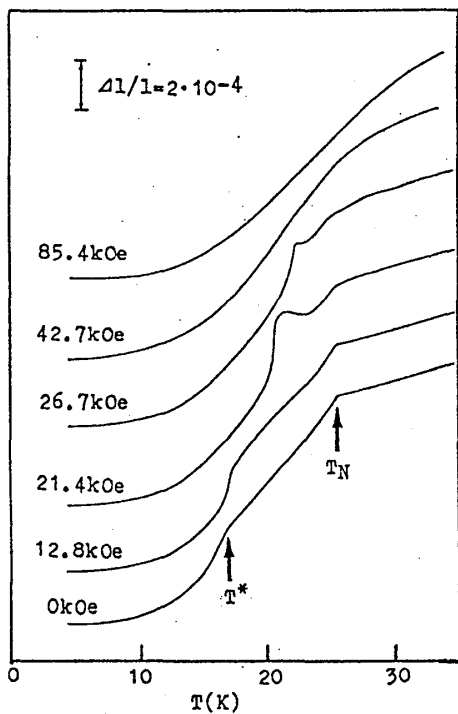


CeBi及びCeSbの磁気弾性効果

東北大学金研, 東北大理: 中島哲夫*, 鈴木孝, 佐良正文, 糟谷忠雄

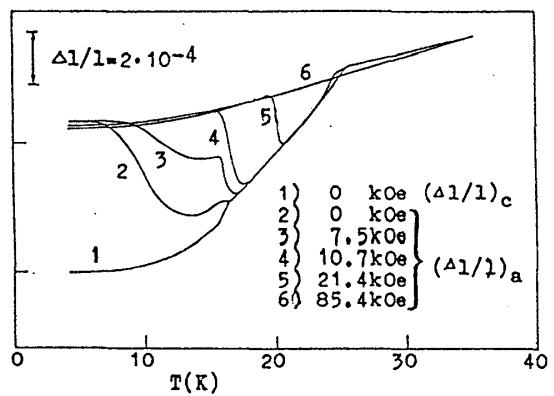
一連のCeT=791tは異常な磁気的性質を示す。就中CeBi, CeSbは顕著な異常性を示す。CeBiは $T_c=25.5K$ で二次の, CeSbは $T_c=16K$ で一次の正方晶($9a < 1$)への構造相転移を伴い、磁気的秩序を出現する。両者共磁場により、逐次磁気相転移を随数回、相の出現が、何れの相に依りても平方波で表現される強いピン型 γ -スピン軸は $[001]$ 方向である。CeSbの場合縮退した二重項による常磁性相の存在が特徴的である。又CeBi, CeSbでは結晶場分裂による f - f_{av} 層-状態のエネルギー差は各8K, 38Kと異常に小さく、 f - f_{av} 電荷模型の説明を来^{1,2}。にも拘わらず、 $[001]$ を容易軸とする強い異常性は常磁性域で持続している。

吾々のグループにより出された^{1,2} f - f_{av} 混合機構に基づく模型により、此等一連のCeT=791tの磁性的^{異常的}包括的且つ系統的に理解されつゝある。我々は此の模型の立場から更に理解を深めるためCeBi, CeSbの熱



第一図 $[001]$ 方向の熱膨張 ($H \parallel c$)

第二図 $[100]$ 方向の熱膨張 ($H \parallel c$)

