

局在・非局在二重性を持つ
 f 電子系化合物が示す特異な相転移

URu₂Si₂ と SmB₆ の核磁気共鳴と X線吸収分光による研究

物質機能解析部門 電磁物性学分野 江見 直哉

目次

1	序論	3
1.1	f 電子系化合物の物性	3
2	URu₂Si₂ 隠れた秩序相における微視的研究	8
2.1	URu ₂ Si ₂ について	8
2.1.1	基礎物性	8
2.1.2	超伝導状態について	12
2.1.3	隠れた秩序	13
2.1.4	NMR 測定における先行研究	17
2.2	研究目的と方法	19
2.2.1	研究目的	19
2.2.2	測定試料	20
2.2.3	実験手法	20
2.3	実験結果	32
2.3.1	NMR/NQR 測定による非磁性参照物質 LaRu ₂ Si ₂ , ThRu ₂ Si ₂ との比較	32
2.3.2	²⁹ Si 濃縮 URu ₂ Si ₂ 試料を用いた ²⁹ Si-NMR 測定	39
2.4	まとめ	48
3	近藤半導体 SmB₆ の高圧 NMR・XAS 測定による研究	49
3.1	SmB ₆ について	49
3.1.1	常圧下での物性	49
3.1.2	圧力下での物性	51
3.2	研究目的と方法	54
3.2.1	研究目的	54
3.2.2	測定試料	54
3.2.3	X 線吸収分光 (X-ray absorption spectroscopy)	54
3.2.4	電気抵抗測定	57
3.2.5	圧力印加	57
3.3	実験結果	58
3.3.1	SmB ₆ の高圧下電気抵抗測定	58
3.3.2	X 線吸収分光による SmB ₆ の Sm 平均価数の温度-圧力依存性	59
3.4	まとめ	64
	謝辞	70

1 序論

1.1 f 電子系化合物の物性

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn						

ランタノイド元素														
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
アクチノイド元素														

図 1.1: 元素周期表。水色、黄色で塗りつぶされている元素がそれぞれランタノイドとアクチノイド元素である。

原子番号 57 の La から 71 の Lu までの 15 種類のランタノイド元素、原子番号 89 の Ac から 103 の Lr までのアクチノイド元素のうち、La と Ac、Th 以外は f 電子を有する。 f 電子系の化合物では、原子核付近に高い存在確率を持つ f 電子と物質中を遍歴する伝導電子の混成が物性に大きく関わり、磁気秩序、非従来型超伝導、重い電子状態、価数揺動状態など多彩な物性を示すものが多く存在する。 f 電子と伝導電子の状態を記述できるモデルの一つに Anderson モデルがある。Anderson モデルのハミルトニアンを示す。

$$\mathcal{H}_{\text{Anderson}} = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + E_f \sum_{\sigma} f_{\sigma}^\dagger f_{\sigma} + U f_{\uparrow}^\dagger f_{\uparrow} f_{\downarrow}^\dagger f_{\downarrow} + \sum_{k\sigma} \left(V_{fk} c_{k\sigma}^\dagger f_{\sigma} + V_{kf} f_{\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \right) \quad (1.1)$$

ここで、 c^\dagger, c と f^\dagger, f はそれぞれ伝導電子と f 電子の生成、消滅演算子、 σ はスピンの状態 ($\sigma = \uparrow$ or \downarrow)、 ε_k は波数 k を持つ電子のエネルギー、 E_f は f 電子のエネルギー、 U は f 電子間の斥力エネルギー、 V_{kf} は波数 k の伝導電子と f 電子の混成を表す。式 (1.1) において、第一項と第二項はそれぞれ伝導電子と f 電子の運動エネルギー、第三項は同じ f 電子軌道に 2 つの電子占有した時に発生する斥力エネルギーであり (図 1.2)、第四項は f 電子と伝導電子の混成エネルギーを表している。第四項が f 電子系化合物の基底状態に関わる項である。混成項に比べて斥力エネルギーが非常に大きい ($U \gg V$) とき、第四項を摂動として取り扱うと、重い電子状態や磁気秩序の発現に関わる相互作用は 2 次摂動で表

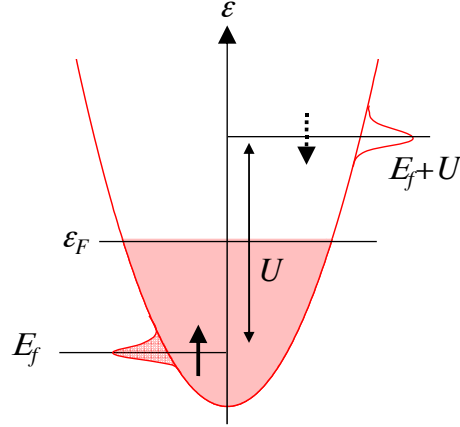


図 1.2: 式 (1.1) の第三項について。既に上向きスピンを有する電子によって占有されている f 軌道にもう一つ電子 (下向きスピンの) を入れようとするエネルギーが U だけ高くなる。 E_f は f 電子のエネルギー準位

れる。第四項の 2 次摂動の有効ハミルトニアンは次のように表すことができる。

$$\mathcal{H}_{eff} = \mathcal{H}_{inp} + \mathcal{H}_{cf}$$

$$\mathcal{H}_{inp} = -\frac{V}{|E_f|} \sum_{\sigma} f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} - \frac{V^2}{E_f + U} \sum_{kk', \sigma} c_{k'\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} \quad (1.2)$$

$$\mathcal{H}_{cf} = -\frac{J_{cf}}{2N} \sum_{kk', \alpha\beta} c_{k'\alpha}^{\dagger} \sigma_{\alpha\beta} c_{k\beta} \cdot \mathbf{S} \quad (1.3)$$

$$J_{cf} \equiv -2NV^2 \left(\frac{1}{|E_f|} + \frac{1}{U + E_f} \right) \quad (1.4)$$

ここで、 $\alpha, \beta = \uparrow$ or \downarrow 、 σ はパウリ行列、 \mathbf{S} はスピン演算子である。混成 V の波数依存性は無視した。 J_{cf} は f 電子の局在性を表すパラメータで、 U 又は E_f が大きくなると J_{cf} は小さくなり、 f 電子がよく局在していることを表す。有効ハミルトニアンの第一項 (式 (1.2)) はポテンシャルによる散乱を表しており、基底状態に影響はしない。一方、第二項 (式 (1.3)) は伝導電子と局在スピンの反強磁性的な交換相互作用を表しており、 f 電子系ではこの相互作用により、多彩な物性を示す。

近藤効果

近藤効果は金属中の磁性不純物による電気抵抗極小現象を説明する理論である。伝導電子と不純物スピン間に Anderson モデルを適用すると、その反強磁性的交換相互作用 (式 (1.3)) が電気抵抗極小現象の原因となる。近藤効果の特性温度 T_K は次のように表すことができる。

$$k_B T_K = W \exp \left(-\frac{1}{|J_{cf}| \rho_c} \right) \quad (1.5)$$

ここで、 W はバンド幅、 ρ_c は伝導電子の状態密度である。近藤効果は高温で自由な局在スピンの低温でスピン一重項を形成することも意味しており、 f 電子系化合物では周期的に存在する f 電子に適応され、重い電子状態の形成につながる。

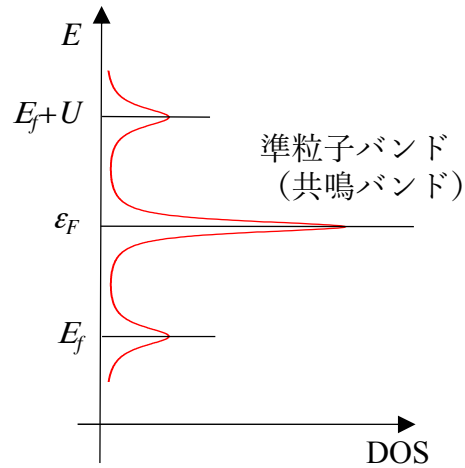


図 1.3: 式 (1.3) から求められる、 f 電子状態密度。 ε_F はフェルミ準位

図 1.3 に式 (1.3) から求められる f 電子状態密度を示す。 f 電子は E_f 準位の他にフェルミ準位にも大きな状態密度を示す。このフェルミ準位付近のバンドは、伝導電子と f 電子によるスピン一重項が形成された準粒子によるバンドであり、準粒子バンド (共鳴バンド) と呼ばれる。大きな状態密度を持つ準粒子バンドが形成された状態を重い電子状態という。

RKKY 相互作用

局在スピンと伝導電子間の交換相互作用による伝導電子の偏極が伝播され、他の局在スピンの伝わり、二つの局在スピン間に間接的な交換相互作用が働く。この相互作用を Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) 相互作用という。RKKY 相互作用の特性温度は次のように表現できる。

$$k_B T_{\text{RKKY}} \approx J_{\text{RKKY}} \propto (J_{cf})^2 \quad (1.6)$$

この相互作用は局在スピン間に相関を持つため、磁気秩序を誘起させる働きがある。

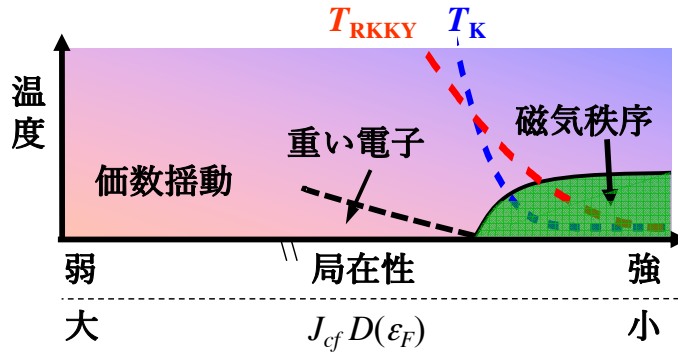


図 1.4: J_{cf} が働く f 電子系化合物の一般的な相図

図 1.4 に、 J_{cf} が働くときに f 電子系化合物に提唱される一般的な相図を示す。基底状態は先述の近藤効果と RKKY 相互作用の競合により変化する。 J_{cf} が小さいとき (f 電子がよく局在した状態) では T_{RKKY} が T_{K} より大きくなって、RKKY 相互作用が支配的となり、基底状態は磁気秩序状態となる。一方、 J_{cf} が大きくなるとは近藤効果が支配的となり、降温とともに f 電子スピンは伝導電子に遮蔽された重い電子状態にクロスオーバーで変化する。また、このようなときは伝導電子と f 電子が大きな混成を持っているため、ランタノイド、アクチノイドイオン価数が整数値からずれ、価数が時間的に空間的に揺らぐ価数揺動状態も表れる。これらの振る舞いを磁化率の温度依存性を例に捉える。

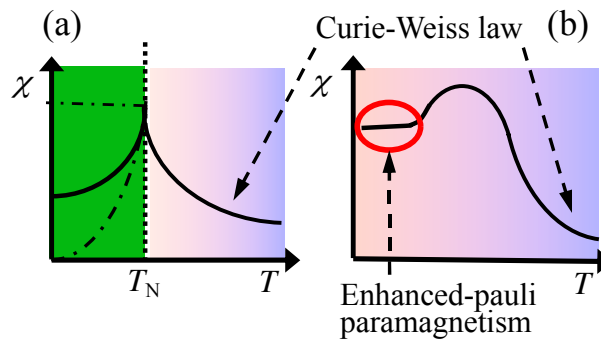


図 1.5: 磁化率 χ の温度依存性の概略図。(a) J_{cf} が小さく、(b) J_{cf} が比較的大きく。 T_{N} は反強磁性転移温度。

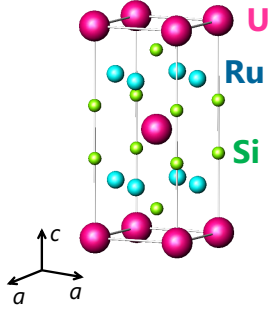
図 1.5(a) と (b) は、 J_{cf} の大小別の磁化率の温度依存性の模式図である。 T_{K} より十分高温では共通して局在スピンによるキュリーワイス (Curie-Weiss) 則が表れる。 J_{cf} が小さく、伝導電子による局在スピンの遮蔽が十分ではないとき、磁気秩序による磁化率の異常が現れる (図 1.5 では反強磁性としている)。一方 J_{cf} が大きくなるとは、降温に従って近藤効果が有効となることにより、キュリーワイス則からずれ始め、その後、最大値を示し低温では大きな状態密度を持つ準粒子バンドを反映した増強されたパウリ常磁性 (温度に対して一定値) を示す。

比較的混成が強い領域では、解明すべき多くの問題が残されている。そこで本研究では、 URu_2Si_2 と SmB_6 が示す特異な相転移に焦点を当て、そこで重要な役割をしていると考えられる f 電子状態の解明を試みる。 URu_2Si_2 は、17.5 K で示す相転移の秩序機構が、長年の精力的な研究にもかかわらず明らかにされておらず、機構を解明する上で重要と考えられる問題の一つに、 f 電子状態を局在的または遍歴的な描像のどちらで捉えられるべきかという問題がある。本研究では、高温領域で初めて詳細な核磁気共鳴測定を行うことでこの問題に取り組み、問題の相転移が局在-遍歴のクロスオーバー領域で生じていることを明らかにした。 URu_2Si_2 に関する研究結果を 2 章に記す。 SmB_6 については、常圧下では明確な Sm 価数の揺動が観測されている一方、10 GPa を超える圧力下では磁気秩序を示すことが知られているが、そこに至るまでの f 電子状態の変化は、やはり長きに渡るこの物質の研究にもかかわらず全く明らかにされていない。そこで本研究では、X 線吸収分光法を用いて Sm 価数の温度、圧力依存性を初めて系統的に調べ、価数成分に局在-遍歴の二重性が現れていることを発見した。 SmB_6 に関する研究結果は 3 章に記す。

2 URu₂Si₂ 隠れた秩序相における微視的研究

2.1 URu₂Si₂ について

2.1.1 基礎物性



Atom	Site	Site symmetry	X	Y	Z
U	2a	$4/m\bar{m}m$	0	0	0
Ru	4d	$\bar{4}m2$	0	1/2	1/4
			1/2	0	1/4
Si	4e	$4mm$	0	0	z
			0	0	\bar{z}

図 2.1: URu₂Si₂ の結晶構造 表 2.1: URu₂Si₂ の各サイトにおける原子位置と局所対称性

URu₂Si₂ の結晶構造を図 2.1 に示す。U は単位格子の体心、Ru は単位格子の側面内にあり、Si は各 U 原子の上下に位置している。U 及び Si サイトでは 4 回回転対称、Ru サイトでは 4 回反対称が存在する。結晶構造は正方晶系 (ThCr₂Si₂ 型構造) であり、空間群は $I4/m\bar{m}m$ である。表 2.1 に各元素のサイトにおける空間群とその原子位置を記す。室温で格子定数は $a = 4.1327(3)$ Å、 $c = 9.5839(6)$ Å であり、Si サイトの位置パラメータ z は $z = 0.3724(5)$ である [1]。

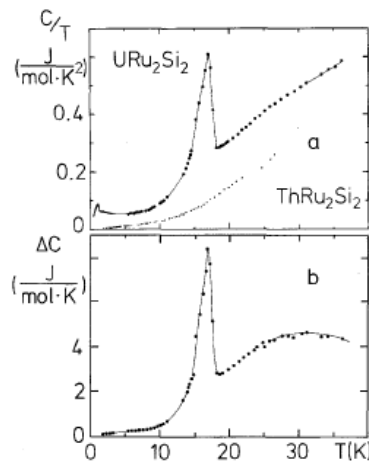


図 2.2: a. URu₂Si₂ と非磁性参照物質 ThRu₂Si₂ における C/T の温度依存性。b. URu₂Si₂ の比熱から ThRu₂Si₂ の比熱を差し引いた値 ΔC の温度依存性。共に [2] より。

URu₂Si₂ は $T > T_{HO}$ における比熱の温度依存性から求められる電子比熱係数 γ_e が、通常の遷移金属よりも大きな $\gamma_e = 180$ (mJ/mol K²) を持つ重い電子系化合物であり、1985 年

の発見当初は重い電子系の超伝導体の物質として注目された [3]。Schlabitzらによって報告された比熱測定を図 2.2 に示す [2]。図 2.2a の比熱 C を温度 T で割った値 C/T が $T_c=1.1$ K と $T_{HO}=17.5$ K で飛びを示すことから、これらの温度で相転移が明らかである。 T_c での相転移は、後に示す電気抵抗測定からも明らかのように超伝導転移である。一方で、 T_{HO} における転移は、比熱の λ 型異常から 2 次相転移的であるが、この明瞭な異常にも関わらず転移によって変化する対称性、及び秩序するパラメータは現在でも明らかにされていない。

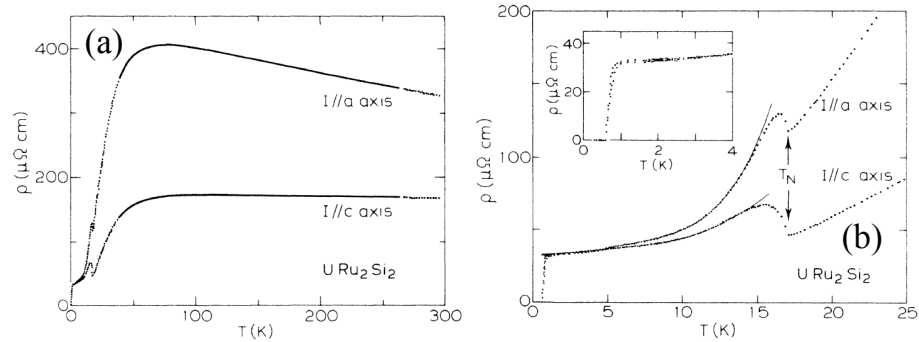


図 2.3: (a) 結晶 a 軸と c 軸に対する電気抵抗率の温度依存性。(b) 25 K 以下での電気抵抗率の温度依存性。実線は $\rho - \rho_0 = bT(1 + 2T/\Delta) \exp(-\Delta/T) + cT^2$ によるフィッティング。 Δ はギャップである。内挿図は 4 K 以下の拡大図。共に [4] より。

図 2.3 に電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す [4]。図 2.3(a) に示す通り、降温と共に約 80 K まで a 軸方向は増加、 c 軸方向は弱い温度依存性を示す。約 50 K 以下では a 軸、 c 軸共に減少する。図 2.3(b) に示す低温領域では、 T_{HO} (図中では T_N) 直下で両方向とも一度増加する異常を示す。この振る舞いは、この転移でフェルミ面の一部にギャップが開くことを示唆している。 T_c での超伝導転移は電気抵抗測定から明らかにされているが、NMR の核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ [5,6] や上部臨界磁場 H_{c2} の異方性 [7] などから、非 BCS 型の超伝導機構を持つことが指摘されている。

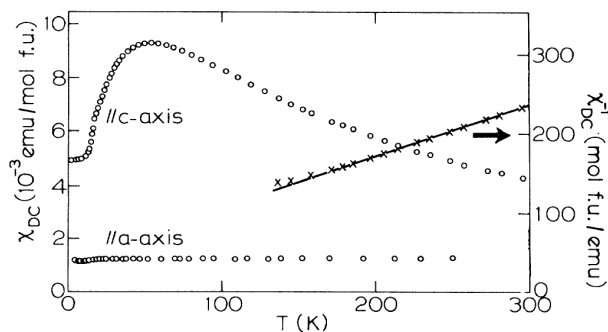


図 2.4: URu_2Si_2 の磁場を a 軸と c 軸に印加したときの直流磁化率 χ_{DC} (左軸)。 \times 印は χ_{DC}^{-1} の温度依存性 (右軸) [3]。

図 2.4 に示す磁化率は非常に大きな異方性を持つ [3]。 a 軸方向の磁化率は非常に小さ

く、温度依存性が弱い。一方、 c 軸の磁化率は高温でキュリーワイス則に従うが、150 Kあたりから外れはじめ、約50 Kで極大値をとる。また、 T_{HO} で折れ曲がりができる異常が観測されている。高温領域から見積もられる有効磁気モーメント μ_{eff} は $3.51\mu_B/U$ であり、ワイス温度は -65 Kである。一般に、ある中間価数状態が、明確に異なる μ_{eff} を持つ2つの価数状態間にある場合、その平均価数を磁化率測定から推測することが可能である。しかし、U元素は $\mu_{\text{eff}}=3.62\mu_B$ の $U^{3+}(5f^3)$ と $\mu_{\text{eff}}=3.58\mu_B$ の $U^{4+}(5f^2)$ の状態で安定であり、両者が近い μ_{eff} を持つため、磁化率測定から簡単に平均価数を決めることはできない。

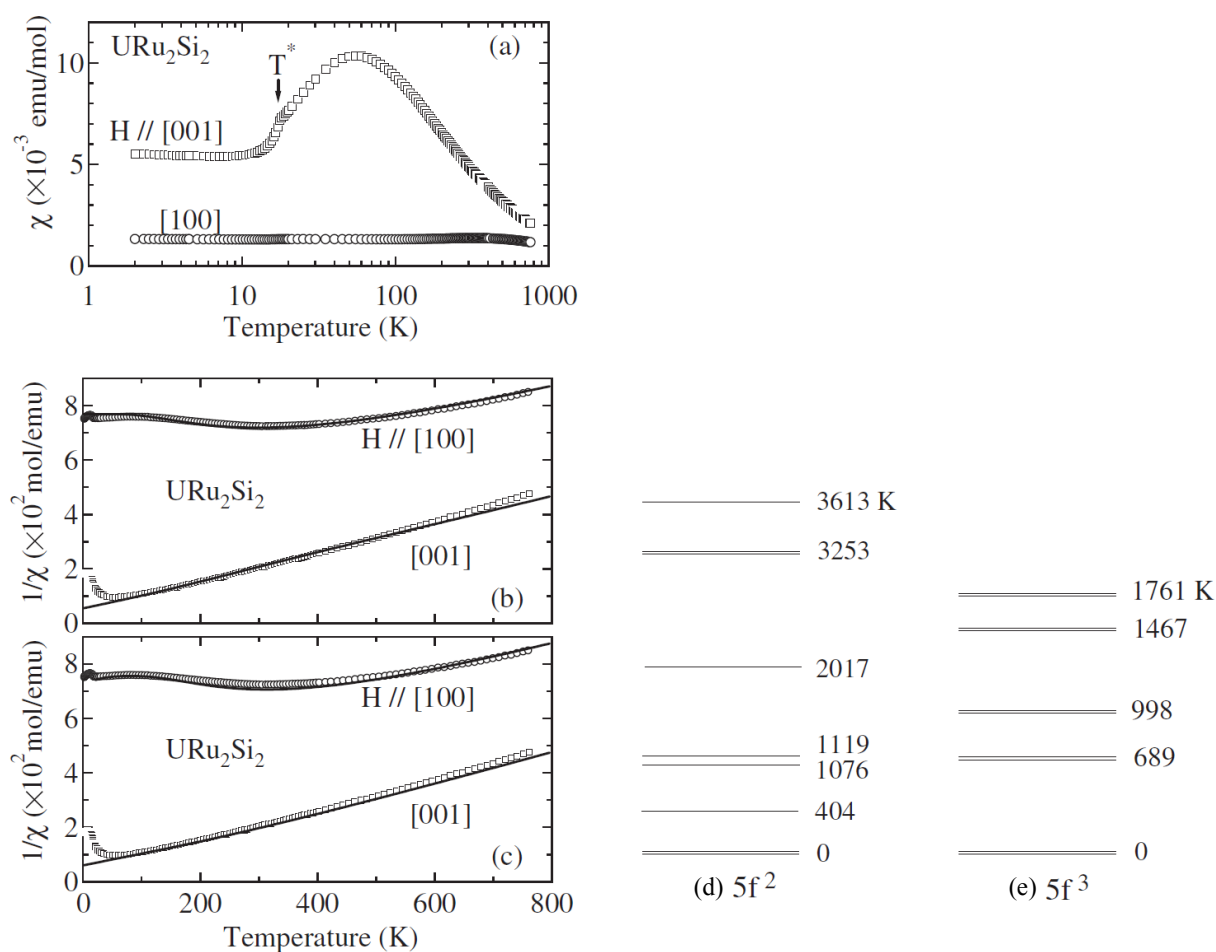


図 2.5: (a) 磁場を URu_2Si_2 の a 軸と c 軸に印加したときの直流磁化率 χ 。(b)、(c) χ^{-1} の温度依存性と結晶場計算によるフィッティング ((b)、(c) は U 電子状態をそれぞれ $5f^2$ 、 $5f^3$ と仮定した計算)。(d)、(e) U 電子状態をそれぞれ $5f^2$ または $5f^3$ 状態と仮定し、それぞれについて磁化率の再現を行った時 ((b)、又は (c) における実線参照) の結晶場エネルギー準位。全て [8] より。

図 2.5 に Galatanu らによって為された、750 K までの磁化率の測定 (図 (a)) と結晶場を用いた解析を示す。図 2.5(b) と (c) には、磁場を a 軸と c 軸に印加したときの $1/\chi$ の温度依存性が示されている。それぞれに示された実線は $U^{4+}(5f^2, J = 4)$ 状態 (図 2.5(d)) と $U^{3+}(5f^3, J = 9/2)$ 状態 (図 2.5(e)) を仮定して、実験データを再現した結果である。これ

らの結果が示す通り、磁化率の温度依存性は、 U^{4+} と U^{3+} のどちらを基本にしても再現が可能であり、U イオン価数が3価であるのか、4価であるのかの区別はつかないことが分かる。また、X線を用いた実験で直接価数を決めることも試みられているが、5*f* 電子の特徴である波動関数の存在確率の広がり起因してスペクトル幅が広がり、U 価数の決定には至っていない。

