

|             |   |
|-------------|---|
| Title       | XII p-f混成効果と異常磁性"理論と実験の現状と問題点"<br>(価数揺動状態をめぐる理論の現状,科研費研究会報告)                    |
| Author(s)   | 高橋, 尋子; 竹ヶ原, 克彦; 柳瀬, 章; 糟谷, 忠雄  |
| Citation    | 物性研究 (1983), 40(2): 75-78   |
| Issue Date  | 1983-05-20  |
| URL         | <a href="http://hdl.handle.net/2433/90910">http://hdl.handle.net/2433/90910</a> |
| Right       |   |
| Type        | Departmental Bulletin Paper   |
| Textversion | publisher   |

P-f混成効果と異常磁性 “理論と実験の現状と問題点”

東北大理, 大阪府大総合<sup>A</sup>

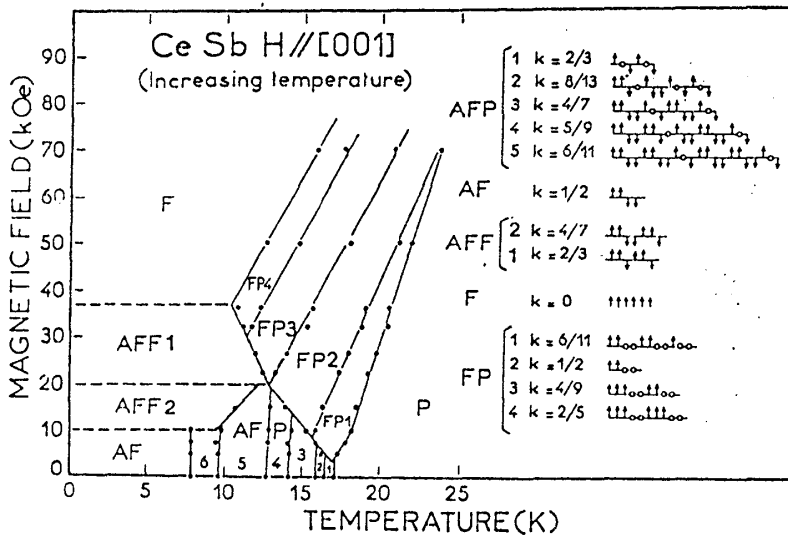
高橋尋子, 竹ヶ原克彦, 柳瀬章<sup>A</sup>, 糟谷忠雄

1. 序

Ceプニクタイト(NaCl型)の中でもCeSbとCeBiは様々な異常な磁気的性質を示す。その中で主なものを次に列挙する。1) 他の稀土類プニクタイトと異なり、結晶場の大きさが点電荷モデルで期待される値(CeSb: 264K, CeBi: 247K)よりずっと小さい。(CeSb: 38K, CeBi: 8K)<sup>(1)</sup> 2) 小さい結晶場に反して、異常に大きな[001]方向の磁気異方性を示す。<sup>(2)</sup> 3) 常磁性領域でも強い外場をかけてモーメントを誘起すると強磁性領域と同程度の異方性を生じる。<sup>(3)</sup> 4) 強磁性領域での4fの基底状態は、ほぼ $J_z = J$ の状態である。5) 磁気相図が非常に複雑である。秩序状態では(001)面内の相互作用が強く、その面内ではモーメントを面に垂直に向けた強磁性秩序を作っている。そのようなferro layerが色々な周期でモーメントの向きを変えながら、[001]方向に積み重なった形をしている<sup>(4)</sup> 図1にCeSbの磁気相図を示す。CeSbの場合特に注目すべきことは、FP相とAFP相の丸印で示されたモーメントを持たないnon magnetic siteが存在することである。Rossat-Mignodのグループの実験ではこのsiteの自由度は2と報告されているが、最近の世良等の比熱の実験では自由度は2よりかなり小さい。<sup>(5)</sup> 6) 強い磁気異方性にもかかわらずNéel点が低く(CeSb: 16K, CeBi: 26K) CeSbは1次、CeBiは2次相転移である。CeSbでは秩序相にない(+)-なる構造のshort range orderがかなり高温から発達している。<sup>(6)</sup> 7) 最近測られたスピン波の結果はCeSbとCeBiでほとんど同じ結果が得られており、ferro layerに垂直な方向では分散がほとんどなく、ferro layer内ではゾーン境界に極小が現われている<sup>(7)</sup> この実験事実は、面間の結合は弱く、面内ではCeイオンが基底状態にある時は強磁性に結合していたのが、1つのsiteが励起されると反強磁性的に結合することを示している。

