

希土類化合物の超音波測定

東北大学・理学部* 後藤輝孝, 田巻 明, 神田栄三郎, 国井 暁*, 鈴木 孝*,
世良正文*, 藤村忠雄, 糟谷忠雄*

超音波によって測定される弾性定数および吸収係数は、希土類化合物の4f電子状態に敏感であり異常な温度変化を示すことが多い。固体中に入射された超音波は、内部に弾性歪を発生させる。この歪は、4f電子状態のもっている電氣的四重極モーメントと相互作用とする。この歪-四重極相互作用は magneto-elastic interaction と呼ばれ、Fulde 等によって理論が作られている⁽¹⁾。弾性定数や超音波吸収係数は、4f電子の四重極モーメントの応答関数であり、帯磁率が磁気モーメントに対する応答であることと類似的に理解できよう。4f電子が局在しており結晶場の描像が良く成立する場合には、弾性定数の温度変化から結晶場のパラメーターを決めることが可能であり、以下で述べる PrB_6 , NdB_6 はその例であるといえる。他方、価数揺動を示す SmB_6 , Sm_3Se_4 などでは、実験的に見出された弾性定数の温度変化は、結晶場効果としては説明できない⁽²⁾。高濃度近藤物質である CeB_6 の弾性定数には結晶場効果と思われる異常があるが、 Γ_2 (基底) - Γ_8 (10 K) という単純な描像ではやはり無理があるようで、 $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ の超音波により詳しい実験が必要であろう⁽³⁾。今回の報告には、筆者等が最近おこなった、 PrB_6 , NdB_6 , CeIn_3 の実験結果について述べることにする。

PrB_6 は中性子回折の実験によって、 $T_{c1} = 6.9 \text{ K}$ で Incommensurate な反強磁性相に移り、 $T_{c2} = 4.2 \text{ K}$ で commensurate 相へ転移することが知られている。超音波の実験により、 $(C_{11}-C_{12})/2$, C_{44} に結晶場効果によるソフト化が見られた。図1に示すように、 Γ_5^+ の対称性をもつ C_{44} mode では約30%のソフト化があった。この結果は、 PrB_6 の低温での磁氣的秩序の発生とともに、 Γ_5^+ の対称性をもつ4f電子の四重極モーメント O_{x2} , O_{y2} , O_{z2} の秩序化も起きていると考えられる。つまり C_{44} mode のソフト化は協力型 Jahn-Teller として理解される。 T_{c1} 以下の秩序相では、結晶構造が立方体から低下しているものと期待される。パラ相 ($T > T_{c1}$) での C_{44} の温度変化を四重極モーメントに対する応答 - strain susceptibility - により fit した結果を図1の実線を示してある。得られた Pr^{3+}

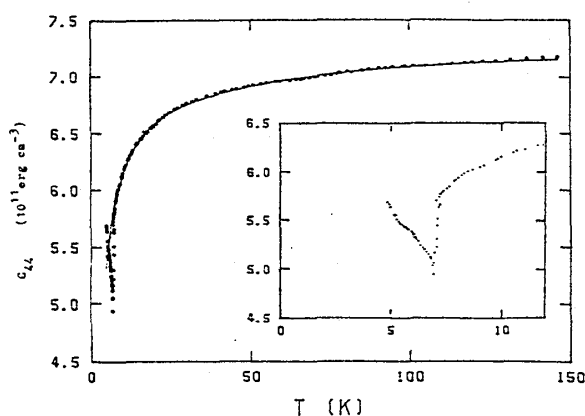


図1. PrB_6 の C_{44} の温度変化

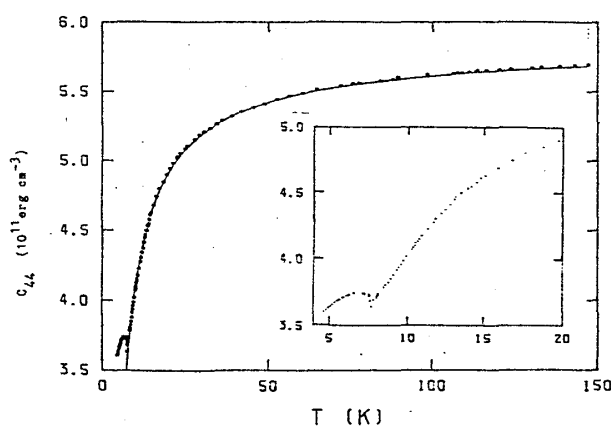


図2. NdB_6 の C_{44} の温度変化

($J=4$) の結晶場準位は, Γ_1^+ (基底) - Γ_3^+ (7K) - Γ_6^+ (117K) - Γ_3^+ (200K) であつた。一重項 Γ_1^+ が基底となつてゐるが, Γ_3^+ が直ぐ上にあるために C_{4v} mode に Jahn-Teller 不安定が起きている。

