

# 中性子散乱による新しい電子—格子相互作用を担うかご状格子中のラットリング振動の研究

Neutron scattering studies of rattling motion within atomic cages giving a new electron-lattice interaction

岩佐 和晃<sup>1)</sup> 森 嘉昭<sup>1)</sup> 糸部 将平<sup>1)</sup>

Kazuaki Iwasa Yoshiaki MORI Shouhei ITOBE

<sup>1)</sup>東北大学大学院理学研究科

充填スクッテルダイトにおけるプニクトゲンケージ中の希土類イオン振動に関わるフォノン異常を中性子非弾性散乱実験により調べた。PrRu<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> および NdFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> のブリルアンゾーンセンター近傍で準弾性的な散乱強度が観測され、緩和的な原子振動が存在する可能性が見いだされた。

**キーワード** : 充填スクッテルダイト、中性子非弾性散乱、フォノン、ラットリング

## 1. 目的

比較的に大きなカゴ状構造をもつ格子とそこに内包される原子から形成される「クラスター物質」では次のような新しい物性現象が期待される。

- 内包原子の大きな変位自由度による孤立かつ非調和的なフォノンと考えられる「ラットリング」<sup>1)</sup>
- 内包原子の振動状態のキャリアー散乱による重い電子状態<sup>2)</sup>
- 電荷密度分布と内包原子の振動の電子—格子相互作用
- カゴ状格子がもたらす金属バンドによるキャリアーと内包原子の電子との混成効果による電子相転移<sup>3)</sup>

このような多くの物性が期待されているかご状格子を有する化合物中に現れる内包原子振動自由度の低エネルギー領域での性質を明らかにすることを本研究の目的とする。

上記目的を達成するための対象物質として、充填スクッテルダイト RT<sub>4</sub>X<sub>12</sub> (R = 希土類, T = Fe, Ru, Os, X = P, As, Sb) を取り上げた。Fig. 1 に結晶構造を示したように、これらの物質では 12 個のプニクトゲン X で構成されるカゴ状格子 (ケージ) 中に希土類イオン R が充填された構造を持ち、遷移金属元素 T を介して体心立方格子状に結合している。このケージ中の R イオンは通常の無機化合物に比べて数倍の大きな振幅で振動することが分かっており、巨大な電荷揺らぎをもたらしている。よって、上記のような電子—格子相互作用の源となって新たな物性をもたらす可能性がある。また以前に 6G ビーム孔東北大学理学部中性子分光器 TOPAN を用いて実施した PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> の熱中性子非弾性散乱実験では、ケージ中の非調和ポテンシャルの効果によると考えられる特異なソフトフォノンを観測している<sup>4)</sup>。この以前の観測限界よりも低いエネルギー領域 (2 meV 以下) のフォノンスペクトルを調べ、低温相転移や電子物性に関連する振動状態を明らかにすることが必要である。そこで本研究では充填スクッテルダイトにおける低エネルギーフォノン構造の特徴を明らかにすることを具体的な目標とする。

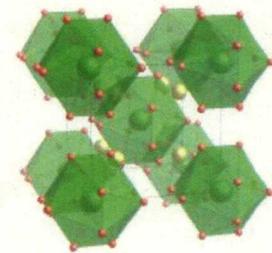


Fig. 1. RT<sub>4</sub>X<sub>12</sub> の結晶構造。  
X (赤)、R (緑)、T (黄) で原子を表示した。

## 2. 方法

原子の振動状態を感度良くかつエネルギーと波数に分解して観測する方法が、原子炉に設置された三軸型分光器による中性子散乱実験法である。そこで G2-1 ビーム孔に設置された原子力機構冷中性子分光器 LTAS を用いて非弾性散乱実験を行い、低エネルギーフォノンスペクトルを測定した。散乱後の中性子波数を 1.55 Å<sup>-1</sup> に固定して、入射側のエネルギーを変えた測定法を採用した。またモノクロメーター以降の水平コリメーションを 80°-80°-80° とした。試料温度を GM 冷凍機で 4~300 K の間で制御した。

## 3. 研究成果

Fig. 2 に PrRu<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> で観測した散乱ベクトル  $Q = (4 \xi \zeta)$  におけるエネルギー・スペクトルの温度変化を示

す。 $\zeta = -0.1$  では 1.4 meV 付近にピーク構造が観測され、300 K から低温に向かってピーク強度の減少が見られる。これは伝搬ベクトル  $q = (0 \ 0.1 \ 0.1)$  の横波音響 (TA) フォノンであり、以前に炉室内 6G ビーム孔の TOPAN での熱中性子非弾性散乱実験で観測された TA フォノンと分散がつながるモードである。一方、ブリルアンゾーンセンターである  $\zeta = 0$  では TA フォノンはエネルギーが零となるので、スペクトルとしては温度変化がないバックグラウンドが期待される。しかし Fig. 2 に示した実験結果では、2 meV 近くまで散乱強度が裾を引くように観測され、かつ  $\zeta = -0.1$  の TA フォノンと同様に温度変化することが見いだされた。本実験のエネルギー分解能範囲でこのスペクトルは準弾性的であり、伝搬ベクトル  $q = (0 \ 0 \ 0)$  近傍の低エネルギー領域でフォノンが緩和的な状態にあることを示唆するものと言える。

