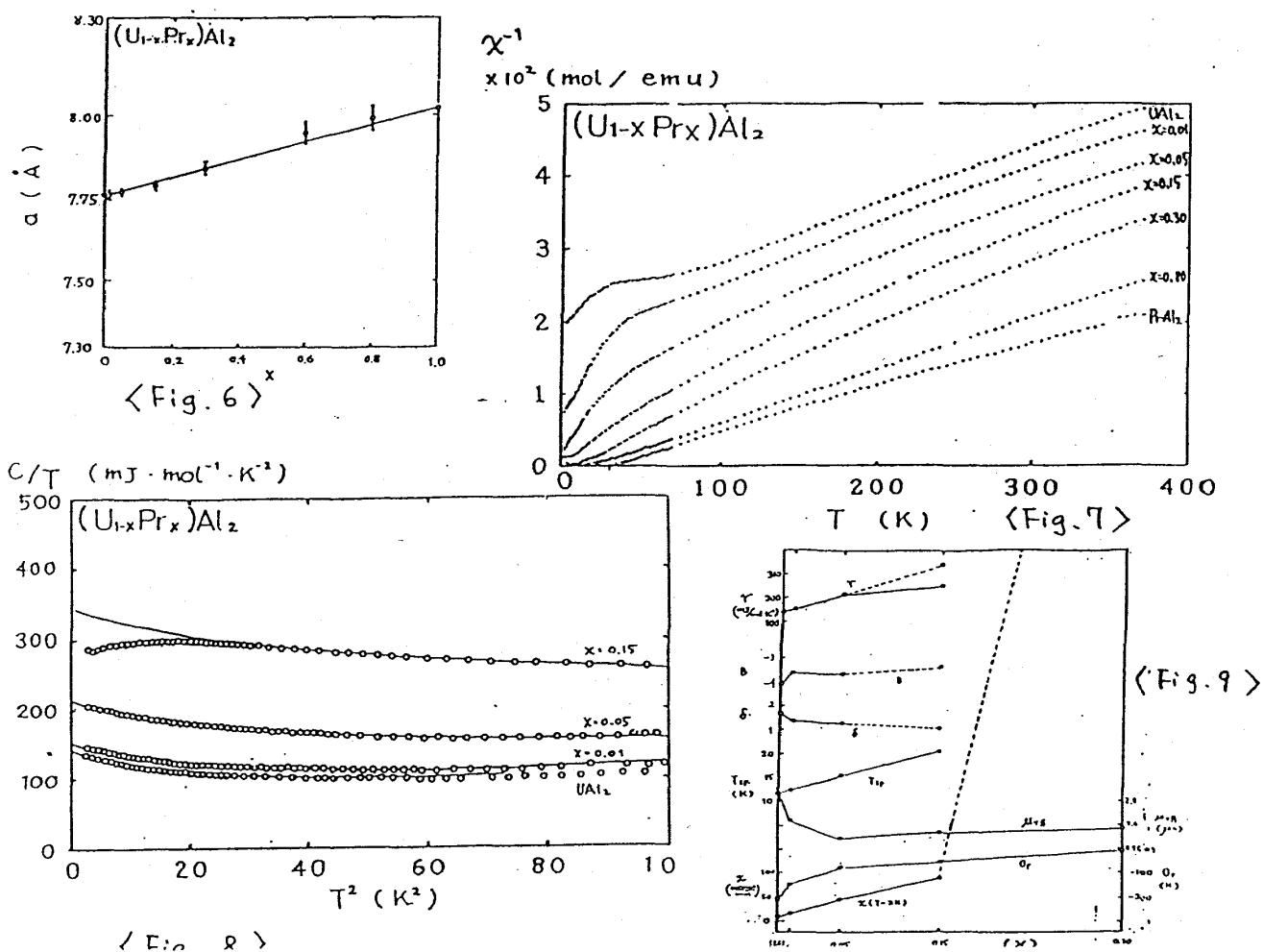




6. $Ce_xNd_{1-x}Ag$ における構造相転移

高橋 明子

< 序論 >

$CeAg$ は、室温で $CsCl$ 型の結晶構造を持ち、 $T_c = 15.5$ K で、立方晶から正方晶へ、また、 $T_N = 5.5$ K で強磁性へ磁気オーダーをする。(図1) 希土類と銀の金属間化合物 $R-Ag$ において、 T_c (T_N) (；磁気秩序温度) より高温で構造相転移するものは、 $CeAg$ のみであるが、圧力下では、 $LaAg$, $PrAg$, $NdAg$ もまた、立方晶から正方晶へ転移することが報告されている。[1]

