



Physical properties of the dense Kondo compounds YbXCu_4 ($\text{X}=\text{Au, Ag, In, Cd, Tl, Mg}$ and Zn) probed by NMR

小山, 岳秀

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2003-03-31

(Date of Publication)

2008-02-21

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲2786

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1002786>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



【 2 3 1 】

氏 名 ・(本 籍) 小山 岳秀 (京都府)

博士の専攻分野の名称 博士 (理学)

学 位 記 番 号 博い第207号

学位授与の 要 件 学位規則第4条第1項該当

学位授与の 日 付 平成15年3月31日

【 学位論文題目 】

Physical properties of the dense Kondo compounds
YbXCu₄(X=Au,Ag,In,Cd,Tl,Mg and Zn)probed by NMR
(高密度近藤系YbXCu₄(X=Au,Ag,In,Cd,Tl,Mg and Zn)の
NMRによる物性研究)

審 査 委 員

主 査 教 授 和田 信二
 教 授 難波 孝夫
 教 授 鏑木 誠

● はじめに

希土類化合物中の 4f および 5f 電子は大きな軌道核運動量($l=3$)による強い遠心力ポテンシャルによって外側の 5s, 5p および 6s, 6p 電子殻の内側に押し込められ、局在しやすい性質を持つが、化合物を形成した場合、伝導電子との混成の大きさ J_{cf} によってさまざまな物性を示す。 J_{cf} が十分に大きい場合には f 電子の電荷の揺らぎによって低温で「価数揺動」と呼ばれる非磁性基底状態をとる。また、 J_{cf} がある程度小さくなると、f 電子には遍歴性（重い電子状態）と局在性（磁気秩序）の両方の性質がみられるようになる。この混成の大きさ J_{cf} は希土類イオンのまわりの結晶学的な変化や、磁場、圧力のような外的環境の影響を受けやすく、それらを変化させることによって、物性の制御を行うことができる。実際に、Ce, U 化合物を加圧し磁気秩序温度を抑えることによって超伝導に転移する物質も見つかっている。Yb 原子は周期表で Ce と反対側に位置し、4f ホールを1つもつため Ce 化合物と同様に多彩な強相関物性を示す。しかし、Yb 化合物は蒸気圧の関係から結晶作成が難しく、Ce 化合物ほど研究例は多くない。しかし、近年、多くの Yb 化合物が作成されるようになり、4f ホールが示す強相関電子物性を制御している機構を解明すべく研究がなされている。

$YbXCu_4$ は同じ結晶構造を保ちつつ、X 原子に Au, Ag, In, Cd, Tl, Mg, Zn をとることができ、それによって 1 から 10^3 K と幅広い Kondo 温度 T_K をもち、「価数揺動」「重い電子状態」「磁気秩序」のようなさまざまな基底状態をとる。このことは $YbXCu_4$ が Yb 化合物における多彩な物性を系統的に研究するのに適した系であることを意味する。そこで、私は微視的な観点からこの系の物性発現機構を明らかにする目的で NMR/NQR 研究を行った。

YbXCu₄のNMR/NQRによる研究● YbInCu₄の価数揺動状態における ^{171}Yb NMR

YbInCu₄ は $T_K \sim 42$ K で磁気的な性質を示す高温相の Yb^{3+} から非磁性状態（価数揺動状態）である Yb^{2+} に価数転移し、これにともなって低温相で 0.5% の体積膨張を示す。Yb は原理的には NMR 信号の測定が可能な原子核だが、f 電子の揺らぎのある系では核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ が強く増強されるため、信号の検出は容易ではない。

私はこの物質の低温相 (1.9-4.2 K) において、Yb の NMR 信号の検出に成功し、ナイトシフト K および $1/T_1$ を測定した。K と帯磁率 χ より求められた大きな超微細磁場 ($0.88 \times 10^6 \text{ Oe}/\mu_B$) は検出した信号が Yb のものであることを示している。研究結果は

- (1) $K, (T_1 T)^{-1} = 1.1 \times 10^4 (\text{sK})^{-1}$ はともに温度によらない一定値をとり、帯磁率の Pauli 常磁性的な振舞いとよい対応を示す。
- (2) また、 $K^2 T_1 T = 0.92 \times 10^{-4} \text{ sK}$ となり、それは不純物核による緩和に関する Korringa の関係より Yb^{3+} に期待される値 $K^2 T_1 T = 2.29 \times 10^{-4} \text{ sK}$ に近く電子相関の強い Fermi 液体状態にあることを示している。

