

## 立方晶化合物YbPdの多段相転移の圧力効果と価数秩序の可能性

光田, 暁弘  
九州大学大学院理学研究院物理学部門磁性物理学研究室

杉島, 正樹  
九州大学大学院理学研究院物理学部門磁性物理学研究室

山田, 健二  
九州大学大学院理学研究院物理学部門磁性物理学研究室

和田, 裕文  
九州大学大学院理学研究院物理学部門磁性物理学研究室

<https://doi.org/10.15017/14694>

---

出版情報：九州大学低温センターだより．3， pp. 7-14， 2009-03．九州大学低温センター  
バージョン：  
権利関係：

## 立方晶化合物 YbPd の多段相転移の圧力効果と価数秩序の可能性

理学研究院物理学部門 磁性物理学研究室

光田暁弘、杉島正樹、山田健二、和田裕文

## 1. はじめに

希土類金属の磁性は不完全に詰まった 4f 電子が担っている。4f 電子は 5s、5p 閉殻の内側に存在し、結晶中でも外界の影響を受けにくいために安定に局在することができる。よって、全軌道角運動量  $L$  と全スピン角運動量  $S$  を結合した全角運動量  $J(=L+S)$  がよい量子数となって、比較的大きな磁気モーメントを形成する。この磁気モーメントは伝導電子を媒介とした RKKY (Ruderman – Kittel – Kasuya – Yosida) 相互作用によって低温で磁気秩序をして、磁気エントロピーをゼロにする[1-3]。しかしながら、一部の希土類金属においては、4f 電子は結晶中で不安定になり、Kondo 効果によって伝導電子と混成して遍歴的になったり[4]、2 種類の 4f 電子数の間で時間・空間的に揺らいだり[5]、その割合を変化させるものが存在する[6]。この場合は、低温で局在磁気モーメントが消失することにより、磁気エントロピーをゼロにする。RKKY 相互作用と Kondo 効果が競合すると、局在的な性質をもった 4f 電子が結晶中を動き回ろうとするために強い電子相関が働き、重い電子[7]、異方的超伝導[8]、非フェルミ液体[9]といった特異で興味深い基底状態が出現することから盛んに研究が行われてきた。

我々はこれまで、局在磁気モーメントが消失する機構として、4f 電子数が大きく変化する現象に注目して研究を行ってきた。このような現象は主に Ce、Sm、Eu、Yb などを含む一部の金属間化合物で観測されている。これらの希土類金属において 4f 電子は  $4f^n$  ( $5d, 6s$ )<sup>3</sup> か  $4f^{n+1}$  ( $5d, 6s$ )<sup>3+1</sup> の 2 種類の状態をとることができ、一方は大きな  $J$  を持ち磁性的であるのに対し、もう一方は  $J=0$  で非磁性的になる。5d、6s 電子は伝導バンドを形成しているが、これらを価電子とみなせば、4f 電子数の変化は価電子数の変化と対応する。よって、希土類金属における 4f 電子数が大きく変化する現象を価数転移と呼んでいる。価数転移を示す例として YbInCu<sub>4</sub>[10] を紹介すると、高温で Yb は  $4f^{13}(5d, 6s)^3$  の 3 価状態 ( $J=7/2$ ) にあり  $4\mu_B$  の磁気モーメントを持つが、40K 付近で価数転移を起こし、低温では  $4f^{13.1}(5d, 6s)^{2.9}$  の 2.9 価状態 ( $J=0$ ) となって磁気モーメントを消失する。更に 2 価は 3 価に比べてイオン半径が大きいため、この価数転移に伴い、降温とともに体積が膨張する。本稿でとりあげる YbPd も降温とともに鋭い体積膨張を伴う相転移を示すことから、価数転移の可能性が検討されたこともあった[11]。しかしながら、現段階では、この相転移は価数転移ではなく、2 価と 3 価の Yb の規則配列によるものと我々は考えている。このような現象は従来、電荷秩序と呼ばれ、Yb<sub>4</sub>As<sub>3</sub>[12] や Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>[13] など報告されてきた現象に似ている。しかし、YbPd は金属的な伝導を示しており、先に挙げた 2 つの物質が電気伝導性の悪い低濃度キャリア系に分類される点で区別されるべきで、電荷秩序というよ

