

Yb₄As₃ の電子構造

極低温科学センター 白川 真
 極低温科学センター 落合 明
 極低温科学センター 青木晴善

1. はじめに

Yb₄As₃はその特異な磁性により、注目されてきた物質である。この物質の特徴は2価と3価のYbイオンが約3:1の比で混在することで、室温以上では価数揺動状態にあるが、それ以下では2価と3価のYbイオンが周期的に配列した電荷秩序状態をとる。このとき、結晶構造も立方晶から三方晶へと変化する。立方晶でのYbイオンの占めるサイトは<111>或はそれと等価な軸上にあるが、電荷秩序の出現に伴ないこの中の一つの方向が選択され、そこに3価のYbイオンが配置される。三方晶への転移は、イオン半径の小さなYb³⁺イオンが1次元状に並んだことによりその方向に縮んだためと考えられ、三方晶ではこの方向のみが3回対称となる[1]。以下、この3回対称軸上のYbサイトをAサイトと呼び、他のYbサイトをBサイトと呼ぶことにする。

現在では、Yb₄As₃の低温での磁性に関連する異常な振舞い（キャリアがほとんどないにも拘わらず200mJ/molK²もの大きな電子比熱係数をもつ。10K近傍で帯磁率の温度変化に肩構造が見られる。）は、一次元状に並んだYb³⁺イオンが反強磁性一次元磁性体として振舞うためとされており、その証拠となる実験結果が報告されている[2]。しかしながら、伝導現象については、その基盤となる電子構造を含めて十分理解されているとはいえない。最近、SdH（シュブニコフ-ドハース）効果の観測に成功し、伝導を担う小さなフェルミ面（ホール面と考えられている）が見出されたが、その生成原因については良く判っていない[3,4]。この原因として、通常の半金属のように価電子帯（pバンド）と伝導電子帯（dバンド）が重なってい

るがdバンドの伝導はなんらかの理由で観測されない場合と、dバンドの代わりに4fレベルが関与している場合の二つが考えられる。前者は、Yb²⁺イオンとYb³⁺イオンの比が正確に3:1の場合に対応し、キャリアと4f電子はほとんど相関を持たず磁性と伝導は乖離することとなる。後者は3:1よりYb²⁺イオンが増加した場合（Aサイトの一部がYb²⁺イオンとなる）に対応し、磁性と伝導の間には何らかの相関が期待される。これまでの実験結果は、磁性と伝導の乖離を示唆するものであったが[5,6]、我々はYb₄As₃のAsサイトをSe或はSbで置換した系を作成し、その物性を精密に測定する事により磁性と伝導の相関を見出した。本稿ではこれらの結果の中からSe置換系について報告する。

2. Se置換系の物性

図-1にSe置換系の格子定数のSe濃度依存性を示す。当初、Se²⁺イオンのイオン半径はAs³⁺イオンのイオン半径より小さいため、Se濃度の増加に伴ない格子定数は減少していく事を予想していたが、

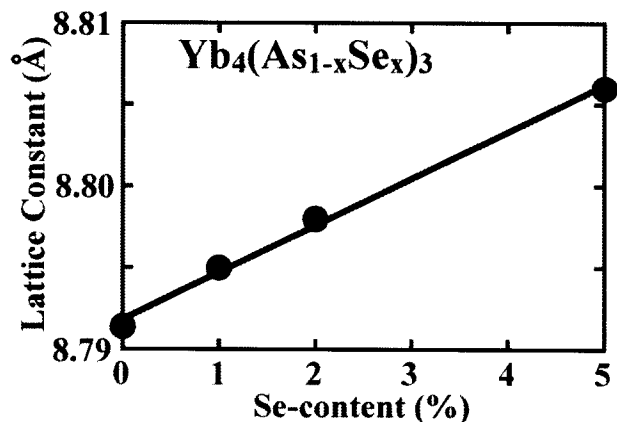


図-1 Yb₄(As_{1-x}Se_x)₃の格子定数

まったく逆の結果が得られた。この結果は、Se 置換による電子ドーピングが 4f レベルになされたと考えれば理解できる。つまり、電子ドーピングにより Yb²⁺ イオンが増加したことが考えられる。このことは、次の帯磁率の Se 濃度依存性を見るとより明白になる。

