



TITLE:

P-fミクシング模型(V. Ceプニクタイトの物性,価数揺動状態の総合的研究,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:

高橋, 尋子 ...[et al]. P-fミクシング模型(V. Ceプニクタイトの物性,価数揺動状態の総合的研究,科研費研究会報告). 物性研究 1982, 37(5): 78-83

ISSUE DATE:

1982-02-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90464>

RIGHT:

# P-f ミクシング 模型

東北大理 高橋尋子 竹々原克彦 柳瀬章 糖谷忠雄

## § 1. 序

CeアニクタイトはNaCl型の結晶構造をもち、中でもCeSb, CeBiは次に示すような異常なふるまいをする。1) 結晶場が点電荷モデルで計算される値 (CeSb: 264K, CeBi: 247K) から大きくずれている。(CeSb: 室温から20Kまでほぼ38K, CeBi: 8K)。[1,2] 2) それに反して異常に強い[001]方向の磁気異方性が存在する。[3,4] 3) 非常に複雑な磁気相図を示すが、どの領域でも(001)面内の強磁性相互作用が強い。特にCeSbでは $T_N$ 近傍に2重縮退した non magnetic site が観測される。[5] 4) 強い磁気異方性にもかかわらずNeél点が低い。(CeSb: 16K, CeBi: 26K) 5) 十分強い磁場の下では常磁性領域でも秩序領域とほぼ同程度の異方性が観測される。[6] 同じCeアニクタイトでもCeP, CeAsでは結晶場の打ち消しはそれほど顕著ではなく、異常な磁気異方性もない。CeN以外のCeアニクタイトは、 $Ce^{3+}$ で存在し、LS結合の基底状態 $2F_{5/2}$ が立方対称場で $\Gamma_8$  Quartet と $\Gamma_7$  Doublet に分裂する。バンド構造は、主にP状態から成る価電子帯のトップが $\Gamma$ 点にあり主に5d $t_{2g}$ 状態から成る伝導帯の底がX点にある。アニクトゲンが重くなるにつれて、バンドギャップは減少し、CeAsで消失する。CeSb, CeBiでは価電子帯と伝導帯に有限の重なりがあって数%のホールが $\Gamma$ 点近傍にあると考えられる。[7] 最近Siemann & Cooper [8] は、fと伝導電子のcovalent mixingを考慮することにより、これらの異常な磁気的ふるまいを説明しようとしている。しかし $J_z = J$ なる状態の波動関数は横に平たい形をしているので、むしろ(001)面内の最近接アニクトゲン位置にあるP状態と強く混じるはずである。そこで我々はfと伝導帯とのmixingに対して、fと価電子帯とのmixing—p-f mixingモデルを考えてみる。Pとfが混じると価電子帯は上へ、4fレベルは下へshiftする。価電子帯が全部つまっていたら、実質的

なエネルギーの利得はない。CeP, CeAsはこの場合に相当するので、p-f mixingの効果が顕著でないのだと解釈できる。しかしホールが存在すれば、その分エネルギーが下がることになる。さらに価電子帯が上昇すれば、一部の電子は伝導帯に流れこむが、全体的にホールが増加し、この増加分のホールが全体のエネルギーを下げるのに重要な寄与をする。

## §2. p-f mixingによる結晶場の打ち消し

点電荷モデルでは、波動関数が陰イオンの間へ向かって伸びている $\Gamma_8$ 状態が基底状態になる。一方p-f mixingの立場では、波動関数がアニオンの方へ向かって伸びている方がmixingが大きいから、p-f mixingは $\Gamma_8$ 状態のエネルギーを下げる方向に働く。実際ホールが $\Gamma$ 点に局在している仮定の下ではmixing matrixは4f $\Gamma_8$ 状態と $j=3/2$ なるP状態間だけが0でなく、 $\Gamma_8$ はPと混じらない。

$$\langle \Gamma_8 i | V | j=3/2 i' \vec{k}=0 \rangle = \delta_{ii'} \sqrt{\frac{18}{7}} \left[ (P_f \sigma) - \sqrt{\frac{3}{2}} (P_f \pi) \right] \quad (1)$$

