

(様式 2)

学位論文の概要及び要旨

氏 名 李 英 杰 印

題 目 アモルファスCe-RuのX線吸収分光に関する研究

学位論文の概要及び要旨

アモルファス $\text{Ce}_x\text{Ru}_{100-x}$ ($\text{a-Ce}_x\text{Ru}_{100-x}$) は Ce 濃度により様々な電子的性質を示すことが知られている。Ce 低濃度側 ($x \leq 39$) での超伝導転移温度 T_C は Ce 成分の減少とともに増加し、 $\text{a-Ce}_{14.7}\text{Ru}_{85.3}$ で $T_C=3.6$ K となる。伝導電子間の散乱による抵抗と電子比熱の温度依存性は $\rho=AT^2$, $C=\gamma T$ と表され、その係数は電子の有効質量 m^* と $A \propto m^{*2}$, $\gamma \propto m^*$ の関係にある。電子比熱係数 γ は、 $x \leq 39$ では 10 mJ/molK^2 以下であるが、Ce 高濃度側 ($x \geq 67$) では急激に増大し、 $\text{a-Ce}_{80}\text{Ru}_{20}$ の値は 180 mJ/molK^2 と金属 Cu の 0.72 mJ/molK^2 より 10^2 倍も大きい値を示す。また $\text{a-Ce}_{80}\text{Ru}_{20}$ の A の値は $0.154 \mu\Omega\text{cm/K}^2$ で、Cu の値 $\sim 10^{-8} \mu\Omega\text{cm/K}^2$ に比べてはるかに大きい。これらの係数 γ と A の値から、 $x \geq 67$ では電子の有効質量が増大した重い電子の状態にあると考えられる。このように $\text{a-Ce}_x\text{Ru}_{100-x}$ は、 $x \leq 39$ のときは超伝導を示し、 $x \geq 67$ では重い電子系の振舞いを示す物質である。一方、C15 ラーベス相金属間化合物 CeRu_2 ($x\text{-CeRu}_2$) は、比較的高い $T_C=6.2$ K をもつ超伝導体であり、価数 3.3 をもつ価数揺動物質であることが知られている。

本研究では、 $\text{a-Ce}_x\text{Ru}_{100-x}$ ($x=9, 43, 80$) と $x\text{-CeRu}_2$ の電子状態 (価数など) 及び局所構造 (隣接原子間距離や配位数など) とその電子物性 (超伝導, 重い電子系) との関係を探ることを目的とする。 Ce-Ru 合金インゴットは、純度 99.9% の Ce と Ru をアルゴン雰囲気中でアーク溶解し作製した。インゴットのアモルファス化には DC 高速スパッタリング法を用いた。アモルファス状態は X 線回折により、組成比は X 線マイクロアナライザ (EPMA) により確認した。電子状態と局所構造を調べるため、PF (Photon Factory) で X 線吸収微細構造 (XAFS) の測定を行った。Ce の L_3 端 X 線吸収近傍構造 (XANES) と Ce と Ru の K 端広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) は各々ビームライン BL-9A と AR-NW10A で行った。

$\text{a-Ce}_x\text{Ru}_{100-x}$ と $x\text{-CeRu}_2$ の Ce L_3 端 XANES スペクトルには Ce の $4f^1$ (3 価) と $4f^0$ (4 価) 状態に対応する 2 つのピークが現れる。この 2 つのピークの存在は Ce が価数揺動の状態にあることを示している。XANES スペクトルを定量的に評価するため、 $2p$ 軌道から連続帯への励起を示すアークタンジェント関数と $2p$ から $5d$ への励起に対応する 2 つのローレンツ関数で分離する。Ce 濃度が増加するとともに、このローレンツピークの面積比より算出した Ce の価数は減少し、連続帯への遷移エネルギーは低エネルギー側へシフトする。この遷移エネルギーは Ce 価数と比例関係にあり、そのシフト率は $3.0 \pm 0.1 \text{ eV/価数}$ である。このエネルギーシフトは $2p_{3/2}$ ホールと $4f$ や $5d$ 電子の間の相互作用により生じると考えられる。

$\text{a-Ce}_x\text{Ru}_{100-x}$ の Ru K 端 EXAFS から Ru-Ru 間の最近接原子間距離 (Ru-Ru 距離) 2.67 \AA 、Ru-Ce 距離 2.80 \AA を得る。Ce K 端からみた Ce-Ce 距離は 3.80 \AA であり、Ce-Ru 距離は Ru K 端から得られた値と誤差内で一致する。Ru-Ru 距離と Ru-Ce 距離は $x\text{-CeRu}_2$ の場合とほぼ同じであるが、Ce-Ce 距離は $x\text{-CeRu}_2$ より大きい値を示す。このように $\text{a-Ce}_x\text{Ru}_{100-x}$ の最近接原子間距離は $x\text{-CeRu}_2$ に比べて Ce-Ce 距離のみ大きい。Ce 濃度には依存しない。このことから $\text{a-Ce}_x\text{Ru}_{100-x}$ は全濃度範囲で普遍的構造をとると考えられる。

$\text{a-Ce}_x\text{Ru}_{100-x}$ の電子的性質は $4f$ 電子と伝導電子の間の強い相関によると考えられ、Ce の価数 ($4f$ 電子の数) に強く依存している。すなわち Ce の濃度により価数が変わり、その価数が電子物性を決めている。 $4f$ 電子数が 1 以下 ($x \leq 39$) では、価数揺動の状態にある $4f$ 電子は遍歴性を有し、超伝導を示している。一方 $4f$ 電子数が 1 近く ($x \geq 67$) では、 $4f$ 電子は局在性を有し、重い電子の振舞いを示す。 $\text{a-Ce}_x\text{Ru}_{100-x}$ の最近接原子間距離が濃度に依存せず一定であることから、アモルファスという構造不規則性は、この物質の $4f$ 電子濃度に依存する多彩な電子物性を発現する安定な構造的基盤を提供していると考えられる。