図-2 に示したのは Yb₄(As_{1-x}Se_x)₃ の帯磁率の温度変化である。全体的な振舞いは Se 置換系のどれも似通っているが、明らかに Se 濃度増加に伴ない変化する傾向が見られる。まず、帯磁率が不連続な変化を示す温度（電荷秩序転移温度）は、Se 濃度の増加に伴ない減少していく。また、10K 以下の立ち上がりは Se 濃度の増加に伴ない大きくなっていく。さらに、帯磁率の値自身も、低温を除いて Se 濃度の増加に伴ない減少していく。Yb²⁺ イオンは 4f 軌道がすべて完全に占有されて非磁性であるため、帯磁率の値の減少は磁性を持つ Yb³⁺ イオンの減少を意味する。実際、置換のない Yb₄As₃ を基準にして帯磁率の値の変化率を調べると、Se 置換によりドーピングされた電子数に対応していた。さらに、逆帯磁率の傾きから求めたキュリー一定数の変化率も同様に Se 置換によりドーピングされた電子数に対応していた。

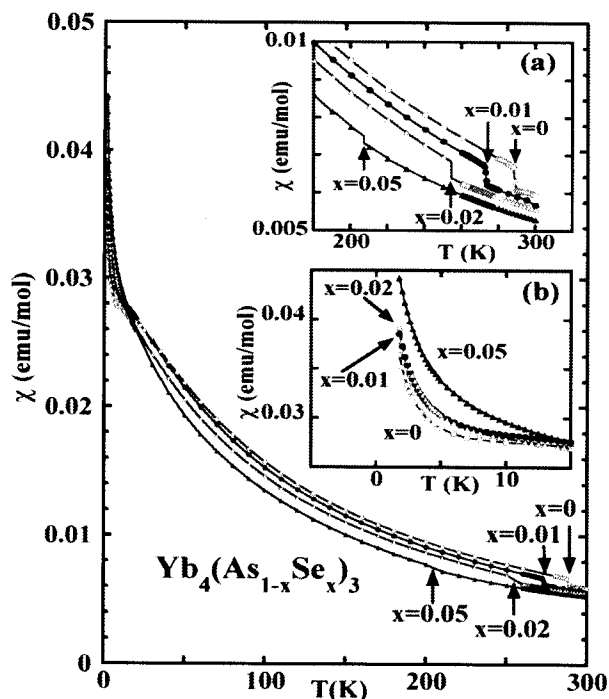


図-2 Yb₄(As_{1-x}Se_x)₃ の帯磁率の温度変化

これらの結果は、Yb₄As₃ に電子をドーピングすると d バンドでなく 4f レベルに入る事を示している。つまり、Yb₄As₃ で p バンドと補償関係にあるのは 4f レベルであると想像される。

さて、Se 置換でドーピングされた電子は A サイトの 4f レベルに入る。何故なら、B サイトは 4f レベルが全て詰まった Yb²⁺ イオンで占められているからである。A サイトが部分的に Yb²⁺ イオンで占められると、Yb³⁺ イオンの磁気的一次元鎖はその Yb²⁺ イオンによって有限な長さに切断される。このとき、一次元鎖の両端に位置する Yb³⁺ イオンは一次元鎖上のそれとは異なり、孤立した磁性イオンとして振舞う事が予想される。10K 以下の帯磁率の立ち上がりが Se 濃度の増加と共に大きくなるのは、この孤立した Yb³⁺ イオンが増加したためと考えられる。一方、低温でも一次元鎖の一部が Yb²⁺ イオンで占有されている事は、この系の電荷秩序は少々“汚い”ことを意味する。電荷秩序の発現機構は判っていないが、汚い電荷秩序は完全な電荷秩序に較べて、エネルギー利得が減少するはずであり、それが電荷秩序転移温度の降下に繋がっているものと推定される。

