

## Ce モノカルコゲナイドの電子構造

極低温科学センター 中山昌彦 (nakayama@mail.cc.tohoku.ac.jp)  
 極低温科学センター 落合 明 (aochiai@mail.cc.tohoku.ac.jp)

### 1. はじめに

希土類化合物の研究 ( $4f$  電子系の研究) には、局在電子と遍歴電子の間の空白領域を埋める強相関電子系の研究としてこれまで多くの研究者が携わり、多くの知見が得られてきた。それゆえ、今まで数多くの化合物が育成されてきており、希土類モノカルコゲナイドも強相関電子系物質の典型として、特に価数揺動状態等の観点から 1970 年代にはすでに精力的な研究が開始されていた。これは希土類モノカルコゲナイドのもつ以下の特徴に負う所が大きい。

- ・カルコゲンを変化させることで、希土類元素間の距離を系統的に変化させ得る。
- ・結晶構造が単純な NaCl 型であるため、理論的アプローチが比較的容易。

本稿のテーマである Ce モノカルコゲナイドについては過去に以下のような知見が得られている。

Ce モノカルコゲナイドでは、Ce は 3 価イオンとなり、放出された 3 個の電子の内 2 個はカルコゲンの  $p$  軌道に入り価電子帯を形成し、他の 1 個は Ce の  $5d$  軌道からなる伝導帯に入り 1 価金属となる。しかしながら電気抵抗の振る舞いは単純な金属とは異なり、温度の減少に伴う対数的な増加が見られ、高濃度近藤物質の典型と考えられている[1]。近藤効果の強さはカルコゲンの変化に伴い変化することが予想され、高濃度近藤効果の系統的研究には最適な物質である。表-1 に Ce モノカルコゲナイドの磁氣的性質を示す。自由な  $Ce^{3+}$  イオンの磁氣的基底状態は全角運動量  $J=5/2$  であるが、立方対称の結晶場により縮退が解け、4 重縮退の  $\Gamma_8$  と 2 重縮退の  $\Gamma_7$  に分裂する。Ce モノカルコゲナイドでは  $\Gamma_7$  が基底状態である。また、

$T_N$  以下では Type-II の反強磁性状態に転移する[2]。  $\Gamma_7$  基底状態から期待される磁気モーメント  $\mu$  の大きさは  $0.72\mu_B$  であるが、反強磁性状態ではどれもそれより小さな磁気モーメントしか持っていない[3, 4]。特に CeTe ではその大きさが著しく抑圧されている点が異常である。

表-1 Ce モノカルコゲナイドの磁氣的性質

	CeS	CeSe	CeTe
格子定数	5.776 Å	5.992 Å	6.367 Å
$T_N$	8.5K	5.1K	2.0K
$\mu$	0.57 $\mu_B$	0.56 $\mu_B$	0.32 $\mu_B$
$\Delta_{CEF}$	140K	116K	30K

以上が Ce モノカルコゲナイドに関する過去の報告の概略であるが、そこではこの物質群での高濃度近藤効果や小さな磁気モーメント等の異常を十分吟味したとは言い難く、この物質群の本質により踏み込んだ研究とはなっていない。この状況は、Ce モノカルコゲナイドと同型である Ce モノプニクタイトの研究で種々の重要な知見が得られている事と対照的である。この理由は、この物質群の電子構造に関する知見がほとんど得られていないためと考えられる。電子構造を決定する有力な手段の一つが、極低温における量子振動現象を利用する方法であるが、そこには非常に純良な単結晶試料が要求される。過去の Ce モノカルコゲナイド試料の品質はその要求に十分対応できるレベルにあるとは言い難い。

以上の点を鑑みて、我々はまず Ce モノカルコゲナイド (及び参照物質の La モノカルコゲナイド) について、電子構造の研究が可能な純良単結晶試料育成を行った。さらに、その電子構造を極

低温でのドハース・ファンアルフェン（以下 dHvA）効果及び高分解能角度光電子分光を相補的に活用することにより明らかにした。また熱的及び磁氣的性質等の諸物性について測定を行い、それと電子構造と併せて解析することにより、Ce モノカルコゲナイドの高濃度近藤効果や異常物性発現機構に関する研究を行った。

