

# CeB<sub>6</sub>, LaB<sub>6</sub> 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CeB<sub>6</sub>の ground state の multiplicity の考察.

CeB<sub>6</sub>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  $\Gamma_8$  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存在し<sup>1)</sup>又単純に doublet  $\Gamma_7$  を ground state とする逆転 model でも矛盾点がある。<sup>2)</sup> この問題の解明のためCeB<sub>6</sub>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CeB<sub>6</sub>とLaB<sub>6</sub>との比熱の差である。図中、黒点はモル数と同じになる様、秤量・整形したCeB<sub>6</sub>とLaB<sub>6</sub>。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CeB<sub>6</sub>の magnetic part を出すための操作としてLaB<sub>6</sub>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LaB<sub>6</sub>とCeB<sub>6</sub>の音速測定<sup>3)</sup>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CeB<sub>6</sub>とLaB<sub>6</sub>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CeB<sub>6</sub><sup>4)</sup>及びLaB<sub>6</sub><sup>5)</sup>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な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、CeB<sub>6</sub>の比熱の magnetic part は図1に於て実測から一点鎖線分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。

| 表1.              | CeB <sub>6</sub> | LaB <sub>6</sub> |
|------------------|------------------|------------------|
| $\bar{v}$ (km/s) | 4.52             | 4.93             |
| $\Theta_D$ (K)   | 372              | 404              |

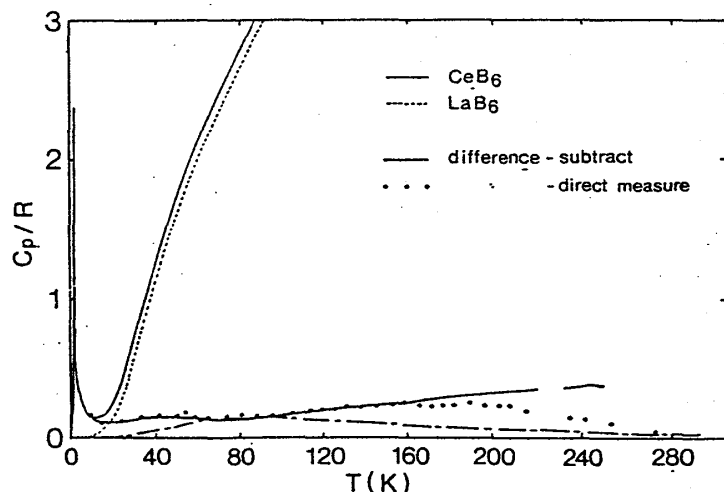


図1. CeB<sub>6</sub>(—), LaB<sub>6</sub>(---)及びその差(—)の比熱。

... はCeB<sub>6</sub>とLaB<sub>6</sub>、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LaB<sub>6</sub>とCeB<sub>6</sub>との phonon 比熱の違いの計算値(本文参照)。

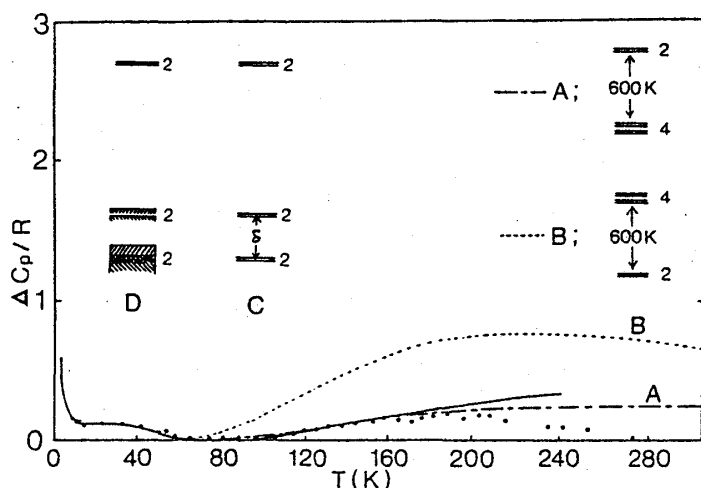


図2.  $\text{CeB}_6$ の比熱の magnetic part (—及び---),  
——及び----- は fitting の試み (本文参照)。

