

氏 名	本 間 佳 哉		
授 与 学 位	博 士 (工 学)		
学位授与年月日	平成 5 年 10 月 13 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻		
学 位 論 文 題 目	強相関 Ce-Ru 系非晶質合金の低温電子物性		
指 導 教 官	東北大学教授 鈴木 謙爾		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 鈴木 謙爾	東北大学教授 藤森 啓安	
	東北大学教授 深道 和明	東北大学助教授 隅山 兼治	

論 文 内 容 要 旨

金属固体中に存在する個々の電子は、ミクロな世界で成り立つ自然法則—量子力学に従って運動する。一方、我々が実際に観測するマクロな物性は、莫大な数の電子集団の振る舞いによって支配されている。したがって、金属電子論は、量子力学を基盤とし、統計力学の助けを借りて発展してきたといえる。s,p 電子が価電子である単純金属においては、電子間の相互作用を平均的な静的ポテンシャルに置き換える平均場近似を用いて電子系の振る舞いを記述することが可能である。しかし、エレクトロニクス産業の発展に不可欠な磁性・超伝導などの諸特性は、電子間の相互作用が強い d 電子系ならびに f 電子系において顕著である。特に、f 電子を持つ Ce や U 化合物の中には、価数揺動や重い電子などの異常現象を示す物質群が発見されている。これらの現象は、いずれも強い電子相関に起因しており、f 電子系の研究は高温超伝導とならんで固体物理学上最も活発な分野となっている。

これまで f 電子系の研究は、理論・実験を問わず多くの分野の研究者が携わっているが、対象とする物質は一部を除いて結晶化合物合金に限られていた。そこで、本研究では、長周期構造を持たない非晶質合金における f 電子の振る舞いを系統的に調べ、原子構造の乱れにより強い電子相関がどのような影響を受けるか明らかにした。特に、Ce-Ru 合金において f 電子と伝導電子の混成効果が強いことに着目し、電子のコヒーレント状態と原子の長周期構造の欠如との関連について、(1) 低温物性、(2) X 線構造解析、(3) 光電子分光により総合的な議論を行った。

本論文は、上述の研究成果をまとめたものであり、全編 7 章より構成される。

第1章 序 論

本章は序論であり、希薄系近藤効果、高濃度近藤効果、重い電子系などの本研究に関連する強電子相関現象について述べ、さらに、これまでのCe系非晶質合金の研究成果を紹介した上で本研究の動機、目的および意義を述べている。

第2章 実験方法

本章では実験方法について述べている。まず、スパッタリング法により試料作製について述べた上で、試料評価のための密度測定、X線回折、DSC熱分析の結果を述べている。次に、低温比熱、電気抵抗、磁気抵抗、磁化（磁気天秤、SQUID磁束計、引き抜き法）の低温物性測定法について述べている。さらに、光電子分光法、X線構造解析について測定方法、測定条件ならびに解析方法を述べている。

第3章 Ce-Ru系非晶質合金の熱的・磁氣的性質

本章では、Ce-Ru系非晶質合金の低温比熱、帯磁率、高磁場磁化曲線の組成依存性を述べ、Ce濃度とf電子の状態の関連を議論している。図1に示すように、Ce濃度が高くなるにつれて低温での電子比熱係数 γ の跳び上がりが顕著となり、フェルミ面近傍の電子の状態密度が増強される。帯磁率および高磁場磁化曲線においても同様な大きな組成依存性を示し、f電子は、Ce濃度の増加に伴い遍歴型から局在型へと変化する。つまり、Ce濃度の増加に伴いf電子と伝導電子の混成の程度が弱められ、価数揺動物質から重い電子系物質へと変化する。従来Ce-Ru系結晶合金の研究は単一相が作製可能なCeRu₂に限られてきたが、本研究でCe-Ru系非晶質合金を作製することにより価数揺動状態から重い電子系を統一的に扱うことが可能となった。

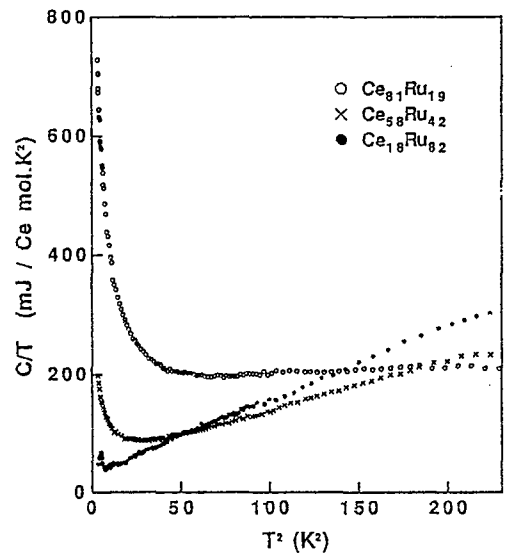


図1 Ce-Ru系非晶質合金の低温比熱

第4章 Ce-Ru系非晶質合金の伝導現象

本章では、Ce-Ru系非晶質合金の電気抵抗 ρ の組成依存性を概観した上で（図2）、長周期構造を持たないにもかかわらず観測されたコヒーレント近藤効果ならびに超伝導の特性を議論している。

