

価数揺動状態の研究の現状と問題点

東北大理 糟谷 忠雄

価数揺動状態の研究の現状と問題点をレビューする。(A)で示した項は本研究会及び前研究会のAの発表参照という意味である。

1. 原子f電子状態の不安定性

4f系ではLa, Baに於て原子4f状態は5s, 5p閉殻の内の状態から6sより更に外へ抜けた状態へ転移すると考えられて居るが, Ce化合物の異常のかなりのものがこれに関連した4f電子の不安定性にからんで居るものと思われる。この面からの検討も必要となろう。5f系ではTh, Ac辺で上記転移が起ると思われるが, PuからU辺迄は5fは内部にあってかなりその閉殻の外にしみ出して3d的になってボンディングに利いて居る。これらの特性が4f的なものに近いのか3dに近いかは物によっても違うと思われるがより総合的な詳しい研究が望まれる。(竹ヶ原)

2. どの様にして結晶中の4f状態を記述するか

4f系に於てLa化合物の4fはunoccupiedとみなされ, 通常のバンドモデルの立場からの取扱いがかなり良くいろんな性質を説明する(例 LaB_6 , LaSb 等 柳瀬, 長谷川)これは $\langle n_f \rangle$ が1よりかなり小さい為相関効果 U_{ff} があまり重要でない為と思われる。ところが四価Ce化合物といわれる CeSn_3 でもドハースが観測され, それを4fをunoccupiedとするバンド理論で良く説明される(柳瀬)といわれて居る。一方バンド理論から得られる $\langle n_f \rangle$ が1より大きくなることから, 相関効果を取入れたとき $\langle n_f \rangle$ がどうなるのか又その時もある様なバンド計算が意味があるのか充分検討に値すると思われる。三価Ceといわれる化合物では当然Hartree-Fockの正しい適用から期待される様に4f' occupied bandとunoccupied bandに U_{ff} のgapでsplitする筈であるが, それをバンド理論の立場からどの様に正しく取扱える様に拡張してゆくのが今後の課題であろう。 SmB_6 の様に4fⁿ configurationのpseudo-particle stateをどう記述するかはHubbard modelの拡張とからんで(更に単純なHubbard modelでも良く理解出来て居ない現状からみて)更に難しい問題である。

3. Ce化合物の異常

A. 典型的dense Kondo state

最も典型的な例の一つである CeB_6 に付ての詳細な研究を軸に問題点を考察してみよう。

(以下 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ に付て考察する) (佐藤参照)

$T > T_K$ のパラ領域 (phase I incoherent dense Kondo region) に於て抵抗熱起電力は dilute case の濃度倍として $T \sim T_K$ 迄お互の相関が殆んどない様に振舞

