



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



重い電子系Ce(Ru, T)₂Si₂の磁性における遷移金属T置換効果

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2012-05-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 関根, ちひろ メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/1137

重い電子系 $\text{Ce}(\text{Ru}, \text{T})_2\text{Si}_2$ の磁性における
遷移金属 T 置換効果

関根 ちひろ

①

室蘭工業大学

学位論文

「重い電子系 $\text{Ce}(\text{Ru}, \text{T})_2\text{Si}_2$ の磁性における遷移金属 T 置換効果」

平成 5 年 12 月

室蘭工業大学 生産情報システム工学

関根 ちひろ

Dissertation for a Degree of Doctor of Engineering

**EFFECT OF THE TRANSITION METAL T SUBSTITUTION
ON THE MAGNETIC PROPERTY
IN HEAVY FERMION SYSTEM $\text{Ce}(\text{Ru}, T)_2\text{Si}_2$**

Chihiro Sekine

*Muroran Institute of Technology
Muroran, Hokkaido, 050, Japan*

December 1993

主査 城谷 一民 教授

副査 上田 勇治 教授

永田 正一 教授

村山 茂幸 助教授

酒井 彰 助教授

目次

Abstract	1
概要	3
第1章 序論	6
1.1 重い電子系	6
1.2 近藤格子系の磁気相図と c-f 混成の役割	8
1.3 近藤格子系の磁気相図における CeRu_2Si_2 の位置	10
第2章 CeRu_2Si_2 の性質	12
2.1 結晶構造	12
2.2 帯磁率	14
2.3 比熱	15
2.4 電気抵抗	16
2.5 熱膨張	18
2.6 強磁場の性質	19
2.7 圧力効果	21
2.8 中性子散乱	23
2.9 置換効果	25
2.10 CeRu_2Si_2 のメタ磁性について	26
2.11 メタ磁性のモデル	28
第3章 実験目的	29
第4章 実験方法	31
4.1 試料作成	31
4.2 磁化測定	32
4.3 電気抵抗	33
4.4 比熱	33
第5章 $\text{Ce}(\text{Ru}, \text{Rh})_2\text{Si}_2$ の性質	38
5.1 測定結果	38
5.1.1 格子定数	38
5.1.2 帯磁率	39
5.1.3 比熱	42
5.1.4 電気抵抗	45
5.1.5 磁化	47

5.2	$\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ の磁気相図	53
5.2.1	x - T 相図	53
5.2.2	$x = 0.10$ の H - T 相図	54
5.3	議論	55
5.3.1	領域 I ($0 < x < 0.05$)	55
5.3.2	領域 II ($0.05 < x < 0.30$)	55
5.3.3	領域 III ($0.30 < x < 0.50$)	57
第 6 章 $\text{Ce}(\text{Ru}, \text{Mo})_2\text{Si}_2$ の性質		58
6.1	測定結果	58
6.1.1	格子定数	58
6.1.2	帯磁率	59
6.1.3	比熱	60
6.1.4	磁化	63
6.2	議論	65
6.2.1	d 電子数スケーリング	65
6.2.2	メタ磁性転移磁場と近藤温度の相関	66
第 7 章 $\text{Ce}(\text{Ru}, \text{Pd})_2\text{Si}_2$ の性質		67
7.1	測定結果	67
7.1.1	格子定数	67
7.1.2	帯磁率	68
7.1.3	電気抵抗	70
7.1.4	比熱	71
7.1.5	磁化	75
7.2	議論	79
7.2.1	$\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Si}_2$ の相図	79
7.2.2	近藤温度の d 電子数依存性	80
7.2.3	メタ磁性転移磁場の d 電子数依存性	82
第 8 章 $\text{Ce}(\text{Ru}, \text{T})_2\text{Si}_2$ ($\text{T} = \text{Rh}, \text{Pd}$) 系における混成効果		84
8.1	$\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$	85
8.2	$\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Si}_2$	85
第 9 章 μSR 実験		88
9.1	μSR の実験原理	88
9.1.1	μ^+ の基本的性質	88
9.1.2	μSR 法の原理	89
9.2	μSR 実験装置	90

9.3	ミュオンスピン緩和92
9.4	YRu ₂ Si ₂ の μ SR 実験93
9.5	Ce(Ru _{1-x} Rh _x) ₂ Si ₂ (x = 0, 0.15) の μ SR 実験94
	9.5.1 零磁場緩和測定94
	9.5.2 縦磁場緩和測定 (磁場依存性)99
9.6	議論102
	9.6.1 核磁気モーメントの寄与102
	9.6.2 ミューオンの拡散と止まるサイトについて.....	106
	9.6.3 Ce モーメントの発達106
	9.6.4 x=0.15 の磁気オーダー107
	まとめ108
	参考文献110
	謝辞	

Abstract

Paramagnetic heavy-fermion compound CeRu_2Si_2 shows a number of unusual magnetic properties due to the competition between the Kondo fluctuation and the antiferromagnetic correlation. One of the remarkable features at low temperature is the metamagnetic non-linear magnetization process. Although several models for the metamagnetism in CeRu_2Si_2 have been proposed so far, full explanation of this phenomenon has not been established yet. However the experiments of high pressure and substituting La, Y for Ce in CeRu_2Si_2 show that this metamagnetism is strongly related to Kondo effect.

In this paper, magnetic susceptibility, magnetization and specific heat measurements and μSR experiments have been performed on $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{T}_x)_2\text{Si}_2$ ($\text{T} = \text{Rh} (4d^7 5s^1), \text{Mo} (4d^7 5s^1), \text{Pd} (4d^7 5s^1)$) in the Ru ($4d^7 5s^1$) rich region ($0 \leq x < 0.5$) with a special interest in the small T substitution effects on the Kondo effect, the antiferromagnetic (AF) correlation and the metamagnetic transition in CeRu_2Si_2 . The present study clearly demonstrates that the small T doping has a significant effect on the magnetic fluctuations in CeRu_2Si_2 . Then we obtain new information as follows.

(1) The shift of Kondo temperature and metamagnetic transition field in this system was opposite to what is expected from the simple volume effect discussed about substitution for Ce site so far. This result suggests that c-f hybridization of the system is rather sensitive to the d-electron number. In these solid solutions, the change in the d-electron number is overwhelming the volume effect.

(2) At low Rh and Pd concentration, a weak AF ordering appears respectively. The nature of the ordering seems to be, however, not so simple. First of all, the ordered moment is small. We consider that in the weak AF ordering state the local fluctuation still plays a role. Further μSR measurement

indicates the existence of complicated magnetic ordering as SDW in Rh doped system. This point is in contrast with the La doped system where the AF long range order with rather localized character is observed.

(3) For Rh doped system metamagnetic transition clearly exists in the AF ordered samples, where another transition is observed in field at H_C below the metamagnetic transition field H_M . This is interpreted as follow; the AF ordering is destroyed above H_C and the system further undergoes a metamagnetic transition at H_M . Coexistence of antiferromagnetism and metamagnetism has not been reported yet. Thus, a study in further detail of this system is significant in order to make clear metamagnetism.

概 要

電子相関が大きく低温で非常に大きな電子比熱係数を持つことで特徴づけられる希土類のセリウム (Ce) やアクチナイドのウラン (U) を含む金属間化合物は現在、重い電子系 (heavy fermion system) と呼ばれ、理論、実験ともに精力的な研究が行われている。CeRu₂Si₂ は低温まで超伝導や長距離磁気秩序を示さない重い電子系化合物である。しかし、中性子非弾性散乱実験では 60K 以下で反強磁性相関の発達が観測されている。これは各 Ce サイト間の相互作用の存在を示唆するものである。また、Ce, Ru, Si のどのサイトを他の元素で少量置換しても反強磁性オーダーが現れることから、この物質は反強磁性オーダー寸前の状態にあると考えられる。反強磁性相関があるにもかかわらず、局所的な近藤効果による揺らぎが存在するため Ce サイト間の相関が抑えられ、低温まで非磁性の状態が保たれるものと考えられる。この反強磁性相関と近藤効果の競合により CeRu₂Si₂ は低温で様々な興味深い性質を示すが、最大の特徴は低温での磁化過程にある。磁化容易軸方向に磁場を印加すると臨界磁場 (H_M) 8 テスラ (T) 付近で磁化が急激に増加する、いわゆるメタ磁性的な振舞いをする。この原因については、現在、完全な理論的解釈は確立していないが、近藤効果がこの現象に大きく関連していると考えられている。つまり、この系の近藤温度 (T_K : 近藤効果を示す系では基底状態において局在スピンの伝導電子のスピンの結合した一重項状態が形成されるが、その結合エネルギー。近藤効果の強さを表す。) は強い体積依存性 ($-\partial \ln T_K / \partial \ln V \sim 200$ ここで V は mol 体積) を示すことが知られているが、圧力効果の実験でメタ磁性転移磁場 (H_M) は近藤温度 T_K の変化に比例して変ることが示された。また、Ce サイトを La で置換した擬二元化合物 (Ce, La)Ru₂Si₂ でメタ磁性転移磁場 H_M の大きな低下が観測されている。これは、Ce より原子半径の大きな La で置換することによる体積増大による負の圧力効果として説明されている。このように、置換効果によっても近藤温度 T_K とメタ磁性転移磁場 H_M の密接な関係が示されている。しかし、La 置換では同時に近藤格子系の本来の性質を特徴づける Ce の周期性が壊されているため、この効果も考慮する必要があると考えられる。

近藤効果と反強磁性相関の競合及びメタ磁性とこれらの関連を研究する上で、系のパラメーターを変える手段として置換効果の実験は重要である。そこで、Ce の周期性を大きく壊すことなく、系のパラメータを変える置換効果の実験として、Ru サ

サイトの置換に注目した。Ru を 4d 電子数の異なる Mo, Rh, Pd で置換した擬二元化合物 $Ce(Ru_{1-x}T_x)_2Si_2$ ($T=Mo, Rh, Pd$) では体積変化が期待されるばかりでなく Ru サイトの置換濃度の変化を通して 4d 伝導電子の数や状態密度が変化し、Ce の局在 4f 電子と 4d 伝導電子の混成 (d-f 混成) を変えることができる。本論文ではこのような置換を系統的に行い、これが近藤効果や反強磁性相関及びメタ磁性にどのような効果を及ぼすか実験研究を行った。

実験は $CeRu_2Si_2$ の Ru ($4d^7 5s^1$) を d 電子数の 1 つ多い Rh ($4d^8 5s^1$) で置換した系 $Ce(Ru, Rh)_2Si_2$ と d 電子の 3 つ多い Pd で置換した系 $Ce(Ru, Pd)_2Si_2$ 及び d 電子数の 2 つ少ない Mo ($4d^5 5s^1$) で置換した系 $Ce(Ru, Mo)_2Si_2$ の試料を作成し、比熱、磁化等のマクロな測定と μ SR 法によるミクロな測定を行なった。

その結果、本研究により $CeRu_2Si_2$ の Ru サイトの少量置換が、この系の磁気的な揺らぎに重要な効果をもたらすことが確認された。Rh 置換系では、Rh 濃度増加とともに近藤温度 T_K が低下し、弱い反強磁性オーダーが出現することが明らかになった。しかし、この効果はこれまで La 置換系で議論されていた単純な体積効果では説明できないものである。つまり、Rh 置換により体積は La 置換とは逆に、わずかに減少傾向にあるため、4d 電子数の増加による効果が強く働いていると考えられる。重要な点は Rh 濃度増加とともにメタ磁性転移磁場 H_M も低下することである。この事実は、これまで主に体積効果だけで議論されてきた T_K と H_M の密接な関係をさらに 4d 電子数の変化による効果でも成り立つことを実験的に示したものと考えられる。また、新たな反強磁性相は近藤スクリーニングが弱まったために現れたものと考えられるが、その性質は単純ではない。秩序状態のモーメントが約 $0.3\mu_B/Ce$ と小さいことが予想され、転移温度 T_N がほぼ同程度であるにもかかわらず反強磁性状態で大きなモーメント ($1.2\mu_B/Ce$) が観測されている La 置換系とはまったく異なる。

また、この系に関する興味深い磁気相図が得られた。特に、反強磁性領域 ($0.05 < x < 0.30$) の試料は、反強磁性がこわれる転移 (H_C) の後、さらに強磁場でメタ磁性転移 (H_M) を示し、反強磁性長距離秩序とメタ磁性の共存が示された。La 置換系においても、反強磁性相で反強磁性が壊れる転移 (H_C) とメタ磁性転移 (H_M) が観測されるという報告があるが、ほとんど同時に起こりはっきりと確認できなかった。しかし、Rh 置換系では H_C と H_M がはっきりと分かれている。従って、 H_C と H_M の間の領域を詳しく調べるのが可能で、まだ明らかになっていないメタ磁性の発現

機構を理解する上で新たな情報が得られる可能性があると考えられる。

また、Mo 濃度増加とともに体積は増大し、メタ磁性転移磁場 (H_M) は Rh 置換とは逆に強磁場側にシフトすることが明らかになった。また、比熱測定から近藤温度 (T_K) も Rh 置換とは逆に上昇することがわかり、Ru サイトの置換系においては T_K の変化は体積効果から期待されるものとは完全に逆である。そこで、 H_M の変化を平均 4d 電子数の変化で表すと、Mo 5% から Rh 10% の広い範囲でよくスケールされることがわかった。このことは明かに、4d 電子数の変化が体積効果よりも d-f 混成に大きな影響を与えることを示している。

さらに、Pd 濃度増加とともに体積は増加し、Rh 置換系と同様に T_K の低下が見られ、非常に小さなモーメントを持った反強磁性相が現れた。また、 T_K の変化は Rh 置換系と類似の変化を示すが、Rh 置換より少量の置換で T_K は変化する。そこで T_K の変化を平均 4d 電子数の関数で表すと、同一曲線上にのることがわかった。つまり、Ru サイトの置換では、置換する遷移金属によらず、その平均の 4d 電子数で T_K の変化をよくスケールできることがわかった。

ミュースアール (μ SR) 測定は、常磁性の $CeRu_2Si_2$ と反強磁性オーダーを示す $Ce(Ru_{0.85}Rh_{0.15})_2Si_2$ のミクロな磁性を明かにするために行った。 μ SR 法は、不安定素粒子の一つである”ミュオン”を物質中に打ち込み、ミュオンを観測することからその物性を探るミクロな手法である。 μ SR 法は零磁場での観測が可能のため非常に弱い磁気秩序状態を検出するのに適しており、また、動的なスピンの揺らぎに関する情報も精度良く求めることが可能である。

その結果、 $Ce(Ru_{0.85}Rh_{0.15})_2Si_2$ で比熱、帯磁率から決定した T_N 以下で静的なランダムな内部磁場の発達を確認され、この系の小さなモーメントを持った SDW のような複雑な磁気オーダーの存在がミクロな測定からも示された。

第1章 序論

1.1 重い電子系

部分的に電子が占めている不完全 f 殻を持つ元素 (Ce (4f¹), U (5f³)) を含む金属間化合物で「重い電子系」と呼ばれている物質は低温における電子比熱係数 γ が非常に大きいことで特徴づけられる系である。これはこの物質が低温で電子相関の非常に強い状態になり、この強い電子相関と局在 f 電子と伝導電子との混成の結果、フェルミレベル近くに多体効果による共鳴 (Abrikosov - Suhl resonance) が形成されることによる。大きな γ に対応して、低温における帯磁率も大きな Pauli 常磁性帯磁率を示す。電子比熱係数、帯磁率ともに通常金属の $10^2 \sim 10^3$ 倍も大きな値を示す。これは、フェルミ面における状態密度が大きいこと、すなわち相互作用を繰り込んだ有効質量 m^* が大きいことに対応するため、この意味で現在このような系は「重い電子系」あるいは「Heavy Fermion 系」と呼ばれている。

重い電子系の一般的な特徴を帯磁率、電気抵抗の振舞いで概観する。帯磁率は低温で大きな Pauli 帯磁率を示すが、高温では Curie - Weiss 則に従い、局在モーメントの存在を示唆する。電気抵抗は降温とともに近藤効果的な抵抗増大が見られ、ピークを示した後、より低温で減少する。十分低温では T^2 依存性を示し、その係数 A は電子比熱係数 γ の 2 乗に比例して異常に大きい (通常金属の $10^5 \sim 10^8$ 倍)。これら高温での特徴は各格子点に局在した Ce や U の 4f, 5f 電子が伝導 d 電子を散乱させ、近藤効果に寄与するものとして理解され、例えば、重い電子系物質 CeCu_6 を f 電子を含まない La で薄めていく実験などで確かめられている [1]。しかし、低温では独立なスピンとして振舞っていた f 電子は伝導 d 電子と結合し結晶中を動きまわる有効質量の極めて大きな遍歴電子として振舞う。つまり狭いバンドを形成していくのである。このようなバンドの存在は、ド・ハース・ファン・アルフェン効果の実験によって確認されており、 CeCu_6 と UPt_3 で現実的に重い電子のフェルミ面が観測されている [2, 3]。これらの実験事実は、重い電子系が電子の局在から非局在、局在モーメントの生成と消失をその温度変化のうちに実現していることを示している。また、低温での重い電子系の電気抵抗 AT^2 , 比熱 γT , 帯磁率 χ の振舞いはフェルミ液体そのものであるが、その係数 A, γ, χ 等が非常に大きいことが重い電子系の特徴である。

このような一般的な性質にもかかわらず、重い電子系の基底状態は様々である。重い電子系はその基底状態から次のように分類することができる。

- | | |
|-------------------|-----------------------------|
| (1) 磁気秩序を示すもの | U_2Zn_{17} , UCd_{11} 等 |
| (2) 低温まで常磁性状態のもの | $CeAl_3$, $CeRu_2Si_2$ 等 |
| (3) 超伝導を示すもの | $CeCu_2Si_2$, UBe_{13} 等 |
| (4) 超伝導と反強磁性を示すもの | URu_2Si_2 |

また、Ce や U を含むすべての化合物が重い電子系物質になるわけではない。これらの Ce や U を含む金属間化合物は局在 f 電子間の混成の大小により現象論的に次のように分類されている。

- | | |
|----------------------------|----------------------|
| (1) 強く混成した Pauli 常磁性金属 | URh_3 , UGe_3 等 |
| (2) 弱く混成した磁気オーダーを示さない近藤格子系 | $CeSn_3$ 等 |
| (3) 混成をもった局在モーメント系 | CeB_6 , U_3P_4 等 |
| (4) ほとんど混成のない局在モーメント系 | $CeSb$ 等 |

重い電子系は (2) と (3) の中間に位置すると考えられる。

このような基底状態の性質に対し Hill は、不完全 f 殻を持つ隣接原子間の距離 d_{f-f} の大小すなわち f 軌道の波動関数の重なりによって決まるという考えを提案した [4]。「Hill plot」では d_{f-f} の大きさにより多くの化合物が2つのグループに分けられた。つまり、 d_{f-f} が大きい (f 軌道の波動関数の重なりが小さい) 場合には局在型の磁気秩序が生じ、 d_{f-f} が小さい場合は f 軌道の波動関数の重なりが大きくなり非磁性状態や超伝導状態になる。そしてそれらの境界には臨界値が存在し、その臨界値 (Hill limit) は U 化合物では 3.4 ~ 3.6 Å であるとした。

しかし、多くの化合物の発見、特に重い電子系、価数揺動系の発見により Hill の rule はなりたたなくなった。つまり、磁気オーダーが期待されるような大きな d_{f-f} を持つものでも低温まで常磁性状態や弱い磁性しか示さない物質、超伝導になる物質が見つかり、 d_{f-f} は基底状態を決める最も重要なパラメータではなくなった。特に、重い電子系では反強磁性オーダーと超伝導が共存する物質も発見された。これらの系では直接の f 軌道の波動関数の重なりのみではなく、局在 f 電子と伝導電子の混成効果が重要な役割を演じていると考えられる。

1.2 近藤格子系の磁気相図と c-f 混成の役割

Ce 化合物の磁気転移温度と混成の強さに注目する。これらの化合物は近藤効果を示す希薄磁性合金中の磁性不純物である Ce の 4f スピンが周期的に並んだものと考えられ、この意味で近藤格子系（高濃度近藤系）と呼ばれている。これらの系では各 Ce サイトで独立に起こる近藤効果と Ce の局在モーメント間の伝導電子を媒介とする磁気相互作用（RKKY 相互作用）とが競合している。Doniach は近藤 singlet の結合エネルギー

$$k_B T_K \propto N(0)^{-1} e^{-1/N(0)J} \quad (1.1)$$

($N(0)$: 伝導電子状態密度、 J : 交換相互作用定数)

と RKKY 相互作用の結合エネルギー

$$k_B T_{\text{RKKY}} \propto C J^2 N(0) \quad (1.2)$$

を比較することで、近藤格子系の磁気相図を求めている (図 1-1) [5]。図中の W は伝導電子バンドの幅で $1/N(0)$ に比例する量である。同様の磁気相図は Brandt と Moshchalkov によっても与えられている (図 1-2) [6]。Doniach は $T=0$ では臨界値 $J=J_c$ で近藤 singlet 状態から RKKY 基底状態に二次転移することを示した。つまり

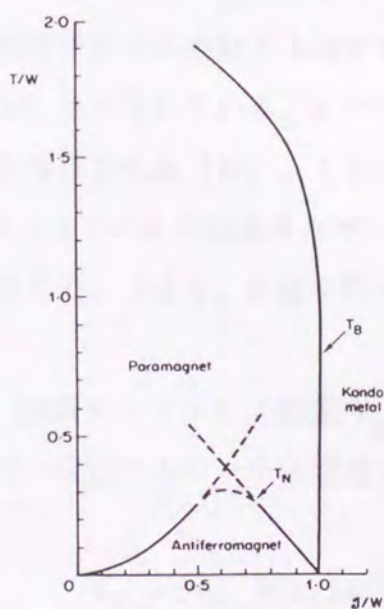


図 1-1 Doniach による近藤格子系の磁気相図 [5]

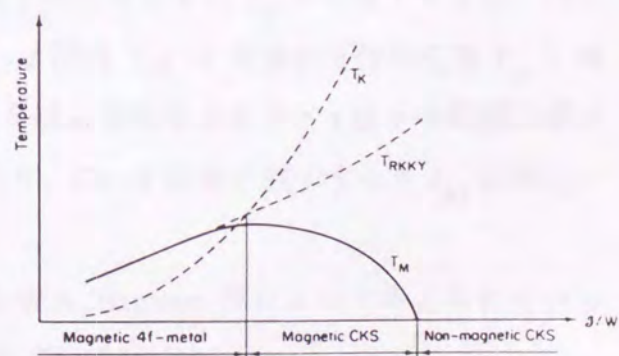


図 1-2 Brandt and Moshchalkov による高濃度近藤系の磁気相図 [6] (T_M は磁気転移温度)

$J < J_c$ では基底状態は磁気秩序状態になり、 $J > J_c$ では非磁性の状態になる。

しかし、最近の研究から大きな J においても磁気的な領域が存在することがわかり、これは伝導電子数の違いに起因することが示されている[7]。T. Endstra は $(\text{Ce, U})\text{T}_2\text{X}_2$ (T: 遷移金属, X: Si, Ge) について、磁気的な振舞いの違いを説明するため、各化合物について d 電子数の変化を考慮した c - f 混成の見積もりと近藤格子系の磁気相図における位置を決定する解析を行っている[8]。この解析におけるモデルの基本的な概念と仮定は次のとおりである。

- 1) $(\text{Ce, U})\text{T}_2\text{X}_2$ では f 電子の混成はおもに f - d 混成であり、伝導電子は d 電子の性質が強い。混成の強さは混成マトリックス要素 V_{df} によって計算する。
- 2) d - f 交換相互作用定数 J_{df} と混成マトリックス要素 V_{df} は次式

$$J_{df} \propto V_{df}^2 / (E_F - E_f) \quad (1.3)$$

によって関係づけられる[9]。 V_{df} は伝導電子と f 電子との混成マトリックス、 E_F はフェルミレベル、 E_f は f レベルで、フェルミレベルと f レベルの距離 $E_F - E_f$ は一定である。

- 3) 図 1-1, 1-2 で与えられている磁気相図の中の伝導電子バンド幅 W はこの場合 d バンドの幅で、定数である。

以上より d - f 混成 V_{df} を計算することで J_{df}/W を評価できる。実際、2)、3) の仮定は光電子分光の実験でも確かめられている。つまり f レベルはフェルミレベルに強くピン止めされている。 d バンドは d 電子増加とともに E_F から低下するが、バンド幅は保存される [10]。したがって、 d - f 混成 (d - f 交換相互作用定数 J_{df}) は d バンドと f バンドのエネルギー的な近さと結晶学的な d 原子と f 原子の距離だけに依存する。つまり、 d 電子数が減少したり、 Ce-T 距離が減少すると J_{df} は増大する。

混成マトリックス要素 V_{df} の計算は W.A. Harrison 等によって与えられている一般的な混成マトリックス要素 $V_{ll'm}$ を用いている[11]。

$$V_{ll'm} = (\eta_{ll'm} h^2 / m_e) [(r_1^{2l-1} r_1'^{2l-1})^{1/2} / d^{l+l'+1}] \quad (1.4)$$

パラメータは原子半径 (r_1, r_1') と原子間距離 d 、角運動量 l, l' (s, p, d, f 軌道に対して $l=0, 1, 2, 3$)、結合の対称性 m である。 m_e は電子の質量で $\eta_{ll'm}$ は定数で次のように与えられる。

$$\eta_{ll'm} = \frac{(-1)^{l+1}}{6\pi} \frac{(l+1)!(2l)!(2l')!}{2^{l+l'} l! l'!} \chi(-1)^m \left[\frac{(2l+1)(2l'+1)}{[(l+m)!(l-m)!(l'+m)!(l'-m)!]} \right]^{1/2} \quad (1.5)$$

ここで $\sigma, \pi, \delta, \varphi$ 結合に対して $m=0, 1, 2, 3$ である。このような解析が UTX 化合物の混成について行われており[12]、混成マトリックス要素 $V_{ll'\sigma}$ が最も大きく、他の $V_{ll'm}$ はほとんど無視できる。したがって σ に関してのみ計算すれば十分であるから m を落としてもよい。ここで $d-f$ 混成マトリックス要素を決定する重要なパラメータは $Ce(U)-T$ 原子間距離と遷移金属の d 電子数である。ここで d 電子数は r_d の値によって与えられる。これは参考文献 [13] の計算値を用いている。

1.3 近藤格子系の相図における $CeRu_2Si_2$ の位置

T. Endstra の計算によると CeT_2Si_2 系の混成マトリックス要素 V_{df} ($\sim J_{df}$) の大きさは T が $4d$ 遷移金属の場合 Ag, Pd, Rh, Ru の順に大きくなる (表1-1)。

表 1-1 CeT_2Si_2 化合物の $Ce-T$ 距離と混成マトリックス要素及び磁気転移温度 [8]

化合物	d_{Ce-T} (Å)	V_{df} (eV)	T_{ord} (K)	参考文献
$CeRu_2Si_2$	3.225	0.290	- (P)	[14] [15]
$CeRh_2Si_2$	3.265	0.248	36 - 39 (AF)	[16] [17]
$CePd_2Si_2$	3.256	0.233	8.5 - 10 (AF)	[16] [18]
$CeAg_2Si_2$	3.408	0.164	8 - 10 (AF)	[16] [19] [20]

この V_{df} と T_N の大きさ等により各化合物の相図における位置を決定したものが図 1-3 である。 $CeRh_2Si_2$ は T_N が最高であるため磁気相図の頂上にくると考えられ、 $CeAg_2Si_2$ は V_{df} の大きさが $4d$ 系で最小であるため相図の左端にくると考えられる。

CePd_2Si_2 は CeAg_2Si_2 と T_N がほぼ等しく、 V_{df} の大きさが大きく異なるため CeAg_2Si_2 と反対の相図の頂上の右端にくると考えられる。しかし、 $V_{df}(\text{CePd}_2\text{Si}_2) < V_{df}(\text{CeRh}_2\text{Si}_2)$ であり系統的な変化ではなく CePd_2Si_2 の位置は不確定である。
 CeRu_2Si_2 は非磁性であるが磁気オーダー寸前と考えられ、磁気オーダー相との境界近くにあると思われる。Severing らは CeT_2Si_2 ($T = \text{Au, Rh, Pd, Ru}$) について中性子準弾性散乱の実験を行い、近藤温度 T_K を CeRu_2Si_2 15K, CeRh_2Si_2 33K, CePd_2Si_2 10K, CeAu_2Si_2 1.7K と見積もり、これと T_N の比較により同様の相図を得ている(図 1-4) [21]。また、Thompson らによる圧力効果の実験で CeAg_2Si_2 は圧力増加 (V_{df} は大きくなる) とともに単調に T_N は上昇し、 $T_K < T_N$ であることが示唆される。
 CeRh_2Si_2 , CePd_2Si_2 は圧力増加とともに T_N は急速に低下し、 $T_K > T_N$ であることが示唆される[22]。

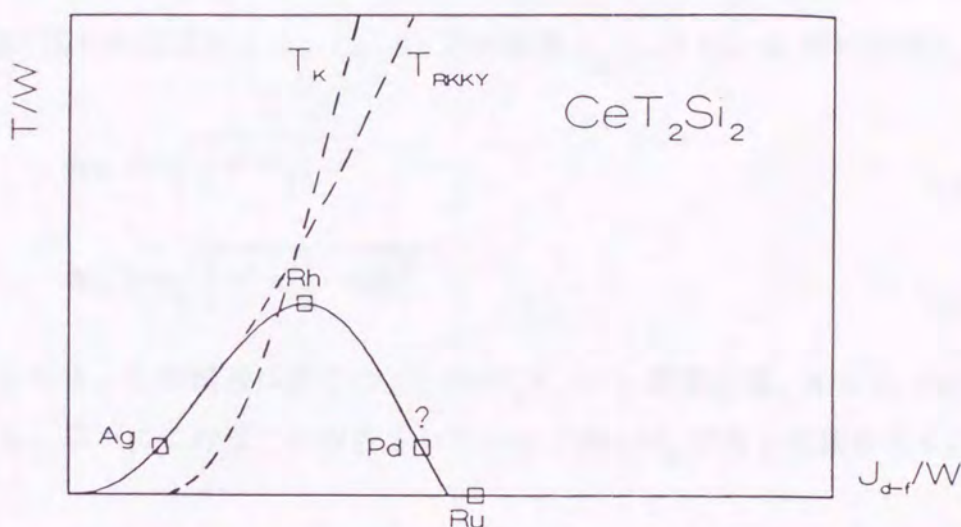


図 1-3 T. Endstra による CeT_2Si_2 の磁気転移温度と近藤格子系の磁気相図における位置 [8]

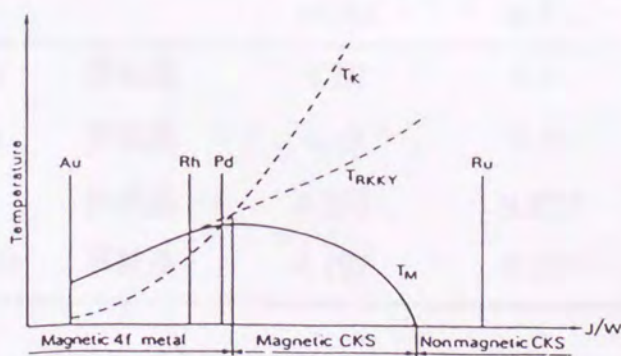


図 1-4 A. Severing らによる CeT_2Si_2 の近藤格子系の磁気相図における位置 [21]

第2章 CeRu₂Si₂ の性質

この章では、これまでに報告されている CeRu₂Si₂ の性質について概観する。

2.1 結晶構造

CeRu₂Si₂ を含む MT₂X₂ (M = 希土類金属, U; T = 遷移金属; X = Si, Ge) の多くは、体心正方晶 ThCr₂Si₂ 型 (空間群 I4/mmm) の結晶構造を持つ (図 2-1)。各原子は次のような位置を占める。

M(Ce)	2(a) site	: 0 0 0
T(Ru)	4(d) site	: 0 1/2 1/4 ; 1/2 0 1/4
X(Si)	4(e) site	: 0 0 z _X ; 0 0 z _X + body centering translation

このように、Ce, Ru, Si の各原子は同一 c 面内に並び Ce - Si - Ru - Si - Ce - Si - Ru - Si - Ce の順に層状の構造をとる。Ce - Ru 間の距離 d_{Ce-T} と Ce - Si 間の距離 d_{Ce-X} は

$$d_{\text{Ce-T}} = \sqrt{\frac{1}{4}a^2 + \frac{1}{16}c^2} \quad (2.1)$$

$$d_{\text{Ce-X}} = \sqrt{\frac{1}{2}a^2 + \left(\frac{1}{2} - z_X\right)^2 c^2} \quad (2.2)$$

で与えられる。この構造は多くの (U, Ce)T₂X₂ (T = 遷移金属, X = Si, Ge) 化合物で見られる。以下にこれまでに報告されている CeRu₂Si₂ の格子定数を示す。

表 2-1 CeRu₂Si₂ の格子定数

		格子定数			
測定者		a (Å)	c (Å)	c/a	文献
L. C. Gupta	多結晶	4.20	9.81	2.33	[23]
A. Severing	多結晶	4.19	9.78	2.33	[21]
A. Amato	多結晶	4.203	9.823	2.337	[24]
L. P. Regnault	単結晶	4.197	9.797	2.334	[14]

体心正方晶 ThCr_2Si_2 型

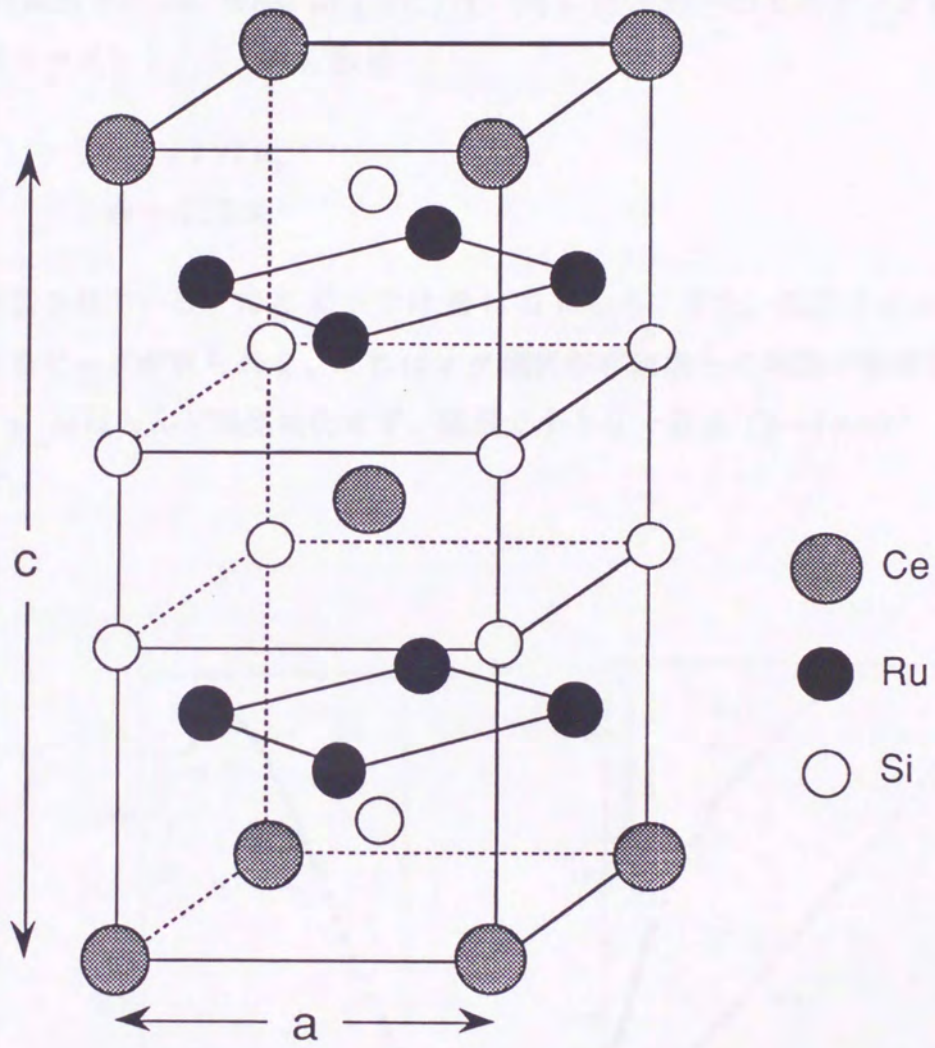


図 2-1 CeRu_2Si_2 の結晶構造

2.2 帯磁率

P. Haen らによる単結晶試料の測定結果を図 2-2 に示す [25]。c 軸を磁化容易軸とする非常に大きな磁気異方性が見られた。10 K における c 軸方向の帯磁率 ($\chi_{//}$) と c 軸に垂直に磁場を印加したときの帯磁率 (χ_{\perp}) の比は $\chi_{//} / \chi_{\perp} \sim 15$ である。 $\chi_{//}$ は高温で Curie - Weiss 則 $\chi = C / (T - \Theta)$ に従い 35~60 K のデータから求めた有効磁気モーメント、ワイス定数は

$$\mu_{\text{eff}} = 2.97 \mu_{\text{B}}$$

$$\Theta = -11.9 \text{ K}$$

と報告されている。70 K 以上では Θ は 0 になる。また、低温では 10 K 付近にブロードなピークが見られる、これはメタ磁性転移磁場との相関が指摘されている。一方、 χ_{\perp} はほとんど温度変化せず、低温で小さな一定値 ($2 \sim 3 \times 10^{-3} \text{ emu / mol}$) を示す。



図 2-2 CeRu_2Si_2 の帯磁率の温度変化 (単結晶試料) [25]

2.3 比熱

M. J. Besnus らの比熱の測定結果を図 2-3 に示す[26]。参照物質 LaRu_2Si_2 ($\gamma = 6.5 \text{ mJ/mol K}^2$, $\beta = 0.295 \text{ mJ/mol K}^4$) を用いて、格子の寄与と 4f 電子以外の電子比熱を差し引いた 4f 電子比熱 C_m では二つの Schottcky 型の異常が見られる。低温側 (11K) のピークは近藤効果によるものと考えられ、 Ce^{3+} を磁性不純物とする single impurity の近藤モデルによると、近藤温度 T_K は理論式 $T_K = 2.22 T_{\text{max}}$ ($T_{\text{max}} = 11 \text{ K}$) と表され、 T_K は 24 K と見積もられている。高温側 (84 K) のピークは結晶場により分裂した doublet 基底状態と 220 K 上の次の doublet を仮定することにより、それらの準位間の遷移による Schottcky 効果として理解される。単結晶試料の低温比熱 ($0.3 < T < 1.6 \text{ K}$) の測定は J. D. Thompson らによって行われた[27]。この温度域で $\gamma = C/T$ はほとんど温度によらず一定値を示し、 $\gamma = 385 \pm 20 \text{ mJ/mol K}^2$ である (図 2-4)。

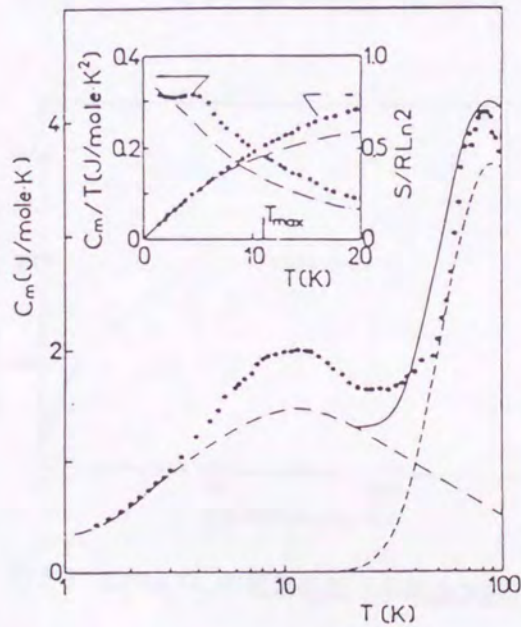


図 2-3 CeRu_2Si_2 の比熱測定結果 [26]

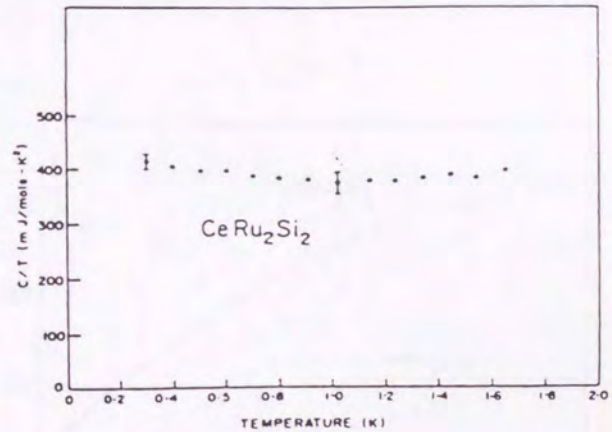


図 2-4 CeRu_2Si_2 の低温比熱 [27]

2.4 電気抵抗

図 2-5 は L. C. Gupta らによって行われた多結晶試料の電気抵抗測定結果である [23]。温度低下とともに近藤効果的な増加は見られず単調に減少し、40 K 付近に肩が見られる。図 2-6 は P. Haen らによって測定された単結晶試料の電気抵抗測定結果である [25]。LaRu₂Si₂ の data も同時に示してある。電流方向は c 面内である。LaRu₂Si₂ を用いてフォノンの寄与を差し引いた電気抵抗は結晶場の寄与と考えられる 220 K 付近のブロードなピークを示し、22 K 付近で肩をもち 1 ~ 15 K では温度に比例して変化する (図 2-7)。22 K の肩はこの系の特性温度に関係していると考えられる、すなわち圧力及び Y 置換によって高温側にシフトし、La 置換では逆に低温側にシフトする。さらに低温の 20 mK ~ 1 K では ATⁿ 依存を示す (図 2-8)。いくつかの試料について求めた温度に比例する項の係数 B 及び ATⁿ の項の n, A の値を示す。

$$B = 0.73 \sim 1.19 \mu\Omega \text{ cm K}^{-1}$$

$$n = 1.7 \sim 2$$

$$A = 0.36 \sim 0.65 \mu\Omega \text{ cm K}^{-n}$$

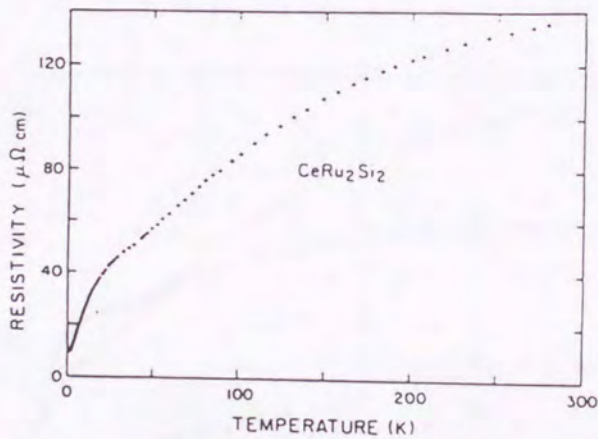


図 2-5 CeRu₂Si₂ の電気抵抗 (多結晶試料) [23]

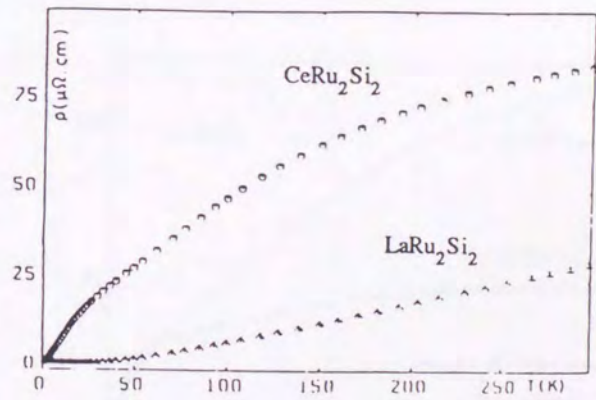


図 2-6 CeRu₂Si₂ の電気抵抗 (単結晶試料) [25]

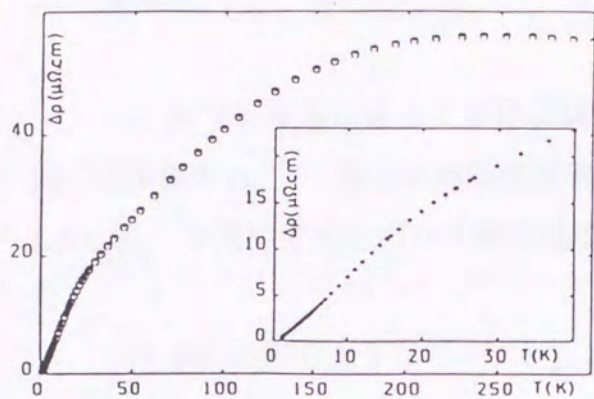


図 2-7 CeRu₂Si₂ の電気抵抗の磁気的な寄与 (単結晶試料) [25]

