

## PrB<sub>6</sub> 及び NdB<sub>6</sub> の磁性と伝導

東北大理, 東北大科研\*

板橋聖一, 吉沢正人\*, 国井暁, 高木滋, 糟谷忠雄

PrB<sub>6</sub> 及び NdB<sub>6</sub> は, CeB<sub>6</sub> と同じ CaB<sub>6</sub> 型の結晶構造を持ち, Pr, Nd 共に +3 価, B<sub>6</sub> が -2 価となり, 全体として -1 価金属的振舞を示す物質である。

図 1 に示すように, 電気抵抗は高温部で直線的に増加し, 転移点に近づくとき flat になる傾向を示し, 反強磁性的にオーダーする T<sub>N</sub> 以下で, 急激に小さくなる。電気抵抗より求めた PrB<sub>6</sub> の T<sub>N</sub> は約 7 K, NdB<sub>6</sub> は約 7.9 K である。

CeB<sub>6</sub> が dense Kondo 効果を示すのに対し, PrB<sub>6</sub> 及び NdB<sub>6</sub> は dense Kondo 効果を示さない。また, 特に PrB<sub>6</sub> では, 4.2 K 以下で CeB<sub>6</sub> の Phase III (反強磁性秩序相) とよく似た秩序状態を示す。これらのことから, CeB<sub>6</sub> の物性を理解するためにも, dense Kondo 効果による複雑さのない PrB<sub>6</sub>, NdB<sub>6</sub> を研究することは必要である。

また, 青木の研究<sup>1)</sup>によつて PrB<sub>6</sub>, NdB<sub>6</sub> の物性は, 共に単純な 4 次の結晶場によつては理解されないことがあつており, その結晶場を与える機構に興味を持たれる。

青木の研究<sup>1)</sup>によると, 点電荷モデルと d-f クーロンモデルは互いに逆転した結晶場を与え, 合わせて考えると小さな結晶場しか得られない。また, 点電荷モデルと d-f クーロンモデルは 4 次の結晶場を与える。即ち, 4 次の結晶場成分を持った小さな結晶場では, 現在までの実験結果を説明することは不可能である。

そこで我々は, p-f mixing モデルによつて与えられる結晶場を考える。p-f mixing モデルによると, PrB<sub>6</sub>, NdB<sub>6</sub> 共に, 6 次の結晶場成分の多い結晶場が得られる。

p-f mixing モデルは, 6 次と 4 次の比  $\alpha$ <sup>2)</sup> ( $\alpha = \pm 1$  が 4 次の結晶場,  $\alpha = 0$  が 6 次の結晶場を与える) で言えば, PrB<sub>6</sub> においては, 0.4 <  $\alpha$  < 0.7 程の範囲の結晶場を与え, NdB<sub>6</sub> においても, -0.5 <  $\alpha$  < 0.2 程の範囲の結晶場を与える。

p-f mixing モデルの与える基底状態は, PrB<sub>6</sub> では  $\Gamma_1$  または  $\Gamma_3$ , NdB<sub>6</sub> では  $\Gamma_3$  である。PrB<sub>6</sub> においては,  $\alpha$  が 0.5 付近で  $\Gamma_1$  と  $\Gamma_3$  が入れかわり, どちらが基底状態になるかは微妙であり, これは実験によつて決めねばならない問題である。そこで我々は,  $\Gamma_1$  と  $\Gamma_3$  のうちどちらが基底状態であるのかを決めるために, 比熱・帯磁率の実験を行なった。

我々は, floating zone 法によつて純良な大型単結晶を作製し, 測定に用いた。格子定数は, PrB<sub>6</sub> が 4.133 Å, NdB<sub>6</sub> が 4.126 Å である。

