

CeB₆, LaB₆ の比熱、熱伝導、熱起電力

東北大理、CENG* 国井 暁、C. Ayache*、糟谷忠雄

§1. 比熱測定によるCeB₆の ground state の multiplicity の考察.

CeB₆中のCeを+3価とすれば spin-orbit により $J=5/2$ が基底状態となり、さらに結晶場を考えると cubic 点電荷 model では quartet Γ_8 が ground state となる。しかしこの model では説明できない物理量がいづいて存在し¹⁾ 又単純に doublet Γ_7 を ground state とする逆転 model でも矛盾点がある。²⁾ この問題の解明のためCeB₆の精密比熱測定を行った。図1に比熱の実測値が示されている。この中で太線はCeB₆とLaB₆との比熱の差である。図中、黒点はモル数が同じになる様、秤量・整形したCeB₆とLaB₆、両方の試料をクライオスタットの中に同時に入れ直接その差を測定したものである。

ここで問題となるのはCeB₆の magnetic part を出すための操作としてLaB₆の比熱をただ差引いただけで本当に良いのかという点である。まず比熱の phonon part を考える。これには acoustic と optical phonon mode とがある。acoustic に関してはLaB₆とCeB₆の音速測定³⁾ がなされているので平均の音速を求め、それからデバイ温度が求められ、結局 acoustic phonon による比熱が計算できることになる。表1の値を使いデバイ函数を使ってCeB₆とLaB₆との acoustic phonon による比熱を計算しその差を求め plot したものが図1中の一点鎖線である。次に optical phonon mode についてみると、最近のCeB₆⁴⁾及びLaB₆⁵⁾に関する neutron inelastic scattering を比較して、今問題としている温度に於て影響する様は違いは殆どないと考えられる。結局、Ce及びLa各々一個あたり conduction electron は一個であるという立場でみると、CeB₆の比熱の magnetic part は図1に於て実測から一点鎖線を差引いたものとなり、図2の実線あるいは黒丸点となる。

図2から分かることは、最低温度に於ける磁気転移に相当した変化を除けば、非常に broad な高温部分の山と、plateau を持つ低温部分の山と 2つの山があると思なければならぬということである。

	CeB ₆	LaB ₆
\bar{v} (km/s)	4.52	4.93
Θ_D (K)	372	404

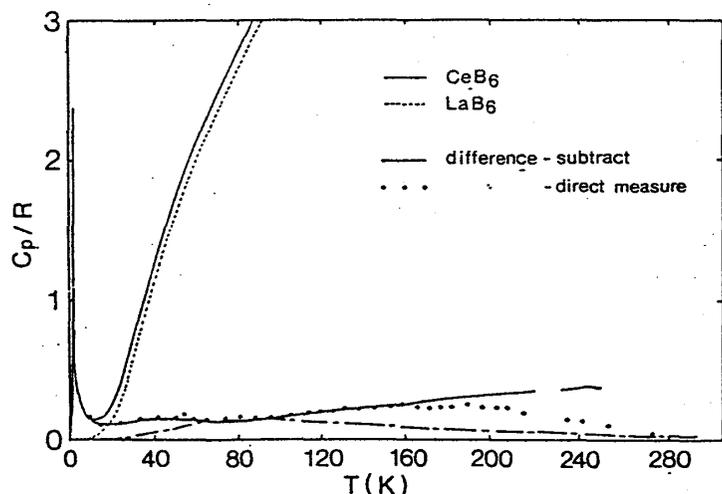


図1. CeB₆(—), LaB₆(---)及びその差(—)の比熱。

⋯はCeB₆とLaB₆、2つの単結晶を等モルに切り出して同時にクライオスタットの中に入れ、その差の比熱のみを測定したもの。

---はLaB₆とCeB₆との phonon 比熱の違いの計算値(本文参照)。

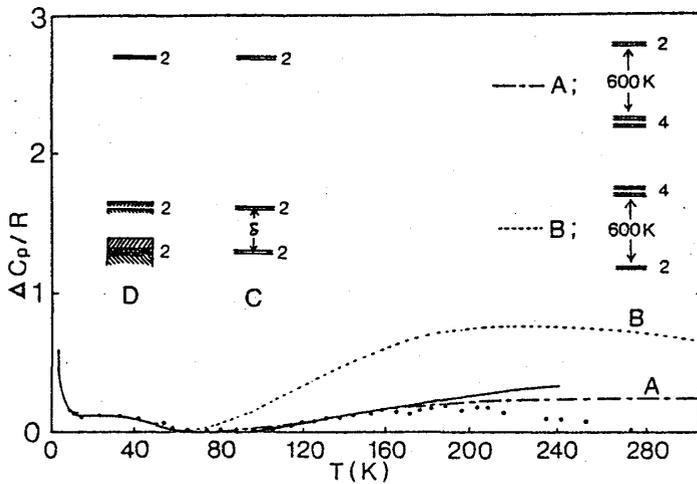


図2. CeB₆の比熱のmagnetic part(—及び---),
 ---及び-----はfittingの試み(本文参照).

