

氏 名	何 軍 輝
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2005 号
学位授与の日付	平 成 10 年 11 月 24 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	Phase Relation and Some Physical Properties of $\text{YbCu}_{5-x}\text{M}_x$ ( $\text{M}=\text{In}, \text{Al}, \text{Ga}$ ) Systems ( $\text{YbCu}_{5-x}\text{M}_x$ ( $\text{M}=\text{In}, \text{Al}, \text{Ga}$ )金属間化合物の相関係および物性に関する研究) (主査)
論文調査委員	教 授 小 菅 皓 二 教 授 高 野 幹 夫 教 授 新 庄 輝 也

## 論 文 内 容 の 要 旨

Ybを含む一連の三元系金属間化合物 $\text{YbCu}_4\text{M}$  ( $\text{M}=\text{In}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}, \text{Al}, \text{Ga}$ などの非磁性金属元素)において、価数転移( $\text{YbCu}_4\text{In}$ )、高濃度近藤効果( $\text{YbCu}_4\text{Ag}$ )、反強磁性秩序( $\text{YbCu}_4\text{Au}$ ,  $\text{YbCu}_4\text{Pd}$ )および混合原子価状態( $\text{YbCu}_4\text{Al}$ ,  $\text{YbCu}_4\text{Ga}$ )など、4f電子の強い電子相関に基づく様々な電子物性が観測され、理論と実験の両面から広く注目されている。

$\text{YbCu}_4\text{M}$ 三元系化合物は、置換元素Mによって、立方晶 $\text{AuBe}_5$ 型 ( $\text{M}=\text{In}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}$ )と六方晶 $\text{YbCu}_5$ 型 ( $\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}$ )の二種類の結晶構造に分けられる。これまでの研究では、六方晶 $\text{YbCu}_4\text{M}$ の母体化合物は、 $\text{YbCu}_5$ 型構造を取る $\text{YbCu}_5$ であり、その中のYbイオンは、磁気モーメントを持たない2価状態 ( $4f^4$ ,  $J=0$ )にあると報告されてきた。同様に、一連の立方晶 $\text{YbCu}_4\text{M}$ の母体化合物は、 $\text{AuBe}_5$ 型構造を取る $\text{YbCu}_5$ であると考えられる。しかし、立方晶 $\text{YbCu}_5$ の存在に関しては、長い間否定的な見方をされていた。立方晶 $\text{YbCu}_5$ がもし存在すれば、疑いなく一連の立方晶 $\text{YbCu}_4\text{M}$ の母体化合物となり、また同型 $\text{YbCu}_4\text{M}$ における多彩な物性を理解する上で、共通な出発点となると考えられる。申請者は、この問題を念頭に、 $\text{YbCu}_5$ を中心とした一連の置換系化合物 $\text{YbCu}_{5-x}\text{M}_x$  ( $\text{M}=\text{In}, \text{Al}, \text{Ga}$ )に対して、固体物性化学の立場から研究を進めた。

本研究では、まずYb-Cu二元系の状態図を調べ、報告されていた六方晶相は、 $\text{Yb}:\text{Cu}=1:5$ ではなく、Buchowらによって報告された通り $\text{Yb}:\text{Cu}=1:6.5$ に近い化学組成を有することを確認した。この $\text{YbCu}_{6.5}$ 六方晶相を、1.5GPa, 650°C条件下で一時間程度の高圧熱処理を行うことにより、 $\text{AuBe}_5$ 型構造を持つ立方晶 $\text{YbCu}_5$ 相を合成することに成功した。立方晶 $\text{YbCu}_5$ の格子定数は、6.979Åである。立方晶 $\text{YbCu}_5$ の磁化率は、温度の逆数に比例するCurie-Weiss則に従い、求められた有効磁気モーメント $P_{\text{eff}}$ は $4.45\mu_B$ であり、自由 $\text{Yb}^{3+}$ イオンの値 $4.54\mu_B$ とほぼ一致する。従って、立方晶 $\text{YbCu}_5$ におけるYbイオンは、磁気モーメントを持つ3価状態 ( $4f^3$ ,  $J=7/2$ )にあると考えられる。ただし、30K以下で4f電子の遍歴化によるCurie Weiss則からのずれが帯磁率に現れ始めることが観測された。それに伴って立方晶 $\text{YbCu}_5$ の電気抵抗率は、約30Kから急激に低下し、低温で温度の二乗に比例するフェルミ液体的な振る舞いとなることが明らかになった。これらのことにより、高温では局在した4f電子状態にあったのが、低温になると、伝導電子との強い混成効果によって、4f電子の磁気モーメントが反強磁性的に打ち消され、周期性を持つ近藤格子になるため、抵抗率の急激な減少が現れるものと考えられる。従って、立方晶 $\text{YbCu}_5$ は、フェルミ液体的な基底状態を持つ高濃度近藤系であることが明らかにされた。立方晶 $\text{YbCu}_5$ の存在は、また一連の固溶系 $\text{YbCu}_{5-x}\text{M}_x$  ( $\text{M}=\text{In}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}$ )が、全組成域 $0 \leq x \leq 1$ で作られることも示唆している。従って、置換元素Mの濃度に依存するYbイオンの振る舞いを系統的に調べることが可能となった。