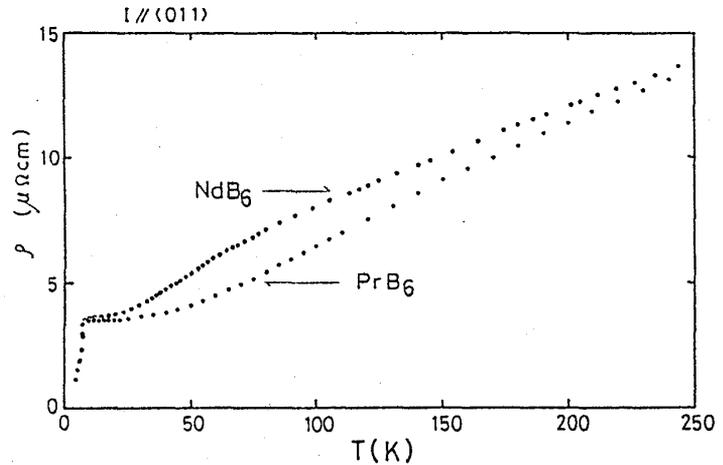


図-1, PrB<sub>6</sub> 及び NdB<sub>6</sub> の電気抵抗の温度変化

電気抵抗は、直流四端子法で測定し絶対値を求めた。比熱は著者の一人(吉沢)による AC カロリメータ法を用いた装置<sup>3)</sup>によって測定した。帯磁率は磁気天秤によって測定したものである。

図2は、AC カロリメータ法によって測定した、 $\text{PrB}_6$  及び  $\text{LaB}_6$  の比熱の結果である。 $\text{PrB}_6$  には  $T_N$  での転移に対応したピークが見られている。

$\text{LaB}_6$  で格子部分の比熱を置き換えることができると考えて、 $\text{PrB}_6$  より  $\text{LaB}_6$  の実験値を差引いたのが図3である。図3で、約 50 K と 100 K 付近の測定値に凹凸が見られるが、これは  $\text{LaB}_6$  の比熱の実験値が多少ふらついているためであり、固有の現象ではないと考えている。

P-f mixing モデルで、理論からは  $\Gamma_3$  と  $\Gamma_5$  のどちらが基底状態になるかは決められない。そこで、4次と6次の比  $x$  を変えて実験値への fitting を試みた。図3中に点線で示してあるのが、 $\Gamma_3$  基底状態の結晶場 ( $x=0.51$ ) による比熱の計算値であり、実線で示してあるのが、 $\Gamma_5$  基底状態の結晶場 ( $x=0.63$ ) である。明らかに、 $\Gamma_5$  基底状態とした結晶場の方が実験値をよく説明できる。

図4は、実験値より求めたエントロピーの結果である。(6 K 以下は他の実験結果<sup>4)</sup>を用いた) 低温部の振舞から、 $\Gamma_3$  基底状態より  $\Gamma_5$  基底状態とした方が明らかに一致を示す。そこで我々は、基底状態は  $\Gamma_5$  で

