

# 利用課題名：カゴ状希土類化合物 $R_3Pd_{20}X_6$ ( $X=Ge, Si$ ) の結晶場励起に関する研究

Crystalline field study in clathrate rare-earth compounds  
 $R_3Pd_{20}X_6$  ( $X=Ge, Si$ )

北澤 英明<sup>1)</sup>    デニ アンドレアス<sup>1)</sup>    寺田典樹<sup>1)</sup>    金子耕士<sup>2)</sup>    目時直人<sup>2)</sup>  
 Hideaki KITAZAWA    Andreas DÖNNI    Noriki TERADA    Koji KANEKO    Naoto METOKI  
 松田 雅昌<sup>2)</sup>    加倉井 和久<sup>2)</sup>    根本 祐一<sup>3)</sup>    後藤 輝孝<sup>3)</sup>  
 Masaaki MATSUDA    Kazuhisa KAKURAI    Yuichi NEMOTO    Terutaka GOTO

<sup>1)</sup> 物材機構    <sup>2)</sup> 原子力機構    <sup>3)</sup> 新潟大院自然

カゴ状構造をもつ立方晶系  $Ce_3Pd_{20}Si_6$  多結晶試料を用いた 3 軸分光器 LTAS による中性子非弾性散乱実験により、希土類サイトにおける低エネルギー結晶場励起スペクトルを測定した。3.8meV に 1 つの結晶場励起を観測した。また、0.8meV ~ 3meV の範囲内での結晶場励起がないことを示した。

**キーワード：**カゴ状希土類化合物、 $Ce_3Pd_{20}Si_6$ 、結晶場励起、中性子非弾性散乱

## 1. 目的

カゴ状構造をもつ立方晶系  $R_3Pd_{20}X_6$  ( $R =$  希土類元素;  $X=Ge, Si$ ) は、磁性を担う希土類イオンのサイトとして、2 つの結晶学的に異なるサイト 4a (fcc 副格子) と 8c (単純立方格子) が存在する。前者が Pd と X 原子のカゴに、後者が Pd のみからなるカゴに囲まれている。ごく最近、 $Ce_3Pd_{20}Si_6$  において、四極子秩序( $T_Q = 0.52$  K)と反強磁性( $T_N = 0.33$  K)が競合していることが明らかとなり、典型的な近藤効果と四極子秩序の競合する  $CeB_6$  との対比と言う観点から、興味が持たれている<sup>1)</sup>。また、 $R_3Pd_{20}Ge_6$  においても、最近、超音波実験において観測された弾性定数の異常分散や低温でのソフトニングが、カゴの中に閉じこめられた希土類イオンのラットリング運動やトンネリングに起因していると言う指摘がなされており、新しい物理現象として非常にホットな話題となっている<sup>2)</sup>。

これまで A. Donni らによって行われた  $R_3Pd_{20}X_6$  の系統的な中性子粉末回折実験によって、 $R=Ce, Pr$  を除く磁気構造のおおよその全体像が明らかになってきた<sup>3)</sup>。しかし、物理的に非常に興味深い  $R=Ce, Pr$  における 2 つのサイトにおける結晶場基底状態が未解明のため、これらの低温における物理の理解が進んでいなかった。2007 年上期では、2 つの結晶場サイトが分離できる可能性の高い  $R_3Pd_{20}Si_6$  ( $R=Ce, Pr$ ) の結晶場準位スキームを 3 軸分光器 TAS1、TAS2 を用いた中性子非弾性散乱 (INS) 実験を行った。その結果、 $R=Ce$  に関しては、図 1 に示すように 3.8meV に結晶場励起を観測した。ところが、 $Ce_3Pd_{20}Ge_6$  では、8c サイトと 4a サイトにおける結晶場励起がそれぞれ観測されており対照的である<sup>4)</sup>。2007 年下期のマシントイムでは、 $Ce_3Pd_{20}Si_6$  の観測されていないもう 1 つの励起を探索するために、低エネルギー領域を調べることのできる 3 軸分光器 LTAS を用いた INS 実験を行った。