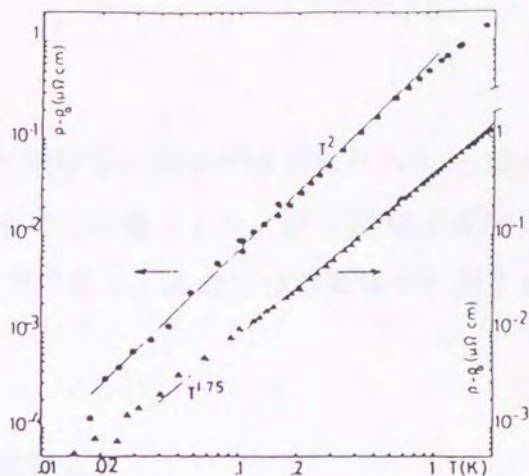


図 2-8 CeRu₂Si₂ の 1 K 以下の電気抵抗 (単結晶試料) [25]

図 2-9 は最近測定された単結晶試料の c 軸方向 ($\rho_{//}$) と、 c 軸に垂直方向 (ρ_{\perp}) に電流を流したときの電気抵抗の温度変化であり、大きな異方性が観測された[28]。同様の測定が Y. Onuki らによっても行われている (図 2-10) [29]。多結晶試料で見られた 40 K 付近の肩は 40 K 以上で ρ_{\perp} 、40 K 以下で $\rho_{//}$ の振舞いが見られたものと解釈される。

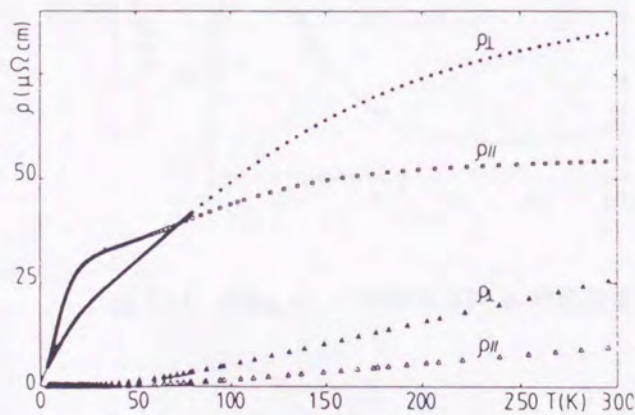


図 2-9 F. Lapiere らによる CeRu₂Si₂ と LaRu₂Si₂ の電気抵抗 [28]

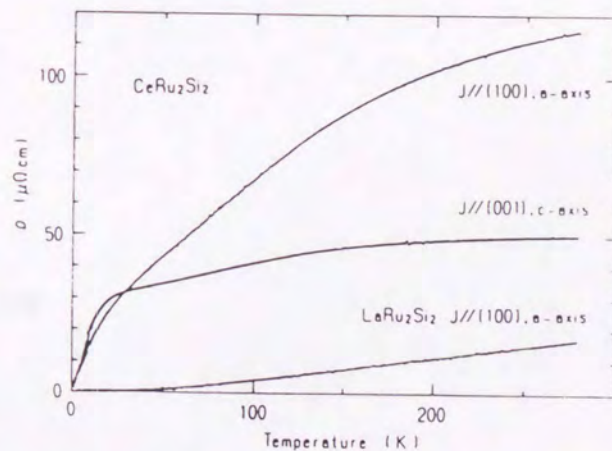


図 2-10 Y. Onuki らによる CeRu₂Si₂ と LaRu₂Si₂ の電気抵抗 [29]

2.5 熱膨張

A. de Visser らによって単結晶試料を用いた熱膨張の測定が行われた[30]。c 軸方向の線膨張率 $\alpha_{//}$ と a 軸方向の線膨張率 α_{\perp} はともに正の値をとる。図 2-11 は参照物質 LaRu_2Si_2 を用いて差し引いた熱膨張率の測定結果である。次の二つの異常が観測された。

- 1) 9 K に正の大きなピークが見られる。
- 2) 結晶場の負の寄与により 120 K に最小値をもつ。

9K の大きなピークは、比熱に見られる 11K のピークや帯磁率の 10K 付近のブロードピークと同じ原因によるものと考えられる。また、比熱の解析では結晶場は三つの doublet に分裂し 0 - 220 - 1000 K のレベルに分かれると見積もられているが、熱膨張率の解析からは、第一励起状態が少し高く 288 K と見積もられた。

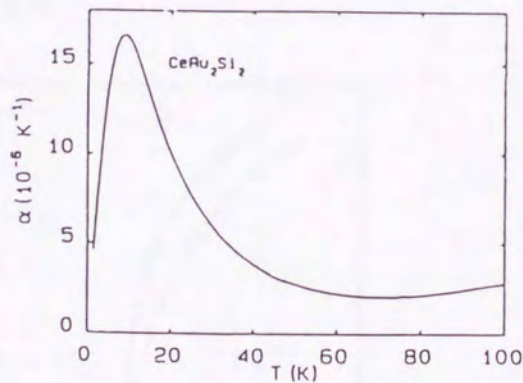


図 2-11 CeRu_2Si_2 の熱膨張係数 α の温度変化 [30]

2.6 強磁場の性質

2.6.1 磁化過程

図 2-12 は P. Haen らによる単結晶試料の磁化過程である[25]。大きな磁気異方性を示し、 c 軸に垂直に磁場を印加した場合の磁化は小さく磁場に比例して増加するのに対し、 c 軸に平行に磁場を印加した場合の磁化は臨界磁場 $H_M = 7.8$ T で急激に磁化が増加するメタ磁性的な磁化過程を示した。

2.6.2 磁気抵抗

図 2-13 は P. Haen らによって行われた 4.2 K での磁気抵抗の測定結果である[25]。電流方向は a 軸方向で、 c 軸方向に磁場を印加した。磁化過程で観測されたメタ磁性的な磁化のとびを示す磁場 ($H_M = 7.8$ T) で正の最大値を示す。一方の c 軸に垂直に磁場を印加した場合は正の値であり磁場増加とともにわずかに増加するだけである。

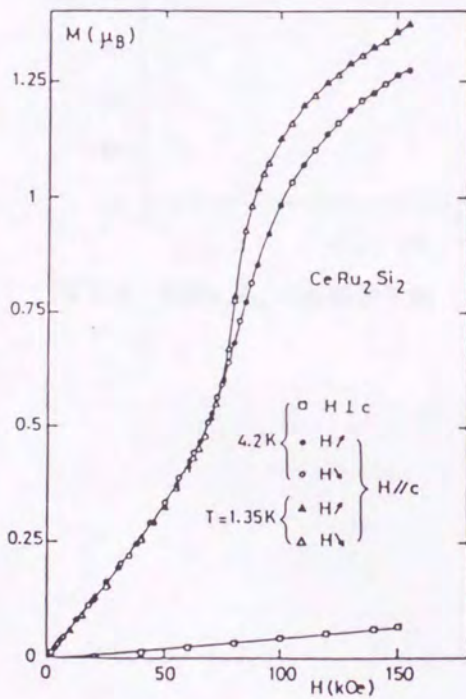


図 2-12 CeRu_2Si_2 の磁化過程 (単結晶試料) [25]

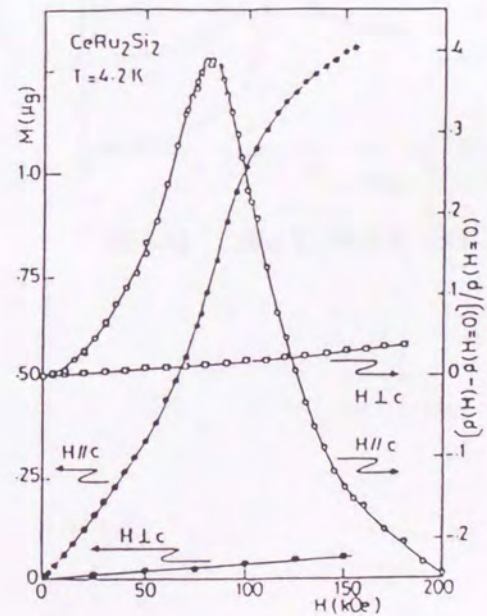


図 2-13 CeRu_2Si_2 の磁気抵抗 (単結晶試料) [25]

2.6.3 磁場中比熱

図 2-14 は J.S. Kim らによる磁場中比熱の測定結果である[31]。1.5 K における C/T の値は磁場増加とともに増加しメタ磁性転移磁場 ($H_M = 7.8$ T) で最大値を示し、さらに強磁場では減少する。

2.6.4 磁歪

L. Puech らによって 15 T までの磁歪測定が行われた[32]。図 2-15 は 1.4 K における c 軸方向の磁歪 $\Delta a/a$ の測定結果とその磁場微分 $(1/a) \partial a / \partial H$ である。大きな磁気体積効果を示し ($\Delta a/a$ は 5T で $0.85 \cdot 10^{-4}$)、メタ磁性転移磁場 H_M で磁歪の磁場微分 $(1/a) \partial a / \partial H$ は大きなピークを示した。

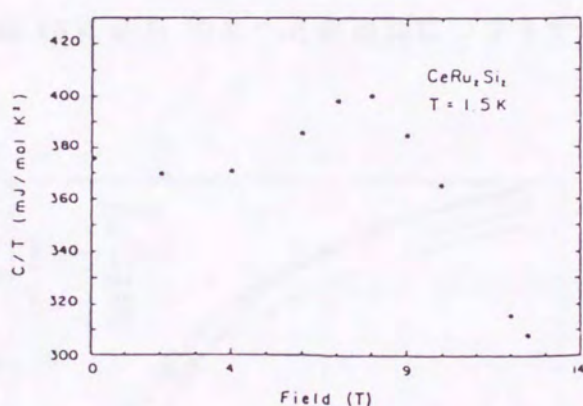


図 2-14 CeRu_2Si_2 の磁場中比熱 (多結晶試料) [31]

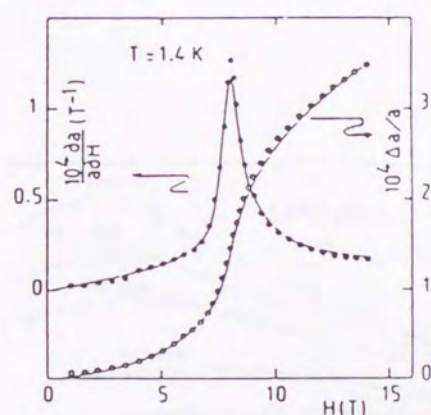


図 2-15 CeRu_2Si_2 の磁歪 [32]

2.7 圧力効果

2.7.1 電気抵抗

CeRu_2Si_2 の電気抵抗は圧力によりその温度依存性が大きく変化する。図 2-16 は J.D. Thompson らによる単結晶試料を用いた電気抵抗 ($\rho(T)$) の圧力依存性である[27]。 $\rho(T)$ は圧力増加とともに 40 K 付近の肩が高温側にシフトし、温度に比例する領域が狭くなり、 $P > 6.5$ kbar では、肩はほとんど見られなくなり、温度依存は AT^2 で変化する。また、圧力増加とともに A の値は減少する。

2.7.2 帯磁率

図 2-17 は J.M. Mignot らによる c 軸方向の帯磁率の圧力依存である[33]。大きな圧力依存を示し、わずか 4 kbar で絶対零度に外挿した帯磁率の値 ($\chi_0 = \chi(T \rightarrow 0)$) は常圧の値の半分になる。これに対応し、 $\chi(T)$ のブロードなピークを示す温度 T_M は 10 K から 20 K へと高温側にシフトする。

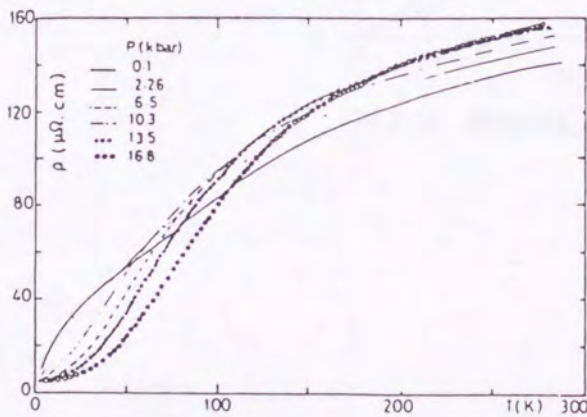


図 2-16 CeRu_2Si_2 の電気抵抗の圧力依存性 [27]

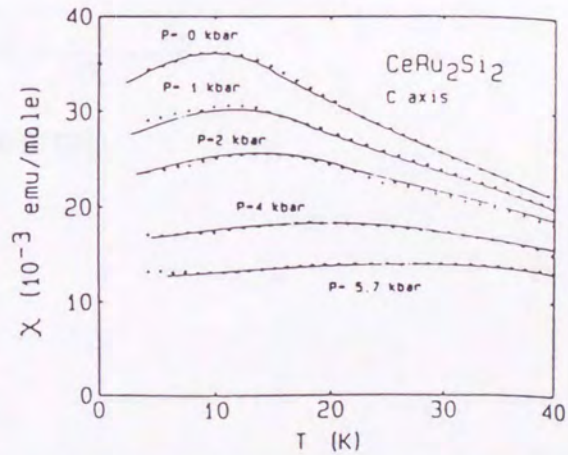


図 2-17 CeRu_2Si_2 の帯磁率の圧力依存性 [33]

2.7.3 磁化過程

磁化の圧力依存性はスケーリング則でよく記述される。圧力 P に依存する特性磁場を $H_s(P)$ とすると、低温での磁化 M は

$$M(P, H) = \phi [H / H_s(P)] \quad (2.3)$$

の形に整理される。 $\phi(x)$ の関数形は、磁場や圧力によらない。図 2-18 は c 軸方向に磁場をかけた場合の磁化である[33]。2 kbar での実線はスケーリング則から外挿された予測であり、磁気抵抗のピークを与える磁場と整合する振舞いをする。

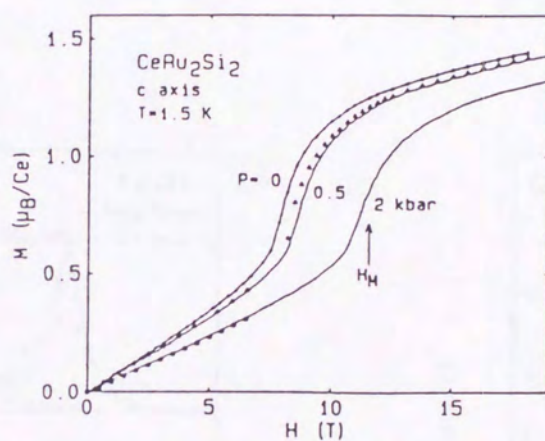


図 2-18 磁化の圧力依存性 [33]

2.8 中性子散乱

単結晶試料を用いた中性子散乱の実験が L.P. Regnault らによって行われた[14]。図 2-19 は 4.2 K での c 面内における [100]、[010] 方向の q-scans の様子である。散乱のピークが二つの不整合な波数 $k_1 = (0.3, 0, 0)$ と $k_2 = (0.3, 0.3, 0)$ で観測され、反強磁性的な短距離秩序が存在することが確かめられた。図 2-20 に磁気散乱の温度依存性を示す。三つの温度域に分けられ、70 K 以上では磁気相関が消えており、70 K 以下では反強磁性的な磁気相関が温度低下とともに 10 K 付近まで発達している。6 K 以下では磁気散乱は温度に依らなくなる。これは c 面内の相間距離 ($\xi = 8 \text{ \AA}$) が飽和していることを示している。

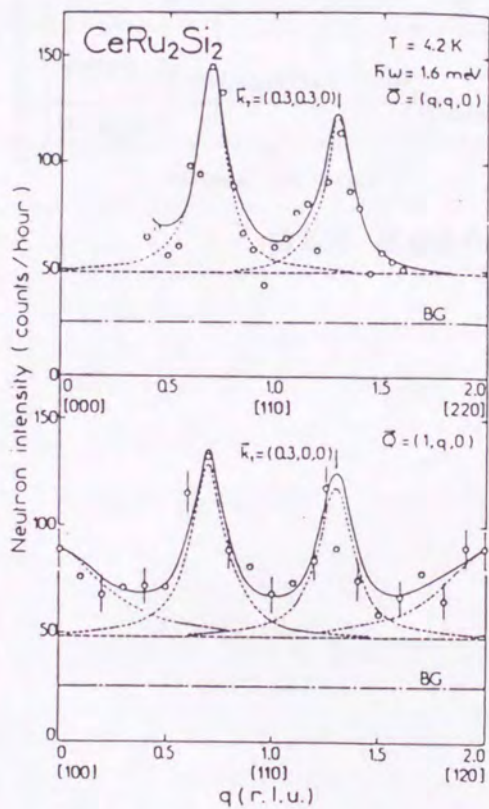


図 2-19 中性子非弾性散乱 [14]

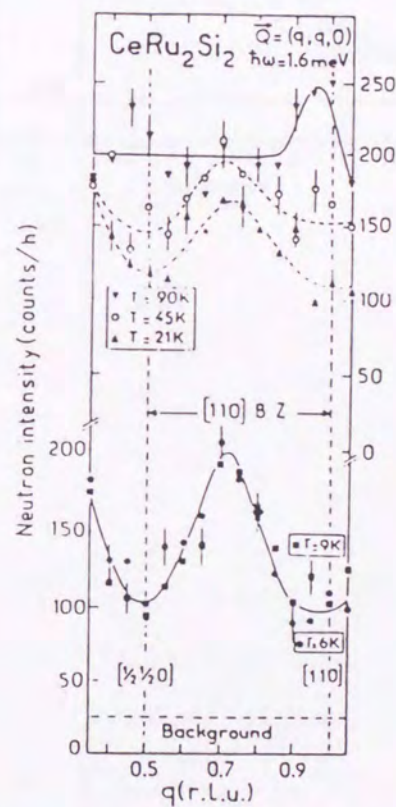


図 2-20 磁気散乱の温度依存性 [14]

J. L. Jacoud らによって強磁場中の中性子非弾性散乱の実験が行われた[34]。図 2-21 は 1.4 K において c 軸方向に磁場をかけた場合の中性子強度 (intensity) の磁場依存性である。7 T まで intensity は少しずつ減少し、 $H_M = 8.3$ T で急速に減少している。これは磁場印加によって不整合な反強磁性的短距離秩序が消失することを示している。

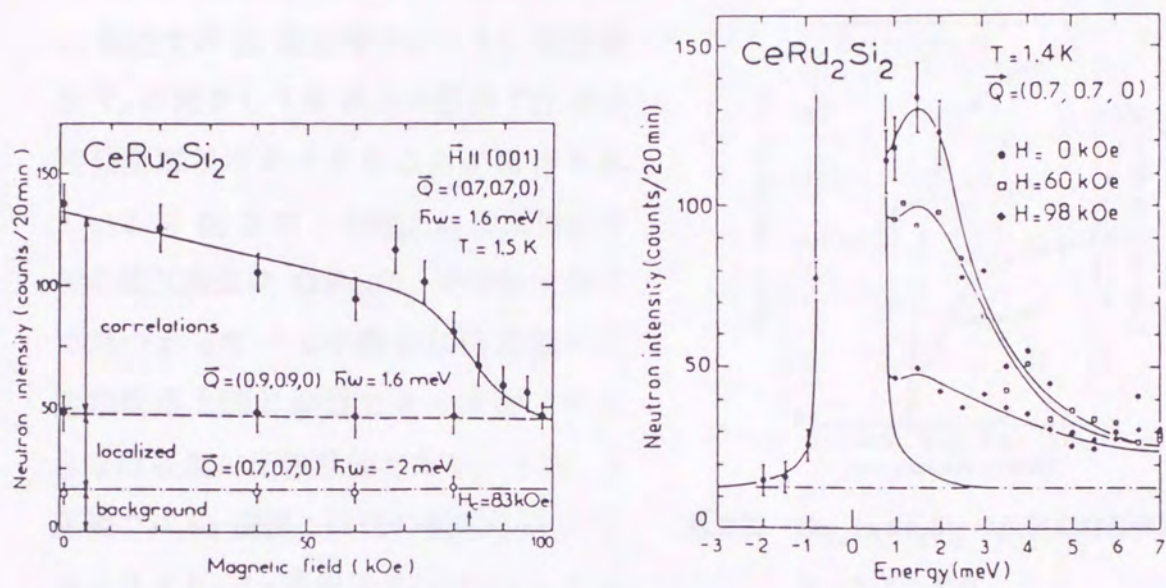


図 2-21 強磁場中の中性子散乱 [34]

2.9 置換効果

2.9.1 Ce サイトの置換

Ce ($Xe 4f^1 5d^1 6s^2$) サイトを 4f 電子を持たない La ($Xe 5d^1 6s^2$) や Y ($Kr 4d^1 5s^2$) で置換する実験が行われている。La 置換では La 濃度増加とともに近藤温度 T_K が減少し 7% 以上の置換で反強磁性長距離秩序が生ずることが報告されている (図 2-22) [35]。この反強磁性相の磁気構造は $CeRu_2Si_2$ の中性子散乱で見ついている不整合反強磁性の短距離秩序と同じ波数でモーメントの大きな局在型の反強磁性である。一方、Y 置換では La 置換とは逆の傾向を示し T_K は上昇する。La の原子半径が Ce より大きく、逆に Y は小さいことから、これらの変化は体積効果 (chemical pressure の効果) として解釈されている。

2.9.2 Rh 置換

Ru ($4d^7 5s^1$) サイトを d 電子数の 1 つ多い Rh ($4d^8 5s^1$) で置換した系 $CeRh_2Si_2$ は $CeRu_2Si_2$ と同じ結晶構造をもち、Ce 原子あたり $1.5 \mu_B$ の大きな局在モーメントをもつ反強磁性体 ($T_N = 36 K$) として知られている (図 2-23) [17]。磁気構造は単純な c 面内の反強磁性である。従って、擬二元化合物 $Ce(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$ では短距離秩序から長距離秩序への移り変りが期待される。実際、Rh 高濃度側の帯磁率、中性子散乱の測定により $x > 0.5$ で反強磁性長距離秩序が生じることが報告されている (図 2-24)。また、電子比熱係数 γ の値は $CeRu_2Si_2$ の 360 mJ/mol K^2 から臨界濃度 $x=0.5$ 付近で 600 mJ/mol K^2 に達することが報告されている[36]。

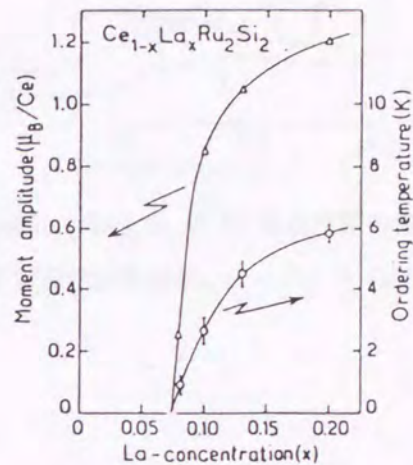


図 2-22 $Ce_{1-x}La_xRu_2Si_2$ の反強磁性転移温度とモーメント [35]

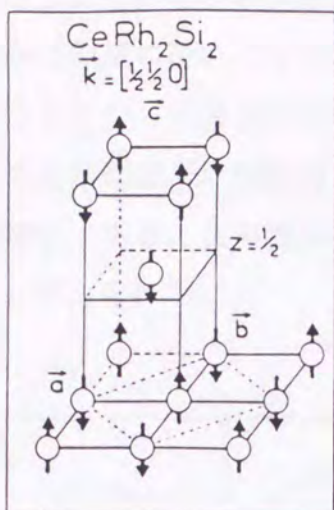


図 2-23 CeRh_2Si_2 の磁気構造 [17]

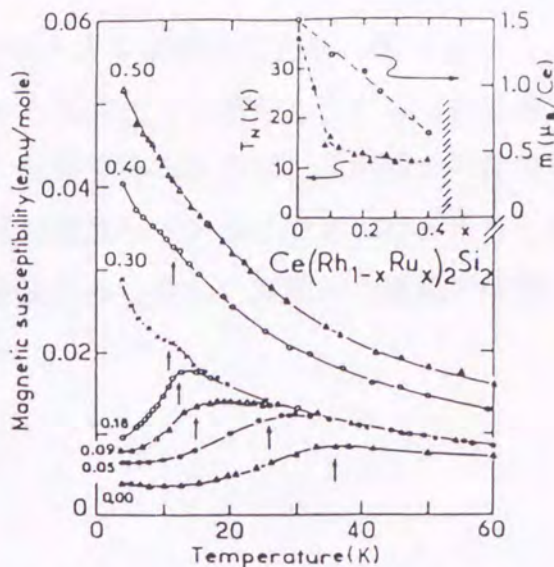


図 2-24 $\text{Ce}(\text{Rh}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{Si}_2$ の Rh 高濃度側の帯磁率、反強磁性転移温度、モーメント [36]

2.10 CeRu_2Si_2 のメタ磁性について

一般の近藤格子系の磁化は磁場増加とともに linear に変化し、近藤温度 T_K 程度の磁場以上でゆっくりと飽和に向かう。図 2-25 はこのような振舞いを示す常磁性 HF 物質 CeCu_6 の磁化過程である [37]。ところが、 CeRu_2Si_2 の磁化過程は $H_M = 7.8 \text{ T}$ 付近で磁化が急速に増加するいわゆる、メタ磁性的な振舞いをする (図 2-12)。この原因としてすぐに考えられるのが反強磁性秩序が磁場によって壊されることである。実際、一次元のスピン $1/2$ ハイゼンベルグ模型では交換相互作用程度の磁場でメタ磁性的な挙動を示すことが知られている。しかし、 CeRu_2Si_2 の基底状態は常磁性状態であり、局在スピン系のメタ磁性とは異なり H_M 以上でもモーメントは増加し続ける。これは近藤効果がまだ効いていることを意味する、同様なメタ磁性的な振舞いは UPt_3 でも観測されており (図 2-26) [38]、現在この現象は重い電子系のメタ磁性として注目されている。

実験事実から、このメタ磁性の性質について考察する。先に述べたようにメタ磁性転移磁場 H_M における異常は微分帯磁率 $\chi(H) = (\partial M / \partial H)_T$ 、磁気抵抗 $\rho(H)$ 、磁場中比熱の電子比熱係数 $\gamma(H)$ 、電気抵抗の二次の係数 $A(H)$ の磁場依存性等で見られ H_M で最大値を示す。これらは、いずれも磁場印加によって磁氣的な揺らぎが増大し H_M で最大となることを示している。また、磁化過程の温度依存性を見ると $H < H_M$ で

はほとんど変化しないのに対し $H > H_M$ では大きく温度変化する (図 2-12) ことからこの転移は相関の強いフェルミ液体状態から局在相へと移行しているものと考えられる。ヒステリシスは見られていないため、転移であるならば二次転移の可能性が高い。しかしその発現機構は理論的な解釈がまだ確立していないため、はっきりしていないのが現状である。この現象の解明には今後さらに詳しい実験的、理論的研究が必要であると考えられる。

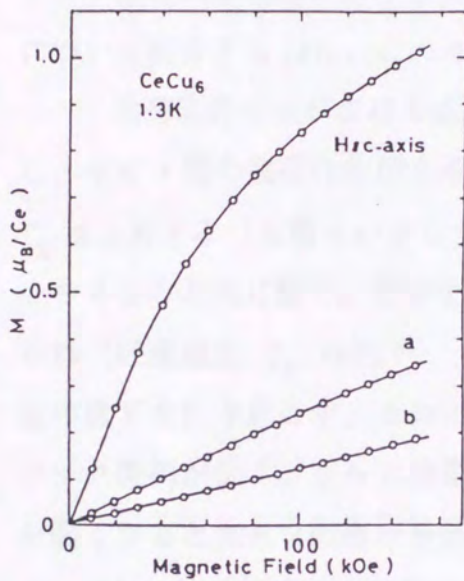


図 2-25 CeCu_6 の磁化過程 [37]

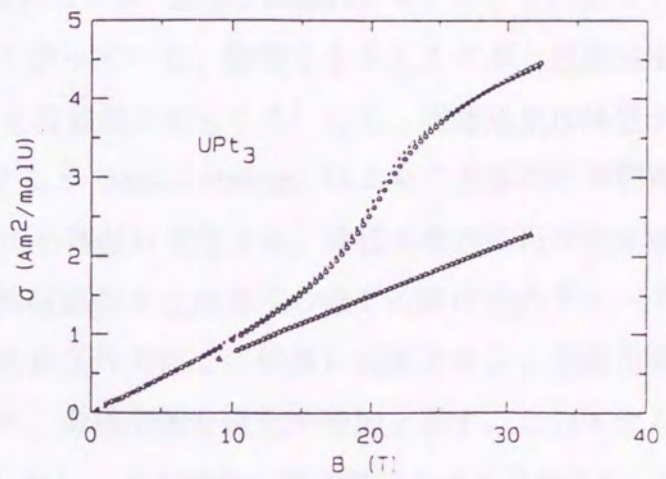


図 2-26 UPt_3 の磁化過程 [38]

2.11 メタ磁性のモデル

これまでに CeRu_2Si_2 , UPt_3 等で見られる「重い電子系におけるメタ磁性転移」の機構について理論的研究も行われており、いくつかのモデルが提案されている。ここでは、この系の持つ大きな Gruneisen parameter (Γ : CeRu_2Si_2 では ~ 200)

$$\Gamma = -\frac{\partial \ln T_K}{\partial \ln V}$$

とメタ磁性転移磁場における大きな体積増加に注目した Kondo - lattice collapse model について紹介する [41]。このモデルの物理的描像を以下に示す。

希薄磁性合金における近藤効果のモデル (single impurity モデル) を出発点とし、サイト間の強磁性相関を平均場で扱っている。体積を小さくさせると近藤温度 T_K は上昇する (体積を小さくすると近藤効果が安定する) ため、近藤効果は体積が小さくなる方向に働く。磁場を印加すると Zeeman energy によって近藤効果が弱められ (近藤温度 T_K の低下)、このため体積は増加する。体積の増加は再び近藤温度の低下を引き起こす。このように体積膨張と近藤温度の低下の間に正のフィードバック機構が働く。さらに強磁性交換相互作用がこの機構を加速させる。近藤効果が弱くなると大きな帯磁率を持つため、非線型的な磁化の増加を示す。このモデルは定性的には実験事実を説明する。しかし、メタ磁性転移磁場における比熱係数 γ の増加は小さく、実験結果との一致はよくない。問題点はサイト間の交換相互作用を平均場で扱っていること、サイト間のスピンの揺らぎを取り入れていない点であり、今後の改善が期待される。

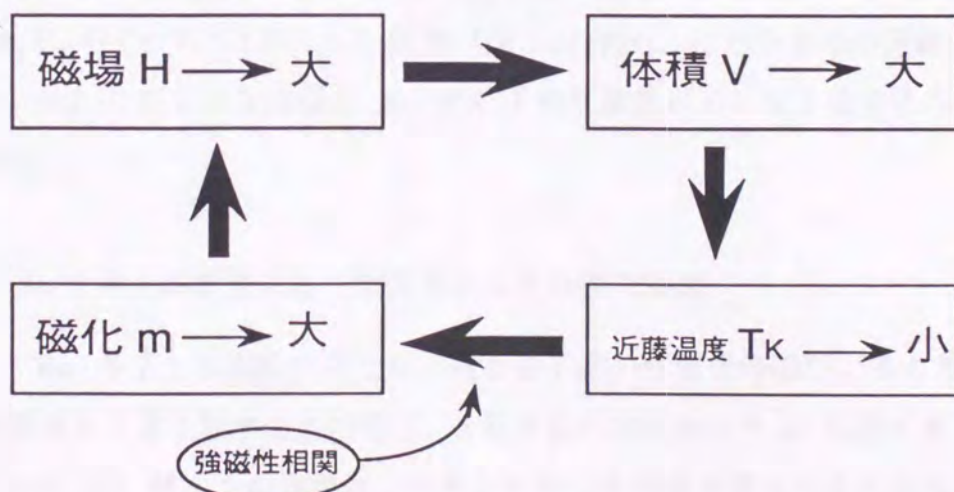


図 2-27 Kondo - lattice collapse mechanism の概念図

第3章 実験目的

第2章で述べたように、 CeRu_2Si_2 はその多様な性質により多くの関心を集め、精力的な研究が行われてきたが、メタ磁性の発現機構など、まだ解明されていない問題が多く残されている。本論文の目的は、 CeRu_2Si_2 の近藤温度、反強磁性相関及びメタ磁性に Ru サイトの系統的な置換による d 電子数の変化がどのような効果を与えるかを調べ、重い電子系における混成の役割と反強磁性オーダー及びメタ磁性の発現機構の解明のための新たな情報を得ることである。具体的には以下のような効果を期待し実験を行った。

3.1 短距離秩序から長距離秩序への移り変わり

CeRu_2Si_2 は反強磁性オーダー寸前の状態にあり、中性子散乱で反強磁性的な短距離秩序が見つまっている。そこで、反強磁性長距離秩序を示す、 CeRh_2Si_2 、 CePd_2Si_2 との混晶系では Rh, Pd の濃度を変化させることにより短距離秩序から長距離秩序への移り変わりが期待される。このような反強磁性相関の大きな変化がメタ磁性等の性質にどのような変化をもたらすか興味を持たれる。

3.2 メタ磁性転移磁場と近藤温度の関係

重い電子系のメタ磁性転移磁場 H_M は近藤温度 T_K ($\sim \gamma^{-1}$) と相関があり、 γ が大きくなると (T_K が低下すると) H_M は低下する傾向にある。このような傾向は、 CeRu_2Si_2 の Ce サイトの La, Y 置換 (図 3-1) [39]、圧力効果等の実験 [33] で観測されている。このような関係が Ru サイトの置換系においても成立するのか興味をもたれる。

3.3 Ru サイトの置換により期待されるその他の効果

Ru サイトを置換するため、近藤格子系の性質を特徴付けると考えられる Ce の周期性を大きく壊すことがなく、d 電子数の変化により d-f 混成を変えることができるため Ce サイトの置換系とは異なる新たな情報が得られる可能性があると考えられる。

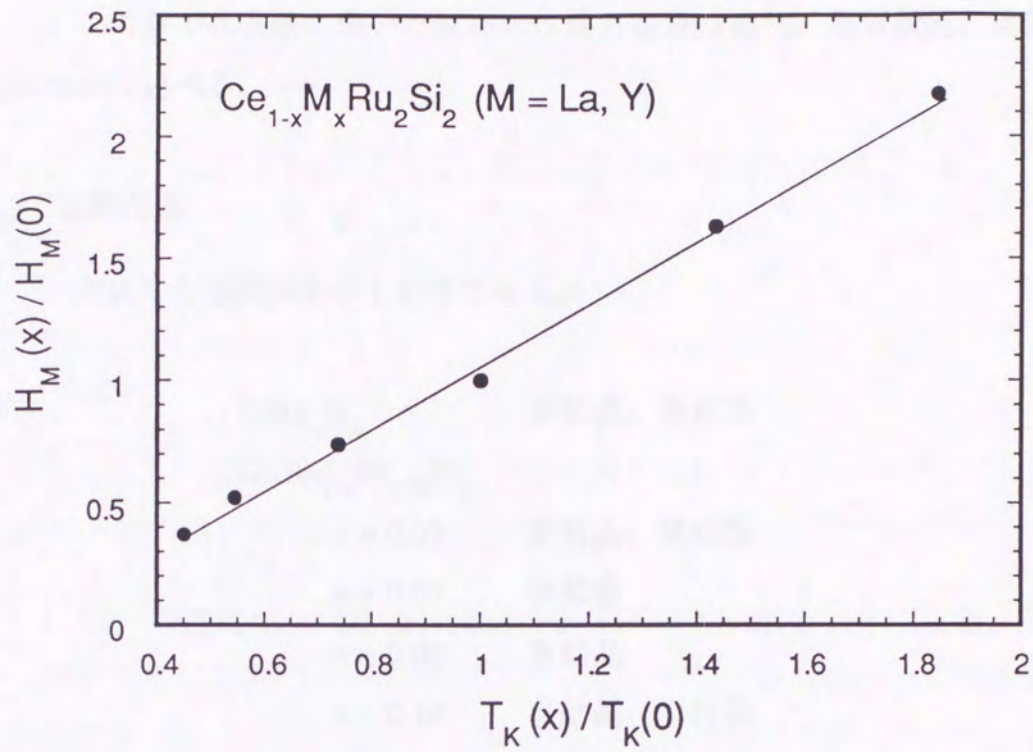


図 3 - 1 $Ce_{1-x}M_xRu_2Si_2$ ($M = Y, La$) の近藤温度 T_K とメタ磁性転移磁場 H_M の関係 ($CeRu_2Si_2$ の値 $T_K(0), H_M(0)$ でそれぞれ規格化してある、文献 [39, 59, 60] の値を参考にグラフ化したもの)

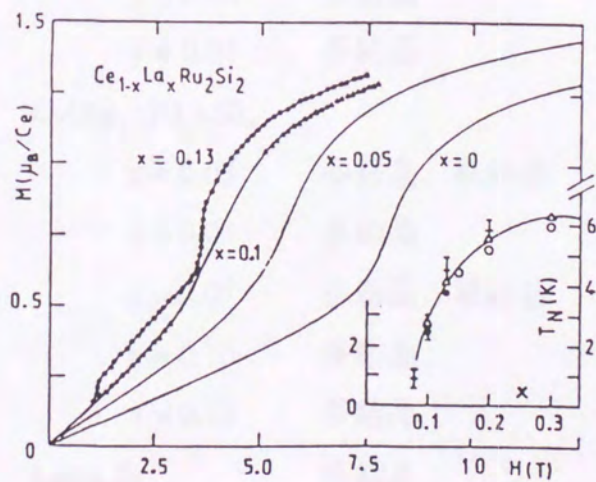


図 3 - 2 $Ce_{1-x}La_xRu_2Si_2$ の磁化過程と反強磁性転移温度 [39]

第4章 実験

この章では実験に用いた試料の作成方法及び磁化、電気抵抗、比熱の測定方法について述べる。

4.1 試料作成

作成した試料は次のとおりである。

CeRu_2Si_2	多結晶、単結晶
$\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$	
$x = 0.03$	多結晶、単結晶
$x = 0.05$	多結晶
$x = 0.07$	多結晶
$x = 0.10$	多結晶、単結晶
$x = 0.15$	多結晶、単結晶
$x = 0.20$	多結晶
$x = 0.25$	多結晶
$x = 0.30$	多結晶
$x = 0.40$	多結晶
$\text{Ce}(\text{Ru}_{1-y}\text{Mo}_y)_2\text{Si}_2$	
$y = 0.03$	多結晶
$y = 0.05$	多結晶
$\text{Ce}(\text{Ru}_{1-z}\text{Pd}_z)_2\text{Si}_2$	
$z = 0.03$	多結晶、単結晶
$z = 0.05$	多結晶
$z = 0.07$	多結晶、単結晶
$z = 0.10$	多結晶
$z = 0.15$	多結晶
LaRu_2Si_2	多結晶
YRu_2Si_2	単結晶

多結晶試料は Ar プラズマジェット炉を用い、単結晶試料は (株) 技研エンジニアリングサービス社製 GTA - 2500 型単結晶作成装置を用いて作成した。

使用した各構成元素の純度、形状は表 3-1 のとおりである。

表 3-1 試料作成に使用した各元素の純度、形状

元素	Ce	Ru	Rh	Pd	Mo	Si
純度 (%)	99.9, 99.99	99.9	99.9	99.99	99.9	99.999
形状	ingot	powder, shot powder, shot		wire	sheet	wafer

セリウム (Ce) は空気中で容易に酸化し表面に酸化膜をつくる。従って使用する際にやすりで酸化膜を削り落とし、溶解するまで真空容器中で保存した。なお、削る際には Ce の発火を防ぐため表面にオイルを塗りながら行った。ルテニウム (Ru) 及びロジウム (Rh) の powder は溶解の際に飛散するのを防ぐためシリンダー内でプレスし、ペレット状にして使用した。多結晶試料は Ar 雰囲気中で適当な化学組成比に秤量した上記の元素を数回ひっくり返しながら溶解し、ボタン状の試料を得た。単結晶試料はボタン状の多結晶試料から Czochralski tri-arc 法で作成した。

得られた試料は高真空 (10^{-7} Torr) 石英管内に封入し 800 °C で一週間アニールを行い、試料の均質化を図った。

4.2 磁化測定

磁化測定は温度域 2 K ~ 300 K、5 T までの磁場の測定には Quantum Design 社製の SQUID 磁化測定機 MPMS を用いた。測定原理は、試料を一様磁場中で磁化させ、静止させたピックアップコイル中を移動させる。このとき、コイルを貫く磁束の変化による信号を検出し、磁化を算出するものである。測定に用いる試料は、多結晶試料は粉末にして、自作の Cu のホルダーの中にプレスして、Cu ホルダーごと測定した。単結晶試料は適当な大きさに整形して Cu のワイヤーでつるし、c 軸に平行及び垂直に磁場を印加して測定を行った。

8 T までの磁化測定は Princeton Applied Research 社製の VSM (Vibrating Sample

Magnetometer) を用いて行った。また、20 T までの強磁場磁化測定は東京大学物性研究所においてパルス磁場を用いた誘導法で行った。

4.3 電気抵抗

電気抵抗の測定には自作の ^4He クライオスタット及びガスフロー式のクライオスタットを用い 4 端子直流法及び 4 端子交流法で温度域 1.5 K ~ 300K で行った。

4.4 比熱

比熱測定は不連続加熱による準断熱法で温度域 1.6 K ~ 60 K で行った。測定原理を以下に述べる。比熱 C は外部から加えた微小な熱を ΔQ 、このときの物質の微小な温度変化を ΔT とすると

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (4.1)$$

で表される。断熱法は試料を熱的に孤立させ ΔQ と ΔT を直接測定することにより比熱を求める方法である。試料が理想的に完全な断熱状態にある場合を考える。時刻 0 で温度 T_i の熱平衡状態にある試料に単位時間あたり q の熱量を τ 秒間加え τ 秒後に試料が到達する温度を T_f とする。このとき温度 $T_0 = (T_i + T_f)/2$ における比熱は

$$C = \frac{q\tau}{T_f - T_i} \quad (4.2)$$

のように求まる。しかし、実際の測定ではリード線等からの熱流入があるため試料を完全な断熱状態に保つことは不可能だが、試料の断熱状況が良く、温度上昇率 $(T_f - T_i)/T_0$ が十分小さく（通常、実験では 1% 程度に選ぶ）、比熱が特殊な関数形をしていない場合は (2) 式を T_0 の比熱と見なすことができる。

測定装置は自作の ^4He クライオスタットを使用した。クライオスタットの概略図及び、クライオスタットの先端の sample holder house の概略図を図 4-1, 図 4-2 にそれぞれ示す。sample plate には低温での比熱が小さく、比較的熱伝導の良いサファイアプレートと高純度の銅の 2 種類を用いた。試料は 2 g 程度の大きさに整形し、sample plate に GE ワニスで固定した。熱接触を良くするため Cu 箔(厚さ 10 μm) で試料を包み込み、プレートに GE ワニスではりつけた。heat pulse 用のヒーター線