2.1.2 超伝導状態について

HO 相内で発現する URu_2Si_2 の超伝導ギャップについて NMR 測定による報告を図 2.6 に示す。

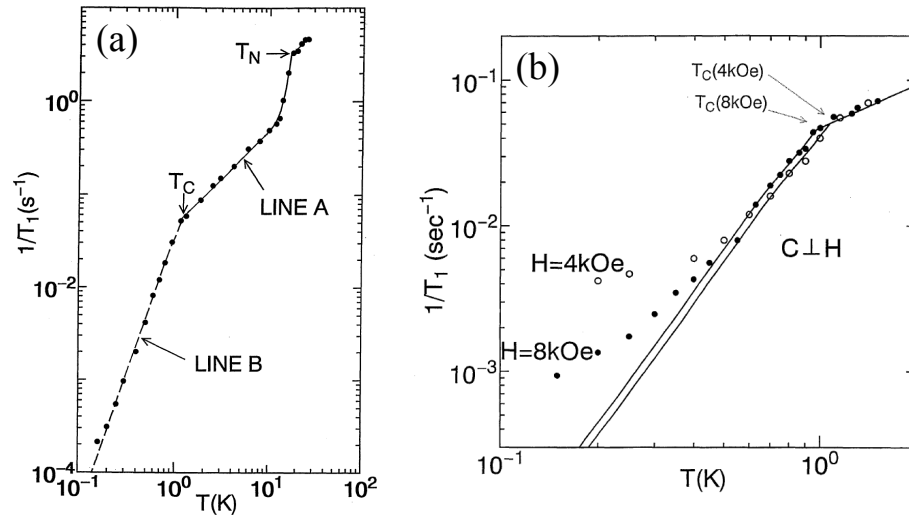


図 2.6: (a) ^{101}Ru -NQR の $1/T_1$ の温度依存性 [6]。 (b) ^{29}Si -NMR の $1/T_1$ の温度依存性。実線は、 $\Delta(T) = \Delta_0 \cos \theta$ で $2\Delta_0 = 5.5k_B T_c$ としたときのフィッティング曲線 [5]。

図 2.6 は ^{29}Si -NMR T_1 測定の結果である。BCS 型の超伝導体では $1/T_1$ は転移温度直下でピークを持ち、 $1/T_1 \propto \exp(-\Delta/k_B T)$ (Δ は超伝導ギャップ) の温度依存性を示す。一方、 URu_2Si_2 の $1/T_1$ は、転移温度近傍でピークは見え、超伝導相内で T^3 に依存していることから、超伝導ギャップにラインノードを持つ異方的な超伝導体であることが示唆される。

2.1.3 隠れた秩序

T_{HO} での相転移に関する理解の変遷

ここからは、 T_{HO} での相転移に関して、過去の報告について紹介する。この物質の発見当初は、 T_{HO} での相転移は $0.03\text{-}0.04\mu_{\text{B}}/U$ 程度の非常に微小磁気モーメントを持つ反強磁性転移であると考えられてきた [9,10]。しかし、その微小磁気モーメントによる秩序では、比熱測定で観測される雄大な飛びは説明できないため、それ以外に秩序因子が隠れていると予想され、「隠れた秩序 (Hidden order)」と呼ばれた経緯がある。その微小磁気モーメントを持つ反強磁性相がこの相転移の本質ではないということを明らかにした Amitsuka らと Matsuda らの報告を紹介する。

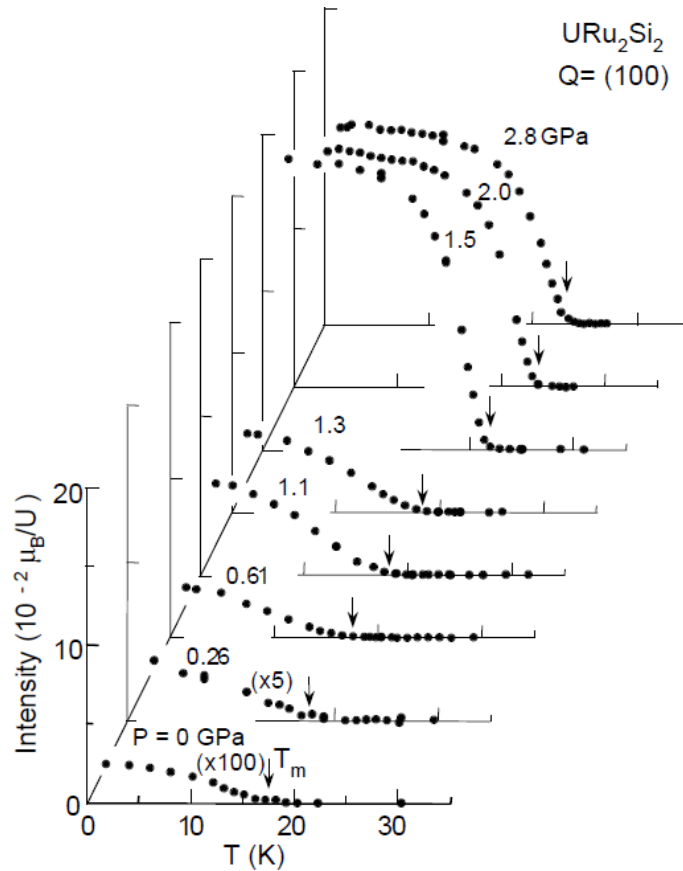


図 2.7: (100) 磁気ブラッグ散乱強度の温度・圧力依存性 [11]。

図 2.7 に、中性子散乱実験における磁気ブラッグ散乱強度の温度圧力依存性を示す [11]。散乱強度は T_m (T_{HO} に対応) 以下で増加する。最低温度における強度は常圧から 1.3 GPa まで少しずつ増加していくが、1.5 GPa で急激に増加し、それ以上の圧力では変化しなくなる。

この高圧下中性子回折実験の結果を受けて、高圧下での ^{29}Si -NMR 測定も報告された。図 2.8(a) は 13.8 kbar と 17.5 kbar で測定された ^{29}Si -NMR スペクトルの温度依存性であ

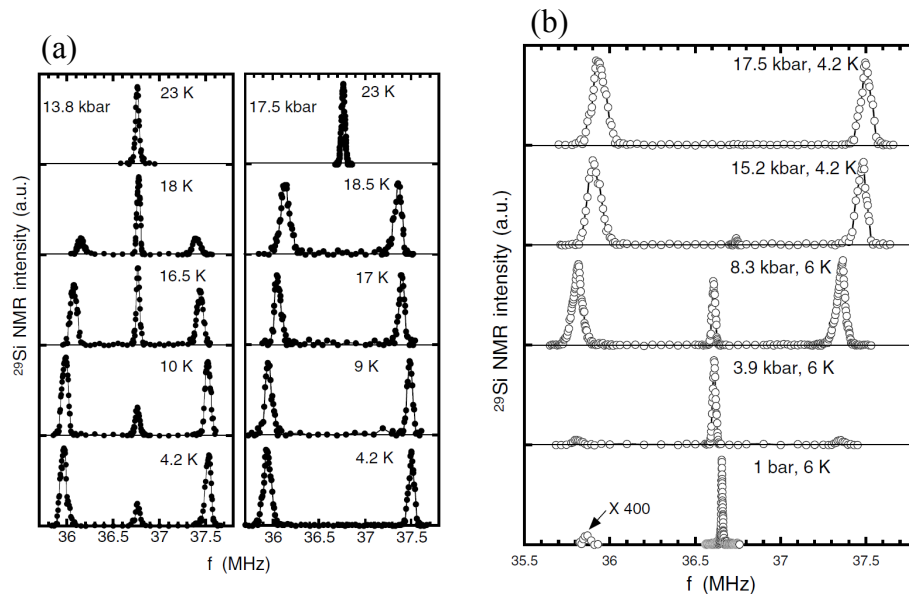


図 2.8: (a) 圧力下での温度依存性、(b) ^{29}Si -NMR スペクトルの圧力依存性 [12]。

る。 T_{HO} より高温では、2つの圧力下共に常磁性状態の ^{29}Si による信号が1つだけ観測される (図 2.8(a) 23 K)。この信号は、13.8 kbar では降温とともに徐々に強度を弱めながら低温までほぼ共鳴周波数に変わりなく観測される。一方、低温では常磁性信号の共鳴周波数を挟んで一对の新たな信号が発見された。これらは磁気秩序状態にある ^{29}Si の信号と考えられ、観測サイトから見て最近接の U 反強磁性モーメントがどちらを向いているかに対応して内部磁場の符号が異なるために対となる。13.8 kbar では常磁性と反強磁性の信号が同時に観測されていることから、両相が共存していることが分かる。注目すべき点は、図 2.8(b) に示すように、反強磁性信号が常圧下でも微弱ながら観測されており、圧力が増加するとともに信号強度が増す一方、信号対の分裂幅 (内部磁場の大きさに対応) は圧力にほぼ依存しないことである。これらの結果は、高压相である反強磁性秩序相が微小ながら常圧下でも試料内に存在し、その体積分率が加圧と共に増加することを示唆している。つまり、中性子回折実験によって指摘された微小磁気モーメントは、実は微小な体積分率に起因しており、U1 原子あたりの磁気モーメントの大きさは殆ど圧力依存性を示さないのである。

^{29}Si -NMR 測定で指摘された微小反強磁性相の存在は、常圧下において様々な試料について中性子回折測定をし、試料の質の改善と共に磁気ブラッグ散乱強度が弱まることから確認された (図 2.9)。これらの報告より、現在では常圧で発生している微小モーメントは T_{HO} での相転移の本質ではないと考えられ、図 2.10 に示すような URu_2Si_2 の温度-圧力相図が一般的になっている。

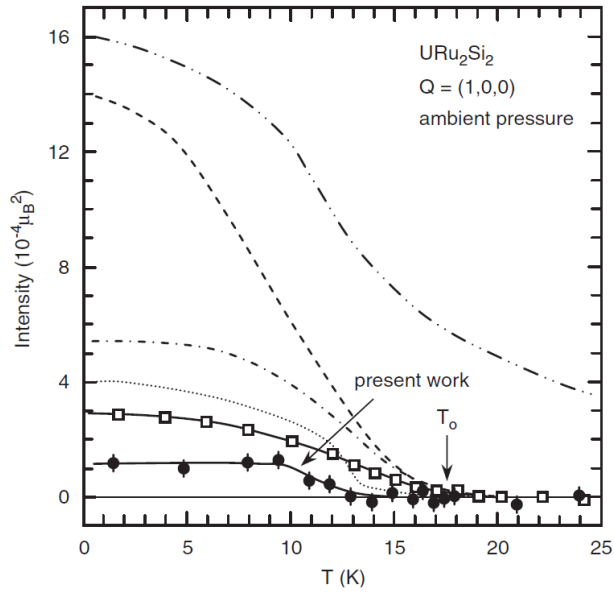


図 2.9: 磁気ブラッグ散乱の試料依存性 [13]。

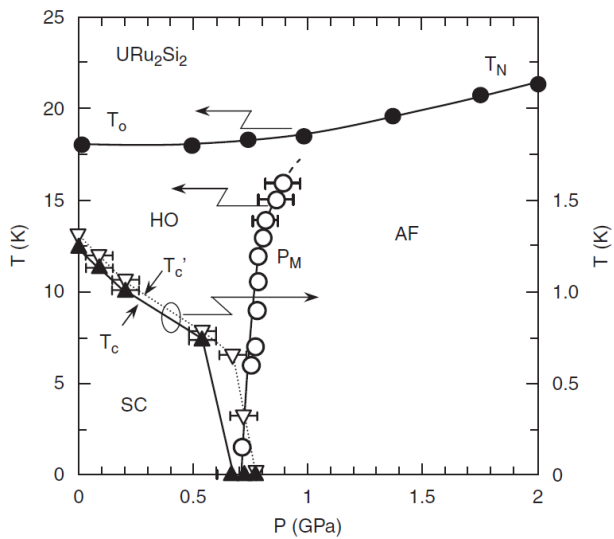


図 2.10: URu_2Si_2 温度-圧力相図 [13]。

隠れた秩序相における電子状態

隠れた秩序の転移機構を考える上で局在モデルか非局在モデルのどちらを適用するかは重要な問題であるが、実験的には $U-5f$ 電子の強い遍歴性と局在性のそれぞれを示唆する報告が存在し、依然として論争になっている。以下ではそれぞれの代表的な報告を紹介する。

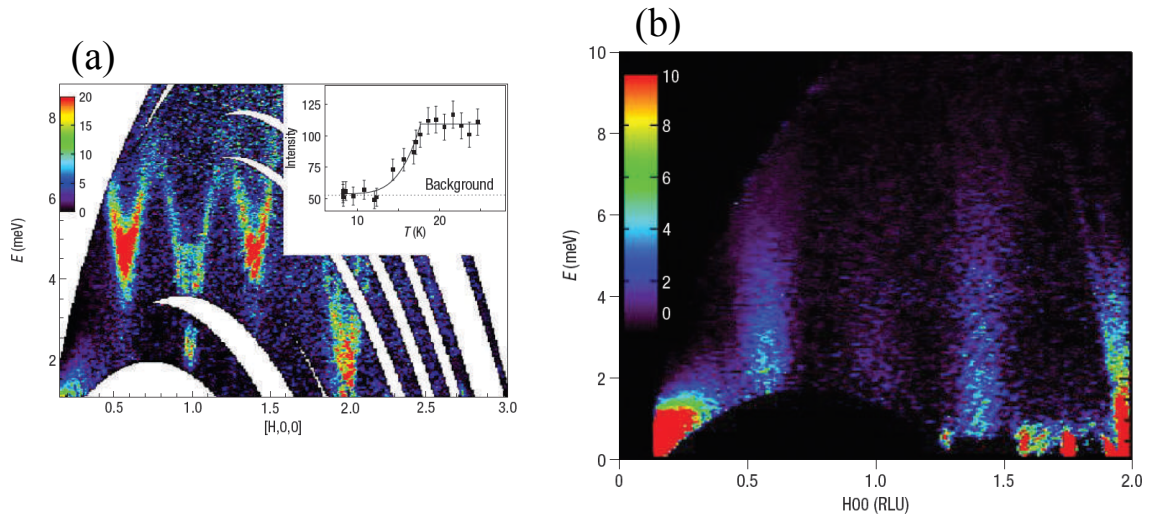


図 2.11: 中性子非弾性散乱測定の結果 [14]。(a) 1.5 K における $H00$ 面に対する励起スペクトル。内挿図は $(0.6, 0, 0)$ 、 0.25 meV での励起強度の温度依存性。(b) 20 K における $H00$ 面に対する励起スペクトル。

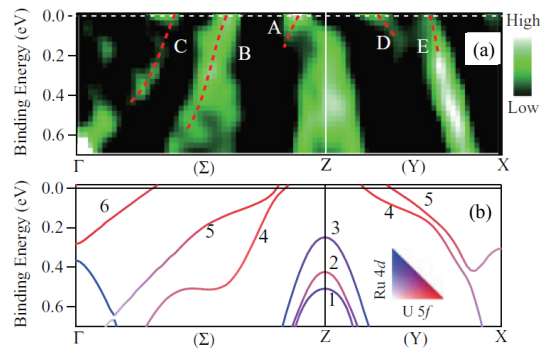


図 2.12: 20 K における角度分解光電子分光の結果 [15]。(a) ε_F 付近のバンド構造。(b) バンド計算によるシミュレーション。

図 2.11 は Wiebe らによって為された非弾性中性子散乱の実験結果である。図 2.11(a) に示す 1.5 K での励起スペクトルでは、反強磁性磁気秩序と同じ周期である $(1, 0, 0)$ の他、結晶周期に非整合な $(1 \pm 0.4, 0, 0)$ の磁気励起が観測されているが、図 2.11(b) に示す 20 K での結果では、整合な励起は弱まり、非整合成分のみが観測されている。このような非整合な励起はこれまで Cr や V_2O_3 で観測されており、遍歴性の強い磁性を想起される。Kawasaki らは、軟 X 線領域において角度分解光電子分光 (ARPES) を行い、U-5*f* 由来の準粒子バンドを観測することに成功したと報告している。図 2.11(a) は観測された ARPES スペクトル (運動量方向の 2 階微分) のフェルミエネルギー ε_F 近傍の拡大図であり、図 2.11(b) は全ての 5*f* 電子が遍歴的であるとして計算された局所密度近似の結果である。 ε_F 近傍では、Ru-4*d* に比して U-5*f* 電子の遍歴性を主張している。

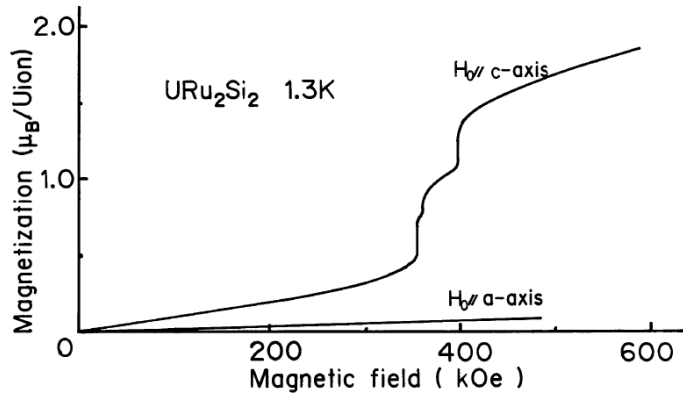


図 2.13: 1.3 K での磁化曲線 [16]。

図 2.13 に示す、1.3 K で測定された磁化曲線の結果 [16] は、 c 軸方向に磁場を印加した場合、358、365、396 kOe に 3 度のメタ磁性転移を明瞭に観測する。一方 a 軸方向では、その変化は観測されない。この c 軸方向でのメタ磁性転移は、重い電子状態における伝導電子と U-5*f* 電子の一重項を磁場によって壊した結果であると解釈されており、比較的局在性の強い描像での理解がされている。

2.1.4 NMR 測定における先行研究

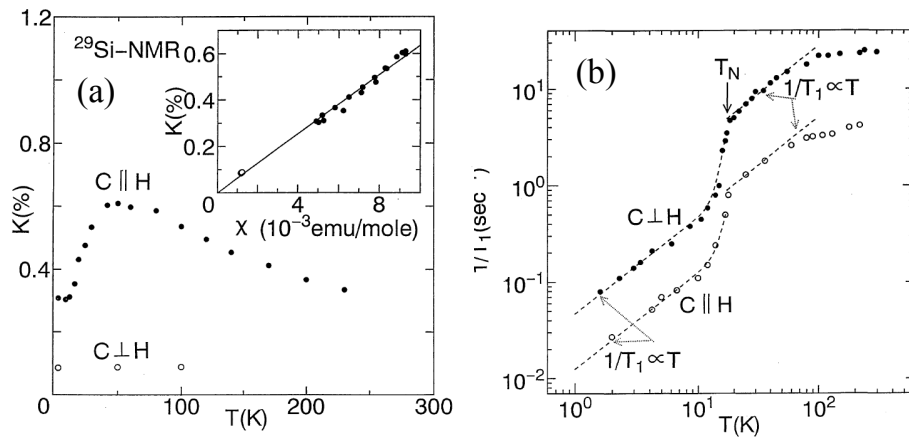


図 2.14: Kohori らによる ^{29}Si -NMR 測定、共に [5]。(a) $c \parallel H$ と $c \perp H$ における K の温度依存性。内挿図は $K - \chi$ プロット。(b) $c \parallel H$ と $c \perp H$ における $1/T_1$ の温度依存性。

^{29}Si -NMR 測定の代表的な報告について紹介する。図 2.14 に Kohori らによる ^{29}Si -NMR 測定の報告を示す。図 2.14(a) に示す K の温度依存性は χ と同様の振る舞いであり、またイジング的な大きな異方性を示す。内挿図に示されている温度を陰関数とした $K - \chi$ プロットは、磁場が c 軸に平行 ($c \parallel H$) のとき (図中黒丸) 測定全温度領域で線形の関係で

良く再現される。従って、超微細相互作用定数 A_{hf} は殆ど温度依存しないことが分かる。また、磁場が c 軸に垂直 ($c \perp H$) のとき (図中白抜き) は、その延長線上にあることから、 A_{hf} の異方性は殆どないと考えられる。図 2.14(b) では $1/T_1$ の温度依存性を示している。図中、2.1.3 節 (13 ページ参照) で説明した通り、 URu_2Si_2 の発見当初、HO 相転移は小さな磁気モーメントを持つ反強磁性磁気秩序と考えられていたため、 T_{HO} をネール温度 T_{N} と表記されている。 T_{HO} 以下の点線は、 $1/T_1 = \alpha T + \beta \exp(-\Delta/T)$ を用いて実験結果を再現している。ここで、第一項は低温 ($T < 10$ K) で支配的となるコリング的振る舞いを、第二項はギャップ Δ の形成を仮定して熱活性型の温度依存性を、それぞれ表している。 α 、 β はフィッティングパラメータである。ここで、注意すべき点は、 $T_{\text{HO}} < T < 60$ K の領域で、図中点線で表されているように、 $1/T_1 \propto T$ の温度依存性から U-5*f* 電子がフェルミ液体状態にあることが示唆されていることである。しかし、一般に NMR 信号強度は温度に反比例し、観測核の自然存在比に比例する。 ^{29}Si の自然存在比は約 5% であるので、この $T_{\text{HO}} < T < 60$ K での $1/T_1$ の温度依存性を結論するには実験精度に不安が残る。

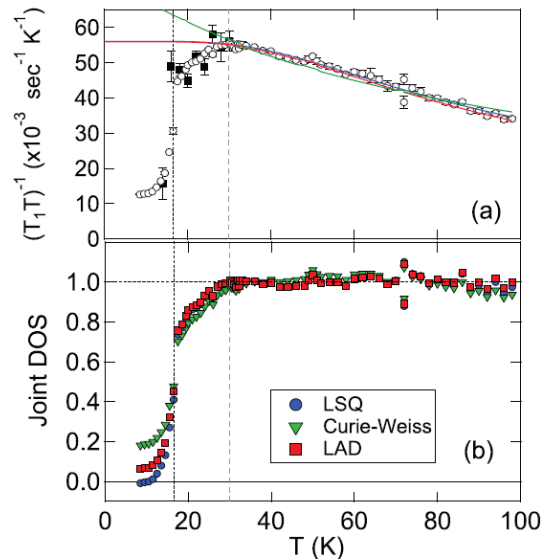


図 2.15: Shirer らによる ^{29}Si -NMR の $1/T_1T$ [17]。

図 2.15 に Shirer らによって測定された核スピン格子緩和率の結果を示す。著者らは、この約 30 K 以下での減少から、隠れた秩序の擬ギャップの存在を提唱している [17]。つまり、コヒーレントになっていない秩序の前駆現象であると指摘されているが、 URu_2Si_2 においてこのような新たな機構を導入すべきかどうか、更なる検証が必要である。

2.2 研究目的と方法

2.2.1 研究目的

URu₂Si₂ の HO 相の情報を得るために、過去の報告を踏まえて2つのアプローチで実験を行った。

- NMR/NQR 測定による非磁性参照物質 LaRu₂Si₂, ThRu₂Si₂ との比較

¹⁰¹Ru-NQR 周波数 ν_Q と、先述した ²⁹Si-NMR の $1/T_1$ の温度依存性の測定結果は、 T_{HO} において明瞭な変化を検出している。しかし、どちらの結果に対しても十分な理解が得られているわけではない。¹⁰¹ ν_Q については、その大きさそのものの評価が為されておらず、温度依存性の機構も不明なままである。 $1/T_1$ についても、特に隠れた秩序相における値について評価がなされていない。こうした問題について、URu₂Si₂ だけのデータから定量的な議論を行うことは難し。しかし、他の物質、特に *f* 電子を持たない非磁性参照物質との比較を通じて新たな知見が得られるであろうとの着眼点に基づいて、本研究では、U を *f* 電子を持たない Th と La に置換した、ThRu₂Si₂ と LaRu₂Si₂ について ^{99,101}Ru-NMR、¹⁰¹Ru-NQR 及び ²⁹Si-NMR を行った。

- ²⁹Si 濃縮 URu₂Si₂ 試料を用いた ²⁹Si-NMR 測定

隠れた秩序転移での *f* 電子状態特に局在性、非局在性について実験的に判断するためには、十分高温から測定結果をもとに議論する必要がある。しかし、NMR 測定で観測が可能な ²⁹Si の自然存在比が小さく、^{101,99}Ru 共に核磁気回転比が小さいことから、高温での高精度な NMR 測定は困難な状況であった。そこで本研究では、93%まで ²⁹Si を濃縮した URu₂Si₂ 試料を用いることで 350 K までの高精度な ²⁹Si-NMR 測定を行った。

2.2.2 測定試料

- LaRu₂Si₂ 粉末試料

本分野の三木氏によって作製された。La:99.9%、Ru:99.95%、Si:99.9%の原料を使用し、アーク溶解によって作製した多結晶試料を砕き、粉末試料として使用した。

- ThRu₂Si₂ 単結晶、粉末試料

単結晶試料は円柱の形状で、円柱中心軸が a 軸から約 15° 傾いている (図 2.26 参照)。¹⁰¹ν_Q を見積もるために、^{99,101}Ru-NMR 測定と ¹⁰¹Ru-NQR 測定に用いた試料は、小片の単結晶を集めたもの (以下、多結晶試料と表記) を実験の際に飛散ないようにテフロン性のカプセルに封入して用いた。試料は原子力研究機構の芳賀 芳範 先生に提供していただいた。



図 2.16: ThRu₂Si₂ 単結晶試料。

- ²⁹Si 濃縮 URu₂Si₂ 粉末試料

試料は島根大学 本山 岳 先生に提供していただいた。93%濃縮 ²⁹Si 原料を用いて、アーク溶解法によって作製された試料であり、アーク溶解で作製した後、多結晶試料は 980°C で 2 週間アニールし、その後粉末にした。後述するが、一部の $H \parallel c$ の ²⁹Si-NMR 測定は URu₂Si₂ の持つ大きな磁気異方性を利用し磁場中で配向させた状態で、小山先生によって行われた。その後、小山先生によってスタイキャスト 1266 を用いてその配向させた状態は固定化された。

2.2.3 実験手法

核四重極共鳴 (Nuclear Quadrupole Resonance)

原子核が四重極モーメント Q を持つとき、その核の周辺の電荷が各核位置に作る電場勾配 $V_{ij}(i, j = x, y, z)$ と Q との核四重極相互作用によって、核スピン I のエネルギー準位に分裂が生じる。NQR は、このエネルギー分裂を利用した共鳴である。原子核は固有の角運動量を持ち、スピン量子数 I によって表される。 $I \geq 1$ のとき有限の Q を持つが、これは原子核が回転楕円体になっていることから生じるもので、核スピンの方向を z 、 r を

電荷の位置座標、原子核の体積を V としたとき、 Q は次のように定義される。

$$Q = \int_V (3z^2 - r^2) dv \quad (2.1)$$

このとき、核四重極相互作用のハミルトニアン \mathcal{H}_Q は次のように表される。

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \{V_{xx}(3I_x^2 - I^2) + V_{yy}(3I_y^2 - I^2) + V_{zz}(3I_z^2 - I^2)\} \quad (2.2)$$

