

## Ce化合物の Dense Kondo 効果

筑波大学物質工学系 大貫惺睦・古川保典・清水佳昌・小松原武美

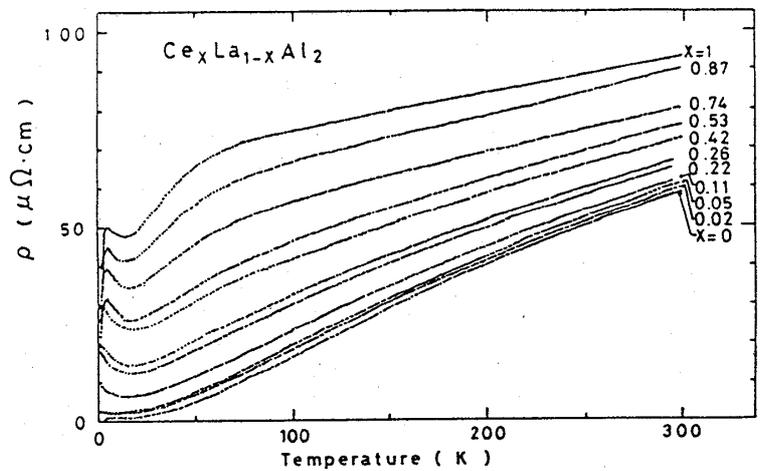
Ce化合物を常磁性状態に大別すると、(1)  $CeSm_3$  や  $CePd_3$  に代表されるように帯磁率は Curie-Weiss 則に従わず  $Ce^{3+}$  とはく、4f 電子は縮退状態にある。(2) 4f 電子は Curie-Weiss 則に従う  $Ce^{3+}$  で、高温の電気抵抗は 4f スピンによる散乱を受け  $\ln T$  の Kondo 効果を示す、となる。(2) の物質群は  $T < T_K$  ( $T_K$ : Kondo 温度) では磁気秩序(多くは反強磁性状態)や超伝導状態と拮抗し、例えば  $CeAl_2$ ,  $CeIn_3$ ,  $CeB_6$  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  $\parallel$  にもかかわらず電気抵抗は急激に減少し、Kondo lattice の形成と  $\parallel$  新しい物理概念が生まれる。

本研究は Ce 化合物に現われるいわゆる "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しのか、ある  $\parallel$  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  $Ce_xLa_{1-x}Al_2$  ( $x=0\sim 1$ ) 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 法を用いて引上げ"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。

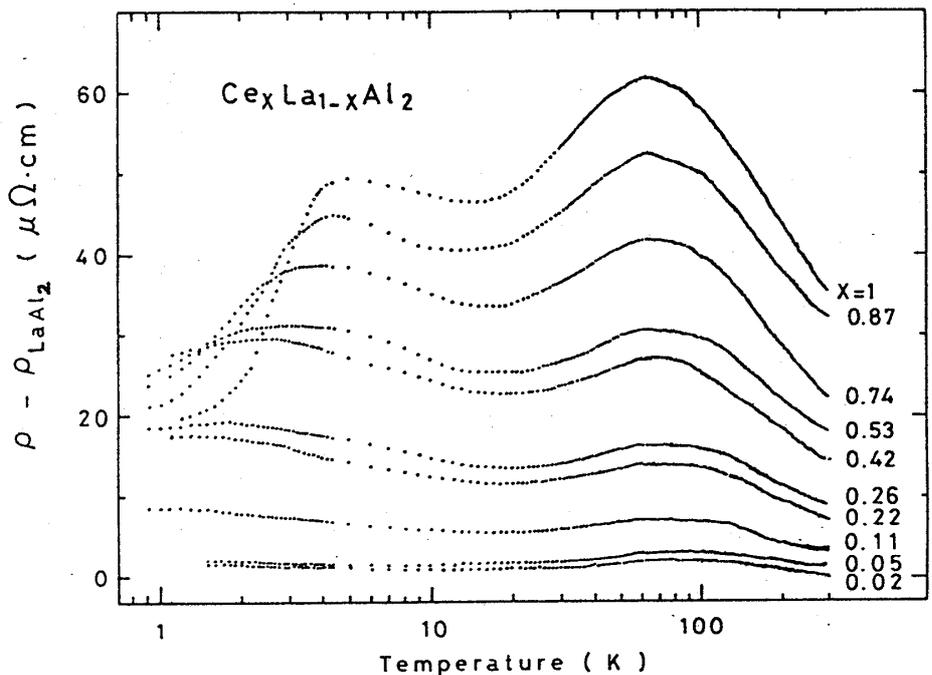
### 1. $Ce_xLa_{1-x}Al_2$

#### (1) 電気抵抗

第1図は  $Ce_xLa_{1-x}Al_2$  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、 $Ce_xLa_{1-x}Al_2$  の電気抵抗  $\rho$  を  $LaAl_2$  の電気抵抗で差引  $\parallel$  2、伝導電子の 4f スピンとの散乱による電気抵抗  $\rho - \rho_{LaAl_2}$