$i, i' = K, \lambda, \mu, \nu$  (Griffith [9]の表示に従う)

結局 $\Gamma_8$ と $\Gamma_9$ との実質的な結晶場分裂 $\Delta_8^0$ は、点電荷モデルの結晶場エネルギー、p-f mixingのエネルギー及び4f状態のエントロピーのかねあいで決まるわけである。そこで、系の自由エネルギーを4f $\Gamma_8$ 状態のpopulation  $x_8$ の関数として書き下す。

$$F(x_8) = F_{vb}(x_8) + F_{cb}(x_8) + F_{4f}(x_8) \quad (2)$$

$F_{vb} + F_{cb}$ は、p-f mixingによる価電子帯のshift, それに伴う伝導帯への電子の流れこみによって生じるバンドのエネルギー変化である。F<sub>4f</sub>は点電荷モデル結晶場のエネルギーと4f状態のエントロピーである。 $\Delta_8^0$ は $\Gamma_8$ のpopulationが単位数だけ変化した時の全内部エネルギー $U_{tot}$ の変化分として定義される。すなわち

$$\Delta_8^0 = \left. \frac{\partial U}{\partial x_8} \right|_{x_8=x_8^0} \quad \text{ここで } x_8^0 \text{ は } \left. \frac{\partial F}{\partial x_8} \right|_{x_8=x_8^0} = 0 \quad (3)$$

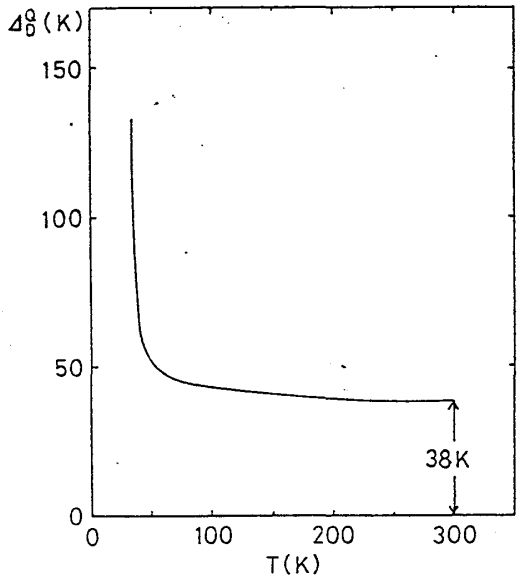
以下 §3 の計算でも用いるパラメータは、CeSbの場合を想定して表1にまとめておく。

|                    |  |
|--------------------|--|
| 表1. p-f mixingの大きさ | $\left\{ \begin{array}{l} (pf\sigma) = 0.5 \text{ eV} \\ (pf\pi) = -0.25 \text{ eV} \end{array} \right.$ |
| 無損動ホール数 (= 無損動電子数) | 0.05/Ce  |
| 点電荷モデルによる結晶場       | 230 K  |
| 伝導帯のX点における有効質量     | 0.25 m   |
| d-f 交換相互作用         | 0.15 eV  |
| 外場                 | 50 kOe   |

} §3でのみ必要

△§ の温度変化の計算結果を図1に示す。 図1

室温から50K付近までは実験値と良く一致する値が得られた。しかし、このモデルでは $\Gamma_8$ を4重縮退のまま扱っている。低温では $\Gamma_8$ のpopulationが激減し状態は $\Gamma_6$ に落ちこんでしまう。低温での結晶場のふるまいや秩序相への転移の様子を見るためには、このモデルをさらに一歩進めて、4種類の $\Gamma_8$ のpopulationをとって議論することが必要と思われる。



