

近藤半金属 CeNiSn の単結晶育成と評価*

中本 剛**

広島大学大学院生物圏科学研究科

Crystal Growth and Characterization of the Kondo Semimetal CeNiSn

Go NAKAMOTO

Graduate School of Biosphere Sciences, Hiroshima University,
Higashi-Hiroshima 739, Japan

要 旨

1. 序論

近年、希土類元素のセリウム (Ce)、サマリウム (Sm)、イッテルビウム (Yb) などを含む金属間化合物の研究が盛んに行われている。これらの化合物は、希土類の 4 f 電子と配位子の伝導電子との混成に依って、価数揺動状態や重い電子状態などの特異な物性を示す事が知られている。また、これらは磁性元素である希土類イオンが格子を組んでいるにも拘わらず近藤効果を示すので近藤格子化合物と呼ばれる。近藤格子系は基底状態で、増強されたパウリ常磁性、弱い反強磁性、非 BCS 超伝導、或いはそれらが共存した状態を示す [1]。

本研究で取り上げた CeNiSn は、低温で電気抵抗が増大する Ce 化合物として初めて見いだされた物質である [2]。これまでも半導体的性質を示す希土類化合物として SmB₆ や YbB₁₂ などが知られていたが、CeNiSn の発見により近藤格子系におけるエネルギーギャップ形成の問題が改めて見直され、実験と理論の両面から盛んに研究される様になった。半導体的 Ce 化合物として、CeNiSn に続いて Ce₃Bi₄Pt₃ [3] と CeRhSb [4] が見いだされ、それらは、近藤半導体或いは近藤絶縁体と呼ばれる様になった。近藤半導体のエネルギーギャップは、電子相関の強い 4f 電子が関与した多体効果に依って生じる為、その大きさは約 100 K と小さく、しかも温度上昇とともに消滅する。この点が古典的半導体の Si や Ge における 1 eV 程度のバンドギャップとは異なり新しい。

これまでの研究結果から、CeNiSn のエネルギーギャップ形成について以下の様な知見が得られていた [5]。電気抵抗、ホール効果、比熱、核磁気共鳴 (NMR)、トンネル分光の実験から、10 K 以下の低温で Ce の 4 f 電子と配位子の伝導電子が混成してできた重い準粒子バンドの中に 10 K 程度の V 字型のエネルギーギャップが形成される事が明らかになった。更に Ce サイトと Ni サイトの置換効果の研究からは、ギャップ形成には格子の周期性に基づくコヒーレンスの発達が必要である事が判ってきた。この様な実験的研究の進展は、近藤格子系におけるギャップ形成についての理論的研究を促した。

広島大学総合科学部紀要 IV 理系編、第 22 巻 (1996)

* 広島大学審査学位論文

口頭発表日: 1996 年 2 月 9 日、学位取得日 1996 年 3 月 26 日

** 現在の所属 北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科

しかし、重要な問題点も数多く残されている。一つは結晶に含まれる微量不純物の効果である。CeNiSn のエネルギーギャップは10K 程度と小さい為不純物の影響を強く受ける事が予想される。0.1K までの比熱と NMR の結果は、ギャップが形成された後も V 字型ギャップの底に有限の状態密度が存在する事を示している。

第二はギャップの異方性である。比熱と NMR の結果から提案された V 字型状態密度は、エネルギーギャップが異方的で、ある方向で閉じている事を強く示唆する。

本研究では、近藤半導体 CeNiSn の本質的な物性を明らかにする事を目的とした。この為に、CeNiSn 純良単結晶を作製し、その電気抵抗、磁気抵抗、比熱の測定を行った。

2. 単結晶育成

CeNiSn 単結晶は高周波炉とアーク炉を用いたチョコラルスキー法及び赤外線加熱炉を用いた浮遊帯域熔融法により作製した [6]。表 1 に結晶育成の詳細を示す。電子プローブマイクロ分析による組成分析の結果、結晶の組成は原料仕込み比に依存せず 1% 以内の誤差で 1 : 1 : 1 になっている事が判った。不純物相として Ce_2O_3 、 $CeNi_2Sn_2$ 、 $Ce_2Ni_3Sn_2$ がそれぞれ $5 \times 5 \mu m^2$ 、 $20 \times 5 \mu m^2$ 、 $50 \times 2 \mu m^2$ 程度の大きさで結晶中に分散している。これらの内、 Ce_2O_3 と $CeNi_2Sn_2$ は、結晶育成炉の真空度を良くした上で炉内を空焼し雰囲気を改善した結果、# 4 以降の結晶では検出限界以下に減少した。それでも残留する $CeNi_2Sn_2$ は、更に固相電解法による純良化処理を施す事に依って # 5 と # 8 では 0.1% 以下に減少した。