NaB_6 においても, C_{4v} mode に約 40% ものソフト化が見られた。結果は図 2 に示す。 $T_N=7.5\text{K}$ で反強磁性相が出現している。図 2 の実線は strain susceptibility によつて得た結果であり, Nd^{3+} ($J=9/2$) の結晶場準位は Γ_6 (基底) - $\Gamma_8^{(1)}$ (3K) - $\Gamma_8^{(2)}$ (290K) であつた。しかし, $\Gamma_8^{(1)}$ (基底) - $\Gamma_8^{(2)}$ (290K) - Γ_6 (600K) でも十分可能であり確定的なことは更に実験が必須である。いずれにしても, 四重極モーメントをもつ Γ_8 が基底もしくは基底に近いために, C_{4v} mode が Jahn-Teller 不安定性を起し, T_N 以下の quadrupole ordering が発生していると思われる。以上の結果は, NaB_6 も RuB_6 と同様に, 磁気的秩序の発生と同時に, 四重極モーメントの秩序化も起きていることを示している。このような例としては, VO_2 , TiZn , TiCd などが知られている。

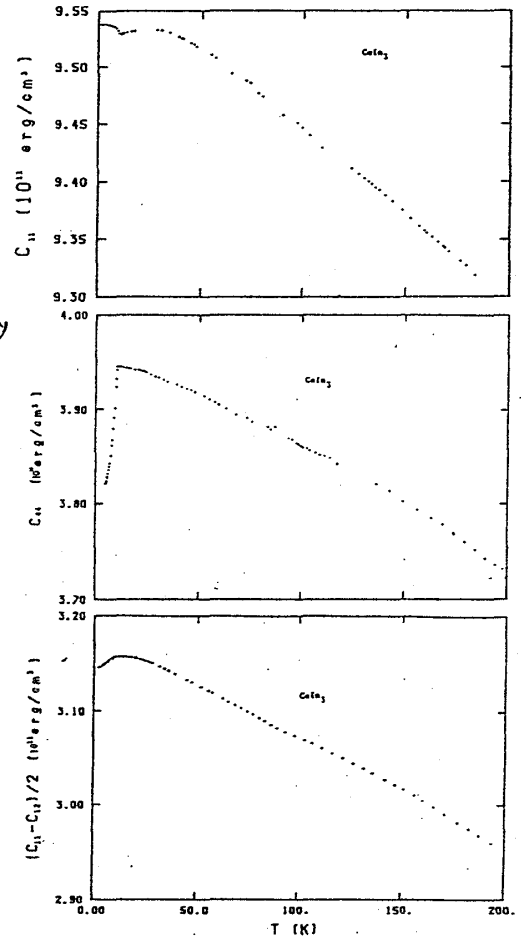


図3 CeIn_3 の弾性定数

CeIn_3 では $T_N=10.5\text{K}$ で反強磁性相が出現しており, 電気抵抗の測定によると, 高温で高濃度近藤的な振舞を示している。また, 試料依存性の問題があるものの, 超伝導を示す可能性もある。中性子散乱の実験によれば, 15 meV に中心をもち 10 meV 中の励起状態が観測されている。単結晶と使った超音波による弾性定数の温度変化の結果を図 3 に示す。 C_{11} , $(C_{11}-C_{12})/2$, C_{44} いずれも低温になるに従ひ急激に増大し, $T_N=10.5\text{K}$ で異常を示す。注目すべきことは, $T > T_N$ のパラ相で結晶場効果による弾性定数のソフト化はまったく見られない。 CeIn_3 と同じく Cu_3Au 型の結晶構造をもつ CeSn_3 , CePd_3 の弾性定数の温度変化にも結晶場による異常はまったく見られない⁽⁷⁾。つまり, CeIn_3 , CeSn_3 , CePd_3 においては, 10 MHz の超音波で弾性定数を測定すると, 4f 電子状態の四重極モーメントは死んでいるように見える。この実験結果は, CeIn_3 の 4f 電子は CeSn_3 , CePd_3 の場合と同様にバンドを形成していることを示していると思われる。

- (1) V. Dohm and P. Fulde; Z. Physik B 21 (1975) 369 (2) 後藤, 田巻, 藤村, 国井, 笠谷, 鈴木, 糟谷; 昨年度研究会報告書 P54 (3) T. Goto et al; J. Mag. Mag. Mat. 31-34 (1983) 419
(4) G. Solt and P. Erdős; Phys. Rev B 22 (1980) 4718 (5) P. Morin et al.; Phys. Rev B 14 (1976) 2972 (6) B. Lüthi et al.; Phys. Rev B 8 (1973) 2639 (7) R. Takke et al; Z. Physik B 44 (1981) 33