

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656534

研究課題名(和文) ゼロ熱膨張率物質を用いた極限環境下材料の基礎的研究

研究課題名(英文) A study of a material with zero thermal expansion

研究代表者

岩本 雄二 (Iwamoto, Yuji)

神戸大学・海事科学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80244680

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)： ゼロ熱膨張を示す新しい金属間化合物としてYbGaGeが報告されました。このゼロ熱膨張の原因を理解するために微視的電子状態を核磁気共鳴測定により調べました。

Yb核での核磁気共鳴スペクトルからは結晶学的に異なる2つのサイトに対応する2種類の信号が観測されました。それぞれの信号での核スピン-格子緩和時間の測定からは、通常の金属的な温度依存性が観測されました。また、Ga核での核磁気共鳴スペクトルからは結晶学的に1つのサイトにも関わらず2種類の信号が観測されました。バンド計算の結果と考え合わせると、Ge核の占有するサイトにGa核が置換された結果、2種類の信号が観測されたものと考えられます。

研究成果の概要(英文)： Yb based intermetallic compounds reveal variable physical properties by the valence of the Yb site. The intermetallic compound YbGaGe was reported as a zero thermal expansion (ZTE) material from 10 to 300 K by Salvador et al. They suggested that the ZTE behavior is due to the valence transition in the Yb atom.

We have carried out  $^{171}\text{Yb}$  nuclear magnetic resonance (NMR) and  $^{69,71}\text{Ga}$ -NMR and nuclear quadrupole resonance (NQR) measurements on YbGaGe to understand the unusual thermal expansion of this system from a microscopic point of view. In the  $^{171}\text{Yb}$  NMR measurement, two signals corresponding to two crystallographically non-equivalent Yb sites in YbGaGe were observed. The temperature (T) dependence of the nuclear spin-lattice relaxation rate in the both  $^{171}\text{Yb}$ -NMR signals was proportional to T in the measured T range. In the  $^{69,71}\text{Ga}$  NQR measurements, two distinctive NQR signals were observed in the both  $^{69}\text{Ga}$  and  $^{71}\text{Ga}$  nuclei, although the Ga site is crystallographically one in YbGaGe.

研究分野：低温物理学

キーワード：ゼロ熱膨張 核磁気共鳴

### 1. 研究開始当初の背景

ほとんどの物質は、熱せられると膨張します。しかしながら、ハイテク関連機器、特にプリント基板など温度変化により基板上の素子にひずみがかかるなど問題があります。近年、米国ミシガン州立大学の研究者らによって 100~300K の温度範囲でゼロ熱膨張を示す新しい金属間化合物 YbGaGe が発見されました。[1] この物質は、半導体的な電気伝導性を持つことから、大きな温度変動にさらされる宇宙関連機器、熱を利用したアクチュエータ、精密電子機器材料として利用できるのではないかと期待されています。また、この物質でのゼロ熱膨張のしくみは、現在発見されているものと大きく異なっています。例えば、 $ZrW_2O_8$  という物質では、O (酸素) の位置が温度とともに変化 (回転) し、ゼロ熱膨張を示します。しかしながら、YbGaGe では温度とともに、Yb 原子の価数変化 (Yb<sup>2+</sup> と Yb<sup>3+</sup> の割合が変化) しイオン半径の変化からゼロ熱膨張を示すと考えられています。我々は、このゼロ熱膨張物質での Yb 原子の価数変化によるゼロ熱膨張機構に興味を持ち、YbGaGe における Yb 核および Ga 核の核磁気共鳴 (NMR) 測定による微視的な電子状態の研究を行いたいと考えています。国内でも広島大学などで帯磁率、電気抵抗測定などマクロな物性測定が行われています。[2] しかしながら、マクロな物性測定 (電気抵抗、帯磁率など) のみであり、Yb が価数揺動の状態にある直接的なデータを得るミクロな電子状態の測定は国内外問わず、いまだ行われていないのが現状です。

### 2. 研究の目的

今回の研究物質である YbGaGe において核磁気共鳴測定ができる原子核は Yb, Ga, Ge 核であり 3 つの構成元素の全ての電子状態を観測することが可能です。特に、ゼロ熱膨張機構の Yb 原子の価数変化は Ga 原子との電荷のやり取りで実現されていると考えられており、核磁気共鳴測定で直接的に価数変化と体積変化の様子を微視的に明らかにすることが目的です。また、Yb 化合物は価数揺動的な振る舞いを示す物が多く、また、Ce 化合物とのホール-電子的な立場から興味深い物質であります。さらに、多くの Yb 化合物が量子臨界点近傍の物質として研究されており、本研究における YbGaGe も Yb 原子と Ga 原子間での *f-d* 電子相関とゼロ熱膨張との新たな情報が得られると考えています。

### 3. 研究の方法

独自に試料作製を行い、基礎的物性測定として粉末 X 線回折測定、電気抵抗測定及び磁化測定を行います。その後、その試料において核磁気共鳴測定によって、この物質の微視的電子状態を調べます。

