

カゴ状希土類化合物  $Ce_3Pd_{20}(Si_{1-x}Ge_x)_6$  の結晶場励起に関する研究Crystal-field study of clathrate rare-earth compounds  $Ce_3Pd_{20}(Si_{1-x}Ge_x)_6$  with multi-polar ordering北澤 英明<sup>1)</sup> 寺田典樹<sup>1)</sup> 土屋佳則<sup>1)</sup> 河村幸彦<sup>1)</sup>

Hideaki KITAZAWA Noriki TERADA Yoshinori TSUCHIYA Yukihiro KAWAMURA

吉川明子<sup>1)</sup> デニ アンドレアス<sup>1)</sup> 酒井 治<sup>1)</sup> 松田 雅昌<sup>2)</sup>

Akiko KIKKAWA Andreas DÖNNI Osamu SAKAI Masaaki MATSUDA

加倉井 和久<sup>2)</sup> 阿野 元貴<sup>3)</sup> 赤津 光洋<sup>3)</sup> 根本 祐一<sup>3)</sup>

Kazuhisa KAKURAI Genki ANO Mitsuhiro AKATSU Yuichi NEMOTO

後藤 輝孝<sup>3)</sup>

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

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  $Ce_3Pd_{20}(Si_{1-x}Ge_x)_6$  ( $x=0.7, 0.9, 1.0$ ) の希土類サイトにおける結晶場励起スペクトルを  $E_f = 8\text{meV}$  の条件で測定した。 $x=1.0$  では、 $4\text{meV}$  (8c サイト) と  $5.4\text{meV}$  (4a サイト) にピークを持つ2つの結晶場励起が明瞭に分離して観測された。Ge サイトをわずかに Si 10%で置換するだけで、急速にピーク強度が減少することがわかった。4c サイトの結晶場準位が、 $x$  の減少とともに急速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 ( $T_0 = 0.52\text{K}$ ) と反強磁性 ( $T_N = 0.33\text{K}$ ) 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. Dönni 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。我々は、 $R=Ce, Pr$  における結晶場を調べる目的で、3軸分光器 TAS1、TAS2、LTAS を用いた中性子非弾性散乱 (INS) 実験を 2007 年度

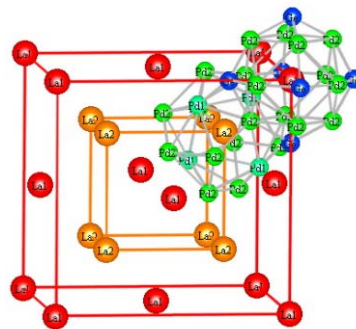


図1.  $R_3Pd_{20}X_6$  の結晶構造。赤い球が 4a サイト (fcc 副格子)、オレンジ色の球が、8c サイト (単純立方格子) の希土類 R イオンを示す。

より行ってきた。R = Ce に関しては、4 meV 付近にのみ結晶場励起に關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<sup>4)</sup>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  $Ce_3Pd_{20}Ge_6$  同様に局在性が強い（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  $Ce_3Pd_{20}(Si_{1-x}Ge_x)_6$  の Ge 濃度 ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 1$ ) と併にどのように変化するかを調査した。さらに、2009 年度下期の TAS2 を用いた実験では、Ge 濃度の濃い側の  $x = 0.7, 0.9, 1.0$  の励起スペクトルを計測した。また、アナライザ側のエネルギーを 8meV に下げることによって、エネルギー分解能を上げ、2つの結晶場励起の分離を図った。

## 2. 方法

$Ce_3Pd_{20}Si_6$ における観測されていないもう1つの励起の起源を探索するために、2008年に引き続き、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。 $Ce_3Pd_{20}(Si_{1-x}Ge_x)_6$  ( $x = 0.7, 0.9, 1.0$ ) 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 6K に冷却した後、コンスタント Q モード ( $Q = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ ) で、 $E_f = 8 \text{ meV}$  に固定した状態で入射エネルギーを変化させて、-1 meV から 10 meV までの励起エネルギー  $\Delta E$  を変えて INS スペクトルを測定した。