りは価数秩序と呼べるものとする。本稿では、YbPdについての我々の研究を紹介して、2種類の価数状態のYbが規則配列する可能性について考察する。

## 2. YbPd のこれまでの報告と研究目的

まず、YbPd についてこれまでの報告について簡単にまとめておく。YbPd は立方晶 CsCl 型構造をもつ。非常に単純かつ対称性の高い結晶構造であり、Yb サイトは 1 サイトである。にもかかわらず、 $T_0=0.5$ ,  $T_m=1.9$ ,  $T_1=105$ ,  $T_2=125$ K の 4 つの相転移を示すことが報告されていた(以下、4 つの相転移を  $T$  の添字で区別する)[11]。このうち  $T_m=1.9$ K の相転移が磁気秩序に伴うものであることを除いて、その機構は明らかになっていない。 $T_1=105$ ,  $T_2=125$ K では、いずれも降温とともに体積が増加する負の熱膨張が観測される。 $T_1$ ,  $T_2$  には比熱に一次相転移を示唆する鋭いピークも見られる。一方、粉末 X 線回折から構造相転移は観測されない。上述のように当初、価数転移の可能性も検討されたが、 $L_3$ -吸収端における X 線吸収実験によって見積もられた Yb の価数はこの温度領域でほとんど変化していない。平均価数の値は約 2.8 価で、2 価と 3 価の間で価数が時間的・空間的に揺らぐ価数揺動状態が実現していると考えられる。また、 $^{170}\text{Yb}$  メスバウアー効果[14]が調べられており、非磁性的な Yb と磁性的な Yb のスペクトルがほぼ 1:1 の強度比で共存することが明らかになっている。このうち磁性的な Yb は 1.9K 以下で内部磁場を感じていることから、 $T_m=1.9$ K は磁気秩序であると結論づけられる。Yb サイトは 1 サイトであるにも関わらず、2 種類の磁性を持つ Yb が共存することは大変興味深い。この磁性の違いが Yb の価数に起因しているとするれば、2 価と 3 価の Yb が共存しているはずであり、エントロピーをゼロにするために規則配列しているはずである。そのような規則性が生じるとすれば、機構が未知の  $T_1=105$ ,  $T_2=125$ K である可能性が高い。従って、これらの相転移の性質をより詳しく調べることを目的として、圧力下で磁化率、電気抵抗の測定を行うことにした。

## 3. 試料作製と実験方法

YbPd の融点は  $1460^\circ\text{C}$ [15]と非常に高温であり、Yb の沸点( $1196^\circ\text{C}$ )に比べてはるかに高いため、試料溶解中に Yb が蒸発しやすい。現にこの試料をアーク溶解で作製することはできなかった。そこで本研究では、Yb と Pd を Ta 管中に Ar 封入して、縦型のモリシリ炉(MoSi<sub>2</sub>をヒータに用いた炉)を用いて  $1400^\circ\text{C}$ に加熱した後、この炉の温度勾配を利用してゆっくりと冷やすことで試料作製に成功した。