う ($x > 0.25$)。しかし $x < 0.1$ の dilute case に比較すると $0.1 < x < 0.25$ の間に大きな変化があることが分り, $\rho_x(T \rightarrow 0)$ に extrapolate した値) も $x < 0.1$ の $300 \mu\Omega\text{cm}$ から $x > 0.25$ の $100 \mu\Omega\text{cm}$ に急変する。このかなりの部分は後述の様に $x < 0.1$ では Γ_8 は 350K 上に居て $T < 20\text{K}$ の抵抗には関係せず略 100% Γ_8 の Kondo scattering が現われるが $x > 0.25$ に於ては約半分は Γ_8 であり ($T \sim 30\text{K}$ でエントロピー $\ln 4$) (藤田) Γ_8 は強い d-f クーロン exchange によって Kondo effect を示さず Γ_8 のみ近藤効果を示すとして理解される。 Γ_8 も近藤効果に関与する場合は (しかもその T_K の方が大きいとき) $\rho-T$ は double peak を示す (例 CeAl_2)。この意味からすれば CeB_6 の $\rho(T)$ の理論との fit には Γ_8 の population の T -dependence をかけねばならぬ。帯磁率も $x < 0.1$ では Γ_8 を 350K 上にあるとした独立 Ce 原子系として合うが, $x > 0.25$ はそれでは説明がつかず一方 x/x_0 は $x > 0.25$ で不変という奇妙な性質を示す。これは CeAl_2 の場合も同様であるという preliminary な結果がある (小松原私信)。これに対しては Ce pair が E_g 型 (Γ_8 型) 四重極相互作用によって 16 々の pair Γ_8 states 中 4 々が bonding state を作って Γ_8 の上 $0 \sim 40\text{K}$ 辺に存在するというモデルで良く説明できる。これは比熱の $\ln 4$ ($T \sim 30\text{K}$) 及び中性子非弾性散乱でみえない (intensity が落ちる) 事とも consistent である。Phase II の order はこの pair bonding Γ_8 state が T_{2g} 型 (mixing type) 四重極相互作用により Γ_8 に混入することによる mixing 型 order (singlet ground state の問題と類似) と理解される (半沢)。これと類似の現象は CeAl_2 でも Γ_8 splitting として現れて居る。そこでは Fulde 等により phonon との coupling 効果として説明されて居るが、より詳細な研究が必要であろう。超音波による弾性定数の温度変化も重要な情報を与え、これも上記モデルと矛盾しない (後藤)。又 I-II 境界で吸収が見えない (short range order が発達しない) というのも mixing 型転移の特徴である (小松原)。800°C 迄行われた B'' の T_1 の測定も面白い情報を提供する (滝川)。

相 II はいろんな点でミステリアスな相であったが上記の様に mixing type の四重極反強磁性配列として本質的な点は理解される。これが弱いオーダーの為一様外場により誘起された反強磁性的双極子能率により反強磁性四重極オーダーも enhance され転移点 T_1 も上昇し相転移もより強くなるという実験事実が説明される (半沢)。但し NMR から得られたオーダー ($3Q, \frac{1}{2} \times 0.0$) (滝川) と中性子から得られたオーダー ($\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$) (因井) との不一致が何によるのか (つまり何を見て居るのか) という問題がある。又上記 pair state を基礎にした計算も行われねばならぬ。

相 III は相 II と二次転移で結ばれて居り、その意味で四重極、双極子オーダーと dense Kondo が互に競合して居る相である。再び中性子でみられるオーダー ($\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times 0$)、($\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$) の $4Q$) と NMR のパターンが consistent でなく四重極オーダー迄含めてより詳しい研究が必要である。低温 ($T < 0.5\text{K}$) では dense Kondo 的励起が dominant になって比熱は γT ($\gamma \sim 300 \text{ mJ/mol K}^2$) (古野, 佐々木) でこの γ は $T_K \sim 6 \sim 10\text{K}$ の dilute Kondo に分子場が働いて $0.5 \mu_B/\text{Ce}$ 位の moment が誘起された時の比熱を濃度倍した値と略等しく coherent Kondo state を作っても依然として独立 Kondo state の性質は頑強に保持し

て居ることが分る。又スピンオーダーも *Kondo state* が基礎にあってそれに誘起したものであることが分る。これは *dense Kondo system* に共通の事実である。抵抗も $T < 0.5 K$ で T^2 に比例するが、これは不純物に依存し、不純物周りの *incoherent Kondo scattering* によるものと思われる。 T_K 以上の磁場を加えるとこの項は消え本当の残留抵抗は ~ 0.2 位の試料でも非常に小さい ($1 \mu\Omega \text{ cm}$ 以下)。intrinsic な抵抗の温度変化に関しては今の所本当に信頼のおけるデータはないが、やはり T^2 と考えられて居るがより詳しい実験が必要である。