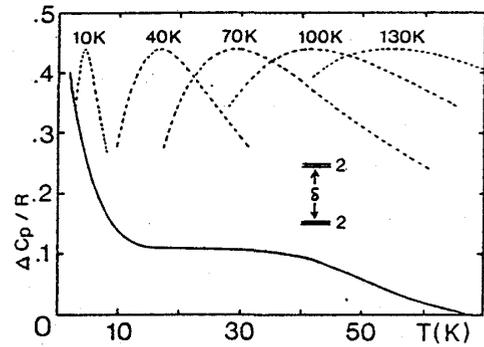


図3. CeB₆の比熱のmagnetic partの
 低温部分(—). -----は基底状態
 として doublet-doublet を考え、その
 ひらき δ を変化させた時の Schottky 比熱。

この2つの山はいずれも結晶場に由来すると見るのが自然である。因に何か性格は解らないが四重項と二重項があってそのひらきを600°K程度⁴⁾にとって、図2. A及びBなる level scheme にて Schottky を計算すると broad な高温部分の山はAの scheme によって山の裾野はfitできることがわかる。しかしながら plateau を持つ低温部分の山はA, B 及びC. いずれの scheme でもfitはできない。そこで plateau を説明できる可能性を考え、図2Dの様な dispersion を考えることにする。その簡単なcheckとして、図3に於て基底状態として doublet-doublet を考え、そのひらき δ をいろいろに変化させたときの Schottky 比熱を計算する。この計算結果からみると、最低状態は doublet-doublet のひらきが70°Kを中心にして40°Kから100°Kにわたって分布して存在すると考えるのがよい様に思われる。又こうみれば最低の基底状態は doublet に近いとみる事ができるので磁化を説明できし、そのひらき等からその他の物性量も説明できると考えられる。結局CeB₆に於ける Γ_7, Γ_8 は dispersion を持ちその性格は必ずしももとのままではなく、その様な結晶場を考えに入れた理論計算が今後期待される。

§2. 低温における稀土類へキサボライドのフォノン異常への comment

稀土類へキサボライドでは低エネルギーの光学モード。その中でも B₆ 分子の二次元的回転モードの存在が期待されていた。⁶⁾ その根拠の一つは図4の点線が示す様な、低温における比熱の C/T vs. T² plot における折れ曲りであった。しかし我々の pure LaB₆ における測定(図4中の○及び×)ではその様な折れ曲りはないと考えられる。このことは最近の我々との共同研究として Ork Ridge で

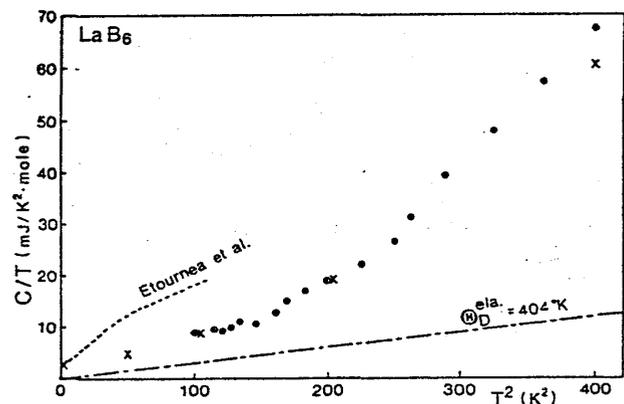


図4. LaB₆の比熱.

