

## CeB<sub>6</sub> のまとめとコメント

東北大・理 糟谷 忠雄

最も典型的な *dense Kondo system* である CeB<sub>6</sub> は今までの話で述べられた様な種々の異常性質を示すが、そのどれが *dense Kondo effect* とどの様に關っているかの分析はなかなか難しい問題であり、その意味では *dense Kondo effect* がない (或いは弱い) と思われる系との比較が重要となる。先づ *non-mag* 物質として LaB<sub>6</sub> はかなり良く調べられており典型的な一価金属として振舞う。然し低温比熱の異常から B<sub>6</sub> molecule の rotation に関係した *optical phonon* の *softening* が予想されている。これは超伝導の性質 (YB<sub>6</sub> の項参照) とからんでいると思われる。conduction band は 3 つの X 点に中心を持つ 3 つの球で近似され、フェルミ面はその球が 12 本の [110] 方向で接して neck を作るが、その *saddle point* からくる異常が *density of state* の主要部分をなす意味でやはり異常性質を含んでいる。(これも YB<sub>6</sub> の超伝導の異常に利いている) 一方 PrB<sub>6</sub>, NdB<sub>6</sub> は *Kondo effect* が弱いと思われるが、その磁性は種々の特性を持つ。詳しい研究は吾々グループで進行中である。

CeB<sub>6</sub> の phase I は典型的 *dense Kondo* の高温領域に属する。特に抵抗の  $\log T$  依存性が顕著で室温でも ( $T_K \sim 10\text{K}$  と評価されている) 利いている。(熱起電力のデータも同様)。磁性は主に帯磁率の温度変化であるが先づ *Kondo* 効果を忘れて通常の *exchange* と結晶場  $\Delta$  だけで解釈しようとする。と  $\Delta \sim 50\text{K}$  (*doublet-quartet* の *splitting* で *doublet ground state*) で強い反強磁性的異方的 *exchange* が必要となる。そこでどの様な *anisotropic exchange* を仮定するかが問題である。結晶場の *point charge model* からの逆転は  $4f (f_8)$  と  $5d (e_g)$  との強い *overlapping* のためであるがそれは必然的に *d-f Coulomb exchange* による RKKY 相互作用で強い *quartet* 間の相互作用と弱い *doublet* 間の *exchange* を引起す。したがって

moment を  $\langle Q|J|Q \rangle \equiv J_Q$ ,  $\langle D|J|D \rangle \equiv J_D$ ,  $\langle Q|J|D \rangle \equiv J_M$  と分解したとき. それぞれの moment 間の exchange constant として  $|J^{QQ}| > |J^{MM}| > |J^{DD}|$  を仮定するのが最も自然なモデルに思われ又そのモデルで X の実験は説明され得る. 然し Kondo 効果の存在も確かであるから上の様にして得られた大きな antiferro 的な  $J^{QQ}$ ,  $J^{MM}$  のうちかなりの部分が quartet 間の Kondo effect による可能性を含んでいる. 一方, doublet 間の Kondo effect は低温の抵抗から  $T_K^D \sim 10K$  と分っているのでそれを入れれば  $J^{DD}$  は ferro となる. quartet の Kondo effect がどの程度の estimate は抵抗のより高温の振舞い及び NMR の  $T_1$  の温度変化のより詳細な検討により得られると思われる.