CeSb, CeBiではCeは3価で存在し、L-S結合の基底状態 $^2F_{5/2}$ が立方対称場で、2重縮退の $\Gamma_7$ と4重縮退の $\Gamma_8$ に分裂する。

バンド構造は価電子帯の主な成分がプニクタイトのP、伝導帯の方がCeの5d<sub>tz<sub>2</sub></sub>で、それぞれのトップと底がΓ点及びX点にある。CeSbとCeBiは数%のホールと電子を持つsemi metalである。4fレベルはフェルミレベルの約1eV下にある。



← 図1

## 2. P-f mixingモデルとその成果

まずP-f mixingモデルの要点を説明する。Pとfが混じると、価電子帯は押し上げられ4fレベルは押し下げられる。価電子帯が全部つまっているとき全体のエネルギー変化はないが、ホールが存在するためその上界分だけ全エネルギーが下がる。すなわちP-f mixingが実質的な効果を持つためにはΓ点近傍のホールが重要である。さらに価電子帯が上昇するとホールが増加し、それがまた全エネルギーを下げるのに寄与するので、相互作用に強い非線型効果を与える。またP-f mixingの重要な性質は、異方的であること、点電荷モデルの結晶場と全く逆の傾向を持つことである。

次にP-f mixingモデルにより具体的に計算した事とその結果について述べる。強結合近似で作ったPバンド、有効質量近似のdバンドと4f状態の系を考える。常磁性領域では、相互作用としてP-f mixingと点電荷モデルの結晶場を考える。分子場近似に基づいて全内部エネルギーを求め、そのΓ<sub>8</sub>の数に対する微係数として結晶場分裂を求めると、CeSb: 38K, CeBi: 8K というように実験値を良く再現できた。次に全自由エネルギーの不安定な点より2次相転移点T<sub>c</sub>を求めると、CeBiの場合にのみT<sub>c</sub>が存在し、その値は約60Kである。強磁性領域ではd-f交換相互作用と50kOeの外場によるゼーマンエネルギーを加える。4fの基底状態として次の6つの場合を仮定する。J<sub>z</sub> = 5/2で量子化軸を[001], [110], [111]の3方向に向けた場合、Γ<sub>8</sub> < J<sub>z</sub> > = 11/6 と 3/6 及び Γ<sub>7</sub> < J<sub>z</sub> > = 5/6。それぞれの場合について全エネルギーを計算し比較した。その結果J<sub>z</sub> = 5/2 // [001] が最も安定で、より詳しく変分法で求めた基底状態もJ<sub>z</sub> = 5/2 が主要項である。異方性磁場はCeSbに対し1274kOeとなった。特に注目すべきことは、CeSbの場合Γ<sub>7</sub>と基底状態のエネルギー差が約3meVと非常に小さいことである。計算に必要なパラメータは表1に示す値を用いた。

以上の結果からP-f mixingモデルにより次のことが説明できる。1) P-f mixingによる点電荷モデルの結晶場の打ち消し。2) 非常に強い[001]方向の磁気異方性。3) ホールの増加による非線型効果が重要だということから、常磁性領域でも外場によってモーメントを誘起すると強い磁気異方性を生じる。4) 強磁性領域での4fの基底状態はほとんどJ<sub>z</sub> = 5/2なる状態。この時計算ではPバンドのk<sub>z</sub>方向にopen orbitができるが、これはdHVAの実験で確かめられている。またバンドのk<sub>z</sub>方向の分散がk<sub>x,y</sub>方向より小さいということから、(001)面間より面内の相互作用が強いと予想される。5) Γ<sub>7</sub>と基底状態のエネルギー差が小さいことから、CeSbのnon magnetic siteはΓ<sub>7</sub>の可能性もある。またNéel点が低いこととも矛盾しない。6) CeBiのみで2次相転移点が存在したということは、CeSbは1次、CeBiは2次転移という事実と適合する。しかし分子場近似に基づいているので、定量的一致は不十分である。

