

平成 22 年 6 月 20 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2009

課題番号：19540353

研究課題名（和文）非ブロッホ系希土類合金における重い電子と超伝導に関する研究

研究課題名（英文）Study of heavy fermion and superconductivity on non-Bloch rare-earth alloy system

研究代表者

村山 茂幸（MURAYAMA SHIGEYUKI）

室蘭工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10157802

研究成果の概要（和文）：スパッタ法により非晶質合金 CeM (M = Mn, Y, Ru) を作製し極低温物性実験を行った。その結果、CeYm, CeRu の Ce4f 電子において近藤効果が生じ、Ce 高濃度側では並進対称性のない系においても重い準粒子バンドが形成されることを、初めて明らかにした。また、CeMn の ^{55}Mn -NMR によりミクロな視点からも重い遍歴電子の存在を明らかにした。一方 Ce 低濃度側では、CeMn において Mn スピンのゆらぎにより巨大な熱膨張係数が出現し、CeRu においては Ce の中間価数状態出現により超伝導が発生することを、それぞれ示した。

研究成果の概要（英文）：We have measured low-temperature materials properties of amorphous alloys CeM (M = Mn, Y, Ru) made by sputtering method. The results show that the Kondo effect takes place on Ce 4f electrons of CeYm and CeRu and that a heavy quasi-particle band is even formed in the high Ce concentration region of the system without translation symmetry, for the first time. Furthermore, ^{55}Mn -NMR on CeMn exhibits existence of heavy itinerant electrons in this alloy from the microscopic viewpoint. In the low Ce concentration region, the results suggest that the huge thermal expansion coefficient appears in CeMn due to the Mn spin fluctuation and that the superconductivity occurs in CeRu due to the intermediate valence state of Ce.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008 年度	600,000	180,000	780,000
2009 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：強相関係、重い電子系

1. 研究開始当初の背景

(1) セリウムを中心とした希土類金属化合物

物では、重い電子状態、スピン密度波(SDW)、非フェルミ液体状態、電気4重極秩序、エグ

ゾティック超伝導など、様々な磁性と伝導が出現する。この原因として、セリウム等の強相関 $4f$ 電子の存在が重要であると考えられる。一方、構造不規則希土類合金に関しては、強相関 $4f$ 電子が関与する研究例は、これまでほとんど報告されてこなかった。

(2) 最近我々は、スパッタリング法により**構造不規則合金 CeMn** を初めて作製することに成功し、熱膨張、比熱および電気抵抗を測定した。その結果、Mn 高濃度側において、常温付近で巨大な熱膨張係数 α が出現し、比熱もデュロン-ブティ則の値より2倍も大きくなることを見いだした。これらは、巨大な **Mn スピンのゆらぎの効果**であると考えられる。一方、Ce 高濃度側においては、極低温で大きな電子比熱係数 $\gamma > 200 \text{ mJ/molK}^2/\text{Ce}$ および大きな電気抵抗の T^2 則の係数 A が観測され、構造不規則系ではほとんど初めて**重い電子状態**を観測した。また、**構造不規則合金 CeRu** においては、Ce 高濃度側で CeMn と同様に重い電子状態を確認したが、Ru 高濃度側では超伝導転移を観測した。

(3) これまで、重い電子系の多様な磁性と超伝導は純良単結晶において観測されてきたが、非晶質合金など並進対称性が無く、電子状態がブロッホ関数で記述されない非ブロッホ系においても存在しうる可能性が出てきた。

2. 研究の目的

(1) そこで、構造不規則 CeMn, CeRu を中心とする構造不規則希土類合金を系統的に作製し、非ブロッホ系の強相関 $4f$ 電子が関与する異常な熱的性質 (特に重い準粒子状態) および輸送現象 (特に超伝導状態) を明らかにすることを目的とする。

(2) まず、非晶質 CeMn, CeRu およびこれらの Ce サイトの Y, La 置換系を、高速直流スパッタリング法を用いて作製し、X線構造解析、熱膨張、比熱、帯磁率および電気抵抗の測定を行う。これらの測定結果から、構造不規則系における Ce の $4f$ 電子と $c-f$ 混成の様子を、それぞれ実験的に明らかにする。

(3) 非ブロッホ系の電子状態をマイクロな視点からも明らかにするため、これら試料の NMR 実験を行い核磁気緩和時間 T_1 を測定する。さらに XANES 実験を行い、構造不規則 CeMn, CeRu における Ce 価数を求めず。以上の各種実験から新たな強相関電子相とその発現機構に迫る。

3. 研究の方法

(1) 試料作製と構造解析

高速4極直流スパッタリング法を用いて、非晶質希土類合金 (Ce, R)Mn, (Ce, R)Ru, R=Y, La の膜状合金を作製し、X線回折装置を用いて作製試料の構造不規則性を確認する。

(2) 磁化測定と比熱測定

SQUID 磁化測定装置による磁化測定を行い、その温度・磁場依存性を得る。また、光交流法比熱測定装置を用いてスパッタによる膜状試料の比熱を測定し、相転移現象を観測するとともに、格子比熱、磁気比熱、電子比熱をそれぞれ評価する。

