割以上小さくなっている。表 4-2 にあるように β_{LT} は No.3 及び No.11 で大きい。10 K 以上の温度領域から外挿して求めたゾンマーフェルト係数 γ_{HT} には、そのような顕著な傾向は認められない。

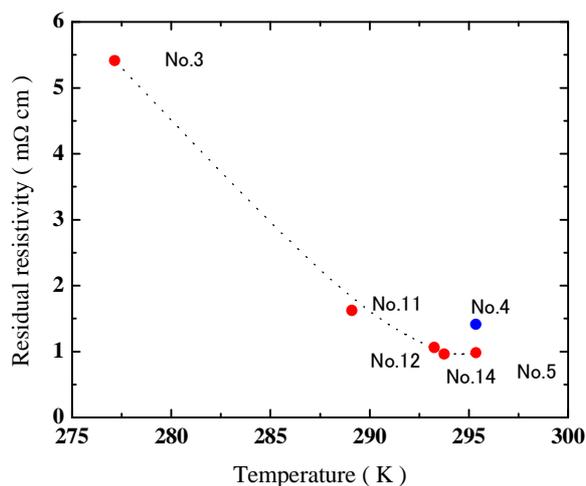


図4-8 各 Yb_4As_3 試料の残留抵抗率と相転移温度の関係。

No.4 のみ転移温度は低温相である菱面体晶相の上限温度。

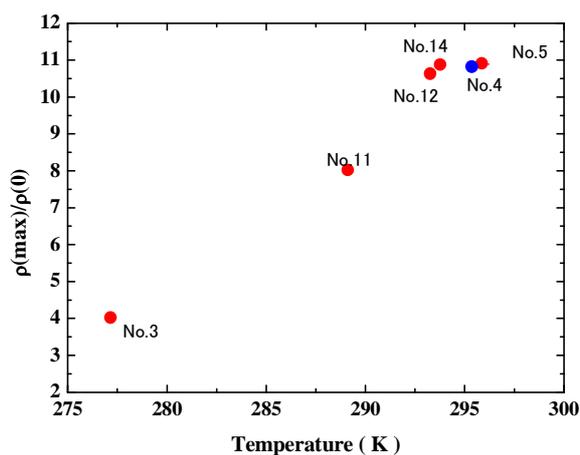


図4-9 各 Yb_4As_3 試料の $\rho(\text{max})$ と $\rho(0)$ の比 $\rho(\text{max})/\rho(0)$ 抵抗と相転移温度の関係。No.4 のみ転移温度は低温相である菱面体晶相の上限温度。

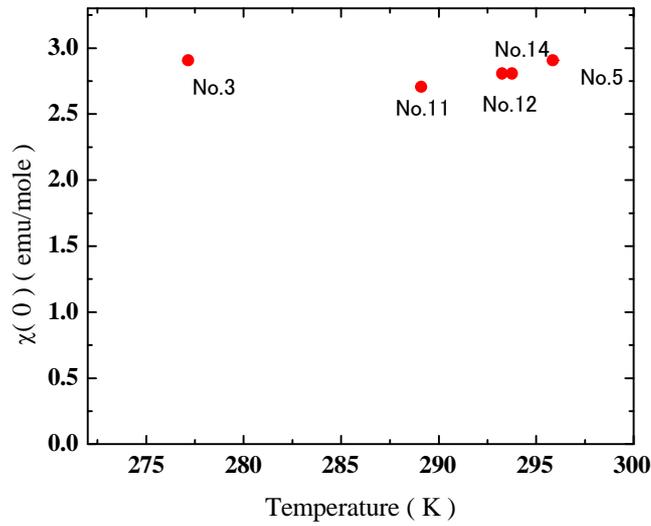


図4-10 各 Yb_4As_3 試料 0 K に外挿した帯磁率と相転移温度の関係。

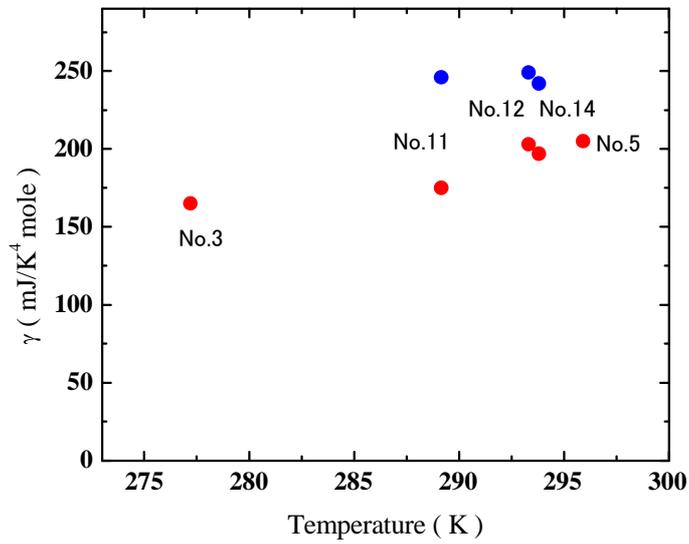


図4-11 各 Yb_4As_3 試料の γ と相転移温度の関係。●が γ_{LT} 青●が γ_{HT} 。

< 試料依存性:As 雰囲気熱処理が及ぼす影響 >

これまでの節で述べたように Yb_4As_3 は半金属であり、その物性には試料依存性が見られる。残留抵抗率が小さく、構造相転移に起因する抵抗率の変化が鋭く、且つ、構造相転移温度の高い、No.5、No.12 及び No.14 が純良な試料であるように思える。しかしながら、その原因がはっきりしない。この節では、その問題について議論する。

図 3-12 のような Yb-As 系の 2 元状態図において、 Yb_4As_3 を示す固相線が化学量論比の所に位置し、垂直な直線であるならば、 Yb_4As_3 の化学量論組成からのずれは考慮に入れる必要がない。しかしながら、現実には、この固相線は、化学量論比からのずれ、あるいは広がりを持つことが多い。希土類とヒ素の一部の化合物では、Anti- Th_3P_4 型構造の負イオンが約 1/8 の割合で抜け、 B_3P_2 型となることが知られている。(例えば Anti- Th_3P_4 型構造の Eu_4As_3 に対して B_3P_2 型構造の Eu_3As_2)したがって、 Yb_4As_3 の完全結晶から As のサイトが欠損している可能性があり、 Yb_4As_3 の試料間の差異もこれによると考えられる。構造相転移温度(電荷秩序—無秩序)の試料依存性について、As の影響を実験により確認するために、転移温度が低い(室温の X 線回折で、立方晶系となる。)多結晶試料及び、抵抗率を測定した試料 No.11 をもちいて As 雰囲気(10^{-3} Torr 程度)での熱処理^{*5}を行い、それぞれ X 線回折または抵抗の測定を行った。多結晶試料の X 線回折の結果を図 4-12 に示す。処理前は、立方晶系と指数付けされるパターン、すなわち、高温相で取りうる結晶系である。一方、処理後は、菱面体晶系として指数付けされるパターン、すなわち、低温相の場合取りうる結晶系である。以上の結果から、As 雰囲気熱処理により Yb_4As_3 の構造構造転移温度が上昇していることが判る。

抵抗率を測定した No.11 の試料の結果を図 4-13 に示す。残念ながら、構造転移を示す抵抗の変化は、よりブロードになっている。この原因は、As の濃度分布にあると考えられ、濃度が均一になるには、処理温度、及び時間が不足していると思われる。しかしながら、相転移温度は、処理前より高くなる傾向が読み取れ(処理前 菱面体晶系の最高温度 287.4 K、立方晶系での最低温度 287.3 K から、処理後 菱面体晶系の最高温度 288.7 K、立方晶系での最低温度 296.2 K 程

*5 処理条件:中程を細くした石英管の一方の端に対象試料の Yb_4As_3 を入れ、もう一方端に As を置き石英管を封入する。 Yb_4As_3 が部分を 500 °C、As の部分が 250 °C ($\sim 10^{-3}$ Torr)になるように横型の電気炉に入れ3週間保持した。この実験に使用した試料の内、多結晶試料は偶発的にできた試料で、例外的に室温で立方晶系の試料である。ここで使用した多結晶試料は表 4-1 に記載していない(poly-3)。

度に変化している。)、図 4-12 の結果を支持している。したがって、試料間の差異の主要原因は化学量論組成からのずれであり、As の少ない試料では相転移温度は低くなると判断される。

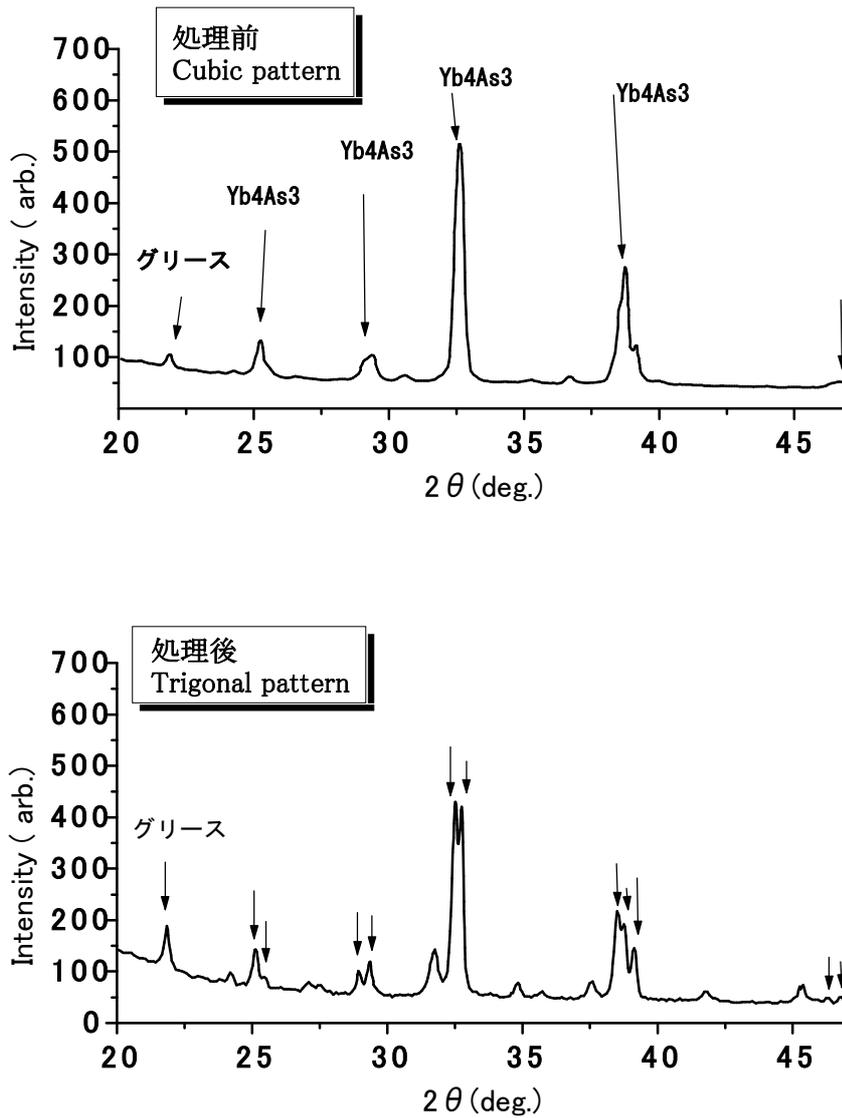


図4-12 Yb₄As₃ 試料(Poly-3)の As 雰囲気処理前後のX線回折図形。

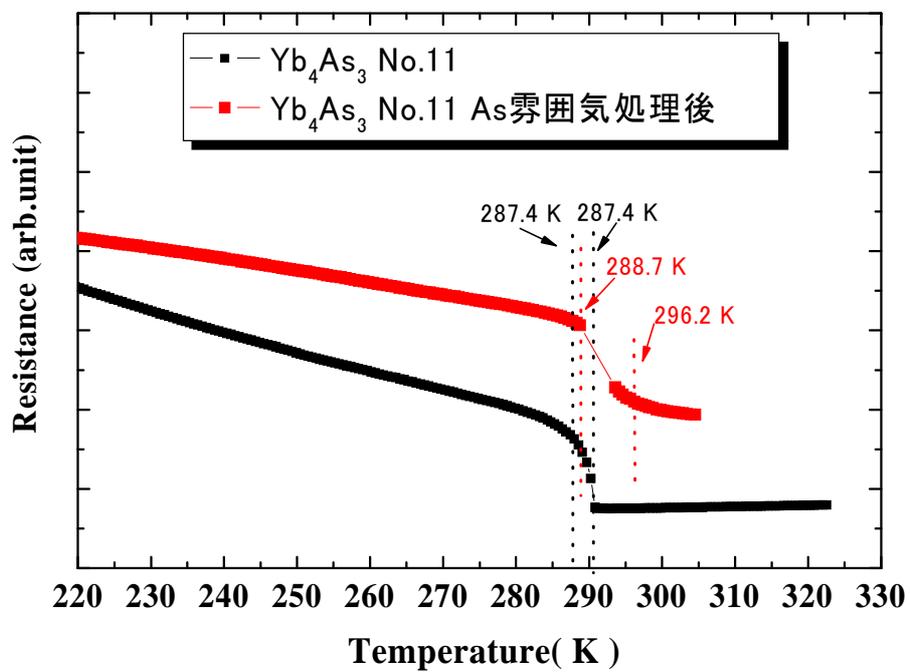


図4-13 Yb₄As₃ 試料 (No. 11) の As 蒸気圧 (10^{-3} Torr) 下での熱処理が構造転移に及ぼす影響。

< 試料依存性関連データー 核四重極共鳴(NQR)の緩和時間から見た試料依存性 >

結晶に局所的な格子欠陥が存在する場合、低温での核スピンー格子緩和時間 T_1 にその影響が見られる。通常、緩和時間は以下の式で表される。

$$M(t) = M_0 (1 - \exp(-t/T_1)) \quad (4-1)$$

T_1 :核スピンー格子の緩和時間

$$\log((M/M_0)-1) = - (t/T_1) \quad (4-2)$$

したがって、 T_1 が一種類の場合、 $\log(M/M_0)-1$ と時間 t をプロットすれば、その傾きから核スピンー格子緩和時間 T_1 が求められる。

Yb_4As_3 の単結晶試料について 4.2K で T_1 ($^{75}\text{As}:I=3/2$ 22MHz) の測定を行った。測定には、試料 No.11 (構造転移温度 291 K、残留抵抗率 1.61 m Ω cm) と試料 No.14 (構造転移温度 294 K、残留抵抗率 0.95 m Ω cm) を用いた。両者ともリカバリーカーブは、単一の直線になっておらず、 T_1 には短いもの(青色で図示)と長いもの(赤色で図示)の2種類がある。この内、短い方の2つの単結晶試料の内、残留抵抗も低く、転移温度も高い方の試料である No.14 の測定結果を図 4-14 に示す。図示していないが No.14 では、No.11 に比べて青色で示す短い T_1 の範囲が狭くなり改善が見られていた。

Yb_4As_3 多結晶試料 (poly-5) の場合の結果を図 4-15 に示す。リカバリーカーブは単一の直線になっており、核スピンー格子の緩和過程は単一である。一般に短い緩和時間 T_1 の原因は、格子欠陥であると言われているが、格子欠陥として不純物を想定した場合、液相の共存する液相ー固相状態で作製された単結晶試料の方に、不純物が多いと考えるのは不自然であり*⁶、むしろ、元素の欠損、すなわちストイキオメトリーからのずれと考えるべきであろう。前述した<試料依存性関連データー As 雰囲気熱処理が及ぼす影響>の実験結果から、構造転移温度は Yb_4As_3 から As が抜けると低くなることが判明している。したがって、短い緩和時間も As の欠損に起因すると考えるべきであろう。残念ながら、化学量論組成からのずれは多結晶試料の方が少ない。又、単結晶試料 No.11 と No.14 を比較した場合、転移温度が高く、残留抵抗の少ない No.14 の方が化学量論組成からのずれは少ない。

*6 その後、青木ら[65]は、3Nと4NのYbを使用して作成した Yb_4Sb_3 と Yb_4As_3 の試料の比較により、ブリッジマン法に比べて液相ー固相状態で長時間放置し単結晶を育成する自己フラックス法は不純物の偏析による高純度化がされやすいことを指摘した。

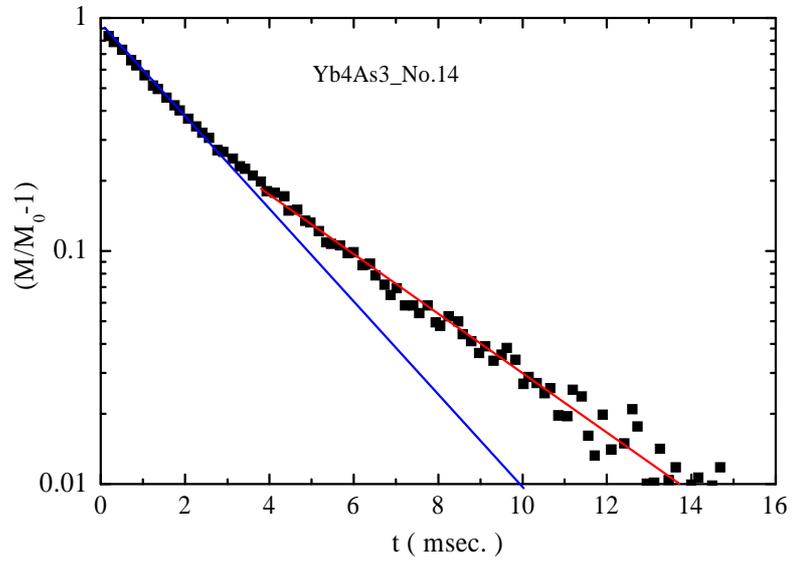


図4-14 Yb₄As₃ No.14 の試料、NQR の緩和時間 T_1 。

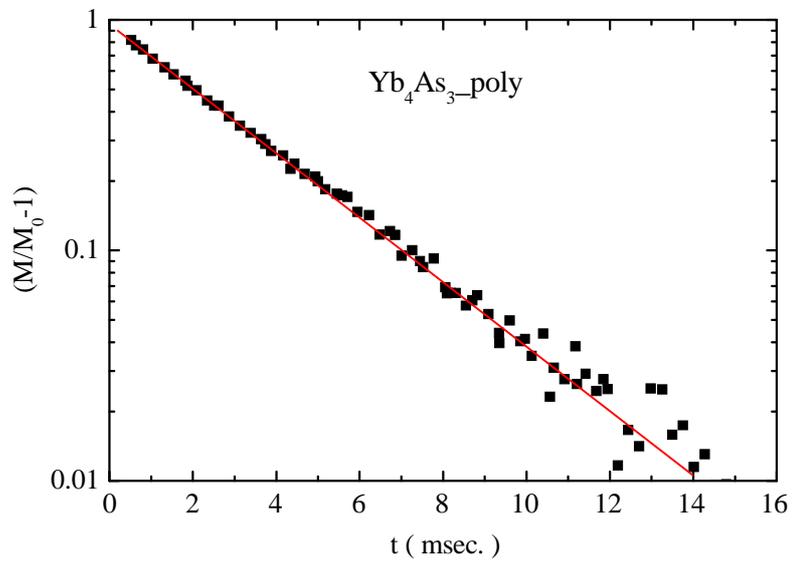


図4-15 Yb₄As₃ 多結晶試料、NQR の緩和時間 T_1 。

< Yb_4As_3 の化学量論組成 (Stoichiometry) からのずれ >

これまで述べてきたように Yb_4As_3 の単結晶は、自己フラックス法により作製した。ここでは、自己フラックス法における化学量論組成からのずれの問題を考察する。< 試料依存性:As 雰囲気熱処理が及ぼす影響 >にて構造転移温度の高い試料ほど Yb_4As_3 の完全結晶から As のサイトが欠損が少ない試料すなわち、 $\text{Yb}_4\text{As}_{3-\delta}$ ($\delta > 0$) の δ が小さい試料試料であることを述べた。< 基本物性の試料依存性 >で述べたことと合わせると、残留抵抗が少なく(あるいは、抵抗率の極大値と残留抵抗率の比 ($\rho(\text{max})/\rho(0)$) が大きく) 構造転移温度の高い試料は $\text{Yb}_4\text{As}_{3-\delta}$ ($\delta > 0$) の δ の小さい試料試料ということになる。しかしながら、 δ が負になること、すなわち、化学量論組成に対して As が過剰な状態になるの存在の可能性が問題となる。ここではこの問題について < 試料依存性関連データー 核四重極共鳴(NQR)の緩和時間から見た試料依存性 >と想定される状態図を元に議論をする。

図 4-16 と図 4-17 に化学量論組成近傍の固相線を拡大した仮想的な二元状態図を示す。両方の状態図において、固相線は $\text{Yb}_4\text{As}_{3-\delta}$ の δ の正負の領域に広がっており、原理的には、化学量論組成に対して As が欠損する場合も、As が過剰に入る場合もあり得る。両者の状態図の本質的な差は、図 4-16 では、固化する温度以下で図の左側の固相線が δ の正の領域にあり、図 4-17 では左側の固相線が δ の正負の領域にまたがっているところにある。これまでの実験結果を考えると、自己フラックス法を用いて試料を作る場合、図 4-16 を想定すと δ は正となる(As が欠損する。)。その場合、試料作製中の僅かな温度差が図の A,B のように δ の僅かな差をもたらす。一方、図 4-17 を想定し、且つ、左側の固相線が、化学量論組成より As が過剰な領域にある温度域では、自己フラックス法を用いて試料を作製した場合に負の値となる(もちろん、この場合も温度領域によっては、 δ は正となる。)。多結晶試料を作製する場合のように、仕込みを化学量論組成比にして作製した場合、図 4-16 を想定する場合には、化学量論組成の試料が得られる(図中の C)が、図 4-17 を想定する場合には、自己フラックス法と同様に、 δ は負の値となる。又、自己フラックス法も化学量論組成比にて作製した場合も、僅かな温度差により、 δ が異なる(図中の A,B)ことになることになるが、重要な点は、図 4-17 を想定、図中の点で示した温度領域では、自己フラックス法も化学量論組成比にて作製した場合も同一温度では同一の δ となる点にある。

< 試料依存性関連データー 核四重極共鳴(NQR)の緩和時間から見た試料依存性 >で議論したように、NQR の緩和時間からは、化学量論組成比にて作製した多結晶試料の方が、格子欠陥が明らかに少ないと考えられる結果となってい

る。したがって、試料作製時の状況は、図 4-16 のようになっているか、あるいは、試料作製時の温度は、図 4-17 の左側の固相線が化学量論組成より As に欠損している領域にあると考えられる。したがって、本研究で使用した単結晶試料は全て化学量論組成から As が欠損した試料であり、その欠損量の差により各種物性の試料依存性が見られると結論される。

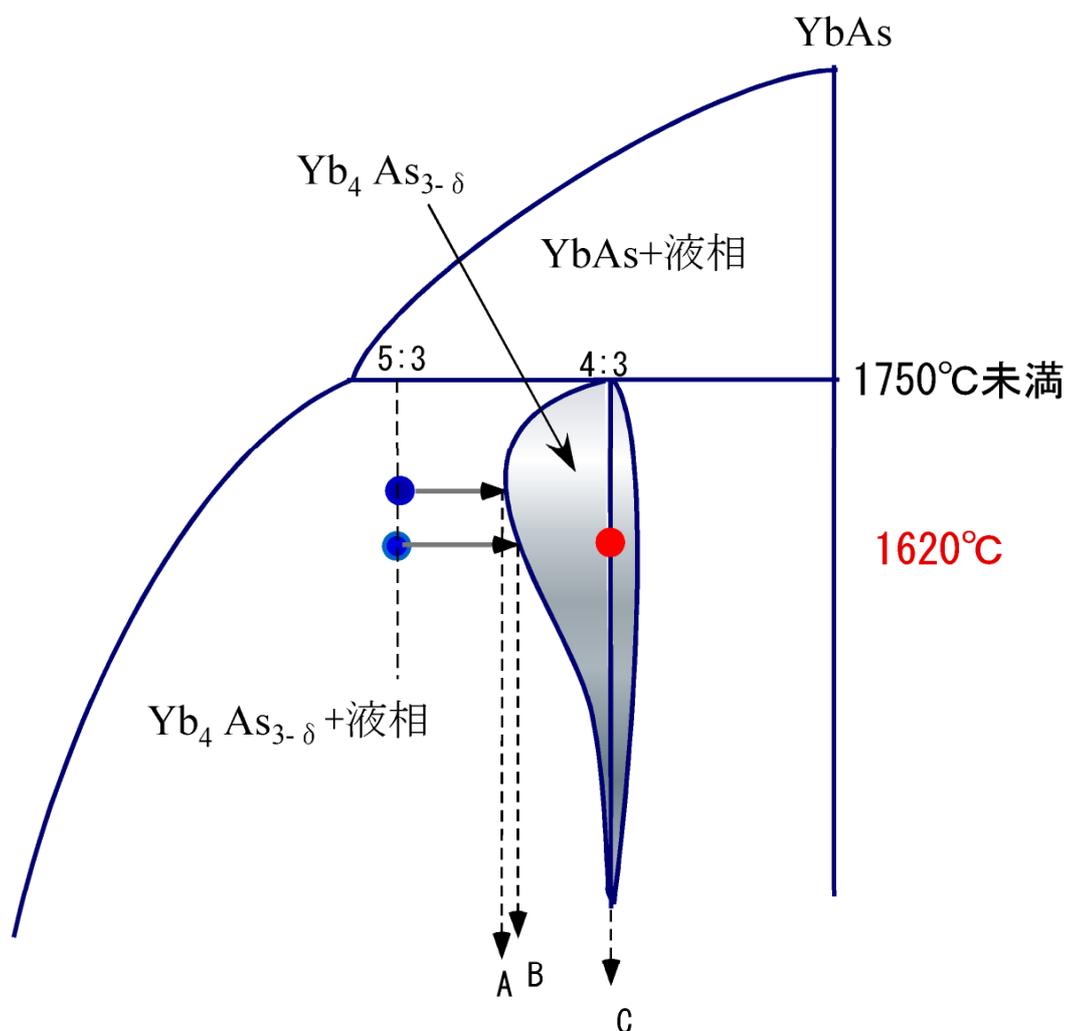


図4-16 Yb₄As₃の想定される2元状態図の化学量論組成近傍の仮定した拡大図その1。Ybの自己フラックス法を用いて試料を作製した場合に組成はA,Bのところとなる。

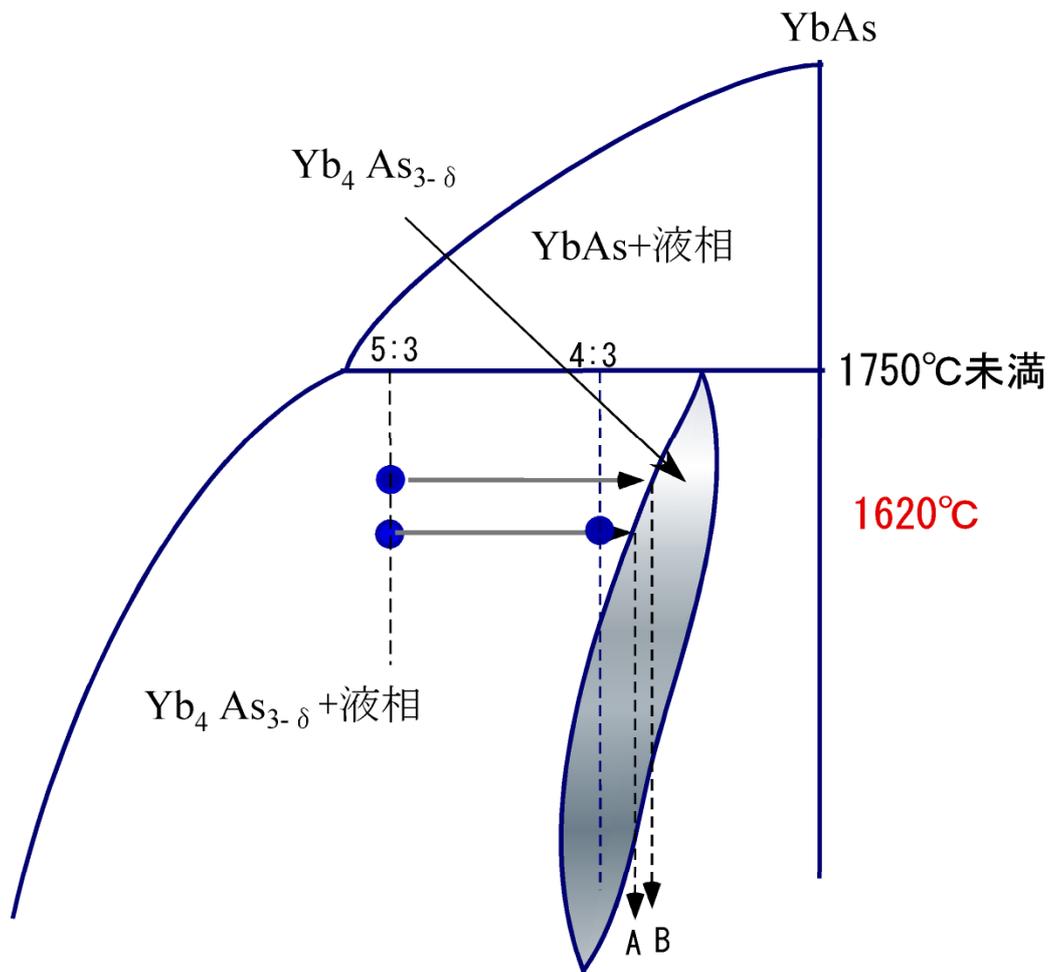


図4-17 Yb₄As₃の想定される2元状態図の化学量論組成近傍の拡大図
 その2。Ybの自己フラックス法を用いて試料を作製した場合に
 組成は A,B のところとなる。この場合Asは化学量論組成より過剰と
 なる。

＜転移温度の試料依存性の起源＞

Eu_4As_3 は、電荷秩序－電荷無秩序転移をし、抵抗率の温度変化が不連続になる温度から求めた転移温度は約 340 K である。低温側は菱面体晶系となり、電荷秩序状態にある。高温側は立方晶系であり、電荷無秩序相は熱的価数揺動状態にあるとされている[66]。 Eu_4As_3 の高温側の空間群は $\bar{I}43d$ に属し、その結晶構造は anti- Th_3P_4 である。同一結晶構造を持つ Yb_4As_3 と Sm_4Bi_3 も、電荷秩序－電荷無秩序転移をする物質であり、高温側で立方晶系、低温側で菱面体晶系となる。低温側では電荷秩序状態にあり、高温側では直接的な証拠はないものの熱的価数揺動状態にあると考えられている[16]。これらの物質はいずれもキャリア数の少ない物質であり、これらの物質で電荷秩序が出現する理由は、キャリア数が少ないために、スクリーニング効果が弱く 4f 間のクーロン相互作用が大きく働くためと考えられている。逆にスクリーニング効果が強く、トンネリングにより価数揺動する物質では電荷秩序は起こりにくいと考えられている[67]。

結晶の構造相転移は熱力学的には、高温相と低温相の自由エネルギー (F_{high} , F_{low}) が等しくなる温度で決まる。ここで

$$F_{high} = F_{low} : \quad F = U - TS \quad (4-4)$$

F : ヘルムホルツの自由エネルギー

U : 内部エネルギー

T : 温度

S : エントロピー

一方、高温相と低温相の自由エネルギーの差は

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (4-5)$$

で与えられる。したがって転移温度は $\Delta F = 0$ から

$$T = \Delta U / \Delta S \quad (4-6)$$

で与えられる。構造相転移温度の試料依存性において、エントロピーの差と内部エネルギーの差とどちらが支配的な要因であるのかを次に問題として取り上げる。

Eu_4As_3 の Verwey 転移と同様に[66]、高温相と低温相のエントロピー差が、 Yb_4As_3 中の Yb^{3+} イオンと Yb^{2+} イオンの配列の変化によりエントロピー差がきまると考えると、それは以下の値となる。

$$S = k_B / T \ln \frac{(4N)!}{(3N)!N!} = 18.7 \text{ J/(mole K)} \quad (4-7)$$

この値は、 $\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$ 比を 3 と仮定した場合の式である。この配列エントロピーは、

転移温度の低い試料すなわち Yb^{3+} が少ない試料では、エントロピーが若干小さくなり、むしろ、相転移温度をわずかに高める方向に寄与する。これは、現実とは逆の方向への寄与である。したがって、転移温度の試料依存性は高温相と低温相の内部エネルギー差の試料依存性によっていると考えられる。

上述したように、As の空孔の増加は Yb^{3+} の割合の減少をもたらすと考えられる。 Yb_4As_3 の各試料の構造相転移温度と相転移温度付近のホール係数の関係を図 4-18 に示す。又、260 K におけるホール係数、転移温度の 90% 温度のホール係数と構造相転移温度の関係を図 4-19 に示す。相転移温度の高い試料ほどホール係数が大きい傾向を持つ。したがって、キャリア濃度が高くなり、クーロン力へのスクリーニング効果が増加するにつれて、高温相と低温相の内部エネルギー差は低下し、相転移温度が低下すると考えられる。

しかしながら、4-7 式で求められる配列エントロピーは正しくない可能性がある。良質であり、且つ抵抗で見た相転移のシャープな試料である試料 No.12 を用いて筆者[64]らは 10-320 K の範囲で Yb_4As_3 比熱の測定を行った。比熱の測定に AC カロリーメータを使用し、断熱法による低温領域(2-30 K)の比熱の値と比較し、絶対値を求めた。得られた測定結果を図 4-20 上方に示す。比熱は構造相転移温度に対応する温度 $T_{\text{co}}=293$ K に鋭いピークを持つ。又、ピークの幅は 1K 未満であり、これは、試料の均一性が良好であることを示している。図 4-20 下方にエントロピー変化を示す。相転移温度でのエントロピー変化は $0.3\text{J}/(\text{K mole})$ であり、4-7 式で求めたエントロピーに比べると小さい。この結果を正しいとするならば、高温側の立方相(電荷無秩序相)に、short range の電荷秩序が残っている可能性がある。その場合、転移温度の試料依存性に関する上記議論は適切でない。

帯磁率にも、弱い試料依存性が表れる。例えば、図 4-5 に示したように電荷秩序-無秩序転移の温度 (T_{co}) が低めの試料 No.11 ($T_{\text{co}}=291$ K) は、試料 No.12 ($T_{\text{co}}=293$ K)、や試料 No.14 ($T_{\text{co}}=294$ K) に比べて、逆帯磁率の温度変化から求められた Yb^{3+} の割合は、数% 少ない。白川ら[67]は、 Yb_4As_3 における $\text{Yb}4f$ レベルと As の P バンドとは、補償関係にあり、As を Sb や Se で置換すると帯磁率の減少とキャリア数の増加をもたらすことを指摘している。 Yb_4As_3 の試料依存性も転移近傍では定性的には、同様に理解される。すなわち、As の空孔増加により本来 P バンドに供給されるべき電子の割合が減り、 Yb^{3+} の割合の減少をもたらすと考えられる。

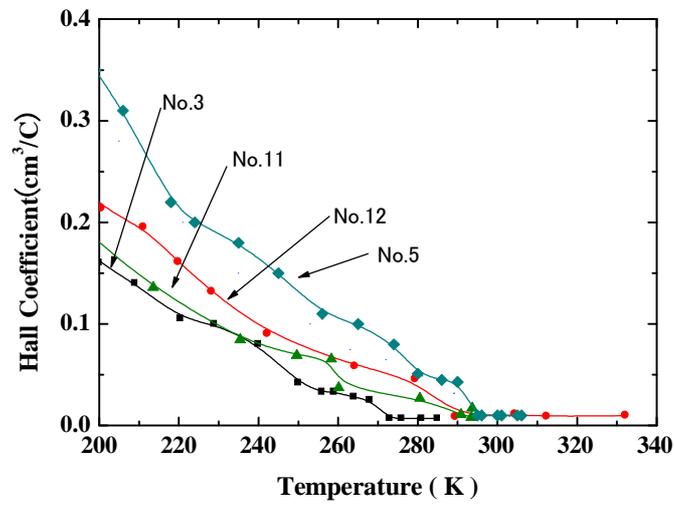


図4-18 各種 Yb_4As_3 のホール係数の温度依存性。電荷秩序-無秩序相転移温度近傍。

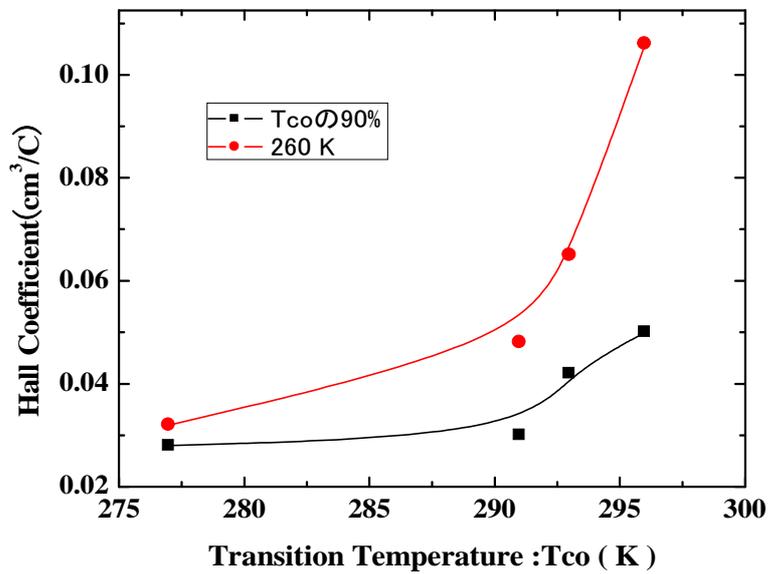


図4-19 相転移温度以下、その近傍のホール係数。

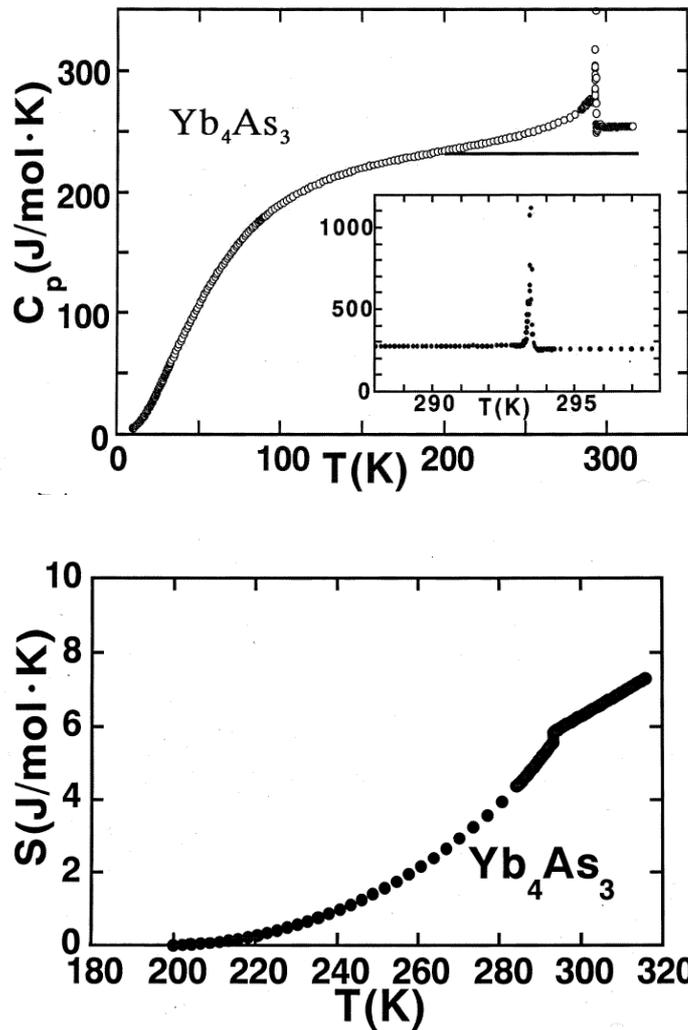


図4-20 Yb_4As_3 (No.12)の転移温度領域を含む比熱測定結果とそのエントロピー [62]。

< Yb_4As_3 各試料の Wilson 比、Kadowaki プロット >

幾つかの Yb 系の重い電子系物質とともに、 Yb_4As_3 の $\chi(0)$ とゾンマーフェルト係数 γ_{LT} をプロットしたものを図 4-21 に示す。1-6 式で表される $\chi(0)/\gamma$ の比は、Wilson ratio と呼ばれている。Yb³⁺ の場合、 $g_j=6/7$, $J=7/2$ となり、図 4-21 中の赤線となる。図にはこれまで報告されている金属的重い電子系物質も同時に示されている。YbCuAl や YbCu₂Al₂ などの場合、 $\chi(0)/\gamma$ の値は、ほぼ Wilson 比に等しい。 Yb_4As_3 の場合も $\chi(0)/\gamma$ の比は、 $\chi(0)$ に大きい方に僅かにずれるものの、Wilson 比を示す直線近くに位置する。