### 4. 研究成果

基礎的物性測定として行った粉末 X 線回折測定、電気抵抗測定及び磁化測定の結果は、先行する他研究グループの結果と近いものが得られました。

ここで、YbGaGe の結晶構造について説明します。図 1 に示すように、YbGaGe は六方晶系  $MoC_2$  型であり、*c* 軸方向に Ga-Ge 層と Yb 層が積層した構造です。特に、Yb 核は図 1c, d のように 2 つのサイトがあります。

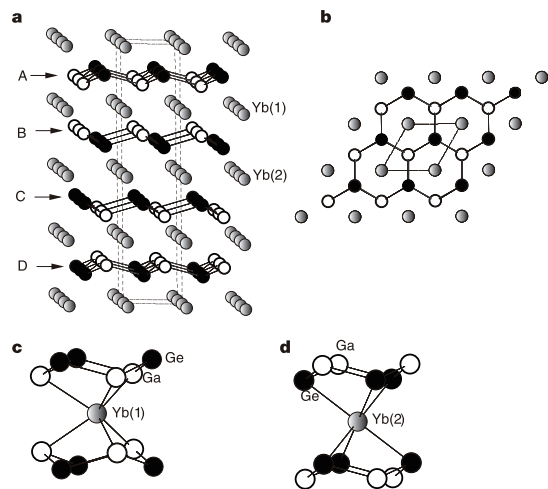


図1 a: YbGaGeの結晶構造[1]  
 b: *c*軸方向からの見た原子配置  
 c: Yb(1)のまわりの原子配置  
 d: Yb(2)のまわりの原子配置

今回の核磁気共鳴測定では <sup>171</sup>Yb, <sup>69,71</sup>Ga 核の核磁気共鳴 (NMR) スペクトルと <sup>69,71</sup>Ga 核の核四重極共鳴 (NQR) スペクトルを測定することができました。

図 2 に 4.2K で観測された <sup>171</sup>Yb 核の NMR スペクトルを示します。<sup>171</sup>Yb 核は核スピンの *I* = 1/2 であるため、1 つの NMR スペクトルが観測されるはずですが、Yb サイトは結晶学的に異なる 2 つのサイトが存在するため、

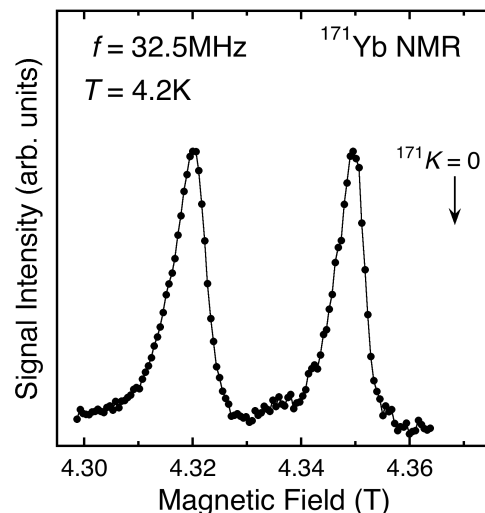


図 2 4.2K での <sup>171</sup>Yb 核の NMR スペクトル

2つのNMRスペクトルが観測されました。

次に図2で示したNMRスペクトルのピーク位置で核格子-緩和時間( $T_1$ )の測定を行いました。図3にその核格子-緩和時間の逆数( $1/T_1$ )の温度依存性を示します。測定した温度領域において  $1/T_1$  は温度に比例した振る舞いを示しました。これは、通常の金属的な振る舞いであり、Yb核が非磁性の状態にあると考えられます。

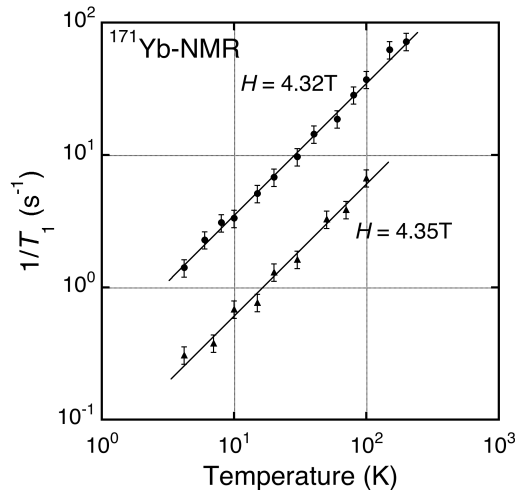


図3  $^{171}\text{Yb}$ 核での核格子-緩和時間の逆数( $1/T_1$ )の温度依存性

図3に4.2Kで観測された $^{69,71}\text{Ga}$ 核のNMRスペクトルを示します。 $^{69}\text{Ga}$ 核、 $^{71}\text{Ga}$ 核はともに核スピンは  $I = 3/2$  であるため、それぞれ3本のNMRスペクトルが観測されるものですが、実際観測されたスペクトルはやや複雑なものでした。 $^{69}\text{Ga}$ 核のNMRスペクトルのセンターラインの2次の四重極分裂からNQR周波数を約8.6MHz、 $^{71}\text{Ga}$ 核のNMRスペクトルのサテライトスペクトルからNQR周波数を約5.6MHzと約11MHzであると推定しました。

