

Ce化合物のDense Kondo 効果

筑波大学物質工学系

大貫博睦・古川保典・清水佳昌・小松原武美

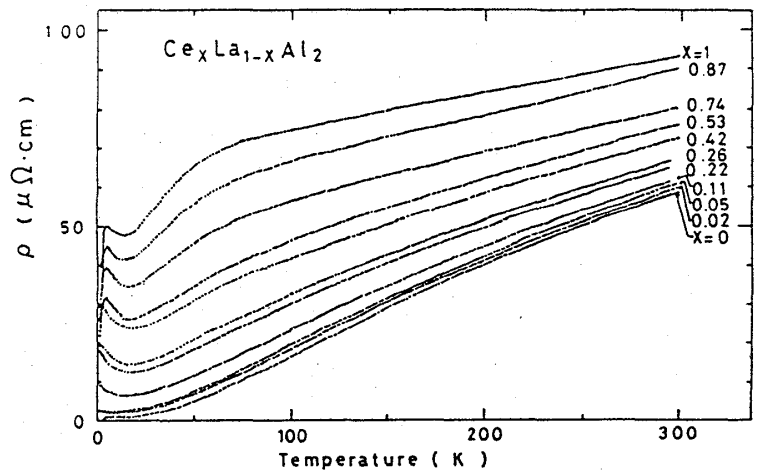
Ce化合物を常磁性状態で大別すると、(1) CeSn_3 や CePd_3 に代表されるように帯磁率は Curie-Weiss 則に従わず Ce^{3+} でなく、4f 電子は 遍在状態 にある。(2) 4f 電子は Curie-Weiss 則に従う Ce^{3+} で、高温の電気抵抗は 4f スピンによる散乱を受け $\ln T$ の Kondo 効果を示す、となる。(2) の物質群は $T < T_K$ (T_K : Kondo 温度) では磁気秩序(多くは反強磁性状態)や超伝導状態と拮抗し、例えば CeAl_2 , CeIn_3 , CeB_6 では反強磁性に、 CeCu_2Si_2 では超伝導になる。また CeAl_3 は磁気秩序が崩れにともなわらず電気抵抗は急激に減少し、Kondo Lattice の形成という新しい物理概念が生ずる。

本研究は Ce 化合物に現れるいわゆる "Dense Kondo 効果" は稀薄合金における Kondo 効果の単なる濃度の延長と考えて良いのか、あるいは基本的に違うのかを明らかにする目的で全率固溶系の $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Al}_2$ ($x=0\sim 1$) の単結晶を育成した。また新しい Dense Kondo 化合物を探索する目的で Ce_2Pb , CeCu_2Si_2 , CeCu_2 , CeCu_6 の単結晶を Wulff 法を用いた引き上げ法で育成し、電気抵抗と帯磁率(磁化)を測定した。以下にその結果を報告する。

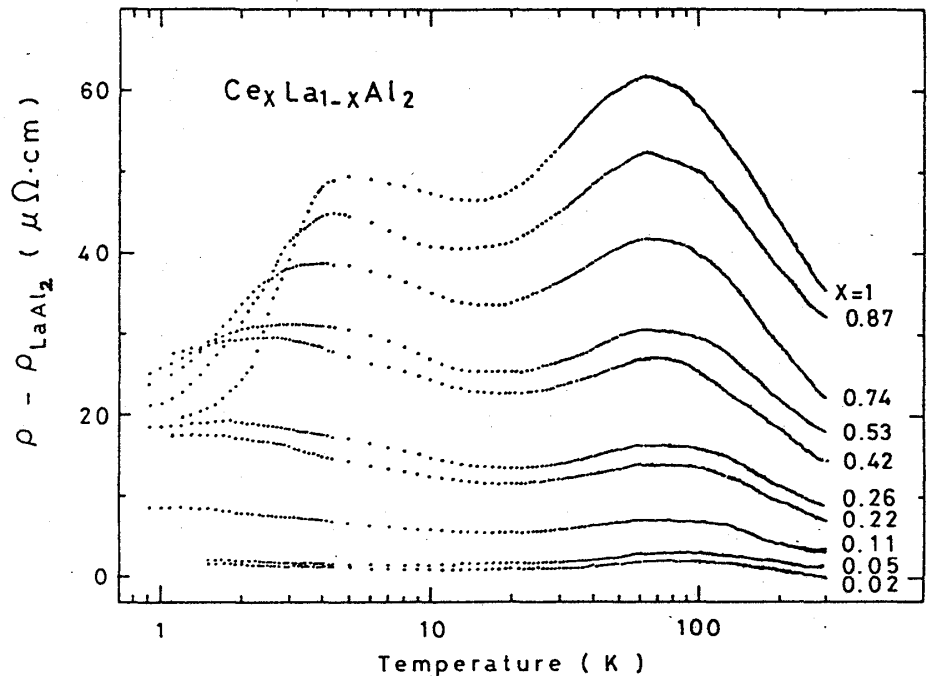
1. $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Al}_2$