(3) 電気抵抗測定

He3 クライオスタットを用いて交流4端子法による電気抵抗および磁気抵抗の温度依存性を測定する。これらの結果と上記2.も併せて、非ブロッホ系における磁気相転移や超伝導転移および Kadowaki-Woods relation を明らかにするとともに、強相関 $4f$ 電子の基底状態を探る。

(4) NMR 実験および XANES 実験

琉球大学理学部 NMR 研究室の協力を仰いで、作製された試料の核磁気緩和時間 T_1 を観測しスピン相関やフェルミ面における状態密度を評価する。鳥取大学大学院工学研究科中井研究室の協力を仰いで XANES 実験を行い、Ce の価電子状態とその系統的变化を把握する。

(5) 研究結果のまとめ

上のマイクロな実験(4)とこれまでのマクロな実験(2), (3)から**非ブロッホ系の重い電子状態と超伝導状態**について理解を進める。

4. 研究成果

(1) 構造不規則型 Ce 合金における強相関電子物性を明らかにするため、高速4極直流スパッタリング法を用いて、非晶質合金 CeM, M=Mn, Y, Ru を作製し、X線回折により非晶質 CeM の不規則構造を明らかにした。

(2) 作製された試料の熱膨張、磁化率、比熱、電気抵抗の温度依存性を測定した結果、非晶質 CeYm, CeRu において Ce 濃度 x とともに電子比熱係数 γ が増大し、CeYm の Ce 高濃度側では, $x \geq 51 \text{ at. \%}$ で**電気抵抗 ρ の $-\log T$ 依存性**が観測された。また $x \geq 62 \text{ at. \%}$ では、 $-\log T$ 依存性の後の低温側で**電気抵抗極大**が出現し低温極限で T^2 依存性が観測された。この電気抵抗の T^2 則の係数 A と電子比熱係数 γ との間には、 $4f$ 電子の軌道縮退 $N = 6$ を考慮した**一般化された Kadowaki-Woods 則** $A/\gamma^2 = 1.0 \times 10^{-5} / [N(N-1)/2]$ が成り立つことも示された(図1)。これらの結果は、Ce の $4f$ 電子

サイトにおいて近藤効果が発生し Ce 高濃度側では重い電子が形成されることを示すもので、並進対称性のない非ブロッホ系においても遍歴的な重い準粒子バンドが形成されることを、ほとんど世界で初めて発見した。

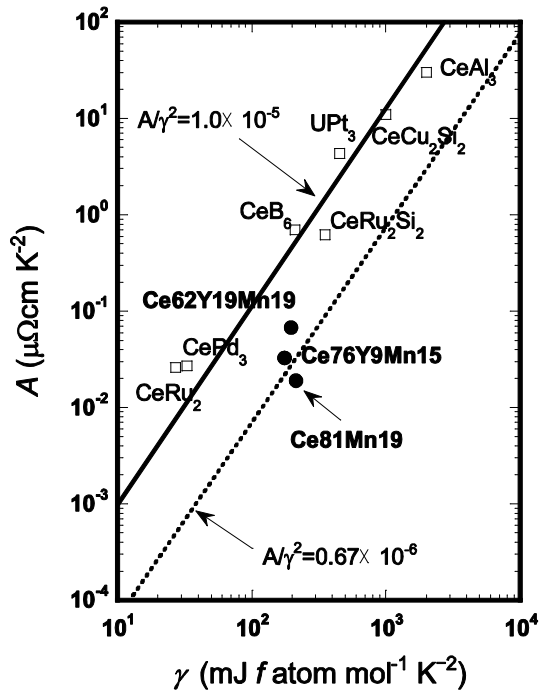


図1. a - $Ce_xY_{1-x}Mn_{20}$ 合金のKadowaki-Woodsプロット(雑誌論文② Y. Amakai *et al.*, Phys. Rev. B 79, 2009, 245126. より引用)。実線は通常のKadowaki-Woods則、点線は一般化されたKadowaki-Woods則を、それぞれ示す。

(3) 琉球大学理学部二木研究室において、CeMn の Ce 高濃度試料の ^{55}Mn -NMR 実験が行われた。その結果、核磁気緩和時間 $1/T_1$ が低温極限で温度 T に比例することが観測され、ミクロな視点からも初めて構造不規則系における重い遍歴 $4f$ 電子の存在が明らかにされた。

(4) 一方、非晶質 CeMn の Mn 高濃度側ではスピングラス転移が生じ、Mn 濃度に応じて巨大な熱膨張係数が発生することも明らかになった。これは、Mn の $3d$ スピンとそのゆらぎがスピングラス凍結と熱弾性に大きく関与することを示すものである。

