

## Study on Valence Instabilities in Yb- and Eu- based Compounds

大山, 耕平

<https://hdl.handle.net/2324/4474931>

---

出版情報 : 九州大学, 2020, 博士 (理学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏 名 : 大山 耕平

論 文 名 : Study on Valence Instabilities in Yb- and Eu-based Compounds  
(Yb 及び Eu 化合物における価数不安定性の研究)

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

La – Lu の 14 個の希土類原子では、4f 軌道の電子が磁性を担っている。4f 軌道の外側には、電子が完全に占有された 5s, 5p 軌道が存在するため、4f 電子は原子の外部からの影響を受けにくく、安定な局在モーメントとして振る舞うことが多い。一方、5s, 5p 軌道の外側にある 5d, 6s 軌道の電子は結合や電気伝導に寄与する。従って、通常、 $Xe4f^{14}5s^25p^6(5d,6s)^3$  の電子配置をとる希土類金属は、結晶中で 3 価の価数状態を示す。しかし、Yb, Eu では、 $Xe4f^{14}5s^25p^6(5d,6s)^2$  の電子配置をとり、2 価の価数状態も示す。さらに、これら 2 つの価数状態がフェルミエネルギー付近で非常に接近すると、価数が不安定となり、価数揺動、高濃度近藤効果や非フェルミ液体のような興味深い物性を示す。また、Yb, Eu では、一方の価数状態が磁性を持つのに対し、もう一方の状態は非磁性であるため、価数の不安定性は磁性の不安定性につながる。特に Yb 系では、2 つの価数状態間で価数が時間的、空間的に揺らぐ振舞(価数揺動)がクーパ対形成を媒介する超伝導が発見されるなど、注目を集めている。本研究では、価数の不安定性が物性に大きく寄与する Yb および Eu 化合物に注目した。以下に詳細を述べる。

YbPd は、室温・常圧で立方晶 CsCl 型の構造をとり、Yb が価数揺動を示す。この物質は  $T_1 = 125$  K,  $T_2 = 105$  K,  $T_3 = 1.9$  K 及び  $T_4 = 0.5$  K で相転移を示す。 $T_1 = 125$  K で立方晶から正方晶へ構造変化し、 $T_2 = 105$  K において Pd 原子が変位し、2 つの非等価な Yb サイトが形成される。一方のサイトが  $Yb^{3+}$ 、他方のサイトが  $Yb^{2.6+}$  となり、層状の価数秩序が形成される。一般的に価数秩序を示す物質の電気伝導性は悪いが、YbPd は全温度領域で金属的な電気伝導を示すことから特異な価数秩序として興味を持たれている。さらに  $Yb^{3+}$  は磁気モーメントを持ち  $T_3 = 1.9$  K 以下で磁気秩序を示すが、圧力を加えると磁気秩序は抑制され、通常の Yb 化合物(圧力によって磁気秩序が誘起される)とは逆の振舞を示す。この振舞には価数秩序が圧力によって抑制されることと関連している。したがって、本研究では YbPd の価数秩序の下で形成される磁気構造の解明すること、および、圧力によって磁気構造が抑制された後、どのような振舞が出現するのかに主眼を置いて研究を行った。

磁気構造の解明にはいくつかのクリアすべき問題点があった。単結晶試料を用いた回折実験ではドメインの問題があり、粉末試料については粉末化に伴う試料の劣化の問題があった。我々は、原料を粉末化した状態で反応させる方法で、純良な粉末試料の合成に成功した。この試料を用いた中性子回折実験により、5 本の磁気反射を観測することができた。解析の結果、 $Yb^{3+}$  の長距離磁気秩序であることが判明し、その磁気構造は  $a$  方向に磁気モーメントが向き、波数ベクトル  $(0.080, 0, 0.32)$  の長周期非整合サイン波構造であること、その振幅は  $0.3\mu_B$  と  $Yb^{3+}$  の磁気モーメントとしてはかなり小さいこと、 $Yb^{2.6+}$  は磁気モーメントをもたないことを明らかにした。磁気構造解析によって、以前に決定した価数秩序構造が正しいことが再確認された。また、磁気構造の非常に特異な性質が明

らかになり、YbPdの特異な価数秩序との関連が示唆される。

YbPdの圧力下の振舞については、新たに構造の観点からの研究と高圧・極低温下の振舞に着目した研究を行った。 $T_1$ の構造相転移は圧力とともに抑制され、2GPa付近で $T_1=70\text{K}$ 付近で観測された後、突然消失すると考えられてきたが、今回の研究で4.4GPaにおいて $T_1=20\text{K}$ まで連続的に抑制され、5GPaで消失することが明らかになった。これは、構造の不安定性が絶対零度付近まで保たれていることを意味しており興味深い結果である。更にこれよりも高圧側では立方晶の価数揺動状態が実現している。この圧力領域で価数揺動に起因する量子臨界現象を期待して、最低温度0.5Kの電気抵抗測定を行ったところ、 $\rho\sim T$ の振舞が8~12GPaの広い圧力領域で観測された。同様の電気抵抗の振舞は、価数揺動が超伝導や量子臨界現象を引き起こすとされる $\beta\text{-YbAlB}_4$ や $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$ でも観測されており、価数秩序が消失したYbPdにおいても、特異な現象が観測されることを新たに見いだした。

Eu系においては最近発見された $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Al}_{15}$ の価数転移に注目した。価数転移は磁性的な $\text{Eu}^{2+}$ から非磁性的な $\text{Eu}^{3+}$ へ価数を鋭く変化させる現象である。Eu系は価数の変化量( $\Delta v\sim 0.5$ )が特に大きく、それに伴う磁気モーメント( $7\mu_B\rightarrow 0$ )や体積( $\Delta V/V=2\sim 3\%$ )の変化も非常に大きいことから注目されている。 $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Al}_{15}$ は $T_v=45\text{K}$ で価数転移を示すが、既知のEu系の価数転移物質と結晶構造が全く異なる。両者を比較することで価数転移の普遍性を探ることができると考えて研究を行った。AlサイトをGaで置換した試料を作製したところ、Ga置換によって格子体積は増加し、 $T_v$ は低温へシフトした。Gaを10%以上置換すると価数転移は消失し、反強磁性秩序( $T_N=12\sim 15\text{K}$ )を示した。この振舞は磁化率、電気抵抗などの基礎物性に顕著に反映される。さらにX線吸収実験から見積もったEuの平均価数からは、Ga0%およびGa5%試料では価数が大きく変化しているのに対し、Ga10%ではほとんど価数が温度変化しないことも明らかになった。パルス強磁場磁化過程の測定ではGa0%および5%試料において磁場誘起価数転移が観測された。Ga0%の転移磁場 $B_v$ は30Tであった。価数転移物質においては $B_v$ と $T_v$ の間に比例関係( $B_v=\alpha T_v$ )があり、多くのEu系では比例係数 $\alpha=0.57\text{K/T}$ となることが報告されている。 $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Al}_{15}$ では $\alpha=0.63\text{K/T}$ でありかなり近い値となることが明らかになった。これらの実験結果は既知のEu系価数転移物質と酷似していることを示している。