研究論文

Yb_{1+x}In_{1-x}Cu₄ の合成と物性—強磁場磁化過程における二段階の磁気異常—山中 俊介¹, 中東 太一¹, 道岡 千城^{1*}, 植田 浩明¹, 松尾 晶², 金道 浩一², 吉村 一良¹¹ 京都大学大学院理学研究科化学専攻, 〒 606-8502 京都市左京区北白川追分町.² 東京大学物性研究所, 〒 277-8581 柏市柏の葉 5-1-5.**Synthesis and Physical Properties of Yb_{1+x}In_{1-x}Cu₄
-Two-step Magnetic Anomaly in the High Field Magnetization Process-**Shunsuke YAMANAKA¹, Taichi NAKAHIGASHI¹, Chishiro MICHIOKA^{1*}, Hiroaki UEDA¹,
Akira MATSUO², Koichi KINDO² and Kazuyoshi YOSHIMURA¹¹Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Oiwake-cho Kitasirakawa, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan.²Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa 277-8581, Japan.

Received July 17, 2019; Revised August 26, 2019; Accepted August 27, 2019

ABSTRACT

We report synthesis and characterization of structural and physical properties in YbInCu₄ and Yb-rich Yb_{1+x}In_{1-x}Cu₄. We have measured the powder X-ray diffraction, the temperature dependence of the magnetic susceptibility between 2 and 300 K in the magnetic field of 1 T, the high-field magnetization up to 72 T and the temperature dependence of the electrical resistivity in the magnetic field of 0 and 14 T to study the change of physical properties by substitution and to understand the origin of the valence transition.

The powder X-ray diffraction patterns suggest that Yb_{1+x}In_{1-x}Cu₄ crystallized in the cubic C15b-type Laves structure. We newly discovered a two-step magnetic anomaly in the high-field magnetization process interpreted by crystal field splitting effects. We finally made a magnetic phase diagram in H - x , which is consisting of 4 phases. Three phase boundaries are defined by valence transition from Yb valence fluctuation to Yb trivalent localized magnetism, change of the ground state due to crystal field splitting effects and disturbance of Kondo lattice.

KEY WORDS

ytterbium compounds, valence fluctuation, Kondo effect

1 緒 言

YbInCu₄ は, Felner と Nowiku によって立方晶 MgCu₂ 型構造 (C15 型 Laves 構造) の化合物 Yb_xIn_{1-x}Cu₂ として最初に報告され, この物質が温度誘起の価数転移を起こすことが明らかにされた¹⁾. その後, Yoshimura らによって強磁場磁化過程が測定され, 約 30 T で磁化が急激に増加し, Yb³⁺ の飽和磁化 $4\mu_B$ に近い $3\mu_B$ に達することが示された^{2,4)}. また, 磁場下での体積磁歪の測定もなされ, 転移における価数変化が約 0.07 であるという結果から, この磁場誘起の転移の正体が温度の場合と同様に価数転移であることが明らかにされた^{2,4)}. 当初 C15 型 Laves 構造と考えられていた Yb_xIn_{1-x}Cu₂ は, C15b 型構造の YbInCu₄ と InCu₂ の混合物であることがその後の

SEM などを用いた測定により明らかにされ価数転移に対して本質的な役割を担っているのは YbInCu₄ であると結論付けられた⁵⁾. YbInCu₄ が C15b 型構造と C15 型 Laves 構造をとった場合の単位格子をそれぞれ Fig. 1 (a), (b) に示す. C15 型 Laves 構造ではダイヤモンド型構造の頂点にあたる 4a サイトと立方体内部の 4c サイトを Yb と In がランダムに占有するのに対し, C15b 型構造では 4a サイトを Yb が, 4c サイトを In が占有し, それぞれ規則的に配列している.

