

## Pd7Ce合金の高密度近藤効果に及ぼす不規則化の影響

板倉, 賢  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

梅尾, 和則  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 : 広島大学理学部助手

桑野, 範之  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

沖, 憲典  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17225>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 13 (2), pp.157-162, 1991-09-01. 九州大学大学院総合理工学研究科  
バージョン :  
権利関係 :

## Pd<sub>7</sub>Ce 合金の高密度近藤効果に及ぼす不規則化の影響

板倉 賢\*・梅尾 和則\*\*

桑野 範之\*・沖 憲典\*

(平成3年5月31日 受理)

### Influence of Disorder upon Concentrated Kondo Effect for Pd<sub>7</sub>Ce Alloys

Masaru ITAKURA, Kazunori UMEO, Noriyuki KUWANO  
and Kensuke OKI

The changes in electrical resistivity and valence of Ce for Pd<sub>7</sub>Ce alloy were measured as a function of quenching temperature in order to clarify the effect of order-disorder on the physical properties related with 4f electrons. The absolute value of resistivity increases with quenching temperatures, and the temperature coefficient is different between the specimens quenched from higher and lower temperatures than T<sub>c</sub>. The anomalies in resistivity can be explained in terms of an effect of 4f electrons in Ce, or "concentrated Kondo effect". The valence of Ce was measured by L<sub>3</sub>-XANES using synchrotron radiation. The Ce valence changes insignificantly with quenching temperature. The results for resistivity and Ce valence suggest that the spacial distribution of the valence is wide in the alloy with a low degree of order, and the wide distribution causes the remarkable increase in resistivity and the small change in the averaged valence of Ce.

#### 1. 緒 言

希土類やアクチノイド元素を含む合金や化合物には、電気抵抗、帯磁率、比熱などの物性に特異な挙動を示すものが多い<sup>1)~3)</sup>。これらの物性異常はエネルギー的に不安定な f 電子に起因するため、f 電子系の協力現象として注目を集め、活発な研究がなされている。このうち最も特徴的な現象として高密度近藤効果（孤立した f 電子による伝導電子のスピンの反転を伴う異常散乱）がある。通常の近藤効果は磁性原子を微量（数%以下）に含む合金（希薄磁性合金）においてのみ観察される<sup>4)5)</sup>のに対し、Ce 系合金では局在スピンを担う 4f 電子を持つ Ce が高濃度に含まれる場合でも同様な現象（すなわち高密度近藤効果）が現れるため、合金中の Ce がなぜ孤立した局在スピンを持ち得るのかが問題となる。一方、Ce の 4f 電子は局在と遍歴の 2 つの状態を時間的に移り変わる『価数揺動』状態にあり、このとき Ce 価数は 3 価と 4 価の中間の値を持つ『中

間価数』（または『混合価数』という）状態にある。しかも、4f 電子はエネルギー的に不安定であるため、圧力や他の成分元素の影響などの外的要因により Ce 価数が変化し得る<sup>6)~8)</sup>。その結果現れる高密度近藤効果の程度も大きく変化することが期待される。これまで結晶構造、Ce 組成あるいは第 3 元素濃度などの要因を変化させて物性研究が行われ<sup>9)~12)</sup>、高密度近藤効果には主に Ce-Ce 間距離が影響を与えることがわかってきた。しかし、これらの要因を独立に変化させることは実験的に困難であるため、Ce の価数揺動状態と物性変化との関係は未だに不明瞭な点が多い。これに対して、熱処理により規則状態（原子配列）を変化させれば、結晶構造や合金組成を保ったままで Ce-Ce 間距離を変えることが可能である。本研究では Pd<sub>7</sub>Ce 規則相に種々の熱処理を施して規則状態を様々に変化させた試料について、X 線回折実験、電子顕微鏡観察、電気抵抗測定および XANES 測定を行った。これらの結果より、高密度近藤効果に及ぼす不規則化の影響を調べ、Ce の価数揺動状態と高密度近藤効果との関係を明らかにした。

