

| | |
|----------|---|
| 氏名 | 西山 功兵 |
| 学位の種類 | 博士 (理学) |
| 学位記番号 | 博理第 8 2 号 |
| 学位記授与年月日 | 平成 2 6 年 3 月 2 0 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当 (課程博士) |
| 論文題目 | 「高圧下における中間価数物質 SmB_6 の電子状態に関する 微視的研究」 |
| 論文審査委員 | (主査) 准教授 水戸 毅 (副査) 教授 住山 昭彦 (副査) 教授 赤浜 裕一 (副査) 教授 小林 寿夫 (副査) 教授 播磨 尚朝 (神戸大学大学院理学研究科) |

1. 論文内容の要旨

サマリウム系化合物 SmB_6 は、最も古くから知られているランタノイド系価数揺動物質の一つであり、比較的小さな半導体ギャップ (~ 50 K) を持つ近藤半導体としても良く研究されてきた。また、 SmB_6 は臨界圧力 ($6 \sim 10$ GPa) の印加によって絶縁体-金属転移を起こすことが知られていたが、臨界圧力以上では磁気秩序状態を基底に持つことが近年の研究によって報告された。このためこの物質は、伝導電子と $4f$ 電子との交換相互作用 ($c-f$ 交換相互作用) に起因して現れる多彩な物性を系統的に調べることのできる物質として注目されるが、これまでは高い臨界圧力が障害となり、臨界圧力近傍の比熱や磁化率といった基礎物性すら報告されていない状況にある。

そこで申請者は、微視的な電子状態に関する情報が得られ、さらに先述の基礎物性測定の一部を補填する研究として、高圧下における核磁気共鳴 (NMR) 測定を行った。本研究では、これまでに報告例の少ない 5 GPa を超える圧力下での NMR 測定が必要であることから、最近開発された改良型のブリッジマンアンビル型圧力装置を用い、臨界圧力直下の 6 GPa までの ^{11}B -NMR 測定に成功した。また、約 10 GPa までの X 線回折実験を行い、格子定数の圧力依存性を精度良く見積もった。

測定によって得られた ^{11}B -NMR スペクトルから、6 GPa、2 K までの高圧低温領域で構造相転移や磁気秩序は生じていないことが分かった。NMR スペクトルの共鳴周波数の温度と圧力依存性からは、圧力下の磁化率に関する情報が得られ、Sm の +2 価成分が加圧によって減少し、+3 価に近づくことが明らかになった。次に、核スピン-格子緩和率の温度と圧力依存性を、バンド構造のモデル ($c-f$ 交換相互作用の結果生じる準粒子バンドと伝導電子だけに

よる広いバンドに半導体ギャップ構造を加えたもの)を仮定して解析した。その結果、加圧によって準粒子バンド幅が大きく減少するのに対して、半導体ギャップは徐々に増大していることが分かった。これらの結果は、フェルミ準位近傍の状態密度が少なくとも臨界圧力直下において増大していることを示している。

加えて、申請者は、電気的な相互作用である核四重極相互作用を介して、Sm 価数の圧力依存性を見積もった。核四重極共鳴周波数は、観測核周囲の局所的電荷分布の変化に敏感であり、それを過去に報告されている常圧下 Sm 価数の温度依存性や格子定数の圧力・温度変化と比較することによって、6 GPa、2 K における Sm 価数が常圧に比べて約 10%増大することを示した。また、申請者は、その解析に必要な格子定数の圧力依存性を、放射光施設 SPring-8 (ビームライン BL10XU) にて精度良く測定した。

以上の結果をまとめると、本研究から SmB₆ におけるギャップ構造と *c-f* 交換相互作用の圧力変化に関する情報が得られた。圧力の増大と共に 4*f* 電子は局在化し、臨界圧力直下ではフェルミ準位近傍の状態密度が増大することが明らかになった。半導体ギャップを有する SmB₆ の低温物性の圧力依存性は、*c-f* 交換相互作用の圧力変化を考慮することによって理解できることを示した。

2. 論文審査結果

本研究は、1960 年代から精力的に研究されてきた SmB₆ について、半導体ギャップの構造や *c-f* 交換相互作用の圧力依存性といった観点から、初めて微視的な実験情報を与えたものであると位置づけられる。状態密度や磁化率に関する情報は、これまでには得られていない高圧下での比熱や磁化率測定を補填するものである。また、半導体ギャップ構造や *c-f* 交換相互作用の詳細に関する圧力依存性、さらには間接的ではあるが Sm 価数の圧力依存性についても知見が得られたことは、NMR 測定の利点を十分に生かすことができた成果である。これらの基礎科学的な知識は、研究対象物質である SmB₆ のみならず、近藤半導体と呼ばれる物質群や Sm 系中間価数物質の理解を深めるものと評価される。加えて、申請者は本研究を遂行するにあたり、これまでに僅かにしか報告例のない 5 GPa を超える超高压下での NMR 実験を成功させ、成果に結び付けた。このことは、固体物理学研究の実験研究領域を拡大するものであり、技術面からも科学技術の発展に寄与したと言える。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成 26 年 1 月 30 日、論文内容およびこれに関連する事項について試問を行った結果、合格と判定した。