● YbXCu₄の ^{63}Cu NMR 研究

Cu 核は比較的 NMR 測定を行いやすい原子核だが、これまで $YbXCu_4$ において Cu NMR 研究はほとんど行われていなかった。それは、C15 b 型の結晶構造において、Cu が内部磁場の異方性、電場勾配の影響を受けやすい位置にあることによるものである。私はゼロ磁場における四重極周波数 ν_Q をもちい、 ^{63}Cu NMR スペクトルの磁場依存性を 15T まで測定することで、Cu ナイトシフトの等方的成分 K_{iso} 、異方的成分 K_{as} をそれぞれ求めた。その解析結果から

- (1) 電子比熱係数 ($\gamma = 180 \text{ mJ/mol.K}^2$) からは重い電子系にあるように見られていた $YbCdCu_4$ の Fermi 面での状態密度はそれほど大きくなく、この物質は J_{cf} がより大きい、価数揺動系に位置することを示した。
- (2) $K_{iso}-\chi$ plot の切片からこの系では Fermi 面での状態密度に対応すると考えることができる K_{as} の値を求め、それぞれの値を比較することで、 $YbXCu_4$ 系における Doniach の相図を提案し、それぞれの化合物の相図での位置を示した (Fig.1)。

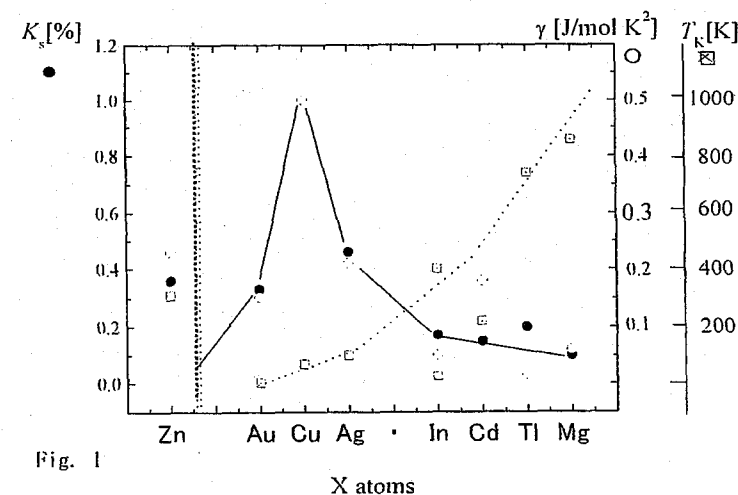


Fig. 1

● 核スピン-格子緩和時間の測定

^{63}Cu NQR 信号を用いて、すべての物質について核スピン-格子緩和時間 T_1 の測定を行った。その結果

- (1) YbInCu_4 : Yb が 3 価をとる高温相では局在スピンの交換相互作用を介して揺らいでいる場合に現れる、 T_1 —一定の振舞いが観測された。また、2.9 価をとる低温相では高温相での振舞いとは全くことなり、 $T_1 T$ —一定の伝導電子による緩和が観測された。
- (2) YbXCu_4 (X=Ag, Cd, Mg, Tl): 測定温度範囲の大部分で $T_1 T$ —一定の振舞いを示し、価数揺動状態にあることを示している。
- (3) YbXCu_4 (X=Au, Zn): ナイトシフトが Curie-Weiss 型の振舞いをするところから f 電子は局在していると考えられるこれらの化合物の $(T_1 T)^{-1}$ はともに χ と一次の相関があることがわかった。これは、f スピンの揺らぎの相関時間 τ が温度変化しないことを示している。また、50 以下では YbZnCu_4 は高温と同じように $(T_1 T)^{-1}$ は χ に比例したのに対し、 YbAuCu_4 は比例関係からのずれが観測された。これは $1/\tau$ の減少を示しており、4.2 K で f スピンの揺らぎのエネルギーを計算すると ~ 1 K になった。これは YbAuCu_4 の $T_K \sim 2$ K に近い値である。

YbInCu₄の圧力下での実験

clump型圧力セルをもちいて、圧力下におけるYbInCu₄の物性研究をおこなった。

● YbInCu₄の圧力下 NQR

圧力0.8GPa下でのNQR測定の結果は

- (1) NQR測定においても電気四重極周波数 ν_Q 、 T_1 に T_V での不連続な変化を観測した。
- (2) ν_Q は高温層、低温相ともに常圧の値よりも大きい。主にこれは圧力による体積圧縮の効果によるものと考えている。
- (3) T_1 は常圧と同じ振舞いが観測された(高温相: T_1 —一定、低温相: $T_1 T$ —一定)。さらに0.8 GPaにおいて T_1 (高温層)、 $T_1 T$ (低温相) の値は常圧の値から変化がみられなかった。

● 加圧によって安定化させられた高温相での磁気秩序の発現

先に述べたように、 YbInCu_4 の T_V は加圧によって下げることができる。それでは十分な圧力によって $T_V \rightarrow 0$ にした場合、価数転移を抑制することで、それによって隠されていた高温相基底状態がなにであるかは興味のあるところである。今年、内田らによって2.5 GPaで価数転移が 1.4 K 以下に抑制できることが報告された。また、光田らによって、 $\text{Yb}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{InCu}_4$ に加圧して転移を抑制した状態での磁化測定によって、弱い強磁性の発現が報告された。そこで私は YbInCu_4 の高温相基底状態を