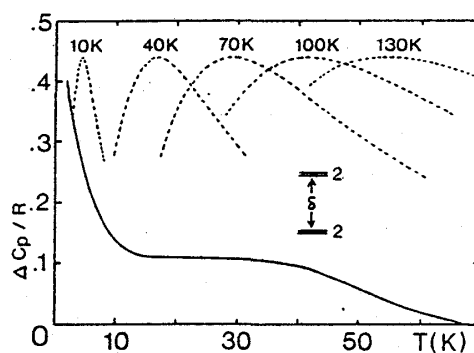


図3.  $\text{CeB}_6$ の比熱の magnetic part の  
低温部分 (—). ---- は基底状態  
として doublet-doublet を考え、その  
ひらき  $\delta$  を変化させた時の Schottky 比熱。

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  $600^\circ\text{K}$  程度<sup>4)</sup>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2 D 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  $\delta$  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  $70^\circ\text{K}$  を中心にして  $40^\circ\text{K}$  から  $100^\circ\text{K}$  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 に近いとみることができるので磁化を説明できるし、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  $\text{CeB}_6$  に於ける  $\Gamma_7, \Gamma_8$  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ヘキサボライドのフォノン異常への comment

稀土類ヘ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  $\text{B}_6$  分子の二次元的回転モードの存在が期待されていた。<sup>6)</sup> 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.  $T^2$  plot における折れ曲りであった。しかし我々の pure  $\text{LaB}_6$  における測定 (図4中の  $\odot$  及び  $\times$ ) 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

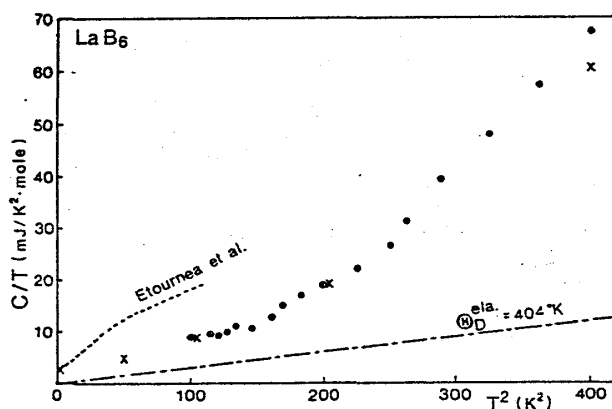


図4.  $\text{LaB}_6$ の比熱。

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

### §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 LaB<sub>6</sub>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<sup>7)</sup>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。CeB<sub>6</sub>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<b>に電気抵抗の温度変化が示されているが、CeB<sub>6</sub>は典型的な dense Kondo 物質である。図5<c>はCeB<sub>6</sub>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LaB<sub>6</sub>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 T<sup>2</sup> で急激に減少し次いで constant になるという振舞をする。一方CeB<sub>6</sub>は極端に熱伝導が悪く、しかもその振舞がT<sup>2</sup> 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できる。

1)、電気伝導度 $\sigma$ 、熱起電力 $S$ 及び熱伝導度 $K$ 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。<sup>7)</sup>