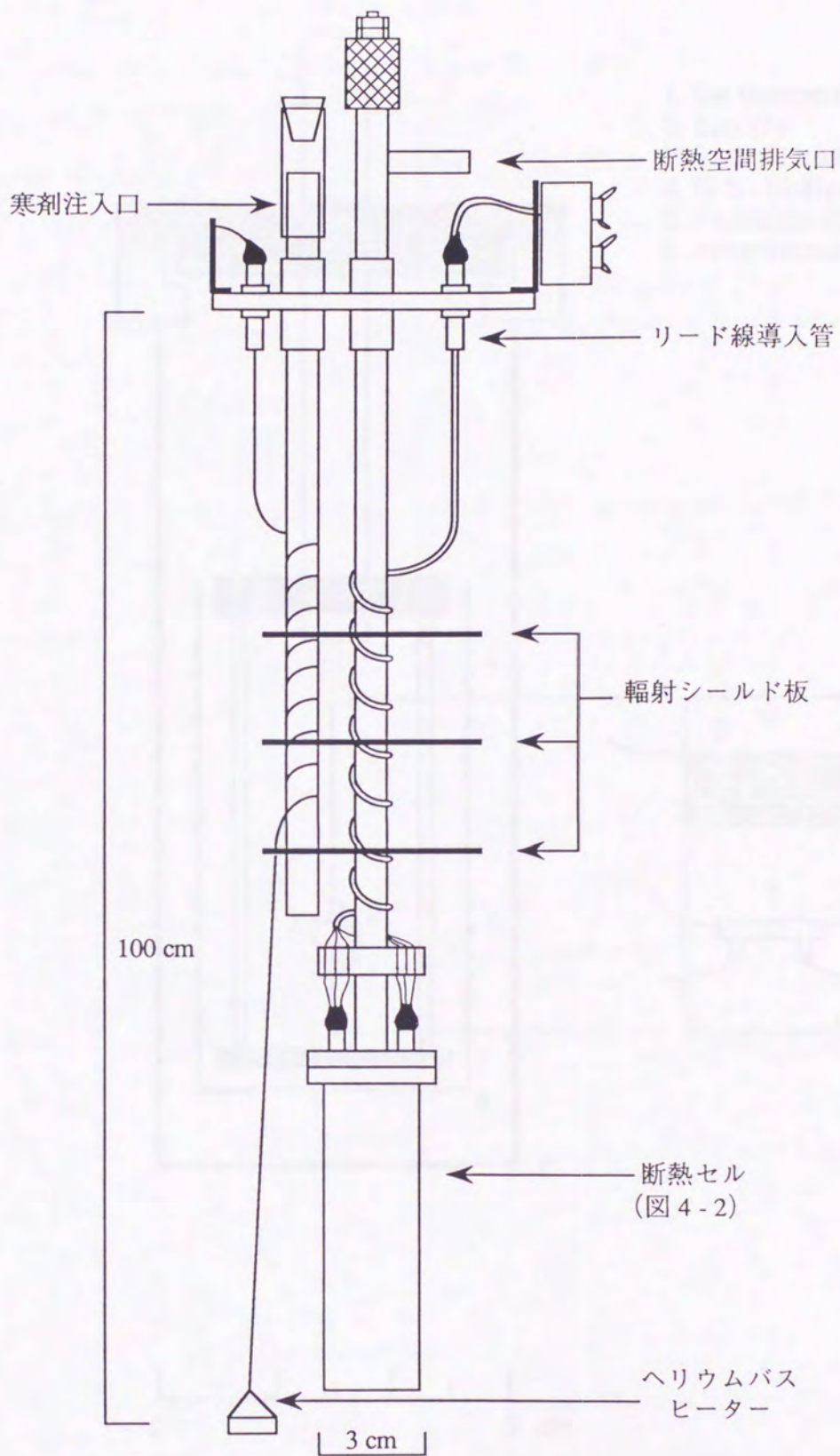


図4-1 4He クライオスタット概略図

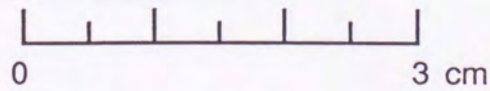
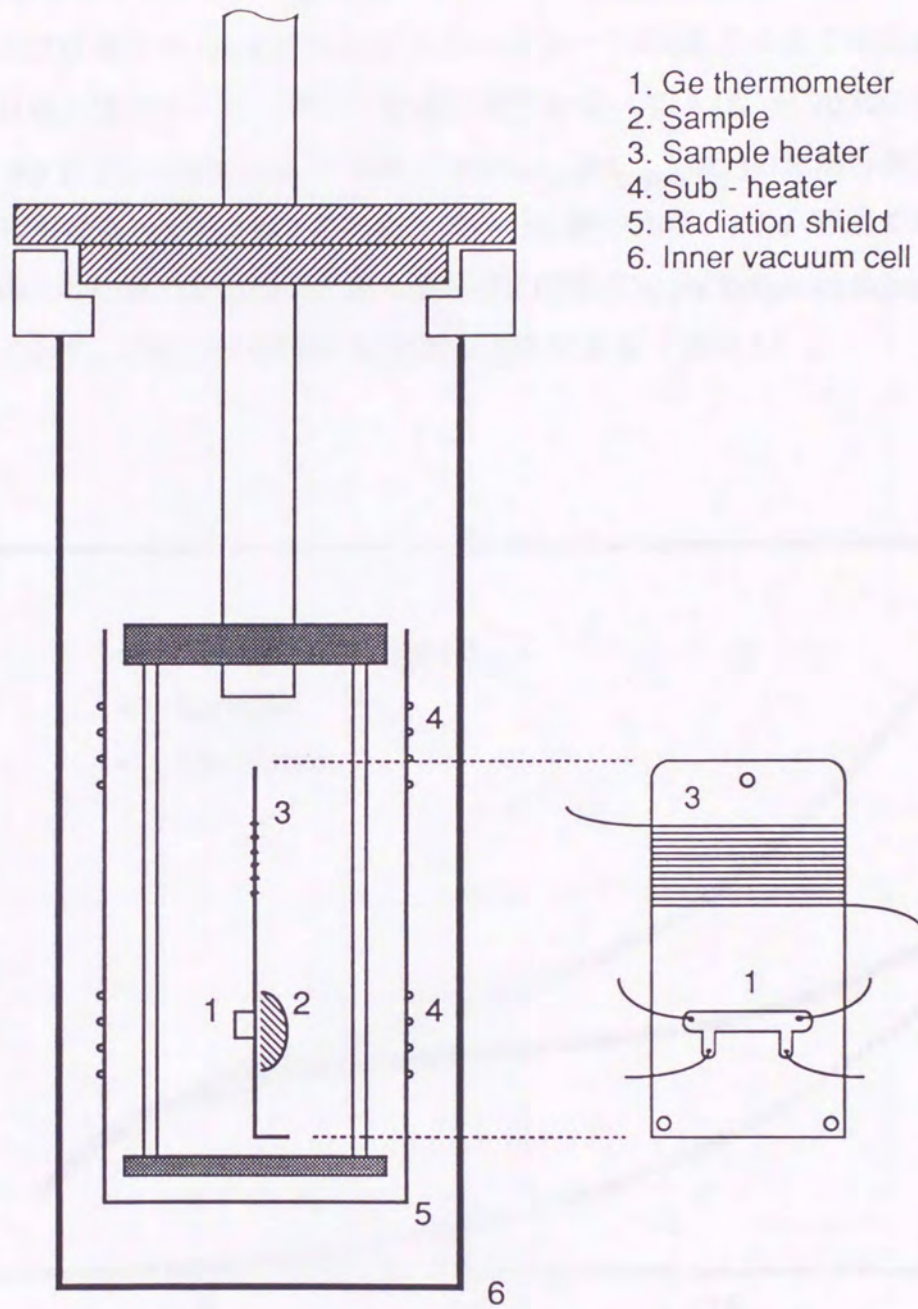


图 4-2 比热用 Sample Holder House

には 0.025 mmφ のコンスタンタン線を用い、プレート上部に巻き付け GE ワニスで固定した。温度計は素子の Ge 抵抗温度計を用いプレートに GE ワニスで固定した。温度計の較正は較正済のカーボングラス抵抗温度計を用いて 1.4K ~ 70 K の温度域で行った。図 4-3 に Cu sample plate と試料 ($\text{Ce}(\text{Ru}_{0.97}\text{Pd}_{0.03})_2\text{Si}_2$) の比熱の測定結果を示す。10K における sample plate の比熱と試料の比熱の比は、1:6 程度である。図 4-4 に銅 (4N) の比熱の測定結果を銅の標準値 (CRE (Copper Reference Equation)) [40] と比較して示す。CRE との誤差は最大数%程度である (図 4-5)。

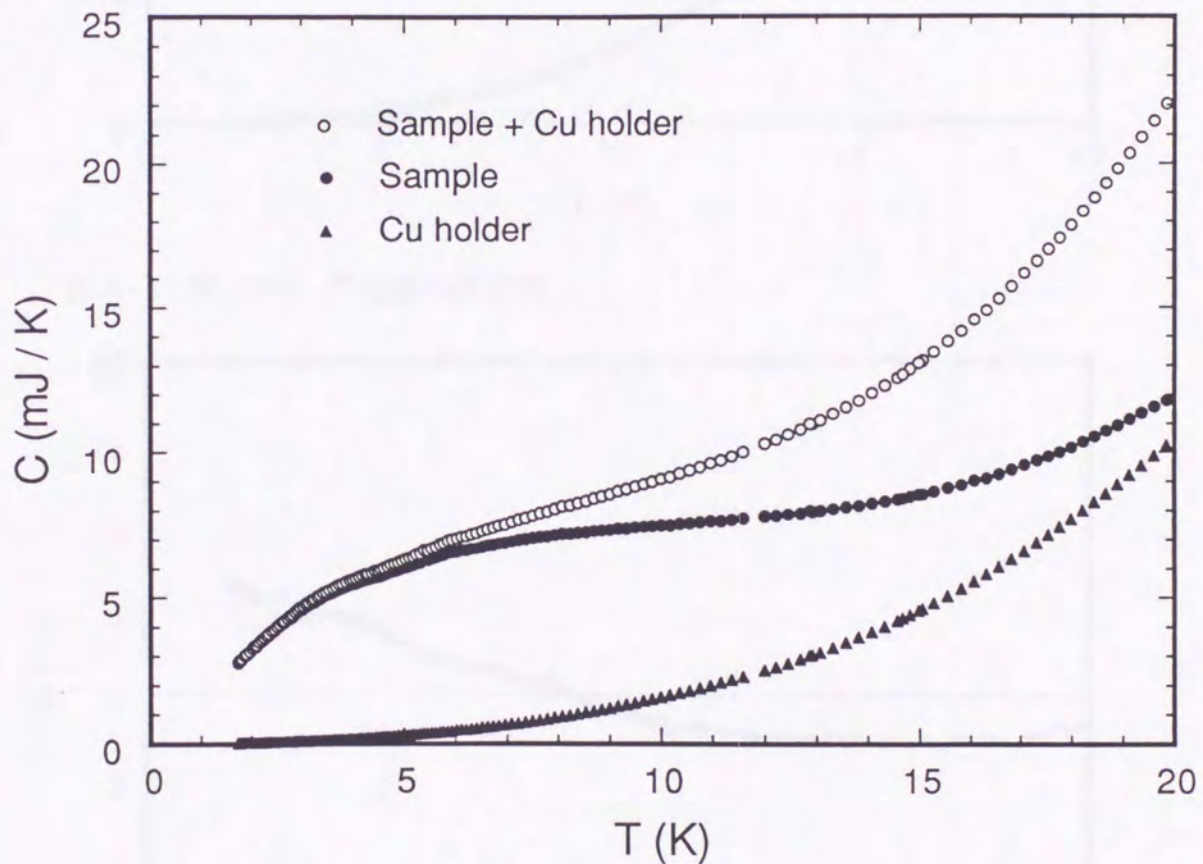


図 4-3 Cu Sample plate の比熱

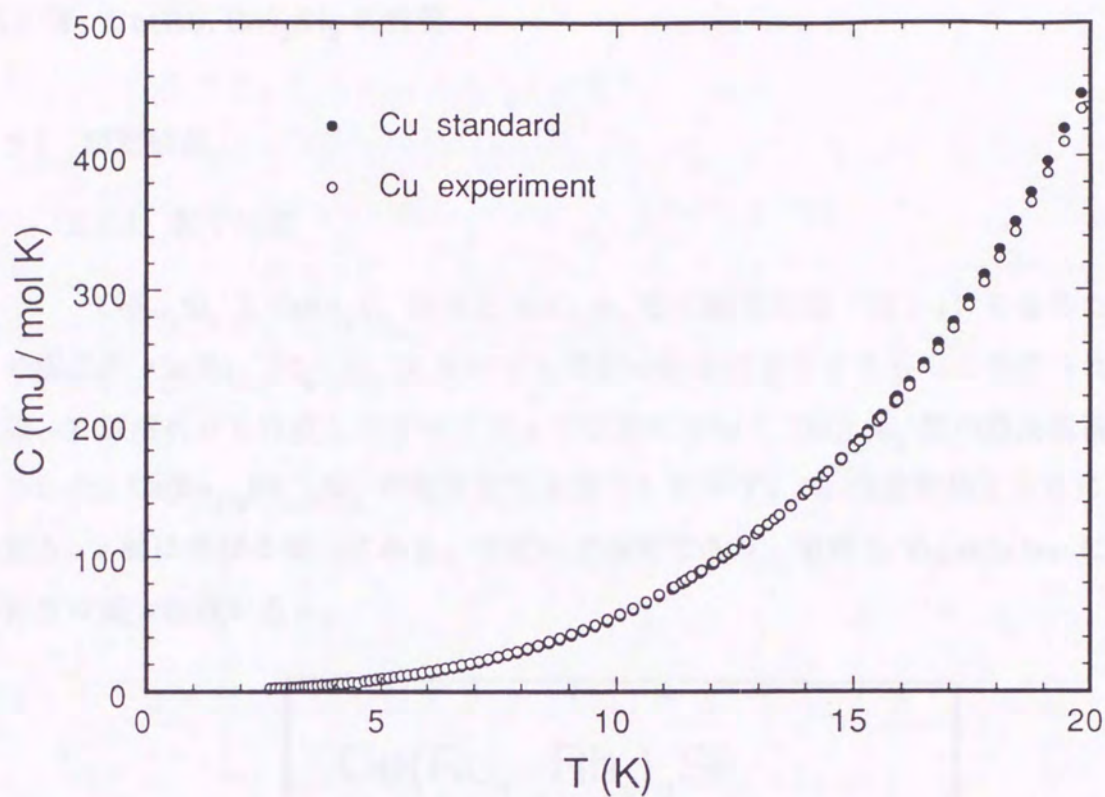


図 4-4 銅 (4N) の比熱の測定値

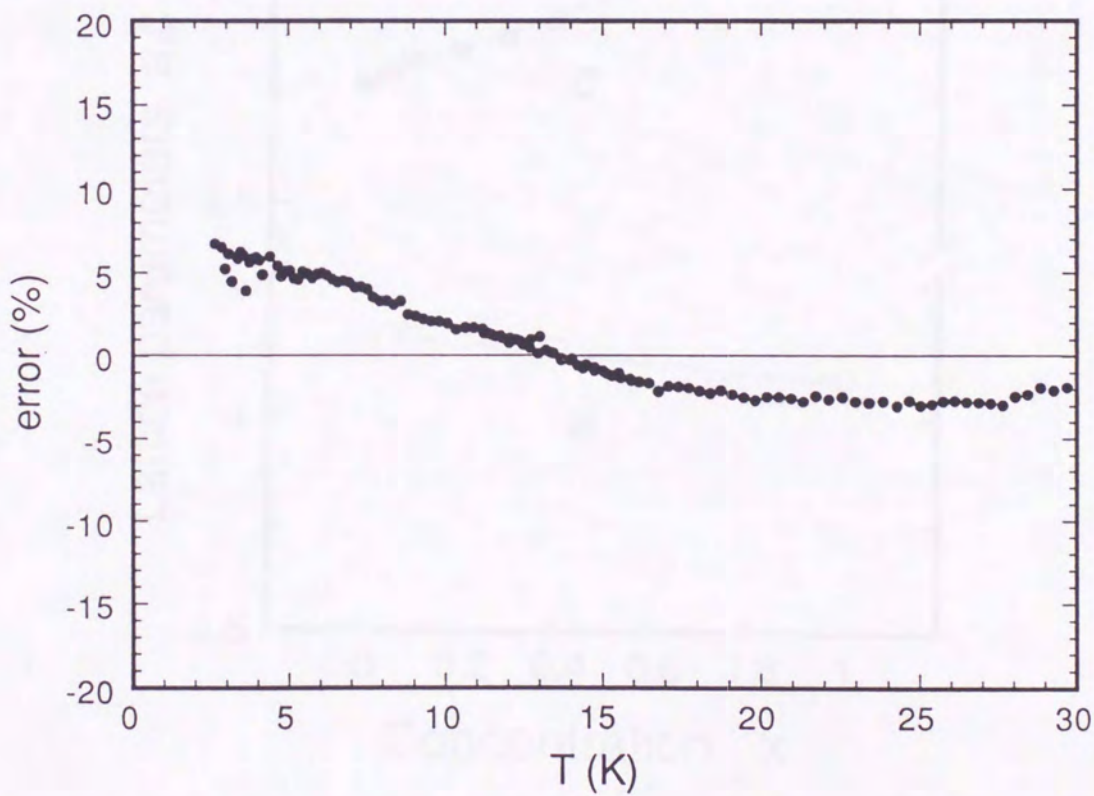


図 4-5 銅 (4N) の比熱の測定値とCRE (Cu Reference Equation) との誤差

第5章 $\text{Ce}(\text{Ru}, \text{Rh})_2\text{Si}_2$ の性質

5.1 測定結果

5.1.1 格子定数

CeRu_2Si_2 と CeRh_2Si_2 は同じ ThCr_2Si_2 型の結晶構造 (図 2-1) をとるため、その混晶系 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ においても同様の結晶構造をとるものと予想される。実際、X線解析から作成したすべての x の試料について ThCr_2Si_2 型の結晶構造が確認された。 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ の格子定数を図 5-1 に示す。Rh 濃度増加とともに a 軸は縮み、 c 軸は伸びる傾向にある。変化は直線的であり、単純な Vegard's law に従う。体積は減少傾向にある。

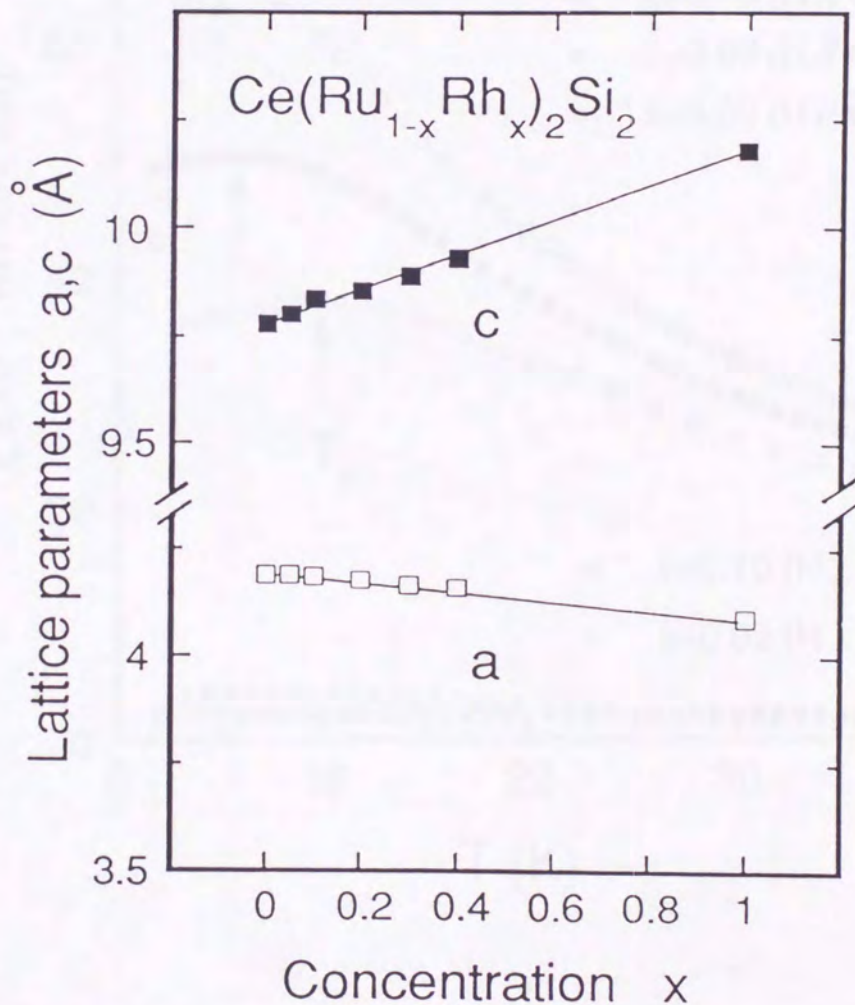


図 5-1 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ の格子定数

5.1.2 帯磁率

単結晶試料と多結晶試料の低温帯磁率 ($T < 40 \text{ K}$) を図 5-2、5-3 にそれぞれ示す。測定したすべての単結晶試料の帯磁率は強い磁気異方性を示した。第2章で述べたように CeRu_2Si_2 の c 軸方向に磁場を印加したときの帯磁率 $\chi_{\parallel}(T)$ は 10 K 付近にプロードなピーク (T_m) を示すことが報告されているが [25]、我々が作成した CeRu_2Si_2 の単結晶試料についても同様のピークが 10 K 付近に観測された (図 5-2)。

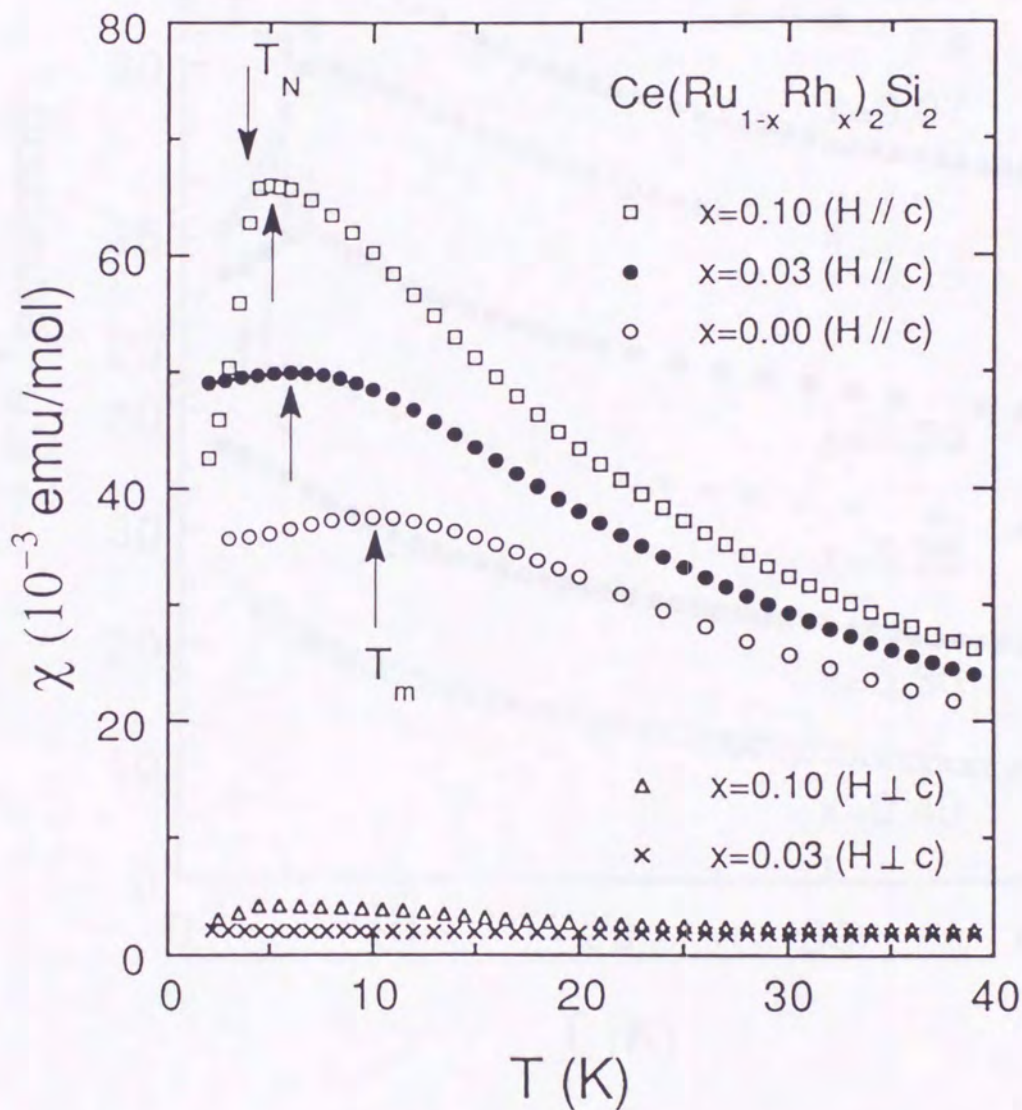


図 5-2 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ の低温帯磁率 (単結晶)

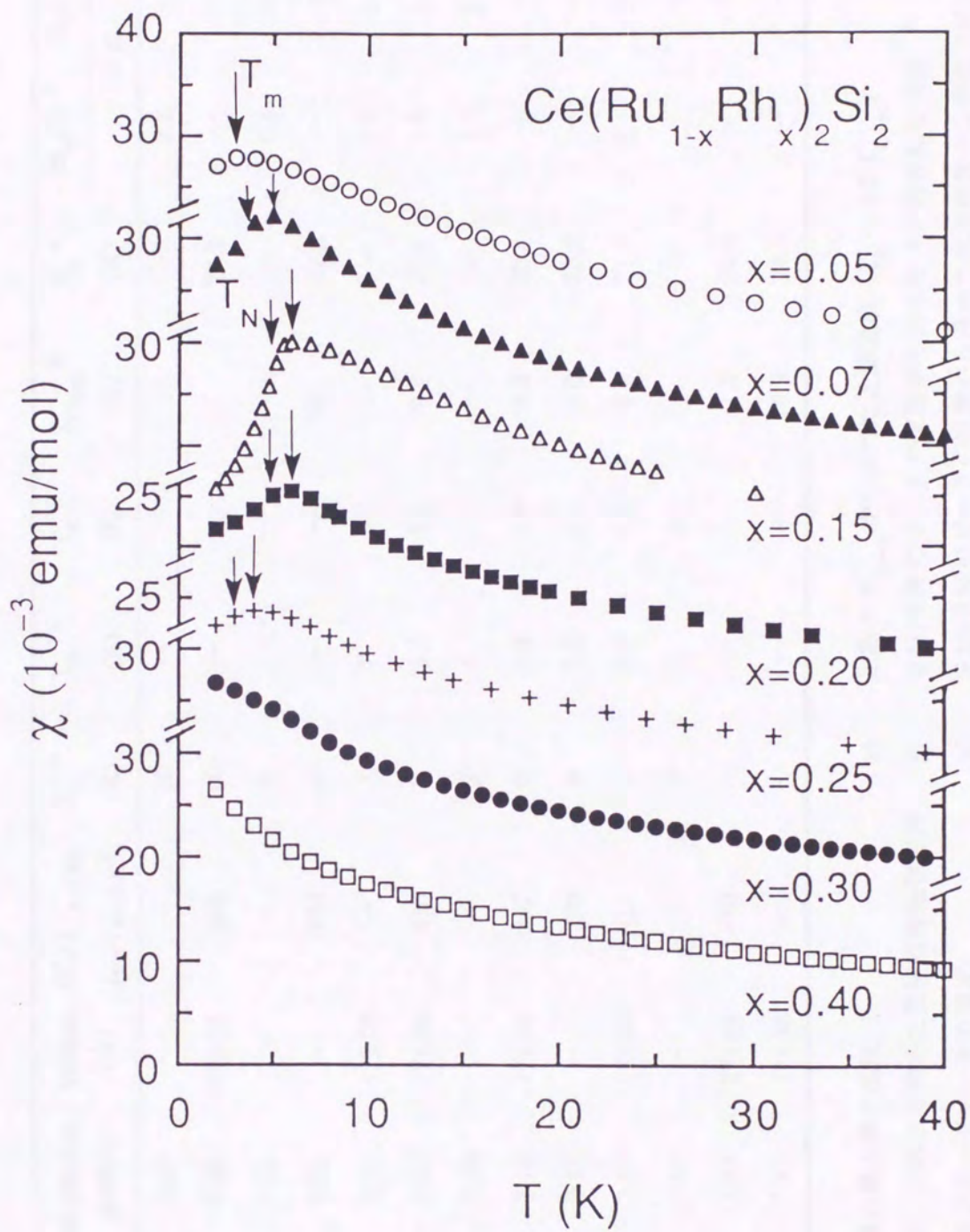


図 5-3 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ の低温帯磁率 (多結晶)

表 5-1 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ の各パラメータ (* 単結晶)

X	4d-electron number	Volume (Å ³)	(C/T) _{T=1.7K} (mJ/mol K ²)	T _m ^{a)} (K)	T _N ^{b)} (K)	T _N ^{c)} (K)	T _{Cmax} ^{d)} (K)	T _K ^{e)} (K)	H _M (T) ^{f)} H _C (T) ^{g)}	
									1.8 K	
0*	7.00	—	—	10	—	—	—	—	7.8	—
0	7.00	172.05	380	10	—	—	11	24.2	—	—
0.03*	7.03	—	—	6	—	—	—	—	6.8	—
0.03	7.03	—	390	—	—	—	10	22.2	—	—
0.05	7.05	172.04	—	3	2	—	—	—	6.4	2.3
0.07	7.07	171.46	430	5	3.5	3.6	9.5	21.1	5.8	2.3
0.10*	7.10	—	—	5	4	—	—	—	5.5	2.6
0.10	7.10	172.40	347	5	4.6	4.9	9.2	20.4	—	—
0.15	7.15	—	330	6	5.2	5.5	9.0	20.0	—	—
0.20	7.20	172.08	424	6	4.5	4.6	9.8	21.8	5	3.3
0.25	7.25	—	—	4	3	3.6	—	—	—	—
0.30	7.30	171.69	450	—	—	—	11.2	24.9	—	—
0.40	7.40	171.96	—	—	—	—	10.9	24.2	—	—

a) 帯磁率の最大値の温度

b), c) 帯磁率、比熱から求めた反強磁性転移温度

d) 比熱のブロードピークの温度

e) 比熱の T_{Cmax} から求めた近藤温度 (T_K ~ 2.2 T_{Cmax})

f) ∂M/∂H のピークの位置から決めたメタ磁性転移磁場

g) ∂M/∂H のピークの位置から決めた反強磁性から常磁性状態への臨界磁場

Rh の少量の置換により x 増加とともに、このピーク (T_m) は低温側にシフトし、 $x = 0.05$ で $T_m \sim 3$ K まで低下する (表 5-1)。 T_m の低下に関連して、帯磁率の $T = 0$ への外挿値 $\chi_{//}(0)$ は増加する。

$x = 0.05$ 以上では T_m は増加傾向を示し、 $x = 0.15$ で極大値 6 K まで増加する (表 5-1)。 $x = 0.10$ では T_m 以下で帯磁率は急激に減少し、これは反強磁性オーダーを示唆する。しかし、さらに Rh 置換量を増加すると T_m は再び減少し、 $x > 0.30$ では帯磁率は磁気オーダーの異常を示さず温度増加とともに単調に減少した。これは、L. Loret 等の $x = 0.50$ の測定結果と一致する [36]。

5.1.3 比熱

比熱は $x = 0, 0.03, 0.07, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$ の多結晶試料について測定を行った。図 5-4 に、いくつか試料の比熱の磁気的な部分 (C_m) の結果を示す。 C_m は格子の寄与と f 電子以外の電子の寄与を参照物質 LaRu_2Si_2 の測定結果を用いて全体の比熱から差し引いたものである。

$0.07 < x < 0.20$ の領域の試料は C_m が $T \sim 5$ K 付近にはっきりとしたピークを示す。これは、帯磁率で観測された異常と合う結果であり、この領域で反強磁性長距離秩序が生じている可能性を裏付ける証拠である。 C_m のピークの温度を T_N と定義する。 T_N における比熱の異常に加えて $T \sim 10$ K 付近に C_m にブロードなピークが見られた。 CeRu_2Si_2 における C_m のブロードピークは正方晶の結晶場の中におかれた doublet 基底状態の Ce^{3+} による近藤効果によるものと解釈されている [26]。近藤温度 T_K はこのブロードピークを示す温度 ($T_{C_{\text{max}}}$) から関係式 $T_K \sim 2.2 T_{C_{\text{max}}}$ で見積もられ、 CeRu_2Si_2 で 24 K となる [26]。この値は中性子準弾性散乱実験から求めた値とよく一致する [14, 21]。Rh 置換により $T_{C_{\text{max}}}$ は低下し $x \sim 0.15$ 付近で極小値を示し、 $x > 0.2$ で上昇する傾向にある (表 5-1)。

図 5-5 は低温比熱の $C_m/T - T^2$ プロットである。 $\chi_{//}(0)$ の結果から示唆されるように少量の Rh 置換により電子比熱係数 γ は $x = 0$ の 360 mJ/mol K^2 から $x = 0.03$ で 400 mJ/mol K^2 と増加する。 $0.07 < x < 0.20$ では反強磁性オーダーのために T_N 以下では C/T の値は小さくなる。 $x = 0.30$ ではオーダーが消え、再び γ は大きな値を示し $T = 0$ に外挿した C/T の値は 500 mJ/mol K^2 程度まで増加する。

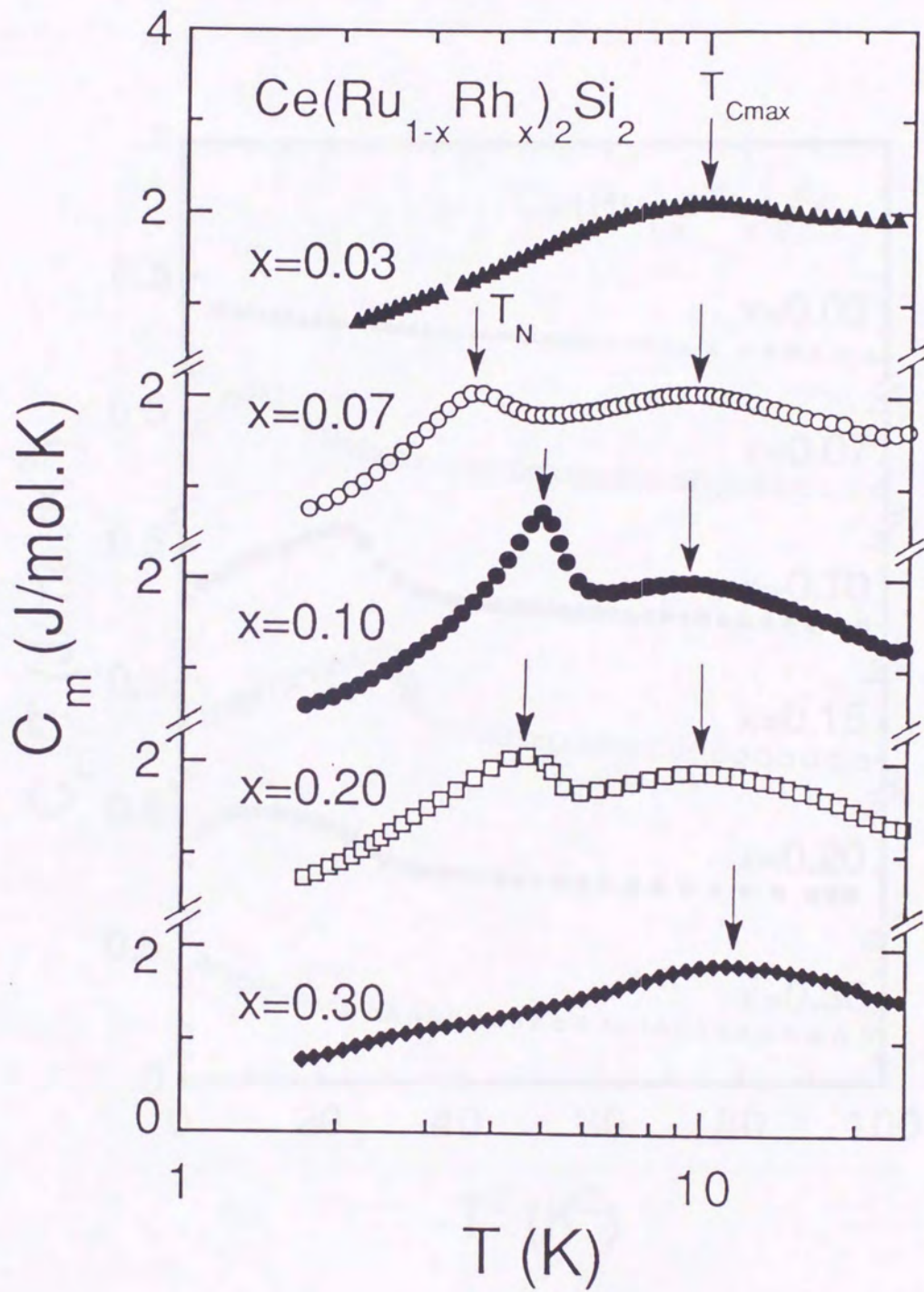


図 5-4 $Ce(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$ の f 電子比熱

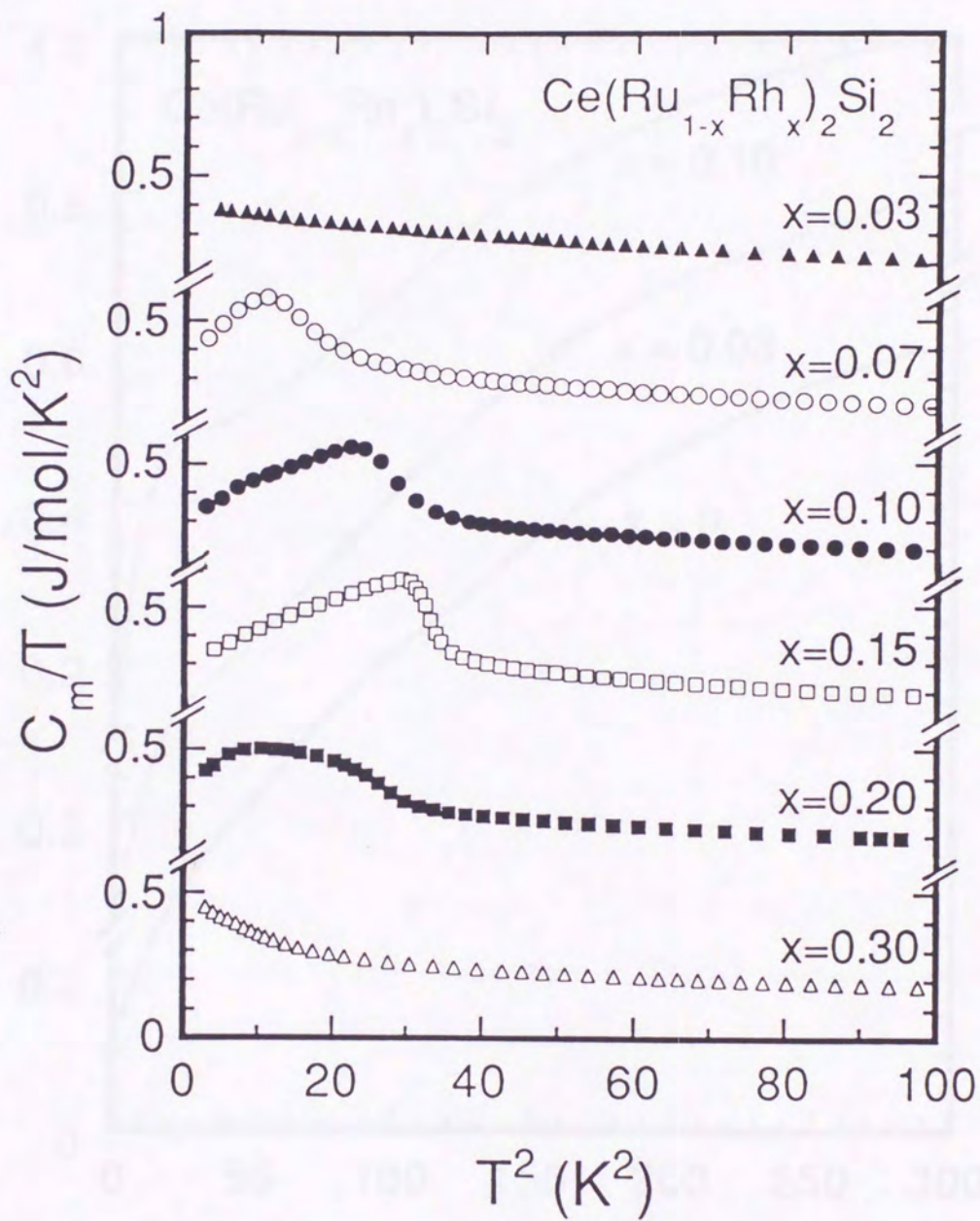


図 5-5 $Ce(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$ の $C/T - T^2$

5.1.4 電気抵抗

電気抵抗の測定は $x = 0, 0.03, 0.10$ の単結晶試料について温度域 $1.5 \sim 300$ K で行った。電流方向は a 軸方向 (c 面内) である。図 5-6 に 290 K の値で規格化した電気抵抗の温度変化を示す。

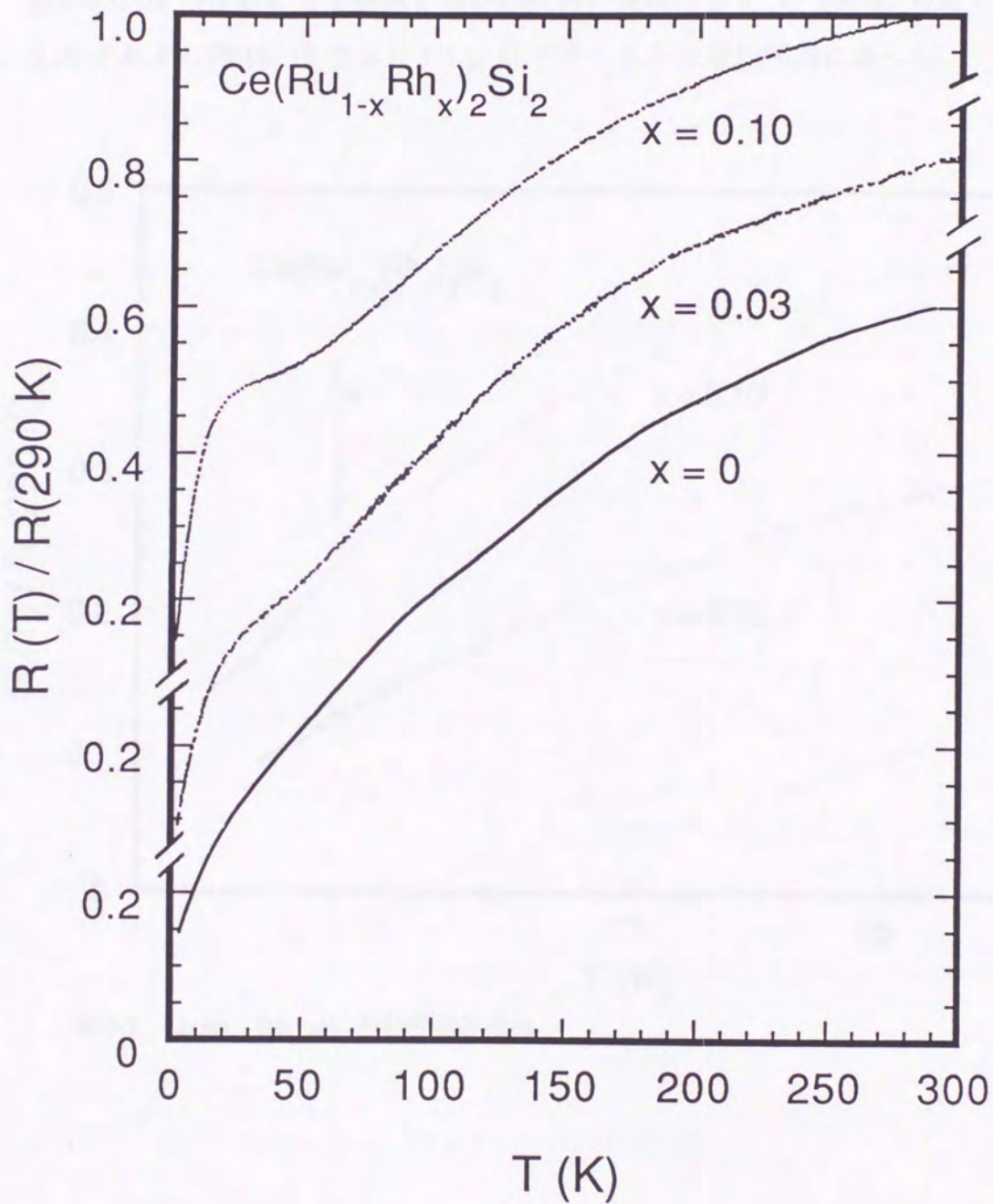


図 5-6 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ の電気抵抗

Rh 濃度が $x = 0.03, 0.10$ と増加するに従い、40 K 付近の肩が顕著になり、低温側にシフトすることがわかる。これは比熱測定でも見られているように (図 5-4)、近藤温度 T_K の低下によるものと考えられる。図 5-7 は低温 ($T < 20$ K) の電気抵抗の温度変化である。比熱、帯磁率の測定で反強磁性転移と思われる異常が観測されている $x = 0.10$ の試料は T_N 付近に大きな変化は見られないが、変極点が観測された。試料の純度の目安となる室温と残留抵抗値の比は、1.5 K と 300 K の比で $x = 0.03, 0.10$ それぞれ約 10, 15 であり 1.5 K 以下でもさらに増加傾向にあった。

