

# Ce化合物の dense Kondo 状態について

東大物性研究所 芳田 奎

Ceの compounds には2種類のものがある。その1つは,  $\text{CeSn}_3$ ,  $\text{CePd}_3$  などのようにCeの価電が1より小さく Intermediate valence と呼ばれているもので、ここでは4f電子もバンドを形成しており, de Haas van Alphen効果が観測されている。もう1つは, dense Kondo state と呼ばれているもので、その典型的例は  $\gamma\text{Ce}$ , ( $\alpha, \beta\text{-Ce}$ ),  $\text{CeAl}_2$ ,  $\text{CeIn}_3$ ,  $\text{CeAl}_3$ ,  $\text{CeB}_6$ ,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  など現在多く見出されている。これらの化合物では、4f電子数は1に近く、高温の電気抵抗は伝導電子が局在4fスピンによる散乱をうけて、稀薄合金における近藤効果と同じく、温度減少とともに  $\log T$  に比例して増大する。このような稀薄合金における近藤効果と同じ現象が dense な homogeneous な系で起ることは果たして可能であろうか。homogeneous な系では、隣りあった局在スピン間には必ず相互作用が働き、この作用が近藤状態を壊すことが予想される。dense な系で、絶対温度で数度近藤効果が見られるためには、近藤状態を壊す相互作用が、特に弱い理由がなければならぬ。あるいは、この現象はKondo効果と似て異なるものかも知れない。dense Kondo 状態とは果たして何か。この問いに答えるために、dense Kondo 状態と考えられている幾つかのCe化合物について、その低温の物性を比較検討してみることにする。

## 1. $\gamma\text{-Ce}$

$\gamma\text{-Ce}$  は常圧で約120Kで $\alpha$ -相に転移するので、低温の $\gamma\text{-Ce}$ についてのdataはない。 $\alpha$ 相は $\gamma$ 相と同様にfcc構造であり、その体積は約15%小さくなっている。この転移の原因については、現在迄に3つの可能性が指摘されている。(1) 4f電子が5d-6s bandに移る。(2) 4f stateが局在状態から、バンド状態に変わるMott転移である。(B. Johansson, Phil. Mag. 30, 469 (1974)) あるいは、4f波動関数が原子ポテンシャルのもつ2つの minimumの内側から外側に移る。(K. R. Bauschpiess et al. Valence Fluctuations in Solids, ed. Falicov, Hanke, Maple (North Holland, Amsterdam, (1981), p. 417) (3) 1つのKondo状態から、その結合エネルギーを有利にするように、別のKondo状態へ転移する4f電子の状態、数に変化はない。(J. W. Allen and R. M. Martin, Phys. Rev. Letters 49, 1106 (1982)).

このCeの $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移も dense Kondo state のナゾを解く1つの鍵になると思われる。高温帯磁率から出した  $\mu_{\text{eff}}$  は2.45と理論値2.54  $\mu_B$  に極めて近い。

## 2. $\text{CeAl}_2$

結晶構造はCubicラベス, Ceの4f準位はこの結晶場によって doublet  $\Gamma_7$  と

quartet  $\Gamma_8$  に分離し  $\Gamma_7$  が基底状態となる。エネルギー差は 100 K。 (中性子)  $T_N = 3.8$  K.  $k = (\frac{1}{2} + \tau, \frac{1}{2} - \tau, \frac{1}{2})$  の Antiferro (sinusoidal)  $\tau = 0.112$ . moment =  $0.89 \mu_B$ ,  $\Gamma_7$  の moment は  $0.71 \mu_B$ . 高温側では dense Kondo. 中性子の準弾性散乱の line 中 ( $\Gamma/2 = 0.5$  meV) から estimate した近藤温度  $T_K \approx 5$  K. 電気抵抗の温度変化は Fig. 1 参照, 抵抗が max. を越えてから order が起る.  $\gamma = 120$  mJ/mole  $\cdot$  K<sup>2</sup>.

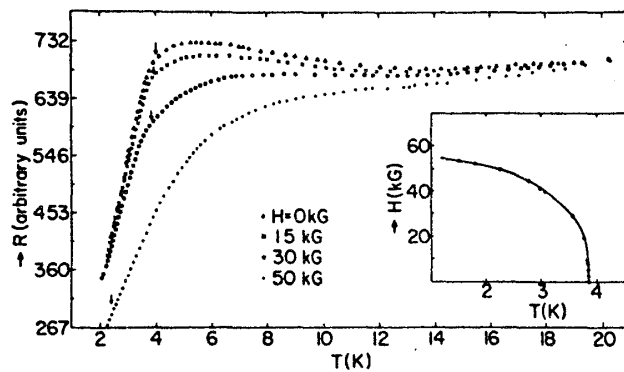


Fig. 1

### 3. CeIn<sub>3</sub>

結晶構造 Cubic (AuCu<sub>3</sub>型). 基底状態は  $\Gamma_7$ ,  $T_N = 11$  K.  $k = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , antiferro. moment ( $0.48, 0.65 \mu_B$ ) <  $0.71 \mu_B$ . 結晶場による準位の分裂  $\Delta \sim T_K \sim J_{ij}$  と予想される.  $T_K \sim 10$  meV  $\approx 100$  K. 電気抵抗は max. を示す.  $\gamma = 140$  mJ/mole  $\cdot$  K<sup>2</sup>.

### 4. CeAl<sub>3</sub>

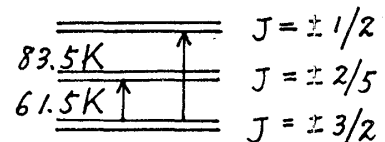
結晶構造は hexagonal (Ni<sub>3</sub>Sn 型). 3つの doublet に分れる. lowest doublet は  $J = |\pm 3/2\rangle$ .