C15b 型構造の化合物 YbXCu₄ ($X = \text{Ag, Au, Pd, Cd, Mn, Tl, Zn}$) は, X の種類に応じて多様な物性を示すことが知られている. 例えば, YbAgCu₄ の基底状態は電子比熱係数 $\gamma = 250 \text{ mJ/mol K}^2$ の重い電子状態で, 高濃度近藤系の典型的な化合物でもある^{2,4,6,7)}. 一方, YbAuCu₄ は高濃度近藤系と反強磁性の量子臨界点近傍にある物質であり, 0.6 K で反強磁

* Corresponding author, E-mail: michioka@kuchem.kyoto-u.ac.jp

Fig. 1 (a) Schematic view of the unit cell of C15b-type structure, and (b) Unit cell of C15-type Laves structure.

性転移を起こす⁸⁾。また、 X サイトが全てCuで占められたYbCu₅は、立方晶の相ではYbは3価であるが、六方晶のときYbが2価の非磁性物質となることが報告されている⁹⁾。

YbInCu₄中のYbは、高温相では3価の価数を取り、 $4f^{13}$ ($J = 7/2$)の局在磁性を示し、42 Kでの価数転移を経て、低温相ではf電子の一部が遍歴した2.9価の価数揺動状態へと移行することが明らかになっている¹⁰⁾。その機構を解明する手段の一つとして、YbサイトもしくはInサイトの置換効果に関する研究がこれまで盛んにおこなわれてきた^{11,12)}。Ybサイトをイオン半径のより大きなLa, Ceで置換した研究では、転移温度が高温側にシフトすることが明らかになった⁹⁾。これは、低温相から高温相へ転移するときの体積の減少が格子膨張による負の化学圧力効果によって抑えられ、Ybの平均イオン半径の大きい価数揺動状態が高温相まで安定化していたためと考えられている。この描像は、外圧によって価数転移温度が低温側へシフトするという物理圧力効果の研究結果によっても支持された¹³⁾。Ybサイトをイオン半径の小さなLuで置換した研究では、転移点が低温側へシフトしている¹¹⁾。これは格子収縮による正の化学圧力効果によって3価のYbが安定化したためと考えられることができる。しかし、この格子収縮による化学圧力を外圧による物理圧力に換算した場合、転移温度の変化は1 K程度にしかならず、実際の温度変化の15 Kを化学圧力効果だけで説明するのは不可能である。さらに、YbサイトをYで置換した研究では格子が膨張するにも関わらず、転移温度が低温側へシフトしていることが明らかになった⁹⁾。これらの現象は近藤格子に与える不純物効果として説明される。YbInCu₄の低温相は近藤温度が非

常に大きい状態にあり、低温で近藤格子を形成している。その状態のYbをLuやYで置換していくと、近藤格子が壊され低温相の状態が不安定になる。その結果、より低温側で低温相が消失したと考えることができる。一方でInサイトをAgで置換した場合には、低温相は価数揺動状態を保ったままである^{2,4,12)}。これは伝導電子とf電子の混成が大きくなり、価数揺動状態が安定化されたためと考えられる。

以上のようにYbInCu₄に対する他元素による置換は、化学圧力効果、近藤格子、価数揺動状態などに関する様々な知見をもたらしてきた。しかしながら、YbInCu₄に対する他の元素による置換効果の報告があることは対照的に、Yb自身によるInサイトの置換に関する報告は少なく、Yb_{1+x}In_{1-x}Cu₄の組成を制御し、Ybの固溶に対する物性への影響を明らかにする研究はこれまでなされてこなかった。

本研究ではYbInCu₄の価数転移の起源の解明に向けて、Yb_{1+x}In_{1-x}Cu₄の多結晶試料の合成と物性測定を行い、Yb固溶による価数転移への影響を明らかにすることを試みた。