\*材料開発工学専攻

\*\*同上大学院（現在 広島大学理学部助手）

## 2. 実験

### 2.1 試料の作製

純度99.9%の金属 Ce (Johnson Matthey Chemicals Limited 社製) と99.95%の Pd をアルゴン雰囲気中でアーク溶解し、12.5 at%Ce 組成の Pd-Ce 合金のインゴットを得た。このインゴットを①X線回折実験および XANES 測定用粉末試料 (235 mesh 以下)、②透過電子顕微鏡観察用ディスク状試料 (3mm  $\phi$ )、および③電気抵抗測定用棒状試料 (10 $\times$ 1 $\times$ 1mm<sup>3</sup>) に加工し、それぞれ石英管中に真空封入した。これらを 873~1073 K の所定の温度で長時間焼鈍した後水塩水中に焼き入れて、各々の焼鈍温度での状態を凍結させた試料を得た。

### 2.2 X線回折実験

Cu-K $\alpha$ 線 (Ni フィルター) を用いてディフラクトメーター法により粉末 X線回折パターンを測定した。測定した回折パターンの基本格子反射位置から外挿法により格子定数を求め、相の同定を行った。

### 2.3 透過電子顕微鏡観察

2-1の方法で作製したディスク状試料をジェット・ポリッシュ法により電解研磨して薄膜試料とした。これを九大超高压電子顕微鏡室の JEM-2000FX および同材料開発工学専攻の JEM-2000EX を用いて観察した。

### 2.4 電気抵抗測定

直流四端子法により、約 10~300 K の温度範囲の電気抵抗を測定した。試料の冷却には <sup>4</sup>He ガス冷凍機を用い、Au (Fe)-クロメル熱電対で温度を測定した。熱起電力による影響を除去するために、各温度毎に電流極性を反転させて測定を行った。

### 2.5 XANES スペクトル測定

高エネルギー物理学研究所の EXAFS 実験ステーション (BL-7C) において、2.5 GeV、250 mA のシンクロトロン放射光を用い Ce の L<sub>3</sub>-XANES スペクトルを測定した。測定のエネルギー範囲は5.6~5.9 KeV、測定ステップは0.54 eV とした。実測したスペクトルはコアホールと伝導電子間の多体相互作用により非対称のピークをもつため、我々が以前作成した 5d 準位のエネルギー分布の非対称性を考慮したプロフィール・フィッティング法による XANES 解析プログラム<sup>13)</sup>を用い、各試料中での Ce 価数を求めた。

## 3. 結果および考察

### 3.1 焼鈍温度の上昇に伴う規則状態

Fig. 1 に示すように、Pd7Ce 合金は約1000 K 以下の温度では Pt7Cu 型構造を持つ Pd7Ce 規則相となる<sup>14)</sup>。Smith ら<sup>15)</sup>は Pd7Ce 合金の電気抵抗を 273~1093 K の温度範囲で測定し、規則—不規則転移温度は 1008 $\pm$ 6 K であると報告している。規則—不規則転移点近傍での規則状態を調べるために電子回折実験を行った。

Fig. 2 に 873, 973 および 1073 K で長時間焼鈍した Pd7Ce 合金から得られた [1 $\bar{1}$ 0] 入射の電子回折パターンを示す。873 K の回折パターンには Pd7Ce 相に特有な規則格子反射である  $hk1 = \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  回折斑点が明瞭なスポットとして観察され、規則度の高い状態であることがわかる。しかし、973 K では  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  規則格子反射はかなり散漫となり、規則—不規則転移温度より高温の 1073 K になると楕円形に広がった散漫散乱が観察できる。また、1073 K では100規則格子反射が [100] 方向に分裂している。これは [100] 方向の変調構造の存在を示しているものと思われる。面心立方構造を持つ合金の規則化過程の初期において類似の散漫散乱が頻繁に現れることが知られており、濃度変調やマイクロドメインの生成等のモデルが提案さ