この式で、 V_{xx} 、 V_{yy} 、 V_{zz} ($V_{zz} \geq V_{yy} \geq V_{xx}$) は電場勾配テンソルの主値とし、電場勾配最大の主軸を z 軸とする。また、非対称パラメータ η を次のように定義する。

$$\eta \equiv \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.3)$$

η は、電場勾配の軸対称からのずれを反映する量である。式 (2.3) を用いると、式 (2.2) は次のように書き換えられる。

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)} \left\{ (3I_x^2 - I^2) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad (2.4)$$

結晶が z 軸周りに軸対称性を持つ系ならば、 $V_{xx} = V_{yy}$ となり $\eta = 0$ となる。 $\eta = 0$ のとき、式 (2.4) のハミルトニアンに対するエネルギー固有値は、 I_z の固有値 $m = I, I-1, \dots, -I+1, -I$ を用いて次のように表すことができる。

$$E_m = \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)} \{3m^2 - I(I+1)\} \quad (2.5)$$

式 (2.5) で決まるエネルギー準位間に、振動磁場 H_1 をかけて共鳴吸収を発生させるためには、 H_1 は z 軸に垂直で次のように表される周波数を持つ必要がある。

$$\nu_m = \frac{|E_m - E_{m-1}|}{h} = \frac{3eV_{zz}Q}{4I(2I-1)h} (2m-1) \quad (2.6)$$

本研究で NQR 測定を行う Ru 核には同位体 ^{99}Ru , ^{101}Ru が存在し、ともに $I = 5/2$ である。このときの核四重極分裂したエネルギー準位は次の図 2.17 のように表される。 $I = \pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ 準位間の遷移と $I = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ 準位間の遷移に対応する共鳴周波数を、各々 ν_Q と $\nu_Q(2)$ と表す。 $\eta = 0$ の時は、2つの共鳴周波数の比は $\nu_Q : \nu_Q(2) = 1 : 2$ である。

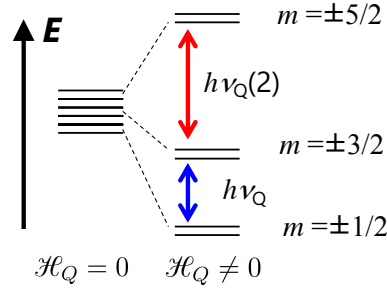


図 2.17: $I = 5/2$ のときの核四重極分裂

核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance)

核磁気共鳴 (NMR) は、原子核の磁気モーメント μ と静磁場 \mathbf{H}_0 とのゼーマン相互作用によって分裂した核スピン準位間の共鳴である。 μ と \mathbf{I} との間には次の関係が成り立つ。

$$\mu = \gamma_n \hbar \mathbf{I} \quad (2.7)$$

ここで、 γ_n は核固有の定数で磁気回転比と呼ばれる。核を静磁場 $\mathbf{H}_0 = (0, 0, H_0)$ の中におくと、ゼーマン相互作用のハミルトニアン \mathcal{H}_z は、次のように表される。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_z &= -\mu \cdot \mathbf{H}_0 \\ &= -\gamma_n \hbar I_z H_0 \end{aligned} \quad (2.8)$$

このとき、ハミルトニアンに対するエネルギー固有値は I_z の固有値 m を用いて次のように表される。

$$E_m = -\gamma_n \hbar H_0 m \quad (2.9)$$

以上から、核スピン I におけるエネルギー準位は、等間隔 $\Delta E = \gamma \hbar H_0$ で $2I + 1$ 個に分裂する (図 2.18 参照)。また、共鳴吸収を発生させるためには、 z 軸に垂直に次のように表される周波数 ν_0 を持つ振動磁場 H_1 をかければよい。

$$\nu_0 = \frac{\gamma_n}{2\pi} H_0 \quad (2.10)$$

観測核が $I \geq 1$ で、核位置で $V_{zz} = 0$ でなければ、核四重極相互作用も生じるため、エネルギー準位は図 2.18 のそれとは異なる。全ハミルトニアンはゼーマン相互作用と核四重極相互作用の和となる。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_Q \quad (2.11)$$

二つの相互作用はそれぞれ式 (2.4) と (2.8) で表されるが、一般には両者の量子化軸は異なる。そのため区別をつけるために \mathcal{H}_Q の主軸 (電場勾配の主軸) を x', y', z' として表すと、次のように書き下すことができる。

$$\mathcal{H} = -\gamma_n \hbar I_z H_0 + \frac{\hbar \nu_Q}{6} \left\{ 3I_{z'}^2 - I(I+1) + \frac{1}{2} \eta (I_{+'}^2 + I_{-'}^2) \right\} \quad (2.12)$$

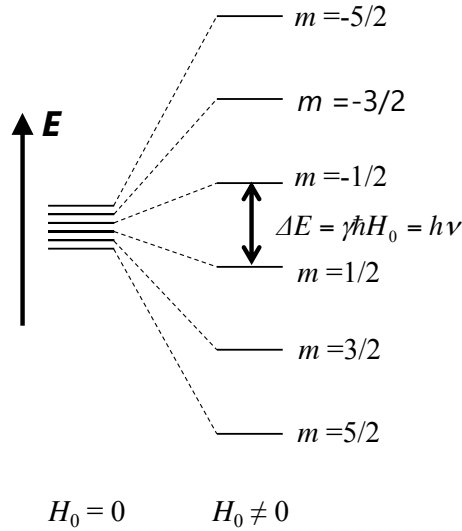


図 2.18: $I = 5/2$ のときのゼーマン分裂

ここで、 $I_{+'}, I_{-}'$ は $I_{x'}, I_{y'}, I_{z}'$ に対する昇降演算子である。

電場勾配が軸対称性 ($\eta = 0$) を持つとき、外部磁場 \mathbf{H}_0 の方向 z と電場勾配最大の主軸 z' とのなす角を θ とすると、外部磁場 \mathbf{H}_0 の方向を $x'z'$ 面内にとっても一般性は失われな
い。この様子を図 2.19 に表す。このとき、次のように核スピン成分の変換が可能となる。

$$I_{z'} = I_z \cos \theta + I_x \sin \theta \quad (2.13)$$

式 (2.13) を用いると、式 (2.12) の第二項である核四重極相互作用のハミルトニアンはこのように書き換えられる。

$$\mathcal{H}_Q = \frac{h\nu_Q}{6} \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \{ 3I_z^2 - I(I+1) \} + \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta \{ I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z \} + \frac{3}{4} \sin^2 \theta (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (2.14)$$

式 (2.12) によるエネルギー準位の概要を理解するために、 $\mathcal{H}_z \gg \mathcal{H}_Q$ として、 \mathcal{H}_Q を摂

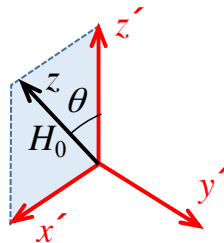


図 2.19: 磁場 H_0 の方向 z と電場勾配の主軸との位置関係

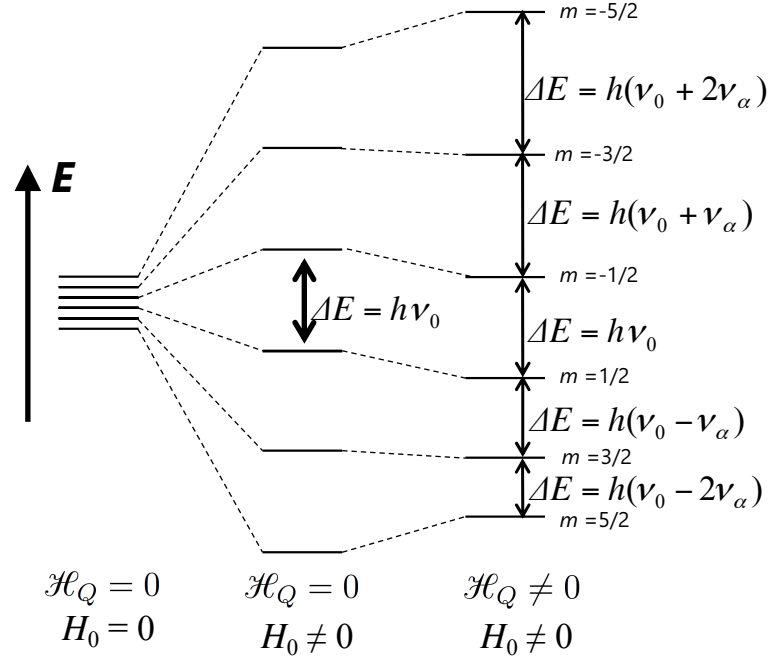


図 2.20: $I = 5/2$ のときのゼーマン相互作用と核四重極相互作用によるエネルギー準位分裂。ここで、 $\nu_\alpha = \frac{\nu_Q}{4}(3 \cos^2 \theta - 1)$ である。

動とみなす。このとき、1次の摂動のエネルギーシフトは次のように表される。

$$E_m^{(1)} = \frac{h\nu_Q}{6} \left[\frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \{3m^2 - I(I+1)\} \right] \quad (2.15)$$

その結果、1次摂動までのエネルギー準位 E_m は次のように表される。

$$\begin{aligned} E_m &= E_m^{(0)} + E_m^{(1)} \\ &= -\gamma_n \hbar H_0 m + \frac{h\nu_Q}{6} \left[\frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \{3m^2 - I(I+1)\} \right] \end{aligned} \quad (2.16)$$

各隣接準位間のエネルギー差は次のように表される。

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{m-1} - E_m \\ &= \gamma_n \hbar H_0 + \frac{h\nu_Q}{4} (3 \cos^2 \theta - 1) (2m - 1) \end{aligned} \quad (2.17)$$

ここで、式 (2.10) を用いると、共鳴周波数 $\nu_{m,m-1}$ は次のように表される。

$$\nu_{m,m-1} = \nu_0 + \frac{\nu_Q}{4} (3 \cos^2 \theta - 1) (2m - 1) \quad (2.18)$$

従って、1次摂動まで考慮に入れるとエネルギー分裂は図 2.20 のように変化する。図 2.21 で表すように、四重極相互作用が加わると分裂したスペクトルが観測される。ただし、本研究では全て、式 (2.12) を摂動計算ではなく厳密対角化することによってスペクトル解析を行った。

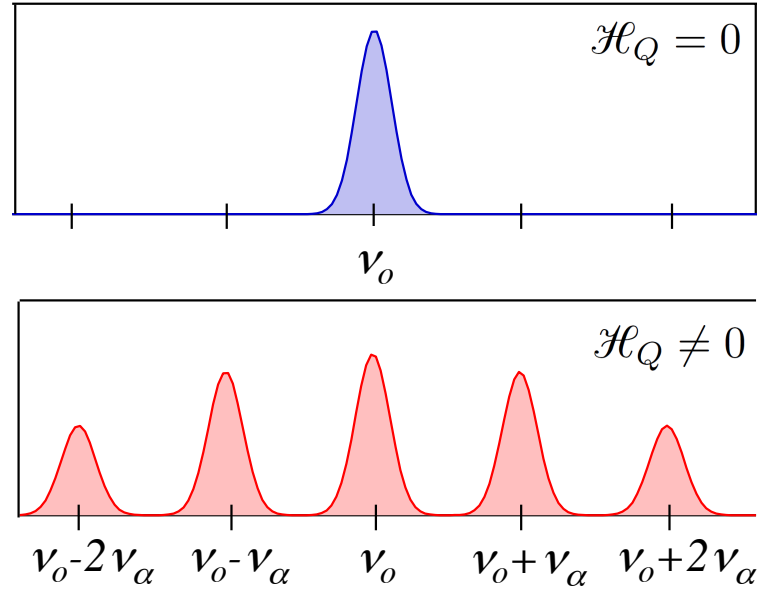


図 2.21: 四重極ハミルトニアンを摂動として考えたときに観測されるスペクトル。ここで、 $\nu_\alpha = \frac{\nu_Q}{4}(3\cos^2\theta - 1)$ である。

厳密対角化による解析を簡単に説明する。NMR のハミルトニアンは行列を用いて次の様に表示せる。

$$\mathbf{H}_{\text{NMR}} = \begin{pmatrix} \langle \phi_{I,I} | \mathcal{H} | \phi_{I,I} \rangle & \langle \phi_{I,I} | \mathcal{H} | \phi_{I,I-1} \rangle & \cdots & \langle \phi_{I,I} | \mathcal{H} | \phi_{I,-I} \rangle \\ \langle \phi_{I,I-1} | \mathcal{H} | \phi_{I,I} \rangle & \langle \phi_{I,I-1} | \mathcal{H} | \phi_{I,I-1} \rangle & \cdots & \langle \phi_{I,I-1} | \mathcal{H} | \phi_{I,-I} \rangle \\ \vdots & \cdots & \cdots & \vdots \\ \langle \phi_{I,-I} | \mathcal{H} | \phi_{I,I} \rangle & \cdots & \cdots & \langle \phi_{I,-I} | \mathcal{H} | \phi_{I,-I} \rangle \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

ここで、 \mathcal{H} は式 (2.12) の全ハミルトニアン、核スピンの状態を $\phi_{I,m}$ としている。この行列に対する固有値方程式 $\mathbf{H}_{\text{NMR}}\psi = E\psi$ を解くことで厳密に NMR 測定におけるエネルギー分裂を求めることが出来る。

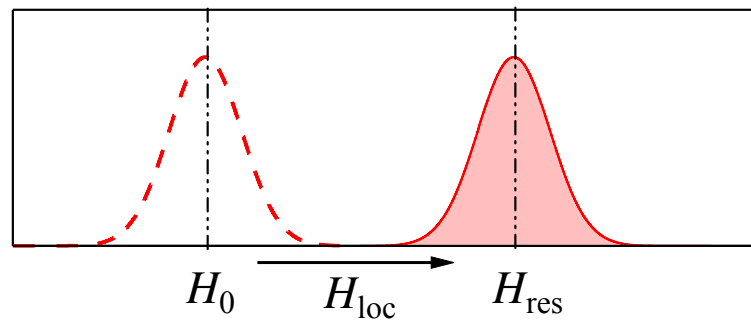
NMR、NQR 測定で得られる物理量

ナイトシフト Knight Shift(K)

式 (2.10) に示した通り、NMR の共鳴周波数は外部磁場に比例するが、これは孤立した原子核に対するものである。実際の固体中では、周囲の電子系と核スピンの間に相互作用 (超微細相互作用 (Hyperfine interaction)) が存在する。そのうち、電気的な相互作用の主なものは 2.2.3 で記した電気核四重極相互作用で、ここでは、磁気的な相互作用について述べる。

測定周波数 ν_0 を固定したとき、観測原子核の位置には、周囲の電子系のスピンや軌道磁気モーメントに起因して局所内部磁場 H_{loc} が発生するため、共鳴磁場 H_{res} は式 (2.10) によって求められる磁場 H_0 からずれる。

$$H_{\text{res}} = H_0 - H_{\text{loc}} \quad (2.20)$$



一般に H_{loc} は時間的に揺らいでおり、その時間平均値と揺らぎに分けて考えることができる。

$$H_{\text{loc}} = \langle H_{\text{loc}} \rangle + \delta H_{\text{loc}} \quad (2.21)$$

第一項、 H_{loc} の時間平均 $\langle H_{\text{loc}} \rangle$ が局所磁場の静的な部分で共鳴線のシフトを与え、第二項、 δH_{loc} は共鳴の揺らぎに対応し、緩和を与える。このときの共鳴条件は次式で表される。

$$\nu = \frac{\gamma_n}{2\pi} (H_0 + \langle H_{\text{loc}} \rangle) \quad (2.22)$$

また、ナイトシフト K は、 $\langle H_{\text{loc}} \rangle$ を用いて次のように定義される。

$$K \equiv \frac{\langle H_{\text{loc}} \rangle}{H_{\text{res}}} = \frac{H_0 - H_{\text{res}}}{H_{\text{res}}} = \frac{2\pi\nu_0}{\gamma_n H_{\text{res}}} - 1 \quad (2.23)$$

超微細相互作用や磁化率が異方的である場合、 K も異方的になる。軸対称の結晶では、対称軸に平行な成分 K_{\parallel} と垂直な成分 K_{\perp} に分けることができる。このとき、対称軸である c 軸と外部磁場 H_0 とのなす角度を θ とすると、 H_0 方向の成分 $K(\theta)$ について図 2.22 を

用いて説明する。まず、図 2.22(a) の様に、 H_0 を c 軸に対して平行成分 $H_0 \cos \theta$ と垂直な成分 $H_0 \sin \theta$ に分けると、局所磁場の c 軸平行成分 $H_{loc,\parallel}$ と垂直成分 $H_{loc,\perp}$ は次のように表すことができる。

$$H_{loc,\parallel} = K_{\parallel} H_0 \cos \theta \quad , \quad H_{loc,\perp} = K_{\perp} H_0 \sin \theta \quad (2.24)$$

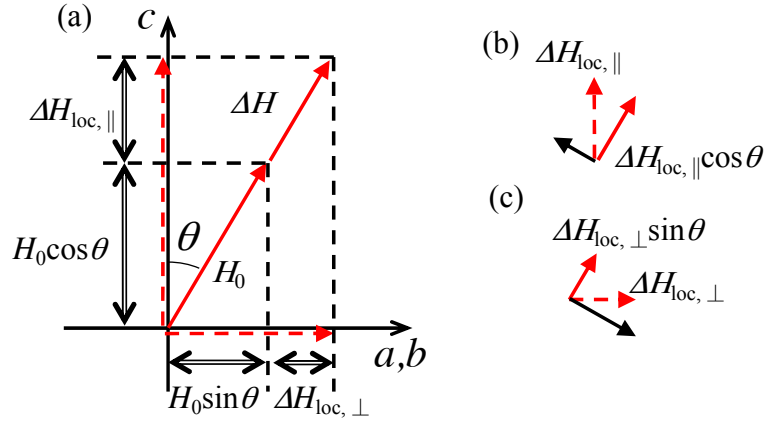


図 2.22: 結晶軸、磁場と局所磁場との関係

また、図 2.22(b)、(c) より、式 (2.24) の各々に対する外部磁場方向の成分を求める。

$$H_{loc,\parallel} \cos \theta = K_{\parallel} H_0 \cos^2 \theta \quad , \quad H_{loc,\perp} \sin \theta = K_{\perp} H_0 \sin^2 \theta \quad (2.25)$$

以上より、 H_0 によって誘起される局所磁場 H_{loc} は次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} H_{loc} &= H_{loc,\parallel} \cos \theta + H_{loc,\perp} \sin \theta \\ &= K_{\parallel} H_0 \cos^2 \theta + K_{\perp} H_0 \sin^2 \theta \\ &= H_0 (K_{\parallel} \cos^2 \theta + K_{\perp} \sin^2 \theta) \end{aligned} \quad (2.26)$$

したがって、 $H_{loc} = H_0 K(\theta)$ を満たす $K(\theta)$ は次のように表される。

$$K(\theta) = K_{\parallel} \cos^2 \theta + K_{\perp} \sin^2 \theta \quad (2.27)$$

核スピン格子緩和率 ($1/T_1$)

$1/T_1$ は観測核周辺の磁気揺らぎによる核スピンの励起状態から熱平衡状態への緩和時間に関する量であるため、観測核周りの動的磁化率や非磁性金属の場合には状態密度を反映する物理量である。 $1/T_1$ の一般的な表式は、スピン密度と超微細相互作用定数のフーリエ成分をそれぞれ S_q 、 $A(q)$ として、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2}{2} \sum_q A(q) A(-q) \int_{-\infty}^{\infty} dt \cos \omega_0 t \langle [S_q^+(t), S_{-q}^-(0)] \rangle \quad (2.28)$$

と表せる。また、揺動散逸定理を用いて、 $\hbar \ll k_B T$ とすると、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma_n^2 k_B T}{(\gamma_e \hbar)^2} \sum_q A(q) A(-q) \frac{\text{Im}\chi_\perp(q, \omega_0)}{\omega_0} \quad (2.29)$$

となる。ここで $\text{Im}\chi_\perp(q, \omega_0)$ は動的磁化率の虚部の量子化軸の垂直成分である。

次に、非磁性金属の場合の $1/T_1$ について考える。 $1/T_1$ は遷移確率 W を用いて、

$$\frac{1}{T_1} = 2W \quad (2.30)$$

と表すことが出来る。まず、通常非磁性金属における、伝導電子による核磁気緩和を考える。 s 電子と磁気揺らぎ (式 (2.21) 右辺第二項) のフェルミの接触相互作用は次のように表すことが出来る。

$$\mathcal{H}_F = \frac{8\pi}{3} \gamma_n \gamma_e \hbar^2 \delta(\mathbf{r}) \left\{ I_z \delta H_{\text{loc},z} + \frac{1}{2} (I_+ \delta H_{\text{loc},-} + I_- \delta H_{\text{loc},+}) \right\} \quad (2.31)$$

この相互作用を摂動と考えたとき W はフェルミの黄金律を用いて次の様に与えられる。

$$\begin{aligned} W &\cong \sum_{k,k'} \frac{2\pi}{\hbar} \frac{8\pi}{3} \gamma_n \gamma_e \hbar^2 |\langle \mathbf{k} | \delta(\mathbf{r}) | \mathbf{k}' \rangle|^2 \frac{1}{4} \delta(E_k - E_{k'}) \\ &= \iint \frac{2\pi}{\hbar} \frac{8\pi}{3} \gamma_n \gamma_e \hbar^2 |\langle \mathbf{k} | \delta(\mathbf{r}) | \mathbf{k}' \rangle|^2 \frac{1}{4} \delta(E_k - E_{k'}) \\ &\quad \times N(E_k) N(E_{k'}) f(E_k) \{1 - f(E_{k'})\} dE_k dE_{k'} \end{aligned} \quad (2.32)$$

ここで、 $N(E_k)$ 、 $f(E_k)$ はそれぞれ状態密度とフェルミ分布関数を表している。

$$f(E_k) \{1 - f(E_{k'})\} \cong -k_B T \frac{\partial f(E_k)}{\partial E_k} \cong \delta(E - \varepsilon_F) \quad (2.33)$$

であるので、

$$\frac{1}{T_1} = 2W = \frac{69}{9} \pi^3 \gamma_n^2 \gamma_e^2 \hbar^3 |u_{k_F}(0)|^4 N^2(\varepsilon_F) k_B T \quad (2.34)$$

ここで、 $u_{k_F}(0)$ はブロッホ関数 $\psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ を満たす周期関数のフェルミ波数における、 $r=0$ のものである。 s 電子1個当たりの超微細相互作用磁場 $H_{\text{hf}}^s = (4/3)\pi\gamma_e\hbar|\psi_a(0)|^2$ を用いて、次の様に表すことが出来る。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4\pi}{\hbar} (\gamma_n \hbar H_{\text{hf}}^s)^2 \frac{N^2(\varepsilon_F)}{N^2} k_B T \quad (2.35)$$

この $(T_1)_F$ が s 電子のフェルミ接触相互作用による T_1 である。このように伝導電子が緩和の主たる役割を果たす場合、 $1/T_1$ の温度依存性は温度に比例する振る舞いを示す。

次に、局在モーメントによる $1/T_1$ について考える。動的磁化率 $\sum_q \chi_\perp(q, \omega_0)$ は逆フーリエ変換すると実空間上の $r=0$ における動的磁化率と書き換えることが出来る。

$$\sum_q \chi_\perp(q, \omega_0) = \chi_\perp(0, \omega_0) \quad (2.36)$$

このとき、局所磁化率 χ_{loc} を導入すると、

$$\frac{\chi_{\perp}(0, \omega_0)}{\omega} = \chi_{\text{loc}} f(\omega) \quad (2.37)$$

となる。 $f(\omega)$ をローレンツ型を仮定すると、

$$f(\omega) = \frac{\tau_s}{1 + \omega^2 \tau_s^2} \quad (2.38)$$

である。 τ_s はスピンの相関時間であり $\omega_0 \tau_s \ll 1$ であるため、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2k_B}{\gamma_e^2 \hbar^4} A^2 T \chi_{\text{loc}} \tau_s \quad (2.39)$$

と $1/T_1$ を書き変えることが出来る。ここで超微細相互作用定数の波数依存性はないものと仮定している。 f 電子の磁気揺らぎが緩和の主たる原因となる場合、 f 電子スピンの相関時間 τ_f を考える必要がある。 τ_f は次に示すように二つの成分に分けることが出来る。

$$\frac{1}{\tau_f} = \frac{1}{\tau_{ff}} + \frac{1}{\tau_{cf}} \quad (2.40)$$

τ_{ff} は RKKY 相互作用による、 f 電子の交換相互作用を起源としており、温度依存性を示さない。また、 τ_{cf} は f 電子と伝導電子のコリンガ則を起源としており、温度に比例する振る舞いを示す。この二つの成分を観測した結果の一つを紹介する。

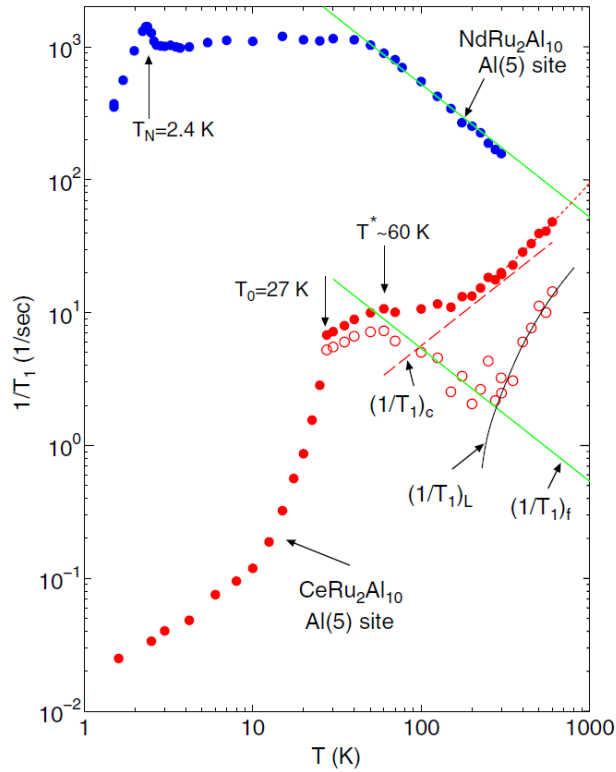


図 2.23: $\text{NdRu}_2\text{Al}_{10}$ (青丸)と $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ (赤丸)の ^{27}Al -NMR 測定による、 $1/T_1$ の温度依存性 [18]。赤丸白抜きは $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ の $1/T_1$ から伝導電子の寄与を差し引いたもの。