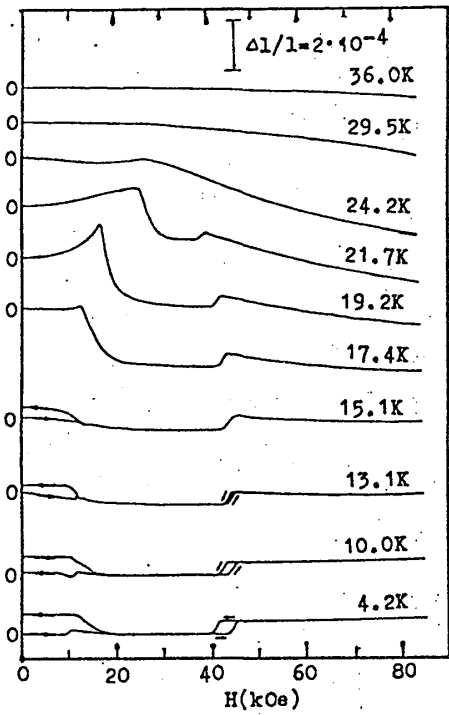


膨張と磁歪の測定を行った³⁾

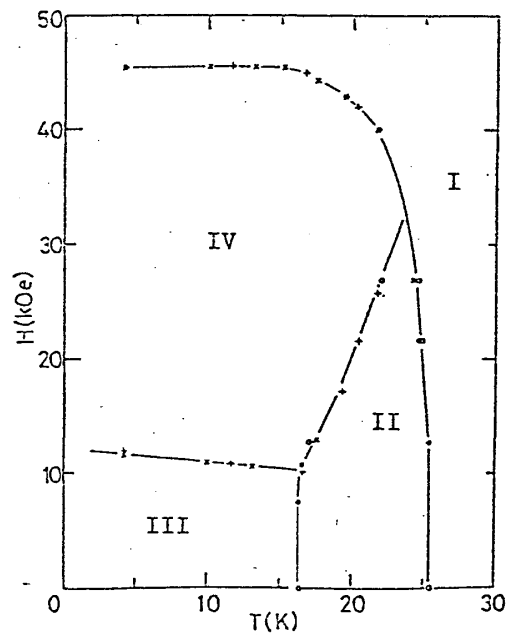
試料の調製に関しては他で述べられると
思っているので割愛する。測定装置は高感度の三
端子電気容量膨張計($\Delta l/l \approx 10^{-9}$)を用いた。
 T_N 以下では正六角と云われているので
全ての試料は測定前に $[001]$ 方向に約50
kOeの磁場を掛け、単一分域の状態に調
整した。測定では磁場は常にスピ軸 $[001]$
方向に掛けた。

第一図はCeBiのc軸方向の種々の磁場下
における熱膨張を示している。T*で示された
相II, III間の転移は一次転移と云われている。
0G等の測定では直接観測されなかった
から、X-線回折の強度比 I_{000}/I_{008} の $T=12.5$
Kでの不連続変化から一次転移として同定
している(此の比の相IVでの値は理解し
難く結晶の内部構造の変化を暗示している
ように思える。)

第二図はa軸方向(H//c)の熱膨張
を示している。曲線1は第一図にもある
零磁場でのc軸方向の熱膨張である。T*
で曲線2の $(\Delta l/l)_a$ は曲線1の $(\Delta l/l)_c$ に
一致し、他の曲線 $(\Delta l/l)_a$ も同様の振舞い
を示し、相IIでは $(\Delta l/l)_a$ は磁場に依存しない。相II及c-IVでは
 γ < 1で結晶場効果のp-f混合効果に優っていることを意味している。
第一及第二図において $H=85.4$ kOeでの $(\Delta l/l)_a$ 及 c- $(\Delta l/l)_c$ では明確



第一図 CeBiの $[001]$ 方向の
縦磁歪



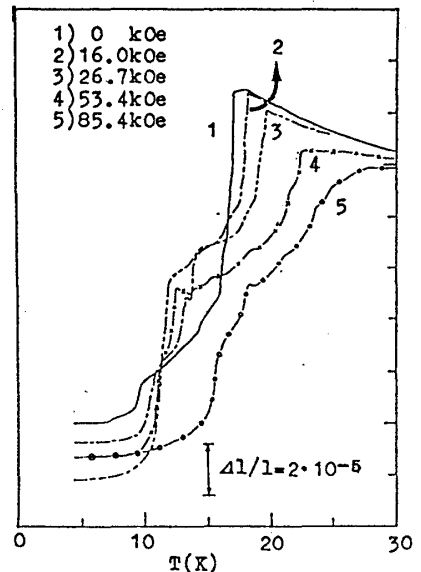
第二図 CeBiの状態図
X: 縦磁歪, +: 横磁歪
O: $(\Delta l/l)_c$, Δ : $(\Delta l/l)_a$

の転移温度は当然見おされたいが $(slk)_a > (slk)_c$ ($T \leq T_N$, $H = 85.4kOe$) の正六角歪を確認される*

又三図のC軸の縦磁歪で T^* 以下でのみ不可逆的磁振舞いの観測され、起曲線でのみ観測された。(横磁歪も同様)。これは磁区の間転に89分域へC軸が揃うとに与るもので、従ってこれに89単一方域結晶の生成される。 $T^* < T < T_N$ では不可逆性はみられず、 γ -図から理解される所に此の温度域では正六角歪が磁区と歪を89相角の生じおいおめと考えられる。これは又歪 $(2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})/3$, $(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})/2$ と結合する $Cu-Cu$ E-T の音速測定で T_N で 0.46% のソフト化は $T_N > T > T^*$ で音速のエネルギーが分散され、エコーを観測されたいと云う実験事実 (Lüthi et al.) から理解し得る。

