

## セリウム化合物及びウラン化合物の熱電能\*

板東能生\*\*

広島大学大学院生物圏科学研究科

## Thermoelectric power of Cerium compounds and Uranium compounds

Yoshio BANDO

Graduate School of Biosphere Sciences, Hiroshima University  
Higashi-Hiroshima 739, Japan

## 要 旨

## I. 序 論

近年、金属磁性の分野でセリウムやウランを含む化合物の示す重い電子状態が注目を浴びている。このような重い電子状態では、f 電子状態と伝導電子間の強い混成相互作用によってフェルミ準位付近に電子の巨大な状態密度が形成され、伝導電子の見かけ上の質量が増大すると考えられている。この巨大な状態密度のために重い電子系化合物では巨大な電子比熱係数  $\delta$  や大きなパウリ常磁性帯磁率  $\chi$  が観測される。また、電気抵抗は近藤効果によって  $-\ln T$  で増大した後、低温でコヒーレンスの発達に伴って減少する。さらに重い電子系化合物での状態密度の増大は熱電能にも大きな影響を与える。

通常金属の熱電能の拡散項は伝導電子を自由なフェルミ粒子として扱ったボルツマン輸送方程式からモット式として次のように導かれ、熱電能は伝導度  $\sigma$  のケミカルポテンシャル  $\eta$  でのエネルギー微分によって決定される。

$$S_d = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left( \frac{\delta \ln \sigma(\epsilon)}{\delta \epsilon} \right) \eta$$

一方、セリウム化合物ではフェルミ準位  $\epsilon_F$  に大きな状態密度  $N(\epsilon_F)$  を持つ 4 f 電子によって伝導電子が散乱されるため、比較的大きな熱電能が生じる。このとき熱電能の拡散項は、モット式の変形により次式で表現される。

$$S_d = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{|e|} \left( \frac{\delta \ln N(\epsilon)}{\delta \epsilon} \right) \eta$$

---

広島大学総合科学部紀要IV理系編、第21巻 (1995)

\* 広島大学審査学位論文

口頭発表日：1995年2月15日、学位取得日：1995年3月24日

\*\* 現在の所属：広島大学理学部物性学科磁性体講座研究生

このとき熱電能は電子の状態密度のケミカルポテンシャル $\eta$ でのエネルギー微分によって決定される。重い電子系化合物の熱電能は、フェルミ準位付近での巨大な状態密度のために通常金属の数十倍に増大し、さらに電子状態の変化に敏感に反応して特徴ある温度変化を示す。

例えば、 $\text{CeAl}_3$ の熱電能は結晶場効果と近藤効果によって正の極大を持つ。一方、反強磁性秩序を示す $\text{CeAl}_2$ では正の極大を示した後、低温で反強磁性的なスピン相関の発達に伴って負の極小を示す。また $\text{CePd}_3$ 、 $\text{CeBeI}_3$ 、 $\text{CeSn}_3$ 等の価数揺動化合物では強い $c-f$ 混成によってバンドが形成されるため、100 K以上の比較的高い温度で巨大な正の極大を示す。この様に熱電能は重い電子系化合物の状態密度の変化に極めて敏感であり、電子状態についての有効な情報を提供する。

本研究では独自に熱電能の測定装置を制作し、以下の様にCe化合物及びU化合物について熱電能の測定と解析を行った。

1. 高濃度近藤状態から不純物近藤状態へ変化させた場合に、コヒーレンスの消失に伴う近藤効果や結晶場効果の変化を調べるために、高濃度近藤効果を示す $\text{CePd}_2\text{Si}_2$ のCeをLaで置換した $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Pd}_2\text{Si}_2$ の熱電能の研究を行った。
2. 近藤半導体のギャップ形成機構を調べるために、近藤半導体 $\text{CeNiSn}$ と $\text{CeRhSb}$ の単結晶及び同じ $\epsilon\text{-TiNiSi}$ 型の結晶構造を持ちながら金属的な近藤格子化合物である $\text{CePtSn}$ の熱電能の研究を行った。さらに、近藤格子としてのコヒーレンスとギャップ形成との関係を調べるために、 $\text{CeRhSb}$ において、周期律表でRhの右隣に位置するPdでRhを部分置換し、その効果を熱電能、電気抵抗、帯磁率、磁化の測定によって研究した。
3. 近藤効果と結晶場効果との関係について、また近藤効果と強磁性的な相互作用との関係についての知見を得るために、低励起結晶場準位を持つと予想される $\text{CePd}_2\text{Al}_3$ と $\text{CeRh}_2\text{Sb}_2$ 及び強磁性を示す $\text{CePdSb}$ の熱電能の研究を行った。
4. 従来、ウラン化合物の熱電能の系統的な研究は殆ど行われていないので、遍歴的な5f電子をもつと考えられる六方晶系反強磁性ウラン化合物の熱電能の特徴を見いだすために、 $\text{UNi}_4\text{B}$ 、 $\text{UCu}_{3+x}\text{Ga}_{2-x}$ 、 $\text{UPt}_2\text{In}$ の熱電能の研究を行った。

