

学位申請論文

YbCu<sub>5</sub>を中心としたYb化合物の  
合成と物性

京都大学大学院理学研究科化学専攻  
無機物性化学分科

辻井直人

# 目次

第1章 序論	3
1.1 f電子系化合物の研究の背景	3
1.1.1 局在モデルと遍歴モデル	3
1.1.2 RKKY相互作用	5
1.1.3 磁性不純物による近藤効果	6
1.1.4 希土類金属間化合物における高濃度近藤効果	7
1.1.5 高濃度近藤系の最近の発展	9
1.2 YbCu <sub>5</sub> を中心とした化合物の研究の概観	12
1.2.1 Yb-Cu二元系の状態図と物性	12
1.2.2 YbCu <sub>4</sub> M ( M = In, Ag, Au, Pd, Tl, Cd, Mg, Zn, Al, Ga )の構造と物性	13
YbCu <sub>4</sub> In	14
YbCu <sub>4</sub> Ag	16
その他の立方晶 AuBe <sub>5</sub> 型 YbCu <sub>4</sub> M化合物	18
六方晶 CaCu <sub>5</sub> 型 YbCu <sub>5-x</sub> Al <sub>x</sub> 、YbCu <sub>5-x</sub> Ga <sub>x</sub>	19
1.3 本研究の目的	21
第2章 実験方法	54
2.1 試料合成	54
2.2 試料評価	55
2.2.1 SEMおよびEDS分析	55
2.2.2 粉末X線回折	55
2.3 物性測定	56
2.3.1 磁化率測定	56
2.3.2 電気抵抗測定	56
2.3.3 比熱測定	56
2.3.4 強磁場磁化および磁歪測定	56
2.3.5 核四重極共鳴 (NQR)	57

第3章 実験結果と考察	59
3.1 立方晶 YbCu <sub>5</sub> 系	59
3.1.1 Yb-Cu 二元系の相同定	59
3.1.2 立方晶 YbCu <sub>5</sub> の巨視的物性	61
磁化率	61
電気抵抗	63
比熱	64
強磁場磁化	65
強磁場磁歪	66
3.1.3 立方晶 YbCu <sub>5</sub> の微視的物性	68
核四重極共鳴スペクトル	68
スピン-格子緩和時間	69
4f スピン相関時間 $\tau_{4f}$ の評価と解析	71
3.1.4 立方晶 YbCu <sub>5</sub> の重い電子状態	73
3.2 固溶系 YbCu <sub>5-x</sub> Ag <sub>x</sub> ( 0 ≤ x ≤ 1 ) 系	74
3.2.1 立方晶 YbCu <sub>5-x</sub> Ag <sub>x</sub> の相同定	74
3.2.2 YbCu <sub>5-x</sub> Ag <sub>x</sub> の巨視的物性	75
磁化率	75
電気抵抗	76
比熱	76
強磁場磁化	77
3.2.3 YbCu <sub>5-x</sub> Ag <sub>x</sub> の電子状態の変化	78
フェルミ液体論からの議論	78
圧力効果による議論	79
YbCu <sub>5-x</sub> Ag <sub>x</sub> の結晶場	81
3.3 YbCu <sub>4</sub> M ( M=Ag, Au, In ) の物性と立方晶 YbCu <sub>5</sub> の重い電子状態の関連	82
第4章 まとめ	127
付録A 電気抵抗極小の Kondo 理論	129
付録B スピンエコー法の原理	131
付録C いくつかの Yb 化合物の電気抵抗	134
参考文献	139
謝辞	149

# 第1章 序論

## 1.1 f電子系化合物の研究の背景

### 1.1.1 局在モデルと遍歴モデル

固体中の電子の振る舞いを記述する方法は大きく遍歴モデルと局在モデルに分けられる。遍歴モデルの基本は自由電子模型であり、Sommerfeldの金属電子論として知られている。自由電子模型の功績は、金属の持つ性質が主としてフェルミ面の存在によって特徴付けられることを示した点にある。例えばアルカリ金属やAlなどの金属は温度によらない小さな磁化率（パウリ常磁性）や、温度に比例した電子比熱を持つ。これはフェルミ面近傍の電子のみが物性に寄与するとして理解される。このときパウリ常磁性磁化率  $\chi(0)$  および電子比熱係数  $\gamma$  はフェルミ面の状態密度  $N(E_F)$  を用いて、

$$\chi(0) = 2\mu_B^2 N(E_F), \quad \gamma = 2\pi^2 k_B^2 N(E_F)/3 \quad (1.1)$$

と表される。また電気伝導性に関しては、従来のドルーデ模型では電子の散乱体となるはずの正電荷をもったイオン芯が多数存在しているにもかかわらず金属の抵抗が非常に小さい（平均自由行程が長い）ことが説明困難とされていたが、この問題も自由電子モデルをもとにしたブロッホモデルによって説明された。このブロッホモデルは周期的ポテンシャルの存在によってエネルギーギャップが生じることを示し、金属と絶縁体が明瞭に区別されることを示した。

実際の物質の多くは電子間にクーロン反発力が働くため、互いに避け合って運動する。これは「電子相関」と呼ばれる。このような相関があるとき電子系の固有状態は量子力学的に解けないことが知られており、従って一般の物質で自由電子模型は適切なモデルとはいえない。にもかかわらず多くの金属の物性は自由電子モデルの予想である(1.1)式と定性的に同じ振る舞いを示すことが知られている。これを説明するのに最も成功したのがフェルミ液体論である [1]。フェルミ液体論とはフェルミ粒子系である<sup>3</sup>Heの低温の振る舞いを説明するためにLandauによって導入された。このモデルの基本的な考えは、自由電子（これをフェルミ気体とよぶことがある）から出発して電子間に相互作用  $U$  を断熱的に導入してゆくと、相転移が起こらない限り相互作用の効果は有限の寿命と有効質量として繰り込まれ、系は自由電子と定性的に同じ振る舞い



を示すというものである。このとき有限の寿命と増大された有効質量を持ったフェルミ粒子は「準粒子」と呼ばれる。準粒子の質量が大きいことは、フェルミ面の状態密度  $N(E_F)$  と質量の関係： $N(E_F) = mk_F/2\pi^2\hbar^2$  ( $k_F$  はフェルミ波数) に従えば、準粒子バンドの状態密度が増大されていることになる。従ってパウリ常磁性磁化率  $\chi(0)$  および電子比熱係数  $\gamma$  は準粒子の有効質量に比例しており、電子相関の強い系では自由電子のそれよりも増大される。またフェルミ液体の示すもう一つの重要な性質は準粒子の寿命が  $(k_B T)^{-2}$  に比例して減衰することである。これは電気抵抗に  $T^2$  に比例した増大をもたらす。またこのとき  $T^2$  の比例係数  $A$  は  $N(E_F)^2$  に比例すると考えられている。従って2つのパラメーターの比： $A/\gamma^2$  は有効質量を含まず、一定の値となることが予想される。

実際にこのような振る舞いが3d、4d遷移金属や、モット転移近傍の金属で見い出された。例として図1.1にd遷移金属の  $A$  と  $\gamma$  をプロットしたものを示す [2]。金属の種類によらず  $A/\gamma^2$  はほぼ一定値をとり、フェルミ液体論の予想を裏付けている。

一方、固体物性研究におけるもう一つの大きな流れは電子が各原子サイトに局在して磁性を担うという、局在電子モデルである。このモデルは磁性化合物の示す Curie-Weiss 磁化率をよく説明し、また磁気秩序状態における自発磁化（あるいは反強磁性スタガード磁化）の温度変化を簡単な分子場近似を導入するだけで比較的良く説明する。本来このモデルは Fe、Co 等の金属強磁性を説明するために提案されたものであるが、後にこれらの金属は d 電子がフェルミ面を持ち遍歴電子となっていることが明らかとなったため、現在は絶縁体の磁性を説明するために用いられている。しかしいくつかの金属化合物や合金においては局在モデルがよい近似となる場合がある。それは例えば  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  のホイスラー合金などのように磁性原子間の距離が大きく離れているため d 電子がほぼ局在していると考えられる化合物、 $\text{Cu}(\text{Fe})$  や  $\text{Ag}(\text{Mn})$  などの磁性不純物をもった金属、そして Pr、Nd、Dy などランタノイドおよびアクチノイド元素を含む 4f、5f 化合物である。

f 電子が金属中でも局在しやすい理由は f 軌道が 5s、5p などの閉殻軌道の内側に存在し他原子サイトの f 軌道との交わりがほとんどないこと、そして f 電子が狭い範囲に押し込められているため電子間のクーロン反発力  $U$  が非常に大きいことである。また、5s、5p 軌道による遮蔽効果のために f 電子は周囲からの結晶場をほとんど受けず、それゆえ軌道角運動量がよい量子数として残存している。従って f 電子は軌道角運動量  $L$  とスピン運動量  $S$  がスピン-軌道相互作用によって結びついた全角運動量  $J$  によってよく記述される。これはランタノイド元素が絶縁体中で3価の陽イオンとなり 6s および 5d 電子を放出したときと同じ磁気状態にあることを意味する。このため 4f 化合物では金属中でも局在した f 電子が磁気モーメントを担っている状態を指して「3価

のイオン」という表現がよく用いられる。なお U など 5f 化合物に関しては遍歴モデルがよい近似となる場合があり、話は単純でない。表 1.1 に 3 価状態でのランタノイド元素の  $S$ 、 $L$ 、 $J$  およびランデの  $g$  因子の値を記す。

ここで述べた局在モーメント系の中で、磁性不純物合金の磁性と f 電子の示す磁性は非常に深い関連を持っている。これらはともに局在モーメント同士の直接相互作用が弱く、代わりに伝導電子とのシングルサイトの相互作用が非常に重要な役割を果たし、それに基づいて様々な磁性や電気伝導性に異常が現れることが知られている。そこで以下では金属中の局在モーメントにとって最も基本的な相互作用である、RKKY 相互作用と近藤効果について述べる。

### 1.1.2 RKKY 相互作用

先に述べた局在モーメントが存在する 3 つのケース、すなわち  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  などのホイスラー合金、 $\text{Ag}(\text{Fe})$  などの磁性不純物合金、そして 4f、5f 元素およびその化合物は、多くが低温で何らかの磁気秩序を示す。しかしこれらの系における磁性元素同士の直接的な相互作用は非常に弱く、磁気秩序の原因となっているのは伝導電子を介した間接相互作用である。

まず、これらの物質における局在モーメント系をそれぞれ独立の不純物スピン  $S$  とみなし、これと伝導電子のスピン  $s$  の間に次のような相互作用が存在すると考える。

$$\mathcal{H} = -J\delta(\mathbf{r})\mathbf{s} \cdot \mathbf{S} \quad (1.2)$$

これは  $\text{Ag}(\text{Fe})$  などの磁性不純物の磁性を説明するために導入されたもので、s-d 相互作用と呼ばれる。このような相互作用が存在すると、不純物スピンの周りの伝導電子スピンは偏極され、そのスピン偏極は不純物スピンからの距離を  $r$  とすると  $r^{-3}$  に比例して減衰しながら空間を伝播してゆく。このスピン偏極の様子を計算したものを図 1.2 に示す。そこで第二の不純物スピンがそれほど遠くない位置に置かれているとき、この伝導電子の分極を介して不純物スピン  $S_1$  と  $S_2$  の間に次の形の相互作用

$$\mathcal{H} = \frac{3}{8\pi}VNJ^2 \frac{1}{E_F} \left[ \frac{\cos(2k_F R)}{R^3} - \frac{\sin(2k_F R)}{2k_F R^4} \right] \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (1.3)$$

が働くことが示される。ここで  $V$ 、 $N$ 、 $R$  はそれぞれ結晶体積、電子数、不純物スピンの間の距離である。この式は最初 Ruderman と Kittel が原子核の磁気モーメント間の相互作用を説明するために提出し [3]、Kasuya [4] と Yosida [5] が局在スピン間の相互作用も同様のモデルで説明できることを示したため、Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 相互作用と呼ばれている。

このモデルにより、ホイスラー合金の磁気秩序や、磁性不純物合金のスピンガラスが説明された。また多くの 4f 単体金属は低温で複雑ならせん構造を伴った磁気秩序を示すが、これも (1.3) 式の  $\sin$  関数的に変調されたスピン分極によって説明される。

### 1.1.3 磁性不純物による近藤効果

これまで述べた Ag(Fe) や Cu(Mn) などの磁性不純物合金は 1930 年代から 1950 年代にかけて豊富な研究が行われ、上記のような s-d ハミルトニアンや RKKY 相互作用によって理解が進んだ [6]。しかし不純物の濃度が非常に少ない場合、系はもはやスピンガラスを示さず代わりに電気抵抗が極小を示し、低温に向かって  $-\ln T$  に比例した増大を示すことが見い出された [6]。これが有名な「抵抗極小の問題」である。様々なモデルに基づいた計算が行われたがこの現象を説明するには至らなかった。この現象が解明されたのは発見から 30 年以上も経った 1964 年、Kondo によってもたらされた [7]。計算の過程は付録 A に示したので、ここでは得られた重要な結果について述べる。

Kondo 理論によると (1.2) 式の s-d ハミルトニアンを摂動として取り扱い、二次以上の項を取り入れると、局在スピンによる電気抵抗は

$$R = R_0 \left[ 1 + 2 \frac{J\rho}{N} \ln \frac{k_B T}{D} \right] \quad (1.4)$$

と与えられ、電気抵抗が低温で  $-\ln T$  に比例して増大することが初めて示された。ここで  $R_0$  は定数、 $\rho$  は伝導バンドのフェルミ面における状態密度、 $N$  は電子数、 $D$  は伝導バンドのバンド幅である。この結果、十分低温では s-d ハミルトニアンが非常に大きな値となり、もはや摂動として扱うことができなくなる。後に Abrikosov はすべての高次の項も考慮することによって、

$$k_B T_K = D \left[ -\frac{J\rho}{N} \exp \left( \frac{N}{J\rho} \right) \right] \quad (1.5)$$

で定義される温度  $T_K$  (これは近藤温度と呼ばれる) 以下では摂動項が発散し s-d 模型が破たんすることを示した。

$T_K$  以下の温度領域をいかに記述するかについて別のモデルから多くのアプローチが行われた。Yosida らは低温では局在スピンが伝導電子のスピンによって遮蔽されるため消失し、基底状態は伝導電子のスピンと局在スピンの反強磁性的に結合した一重項状態 ( $s_\uparrow S_\downarrow - s_\downarrow S_\uparrow$ ) によって記述されることを示した。また  $k_B T_K$  はこのような一重項が安定化されるエネルギーを表す。さらに有限温度の諸物性について Wilson ら [8] や Nozières ら [9] が数値解析的方法や局所的フェルミ液体モデルに基づいて計算した。その結果、高温では局在スピンが安定に存在するため s-d 模型に基づく摂動がよい近



似となり、磁化率は Curie 則によく従い、電気抵抗は  $-\ln T$  に比例して増大する。しかし  $T_K$  より低温では局在スピンは安定でなくなり、磁化率は温度に依存しないパウリ常磁性的振る舞いを示す。電気抵抗も発散することなく、ユニタリティー極限值と呼ばれる一定値に近付くことが明らかにされた [10]。また実際にこのような振る舞いが見られている [10]。例として図 1.3 に Au(V) 合金の電気抵抗を示す [10]。室温以上で電気抵抗が  $-\ln T$  依存性を持ち低温で飽和する様子がわかる。

#### 1.1.4 希土類金属間化合物における高濃度近藤効果

4f、5f などの希土類元素を含む化合物において、f 電子はほぼ局在しておりスピンと軌道が強く結合した全角運動量量子数  $J$  に由来する磁気モーメントを持つことが理解され、磁気秩序に関しては伝導電子を介した RKKY 相互作用によって説明されることが確立した。

しかし 1975 年、Andres らは  $\text{CeAl}_3$  に関する興味深い報告を行った [11]。これが「重い電子系」についての最も先駆的報告と思われる。図 1.4 に  $\text{CeAl}_3$  の磁化率、電気抵抗、比熱のデータを示す [11]。格子定数や磁化率から  $\text{CeAl}_3$  はほぼ 3 個の局在モーメントを持っていると考えられる。しかし低温まで磁気秩序は見られず、一方電気抵抗はフェルミ液体の特徴である  $T^2$  に比例した振る舞いを示す。しかも低温の比熱から電子比熱係数は  $1.6 \text{ J/molK}^2$  と見積もられた。これは低温で非常に幅の狭い 4f バンドが形成されていることを示している。すなわち 4f 電子が自由電子の数 100~1000 倍近くも大きな有効質量を持った準粒子として振る舞っていることになる。続いて 1979 年、Steglich らは  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  が低温で重い電子を形成するばかりか、0.5K で超伝導を示すことを見出した [12]。また  $T_C$  における比熱のとびからはまさに重い電子がクーパ対を形成して超伝導に直接寄与していることが示された [12]。これは多くの研究者にとって驚くべきことであった。電子の有効質量が大きいことは電子間のクーロン反発力が非常に大きいことを意味しており、その大きな反発力に打ち勝って電子がクーパ対を作るということは、それまでの常識を打ち破るものだったからである。

この歴史的な発見をきっかけに、低温で有効質量の非常に増大したフェルミ液体的振る舞いをしめす物質が Ce、U 化合物を中心に多数発見され、「重い電子系」と呼ばれるようになった [13]。電子状態についての理解も進み、局在モーメントとして振る舞っている f 電子がフェルミ液体状態に変る過程において、近藤効果が本質的な役割を果たしていることが確立した [14]。例えば図 1.5 に  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_6$  の電気抵抗を示す [15]。 $x = 0$  の  $\text{CeCu}_6$  は低温まで磁気秩序をとらず、 $\gamma = 1.6 \text{ J/molK}^2$  の極めて重い電子状態を示す [16]。これを非磁性の La で希釈してゆくと電気抵抗は  $-\ln T$  に従って増大し、

より低温では一定値に近づく。これは図 1.3 に示した磁性不純物合金における近藤効果と全く同一の振る舞いである。すなわち、近藤温度  $T_K$  よりも高温では 4f 電子は局在モーメントとみなせるが、 $T_K$  よりも低温では伝導電子と局在モーメントがスピン 1 重項を形成し、系の物性は Nozières の提唱した局所フェルミ液体モデルで説明される。図 1.5 では  $x = 0$  の  $\text{CeCu}_6$  においても  $-\ln T$  的な電気抵抗が現れており近藤効果が存在することを裏付けている。しかしより低温では電気抵抗が急激に減少しており、不純物近藤系と異なった振る舞いが見られる。これは 4f 電子サイトが規則正しい格子を組んでいるためにおこると考えられている。すなわち高温では各サイトで独立に近藤効果が起こるために  $-\ln T$  的な抵抗が観測されるが、より低温では各サイト上に作られた局所的なスピン 1 重項が混成し、系全体として遍歴 4f バンドを形成するために生じると考えられている。このような系を不純物近藤系に対して「近藤格子系」と呼ぶことがある。

Au(Fe) などの 3d 金属を含んだ不純物合金では、近藤効果が観測されるのは不純物濃度が極めて小さい ( $\sim 0.01\%$  以下) ときに限られ、それより不純物が増えると不純物スピン間の相互作用 (RKKY 相互作用) が大きくなるためにスピングラスが現れる [6]。しかし 4f、5f 系では局在スピンの格子を組む程にも高濃度に存在するにも関わらずそれぞれのスピンの独立の不純物のように振る舞って近藤効果をひき起こしている。一方、Ce、Sm、Eu、Yb 以外の希土類金属間化合物は、ほとんどが近藤効果を示さず、RKKY 相互作用によって磁気秩序を示す。これは次の理由による。

1. 付録 A で述べたように近藤効果は局在スピンの持つ自由度が、フェルミ面と相互作用するためにおこる。局在スピンの自由度が増えれば、より多くの中間状態が二次摂動の過程に入り込んでくるため、近藤効果はより強く働き、近藤温度  $T_K$  が上昇する。例えば Ce の場合、基底状態を  $\text{Ce}^{3+} (4f^1)$  とすると、二次摂動によって励起状態  $\text{Ce}^{4+} (4f^0)$  を経てもとの状態に戻るプロセスが考えられる。このとき 4f 軌道は 7 重に縮退しているため二次摂動も 7 倍の頻度で起こることになる。しかも 4f 電子間のクーロン反発力による損も少ない。その結果、近藤効果が強められる。一方、Nd や Dy など他の希土類金属では 4f 電子間にフント結合が働くため二次摂動のプロセスは限定されるうえ、クーロン反発力を強く受ける。その結果近藤効果がほとんど働かない。
2. RKKY 相互作用は局在スピンの大きさの 2 乗に比例する。このため Ce、Yb ( $S = 1/2$ ) よりも Gd ( $S = 7/2$ )、Nd ( $S = 3/2$ ) などは RKKY 相互作用が強く働き、磁気秩序が実現される。
3. 最も重要な点は、近藤効果と RKKY 相互作用が互いに競合する関係にあるということである。RKKY 相互作用は磁気モーメント間の相互作用であり、それがおよ

ぼす分子場は局在モーメントをより安定にし、磁気秩序をもたらす。一方近藤効果は磁気モーメントを消そうとする単一サイトの効果である。

現在はこれらの希土類化合物における近藤効果を、3d 不純物近藤効果と比較して、「高濃度近藤効果」と呼ぶことがある [14]。

### 1.1.5 高濃度近藤系の最近の発展

CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> に超伝導が発見されて以来重い電子系に関して膨大な研究が行われ、重い電子状態は高温で局在している f 電子が近藤効果を通して伝導電子と混成し、低温で狭いバンドを形成して遍歴電子となるために生じることが明らかにされてきた。つまり重い電子系は必然的に電子の局在と遍歴の二重性を持っており、それが全ての電氣的、磁氣的、熱力学的性質に反映されている。現在では基底状態が単純にフェルミ液体では説明できないような興味深い物性、物質が報告されている。例えば非 BCS 超伝導、低温でエネルギーギャップを形成する近藤絶縁体、非フェルミ液体的振る舞い、メタ磁性などが挙げられる。特にメタ磁性は本研究でも観測されている。以下にこれらについておおまかに述べる。

#### 非 BCS 超伝導

CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の超伝導に引き続き Ce、U などの化合物の開発が進み、UPt<sub>3</sub>、UBe<sub>13</sub>、URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> など超伝導を示す重い電子系物質が数多く見い出された [17]。これらに特筆すべきことは超伝導状態での比熱や核磁気緩和率が通常の BCS 超伝導に期待される指数関数的減衰を示さず、 $T^3$  に比例して減衰することである [13, 17]。これは超伝導ギャップがフェルミ面の一部で閉じていることを示唆しており、クーパ対の対称性が p-波あるいは d-波である可能性を示唆している。また 1986 年に発見された銅酸化物高温超伝導体でも d-波を示唆する結果が得られており [18]、銅酸化物と重い電子系の超伝導はともに「電子相関の強い金属における超伝導」という視点で関連づけられることが多い。

CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 以外の Ce 化合物では超伝導を示す重い電子物質が発見されていなかったが、最近 CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> [19]、CePd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [20] などの反強磁性体が高圧下で超伝導になることが報告された。また、UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> などの U 化合物は低温で反強磁性にオーダーした後より低温で超伝導を示し [21]、磁気秩序と超伝導が共存することが報告されている。これらは非 BCS 超伝導の機構が磁氣的相関と密接に関わっていることを示すもので、高温超伝導とともに非常に関心を集めている。



## 近藤半導体

通常の重い電子系は低温で  $f$  電子が伝導バンドと混成することによって遍歴電子となる。これは例えば  $\text{CeSn}_3$  などで、 $f$  電子を遍歴電子として扱ったバンド計算とド・ハース・ファン・アルフェン効果のよい一致などで示されている [22]。しかし、いくつかの物質では  $f$  電子と伝導電子の混成の結果、逆にフェルミ面にギャップを生じ、絶縁体になると考えられている。 $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  [23]、 $\text{SmB}_6$  [23]、 $\text{YbB}_{12}$  [24]、 $\text{CeNiSn}$  [25] などがその典型例である。例として  $\text{YbB}_{12}$  の電気抵抗と NMR のナイトシフトを図 1.6 に示す [24]。 $\text{RB}_{12}$  は  $R$  が Lu などの希土類元素の時は普通の金属であるが、 $R=\text{Yb}$  のときは半導体的振る舞いに変化している。ナイトシフトも 100K 付近で極大をとり、低温に向かって急激に減少し、やがて温度に依存しない一定値となる。また核磁気緩和率もギャップ的振る舞いを示すことが報告されている [24]。これらの振る舞いは  $4f$  電子が伝導電子と一重項を形成することでフェルミ面にギャップが生じたためであると理解されている。興味深いのはこのギャップが磁場あるいは圧力で容易に崩壊することである [26]。例えば図 1.7 に  $\text{YbB}_{12}$  の強磁場下における磁化と抵抗を示す [26]。約 400kOe の磁場で磁化が急に増大し、局在モーメントの磁化が復活していることが示唆される。また同時に電気抵抗も金属的伝導を取り戻していることがわかる。これらの系は「近藤絶縁体」あるいは「近藤半導体」と呼ばれ、そのギャップ形成の機構を巡って議論が続いている。

## 重い電子系の非フェルミ液体的振る舞い

いくつかの重い電子系では、低温まで金属的伝導を示すが様々な物理量の温度変化がフェルミ液体に期待されるそれと異なっており、「非フェルミ液体」として脚光を浴びている。代表例である  $\text{Y}_{1-x}\text{U}_x\text{Pd}_3$  [27] と  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$  [28] の電気抵抗と比熱を図 1.8、1.9 に示す。前者は  $x = 0.2$ 、後者は  $x = 0.1$  付近でフェルミ液体の振る舞いである  $\rho = \rho_0 + AT^2$  に従わず、 $\rho \propto T$  を示す。また比熱は低温まで  $C \propto T$  の領域をもたず、 $C \propto T \ln T$  に従って増大し続けている。これらのうち  $\text{Y}_{1-x}\text{U}_x\text{Pd}_3$  は「電気四重極モーメントによる近藤効果」の実現している例ではないかと考えられている [27]。これは Cox によって提唱されたもので [29]、スピン自由度ではなく結晶場で分裂した基底状態が電気四重極モーメントによる自由度を持つとき、その自由度と伝導電子が相互作用することによって近藤効果と似た現象を示し得るというものである。ただし理論予測では電気抵抗は  $T^{\frac{1}{2}}$  に比例すると考えられている [30] が、実際は  $T$  に比例した抵抗が観測されており、まだ不明な点が多い [27]。

一方  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$  は「磁気臨界点における量子揺らぎ」が非フェルミ液体に本質的



であると考えられている [28]。(1.3) 式で述べたように RKKY 相互作用は  $J^2$  に比例するが、近藤効果は (1.5) 式のように  $\exp[-1/|J|]$  に比例して増大する。このため f 電子系の基底状態は  $J$  の関数として図 1.10 のように模式的に書ける。CeCu<sub>6</sub> は低温でフェルミ液体的であるが、ここに Au を置換してゆくと負の圧力効果のために  $J$  が減少して図 1.10 の左の領域に移動する。Au 濃度が 0.1 付近のとき系は図の量子臨界点 (磁気臨界点) に位置する。この状況は 3d 遷移金属化合物における「磁気秩序に極めて近い金属」と似た状況にあると考えられ、低エネルギーのスピン揺らぎが強く増大されていると考えられる。Moriya と Takimoto は d 遷移金属のスピン揺らぎを説明する SCR ( Self-Consistent Renormalization ) 理論 [31] を近藤系にも適用し [32]、 $T$  の一次に比例した電気抵抗や  $T \ln T$  に比例した比熱が現れることを示した。また実際にこの理論を用いて CeCu<sub>6-x</sub>Au<sub>x</sub> や Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ru<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 等の振る舞いが定量的に説明できることが報告されている [33,34]。

## メタ磁性

いくつかの重い電子系では、基底状態はフェルミ液体状態であるが強磁場によって磁化が段階的に増加する、いわゆるメタ磁性を示すことが知られている。典型的な例として CeCu<sub>6</sub> や CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> が挙げられる。図 1.11 および図 1.12 に CeCu<sub>6</sub> および CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の強磁場磁化のデータを示す [28,35]。CeCu<sub>6</sub> では  $H_m = 1.6\text{T}$ 、CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> では  $H_m = 8\text{T}$  付近でメタ磁性を示すことがわかる。これらの系のメタ磁性はあらゆる実験手段を用いて詳細に調べられてきた [17]。しかしそれらの実験結果を統一的な描像で説明するには至っていない。例えば CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の場合、NMR [36] では、転移磁場  $H_m = 7\text{T}$  付近で核磁気緩和率が極大を示す。これはフェルミ面の直上に状態密度のピークがあり、磁場でバンドが分極し  $H = H_m$  のとき状態密度のピークがフェルミ面を横切るために起こると説明されている。これは 3d 金属の YCo<sub>2</sub> や TiBe<sub>2</sub> など、いわゆる「強磁性に近い金属」におけるメタ磁性 [37] と似たモデルといえる。しかし有限温度では、磁化の微分がブロードな極大をとる (図 1.13 左図) [38] だけなのに対し、比熱係数には 2 つのピークが現れ (図 1.13 右図) [39]、理解を困難にしている。一方、ド・ハース・ファン・アルフェン効果の実験結果は  $H_m$  の前後で 4f 電子が遍歴 ( $H < H_m$ ) から局在 ( $H > H_m$ ) に突然変化することを示唆している [40,41]。また、中性子散乱の結果からは低温、低磁場の状態は単純なフェルミ液体ではなく、強い反強磁性スピン揺らぎをともなったものであることが示されている (図 1.14) [42]。磁場を加えてゆくとこの反強磁性ゆらぎが 7T 付近で急速に減衰するのに対し、近藤効果による局所的な揺らぎはあまり影響を受けていない (図 1.15) [42]。そのため反強磁性スピン揺らぎの消滅がメタ磁性の最も本質的な原因ではないかとする解釈もある [42]。

同様のメタ磁性は、基底状態はフェルミ液体ではないが、 $UPt_3$  や  $URu_2Si_2$  などについても報告され、その微視的機構をめぐって現在も活発な研究が行われている [17]。

このように重い電子系の物性は非常に多様な展開を見せている。これら以外にも価数転移、少数キャリア系、四重極秩序など興味深い現象、物質が多く報告されている。

## 1.2 YbCu<sub>5</sub> を中心とした化合物の研究の概観

本研究は YbCu<sub>5</sub> を中心とした Yb 化合物の合成と物性の研究である。そこで本節ではこれまで行われてきた Yb-Cu 二元系および YbCu<sub>5</sub> に関連する化合物に関する研究について述べる。

### 1.2.1 Yb-Cu 二元系の状態図と物性

RCu<sub>5</sub> (R = Rare Earth) の形で表される金属間化合物は、六方晶 CaCu<sub>5</sub> 型構造か、立方晶 AuBe<sub>5</sub> 型構造のいずれかをとることが知られている [43]。図 1.16 にこれらの構造を示す。また図 1.17 に R 原子あたりの格子体積をプロットしたものを示す [44]。イオン半径の大きい La ~ Sm の場合は CaCu<sub>5</sub> 型構造をとり、イオン半径の小さい Ho ~ Tm の場合は AuBe<sub>5</sub> 型構造をとることが報告されている [43]。またこれらの中間に位置する Gd、Tb、Dy の場合は両方の構造をとることが報告され、六方晶相と立方晶相はそれぞれ高温相、低温相として得られる [43]。これは六方晶相の方が単位格子体積が大きいことと矛盾しない。

Yb を含む化合物については 1971 年に Iandelli と Palenzona によって六方晶 CaCu<sub>5</sub> 型構造をとる YbCu<sub>5</sub> の存在が報告された [45]。このとき同時に Yb-Cu 二元系の相図も報告された [45]。これを図 1.18 に示す。Yb-Cu 二元系金属間化合物として、YbCu (斜方晶 FeB 型)、YbCu<sub>2</sub> (斜方晶 CeCu<sub>2</sub> 型)、YbCu<sub>3.5</sub> (構造不明)、YbCu<sub>4.5</sub> (構造不明)、YbCu<sub>5</sub> (六方晶 CaCu<sub>5</sub> 型) の 5 つの相が存在することが示された。原子番号の順から考慮すれば上記の議論により YbCu<sub>5</sub> は AuBe<sub>5</sub> 型構造をとるべきであるが、CaCu<sub>5</sub> 型構造となる理由について Iandelli らは Yb がイオン半径の大きい 2 価の状態をとっているためであると説明した。実際、彼等は磁化率を -179 ~ 200 °C の範囲で測定し、磁化率が  $10^{-6}$  emu のオーダーにすぎず温度変化もほとんどないことから、Yb が磁性を持たない 2 価 ( $4f^{14}$ ,  $J = 0$ ) の状態にあると結論した。

その後、Hornstra と Buschow は YbCu<sub>5</sub> に関して組成分析等を行い、実際は Yb : Cu = 1 : 6.5 付近の組成であることを明らかにした [46]。またこの組成で CaCu<sub>5</sub> 型構造が安定化されることについては、粉末 X 線回折パターンをリートベルト法で解析し、

1aサイトの18%がYbに代わってCuのペア(Cu-Cu)でランダムに占められていると考えると実験値と計算結果が最も良く一致すると報告した[46]。このような構造はR=Gd、Dy、Tb、YなどにおいてRCu<sub>7</sub>で表される化合物でも報告されており、この場合約20%のRサイトがCuのペアで置き換わることで実現すると考えられている[47]。

従って現在までの報告に従えば、YbCu<sub>5</sub>で表される相は、少なくとも常圧相としては存在しないと考えられる。それにもかかわらず、現在も六方晶CaCu<sub>5</sub>型のYb-Cu二元系化合物が「YbCu<sub>5</sub>」として表記されることがある。ただしこれは同じ構造のYbCu<sub>4</sub>Al、YbCu<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>等の母体物質として扱われる場合に多く、理想的な組成として「YbCu<sub>5</sub>」と書かれているだけで、実際はYbCu<sub>6.5</sub>相を指していると考えられる。

YbCu<sub>3.5</sub>およびYbCu<sub>4.5</sub>については4f電子の磁性という観点で興味を持たれ、構造が未決定のまま研究が行われてきた[48, 49]。図1.19、1.20にこれらの磁化率と比熱を示す[49]。磁化率 $\chi$ は高温でCurie-Weiss的であり、 $\chi^{-1}$ の傾きはYb<sup>3+</sup>のそれに近い。また低温まで磁気秩序を示す証拠はない。一方非常に大きな電子比熱係数(YbCu<sub>3.5</sub>: ~ 300 mJ/molK<sup>2</sup>、YbCu<sub>4.5</sub>: ~ 500 mJ/molK<sup>2</sup>)が得られており、これらの系で重い電子状態が形成されていることが示唆される。

最近ČernýらによってYbCu<sub>4.5</sub>の単結晶が育成され、結晶構造が調べられた[50]。それによると、YbCu<sub>4.5</sub>は歪んだAuBe<sub>5</sub>型を基本にした長周期の極めて複雑な構造をとり、単位格子は約7000個の原子からなる。このような長周期構造が果たして図1.18のようなLine-Phaseとして存在し得るのか、あるいは固溶域が存在して長周期構造も組成とともに変わるのかは明らかではない。またYbCu<sub>3.5</sub>の構造および正確な組成は現在も明らかになっていない。

また、C14ラーベス構造をとるYbCu<sub>2</sub>[51]と立方晶Th<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>構造をとるYb<sub>6</sub>Cu<sub>23</sub>[52]が7GPaの高圧下で合成されることが報告されている。これらについての詳細な物性の報告はなされていない。

## 1.2.2 YbCu<sub>4</sub>M ( M = In, Ag, Au, Pd, Tl, Cd, Mg, Zn, Al, Ga ) の構造と物性

常圧下ではYbCu<sub>5</sub>で表される相は存在しないが、Cuを他の元素で置換することによって様々な化合物が得られている。M = In, Ag, Au, Pd, Tl, Cd, Mg, Znの場合は立方晶AuBe<sub>5</sub>型構造をとり、M=Al, Gaの場合は六方晶CaCu<sub>5</sub>型構造をとることが報告されている。以下に、これらの化合物の物性を述べる。



## YbCu<sub>4</sub>In

1986年にFelnerとNowikは立方晶MgCu<sub>2</sub>型構造(C15ラーベス構造)の化合物としてYb<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Cu<sub>2</sub>の存在を報告し、 $x = 0.4$ の磁化率が約40Kで急激に減少することを見出した(図1.21) [53]。また彼等はこの磁化率の変化について、Ybの価数が高温の磁気的な3価状態から低温で非磁性の2価に変わるためであるとした。その後、彼等はこの系について中性子回折、メスバウアー測定、X線回折測定、比熱測定等を行い、40Kでの異常について詳細な報告を行った [54]。それによるとこの転移は反強磁性等の磁気的相転移によるものではなく、構造相転移も伴っておらず、Ybの価数のみの変化によることが明らかにされた [54]。X線回折から見積もった格子定数の温度変化を図1.22に示す。低温相のほうが転移温度直上よりも体積が大きく、この体積変化は価数の変化によるものと考えられる [54]。またL<sub>III</sub>端X線吸収測定からYb価数の変化はわずか0.1価程度と見積もられた。すなわち、Ybは高温ではほぼ3価の状態であるが、40K以下では約2.8~2.9価の混合原子価状態へ変化することがわかった [54]。

このような価数転移はこれまでCe金属の $\gamma$ - $\alpha$ 相転移やSm<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>Sでしか見られていなかった [55]ため、非常に注目を集めた。1988年、Yoshimuraらは強磁場によってもYb<sub>0.4</sub>In<sub>0.6</sub>Cu<sub>2</sub>が同様の転移を起こすことを明らかにした [56]。図1.23にYb<sub>0.4</sub>In<sub>0.6</sub>Cu<sub>2</sub>の4.2 Kにおける強磁場磁化曲線を示す [56]。約30 Tの磁場で磁化が急激に増大していることがわかる。この転移はヒステリシスを伴っており、一次の相転移であることが示唆される。高磁場での磁化は約 $3\mu_B$ に達しており、Yb<sup>3+</sup>の飽和磁化の $4\mu_B$  ( $= g_J J$ ;  $g_J = 8/7$ ,  $J = 7/2$ ) に近い値を示す。また図1.24に強磁場による体積磁歪を示す [56]。約30Tで体積の急激な収縮が観測された。この負の体積磁歪は強磁場によってYbが混合原子価状態から3価状態へ変化している明確な証拠と考えられる。またこの体積変化から見積もった価数の変化は約0.07となり [56]、温度による価数転移の場合の価数変化 [54]と良く一致する。またInサイトを一部Agで置換した化合物においても系統的な強磁場の研究が行われ、転移温度 $T_V$ と転移磁場 $H_V$ が比例することが示された [57]。

KojimaらはSEM等を用いた分析により、Yb<sub>0.4</sub>In<sub>0.6</sub>Cu<sub>2</sub>は実際はYbCu<sub>4</sub>Inで表される定比化合物とInCu<sub>2</sub>等の混合物であることを示し、価数転移に本質的なのは定比化合物YbCu<sub>4</sub>Inであると結論付けた [58]。またYbCu<sub>4</sub>Inの構造はMgCu<sub>2</sub>型(C15ラーベス構造)ではなく、立方晶AuBe<sub>5</sub>型(C15b構造)であることを示した [58]。AuBe<sub>5</sub>型構造のうち、4a(0,0,0)サイトと4c(0.5,0.5,0.5)サイトが同種の元素で占められた場合MgCu<sub>2</sub>構造となり、異なる元素が分かれて占める場合AuBe<sub>5</sub>型構造となる。この2つの構造について、YbCu<sub>4</sub>InのX線回折パターンを計算した結果および実際に測定した結果を図1.25に示す。YbとInがランダムに4aと4cサイトを占める場合は(b)の

ように (200) 等のピークが消滅するが、実際は (200) ピークが観測され、 $\text{YbCu}_4\text{In}$  は Yb と In が 4a と 4c サイトをオーダーして占めている  $\text{AuBe}_5$  型構造であることがわかる。

$\text{YbCu}_4\text{In}$  の価数転移は微視的な観点からも多くの研究が行われ、Cu 核の NQR や In 核の NMR 等の実験が行われた [59,60]。図 1.26 に  $\text{YbCu}_4\text{In}$  の Cu 核 NQR スペクトルを示す [59]。転移温度の上下でスペクトルの形状に変化がなく、非常にシャープなピークを示している。これは転移が磁気秩序によるものではないことを示している。また図 1.27、1.28 にスピン-格子緩和率の温度変化を示す [59,60]。転移温度以下では  $1/T_1$  の温度依存性に Korringa 的振る舞い ( $1/T_1T = \text{const.}$ ) が見られ、低温相はフェルミ液体状態にあることが示された。一方転移温度以上では局在モーメントに特有の  $1/T_1 = \text{const.}$  の振る舞いが観測され、Yb は 3 価の局在モーメントをもつ状態にあることが示された。すなわち、この転移は価数揺動状態から 3 価状態への転移であることが微視的に示されたといえる。

またこれと同様の結論が中性子散乱によっても与えられた。図 1.29 に  $\text{YbCu}_4\text{In}$  と  $\text{YbNi}_4\text{In}$  の中性子非弾性散乱スペクトルを示す [61]。 $\text{YbNi}_4\text{In}$  は低温まで局在モーメントを保つ系であり、中性子散乱では結晶場分裂に対応した非弾性散乱が観測されている。またこれとほぼ同様のスペクトルが  $\text{YbCu}_4\text{In}$  の転移温度以上で観測されており、4f 電子が局在モーメントを持っていることがわかる。一方、転移温度以下では  $\text{YbCu}_4\text{In}$  に結晶場分裂による非弾性散乱が消失しており (図 1.29 f) の 10meV 付近の非弾性散乱はフォノンによるもの)、代わりに 40meV 付近に中心を持つ幅の広い散乱が出現している。この散乱は 100meV 以上の高エネルギーにまで広がっていると見積もられており、このような幅の広い散乱は遍歴電子系に見られ、Yb 価数の揺らぎ ( $\text{Yb}^{2+ \leftrightarrow 3+}$ ) が非常に速く起こっていることに対応している。

価数転移の現象論的モデルとして、ICF (interconfigurational fluctuation) モデルがよく用いられる。これは 2 つの価数状態の間にエネルギーギャップ  $E_\Delta$  が存在し、 $E_\Delta$  が励起状態の占有数  $p_2$  に比例して変化するというものである。このモデルでは  $E_\Delta = E_0(1 - \alpha p_2)$  と表されると仮定すると、 $\alpha > 1$  のとき温度をパラメーターとして 1 次の価数転移がおこることが示される [62]。このモデルは  $\text{EuPd}_2\text{Si}_2$  等いくつかの Eu 化合物の価数転移をよく再現する [63]。また Felner らも  $\text{Yb}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Cu}_2$  の価数転移を ICF モデルで解析し、磁化率の振る舞いが  $\alpha = 2.1$  でよく再現できることを示した (図 1.21 の実線) [53]。しかし ICF モデルはあくまで現象論であり価数転移の微視的機構は全く説明することができない。また  $\text{YbCu}_4\text{In}$  の場合は価数揺動状態から 3 価への転移なので、このモデルを適用できるのか疑問がある。

価数揺動状態から 3 価状態への転移を記述するモデルとして、Ce 金属の  $\alpha$ - $\gamma$  転移

に適用された KVC (Kondo volume-collapse) モデル [64,65] がある。価数揺動状態は近藤温度  $T_K$  が非常に大きい状態として記述される。Ce 化合物の場合系の体積  $V$  が小さくなると  $T_K$  が大きくなるため価数揺動状態が安定化される。従って温度低下とともに  $V$  が小さくなると、圧力効果によって  $T_K$  が増大するため、Ce の価数が 4 価に近づく。すると Ce のイオン半径が 3 価のときより小さくなるため  $V$  がより小さくなる、という循環が生じる。系のグリユナイゼン定数  $\Omega = -(\partial \ln T_K / \partial \ln V)$  が非常に大きい場合 (圧力効果が非常に大きい系の場合)、このような効果により価数転移が生じ得ると理解される [66]。

しかし最近 Cornelius らは  $\text{YbCu}_4\text{In}$  のグリユナイゼン定数を見積もり、これが価数転移を生じるほど大きくはないと指摘している [66]。また種々の圧力効果の実験 [67,68] から  $\text{YbCu}_4\text{In}$  は圧力によって Ce の場合とは逆に 3 価が安定になることがわかっており、KVC モデルは明らかに適当でない。Cornelius らはホール係数の測定結果から、 $\text{YbCu}_4\text{In}$  の高温相がキャリアの極めて少ない半金属であるが低温相はキャリアの多い普通の金属であることに注目し、キャリア数と近藤温度の相関関係が価数転移に本質的であると報告している [66]。

これに関連する実験として、Nakamura らは非磁性の  $\text{LuCu}_4\text{In}$  や  $\text{YCu}_4\text{In}$  の物性を測定している [69,70]。図 1.30 と 1.31 にこれらの電気抵抗と比熱を示す [69,70]。電気抵抗が顕著な  $T^2$  依存性を示しフェルミ液体を思わせるが比熱から見積もられる電子比熱係数は非常に小さく、 $A/\gamma^2$  の値は多くのフェルミ液体に成立する Kadowaki-Woods の関係 [71] よりも 30 倍以上も大きい値となった [69]。また磁化率は非常に小さな反磁性を示す [69]。そこで Nakamura らは  $A$  の値が非常に大きい原因はこの物質が半金属であるためと考えた。ホール係数の測定結果 [70] もこの推測を支持している [70]。 $\text{YbCu}_4\text{In}$  の高温状態も半金属的であると考えられるため、価数転移の機構はキャリア数の変化と密接に関わっている可能性が非常に高いと考えられる。

また最近 Nakamura らは Cu サイトと In サイトの両方の NMR ナイトシフトを測定し、転移点における Cu サイトの結合定数の変化が In サイトのそれよりも大きいことから、転移に重要なのは Cu-3d 軌道と Yb-4f 軌道の混成であると推測している [72]。しかし価数転移の機構は依然として明らかになっておらず、より多くの実験が必要とされる。

## **$\text{YbCu}_4\text{Ag}$**

立方晶  $\text{AuBe}_5$  型構造をとる  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  は 1988 年 Rossel ら [73] と Adroja ら [74] によって独立に見い出され、磁性や電気伝導性について実験が行われた。図 1.32、1.33、1.34、1.35 に Rossel らの測定した磁化率、電気抵抗、比熱の測定結果を示す [73]。 $\text{YbCu}_4\text{Ag}$



の磁化率は高温で Curie-Weiss 則に従い、見積もった有効磁気モーメントは  $\text{Yb}^{3+}$  の  $4.54\mu_B$  に近い値を示す。100K 以下では Curie-Weiss 則からずれ、約 40K に磁化率の極大を示し、より低温では温度に依存しないパウリ常磁性的振る舞いへと変化しているように見える。電気抵抗は非常に低温 (0.08K) まで測定され磁気秩序に相当するような異常は観測されていない。一方、50K 付近から抵抗は急激に減少しており、フェルミ液体の特徴である  $T^2$  則に似ている。また比熱からも低温まで磁気秩序に相当する異常はなく、大きな電子比熱係数 ( $\sim 250\text{mJ/molK}^2$ ) が得られている。さらに磁化率の温度変化が近藤格子モデルに基づいた Coqblin-Schrieffer モデルの計算結果 [75] と非常に良く一致することが報告された [73]。以上の結果から Rossel らは  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  がフェルミ液体的な基底状態をとる典型的な近藤格子系であると結論付けた [73]。1990 年には Besnus らが磁気比熱の温度変化も Coqblin-Schrieffer モデル [75] と非常に良く一致することを示した (図 1.36) [76]。また Besnus らはこのモデルによる解析から  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  の特性温度として  $T_0 = 150\text{K}$  を得たが、これは Rossel らが磁化率の解析によって得た値 ( $T_0 = 160\text{K}$ ) [73] と非常に良く一致している。このことは  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  がただ一つの特性エネルギーによって様々な物理量が特徴付けられる、典型的な高濃度近藤物質であることを示している。

微視的な観点からも興味を集め、中性子非弾性散乱 [77] や Cu-NQR 測定 [78] が行われた。図 1.37 に  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  および非磁性の  $\text{LuCu}_4\text{Ag}$  の Cu-NQR スペクトルを示す [78]。二つのスペクトルはほぼ同じ線幅を持ち、 $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  は 4.2K で常磁性であることが示される。またスピン-格子緩和率  $1/T_1$  の温度変化を図 1.38 に示す。低温では Korringa 則 ( $1/T_1 T = \text{const.}$ ) に近い振る舞いが見られるが、高温では  $1/T_1$  が一定値に近付き、局在モーメント系へクロスオーバーしていることが示唆される。

これまでに報告されていた Yb 化合物のほとんどが電子比熱係数の比較的小さい「価数揺動系」と呼ばれる範疇に属する物質であった。電子比熱係数が  $200\text{mJ/molK}^2$  以上の物質としてそれまで知られていたのは  $\text{YbCuAl}$  ( $\gamma \sim 250\text{mJ/molK}^2$ ) [79] と、1.2.1 節で述べた  $\text{YbCu}_{3.5}$ 、 $\text{YbCu}_{4.5}$  [48, 49] のみであった。しかし  $\text{YbCu}_{3.5}$  と  $\text{YbCu}_{4.5}$  は構造が不明あるいは極めて複雑な長周期構造であり、また  $\text{YbCuAl}$  は斜方晶であり異方性を考慮しなければならない。ところが  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  は比較的大きな電子比熱係数を持ち、立方晶であり、しかも Coqblin-Schrieffer モデルと非常に良く一致すること等から、重い電子状態をとる近藤格子の典型例として、様々な実験および理論的比較の対象となった。特に精力的に行われたのは圧力効果の実験である。Yb 系では圧力の印加により、より重い電子状態が出現することが知られている [80]。Bauer らは 80kbar までの高圧下で電気抵抗の測定を行った [81]。その結果を図 1.39 に示す。電気抵抗が極大をとる温度  $T_{max}$  が圧力とともに低温側にシフトし、近藤温度が低下していることが示唆され



る。また電気抵抗の  $T^2$  の係数  $A$  が圧力とともに増大されることがわかった [81]。これは電子の有効質量の増大に対応する。また彼らは  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  の圧力下での格子定数も調べ、 $T^2$  の係数  $A$  および  $T_{max}$  の圧力変化が格子体積の変化による compressible-Kondo モデル [65] によって非常によく説明されることを明らかにした [81]。Graf らは 190kbar までの圧力および磁場下での電気抵抗を測定した [82]。図 1.40 に  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  の圧力下における電気抵抗を示す。190kbar でも磁気秩序による異常は観測されておらず、最低温度付近で依然として  $T^2$  依存性が見られており、系がフェルミ液体状態にあることがわかる。また  $T^2$  の係数  $A$  から電子比熱係数  $\gamma$  を見積もると、 $4900\text{mJ}/\text{molK}^2$  にも達することが予想されている [82]。

最近フラックス法を用いて  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$ 、 $\text{YbCu}_4\text{In}$  の単結晶が育成されており [83]、これらを用いて詳細な研究が行われている [66,68,83,84]。図 1.41 に固溶系  $\text{YbCu}_4\text{In}_{1-x}\text{Ag}_x$  の単結晶の磁化率 [84] を示す。これまで多結晶で報告されていたデータと本質的には同じであるが、非常に系統的な変化を示していることがわかる。

#### その他の立方晶 $\text{AuBe}_5$ 型 $\text{YbCu}_4\text{M}$ 化合物

1988 年 Rossel らは  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  と同時に  $\text{YbCu}_4\text{Au}$  および  $\text{YbCu}_4\text{Pd}$  をはじめて合成し、立方晶  $\text{AuBe}_5$  型構造をとることを明らかにした [73]。磁化率はともに低温まで Curie-Weiss 的であり、これらの系で  $\text{Yb}^{3+}$  の局在モーメントが安定であること示唆される (図 1.32)。電気抵抗はそれぞれ 0.6K、0.8K の低温でカスプを示しており (図 1.33)、比熱も同じ温度に異常を示している (図 1.34)。この異常について Rossel らは磁気秩序によるものであろうと述べている [73]。

$\text{YbCu}_4\text{Au}$  が低温で何らかの磁気秩序をとることは Yb 核の Mössbauer 効果の測定 [85] および Cu 核 NQR [86] によって確かめられた。例として Cu-NQR スペクトルの温度変化を図 1.42 に示す [86]。1K 以上では  $^{63}\text{Cu}$  と  $^{65}\text{Cu}$  の NQR スペクトルが得られ、常磁性であることを示しているが、0.7K でスペクトルが急激にブロードになっており、不均一な内部磁場が存在していることが示される。その後 Bauer は低温の中性子回折によって、 $\text{YbCu}_4\text{Au}$  が秩序ベクトル  $\mathbf{k} = (0.553, 0.415, 0.303)$  で表される非整合反強磁性をとり (図 1.43)、また 0.04K における磁気モーメントが  $0.85\mu_B$  と見積もられることを示した [87]。磁気モーメントの値が非常に小さいことは、これらの系でもやはり近藤効果が働いており、局在モーメントがかなり遮蔽されていることを示唆している。あるいは非整合な構造から、スピン密度波 (SDW) の可能性もある。また  $\text{YbCu}_4\text{Pd}$  は強磁性を示し、磁気モーメントは  $0.4\mu_B$  程度であると報告されている [87]。

図 1.44 に示されるように  $\text{YbCu}_4\text{Au}$  は電気抵抗に 2 つの極小を示すことが特徴的である [88]。特に抵抗が  $-\ln T$  に比例する領域が 2 つ存在することがわかる [88]。このよ

うな振る舞いは図 1.45 のように  $\text{CeAl}_2$  などいくつかの Ce 化合物で見られ [89]、結晶場分裂と近藤効果が競合する結果であると考えられている。この場合、電気抵抗の 2 つの極小の中間が、結晶場分裂の大きさに相当すると考えられる。 $\text{YbCu}_4\text{Au}$  に対して非弾性中性子散乱実験が行われ、低温で明確な結晶場励起が観測された (図 1.46) [77]。これは  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  では近藤効果による広い準弾性散乱に覆われて、結晶場励起が見い出されなかったことと対照をなしている [77]。またこの実験結果から見積もられた結晶場分裂の模式図を図 1.47 に示す。

$\text{YbCu}_4\text{Tl}$  と  $\text{YbCu}_4\text{Cd}$  は Hiraoka らによって合成され、立方晶  $\text{AuBe}_5$  型構造をとることが示された [90]。彼等の測定した磁化率、NMR 等の結果を図 1.48、1.49 に示す [90]。この結果から Yb はともに高温で 3 価であるが低温で価数揺動的振る舞いを示すことがわかる。また緩和時間の測定から低温で Koriga 的振る舞いが観測されている [90]。また最近、 $\text{YbCu}_4\text{Mg}$ 、 $\text{YbCu}_4\text{Zn}$  が存在することが報告されている [91]。

#### 六方晶 $\text{CaCu}_5$ 型 $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$ 、 $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ga}_x$

$\text{RCu}_4\text{Al}$  ( $R = \text{Rare Earth}$ ) は全ての  $R$  について六方晶  $\text{CaCu}_5$  型構造をとることが報告されていたが [44]、 $R = \text{Yb}$  の場合については報告がなかった。1988 年、Adroja らによって  $\text{YbCu}_4\text{Al}$  と  $\text{YbCu}_4\text{Ga}$  が存在し、六方晶  $\text{CaCu}_5$  型構造をとることが見い出された [74]。Adroja らの測定した磁化率の結果を図 1.50 に示す。彼等はこの結果から  $\text{YbCu}_4\text{Al}$  は Yb が 3 価の状態にあるが、 $\text{YbCu}_4\text{Ga}$  は 2 価の状態にあると考えた。

Bauer はこれらの系に対して系統的な研究を行い、固溶系  $\text{YbCu}_{5-x}\text{M}_x$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ) に対して  $x \leq 2$  の範囲で六方晶  $\text{CaCu}_5$  型相が安定に存在することを明らかにした [92, 93]。また彼等は粉末 X 線回折パターンをリートベルト法で解析した結果、Al、Ga 原子の固溶域が  $x \leq 2$  であるにもかかわらず、Al、Ga 原子は (2c ではなく) 主に 3g サイトを占めると考えられることを示した。

図 1.51、1.52、1.53 に Bauer らが測定した  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$  の磁化率 [92]、電気抵抗 [92]、比熱 [94] を示す。 $x$  が増加するにつれて系は磁気的になり、 $x \geq 1.75$  では低温で磁気秩序によると思われる異常が観測されている。これは反強磁性秩序であることが中性子回折により確かめられている [94, 95]。一方  $x$  が減少すると電気抵抗に価数揺動系の特徴である  $T^2$  的振る舞いが現れる。これは X 線吸収の実験でも確かめられており、図 1.54 に  $L_{\text{III}}$  端 X 線吸収から見積もられた  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$  の Yb の価数を示す [94]。また反強磁性と非磁性の臨界点と考えられる  $x = 1.5$  の場合の比熱を図 1.55 に示す [94]。低温で比熱  $C$  が  $C/T \propto \ln T$  に従い、非フェルミ液体的振る舞いが観測されている。

最近、He らによっても  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$  の磁化率が報告され、特に  $x = 0.5$  の場合について、図 1.51 のものとは異なった結果が得られた [96]。特に He のデータはこれまで