CeB_6 以外にもいろいろな Ce-化合物が類似の *dense Kondo* 的振舞いを示すが、その中で以下の物が特に注目される。

CeSb 、 CeBi は半金属で夫々のキャリアーは Ce 当り数%と見積られる。対称性からホールは f と強くミクシングをし、 $(\rho_{ff}) \sim 0.5 \text{ eV}$ とホールの E_F と略同程度となる。この時 *dense Kondo* 的振舞いはみられず (但しホールの抵抗は室温から既に ρ_{Li} になって居るといふ意味で次の α -Ce 型 *dense Kondo* と似た点もある) 代って異常磁性が現われる (高橋, 鈴木, 世良)。一方電子は f と *mixing* して *f-d mixing* の大きさは E_F の 10% 程度とみられるが、この場合は電子数が僅か数%にも拘らず *dense Kondo* 的振舞いを示す。特に CeSb では *Kondo lattice layer* が f の *magnetic layer* と共存する。

CeCu_2Si_2 は *dense Kondo* 的振舞いの後 $T_c \sim 0.5$ で超伝導に転移する極めて興味ある物質である (立木)。この場合 *Kondo lattice* と *Cooper pair* がどの様に共存し得るかは極めて興味深いものがあり新しい電子状態へ導く可能性もある。極めて最近世良は CeIn_3 が $T_K \sim 50 K$ 位の *dense Kondo* の後 $T_N \sim 10 K$ で *magnetic order* が発生し、更に $T_c \sim 7 K$ で超伝導に転移することを見出した。更に新しい例として極めて興味深くより詳細な研究が望まれる。

以上 *dense Kondo* 的振舞いの大きな特徴はみかけ上独立の *Kondo state* の特性が T_K 近傍から *Kondo lattice* に至る迄保持されて居る点である。基本となる $p-f$, $d-f$ *mixing* が或場合は *dense Kondo*, 或場合は異常磁性, 強い異方的多重極相互作用を与えるがそれらがどの様にお互に関連して居るのか, 互に独立して一方だけ出るのか, 或は分ち難く関連して居るのか, 不明の点が多い。又後述のポーラロン効果が *dense Kondo* の特性に本質的にかかわって居る可能性もある。一方 Ce 化合物には *gap* を示すものがない (上記の超伝導になるものが *gap* を示すと思われるが $T \ll T_c$ でやはり T -linear 項が残るかもしれない) のも大きな特徴である。

B. α -Ce 型化合物、 γ - α 転移の機構

γ - α Ce 転移の機構に付ては $f \rightarrow d$ *promotion model* から f 波動関数の *insulator-metal transition* へ、更に 2 種類の *dense Kondo state* へと変転して居るが、最後のモデルの最大のより所は、 $4d \rightarrow 4f$ 共鳴光電子分光で、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移でその構造が殆んど変化しない事である (酒井)。従来は β 相 (格子常数では γ と α の中間) が典型的価数揺動 (或は *dense Kondo* 型で $T_K \sim 20 K$ 位) と考えられて居たが、この解釈では α , γ (むしろ *normal* な三価 Ce と考えられて居た) が共に数百度 K の T_K を持つ *dense Kondo state* ということにな

りやはり不自然さが残る。光電子でみられる2つのピークは既に CeB_6 でもみられて(石井 etc) フェルミ準位直下の弱いのが *dense Kondo effect*, 深い方が *poorly screened 4f level* と考えられて来たが(温度変化の実験が要望されながら今だになされて居ない) α , β -Ceでは両者共2つのピークの強さは略同程度で CeB_6 と同じ解釈とすれば極めて強い f-d mixing (或は高い T_K) を示すことになる。Ce四価が存在しないことは格子常数, 結合エネルギー等の観点からも指摘されて来たが, バンド的に考えても四価とした計算結果が f-d mixing によって $\langle n_f \rangle \sim 1$ を与え, 強い f-f 相関によって再び Ce三価モデルに帰ってしまうことから予想されることである。 α -Ceをその様な *dense Kondo system* と考えることは充分意味があると思われる。但し A でみた典型的 *dense Kondo* 的振舞いはみられずむしろ *normal Ce* 四価に近い振舞いがみられる。これは A の場合に比して *charge fluctuation* がかなり起り得てそれが *spin fluctuation* (特に *dense Kondo state*) をかなり変質させて居ると思われる。 α -Ce 型の Ce-compounds も種々あるが物によってかなり異った性質を示し, 又不純物依存性の極めて強いものもある (CePd_3 etc)。又 A とのつながり具合もかなり多様である。又始めに述べたように α - β - γ のつながりが如何にも不自然であり何か重要な見落としのある可能性もある。より多角的な研究が必要である。