本稿では、極低温での dHvA 効果による電子構造の研究とそれに必要な純良単結晶育成について報告する。

## 2. 試料育成

希土類モノカルコゲナイドの融点は、最低温のテルライドでさえ 2000°C 前後であり、サルファイドに至っては約 2500°C にも達する。本研究で使用した単結晶育成炉では、タングステンメッシュで構成されるヒーターを多数のタングステン製輻射遮蔽板で取り囲み上記超高温を達成している。また、カルコゲン元素の高い蒸気圧に対しては電子ビーム溶接により密閉したタングステン坩堝を使用することにより対処している。使用した原料は Ames Lab. の 4N 純度の希土類金属と 6N 純度のカルコゲンであり、サルファイド及びセレンナイドの場合は石英管中に真空封入して予備反応を行った後、テルライドの場合は直接構成元素を坩堝に密封し、ブリッジマン法により単結晶化した。

本研究を通して明らかになった事は、希土類モノカルコゲナイドの品質には、不純物以上にストイキオメトリーが大きく影響していることである。図-1 に CeTe でストイキオメトリーを十分制御された試料とそうでない試料の電気抵抗の温度変化を示す。図から判るように、二つの試料の差は、単純に残留抵抗の大きさのみならず、全体的な振舞いや、磁気秩序に対する応答もまったく異なっている。つまり、試料の品質は、極低温での量子振動現象が観測されるかと言う問題以外にも、他の物性にも大きな影響を与えている事が示唆される。なお、最終的に得られた CeTe 単結晶試料の残留抵抗比 (RRR) は 18 である。た

だし、1.5K までの測定しか行われていないため、実際の RRR はさらに大きくなる事が予想される。

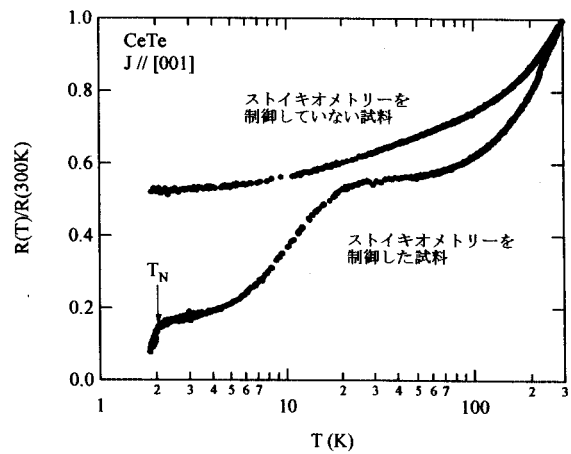


図-1 CeTe の電気抵抗率の温度変化

## 3. CeTe 及び LaTe の dHvA 効果

本稿では Ce モノカルコゲナイドの電子構造に関する研究結果について、CeTe および参照物質 LaTe の dHvA 効果に焦点を当てて報告する。

dHvA 効果とは磁場の印加とともに、磁化が振動する現象であり、磁場によりサイクロトロン運動する電子の軌道が量子化されることに起因している。したがって、ドハース効果を観測するためには、電子が不純物や格子欠陥による散乱を受けずに一回以上の周回運動をする必要があり、高品質単結晶試料を用いた測定が必要不可欠である。希土類モノカルコゲナイドの dHvA 効果測定は本研究で育成された純良単結晶によって初めて可能となった。

dHvA 効果は、極低温科学センター極低温物理学部及び物質・材料研究機構 強磁場ステーションの超伝導マグネット/希釈冷凍機システムを用い、最低温度 20mK、最大磁場 18T の極限環境下で磁場変調法により測定した。

まず、CeTe の非磁性参照物質である LaTe の実験結果について述べる。図-2 に、本研究で得られた LaTe の dHvA 振動数の角度依存性を示す。また、図-3 に播磨によって行われたバンド計算に