Ybが2価の非磁性物質とみなされていた同構造の $\text{YbCu}_{6.5}$ が近藤温度の非常に高い価数揺動状態であることを明らかにした。これは図1.54に示したYb価数の組成変化とも符合する。

Ga化合物も $x$ を増やしてゆくと磁氣的になることがわかった。 $x = 1.0$ の $\text{YbCu}_4\text{Ga}$ はYbが2価の非磁性物質という当初の見解と異なり価数揺動系であることが $L_{III}$ 端X線吸収や圧力下の電気抵抗測定によって示された [93]。

### 1.3 本研究の目的

f電子系の示す様々な電子状態は多くの研究者によって調べられ、理論的にも多くの説明がなされている。しかし 1.1.5 節で述べた多様な現象を統一的に理解できるまでには至っておらず、より多くの実験的研究と、理論的考察を行っていかねばならないと考えられる。しかし f 電子系の研究の中でも Yb を含む化合物の研究例は Ce、U 化合物と比べるとかなり少ないのが現状である。これは Yb 化合物に非 BCS 超伝導を示す物質がまだ見つかっていないことや強い電子相関に基づく物性を示す例が少ないことと無関係ではないと思われる。現在までに報告されている主な Yb 化合物を表 1.2 [97] に示したが、これを見ても重い電子系と呼び得る Yb 化合物は極めて少数であることがわかる<sup>1</sup>。しかしこれは Yb が蒸気圧の非常に高い金属であるため試料合成が難しく、新物質の探索や良質の試料および単結晶育成があまり進んでいないことが根本的な原因であると思われる。

しかしながら  $\text{Yb}^{3+}$  は 4f 軌道にホールが 1 個導入された電子配置をとり、 $\text{Ce}^{3+}$  とは逆の場合に相当するため、Yb 化合物に関する詳細な研究を行い、Ce 化合物との比較を行うことは非常に意義深く興味深いと考えられる。特にこれまで紹介してきた  $\text{YbCu}_4\text{M}$  ( $\text{M} = \text{In}, \text{Ag}$  等) では、全て同じ立方晶  $\text{AuBe}_5$  型構造をとるにもかかわらず M の種類によって極めて多岐に富んだ物性が現れている。従って、この系を詳しく研究すれば f 電子系が示す多様な基底状態の出現理由について、非常に有益な知見が得られると考えられる。加えて、Yb 化合物に対する研究の蓄積は少なく、Ce 化合物の物性と比較することは重要な意味があるといえる。

そこで本研究は、 $\text{YbCu}_5$  を中心とした一連の Yb 化合物における多様な物性の出現理由を解明することを目的として開始した。特に注目したのは全ての  $\text{YbCu}_4\text{M}$  化合物が共通の母体化合物  $\text{YbCu}_5$  から一元素を置換することによって得られているということである。そのためもし立方晶  $\text{AuBe}_5$  型構造の  $\text{YbCu}_5$  が存在し、それがどのような電子状態にあるか判れば、 $\text{YbCu}_4\text{M}$  化合物の示す多様な物性を理解する上で重要な出発点となると考えられる。しかし実際には 1.2.1 節で述べたように  $\text{YbCu}_5$  という化合物は (少なくとも常圧下では) 存在しないと報告されていた。そこで筆者らはすでに物性の報告されている  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  を出発点として固溶系  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  を作成し、 $x \rightarrow 0$  として  $\text{YbCu}_5$  に近付けていくことで、「仮想的立方晶  $\text{YbCu}_5$ 」の物性を予想することができると考えた。ところがこの研究では  $0.125 \leq x \leq 1.0$  の非常に広い範囲で立

<sup>1</sup>最近では Yb 化合物に関する研究も活発になってきており、重い電子状態をとる系もいくつか見出されている。例えば  $\text{YbMn}_2$  [98]、 $\text{Yb}_2\text{Ni}_2\text{Al}$  [99]、 $\text{YbNi}_2\text{B}_2\text{C}$  [100] 等で  $\gamma \sim 600\text{mJ/molK}^2$  に達する重い電子状態が報告されている。特にこれらの系は低温で  $C/T$  が増大しつつおり、何らかの磁気相関が発達している可能性がある。他にも  $\text{YbBiPt}$  の SDW 相 [101] など、興味深い研究が報告されている。



方晶相が単相で得られ、 $\text{YbCu}_5$  が存在しないという報告とは合致しないように思われた。一方  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  は  $x$  の減少とともに格子体積が小さくなっていくことがわかった。この事実は高圧相として立方晶  $\text{YbCu}_5$  が存在する可能性を示唆する。またすでに述べたように  $\text{RCu}_5$  のシリーズではイオン半径の小さい  $\text{Ho} \sim \text{Tm}$  の場合は  $\text{RCu}_5$  は立方晶  $\text{AuBe}_5$  型構造をとり、 $\text{Yb}$  の場合に立方晶相が得られないのは  $\text{Yb}$  がイオン半径の大きい 2 価になっているためであると解釈されている。従って圧力を加えることによりイオン半径の小さい  $\text{Yb}^{3+}$  を安定化させれば、当然立方晶  $\text{YbCu}_5$  が得られるであろうと考えられる。

この研究は何軍輝氏の  $\text{YbCu}_{5-x}\text{In}_x$  の研究 [102] と同時に行われ、何氏も同様の結果を得たため立方晶  $\text{YbCu}_5$  が高圧相として得られる可能性があることを示した。その後、これらの類推に基づいて筆者と何氏は共同で高圧合成を行い、実際に立方晶  $\text{YbCu}_5$  が合成されることを示した [103]。これにより一連の  $\text{YbCu}_4\text{M}$  の多様な物性を、母体化合物である立方晶  $\text{YbCu}_5$  の電子状態を基本として把握するというアプローチが可能となった。しかし単相の立方晶  $\text{YbCu}_5$  の合成が困難であったため物性は  $\text{Yb}$  が磁性を持つ 3 価の状態にあるということを除いて不明であった。

そこで筆者らは固溶系  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  の実験に引き続き、立方晶  $\text{YbCu}_5$  の電子状態を明らかにすることを目的として研究を行った。まず良質の立方晶  $\text{YbCu}_5$  を合成するための条件を調べた。その際  $\text{Yb-Cu}$  二元系の相関係についての理解が必要になるため、常圧および高圧下での  $\text{Yb-Cu}$  系の試料合成および相同定を行った。次に立方晶  $\text{YbCu}_5$  の合成と物性測定を行った。特にこれまで報告されている  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  の高濃度近藤効果、 $\text{YbCu}_4\text{In}$  の価数転移などの異常物性との関連を明らかにすることを念頭において、以下のような物性測定を行った。

1. 重い電子系や高濃度近藤系、価数転移物質などでは  $4f$  電子の不安定性に基づいて磁性や伝導性、熱力学的諸量に異常が現れる。そこで磁化率、電気抵抗、比熱を測定し、立方晶  $\text{YbCu}_5$  における  $4f$  電子状態を巨視的な立場で調べる。
2. 1.1.5 節で述べたように  $f$  電子系の物性は数  $10\text{T}$  の磁場によって大きく影響を受け、メタ磁性などの興味深い物性がいくつかの  $\text{Ce}$ 、 $\text{U}$  化合物で見い出されている。そこで立方晶  $\text{YbCu}_5$  でも同様の効果を期待して強磁場物性を測定し、 $\text{Ce}$  や  $\text{U}$  系との比較を行う。また強磁場の実験は低温のバンド構造などに関する知見が得られる点でも有意義である。
3. これまで述べてきたように  $f$  電子系化合物の多くは電子の局在と遍歴の境界にあり、それらの間のクロスオーバーを通して様々な異常物性が現れている。そこで立方晶  $\text{YbCu}_5$  が示す巨視的な物性を  $4f$  電子状態の変化という微視的な視点から理解するために  $\text{Cu}$ -核四重極共鳴法 ( $\text{Cu-NQR}$ ) によるスピン格子緩和率 ( $1/T_1$ )

の温度変化を測定する。

また固溶系  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  についてはすでに「仮想的  $\text{YbCu}_5$ 」の物性を調べる目的で様々な物性測定を行っていたが、立方晶  $\text{YbCu}_5$  が高圧下で合成されることが明らかになったため、それらの実験結果を立方晶  $\text{YbCu}_5$  に対する置換効果としてとらえなおし、詳細な解析を行った。

以下、2章で試料合成と試料評価や物性測定の方法を述べる。3章で実験結果と考察について述べる。まず3.1節で立方晶  $\text{YbCu}_5$  の合成とマクロな物性測定結果および微視的測定 (NQR 測定) 結果について述べ、3.2節で固溶系  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  の結果について述べる。また、一連の  $\text{YbCu}_4\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{In}$ ) の特異な物性と立方晶  $\text{YbCu}_5$  の電子状態がどのように関わっているかについて3.3節で考察する。4章ではこれらのまとめを述べる。

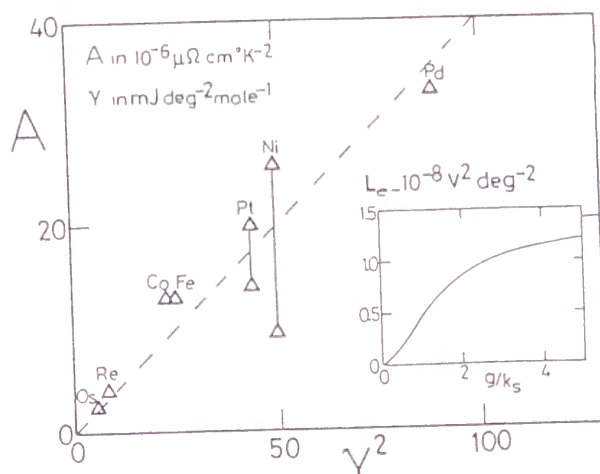


図 1.1: いくつかの遷移金属における  $A$  と  $\gamma$  のプロット [2]

$\text{La}^{3+}$ (4f) <sup>0</sup>	$\text{Ce}^{3+}$ (4f) <sup>1</sup>	$\text{Pr}^{3+}$ (4f) <sup>2</sup>	$\text{Nd}^{3+}$ (4f) <sup>3</sup>	$\text{Pm}^{3+}$ (4f) <sup>4</sup>	$\text{Sm}^{3+}$ (4f) <sup>5</sup>	$\text{Eu}^{3+}$ (4f) <sup>6</sup>
$S = 0$	1/2	1	3/2	2	5/2	3
$L = 0$	3	5	6	6	5	3
$J = 0$	5/2	4	9/2	4	5/2	0
$g =$	6/7	4/5	8/11	3/5	2/7	

$\text{Gd}^{3+}$ (4f) <sup>7</sup>	$\text{Tb}^{3+}$ (4f) <sup>8</sup>	$\text{Dy}^{3+}$ (4f) <sup>9</sup>	$\text{Ho}^{3+}$ (4f) <sup>10</sup>	$\text{Er}^{3+}$ (4f) <sup>11</sup>	$\text{Tm}^{3+}$ (4f) <sup>12</sup>	$\text{Yb}^{3+}$ (4f) <sup>13</sup>	$\text{Lu}^{3+}$ (4f) <sup>14</sup>
$S = 7/2$	3	5/2	2	3/2	1	1/2	0
$L = 0$	3	5	6	6	5	3	0
$J = 7/2$	6	15/2	8	15/2	6	7/2	0
$g = 2$	3/2	4/3	5/4	6/5	7/6	8/7	

表 1.1: 3 価状態でのランタノイド元素の  $S$ 、 $L$ 、 $J$  およびランダの  $g$  因子の値



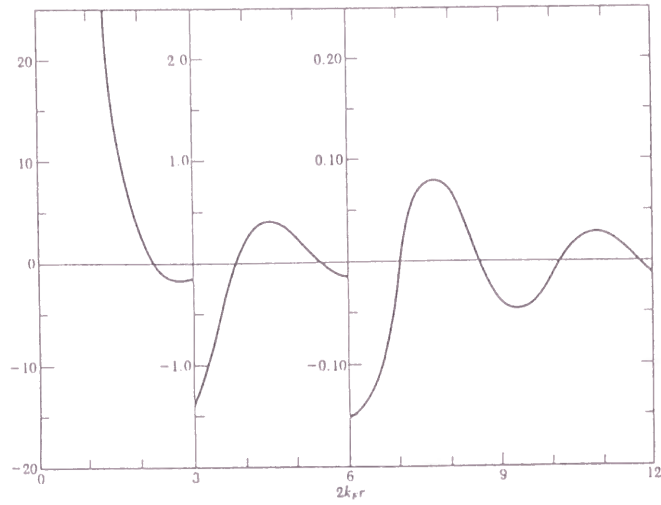


図 1.2: 原点  $r=0$  の不純物スピン近傍の自由電子の磁化 [104]。ここで  $k_F$  はフェルミ波数ベクトル。

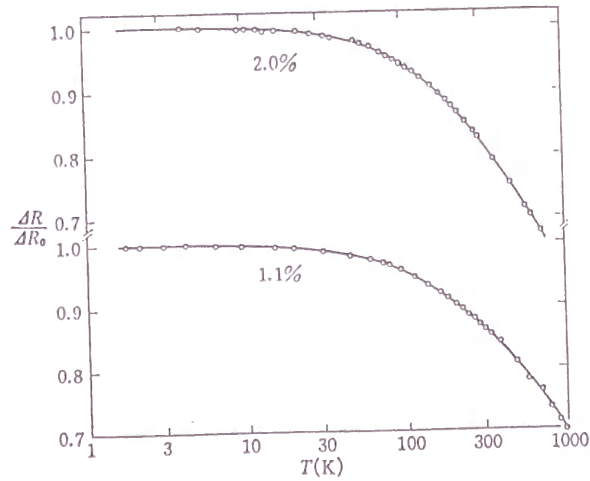


図 1.3: Au(V) 合金の電気抵抗の温度依存性 [10]。ただし格子振動による寄与は差し引かれている。

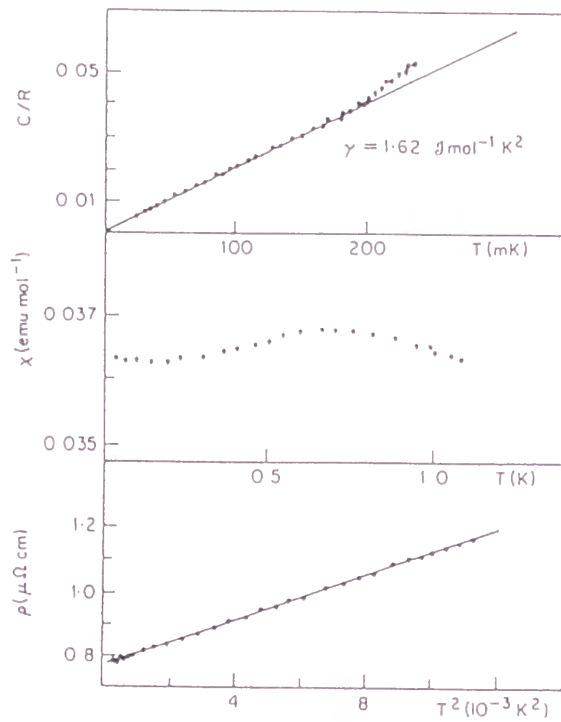


図 1.4:  $\text{CeAl}_3$  の比熱、磁化率、電気抵抗 [11]

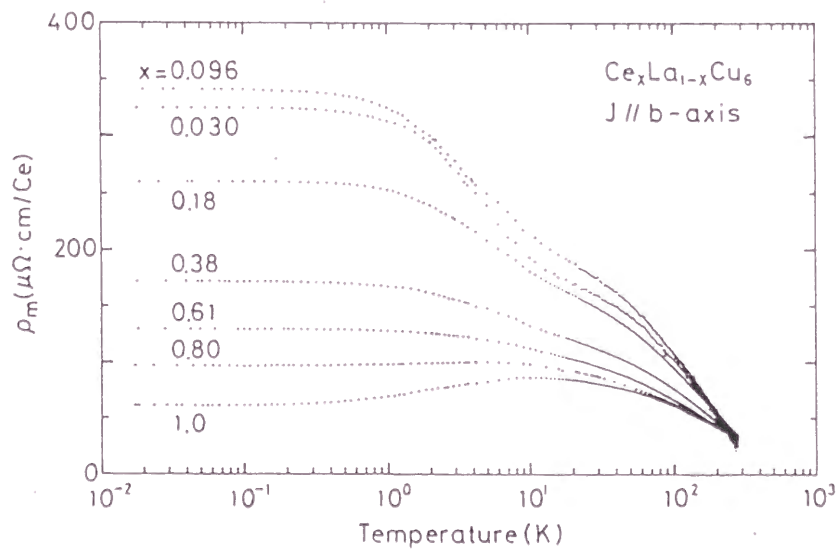


図 1.5:  $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_6$  の電気抵抗 [15]。ただし格子の寄与 ( $\text{LaCu}_6$  の抵抗から見積もった) を差し引いたもの。

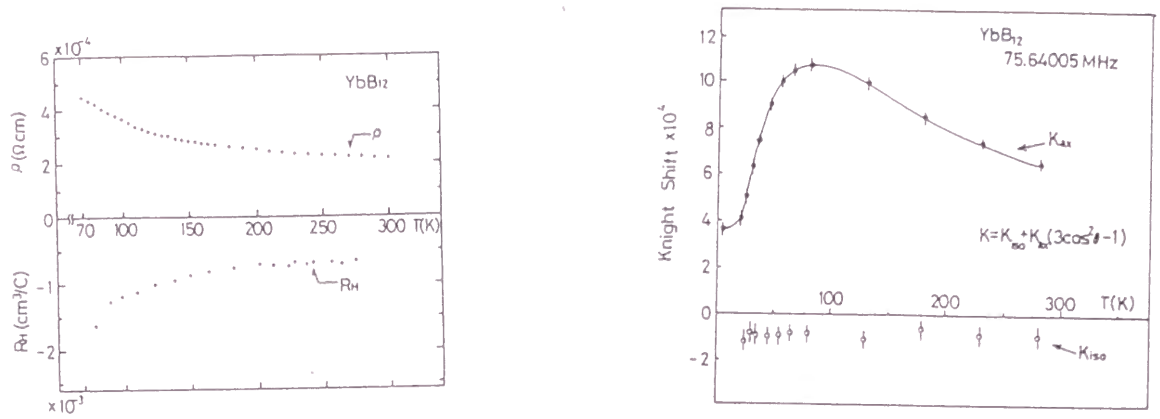


図 1.6:  $\text{YbB}_{12}$  の電気抵抗 (左) と  $^{11}\text{B}$ -NMR のナイトシフト (右) [24]

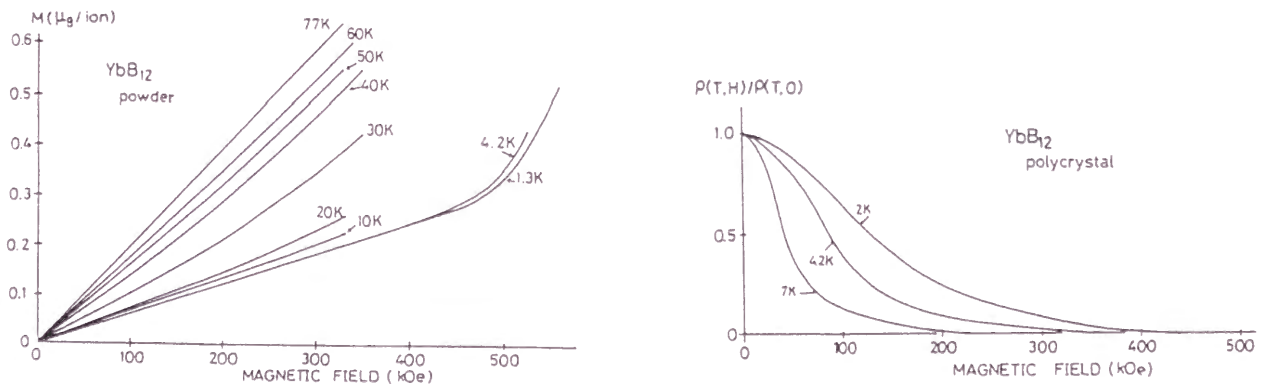


図 1.7:  $\text{YbB}_{12}$  の強磁場下の強磁場磁化 (左) と抵抗 (右) [26]

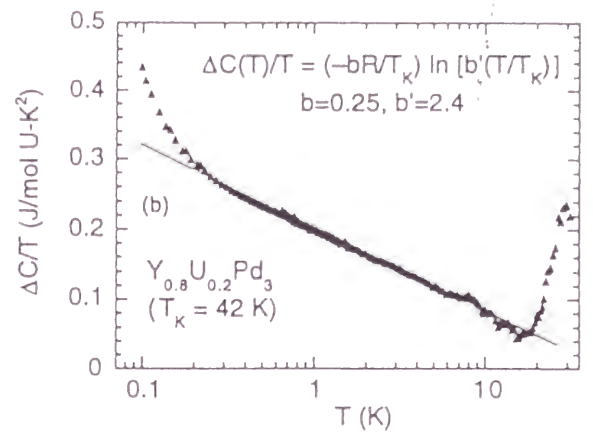
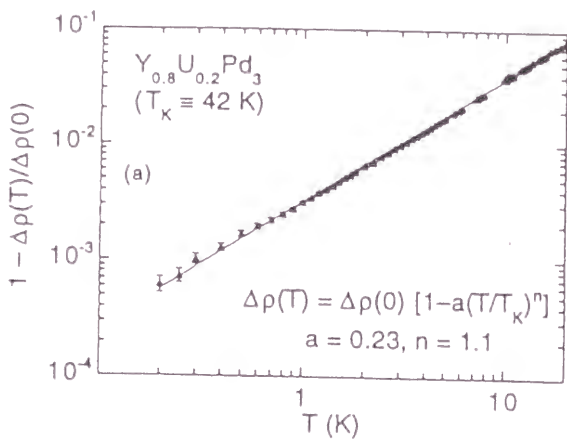


図 1.8:  $Y_{0.8}U_{0.2}Pd_3$  の電気抵抗 (左) と比熱 (右) [27]

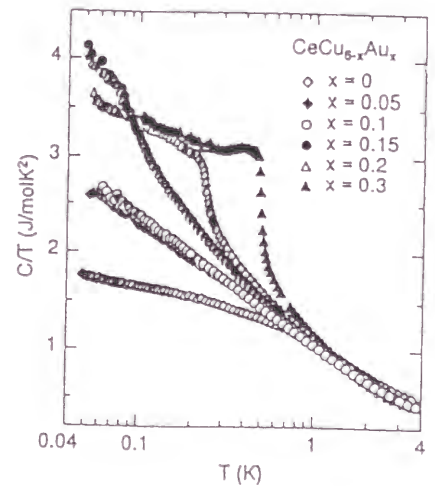
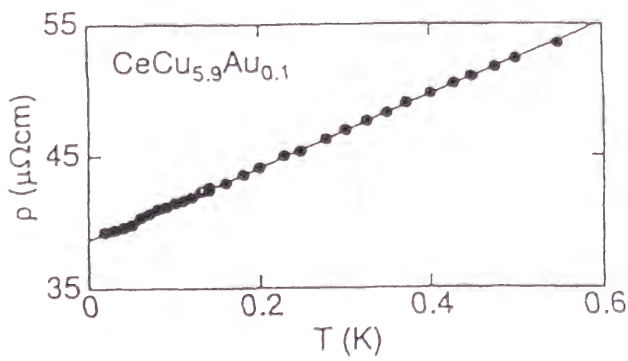


図 1.9:  $CeCu_{6-x}Au_x$  の電気抵抗 (左) と比熱 (右) [28]

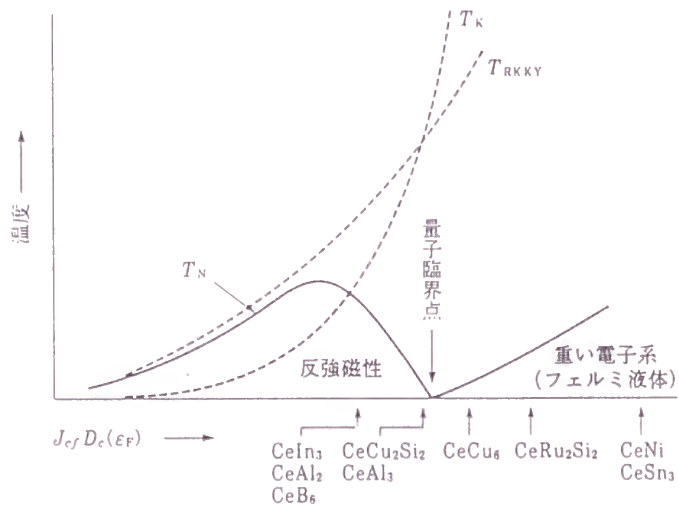


図 1.10: 近藤効果と RKKY 相互作用が競合する場合の重い電子系の相図 [105]

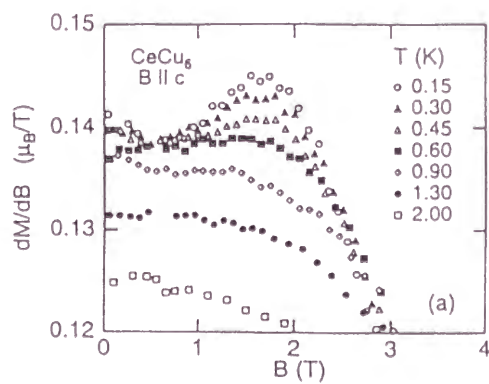


図 1.11:  $CeCu_6$  の様々な温度における磁化の磁場微分 [28]

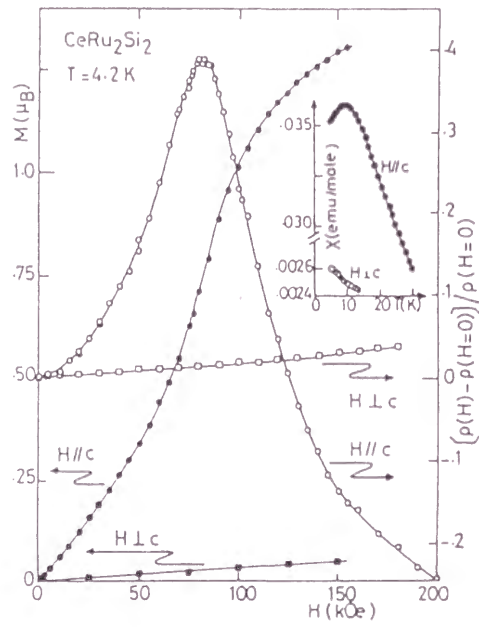


図 1.12:  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  の強磁場磁化  $M$  と磁気抵抗  $\rho$  [35]。内挿図は磁化率の温度変化。

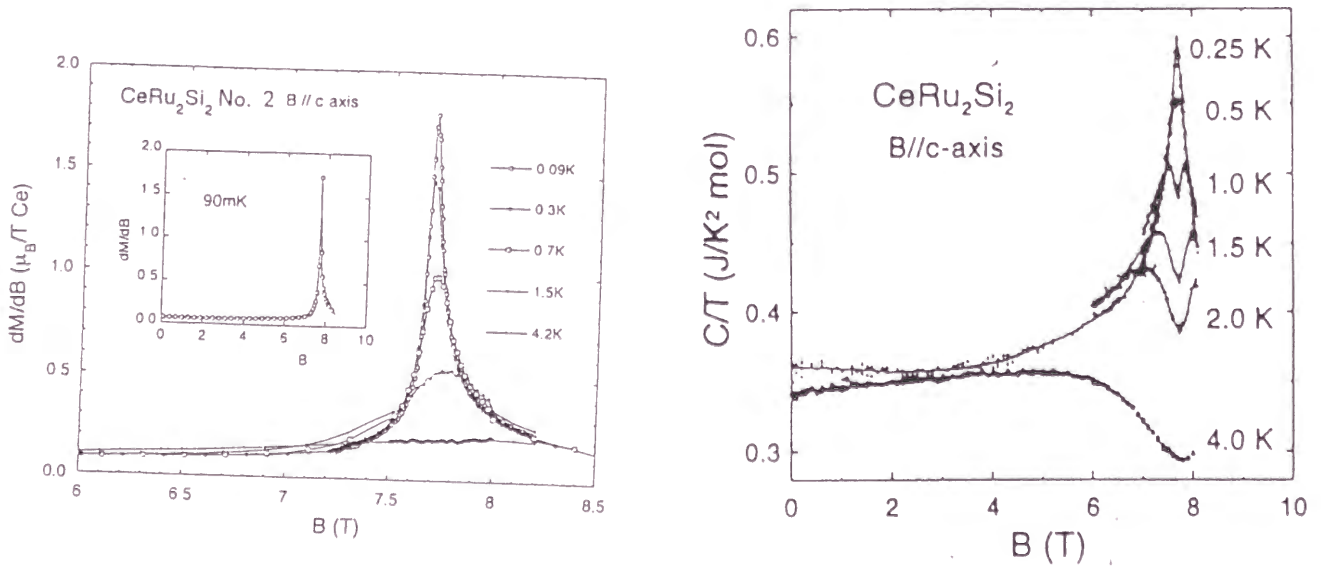


図 1.13:  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  の磁化の磁場微分 (左) [38] と比熱係数の磁場依存性 (右) [39]。

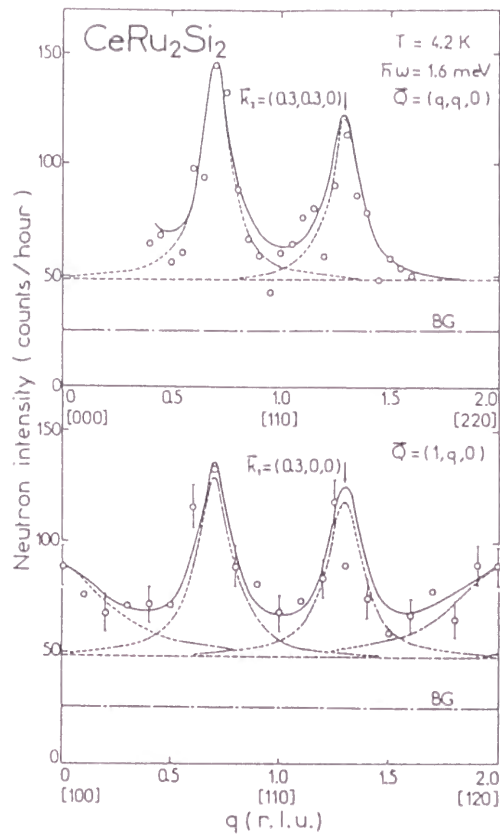


図 1.14: エネルギートランスファーが一定 ( $\hbar\omega = 1.6\text{meV}$ ) における  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  の中性子散乱の  $q$  スキャン [42]

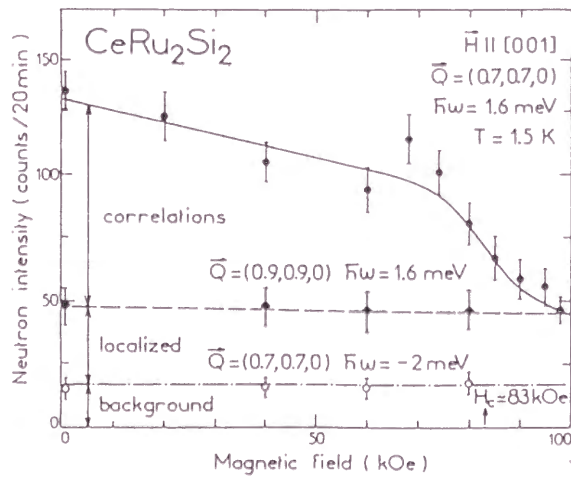
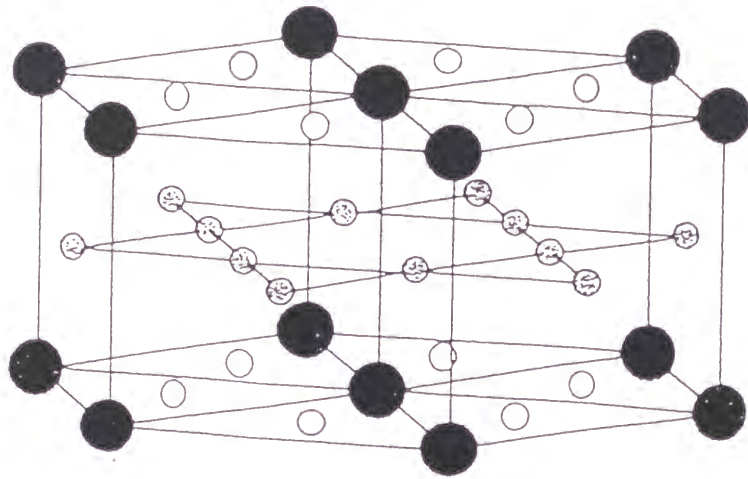


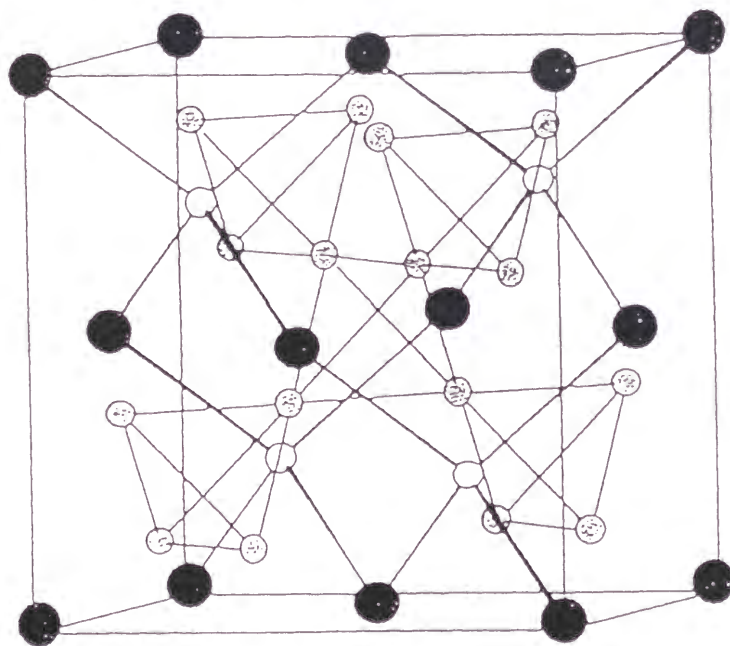
図 1.15:  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  の中性子散乱強度の磁場変化 [42]





- R 1a
- Cu I 2c
- ⊗ Cu II 3g

( a )



- R 4a
- Cu I 4c
- ⊗ Cu II 16e

( b )

図 1.16: 六方晶  $\text{CaCu}_5$  型  $\text{RCu}_5$  (a) と立方晶  $\text{AuBe}_5$  型  $\text{RCu}_5$  (b) の結晶構造

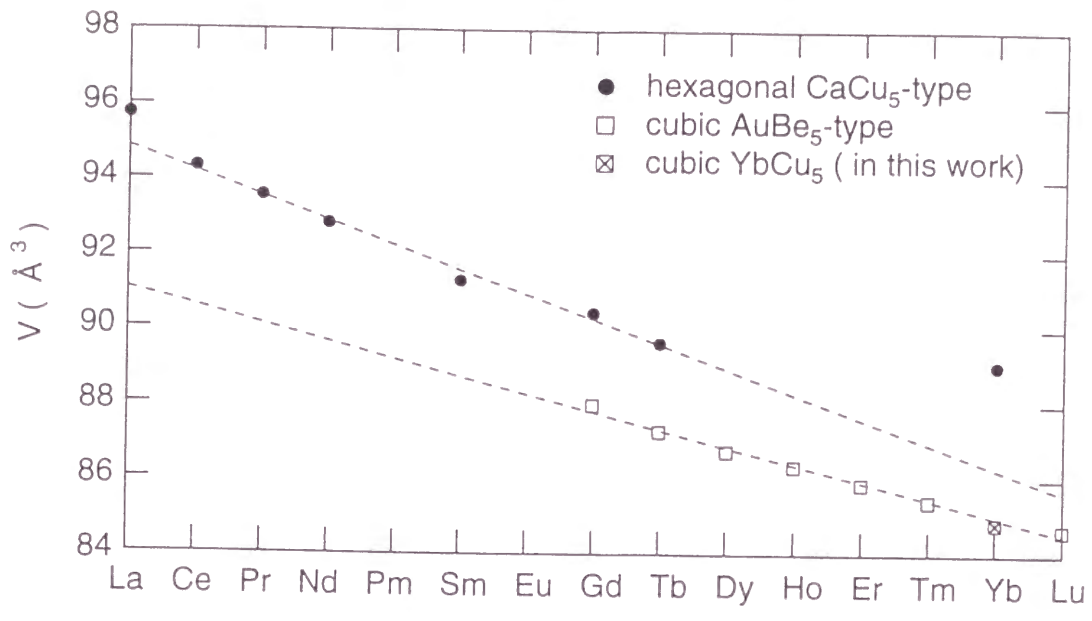


図 1.17:  $RCu_5$  ( $R = \text{Rare Earth}$ ) の格子体積 [44]。立方晶  $YbCu_5$  のデータは本研究によって得られたもの (3.1.1 節参照)

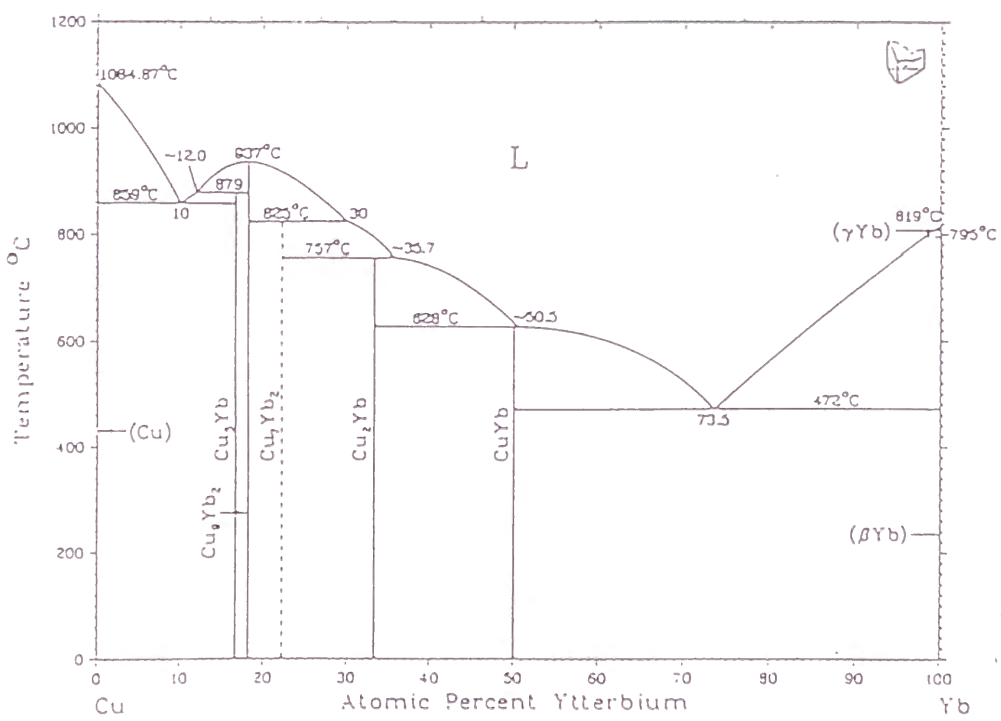


図 1.18: Yb-Cu 二元系の平衡状態図 [45]

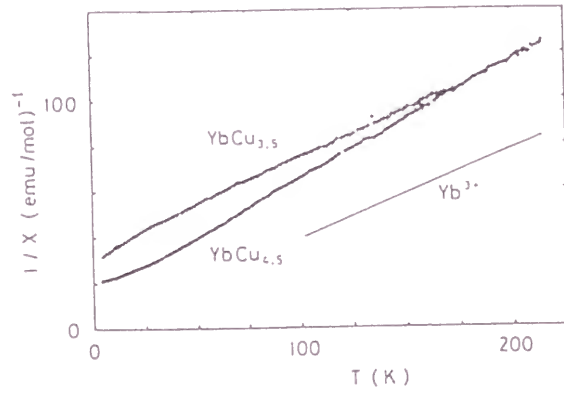


図 1.19:  $\text{YbCu}_{3.5}$  と  $\text{YbCu}_{4.5}$  の磁化率の逆数 [49]

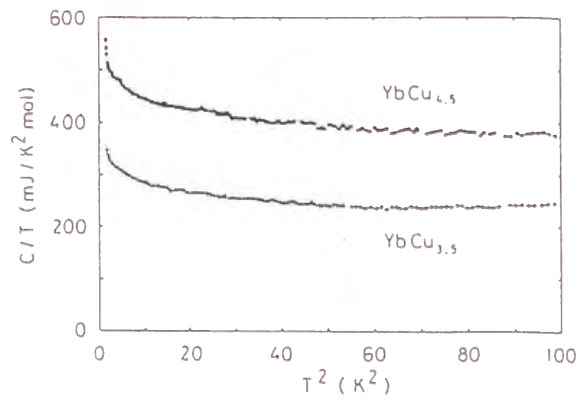


図 1.20:  $\text{YbCu}_{3.5}$  と  $\text{YbCu}_{4.5}$  の  $C/T$  vs.  $T^2$  プロット [49]

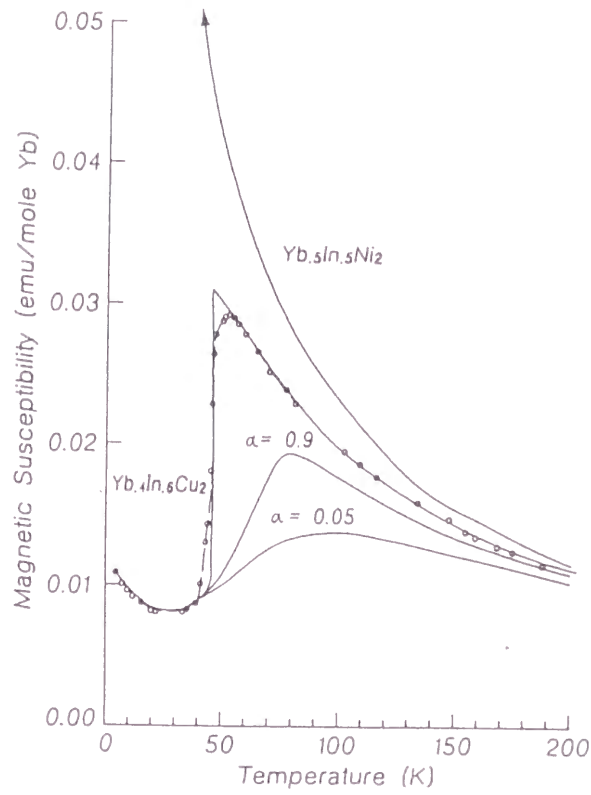


図 1.21:  $\text{Yb}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Cu}_2$  と  $\text{Yb}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Ni}_2$  の磁化率。  $\text{Yb}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Cu}_2$  のデータ上の実線は ICF モデル ( $\alpha = 2.1$ ) によるフィット。 [53]

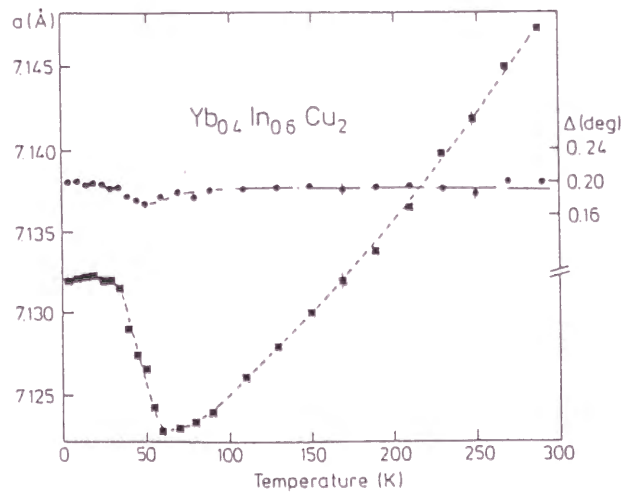


図 1.22:  $\text{Yb}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Cu}_2$  の格子定数  $a$  と粉末 X 線回折の (422) ピークの半値幅  $\Delta$  [54]

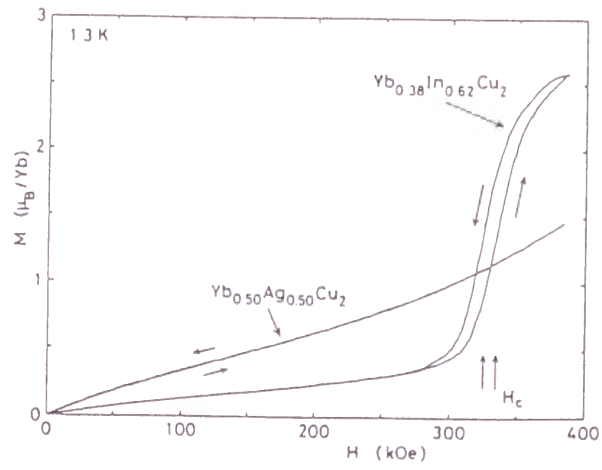


図 1.23:  $Yb_{0.4}In_{0.6}Cu_2$  の強磁場磁化曲線 [56]

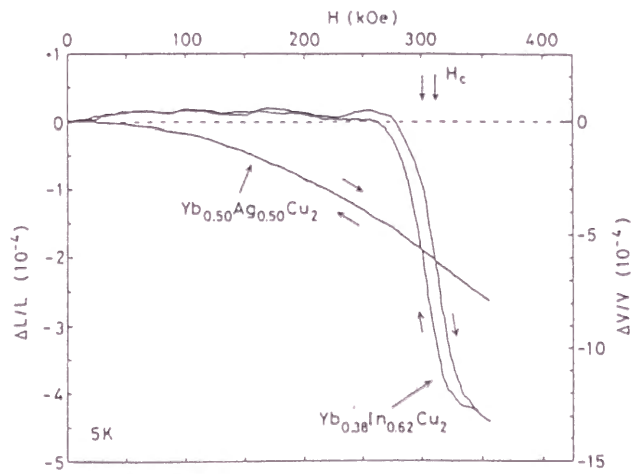


図 1.24:  $Yb_{0.4}In_{0.6}Cu_2$  と  $Yb_{0.5}Ag_{0.5}Cu_2$  の強磁場体積磁歪 [56]



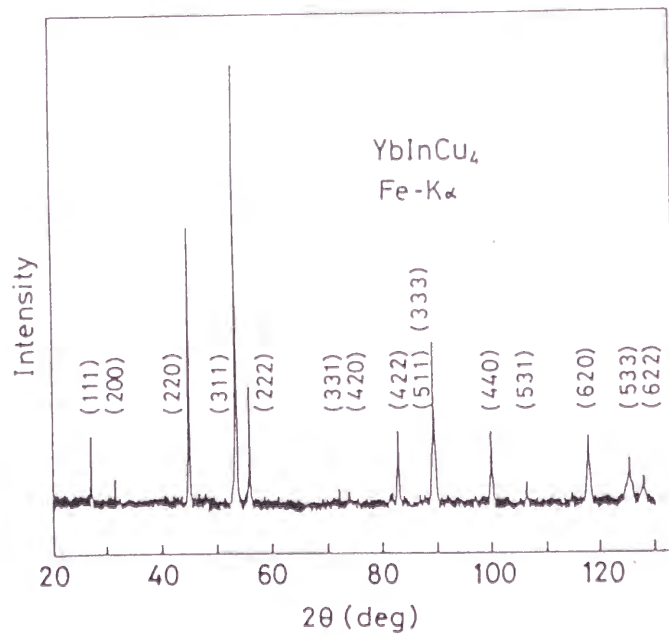
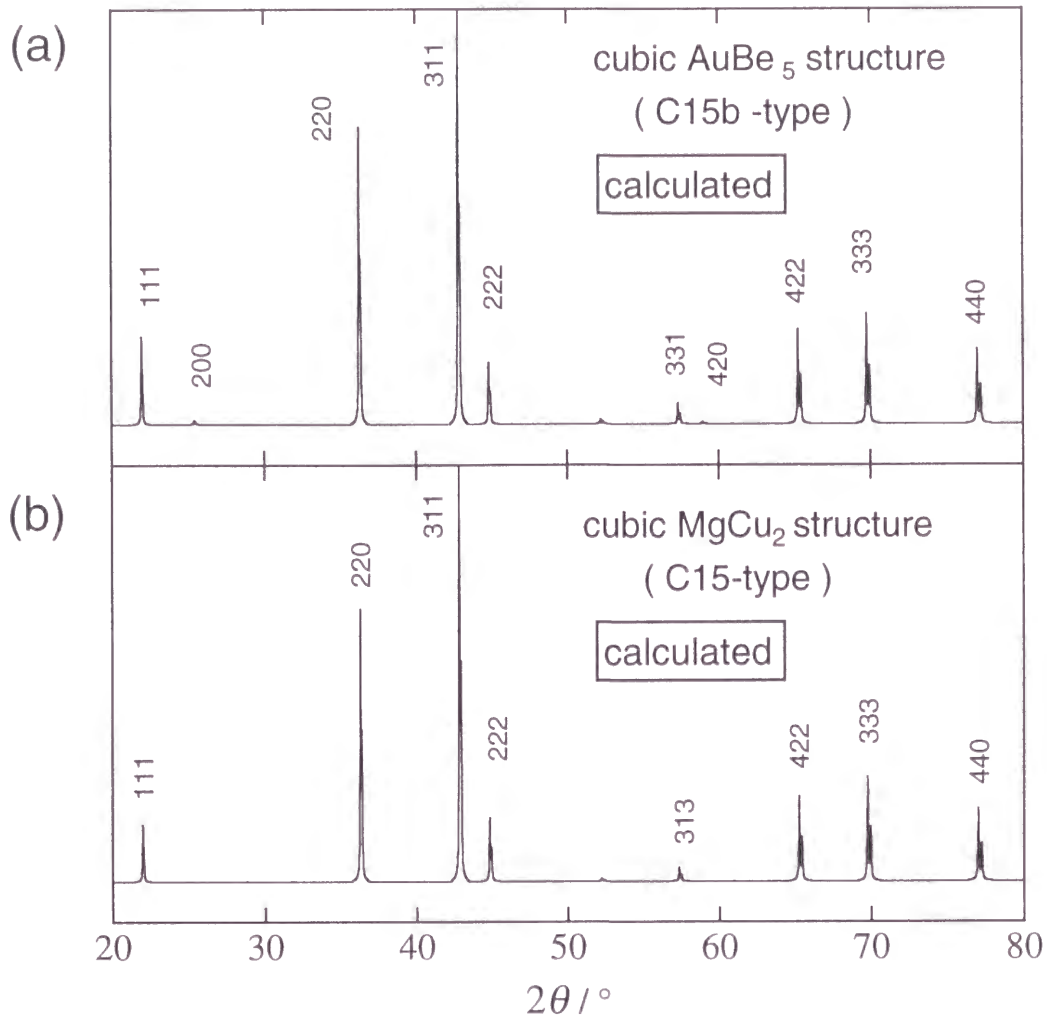


図 1.25: 立方晶  $\text{AuBe}_5$  型構造 (a) および立方晶  $\text{MgCu}_2$  型構造 (b) に基づいて計算された  $\text{YbCu}_4\text{In}$  の粉末 X 線回折パターンと、実際に観測されたパターン [58]

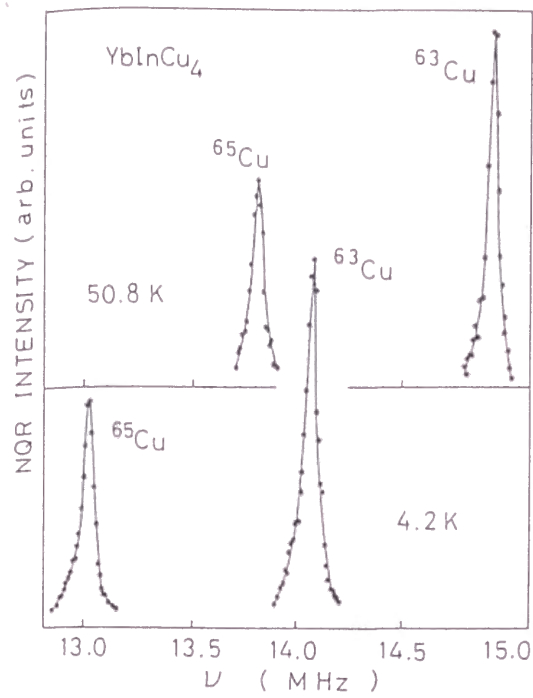


図 1.26: YbCu<sub>4</sub>In の Cu 核 NQR スペクトル [59]

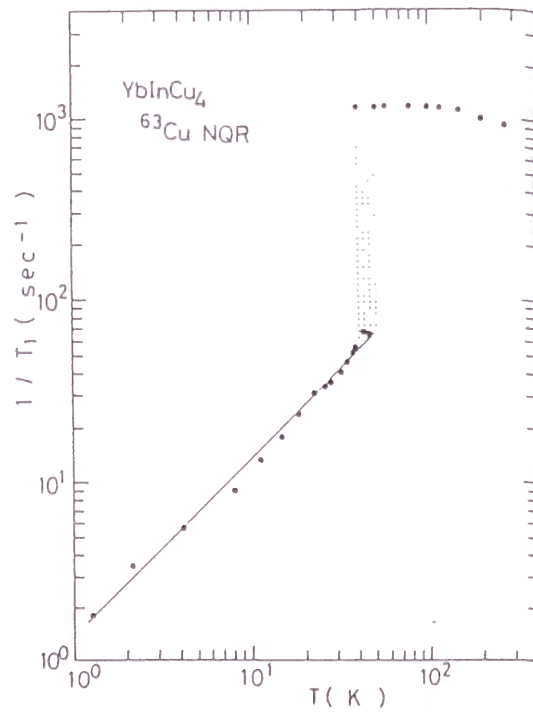


図 1.27: YbCu<sub>4</sub>In の <sup>63</sup>Cu-NQR によるスピン-格子緩和率  $1/T_1$  の温度変化 [59]。実線は  $T_1T = \text{const.}$  を表す。

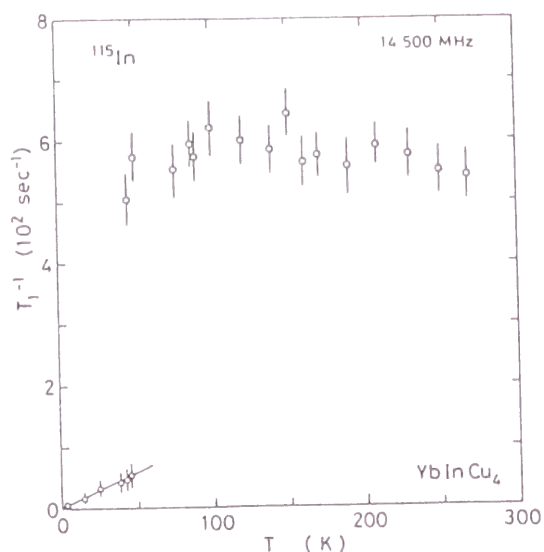


図 1.28: YbCu<sub>4</sub>In の <sup>115</sup>In-NMR によるスピン-格子緩和率  $T_1^{-1}$  の温度変化 [60]。実線は  $T_1T = const.$  を表す。

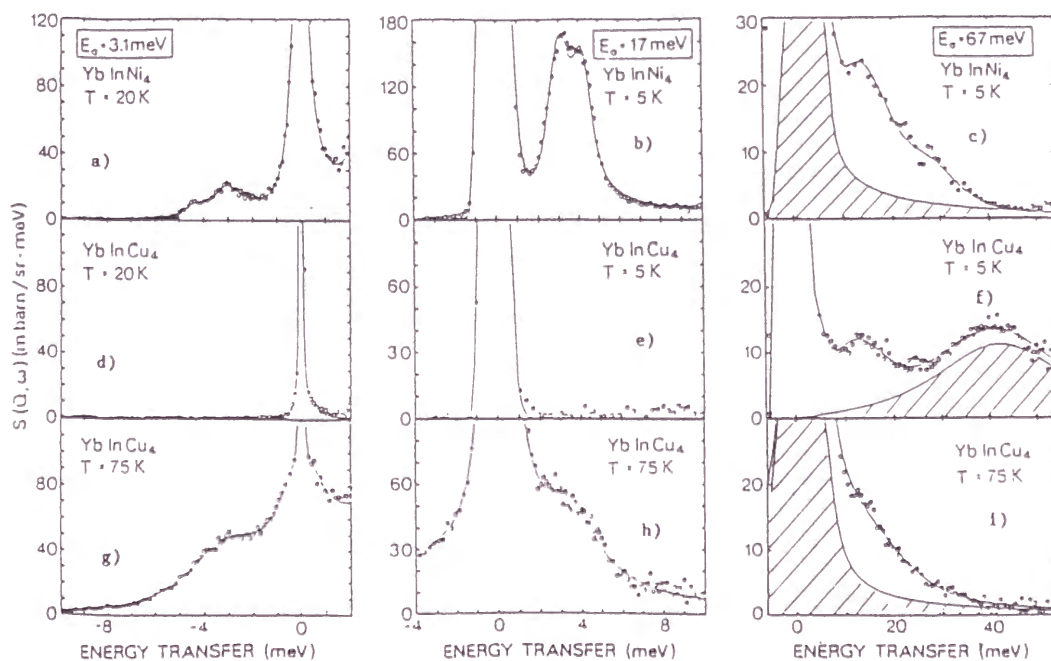


図 1.29: YbNi<sub>4</sub>In と YbCu<sub>4</sub>In の中性子散乱強度 [61]

