

稀土類プニクタイトの結晶場は、一般に点電荷モデルで良く説明されると言われてきた。その根拠となったのは、図1に示す実験で、横軸にf電子の数、縦軸に結晶場の4次の係数を格子定数で規格化したものを取ってプロットすると、f電子2個以上では点電荷モデルによる計算(実線)と良く合っているが、Ceのところでは大きくずれている。結晶場分裂は CeP: 150K, CeAs: 137K, CeSb: 37K, CeBi: 8K である。前回の研究会では、図1の実線を

Ce まで外挿した値(約 250K)が本来 Ce プニクタイトであるべき結晶場で、それが何らかの異常で CeSb, CeBi では非常に小さな値にまで打ち消されて

いるという見方をした。しかし点電荷モデルが良く合うというのは、Pr以下のプニクタイトで偶然に合ったと見るべきで、その結果を Ce に外挿することには根拠がない。そこで図1の見方を変えて、稀土類プニクタイト一般に共通した相互作用による結晶場が、Ce プニクタイトでは CeP に出ている値(100~150K)と考える。そして CeSb, CeBi では、この2つだけに特有の相互作用によって極端に小さな値にまで打ち消されているのだと見ることにする。第1章では、CeSb, CeBi に特有の異常磁性を説明する p-f mixing model について議論する。結晶場と言えば、CeP と CeSb, CeBi の差に注目することになる。第2章では Ce だけに限らず稀土類プニクタイト一般の結晶場について考え、特に図1で Ce が他の稀土類プニクタイトからずれている原因を議論する。

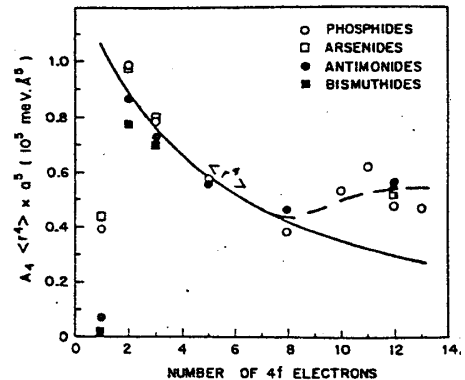


FIG. 1. Fourth-order crystal-field parameter times the lattice constant a raised to the fifth power in a number of rare-earth mononictides. The solid line is the EPCM prediction with $Ze = -1.2$ and $\langle r^4 \rangle$ equal to the Dirac-Slater values calculated by Lewis.

図1 Ref. 1) より転載

第1章 CeSb, CeBiの異常磁性

CeSb, CeBiは、1)小さい結晶場分裂、2)非常に大きな[001]方向の磁気異方性、3)複雑な磁気相図、4)CeSbは1次相転移($T_N = 16\text{K}$)だがCeBiは2次相転移($T_N = 25\text{K}$)で共にかなり高温から short range orderが飛達、といった様々な磁氣的異常を示す。

(詳しくは前回、前々回の研究会報告書参照) Ce プニクタイトは NaCl 型で、CeN 以外は Ce^{3+} で存在し、LS 結合の基底状態 $^2F_{5/2}$ が立方対称場で Γ_8 と Γ_7 に分裂する。価電子帯は主にプニクトゲンの p 状態で作られ、トップが Γ 点にある。伝導帯は Ce の $5d_{t2g}$ で作られ X 点に底がある。プニクトゲンが重くなるにつれバンドギャップは小さくなり、CeP は narrow gap semiconductor だが、CeSb, CeBi は数%の電子とホールを持つ semi metal である。4f レベルは XPS の実験ではフェルミレベルより約 3 meV 下にある。前回の研究会でも報告したように、CeSb, CeBi の異常磁性を説明する上で、f と価電子帯の p ホールとの mixing が重要である。(p-f mixing model) このモデルの特徴は p-f mixing による p バンドの上昇がフェルミエネルギーに匹敵する大きさになってしま

うため、フェルミレベル自体の変化、電子とホールの再分配が生じてホール数が増加し、そこから来る非線型効果が本質的に重要だということである。また相互作用の性質は異方的で、4f に対しては点電荷モデルの結晶場とちょうど逆の効果、p バンドに対しては LS 結合と同じ分裂を引き起こす。

最初にこのモデルで用いるべき f レベルの位置について考えてみる。簡単のため Ce-site が 1 個の dilute limit を考え、p バンドの非線型効果は考えない。この場合 p-f mixing の高次の項の内、f が p バンドのホールへ飛んだ後 p バンドのつまった所から落ちてくる process (図 2 に示す) の寄与が非常に大きくて無視できない。しかしこの寄与は、f の JY なる状態が 1 個あった時の系の 2 次の自己エネルギーの式で、エネルギー分母の中に繰り込める。

$$\Delta E_{JY} = - \sum_{\vec{k}\mu\sigma} \frac{|V(\vec{k}\mu\sigma; JY)|^2 (1 - f_{\vec{k}\mu\sigma})}{\varepsilon_{\vec{k}\mu} - [E_{JY} + \Delta E_{JY} + \sum_{J'Y'} \sum_{\vec{k}'\mu'\sigma'} \frac{|V(\vec{k}'\mu'\sigma'; J'Y')|^2 f_{\vec{k}'\mu'\sigma'}}{\varepsilon_{\vec{k}\mu} - \varepsilon_{\vec{k}'\mu'} - \Delta E_{JY} + \Delta_J}]}$$