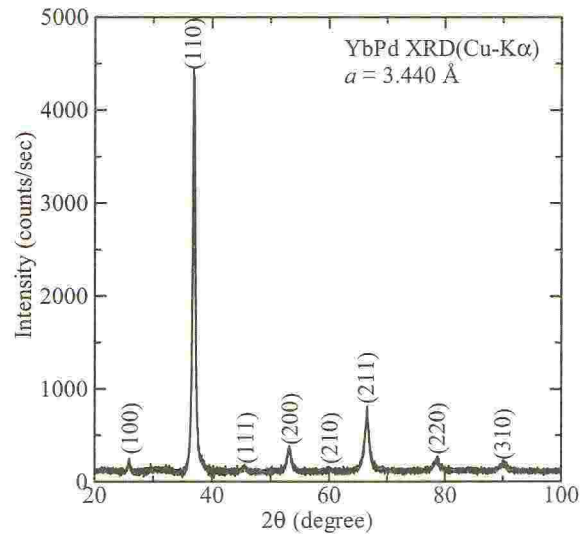


図 1: YbPd の粉末 X 線回折パターン。



仕込み組成や熱処理条件を最適化することでほとんど不純物を含まない純良多結晶試料が得られている。図 1 に示すように、粉末 X 線回折パターンの全ピークは立方晶 CsCl 型構造の面指数と対応づけることができ、格子定数も  $a=3.440\text{\AA}$  と文献値[15]に近い。

圧力下の磁化測定には、CuTi 合金製のピストンシリンダー型圧力セルを用いた。このセルは Cu(反磁性)と Ti(常磁性)の磁性がうまく打ち消し合うような合金材料で作製されている[16]。圧力セル材料としてよく使われる CuBe 合金にはバインダーとして強磁性金属の Co が少量添加されているためにセル自身が磁性を持つという弱点がある。CuTi は CuBe に比べて磁性が小さいので圧力下の磁化測定に向けた高压セル材料といえる。圧力媒体はフロリナート(FC70 : FC77 = 1 : 1 混合液)を用いた。最高印加圧力は 1.0GPa である。圧力校正は Pb の超伝導転移温度の圧力依存性を利用した。磁化測定には、九州大学低温センター箱崎地区センターに設置されている Quantum Design 社製の MPMS(Magnetic Properties Measurement System)を用いて 2K~300K の範囲で行った。

圧力下の電気抵抗測定には、CuBe+NiCrAl の二層式ピストンシリンダー型圧力セルを用いた。圧力媒体は上と同じフロリナート混合液を用い、圧力校正には Sn の超伝導転移温度の圧力依存性を用いた。本研究の最高印加圧力は 2.48GPa である。電気抵抗測定は Linear Research 社製交流ブリッジ LR-700 を用いて、交流四端子法で行った。温度範囲は 1.5K~300K である。

#### 4. 実験結果

図 2 に磁化率の温度依存性のグラフを示す。各圧力に対して原点を平行移動してプロットしてある。磁化率はいずれの圧力においてもキュリーワイス則的に低温に向かって上昇する振舞を示す。注目すべき点は常圧における相転移点  $T_1=105\text{K}$ ,  $T_2=125\text{K}$  に全く異常を示さないことである。 $T_1$ ,  $T_2$  が価数転移であれば、低温に向かって磁化率は減少する振舞を示すはずであるが、そのような振舞は観測されていない。図 3 に逆磁化率を示す。こちらも各圧力に対して原点を平行移動してプロットしてある。高温では温度に対して直線的な振舞を示していることからキュリーワイス則に従っていることがわかる。150K 以上で直線にフィッティングして有効ボーア磁子数  $p_{\text{eff}}$  とワイス温度  $\Theta_p$  を求めたところ、いずれの圧力においても  $p_{\text{eff}}$  は 3.7 前後、