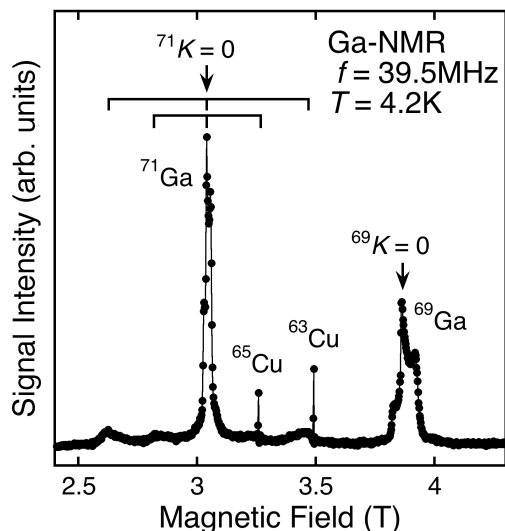


図4 4.2Kでの $^{69,71}\text{Ga}$ 核のNMRスペクトル

図4のNMRスペクトルから推定されたNQRスペクトル周波数付近を調べた結果、図5のようなNQRスペクトルが観測されました。図中の矢印で示すように2種類のGa核のNQRスペクトルが観測されました。これについては、バンド計算の結果と考え合わせ、Geサイトに置換されたGa核の信号であると考えられます。

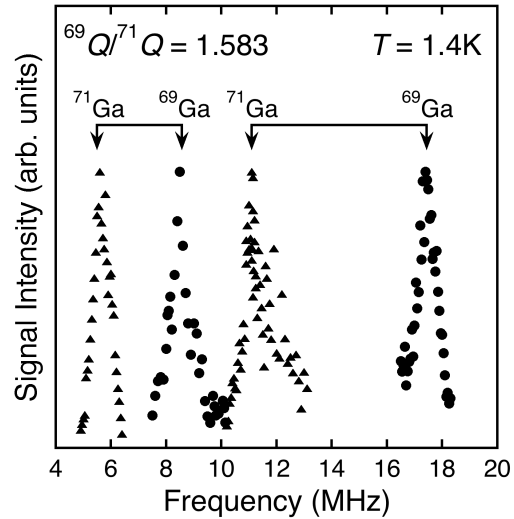


図5 1.4KでのGa核のNQRスペクトル  
●は $^{69}\text{Ga}$ 核、▲は $^{71}\text{Ga}$ 核からの信号を示す

最後に、今回の核磁気共鳴測定では $^{171}\text{Yb}$ 、 $^{69,71}\text{Ga}$ 核の核磁気共鳴(NMR)スペクトルと $^{69,71}\text{Ga}$ 核の核四重極共鳴(NQR)スペクトルを測定することができました。 $^{171}\text{Yb}$ -NMR測定では、YbGaGeにおいて結晶学的に違う2つのYbサイトに対応する信号を観測しました。また、核スピン-格子緩和時間の測定からはYb核での価数変化の兆候はみられませんでした。 $^{69,71}\text{Ga}$ -NQR測定では2種類の信号を観測し、一方の信号がGeサイトに置換したGa核からの信号である可能性が高いことを突き止めました。この結果は、先行のマクロな実験では報告されておらず、新たな情報を得ることが出来ました。

<引用文献>

- [1] J. R. Salvador, F. T. Hogan, M. G. Kanatzidis, Zero thermal expansion in YbGaGe due to an electronic valence transition, Nature 425 (2003) 702-705
- [2] Y. Muro, T. Nakagawa, K. Umeo, M. Itoh, T. Suzuki and T. Takabatake, Divalent State in YbGaGe: Magnetic, Thermal, Transport and Structural Studies, J. Phys. Soc. Jpn 73 (2004) 1450-1452

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

Y. Iwamoto, T. Akazawa and K. Ueda,  
NMR Study of YbGaGe, 査読有, JPS Conf.  
Proc., 3 (2014) 17007  
<http://dx.doi.org/10.7566/JPSCP.3.017007>

[学会発表] (計3件)

- ① 岩本 雄二、赤澤 輝彦、上田 光一、  
YbGaGe の NMR 測定、日本物理学会、  
2013.3.27、広島大学 (広島県)
- ② Y. Iwamoto, T. Akazawa and K. Ueda,  
NMR Study of YbGaGe, The  
International Conference on Strongly  
Correlated Electron Systems, 2013.8.7,  
東京大学 (東京都)
- ③ 岩本 雄二、赤澤 輝彦、上田 光一、  
YbGaGe の NMR 測定 II、日本物理学会、  
2013.9.25、徳島大学 (徳島県)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岩本 雄二 (IWAMOTO, Yuji)  
神戸大学・海事科学研究科・准教授  
研究者番号：80244680