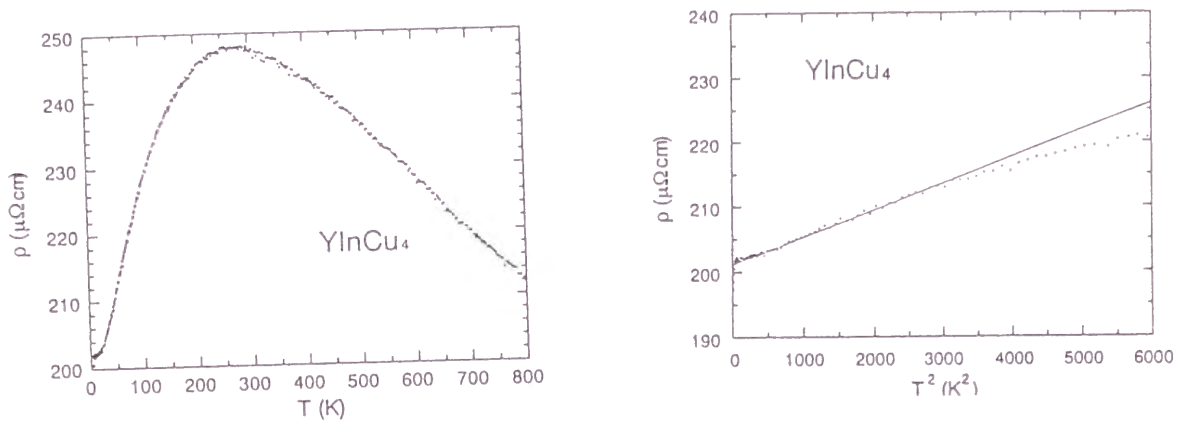


図 1.30: 非磁性化合物  $\text{YInCu}_4$  の電気抵抗 (左) と  $T^2$  依存性 (右) [69]

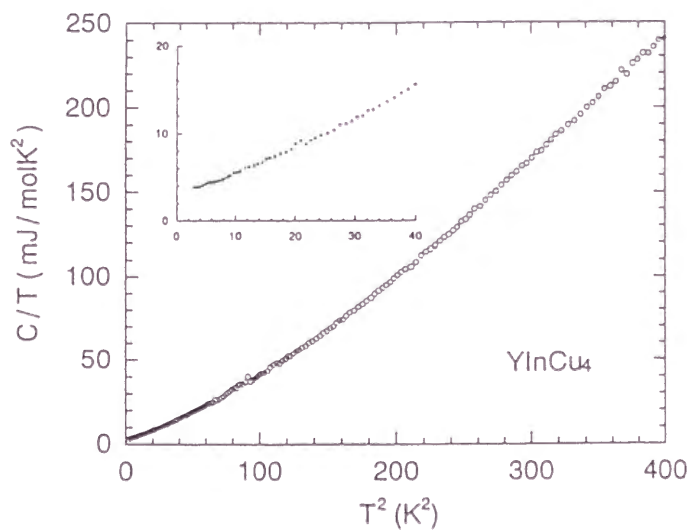


図 1.31:  $\text{YInCu}_4$  における比熱  $C$  の  $C/T$  vs.  $T^2$  プロット [69]。内挿図は低温部分を拡大したもの。

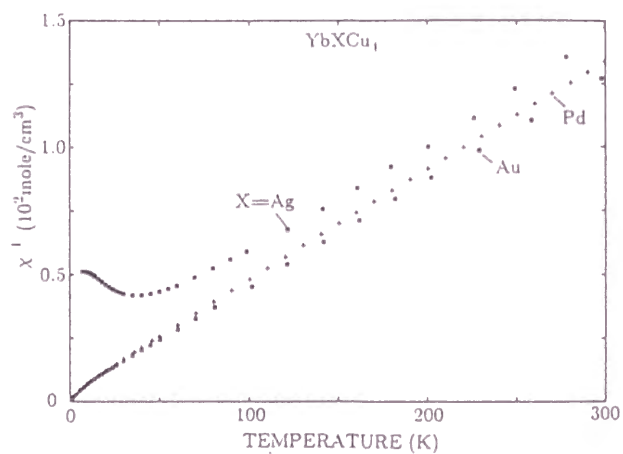


図 1.32:  $\text{YbXCu}_4$  ( $X = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}$ ) の磁化率の逆数 [73]

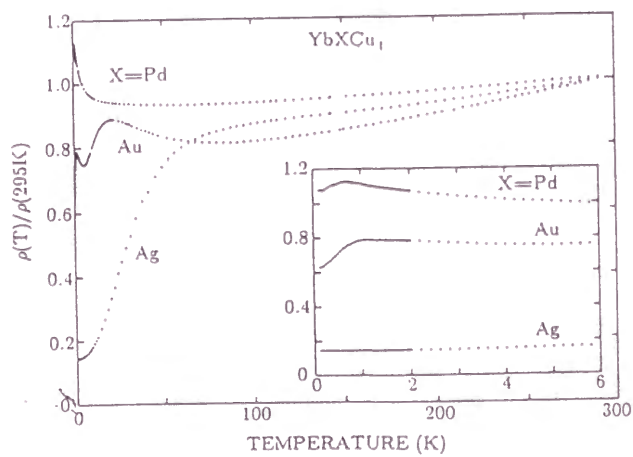


図 1.33:  $\text{YbXCu}_4$  ( $X = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}$ ) の電気抵抗 [73]。内挿図は低温部分を拡大したもの。



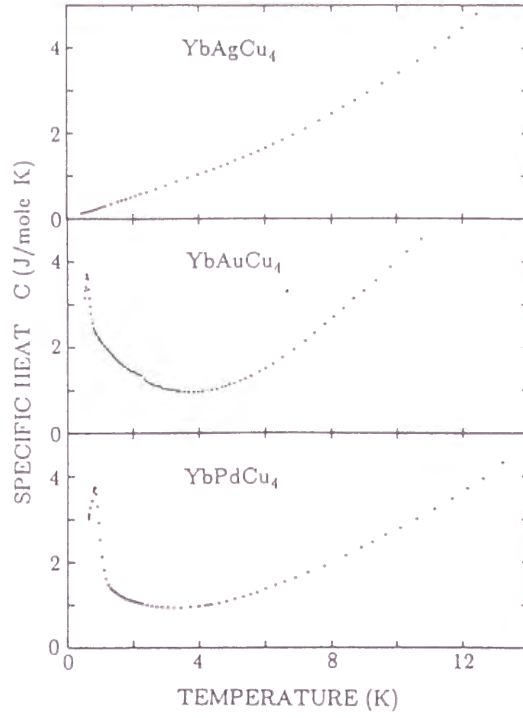


図 1.34:  $\text{YbXCu}_4$  ( $X = \text{Ag, Au, Pd}$ ) の比熱  $C$  [73]

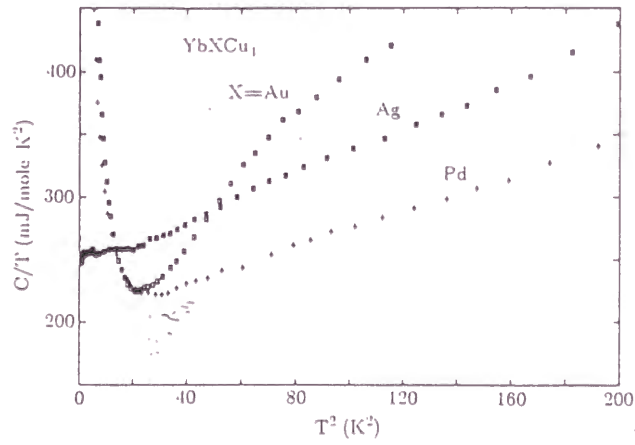


図 1.35:  $\text{YbXCu}_4$  ( $X = \text{Ag, Au, Pd}$ ) の比熱  $C$  の  $C/T$  vs.  $T^2$  プロット [73]

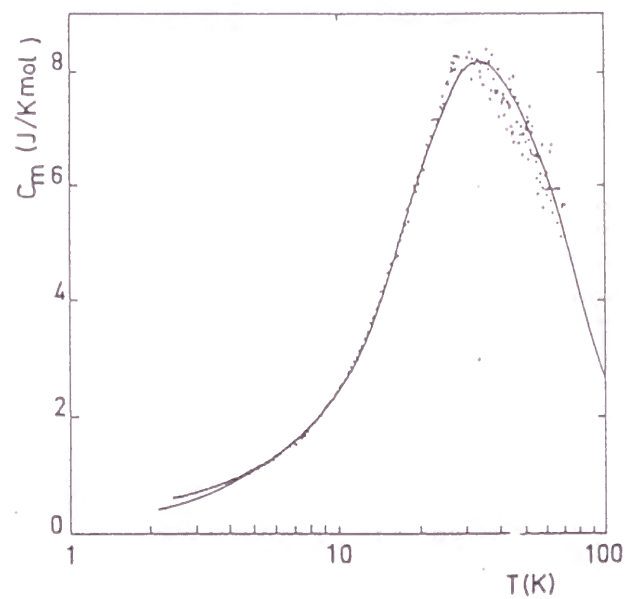


図 1.36:  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  の磁気比熱  $C_m$  [76]。実線は Coqblin-Schrieffer モデル [75] によるフィット。

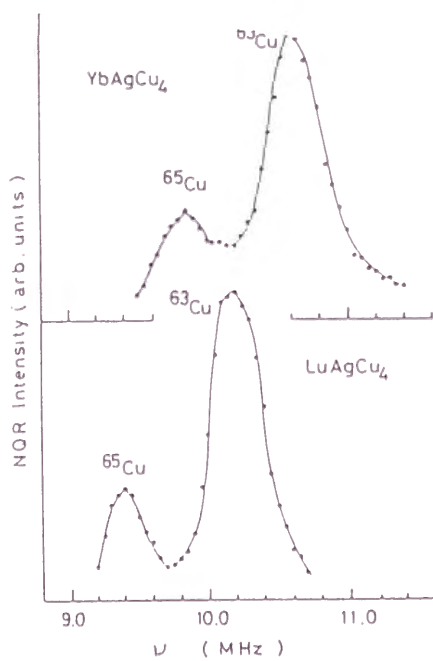


図 1.37:  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  と  $\text{LuCu}_4\text{Ag}$  の Cu 核 NQR スペクトル [78]

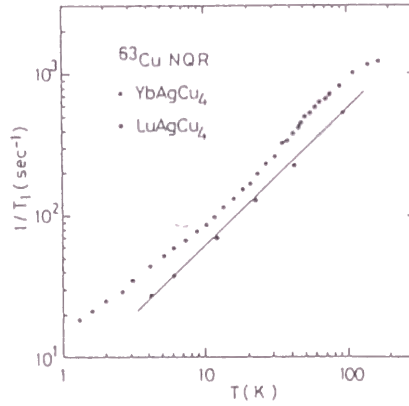


図 1.38: YbCu<sub>4</sub>Ag と LuCu<sub>4</sub>Ag の核磁気緩和率  $1/T_1$  の温度変化 [78]。実線は LuCu<sub>4</sub>Ag のデータを Korringa 則 ( $1/T_1 T = \text{const.}$ ) でフィットしたもの。

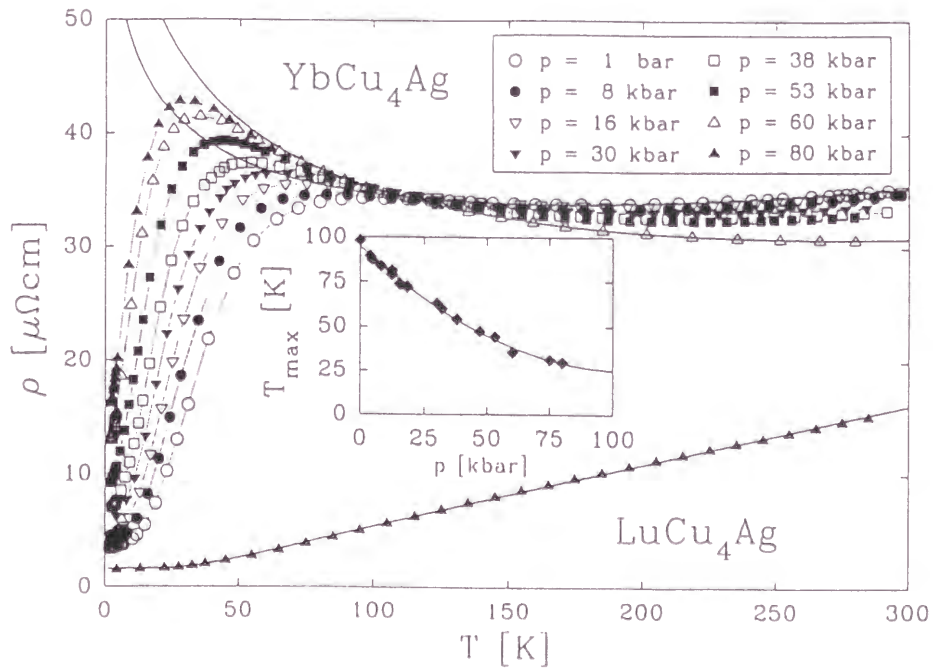


図 1.39: YbCu<sub>4</sub>Ag の圧力下における電気抵抗 [81]。実線は  $\rho = a + bT - \ln T$  によるフィット。内挿図は抵抗が極大をとる温度  $T_{max}$  の圧力依存性を示す。

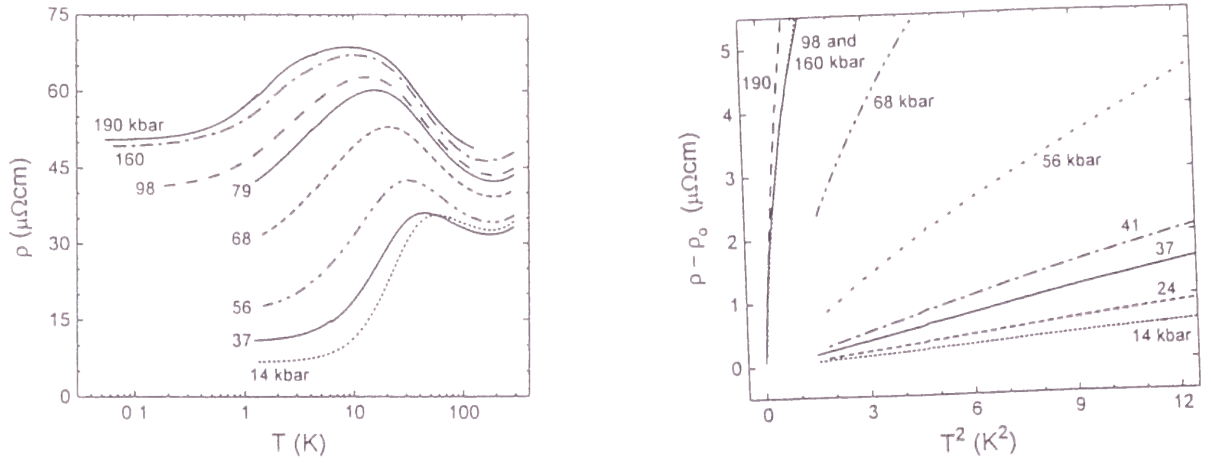


図 1.40:  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  の高圧下における電気抵抗  $\rho$  (左) と、 $\rho - \rho_0$  の  $T^2$  依存性 (右) [82]

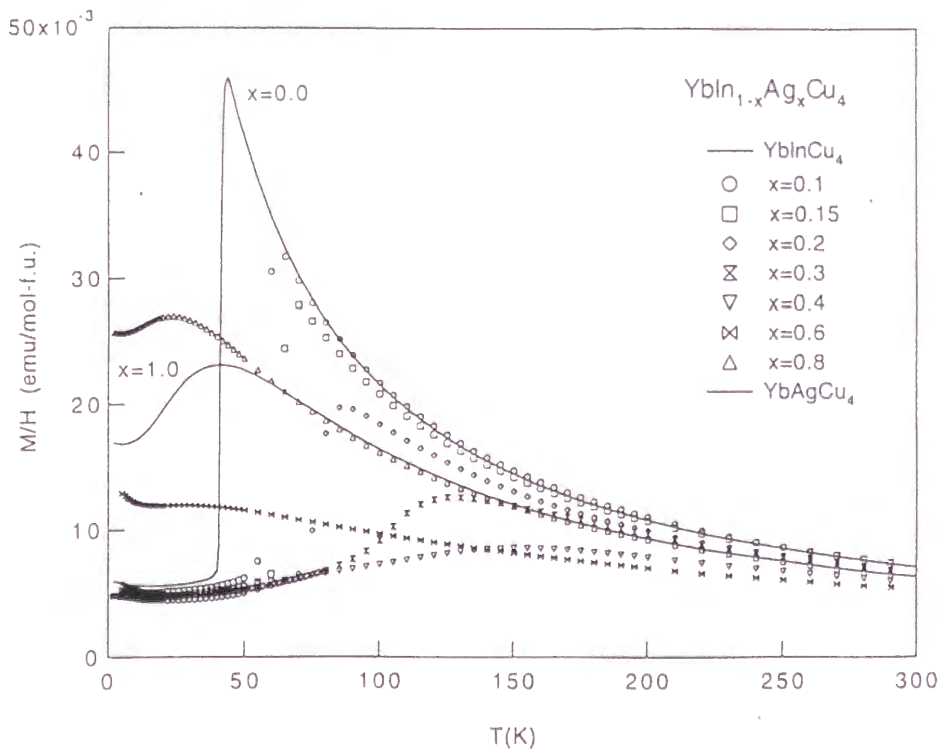


図 1.41: フラックス法で育成した  $\text{YbCu}_4\text{In}_{1-x}\text{Ag}_x$  単結晶の磁化率 [84]

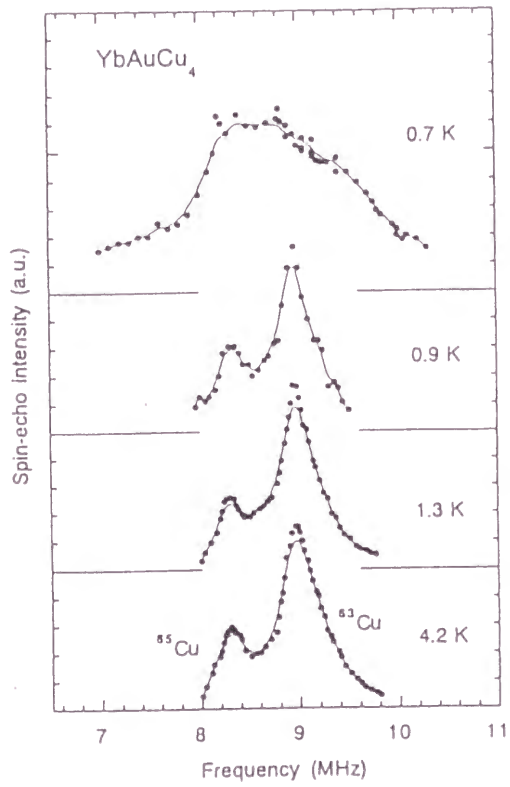


図 1.42: YbCu<sub>4</sub>Au の Cu-NQR スペクトル [86]

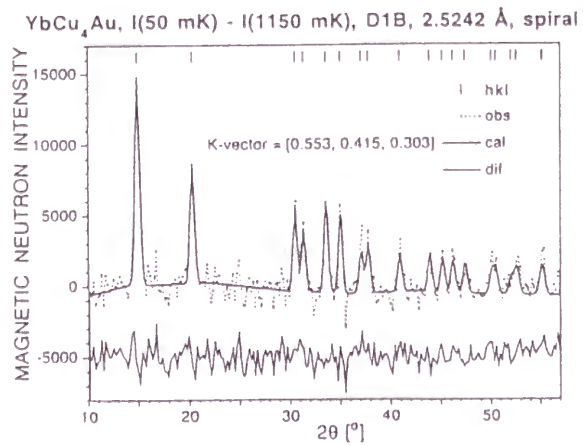


図 1.43: YbCu<sub>4</sub>Au の中性子回折パターン [87]



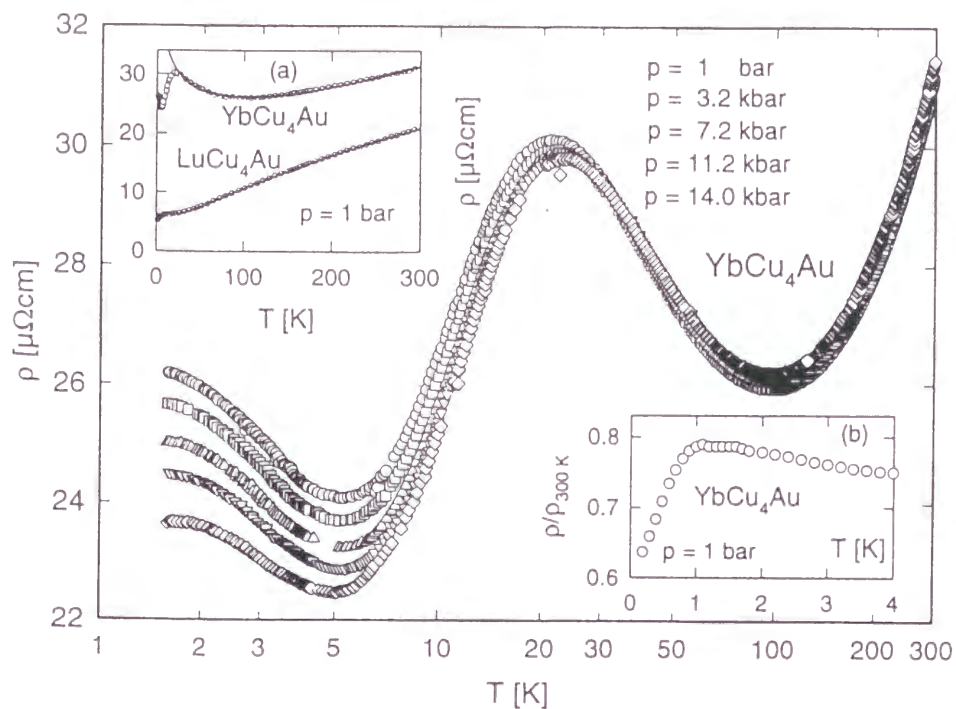


図 1.44: 様々な圧力下における  $\text{YbCu}_4\text{Au}$  の電気抵抗 [88]。内挿図 (a) 非磁性  $\text{LuCu}_4\text{Au}$  の抵抗と  $\text{YbCu}_4\text{Au}$  の抵抗。(b)  $\text{YbCu}_4\text{Au}$  の抵抗の低温部分 (ref. [73] による)。

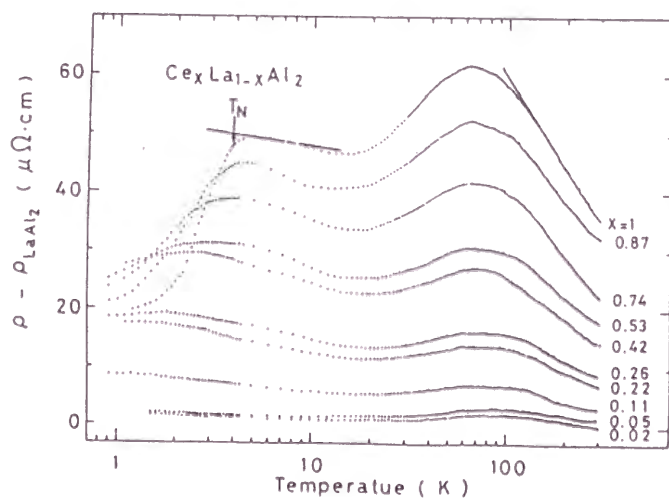


図 1.45:  $\text{CeAl}_2$  の電気抵抗から  $\text{LaAl}_2$  の電気抵抗を差し引いたもの [89]。実線は  $\ln T$  依存性を表す。

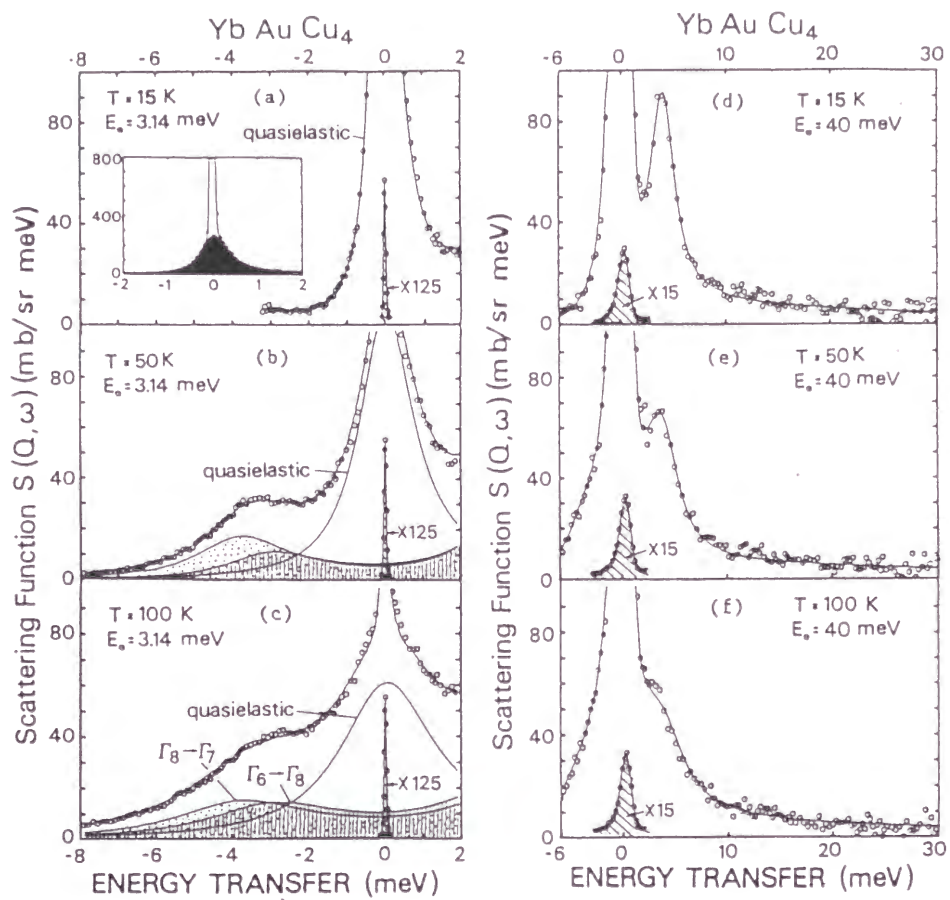


図 1.46: YbCu<sub>4</sub>Au の非弾性中性子散乱スペクトル [77]。実線は結晶場分裂に基づいた解析結果。

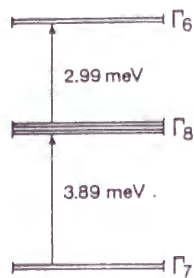


図 1.47: YbCu<sub>4</sub>Au の結晶場分裂の模式図 [77]

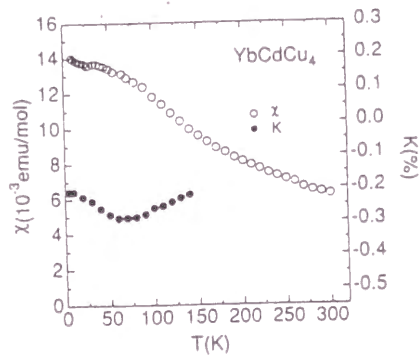


図 1.48:  $\text{YbCu}_4\text{Cd}$  の磁化率  $\chi$  と  $^{113}\text{Cd}$  核 NMR ナイトシフト  $K$  [90]

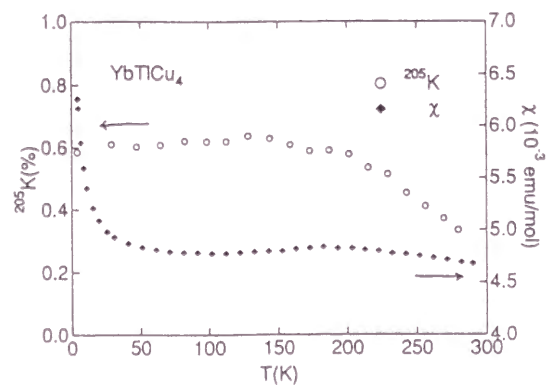


図 1.49:  $\text{YbCu}_4\text{Tl}$  の磁化率  $\chi$  と  $^{205}\text{Tl}$  核 NMR ナイトシフト  $^{205}K$  [90]

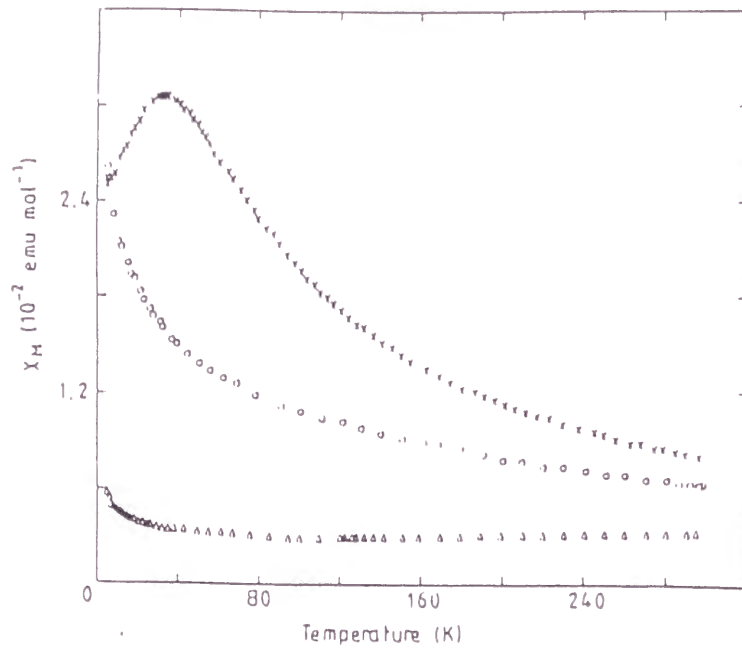


図 1.50:  $\text{YbCu}_4\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Al}(\bigcirc), \text{Ag}(\times), \text{Ga}(\triangle)$ ) の磁化率 [74]

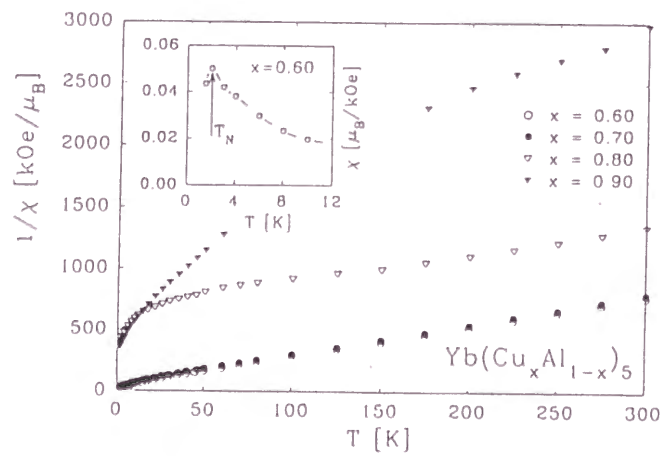


図 1.51:  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$  の磁化率 [92]

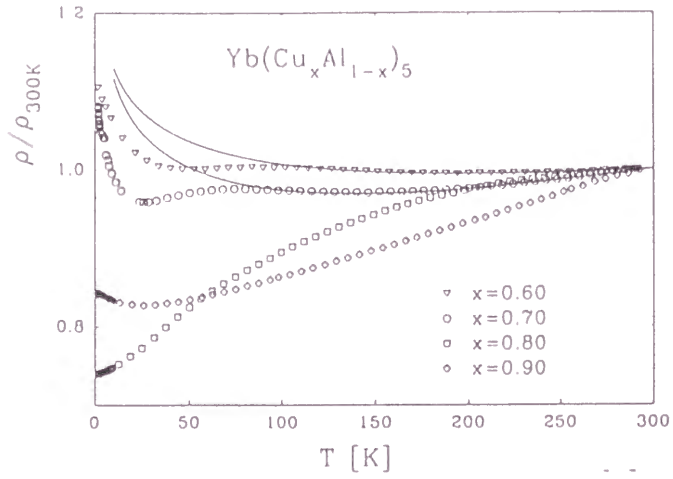


図 1.52:  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$  の電気抵抗 [92]。実線は  $\rho = a + bT - c \ln T$  によるフィット。

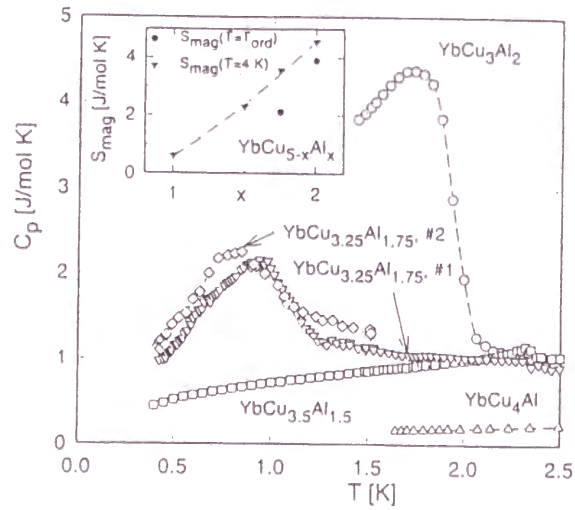


図 1.53:  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$  の比熱 [94]。内挿図は磁気転移温度 ( $T_{ord}$ ) および 4K における磁気エントロピー  $S_{mag}$ 。



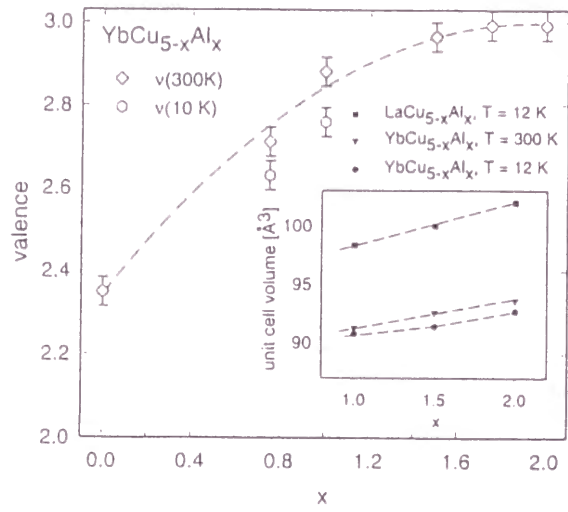


図 1.54:  $L_{III}$  吸収端測定から見積もった  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Al}_x$  の Yb の価数 [94]。内挿図は 300K と 12K における格子体積の組成変化。

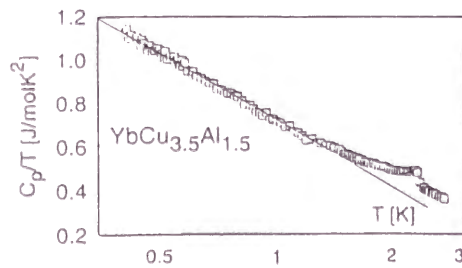


図 1.55:  $\text{YbCu}_{3.5}\text{Al}_{1.5}$  の比熱  $C_p$  の  $C_p/T$  vs.  $T$  プロット [94]

Compound	Structure	$\gamma$ (mJ (mol Yb) <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup> )	$T_{\max}$ (K)	$\mu_{e\pi}$ ( $\mu_B$ )	$\theta_p$ (K)	$T_N$ (K)	$\chi(0) \times 10^3$ (cm <sup>3</sup> (mol Yb) <sup>-1</sup> )
YbAl <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	16.8	850			n	0.52
YbIr <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>			4.49	-4	0.4	
YbAl <sub>3</sub>	Cu <sub>3</sub> Au	45	125	4.2	-225	n	5.8
YbAu <sub>2</sub>				4.5	-5		
YbAu <sub>3</sub>				4.5	-10	3	
YbAu <sub>4</sub>				4.5	-10		
YbCu <sub>3.5</sub>		350		4.3	-68	n	32
YbCu <sub>4.5</sub>		700		3.9	-25	n	46
YbAlB <sub>4</sub>	YCrB <sub>4</sub>	125		3.8 (  c)	-100 (  c)	n	~20
YbAgCu <sub>4</sub>	AuBe <sub>5</sub>	245	35	4.28	-31	n	19.6
YbAuCu <sub>4</sub>	AuBe <sub>5</sub>	(200)		4.39	-8.8	0.6	275
YbPdCu <sub>4</sub>	AuBe <sub>5</sub>	200		4.33	-13.5	0.8	174
YbInCu <sub>4</sub>	AuBe <sub>5</sub>						
YbB <sub>12</sub>	UB <sub>12</sub>						
YbBe <sub>13</sub>	NaZn <sub>13</sub>						
YbCuAl	Fe <sub>2</sub> P	260	28	4.35	-34		13.6, 25.0
YbNiGa	Fe <sub>2</sub> P			4.5	0		
YbNi				4.5	-15		
YbPd	CsCl			4.3	-160	0.5, 1.9	
YbInAu <sub>2</sub>			100				5.8
YbPt				4.0	0		
YbPt <sub>2</sub>		124, 171				5 (f.m.)	
YbPt <sub>3</sub>	Cu <sub>3</sub> Au	50		4.4	-3, -7	0.18, 0.3	
Yb <sub>3</sub> Pt <sub>4</sub>	Pu <sub>3</sub> Pd <sub>4</sub>	76		4.54	-3.5	2.25	
Yb <sub>3</sub> Pd <sub>4</sub>	Pu <sub>3</sub> Pd <sub>4</sub>	153		4.38	-12	3	
Yb <sub>3</sub> Pt <sub>5</sub>	Monoclinic	28		4.56	-3.8	0.95	
YbNiSn	$\epsilon$ -TiNiSn			4.3	-43	5.5 (f.m.)	
Yb <sub>4</sub> As <sub>3</sub>	Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	200					
Yb <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>		230				
Yb <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>						
YbCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	ThCr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	135		4.19	-90	n	
YbNi <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	ThCr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>		40				18.5
YbP	NaCl			4.85	-55	0.41	
YbAs	NaCl			4.75	-45	0.58	
YbSb	NaCl				-60	0.32	
YbN	NaCl			4.95	-116	0.79	
YbSi	CrB	~900		4.21	-40	1.6	
YbBiPt	MgAgAs	8000		4.2	-1	0.4	

表 1.2: 主な Yb 化合物 [97]

## 第2章 実験方法

### 2.1 試料合成

多結晶試料  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  の合成は純度 99.9% の Yb、99.99% の Ag、Cu 金属単体を所定の比に秤量し、アーク炉で溶解して行った。まずアーク炉チャンバー内を  $1 \times 10^{-5}$  Torr の真空に引いた後、1atm の純度 99.99% の Ar ガスで満たし、チャンバー内にセットしたチタン塊をあらかじめ十分熱し溶解することによってチャンバー内の酸素を除去したうえで試料の溶解を行った。アーク炉は Cu 製のつぼがつねに水冷されているため、試料とつぼの反応を防ぐことができる利点があるが、溶解時の試料内部の温度差が大きい。そこで均質な試料を得るために試料は溶解後裏返して再び溶解した。このような操作を 2~3 回行った。アーク溶解後の試料の重量変化は 1.5 % 以内であった。このことからアーク溶解によって得た試料は仕込み組成に近い組成のものが得られていると考えられる。このようにして作成した試料を as-prepared の試料と呼ぶことにする。as-prepared の試料はアーク溶解の直後に急冷されているため、結晶の成長が不十分であり、また多くの歪みを伴っている。そこで歪みを除き試料の均質化を得るため、as-prepared の試料を Ta の箔で包んだものを石英管にいれ、 $1 \times 10^{-6}$  Torr の真空下で封入した。これを 600~700 °C のもとで 7 日間熱処理し、その後水中へ入れ急冷することにより、 $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  の多結晶試料を得た。

立方晶  $\text{YbCu}_5$  の多結晶試料は上記の方法で作成した多結晶試料を高圧下で熱処理することによって得た。まずアーク溶解により、 $\text{Yb}:\text{Cu} = 1 : 5 + \delta$  ( $\delta \leq 1$ ) の比で試料を作成し、600 °C で 7 日間アニールを行った。過剰の Cu は高圧合成の際 second-phase の混入を避けるためのものである。この試料のインゴット (約 5mm 角) をとり、BN 製のセル中に入れた。図 2.1 に高圧合成の模式図を示す。BN 製のセルは焼結させたパイロフィライトとともにカーボン製のヒーター中にセットし、パイロフィライトセル中にセットした。これを油圧式のピストンシリンダー型高圧発生装置を用いて 1.5GPa、750 °C の条件で約 1 時間反応させた。

## 2.2 試料評価

### 2.2.1 SEM および EDS 分析

SEMは試料に電子線を入射し試料表面に電子が衝突する時に内殻からたたき出される電子（二次電子）や衝突して反射した電子（反射電子）を検出して得られる信号を視覚化することにより、試料表面の形状観察および組成差の観察を行うことができる。反射電子による像は試料の組成を反映しており、これにより試料が単相であるか多相からなるかが評価できる。

EDS分析はバルク試料の表面に電子線を入射し、試料表面から電子がたたき出された後、外殻の電子が内殻に落ち込む時に発生するX線（特性X線）のエネルギー分散を検出することによって、試料を構成する元素の同定やその重量濃度の定量計算を行う方法である。試料を破壊することなく分析でき、また多相からなる試料でも各相について組成分析ができるなどの利点がある。組成分析における誤差は1%程度である。また入射電子の侵入長は1  $\mu\text{m}$  程度であるため、ほぼバルクの組成を観測しているものと考えられる。

分析は日本電子株式会社（JEOL）においてSEMに取り付けられたEDS分析装置を用いて行った。試料はアニールしたバルク試料を用いた。分析に際して試料表面は平坦であることが望まれるため、まず試料表面を6000番程度の目の細かいサンドペーパーで光沢が見られるまで研磨し、さらにダイヤモンドパウダーとエタノール溶媒を混合させた研磨液で十分研磨した。その後エタノール溶媒中で超音波洗浄器で約10分間洗浄した。このようにして準備した試料を用い、約 $1 \times 10^{-5}$  Torrの高真空下でSEM観察およびEDS分析を行った。

### 2.2.2 粉末X線回折

試料の評価および構造決定、相同定は粉末X線回折法によって行った。測定はマック・サイエンス社製のX線回折装置を用いた。X線は回転式Cu対陰極から発生する特性X線をカーボン単結晶の回折モノクロメーターを用いて単色化した $K\alpha$ 線を用いた。測定条件はフィラメントの電圧、電流値がそれぞれ40kV、350mAの状態、ステップ幅が $2\theta$ にして $0.02^\circ$ 、保持時間0.3秒のステップスキャンにて行われた。測定された回折強度はCuの $K\alpha_1$  (1.540562 Å) と $K\alpha_2$  (1.544390 Å) 線の寄与を含んでいる。それぞれの波長と強度比(2:1)を用いてRachinger法によって $K\alpha_1$ の寄与を分離した。格子定数は $K\alpha_1$ のピークデータを用い、最小二乗法によって決定した。

## 2.3 物性測定

### 2.3.1 磁化率測定

磁化率測定は Quantum Design 社製の超伝導磁束量子計 (Superconducting Quantum Interference Device Magnetometer) を用い、1000G の静磁場で 2~300K の温度範囲で行った。測定は零磁場のもとで約 5K まで試料を冷却したのち励磁し、昇温過程のみについて行った。サンプルはバルク試料を乳鉢で粉砕したパウダー試料を用い、ポリ塩化ビニルフィルムに包んでストロー中に固定して測定した。サンプルホルダーであるフィルムによる反磁性は約  $-5 \times 10^{-8}$  emu/gauss と評価された。実験データは測定値からこのフィルムによる反磁性を温度に依らない一定値として差し引き、試料のみの磁化率として換算したものをを用いた。

### 2.3.2 電気抵抗測定

電気抵抗にはバルク試料をサンドペーパーを用いて約  $1 \times 1 \times 10\text{mm}^3$  の棒状に加工したものをを用いた。この試料に直径約 0.1mm  $\phi$  の銅線を超音波はんだによって端子付けして測定した。測定は通常の 4 端子法を用い、100mA の定常電流で 4.2~300K の温度範囲で昇温、降温過程の両方について行ったが変化は見られなかったため、以後昇温過程のデータのみを示す。試料内部の温度差などによる電位差をキャンセルするため、電流の向きを反転させ、その平均をとって測定電圧とした。温度は (Au,Fe)-クロメル熱電対を用いて検温した。電気抵抗率の絶対値は端子間距離および断面積の見積もりから生じる誤差のため、約 10% の誤差を含んでいると考えられる。

### 2.3.3 比熱測定

比熱測定はウィーン工科大学物理学科において、準断熱法を用い約 2~150K の温度範囲で行われた。測定はヒートパルスを与えて試料の温度を約 0.3K ずつ上昇させて行った。

### 2.3.4 強磁場磁化および磁歪測定

強磁場磁化測定は東大物性研のパルス磁化測定装置を用いて 4.2K または 1.6K の温度で約 40T までの磁場を発生させて測定された。パルス磁場の発生時間は約 20msec と長く、ほぼ静磁場と同じ条件で測定できたものと考えられる。試料は表皮効果を避け、

磁場が入りやすくするために数ミクロンサイズのパウダーに粉碎したものをを用いた。

磁歪測定は東大物性研のパルス磁場発生装置を用い、キャパシタンス法によって行われた。測定は 4.2K で約 40T のパルス磁場によって行った。試料は約  $1 \times 1 \times 3\text{mm}^3$  の棒状に加工したものをを用いた。磁歪は磁場に対して平行な縦磁歪  $(\Delta L/L)_{\parallel}$ 、磁場に垂直な横磁歪  $(\Delta L/L)_{\perp}$  の両方を測定した。体積磁歪は

$$\Delta V/V = (\Delta L/L)_{\parallel} + 2(\Delta L/L)_{\perp} \quad (2.1)$$

の関係式から見積もった。

### 2.3.5 核四重極共鳴 (NQR)

核四重極共鳴 (NQR) 測定はパルス高周波によるスピネコー法によって行われた。スピネコー法の基本的な原理は付録 B に示した。4.2K 以下の低温は液体ヘリウムを減圧することでコントロールし  $^4\text{He}$  の平衡蒸気圧を読み取ることによって検温した。4.2K 以上は Oxford 社製のクライオスタットによって温度をコントロールし、炭素抵抗温度計によって検温した。試料は高周波が入りやすくするためミクロンサイズに粉碎した粉末試料を用い、粉末間の絶縁のため試料をパラフィンで固めた。NQR スペクトルは零磁場のもと、周波数を変化させてスピネコー強度をプロットすることで測定した。緩和時間  $T_1$  はくし型飽和パルス (saturation comb-puls) を与えてスピネコー強度が 0 になるようにパルス条件を設定し、comb-puls から時刻  $t$  秒後のスピネコー強度  $M(t)$  を理論式にフィットさせることで与えられる。 $M(t)$  の回復過程は核スピン  $I = 1/2$  の NMR 測定の場合は

$$M(t) = M(\infty) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right] \quad (2.2)$$

で与えられる。また、 $I = 3/2$  の NQR 測定の場合は

$$M(t) = M(\infty) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{3t}{T_1}\right) \right] \quad (2.3)$$

で与えられる。本研究では  $^{63}\text{Cu}$  ( $I = 3/2$ ) による NQR 測定を行ったので、(2.3) 式を用いて  $T_1$  を決定した。



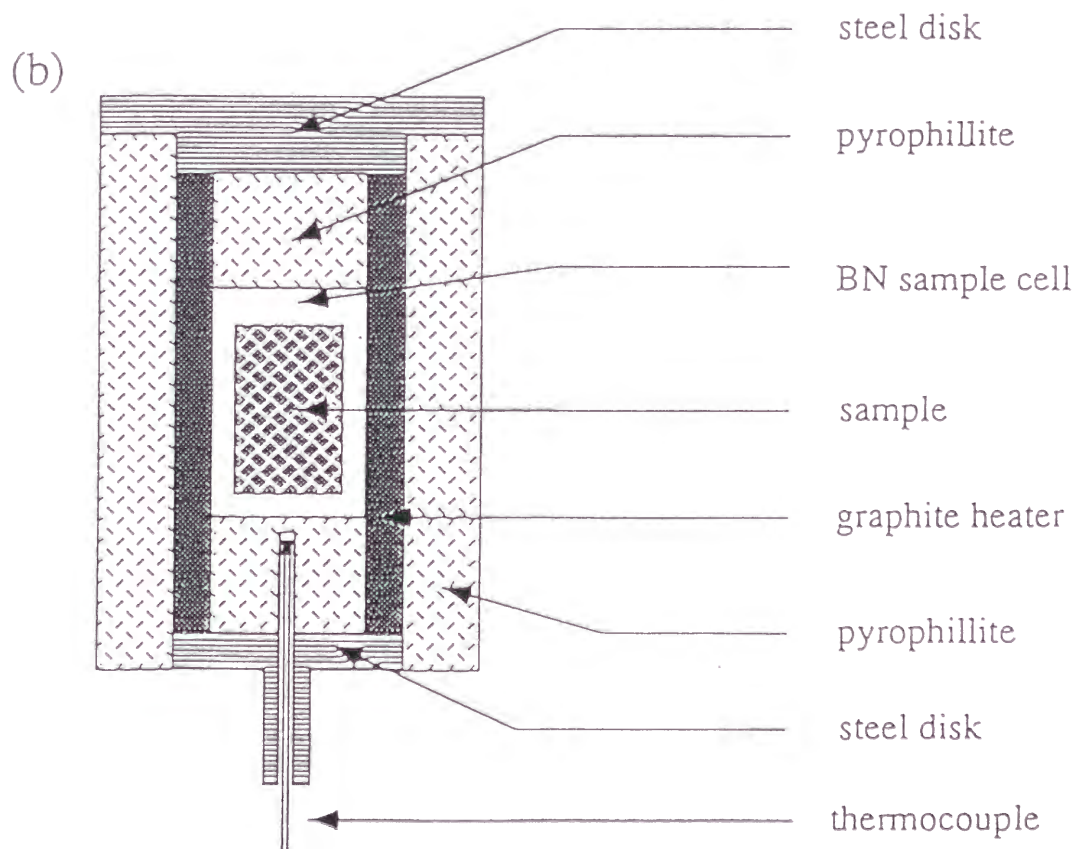
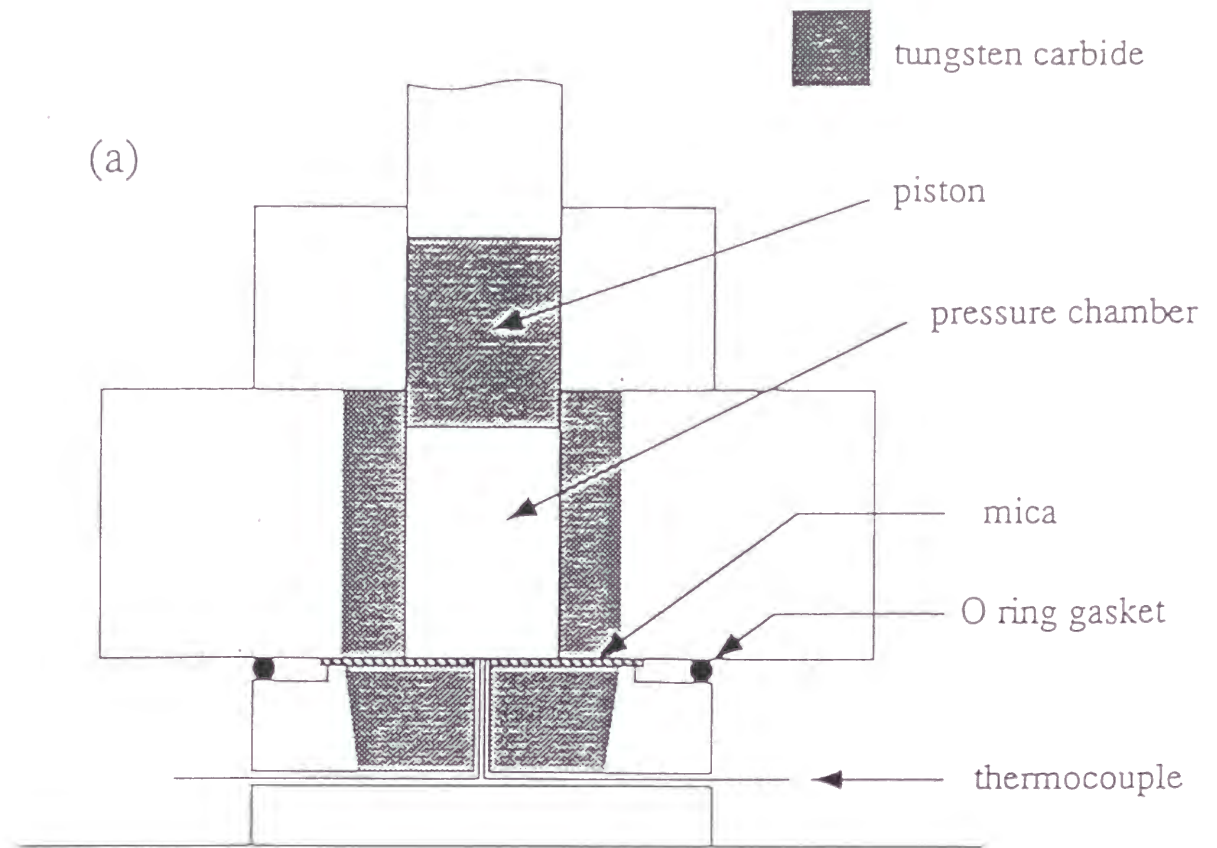


図 2.1: ピストンシリンダー型高圧合成装置 (a) と試料部セル (b)

## 第3章 実験結果と考察

### 3.1 立方晶 YbCu<sub>5</sub> 系

#### 3.1.1 Yb-Cu 二元系の相同定

図 3.1、3.2 に常圧でアーク炉を用いて合成し 600 °C で 7 日間のアニールを行った YbCu<sub>5</sub> と YbCu<sub>6</sub> の粉末 X 線回折パターンを示す。YbCu<sub>6</sub> の X 線回折パターンは六方晶 CaCu<sub>5</sub> 型構造に基づいて計算されたパターンとよく一致する。YbCu<sub>6</sub> はアーク炉で溶解しただけの as-prepared の試料では単相でなく second-phase を含んでいるが、600 °C のアニールを行って始めて図 3.2 のように単相になることがわかった。また 800 °C のアニールから急冷した場合は as-prepared の試料と同様、second-phase が残っていることがわかった。なおこの second-phase によるピークは YbCu<sub>4.5</sub> 相の X 線パターンと一致した。これは YbCu<sub>6</sub> が包晶反応によって得られる相であることを示唆している。また以前の Hornstra らの報告 [46] に従って YbCu<sub>6.5</sub> を合成すると、as-prepared の試料、アニールした試料の両方とも CaCu<sub>5</sub> 型の単相であることがわかった。このことから六方晶相は若干の固溶域が存在すると考えられる。

一方 YbCu<sub>5</sub> の X 線パターンは図 3.1 のように複雑なパターンを示す。as-prepared の X 線パターンもほぼ同様のものであった。SEM 分析によりこの試料は二相からなることがわかった。またそれぞれの領域に対して EDS 分析を行った結果、その二相はおもに Yb:Cu ~ 1:6 付近の組成と Yb:Cu ~ 1:4.7 付近の組成であることがわかった。また図 3.3 に Černý らが測定した YbCu<sub>4.5</sub> の X 線パターン [106] と、YbCu<sub>6</sub> および YbCu<sub>5</sub> の X 線パターンを示す。YbCu<sub>5</sub> の測定された X 線パターンは、YbCu<sub>4.5</sub> と YbCu<sub>6</sub> のパターンの重ね合わせであることがわかる。以上の結果より、常圧で合成した YbCu<sub>5</sub> の試料は六方晶 CaCu<sub>5</sub> 型構造の YbCu<sub>6~6.5</sub> と、AuBe<sub>5</sub> 型関連構造の YbCu<sub>4.5~4.7</sub> の二相からなる混合物であると考えられる。したがって Hornstra の報告 [46] 通り、常圧では YbCu<sub>5</sub> で表される相は存在しないと結論付けられる。

図 3.4 は図 3.2 の YbCu<sub>6</sub> を原料として 1.5GPa、750 °C の高圧処理を行った試料の粉末 X 線回折パターンである。常圧で存在していた六方晶相が消失し、立方晶 AuBe<sub>5</sub> 型の X 線パターンに変わっていることがわかる。この X 線パターンから立方晶 YbCu<sub>5</sub>

相の格子定数は  $6.975 \text{ \AA}$  と求められた。この格子定数から得られる Yb1 原子あたりの格子体積を、すでに知られている  $\text{RCu}_5$  の格子体積とともに図 1.17 [44] 中にプロットした。立方晶  $\text{YbCu}_5$  は他の立方晶  $\text{AuBe}_5$  型  $\text{RCu}_5$  の格子体積の延長上によくのることがわかる。また、この試料には図 3.4 中に矢印で示したように Cu 金属が若干含まれていることがわかった。