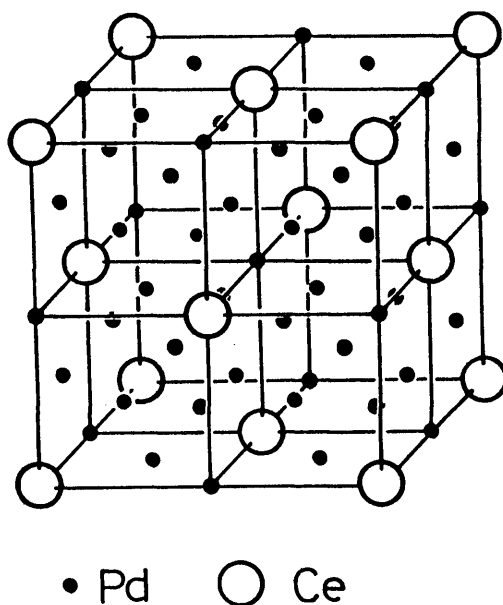
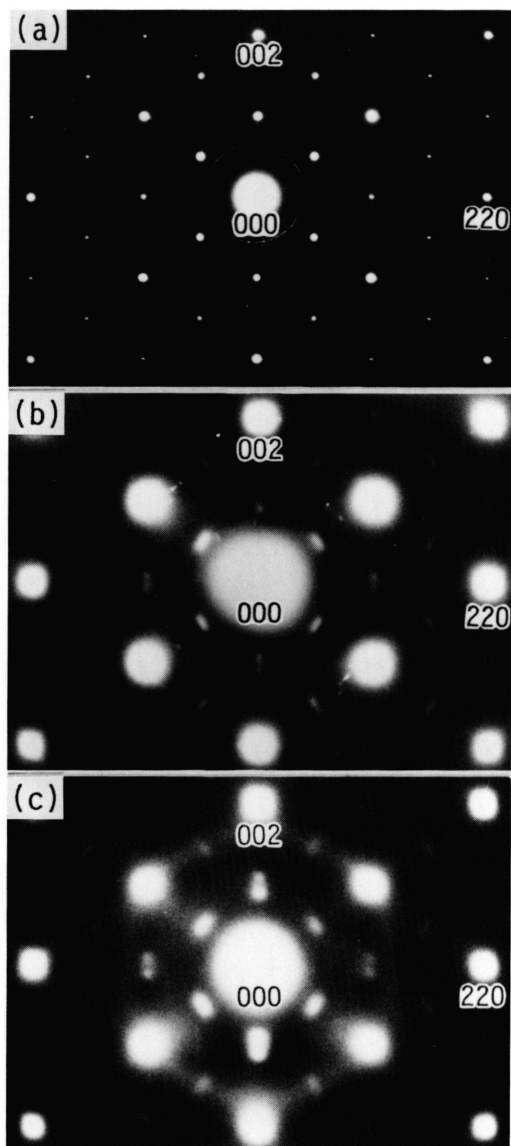
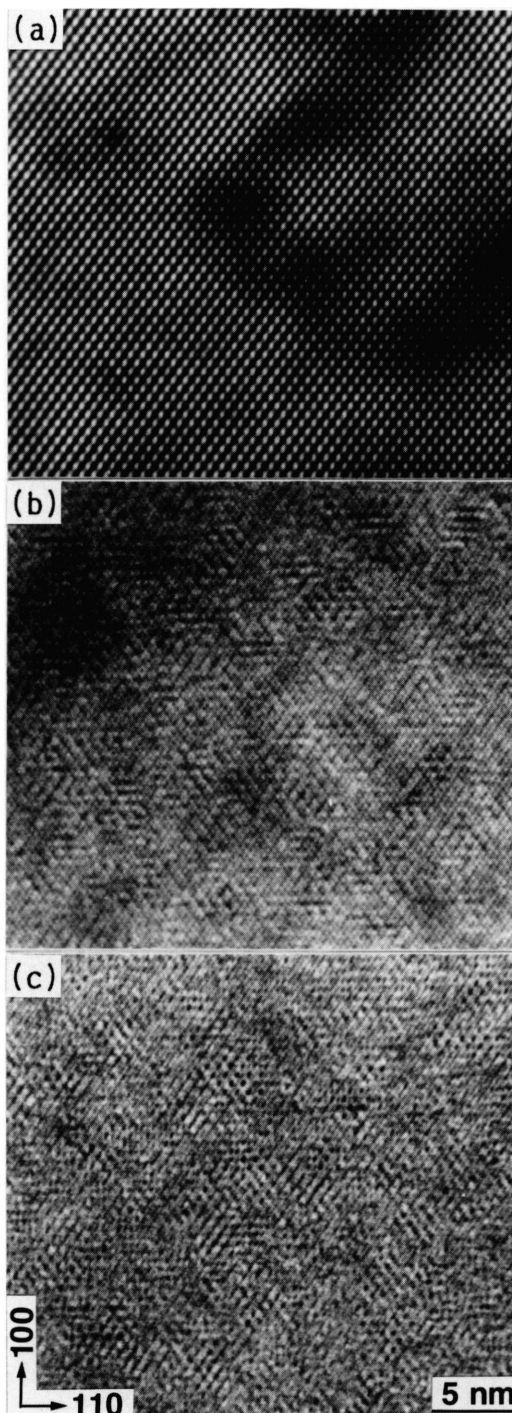


