

氏名	辻 井 直 人
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2068 号
学位授与の日付	平 成 11 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	YbCu ₅ を中心とした Yb 化合物の合成と物性 Synthesis and physical properties of YbCu ₅ and related compounds (主査)
論文調査委員	教 授 小 菅 皓 二 教 授 新 庄 輝 也 教 授 西 嶋 光 昭

論 文 内 容 の 要 旨

CeからYbまでのランタノイド元素は4f電子を持つが、通常各原子サイトに局在した磁気モーメントとして振る舞うことが知られている。この場合4f電子間の磁気相互作用は伝導電子を介したRKKY相互作用であり、低温で磁気秩序をもたらす。しかしCe, Sm, Ybなどを含むいくつかの化合物では、室温以上で局在磁気モーメントが存在するにもかかわらず低温まで磁気秩序をとらず、低温で自由電子の数100倍から1000倍にも達する電子比熱が見い出された。これは「近藤効果」と呼ばれる相互作用の結果、低温では局在磁気モーメントが伝導電子によって遮蔽され4f電子が伝導電子バンドを介して結晶中を遍歴するためであることが示された。しかもこのような状態は電子間の相互作用が極めて強いこと電子の有効質量が著しく増大されており、ランダウの提案した「フェルミ液体状態」にあると考えられている。特に有効質量が大きい物質系は「重い電子系」と呼ばれ、膨大な量の研究が行われてきた。

1986年、YbCu₄Inにおける特異な価数転移が見い出され、それ以降さまざまなYb化合物が見い出された。特にYbCu₄M (M=In, Ag, Au, Pdなど)で表される化合物は豊富な物性により注目を集めた。これらは立方晶AuBe₅型構造をとり、全て同じYbCu₅という組成の物質の置換系とみなせるが、示す物性は極めて多岐にわたっている。例えばM=Inの場合、高温ではYbが3価(4f⁹)の局在磁気モーメントを持つが、約40Kで磁化率は急激に減少し、より低温では増大されたパウル常磁性を示す。これはYb価数の変化を伴った一次相転移であることがわかっている。またM=Agは高濃度近藤系に特徴的な振る舞いを示す。一方、M=Au, Pdでは低温で磁気秩序を示すことが報告されている。

一連のYbCu₄M化合物は全てYbCu₅から出発した置換系とみなせるため、同じ立方晶AuBe₅型構造のYbCu₅を得ることができれば、一連のYbCu₄Mの示す多様な物性の起源を知ることができるのではないかと考えられる。相図によると立方晶YbCu₅という化合物は常圧では存在しないと報告されていた。しかしRECu₅ (RE=Rare Earth)の構造からの類推および申請者の行った固溶系YbCu_{5-x}Ag_xの実験結果から、高圧合成により立方晶YbCu₅が得られると考えられた。実際に高圧合成を行った結果、1.5GPa, 750°Cの条件で立方晶YbCu₅の合成に成功した。磁化率測定の結果、立方晶YbCu₅ (以下、Yb

Cu₅)はYbが3価でJ=7/2の局在磁気モーメントを持つが、10Kで極大を示した後減少し、より低温では一定値を示すことがわかった。比熱およびNQR側定から磁気秩序の証拠はなく、磁化率の異常は高濃度近藤系に特徴的な振る舞いであると考えられる。電気抵抗測定の結果、6K以下の低温で抵抗がT²に比例して変化することがわかった。このT²則はフェルミ液体状態の特徴であり、6K以下で4f電子が有効質量の増大した遍歴電子となっていることが示唆される。さらに比熱測定の結果、低温の電子比熱係数が550mJ/molK²に達することがわかった。これはYbCu₅が低温で非常に重い電子状態を形成していることを示している。これほどの重い電子状態はCeやU化合物でいくつか報告されているが、Yb化合物では例がない。そのためYbCu₅の物性をCe, U化合物のそれと比較することも意義深い。このような観点からYbCu₅の強磁場磁化および磁歪測定を行った。その結果、YbCu₅は強磁場によってメタ磁性的振る舞いを示すことが分かった。

低温で磁気秩序がないこと、および4f電子状態の温度変化を微視的に調べるという目的でCu核四重極共鳴 (NQR) 測定を行った。零磁場におけるスピンエコースペクトルは⁶³Cuおよび⁶⁵CuのNQR信号のみによって説明できた。また線幅もほとんど温度変化しないことがわかった。このことはYbCu₅が静的な内部磁場を持たないことを意味しており、少なくとも1.6Kまで磁気秩序をとらないと結論される。緩和時間 (T₁) 測定の結果、6 K以下でKorringa的振る舞い (1/T₁=const.) が観測された。これから6 K以下でフェルミ液体状態にあることが明らかとなった。しかも緩和時間の温度変化は近藤系の枠組みで説明されることがわかった。