上記の高圧合成によって得た試料について、SEM による試料表面の観察および EDS 分析を行った。その結果、得られた試料は結晶のドメインが非常に小さくミクロンサイズの微粒子状になっていることがわかった。また Cu 金属の微粒子も含まれていることがわかった。Cu の析出については、 $\text{YbCu}_6$  を出発原料にして  $\text{YbCu}_5$  という組成の化合物が生成されるとすると各単位格子から Cu 1 原子が不純物として吐き出されたと考えられる。一方、立方晶  $\text{YbCu}_5$  のドメインが非常に小さい理由として、結晶が成長するには Cu 原子の長距離拡散を伴う必要があるが、約 1 時間という反応時間では十分 Cu が拡散できず、そのため立方晶  $\text{YbCu}_5$  のドメインがあまり成長できない、ということが考えられる。図 3.4 の X 線回折パターンがブロードなのは、結晶のドメインが非常に小さいためであると考えられる。また EDS 分析の結果、試料の組成は  $\text{Yb} : \text{Cu} = 1 : 5.5 \sim 5.8$  となった。Cu の微粒子が含まれていることを考慮すると、本質的には  $\text{YbCu}_5 + \text{Cu}$  となっている可能性があるが、固溶域が存在する可能性も大きい。

図 3.5 は  $\text{YbCu}_5$  を出発原料として同じ条件で高圧合成した試料の X 線回折パターンである。図中に矢印で示したように立方晶  $\text{AuBe}_5$  型以外のピークが現れている。これは常圧でも存在していた  $\text{YbCu}_{4.5}$  相が残っているものと考えられる。すなわち常圧で  $\text{YbCu}_5$  は六方晶の  $\text{YbCu}_6$  相と  $\text{AuBe}_5$  関連構造の  $\text{YbCu}_{4.5}$  相の 2 相混合物として得られるが、このうち六方晶  $\text{YbCu}_6$  相だけが高圧下で不安定になり立方晶  $\text{YbCu}_5 + \text{Cu}$  に変化したと考えられる。一方、 $\text{YbCu}_{4.5}$  相に関しては高圧下でも安定であると考えられ、また高圧合成の反応時間が 1 時間と短いために試料全体が熱平衡に達することなく残ってしまい、図 3.5 のように多相の X 線パターンとなったと考えられる。図 1.19 でも示したように  $\text{YbCu}_{4.5}$  は磁化率測定から Yb が 3 価であると考えられる [49] ため、圧力に対して安定である可能性は高いと考えられる。

より高温 ( $\sim 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) での高圧合成を行った場合、出発原料の組成によらず得られた試料の X 線回折パターンは図 3.5 のような多相 (立方晶  $\text{YbCu}_5 + \text{Cu} + \text{YbCu}_{4.5}$ ) となった。

このように現段階では完全に単相の立方晶  $\text{YbCu}_5$  を得ることに成功していない。ただし  $\text{YbCu}_{4.5}$  等の、磁性を持つ second-phase の混入を避けるには出発物質を  $\text{YbCu}_6$  とするのが有効であることがわかった。この場合、試料は不純物相としては非磁性の Cu しか含まないので、磁性に影響は少ないと考えている。そこでこの試料を用いて物

性の測定を行った。

しかし結晶のドメインが非常に小さいという問題や、Cu金属のドメインが輸送物性に影響を及ぼす可能性がある、などの問題がある。そのため単相でより良質の立方晶  $\text{YbCu}_5$  を合成することが急務である。今後の課題として、圧力下での示差熱分析などにより高圧における  $\text{YbCu}_5$  の融点を決めることや、圧力下の相図の決定などが必要である。また長時間（～24時間以上）の高圧合成も有効であると思われる。

### 3.1.2 立方晶 $\text{YbCu}_5$ の巨視的物性

#### 磁化率

図 3.6 に立方晶  $\text{YbCu}_5$  の磁化率の測定結果を示す。図中の実線は Curie-Weiss 則によるフィッティングの結果である。室温から約 60K まで磁化率は Curie-Weiss 則に従うことがわかる。この範囲で見積もった有効磁気モーメントは約  $4.56\mu_B$  となり、 $\text{Yb}^{3+}$  で期待される  $4.54\mu_B$  に近い値となる。このことからこの化合物中での Yb は 3 価 ( $4f^{13}$ ) であると考えられる。これは以前の何らの結果 [103] と一致している。またワイス温度  $\theta = -25.6\text{K}$ 、温度に依存しない磁化率  $\chi_0 = 1.47 \times 10^{-4} \text{emu/mol}$  と見積もられた。

約 60K 以下で磁化率は Curie-Weiss 則からずれ始め、10K に極大を示した後減少し、5K 以下では再び増加に転じる。この 5K 以下の増大はサンプル依存性が大きく、また多くの化合物の磁化率でも観測され、不純物によるものであると考えられる。そこでこの低温部分の増大を Curie 項 ( $C_{imp}/T$ ) を用いてフィットし、実験データから差し引いたものを本質的な磁化率  $\chi_{int}(T)$  と呼ぶことにする。図 3.6 の点線はこのようにして見積もった  $\chi_{int}(T)$  である。低温部分の増大を  $\text{Yb}^{3+}$  による不純物と考えた場合、その割合は全体の 0.08mol % と見積もられた。用いた Yb の純度が 99.9 % であるので、これは不純物の量と考えて矛盾はない。

図 3.6 の  $\chi_{int}(T)$  は 60K 以下で Curie-Weiss 則からずれ  $T = T_{max}$  ( $= 12\text{K}$ ) で極大を示した後、5K 以下の低温では温度に依らない一定値 ( $\sim 0.0475 \text{emu/mol}$ ) をとる。後で議論するように比熱などの測定結果から、磁化率の極大付近で磁気秩序に相当する異常は観測されていない。また次節で示されるように NQR 測定によっても低温まで常磁性であることが明らかとなっている。従ってこの極大は磁気秩序などによるものではないと考えられる。一方、このような振る舞いは 1 章で述べた  $\text{CeAl}_3$  (図 1.4) や  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  [107]、 $\text{YbCuAl}$  [79] など多くの高濃度近藤系で観測されている。これらの系では高温で f 電子は局在磁気モーメントとして振る舞うが、近藤温度 ( $=T_K$ ) 付近から伝導電子と 1 重項束縛状態をつくりはじめるため Curie-Weiss 則から逸脱し、より低温では局在磁気モーメントは消失し f 電子が遍歴電子として振る舞うためにパウリ



常磁性的振る舞いを示すと考えられている。また磁化率が Curie-Weiss 則からずれば始める温度が  $T_K$  に相当する。

以上により、図 3.6 に示した磁化率の振る舞いは、高濃度近藤効果によるものであると考えられる。これは後に述べる電気抵抗の結果からも裏付けられる。Curie-Weiss 則からずれば始める温度は約 60K であるから、立方晶  $\text{YbCu}_5$  の  $T_K \sim 60\text{K}$  と見積もられる。

約 10K の磁化率の極大は以前の何らの報告 [103] では見られておらず、以前は低温で磁化率が一定値に漸近する傾向のみが観測されていた。この違いの原因は不明であるが、何らの実験において (1) 不純物による Curie 項が大きいためみかけ上極大が消失する、(2) 格子欠陥や歪みが多く近藤効果の強さに分布が生じる、などの可能性が考えられる。実際に (2) の例として、 $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  の Ce サイトを La、Y など希釈すると磁化率が極大を示さなくなり、(2) のモデルに基づいた理論計算の結果ともよく合うことが報告されている [108]。極大の現れる温度が 12K 付近であることは、3.2.2 節で述べる固溶系  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  の  $x \rightarrow 0$  の場合によく一致することからも、磁化率の極大は立方晶  $\text{YbCu}_5$  に本質的な振る舞いであり、また今回合成された立方晶  $\text{YbCu}_5$  のサンプルは欠陥が少ない良質の試料であると期待される。

近藤系の磁化率の温度変化は Beth 仮定を用いてさまざまなモデルに基づいて計算されている。代表的なモデルは Coqblin-Schrieffer モデル (不純物モデル) [75, 109] と Anderson モデル [110, 111] である。このうち前者は 4f 電子数が一定、つまり低温まで 3 価の価数状態を仮定しており、用いられるパラメーターは近藤温度に比例するエネルギーパラメーター  $T_0$  のみである。一方、Anderson モデルは f 電子の価数揺動の効果を取り入れることができ詳細な比較が可能であるが、多くのパラメーターが必要となる。実験の解析に最も広く適用されかつ成功しているのは Rajan によって与えられた [75]Coqblin-Schrieffer モデルの厳密解である。 $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  の物性もこの計算結果を用いてほぼ説明されることが報告されている [73, 76]。そこで以下、立方晶  $\text{YbCu}_5$  の解析を Coqblin-Schrieffer モデルに基づいて行う。図 3.7 と図 3.8 に Rajan の計算結果を示す。これによると磁化率の温度変化は近藤温度  $T_K$  に比例するパラメーター  $T_0$  と局在モーメントの縮退度  $\nu$  によって一義的に決まる。磁化率の極大は  $\nu \geq 4$  のとき現れ、 $\nu$  が大きくなるにつれて極大が顕著になることが示されている。また温度  $T=0\text{K}$  での磁化率  $\chi(0)$  は  $T_0$  と

$$\chi(0) = \frac{N_A \nu (\nu^2 - 1) g_J^2 \mu_B^2}{24 \pi k_B T_0} \quad (3.1)$$

のように関係づけられる。ここで  $N_A$ 、 $g_J$ 、 $\mu_B$ 、 $k_B$  はそれぞれアボガドロ定数、ランダウの  $g$  因子、ボーア磁子、ボルツマン定数である。このモデルにおいて  $\nu \geq 4$  のとき磁化率が極大をとる理由は、低温でフェルミ面近傍に状態密度の大きなバンドが形成さ

れる際、 $\nu \geq 4$  のときはフェルミエネルギーよりもわずかに上に状態密度のピークが現れるためであると説明されている [75]。一方  $\nu \leq 3$  の場合はちょうどフェルミエネルギーで状態密度が最大になるため、(増大された) パウリ常磁性磁化率は 0K で最も大きな値をとる。Yb<sup>3+</sup> の場合  $g_J = 8/7$ 、 $\nu = 2J+1 = 8$  であるので、 $\chi_{int}(0) = 0.0475$  emu/mol を用いると  $T_0 = 69.7$  K を得る。この  $T_0$  と  $\nu = 8$  を用いて Rajan の計算結果をプロットしたものが図 3.9 である。計算結果と実験データは比較的よく一致しており、特に極大が現れる温度 ( $\sim 12$  K) について良い一致を示している。しかし極大をとる温度での磁化率  $\chi_{max}$  の値に関しては正しくない。この不一致の原因として考えられるのは、

1. Coqblin-Schrieffer モデルは単一の不純物に対するモデルであるため、f 電子間の相互作用を考慮していない。
2. Coqblin-Schrieffer モデルでは常に Yb が 3 価であることが仮定されている。しかし多くの高濃度近藤系は低温で価数揺動を伴っていると考えられるので、このモデルは厳密には低温で正しくなくなる。
3. Rajan の計算では結晶場の効果が無視されている。結晶場が存在すると f 電子の縮退度が低温で低下すると考えられる。

等が挙げられる。このうち 1. は大きな意味を持つと思われるが、現段階ではそれが磁化率にどのような影響をもたらすのか不明である。また 2. の可能性に関しては、Schlottmann が Anderson モデルを用いて考察しており、価数揺動が生じると  $\chi_{max}/\chi(0)$  の値は Coqblin-Schrieffer モデルの場合よりも大きくなり、YbCu<sub>4</sub>Ag の磁化率も価数揺動の効果を取り入れることによってより正しく再現されると報告している [112]。立方晶 YbCu<sub>5</sub> の場合は  $\chi_{max}/\chi(0)$  の値が理論値よりも小さくなっているから 2. は不一致の原因ではないと思われる。現段階では 3. の影響が最も大きいと考えている。後に 3.2.3 節でも述べるが、磁気比熱の解析から立方晶 YbCu<sub>5</sub> の縮退度が低温で低下していることが示唆されている。しかしながら、図 3.9 でフィッティングパラメーターは  $T_0$  のみであることを考慮すれば、図 3.9 の計算結果は比較的よく実験結果を再現しているといえる。

## 電気抵抗

図 3.10 に立方晶 YbCu<sub>5</sub> の電気抵抗の測定結果を示す。抵抗は室温から緩やかに減少した後、 $T_{min} = 85$  K で極小をとる。この電気抵抗極小は近藤効果の特徴であり、1.1.3 節で述べたように Cu(Fe) や Ag(Mn) など非磁性金属中に磁性不純物が微量存在する場合に見られる [6]。また低温では抵抗は  $T_{max} = 38$  K に極大をとった後、急激に減少し



ている。図 3.10 の内挿図は抵抗の低温部分を  $T^2$  に対してプロットしたものであり、図から 6K 以下で抵抗が  $T^2$  に比例していることがわかる。これは多くの重い電子系、高濃度近藤系の低温部分で見られ、フェルミ液体の特徴である。従って図 3.6 の 5K 以下の低温で見られたほぼ温度によらない大きな磁化率は、フェルミ液体的振る舞い、すなわち増大されたパウリ常磁性とみなして良いことがわかる。すなわち、立方晶  $\text{YbCu}_5$  では高温でほぼ 3 価の局在モーメントを持つが、温度低下とともに近藤効果を通して伝導バンドと混成し、より低温 (6K 以下) ではフェルミ液体となっていることが示唆される。 $T^2$  の係数  $A$  は図から  $0.147\mu\Omega\text{cmK}^{-2}$  と見積もられた。

## 比熱

図 3.11 内挿図に立方晶  $\text{YbCu}_5$  の比熱  $C$  の測定結果を示す。低温まで比熱はなだらかに減少し、磁気秩序や構造相転移を示唆するような異常は観測されなかった。図 3.11 は  $C/T$  を  $T^2$  に対してプロットしたものである。約 6K 以下 ( $T^2 = 36\text{K}^2$ ) で  $C/T = \gamma + \beta T^2$  の関係が成り立っている。この関係は電気抵抗の  $T^2$  則と同様、フェルミ液体に観測される振る舞いである。また  $\gamma$  は電子比熱係数を与え、フェルミ液体論では 1.1 式より状態密度  $N(E_F)$  に比例した物理量である。

図 3.11 から立方晶  $\text{YbCu}_5$  の  $\gamma$  は約  $550\text{ mJ/molK}^2$  と見積もられる。これは磁気秩序をとらない Yb 化合物としてはこれまでに報告された中で最も大きな部類に属しており<sup>1</sup>、立方晶  $\text{YbCu}_5$  が Yb 化合物としては極めて重い電子状態を形成していることを示唆している。

図 3.8 に Coqblin-Schrieffer モデルに基づいて計算された磁気比熱の温度変化を示した。磁化率の結果と同様、比熱の温度変化もパラメーター  $T_0$  と縮退度  $\nu$  によって一義的に表される。特に電子比熱係数  $\gamma$  は

$$\gamma = \frac{N_A(\nu - 1)\pi k_B}{6T_0} \quad (3.2)$$

と与えられる。そこで  $\nu = 8$  を仮定し、実験結果として  $\gamma = 550\text{ mJ/molK}^2$  を用いると、 $T_0 = 55.4\text{ K}$  を得る。これは磁化率の結果に (3.1) 式を適用して得た値  $T_0 = 69.7\text{ K}$  に近い。したがって立方晶  $\text{YbCu}_5$  はただ一つのパラメータ  $T_0 \sim 60\text{ K}$  によって磁化率、比熱がほぼ説明され、Coqblin-Schrieffer モデルがよく適用される系であるといえる。このことから立方晶  $\text{YbCu}_5$  は典型的な近藤系であると考えられる。しかも電子比熱係数は約  $550\text{ mJ/molK}^2$  と非常に大きい値を示しており、重い電子系の典型例として様々な研究が行われている  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  ( $\gamma \sim 350\text{ mJ/molK}^2$ ) や  $\text{UPt}_3$  ( $\gamma \sim 400\text{ mJ/molK}^2$ ) のよい比較対象となり得る。したがって今後立方晶  $\text{YbCu}_5$  に対して NMR

<sup>1</sup>1.3 節脚注参照

や中性子散乱などより詳しい実験や、磁場中、圧力下の物性測定などを行い、CeやU化合物と比較することは非常に興味深いと考える。

また図 1.19、1.20 などで示した  $\text{YbCu}_{4.5}$  の磁化率、電気抵抗、比熱などの物性 [48,49] が立方晶  $\text{YbCu}_5$  の結果と酷似していることも興味深い。 $\text{YbCu}_{4.5}$  の構造が歪んだ  $\text{AuBe}_5$  型である [50] ことを考慮すると、 $\text{YbCu}_{4.5}$  の物性は立方晶  $\text{YbCu}_5$  の重い電子状態を基本としていると考えられる。

## 強磁場磁化

図 3.12 に  $\text{YbCu}_5$  の 1.6K における強磁場磁化とその微分曲線を示す。磁化は約 10T までの低磁場の領域で直線的に増加したのちに凸な曲線を描き、約 17T に変極点を示し、より高磁場で飽和する傾向を示す。磁化の微分は約 17T に極大を示しており、メタ磁性的振る舞いが観測された。

$\text{YbCu}_5$  は少なくとも 1.6K まで常磁性であることがマクロな物性および NQR 測定の結果からわかっているため、このメタ磁性はスピントロップなどによるものではない。一方、常磁性金属状態からこのようなメタ磁性が起こる機構としては、

1. 4f 軌道の結晶場分裂した基底状態が非磁性の場合、磁場によって励起状態のエネルギーが低下し、ある磁場  $H_m$  でレベルクロッシングがおこり磁化が急増する。このような例として Pr 金属が挙げられる [105]。Pr 金属の結晶場準位と磁化曲線を図 3.13 に示す。
2. 3d 遍歴電子系の「強磁性に近い系」の場合。この場合のメタ磁性は状態密度が大きいバンドが磁場で分裂し、 $H_m$  で強磁性状態に転移するものと考えられる。このような例として  $\text{TiBe}_2$ 、 $\text{CoSe}_2$ 、 $\text{Y}(\text{Co-Al})_2$  などが挙げられる [37]。
3. 近藤系のフェルミ液体状態から起こるメタ磁性。これは  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  や  $\text{CeCu}_6$  などで見られ [28, 35]、1.1.5 節でも述べたようにまだ理解されていない部分が多い。しかしいくつかのモデル計算によってメタ磁性が起こりうることは示されている [112–114]。

等が考えられる。1. の可能性は磁化のみからは判断できないが、次に示す磁歪の結果から、立方晶  $\text{YbCu}_5$  の場合は除外して良いと思われる。2. については、「強磁性に近い遍歴電子系」も磁化率に極大を示す、低温でフェルミ液体的挙動を示すなど共通点が多いが、立方晶  $\text{YbCu}_5$  は 100K 付近に近藤効果の特徴である電気抵抗の極小が現れており、遍歴電子系とみなす描像は適当ではないと思われる。

3. に関しては、これまで述べてきたように立方晶  $\text{YbCu}_5$  は磁化率、電気抵抗、比熱が高濃度近藤系として理解し得ることから、図 3.12 のメタ磁性も近藤系の枠組みで説

明できる可能性がある。特に、Coqblin-Schrieffer モデルに基づいた計算が Hewson らによってなされている [113]。これを図 3.14 に示す。計算結果によると、磁化曲線はエネルギーパラメータ  $T_1$  ( $\propto T_0$ ) と f 電子の縮退度  $\nu$  によって記述され、転移磁場  $H_m$  は  $T_1$  に比例する。また  $\nu \geq 4$  のときメタ磁性的振る舞いが現れると予想されている。これは磁化率が極大をとる条件と同じであり、メタ磁性の原因も磁化率の極大と同様に解釈される [113]。つまりフェルミ面より上に状態密度のピークが存在し、これが磁場によって分極し  $H = H_m$  のときにフェルミ面を横切るので磁化が急増するというものである。図 1.11 に示した  $\text{CeCu}_6$  の場合は磁化率に極大をとらないにもかかわらずメタ磁性を示すので、このモデルは適当でない。また図 1.12 に示した  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  の非常にシャープなメタ磁性も説明できない。

一方、 $\text{Yb}^{3+}$  ( $J = 7/2$ ) の場合 8 重縮退なので上のメタ磁性出現の条件を満たしている。また結晶場分裂などにより基底状態の縮退度が低下する場合があるが、後に 3.2.3 節で述べる比熱の結果から、 $\text{YbCu}_5$  は低温で少なくとも  $\nu \geq 4$  の縮退度をもつことが示唆されている。従って、図 3.12 で観測された  $\text{YbCu}_5$  のメタ磁性は、Coqblin-Schrieffer モデルで予想されたメタ磁性 [113] である可能性が高いと考えられる。

図 3.12 に Hewson らの計算結果を用いて行ったフィッティングの結果を破線で示した。基底状態の縮退度が不明であるため、8 重縮退の場合についての計算結果を用いてフィッティングを行った。図から明らかなように、実験結果は  $\nu = 8$  の計算結果によって比較的良く説明される。フィッティングからエネルギーパラメータ  $T_1$  は 1.42 meV と見積もられた。これを (3.1)、(3.2) 式で用いられたパラメータ  $T_0$  に換算すると 65.4 K を与える。これは磁化率、比熱に  $\nu = 8$  を仮定して見積もった値 69.7 K、および 55.4 K に近い値である。従って、 $\text{YbCu}_5$  の示すメタ磁性は Coqblin-Schrieffer モデルで予想されたメタ磁性が実現している可能性が高い。

また、高磁場で磁化は  $\text{Yb}^{3+}$  ( $J = 7/2$ ,  $g_J = 8/7$ ) に期待される  $4\mu_B$  に近い値に飽和している。これは十分高磁場では 4f 電子が局在磁気モーメントとして振る舞っている可能性を示唆している。

## 強磁場磁歪

図 3.15(a) に 4.2 K で行った  $\text{YbCu}_5$  の強磁場磁歪測定の結果を示す。磁場に平行な磁歪  $(\Delta L/L)_{\parallel}$  (縦磁歪) は磁場による縮小が見られているが、磁場に垂直な磁歪  $(\Delta L/L)_{\perp}$  (横磁歪) は磁場とともにやや伸びる傾向を示す。体積磁歪  $(\Delta V/V)$  は (2.1) 式から見積もられた。見積もった体積磁歪を図 3.15(b) に示した。約 10 T 以上の磁場で、体積が急激に縮んでいることがわかる。体積変化率は  $10^{-4}$  のオーダーで起こっている。このように大きな負の体積磁歪は局在モーメントの磁性では説明できない。従って  $\text{YbCu}_5$



のメタ磁性は、図 3.13 に示した Pr 金属のような結晶場のレベルクロッシングによるものではない、もしくは少なくとも主要な原因ではないと考えられる。

また、 $\text{YCo}_2$  などで見られるバンド分極によるメタ磁性では、磁化  $M$  の 2 乗に比例した正の体積磁歪が観測される [115]。従って大きな負の体積磁歪は単なるバンド分極による通常の磁気体積効果でも説明できない。

一方、高濃度近藤系は低温で多くが価数揺動をとまなう [14]。Yb イオンの場合価数揺動が起こると  $\text{Yb}^{3+ \leftrightarrow 2+}$  のような状態をとると考えられるが、これは  $\text{Yb}^{3+}$  の状態に比べて大きなイオン半径を持つ。従って Yb イオンが低磁場の価数揺動状態から高磁場で 3 価の状態へ変化したと考えれば、大きな負の体積磁歪が説明できる。高磁場で 3 価の局在モーメント系に変化したと考えることは、磁化が  $4\mu_B$  に近い値に飽和していることとも一致する。

最近  $\text{YbCu}_5$  の熱膨張係数の測定が行われ、非磁性の  $\text{LuCu}_5$  の熱膨張を格子の寄与として差し引くことにより、4f 電子の寄与による線膨張係数  $(\Delta l/l)_{\text{mag}}$  が見積もられた [116]。この結果を図 3.16 に示す。約 60K 以下で  $(\Delta l/l)_{\text{mag}}$  は低温に向かって膨張しており、体積膨張は約  $3 \times 10^{-4}$  と見積もられる。これは 0.01 価程度の価数の変化に相当すると見積もられている [116]。しかもこの価数の温度変化は、4f 電子と伝導電子の混成を考慮した Anderson モデル [112] によって説明されることが示されている [116]。

磁歪による体積変化は 35T の磁場で約  $3 \times 10^{-4}$  に達しており、熱膨張による変化と非常によい一致を示している。従って、この負の体積磁歪は Yb 価数の変化に対応していると結論付けられる。またこのことから 35T の磁場で Yb はほぼ完全に 3 価の状態に戻っていると考えられる。

図 3.17 に体積変化率の磁場微分、 $(d\Delta V/dH)$  を、磁化の微分  $(dM/dH)$  とともに示した。 $(d\Delta V/dH)$  は約 17T の磁場で極小を示しており、これは磁化微分が極大をとる磁場と一致する。すなわち、メタ磁性と価数変化が同時におこっていることを示す。

ここで問題となるのは価数変化がメタ磁性にとって必要な条件かどうかということである。図 3.12 のように立方晶  $\text{YbCu}_5$  のメタ磁性は  $J = 7/2$  の Coqblin-Schrieffer モデルでよく再現できた。しかし図 3.17 のようにメタ磁性と価数変化は非常に密接に関わっている可能性がある。その場合は、価数が常に 3 価と仮定している Coqblin-Schrieffer モデルは妥当なモデルとはいえず、価数変化を考慮した Anderson モデルなどを用いる必要がある可能性がある。また結晶場による縮退度低下の問題も残っており、不明な点は多い。

しかし現在のところ、磁化および価数が 17T で最も大きく変化することの直接的原因はやはりフェルミ面の直上にピークをもつような状態密度を仮定することでうまく説明されると思われる（磁化率の極大などからもこのピークの存在は支持される）。た

だし高磁場のもとでは Yb がほぼ 3 価となり局在モーメントが復活していると考えられることから、この状態密度のピークは高磁場で消滅していると考えられる。したがってメタ磁性を詳細に説明するには単純なバンド分極ではなく、磁場によるバンド構造の変化を取り入れなければならない。そのためには磁場中での電気抵抗、比熱測定などにより、磁場による状態密度やバンド構造の変化を調べることが必要である。

### 3.1.3 立方晶 YbCu<sub>5</sub> の微視的物性

#### Cu-核四重極共鳴スペクトル

図 3.18 に YbCu<sub>4</sub>Ag および LuCu<sub>4</sub>Ag の 4.2K における Cu-NQR スペクトルを示す。これは図 1.37 に示した Nakamura らによって報告されているもの [78] とほぼ一致している。Cu は <sup>63</sup>Cu、<sup>65</sup>Cu の両方が核スピン  $I = 3/2$  を持つため、電気四重極モーメント  $eQ$  を持っている。従って Cu サイトの対称性が立方対称よりも低い場合、 $I_z = \pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$  の遷移に対応したシグナルが得られる。立方晶 AuBe<sub>5</sub> 型構造は 4a、4c、16e の 3 つのサイトがあるが、16e サイトのみが立方晶よりも低い対称性をもつ。したがって図 3.18 の NQR スペクトルは 16e サイトの <sup>63</sup>Cu と <sup>65</sup>Cu 核による NQR シグナルとみなすことができる。この 2 つのスペクトルはほぼ同じ線幅をもっており、4.2K で YbCu<sub>4</sub>Ag は常磁性であると結論できる。

図 3.19 に YbCu<sub>5</sub> の 4.2K および 1.6K における NQR スペクトルを示す。これらのスペクトルも 16e-Cu サイトの NQR シグナルとみなせる。<sup>63</sup>Cu および <sup>65</sup>Cu の核四重極モーメントを  $eQ^{63}$  および  $eQ^{65}$  とすると  $eQ^{63} : eQ^{65} = 1.07$  であり、自然存在比は 7 : 3 である。したがってそれぞれの共鳴周波数およびスペクトル強度を  $\nu_Q^{63}$ 、 $\nu_Q^{65}$  および  $\text{Int}^{63}$ 、 $\text{Int}^{65}$  とすると、 $\nu_Q^{63}/\nu_Q^{65} = 1.07$ 、 $\text{Int}^{63}/\text{Int}^{65} = 7/3$  となることが期待できる。図 3.19 の点線および破線はこのような共鳴周波数および強度を仮定して gaussian 関数を用いて行ったフィッティングの結果であり、実線は二つの gaussian 関数の和である。図 3.19 より観測したスペクトルと計算した曲線はよく一致していることがわかる。フィッティングの結果 1.6K で  $\nu_Q^{63} = 11.04$  MHz、4.2K で  $\nu_Q^{63} = 10.99$  MHz と見積もられた。図 3.19 に示した YbCu<sub>5</sub> の線幅は図 3.18 の YbCu<sub>4</sub>Ag 等の線幅に比べてかなり大きくなっている。しかし図 3.19 のフィッティングで見積もられた線幅  $\Delta$  は 1.6K で  $\Delta = 0.850$  MHz、4.2K で  $\Delta = 0.876$  MHz となりほとんど温度変化しないか、温度上昇とともに若干増加している。これは線幅の原因が反強磁性などの微少な内部磁場によるものではないことを示している。逆の例として図 1.42 に示した YbCu<sub>4</sub>Au の NQR スペクトルが挙げられる [86]。ネール温度以下では線幅が劇的に増加していることが示された [86]。したがって、YbCu<sub>5</sub> は少なくとも 1.6K まで磁気秩序をとらず常磁性

であることが結論付けられる。線幅の原因として、高圧合成による試料の歪みや、試料が不均一であることなどが挙げられる。

### スピン-格子緩和時間

YbCu<sub>5</sub> および LuCu<sub>4</sub>Ag について <sup>63</sup>Cu 核の NQR 信号を用いてスピン格子緩和率 ( $1/T_1$ ) を測定した。図 3.20 と図 3.21 に YbCu<sub>5</sub> と LuCu<sub>4</sub>Ag のスピンエコー強度の回復過程を示す。いずれの結果も単一の指数関数でよく fit され、(2.3) 式に従って ( $1/T_1$ ) を決定した。なお図 1.38 の Nakamura らのデータ [78] は  $T_1$  の見積もりに (2.2) 式を用いているため、今回のデータと比べて 3 倍大きいものとなっている。また、LuCu<sub>4</sub>Ag に関して 4.2K で <sup>63</sup>Cu と <sup>65</sup>Cu の両方の ( $1/T_1$ ) を見積もった。それぞれを ( $1/T_1$ )<sup>63</sup>、( $1/T_1$ )<sup>65</sup> とすると、2 つの比 ( $1/T_1$ )<sup>63</sup> / ( $1/T_1$ )<sup>65</sup> は 1.162 になった。これは  $(\gamma_N^{65}/\gamma_N^{63})^2 = 1.147$  に近い。ここで、 $\gamma_N$  はそれぞれの核の核磁気回転比である。もし緩和が格子振動などの電氣的相互作用に支配される場合は ( $1/T_1$ )<sup>63</sup> / ( $1/T_1$ )<sup>65</sup> =  $(eQ^{65}/eQ^{63})^2 = 0.871$  となるはずである。したがって LuCu<sub>4</sub>Ag における緩和は磁氣的な揺らぎによるものであり、電気四重極モーメントの効果は無視できることがわかる。YbCu<sub>5</sub> に関しても同様であると期待できる。

図 3.22 に  $1/T_1$  の温度変化を示す。図 3.23 は  $1/T_1 T$  を温度  $T$  に対してプロットしたものである。LuCu<sub>4</sub>Ag の  $1/T_1$  はほぼ  $T$  に比例しており、いわゆる Korringa 則が成り立っている。これは LuCu<sub>4</sub>Ag の緩和がフェルミ面近傍の電子の熱励起によって支配されていることを示している。また YbCu<sub>4</sub>Ag についても、測定した温度範囲でほぼ Korringa 的振る舞いを示すことがわかる。これは以前の報告とほぼ一致しており、この系が低温でフェルミ液体状態をとることと一致している。YbCu<sub>5</sub> についても 4.2K 以下で Korringa 的振る舞い ( $1/T_1 T = \text{const.}$ ) が成り立っていることがわかる。これは電気抵抗の  $T^2$  則や温度に比例した比熱などと同様、フェルミ液体の特徴である。したがって YbCu<sub>5</sub> は少なくとも 1.6K まで磁気秩序をとらずフェルミ液体状態を形成することが結論できる。

多くの f 電子系では、観測されたスピン-格子緩和率 ( $1/T_1$ )<sub>obs</sub> を次のように 4f スピンの揺らぎによる ( $1/T_1$ )<sub>4f</sub> および伝導電子による ( $1/T_1$ )<sub>s</sub> にわけ、

$$(1/T_1)_{obs} = (1/T_1)_{4f} + (1/T_1)_s \quad (3.3)$$

と近似的に表すことができる。いま ( $1/T_1$ )<sub>s</sub> を LuCu<sub>4</sub>Ag の ( $1/T_1$ )<sub>obs</sub> によって見積もられると仮定すると、YbCu<sub>5</sub> の ( $1/T_1$ )<sub>4f</sub> は YbCu<sub>5</sub> の ( $1/T_1$ )<sub>obs</sub> から LuCu<sub>4</sub>Ag の ( $1/T_1$ )<sub>obs</sub> を差し引くことによって見積もられる。このようにして得た YbCu<sub>5</sub> の ( $1/T_1$ )<sub>4f</sub> をプロットしたのが図 3.24 である。4.2K 以下の低温では ( $1/T_1$ )<sub>4f</sub> に対して Korringa 則が成



立しフェルミ液体状態にあることを示している。一方、約 50K 以上の高温では  $(1/T_1)_{4f}$  が温度によらない一定値に近付いている。高濃度近藤系では近藤温度  $T_K$  よりも十分低温 ( $T \ll T_K$ ) のとき f 電子は遍歴電子とみなせるが、 $T_K \ll T$  のとき f 電子は局在モーメントとして振る舞うと考えられている。また局在モーメントの揺らぎによる緩和は  $1/T_1 = \text{const.}$  を与えることが理論 [117] および実験 [118] によって示されている。従って図 3.24 の  $(1/T_1)_{4f}$  の温度変化は f 電子が低温での遍歴した状態から 50K 以上の局在した状態へクロスオーバーしたことによるものであると考えられる。このことから YbCu<sub>5</sub> の近藤温度は 50K 程度と見積もられる。3.1.2 節で述べたように YbCu<sub>5</sub> の磁化率は 60K 以下で Curie-Weiss 則からずれ始めるため  $T_K$  は約 60K と見積もられた。今回の結果はこれとよく一致している。

フェルミ液体状態では  $1/T_1$  はフェルミ面の状態密度  $N(E_F)$  と

$$1/T_1 T \propto [A_{hf} N(E_F)]^2 \quad (3.4)$$

のように関係付けられる [119]。ここで  $A_{hf}$  は 4f スピンからの核スピンの超微細相互作用定数である。YbCu<sub>5</sub> の  $(1/T_1 T)_s$  を LuCu<sub>4</sub>Ag の  $(1/T_1 T)_{obs}$  で評価すると、図 3.23 より  $(1/T_1 T)_s = 1.9 \text{ sec}^{-1} \text{K}^{-1}$  と見積もられる。一方、図 3.23 より 4.2K 以下で YbCu<sub>5</sub> の  $(1/T_1 T)_{obs} = 4.6 \text{ sec}^{-1} \text{K}^{-1}$  と見積もられるので、(3.3) 式より  $(1/T_1 T)_{4f} = 2.7 \text{ sec}^{-1} \text{K}^{-1}$  と評価される。これは  $(1/T_1 T)_s$  のわずか 1.5 倍にすぎない。図より YbCu<sub>4</sub>Ag の  $(1/T_1 T)_{4f}$  よりも増大されていることはわかるが、フェルミ液体状態での YbCu<sub>5</sub> の状態密度は、非磁性の LuCu<sub>4</sub>Ag のそれと比べてほとんど増大されていないことになる。しかしこれまで述べてきたように比熱や低温のパウリ常磁性からは自由電子の数 100 倍に達する巨大な状態密度をもったバンドが低温で形成されていると考えられる。この矛盾は、16e-Cu サイトの  $A_{hf}$  が非常に小さいためであると考えたと説明できる。すなわち Yb の 4f 軌道と 16e-Cu の 4s あるいは 3d 軌道の混成は非常に小さく、16e サイトの Cu 核が感じる Yb-4f 電子からの磁氣的揺らぎは RKKY 相互作用を介した弱いトランスファー結合のみで決まっていると考えられる。このような場合、16e サイトの s 電子の熱励起による揺らぎが主要な緩和機構となり得る。より詳細な議論のためには磁場中での Cu-NMR を 4c サイトおよび 16e サイトの両方に対して行い、 $A_{hf}$  を決定し比較することが重要であり、今後の課題である。またそのような実験により、4c サイトにおけるスピンドイナミクスも明らかになると期待される。

次に  $1/T_1 T$  の温度変化に注目すると、YbCu<sub>5</sub> の  $1/T_1 T$  は約 10K に極大をとることが特徴である。この振る舞いは典型的な重い電子系である CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [36, 120] や CeCu<sub>6</sub> [121] の振る舞いと異なっている。比較のために図 3.25 と図 3.26 に CeCu<sub>6</sub> と CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> のデータを示す [120, 121]。これらの系では  $1/T_1 T$  は低温の一定値 (Korringa 的振る舞い) から温度上昇とともに単調に減少することが報告されている。一方、図 3.23 の

YbCu<sub>5</sub> と似た振る舞いが YbCu<sub>4</sub>Ag [78]、YbCuAl [122] で観測されている。これらの系では  $1/T_1T$  の温度変化は 4f 電子のスピン相関時間  $\tau_{4f}$  の温度変化によって説明され、さらに実験から見積もった  $\tau_{4f}$  の温度変化は Cox らの不純物近藤モデルに基づいた計算 [123] と一致することが報告されている [86, 123]。ここで  $\tau_{4f}$  は中性子散乱の準弾性散乱のスペクトル幅  $\Gamma(T)$  と、

$$(\tau_{4f})^{-1} \propto \Gamma(T) \quad (3.5)$$

で関係づけられる。そこで以下では YbCu<sub>5</sub> の  $\tau_{4f}$  の評価を行い、Cox らの計算と比較を行う。

#### 4f スピン相関時間 $\tau_{4f}$ の評価と解析

$(1/T_1)_{4f}$  は動的磁化率の複素成分を用いて、

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{4f} = 2\gamma_N^2 k_B T \sum_{\mathbf{q}} [A_{hf}(\mathbf{q})]^2 \frac{\chi''(\mathbf{q}, \omega_0)}{\omega_0} \quad (3.6)$$

のように表される。ここで  $A_{hf}(\mathbf{q})$  は  $A_{hf}$  のフーリエ  $\mathbf{q}$  成分であり、 $\omega_0$  は観測している周波数 (11.05 MHz) である。ここで動的磁化率の複素成分をローレンシアンで近似し、

$$\frac{\chi''(\mathbf{q}, \omega)}{\omega} = \chi(\mathbf{q}) \frac{\Gamma_{\mathbf{q}}(T)}{\Gamma_{\mathbf{q}}(T)^2 + \omega^2} \quad (3.7)$$

とおくと、 $\omega = \omega_0 \simeq 0$  の場合は

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{4f} = 2\gamma_N^2 k_B T \sum_{\mathbf{q}} [A_{hf}(\mathbf{q})]^2 \frac{\chi(\mathbf{q})}{\Gamma(\mathbf{q})} \quad (3.8)$$

となる。ここで  $\chi(\mathbf{q})$  は静磁化率の  $\mathbf{q}$  成分であり、 $\Gamma(\mathbf{q})$  はローレンシアンスペクトル幅の  $\mathbf{q}$  成分である。いま 4f 電子間の相互作用が弱い場合、波数依存性を無視して

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{4f} = 2\gamma_N^2 k_B T [A_{hf}]^2 \frac{\chi(T)}{\Gamma(T)} \quad (3.9)$$

と書くことができる。ここで  $\chi(T)$  は静磁化率である。したがって  $(1/T_1)_{4f}$  は  $\tau_{4f} (\simeq \Gamma(T)^{-1})$  を用いて

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{4f} = 2\gamma_N^2 k_B A_{hf}^2 T \chi(T) \tau_{4f} \quad (3.10)$$

と表される。従って  $\tau_{4f}^{-1}$  は  $(T_1)_{4f} T \chi(T)$  に比例する。

図 3.27 に上記の方法によって見積もった YbCu<sub>5</sub> の  $\tau_{4f}^{-1}$  を示す。 $A_{hf}$  の値が不明のため、 $\tau_{4f}^{-1}$  の絶対値は示されていない。図 3.27 から  $\tau_{4f}^{-1}$  は十分低温 ( $\sim 1\text{K}$ ) では一定値

に近付き、温度上昇とともに減少し、約 10K で極小をとった後より高温ではゆるやかに増大することがわかる。このような振る舞いは YbCuAl [124] や YbInAu<sub>2</sub>、CePd<sub>3</sub> など多くの高濃度近藤系、価数揺動系で報告されている [125]。YbCuAl のデータを図 3.28 [124] に示す。図 3.27 の YbCu<sub>5</sub> のデータは図 3.28 の YbCuAl の  $\tau_{4f}^{-1}$  と同様の温度変化を示しており、図 3.26 に示した CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の  $\tau_{4f}^{-1}$  とは低温の振る舞いが著しく異なっていることがわかる。

Cox らは Ce<sup>3+</sup> ( $J = 5/2$ ) の場合について不純物近藤モデルに基づき  $\tau_{4f}^{-1}$  の温度変化を計算した [123]。それによると、 $\tau_{4f}^{-1}$  は近藤効果の強さを特徴付ける温度  $T_0$  ( $\propto T_K$ ) 付近で極小をとることが示されている。図 3.27 の実線は Cox らの計算結果 [123] に基づくフィットである。Cox らの計算結果は Ce<sup>3+</sup> の場合のため比較は定性的なものに留まるが、実験結果と理論計算は比較的良い一致を示している。またここから見積もった特性温度  $T_0$  は 15K となる。これは最近 YbCu<sub>5</sub> の低温比熱の実験から見積もられた値  $T_0 = 24\text{K}$  [116] と同程度の値である。また図 3.24 に矢印で示したように  $T = T_0$  ( $= 15\text{K}$ ) 付近で  $(1/T_1)_{4f}$  はフェルミ液体の Korringa 的振る舞いから局在モーメントの  $(1/T_1) = \text{const.}$  へクロスオーバーしていることがわかり、 $T_0$  は系の振る舞いを特徴付ける温度であることがわかる。したがって YbCu<sub>5</sub> の緩和時間の振る舞いは、近藤系に特有の  $\tau_{4f}^{-1}$  の温度変化によるものであると結論付けることができる。

ここで注意すべきことは、Cox らの計算は不純物モデルに基づくものであり 4f スピン間の相互作用は考慮されていない [123] ことである。一方、実験から見積もった  $\tau_{4f}^{-1}$  は (3.6) 式のように全ての波数空間の揺らぎを含んでおり、4f スピン間の相互作用による寄与が含まれている。にもかかわらず実験と計算は全温度範囲で比較的良好に一致する。したがって、YbCu<sub>5</sub> の f 電子スピンの揺らぎは、ほとんどが近藤効果による単一サイトの相互作用によるものであり、RKKY 相互作用などによる 4f 電子間の磁氣的相互作用は弱いものと推察される。これは先に述べた重い電子系 CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> や CeCu<sub>6</sub> と極めて対照的であり、これらの系では図 1.14 に示したように低温で強い反強磁性的スピン揺らぎが中性子散乱により観測されている [42]。CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> や CeCu<sub>6</sub> ではこの揺らぎの効果が比熱やメタ磁性などマクロな物性にも重要な影響をおよぼしている可能性 [28, 33, 35] が示唆されている。

結論として YbCu<sub>5</sub> は非常に重い電子状態 ( $\gamma = 550 \text{ mJ/molK}^2$ ) を形成するが、他の典型的な重い電子系の CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ( $\gamma = 350 \text{ mJ/molK}^2$ ) や CeCu<sub>6</sub> ( $\gamma = 1600 \text{ mJ/molK}^2$ ) 等とはかなり性格が異なり、単一サイトの近藤相互作用のみによって系の物理量が説明できることがわかった。すなわち立方晶 YbCu<sub>5</sub> は典型的な近藤格子を形成する重い電子系であるといえる。



### 3.1.4 まとめ：立方晶 YbCu<sub>5</sub> の重い電子状態

YbCu<sub>5</sub> の磁化率、電気抵抗、比熱などの物性測定、および NQR を用いた緩和時間測定の結果から、YbCu<sub>5</sub> は低温まで磁気秩序を示さずフェルミ液体状態をとることが明らかになった。特に電子比熱係数は 550mJ/molK<sup>2</sup> にまで増大されており、これは磁気秩序をとらない Yb 化合物としては珍しい重い電子状態に相当することが判明した。

このような重い電子状態を示す化合物は Ce、U 化合物でいくつか知られており、典型例として CeCu<sub>6</sub>、CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> や UPt<sub>3</sub> などが挙げられる。特に CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> は磁化率が 10K 付近に極大をとり、YbCu<sub>5</sub> とほぼ同様のエネルギーパラメーターで特徴付けられると考えられる。これらは電子相関が非常に強いために、1 章で述べたように様々な興味深い物性を示す。実際、CeCu<sub>6</sub> や CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> では中性子散乱によって強い反強磁性揺らぎが観測されており、フェルミ液体でありながらも RKKY 相互作用が強く残っている可能性を示唆している。1 章で述べたように近藤効果と RKKY 相互作用は競合する関係にあるのでこのことは非常に自然であると思われる。

一方、YbCu<sub>5</sub> は磁化率や比熱等の物性が近藤系の枠組み (Coqblin-Schrieffer モデル) によってよく記述できることがわかった。しかもスピン-格子緩和率から見積もった 4f 電子の相関時間  $\tau_{4f}$  はサイト間の相互作用を全く取り入れない不純物近藤モデルでよく説明できることがわかった。このため YbCu<sub>5</sub> の重い電子状態形成の機構は、大部分が単一サイトの近藤効果によるのではないかと考えている。このため YbCu<sub>5</sub> は近藤格子を形成する重い電子物質の最も典型的な例であるといえる。

また、CeCu<sub>6</sub>、CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> や UPt<sub>3</sub> などは強磁場でメタ磁性を示すことが知られており、様々な実験が行われていることを 1 章で述べた。しかしそのメカニズムは完全に明らかになったとはいえず、いくつかの異なった立場で説明されている。例えば、(1) 反強磁性相関の消滅 (2) f 電子の遍歴から局在へのクロスオーバーの結果 (3) フェルミ面の直上に大きな状態密度を持ったバンドの分極、などが提案されている。

今回 YbCu<sub>5</sub> の強磁場磁化測定の結果、YbCu<sub>5</sub> も 17T の磁場でメタ磁性を示すことがわかった。またその磁化曲線は Coqblin-Schrieffer モデルの計算結果 [113] でよく説明される。Coqblin-Schrieffer モデルの立場ではメタ磁性の出現は磁化率が極大をとることと等価であると考えられており、上の (3) のメカニズムで起こることが示されている。実際 YbCu<sub>5</sub> も 12K に磁化率の極大をとり、このモデルの枠内で考えてよい可能性が高いと思われる。また YbCu<sub>5</sub> では反強磁性相関が非常に弱いと考えられるので、上の (1) のメカニズムはこの場合に関してほぼ除外される。

しかし磁歪測定の結果からはこれが Yb 価数の変化 (価数揺動から 3 価の局在モーメントへの変化) を伴ったものであることがわかった。これは上の (2) のモデルを支持する。しかも価数の変化とメタ磁性はほぼ同時に起こっていることがわかり、両者の間

に密接な関連があることが示唆される。これは価数変化を無視した Coqblin-Schrieffer モデルによって解析を行うことの妥当性に、重大な示唆を与える。今後、強磁場下での電気抵抗測定や NMR などを行うことによってより詳細な情報が得られるものと期待する。

他方、Ce や U 化合物のメタ磁性の研究においてこれまで価数の変化という視点はほとんど無視されてきた。これは Ce や U 化合物の場合、多くが正の磁歪を示すため、通常の  $M^2$  に比例した磁気体積効果と価数の変化による体積変化を区別することが困難だからである。しかし磁場による価数変化は、 $\text{YbCu}_5$  に限らず多くの f 電子系で普遍的な現象であると考えられる。これは  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  のド・ハース・ファン・アルフェン効果で、メタ磁性の前後で 4f 電子が遍歴から局在に変化していることから明らかである。

しかし Yb 化合物に関しては価数の変化が負の磁歪として明確に検出されることが明らかとなった。従って、重い電子系の研究において Yb 化合物は非常に有益な研究対象となり得る。今後より多くの Yb 化合物に関してこのような研究が行われれば、Ce、U 化合物では見出しにくい重要な情報が得られると期待できる。

## 3.2 固溶系 $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) 系

### 3.2.1 立方晶 $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$ の相同定

図 3.29 に常圧で合成した  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) と高圧合成した立方晶  $\text{YbCu}_5$  の粉末 X 線回折パターンを示す。常圧で合成した試料については  $0.125 \leq x \leq 1$  の広い範囲で  $\text{AuBe}_5$  型構造の化合物が単相で得られていることがわかる。しかし  $0 \leq x \leq 0.1$  の範囲では単相になっていない。これは図 3.1 の X 線パターンと似ており、3.1.1 節で示したように六方晶  $\text{CaCu}_5$  型の  $\text{YbCu}_6$  と、 $\text{AuBe}_5$  関連構造の  $\text{YbCu}_{4.5}$  (あるいはそれらに Ag が固溶したもの) の 2 相からなると考えられる。図 3.29 には高圧合成した立方晶  $\text{YbCu}_5$  の X 線パターンも示しているが、線幅が非常にブロードであることがわかる。これは 3.1.1 節で述べたように反応時間が短く、結晶のサイズが小さいためであると思われる。

この粉末 X 線パターンから見積もった格子定数を図 3.30 に示す。格子定数の決定には (422)、(511)、(440) の 3 つのピークを用いて最小二乗法で行った。格子定数は Ag 組成  $x$  の減少とともに直線的に減少し、いわゆる Vegard 則が成り立っている。これは固溶系  $\text{YbCu}_{5-x}\text{In}_x$  では格子定数が上に凸な曲線を描き、大きく直線からずれている [102] ことと対照的である。

### 3.2.2 YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> の巨視的物性

#### 磁化率

図 3.31 に YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> の磁化率を示す。全ての組成で磁化率は高温で Curie-Weiss 則に従い、低温で極大を示し、より低温では一定値に近づく。5K 以下の低温で磁化率が增大しているがこれは不純物の影響と考えられる。不純物として Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などが考えられ、比熱測定でも Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のネール温度 (= 2.2K) 付近にわずかな異常が観測された。図 3.31 の実線は低温の Curie 項をフィッティングによって差し引いたものである。今後はこの実線を本質的な磁化率  $\chi_{int}(T)$  と書く。低温の Curie 項を Yb<sup>3+</sup> によるものとする、全体の 0.2 mol% 程度と見積もられた。

高温の Curie-Weiss 的な領域から見積もった有効磁気モーメント  $P_{eff}$ 、ワイス温度  $\theta$ 、温度に依存しない磁化率  $\chi_0$  を表 3.1 に示す。全ての  $x$  について  $P_{eff}$  は Yb<sup>3+</sup> ( $J = 7/2$ ,  $g_J = 8/7$ ) に期待される  $4.54\mu_B$  に近い値を示す。従って全ての  $x$  について高温では Yb が 3 価の状態にあり、4f 電子は局在していると考えられる。

一方低温の振る舞いに着目すると、 $x = 1.0$  (YbCu<sub>4</sub>Ag) の磁化率は約 40K で極大をとり、より低温では一定値に近付いている。1.2.2 で述べたように、YbCu<sub>4</sub>Ag に関しては磁化率、比熱、電気抵抗等の物性測定や NQR 等の微視的測定、中性子散乱などの動的な測定が行われており、低温まで磁気秩序をとらない高濃度近藤系であることが確立している。図 3.31 の YbCu<sub>4</sub>Ag の磁化率も以前の報告 [73, 74] (図 1.32, 1.50) とほぼ一致しており、高濃度近藤系に特徴的な振る舞いであると考えられる。すなわち、 $T_K$  以上の高温では Yb<sup>3+</sup> の局在モーメントが安定であるが、 $T_K$  以下では近藤効果によって伝導電子と局在スピンの一重項を形成し、より低温では 4f 電子は遍歴電子となるためパウリ常磁性的振る舞いを示すようになる。ただし f 電子が形成するバンドの状態密度が非常に大きいので、低温のパウリ常磁性は通常の金属に比べて数 10~1000 倍にも増大されることが特徴である。図 3.31 で YbCu<sub>4</sub>Ag の 0K での磁化率  $\chi_{int}(0)$  は約 0.02 emu/mol と見積もられ、以前の報告 [73, 74] とほぼ一致する。この値は非磁性化合物 LuCu<sub>4</sub>Ag の磁化率  $\chi \simeq 1.5 \times 10^{-4}$  emu/mol [126] に比べて 100 倍以上の大きさであり、YbCu<sub>4</sub>Ag は低温で非常に大きい状態密度を持ったバンドを形成することを示している。

図 3.31 において  $\chi_{int}(0)$  は全ての  $x$  について  $T = T_{max}$  で極大を示し、 $T < T_{max}$  では温度に依存しないパウリ常磁性的振る舞いを示しているように見える。このことは YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> がすべて高濃度近藤系であり、低温でフェルミ液体状態が形成されていることを示唆する。 $T_{max}$  は  $x = 1.0$  の 42K から  $x = 0$  (YbCu<sub>5</sub>) の 12K まで連続的に低下しており、 $x$  の減少とともに近藤温度が低下していることを示唆している。また



$x$  の減少とともに  $\chi_{int}(0)$  が 増大していることも特徴的である。フェルミ液体状態では  $\chi_{int}(0)$  はフェルミ面の状態密度  $N(E_F)$  に比例するため、図 3.31 から  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  は低温のフェルミ面の状態密度が  $x$  の減少とともに増大されていると考えられる。また (3.1) 式で示したように近藤系では  $\chi_{int}(0) \propto T_0^{-1}$  が成り立つと考えられており、 $T_0 \propto T_K \propto T_{max}$  である。従ってこの結果は  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  において  $x$  の減少とともに近藤温度が低下しているとして矛盾なく説明できる。表 3.2 に  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) の  $\chi_{int}(0)$  およびそこから (3.1) 式を用いて見積もった  $T_0$  の値を、他の物性測定の結果とともに示す。

## 電気抵抗

図 3.32 に  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  の電気抵抗を示す。全ての  $x$  で高温では大きな抵抗を示し、低温で急激な減少を示す。図 3.33 は残留抵抗を差し引いて室温での値で規格化したものの log-log プロットである。図 3.33 の実線は  $T^2$  依存性を示している。図 3.33 から、全ての  $x$  で低温では抵抗が  $T^2$  に比例して変化していることがわかる。これはフェルミ液体に特徴的な振る舞いであり、このことから  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) は低温でフェルミ液体状態をとる近藤格子系であると考えられる。

図 3.34 は電気抵抗を  $T^2$  に対してプロットしたものである。この図より、 $T^2$  の比例係数  $A$  は  $x$  の減少とともに増大していることがわかる。 $A$  は  $N(E_F)$  の 2 乗に比例すると考えられているので [127]、 $x$  の減少とともに  $N(E_F)$  が増大されていると考えられる。これは磁化率の結果と一致している。表 3.2 に  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) の  $A$  の値を示した。

また残留抵抗  $\rho_0$  は  $x$  の減少とともに単調に増加していることが図 3.34 よりわかる。これは通常の固溶系に対して成り立つノルドハイム則 ( $\rho_0 \propto x(1-x)$ ) を満たしていない。この原因として第一に考えられるのは試料中の不純物や結晶の欠陥であるが、それ以外にも不純物による散乱確率がフェルミ面の状態密度に比例して増大されるためである可能性が考えられる。このような現象は例えば  $\text{CeInCu}_2$  の電気抵抗の圧力効果でも見られている [128]。これを図 3.35 に示した。Ce 化合物では圧力とともにバンド幅が広がるためにフェルミ面の状態密度が小さくなることが知られており、これに対応して  $\text{CeInCu}_2$  では圧力とともに  $\rho_0$  が顕著に低下している。

## 比熱

図 3.36 に  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) の比熱  $C$  の温度変化を示す。ただし見易さのため、各組成につき 20J/molK ずつ原点をずらせて表示されている。低温まで磁気秩序

