

論文の要旨

氏名 林 佑弥

論文題目 The *c-f* hybridization effect and the crystal field effect of
CeXc (Xc=S, Se, Te)
(CeXc (Xc=S, Se, Te)の *c-f* 混成効果と結晶場効果)

【研究の背景】

電子同士の相互作用の効果(電子相関)が物性の理解に重要な系を強相関電子系と呼ぶ。希土類化合物は強相関電子系のひとつで、ここでは伝導電子と 4*f* 電子の電子相関が問題になる。この電子相関は大まかに二つの効果として理解されている。ひとつは伝導電子が 4*f* 電子の局在モーメント間の相互作用を媒介する RKKY 相互作用、もう一つは伝導電子が 4*f* 電子の局在モーメントを遮蔽する近藤効果である。これらの効果は局在モーメントを秩序化する効果と遮蔽する効果であるため競合する。どちらの効果が優勢であるかは物質によるが、Ce 化合物では圧力印加が近藤効果を優勢にすることが多くの実験から示されている。この変遷は RKKY 相互作用と近藤効果のエネルギースケールを考察した Doniach 相図の描像によりおおまかに説明されている。この描像によるとふたつの効果のエネルギースケールはいずれも混成強度に依存し、混成強度が弱いと RKKY 相互作用が、強くと近藤効果が優勢になる。圧力で近藤効果が優勢になるのはそのためと理解できる。これは多くの Ce 化合物で成り立つことが確認されてきた基本的な描像である。そこで私は Doniach 相図の描像が破綻する可能性がある物質 CeXc (Xc=S, Se, Te) に注目した。

CeXc は立方晶 NaCl 構造をとる反強磁性体で、転移温度 T_N は Xc=S, Se, Te でそれぞれ 8.4, 5.4, 1.9 K である。Ce イオンは Xc=S, Se, Te のいずれでも 3 価を示し、4*f* 電子は結晶中ではほぼ局在的に振舞う。4*f* 電子の準位は結晶場により Γ_8 四重項と Γ_7 二重項に分裂する。分裂の大きさ(Δ_{CEF})は Xc=S, Se, Te でそれぞれ 140, 114, 32 K であり、基底状態は Γ_7 状態である。また伝導は金属的で電気抵抗は降温に伴い減少する。電気抵抗は近藤効果を示し、その振舞から *c-f* 混成の強さは CeTe < CeSe < CeS と考えられている。本系は二重項を基底状態にもつ反強磁性体の金属である点で従来研究が行われてきた多くの Ce 化合物と同様である。しかし近年の研究で CeTe には特有の圧力効果があることが明らかになった。

すなわち CeTe では圧力で Δ_{CEF} が縮小する。この縮小は 1 GPa あたり 10 K と大きい。また、 T_N でのエントロピーは圧力で増大し、1.8 GPa 程度で Γ_7 状態から期待される $R\ln 2$ を超える。これは T_N 以下の電子状態に Γ_8 状態が寄与することを示している。結晶場励起状態が圧力で電子状態に寄与ようになる点は本系に特有である。

その一方で従来の系では Δ_{CEF} は圧力にほぼ依存しない。そのため、圧力効果を理解する大枠は混成強度のみを考える Doniach 相図の描像で十分だった。CeTe では混成強度に加え Δ_{CEF} が圧力効果に寄与するパラメーターである。そのため

CeTe では混成強度のみを考える Doniach 相図の描像が破綻する可能性がある。

【目的】

本研究では二つの目的を立てた。ひとつは(i)CeXc の圧力効果が Doniach 相図の描像で理解できるか明らかにすることである。従来の描像が破綻する系であるならば新現象が実現することも期待される。また CeSe, CeS では Δ_{CEF} が圧力で小さくなるか明らかでないので、その点から明らかにする。もうひとつの目的は(ii) Δ_{CEF} の縮小の起源である混成効果を調べることである。 Δ_{CEF} 縮小の起源を理解することが本系の特異性を解釈するために重要だからである。本研究では第一歩としてこの混成効果の対称性を明らかにすることを目的にした。

【研究成果：圧力効果】

(i)の目的で圧力下電気抵抗測定を行った。得られた成果は三つある。ひとつは Xc=S, Se でも圧力で Δ_{CEF} が縮小することを示す結果である。CeXc の電気抵抗はある温度で肩をつくり減少する。またこの肩は圧力で低温へ移動する。低温への移動は CeXc で共通して-12 K/GPa である。肩状の異常は結晶場分裂に由来する振舞で、低温への移動は Δ_{CEF} の縮小を反映する。また異常が現れる温度の圧力依存性が同じであることから Δ_{CEF} の縮小の大きさは CeXc で共通と考えられる。

