

U 及び Pr 化合物の近藤効果

東北大学理学部名誉教授 糟谷 忠雄

現在まで近藤効果は主に $4f^1(\text{Ce})$ か $4f_h^1(\text{Yb})$ の簡単な場合に限られ、その場合は不純物モデルに於てはかなり良く理解されているが、高濃度系、特にコヒーレントな近藤格子系の理解は不満足である。一方、 $4f^2$ 及び $4f_h^2$ の近藤効果は U、Pr 及び Tm 化合物で期待され、付加された新たな自由度により様々の新しい近藤効果が期待されるが適当な化合物が見出されていない。 $4f_h^2$ に関しては、TmTe、TmSe、TmS の一連の化合物が Tm^{++} ($4f_h^1$ の絶縁体、但し $4f_{13}$ レベルは Tm の $5d$ 伝導帯の底の近くにあり、加圧によりエキサイトニック不安定相を経由して TmSe から TmS に似た状態まで連続的に変化する¹⁾) から TmSe の混合価数状態を経て TmS の Tm^{+++} ($4f_h^2$) の近藤状態まで変化し、様々のユニークな振舞いを示す興味ある物質群である。

$4f^2$ に関しては U 化合物に典型的に見られるが、強い $6d$ 電子によるスクリーニングによって有効 $5f$ - $5f$ 原子内クーロン力は $1\sim 2\text{eV}$ 程度と小さく、典型的な強相関系とは見られず、したがって典型的近藤効果を示す物質は極めてまれである。この観点から、最近糟谷²⁾ は UBe_{13} 及びその稀釈化合物が示す異常性、特に異常なヘビーフェルミオン超伝導が $5f^2$ 近藤効果と $5f$ 磁気格子ポーラロンのウィグナー結晶との競合として良く理解されることを示した。異常 U 化合物に於ては一般に $5f$ 電子が局在と非局在の境界上にあつてその二重性が大きな効果を持つ。

一方、Pr₃ 価の $4f^2$ は局在性が強くて近藤効果が見られず、その意味で c - f 混成 (c はバンド電子を示す) の強い化合物を探す必要がある。その典型例が高温超伝導 CuO_2 化合物に於る $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{CuO}_4$ であるが、 $4f^2$ 近藤効果の立場からの詳しい研究はない。試料育成の困難さが一つの原因と言える。その意味で最近研究の進んでいる Pr スクッテルダイトは最も典型的な $4f^2$ 近藤系と言える。³⁾ 本講演に於ては先ず UBe_{13} の特質を簡単にレビューし、それと比較しながら Pr スクッテルダイトの近藤効果をどのように理解するかを述べる。

UBe_{13}

$5f$ 電子の持つ二重性については既に $\text{UXc}(\text{Xc}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te})$ と $\text{UXp}(\text{Xp}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi})$ について CeXp との比較に於て二重性が重要な役割を演じていることが示されており、これが異常 U 化合物の共通の原点であることが示されている。⁴⁾ $5f$ 原子状態に於ては基本的には $4f$ 同様 $L S J$ 結合が良いことが知られている。然し結晶中では強い c - f 混成によって $5f$ 電子が原子外に広がって LSJ 結合は弱まり、代っ

て 1 電子描像の $j-j$ 結合性が強くなる。事実 $j-j$ 結合はバンド計算で一般に使われる描像であり、二重性を記述する上でも $j-j$ 結合が少なくとも出発点としては適当であると思われる。 $j-j$ 結合の立場では立方対称の結晶では $l-s$ 結合の基底状態である $j=5/2$ は Γ_7 の 2 重項と Γ_8 の 4 重項に分れ、 Γ_7 は $c-f$ 混成が弱くて局在化し易い。事実 UXp では $5f^3$ ($\Gamma_7^2 \Gamma_8$) が基本的な結合状態で Γ_7^2 がよく局在した核 1 重項状態を作って CeXp の $4f^1$ (Γ_8) と基本的に同じ振舞いが見られることが示されている。UBe₁₃ に於ては Γ_7^2 が局在した $5f$ 状態を示し、 Γ_8 は非局在の重い $5f$ バンドを作っているとする描像が良いことは CeBe₁₃($4f^0$ の高い T_K を持った強い価数揺動物質) との比較で得られている。ウィグナーグラスを作って大きな γ -値を与えると共に、バンド電子の超伝導がウィグナーグラスの電荷振動との相互作用によって起り、ウィグナーグラスと $c-f$ 近藤効果との競合が異常な超伝導の起源であることが示されている。