本研究では、立方晶 $\text{YbCu}_{5-x}\text{In}_x$ 固溶系について、格子定数、磁化率、強磁場磁化および電気抵抗率を系統的に調べた。 $\text{YbCu}_4\text{In}$ の磁化率は40Kで急激な減少が現われる。これは磁気秩序によるものではなく、Ybイオンの価数転移、つまり40K以上の局在化したYbの3価状態 ( $\text{Yb}^{3+}$ ) から40K以下の遍歴化した混合原子価状態 ( $\text{Yb}^{2.9+}$ ) への相転移によって引き起

こされると報告されている。In濃度 $x$ が減少するにつれ、このシャープな価数転移が次第にブロードになる。特に注目すべきことは、低温側の混合原子価状態が系統的に局在した3価状態に変化して行くことである。この結論は、強磁場磁化測定でも裏付けられた。YbCu<sub>4</sub>Inの場合では、30Tでの磁化のシャープな跳びは40Kでの磁化率の減少と同じく価数転移によるものであることがすでに明らかにされている。In濃度 $x$ を減少させると、この磁化の跳びの傾きが次第に小さくなり、 $x=0.7$ でこの跳びはほぼなくなる。 $x=0.7$ 以下になると、Yb<sup>3+</sup>イオンの磁気モーメントが復活してくるため、磁化の絶対値及び磁化曲線の傾きは大きくなっていく。YbCu<sub>4</sub>Inの抵抗率は、温度の低下に伴い40Kと90Kとの間で一桁位その値が低下し、40K以下では温度に依存せず、平坦になる。これはYbイオンの価数転移に伴い、低温側の混合原子価状態では、磁気的な散乱が大幅に押さえられているためと考えられる。In濃度 $x$ が減ると、磁気モーメントを持つ3価状態(4f<sup>3</sup>, J=7/2)に変化していくため、磁気散乱は増え、 $0.4 \leq x \leq 0.7$ の組成域で電気抵抗の極小が見られる。 $x \leq 0.3$ の組成域で、電気抵抗の負の対数温度依存性( $\rho = -\log T$ )が現われるが、これは典型的な磁性不純物近藤効果の振る舞いである。従って、YbCu<sub>5-x</sub>In<sub>x</sub>ではIn濃度 $x$ が1から減るにつれて、一次相転移的な価数転移を示す系( $x=1$ )から、不純物近藤系( $0.2 \leq x \leq 0.7$ )を経て、さらに高濃度近藤系( $x=0$ , 立方晶YbCu<sub>5</sub>)へと変化して行くことが、初めて見出された。

また、CuをAlやGaで置換した場合、これまでYbCu<sub>5</sub>型の六方晶化合物しか合成できないと考えられてきたが、1.5GPaの圧力のもとでAuBe<sub>5</sub>型の立方晶化合物YbCu<sub>5-x</sub>M<sub>x</sub>(M=Al, Ga)の合成に初めて成功した。Alの場合は $0 \leq x \leq 0.5$ の、Gaの場合は $0 \leq x \leq 0.7$ の組成域でほぼ単一のAuBe<sub>5</sub>型立方晶相が得られることが明らかになった。これらの立方晶化合物はCurie-Weiss的な常磁性を示し、Ybイオンは局在化した3価状態(4f<sup>3</sup>, J=7/2)にある。立方晶YbCu<sub>5</sub>の電気抵抗率は温度の二乗に比例するフェルミ液体的な振る舞いを示すが、AlまたはGaで置換するにつれ、負の対数温度依存性が現れる。従って立方晶YbCu<sub>5-x</sub>M<sub>x</sub>(M=Al, Ga)固溶系は、濃度 $x$ の増加と共に、高濃度近藤系の振る舞いから磁性不純物近藤系の振る舞いへ変化していくことが初めて明らかにされた。