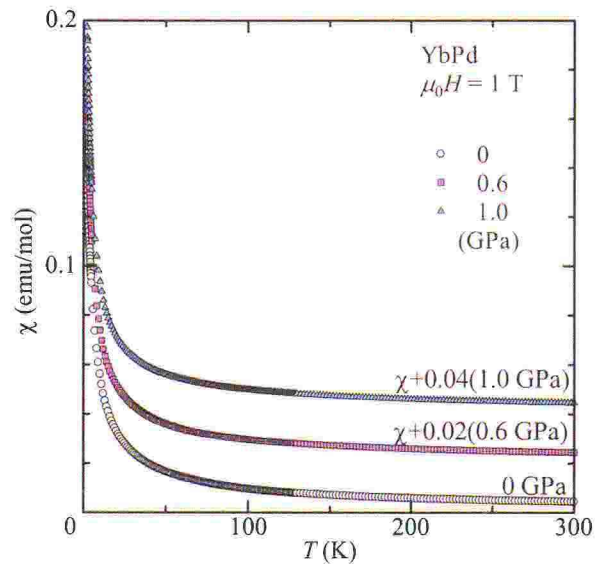


図 2: YbPd の磁化率の温度依存性。各圧力下のデータは上下方向に平行移動してある。

$\Theta_p$  は-90K 前後となった。3 価の Yb( $J=7/2$ )の  $p_{\text{eff}}$  の理論値は 4.54 であるから、3 価の Yb に比べて磁気モーメントが小さくなっているか、その数が少なくなっていることが示唆される結果である。X 線吸収実験から、Yb の価数は 2.8 価と見積もられているが、 $p_{\text{eff}}$  から大雑把に価数を見積もると 2.7 価であり比較的近い値となっている。一方、 $\Theta_p$  は通常、磁気モーメント間に働く相関の種類と強さを表すが、この物質には 90K 付近で磁気秩序の報告はない。Ce や Yb 系の価数揺動物質において絶対値の大きな負のワイス温度が報告されており、この場合のワイス温度は近藤温度に対応した量として解釈されている。YbPd においても同様に考えることができる。磁化率の振舞は 150K 付近以下でキュリーワイス則からずれ始め、磁化率のより大きい(逆磁化率のより小さい)方向へ外れていく。ずれ始める温度は  $T_2$  に近いことからこれらの相転移に関係している可能性はあるが、現時点でははっきりとしたことはわかっていない。また、ずれ始める温度が圧力とともに低温へシフトしているようにも見える。

図 4 に電気抵抗率の温度依存性を各圧力で測定した結果を示す。まず、常圧のデータに注目すると、低温に向かって電気抵抗が減少し金属的な振舞を示している。特徴的な振舞としては 100~130K に 2 つのステップ状の異常が現れる。この振舞は従来の報告と一致しており、 $T_1$ ,  $T_2$  の相転移に相当している。相転移点は図 4 の挿入図にあるように曲線の傾き  $dp/dT$  が最大となる温度で定義することにするが、 $T_2$  の異常はやや不明瞭であり、圧力変化を正確に調べることは難しかった。本稿には載せていないが、最近我々が測定した高压