第1図  $Ce_xLa_{1-x}Al_2$  の電気抵抗の温度依存性。

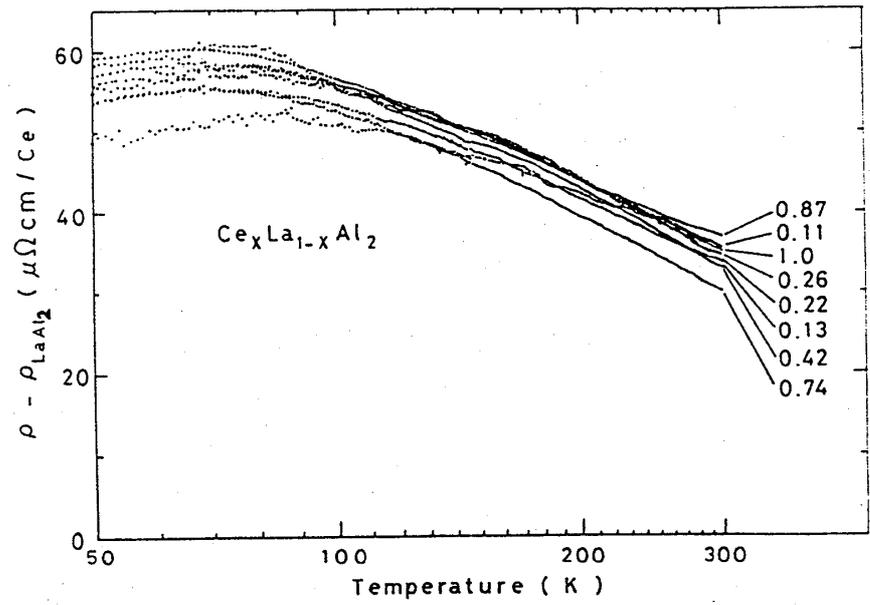


第2図 電気抵抗  $\rho - \rho_{LaAl_2}$  の  $\ln T$  依存性。

を  $\ln T$  でプロットしたのが第2図である。  $CeAl_2$  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の三次の振舞いによる Kondo 効果から説明が与えられ、約 70 K の電気抵抗の山は doublet  $\Gamma_7$  (基底状態) と quartet  $\Gamma_8$  との差  $\Delta = 100 K$  に対応している。つまり  $T > \Delta$  では 4f 準位は  $\Gamma_7$  と  $\Gamma_8$  の両方に占有し、  $T \ll \Delta$  では  $\Gamma_7$  に占有するといふ縮重度の違ひにより  $\ln T$  の傾きが 35/3 の比になる。また  $T < 4 K$  で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。  $Ce_x La_{1-x} Al_2$  での  $T_N$  は実験的に Bredl 達<sup>2)</sup> により  $T_N = x(3.46x + 0.34) K$  で与えられている。

また、図から  $Ce_x La_{1-x} Al_2$  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。

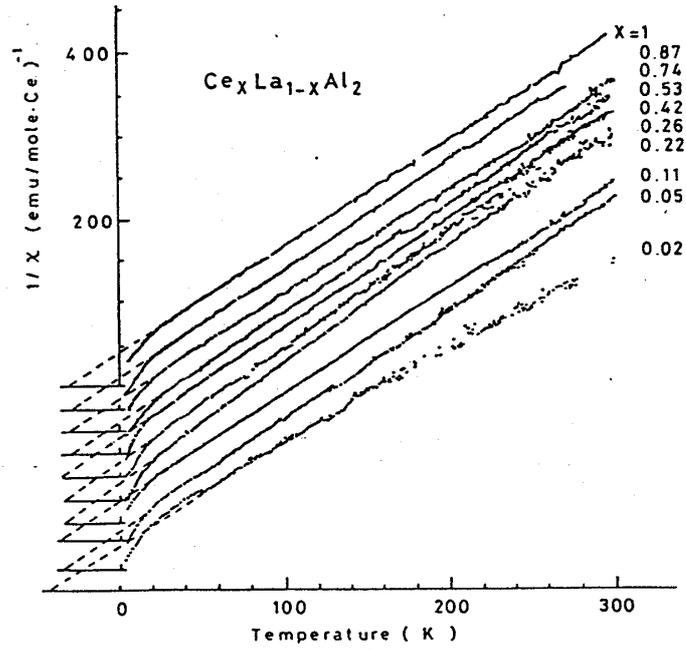
$\ln T$  の傾きをより明確にするため 50 K から室温までの電気抵抗を Ce1 モル当りに換算して第3図に示す。図から実験誤差内で  $\ln T$  の傾きは同じで、高温の常磁性状態は dilute 系の延長にあると考えられる。