図 2.23 に Matsumura らによって報告された $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ と $\text{NdRu}_2\text{Al}_{10}$ の ^{27}Al -NMR における $1/T_1$ の温度依存性を示す [18]。 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ は非常に高い温度 $T_0 = 28.6$ K で反強磁性磁気秩序を示す。この反強磁性磁気秩序温度は高すぎるため、RKKY 相互作用であるとは考え難い。そのため、この報告では、この物質の転移機構を探るために同じ結晶構造で局在 f 電子による磁気秩序を示す $\text{NdRu}_2\text{Al}_{10}$ との比較を行っている。局在した f 電子を有する $\text{NdRu}_2\text{Al}_{10}$ の ^{27}Al -NMR による $1/T_1$ (図中青丸) の温度依存性では 2.4 K から 50 K の温度では一定値を示し、50 K 以上では温度に反比例する振る舞いを示す。この温度依存性は昇温とともに T_1 への寄与が τ_{ff} から τ_{cf} に変化していること表しており、この振る舞いは局在モーメントによる $1/T_1$ の典型的な振る舞いであるといえる。

測定条件

本研究における NMR 測定には、Oxford 社製の超伝導マグネット (15 T, 8 T) を使用した。NMR/NQR スペクトロメータは Thamway 社製のものを使用し、測定はすべてスピンエコー法を用いて測定を行った。測定に使用した核種の必要な定数を表 2.2 に示す。

核種	スピン $I (\hbar)$	磁気回転比 $\gamma/2\pi$ (MHz/T)	電気四重極モーメント $Q(10^{-30}\text{m}^2)$	自然存在比 (%)
^{29}Si	1/2	8.4577	-	4.6832
^{99}Ru	5/2	1.9	7.9	12.76
^{101}Ru	5/2	2.1	45.7	17.06
^{63}Cu	3/2	11.285	22.0	69.17
^{27}Al	5/2	11.094	0.149	100

表 2.2: 測定に使用した核種とその核固有の定数

磁場較正は、測定用コイルの Cu とコイル中に Al 粉末を入れ、 ^{63}Cu 及び ^{27}Al -NMR 測定により較正した。その時に用いた K は、 ^{63}Cu :0.201%、 ^{27}Al :0.156%とした。

2.3 実験結果

2.3.1 NMR/NQR 測定による非磁性参照物質 LaRu_2Si_2 , ThRu_2Si_2 との比較

(1) 核四重極共鳴周波数 ν_Q

LaRu_2Si_2 については過去に、本分野で ^{101}Ru -NQR 測定が為され [19]、その報告によると核四重極共鳴周波数 $^{101}\nu_Q=12.66$ MHz である。一方、 ThRu_2Si_2 については、過去に NMR、NQR 測定の報告はない。従って、まず ^{101}Ru の $^{101}\nu_Q$ を見積もるために ^{99}Ru -NMR 測定を行った。図 2.24 は、 ThRu_2Si_2 の ^{99}Ru , ^{101}Ru -NMR 測定によって得られた磁場掃引粉末スペクトルである。スペクトルは、12T 近傍の ^{99}Ru 核のセンターライン ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$ 遷移) と 2 本のサテライトライン ($1/2 \leftrightarrow 3/2$ 遷移と $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ 遷移) からなり、 $H=11.8$ T 付近には ^{101}Ru 核のサテライトライン ($1/2 \leftrightarrow 3/2$ 遷移) も観測されている。

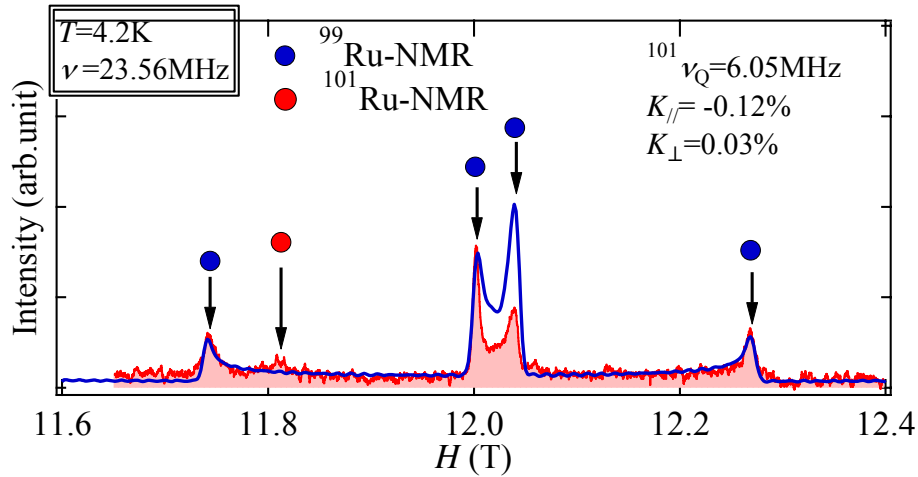


図 2.24: ThRu_2Si_2 の ^{99}Ru , ^{101}Ru -NMR 粉末スペクトル (青線はシミュレーション)。

^{99}Ru の $^{99}\nu_Q$ を見積もるために、図 2.24 中の ^{99}Ru に由来する信号に対して解析を行った。式 (2.11) と式 (2.23) を使い、 K に関しては軸対称性から結晶 c 軸成分 K_{\parallel} と c 軸垂直成分 K_{\perp} の 2 成分を考え、式 (2.27) を用いた。スペクトルを良く再現するパラメータは $^{99}\nu_Q=1.045$ MHz、 $K_{\parallel} = -0.12\%$ 、 $K_{\perp} = 0.03\%$ となり、 ^{99}Ru 、 ^{101}Ru の核四重極モーメントの比 $^{101}Q/^{99}Q = 5.78$ から ^{101}Ru の $\nu_Q = 6.05$ MHz が得られた。

図 2.25(a), (b), (c) に、それぞれ URu_2Si_2 の $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ 遷移、 ThRu_2Si_2 の $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ 遷移、 ThRu_2Si_2 の $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ 遷移の 4.2 K における ^{101}Ru -NQR スペクトルを示す。以下、 $\pm 3/2 \leftrightarrow 5/2$ 遷移の NQR 周波数を $\nu_Q(2)$ と表記する。 URu_2Si_2 の $\nu_Q(^{\text{U}}\nu_Q=5.72$ MHz) と ThRu_2Si_2 の $\nu_Q(^{\text{Th}}\nu_Q=6.05$ MHz) の差は非常に小さく、 LaRu_2Si_2 の $\nu_Q(^{\text{La}}\nu_Q=10.65$ MHz) はそれらより約 75% 大きな周波数を持つと分かる。

図 2.27 に、三種の物質について $^{101}\nu_Q$ の温度依存性を示す。 URu_2Si_2 の $^{101}\nu_Q(^{\text{U}}\nu_Q)$ は服部氏によって測定された $^{101}\nu_Q(2)$ より抽出している [21, 22]。 ThRu_2Si_2 の NQR 信号強度

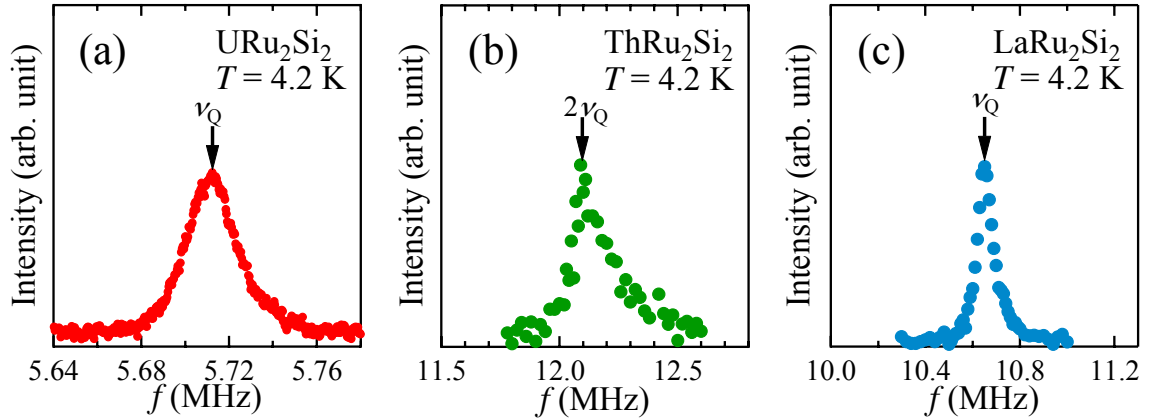


図 2.25: 4.2 K における、 ^{101}Ru -NQR スペクトル。(a) URu_2Si_2 の $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ 遷移、(b) ThRu_2Si_2 の $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ 遷移、(c) ThRu_2Si_2 の $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ 遷移。

は微弱であるので、4.2 K より高い温度では単結晶試料の ^{99}Ru -NMR 測定を用いて $^{\text{Th}}\nu_{\text{Q}}$ の見積もりを行った。図 2.26 右図に、 ~ 13.5 T で測定された $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ 遷移の共鳴線 (センターライン) 左図に $1/2 \leftrightarrow 3/2$ 遷移の共鳴線 (サテライトライン) を示す。磁場の方向は、 $H \parallel c$ となるように目で合わせて単結晶をセットしたが、4.2 K での NMR スペクトルを $^{101}\nu_{\text{Q}} = 6.05$ MHz (図 2.27) を用いてフィットすると、 c 軸方向からのずれは約 5° と見積もられた。この角度を固定して、20 K 以上での $^{101}\nu_{\text{Q}}$ を見積もった。ここで、 URu_2Si_2 、 ThRu_2Si_2 の 4.2 K の ν_{Q} については結晶の 4 回回転対称性が保たれているとして (式 (2.4) において $\eta = 0$)、 $\nu_{\text{Q}} = \frac{1}{2}\nu_{\text{Q}}(2)$ の関係より求めたものである。 ThRu_2Si_2 の $^{101}\nu_{\text{Q}}$ ($^{\text{Th}}\nu_{\text{Q}}$) は実験誤差の範囲内で明瞭な温度変化は示さない。 LaRu_2Si_2 の $^{101}\nu_{\text{Q}}$ ($^{\text{La}}\nu_{\text{Q}}$) は、温度上昇に対して減少する。 ν_{Q} は一般に大雑把に単位胞体積に反比例すると考えられるため、 $^{\text{La}}\nu_{\text{Q}}$ の温度依存性は格子の熱膨張を反映したものと理解できる。

一方、 $^{\text{U}}\nu_{\text{Q}}$ は $^{\text{La}}\nu_{\text{Q}}$ とは対照的な温度依存性を示している。 ν_{Q} の値を再現できる理論的計算ができていない现阶段で、 ν_{Q} と価数を結び付けた定量的な議論は難しい。しかし、 ν_{Q} の値を他の参照物質と比較することによって、現象論的な議論を行うことは可能である。特に、 URu_2Si_2 において U 価数に関する実験的情報が少ない現状では、この手法によって U 価数やその温度依存性を推測することは有効である。価数の変化と ν_{Q} の変化について例を示すと、 YbInCu_4 では 42 K で生じる価数転移に伴って Yb 価数が 2.98 (高温相) から 2.84 (低温相) に変化するのに対して、 ν_{Q} が 0.8 MHz 減少するとが報告されている。 URu_2Si_2 と同じ ThCr_2Si_2 結晶構造を有する価数揺動物質 YbPd_2Si_2 では、Yb 価数と ^{105}Pd -NQR の ν_{Q} ($^{105}\nu_{\text{Q}}$) の温度依存性が調べられており、Yb 価数が室温から低温まで約 0.06 減少するのに対して $^{105}\nu_{\text{Q}}$ は約 0.7 MHz 減少している。

これらの例を踏まえると、 $^{\text{U}}\nu_{\text{Q}}$ と $^{\text{Th}}\nu_{\text{Q}}$ の小さな差 (約 0.3 MHz) から、U 価数と Th 価数が近い値をとっていることが示唆される。つまり、 URu_2Si_2 の U 価数は ThRu_2Si_2 の Th 価数 (4 価) と、 $^{\text{U}}\nu_{\text{Q}}$ と $^{\text{Th}}\nu_{\text{Q}}$ が近づく高温において近づく値をとると推測できる。一方、

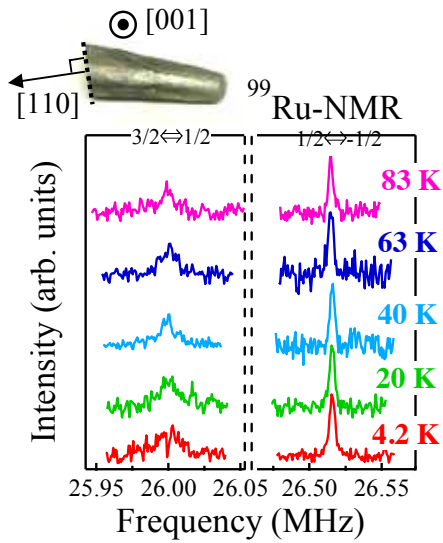


図 2.26: ThRu_2Si_2 単結晶 $H \parallel c$ における ^{99}Ru -NMR スペクトル ($H \parallel c$)。

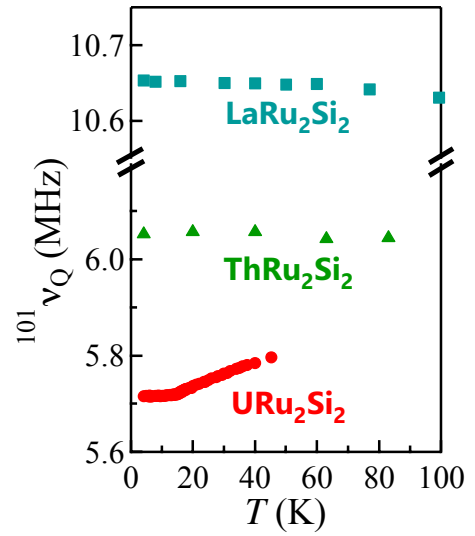


図 2.27: URu_2Si_2 、 LaRu_2Si_2 、 ThRu_2Si_2 における $^{101}\nu_Q$ の温度依存性

$^{101}\nu_Q$ の温度依存性は YbPd_2Si_2 の ^{105}Pd -NQR の $^{105}\nu_Q$ のそれと類似している。 YbPd_2Si_2 では、降温と共に伝導電子と $4f$ 電子間の交換相互作用が発達することによって $4f$ 電子が非局在化することから、 U - $5f$ 電子は低温で非局在化を強めると考えられる。

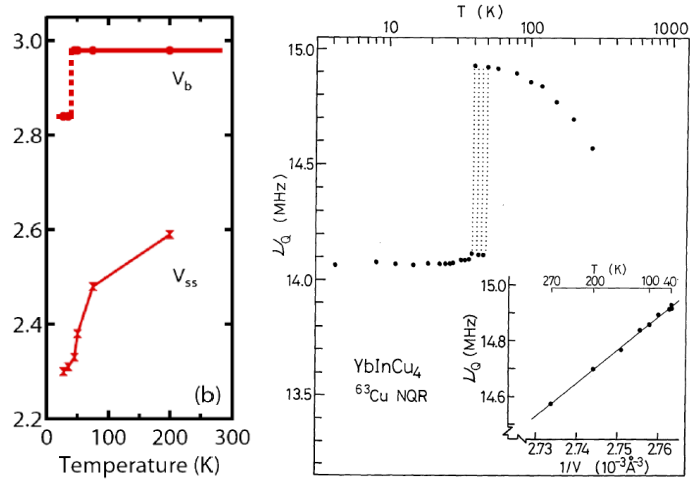


図 2.28: YbInCu_4 の (左) 価数の温度依存性 [20] (右) ν_Q の温度依存性 [23]。

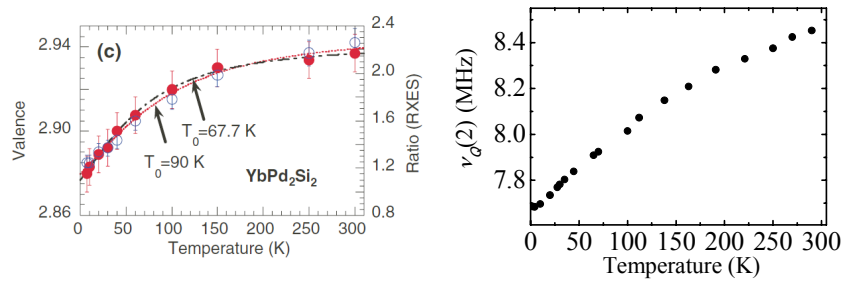


図 2.29: 価数揺動物質 YbPd_2Si_2 の (左) 価数の温度依存性 [24] と (右) $\nu_Q(2)$ の温度依存性 [25]。

(2) 核スピン格子緩和率 $1/T_1$

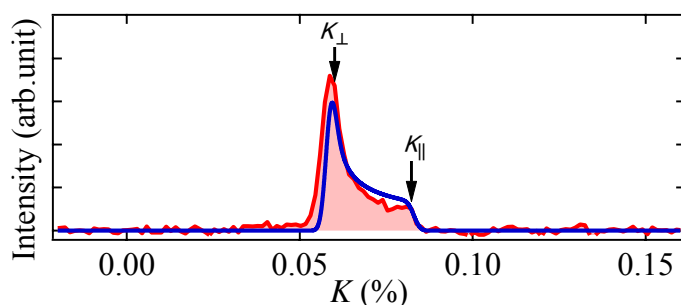


図 2.30: 4.2 K、5.9998 T で測定した URu_2Si_2 多結晶試料の ^{29}Si -NMR スペクトル (赤線)。青線は K の異方性を反映させたスペクトルシミュレーション。

ThRu_2Si_2 の ^{29}Si -NMR 測定結果について記す。測定は、5.9998 T 下で、多結晶試料を用いて行った。図 2.30 に代表的なスペクトル (4.2 K) を示す。測定は高速フーリエ変換 (FFT) 法を用いて行い、図の横軸は K としている。 ^{29}Si サイトの NMR スペクトルでは、結晶の軸対称性を反映して K が 2 成分 K_{\parallel} 、 K_{\perp} を持つ (2.2.3 節参照)。この時、磁場と c 軸とのなす角を θ として $K(\theta)$ は式 (2.27) によって与えられている。多結晶試料中の単結晶小片がランダムな方向を向いていると仮定して、実験データを再現するようにシミュレーションを行った結果 (図中青線)、 $K_{\parallel} = 0.083(\%)$ 、 $K_{\perp} = 0.058(\%)$ であった。 K の異方性の成分は $K_{\text{aniso}} = (K_{\parallel} - K_{\perp})/3 = 8 \times 10^{-3}$ と小さく、 URu_2Si_2 の超微細磁場が殆ど等方的であるという報告 [5] に合致する。

次に $H \parallel c$ 、 $H \perp c$ に対する T_1 測定について記す。印加磁場方向 ($\parallel z$) に対して 90° 飽和パルス照射後、時間 t 秒待って得たスピンエコーを全て FFT を行った。その内、 K_{\parallel} と K_{\perp} 近傍においてスペクトルを積分し、それぞれ $H \parallel c$ と $H \perp c$ の T_1 緩和曲線を得た。図 2.31 に代表的な緩和曲線 (10 K) を示す。 ^{29}Si の核スピン $I = 1/2$ であるため、その緩

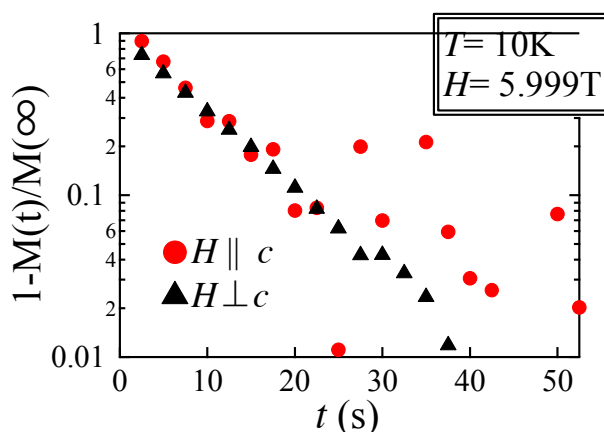


図 2.31: 10 K での緩和曲線。赤丸は $H \parallel c$ 、黒三角は $H \perp c$ 成分を示す。

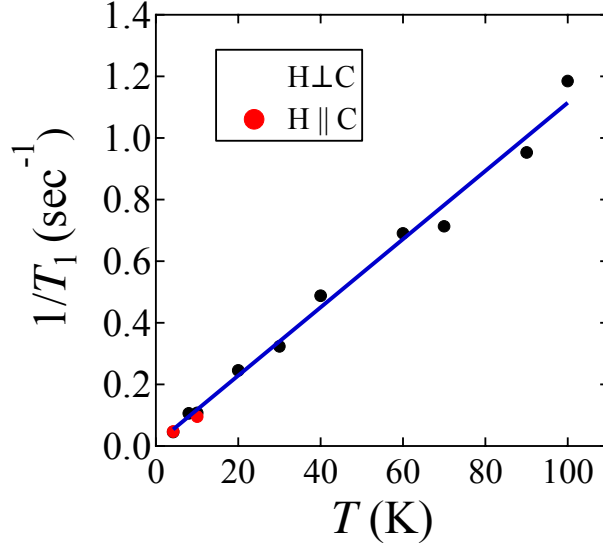


図 2.32: ^{29}Si -NMR の $1/T_1$ 温度依存性 (青線はその直線近似)。

和関数は次のように表すことができる。

$$M_z(t) = M_\infty(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (2.41)$$

ここで、 M_∞ は核磁化の大きさ、 $M_z(t)$ は飽和パルス後 t 秒経ったときの核磁化の z 成分である。この緩和関数を測定した緩和曲線にフィッティングすることにより T_1 を求め、図 2.32 に $1/T_1$ の温度依存性をプロットした。 $H \parallel c$ に対する $1/T_1$ は信号強度が小さいため高温領域では測定できなかったが、10 K 以下では測定誤差の範囲内で $H \perp c$ に対する $1/T_1$ と一致した。 $1/T_1$ の温度依存性は、通常金属的な振る舞いであるコリンガ則 $1/T_1 \propto T$ を示している。 ThRu_2Si_2 の結果は、 URu_2Si_2 において U-5f 電子の成分を除いた伝導電子の寄与と考えることができる。次に、U-5f の寄与を考察するために、Kohori らによって報告されている $1/T_1$ の結果との比較を行った。

以下では、 ThRu_2Si_2 の $1/T_1$ を “ $^{\text{Th}}(1/T_1)$ ”、 URu_2Si_2 の $1/T_1$ を “ $^{\text{U}}(1/T_1)$ ” とし、磁場と c 軸が垂直の条件で測定したものは “ $(1/T_1)_\perp$ ”、平行の場合 “ $(1/T_1)_\parallel$ ” と表記する。図 2.33 に引かれている点線は $^{\text{Th}}(1/T_1) \propto T$ を示すための直線であり、これを URu_2Si_2 の 5f 電子の寄与のない伝導電子による緩和の目安とする。はじめに、 $1/T_1$ が観測している物理量について説明する。2.2.3 節で述べた通り、 $1/T_1$ は動的磁化率 (揺らぎ) の虚部を観測しており、磁場の向きに対して垂直な面内の動的磁化率を観測する。そのため、式 (2.29) と同様に考えて、 $(1/T_1)_\perp$ と $(1/T_1)_\parallel$ は次のように書き表される。

$$\frac{1}{T_1} \parallel = \frac{2\gamma_n^2 k_B T}{(\gamma_e \hbar)^2} \sum_q \left[A_\perp(q)^2 \frac{\text{Im}\chi_\perp(q, \omega_0)}{\omega_0} \right], \quad (2.42)$$

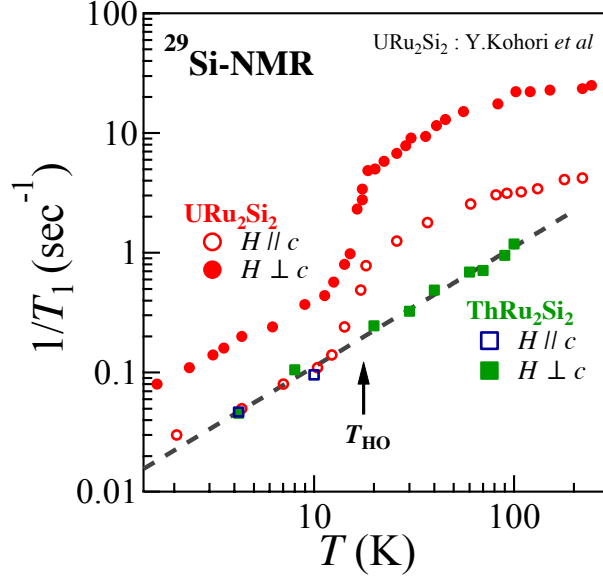


図 2.33: URu₂Si₂、ThRu₂Si₂ の Si-NMR $1/T_1$ 比較。

$$\frac{1}{T_1} \perp = \frac{2\gamma_n^2 k_B T}{(\gamma_e \hbar)^2} \sum_q \left[A_{\parallel}(q)^2 \frac{\text{Im}\chi_{\parallel}(q, \omega_0)}{\omega_0} + A_{\perp}(q)^2 \frac{\text{Im}\chi_{\perp}(q, \omega_0)}{\omega_0} \right] \quad (2.43)$$

URu₂Si₂ では K - χ プロットから A_{hf} の異方性は小さいことが分かっているので (2.1.4 節参照)、 $^{\text{U}}(1/T_1)$ に現れた異方性の原因は、全て $\chi(q, \omega_0)$ に記述することが出来る。 T_{HO} 以下では、 $^{\text{U}}(1/T_1)_{\parallel}$ は $^{\text{Th}}(1/T_1)$ と一致していることから、 c 軸垂直面内の揺らぎは非磁性金属である ThRu₂Si₂ と同程度に小さいことが分かる。従って、式 (2.43) より $^{\text{U}}(1/T_1)_{\perp}$ は主に c 軸平行な揺らぎの寄与によっていると理解される。このような強い異方性は、ThRu₂Si₂ のそれとは大きく異なり、一方 URu₂Si₂ の磁化率の特性に一致する。つまり、動的磁化率においても強いイジング性を示す結果である。

2.3.2 ^{29}Si 濃縮 URu_2Si_2 試料を用いた ^{29}Si -NMR 測定

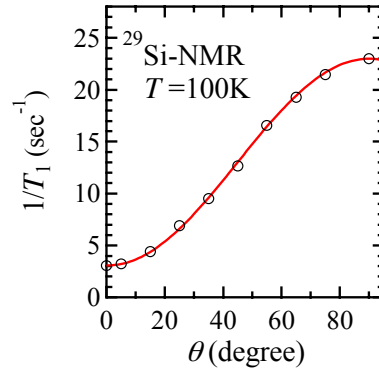


図 2.34: $1/T_1$ の角度依存性。赤線は $1/T_1(\theta) = (1/T_1)_{\parallel} \cos^2 \theta + (1/T_1)_{\perp} \sin^2 \theta$ を表している。

