

氏名	ヤマ シタ テツ ロウ 山下 哲 朗
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博第813号
学位授与の日付	平成24年3月23日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	近藤格子系三元化合物の探査とその低温電子物性の研究
論文審査委員	主 査 教授 大 原 繁 男 教授 壬 生 攻 准教授 日 原 岳 彦 教授 佐 藤 憲 昭 (名古屋大学)

論文内容の要旨

希土類元素を含む化合物において、局在モーメントを遮蔽しようとする近藤効果と安定化しようとする RKKY 相互作用の拮抗により重い電子や価数揺動、磁気秩序など多彩な電子状態が形成される。特に両相互作用が均衡する点は量子臨界点と呼ばれ、その近傍では重い電子系超伝導や非フェルミ液体的振る舞いがしばしば観測されており、盛んに研究が進められている。

本研究では重い電子系における超伝導などの興味ある物性を呈する新しい希土類化合物を見出すべく、 $R-T-X$ (R =希土類、 $T=3d$ 遷移金属、 $X=Al, Ga, In$)の三元系において、 X をフラックスとした自己フラックス法による物質探査を行った。自己フラックス法には純良単結晶が得られやすい、また低融点フラックスにより結晶育成温度を低く抑えられる、といった利点がある。それら利点を最大限に生かし、 X が高濃度の領域を中心に物質探査を進めた。結果、重い電子系超伝導体 Ce_2CoIn_8 、価数揺動物質 YbT_2Al_{10} ($T=Fe, Ru, Rh$)、重い電子系反強磁性体 Ce_2TGa_{12} ($T=Ni, Pd, Pt, Cu$)、重い電子系物質 $R_2Pt_6X_{15}$ ($R=Ce, Yb; X=Al, Ga$)、二次元ハニカム格子磁性体 RNi_3Al_9 ($R=Gd-Lu$)、近藤格子系化合物 $YbNi_3X_9$ ($X=Al, Ga$)などの三元系希土類化合物の単結晶育成に成功した。本論文では、純良大型単結晶育成に成功した Ce_2CoIn_8 、新しく単結晶育成に成功した RNi_3Al_9 ($R=Gd-Lu$)および $YbNi_3X_9$ ($X=Al, Ga$)を研究対象物質とし、その低温電子物性を電気抵抗率、比熱および磁化率測定から明らかとした。

Ce_2CoIn_8 は常圧において超伝導転移温度 $T_c=0.4\text{K}$ の重い電子系超伝導体である。この物質は単結晶育成が極めて困難であり、その低温電子物性は十分には理解されていなかった。そこで Ce_2CoIn_8 の低温電子物性を明らかにするため、結晶育成条件の最適化を図り純良大型単結晶育成を試みた。結晶育成温度条件において急冷操作を用いることにより、不純物や部分的超伝導を示さない純良大型単結晶の育成に成功した。電気抵抗率では 0.4K においてシャープな超伝導転移を確認し、さらに低温において電気抵抗率の $\rho \propto T$ 、比熱の $C/T \propto -\log T$ となる非フェルミ液体的振舞いを観測した。この結果から、 Ce_2CoIn_8 の超伝導は二次元反強磁性臨界揺らぎに誘起された重い電子系超伝導であることを明らかとした。磁化率から結晶場効果について解析し、 Ce_2CoIn_8 の結晶場分裂幅を明らかにした。類似物質 $\text{Ce}_n\text{TIn}_{3n+2}$ ($n=1, 2; T=\text{Co, Rh, Ir}$) の結晶場分裂幅と比較することで、 n および T の違いにより結晶場分裂幅が系統的に変化することを明らかとした。この物質系では結晶場分裂と次元性、超伝導転移温度に相関があることが示唆される。

新物質の二次元ハニカム格子磁性体 RNi_3Al_9 ($R=\text{Gd-Lu}$) について電気抵抗率、比熱、磁化率測定を行い、低温で磁気秩序を示す反強磁性体であることを明らかとした。 RNi_3Al_9 の磁気秩序温度、抵抗率の磁気散乱項は概ね de-Genne 係数で整理できる。従って、希土類間のスピン成分による相互作用に起因する磁気秩序であると推測される。一方、 YbNi_3Al_9 では重い電子系特有の近藤効果により、磁気秩序温度や抵抗率の磁気散乱項は de-Genne スケーリングから大きく外れる。 RNi_3Al_9 の磁化容易方向は、 $R=\text{Gd}$ では等方的であり、 $R=\text{Tb-Ho, Yb}$ では c 面内、 $R=\text{Er, Tm}$ では c 軸と、その希土類 R により異なる。これは結晶場効果によるものと考えられる。さらに $R=\text{Er, Tm}$ および Yb では磁化容易方向においてメタ磁性転移を示すことを明らかとした。