探るために高圧下(2.21-2.59 GPa)の電気抵抗、交流帯磁率 χ_{ac} の測定を行った。

電気抵抗測定から加圧による T_V の低温へのシフトが観測でき、圧力 $P=2.49\text{GPa}$ 以上では価数転移は $\sim 80\text{mK}$ まで起こっていないことを確認した。一方、 χ_{ac} には $P=2.27\text{GPa}$ 以上ではっきりとしたピークが現れ、このピークはわずかな磁場印加で消えることも確認した。これらのことから、私は YbInCu_4 の高温相基底状態が強磁性秩序状態であると結論した。圧力下実験、この YbInCu_4 において磁気秩序状態での電気抵抗は $\rho=\Delta\rho+AT^2$ で再現でき、そして残留抵抗 $\Delta\rho$ は加圧によって増大するという結果を得た。加圧による磁気秩序状態での $\Delta\rho$ の増大は圧力誘起超伝導体 UGe_2 でも観測されている。しかし、 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 希釈冷凍機を用いた 80mK までの実験において超伝導転移は観測できなかった。

今までにいくつか報告されているYb化合物における圧力誘起磁気秩序はみな $P=8\text{GPa}$ 以上と高い圧力を必要とするため、マイクロ測定は行われていない。この比較的得やすい圧下での新しい磁気相の発見はYb化合物の磁気秩序状態における研究に貢献する。

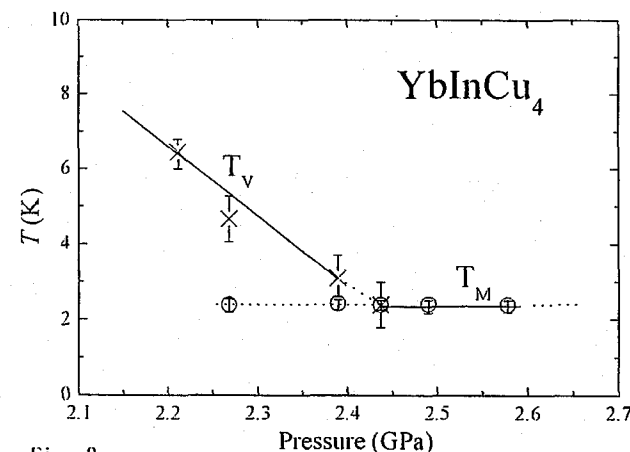


Fig. 2

氏名	小山岳秀		
論文 題目	Physical properties of dense Kondo compounds YbXCu_4 ($\text{X}=\text{Au, Ag, In, Cd, Tl, Mg, and Zn}$) probed by NMR (高密度近藤系 YbXCu_4 の NMR による物性研究)		
審査委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教 授	和田 信二
	副 査	教 授	難波 孝夫
	副 査	教 授	鍋木 誠
	副 査		
	副 査		
要 旨			
磁性研究の大きな流れとして、局在スピン系の磁性、遍歴電子系の磁性と並んで、遍歴電子と局在スピンの相互作用の研究がある。局在 f 電子と伝導電子が共存する希土類化合物では、伝導電子との混成が大きい場合には f 電子に附随する電荷の揺らぎにより価数揺動と呼ばれる基底状態をとるが、混成が小さくなるとスピンの自由度が主に効いて電子系に遍歴性（重い電子状態）と局在性（磁気秩序状態）の両方が見られるようになる。これらの電荷やスピンの自由度は、希土類元素のまわりの僅かな結晶学的な変化や電子状態の変化に敏感であり、温度、圧力、磁場などの外場による物性の制御を行いやすい。とくに最近になって、セリウム化合物やウラン化合物で、圧力誘起による強磁性秩序や超伝導転移が相次いで発見され、それらの発見機構と競合に世界の多くの研究者の興味を引きつけている。少数の電子を 4f 殻にもつセリウムイオンを構成要素とする化合物はこのように多彩な強相関電子物性を示し、これまでに非常に多くの研究が精力的になされてきたが、これとは対照的に少数の 4f ホールをもつイットリビウムイオンを構成要素とする化合物の研究は著しく少なく、未発見の物性や未解決の問題が山積しているのが現状である。 本研究で取り上げている YbXCu_4 は、X 元素の置換により結晶構造を変えることなく Kondo 温度を系統的に変化させ、価数揺動状態から重い電子状態、さらには局在スピン状態に至る変化をさせることのできる唯一の系であり、Yb を構成要素とする強相関電子物性の本質を研究するのに最も適した系である。本研究は「X 元素の置換に伴って系が示す多様な強相関電子物性を制御している機構の核磁気共鳴(NMR)による微視的かつ系統的な実験研究」と「加圧による局在スピン状態の安定化と、それに伴う磁気秩序あるいは超伝導転移の探索」からなる。ここで、NMR は原子核をプローブとして、核と電子の間の超微細相互作用を介して観測核の周囲の電子状態および磁気状態に関する局所的な情報を得る有力な実験手段であり、固体物性物理の研究に大きな貢献をしてきたことは良く知られているところである。 本論文は4つの章からなる。第1章では、本研究の主題である希土類元素化合物が示す価数揺動、重い電子と超伝導、局在スピン磁性などの強相関電子物性に関するこれまでの研究の流れと現状を纏めるとともに、その中で本研究の位置づけを示している。第2章では本研究での主たる実験手段である核磁気共鳴(NMR)の基礎とその遷移金属化合物や希土類化合物研究への応用を概説している。 第3章では、YbXCu_4 シリーズを研究対象に、まず、X 元素を Au, Ag, In, Cd, Mg, Tl, Zn と置き換えるのに伴って系が示す多様な物性を概説している。次に、この物質群の中で最も典型的な価数揺動物質であり、45K で一次の価数転移を示す YbInCu_4 の低温非磁性相において始めて検出に成功した磁性サイトの Yb 核の NMR 測定結果を示し、そのデータ解析に基づいて、YbInCu_4 の低温相は強く増強されたパウリ常磁性状態にあるが、Yb			

