利用課題名：多極子秩序を示すカゴ状希土類化合物の結晶場励起に関する研究

Crystalline field study in clathrate rare-earth compounds with multi-polar ordering

北澤　英明 [1)]　寺田典樹 [1)]　土屋佳則 [1)]　河村幸彦 [1)]
Hideaki KITAZAWA　Noriki TERADA　Yoshinori TSUCHIYA　Yukihiko KAWAMURA
吉川明子 [1)]　デニ　アンドレアス [1)]　酒井　治 [1)]　松田　雅昌 [2)]
Akiko KIKKAWA　Andreas DÖNNI　Osamu SAKAI　Masaaki MATSUDA
加倉井　和久 [2)]　根本　祐一 [3)]　後藤　輝孝 [3)]
Kazuhisa KAKURAI　Yuichi NEMOTO　Terutaka GOTO
[1)]物材機構　[2)]原子力機構　[3)]新潟大院自然

３軸分光器 TAS2 による中性子非弾性散乱実験により、カゴ状構造をもつ立方晶系 $Ce_3Pd_{20}(Si_{1-x}Ge_x)_6$ の希土類サイトにおける結晶場励起スペクトルを測定した。8c サイトの結晶場準位には、置換効果の影響は少ないが、4c サイトの結晶場準位が、x の減少とともに局在から非局在に変化する様子が明瞭に観測された。

キーワード：カゴ状希土類化合物、$Ce_3Pd_{20}Si_6$、$Ce_3Pd_{20}Ge_6$、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、図１に示すように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[1)]。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[2)]。

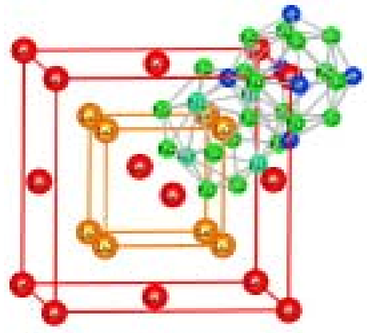

図１．$R_3Pd_{20}X_6$ の結晶構造。赤い球が 4a サイト(fcc 副格子)、オレンジ色の球が、8c サイト（単純立方格子）の希土類 R イオンを示す。

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[3)]。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 年度の施設共用時には、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、LTAS を用いた中性子非弾性散乱(INS)実験を行った。R=Ce に関しては、3.8meV にのみ結晶場励起に関係する非弾性ピークを観測した。$Ce_3Pd_{20}Ge_6$ 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た[4)]事と比べると、$Ce_3Pd_{20}Si_6$ の結果は対照的である。つまり、同じ結晶構造を有する

$Ce_3Pd_{20}Si_6$ と $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ では、低温での振る舞いが大きく異なっているばかりでなく、常磁性領域における結晶場スペクトルにおいても、大きな違いがあることを示唆している。そこで、$Ce_3Pd_{20}Si_6$ の 8c サイトは $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ 同様に局在性が強く（結晶場が観測されているので）が、4c サイトは近藤効果等の影響で非局在性が $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ に比べて増加しているのではないかとの仮説を立て、混晶系 $Ce_3Pd_{20}(Si_{1-x}Ge_x)_6$ の INS 実験を系統的に行うことで、何かヒントが得られるのではないかと考えた。2008 年度の TAS2 を用いたマシンタイムでは、結晶場励起スペクトルが混晶系 $Ce_3Pd_{20}(Si_{1-x}Ge_x)_6$x 濃度と供にどのように変化するかを調査した。

２．方法

$Ce_3Pd_{20}Si_6$ 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、３軸分光器 TAS2 を用いて混晶系 $Ce_3Pd_{20}(Si_{1-x}Ge_x)_6$ の INS 実験を行った。$Ce_3Pd_{20}(Si_{1-x}Ge_x)_6$ (x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 1)の粉末試料(15-20 g)をクローズドサイクルのヘリウム冷凍機で最低到達温度の 5K に冷却した後、コンスタント Q モード（Q = 1.3 A^{-1}）で、E_A=13. 7 meV に固定した状態で入射エネルギーを変化させて、-2.1 meV から 12meV までの励起エネルギー∆E を変えて INS スペクトルを測定した。さらに、磁気励起であることを確認するために、Q = 3.5 A^{-1} で同様の測定を行った。