(5) 非晶質 CeRu においては、Ru 濃度の増加とともに電子比熱係数 γ が急速に減少し、Ru>60%では超伝導が発生して超伝導転移温度 $T_c \sim 3.5\text{K}$ に達した。さらに、鳥取大学大学院工学研究科中井研究室で CeRu の XANES 実験が行われ、Ru 濃度とともに Ce の価数が 3 価から中間価数の 3.5 価へ連続的に増加し、中間価数状態で超伝導が発生することが示

された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① Y. Amakai, S. Murayama, Y. Obi, H. Takano, N. Momono, K. Takanashi, Magnetic Properties of Structure-Disordered Heavy Fermion Ce-Mn alloys, J. Phys. Conf. Series, 査読有, 200, 2010, p.012006(1-4)
- ② Y. Amakai, S. Murayama, Y. Obi, H. Takano, K. Takanashi, Evidence of a heavy fermion state in the disordered Ce-alloy system without translation symmetry, Phys. Rev. B, 査読有, 79, 2009, p.245126(1-6)
- ③ Y. Li, N. Ohnishi, I. Nakai, Y. Amakai, S. Murayama, X-ray Absorption Near Edge Structure of Amorphous Ce_xRu_{100-x} J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 78, 2009, p.094717(1-4)
- ④ Y. Amakai, S. Murayama, Y. Obi, et al, Magnetic properties of structure-disordered heavy fermion Ce-Ru alloys, J. Phys. Conf. Series, 査読有, 150, 2009, pp.042004-042007
- ⑤ H. Niki, K. Okamura, R. Mahoe, M. Yogi, Y. Amakai, H. Takano, S. Murayama, Y. Obi, Heavy-fermion like behavior of amorphous Ce_xMn_{100-x} alloys system studied by ^{55}Mn NMR, J. Phys. Conf. Series, 査読有, 150, 2009, pp.042142-042145
- ⑥ H. Niki, K. Okamura, M. Yogi, Y. Amakai, H. Takano, S. Murayama, Y. Obi, NMR studies of ^{55}Mn in amorphous Ce_xMn_{100-x} alloys, Physica B, 査読有, 403, 2008, pp.930-931
- ⑦ Y. Amakai, S. Murayama, H. Takano, et al, Specific heat of amorphous Ce_xRu_{100-x} alloys, J. Magn. & Magn. Mater., 査読有, 310, 2007, pp.416-418

[学会発表] (計 10 件)

- ① 松井修平, 雨海有佐, 川村明広, 村山茂幸, 他 2 名, 構造不規則性の導入による希土類化合物 $CeRu_2$ の磁気的性質, 日本物理学会 2009 年秋季大会
- ② 雨海有佐, 村山茂幸, 小尾俣久, 他 3 名, 構造不規則型 Ce 合金の重い電子状態, 日本物理学会 2009 年秋季大会
- ③ 雨海有佐, 村山茂幸, 小尾俣久, 高野英明, 桃野直樹, 高梨弘毅, 構造不規則型 Ce-Ru 合金の超伝導と磁性, 日本物理学会第 64 回年次大会
- ④ 真保栄蘭, 福吉那奈, 奥田博之, 與儀護, 二木治雄, 雨海有佐, 高野英明, 村山茂

- 幸、小尾俣久、構造不規則型強相関 CeMn 系合金の ^{55}Mn NMR、日本物理学会第 64 回 年次大会
- ⑤ 李英杰、服部晃大、大西直幸、雨海有佑、村山茂幸、中井生央、アモルファス Ce-Ru の価数と局所構造、日本物理学会第 64 回 年次大会
- ⑥ 雨海有佑、村山茂幸、小尾俣久、他 3 名、構造不規則型 Ce 合金における重い電子的振る舞い II、日本物理学会 2008 年秋 季大会
- ⑦ 雨海有佑、村山茂幸、他 3 名、構造不規則型 Ce 合金における重い電子的振る舞い、日本物理学会第 63 回年次大会
- ⑧ 雨海有佑、村山茂幸、高野英明、小尾俣久、高梨弘毅、構造不規則型 Ce 合金の熱的性質、日本物理学会第 62 回年次大会
- ⑨ 川村明広、村山茂幸、高野英明、雨海有佑、構造不規則性を導入した CeRu_2 の磁性、日本物理学会第 62 回年次大会
- ⑩ 雨海有佑、村山茂幸、高野英明、小尾俣久、高梨弘毅、構造不規則型 (Ce, Y)-Mn 合金の電気抵抗、日本物理学会第 62 回 年次大会

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村山 茂幸 (MURAYAMA SHIGEYUKI)
室蘭工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：10157802

(2) 研究分担者

高野 英明 (TAKANO HIDEAKI)
室蘭工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：70154804
(H19→H20, H21：連携研究者)

雨海 有佑 (AMAKAI YUSUKE)
室蘭工業大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：50400065
(H19→H20, H21：連携研究者)

(3) 研究協力者

小尾 俣久 (OBI YOSHIHISA)
東北大学・金属材料研究所・研究支援員
研究者番号：80005925

二木 治雄 (NIKI HARUO)
琉球大学・理学部・教授
研究者番号：80145549

中井 生央 (NAKAI IKUO)
鳥取大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：80207703