

学 位 論 文 題 名

Single-site and inter-site effects in heavy fermion compound CeRu_2Si_2 studied
by constant volume dilution

(等体積希釈による重い電子系化合物 CeRu_2Si_2 における
シングルサイト効果とサイト間効果の研究)

学位論文内容の要旨

§ 1 序論 重い電子系化合物 CeRu_2Si_2 は、その Ce サイトの 4 f 電子に由来する大きな電子比熱係数 ($\gamma \sim 350 \text{ mJ/K}^2 \text{ Ce mol}$) をもち、その基底状態は超伝導や磁気秩序を示さず、その低温での物理量はフェルミ液体的に振る舞う。しかし、磁化過程において、ある磁場 (H_M) で磁化が急激に増加する振る舞い(メタ磁性)を示す。このような磁化の振る舞いは、不純物近藤系(シングルサイト効果)では起こらず、何らかのサイト間の効果(磁気相関、周期性、等)が必要不可欠である。このメタ磁性について、これまで数多くの実験的、理論的研究がなされているが、どのようなサイト間効果がメタ磁性に必要なのかは未だ一致した解釈は得られておらず、重い電子系の大きな課題の一つとなっている。

実験的には、中性子非弾性散乱により、短距離の反強磁性相関が存在しており、 H_M より高磁場で崩壊していることがわかっている。圧力効果の実験からは、ある一つのエネルギースケール(近藤温度 T_K と考えられる)の存在が示されている(one-parameter scaling)。また、物性が体積変化に非常に敏感(大きなグリューナイゼン定数)であることが特徴となっている。理論的には、反強磁性相関、強磁性相関、準粒子状態密度の特殊構造(pseudo-gap)、体積効果(Kondo volume coupling)などを用いたモデルが提唱されている。しかし、強磁性相関と pseudo-gap の存在はこれまで実験的に確かめられていない。

サイト間効果を調べる一つの方法として、Ce サイトを 4 f 電子を持たない La で希釈する実験がある。しかし、 CeRu_2Si_2 では大きな体積効果を反映し、希釈に伴う T_K の減少(negative chemical pressure effect)が顕著であり、La 濃度 8% 以上で反強磁性秩序を生じ、サイト間効果を調べることは困難である。本研究では等体積希釈系 $\text{Ce}_{1-x}(\text{La}_{0.63}\text{Y}_{0.37})_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$ を用い、 CeRu_2Si_2 におけるサイト間効果の研究を行った。この希釈系の特徴は、 T_K をほとんど変えずに磁気秩序のない状態で希釈効果(サイト間効果)を調べることができる点である。

§ 2 実験 等体積希釈系 $\text{Ce}_{1-x}(\text{La}_{0.63}\text{Y}_{0.37})_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$ の全 Ce 濃度領域 [$0 \leq x \leq 1$] において、単結晶試料を作成し、帯磁率 χ (0.1-300 K)、強磁場磁化(1.5 K, $\sim 230 \text{ kOe}$ 、東北大金研)、パルス磁場による磁化(2 K, $\sim 150 \text{ kOe}$ 、東大物性研)と磁歪(4.2 K, $\sim 180 \text{ kOe}$ 、東大物性研)、比熱(1.6-20 K)、電気抵抗(1.3-300 K)、熱膨張(1.6-40 K)、圧力下の磁化(4.2-40 K, $\sim 90 \text{ kOe}$, $\sim 5.1 \text{ kbar}$)の測定を行った。

§ 3 結果および議論 (1) 希釈によるメタ磁性と物理量($\chi_0 = \chi(T=0 \text{ K})$, γ)の変化、(2) 比熱の振

る舞いにおけるサイト間効果、(3) 磁化過程における体積効果(等体積での磁化過程)、について考察を行った。

(1) メタ磁性はCe濃度~80%でほぼ消失する。そのとき、ウィルソン比($\alpha\chi_0/\gamma$)の増加はわずかで、 H_M 以上での高磁場での磁化は減少している。この振る舞いを反強磁性相関の H_M での崩壊だけによりメタ磁性が起きているとする立場で説明することは困難である。メタ磁性の消失しているCe濃度~80%においても反強磁性相関が存在していると思われる。したがって、 CeRu_2Si_2 のメタ磁性は H_M での局所スピン密度の様なそして急激な増大により起きていると考えられ、その機構(体積効果、pseudo-gap、強磁性相関、等)を探索すべきである。