さらに、六方晶YbCu<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub>( $0.5 \leq x \leq 2$ )固溶系に対して、格子定数のAl組成依存性及び磁化率の温度依存性を調べた。Al濃度 $x$ の増大につれて、交換相互作用により増大されたPauli常磁性( $x=0.5$ )からCurie-Weiss型常磁性( $x=2$ )に変化し、それと同時に、磁化率-温度曲線が極大を示す温度 $T_{max}$ (近藤温度 $T_K$ にスケールする)が低温側にシフトしていく。従って、六方晶YbCu<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub>におけるYbイオンは、Al置換につれ、2価に近い状態から、混合原子価状態を経由し、3価状態へと変化していくことが分かった。このYb価数変化に伴い、単位胞体積の異常な変化が $0.5 \leq x \leq 2$ の組成域で見出された。これらの現象は遍歴した混合原子価状態から局在した3価状態への変化のためであり、この主たる原因としては、Al置換によって伝導電子密度が増大しフェルミ面を上昇させ、4f電子レベルとのエネルギー差が大きくなり、近藤温度 $T_K$ の低下を引き起こしたためであると考えられる。

また、六方晶YbCu<sub>6</sub>の磁化率は、これまで温度変化が無くYb<sup>2+</sup>のPauli常磁性状態にあると考えられていたが、室温以上の領域で温度を上昇させていくと、約1000Kで極大に達することが本研究で初めて見出された。従って、六方晶YbCu<sub>6</sub>は、非常に高い近藤温度( $T_K \sim 1000K$ )を示す系であり、その中のYbイオンは、従来報告された2価状態ではなく、近藤効果によって引き起こされた2価に近い混合原子価状態にあることを示唆している。さらに、六方晶YbCu<sub>6</sub>における<sup>63,65</sup>Cuの核四重極共鳴(NQR)スペクトルが、三種類の結晶学的なサイトからの<sup>63,65</sup>CuNQRスペクトルの成分から成り立っていることが明らかにされた。それによって、YbCu<sub>6</sub>における余分なCuは、Ybサイト(1a)の一部を占有するという推測がミクロな視点から確認された。

## 論文審査の結果の要旨

YbCu<sub>4</sub>M三元系化合物は、置換元素Mによって、立方晶AuBe<sub>5</sub>型(M=In, Ag, Au, Pd)と六方晶CaCu<sub>5</sub>型(M=Al, Ga)二種類の結晶構造に分けられる。これまでの研究では、六方晶YbCu<sub>4</sub>Mの母体化合物は、CaCu<sub>5</sub>型構造を取るYbCu<sub>5</sub>であると考えられてきたが、同様に、立方晶YbCu<sub>4</sub>Mの母体化合物は、AuBe<sub>5</sub>型構造を取るYbCu<sub>5</sub>であると考えられる。しかし、立方晶YbCu<sub>5</sub>の存在に関しては、これまで全く報告されていなかった。立方晶YbCu<sub>5</sub>がもし存在すれば、一連の立方晶YbCu<sub>4</sub>Mにおける多彩な物性を理解する上で重要な出発点を与えることができると考えられる。申請者はこの問題を念頭に、YbCu<sub>5</sub>を中心とした一連の置換型化合物YbCu<sub>5-x</sub>M<sub>x</sub>(M=In, Al, Ga)に対して、固体化学及び物性化学の立場から研

究を進めてきた。

申請者は、高圧熱処理 (1.5GPa, 650°C, 1 hr) を行い、AuBe<sub>5</sub>型構造を持つ立方晶YbCu<sub>5</sub>相の合成に初めて成功した。この立方晶YbCu<sub>5</sub>におけるYbイオンは、磁気モーメントを持つ3価状態 ( $4f^3$ ,  $J=7/2$ ) にあることが明らかにされた。さらに、電気抵抗率の温度依存性から、立方晶YbCu<sub>5</sub>は、フェルミ液体的な基底状態を持つ高濃度近藤系であることが明らかにされた。立方晶YbCu<sub>5</sub>の存在は、一連の固溶系YbCu<sub>5-x</sub>M<sub>x</sub> (M=In, Ag, Au, Pd;  $0 \leq x \leq 1$ ) が作られることを示唆し、これらの固溶系におけるYbイオンの振る舞いを系統的に調べることが可能となった。