2 実験方法

Yb_{1+x}In_{1-x}Cu₄の多結晶試料について、アーク溶融法を用いて合成を行った。原料としてYb (99.9%, Ingot, レアメタリック社製), In (99.99%, ingot, レアメタリック社製), Cu (99.96%, Sheet 0.10 mm, ニラコ社製)を用い、空気中で酸化されやすいYbは、有機溶媒中でダイヤモンドやすりを用いて表面の酸化した部分を取り除いた後、合成に用いた。母体のYbInCu₄では、固溶体の生成を避けるためYbの量を減らしたYb:In:Cu = 1- δ :1:4 ($\delta = 0.05 \sim 0.25$)の比で、固溶体のYb_{1+x}In_{1-x}Cu₄では、化学量論比のYb:In:Cu = 1+x:1-x:4で秤量し合成に用いた。YbとInをCuシートで包んだ状態でアーク炉に入れて4, 5回のアーク放電による溶融によりボタン型多結晶体を合成した。その後、合成された試料の表面に付着した酸化物を除去するためにダイヤモンドやすりを用いて試料表面を削り、Ta箔製の円筒状の容器に収めAr雰囲気化で不透明石英管に封じた後、電気炉に入れ870°Cで1ヶ月間のアニールを行った。

試料の組成の評価には日本電子 (JEOL) 社製のSEM-EDX装置を用いた。試料の構造同定及び格子定数の決定は、Cu-K α 線 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)の線源を有するRigaku社製デスクトップX線回折装置MiniFlex600を使用した。

試料の磁化の温度依存性及び磁場依存性の測定は、Quantum Design社製のSQUID磁束系MPMSを用いて行った。測定温度は $2 \text{ K} \leq T \leq 350 \text{ K}$ 、測定磁場は $0 \text{ T} \leq H \leq 7 \text{ T}$ にて行った。強磁場磁化過程の測定は、東京大学物性研究所国際強磁場科学研究施設金道研究室のショートパルスマグネットを用いて行った。測定温度は、 4.2 K 測定磁場は $0 \text{ T} \leq H \leq 72 \text{ T}$ にて行った。

電気抵抗の測定は、ADCMT社製の直流電圧/電流発生器6156とPICOTEST社製デジタルマルチメータM3500A、及びAgilent社製デジタルマルチメーター34401Aを組み合わせた自作装置を用いた。測定は四端子法を用いて行い、測定温

度は $4.3 \text{ K} \leq T \leq 290 \text{ K}$ にて行った。磁場中における電気抵抗率の測定は Quantum design 社製の PPMS を用いた。測定温度は $2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$, 測定磁場は $H = 0 \text{ T}, 14 \text{ T}$ にて行った。

3 実験結果・考察

3.1 試料同定

Yb は高い蒸気圧をもつために、アーク溶融法を用いた合成時に、原料に含まれている Yb の一部が気化し消失する可能性が考えられる。したがって、その固溶量を仕込み組成から判断するのは難しい。そこで、固溶量を決定するために得られた試料の SEM・EDX 測定を行った。測定に用いた試料の粉末 X 線回折測定から求めた格子定数と SEM・EDX 測定から得られた固溶量 x の値をまとめたものを Table 1 に示す。格子定数の減少に伴って x の値が増加する傾向がみられている。

$\text{Yb}_{1+x}\text{In}_{1-x}\text{Cu}_4$ の試料の粉末 X 線回折パターンと先行研究⁵⁾により報告されている C15b 型構造の YbInCu_4 のシミュレーションパターンを Fig. 2 に示す。C15b 型構造の空間群は $F\bar{4}3m$ であり、C15 型 Laves 構造の空間群は $Fd\bar{3}m$ である。この空間群の違いを反映して、C15 型 Laves 構造では 200 回折が消滅則によって観測されないのに対し、C15b 型構造では 200 回折が観測される。この図に示した全ての試料の粉末 X 線パターンにおいて、 $2\theta = 25^\circ$ 付近に 200 回折がみられる。このことから、合成された試料は全て C15b 型構造で、4a サイトと 4c サイトに Yb と In が秩序配列した $\text{Yb}_{1+x}\text{In}_{1-x}\text{Cu}_4$ であると考えられる。母体の試料 ($x = 0.01$) においては CuIn 相による不純物ピークがみられる。一方、固溶系においては不純物による回折がほぼみられないことから、 $\text{Yb}_{1+x}\text{In}_{1-x}\text{Cu}_4$ の

Table 1 Lattice constant and excess Yb amount x determined by SEM・EDX measurement.

