

低温・高圧・高磁場中における物性測定

—YbInCu₄の圧力効果—

Effect of Pressure on the Strong Correlated Intermetallic Compound YbInCu₄

埼玉大学理学物理学科 上床 美也、内田安陽夢生、小坂 昌史

Department of Physics, Saitama University

Yoshiya UWATOKO, Ahimusa UCHIDA, Masashi KOSAKA

High-pressure apparatuses have been designed to measure the electrical and magnetic properties of condensed matters. The apparatuses for electrical and magnetic measurements can be used at least up to 33 kbar at down to 1.5 K and 12 kbar at down to 1.8 K with SQUID Magnetometer (by Quantum Design), respectively. Applications of these apparatuses to measure the electrical resistivity and magnetization for YbInCu₄ are briefly described.

1. はじめに

近年希土類元素を含む合金および化合物が超伝導、永久磁石、発光ダイオード等、希土類元素の特徴を反映した興味深い物性を示すことから世界中で基礎から応用まで幅広く精力的に研究されている。一般に希土類元素は、原子番号57のLaから71のLuまでの15種類の元素をさす。時には、原子番号21番のScおよび39のYを含めることもある。これらの元素のうち、原子番号58のCeから70のYbには、内殻に4f電子を1から13個存在する。それらの電子配置を記述すると以下のようである。

希土類元素の電子配置： $[\text{Kr殻}]4f^n5s^25p^65d^16s^2$

一般的に希土類元素が合金および化合物を形成したとき、電子の一部 $5d^16s^2$ は、価電子となりその一部または全部が伝導電子（c電子）となる。したがって、希土類元素は+3価のイオンとして振る舞う。不完全4f電子は閉殻電子 $5s^25p^6$ の内側に存在しているため、外部からの影響は受け難く、安定な状態にある。したがって不完全4f電子は局在性が強く、磁性の起源を担い、その物性はRKKY相互作用で支配されている。ところが4f電子を1個持つCe元素及びホールを1つ持つYb元素を含む金属間化合物においては、この安定な4f電子がフェルミ準位近傍まで広がり、c電子と相互作用（c-f相互作用）する場合が起こる。この時、RKKY相互作用とc-f相互作用（近藤効果）の競合が起こり興味深いさまざまな物性を示す[1]。

RKKY相互作用は4f局在モーメントを安定化させる効果であるのに対し、近藤効果は4f局在モーメントを不安定にさせる効果である。この両者が競合することによって複雑な電子状態を形成し、超伝導、価数揺動、重い電子状態等の興味深い現象が現れる。このRKKY相互作用の大きさは、式

$$T_{RKKY} = B(g-1)^2 J(J+1)$$

で表わされ、近藤効果の大きさは、式

$$k_B T_K = W \exp\left[-\frac{1}{J_{cf} D_c(\mathcal{E}_F)}\right]$$

で表わされる。したがって、 T_K が小さい時、すなわち $J_{cf} < W$ の時はRKKY相互作用が支配的で磁気秩序を示し、 T_K が大きい時、すなわち $J_{cf} > W$ の時は近藤効果が支配的となる。さらに $(W/J_{cf}) \sim 1$ の場合に秩序状態から無秩序状態への境界点、すなわち量子臨界点が存在すると考えられている。このような物性を示す物質をまとめて強相関物質といわれている。このように強相関物質の電子状態は微妙な釣り合いの上に成立しており、磁場や圧力などの外場を加えることで電子状態を容易に変化させることができる。我々は、このような外場を自由に变化させる事の出来る装置として低温・高圧・高磁場発生装置を作製し、多結晶試料および単結晶試料を作成し、実験的側面から研究を行っている。本レビューでこれまで開発した電気抵抗測定用圧力発生装置及び磁化測定用圧力発生装置と得られた実験結果について報告する。

2 実験

2-1 電気抵抗測定用圧力発生装置

物性を支配している重要なパラメーターである温度(T)、圧力(P)及び磁場(H)を、同時に变化させることが出来るいわゆる多重極限条件下の物性測定装置として、温度変化によっても圧力の変化しない、いわゆる定荷重式の改良Swenson型高圧発生装置[2]を開発してきた。図1にその全体図を示す。