図-3 に Yb₄(As_{1-x}Se_x)₃ の比熱 (C) 測定から求めた CT vs T² プロットを示す。Se 濃度の増加に伴ない CT は全体的に小さくなっている。また、Se が添加されると、低温で CT の立ち上がりが生じ、それは Se 濃度と共に大きくなっている。初めに述べたように、大きな CT は一次元反強磁性体の励起によるものであるから、これが全体的に小さくなっている原因としては、磁性イオン (Yb³⁺ イオン) の一部が Se 置換による電子ドーピングにより非磁性 Yb²⁺ イオンに変わったためと理解できる。一方、帯磁率の説明で述べたように、Se 置換は磁気的一次元鎖を切断し、その端に孤立した磁性イオンを生成する。十分低温になれば、孤立した磁性イオン間の相互作用により秩序状態に移行するであろう。ただし、この孤立した磁性イオンはランダムに配列しているから、秩序状態はそれを反映したものとなることが予想される。これに関連して、置換のない Yb₄As₃ では、比熱で約 150mK に肩構

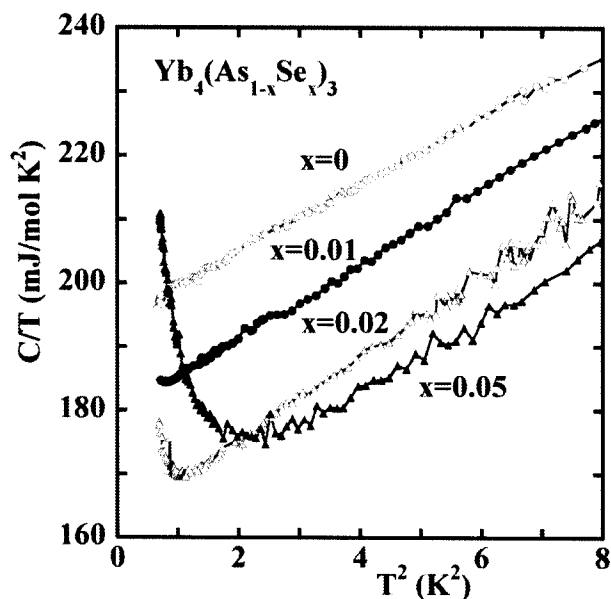


図3 $\text{Yb}_4(\text{As}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ の C/T の T^2 依存性

造（核比熱の寄与を差し引けばカスプ構造）、AC 帯磁率にも 120mK でカスプが見出されている [7,8]。しかも、帯磁率のカスプは明瞭な周波数依存性を持ち、この系のスピングラス秩序を強く示唆している。 Yb_4As_3 で p バンドと $4f$ レベルが補償関係にあれば、観測されたホールの数だけ一次元鎖上の Yb^{3+} イオンが Yb^{2+} イオンに変わっているはずである。この状況は、Se 置換系の話と数の大小を除けばまったく同じであり、観測されたスピングラス秩序は、切断された一次元鎖の端の Yb^{3+} イオンの寄与と考える事が出来る。逆に、Se 置換系での C/T の立ち上がりは、一次元鎖の端の Yb^{3+} イオンの数が増えたためより顕著となったスピングラス秩序の裾野を捉えたものと考えられる。