(1) 電気抵抗

第1図は $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Al}_2$ の室温から約 1K までの電気抵抗の温度依存性である。Kondo 効果を明確にするため、 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Al}_2$ の電気抵抗 ρ を LaAl_2 の電気抵抗で差し引いて、伝導電子の 4f スピンとの散乱による電気抵抗 $\rho - \rho_{\text{LaAl}_2}$



第1図 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Al}_2$ の電気抵抗の温度依存性。

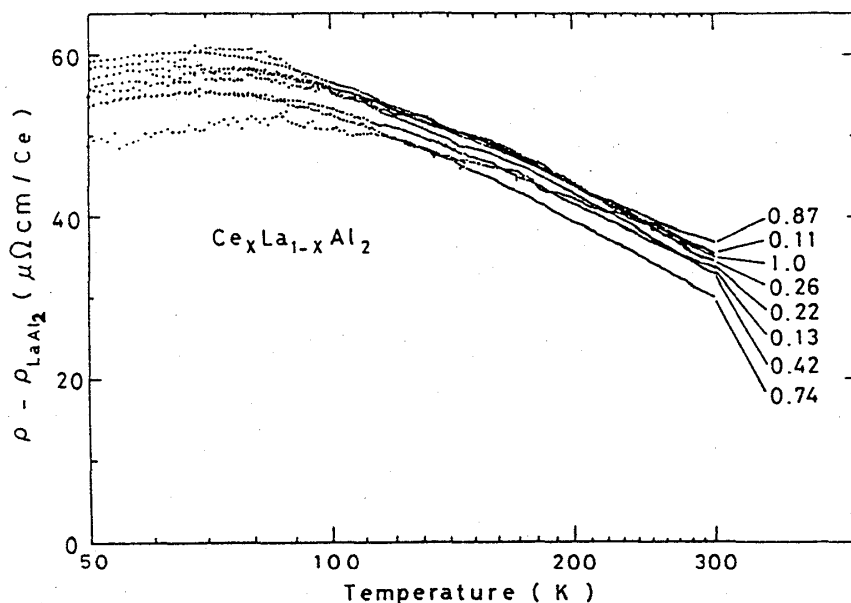


第2図 電気抵抗 $\rho - \rho_{\text{LaAl}_2}$ の $\ln T$ 依存性。

を $\ln T$ でプロットしたのが第2図である。CeAl₂の電気抵抗の振舞いは Cornut と Cogblin により 4f 電子の結晶場を考慮して従来 3 次の摂動による Kondo 効果から説明が与えられており、約 70 K の抵抗の山は doublet Γ_7 (基底状態) と quartet Γ_8 との差 $\Delta = 100$ K に対応している。つまり $T > \Delta$ では 4f 準位は Γ_7 と Γ_8 の両方に占有し、 $T \ll \Delta$ では Γ_7 に占有するといふ縮重度の違いにより $\ln T$ の傾きが 35/3 の比になる。また $T < 4$ K の電気抵抗の減少は反強磁性状態 ($T_N = 3.8$ K) への相転移による。Ce_xLa_{1-x}Al₂ の T_N は実験的に Bredl 達²⁾により： $T_N = x(3.46x + 0.34)$ K で与えられる。

