

Ce²⁺フタイトの異常磁性とp-f混成機構についての実験的研究

東北大理, 東大物性研* 北沢英明, 世良正文, 小黑勇*, 鈴木孝, 糟谷忠雄

NaCl型の結晶構造をもつCe²⁺フタイトCeX (X=N, P, As, Sb, Bi)のうち, CeSb, CeBiは、(1)常磁性領域での結晶場分裂が小さい(CeSbで38K, CeBiで8K)^{(1), (2)}にもかかわらず、(2)秩序領域では<001>方向に強い磁気異方性を示す^{(3), (4)}。さらに(3)それらの磁気相図は非常に複雑^{(5), (6)}で、(4)キャリア数の少ないsemimetalにもかかわらず、電気抵抗がdense Kondo的性質を示す等が、特に興味の対象となってきた。我々は、高橋らの提唱するp-f mixing model⁽⁸⁾を手がかりとして、CeSb, CeBiのこれらの異常磁性及び、伝導現象の機構を明らかにするために実験的研究を行っている。

まず、今までの研究経過を簡単に総括すると、

- (1) p-f mixing modelの立場では、 Γ 点に主にp軌道からのp状態から成るholeの存在が重要である。Ce_{1-x}La_xSb, Ce_{1-y}La_yBiは、磁気抵抗, Hall効果, dHvA効果の測定より、hole数とelectron数が等しい(LaSbで $n_e=0.014/La$, LaBiで $n_e=0.029/La$) semimetalであることが確認された。
- (2) Ce_{1-x}La_xSb, Ce_{1-y}La_yBiの熱膨張の解析から、結晶場分裂はLa濃度が増加すると共に増加することが明らかになった。このことは、p-f mixing modelで自然に説明される。
- (3) 常磁性領域の基底状態は、熱膨張の測定より、 Γ_7 doubletである。また、低温における負の熱膨張はp-f (Γ_8) mixingの作用しない Γ_7 のpopulationの増加に起因すると解釈できる。
- (4) 常磁性領域でも、modelより予想された秩序領域と同程度の磁場誘起異方性が磁化測定で観測された。
- (5) CeSbの強磁性領域でdHvA効果により、容易軸方向にフェルミ面のneck orbitが観測された。これは、異方的なp-f mixingにより生じたvalence bandのopen orbitの一部と考えられる。
- (6) Ce_{1-x}La_xSb, Ce_{1-y}La_yBiが共に、 P_{mag} の高温側のかなり広い温度範囲にわたって $\log T$ に従っている。Hall効果、比熱から、このdense Kondo状態は伝導電子の5d(t_{9g})と4f(Γ_8)とのmixingが寄与していると解釈される。
- (7) CeSbの秩序領域に存在するpara planeの基底状態は、磁歪、磁気抵抗、比熱から、 Γ_7 にKondo singletが混ざった状態であると考えられる。

次に、我々の最近の研究経過を報告し、新たな問題点を提起したい。

§1. CeBi_{1-x}TeXの磁気相図

CeをLaで置換したCe_{1-x}La_xSb, Ce_{1-y}La_yBiという系のねらいは、主にp状態からなるholeがCeSbより約1~2%多く存在するCeBiに対して4f電子数を調節することにより、p-f mixing相互作用を連続的に変えうる点にあった。しかし、相図に関してCeSbに特有なAFP領域やFP領域の存在、また常磁性領域と秩序領域との境界が右上がりである点等が、Ce_{1-y}La_yBiでは出現しなかった。そこで我々はBiをTeに置換することにより、hole数を減少させたCeBi_{1-x}TeXの系を取り上げ、p-f mixingがどのように磁気構造に反映しているかを調べる目

