

## 論文の内容の要旨

論文題目 CeTX<sub>3</sub>(T=Rh,Ir;X=Si,Ge)における近藤効果と結晶場に関する研究

氏名 室 裕 司

新しい重い電子系化合物の探索として、特に CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> に代わる重い電子系超伝導体の開発を中心に研究を行ってきた。残念ながらその目的はまだ達成されていないが、一連の探索の中で、今回のテーマである正方晶 BaNiSn<sub>3</sub> 型構造を有する CeTX<sub>3</sub>(T=Rh,Ir X=Si,Ge) に興味ある現象を見いだした。BaNiSn<sub>3</sub> 型を有する Ce 化合物については、他の物質 (CeFeGe<sub>3</sub>, CeCoSi<sub>x</sub>Ge<sub>3-x</sub>) についても我々の研究室でくわしく調べられており、それぞれが特色のある物性を示している。そこで、物性報告がほとんどなされていない表題の物質について、比熱、帯磁率、電気抵抗の測定を中心とし、これらの物質の磁気的性質の解明、さらには BaNiSn<sub>3</sub> 型 Ce 化合物全体の特徴を明らかにすることを目的として研究を進めてきた。特に CeRhSi<sub>3</sub> については de Haas-van Alphe 振動が観測された純良な単結晶試料について測定することができたので、CeRhSi<sub>3</sub> を中心に研究を進めてきた。

まず格子定数、特に単位胞の体積が、X=Si で約 175Å<sup>3</sup>、X=Ge で約 195Å<sup>3</sup> と大きな差があり、単位胞の体積で大別される。Ce 化合物は体積が小さく Ce 間の距離が近くなるほど Ce4f 電子は近藤効果によって伝導電子と混成し、遍歴しやすくなるので、X=Si の方が混成が強いことが予想される。また一連の実験結果もこれを支持している。

いずれの化合物も低温で磁気転移を示すが、CeRhSi<sub>3</sub> と CeIrSi<sub>3</sub> はそれぞれ 1.6K, 5K と低く、CeRhGe<sub>3</sub> と CeIrGe<sub>3</sub> はそれぞれ 15K, 8.7K と高めである。また、比熱から求めた磁気転移によるエントロピー

は  $X=Ge$  ではいずれも  $R \ln 2$  をほぼ消費しているのに対し、 $X=Si$  では 10%程度しか消費していない。従って  $CeRhSi_3$  と  $CeIrSi_3$  は近藤効果が強く、 $4f$  モーメントが非常に小さくなっていることが伺える。帯磁率における Weiss 温度も  $CeRhSi_3$  と  $CeIrSi_3$  では 100K 以上の大きな負の値を示すが、 $CeRhGe_3$  と  $CeIrGe_3$  は -20K 程度である。電気抵抗もそれぞれの La 参照物質の抵抗を差し引くと前者は 100K 付近でピークを作るが、後者は室温から 100K まで一定である。従って、 $CeRhSi_3$  と  $CeIrSi_3$  は近藤効果が優勢で重い電子系化合物としてとらえることができるが、 $CeRhGe_3$  と  $CeIrGe_3$  は RKKY 相互作用が優勢な磁性体であることが認められる。なお、 $CeRhGe_3$  も  $CeIrGe_3$  も低温で複数回の転移を示すため、単純な反強磁性体ではなく複雑な磁気構造を有していると考えられる。

それぞれの物質について研究を重ねていったところ、 $CeFeGe_3$ ,  $CeCoGe_3$ ,  $CePdSi_3$  を含めて  $BaNiSn_3$  型構造を示す Ce 化合物に共通した特徴が見られた。今回の物質に限らず、 $4f$  電子が室温で良く局在している全ての Ce 化合物が、100K から低温にかけて電気抵抗が急速に減少する振る舞いが見られる (図 1)。この特徴が結晶場分裂によるものと考え、いずれの化合物も非常に似通った分裂幅を持っていると考えた。そこでいくつかの物質について室温までの比熱を測定し、Schottky 比熱による解析を行った。さらに  $CeRhSi_3$  の純良な単結晶が得られたので、これについてはさらに帯磁率の異方性を用いて詳しく分裂状態の解析を試みた。 $CeRhSi_3$  に対して得られた解析結果は、いずれの測定結果も良く再現され、 $4f$  電子の 6 重縮退はおよそ次のように分裂していることが分かった。また図 2 に以下のパラメータを用いた計算結果を測定結果と共に示す。