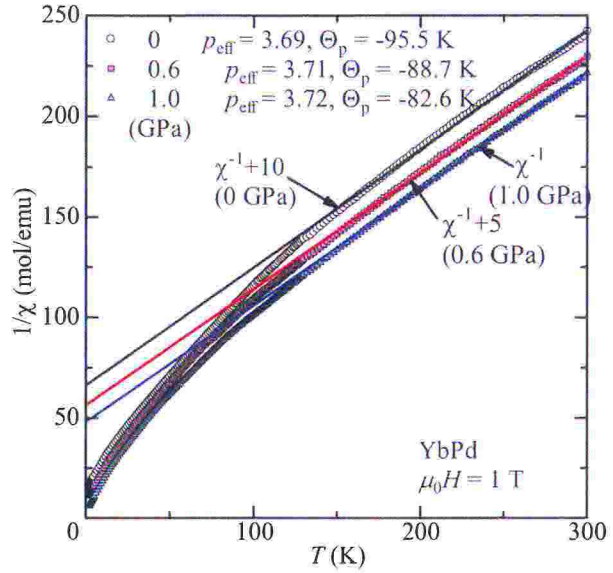


図 3: YbPd の逆磁化率の温度依存性。各圧力下のデータは上下方向に平行移動してある。

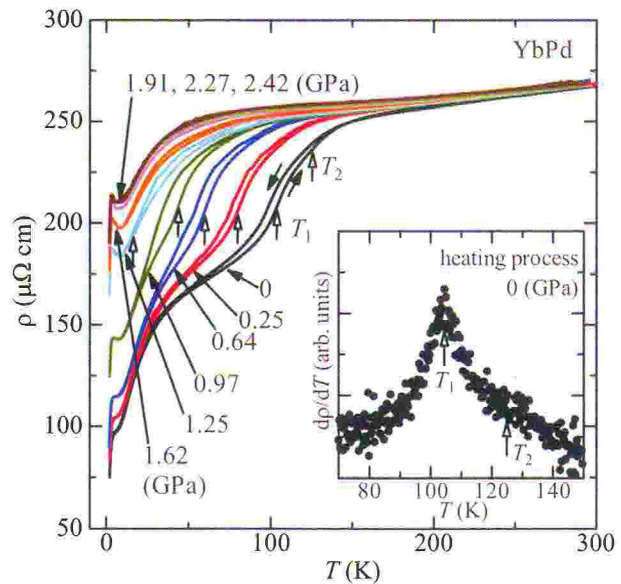


図 4: YbPd の圧力下電気抵抗率の温度依存性。挿入図は常圧における温度微分を示している。



下の熱膨張では  $T_2$  の異常が顕著に観測され、圧力とともに低温へシフトしている[17]。 $T_1$ ,  $T_2$  では温度ヒステリシスも観測されていることから一次相転移であることが示唆される。更に低温の振舞に注目すると、図 5 に示すように  $T^*=2.8\text{K}$  付近に肩をもって折れ曲がる振舞が観測される。磁気秩序と考えられている  $T_m=1.9\text{K}$  には大きな異常は観測されないことから、 $2.8\text{K}$  の折れ曲がり磁気秩序に関する振舞と考えられる。続いて、 $T_1$ ,  $T_2$  の圧力変化に着目する。前述のように  $T_2$  は圧力とともに不明瞭になり定義が難しいので、 $T_1$  のみを図 4 に白い矢印で示す。 $0.97\text{GPa}$  までは大きなヒステリシスを保ちながら、低温へシフトしていく。 $1.25\text{GPa}$  ではヒステリシスは急激に小さくなっており、 $dp/dT$  が最大となる温度がヒステリシスの場所と大きくずれている。おそらく、 $T_1$  の相転移は消失またはその寸前の状態で、 $T_2$  の相転移のみが残っているものと考えられる。 $1.62\text{GPa}$  以上ではヒステリシスはほぼ消失しており、圧力変化も見られなくなる。この圧力付近で、相転移  $T_1$ ,  $T_2$  よりも高温側の相が低温まで安定化していると考えられるが、先ほど述べた圧力下の熱膨張の結果を外挿すると、 $T_2$  が消失するのはもう少し高压の  $3\sim 4\text{GPa}$  程度と考えられる[17]。これらの振舞に連動して、 $2.8\text{K}$  の折れ曲がりの異常や最低温度の電気抵抗の増強が顕著になっていく。図 5 に示すように圧力とともに折れ曲がり部分の電気抵抗は徐々に上昇していき、折れ曲がりピークへ移行する。それに伴って、低温に向かって電気抵抗が上昇する振舞が観測されるようになる。 $-\log T$  的な温度依存性を示しているようにも見え、近藤効果の可能性も考えられるが、温度領域が狭いためはっきりとしたことは言えない。

