

## 合金系の高密度近藤状態

阪大工 箕井秀明 阪大基礎工 吉森昭夫

CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> や CeCu<sub>6</sub> などの Ce 化合物及びその合金系は高密度近藤系として高温及び低温において興味深いふるまいをする。<sup>1,2)</sup> 特にその電気抵抗の温度依存性については self-energy 及び vertex part への相互作用  $U$  の高次の intersite の寄与が無視できるとすれば、理論計算によって定性的に説明できることを示した。<sup>3)</sup> すなわち、絶対零度では Ce 原子が規則格子をつくっていることから電気抵抗は零であり、温度  $T$  の上昇にともない  $T^2$  に比例して増加する。そして、やがて電気抵抗は極大値に達し、さらに高温側では  $\log T$  依存性をもって減少していく。このふるまいは希薄合金でのそれとは著しく異なっている。希薄合金のいわゆる近藤不純物では電気抵抗は unitary limit の残留抵抗値を絶対零度で示し、温度上昇にともない  $T^2$  に比例して減少する。さらに  $T_K$  よりも高温側では  $\log T$  依存性をもって減少することが知られている。この不純物極限のふるまいは既に理論的にも説明されている。では Ce 原子を La 原子などで置換した合金において、Ce 原子の濃度  $x$  が変化するときに見られる近藤不純物状態から高密度近藤状態への遷移に対応する高温及び低温でのふるまいの変化はどのように説明されるのであろうか。以下では近藤格子系に対して展開した理論を合金系に拡張する。そして電気抵抗の温度依存性を計算し、Ce <sub>$x$</sub> La <sub>$1-x$</sub> Cu<sub>6</sub> や Ce <sub>$x$</sub> La <sub>$1-x$</sub> Cu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> などの系で見られる近藤不純物状態から高密度近藤状態への遷移について考察する。

合金系を記述するハミルトニアンは

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + V \sum_{k\sigma} (f_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + c_{k\sigma}^{\dagger} f_{k\sigma}) + \sum_{k\sigma} \epsilon_V(k) f_{k\sigma}^{\dagger} f_{k\sigma} + \sum_{l\sigma} (V_{Ce} E_C n_{l\sigma} + V_{La} E_L n_{l\sigma}) + U \sum_l V_{Ce} f_{l\uparrow}^{\dagger} f_{l\uparrow} f_{l\downarrow}^{\dagger} f_{l\downarrow}, \quad (1)$$

と書ける。ここで右辺第一項は伝導電子の運動エネルギー、第二項は  $f$  電子と伝導電子との混成項、第三項は  $f$  電子のバンドエネルギーである。 $f$  電子のエネルギー準位には 2 種類あり、 $l$  番目の格子点に A 原子 (Ce 原子) がある時は  $E_C$  で、B 原子 (La 原子) がある時は  $E_L$  で、 $E_C = -U/2$ ,  $E_L \rightarrow \infty$  と置く。A, B 原子の分布は完全にランダムであるとし、 $V_{Ce}$  ( $V_{La}$ ) はその分布での確率変数である。

$$V_{\ell\ell'}(V_{\ell\ell'}) = \begin{cases} 1 & \ell\text{-番目の格子点, にA(B)原子がいるとき} \\ 0 & \ell\text{-番目の格子点, にA(B)原子がいないとき} \end{cases}$$

で与えられる。各格子点, は A 原子か B 原子により, 必ず占められているから  $V_{\ell\ell} + V_{\ell\ell} = 1$  であり, A 原子の濃度を  $x$  とするとき  $\langle V_{\ell\ell} \rangle = x, \langle V_{\ell\ell} \rangle = 1-x$  となる。ここで  $\langle \dots \rangle$  は A, B 原子の配置平均を意味する。また  $n_{\ell\sigma} = f_{\ell\sigma}^+ f_{\ell\sigma}$  で, (1) 式の最後の項は A 原子のいる格子点, で  $f$  電子間に働くクーロン相互作用である。系は完全な電子・空孔の対称性をもつものとする。

$U=0$  で系を金属的にしたいので  $f$  電子にもバンドを導入した。簡単のために  $E_V(k) = \alpha E_K$  ( $\alpha > 0, \alpha \ll 1$ ) とする。  $E_K$  は電子・空孔の対称性をみたし,  $E_K = 0$  は  $V=0$  でのフェルミ準位とする。