表 1 Characteristics of the growth and characterization of CeNiSn single crystals

Sample	1	2	3	4	5, 8 (SSE)
Preparation method	Czochralski	Floating zone	Czochralski	Czochralski	Czochralski
Furnace	Triarc (H)	Infrared	Triarc (A)	Radio frequency	Radio frequency
Crucible	Cold Cu	None	Cold Cu	Hot W	Hot W
Starting composition	1.0:1.0:1.0	1.002:1.0:1.0	1.07:1.0:1.05	1.01:1.0:1.01	1.02:1.0:1.02
Crystalline composition	0.99:1.00:0.99	0.99:1.00:0.99	0.99:1.00:1.00	0.99:1.00:1.00	
Impurity (%)					
Ce_2O_3	1.2	0.5	< 0.1	< 0.1	< 0.1
$CeNi_2Sn_2$	2.5	0.5	< 0.1	< 0.1	< 0.1
$Ce_2Ni_3Sn_2$	0.2	0.2	0.2	0.2	< 0.1
a (Å)	7.541		7.539	7.540	
b (Å)	4.600		4.602	4.602	
c (Å)	7.623		7.617	7.614	

H:Hiroshima, A:Amsterdam

3. 実験結果と考察

以上述べた様な純良単結晶を用いて物性測定を行った結果、CeNiSnの本質的な物性と不純物の効果とを分離する事ができた。

3.1 純良単結晶の物性

結晶が純良になるに従って、電気抵抗の半導体的上昇は抑えられた(図1)。特に斜方晶の三軸方向の内、絶対値の最も小さいa軸方向は0.4Kまで減少し続ける。ギャップ抑制に最も効果が小さいc軸方向に磁場を印加して、抵抗が金属的に振る舞うa軸方向に電流を流して測定した横磁気抵抗の結果を図2に示す。不純物量の少ない結晶ほど大きな正の横磁気抵抗が現れ、14.5Tでは#4の $\Delta\rho(H)/\rho(0) = 2$ に対し、#5では $\Delta\rho(H)/\rho(0) = 16$ にも達する。この様な大きな正の横磁気抵抗は、キャリアのサイクロトロン運動に依るものと考えられるので、#1から#5へ行くに従って結晶が純良になり散乱の緩和時間が伸びた事を示している。

