

K ~ 100K の温度領域において、断熱法により零磁場で行った。Fe_xMn_{1-x}TiO₃ の格子比熱を見積もるために、同じ結晶構造を持ち磁氣的性質を持たない MgTiO₃ (多結晶) の比熱も測定した。MgTiO₃ の比熱は、単純なデバイモデルを用いて近似的にデバイ温度 $\theta_{\text{MgTiO}_3} \approx 630 \text{ K}$ で表わされる。そして Fe_xMn_{1-x}TiO₃ と MgTiO₃ との単位格子当りの平均質量の違いを考慮することで、Fe_xMn_{1-x}TiO₃ のデバイ温度 $\theta_{\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{TiO}_3}$ を 560 K と見積もった。この格子比熱を全体の比熱から差し引くことで Fe_xMn_{1-x}TiO₃ の磁気比熱が得られる。 $x=0.75$ は T_N (ネール温度) = $45.4 \pm 0.4 \text{ K}$ で反強磁性転移を示す λ 型の比熱の異常がみられる。さらに、およそ 8 K 以下で、比熱の温度依存性の傾向が変化していることから、何らかの磁氣的な異常、すなわち、リエントラント SG 転移 (常磁 → 長距離秩序 → SG (あるいは、SG と長距離秩序の共存)) が予想された。この予想は伊藤らにより磁化測定の温度を 2 K まで延長した結果確認された。

$x=0.50$ についての比熱結果に注目する前に、A. Schröder et al. によって報告されている異方性 SG, Eu_xSr_{1-x}As₃ の比熱解析を述べる。彼らは、エネルギー状態密度に異方性によるギャップを導入することで導出される比熱の $T_{\text{exp}}(-\Delta E/k_B T)$ 依存性 Eu_xSr_{1-x}As₃ で明らかにした (T : 温度, ΔE : エネルギーギャップ)。我々も $x=0.50$ においてこのふるまいを予想したが、異方性に関する情報は得られず、 $T_{\text{exp}}(-\Delta E/k_B T)$ の温度依存性は示されなかった。代りに、1.6 K ~ 7 K の温度領域では T^2 を主要項として示されることがわかった。この傾向は $x=0.25$ においてもみられている。

14. 近藤格子における近藤効果と RKKY 交換相互作用との競合の理論的研究

山 本 哲 也

磁性イオンが、非磁性金属である Cu, Ag, Au などの中に希薄に含まれている合金を希薄磁性合金という。その例として CuMn に注目すると磁性イオンである Mn の濃度が ppm 以下のとき約 10 K 付近で温度降下と伴に対数的電気抵抗増大の現象がみられる。

近藤は 1964 年、この異常現象が磁性イオン間の交換相互作用が無視できる場合に現れる現象であることに気付き、希薄な極限として 1 個の磁性不純物が母体金属中にある、というモデルに基づいて局在スピンによる電気抵抗の対数的温度依存性を説明した。それ以来、この異常現象は近藤効果とよばれている¹⁾。そして後の研究の結果^{2), 3)}、近藤効果とは伝導電子と局在スピンの間の反強磁性的交換相互作用によって、伝導電子のスピンと局在スピンとが結合

して一重項状態（フェルミ液体）を形成することによって起こる異常現象であることがわかった。そしてこの近藤効果の特徴づける特性温度は近藤温度（ $\equiv T_K$ ）とよばれ、一重項基底状態（フェルミ液体）の結合エネルギーをあらわす。すなわち、局在スピンの自由な状態（局所的に2重項）の下に T_K だけ低い準位に一重項基底状態が存在する。あるいはWilsonの繰り込み群の方法によって示されたところによれば⁴⁾ T_K よりも十分高い温度領域で存在した局在スピンの伝導電子と強く結合して T_K よりも十分低い温度領域で非磁性状態（フェルミ液体）に落ち込む現象が近藤効果であり、この両温度領域の中間の温度でクロスオーバーが起こる。近藤温度とはこのクロスオーバーの温度の目安を与える。

ところがCeの金属間化合物の中で各格子点に、磁気モーメントをもつ4f電子が存在しているものにも拘らず、高温側で近藤効果がみられるものが数多くみつまっている。そしてそのような系は近藤効果を起こす磁性イオンであるCeイオンが格子に並んでいるという意味で近藤格子とよばれる。近藤格子の低温領域ではどのような状態になるのであろうか。大きく分けて次のような2つの場合に分かれる。

(i) 正常フェルミ液体状態に留まる: CeCu₆など。

(ii) 磁氣的秩序状態へと転移する: CeB₆（軌道反強磁性とスピン反強磁性）、CeNi_xPt_{1-x}（強磁性）など。

近藤効果の特性温度である近藤温度を用いて上の2つの場合を説明すると次のようになる。近藤温度が高いと低温で局在スピンの“死んだ”正常フェルミ液体状態に留まる。逆に近藤温度が低いと交換相互作用が近藤効果に打ち勝ち、局在スピンの“生きた”磁氣的秩序状態があらわれる。Ce合金の近藤格子では磁性イオンの濃度が1の程度になってはじめて競合する場合が多いが、一方の鉄族遷移金属合金系では磁性不純物イオンの濃度がppmの程度でも近藤効果とRKKY交換相互作用との競合がみられる。