に相当する異常は観測されていない。図 3.37 は  $C/T$  を  $T^2$  に対してプロットしたものである。いくつかの組成のデータで約 2K 付近に小さな異常が見られるが、これは不純物  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  の反強磁性秩序 ( $T_N = 2.2\text{K}$ ) によるものと思われる。全ての  $x$  について低温でフェルミ液体に対して成り立つ関係:  $C/T = \gamma + \beta T^2$  が成立しており、電気抵抗、磁化率の低温の振る舞いと一致してフェルミ液体の特徴的振る舞いが観測された。ここで  $\gamma$  は電子比熱係数であり、フェルミ面の状態密度  $N(E_F)$  あるいは電子の有効質量  $m^*$  に比例したパラメーターである。 $x = 1.0$  ( $\text{YbCu}_4\text{Ag}$ ) は  $\gamma = 210\text{mJ/molK}^2$  と見積もられ、これは以前の報告 [73] とほぼ同程度の値である。一方、 $x$  が 1 から減少すると  $\gamma$  は著しく増大され、3.1.2 節で述べた  $x = 0$  (立方晶  $\text{YbCu}_5$ ) の  $\gamma = 550\text{mJ/molK}^2$  に達する重い電子状態まで、ほぼ系統的に変化することがわかった。Coqblin-Shrieffer モデルの解 (3.2) 式 [75] によると  $\gamma$  は特性温度  $T_0$  ( $\propto T_K$ ) に反比例するため、 $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) は  $x$  の減少とともに  $T_K$  が低下し、それにつれて  $N(E_F)$  や  $m^*$  が増大されてゆくことがわかる。これは磁化率や電気抵抗の結果と一致している。表 3.2 に  $\gamma$  と (3.2) 式から見積もった  $T_0$  の値を示す。ここで (3.2) 式を用いる際、縮退度  $\nu = 8$  を仮定した。 $\chi_{int}(0)$  から見積もった  $T_0$  と  $\gamma$  から見積もった  $T_0$  は比較的良く一致している。このことは、 $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) に Coqblin-Shrieffer モデルがよく適用でき、ただ一つのエネルギーパラメーター ( $T_0$  など) を用いて物性がよく記述できることを示唆している。

## 強磁場磁化

一連の  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  の強磁場磁化測定の結果を図 3.38 に示す。また図 3.39 は磁化の磁場微分を示す。なお、 $x = 0$  ( $\text{YbCu}_5$ ) の場合を除き、すべて 4.2K で測定されたものである。すべての組成  $x$  で、 $\text{YbCu}_5$  と同様のメタ磁性が観測された。また  $x = 1.0$  の結果は以前の報告と一致している。これまでに述べたように一連の  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  は全て低温でフェルミ液体状態を示し、その物理量が近藤系の枠組みで説明されることがわかった。従って図 3.38、3.39 のメタ磁性的振る舞いも重い電子系に特有のメタ磁性であると考えられる。

図 3.39 の微分曲線が極大をとる磁場を  $H_m$  と定義すると、 $H_m$  は組成  $x$  が減少するとともに低磁場へシフトしてゆくことがわかる。これは近藤温度の低下と一致した振る舞いである。図 3.40 に各 Ag 組成における  $H_m$  と、磁化率が極大を示す温度  $T_{max}$  を示す。また図 3.41 に  $H_m$  を  $T_{max}$  に対してプロットしたものを示す。図から、明らかに  $H_m$  と  $T_{max}$  は比例関係にあることがわかる。またこれらの傾きは  $1.09$  ( $\text{TK}^{-1}$ ) と見積もられ、これは  $k_B T_{max} = \mu_B H_m$  の関係から期待される  $H_{max} / T_{max} = 1.49$  ( $\text{TK}^{-1}$ ) に近い値である。このことはメタ磁性と磁化率の極大が同じ原因で生じている可能性

を示唆している。すなわち前節で述べたように、フェルミ面の直上に状態密度のピークが存在し、それが磁化率の極大とメタ磁性の原因となっているという説明を支持している。

一方、高磁場の極限で磁化は  $\text{Yb}^{3+}$  の飽和磁気モーメントである  $4\mu_B$  ( $= JgJ\mu_B$ ) に近い値を示している。この結果は十分高磁場では  $4f$  電子が局在モーメントとして振る舞うとする解釈と一致する。

### 3.2.3 $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$ の電子状態の変化

#### フェルミ液体論からの議論

表 3.2 に  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) の  $\chi_{int}(0)$ 、 $A$ 、 $\gamma$  の値を示した。近藤系の枠組みではこれらの物理量は全て準粒子バンドの状態密度  $N(E_F)$  あるいは特性温度  $T_0$  ( $\propto T_K$ ) と以下のように関連づけられる [75, 127]。

$$\chi_{int}(0) \propto \gamma \propto A^{1/2} \propto T_0^{-1} \propto N(E_F) \quad (3.11)$$

表 3.2 に示した全てのパラメーターは  $x$  の減少とともに単調に増大しており、 $N(E_F)$  が増加していることを示している。また (3.11) 式からこれらの比はほぼ系によらない定数となることが期待される。

フェルミ液体論からも

$$(2J+1)\gamma = \frac{\pi^2}{3} \left( 2J \frac{\chi_s}{C} + \chi_{ch} \right) \quad (3.12)$$

の関係が示されている [111]。ここで  $J$ 、 $\chi_s$ 、 $\chi_{ch}$ 、 $C$  はそれぞれ全角運動量子数、スピン磁化率、電荷感受率、キューリー一定数である。 $\chi_{ch}$  の寄与が小さい場合、 $\chi_{int}(0)/\gamma$  は一定値になることが期待され、上記の近藤モデルの類推と同様の結果を与える。また実際に  $\text{YbCuAl}$ 、 $\text{YbCu}_2\text{Si}_2$  など多くの物質でこの関係が成り立つことが知られている [111]。そこで  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) の  $\chi_{int}(0)$  と  $\gamma$  を [111] のデータとともにプロットしたものが図 3.42 である。図の直線は (3.12) 式の  $J = 7/2$  の場合を示す。図から、 $\chi_{int}(0)$  と  $\gamma$  の直線関係が成り立っており、またフェルミ液体論の予想である (3.12) 式が系によらずほぼ成立することがわかる。

フェルミ液体論から導かれるもう一つの重要な結論は  $\gamma \propto A^{1/2}$  の関係である。多くの化合物でこれが実際に成立することが報告されており、Kadowaki-Woods の関係として知られている [71]。図 3.43 は  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) の  $A$  と  $\gamma$  を他の物質に関するこれまでの報告 [71, 129, 130] とともにプロットしたものである。また、図中の■で示した物質の  $A$  の値は筆者が測定したものである (付録 C 参照)。 $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq$

$x \leq 1$ ) に関して  $A/\gamma^2$  は組成  $x$  によらない一定値 ( $\sim 0.4 \times 10^{-6} \text{m}\Omega\text{cm}(\text{molK}/\text{mJ})^2$ ) をとることがわかる。従って  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) の低温の磁化率、電気抵抗、比熱は全てフェルミ液体的振る舞いとして理解できる。

図 3.43 で  $A/\gamma^2$  は大きくわけて異なる二つの値 ( $0.4 \times 10^{-6}$  および  $1.0 \times 10^{-5} \text{m}\Omega\text{cm}(\text{molK}/\text{mJ})^2$ ) をとることが特徴的である。しかし抵抗の絶対値はキャリアー数や格子体積などとも関連しており、この二つの値に分かれることに物理的な意味があるかどうかは疑問である。フェルミ液体論に基づいた計算でも波数依存性を無視しているため、 $A/\gamma^2$  の絶対値が全ての系で同じ値をとるかどうかが議論できない。また、 $\text{YbInAu}_2$ 、 $\text{YbAl}_2$  等、中間に位置する物質が存在することもわかる。従って、全ての物質について  $A/\gamma^2$  が同じ値になる証拠はない。しかしながら、 $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  のような系統的な系においては電子数や密度などがほぼ一定に保たれていると考えられるため、この系で  $A/\gamma^2$  が一定値をとることは、フェルミ液体論の正しさを明瞭に示していると考えられる。

### 圧力効果による議論

これまでの結果から、 $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) は全て高濃度近藤系であり、低温はフェルミ液体状態であること、さらに  $\chi_{int}(0)$ 、 $A$ 、 $\gamma$  の  $x$  依存性から、低温のフェルミ面の状態密度が  $x$  の減少とともに増大され、より重い電子状態が形成されていくことがわかった。これは 1.2.2 節で述べた  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  に対する圧力効果の実験結果と同様の振る舞いであり、物理量の  $x$  依存性が格子体積の変化による圧力効果と密接に関連していることがわかる。

$\text{Yb}$  を含む多くの高濃度近藤系において、圧力によって近藤温度が低下し、より重い電子状態が形成されることが知られている。例えば  $\text{YbCuAl}$  は圧力によって電気抵抗の極大がより低温側にシフトし、約 100kbar の圧力では低温で磁気秩序が現れることが示されている [80]。これは  $\text{Yb}$  化合物の場合、低温のフェルミ液体状態は多くが  $\text{Yb}^{3+ \leftrightarrow 2+}$  のような価数揺動を伴っており、圧力を加えるとイオン半径の小さい  $\text{Yb}^{3+}$  の状態がより低温まで安定となり価数揺動状態が不安定になるためである。逆に  $\text{Ce}$  化合物では重い電子系に圧力を加えると近藤温度が上昇し、 $A$  や  $\gamma$  が小さくなることが報告されている [128]。

$\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) は  $x$  の減少とともに格子体積が小さくなることが図 3.30 よりわかった。従って  $x$  の減少は  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  に化学的圧力が加わった場合に相当すると考えることができる。そこで以下では圧力効果に対する現象論である compressible-Kondo モデル [65] を用いて解析する。



近藤温度  $T_K$  は一般的に

$$T_K \propto \exp \left[ -\frac{N}{|J\rho(E_F)|} \right] \quad (3.13)$$

と表される。ここで  $N$  は電子数、 $J$  は伝導電子と f 電子の交換相互作用である。また  $\rho(E_F)$  は伝導電子バンドの状態密度である (準粒子バンドの状態密度  $N(E_F)$  とは異なる)。  $T_K$  はこれまで述べてきたように  $T_0$  に比例し、 $T_0$  は  $\chi_{int}(0)$ 、 $A$ 、 $\gamma$  と (3.11) 式によって結び付けられているため、これらの物理量から  $T_K$  を通して  $J\rho(E_F)$  を評価できる。

$\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  の  $|J\rho(E_F)|$  は組成  $x$  によって変化するが、このとき格子体積  $V$  のみに依存すると仮定する。このような場合 compressible-Kondo モデル [65] では

$$|J\rho(E_F)|_x = |J\rho(E_F)|_1 \exp \left[ -q \frac{V_x - V_1}{V_1} \right] \approx |J\rho(E_F)|_1 \left( 1 - q \frac{V_x - V_1}{V_1} \right) \quad (3.14)$$

のように近似される。ここで  $|J\rho(E_F)|_x$ 、 $V_x$  はそれぞれ Ag 組成が  $x$  の場合の  $|J\rho(E_F)|$  と  $V$  であり、 $q$  は定数である。ただし (3.14) 式で、格子体積の変化が小さいとして 2 次以上の項を無視した。

以上により、Ag 組成  $x$  での  $T_0$  を  $T_0(x)$  とすると (3.11)、(3.13)、(3.14) 式より、

$$\ln \frac{T_0(x)}{T_0(1.0)} = -\frac{1}{2} \ln \frac{A_x}{A_1} = \frac{q}{|J\rho(E_F)|} \frac{V_1 - V_x}{V_1} \quad (3.15)$$

を得る。

図 3.44 は実験結果から見積もった  $\ln[T_0(x)/T_0(1.0)]$  と  $(V_1 - V_x)/V_1$  の関係である。実験誤差は結晶場分裂の効果を考慮したものである。図から  $\ln[T_0(x)/T_0(1.0)]$  が  $(V_1 - V_x)/V_1$  に対してほぼ直線的に変化しており、(3.15) 式の関係が成り立っていることがわかる。

Bauer らは  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  に対して 80kbar までの圧力下で電気抵抗測定と X 線による格子定数決定を行い、実験結果が compressible-Kondo モデル [65] でよく説明できることを報告している [81]。また実験から  $q/|J\rho(E_F)|_1 = -18.6\text{kbar}^{-1}$  および  $-27.8\text{kbar}^{-1}$  を見積もった。前者は電気抵抗の極大の温度  $T_{max}$  から、後者は電気抵抗の  $T^2$  の係数  $A$  から  $T_0$  を評価して見積もったものである。これらのパラメーターを用いて (3.15) 式をプロットしたものがそれぞれ図 3.44 の実線と点線である。固溶系  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) に対する結果と  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  に対する圧力効果の実験結果は定量的にも非常に一致を与えている。従って、 $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  の物性の組成  $x$  に対する変化は、全組成範囲において格子体積の変化による圧力効果のみで定量的に説明されることがわかった。言い換えれば、 $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  における価数揺動的振る舞いの起源は、立方晶  $\text{YbCu}_5$  の重い電子状態に負の圧力効果が加わったことによるといえる。

## YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> の結晶場

YbCu<sub>4</sub>Ag は中性子散乱実験で結晶場分裂が観測されていないが、これは近藤温度  $T_K$  が約 160K と非常に高く、結晶場の効果が無視できるためであると考えられている [77]。磁気比熱も  $J = 7/2$  の Coqblin-Shrieffer モデルと非常によく一致を示しており、近藤効果のみを考慮すればよいことがわかっている [76]。一方、YbCu<sub>4</sub>Au は中性子散乱から結晶場分裂が図 1.47 のように見積もられ [77]、 $T_K$  は 1K 程度と考えられている [88]。

立方晶 YbCu<sub>5</sub> の近藤温度は 3.1 節で述べたようにおよそ 60K 程度と考えられるので、YbCu<sub>4</sub>Ag と YbCu<sub>4</sub>Au の中間的な状態にあると予想される。すなわち、YbCu<sub>5</sub> は近藤効果と結晶場分裂が競合している可能性がある。これは磁化率のデータからも 3.1.2 節で議論した。

YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> ( $0 \leq x \leq 1$ ) における結晶場の効果を議論するために、これらの比熱の 4f 電子の寄与  $\Delta C_{4f}$  を見積もった。その結果を図 3.45 に示す。 $\Delta C_{4f}$  は同じ Ag 組成の Lu 化合物の比熱を差し引くことによって見積もられた。図の実線、破線、点線は図 3.8 に示された Coqblin-Shrieffer モデルの厳密解 [75] である。Coqblin-Shrieffer モデルの解 [75] ではパラメーターは特性温度  $T_0$  と縮退度  $\nu$  (あるいは全角運動量量子数  $J$ ) の 2 つだけである。 $T_0$  は  $\Delta C_{4f}$  が極大をとる温度から見積もられ、 $\nu$  は極大での  $\Delta C_{4f}$  の値  $\Delta C_{\max}$  によって一義的に決まる。計算結果 [75] では  $J = 7/2, 5/2, 3/2$  の各場合について  $\Delta C_{\max}$  はそれぞれ約 8.4, 6.2, 4.0 J/molK と求められている。

図 3.45 から、YbCu<sub>4</sub>Ag の  $\Delta C_{4f}$  は  $J = 7/2$  の Coqblin-Shrieffer モデルの計算結果 [75] とよく一致を示していることがわかる。これは以前の報告と一致しており、YbCu<sub>4</sub>Ag では結晶場の効果が重要でないことを示している。しかし Ag 組成  $x$  が 1 から減少してゆくと比熱の極大の温度  $T_{\max}$  が低温側にシフトしてゆくと同時に  $\Delta C_{\max}$  も小さい値へと変わっていくことがわかる。 $x = 0$  の YbCu<sub>5</sub> では  $J = 5/2$  の場合の計算結果でも合わず、最低温では  $J = 3/2$ 、すなわち 4 重縮退まで縮退度が低下している可能性が高いと考えられる。

しかしながら、結晶場によるショットキー型の比熱のピークが観測されておらず、詳細は不明である。今後より高温までの精密な比熱測定や、中性子散乱実験を行うことが必要である。



### 3.3 YbCu<sub>4</sub>M ( M=Ag, Au, In ) の物性と立方晶 YbCu<sub>5</sub> の重い電子状態の関連

この節ではこれまでの結果をもとに、立方晶 YbCu<sub>5</sub> の電子状態と、YbCu<sub>4</sub>M ( M = Ag, Au, In ) の物性がどのように関連づけられるかについて簡単に考察する。

YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> は全組成で高濃度近藤効果を示し、低温では全てフェルミ液体的挙動を示すことがわかった。しかも物理量の変化は格子体積の変化による圧力効果のみで議論できることがわかった。このことは立方晶 YbCu<sub>5</sub> と YbCu<sub>4</sub>Ag が非常に似た電子状態にあり、そのため両者を固溶させて乱れが加わっても、あたかも完全に周期的な近藤格子のように振る舞っていることを示している。

一方、YbCu<sub>4</sub>Au も立方晶 YbCu<sub>5</sub> よりも大きい格子体積をもつことがわかっている。YbCu<sub>4</sub>Au の格子定数は約 7.05 Å と報告されており [73]、これは YbCu<sub>4.3</sub>Ag<sub>0.7</sub> の格子定数とほぼ同じである。しかし YbCu<sub>4.3</sub>Ag<sub>0.7</sub> がフェルミ液体的振る舞いを示すのに対し、YbCu<sub>4</sub>Au は低温まで Curie-Weiss 的な磁化率を示し 0.6K で磁気秩序をとり [73]、立方晶 YbCu<sub>5</sub> よりもはるかに低い近藤温度を持つことがわかる。これは立方晶 YbCu<sub>5</sub> に対する負の圧力効果では全く説明できない。磁気秩序の原因として注目されるのは YbCu<sub>4</sub>Ag および YbCu<sub>4</sub>Au に対する非弾性中性子散乱の実験結果である [77]。YbCu<sub>4</sub>Ag では低温で近藤効果による幅の広い準弾性散乱が観測され結晶場分裂などの非弾性散乱が観測されなかったのに対し、YbCu<sub>4</sub>Au では明確な結晶場励起が観測された。結晶場分裂は f 軌道の縮退を解き、その結果近藤温度を低下させることが知られている。したがって YbCu<sub>4</sub>Au は結晶場分裂の効果が大きく近藤温度が非常に低下し ( $T_K \sim 1\text{K}$  以下)、その結果局在磁気モーメント間の相互作用 ( $T_{RKKY}$ ) が打ち勝って、磁気秩序を生じている可能性が高いと考えられる。そこで Ag 系と Au 系の結晶場分裂の違いを議論するために、同構造の局在系：ErCu<sub>4</sub>Ag と ErCu<sub>4</sub>Au の磁気比熱などを測定すれば、有益な情報が得られると考えられる。この研究は今後の課題である。

また最近、立方晶 YbCu<sub>5</sub> にわずかに Au を置換させただけで磁化率は極大を示さず低温まで Curie-Weiss 的になり、フェルミ液体状態が不安定になることが見いだされた [131]。この磁化率のデータを図 3.46 に示す。この結果は Au 置換の効果が結晶場分裂を増大させるだけでなく、Au の 5d 軌道などの混成によって母体である YbCu<sub>5</sub> の電子状態に大きく影響を及ぼしている可能性があることを示唆する。Indinger らは固溶系 YbCu<sub>4</sub>Au<sub>x</sub>Ag<sub>1-x</sub> の物性測定から同様の結論を得ている [132]。

YbCu<sub>4</sub>In の価数転移に関しては 1.2.2 で述べたように多くの研究がなされている。特に、転移温度より低温は金属的であるが、高温はキャリアの少ない半金属的であるこ

とが実験 [66] およびバンド計算 [133] によって示され、また非磁性の  $\text{LuCu}_4\text{In}$ 、 $\text{YCu}_4\text{In}$  も半金属であることが報告されている [69,70]。これは全温度範囲で金属的伝導を示す立方晶  $\text{YbCu}_5$  と明らかに異なった振る舞いである。

また  $\text{YbCu}_4\text{In}$  の価数転移は、Yb サイトと In サイトの disorder に対して非常に敏感に影響されることが報告されている [134]。固溶系  $\text{YbCu}_{5-x}\text{In}_x$  でも  $x$  を 1 からわずかに減少させただけで価数転移が急速にブロードになり、 $x = 0.7$  付近で転移が消失することが報告されている [102]。したがって  $\text{YbCu}_4\text{In}$  は立方晶  $\text{YbCu}_5$  とは基本的に異なった電子状態をもつと考えられる。この原因として、In の 5p 軌道との化学結合の効果や、In から供給される伝導電子数 (3 個?) と Cu からの伝導電子数 (1 個?) の違いなどが挙げられる。特に価数転移に関しては In-5p 軌道と Yb-4f 軌道の混成が重要な役割を担っている可能性があると思われる。今後このような視点で、In サイトと Cu サイトの NMR-ナイトシフトの詳細な測定を行い、転移の前後で各サイトの微視的電子状態の変化を調べることや、強磁場で局在モーメントを復活させその前後でのド・ハース・ファン・アルフェン振動数の変化を調べるなどの実験により、価数転移の機構に関し有益な情報が得られると期待できる。

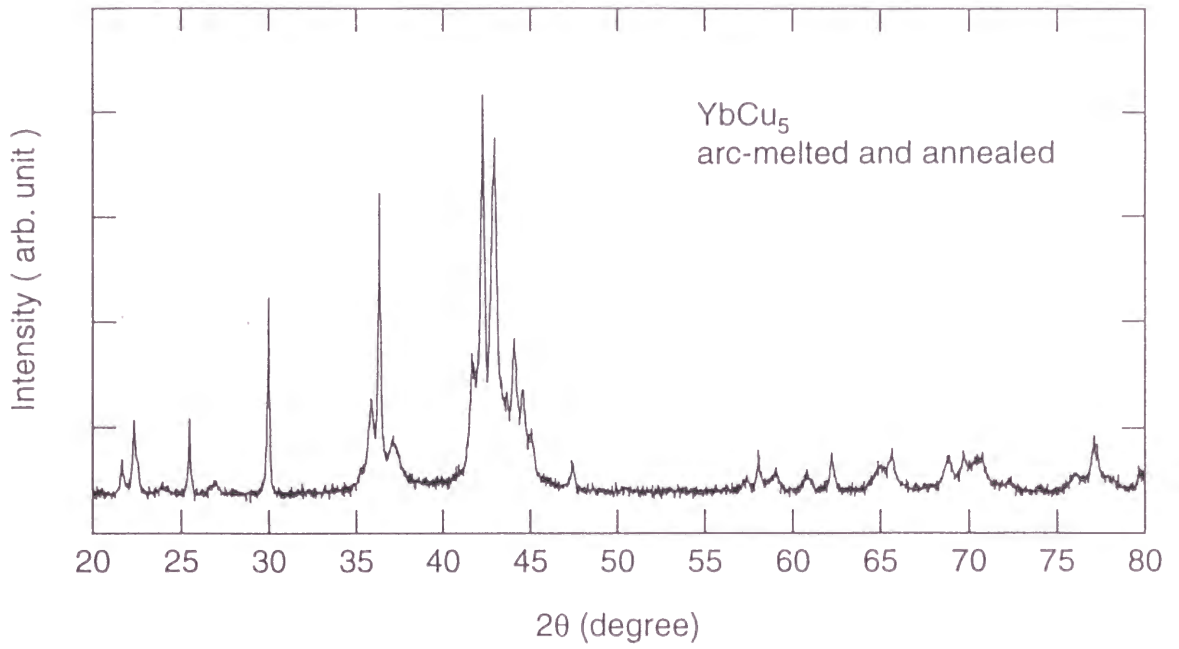


図 3.1: 常圧で合成した YbCu<sub>5</sub> の粉末 X 線回折パターン

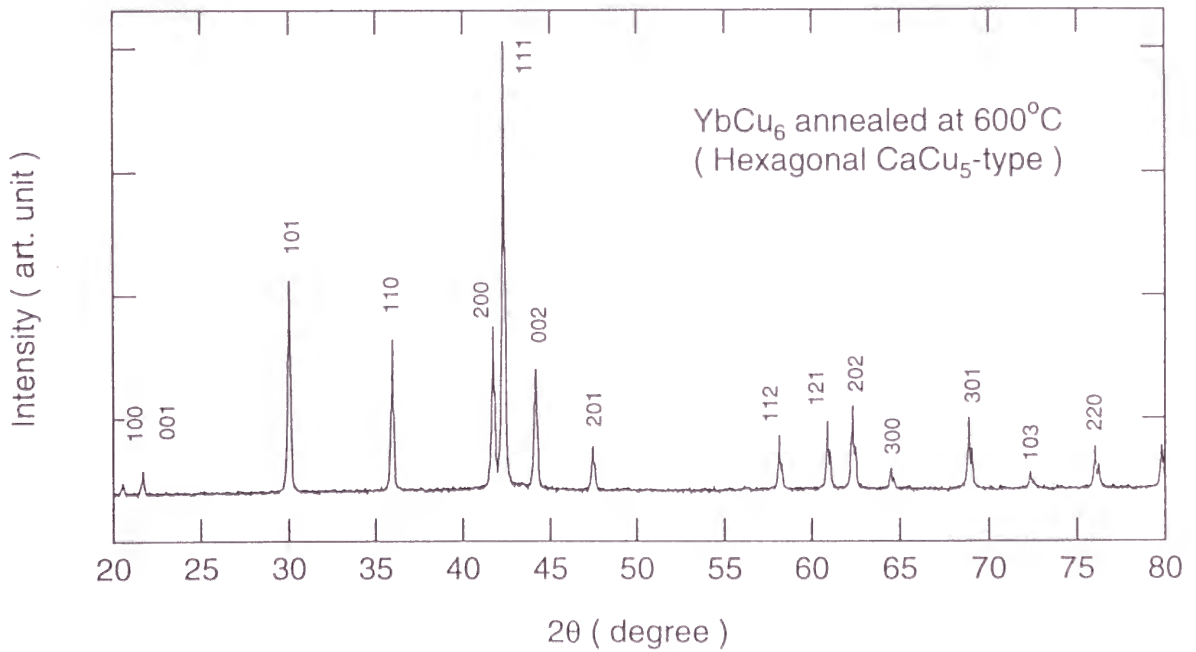


図 3.2: 常圧で合成した YbCu<sub>6</sub> の粉末 X 線回折パターン

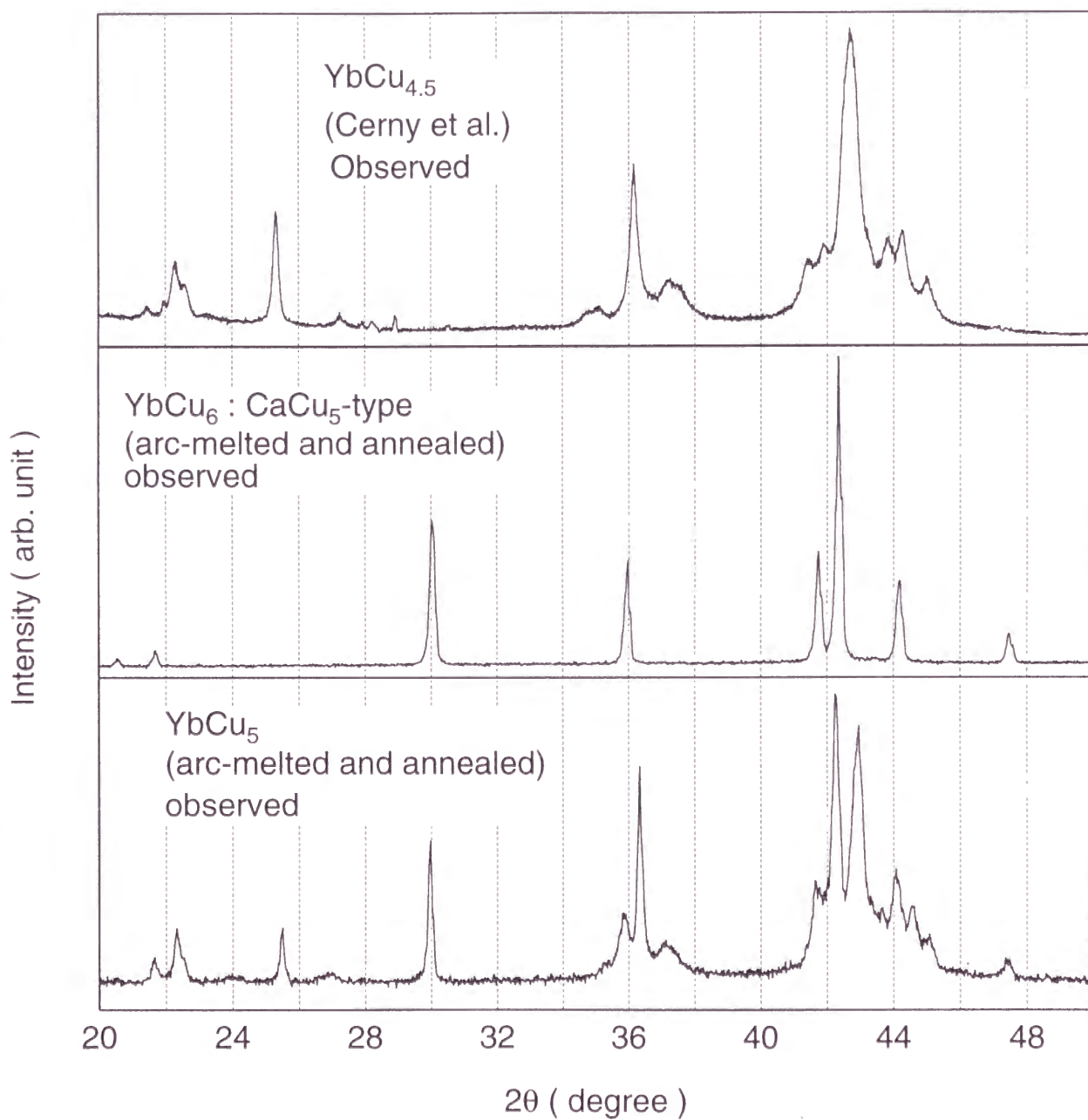


図 3.3: 常圧で合成された  $\text{YbCu}_{4.5}$  [106]、 $\text{YbCu}_6$ 、 $\text{YbCu}_5$  の粉末 X 線パターン

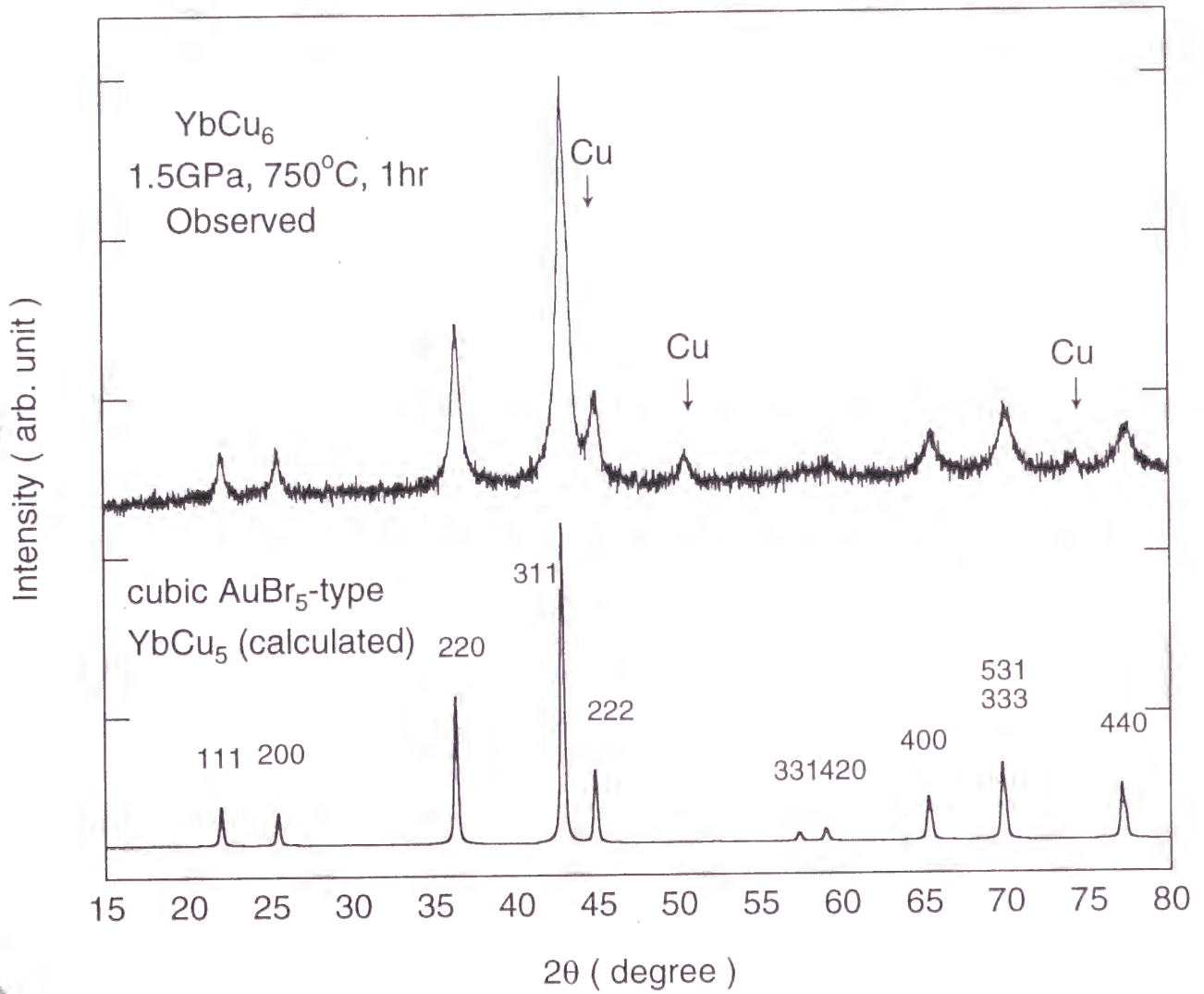


図 3.4: YbCu<sub>6</sub> を原料として高圧合成した立方晶 YbCu<sub>5</sub> の粉末 X 線回折パターン



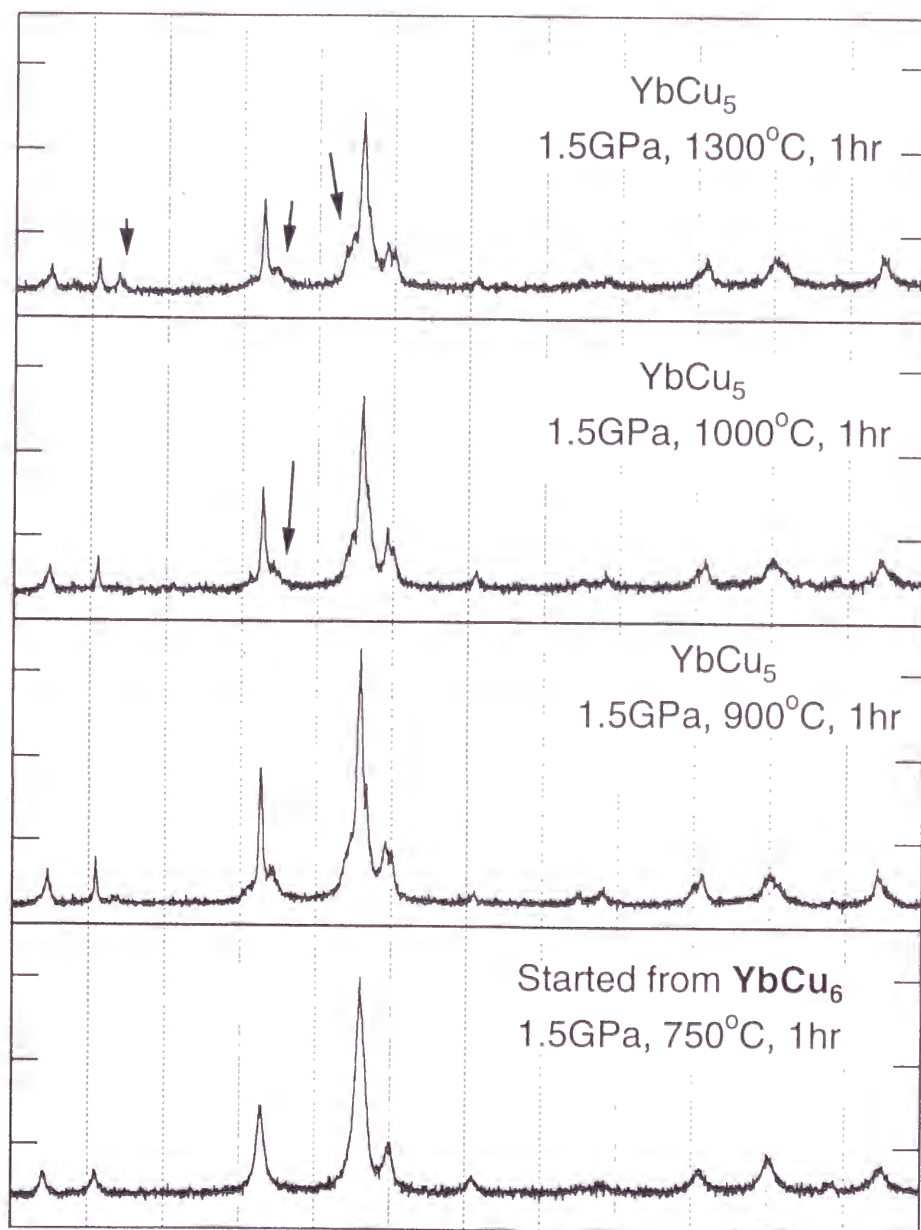


図 3.5: 異なる条件で高圧合成した YbCu<sub>5</sub> の粉末 X 線回折パターン

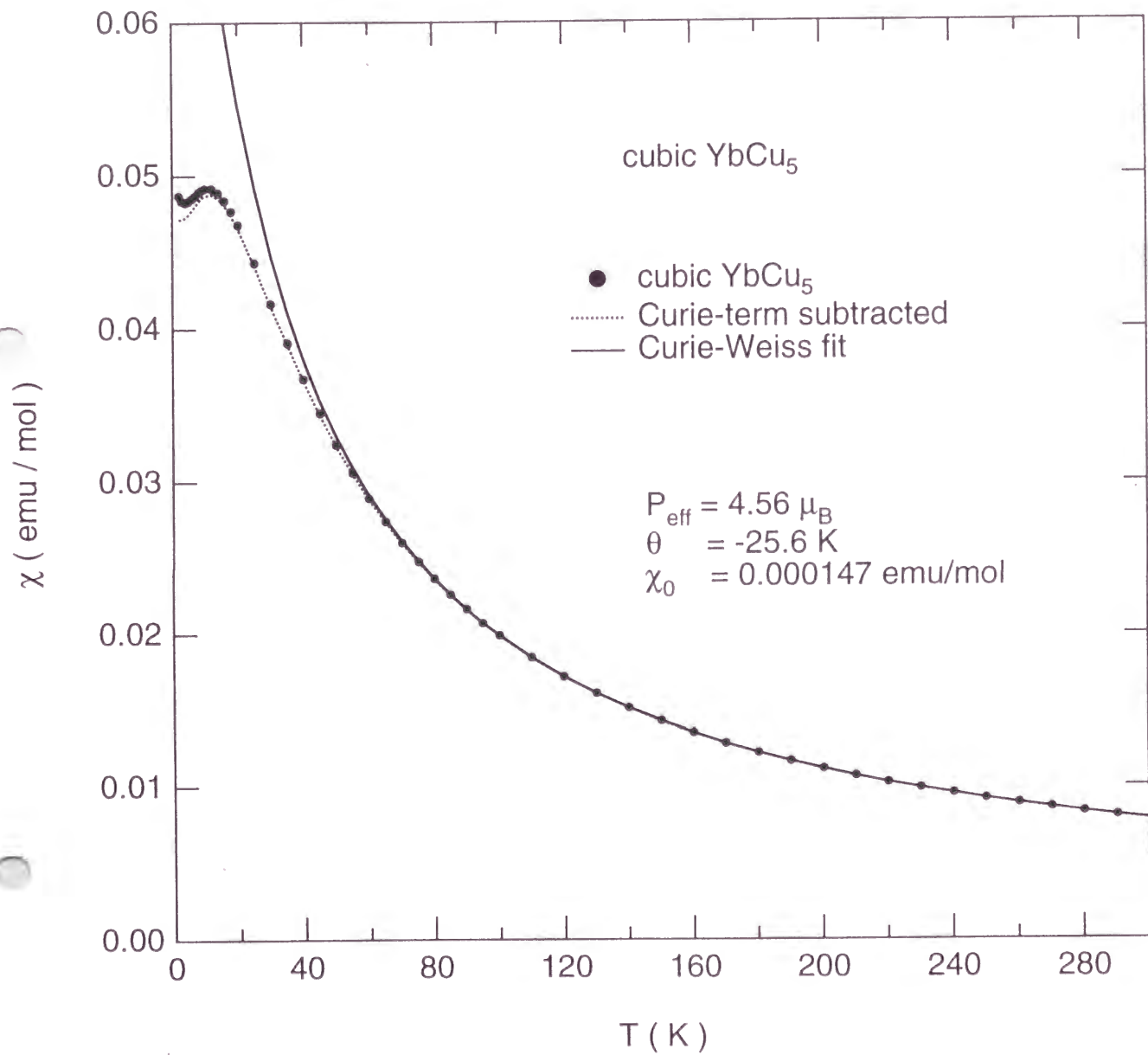


図 3.6: YbCu<sub>5</sub> の磁化率。実線は 100K 以上の温度範囲を Curie-Weiss 則でフィットした結果。点線は 5K 以下の増加を Curie 項で評価して差し引いたもの。

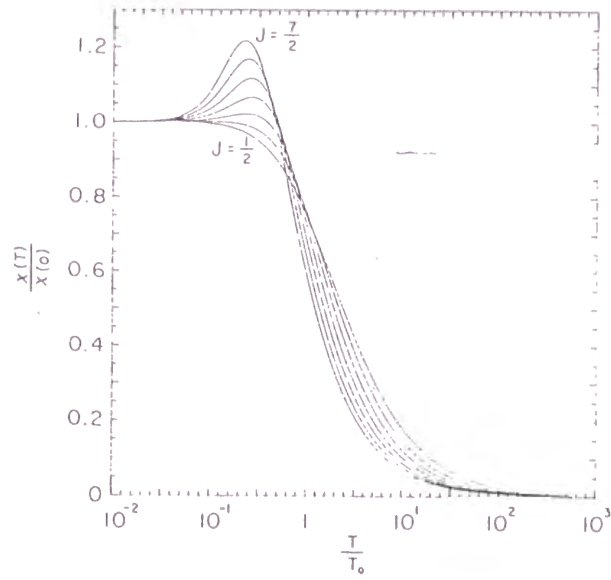


図 3.7: Coqblin-Schrieffer モデルの厳密解によって計算された f 電子系の磁化率 [75]。  
 $j$  は全角運動量子数。

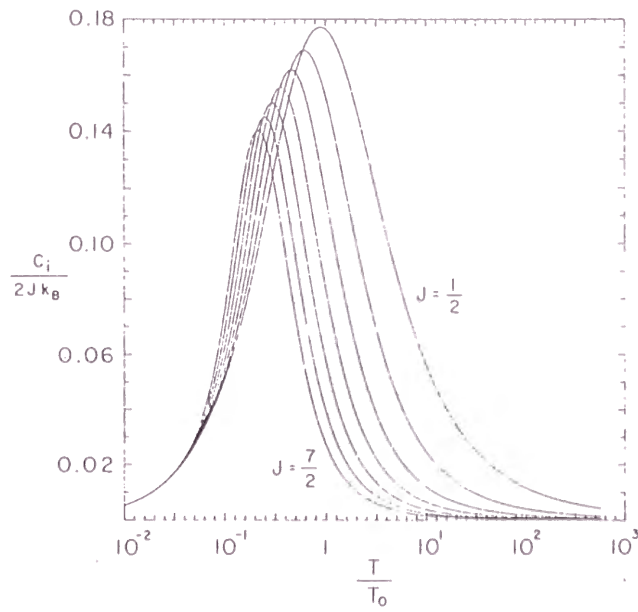


図 3.8: 図 3.7 と同じ方法で計算された f 電子系の比熱 [75]

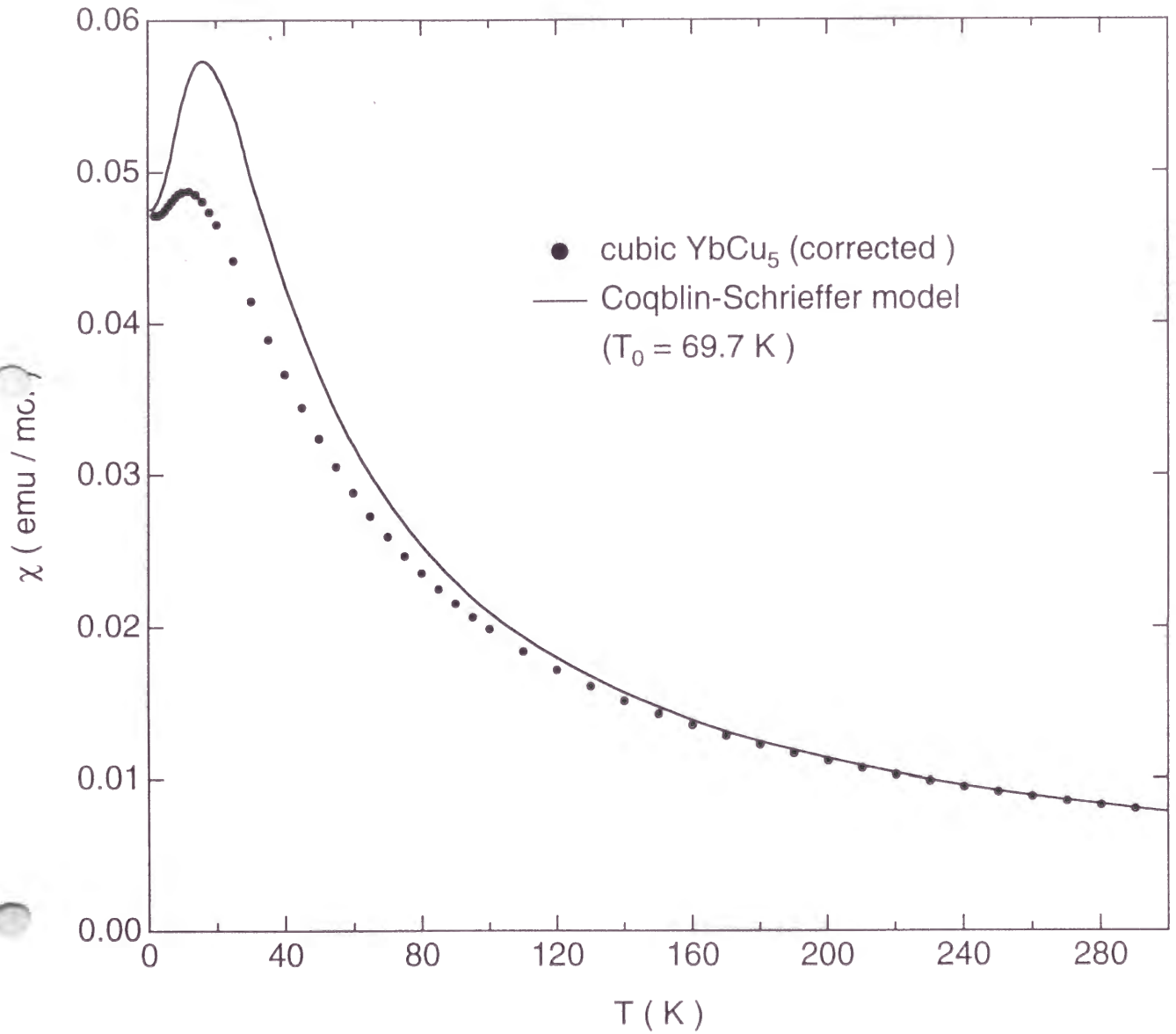


図 3.9: YbCu<sub>5</sub> の補正された磁化率  $\chi_{int}(T)$  と Coqblin-Schrieffer モデルの解 [75] によるフィット

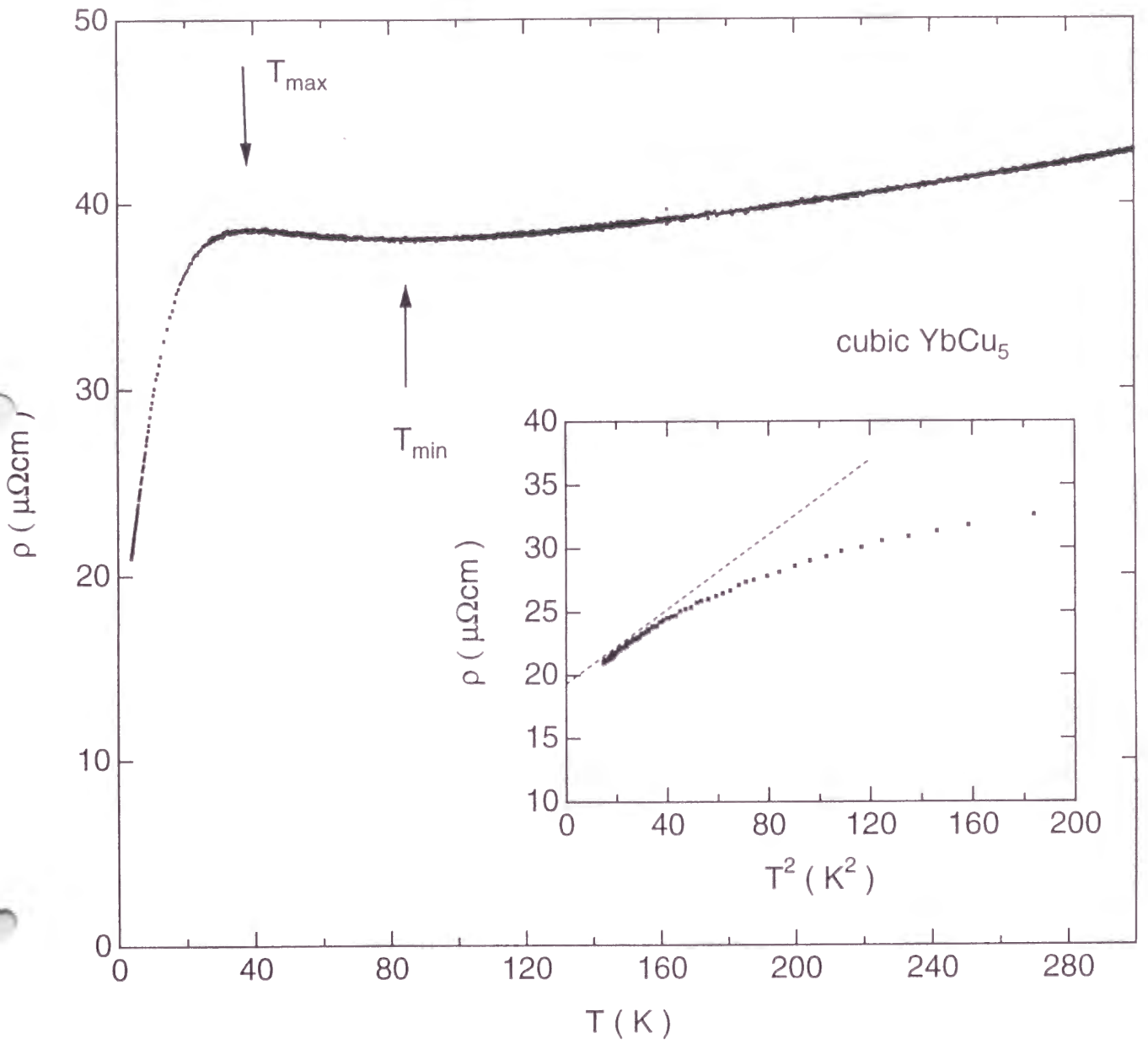


図 3.10:  $\text{YbCu}_5$  の電気抵抗。抵抗が極大をとる温度  $T_{\text{max}} = 38\text{K}$  および極小をとる温度  $T_{\text{min}} = 85\text{K}$  を矢印で示した。内挿図の破線は  $T^2$  依存性を示す。



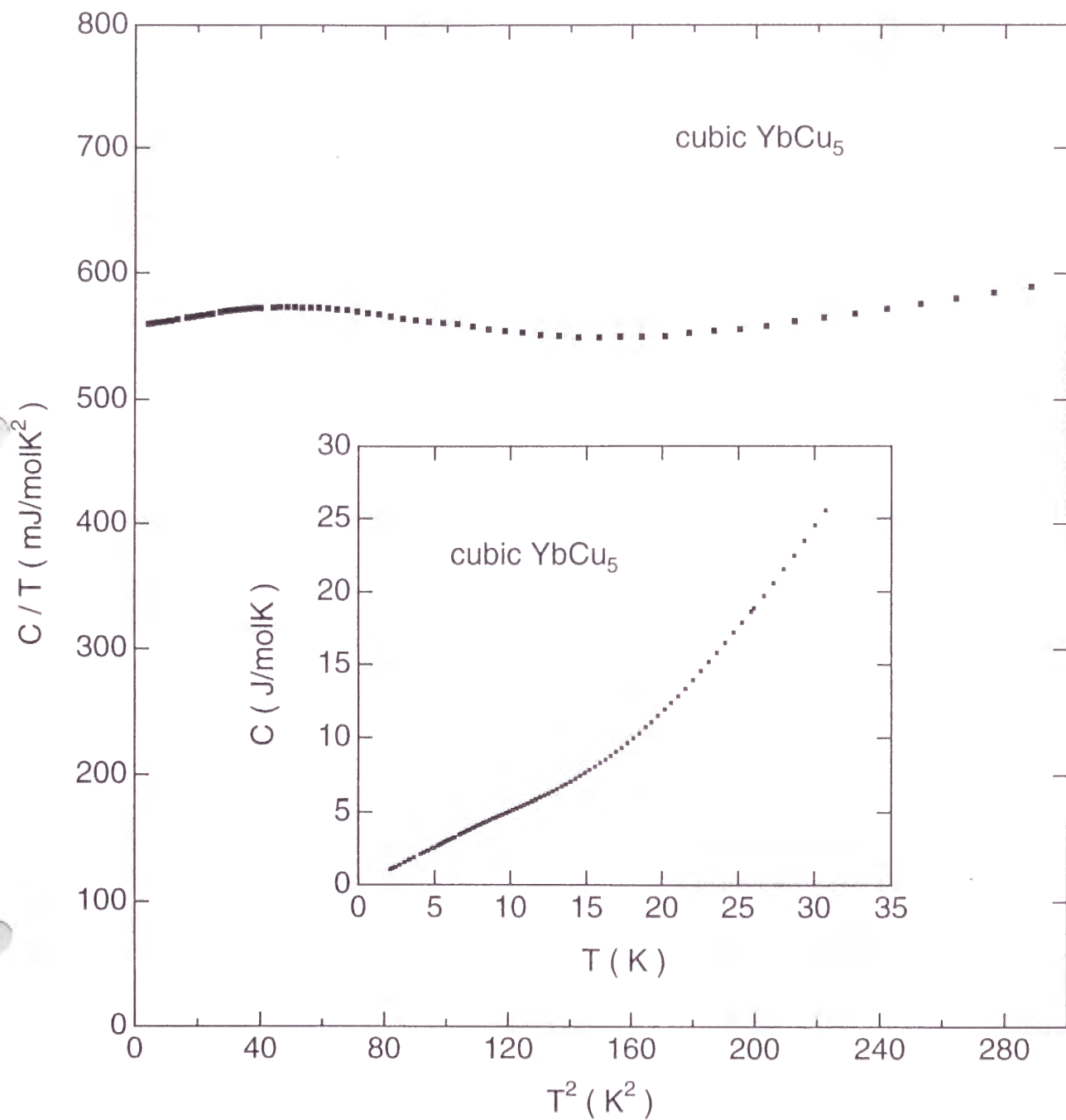


図 3.11: YbCu<sub>5</sub> の比熱  $C$  と  $C/T$  の  $T^2$  依存性

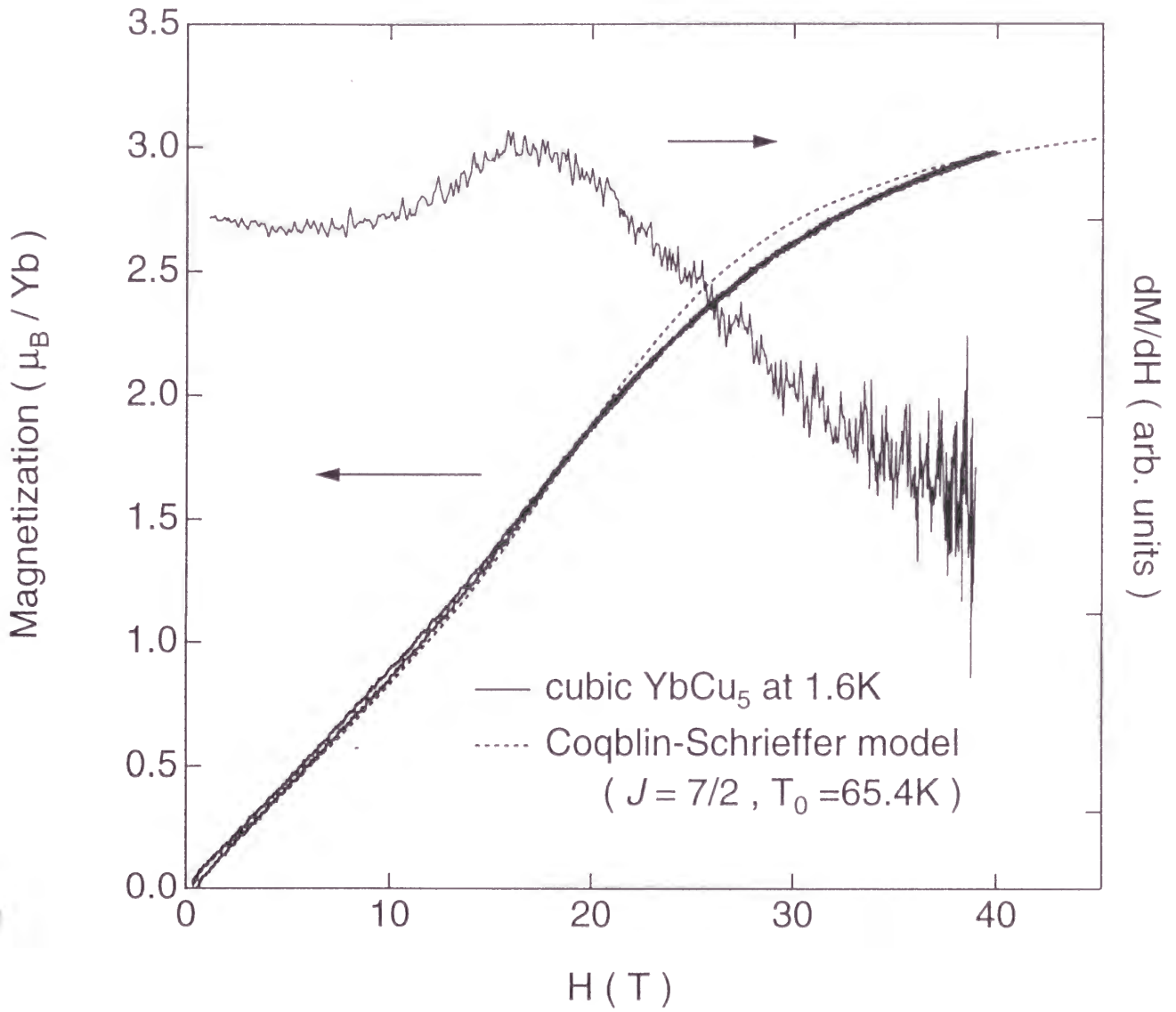


図 3.12: 1.6K における立方晶  $\text{YbCu}_5$  の強磁場磁化  $M$  と磁化の微分  $dM/dH$ 。点線は Coqblin-Schrieffer モデルによるフィット [113]。

