The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	六ホウ化ランタン(LaB_6)のdHvA効果と電子構造
Author(s)	河合, 七雄
Citation	大阪大学低温センターだより. 1980, 29, p. 1-3
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/12797
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

研究ノート

六ホウ化ランタン(LaB_6)のdHvA効果と電子構造

産　研　　河　合　七　雄（吹田 3550）

六ホウ化ランタンの結晶構造は、図1に見られるように、6ケのホウ素原子からなるB_6八面体が三次元に連なってホウ素の骨組織造を形成し、そのホウ素格子の大きい空き間をCa，Sr，Baのアルカリ土類金属イオンあるいは希土類金属イオンが2価あるいは3価の状態で占める。この物質の基本的な特徴は高硬度、高融点の化合物であるにもかかわらず、高い電気伝導を示すということである。つまり、典型的な共有性結晶と金属結晶の性格を合わせ持つ物質である。この固体の凝集力の大部分はホウ素原子間の共有結合によるとみなされ、また、ホウ素原子の価電子数は$2s^2 2p^1$の3個であるにもかかわらず、5本の共有結合を形成するために"電子不足固体"と呼ばれ、化学結合の興味の対象となった。このような結合の内容と性質の原因を明らかにするために、Longuet-Higginsは、ホウ素原子と中心金属イオン間には波動関数の重なりはなく、ホウ素原子間に$2s\,2p$軌道の重なりによる共有結合が存在するとして、tight-binding近似を用いて電子構造を計算した。この結果に基づいて、中心金属イオンが2価の場合には半導体となり、3価の状態では金属的性質を示す実験事実を定性的に説明した。

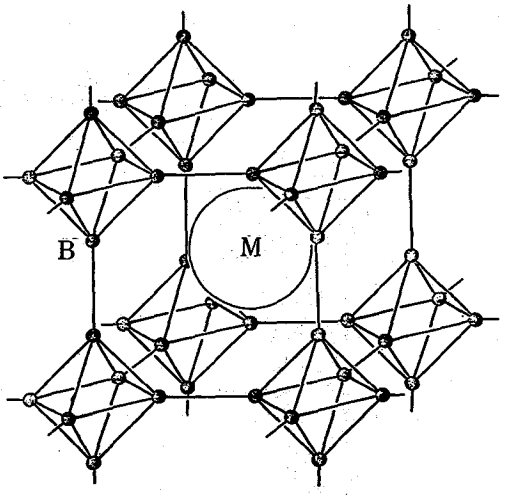

図1.　LaB_6の結晶構造

最近になり、希土類金属六ホウ化物における一連の希土類イオンの$4f$状態とフェルミ準位の相対的な位置関係による電磁気的性質の変化が注目され、また、(La，Ce)B_6において20Kに抵抗極小をもつKondo効果が見出された。実用的立場からも、LaB_6は超LSI作製のサブミクロン加工のための高輝度電子源として注目を集めるようになった。このような背景から、LaB_6の結合状態をさらに詳しく検討するために光電子分光、^{11}BのNMR，ラマン散乱等の実験を行い、さらに、dHvA効果から電子構造を決めた。

dHvA効果は、磁場による伝導電子の量子化によって、伝導電子の反磁性帯磁率が磁場の逆数に対して周期的に振動する現象である。この時、dHvA振動数（F_i）は磁場方向に垂直なフェルミ面断面積の極値（$S_i(\theta)$）と

$$F_i = (\hbar c / 2\pi e) S_i(\theta)$$

の関係があるために、異なった磁場方向に対するdHvA振動数を実験的に決めると、異なった方向から見たフェルミ面断面積が得られ、三次元的なフェルミ面の形状、大きさを決定することができる。dHvA効果を観測することができる磁場の強さと電子の易動度の積は$\mu H > 1$である。この実験に用いた最大磁場強度は60 kGであるので、易動度が$\mu > 1700\ \mathrm{cm^2/V \cdot s}$であることが必要とされる。このためには、高純度$LaB_6$単結晶を必要とし、単結晶をゾーン精製することによって初めて測定が可能となった。測定には、磁場方向を（010）および（$1\bar{1}0$）面内で回転させ、観測したdHvA振動数は10^6～10^8ガウスの範囲であった。