よって得られたフェルミ面の形状を示す。図-3 から判るように、バンド計算での主要なフェルミ面は、 $\Gamma$ 点から X 点方向へ伸びた回転楕円体形状の六つのフェルミ面が $\Gamma$ 点で連結した構造をとっている。図-2 に示す実験から得られた dHvA 振動数の角度依存性はこの楕円体形状のフェルミ面により非常に良く再現できることから、バンド計算の結果は実際のフェルミ面をかなり良く再現できていると推定される。また、実験で得られたフェルミ面の体積は第一ブリルアンゾーンの約 50% であり、LaTe の主要フェルミ面を観測していると考えられる。なお、dHvA 効果の温度変化測定により得られた有効質量は方向により若干変わるが、 $1m_0$  程度であった。

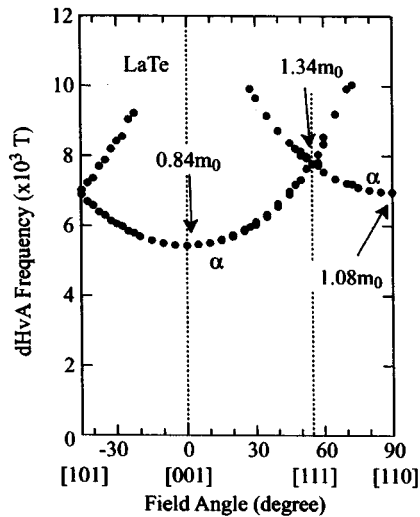


図-2 LaTe の dHvA 振動数の角度依存性

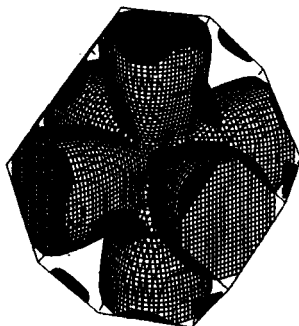


図-3 バンド計算より得られた LaTe のフェルミ面

次に CeTe の実験結果について述べる。図-4 に磁場を [001] 方向から [110] 方向に  $35^\circ$  傾けて得られた温度 60mK での dHvA 信号を示す。図か

ら判るように、13.8T の磁場で、dHvA 振動が大きく変化すると共にその損失成分にピーク構造が観測された。これは、13.8T の磁場でフェルミ面が大きく変調されたことを意味している。同様な現象は、他の磁場方向でも見られ、交流帯磁率にも観測されることから、磁場による磁気構造の変化に起因する異常であると考えられる。

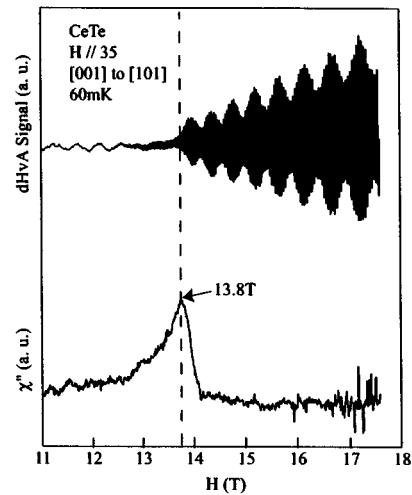


図-4 CeTe の dHvA 信号

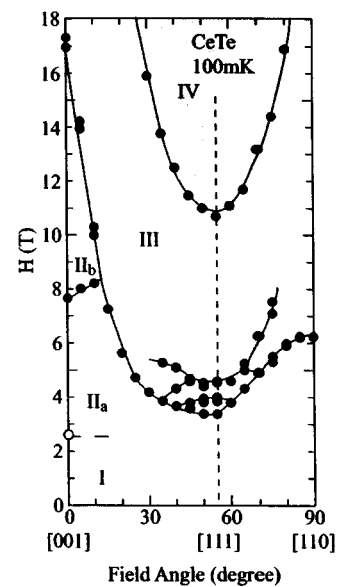


図-5 CeTe の磁気相図

図-5 に、100mK での各磁場方向における dHvA 効果から得られた磁気相図を示す。CeTe には 100mK で少なくとも五つの磁気相があることが明らかになった。なお、これまでも、CeTe の磁気転移について磁化の磁場依存性等から報