また、図から Ce_xLa_{1-x}Al₂ の常磁性状態での電気抵抗値は Ce の濃度 x の減少に対応して減少し、その形は非常に似ている。つまり、Ce の濃度 2% ($x = 0.02$) でも結晶場が形成されていることがこの電気抵抗の振舞いから理解される。

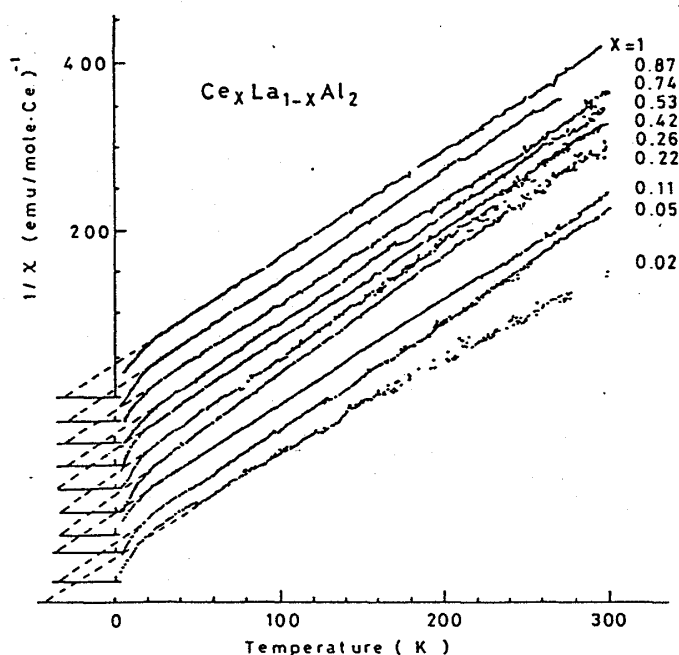
$\ln T$ の傾きをより明確にするため 50 K から室温までの電気抵抗を Ce1 モル当りに換算して第3図に示す。図から実験誤差内で $\ln T$ の傾きは同じで、高温の常磁性状態は dilute 系の延長にあると考えられる。



第3図 Ce1モルに換算した Ce_xLa_{1-x}Al₂ の $\rho - \rho_{LaAl_2}$ の電気抵抗の $\ln T$ 依存性。

(2) 帯磁率

Ce_xLa_{1-x}Al₂ の帯磁率から Pauli 帯磁性の LaAl₂ の帯磁率を差引いた帯磁率の逆数 $1/\chi$ を温度に対してプロットしたのが第4図である。全ての x について、約 50 K 以上の温度領域で Curie-Weiss に従う。 μ_{eff} は free ion の $2.54\mu_B$ にほとんど近く、 μ_{eff} 及び θ_p (約 -30 K) は x に依らず一定である。以上の実験結果を第5図に整理して示す。この帯磁率の実験結果も Dense Kondo 効果の高温の常磁性状態は dilute 系の延長にあるという実験結果を支持している。



