

DAFS 測定による Yb₅Ge₄ の Yb 価数の決定 Yb valence state of Yb₅Ge₄ studied by Diffraction Anomalous Fine Structure (DAFS)

道村真司^{1,2,*}, 町田阿弓², 切金大介², 小坂昌史², 片野進²,
稲見俊哉³, 山崎裕一⁴, 中尾裕則⁴

¹ 埼玉大学 研究機構, 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255

² 埼玉大学 大学院理工学研究科, 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255

³ 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門, 〒679-5148 佐用郡佐用町光都 1-1-1

⁴ 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

S. Michimura^{1,2,*}, A. Machida², T. Kirigane², M. Kosaka², S. Katano²
T. Inami³, Y. Yamasaki⁴, H. Nakao⁴

¹ Saitama University, R.&D.Bureau, 255 Shimo-Okubo, Sakura-ku, Saitama, 338-8570, Japan

² Saitama University, 255 Shimo-Okubo, Sakura-ku, Saitama, 338-8570, Japan

³ Japan Atomic Energy Agency, 1-1-1 Koto, Sayo-tyo, Sayo-gun, 679-5148, Japan

⁴ Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

希土類金属間化合物やアクチノイド金属間化合物では、それぞれ4f, 5f電子が磁気的性質を決める主役となる。ほとんどの化合物は低温で常磁性状態から磁気秩序へ磁気転移する。しかし、磁気秩序せず、「重い電子状態」と呼ばれる伝導電子の有効質量の大きい状態となる物質も多く存在する。

磁気秩序の起源は、4f, 5f電子のスピンの伝導電子のスピンを媒介としたRuderman-Kittel-槽谷-芳田(RKKY)相互作用と呼ばれる超交換相互作用によって整列(磁気秩序)することにある。しかし、f電子と伝導電子(c電子)の相互作用はRKKY相互作用だけでなく、それぞれの電子状態の混成(c-f混成)を引き起こし、「重い電子状態」の起源となる。「重い電子状態」では、c-f混成によりf電子のスピンの伝導電子のスピンの遮蔽され、スピンは見かけ上消失する。このような働きを近藤効果と呼び、近藤効果により磁気秩序を示さない。また、c-f混成により伝導電子のスピンの局在性を得ることにより、伝導電子の有効質量が増大するのである。さらに、c-f混成は状態密度の分裂を生じることも明らかになっている。この分裂の間にフェルミ準位が存在すると、半導体的な電気伝導を示す。状態密度の分裂は混成効果が強くなる低温になるにつれて発達するため、通常の半導体と区別し近藤半導体あるいは近藤絶縁体と呼ばれる。

今回、我々が興味をもったYb₅Ge₄は、この近藤半導体と似た電気抵抗を示す[1]。しかしながら、簡易なバンド計算ではフェルミエネルギー近傍にYbの状態密度が少なく、強いc-f混成が期待できないため、現段階で近藤半導体物質とは断定できない[2]。

Yb₅Ge₄はX線吸収分光により、室温ではYb³⁺:Yb²⁺=2:3と見積もられ、さらにYbイオンが3種類の結晶学的サイトを占めるYb₅Ge₄(斜方晶[Pnma], 図1)ため、そのYb価数状態は複雑であり、詳細はわかっていない[3]。詳細なバンド計算や磁性の理解のためには、この複雑なYb価数状態のミクロスコピックな情報が不可欠である。今回、それぞれのYbサイトの価数状態(混合価数なのか中間価数なのか)や価数の温度依存性などの情報を得るため、PF-BL4C(KEK)においてDAFS(Diffraction Anomalous Fine Structure)スペクトルを測定した。

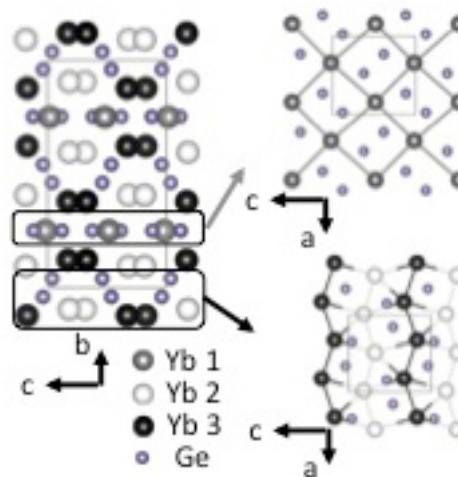


図1. Yb₅Ge₄の結晶構造

2 実験

DAFS 測定は PF-BL4C(KEK)で実施し、吸収端には Yb L_3 吸収端(8.94 keV)近傍を利用した。試料は我々が育成した単結晶試料を用い、(2 13 2)や(0 12 0), (2 9 0)反射の Bragg 反射で測定した。さらに、価数状態の温度依存性を調べるため、 ^4He 循環型冷凍機を用いた。