次に、 $\text{Yb}_4(\text{As}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ の伝導を紹介する。図4 及び5 それぞれに $\text{Yb}_4(\text{As}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ の電気抵抗率、ホール係数の温度変化を示す。両者が不連続に変化する温度は電荷秩序に対応しており、帯磁率と同様に Se 濃度に伴ない降下する。電気抵抗率の値は $x=0.05$ を除いて Se 濃度の増加に伴ない減少していく。 $x=0.05$ の電気抵抗率だけ大きい理由としては、測定上の誤差と、大量の置換による散乱の増加が考えられる。一方、ホール係数は Se 濃度の増加に伴ない減少している。符号はどの試料も全温

度領域で正であり、ホールによる伝導を強く示唆している。

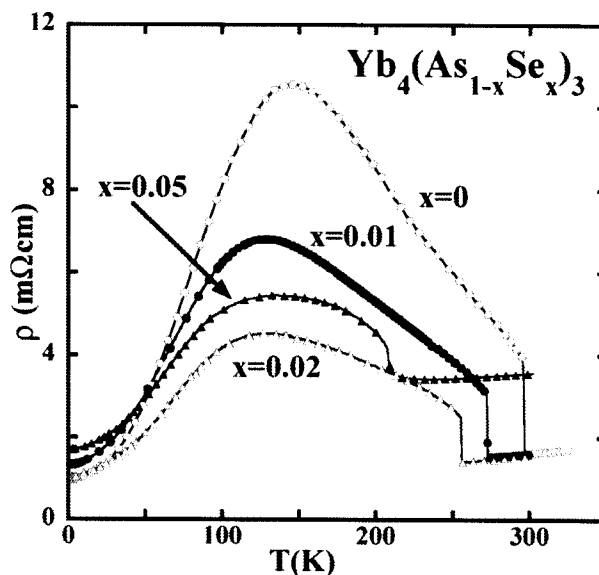


図4 $\text{Yb}_4(\text{As}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ の電気抵抗率の温度変化

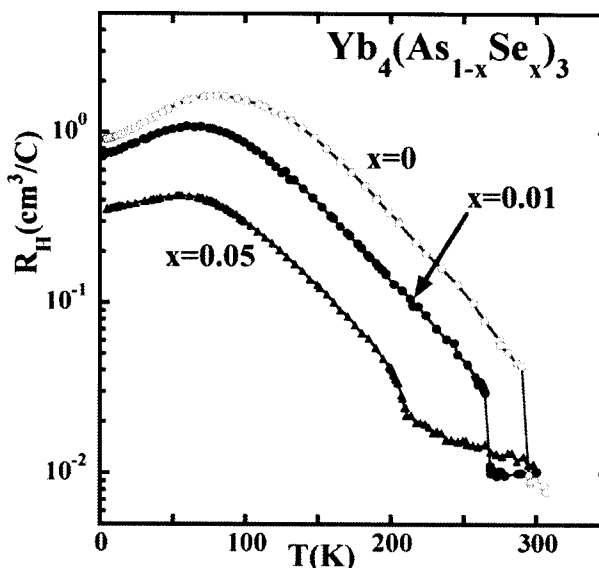


図5 $\text{Yb}_4(\text{As}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ のホール係数の温度変化

我々は、 $\text{Yb}_4(\text{As}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_3$ の磁気抵抗測定を行い、そこに僅かであるが磁場により振動する成分を見出した。図6 に得られた振動成分を磁場の逆数の関数として示す。振動強度が磁場、温度の両者に依存しているため、これは SdH 振動と考えられるが、図6 に矢印で示した振動の山と谷の位置は必ずしも磁場の逆数に対して周期的でない。価数の異なる Se 置換による大きな散乱のため振動強度が小さくなり、振動の山や谷の同定にはかなりの