的で、現在実験を進めている。

仕込み量 $x=0.0, 0.05, 0.075, 0.10, 1.0$ の5種類の単結晶を作製し、磁化、磁歪、熱膨張、磁気抵抗測定から、主として磁気相図作りを行った。図1に90kOeまでの磁化の磁場依存性を示す。 $x=0.05$ の試料では、90kOeの磁場をかけても、 $x=0.0$ の飽和磁化に比べて、約20%しか磁化が生じていないのが、非常に興味深い。図2に、 $CeBi_{0.925}Te_{0.075}$ の磁化の温度依存性を示す。この幅の広いピークが、常磁性と秩序状態との境界だと考えられる。このように、各試料に対して、磁化、磁歪、熱膨張、磁気抵抗の測定から図3の如く、常磁性と秩序状態の境界の x 依存性を求めた。 x の増加と共に T_N は単調に減少するが、飽和磁場は $0 < x \leq 0.05$ で2倍以上も急激に増加するが、 $0.05 \leq x \leq 0.1$ では、飽和磁場は単調に減少している。従って $x=0.05$ を境に異なった様相を呈しているように思われる。

図4の $CeBi_{0.925}Te_{0.075}$ の縦磁歪は、40K付近に別の境界があることを示唆している。CeSbのFP、AFP領域のpara planeの基底状態は、比熱、磁歪により、 Γ_7 doubletにKondo singletが混ざった状態だと解釈した。そこで、同じ類推から、この磁歪の40kOe付近の増加は、p-f mixingしない Γ_7 を基底状態にもつ para planeの出現のために膨張した可能性がある。しかし、この境界でCeSbに見られたKondo state出現による磁気抵抗の増加はない。また、遠藤は、零磁場の中性子散乱の実験から、antiferroの秩序を観測しているので、CeSbに特有なpara planeが $CeBi_{1-x}Tex$ で出現している