第3図 Ce1 モルに換算した  $Ce_x La_{1-x} Al_2$  の  $\rho - \rho_{LaAl_2}$  の電気抵抗の  $\ln T$  依存性。

(2) 帯磁率

$Ce_x La_{1-x} Al_2$  の帯磁率から Pauli 帯磁性の  $LaAl_2$  の帯磁率を差し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。  $\mu_{eff}$  は free ion の  $2.54 \mu_B$  にほとんど近く、  $\mu_{eff}$  及び  $\theta_p$  (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ふ実験結果を支持している。



第4図 逆帯磁率の温度依存性。

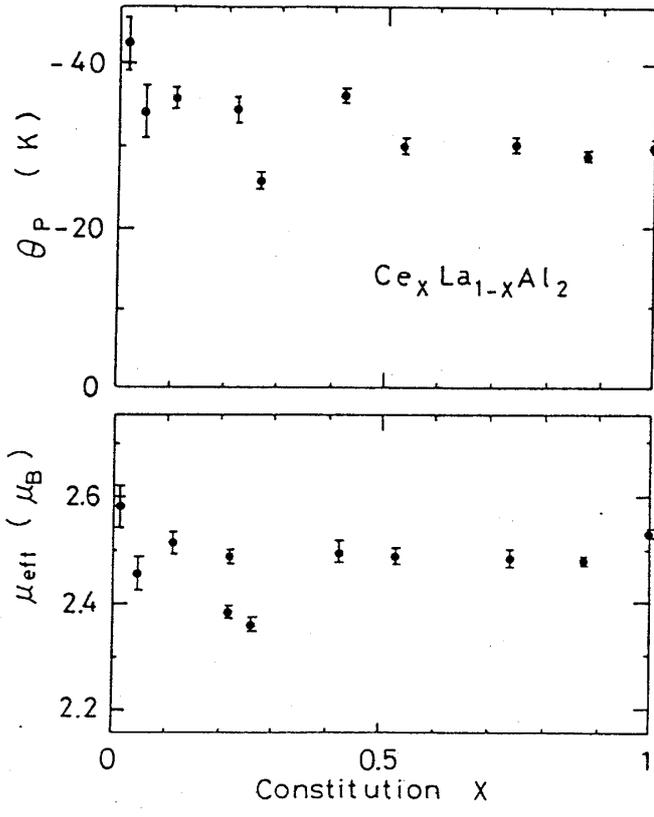
2. Ce<sub>2</sub>Pb, CePb<sub>3</sub>, CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> と CeCu<sub>6</sub>

CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> は前述のごとく超伝導 (T<sub>c</sub> = 約 0.5 K) になり, しかし Kondo 効果を通じて重くは, 伝導電子と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<sub>2</sub>Pb, CePb<sub>3</sub>, CeCu<sub>2</sub>, CeCu<sub>6</sub> 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。