$$\Delta_1 = 220K \quad , \quad \Delta_2 = 320K$$

$$|0\rangle = \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$|1\rangle = |b| \pm 5/2 \rangle - |a| \mp 3/2 \rangle$$

$$|2\rangle = |a| \pm 5/2 \rangle + |b| \mp 3/2 \rangle$$

$$a = 0.8062 \quad , \quad b = 0.5916$$

$$\lambda_c = 130 \left( \frac{\text{mol}}{\text{emu}} \right) \quad , \quad \lambda_a = 90 \left( \frac{\text{mol}}{\text{emu}} \right)$$

$CeRhSi_3$  によって得られた分裂状態と Schottky 比熱による解析結果を用いて多くの物質の帯磁率を計算してみたところ、いずれも良い再現性を見せており、 $BaNiSn_3$  型を有する Ce 化合物の  $4f$  電子の分裂は、いずれも基底状態が  $|\pm \frac{1}{2}\rangle$  で、第一励起状態が  $|b| \pm 5/2 \rangle - |a| \mp 3/2 \rangle$  となることが予想される。

また、単結晶の  $a$  及び  $c$  軸方向に磁場をかけた場合の比熱を 8T まで測定し、磁化容易軸方向である  $a$  軸方向で磁場と共に転移温度及びエントロピーの現象が見られた。また希釈冷凍機による  $a$  軸方向の

帯磁率によって、1.6K で反強磁性的な転移が見られた。従って、CeRhSi<sub>3</sub> は 1.6K で反強磁性を示すことが明らかにされ、エントロピーも同様に減少することから、重い電子系において磁気転移が消失する臨界点に近いところに位置する物質であることが分かった。

また、表題の物質について、共鳴逆光電子分光 (RIPES) の測定を行い、4*f* 電子の状態を観測した。装置は東大物性研究所辛研究室のものを利用し、金井要氏の協力の下で測定を行った。その結果 CeTGe<sub>3</sub> に比べて CeTSi<sub>3</sub> では近藤効果により *f*<sub>1</sub> ピークが増大しており、我々が行った物性測定による結果と consistent なスペクトルが得られた。また Si と Ge を混ぜた CeIrSi<sub>*x*</sub>Ge<sub>3-*x*</sub> についてもいくつかの *x* について測定し、Si の割合が増えると共に *f*<sub>1</sub> ピークが成長していく結果が得られ、Si 量による体積変化に従って近藤効果が強められていくことを確認した。CeRhSi<sub>*x*</sub>Ge<sub>3-*x*</sub> については RIPES の測定は行っておらず、我々の測定でも CeIrSi<sub>*x*</sub>Ge<sub>3-*x*</sub> とは違って *x* の狭い範囲で急激な変化を起こしている様に見えるため、さらに Si の量に対して細かく試料を準備し、測定を続ける必要があると考えている。

最後に各物質に対して得られた物理量を表 1 にまとめておく。なお、 $\theta$  は Weiss 温度で、近藤温度  $T_K$  は主に電気抵抗から見積もった値である。CePdSi<sub>3</sub> も我々が初めて物性報告しているため、表にまとめておく。

表 1: CeTX<sub>3</sub> に対して得られた各物理量。

Compounds	$V(\text{\AA}^3)$	$T_N(\text{K})$	$\theta(\text{K})$	$\gamma(\text{mJ/mol}\cdot\text{K}^2)$	$T_K(\text{K})$	$\Delta_1(\text{K})$	$\Delta_2(\text{K})$
CeRhSi <sub>3</sub>	175.68	1.6	-128	~120	~60	~200	~300
CeIrSi <sub>3</sub>	175.61	5.0	-142	~125	~30	~145	~650
CeRhGe <sub>3</sub>	193.66	14.6,10,0.55	-28	~40	-	~100	~100
CeIrGe <sub>3</sub>	195.01	8.7,4.7,0.7	-21	~80	-	-	-
CePdSi <sub>3</sub>	180.57	5.2	-26	~54	-	-	-