又四図には以上のデータから得られた磁気状態図を示した。相II, III間の境界は従来の値と大きくズレている。此の転移は一次で凍結効果や過冷状態が考えられ、試料の処理等に関係すると思われる。他の微細磁区境界に及ぼす影響を考慮を上げれば抽出されるだろう。

又五図は $CeSb$ のC軸の熱膨張を示した。曲線には多くの屈曲点があり、逐次磁気相転移の存在を示している。磁場と共に T_N が

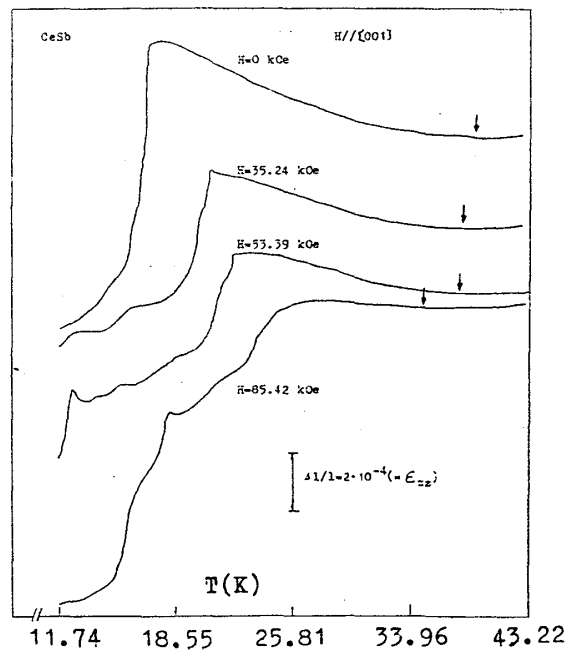


又五図 $CeSb$ の $[001]$ 方向の種々の磁場での熱膨張。

* 結晶歪に関して Stevens⁽⁴⁾ の実電荷模型によると四次の結晶場の項の角運動量演算子を古典的バクトルで異方性エネルギーの如く $-B_4(J_x^2 J_y^2 + J_y^2 J_z^2 + J_z^2 J_x^2)$ と表わすと、(i) $B_4 < 0$ ($\langle J_x^2 J_y^2 \rangle < 0$) の場合、容易軸 (スピ軸) は $[100]$ 方向で正六角歪を生じ、 $Cu-Cu$ がソフト化する。(ii) $B_4 > 0$ の場合、 $[111]$ が容易軸で、三方晶歪が生じ、 Ce がソフト化する。此の現象論は実電荷模型の良く合う希土類化合物では良く適合する。併し Ce^{3+} では $B_4 > 0$ ($\because \langle J_x^2 J_y^2 \rangle = 2/3 \langle J_x^2 J_z^2 \rangle$) であるが CeB_2 , $CeSb$ は例外とされてきた。併し此の両者の結晶場の異常に小さいことは異方的 p-f 混合機構による模型から説明された。

多分此の構造相転移の詳細も p-f 混合機構で近い将来、理解されるものと確信する。

高温側にズレることも特徴的である。更に特徴的なることは第八図の高温側のAFP相(S相)及び高温、高磁場入時に境界の伸びたFP相(S相)を温度上昇により、与ると通常に($\Delta\theta$)が増加することである。FP, AFP相は向れば熱擾動状態にある縮退した二重項状態から形成される常磁性を示す、此の状態はp-f混合で主役を演ずる四重項状態より相互作用が弱く、従って電荷の揺り