Lattice constant (Å)	7.160	7.159	7.154	7.151	7.145	7.136	7.118
x	0.01	0.10	0.16	0.15	0.20	0.21	0.25

Fig. 2 Powder X-ray diffraction patterns of $\text{Yb}_{1+x}\text{In}_{1-x}\text{Cu}_4$.

ほぼ単相の試料が得られたものと考えられる。

尚、本研究の過程において、測定に用いた試料とは別に、一部の回折ピークの強度比が系統的変化から外れる試料も得られていた。Fig. 3 に横軸に SEM・EDX から得られた x の値をとり、縦軸に 111 回折と 311 回折の強度比をとったグラフを示す。この強度比は固溶量の増加にともなって、図中に示した直線のように徐々に増大することがわかっている。しかし、矢印で示した試料の強度比の値は直線から大きく外れた値となる。これは合成時に、高い蒸気圧をもつ Yb が気化し欠損したことによって生じたものであると考えられる。本稿では、Yb の欠損による物性への影響を最小限にとどめるために、これらの質の低い試料を除外した。また、X 線ピークの強度比の値は SEM・EDX から求めた x の値によって、計算から求めた直線の上に位置している場合と下に位置している場合があり、Yb が欠損しているサイトが 4a であるか、または 4c であるかを反映した微細な揺らぎが x に含まれる可能性がある。

3.2 価数転移に伴う磁化率の急激な変化

磁場を 1 T, 温度領域を $2 \text{ K} \leq T \leq 350 \text{ K}$ として測定した $\text{Yb}_{1+x}\text{In}_{1-x}\text{Cu}_4$ の帯磁率 χ の温度依存性を Fig. 4 (a) に示し、磁気異常の近傍を拡大したものを Fig. 4 (b) に示す。Fig. 4 (b) の中の三角形は帯磁率の最大を示し、この最大を与える温度を T_p と定義した。また Fig. 4 (c) に帯磁率の温度微分を示す。帯磁率の場合と同様に最大を三角形で示し、この温度を転移温度 T_v と定義した。母体の $\text{Yb}_{1.01}\text{InCu}_4$ においては過去の報告通り¹⁾42 K において高温相から低温相への価数転移に伴う帯磁率の急激な減少がみられた。固溶量を増加させていくと、磁気異常はブロードな形状に変化していき、転移温度が高温側にシフトしていく傾向がみられた。この振る舞いは、Yb を過剰に固溶させたことによる不純物近藤効果によって、局在モーメントが遮蔽されたことによるものと考えられる。近藤効果の影響は固溶量の増加に伴ってより顕著になるものと考えられ、そのことは固溶量の増大に伴って帯磁率の極大値が小さくなっていること、近藤温度に対応すると考えられ

Fig. 3 Ratio of 111 and 311 diffraction intensities in X-ray diffraction patterns.

Fig. 4 (a) Temperature dependence of magnetic susceptibility in Yb_{1+x}In_{1-x}Cu₄, (b) Enlarged view of Fig. 4 (a) near the transition temperature, and (c) Temperature dependence of $d\chi/dT$ in Yb_{1+x}In_{1-x}Cu₄. Triangles indicate the maximum position.

Fig. 5 Temperature dependence of the inverse magnetic susceptibility in Yb_{1+x}In_{1-x}Cu₄.