3 結果および考察

図2に(2 13 2)反射におけるDAFSスペクトルを示す。スペクトルには吸収補正を施している。 L_3 吸収端近傍に明瞭なピーク構造が観測でき、Ybの価数状態が周期的であることが判る。さらに、Ybの価数状態をサイト毎に(Site1, 2, 3)=(Yb $^{2+}$, Yb $^{2+}$, Yb $^{3+}$)及び(Yb $^{2+}$, Yb $^{3+}$, Yb $^{2+}$)と仮定し計算したスペクトルも図2に示している。Ybの原子散乱因子の異常分散項は公表されている数値を利用した[4]。(Yb $^{2+}$, Yb $^{2+}$, Yb $^{3+}$)のスペクトルは実験結果の特徴をよく再現している。また、(Yb $^{2+}$, Yb $^{2+}$, Yb $^{3+}$)のスペクトルは他のBragg反射でも同様に実験結果を再現しており、Yb $^{3+}$ とYb $^{2+}$ が特定サイトを選択して占有し、b面内(ac面内)で低次元的なジグザグ配列(図1右下参照)をとることが明らかになった。

低次元磁性体においても、近藤半導体に類似した抵抗や磁化の温度依存性が現れる[5]。今回の結果より、Yb $_5\text{Ge}_4$ の電気抵抗や磁化の特性が近藤半導体ではなく、低次元性に起因する可能性も現れた。

また、スペクトルは室温から12Kまで変化が無かった。電気抵抗や比熱から見積もられた近藤効果の特性温度は3~10Kであるが、特性温度付近まで価数状態に変化は観測できなかった。

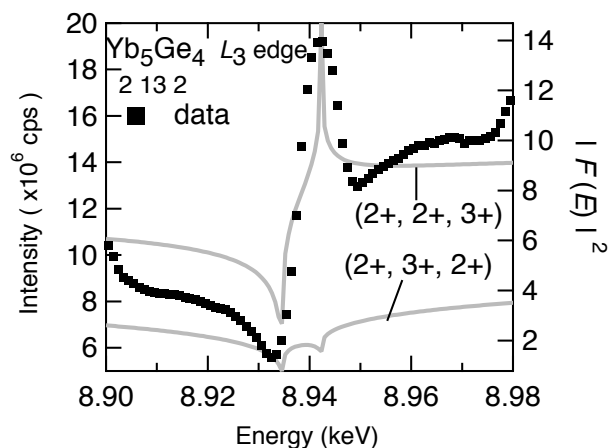


図 2. Yb $_5\text{Ge}_4$ の DAFS スペクトル

4 まとめ

DAFS測定により、Yb $_5\text{Ge}_4$ ではYb $^{3+}$ とYb $^{2+}$ が特定サイトを選択して占有し、Yb $^{3+}$ とYb $^{2+}$ のジグザグチェーンがb面内(ac面内)で低次元的な配列をとることが明らかになった。これによりYb $_5\text{Ge}_4$ の物性の起源が近藤半導体だけでなく低次元性に基づく可能性も考えられる。今回の結果に基づき、詳細なバンド計算や光電子分光実験によるギャップ情報を調べ、半導体的な振る舞いの起源を明らかにして行く。

参考文献

- [1] 町田阿弓.他,日本物理学会 2013 年秋季大会 26pEB-14 他
- [2] Y.Imai, private communication
- [3] Sebastian C.Peter et al., Journal of Alloys and Compounds **516**, 126-133 (2012)
- [4] <http://lipro.msl.titech.ac.jp/scatfac/scatfac.html>
- [5] A Prasad et al., J. Phys. Condens. Matter **21**, 206003 (2009)

成果

- 1 道村真司.他,日本物理学会 2014 年秋季大会 10aBD-12

* smichi@mail.saitama-u.ac.jp