これらの転移は、 RM ($M = Cd, Tl, \dots$) や、 $RAg_{1-y}In_y$ などと関連づけられた、 $5d$ バンド による Band Jahn-Teller 効果や、[2] [3] $4f$ 局在電子間の 四重極相互作用 から [4] 説明がなされてきた。

$CeAg$, In_{1-y} 系の電気抵抗は、 $(0.98 \geq y)$ では、構造相転移温度 T_0 で大きくなり、ヒステリシスを持つのに対し、 $CeAg$ は、 T_0 では肩を持つのみで減少する。(図2) In 濃度による T_0 の変化の相図 (図3) によると、 $(0.$

98 $\geq$ y)からの外挿では、CeAgにおいて転移は起こらない、^[5]従って、CeAgの構造相転移の機構は、5d Band Jahn-Teller によるものではなく、4f電子がその大きな役割を担っていると考えられてきた。

また、NdAgは、 $T_N \sim 22\text{K}$ で反強磁性にオーダーするが、CeAgとNdAgの混晶系 $\text{Ce}_x\text{Nd}_{1-x}\text{Ag}$ に関する磁気相図が、比熱と帯磁率の測定から得られている。^[6] (図4)

今回は、混晶系 $\text{Ce}_x\text{Nd}_{1-x}\text{Ag}$ において、調べられていなかったNd低濃度領域 ($x \geq 0.95$) に注目し、CeAgの構造相転移の機構にアプローチする。

< 実験 >

$\text{Ce}_x\text{Nd}_{1-x}\text{Ag}$ ($x=0.99, 0.98, 0.96, 0.95$)の多結晶は、純度99.9%のCe, Nd, Agを用い、プラズマジェット炉でAr中溶解を10~14回繰り返すことにより、ボタン状 Sample が得られた。このときの質量欠損は、いずれも0.3%以下であった。アニールは、約550 $^{\circ}\text{C}$, 1×10^{-6} torr下で12~14日間行なった。試料の切断は、カーボン・カッターを用いた。この試料は、非常に酸化しやすいので、真空容器内で保存された。

試料の同定は、その酸化の性質のために、非常に困難であるが、X線回折により約 $a=3.775\text{\AA}$ と決まった。切り出された板状(5mm $\times$ 5mm $\times$ 1.5mm)または棒状(1mm $\times$ 2mm $\times$ 20mm)試料に対して、断熱法により比熱の測定が行なわれた。⁴He-cryostatを用い、⁴He bath の pumping により、1.5K~80Kの温度領域で測られたが、使用したGe温度計の感度の問題から、信頼できるのは、1.5K~40Kの領域である。Sample Holder には、低温で比熱が充分小さく、比較的熱伝導のよいサファイア・プレートが用いられた。

試料の酸化の性質の故、熱接触をよくするために、試料はN₂ gas 中で銅箔に包み乾燥させたものを、Holder に GE-7031 ワニスで固定した。(これは重要である。) また、さらに、試料は、構造相転移に伴い、(非常に)大きな歪みを生じる($c/a-1=0.02$)為に銅箔との熱接触を保つことは容易ではない。測定結果を図5に示す。

< 議論 >

Ceの4f電子は、その低温での帯磁率の振る舞いが、 Γ_8 (4重縮退)を基底状態とする結晶場により、よく説明されることから、局在しているものとして取り扱ってよい。

実験結果から、 $\text{Ce}_x\text{Nd}_{1-x}\text{Ag}$ の構造相転移温度は、Nd濃度の増加とともに減少し、 $x=0.95$ で消失することが明らかとなった。図6に、得られた相図を示す。