氏名	小山岳秀		
の 4f ホールは依然としてその局在性を強く残していることを明らかにしている。さらに、YbXCu_4 シリーズに共通の構成要素である Cu 核の NMR スペクトルとその外部磁場および温度依存性、および、ゼロ磁場 NMR による核スピン格子緩和率の温度依存性の測定とそのデータ解析の結果を詳述している。YbXCu_4 中の Cu 核の NMR スペクトルは、内部磁場の異方性による非対称性と電気 4 重極相互作用によるスペクトル分裂が共存しているために解析が容易ではなく、これまで手をつけられていなかった。しかし、本研究では NMR スペクトルの外部磁場依存性を 15 テスラの強磁場まで広範囲に測定するとともに、これとは独立にゼロ磁場 NMR で決定した電気 4 重極周波数の値を用いてスペクトルの数値解析をすることにより、内部磁場の等方成分と異方成分を決定することに成功している。この結果に基づいて、以下の重要な成果を導きだしている。(1) 比較的低い Kondo 温度をもつ $\text{X}=\text{Au, Ag}$ (高温相), In, Zn の局在スピン系では、内部磁場の異方性が大きく、また、観測 Cu 核と Yb の 4f スピンとの間の移送型超微細相互作用は温度不変である。(2) 比較的高い Kondo 温度をもつ $\text{X}=\text{In}$ (高温相), Cd, Mg, Tl の価数揺動系では、高温の局在スピン状態から低温での価数揺動状態への移行に伴って、内部磁場が等方的になるとともに移送型超微細相互作用の値が大きく変化する。これは、局在 Yb^{3+} イオン状態から Yb^{2+} イオン状態への移行に伴って Yb の 4f ホールのエネルギー準位が変わり、移送型超微細相互作用を与える Cu の s 電子の波動関数とのカップリングのチャンネルが変化することに起因する理解される。(3) Cu オンサイトの内部磁場の大きさから、sf 共鳴バンドのフェルミ準位での状態密度を評価し、これまでに報告されている電子比熱係数や Kondo 温度とあわせて、Doniach の相図に対応する、YbXCu_4 シリーズの磁気相図を作り上げることに成功している。 第4章では、これらの系の物性が Yb 元素のまわりの僅かな結晶学的な変化や電子状態の変化に敏感であることに着目し、上記の磁気相図を参考にしながら、YbXCu_4 における高圧下での未発見の物性の探索を行っている。まず、YbInCu_4 に約 3GPa までの圧力をかけ、その電気抵抗および交流帯磁率の測定を約 80mK の低温まで測定している。その結果、高温磁気相が安定化し、1 次の価数転移が 2.49GPa 以上で完全に抑制されるとともに、2.27GPa 以上の圧力下で新たに強磁性磁気秩序することを発見している。この比較的容易に得られる圧力下での強磁性転移の発見は、Yb 化合物の物性の本質を理解していく上で非常に重要な役割を果たすと考えられ、今後の圧力下での NMR 実験による磁気構造や磁気秩序の機構の解明など、さらなる研究の成果が期待される。 以上のように、本研究は Yb 系化合物の強相関物性について微視的な視点から総合的に実験研究したものであり、その発見機構について重要な知見を得たものとして価値ある集積と認める。よって、学位申請者の小山岳秀は博士(理学)の学位を得る資格があると認める。			