

ランタン六硼化物の格子振動

東北大・理 竹原克彦, 糟谷忠雄

§1. 序

稀土類六硼化物(RB_6)の格子振動に関して, 既に得られているデータと, それらの問題点を整理する。

1) ラマン散乱では B_6 分子内振動である $A_{1g}(T_1)$, $E_g(T_{12})$, $T_{2g}(T_{25})$ の3つのモードがラマン活性であり, これらの測定は2価及び3価の稀土類六硼化物で行なわれている¹⁾。特徴は, T_{2g} モードのみ稀土類が2価から3価で大きく変化し, 2価の場合, 約 100 cm^{-1} ほど高い振動数を示す。価数振動を示す SmB_6 では T_{2g} が2価と3価の中間に存在するか, 高濃度近藤状態を示す CeB_6 では, いずれも3価の内挿直線にのっている。

$La_{1-x}Ba_xB_6$ では上記モード以外にも 208 cm^{-1} と 590 cm^{-1} のシグナルが観測されており, 前者は Γ 点の光学モード(T_{1u} , T_{15})に対応するものと予想される。

2) 音速の測定より弾性定数が得られる(表1)。 CeB_6 と SmB_6 では C_{12} が負の値となる³⁾。価数振動物質で C_{12} が負となる事は $Sm_{1-x}Y_xS$ や $TmSe$ でも報告されており⁴⁾, 価数振動物質の一つの特徴である。一方, 非磁性, 正常金属である LaB_6 では, C_{12} は正ではあるが, 小さな値となる。これに対し, 非磁性, 非金属である YbB_6 の弾性定数は LaB_6 とはかなり異なっている⁵⁾。 LaB_6 と YbB_6 との比較から, LaB_6 では異方的な金属結合が弾性定数にかなりの寄与をしていると予想される。

3) RB_6 の低温比熱の格子振動による部分の温度変化(C/T と T^2 のプロット)は, 数度Kの所で折れ曲りが存在し, これは B_6 が形を変えずに回転する, 回転モードのソフト化に因ると解析されていた⁶⁾。

4) 最近, 中性子散乱の実験により LaB_6 のフォノンの分散が測定された⁷⁾(図1)。この結果は3)の予想を否定するものであり, 低温比熱の異常はむしろ格子欠陥による可能性がある。次に図1の特徴は, 音響モードは, ω が0.2と0.5の間で約 100 cm^{-1} とほぼ平坦な波数依存性を示すこと, 回転モードはR点($1/2, 1/2, 1/2$)近傍で観測されているが, 同一のモードはM点($1/2, 1/2, 0$)近傍でも観測されるはずであるがこれは観測されていないこと, 等である。

5) 計算によりフォノン分散を導出する試みは, 中性子散乱の実験が出る前に, 2つのグループによりなされた。まずSchell⁸⁾が, 中性子散乱により得られた LaB_6 のフォノンの状態密度に, 原子間の3体力まで導入してフィットしたが, ラマン散乱で得られた E_g モードが合わない点と, 音速がかなり小さい点の短所がある。更に,

Table 1. Elastic constants of various materials with the CaB_6 type structure. The values for YbB_6 are from Ref.5. The unit is 10^{11} dyne/cm^2 .

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_B
LaB_6	45.33	1.82	9.01	16.32
CeB_6	40.6	-9.3	7.8	7.3
SmB_6	41.7	-6.7	7.8	9.4
YbB_6	30.87	6.12	4.34	14.37