かどうかは、さらに詳しい中性子散乱の実験を待たなくてはならない。

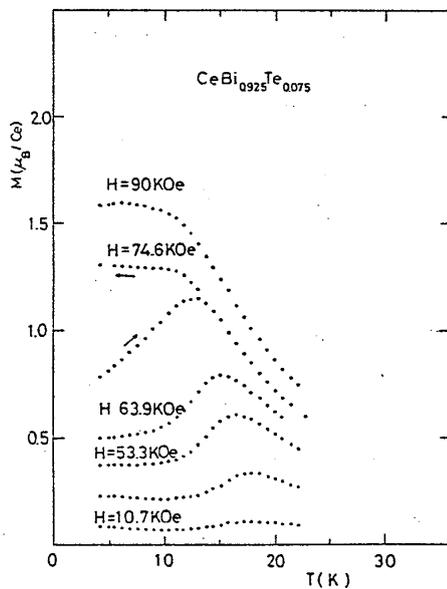


図2 $CeBi_{0.925}Te_{0.075}$ の磁化の温度変化

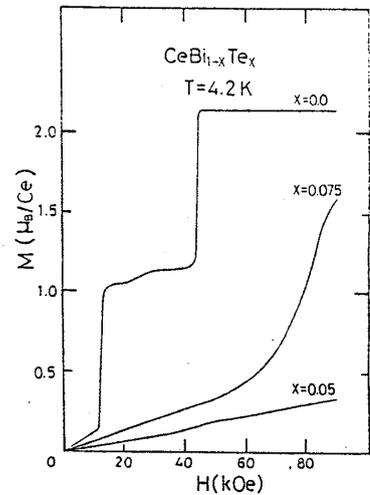


図1 $CeBi_{1-x}Tex$ ($T=4.2K$)の磁化

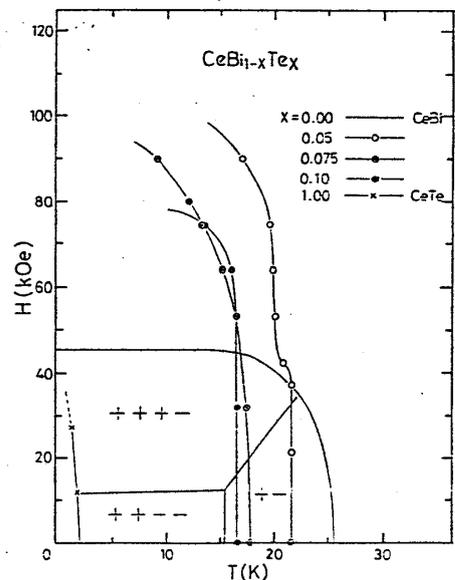


図3 $CeBi_{1-x}Tex$ の磁気相図

§ 2. CeSb, CeBi の Hall 効果

dense Kondo 状態に対するさらに詳しい知見を得るため、常磁性領域の Hall 効果を測定した。図 5 は、CeSb, CeBi の Hall 抵抗の $H=56.8\text{ kOe}$ での温度依存性を示す。30k~300k までの温度範囲において、60kOe までは Hall 抵抗は磁場に比例する。Hall 係数の符号は両方とも負で、温度の上昇と共に Hall 抵抗は単調に増加する。秩序領域での Hall 抵抗の磁場依存性は、相図に対応して非常に複雑で、特に CeBi において顕著な異常 Hall 効果の寄与が現われている。これは、 Γ 点の hole が軌道角運動量を持つため、mixing の大きな CeBi の方が大きな異常 Hall 効果を生じると考えられている。

そこで、常磁性状態の図 5 に対して次のような解析を試みた。まず、正常 Hall 係数 R_0 , 異常 Hall 係数 R_s とに分離するために、 $\chi-R_H$ で整理した (図 6)。一般に、

$$R_H = \frac{\rho_H}{H} = R_0 + R_s \chi \quad (I)$$

と近似できるから、 $\chi-R_H$ が直線になれば、切片から R_0 , 傾きから R_s を求めることができる。しかし、30k~300k で直線に従わないため、この方法から R_0, R_s を見積もることは難しく、 R_0 または R_s が温度変化しているように見える。試みに高温側のデータを直線で近似した時の R_0, R_s は、

$$\text{CeSb}; R_0 = -7.39 \times 10^{-11} \text{ Vcm/AG}, R_s = -2.12 \times 10^{-7} \text{ Vcm/AG}$$

$$\text{CeBi}; R_0 = -6.92 \times 10^{-11} \text{ Vcm/AG}, R_s = -1.37 \times 10^{-7} \text{ Vcm/AG}$$

となる。例えば、希土類金属 Tb, Dy, Ho, Er では、 R_0, R_s 共に $10^{12} \sim 10^{11} \text{ Vcm/AG}$ 程度であるから、この場合 3ヶタも大きい R_s となってしまい理解し難い。そこで、もう少し状況を明確にする意味で、異常 Hall 効果の寄与が無視できると仮定する。CeSb, CeBi は数%のキャリアをもつ semimetal であるから、2 キャリヤシステムで考える。

一般に、

$$R_0 = \frac{1}{nec} \frac{1-b}{1+b}, \quad b \equiv \frac{M_e}{M_h} \quad (II)$$