表1. パラメータ

|                         |   |
|-------------------------|---|
| P-f 2 中心積分              | (pfσ) = 0.5eV, (pfπ) = -0.25eV  |
| 点電荷モデルの結晶場              | $\begin{cases} \text{CeSb: } 230\text{K} \\ \text{CeBi: } 215\text{K} \end{cases}$        |
| P-f mixingがない時のホール数と電子数 | $\begin{cases} \text{CeSb: } 0.05/\text{Ce} \\ \text{CeBi: } 0.055/\text{Ce} \end{cases}$ |
| 伝導帯の底の有効質量              | 0.25m.  |
| d-f 交換相互作用定数            | 0.15eV  |

### 3. P-f mixingを媒介としたf-f相互作用

残された問題の中で最も興味を引くのは複雑な磁気相図を解析することである。そこで磁気秩序を調べていくための第1歩として、P-f mixingを介したf-f相互作用を計算してみる。ハミルトニアンは、Pバンド、4f状態、P-f mixing項を考慮する。 $\Gamma_8$ の数が、少ない場合を想定し、P-f mixing項を摂動で扱ってsite間相互作用を計算した。 $\Gamma_7$ - $\Gamma_7$ 間の相互作用は $\Gamma_8$ - $\Gamma_8$ 間に比べて無視できる大きさである。最初に $\Gamma_8$ に対する自己エネルギーを計算し、表2の結果を得た。次に相互作用を計算すると、 $\Gamma_8 K$ と $V$  ( $\langle J_z \rangle = \pm 11/6$ )の間だけ、あるいは $\Gamma_8 \lambda$ と $\mu$  ( $\langle J_z \rangle = \pm 3/6$ )の間だけに着目する限り、相互作用はexchange型に書ける。従ってf-f相互作用の有効ハミルトニアンとして次式が得られる。

$$H_{ff} = - \sum_{(ij)} 2J^{KV}(\vec{R}_{ij}) [\vec{S}_i^{KV} \cdot \vec{S}_j^{KV} + \frac{1}{4}] - \sum_{(ij)} 2J^{\lambda\mu}(\vec{R}_{ij}) [\vec{S}_i^{\lambda\mu} \cdot \vec{S}_j^{\lambda\mu} + \frac{1}{4}] \quad (1)$$

$$\vec{S}_i^{KV} = \sum_{Y'=\Gamma_8 K, V} |Y\rangle\langle Y| \vec{S}_i |Y'\rangle\langle Y'|, \quad \vec{S}_i^{\lambda\mu} = \sum_{Y'=\Gamma_8 \lambda, \mu} |Y\rangle\langle Y| \vec{S}_i |Y'\rangle\langle Y'| \quad (2)$$

常磁性領域において、1つのsiteに注目した時そこの $\Gamma_8$ のエネルギーの下がり、自己エネルギーと(2)式の相互作用でスピンの依存しない項との和になる。線型近似の立場では、j-siteとの相互作用からの寄与はj-siteでの $\Gamma_8 K, V$ のpopulation  $x_{Kvj}$ に比例すると考えて良いから、

$$\Delta E(\Gamma_8 KV; i) = J(0) - \sum_j 2J^{KV}(\vec{R}_{ij}) \cdot \frac{1}{4} \cdot x_{Kvj} \quad (3)$$

と書ける。 $\Delta E(\Gamma_8 \lambda\mu; i)$ についても同様である。Ceイオンが1個だけの場合(dilute limit)では、相互作用の寄与はないので $\Gamma_8$ のエネルギーの下がり $\Delta E(\Gamma_8; i)$ は自己エネルギーのみである。すべての稀土類siteがCeで占められている場合(dense limit)は、高温ではすべてのjに対し $x_{Kvj} = x_{\lambda\mu j} = 1/3$ として良い。第5隣接相互作用まで考慮すると、

$$Q = \sum_p J^{KV}(\vec{R}_p) = \sum_p J^{\lambda\mu}(\vec{R}_p) \quad (4)$$

で定義される $Q$ はCeBiで280K, CeSbで250Kと得られる。この結果を用いてdenseかつ高温の場合の $\Delta E(\Gamma_8; i)$ が求まり、diluteの場合の結果と合わせて表2に示した。両者の結果を比べると、エネルギーの下がりほとんど自己エネルギーであるから、CeをLaで希釈していても結晶場が大きく増加することはなく、実験事実とも良く合う。さらに(1)式のスピンの依存する部分からCurie温度を求めると、CeBiで20K, CeSbでは存在しない。このことはCeSbが1次転移であることと矛盾しない。