図-4  
 $\text{PrB}_6$  のエントロピー  
(●) 実測値  
(-----) 計算値

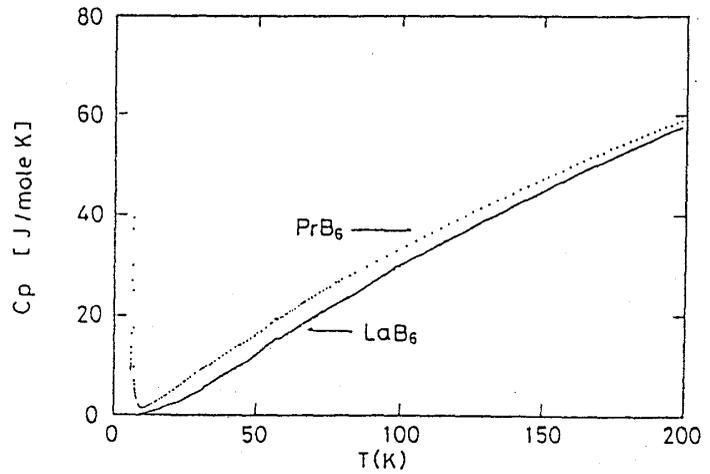


図-2  $\text{PrB}_6$  及び  $\text{LaB}_6$  の比熱

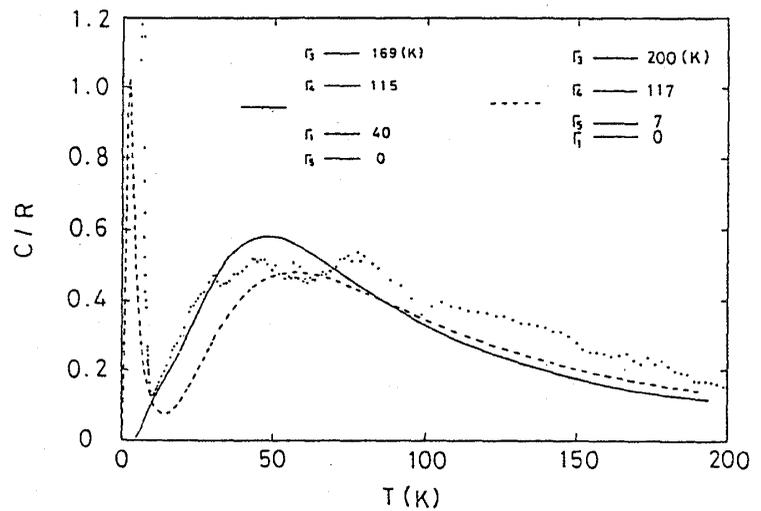
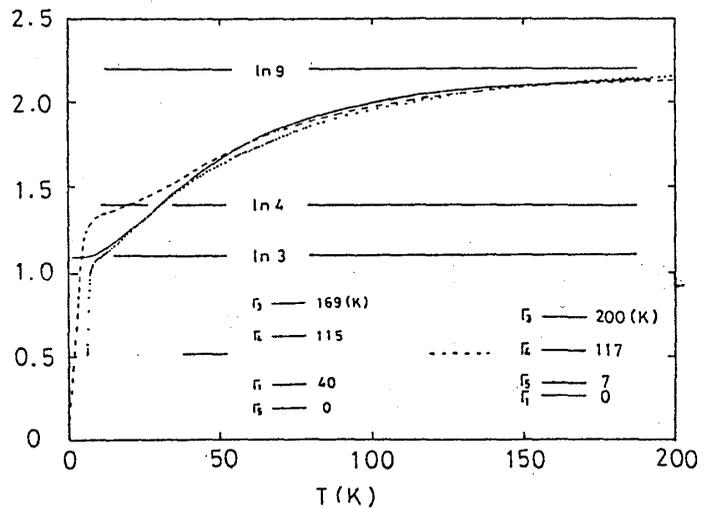


図-3  $\text{PrB}_6$  の磁気比熱

(●) 実測値 (-----) 計算値



あり、その結晶場は図3,4中のもので与えられると考える。また、中性子回折の実験より  $T_N$  は1次転移であることがわかっているが、現在のところ、どのような機構で1次転移になるかはわかっていない。

次に、この結晶場を用いて帯磁率の解析を行なった。解析に際しては、結晶場のレベルによって異なる強さの交換相互作用を考慮するという異方的交換相互作用を導入した。図5に、 $\text{PrB}_6$  の実験値に  $\text{LaB}_6$  の帯磁率 ( $-7.1 \times 10^{-5} [\text{emu/mol}]$ ) を補正した値が白丸で示してある。

比熱で求めた結晶場による帯磁率を、図5中の一点鎖線で示す。さらに、 $\Gamma_3 - \Gamma_5$  間の交換相互作用を  $-2.3 \text{ K}$ 、その他のレベル間の交換相互作用を  $-6 \text{ K}$  とする解析によって実線のように、実験値と非常に良い一致が得られた。

$\text{NdB}_6$  については、青木によって電気抵抗の解析より、 $2\Gamma_8$  (基底) -  $1\Gamma_8$  (120K) -  $\Gamma_6$  (260K) という結晶場が与えられており、この結晶場を用いて帯磁率の解析を行なった。