３．研究成果

図２に $Ce_3Pd_{20}(Si_{1-x}Ge_x)_6$ (x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 1)の 5K のコンスタント Q モード（Q = 1.3 A^{-1}）の INS スペクトルを示す。x =1 では、4.0 meV に中心を持ち、半値幅 0.8 meV のピーク A の他に 5.5 meV にピーク中心を持ち、半値幅 1.1meV の弱いサテライト B が存在することがわかる。一方、x=0.5 では、サテライトピーク B は露わに見えないが、ピーク A が、高エネルギー側に裾を引いた非対称な形になり、かつ半値幅も広くなっていることから、ピーク A にピーク B 重なってしまっていると推察される。さらに x=0.3 では、ピーク A 位置は、∆E が最大となり、x<0.3 では、x の減少と供に∆E は減少に転じている。ピーク A の非対称度は x=0.1 でも見えるが、x=0 となるとピーク A の半値幅が急に狭くなり、かつ対称に見える。

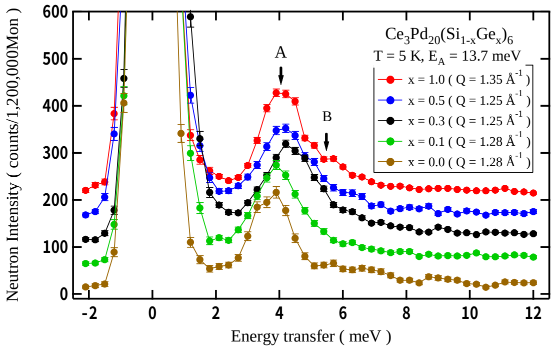

図２． $Ce_3Pd_{20}(Si_{1-x}Ge_x)_6$ (x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 1)の 5K における中性子非弾性散乱スペクトル。見やすいように縦軸を 50 カウントずつずらしている。

４．結論・考察

L. Keller らは、$Ce_3Pd_{20}Ge_6$ の INS 実験において、4 meV と 5.4 meV を中心とした A および B 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$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_7$ の遷移と同定した [4)]。今回行われた $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ の INS 実験では、スペクトルの形に関しては、L. Keller らの実験をほぼ再現した。従って、$Ce_3Pd_{20}Ge_6$ で Ce の２つのサイトで明瞭に結晶場が観測されたことから、$Ce_3Pd_{20}Ge_6$ では、どちらのサイトも局在モデルを出発点として良いと言える。また、A と B のピーク強度比ばかりでなく、Si サイトに置換され Ge は、選択的に 4a サイトの Ce の周りのカゴにのみ入っていくので、ピーク A が元素置換に敏感でないことからも、ピーク A が 8c サイト、ピーク B が 4a サイトと同定して良いであろう。注目すべきは、Ge のサイトを等電子原子 Si で置換していくと、8a サイトの Ce の局在性は不変であるが、4a サイトの Ce の局在性がだんだんと失われて行くことがはっきりとわかる。上述のスペクトル変化を眺める限りにおいては、

以前提案されていた 4a サイトの Ce の基底状態が、$Ce_3Pd_{20}Ge_6$ と $Ce_3Pd_{20}Si_6$ で逆転しているというモデルは不自然であると考えた方が妥当であろう。一方、最近の後藤らによる $Ce_3Pd_{20}Si_6$ 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Γ_8 基底状態、4a サイトはΓ_7 基底状態の可能性を指摘している[5)]。また、我々の NIMS ハイブリッド磁石を用いた $Ce_3Pd_{20}Si_6$ 単結晶の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Γ_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。さらに $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ 単結晶の強磁場磁化の異方性の振る舞い[6)]も我々の $Ce_3Pd_{20}Si_6$ の結果と似通っている。これらを総合すると、$Ce_3Pd_{20}(Si_{1-x}Ge_x)_6$ 混晶系における 8c サイトの Ce の 4f 電子の基底状態はΓ_8 で、4a サイトの Ce の 4f 電子の基底状態はΓ_7 であり、4a サイトは、Ge を Si に置換することで、局在性を失って、より遍歴的になっている、あるいは近藤温度が高くなっていくと推測される。このシナリオの妥当性をより堅固するために、今後低エネルギー励起実験を行い、近藤温度との相関を調べる事が重要と思われる。

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, J. Magn. Magn. Matt. 316 (2007) 90.

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. D0nni, M. Zolliker and T. Komatsubara, Physica B 259–261 (1999) 336.

5) T. Goto, T. Watanabe, S. Tsuduku, H. Kobayashi, Y. Nemoto, T. Yanagisawa, M. Akatsu, G. Ano, O. Sizuki, N. Takeda, A. D0nni and H. Kitazawa, J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 024716.

6) N. Kimura, N. Tateiwa, M. Nakayama, H. Aoki, T. Komatsubara, T. Sakon, M. Motokawa, Y. Koike, N. Metoki, Physica B 259-261 (1999) 338.