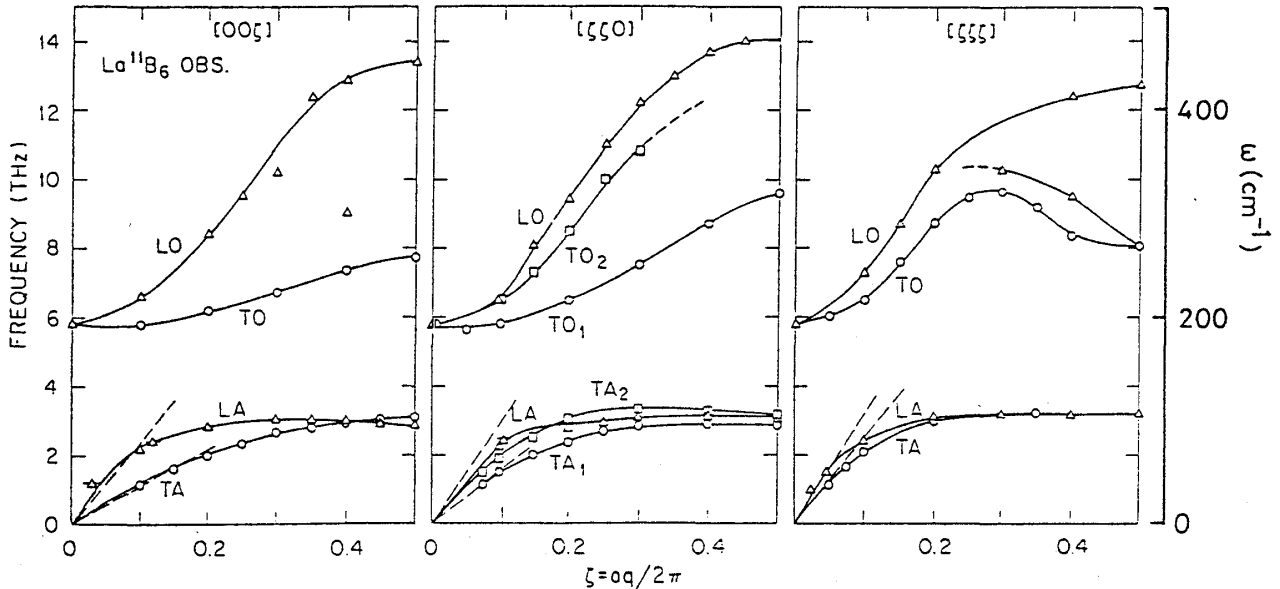


Fig. 1. Phonon dispersion curves of La^{11}B_6 measured by the inelastic neutron scattering (from Ref.7).

結果的には回転モードが4)の結果とは全く合わない。これに対し、吉松は、短距離中心力のみで、 LaB_6 のラマン散光のデータ(A_{1g} , E_g , T_{2g} 及び T_{1u} モード)にフィットする解析を行った⁹⁾。B-B間の第1, 第2近接とLa-B間の第1近接原子間の中心力のみでは音速がかなり小さくなる。次にLa-La間の第1近接原子間まで含めて音速もフィットしたが、ゾーン端で縦波の音響モードの振動数が測定値の約2倍と大きくなる。また状態密度の測定で見えている約110 meV (880 cm^{-1})近傍のピークに対応するモードが存在しない。

本研究では、 CeB_6 と SmB_6 の参照系としての LaB_6 , YbB_6 の格子振動の振舞を解析する。特に LaB_6 で C_{12} が正ではあるが、小さな値をもつ理由の解析に重点をおく。

§2. モデル計算

§2-1 モデル

1) まず最初、近接原子間の中心力ポテンシャルのみ考えた。

$$\phi(r), \quad \vec{r} = \vec{r}_{\ell k} - \vec{r}_{\ell' k'} \quad (1)$$

$\vec{r}_{\ell k}$ は ℓ 番目の単位格子中 k 番目の原子の位置ベクトル。従って、フィッティング・パラメーターは中の r について1回と2回の微係数 $\phi'(r)/r$ と $\phi''(r)$ である。 CaB_6 型結晶では、中心力ポテンシャルのみを考察しても、コーシーの関係($C_{12} = C_{44}$)は成立しない筈であるが、現実に上記パラメーターを変えながら種々の計算を行った結果は、 C_{12} と C_{44} とが常にコーシーの関係を充てながら変化することかわかった。そこで、中心力以外の力の導入が必要となる。可能性として、

- a: 3体力(最も簡単には B_6 分子内、B間の角度を 90° に保つ分子結合型の力)。
- b: 希土類原子間に働く体積依存力(この力の起源については、後から考察する)。

具体的計算はa, b何れの場合にも行ったが, aの場合は望ましい結果が得られない。以下bの場合について述べる。

2) 調和近似の範囲内で取扱う。

3) ポテンシャル・エネルギー極小配置で扱う。即ち, 実際に測定された結晶の格子定数(a)とパラメーターの値で結晶が安定に存在することも保障する。

以上の枠組みの中で体積依存力は次の様に扱う。体積依存ポテンシャル・エネルギーを $\psi(v)$ (v : 体積) とすると,

$$\alpha = v^2 \psi(v) / v^3 \quad (2)$$

と定義する。以下では第1微分の項だけ考える。第2微分の項は後述のR-R=体積の項として取入れる。稀土類原子の変位ベクトルを $\vec{u}_R(\vec{r})$, 質量を M_R と書くと, 運動方程式は

$$M_R \ddot{\vec{u}}_R = \text{grad}(\alpha \text{div} \vec{u}_R) \quad (3)$$

となり, $\vec{u}_R$ をフーリエ展開して基準座標 $\vec{e}(\vec{r}, j)$ で分解すると

$$\omega_j^2(\vec{r}) u_R(\vec{r}, j) = \frac{\alpha}{M_R} \sum_i (\vec{r} \cdot \vec{e}(\vec{r}, j)) (\vec{r} \cdot \vec{e}(\vec{r}, i)) u_R(\vec{r}, i) \quad (4)$$