第4図 逆帯磁率の温度依存性。

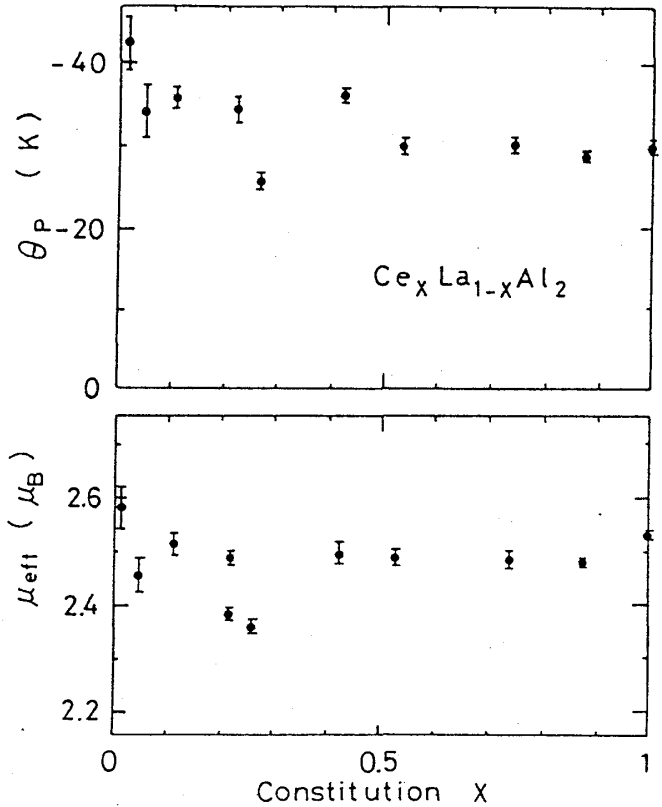
2. Ce_2Pb , CePb_3 , CeCu_2Si_2 と CeCu_6

CeCu_2Si_2 は前述の²⁾とく超伝導($T_c \approx 0.5$ K)になり, しかも Kondo 効果を通して重くなく, 伝導電子³⁾のものが超伝導になることから現在内外で活発な研究が行われている。一方 Ce_2Pb , CePb_3 , CeCu_2 , CeCu_6 は多結晶の帯磁率の測定があるのみでまだ未開発の物質である。

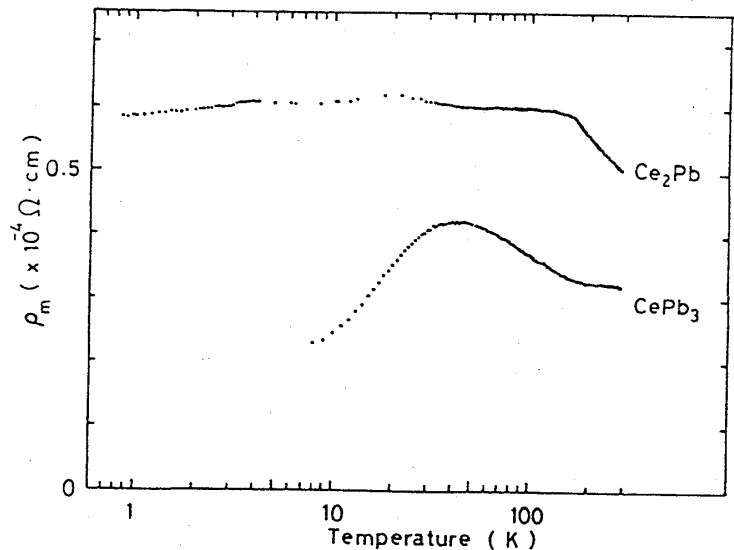
(1) Ce_2Pb (hexagonal), CePb_3 (cubic AuCu_3 型, 二つの相の溶解多結晶) と帯磁率は Curie-Weiss 則に従い μ_{eff} は free ion の値に近い。第5図は対応する La 化合物の電気抵抗を差引いた ρ の電気抵抗の $\ln T$ 依存性である。高温では $\ln T$ の Kondo 効果が現われている。 CePb_3 でみられる電気抵抗の山は cubic な CeAl_2 と同じ結晶場の効果であり, Δ は約 70 K と推定される。

(2) CeCu_2Si_2 (tetragonal) と LaCu_2Si_2 の電気抵抗を第7図に示す。前述の CeAl_2 , Ce_2Pb , CePb_3 などと異なり, CeCu_2Si_2 の電気抵抗は対応する La 化合物の電気抵抗を差引かなくても, Kondo 効果が起きていることが一目で分る。これは $\ln T$ にかかる状態密度 $N(E_F)$ が, 言い換えれば電子比熱係数 γ が非常に大きいことを意味している。事実 γ は約 $1000 \text{ mJ/mole} \cdot \text{K}^2$ であり, CeAl_2 の $180 \text{ mJ/mole} \cdot \text{K}^2$ に比べて約 10 倍大きい。図で, 約 100 K