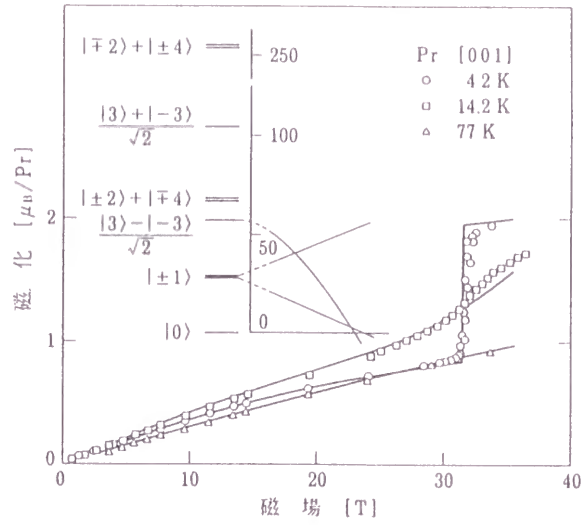


図 3.13: Pr 金属の結晶場準位 (内挿図) と強磁場磁化曲線 [105]

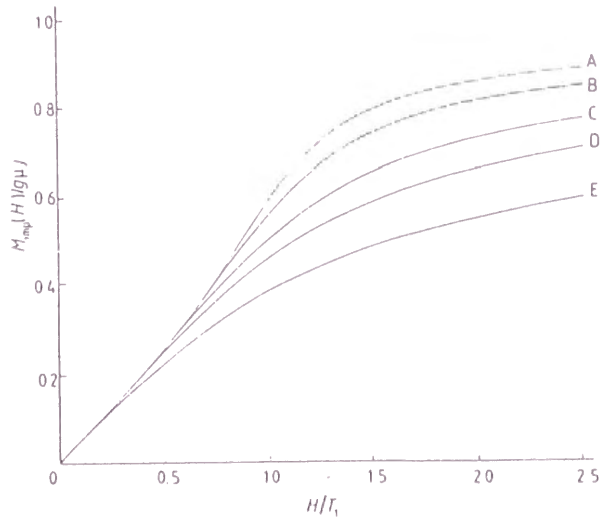


図 3.14: Coqblin-Schrieffer モデル (不純物モデル) に基づいて計算された磁化  $M_{imp}$  の磁場依存性 [113]。A, B, C, D, E は全角運動量子数  $J$  がそれぞれ  $7/2$ ,  $5/2$ ,  $3/2$ ,  $1$ ,  $1/2$  の場合。

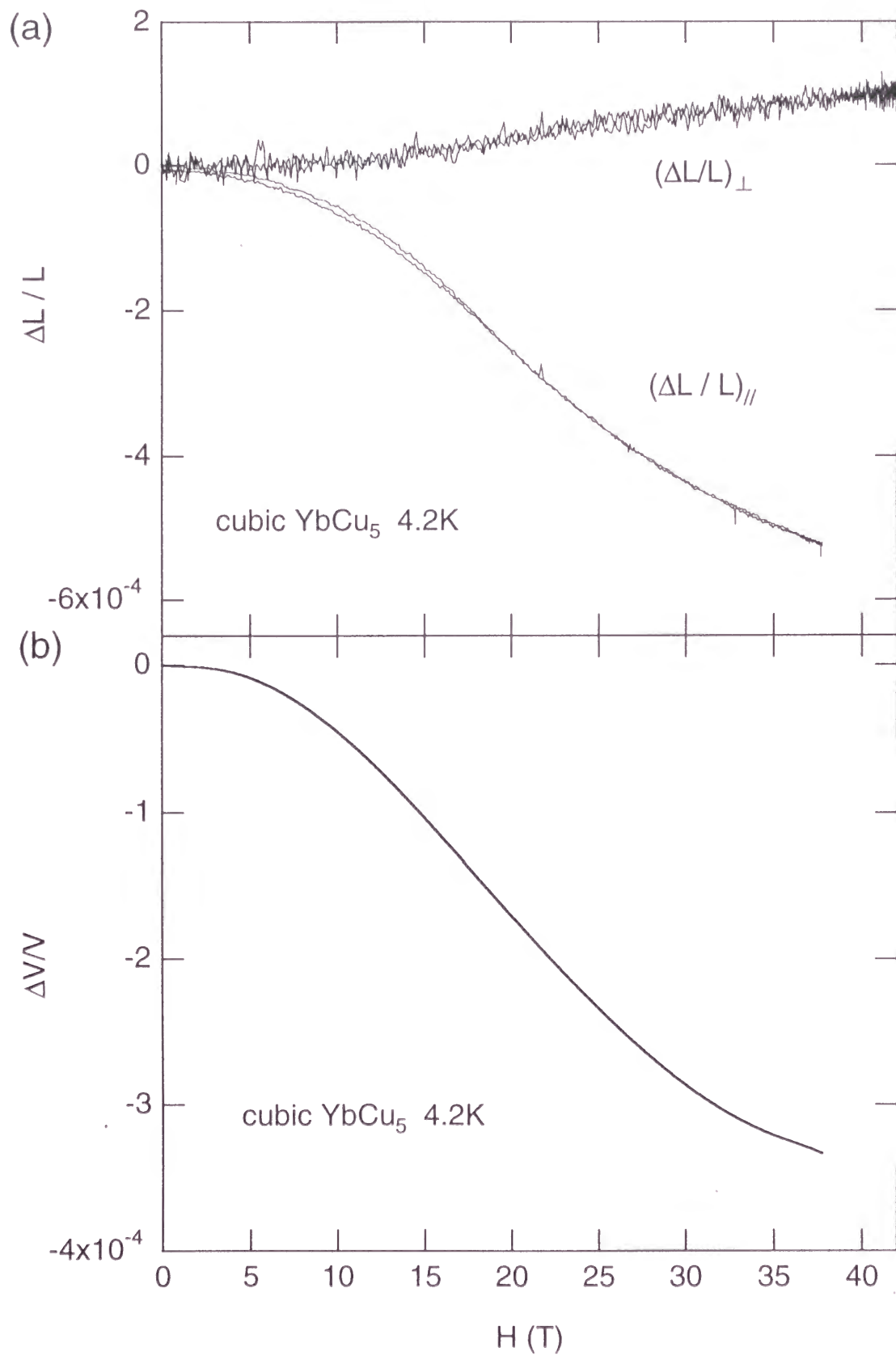


図 3.15: 立方晶 YbCu<sub>5</sub> の強磁場磁歪 (a) と体積磁歪 (b)

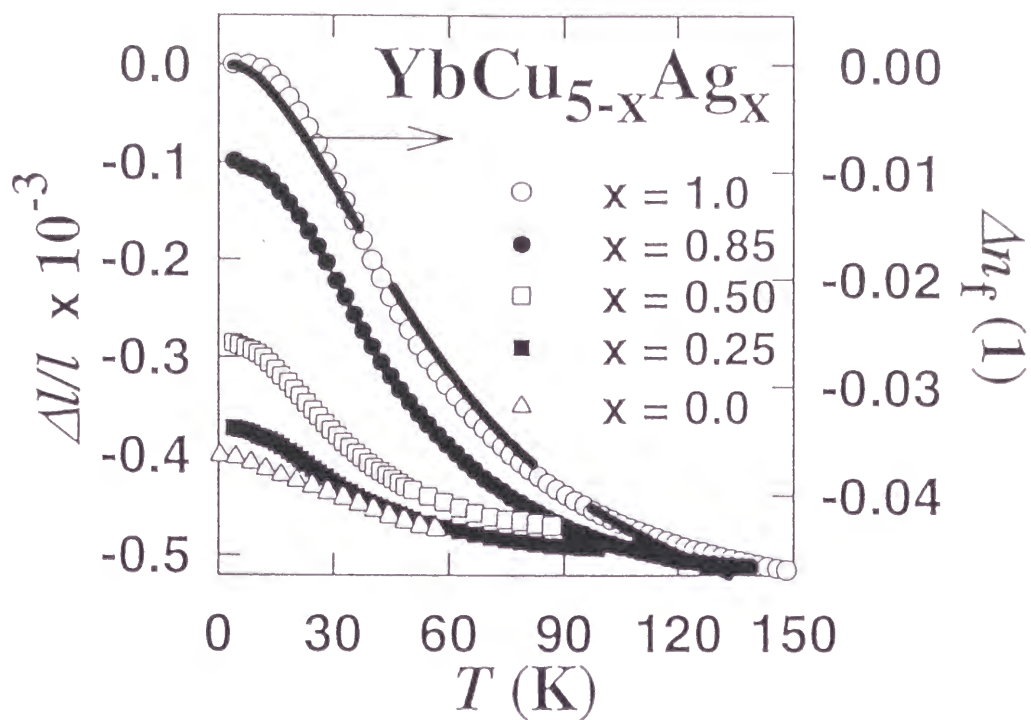


図 3.16:  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  の線熱膨張係数  $(\Delta l/l)_{mag}$  と 4f 電子数の変化量  $\Delta n_f$  [116]。



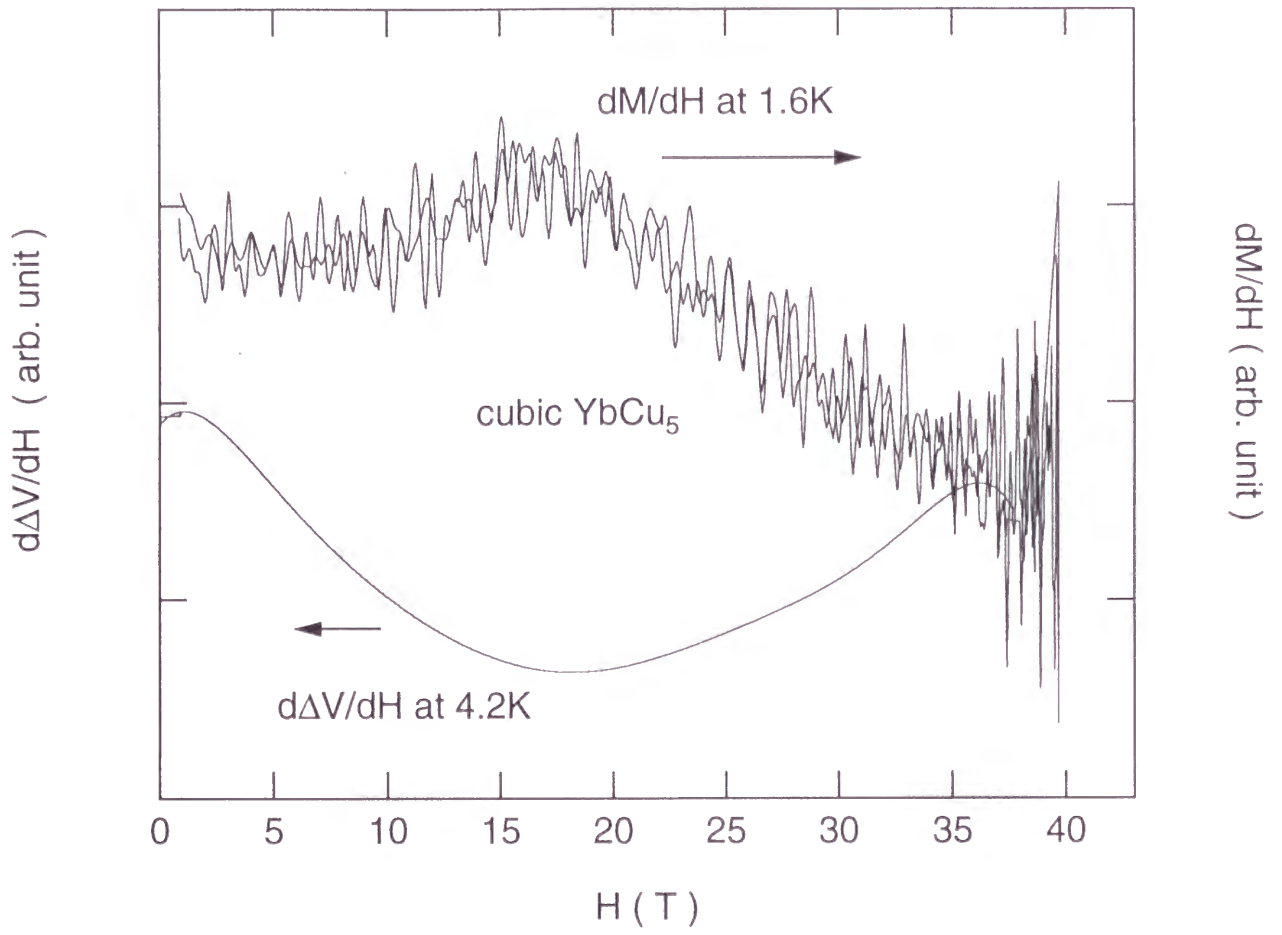


図 3.17: 立方晶 YbCu<sub>5</sub> の磁化の微分 ( $dM/dH$ ) と体積磁歪の磁場微分 ( $d\Delta V/dH$ )

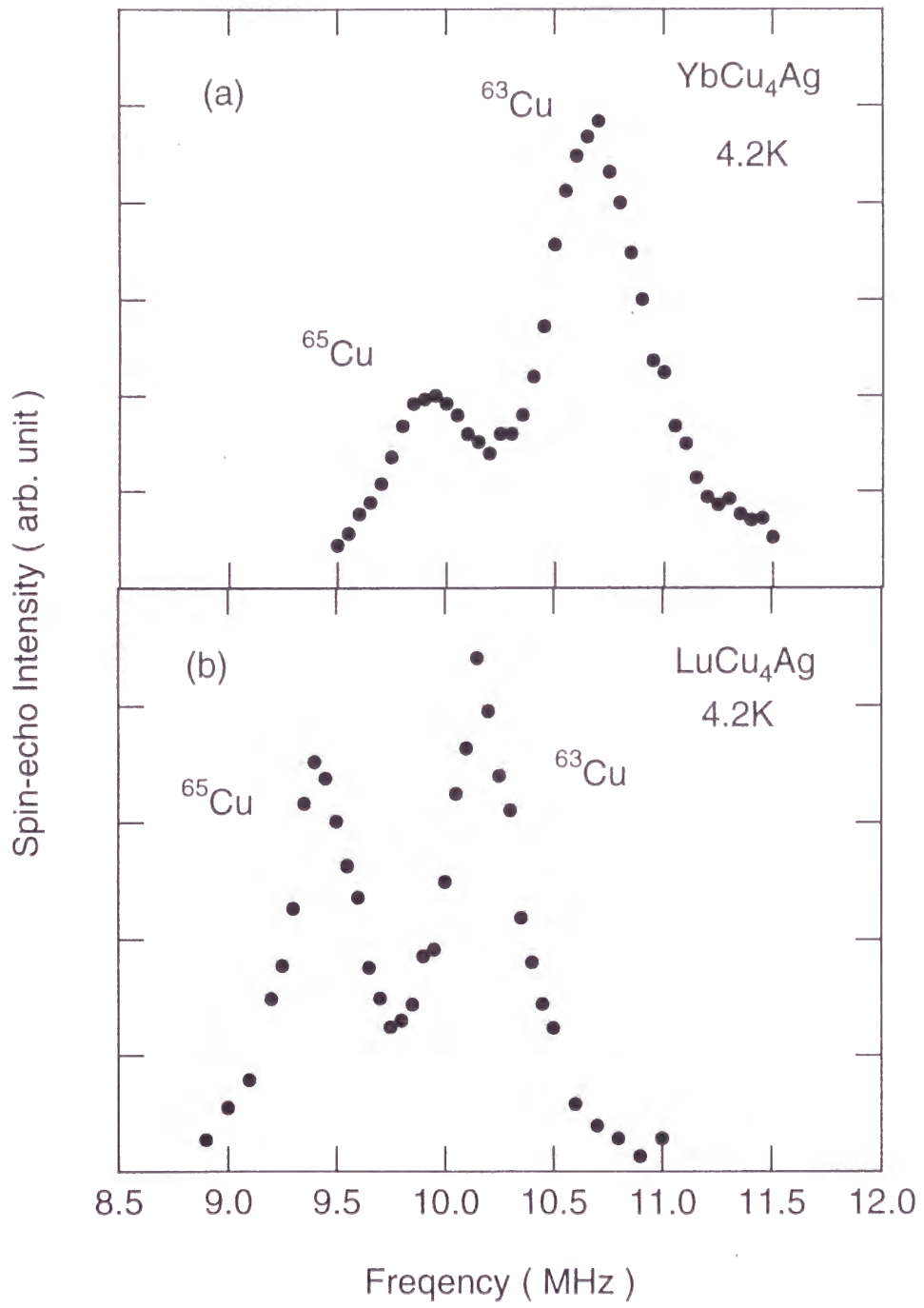


図 3.18:  $\text{LuCu}_4\text{Ag}$  および  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  の NQR スペクトル

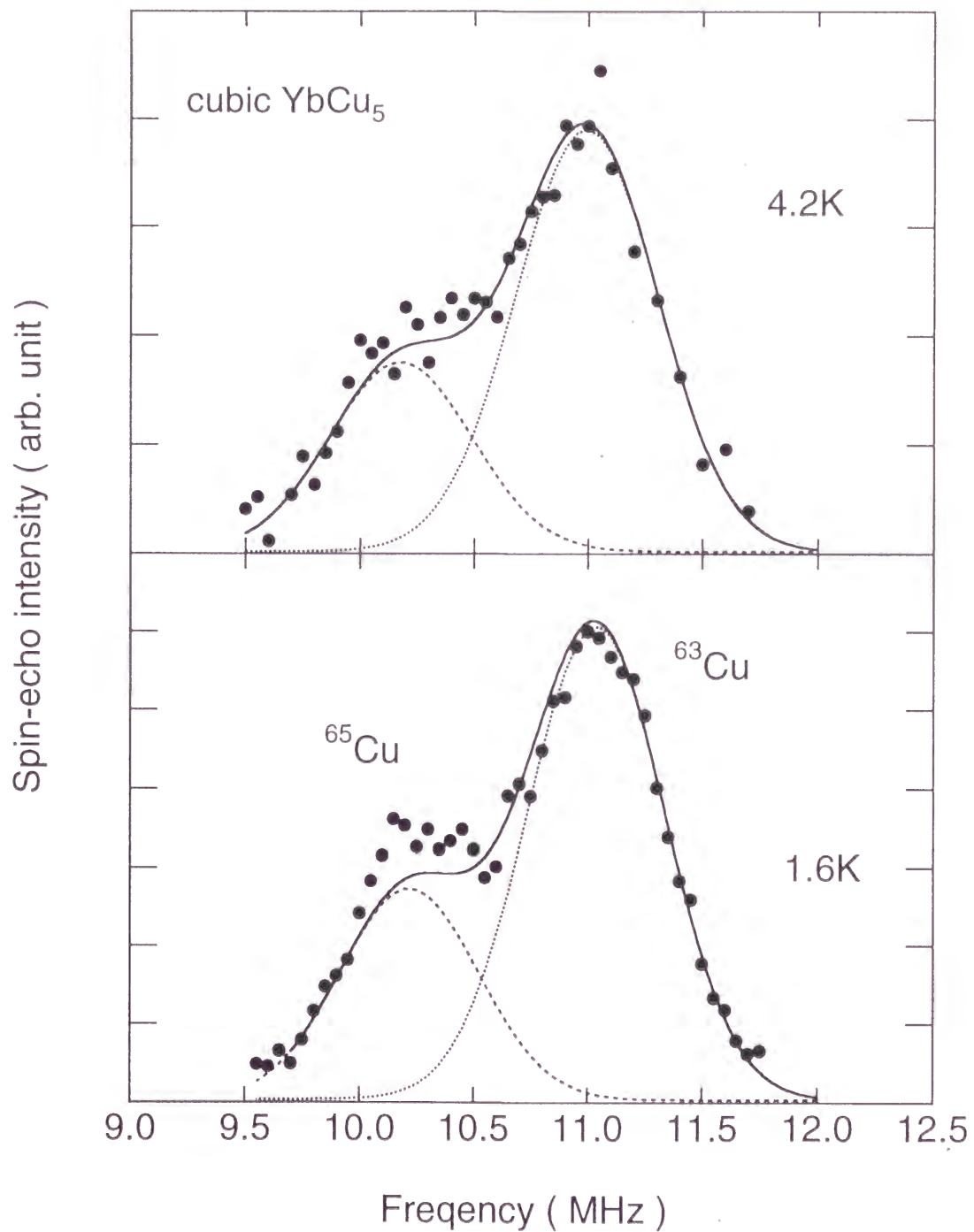


図 3.19: 立方晶  $\text{YbCu}_5$  の NQR スペクトル。点線および破線は gaussian 関数によるフィット。実線は 2つの gaussian 関数を足し合わせたもの。

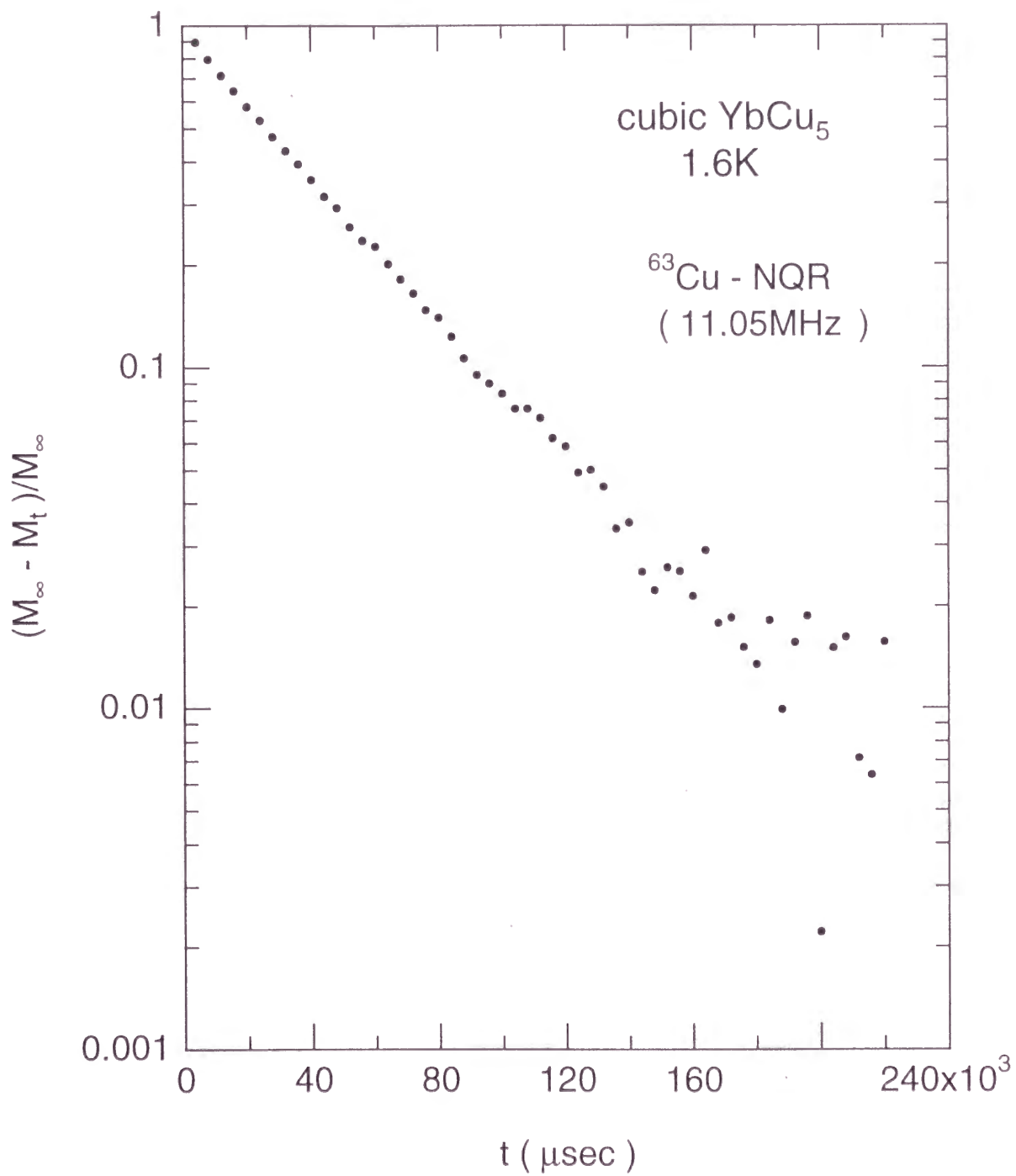


図 3.20: 立方晶 YbCu<sub>5</sub> の核磁化  $M(t)$  の回復過程

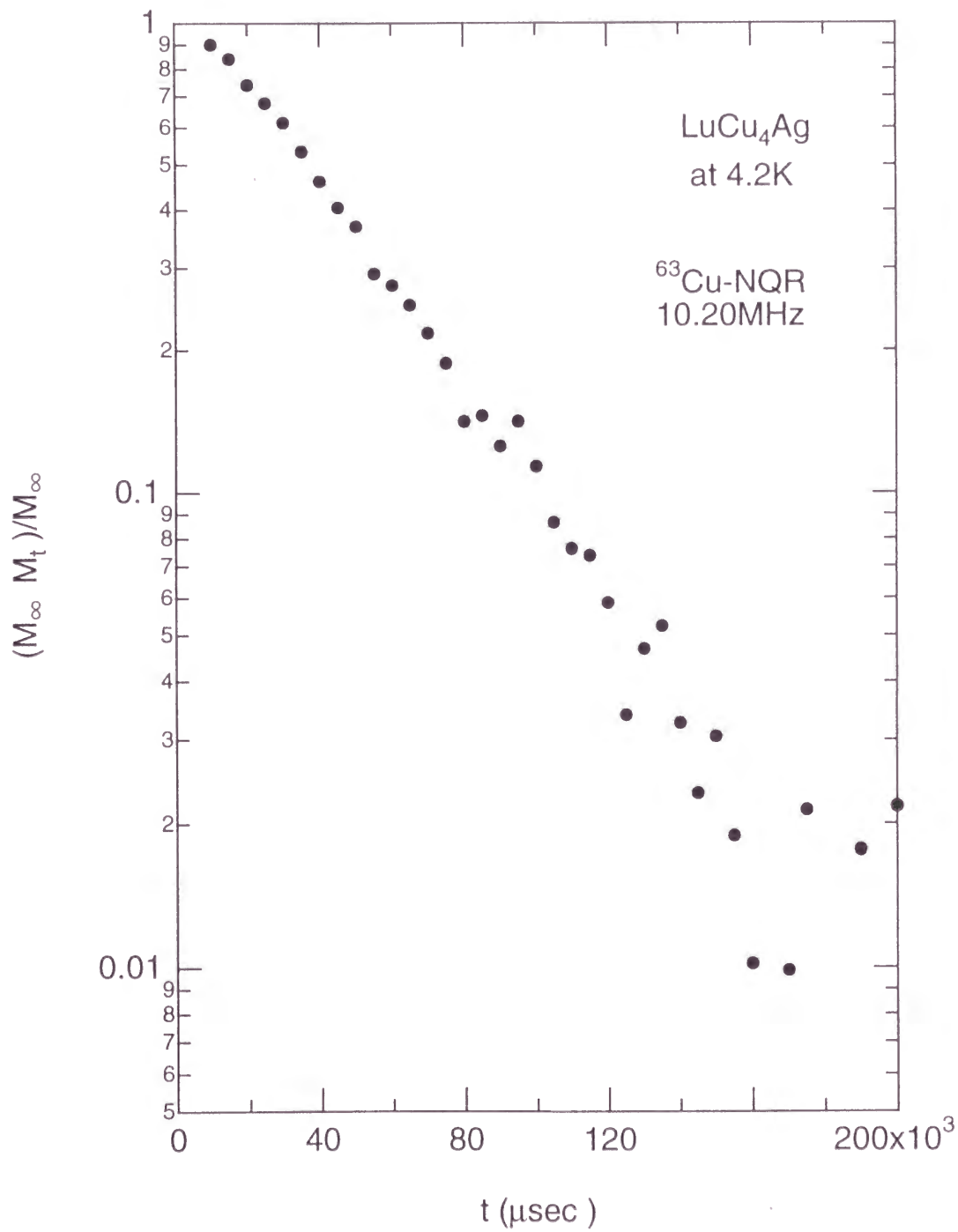


図 3.21: LuCu<sub>4</sub>Ag の核磁化  $M(t)$  の回復過程



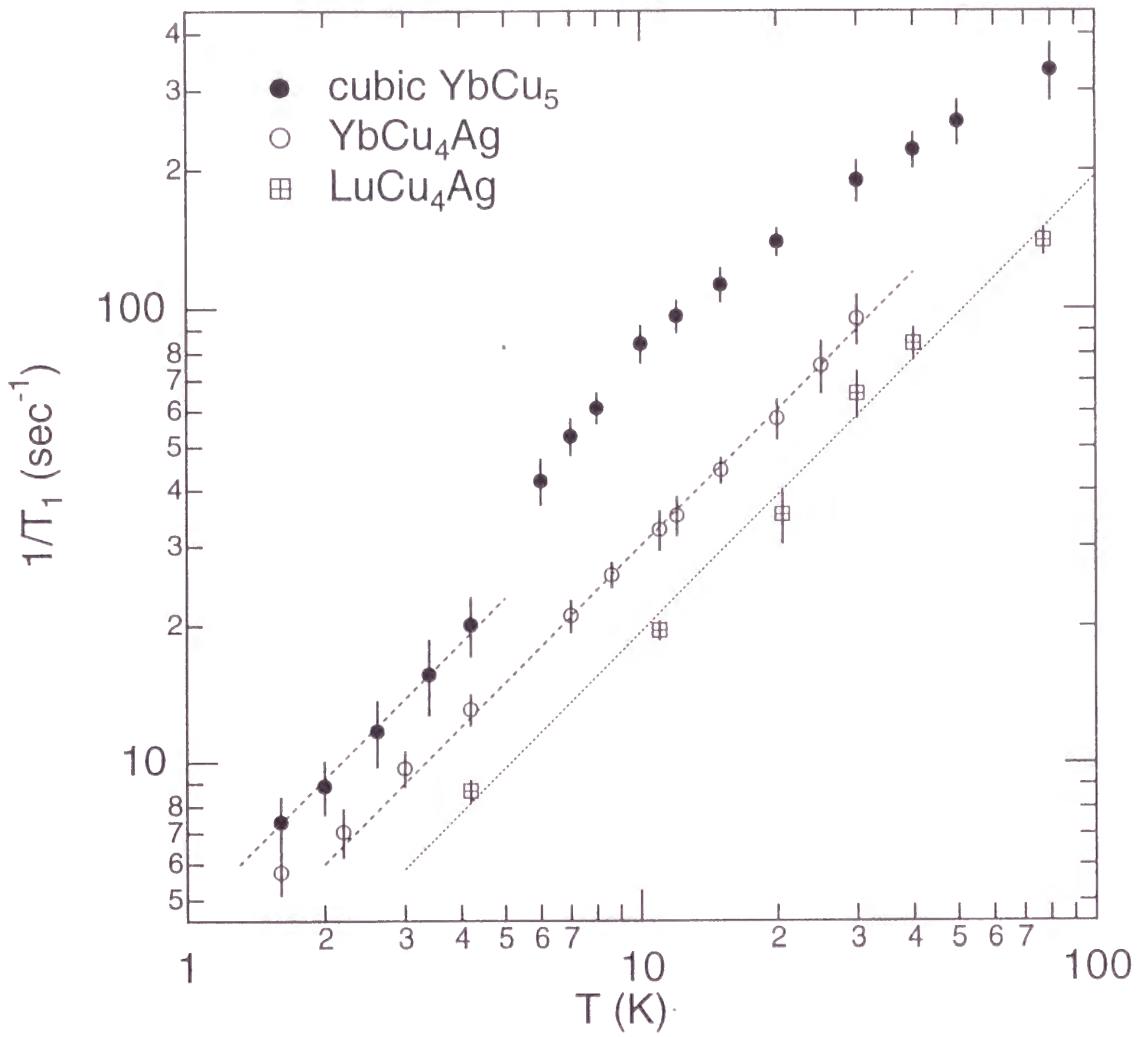


図 3.22: 立方晶 YbCu<sub>5</sub> および、YbCu<sub>4</sub>Ag、LuCu<sub>4</sub>Ag の  $1/T_1$  の温度変化。点線および破線は  $1/T_1 T = \text{const.}$  を表す。

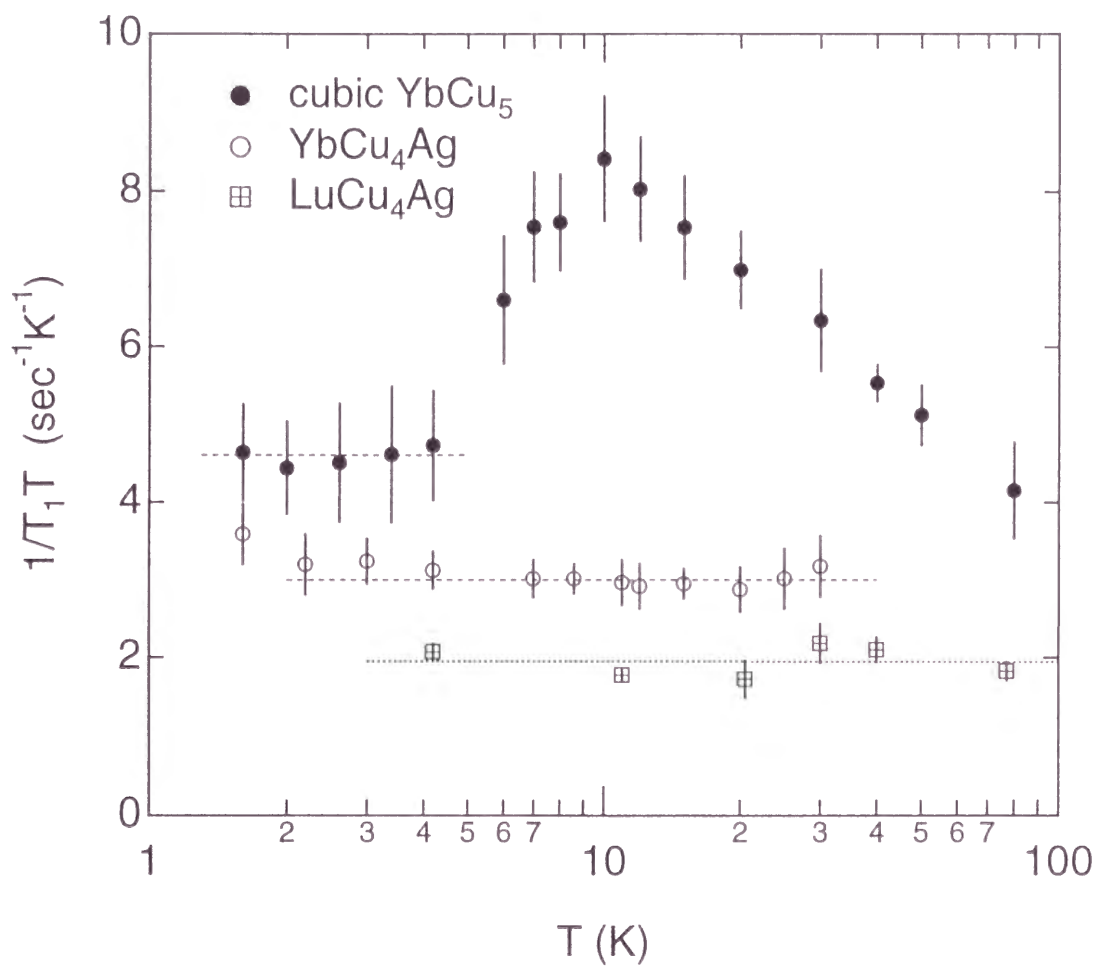


図 3.23: 立方晶  $\text{YbCu}_5$  および  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$ 、 $\text{LuCu}_4\text{Ag}$  の  $1/T_1T$  の温度変化。点線および破線は  $1/T_1T = \text{const.}$  を表す。

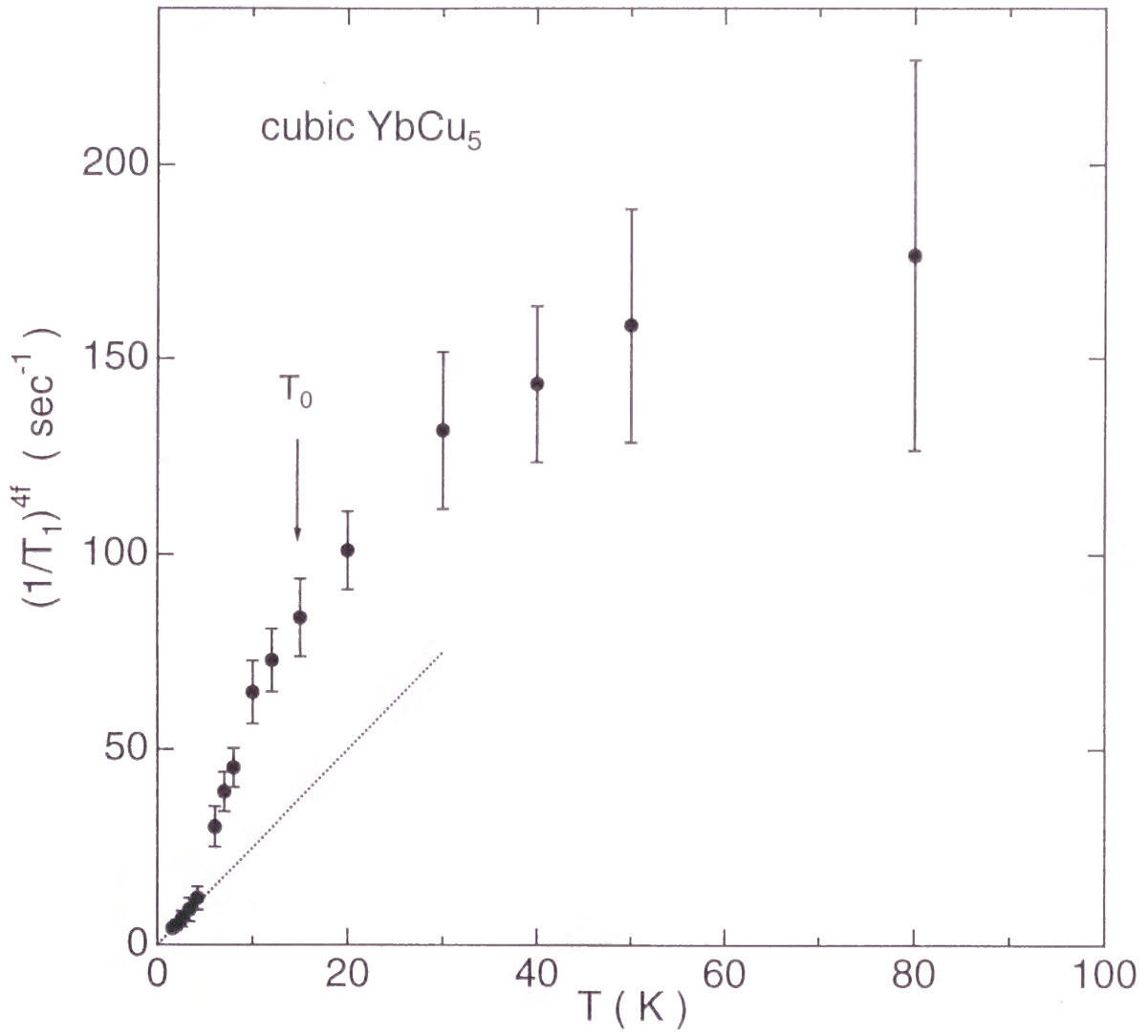


図 3.24: 立方晶 YbCu<sub>5</sub> の  $(1/T_1)_{4f}$  の温度変化。点線は  $(1/T_1T)_{4f} = \text{const.}$  を表す。

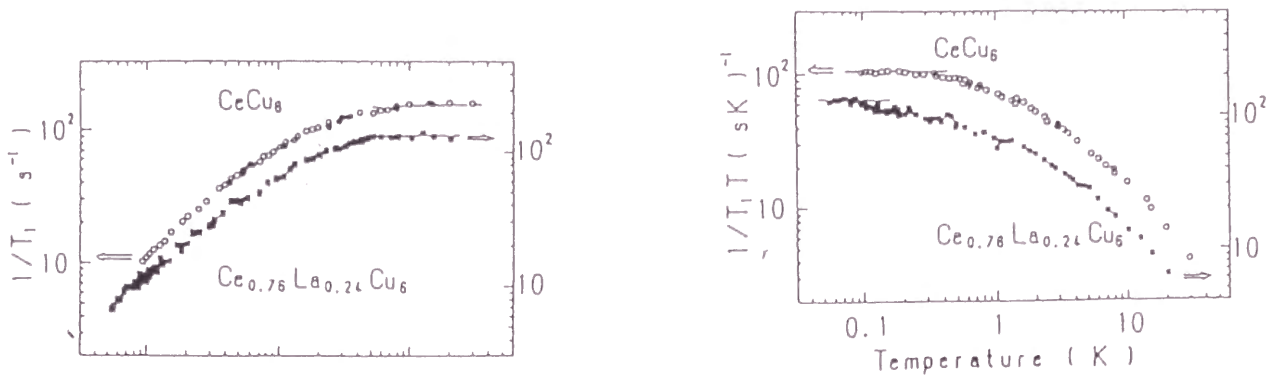


図 3.25:  $^{63}\text{Cu}$ -NQR による  $\text{CeCu}_6$  の  $1/T_1$  (左) および  $1/T_1T$  (右) の温度変化 [121]。実線はそれぞれ  $1/T_1 = \text{const.}$  および  $1/T_1T = \text{const.}$  を表す。

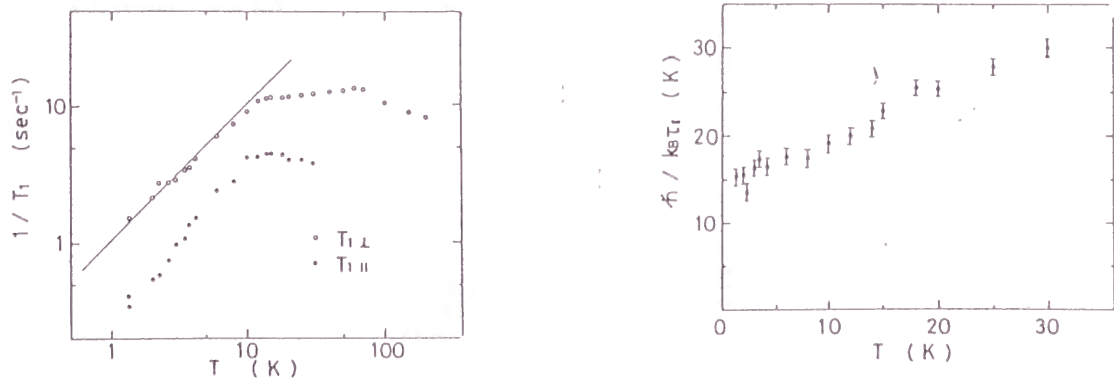


図 3.26:  $^{29}\text{Si}$ -NMR による  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  の  $1/T_1$  (左) および  $4f$  スピン相関率  $\hbar/k_B T$  (右) の温度変化 [120]。実線は  $1/T_1T = \text{const.}$  を表す。

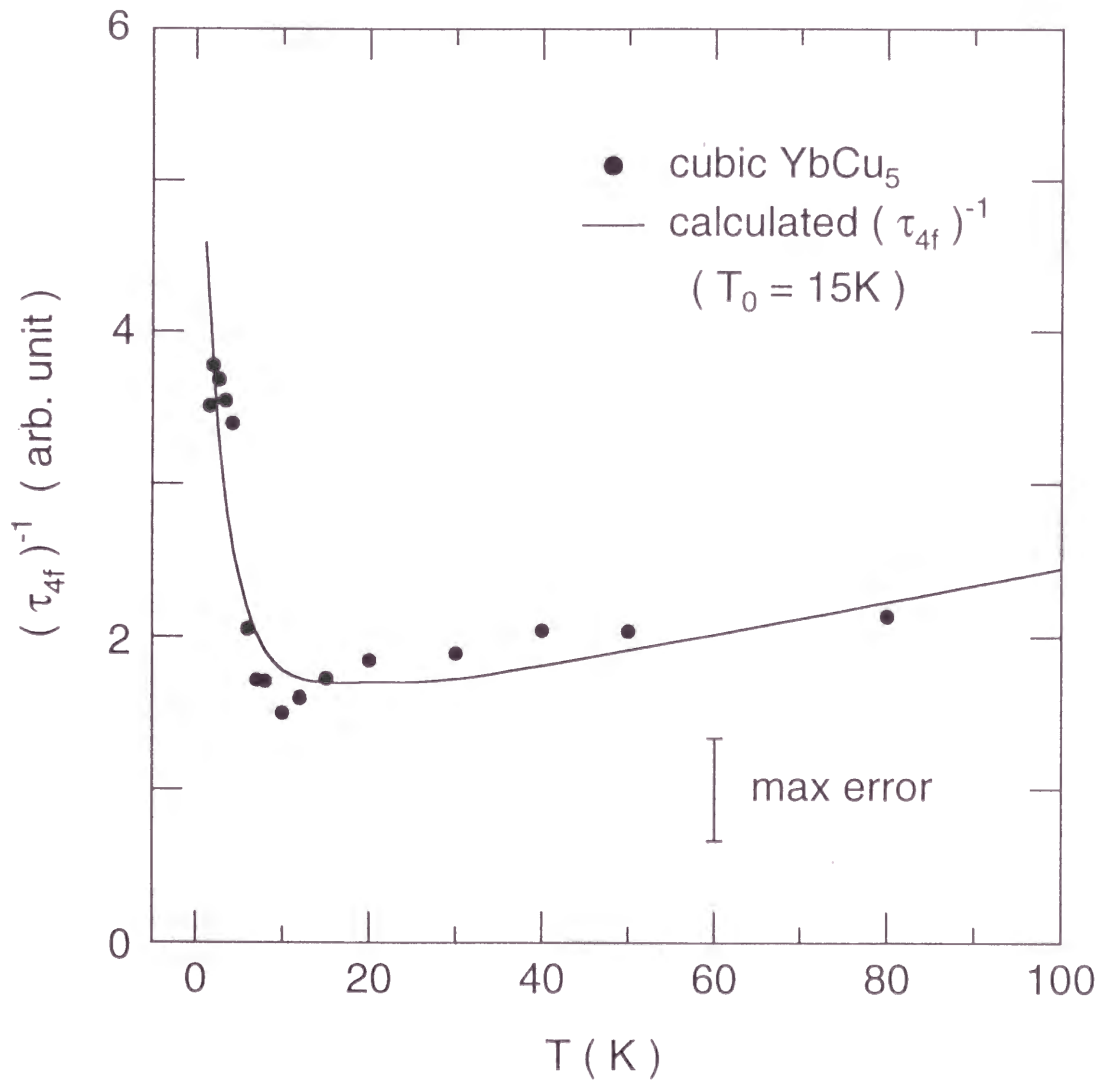


図 3.27: 立方晶 YbCu<sub>5</sub> の  $\tau_{4f}^{-1}$  の温度変化。実線は Cox らの不純物近藤モデルの計算結果 [123] によるフィット。



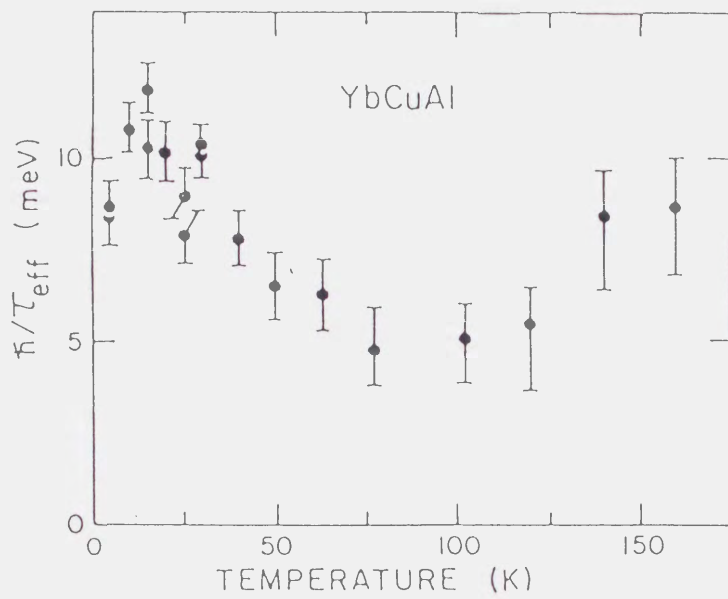


図 3.28: YbCuAl の  $\tau_{4f}^{-1}$  の温度変化 [124]。

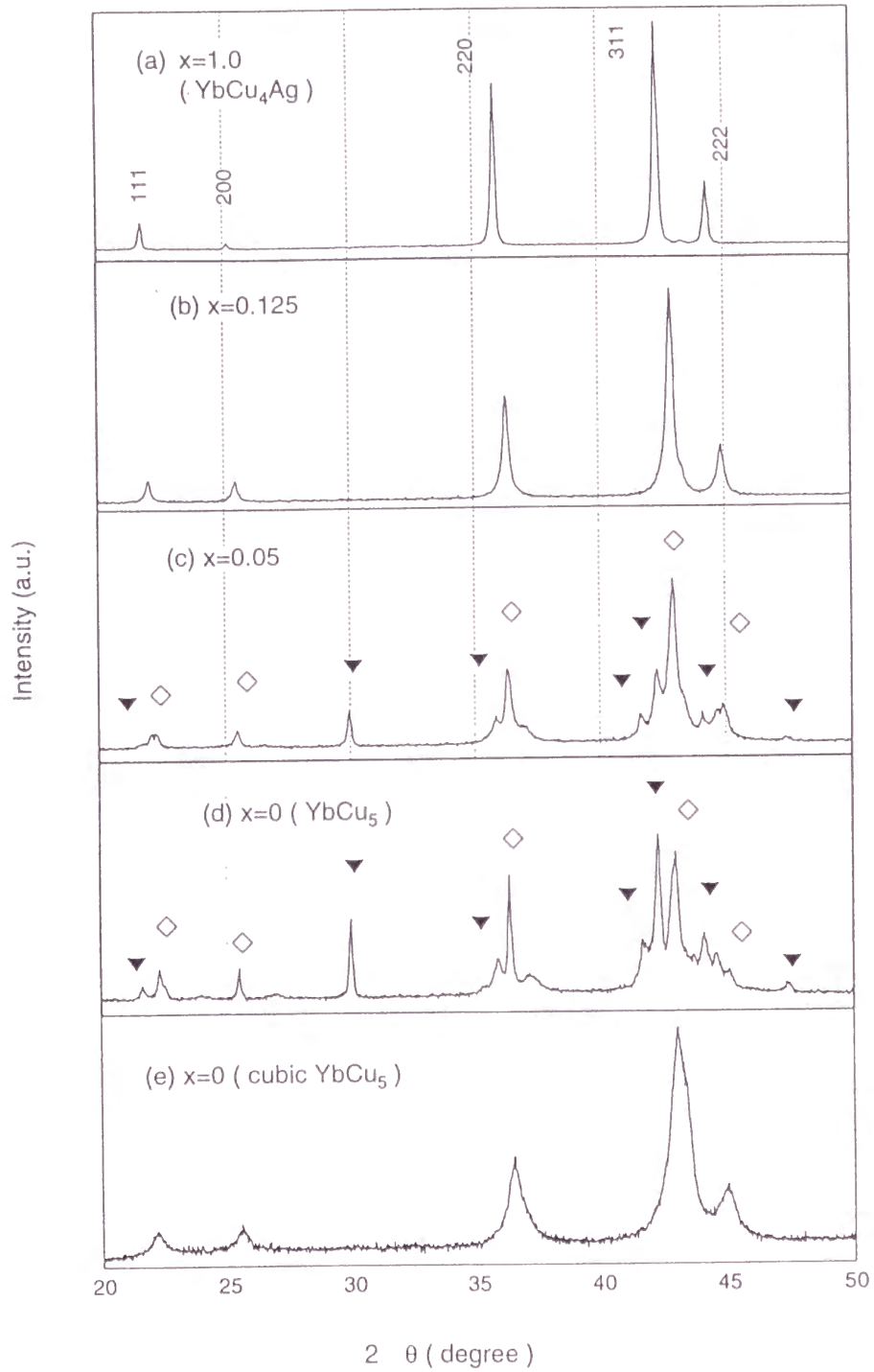


図 3.29: 常圧で合成した  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) と高圧合成した立方晶  $\text{YbCu}_5$  の粉末 X 線回折パターン

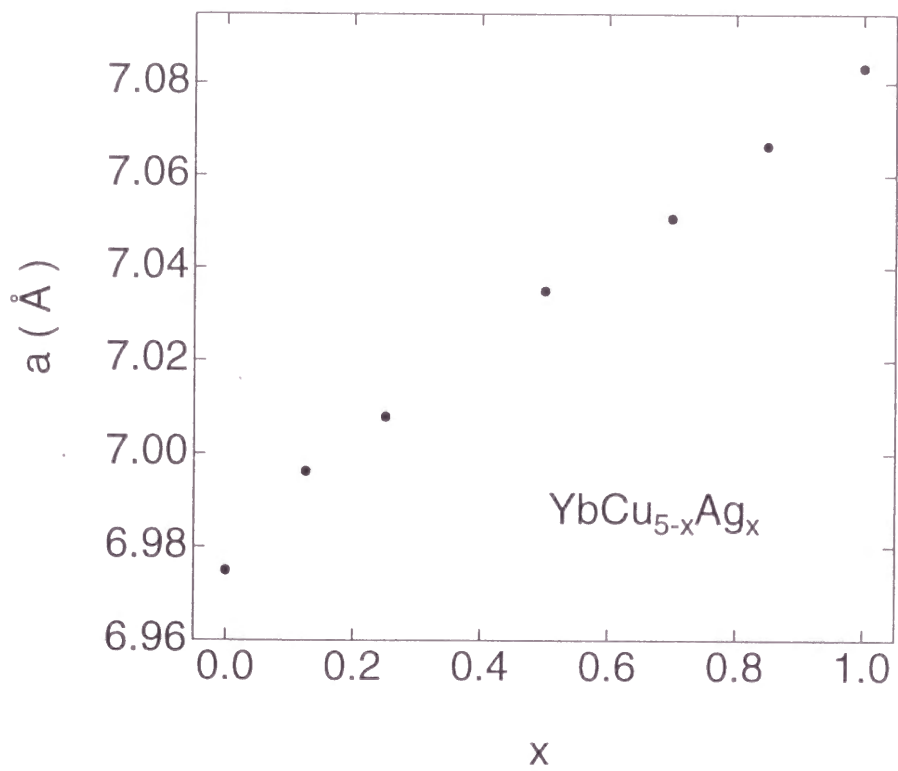


図 3.30: 立方晶  $\text{AuBe}_5$  型  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) の格子定数