図 2.34 に、 ^{29}Si -NMR によって測定された $1/T_1$ の、磁場と c 軸とのなす角 θ 依存性を示す。 $1/T_1$ の θ 依存性は

$$1/T_1(\theta) = (1/T_1)_{\parallel} \cos^2 \theta + (1/T_1)_{\perp} \sin^2 \theta \quad (2.44)$$

で良く再現される。測定試料は、初めは目で方位を合わせプローブにセットし、その後 $1/T_1$ の θ 依存性を測定して確認を行うことで、 $\pm 3^\circ$ 以内の精度で θ を決定した。

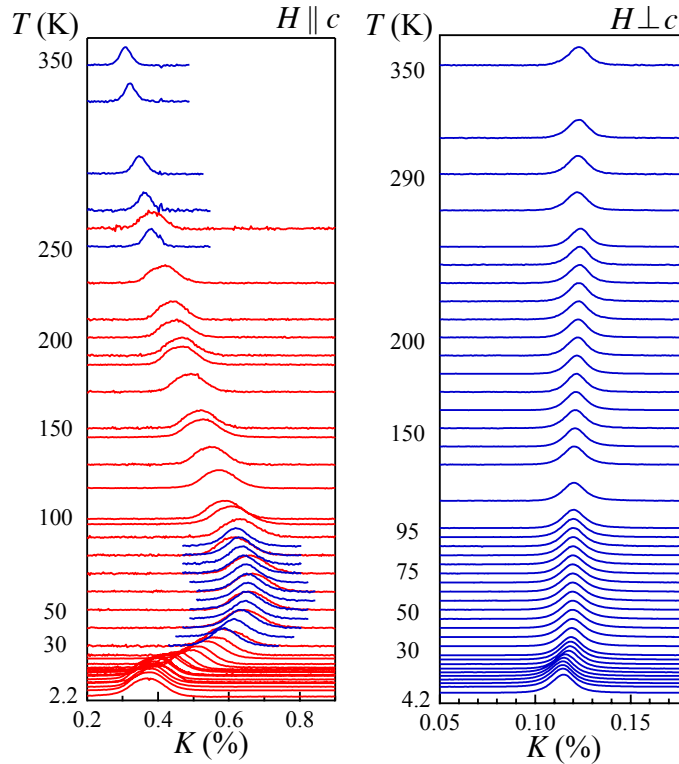


図 2.35: 左: $H \parallel c$ および右: $H \perp c$ における ^{29}Si -NMR スペクトルの温度依存性。スペクトルの色は測定磁場の違いを反映させており、青は $H = 6.00 \text{ T}$ 、赤は $H = 2.07 \text{ T}$ である。

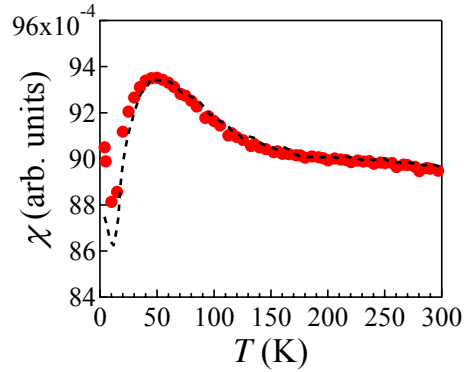


図 2.36: ^{29}Si 濃縮 URu_2Si_2 粉末配向試料の $H \perp c$ における磁化 ($H = 1 \text{ T}$)。点線は Galatanu らの測定結果 [8] を用いたフィッティング。

図 2.35 に ^{29}Si -NMR スペクトルの温度依存性を示す。図中の赤で示すスペクトルは、2.2.2 節で述べた様に磁場中で粉末試料を $H \parallel c$ 方向に配向させた状態で測定したもので ($H = 2.07 \text{ T}$)FFT 法を用いている。一方、青で示すスペクトルは、配向をスタイキャストで固定した後、高磁場下 ($H = 6.00 \text{ T}$) で測定したものである。 $H \perp c$ でのスペクトルは、 K が $H \parallel c$ のそれに比べて小さく、線幅も狭いため FFT 法を用いたが、後に T_1 でも示す通り、ナイトシフトの磁場依存性は見られなかった。

スタイキャストで固定した後の配向度合を確認するために、磁場を c 軸に垂直に印加して磁化率の温度依存性を測定した (図 2.36)。得られた磁化率を 2 成分モデル (平行成分: χ_{\parallel} 、垂直成分: χ_{\perp}) を仮定して $\chi = a[p\chi_{\perp} + (1 - p)\chi_{\parallel}]$ を用いてフィットした結果、 χ_{\parallel} 成分は 2% 程度含まれていることが分かった。ここで、 χ_{\parallel} と χ_{\perp} は、Galatanu らによって測定された単結晶試料の結果を用いた。

図 2.37(a) に $H \perp c$ と $H \parallel c$ の K 、 K_{\perp} と K_{\parallel} の温度依存性を示す。内挿図に示す通り今回の結果は、Takagi らが単結晶試料を用いて測定した結果 (K_{\parallel} 、30K 以下) とよく一致している。 K_{\parallel} が K_{\perp} に比べて大きな値を示しているが、これはイジング的な磁気特性を反映したものである。 K_{\parallel} の $T > 100 \text{ K}$ がキュリーワイス則に従い、 K_{\perp} がほとんど温度依存性を示さないという結果は、磁化率における強い異方性と一致している。 K_{\perp} は、後に図 2.38 に示す通り、 $T > 100 \text{ K}$ で昇温とともに微増する振る舞いを示す。図 2.37(b) に $H \perp c$ と $H \parallel c$ それぞれの $K - \chi$ プロットを示す。 $H \perp c$ では、5.5 K から 350 K においてほぼ直線の関係であるので、この温度領域で超微細相互作用定数は一定であるということが分かる。また、図 2.37(b) の内挿図に示している $H \perp c$ の結果では、 $90 < T < 290 \text{ K}$ において線形の関係があることから、 K_{\perp} の $T > 100 \text{ K}$ における振る舞いは、超微細相互作用係数の温度依存性によるものではなく、磁化率の温度依存性を反映したものである。 K_i vs χ_i プロット ($i = \parallel, \perp$) の結果から超微細相互作用定数は、 $A_{\perp} = 3.82 \text{ kOe}/\mu_B$ と $A_{\parallel} = 3.14 \text{ kOe}/\mu_B$ と見積もられた。ここで、 $A_{\perp}/A_{\parallel} = 1.2$ であるので、超微細相互作用係数はおよそ等方的であり、超微細磁場は Si 3s 電子によるフェルミの接触相互作用が

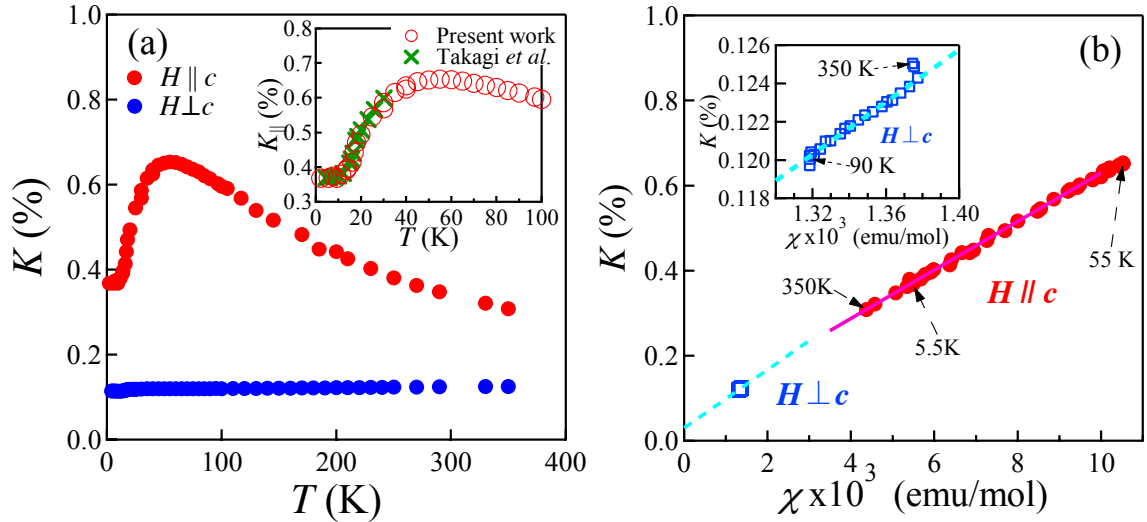


図 2.37: (a) ^{29}Si -NMR における K の温度依存性。内挿図は単結晶試料を用いて測定がなされている Takagi らの結果 [26] との比較。(b) $K - \chi$ プロット。 χ は Galatanu らによる実験結果 [8] を引用。

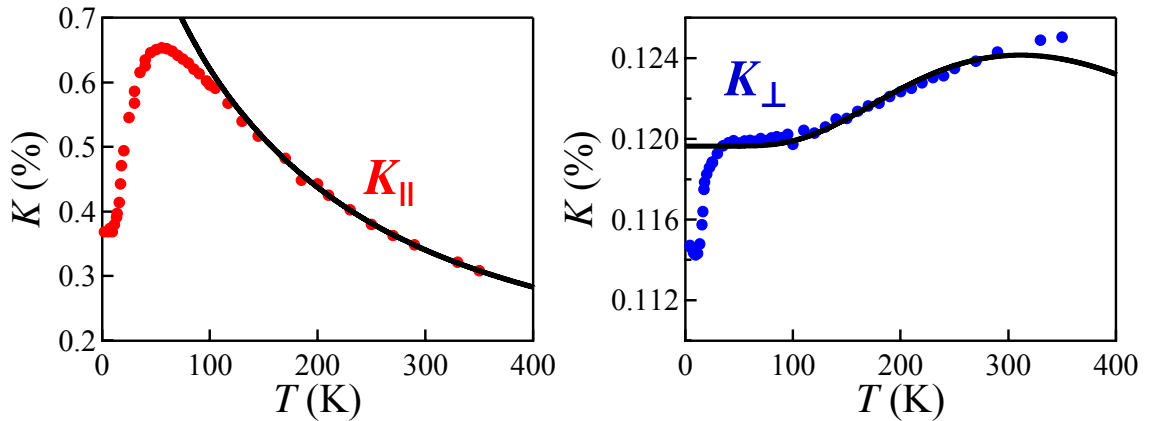


図 2.38: K_{\parallel} (左) と K_{\perp} (右) の結晶場計算によるフィッティング。

支配的であると考えられる。 K_{\perp} vs χ_{\perp} プロットが直線の関係であることは、先述した試料の未配向成分は K_{\perp} に影響していないことも示している。

90 K 以上で超微細相互作用定数に温度依存性が無く、 K の温度依存性は磁化率のそれを反映していることが分かったので、Galatanu らの先行研究と同様に、結晶場による解析を行う。正方晶系の f 電子系の化合物における結晶場のハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}}^{\text{tet}} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 \quad (2.45)$$

である。ここで、 B は結晶場パラメータであり、 O は Stevens 等価演算子である。2.3 節で $^{101}\nu_{\text{Q}}$ の ThRu_2Si_2 との比較を行った結果、 U 価数は高温で 4 価 ($J = 4$) に近いことが分かっているので、以下の結晶場計算は $U^{4+}(5f^4)$ として進めた。結晶場を考慮した磁化率

は、次の通りに記述できる。

$$\chi_{\text{CEF}} = \frac{(g_J \mu_B)}{\sum_i e^{-E_i/k_B T}} \left(\frac{\sum_i |\langle i | J_z | i \rangle|^2 e^{E_i/k_B T}}{k_B T} + \sum_i \sum_{j(\neq i)} |\langle j | J_z | i \rangle|^2 \frac{e^{-E_i/k_B T} - e^{-E_j/k_B T}}{E_j - E_i} \right) \quad (2.46)$$

ここで、 i, j と E_i, E_j はそれぞれ結晶場ハミルトニアンから得られる固有状態と固有エネルギーで、 g_J はランダウの g 因子である。また、分子場を考慮すると磁化率は次のように表すことができる。

$$\chi_i^{-1} = \chi_{\text{CEF},i}^{-1} + \lambda_i \quad (i = \parallel, \perp) \quad (2.47)$$

図 2.38 には結晶場パラメータ B と分子場パラメータ λ をフィッティングパラメータとして K を再現したものを示す。パラメータの値はのそれぞれ、 $B_2^0 = -27.2$ K、 $B_4^0 = 0.015$ K、 $B_4^4 = 0.35$ K、 $B_6^0 = 0.0616$ K、 $B_6^4 = -0.045$ K、 $\lambda_{\parallel} = -55$ mol/emu、 $\lambda_{\perp} = -30$ mol/emu である。

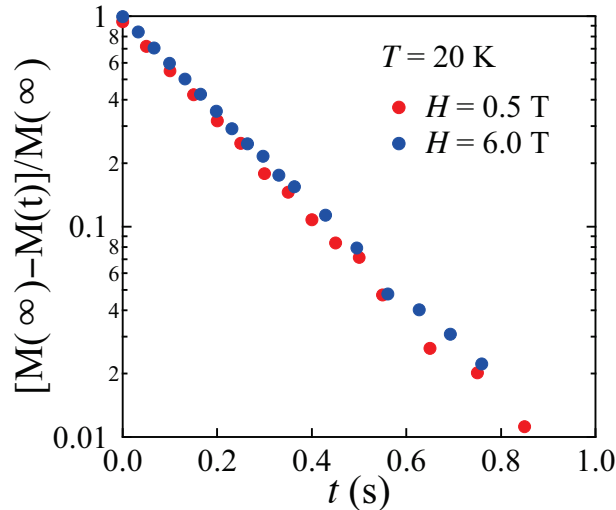


図 2.39: $T = 20$ K、 $H \parallel c$ での緩和曲線の磁場依存性。

次に $1/T_1$ の結果について議論する。まず、図 2.39 に緩和曲線の磁場依存性を示す。二つの磁場での緩和曲線は良く重なっており、少なくとも 0.3 - 6.0 T で磁場依存性は見られなかった。また、緩和率の 1% までに良く直線で示されていることから、非常に高い精度で測定できていることが分かる。

図 2.40 に $1/T_1$ と $1/T_1 T$ を示している。図 2.40(c) には Shirer らによる測定結果との比較を行っている。Shirer らの報告は多結晶試料 (図 2.15(a) 白抜き丸) と単結晶試料 (図 2.15(a) 黒四角) との比較を行っており、多結晶試料でも正しい結果が得られることを確かめている [17]。図 2.40(c) にプロットしている Shirer らの結果はその多結晶試料での測定結果であり、本研究での測定結果は良く一致している。先述した K の温度依存性での先行研究との比較 (図 2.37(a) 内挿図) でも単結晶試料を用いた測定と良く一致していることから、

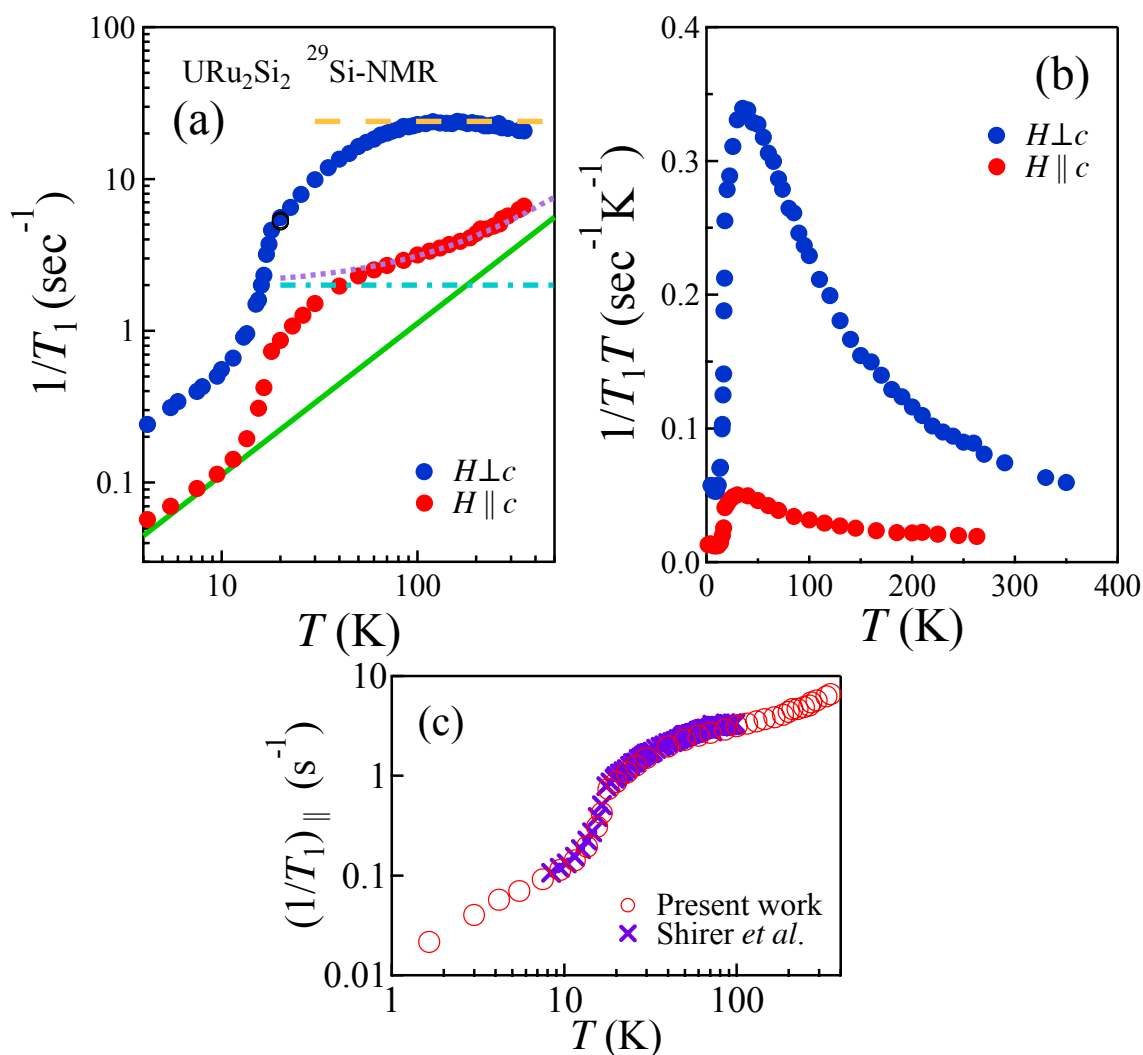


図 2.40: (a) $^{29}\text{Si-NMR}$ による URu_2Si_2 と ThRu_2Si_2 (緑実線) の $1/T_1$ の温度依存性。橙破線は $100 < T < 200$ K における $(1/T_1)_\perp$ の温度依存しない振る舞いを示す。紫点線は、 $(1/T_1)_\parallel = aT + b$ として、 $T > 100$ K の範囲で最小二乗フィットした結果。水色一点鎖線はフィット結果における $(1/T_1) = b$ を示している。(b) URu_2Si_2 の $1/T_1 T$ の温度依存性。(c) Shirer らの結果との比較。

多結晶試料を用いたことや、スタイキャスト 1266 で固定しても正しい結果が得られることが確認できる。

図 2.40(a) に示す $H \perp c$ での $1/T_1$ 、 $(1/T_1)_\perp$ は $100 < T < 200$ K の領域で殆ど温度依存性がなく、200 K 以上で昇温とともに減少する振る舞いを示す。よく局在した f 電子系で伝導電子との相互作用が弱いとき、 $1/T_1$ は $(1/T_1)_c$ と $(1/T_1)_f$ の二つの項に分解することが出来る。 $(1/T_1)_c$ は伝導電子と核スピンとの相互作用に依るものであり、コリング則に従い温度に比例する振る舞いをする。一方、 $(1/T_1)_f$ は f 電子による緩和を表している。 f 電子の緩和は $(1/T_1) \propto k_B T \chi \tau_f$ と記述でき、ここで、 k_B はボルツマン定数、 χ は帯磁率、 τ_f は局在スピンの有効相関時間である。2.2.3 節で説明したように、 $1/\tau_f$ は更に $1/\tau_{ff}$ と $1/\tau_{cf}$ に分けることができる。 $1/\tau_{ff}$ は RKKY 相互作用による f 電子間の交換相互作用

を起源とし、温度に対して不変である。一方、 $1/\tau_{cf}$ は f 電子と伝導電子のコリング型の緩和を表し、温度に対して比例関係になる。図 2.40 において、緑色の実線で示しているのは ThRu_2Si_2 の $(1/T_1)$ の温度依存性である。 $100 < T < 350$ K の領域で、 URu_2Si_2 の $(1/T_1)_\perp$ は ThRu_2Si_2 の $(1/T_1)$ に比べて一桁程度大きな値を持つ。 $(1/T_1)_c$ の寄与は殆ど無視できるということが言える。また、 $(1/T_1)_\perp$ がほぼ一定値の $100 < T < 200$ K では $1/\tau_{ff}$ が支配的であり、昇温と共に $(1/T_1)_\perp$ が減少する、 $T > 200$ K では $1/\tau_{cf}$ が優勢になる状態に移り変わっていると考えられる。

一方、 URu_2Si_2 の $(1/T_1)_\parallel$ は、 ThRu_2Si_2 の $(1/T_1)$ と大きな差がないため、 $(1/T_1)_c$ の項を無視することができない。そこで、温度に対して比例する $(1/T_1)_c$ と温度に対して不変の $(1/T_1)_f$ の二つの成分の足し合わせ、つまり $(1/T_1)_\parallel = aT + b$ として、 $T > 100$ K の範囲で最小二乗フィットを行った。図 2.40 の一点鎖線で示すその結果は、 $(1/T_1)_c = 0.0136T$ であり、この結果は 2.3 節で述べた ThRu_2Si_2 の $1/T_1$ ($1/T_1 = 0.0112T$) と非常に近い値である。

$1/T_1$ の $T_{\text{HO}} < T < 100$ K での温度依存性は過去の報告 [5] ではフェルミ液体的 ($(1/T_1)_i \propto T$ ($i = \parallel, \perp$)) であると主張されている。本研究では、この温度領域での振る舞いを更に詳しく捉えるために、図 2.40 に $(1/T_1T)_i$ プロットを行った。 $(1/T_1T)_\perp$ は、100 K から降温に伴って、キュリー則的な温度依存性から外れ始め、40 K 付近で最大値を示し、更に低温で減少する振る舞いであって、フェルミ液体的な振る舞いは観測されなかった。この $(1/T_1T)_\perp$ の温度依存性は、重い電子系化合物でしばしば観測される、高温の局在状態と低温のフェルミ液体状態間のクロスオーバー的振る舞いと類似している。その例として、図 2.41 に典型的な重い電子系化合物である YbCu_5 ($\gamma = 550 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$) で測定された $1/T_1T$ の温度依存性を示す [27]。

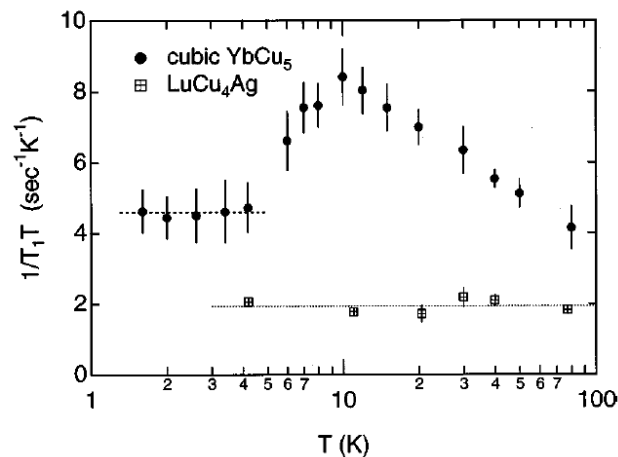


図 2.41: YbCu_5 の $1/T_1T$ の温度依存性 [27]。

こうした、 $1/T_1T$ の温度依存性との比較から、 URu_2Si_2 では、 $T > 100$ K での局在状態から低温で生じるはずのフェルミ液体状態へのクロスオーバーの途中で隠れた秩序が発生

していると考えるのが妥当である。この T_{HO} 直上での f 電子状態は、完全にフェルミ液体が形成された状態、或いは価数揺動状態とは区別されるべきである。 K_{\parallel} も、 $T > 100$ K でのキュリーワイス則から降温に従ってずれ始め、約 50 K で最大値を示しており、同様の振る舞いが観測されている (図 2.37)。従って、本研究の T_1 、 K の結果は共に一致して、隠れた秩序が局在-遍歴のクロスオーバーを示す温度の直下で生じていることを示唆している。 $(1/T_1)_i$ が T_{HO} 以下で急激に減少し、更に低温で $(1/T_1)_i \propto T$ の温度依存性を示す結果は、過去の報告 [17] によく合致している。

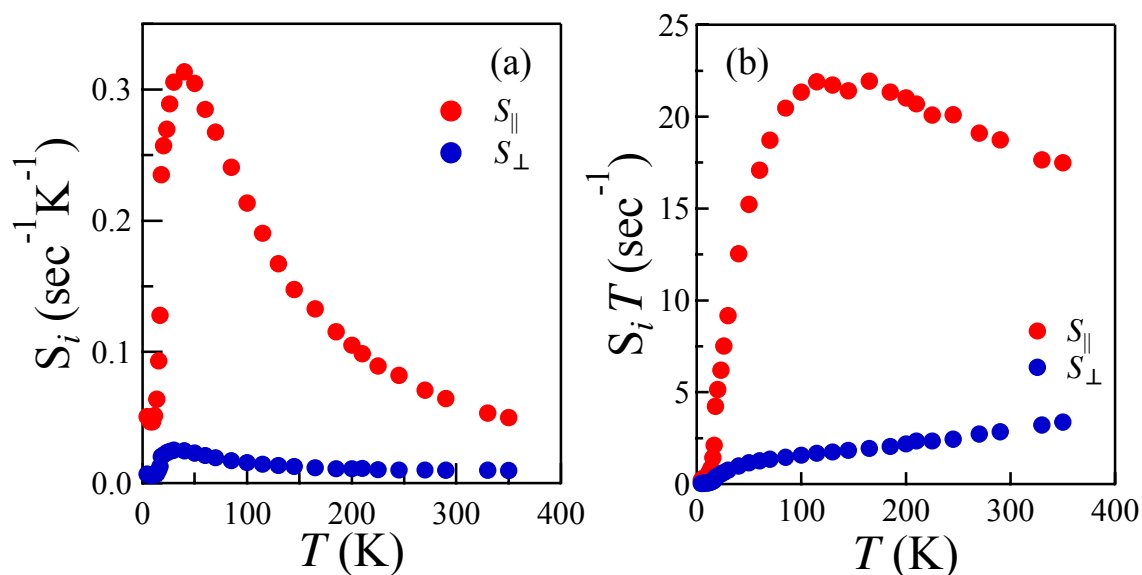


図 2.42: (a) S_{\parallel} 、 S_{\perp} の温度依存性。(b) $S_{\parallel} T$ 、 $S_{\perp} T$ の温度依存性。