$\vec{k}\mu\sigma$: p band state

JY : 4f state

Δ_J : 4f の LS 結合による分裂



• V $\rightarrow$ p electron $\leftarrow\leftarrow$ f hole

図 2

ここで E_{JY} は bare な f レベルであるが、上式の [] 内は、図 2 の process を繰り込んだ結果の virtual な f レベル $\tilde{E}_{JY}$ と考えられる。(1) 式を ΔE_{JY} について self-consistent に解くために、次のような近似をする。p バンドの状態密度を $D(\varepsilon) = C(d - \varepsilon)$, $(-D < \varepsilon < d)$ とする。(但しフェルミレベルをエネルギー原点) Mixing matrix はホール部分は Γ 点の値で置き換え、 E_F より下ではバンド全体の平均値で置き換える。ホールのエネルギーは $\varepsilon_{\vec{k}\mu} = 0$ 一定とする。パラメータとして、p-f 2 中心積分 $(pf\sigma) = 0.35 \text{ eV}$, $(pf\pi) = -0.7 \times (pf\sigma)$, ホール数を CeSb: 0.05/Ce, CeBi: 0.06/Ce とする。XPS で見えているピークの位置と bare な 4f レベルとは様々な多体効果によりずれると考えられるが、そのずれは大体 0.5 eV 位であろうと考えられるので、²⁾ ここでは $E_{JY} = -3 \text{ eV}$ とする。バンド中の妥当な値として 3 eV を取ると、 $\tilde{E}_{JY} \approx -1 \text{ eV}$, $\Delta E_{JY} = 86 \text{ K (CeSb)}, 106 \text{ K (CeBi)}$ となる。但し $\Delta E_{JY} = 0$ である。この結果に基づき、以後の p-f mixing model で用いるべき virtual な f レベルとしてフェルミレベルの下 -1 eV を取ることにする。

以上で決定したパラメータを用いて、今までの計算を見直してみる。

まず常磁性領域では、p バンド、d バンド、4f 状態の系で、点電荷モデルの結晶場と p-f mixing を考え、mixing の大きさが 4f Γ_8 の population に比例するという平均場近似に基づいて、結晶場分裂 Δ_0^2 と 2 次相転移点 T_c を求めた。その結果、点電荷モデルの結晶場として、CeSb: 134 K, CeBi: 120 K とすると、 Δ_0^2 として実験値を再現できることがわ

かった。また、CeBiでは $T_c = 44\text{K}$ となるが、CeSbでは T_c が存在せず、CeSbが1次相転移を示す事実と矛盾しない。

次に強磁性領域の基底状態を調べるために、点電荷モデルの結晶場とp-f mixingに加え、d-f exchangeと50kOeの外場によるゼーマン項を考慮し、4fの強磁性状態として、 $J_z = 5/2 \parallel [001], [110], [111], [\Gamma_8 \langle J_z \rangle = 11/6, 3/6, [\Gamma_7 \langle J_z \rangle = 5/6]$ という7種類を仮定し、 $T=0\text{K}$ でエネルギーを比較した。結果はCeSb, CeBi共に $J_z = 5/2 \parallel [001]$ が最も安定になり実験と一致する。さらに異方性磁場としてはCeSb: 1054kOe, CeBi: 1663kOeという非常に大きな値が得られた。

同様の手法を任意の秩序状態に適用してみる。考える相互作用は、ゼーマン項を落とす以外は同じである。4fの秩序状態として $(++)$, $(+-)$, $(++--)$, $(++++)$, $(+0)$, $(++00)$, $(++-0)$ を仮定する。ここで±は $J_z = \pm 5/2$ のferromagnetic (001) layer, 0は2重縮退した Γ_7 のnon magnetic layerである。各々の秩序状態について、 $T=0\text{K}$, 零磁場のエネルギーを比較した結果を表1に示す。エネルギー値は(00)状態に対して0になるようにしてある。まず、 $T=0\text{K}$, 零磁場で実現している $(++--)$ が最も安定になる。この結果は、本質的にp-f mixingによるpバンドの非線型効果をきちんと入れたことによるもので、 $(++)$, $(+-)$ より4枚周期の $(++--)$ が安定になるのは、バンド