Table 2 Curie constant C , effective magnetic moment μ_{eff} and Weiss temperature θ determined from the temperature dependence of the magnetic susceptibility between 250 and 300 K.

x	0	0.10	0.16	0.15	0.19	0.21	0.25
C (emu/K Ybmol)	2.04	1.99	1.89	1.8	1.88	1.93	1.8
μ_{eff} (μ_B/Yb)	4.04	3.99	3.89	3.8	3.87	3.93	3.8
θ (K)	10.4	18.5	9.4	16	-4.3	-20.0	-25.7

る T_p が低温側に移動していることから確認できる。 $x = 0.21$ の試料では、急激な磁化の減少を与える温度がこれまでの系統性から外れ、続く $x = 0.25$ の試料では磁化の急激な減少は完全になくなっていて、これは低温相が価数揺動状態から高濃度近藤系へとクロスオーバー的に変化しているためと考えられる。この詳細については電気抵抗の節で議論する。

Fig. 5 に逆率の温度依存性を示す。 $250 \text{ K} \leq T \leq 350 \text{ K}$ の温度領域を Curie-Weiss 則

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (1)$$

を用いてフィッティングした。ここで C は Curie 定数、 θ は Weiss 温度を表す。Table 2 にフィッティングの結果得られたパラメーターの値を示す。Yb 原子あたりの有効ボーア磁子数は 4 程度となり Yb³⁺ の自由イオンの理論値 4.54 に近く、高温相では Yb は 3 価の局在モーメントとして振る舞っているものと考えられる。

3.3 パルス強磁場測定—二段階の磁気異常とその起源—

Yb_{1+x}In_{1-x}Cu₄ の $T = 4.2 \text{ K}$ における強磁場磁化過程を Fig. 6 (a) に、その磁場微分を Fig. 6 (b) に示す。 $x = 0.01$ の試料では磁場を印加していくと 33 T で転移を起こし、それに伴って磁化が急激に増大した。YbInCu₄ 母体の過去の報告¹⁴⁾ から、このとき低磁場側は低温相と同様の価数揺動状態にあり、高磁場側は高温相と同様の Yb が 3 価の局在モーメントとして振る舞う状態にあると予想される。 $x = 0.10$ の試料においては、母体である $x = 0.01$ の試料と同様に急激な磁化の増大が観測され、そのときの磁場の値は $x = 0.01$ の試料に比べて高磁場側へとシフトした。 $x = 0.16, 0.15, 0.20$ の試料においては、強磁場磁化過程の磁場微分曲線に 2 つの極大が存在し、これ

Fig. 6 (a) High magnetic field magnetization process in $\text{Yb}_{1+x}\text{In}_{1-x}\text{Cu}_4$ and (b) dM/dH . Triangles indicate the peak positions determined by fitting with a Gaussian function.

らの試料が磁化過程において二段階の磁気異常を示すことを観測した。これがもし相分離によるものであれば、磁気異常が三段階以上の多段階になる可能性があるが、20 個以上のサンプルについてそのような結果が得られる試料はなかった。前述の X 線回折測定の結果からも相分離によるものと

は考えにくい。組成を決定するために行った SEM・EDX 測定は、4 箇所ほどの異なる場所で行ったが、装置誤差を考慮に入れば、化学組成は試料中でほぼ均一であるものと考えられる。また、すべての試料において一段目の磁気異常後に磁化の値が $2\mu_B$ 程度に向かい、二段階目の磁気異常後に Yb^{3+} の飽和磁化である $4\mu_B$ に達しようとしている。このような同様の傾向が全ての試料から観測されたことから、この二段階の磁気異常は固溶体の本質であると考えられる。尚、他の YbInCu_4 の置換系においても転移点の変化は多数報告されているが、いずれも一段階の転移であり、二段階の逐次相転移はこの研究においてはじめて観測された¹⁵⁾。 $x = 0.21$ では高磁場側の有意な異常は観測できなかった。このとき高磁場側の異常は 60 T 以上へ移動しているものと考えられる。 $x = 0.25$ の試料では磁気異常はみられなくなった。これは低磁場側の磁気異常がなくなったものと考えられる。

磁気転移が起こる転移磁場を決定するために、強磁場磁化過程の磁場微分曲線にみられるピークを Gauss 関数を用いてフィッティングし、その頂点を見積もった。Fig. 9 中の三角形で示すように、極大のうち低磁場側にあるものを第一次転移磁場 H_{T1} とし、二段階の転移が観測されたものに対しては、高磁場側にある極大を第二次転移磁場 H_{T2} と定義した。