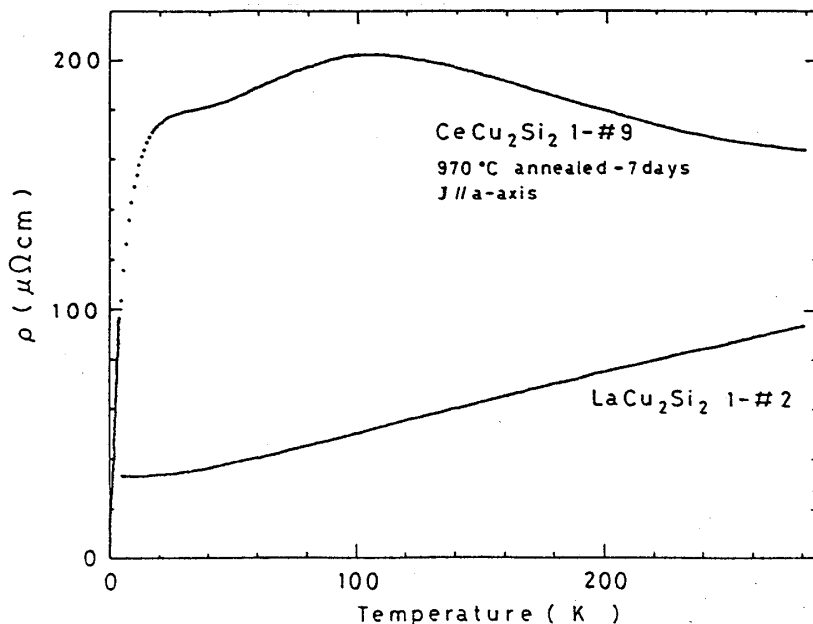
の抵抗の山は結晶場の効果による。約 20 K から減少し第8図に示す³⁾とく $T_c = 0.78 \text{ K}$ で超伝導となる。これらの結果は Lieke 等の結果とほぼ同じであるが, 約 20 K での山の大きさに違いがあり, これは結晶性に関係しているのかも知れない。