Pr スクッテルダイト

Ce スクッテルダイトが強い価数揺動物質であることから Pr スクッテルダイトが Pr 化合物としては強い $c-f$ 混成を持つことが分り、近藤効果の可能性も充分考えられるが、問題は異常 U で見られた二重性が異常 Pr でも有効なのか、又それに関連して $j-j$ 結合が適用出来るのかということでそれが最も基本的な問題点である。スクッテルダイトは元来 TXp₃ 型の分子性結晶であり、これが作る強い結合結晶の隙間に R 原子が入ったのが充填型スクッテルダイトであり、基本的には RB₆ 等と同じ分子性結晶である。但し、T として 3d、4d、5d 遷移金属原子が入り、R として希土類原子が入って極めて大きなグループを作っており、未だ研究はその一部に止まっているが、R、T、Xp の変化によって各種多様な性質が示されており、極めて多様な可能性を持っていると思われる。⁵ このうち典型的近藤効果を示す Pr 化合物は PrFe₄P₁₂ であるが、他 Pr 化合物との比較からこの近藤状態も種々の他多体状態と強い競合状態にあると思われる。近藤状態を示す典型的振舞いは抵抗の 30~100K の間の $\log T$ 的变化で、これは UBe₁₃ と似ている。又、6T 以上の磁場で見られる 2J/mol K² にも達する大きな γ -値でこれも UBe₁₃ に似ている。一方、一番大きな違いは帯磁率が低温までキューリーワイス型で良く記述出来て θ_p が弱い強磁性を示すことであり、この θ_p は圧力を加えると増加して強磁性が起ることである。この矛盾は二重性の仮定により Γ_7 が良く局在して磁性を荷い、 Γ_8 が強い $c-f$ 混成によって近藤効果を荷うとすれば理解可能であるが、それによって本当に全ての異常が矛盾無く説明出来るかどうかは今後の詳しい検討が必要である。特に 30K 以下、6T 以下の相図では結晶歪を伴った強いバンド状態のネスティングが近藤状態と競合しており、結晶歪によって $4f$ 磁性は一重項になっていると思われるが、これには LSJ 的結合

が利いているように思われる。他 Pr 化合物も含めた総合的研究が必要である。

1. 大橋政司、学位論文、物性研、2000.
2. T. Kasuya, J. Magn. Magn. Mater. **213** (2000) 164.
3. T. D. Matsuda et al., Physica B **281&282** (2000) 220.
4. T. Kasuya, J. Alloys and Comp. **223** (1995) 251.
5. H. Sato, Y. Abe, H. Okada, T. D. Matsuda, K. Abe, H. Sugawara and Y. Aoki, Phys. Rev. B **62** (2000) 15125.

(追記コメント)

スクッテルダイトの歪の起源として、上記に於てネスティングとしたが、より一般的にはバンドヤーンテラー (JT) という方がよいと思われる。バンド JT はフェルミ準位上 (或は近く) に強い状態密度のピークがある時、結晶はそのピークをフェルミ準位の上下に分割するように変位するというもので詳しい機構にはよらぬ一般的なもので、ネスティングも含めて考えられる。一方、ネスティングは上記ピークとは関係無くフェルミ準位上に穴を作って上下にピークを作ることにも出来るので、一応両者を別と考えればスクッテルダイトでは両方の性格が存在するとしてよいと思われ (播磨のレポートを見よ)、それだけ現象が多様になっていると思われる。ミクロ的に見れば、バンド JT は k -空間上に縮退があり、ネスティングは固有のネスティングベクターがあると見てよいが、両者に厳密な区別があるわけではない。正しい物理状態をきちんと記述することが重要である。

JT も定義が不明確で注意が必要である。元来 $3d$ 化合物の産物で一原子モデルで考えて、例えば、正方晶中の e_g の軌道二重項が歪で一重項に分離することをいうが、希土類ではこれは電子-格子相互作用による電子系の self-energy として理解されており、これでは軌道縮退は解けない。しかし物理の一般則として、基底状態に縮退は無く、何らかの方法で縮退は解けている (そのような相互作用が必ずある) 筈である。このうち伝導電子を媒介として一重項を作るのを近藤効果という。その他にも dynamical JT と呼ばれる方法などがあるが、元来 electron-phonon interaction を使う意味では dynamical である。

近藤効果を作るものとして通常 mixing と s - d negative exchange model が考えられているが、mixing の物理は昔から問題が多く注意が必要である。mixing model の場合は Wilson の実空間 renormalization (RSRN) 法を使えば基底一重項は自然に求まる。一方、 s - d model は出発点として非対称局在スピン状態をとるので攝動的に基底一重項を求めるのは極めて難しく、 k 空間 RN 法を使っても通常 T_k で発散する。しかし、mixing の時と同様先ず原子内の singlet から出発して RSRN 法を使え

ば全く問題は無い筈である。何れにせよ一重項で対称性は回復するわけである。一方、結晶全体にオーダー状態を作って縮退を解くことももう一方の方法であるが、これは broken symmetry 状態で singlet とは全く反対の状態であり、その間の競合がスクッテルダイトでも多様な形で現れるわけである。上記の electron-phonon、mixing 共サイト間の相互作用も与え、broken symmetry を作るのにも寄与しており、この意味の二重性を持つ。一方、Pr の近藤効果の duality は Γ_7 が局在し、 Γ_8 は非局在かそれに近い局在となっていることを意味し、磁性には Γ_7 が主に利き、伝導には伝導電子の Γ_8 との singlet-like state が利くので、両者に二重性が反映される。