## 2. 方法

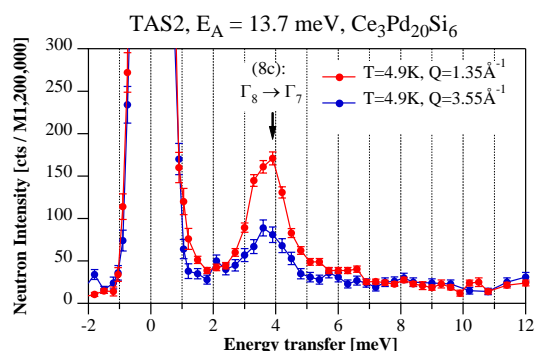


図 1 .  $Ce_3Pd_{20}Si_6$  の異なる運動量 Q における TAS2 中性子非弾性散乱スペクトル

$\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$  における観測されていないもう1つの励起を探索するために、分解能の優れた冷中性子源を用いた LTAS による INS 実験を行った。 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$  の粉末試料をクローズドサイクルのヘリウム冷凍機で冷却し、温度変化(4.0K ~ 49.8K), Q 変化(0.65 $\text{\AA}^{-1}$  ~ 0.98  $\text{\AA}^{-1}$ )の条件で INS スペクトルを測定した。

### 3. 研究成果

図2に -0.5 meV から 5meV までの  $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$  の異なる運動量 Q における 4K 及び、49.8K のスペクトルを示す。TAS2 で観測されていたものと同じの 3.8 meV のまわりのピークが観測された。残念ながら 4meV 以上の励起に関しては、実験に系統性がなくバックグラウンドノイズの可能性が否定されないので、3.8meV より高エネルギー側に裾を引いているかどうか、今回の実験では、確認できなかった。一方、低エネルギー側に新たなピークの出現を期待したが、 $\Delta E=0.3\text{meV}$  のあたりに非対称な裾を引いているものの 0.8meV ~ 3meV の間には、明確なピークは観測されなかった。

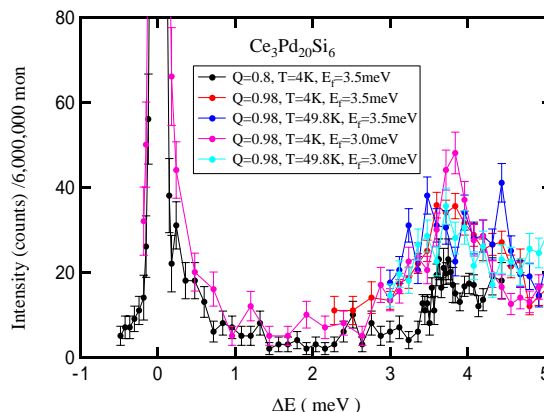


図1.  $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$  の LTAS 中性子非弾性散乱スペクトル

### 4. 結論・考察

L. Keller らは、 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  の INS 実験において、4 meV と 5.4 meV を中心とした2つのピークを観測し、強度比より、それぞれ 8c サイト、4a サイトでの  $\Gamma_8$   $\Gamma_7$  の遷移と同定した<sup>4)</sup>。我々の  $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$  の TAS2、LTAS を用いた INS 実験では、明確に 3.8 meV のピークが観測された。しかし、 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  とは異なり、もう1つのサイトからの結晶場励起に対応するピークは、明瞭に観測されていない。但し、観測されていない励起候補として、6 meV を中心とした非常に幅の広いピークと  $\Delta E=0\text{eV}$  の裾にある 0.3meV の肩構造の2つの可能性は依然として否定できない。最近の後藤らによる単結晶を用いた超音波計測から求めた弾性定数の温度変化からは、8c サイトは  $\Gamma_8$  基底状態、4a サイトは  $\Gamma_7$  基底状態の可能性を指摘している。また、我々の NIMS ハイブリッド磁石を用いた強磁場磁化測定の結果から、少なくとも片方の基底状態は  $\Gamma_8$  でないと磁気異方性を説明するのは困難であるという結論を得ている。今後、他の物性実験結果と連携をはかるとともに、混晶系  $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_6$  の INS 実験を行い、 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  で観測された 4a サイトの励起が Si で置換することによって INS スペクトルどのように変化するかを調べることで、未だ明確に観測されていないサイトの結晶場準位を解明することを計画している。

### 5. 引用(参照)文献等

- 1) S. Paschen, M. Muller, J. Custers, M. Kriegisch, A. Prokofiev, G. Hilscher, W. Steiner, A. Pikul, F. Steglich and A.M. Strydom, published in the J. Magn. Magn. Matt.
- 2) T. Goto, Y. Nemoto, T. Yamaguchi, M. Akatsu, T. Yanagisawa, O. Suzuki and H. Kitazawa, Phys. Rev. B 70 (2004) 184126.
- 3) T. Herrmannsdörfer, A. Dönni, P. Fischer, L. Keller, S. Janssen, A. Furrer, B. van den Brandt and H. Kitazawa, Materials Science Forum 443-444 (2004) 233.
- 4) L. Keller, A. Donni, M. Zolliker and T. Komatsubara, Physica B 259-261 (1999) 336.