C. CeSn_3 型化合物、4f バンドモデル

上述の様な Ce 四価に対する考察にも拘らず CeSn_3 に於てはドハース効果が測定され, その結果は Ce 四価とするバンド計算と良く合うということが報告されて居る(柳瀬)。これは B の α -Ce 型で更に *charge fluctuation* が重要になって $U(5f)$ や $3d$ 系の様な意味でのバンドモデルが *lowest excitation* に適用出来ることを示して居ると思われる。然し他の物性をみると CeSn_3 と α -Ce 型との差は特に顕著なのはなく, B と C カテゴリーの間には本質的違いはないかもしれない。つまり CeSn_3 も詳しい光電子分光をすれば α -Ce 型であるかもしれず, 又 α -Ce 型と思われるものでドハースのみえる可能性もある。又これらで格子常数の温度変化による性格の変化も重要である。最も典型的な物質は CeN で高温の *dense Kondo* から低温の α -Ce 或は CeSn_3 型へ変化するが, CeSn_3 も高温はむしろ *dense Kondo* 的である。この転移を通じてより *fundamental* な諸物性がどの様に変化するか(以上の例は何れも連続的变化である)の追跡も重要と思われる。又始めに述べた原子 4f 状態の不安定さがどの様に関与して居るかも重大な関心事である。

4. SmB_6 型異常

Ce 化合物以外にも価数揺動的異常を示す物質は特に Sm, Eu, Tm, Yb 化合物を中心に数多く見出されて居る。特に Yb compounds を中心に Ce にみられた様な *dense Kondo* 的振舞いをするものが種々あるが, Ce 化合物に比してどの様な共通点, 相違点があるかの詳細な比較は未だない。この点の詳細な研究が望まれる。Eu compounds の中には価数が三価 ($4f^6$ 低温) から二価 ($4f^7$ 高温) へ連続的に或は不連続的に変化するものが種々見出されて居り, 一つの大きな特徴である。これは $4f^6$ ($J=0$ の *singlet ground state*) と $4f^7$ ($S=7/2$ 8重縮退) の大きなエントロピーの差によるものであるが, 同様な状況にある

Sm化合物 (Sm^{II} は $4f^6$ singlet, Sm^{III} は $4f^5$ $J=5/2$ 六重) とは大きな差がある。特に SmB_6 にみられる様な gap state を示す物質はない。 EuB_6 は二価の narrow gap semiconductor で $4f$ spin を order させることによって $p-f$ mixing の antibonding 効果で p -band の top を押し上げて非金属-半金属転移を引起し (一次転移) 強磁性を安定化させる $CeSb$ と似た価数揺動物質である。Ce-化合物にない最も特異な物質は SmB_6 で代表される物質群である。以下では SmB_6 を中心に話を進める。