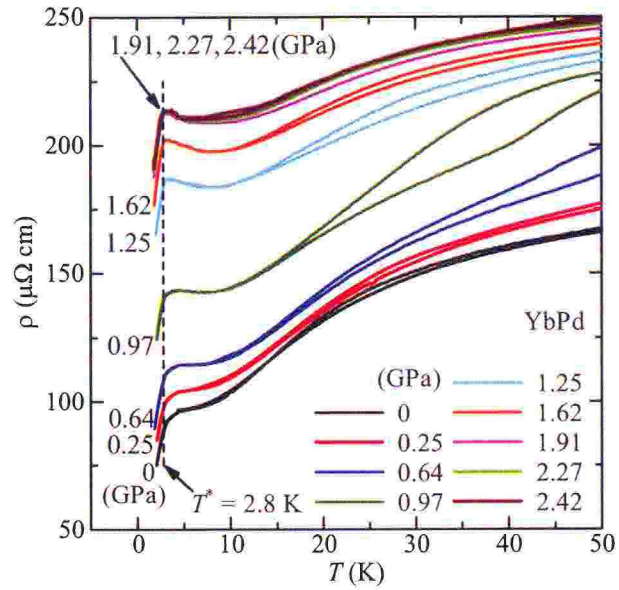


図 5: 圧力下電気抵抗率の圧力依存性。低温部分の拡大図。

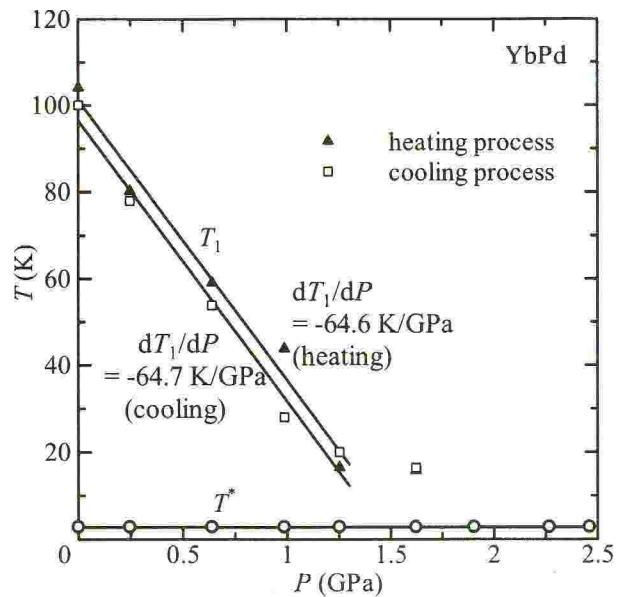


図 6: YbPd の温度-圧力相図。

電気抵抗測定から求めた相図を図6に示す。 $T_1$ は圧力とともに直線的に減少することがわかる。その振舞を外挿するとおよそ1.5GPaで絶対零度に到達していると考えられる。 $T_1$ の圧力変化率を相図から求めると温度上昇過程も下降過程もほぼ $dT_1/dP = -65\text{K/GPa}$ である。この相転移は一次相転移であるのでクラウジウス・クラペイロンの関係式 $dT/dP = \Delta V/\Delta S$ が成り立つはずである。ここで $\Delta S$ ,  $\Delta V$ はそれぞれ相転移に伴うエントロピー変化と体積変化を示している。これらの値は過去の論文[11]で報告されている結果を読み取り、 $\Delta S = 1.2\text{ J/K mol}$ ,  $\Delta V/V = -0.3\%$ であった。体積は本研究の粉末X線回折で求めた室温の格子定数から $V = 4.1 \times 10^{-29}\text{ m}^3$ を用いた。これらの値を用いて $\Delta V/\Delta S$ を計算したところ、 $-61\text{K/GPa}$ となり、クラウジウス・クラペイロンの関係式がよく成り立つことがわかる。よって、 $T_1$ の転移が一次相転移と考えることは妥当である。一方、電気抵抗の折れ曲がりの温度 $T^*$ は圧力変化をほとんど示さない。磁気転移点に関係した量であれば、加圧によってRKKY相互作用やKondo温度が影響を受けるために変化してもよいはずである。この振舞の検証については今後の課題である。