式 (2.42)、(2.43) で示した通り、 T_1 は印加磁場に垂直方向の磁気揺らぎを反映した量であり、動的磁化率 $\chi(q, \omega)$ を用いて記述できる。このとき、各方向の磁気揺らぎを

$$S_{\parallel} \equiv \frac{\gamma_n^2 k_B}{(\gamma_e \hbar)^2} \sum_q \left[A_{\parallel}(q)^2 \frac{\text{Im} \chi_{\parallel}(q, \omega_0)}{\omega_0} \right], \quad S_{\perp} \equiv \frac{\gamma_n^2 k_B}{(\gamma_e \hbar)^2} \sum_q \left[A_{\perp}(q)^2 \frac{\text{Im} \chi_{\perp}(q, \omega_0)}{\omega_0} \right]$$

と定義すると、式 (2.42)、(2.43) を用いて次のように表せる。

$$S_{\parallel} = \frac{1}{T} \begin{bmatrix} \frac{1}{T_1} & & & \\ & \frac{1}{T_1} & & \\ & & -\frac{1}{2} & \\ & & & \frac{1}{T_1} \end{bmatrix}, \quad S_{\perp} = \frac{1}{2T} \begin{bmatrix} \frac{1}{T_1} & & & \\ & \frac{1}{T_1} & & \\ & & & \\ & & & \end{bmatrix} \quad (2.48)$$

図 2.42(a) は上記の関係式 (2.48) を用いて S_i の温度依存性に描き変えたものである。弱い温度依存性を示す S_{\perp} に対し、 S_{\parallel} が大きく増強しているのは、静的磁化率だけではなく磁気揺らぎにイジング性があることを示している。図 2.42(b) は S_i に温度をかけたプロットであり、各方向成分に分離された $1/T_1$ に対応する。図 2.40 の $1/T_1$ で行った解析と同様に $100 < T < 200$ K で、 $S_{\parallel} T = c_s$ 、 $S_{\perp} T = a_s T + b_s$ で最小二乗フィットすると $c_s = 21.6 \text{ s}^{-1}$ 、 $a_s = 6.72 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{K}^{-1}$ 、 $b_s = 0.866 \text{ s}^{-1}$ が得られた。図 2.42 で、 S_{\parallel} 、 S_{\perp}

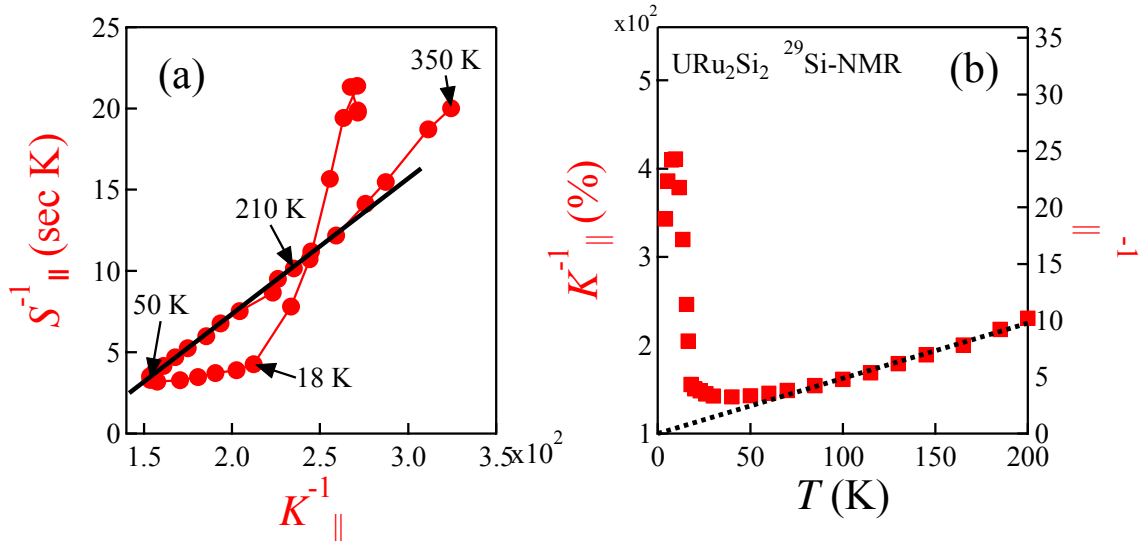


図 2.43: (a) T を媒介変数とした K_{\parallel}^{-1} vs S_{\parallel}^{-1} 、(b) 磁気揺らぎ K_{\parallel}^{-1} と S_{\parallel}^{-1} との比較

共に 40 K 以下で大幅に減少するが、 $T > 100$ K では局在モーメントが存在することを考慮すると、近藤遮蔽効果が現れる状態へのクロスオーバーによって磁気的自由度が減少することに起因していると考えられる。そこで、磁気揺らぎの減少における q 依存性について

考慮する。先述した通り、 S_{\parallel} は $100 < T < 200$ K 以上でキュリー則に従い、 K_{\parallel} は $100 < T < 350$ K でキュリーワイス則に従うため、温度を媒介変数とした S_{\parallel}^{-1} vs K_{\parallel}^{-1} プロットを行い、その結果を図 2.43(a) に示す。 S_{\parallel}^{-1} と K_{\parallel}^{-1} の温度依存性から期待される通り、 $50 < T < 210$ K で直線的な振る舞いを示す。210 K 以上ではこの直線より上側にずれるが、これは同じ温度領域で $S_{\parallel}T$ が一定値から減少している (図 2.42(b) 参照) に対応している。最も顕著な振る舞いは、50 K 以下で S_{\parallel} と K_{\parallel} の関係が線形性から急激にずれることである。このずれの方向は、50 K 以下で温度を下げるとき、 S_{\parallel}^{-1} より K_{\parallel}^{-1} の増加量の方が多きことを意味している。図 2.43(b) では、100 K 以上の S_{\parallel}^{-1} と K_{\parallel}^{-1} が一致するように、 K_{\parallel}^{-1} を設定しているが、そこでは、 S_{\parallel}^{-1} と K_{\parallel}^{-1} の両方共が、100 K 以下で温度の一次関数的振る舞いからずれ始めるが、 K_{\parallel}^{-1} の方がより急峻であることが確認できる。

$H \perp c$ については、先述の K の結晶場による解析から、 K_{\perp} 及び χ_{\perp} はキュリー項は殆ど効かず、ヴァンヴレック項 (式 (2.46) 第二項) が支配的であることが分かる。一方 $S_{\perp}T$ においては、局在モーメントの存在を示唆するような、小さな値の定数項が表れる。この振る舞いの起源は明らかではないが、局在モーメントによる磁気揺らぎが c 軸垂直方向にも残ると考えられる。しかしながら、その大きさは $S_{\parallel}T$ に比べ $S_{\perp}T$ は、10 分の 1 より小さいため、 K_{\perp} と $S_{\perp}T$ は磁気相関について敏感ではないことが結論付けられる。超微細相互作用がクロスオーバー温度付近も含めて殆ど変化しないので、50 K 以下での温度減少に伴う S_{\parallel} と K_{\parallel} の減少は、 $\chi_{\parallel}(q, \omega)$ の変化である。従って、 K_{\parallel} の減少の方が S_{\parallel} より早いことは、近藤効果による磁気モーメントの遮蔽に q 依存性があることが推測できる。一般

に式(2.42)、(2.43)において ω_0 は非常に小さいため、 $\omega_0 \sim 0$ と見なすことができ、 $1/T_1$ は $q=0$ の和を、 K は $q=0$ を観測している。そのため、 S_{\parallel} と K_{\parallel} との比較の結果は、50 K以下での $\chi(q, \omega)$ の減少は、 $q=0$ 成分より、 $q=0$ 成分の方が早いことを意味している。

2.4 まとめ

^{29}Si -NMR、 T_1 測定により、 URu_2Si_2 の HO 相において印加磁場が c 軸に平行な場合の $1/T_1$ 、 $^{\text{U}}(1/T_1)_{\parallel}$ が、 $5f$ 電子を持たず、異方性の小さな $^{\text{Th}}(1/T_1)$ とほぼ一致し、一方では、 $^{\text{U}}(1/T_1)_{\perp}$ はそれより大きな値を示すことから、HO 相内での磁気揺らぎの特徴は c 軸方向のイジング性の強いものであることが明らかになった。その揺らぎは、 a 面内で強的な揺らぎであることが考えられ、より低温での超伝導転移機構に関わっている可能性が指摘される。

ThRu_2Si_2 と LaRu_2Si_2 の ^{101}Ru の $\nu_{\text{Q}}(2)$ の温度依存性を測定、比較することにより、情報の乏しかった価数の情報を得ることに成功した。 URu_2Si_2 の ^{101}Ru の $\nu_{\text{Q}}(2)$ 、 $^{\text{U}}\nu_{\text{Q}}(2)$ と ThRu_2Si_2 のそれ ($^{\text{Th}}\nu_{\text{Q}}(2)$) と近い値を持つ。 ThRu_2Si_2 と URu_2Si_2 は価数は近い値を持つことが示唆され、つまり、 U は 4 価に近い電子配置を持つことが示唆される。また、 $^{\text{U}}\nu_{\text{Q}}(2)$ 、 $^{\text{La}}\nu_{\text{Q}}(2)$ との温度依存性の比較から、 URu_2Si_2 の U - $5f$ 電子状態が、局在状態から遍歴状態に移り変わるとともに U 価数が減少しているということを示唆する結果が得られた。

^{29}Si を 93% まで濃縮した URu_2Si_2 試料を用いて 350 K までの高精度 ^{29}Si -NMR を行った。100 K 以上の高温では f 電子は局在状態にあることが分かった。過去の報告では、フェルミ液体状態だと考えられている $T_{\text{HO}} < T < 100$ K の温度領域では $1/T_1 \propto T$ の振る舞いは現れず、一般的な重い電子系化合物でみられる、局在から非局在状態へのクロスオーバーの振る舞いで $1/T_1$ と K は理解できることが分かった。磁気揺らぎを観測する $1/T_1$ と静的な磁化率に対応する K との比較から、高温から T_{HO} に向かっての降温過程で、強的な成分を主に観測する K の減少が $1/T_1$ の減少より大きく、 T_{HO} 直上では反強的な磁気揺らぎが残存していることが示唆される結果となった。

3 近藤半導体 SmB_6 の高圧 NMR・XAS 測定による研究

3.1 SmB_6 について

3.1.1 常圧下での物性

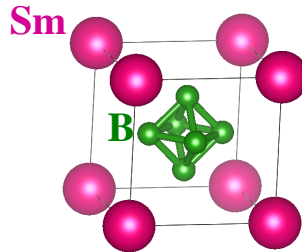


図 3.1: SmB_6 の結晶構造。

SmB_6 の結晶構造は立方晶 CaB_6 型である。立方晶の頂点に Sm 核が位置し、その体心に B 核の八面体が位置している。常圧下の SmB_6 の物性を特徴づける物性は、価数揺動と半導体的な性質である。以下にそれぞれの性質を示す過去の報告を示す。

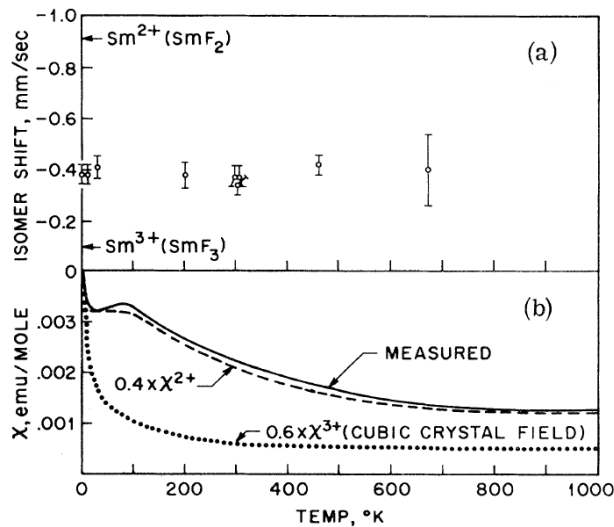


図 3.2: メスバウアー測定のアイソマーシフト (a) と磁化率の温度依存性 (b) [28]。

図 3.2 にメスバウアー分光と磁化率の測定結果を示す [28]。図 3.2(a) の SmF_2 と SmF_3 はそれぞれ Sm^{2+} と Sm^{3+} を示す標準物質である。 SmB_6 のアイソマーシフトは、2 価、3 価のどちらでもない中間の位置を示し、価数が中間値であることを示している。また、磁化率は、高温では $\text{Sm}^{2+} \times 0.4 + \text{Sm}^{3+} \times 0.6$ で再現できるように見えるが、低温のピークを再現できない (図 3.2(b))。

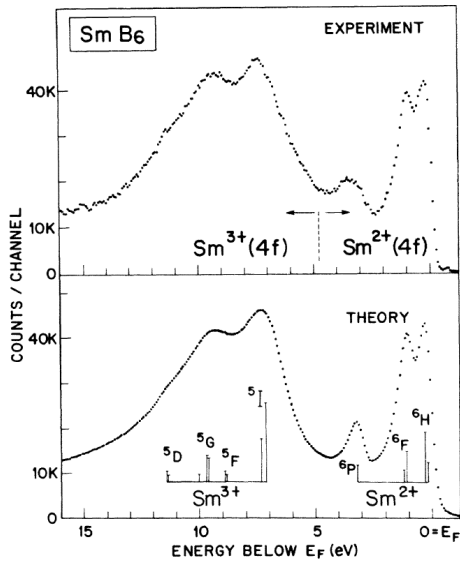


図 3.3: 光電子分光 [29]

光電子分光では、 Sm^{2+} と Sm^{3+} の両方の状態に起因するスペクトルが観測されている (図 3.3) [29]。図 3.2(a) と図 3.3 の結果は、Sm 価数ゆらぎの時間スケールが光電子分光の時間分解能より遅く、メスバウアー測定のものより速いことを示しており、価数揺らぎの周波数は $10^{-9} \sim 10^{-15}$ sec である。Sm 平均価数の温度依存性は、X 線吸収分光 (XAS) によって詳細に研究されている (図 3.4) [30]。価数は室温付近では 2.6 価を示しているが、降温とともに 2 価に近づく振る舞いが観測されている。

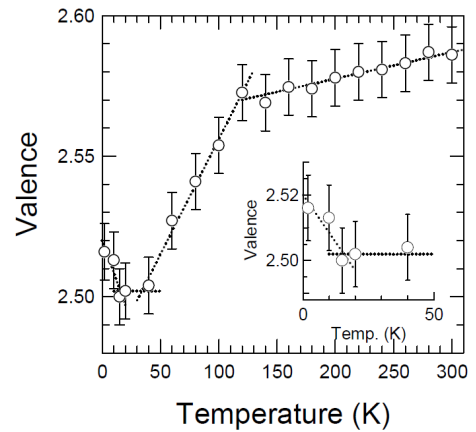


図 3.4: X 線吸収分光 (XAS) による Sm 平均価数の温度依存性 [30]。

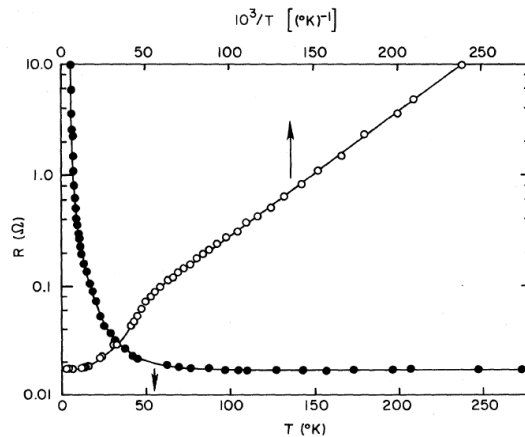


図 3.5: 電気抵抗測定の温度依存性 [31]。

図 3.5 に電気抵抗 R の温度依存性を示す [31]。高温ではほとんど温度依存性を示さず、50 K 以下で急激に増加し半導体的な振る舞いを示す。 $R(T) = \exp(\Delta/2k_B T)$ (A : 比例係数、 Δ : 半導体ギャップ) の関係を用いて見積もられる Δ は約 100 K である。他の電気抵抗測定の報告で見積もられた Δ は、30 K \sim 140 K と見積もり方によって大きな差がある。これ

は、この系の半導体ギャップが温度変化するためであると考えられる。

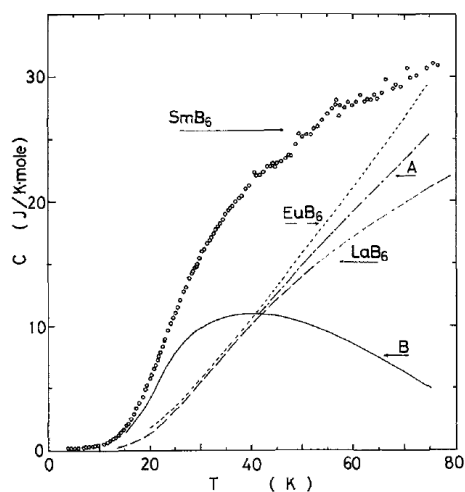


図 3.6: 比熱の温度依存性 [32]。

Kasuya らは、 SmB_6 の磁気比熱を見積もるために、参照物質 LaB_6 、 EuB_6 の比熱の平均値を比熱の非磁性成分とみなし、これ (図 3.6 中点線 A) を SmB_6 の比熱から差し引き (同実線 B)、ショットキー型比熱の温度依存性でフィットすることにより、ギャップの大きさを約 100 K と見積もった [32]。

3.1.2 圧力下での物性

SmB_6 における半導体ギャップの圧力依存性は、主に輸送現象によって調べられている。図 3.7 は、Beille らによってなされた電気抵抗の圧力依存性である [33]。A の 18 kbar 下では、低温で電気抵抗は増大し、300 K と 1 K における抵抗比は $R(1\text{K})/R(300\text{K}) \simeq 500$ である。低温での電気抵抗の増大は昇圧とともに抑えられ、最高圧力 G(145 kbar) では $R(1\text{K})/R(300\text{K}) \simeq 0.2$ となり、金属化している。これらのデータから $R = R_0 \exp(\Delta E/k_B T)$ の式を用いてギャップ ΔE の圧力依存性を求めたものが図 3.7 の右図である。常圧への外挿値 $\Delta E = 33 \pm 5$ K が、 $d(\Delta E)/dP \simeq -0.5$ K/kbar の傾きで減少し、残りの 70 kbar で $\Delta E \sim 0$ K になる。電気抵抗率の圧力依存性には、いくつかの報告があり、ギャップが消失し、金属化する臨界圧力は (40 ~ 100 kbar) で報告によって差がある。これは印加する圧力の静水圧性の違いであると考えられる。

図 3.8 に SmB_6 が圧力下で示す磁気秩序に関する報告を示す [34]。2005 年に圧力下 ^{149}Sm 核共鳴前方散乱 (NFS) から臨界圧力以上における低温で磁気秩序が発見された。NFS は放射光を用いて、核スピンの準位間の共鳴を観測する手法であるが、磁気秩序が生じた場合、核位置に生じる内部磁場によって縮退している核スピン準位が分裂し、共鳴時にそれぞれの準位間の共鳴が干渉を起こし、複雑なスペクトルを示す。

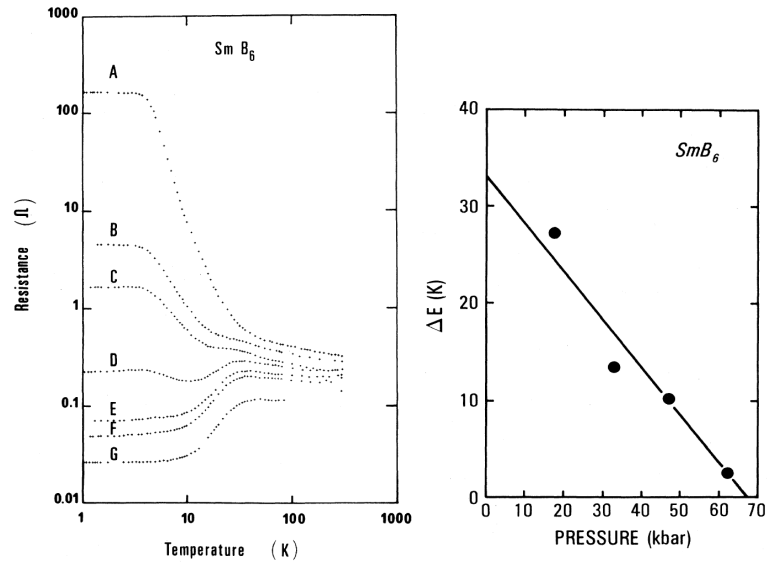


図 3.7: 電気抵抗の圧力依存性、半導体ギャップ圧力依存性 [33]。左図圧力: A: 18 kbar、B: 33 kbar、C: 47 kbar、D: 62 kbar、E: 75 kbar、F: 89 kbar、G: 145 kbar。

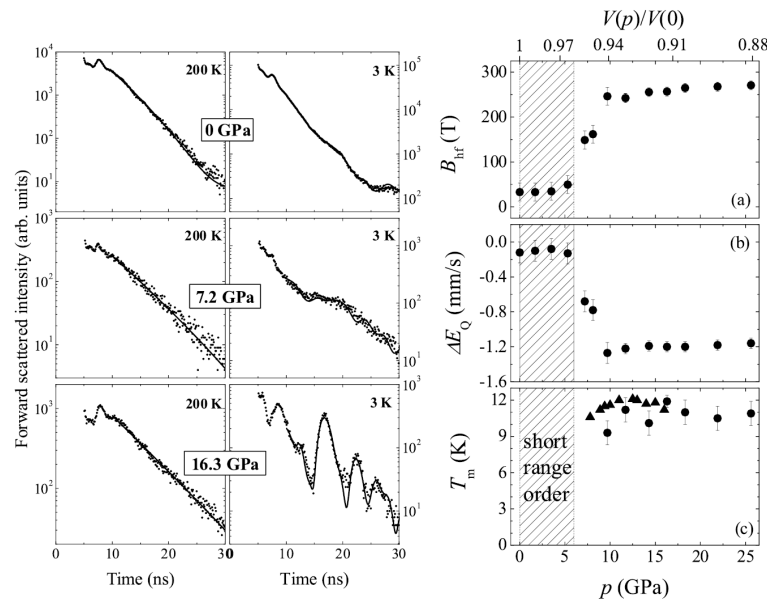


図 3.8: ^{149}Sm 核共鳴前方散乱 [34] (左) 200 K と 3 K の共鳴スペクトルの圧力依存性 (右) (a) 3 K での超微細磁場 B_{hf} (b) 3 K での電気四重極相互作用 ΔE_Q (c) 磁気秩序温度 T_m

図 3.8 の左図に示すように、200 K では圧力を変化させても NSF スペクトルはほとんど変化しないが、3 K のスペクトルでは 16 GPa で明瞭な量子ビートが現れ、内部磁場が発生していることが分かる。右図はそのスペクトルから Sm 核位置における超微細磁場 (B_{hf})、電気四重極分裂エネルギー (ΔE_Q) や秩序温度 (T_m) を見積もった結果である。3 K での B_{hf} は 6 GPa を超えると急激に増加し、磁気秩序状態の出現を意味している。同報告では

高圧下で生じる相転移の証拠として、高圧下で行った交流比熱測定の結果も示している。図 3.9 に同じグループによって報告された、より詳細な高圧下交流比熱測定の結果を示す。4.7 GPa では相転移を交流比熱に示唆する異常は観測されていないが、7.8 GPa 以上では NFS 測定で報告された T_m 以上付近で相転移に対応する C/T 観測された。この秩序相での秩序構造は明らかになっていない。

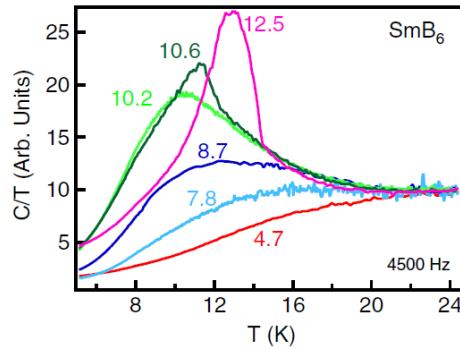


図 3.9: 交流比熱の圧力依存性 [35]。高温部で規格化されている。

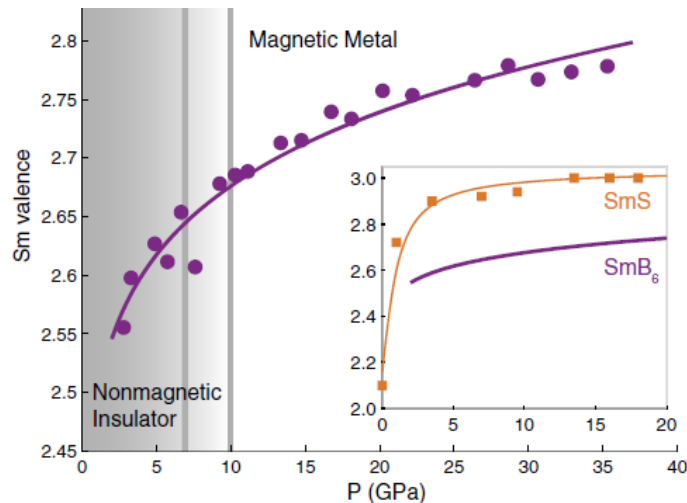


図 3.10: RXES による室温での Sm 平均価数の圧力依存性 [36]。内挿図は Sm 系圧力誘起中間価数物質 SmS の Sm 平均価数 [37] との比較。