行われている neutron inelastic scattering の結果とも consistent である。⁵⁾

§3. 熱起電力、電気抵抗、熱抵抗

図5<a>に熱起電力の測定結果が示されている。まず LaB₆についてみると、低温で殆ど零であったものが温度上昇と共に正の熱起電力を現れ、band 計算の結果⁷⁾と consistent と考えられる。この温度変化からみて phonon drag 効果はこの温度範囲でみられていないが、これからすぐに electron-phonon の結びつきが小さいと結論づけられるかどうかは解らない。CeB₆の温度変化は Kondo 物質で多くみられる巨大な熱起電力を示し、その peak は Kondo 温度とほぼ一致する。図5に電気抵抗の温度変化が示されているが、CeB₆は典型的な dense Kondo 物質である。図5<c>は CeB₆の熱抵抗の温度変化である。10°K 以上で、熱抵抗が極端に小さくなるが、これはあとの考察で解る様に、電子が動ける様になったのではなく phonon がかなり熱を運び出し始めたことによる。図6は熱伝導度の温度変化であり、まず LaB₆に関してみると典型的な pure metal の振舞をしている。つまり熱は殆ど電子によって運ばれるために低温では T-linear, 20°K 付近から phonon による散乱がきいてきて T² で急激に減少し次いで constant になるという振舞をする。一方 CeB₆は極端に熱伝導が悪く、しかもその振舞が T² であり、これは phonon が電子によって散乱されながら熱を運ぶ際の函数形である。すなわち電子は Kondo site formation 及び Kondo scattering によって熱を運ぶことができない状況にあるといえる。このことは更に次の2点の議論によっても明らかになる。

1)、電気伝導度 σ 、熱起電力 S 及び熱伝導度 κ の間には電流密度の電場及び濃度勾配の係数を L_{00} 、温度勾配の係数を L_{01} 、熱流密度のそれを各々 L_{10} 及び L_{11} とした場合 ($J/e = L_{00}(eE - \nabla\phi) - L_{01} \frac{\nabla T}{T}$ 及び $Q = L_{10}(eE - \nabla\phi) - L_{11} \frac{\nabla T}{T}$)、次の様な関係にある⁷⁾

$$\sigma = L_{00}, S = \frac{L_{01}}{TL_{00}}, \kappa = \frac{L_{11}}{T} - \frac{L_{01}L_{10}}{TL_{00}}, \dots (1)$$