(2) CeRu_2Si_2 の大きな熱膨張のため定圧比熱(実験で得られる)と定積比熱の差は無視できず、熱力学的関係式から定積比熱を見積もり、不純物近藤モデル(定積比熱)と比較を行った。希釈系のCe濃度~85%の比熱の振る舞いは、結晶場励起状態を考慮した不純物近藤モデルによりほぼ説明できる。しかし、 CeRu_2Si_2 の振る舞いにはサイト間効果によるピークが~8 Kに存在していることがわかった。この比熱のピークはpseudo-gap構造の状態密度を仮定すると説明でき、この構造は少量希釈により(Ce濃度~85%では)崩壊していると思われる。これらのことはpseudo-gap構造が CeRu_2Si_2 に存在していることを示唆している。

(3) 圧力下の磁化測定から少量希釈したCe濃度85%でもone-parameter scalingが成り立っていることがわかった。one-parameter scalingを用いると等体積(体積一定)での磁化過程を計算することができ、通常の実験での圧力一定での磁化過程との比較から体積効果が調べることができる。Ce濃度100%と85%についてその計算を行った。その結果、メタ磁性は体積効果により強調され、シャープになっていることがわかった。しかし、体積一定の磁化過程においてもメタ磁性は存在し、希釈系では依然として H_M 以上の高磁場で磁化は減少しており、他の機構(pseudo-gap、強磁性相関)の存在が示唆される。

この研究の過程でCe低濃度領域において低温での帯磁率や比熱において、非フェルミ液体的な振る舞いを観測した。通常Ce化合物の低濃度領域ではCeサイト間の磁気相関が重要ではなくなるため、Ce希薄系は不純物近藤系とみなされ、その物理量は特性エネルギーである近藤温度 T_K によりスケールされる。しかし、このCe希薄系ではその物理量は1つの T_K ではスケールされず、 T_K の大小の両面性を示す。そこで、 $S=1/2$ 不純物近藤モデルの T_K に幅の広い分布がある場合(Kondo disorder)における、帯磁率、磁化過程、比熱の振る舞いを調べた。その計算結果は実験結果の特徴的振る舞いを良く再現する事がわかった。このCe希薄系はKondo disorderの典型例と考えられる。

§ 4 まとめ 等体積希釈系 $\text{Ce}_{1-x}(\text{La}_{0.63}\text{Y}_{0.37})_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$ を用い、 CeRu_2Si_2 のサイト間効果の研究を行った。 CeRu_2Si_2 のメタ磁性は H_M での局所スピン密度の様なそして急激な増大と考えるべきであり、その機構(体積効果、pseudo-gap、強磁性相関、等)を探索すべきである。 CeRu_2Si_2 の比熱には~8 Kにサイト間効果によるピークがあり、pseudo-gapを仮定すると説明でき、その存在が示唆される。 CeRu_2Si_2 のメタ磁性において体積効果は重要であるが、その他の機構(強磁性相関、pseudo-gap)の必要性が示唆される。

この研究の過程でCe低濃度領域において低温での帯磁率や比熱において、非フェルミ液体的な振る舞いを観測した。この振る舞いは T_K に幅の広い分布がある場合の $S=1/2$ 不純物近藤モデル(Kondo disorder)により再現でき、このCe希薄系はKondo disorderの典型例と考えられる。

学位論文審査の要旨

主査	教授	榊原俊郎
副査	教授	大川房義
副査	教授	熊谷健一
副査	講師	網塚浩

学位論文題名

Single-site and inter-site effects in heavy fermion compound CeRu_2Si_2 studied
by constant volume dilution

(等体積希釈による重い電子系化合物 CeRu_2Si_2 における
シングルサイト効果とサイト間効果の研究)