この装置は

- (1) 10トン油圧シリンダー
- (2) Be-Cu製ピストン
- (3) 可動部の真空を保つためのOリング
- (4) Be-Cu製荷重伝達棒
- (5) ステンレス製の圧力を保持するための肉厚円筒
- (6) Cu-Be製サポート
- (7) WC製ピストン1
- (8) WC製ピストン2
- (9) NiCrAl製シリンダー
- (10) Cu-Be製シリンダー

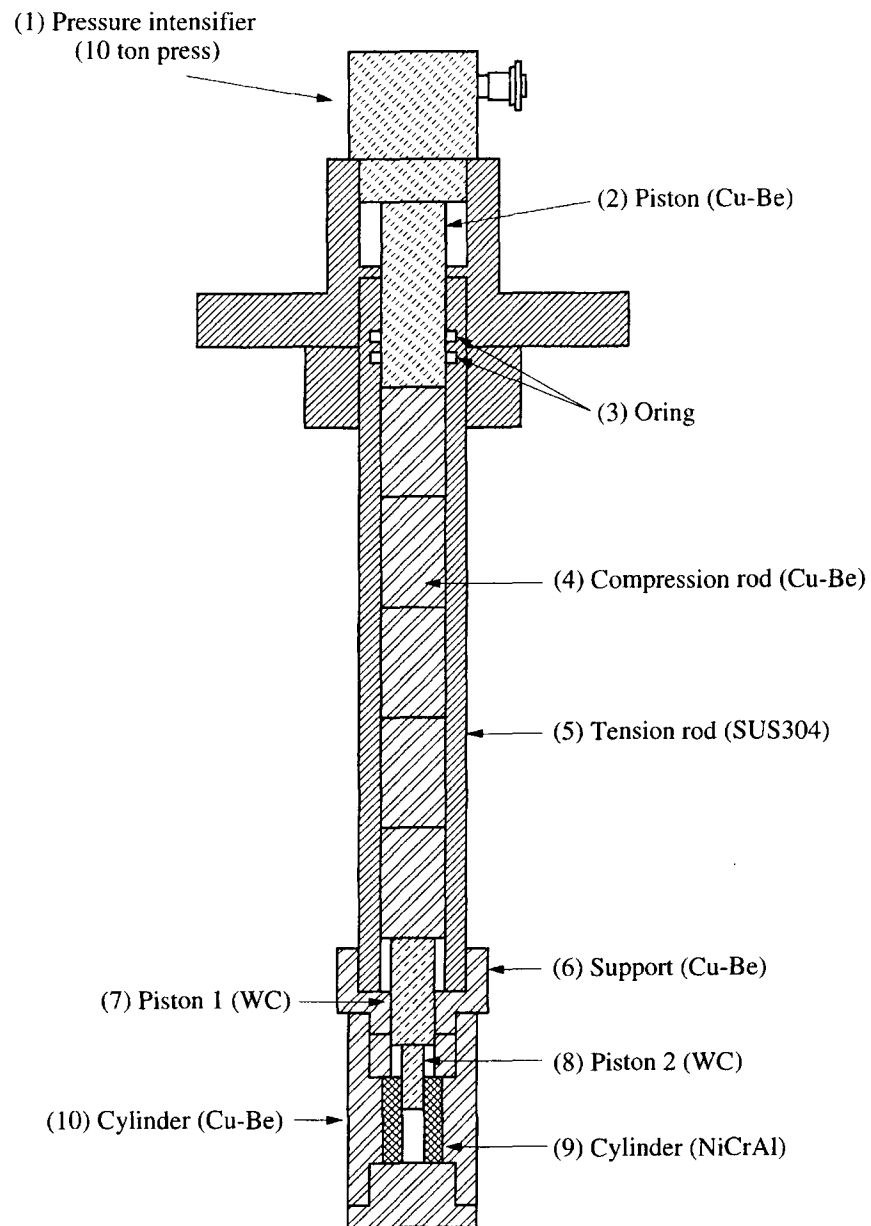


Fig. 1 Schematic drawing of the high pressure apparatus.