と表わされる。ここで n はそれぞれのキ

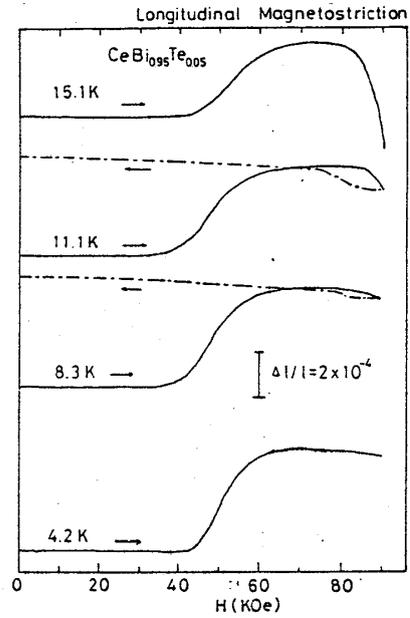


図 4 CeBi_{0.95}Te_{0.05} の縦磁歪

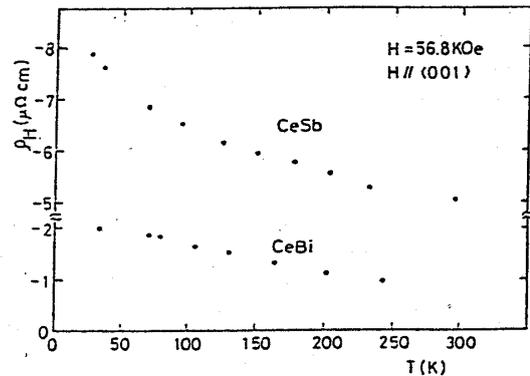


図 5 CeSb, CeBi の Hall 抵抗の温度依存性

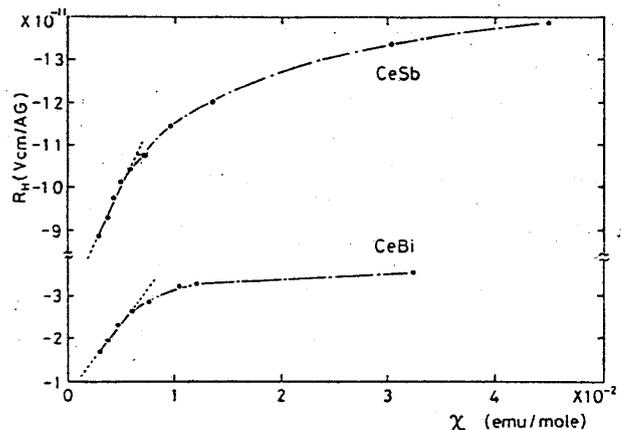


図 6 CeSb, CeBi の $\chi - R_H$ プロット

キャリア数, b は mobility ratio (μ_e, μ_h はそれぞれ electron, hole の mobility) を表わす。つまり, Hall 抵抗の温度変化を mobility ratio の温度変化と考え、図7に表わす。(4)式から、キャリア数 n の上限が求まり、CeSbでは $n \lesssim 0.03/\text{Ce}$, CeBiでは $n \lesssim 0.12/\text{Ce}$ となる。キャリア数 n を変えてみても、温度の上昇と共に b が小さくなり、高温では μ_h が μ_e と同程度になり傾向は変わらない。しかし、この温度領域では、伝導に主に寄与しているのが electron である。これは、hole が 4f

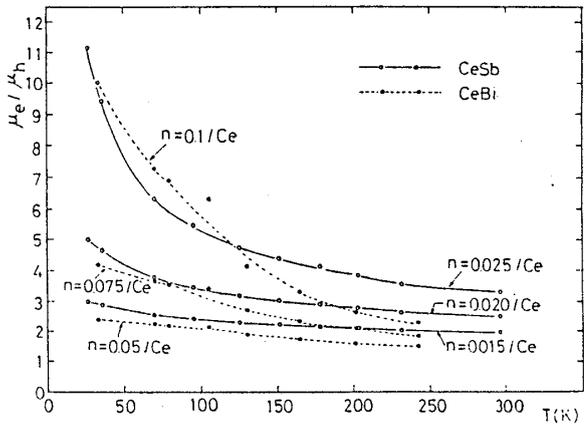


図7 mobility ratio の温度変化

(f_0) と mixing を起こして、強い f スピンの散乱を受けているためと思われる。もし、electron が 4f (f_0) との mixing で Kondo 状態を作っているならば、温度の上昇と共に散乱が弱まり、 μ_e は増加し、逆に μ_h は phonon によって減少すると考えるのが自然である。とすれば、実験を説明することはできない。そこで一つの可能性として f_0, f_1 2つの Kondo 状態が実現していると考え、d-4f (f_0) mixing による T_K^e と p-4f (f_1) mixing による T_K^h を $T_K^e < T_K^h$ とおく。 $T_K^h > T$ では、 f_1 の方が温度上昇とともに減少の割合が f_0 に比べて大きいので、 b は温度の上昇とともに小さくなるはずである。この興味ある結果を更に確実に追求するためには、LaSb, LaBi の Hall 抵抗を測定し、phonon part を見積る必要がある。また、キャリア数 n を決める必要があるので、今後、光反射のプラズマ端及び、次に述べるシュブニコフ・ドハース効果等で求めたい。