金属中の磁性不純物の問題は近藤効果として知られ、その挙動は現在ではよく理解されている。即ち磁性原子のスピン自由度は伝導電子との混成によって失われ基底状態は非磁性のフェルミ液体である。近藤効果を引き起こす磁性イオンが周期的にかつ高濃度に並んでいる場合を近藤格子系と呼び、希土類の Ce ・ Yb を含む金属間化合物に見られる。この様な系では強い原子内クーロン斥力によって殆ど局在した $4f$ 電子と伝導電子との混成の結果、フェルミ準位近傍に非常に幅の狭い準粒子バンドが生じる。これは典型的な強相関伝導電子系であり、有効質量が裸の電子の数百倍にもなるいわゆる「重い電子」状態が形成される。重い電子系では f 電子間の相互作用のために基底状態は非磁性・磁気秩序・超伝導等、多彩である。重い電子系の物性の解明は現在の固体物理学における中心課題の一つとなっている。

本研究の対象である CeRu_2Si_2 は非磁性の重い電子系化合物である。この物質の特徴は基底状態がパウリ常磁性にもかかわらず、有限磁場（約 8 万ガウス）下でメタ磁性（スピン密度がある磁場で急激に増加する現象）を示すことである。この様な現象は単一サイトの近藤効果だけでは説明できず周期系特有のものと考えられ、その機構の解明は重い電子系の物理における重要課題となっている。メタ磁性の機構としては、近藤温度の体積依存性、反強磁性相関の磁場による消滅、準粒子バンドにおける擬ギャップ構造、強磁性的磁気相関の発達など、諸説考えられているが、いずれも実験的証拠が十分ではなかった。

本論文ではメタ磁性の機構についての新たな知見を得るために CeRu_2Si_2 の Ce を非磁性元素で置換することで周期性を壊し、メタ磁性等の物性に生じる変化を研究した。この様な希釈実験はこれまで置換元素として La （イオン半径が Ce よりも大）あるいは Y （同じく Ce よりも小）を用いて行われていた。しかしこの物質は近藤温度の体積依存性が極めて大きく、その結果置換元素のイオン半径の違いによる体積効果が支配的となり本来の希釈効果は不明な点が多かった。本論文の特色は、イオン半径の違いを考慮して Ce をある割合の La と Y で同時に置換していくことで単位胞体積が Ce 濃度によらない希釈単結晶を作成し、各種物性測定を行い、 CeRu_2Si_2 における希釈効果を初めて明らかにしたことにある。また実験結果の解析において特筆すべき点としては、体積の温度・磁場変化が物性に与える効果を十分考慮したことがあげられる。 CeRu_2Si_2 は大きな熱膨張・磁歪を示し、これが比熱・磁化過程に少なからず影響を及ぼしている。この効果を定量的に評価することは理論との比較において重要であり、本論文において初めてなされた。解析の結果、本論文は

(1) 体積一定の磁化過程においてもメタ磁性の振る舞いが残っていること、(2) CeRu_2Si_2 の低温比熱には不純物近藤効果では説明できないピーク構造があること、(3) この比熱の構造は希釈によって Ce 濃度約 80%

付近で消失すること、(4) メタ磁性も同じCe濃度で消失していること、を明らかにした。(1)の結果は、体積効果がメタ磁性を増強してはいるものの体積効果以外にメタ磁性に本質的な機構が存在していることを示している。また(2)～(4)からメタ磁性の機構と関係のある比熱のピーク構造の存在が示された。この構造はメタ磁性の機構の一つと考えられている準粒子バンドの擬ギャップの存在を強く示唆している。この点を検討するために、本論文では擬ギャップ状態密度を仮定して比熱の計算を行い、実験結果が良く再現出来ることを示した。擬ギャップの存在は今後微視的実験手段で確認する必要があるが、本論文の結果はメタ磁性の機構に関して重要な情報を与えるものと考えられる。さらに、本論文ではCe低濃度領域で非フェルミ液体的挙動が現れることを見だし、これが希釈結晶における本質的乱雑さによる近藤温度の分布が原因であることを定量的な解析によりつきとめた。近年金属における非フェルミ液体基底状態の研究が盛んになりつつあるが、近藤温度の分布によっても一見類似の挙動が見られることを本論文は明らかにした。この点は非フェルミ液体の研究における問題点を指摘したものとして評価されることが考えられる。

結論として、本論文は重い電子系のメタ磁性およびランダム希釈近藤格子の基底状態についての新しく重要な実験事実を報告したものとして高く評価できる。よって審査員一同は申請者が博士(理学)の学位を受けるに十分な資格があるものと認めた。