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

これらの関係を使って、CeB<sub>6</sub>に関し $L_{01}$ 、さらに $L_{11}$ を求めてみると、才7図の如く非常に単純な形をして

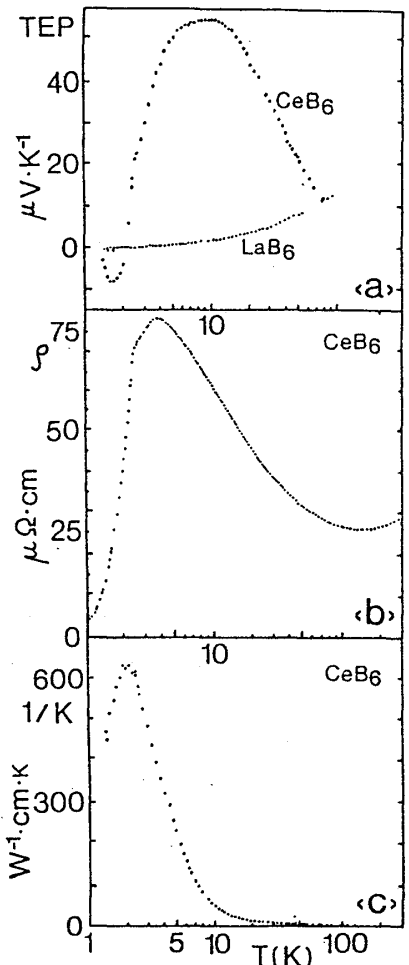


図5. 上から熱起電力、電気抵抗、及び熱抵抗

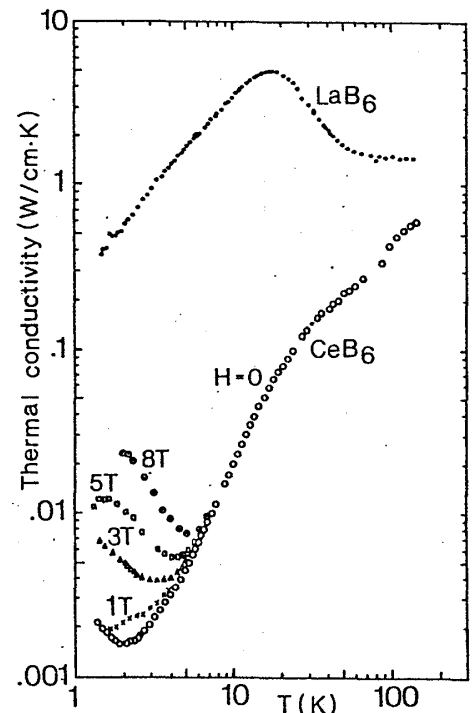


図6. 熱伝導度

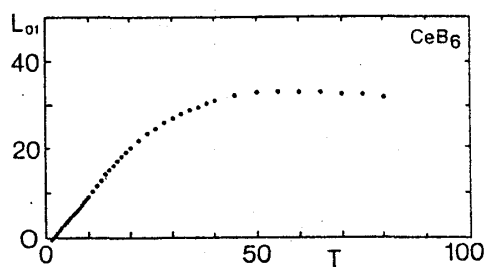
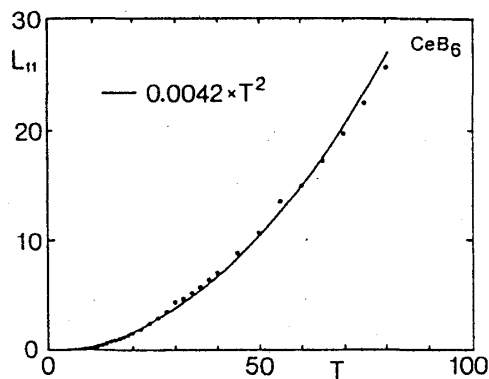


図7. 係数  $L_{11}$  及び  $L_{01}$

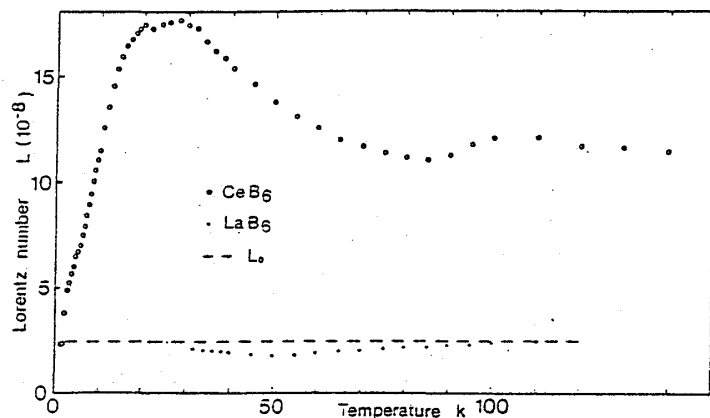


図8. Lorentz number. 点線は  $L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2$ .

いる。CeB<sub>6</sub> 及び LaB<sub>6</sub> 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。<sup>7)</sup> 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  $\kappa$  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 CeB<sub>6</sub> 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 CeB<sub>6</sub> 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から明らかな様に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; 物質の電気的性質 (共立)