## II. 実験結果及び考察

### 1. $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Pd}_2\text{Si}_2$ の研究

$\text{CePd}_2\text{Si}_2$ の熱電能は100 K付近で結晶場励起準位での近藤効果に依る正の極大を持ち、25 K付近で反強磁性的なスピン相関の発達に伴う極小を持つ。 $\text{CePd}_2\text{Si}_2$ のCeをLaで希釈しても熱電能に現れる結晶場ピークの温度は $x$ に依らず、さらにCe濃度当たりの極大値はほぼ一定である。この結果から、 $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Pd}_2\text{Si}_2$ 系ではCeの4f電子の局在性が強いので、不純物近藤状態から高濃度近藤状態までに渡って結晶場分裂や近藤温度は殆ど変化しないと判断される。また近藤効果と反強磁性秩序の競合のために、 $x=0.3$ 、 $0.55$ 、 $0.7$ の各試料では熱電能に $T_N$ で鋭い極大が現れる。この系では、コヒーレンスの消失に伴う熱電能の挙動の変化は観測されなかった。

### 2. 近藤半導体の熱電能

$\text{CePtSn}$ の熱電能は各軸方向とも約150 Kに正の幅の広い極大を持ち、30–40 Kで負の極小を示す。この極大は結晶場の存在下での近藤効果による電子散乱の結果であり、負の極小は反強磁性的なスピン相関の発達に伴って現れる。また、 $T_M=5\text{K}$ での反強磁性構造の非整合–非整合転移は単結晶試料のb軸方向の熱電能に顕著な折れ曲がりとして現れる。

$\text{CeNiSn}$ の熱電能は、約100 Kと20–30 Kに大きな正の極大または肩を持ち、6–8 K以下で急激に増大し約3 Kで極大を示す。約100 Kの極大は価数揺動のためであり20–30 Kの極大は準粒子バ

ンドの形成によるものである。6～8 K以下での増大は準粒子バンドの中にギャップが開くことに対応している。3K以下での熱電能の減少は残留状態密度が存在することを示している。

CeRhSbの熱電能では、CeNiSnと同じ起源の二つの異常が、約130Kに肩、20K付近に正の大きな極大として現れる。さらに8K以下の低温で熱電能は急激に減少しb、c軸方向では負の値に至る。この急激な減少は、フェルミレベル付近にエネルギーギャップが生じ、状態密度が急減したためである。

近藤半導体CeNiSnとCeRhSbの熱電能は、ギャップが形成されるよりも高い温度ではともに二つの正の極大或いは肩を持つというよく似た振る舞いを示す。ギャップ形成に伴う熱電能の変化はCeNiSnが正方向に増大するのに対してCeRhSbでは負の方向に減少する。この様な符号の逆転は、CeRhSbのギャップが単純なV字型であるのに対し、CeNiSnのギャップが複雑な構造を持つことを示唆している。

CeRhSbのRhをPdで部分置換すると、帯磁率の振る舞いは価数揺動型からキュリーワイス型へと連続的に変化する。これに伴って、4.2K、15Tでの磁化も急激に増大する。これはPd置換によって4f状態と伝導電子との混成が弱められるために、CeRh<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>Sbが価数揺動領域から近藤領域へと変化することを示唆する。

ギャップ形成に起因する電気抵抗率の低温での急激な増加は、 $x=0.1$ で消失する。またギャップ形成に伴う熱電能の急激な減少も $x=0.1$ で消失する。これは、CeRhSbのギャップが10%のPd置換で消失することを示唆する。ギャップの消失と共に熱電能に見られるコヒーレンスのピークも消失することから、ギャップの形成にはコヒーレンスが重要であると結論される。Pd置換によるギャップの消失とそれに伴う熱電能の振る舞いの変化を説明するために、準粒子状態密度の組成変化についてのモデルを提案した。

### 3. その他のセリウム化合物

重い電子系化合物CePd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>の熱電能は単結晶、多結晶ともに約20Kに20～30  $\mu$ V/Kという大きな極大を示す。これは小さな結晶場分裂 $\Delta=34$ Kと強い近藤効果 $T_K=22.3$ Kとがほぼ同じエネルギーを持つことによる。反強磁性転移を示す多結晶試料においても、 $T_N=2.7$ Kで熱電能は異常を示さない。

CeRh<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>の熱電能は、室温以下で負の小さな値を持つ。これは多くのCe化合物の熱電能が室温付近で正の値を示し、近藤効果に伴う正の極大を示すのとは対照的である。これはCeRh<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>では4f電子の局在性が強く、近藤効果が極めて弱い為( $T_K\sim 2$ K)と考えられる。また熱電能の5Kでの極小は小さな結晶場励起( $\Delta\sim 30$ K)の存在を示唆している。