SmB_6 に於ては Sm^{III} と Sm^{II} が略 2:1 の比で存在する最も典型的な狭い意味での価数揺動状態であり, $4f$ 擬粒子が E_F 上に存在する例である。ここでは当然 charge transfer fluctuation が最も重要な役割を演ずるが, それに伴って種々の型のポーラロン効果に関与して現象も複雑になる。先づ第一に考えられるのが原子多体状態を作, て居ることによる効果で (あらゆる多体効果, スクリーニング効果が広い意味のポーラロンを作る。この場合のポーラロンとは一体 transfer matrix の reduction を起して居る状態を意味する) この評価は簡単である。第二が大きな U_{ff} による相関効果で Hubbard model の拡張によって取扱われる可き問題であ, て決して容易ではなく, 本来擬粒子像が成立し得るかどうかも明確ではない。次が金属に於る $d-f$ クローン相互作用, 非金属に於る inter-band (or intra-atomic) 遷移によるクローン相互作用によるスクリーニングでこれが原子 $U_{ff}=20\text{eV}$ を結晶中の $5\sim 10\text{eV}$ に下げる最大の起源である。このうち後者の効果は単純であるが, 前者は二次元連続レベルを持つ事から通常のポーラロンにない複雑な効果 (近藤的) を持ち既に光電子効果等にその効果をみた。 $d-f$, $p-f$ mixing は上記効果によって複雑に reduce されるが (ポーラロン効果), mixing 自体もポーラロン効果を与える (二次過程が上記散乱過程に対応する)。更に通常のフォノン (光学的及び音響的) ポーラロンがありこれも非常に重要であり, 特に非金属に於ては optical phonon polaron によって $4f$ は self-trapped small polaron を作, て局在してしまう。唯一の例外は Sm_3X_8 ($X=S, Se, Te$) でその意味で極めて興味深い。以上により SmB_6 の $4f$ 有効擬バンドの中は 200K 程度にと裸の一体 $4f$ バンド (バンド計算から求まる) に比して一桁以上狭くな, て居るが, その dynamical な性質, 有効相互作用は極めて複雑で充分な研究はない。 SmB_6 に於る $4f$ 擬バンドの最も大きな特徴は gap を生じてしかも尚低温の limit で金属的振舞いをする原因, 機構があるがこれは又後で述べる (糟谷)。

SmB_6 型異常を示す物質は他に加圧下の SmS , 上記 Sm_3X_8 , $TmSe$, YbB_{12} 等があるが, 特に YbB_{12} は Yb^{III} ($4f$ hole), Yb^{II} ($4f$ hole) と T 度 Ce^{III} , Ce^{II} と対称的な最も簡単な系であり, 且つ効果が SmB_6 より更に drastic に現われる点等極めて興味深い物質である (笠谷)。通常 Yb 化合物の異常はむしろ dense Kondo 的に現われる点からも Ce との対比で興味がある。

5. アクチナイド系に於る異常

アクチナイド系で主に調べられて居るのはやはりウラン化合物であるが, 最近では他の化合物の研究も進んで居る。今迄調べて来た Ce 化合物の dense Kondo state や SmB_6 の heavy

pseudo Fermion の *gap state* の様な現象は未だアクチナイド系化合物に於ては見出されて居ない。むしろ α -Ce 型に類似の現象が本く見られるが Ce 系程詳しい総合的研究はない。U-化合物の多くはむしろ 3d 的バンドモデルからの近似がよいと思われる。4f 的 *atomic many body state* からの近似のよいものはむしろ限られて居る様に思われるが吾々はその様な近似のよいと思われる Th_3P_4 型化合物 U_3P_4 , U_3As_4 の総合的研究を行いつつある。この状況は CeSb, CeBi と類似で更に *p-f mixing* が強くなった場合に当るが, 更に結晶構造が複雑で局所的には x, y, z 方向の S_4 対称を持った状態の和として全体の *cubic symmetry* が保たれて居ることから生ずる *cant* 構造と, それを保つ結晶場, *exchange* 及び *p-f mixing* の微妙なバランスから他にみられない面白い異常性質がみられる(高木, 鈴木, 竹ヶ原)。特に高木により見出された異常に広範囲(T_c 以上 $6T_c$ に到達する)に亘る臨界現象的振舞いは T_c 近傍の異常な振舞い, 更には低温の異常振舞いとも関連を持って居ると思われる。ここでも *p-f mixing* が磁性の異常振舞いを支配して居ると思われるが, CeSb 同様 *p-f mixing* がどうなっているのかより詳しい研究が必要である。ヌドハースの報告されて居る希なケースであるがその解釈には問題があり, より精密な実験が望まれる。