これらの関係を使って、CeB₆に関し L_{01} 、さらに L_{11} を求めてみると、第7図の如く非常に単純な形をして

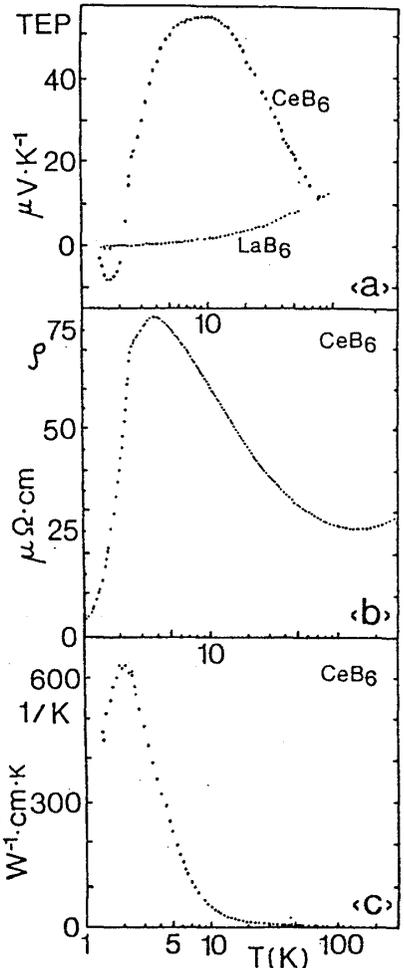


図5. 上から熱起電力、電気抵抗、及び熱抵抗

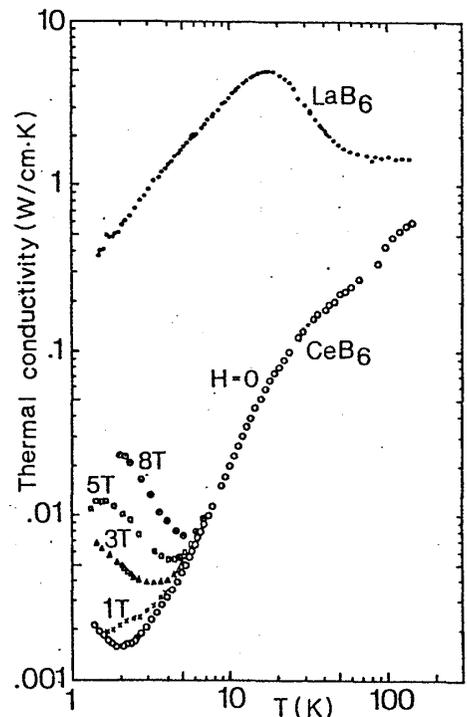


図6. 熱伝導度

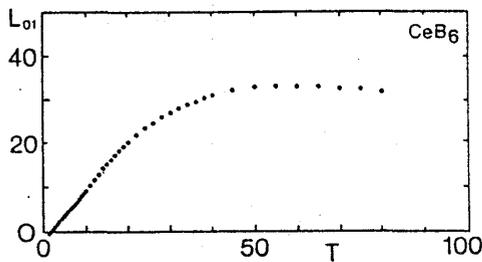
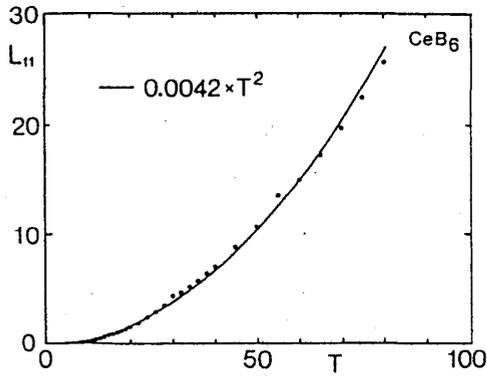


図7. 係数 L_{11} 及び L_{01}

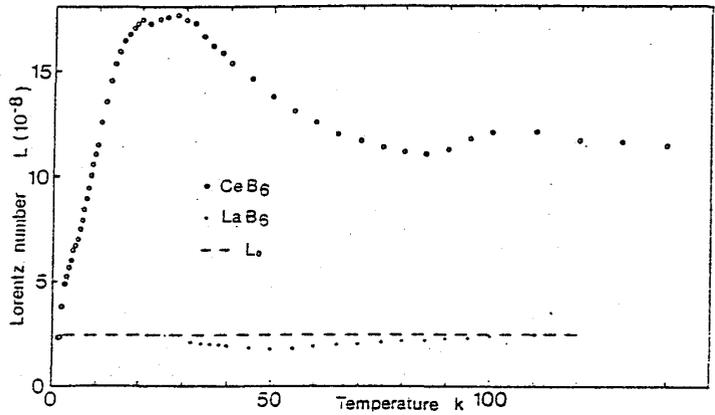


図8. Lorentz number, 点線は $L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e}\right)^2$.

いる。CeB₆ 及び LaB₆ を metal という立場で見ると isotropic な場合、 $L_{00} = \frac{n}{m} \tau_0$

$$\left. \begin{aligned} L_{01} &= \frac{n}{m} \frac{\pi^2}{3} \frac{(k_B T)^2}{\varepsilon} \left(\frac{3}{2} \tau_0 + \tau_1\right) \\ L_{11} &= \frac{n}{m} \frac{\pi^2}{2} (k_B T)^2 \tau_0 \end{aligned} \right\} \text{----- (2)}$$

とかける。⁷⁾ すると(2)式の L_{11} と図7に於る L_{11} を比較すると $\frac{n}{m} \tau_0$ は constant となり $L_{00} = \frac{n}{m} \tau_0$ と矛盾する。これはとりも直さず L_{00} は電子によって支配され、 L_{11} は全く殆どが電子と異なるもの (phonon) によって支配されていることを示す。又(1)式の κ は第一項が main で、第二項が2桁程度小さいこともこれを裏づける。

2) Lorentz number ($L = \kappa / \sigma T$) は CeB₆ ではかなり大きな値を示し、電気伝導から期待される熱伝導よりも一桁大きなものとなっている。(図8)。これも明らかに CeB₆ における熱伝導は phonon によって運ばれている熱によるものと考えなければならぬ。すなわち電子は Kondo site formation 及びそれによる Kondo scattering によって動くことができず、しかも図8から明らか様にもその状況はかなり高温まで続くことが予想できる。

引用文献

- 1) 糟谷忠雄他; 物性研究 37, no.5 (1982), *ibid* 40, no.2 (1983)
- 2) 古野毅; 修論(東大理 1982)
- 3) 後藤輝孝他; 物性研究 37, no.5, p18 (1982)
- 4) Lowenhaupt; private communication
- 5) H. Smith; private communication
- 6) T. Kasuya et al.; J. de Physique Colloq. 40, C5-308 (1979)
- 7) 糟谷忠雄; 物質の電氣的性質(共立)