Fig. 3 に  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  の  $Q = (4 \ 0 \ 0)$  でのエネルギースペクトルを示した。 $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$  と比べて散乱強度は小さいものの、非常に類似した準弾性スペクトルが観測された。この Fig. 3 では試料を除いて測定したバックグラウンド強度も表示したが (実線)、それを明らかに上回る試料からの散乱強度が非弾性散乱領域に認められる。

このようなブリルアンゾーンセンターでの準弾性スペクトルが弱いながら  $\text{NdFe}_4\text{P}_{12}$  でも存在するデータも得ている。

#### 4. 結論・考察

以上の実験結果から、充填スクッテルダイト構造ではブリルアンゾーンセンター近傍の低エネルギー領域 (数 meV) に準弾性散乱をもたらすような原子振動が存在することが示唆された。通常のフォノンでは素励起として鋭いスペクトルを持つ分散構造が有限の伝搬ベクトルでは観測され、ゾーンセンターでは弾性散乱ブラッグピークにつながる。しかし、充填スクッテルダイトでは分散モード ( $q = (0 \ 0.1 \ 0.1)$  の TA フォノン) だけでなく、ゾーンセンター近傍で顕著に観測される一種の緩和モードも存在することが考えられる。その起源はプニクトゲンケージ中に置かれた充填希土類イオンの非調和ポテンシャル中の振動 (ラットリング) と推測される。大振幅の電荷揺らぎがキャリア電子と相互作用することにより原子振動の非調和性がもたらされ、かつ緩和的な振動状態が現れたと考えている。

充填スクッテルダイト以外のいわゆるクラスレート化合物では大振幅原子振動と電子相転移の関連が指摘されている物質がある。それらでも充填スクッテルダイトと同様の異常なフォノンによる電荷揺らぎが存在すると考えられるので、中性子非弾性散乱による研究を今後も継続する必要がある。

#### 5. 引用 (参照) 文献等

- 1) B. C. Sales *et al.*: Phys. Rev. B **56** (1997) 15081.
- 2) Y. Aoki *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 209, 1078.
- 3) K. Hattori *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 3306.
- 4) K. Iwasa *et al.*: Physica B **378-380** (2006) 194.

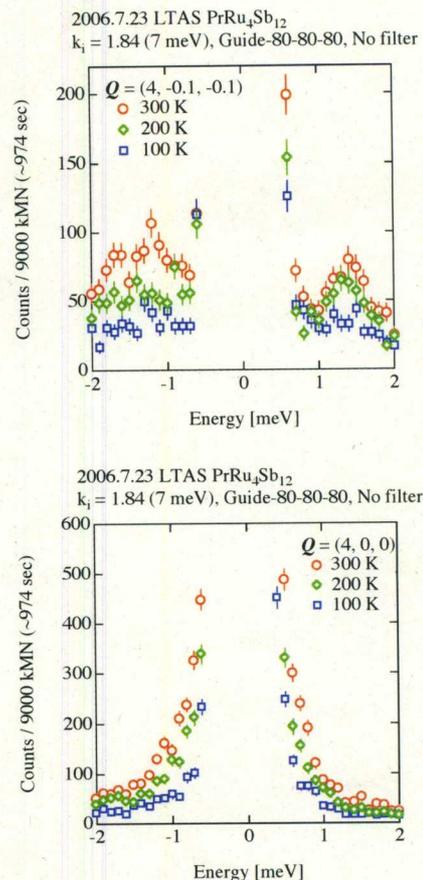


Fig. 2.  $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$  のフォノンスペクトル。上:  $Q = (4 \ -0.1 \ -0.1)$ 、下:  $Q = (4 \ 0 \ 0)$ 。

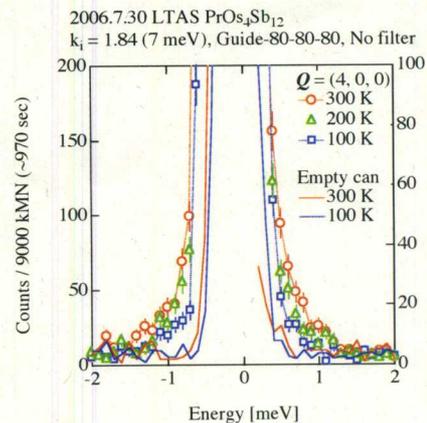


Fig. 3.  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  の  $Q = (4 \ 0 \ 0)$  でのフォノンスペクトル。