

氏名・(本籍)	たか 高	はし 橋	ひろ 尋	こ 子
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理博第	850	号	
学位授与年月日	昭和59年	3月	27日	
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当			
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)物理学第二専攻			
学位論文題目	Ce プニクタイトの異常磁性と p-f 混成模型			
論文審査委員	(主査)			
	教授	糟谷忠雄	教授	立木昌
			助教授	酒井治

論 文 目 次

1. Introduction
2. Effective 4f Level
3. Paramagnetic State
4. Ferromagnetic State
5. Magnetic Phase Diagram
6. The f-f Interaction via p-f Mixing
7. Crystal Field Splitting in Rare Earth Pnictides
8. Conclusion

論文内容要旨

Ce プニクタイト (CeY, Y=N, P, As, Sb, Bi) の中で, CeSb と CeBi は特に異常な磁氣的振舞いを示す。主な性質は次のようなものである。

(1) Ce 以外の稀土類プニクタイトの結晶場は点電荷モデルで良く説明できるが, CeP, CeAs の結晶はそれから予想される値の半分しかなく, CeSb, CeBi はそれよりさらに小さい。(CeSb : 37K, CeBi : 8K)

(2) 強磁性領域での 4f の基底状態は結晶場の固有状態よりむしろ $J_z=J$ の状態で, 異常に大きな [001] 方向の磁気異方性を示す。また常磁性領域でも強い外場をかけてモーメントを誘起すると, 強磁性領域と同じ位の異方性が出てくる。

(3) Néel 点は低く, (CeSb : 16K, CeBi : 25K) CeSb は 1 次相転移だが, CeBi は 2 次相転移を示す。両者とも, かなり高温から short-range order の効果が観測される。

(4) 磁気相図が非常に複雑である。T=OK, 零磁場の相は CeSb, CeBi とも type IA 反強磁性秩序 (+ + - -) だが, CeSb ではモーメントを持たない non magnetic site が存在する相がある。CeBi の実験から, type I (+ -) と type IA (+ + - -) の order のエネルギーは非常に近接していることが予想される。

我々は CeSb, CeBi に特有な磁氣的異常を説明するメカニズムとして, p-f mixing model を提唱した。Ce プニクタイトは NaCl 型で, CeN 以外は Ce^{3+} (4f¹) で存在する。LS 結合の基底状態 $^2F_{5/2}$ が立方対称場で Γ_8 (4 重縮退) と Γ_7 (2 重縮退) に分裂する。バンド計算によれば, 価電子帯は主にプニクトゲンの p 状態で作られ, Γ 点にトップがある。伝導帯は主に Ce の 5d t_{2g} 状態で作られ, 3 つの X 点に底がある。プニクトゲンが重くなるにつれてバンド・ギャップが小さくなり, CeP は narrow gap semiconductor, CeAs でギャップが消失し, CeSb, CeBi は数%の電子とホールを持つ semimetal である。4f レベルは XPS の実験ではフェルミ・レベルの約 3 eV 下に見えている。このような状況下で価電子帯と 4f 間の p-f mixing を考えると価電子帯は上へ, 4f レベルは下へシフトする。バンドがつまんでいると, レベルの上下だけで全エネルギーの変化はないが, ホールが存在すると, その上昇分だけエネルギーが下がる。ここで特に重要なのは, p-f mixing によるバンド・シフトが価電子帯のフェルミ・エネルギーと同等の大きさになるため, 電子が価電子帯から伝導帯に流れこみ, フェルミ・レベル自体が変化して, ホールが増加する。ホールの増加はさらに全エネルギーを下げるので, ここから非常に強い非線型効果を生じる。実際このモデルではホール数とフェルミ・レベルの変化を取り入れて, self-consistent に問題を解くことが本質的に重要である。p-f mixing によるエネルギーの利得はホールが存在しなければならないので, Ce プニクタイトの中でも CeSb, CeBi でのみ特に重要である。p-f mixing によるエネルギーの利得は常磁性領域では 4f に対する結晶場の形で書け, 点電荷モデルと逆符号であることから結晶場の打ち消しが説明される。また相互作用が異方的であることから, 磁気異方性が出てくる。以下計算内容の概略と, 主要な結果を各章ごとに列記