低温まで magnetic order はない.

抵抗  $T \sim 37$  K で broad maximum. 以下減ず.

比熱  $C = \gamma T$ ,  $\gamma = 1620$  mJ/mole  $\cdot$  K<sup>2</sup>.

抵抗  $\rho = AT^2$ ,  $A = 35 \mu\Omega \text{ cm} / \text{K}^2$ .



(K. Andres, J. E. Graebner and H. R. Ott, Phys. Rev. Lett., 35, 1779 (1975)).

### 5. CeB<sub>6</sub>

結晶構造 CsCl 型, B<sub>6</sub> 分子が Cl に置き変わる.

電気抵抗 典型的な Kondo type. 6 K  $\rightarrow$  80 K.

結晶場の分離  $\Gamma_8$  上.  $\Gamma_7$  エネルギー差は約 50 K. これは帯磁率の様子から (Kasuya グループ). しかし, 比熱の測定では約 4 K でエントロピーは  $k \log 4$  を越える. 従って,  $\Gamma_8$  が基底状態の可能性あり.

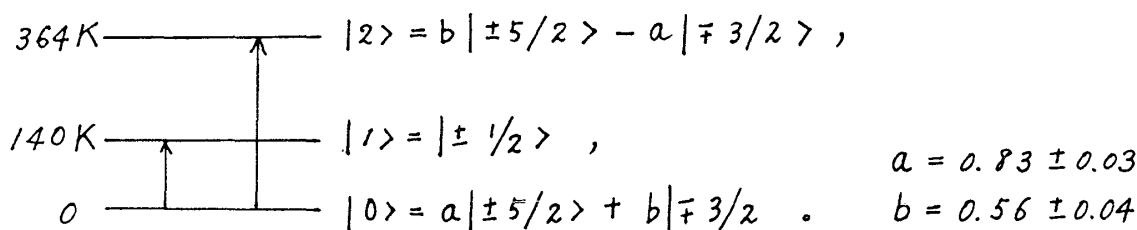
|       |           |                      |
|-------|-----------|----------------------|
| 磁気的秩序 | Phase I   | 常磁性                  |
|       | Phase II  | ? (orbital ordering) |
|       | Phase III | Antiferro.           |

Phase II の NMR. (滝川, 安岡, 田中, 石沢, J. Phys. Soc. Jpn. to be published)  
orbital ordering を暗示する。quartet が基底状態か。これは比熱の測定と  
consistent である。magnetic ordering は中性子散乱による。

(J. Rossat-Mignot, P. Burlet, T. Kasuya, S. Kuniic and T.  
Komatsubara, Solid State Commun. 39, 471 (1981))

## 6. $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$

結晶構造は Tetragonal. 結晶場 4f 準位の分離は



中性子回折の inelastic 散乱から。(S. Horn et al., Phys. Rev. B23, 3171, (1981))  
電気抵抗は結晶場の効果と Kondo 効果に由来する 2つの maximum があり, 最後の約  
20 K における maximum 以下減少する。0.5 K で超伝導が現れる。電気抵抗の最後  
の山が現れる 20 K 以下では, heavy fermion system の特性を示す。中性子散乱  
の quasielastic 散乱の中から estimate した  $T_K$  は約 10 K.

比熱  $C = \gamma T$ ,  $\gamma \approx 1 \text{ J/mole} \cdot \text{K}^2$ .

$$\text{帯磁率 } \chi_m(T) = \frac{C}{T + \Theta(T)},$$

$\Theta(T=0) = 40 \text{ K}$ , Kondo alloy では  $\Theta = 4.3 T_K$ .

$\Theta(T)$  は  $T=0$  から増加し, 約 30 K で飽和する。飽和値 = 90 K。これに応じて  
中性子 quasielastic line の中の半分  $\Gamma/2$  は 10 K から 70 K まで増加する。

0.5 以下の超伝導の特徴。  $T_F = T_K < \Theta_D = 200 \text{ K}$ , 強磁場 (2 ~ 3 T) 下での  
normal 状態での  $C/T - T$  曲線は  $\text{CeAl}_3$  のものと類似している。

以上, dense Kondo state にあるといわれている Ce の化合物の特性を概観した。  
これら一連の特性は, 高温側の電気抵抗が  $\log T$  に従って温度減少とともに増加するこ  
と, 約 10 K 近辺で最大値を経て減少に移行することである。この間の帯磁率は, 結晶  
場による 4f 準位の分離の影響を受けるが, 基底状態に落ちた後は, 近藤効果の特徴であ  
る  $\chi = C/(T + \Theta)$  に従う。結晶場による 4f 準位の分離は, 最後の抵抗の max-  
imum の温度 約 10 K ( $T_K$  の order) に比して  $\text{CeIn}_3$  を除いて約 10 倍以上大きい。

$T_K$  以下の温度で磁気秩序, 又は超伝導が出現する。従って, この相互作用は  $T_K$  と同程度, 又は  $T_K$  より小さい。  $CeAl_3$  では低温の相転移はない。この化合物では ( $CeCu_2Si_2$  も同じ) 抵抗の最後の maximum の以下の温度では,  $\gamma$  が通常の金属の 1000 倍, heavy fermion liquid として振舞う。但し, 0.3 K 近くに熱膨張係数に異状が認められている。

なお, dense Kondo を示す Ce compound についての photoemission の実験があるが, これについてはなお検討の要有り。 (J. W. Allen, S. J. Oh, I. Lindau, J. M. Lawrence, L. I. Johansson and S. B. Hagström, Phys. Rev. Letters, 46, 1100 (1981))