## 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 6 K のコンスタント Q モード ( $Q = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ ) の INS スペクトルを示す。 $x = 1$  では、4.08 meV に中心を持ち、半値幅 0.46 meV のピーク A の他に 5.20 meV にピーク中心を持ち、半値幅 0.82 meV の弱いサテライトピーク B が明瞭に存在することがわかる。 $x = 0.9 \sim 0$  では、ピーク A の強度は  $x = 1$  のそれと比較すると僅かにエネルギー変化を示すものの、ほぼ同程度観測された。一方、ピーク B の方は、わずか 10% の Ge を Si に置換しただけ ( $x = 0.9$ ) で、0.80 meV から 1.30 meV へと線幅が急速に広がっている事がわかる。この傾向は、Ge 濃度が変化するとともに、ピーク B が観測されにくくなっている。

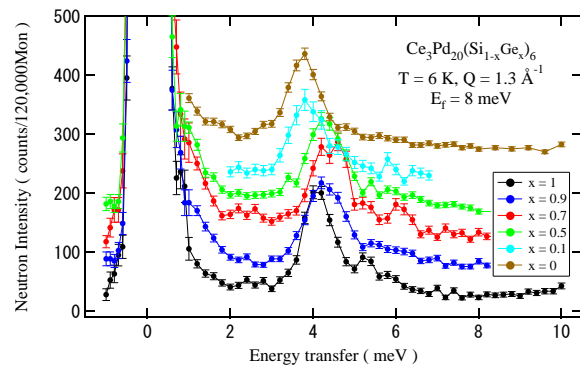


図 2.  $Ce_3Pd_{20}(Si_{1-x}Ge_x)_6$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1$ ) の 6 K における中性子非弾性散乱スペクトル。見やすいように縦軸を 50 カウントずつずらしている。

## 4. 結論・考察

まず、 $Ce_3Pd_{20}Ge_6$  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、2つ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 のピーク強度比が 2 : 1 であるばかりでなく、

Si サイトに置換された 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、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 の局在性が急速に失われて行くことがはっきりとわかる。さて、最近の後藤らによる  $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  及び  $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$  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、どちらも 8c サイトは  $\Gamma_8$  基底状態であるが、 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  の 4a サイトは  $\Gamma_8$  基底状態、 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$  の 4a サイトは  $\Gamma_7$  基底状態と大きく異なっている結論を導き出していた<sup>5), 6)</sup>。一方、我々の NIMS ハイブリッド磁石を用いた  $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$  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  $\Gamma_8$  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。さらに  $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Ge}_6$  単結晶の強磁場磁化の異方性の振る舞い<sup>7)</sup>も我々の  $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$  の結果と似通っている。これらを総合すると、まず、 $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_6$  混晶系における 8c サイトの Ce の 4f 電子の基底状態は常に  $\Gamma_8$  であるというのは妥当な線である。次に 4a サイトの Ce の 4f 電子の基底状態に関しては、まだ決定的な事は言えない。つまり、Ge から Si に置換されていく際に、基底状態が  $\Gamma_8$  から  $\Gamma_7$  に逆転するモデルというのは、我々の INS 実験のスペクトル変化を観察すると不自然である。但し、4a サイトの基底状態は不明であるが、Ge を Si に置換することで、局在性を失って、より普遍的になっている、あるいは近藤温度が高くなっていくと推測される。この矛盾点を解決するようなシナリオを導き出すために、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. Dönni, M. Zolliker and T. Komatsubara, *Physica B* 259-261 (1999) 336.
- 5) Y. Nemoto, T. Yamaguchi, T. Horino, M. Akatsu, T. Yanagisawa, T. Goto, O. Suzuki, A. Dönni and T. Komatsubara, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 184109.
- 6) T. Goto, T. Watanabe, S. Tsuduku, H. Kobayashi, Y. Nemoto, T. Yanagisawa, M. Akatsu, G. Ano, O. Suzuki, N. Takeda, A. Dönni and H. Kitazawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78 (2009) 024716.
- 7) N. Kimura, N. Tateiwa, M. Nakayama, H. Aoki, T. Komatsubara, T. Sakon, M. Motokawa, Y. Koike and N. Metoki, *Physica B* 259-261 (1999) 338.