一方重い電子系物質の低温度領域での抵抗率の温度変化は、1-7 式に見られるように温度 T^2 に比例しその係数 A と γ の比もほぼ一定なる[11]。これらの A と γ の関係をプロットしたものは Kadowaki プロットとして知られている。図 4-22 に幾つかの重い電子系物質と共に、 Yb_4As_3 の試料についてプロットしたものを示す。 Yb_4As_3 は、 A の値が大きい方にずれるものの、残留抵抗が小さく、転移温度の高い試料 (No.5,12,14) では、この関係をほぼ満足する。残留抵抗の高い試料 (No.3,11) では、この直線からずれる傾向が顕著となる。

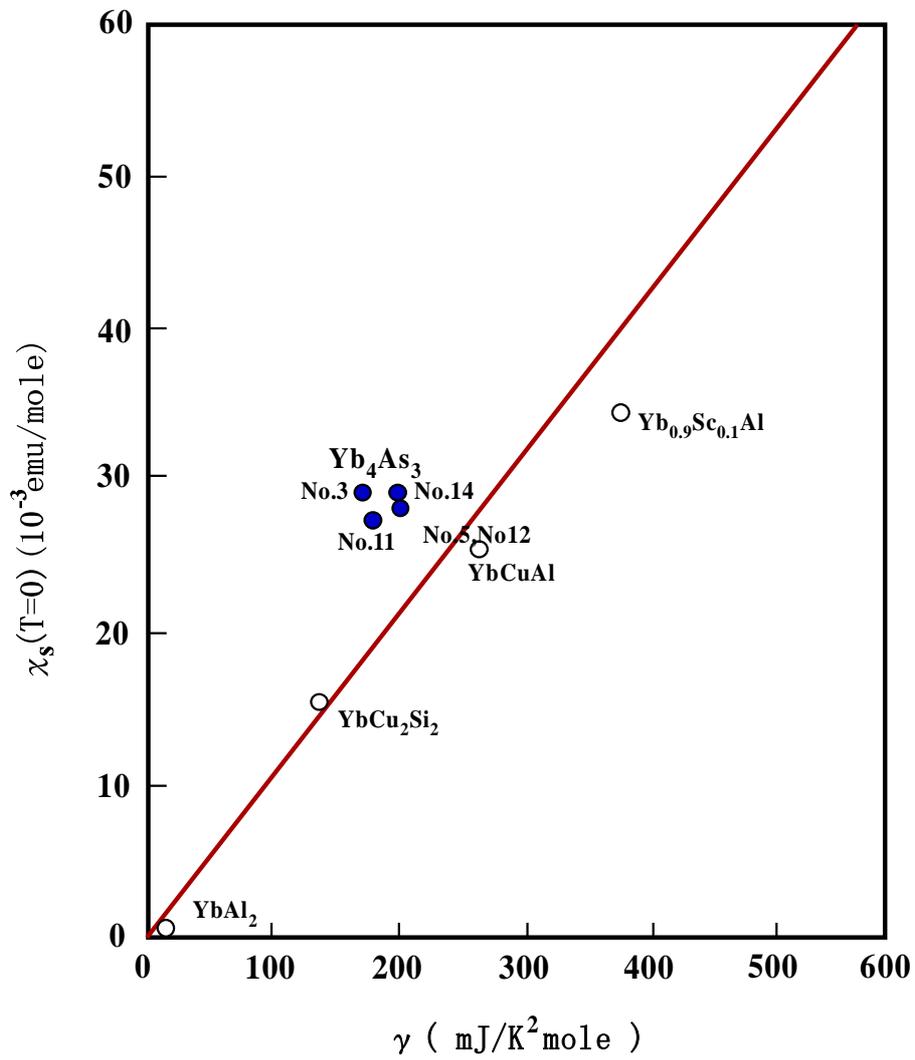


図4-21 幾つかの Yb 系 heavy fermion 物質と Yb₄As₃ の $\chi(0)$ と γ_{LT} の関係。
 図中の赤線はWillson比、Yb₄As₃ の γ_{LT} の値は、2-7K から外挿して
 求めた値。 γ_{HT} の場合だと、ほとんど線上になる。

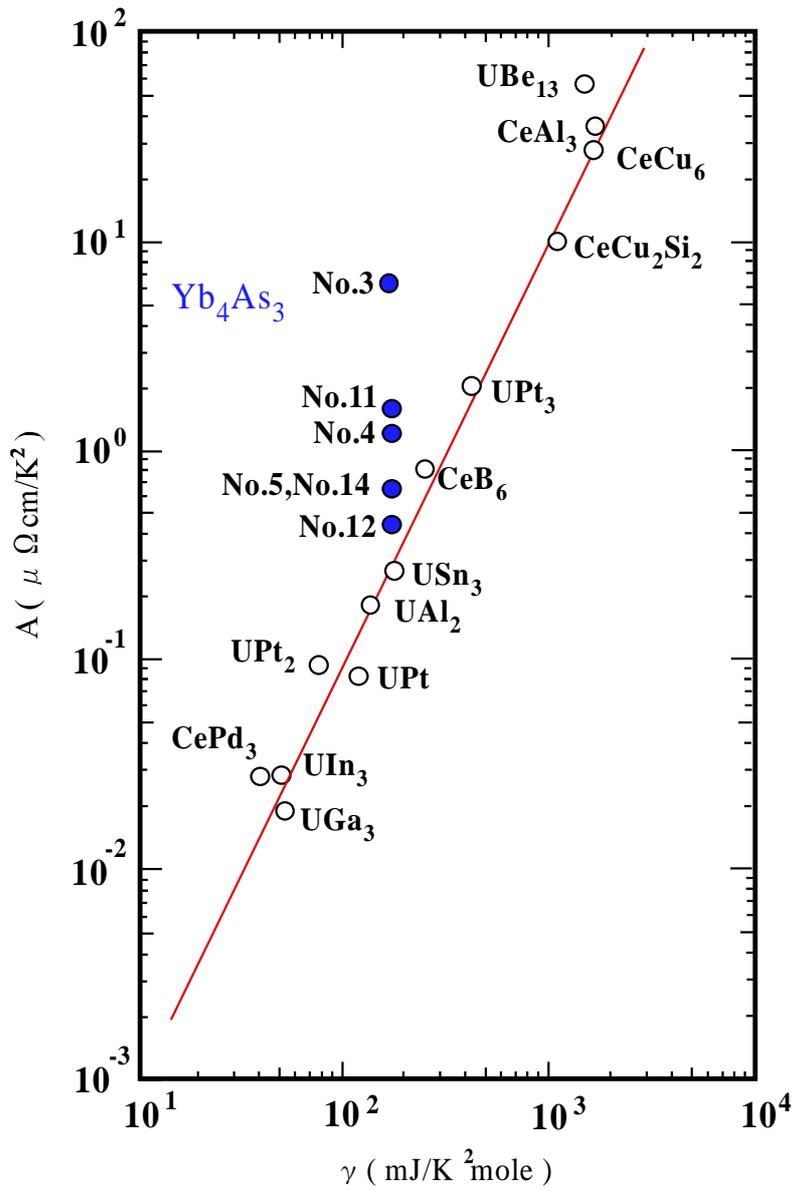


図4-22 幾つかの heavy fermion 物質と Yb_4As_3 を Kadowaki プロットしたもの。

< 試料依存性のまとめ >

1. 試料依存性の主原因は化学量論組成からのずれであり、単結晶において As は欠損している。As の少ない試料では転移温度は低くなる。転移温度の低い試料ほど、残留抵抗が大きくなる。あるいは抵抗率の極大値と残留抵抗率の比 ($\rho(\max)/\rho(0)$) が小さくなる。

→ 残留抵抗率よりも $\rho(\max)/\rho(0)$ の方が試料良否の判断になりやすい。

2. 今回、調査した単結晶の内、良質なのは、No.5[16]及び No.12、No.14 である。この時、残留抵抗率は 1 m Ω cm 前後であり、 γ_{LT} は約 200 mJ/(K² mole) である。 γ_{HT} は約 250 mJ/(K² mole) であり、 γ_{LT} に比べて試料依存性は小さい。

3. 良質でない、すなわち As の欠損の多い単結晶の場合に残留抵抗率は大きくなり、著しい場合 5 m Ω cm 程度となるが、むしろ、例外的な試料である。又、相転移温度は 273K、 γ_{LT} は約 160 mJ/(K² mole) 程度まで小さくなる。

→ 2 と 3 から、文献[16]の試料は、現状の作製手段においては良質な試料と判断される。化学量論組成からのずれの小さな試料の方が大きな γ_{LT} を持つことから、Yb₄As₃ における比較的大きな γ_{LT} = 160-200 mJ/(K² mole) は不純物や空孔などの格子欠陥ではなく、この化合物の本質的な性質であると判断される。

4. Yb₄As₃ における比熱の C/T と T^2 の関係は、 T^2 が 50 K² ~ 300 K² (7.1-17.3 K) の範囲では、ほぼ直線になる。外挿して求めた γ_{HT} = 240-250 mJ/(K² mole) であり、大きな試料依存性はない。 T^2 が 50K² 以下の温度範囲で傾きは変わり、より急勾配になる。この温度範囲から外挿して求めた γ_{LT} = 175-203 mJ/(K² mole) は試料依存性が大きく、構造転移温度の低い試料 No.11 の γ_{LT} 値が小さい。

5. 比較的良好な Yb₄As₃ 単結晶試料(No.14)でも、化学量論組成からのずれが存在する。NQR の緩和時間を見た場合、ストイキオメリーのずれが少ないのは、むしろ多結晶試料である。

6. Yb₄As₃ 単結晶試料の $\chi(0)/\gamma$ 比(Wilson 比)は、重い電子系で見られる関係をほぼ満たす。Kadowaki プロットにおける A/γ は、化学量論組成に近い良質な試料のみ満たし、残留抵抗の大きい試料では大きくずれる。

4-2 Yb₄As₃ の核四重極共鳴(NQR)の測定

帯磁率は、10K-20 K の温度範囲でほぼ一定になり、それより低温側で上昇する。この低温側の上昇は Yb₄As₃ の不純物に起因すると考えられていた。

< NQR の測定: 0.4 K ~ 約 200 K >

Yb₄As₃ の ⁷⁵As の NQR 緩和時間の測定を行なった。測定対象の Yb₄As₃ 試料は、多結晶試料、試料 No.11、試料 No.14 を用いた。上述したように 4.2 K で NQR 信号のリカバリーカーブがシングル exponential であり、緩和時間 T_1 が一種類であったのは、多結晶試料のみであった。以下の NQR のデータは多結晶試料において測定されたものである。

シグナルは 22MHz 近傍で観察された。図 4-23 に得られたスペクトルを示す。スペクトルは Lorentzian に近く、シャープであり、長い裾を低周波数側、高周波数側に持ち、その半値幅は 0.4MHz であり、2 K までは特徴的な変化は見られない。

核緩和時間 T_1 の温度依存性を図 4-24 に示す。30 K 以上の高温側で、温度上昇に伴い $1/T_1$ は減少する。約 10 K-20 K の温度範囲で、温度低下に伴い $1/T_1$ は減少し、4 K 以下で、温度に依らずほぼ一定の値になる。更に 1 K 以下の低温では、 $1/T_1$ は上昇に転ずる。ただし、この温度領域での緩和時間は 2 種類観測された。

図 4-25 に $1/T_1 T$ の温度依存性を示す。通常の重い電子系で見られる $T_1 T$ = 一定 (Korringa の関係[21]) の温度範囲は 7-20 K と狭く、 $1/T_1 T$ は 7K 以下で上昇している。図 4-24 や 4-25 で示されるこれらの結果は、これまで報告されてきた帯磁率の低温側での上昇が、本質的なものであり、不純物などの格子欠陥起源でないことを示している。

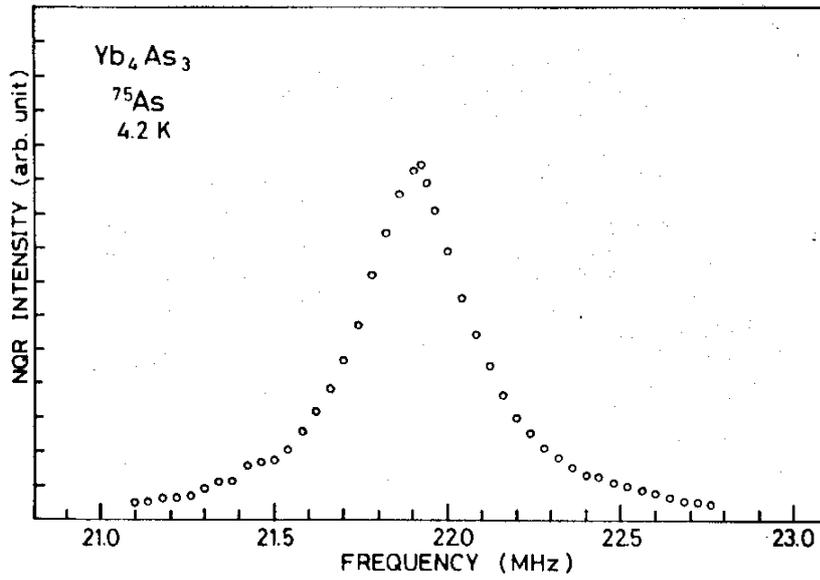


図4-23 Yb₄As₃ 多結晶試料 ⁷⁵As NQR スペクトル 4.2 K。

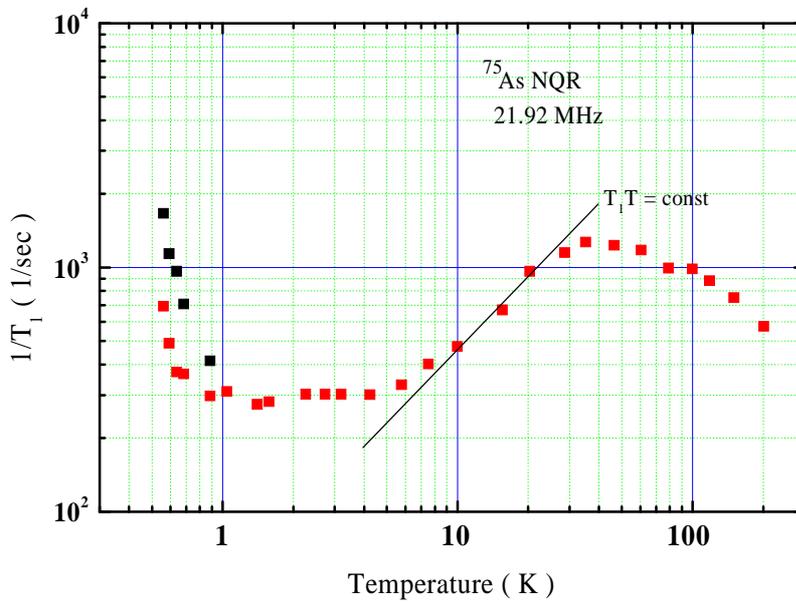


図4-24 Yb₄As₃ 多結晶試料 $1/T_1$ の温度変化。

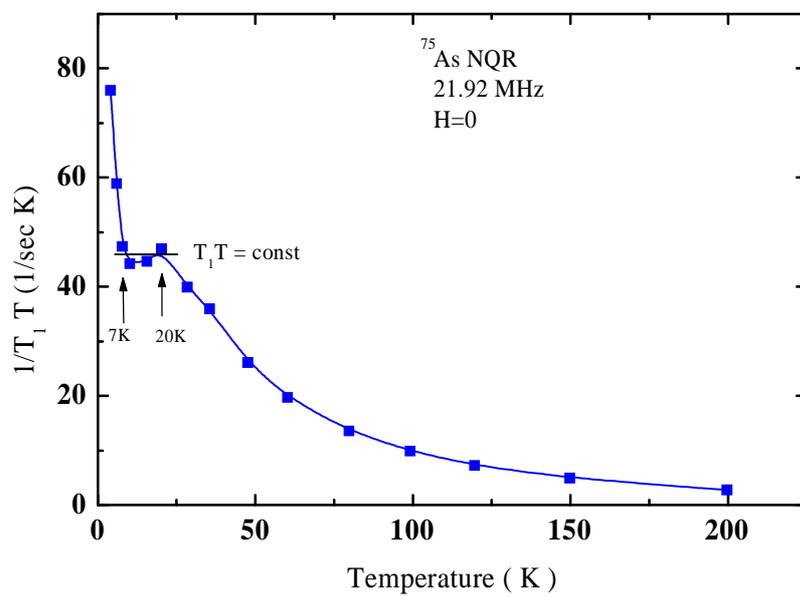


図4-25 Yb₄As₃ 多結晶試料 1/T₁T の温度変化。

4-3 Yb₄As₃ の磁場中比熱

帯磁率の測定結果から求めた、Yb₄As₃ の常磁性キュリー温度(θ_p)は-60 K であり、近藤温度は比較的高い。外部磁場を印加した場合、その磁場は近藤シングレットを壊す方向に働くが、Yb₄As₃ の場合 θ_p が大きいため数 T 程度の磁場がゾンマーフェルト係数 γ に与える影響は極めて少ないと考えていた。

No.6 及び No.11 の磁場中比熱の測定結果を図 4-26 及び図 4-27 に示す。縦軸は C/T 、横軸は T^2 である。試料 No.6 (図 4-26) では、磁場、0 T、3 T、6 T、10 T で測定した。0 T の C/T がほぼ直線的に変化し $\gamma_{LT} = 160 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mole})$ であるのに比べ、3 T で C/T は変化しており、 $T^2 = 5 \text{ K}^2$ 近傍で上に凸の形が見られる。6 T、10 T では、この傾向はより顕著になり、低温側で C/T は小さくなる。これらの傾向をより詳細に見たものが、No.11 の測定である。僅か 1 T、2 T で C/T は上向きになる傾向が見られ、3 T で上に凸の形が見られ、磁場が増加するにつれてその傾向は顕著になる。

より広い温度範囲の場合については、図 4-28、図 4-29 に示す。10 K(100 K²) 以上の温度範囲では、比熱の磁場依存は見られずほぼ一定の値を示している。

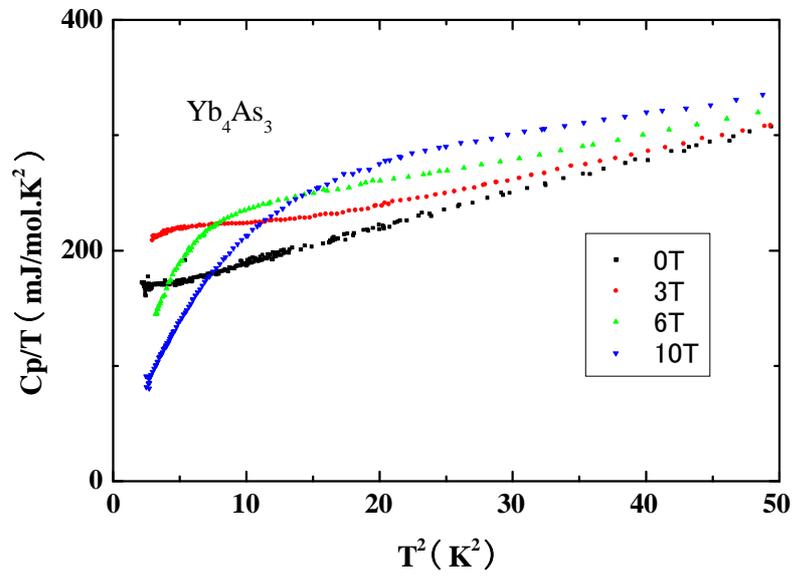


図4-26 Yb₄As₃ の磁場中比熱の測定結果（試料 No.6）。

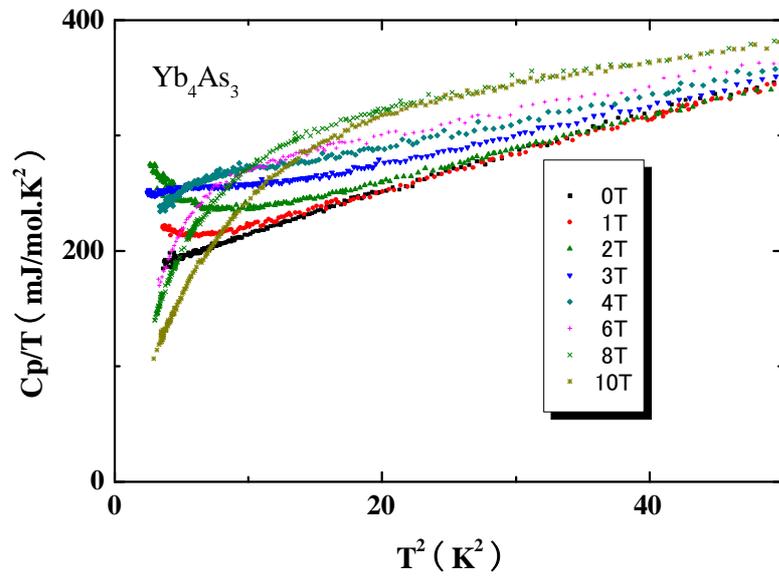


図4-27 Yb₄As₃ の磁場中比熱の測定結果（試料 No.11）。

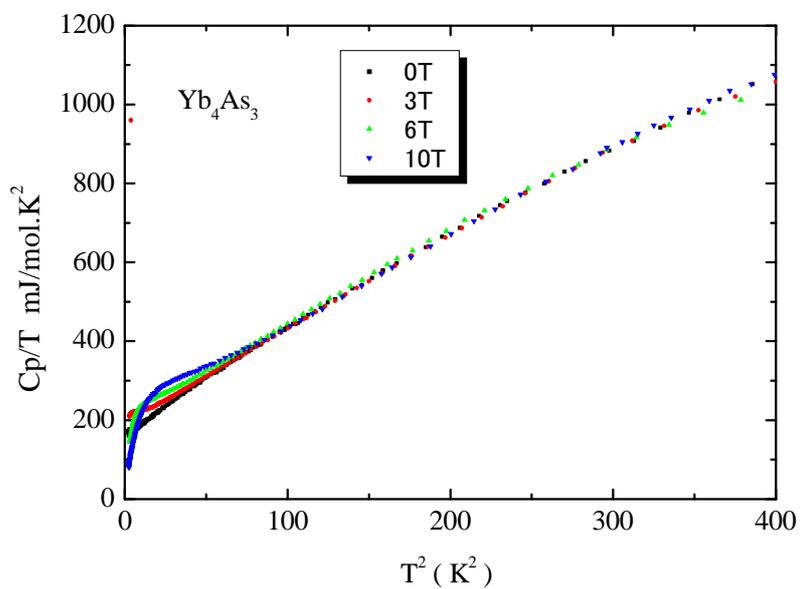


図4-28 Yb_4As_3 の磁場中比熱の測定結果（広い温度範囲, 試料 No.6）。

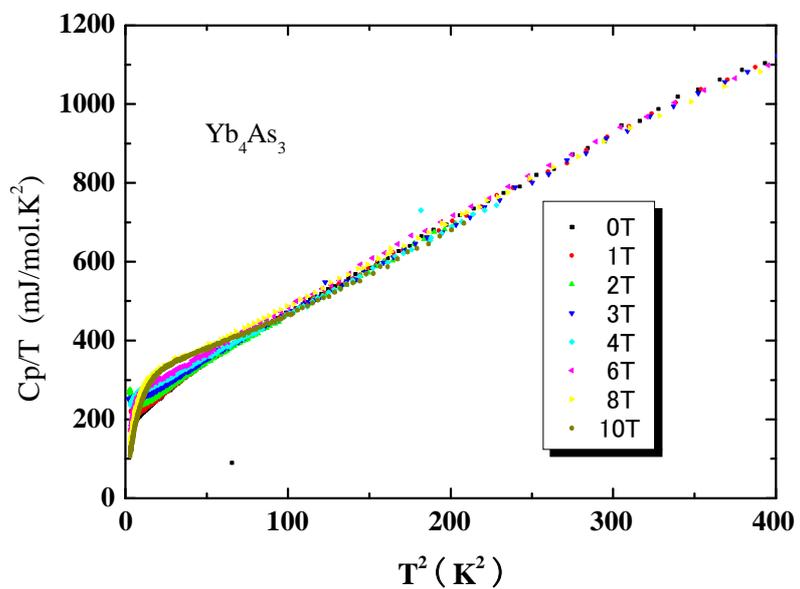


図4-29 Yb_4As_3 の磁場中比熱の測定結果（広い温度範囲, 試料 No.11）。

4-4 $\text{Yb}_4\text{As}_{3-x}\text{Sb}_x$ 及び $\text{Yb}_4\text{As}_{3-x}\text{P}_x$ の比熱

< Yb_4As_3 の混晶系 : $\text{Yb}_4\text{As}_{3-x}\text{Sb}_x$: $X=0.36$ >

図 4-30 に多結晶試料 $\text{Yb}_4\text{As}_{3-x}\text{Sb}_x$ の格子定数を示す。この格子定数の変化は、端物質である Yb_4As_3 の Yb の平均価数が +2.25 であり、 Yb_4Sb_3 の平均価数が +2.1 であることから両者の格子定数の値を直線で結んだ線、すなわち Vegard's law に従わないことも予想したが、予想に反して限られた組成範囲内ではあるもののほぼ従う変化を示す。始めに、多結晶試料 $\text{Yb}_4\text{As}_{3-x}\text{Sb}_x$ を用いて比熱等の測定を行った。図 4-31 にその結果を示す。 Yb_2O_3 の混入が 3% 程度認められた。低温側で赤丸で囲った大きなピークを持ち、 Yb_2O_3 の存在がゾンマーフェルト係数 γ の決定に悪影響を及ぼしている。又、焼結の問題により、残留抵抗が大きくなっていたために、その後、単結晶試料を作製して再測定を行った。

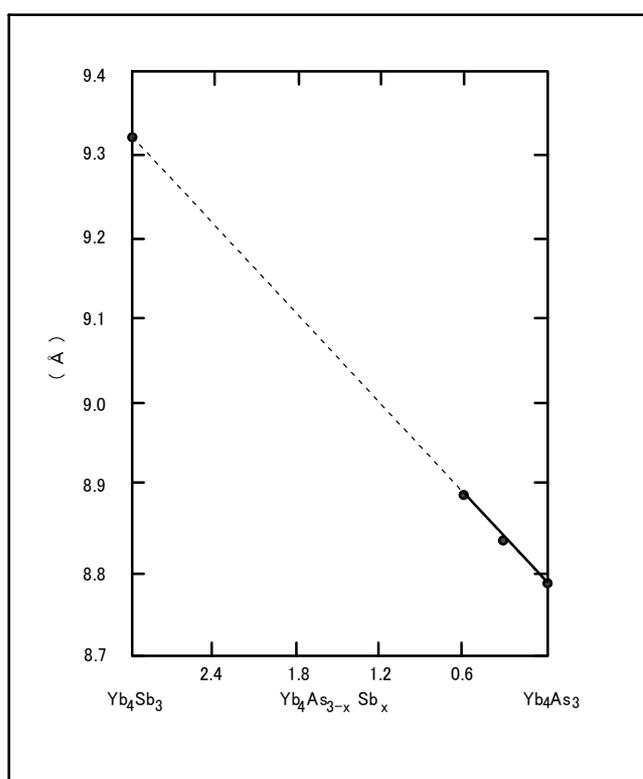


図 4-30 $\text{Yb}_4\text{As}_{3-x}\text{Sb}_x$ の格子定数。

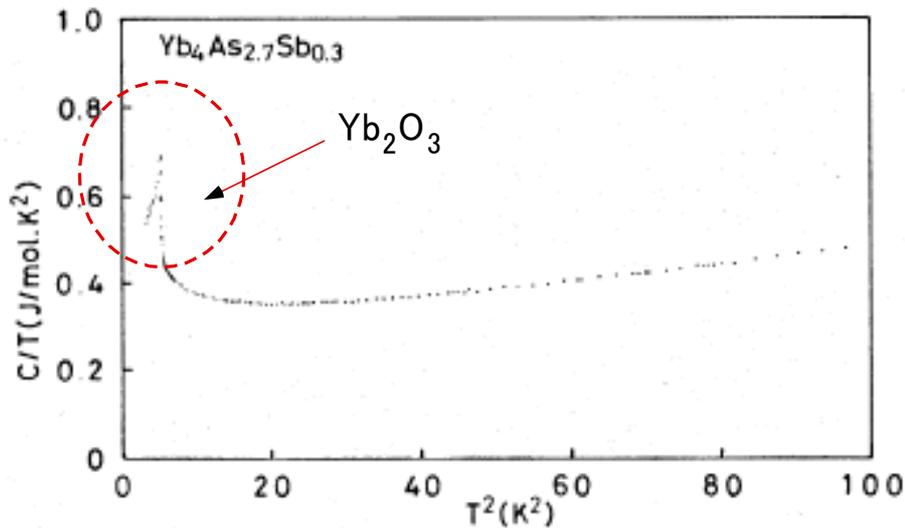


Fig. 5. C/T vs. T^2 plot for $\text{Yb}_4\text{As}_{2.7}\text{Sb}_{0.3}$.

図4-31 $\text{Yb}_4\text{As}_{2.7}\text{Sb}_{0.3}$ の多結晶試料の比熱 C/T の sT^2 依存性。

単結晶試料の $\text{Yb}_4\text{As}_{3-x}\text{Sb}_x$ は Yb_4As_3 と同様に Yb の液相を用いた自己フラックス法で作られる。そのために、仕込み量から Sb の量を推定することは困難である。そこで、得られた単結晶試料の格子定数と Vegard's law(図 4-30)から $\text{Yb}_4\text{As}_{3-x}\text{Sb}_x$ の Sb 割合を決定した。その時、得られた単結晶試料の格子定数は、 8.851 \AA であった。

図 4-32 に $\text{Yb}_4\text{As}_{3-x}\text{Sb}_x$ ($X=0.36$)の帯磁率の測定結果を、 Yb_4As_3 及び Yb_4Sb_3 Yb_4Bi_3 の結果と共に示す。全体的な傾向は似ているものの、 Yb_4As_3 に比べて $\text{Yb}_4\text{As}_{3-x}\text{Sb}_x$ ($X=0.36$)の帯磁率は、ほとんど全温度範囲で少し小さくなる。一方、転移温度は 288K から 231K まで下がる。図 4-33 に $\text{Yb}_4\text{As}_{3-x}\text{Sb}_x$ ($X=0.36$)の抵抗率の温度依存性の測定結果を、 Yb_4As_3 (試料 No.11)の結果と共に示す。As を 12%Sb で置換した結果、全体的に抵抗率は低下し、温度変化も、極端に少なくなっている。構造転移を示す抵抗の急激な変化も、 Yb_4As_3 に比べて、少しブロードになっている。

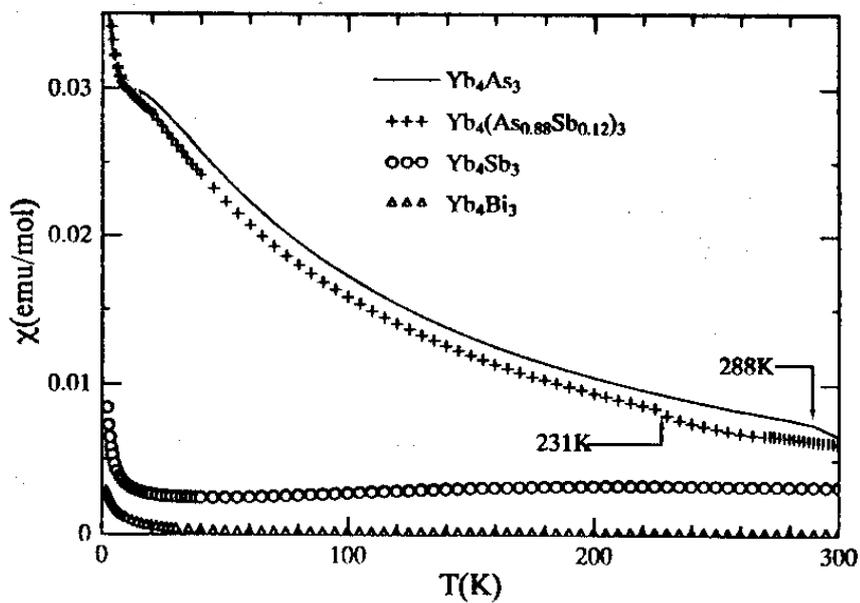


図4-32 $\text{Yb}_4\text{As}_{2.64}\text{Sb}_{0.36}$ の帯磁率の温度依存性。
 (比較のため Yb_4As_3 及び Yb_4Sb_3 Yb_4ABi_3 も図中に示した。)

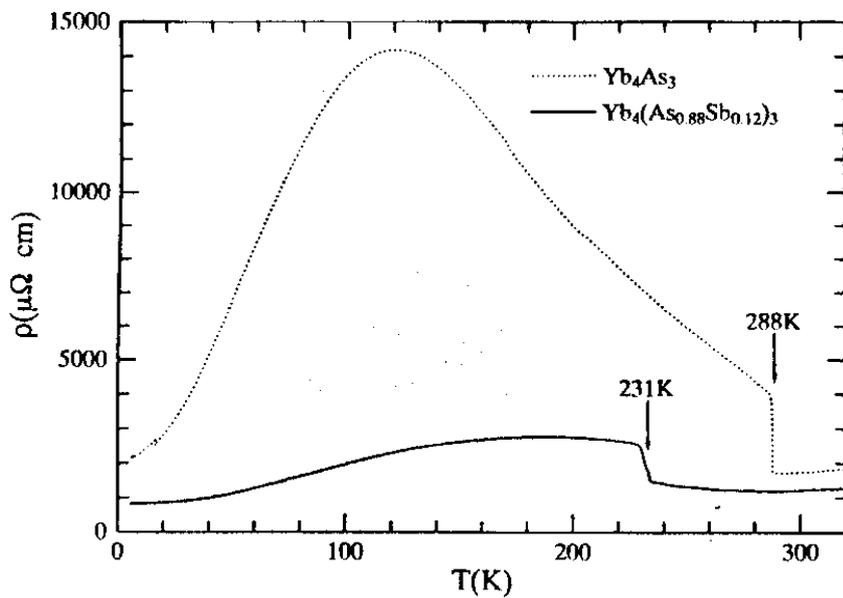


図4-33 $\text{Yb}_4\text{As}_{2.64}\text{Sb}_{0.36}$ の抵抗率。
 (比較のため Yb_4As_3 Sample No.11、も図中に示した。)

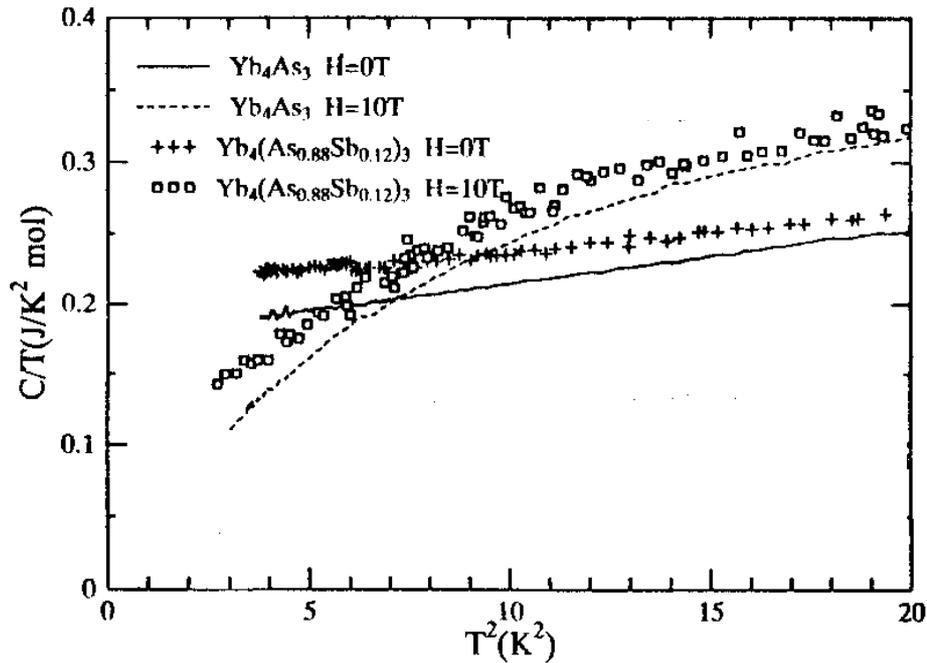


図4-34 Yb₄As_{2.64}Sb_{0.36} の比熱と磁場中比熱。
(比較のため Yb₄As₃ 試料 No.11 も図中に示した。)

図 4-34 に Yb₄As_{3-x}Sb_x (X=0.36) の比熱測定の結果を、Yb₄As₃ (試料 No.11) の結果と共に示す。磁場の無い場合、C/T の T² 依存性は直線になる。又、10T の磁場下では、両者ともに上に凸の温度依存性となる。Yb₄As_{3-x}Sb_x (X=0.36) のゾンマーフェルト係数 γ_{LT} の値 (Yb₄As₃ の γ_{LT} とほぼ同一の温度範囲から外挿したために γ_{LT} と表記した。) は、Yb₄As₃ に比べて大きく見えるが、Yb₄As₃ の γ_{LT} が 160-200mJ/(K² mole) の範囲であることを考慮した場合、同等もしくは、僅かに増加している程度である。表 4-3 に Yb₄As₃ の典型的 (転移温度が高く、残留抵抗も少ない) な試料 No.12, No.14 及び、Yb₄As_{3-x}Sb_x (X=0.36) の幾つかの物性を示す。Sb 置換による残留抵抗及び γ_{LT} の変化は小さい。