二つ目の成果は Δ_{CEF} の縮小が圧力相図の理解に重要であることを示す結果である。CeXc では T_N がある圧力で消失した後、近藤一重項のコヒーレンスが発達する温度(T_{m1})が上昇する。これは大まかに Doniach 描像で解釈できる振舞である。しかし、CeXc の圧力効果には Doniach 描像から単純に解釈できない点もある。ひとつは臨界圧力の大小関係が常圧での *c-f*混成強度と整合しない点である。臨界圧力は Xc=S, Se, Te で 4.5, 7.5, 4.0 GPa 程度と CeTe で最も低い。しかし Doniach の描像で考えると臨界圧力は CeTe で最も高いと予想される。なぜなら常圧で CeTe の *c-f*混成強度が最も弱いからである。CeTe の臨界圧力の理解には Δ_{CEF} の縮小を考慮する必要がある。 Δ_{CEF} が十分に縮小すると 4f 電子の縮重度が大きくなるため近藤温度が上昇する。この機構による近藤温度の上昇は Δ_{CEF} が小さい CeTe で最も低圧で起こると考えられる。CeTe ではこの機構により低圧で近藤温度が上昇し T_N が抑制されるとも解釈できる。また T_{m1} の上昇には強い Xc 依存性があった。これは近藤温度の圧力変化に強い Xc 依存性があることを示す結果で、Doniach 描像では説明できない。しかし、この Xc 依存性についても上で述べたの機構による近藤温度の上昇を考慮することで解釈が可能である。以上で述べた CeTe の低い臨界圧力と T_{m1} の圧力効果の Xc 依存性はいずれも Δ_{CEF} の縮小が圧力相図の理解に重要であることを示している。ただし以上の振舞は Δ_{CEF} が縮小することを考慮すれば既存の描像で理解することもできる点では新規性がない。

しかし、 Δ_{CEF} の縮小を考慮しても解釈できない振舞も確認された。これが三つめの成果である。解釈できない振舞はふたつある。ひとつは $-\ln T$ の傾きである。CeS, CeSe では電気抵抗が $-\ln T$ に比例する温度領域が二つある。高温側の領域は Γ_8 状態と Γ_7 状態の両方が寄与する近藤効果、低温側の領域は Γ_7 状態のみが寄与する近藤効果を反映する。それぞれの $-\ln T$ の傾きは CeSe では 4 GPa<P, CeS では 0.1 MPa<P で低温側が大きい。すなわち Γ_7 状態のみが寄与する近藤効果が Γ_8 状態と Γ_7 状態の両方が寄与する近藤効果よりも強い。しかし、近藤効果は寄与する状態が多いほど強いというのが従来の描像であり、これまで研究されてきた物質でもこの描像は成立している。本系の近藤効果は既存の描像と逆の振舞を示す

点で新規性がある。

もう一つはコヒーレンスピークの振舞である。CeS, CeSe の電気抵抗は臨界圧力以上で二つの異常を示す。ひとつ目の異常はコヒーレンスの発達を反映するピークである。このピークが現れる温度は圧力で上昇する。もうひとつの異常は高温に現れる肩である。この肩もまた圧力で高温に移動する。この肩は高压ではピーク様の異常に変化し、典型的なコヒーレンスピークと類似するようになる。このことからこの肩も何らかのコヒーレンスの発達を対応するとも考えられる。すなわち本系は臨界圧力以上でコヒーレンスの発達を反映する異常をふたつ示す。CeXc の振舞はあたかも近藤温度に対応するエネルギースケールが二つあるかのような振舞であり、既存の描像から理解できない。以上のふたつの振舞は既存の描像にない新現象を反映する可能性がある。

【研究成果：格子と電子状態の結合】

(ii)の目的を達成するために X 線による格子定数の温度依存性の測定、熱膨張・磁歪測定を行った。まずは X 線の結果について述べる。格子定数の温度依存性は CeXc のいずれにおいても常磁性相で極小を作る。常磁性相での振舞であるからこの極小に寄与する歪みは結晶と同じ対称性を持つ。そのため極小を作る振舞には結晶場の等価演算子(O_4)の期待値が寄与することが考えられる。そこで結晶場のみを仮定した単純なモデルから $\langle O_4 \rangle$ を求め、実験結果との比較を行った。比較の結果、極小を作る振舞は体積歪みが $\langle O_4 \rangle$ に比例すると仮定すると説明できることが分かった。このことから体積歪みと $4f$ 電子の結合は結晶場と格子の結合と捉えることができる。また、実験を再現する比例係数は CeXc で共通して負の値である。これは結晶場を $4f$ 電子の周囲のイオンが作る電場と仮定した場合と逆の符号であり、 O_4 と格子の結合に混成効果が重要であることを示している。また、この結果は圧力で Δ_{CEF} が小さくなる振舞と整合する。同様の議論を磁歪・熱膨張の結果について行い、 Γ_5 対称性および Γ_3 対称性を持つ四極子と格子の結合定数をそれぞれ見積もった。結合定数の符号はいずれも $4f$ 電子の周囲のイオンが作る電場を $4f$ 電子と格子の結合の起源と仮定した場合と整合した。この結果は四極子と格子の結合においては混成効果が重要でないことを示している。まとめると CeXc では $4f$ 電子と格子の結合において結晶と同じ対称性では混成効果が重要であるが四極子の対称性では混成効果は重要ではない。また結晶と同じ対称性の結合は結晶場と体積歪みの結合とみなせる。このことから Δ_{CEF} の縮小の起源である混成効果は立方対称であると結論できる。