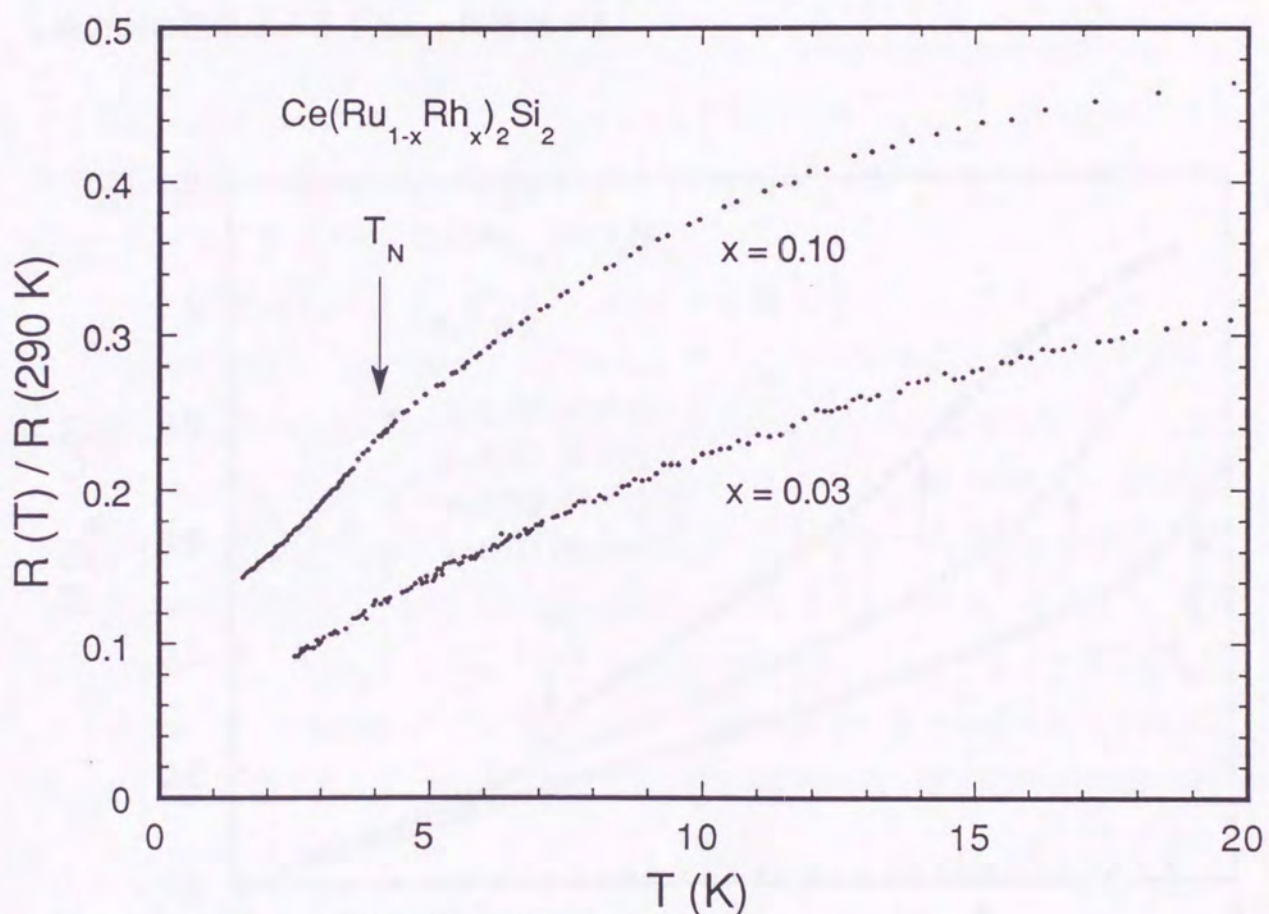


図 5-7 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ の低温電気抵抗

5.1.5 磁化

$\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ ($x = 0, 0.03, 0.10$) の単結晶試料の $T = 1.8 \text{ K}$ における磁化過程を図 5-8 に示す。 CeRu_2Si_2 の c 軸方向の磁化過程 (○) に 7.8 T 付近でメタ磁性転移による増加が見られる、これは P. Haen らの測定結果と一致する [25]。少量の Rh 置換により転移磁場の低下が見られた。 $x = 0.03$ (△) では 6.5 T、 $x = 0.10$ (●) では 5.5 T 付近まで低下する。 $x = 0.10$ では 3 T 付近に $0.1 \mu_B/\text{Ce}$ 程度の小さな磁化のとびをとまう、もう一つの転移が見られた。興味深いのはこの転移の後、磁化は linear な増加を示し、さらに強磁場の 5.5 T 付近でメタ磁性転移も示すことである。 a 軸方向の磁化は小さく linear に増加する。

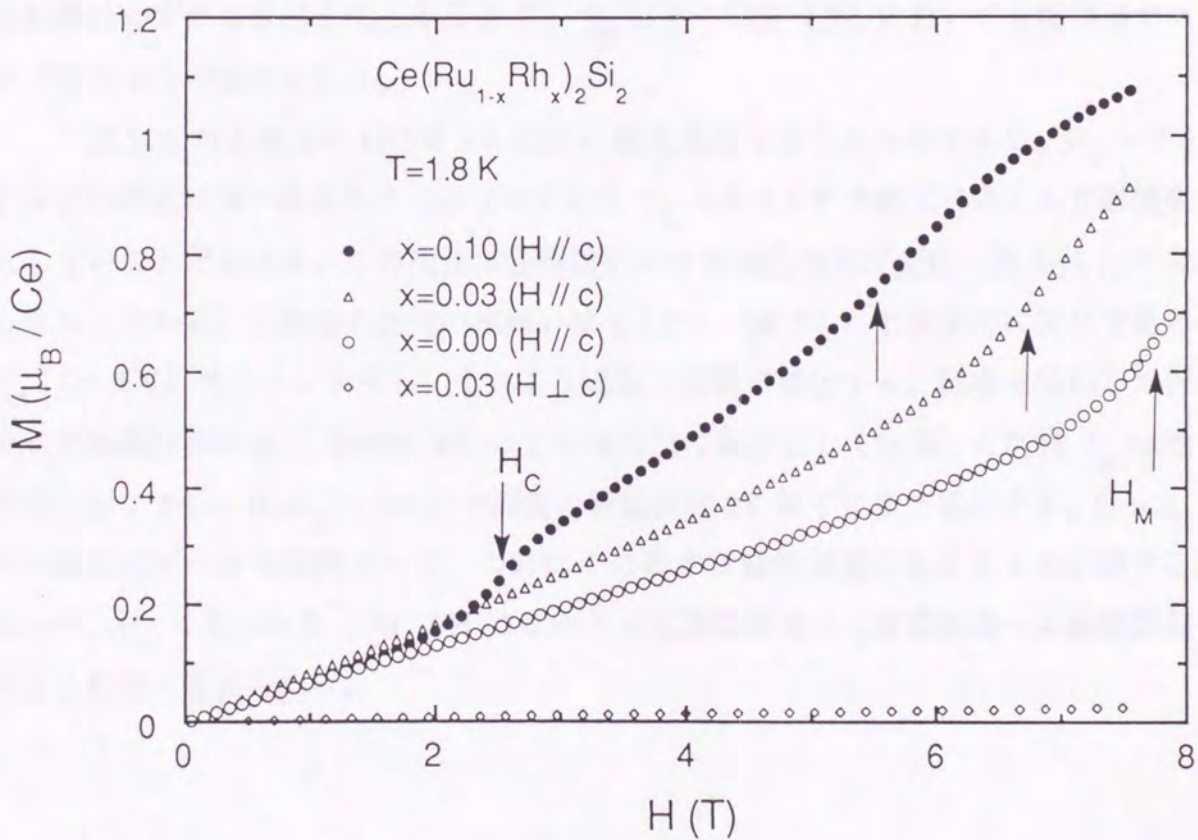


図 5-8 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ の $T = 1.8 \text{ K}$ の磁化過程

これらの転移をはっきりと見るため図 5-9 に $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ の低温 ($T = 1.6$ K) の微分帯磁率を示す。図 5-9 の中で $x = 0.03, 0.10$ は単結晶試料、他は c 軸方向に配向させた多結晶試料を用いている。メタ磁性転移は 5 T 以上の磁場で $\partial M / \partial H$ の鋭い対称的なピークとして観測される。この $\partial M / \partial H$ のピークの位置をメタ磁性臨界磁場 H_M と定義する。 H_M は x 増加とともに $x = 0$ の 7.8 T から $x = 0.15$ で ~ 5.5 T まで単調に低下する。 $x = 0.20$ でも転移はかなりブロードになるが 5 T 付近にまだ認められる。しかし、 $x = 0.30$ では 20 T までピークは観測されなかった。

低磁場のもう一つの転移は $0.07 < x < 0.20$ の領域で見られる。この転移は 4 T 以下の磁場でラムダ型のピークとして現れる。この新しい転移の $\partial M / \partial H$ のピークの位置を臨界磁場 H_C と定義する。 $x = 0.10$ の $\partial M / \partial H$ の温度変化を図 5-10 に示す。温度上昇とともに H_C は低下し $T_N (= 4$ K) 付近で消える。 $H_M = 5.5$ T のメタ磁性転移はわずかな温度変化しか示さず、 T_N 以上の温度 4.2 K においても転移はブロードにはなるが認められる。

図 5-11 は各温度における $x = 0.10$ の磁化過程を示したものである。 $H_C \sim 2.6$ T 以下の磁化は強い温度依存を示すのに対し $H_C < H < 4$ T の磁化はほとんど温度変化しないことがわかる。この変化は各磁場における磁化の温度変化 (図 5-12) ではっきりとわかる。低磁場の磁化の振舞いは $\chi(T)$ (図 5-2) と本質的に同じであり、 T_m (~ 5 K) でピークを示し、それより低温で急激に減少する。磁場を増加して行くと反強磁性転移点 ($\partial M(T, H) / \partial T$ の極大値の温度として定義) と同様 T_m は低温側にシフトし、 $H = H_C \sim 2.6$ T で測定の最低温度 2 K 以下にまで低下する。 $H > H_C$ では磁化にピークは観測されず、これはこの系が常磁性状態にあることを示唆する。従って、 H_C で見られる $\partial M / \partial H$ のピークは反強磁性相から常磁性相への磁場誘起による転移と考えられる。

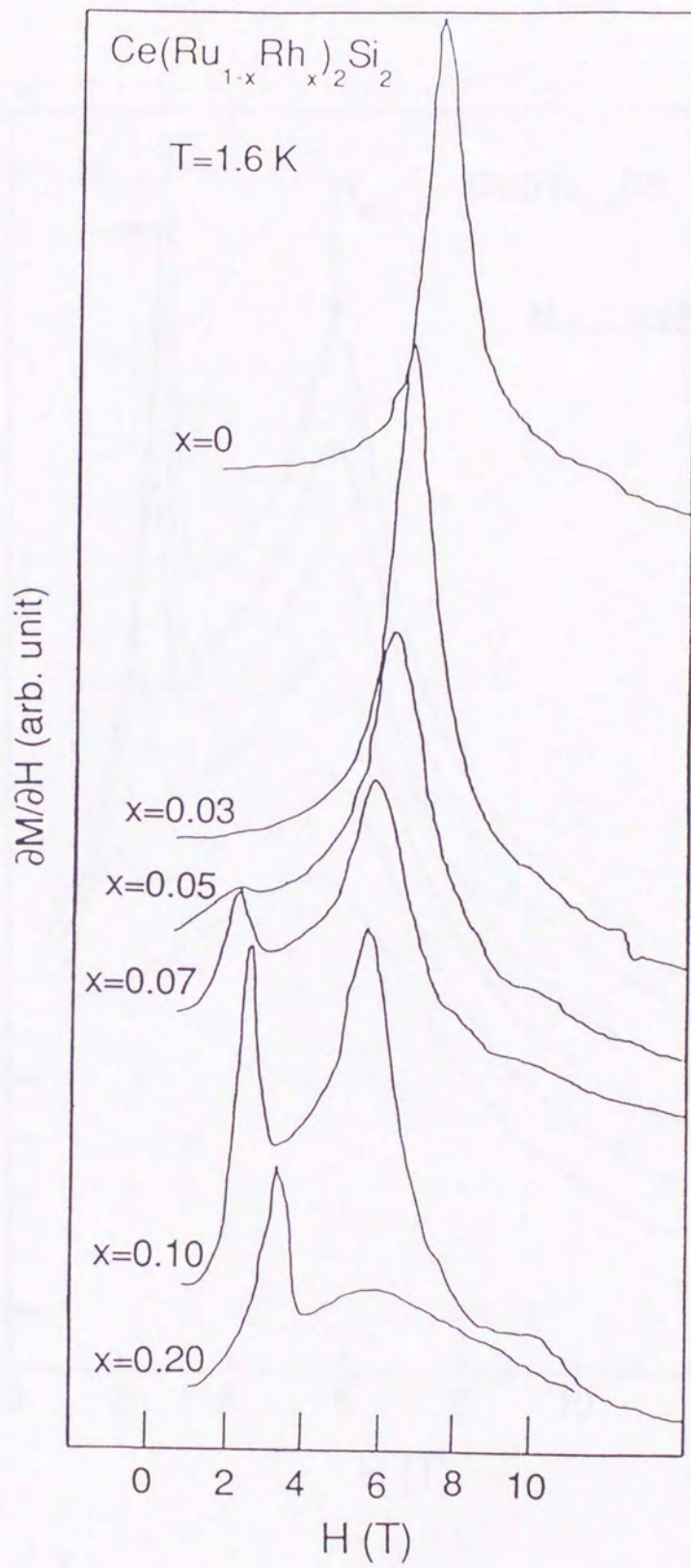


図 5-9 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ の微分帯磁率

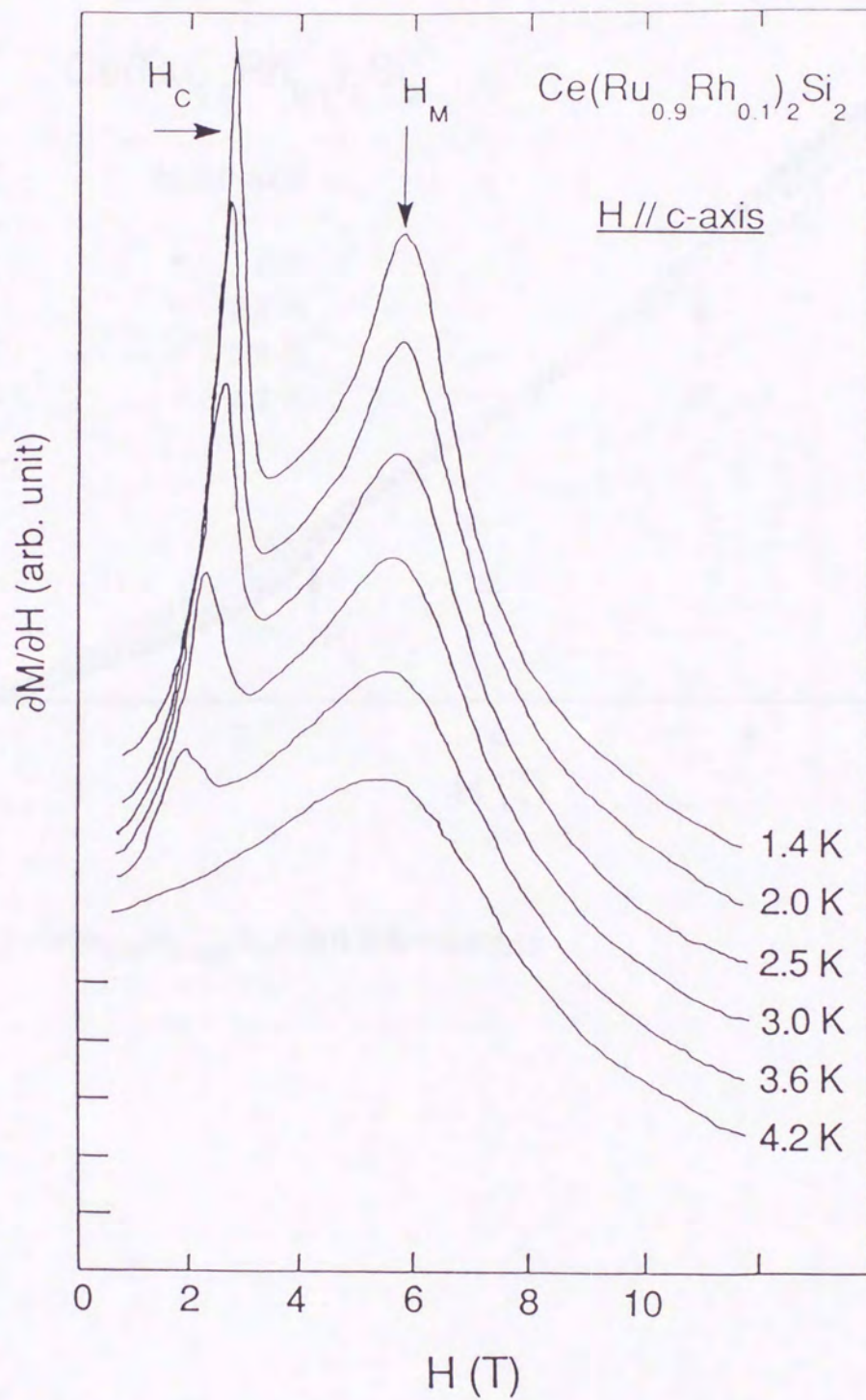


図 5-10 $\text{Ce}(\text{Ru}_{0.90}\text{Rh}_{0.10})_2\text{Si}_2$ の微分帯磁率の温度変化

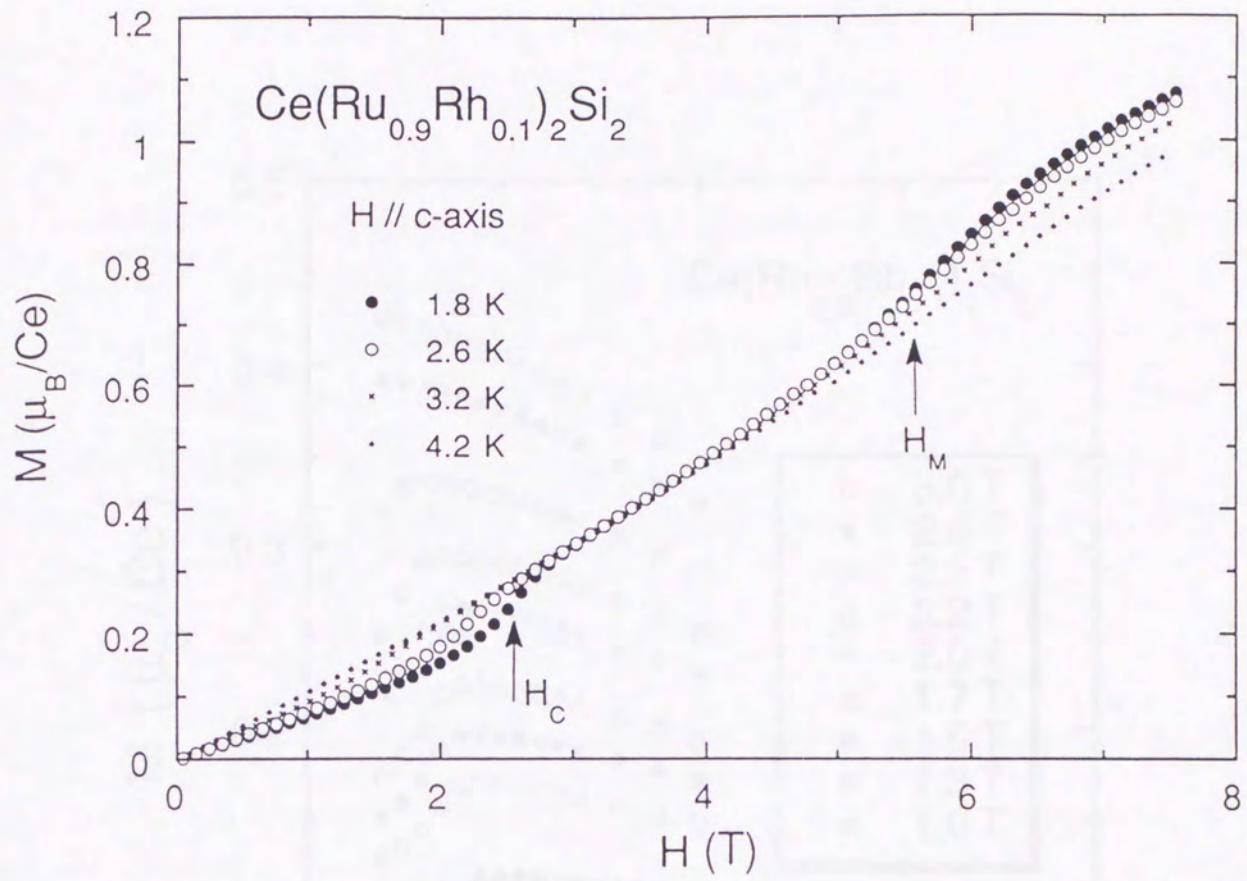


図 5-11 $\text{Ce}(\text{Ru}_{0.90}\text{Rh}_{0.10})_2\text{Si}_2$ の磁化過程の温度変化

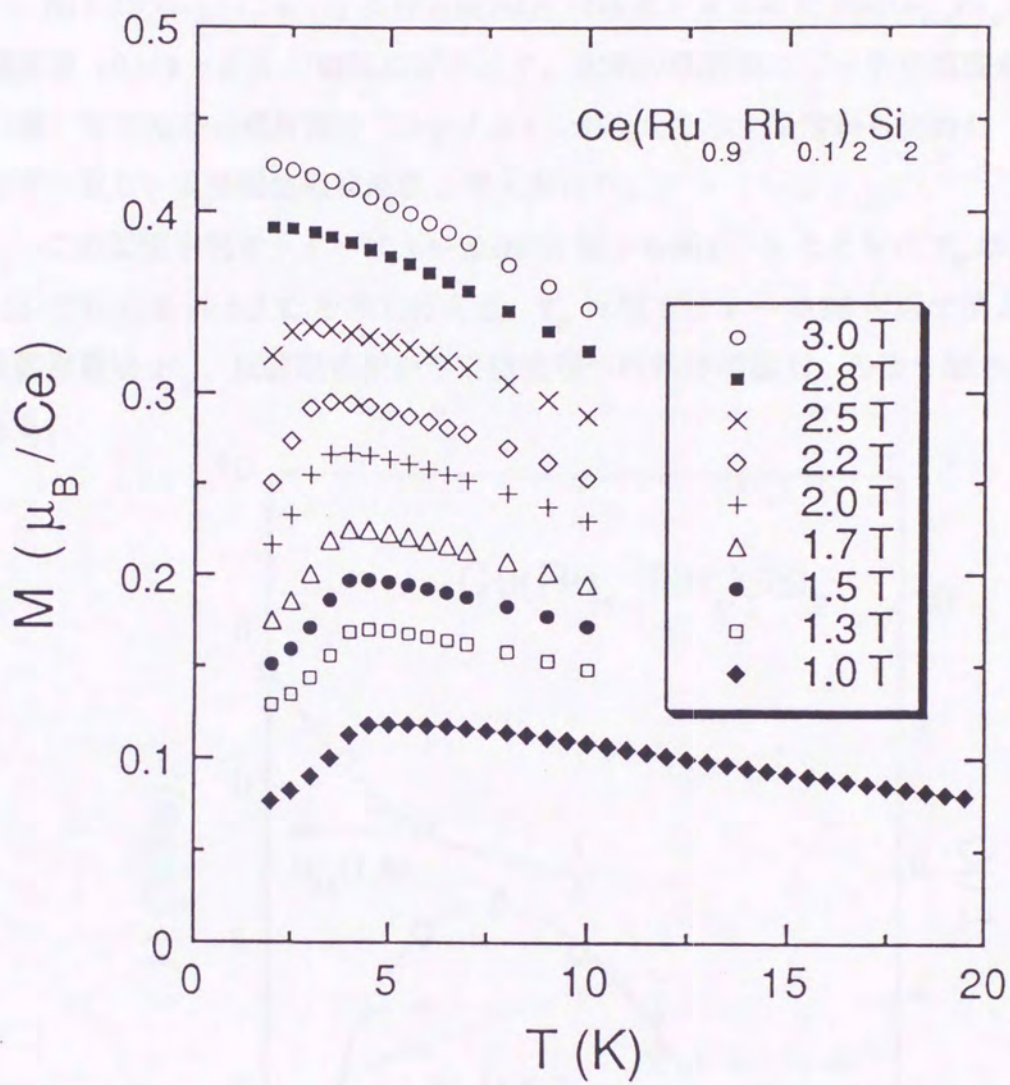


図 5-12 $\text{Ce}(\text{Ru}_{0.90}\text{Rh}_{0.10})_2\text{Si}_2$ の各磁場における磁化の温度変化

5.2 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ の磁気相図

5.2.1 x-T 相図

図 5-13 に $\chi(T)$, $C(T)$ 及び $\partial M/\partial H$ の結果をまとめた $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ の Ru 高濃度側 ($0 < x < 0.5$) の磁気相図を示す。比熱の低温側のピークの温度から求めた T_N (●) と帯磁率の温度微分 ($\partial\chi/\partial T$) が極大を示す温度から決めた T_N (○) はよく一致し、反強磁性転移温度と考えられる。

この反強磁性オーダーは $x \sim 0.05$ 付近から現れ、 x とともに T_N は上昇し、 $x = 0.15$ で極大値 ~ 5.5 K を示したあと、 T_N は低下し $x \sim 0.30$ 付近で消える。メタ磁性臨界磁場 H_M 、反強磁性相から常磁性相への転移磁場 H_C の値も図 5-13 に示してある。

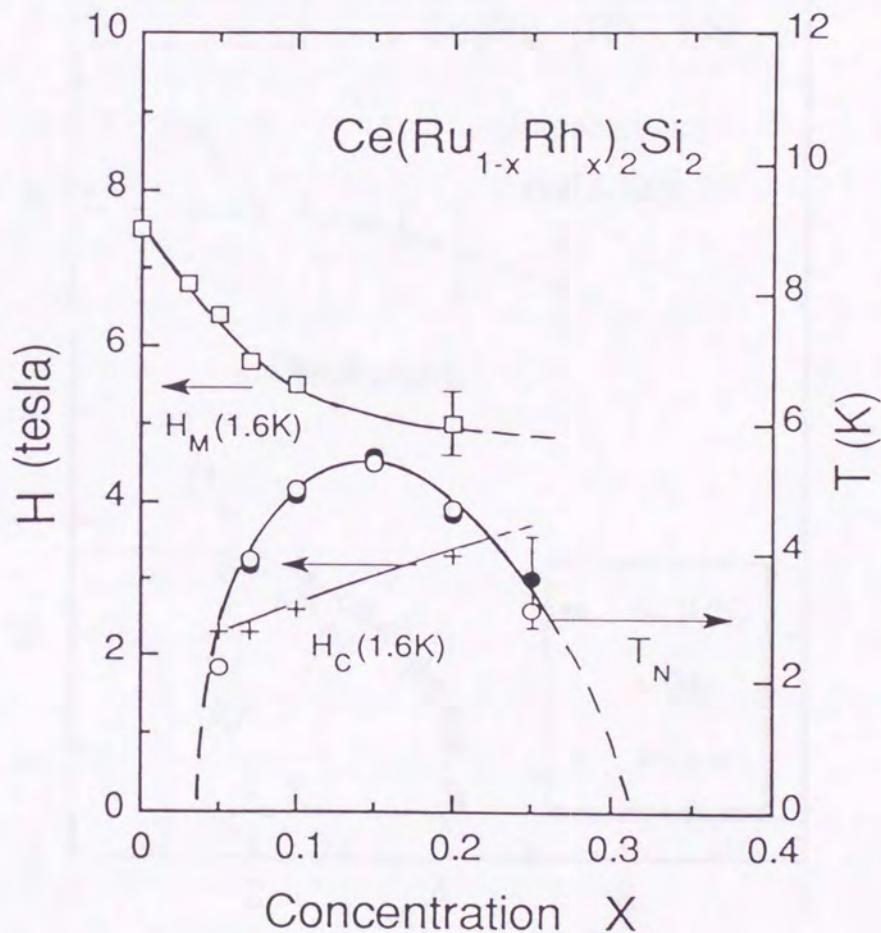


図 5-13 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ の x-T 相図

5.2.2 $x = 0.10$ の H - T 相図

反強磁性オーダーを示す $x = 0.10$ の試料 ($T_N \sim 4$ K) の H - T 相図を図 5-14 に示す。c 軸方向に磁場を印加すると反強磁性転移点は低下し、 H_C (T) 以上の磁場では系は常磁性状態になる。この相境界は通常の異方的な反強磁性で見られるように T_N に近づくとき H_C (T) は急激に低下し $T_N \sim 4$ K で 0 になる。 H_M (T) は H_C (T) と質的に異なる振舞いを示す。 H_M (T) は T_N 以上でもはっきりと確認されるが、5 K 以上では消えている。このような振舞いは転移に磁気的な対称性の変化がない場合に期待され、 H_M における転移は常磁性の CeRu_2Si_2 のメタ磁性と同じ起源（常磁性状態から磁場誘起強磁性状態への転移）であることを示唆する結果である。

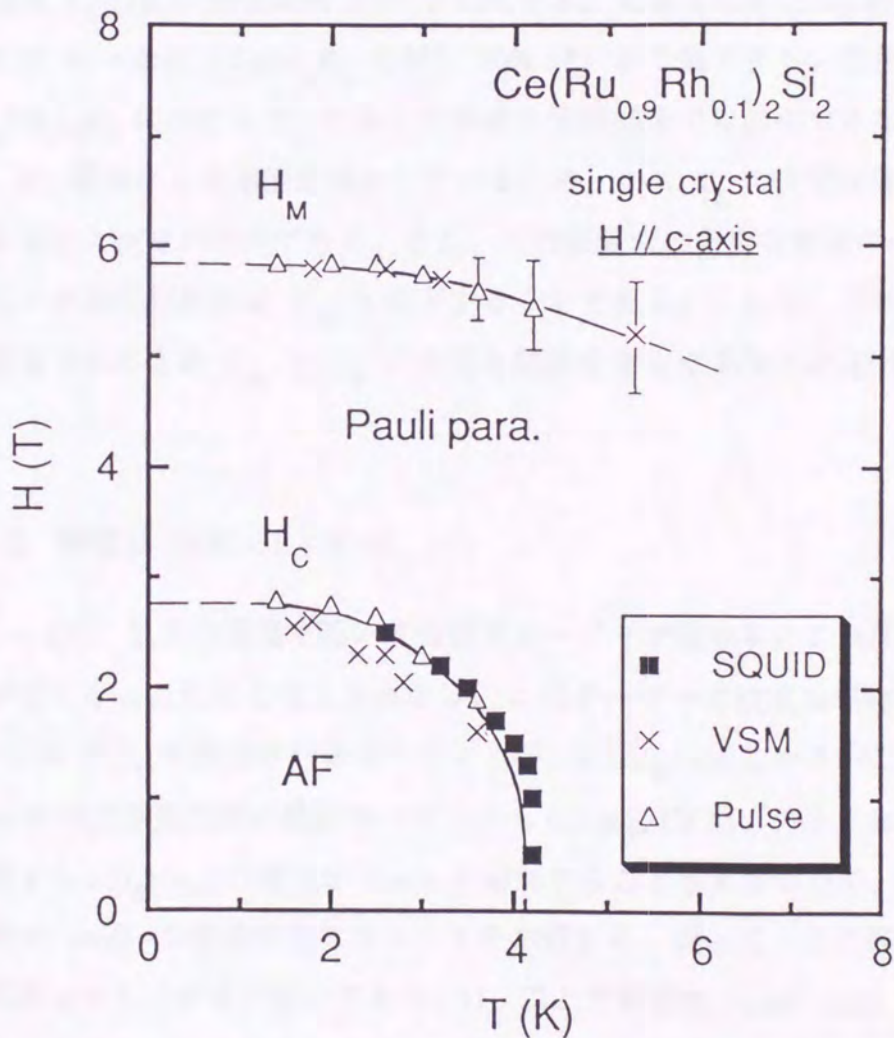


図 5-14 $\text{Ce}(\text{Ru}_{0.9}\text{Rh}_{0.1})_2\text{Si}_2$ の H - T 相図

5.3 議論

Rh 置換系では、その置換濃度によって特徴的な 3 つの領域に分けられる。以下ではその各領域ごとにその性質を議論する。

5.3.1 領域 I ($0 < x < 0.05$)

この領域の試料は常磁性状態にあり、少量の Rh 置換により $\chi(0)$ 、 $\gamma(0)$ ともに増加する。これは、Rh 置換によってこの系の近藤温度 T_K が低下することを強く示唆する。実際、 T_{Cmax} (~ 10 K) で比熱にブロードピークが観測され低温側にシフトする。このピークは近藤効果によるものと考えられ、このピークから見積もられる近藤温度 T_K の値の変化は表 5-1 に示してある。見積もられた T_K は x 増加とともに $x = 0.15$ の ~ 20 K ($CeRu_2Si_2$ に対し 20% 減) まで低下する。注目すべき点は、 $Ce(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$ における T_K の低下は単純な体積効果では説明できないことである。つまり、Rh 置換により体積は減少しているため、この T_K の変化は体積効果から予想される変化とは逆の傾向である。また、この領域での重要な結果の一つは Rh 置換によりメタ磁性転移磁場 H_M も低下することである。これは、これまで主に体積効果で議論されてきた H_M と T_K の密接な関係をさらに実験的に証明する結果である。

5.3.2 領域 II ($0.05 < x < 0.30$)

$x = 0.05$ 以上の領域で弱い反強磁性オーダーが現れる。これは近藤スクリーニングが弱くなったためと考えられるが、このオーダーの性質は単純ではない。まず、 $x = 0.10$ の H_C で誘起されるモーメントが、 $0.3 \mu_B/Ce$ と小さいことである (図 5-8)。これは反強磁性相の秩序モーメントも $0.3 \mu_B/Ce$ 以下の小さなものであることを示唆する。 H_C 以上で磁化が linear に増加することも重要な点で、これは H_C 以上では系が Pauli 常磁性状態にあることを示唆する。従って、この弱い反強磁性相では局所的なゆらぎがまだ働いており、 H_C 以上で常磁性 Fermi liquid の振舞いが復活するものと考えられる。この点は La 置換系とは対照的である。La 置換系で見られる反強磁性オーダーは局所的な性質を持ち $\sim 1.2 \mu_B/Ce$ 程度の大きなモーメント

を持つ [35]。この違いは La 置換系と比較してこの系の T_K の低下が小さいためか、あるいは La 置換系では Ce の周期性が大きく壊れているが、この系ではその周期性が保たれていることが考えられる。

この系の最大の特徴として H_C より高磁場側でさらにメタ磁性転移も同時に示すことである。現在、 $CeRu_2Si_2$ のメタ磁性を説明するいくつかのモデル [41-43] が考えられているが、完全な理論的な解釈はいまだ確立していない。特に反強磁性相関がメタ磁性転移に関係しているかどうかはまだ解決していない問題である。この系の実験はこの問題に新たな情報を提供するものと考えられる。 $Ce(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$ の $0.05 < x < 0.30$ の領域では反強磁性相関が大きく変化していると考えられる H_C より十分に高磁場側ではっきりとメタ磁性転移を示す。この観点で $Ce_{1-x}La_xRu_2Si_2$ ($x = 0.10, 0.13$) の最近の実験結果 [39] (図 5-15) と比較するのは興味深い。

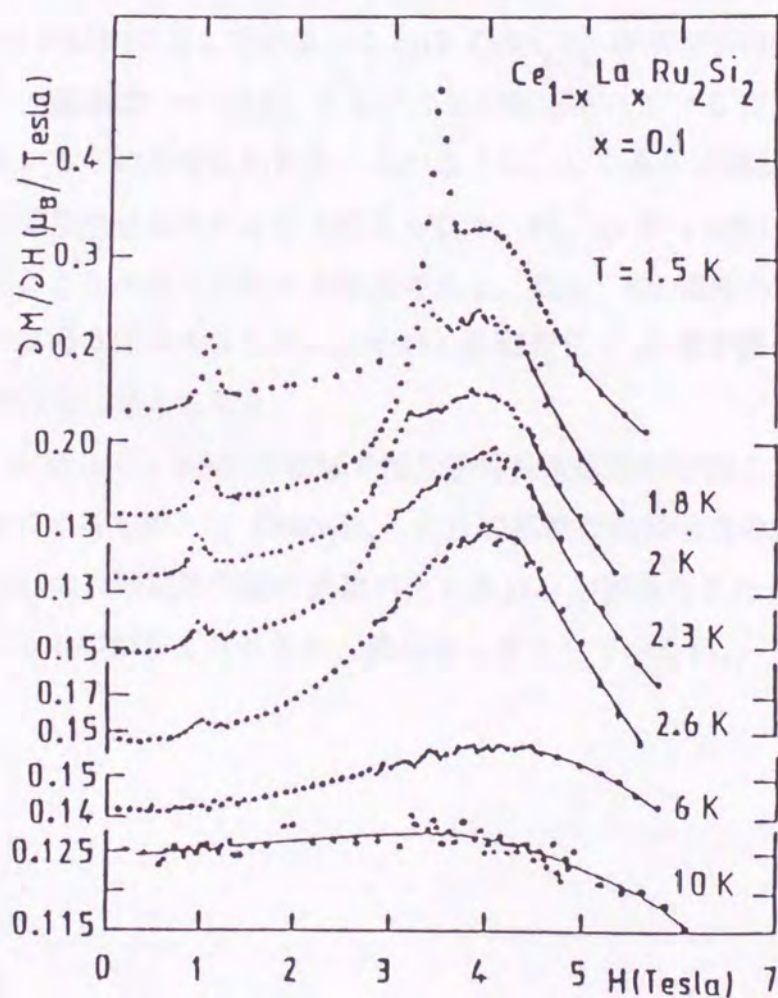


図 5-15 $Ce_{0.90}La_{0.10}Ru_2Si_2$ の微分帯磁率の温度変化 [39]

この実験では、微分帯磁率に磁場印加により反強磁性オーダーが壊れ、その直上の磁場でメタ磁性転移の痕跡が見られる。これは反強磁性オーダーと反強磁性的なゆらぎが共存し、 H_C で反強磁性オーダーは壊れるが反強磁性相関は H_C 以上でも残っており H_M で消えることを示唆している。そのような共存は $Ce_{1-x}La_xRu_2Si_2$ の最近の中性子散乱の実験からも示唆されているが [44]、はっきりとした証拠はない。それゆえ、この系においても同様の実験を行うことは非常に興味深い。Rh 置換系では H_C と H_M がはっきりと分離されているため $(Ce, La)Ru_2Si_2$ よりもはっきりとした証拠が得られる可能性がある。

5.3.3 領域 III ($0.30 < x < 0.50$)

30% 以上 Rh を置換すると反強磁性オーダーは消える。 $x > 0.20$ で近藤温度 T_K は上昇傾向を示している。これは $CeRh_2Si_2$ が中性子準弾性散乱の実験から比較的高い近藤温度 (~ 30 K) を示すことが報告されている [21] ことから、この値に近づいているものと考えられる。このように、この系の近藤温度の変化は Rh 濃度の単調な関数では表されないと考えられる。 $H_M(x)$ が $x = 0.10$ 以上でほとんど変化しないこともこの点を示唆する結果である。現在、Rh 濃度の増加による T_K の複雑な変化の原因ははっきりしていないが、体積変化と d 電子数の変化の両方を考慮した解析が必要と考えられる。

$0.30 < x < 0.50$ の領域で反強磁性長距離秩序が消えるのは、1) 近藤温度 T_K の上昇によるもの、2) $CeRh_2Si_2$ の反強磁性の磁気構造の波数ベクトル [17] と $CeRu_2Si_2$ の反強磁性相関の波数ベクトル [14] が異なることから、4f 電子間の相関の競合による等が考えられるが、現在はっきりしていない。

第6章 Ce(Ru, Mo)₂Si₂ の性質

6.1 測定結果

6.1.1 格子定数

CeMo₂Si₂という物質はこれまでに報告されていないが、少量の置換であればCeRu₂Si₂と同じ結晶構造をとるものと考えられる。実際、X線解析の結果 $y = 0.03, 0.05$ のどちらの試料もCeRu₂Si₂と同様のピークが観測され同一の結晶構造であることが確認された。格子定数はMo置換によりa軸、c軸ともに伸びる傾向にあり、体積は増大する。(図6-1)

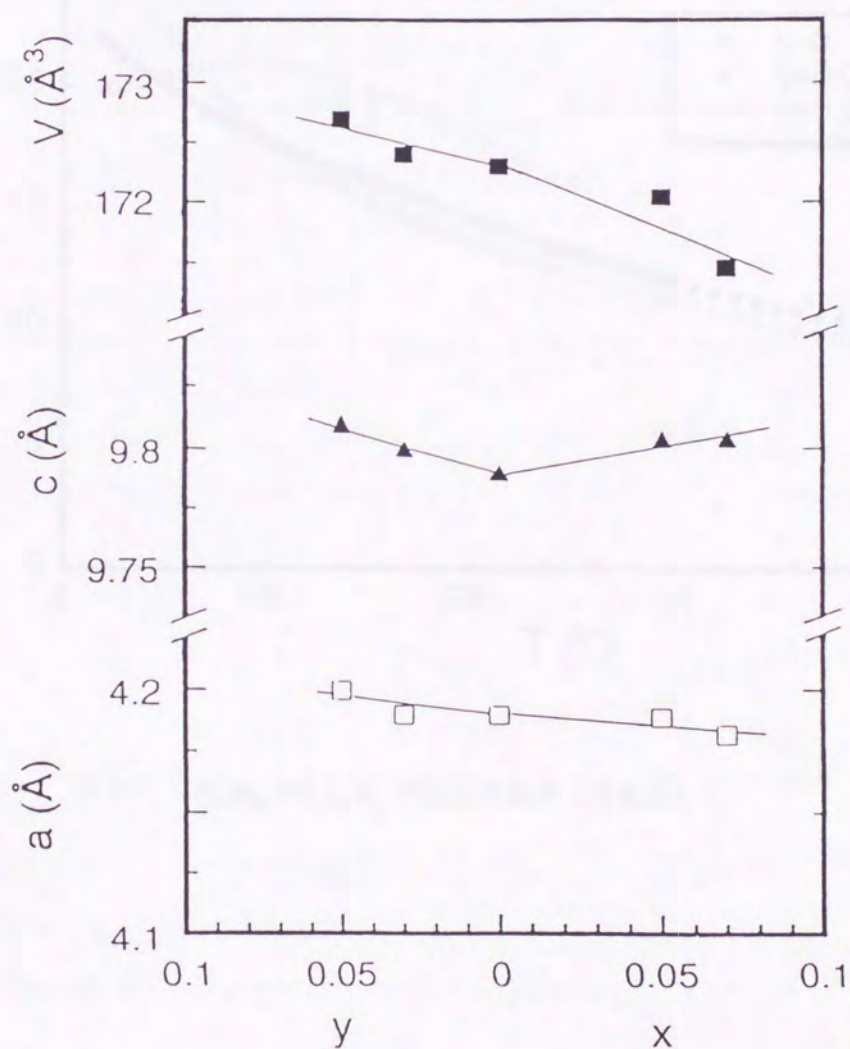


図6-1 Ce(Ru_{1-x}Rh_x)₂Si₂ と Ce(Ru_{1-y}Mo_y)₂Si₂ の格子定数及び体積変化

6.1.2 帯磁率

$y = 0, 0.03, 0.05$ の多結晶試料の低温帯磁率 ($T < 50 \text{ K}$) を図 6-2 に示す。
 CeRu_2Si_2 で観測される 10K 付近のブロードピークは、Mo の少量の置換により、 $y = 0.03$ ですでに消失している。 $y = 0.03, 0.05$ の帯磁率はともに反強磁性長距離秩序等の磁気オーダーの異常は示さず温度増加とともに単調に減少した。

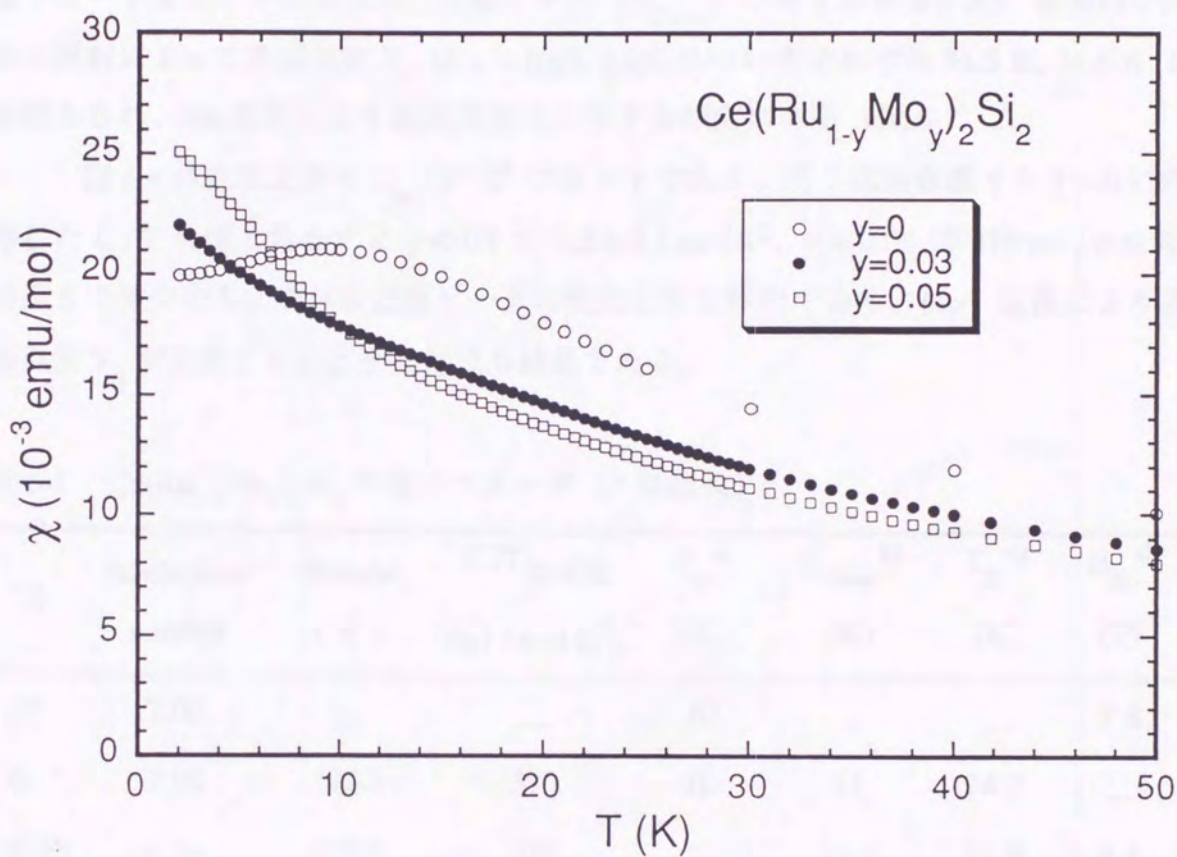


図 6-2 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-y}\text{Mo}_y)_2\text{Si}_2$ の低温帯磁率 (多結晶)