表4-3 Yb₄As₃ の良質（転移温度が高く、残留抵抗も少ない）な試料 No.12, No.14
 及び、Yb₄As_{2.64}Sb_{0.36} との比較。構造転移温度が低下し、抵抗の温度変化が小さくなったが、残留抵抗率に大きな変化はない。

| | 構造転移温度(K) 抵抗の測定により決定 | 残留抵抗(mΩcm) | γ _{LT} (mJ/K ² mole) |
|---|-------------------------|------------|--|
| Yb ₄ As ₃ (No.14) | 294 | 0.95 | 197 |
| Yb ₄ As ₃ (No.12) | 293 | 1.05 | 203 |
| Yb ₄ As _{2.64} Sb _{0.36} | 231 | 0.9 | 210 |

< Yb_4As_3 の混晶系 : $Yb_4As_{3-x}P_x: X=0.3$ >*7

得られた多結晶試料の格子定数は 8.784 Å である。この時、格子定数の変化率は As を Sb に置き換えた場合の変化率に比べて小さい。

図 4-35 に帯磁率温度依存性の測定結果をしめす。多結晶試料のためか、 Yb_4As_3 で見られる、4 K-7 K の間で帯磁率がフラットになる傾向は認められない。又、広い温度領域で、帯磁率は、ほぼ同じ、もしくは、若干大きくなる傾向を示す。逆帯磁率の温度依存性から計算した Yb^{3+} の割合は、 Yb_4As_3 に比べて 4% 増加している。しかしながら Yb_4As_3 の試料依存性を考慮した場合、低温側以外はほぼ同じと考えて良い。又、転移温度は、不明瞭になっているものの、少し高くなっている。

図 4-36 に抵抗率温度依存性の測定結果をしめす。全体の変化の様子は、 Yb_4As_3 とほぼ同じ傾向を示す。構造転移を示す抵抗率の飛びは、ブロード化している。

図 4-37 に比熱の C/T vs T^2 プロットを示す。 γ は Yb_4As_3 に比べて大きく 400 mJ/(K²mole) となっている。

*7 その後、10%P 置換系では $YbAs$ の他相が確認され、その結果に疑いが持たれた。更に落合氏を中心とするグループにより単結晶試料が作成され再測定された[65][71]。その結果、今回測定したゾンマフェルト係数 γ の P 置換依存性は今回の結果ほど大きくないことが判明した[65][71]。ここでは実験結果をまとめるに止める。

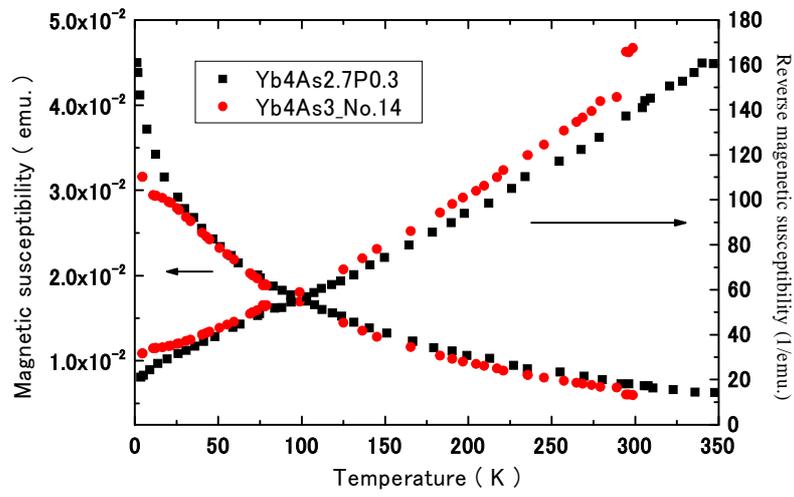


図4-35 Yb₄As_{2.7}P_{0.3} の帯磁率の温度依存性（比較のため Yb₄As₃ も図中に示した。）。

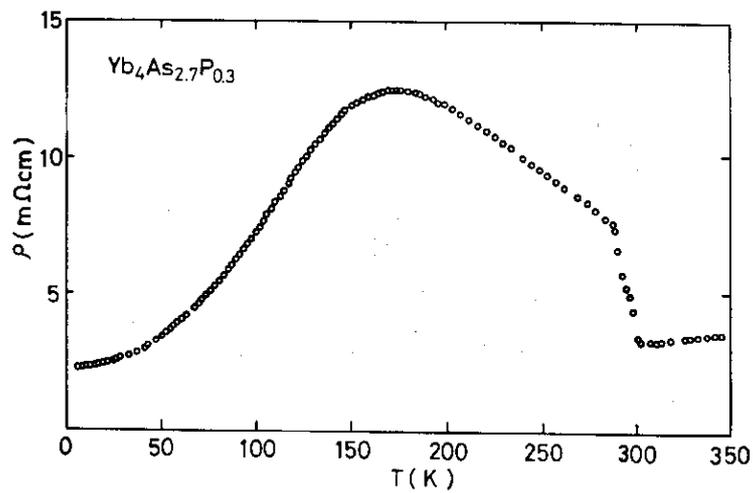


図4-36 Yb₄As_{2.7}P_{0.3} の抵抗率の温度依存性。

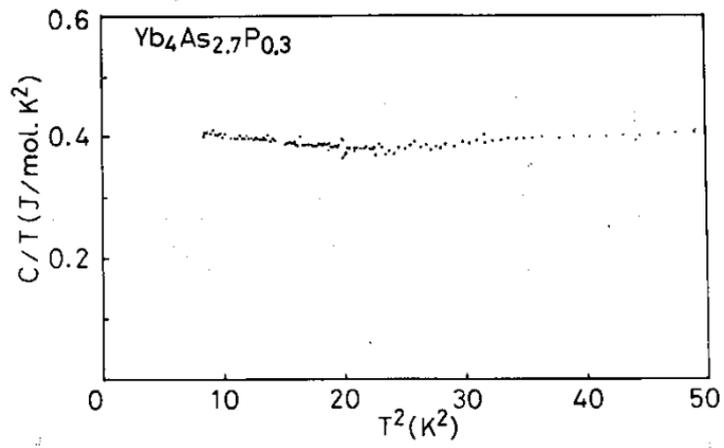


図4-37 $\text{Yb}_4\text{As}_{2.7}\text{P}_{0.3}$ の C/T の T^2 依存性。

4-5 Yb₄Sb₃ 及び Yb₄Bi₃ の比熱

多結晶試料の Yb₄Sb₃ 及び Yb₄Bi₃ の試料をもちいて、比熱の測定を行った。Yb₄Sb₃ の測定結果を図 4-38 及び 39 に示す。Yb₄Sb₃ の場合、ゾンマーフェルト係数は、 $\gamma = 40 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mole})$ となり、Yb₄As₃ の 1/4 から 1/5 となる。

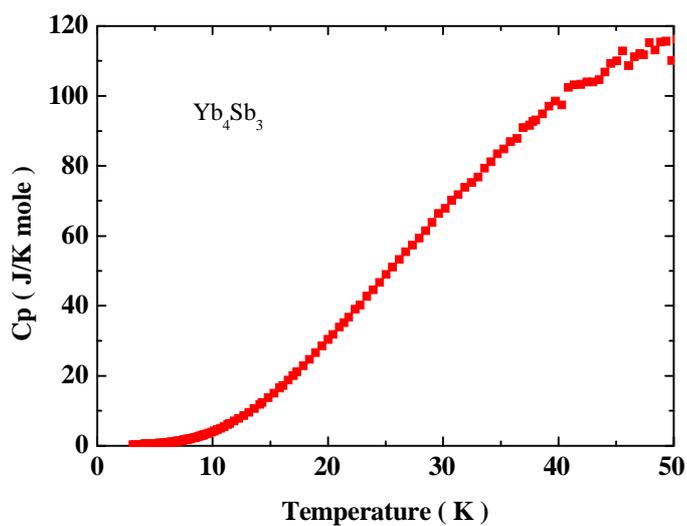


図4-38 Yb₄Sb₃ の比熱。

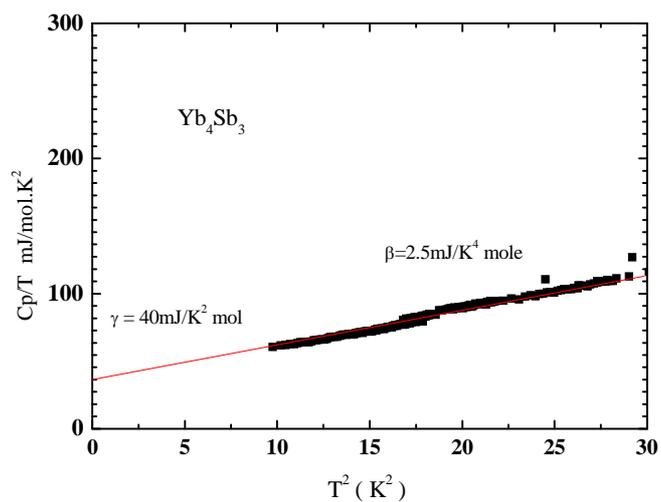


図4-39 Yb₄Sb₃ における C/T の T^2 依存性。

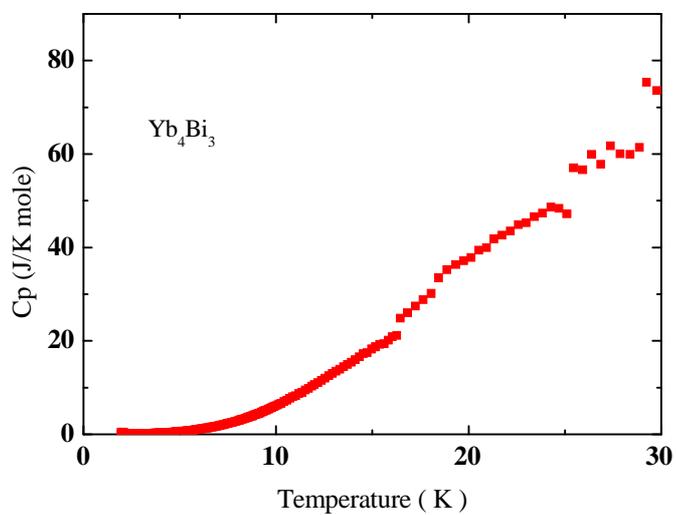


図4-40 Yb_4Bi_3 の比熱。

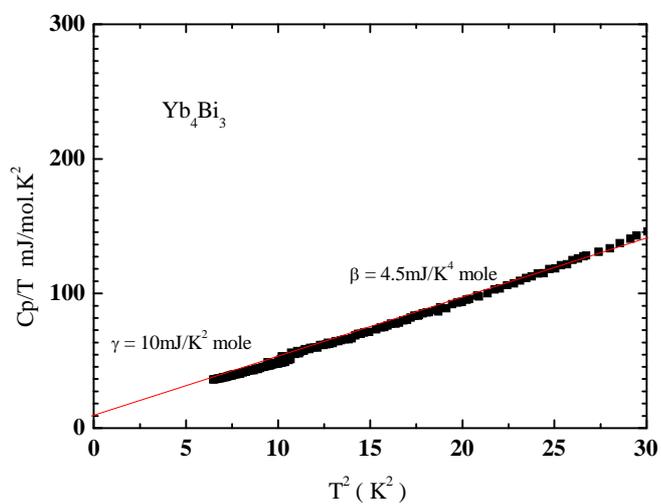


図4-41 Yb_4Bi_3 における C/T の T^2 依存性。

Yb_4Bi_3 の測定結果を図 4-40 及び 41 に示す。 Yb_4Bi_3 の場合、ゾンマーフェルト係数は、 $\gamma = 10 \text{ mJ/(K}^2 \text{ mole)}$ となり、 Yb_4As_3 の 1/16 から 1/20 であった。

図 4-42 に Wilson 比(直線)と幾つかの Yb 系重い電子系物質とともに、 Yb_4Sb_3 及び Yb_4Bi_3 の $\chi(0)$ とゾンマーフェルト係数 γ をプロットしたものを示す。Wilson 比から γ の大きい方向にずれている。

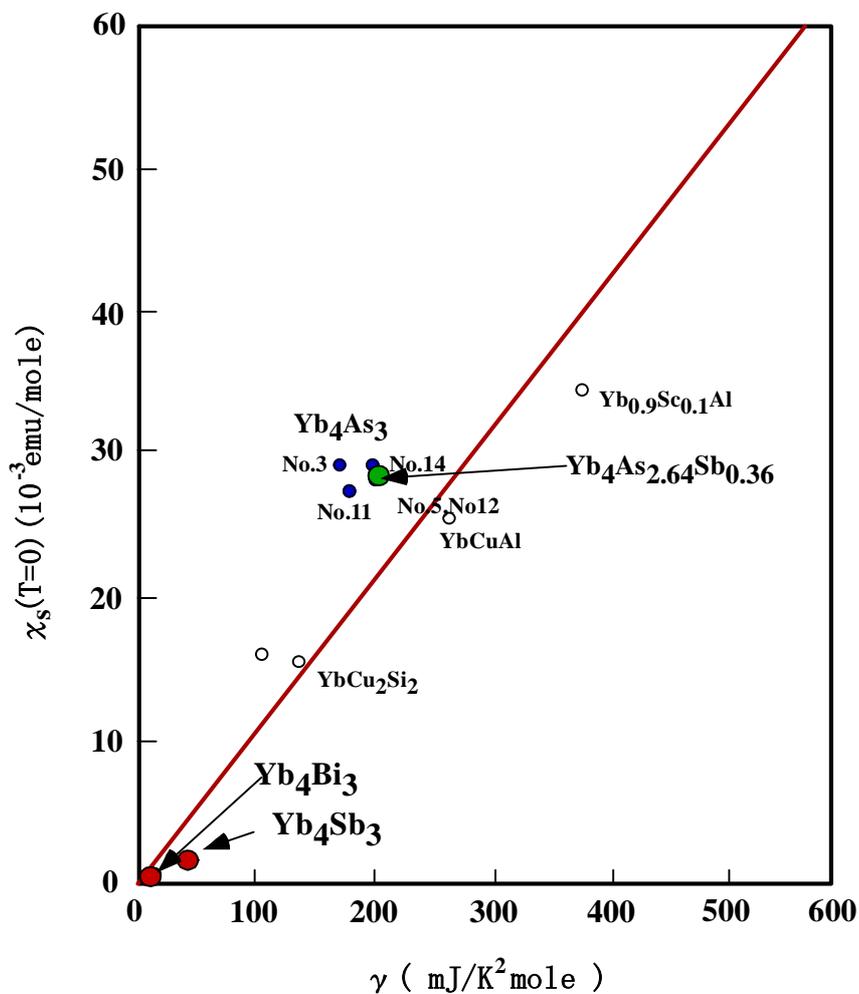


図4-42 幾つかの Yb 系 heavy fermion 物質と Yb_4Sb_3 や Yb_4Bi_3 の $\chi(0)$ と γ の関係。図中の赤線は Wilson 比。

4-6 Yb₄As₃ の比熱：10 K 以下の振る舞いの考察 (Yb₄As₃ は重い電子系か?)

<比熱： γ の起源>

本研究において、Yb₄As₃ のゾンマーフェルト係数 γ のフェルミ流体的描像に対する問題提起として以下の2点が挙げられる。

1. NQR の測定結果

NQR の測定結果(図 4-24,25)から、この温度領域で、重い電子系において一般的に成立する Korringa の関係($T_1T=\text{const.}$)[21]が成立する温度範囲は 10-20 K と狭く、これより低温側の温度領域において、温度が低下とともに $1/T_1T$ は上昇することが明らかになった。すなわち、7 K 以下の図 1-5 及び図 4-4 に示す帯磁率の上昇は、不純物によるものではなく、本質なものであることが明らかとなった。要するに 8K 以下の温度領域において、帯磁率が温度によらず一定になっていないことは、少なくとも、この温度領域においてフェルミ流体の描像が成立しないことを物語っている。

2. 磁場中比熱の測定結果

帯磁率と不純物近藤効果温度との関係は以下は、次式で与えられる。[71]

$$\chi(T) = \frac{C}{(T+2T_k)} \quad (4-8)$$

χ : 帯磁率

C : キュリー定数

T_k : 近藤温度

序論でも述べたように、帯磁率から求めた常磁性キュリー温度 θ_p は -60 K である。そのために近藤温度 T_k はおおよそ 30 K と比較的大きい値となる。比熱から近藤温度を見積もると、基底状態が 2 重項の場合、 $\gamma \sim R \log 2 / T_k \sim 10^4 / T_k$ [72]であり、おおよそ $T_k \sim 50$ K となる。フェルミレベルの状態密度の幅が $k_B T_k$ 程度であると考

えるならば、磁場 0 T と 10 T との間における比熱の変化は小さいはずである。しかしながら、比熱の実験において、僅か 1 T の磁場下で大きな変化が認められた。図 4-43 に Reinders ら[62]によって試料 No.6 を用いて測定された(図 4-26 より低温領域の)磁場中比熱の測定結果を示す。図は核比熱を差し引いた C/T の温度変化を示している。磁場 0 T において 0.2 K 近傍にあるブロードな山は 1 T の磁場中では完全に消失している。

このような磁場中比熱の極端な変化は、 γ の起源が格子欠陥や不純物である疑いも、もたらした。しかしながら、単結晶試料であり、4-1 で述べたようにストイキオメトリックに近い、より良質な Yb_4As_3 の試料のゾンマーフェルト係数 γ がより大きいことなどから本質的な性質であると考えられる。

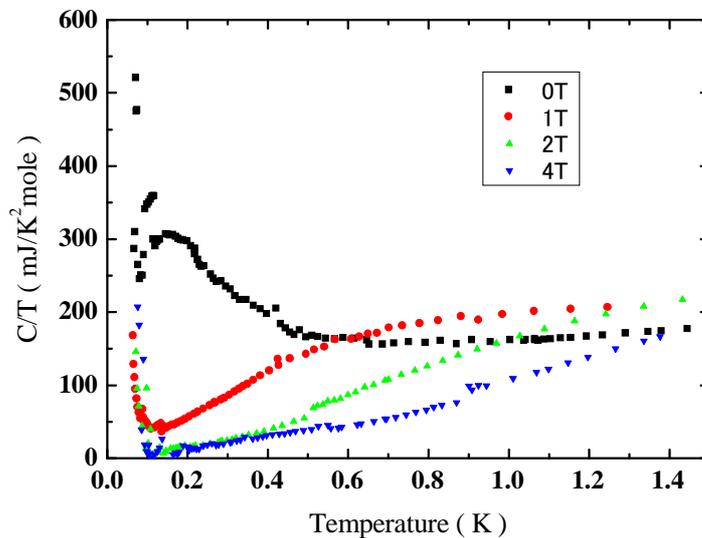


図4-43 Yb_4As_3 No.6 の試料を使用して測定されたより低温側の磁場中比熱[62]。図中の比熱は核比熱を差し引いたもの。1 T で C/T は大きく変化している。

3. その後の進展

元々、落合ら[16]は、電荷秩序相において格子が菱面体晶系($\alpha=90.8$)に歪んでいることを、16c サイトにイオン半径の小さい Yb^{3+} が[111]方向にそろったためと推定していた。Kohgi ら[74]は偏極中性子線回折の結果から、 Yb^{3+} が 3 回対称軸上に一次元鎖を形成していることを確認した。さらに Yb_4As_3 の中性子非弾性散乱

の測定から、 $\text{Yb}^{3+}(J=7/2)$ の結晶場と磁気励起の分散が求められている[74,75]。図 4-44 及び図 4-45 にその結果を示す。それによると $J=7/2$ の状態は結晶場により四つの二重項に分裂する。基底状態に 3meV 程度の分裂構造が観測されたが、これは図 4-45 に示す分散関係として表れる[75]。図中の点線は正弦波を表し、図 4-46 に示す Cloisequx と Pearson の分散関係[76]となっている。これは、古典ス

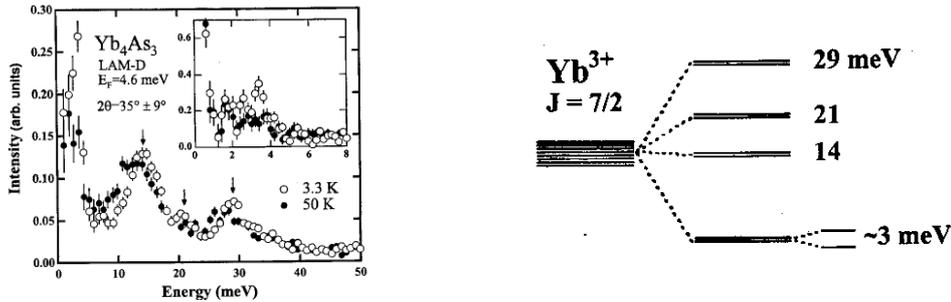


図4-44 中性子の非弾性散乱によって求められた Yb_4As_3 の Yb^{3+} の結晶場[73]。

ピン系と異なり、ネール状態が基底状態でないことを示しているとも言える。この分散関係を仮定すると、7-8 K 以下の γ は以下のように考えられる[77]。

隣接スピン同士が反強磁性に相互作用しているスピン 1/2 の一次元ハイゼンベルグモデル(1D-HAF)は、ネール状態が基底状態にならない。それにも関わらず、古典的に導いたマグノンの分散関係は、励起状態を良く記述することが判っており、以下の式で与えられる。

$$E(q) = J | \sin q | \quad (4-9)$$

一方、量子スピン系におけるデクロアズ(Cloisequx)とピアソン(Pearson)の厳密解は以下の式となる。

$$E(q) = (\pi/2) J | \sin q | \quad (4-10)$$

何れの場合も、係数のみが異なる sin 波の形となる。Fulde ら[78]によると、 $\gamma = 200 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mole})$ から求められた交換項 J の大きさは、 $J \sim 25 \text{ k}_B(2.15 \text{ meV})$ である。そのため、4-5 式から分散曲線の極大値は $(\pi/2)J \sim 3.4 \text{ meV}$ となる。この結果は中性子非弾性散乱の結果と良く一致する。 Yb_4As_3 のスピン系の分散曲線が Cloisequx と Pearson の分散関係に従うことは、この系が量子スピン系であることを示している。

q が小さい場合、 $\omega = (\pi/2)Jq$ となる。したがって、一次元マグノンの状態密度

は、4-11 式となる。

$$D(\omega) = (L/\pi) \frac{1}{(d\omega/dq)} = \frac{2}{\pi^2 J} \quad (4-11)$$

L : 一次元鎖の長さ

L の長さあたりのエネルギーは

$$\begin{aligned} E &= (2L/\pi^2 J) \int \frac{\hbar \omega}{\exp(\hbar \omega/k_B T) - 1} d\omega \\ &= (2L/\pi^2 J)(k_B^2 T^2) \int \frac{x}{\exp(x) - 1} dx \end{aligned} \quad (4-12)$$

となる。上式の積分が定数になることから、1次元反強磁性マグノンの比熱は三次元反強磁性マグノンと異なり温度に比例することになる。すなわち

$$E = (2L/\pi^2 J)(k_B^2 T^2/\hbar) (\pi^2/6) = (Lk_B^2/3J\hbar) T^2$$

$$C_v = (2Lk_B^2/3J\hbar) T \quad (4-13)$$

となり、定容比熱は、温度に比例する。これが Yb_4As_3 の γ の起源と考えられる[77]。すなわち、隣接スピン同士が反強磁性に相互作用している、スピン 1/2 の一次元ハイゼンベルグモデル(1D-HAF)系としての振る舞いが Yb_4As_3 の γ の起源であると説明される。

このように、NQR の測定及び磁場中比熱の測定から、その存在が疑われた、 Yb_4As_3 における重いフェルミ流体的描像は、Kohgi ら[75]の実験により、完全に否定された形となる。

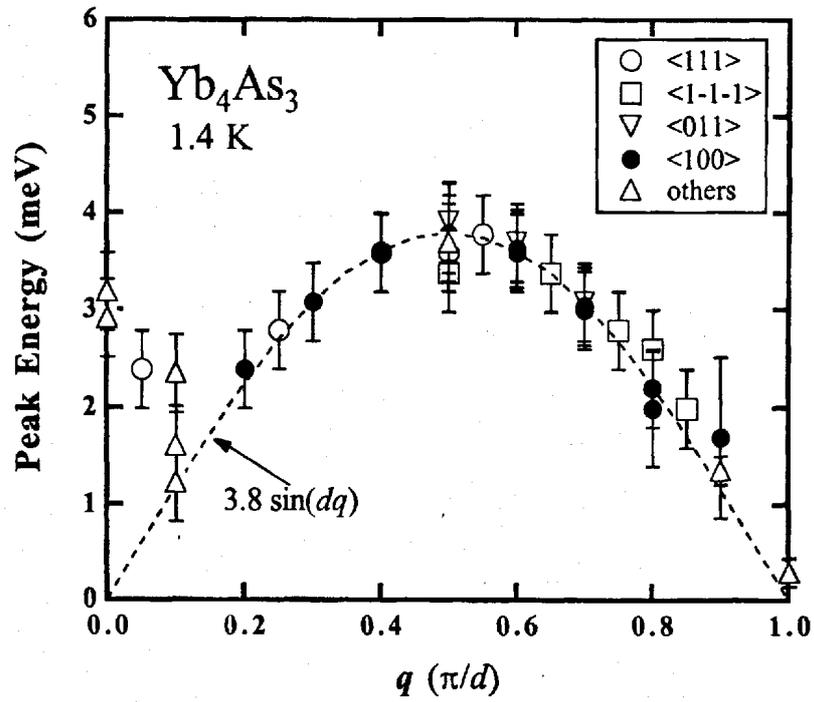


図4-45 Yb₄As₃ の中性子非弾性散乱実験から求められた分散関係[75]。

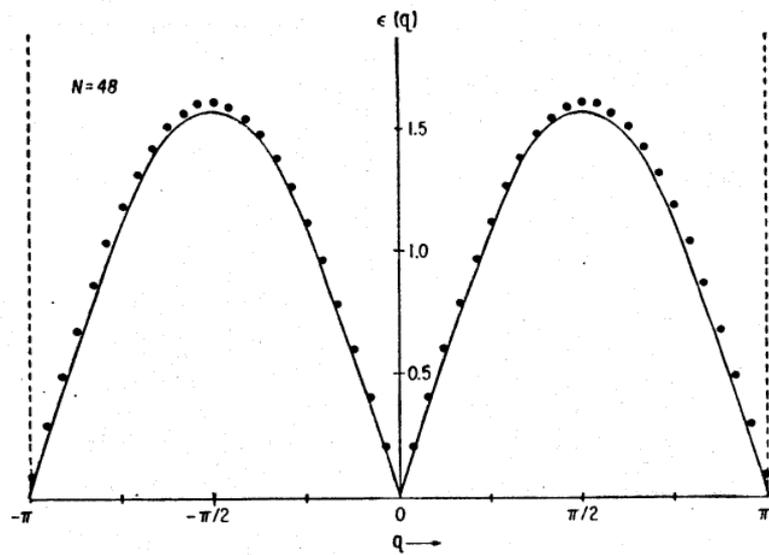


図4-46 一次元反強磁性体 スピン波の分散曲線[76]。

＜磁場中比熱に見られるスピニングギャップの起源＞

上述したように温度に比例する比熱(γT)の起源は、室温以下で一次的に整列した Yb^{3+} イオン鎖が示す $S=1/2$ の一次元ハイゼンベルグ系(量子スピン系)としての比熱であることが明らかになってきた。しかしながら、Cloisequex と Pearson による分散関係(4-10 式)において、基底状態と励起状態との間にエネルギーギャップは存在しない。則ちスピニングギャップが存在しないことを示している。一方、磁場印可により Yb_4As_3 の比熱は、磁場によりギャップが誘起されたかの如く変化する(図 4-26,4-27,4-43 参照)。これに関しては、 Yb_4As_3 の Yb^{3+} イオン一次元鎖の特殊な対称性の結果、発現する Dzyaloshinski-Moriya 相互作用の重要性が指摘されている[80,81,82,83,84]。

ここでは、Köppen ら[84]によって Yb_4As_3 について行われた解析と同様の方法を使用し、磁場中比熱の振る舞いを、一次元ソリトンの励起として解析する[84,85,86]。すなわち、磁場印可により引き起こされた比熱の変化は、マグノン(ソリトン)の励起、すなわちスピニングギャップの存在により説明が可能であることが Köppen[83]らや Leung ら[86]によって既に指摘されており、本論文のより詳細な磁場中比熱データも同様の方法で解析、解釈した。以下に解析手順を示す。

ソリトン励起による比熱は

$$C_S(T) = n_S(T) \left[\left(\frac{E_S}{k_B T} \right)^2 - \left(\frac{E_S}{k_B T} \right) - (1/4) \right] \quad (4-14)$$

ここで、ソリトン密度 n_S は

$$n_S = m(2/\pi)^{1/2} \left(\frac{E_S}{k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_S}{k_B T}\right) \quad (4-15)$$

及び、ソリトンのエネルギー及び有効質量は

$$E_S = g_e \mu_B S B \quad (4-16)$$

$$m = \frac{g_e \mu_B B}{2|J/S|} = \frac{E_S}{|J/S|} \quad (4-17)$$

ただし、 k_B : ボルツマン定数
 g_e : 擬スピンの g 因子

μ_B : ボーア磁子

である。

したがって、前節の magnetic part の寄与部分を γT 、格子振動の寄与を βT^3 とすると、低温部分の比熱は

$$C(T) = \gamma T + \beta T^3 + C_s \quad (4-18)$$

となる。

この式を使用し、 βT^3 を磁場に依存しないで一定と仮定し(格子振動の寄与と仮定した部分)、Köppen ら[83]と同様に γT (スピン波)、 E_s (ソリトンの励起エネルギー)及び m (ソリトンの有効質量)を磁場依存するパラメーターとして Yb_4As_3 の試料 No.6 と No.11 について磁場中比熱の実測値に一致するように各パラメータをふって計算をした。その結果を次ページ以降の図 4-47 及び図 4-48 に示す。計算結果と実験値は良く一致している。Leung ら[86]が報告した Yb_4As_3 の磁場中比熱の測定では、Dzyaloshinski-Moriya 相互作用により、 Yb^{3+} イオン一次元鎖と垂直に外部磁場が印可された場合にギャップが誘起されることを考慮し、シングルドメイン化した Yb_4As_3 の [111] 方向 (Yb^{3+} 一次元反強磁性鎖の方向) に垂直に磁場を印可している。すなわち、異方性の強いこの系で、図 4-47 及び 4-48 より 4-18 式と厳密に比較しうる実験となっている。

図 4-49 に試料 No.6、及び No.11 の E_s (ソリトンの励起エネルギーあるいはスピンギャップ) の印可磁場 B 依存性を示す。低磁場側では、 E_s は磁場に比例しているように見られるが、磁場の高い領域では明らかに直線からずれ、 E_s は印可磁場 $B^{2/3}$ に比例して変化している。この振る舞いは、この系が古典的な一次元反強磁性のソリトンではなく、一次元反強磁性の量子ソリトンとして説明されることを示している。Leung ら[86]の比熱及び熱膨張係数から求めた E_s の磁場依存性の結果も同様に E_s は印可磁場 $B^{2/3}$ に比例して変化している。

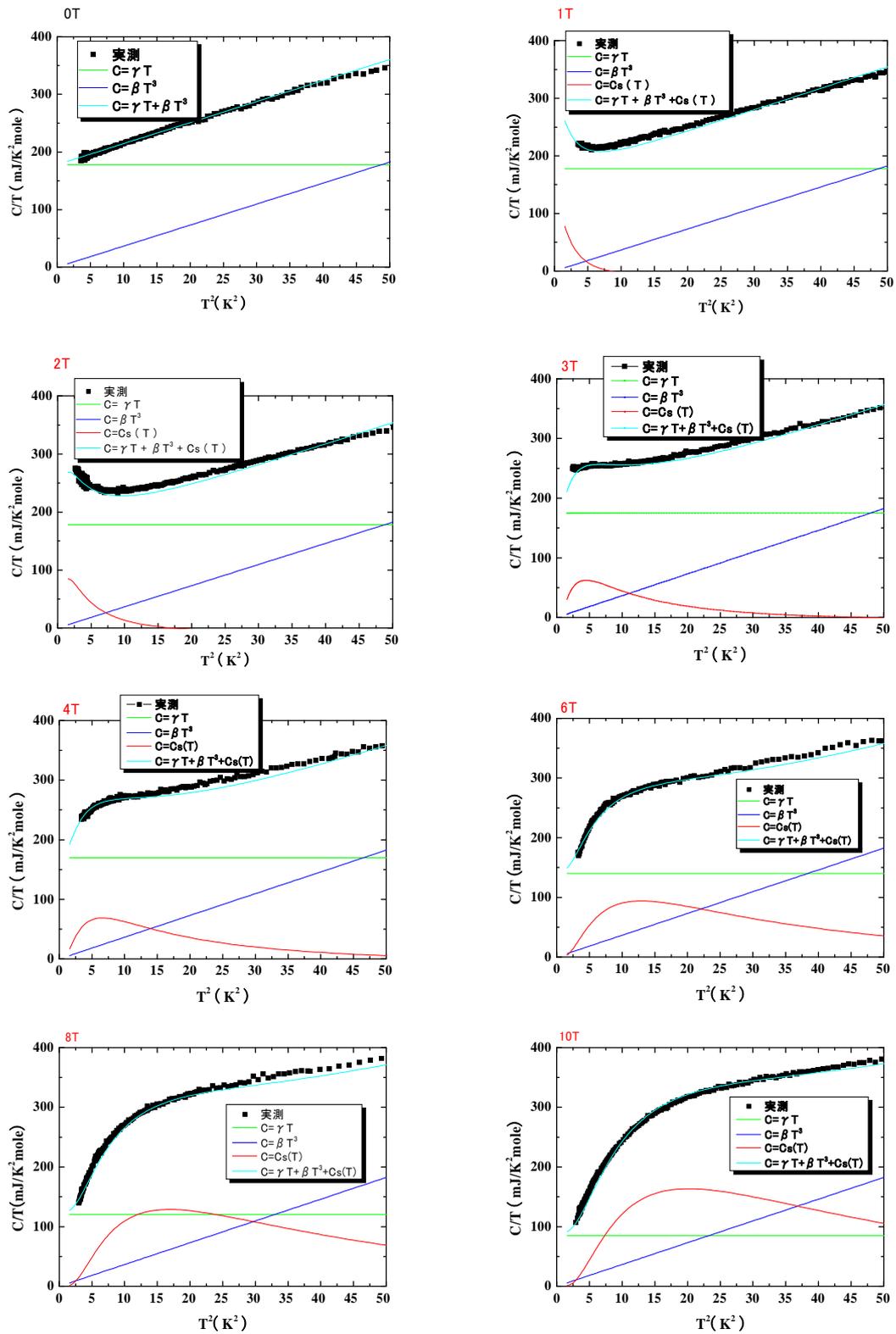


図4-47 Yb₄As₃-試料 No.11,磁場中比熱の実測値と4-19式で計算した結果
: 各パラメータごと。

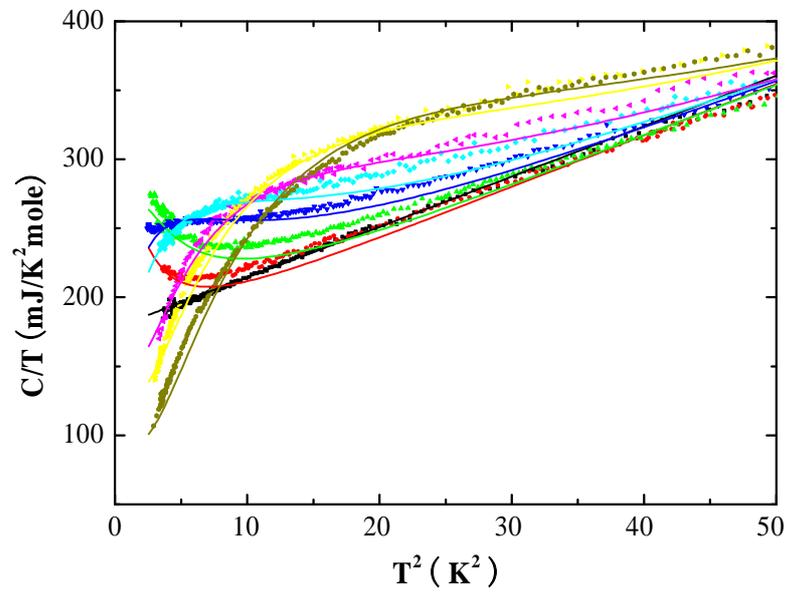


図4-48 Yb₄As₃-試料 No.11, 磁場中比熱の実測値と 5-10 式で計算した結果のまとめ。

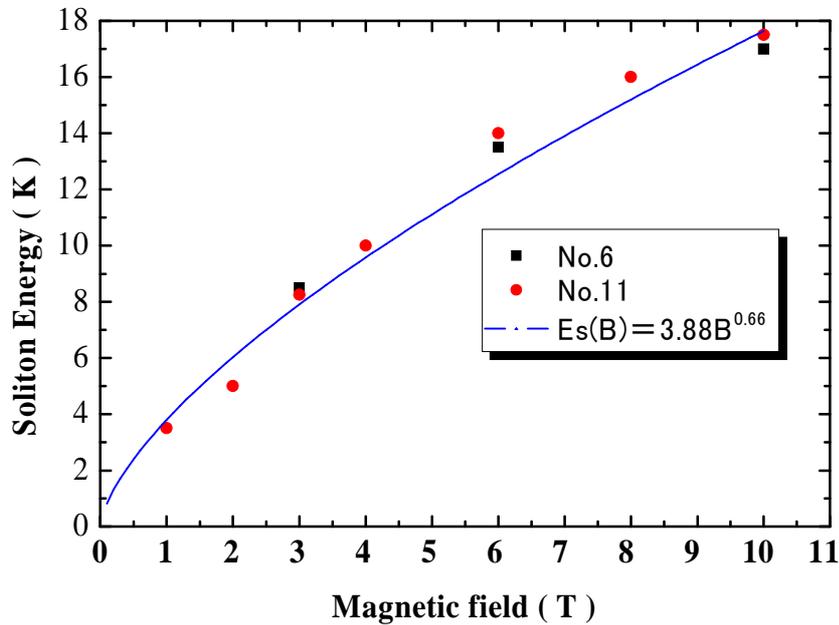


図4-49 Yb₄As₃-試料 No.6 及び試料 No.11 について磁場中比熱の測定結果と E_s の磁場依存性。

スピングャップの存在は、磁場中における中性子非弾性散乱の測定により直接観測された[87]。その結果を図 4-50 に示す。エネルギーギャップ E_g は 6 T で 0.8meV となっている。これは、温度換算で 9.3 K に相当し、磁場中比熱の測定(図 4-49)から求めた値 12.5 K に比べると 26%小さい。しかしながら、 E_g は図 4-49 と同様に印可磁場 $B^{2/3}$ に比例して変化している。