帯磁率の温度依存性及び以降に示す電気抵抗率の温度依存性では、磁場中での二段階の異常に対応するような変化は観測されなかった。そのため H_{T1} と H_{T2} の間に磁場によってのみ誘起される中間相 (MF 相) が存在するものと考えられる。磁気モーメントをもつ希土類イオンの電子配置のエネルギー準位は、結晶場の効果によって分裂し、各準位が固有の磁化の値をもつ。二段階の磁気異常をもつ試料は、一度目の異常の後に $2\mu_B$ 程度の値に飽和し、続く二度目の異常の後に Yb^{3+} の自由イオンの飽和磁化の理論値である $4\mu_B$ 程度に飽和している。これは、一度目の異常で価数転移が起こり、結晶場によって分裂した $2\mu_B$ 程度の飽和磁化をもつ状態が最低のエネルギー準位となった後、さらなる磁場の印加によって各状態間の混成の進行と、ゼーマン効果によるエネルギー準位の交差が起こることで、最終的に Yb^{3+} の自由イオンの飽和磁化の理論値である $4\mu_B$ の飽和磁化をもつ状態が最低のエネルギー準位となったと考えることができる。この際、格子の対称性を低下させることで結晶場によるエネルギー準位の分裂の仕方を変化させ、より大きな飽和磁化をもつ状態を最低のエネルギー準位とすることができれば、中間相におけるゼーマン効果によるエネルギーの利得をより大きくすることができるが、その詳細を知るにはさらなる研究を要する。尚、 $x = 0.01, 0.10$ の試料では、価数転移後中間相を経ることなく一段の転移で $4\mu_B$ 近傍まで達している。これは Yb の固溶量が少ない領域では磁場のゼーマンエネルギーが結晶場分裂の大きさよりも大きい状態にあり、価数転移直後に Yb^{3+} の自由イオンの飽和磁化の理論値である $4\mu_B$ を飽和磁化としてもつ状態が最低のエネルギー準位となったものと考えられる。

1986 年に Okiji と Kawakami によって発表された論文に、

結晶場分裂が関係する二段階の磁気異常の存在を示唆する記述がみられる¹⁶⁾。その論文では、Ce³⁺の局在スピンの伝導電子によって遮蔽されることで磁性が弱くなっている状態に対して磁場を印加していくと、遮蔽が弱まることで磁気モーメントが大きくなる。そして、さらなる磁場の印加によって、より大きな磁気モーメントをもっている結晶場で分かれた上の状態が混じってくることにより、より大きな磁化をもつ状態にクロスオーバーする過程が示されている。この一連のプロセスは本系の逐次相転移のものと類似している。ただし、本系とは扱っているイオンがYb³⁺とCe³⁺で異なること、基底状態の磁性の抑制が価数揺動によるものなのか、近藤効果による局在モーメントの遮蔽によるものなのかの違いがあること、二段のメタ磁性の出現はどの結晶場準位が基底状態であるかに依存するなどのいくつかの考慮すべき点が存在する。したがって、本稿は逐次相転移の存在についてあくまで一つの可能性を提示したという段階にあり、今後も注意深く研究を進めていく必要があるものと考えている。

3.4 電気抵抗率測定—低温相の価数揺動状態から高濃度近藤系への移行—

電気抵抗率 ρ の温度依存性をFig. 7 (a)に示す。母体試料($x = 0.01$)においては、過去の報告⁸⁾通り帯磁率で観測され

Fig. 7 (a) Temperature dependence of the electrical resistivity, and (b) T^2 dependence of the electrical resistivity.