それでは近藤格子における近藤効果とRKKY交換相互作用との競合を近藤格子を記述するのに適当な周期的Andersonハミルトニアンに基づいて議論してみよう。

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{i, \sigma} \epsilon_f f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} + U \sum_{i, \sigma} f_{i\sigma}^{\dagger} f_{i-\sigma}^{\dagger} f_{i-\sigma} f_{i\sigma} \\ + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_i V [\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i) c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} f_{i\sigma} + \text{h. c.}] \quad (1)$$

ここで $c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$, $c_{\mathbf{k}\sigma}$ は波数ベクトル $\mathbf{k}$ 、スピン σ をもつ伝導電子の生成、消滅フェルミ演算子を表す。また $f_{i\sigma}^{\dagger}$, $f_{i\sigma}$ は i 番目の格子点に局在した4f電子の生成、消滅フェルミ演算子を表し、そして $\epsilon_{\mathbf{k}}$ は伝導電子の運動エネルギーを、 ϵ_f はf電子のエネルギー準位を表し、その準位はフェルミ準位より深いとし、さらに簡単のためにf軌道の縮退は無視した。また U （大きさはCe化合物が対象のときに無限大と近似できる）は同一サイト上でのf電子間のクーロン反発力を表し、第4項の V は伝導電子とf電子との混成マトリックス要素を表す。但し、 i 番目の磁性イオンの位置ベクトルを $\mathbf{R}_i$ と表した。

さて、われわれはCe化合物の基底状態での、1Ceイオン当りの近藤効果とRKKY交換相互作用との競合による磁気モーメントの表式を求めるために、式(2)で表される有効ハミルトニアンで議論した。この近似は磁性イオンの同一サイト上では混成マトリックス要素 V に関して無限次まで考慮し、伝導電子を媒介とするf電子間の交換相互作用に対しては V に関して4次まで考慮し、さらにその交換相互作用を分子場で扱ったことに対応する。また、交換相互作用係数の符号は強磁性的であると仮定した。

$$H_{\text{effect}} = H_{\text{single site}} - J \sigma \sum_i \langle \sigma \rangle \quad (2)$$

$$H_{\text{single site}} \equiv \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_f f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + U \sum_{\sigma} f_{\sigma}^{\dagger} f_{-\sigma}^{\dagger} f_{-\sigma} f_{\sigma} \\ + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} V [c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + \text{h. c.}] \quad (3)$$

ここで式(2)において J は伝導電子を媒介とした f 電子間の交換相互作用係数を表す。また、 $\langle \sigma \rangle$ は局在スピンの平均値を表す。

式(2)より、次の結果を得た(ボルツマン定数 k_B を1にそして配位数を z とした)。

$$T_K > zJ \quad \text{のとき} \quad \langle \sigma \rangle = 0 \quad (4)$$

$$T_K < zJ \quad \text{のとき} \quad \langle \sigma \rangle = \sqrt{1 - \left(\frac{T_K}{zJ} \right)^2} \quad (5)$$

さらに $T_K > zJ$ の場合での常磁性帯磁率 χ は次のように求まる。

$$\chi = \frac{\mu_B^2}{T_K - zJ} \quad (6)$$

以上、式(4)、(5)より、近藤効果が交換相互作用より強ければ基底状態はスピンの“死んだ”フェルミ液体となり、逆の場合では“生きている”磁氣的秩序状態となる。また、式(6)から交換相互作用の存在のために帯磁率の発散を抑えているエネルギーが、伝導電子と局在スピンとの一重項状態の結合エネルギー、 T_K から $(T_K - zJ)$ に減っていることがわかった。尚、実際、強磁性的転移がみられる $\text{CeNi}_x\text{Pt}_{1-x}$ において x を変えることによって T_K の大きさを変え、 $\langle \sigma \rangle$ の出現の仕方をみると $T_K = zJ$ 付近では平方根で表される鋭い立ち上がり方が見られ、その挙動はこの理論で得られた式(5)で良く説明できる⁵⁾。

参考文献

- (1) J. Kondo: Prog. Theor. Phys. 32 (1964) 37.
- (2) K. Yosida: Phys. Rev. 147 (1966) 223.
- (3) P. W. Anderson: Phys. Rev. 164 (1967) 352.
- (4) K. G. Wilson: Rev. Mod. Phys. 47 (1975) 773
- (5) D. Gignoux and J. C. Gomez-Sal: Solid State Comm. 45 (1983) 779.