

氏 名	チャン 張 ウェイ 維
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2648 号
学位授与の日付	平成 15 年 3 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	「Effect of pressure and substitution for Yb on the first-order valence transition in YbInCu ₄ 」 (YbInCu ₄ の価数転移の Yb サイト置換効果と圧力効果)
論文調査委員	(主 査) 教 授 吉 村 一 良 教 授 斎 藤 軍 治 教 授 梶 本 興 亜

論 文 内 容 の 要 旨

f 電子化合物に対し、重い電子状態、超伝導転移、エネルギーギャップの形成、非フェルミ液体状態、メタ磁性転移など、興味深い物性を示す物質が報告されている。我々は特に興味深い系として、立方晶 AuBe₅ 型構造を持つ一連の YbXCu₄ (X = Ag, Au, Cu, Cd, In, Mg, Pd, Tl, Zn など) に注目した。これらは全て同じ構造でありながら X 元素の種類によって極めて多様な物性を示す。YbXCu₄ は、X=Mg と Tl の場合には Yb²⁺ 状態 (4f¹⁴) の非磁性化合物であるが、X=Ag, Cd, Zn, Cu では、高温で安定な Yb³⁺ の局在モーメント状態 (J=7/2, g_J=8/7) であったのが、低温では f 電子が伝導電子と混成し束縛状態をつくり有効質量の増大した遍歴電子となること (高濃度近藤効果) が種々の実験から明らかになっている。特に、X=Cu では低温で電子比熱係数 γ が 550 mJ/molK² と大きな値を持ち、非常に電子相関の強い重い電子状態を形成していることが見出されている。一方、X=Au, Pd では低温で磁気秩序を示すことが報告されている。これらの化合物群の中で X=In では、以下のような Yb の価数に変化する価数転移を示すことが知られている。すなわち、T_V=42K の価数転移温度以上では、Yb の価数は 3 価であり、磁化率はキュリー・ワイス則を示すが、転移温度以下では磁化率が急激に減少し、温度によらないパウリ常磁を示す。この価数転移に際して、4f 軌道に Yb あたり 0.1 個の電子を取込み Yb は +2.9 価となって 0.5% の体積膨張を示す。また、転移に伴って Yb は局在モーメントを消失し、パウリ常磁性的な遍歴磁性状態へ移行する。更にこのような価数転移は磁場によっても誘起されること、圧力によって低温相は不安定になり価数転移温度は低温側にシフトすることも見出されている。本研究では、YbInCu₄ の価数転移の機構を解明するために、Yb 元素置換効果と圧力効果の研究が行われた。

Yb を原子半径の大きな La と Ce で置換すると、格子が膨張し、負の化学圧力が作用するという、いわゆる体積効果によって価数転移温度が上昇していることが明らかになった。ところが、Y で置換すると格子が膨張し、Lu で置換すると格子が収縮するが、それに関わらず、どちらの系でも価数転移温度 T_V と価数転移磁場 H_V が減少していることがわかった。その際、置換元素の濃度が Y では 30%、Lu では 15% に達すると価数転移は消失することが観測された。また、置換に伴って低温相のパウリ常磁性磁化率の絶対値が増大することが判明した。この低温相で見られる温度に依存しないパウリ常磁性磁化率は、高濃度近藤系では系の近藤温度 T_K (f 電子が伝導電子と混成し束縛状態をつくりはじめる目安となる温度スケール) に逆比例することが知られている。従って、この結果は価数転移の低温相が Y や Lu 置換によって不安定化されていることを示しており、そのことが価数転移温度の低下につながったと考えられる。このことを確かめるために磁化率の解析を行うと、X=In の純粋な化合物では低温相 (価数揺動状態で交換増強されたパウリ常磁性的状態) 及び高温相 (局在モーメント状態) における T_K はそれぞれ 500K 及び 30K となることがわかる。同じ方法によって Y および Lu 置換系の価数転移温度以下の低温相 (価数揺動状態) における T_K を見積もり、元素置換の実験から得られた T_V と H_V と比較したところ、T_V と H_V はともに T_K に比例することが明らかになった。従って、置換効果系において価数転移温度 T と転移磁場 H_V を決めている要因は圧力効果に加えて、置換に伴って、Yb サイトが乱れ、近藤温度 T_K が減少する効果が大きく関

係していることが明らかになった。この結果は、価数転移が T_K の異なる相間での相転移であることを強く示唆しており、価数転移に関して新たな知見を得ることとなった。なお、これらの実験結果は、フラックス法によって育成に成功した純良単結晶を用いることによって初めて見出された。

