

20. CeRh_3B_2 の異常磁性

東北大・理 小林 紀史, 竹ヶ原克彦, 糟谷 忠雄

CeRh_3B_2 は、六方晶系の CeCo_3B_2 型の結晶構造を持つ。格子定数は、 a 軸が $5.47 \text{ \AA}$ 、 c 軸が $3.09 \text{ \AA}$ であり、 c 軸が異常に短いことが特徴である。 c 軸は、 $\alpha\text{-Ce}$ における最近接 Ce 距離 ($3.41 \text{ \AA}$) よりさらに短い。 c 軸がこのように短いことは、 CeRh_3B_2 のバンド構造から説明される (後述)。

この物質は、次のような磁氣的性質を示す。

- 1) 多結晶試料の帯磁率は、室温以上の高温では、 $\mu_{\text{eff}} = 3.0 \mu_{\text{B}}$ 、 $\theta_{\text{p}} = -372 \text{ K}$ の Curie-Weiss の法則に従って温度変化し、かなり大きな T_{K} を持つ高濃度近藤状態的なふるまいを示すが、室温以下の温度領域では、急速に強磁性的ふるまいに転移し、 $T_{\text{c}} = 115 \text{ K}$ 以下では、強磁性体になる。すなわち、高濃度近藤状態から異常に強い強磁性状態へのクロスオーバーが見られる。
- 2) $T_{\text{c}} = 115 \text{ K}$ という強磁性転移温度は、 Ce の示す磁性転移温度としては異常に大きな値で、同じ結晶構造の PrRh_3B_2 ($T_{\text{c}} \sim 1 \text{ K}$) はもちろん、 GdRh_3B_2 ($T_{\text{c}} = 90 \text{ K}$) より高い。
- 3) 磁気異方性が非常に大きい。単結晶試料を用いた最近の自発磁化の測定によれば、磁化容易軸方向 (c 面内) の自発磁化は、磁化困難軸 (c 軸) 方向の約 7 倍に達する (笠谷らによる)。常磁性領域でも、 250 K 以下の温度で、 c 面内の帯磁率は、 c 軸方向の約 2 倍になっている。
- 4) 異常に高い T_{c} にもかかわらず、 Ce あたりの磁気モーメントは、容易軸方向で $0.5 \mu_{\text{B}}$ 、困難軸方向で $0.07 \mu_{\text{B}}$ と、いずれもかなり縮んでいる。
- 5) Ce を La で置換していくと、強磁性転移温度は、 La の濃度に対してほぼ線型に低下していくが、 La の濃度が 80 % 程度になっても、強磁性的なふるまいが残る。一方、 Rh を Ru で置換すると、非常に急激に強磁性は消失し、強い価数揺動状態になる。これは c 軸の急激な縮みに対応している。

APW 法によるバンド計算の結果によれば Rh の $4d$ バンドのうち、反結合軌道に対応するバンドの上端に、ホールが形成されている。 CeRh_3B_2 の結晶の c 軸が異常に短いのは、このホールの形成によって、 c 軸が短い方が系のエネルギーが下がり、安定になるためである。 c 軸が短いので、 Ce の f 電子のうち、 c 軸方向を量子化軸に選んだときの $l_z = 0$ の状態 (f_0 状態) が、 c 軸方向に強い f_0 - f_0 混成を持ち、 c 軸方向に 0.5 eV 程度の大きさの分

散を持った f_0 バンドを形成する。一方、Ce の 5d バンドのうち、 $l_z = 0$ の状態 (d_0 状態) からなる d_0 バンドが、やはり c 軸方向に大きな分散を持ち、そのバンドの底は、 f_0 バンドの上 2 eV 位にまで下がって来ている。したがって、通常の場合と異なり、 f_0 ホールは d_0 電子によってスクリーンされると考えられる。

(以上の詳細については、K. Takegahara et al., J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1985) 4743 およびこれの引用文献を参照されたい。)