クーロン相互作用  $U$  の self-energy  $\Sigma$  の寄与には格子点, の異なる項の寄与があるが, ここでは同じ格子点, の項からの寄与が主要であり格子点, の異なる項の寄与は無視できるものとする。この仮定をすれば self-energy のスケルトンは 1 個の不純物の近藤効果のものと同じになり, それについて知られている結果を利用できることとなる。一方, A, B 原子のランダムな配置にもとづく効果は coherent potential 近似 (CPA) で取扱う。このとき出発点となる有効ハミルトニアンは (1) 式において右辺第五項のクーロン相互作用を除き第三項を  $\sum_{\ell} (V_{\ell\ell} \Sigma(\omega) n_{\ell\sigma} + V_{\ell\ell} E_L n_{\ell\sigma})$  と置き換えたものである。クーロン相互作用は self-energy  $\Sigma$  に繰込まれている。  $f$  電子の準位は  $\ell$  番目の格子点, に A 原子がいる時は  $\Sigma$  であり, B 原子がいる時は  $E_L$  である。これに対して CPA では各格子点, に有効なエネルギー準位  $S(\omega)$  をもつ原子を並べる。この有効媒質中では系は並進対称性を回復する。  $S(\omega)$  は

$$1 - x - x \frac{(\Sigma - S)F}{1 - (\Sigma - S)F} = 0, \quad (2)$$

により定められる。ここで  $F$  は  $f$  電子のグリーン関数で

$$F(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\omega - E_V(\mathbf{k}) - S(\omega) - \frac{V^2}{\omega - E_K}}, \quad (3)$$

で与えられる。  $N$  は格子点, の総数である。 self-energy  $\Sigma$  が与えられる時 (2), (3) 式により  $S(\omega), F(\omega)$  が決まる。それをつかって, A 原子のいる格子点, での  $f$  電子のグリーン関数  $F_{\ell}(\omega)$  は

$$F_c(z) = \frac{F}{1 - (\Sigma - S)F} \quad (4)$$

で与えられる。また伝導電子のグリーン関数も  $S(z)$  をつかって表わすことができる。電気伝導度  $\sigma$  には伝導電子と  $f$  電子からの寄与があり

$$\sigma = A \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \frac{df}{d\epsilon} \frac{|S(\epsilon + i0^+)|^2 + \gamma \Delta^2(x=1)}{S_I(\epsilon + i0^+)} \quad (5)$$

と書ける。ここで  $A$  は定数、 $f$  はフェルミ分布関数、 $S_I$  は  $S$  の虚部であり、 $\gamma$  は  $\gamma = 4(\pi \rho_0 V)^2 / \alpha$  で与えられる。 $\rho_0$  は伝導電子のフェルミ準位での状態密度である。また  $\Delta(x)$  は  $A$  原子が占めている格子点での  $f$  電子の無擾動のグリーン関数  $F_c^0$  をつかって

$$\frac{1}{\Delta(x)} = -\text{Im} F_c^0(i0^+) \quad (6)$$

と表わされる。ここで  $F_c^0(i0^+)$  は

$$F_c^0(i0^+) = \frac{1}{xN} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{-\epsilon_V(\mathbf{k}) - S^0(i0^+) \epsilon_{\mathbf{k}} + V^2} \quad (7)$$

で与えられ、 $S^0(i0^+)$  は次の方程式によって決められる。

$$-\frac{1-x}{S^0(i0^+)} = x F_c^0(i0^+) \quad (8)$$

以下計算結果を示すが、その前に2つの極限の場合を調べておく。

$x \rightarrow 1$  の極限は pure  $f$  近藤格子系に対応しているが、このとき  $S(z)$  は  $\Sigma(z)$  に一致し、したがって近藤格子系に対する電気抵抗の計算は前のものと一致する。一方、 $x \rightarrow 0$  の極限は希薄合金系に対応しているが、このとき  $S(z)$  は

$$S(z) = -\frac{1}{x} \left( z - \Sigma(z) - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{V^2}{z - \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) \quad (9)$$

となり、 $A$  原子 ( $Ce$  原子) が占める格子点での  $f$  電子のグリーン関数は

$$F_c(z) = \frac{1}{z - \Sigma(z) - \frac{1}{N} \sum_k \frac{V^2}{z - \epsilon_k}}, \quad (10)$$

とける。これは1個の近藤不純物を含む系のf電子のグリーン関数に一致している。したがって希薄極限での電気抵抗の計算に一致することになる。

モデルに含まれるパラメーターは伝導電子のバンド幅  $2D$ ,  $U$ ,  $d$ ,  $V$  の4つであるが、ここで示すのは、 $V/D=0.1$ ,  $V/U=0.25$ ,  $d=0.05$  の場合のものである。まず、低温 ( $T \ll T_K(x)$ ) での電気抵抗を求める。self-energy  $\Sigma$  は  $\epsilon, T$  の小さい所で

$$\Sigma(\epsilon+i0^+) = -\frac{\Delta(x)}{T_K(x)} \epsilon - i \frac{\Delta(x)}{2} \left[ \left( \frac{\epsilon}{T_K(x)} \right)^2 + \left( \pi \frac{T}{T_K(x)} \right)^2 \right], \quad (11)$$