第5図 μ_{eff} と T_c の Ce 濃度 x 依存性。

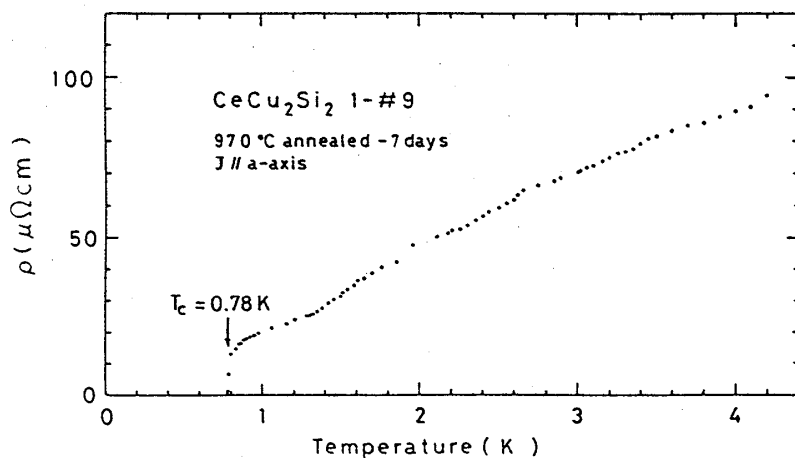


第6図 電気抵抗の $\ln T$ 依存性。



第7図

CeCu_2Si_2 と LaCu_2Si_2 の
電気抵抗の温度依存性

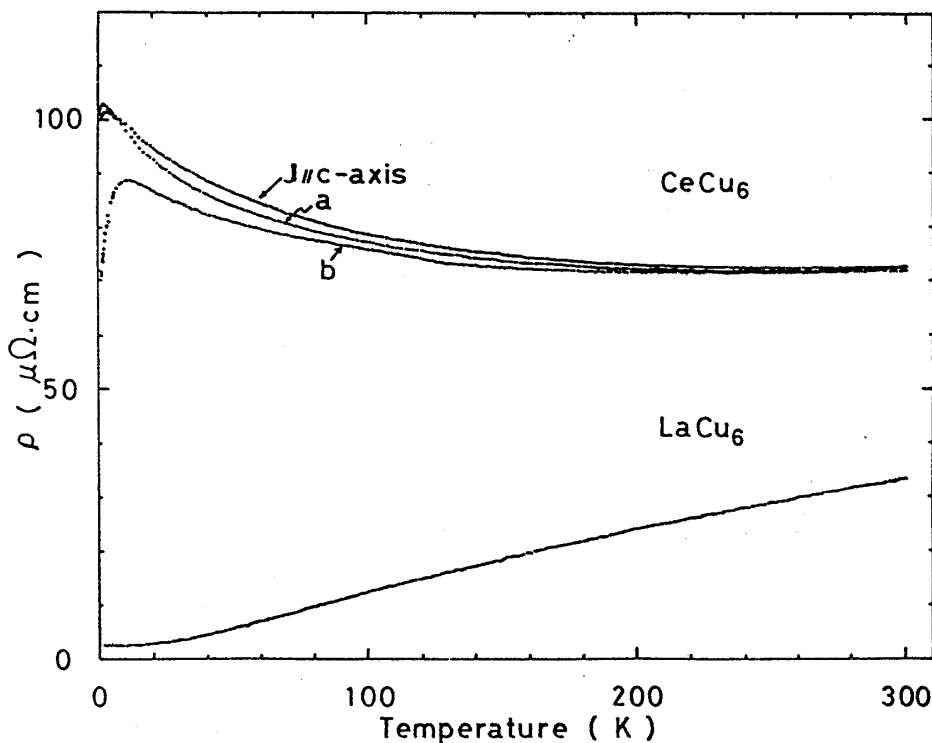


第8図

CeCu_2Si_2 の超伝導遷移

(3) CeCu_6

(orthorhombic) の帯
磁率は Curie-Weiss 則
に従うが異方性があり、
従って ρ が異なる。こ
の異方性は電気抵抗に
も反映して、第9
図に示すごとく電流を
流す方向により差異が
現われる。この CeCu_6
の電気抵抗も CeCu_2Si_2
と同じく Kondo 効果



第9図 CeCu_6 と LaCu_6 の
電気抵抗の温度依存性。

が起きていることが一見で分り、比熱の γ は $1000 \text{ mJ/mole} \cdot \text{K}^2$ 程度の大至しことが推定される。特に注目しているのは約 10 K 以下の電気抵抗の急激な減少であり、 0.7 K まで磁気秩序状態がなりとることを常磁率の測定から確かめているので CeCu_6 は CeAl_3 で見出されている Kondo Lattice の形成が起きたと思われる。電気抵抗の減少する温度、つまり、抵抗の山も異なっている。

以上のことから、Ce化合物の Dense Kondo 効果は高温の常磁性状態では dilute 系へ延長にあると考えられることが、全率固溶系 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Al}_2$ ($x=0\sim 1$) の電気抵抗と常磁率の測定から明らかになった。低温では物質により様々で、反強磁性 (CeAl_2) や超伝導 (CeCu_2Si_2) 状態が出現した。特に CeCu_6 で見出した現象は CeAl_3 と全く同じと考えられるが、 CeAl_3 が多結晶であったことを考慮すると大型な単結晶が育成される CeCu_6 は Kondo Lattice とする物理概念をより明確にする好適な物質と考えられ、今後更に究明したい。

参 考 文 献

- 1) B. Cornut and B. Coqblin: Phys. Rev. B 5 (1972) 4541
- 2) C. D. Bredl, F. Steglich and K. D. Schotte: Z. Physik B 29 (1978) 327.
- 3) W. Lieke, U. Rauchschwalbe, C. B. Bredl, F. Steglich, J. Aarts and F. R. de Boer: J. Appl. Phys. 53 (3) (1982) 2111.