

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)			
論文調査委員	主査	九州大学	准教授	氏名 光田 暁弘
	副査	九州大学	教授	氏名 和田 裕文
	副査	九州大学	教授	氏名 木村 崇
	副査	九州大学	准教授	氏名 河江 達也

論文審査の結果の要旨

希土類原子は不完全殻の 4f 電子が磁性を担っている。その外側を完全殻の 5s, 5p 電子が取り囲むため、結晶中においても周囲の影響を受けにくく、よく局在して安定な磁気モーメントを形成する。そのような性質を利用して強力永久磁石の原料としても使われている。その一方で、一部の希土類原子では 4f 電子が非局在化して伝導電子となって結晶中を動き回り、多種多様な興味深い物理現象を引き起こすことが明らかになってきた。その中でも価数揺動は 4f 電子が時間・空間的に伝導バンドと行き来する現象で、これが静止すると同一原子でありながら 4f 電子数の異なる 2 つの希土類原子が共存し規則的に配列することになる。これを価数秩序と呼ぶが、通常、秩序形成とともに伝導電子数が減少して電気伝導性が悪くなる。また、また、温度、磁場、圧力などの外部パラメータ変化に伴い、希土類原子内の 4f 電子数が変化する現象も観測されている。これを価数転移と呼ぶが、特に Eu 系ではその変化量が大きいことが特徴である。大山氏は、Yb 化合物における価数秩序現象および Eu 化合物における価数転移現象に着目して研究を行った。

立方晶 YbPd の価数秩序は例外的に金属的な電気伝導を保持しながら起こる。この価数秩序構造や価数秩序の下で起こる磁気秩序の構造の決定は長年の課題であった。大山氏は歪みを含まない純良な粉末試料を初めて作製し、粉末中性子回折実験により磁気反射ピークを複数本観測して磁気構造を解析することに成功した。その結果は、(1) 従来提案された価数秩序構造と一致すること、(2) 2 つの価数状態にある Yb のうち、一方が磁気モーメントをもち、もう一方は持たないこと、(3) 長周期の非整合サイン波磁気構造であること、(4) 磁気モーメントの大きさが通常の Yb のそれよりも小さいこと、を明らかにした。更に歪みを含まない粉末試料を用いた高圧下 X 線回折実験から、温度-圧力相図における未確定の相境界線を確定させ、立方晶-正方晶構造相転移線が 5GPa の圧力で絶対零度に達することを見いだした。また、単結晶試料を用いた超高压・極低温下の電気抵抗測定では、圧力印加によって最低温度まで価数揺動状態が安定化すると、電気抵抗率が温度に比例する振舞 ($\rho \propto T$) が誘起されることを見いだした。これは価数揺らぎの強い Yb 化合物で観測されている量子臨界現象に対応している。この価数揺らぎは新しいタイプの超伝導を誘起すると理論的に指摘されており、YbPd の特異な電子状態を反映した結果と言える。以上のように、大山氏は YbPd に関する懸案の課題を解決するとともに新たな量子臨界現象を発掘することに成功した。

さらにごく最近、価数転移が報告された $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Al}_{15}$ にも注目した。この化合物の結晶構造は複雑で六方晶的な部位と斜方晶的な部位が交互に積層した構造をとり、従来の Eu 系の価数転移物質の構造(正方晶 ThCr_2Si_2 型)とは大きく異なっている。大山氏はこのことに着目し、両構造の価数転移

を比較して **Eu** 系における価数転移の性質は構造に依存するものか、構造に依らず一般性を示すものなのかを明らかにすることを目的として研究を行った。その結果、Al サイトの **Ga** 置換による負の化学的圧力効果によって母物質の価数転移は急速に低温へシフトし、**Ga10%**以上の置換で価数転移は消失して反強磁性磁気秩序が出現することを見出した。この振舞は磁化率、電気抵抗、**Eu-L₃** 端 X 線吸収スペクトルから矛盾なく説明できる。さらにパルス強磁場を用いた強磁場磁化過程から母物質及び **Ga5%**置換試料において磁場誘起価数転移を観測し、本系においても **Eu** の価数が磁場に敏感に反応することを明らかにした。価数転移磁場は価数転移温度と比例関係にあり、その比例係数も正方晶の **Eu** 化合物のそれに近い。また価数転移磁場の温度依存性は磁性体に対するクラウジウス-クラペイロンの関係式から半定量的に説明できることも示した。以上のように、大山氏は **Eu₂Pt₆Al₁₅** の価数の振舞は従来の **Eu** 系の価数転移と酷似することを示し、**Eu** 価数の不安定な振舞は結晶構造に依存することがない一般的性質であると結論づけた。

以上の結果は、**Yb** および **Eu** 化合物の価数不安定性に起因する諸現象の詳細を明らかにしたことに加え、新奇な量子現象の観測とその物理的解釈を与えることにも成功しており、凝縮系物理学分野において価値ある業績と認められる。よって、本研究者に博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。