バンド計算の結果をもとに、帯磁率に見られるクロスオーバーの機構を、我々は次のように説明する。まず Ce の f 状態は、室温程度の結晶場分裂によって、 f_0 状態が基底状態になっている。(これも c 軸方向の強い f_0 - f_0 混成効果による。) したがって、高温では各 f 状態が一様に存在して高濃度近藤状態が実現されているが、室温以下の温度領域では、 f_0 状態の占有率が次第に大きくなり、 f_0 バンドを作って f_0 ホールを形成した方が、系のエネルギーは低くなる。つまり、1-サイトの d - f 混成による近藤状態から、多サイトの d - f 混成による f_0 バンド形成へとクロスオーバーが生ずる。これによって f_0 状態はさらに安定化し、この過程が加速される。さらに、 f_0 ホール上に広がって存在する d_0 電子のスピンのような d_0 - f_0 交換相互作用によって f_0 電子のスピンは強磁性的にそろえられ、急速に強磁性的ふるまいが現れる。

以上のような立場で、我々は c 軸方向に Ce サイトが鎖状に並んでいるという一次元系を考え、系の比熱と帯磁率の温度変化を計算した。各サイトは、最大 1 個の f 電子を収容でき、結晶場分裂として、 f_0 状態のエネルギーがそれ以外の f 状態 (f_ν 状態とよぶ。) より Δ だけ低いとする。隣接する f 電子間にはたらく混成 ($ff\sigma$) により、 f_0 バンドが形成されるが、 f_ν バンドの幅は無視する。 d_0 電子の広がりは、バンド計算の結果から、隣接サイトにおける存在確率が 15% であり、隣接サイトにある f_0 電子と強い異方的 d - f 原子内交換相互作用 (丸い交換相互作用の約 2 倍の強さを持つ。) を行なうとする。

このモデルで無視した相互作用は、

- 1) スピン軌道相互作用,
- 2) f_ν - d_0 間の原子内交換相互作用,
- 3) 第 2 近接サイト間の f - f 重なり積分,
- 4) Ce 鎖間の相互作用,

である。スピン軌道相互作用を無視したことにより、磁気異方性は扱えない。今回の計算の主目的は、帯磁率に見られるクロスオーバーを説明することにある。

以上のモデルにおいては、 f_ν 電子には相互作用がはたらかないので、 f_ν サイトによって、系は有限個の f_0 サイトと f ホール (d_0 電子) サイトを含む互いに独立なクラスターに分割さ

れる。系のエネルギーは、各クラスターおよび f_y サイトのエネルギーの和で表される。系の自由エネルギーについても同様だが、クラスターの並べ方の自由度に由来するエントロピーを考慮する必要がある。実現される系の状態を求めるため、系の自由エネルギーを最低にするような各クラスターの割合を、変分法によって求めた。

実際の計算に際して、各クラスターのエネルギーは、 d_0 電子の異動によるエネルギーの部分と d_0 - f_0 交換相互作用による部分との和で近似できるとした。したがって、 d_0 - f_0 交換相互作用による部分は、クラスターの全 d_0 スピンと全 f_0 スピンとの交換相互作用の形で近似できる。この近似は、サイト数 6 までのクラスターの正しい解との比較から、よい近似であることを確かめた。

系の帯磁率は、各クラスターの帯磁率および f_y サイトの帯磁率の和で表される。計算にあたって、 f_y サイトについてと f ホールサイトを含まないクラスターについては、高濃度近藤効果の帯磁率を用い、 f ホールサイトを含むクラスターについては、クラスターの全スピンの Curie 帯磁率をクラスターごとに平均したものを用いた。

クラスターに含まれるサイト数を最大 20 サイトまで考え、低温での f ホールサイトの割合が 15 % 程度になるようにパラメータを決め、帯磁率を計算した。帯磁率のクロスオーバーをよく再現する結果が得られた。しかし、強磁性への転移は見られない。

次に、強磁性転移温度を見積るために、 f_y 電子と d_0 電子との間の交換相互作用および第 2 近接サイト間の f - f 重なり積分を取り入れた計算を行なった。前者は、 f_y 電子のスピンのクラスターの全スピンの交換相互作用、後者は、1 個の f_y サイトをはさんで隣り合うクラスターの全スピン間の交換相互作用の形で近似し、いずれも分子場近似を用いて取り入れた。この結果、強磁性転移温度 $T_c = 66$ K が得られ、 $T_c = 115$ K とほぼ同程度の値になった。

以上の計算から、 CeRh_3B_2 の帯磁率の温度変化に見られるクロスオーバーは、一次元クラスターモデルで説明される。ただし、これは Ce 鎖内での強磁性状態であり、結晶全体の強磁性状態が実現されるには、Ce 鎖間に強磁性的な相互作用を考える必要がある。また、今後は強い磁気異方性を説明するために、スピン軌道相互作用を取り入れた計算を行なう予定である。