§4. CeSb のシュブニコフ・ドハース効果 (SdH 効果)

CeSb の dHVA 効果では一部のフェルミ面のみが観測されたが、未だに全貌は明らかでない。我々は、さらに high purity の単結晶作製に挑戦すると共に、磁気抵抗が磁場に対して振動する SdH 効果を新たに観測した。図8に磁気抵抗(右上)の周波数スペクトルを示すが、dHVA 効果で観測されなかった新しい branch δ, ϵ が見つかった。この SdH 効果により、新たなフェルミ面探索の可能性が広がった。

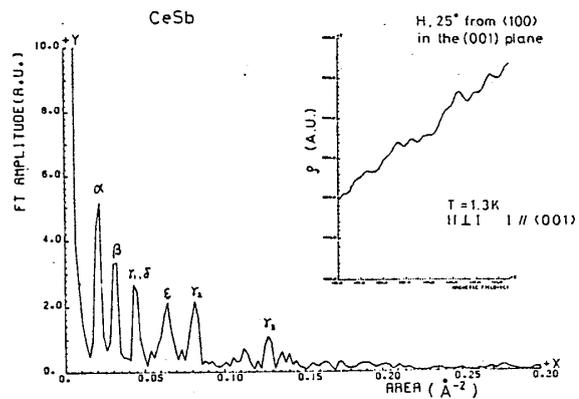


図8 CeSb の磁気抵抗(右上), 周波数スペクトル(左下)

§5. 今後の課題

1. CeBi_{1-x}Tex 系において p-f mixing がどのように磁性及び伝導に関与しているか。Ce_{1-x}La_xSb, Ce_{1-y}La_yBi 系と比較しながら、更に種々の測定により明らかにすることは、複雑な相図の成因を知る上でも非常に興味がある。
2. 新しい type (キャリア数が少ない) の dense Kondo 状態に対する情報を得るため、熱

起電力, Hall 効果, 光反射の測定を行う。

3. CeSb , CeBi の電子構造がどのように複雑な磁気相図に反映しているかを. SdH 効果, トンネル分光法を用いて調べる。

§ 6. 参考文献

- 1) R. J. Birgeneau, E. Bucher, J. P. Maita, L. Pussel and K. C. Turberfield ;
Phys. Rev. B8 (1973) 5345
- 2) H. Heer, A. Furrer, W. Hälg and O. Vogt ; J. Phys. C; Solid State Phys.
12 (1979) 5207
- 3) G. Busch and O. Vogt ; Phys. Lett. 25 A (1967) 449
- 4) H. Bartholin, P. Florence, Wang Tcheng - si and O. Vogt ; Phys. Stat. Sol
(a) 24 (1974) 631
- 5) J. Rossat - Mignod, P. Burlet, H. Bartholin, O. Vogt and R. Lagneer ;
J. Phys. C 13 (1980) 6381
- 6) H. Bartholin, P. Burlet, S. Quezel, J. Rossat - Mignod and O. Vogt ;
J. de Phys. 40 (1979) C5-130
- 7) T. Kasuya, K. Takegahara, Y. Aoki, T. Suzuki, S. Kunii, M. Sera, N. Sato,
T. Fujita, T. Goto, A. Tamaki and T. Komatsubara ; Valence Instabilities
P. Wacter and H. Boppart (eds.) (North - Holland Pub. 1982)
- 8) 高橋尋子 ; 博士論文 (昭和 58 年)
- 9) 世良正文 ; 博士論文 (昭和 57 年)
- 10) H. Kitazawa, T. Suzuki, M. Sera, I. Oguro, A. Yanase, A. Hasegawa and
T. Kasuya ; J. Mag. Mag. Mat. 31-34 (1983) 421-422
- 11) Y. Endo ; private communications
- 12) M. Sera, T. Suzuki and T. Kasuya ; J. Mag. Mag. Mat. 31 (1983)
- 13) G. Busch and O. Vogt ; Phys. Lett. 20 (1966) 152
- 14) T. Tsuchida and W. E. Wallace ; J. Chem. Phys. 43 (1965) 2087