Ndは、立方晶の結晶場のもとでは、 Γ_8 ⁽²⁾ (4重縮退)の基底状態を持つと考えられている。^[6] また、5d電子を持たない。したがって、Nd濃度を増加させることは、Ce 4f電子間のボンドを断ち切る効果と、5dバンド電子を減少させる2つの効果がある。

LaAgのフェルミ面は、バンド計算により2重縮退した5dのE_gバンドの鋭いPEAKの直下にあることが示されているが^[3] (図7)、この類推から、CeAgのフェルミ面も、鋭いPeakの直上にあると仮定すると、5d電子を減らす効果は、即ち、フェルミ面での状態密度を大きく減少させることに他ならない。

序論で触れた様に、CeAgの構造相転移の機構は、4f電子間の相互作用に寄るものであるのか、5dバンド電子の引き起こす Band Jahn-Teller 効果に寄るものかが、注目されるどころだが、CeAg, In_{1-x}系の相転移の相図から(図3)、CeAgの転移は、CeAg_yIn_{1-y} ($0.98 \geq y$)の転移とは異なり、4f電子が重要な寄与をすると考えられていた。今回の研究では、Ceを5%Ndで置換することにより、構造相転移は消失する。このことは、Ceの4f局在電子間の相互作用のみに寄るものとして説明することは難しい。

従って、CeAgにおいても、構造相転移に5dバンド電子が重要な役割を担っていることが推測される。

- [1] H. Kadomats, H. Kurisu, H. Fujiwara J. Phys. F. 17 (1987) L305
- [2] H. Ihrig, D. T. Vignen, J. Kubler, S. Methfessel Phys. Rev. B 8.10 (1973) 4525
- [3] A. Hasegawa, B. Bremicker, J. Kubler Z. Physik. B. 22 (1975) 231
- [4] D. K. Ray, J. Sivardiere Solid State Com. 19 (1976) 1053
- [5] H. Ihrig, W. Lohmann J. Phys. F. 7.9. (1977) 1957
- [6] H. Ushizaka, S. Murayama, Y. Miyako, Y. Tazuke J. P. S. J. 53.3. (1984) 1136
- [7] H. Ihrig, S. Methfessel Z. Phys. B 24 (1976) 385

図1 CeAg

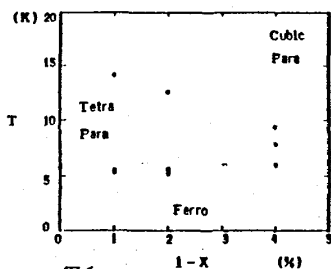
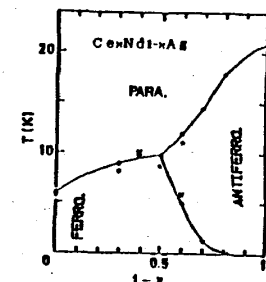
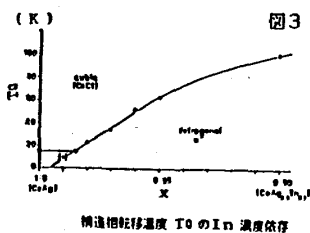
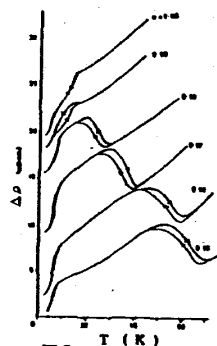
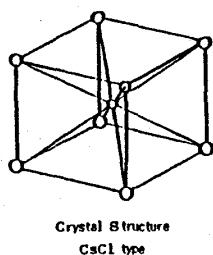


図6 CeNd_{1-x}Ag
温度及び磁気抵抗のNd濃度依存

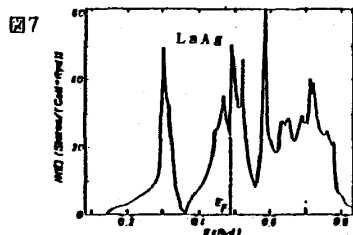


図5 CeNd_{1-x}Agの比熱測定