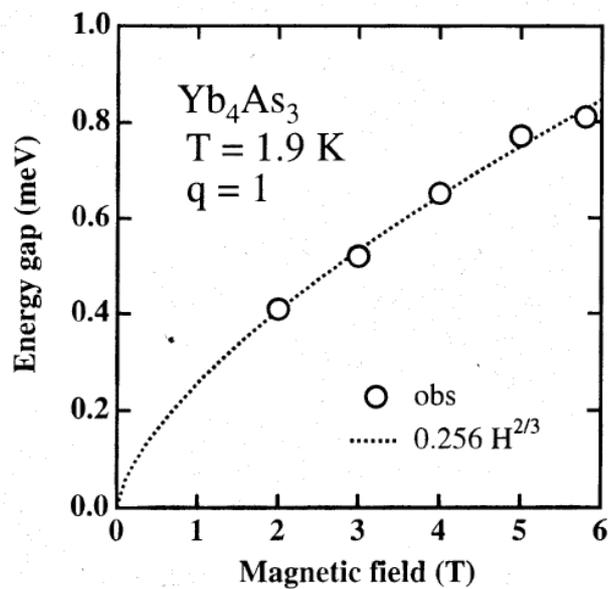
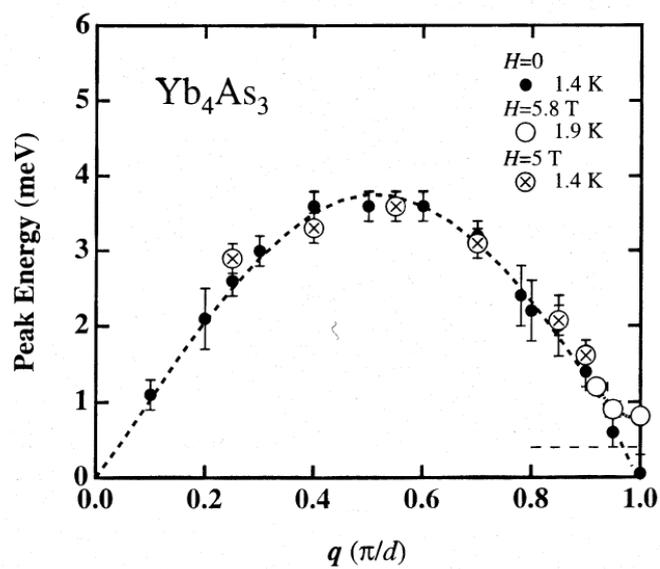


図4-50 中性子の非弾性散乱から求められた Energy gap の磁場依存性[87]。

<混晶系 $Yb_4As_{3-x}Sb_x$ 及び Yb_4Sb_3 、 Yb_4Bi_3 の γT について>

Yb_4As_3 の混晶系である $Yb_4As_{2.64}Sb_{0.36}$ の γ_{LT} 、 β_{LT} と $\theta_{D(LT)}$ と Yb_4Sb_3 、 Yb_4Bi_3 の γ_{LT} 、 β_{LT} と $\theta_{D(LT)}$ の値を表 4-4 に、測定結果を図 4-51 にまとめた。 $Yb_4As_{2.64}Sb_{0.36}$ の γ は $210 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mole})$ と Yb_4As_3 のより良質なものの、すなわちストイキオメトリックからのズレが小さい試料(No.12,14)とほぼ同等か、あるいはそれより僅かに大きく、 β の値は $2.9 \text{ mJ}/(\text{K}^4 \text{ mole})$ と、 Yb_4As_3 のより良質である試料(No.12,14)とほぼ等しい。又、磁場中比熱も Yb_4As_3 と $Yb_4As_{2.64}Sb_{0.36}$ の両者は大きく変化し、hump が見られる。図 4-33 に示したように As を 12% の Sb で置換した場合、抵抗率の温度依存性が小さくなり、構造相転移(電荷秩序—無秩序)温度 T_{CO} は、大幅に低下する。(しかし、残留抵抗の変化は小さい。) 抵抗率の温度依存性以外、表 4-4 で示した γ_{LT} 、 β_{LT} と $\theta_{D(LT)}$ や比熱の振る舞いには大きな変化はない。又、帯磁率の温度依存性(図 4-32)から Yb^{3+} の割合もほぼ同じである。したがって、比熱の温度変化は、 T_{CO} 以下の温度において、 Yb^{3+} が一次元に整列し、隣接スピン同士が反強磁性に相互作用している、スピン 1/2 の一次元ハイゼンベルグモデル(1D-HAF)系としての振る舞いが γT の起源であるとした Yb_4As_3 の結果と同様に理解される。*8

Yb_4Sb_3 は、測定された温度範囲において、電荷秩序を示す兆候はなく、又、帯磁率の測定結果などから、従来から価数揺動系と考えられていた系である[16]。ゾンマーフェルト係数 γ は $40 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mole})$ と比較のおおきく、4f 電子が遍歴する価数揺動状態のため、通常の金属に比べて、大きくなっていると理解される。

表4-4 低温側から求めた $Yb_4X_3(Sb,Bi)$ の γ 、 β と θ_D 。

| | 低温側(2K-7K)から求めた場合 | | |
|--------------------------|--|---|----------------------------|
| | $\gamma_{LT}(\text{mJ}/\text{K}^2 \text{ mole})$ | $\beta_{LT}(\text{mJ}/\text{K}^4 \text{ mole})$ | $\theta_{D(LT)}(\text{K})$ |
| Yb_4As_3 | 165-205 | 3.0-3.8 | 153-165 |
| $Yb_4As_{2.64}Sb_{0.36}$ | 210 | 2.9 | 168 |
| Yb_4Sb_3 | 40 | 2.5 | 176 |
| Yb_4Bi_3 | 10 | 4.5 | 145 |

*8 その後、Aokiら[65][88]は、 $Yb_4As_{2.13}Sb_{0.87}$ の γ は $300 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mole})$ と大きくなるものの、磁場中比熱も Yb_4As_3 と同様の変化をすること示した。さらに電気抵抗率の温度依存性に電荷秩序—無秩序転移が明瞭に見られない場合でも short-range order が存在する可能性とその γ への寄与を指摘している

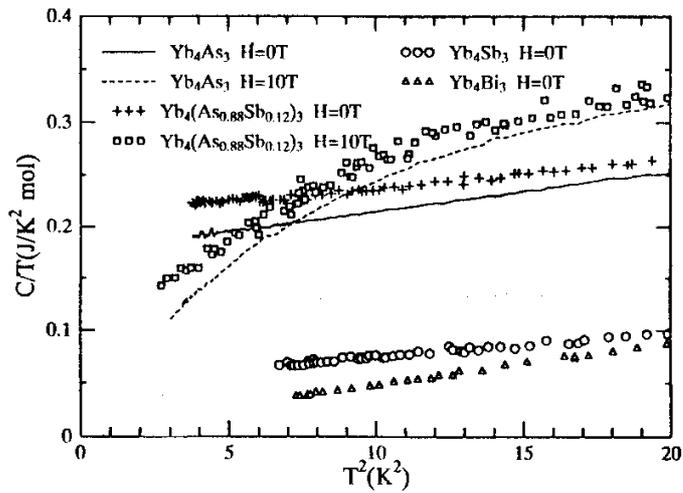


図4-51 Yb₄As₃ (Sample No.11)と混晶系である Yb₄As_{2.64}Sb_{0.36} および Yb₄Sb₃, Yb₄Bi₃ の比熱(C/Tの T²依存性)。

Aokiら[88]の単結晶を用いた Yb₄Sb₃ の比熱測定の結果からも γ は、50 mJ/(K² mole)であり Yb₄Sb₃ の表 4-4 と同様の結果を得ている。白川ら[69]により、シュブニコフ-ドハース効果(Shubnikov-de Haas effect)の測定がなされた。その結果、得られたフェルミ断面積より見積もられたゾンマーフェルト係数 γ は 43 mJ/(K² mole)であり、比熱の結果を良く説明する。

Yb₄Bi₃ は Yb³⁺もほとんどなく、又、帯磁率の温度変化もなく、パウリ常磁性的な振る舞いをする系として理解されており[16]、 γ が 10 mJ/(K² mole)と小さいことと矛盾しない。

4-7 Yb₄As₃ の帯磁率の説明

図 4-4 及び 4-5 に示したように、電荷秩序-無秩序転移温度以下で、温度低下に伴い帯磁率は上昇するが(逆帯磁率の温度変化は下に凸の形、10 K-20 K の温度範囲では、ほぼ一定になる。この温度変化の振る舞いは、比熱と同様に隣接スピン同士が反強磁性に相互作用しているスピン 1/2 の一次元ハイゼンベルグ反強磁性(1D-HAF)の帯磁率として説明される。1D-HAF における帯磁率は、温度低下と共に、上昇し、その交換相互作用に対応した温度領域で、図 4-52 に示すようなブロードなピークを作る[89]。本研究の測定において、Yb₄As₃ の測定試料は単結晶であるものの、poly-domain の試料であり帯磁率の温度変化において温度依存の少ない平坦な領域として観測されている。Aoki ら[90]は single-domain 試料を用いて、一次元の chain に垂直に磁場を印加した帯磁率の測定を行い、その温度変化において 20 K 近傍で、ブロードなピークを観測した。

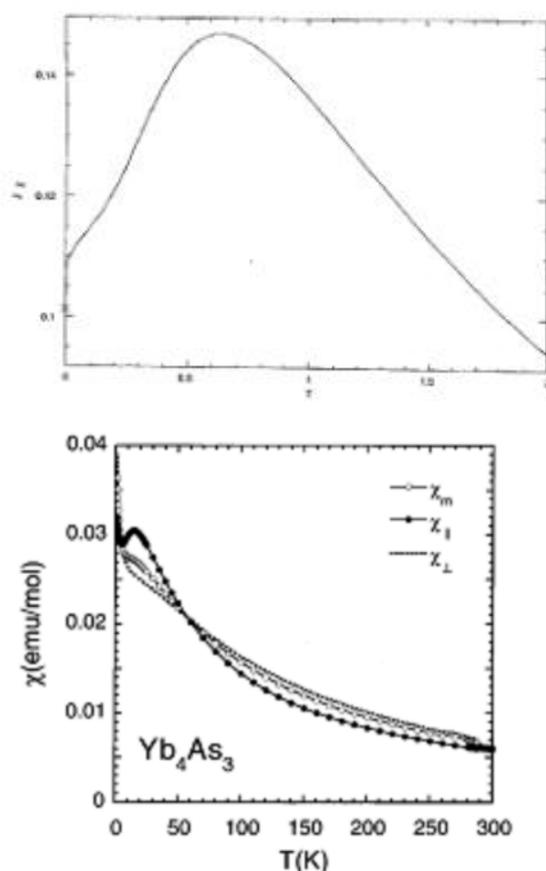


図4-52 S=1/2 の一次元ハイゼンベルグ反強磁性体の帯磁率 (上) [89]、及び青木らの結果 (下) [90]。

4-8 Yb₄As₃ 系 10 K 以上の比熱に関する考察：フォノンパートに関する問題と比熱の磁性部分に関する推定

<Yb₄As₃ のフォノンパート>

表 4-5 は Yb₄As₃ の γ 、 β 、 θ_D を各試料ごとにまとめものである。この表にあるように Yb₄As₃ の β 値は、低温 (7 K-8 K) 以下で 3.1-3.8 mJ/(K⁴ mole) である。一方、表 4-4 (図 4-38 や図 4-41 参照) にあるように、Yb₄Sb₃ の β 値は 2.5 mJ/(K⁴ mole)、Yb₄Bi₃ の β 値は 4.5 mJ/(K⁴ mole) である。しかしながら、Yb₄X₃ (X:As,Sb,Bi) の試料においてプニクトゲン元素が軽くなるにつれて、デバイ温度が高くなり、 β 値は小さくなると考えると上記の結果は不自然である。例えば Yb₄As₃ と Yb₄Sb₃ の β 値の関係に逆転が見られる。しかも、図 4-6 で見られたように、温度範囲が 2 K-17 K の $C_p/T-T^2$ の関係において、7 K-8 K 付近に折れ曲がりがある。この折れ曲がり部分より低温側の直線部分から求めた β_{LT} 値は試料依存性が大きく、10 K-17 K の直線部分から求めた β_{HT} 値は試料依存性が小さい。したがって、どの β をデバイ項として考えて良いか疑問が持たれるところである。さらに表 4-6 に三つの温度領域について Yb₄As₃-No.6、の γ 、 β 、 θ_D をまとめた。温度領域によって、著しく β 、 θ_D は変わる。そこで、比熱のいくつかの θ_D や γ について比熱の計算をし、その妥当性を検討した。

表 4-5 Yb₄As₃ : 10 K 以上 2-7 K のそれぞれの温度領域から求めた γ 、 β 、 θ_D 。

| | 高温側 (10 K 以上) から求めた場合 | | | 低温側 (2 K-7 K) から求めた場合 | | |
|---------------------------------------|--|---------------------------------------|----------------------|--|---------------------------------------|----------------------|
| | γ_{HT} (mJ/K ² mole) | β_{HT} (mJ/K ⁴ mole) | $\theta_{D(HT)}$ (K) | γ_{LT} (mJ/K ² mole) | β_{LT} (mJ/K ⁴ mole) | $\theta_{D(LT)}$ (K) |
| Yb ₄ As ₃ -No6 | 210 | 2.28 | 182 | 160 | 3.2 | 162 |
| Yb ₄ As ₃ -No11 | 242 | 2.25 | 182 | 175 | 3.8 | 153 |
| Yb ₄ As ₃ -No12 | 249 | 2.19 | 184 | 203 | 3.1 | 164 |
| Yb ₄ As ₃ -No14 | 242 | 2.15 | 185 | 197 | 3.1 | 164 |

表4-6 Yb₄As₃-No.6 の各温度ごとの γ 、 β 、 θ_D 。

| | | | |
|---------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------|
| Yb ₄ As ₃ -No.6 | 高温側(10 K以上)から求めた場合 | | |
| | γ (mJ/K ² mole) | β (mJ/K ⁴ mole) | θ_D (K) |
| | 210 | 2.28 | 182 |
| | 低温側(2K-7K)から求めた場合 | | |
| | γ (mJ/K ² mole) | β (mJ/K ⁴ mole) | θ_D (K) |
| | 160 | 3.2 | 162 |
| | 極低温側(0.5K-1.4K)から求めた場合 | | |
| | γ (mJ/K ² mole) | β (mJ/K ⁴ mole) | θ_D (K) |
| | 150 | 13.3 | 101 |

< Yb₄As₃ の比熱の計算 >

Yb₄As₃ の比熱を以下の 3 つの項に分けて考える。

$$C = C_{\text{mag}} + C_{\text{lattice}} + C_{\text{CF}} \quad (4-19)$$

C_{mag} は γT の温度変化を与える Yb³⁺イオンの一次元鎖による寄与であり、取りあえず γ の温度変化は無視する。第二項は格子振動であり、デバイモデルで考える。したがって、この二つは以下の式で与えられる。

$$C = C_{\text{mag}} + C_{\text{lattice}} = \gamma T + 63Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^X \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x)-1)^2} dx \quad (4-20)$$

ただし、
 $X = \theta_D/T$
 θ_D : デバイ温度
 k_B : ボルツマン定数

第三項は、結晶場が比熱に与える寄与である (Kohgi ら[73]によって求められた Yb³⁺の結晶場はすでに図 4-44 に示している。) Yb³⁺の多重項(²F_{7/2})は 4 つの二重項に分裂する。この level scheme を用いた結晶場の比熱について次の 4-21 式を用いて計算を行った。

$$C_{\text{CF}} = \frac{R}{(k_B T)^2} \frac{\{\Delta_1^2 \exp(-\Delta_1/k_B T) + \Delta_2^2 \exp(-\Delta_2/k_B T) + \Delta_3^2 \exp(-\Delta_3/k_B T)\}}{\{1 + \exp(-\Delta_1/k_B T) + \exp(-\Delta_2/k_B T) + \exp(-\Delta_3/k_B T)\}^2} + \frac{R}{(k_B T)^2} \frac{[(\Delta_1 - \Delta_2)^2 \exp\{-(\Delta_1 + \Delta_2)/k_B T\} + (\Delta_3 - \Delta_1)^2 \exp\{-(\Delta_3 + \Delta_1)/k_B T\} + (\Delta_2 - \Delta_3)^2 \exp\{-(\Delta_2 + \Delta_3)/k_B T\}]}{\{1 + \exp(-\Delta_1/k_B T) + \exp(-\Delta_2/k_B T) + \exp(-\Delta_3/k_B T)\}^2} \quad (4-21)$$

ただし、 R : 気体定数 k_B : ボルツマン定数
 Δ_1 : 14 meV, Δ_2 : 21 meV, Δ_3 : 29 meV

最初に表 4-5 にある $\beta_{\text{LT}}(\theta_{\text{D(HT)}})$ 値、 γ_{LT} 値 $\beta_{\text{HT}}(\theta_{\text{D(HT)}})$ 値、 γ_{HT} 値を使用し、4-20 式のみで計算した。図 4-53 にその結果を示す。 $\beta_{\text{HT}}(\theta_{\text{D(HT)}})$ 値、 γ_{HT} 値を使用した場合に良く一致する。そこで、より高温側(10-17K)で求められた β_{HT} 値、 γ_{HT} 値を使用し、且つ、結晶場を考慮して Yb₄As₃ の比熱の計算をした。図 4-54 にその結果を示す。4-19 式を用いて計算した比熱は、実測とほぼ一致する。一元鎖の寄

与 $C_{\text{mag}}(\gamma T)$ 、格子振動の寄与 C_{lattice} 、結晶場の寄与 C_{CF} もそれぞれ図示した。この温度領域においては結晶場の影響は小さい。

以上のことから、高温領域から求めた $\beta_{\text{HT}}(\theta_{\text{D(HT)}})$ 値がデバイ温度として妥当であると思われる。

フォノンパートは Yb_4As_3 の量子スピン系の比熱 C_{mag} 及び C_{mag}/T を見積もる上で重要である。又、上述した議論が低温から 30 K 近傍まで成立するならば、すなわちデバイ温度 θ_{D} の大きな温度変化を考える必要の無い場合、P.Gegenwart ら [91] 及び G.Kamieniarz ら [92] らの一次元量子スピン系における C_{mag}/T の議論において、 β の値を 5 K-10 K 付近の比熱に合うように決めているため格子振動の寄与をより大きめに差し引いている可能性がある。

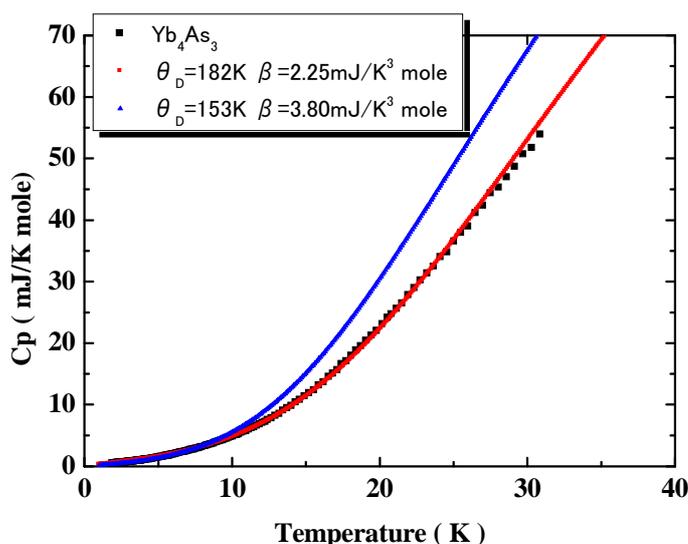


図4-53 Yb_4As_3 -No.11 の比熱の実測値と 7-8K 以下の温度領域及び 10K-20K の温度領域から求めたデバイ温度とスピン比熱の係数 ($\theta_{\text{D}}=182\text{K}, \gamma=246\text{mJ}/\text{mole K}^2$, $\theta_{\text{D}}=153\text{K}, \gamma=175\text{mJ}/\text{mole K}^2$) を使用して 4-20 式を用いて計算した比熱の比較。

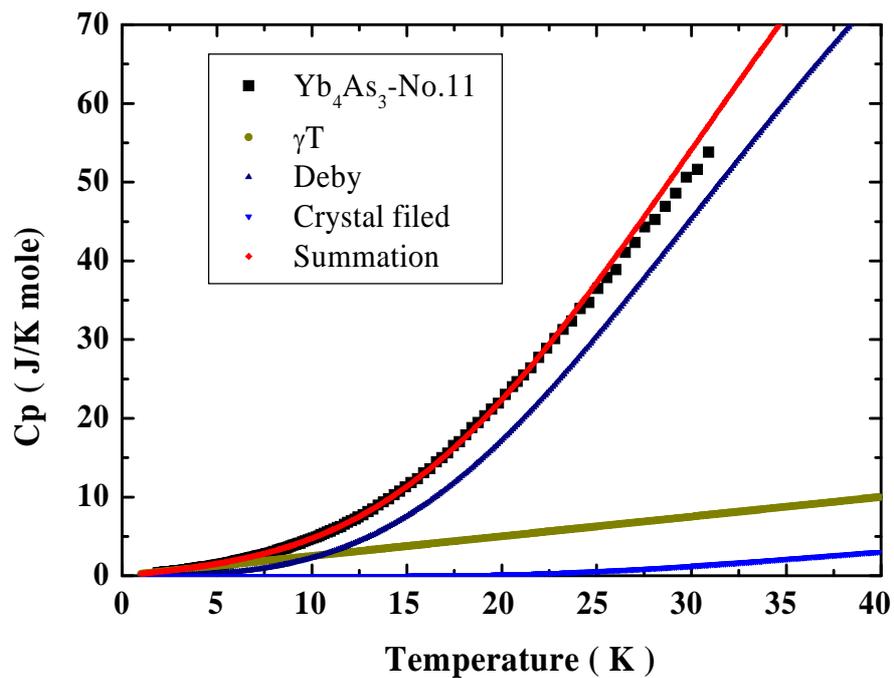


図4-54 Yb₄As₃-試料 No.11 の比熱の実測値と 10K-18K の温度領域から求めたデバイ温度とスピン比熱の係数($\theta_D=182\text{K}, \gamma=246\text{mJ}/(\text{K}^2 \text{mole})$)と結晶場を考慮して計算した比熱の比較。

< Yb_4Sb_3 , Yb_4Bi_3 の比熱の計算 >

図 4-55 に広い温度範囲(2-17K)での Yb_4Sb_3 と Yb_4Bi_3 の $C/T-T^2$ プロットを示す。低温側で下に凸となり、折れ曲がりが存在する。4-20 式と比熱の実測値が一致するように θ_D を求めた。図 4-56 に Yb_4Sb_3 の計算及び測定結果を示す。 $\theta_D=149$ K、 $\gamma=40$ mJ/(K² mole)とした場合、実測値とよく一致する。図 4-57 に Yb_4Bi_3 の比熱の実測値と 4-20 式から求めた比熱を示す。 $\theta_D=132$ K $\gamma=10$ mJ/(K² mole)とした場合、実測値と一致する。

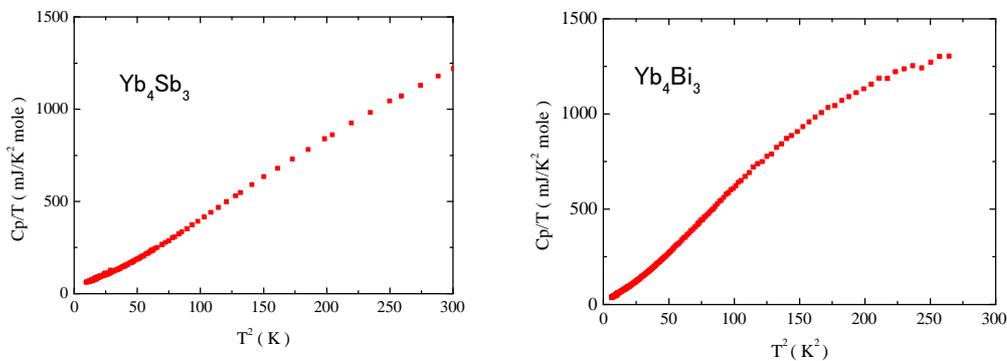


図4-55 Yb_4Sb_3 と Yb_4Bi_3 の比熱 (C/T の T^2 依存性)。

以上の各試料の γ と θ_D の結果を表 4-7 にまとめた。高温側の $\theta_{D(HT)}$ あるいは β_{HT} を見ると、プニクタイトの元素が軽くなるにつれて、デバイ温度は高くなり、 β 値は小さくなる傾向となり、フォノンパートに相応しい変化をしている。

表4-7 Yb_4As_3 の γ 、 β と θ_D 高温側の値は、 Yb_4As_3 の場合 C/T の T^2 依存性から Yb_4Sb_3 及び Yb_4Bi_3 については、4-20 式から求めた。

| | 高温側(10 K以上)から求めた場合 | | |
|------------|--|---------------------------------------|----------------------|
| | γ_{HT} (mJ/K ² mole) | β_{HT} (mJ/K ⁴ mole) | $\theta_{D(HT)}$ (K) |
| Yb_4As_3 | 242-249 | 2.2-2.3 | 181-184 |
| | γ (mJ/K ² mole) | β_{HT} (mJ/K ⁴ mole) | $\theta_{D(HT)}$ (K) |
| Yb_4Sb_3 | 40 | 4.13 | 149 |
| Yb_4Bi_3 | 10 | 5.95 | 132 |

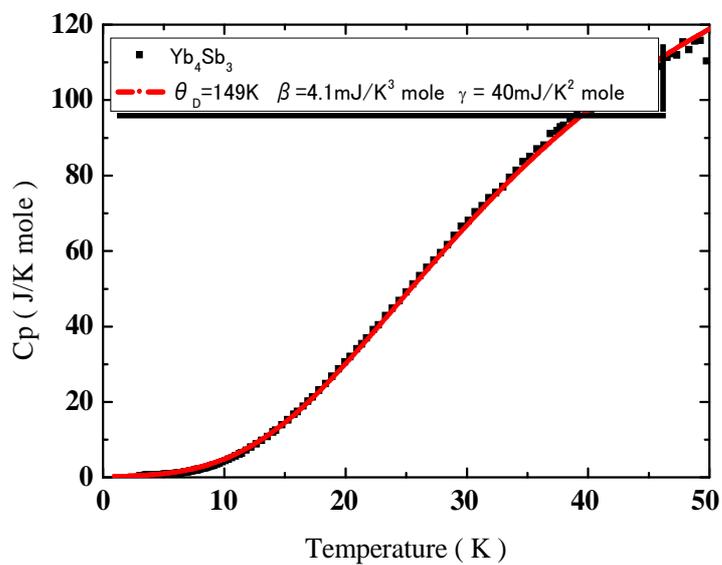


図4-56 Yb_4Sb_3 の比熱の実測値とデバイ温度と電子比熱の係数 ($\theta_D=149\text{K}$, $\gamma=40\text{mJ}/(\text{K}^2\text{ mole})$) を使用して 4-20 式を用いて計算した比熱の値との比較。

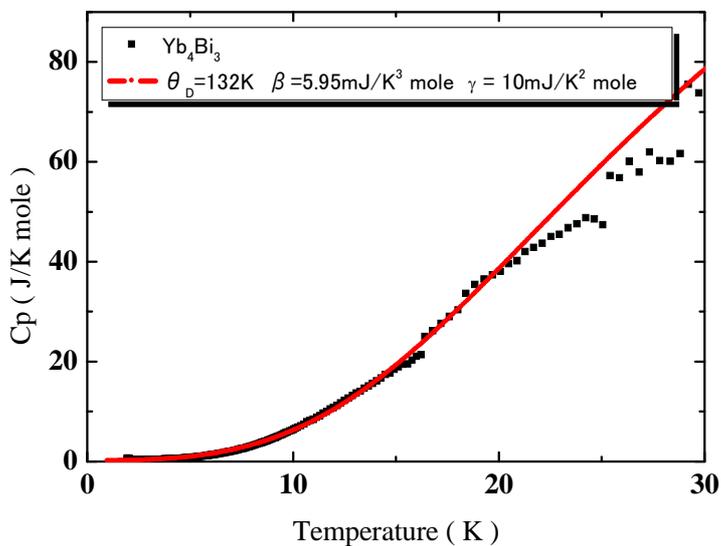


図4-57 Yb_4Bi_3 の比熱の実測値とデバイ温度と電子比熱の係数 ($\theta_D=132\text{K}$, $\gamma=10\text{mJ}/(\text{K}^2\text{ mole})$) を使用して 4-20 式を用いて計算した比熱の比較。

Yb₄X₃(X:As,Sb,Bi)の比熱データにおける、フォノンパートについて議論した。2-7 K の範囲における $C/T-T^2$ プロットから求められた β_{LT} の値をフォノンパートとして用いるべきではなく、表 4-7 に見られる値を使用すべきであることが明らかとなった。

< Yb_4As_3 : C_{spin} C_{spin}/T の温度変化 >

これまで述べたようにデ바이温度として妥当なのは、 $C/T-T^2$ プロットの 2-7K の直線部分から求めた θ_D ではなく、10K-17K の直線部分から求めた θ_D である。

図 4-58 に、 Yb_4As_3 の試料 No.11 の比熱の実測値から、格子の寄与 ($\theta_D=181K, 153K$ の場合) 及び結晶場からの寄与(影響は小さい)を差し引いた比熱 C_{mag} の温度依存性を示す。隣接スピン同士が反強磁性に相互作用しているスピン 1/2 の一次元ハイゼンベルグモデル(1D-HAF)の比熱は、ブロードなピークを持ち、ピーク温度とその比熱は以下の式で表される[65,93]。

$$\text{比熱の最大値} \quad C_{max} \doteq 0.7Nk_B \quad (4-22)$$

$$\text{最大値となる温度} \quad \frac{k_B T}{|J|} \doteq 0.962 \quad (4-23)$$

図 4-58 から比熱の最大値を与える温度は、およそ 23K となる。したがって、4-23 式から見積もられる 1D-HAF の交換相互作用の大きさは $J \sim 26.5k_B$ 程度となる。これは、中性子の非弾性散乱から求められた $J \sim 26k_B$ と比較的良く一致する。4-22 式から求めた C_{max} も 5.82 J/(K mole)となり、ほぼ図 4-58 と一致する。。

図 4-59 に、 Yb_4As_3 の試料 No.11,12,14 のそれぞれの比熱の実測値から、格子の寄与及び結晶場からの寄与(影響は小さい)を差し引いた比熱 C_{spin} の温度依存性を示す。どの試料も全体の傾向としては、あまり変化せず、試料間の差も見られない。最大を与える温度は、およそ 22 K-23K であり、交換相互作用の大きさは $J \sim 23.8-26.5k_B$ と見積もられた。

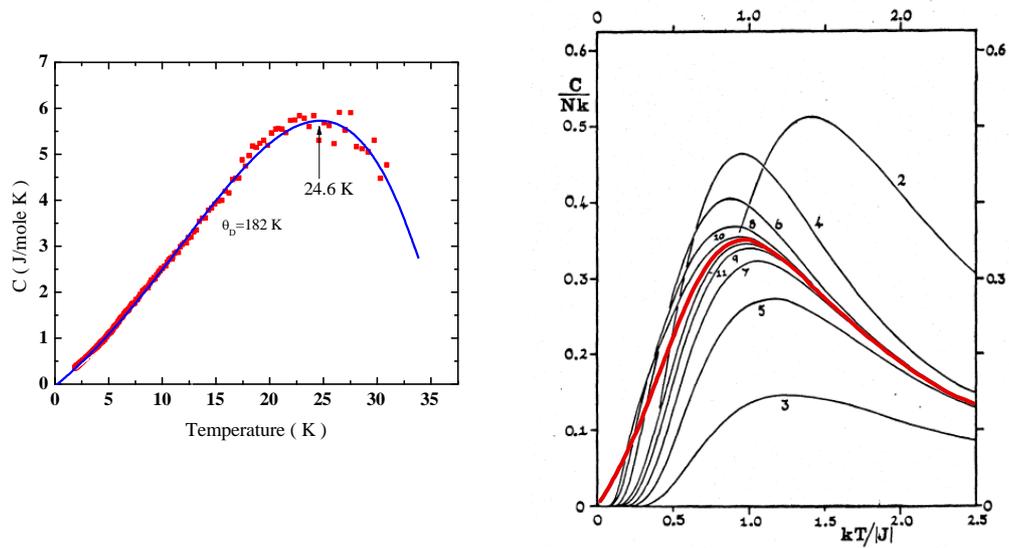


図4-58 左は、 Yb_4As_3 -試料 No.11 の比熱の実測値から、格子の寄与($\theta_D=182\text{K}$)及び結晶場からの寄与を差し引いた比熱。右は Bonner ら[93]の一次元鎖の計算結果。

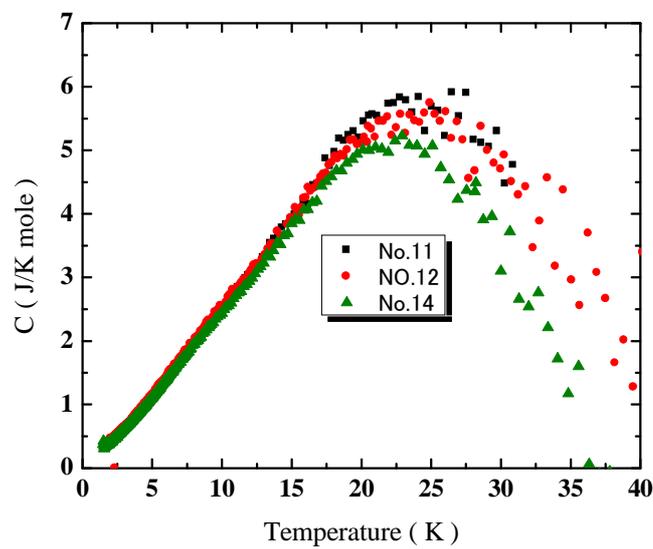
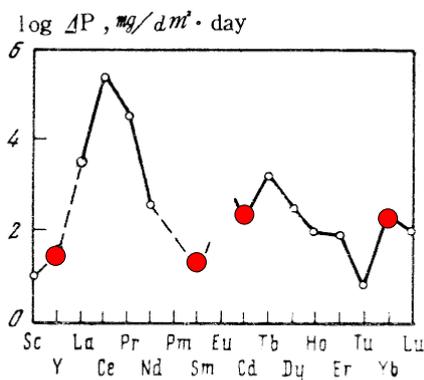


図4-59 左は Yb_4As_3 -試料 No.11,12,14 の比熱の実測値から、格子の寄与及び結晶場からの寄与(影響は小さい)を差し引いた比熱。

5 SmH_{2+δ} 試料作製 (薄膜を中心として)

5-1 SmH_{2+δ} 薄膜作製の問題点

希土類水素化物は、希土類金属を水素化することによって得られる。しかしながら、希土類金属は極めて酸化されやすい元素であり、その取り扱いを間違えると致命的な問題となる。ここでは、薄膜水素化試料を中心にその作製上の取り扱いの問題点を述べる。図 5-1 の左図は、希土類金属を 400 °C で一定時間加熱しその単位体積あたりの重量変化を希土類元素ごとに対数でプロットした図 (既出図 3-2) を示す。図の右に幾つかの金属元素の酸化反応における平衡分圧 (計算値) を示す。左の図中にある ● は筆者が薄膜作製経験のある元素を示す。薄膜の場合、Y と Gd は酸化しにくいために比較的取り扱い易く、Sm と Yb は、それらより酸化し易く取り扱いに注意が必要である。恐らく、金属水素化物を作る場合、薄膜試料作製後に、(インラインではなく) 大気に取り出した後に水素化をする場合、これら4つの元素より酸化し易い金属薄膜は取り扱いが非常に困難となる。



| | |
|-------|------------------|
| Al | $\sim 10^{-91}$ |
| Mg | $\sim 10^{-100}$ |
| Ca | $\sim 10^{-103}$ |
| 希土類元素 | $\sim 10^{-97}$ |

空气中において 400 °C で加熱する際の希土類金属の酸化性の変化

図5-1 空气中で 400 °C に加熱した希土類元素の酸化性 : ● は筆者が薄膜作製を経験した元素 (右) と希土類金属と幾つかの金属の酸素平衡分圧。(単位はPa)

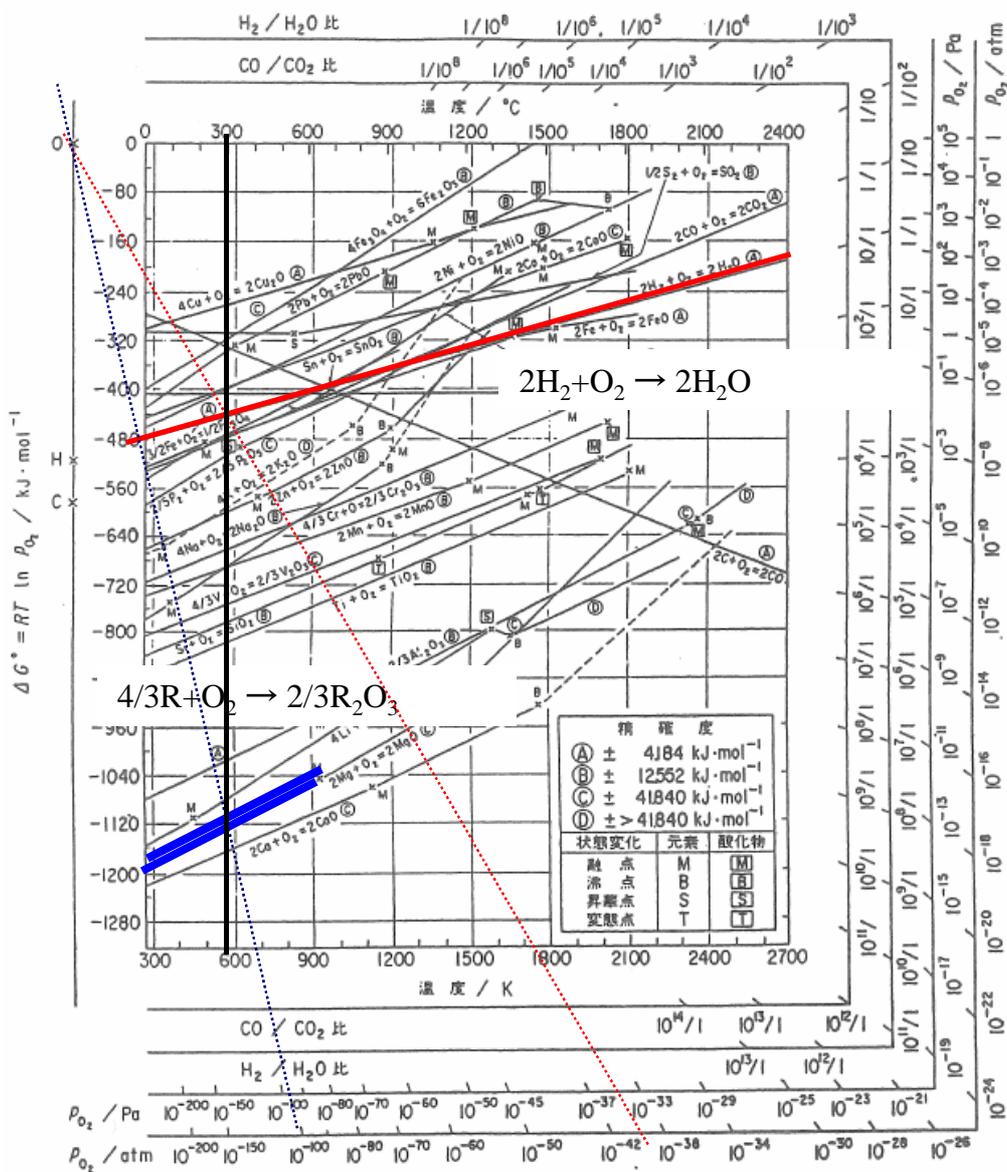


図5-2 エリンガム図[91]: 縦軸は標準生成ギブス自由エネルギー、横軸は温度、左の外枠にある酸素(O)と反応温度を結び、下もしくは左の外枠に外挿するとその交点から平衡酸素分圧が求まる。