## 5. 考察

本実験の結果をまとめると、

- (1) 磁化率は高温でキュリーワイス則に従うが、有効ボーア磁子数は3価の理論値(4.54)よりもかなり小さく、価数揺動状態にあると考えられる。
- (2) 磁化率では $T_1$ ,  $T_2$ に相当する明確な異常は観測されないが、 $T_2$ 以下で(1)のキュリーワイス則から外れていくように見える。
- (3) 電気抵抗から $T_1$ ,  $T_2$ は圧力とともに低温へシフトする。1.5GPa付近で $T_1$ は消失している。
- (4) 最低温度の電気抵抗が圧力とともに急激に増大する。この振舞は $T_1$ ,  $T_2$ の消失過程と連動しているようにも見える。また、Kondo効果を暗示するような $-\log T$ 的な温度依存性も示す。

以上の結果と過去に報告されている結果から考察を行う。 $T_1$ ,  $T_2$ よりも高温では、過去に報告されたX線吸収実験や本研究の磁化率からYbの価数は2.7~2.8であり、価数揺動状態であることを示している。ここでは、非磁性的な2価と磁性的な3価の間で価数が時間的・空間的に揺らいでいる。一方、最低温度付近では、磁性的と非磁性的なYbがほぼ1:1で観測され、このうち磁性的なYbのみが磁気秩序を示す。2つの磁性状態のYbは、エントロピーをゼロにするために規則的に配列しているはずである。そのような規則化が起こっているとすれば、 $T_1$ ,  $T_2$ の相転移であると考えられる。電気抵抗率はこれらの温度で降温とともに鋭く減少する。 $T_1$ ,  $T_2$ より高温では価数が揺らいでいるため、伝導電子の感じる結晶からのポテンシャルが乱れており、散乱を受ける。一方、価数秩序が起こるとYbの2価と3価が規則正しく配列するためにポテンシャルの乱れがなくなり、散乱が小さくなる。このように考えると電気抵抗の鋭い減少は理解される。最近、8GPa



まで圧力をかけて電気抵抗を測定したところ、 $T_1$ ,  $T_2$ の相転移が完全に消失するとともに、 $T^*=2.8\text{K}$ のピークが消失する振舞が観測された[17]。高温の価数揺動状態が低温まで安定化した結果、価数秩序が消失し、磁性的な3価のYbも消失してしまったために磁気秩序も消失したと考えられる。

$T_1$ ,  $T_2$ で価数秩序すると考えるときに問題となるのが、この温度で構造相転移が観測されていない点である[11]。そこで構造相

転移を伴わずに価数秩序を形成できるか、その可能性を考えてみる。図7にその一候補となる価数秩序配列を示す。ちょうど2価と3価のYbを交互に並べた構造になっており、この場合、Pdの原子は変位しない。この構造を仮定した場合の粉末X線回折パターンをシミュレーションした結果を図8に示す。価数秩序した場合に現れる超格子反射のピークは非常に小さく、(110)の強度を100とした場合に超格子反射(1/2 1/2 1/2)の強度は0.003である。すなわち、通常の粉末X線回折装置で観測することはかなり困難である。今後は、このような秩序状態を直接検証することが重要である。我々は現在、中性子回折実験を予定している。低温では、3価のYbのみが磁気モーメントをもち磁気秩序することから、この磁気構造には価数秩序構造の情報も含まれるはずである。磁気構造決定により価数秩序の有無を検証したい。

## 6. まとめ

以上、YbPdに関する我々の研究を紹介させて頂いた。今のところ、実験結果は価数秩序を仮定すると矛盾なく説明できそうである。しかし、いくつか疑問も残る。例えば、なぜ、 $T_1$ ,  $T_2$ の2つの相転移が出現するのか、 $T_0=0.5\text{K}$ の相転移は何かといった点である。今後、これらの疑問についても調べていきたい。また、近々、価数秩序の直接的な検証を行なう予定である。この低温だよりが発行される頃には、その結果について皆さまにご報告できる予定である。