図 3.10 に Butch らによって為された、室温での X 線蛍光分光 (RXES) による Sm 平均価数の圧力依存性を示す [36]。図 3.10 に示すように、Sm 価数は圧力印加に対して単調に増加する振る舞いが見られ、磁気秩序臨界圧力に対して鈍感である。また、少なくとも 35 GPa まで Sm 平均価数は 3 価になることはなく、強い価数揺動状態が維持されることが報告されている。図 3.10 の内挿図に、SmB₆ と同様に圧力誘起磁気秩序を引き起こす SmS との比較を示している。SmS も SmB₆ 同様、非磁性－磁性臨界領域では中間価数状態であるが、3 価からのズレは、SmB₆ の方が広い圧力領域に及ぶ。

3.2 研究目的と方法

3.2.1 研究目的

SmB₆の金属化及び磁気秩序が発現する臨界圧力は $P_c = 7-10$ GPa と高いため、磁気秩序近傍或いは秩序領域での物性実験報告は少ない。そのため、磁気秩序に至る f 電子状態の変化は不明なままである。本研究では、 f 電子状態を明らかにする上で、重要な情報を与える Sm 価数に着目し、Sm 平均価数 v_{Sm} を見積もることが可能な X 線吸収分光 (XAS) 測定を行った。XAS 測定による v_{Sm} の圧力依存性の測定は、Butch らによる室温での報告 [36] があるが、磁気秩序に関する情報は得られていない。 v_{Sm} の整数値からのずれは、依然として準粒子バンド幅が狭い (NMR 測定 [38] によると約 500 K) ために電子間に強いクーロン相互作用が働き、そのために高いエネルギースケールを持つ。価数揺らぎの結果であるため、低エネルギー磁気相関によって生じる磁気秩序は、一般的には検出し難いのかもかもしれない。しかし一方で、Mizumaki らが報告しているように、 v_{Sm} は明瞭な温度依存性を示しており [30]、これは f 電子の局在-非局在性を決定する c - f 混成を反映している可能性がある。そこで、本研究では $3 < T < 300$ K、 $1 < P < 13$ GPa の領域で v_{Sm} 系統的な測定を行い、 f 電子が加圧と共に局在化している詳細について調べることを目的とした。

3.2.2 測定試料

フローティングゾーン法を用いて作製された SmB₆ 単結晶試料を茨城大学、伊賀 文俊 教授に提供していただいた。

3.2.3 X 線吸収分光 (X-ray absorption spectroscopy)

X 線吸収分光 (XAS) 測定は内殻電子の非占有準位への励起による分光である。その遷移確率 $\sigma_{i \rightarrow f}$ は電気双極子遷移の確率である、Fermi の黄金律によって示すことが出来る。

$$\sigma_{i \rightarrow f} \propto \left| \int \phi_f \vec{e} \cdot \vec{r} \phi_i d\tau \right|^2 \quad (3.1)$$

ここで、 ϕ_f 、 ϕ_i は終状態と始状態の波動関数、 \vec{e} は X 線の偏光ベクトル、 \vec{r} は位置ベクトルである。始状態は原子核近傍に局在した内殻準位であるため、選択則 $l \rightarrow l \pm 1$ が成り立ち、 $s \rightarrow p$ 軌道、 $p \rightarrow s$ or d 軌道への遷移が可能となる。図 3.11 に X 線吸収分光スペクトルの模式図を示す。図 3.11(a) に示すように、エネルギー増加に従って内殻準位から非占有準位への励起が起きるエネルギーで急激な立ち上がりを示し、その後緩やかに減衰する。この立ち上がりを吸収端といい、その励起される電子の主量子数に対応して $n = 1$ 、 2 のときそれぞれ K 吸収端、 L 吸収端と呼ばれる。図 3.11(b) に示す通り、その起源の

違いから吸収スペクトルを二つ領域に分けることが出来る。吸収端の付近の大きな変化を示す領域は X 線吸収端構造 (X-ray absorption near-edge structure, XANES) と呼ばれ、内殻準位から空軌道への遷移に対応する。一方、吸収端より高エネルギー領域での小さく緩やかな波打ち構造は広域 X 線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure, EXAFS) と呼ばれ、X 線によって飛び出す電子と周囲の原子によって散乱される電子との干渉効果によって起きる。本研究では、XANES 領域に着目した測定、解析を行った。XANES は

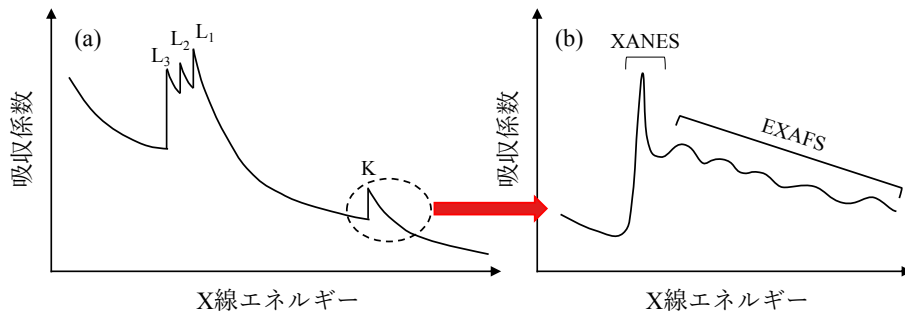


図 3.11: (a) X 線吸収の模式図。(b) K 吸収端の拡大図。

内殻準位から空軌道への遷移を反映しているため、ランタノイド化合物ではランタノイドイオン価数の評価の有力な手段として用いられる。

X 線吸収分光による価数評価

ランタノイドイオンに対する XAS 測定においては、 L_3 吸収端 ($2p_{3/2} \rightarrow 5d$ 遷移) を用いてイオン価数の見積もりが行われており、その概要を説明する。XAS の過程は、Sm の内殻 $2p$ と $4f$ の電子状態とそれらの占有状態で準位が決められる空の $5d$ バンドが関与している。始状態では $2p$ 軌道にあった電子が終状態では $5d$ バンドに励起されて $2p$ 軌道にはホールが生成される。この過程において、 $4f^5$ と $4f^6$ の状態では、 $2p \rightarrow 5d$ の遷移エネルギーが異なる (前者の方が高エネルギー) ため、 Sm^{3+} と Sm^{2+} 状態の区別ができることになる。

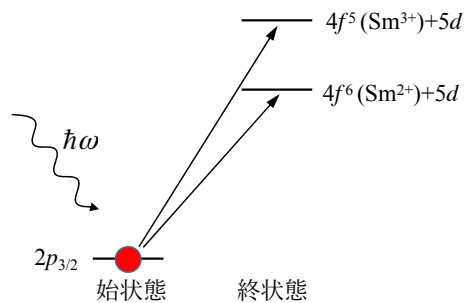


図 3.12: Sm- L_3 吸収端での XAS 過程

測定環境

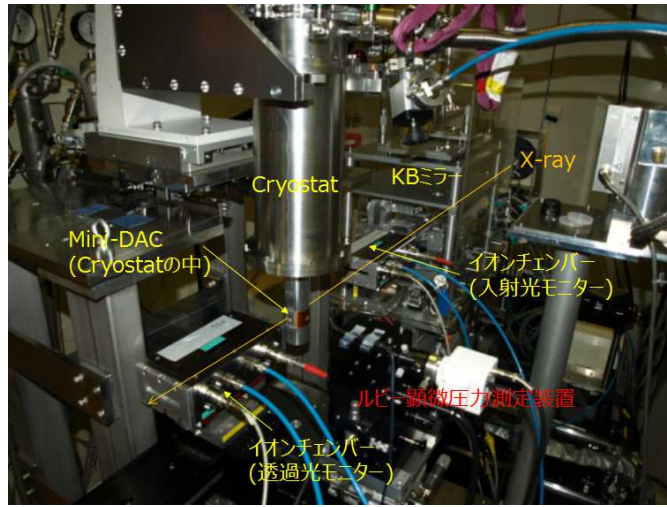
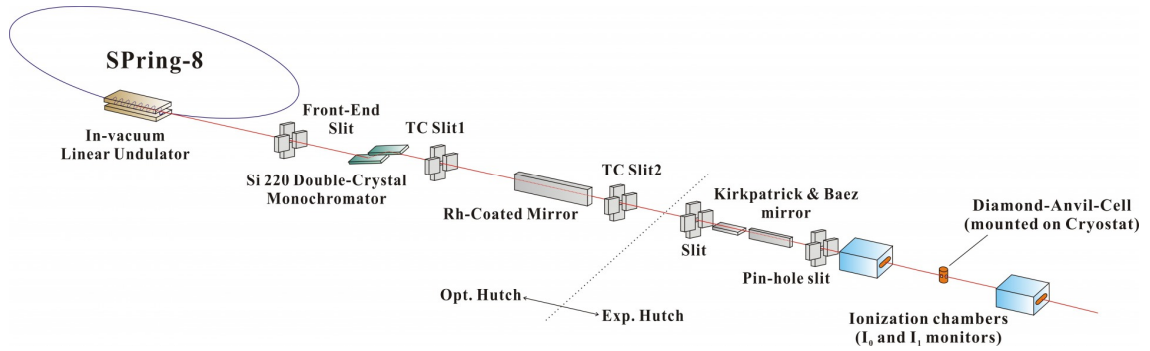


図 3.13: BL39XU でのステーションレイアウト、写真は測定ハッチ内。

XAS 測定は $Sm-L_3$ 吸収端 ($2p \rightarrow 5d$) 付近で行っている。測定は SPring-8 のビームライン BL39XU にて行った。測定ステーションのレイアウトは図 3.13 に示す。Rh-Coated Mirror は入射角 7rad としており、Kirkpatrick & Baez mirror により $1.5 \times 8\mu\text{m}$ に集光している。XAS スペクトルは試料の厚みに依存するので、測定は厚みが $10\mu\text{m}$ 以下の平坦な部分で行った。XAS 測定は測定試料前後にイオンチェンバーを設置し、透過法を用いて行った (図 3.13)。

得られた代表的な XAS スペクトルを図 3.14 に示す。6718 eV 近傍の方構造と 6722 eV 近傍のピークがそれぞれ Sm^{2+} と Sm^{3+} に対応する吸収ピークである。それぞれの成分の強度比から ν_{Sm} を見積もるために、各成分を式 (3.2) で示すローレンツ関数とアークタンジェント関数の和で表し、さらに 2 成分の和として XAS スペクトルのフィッティングを行った。

$$I_{n+} = \left[\left\{ \frac{2}{\omega} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-4 \ln 2 \frac{E - E_{n+}}{\omega^2}\right) \right\} + \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \tan^{-1} \frac{E - E_{n+}}{\Omega/2} \right\} \right] \quad (3.2)$$

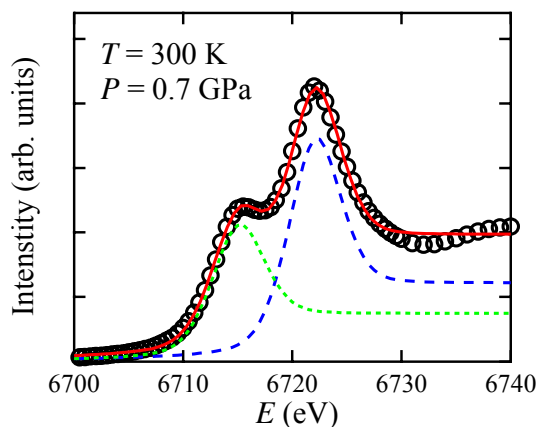


図 3.14: Sm L_3 吸収端の吸収スペクトル。黒丸が実験データであり、緑点線と青破線、赤線はそれぞれ 2 価と 3 価成分を反映したものとその足し合わせである。

ここで、 E_{n+} は吸収端のエネルギー、 ω はローレンツ線幅、 Ω はアークタンジェント関数の立ち上がりである。フィッティングにおいて ω 、 Ω は価数によらず同一の値を用いている。ここでは、X 線吸収の終状態である $2p$ 内殻ホールと $5d$ 電子を持つ電子配置は、その原子に局在していると考え、原子模型的に捉えたモデルを採用している。過去に報告されている Ce や Yb、Sm 化合物での結果の多くがこの仮定の上で解析されていることから、それらとの比較を行えるようにするためである。このモデルによる代表的なフィッティングの例を図 3.14 の点線と実線で示す。この見積もりによる Sm 平均価数の誤差は ± 0.008 と見積もられた。

3.2.4 電気抵抗測定

電気抵抗測定は XAS 測定と同バッチからとった試料を用いて測定しており、直流 4 端子法で測定を行った。

3.2.5 圧力印加

XAS 測定と電気抵抗測定共に高圧発生はダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いて行った。ガスケットには SUS を使い、XAS 測定ではナノ多結晶ダイヤモンドアンビルを用いることで、ダイヤモンドの回折に起因するグリッチ (スパイク状の信号) が XAS スペクトルに現れるのを防いだ [55]。また、圧力媒体として XAS 測定ではメタノール : エタノール = 4 : 1 混合液を用いた。電気抵抗測定では NaCl を使用した。NaCl は、本研究の温度、圧力範囲で相転移等による特異な体積変化を示さないことが知られている。両方の測定で圧力較正はルビー蛍光法で行った。

3.3 実験結果

3.3.1 SmB₆ の高圧下電気抵抗測定

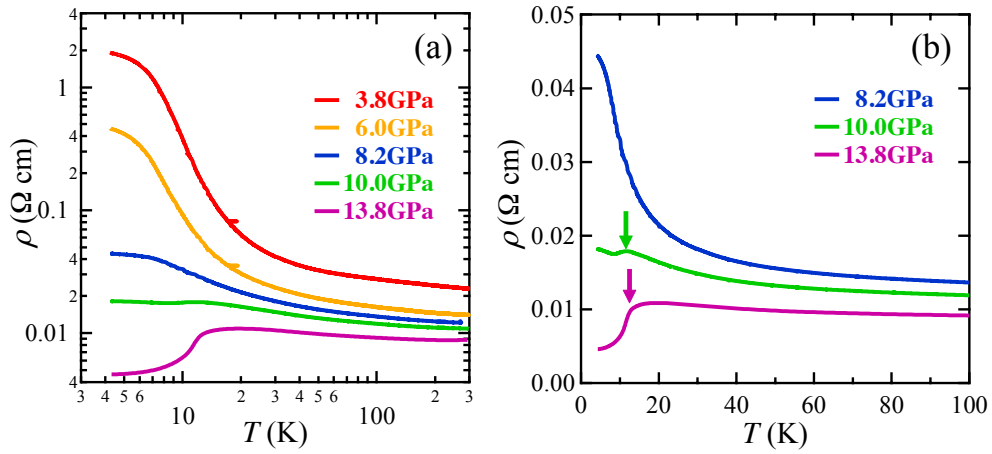


図 3.15: 圧力下における ρ の温度依存性。矢印は T_M を表している。 T_M は $d^2\rho/dT^2$ が最小値を示す温度として決定した (図 3.16 参照)。

図 3.15 に高圧下で測定した電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。10 GPa 以下では $\rho(T)$ は低温で半導体的な増加を示すが、その振る舞いは 7 K 以下で飽和する傾向にある。測定試料が非常に小さく、試料サイズを正確に測定できなかったため、この測定における正確な ρ の絶対値を議論することはできないが、 P_c 近傍で半導体的振る舞いが抑制されることや、10.0 GPa 以上では 12 K 以下で減少する振る舞いが明確にされている。

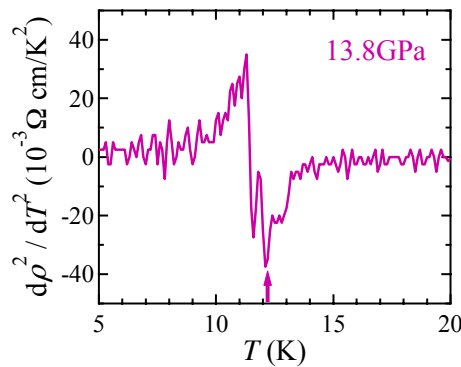


図 3.16: 13.8 GPa での $d^2\rho/dT^2$ の温度依存性。矢印は最小値を示す温度であり、その結果から T_M を決定している。

本研究では磁気秩序温度 T_M を $d^2\rho/dT^2$ の最小値から決定した。 T_M は 10.0 GPa で 11.3 K、13.8 GPa で 12.1 K と見積もられ、この結果は過去の報告とよく一致していることから [39]、本研究に用いた試料においても P_c 以上で磁気秩序状態が存在しているこ

とを示している。以下に示す XAS 測定の測定では、この電気抵抗率測定によって磁気秩序相の存在を確認した試料と同一のバッチのものを使用している。

3.3.2 X線吸収分光による SmB_6 の Sm 平均価数の温度－圧力依存性

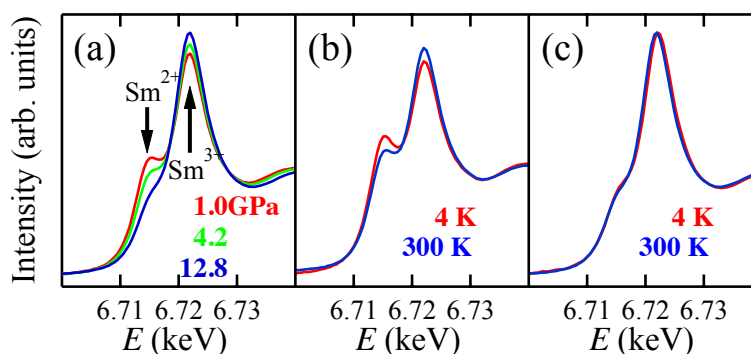


図 3.17: $\text{Sm } L_3$ 端での X 線吸収分光スペクトル。(a) 300 K での圧力依存性。(b)、(c) 殆ど等圧下での温度依存性。(b) 0.6 GPa(4 K) と 0.8 GPa(300 K)。(c) 12.4 GPa(4 K) と 12.8 GPa(300 K)。

図 3.17(a)-(c) に SmB_6 における $\text{Sm } L_3$ 吸収端での X 吸収分光スペクトルを示す。6.722 keV で観測された最も強度の大きなピークと 6.715 keV の肩構造は、それぞれ Sm^{3+} と Sm^{2+} 成分に対応している。図 3.17(a) に示すように、300 K にて加圧すると Sm^{3+} の成分が増強され、 Sm^{2+} の成分が弱まる。この振る舞いは文献 [36] の報告と一致している。同様の 2 価から 3 価への低圧下での温度増加でも観測されるが(図 3.17(b))、高圧下では変化が小さくなることが分かった(図 3.17(c))。二成分が同時に観測されることは、XAS の観測するタイムスケールが価数揺動のそれに比べて速いことに起因している。 Sm 平均価数 v_{Sm} は、XAS スペクトルにおける Sm^{2+} と Sm^{3+} 成分の強度比から見積もった。それぞれの成分はローレンツ関数と連続準位への励起を表すアークタンジェント関数の和と見なした。

得られた v_{Sm} の温度－圧力依存性を図 3.18 に示す。実際にスペクトルを測定した点は図中の×印で示している。室温でかけた圧力をクランプした後、圧力セルを一回最低温 (2 ~ 3 K) に冷却してから昇温過程で測定を行った(図中点線)。その際、図から明らかなように圧力温度に対して変化したため、図 3.18(a) のカラープロット作成では、隣接する測定点間で v_{Sm} が線形で変化すると仮定した。しかし、70 K 以下では、圧力の変化は非常に小さいと見なし得るので、図 3.18(b) には v_{Sm} の実測点をそのまま示している。図 3.16(b) で示した通り、10 GPa 以上の 12 K 近傍では磁気秩序が生じているはずであるが、 v_{Sm} ではそれに対応する異常は観測されなかった。

図 3.18(a) から等圧下での v_{Sm} の温度依存性を抽出し、図 3.19(a) の内挿図に示す。最低圧の 1 GPa では、 v_{Sm} は温度の増加に対して増加するが、その変化量は徐々に減少する。文献 [30] の報告と比較すると、本研究における 1 GPa の温度依存性ではより滑らかで単

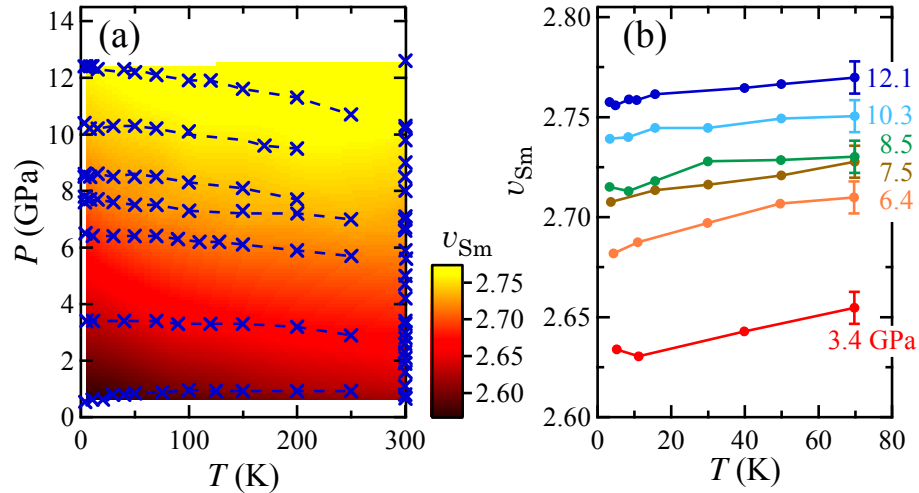


図 3.18: (a) v_{Sm} の温度-圧力依存性。×印は実際に測定した点で、点線は同一の荷重の下で一連の温度依存性を示している。(b) 殆ど同じ圧力下で測定している低温での v_{Sm} の温度依存性。

調な振る舞いが見られた。圧力を増加させると温度依存しない領域が高温で現れ始め、その領域は徐々に低温側に広がる。図 3.19(a) に示す $\delta v'_{Sm}(T) = v_{Sm}(T) - v_{Sm}(300 \text{ K})$ では、この振る舞いをより明瞭に捉えることが出来る。加圧に伴い低温での $\delta v'_{Sm}$ は減少し、最高圧の 12 GPa では 50 K 以下で減少する振る舞いが依然として観測されるものの、1 GPa に比べて $|\delta v'_{Sm}(4 \text{ K})|$ は約 70 % 程度減少することが分かった。図 3.19(b) に $-\delta v'_{Sm}(4 \text{ K})$ の圧力依存性を示す。図中点線で示すように、 $-\delta v'_{Sm}(4 \text{ K})$ を外挿すると $P^* \sim 15 \text{ GPa}$ でゼロになることから、 P^* 以上の圧力では v_{Sm} は殆ど温度依存しなくなると考えられる。各圧力での 300 K での v_{Sm} 、 v_{Sm}^{300} の圧力依存性を図 3.19(b) に示す。加圧によって v_{Sm}^{300} は増加し、傾き dv_{Sm}/dP が徐々に減少する振る舞いは、先行研究 [36] と一致している。また、 P_c 近傍で v_{Sm} が 3 から大きく下回っていることを除くと、同様の圧力依存性が圧力誘起磁気秩序を示す Yb 化合物でも観測される。以下では、本研究で得られた SmB_6 の v_{Sm} の圧力依存性と、他の化合物との比較を行う。図 3.20(a) に 300、100、50、4 K における v_{Sm} の圧力依存性を示す。図 3.20(b) には YbNi_2Ge_2 と YbPd_2Si_2 [40]、 YbCu_2Si_2 [41]、 YbCuAl [42] の圧力依存性を示す。これらの物質はすべて高压下で非磁性-磁性転移を示すことが報告されているが、臨界圧力 P_c 近傍で (図中矢印) で v_{Yb} は 3 に近い (全て $v_{Yb} > 2.9$)。また、 YbRh_2Si_2 は極めて低い反強磁性秩序温度 ($T_N = 70 \text{ mK}$) を示すことから、非磁性-磁性相関の臨界点近傍に位置する物質と考えられているが [43,44]、この物質でも $v_{Yb} > 2.9$ である [45]。これらの結果は、Yb 化合物における 4f ホールの強い局在性を意味するが、これは Yb 原子に特有の強いランタノイド収縮が原因である可能性がある。そこで、4f 電子に働くランタノイド収縮が弱いはずである Ce 化合物についても調べてみた。Ce 化合物の場合、Ce 価数、 v_{Ce} 、は圧力とともに $3(4f^1)$ から $4(4f^0)$ に変化する。 v_{Ce} の圧力依存性を調べた報告は多くないが、図 3.20(c) に示す CePd_2Si_2 [46] と CeCu_2Si_2 [47] は共に

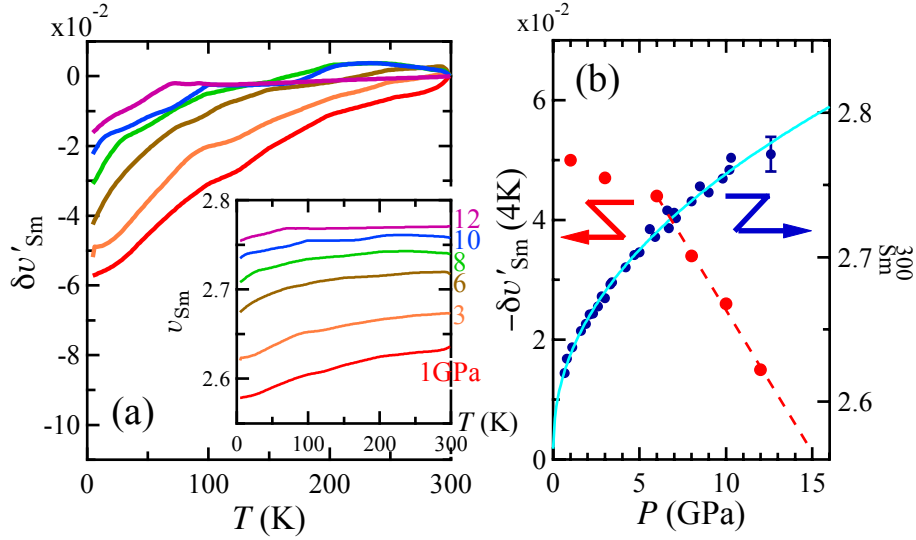


図 3.19: (a) 図 3.18(a) から見積もった $\delta v'_{Sm}(T) = v_{Sm}(T) - v_{Sm}(300 \text{ K})$ の温度依存性。内挿図は図 3.18 から見積もった v_{Sm} の等圧における温度依存性。(b) 赤丸は $-\delta v'_{Sm}(4 \text{ K})$ の圧力依存性 (左軸) であり、青丸は v_{Sm}^{300} の圧力依存性であり、青線はべき乗フィッティングの結果 (右軸)