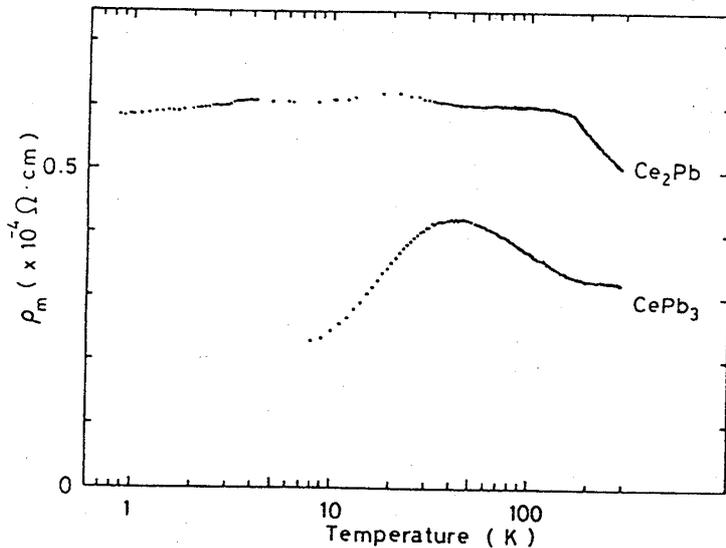
(1) Ce<sub>2</sub>Pb (hexagonal), CePb<sub>3</sub> (cubic AuCu<sub>3</sub>型, 二れのみ P-7 溶解多結晶) と帯磁率は Curie-Weiss 則に従い  $\mu_{eff}$  は free ion の値に近しい。第 5 図は対応する La 化合物の電気抵抗を差引いた  $\rho$  の電気抵抗の  $\ln T$  依存性である。高温では  $\ln T$  の Kondo 効果が現われている。CePb<sub>3</sub> でみられる電気抵抗の山は cubic な CeAl<sub>2</sub> と同じ結晶場の効果であり,  $\Delta$  は約 70 K と推定される。

(2) CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (tetragonal) と LaCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の電気抵抗を第 7 図に示す。前述の CeAl<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>Pb, CePb<sub>3</sub> などと同様なり, CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 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かる。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  $\gamma$  が非常に大きいことを意味している。事実  $\gamma$  は 約 1000 mJ/mole · K<sup>2</sup> であり, CeAl<sub>2</sub> の 180 mJ/mole · K<sup>2</sup> に比べて約 10 倍大きい。図で, 約 100 K

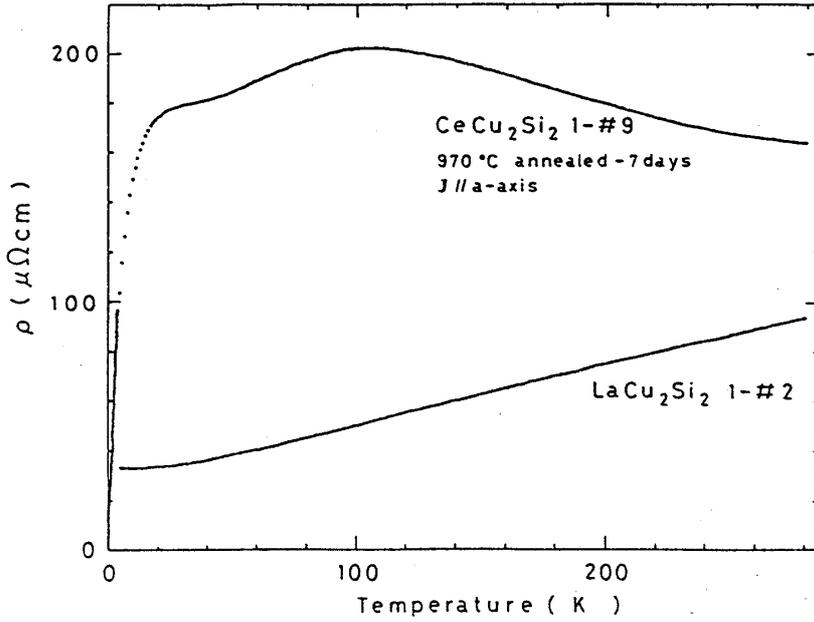
の抵抗の山は結晶場の効果による。約 20 K から減少し第 8 図に示すごとく T<sub>c</sub> = 0.78 K で超伝導となる。これらの結果は Lieke 産の結果とほぼ同じであるが, 約 20 K での山の大きさに違いがあり, これは結晶性に関係しているのかも知れない。



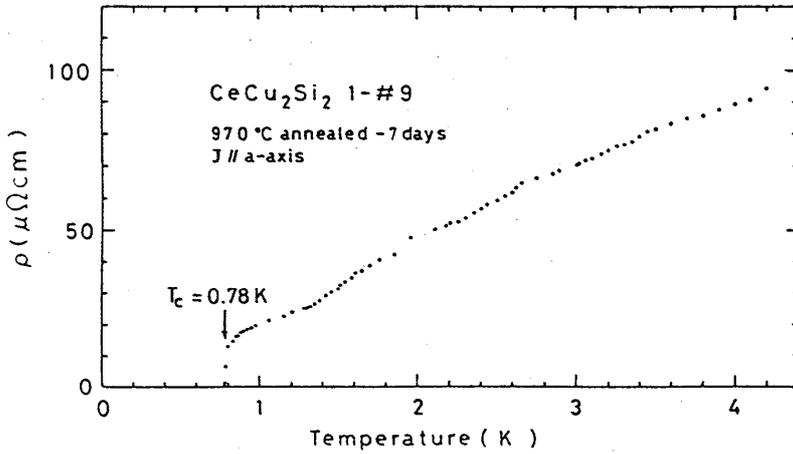
第 5 図  $\mu_{eff}$  と  $\theta_p$  の Ce 濃度  $x$  依存性。