Ce濃度の高いa-Ce₈₁Ru₁₉とa-Ce₅₈Ru₄₂の ρ は40K以上で $-\log T$ に従う負のTCRを示し、局在f電子と伝導電子のスピン反転による散乱が抵抗に寄与するインコヒーレント近藤状態（不純物近藤）である。しかし40K以下では正のTCRを示し、伝導電子系がフェルミ流体となったコヒーレント近藤状態が形成されと考えられる。本研究では、コヒーレント近藤状態が非晶質合金においても可

能であることを磁気抵抗と温度依存性により検証した。縦磁気 ($J//H$) および横磁気 ($J\perp H$) 抵抗は温度増加に伴い急激に減少し、特に横磁気抵抗は約 20K で正から負へと符号が逆転する。つまり、20K 以上では磁場により局在スピンの自由度が奪われ、スピン反転散乱が抑えられるのに対し、20K 以下では通常金属と同様、電子軌道が磁場により曲げられ抵抗が増加する。

さらに、2.5K で超伝導転移を起こす $a\text{-Ce}_{18}\text{Ru}_{82}$ の磁場中比熱、上部臨界磁場および熱磁気特性を測定し、f 電子系伝導化合物 CeRu_2 ($T_c=6\text{K}$) あるいは重い電子系超伝導体 (CeCu_2Si_2) との類似性を比較検討した。その結果、 CeRu_2 と同様に超伝導に寄与している電子のほとんどは Ru の 4d 電子であり、いわゆる重い電子系の超伝導ではないことが示された。

第 5 章 Ce-Ru 系非晶質合金の原子構造

本章では、X 線回折から得られる構造因子 $S(Q)$ から動径分布関数 RDF を導き、短範囲構造における結晶と非晶質の違いを議論している。なお、Ce-Cu 系および Ce-Si 系非晶質合金の短範囲構造も調べることにより、Cu-Ru 系非晶質合金の構造の特徴をより明確にした。一般に、一種類の回折実験から原子種毎の部分相関を導くことは不可能であるが、本研究では Ce の金属半径が異種原子 M (Ru, Cu, Si) に比べて 20% 以上大きいことを利用して RDF のピーク分離をし、Ce-Ce, Ce-M, M-M 相関の配位数ならびに原子間距離を求めた。従来結晶化合物では Ce の価数と原子間距離が直線的な関係を示すとされてきたが、非晶質合金において広い範囲で組成変化させた場合、原子間距離と f 電子の局在度が対応していないことが本章ならびに第 3 章の結果より明らかとなった。f 電子の局在度を支配しているのは、むしろ異種原子 M (Ru, Cu, Si) の Ce の周りの配位数であり、特に 4d 電子を持つ Ru との合金である Ce-Ru 系非晶質合金において配位数の変化が f 電子の状態に大きな影響を与えている。