一方、Yb の置換効果や外部圧力効果により YbInCu_4 の高温相 (Yb^{3+} の局在モーメント状態) を低温まで安定化させたときに、磁気秩序を示すのか、或は、高濃度近藤効果によって局在モーメントを消失し重い電子系のような基底状態へ移行するののかという問題は非常に興味深く、また、価数転移の起源にも密接に関連している可能性が高い問題である。そこで、この問題を調べるために、 Yb^{3+} の基底状態の性質を明らかにすべく、外部圧力下での磁性研究を行った。この実験は、純良単結晶が得られ、転移の鋭さや性質を保ちつつ、価数転移温度 T_V と価数転移磁場 H_V が低温・低磁場側にシフトする Y 置換系を用いて研究が行われた。その結果、外部圧力は低温相を更に不安定にし、圧力に対して T_V , H_V が低下していくことが明らかになった。その際、Y 置換の効果を圧力効果に換算すると、1% の置換が 0.15 GPa の圧力に相当している。この結果から、純粋な YbInCu_4 の価数転移を消失させるためには 2.5 GPa 以上の圧力が必要であることがわかったが、非磁性の圧力セルを用いる必要があるため本研究の装置では今のところ到達不可能である。そこで本研究では、得られた単結晶試料の中で価数転移温度 T_V (約 10 K) の最も低かった $\text{Yb}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{InCu}_4$ を用い、高圧低温下での磁化の振る舞いを調べた。その結果、 $\text{Yb}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{InCu}_4$ の価数転移温度は圧力とともに直線的に減少し、0.8 GPa 以上加圧すると、非常に低温部を除き、ほぼ全温度領域で磁化率のキュリーワイス則が観測され Yb^{3+} の状態が安定に存在することがわかった。更に非常に低温において、加圧とともに磁化のヒステリシスループが出現し、価数転移の消失に伴って、新しい強磁性相が出現することが明らかになった。1.2 GPa における自発磁化 M_S の値が $0.05\mu_B/\text{Yb}$ と非常に小さく、様々な温度での磁化曲線からキュリー点は $T_c=1.7\text{K}$ 非常に低いことが観測された。これらの結果から、この強磁性は遍歴電子系の場合によく見られる弱い強磁性と同等である可能性が高いことが明らかになった。価数転移はこの弱い強磁性状態とフェルミ液体状態との競合により起こっていると考えられ、この発見は価数転移機構の解明に重要な指針を与えるものであると考えられる。

論文審査の結果の要旨

本研究では特に興味深い系として、立方晶 AuBe_5 型構造を持つ一連の化合物系 YbXCu_4 ($X=\text{Ag, Au, Cu, Cd, In, Mg, Pd, Ti, Zn}$ など) に注目し、特にこれらの化合物群の中で $X=\text{In}$ として価数転移を示す化合物である YbInCu_4 に着目した。 YbInCu_4 では価数転移温度 $T_V=42\text{K}$ で磁化率が急激に減少し、低温は温度によらないパウリ常磁性的状態となる。本研究では、 YbInCu_4 の価数転移の機構を解明するために、Yb サイトの元素置換効果と外部圧力効果の研究が行われた。Yb を原子半径の大きな La と Ce で置換すると、格子が膨張し、負の化学圧力が作用するという、いわゆる体積効果によって価数転移温度 T_V が増加していることが明らかになった。ところが、Y で置換すると格子が膨張し、Lu で置換すると格子が収縮するにも関わらず、どちらの置換系でも価数転移温度 T_V と価数転移磁場 H_V が減少していることが見出された。また、置換元素の濃度が Y では 30%、Lu では 15% に達すると価数転移は消失することがわかり、更に、置換に伴って低温相のパウリ常磁性的磁化率の絶対値が上昇することが判明した。この低温相で見られる温度に依存しないパウリ常磁性磁化率は、高濃度近藤系では系の近藤温度 T_K (f 電子が伝導電子と混成し束縛状態をつくりはじめる目安となる温度スケール) に逆比例することが知られている。この結果は価数転移の低温相が Y や Lu 置換によって不安定となっていることを示しており、そのことが価数転移温度の低下につながったと考えられる。これを確かめるために磁化率の解析によって、Y および Lu 置換系での低温相 (価数揺動状態) における T_K を見積もり、実験から得られた T_V と H_V と比較したところ、 T_V と H_V はともに T_K に比例することが明らかになった。従って、これらの置換系において T_V と H_V を決めている要因は圧力効果に加えて、置換に伴って Yb サイトが乱れ、近藤温度 T_K が低下する効果が重要であることが明らかになった。この結果は、価数転移が T_K の異なる相間での相転移であることを強く示唆しており、価数転移に関して新たな知見が得られた。これらの実験結果は、フラックス法により得られた純良単結晶を用いて初めて見出された。

一方、Yb の置換効果や外部圧力効果により YbInCu_4 の高温相を低温まで安定化させたときに、 Yb^{3+} がどのような基底状態へ移行するののかという問題は非常に興味深く、また、価数転移の起源にも密接に関連している問題である。この問題を調べるために、純良単結晶が得られている Y 置換系を用いて、外部圧力下での磁性研究が行われた。その結果、外部圧

力は低温相を更に不安定にし T_V , H_V を低下させることが明らかになった。その際, Y 置換の効果を圧力効果に換算すると, 1 %の置換が 0.15 GPa の圧力に相当している。この結果から, 純粋な YbInCu_4 の価数転移を消失させるには 2.5 GPa 以上の圧力が必要であることがわかったが, 本研究の装置では到達不可能である。そこで。得られた単結晶試料中で T_V の最も低かった $\text{Yb}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{InCu}_4$ を用い, 高圧低温下での磁化の振る舞いが調べられた。その結果, $\text{Yb}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{InCu}_4$ の T_V は圧力とともに直線的に減少し, 0.8 GPa 以上加圧すると, Yb^{3+} の状態が安定になることがわかった。更に非常に低温において加圧とともに磁化のヒステリシスループが出現し, 価数転移の消失に伴って新しい強磁性相が出現することが明らかになった。この強磁性は, 自発磁化が $0.05\mu_B/\text{Yb}$ と非常に小さく, キュリー温度が 1.7 K と低いことから遍歴電子系の場合によく見られる弱い強磁性であると考えられる。この結果は, 価数転移が, この弱い強磁性状態とフェルミ液体状態との競合により起こるという, 価数転移機構の解明に重要な指針を与えるものである。

以上のことから, 無機物性化学の観点から, 本研究は非常に意義のあるものであり, その業績は高く評価される。従って, 博士(理学)の学位論文として価値あるものと認められた。なお, 論文内容とそれに関連した口頭試問を行った結果, 合格と認められた。