CePdSbの熱電能は低温から室温までほぼ一定の傾きを保って増加する。また、 $T_C=17$ Kでの熱電能は異常を示さない。磁気転移を示すにも拘わらず熱電能がこのような直線的な温度変化を見せる原因は、CaIn<sub>2</sub>型の結晶構造特有のバンド構造によって半金属状態を形成するためである。

以上の結果から結晶場分裂 $\Delta$ と近藤温度 $T_K$ のエネルギー・スケールが近い場合にも $\Delta\gg T_K$ の時と同様に熱電能には近藤効果の極大が現れることが示された。一方、4f電子が強く局在した場合には、結晶場効果のみによる熱電能の異常が顕在化する。 $T_N$ と $T_K$ がともに1Kから2K程度で競合しているCe化合物の熱電能は、これまであまり研究の対象とされてこなかった領域であり、4f電子の局在した他の希土類化合物と4f電子の弱く局在したCe化合物との間を埋める研究対象の一つと位置づけられる。

### 4. ウラン化合物の熱電能

三種の六方晶ウラン化合物UNi<sub>4</sub>B, UCu<sub>3+x</sub>Ga<sub>2-x</sub>, UPt<sub>2</sub>Inの電気抵抗は全く異なる温度変化を

するにも関わらず、熱電能は良く似た振る舞いを示し室温付近で大きな極大を持ち、ネール温度以上では温度の降下に従って上に凸な曲線を描いて熱電能は減少する。この様な熱電能の振る舞いは、5 f バンドによって支配されており、遍歴的な 5 f 電子を持つウラン化合物の特徴と考えられる。また反強磁性転移を示してもセリウム化合物の熱電能に特徴的に現れる負の極小は示さない。このこともウラン化合物の 5 f 電子がセリウム化合物の 4 f 電子よりも遍歴的であることを反映している。

### III. 結 論

本研究では 4 種類の Ce 化合物系及び U 化合物系について熱電能による研究を行い、以下のような新しい知見を得た。

1. 高濃度近藤効果を示す  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$  の Ce を La で置換して Ce 濃度を変化させた場合の、コヒーレンスの消失に伴う 4 f 電子と伝導電子との混成状態の変化について調べたために、 $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Pd}_2\text{Si}_2$  の研究を行った。この系では Ce の 4 f 電子が強く局在しているので Ce を La で置換しても結晶場分裂や近藤温度は殆ど変化しない。

2. 近藤半導体  $\text{CeNiSn}$  と  $\text{CeRhSb}$  の単結晶と、同じ  $\epsilon$ - $\text{TiNiSi}$  型の結晶構造を持ちながら金属的な近藤格子化合物である  $\text{CePtSn}$  との熱電能を比較し、次の点を明らかにした。

- $\text{CePtSn}$  の 4 f 電子は局在しているので熱電能は結晶場と近藤効果による正の極大と反強磁性スピン相関による負の極小を持つ。
- $\text{CeNiSn}$  と  $\text{CeRhSb}$  ではエネルギーギャップが形成される温度より高温で熱電能に大きなコヒーレンスのピークが現れる。
- 近藤半導体のギャップ形成に伴って熱電能が急激に変化する。しかし  $\text{CeNiSn}$  では正に増大するのに対して  $\text{CeRhSb}$  では負に減少するのは、ギャップ内の構造が異なるためである。
- $\text{CeNiSn}$  のギャップ内には残留状態密度が存在する。
- $\text{CeRhSb}$  については周期律表で Rh の右隣に位置する Pd で部分置換してギャップの変化を調べた。熱電能のコヒーレンスピークの消失と同時にギャップが消失することから、近藤半導体のギャップ形成にはコヒーレンスの効果が重要であると結論される。

3. 低励起結晶場準位を持つと予想される  $\text{CePd}_2\text{Al}_3$  と  $\text{CeRh}_2\text{Sb}_2$  の熱電能の測定を行った。熱電能の結果から両化合物の結晶場励起のエネルギー  $\Delta$  は約 30 K であることが判った。結晶場励起状態での近藤効果の強い  $\text{CePd}_2\text{Al}_3$  は熱電能に正の大きな極大を示すが、近藤効果の弱い  $\text{CeRh}_2\text{Sb}_2$  では  $T = \Delta/6$  で小さな極小を示すことを明らかにした。また  $\text{CePdSb}$  は、その熱電能の特徴的な振る舞いから半金属であると考えられる。

4. 六方晶系の結晶構造を持ち、反強磁性転移を示す三種類のウラン化合物  $\text{UNi}_4\text{B}$ 、 $\text{UCu}_{3+x}\text{Ga}_{2-x}$ 、 $\text{UPt}_2\text{In}$  について熱電能の測定を行った。これらのウラン化合物の電気抵抗は全く異なる温度変化をするにも関わらず、熱電能は室温付近で同様に大きな極大を示す。この様な熱電能の振る舞いは、遍歴的な 5 f 電子を持つウラン化合物の特徴である。また低温で反強磁性転移するものでも、熱電能は反強磁性セリウム化合物のような負の極小は示さない。