6.1.3 比熱

比熱は $y = 0.03, 0.05$ の多結晶試料について測定を行った。図 6-3 に、比熱の磁気的な部分 (C_m) を示す。 C_m は Rh 置換系の場合と同様、格子の寄与と f 電子以外の電子の寄与を参照物質 LaRu_2Si_2 の測定結果を用いて全体の比熱から差し引いたものである。

帯磁率の結果と同様、磁気秩序を示す異常は観測されなかった。10 K 付近にはブロードなピークが見られ、近藤ピーク ($T_{C_{\max}}$) と考えられる。Rh 置換系と同様の解析によって近藤温度 T_K は $y = 0.03, 0.05$ についてそれぞれ 31.5 K, 36.5 K と見積もられ、Mo 置換により近藤温度は上昇する傾向にある (表 6-1)。

図 6-4 は低温比熱の $C_m/T - T^2$ プロットである。電子比熱係数 γ を $T=0$ に外挿した C/T の値と見なすと $y=0.03$ で 325 mJ/mol K^2 、 $y = 0.05$ で 313 mJ/mol K^2 程度まで減少する。これは近藤ピークの変化と同じ傾向であり、Mo 置換により近藤温度 T_K が上昇することを裏付ける結果である。

表 6-1 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Mo}_x)_2\text{Si}_2$ の各パラメータ (* 単結晶)

X	4d-electron number	Volume (\AA^3)	$(C/T)_{T=1.7\text{K}}$ (mJ/mol K^2)	$T_m^{\text{a)}$ (K)	$T_{C_{\max}}^{\text{b)}$ (K)	$T_K^{\text{c)}$ (K)	$H_M^{\text{d)}$ (T)
0*	7.00	—	—	10	—	—	7.8
0	7.00	172.3	380	10	11	24.2	—
0.03	6.94	172.4	325	—	14.3	31.5	9.4
0.05	6.90	172.7	313	—	16.6	36.5	9.8

a) 帯磁率の最大値の温度

b) 比熱のブロードピークの温度

c) 比熱の $T_{C_{\max}}$ から求めた近藤温度 ($T_K \sim 2.2 T_{C_{\max}}$)

d) $\partial M / \partial H$ のピークの位置から決めたメタ磁性転移磁場

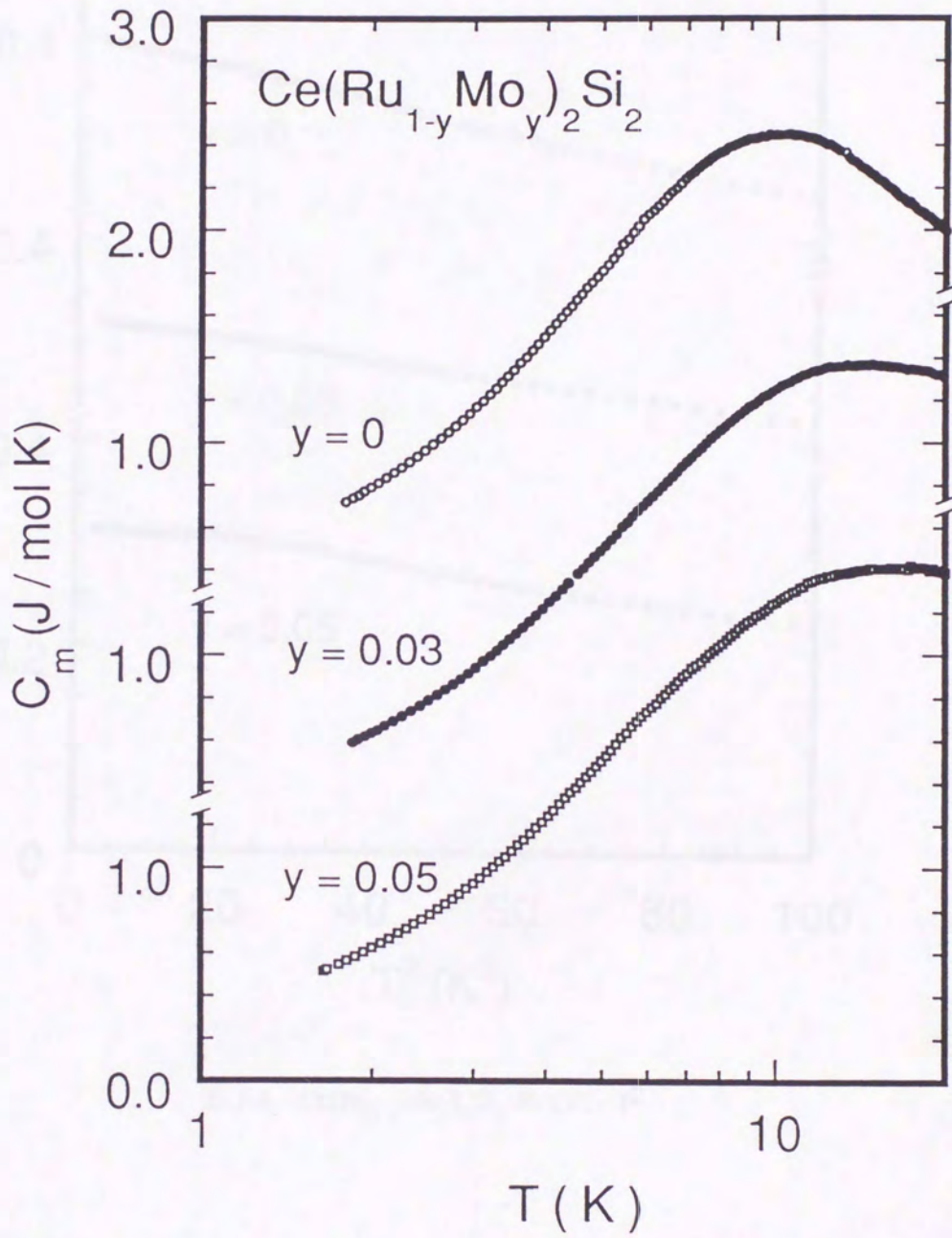


図 6-3 $Ce(Ru_{1-y}Mo_y)_2Si_2$ の f 電子比熱

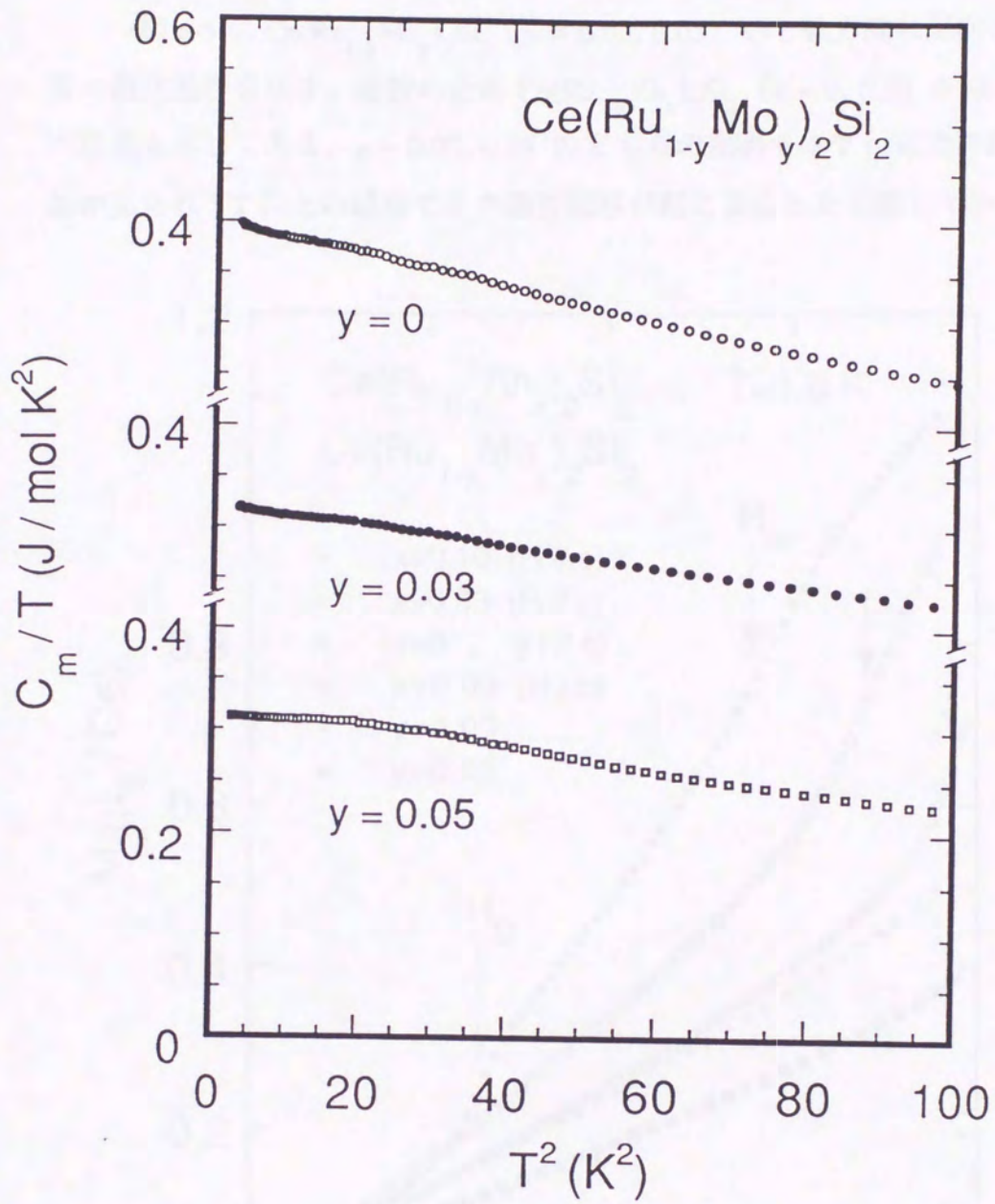


図 6-4 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-y}\text{Mo}_y)_2\text{Si}_2$ の $C/T - T^2$

6.1.4 磁化

図 6-5 に $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-y}\text{Mo}_y)_2\text{Si}_2$ ($y = 0.03, 0.05$) の c 軸方向に配向させた多結晶試料の磁化過程を示す。比較のため $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ ($x = 0, 0.03, 0.10$) の単結晶試料の結果も示してある。 $y = 0.03, 0.05$ のどちらの試料も 8 T 付近で非線型の磁化の増加が見られ 8 T 以上の磁場でメタ磁性転移が起こることを示唆している。

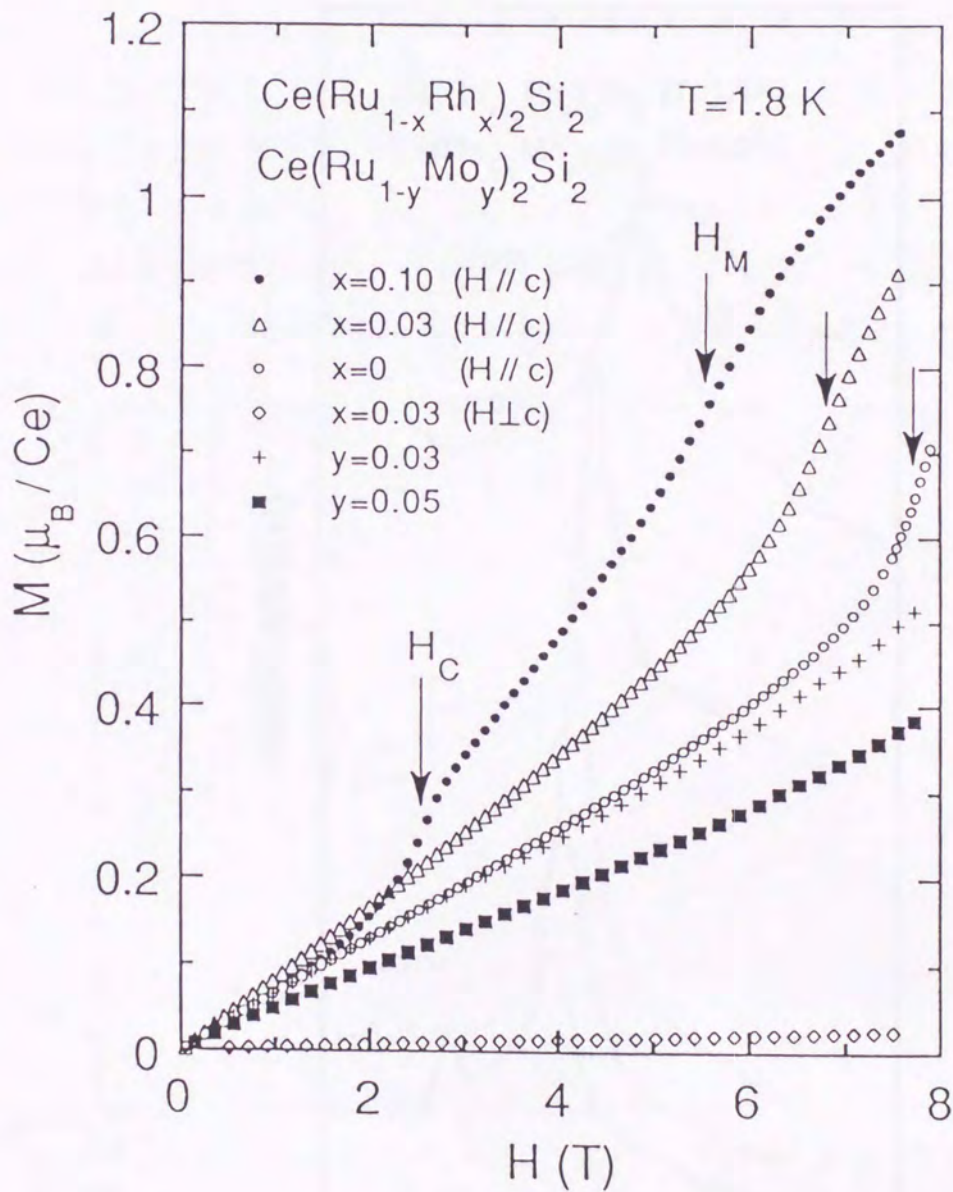


図 6-5 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ と $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-y}\text{Mo}_y)_2\text{Si}_2$ の磁化過程

図 6-6 に Rh 置換系と一緒に Mo 置換系の微分帯磁率を示す。Mo 置換によりメタ磁性転移磁場 H_M は Rh 置換とは反対に高磁場側にシフトし、 $y = 0.03$ で 9.4 T、 $y = 0.05$ で 9.8 T である (表 6-1)。Mo 置換系の H_M の変化を T_K の変化と考えると、Rh 置換系では H_M は低磁場側にシフトし T_K も低下している。それに対し Mo 置換系では H_M は高磁場側にシフトする。しかしこの T_K の変化は体積変化から期待されるものとはまったく反対の傾向を示している。

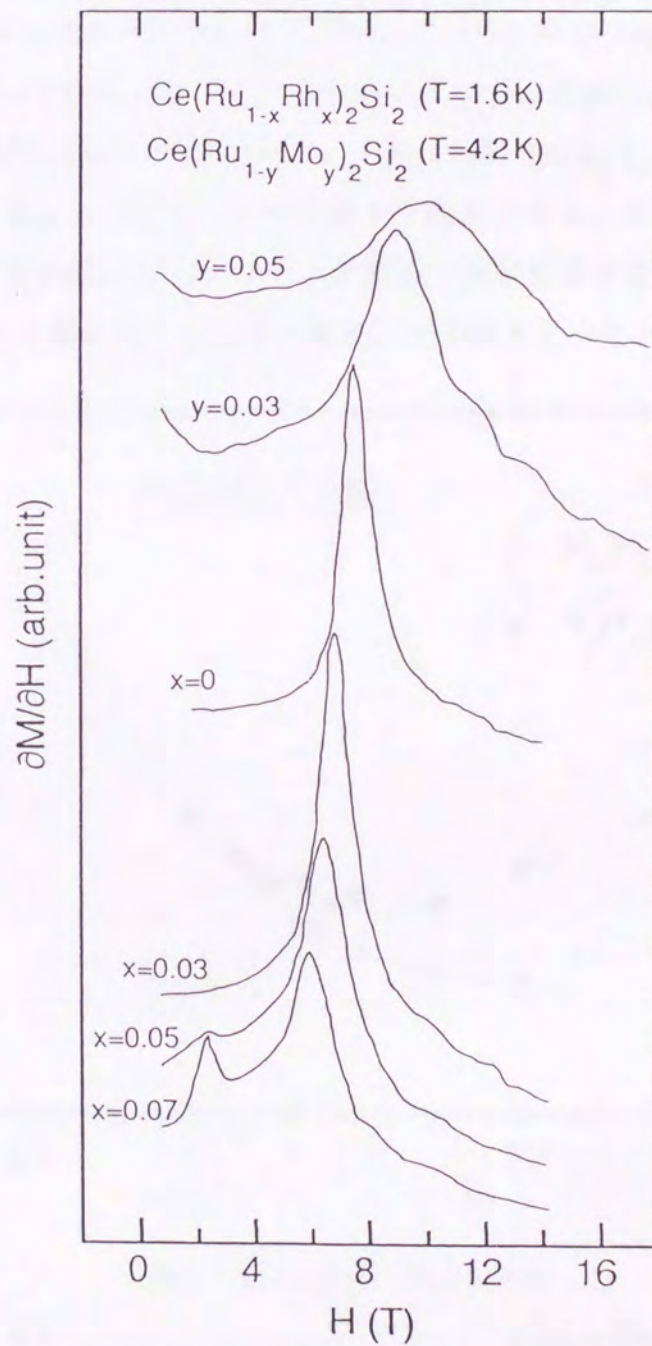


図 6-6 $Ce(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$ と $Ce(Ru_{1-y}Mo_y)_2Si_2$ の微分帯磁率

6.2 議論

6.2.1 d 電子数スケーリング

図 6-7 はメタ磁性転移磁場 (H_M) 及び近藤温度 (T_K) の変化を平均 4d 電子数の関数として表したものである。それぞれ CeRu_2Si_2 の値で規格化してある。 H_M は $\text{Ce}(\text{Ru}_{0.95}\text{Mo}_{0.05})_2\text{Si}_2$ から $\text{Ce}(\text{Ru}_{0.90}\text{Rh}_{0.10})_2\text{Si}_2$ まで広い範囲で直線的に変化し、平均 4d 電子数でよくスケールされることがわかった。また、近藤温度の変化も H_M と同様の傾向を示している。従って、この系では chemical pressure 効果よりも 4d 電子数の変化が支配的であることがわかる。このことは CeRu_2Si_2 の c-f 混成に遷移金属は重要な役割を果たしていることを示唆する結果である。また、メタ磁性転移磁場と近藤温度の密接な関係は Ce サイトの置換 (体積効果が支配的) だけではなく Ru サイトの置換 (4d 電子数の変化が支配的) でも成り立つことが明らかとなった。

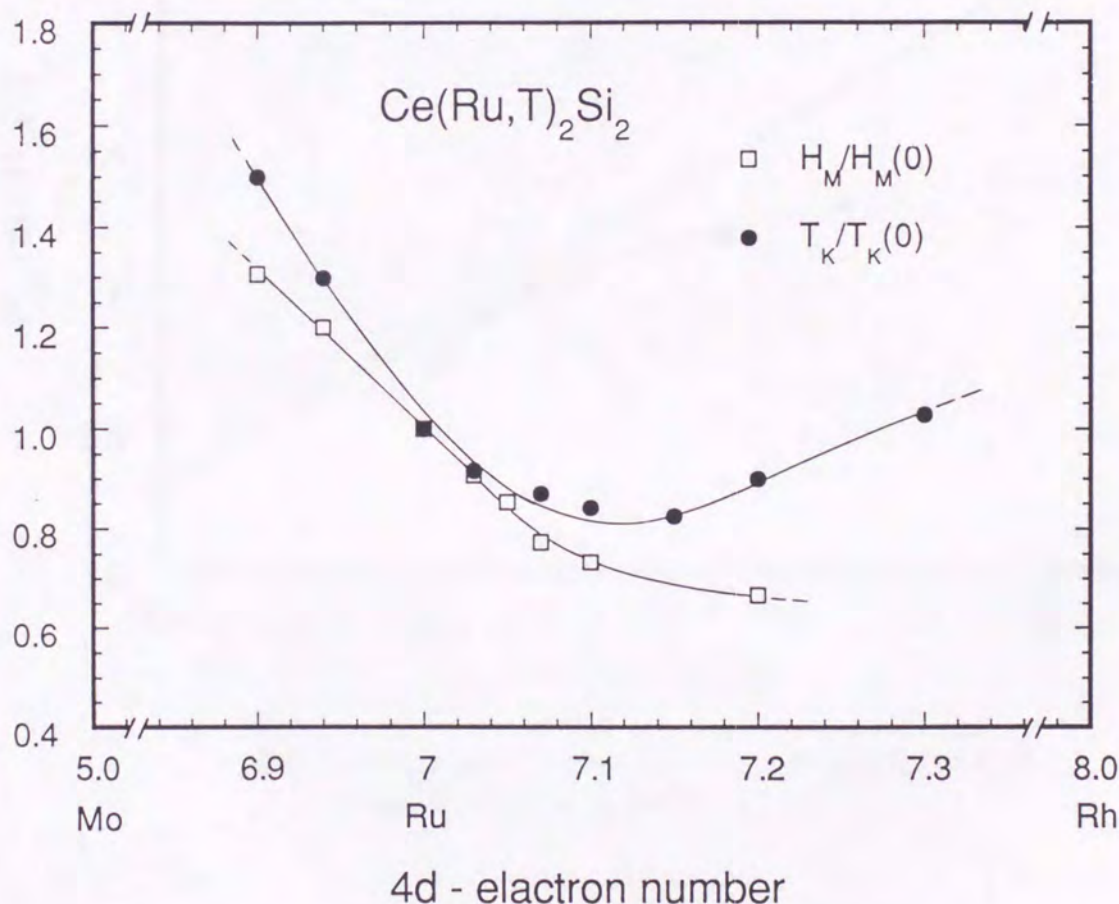


図 6-7 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{T}_x)_2\text{Si}_2$ ($T = \text{Rh}, \text{Mo}$) のメタ磁性転移磁場 H_M と近藤温度 T_K vs 平均 4d 電子数

6.2.2 メタ磁性転移磁場と近藤温度の相関

図 6-8 は Ce サイトの置換系 $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{La}$) と Ru サイトの置換系 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{T}_x)_2\text{Si}_2$ ($\text{T} = \text{Mo}, \text{Rh}$) における H_M と T_K の関係を示したものである。それぞれ、 CeRu_2Si_2 の値で規格化したものである。Ce サイト置換系の H_M 、 T_K の値は文献 [45、46] による。2 つの系を比較すると Ce サイト置換系では、 H_M は T_K に比例して直線的に変化するのに対し、Ru サイトの置換系では直線的な変化は示さない。これは、メタ磁性転移磁場を決定しているパラメータが近藤温度だけではなく、他の寄与、例えば磁気相関等が関係していることを示唆する結果と考えられる。

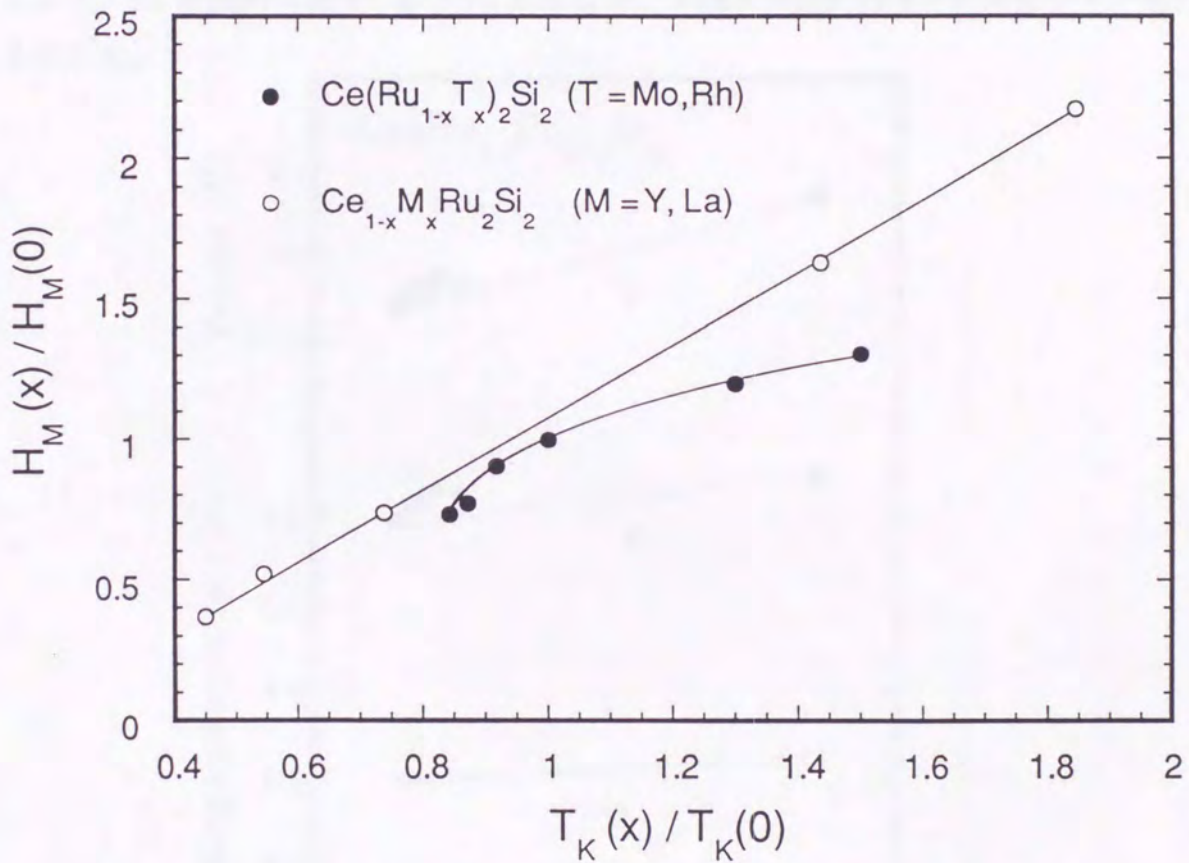


図 6-8 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{T}_x)_2\text{Si}_2$ ($\text{T} = \text{Rh}, \text{Mo}$) と $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{Ru}_2\text{Si}_2$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Y}$) のメタ磁性転移磁場 H_M vs 近藤温度 T_K

第7章 Ce(Ru, Pd)₂Si₂ の性質

7.1 測定結果

7.1.1 格子定数

CePd₂Si₂ は CeRh₂Si₂, CeRu₂Si₂ と同じ結晶構造 (図 2-1) を持つ反強磁性体 ($T_N = 10\text{K}$) である [18]。従って、その混晶系 Ce(Ru_{1-x}Pd_x)₂Si₂ においても同様の結晶構造をとるものと予想される。実際、X 線解析から作成したすべての x の試料について ThCr₂Si₂ 型の結晶構造が確認された。Ce(Ru_{1-x}Pd_x)₂Si₂ の格子定数を図 7-1 に示す。Pd 濃度増加とともに a 軸、 c 軸ともに伸びる傾向にあり、体積は増大する。しかし、Rh 置換系の場合 (図 5-1) と異なり、単純な Vegard's law には従わない変化を示した。

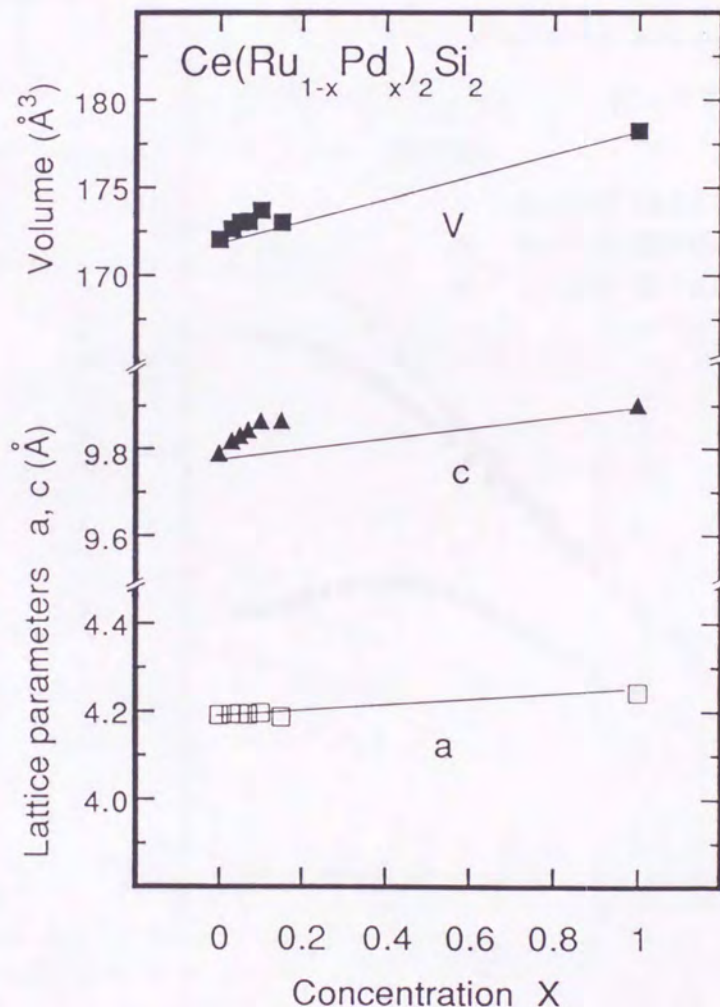


図 7-1 Ce(Ru_{1-x}Pd_x)₂Si₂ の格子定数と体積変化

7.1.2 帯磁率

単結晶試料 ($T < 30 \text{ K}$) と多結晶試料 ($T < 50 \text{ K}$) の低温帯磁率を図 7-2、7-3 にそれぞれ示す。測定したすべての単結晶試料の帯磁率は c 軸を磁化容易軸とする強い磁気異方性を示した。帯磁率の $T=0$ への外挿値 $\chi_{//}(0)$ は Pd 濃度増加とともに増加した。この変化は電子比熱係数 γ の増加 (近藤温度 T_K の低下) を示唆する。 CeRu_2Si_2 で見られる 10 K 付近のプロードピークは $x = 0.03$ では、測定の最低温度 2 K まで観測されず、 2 K 付近で一定値を示す。 $x = 0.05, 0.07, 0.10$ の各帯磁率は、 3.0 K 付近でピークを示したあと、減少する異常が見られた。他の Ru サイトの置換系との比較 (図 7-4) から、これは Rh 置換系と同様の反強磁性オーダーを示唆するものと考えられる。 $x = 0.05$ から 0.10 まで Pd 濃度の増加に対し、この転移温度は減少傾向にある。

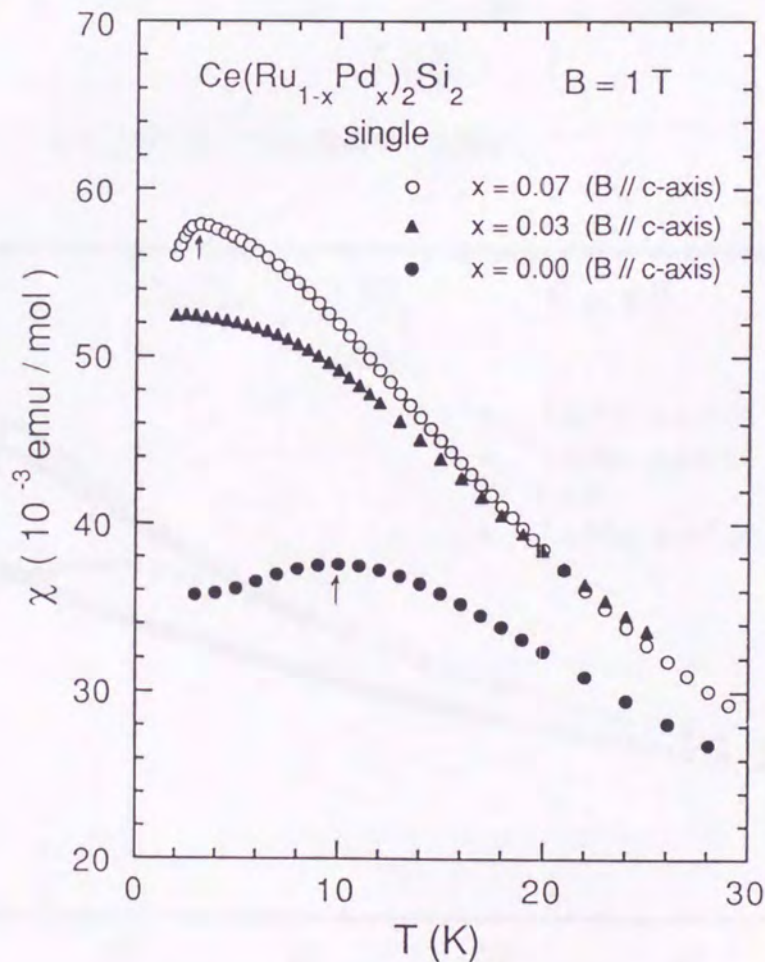


図 7-2 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Si}_2$ の低温帯磁率 (単結晶)

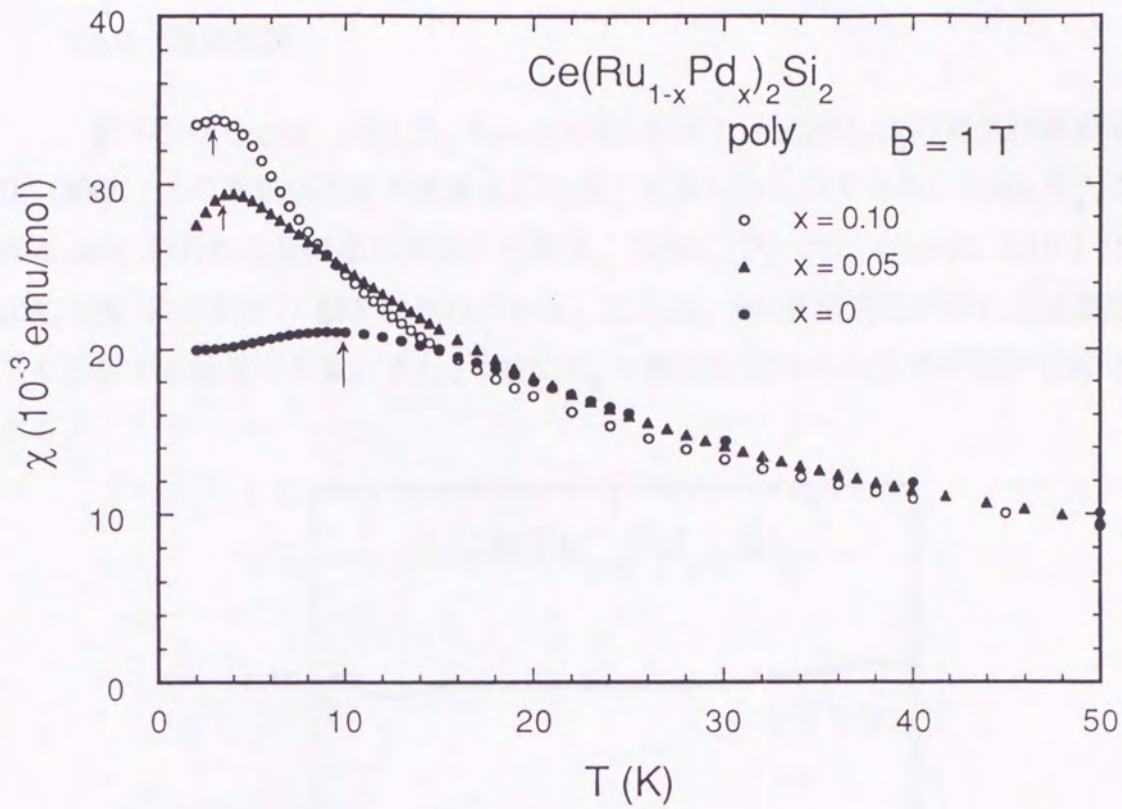


図 7-3 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Si}_2$ の低温帯磁率 (多結晶)

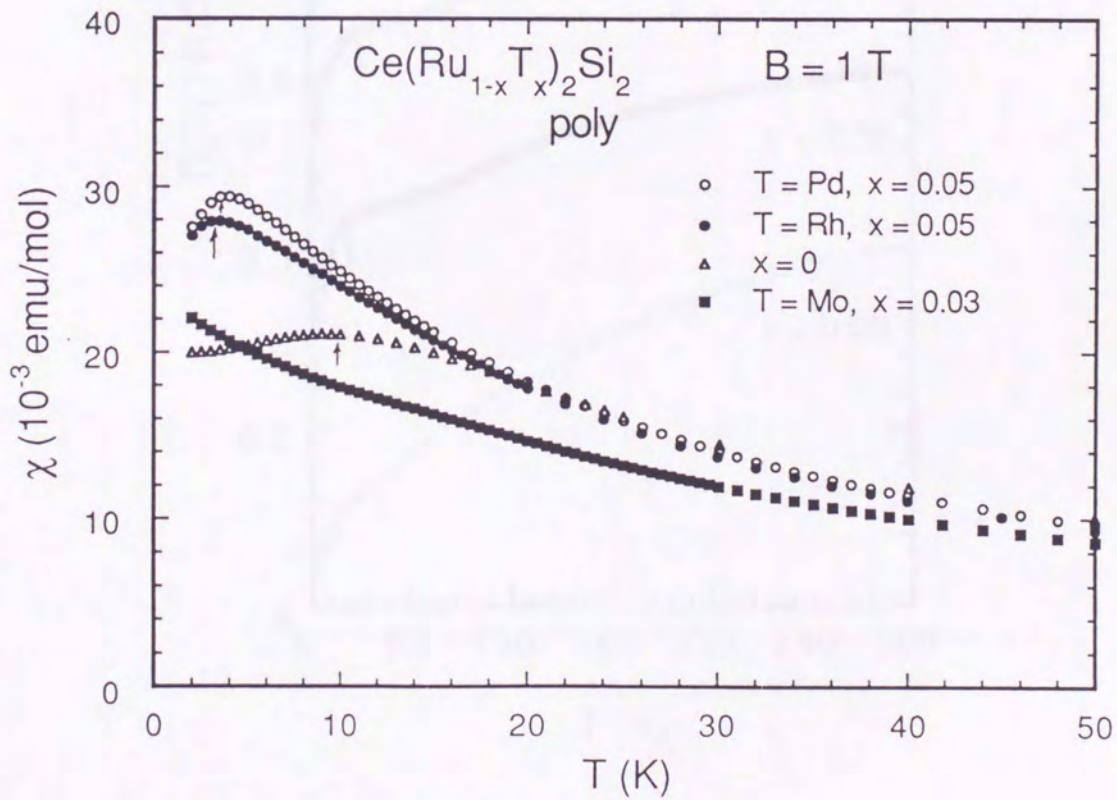


図 7-4 $\text{Ce}(\text{Ru}, \text{T})_2\text{Si}_2$ ($\text{T} = \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Mo}$) の低温帯磁率

7.1.3 電気抵抗

図 7-5 は $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Si}_2$ ($x = 0, 0.05, 0.10$) と CePd_2Si_2 の電気抵抗の温度変化 (300K での電気抵抗値で規格化した値) を示したものである。 CeRu_2Si_2 に見られる 40 K 付近の近藤効果に関する肩は、 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Si}_2$ ($x=0.05, 0.10$) では、 20K, 25K にそれぞれ 顕著に現れている。これは、 Rh 置換系と同様に近藤温度の低下を示唆する結果である。また、 CePd_2Si_2 の測定結果はこれまでの報告 [18] と一致する。

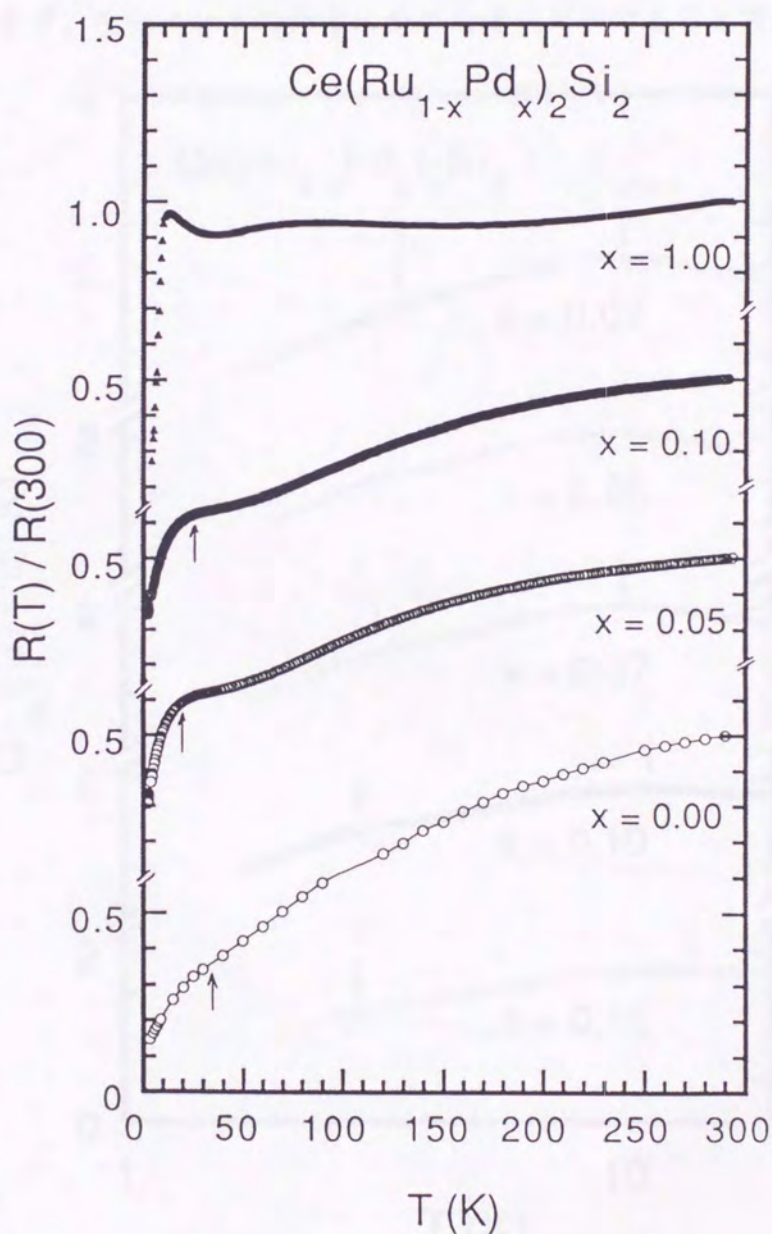


図 7-5 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Si}_2$ の電気抵抗

7.1.4 比熱

比熱は $x = 0.03, 0.05, 0.07, 0.10, 0.15$ の多結晶試料について測定を行った。図 7-6 に f 電子比熱 (C_m) の結果を示す。 C_m は格子の寄与と f 電子以外の電子の寄与を参照物質 LaRu_2Si_2 の測定結果を用いて全体の比熱から差し引いたものである。それぞれ、3K付近に肩、10 K 付近にブロードなピークが見られた。肩を示す温度は、帯磁率の異常が観測された温度と一致する。これは反強磁性長距離秩序が生じている可能性を裏付ける証拠である。しかし、Rh 置換系と異なり、はっきりとしたピークを示さず、モーメントの非常に小さなオーダーであると考えられる。

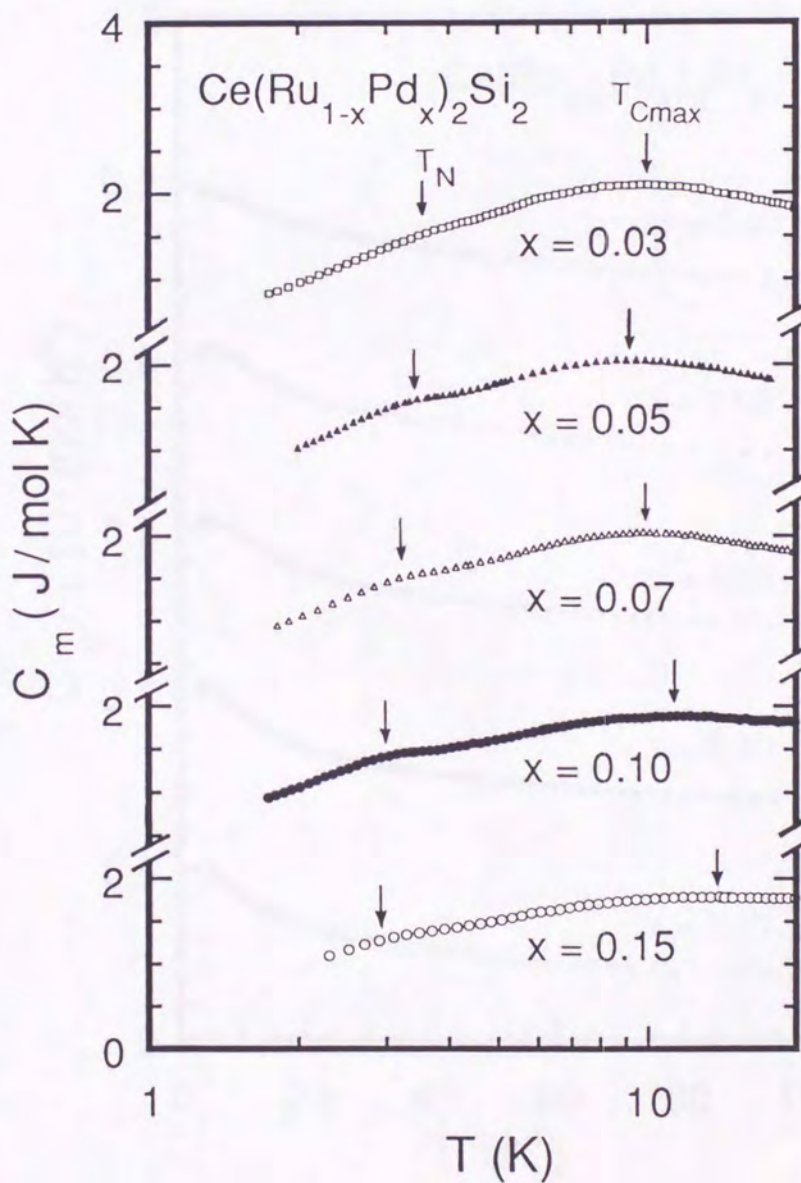


図 7-6 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Si}_2$ の f 電子比熱

C_m の肩の中心の温度を T_N と定義する。10K 付近のブロードピークは Rh 置換系と同様、近藤ピークと考えられる。しかし、Rh 置換系よりもさらにブロードになる。Pd 置換によりブロードピークを示す温度 T_{Cmax} は低下し $x \sim 0.05$ 付近で極小値を示し、 $x > 0.07$ で上昇する傾向にある (表 7-1)。

