

氏名	光田 暁 弘
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第1819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	工学研究科材料工学専攻
学位論文題目	Mechanism of temperature-and field-induced valence transition of ThCr_2Si_2 type Eu compounds (ThCr_2Si_2 型ユーロピウム化合物の温度及び磁場誘起価数転移機構の解明) (主査)
論文調査委員	教授 志賀正幸 教授 小岩昌宏 教授 山口正治

論文内容の要旨

本論文は、安定な局在モーメントを持つと考えられてきた希土類金属の中で、例外的に不安定な磁気モーメントを持ち、新奇な磁性の発現が期待できる ThCr_2Si_2 型ユーロピウム化合物に着目し、磁気モーメントの発現・消失に伴う価数転移機構を実験及びモデル計算により明らかにしたもので、5章からなっている。

第1章は序論であり、希土類金属の安定な局在モーメントの発現機構及び不安定な局在モーメントを持ち新奇な磁性が発現するセリウム、イッテルビウム化合物の紹介を行い、価数揺動ユーロピウム化合物の研究を位置づけ、本研究の意義と目的を述べている。

第2章では、試料の作製方法、磁化率、パルス磁化、熱膨張、磁歪、X線吸収、メスバウアー効果、電気抵抗の測定の方法及び解析方法について述べている。

第3章では、 EuPd_2Si_2 及びその置換系の測定結果をまとめている。 EuPd_2Si_2 が磁場98Tで価数転移することを、パルス強磁場の実験により初めて見出した。この転移は大きなヒステリシスを伴う一次転移であり、温度による価数転移が連続的であるのと対照的である。更に、PdをPtで、SiをGeでそれぞれ置換した試料を作製し、同様の測定を試みた。Ge置換は、価数転移温度 T_v 、磁場 H_v を下げる効果が強いが、転移のブロードニングも大きいのに対し、Pt置換は T_v 、 H_v を下げる効果は弱いものの、転移のブロードニングがほとんど見られず、転移の鋭さを保ちながら T_v 、 H_v を下げることを明らかにした。そこで、Pt置換の試料について詳しく調べ、メスバウアー効果、X線吸収(XAS)、X線回折(XRD)実験から、転移温度の低下とともに連続的な価数転移が一次の相転移に移行する振舞を見出した。また、 EuPd_2Si_2 で見られる格子定数 a のみ変化し、 c はほとんど温度依存しないという価数転移に伴う異方的な振舞は、Ptを置換しても保たれることを明らかにした。最後に、 $\text{Eu}(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_2\text{Si}_2$ の価数状態に関する温度-Pt組成相図を作成し、本章の実験をまとめた。

第4章では、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y)_2$ の測定結果をまとめている。Ge組成 y を細かく振って試料を作製し、磁化率の測定を行った結果、 y の増加とともに、3価安定、価数揺動、2価安定とEuの価数状態を非常に広範に制御できることを明らかにした。すなわち、 EuPd_2Si_2 やその置換系に比べ、Euの価数状態を調べるのに適した系であることを示した。更にこの系も磁場誘起価数転移を示すことを明らかにし、Ge組成を制御することにより、転移磁場を35Tまで減少させることに成功した。これにより、パルス磁場下の磁歪により磁場誘起価数転移を観測することが可能になった。更に、 $\text{Eu}(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_2\text{Si}_2$ と同様にXAS、XRDの測定を行い、価数転移温度が減少するとともに連続的な価数転移が一次の相転移に移行することを見出した。電気抵抗の測定では、価数転移付近でピークをとる振舞を見出し、動的合金モデルから説明を試みた。最後に、価数状態に関する温度-Ge組成相図を作成し、本章の実験をまとめた。

第5章では、3章、4章の実験結果を受けて、実験の考察、総括を行っている。 EuPd_2Si_2 とその置換系、及び、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y)_2$ の価数転移磁場、温度をそれぞれ縦軸、横軸にとりプロットをしたところ、これらが共通の比例関係を示すこ

とを明らかにした。この振舞は、価数転移を示すYb系化合物でも見られ、価数揺動物質共通の振舞の可能性を指摘している。更に、Euの価数転移の振舞を従来から提唱されている配置間揺動モデル（ICFモデル）を磁場に関して拡張してモデル計算を行い、EuPd₂Si₂で見られた温度に対する連続転移と磁場に対する一次転移が同じパラメータで再現することを示した。また、転移温度と転移磁場が比例関係となること、動的合金モデル（Dynamic Alloyモデル）を組み合わせることにより、電気抵抗の温度変化を半定量的に説明できることを示した。ICFモデルにおいては、協力現象を表すパラメータが重要な役割を担っているが、この系の大きな磁気体積結合定数が、これと関係していることを指摘し、価数転移の機構について新しい考えを提唱している。この章の最後に結論として、本研究の総括を行っている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、希土類元素の中で、例外的に不安定な磁気モーメントを持ち、新奇な磁性の発現が期待できるThCr₂Si₂型ユーロピウム化合物に着目し、磁気モーメントの発現・消失に伴う価数転移機構を実験及びモデル計算により明らかにしたもので、得られた主な研究成果は以下のとおりである。

1. パルス強磁場下の実験により、Eu系化合物では初の磁場誘起価数転移を発見した。この転移は大きなヒステリシスを伴う一次転移であり、温度による価数転移が連続的であるのと対照的である。

2. 価数転移温度および磁場は、原子置換により、広範に制御でき、転移温度、磁場の間には置換系に依らず共通の比例関係が成立することを明らかにした。特に、転移磁場は35Tまで減少し、体積磁歪の測定から磁場誘起価数転移を観測することに成功した。更に、メスbauer効果、X線吸収、X線回折実験により、価数転移の性質を調べたところ、転移温度が下がるとともに連続的な価数転移が一次の相転移に移行することを見出した。

3. 温度及び磁場に対する価数転移の振舞を、従来から提唱されている配置間揺動モデル（ICFモデル）を磁場に関して拡張し、モデル計算を行い、温度に対する連続転移と磁場に対する一次転移が同じパラメータで再現することを示した。また、得られた実験結果を半定量的に説明できることを明らかにした。

4. ICFモデルにおいては、協力現象を表すパラメータが重要な役割を担っているが、この系の大きな磁気体積結合定数がこれと関係していることを指摘し、価数転移の機構について新しい考えを提唱している。

以上要するに、本論文は、Eu系化合物の価数転移機構について、実験、理論の両面から明らかにしたものであり、その成果は学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成11年2月19日、論文内容とそれに関する諮問を行った結果、合格と認めた。