た価数転移が電気抵抗率でも観測された。転移温度よりも高温側での電気抵抗率は温度の上昇に伴って緩やかに増加しており、これはフォノンによる伝導電子の散乱が温度の上昇に伴って増加したことによるものと考えられる。同様の振る舞いは $x = 0.07$ の試料でもみられ、帯磁率で観測された振る舞いと同等に転移温度が高温側にシフトした。 $x = 0.16, 0.15, 0.20$ の試料においては、固溶量の増加に伴って転移点が高温側にシフトする傾向に加えて、電気抵抗率が高温部からなかなか上に凸の曲線を描きながら減少する挙動が観測された。これは近藤効果によって磁気モーメントが遮蔽されて磁気散乱が抑制されることで生じるものと考えられ、帯磁率の温度依存性において、固溶量の増加に伴って近藤温度に対応する磁化の最大を与える温度 T_p が高温側へ移動した振る舞いと一致している。一方で、転移温度よりも低温側では広い温度範囲で

$$\rho = \rho_0 + AT^2 \quad (2)$$

に従うフェルミ液体的な挙動をとることが確認された。Fig. 7 (b)に $x = 0.01, 0.10, 0.16, 0.15, 0.20$ における電気抵抗率の T^2 依存性を示し、式(2)を用いたフィッティングによって得られたパラメータをTable 3にまとめた。固溶量の増加に伴い残留抵抗 ρ_0 の値が増加している。これは $x = 0.01$ の試料において形成されていた近藤格子が固溶したYbによって乱されることに起因しているものと考えられる。一方で、 T^2 の係数 A の値はほとんど変化していない。 A の値は有効質量 m^* の二乗に比例するので、ここまでの固溶量で低温の電子状態は変化せず価数揺動状態にあることを支持している。 $x = 0.21, 0.25$ の試料では他の試料と低温での振る舞いが大きく異なり、いずれも約40 Kで最小値をとった後上昇に転じている。これらの挙動は近藤効果に特徴的な $-\ln T$ 異常に対応しており、これらの固溶領域では低温相は価数揺動状態から高濃度近藤系へと変化しているものと考えられる。

3.5 磁場中電気抵抗率測定

Yb_{1.01}In_{0.99}Cu₄の0 Tと14 Tにおける電気抵抗率の温度依存性をFig. 8 (a)に示す。Fig. 8 (a)の挿入図に示した低温領域の拡大図から、磁場の印加によって転移温度が低下しているのが分かる。このことは価数転移が磁場の印加によっても起こることと一致している。 $x = 0.25$ の試料における、0 Tと14 Tでの電気抵抗率の温度依存性をFig. 9に示す。挿入図に示した低温領域の拡大図から低温部において負の磁気抵抗が生じていることが分かる。これは磁場印加によって近藤効果が弱められる効果に加え、近藤一重項状態が磁場によって破壊されて磁気モーメントが顕在化し、さらにそれらが磁場方向に

Table 3 Residual resistivity ρ_0 and the coefficient A estimated from low temperature part of electrical resistivity.

x	0.00	0.10	0.16	0.15	0.20
ρ_0 ($10^{-5} \Omega \text{ cm}$)	1.5	1.7	1.8	2.2	2.5
A ($10^{-9} \Omega \text{ cm/K}^2$)	2.0	2.3	2.3	2.2	2.4

Fig. 8 Temperature dependence of electrical resistivity in 0 and 14 T in YbInCu₄.

Fig. 9 Temperature dependence of electrical resistivity in 0 and 14 T in Yb_{1.25}In_{0.75}Cu₄.

配向することで散乱が減少したことによるものと考えられる。このことは、ゼロ磁場での電気抵抗測定の結果と同様に、この物質が高濃度近藤系であることを支持している。

3.6 固溶体の磁気相図

これまでの結果を総合して作成した、固溶量に対する磁場中相図を Fig. 15 に示す。H₁₂ で作られる相境界よりも高磁場側では Yb が 3 価の局在モーメントとして振る舞う高磁場相 (HF 相) が実現しているものと考えられる。この HF 相は固溶量の増加に伴って高磁場側で実現するようになる。H₁₁ で作られる相境界の前後では Yb が価数揺動状態から 3 価の自由イオンへと価数転移を起こしているものと考えられる。固溶量が増加していくとこの転移より高磁場側では中間相 (MF 相) が実現する。点線は価数揺動状態の低温相 (LF1

Fig. 10 Magnetic phase diagram in H - x .