図 7-7 は低温比熱の $C_m/T - T^2$ プロットである。 $\chi_{//}(0)$ の結果から示唆されるように少量の Pd 置換により電子比熱係数 γ は $x = 0$ の 360 mJ/mol K^2 から $x=0.10$ の 540 mJ/mol K^2 まで増加する。 $x = 0.15$ では逆に C/T の値は小さくなる。これは T_K ($\sim 2.2 T_{max}$) の変化と系統的な変化である (図 7-8)。

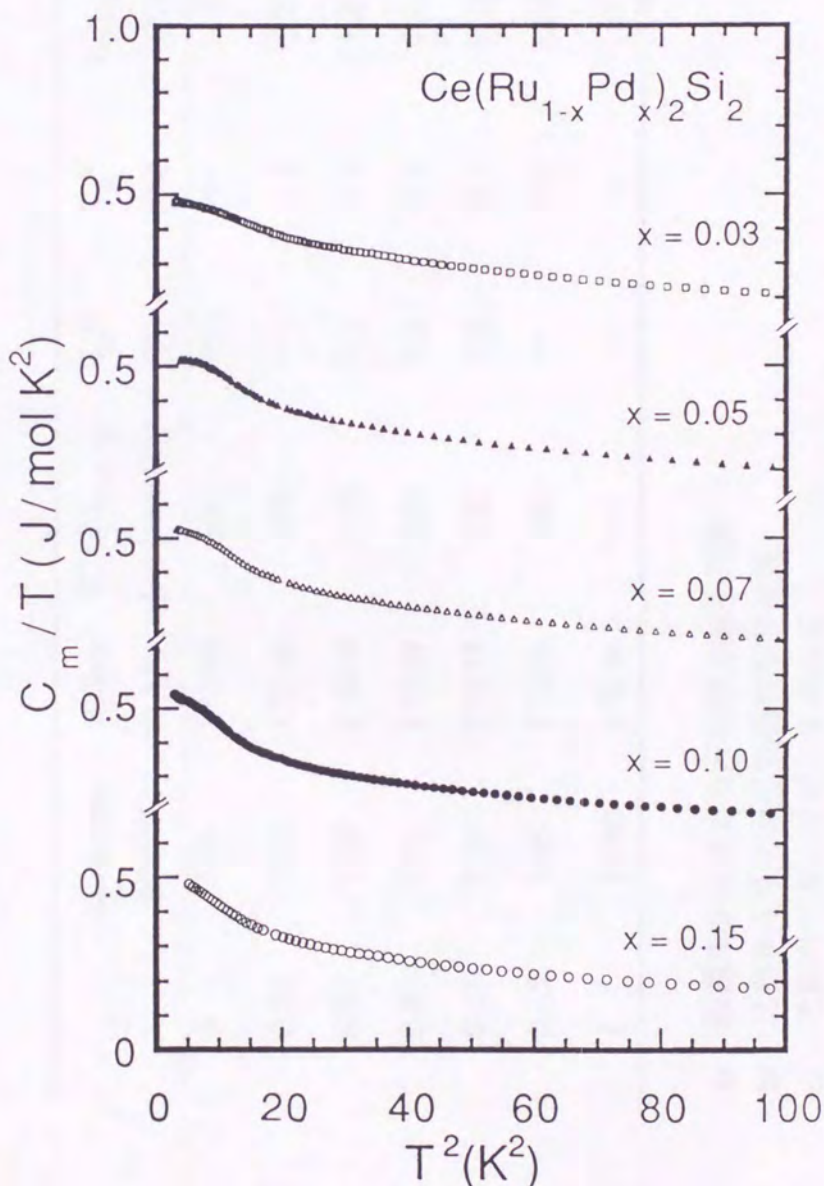


図 7-7 $Ce(Ru_{1-x}Pd_x)_2Si_2$ の $C/T - T^2$

表 7-1 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Si}_2$ の各パラメータ

X	4d-electron number	Volume (\AA^3)	$(C/T)_{T=1.7\text{K}}$ (mJ/mol K^2)	$T_N^{\text{a)}}$ (K)	$T_N^{\text{b)}}$ (K)	$T_{\text{Cmax}}^{\text{c)}}$ (K)	$T_K^{\text{d)}}$ (K)
0	7.00	172.05	380	—	—	11.0	24.2
0.03	7.09	172.66	476	—	3.3	9.5	20.9
0.05	7.15	173.04	512	3.5	3.4	8.8	19.4
0.07	7.21	173.09	526	3.2	3.2	9.7	21.3
0.10	7.30	173.75	542	3.0	3.1	11.6	25.5
0.15	7.45	173.04	496	—	3.0	12.6	27.7
1	10.00	178.26	—	—	—	—	—

- a) 帯磁率から求めた反強磁性転移温度
 b) 比熱から求めた反強磁性転移温度
 c) 比熱のブロードピークの温度
 d) 比熱の T_{Cmax} から求めた近藤温度 ($T_K \sim 2.2 T_{\text{Cmax}}$)

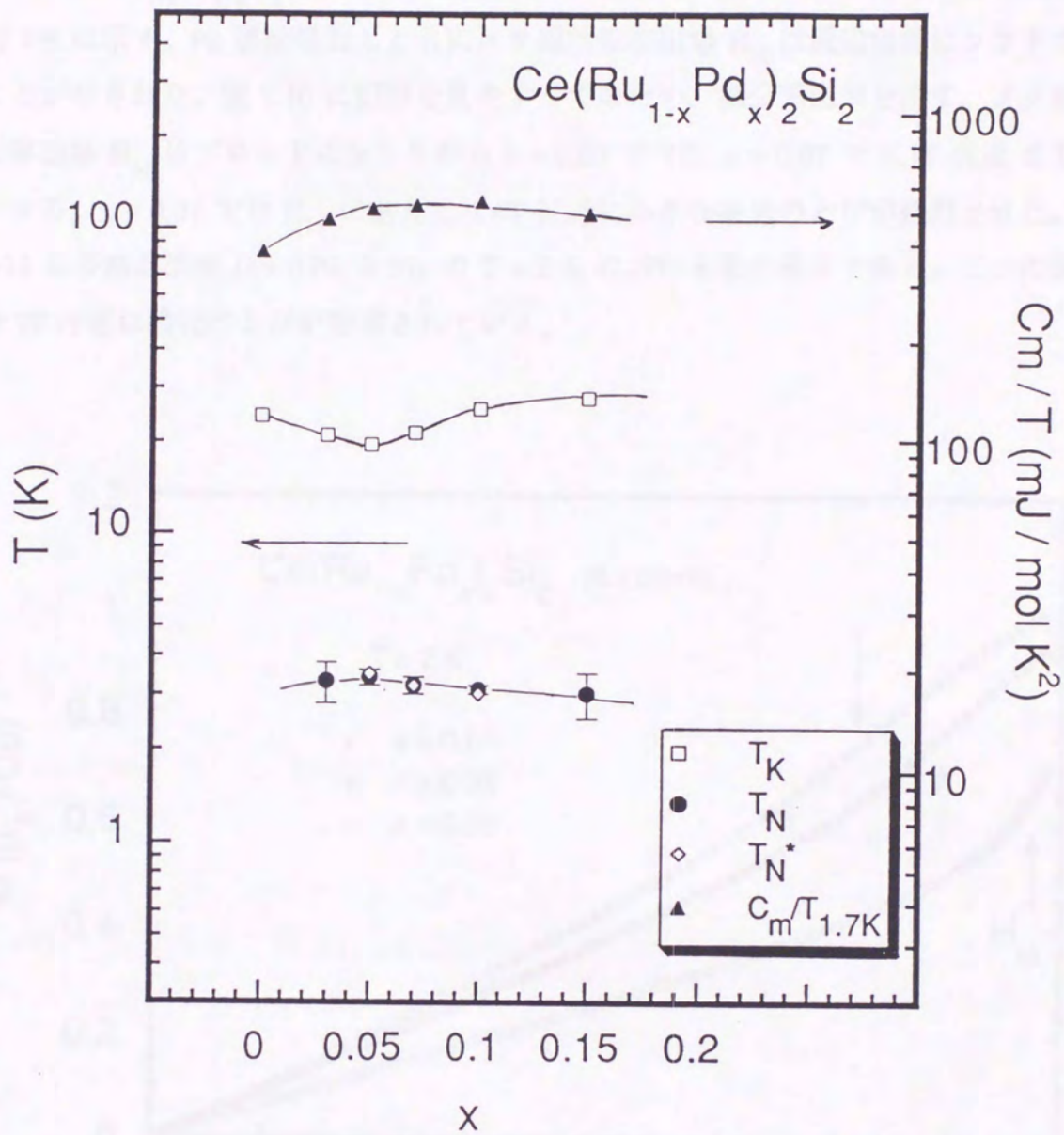


図 7-8 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Si}_2$ の近藤温度 T_K , 反強磁性転移温度 T_N ,
1.7 K における C/T の値

7.1.5 磁化

$\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Si}_2$ ($x = 0, 0.03, 0.07$) の単結晶試料の 2 K における磁化過程を 図 7-9 に示す。Pd 濃度増加とともにメタ磁性転移磁場 H_M は低磁場側にシフトすることが示された。図 7-10 に転移を見やすくするため、微分帯磁率を示す。メタ磁性転移磁場 H_M はブロードになりながら $x = 0.03$ で 7T、 $x = 0.07$ で 6.3T 付近まで低下する。 $x = 0.07$ では H_M に加えて 1.6T 付近に小さな磁化のとびが観測された。図 7-11 は多結晶試料 ($x = 0.05, 0.10$) の $T = 2$ K における磁化過程である。二つの試料で 2T 付近に磁化のとびが観測されている。

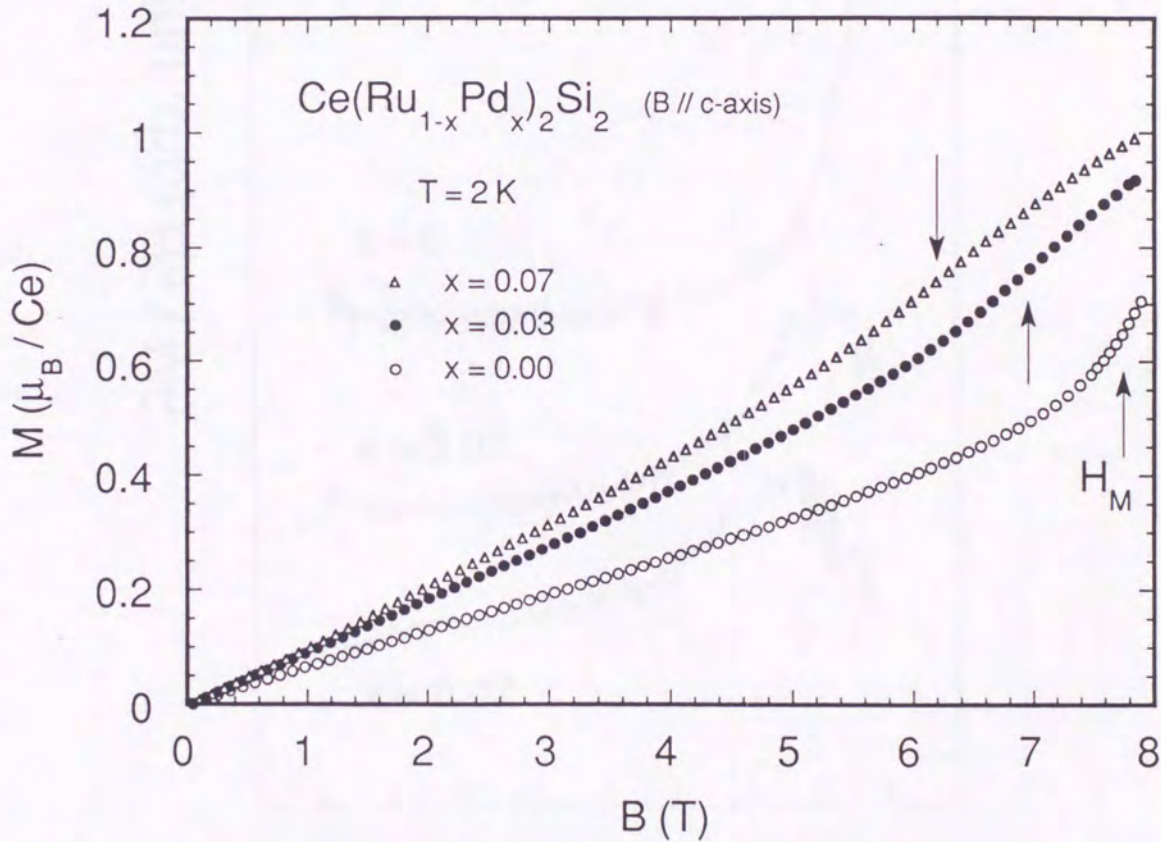


図 7-9 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Si}_2$ の磁化過程 (単結晶)

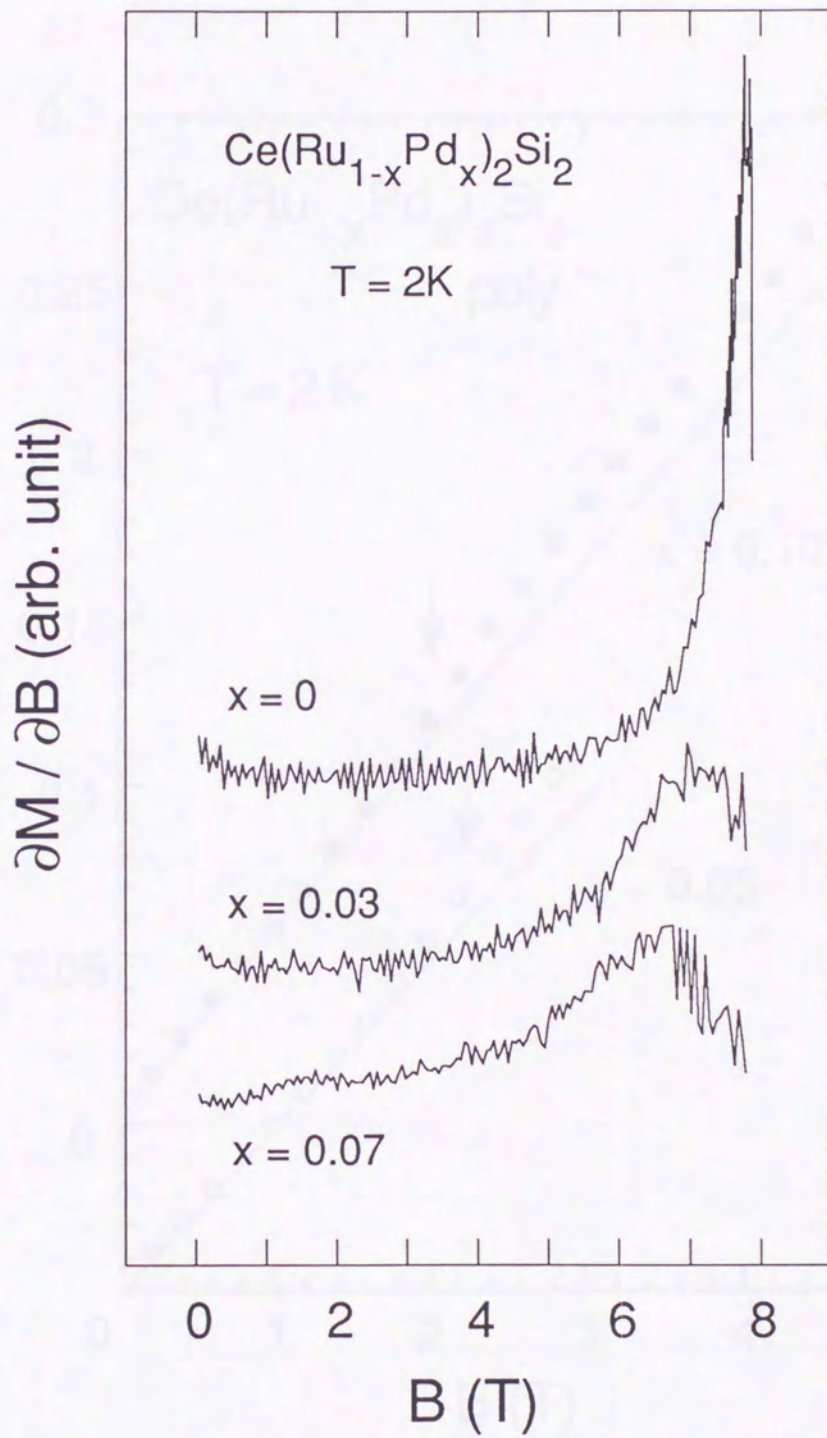


図 7-10 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Si}_2$ の微分帯磁率

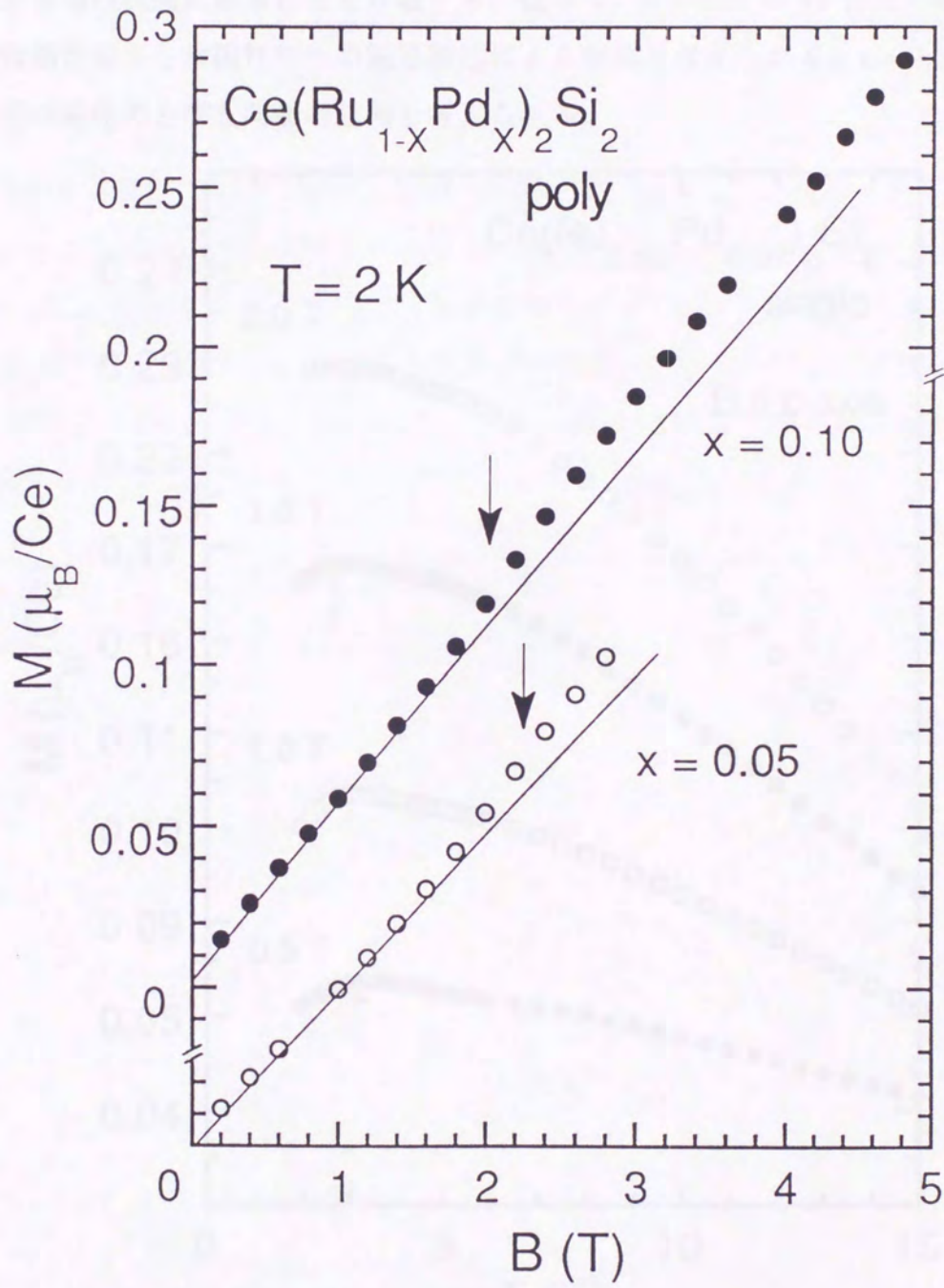


図 7-11 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Si}_2$ の磁化過程 (多結晶)

図 7-12 に各磁場における $x = 0.07$ の単結晶試料の磁化の温度変化を示す。低磁場の磁化の振舞いは $\chi(T)$ (図 7-2) と本質的に同じであり、3 K 付近でピークを示し、それより低温で減少する。磁場を増加して行くとピークは低温側にシフトし、2 T で測定 of 最低温度 2 K 以下にまで低下し、ピークは見られない。これはこの系が常磁性状態にあることを示唆する。従って、 $x = 0.07$ の 2 T 付近の磁化のとびは反強磁性相から常磁性相への磁場誘起による転移と考えられる。 $x = 0.05, 0.10$ の 2 T 付近の磁化のとびも同様の原因と考えられる。

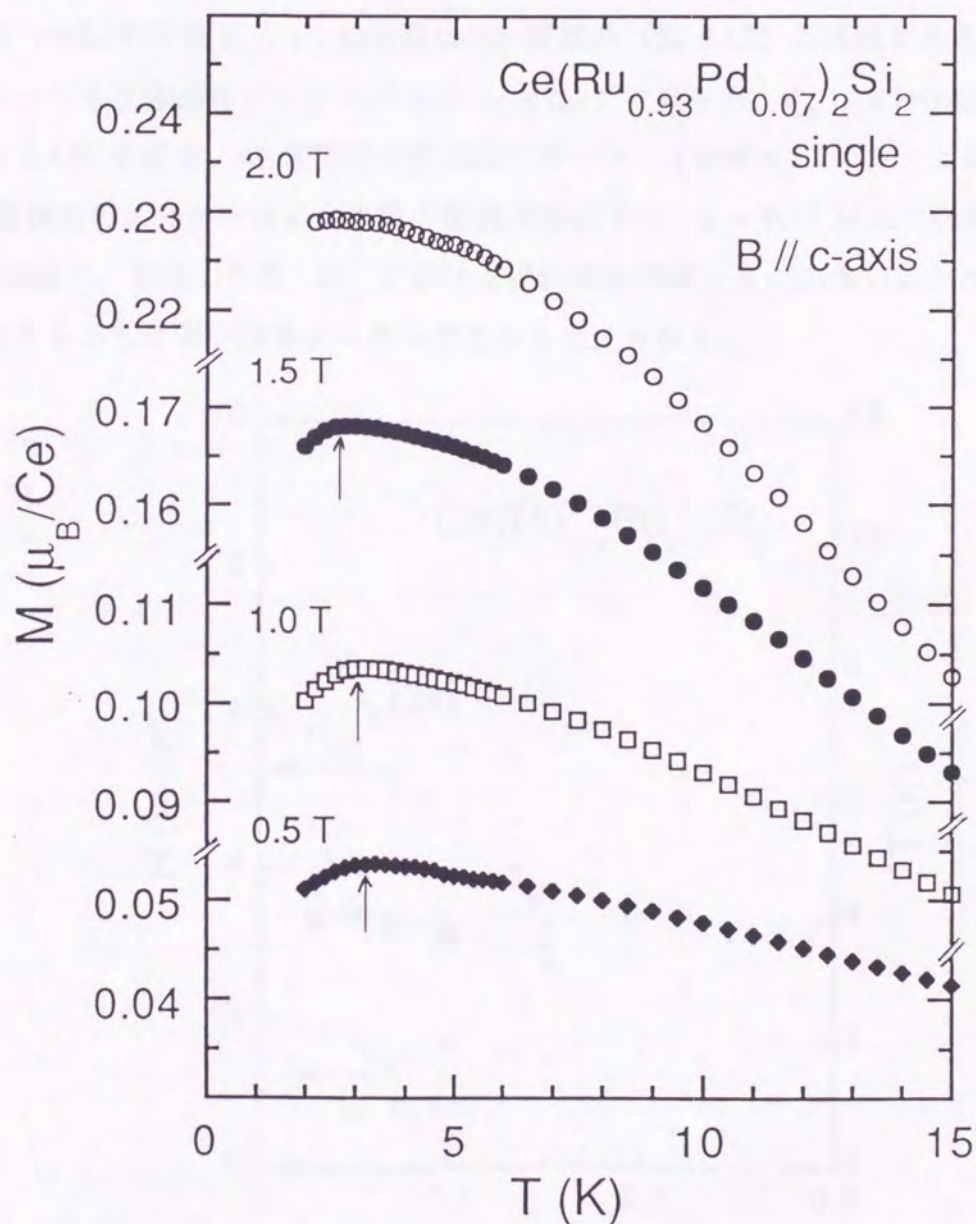


図 7-12 $\text{Ce}(\text{Ru}_{0.93}\text{Pd}_{0.07})_2\text{Si}_2$ 単結晶の各磁場における磁化の温度変化

7.2 議論

7.2.1 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Si}_2$ の相図

Pd 置換系においても Rh 置換系 (図 5-13) と類似の磁気相図が得られた。図 7-13 に帯磁率 χ (T)、比熱 C (T) 及び磁化測定 M (H) の結果をまとめた $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Si}_2$ の Pd 高濃度側 ($0 < x < 0.3$) の磁気相図を示す。反強磁性転移温度 T_N (●: 比熱、○: 帯磁率) とメタ磁性臨界磁場 H_M (□)、反強磁性相から常磁性相への転移磁場 H_C (+) の定義は Rh 置換系 (図 5-13) と同様である。Pd 置換系においても反強磁性オーダーが $0.03 < x < 0.15$ で見られ、 T_N は $x = 0.05$ 付近で極大値 ~ 3.4 K を示す。Rh 置換系の反強磁性オーダー ($0.05 < x < 0.30$) と比較すると、Pd 置換系のオーダーはより少量の置換で誘起され、 $x \sim 0.15$ 以上で消失する。また、 T_N は低く、比熱の異常、 H_C における磁化のとびがともに小さいことから Rh 置換系よりもさらに弱い磁気オーダーであると考えられる。

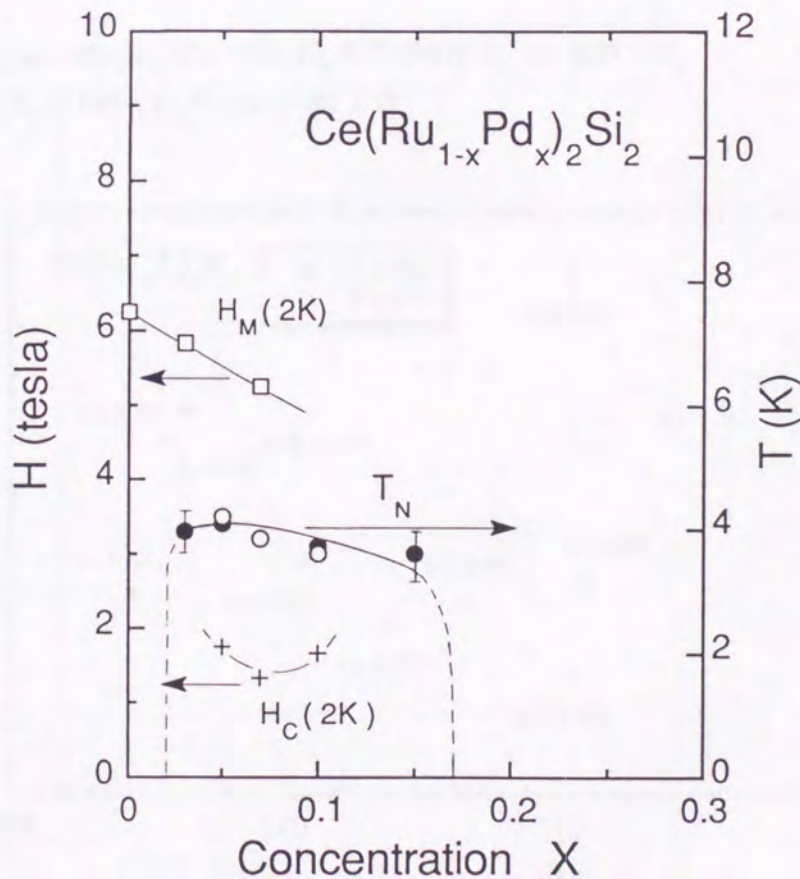


図 7-13 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Si}_2$ の x - T 相図

7.2.2 近藤温度 T_K の平均 4d-電子数依存性

CeRu_2Si_2 の Ce サイトの La, Y 置換では近藤温度 T_K が広い範囲において体積変化でスケールされる (図 7-14) [10]。しかし、Ru サイトの置換系では体積と近藤温度とのはっきりとした相関が見られなかった (図 7-15)。

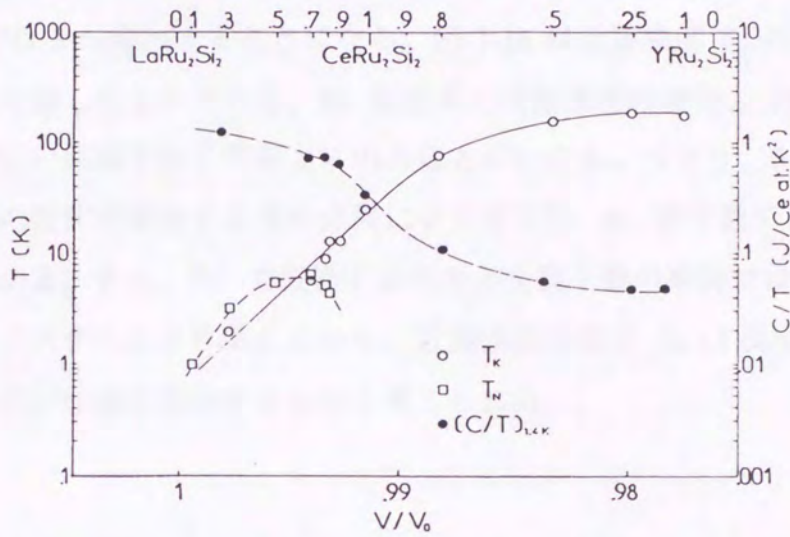


図 7-14 $(\text{Ce, La})\text{Ru}_2\text{Si}_2$, $(\text{Ce, Y})\text{Ru}_2\text{Si}_2$ の近藤温度 T_K vs 体積 V/V_0 (V_0 は LaRu_2Si_2 の mol 体積) [10]

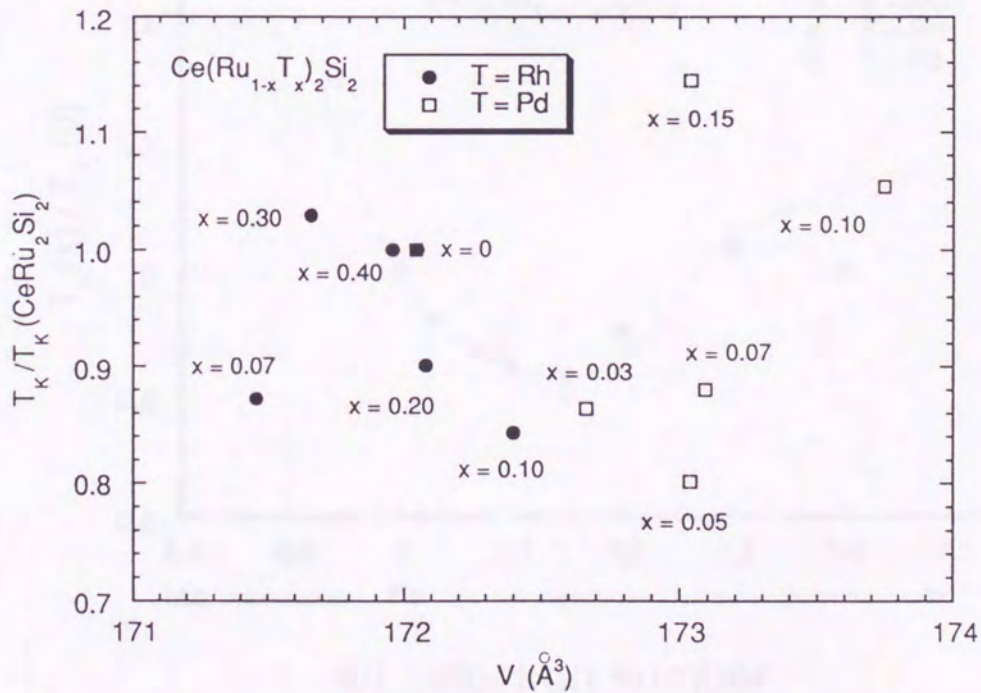


図 7-15 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Si}_2$ と $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ の近藤温度 $T_K/T_K(\text{CeRu}_2\text{Si}_2)$ vs 体積

比熱測定から見積もった近藤温度 T_K の変化は Rh 置換系 (表 5-1)、Pd 置換系 (表 7-1) どちらも単調な変化ではなく、極小を示す類似の振舞いをする。しかし、Pd 置換系のほうが少量の置換で大きな変化を示している。そこで、この振舞いを説明するために 4d 電子数に注目する。Ru ($4d^7 5s^1$) サイトを置換する場合 Rh ($4d^8 5s^1$) 置換では 4d 電子が 1 つ増加するのに対し、Pd ($4d^{10} 5s^0$) 置換では全電子数では 2 つ、4d 電子数では 3 つ増加することになる。図 7-16 は近藤温度 T_K の変化を平均 4d 電子数の関数で表したものである。Rh 置換系の近藤温度の変化と Pd 置換系の近藤温度の変化が広い範囲で同じ曲線上にのることがわかる。つまり、Ru サイトの置換では近藤温度の変化が置換する遷移金属によらず平均 4d 電子数でよくスケールされることがわかる。また、Pd で置換する効果が全電子数の平均ではなく、4d 電子数の平均でよくスケールされることから、近藤温度の変化 (c-f 混成の変化) には 4d バンドの変化が敏感に反映するものと考えられる。

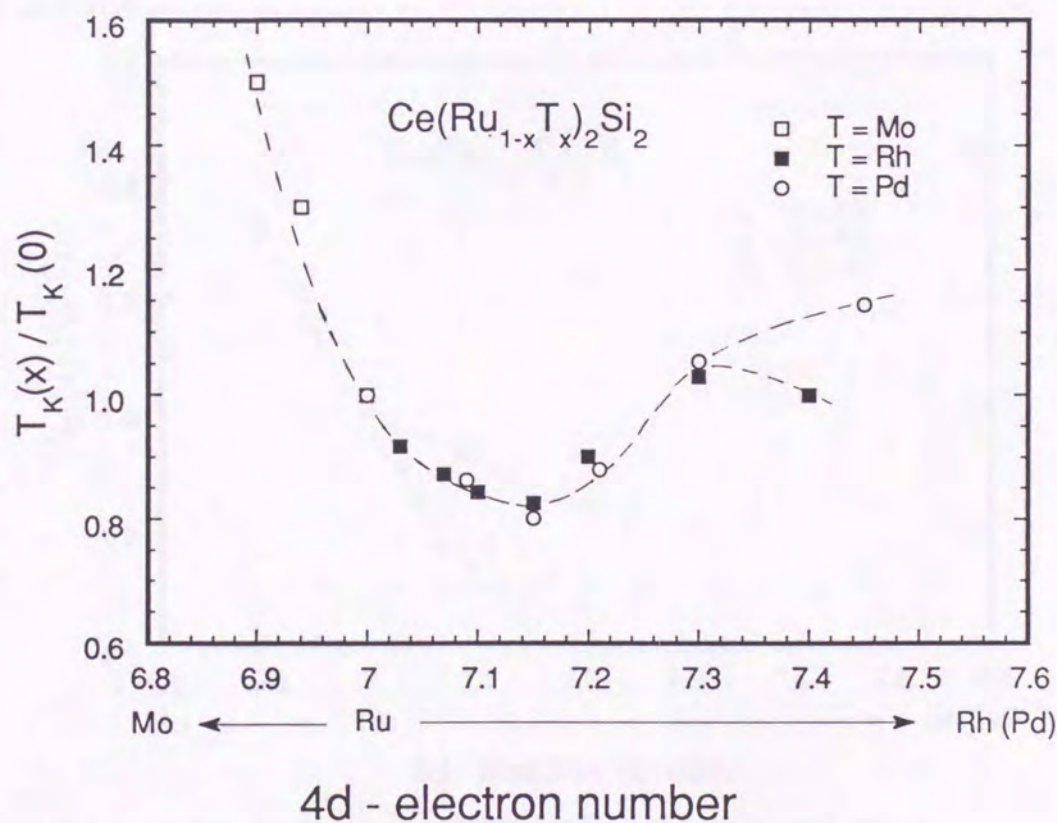


図 7-16 $Ce(Ru_{1-x}T_x)_2Si_2$ (T = Rh, Pd) の近藤温度 T_K vs 平均 4d 電子数

7.2.3 メタ磁性転移磁場 H_M の平均 4d-電子数依存性

図 7-17 に $\text{Ce}(\text{Ru}, \text{Mo})_2\text{Si}_2$, $\text{Ce}(\text{Ru}, \text{Rh})_2\text{Si}_2$ 及び $\text{Ce}(\text{Ru}, \text{Pd})_2\text{Si}_2$ のメタ磁性転移磁場 H_M ($H_M(x)/H_M(0)$: CeRu_2Si_2 の値 $H_M(0) = 7.5 \text{ T}$ で規格化した値) の平均 4d 電子数依存性を示す。また、図 7-18 は図 7-16 の T_K の 4d 電子数依存性に図 7-17 の H_M の 4d 電子数依存性を重ねたものである。近藤温度 T_K の変化が Rh 置換系、Pd 置換系で同様の 4d 電子数依存性を示すのに対し、Pd 置換系の H_M の変化は Rh 置換系よりかなり小さく T_K と同様にはスケールされないことがわかった。図 7-19 はメタ磁性転移磁場 H_M の変化を置換濃度 x で表したものである。図 7-17 と比較すると、4d 電子数で整理するよりも、置換濃度 x で整理するほうがよくスケールされることがわかる。

このような結果から、Ru サイトの置換では近藤温度 T_K の変化に 4d バンドの変化が大きく影響を与えており、この T_K の変化にともないメタ磁性転移磁場 H_M が変化するものと考えられる。しかし、 H_M を決定している要因は T_K だけではなく、Ce をとりまく環境の周期性の変化 (ランダムネスの増加) が関与しているのではないかとと思われる。

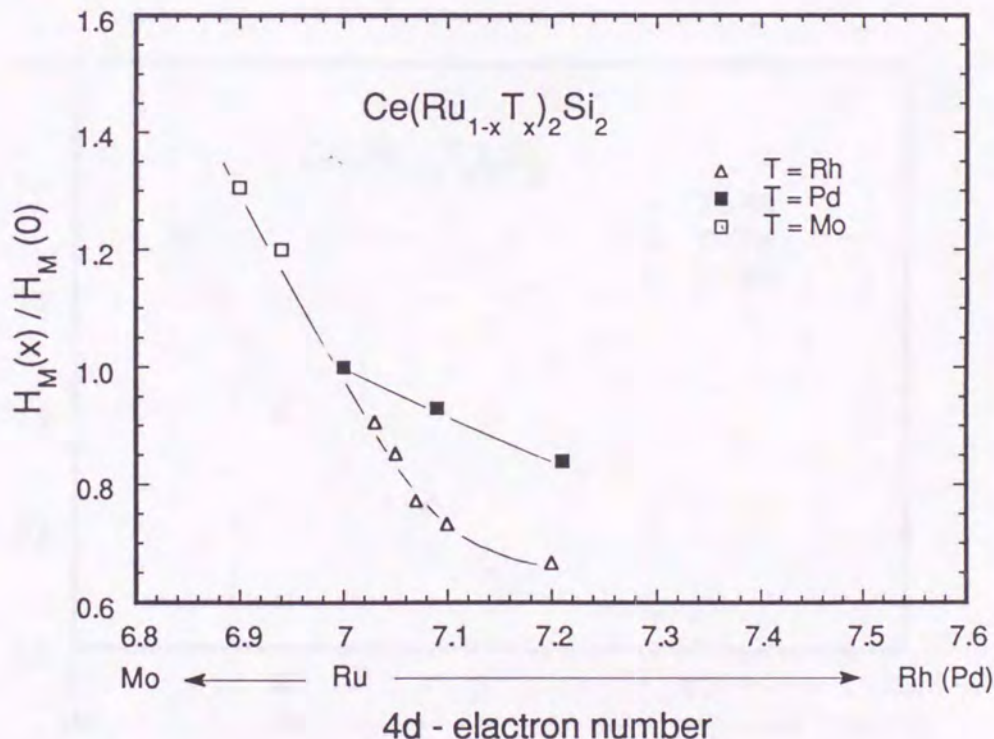


図 7-17 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{T}_x)_2\text{Si}_2$ のメタ磁性転移磁場 H_M の平均 4d 電子数依存性
($H_M(x)/H_M(0)$: CeRu_2Si_2 の値 $H_M(0) = 7.5 \text{ T}$ で規格化した値)

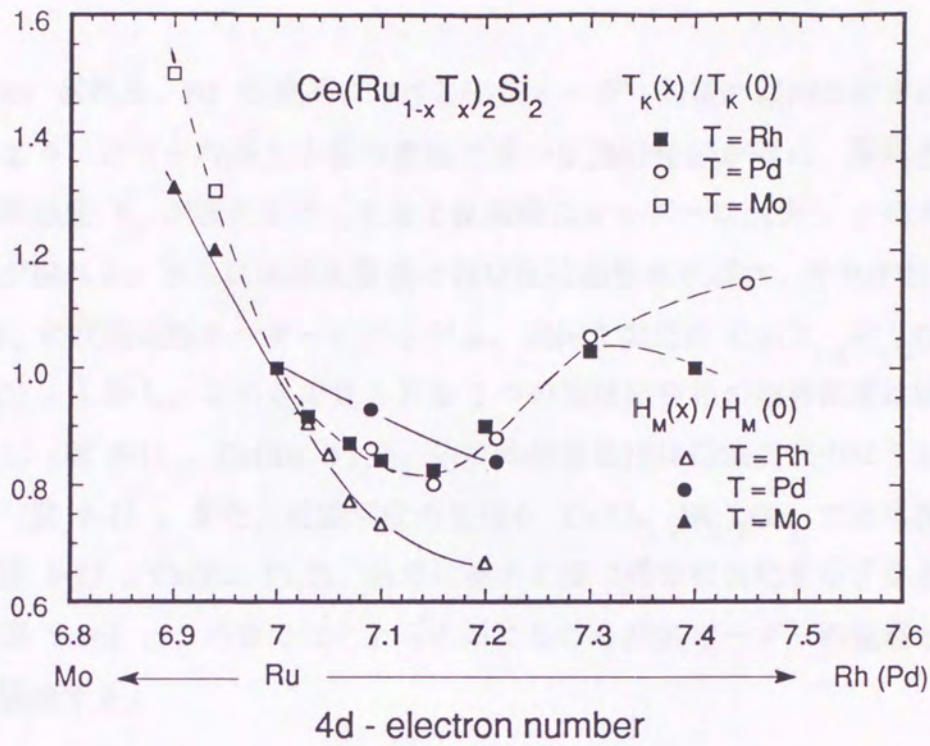


図 7-18 図 7-16 に図 7-17 を重ねたもの

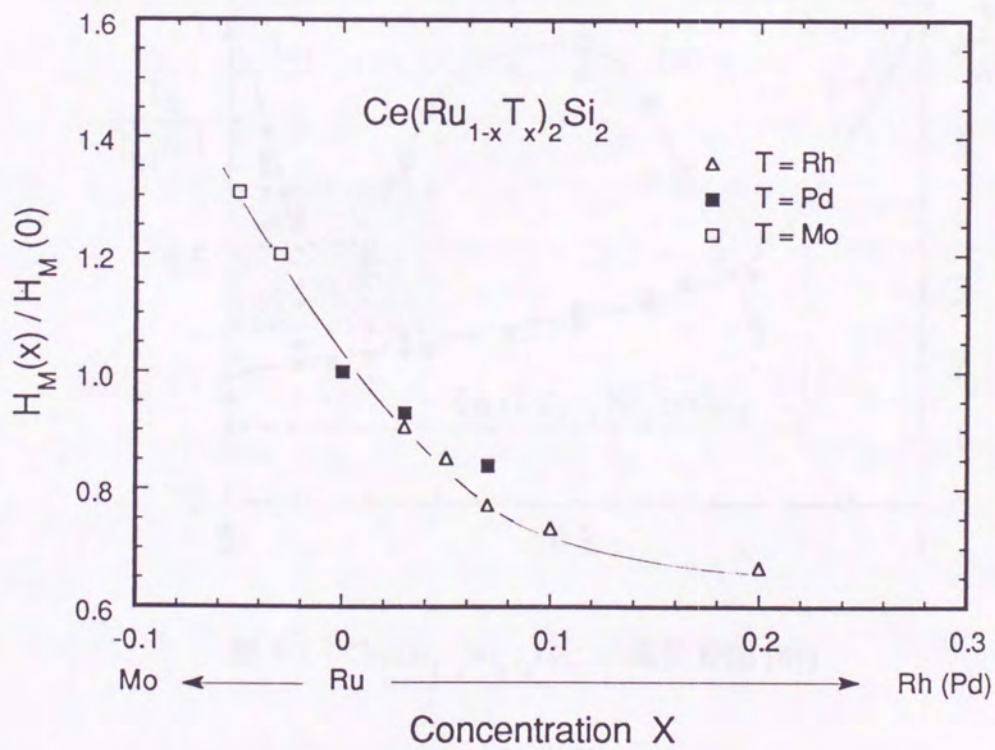


図 7-19 メタ磁性転移磁場 H_M の置換濃度 x 依存性

第8章 $Ce(Ru, T)_2Si_2$ ($T = Rh, Pd$)系における混成効果

Rh 置換系、Pd 置換系における磁気オーダー発現の傾向は非常に類似している。つまり、どちらの系も少量の置換で弱い反強磁性相が現れ、置換濃度を増加すると転移温度 T_N が極大を示したあと反強磁性オーダーは消失し γ の大きな重い電子状態が現れる。さらに高濃度置換で再び反強磁性相が現れ、それぞれ、 $CeRh_2Si_2$ 、 $CePd_2Si_2$ の反強磁性オーダーにつながる。同様な変化は $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_2Ge_2$ でも見られる [47]。しかし、この系で見られる2つの反強磁性相の転移温度は同程度であるのに対し (図 8-1)、 $Ce(Ru, T)_2Si_2$ 系では転移温度は低濃度側のほうがかなり小さくなる (図 8-2)。また、近藤温度の変化も $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_2Ge_2$ では単調であるのに対し (図 8-1)、 $Ce(Ru, T)_2Si_2$ 系では極小を持つ異常な変化を示すなど異なる点も多い (図 7-16)。この章ではこれらの系における磁気オーダーの発現と混成効果について議論する。