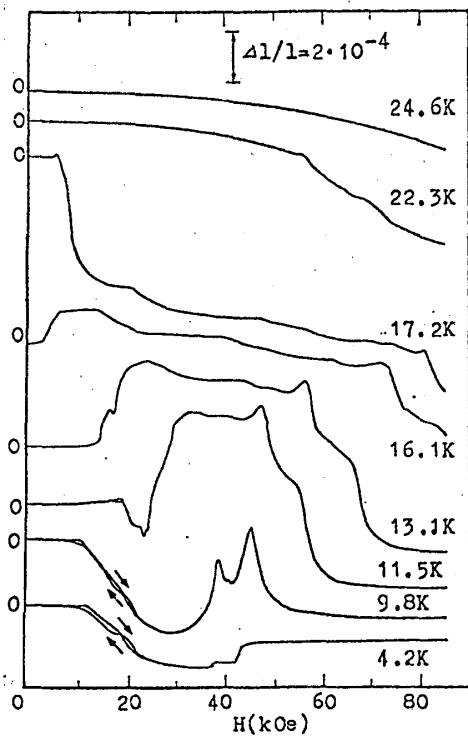


第六図 CeSb($\Delta\theta$)-Tの高温域

り大きい。此のp-f混合の機構から上記の実験事実は理解される。又各曲線はTNでゼロをもち、負の熱膨張を示唆している。

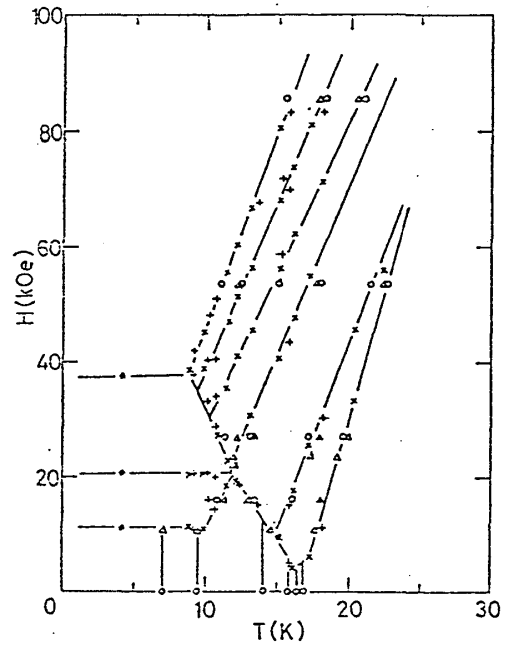
第六図にはCeBiでは観測されなかった負の熱膨張の明確に示されている。これはp-f混合機構効果と結晶場効果の相乗効果として理解される。CeSbの結晶場分離 $E(F_4) - E(F_2) = 38K$ で、従って $T \lesssim 50K$ で二重項準位の分布が増加する。そのために序状態にあるp-f混合機構による原子間距離の減少が抑制される。磁場効果は偏極中性子散乱の実験から確認されているように、磁場により四重項状態が増加し、第六図のように負の熱膨張が抑えられ、極少量(矢印)は図のようにズレる*。CeBiでは $E(F_4) - E(F_2) \approx 8K$ で従ってp-f混合がCeSbの場合より大きくなることから、負の熱膨張は観測されなかった。CeP, CeAsではその逆の事柄があり、

* 莫電荷モデルで自由エネルギーを $F = kTN \ln \sum \exp\{-E(E_i)/kT\}$ と表わすと、熱膨張係数は $\alpha = -kV \partial F / \partial V \partial T = (kN/kT^2) (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)$ と表わされる。(k: 圧縮率, 他の変数定数は慣用に依り) グリニアセル定数は $-\partial \ln E(E_i) / \partial \ln V$ の或る重みをもった平均値を実験に合うよう適当に定めることが出来る。その場合比熱 $C_p = -T^2 \partial^2 F / \partial T^2 = (N/kT^2) (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)$ も相補的に有用である。CeBi, CeSbの場合、p-f混合機構では(CFS $E(F_2)$)が温度依存性をもつこと、磁場による序状態の寄与の増加等考慮すると単純では無い。精密な α, χ の測定による定量的研究がp-f混合機構による結晶場相乗効果の詳細にも多くの有用と思われる。



第七図
CeSbの
[001]
方向の縦磁歪

第八図 CeSbの状態図
(記号の詳細は第四図と同じ)



それは観測されたい。CeSbでの負熱膨張の出現にしろ、二重項にしろ常磁性状態の共存にしろ結晶場効果、p-f混合効果等々の拮抗性、相転移等の個々最適条件下にあると考えられる^{1,2)}

第七図のCeSbの縦磁歪ではCeBiの如き不可逆性は観測されたい。興味深いことは前述のFP相で顕著なc軸方向の増加が観測されること、それは異方的p-f混合による(001)面内での強い強磁性相互作用による縮小と常磁性的な二重項状態の共存から理解される。

第八図に以上の結果から得たCeSbの磁気状態図を示した。約12KでのAFP相の境界が一向観測されること及びFP相では相の数が一向多かつたことと除けば、従来出されて来た状態図と一致している。更に詳細な研究は将来に俟たれる。

- 1) T. Kasuya, *Electron Correlation and Magnetism in Narrow Band System*, ed T. Moriya, Springer Verlag Berlin, 1981
- 2) K. Takegahara, *IV Intern. Conf. on Crystal Field and Structural Effects in f-Electron Systems held at Wroclaw in 1981, to be published.*
- 3) T. Nakajima et al., *ibid.*
- 4) K.W.H. Stevens et al., *Solid State Commun.* 13 101 (1973)