新しい近藤格子系 Yb 化合物 YbNi_3X_9 ($X=\text{Al, Ga}$) の電気抵抗率、比熱、磁化率の研究を行った。その結果、 YbNi_3Al_9 は反強磁性秩序温度 3.4K の重い電子系反強磁性体であり、一方 $X=\text{Ga}$ の YbNi_3Ga_9 は価数揺動物質であることを明らかとした。 YbNi_3Al_9 は低温では重い電子状態を形成しており、電子比熱係数 $\gamma=100\text{mJ}/(\text{molK}^2)$ と大きな値を示す。 YbNi_3Ga_9 の近藤温度 T_K は 570K と YbNi_3Al_9 の 2.7K に比べて二桁以上大きい。このように YbNi_3X_9 は、同じ結晶構造でありながら Al を同族元素の Ga で置き換えることでその電子状態は重い電子系反強磁性から価数揺動状態へと変貌する非常に興味ある電子物性を示す。この電子状態の変化に加え、 YbNi_3X_9 では純良大型単結晶が得られており、さらに LuNi_3X_9 ($X=\text{Al, Ga}$) や RNi_3Al_9 ($R=\text{Gd-Lu}$) など比較研究できる物質も豊富に存在することを見出した。このように、 YbNi_3X_9 は強相関 Yb 系化合物の研究に適した物質と言え、その研究から Yb 系化合物における重い電子状態や価数揺動状態の発現条件について新たな知見を得る事が期待される。現在、元素置換や加圧による YbNi_3X_9 の基底状態の制御や結晶構造、dHvA 効果、光電子分光、赤外分光、NQR/NMR などの測定を共同研究により進めている。

本研究では R - T - X の三元系における物質探査を行い、 YbNi_3X_9 など興味深い電子物性を示す新しい三元系希土類化合物を見出した。未だ発見されていない新たな希土類化合物を見出すべく、今後も三元系における物質探査を進める必要がある。

論文審査結果の要旨

強相関電子系物質は、新しい熱電材料や磁性材料あるいは超伝導材料の開発の観点から、その基礎から応用まで注目されている。新しい物質探査は、単に材料としての性能の向上にとどまらず、新しい物理やその応用の発見につながることから重要であり、良質な単結晶の育成は基礎電子物性研究において不可欠である。本論文は、強相関電子系物質としてCeならびにYbの近藤格子系三元化合物の探査を行い、重い電子系超伝導を示す三元化合物 Ce_2CoIn_8 単結晶の純良大型化と新しいYb化合物である $YbNi_3Al_9$ と $YbNi_3Ga_9$ の単結晶合成に成功し、関連物質である RNi_3Al_9 ($R=Gd\cdot Lu$)とともに、その低温電子物性を明らかとしたものである。特に、Yb化合物の研究は、その物質合成の困難さからすすんでおらず、極めて純良な新物質の単結晶合成は注目される成果である。

本論文の各章の概要は以下の通りである。第一章では、序論として強相関電子系に関する基礎的な事項と研究背景を述べ、研究の目的をまとめている。第二章では、研究手法をまとめ、単結晶育成方法と結晶構造と電子物性測定方法について述べている。第三章では、重い電子系超伝導体 Ce_2CoIn_8 単結晶の育成とその電子物性について論じている。結晶育成条件を追究した結果、 Ce_2CoIn_8 の純良で大型の単結晶育成に成功し、電気抵抗率における急峻な超伝導転移を確認することで、その超伝導特性がこれまでの報告よりも改善したことを示している。また、二次元反強磁性揺らぎに起因する非フェルミ液体的振る舞いを観測し、 Ce_2CoIn_8 の超伝導はスピン揺らぎが誘起すると結論づけている。さらに、電子物性の異方性を明らかとし、結晶場励起準位の解析に至っている。第四章では、新しい二次元ハニカム磁性体 RNi_3Al_9 ($R=Gd\cdot Lu$)の電子物性についてまとめており、その基礎電子物性である、比熱、磁化、電気抵抗率を明らかとしている。また、一連の物質の磁気秩序温度が、de-Gennes係数で整理できることを示すと同時に、 $YbNi_3Al_9$ については近藤効果によりそのスケールングから外れることを指摘している。第五章では、新しい近藤格子系化合物 $YbNi_3Al_9$ と $YbNi_3Ga_9$ の電子物性についてまとめ、比熱、磁化、電気抵抗率測定から、 $YbNi_3Al_9$ がNéel温度3.4Kの重い電子系反強磁性体であるのに対し、 $YbNi_3Ga_9$ が近藤温度約600Kの価数揺動物質であることを明らかとしている。これらの物質が重い電子系反強磁性と価数揺動状態を比較研究できるYb系化合物における数少ない例であり、極めて良質な結晶が育成でき、参照物質であるLu化合物との比較研究もできることから、近藤格子系Yb化合物研究における $YbNi_3Al_9$ と $YbNi_3Ga_9$ の重要性について指摘している。第六章では、研究の発展状況も含め、研究を総括している。

以上、本論文は、近藤格子系三元化合物を探査し、特に、世界に先駆けて新しい興味あるYb化合物の合成に成功して、その基礎電子物性を明らかとしており、優れた研究内容と評価できる。なお、本論文の内容は四本の査読有論文としてまとめられており、学術的価値が高く、博士(工学)の学位論文に値するものであると認める。