図 5-2 にエリンガム図^{*1}を示す[94]。希土類金属の酸化反応($4/3R+O_2 \rightarrow 2/3R_2O_3$

$R:Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu$)の線[95]を青色で水素の酸化反応の線を赤色で示す。希土類金属酸化の平衡分圧は約 10^{-100} atom 弱であり、水素の酸化反応の平衡分圧(約 10^{-40} atom)より大幅に低い。図 5-3 に Ni と希土類金属、及び水素の酸化反応の標準ギブスエネルギー(G)の温度依存性を示す。

筆者は、金属 Sm を電気炉中で加熱して水素化を行い $SmH_{2+\delta}$ を作製している。水素の酸化反応における平衡酸素分圧(約 10^{-40} atom)は、希土類金属の酸化反応の酸素分圧(約 10^{-100} atom 弱)よりも大幅に高い。そのために水素化処理中に存在する残留不純物酸素と水素が反応する前に希土類元素を酸化する可能性を十分考慮しなければならない。又、残留水分が真空システムの壁面等に存在する場合、水分は酸素分圧を上げる方向に働く、したがって、電気炉中の残留不純物の酸素及び壁面に存在する水分にも十分に注意を払う必要がある。

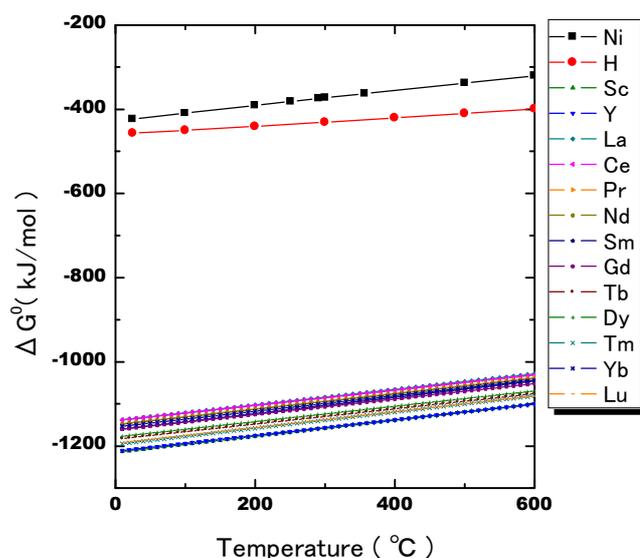


図5-3 Ni、水素、希土類元素[95]の酸化の標準生成ギブス自由エネルギーの温度変化。

*1 基本的には、横軸に温度、縦軸に生成ギブズエネルギーをとって、様々な酸化物について各温度における標準生成ギブズエネルギーをプロットしたグラフ[94]。生成ギブズエネルギーの原点と反応の温度を結び、延長することで、簡単に平衡分圧が求まるようにグラフが作られている。

置は大きく分けてスパッタ装置*2と蒸着装置*3に分類できる。スパッタ装置の場合、膜質はターゲットの質に大きく依存する。ターゲットの自作は困難であり、外注であるために希土類金属のインゴットの処理条件、ハンドリング、ターゲットのバックリングプレートへの接着雰囲気などの点で不明なことも多く、又コントロールすることも困難であるために、本研究においては主に蒸着装置を選択し薄膜試料作製をおこなった。

表5-1 希土類膜の成膜手段。

| | 到達真空度(Pa) | 成膜速度(nm/min.) | 元素種 |
|------------------|-----------------------|---------------|---------|
| マグネトロンスパッタ装置 | 1×10^{-4} Pa | 30 | Y,Sm,Yb |
| 対向ターゲットスパッタ装置 | 5×10^{-5} Pa | 4 | Gd |
| 電子ビーム(EB)蒸着装置 | 1×10^{-4} Pa | 30 | Y,Sm,Gd |
| 分子線エピタキシー(MBE)装置 | 7×10^{-9} Pa | 0.5 | Gd |

蒸着装置としては、本研究開始時点で使用可能な通常電子ビーム(EB)蒸着装置を採用し、Sm金属膜の成膜を行った。尚、表5-1に記載された分子線エピタキシー(MBE)装置*4における成膜速度が極端に低いのは装置の本質的な問題ではなく、蒸気圧の低いGdの蒸発にクヌードセン・セル(K-セル)を使用したためであり、Smの場合はK-セルにおいても速い成膜も十分に可能であると予想される(ただし、ルツボは工夫する必要がある)。MBE装置の到達真空度は、 10^{-8} - 10^{-9} Pa台であり、EB蒸着装置に比べて3から4桁程度良い。したがって成膜中に取り込まれる不純物も少なく、もしMBE装置をSm成膜に使用できるなら理想的な成膜装置であろう。

作製したSm薄膜は、ラザフォード後方散乱/水素前方散乱(RBS/HFS)及びX線光電子分光(ESCA)により膜中の酸素不純物の有無を確認するとともに、X線回折装置で相の確認(単相であるか、異相を含むかなど)した後、アニール炉を用いて水素化した。水素化薄膜の分析に使用した装置とメーカーは下記の通りである。

*2 被スパッタ原料を陰極として、グロー放電により陰極から飛した原料を基板上に体積させ成膜させる装置。陰極部分の原料はターゲットと呼ばれる。

*3 真空中で原料の入った坩堝など加熱し、その原料を蒸発させ基板に堆積させ成膜させる装置。蒸発原料を電子ビームで加熱して成膜する装置をEB蒸着装置と呼ぶ。

*4 分子線エピタキシー(MBE)法とは、超高真空中で原料を蒸発させ単結晶基板上にその基板の結晶構造を反映した単結晶膜を作成する成膜方法のこと。ここでは、単に超高真空蒸着装置の意味で使用している。超高真空中で原料を蒸発させた場合、原料の気体元素同士は互いに衝突することなく基板に達する。これを分子線と呼ぶ。蒸発源となるオリフィス付きの加熱坩堝はクヌードセン・セルと呼ばれる[96]。

ラザフォード後方散乱/水素前方散乱(RBS/HFS:日新ハイボルテージ AN-2500)

X線光電子分光(ESCA:SSI社 SSX-100)

X線回折(理学電機: Ultra-X)

<サマリウム(Sm)膜の作製とその分析>

Sm 金属膜の成膜には通常の EB 蒸着装置を主に使用した。しかしながら、成膜には幾つかの注意が必要である。希土類金属インゴットには、しばしば数千 ppm から数万 ppm の水素が含まれ、インゴットに含まれる水素は、成膜中の酸化を招く(経験則)。そのために、成膜前にプレ融解を行い金属インゴットの脱水素処理を行った。

図 5-5 に EB 蒸着用の水冷ハースの模式図、及び、水冷ハースに入れるインサートタングステン(W)坩堝の写真を示す。このインサート坩堝は EB 蒸着前のインゴットのプレ融解に便利であるばかりでなく、成膜中に、蒸発源の金属が、直接ハースに触れないため、蒸発速度の安定化にも有用である。

EB 蒸着における、成膜手順は以下の通りである。

- 1 プレ溶解された Sm をインサート W 坩堝ごと EB 蒸着源にセットする。
- 2 使用する石英ガラス基板(4inch)を、中性洗剤(脱脂洗浄)、セミコンクリーン(フルウチ化学:表面弱エッチング)及び純水にて洗浄し、基板ホルダーに 5 枚セットする。
- 3 基板の脱水素のために基板を 200℃まで加熱し、10 分間ホールドした後に、温度を下げる。
- 4 真空度が所定の値以下(1×10^{-4} Pa 以下)になったところで、成膜を開始する。成膜速度は、約 30 nm/min. の速度で行った。
- 5 一度に成膜した基板の内 1 枚を試料評価のため 15 mm 各程度のチップに切断して分析を行う。

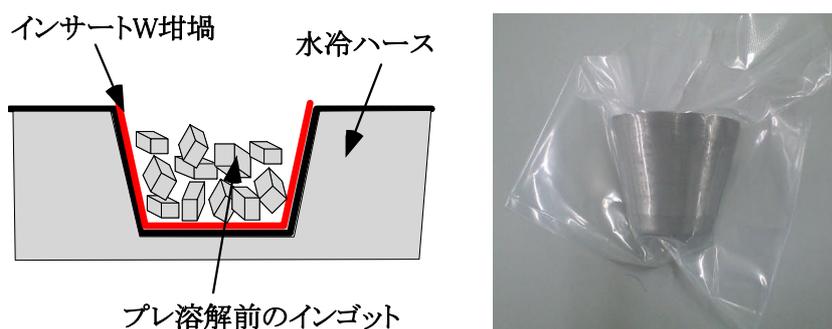


図5-5 EB 蒸着用に使用したインサート W 坩堝。

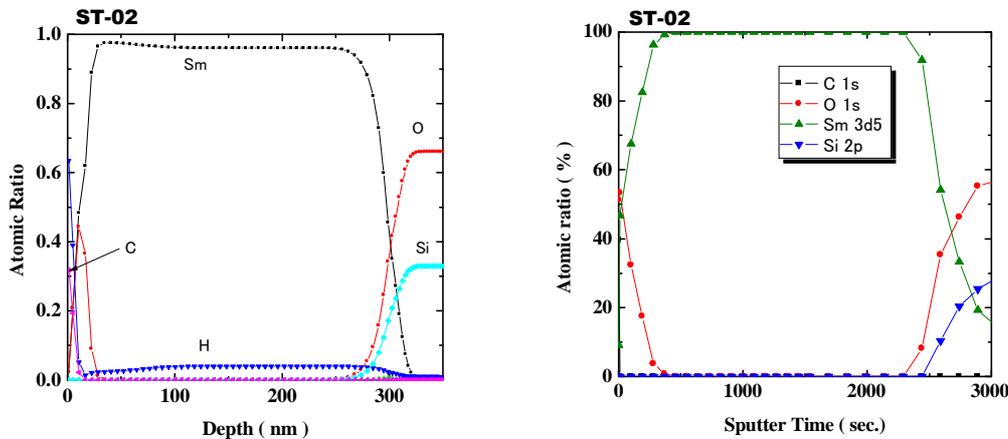


図5-6 EB蒸着にて石英ガラス基板上に成膜したSmの分析結果。
左がRBS/HFS、右がESCAの分析結果。

成膜したSm膜のRBS/HFSによる分析結果の例を図5-6の左に示す。RBS/HFSの分析結果をみると最表面に炭素(C)があり、その表面は20 nm程度の深さまで酸化されている。特徴的なことは膜中に最大4%程度の水素(H)があることである。この水素は、成膜前の(脱水素化処理をした)インゴットより多いと思われる。希土類金属膜に存在する水素は、Sm以外でも、水素(H)の検知が可能な分析を行った他の希土類試料でも確認された。Sm膜中の酸素の有無を調べるために、より感度の高いESCAの深さ方向分析も行った。その結果を図5-6右に示す。ESCAの深さ方向の分析はArガスで、Sm膜をスパッタしながら行う。そのために、表面酸素もたたき込みにより、深い場所まで検出される傾向にある。にも関わらず、表面酸化物以外、膜中で酸素は全く検出されていない。したがって、例えば、この試料番号ST-02を良質と判断し、水素化を行った。他の試料もこれに準ずる基準で可否を判断し水素化をした。

図5-7にSm薄膜のX線回折の結果をその面指数と共に示す。Sm特有のC軸の長い構造が確認された[95]。X線回折は薄膜法で行っているために結晶の配向性に関して単純な議論は出来ないが、報告されている最大強度の(009)面より(101)面の強度が強いことから、格子の六角柱を横倒しにした状態で成膜されていると推定される。筆者たちは同様の配向性を対向ターゲットスパッタ装置を使用し作製したGd膜でも経験した[97]。格子定数は $a = 0.3631 \text{ nm}$, $c = 2.627 \text{ nm}$ であり、報告されている値 $a = 0.36291 \text{ nm}$, $c = 2.6203 \text{ nm}$ とほぼ等しい。

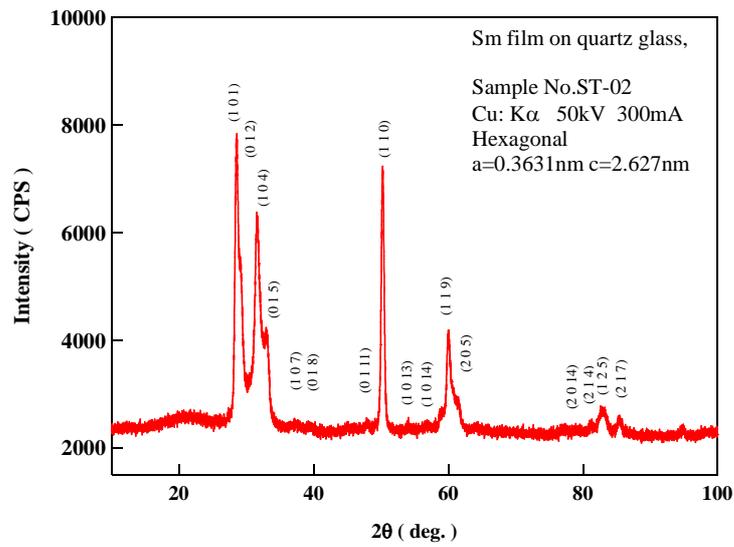


図5-7 EB蒸着にて石英ガラス基板上に成膜したSmのX線回折(薄膜法:入射角1度)の結果。

< サマリウム(Sm)膜の水素化($SmH_{2+\delta}$ の作製) >

Sm 膜を成膜後、基板ごと雰囲気アニール用の炉に入れて水素化を行った。雰囲気アニール用の炉は図 5-8 に示すように、真空排気系はロータリポンプ(RP)とターボ分子ポンプ(TMP)から成り、その到達真空度は 10^{-5} Pa 台である。石英管の内径は 130 mm ϕ 、均一加熱有効長の長さはおよそ 300 mm である。ガス導入の系統は 2 系統あり、それぞれ Ar ガス、Ar+H₂ ガスのラインに繋がっている。この 2 系統のガスラインには不純物(水分、及び酸素)除去用の精製器(日本酸素(株)ピュリファイター)があり、炉の中に不純物の少ないガスが炉に導入されるようになっている。

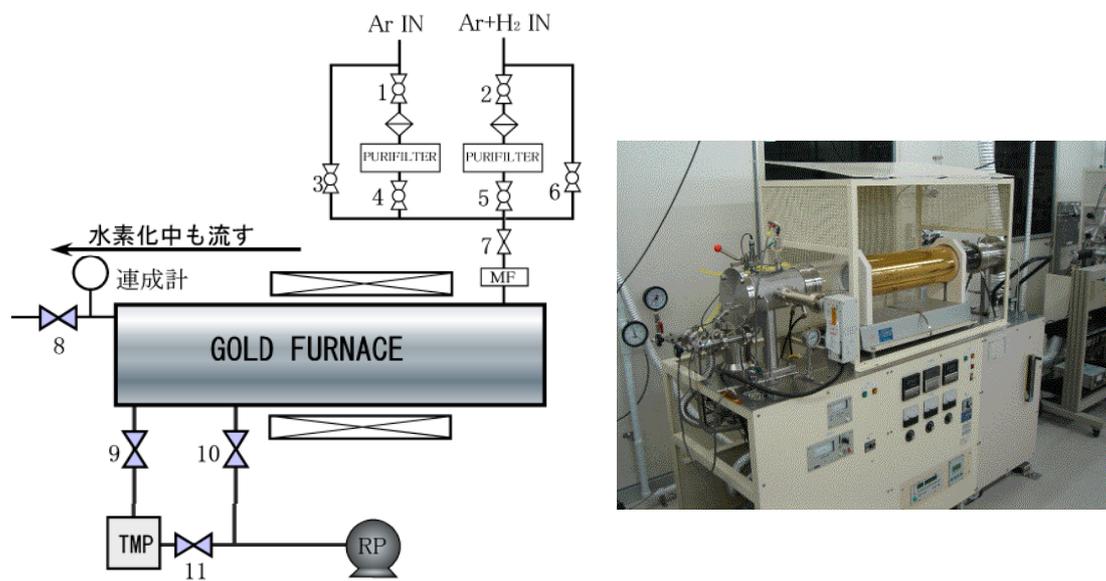


図5-8 水素化処理用の炉 システムブロック。

実際の手順を以下に記す。

1. 全てのバルブが閉であること確認した後に真空バルブ 10 を開にしてアニール炉を真空に引き始める。バルブ 11 を開き TMP を起動する。真空度が数 Pa に到達した後にバタフライバルブ 9 を開にして、同時に真空バルブ 10 を閉。Ar+H₂ の精製器(ピュリファイター)のバルブ 5 及び炉入り口側のバルブ 7 を開き、アニール炉と共に真空に引く。7 と 5 を閉めて 2 を開閉し Ar+H₂ の精製器ガスを充填する。バルブ 1,4 を開にして Ar ガスをラインに充填する。
2. 続けてアニール炉のみ 2×10^{-4} Pa 程度まで真空に引く。

3. バタフライバルブ 9 を閉め TMP を止める。バルブ 7 を開け Ar 充填した(炉内部は一気圧)後に、炉からのガス出口 8 を開にする。
4. Ar ガスを流しながらアニール炉を 25/min.程度で昇温し、500 °Cで約 30 分保つ。
5. 炉の電源を切り、再び上記手順にてアニール炉のみ真空に引き炉温が室温近傍になるのを待つ。バタフライバルブ 9 を閉めバルブ 7 を開け Ar 充填する。Ar ガス充填後バルブ 7 及び 1,4 閉。
6. 水素化試料を入れ再びアニール炉のみ上記手順にて真空に引く。到達真空度 1×10^{-4} Pa 程度
7. バタフライバルブ 9 とバルブ 11 を閉め TMP を止める。バルブ 7,2,5 を開け Ar+H₂ ガスを充填した後に、炉からのガス出口 8 を開にする。15 分程度待つ。
8. 4 L/min.で Ar+H₂ ガスを流しながらアニール炉を 25 /min.程度で昇温し、300 °Cで約 15 分保つ。降温時に 150 °Cまで待ち、Ar ガスに切り替える。さらに室温近傍まで待つて取り出す。

基本的には到達真空度はその装置の能力で決まっている。試料作製に使用したアニール炉の到達真空度は 10^{-5} Pa 台である。上記 3 から 5 の空焼きの手順は壁面からの放出ガスの影響を排除するためである。壁面からの放出ガスの影響はビルトアップ試験と呼ばれる、真空引き停止後の真空度の時間変化を測定することにより確認した。本装置の場合、 1×10^{-4} Pa から 1×10^{-2} Pa まで、およそ 15 分であった。

作製した膜は H/Sm 比と不純物量を求めるために RBS/HFS を用いて分析を行った。又、膜中の酸素の有無を調べるために ESCA による分析も行った。

図 5-9 に水素化処理をした Sm 膜の分析結果を示す。RBS/HFS の結果より水素量は H/Sm=2.58 であり、表面 15 nm 程度に酸素濃度の高い領域があり、15-50 nm に酸素と水素が共存する領域があることが判った。ESCA 分析による酸素の深さ方向分析の結果を見ると、15-50 nm より深い領域では酸素全く検出されていない。

図 5-10 に薄膜法による X 線回折の結果を示す。全ての回折ピークは蛍石型の構造を持つ SmH_{2+δ} とピクスバイト構造を持つ Sm₂O₃ として指数付けされた。これにより RBS/HFS 及び ESCA で見られる膜表面の酸素は Sm₂O₃ を形成していることが判明した。尚 2θ=22 度近傍に見られるブロードなピークは石英ガラス基板によるものである。

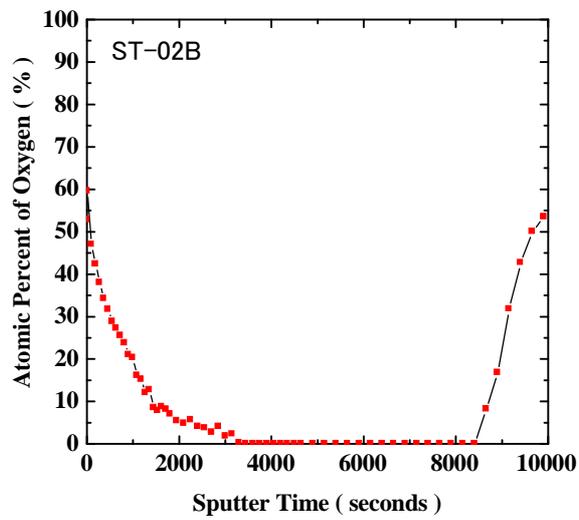
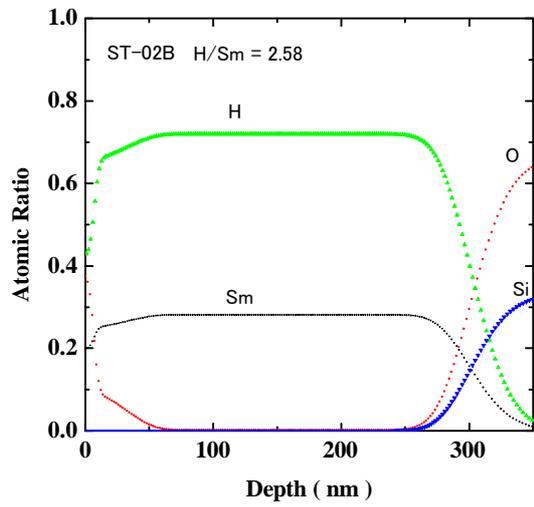


図5-9 水素化処理後の RBS/HFS(上) 分析及び ESCA (下) よる膜中酸素の分析結果。

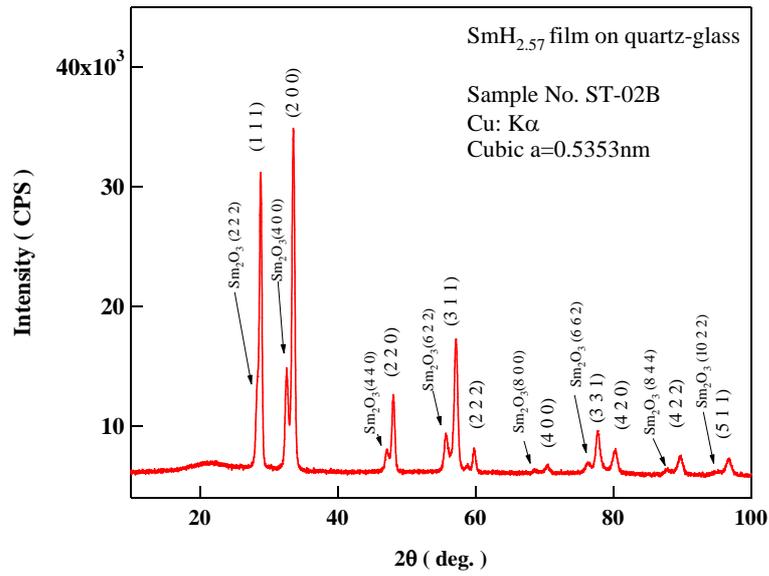


図5-10 Sm膜水素化処理後のX線回折例（薄膜法：入射角1度）とその指数付けの結果。

参考までに、図5-11にESCAによるSm膜及びSmH_{2.57}膜のSm-3dスペクトルを示す。測定はArスパッタリングによるエッチングをした後に、酸素の検出されない領域にて行った。スパッタにより、元々の水素量から変化している可能性が高いが、Sm-3dスペクトルは水素化によって高エネルギー側にケミカルシフトしていることが判る。

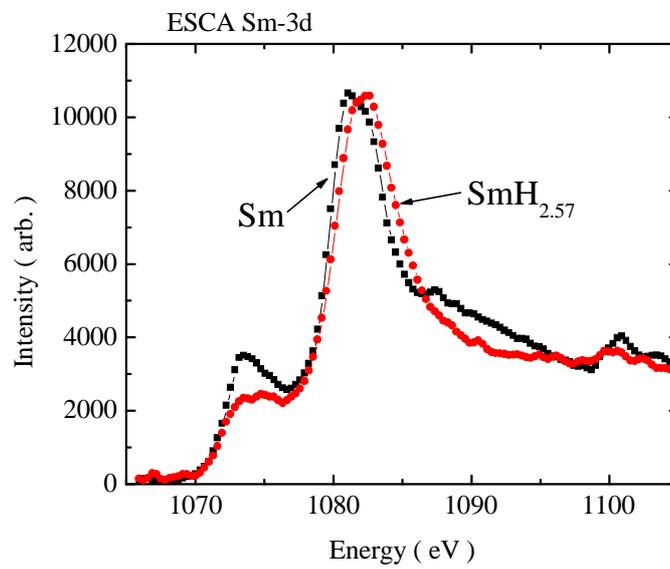


図5-11 Sm 膜とその水素化処理後の ESCA:Sm-3d スペクトル。
Ar でスパッタ後、酸素が全く検出されない領域で測定を行った。

< $SmH_{2+\delta}$ 膜試料、 $SmH_{2+\delta}$ インゴット試料の保存とその問題点 >

作製した膜は酸化などによる劣化を防ぐために、分析や評価用に切断された後に、保存される。



図5-12 簡易型のガスフロータイプのグローブ BOX とその内部にある簡易真空封止装置。

試料保存のために、切断された試料は N_2 フロータイプ(3-4 L/min.)の簡易グローブ BOX(図 5-12 写真)の中でチャック付ポリエチレン(PE)の袋に入れられ、更に、外側ナイロン/内側 PE のヒートシール用の袋に入れられ真空封止される。試料は、このようにして封止された袋ごと N_2 ガスフロー(4 L/min.)タイプのデシケータに入れ保存される。尚、これらの試料保存に使用される袋は、予め N_2 ガスフロータイプのデシケータ内に 4 週間以上置き、その表面が十分に乾燥したものを使用した。

しかしながら、これらの方法による(測定試料として使用可能な)保存期間は 2-3 ヶ月程度である。したがって、本研究におけるデータは作製後 2 ヶ月以内に測定したものである。図 5-13 に $SmH_{2+\delta}$ 膜作製 10 日後、及び半年後に測定した ESCA による酸素の深さ方向分析の結果を示す。半年後には、酸素が膜中に深く侵入している様子が見える。単純に時間に比例して侵入していると考えても、製造後 2 ヶ月以内に測定するべきであると判断される。尚、目視においては 10 ヶ月程度で表面の色合いに変化が見られ、12-14 ヶ月で半透明になる。

このような、試料保存時の不安定性を改善するために、本研究の後半では、Ar 循環型のグローブ BOX(図 5-14 の写真)を導入した。

バルク試料はパイレックス管へ真空封入し保存した。明瞭な劣化は見らなかった。

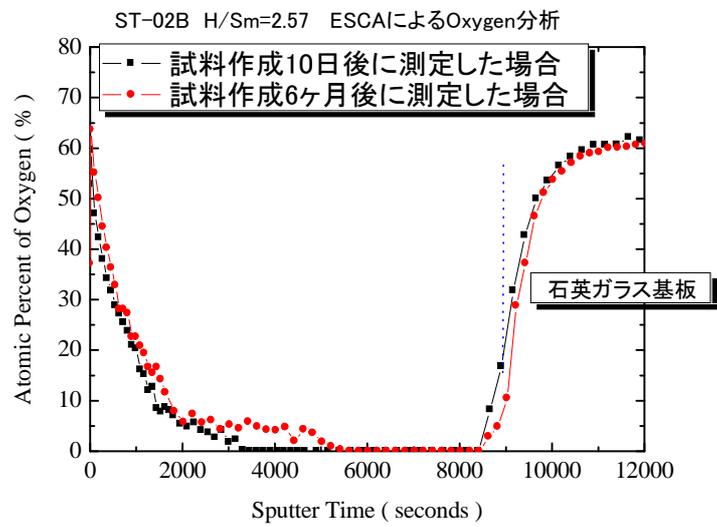


図5-13 $\text{SmH}_{2+\delta}$ 膜の膜中酸素分布の変化。



図5-14 Ar 循環型のグローブ BOX。

5-3 測定に使用した入手バルク試料の分析結果及び作製した薄膜試料とその分析結果

<バルク試料>

$\text{SmH}_{2+\delta}$ のバルク試料は(株)高純度化学研究所より入手した。入手した測定対象試料のインゴットを測定用と分析用に分割し、分析用の試料をさらに 5 分割して不活性ガス溶解法(LECO 社製 RH402)により含まれる水素量を繰り返し測定した。その結果を表 5-2 にまとめた。

表5-2 入手したバルク試料の分析結果。

| | wt% | H/Sm |
|----|------|------|
| 1 | 1.43 | 2.15 |
| 2 | 1.42 | 2.14 |
| 3 | 1.45 | 2.18 |
| 4 | 1.45 | 2.18 |
| 5 | 1.43 | 2.15 |
| 平均 | 1.44 | 2.16 |

表 5-2 により、分割試料間にて比較的良好な一致が得られており、その平均から水素量は $\text{H/Sm}=2.16$ とした。

この試料のX線回折の結果を図 5-15 に示す。全ての回折ピークが螢石型として指数づけされ目的とする $\text{SmH}_{2+\delta}$ の単相の試料であった。分析により求められた水素量と格子定数の関係をこれまでまでの報告[42,43,44]と共に図 5-16 に示す。Daou[43]ら Pebler[44]らの結果とほぼ一致している。

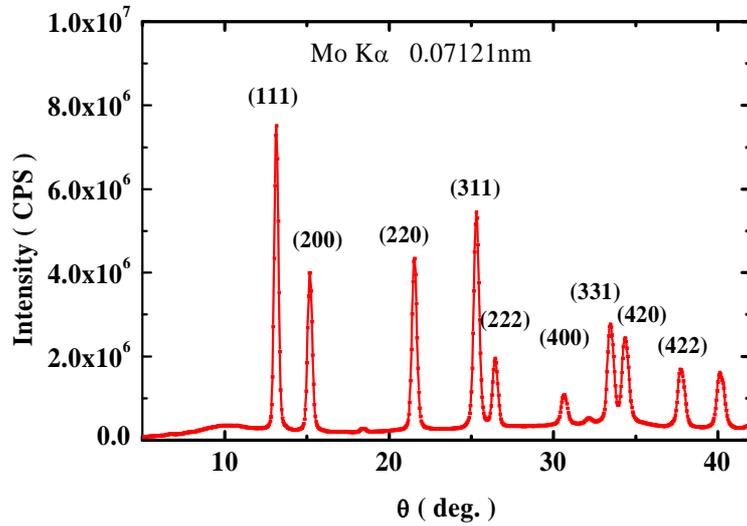


図5-15 バルク試料の X 線回折パターン。

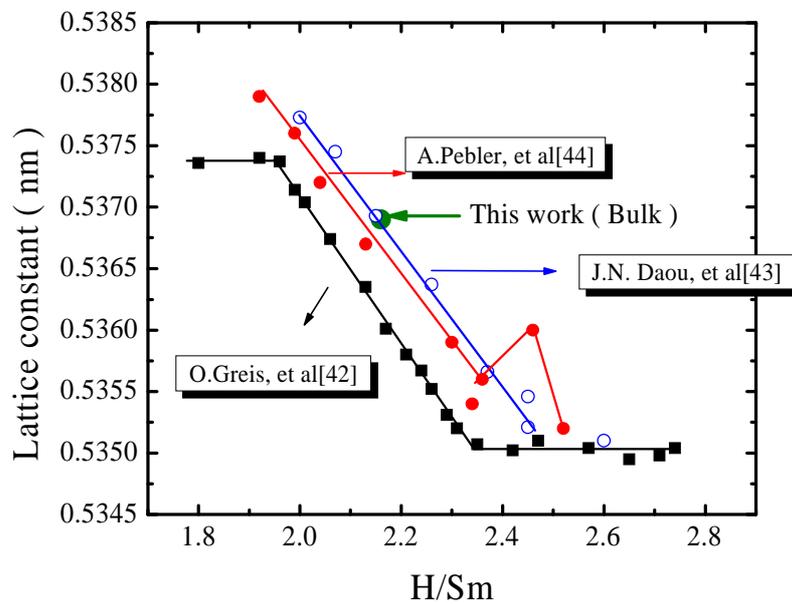


図5-16 H/Sm と格子定数の関係：これまでの報告 [42,43,44]と今回の試料。

< 薄膜試料 >

表 5-3 に作製した試料一覧を示す。スパッタ装置を使用して Sm 膜を作製した試料の番号を SM-**で、EB 蒸着を使用した場合を ST-**で表した。スパッタのターゲットには 4 インチ 3N の Sm (フルウチ化学)を、EB 蒸着のインゴットには 3N の Sm(フルウチ化学)を使用した。試料番号のハイフン(-)以下の番号はロット番号を表している。スパッタ装置の場合、一度に 4 インチのウエバーを 2 枚、EB 蒸着装置の場合、一度に 5 枚成膜可能であったため、Sm 成膜ごとのロット番号とした。

一番最後のアルファベットは、水素化処理ロットの差を表し、一度の水素化処理ルーチンで一枚の Sm 膜付基板を処理している。水素化処理に使用したガスは Ar+0.5% H_2 及び Ar+3% H_2 である。表 5-4 に作製した試料について、酸素不純物に注目した分析結果を示す。表面が目視の段階で不均一なもの、RBS/HFS で評価した表面酸化膜の厚みが、本研究前に筆者らが研究した $YH_{2+\delta}$ [26]より厚い試料、表面から 100nm 近傍の領域にて RBS/HFS や ESCA の測定にて酸素が検出された試料のいずれかに該当するものは本研究の対象外試料とした。SM-09A,B は、表面酸化物の厚みが例えば図 5-9 で示した試料の倍程度あり、測定対象外とした。ST-3B,C は目視での表面状態(形状)が悪く、測定対象外とした。ST-02D は ESCA により表面以外の膜内部に酸素が検出されたために、測定対象外とした。測定の対象とした試料は表 5-3 及び 5-4 に空色にて表示した試料 ST-01C、試料 ST-01E、試料 ST-02B、試料 ST-02C である。

表 5-5 に作製した試料の H/Sm 組成比と格子定数を表す。水素化処理時の水素濃度が高い方がより H/Sm 比が高い。

表5-3 作製した試料とその水素化条件。

| 試料番号 | ガス種 | 温度(°C) | 時間(分) | 膜厚(nm) |
|---------|---------------|--------|-------|--------|
| SM-09 A | Ar+0.5% H_2 | 300 | 15 | 300 |
| SM-09 B | Ar+0.5% H_2 | 300 | 15 | 300 |
| ST-01 B | Ar+0.5% H_2 | 300 | 15 | 240 |
| ST-01 C | Ar+0.5% H_2 | 280 | 15 | 240 |
| ST-01 E | Ar+0.5% H_2 | 290 | 15 | 240 |
| ST-02 B | Ar+3% H_2 | 290 | 15 | 300 |
| ST-02 C | Ar+3% H_2 | 290 | 15 | 300 |
| ST-03 B | Ar+3% H_2 | 290 | 15 | 315 |
| ST-03 C | Ar+3% H_2 | 290 | 15 | 315 |
| ST-02 D | Ar+3% H_2 | 290 | 15 | 300 |

表5-4 作製した試料とその酸素不純物の測定結果。

| 試料番号 | 膜の出来(目視)や表面酸化膜の厚さ(RBS/HFS) | Oxygen content by using RBS/HFS | Oxygen content by using ESCA (Sputer time 4000以上) |
|---------|----------------------------|---------------------------------|---|
| SM-09 A | × | 表面以外未検出 | 未測定 |
| SM-09 B | × | 表面以外未検出 | 未検出 |
| ST-01 B | ○ | 表面以外未検出 | 未測定 |
| ST-01 C | ○ | 表面以外未検出 | 未検出 |
| ST-01 E | ○ | 表面以外未検出 | 未検出 |
| ST-02 B | ○ | 表面以外未検出 | 未検出 |
| ST-02 C | ○ | 表面以外未検出 | 未検出 |
| ST-03 B | △ | 表面以外未検出 | 未検出 |
| ST-03 C | △ | 表面以外未検出 | 未検出 |
| ST-02 D | ○ | 表面以外未検出 | 2-3% |

表5-5 作製した試料とそのH/Sm比と格子定数。

| 試料番号 | H/Sm by using RBS/HFS | Lattice constant (nm) |
|---------|-----------------------|-------------------------|
| SM-09 A | 2.36 | 未測定 |
| SM-09 B | 2.36 | 0.5358 |
| ST-01 B | 2.30 | 0.5357 |
| ST-01 C | 2.28 | 0.5355 |
| ST-01 E | 2.42 | 0.5354 |
| ST-02 B | 2.57 | 0.5353 |
| ST-02 C | 2.56 | 0.5354 |
| ST-03 B | 2.54 | 0.5356 |
| ST-03 C | 2.54 | 0.5355 |
| ST-02 D | 2.48 | 0.5349 |