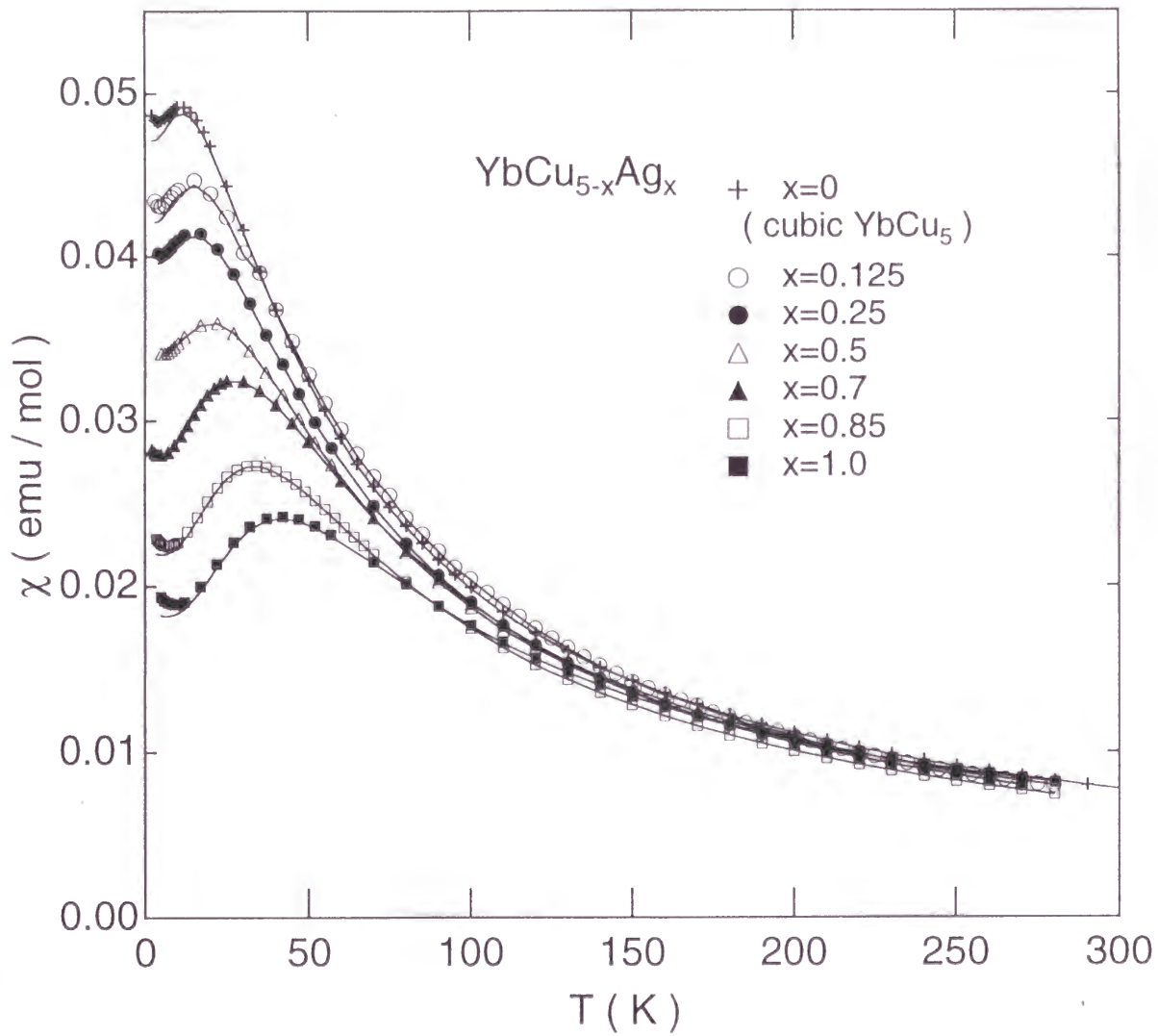


図 3.31:  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) の磁化率。実線は低温の増大を Curie 項でフィットし差し引いたもの。

x	$P_{\text{eff}} (\mu_B)$	$\theta (\text{K})$	$\chi_0 (\text{emu/mol})$
1.0 (YbCu <sub>4</sub> Ag)	4.49	- 45.8	0.000656
0.85	4.60	- 42.3	- 0.000341
0.7	4.56	- 34.8	- 0.000223
0.5	4.56	- 34.9	- 0.000109
0.25	4.51	- 30.1	- 0.000569
0.125	4.56	- 23.5	0.000065
0 (YbCu <sub>5</sub> )	4.56	- 25.6	0.000147

表 3.1: YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> ( $0 \leq x \leq 1$ ) の有効磁気モーメント  $P_{\text{eff}}$ 、ワイス温度  $\theta$ 、および  $\chi_0$



x	$\chi(0)$ (emu/mol)	$T_0$ (K)	A ( $\mu \Omega \text{ cmK}^{-2}$ )	$\gamma$ (mJ /molK <sup>2</sup> )	$T_0$ (K)
1.0	0.0181	181.0	0.0226	210	145.1
0.85	0.0215	152.3	0.0272	235	129.7
0.7	0.0270	121.3	0.0465	*	*
0.5	0.0321	102.0	0.0641	380	80.2
0.25	0.0380	86.2	0.1040	440	69.3
0.125	0.0405	80.9	0.1329	460	66.2
0	0.0475	69.7	0.1470	550	55.4

\* x=0.7 の比熱は測定されていない。

表 3.2:  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) の  $\chi_{int}(0)$ 、A、 $\gamma$  の値およびそれらから見積もった特性温度  $T_0$

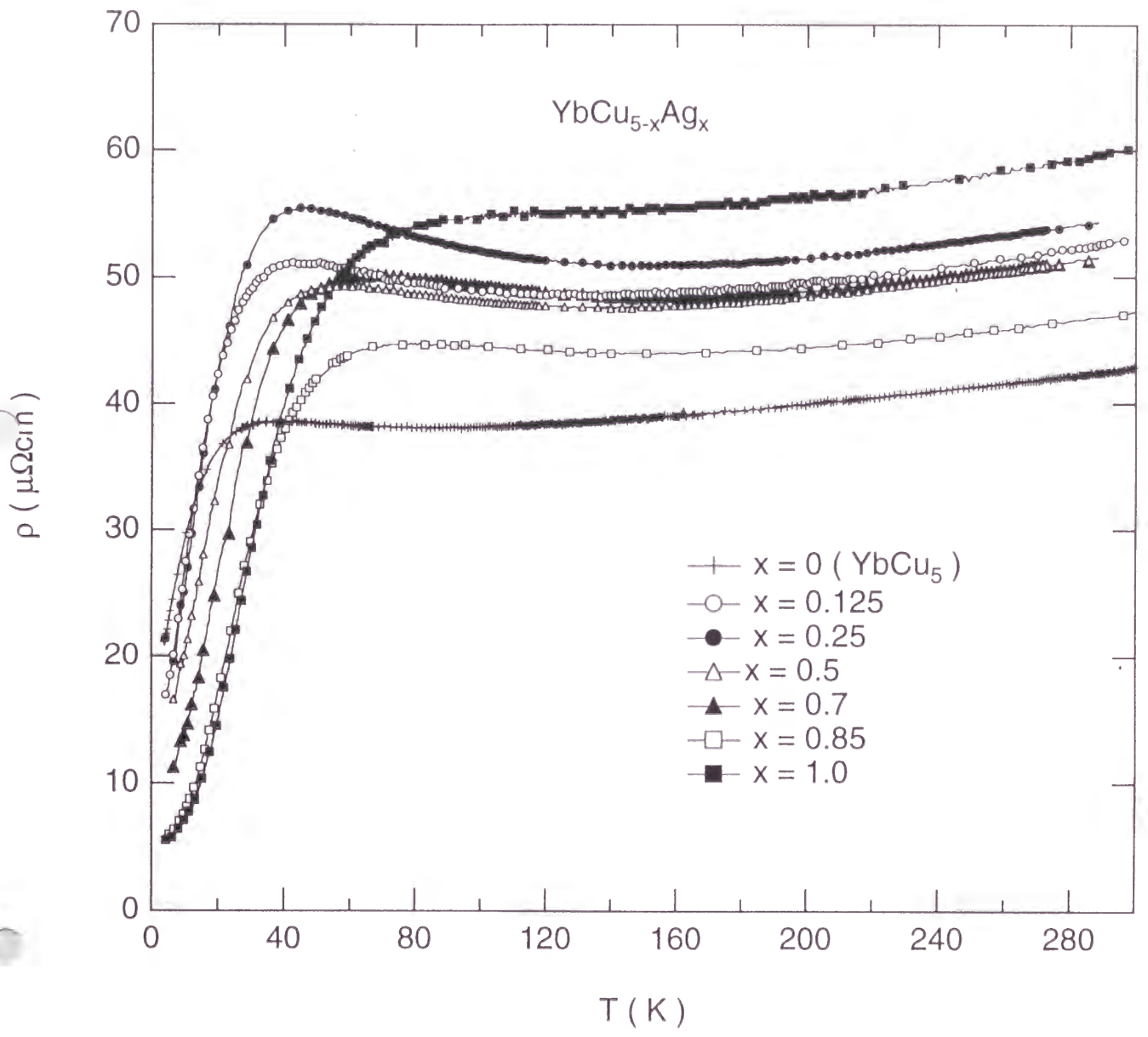


図 3.32:  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) の電気抵抗

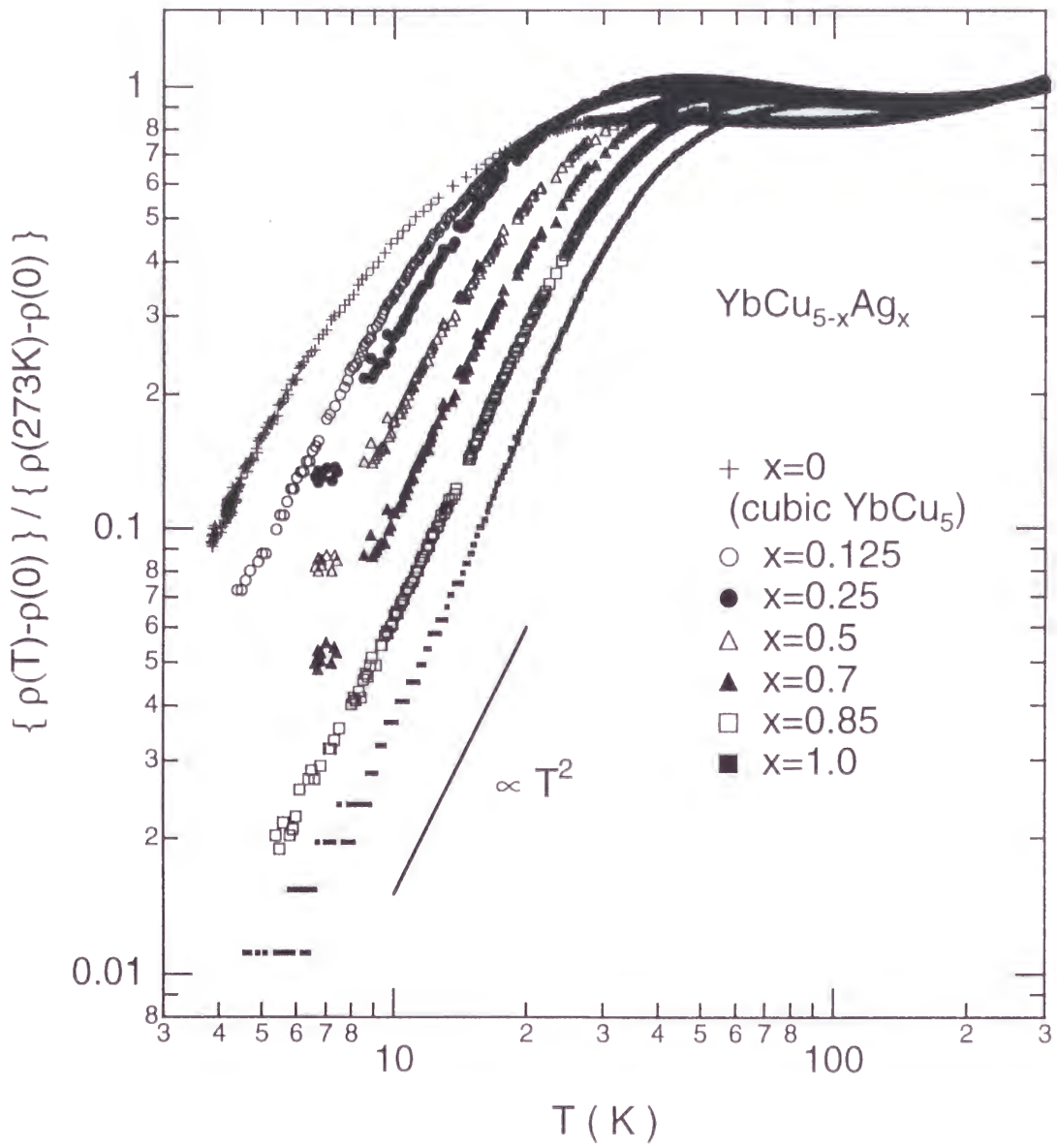


図 3.33: YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> ( 0 ≤ x ≤ 1 ) の電気抵抗の log-log プロット

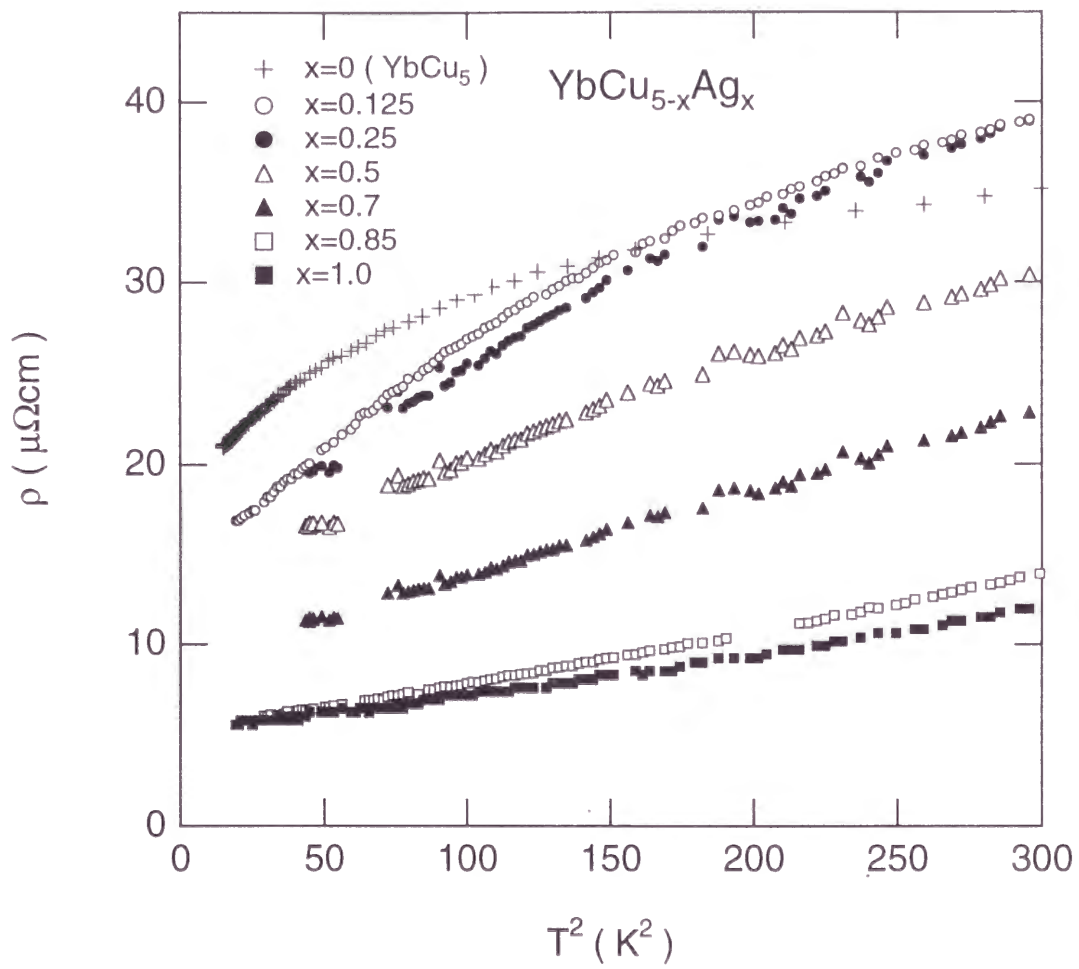


図 3.34:  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) の電気抵抗の  $T^2$  依存性

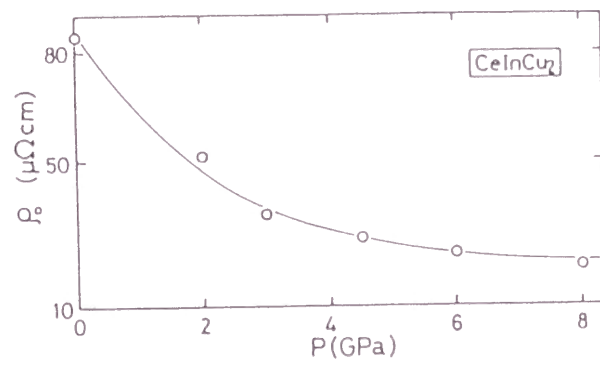
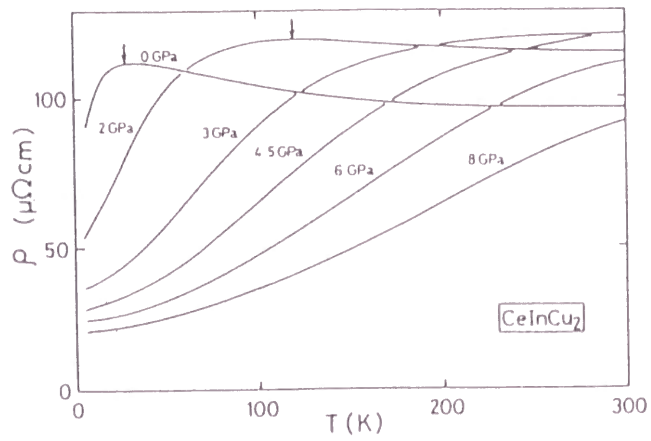


図 3.35:  $\text{CeInCu}_2$  の電気抵抗  $\rho$  および残留抵抗  $\rho_0$  の圧力効果 [128]



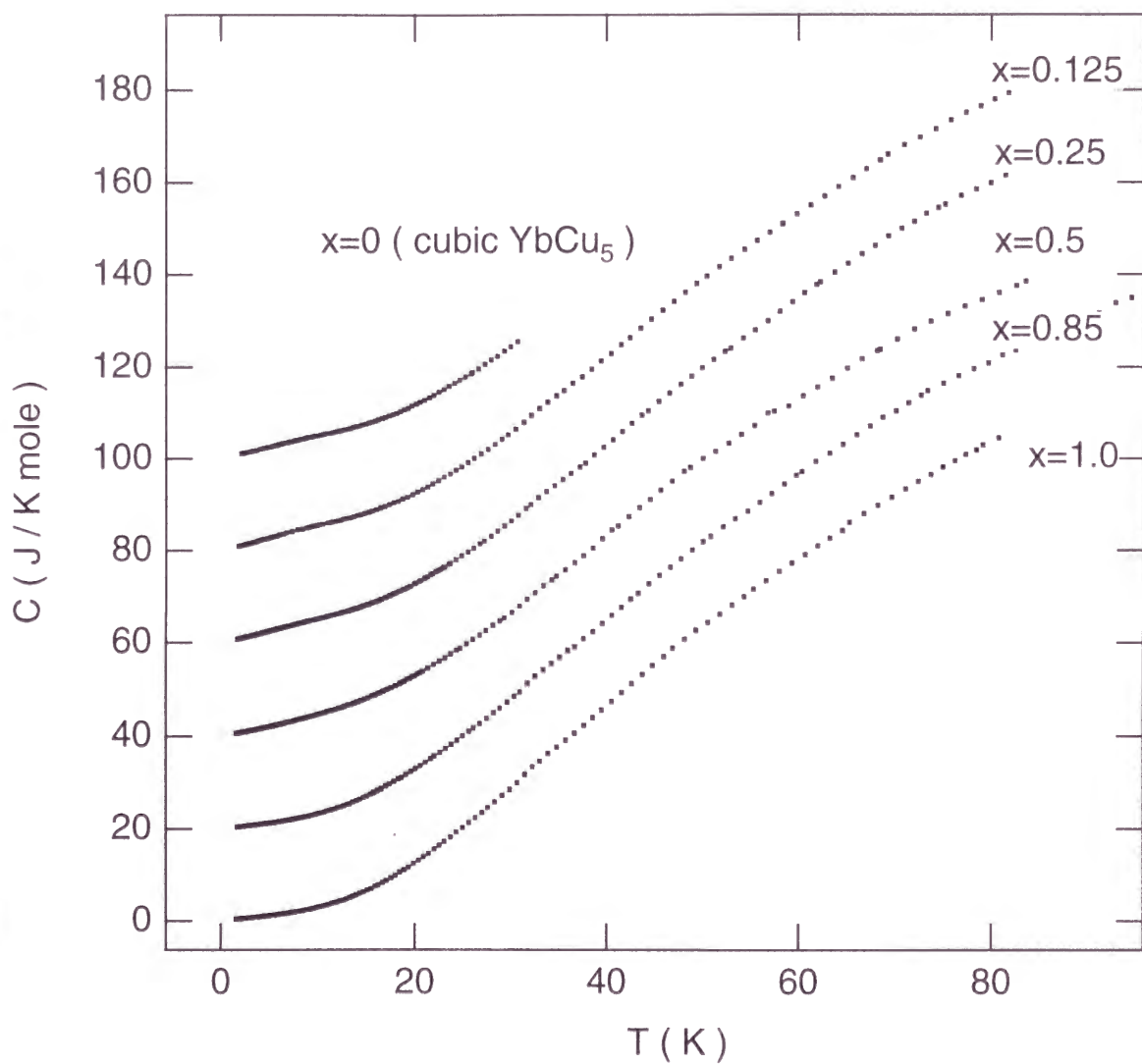


図 3.36:  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) の比熱  $C$ 。ただし見易さのため、各組成につき  $20\text{J/molK}$  ずつ原点を上へずらせて表示されている。

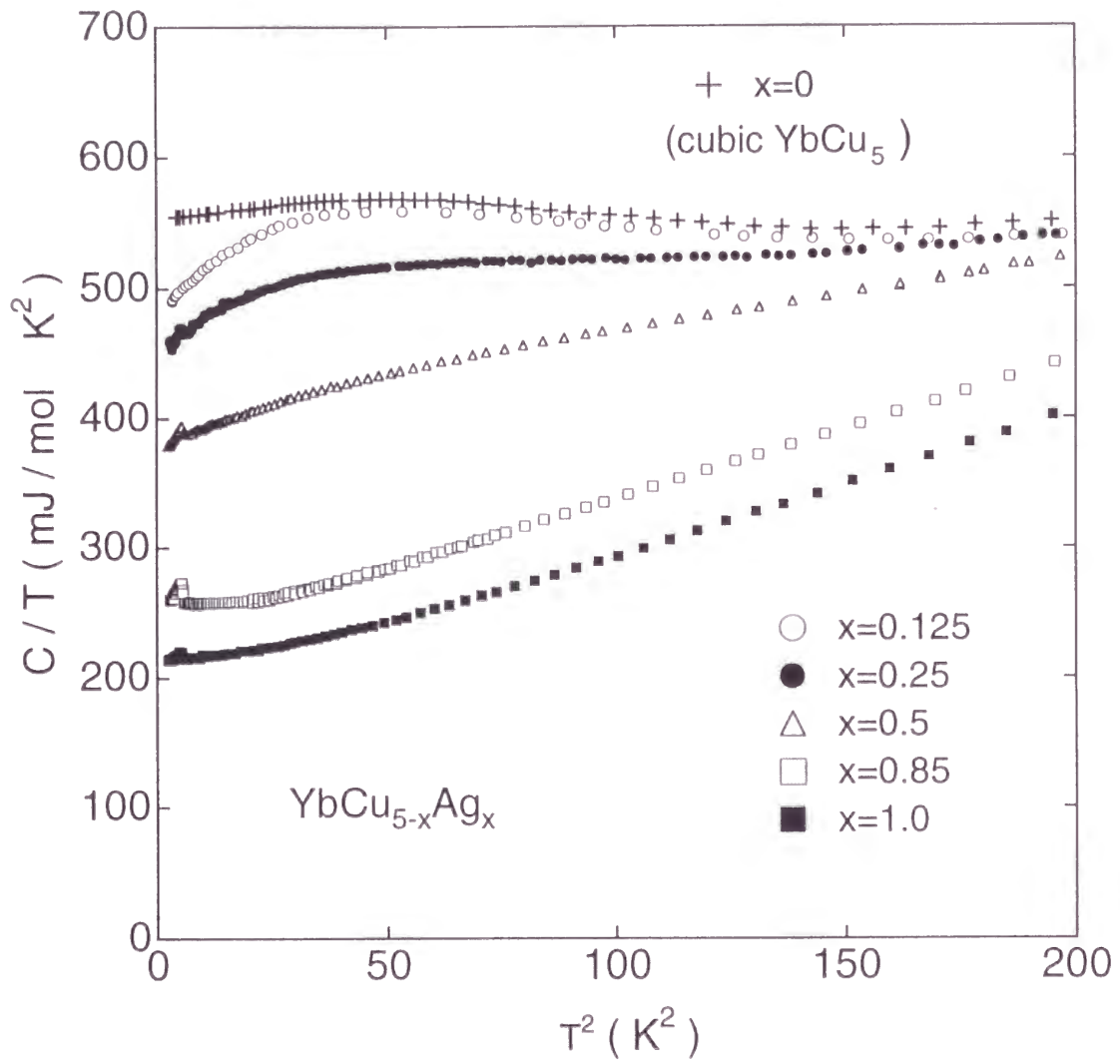


図 3.37: YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 1) の C/T vs. T<sup>2</sup> プロット

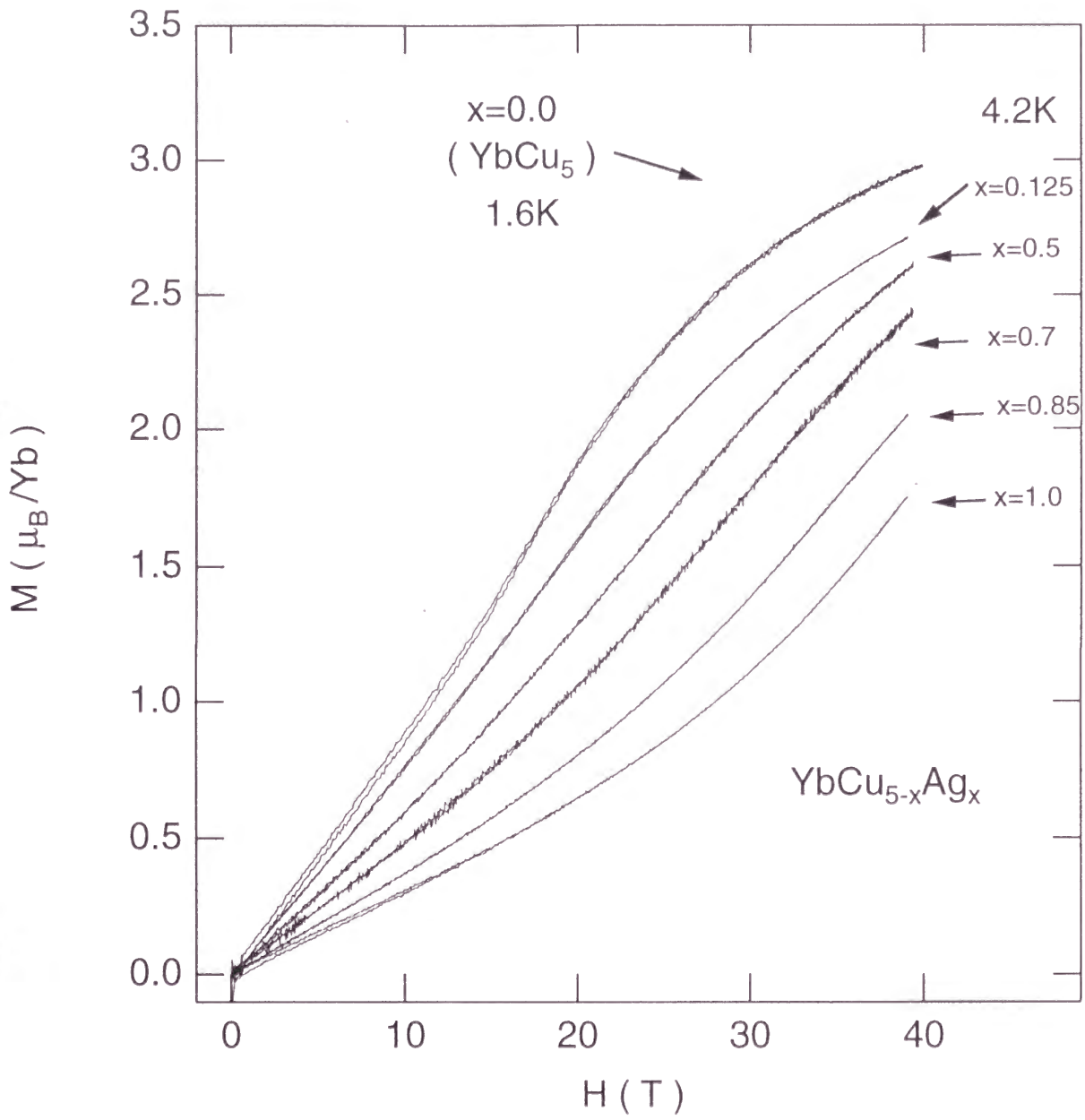


図 3.38:  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  の強磁場磁化曲線

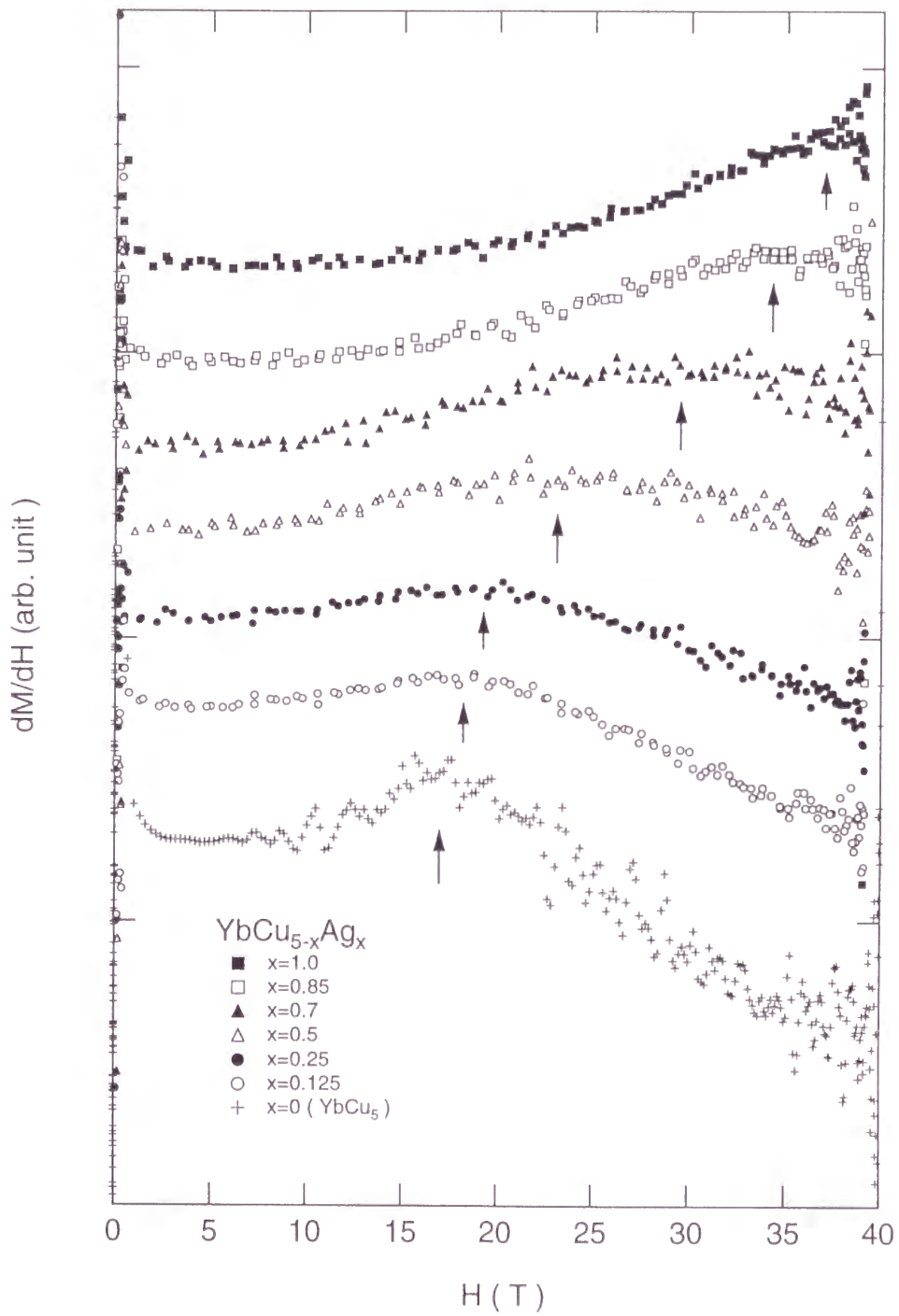


図 3.39: YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> の強磁場磁化の微分曲線。見易さのため、各組成ごとに原点をずらして表示されている。微分曲線が極大を示す磁場  $H_m$  を矢印で示した。

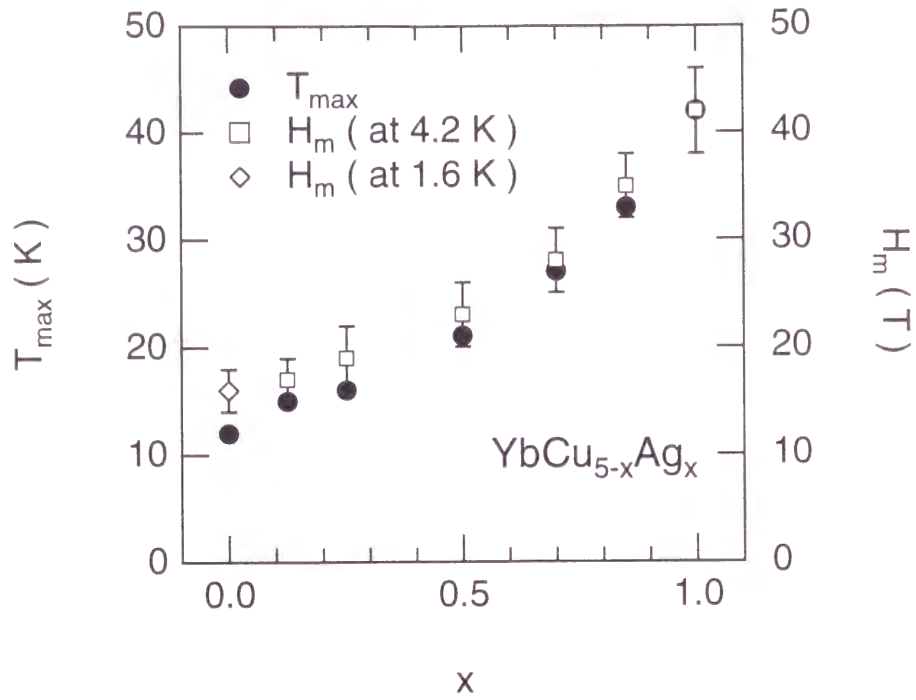


図3.40: 磁化率が極大をとる温度  $T_{max}$  とメタ磁性を起こす磁場  $H_m$  の組成依存性

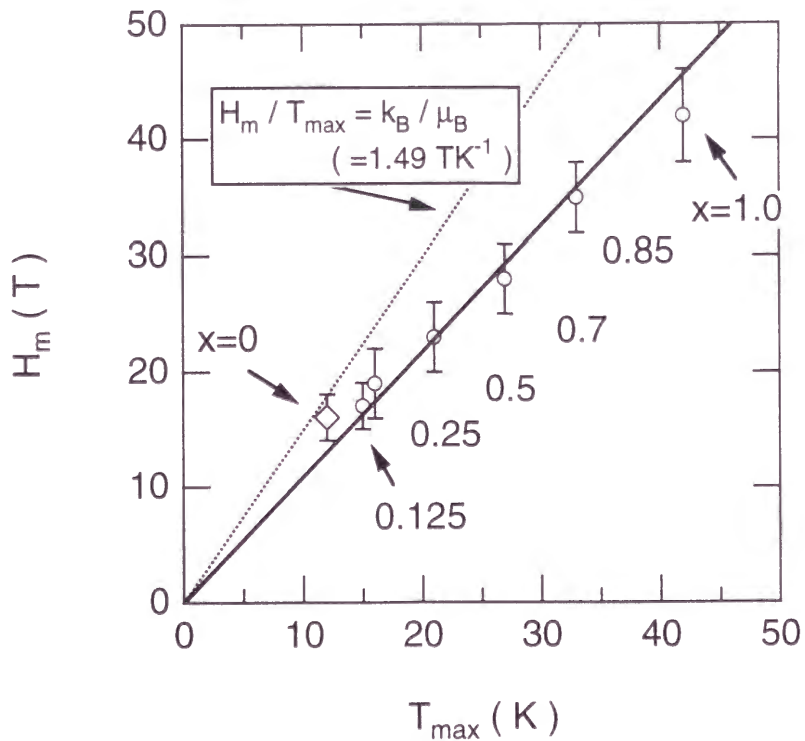


図3.41:  $H_m$  と  $T_{max}$  の関係。実線は原点を通る直線でフィットした結果。点線は  $\mu_B H_m = k_B T_{max}$  の関係を表す。

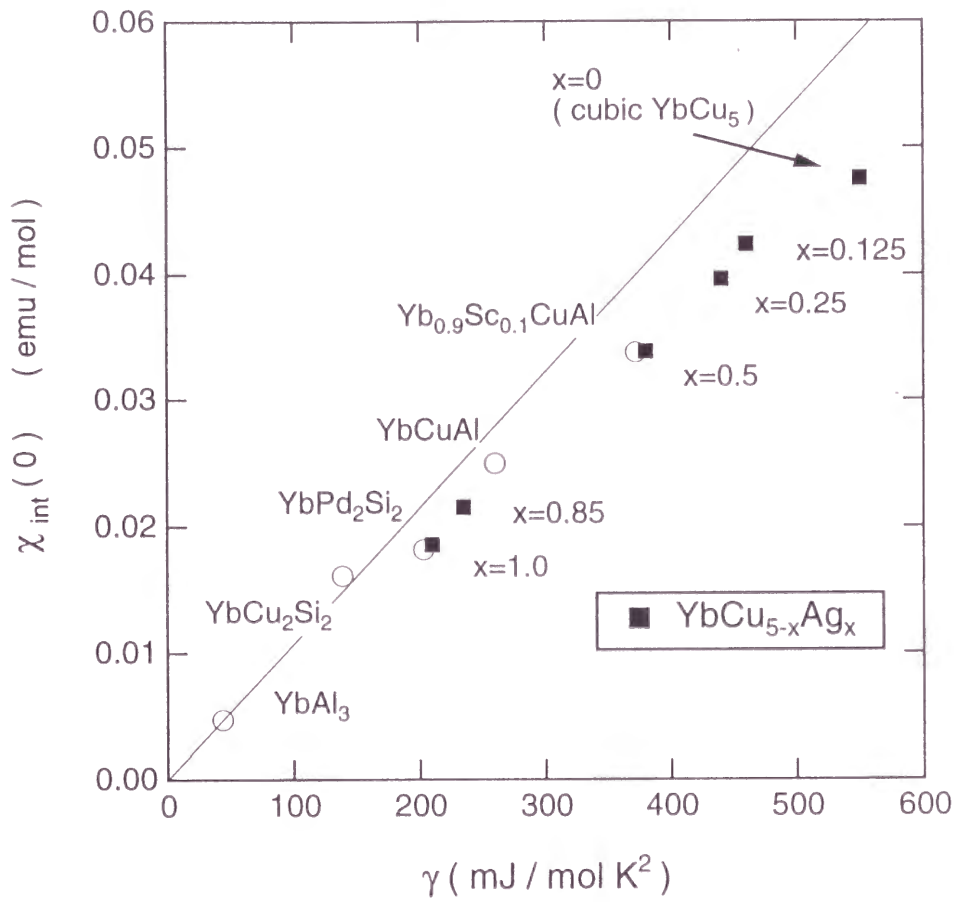


図 3.42: Yb を含む化合物の  $\gamma$  と  $\chi_{int}(0)$  のプロット [111]



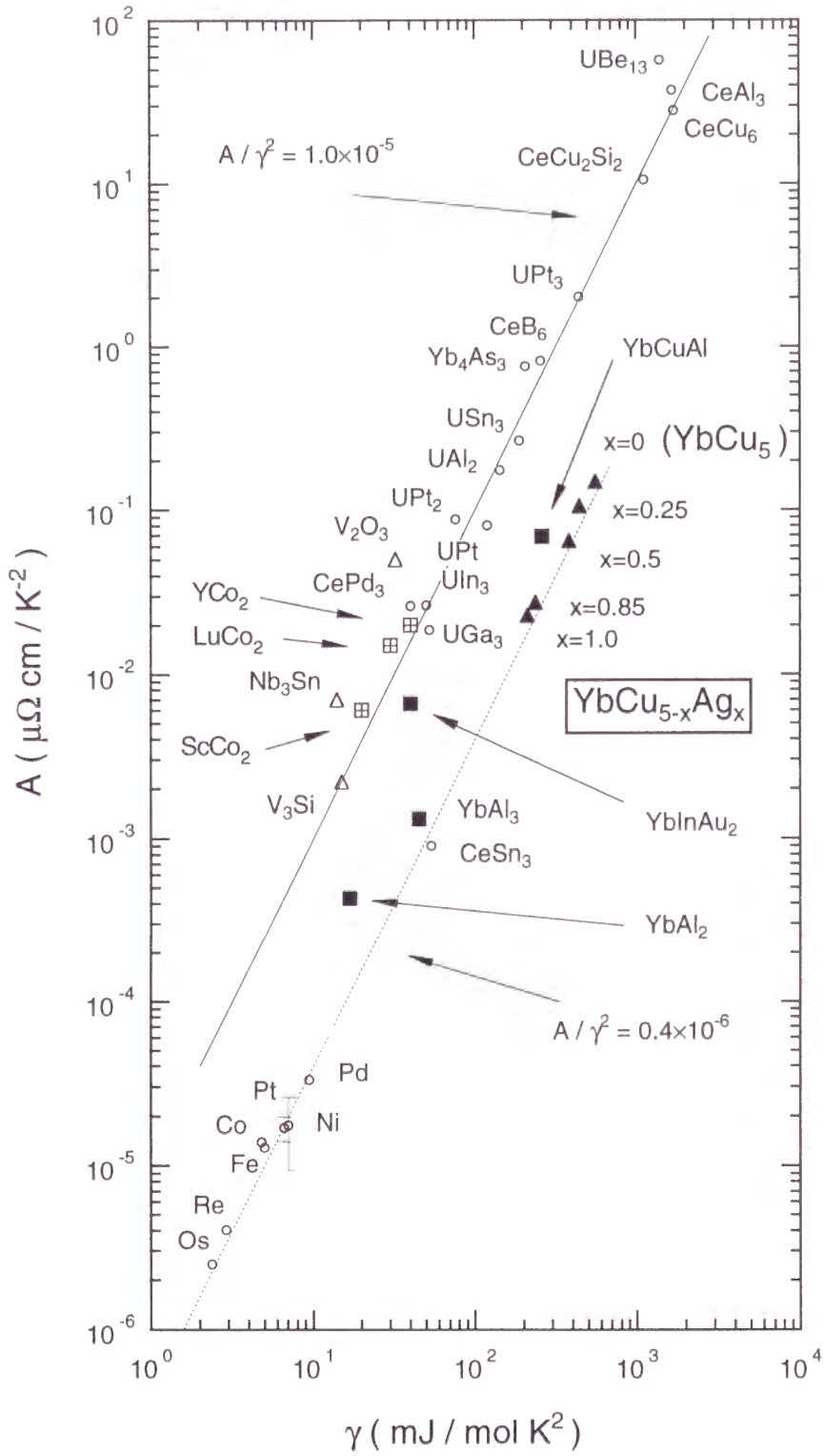


図 3.43: 重い電子系化合物の  $A$  と  $\gamma$  の関係 [71, 129, 130]

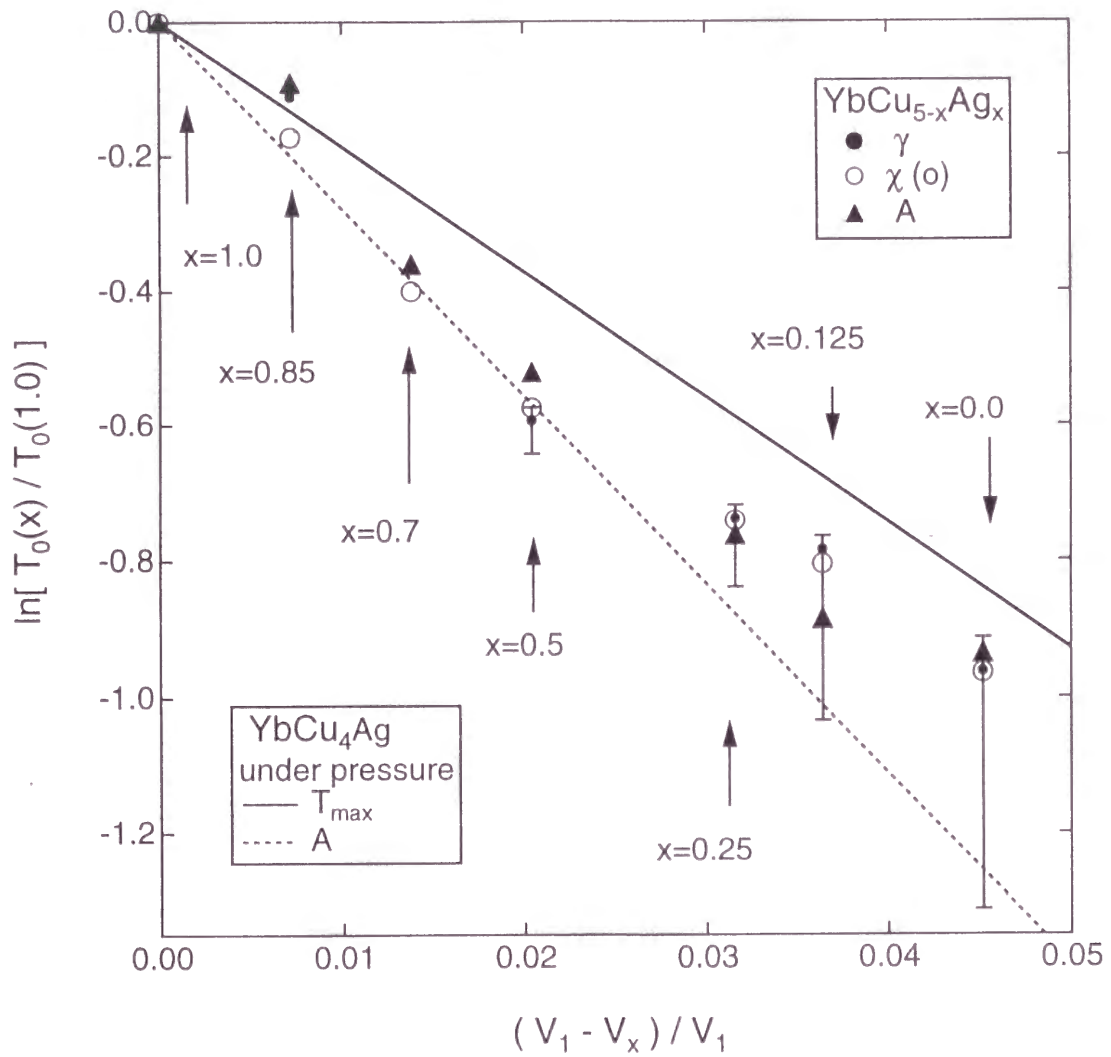


図 3.44:  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) の  $\ln[T_0(x)/T_0(1.0)]$  と  $(V_1 - V_x)/V_1$  の関係。実線および点線は  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  に対する圧力効果の結果 [81]。

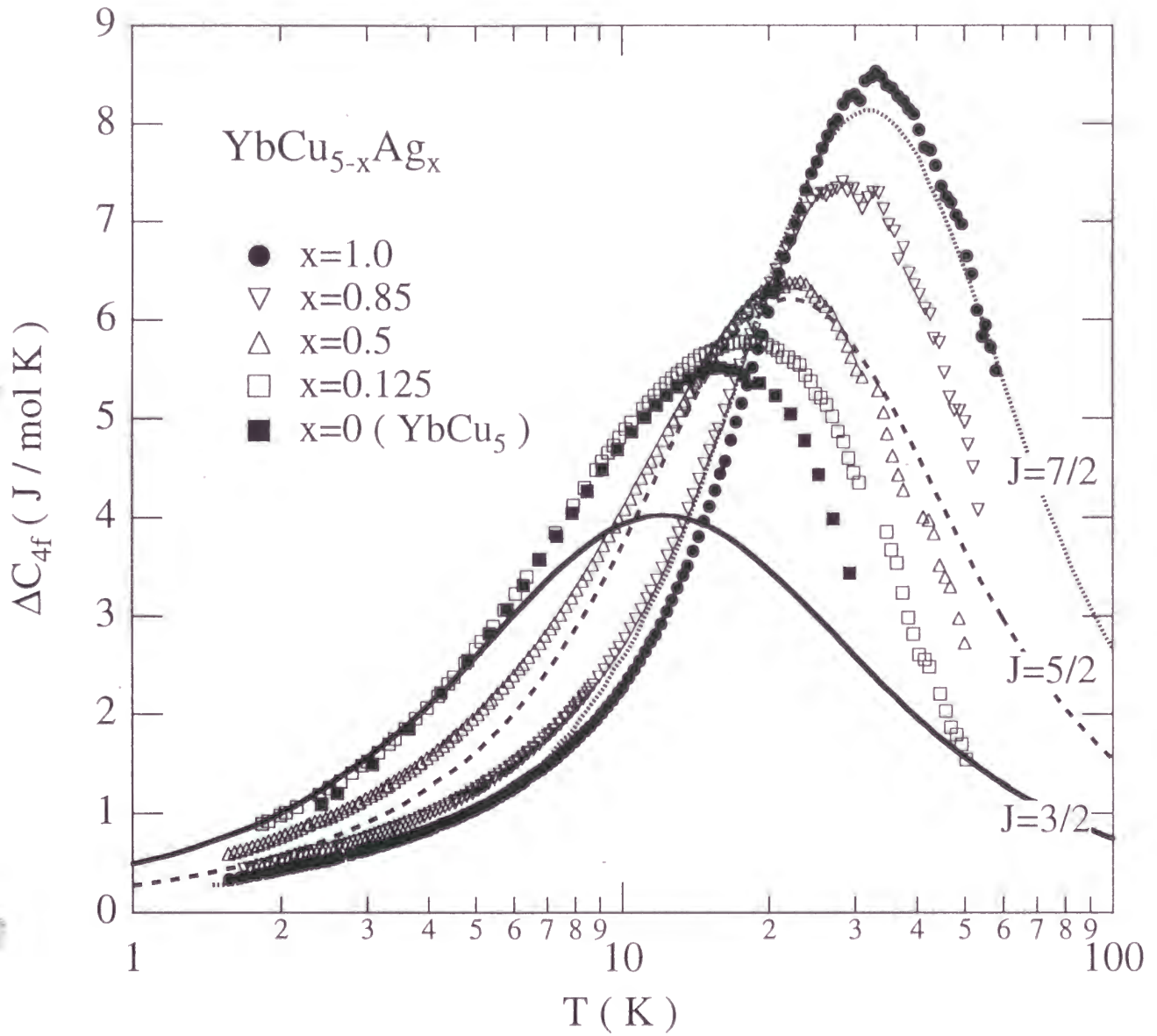


図 3.45:  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) の磁気比熱  $\Delta C_{4f}$ 。実線は Coqblin-Schrieffer モデルの計算結果 [75]。

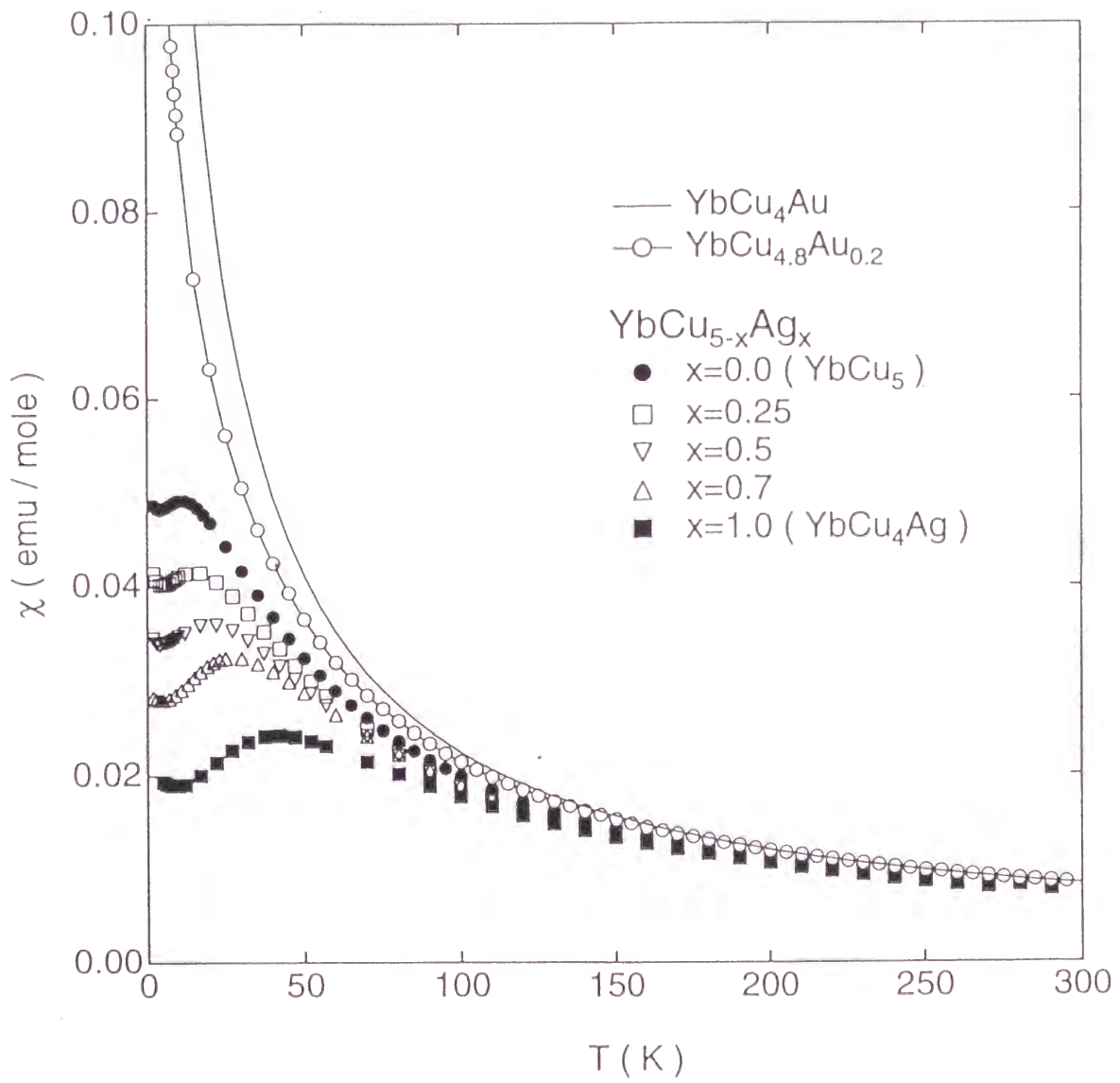


図 3.46: YbCu<sub>5-x</sub>Ag<sub>x</sub> ( 0 ≤ x ≤ 1 ) および YbCu<sub>5-x</sub>Au<sub>x</sub> ( 0 ≤ x ≤ 0.2 ) の磁化率 [131]