反強磁性-超伝導転移が圧力によって引き起こされ、それらの超伝導領域における v_{Ce} は 3.0 ~ 3.05 にとどまっている。著者の知る限り、臨界圧力近傍で v_{Yb} 、 v_{Ce} が 3 から大きくずれる例はない。

一方、磁気臨界における価数の 3 からの大きいずれは、他の Sm 化合物では観測されている。SmS は $P_c \sim 2 \text{ GPa}$ で圧力誘起磁気秩序を起こす物質であり [48]、図 3.20(d) に示すように P_c 付近で $v_{Sm} \sim 2.8$ であり、SmB₆ と近い値を示す。また、小さな磁気モーメントを持つ強磁性体 SmOs₄Sb₁₂ ($T_C = 3 \text{ K}$) でも $v_{Sm} = 2.8$ である。興味深いことに、Sm 系に似た振る舞いが Eu 系の化合物でも観測される [49]。例えば、EuCu₂(Si_xGe_{1-x})₂ では、 $0 < x < 0.65$ で反強磁性秩序を示し、その領域で $2.1 < v_{Eu} < 2.4$ であることが報告されている [50]。Sm と Eu イオンとの共通点は $4f^6$ 状態 (Sm²⁺、Eu³⁺) を持つことであり、その電子状態が長距離磁気秩序に何らかの役割を示していることが推測される。しかし、 $4f^6$ 状態における基底状態は非磁性 $J = 0$ 状態であり、磁性 $J = 1$ 状態に励起するためには $\Delta = 420 \text{ K}$ のエネルギーが必要となるため [51]、低温での磁気秩序に関わっていると考えるににくい。

図 3.19(a) から v_{Sm} の温度依存性は、(i) 高温、高圧下での殆ど温度依存しない領域、(ii) それ以外の温度依存性を示す領域、の二つで特徴づけられる。後者は図 3.19(b) に示すように、 $v_{Sm}-T$ 曲線は圧力にも依存する。従って、3 価からのずれは温度に依存しない $\Delta v_{Sm}(P)$ と温度と圧力に依存する $\delta v_{Sm}(P, T)$ に分けることが出来る。

$$v_{Sm}(P, T) - 3 = \Delta v_{Sm}(P) + \delta v_{Sm}(P, T) \quad (3.3)$$

$\delta v_{Sm}(P, T)$ は 200 ~ 300 K 程度の温度で消失するため、この項は低エネルギー-電子相関に

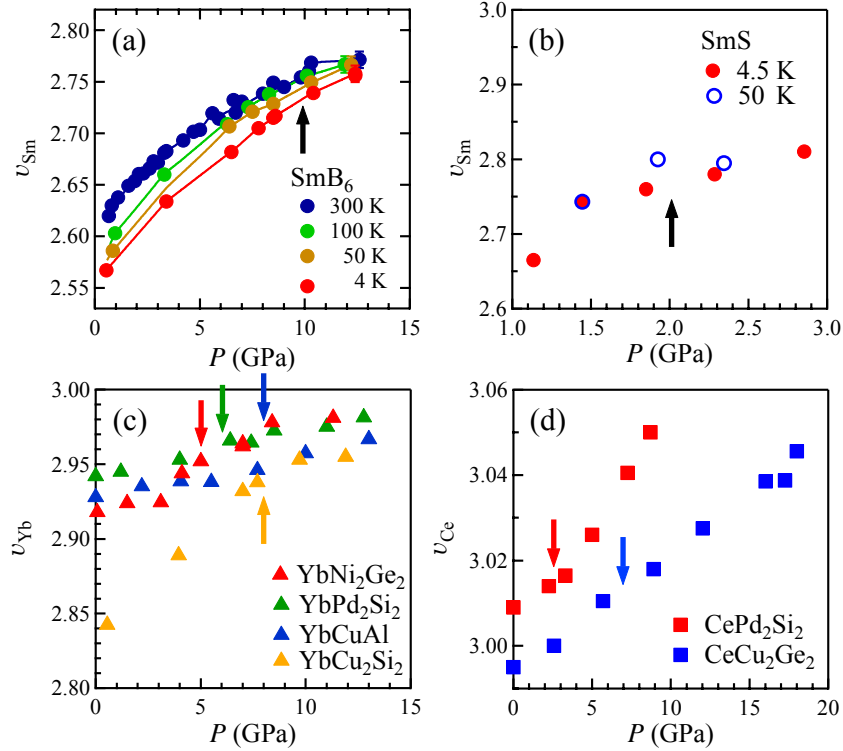


図 3.20: Yb と Ce, Sm 化合物におけるランタノイドイオン価数の圧力依存性。(a) 本研究で得られた SmB_6 の結果 (4, 50, 100, 300 K)。(b) SmS (中間価数状態) (4.5, 50 K) [52]。(c) YbNi_2Ge_2 [40] と YbPd_2Si_2 [40]、 YbCu_2Si_2 [41]、 YbCuAl [42]。(d) CePd_2Si_2 (19 K) と CeCu_2Ge_2 (300 K) [47]。矢印は臨界圧力を示しており、(a) 及び (b)、(c) では非磁性-磁性転移を示し、(d) では磁性-超伝導転移を示す。

関わっており、価数の小さな変化をもたらすことが分かる。一方で、 $\Delta v_{\text{Sm}}(P)$ は少なくとも 300 K 程度のエネルギーでは変化しないため、大きな c - f 混成による高エネルギーの価数揺らぎを反映したものであると考えられる。大きな混成の存在はバンド計算によっても予想されている [53, 54]。先述した Ce, Yb 系の化合物では、式 (3.3) の第一項が SmB_6 のそれに比べて非常に小さいと考えることが出来る。

以下では、 δv_{Sm} を抽出するために、 $\Delta v_{\text{Sm}} \cong v_{\text{Sm}}^{300}(P) - 3$ と見なす。 $v_{\text{Sm}}^{300}(P)$ は先行研究 [36] の報告と良く一致している。 v_{Sm}^{300} の圧力依存性を定式化するために、仮に v_{Sm}^{300} の $P^{0.5}$ 依存性をプロットすると (図 3.21)、全圧力領域で殆ど直線的な振る舞いを示すことが分かる。従って、 $v_{\text{Sm}}^{300}(P)$ をべき乗型の関数 $AP^\alpha + v_{\text{Sm}}^{300}(0)$ でフィッティングすると、 $\alpha = 0.47$ 、 $v_{\text{Sm}}^{300} = 2.57$ となった。その結果を図 3.19(b) の青線で示す。 Δv_{Sm} は $\delta v_{\text{Sm}} \sim 0$ となる P^* においても大きな値を持ち、従って、式 (3.3) の二つの項は異なる機構に起因していると考えられる。 $\Delta v_{\text{Sm}} = v_{\text{Sm}}^{300} - 3$ と近似すると、 $\delta v_{\text{Sm}}(P, T)$ は図 3.19(a) の $\delta v'_{\text{Sm}}$ と等しくなるが、その温度-圧力依存性のカラープロットを図 3.22 に示す。低温で有限な値を有する δv_{Sm} は、 $P_c = 7 - 10$ GPa に向かって大きく抑制される。図 3.22 は δv_{Sm} が小さくなった圧力領域で低温に下げると磁気秩序状態が発現することを意味している。従って、 δv_{Sm}

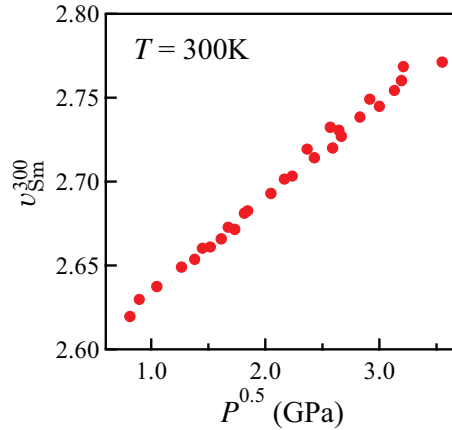


図 3.21: v_{Sm}^{300} の $P^{0.5}$ 依存性。

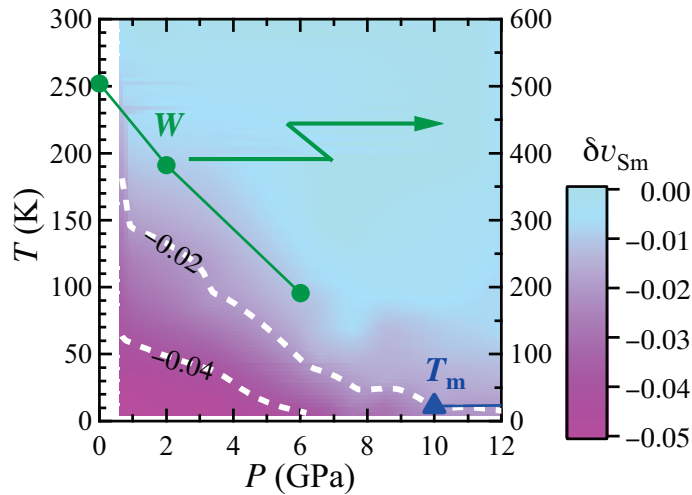


図 3.22: δv_{Sm} の温度-圧力依存性。三角印及び青線は電気抵抗測定から見積もった磁気相転移点、丸印と緑線は NMR 測定によって見積もられた準粒子バンドのバンド幅 [56] を示す。

に關係する低エネルギーの電子相関の発達が生距離磁気秩序を妨げているということが分かる。

v_{Sm} の 3 からのずれは Δv_{Sm} が支配的であり、それに比べて δv_{Sm} は非常に小さい。しかしながら図 3.22 から、基底状態の決定に重要な役割を担っているのは δv_{Sm} であることが分かる。 δv_{Sm} の起源を考えるために、図 3.22 には ^{11}B -NMR の核スピン格子緩和率 $1/T_1$ 測定より見積もった $4f$ 準粒子バンドのバンド幅 W の圧力依存性を共に載せた [56]。 $1/T_1$ はフェルミ準位近傍の状態を f 優先的に検出する。 W は近藤温度 T_K を用いて $W \sim k_B T_K$ と表されるが、図 3.22 に示す通り、加圧によって大きく減少し、 P_c に向かってゼロに近づく。このことは、加圧によって f 電子が局在状態へ変化することを意味していると考えられる。 δv_{Sm} の圧力依存性は W のそれに良く符合しており (例えば、図中 $\delta v_{\text{Sm}} = -0.02$ の等高線を見よ)、 $|\delta v_{\text{Sm}}|$ の増加は近藤効果の発達を反映していることが示唆される。

図 3.22 は、圧力等の外部要因によって f 電子の局在性が高まるにつれて、いわゆる近藤格子状態から磁気秩序相に基底状態が変化するという、一般に重い電子系に提唱される相図に類似している。つまり、図 3.22 は、 δv_{Sm} と磁気秩序は共に比較的局在性の強い電子に起因していることを物語っている。最近 Barla らは、低圧領域では $k_{\text{B}}T_{\text{K}}$ が結晶場分裂に勝っており、磁気モーメントはそれらの相関の無い速い揺らぎによって相互作用ができないことを報告している [48]。その意味では、 δv_{Sm} の高圧下での抑制は先述の通り T_{K} の減少に関係していると考えられるので、その状況は長距離磁気秩序の出現に都合が良いといえる。

現象論的に抽出された式 (3.3) は価数を決定する上で 2 つの成分があることを指し示している。つまり、大きな値を示す $|\Delta v_{\text{Sm}}|$ は非局在した f 電子の存在を示唆しており、一方小さな値を示す $|\delta v_{\text{Sm}}|$ は近藤効果の枠組みで理解が可能な比較的局在した f 電子の存在を示唆している。この現象を理解するためには、U 系で提案されているような複数の f 電子を有する電子配置で表れる局在と非局在電子の共存を考える必要があるかもしれない [57]。Yotsuhashi らは、局在電子を複数個持つ系では混成の軌道依存性と Hund 則結合によって遍歴-局在の二重性が生じることを示した [58]。一方、多くの Ce と Yb 系の非磁性-磁性転移近傍で v_{Ce} 、 $v_{\text{Yb}} \sim 3$ となる事実は、 $4f^1$ 電子/ホール配置では明瞭な二重性が現れ難いことを示唆している。

3.4 まとめ

XAS 測定を $1 < P < 13$ GPa、 $3 < T < 300$ K で行い、 SmB_6 の Sm 平均価数 v_{Sm} の温度圧力依存性を明らかにした。また、電気抵抗測定を $3 < P < 14$ GPa、 $4 < T < 300$ K の範囲で行い、圧力誘起磁気秩序が $P > P_{\text{c}} = 10$ GPa で生じることを確認した。温度と圧力に対して共に v_{Sm} は増加を示すことから、 $4f$ 電子の局在性が強まることが分かった。この点では圧力誘起の非磁性-磁性転移を示す Yb 系重い電子系でみられる傾向に類似している。 v_{Sm} は臨界圧力近傍で 3 を大きく下回っており ($v_{\text{Sm}} < 2.8$)、同様の現象が他の幾つかの Sm 化合物でも見られるが、Yb や Ce の既知の振る舞いとは大いに異なる。 v_{Sm} の 3 価からのずれが、低エネルギー電子相関に関係する項と高エネルギー価数揺らぎに起因する項に分離できることが分かった。前項の大きさと磁気秩序相とを共にプロットした圧力-温度相図は、重い電子系に提唱される一般的な相図に良く対応することを見出した。

参考文献

- [1] T.D. Matsuda, E. Hassinger, D. Aoki, V. Taufour, G. Knebel, N. Tateiwa, E. Yamamoto, Y. Haga, Y. Onuki, Z. Fisk and J. Flouquet:
J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 114710-1-10.
- [2] W. Schlabits, J. Baumann, B. Pollit, U. Rauchschwalbe, H.M. Mayer, U. Ahlheim and C.D. Bredl:
Z. Phys. B **62** (1986) 171-177.
- [3] T.T.M. Palstra, A.A. Menovsky, J. van den Berg, A.J. Dirmaat, P.H. Kes, G.J. Nieuwenhuys and J.A. Mydosh:
Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 2727-2730.
- [4] T.T.M. Palstra, A.A. Menovsky, and J.A. Mydosh:
Phys. Rev. B **33** (1985) 6527-6530.
- [5] Y. Kohori, K. Matsuda, and T. Kohara:
J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 1083-1086.
- [6] K. Matsuda, Y. Kohori, and T. Kohara:
J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 679-682.
- [7] D. Aoki, F. Bouerarot, E. Hassinger, G. Knebel, A. Miyake, S. Raymond, V. Taufour and J. Flouquet:
J. Phys.: Cond. Matt. **22** (2010) 164205-1-4.
- [8] A. Galatanu, Y. Haga, T.D. Matsuda, S. Ikeda, E. Matsumoto, T. Takeuchi and Y. Onuki:
J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 1582-1597.
- [9] C. Broholm, J.K. Kjems, W.J.L. Buyers, P. Matthews, T.T.M. Palstra, A.A. Manovsky and J.A. Mydosh:
Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 1467-1470.
- [10] C. Broholm, H. Lin, P.T. Matthews, T.E. Mason, W.J.L. Buyers, M.F. Collins, A.A. Manovsky, J.A. Mydosh and J.K. Kjems:
Phys. Rev. B **43** (1991) 12809-12822.
- [11] H. Amitsuka, M. Sato, N. Metoki, M. Yokoyama, K. Kuwahara, T. Sakakibara, H. Morimoto, S. Kawarazaki, Y. Miyako and J.A. Mydosh:
Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 5114-5117.

- [12] K. Matsuda, Y. Kohori, T. Kohara, H. Amitsuka, K. Kuwahara and T. Matsumoto:
J. Phys.: Cond. Matt. **15** (2003) 2363-2373.
- [13] H. Amitsuka, K. Matsuda, I. Kawasaki, K. Tenya, M. Yokoyama, C. Sekine,
N. Tateiwa, T.C. Kobayashi, S. Kawarazaki and H. Yoshizawa:
J. Magn. Magn. Matt. **310** (2007) 214-220.
- [14] C.R. Wiebe, J.A. Janik, G.J. MacDougall, G.M. Luke, J.D. Garrett, H.D. Zhou,
Y.-J. Jo, L. Balocas, Y. Qiu, J.R.D. Copley, Z. Yamani and W.J.L. Buyers:
Nature Phys. **3** (2007) 96-100.
- [15] I. Kawasaki, S. Fujimori, Y. Takiharuru, T. Okane, A. Yasui, H. Yamagami, Y. Haga,
E. Yamamoto and Y. Onuki:
Nature Phys. **83** (2011) 235121-1-6.
- [16] K. Sugiyama, H. Fuke, K. Kindo, K. Shimohata, A.A. Menovsky, J.A. Mydosh, and
M. Date:
J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 3331-3339.
- [17] K.R. Shirer, J.T. Haraldsen, A.P. Dioguardi, J. Crocker, N. apRoberts-Warrern,
A.C. Shickley, C.-H. Lin, D.M. Nisson, J.C. Cooley, M. Janoschek, K. Huang, N. Kan-
chanavatee, M.B. Maple, M.J. Graf, A.V. Balasky and N.J. Curro:
Phys. Rev. B **88** (2013) 094436.
- [18] M. Matsumura, N. Tomita, S. Tanimoto, Y. Kawamura, R. Koboyashi, H. Kato,
T. Nishioka, H. Tanida and M. Sera:
J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 023702-1-4.
- [19] 石井雅秀: 兵庫県立大学、電磁物性学講座、平成7年度卒業論文.
- [20] S. Suga, A. Sekiyama, S. Imada, J. Yamaguchi, A. Shigemoto, A. Irizawa,
K. Yoshimura, M. Yabashi, K. Tamasaku, A. Higashiya and T. Ishikawa:
J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 074704-1-5.
- [21] T. Mito, M. Hattori, G. Motoyama, Y. Sakai, T. Koyama, K. Ueda, T. Kohara,
M. Yokoyama and H. Amitsuka:
J. Phys.: Conf. Ser. **391** (2012) 012044-1-4.
- [22] 服部翠: 兵庫県立大学、電磁物性学分野、平成23年度修士論文.
- [23] H. Nakamura, K. Nakajima, Y. Kitaoka, K. Asayama, K. Yoshimura and T. Nitta:
J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 28-31.

- [24] H. Yamaoka, I. Jarrige, N. Tujii, J. Lin, N. Hiraoka, H. Ishii and K. Tsuei:
Phy. Rev. B **82** (2010) 035111-1-10.
- [25] 中山大将: 兵庫県立大学、電磁物性学分野、平成 27 年度修士論文.
- [26] S. Takagi, S. Ishihara, S. Saitoh, H. Sasaki, H. Tanida, M. Yokoyama and H. Amitsuka:
J. Phys. Soc. Jpn **76** (2007) 033708-1-4.
- [27] N. Tsujii, K. Yoshimura and K. Kosuge:
Phys. Rev. B **59** (1999) 11813-11817.
- [28] R.L. Cohen, M. Eibschütz, and K.W. West:
Phys. Rev. Lett. **24** (1970) 383-386.
- [29] J.-N. Chazalviel, M. Campagna, G.K. Wertheim, and P.H. Schmidt:
Phys. Rev. B **14** (1976) 4586-4592.
- [30] M. Mizumaki, S. Tsutsui and F. Iga:
J. Phys.: Conf. Ser. **176** (2009) 012034-1-4.
- [31] A. Menth, E. Buehler and T.H. Geballe:
Phys. Rev. Lett. **22** (1969) 295-297.
- [32] T. Kasuya, K. Takegahara, T. Fujita, T. Tanaka and E. Bannai:
J. Phys. Colloq. **40** (1979) C5-308-313.
- [33] J. Beille, M.B. Maple, J. Witting, Z. Fisk and L.E. DeLong:
Phys. Rev. B **28** (1983) 7397-7400.
- [34] A. Barla, J. Derr, J.P. Sanchez, B. Salce, G. Lapertot, B.P. Doyle, R. Rüffer, R. Lengsdorf, M.M. Abd-Elmeguid and J. Flouquet:
Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 166401-1-4.
- [35] J. Derr, G. Knebel, G. Lapertot, B. Salce, M.-A. Méasson and J. Flouquet:
J. Phys. Cond. Matt. **18** (2006) 2089-2106.
- [36] N.P. Butch, J. Paglione, P. Chow, Y. Xiao, C.A. Marianetti and C.H. Booth and J.R. Jeffries:
Phys. Rev. Lett. **116** (2016) 156401-1-5.
- [37] E. Annese, A. Barla, C. Dallera, G. Lapertot, J.-P. Sanchez and G. Vankó:
Phys. Rev. B **73** (2006) 140409(R).

- [38] M. Takigawa, H. Yasuoka, Y. Kitaoka, T. Tanaka, H. Nozaki and Y. Ishizawa
J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 2525.
- [39] J. Derr, G. Knebel, D. Braithwaite, B. Salce, J. Flouquet, K. Flachbart, S. Gabáni
and N. Shitsevalova,
Phys. Rev. B **77** (2008) 193107.
- [40] H. Yamaoka, I. Jarrige, N. Tsujii, J-F. Lin, N. Hiraoka, H. Ishii and K-D. Tsuei:
Phys. Rev. B **82** (2010) 035111.
- [41] A. Fernandez-Pañella, V. Balédent, D. Braithwaite, L. Paolasini, R. Verbeni,
G. Lapertot and J.-P. Rueff:
Phys. Rev. B **86** (2012) 125104.
- [42] H. Yamaoka, N. Tsujii, Y. Utsumi, H. Sato, I. Jarrige, Y. Yamamoto, J-F. Lin,
N. Hiraoka, H. Ishii, K-D. Tsuei and J. Mizuki:
Phys. Rev. B **87** (2013) 205120.
- [43] O. Trovarelli, C. Geibel, S. Mederle, C. Langhammer, F.M. Grosche, P. Gegenwart,
M. Lang, G. Sparn and F. Steglich:
Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 626.
- [44] P. Gegenwart, J. Custers, C. Geibel, K. Neumaier, T. Tayama, K. Tenya, O. Trovarelli
and F. Steglich:
Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 056402.
- [45] H. Nakai, T. Ebihara, S. Tsutsui, M. Mizumaki, N. Kawamura, S. Michimura, T. In-
ami, T. Nakamura, A. Kondo, K. Kindo and Y.H. Matsuda:
J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 124712.
- [46] H. Yamaoka, Y. Zekko, A. Kotani, I. Jarrige, N. Tsujii, J.-F. Lin, J. Mizuki, H. Abe,
H. Kitazawa, N. Hiraoka, H. Ishii and K.-D. Tsuei:
Phys. Rev. B **86** (2012) 235131.
- [47] H. Yamaoka, Y. Ikeda, I. Jarrige, N. Tsujii, Y. Zekko, Y. Yamamoto, J. Mizuki, J.-
F. Lin, N. Hiraoka, H. Ishii, K.-D. Tsuei, T.C. Kobayashi, F. Honda and Y. Ōnuki:
Phys. Rev. Lett. **113** (2014) 086403.
- [48] A. Barla, J.P. Sanchez, Y. Haga, G. Lapertot, B.P. Doyle, O. Leupold, R. Ruffer,
M.M. Abd-Elmeguid, R. Lengsdorf and J. Flouquet:
Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 066401.

- [49] M. Mizumaki, S. Tsutsui, H. Tanida, T. Uruga, D. Kikuchi, H. Sugawara and H. Sato:
J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 053706.
- [50] S. Fukuda, Y. Nakanuma, J. Sakurai, A. Mitsuda, Y. Isikawa, F. Ishikawa, T. Goto
and T. Yamamoto:
J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 3189.
- [51] J.C. Nickerson, R.M. White, K.N. Lee, R. Bachmann, T.H. Geballe and
G.W. Hull, Jr.:
Phys. Rev. B **3** (1971) 2030.
- [52] P.P. Deen, D. Braithwaite, N. Kernavanois, L. Paolasini, S. Raymond, A. Barla,
G. Lapertot and J.P. Sanchez:
Phys. Rev. B **71** (2005) 245118.
- [53] A. Yanase and H. Harima:
Prog. Theor. Phys. Suppl. **108** (1992) 19.
- [54] V.N. Antonov, B.N. Harmon and A.N. Yaresko:
Phys. Rev. B **66** (2002) 165209.
- [55] N. Ishimatsu, K. Matsumoto, H. Maruyama, N. Kawamura, M. Mizumaki, H. Sumiya
and T. Irifune:
J. Synchrotron Radiat. **19** (2012) 768.
- [56] K. Nishiyama, T. Mito, G. Pristáš, T. Koyama, K. Ueda, T. Kohara, S. Gabáni,
K. Flachbart, Y. Kohori, N. Takeshita, N. Shitsevalova and H. Ikeda:
Phys. Rev. B **93** (2016) 121111(R).
- [57] N.K. Sato, N. Aso, K. Miyake, R. Shiina, P. Thalmeier, G. Varelogiannis, C. Geibel,
F. Steglich and P. Fulde:
Nature **410** (2001) 340.
- [58] S. Yotsuhashi, H. Kusunose, and K. Miyake:
J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 186.

謝辞

本研究を行う上で、指導してくれた方々に感謝申し上げます。

本研究の非常に多くの場面で直接指導をして頂きました水戸 毅 教授に深く御礼申し上げます。URu₂Si₂の研究で、²⁹Si濃縮 URu₂Si₂ 試料の配向状態の固定と測定をしていただいた小山 岳秀 氏に深く御礼を申し上げます。NMR 実験装置の取り扱い方など、有益なご助言を頂いた上田 光一 助教に感謝申し上げます

原子力研究所の芳賀 芳範 先生、単結晶試料と粉末試料 ThRu₂Si₂ を提供していただき、誠に有難うございます。

島根大学の本山 岳 先生、²⁹Si濃縮 URu₂Si₂ を提供していただき、誠に有難うございます。

JASRIの河村 直己 先生と水牧 仁一朗 先生、圧力下 X線吸収分光測定での測定や解析の指導して頂きましたことを感謝申し上げます。

広島大学の石松 直樹 先生、圧力下 X線吸収分光測定での圧力印加にご協力頂き、感謝申し上げます。

大阪大学の加賀山 子 先生と清水 克哉 先生、高圧力下電気抵抗率の測定を指導していただき、誠に有難うございます。

茨城大学の伊賀 文俊 先生、純良な単結晶 SmB₆ 試料を提供していただき、誠に有難うございます。

高知大学の北川 健太郎 先生、圧力下 NMR 測定での圧力印加の指導をしていただき、誠に有難うございます。

ウクライナ国立学士院の N. Shitsevalova 氏、純良な SmB₆ 試料を提供していただき、誠に有難うございます。