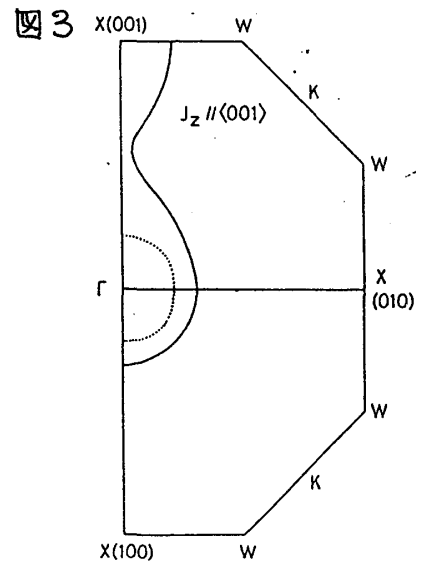
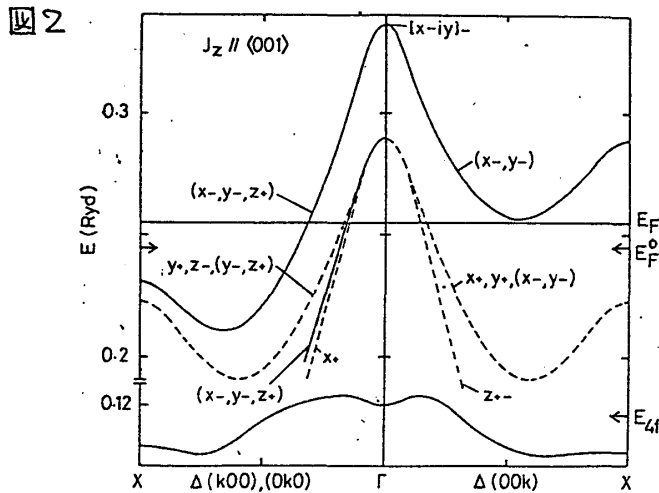
§3. 磁気異方性と強磁性領域での基底状態

モデルハミルトニアンを次のように書く。

$$H = H_{vb} + H_{4f} + H_{pf} + H_{cb} + H_{df} \tag{4}$$

$H_{vb}$  は強結合近似で扱う価電子帯。  $H_{4f}$  は4f状態で点電荷モデル結晶場を含む。  $H_{cb}$  は有効質量近似で扱う伝導帯。  $H_{pf}$  は p-f mixing。  $H_{df}$  は d-f 交換相互作用で分子場近似で扱う。  $H$  の期待値を最小にする4f状態(基底状態)を決定する前に次のように考える。まず4f基底状態を次の5つの場合に仮定してみる —  $J_z = 5/2$  で量子化軸をそれぞれ  $[001]$   $[110]$   $[111]$  に向けた場

合(それぞれ case 1, 2, 3),  $\Gamma_8$  状態の  $J_z = 11/6$  と  $3/6$  の場合(それぞれ case 4, 5). そしてこれらの秩序状態の内部エネルギーの下がり  $U$  を求めて比較してみる.  $U$  を求める前に p-f mixing による価電子帯の shift の様子を case 1 について図 2 に示す. 特徴的なことは, どの場合でも与えられた  $d$  状態と最もよく混じる  $p$  状態が 1 本だけ大きく shift し, 残りはほとんど変わらない. 図 3 は図 2 で最大 shift しているバンドのフェルミ面である.



全エネルギーの下がり  $U$  を  $\Gamma_8$  の無振動レベルから測った値として表 2 に示す.

| 表 2       | case 1         | case 2         | case 3         | case 4          | case 5         |
|-----------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|
| 秩序状態      | $J_z // [001]$ | $J_z // [110]$ | $J_z // [111]$ | $\Gamma_8 11/6$ | $\Gamma_8 3/6$ |
| $U$ (meV) | -2.53          | 1.30           | 5.94           | -1.31           | -0.16          |

上の計算結果から次のようなことが考察できる. 1) case 1 のエネルギーの下がり最大であるので,  $[001]$  が容易方向. case 1 と 2 のエネルギーの差から異方性磁場を見積ると約  $1054 \text{ kOe}$  で, 実験事実を説明するに十分である. 2) 加えて,  $J_z = 5/2$  が強磁性領域の基底状態の主要項になることが予想される. 実際に基底状態を  $|9s\rangle = \alpha |5/2\rangle + \beta |-3/2\rangle$  の形に仮定して変分法により基底状態を決定すると,  $\alpha = 0.997$ ,  $\beta = 0.076$  となり,  $J_z = 5/2$  が主要項である. これは中性子回折で与えられている基底状態  $|9s\rangle = 0.995 |5/2\rangle - 0.100 |-3/2\rangle [10]$  と良い一致を示す. このようにし