表1 $T=0\text{K}$, 零磁場のエネルギー

Order	U (meV)	
	CeSb	CeBi
$(++)$	-4.70	-7.86
$(+-)$	-5.14	-8.36
$(++--)$	-5.17	-8.39
$(++++)$	-5.08	-8.27
$(+0)$	-3.90	-5.62
$(++00)$	-3.92	-5.64
$(++-0)$	-4.92	-7.40

エッジの効果である。また $(+-)$ のエネルギーが非常に接近していることは、CeBiの実験から予想されることである。第2に $(++-0)$ のエネルギーがCeSbではかなり $(++--)$ に接近しているのに反し、CeBiではずっと高い。このことからCeBiではnon magnetic layerが存在しないと言える。表1の結果を用いて、温度と磁場の効果を簡単に考えてみる。CeSbにおいて、 Γ_7 の自由度2によるエントロピーのみ考慮すると、16K以上では $(++-0)$ が最も安定になる。CeBiにおいて、 $T=0\text{K}$ でのゼーマンエネルギーを考えると、約20と70kOeを境にして各々の磁場領域で $(++--)$, $(++++)$, $(++)$ が安定になる。このような簡単な考察からわかるように、色々な秩序状態のエネルギーが非常に接近しているという結果は、狭い温度、磁場領域で多数の相が出現している事実を裏付けるものである。

最後に、強磁性領域でp-f mixingを介したf-f相互作用を計算する。簡単のため、dilute limitを考え、pバンドの非線型効果は無視する。LS結合を入れたpバンドを使ってf-f site間相互作用を、8th, n.n. site間まで計算した。 $[\Gamma_8 \langle J_z \rangle = +11/6$ と $-11/6$, あるいは $+3/6$ と $-3/6$ の間だけに着目すると、相互作用はexchange型に書けて、分子場近似によりCurie温度 T_c が求まる。ここではフェルミレベルをホール数0.03/Ceから0.10/Ceまで変化させた時のf-f相互作用の振舞いを調べた。CeBiの T_c はホール数の増加に伴って32Kから52Kという値をとるが、CeSbでは T_c が存在せず、平均

場近似による結果と同じである。また $\Gamma_8 \langle J_z \rangle = 11/6$ について、(001) 面内と面間の相互作用を比較すると、面内は 250~500 K という非常に大きな強磁性相互作用を示すが、面間はホール数を増していくと 74 K から 19 K というように小さくなる。この計算では P バンドの非線型効果を取り入れていないので、面間の相互作用の符号については断言できない。実際の系ではかなり高温から short-range order が観測されているので、やはり p-f mixing による P バンドの変形及び非線型効果が重要であると考えられる。

ここまでで、CeSb, CeBi について p-f mixing model により得られた結果をまとめてみると、以下ようになる。

常磁性領域：1) 小さい結晶場分裂、2) (001) 面内の f-f 相互作用が大きく面間は小さい、3) CeBi でのみ 2 次相転移点が存在。

強磁性領域：1) $J_z = 5/2 // [001]$ が最も安定、2) 異方性磁場 ~ 1000 kOe。

秩序状態：1) (+ + - -) が $T = 0$ K, 零磁場で最も安定、2) non magnetic layer は CeSb でのみ存在する可能性がある、3) 色々な order のエネルギーが非常に近接している。

第2章 稀土類アニクタイトの結晶場

ここでは稀土類アニクタイトに共通した結晶場、すなわち伝導電子、ホールの存在有無に関係ない結晶場の起源について考え、特に最初に述べた CeP と他の稀土類アニクタイトの差について議論する。具体的には CeP, PrP, NdP を扱う。

モデルは、全部つまった価電子帯 (P バンド) と空の伝導帯 ($5d t_{2g}, e_g$ バンド) を考える。これらは実際は p-d バンドで、互いに p, d 成分が混じっている。フェルミレベルの下に f^n レベル、上に f^{n+1} レベルがある。相互作用として、点電荷クーロン、d-f intra-atomic クーロン、p-f mixing, d-f mixing を考える。点電荷クーロンは有効電荷を $Z_e = 1$ として計算する。d-f クーロンは価電子帯中に含まれる d 成分によって出てくるが強結合近似によりその量を見積ると、 $(pd\sigma) = -0.056 \text{ Ryd}$, $(pd\pi) = 0.048 \text{ Ryd}$ の時、 t_{2g} が 30%, e_g が 8% である。d-f クーロン相互作用のパラメータは atomic の値を用いる。ここでの p-f (d-f) mixing とは、フェルミレベルより上の f と価電子帯の p (d) との mixing と、フェルミレベルより下の f と伝導帯の p (d) との mixing の 2 種類がある。ここでは問題を 1 体近似で扱い、p, d t_{2g}, e_g バンドの分散を無視して各々のレベルをフェルミレベルより -1 eV, 2 eV, 3 eV の所に置き、2 次の摂動計算で結晶場を求めた。 f^n, f^{n+1} レベルは XPS と BIS の実験より、各々 Ce: -2.5 eV, Pr: -4.3 eV, Nd: -6.3 eV とした。Ce の有効レベルを -2 eV としたのは (1) 式での効果を 1 eV と見積ったものであり、それ以外のレベルには、その効果は無視できると考えて実験値をそのまま使った。実際計算してみると、d-f mixing による結晶場は p-f mixing によるものより大体 1 桁小さいので無視する。p-f mixing の大きさを決めるパラメータ (pfs) , (pfn) について、第 1 章で既に $(pfs) = 0.35 \text{ eV}$, $(pfn) = -0.7 (pfs)$ という値を使ってきた。しかし実際には APW 法による LaSb のバンド計算の結果から、 (pfs) , (pfn) の間の関係式が