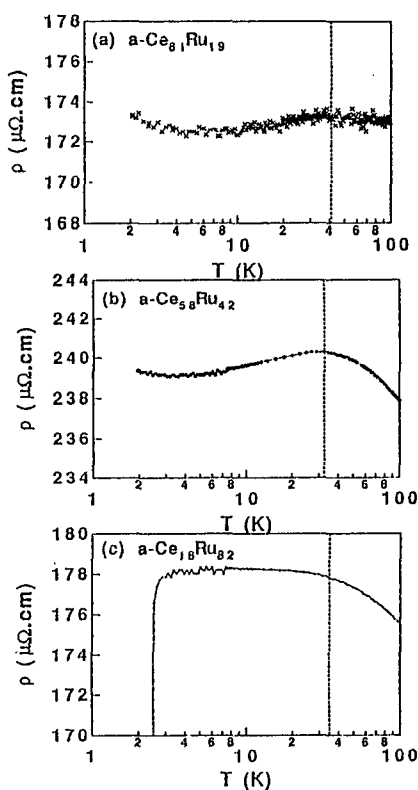


図 2 Ce-Ru 系非晶質合金の電気抵抗

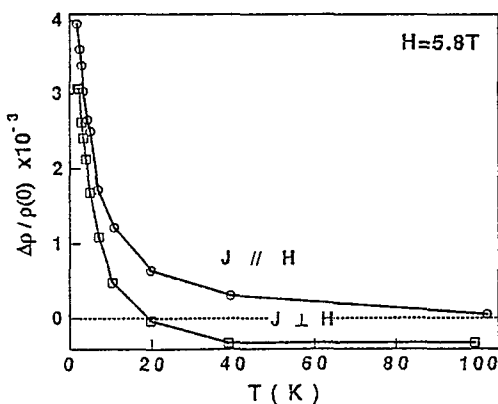


図 3 $a\text{-Ce}_{58}\text{Ru}_{42}$ の磁気抵抗の温度依存性

配位数の変化が f 電子の状態に大きな影響を与えている。

第6章 Ce-Ru系非晶質合金の電子構造

本章では、Ce-Ru系非晶質合金のフェルミ面付近の電子状態をX線電子分光により測定し、第3章および第4章の低温電子物性との対応を検討している。

超伝導体 $a\text{-Ce}_{1.8}\text{Ru}_{0.2}$ の価電子帯のエネルギー分布曲線 (EDC) は純 Ru とほとんど違いがなく、フェルミ面の大きな状態密度は主に Ru-4d 電子が担っている。 $a\text{-Ce}_{5.8}\text{Ru}_{4.2}$ のフェルミ面の状態密度はさらに大きく、4f 電子と 4d 電子の混成が強い。しかし、 $a\text{-Ce}_{8.1}\text{Ru}_{1.9}$ のフェルミ面の状態密度は小さく、4f 電子の局在化が強まる。一方、Ce-Cu系のフェルミ面の状態密度は Ce-Ru に比べてかなり小さく、Ce-Si系の状態密度は Ce-Ru系と Ce-Cu系の間値である。

さらに、Ce-3d内殻光電子スペクトルに現れる終状態 $4f^0$, $4f^1$, $4f^2$ のサテライトピークを波形分離し、G-Sモデルを用いてCeイオンの価数 Z およびカップリング Δ を求めた。Ce-Ru系非晶質合金の Z は Ce 濃度の減少に伴い 3.20 から 3.24 に増加するだけであり、f 電子が遍歴した Ce^{4+} よりもむしろ f 電子が局在した Ce^{3+} に近い値である。また、f 電子と伝導電子の混成の強さを示す Δ は、Ce-Ru系の全ての組成で $\Delta \sim 110\text{meV}$ であるのに対し、Ce-Cu系では $\Delta \sim 35\text{meV}$ と小さく、Ce-Si系では両者の中間の $\Delta \sim 80\text{meV}$ である。以上から f 電子の状態を議論するには、価数 Z だけでなくカップリング Δ が重要なパラメータであることが示された。さらに、Ce-3d内殻電子分光から得られた Z および Δ からスピン帯磁率を求めると、第3章に示した高磁場磁化率と良い一致をした。

第7章 総括

本章では、本研究で得られた成果を要約し、本研究の意義を明らかにした。

審 査 結 果 の 要 旨

Ce合金化合物においては、通常局在電子と考えられているf電子が伝導電子と混成し遍歴性を有すると共に強い電子相関が生じるため、価数揺動、重い電子、超伝導状態などの特異な低温物性が観測されている。これらの現象は、現代の材料科学における最も重要な研究課題のひとつであり、高温超伝導の発現機構とも密接に関係すると予想されている。

本論文は、非晶質 Ce-Ru 合金を作製し、結晶化合物では不可能である広い組成範囲に亘る f 電子の振舞いを系統的に調べると同時に、原子構造の乱れが電子相関に及ぼす影響について新たな知見を得るため、低温電子物性、X線構造解析、X線光電子分光の測定を行い、これらの結果を総合的に検討した成果をまとめたものであり、全編7章より構成される。

第1章し序論であり、従来の研究を総括し本論文の目的を述べている。

第2章では実験方法ならびにデータ解析法について述べている。

第3章では、低温比熱および磁化率の測定結果より、Ce濃度の増加と共にf電子と伝導電子の混成が弱まり、価数揺動状態から重い電子状態へ移行することを指摘している。

第4章では、伝導現象の組成依存性を調べ、非晶質合金においても、高温で不整合近藤状態が生じること、低温ではCe高濃度域で有効質量が増強された整合近藤状態になり、Ru高濃度域では超伝導転移が生じることなどを明らかにしている。

第5章では、X線構造解析の結果より、非晶質合金においてはf電子の局在・非局在性は原子間距離に依存せず、Ce原子の周りの配位数に大きく影響されることを明らかにしている。

第6章では、価電子および内殻電子のX線光電子分光の測定結果を波形分離し、Ceの価数が約3.2で組成依存性が小さく、4f電子と伝導電子が強く混成することを明らかにしている。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は、Ce-Ru非晶質合金の物性、構造、電子状態の観測結果を総合的に議論し、不規則原子配列状態においても、4f電子と伝導電子の混成・相関効果が強い場合には、電子相関に起因する種々の整合状態が実現されることを明らかにしたもので、材料物性額の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。