する。

第2章：p-f mixing model に基いて種々の物理量を計算するために、このモデルで用いるべき4f レベルについてまず考察する。p-f mixing を摂動で扱うと、高次の自己エネルギーの中で、4f がフェルミ・レベルの上へ励起された後へバンドのつまったところから落ちてくるプロセスを含む項の寄与が非常に大きい。しかし、これらは effective な4f レベルとして、くりこむことができる。簡単のため、Ce が1個の dilute limit でこの量を見積った。そうすると、XPS で見えている -3eV という4f レベルに対して、フェルミ・レベルのすぐ上へ4f が励起される p-f mixing model で使うべき effective な4f レベルとして -1eV という値を得た。本論文では、p-f mixing による自己エネルギーがCeの濃度に依らないと仮定して、dilute limit で決めた effective 4f レベルを、dense limit, ordered state でもそのまま使う。

第3章：常磁性領域において結晶場と2次相転移点を議論する。p バンド(価電子帯)とd バンド(伝導帯)、4f 状態の系で、p-f mixing と点電荷モデルによる結晶場を考える。p バンドは強結合近似で扱い、LaSb のバンド計算に合わせる。d バンドは有効質量近似で扱う。p バンドのホールは Γ 点のまわりに存在しているが、 Γ 点では4f Γ_8 と p の $j=3/2$ 状態の間だけに有限の mixing matrix が残る。ここでは p-f mixing によるホールの増加が各プニクトゲン・サイトで同様であると仮定する。これは一種の平均場近似である。系の自由エネルギーを Γ_8 の population x_Q の関数として計算する。内容は p-f mixing によるバンドのエネルギー変化、点電荷モデルの結晶場エネルギー、4f のエントロピーである。全内部エネルギーの x_Q に対する微係数により Γ_7 と Γ_8 間の結晶場分裂を求め、自由エネルギーの2次の不安定点から2次相転移点を求めた。計算に用いたパラメータは、LaSb のバンド計算から見積った p-f 2 中心積分 ($\text{pf}\sigma = 0.35\text{eV}$, $\text{pf}\pi = -0.7(\text{pf}\sigma)$)、ホール数として CeSb : 0.05/Ce, CeBi : 0.06/Ce である。結果は点電荷モデルの結晶場分裂として妥当と思われる値 (CeSb : 134K, CeBi : 120K) を用いて、p-f mixing で打ち消された effective な結晶場として、実験値 (CeSb : 37K, CeBi : 8K) を再現できた。この時、2次相転移点は CeBi でのみ 44K という値が存在し、CeSb では存在しない。しかし、次章の計算で示されることだが、 $T=0\text{K}$ では Γ_7 の order より Γ_8 の orderの方が安定である。従って、CeSb では1次相転移が生じると考えられる。平均場近似に基いて得られた CeBi の 44K という値は、熱膨張の実験で short-range order の効果が見え始める温度に一致している。

第4章：強磁性領域での4fの基底状態を議論する。p バンド、d バンド、4f 状態の系で、p-f mixing, 点電荷モデルの結晶場, d-f exchange を相互作用として考える。実際の系では有限磁場の下で、強磁性状態が実現しているので、50kOe の外場を考慮する。p-f mixing の非線型効果を取り入れて、ハミルトニアンを self-consistent に解くのは困難なので、簡単のため、4f の