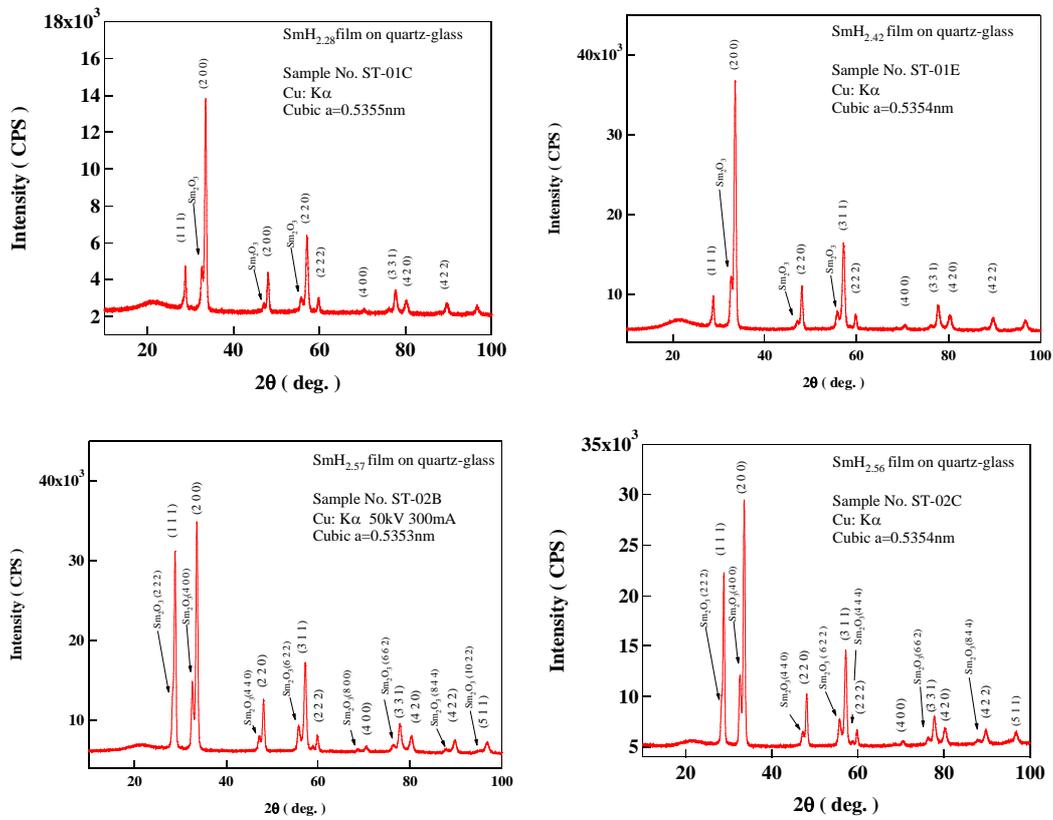


図5-17 測定に使用した SmH_{2+6} 薄膜試料の X 線回折パターン。

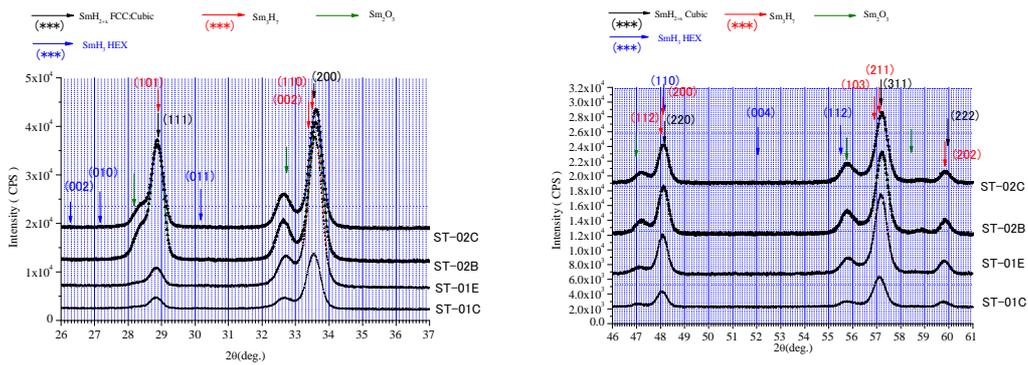


図5-18 測定に使用した SmH_{2+6} 薄膜試料の X 線回折パターンの一部拡大。

図 5-17 に本研究の測定に使用した試料の X 線回折結果($2\theta=10^\circ-100^\circ$)を示す。全てのピークは、 $\text{SmH}_{2+\delta}$ と Sm_2O_3 として指数付けされた。図 5-18 に $\text{SmH}_{3-\delta}$ 及び Sm_3H_7 の可能性を調べるためにその一部を拡大($2\theta=26^\circ-37^\circ$ 及び $2\theta=46^\circ-61^\circ$)した結果を示す。この測定では $\text{SmH}_{3-\delta}$ 及び Sm_3H_7 は全く見いだせなかった。

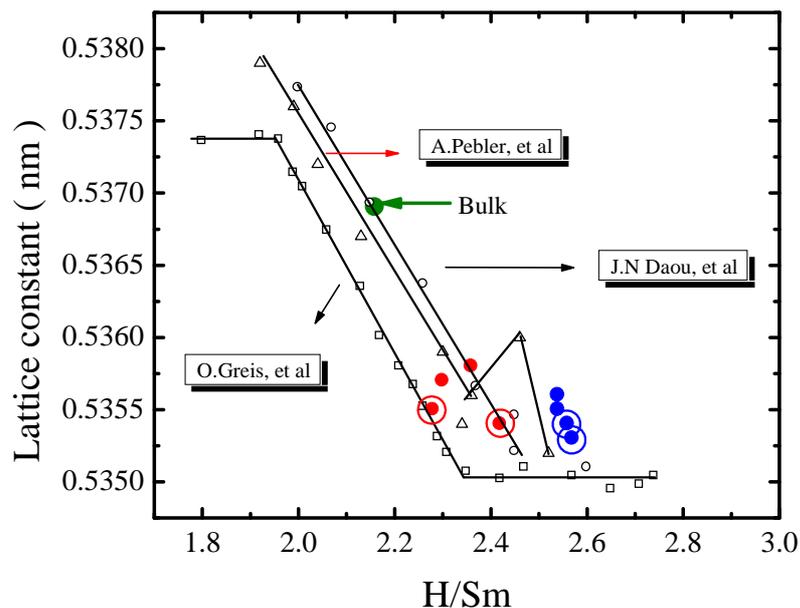


図5-19 H/Sm と格子定数の関係：これまでの報告 [42,43,44]と表 5-5 の試料。○で囲っているものが、測定対象となっている。

図 5-19 に表 5-5 の試料の格子定数と水素量 H/Sm 比の関係を示す。水素化処理時の水素濃度を 0.5%で行った試料は Greis ら[42]や Daou ら[43]の報告に近い H/Sm 比の試料が得られたが、3%の場合は H/Sm 比が大きくなり A.Pebler ら[44]の結果に近い試料が得られた。その結果、測定対象の試料は、H/Sm 比が異なるものの、水素量に対する格子定数の変化が少ない試料となっている。

序論において、 CaF_2 型となる RH_2 (R:希土類元素)は、理想的な場合、T サイトが水素で満たされるとその組成は RH_2 となるが、実際には、水素は T サイトが満たされる前($\text{RH}_{1.9}-\text{RH}_{1.98}$)に O(octahedral)サイトに侵入し、且つ、幅広い範囲で化学量論比からのズレが観測されること、更に、 $\delta \geq 0$ 領域における δ の増加に伴う

格子定数の減少は O サイト水素の引力相互作用によるものであると結論づけられている[24]と述べた。T サイトの水素欠損は格子定数に与える影響は少ないために、その解釈を延長すると、今回測定対象とした試料は O サイトの充填率がほぼ同一（格子定数がほぼ等しい）であり、T サイトの充填率が異なる試料であることも考えられるが明確な証拠は無い。

6 SmH_{2+δ} 実験結果と考察

この章では、

1. バルク試料を使用した SmH_{2.16} の帯磁性率と比熱の測定結果と考察
2. 薄膜試料を使用した SmH_{2+δ}($\delta=0.28, 0.47, 0.56, 0.57$) の分光学的測定の結果と考察

について、述べる。

6-1 SmH_{2.16}(バルク)の磁性と比熱

< 帯磁率 >

図 6-1 に SmH_{2.16} の 2 K から室温までの帯磁率の温度依存性の測定結果を Žogal[46]の SmH₂ の結果と共に示す。およそ 8 K 近傍から温度低下に伴う帯磁率の変化率は大きくなり、5 K 近傍で緩やかになる。SmH₂ のこれまでの報告によると Žogal[46]の帯磁率から求めたネール温度は $T_N=9.7\text{K}$ 、Vajda[47]が抵抗率の温度依存性から求めたネール温度は $T_N=9.6\text{K}$ である。しかしながら図 6-1 の SmH_{2.16} の試料の測定結果にネール温度を示す明瞭な変化は見られない。SmH_{2.16} における 20-300 K の帯磁率は、SmH₂ のそれに比べて小さい。

図 6-2 に 0-30 K の帯磁率及び逆帯磁率を示す。明確な転移は不明なものの、逆帯磁率は、7.0 K に変曲点、10.6 K 及び 15.2 K に折れ曲がりを示す。

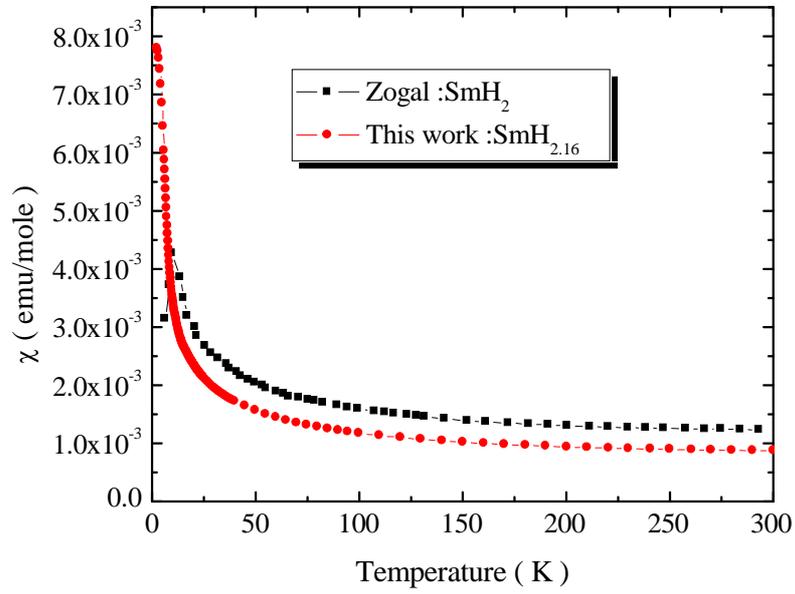


図6-1 SmH_{2.16} の帯磁率温度依存性の結果と Zogal[46] らによる SmH₂ の結果。

○

○

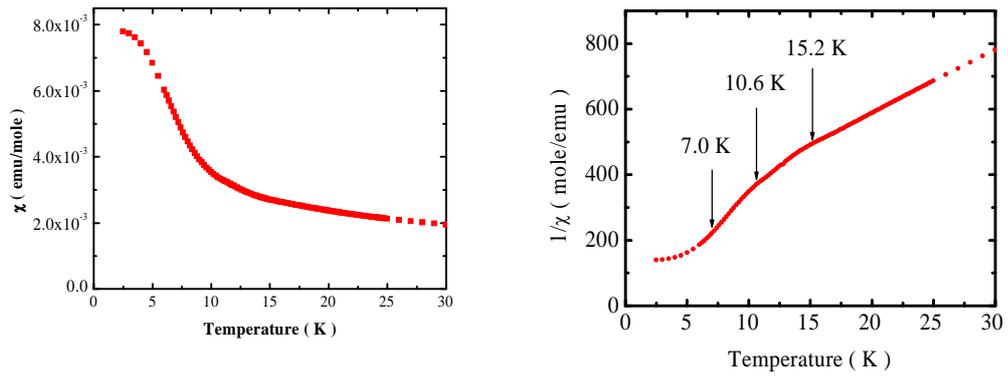


図6-2 SmH_{2.16} の帯磁率と逆帯磁性率温度依存性（低温部分拡大）。

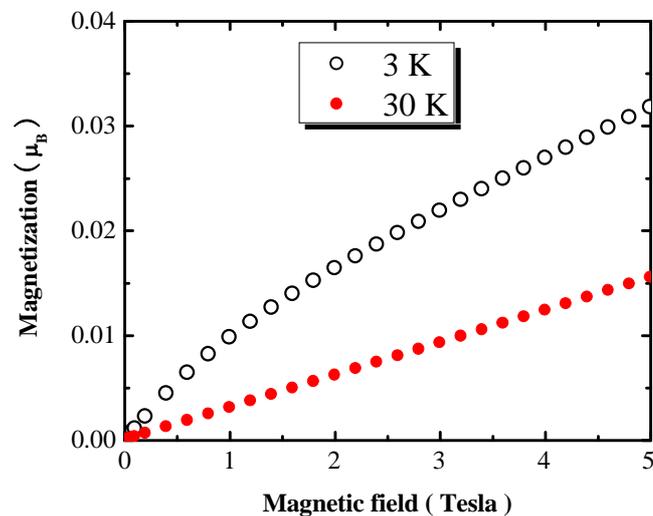


図6-3 3 K 及び 30 K における SmH_{2.16} の磁化測定の結果。

図 6-3 に 3 K 及び 30 K における 5 T までの磁化の測定結果を示す。30 K で、磁場に対して磁化は、ほぼ直線となり、常磁性領域と判断される。磁化は、3 K では上に凸となり、単純な反強磁性ではないことを伺わせる。

分子場近似によれば帯磁率 χ は式 6-1 のように表せる[46]。

$$\chi_{exp}^{-1} = \chi_{CF}^{-1} - \lambda \quad \text{or} \quad \chi_{free}^{-1} - \lambda \quad (6-1)$$

ただし、 $\lambda = \theta_P / C$ (θ_P : 常磁性キュリー温度 C: キュリー定数)

χ_{CF} : 結晶場を含む帯磁性率

χ_{free} : 自由イオンの帯磁率

図 6-4 に縦軸を χ_{CF} 又は χ_{free} 、横軸を $1/T$ として SmH_{2.16} と比較のための Žogal の SmH₂ の帯磁率[46]と共にプロットとした図を示す。図中の原点を通る直線は自

由イオンの Sm^{3+} を示す。他の直線もこれと平行に引いた。 $\text{SmH}_{2.16}$ の直線部分は $\text{SmH}_2[46]$ の帯磁率に比べて狭いものの高温側は Sm^{3+} として説明される。この時、

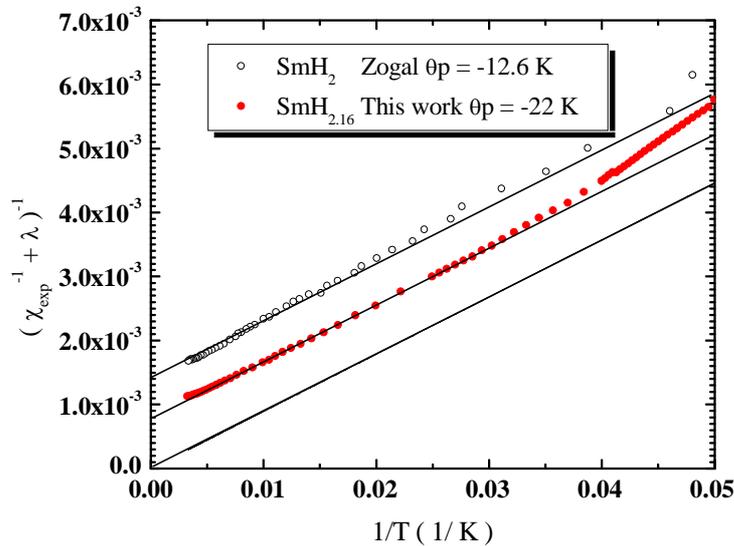


図6-4 6-1式を使用し、縦軸 χ_{CF} 又は χ_{free} で横軸を $1/T$ としてプロットした。
Zogal の $\text{SmH}_2[46]$ の結果及び今回の $\text{SmH}_{2.16}$ の結果。

常磁性キュリー温度 $\theta_p = -22 \text{ K}$ となった。

序論で述べたように、 $\text{SmH}_{2+\delta}$ (ただし δ が小さい場合) 中の Sm^{3+} イオンは近似的に立方対称の結晶場の影響を受けると考えられる。したがって結晶場の影響を受け、 J 多重項の基底状態 ($J=5/2$) は Γ_8 と Γ_7 に分裂する。又、 g_J が小さく、キュリー項が小さいと、 J 多重項の基底状態に混入する励起状態の影響が強く表れる。そこで、 $\theta_p=0 \text{ K}$ の場合の Sm^{3+} イオンの帯磁率を 6-2 式で示すように結晶場と Van Vleck 項の和で現し、常磁性キュリー温度 θ_p を 6-1 式の形で考慮して常磁性領域の帯磁率の説明を試みた。

$$\chi = \chi_{CF} + \chi_{\text{VanVleck}} \quad (6-2)$$

Sm^{3+} の場合 VanVleck 項は以下の式で与えられる。

$$\chi_{\text{VanVleck}} = N^* \frac{120\mu_B^2/[7(\Delta E_J)] + 8\exp(-\Delta E_J/kBT)\{[\mu_B^2/(\Delta E_J^2)](103/72) + [\mu_B^2/(\Delta E_J)](15/7)\}}{6 + 8\exp(-E_1/kBT)} \quad (6-3)$$

ただし、

ΔE_J : $J=5/2$ と $J=7/5$ 間の多重項のエネルギー差

ΔE_{J2} : $J=5/2$ と $J=7/5$ 間の多重項のエネルギー差

実際の計算では、分子の第二項以下は、第一項に比べてほとんど影響がない。

一方、結晶場を含む帯磁率は基底状態が例えば Γ_8 の場合、以下の式で与えられる。

$$\chi_{CEF} = \frac{(g_J \mu_B)^2}{2 + \exp(-\Delta E_{\Gamma_7-\Gamma_8}/k_B T)} \left(\frac{\frac{65}{18} + \frac{25}{36} \exp(-\Delta E_{\Gamma_7-\Gamma_8}/k_B T)}{k_B T} + \frac{40(1 - \exp(-\Delta E_{\Gamma_7-\Gamma_8}/k_B T))}{9 \Delta E_{\Gamma_7-\Gamma_8}} \right) \quad (6-4)$$

ただし $\Delta E_{\Gamma_7-\Gamma_8}$: Γ_7 - Γ_8 間のエネルギー差

図 6-5 に、計算で得られた帯磁率の温度依存性を $\text{SmH}_{2.16}$ の実測値と共に示す。 $\theta_p = -22 \text{ K}$ としてキュリー項と VanVleck 項のみを考慮し(結晶場 $\Delta E_{\Gamma_7-\Gamma_8} = 0 \text{ K}$)、 SmH_2 における NMR のナイトシフトより見積もった J 多重項間のエネルギー差 $\Delta E_J = 1400 \text{ K}$ [46]を用いて計算した値を赤線で、 $\theta_p = -22 \text{ K}$ 、結晶場を考慮して基底状態を Γ_8 として、基底状態と Γ_7 とのエネルギー差 $\Delta E_{\Gamma_7-\Gamma_8} = 200 \text{ K}$ 、 J 多重項間のエネルギー差を $\Delta E_J = 1900 \text{ K}$ として計算した値を青線にて示す。基底状態を Γ_8 とすることにより常磁性領域低温側で、 $\Delta E_J = 1900 \text{ K}$ とすることにより高温側でより良く一致し、常磁性領域での帯磁率の温度依存性をほぼ説明することができる。

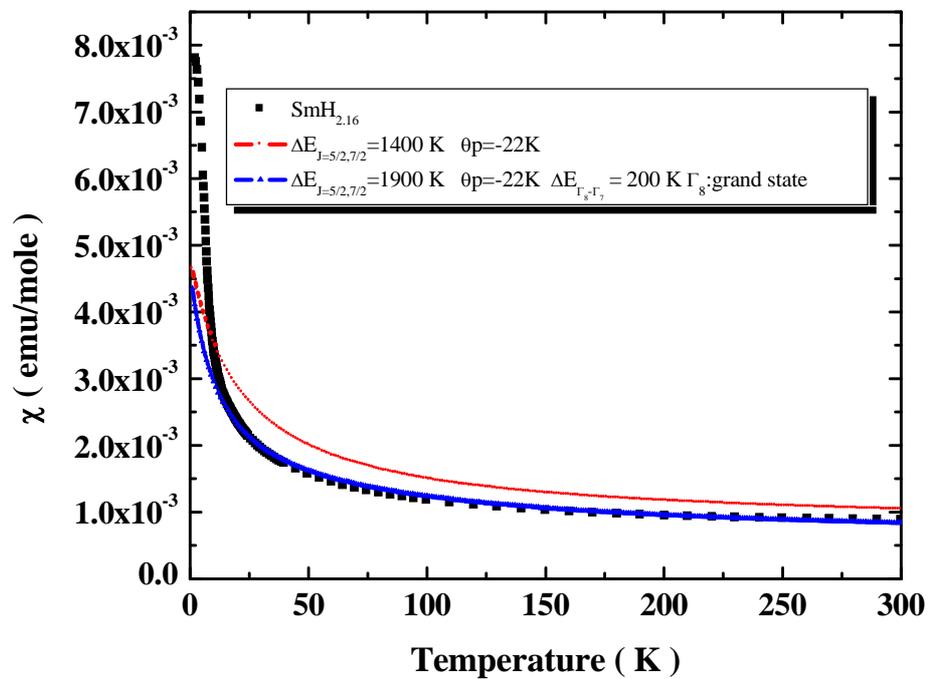


図6-5 ■は $\text{SmH}_{2.16}$ の実測値。赤線は $\theta_p = -22$ K、 $\Delta E_J = 1400$ K[46]を使用し青線は $\theta_p = -22$ K、基底状態を Γ_8 として $\Delta E_{\Gamma_7-\Gamma_8} = 200$ K、 $\Delta E_J = 1900$ Kを使用して計算した。

<比熱>

図 6-6 に $\text{SmH}_{2.16}$ の比熱の測定結果をしめす。帯磁率の変極点や折れ曲がりの温度(7.0 K、10.6 K、15.2 K)近傍 7.1 K、10.8 K、15.9 K に磁気転移を示すと考えられるピークがある。

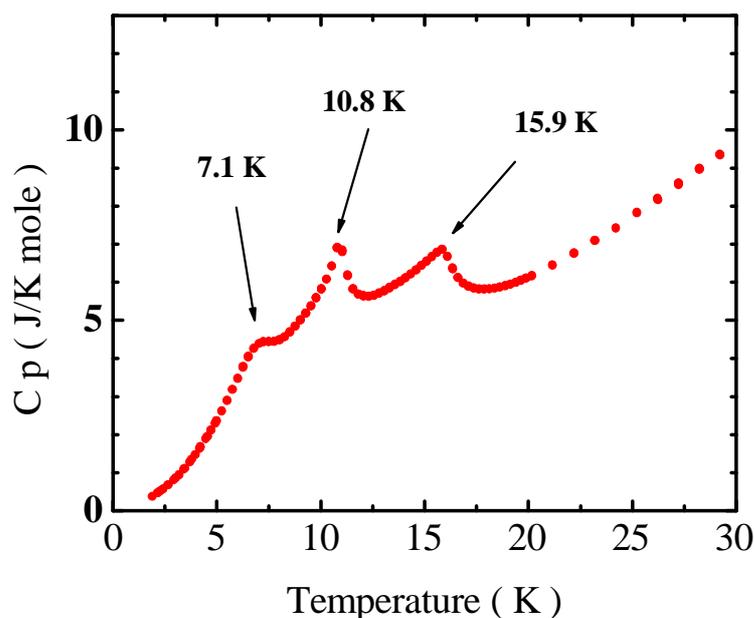


図6-6 $\text{SmH}_{2.16}$ の比熱の測定結果。

図 6-7 に、より高温領域の $\text{SmH}_{2.16}$ 比熱の測定結果と Opyrchal[48]らの LaH_2 比熱を示す。従来は SmH_2 比熱における f 電子由来の比熱を見積もる場合に LaH_2 の比熱を格子比熱の項として差し引いていた[48]。今回の試料は 170 K 近傍にて、 LaH_2 の比熱が $\text{SmH}_{2.16}$ 比熱を上回る事、元々、 $^{150.35}\text{Sm}$ と $^{138.91}\text{La}$ は原子量も異なる事、 $\text{SmH}_{2.16}$ は H 化学量論組成からずれている事などから、 LaH_2 の比熱を $\text{SmH}_{2.16}$ の格子比熱として見なすことに無理があると考えた。そこで、水素化物の格子比熱部分を、Chevalier ら[98]と同様に2つの音響フォノンパート、すなわち原子番号が大きく異なる Sm と H についてそれぞれ2つのデバイ温度があることを仮定して格子比熱の計算をした。更に、結晶場の影響、J 多重項の影響を考えて $\text{SmH}_{2.16}$ の常磁性領域の比熱を 6-5 式を用いて計算した。

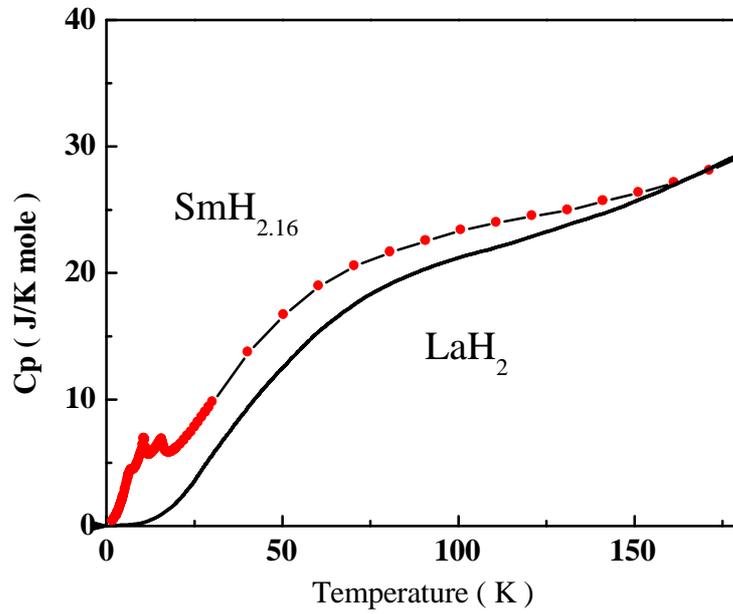


図6-7 SmH_{2.16} の比熱の測定結果と LaH₂ の比熱[48]との比較。

$$C = C_{\gamma} + C_{lattice-H} + C_{lattice-Sm} + C_{CE+LS} \quad (6-5)$$

$$C_{\gamma} = \gamma T \quad (6-6)$$

ただし、 γ : ゼンマーフェルト係数

T : 温度

$$C_{lattice-H} = 2.16 \cdot 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_{D-H}} \right)^3 \int_0^X \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x)-1)^2} dx \quad (6-7)$$

$$C_{lattice-Sm} = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_{D-Sm}} \right)^3 \int_0^X \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x)-1)^2} dx \quad (6-8)$$

ただし、 $X = \theta_D/T$

θ_{D-H} : デバイ温度 水素

θ_{D-Sm} : デバイ温度 サマリウム

k_B : ボルツマン定数

N : アボガドロ数

$$C_{CF+LS} = \frac{R}{(k_B T)^2} \frac{\{2 \Delta_1^2 \exp(-\Delta_1/k_B T) + 8 \Delta_2^2 \exp(-\Delta_2/k_B T)\}}{\{2 + \exp(-\Delta_1/k_B T) + 4 \exp(-\Delta_2/k_B T)\}^2} + \frac{R}{(k_B T)^2} \frac{[4(\Delta_1 - \Delta_2)^2 \exp\{-(\Delta_1 + \Delta_2)/k_B T\}]}{\{2 + \exp(-\Delta_1/k_B T) + 4 \exp(-\Delta_2/k_B T)\}^2} \quad (6-9)$$

ただし、 Δ_1 : 基底状態 Γ_8 と Γ_7 のエネルギー差
 Δ_2 : 基底状態と $J=7/2$ のエネルギー差
 R : 気体定数

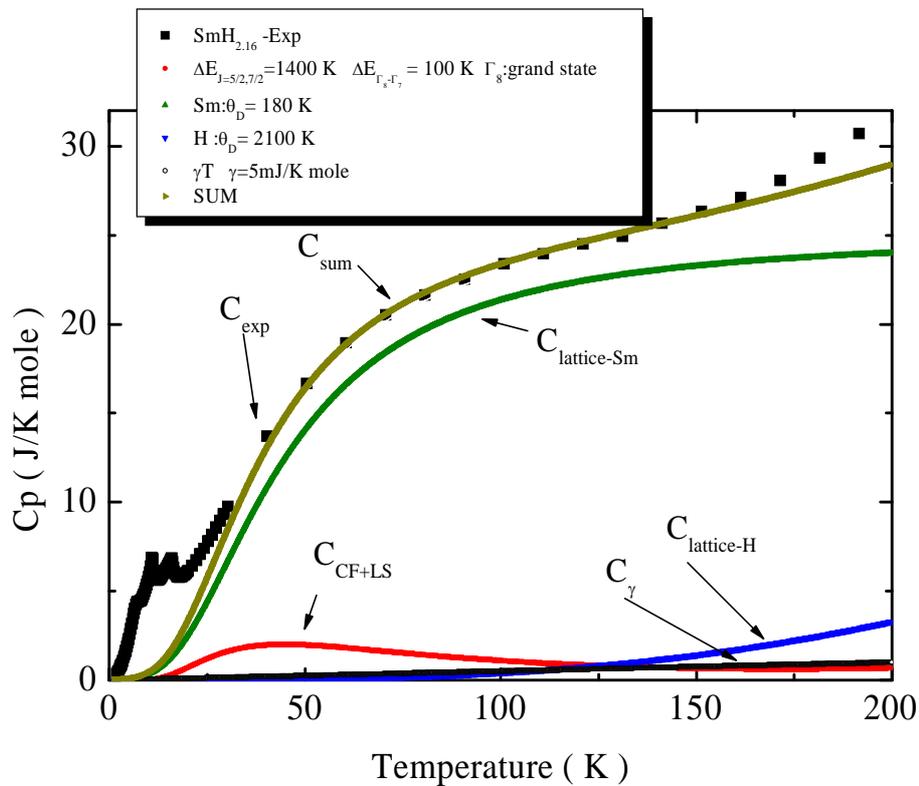


図 6-8 $\text{SmH}_{2.16}$ の比熱の測定結果と 6-5 式による計算結果。
 $\gamma_{\text{HT}} = 5 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mole})$ 、 $\theta_{\text{D-Sm}} = 180 \text{ K}$ 、 $\theta_{\text{D-H}} = 2100 \text{ K}$ 、 $J=5/2$ と $J=7/2$ のエネルギー差を 1400 K [48]、結晶場の基底状態を Γ_8 結晶場分裂を 100 K として計算。

表 6-1 LaH₂ と SmH_{2.16} の 6-5 式による比熱のフィティングの結果。

ただし J 多重項間のエネルギー差を 1400 K[48]として固定。

| | θ_{D-R} | θ_{D-H} | γ_{HT} | $\Delta E_{\Gamma_7-\Gamma_8}$ | $\Delta E_{J=5/2-7/2}$ |
|---------------------|----------------|----------------|--------------------------|--------------------------------|------------------------|
| LaH ₂ | 200 K | 2000 K | 4 mJ/K ² mole | --- | --- |
| SmH _{2.16} | 180 K | 2100 K | 5 mJ/K ² mole | 200 K | 1400 K |

図 6-8 に 6-5 式を用い、本来物質に依存しないはずの J 多重項間のエネルギーを 1400 K[48]として固定し、ゾンマーフェルト係数 γ 、2 つのデバイ温度、結晶場分裂及びその基底状態をパラメータとして計算した結果を SmH_{2.16} の実測値と共に示す。両者は 30-170 K の範囲で、結晶場の基底状態を Γ_8 として比較的良く一致する。ただし、結晶場分裂のエネルギーは 100 K 程度であり、帯磁率により求められた値(200 K)より小さい。又 ゾンマーフェルト係数は $\gamma_{HT}=5 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mole})$ となった。デバイ温度は、 $\theta_{D-Sm}=180 \text{ K}$ 、 $\theta_{D-H}=2100 \text{ K}$ となった。LaH₂ のフィティング結果と共に表 6-1 にまとめた。 θ_{D-Sm} が θ_{D-La} より大きいのは原子量の差による考えると自然な結果と言える。しかしながら、図 6-8 における 175 K 以上の温度域における計算値は十分に実験値を再現していない。又、音響フォノンの状態を 2 種類デバイ温度で表す物理的意味もハッキリしない。そこで、Takahashi ら[99]の方法を参考に、格子比熱を音響フォノンのみでなく音響フォノンと光学フォノンとを考慮して 6-5 式を以下の 6-10 式のように考える。

$$C = C_{\gamma} + C_{lattice-Deby} + C_{lattice-Einstein} + C_{CE+LS} \quad (6-10)$$

そして、

$$C_{lattice-Deby} = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^X \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x)-1)^2} dx \quad (6-11)$$

ただし、 $X = \theta_D/T$

θ_D : デバイ温度

$$C_{lattice-Einstein} = 2.16 * 3Nk_B \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp(\theta_E/T)}{(\exp(\theta_E/T)-1)^2} \quad (6-12)$$

θ_E : アインシュタイン温度

これらの式は、比熱の格子振動の寄与の内、音響フォノンの部分をデバイモデルにて、光学フォノンをアインシュタインモデルにて近似したモデルであり、 PdCoO_2 の比熱のモデルに適用されている[99]。本研究では、6-10 式の格子振動の比熱を6-11 式、6-12 式の形で表した。

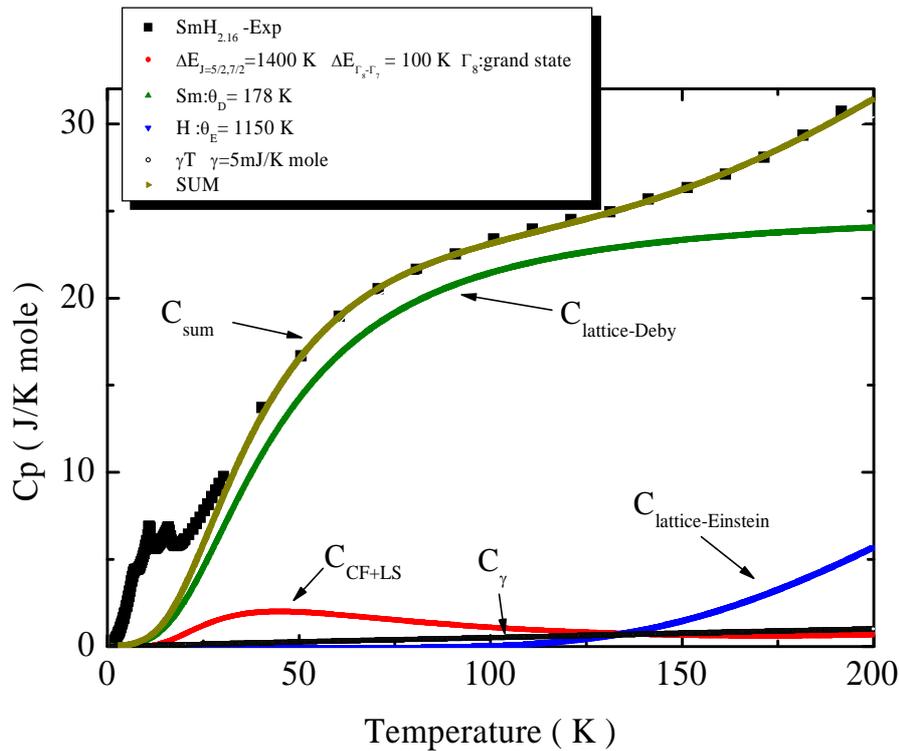


図 6-9 $\text{SmH}_{2.16}$ の比熱の測定結果と 6-10 式による計算結果。
 $\gamma_{\text{HT}} = 5 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \text{ mole})$ 、 $\theta_{\text{D-Deby}} = 178 \text{ K}$ 、 $\theta_{\text{D-Einstein}} = 1150 \text{ K}$ 、 $J = 5/2$ と $J = 7/2$ のエネルギー差を 1400 K [48]、結晶場の基底状態を Γ_8 結晶場分裂を 100 K として計算。

図 6-9 に 6-10 式を用い、 J 多重項間のエネルギーを 1400 K [48]として固定し、ゾンマーフェルト係数 γ 、結晶場分裂及びその基底状態、デバイ温度 θ_{D} 及びアインシュタイン温度 θ_{E} をパラメータとして計算した結果を $\text{SmH}_{2.16}$ の実測値と共に示す。30-200K の幅広い範囲で、結晶場の基底状態を Γ_8 として比較的良く一致する。 LaH_2 のフィッティング結果と共に表 6-2 にまとめた。

表 6-2 LaH₂ と SmH_{2.16} の 6-10 式による比熱のフィティングの結果。

ただし J 多重項間のエネルギー差を 1400 K[48]として固定。

| | θ_D | θ_E | γ_{HT} | $\Delta E_{\Gamma7-\Gamma8}$ | $\Delta E_{J=5/2-7/2}$ |
|---------------------|------------|------------|--------------------------|------------------------------|------------------------|
| LaH ₂ | 200 K | 1050 K | 4 mJ/K ² mole | --- | --- |
| SmH _{2.16} | 178 K | 1150 K | 5 mJ/K ² mole | 200 K | 1400 K |

SmH_{2.16} について、表 6-1 と比べた場合、ゾンマーフェルト係数 γ_{HT} と結晶場の基底状態及び、基底状態 Γ_8 と Γ_7 のエネルギー差 (J 多重項間のエネルギー差は固定) は一致し、デバイ温度は $\theta_{D-Sm}=180$ K と $\theta_D=178$ K でほぼ同じ結果となった。LaH₂ について表 6-1 と比べた場合ゾンマーフェルト係数 γ_{HT} とデバイ温度は ($\theta_{D-Sm}=200$ K と $\theta_D=200$ K) は一致した。要するに、SmH_{2.16} と LaH₂ 共に表 6-1 のデバイ温度 θ_{D-H} をアインシュタイン温度 θ_E に置き換えるとほぼ表 6-2 となる結果となった。又、表 6-1 と同様に SmH_{2.16} の θ_D が LaH₂ の θ_D より大きいのは原子量の差によると考えると自然な結果と言える。

図 6-10 に磁気比熱の C_{mag}/T に対する T^2 の依存性を、又、磁気比熱から結晶場と J 多重項間の励起による比熱 (C_{CF+LS}) を差し引いた比熱 ($C_{mag}-C_{CF+LS}$) の ($C_{mag}-C_{CF+LS}$)/ T に対する T^2 依存性を示す。7.1 K 以下の温度領域では、比熱と T^2 の関係は直線的に変化し、この温度領域での反強磁性的な秩序の存在を伺わせる。この直線から外挿して求めたゾンマーフェルト係数は $\gamma_{LT}=150$ mJ/(K² mole) と比較的大きく、重い電子状態となっている。図 6-11 に磁気比熱のエントロピーの温度依存性を示す。比熱の温度依存性から求めた一番高い転移温度 = 15.9 K においても、エントロピーは Γ_8 を基底状態とした場合の 55 % しかない。低温領域のゾンマーフェルト係数が $\gamma_{LT}=150$ mJ/(K² mole) であることを考えると、この小さなエントロピーは低温領域で近藤一重項が形成されたのために引き起こされていると考えられる。