と書ける。ここで特性温度  $T_K(x)$  は  $T_K(x) = \sqrt{8U\Delta(x)} \exp(-\pi U/8\Delta(x))$  で与えられるとする。図1には  $\Delta(x)$  の  $x$  依存性を示した。  $\Delta(x)$  は  $x$  の単調増加関数になっている。この  $\Delta(x)$  をつかって求めた  $T_K(x)$  が図2に示されている。伝導電子のバンド幅を  $5 \times 10^4 \text{ K}$  とするとき、 $x \ll 1$  で  $T_K \sim 0.3 \text{ K}$ ,  $x \rightarrow 1$  で  $T_K \sim 60 \text{ K}$  程度になっている。この self-energy  $\Sigma$  をつかって (2), (3) 式より  $S(\epsilon+i0^+)$  が決められ

$$S(\epsilon+i0^+) = -\frac{\Delta(x)}{T_K(x)} \frac{a}{x} \epsilon - i \left[ \frac{1-x}{x} \Delta(x) + \frac{\Delta(x)}{2} \left\{ \frac{b}{x} \left( \frac{\epsilon}{T_K(x)} \right)^2 + \frac{c}{x} \left( \pi \frac{T}{T_K(x)} \right)^2 \right\} \right], \quad (12)$$

と書ける。このように定義では  $a, b, c$  はいずれも  $x \rightarrow 1$  及び  $x \rightarrow 0$  の極限において1になる。図3には  $a, b, c$  の  $x$  依存性を示した。  $0 < x < 1$  の範囲においては合金であることを反映して、1からずれている。ここで用いたパラメーターでは  $a$  と  $c$  は殆んど一致している。これで  $S$  が求まったので (5) 式をつかって電気抵抗  $\rho (= 1/\sigma)$  が計算できる。まず残留抵抗  $\rho_{res}$  の  $x$  依存性を求めた (図4a)。  $x=1$  では系は規則格子系になっているから残留抵抗は零であり、  $x \rightarrow 0$  の極限においても磁性不純物がないから零である。  $0 < x < 1$  においては有限値をもつ。図4bには磁性不純物1個当りの残留抵抗  $\rho_{res}/x$  が示されている。やはり  $x \rightarrow 1$  で零であるが、  $x$  の減少につれて増加し、図では  $x \sim 0.1$  付近でピークを示し  $x \rightarrow 0$  で unitary limit の値へと近づく。パラメーターの値によっては  $\rho_{res}/x$  がピークを持たない場合もある。さて次に少し温度を上げてみる。図5には残留抵抗値を差し引いた抵抗値  $\rho - \rho_{res}$  の温度依存性が示され

ている。磁性不純物の濃度  $x$  によらず、抵抗は  $T^2$  に比例していることがわかる。 $\rho - \rho_{res} = AT^2$  と表わす時、 $x$  の大きい所で  $A$  は正の値をとるか  $x$  が小さい時には  $A$  は負の値をとっている。すなわち希薄合金では、電気抵抗は絶対零度で極大値をとり、 $T^2$  に比例して減少する。一方、高密度の合金では電気抵抗は  $T^2$  に比例して増加する。この低温での電気抵抗の  $T^2$  の係数の符号の変化が、この計算での近藤不純物状態から高密度近藤状態への遷移に対応していると解釈できる。

次に高温 ( $T \geq T_K(x)$ ) での電気抵抗を調べる。self-energy  $\Sigma(i\omega)$  として Suhr-Nagaoka-Hamann のものを用いて (2), (3) 式より  $S(i\omega)$  を求める。図6には電気抵抗の低温から高温までの温度変化を示した。図7は図6と同じ計算結果であるが横軸を  $\log T$  にしたものである。

以上ここでは磁性不純物を含む合金系の電気抵抗を計算し、磁性不純物の濃度の低い希薄合金系から濃度の高い系への遷移について調べた。低温での電気抵抗は温度  $T$  に関して  $T^2$  の依存性を示すか、この  $T^2$  の係数の符号の変化が、この計算での近藤不純物状態から高密度近藤状態への遷移に対応していると考えられることかできる。また、ここで示した計算結果は  $Ce_x La_{1-x} Cu_2 Si_2$  や  $Ce_x La_{1-x} Cu_6$  などの合金系で見られる電気抵抗の温度依存性を定性的に説明している。計算において用いた近似、すなわち self-energy  $\Sigma$  の相互作用  $U$  の高次の intersite の寄与を無視すること及び CPA によるランダム性の取扱いの有効性については今後の検討を必要とする。

- 1) N. B. Brandt and V. V. Moshchalkov: *Adv. Phys.* **33**, 373 (1984)
- 2) Y. Onuki and T. Komatsubara: 本研究会報告
- 3) A. Yoshimori and H. Kasai: *J. Magn. Magn. Mat.* **31-34**, 475 (1983)