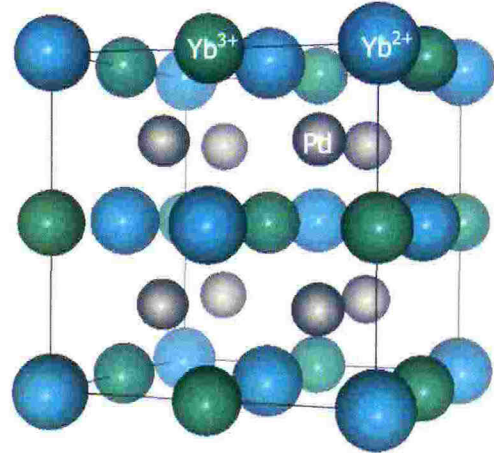


図 7: 予想される価数秩序配列。

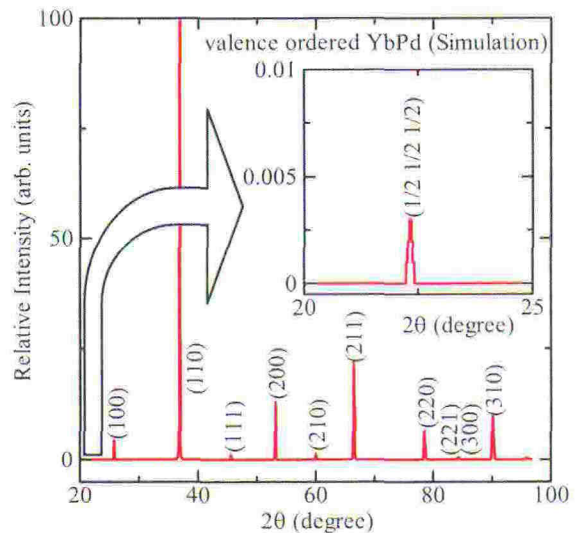


図 8: 価数秩序状態の X 線回折パターンのシミュレーション。挿入図はその際に出現する最大の超格子ピーク。



本研究は多くの方々との共同研究によって行なわれている。とくに考察で紹介した価数秩序構造については神戸大理の播磨尚朝教授に有意義なコメントを頂きました。ここに謝意を表します。また、低温センター箱崎地区センターの上田廣孝さん、上田雄也さんには寒剤供給でいつもお世話になっています。ここに感謝する次第です。

#### 参考文献

- [1] M. A. Ruderman and C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).
- [2] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 45, 58 (1956).
- [3] K. Yosida, *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957).
- [4] J. Kondo, *Prog. Theor. Phys.* **32**, 37 (1964).
- [5] M. Kasaya, J. M. Taraseon and J. Etourneau, *Solid State Comm.* **33**, 1005, (1980).
- [6] E. V. Sampathkumaran, L. C. Gupta, R. Vijayaraghavan, K. V. Gopalakrishnan, R. G. Pillay, and H. G. Devare, *J. Phys. C* **14**, L237 (1981).
- [7] Y. Ōnuki, Y. Shimizu and T. Komatsubara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 1210 (1984), **54**, 304 (1985).
- [8] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, H. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892 (1979).
- [9] H. v. Löhneysen, T. Pietrus, G. Portisch, H. G. Schlager, A. Schröder, M. Sieck, and T. Trappmann, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3262 (1994).
- [10] I. Felner and I. Nowik : *Phys. Rev. B* **33**, 617 (1986).
- [11] R. Pott, W. Boksich, G. Leson, B. Politt, H. Schmidt, A. Freimuth, K. Keulerz, J. Langen, G. Neumann, F. Oster, J. Röhler, U. Walter, P. Weidner, D. Wohlleben, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 481 (1985).
- [12] A. Ochiai, T. Suzuki, T. Kasaya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 4129 (1990).
- [13] E. J. W. Verwey, *Nature (London)* **144**, 327 (1939).
- [14] P. Bonville, J. Hammann, J.A. Hodges, P. Imbert, G. J. Jéhanno, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2733 (1986).
- [15] A. Iandelli, G. L. Olcese, A. Palenzona, *J. Less-Common Met.* **10**, 317 (1980).
- [16] 深道和明, 後藤恒昭, *日本金属学会誌* **36**, 173 (1997).
- [17] M. Sugishima, in preparation