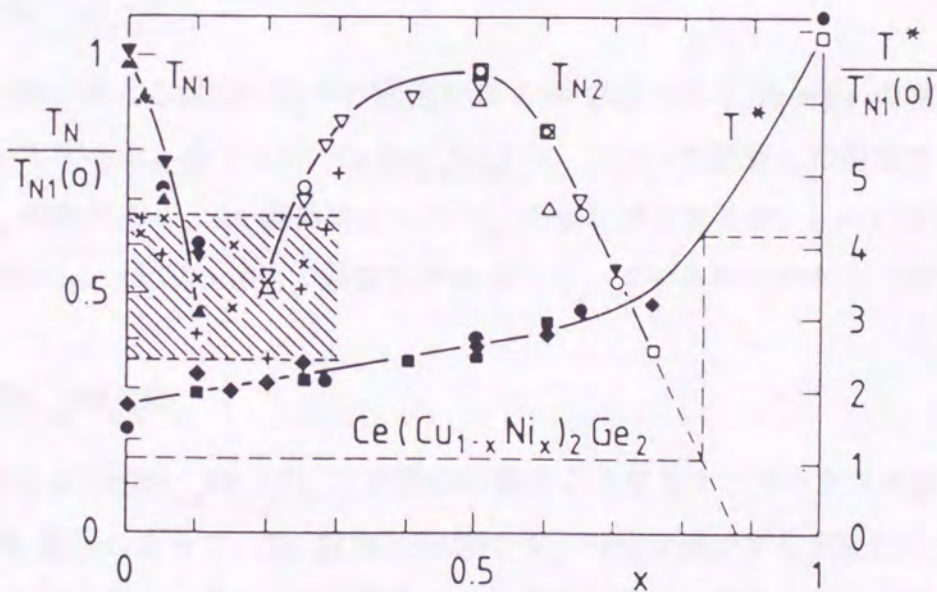


図 8-1 $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_2Ge_2$ の磁気相図 [45]

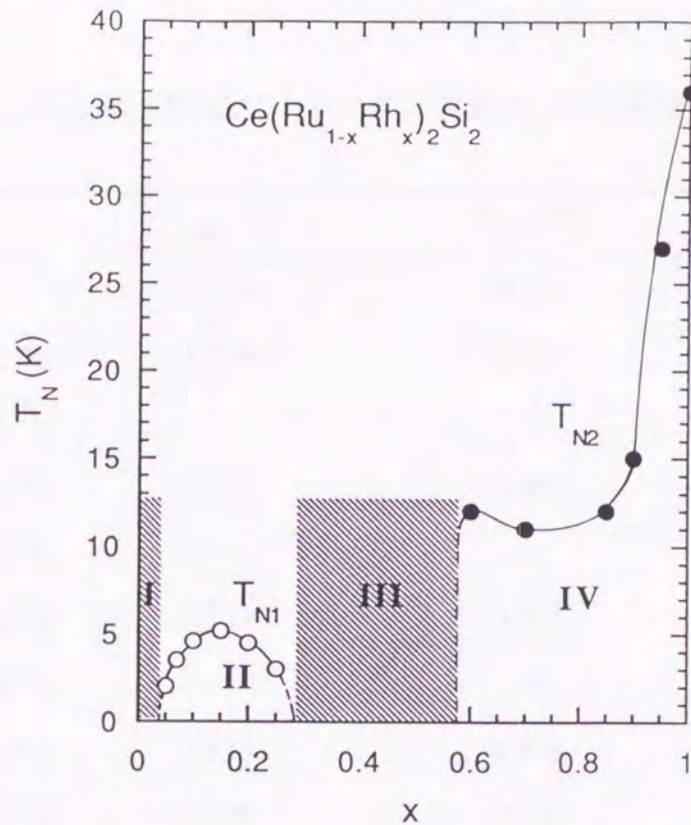


図 8-2 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ の磁気相図

8.1 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$

この系における混成の強さの変化を第 1 章で述べた T. Endstra の現象論的な解析を用いて調べる。表 8-1 は $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ について計算した混成マトリックス要素 V_{df} の値である。Rh 置換によって V_{df} の値は減少するが、 $x = 0.10$ 付近までは急激に減少し、 $x = 0.20$ 付近では変化が小さくなっているのがわかる (図 8-3)。

8.2 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Si}_2$

表 8-2 は $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ と同様の計算による混成マトリックス要素 V_{df} の値である。Pd 置換によって、Rh 置換と同様に V_{df} の値は減少するが変化の大きさは Rh 置換よりも大きく、これは Pd 置換のほうがより少ない置換で反強磁性オーダーが現れる原因と考えられる。さらに Rh 置換系と同様に $x = 0.10$ 付近まで急激に V_{df} の値は減少し、 $x = 0.15$ 付近で変化が小さくなっている (図 8-3)。従って、 V_{df} のこのような変化が低濃度側の反強磁性の出現の原因の 1 つになっていると思われるが、これらの系の複雑な相図は V_{df} の変化だけでは説明できない。

表 8-1 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ の混成マトリックス要素 V_{df} の計算値

compound	$d_{\text{Ce-T}} (\text{\AA})$	$V_{df} (\text{eV})$	$T_N (\text{K})$
CeRu_2Si_2	3.222	0.291	— (P*)
$\text{Ce}(\text{Ru}_{0.95}\text{Rh}_{0.05})_2\text{Si}_2$	3.224	0.289	2
$\text{Ce}(\text{Ru}_{0.93}\text{Rh}_{0.07})_2\text{Si}_2$	—	—	3.5
$\text{Ce}(\text{Ru}_{0.90}\text{Rh}_{0.10})_2\text{Si}_2$	3.230	0.285	4.6
$\text{Ce}(\text{Ru}_{0.85}\text{Rh}_{0.15})_2\text{Si}_2$	—	—	5.2
$\text{Ce}(\text{Ru}_{0.80}\text{Rh}_{0.20})_2\text{Si}_2$	3.231	0.282	4.5
$\text{Ce}(\text{Ru}_{0.75}\text{Rh}_{0.25})_2\text{Si}_2$	—	—	3
$\text{Ce}(\text{Ru}_{0.70}\text{Rh}_{0.30})_2\text{Si}_2$	3.233	0.278	— (P)
$\text{Ce}(\text{Ru}_{0.60}\text{Rh}_{0.40})_2\text{Si}_2$	3.239	0.273	— (P)
CeRh_2Si_2	3.265	0.248	36 [17]

* 常磁性基底状態

表 8-2 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Si}_2$ の混成マトリックス要素 V_{df} の計算値

compound	$d_{\text{Ce-T}} (\text{\AA})$	$V_{df} (\text{eV})$	$T_N (\text{K})$
CeRu_2Si_2	3.222	0.291	— (P)
$\text{Ce}(\text{Ru}_{0.97}\text{Pd}_{0.03})_2\text{Si}_2$	3.228	0.287	3.3
$\text{Ce}(\text{Ru}_{0.95}\text{Pd}_{0.05})_2\text{Si}_2$	3.231	0.285	3.4
$\text{Ce}(\text{Ru}_{0.93}\text{Pd}_{0.07})_2\text{Si}_2$	3.233	0.283	3.2
$\text{Ce}(\text{Ru}_{0.90}\text{Pd}_{0.10})_2\text{Si}_2$	3.238	0.279	3.1
$\text{Ce}(\text{Ru}_{0.85}\text{Pd}_{0.15})_2\text{Si}_2$	3.235	0.278	3.2
CePd_2Si_2	3.260	0.231	10

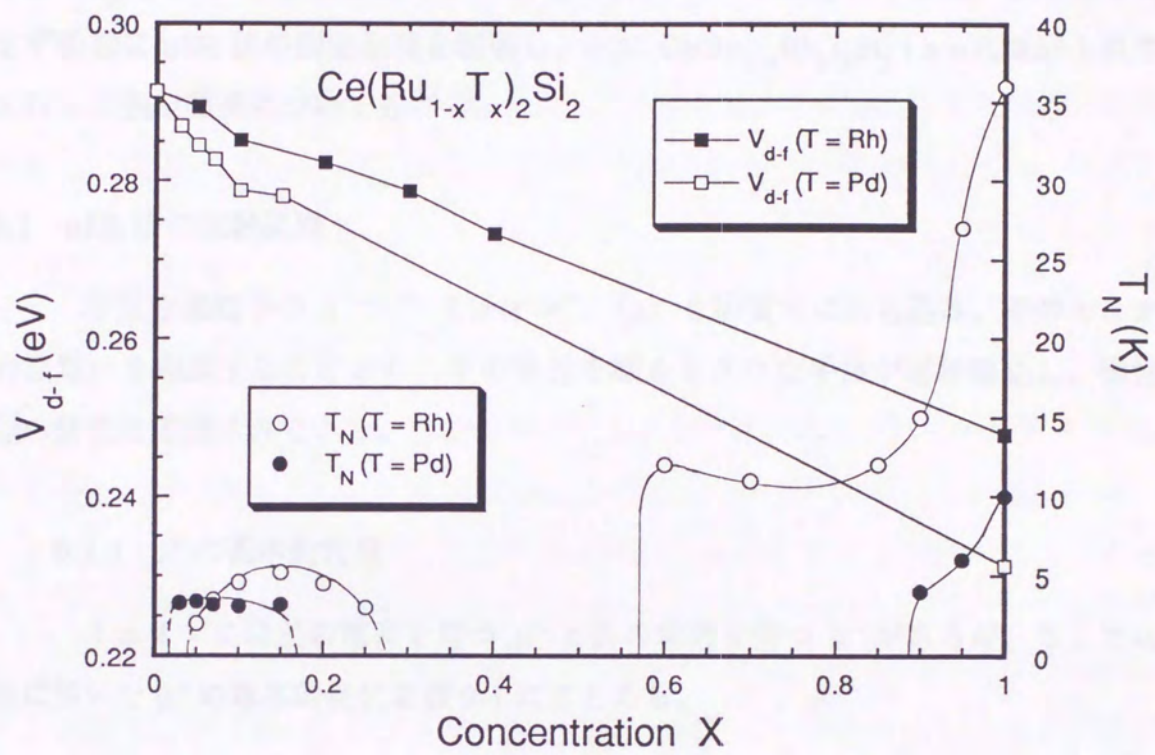


図 8-3 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{T}_x)_2\text{Si}_2$ ($\text{T} = \text{Rh, Pd}$) の混成マトリックス要素 V_{df} と反強磁性転移温度 T_N

第9章 μ SR 実験

$\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ の複雑な磁性をミクロな視点から解明するため、 μ SR 法による測定を行った。磁気オーダーを示さない $x=0$ 及び反強磁性オーダーを示す $x=0.15$ ($T_N=5.5\text{K}$) の多結晶試料、単結晶試料について測定を行った。この章では、まず最初に μ SR 法の測定原理を説明し、次に $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ ($x=0, 0.15$) について行った測定結果について述べる。

9.1 μ SR 法の実験原理

不安定素粒子の 1 つ ” ミュオン ” (μ) を物質中に打ち込み、そのミュオンの振舞いを観測することから、その物性を探るミクロな手法が近年確立し、物性物理の研究に応用されている。

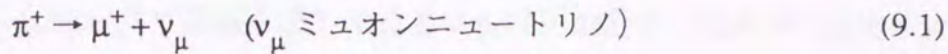
9.1.1 μ^+ の基本的性質

ミュオンには正の電荷を持つ μ^+ と負の電荷を持つ μ^- があるが、ここでは実験に用いた μ^+ の基本的性質を表 9-1 にまとめる。

表 9-1 μ^+ の基本的性質 [48]

質量 m_μ ($\text{J}/\text{C}^2 = \text{kg}$)	$16.928653 \times 10^{-12} = 207 m_e = 0.11 m_p$
電荷	$+e$
スピン	$1/2$
磁気モーメント μ_μ (μ_B)	$4.84 \times 10^{-3} = 3.18 \mu_p$
磁気回転比 $\gamma_\mu / 2\pi$ (MHz/T)	135.54
真空中の平均寿命 τ_μ (s)	2.19711×10^{-6}
崩壊様式 (decay)	$e + \nu_\mu + \nu_e$

μ^+ の生成は、粒子加速器からまずパイオン(π)を発生させその自然崩壊



から得られる。このようにしてできた μ^+ は高エネルギーを持ち、ミュオンビームとして物質に照射される。 μ^+ は物質中で電子との散乱や相互作用によって減速され、 10^{-9} s 後には格子間の位置に静止する。このとき μ^+ は物質内での周囲の環境を反映して振舞い、これを観測することにより物質のミクロな情報を得ることができる。

9.1.2 μ SR 法の原理

ミュオンはパイオンの崩壊によって生じる際に、進行方向にスピンの100%向きをそろえて(偏極をして)生まれる。その偏極は物質中で減速する間に減少することはない、正ミュオン(μ^+)は固体中に打ち込まれると1ns程度の時間の後熱エネルギー化する。金属化合物中では、 μ^+ はその100%偏極を保持したまま格子間位置に止まるか格子間位置内を拡散する。このように偏極したミュオンは平均寿命の後に死滅するが、その際に異方的に陽電子を放出する。この性質を利用し陽電子を測定することによって物質の微視的な環境のもとでミュオンのスピン方向や運動を測定することができる。これが μ SR法の基本的な原理である。

入射時に偏極した μ^+ が放出する陽電子の空間分布は入射方向に対する角度 θ の位置で

$$N(\theta) = N_0 (1 + A P \cos\theta) \quad (9.2)$$

となる。ここで N_0 は規格化定数、 A は放出される陽電子の非対称因子 (Asymmetry factor) で放出される陽電子のエネルギーによって値が異なり、平均すると $A = 1/3$ 、 P はミュオンビームの偏極度である。ミュオンが時刻 $t = 0$ に sample 内に止まったとし、 t sec 後には

$$N(\theta, t) = N_0 \exp(-t/\tau_\mu) (1 + A P(t) \cos\theta) \quad (9.3)$$

となる。ここで $\exp(-t/\tau_\mu)$ はミュオン自身が平均寿命 τ_μ で崩壊するため sample 内のミュオン数が減少するファクター、 $P(t)$ は偏極の時間変化、すなわち、ミュオンスピンの μ^+ が sample 内で磁場を感じて運動する様子を表す。陽電子の検出は、 μ^+ の入射方向（前方： $\theta = 0$ ）とその反対方向（後方： $\theta = \pi$ ）におかれたカウンターで行う。カウント数 N_F, N_B はそれぞれ

$$N_F = N(0, t) = N_0 \exp(-t/\tau_\mu) (1 + AP(t)) \quad (9.4)$$

$$N_B = N(\pi, t) = N_0 \exp(-t/\tau_\mu) (1 - AP(t)) \quad (9.5)$$

となる。この2式から陽電子のカウント数の非対称比 (Asymmetry) の時間変化は

$$(N_F - N_B) / (N_F + N_B) = AP(t) \quad (9.6)$$

となり、この Asymmetry からミュオンスピンのタイムスペクトル $P(t)$ が観測される。これが μ^+ SR 法の原理である。 μ^+ SR 法には入射ミュオンスピン方向に垂直に外場を印加しラーモア歳差運動を行わせミュオンスピンの横磁場回転の様子を観測する「回転法 (rotation)」とスピン方向に平行に外場を印加するかあるいは零磁場のもとで、それぞれ、ミュオンスピンの縦磁場緩和あるいは零磁場緩和の様子を観測する「緩和法 (relaxation)」等がある。

9.2 μ SR 実験装置

測定は筑波の高エネルギー物理学研究所ブースター利用施設内東京大学理学部中間子科学研究センターのミュオン実験施設 KEK - BOOM (Booster Meson Facility) にて行った。ミュオンビームはパルス状で、パルス幅 50 nsec 周波数 20 Hz である。代表的な実験配置を図 9-1 に示す。ビームサイズは最大径 ϕ 60 mm で sample の大きさに応じて鉛のコリメータでビーム束の径を調節する。

$x = 0, 0.15$ の多結晶試料は厚さ 1mm 程度の板状に切断し、25 mm 程度の円形に並べ Ag の sample plate に固定。 $x = 0$ の単結晶試料 (筑波大グループ作成) は c 面にそって厚さ 1 mm 程度の板状に切断し、多結晶試料と同様に Ag の sample plate に

固定。ミュオンビームは c 面に垂直に入射した。このような実験装置から得られるミュオンスピンのスペクトルの例を図 9-2 (a) に示す。前方および後方のカウント N_F および N_B はミュオンの崩壊寿命 τ_μ に従って $\exp[-t/\tau_\mu]$ で減衰し、さらにミュオンスピン回転による正弦波が重なっている。これから $\text{Asymmetry} = (N_F - N_B) / (N_F + N_B)$ をとるとミュオンスピンの回転スペクトルが図 9-2 (b) のように見え、回転や緩和のタイムスペクトル $P(t)$ が直接観測される。

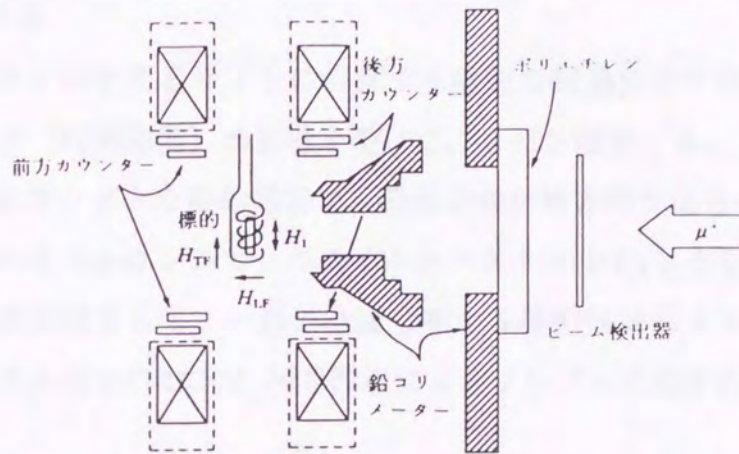


図 9-1 μ SR 実験装置 (H_{TF} : 横磁場、 H_{LF} : 縦磁場、 H_1 : 回転磁場)

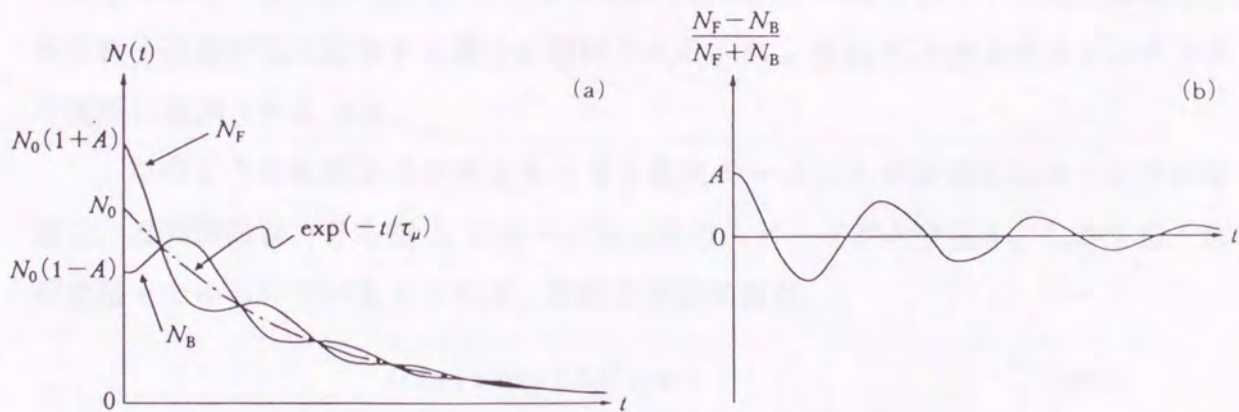


図 9-2 横磁場があるときの代表的なミュオンスピン回転のスペクトル
 (a) ミュオンの崩壊時間 τ_μ の影響が重なっている。
 (b) 非対称比 $(N_F - N_B) / (N_F + N_B)$ をとることによってその影響が除去される。

9.3 ミュオンスピン緩和

μ^+ が磁性化合物の格子間位置に静止した時、スピンの回転や緩和をもたらす主な原因として次のようなものが考えられる。

- (1) 電子の磁気モーメントによる双極子磁場
- (2) 伝導電子や価電子とミュオンスピンとの Fermi 接触相互作用による磁場
- (3) 原子核の磁気モーメントによる双極子磁場
- (4) 外場

ミュオンは止まるサイトに依存する静的な磁場分布や同一サイトでの時間的な動的ゆらぎ（時間相関）の影響を受けて、スピン緩和する。

完全にランダムな静的磁場で、磁場分布が等方的な場合の緩和関数 $G(t)$ は零磁場におけるミュオンスピンのタイムスペクトル $P(t)$ として直接観測される。このような代表例として、一様に空間分布する核磁気モーメントからの双極子磁場やスピングラス相での RKKY 相互作用によるランダム磁場がある。緩和関数はそれぞれ

$$G(t) = 1/3 + 2/3 (1 - \Delta^2 t^2) \exp(-\Delta^2 t^2/2) \quad (9.7)$$

$$G(t) = 1/3 + 2/3 (1 - \Delta t) \exp(-\Delta t) \quad (9.8)$$

と計算されている [49-51]。(9.7) 式は Kubo - Toyabe 型の関数 [47] で常磁性金属など、核双極子磁場が主に寄与する場合に観測される [48]。(9.8) 式は合金のスピングラスで実際に観測される [52]。

このような静磁場の分布をもたらす磁気モーメントが時間的にゆらいでいる場合、緩和関数は、分布幅 Δ に比べてゆらぎのスピードが十分速く、しかも単一の周波数 ν でゆらいでいるとすれば、単純な指数関数型

$$G(t) = \exp(-2\Delta^2 t/\nu) \quad (9.9)$$

となる [50]。

9.4 YRu₂Si₂ の μ SR 実験

CeRu₂Si₂ の緩和における Ru 核からの寄与を見積るため、及びミュオンの拡散と止まるサイトについての情報を得るため CeRu₂Si₂ と同じ結晶構造（体心正方晶 ThCr₂Si₂ 型）を持つ非磁性物質 YRu₂Si₂ の単結晶試料について測定を行った。図 9-3 に零磁場緩和率の温度依存性を示す。緩和率は 200K 以下ではほとんど一定であり、少なくとも 200K 以下ではミュオンは、あるサイトに静止していると考えられる。200K 以上では緩和率は急激に減少しミュオン拡散が起こっていると考えられる。

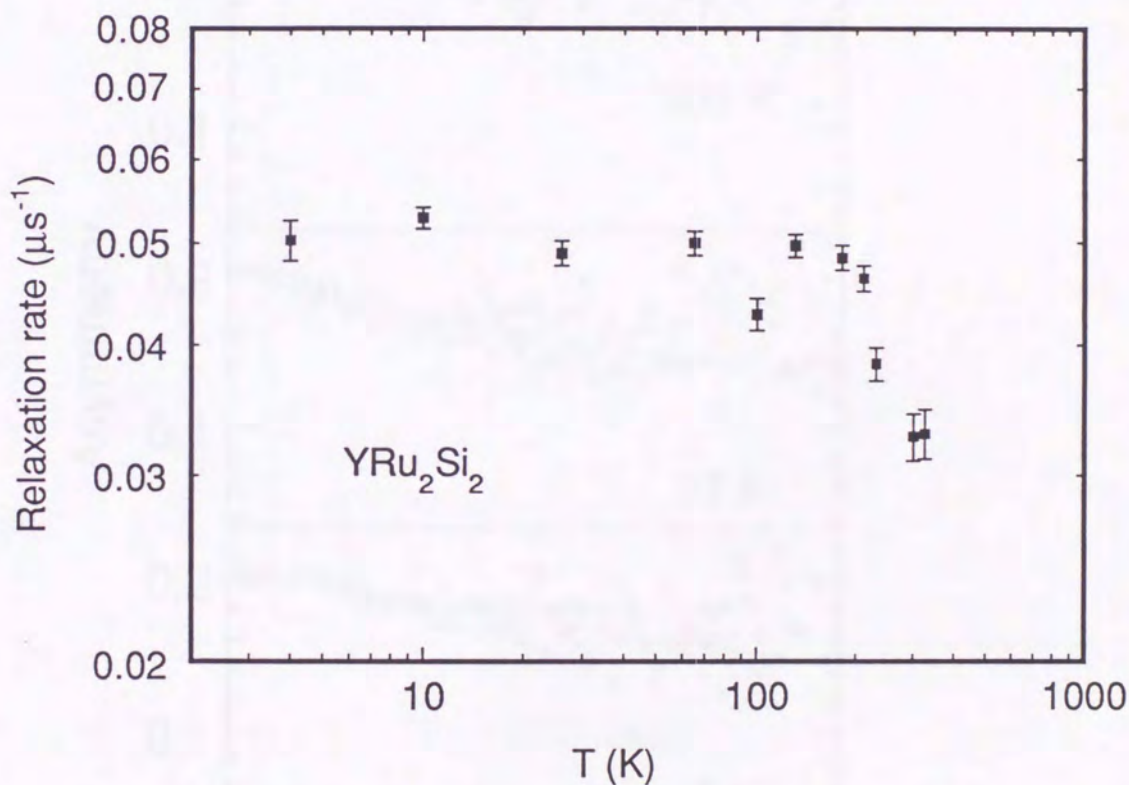


図 9-3 YRu₂Si₂ 単結晶試料の ZF 緩和率の温度依存性（緩和関数は Gaussian で fit）

9.5 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ ($x = 0, 0.15$) の μSR 実験

9.5.1 零磁場緩和測定

図 9-4、9-5 に $x=0, 0.15$ の多結晶試料の各温度におけるタイムスペクトルを示す。二つの試料で室温付近から弱い緩和が観測され温度低下とともに緩和率は増加し、100K 以下ではほとんど温度に依存せずほぼ一定値を示す。

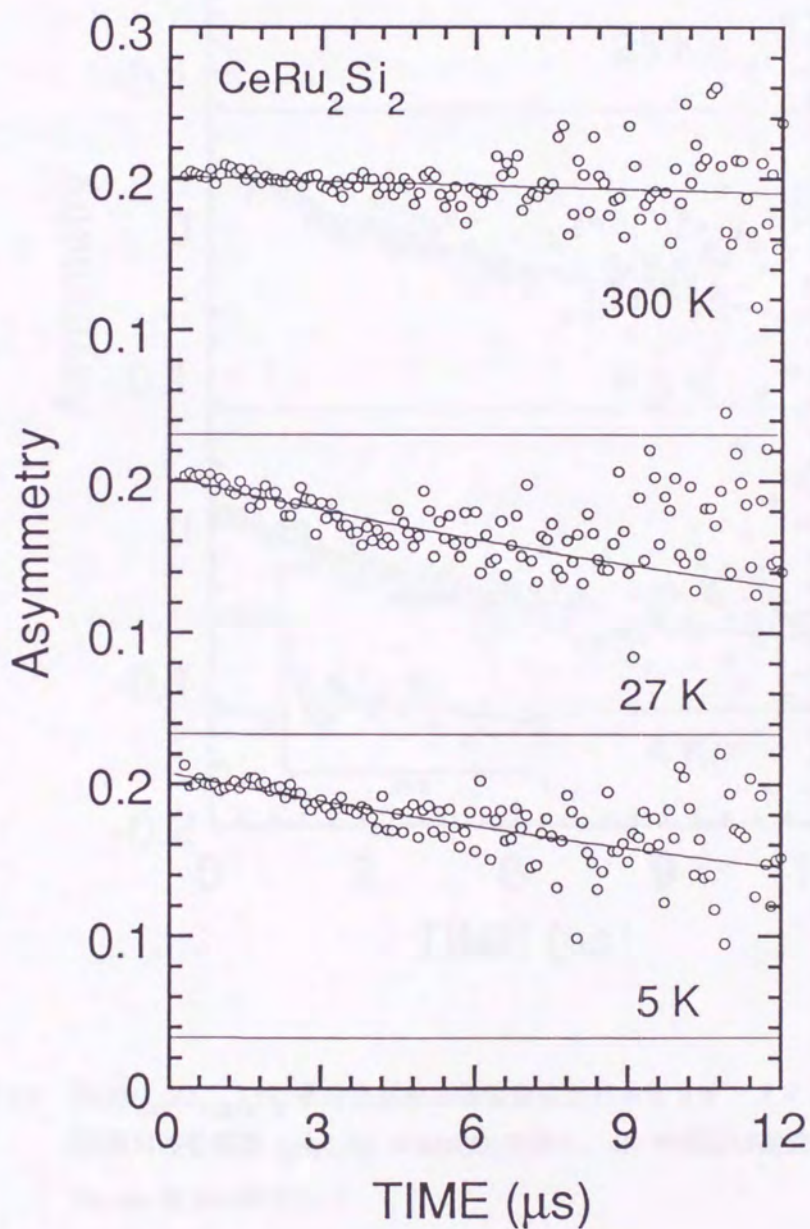


図 9-4 CeRu_2Si_2 多結晶試料の各温度におけるミュオンタイムスペクトル
(実線は指数関数 $a \exp(-\lambda t)$ の best fit を示す)

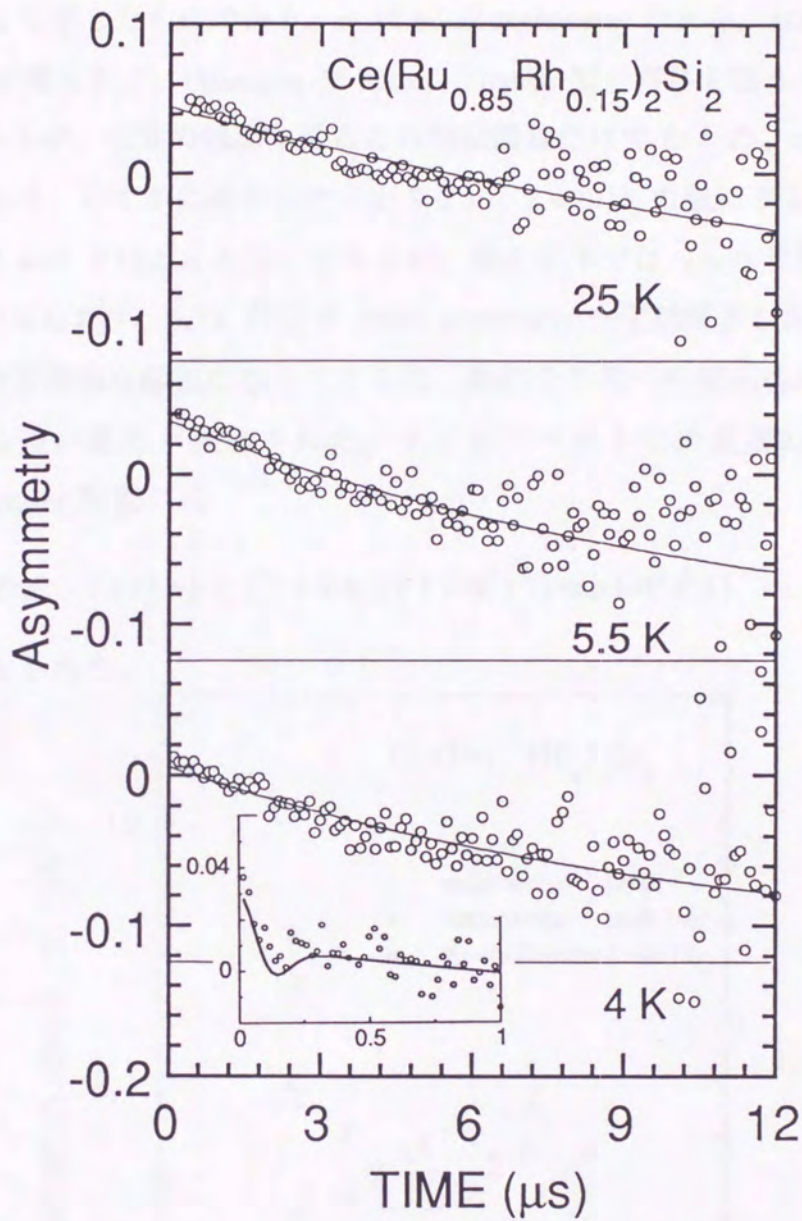


図 9-5 $\text{Ce}(\text{Ru}_{0.85}\text{Rh}_{0.15})_2\text{Si}_2$ 多結晶試料の各温度におけるミュオンタイムスペクトル
 (実線は指数関数 $a\exp(-\lambda t)$ の best fit を示す、4K の挿図は指数関数と Kubo -
 Toyabe 関数の和で fit)

図 9-4、9-5 の実線は指数関数

$$a_s \exp(-\lambda t) \quad (9.10)$$

の best fit を示したものである。\$a_s\$ は initial asymmetry である。100 K 以下ではあまりよい fit が得られず、Gaussian や Kubo - Toyabe 型の寄与を取り入れた関数型が必要と思われるが、全体の緩和を見るため指数関数だけで fit した。\$x=0\$ では 20K 以下で緩和率 \$\lambda\$ は、わずかに減少した (図 9-6)。\$x=0.15\$ の緩和率 \$\lambda\$ の温度変化は 20 K 以上では \$x=0\$ とほとんど同じであるが、20K 以下では \$x=0\$ で観測されたような \$\lambda\$ の減少は見られず、5.5K 付近で initial asymmetry が突然減少した。5.5K 以下の低温では指数関数的な緩和に加えてさらに、静的な不均一内部磁場の発達によるものと思われる速い緩和が観測された。タイムスペクトルの最初の部分は指数関数と Kubo - Toyabe 関数の和

$$[a_s \exp(-\lambda t)] + [a'_s / 3 + 2 a_s' / 3 (1 - \sigma^2 t^2) \exp(-\sigma^2 t^2)] \quad (9.11)$$

でよく fit された。

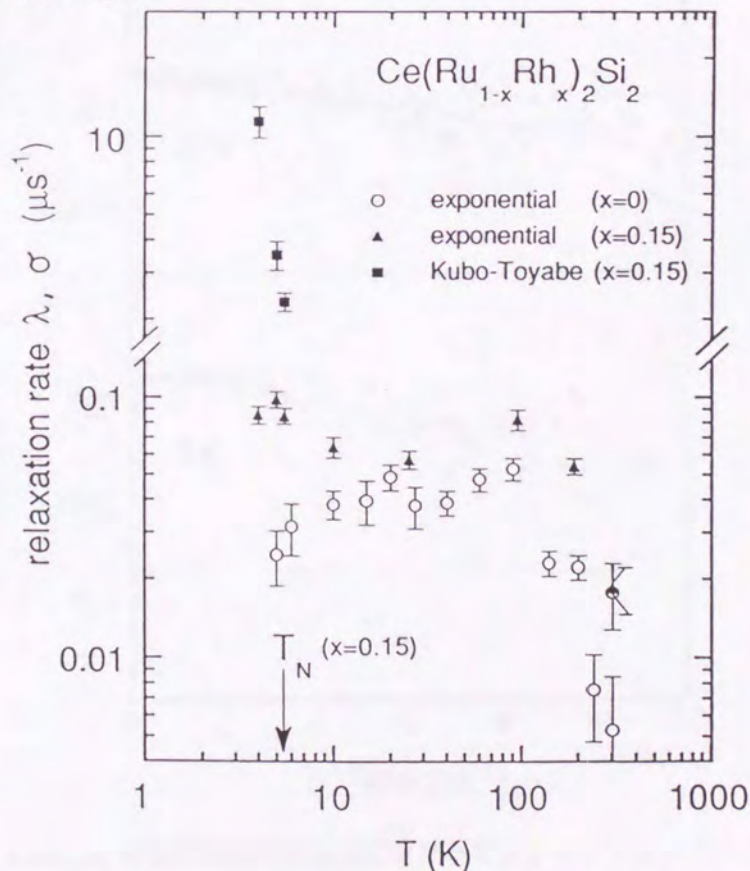


図 9-6 Ce(Ru_{1-x}Rh_x)₂Si₂ (x = 0, 0.15) 多結晶試料の緩和率の温度変化

最近、A. Amato らが CeRu_2Si_2 単結晶試料を用いた μSR 実験を行ったが、我々と異なる結果を得ている [53]。そこで、試料依存性を調べるため $x=0$ の単結晶試料について零磁場緩和法による μSR 実験を行った。多結晶試料で見られた室温での緩和はほとんど見られず、低温では弱い緩和が見られた (図 9-7)。

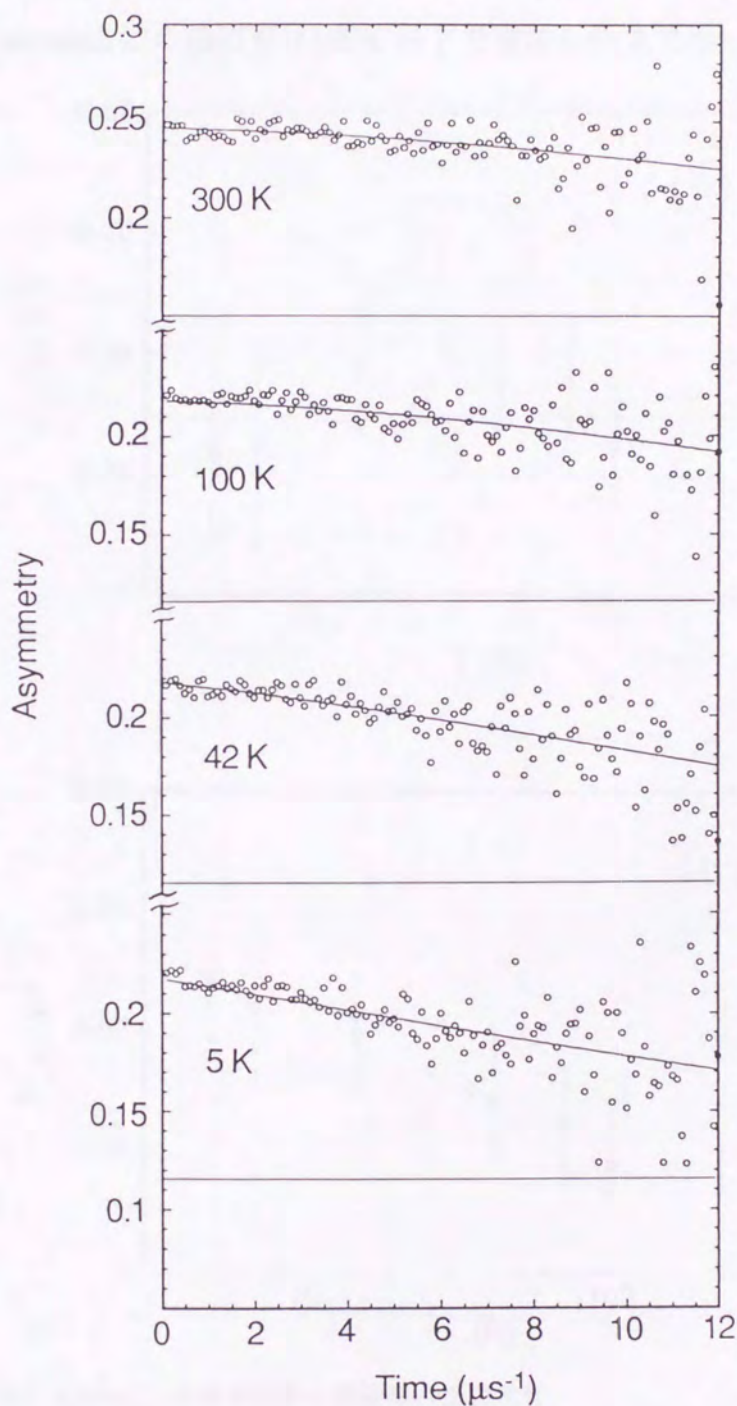


図 9-7 CeRu_2Si_2 単結晶試料の各温度におけるミュオンタイムスペクトル
(実線は指数関数と Kubo - Toyabe 関数の積で表される関数の best fit を示す)

観測された緩和は Kubo-Toyabe 型と exponential 型の緩和関数の積

$$G_Z(t) = \left(\frac{1}{3} + \frac{2}{3} (1 - \sigma_{ZF}^2 t^2) \exp(-\frac{1}{2} \sigma_{ZF}^2 t^2) \right) \exp(-\lambda_{ZF} t) \quad (9.12)$$

でよく fit された。Kubo-Toyabe 型の緩和率は温度によらず、ほぼ一定値を示し、一方の exponential 型の緩和率は 100K 以下で増加し低温では一定値を示した (図 9-8)。

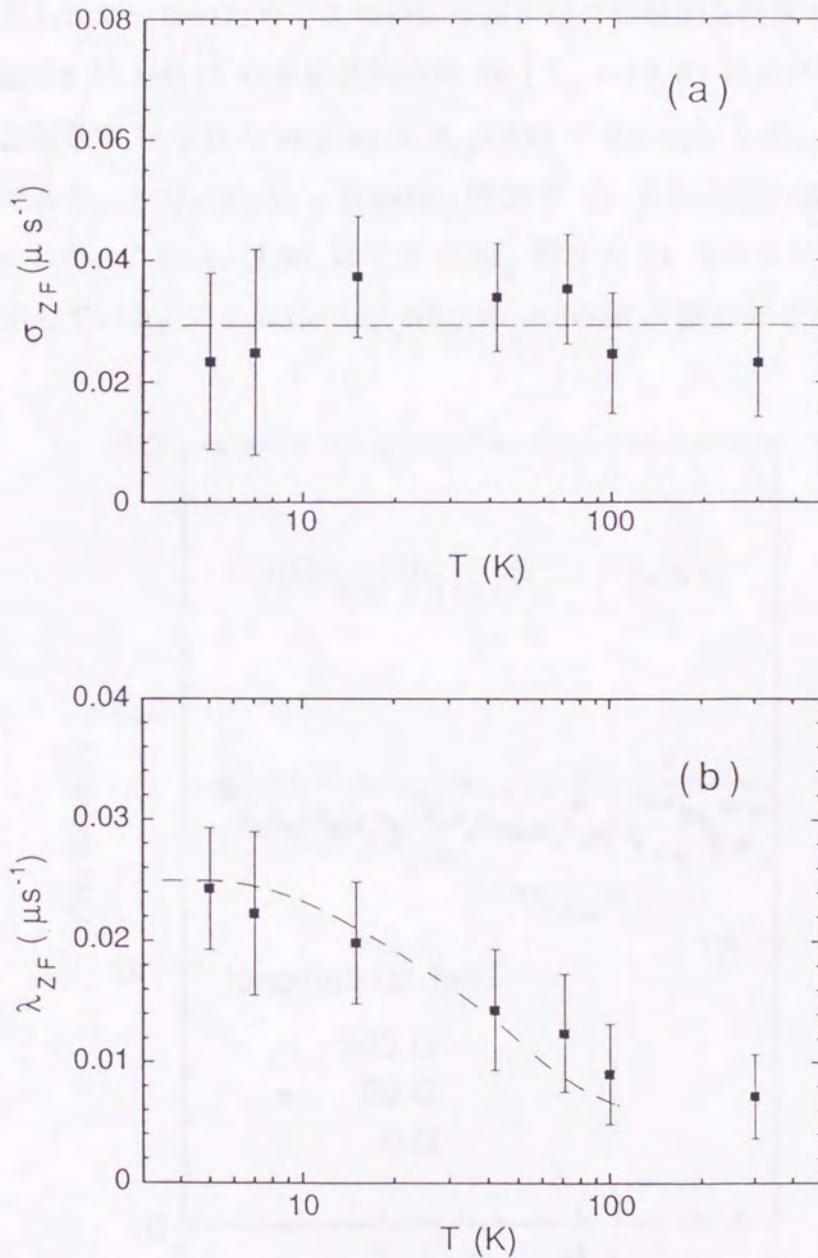


図 9-8 CeRu₂Si₂ 単結晶試料の緩和率の温度変化

(a) Kubo - Toyabe 関数の緩和率

(b) 指数関数の緩和率

9.5.2 縦磁場緩和測定 (磁場依存性)