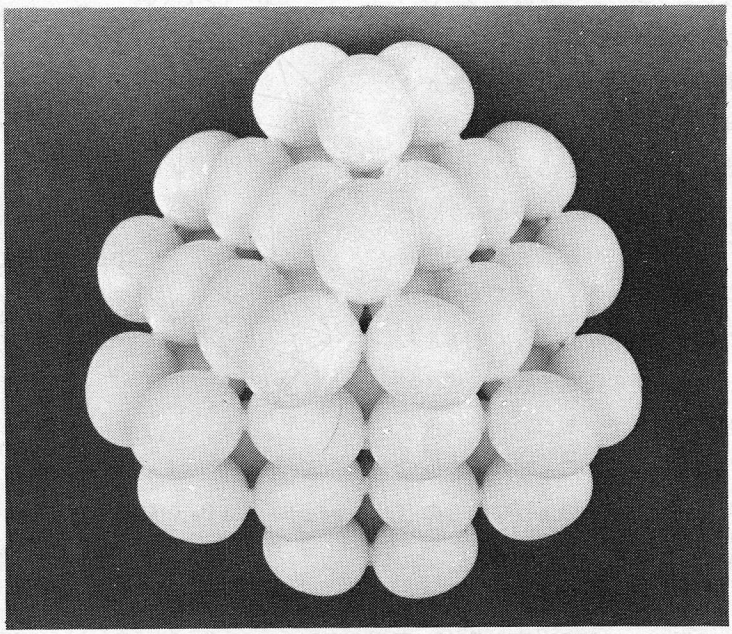

写真1. 六ホウ化ランタン（LaB_6）のフェルミ面の構造

図2に、ブリュアン帯域のΓXMでのフェルミ面の断面を示し、写真1に、その三次元構造を示した。LaB_6のフェルミ面の特徴は、フェルミ面の中心がΓ点ではなくX点に存在することである。これは伝導帯がs状態ではなく、5d状態にあることを強く示唆している。さらに、ΓM線上で［110］方向に多重連結していることである。この多重連結フェルミ面であるとして多くのdHvAデータを説明することができたが、多重連結性についての直接的な証拠は、低温・強磁場下における磁気抵抗の実験からも得られる。そこで、電流方向をI // ［$1\bar{1}0$］およびI // ［010］として横磁気抵抗の磁場依存性を測定し、dHvA効果の測定より予測した多重連結性の存在を確かめた。

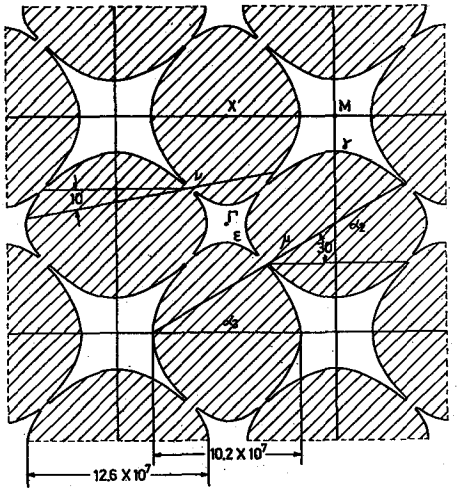

図 2. フェルミ面のΓXM面上の断面

以上のようにして実験的に決定したフェルミ面の構造に基づいて、Hasegawa等はLaB_6 の電子状態をAPW法を用いてself-consistentに計算した。この結果、価電子帯は$B2s2p$ が主体で、これに僅かに$La5d$が混在していることが明らかになった。つまり、固体の凝集力の殆んどがホウ素格子内の共有結合によるものであり、La^{3+}とホウ素格子間の主な相互作用は静電的であると考えられる。伝導帯は$B2s2p$と$La5d$との混在状態にあるために、伝導帯の巾は広くなり、その電気抵抗は小さくなる。しかし、計算で求めたフェルミ面のネックの直径は実験結果に比べると大き過ぎる。この点を改善するために、Hasegawa等はAPW法による計算を進展させ、f状態を考慮に入れると計算したネック径が実験結果と一致することが見出された。従って、希土類の原子番号がLa, Ce…と大きくなるに従って、f状態は深くなり、希土類六ホウ化物の物性を支配する大きい要因となろう。

フェルミ面の含む体積から伝導電子の濃度を正確に求めることができる。LaB_6 の伝導電子濃度を求めると$1.39\times10^{22}\,cm^{-3}$ となり単位格子当たり1個の伝導電子が存在することが明らかになった。dHvA振動の振動振幅（磁場一定）の温度依存性と電子の有効質量の間には

$$A_i \propto T\left[\sinh\left(2\pi^2 c k_B m_i^* T/e\hbar H\right)\right]^{-1}$$

の関係があるために、これより有効質量を実験的に決定することができる。この方法で求めた有効質量はさまざまな方向で$0.64\sim0.67\,m_0$の範囲にあって異方性は小さい。一方、Hasegawa 等のバンド計算に基づいて計算したバンド質量は$0.5\,m_0$であるので、電子ーフォノンのenhancement factor λは0.3となる。このλの値を用いると、LaB_6 の超伝導転移温度 T_C は1K以下になると予想され、事実、実測値は $T_C = 0.2\sim0.45$ Kの範囲の値である。

最近になって、ホウ化物、炭化物などの高融点非酸化物の電子構造の研究が進められるようになり、今後も、良質の単結晶の作製と相まって低温における磁性と輸送現象の研究が盛んになるものと思われる。