告されているが、それらと今回得られた相図は大きく異なっており、明らかに試料の品質が磁性に大きな影響を与えている。一般的に、金属の磁性が極端な試料依存性をもつことは稀であり、抑制された磁気モーメントの大きさや、転移温度に較べて高い転移磁場の問題を含めて、CeTeの磁性は極めて異常である。

CeTeは多くの磁気相を有するため、一つの磁気相内での全方位測定は困難であるが、IV相については狭い角度範囲ながら重要な知見が得られた。図-6に60mKにおけるIV相でのdHvA振動数の角度依存性を示す。

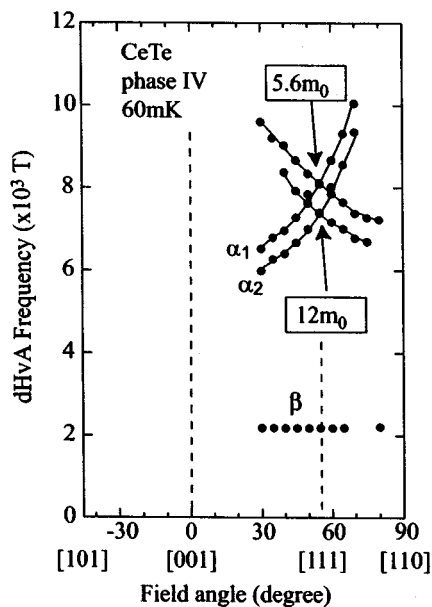


図-6 CeTeのIV相でのdHvA振動数の角度依存性

図に示したように、 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 及び $\beta$ の三つのブランチが観測された。 $\beta$ ブランチではdHvA振動数の角度による変化がほとんどないことから、そのフェルミ面は球状であることが想定される。このフェルミ面はdHvA振動数が小さいことから判るように、非常に小さく、キャリアー数に換算してもCe当たり1%以下である。一方、 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ ブランチは、互いにほとんど同じ角度依存性を持ち、且つそれは図-2に示したLaTeのdHvA振動数と同じ角度依存性であることから、LaTeのフェルミ面と同じ起源をもつ主要フェルミ面がスピン分裂したものと考えられる。それぞれの有効質量

は、振動強度の温度依存性から5.6 $m_0$ 及び12 $m_0$ と見積もられた。フェルミ面形状がLaTeと同じであることは、CeTeは4f電子が強く局在した状態で高濃度近藤効果を発現する物質であることを示している。一方、 $\alpha_1$ 及び $\alpha_2$ のそれぞれのブランチでLaTeに比して約1桁大きな有効質量の増強が認められ、さらにスピン分裂したフェルミ面の有効質量が2倍以上異なることは、CeTeでは4f電子が伝導電子と強く相互作用していること、及び伝導電子が感じる相互作用の大きさが明確なスピン依存性を持っていることを示しており非常に興味深い実験結果である。

### 3. まとめ

Ceモノカルコゲナイドで、従来に較べて大幅に品質の向上した単結晶試料育成に成功し、それを用いてdHvA効果の観測に成功した。その結果から、CeTeは4f電子が強く局在した高濃度近藤物質であり、伝導電子と4f電子間の相互作用によりフェルミ面がスピン分裂を起こすと共に、有効質量の増強がスピンの方向により著しく異なっていることを明らかにした。また、併せてCeTeの磁気相図についても明らかにした。

### 謝辞

今回紹介した研究内容は、極低温科学センター青木晴善、木村憲彰、山水卓（現日立メディコ）、物質・材料研究機構宇治進也、寺嶋太一、寺倉千恵子、大阪大学播磨尚朝の各氏との共同研究である。

### 参考文献

- [1] J. Schoenes and F. Hulliger, J. Magn. Magn. Mater, 63&64 (1987) 43-45
- [2] H. R. Ott et al, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 1378-1382
- [3] D. Ravot et al, J. Phys. 41 (1980) 1117-1120
- [4] A. Dönni et al, Phys. B. 186-188 (1993) 538-540