零磁場で観測された緩和の性質を調べるため、縦磁場 μ SR 測定を行った。 $x=0$ の多結晶試料で見られた緩和は縦磁場 (B_{LF}) 30 G 程度で decouple することがわかった。これは観測された緩和の原因となるスピン相関が μ SR 測定のタイムスケール ($10^{-6} - 10^{-10}$ s) で静的であることを示唆する。この物質は他の測定で静的な磁気秩序が見られていないため、この相関は短距離で準静的な性質であると考えられる。

図 9-9 は $x=0.15$ の多結晶試料の 5K ($T_N = 5.5$ K) における縦磁場依存性である。指数関数で fit された long tail は $B_{LF} > 30$ G で decouple した。これは $x=0$ の場合と同様である。一方、Kubo - Toyabe 関数で fit された速い緩和は $B_{LF} > 200$ G で decouple した。これは、5.5K 以下で $0.2\mu_B$ 程度の Ce モーメントが静的に凍結することを示している。これは $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ の NMR 実験 [54] とも合う結果である。

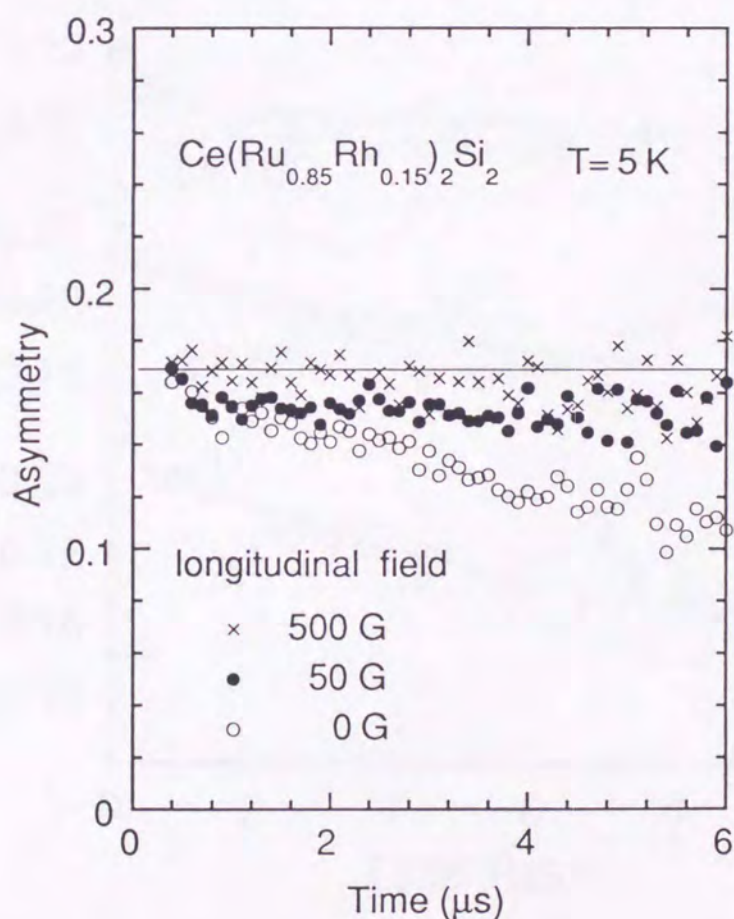


図 9-9 $\text{Ce}(\text{Ru}_{0.85}\text{Rh}_{0.15})_2\text{Si}_2$ 多結晶試料の 5K における縦磁場依存性

$x = 0$ の単結晶試料についても、100 G までの縦磁場を印加し、緩和の磁場依存性を調べた。図 9-10 は 2.5 K における零磁場及び縦磁場 μ SR のタイムスペクトルである。緩和は磁場印加とともに段階的な変化を示し、20G 程度の弱い磁場で long tail が持ち上がり、始めの比較的速い緩和は 50G 程度の磁場で完全に decouple する。これは、いくつかの緩和機構が存在することを示唆している。

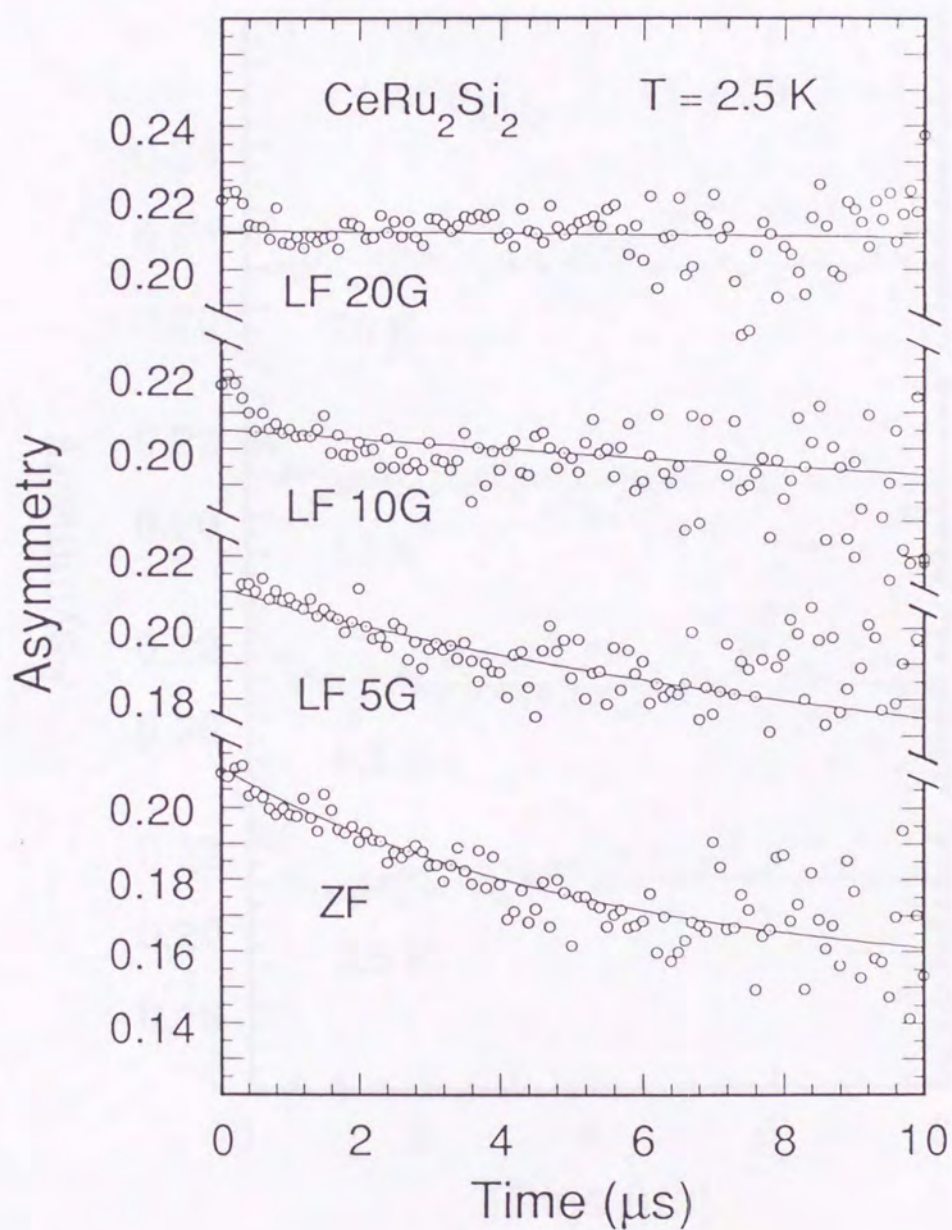


図 9-10 CeRu_2Si_2 単結晶試料の 2.5K における縦磁場依存性

図 9-11 は縦磁場を 20 G 印加した縦磁場緩和の温度依存性を示したものである。速い緩和が残っており (long tail は decouple している)、緩和率は温度低下とともに増大する傾向にある。これは準静的な内部磁場が温度低下とともに発達していることを示唆している。

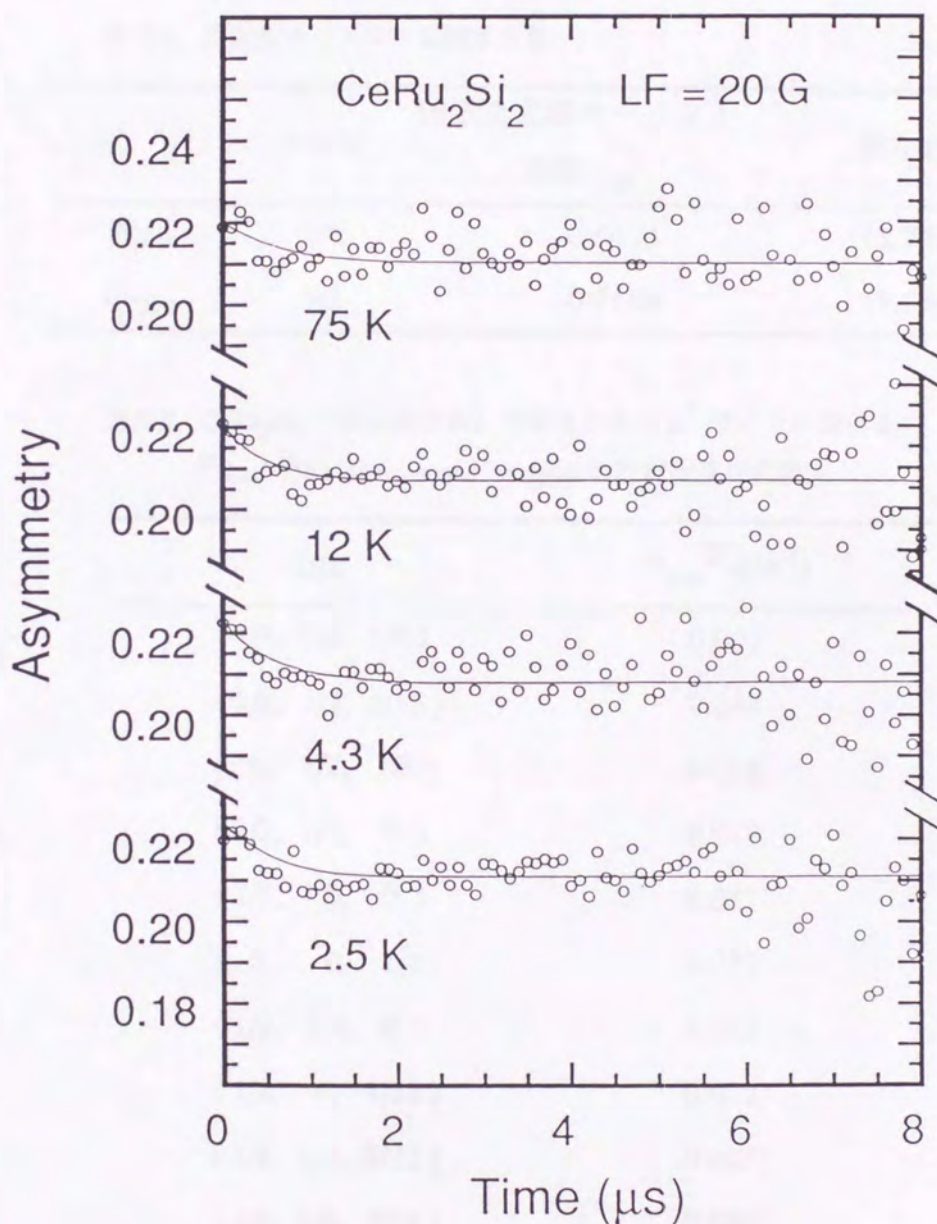


図 9-11 CeRu_2Si_2 単結晶試料の縦磁場 20 G 印加した縦磁場緩和の温度依存性

9.6 議論

9.6.1 核磁気モーメントの寄与

CeRu_2Si_2 の ^{99}Ru と ^{101}Ru は比較的大きな核磁気モーメントを持っているため (表 9-2)、これらの核からの寄与が考えられる。表 9-3 は CeRu_2Si_2 の結晶構造 (ThCr_2Si_2 型) で考えられる各ミュオンサイト (図 9-12) [55] における ^{99}Ru と ^{101}Ru 核の second moment の計算値である。

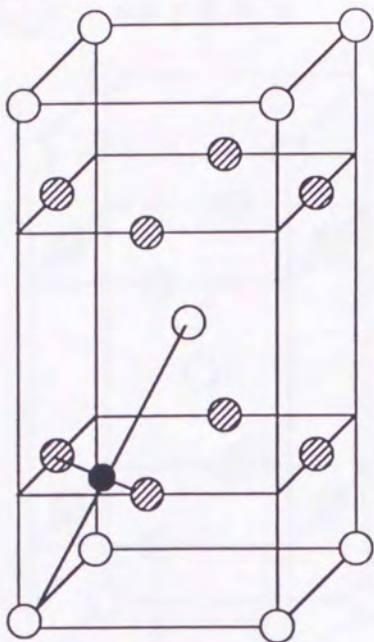
表 9-2 核磁気モーメントに関する量.

原子	スピン	磁気 2 重極モーメント (単位 μ_N)	存在比
^{99}Ru	5/2	-0.6413	12.7%
^{101}Ru	5/2	-0.7188	17.0%

表 9-3 CeRu_2Si_2 (体心正方晶) で考えられる μ^+ サイトにおける ^{99}Ru 、 ^{101}Ru 核の second moment の計算値及び実験値.

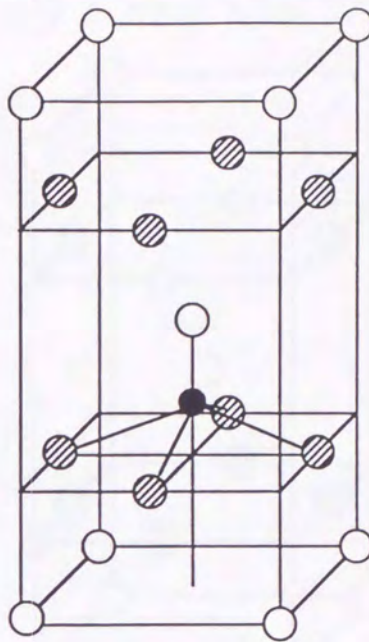
site	$\sigma_{\text{nuc}}^{\text{ZF}}(\mu\text{s}^{-1})$
(1/4, 1/4, 1/4)	0.092
(1/2, 1/2, 5/16)	0.048
(0, 1/2, 1/8)	0.068
(1/2, 1/2, 0)	0.017
(1/2, 0, 0)	0.017
(0, 0, 1/4)	0.023
(1/2, 1/4, 0)	0.018
(1/2, 0, 1/16)	0.022
(1/8, 1/2, 3/32)	0.025
(1/4, 1/4, 5/32)	0.050
(1/8, 1/8, 7/32)	0.039
Experimental	0.030 ± 0.02

① site $(1/4, 1/4, 1/4)$



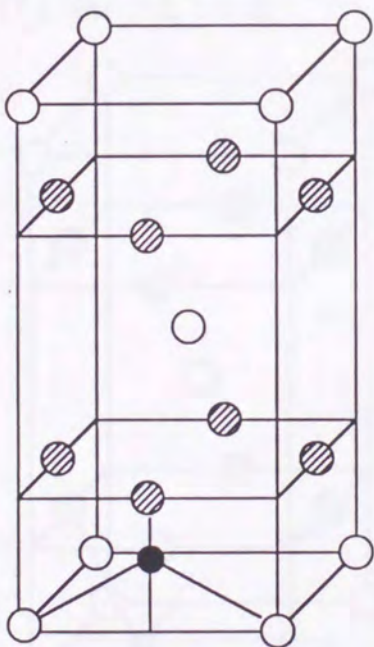
1st nearest $(1/4, 1/4, 0)$
 $(-1/4, -1/4, 0)$

② site $(1/2, 1/2, 5/16)$



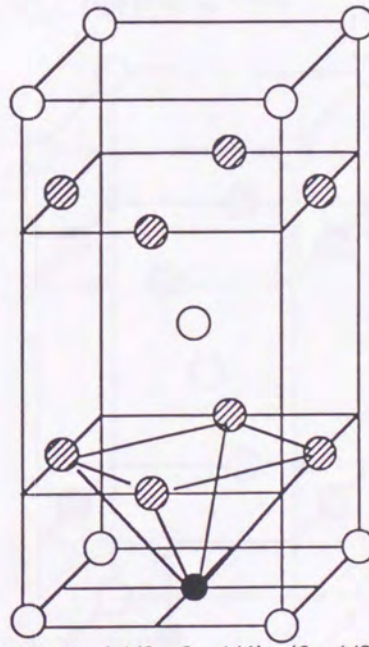
1st nearest $(1/2, 0, -1/16)$
 $(0, 1/2, -1/16)$
 $(-1/2, 0, -1/16)$
 $(0, -1/2, -1/16)$

③ site $(0, 1/2, 1/8)$



1st nearest $(0, 0, 1/8)$

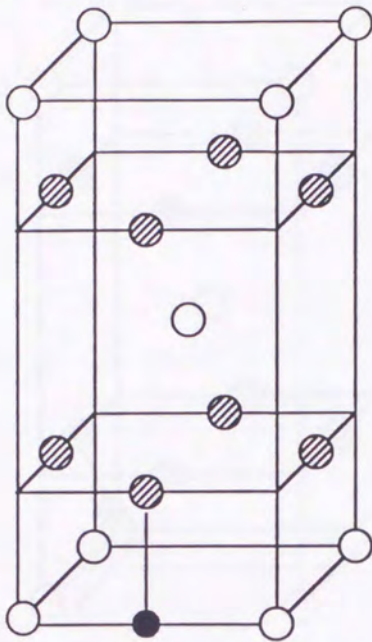
④ site $(1/2, 1/2, 0)$



1st nearest $(1/2, 0, 1/4)$ $(0, 1/2, 1/4)$
 $(-1/2, 0, 1/4)$ $(0, -1/2, 1/4)$
 $(1/2, 0, -1/4)$ $(0, 1/2, -1/4)$
 $(-1/2, 0, -1/4)$ $(0, -1/2, -1/4)$

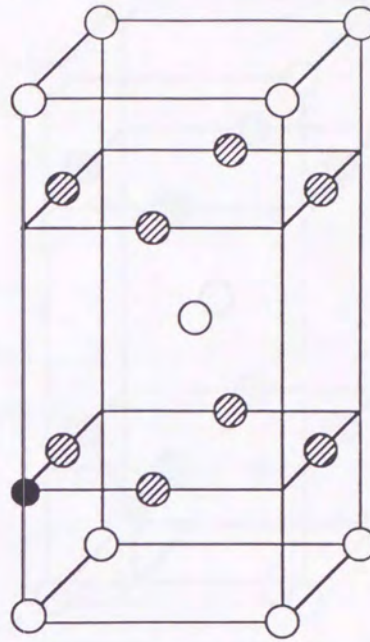
図 9-12 CeRu_2Si_2 の結晶構造 (ThCr_2Si_2 型) で考えられるミュオンサイト

⑤ site $(1/2, 0, 0)$



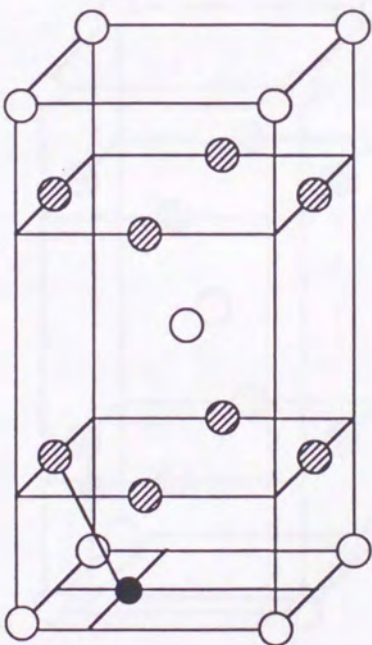
1st nearest $(0, 0, 1/4)$
 $(0, 0, -1/4)$

⑥ site $(0, 0, 1/4)$



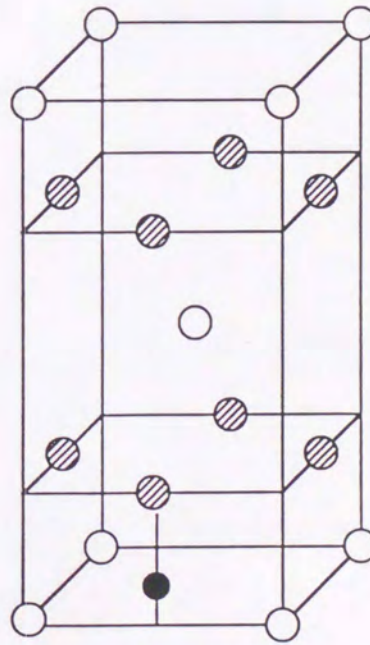
1st nearest $(1/2, 0, 0)$
 $(0, 1/2, 0)$
 $(-1/2, 0, 0)$
 $(0, -1/2, 0)$

⑦ site $(1/2, 1/4, 0)$



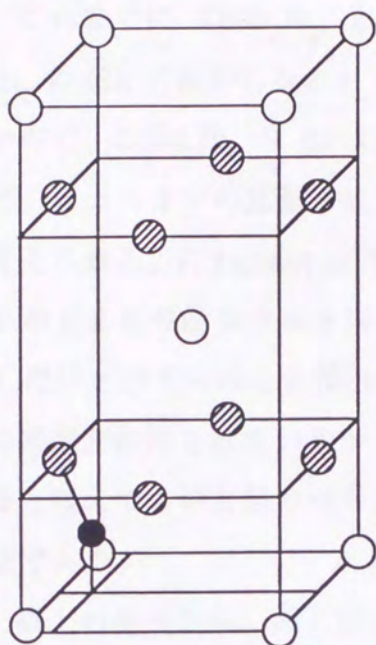
1st nearest $(-1/4, 0, 1/4)$
 $(-1/4, 0, -1/4)$

⑧ site $(1/2, 0, 1/16)$



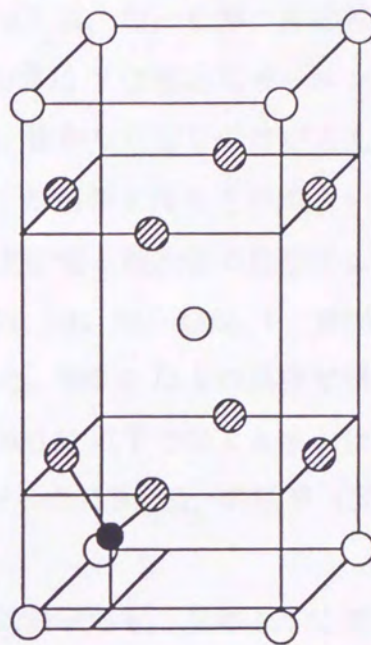
1st nearest $(0, 0, 3/16)$

⑨ site $(1/8, 1/2, 3/32)$



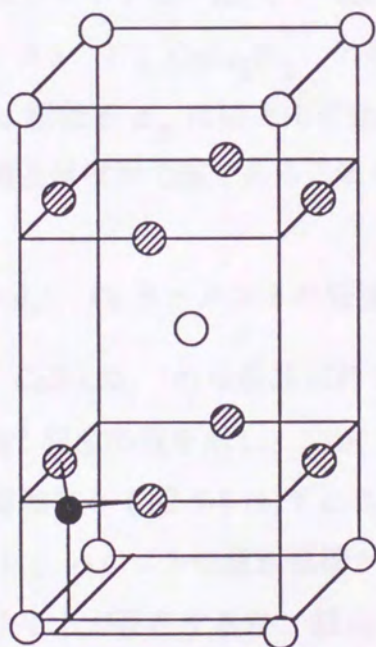
1st nearest $(1/8, 0, 5/32)$

⑩ site $(1/4, 1/4, 5/32)$



1st nearest $(1/4, 1/4, 3/32)$
 $(-1/4, -1/4, 3/32)$

⑪ site $(1/8, 1/8, 7/32)$



1st nearest $(3/8, 1/8, 1/32)$
 $(-1/8, -3/8, 1/32)$

9.6.2 ミューオンの拡散と止まるサイトについて

これまでに CeRu_2Si_2 と同じ結晶構造 (ThCr_2Si_2 型) を持つ非磁性物質の YCo_2Si_2 の μSR 実験が行なわれている [56]。この物質は Y は核磁気モーメントを持たないので、 CeRu_2Si_2 の Ru と同じ位置にある Co 核からの寄与だけが考えられる。そこで、ミューオンの拡散や止まるサイトについての情報を得るためのよい参照物質と考えられる。P. Dalmas de Reotier らは、その実験値と理論値の比較によりミューオンのとまる可能なサイトは $(1/2, 0, 0)$ $(1/2, 1/4, 0)$ $(1/2, 0, 1/16)$ (図 9-12) だけと考えられると報告している [56]。また、200 K 以上の温度ではミューオンの拡散が観測されているが [57]、少なくとも 200 K 以下ではミューオンは静止していると考えてよいと思われる。これは、我々の行った YRu_2Si_2 の結果 (図 9-3) と同様である。

以上の結果から、同じ結晶構造の CeRu_2Si_2 においても、次のように仮定する。

- 1) 200 K 以下ではミューオンは各サイトに静止している。
- 2) ミューオンのとまる可能なサイトは $(1/2, 0, 0)$ $(1/2, 1/4, 0)$
 $(1/2, 0, 1/16)$

これらのサイトの ^{99}Ru と ^{101}Ru 核の second moment の計算値は $0.02 \mu\text{s}^{-1}$ 程度であり (表 9-3)、 CeRu_2Si_2 の単結晶試料で観測された緩和率と比較すると、Kubo-Toyabe 緩和率 σ_{ZF} はほとんど温度変化しない一定値 ($0.03 \mu\text{s}^{-1}$) を示し (図 9-7(a))、計算値とはほぼ同じ値であることがわかる。

9.6.3 Ce モーメントの発達

CeRu_2Si_2 の単結晶試料で観測された exponential 緩和率 λ_{ZF} は室温では $0.01 \mu\text{s}^{-1}$ 程度の値を示し、100K 以下で温度低下とともに増加し、4K では $0.025 \mu\text{s}^{-1}$ まで増加する (図 9-8 (b))。この緩和は磁場印加とともに段階的な変化を示し (図 9-10)、いくつかの緩和機構が存在することを示唆している。これは、複数のミューオンサイトが存在するか、緩和に寄与する内部磁場がいくつかあることを示す。また 20 G 印加 (Ru 核の寄与はなくなると考えられる) した縦磁場緩和の温度依存性では速い緩和が残っており、緩和率は温度低下とともに増大する傾向にある (図 9-11)。

これは準静的な内部磁場が温度低下とともに発達していることを示唆している。これは、中性子非弾性散乱 [14] で観測されているような Ce 4f モーメントの磁気的な相関の発達を示唆しているものと思われる。

9.6.4 $x=0.15$ の磁気オーダー

$x=0.15$ の試料は比熱、磁化等のマクロな測定 [58] から、モーメントの小さな反強磁性長距離秩序を示すものと考えられるが、 μ SR 測定により T_N (5.5K) 以下で $0.2 \mu_B/\text{Ce}$ 程度のモーメントが静的に凍結することがわかり、ミクロな測定からもモーメントの小さな磁気オーダーの存在が確認された。ミュオンサイトで感じる内部磁場は不均一なものであることから SDW のような複雑な磁性であることが示唆される。この結果は最近行われた NMR [54]、中性子散乱の結果ともよく合うものである。

まとめ

本論文の主題は重い電子系化合物 CeRu_2Si_2 の Ru サイトを他の遷移金属で系統的に置換することにより c-f 混成を変化させ、メタ磁性、反強磁性相関等にどのような効果を及ぼすかを実験的に調べることにある。実験は、帯磁率、磁化、電気抵抗、比熱のマクロな測定と、 μSR 法のミクロな測定を行なうことで、総合的な情報を得ることができた。以下に本研究によって得られた結果をまとめる。

- (1) Ru サイトの置換系 $\text{Ce}(\text{Ru}, \text{T})_2\text{Si}_2$ ($\text{T}=\text{Rh}, \text{Mo}, \text{Pd}$) の研究により、 CeRu_2Si_2 の Ru サイトの少量置換が、この系の磁気的な揺らぎに重要な効果をもたらすことが確認された。
- (2) この系の近藤温度 T_K 及びメタ磁性転移磁場 H_M の変化は Ce サイトの置換とは異なり、単純な体積効果では説明できず、4d 電子数の変化が c-f 混成に大きな変化をもたらすものと考えられる。
- (3) Rh 置換系、Pd 置換系ともに遍歴的な性質をもつ弱い反強磁性相が現れた。このような小さなモーメントをもった磁気オーダーは Ce 化合物ではほとんど例がなく、重い電子系における反強磁性オーダー発現の機構を知るうえで重要な系であると考えられる。
- (4) Rh 置換系では反強磁性長距離秩序を示す領域においてもメタ磁性が観測され、長距離秩序とメタ磁性の共存が見られた。従って、この系を詳しく調べることによりメタ磁性の発現機構を解明するための新たな情報を得る可能性があると思われる。特に、置換濃度の変化により反強磁性相関が大きく変化しているものと考えられるため、反強磁性相関がメタ磁性にどのように関係しているかを調べるには適した系であると考えられる。

今後さらに研究を進めるために

1. 磁場中比熱の測定
2. 磁気抵抗、磁歪の測定
3. $\text{La}(\text{Ru}, \text{T})_2\text{Si}_2$, $\text{Y}(\text{Ru}, \text{T})_2\text{Si}_2$ に関する実験
4. $\text{Ce}(\text{Ru}, \text{Ag})_2\text{Si}_2$ の測定
5. μSR 実験では
 - (1) TF- μSR を精密に測定し、磁気異方性を含めたナイトシフトを求め超微細結合定数 A_{hf} の値を評価する。
 - (2) $\text{Ce}(\text{Ru}_{0.85}\text{Rh}_{0.15})_2\text{Si}_2$ の単結晶試料についての測定。
 - (3) 磁気オーダーが消える中間領域の $\text{Ce}(\text{Ru}_{0.50}\text{Rh}_{0.50})_2\text{Si}_2$ の測定。

以上の測定が必要と考えられる。

参考文献

- [1] A. Sumiyama, Y. Oda, H. Nagano, Y. Onuki, K. Shibutani and T. Komatsubara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** (1986) 1294.
- [2] P.H.P. Reinders, M. Springford, P.T. Coleridge, R. Boulet and D. Ravot: *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 1631.
- [3] L. Taillefer, R. Newbury, G.G. Lonzarich, Z. Fisk and J.L. Smith: *J. Magn. Magn. Matter.* **63 & 64** (1987) 372.
- [4] H.H. Hill: *Plutonium and Other Actinides 1970*, edited by W.N. Miner (AIME, New York), (1970) 2.
- [5] S. Doniach, in *Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena*, edited by R.D. Parks (1977) 169.
- [6] N.B. Brandt and V.V. Moshalkov: *Adv. Phys.* **33**(1984) 373.
- [7] C. Lacroix: *Solid State Commun.* **54** (1985) 991.
- [8] T. Endstra: Ph.D Thesis, University of Amsterdam (1992).
- [9] B. Welslau and N. Grewe, *Physica B* **165 & 166** (1990) 387.
- [10] A. Grassmann, *Physica B* **163** (1990) 547.
- [11] W.A. Harrison and G.K. Straub: *Phys. Rev.* **B36** (1987) 2695.
- [12] E.H. Bruck: Ph.D. Thesis, University of Amsterdam (1991).
- [13] G.K. Straub and W.A. Harrison: *Phys. Rev.* **B31** (1985) 7668.
- [14] L.P. Regnault, W.A.C. Erkelens, J. Rossat-Mignod, P. Lejay and J. Flouquet: *Phys. Rev.* **B38** (1988) 4481.
- [15] K. Hiebl, C. Horvath and P. Rogl: *J. Less-Common Met.* **117** (1986) 375.
- [16] B.H. Grier, J.M. Lawrence, V. Murgai and R.D. Parks: *Phys. Rev.* **B 29** (1984) 2664.
- [17] S. Quezel, J. Rossat-Mignod, B. Chevalier, P. Lejay and J. Etourneau: *Solid State Commun.* **49** (1984) 685.
- [18] R.A. Steeman, E. Frikkee, R.B. Helmholtz, A.A. Menovsky, J. van den Berg, G.J. Nieuwenhuys and J.A. Mydosh: *Solid State Commun.* **66** (1988) 103.

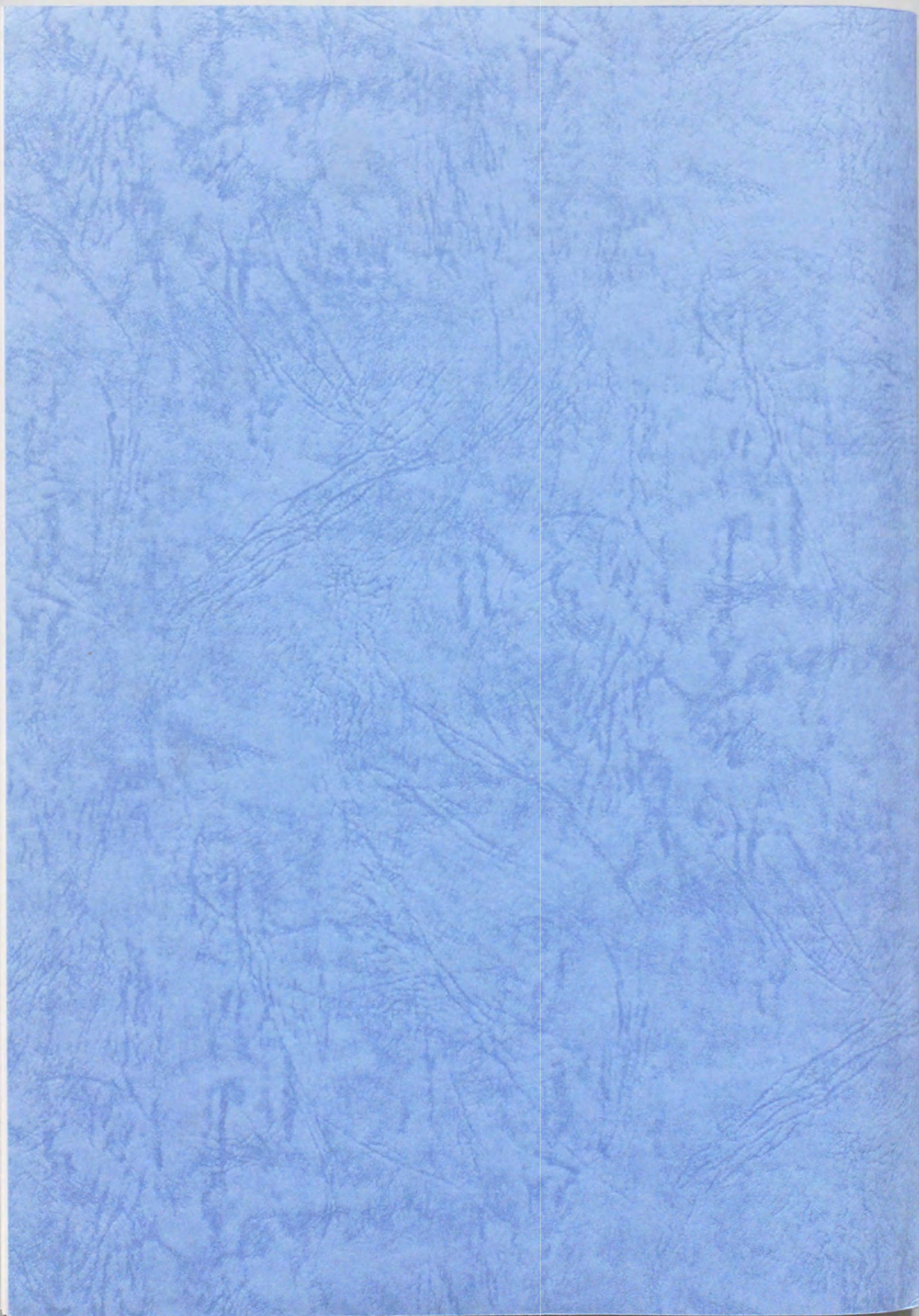
- [19] V. Murgai, S. Raaen, L.C. Gupta and R.D. Parks, in *Valence Instabilities* edited by P. Wachter and H. Boppart (North-Holland, Amsterdam, 1982) 537.
- [20] T.T.M. Palstra, A.A. Menovsky, G.J. Nieuwenhuys and J.A. Mydosh: *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57** (1986) 435.
- [21] A. Severing, E. Holland-Moritz and B. Frick: *Phys. Rev.* **B39** (1989) 4164.
- [22] J.D. Thompson, R.D. Parks and H. Borges: *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57** (1986) 377.
- [23] L.C. Gupta, D.E. MacLaughlin, Cheng Tien, C. Godart, M.A. Edwards and R.D. Parks: *Phys. Rev.* **B28** (1983) 3673.
- [24] A. Amato and J. Sierro: *J. Magn. Magn. Mater.* **47&48** (1985) 526.
- [25] P. Haen, J. Flouquet, F. Lapierre, P. Lejay and G. Remenyi: *J. Low Temp. Phys.* **67** (1987) 391.
- [26] M.J. Besnus, J.P. Kappler, P. Lehmann and A. Meyer: *Solid State Commun.* **55** (1985) 779.
- [27] J.D. Thompson, J.O. Willis, C. Godart, D.E. MacLaughlin and L.C. Gupta: *Solid State Commun.* **56** (1985) 169.
- [28] F. Lapierre and P. Haen: *J. Magn. Magn. Mater.* **108** (1992) 167.
- [29] Y. Onuki, I. Umehara, A.K. Albessard, T. Ebihara and K. Satoh: *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** (1992) 960.
- [30] A. de Visser, J.J.M. Franse and J. Flouquet *Physica B* **161** (1989) 324.
- [31] J.S. Kim, A. Andracka, G. Fraunberger and G.R. Stewart: *Phys. Rev. B* **41** (1990) 541.
- [32] L. Puech, J.-M. Mignot, P. Lejay, P. Haen, J. Flouquet and J. Voiron: *J. Low Temp. Phys.* **70** (1988) 237.
- [33] J.-M. Mignot, J. Flouquet, P. Haen, F. Lapierre, L. Puech and J. Voiron: *J. Magn. & Magn. Mater.* **76&77** (1988) 97.

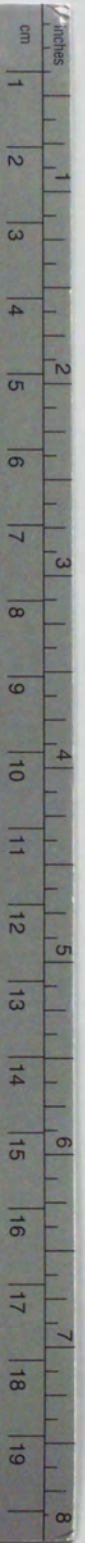
- [34] J.L. Jacoud, L.P. Regnault, J. Rossat-Mignod, C. Vettier, P. Lejay and J. Flouquet: proc. ICNS' 88, Grenoble 1988.
- [35] S. Quezel, P. Burlet, J.L. Jacoud, L.P. Regnault, J. Rossat-Mignod, C. Vettier, P. Lejay and J. Flouquet: *J. Magn. & Magn. Mater.* **76&77** (1988) 403.
- [36] B. Lloret, B. Chevalier, B. Buffat, J. Etourneau, S. Quezel, A. Lamharrar, J. Rossat-Mignod R. Calemczuk and E. Bonjour: *J. Magn. & Magn. Mater.* **63&64** (1987) 85.
- [37] Y. Onuki, Y. Shimizu and T. Komatsubara: *J. Phys. Soc. Japan* **54** (1985) 304.
- [38] A. de Visser, A. Menovsky and J.J.M. Franse: *Physica B* **147** (1987) 81.
- [39] P. Haen, J. Voiron, F. Lapierre, J. Flouquet and P. Lejay: *Physica B* **163** (1990) 519.
- [40] D.W. Osborne, H.E. Flotow and F. Schreiner: *Rev. Sci. Instr.* **38** (1967) 159.
- [41] F.J. Ohkawa: *Solid State Commun.* **71** (1989) 907.
- [42] T. Saso: *Phys. Rev.* **B44** (1991) 450.
- [43] S.M.M. Evans: *J. Magn. & Magn. Mater.* **108** (1992) 135.
- [44] J.-M. Mignot, J.-L. Jacoud, L.-P. Regnault, J. Rossat-Mignod, P. Haen, P. Lejay, Ph. Boutrouille, B. Hennion and D. Petitgrand: *Physica B* **163** (1990) 611.
- [45] M.J. Besnus, P. Lehmann and A. Meyer: *J. Magn. & Magn. Mater.* **63&64** (1987) 323.
- [46] H. Haen, J.P. Kappler, F. Lapierre, P. Lehmann, P. Lejay, J. Flouquet and A. Meyer: *J. Phys. (Paris) Colloq.* **49** (1988) C8-757.
- [47] F. Steglich, U. Ahlheim, C.D. Bredl, C. Geibel, A. Grauel, M. Lang, G. Sparn, A. Krimmell, A. Loidl and W. Assmus: *J. Magn. & Magn. Mater.* **108** (1992) 5.

- [48] A. Schenck: *Muon Spin Rotation Spectroscopy*, Adam Hilger, Bristol and Boston, (1985).
- [49] R. Kubo and R. Toyabe: *Magnetic Resonance and Relaxation*, Ed. by R. Blin, North-Holland, Amsterdam, (1967).
- [50] R.S. Hayano, Y.J. Uemura, J. Imazato, N. Nishida, T. Yamazaki and R. Kubo: *Phys. Rev. B* **20** (1979) 850.
- [51] R. Kubo: *Hyperfine Interact.* **8** (1981) 731.
- [52] Y.J. Uemura, T. Yamazaki, D.R. Harshman, M. Senba and E.J. Ansaldo: *Phys. Rev. B* **31** (1985) 546.
- [53] A. Amato, C. Baines, R. Feyerherm, J. Flouquet, F.N. Gygax, P. Lejay, A. Schenck and U. Zimmermann: *Physica B* **186-188** (1993) 276.
- [54] K. Fujiwara, K. Kumagai, C. Sekine and S. Murayama: *Physica B* **186-188** (1993) 517.
- [55] D.E. MacLaughlin, D.W. Cooke, R.H. Heffner, R.L. Hutson, M.W. McElfresh, M.E. Scillachi, H.D. Rempp, J.L. Smith, J.O. Willis, E. Zirngiebl, C. Boekema, R.L. Lichti and J. Oostens, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 3153.
- [56] P. Dalmas de Reotier, J.P. Sanchez, A. Yaouanc, B. Chevalier, P. Chaudouet and R. Madar: *Hyperfine Interact.* **64** (1990) 457.
- [57] P. Dalmas de Reotier: Ph.D Thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble (1990).
- [58] C. Sekine, T. Sakakibara, H. Amitsuka, Y. Miyako and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** (1992) 4536.
- [59] M.J. Besnus, P. Lehmann and A. Meyer: *J. Magn. & Magn. Mater.* **63&64** (1987) 323.
- [60] H. Haen, J.P. Kappler, F. Lapierre, P. Lehmann, P. Lejay, J. Flouquet and A. Meyer: *J. Phys. (Paris) Colloq.* **49** (1988) C8-757.

謝 辞

本博士論文をまとめるにあたり、まず研究テーマを与えてくださいました、主査 城谷 一民 教授に心から感謝します。また、御多忙の中、有益な助言、ご指導いただきました、副査 上田 勇治 教授、永田 正一 教授、村山 茂幸 助教授、酒井 彰 助教授に厚くお礼申し上げます。東京大学理学部中間子科学研究センターにおける μ SR 実験では永嶺 兼忠 教授、西山 樟生 助教授に大変お世話になり、深く感謝いたします。 CeRu_2Si_2 , YRu_2Si_2 単結晶試料は筑波大学物質工学科の大貫 惇睦 教授に提供していただき、厚くお礼申し上げます。並びに、北大における実験では理学部物理学科極低温研究室の榊原 俊郎 助教授、網塚 浩 助手に大変お世話になり、心から感謝します。また、保志 賢介 教授、高野 英明 助教授には多くの有益な助言をいただき、厚くお礼申し上げます。最後に苦楽をともにした保志、村山研究室の皆様、並びに北大極低温研究室の皆様に、この場をお借して、厚くお礼申し上げます。





Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