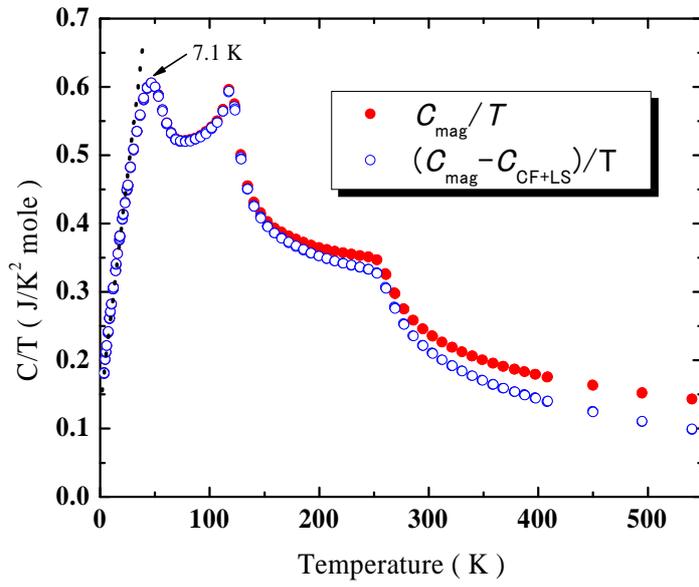


図6-10 SmH_{2.16} の磁気比熱の C/T の T^2 依存性。

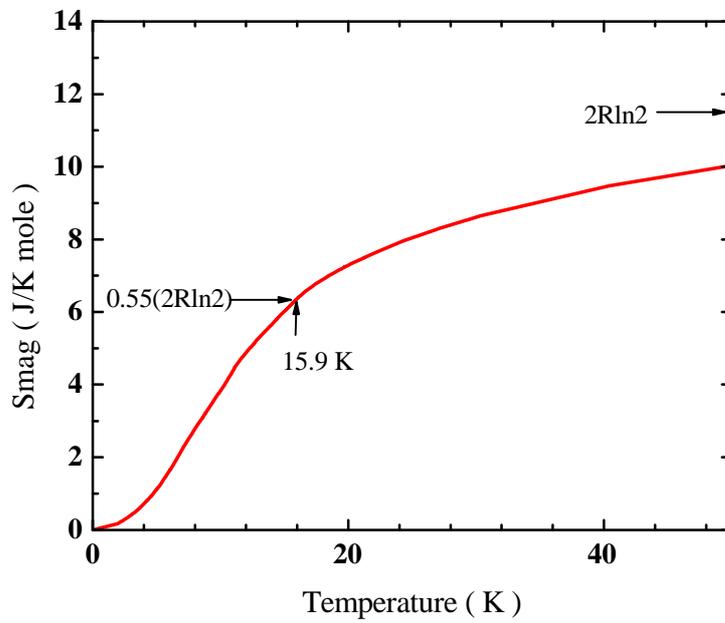


図6-11 SmH_{2.16} の磁気比熱部分のエントロピー変化。

6-2 SmH_{2+δ} (薄膜) の分光学的測定と伝導特性

< 反射率、透過率 >

図 6-12 に 0.05-6.2 eV の範囲での SmH_{2+δ} 膜の反射率の測定結果 (室温) を示す。プラズマ端を思わせる反射率の極小値は 1.3-2.4 eV 近傍の赤外領域にあり、 δ が増加するにつれて低エネルギー側にレッドシフトする。3-3.5 eV にブロードな極大値があり、このピークも δ が増加するにつれて低エネルギー側にレッドシフトする。

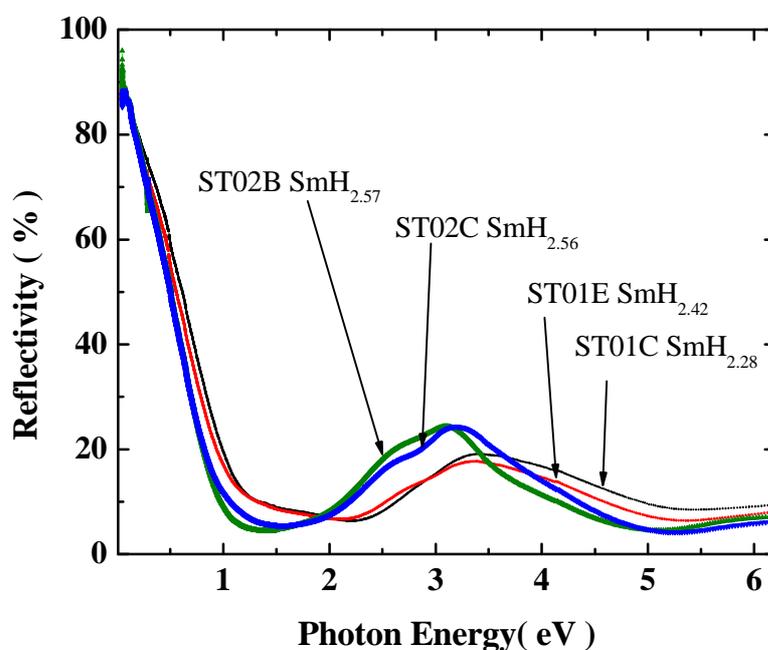


図6-12 石英ガラス基板 SmH_{2+δ} ($\delta=0.28,0.42,0.56,0.57$) 膜の反射率の測定結果 (室温)。

図 6-13 に 0.05eV-6.2 eV の範囲での SmH_{2+δ} 膜の透過率の測定結果 (室温) を示す。0.4-3 eV に光を透過させる領域がある。透過率が最大となるのは、どの試料も 1 eV 近傍にあり、 δ 依存性は少ない。反射率の極小値が赤外領域にあり、狭い範囲で僅かに光を透過する。

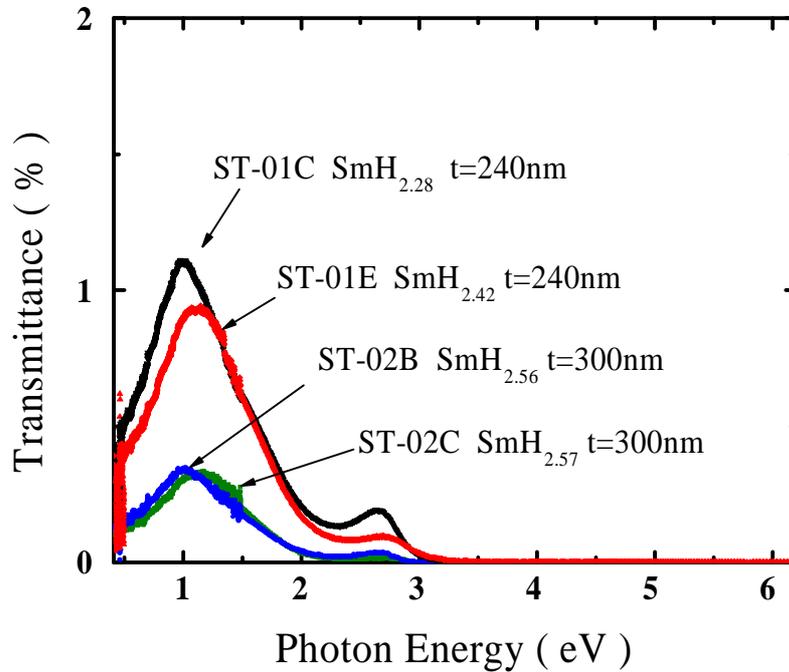


図6-13 石英ガラス基板 $\text{SmH}_{2+\delta}$ ($\delta=0.28, 0.42, 0.56, 0.57$) 膜(試料 ST-01C, ST-01E, ST-02B, ST-02C)の透過率の測定結果(室温)。

これらの結果は、 $\text{YH}_{2+\delta}$ 薄膜の結果[21]と類似しており、以下のように大まかに説明される。およそ 1.0 eV 以下の領域は、ドルーゲタイプの自由電子プラズマにより反射率が高い。3.0 eV 以上では、もし、バンド構造が $\text{YH}_{2+\delta}$ と類似であるならば、主として水素 H の 1s から成る価電子帯 と主として Sm の 5d から成る伝導帯との間の光学的な遷移のために透過率が低い。

透過率 T 、反射率 R とすると吸収係数 α は 6-13 式で表される。

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right) \quad (6-13)$$

ただし、 d は膜厚

6-13 式から見積られた吸収係数 α を使用し、光子エネルギー対 $(ah\nu)^2$ をプロットした図を図 6-14 に示す。参考までに Ng ら[100]によって $\text{LaH}_2, \text{LaH}_3$ に対して成されたバンド計算の結果を図 6-15 に示す。これらの結果やと YH_2 のバンド計

算[39]を参考に、Kumarら[49]のPd/SmH_{3-δ}、Pd/SmH_{2±ε}膜の結果を考慮して図6-14を解釈すると、Oサイトの水素Hの1sは局在レベルにあり、Smの5dから成る伝導帯とのギャップはおよそ1.5eV(図6-14中A)、Tサイトの水素Hの1sから成る価電子帯(Γ'₂)とSmの5dから成る伝導帯(Γ'₂₅)との間の光学的なギャップはおよそ2.6eV(図6-14中A)となる。これらのギャップにδ依存性はほとんど見られなかった。

間接遷移の可能性も考えて光子エネルギー対 $(ahv)^2$ に対して光子エネルギー対 $(ahv)^{0.5}$ のプロットも試みたが、ギャップを求めることは困難であった。しかしながら、図6-14近傍のAについては、間接遷移の可能性も大きい。なぜならこの近傍の状態密度には組成依存性が見られない。したがって、局在レベルにあるOサイトの水素Hからの遷移ではなく、YH₂のバンド計算[39]を参考にすると、例えば、 χ_1 のフェルミレベルから伝導帯(Γ'₂₅)への間接遷移である可能性も高い。

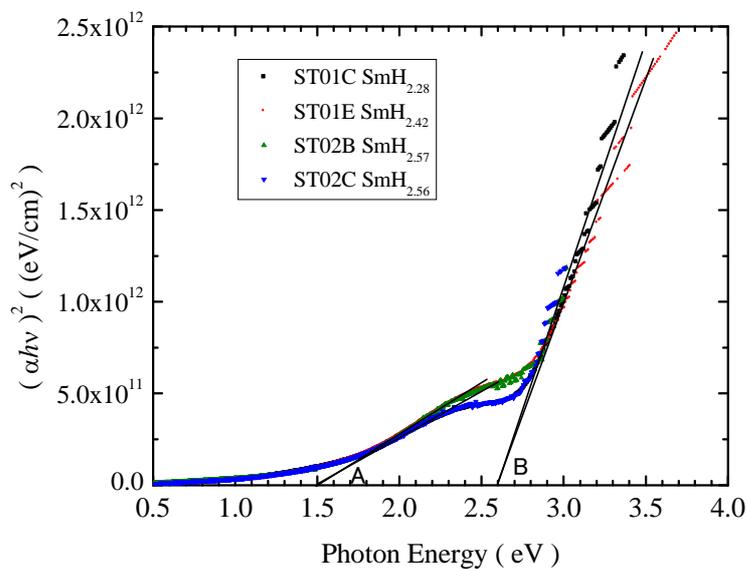


図6-14 SmH_{2+δ} (δ=0.28,0.42,0.56,0.57)膜(試料 ST-01C,ST-01E,ST-02B, ST-02C)の $(ahv)^2$ と Photon Energy の関係。

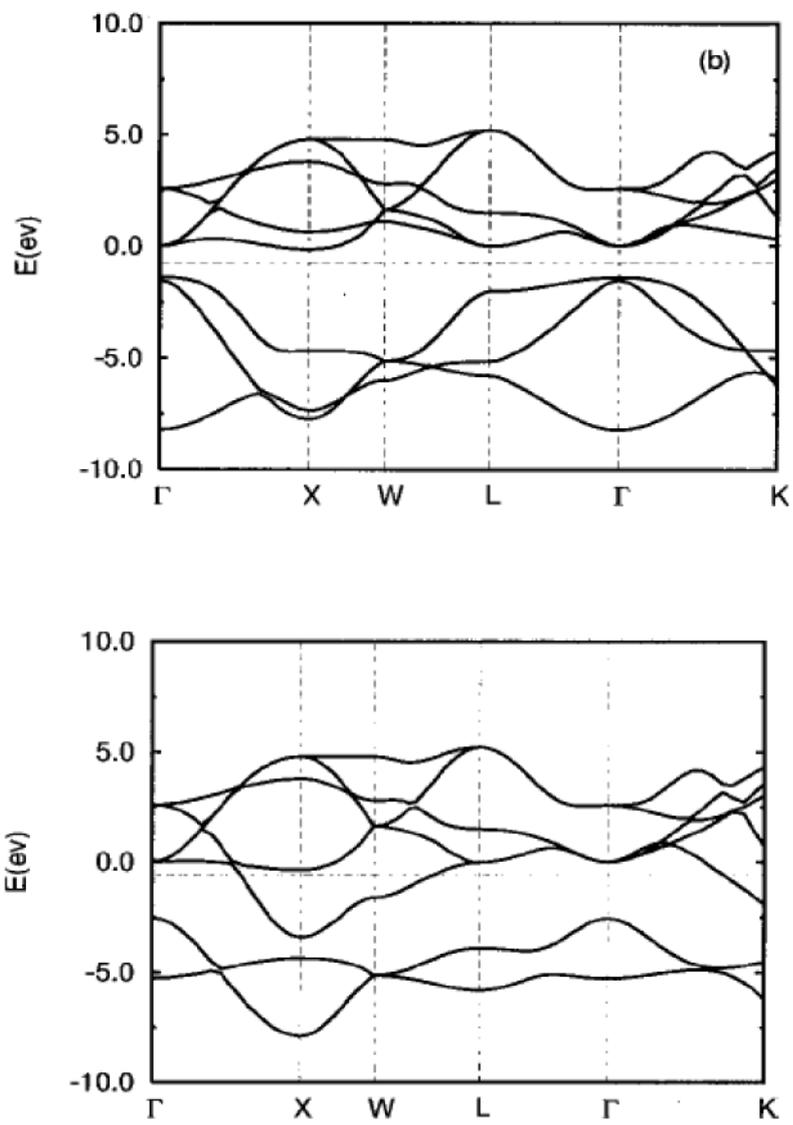


図6-15 Ngらによる LaH_3 (上)、 LH_2 (下)バンド計算の結果[99]。
 LaH_3 の光学ギャップは結晶場効果を含まない場合 1.5eV、
 含む場合は 2.1eV。

< 抵抗率 >

図 6-16, 図 6-17 に $\text{SmH}_{2+\delta}$ 膜の抵抗率の温度変化を示す。

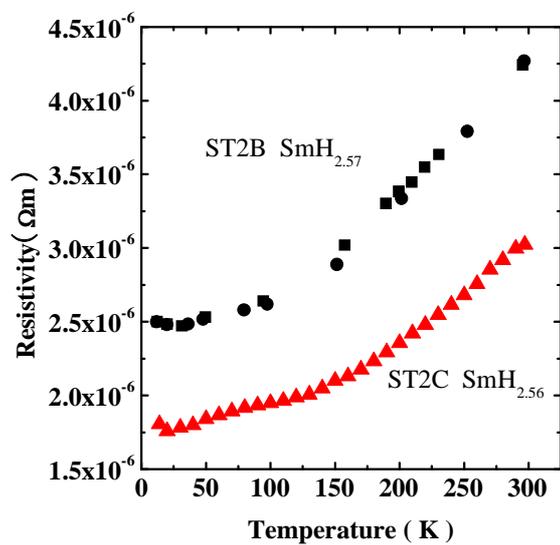


図6-16 $\text{SmH}_{2+\delta}$ ($\delta=0.56,0.57$) 膜(試料 ST-02B と ST-02C)の抵抗率の温度変化(20-300 K)。

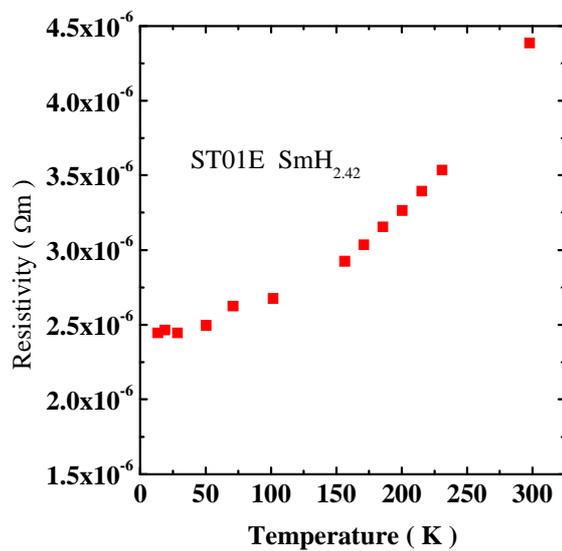


図6-17 $\text{SmH}_{2+\delta}$ ($\delta=0.42$) 膜(試料 ST-01E)の抵抗率の温度変化(20 K-300 K)。

測定温度範囲 20 K-300 K で、磁気転移を示す明瞭な変化は観測されていない。どの試料も 20-30 K の間に極小値を持つ。又、金属的な伝導を持つが、抵抗率の値に δ 依存性は現れなかった。この極小値から室温までの抵抗変化の割合 ($\rho(300\text{ K})/\rho(\text{min.})$)は、 $\text{SmH}_{2+\delta}(\delta=0.56,0.57)$ で 170%、 $\text{SmH}_{2+\delta}(\delta=0.42)$ で180%である。残念ながら、 $\text{SmH}_{2+\delta}(\delta=0.28)$ の試料は測定前の保存時における劣化のため

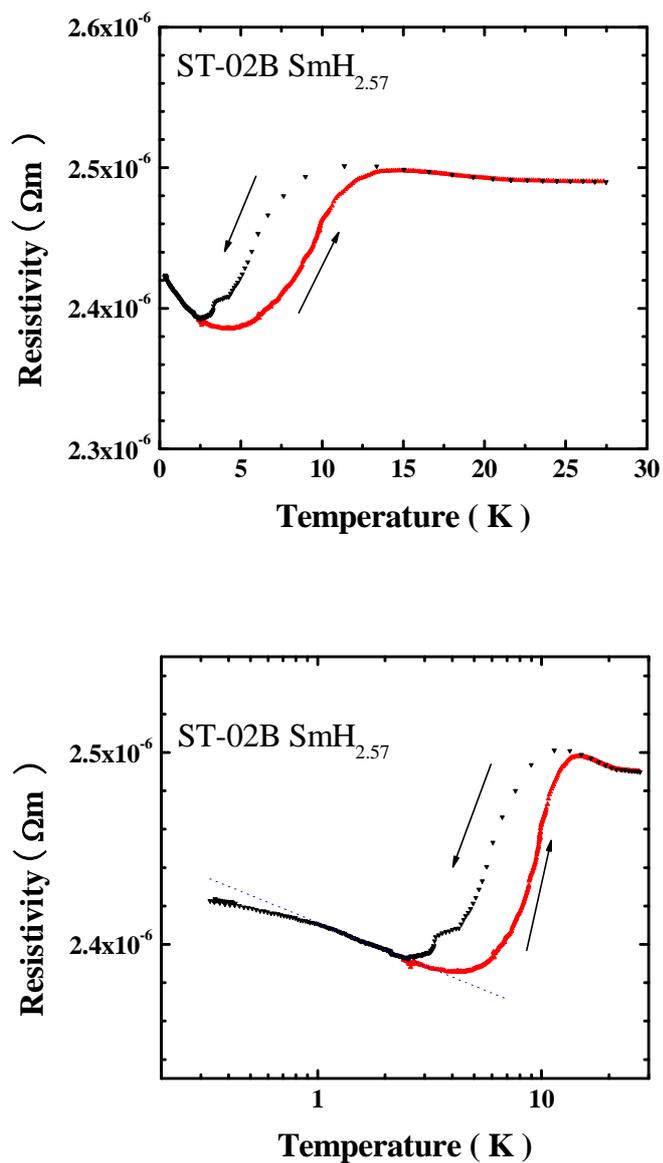


図6-18 $\text{SmH}_{2+\delta}(\delta=0.57)$ 膜 (試料 ST-02B) の抵抗率の温度変化(0.35K-28K)。

めに測定できなかった。

$\text{SmH}_{2+\delta}$ ($\delta=0.57$) の試料について、より低温側 (0.35-28 K) の抵抗率の温度依存性を測定した。図 6-18 にその結果を示す。降温時に 10 K、昇温時に 14 K 近傍に極大値を持ち、より低温側で、抵抗率は減少する。このような変化は磁気秩序に起因し、 δ のより少ない領域で Vajda[29] らが示した転移前後の抵抗率変化に類似である。抵抗率の値は Vajda[29] らの δ のより少ない領域の結果より数倍以上大きい。しかしながら、薄膜では、バルクより残留抵抗が大きくなる傾向があり、この抵抗の大きさが温度変化に抛らない残留抵抗の増大によるものと考えられる。図 6-18 の場合、磁気転移前後の抵抗変化は $0.1 \mu\Omega\text{m}$ 程度であり、Vajda[29] らの $\delta=0.16$ の場合と同程度となっている。又、 $\delta=0.26$ の場合より変化は急激であり、ヒステリシスを伴った温度依存性となっている。Vajda[29] らによると $\delta=0$ の場合の結晶場の基底状態が Γ_8 であり(もしくは、結晶場の影響がほとんどない。) その 4 重縮体が、 $\delta=0.26$ において、O サイトに侵入した水素による摂動のため分裂し、抵抗変化が小さくなると説明されている。この考え方によると、 $\text{SmH}_{2+\delta}$ ($\delta=0.57$) の試料の抵抗変化は大きくはつきりしており、 $\text{SmH}_{2+\delta}$ ($\delta=0.57$) の試料の結晶場の基底状態は Γ_8 である可能性もあり、その場合 O サイトの摂動効果も弱い。

磁気転移に対応すると思われる抵抗の急激な変化より低温側で、5 K 近傍を極小値とし、より低温側で上昇している。 $-\log T$ 比例している温度領域もあり近藤効果による可能性も考えられる。

< 光学伝導度 >

$\text{SmH}_{2+\delta}$ 膜の反射スペクトルから、光学伝導度を求めるために、低エネルギー側では、Hagen-Rubens の式

$$R(\omega) = 1 - 2\sqrt{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \omega}{\sigma_{Drude}}} \quad (6-14)$$

を用いて、高エネルギー側で

$$R = R_1 \left(\frac{\omega_1}{\omega} \right)^p \quad (6-15)$$

を用いて、外挿した。図 6-19 に $\text{SmH}_{2+\delta}$ 膜の反射率をクラマース・クローニツヒ (Kramers-Kronig) 変換をして求めた光学伝導度の実部 $\sigma_1(\omega)$ を示す。図 6-20 に $\sigma_1(0)$ から求めた DC 抵抗率と抵抗率の実測値と各試料 $\text{SmH}_{2+\delta}$ ($\delta=0.28, 0.42, 0.56, 0.57$) の H/Sm との関係を示す。全体的に実測した抵抗率が大きくなった。又、明瞭な δ 依存性は見いだせなかった。

以下の式で表される単極性ドルーデモデル

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (6-16)$$

を用いて、低エネルギー側にて、 $\sigma_1(\omega)$ が一致するように緩和時間 τ を求めた。図 6-21 にその例を示す。0.05 eV 近傍より高エネルギー側で一致させることは困難であり、明らかに単極性ドルーデモデルでは説明できない。したがって、緩和時間の異なる、2種類以上のキャリアが存在する可能性がある。

図 6-22 に緩和時間と各試料 $\text{SmH}_{2+\delta}$ ($\delta=0.28, 0.42, 0.56, 0.57$) の水素量 H/Sm の関係を示す。金属-非金属転移に近い δ の領域で緩和時間は増大している。

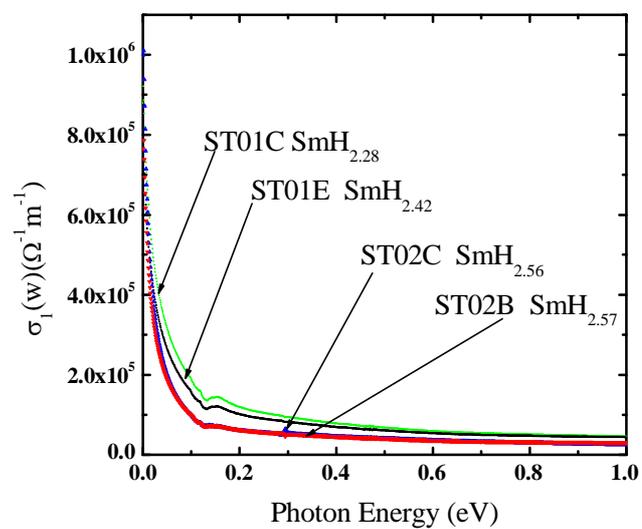


図6-19 SmH_{2+δ} (δ=0.28,0.42,0.56,0.57) 膜の光学伝導度。

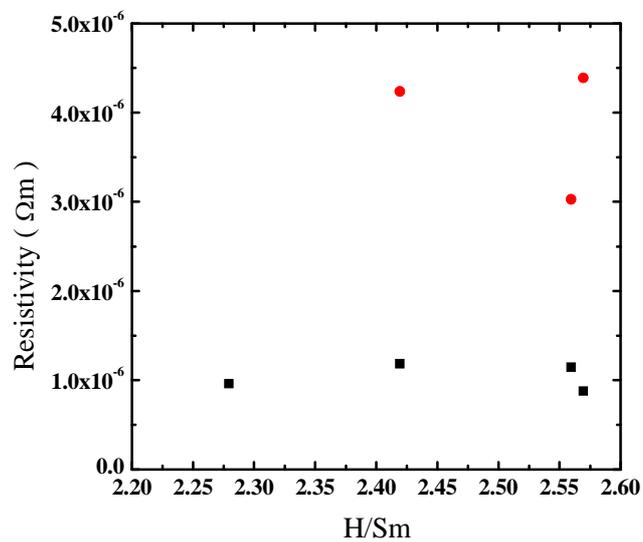


図6-20 SmH_{2+δ} (δ=0.28,0.42,0.56,0.57) 膜の光学伝導度より求められた室温の DC 抵抗率 (■) と通常の抵抗率 (●) と H/Sm の関係。

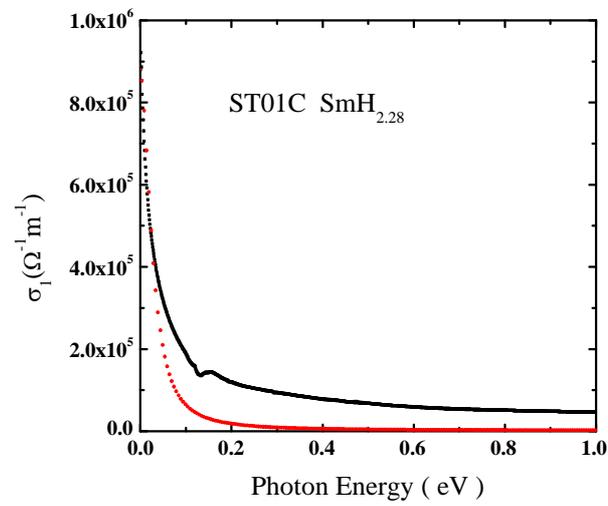


図6-21 $\text{SmH}_{2+\delta}$ ($\delta=0.28$) 膜の光学伝導度(●)と single-Drude モデルで低エネルギー側で幅が合うように合わせた場合(●)。

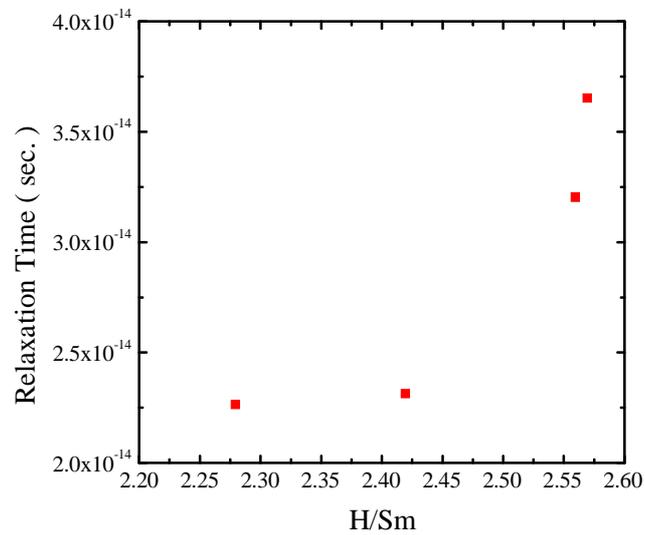


図6-22 $\text{SmH}_{2+\delta}$ ($\delta=0.28, 0.42, 0.56, 0.57$) 膜の緩和時間とH/Smの関係。

7. 本研究のまとめ

本研究では、<希土類プニクタイト Yb_4As_3 > <希土類水素化物 $SmH_{2+\delta}$ >の二系統の物質について、前者は坩堝封入法による単結晶作製、後者は薄膜による分光学的測定用の試料作製をし、その研究を行った。

Yb_4As_3 関連物質については、蒸気圧の高いプニクタイトとの化合物作製に適した坩堝封入法を使用して単結晶、多結晶試料を作製し、 $SmH_{2+\delta}$ については、石英ガラス基板上に薄膜試料を作製して研究を行った。

< Yb_4As_3 及びその関連化合物>

1. Yb_4As_3 の抵抗、ホール係数、帯磁率、比熱の試料依存性

試料依存性の主原因は化学量論組成からのずれであり、単結晶において As は欠損している。As の欠損の多い試料では電荷秩序—無秩序の転移温度は低くなる。転移温度の低い試料ほど、残留抵抗や大きくなる。あるいは抵抗率の極大値と残留抵抗率の比($\rho(\max)/\rho(0)$)が小さくなる。転移温度近傍では、転移温度の高い試料ほどホール係数が大きい傾向を持つ。

Yb_4As_3 における比熱の $C/T-T^2$ の関係は、 T^2 が 50 K^2 - 300 K^2 (7.1 K - 17.3 K)の範囲では、ほぼ直線になり、外挿して求めたゾンマーフェルト係数 $\gamma_{HT} = 240$ - $250\text{ mJ}/(\text{K}^2\text{ mole})$ であり、試料依存性はない。 T^2 が 50 K^2 以下の温度領域で傾きは変わり、より急勾配になる。この温度領域から外挿して求めたゾンマーフェルト係数 $\gamma_{LT} = 175$ - $203\text{ mJ}/(\text{K}^2\text{ mole})$ は弱い試料依存性があり、構造転移温度の低い試料 No.11 の γ_{LT} 値が小さい。

文献[16]の試料や試料 No.12, No.14 は、現状の作製手段においては良質な試料と判断される。化学量論組成からのずれの小さな試料の方が大きな γ_{LT} を持つ傾向から、 Yb_4As_3 における比較的大きな $\gamma_{LT} = 160$ - $200\text{ mJ}/(\text{K}^2\text{ mole})$ は、格子欠陥起源ではなく、この化合物の本質的な性質であると判断される。

2. Yb_4As_3 の重い電子系に関する描像

帯磁率や比熱から見積もった近藤温度は $T_k \sim 50\text{ K}$ となる。にも関わらず、磁場中比熱の実験において、僅か 1 T の磁場下で、比熱の変化が認められた。このことは、重い電子系であるとの解釈を見直す切っ掛けとなった。

共同研究として行われた NQR の測定結果から、この温度領域で、重い電子系において一般的に成立する Korringa の関係 [21]が成立する温度範囲は

10 K-20 K と狭く、これより低温側の温度領域において、温度が低下するにつれて $1/T_1T$ は上昇することが判明した。すなわち、7 K 以下の帯磁率の上昇は、不純物によるものではなく、本質なものであることが明らかとなった。 Yb_4As_3 においてフェルミ流体の描像は成立しない。

隣接スピン同士が反強磁性に相互作用している、スピン 1/2 の一次元ハイゼンベルグモデル(1D-HAF)系としての振る舞い、すなわち、量子スピン系の一次元反強磁性体 スピン波の分散のために Yb_4As_3 の温度に比例する比熱の項が表れ、これが見かけ上ゾンマーフェルト係数の形を持つ γT の起源であると説明される。

3. Yb_4Bi_3 Yb_4Sb_3 Yb_4As_3 の比熱(2-30K)とデバイ温度

Yb_4As_3 の比熱デバイ温度として妥当なのは、 C/T の T^2 依存性の 2 K-7 K の温度範囲から外挿して求めた $\theta_{D(\text{LT})}$ ではなく、10 K-17 K の温度範囲から外挿して求めた $\theta_{D(\text{HT})}$ である。 $\text{Yb}_4\text{X}_3(\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi})$ のプニクトゲン元素が軽くなるにつれて、デバイ温度 $\theta_{D(\text{HT})}$ は高くなり、 β_{HT} 値は小さくなる。

Yb_4As_3 の量子スピン系の比熱を見積もるために Gegenwart ら[91]及び Kamieniarz ら[92]は β の値を 5 K-10 K 付近で決めている。そのため格子振動の寄与をより大きめに差し引いている。

< $SmH_{2+\delta}$ まとめ >

1. $SmH_{2.16}$ 帯磁率、比熱と結晶場

帯磁率の温度依存性について、転移を示す明瞭な変化は無かった。しかしながら逆帯磁率には、15.2 K、10.6 K に折れ曲がりがあり、7.0 K に変極点が存在する。

3.0 K での磁化は、上に凸のカーブとなる。30 K での磁化は直線となる。帯磁率における常磁性領域の温度変化は、 Sm^{3+} 、結晶場の基底状態は Γ_8 、結晶場分裂の大きさ $\Delta E_{\Gamma_7-\Gamma_8} = 200$ K、 $J=5/2$ と $J=7/5$ 間のエネルギー差 $\Delta E_J = 1900$ K として説明される。この ΔE_J の値は、NMR のナイトシフトより見積もった $\Delta E_J = 1400$ K [46] より大きい。

比熱の温度変化には、7.1 K、10.8 K、15.9 K に磁気転移を示すと思われるピークがある。

比熱の温度変化の内 30-200 K の範囲は、結晶場の基底状態を Γ_8 として、結晶場分裂の大きさ $\Delta E_{\Gamma_7-\Gamma_8} = 100$ K として説明される。この時、結晶場の基底状態は Γ_8 である。

帯磁率及び比熱の解析からサマリウムは 3 価であり (Sm^{3+}) 結晶場の基底状態は Γ_8 であると考えられる。

7.1 K 以下で比熱の温度依存性は Antiferromagnetic spin wave 的であり、見積もったゾンマーフェルト係数は $\gamma_{LT} = 150$ mJ/(K² mole) である。

一番高い転移温度においても、エントロピーは Γ_8 を基底状態とした場合の 55% しかなく、 $\gamma_{LT} = 150$ mJ/(K² mole) であることと整合性のある結果となった。

2. $SmH_{2+\delta}$ ($\delta=0.28, 0.42, 0.56, 0.57$) 膜の分光学的特徴

プラズマ端を思わせる反射率の極小値は 1.3-2.4 eV 近傍の赤外領域にあり、 δ が増加するにつれて低エネルギー側にレッドシフトする。3-3.5 eV にブロードな極大値があり、このピークも δ が増加するにつれて低エネルギー側にレッドシフトする。

0.4 eV-3 eV に光を透過させる領域がある。透過率が最大となるのは、どの試料

も 1eV 近傍にあり、 δ 依存性は少ない。T サイトの水素 H の 1s から成る価電子帯(Γ'_2)と Sm の 5d から成る伝導帯との間の光学的なギャップはおよそ 2.6eV であり、直接遷移である。これより低エネルギー側の吸収について、直接遷移を仮定した場合、O サイトの水素 H と Sm の 5d から成る伝導帯とのギャップはおよそ 1.5eV、しかしながらこの遷移は、例えば、 χ_1 のフェルミレベルから伝導帯(Γ'_{25})への間接遷移である可能性も高い。

抵抗の温度変化から $\text{SmH}_{2+\delta}$ 膜は金属的な伝導を持つが、抵抗率の値に δ 依存性は現れなかった。

$\text{SmH}_{2+\delta}(\delta=0.57)$ の試料のみ 0.35 K-28 K の抵抗温度変化を測定し、降温時に 10 K、昇温時に 14 K 近傍に極大値を持ち、より低温側で、抵抗率は減少する磁気転移に対応するハッキリとした抵抗変化を観測した。5 K 近傍を極小値とし、より低温側で上昇する抵抗変化を観測した。

光学伝導度の実部 $\sigma_1(\omega)$ のスペクトルは、単極性ドルーデモデルでは説明できない。2 種類以上のキャリアが存在する可能性がある。金属-非金属転移に近い δ の領域で緩和時間は増大している。

APPENDIX

A-1 等価演算子による立方晶結晶場の計算 $\text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ ($J=5/2$)

Stevens の等価演算子を導入すれば、結晶場のハミルトニアンは以下の式となる [101]。

$$H_{CEF} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m$$

立方晶の結晶場の場合、結晶場のハミルトニアンは 4 次の項だけになり、

$$H_{CEF} = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0(O_6^0 - 21O_6^4)$$

更に、 Ce^{3+} や Sm^{3+} の場合 $J = 2/5$ であり、 $O_6^0 = O_6^4 = 0$ となる。
ところで、角運動量のオペレータは以下の式である。

$$\begin{aligned} J_z|J,M\rangle &= M|J,M\rangle \\ J^2|J,M\rangle &= J(J+1)|J,M\rangle \\ J_{\pm}|J,M\rangle &= \sqrt{J(J+1)-M(M\pm 1)}|J,M\pm 1\rangle \end{aligned}$$

角運動量のオペレータを使用すると例えば

$$O_4^0 = 35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2$$

などを計算すれば良い。

O_n^m はこのような角運動量のオペレータを用いて計算可能であるが、Hutchings などにより一覧表が作られているのでこれを利用すればよい [102]。

Ce^{3+} や Sm^{3+} の場合の結晶場ハミルトニアンは以下式となる。

$$H_{CEF} = 60B_4^0 \begin{matrix} & |5/2\rangle & |3/2\rangle & |1/2\rangle & |-1/2\rangle & |-3/2\rangle & |-5/2\rangle \\ \begin{matrix} \langle 5/2| \\ \langle 3/2| \\ \langle 1/2| \\ \langle -1/2| \\ \langle -3/2| \\ \langle -5/2| \end{matrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

$$+5 \cdot 12B_4^0 \begin{matrix} & |5/2\rangle & |3/2\rangle & |1/2\rangle & |-1/2\rangle & |-3/2\rangle & |-5/2\rangle \\ \begin{matrix} \langle 5/2| \\ \langle 3/2| \\ \langle 1/2| \\ \langle -1/2| \\ \langle -3/2| \\ \langle -5/2| \end{matrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

あるいは

$$H_{\text{CEF}} = \begin{matrix} & |5/2\rangle & |3/2\rangle & |1/2\rangle & |-1/2\rangle & |-3/2\rangle & |-5/2\rangle \\ \begin{matrix} \langle 5/2| \\ \langle 3/2| \\ \langle 1/2| \\ \langle -1/2| \\ \langle -3/2| \\ \langle -5/2| \end{matrix} & \begin{pmatrix} 60B_4^0 & & & & 60\sqrt{5}B_4^0 & \\ & -180B_4^0 & & & & 60\sqrt{5}B_4^0 \\ & & 120B_4^0 & & & \\ & & & 120B_4^0 & & \\ 60\sqrt{5}B_4^0 & & & & -180B_4^0 & \\ & 60\sqrt{5}B_4^0 & & & & 60B_4^0 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

$|5/2, -1/2\rangle, |5/2, 1/2\rangle$ はすでに固有状態になっていることが判る

状態の順序を変えて

$|J.M\rangle = |5/2, -5/2\rangle, |5/2, 3/2\rangle, |5/2, -3/2\rangle, |5/2, 5/2\rangle, |5/2, -1/2\rangle, |5/2, 1/2\rangle$ とすると、

$$H_{\text{CEF}} = 60B_4^0 \begin{matrix} & |-5/2\rangle & |3/2\rangle & |-3/2\rangle & |5/2\rangle & |-1/2\rangle & |1/2\rangle \\ \begin{matrix} \langle -5/2| \\ \langle 3/2| \\ \langle -3/2| \\ \langle 5/2| \\ \langle -1/2| \\ \langle -1/2| \end{matrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{5}/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{6} \end{pmatrix}$$

$\varepsilon=-4$ の場合

$$\begin{pmatrix} 1 & \sqrt{5} \\ \sqrt{5} & -3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = -4 \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad \text{固有値は } -240B_4^0$$

規格化すると固有関数は

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{6} \\ \sqrt{5}/\sqrt{6} \end{pmatrix}$$