表2 CeP, PrP, NdP の結晶場

		CeP $\Delta = E_8 - E_7$	PrP $\Delta = E_5 - E_1$	NdP $\Delta = E_8' - E_8''$
$u (\text{\AA})$		5.90	5.893	5.826
実験 $\Delta (\text{K})$		150 ^a	400 ^b	169 ^c
α		1.0	-0.955	0.765
$A_4 \langle r^4 \rangle a^5 (\text{meV} \cdot \text{\AA}^5)$		0.39×10^5	0.99×10^5	0.79×10^5
点電荷クーロン	Δ	319	217	87
	α	1.0	-0.961	0.885
d-fクーロン	Δ	-172	-154	-55
	α	1.0	1.0	1.0
p-f mixing	Δ	20	210	110
	α	1.0	-0.941	0.852
total	Δ	167	273	142
	α	1.0	-0.924	0.810
$A_4 \langle r^4 \rangle a^5$		0.45×10^5	0.65×10^5	0.73×10^5

a: Ref. 3), b: Ref. 4), c: Ref. 5)

1つ決まるだけで、
 $(pf\pi)/(pf\sigma)$ は一義的には決まらない。そこで、この比を変化させた時に p-f mixing による結晶場がどのように変化するかを調べてみると、結晶場の4次と6次の比 α ($\alpha=1$ の時4次のみ)は $(pf\pi)/(pf\sigma)$ に対して敏感で、Pr, Nd では、
 $(pf\pi)/(pf\sigma) = -0.7$ 付近で実験値に近い値を取る事がわかった。表2に計算結果、及び中性子回折による実験値を併記した。示してあるのは、全体の分岐の大きさ Δ と α 、

及び図1で表わされている量 $A_4 \langle r^4 \rangle a^5$ である。但し $(pf\pi)/(pf\sigma) = -0.7$, $(pf\sigma) = 0.35 \text{ eV}$ とした。

計算結果を見ると、まず d-fクーロンが点電荷クーロンをかなり打ち消すことがわかる。これらの値は、用いたパラメータにかなり不確定さが含まれているが、ここで強調すべきことは、この2つの相互作用だけでは Ce だけが下がるという図1の傾向を決して説明できないことである。次に p-f mixing の結晶場を見ると、Pr, Nd では点電荷クーロンの結晶場を大きく enhance しているのに対し、Ce では極端に小さくなっている。これは、Ce では E_F より下のfレベルが Pr, Nd に比べて浅いために、上のfレベルと価電子帯との mixing を下のfと伝導帯の mixing が大幅に打ち消すことによる。Pr, Nd では、下のfレベルがより深くなるので、この打ち消しは小さくなっていく。3種類の相互作用を合わせた結果の $A_4 \langle r^4 \rangle a^5$ を実験と比較すると、絶対値の一致は良くないが、少なくとも Ce で下がる傾向は再現できている。

まとめると、稀土類アニフタイトの結晶場の起源として p-f mixing が重要であることがわかった。特に CeP の他の稀土類アニフタイトからのずれは E_F より下のfと伝導帯との p-f mixing が大きいことによる。今のモデルでは、p-f mixing による結晶場を Stevens factor でスケールしてしまうと、Ce, Pr, Nd の違いはfレベルの位置だけであるから、結局 Ce では Pr, Nd に比べ E_F の下のfレベルが浅いことが原因になっている。

References

- 1) R. J. Birgeneau et al.: Phys. Rev. B8(1973)5345.
- 2) 本研究会報告：竹茂求「Ce化合物のXPSとf準位」.
- 3) H. Heer et al.: J. Phys. C; Solid State Phys. 12(1979)5207.
- 4) K. C. Turberfield et al.: J Appl. Phys. 42(1971)1746.
- 5) A. Furrer et al.: J. Phys. C; Solid State Phys. 5(1972)2246.

本題に関する総合的参考文献として

- 6) 高橋尋子：学位論文（東北大理） in preparation.