Fig. 1 Crystal structure of Pd7Ce ordered phase.



**Fig. 2** Electron diffraction patterns for Pd<sub>7</sub>Ce alloys annealed at (a) 873 K, (b) 973 K and (c) 1073 K.

れている。しかし、本合金での散漫散乱の原因はまだよくわかっていない。そこで、これらの試料の高分解能電顕観察を行った。その結果を **Fig. 3** に示す。2元合金の高分解能像では、一般に少数原子位置のみが強いコントラストを持つことが知られており<sup>16)17)</sup>、**Fig. 3** においても白または黒のドット状コントラスト



**Fig. 3** High resolution images for Pd<sub>7</sub>Ce alloys. White or black dots correspond to Ce atomic column positions.

が少数原子である Ce 原子位置に対応していると考えられる。873 K から焼き入れた試料の高分解能像では白いドットが(110)面の原子配列をなして規則正しく配列していることから、この温度では十分に規則化した Pd<sub>7</sub>Ce 相の長範囲規則 (LRO) 状態であることがわかる。これに対して、973 K では Pd<sub>7</sub>Ce 相の格子像に相当するライン状コントラストは認められるものの全体的に不明瞭なコントラストとなっており、規則度の低下が伺える。さらに高温の 1073 K では原子配列が不明瞭な領域中 (すなわち不規則領域) に Pd<sub>7</sub>Ce 相の原子配列に相当する黒いドットを持つ領域 (すなわち Pd<sub>7</sub>Ce 相のマイクロドメイン) がモザイク状に混在した一種の短範囲規則 (SRO) 状態となっている。このように、Pd<sub>7</sub>Ce 相は 973 K 付近の高温になると規則度が急激に低下し、SRO 状態となって不規則相

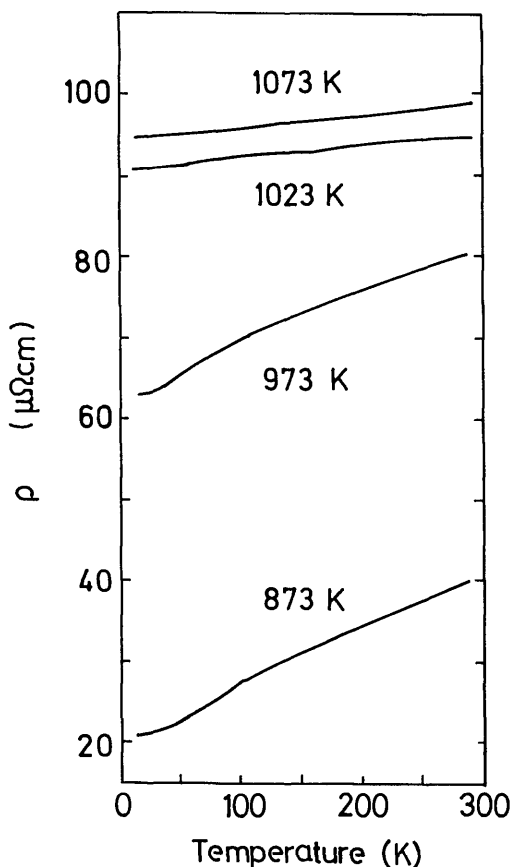


Fig. 4 Changes in electrical resistivity with temperature for Pd<sub>7</sub>Ce for various quenching temperatures.