一方、固溶系YbCu_{5-x}Ag_x (0 ≤ x ≤ 1.0) も高濃度近藤系であり、低温でフェルミ液体的振る舞いを示すことがわかった。またxが減少するにつれて電子比熱係数などの物理量が単調に増大することがわかった。ここで0Kでの磁化率 χ (0)、電気抵抗のT²の係数A、電子比熱係数γの組成変化は、フェルミ液体論の予想: χ (0)/γ = 一定、A/γ² = 一定の関係を満たしていることがわかった。しかもこれらの物理量の組成変化は、格子体積変化を考慮した圧力効果によって定量的に説明されることがわかった。このことからYbCu₅とYbCu₄Agは非常に似た電子状態にあるといえる。

固溶系YbCu_{5-x}In_xでは置換によって価数転移は急速にブロードになり、x=0.6付近で転移は見られなくなることが報告されている。これは価数転移が、Yb-4f軌道とIn-5p軌道の混成に密接に関係していることを示唆する。また磁気秩序をとるYbCu₄Auに関しては、格子定数がYbCu₅とYbCu₄Agの間であるため、圧力効果では説明できない。磁気秩序の原因として、結晶場分裂による近藤温度の低下が重要であると考えられる。

論文審査の結果の要旨

4f, 5f電子に基づく様々な磁性は高温超伝導と並んで固体物性の重要課題であり、今後も様々な実験的、理論的研究を行っていかねばならない分野である。特に申請者が注目したYbCu₄M系化合物群は全て同じ構造であるにも関わらず価数転移、高濃度近藤効果、磁気秩序など、今問題となっている4f電子系の異常物性が豊富に現れており、極めて興味深い研究対象であるといえる。しかもYb化合物はYbの高い蒸気圧のため試料合成が困難であり、Ce, U化合物の研究に対して立ち後れている。そのためYb化合物の良質試料合成や新物質探索は化学的にも重要な課題である。

申請者は一連のYbCu₄M化合物の物性の起源を理解するうえで、もし立方晶YbCu₅が存在し、その電子状態が明らかになれば重要な知見が得られるであろうという観点より研究を進めた。また他の化合物や固溶系YbCu_{5-x}Ag_xを合成した結果からの類推により、高圧合成によって立方晶YbCu₅の合成が可能であろうと考えた。実際に申請者らはこのような考察に基づき高圧実験を行った結果、YbCu₅の合成に成功した。YbCu₅は一連のYbCu₄M化合物の母体化合物として非常に重要な物質であると考えられるため、これまで多くの研究者がYbCu₅の合成を試みてきたが成功しておらず、申請者らによって初めて成功した。これは単に新物質を発見したというだけでなく、目的物質が合成され得る条件を様々な考察から予測し、成功に至ったという点で評価に値すると考えられる。

申請者はYbCu₅の物性を様々な実験手段を用いて測定し、高濃度近藤系であること、低温でフェルミ液体状態をとることを示した。特に比熱測定の結果、低温の電子比熱係数が550mJ/molK²にも達することを見出した。これは従来報告されているYb化合物として最も重い電子状態に相当する。つまりCeやU化合物に見い出されていた重い電子状態と比較可能なYb化合物が初めて得られたことになる。

申請者は低温でYbCu₅が磁気秩序をとらないことを核四重共鳴法によって明らかにし、低温がフェルミ液体状態にあることを緩和時間測定により明確に示した。最近、低温で磁気秩序をとる系でもみかけ上電子比熱係数が増大することが報告されている。そのため、比熱などの巨視的な測定だけでなく微視的手段によって電子状態を調べることは重い電子状態のキャラクタリゼーションの中で非常に重要である。また核四重共鳴法がf電子系の異常物性を微視的に調べる手段として極めて有効であることが申請者らによって示されたといえる。

また、申請者は固溶系YbCu_{5-x}Ag_xを合成し、その物性を詳細に調べた。その結果、これらも全て低温でフェルミ液体状態をとる高濃度近藤系であることを明らかにした。しかもAg組成変化による物理量の変化は格子体積変化による化学的圧力効果によって定量的に説明されることを明らかにした。これはYbCu₄Agの高濃度近藤状態とYbCu₅の重い電子状態がほぼ同じ電子状態に基づいて理解され得ることを示している。またこの実験事実からYbCu₄Auの磁気秩序やYbCu₄Inの価数

転移が圧力効果によっては説明できないことを明らかにし、結晶場分裂や配位子との化学結合などが重要になっていることを指摘した。これは希土類化合物の多様な基底状態の起源を理解してゆく上で重要な示唆を与えるものと考えられる。

以上、本申請論文において新物質立方晶 YbCu_5 がYb化合物としては類のない重い電子系であることが様々な実験手段により明らかになった。また $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$ はフェルミ液体論や圧力効果のモデルなど様々な理論予想を実証し、重い電子系の良いモデル物質であることが示された。特に強調すべきこととして、Yb化合物はホールが磁性を担っているが、これはCe化合物で電子が磁性を担うことと良い対照をなしており、Yb化合物においてこのような典型的な重い電子化合物が見出されたことは理論的にも重要な意味を持つ。すなわち申請者の研究成果は単に新事実を発見したにとどまらず、多くの波及的研究の土台となって発展してゆくことが期待され、固体物性物理・化学の分野に広く貢献するものと思われる。よって本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値のあるものと認められる。

本申請論文に報告されている内容およびこれに関連した分野について諮問した結果、合格と認めた。