固有値で整理すると

固有値は $120B_4^0$ の状態は 4 重に縮退しており(Γ_8)

固有値は $-240B_4^0$ の状態は 2 重に縮退している(Γ_7)。

固有値は $120B_4^0$ の状態の波動関数は

$$\phi_1(\Gamma_8)=|5/2, 1/2\rangle \quad (= |\Gamma_8^\lambda\rangle : \lambda), \quad \phi_2(\Gamma_8)=|5/2, -1/2\rangle \quad (= |\Gamma_8^\mu\rangle : \mu)$$

$$\phi_3(\Gamma_8)=\sqrt{5}/\sqrt{6}|5/2, -5/2\rangle + 1/\sqrt{6}|5/2, 3/2\rangle \quad (= |\Gamma_8^\kappa\rangle : \kappa)$$

$$\phi_4(\Gamma_8)=\sqrt{5}/\sqrt{6}|5/2, 5/2\rangle + 1/\sqrt{6}|5/2, -3/2\rangle \quad (= |\Gamma_8^\nu\rangle : \nu)$$

固有値は $120B_4^0$ の状態の波動関数は

$$\phi_1(\Gamma_7)=1/\sqrt{6}|5/2, -5/2\rangle - \sqrt{5}/\sqrt{6}|5/2, 3/2\rangle \quad (= |\Gamma_7^\beta\rangle : \beta)$$

$$\phi_2(\Gamma_7)=1/\sqrt{6}|5/2, 5/2\rangle - \sqrt{5}/\sqrt{6}|5/2, -3/2\rangle \quad (= |\Gamma_7^\alpha\rangle : \alpha)$$

A-2 結晶場による帯磁率の計算 $\text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ ($J=5/2$)

J_z の行列要素を求める。すなわち、 \rightarrow を計算する。

$$\begin{matrix} 7\alpha & 7\beta & 8\nu & 8\kappa & 8\lambda & 8\mu \\ 7\beta & & & & & \\ 8\nu & & ? & & & \\ 8\kappa & & & & & \\ 8\lambda & & & & & \\ 8\mu & & & & & \end{matrix}$$

$$\langle \Gamma_7^a | J_z | \Gamma_7^a \rangle = 1/6 \langle 5/2 | J_z | 5/2 \rangle + 5/6 \langle -3/2 | J_z | -3/2 \rangle = 1/6(5/2) + 5/6(-3/2) = (5-15)/12 = 5/6$$

$$\langle \Gamma_7^a | J_z | \Gamma_7^b \rangle = 0$$

$$\begin{aligned} \langle \Gamma_7^a | J_z | \Gamma_8^v \rangle &= \sqrt{5/6} \langle 5/2 | J_z | 5/2 \rangle - \sqrt{5/6} \langle -3/2 | J_z | -3/2 \rangle = \sqrt{5/6}(5/2) - \sqrt{5/6}(-3/2) \\ &= 8 \sqrt{5/12} = 2 \sqrt{5/3} \end{aligned}$$

$$\langle \Gamma_7^b | J_z | \Gamma_8^u \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma_7^b | J_z | \Gamma_8^l \rangle = 0$$

以下省略

結局、行列は以下の形となる。

$$\begin{matrix} & | \Gamma_7 \rangle & | \Gamma_7 \rangle & | \Gamma_8 \rangle & | \Gamma_8 \rangle & | \Gamma_8 \rangle & | \Gamma_8 \rangle \\ \langle \Gamma_7 | & -5/6 & 0 & 2\sqrt{5/3} & & & \\ \langle \Gamma_7 | & & 5/6 & & -2\sqrt{5/3} & & \\ \langle \Gamma_8 | & 2\sqrt{5/3} & & 11/6 & & & \\ \langle \Gamma_8 | & & -2\sqrt{5/3} & & -11/6 & & \\ \langle \Gamma_8 | & & & & & 1/2 & \\ \langle \Gamma_8 | & & & & & & -1/2 \end{matrix}$$

結晶場を含む帯磁率は以下の式で表される。

$$\chi = \frac{(g_i \mu_B)^2}{\sum_i \exp(-E_i/k_B T)} \left(\frac{\sum_i |\langle i|J_z|i\rangle|^2 \exp(-E_i/k_B T)}{k_B T} + \sum_i \sum_{j(\neq i)} \frac{|\langle j|J_z|i\rangle|^2 \exp(-E_i/k_B T) - \exp(-E_j/k_B T)}{E_j - E_i} \right)$$

Γ_7 - Γ_8 間のエネルギー差を Δ で書くと帯磁率は、

Γ_7 が基底状態の場合

$$\begin{aligned} \sum \exp(-E_i/k_B T) &= 2 + 4\exp(-\Delta/k_B T) = 2(1 + 2\exp(-\Delta/k_B T)) \\ \sum |\langle i|J_z|i\rangle|^2 \exp(-E_i/k_B T) &= 2*(5/6)^2 + (2*(11/6)^2 + 2*(1/2)^2) \exp(-\Delta/k_B T) \\ &= 2*(25/36) + 2*(65/18) \exp(-\Delta/k_B T) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum \sum |\langle j|J_z|i\rangle|^2 (\exp(-E_i/k_B T) - \exp(-E_j/k_B T)) / (E_j - E_i) \\ = ((80/9) (1 - \exp(-\Delta/k_B T)) / \Delta = 2 * ((40/9) (1 - \exp(-\Delta/k_B T))) \end{aligned}$$

$$\chi = \frac{(g_i \mu_B)^2}{1 + 2\exp(-\Delta/k_B T)} \left(\frac{\frac{25}{36} + \frac{65}{18} \exp(-\Delta/k_B T)}{k_B T} + \frac{40(1 - \exp(-\Delta/k_B T))}{9\Delta} \right)$$

Γ_8 が基底状態の場合

$$\begin{aligned} \sum \exp(-E_i/k_B T) &= 4 + 2\exp(-\Delta/k_B T) = 2(2 + \exp(-\Delta/k_B T)) \\ \sum |\langle i|J_z|i\rangle|^2 \exp(-E_i/k_B T) &= 2*(11/6)^2 + 2*(1/2)^2 + 2*(5/6)^2 \exp(-\Delta/k_B T) \\ &= 2*(65/18) + 2*(25/36) \exp(-\Delta/k_B T) \end{aligned}$$

帯磁率は、

$$\chi = \frac{(g_i \mu_B)^2}{2 + \exp(-\Delta/k_B T)} \left(\frac{\frac{65}{18} + \frac{25}{36} \exp(-\Delta/k_B T)}{k_B T} + \frac{40(1 - \exp(-\Delta/k_B T))}{9\Delta} \right)$$

A-3 J 多重項による帯磁率の計算 $\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{2+}, \text{Sm}^{3+}$

配向効果と分極の共存する一般的な帯磁率 χ は[103]

$$\chi = \frac{\sum_j (2J+1) \exp(-E_j/k_B T) \left\{ \frac{J(J+1)(g_j \mu_B)^2}{3k_B T} + \alpha \right\}}{\sum_j (2J+1) \exp(-E_j/k_B T)}$$

となる。ただし、

$$\alpha = \frac{\mu_B^2}{6(2J+1)} \left[\frac{F(J+1)}{E_{J+1}-E_J} - \frac{F(J)}{E_{J-1}-E_J} \right] \quad F(J) = \frac{[(L+S+1)^2 - J^2][J^2 - (S-L)^2]}{J}$$

< $\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{2+}$ の場合 >

基底状態 $L=3, S=6/2, J=0$ から

$$F(J+1) = F(1) = [(3+3+1)^2 - 1][1] = 48 \quad \alpha = 8\mu_B^2/(E_1 - E_0)$$

励起状態 $L=3, S=6/2, J=1$ から

$$F(J+1) = F(2) = [(3+3+1)^2 - 4][4-0]/2 = 90 \quad F(J) = F(1) = 48$$

$$\alpha = \mu_B^2 [(90/18)/(E_2 - E_1) - (48/18)/(E_1 - E_0)] = 5\mu_B^2/(E_2 - E_1) - 8\mu_B^2/[3(E_1 - E_0)]$$

又

$$g_J = 1$$

したがって配向効果（基底状態の場合、キュリー項：この場合は 0）と VanVleck 項を含む式は以下の形となる。

$$\chi = N^*$$

$$\frac{\mu_B^2 \{ 8/(E_1 - E_0) + \exp(-E_1/k_B T) [(2/(k_B T) + 15/(E_2 - E_1) - 8/(E_1 - E_0))] \}}{1 + 3\exp(-E_1/k_B T)}$$

VanVleck 項のみを書き出すと

$$\chi = N^*$$

$$\frac{\mu_B^2 \{ 8/(E_1 - E_0) + \exp(-E_1/k_B T) [15/(E_2 - E_1) - 8/(E_1 - E_0)] \}}{1 + 3\exp(-E_1/k_B T)}$$

<Sm³⁺ の場合>

基底状態 L=5, S=5/2, J=5/2

$$F(J+1) = F(7/2) = [(5+5/2+1)^2 - (7/2)^2][7/2 - (5/2-5)^2](2/7) = [60][6](2/7) = 720/7$$

$$\alpha = \mu_B^2 / (36) [(720/7) / (E_1 - E_0)] = 20\mu_B^2 / [7(E_1 - E_0)]$$

$$g_J = 1 + [(5/2)(7/2) + (5/2)(7/2) - 30] / (2/35) = 1 + (-50/4) / (2/35) = 1 - 5/7 = 2/7$$

励起状態 L=5, S=5/2, J=7/2

$$F(J+1) = F(9/2) =$$

$$[(5+5/2+1)^2 - (9/2)^2][(9/2)^2 - (5/2-5)^2] / (9/2) = (103/2)6(2/9) = 618/9 = 206/3$$

$$F(J) = F(7/2) = [(5+5/2+1)^2 - (7/2)^2][7/2 - (5/2-5)^2] / (7/2) = 720/7$$

α

$$= (\mu_B^2 / 48) [206 / (3(E_2 - E_1)) + 720/7(E_1 - E_0)] = [\mu_B^2 / (E_2 - E_1)](103/72) + [\mu_B^2 / (E_1 - E_0)](15/7)$$

$$g_J = 1 + [(5/2)(7/2) + (5/2)(7/2) - 30] / (2/63) = 1 - (25/63) = (63-25)/63 = 38/63$$

配向効果(基底状態の場合、キュリー項)とVanVleck項を含む式は以下の式となる。

$$\chi = N^*$$

$$\frac{(12/35)\mu_B^2(35/(2k_B T)) + 120\mu_B^2/[7(E_1 - E_0)] + 8\exp(-E_1/k_B T)(38/63)^2\mu_B^2(4/63)(1/(3k_B T)) + 6 + 8\exp(-E_1/k_B T)}$$

$$\frac{+ 8\exp(-E_1/k_B T)\{[\mu_B^2/(E_2 - E_1)](103/72) + [\mu_B^2/(E_1 - E_0)](15/7)\}}{6 + 8\exp(-E_1/k_B T)}$$

Sm³⁺の場合 VanVleck項は以下の式となる。

$$\chi_{\text{VanVleck}} = N^*$$

$$\frac{120\mu_B^2/[7(E_1 - E_0)] + 8\exp(-E_1/k_B T)\{[\mu_B^2/(E_2 - E_1)](103/72) + [\mu_B^2/(E_1 - E_0)](15/7)\}}{6 + 8\exp(-E_1/k_B T)}$$

引用文献

1. "半導体の物理"
御子柴宣夫著
培風館 1982年.
2. "アンダーソン局在"
長岡洋介
日本物理学会誌 40(1985)489.
3. "強相関係の金属-絶縁体転移の理論"
今田正俊
日本物理学会誌 54(1999)115.
4. "希土類元素の科学"
N.E.Topp 著、塩川二郎、足立吟也共訳
東京化学同人 1974年.
5. "キッテル 固体物理入門"
Charles Kittel 著、宇野良清、新関駒二郎、山下次郎、津屋昇、森田章共訳
丸善 第8版 2005年.
6. "4f-Virtual-Bound-State Formation in CeAl₃ at Low Temperatures"
K.Andres, J.E.Graebner, H.R.Ott
Physical Review Letters 35 (1975) 1779.
7. "Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism:
CeCu₂Si₂"
F.Steglich, J.Aarts, C.D.Bredl, W.Lieke, D.Meschede, W.Franz
Physical Review Letters 43 (1979) 1892.
8. "Critical Fields of the Heavy-Fermion Superconductor CeCu₂Si₂"
U.Rauchschwalbe, W.Lieke, C.D. Bredl, F.Steglich
Physical Review Letters 49 (1982) 1448.

9. "Possibility of Coexistence of Bulk Superconductivity and Spin Fluctuation in UPt_3 "
G.R.Stewart, Z.Fisk, J.O.Willis, J.L.Smith
Physical Review Letters 52 (1984) 679.
10. "重い電子とは何か？ "
三宅和正
岩波書店 2002年.
11. "Theory of Heavy Fermion and Valence Fluctuations"
P.Schlottmann: ed. T. Kasuya and T.Saso" Springer-Verlag, Berlin, (1985).
12. "Fermi Liquid Theory on the Basis of Periodic Anderson Hamiltonian with Orbital Degeneracy"
K.Yamada, K.Okada, K.Yosida, K. Hanada
Progress of Theoretical Physics 77 (1987) 1097.
13. "Universal Relationship of The Resistivity and Specific Heat in Heavy-Fermion compounds"
K.Kadowaki, S.B.Wood
Solid State Communications 58(1986) 507.
14. "Super Dense Kondo States in CeSb and CeBi"
H.Kitazawa, I.Oguro, M.Hirai, Y.Kondo, T.Suzuki, T.Kasuya
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 47&48 (1985) 532.
15. "Magnetic and Transport properties of Anomalous Ce-monopnictides"
M.Sera, T.Suzuki, T.Kasuya
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 31-34(1983)385.
16. "Heavy Fermion Behavior in Extremely Low Carrier Concentration System Yb_4As_3 "
A.Ochiai, T.Suzuki, T.Kasuya
Journal of The Physical Society of Japan 59 (1990) 4129.

17. "Structural Transition in mixed valence Yb_4As_3 "
A. Ochiai, N.Takeuchi, N.Niitsuma, T. Suzuki, T. Kasuya
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 63&64 (1987) 618.
18. "Kondo States of Yb_4Sb_3 and Yb_4As_3 "
Y.S.Kwon, A.Ochiai, H.Kitazawa, N.Sato, H.Abe, T.Nanba, M.Ikezawa,
K.Takegahara, O.Sakai, T.Suzuki, T.Kasuya
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 70 (1987) 397.
19. "Valence fluctuation in anti- Th_3P_4 structure Yb_4Sb_3 and Yb_4Bi_3 "
A.Ochiai, S.Nakai, A.Oyamada, Y.S.Kwon, T.Suzuki, T.Kasuya
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 47-48(1985) 550.
20. 落合 明 博士論文 1988年 東北大学.
- Korringa の関係
21. L.C.Gupa and S.K.Malik,eds: "Theoretical and Experimental Aspects of
Valence Fluctuation and Heavy Fermion"
Y.Kitaoka, K,Umeda, T.Kohara, Y.Kohori, K. Asayama
Plenum,New York, (1987).
22. "K.A.Gschneidner,Jr., L.Eyring,eds:"Handbook on the Physics and
Chemistry"
North-Holland, Amsterdam 4(1979)299.
23. "DAS system $\text{Tm}---\text{H}$ "
H.Müller, P.Knappe
Journal of the Less Common Metals 87(1982)59.
24. "Temperature Dependence of Hydrogen Site Occupancy in Yttrium
Dihydride"
J.A. Goldstone, J. Eckert, P.M. Richards, E.L. Venturini
Solid State Communication 49 (1984) 475.
- CH_x の生成エントロピー
25. "Phasenverhalten und Ordnungszustände der Cerhydride "

- R.Streck, K.Dialer
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 306(1960)141.
26. "Electron Transport and Optical Properties of Hydrogen Deficient YH_2 Films"
M. Sakai, T.Kontani, [O.Nakamura](#), K.Taketyama, Y.Uwatoko, Y.Obi, K. Takanashi
Japan Journal of Applied Physics 43 (2004) 681.
27. "Metal-Semiconductor Transitions in the superstoichiometric dihydrides YH_{2+x} "
P.Vajda, J.N.Daou
Modern Physics Letters B 6(1992)251.
28. "Lattice Parameters of the β -Phase Rare-Earth Hydrides RH_{2+x} (R = Y,Gd,Tb,Dy)"
M.Chiheb, J.N.Daou, P.Vajda
Zeitschrift für Phsikalische Chemie 179(1993)255.
29. "On the Magnetism of Some Ordered and Disordered RH_{2+x} System"
P.Vajda, J.N.Daue
Zeitschrift für Phsikalische Chemie 179(1993)403.
30. "Electronic Structure of cerium hydrides: Augmented-plane-wave liner-combination-of-atomic-orbitals energy bands"
A.Fujimori, F.Minami, N.Tuda
Physical Review B 22(1980)3573.
31. "Low Temperature Specific Heat of F.C.C. Ytterbium hydrides"
M.Drulis, H.Drulis, B.Staliński
Journal of the Less-Common Metals 141(1988)207.
32. "Low Temperature Electronic Properties of Cerium hydrides"
L.Schlapbach, H.R.Ott, E.Felder
Jornal of the Less-Common Metals, 130(1986)239.

33. "Heat capacities of LaD_x and LaH_x ($1.9 < x < 3.0$) from 1 and 300 K"
K.Kai, K.A.Gschneidner, Jr., B.J.Beaudry, D.T.Peterson
Physical Review B 40(1989)6596.
34. "Heat capacity of lanthanum dihydride, LaH_2 , between 1.3 and 20K"
Z.Bieganski, D.G.Alvares, F.W.Klaaijzen
Physica 37(1967)153.
35. "Semiconductor-Metal-Semiconductor Transitions in the Superstoichiometric Dihydride $\text{YH}_{2.10}$ "
P.Vajda, J.N.Daou
Physical Review Letters 66(1991)17.
36. "Optical Switching of Y-Hydride Thin film Electrodes
A Remarkable Electrochromic Phenomenon"
P.H.L Notten, M.Kremers and R.Griessen
Journal of The Electrochemical Society 143(1996)3348.
37. "Yttrium and Lanthanum hydride films with switchable optical properties"
R.Griessen, J.N.Huiberts, M.Kremers, A.T.M van Gogh, N.J.Koeman,
J.P.Dekker, P.H.L.Notten
Journal of Alloys and Compounds 253-254(1997)44.
38. "Optical transmission spectroscopy of switchable yttrium hydride films"
M.Kremers, N.J.Koeman, R.Griessen, P.H.L. Notten, R.Tolboom, P.J.Kelly,
P.A.Duine
Physical Review B 57(1998)4939.
39. "Electric structure of metal hydrides, II. Band theory of ScH_2 and YH_2 "
D.J.Peterman, B.N.Harmon, J. Marchiando, J.H.Weaver
Physical Review B 19(1979)4867.
40. "Hydrogenation and Dehydrogenation Properties of $[\text{AlN-Pd}]/\text{Y}$ and $[\text{AlO}_x/\text{Pd}]/[\text{AlN-Pd}]/\text{Y}$ Films"
Y.Yanagihara, A.Yamaguchi, J.Echigoya
Materials Transactions 48(2007)635.

41. "Development of Yttrium-Dihydride Film for Use in Cold Cathode Lamps"
[O.Nakamura](#), M. Kanbara¹, S. Suzuki, Y. Mori
 Japan Journal of Applied Physics 39 (2000) 4933.
42. "Phase Relationships in the Systems $\text{SmH}_2\text{-SmH}_3$ and $\text{SmD}_2\text{-SnD}_3$ ".
 O.Greis, P.Knappe, H.Müller
 Journal of Solid State Chemistry 39(1981)49.
43. "Low Temperature thermal Expansion in SmH_{2+x} "
 J.N.Daou, P.Vajda, J.P.Burger
 Solid State Communications 71(1989)1145.
44. "Crystal Structures of Some Lanthanide Hydrides"
 A.Peblér, W.E.Wallace
 Journal of the American Chemical Society 66(1962)148.
45. "Antiferromagnetic ordering of GdD_{2+x} and SmD_{2+x} "
 R.R.Arons, J.Schweizer
 Journal of Applied Physics 53(1982)2645.
46. "Knight Shifts of Protons in Some Rare-Earth Dihydrides"
 O.J.Žogal
 Physica Status Solidi (b) 117(1983)717.
47. "Magnetic and structural ordering in SmH_{2+x} through electrical resistivity measurements"
 P.Vajda, J.N.Daou, J.P.Burger
 Physical Review B 40(1989)500.
48. "Low Temperature Specific Heats of Samarium dihydride: Antiferromagnetic ordering and Crystal Field Splitting Effect"
 J.Opyrchal and Z.Biegański
 Solid State Communications 26(1978)965.
49. "Electrochemical loading of hydrogen in palladium capped samarium thin

- film: structural, electrical, and optical properties"
P.Kumar L.K.Malhotra
Electrochimica Acta 49(2004)3355.
50. "イオンビームによる物質分析、物質改善"
藤本文範、小牧研一郎共著
内田老鶴社 2000.
51. "X線光電子分光"
日本表面科学会編
丸善株式会社 1998.
52. "半導体技術 上"
庄野克房著
東京大学出版会 1976.
53. "広範囲感度自動磁気振子"
松井正顕、近角聡信、西尾博明
固体物理 9(1974)33.
54. Y.S.Kwon 博士論文 東北大学 1990年.
55. "Infrared Reflectance and Emittance of Silver and Gold Evaporated in Ultrahigh Vacuum"
J.M.Bennett and E.J.Ashley
Applied Optics 4(1995)22.
56. K.A.Gschneidner : US Atomic Energy Comiss. Res. and Development.
Rept, IS-1757, 1968 through イエ. エム. サヴィツキー ヴェ. エフ. テレホフ: 希土類金属 (原本出版所 <ナウカ> 出版所 モスクワ 1975 発行所 (有) 日、ソ通信社).
57. "Crystal Growth of Rare Earth Compounds in Closed System"
T.Suzuki, A.Ochiai, H.Kitazawa, Y.S.Kwon,A.Oyamada, H.Shida, S.Ozeki,
[O.Nakamura](#), N.Tomonaga, T.Kasuya

The Science Report of The Tohoku University 11 (1991) 175.

58. Phil. Max. Hansen, eds : " Constitution of Binary Alloys"
McGraw-Hill 1985.
59. "Bridgeman growth of ZnSe crystals with a PBN crucible sealed in a molybdenum capsule"
A.Omino, T.Suzuki
Journal of Crystal Growth 117(1992)80-84.
60. "Phase Equilibria in the Yb-As-S System" Russian J. Inorganic Chemistry
32 (1987) P87- through W.G.Moffat: The handbook of binary phase diagrams (Genium Publishing Corporation).
- 試料一覧にある共同研究
61. "Nuclear magnetic relaxation of low carrier system Yb_4As_3 "
H.Nakamura, S.Hirooka, Y.Kitaoka, K.Asayama, [O.Nakamura](#),
T.Suzuki, T.Kasuya
Physica B 171(1991)242.
62. "Specific heat measurement of Yb_4As_3
A heavy fermion system with low carrier concentration?"
P.H.P. Reinders, U.Ahlheim, K.Fraas, F.Steglich, T.Suzuki
Physica B 186-188(1993)434.
63. "BIS and XPS Study of YbP, YbAs and Yb_4As_3 "
Y.Saitoh, S.Suga, H.Matsubara, Y.Tsukikawa, Y.Mori, A.Oyamada, A.
Ochiai, T.Suzuki, T. Kasuya
Journal of the Physical Society of Japan 60(1991)4005.
64. "Charge-ordering in Sm_4Bi_3 and Yb_4As_3 with the anti- Th_3P_4 structure "
A.Ochiai, D.X.Li, Y.Haga, [O.Nakamura](#) and T.Suzuki
Physica B 186-188 (1993) 437.
65. 青木英和 博士論文 東北大学 2000年.

66. "¹⁵¹Eu Mössbauer effect measurement in Eu₄As₃"
R.Nagarajan, E.V. Sampathkumaran, R. Vijayaraghavan and Bhaktdarshan
Physica Status Solidi (a) 75(1983) K14.
67. "Kondo state in Sm₄X₃ (X = Bi, Sb and As) "
A.Ochiai, T.Suzuki, T.Kasuya
Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 52(1985)13.
68. "Verwey transition in Eu₄As₃"
G.Wortmann, E.V.Sampathkumaran, G.Kaindl
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 54-57(1986)338.
69. 白川 真 博士論文 東北大学 2003 年.
70. "Strongly correlated electron system without free carrier Yb₄(As_{1-x}P_x)₃"
A.Ochiai, H.Aoki, T.Suzuki, R.Helfrich, F.Steiglich
Physica B 230-232(1997)708.
- 近藤温度と帯磁率
71. "Temperature-Dependence of the Symmetric Anderson Model:Connection to the Kondo Model"
H.R.Krishna-murthy, K.G.Wilson and J.W.Wilkins
Physical Review Letters 35(1975)1101.
- 近藤温度と電子比熱係数
72. "Perturbation Analysis on Orbital-Degenerate Anderson Model"
A.Yoshimori
Progress of Theoretical Physics 55(1976)67.
73. "Magnetic states of Yb ions in the charge ordered phase of Yb₄As₃ determined by polarized-neutron scattering"
K.Iwasa, M.Kohgi, A.Gukasov, J.-M Mignot, A Ochiai, H.Aoki, T.Suzuki
Physica B 281&282 (2000) 460.
- 結晶場
74. "One-dimensional antiferromagnetic coupling in the low-carrier

- heavy-electron system Yb_4As_3 :The role of charge ordering"
M.Kohgi ,K.Iwasa, J.-M.Mignot, A.Ochiai, T.Suzuki
Physical Review B 56(1997)R11 388.
75. "Charge order and one-dimensional properties of Yb_4As_3 "
M.Kohgi, K.Iwasa, A.Ochiai, T.Suzuki, J.-M.Migot, B.Gillon,
A.Gukasov, J.Schweizer, K.Kakurai, M.Nishi, A.Dönni, T.Osakabe
Pysica B 230-232(1997)638.
76. "Spin-Wave Spectrum of the Antiferromagnetic Linear Chain"
J.des Cloizeaux, J.J Pearson
Physical Review 128(1962)2131.
77. "Are heavy-fermion metals Fermi liquids?"
F.Steglich, P.Gegenwart, R.Helfrich, C.Langhammer, P.Hellmann,
L.Donnervert, C.Geibel, M.Lang, G.Sparn, A.Ochiai
Zeitschrift für Physik B 103 (1997) 235.
78. "Theoretical Model for the Semi-Metal Yb_4As_3 "
P.Fulde, B.Schmidt and P.Thalmeier
Europhysics Letters 31(1995)323.
79. "重い電子系の物理"
上田和夫、大貫惇睦
裳華房 1999.
- Dzyaloshinski-Moriya 相互作用
80. "Field-Induced Gap Formation in Yb_4As_3 "
M.Oshikawa, K.Ueda, H.Aoki, A.Ochiai, M.kohgi
Journal of the Physical Society of Japan 68(1999)3181.
81. "磁場中の Cu benzoate と sine-Gordon 場の理論"
M.Oshikawa(押川正毅)
固体物理 34(1999)630.
82. "Effective Hamiltonian for Charge-Ordered Yb_4As_3 "

H.Shiba, K.Ueda, O.Sakai

Journal of the Physical Society of Japan 69(2000)1493.

1-D-AF 計算

83. "Solitary Magnetic Excitations in the Low-Carrier Density, one-Dimensional $S=1/2$ Antiferromagnet Yb_4As_3 "
M.Köppen, M.Lang, R.Helfrich, F.Steglich, P.Thalmeier, B.Schmidt, B.Wand, D.Panker, H.Benner, H.Aoki, A.Ochiai
Physical Review Letters 82 (1999) 4548.
84. "Specific-heat contribution from magnetic solitons in the linear antiferromagnet $\text{TMMC}\{(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3\}$ "
F.Borsa
Physical Review B 25 (1982) 3430.
85. "Solitons in the linear-chain antiferromagnet"
K.M.Leung, D.W.Hone, D.L.Mills, P.S.Riseborough, S.E.Trullinger
Physical Review B 21 (1980) 4017.
86. "Evidence for magnons and solitons in the one-dimensional $S=1/2$ antiferromagnet Yb_4As_3 "
M.Lang, M.Köppen, P.Gegenwart, T.Cichorek, P.Thalmeier, F.Steglich, A.Ochiai
Physica B 281&282(2000)458.
87. "Staggered Field Effect on the One-Dimensional $S=1/2$ Antiferromagnet Yb_4As_3 "
M.Kohgi, K.Iwasa, J-M.Mignot, B.Fåk, P.Gegenwart, M.Lang, A.Ochiai, H.Aoki, T.Suzuki
Physical Review letters 86(2001)2439.
- $\text{Yb}_4(\text{As}_{1-x}, \text{Sb}_x)_3$ の比熱
88. "Systematic study in mixed valence system $\text{Yb}_4(\text{As}_{1-x}, \text{Sb}_x)_3$ "
H.Aoki, A.Ochiai, T.Suzuki, R.Helfrich, F.Steglich
Physica B 230-232(1997)698.

89. "Susceptibility of the Spin 1/2 Heisenberg Antiferromagnetic Chain"
S.Eggert, I.Affleck, M.Takahashi
Physical Review letters 73(1994)332.
- 帯磁率異方性
90. "Magnetic anisotropy in Yb₄As₃ with one-dimentional Yb³⁺ chains"
H.Aoki, A.Ochiai, M.Oshikawa, K.Ueda
Physica B 281-282(2000)465.
91. "Thermodynamic and transport properties of the one-dimensional S=1/2 antiferromagnet Yb₄As₃"
P.Gegenwart, H.Aoki, T.Cichorek, J.Custers, N.Harrison, M.Jaime, M.Lange, A.Ochiai, F.Steiglich
Physica B 312-313(2002)315.
92. "Field-dependence specific heat and magnetization for the S=1/2 antiferromagnetic chain Yb₄As₃: simulation and experiments"
G.Kamieniarz, R.Matysiak, P.Gegenwart, H.Aoki, A.Ochiai
Jornal of Magnetism and Magnetic Materials 290-291(2005)353.
93. "Liner Magnetic Chains with Anisotropic Coupling"
J.C.Bonner, M.E.Fisher
Physical Review B 135(1964) A640.
94. "金属の高温酸化-エリンガム図の見方"
丸山俊夫（編集委員会）
材料と環境 45(1996)495.
95. K.A.Gschneidner,Jr.,L.Eyring,(ed):*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Nor-Holland, Amsterdam 4(1979)299 through
足立吟也 編 *希土類の科学* 化学同人(1999).
- 96 "分子線エピタキシー技術"
高橋清 編著
工業調査会 1984.

- 97 "Annealing temperature dependence of Tc of thin-films Gd grown on a glass substrate."
[O.Nakamura](#), K.Baba, H.Ishii, T.Takeda
Journal of Applied Physics 64(1988) 3614.
- 98 "From intermediate valence to magnetic behavior without long-range order by hydrogenation of the ternary gallide CeNiGa"
B.Chevalier, J.S. Marcos, J.R.Fernandez, M.Pasturel, F.Weill
Physical Review B 71(2005)214437.
- 99 "Roles of High-Frequency Optical Phonons in the Physical Properties of the Conductive Delafossite PdCoO₂"
H.Takahashi, S.Yonezawa, S.Mouri, S.Nakatsuji, K.Tanaka, and Y.Maeno
Journal of the Physical Society of Japan 76(2007)104701.
- 100 "Theory for metal hydrides with switchable optical properties"
K.K.Ng, F.C.Zang, V.I.Anisimov, T.M.Rice
Physical Review B 59(1999)5398.
- 101 "Matrix Elements and Operator Equivalents Connected with the Magnetic Properties of Rare Earth Ions"
K.W.H.Stevens
Proceedings of the Physical Society A65(1952)209.
- 102 "Point-Charge Calculation of Energy Levels of Magnetic Ions in Crystalline Electric Field"
M.T.Hutchings
Solid State Phys. 16(Academic Press 1965)227.
- 103 "化合物磁性 局在スピンの系"
安達健五 著
裳華房 (1996).

公表論文リスト

関連論文

本博士論文の内容は以下の論文にて公開済みである。

1. "Magnetic and transport properties in $\text{Yb}_4\text{As}_{2.7}\text{P}_{0.3}$ "
[O.Nakamura](#), A.Oyamada, A.Ochiai, S.Kunii, T.Takeda, T.Suzuki,
T.Kasuya
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 76-77 (1988) 293.
2. "Magnetic and transport properties in $\text{Yb}_4\text{As}_{3-x}\text{Sb}_x$ "
[O.Nakamura](#), Y.S.Kown, A.Ochiai, T.Takeda, T.Suzuki, T.Kasuya
Physica B 163(1990)638.
3. "Specific heat in a magnetic field for the extremely low carrier
system Yb_4As_3 "
[O.Nakamura](#), N.Tomonaga, A.Ochiai, T.Suzuki, T.Kasuya
Physica B 171(1991)377.
4. "Nuclear magnetic relaxation of low carrier system Yb_4As_3 "
H.Nakamura, S.Hirooka, Y.Kitaoka, K.Asayama, [O.Nakamura](#),
T.Suzuki, T.Kasuya
Physica B 171(1991)242.
5. "Specific heat of Yb pnictides with anti- Th_3P_4 structure"
A.Ochiai, E.Hotta, Y.Haga, T.Suzuki, [O.Nakamura](#)
Journal of Magnetism and Magnetic Materials
140-144(1995)1249.
6. "Optical and Transport Properties of $\text{SmH}_{2+\delta}$ ($0.25 < \delta < 0.6$)"
[O.Nakamura](#), Y.Tanaka, M.Sakai, T.Nanbo, K.Koyama, Y.Uwatoko,
S.Orimo
Physica B 378-380(2006)1138.

7. "Specific Heat of Superstoichiometric Samarium Dihydride($\text{SmH}_{2+\delta}$)"
[O.Nakamura](#), Y.Tanaka, K.Nakazawa, T.Nakano, M.Sakai,
S.Orimo, Y.Uwatoko
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310(2007)e65.

8. "Dielectric function analysis of superstoichiometric samarium dihydride films"
M. Sakai, T.Nanbo, Y.Tanji, [O.Nakamura](#), M.Endo, H.Tajima
Journal of Applied Physics 105(2009)083512.

その他公表論文

1. "Annealing temperature dependence of T_c of thin-films Gd grown on a glass substrate."
[O.Nakamura](#), K.Baba, H.Ishii, T.Takeda
Journal of Applied Physics 64(1988) 3614.
2. "Ce₄Sb₃: a ferromagnetic system with Kondo behavior"
T.Suzuki, [O.Nakamura](#), N.Tomonaga, S.Ozeki, Y.S.Kwon, A.Ochiai,
T.Takeda, T.Kasuya
Physica B 163(1990)131.
3. "Kondo behaviour in an extremely low carrier concentration system:
CeP"
Y.S.Kwon, Y.Haga, [O.Nakamura](#), T.Suzuki, T.Kasuya
Physica B 171(1991)324.
4. "On the common feature of the optical reflectivity in rare-earth
monopnictides due to 5d electron screening"
Y.S.Kwon, M.Takesige, [O.Nakamura](#), T.Suzuki, T.Kasuya
Physica B 171(1991)316.
5. "Transport and magnetic properties of Sm monopnictides"
S.Ozeki, Y.Ohe, Y.S.Kwon, Y.Haga, [O.Nakamura](#), T.Suzuki,
T.Kasuya
Physica B 171(1991)286.
6. "Antiferromagnetism and heavy-fermion effects in a semiconductor:
Sm₃Te₄"
U. Ahlheim, K. Fraasa, P. H. P. Reinders, F. Steglich,
[O.Nakamura](#), T. Suzuki and T. Kasuya
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 108(1992)213.

7. "Charge-ordering in Sm_4Bi_3 and Yb_4As_3 with the anti- Th_3P_4 structure"
A.Ochiai, D.X.Li, Y.Haga, [O.Nakamura](#) and T.Suzuki
Physica B 186-188 (1993) 437.
8. "Development of Yttrium-Dihydride Film for Use in Cold Cathode Lamps"
[O.Nakamura](#), M. Kanbara, S. Suzuki, Y. Mori
Japan Journal of Applied Physics 39 (2000) 4933.
9. "Electron Transport and Optical Properties of Hydrogen Deficient YH_2 Films"
M. Sakai, T.Kontani, [O.Nakamura](#), K.Taketyama, Y.Uwatoko,
Y. Obi and K. Takanashi
Japan Journal of Applied Physics 43 (2004) 681.
10. "Ta-Si-O-N 系薄膜発熱抵抗体の開発"
田中幸一 竹山啓之 寺崎 努 [中村 修](#)
電気学会論文誌 E 128(2005) 355.
11. "Development of multi-layered microreactor with methanol reformer for small PEMFC"
T.Terazaki, M.Nomura, K.Takeyama, [O.Nakamura](#), and
T.Yamamoto
Journal of Power Source 145(2005)691.
12. "Small PEMFC System with Multi-layered Microreactor"
N.Ogura, Y.Kawamura, T.Yahata, K.Yamamoto, T.Terazaki,
M.Nomura, K.Takeyama,[O.Nakamura](#), T.Namai, T.Terada, H.Bitoh,
T.Yamamoto, A.Igarashi
電気学会論文誌E 126(2006)54.
13. "Galvanomagnetic properties of super- and substoichiometric yttrium dihydrides"
M.Sakai, T.Nanbo, Y.Tanji, N.Miyazaki, [O.Nakamura](#), Y.Uwatoko,
H.Tajima

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310(2007)e59.

14. "Magneto-Transport Properties in Near -Stoichiometric Hydride Films of $\text{YH}_{2+\delta}$ under Weak Fields"
M.Sakai, T.Nanbo, [O.Nakamura](#), Y.Uwatoko, H.Tajima
Journal of Applied Physics 101(2007)103713.

謝辞

本研究をまとめるにあたり、数多くの適切なご指導をいただいた、広島大学の小島健一教授に心より感謝を述べたいと思います。大変ありがとうございました。

本研究をまとめるにあたり、貴重なご助言をいただいた、広島大学の宇田川眞行教授、浴野稔一教授、荻田典夫博士、東谷誠二博士に心より感謝を申し上げます。

本研究の前半は、東北大学理学部に出向中の研究成果まとめたものです。数多くのご指導をいただいた元東北大学の鈴木孝教授に心より感謝を述べたいと思います。大変ありがとうございます。又、試料作製などの面で貴重なご助言をいただいた、東北大学の落合明博士に心より感謝を申し上げます。又、実験上の助言や議論をしていただいた、小山田明博士に心より感謝を申し上げます。東北大学理学部への出向の機会を与えて下さった、元上司の竹田恒治博士に心より感謝を申し上げます。

本研究の後半は、東京大学物性研究所、埼玉大学工学部との共同研究成果の一部をまとめたものです。共同研究をしていただき、又、貴重なご助言をいただいた上床美也博士、酒井政道博士に心より感謝を申し上げます。

このほかに、ここには書ききれないほどの方々に、ご指導、助言、援助をいただきました。本研究は皆様のご支援の賜であります。心より感謝を申し上げます。

2009年12月

中村 修