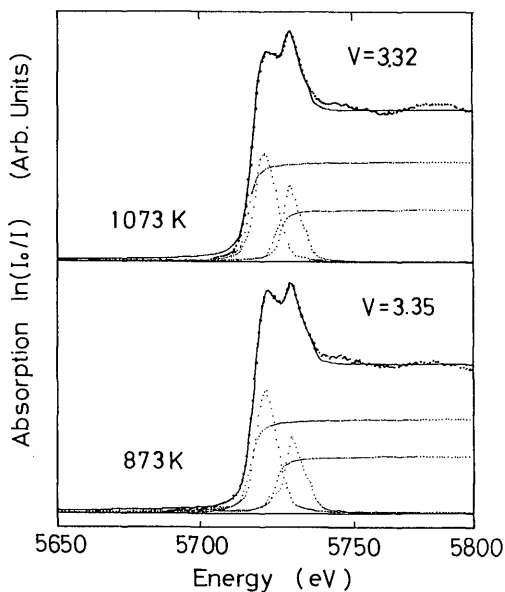


Fig. 5 Observed and analyzed Ce L<sub>3</sub>-XANES spectra for Pd<sub>7</sub>Ce quenched from 1073 K and 873 K.

へと転移していくことが判明した。Smith ら<sup>15)</sup>は 900 K 付近で電気抵抗が急激に上昇することを報告したが、これは規則度の低下に対応するものと考えられる。

### 3.2 電気抵抗の焼鈍温度依存性

Fig. 4 に 873~1073 K の種々の温度で焼鈍した後焼き入れた Pd<sub>7</sub>Ce 合金における低温域 (約 10~300K) での電気抵抗変化を示す。電気抵抗の温度係数 (傾き) は転移温度 (1008K) の上下の 973 K と 1023 K で焼鈍した試料とでは大きく異なっており、不規則相になると温度係数が小さくなることがわかる。通常、遷移金属合金では格子の熱振動 (フォノン) が温度低下と共に弱くなるため、電気抵抗は測定温度の低下につれて減少する。したがって、フォノンの影響による電気抵抗の減少を考慮すると Pd<sub>7</sub>Ce 合金では測定温度の低下につれて電気抵抗を増大させる効果 (高密度近藤効果) が大きくなっていくことがわかる。しかも、規則相に比べ不規則相では高密度近藤効果がさらに顕著になっている。このことは、測定温度の低下に伴って増加する Ce の 4f 電子が担う孤立した局在スピンの数が規則相と不規則相とで異なることを示している。一方、室温での比抵抗値は焼鈍温度の上昇につれて大きくなっている。しかし、その増加量は 873

K から不規則転移温度の間で急激に大きくなり、不規則転移温度より高温の 1023 K と 1073 K の間の増加量は比較的小さい。このように比抵抗の絶対値が 873 K と 1023 K の間で著しく増大するのは、電顕観察により判明した 973 K 付近の温度域での急激な規則度低下に起因するものと考えられる。通常の規則合金においても規則度低下に伴って比抵抗値が増加することはよく知られている<sup>18)</sup>が、その増加率は本研究で得られた Pd<sub>7</sub>Ce 合金に比べ 2 桁以上小さい。したがって、比抵抗値の増大にも Ce の 4f が関与しているものと考えられる。