第 6 図 電気抵抗の  $\ln T$  依存性。



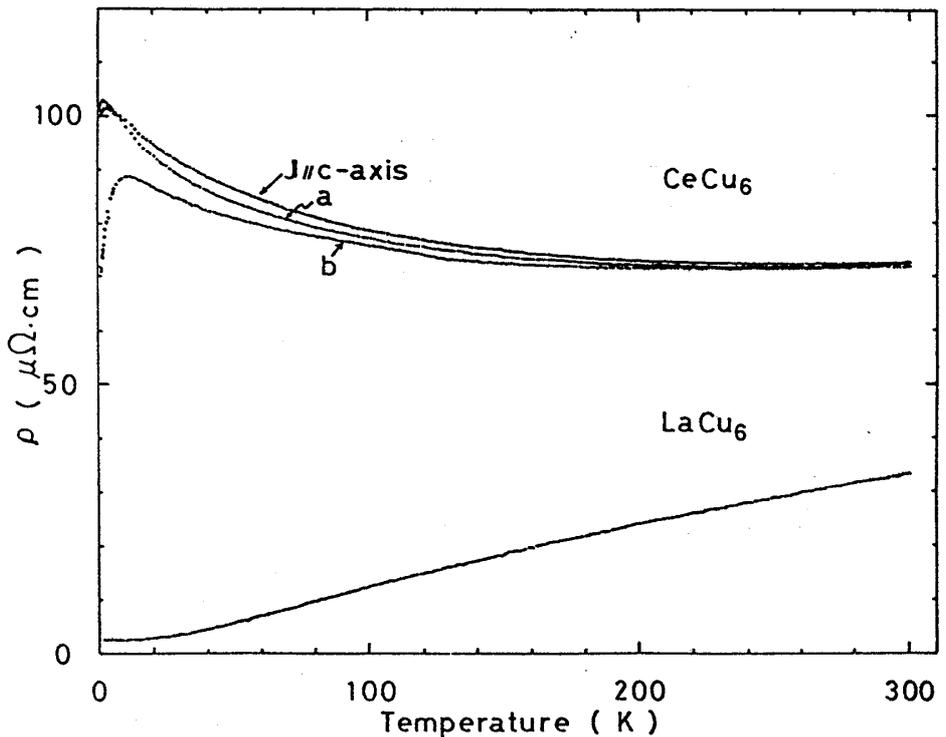
第7図  
CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> と LaCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の  
電気抵抗の温度依存性



第8図  
CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の超伝導遷移

(3) CeCu<sub>6</sub>

(orthorhombic) の帯  
磁率は Curie-Weiss 則  
に従うが異方性があり、  
従って  $\rho$  が異なる。 =  
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。 = の CeCu<sub>6</sub>  
の電気抵抗も CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>  
と同じく Kondo 効果



第9図 CeCu<sub>6</sub> と LaCu<sub>6</sub> 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 $\gamma$ は  $1000 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$  程度の大きいことが推定される。特に注目し得るのは約  $10\text{K}$  以下の電気抵抗の急激な減少であり、 $0.7\text{K}$  まで磁気秩序状態がたつことを帯磁率の測定から確かめられているので  $\text{CeCu}_6$  は  $\text{CeAl}_3$  で見出された 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、抵抗の山も異方的である。

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 系に延長にあると考へて良しとすることが、全率固溶系  $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Al}_2$  ( $x=0\sim 1$ ) の電気抵抗と帯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 ( $\text{CeAl}_2$ ) や超伝導 ( $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ) 状態が出現した。特に  $\text{CeCu}_6$  で見出された現象は  $\text{CeAl}_3$  と全く同じと考へて良しだが、 $\text{CeAl}_3$  が多結晶であり、これを考慮すると大型な単結晶が育成される  $\text{CeCu}_6$  は Kondo lattice と同じ物理概念をより明確にする好適な物質と考へられ、今後更に究明される。

### 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.