図6で、白丸が  $\text{LaB}_6$  の帯磁率を補正した値、一点鎖線が結晶場のみの場合、実線が  $2\Gamma_8 - 2\Gamma_8$  間と、 $2\Gamma_8 - 1\Gamma_8$  間に  $-1.5 \text{ K}$ 、その他のレベル間に  $-6.5 \text{ K}$  とした計算値である。実線は実験値と良く一致している。

$\text{PrB}_6, \text{NdB}_6$  共に、低温部で実験

値と計算値がずれてくる。これは、Short Range Order によるものと考えられ、 $^5\text{B}$  の NMR による  $T_1$  の測定からも、SRO が発達していることが支持されている。

以上のことから、我々は  $\text{PrB}_6$  と  $\text{NdB}_6$  では、P-f mixing モデルによって結晶場が与えられると考える。

参考文献

- 1) 青木芳雄 東北大学博士学位論文
- 2) K.R. Lea et al. J. Phys. Chem. Solids. 1962 PP. 1381-1405
- 3) 吉沢正人 東北大学科学計測研究所報告 26(1977)
- 4) C.M. McCarthy et al. Solid State Commun. vol. 36 PP. 861-868
- 5) 価数揺動状態の総合的研究 研究報告書 (その2) P. 53

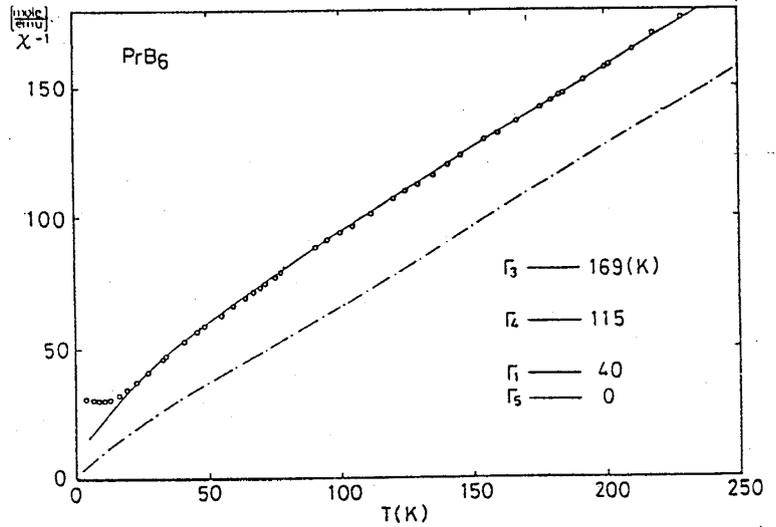


図-5  $\text{PrB}_6$  の帯磁率  
(○) 実測値  
(—) 計算値

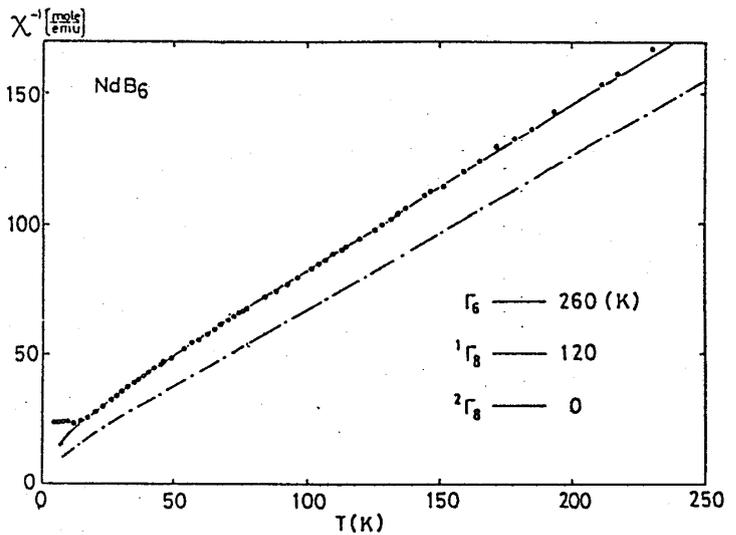


図-6  $\text{NdB}_6$  の帯磁率  
(○) 実測値  
(—) 計算値