### 3.3 Ce 価数の焼鈍温度依存性

**Fig. 5** に 873 K および 1073 K で焼鈍した Pd<sub>7</sub>Ce 合金における Ce の L<sub>3</sub>-XANES スペクトルを示す。どちらのスペクトルにも各々 Ce<sup>3+</sup> と Ce<sup>4+</sup> に対応する 2 つのピークが現れており、これらの試料はいずれも混合価数状態にあることがわかる。これらのスペクトルを解析した結果、873 K では 3.35 価、1073 K では 3.32 価となった。この解析法によって得られる相対値の誤差は約 ±0.02 価であるので、試料中の平均の Ce の価数は不規則化によってわずかに減少する傾向にはあるが、大きな影響は受けないことがわかる。また、いずれの値も Pd-Ce 合金の飽和値とされている 3.4 価<sup>12)</sup>に近く、高い価数を持つ状態にあることがわかった。著者ら<sup>11) 12)</sup>は既に、Pd<sub>5</sub>Ce 合金の低温相 (L-Pd<sub>5</sub>Ce) の Ce 価数が 3.33 価であるのに対し、高温相 (H-Pd<sub>5</sub>Ce) では 3.19 価であり、しかも高温相の方が高密度近藤効果が顕著になることを見出している。すなわち、高温相は Ce 原子が互いに隣接した結晶構造であるため、低温相に比べ多くの Ce-Ce 原子対が存在する。このため 3 価の電子配置が安定となり、多数の局在スピンを持つので顕著な高密度近藤効果を示すと考えられる<sup>12)</sup>。これに対して、完全規則状態の Pd<sub>7</sub>Ce 合金では Ce の第 3 隣接までを全て Pd 原子が占有しており、Ce-Ce 原子対は存在しない。しかし、規則度を低下させると Ce 原子の第 1 隣接にある Pd サイトを Ce 原子が占有して Ce-Ce 原子対が生成され、規則度の低下と共にその数が増加する。このような状況を踏まえて、Ce 原子状態に及ぼす不規則化の影響について次に考察する。

### 3.4 Ce の電子配置に及ぼす不規則化の影響

Ce の 4f 電子の一部は伝導バンドとの混成 (c-f mixing) により伝導電子となる。c-f 混成の強さは

Ce-Ce 間距離に依存し、距離が大きくなるほど強くなる<sup>19)</sup>。また、剛体バンドモデル<sup>20)</sup>によると、Pd の 4d バンドに伝導電子が遷移すること (d-band filling) により合金のフェルミエネルギーが低下して、c-f 混成が強くなる。すなわち、Pd の 4d バンドが完全に満たされていない場合には、Ce は 4d 電子を放出して著しい混合価数状態となることができる<sup>6)</sup>。この効果は合金元素 (Pd) の電気陰性度に関係する化学的な効果であるが、Ce の 4f 電子の放出は体積減少を伴う<sup>20)</sup>ため、化学的環境の変化による一種の圧力効果とみなせる。さらに、Pd のように Ce に比べて原子半径が小さな原子との混合の場合、Pd 濃度が増すと原子間距離が減少するという物理的な圧力効果により Ce 価数が変化することも考えられる。Pd-Ce 合金では Ce の第 1 隣接の Pd 原子数が増加すると、上記のような化学的および物理的效果は共に、Ce 価数を増大させる方向に働くと思われる。ここでは、Pd による化学的および物理的圧力効果をまとめて『内部圧力効果』と呼ぶ。Pd<sub>7</sub>Ce 相は低 Ce 組成相であり、しかも完全規則状態では Ce 原子の第 3 隣接まで Pd 原子が占有している。このため規則相中の Ce は 4f 電子を Pd の 4d バンドに十分に放出した状態にある。これに対して、規則—不規則転移点近傍では規則度の低下に伴い Ce-Ce 原子対が形成され、Ce 濃度が平均濃度 (すなわち Pd<sub>7</sub>Ce 組成) からずれた部分が局所的に形成される。このとき平均濃度より高 Ce 濃度となった部分 (すなわち Ce-Ce 原子対が形成された部分) では Pd の内部圧力効果が弱まり、混合価数状態が抑制されて 4f 準位に局在する電子の確率が増す。逆に低 Ce 濃度となった部分では Pd 内部圧力効果が強くなり、c-f 混成が顕著になって 4 価の電子状態がより安定となる。すなわち、XANES 測定から得られる平均の Ce 価数はほとんど変化することなく、規則度の低下に伴い Ce 価数に空間的な分布が生じることが考えられる。Ce 価数に空間的な分布が生じると、4f 準位に局在電子を持つ Ce が増加する。その結果、孤立した局在スピンを持つ 4f 電子が増加するであろう。この孤立した局在スピン数の増加により高密度近藤効果が顕著に現れ、**Fig. 4** に見られたような電気抵抗の温度変化を示すものと考えられる。しかし、本合金では平均価数はほとんど飽和値に達しているため、規則度の低下に伴う局在スピン数の増加はあまり大きくないと思われる。この僅かな増加が顕著な高密度近藤効果の