Phase II はいろいろな意味で mysterious な相である. ここでは中性子回折はまだ明解を手にしていないが NMR が興味ある結果を手にしている. それによれば有限磁場下の phase I-II boundary は或る種の antiferromagnetic (AF) order の発生によって起る. 然しこの AF moment は磁場によって induce されたものであり  $H \rightarrow 0$  で 0 となる. 事実  $H \rightarrow 0$  と共に I-II boundary はほけてくる. 比熱の peak も弱くなり抵抗の peak も弱くなる. これらは  $CeAl_3$  の振舞いと類似しており  $H \rightarrow 0$  の I-II boundary は Kondo lattice (or coherent Kondo state) の生成 (但しこれは相転移を伴わない連続的变化と思われる) と関連していると思われる. 但し  $CeB_6$  では phase II では AF moment 発生 of 極めて近い critical な状態にあると思われる. したがって外場 (或いは ferro moment の発生) によって Kondo effect が弱められるに伴って AF moment が発生したものである. このことは I-II boundary の  $dH/dT > 0$  と対応する. この事は又 AF moment が縦成分であろうことを示す ( $J \parallel H$ ). 事実 phase II で何れも超音波吸収の異常が見られない事実はこの AF order に domain structure が無いことを示しており縦成分の AF を示している. この条件下の AF order は NMR と

consistentであるためには  $\vec{H} // [111]$  で  $\vec{Q} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  
 $\vec{H} // [001]$  で  $\vec{Q} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  及び  $(0, 0, \frac{1}{2})$  の2成分,  
 $\vec{H} // [110]$  で  $\vec{Q} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  及び  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  が考えられるが  
 中性子の実験が望まれる。なお  $H \neq 0$  での I-II boundary は second  
 order と思われるが、通常の磁性体の大きな short range order を伴った  
 critical phenomena は認められず超伝導或いは磁性体では singlet ground  
 state に於る phase transition と似ている。超音波吸収の異常も殆んど認め  
 られない。前述の  $J^{MM}$  が大きい事と考え合すれば singlet ground state  
 の時と似た事が起っていると思われる。但し ground state は singlet で  
 はなくて doublet であるが今の場合その moment  $J^D$  も小さく DD 間の  
 exchange  $J^{DD}$  も小さく singlet ground state の時と同様 excited state  
 との間 exchange 及びその間の mixing moment  $J^{MM}$  及び  $J^M$  が本質的  
 に重要となっている。したがって singlet ground state の時と同様  $\Gamma_8$   
 level の dispersion が  $\Gamma_7$  の population の増加と共に大きくなって I-II  
 boundary の温度で前出の  $\vec{Q}$  の所で dispersion が 0 になって quartet AF  
 ordering が発生すると思われる。取扱いは singlet の時と同様であるが  
 ground state が doublet であることを反映して磁場依存性等多彩となる  
 (半沢の計算はまだ分子場の段階であり上の性質は取り入れられてない)  
 何れにせよ phase II の AF order は  $J^M$  が Kondo 効果に打ち勝って生じたも  
 ので磁場の方向に依存して ( $[111]$  を除いて) nearly non-mag の Kondo  
 dominant site と共存していると思われる (NMR)。Kondo state の消失  
 に伴って抵抗は急速に減少する。(H  $\neq 0$  の場合)

強磁場の実験も重要な information を与える。上記タイプでの exchange で  
 磁場が  $[100]$  で縦型モ-メントの時、ある磁場で doublet type と quartet  
 type の cross over が起って moment の jump が起る。強磁場の実験 (40 T  
 までのデータはまだ若干不足ではあるが) はこの様な picture はあてはまら

ないことを示している。上記モデル内で強磁場の実験を説明することは然し  
 ながら可能で、適当な exchange constant (nearest neighbour 型と  
 long range 型の 2 種類を考えて) を選べば cant type の AF が安定とな  
 り実験を説明することは可能となる。(半沢) 然しながら cant (これが本  
 質的に重要となる) が実験と矛盾しないかは上述の様に大きな疑問点であり、  
 又、exchange parameter の大きさは  $\chi$  より求めたのに比してかなり小  
 さ過ぎるという不一致がある。この意味からやはり強磁場領域に於ても  
 Kondo effect (特に quartet 間の) は利いているとするモデルが正しい様  
 に思われる。これは effective に antiferro 的な  $f^{2g}$  等の形に寄与すると  
 共に磁 moment に於ても cant と同じ役割を演ずる。(勿論 Kondo 効果もど  
 の様な形で導入するかが大問題であるが。一番簡単な磁性への寄与としては  
 前述の様な物理的意味で moment の non-diagonal matrix element と  
 いう形で現象論的に入れることができる。この計算は進行中) 但しそれだけ  
 で本当に両者が consistent に説明可能かというかは実際の計算結果を待つ他  
 ない。

