

# 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>    松田 雅昌<sup>2)</sup>    金子 耕士<sup>2)</sup>  
 Hideaki KITAZAWA    Andreas DÖNNI    Masaaki MATSUDA    Koji KANEKO  
 目時 直人<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>  
 Naoto METOKI    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  $R_3Pd_{20}Si_6$  ( $R = Ce, Pr$ ) 多結晶試料を用いて三軸分光器により、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。 $R=Pr$  に関しては、二種類の希土類サイトからの励起を、 $R=Ce$  に関しては、幅の広い1つの結晶場励起を観測することに成功した。

**キーワード**：カゴ状希土類化合物、 $Ce_3Pd_{20}Si_6$ 、 $Pr_3Pd_{20}Si_6$ 、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い。そこで、本実験では、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中性子非弾性散乱 (INS) 実験によって明らかにすることである。

## 2. 方法

2つの希土類サイトの結晶場からの励起スペクトルを分離するために、広いエネルギー範囲をカバー出来る熱中性子源を用いた TAS-1、TAS-2 による非弾性散乱実験と、分解能の優れた冷中性子源を用いた LTAS による非弾性散乱実験を行った。 $R_3Pd_{20}Si_6$  ( $R=Ce, Pr$ ) 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 (2.9K ~ 20K), Q 変化 (0.66Å<sup>-1</sup> ~ 3.55 Å<sup>-1</sup>) の条件で INS スペクトルを測定した。

## 3. 研究成果

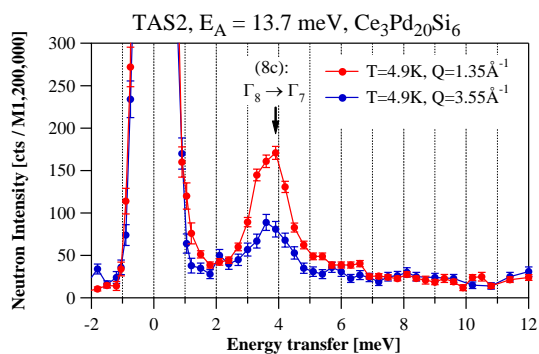


図1.  $Ce_3Pd_{20}Si_6$  の異なる運動量 Q における中性子非弾性散乱スペクトル

図1に-2 meVから12 meVまでのCe<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>の異なる運動量Qにおける4.9Kのスペクトルを示す。3.6 meVのまわりにピークが観測された。Q変化より、このピークは磁性由来の遷移であることがわかる。さらにTAS-1によって20 meVまでのエネルギー遷移を調べたが、新たなピークは観測されなかった。

図2に-3 meVから15 meVまでのPr<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>の異なる運動量Qにおける4.5Kのスペクトルを示す。明らかに3つのエネルギー遷移ピークが観測された。また低エネルギーの遷移を詳しく調べるために、LTASの測定をおこなった。図3に1.4 meVを中心としたピークが良く分離されているのがわかる。

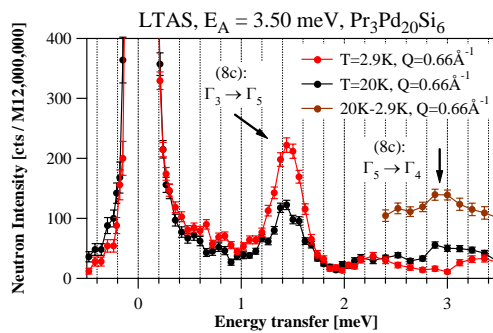
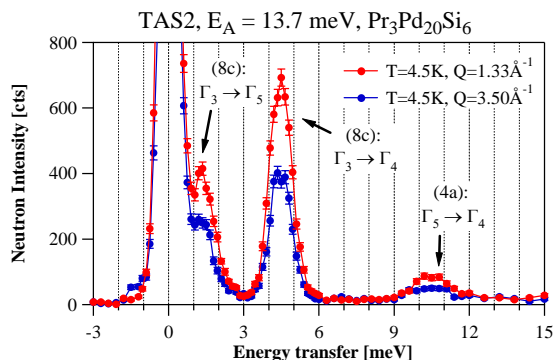


図2 . Pr<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>の異なる運動量 Q における TAS-2 スペクトル

図3 . Pr<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>の異なる運動量 Q における LTAS スペクトル

#### 4 . 結論・考察

L. Keller らは、Ce<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Ge<sub>6</sub>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、4c サイトでのΓ<sub>8</sub> Γ<sub>7</sub>の遷移と同定した<sup>4)</sup>。我々のCe<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>のINS実験では、3.6 meVのピークのみが観測された。しかし、明らかに約6 meVまで裾を引いており、Q依存性もあるので、結晶場準位に何らかの分散あるいは、もう1つのサイトからの分散の広い励起の可能性がある。あるいは、準弾性散乱ピークの周りに重なっている可能性もあるため、その可能性をチェックするため、今後、LTASによる低エネルギー実験が必要である。一方、Pr<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>のINS実験で観測された3種類のピークは、強度の温度変化、遷移確率の計算より、1.5 meVと4.5 meVのピークは、それぞれ8cサイトのΓ<sub>3</sub> Γ<sub>5</sub>遷移、Γ<sub>3</sub> Γ<sub>4</sub>遷移に対応していると考えられる。しかしながら、10.5 meVの幅の広いピークは、8cサイトの遷移では説明できない。よって、他のR<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>系の結晶場と比較することにより、4aサイトの遷移と考えることが一番自然である。今後、これらの詳しいデータ解析やR<sub>3</sub>Pd<sub>20</sub>Si<sub>6</sub>(R=Ce, Nd)やの詳しい実験を行うことを予定している。

#### 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.