発現となる機構については不明な点が残されている。今後他の規則相について実験を行い、更に定量的な解析が必要である。

#### 4. 結 論

Pd/Ce 規則相に種々の熱処理を施し規則状態を変化させた試料について X 線回折実験、電顕観察、電気抵抗測定、XANES 測定を行った結果、Ce の価数揺動状態と高密度近藤効果に及ぼす規則度の影響について以下の結論を得た。

(1) 十分に規則化した状態では飽和価数(約3.4価)程度の高い価数を持つ状態にあり、不規則化に伴う平均の Ce 価数の変化は小さい。

(2) 規則度の低下に伴い室温での比抵抗値が大きく増大する。また、電気抵抗の温度係数は規則相と不規則相とで大きく異なり、不規則化により温度係数が減少する。これより、不規則化に伴い高密度近藤効果が顕著になることが判明した。

(3) 不規則化に伴う電気抵抗変化は、Ce 価数に空間的な分布が生じることで定性的に説明できる。

#### 謝 辞

この研究の一部は、文部省科学研究費補助金一般研究(C) (01550511) および奨励研究(A) (02750522) で行った。

#### 参 考 文 献

- 1) 糟谷忠雄：磁性理論の進歩；守谷 亨，金森順次郎編，裳華房，(1983)，p. 74.
- 2) 糟谷忠雄：日本物理学会誌，**42**，722 (1987).
- 3) 大貫惇睦，小松原武美：日本物理学会誌，**42** (1987)，732.
- 4) 近藤 淳：金属電子論，裳華房，(1983)，p. 62.
- 5) 芳田 奎：近藤効果とは何か；大槻義彦，森本雅樹編，丸善，(1990).
- 6) M. Croft, R. Neifeid, C. U. Segre, S. Raaen and R. D. Parks: Phys. Rev., **B30**, 4164 (1984).
- 7) D. Wohlleben and J. Röhrler: J. Appl. Phys., **55**, 1904 (1984).
- 8) J. Röhrler: in "EXAFS and Near Edge Structure", ed. by K. O. Hodgson, B. Hedman and J. E. Penner-Hahn, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1984), p. 379.
- 9) P. Wachter and H. Boppart: in "Valence Instabilities", North-Holland, New York (1982).
- 10) A. J. Freeman: J. Magn. Magn. Mat., **47/48** (1985).
- 11) M. Itakura, Y. Hisatsune, H. Sato, N. Kuwano and K. Oki: Jpn. J. Appl. Phys., **27**, 684 (1988).
- 12) K. Oki, Y. Saito, H. Sato, M. Itakura, N. Kuwano, S. Yamashita, T. Yamaguchi and H. Wakita: J. Appl. Phys., **69**, 4693 (1991).
- 13) 桑野範之，斉藤裕俊，梅尾和則，板倉 賢，沖 憲典：九州大学総合理工学研究科報告，**11**，195 (1989).
- 14) N. Kuwano, T. Shiwaku, Y. Tomokiyo and T. Eguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **20**, 1603 (1981).
- 15) D. A. Smith, I. P. Jones and I. R. Harris: J. Mater. Sci. Lett., **1**, 463 (1982).
- 16) M. Hirabayashi, K. Hiraga and D. Shindo: J. Appl. Cryst., **14**, 169 (1981).
- 17) N. Kuwano, Y. Hamada, T. Manabe and T. Eguchi: J. Electron Microsc., **33**, 335 (1984).
- 18) 平林 真，岩崎 博：規則格子と規則一不規則変態(金属学会新書)，日本金属学会，**78** (1967).
- 19) J. M. Mignot and J. Wittig: in "Physics of Solids under High Pressure", ed. by J. S. Schilling and R. N. Shelton, North-Holland, New York (1981), p. 311.
- 20) A. Fujimori: Phys. Rev., **B28**, 4489 (1983).
- 21) M. Croft and H. Levine: in "Valence Fluctuations in Solids", ed. by L. M. Falicov, W. Hanke and M. B. Maple, North-Holland, New York (1981), p. 279.