で構成されている。圧力は油圧シリンダーで発生された荷重が(2)のピストン(4)のコンプレッションロッドおよび(7)、(8)のピストンを通して圧力発生部(図2)に伝達される。圧力発生部は、

- (1) WC製ピストン
- (2) NiCrAl製圧力シリンダー
- (3) Cu-Be製シリンダー
- (4) Cu-Be製バックアップ
- (5) テフロンセル

によって構成されている。また、**図3**に試料を取りつける(5)のテフロンセルの構成を示す。

試料取り付け部は、

- (1) Cu製シーリングリング1
- (2) テフロンセル
- (3) 圧力媒体
- (4) 導線
- (5) アラルダイト
- (6) Cu-Be製プラグ
- (7) Cu製シーリングリング2

によって構成されている。(1)および(2)の銅製シーリングリングは、テフロンが高圧ではみ出し、加圧効率が悪くなることを防ぐ。圧力媒体にはフロリナートのFC70とFC77の1:1混合物を使用した。(4)は電気抵抗を測定するための導線で(5)のアラルダイトで圧力漏れを防いでいる。より高圧の測定では、スタイキャストを使用する。**図2**の(1)のピストンを通して伝えられた荷重は**図3**の(2)のテフロンセル内部に静水圧を発生する。温度はSiダイオードを、高圧セルの近くに配置し測定している。

テフロンセル内の圧力は10トン油圧シリンダーの油圧を自動コントロールする事により一定に保たれる。全測定中、油圧は $\pm 1 \text{ kgf/cm}^2$ 以内の精度で常に一定に保たれる。実際の電気抵抗測定では、この圧力発生装置をJanis社製のガスフロー式クライオスタットに挿入して行う。

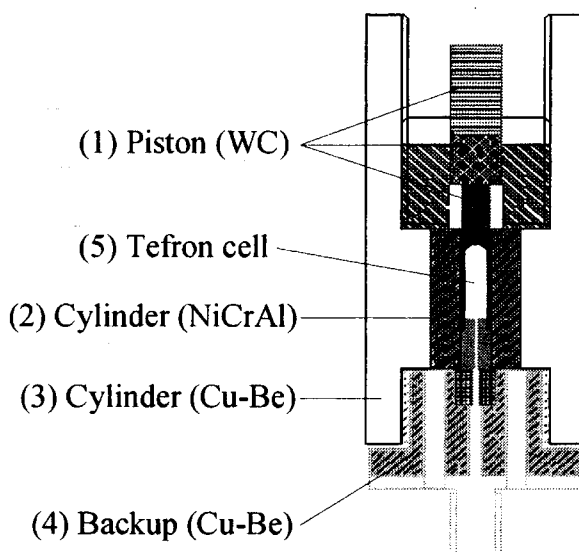


Fig. 2 Schematic drawing of the pressure cell.

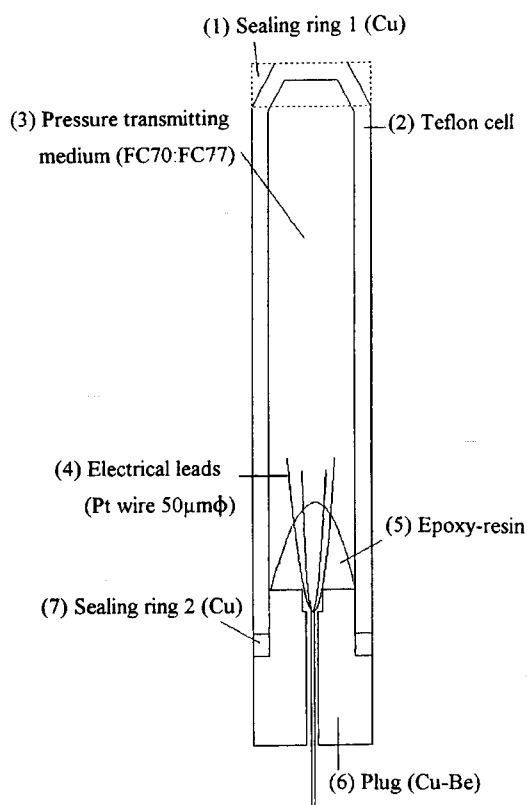


Fig. 3 Schematic drawing of the teflon cell.