申請者は、立方晶YbCu<sub>5-x</sub>In<sub>x</sub>固溶系に対して、格子定数、磁化率、強磁場磁化および電気抵抗率を系統的に検討した。In濃度が減少するにつれ、YbCu<sub>4</sub>Inにおける鋭いYb価数転移が次第にブロードになり、同時に低温側の混合原子価状態が系統的に局在した3価状態に変化して行くことが、磁化率及び強磁場磁化測定によって明らかにされた。さらにYbイオンは磁気モーメントを持つ3価状態 ( $4f^3$ ,  $J=7/2$ ) に変化するにつれ、 $0.4 \leq x \leq 0.7$ の組成域にける電気抵抗率の極小と、 $x \leq 0.3$ での負の対数温度依存性 ( $\rho = -\log T$ ) が観察された。従って、YbCu<sub>5-x</sub>In<sub>x</sub>固溶系は、In濃度が減少するにつれ、一次相転移的な価数転移を示す系 ( $x=1$ ) から、不純物近藤系 ( $0.2 \leq x \leq 0.7$ ) へと変化して行くことが初めて見出され、さらに $x \leq 0.2$ の組成域では高濃度近藤系となることが明らかにされた。

また申請者は、同様な高圧熱処理によって、YbCu<sub>5-x</sub>M<sub>x</sub> (M=Al, Ga) 固溶系についてもそれぞれの固溶域 (M=Al,  $0 \leq X \leq 0.5$ ; M=Ga,  $0 \leq X \leq 0.7$ ) で立方晶化合物の合成に初めて成功した。これらの固溶系におけるYbイオンは、よく局在した3価状態 ( $4f^3$ ,  $J=7/2$ ) にあることは、磁化率測定によって明らかになった。電気抵抗率の測定から、負の対数温度依存性が、AlまたはGa濃度の増大と共に現れることが観察された。従って、立方晶化合物YbCu<sub>5-x</sub>M<sub>x</sub> (M=Al, Ga) では、濃度Xの増大と共に、高濃度近藤系の振る舞いから希薄近藤系の振る舞いへ変化していくことが初めて明らかにされた。

さらに、申請者は、六方晶YbCu<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub> ( $0.5 \leq x \leq 2$ ) 固溶系に対して、格子定数のAl組成依存性及び磁化率の温度依存性を調べた。Al濃度xの増大につれて、交換相互作用によって増大されたPauli常磁性 ( $x=0.5$ ) からCurie-Weiss型常磁性 ( $x=2$ ) に変化し、それに伴って、磁化率曲線が極大をとる温度T<sub>max</sub> (近藤温度T<sub>K</sub>にスケールする) が、低温側にシフトしていくことが見出された。従って、YbCu<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub>におけるYbイオンは、Al置換につれ、2価に近い状態から、混合原子価状態を経由し、3価状態へと変化していくことが分かった。このYb価数の変化が原因と考えられる単位胞体積の異常な変化が、 $0.5 \leq x \leq 2$ の組成域で初めて見出された。AlによるCuの置換によって持たされる伝導電子密度の増大が、近藤温度T<sub>K</sub>の低下およびYb価数状態の変化の主たる原因であると結論づけられた。

一方、六方晶YbCu<sub>6.5</sub>の磁化率は、これまで温度変化が無くYb<sup>2+</sup>のPauli常磁性状態にあると考えられていたが、約1000Kで極大に達することが本研究で初めて見出された。従って、六方晶YbCu<sub>6.5</sub>は、非常に高い近藤温度 (T<sub>K</sub>~1000K) を示す系であり、その中のYbイオンは、従来報告された2価状態ではなく、近藤効果によって引き起こされた2価に近い混合原子価状態にあることを示唆している。さらに、六方晶YbCu<sub>6.5</sub>における<sup>63,65</sup>Cuの核四重極共鳴 (NQR) スペクトルが、三種類の結晶学的なサイトからの<sup>63,65</sup>CuNQRスペクトルの成分から成り立っていることが明らかにされた。それによって、YbCu<sub>6.5</sub>における余分なCuは、Ybサイト (1a) の一部を占有するという推測がマイクロな視点から確認された。

以上、本申請論文では、立方晶YbCu<sub>5</sub>相が、高圧熱処理という手段を用いて初めて合成された。しかも、その物性は、Yb化合物の中で、例の少ない高濃度近藤系であることが明らかにされた。立方晶YbCu<sub>5</sub>の存在が確立されたことにより、本申請者が行った一連のYbCu<sub>5-x</sub>M<sub>x</sub> (M=In, Al, Ga) 固溶系の研究が系統的に理解され、Ybの4f電子の振る舞いに関して基本的な知見が得られた。これらの結果は、固体化学および物性化学の分野における4f電子系の研究に広く寄与するものと評価される。従って、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。

なお、本申請論文に報告された研究業績を中心に、これと関連した分野について試問した結果、合格と認める。