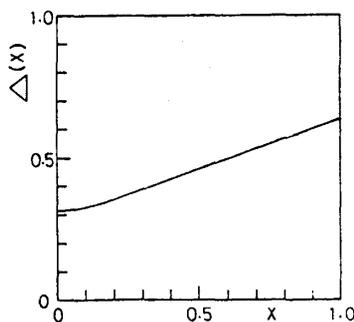


図1.  $\Delta(x)$  の  $x$  依存性  
(縦軸は  $\alpha D$  で規格化している)

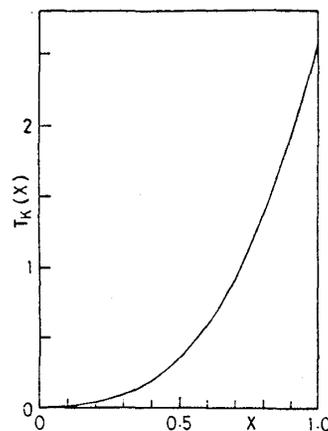


図2.  $T_K$  の  $x$  依存性

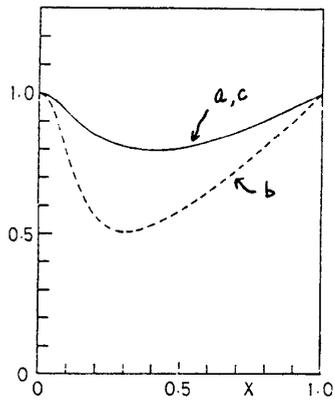


図3. a, b, c の X 依存性

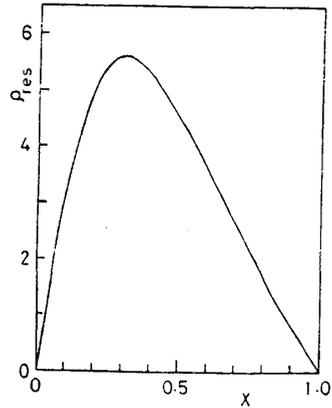


図4a 残留抵抗

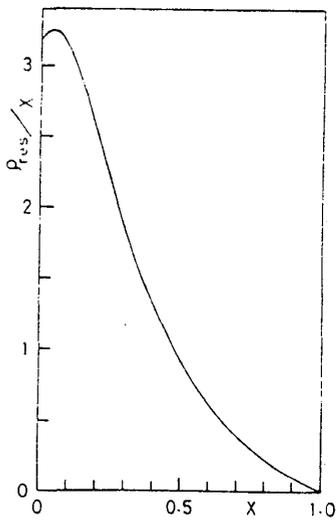


図4b 磁性不純物1個当りの  
残留抵抗

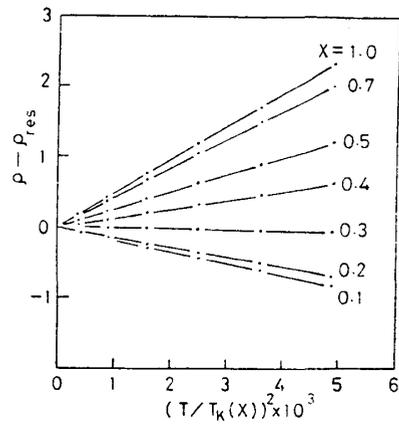


図5. 低温での電気抵抗

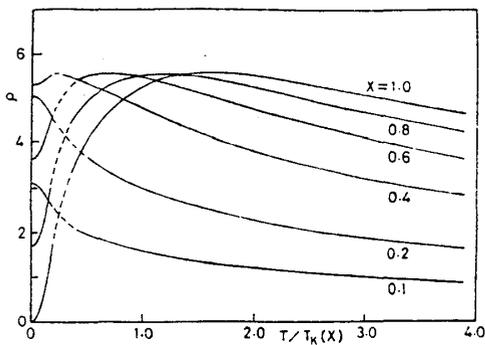


図6. 電気抵抗

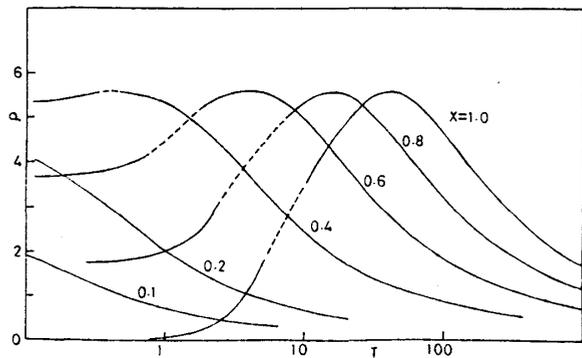


図7. 電気抵抗 (図6と同じ,  $T_K$  に対し横軸は  $\log T$ )