現在、本装置を用いる事により圧力範囲 $0 \leq P \leq 33$ kbar、温度範囲 $1.5 \leq T \leq 300$ Kの測定範囲で電気抵抗等の物性測定をする事が出来る。予算の都合で磁場を組み入れる事がまだなされていないが、今後行う予定である。

2-2 磁化測定用圧力発生装置

近年、物性測定装置は、高精度の測定装置が市販され、誰でも容易に物性測定が可能となっている。特に、Quantum Design 社製のSQUID磁化測定装置MPMSはプログラム方式により、温度範囲 $1.8\text{K} \leq T \leq 400$ K、磁場範囲 $0 \leq H \leq 5.5$ Tにおいて自動測定が可能である。この装置に高圧発生装置を組み入れる事により高圧下での磁化測定を可能とした。基本的に通常の磁化測定に用いる試料ホルダーを圧力発生装置に付け替えるのみなので、装置の改造は一切必要としない。圧力発生装置は、ロックタイプにした。図4に磁化測定用圧力発生装置の全体図を示す。

圧力発生装置は、

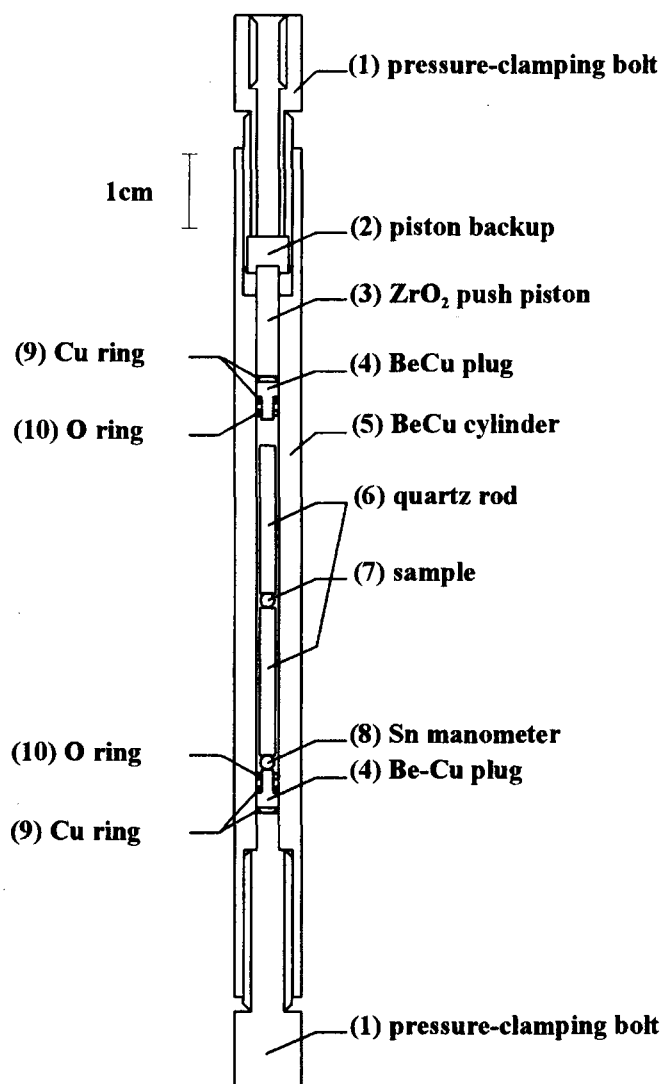


Fig. 4 Overview of the High pressure apparatus for magnetization.