ところが第5隣接相互作用まで考慮して(001)面内、第1、第2隣接面間相互作用を求めると、CeBiの場合で155K, 51K, 15Kとなり、すべて強磁性的になってしまう。すなわちこの結果を見る限りP-f mixingだけではAFの秩序を説明できない。CeBiのNéel点直下で見られる(+1)の秩序を出すためには、d-f交換相互作用を介したf-f相互作用を考えるのが有望と思われる。その根拠は次の理由による。GdSb, GdBiはバンド構造がCeSb, CeBiと良く似ており、semi metalである。これらの物質では4fレベルがフェルミレベルより約

5eV下にあるのでp-f mixingは無視でき、d-f 交換相互作用が主要と考えられるが、実際AFの秩序が実現している。

表2. f-f相互作用の自己エネルギー  $J(0)$  と、dilute, dense limit の  $\Gamma_8$  のエネルギーの下がり  $\Delta E(\Gamma_8:i)$ .

|                        |               | CeSb    | CeBi    |
|------------------------|---------------|---------|---------|
| $J(0)$                 | P-f mixingの2次 | -74.5K  | -83.6K  |
|                        | 4次            | -74.2K  | -86.2K  |
|                        | 和             | -148.7K | -169.8K |
| $\Delta E(\Gamma_8:i)$ | dilute limit  | -148.7K | -169.8K |
|                        | dense limit   | -190.4K | -216.5K |

#### 4. 今後の課題

まとめとして、ここからの課題を列記しておく。1) 磁気秩序について、p-f mixingとd-f 交換相互作用により、AFの秩序を説明し、さらに複雑な磁気相図が実現する可能性を調べる。その時、

ホール、電子数の変化による2つの相互作用の非線型効果が重要と考えられる。2) スピン波について、実験では  $\Gamma_8$  への励起を見ていると仮定して分散を解析する。また、CeSbとCeBiで全く同じ結果が得られたのは、エネルギーの絶対値は異なっているが微係数が偶然同じになったとしか考えられないが、CeSbとCeBiの本質的な違いを明らかにすることも必要である。3) 転移点近傍のより正しい扱いとして、short range order を考慮してCurie 温度を決める。

#### References

- 1) R.J.Birgeneau, E.Bucher, J.P.Maita, L.Passel and K.C.Turberfield; Phys. Rev. B8(1973)5345.
- 2) G.Busch and O.Vogt; Phys. Letters 25A(1967)449.
- 3) T.Suzuki, M.Sera, H.Shida, K.Takegahara, H.Takahashi, A.Yanase and T.Kasuya; Valence Fluctuations in Solids, eds. L.M.Falicov, W.Hanke and N.B.Maple (North-Holland, Amsterdam, 1981) p.255.
- 4) J.Rossat-Mignod, P.Burlet, J.Villain, H.Burtholin, W.Tcheng-Si, D.Florence and O.Vogt; Phys. Rev. B16(1977)440.
- 5) M.Sera; 東北大学 博士学位論文
- 6) B.Hälg, A.Furrer, W.Hälg and O.Vogt; J. Phys. C: Solid State Phys. 14(1981)L961.
- 7) J.Rossat-Mignod, P.Burlet, S. Quezel, J.M.Effantin, D.Delacote, H.Bartholin, O.Vogt and D.Ravot; Proc. of Int. Conf. on Magnetism (Kyoto, 1982).

#### P-f mixingモデルに関して

- 8) K.Takegahara, H.Takahashi, A.Yanase and T.Kasuya; Solid State Commun. 39(1981)857.
- 9) K.Takegahara, H.Takahashi, A.Yanase and T.Kasuya; Crystalline Electric Field and Structural Effects in f-Electron Systems, eds. R.P.Guertin, J.Mulak and W.Susuki (Plenum Pub. 1982) p.367.
- 10) H.Takahashi, K.Takegahara, A.Yanase and T.Kasuya; Valence Instabilities, eds. P.Wachter and H.Boppart (North-Holland, Amsterdam, 1982) p.379.