相) と高濃度近藤系の低温相 (LF2 相) の境界である。以上から、この固溶体は固溶量と磁場に対して 4 つの相をもつことが分かる。

4 結 言

YbInCu₄ の In を Yb で置換した Yb_{1+x}In_{1-x}Cu₄ (0.01 ≤ x ≤ 0.25) の多結晶試料の合成に成功した。0.10 ≤ x ≤ 0.20 の固溶域にある試料はその磁化過程において二段階の磁気異常を示し、磁場誘起の中間相の存在を示唆した。この中間相において Yb は 3 価であり、また、二段階の磁気異常を結晶場分裂の変化を用いて説明した。低温相において、x ≤ 0.20 の固溶領域の試料では価数揺動状態にあり価数揺動物質によくみられる Fermi 液体的な挙動を示すが、x ≥ 0.21 の固溶領域の試料では、電気抵抗率に極小をもつ近藤効果が支配的な高濃度近藤系へと変化していることを明らかにした。最後に、本研究のまとめとして磁場-固溶量相図を作成した。各相境界は、Yb の価数揺動状態から 3 価の自由イオンへの価数転移、結晶場分裂による基底状態の変化、価数揺動状態から高濃度近藤格子系への変化によって生じるものと考えられる。

5 謝 辞

本研究は JSPS 科研費 JP18KK0150 の助成を受けたものです。

文 献

- 1) I. Felner, I. Nowik: Phys. Rev. B, **33** (1986) 617-619.
- 2) K. Yoshimura, T. Nitta, M. Mekata, T. Shimizu, T. Sakakibara, T. Goto, G. Kido: Phys. Rev. Lett, **60** (1988) 851-854.
- 3) T. Shimizu, K. Yoshimura, T. Nitta, T. Sakakibara, T. Goto, M. Mekata: J. Phys. Soc. Jpn, **57** (1988) 405-408.
- 4) K. Yoshimura: J. Phys. Soc. Jpn, **44** (1989) 415-417.
- 5) K. Kojima, Y. Nakai, T. Suzuki, H. Asano, F. Izumi, T. Fujita, T. Hihara: J. Phys. Soc. Jpn., **59** (1990) 792-795.

- 6) P. Schiottmann: J. Appl. Phys., **73** (1993) 5412-5414.
- 7) M. J. Besnus, P. Haen, N. Hamdaoui, A. Herr, A. Meyer: Physica B, **163** (1990) 571-573.
- 8) P. Bonville, B. Canaud, J. Hammann, J. Hodges, P. Imbert, G. Jéhanho, A. Severing, Z. Fisk: J. Phys. I France, **2** (1992) 459-486.
- 9) J. He, N. Tsujii, M. Nakanishi, K. Yoshimura, K. Kosuge: J Alloy Com, **240** (1996) 261-265.
- 10) B. Kindler, D. Finsterbusch, R. Graf, F. Ritter, W. Assmus, B. Lüthi: Phys. Rev. B, **50** (1994) 704-707.
- 11) N. V. Mushnikov, T. Goto, F. Ishikawa, W. Zhang, K. Yoshimura, V. S. Gaviko: J Alloy Com, **345** (2002) 20-26.
- 12) J. L. Sarrao, C. D. Immer, C. L. Benton, Z. Fisk: Phys. Rev. B, **54** (1996) 12207-12211.
- 13) J. M. De Teresa, Z. Arnold, A. del Moral, M. R. Ibarra, J. Kamarfid, D. T. Adroja, B. Rainford: SOLID STATE COMMUN, **99** (1996) 911-915.
- 14) N. V. Mushnikov, T. Goto: Phys. Rev. B, **70** (2004) 054411-1-054411-8.
- 15) K. Yoshimura, N. Tsujii, K. Sorada, T. Kawabata, H. Mitamura, T. Goto, K. Kosuge: Physica B, **281-282** (2000) 141-143.
- 16) O. Kawakami: J. Mag. Mag. Mater, **54-57** (1986) 327.