不確定性があるが、このような振動が観測された原因として、この系のキャリア数が少ないため印加された磁場により量子極限に非常に近づいた事が考えられる。類似の現象は置換のない Yb_4As_3 でも観測されており、周期的な SdH 振動に加えて、系が量子極限に近づいていくとスピン分裂による付加的な振動が観測されている。つまり、 $\text{Yb}_4(\text{As}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_3$ も置換のない系と同程度にキャリア数が少ない事が考えられ、それはこの系のホール係数の大きさが置換のない系のそれと似通った値をとることと矛盾しない。また、これらの結果は Yb_4As_3 で p バンドのホールと d バンドの電子が補償しあっているという通常の半金属描象を否定する事になる。何故なら、1%の Se 置換は置換のない Yb_4As_3 のホール数の約 300 倍の電子をドーピングすることになり、 p バンド上のホールをすべて消し去り、 d バンド上に伝導電子を生成するはずだからである。結局、伝導現象も p バンドと $4f$ レベルとが補償関係にある事を示している。なお、 $x=0.05$ のときホール係数が小さくなるのは奇妙であるが、ホール係数の変化をキャリア数に換算すると、それはドーピングされた電子数に比して約 1 桁小さな変化であり、Se 置換により若干電子構造が変化したためと考えられる。

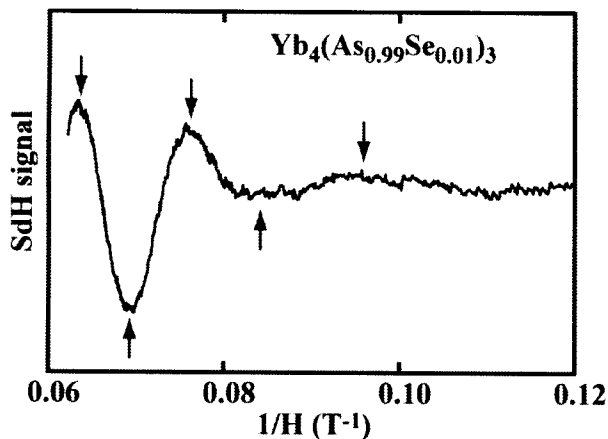


図-6 $\text{Yb}_4(\text{As}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_3$ の SdH 振動

3. まとめ

Yb_4As_3 の As サイトを Se で置換した系を作成した。測定された磁性、伝導等の結果は、Se 置換によりドーピングされた電子が伝導電子帯 (d バンド) でなく $4f$ レベルに入る事を示している。このことは、 Yb_4As_3 のホール数は磁気的次元鎖上の Yb^{3+} イオンが部分的に Yb^{2+} イオンに変わっている数に対応していることを示している。それ故、 Yb_4As_3 はバンドとレベルが電子の授受を行っている極めて特殊な系と考えられる。

謝辞

今回紹介した研究の遂行にあたっては、菊池将史氏及び鈴木三千郎氏の技術的支援を受けました。ここに深く感謝致します。

参考文献

- [1] A. Ochiai, T. Suzuki and T. Kasuya: J. Phys. Soc. Jpn. **59**(1990)4129.
- [2] M. Kohgi, K. Iwasa, J.-M. Mignot, A. Ochiai and T. Suzuki: Phy. Rev. B **56**(1997)R11 388.
- [3] H. Aoki: Dr. Thesis, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai, 2000 [in Japanese].
- [4] P. Gegenwart, H. Aoki, T. Cichorek, J. Custers, N. Harrison, M. Jaime, M. Lang, A. Ochiai and F. Steglich: Physica B **312-313**(2002)315.
- [5] H. Aoki, A. Ochiai, T. Suzuki, R. Helfrich and F. Steglich: Physica B **230-232**(1997)698.
- [6] A. Ochiai, H. Aoki, T. Suzuki, R. Helfrich and F. Steglich: Physica B **230-232**(1997)708.
- [7] R. Helfrich, M. Koppen, M. Lang, F. Steiglich and A. Ochiai: J. Magn. Magn. Mater. **177-181**(1998)309.
- [8] P. Gegenwart, T. Cichorek, J. Custers, M. Lang, H. Aoki, A. Ochiai and F. Steglich: J. Magn. Magn. Mater. **226**(2001)630.