ordered state を予め仮定して $T=OK$ で内部エネルギーを比較してみる。考える 4f 状態は $J_z=5/2$ で量子化軸の方向が $[001]$ $[110]$ $[111]$ の場合、結晶場の固有状態として $\Gamma_8 \langle J_z \rangle = 11/6, 3/6, \Gamma_7 \langle J_z \rangle = 5/6$ である。結果は CeSb, CeBi とともに $J_z=5/2 // [001]$ の場合が最も安定で実験と一致する。 $[001]$ と $[110]$ 方向の場合のエネルギー差から、異方性エネルギーを見積ると、磁場にして 1000kOe 以上の非常に大きな値を得る。また 4f が order した時、p バンドは p-f mixing により非常に異方的に変形している。例えば、 $J_z=5/2 // [001]$ が order した時、p バンドは Γ 点で $x-iy \downarrow$ なる状態のバンドが 1 本だけ大きくシフトしている。シフト量は Δ_z 方向で大きく、この方向で open orbit が生じるが、実際 dHvA の実験で、モーメントの方向に円筒形の Fermi 面が観測されている。一方 $\Delta_x \Delta_y$ 方向ではシフトは急激に減少するため、p バンドの dispersion は Δ_z 方向に比べて大きい。このような p バンドの異方性から、(001) 面内の相互作用が (001) 面間より大きいという性質が出てくる。また $x \downarrow, y \downarrow$ なる特定の character のホールの増加から来る非線型効果が主要な寄与をしており、このことから、常磁性領域でも外場をかけてモーメントを誘起すると、バンド構造自体が異方的に変形し、異方性が出てくると考えられる。

第 5 章：同様な方法を任意の order に適応し、磁気相図のミクロな立場からの解析を試みる。ハミルトニアンは第 4 章と同じである。4f の order を予め仮定する。CeBi で観測される主な相として $(++)$, $(+-)$, $(++--)$, $(++++)$, CeSb との違いを見るために $(+0)$, $(++00)$, $(++-0)$ を考える。ここでは \pm は $J_z = \pm 5/2$ の ferro magnetic (001) plane, 0 は Γ_7 の non magnetic (001) plane とする。各 order に対して、 $T=OK$, 零磁場の内部エネルギーを比較する。結果は CeSb, CeBi とともに $(++--)$ が最も安定になり、実験と一致する。 $(++--)$ と $(+-)$ のエネルギー差は約 0.03meV しかなく、これは CeBi の実験事実と consistent である。また CeSb では $(++-0)$ と $(++--)$ のエネルギー差が 0.15meV なのに対して、CeBi では 0.99meV である。このことから、CeSb でのみ、non magnetic site が存在する可能性があると言える。計算で得られた各 order のエネルギーは 2 ~ 3 meV の範囲に集中しており、狭い温度、磁場領域下でたくさんの相が実現している事実と consistent である。以上の結果は、現実的な p バンドを用いて p-f mixing の非線型効果をきちんと取り入れたために得られたものである。

第 6 章：前章までで強調したように、CeSb, CeBi で p-f mixing を扱う時は、非線型効果が本質的に重要になり、通常の摂動による扱いは不適當だが、ここでは Ce 濃度が dilute の極限を考え、p-f mixing の 4 次摂動から導かれる f-f 間接相互作用の性質を調べる。相互作用は、4f 状態を結晶場の固有状態で表わした時、同一の対称性の状態間だけに強い相互作用があり、spin operator で表わそうとすると exchange 型だけは表わせない。また、相互作用はバンド構造を反映して異方的である。例えば、 Γ_8 の $\langle J_z \rangle = \pm 11/6$ なる状態間の相互作用は、(001) 面内で強く、面間で弱い。しかし、この場合は dilute limit で、p-f mixing による p バンドの変形を考慮し