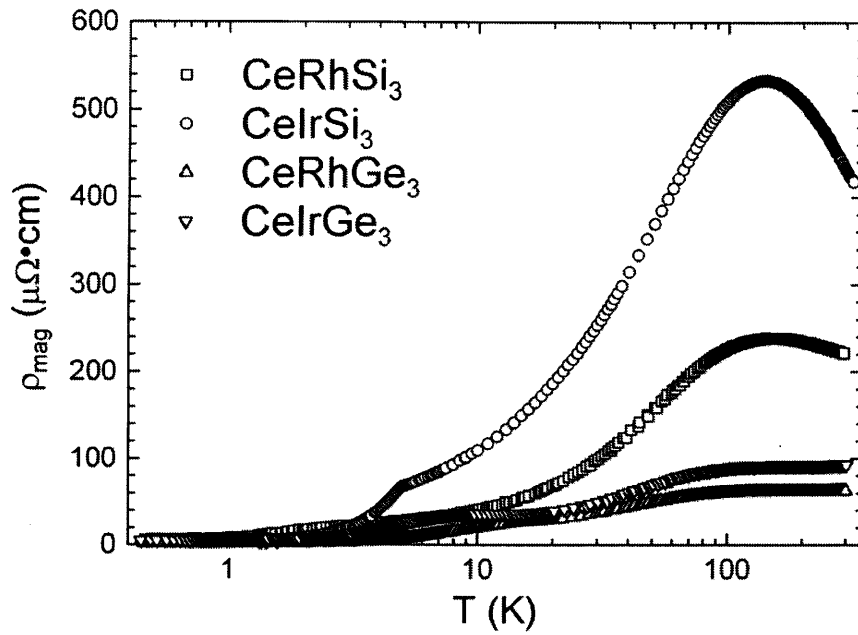


図 1:  $\text{CeTX}_3$  の電気抵抗の磁気的成分。それぞれの La 参照物質の抵抗を引いてある。

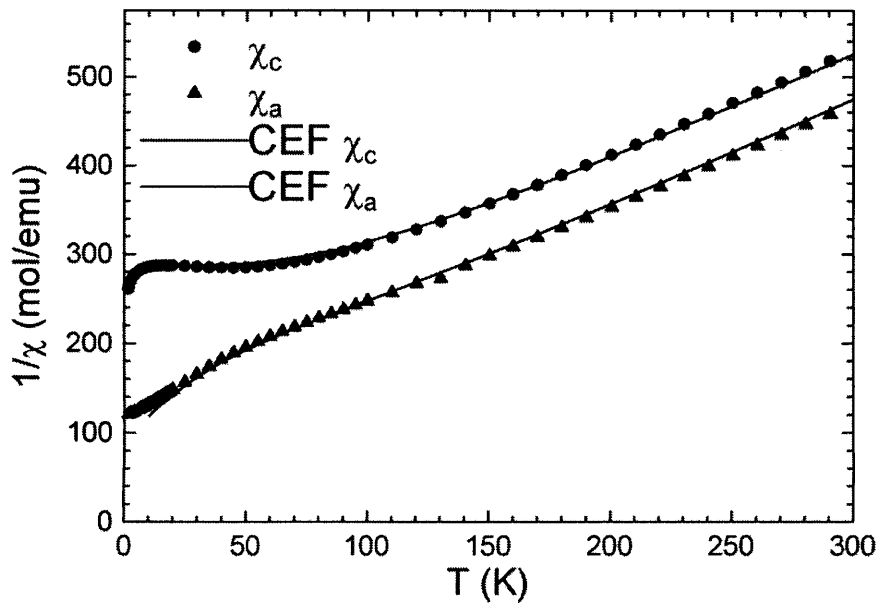


図 2: 単結晶  $\text{CeRhSi}_3$  の逆帯磁率と結晶場による計算結果。パラメータは本文を参照。