## 第4章 まとめ

本研究の結果、以下のことが明らかになった。

### 立方晶 YbCu<sub>5</sub>

1. 1.5GPa、750°Cの高圧合成を行うことにより、立方晶 AuBe<sub>5</sub> 型構造をとる YbCu<sub>5</sub> が得られた。
2. 磁化率、電気抵抗、比熱の測定の結果、全てに高濃度近藤系に特徴的な振る舞いが観測された。また低温ではフェルミ液体の特徴である  $\chi(T) = \chi(0)$ 、 $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$ 、 $C/T = \beta + \gamma T^2$  が観測され、低温で 4f 電子が遍歴電子となるフェルミ液体状態が形成されていることが示唆される。またこれらの物理量は Coqblin-Schrieffer モデルの厳密解を適用すると単一のエネルギーパラメーター  $T_0$  によって表すことができ、近藤系の枠組みでよく理解できることがわかった。しかも電子比熱係数  $\gamma$  は 550 mJ/molK<sup>2</sup> に達する。これは立方晶 YbCu<sub>5</sub> が Yb 化合物としては珍しく非常に重い電子状態をとる系であることを示唆する。
3. 1.6Kでの強磁場磁化測定の結果、立方晶 YbCu<sub>5</sub> は 17T にメタ磁性的振る舞いを示すことがわかった。これは Coqblin-Schrieffer モデルによってよくフィットされることがわかった。しかし磁歪測定の結果からは転移磁場付近で Yb 価数が大きく変化しており、これがメタ磁性と密接に関わっている可能性を示唆する。従って価数の変化を考慮していない Coqblin-Schrieffer モデルはこの場合適切なモデルとは言い難い。メタ磁性の直接的な機構としてはバンド分極を考える必要があると思われるが、磁場によるバンド構造の変化も無視できず、より詳細な研究が必要と思われる。
4. Cu 核 NQR スペクトル測定の結果、立方晶 YbCu<sub>5</sub> は少なくとも 1.6K まで磁気秩序をとらず常磁性であることがわかった。またスピン-格子緩和率 ( $1/T_1$ ) の測定の結果、4.2K 以下でフェルミ液体の特徴である Korringa 的振る舞い ( $1/T_1 T = \text{const.}$ ) が観測され、低温でフェルミ液体状態にあることが明らかになった。一方 ( $1/T_1$ )<sub>4f</sub> は低温の Korringa 的領域から 50K 以上の高温では一定値に漸近する振る舞いが見られた。これはフェルミ液体から局在モーメント系へのクロスオーバー

に対応していると考えられ、近藤格子特有の振る舞いとして理解できる。 $(1/T_1)_{4f}$  と  $\chi(T)$  から見積もった 4f スピン相関時間  $\tau_{4f}$  の温度変化は不純物近藤モデルに基づく理論計算でよく説明できた。このことから立方晶  $\text{YbCu}_5$  では 4f 電子間の相互作用は弱く、近藤効果の相互作用によって系の性質が特徴付けられることが示唆される。すなわち、立方晶  $\text{YbCu}_5$  は近藤格子の形成によって重い電子状態が実現している最も典型的な例といえる。

## $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$ 系

1. 固溶系  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  は常圧では  $0.125 \leq x \leq 1$  の Ag 組成で立方晶  $\text{AuBe}_5$  型構造の化合物が単相で得られる。これより  $x$  が小さい場合、常圧では  $\text{YbCu}_{4.5}$  型と  $\text{YbCu}_{6-6.5}$  型の相の混合物になることがわかった。
2.  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $x < 0.125$  は高圧相) は全て高濃度近藤系に特徴的な振る舞いを示した。また  $x$  の減少とともに近藤温度  $T_K$  が低下してゆき、それとともに電子の有効質量に比例した物理量が単調に増大してゆくことがわかった。
3.  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) は全て低温でフェルミ液体的振る舞いを示し、しかも  $\chi(0)$ 、 $A^{1/2}$ 、 $\gamma$  などの比は  $x$  によらない一定値をとり、フェルミ液体論の予想と一致した。
4.  $\text{YbCu}_{5-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) の物性の組成変化は格子体積の変化による圧力効果で定量的に説明できることがわかった。

以上の結果から  $\text{YbCu}_4\text{Ag}$  と立方晶  $\text{YbCu}_5$  の電子状態はかなり似通っていると考えられる。一方、 $\text{YbCu}_4\text{In}$  の価数転移や  $\text{YbCu}_4\text{Au}$  の磁気秩序は圧力効果では説明できず、化学結合や電子数変化の効果、結晶場分裂の効果などを考慮する必要があると考えられる。



## 付録A 電気抵抗極小のKondo理論

Kondoは(1.2)式のs-dハミルトニアンを出発点にして、これまで無視されていた高次の摂動項をとりいれて電子の散乱確率を計算することにより、低温で電気抵抗が $-\ln T$ に比例することを示した。Kondoの理論は固体物理学上でも極めて重要な位置を占めており、そこから派生した様々な概念は大きな一分野を形成している。ここではそれらを全て述べることは不可能であるので、その一部についてふれるにとどめる。

出発点は(1.2)式であるが、これは伝導電子および局在電子スピンの昇降演算子を用いて次のように書き換えられる。

$$\mathcal{H} = -J[(s_{\uparrow}^{\dagger}s_{\uparrow} - s_{\downarrow}^{\dagger}s_{\downarrow})S_z + s_{\uparrow}^{\dagger}s_{\downarrow}S^{-} + s_{\downarrow}^{\dagger}s_{\uparrow}S^{+}] \quad (\text{A.1})$$

最初の二項はスピンの向きを変えない散乱をもたらす、後の二項は局在スピンの伝導電子によってスピンを反転させられる散乱を表す。いま一次の摂動のみを考える場合、最初の項で伝導電子が $|k \uparrow\rangle \rightarrow |k' \uparrow\rangle$ と散乱され、後の二項で $|k \uparrow\rangle \rightarrow |k' \downarrow\rangle$ と散乱されるとすると、散乱確率はフェルミの黄金率により計算され、一次の摂動では散乱確率が温度に依存しないことが示される。これは通常の合金系での残留抵抗を与える。

Kondoはさらに二次の摂動に注目した。二次の摂動過程としては図A.1のように摂動の中間状態で局在スピンのz成分Mが $M \pm 1$ に変わり、その後もとの状態に戻る場合と、Mが変わらない場合がある。このうちMが変化しない場合はMについての平均をとることにより散乱確率がゼロになることが示せるので、Mが変化する場合の散乱確率Wを計算すると、

$$W \propto -\frac{J^2}{4N^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon'' \rho(\varepsilon'') \frac{f(\varepsilon'')}{\varepsilon'' - \varepsilon_k} \quad (\text{A.2})$$

を得る。ただし $f(\varepsilon)$ はフェルミ分布関数である。ここで重要なのは、伝導電子の励起状態 $\varepsilon'' (= \varepsilon + \Delta)$ が二次摂動の中間状態として入っていることである。またこのような中間状態は局在スピンの内部自由度Sを持つために生じていることも理解できる。このような中間状態はエネルギー差 $\Delta$ が小さいほど強く混成してくるから、低温になってフェルミ分布に従ってフェルミエネルギー直上の状態に空きが増えてくると、Wが大きくなるのが容易に想像できる。フェルミ分布関数の微分 $f'(\varepsilon)$ が $k_B T / E_F$ 程度の幅でのみ値をもつとの近似を用いて部分積分を行い、最終的に

$$R = R_0 \left[ 1 + 2 \frac{J\rho}{N} \ln \frac{k_B T}{D} \right] \quad (\text{A.3})$$

を得ることができる。以上によって電気抵抗が低温で  $-\ln T$  的に増大することが示されたことになる。このモデルでは上で述べたように、局在スピンの自由度があるということと、金属がフェルミ面を持ち低温になるに従い占有状態と非占有状態の境界がはっきりするという2点が最も本質的である。

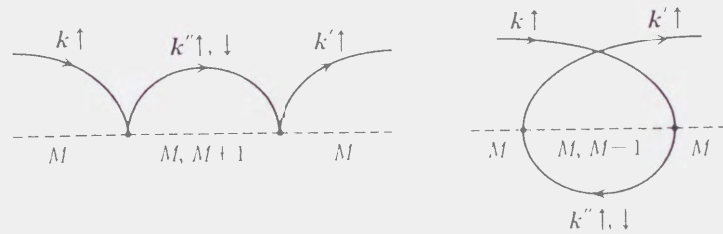


図 A.1: s-d ハミルトニアン (A.1) 式に対する二次の散乱過程

## 付録B スピンエコー法の原理

ここでは本研究で NQR 測定に用いたスピンエコー法の原理について述べる。簡単のため静磁場中における NMR の場合について図 B.1 を用いて説明する。

磁場の向きを  $z$  方向とすると、熱平衡状態において核スピンは磁化  $M$  を持っている (図 B.1 の (a))。核スピンは完全な局在モーメント系とみなせるので、 $M$  は Curie 則に従う。観測される信号の大きさは最終的にこの  $M$  の大きさに比例するので、信号強度は温度  $T$  に反比例することになる。いま静磁場  $H_0$  が存在しているので核スピンは  $\omega = \gamma_N H_0$  の周波数でラーモア歳差運動している。ここに  $xy$  面内を同じ周波数で回転する弱い磁場  $H_1$  を時間  $t_w$  だけパルス状に加える。これを同じ周波数で回転する座標系 ( $x'y'$  と表記する) でみれば、静止している核磁化  $M$  は  $x'$  方向 (実験室系では  $xy$  面を回転する) に静磁場  $H_1$  を時間  $t_w$  の間だけ受ける。このため核磁化は  $H_1$  によって  $x'$  軸の周りを歳差運動し、角度  $\gamma H_1 t_w$  だけ回転する。そこで時間  $t_w$  を調節して  $\gamma H_1 t_w = \pi/2$  だけ倒れるようにすると、核磁化は  $y'$  方向を向いたところにとまる (図 B.1 の (b))。このような高周波を  $\pi/2$  パルスと呼ぶ。このとき実験室系では、核磁化  $M$  が  $xy$  面内で回転しているので、コイルに誘導起電力が発生する。これがいわゆる Free Induction Decay (FID) である。

回転座標系で  $y'$  方向を向いた核磁化  $M$  は時間  $\tau$  が経過すると減衰し、FID 信号も見えなくなる。この過程には 2 種類あり、一つは核磁化が熱平衡状態に向かって  $z$  方向に戻る過程、そしてもう一つは磁場の不均一性による回転周波数の分布などの原因で核スピンスピンが  $x'y'$  面内にばらけていく過程である (図 B.1 の (c))。前者を  $T_1$  プロセス、後者を  $T_2$  プロセスと呼ぶことがある。

いま  $T_1$  プロセスが  $T_2$  プロセスに比べて弱いとすると、核スピンスピンは  $x'y'$  面内に分布している。そこでここに再び高周波  $H_1$  を時間  $2t_w$  だけ加えると、核スピンスピンは  $x'$  軸の周りを角度  $\pi$  だけ回転した結果、 $x'$  軸に対して対称な位置に折り返される (図 B.1 の (d))。このようなパルス磁場を  $\pi$  パルスと呼ぶ。もし  $T_2$  プロセスが磁場の不均一性など、時間に依存しない効果によるものであれば、回転速度の違いでばらけたスピンスピン系が同じ速度で回転を続けた結果、時刻  $2\tau$  では核スピンスピン系が再びそろえることになる (図 B.1 の (e))。このとき実験室系ではコイルに再び誘導起電力が発生する。これがスピンエコー法の原理である。

$T_2$  プロセスの原因が時間によらない場合スピンエコー信号は原理的には時刻  $t=0$  の FID 信号と同じ大きさになる。しかし実際には  $T_1$  プロセスによる減衰をうけるほか、核スピン間の相互作用なども  $T_2$  プロセスの原因となるためスピンエコー信号は一般に  $\pi/2$  パルスと  $\pi$  パルスの間隔  $\tau$  に対して指数関数的に減衰する。

また、金属化合物でも電子が局在モーメントとして存在する原子サイトにおいては  $T_1$  プロセスが非常に強く働き、スピンエコーを観測するのはほとんど不可能になる。

次にスピン-格子緩和時間  $T_1$  の測定について述べる。いま図 B.1 の (b) の状態にあったとして、核スピン系が格子系（おもに電子スピンを指す）と相互作用すると、熱平衡状態である (a) の状態に指数関数の速さで戻ろうとする。そこで最初の  $\pi/2$  パルスから時刻  $t$  経過すると、 $z$  方向を向く核磁化は

$$M(t) = M \left( 1 - \exp\left[-\frac{t}{T_1}\right] \right) \quad (\text{B.1})$$

となっている。この段階で再び  $\pi/2$  パルスと  $\pi$  パルスを加えてスピンエコーを観測することにより、(B.1) 式で表される  $M(t)$  に比例したスピンエコー信号が観測される。そこでさまざまな時間  $t$  に対してこの操作を行い、(B.1) 式でフィッティングすることによってスピン-格子緩和時間  $T_1$  が求められる。

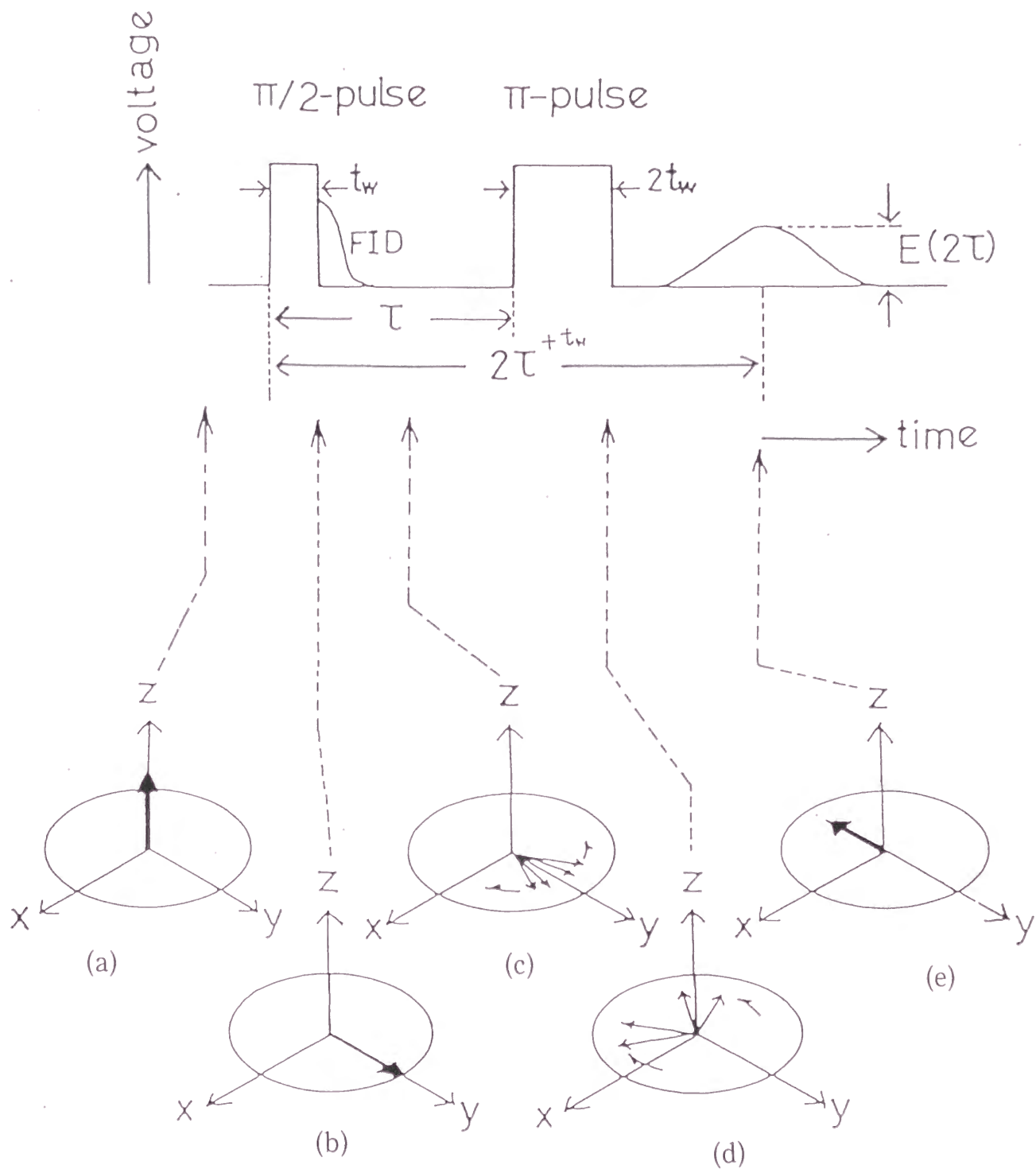


図 B.1: スピンエコー法の測定概念図

## 付録C いくつかのYb化合物の電気抵抗

いくつかのYb化合物について電気抵抗の温度変化は報告されている [80, 135, 136] が、 $T^2$  の係数についての報告はなされていなかった。そこでこれらを見積もるために実際に試料を合成し、測定した。試料はアーク炉で合成した後アニールした多結晶試料を用い、4端子法で測定した。結果を図 C.1、C.2、C.3、C.4 に示す。これらの化合物について知られている物理量を表 C.1 に示した [79, 97, 137]。

	$\chi_0 \times 10^3$ (emu/mol)	$\gamma$ (mJ/mol K <sup>2</sup> )	A ( $\mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ )
YbCuAl	25.0	260	0.0679(*)
YbAl <sub>3</sub>	4.65	45	0.00131(*)
YbAl <sub>2</sub>	0.41	16.8	0.000427(*)
YbInAl <sub>2</sub>	4.85	40	0.00654(*)

表 C.1: いくつかのYb化合物の物性パラメーター [79, 97, 137]。(\*)は今回の測定で得られた結果を示す。



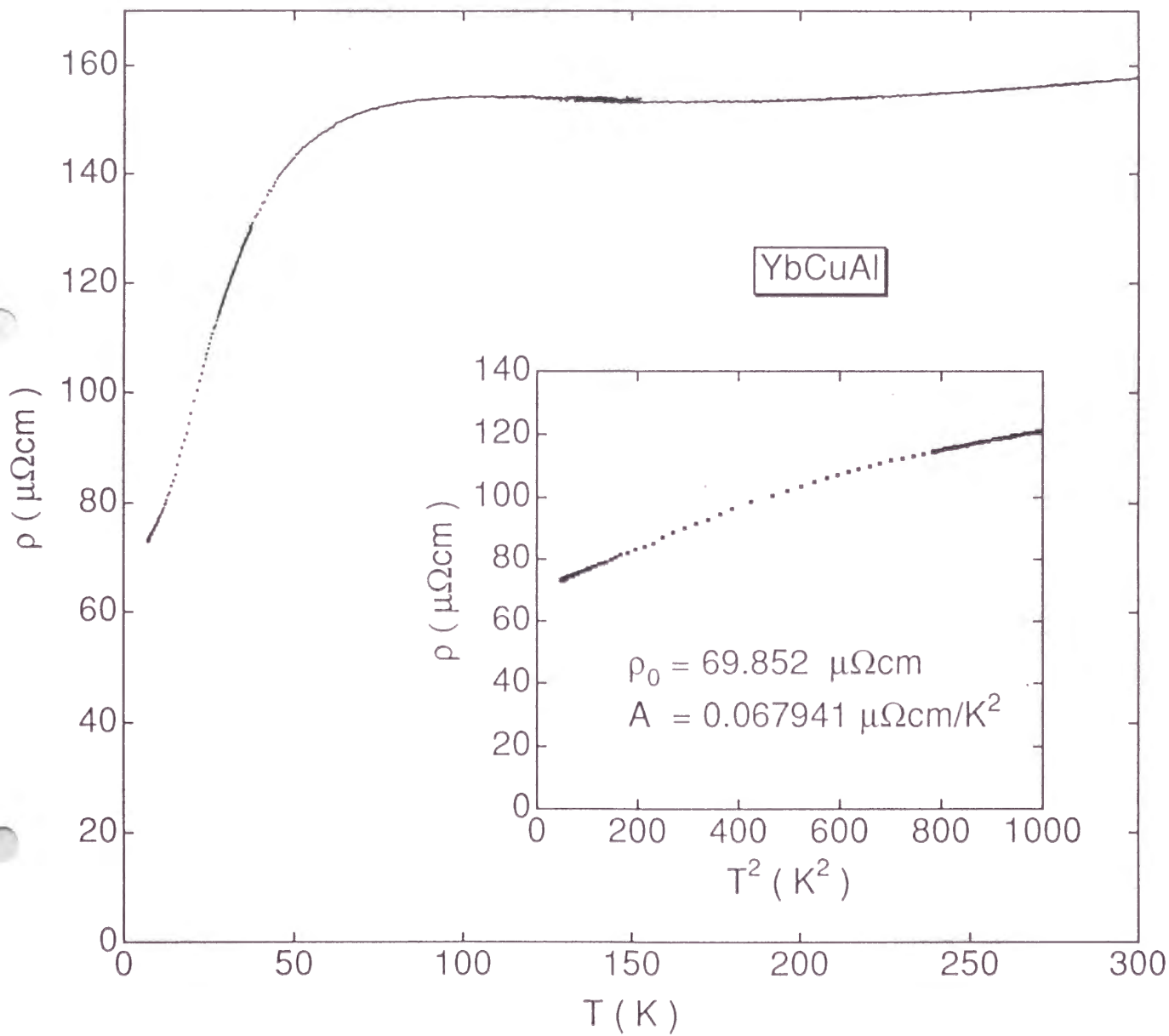


図 C.1: YbCuAl の電気抵抗

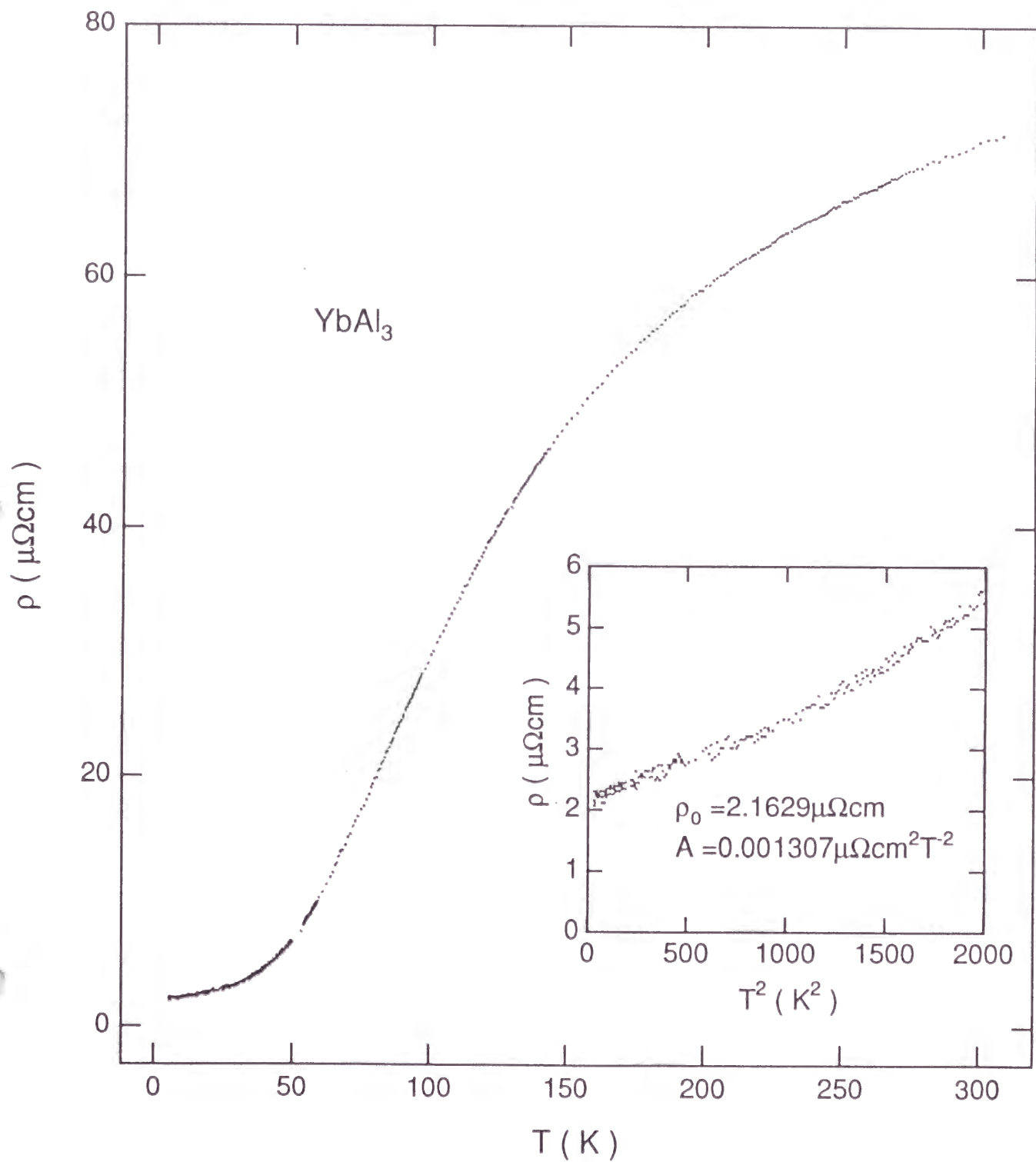


図 C.2:  $\text{YbAl}_3$  の電気抵抗

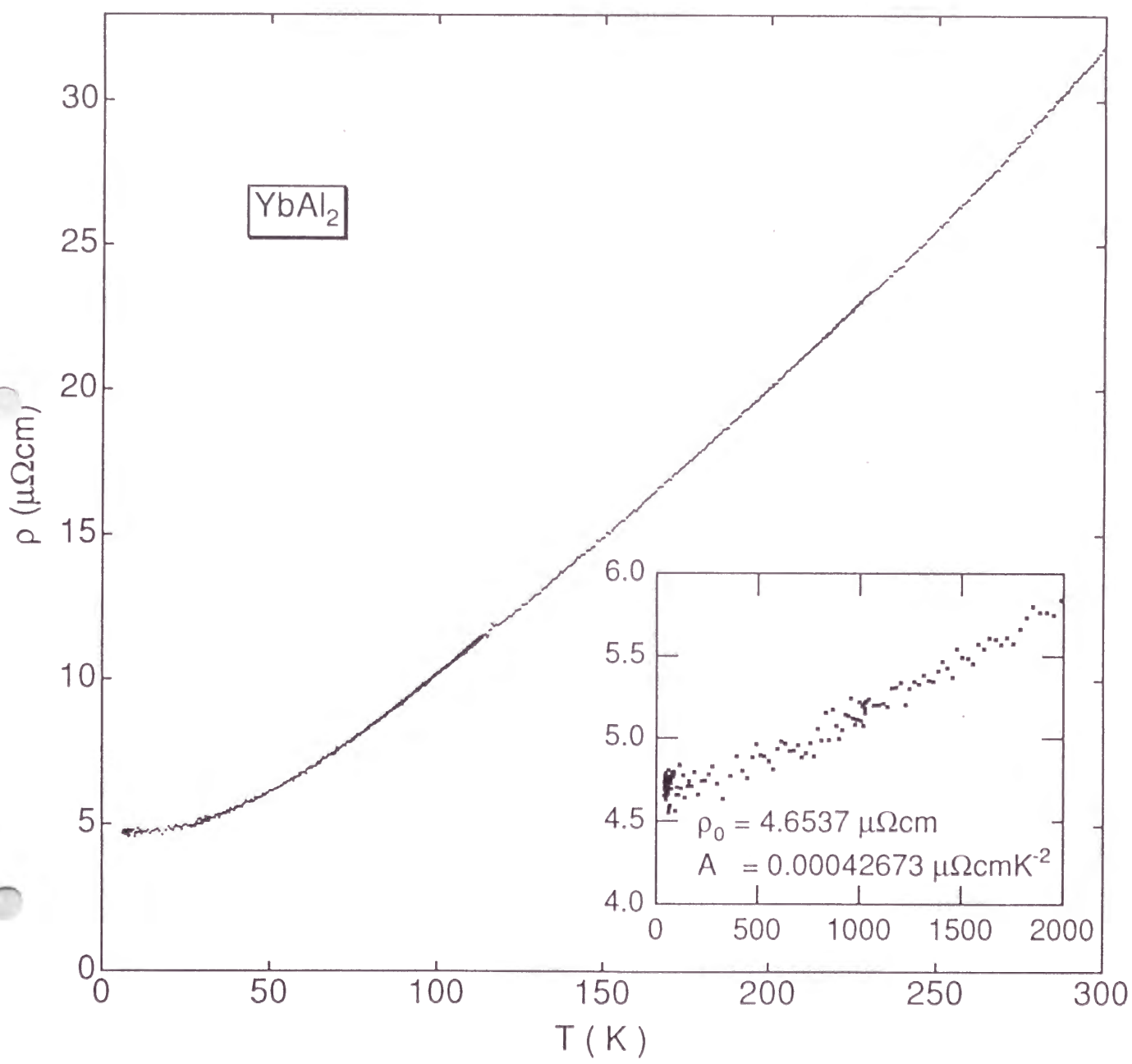


図 C.3:  $\text{YbAl}_2$  の電気抵抗

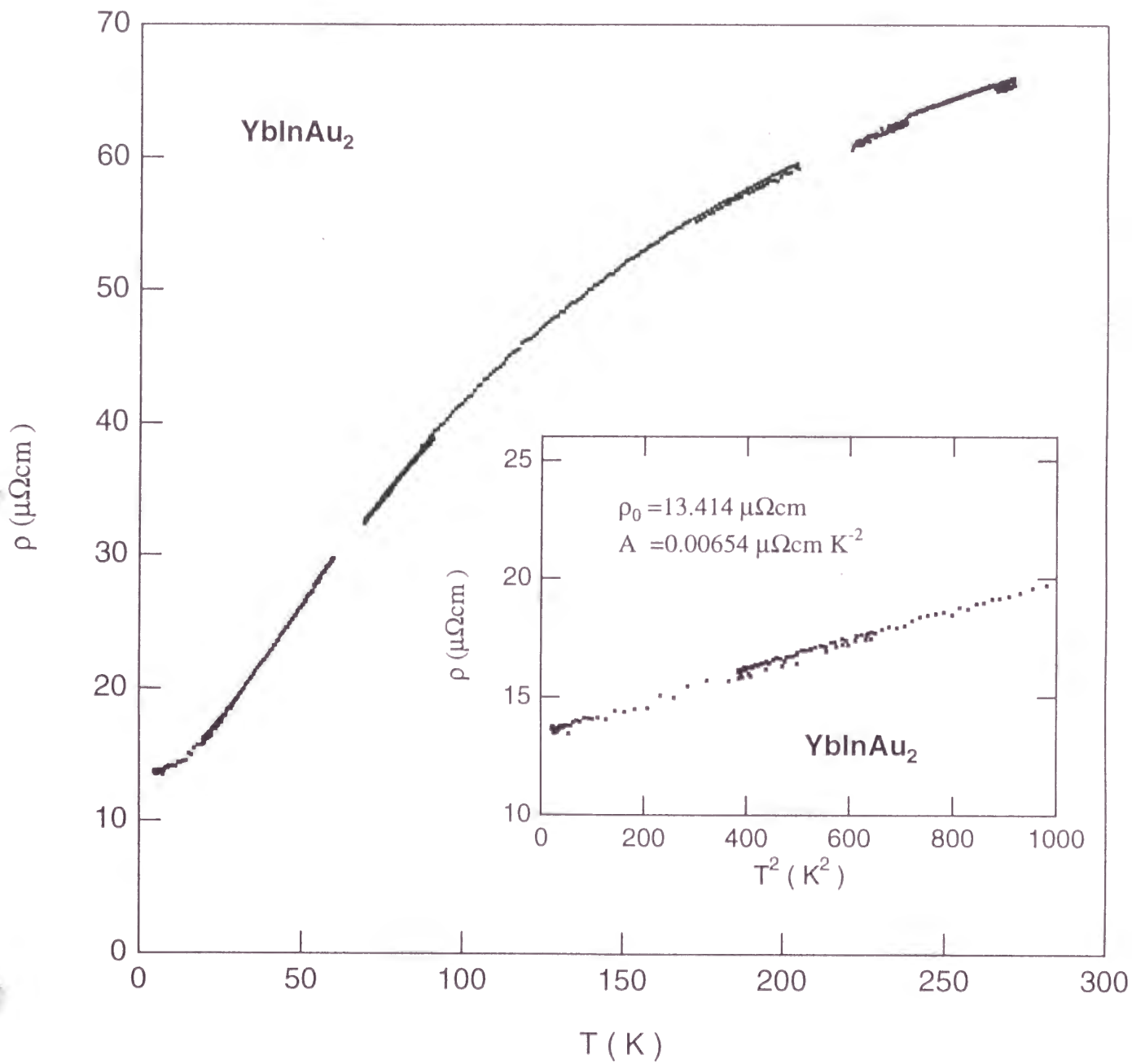


図 C.4:  $\text{YbInAu}_2$  の電気抵抗

## 参考文献

- [1] 山田耕作. 「電子相関」. 岩波書店.
- [2] M. J. Rice. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **20**, p. 1439 (1968).
- [3] M. A. Rudermann and C. Kittel. *Phys. Rev.*, Vol. **96**, p. 99 (1954).
- [4] T. Kasuya. *Prog. Theor. Phys.*, Vol. **16**, p. 45 (1956).
- [5] K. Yosida. *Phys. Rev.*, Vol. **107**, p. 396 (1957).
- [6] この頃までのレビュー. G. V. VanBerg. *Low Temperature Physics*, Vol. **4**, p. 194 (1964).
- [7] J. Kondo. *Prog. Theor. Phys.*, Vol. **32**, p. 37 (1964).
- [8] K. G. Wilson. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. **47**, p. 773 (1975).
- [9] P. A. Nozières. *J. Low. Temp. Phys.*, Vol. **17**, p. 31 (1974).
- [10] 近藤淳. 「金属電子論」. 裳華房.
- [11] K. Andres, J. E. Graebner, and H. R. Ott. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **35**, p. 1779 (1975).
- [12] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **43**, p. 1892 (1979).
- [13] この頃までのレビュー. G. R. Stewart. Heavy-fermion systems. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. **56**, p. 755 (1984).
- [14] 高濃度近藤系に関するレビュー. N. B. Brandt, V. V. Moshchalkov. Concentrated Kondo Systems. *Adv. Phys.*, Vol. **33**, p. 373 (1984).
- [15] A. Sumiyama, Y. Oda, H. Nagano, Y. Ōnuki, K. Shibusaki, and T. Komatsubara. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. **55**, p. 1294 (1986).

- [16] H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, J. O. Willis, and G. R. Stewart. *Solid State Commun.*, Vol. **53**, p. 235 (1985).
- [17] 最近のレビュー. 「f電子系の物理の最近の発展」特集号. 固体物理, Vol. **33**, p. 235 (1998).
- [18] 高温超伝導に関するレビュー. 「高温超伝導」特集号. 固体物理, Vol. **25**, p. 617 (1990).
- [19] D. Jaccard, K. Behnia, and J. Sierro. *Phys. Lett. A*, Vol. **163**, p. 475 (1992).
- [20] F. M. Grosche, S. R. Julian, N.D. Mathur, and G. G. Lonzarich. *Physica B*. Vol. **223-224**, p. 50 (1996).
- [21] C. Geibel, C. Schank, S. Thies, H. Kitazawa, C. D. Bredl, A. Bohm, M. Rau, A. Grauel, R. Caspary, R. Helfrich, U. Ahlheim, G. Weber, and F. Steglich. *Z. Phys. B*, Vol. **84**, p. 1 (1991).
- [22] A. Hasegawa, H. Yamagami, and H. Johbettoh. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. **59**, p. 2457 (1990).
- [23] P. Wachter and G. Travaglini. *J. Mag. Mag. Mater.*, Vol. **47-48**, p. 423 (1985).
- [24] M. Kasaya, F. Iga, M. Takigawa, and T. Kasuya. *J. Mag. Mag. Mater.*, Vol. **47-48**, p. 429 (1985).
- [25] T. Takabatake, F. Teshima, H. Fujii, S. Nishigori, T. Suzuki, T. Fujita, Y. Yamaguchi, J. Sakurai, and D. Jaccard. *Phys. Rev. B*, Vol. **41**, p. 9607 (1990).
- [26] K. Sugiyama, A. Ohya, M. Date, F. Iga, M. Kasaya, and T. Kasuya. *J. Mag. Mag. Mater.*, Vol. **52**, p. 283 (1985).
- [27] この系のレビュー. M. B. Maple, R. P. Dickey, J. Herrmann, M. C. de Andrade, E. J. Freeman, D. A. Gajewski, R. Chau. *J. Phys. Condens. Matter.*, Vol. **8**, p. 9773 (1996).
- [28] この系のレビュー. H. v.Löhneysen. *J. Phys. Condens. Matter.*, Vol. **8**, p. 9689 (1996).
- [29] D. L. Cox. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **59**, p. 1240 (1987).
- [30] A. W. W. Ludwig and I. Affleck. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **67**, p. 3160 (1991).



- [31] T. Moriya. Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism. Springer-Verlag, 1985.
- [32] T. Moriya and T. Takimoto. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. **64**, p. 960 (1995).
- [33] S. Kambe, S. Raymond, L. P. Regnault, J. Flouquet, P. Lejay, and P. Haen. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. **65**, p. 3294 (1996).
- [34] S. Kambe, J. Flouquet, and T. E. Hargreaves. *J. Low Temp. Phys.*, Vol. **108**, p. 383 (1997).
- [35] この系のレビュー. J. Flouquet, S. Kambe, L. P. Regnault, P. Haen, J. P. Brison, F. Lapierre, P. Lejay. *Physica B*, Vol. **215**, p. 77 (1995).
- [36] K. Ishida, Y. Kawasaki, Y. Kitaoka, K. Asayama, H. Nakamura, and J. Flouquet. *Phys. Rev. B*, Vol. **57**, p. R11054 (1998).
- [37] R. Z. Levitin and A. S. Markosyan. *Usp. Fiz. Nauk*, Vol. **155**, p. 623 (1988).
- [38] T. Sakakibara, T. Tayama, K. Matsuhira, H. Mitamura, H. Amitsuka, K. Maezawa, and Y. Ōnuki. *Phys. Rev. B*, Vol. **51**, p. 12030 (1995).
- [39] 青木勇二, 松田達磨, 菅原仁, 佐藤英行, 大國仁, 摂待力生, 大貫惇睦, 山本嗣司, 芳賀芳則, 池田浩章, 三宅和正. 日本物理学会 1997 年秋の分科会予稿集, Vol. 52-2, p. p. 533.
- [40] H. Aoki, S. Uji, A. K. Albessard, and Y. Ōnuki. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **71**, p. 2110 (1993).
- [41] M. Takeshita, H. Aoki, T. Terashima, S. Uji, K. Maezawa, R. Settai, and Y. Ōnuki. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. **65**, p. 515 (1996).
- [42] J. R. Mignod, L. P. Regnault, J. L. Jacoud, C. Vettier, P. Lejay, J. Flouquet, E. Walker, D. Jaccard, and A. Amato. *J. Mag. Mag. Mater.*, Vol. **76-77**, p. 376 (1988).
- [43] K. H. J. Buschow, A. S. van der Goot, and J. Birkhan. *J. Less Common Metals*, Vol. **19**, p. 433 (1969).
- [44] T. Takeshita, S. K. Malik, and W. E. Wallace. *J. Solid State Chem.*, Vol. **23**, p. 225 (1978).

- [45] A. Iandelli and A. Palenzona. *J. Less Common Metals*, Vol. **25**, p. 333 (1971).
- [46] J. Hornstra and K. H. Buschow. *J. Less Common Metals*, Vol. **27**, p. 123 (1972).
- [47] K. H. J. Buschow and A. S. van der Goot. *Acta Cryst.*, Vol. **B27**, p. 1085 (1971).
- [48] D. Jaccard, A. Junod, and J. Sierro. *Helv. Phys. Acta*, Vol. **53**, p. 583 (1980).
- [49] N. Sato, H. Abe, M. Kontani, S. Yamagata, K. Adachi, and T. Komatsubara. *Physica B*, Vol. **163**, p. 325 (1990).
- [50] R. Černý, M. François, K. Yvon, D. Jaccard, E. Walker, V. Petříček, I. Císařová, H-U. Nissen, and R. Wessicken. *J. Phys. Condens. Matter.*, Vol. **8**, p. 4485 (1996).
- [51] A. V. Tsvyashchenko, V. E. Makhotkin, V. A. Fradkov, and V. N. Kuznetsov. *J. Less Common Metals*, Vol. **118**, p. 173 (1986).
- [52] A. V. Tsvyashchenko. *J. Less Common Metals*, Vol. **99**, p. L9 (1984).
- [53] I. Felner and I. Nowik. *Phys. Rev. B*, Vol. **33**, p. 617 (1986).
- [54] I. Felner, I. Nowik, D. Vaknin, U. Postzel, J. Moser, G. M. Kalvius, G. Wortmann, G. Schmiester, G. Hilscher, E. Gratz, C. Schmiester, N. Pillmayr, K. G. Prasad, H. de Waard, and H. Pinto. *Phys. Rev. B*, Vol. **35**, p. 6956 (1987).
- [55] 価数揺動および価数転移に関するレビュー. J. M. Lawrence, P. S. Riseborough, R. D. Parks. *Rep. Prog. Phys.*, Vol. **44**, p. 1 (1981).
- [56] K. Yoshimura, T. Nitta, M. Mekata, T. Shimizu, T. Sakakibara, T. Goto, and G. Kido. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **60**, p. 851 (1988).
- [57] H. Aruga Katori, T. Goto, and K. Yoshimura. *Physica B*, Vol. **201**, p. 159 (1994).
- [58] K. Kojima, H. Hayashi, A. Minami, Y. Kasamatsu, and T. Hihara. *J. Mag. Mag. Mater.*, Vol. **81**, p. 267 (1989).
- [59] H. Nakamura, K. Nakajima, Y. Kitaoka, K. Asayama, K. Yoshimura, and T. Nitta. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. **59**, p. 28 (1990).

- [60] K. Yoshimura, T. Nitta, T. Shimizu, M. Mekata, H. Yasuoka, and K. Kosuge. *J. Mag. Mag. Mater.*, Vol. **90-91**, p. 466 (1990).
- [61] A. Severing, E. Gratz, B. D. Rainford, and K. Yoshimura. *Physica B*, Vol. **163**, p. 409 (1990).
- [62] M. Croft, J. A. Hodges, E. Kemly, A. Krishnan, V. Murgai, and L. C. Gupta. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **48**, p. 826 (1982).
- [63] A. Mitsuda, H. Wada, M. Shiga, H. Aruga Katori, and T. Goto. *Phys. Rev. B*, Vol. **55**, p. 12474 (1997).
- [64] J. W. Allen and L. Z. Liu. *Phys. Rev. B*, Vol. **46**, p. 5047 (1992).
- [65] M. Lavagna, C. Lacroix, and M. Cyrot. *J. Phys. F*, Vol. **13**, p. 1007 (1983).
- [66] A. L. Cornelius, L. M. Lawrence, J. L. Sarrao, Z. Fisk, M. F. Hundley, G. H. Kwei, J. D. Thompson, C. H. Booth, and F. Bridges. *Phys. Rev. B*, Vol. **56**, p. 7993 (1997).
- [67] J. M. De Teresa, Z. Arnold, A. del Moral, J. Kamarád, D. T. Adroja, and B. Rainford. *Solid State Commun.*, Vol. **99**, p. 911 (1996).
- [68] C. D. Immer, J. L. Sarrao, Z. Fisk, A. Lacerda, C. Mielke, and J. D. Thompson. *Phys. Rev. B*, Vol. **56**, p. 71 (1997).
- [69] H. Nakamura, K. Ito, A. Uenishi, H. Wada, and M. Shiga. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. **62**, p. 1446 (1993).
- [70] H. Nakamura, K. Ito, and M. Shiga. *J. Phys. Condens. Matter.*, Vol. **6**, p. 9201 (1994).
- [71] K. Kadowaki and S. B. Woods. *Solid State Commun.*, Vol. **58**, p. 507 (1986).
- [72] H. Nakamura, S. Nishiuma, M. Shiga, B. Kindler, F. Ritter, and W. Assmus. *J. Phys. Condens. Matter.*, Vol. **10**, p. 9123 (1998).
- [73] C. Rossel, K. N. Yang, M. B. Maple, Z. Fisk, E. Zirngiebl, and J. D. Thompson. *Phys. Rev. B*, Vol. **35**, p. 1914 (1987).
- [74] D. T. Adroja, S. K. Malik, B. D. Padalia, and R. Vijayaraghavan. *J. Phys. C*, Vol. **20**, p. L307 (1987).

- [75] V. T. Rajan. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **51**, p. 308 (1983).
- [76] M. J. Besnus, P. Haen, N. Hamdaoui, A. Herr, and A. Meyer. *Physica B*, Vol. **163**, p. 571 (1990).
- [77] A. Severing, A. P. Murani, J. D. Thompson, Z. Fisk, and C.-K. Loong. *Phys. Rev. B*, Vol. **41**, p. 1739 (1990).
- [78] H. Nakamura, K. Nakajima, Y. Kitaoka, K. Asayama, K. Yoshimura, and T. Nitta. *Physica B*, Vol. **171**, p. 238 (1990).
- [79] W. C. M. Mattens, R. A. Elenbaas, and F. R. de Boer. *Commun. Phys.*, Vol. **2**, p. 147 (1977).
- [80] J. M. Mignot and J. Wittig. *Physics of Solids under High Pressure*, Vol. , p. p. 311, 1981.
- [81] E. Bauer, R. Hauser, E. Gratz, K. Payer, G. Oomi, and T. Kagayama. *Phys. Rev. B*, Vol. **48**, p. 15873 (1993).
- [82] T. Graf, R. Movshovich, J. D. Thompson, Z. Fisk, and P. C. Canfield. *Phys. Rev. B*, Vol. **52**, p. 3099 (1995).
- [83] J. L. Sarrao, C. D. Immer, C. L. Benton, Z. Fisk, J. M. Lawrence, D. Mandrus, and J. D. Thompson. *Phys. Rev. B*, Vol. **54**, p. 12207 (1996).
- [84] J. L. Sarrao, C. L. Benton, Z. Fisk, J. M. Lawrence, D. Mandrus, and J. D. Thompson. *Physica B*, Vol. **223-224**, p. 366 (1996).
- [85] P. Bonville, B. Canaud, J. Hammann, J. A. Hodges, P. Imbert, G. Jéhanno, A. Severing, and Z. Fisk. *J. de Phys. I*, Vol. **2**, p. 459 (1992).
- [86] H. Nakamura, M. Shiga, Y. Kitaoka, K. Asayama, and K. Yoshimura. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. **65 Suppl. B**, p. 168 (1996).
- [87] E. Bauer, P. Fischer, F. Marabelli, M. Ellerby, K. A. McEwen, B. Roessli, and M. T. Fernandes-Dias. *Physica B*, Vol. **234-236**, p. 676 (1997).
- [88] E. Bauer, E. Gratz, R. Hauser, Le Tuan, A. Galatanu, A. Kottar, H. Michor, W. Perthold, G. Hilscher, T. Kagayama, G. Oomi, N. Ichimiya, and S. Endo. *Phys. Rev. B*, Vol. **50**, p. 9300 (1994).

- [89] Y. Ōnuki, Y. Furukawa, and T. Komatsubara. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. **53**, p. 2734 (1984).
- [90] K. Hiraoka, K. Kojima, T. Hihara, and T. Shinohara. *J. Mag. Mag. Mater.*, Vol. **140-144**, p. 1243 (1995).
- [91] E. Figueroa, J. M. Lawrence, J. L. Sarrao, Z. Fisk, M. F. Hundley, and J. D. Thompson. *Solid State Commun.*, Vol. **106**, p. 347 (1998).
- [92] E. Bauer, R. Hauser, E. Gratz, D. Gignoux, D. Schmitt, and J. Sereni. *J. Phys. Condens. Matter.*, Vol. **4**, p. 7829 (1992).
- [93] E. Bauer, Le Tuan, R. Hauser, E. Gratz, T. Holubar, G. Hilscher, H. Michor, W. Perthold, C. Godart, E. Alleno, and K. Hiebl. *Phys. Rev. B*, Vol. **52**, p. 4327 (1995).
- [94] E. Bauer, R. Hauser, L. Keller, P. Fischer, O. Trovarelli, J. G. Sereni, J. J. Rieger, and G. R. Stewart. *Phys. Rev. B*, Vol. **56**, p. 711 (1997).
- [95] E. Bauer, E. Gratz, L. Keller, P. Fischer, and A. Furrer. *Physica B*, Vol. **186-188**, p. 608 (1993).
- [96] 何軍輝. 京都大学大学院理学研究科. 博士学位申請論文, 1998.
- [97] Z. Fisk and M. B. Maple. *J. Alloys and Comp.*, Vol. **183**, p. 303 (1992).
- [98] H. Imai, H. Wada, H. Nakamura, M. Shiga, K. Inoue, Y. Nakamura, A. V. Tsvyashchenko, and L. Formicheva. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. **66**, p. 2175 (1997).
- [99] C. Geibel, U. Klinger, B. Buschinger, M. Weiden, G. Olesch, F. Thomas, and F. Steglich. *Physica B*, Vol. **223-224**, p. 370 (1996).
- [100] A. Yatskar, N. K. Budraa, W. P. Beyermann, P. C. Canfield, and S. L. Bud'ko. *Phys. Rev. B*, Vol. **54**, p. R3770 (1996).
- [101] R. Movshovich, A. Lacerda, P. C. Canfield, J. D. Thompson, and Z. Fisk. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **73**, p. 492 (1994).
- [102] J. He, N. Tsujii, K. Yoshimura, K. Kosuge, and T. Goto. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. **66**, p. 2481 (1997).

- [103] J. He, N. Tsujii, M Nakanishi, K. Yoshimura, and K. Kosuge. *J. Alloys and Comp.*, Vol. **240**, p. 261 (1996).
- [104] C. Kittel. Introduction to solid state physics. p. 6th edition (1986).
- [105] 上田和夫, 大貫惇睦. 重い電子系の物理. 裳華房, p. 1998.
- [106] R. Černý 博士の好意による。
- [107] L. C. Gupta, D. E. MacLaughlin, Cheng Tien, C. Godart, M. A. Edwards, and R. D. Parks. *Phys. Rev. B*, Vol. **28**, p. 3673 (1983).
- [108] K. Matsuhira, T. Sakakibara, H. Amitsuka, and G. Kido. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. **66**, p. 4009 (1997).
- [109] N. E. Bickers, D. L. Cox, and J. W. Wilkins. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **54**, p. 130 (1985).
- [110] N. Kawakami and A. Okiji. *Phys. Lett.*, Vol. **103A**, p. 205 (1984).
- [111] P. Schlottmann. *J. Appl. Phys.*, Vol. **57**, p. 3155 (1985).
- [112] P. Schlottmann. *J. Appl. Phys.*, Vol. **73**, p. 5412 (1993).
- [113] A. C. Hewson and J. W. Rasul. *J. Phys. C*, Vol. **16**, p. 6799 (1983).
- [114] W. Brenig. *Solid State Commun.*, Vol. **64**, p. 203 (1987).
- [115] 村田和広, 深道和明, 後藤恒昭. 固体物理, Vol. **30**, p. 361 (1995).
- [116] R. Hauser, K. Kreiner, E. Bauer, H. Michor, G. Hilscher, M. Rotter, H. Müller, N. Tsujii, K. Yoshimura, and K. Kosuge. *Proceedings of the International Conference on Magnetism*, p. (1998) in Paris.
- [117] T. Moriya. *Prog. Theor. Phys.*, Vol. **16**, pp. 23, 641 (1956).
- [118] K. Yoshimura, M. Yamada, M. Mekata, T. Shimizu, and H. Yasuoka. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. **57**, p. 409 (1988).
- [119] 益田芳賀. 核磁気共鳴の基礎. 丸善, 1985.
- [120] Y. Kitaoka, H. Arimoto, Y. Kohori, and K. Asayama. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. **54**, p. 3236 (1985).



- [121] Y. Kitaoka, K. Fujiwara, Y. Kohori, K. Asayama, Y. Ōnuki, and T. Komatsubara. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. **54**, p. 3686 (1985).
- [122] D. E. MacLaughlin. *J. Mag. Mag. Mater.*, Vol. **47-48**, p. 121 (1985).
- [123] D. L. Cox, N. E. Bickers, and J. W. Wilkins. *J. Appl. Phys.*, Vol. **57**, p. 3166 (1985).
- [124] D. E. MacLaughlin, F. R. de Boer, J. Bijvoet, P. F. de Châtel, and W. C. M. Mattens. *J. Appl. Phys.*, Vol. **50**, p. 2094 (1979).
- [125] P. Panissod, M. Benakki, and A. Qachaou. *J. de Phys. Colloque Supplément*. Vol. **C8**, p. 685 (1988).
- [126] T. Graf, J. M. Lawrence, M. F. Hundley, J. D. Thompson, A. Lacerda, E. Haanappel, M. S. Torikachvili, Z. Fisk, and P. C. Canfield. *Phys. Rev. B*, Vol. **51**, p. 15053 (1995).
- [127] A. Yoshimori and H. Kasai. *J. Mag. Mag. Mater.*, Vol. **31-34**, p. 475 (1983).
- [128] T. Kagayama, G. Oomi, H. Takahashi, N. Mōri, Y. Ōnuki, and T. Komatsubara. *Phys. Rev. B*, Vol. **44**, p. 7690 (1991).
- [129] K. Miyake, T. Matsuura, and C. M. Varma. *Solid State Commun.*, Vol. **71**, p. 1149 (1989).
- [130] E. Gratz, G. Hilscher, H. Michor, A. Markosyan, E. Talik, G. Czjzek, and W. Mexner. *Czechoslovak Journal of Phys. Suppl. S4*, Vol. **46**, p. 2031 (1996).
- [131] K. Yoshimura, N. Tsujii, J. He, T. Kawabata, H. Michor, K. Kreiner, G. Hilscher, T. Miyano, M. Kato, and K. Kosuge. to be published. *J. Alloys and Comp.*
- [132] A. Indinger, E. Bauer, E. Gratz, R. Hauser, G. Hilscher, and T. Holubar. *Physica B*, Vol. **206-207**, p. 349 (1995).
- [133] K. Takegahara and T. Kasuya. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. **59**, p. 3299 (1990).
- [134] L. M. Lawrence, G. H. Kwei, J. L. Sarrao, Z. Fisk, D. Mandrus, and J. D. Thompson. *Phys. Rev. B*, Vol. **54**, p. 6011 (1996).
- [135] D. Müller, S. Hussain, E. Cattaneo, H. Schneider, W. Schlabitz, and D. Wohlleben. *Valence Instabilities*, p. 463 (1982).

[136] E. Cattaneo. *J. Mag. Mag. Mater.*, Vol. **47-48**, p. 529 (1985).

[137] A. P. Murani and J. Pierre. *Physica B*, Vol. **206-207**, p. 329 (1995).

# 謝辞

本研究を遂行するに当たり、非常に多くの方の御協力を得ました。

小菅皓二教授には終始たゆまぬ御指導と激励を賜り、心より感謝申し上げます。特に私が Yb-Cu 二元系の状態図で苦しんでいたときに、細部に渡って議論してくださり、そのお陰で明解な理解に辿り着くことができました。固体物性の研究では何よりも試料の評価や不定比性、微視的構造といった固体化学的視点がいかに重要であるかを教わり、重要な教訓を与えて下さりました。

吉村一良助教授には  $\text{YbCu}_5$  系という非常に面白くやりがいのある研究テーマを与えていただき、真に有難うございました。また実際に研究を行う中で、あらゆる部分で御指導下さいました。私が固体の物性に対して感じている魅力の大部分が吉村先生から影響を受けたものであり、先生の影響力なくしてはこれまで研究を続けることはできなかつたと思います。

加藤将樹博士には実験の細部にわたり多くの助言をいただき、感謝致します。特にデータの解析にあたっては、懇切丁寧に御指導下さり、何ごとにも理解の遅い私に対して、根気良く教えていただきました。

本研究の大部分は何軍輝博士との共同研究として行われました。実験面での御協力ばかりでなく、時には熱い議論を通して研究の背景について理解を深めることができました。心より感謝いたします。

高圧合成装置の立ち上げおよび NQR 測定のためのプローブ作成には網田富士嗣技官に大変お世話になり、誠に有難うございました。装置立ち上げの際につきものであるトラブルの頻発にも事細かに応対して下さい、本当に有難うございました。

比熱の測定はウィーン工科大学の G. Hilscher 教授、H. Michor 博士、K. Kreiner 博士に行っていました。またデータの解釈に関して有益な議論をしていただきました。心より感謝申し上げます。

強磁場磁化測定および磁歪測定には東大物性研の後藤恒昭教授および三田村裕幸博士に大変お世話になり、有難うございました。我々の勝手きわまりない無謀なスケジュールにもつきあって下さり、本当に有難うございました。

工学部の志賀正幸教授をはじめ志賀研の先生方、学生の皆様には本研究開始当初に

アーク炉を使わせていただいたほか、有益な助言を下さり感謝致します。

日本電子株式会社 ( JEOL ) 関西応用研究センターの青柳センター長と磯野係長にはSEMによる試料分析で大変お世話になりました。宮野敏夫博士には電子線回折像を撮っていただきました。Yb-Cu系の状態図に関して理解を得ることができたのはこれらの方々のお陰です。深く感謝致します。

極低温研究室の先生方、技官の方々には研究に必要な寒剤を提供していただき有難うございました。

中西真氏、陰山洋博士、入澤明典氏、木山隆氏には日頃の疑問や実験の相談につきあってくださり、有難うございました。また、坂田さんを始め研究室の多くの方々に励まされ議論し合ってきたお陰で、研究に魅力を感じてやってこれたと思っています。論文提出にあたって多くの方々に協力していただきました。心より感謝するとともに、研究室のこれからの益々の発展をお祈り致します。

私は修士課程より日本育英会の奨学金の支援を受け、博士課程3年次からは日本学術振興会の特別研究員として支援を受けました。この場を借りて感謝の意を表します。

最後に、これまで私を支えてくれた両親、兄弟、祖母、そしてこれから人生を共にする伊藤恵実子さんに心より感謝申し上げます。