ていないので、実験との定量的比較、あるいは storrnange order の議論をするには不十分である。

第7章：第3～6章は CeSb, CeBi に特有な磁氣的異常を議論したが、ここでは稀土類プニクタイト一般に共通した結晶場の起源を考え、特に CeP の結晶場が他の稀土類プニクタイトから予想される値の約半分しかない原因を考える。具体的には、CeP, PrP, NdP を扱った。モデルは、つまった価電子帯と空の伝導帯があり、フェルミ・レベルの上と下に各々 $4f^{n+1}$ レベルと $4f^n$ レベルがある。価電子帯と伝導帯は p-d mixing により、p, d 成分が互いに混じり合っている。相互作用として、点電荷クーロン、intra-atomic d-f クーロン、p-f mixing, d-f mixing を考えた。d-f mixing による結晶場は、他の相互作用によるものに比べ1桁小さいので、無視しうる。点電荷クーロンと intra-atomic d-f クーロンによる結晶場は互いに打ち消し合い、結果として小さくなるが、特に重要なのはこれら2つの結晶場は、まとめて点電荷モデルで記述でき、CeP の異常は説明できない。ここで考える p-f mixing は下の f レベルと伝導帯中の p 成分との mixing (f^n-p mixing) と上の f レベルと価電子帯の p との mixing ($f^{n+1}-p$ mixing) である。バンドの dispersion を無視し、p-f mixing を2次摂動で扱って、結晶場分裂を求めた。 $f^{n+1}-p$ mixing による結晶場は点電荷モデルと同じ符号で、 f^n-p mixing は、それを打ち消す方向に働く。Ce は Pr, Nd に比して $4f^{n+1}$ レベルが高く、 $4f^n$ レベルが浅いため、 f^n-p mixing による打ち消しが特に顕著である。そのため、点電荷クーロン、intra-atomic d-f クーロン、p-f mixing を合わせた結晶場は CeP だけが小さくなるという傾向を再現できた。また PrP, NdP の結晶場の4次と6次の比は $(pf\pi)/(pf\sigma) = -0.7$ というパラメータで実験と良く合わせられる。

我々は p-f mixing model に基いて、一貫したパラメータを用いて計算を行なった。その結果、CeSb と CeBi の異常磁性に関しては、overall な性質は定性的、定量的に説明できた。このモデルの重要な点は、1つのメカニズムで、常磁性領域から秩序領域にわたっての異常を self-consistent に説明できるということである。さらに、Ce だけでなく、Pr, Nd プニクタイトでも p-f mixing が結晶場に重要な役割を果たしていることがわかった。Ce プニクタイトの異常には 4f レベルの位置が深く関わっているが、そこには常に多体効果がからんでいる。我々はその効果を effective な 4f レベルという形で取り入れた。

論文審査の結果の要旨

Ceモノプニクタイト中 CeP, CeAs は立方対称の結晶場で分裂した Γ_7 二重項を基底状態とする正常な磁性体であるが, CeSb, CeBi は極めて異常な磁性, 電気的性質を示し, 特に CeSb の相図は十数種の異った相を含んだ極めて多彩な振舞いを示し, ここ数年国際会議に於いても最も注目を集めて研究がなされてきている。高橋はこの異常性の原因として CeSb, CeBi に於いては伝導帯(Ce の 5d)と価電子帯(プニクトゲンの p 電子)が僅かに重なって数%の電子及びホールを生成し, そのうち特にホールと Ce 三価の有する 4f¹ 電子との間の強い p-f 混成相互作用がこれら異常の原因であるとの立場から詳細且つ総合的な計算を行い, 上記異常性質を矛盾なく説明するのに成功した。

高橋は先づ p-f 混成に現われる見掛けの 4f レベル位置が光電子スペクトルに於いて見られる 4f レベル位置と 2eV 程異って見える異常性がこの過程で現われる仮想 4f レベルの自己エネルギーによるものであることを明らかにした。次にこのレベルを用いて常磁性領域に於る結晶場レベル分裂の異常が Γ_8 四重項に特有な強い p-f 混成効果による自己エネルギーにより説明できることを示し, 更に磁気整列は励起 Γ_8 間の強い相互作用によるもので結晶分裂の小さい CeBi では二次相転移が存在するが, 大きい CeSb では存在しないことを示した。又強磁性配列状態のエネルギーを計算し, その異方性が p-f 混成の強い異方性から生じるもので, 実験の示す百万ガウス以上の強い異方性が計算によっても得られることを示した。更に実験に現われる多彩な相図の原因が面内の強い強磁性的相互作用と面間の弱い相互作用によるものであり, 後者は価電子帯に生ずる Z 方向の開軌道型フェルミ面によるものであることを示した。この異常フェルミ面の生成はその後実験的にも確かめられている。更により総合的に CeP, PrP, NdP の結晶場の原因も p-f 混成が重要な役割を演じていることを示した。

以上高橋は Ce プニクタイトの異常が p-f 混成効果により総合的に無矛盾に説明される事を示し, この方面の研究に重要な貢献をなした。これは本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示しており, 高橋提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。