- (1) BeCu 合金製ボルト (上部および下部)
- (2) BeCu 合金製ピストンバックアップ
- (3) ZrO₂製ピストン
- (4) BeCu 合金製プラグ
- (5) BeCu合金製シリンダー
- (6) 石英棒
- (7) 試料
- (8) Sn圧力計
- (9) Cu製リング
- (10) Oリング

で構成されている。圧力媒体は、フッリナートFC70とFC77の1：1混合液を使用した。(2)の

上部ボルトには、(2)のBeCu合金製ピストンバックアップに油圧プレスで圧力を印加するための押し棒を通す穴があいている。油圧プレスで発生した荷重は、押し棒により(2)のBeCu合金製ピストンバックアップ、(3)のZrO₂製ピストン、(4)のBeCu合金製プラグという順序で伝達され、(1)のBeCu合金製ボルトによってその荷重が保持される。本装置の特徴は圧力装置の全長が長い事である。このことにより、圧力容器のバックグラウンドを極力減らす事に成功した。したがって、高圧下での測定を常圧下での測定と同じ程度の精度で測定する事が出来る。試料(7)は、2本の石英棒(6)のスペーサーの間にセットされており、下部の石英棒の下に(8)の圧力校正用Snがセットされている。Snは低温 ($T < 3.7$ K) で超伝導に転移するがこの超伝導転移温度は圧力と共に減少する事が精密に調べられている。圧力 p の下でのSnの常圧における超伝導転移温度の圧力を加えたことによる転移温度の減少 ΔT_c は、 $\Delta T_c = -2.16 \times 10^{-4} p^2 + 4.63 \times 10^{-2} p$ と報告されている[3]。常圧下および高圧下でのSnの超伝導転移温度を測定する事により各測定における圧力決定した。

現在、本装置を用いる事により圧力範囲 $0 \leq P \leq 12$ kbar、温度範囲 $1.8 \leq T \leq 300$ K、磁場範囲 $0 \leq H \leq 5.5$ Tの測定範囲で磁化測定をする事が出来る。今後、パルス磁場を用い、約 $H = 20$ Tでの測定を可能としたい。

3 結果

3-1 高圧下での電気抵抗及び磁化測定

本装置を用いて $T_M = 40$ Kで1次の価数転移を示す、YbInCu₄の電気抵抗測定を高圧下で行った。結果を図5に示す。 $P = 10$ kbarでの抵抗は、温度と共に単調に減少するが $T_M = 20$ Kで急激に減少している。この急激な現象は、Ybの価数が高圧での+3から低温での+2に変化(価数転移)する事に起因していると考えられている。さらに圧力を加えると、転移は低温へ移動し、約 $P = 23$ kbar以上で転移温度は $T < 2$ K以下になっている。 $P > 24$ kbar以上の圧力では、転移を示さないようにも見える。常圧で見られた1次の価数転移が高圧下で、どの様に消失して行くかは重要な問題であり、1.5 K以下での測定を行わなければならないこれは、今後の課題である。

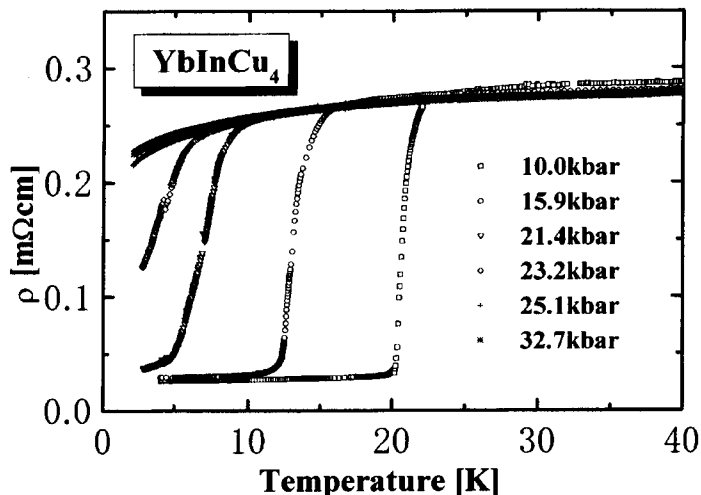


Fig.5 Temperature dependence of resistivity at various pressures for YbInCu₄.