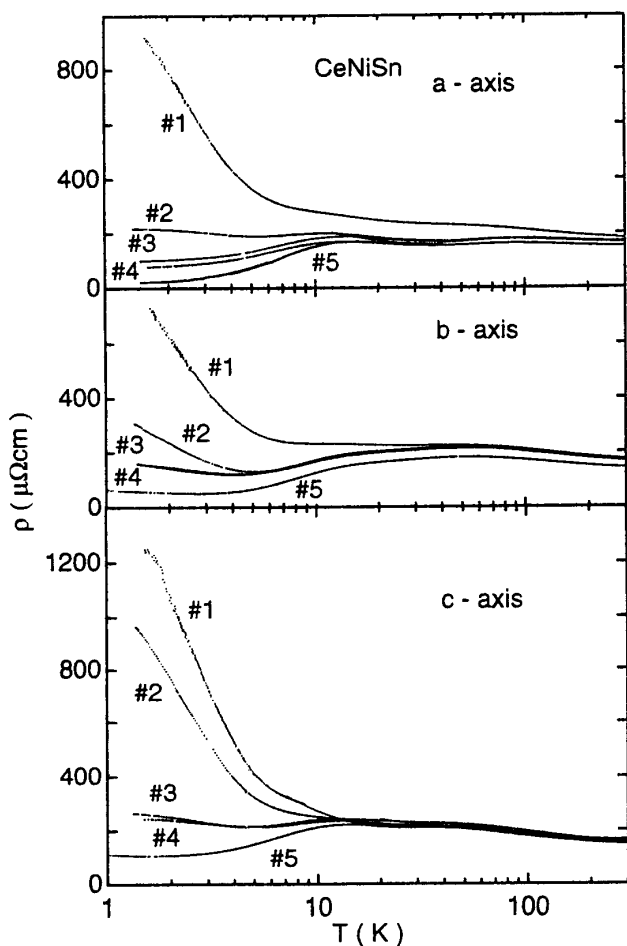


図1

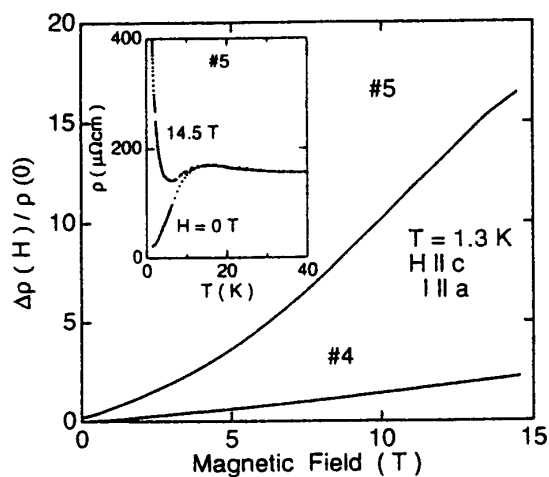


図2

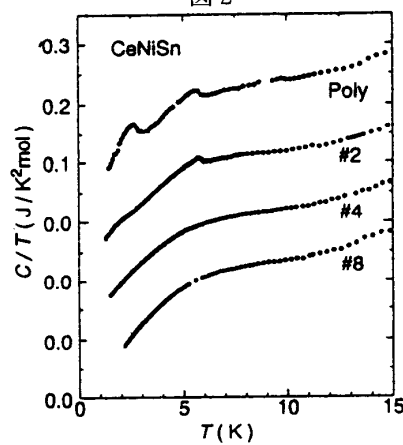


図3

電気抵抗が半導体的上昇を示さない結晶でも比熱は7 K以下で急激に減少するので、この温度以下で状態密度が減少している(図3)。しかし、30mKまでの比熱測定の結果から、最も純良な結晶でさえも $42\text{mJ}/\text{K}^2\text{mol}$ の大きな電子比熱係数を持つ事が判った。

以上の電気抵抗と比熱の結果は、フェルミ準位に状態密度が存在し、エネルギーギャップが異方的でa軸方向で閉じている事を強く示唆する。

更に、純良な結晶では、ギャップ抑制に最も効果的である磁化容易方向の a 軸方向に磁場を印加して測定した磁気抵抗 ($I//c$) が二つの山を持つ。熱電能も 3 K でピークを示す。これらの事実は、CeNiSn のエネルギーギャップが比熱や NMR の結果から提案されている単純な V 字型ではなく内部に微細構造を持つ事を意味する。

3.2 不純物効果

不純物の影響は、擬ギャップが形成される 20 K 以下で顕著に現れる事が判った。

結晶中に分散する析出型不純物を約 4 % 含む #1 の結晶では、電気抵抗が 10 K 以下で急激な上昇を示し、1.3 K では室温の約 5 倍の値に達する。一方、不純物量が 0.1 % の結晶では抵抗の上昇は殆ど見られず、逆に 10 K 以下で減少する。不純物量に関係なくいずれの結晶でも比熱は 6 K 以下で急激に減少するので、この温度以下で擬ギャップが形成される事を示している。従って、不純物を多く含む結晶で抵抗が上昇するのは、擬ギャップ形成が直接の原因ではなく、擬ギャップ形成により減少したキャリアーが不純物に依って強い散乱を受ける為と考えられる。

4. 結論

CeNiSn の純良単結晶の作製に成功し、その電気抵抗、磁気抵抗、比熱などの物性を調べた結果、ギャップの異方性と不純物の効果について次の事を明らかにした。

(1) CeNiSn は、a 軸方向で閉じた異方的なエネルギーギャップを持つ近藤半金属である。その擬ギャップは、比熱や NMR の結果から提案された単純な V 字型ではなく内部に微細構造を持つ。この擬ギャップ状態は、4 f 電子と伝導電子の混成行列要素の波数依存性が直接反映されて実現した状態である事が、最近池田と三宅によって導かれた [7]。

(2) CeNiSn の基底状態は不純物の影響を強く受ける。特に不純物を多く含む結晶の電気抵抗は、擬ギャップが形成される 10 K 以下で半導体的な上昇を示す。これは、不純物に依って擬ギャップの底に残留したキャリアーが強い散乱を受け局在する為であると考えられる。

参 考 文 献

1. N. Grewe and F. Steglich: in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* vol. 14, ed. by K.A. Gschneidner, Jr and L. Eyring (North-Holland, 1991) 343.
2. T. Takabatake, Y. Nakazawa and M. Ishikawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, suppl. 26-3 (1987).
3. M.F. Hudley, P.C. Canfield, J.D. Thompson and Z. Fisk: *Phys. Rev.* **B42** (1990) 6842.
4. S.K. Malik and D.T. Adroja: *Phys. Rev.* **B43** (1991) 6277.
5. T. Takabatake, G. Nakamoto, H. Tanaka, H. Fujii, S. Nishigori, T. Suzuki, T. Fujita, M. Ishikawa, I. Oguro, M. Kurisu and A.A. Menovsky: *Transport and Thermal Properties of f-Electron Systems*, ed. by G. Oomi et al. (Plenum Press, New York) (1993) 1.
T. Ekino, T. Takabatake, H. Tanaka and H. Fujii: *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 4262.
6. G. Nakamoto, T. Takabatake, H. Fujii, A. Minami, K. Maezawa, I. Oguro and A.A. Menovsky: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 4834.
7. H. Ikeda and K. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) 1769.