Phase III では明らかに一種の AF order が中性子によっても又 NMR によ  
 っても確かめられている。但し両者を consistent に説明するモデルは未だ提出  
 されていない。零磁場の中性子散乱は  $\vec{Q} = (1/4, 1/4, 1/2)$  と  $(1/4, 1/4, 0)$   
 の 2 wave vector を観測し、超音波からも domain の存在が確認されて  
 いる。2 wave vector の存在はやはり phase III でも magnetic site と Kondo  
 site の共存を示しているともみてよい。この相で行われた pure and alloy  
 system の抵抗、比熱のデータはいろいろ興味深いことを示している。抵抗  
 は低温 ( $0.07 \sim 0.4K$ ) でほぼ  $T^2$  になると思われるがその係数は残留  
 抵抗  $\rho_0$  と強い相関がある。(比例関係に近い) 一方残留抵抗は強磁場の下  
 で著しく減少する。このことは残留抵抗の大部分は defect によりその近傍  
 の Ce の Kondo state の割合が乱されてそれによる incoherent Kondo

scattering によるものと思われる。又  $T^2$  の重要機構も intrinsic のものではなく ( $P_0 \rightarrow 0$  と共にその係数も非常に小さくなる) 上記残留抵抗の温度変化によるものと考えられる。つまり上記 Kondo state の unbalance が温度上昇と共に  $T^2$  で拡大して行くと考えればよい。一方  $T > 0.4 K$  の抵抗の温度依存性は  $(T/T_N)^{4.5}$  から  $(T/T_N)^3$  まで残留抵抗の増加と共に変化し、その係数は殆んど一定である。したがってこれは antiferromagnon scattering によるものと考えられ、 $T$ -巾の変化は散乱角 dependence の消失 (或いは Mathiessen rule からのずれの問題ともからんでいられると思われる) によるものと理解される。但し散乱機構は通常と異って spin fluctuation によって誘起された coherent Kondo state の乱れによる散乱と思われる。一方比熱の方は  $0.1 \sim 0.5 K$  の間で  $T^{1.0} \sim T^{1.3}$  程度の  $T$ -dependence を示し、その係数は defect にも又外磁場にもほとんど依存しない。それより高温はほぼ  $T^3$  でこれは magnon によるものと思われる。したがって  $T < 0.5 K$  の変化は Kondo state の部分の変化とみられ single impurity の時と同様な性格が保たれている様に見える。 $T$  の巾をより詳しく見るためにはより低温の実験 (より高..精度) が望まれる。

最後に  $4f$  level の位置についてのコメント。現在の所..最も信用されているのが photoemission spectra から得られる情報であるが、 $4f$  をみるためにはかなり高.. photon energy を使用している。したがって emitted electron の energy も高く殆んど  $4f$  hole の screening はなされてい..ない final state で観測がなされている。(広..意味の Frank-Condon situation) これと screening が完全になされた relaxed state の差はほとんど小さく見積って  $1 eV$  以上ある。これを避けるにはできるだけ低 energy photon を使えばよいが (Fermi level 直上への excitation ( $d$ -band) ではよく知られた Nozières-DeDominicis 効果で完全に screening された exact ground state へ移るとみてよい) それでは  $4f$  state は弱く見えにくい。

特に 4f level の位置が Fermi level に近い時は駄目でありむしろ普通の infrared の反射の精密測定が重要と思われる。CeB<sub>6</sub> に付て吾々の測定した結果は 1eV 以下に異常な構造が見られており 4f level の位置と関係していると思われる。したがって本当の 4f level の位置は Fermi level から 1eV 以下と…う…とも充分考えられる。これは又後藤等による C<sub>12</sub> の異常とも対応している様に思われるが、何れにせよより詳細な研究が必要である。