図6に磁化の圧力依存を示す。 $P = 1$ barにおいて磁化は、温度下降と共にキュリーワイス則に従って上昇しているが、 $T = 40$ K付近で急激に減少し、その後ほぼ一定となっている。この磁化の急激な減少を示す温度は、電気抵抗で見られたと同様に圧力と共に減少している。また、高温側では圧力による磁化の変化は、ほとんど見られないが低温側では圧力と共にわずかに増加している。この事は、Ybの価数が+3の状態では、4f電子の状態が体積に寄らず変化しないが、+2の状態に

なると体積が小さくなる事により、フェルミ面での伝導電子状態が圧力に対して敏感に変化している事を示唆している。以上得られた転移温度の圧力依存性をまとめた結果を図7に示す。価数転移温度は圧力と共に単調に減少している。これらの結果は、これまで報告されている結果を指示している[4]。

本研究により、電気抵抗および磁化の圧力効果の測定を常圧と同じ精度で測定する事が可能となった。本研究で使用した磁化測定装置は全学共同利用設備であり、圧力装置も取り扱いが簡単であり、容易に誰にでも利用できるもので、研究に役立つ事があれば大いに利用していただきたい。

謝 辞

本研究は、私が埼玉大学に赴任してから始めた物です。これらの結果は研究室を支えている学生諸氏の成果です。改めて感謝いたします。また、日頃からご指導、ご協力いただいている、巨海玄道教授（熊本大学工学部）、毛利信男教授（東京大学物性研究所）、松本武彦博士（金属材料技術研究所）に感謝いたします。最後に装置の開発作成に当たっては、東條沢樹氏（マイクロ工業）にお世話になりました。

参考文献

- [1] 例えば：上田和夫、大貫惇睦「重い電子系の物理」（裳華房、1998年）。
- [2] C.A. Swenson, Phys. Rev. 99 (1955) 423.
- [3] T. F. Smith et al., Phys. Rev., **159**, (1967) 353
- [4] J.L. Sarrao et al., Phys. Rev. B58 (1998) 409.

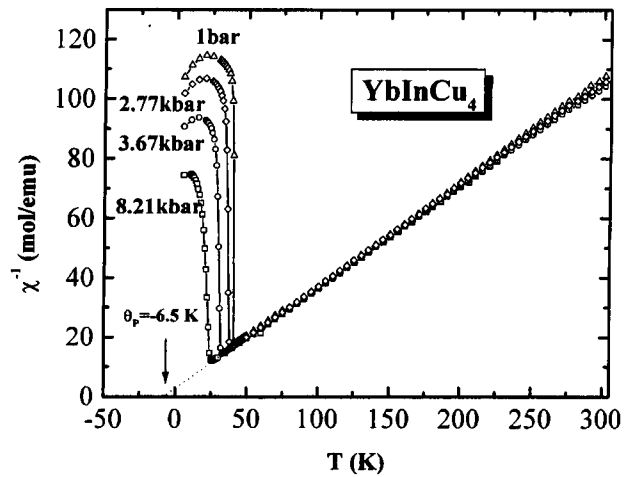


Fig.6 Temperature dependence of reciprocal susceptibility at various pressures for YbInCu₄.

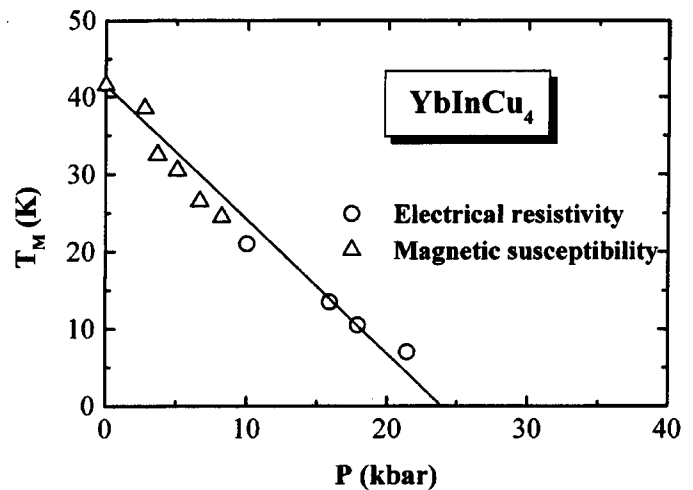


Fig.7 This figure shows the inferred pressure dependence of the valence transition temperature.