て決定した基底状態のエネルギーは、 $-3.23 \text{ meV}$ である。3) 図2から価電子帯は $\Delta z$ 軸上でスピン $\downarrow$ の状態のホールが大きく増加している。これが(001)面内での強磁性相互作用を引き起こす。4) さらにバンドのshiftによって誘起されるホールがかなり多く、 $\Gamma_4$ からのエネルギーの下がりへの寄与が大きいことを考えると、常磁性領域でも磁場をかけてモーメントを誘起すると $\Gamma_4$ に伴ってホールが増加するので秩序相と同程度の異方性が現われることを説明できる。5)  $\Gamma_3$ 状態はPとほとんど混じらないので、 $\Gamma_3$ 秩序状態に対しては $U \approx 0$ と考える。そうすると、基底状態と $\Gamma_3$ 状態とのエネルギーはかなり接近していると言える。注意すべきことは、他の4f状態は混じるべきP状態のホールが少ないので、そのエネルギーはずっと高いということである。従って励起状態は $\Gamma_3$ に近い状態で、励起エネルギーもあまり大きくないと予想できる。また、CeSbの non magnetic site は $\Gamma_3$ 状態であると考えられる。さらに励起エネルギーがあまり大きくないので、秩序状態がこわれやすく、Neel点が低いということも考えられる。

#### §4. まとめ

§2と3で、常磁性領域における結晶場の打ち消しと、強磁性領域における磁気異方性と基底状態、及び $\Gamma_4$ に関するいくつかの性質について議論してきた。重要なことは、これらの性質が1つの p-f mixing というモデルで統一したパラメータを用いて self-consistent に説明されるということである。

## Reference

- 1) R.J.Birgeneau, E.Bucher, J.P.Maita, L.Passel and K.C.Turberfield: Phys.Rev. B8(1973)5345
- 2) H.Heer, A.Furrer, W.Halg and O.Vogt: J.Phys.C: Solid State Phys. 12(1979)5207
- 3) G.Busch and O.Vogt: Phys.Letters 25A(1967)449
- 4) P.Barlet, L.Rossat-Mignod, H.Bartholin and O.Vogt: J. de Phys. 40(1979)47
- 5) J.Rossat-Mignod, P.Burlet, J.Villain, H.Burtholin, W.Tcheng-Si D.Florence and O.Vogt: Phys.Rev. B16(1977)440
- 6) 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
- 7) A.Hasegawa: J.Phys.C: Solid State Phys. 13(1980)6147
- 8) R.Siemann and B.R.Cooper: Phys.Rev.Letters 44(1980)1015
- 9) J.S.Griffith: The Theory of Transition-Metal Ions (Cambridge, 1969) Table A19.
- 10) J.X.Boucherle, A.Delapalme, C.J.Howard, J.Rossat-Mignod and O.Vogt: Physica 102B(1980)253

## P-f mixing に関する Reference とし

- 11) K.Takegahara, A.Yanase and T.Kasuya: J.de Phys. 41,C5(1980)327 (Erratum 1231)
- 12) K.Takegahara, H.Takahashi, A.Yanase and T.Kasuya: J.Phys.C: Solid State Phys. 14(1981)737
- 13) T.Kasuya, K.Takegahara, M.Kasaya, Y.Isikawa, H.Takahashi, T.Sakakibara and M.Date: Physics in High Magnetic Field, eds. S.Chikazumi and N.Miura, (Springer-Verlag, Berlin, 1981) p.150
- 14) K.Takegahara, H.Takahashi, A.Yanase and T.Kasuya: Solid State Commun: 39(1981)857
- 15) T.Kasuya: Electron Correlation and Magnetism in Narrow-Band Systems, edited by T.Moriya, (Springer-Verlag, Berlin, 1981)
- 16) K.Takegahara, H.Takahashi, A.Yanase and T.Kasuya: in Crystalline Electric Field and Structural Effects in f-Electron Systems, eds. R.P.Guertin, J.Mulak and W.Suski (Plenum Pub. 1982) in press.