となり j が縦波を表わす時しか判らない。但し, ここでは $\vec{r}$ が充分小さくて連続体モデルの使える領域での議論である。 $\vec{r}$ の大きい領域は実験からLa-La間の力は無視できるので, 上記力は長距離力で短距離力は無視すべきことを意味する。したがって α には $\vec{r}$ の大きい時に零になる様な適当な減衰因子 $f(\vec{r})$ を掛ける。従って上記力の判くのは $\vec{r}$ の小さい領域の縦波音響モード及び Γ 点で一番低エネルギーのLaの縦波光学モードである。これ以外のモードに対してはこの力を無視した。

次に, ポテンシャル・エネルギー極小配置の条件は, RB_6 1分子当りのポテンシャル・エネルギーを

$$U = \frac{1}{2N} \sum_{\vec{r}} \sum_{\vec{r}' (\neq \vec{r})} \phi(\vec{r}, \vec{r}') + \psi(a^3) \quad (5)$$

N は稀土類原子数である。

$$\frac{\partial U}{\partial a} = 0 \quad \text{かつ} \quad \frac{\partial U}{\partial b} = 0 \quad (6)$$

但し, a はR-Rの最近接距離(格子定数), b は B_6 内B-Bの最近接距離である。尚, (6)式より, ϕ と α に対する2つの線型方程式が得られる。

§2-2 フィットング・ポイント

次にフィットする点として, ラマン散乱で得られている A_{1g} , E_g , T_{2g} モードの3点と Γ 点の光学モード(T_{1u} , LaB_6 の中性子散乱では 192 cm^{-1} であり, 以下の計算では LaB_6 , YbB_6 何れもこの値を用いる)とで, 合計4点とする。実際には Γ 点の光学モードは 3×3 行列を対角化して得られるため, ほぼこのモードと比例関係をもつ $M_2'(TA_1)$ モードを使う。よって, 上記(6)式と合わせて, フィットング・パラメーター ϕ' と ϕ'' と α に関する線型方程式が6個得られる。但し, 状態密度図より約 900 cm^{-1} 近傍にもかなり

の状態が存在しており、これは T_{1u} 及び $T_{2u}(\Gamma_{25})$ と考えられるので、これが ω の近傍に来ることが必要となる。

§2-3 計算に取入れる原子間相互作用

以下の計算には、 LaB_6 で測定されている u パラメーター、 $u = 0.3$ を用いる。次の原子間相互作用を考える。また()内に格子定数単位での距離を記す。

B-B: 第1近接(0.4, B_6-B_6 間距離), 第2近接(0.424, B_6 内最近接)
第3近接(0.6, B_6 内対角線)

R-B: 第1近接(0.735), 第2近接(1.07)

R-R: 上述の様にLa間の相互作用は長距離型で α の小さい所でだけ作用するので、La-La間の二体中心力も次の様に導入する。但し第二微分の項だけ考え第一微分は零とおく。具体的には、ダイナミカル・マトリックスに次の型を代入。対称性は第1近接(1.0)とし、波数依存性は長距離型とする。実際の計算では、簡単のため上記す(1.0)と掛ける。

§2-4 計算結果

計算で得られた ϕ' , ϕ'' , α の値と弾性定数を表2にまとめた。また LaB_6 の結果を図2に示した。まず LaB_6 の場合は、B-Bの第3近接まで入れた事(case I)により、 $T_{1u}(\Gamma_{15})$ モードが約 870 cm^{-1} となり、状態密度の測定⁸⁾と一致した。これはしかしながら低エネルギー領域、特に C_{11} , C_{12} , C_{44} が全く合っていない。特に C_{12} と C_{44} は常にほぼコーシーの関係が成立する。 α として負の値を導入すると C_{12} が小さくなり(III),

Table 2. Some examples for the values of force constants and the calculated values of the elastic constants compared with the values for LaB_6 , CeB_6 and YbB_6 . The unit is $1.661 \times 10^4 \text{ erg/cm}^2$ for force constants, $10^{11} \text{ dyne/cm}^2$ for elastic constants and cm^{-1} for frequency of Γ_{15} mode.

	case	I	II	III	IV	V	LaB_6 exp.	CeB_6 exp.	VI	VII	VIII	IX	YbB_6 exp.
B-B	ϕ_1'/r	2.49	2.49	2.45	2.45	2.38			4.07	1.93	1.95	1.95	
	ϕ_1''	10.79	10.79	10.44	10.44	9.93			14.40	11.25	11.37	8.37	
	ϕ_2'/r	2.69	2.69	2.76	2.76	2.87			1.63	2.87	2.85	4.35	
	ϕ_2''	6.89	6.89	6.96	6.96	7.07			5.87	7.11	7.08	8.58	
	ϕ_3'/r	-4.0	-4.0	-4.0	-4.0	-4.0			-1.0	-1.0	-1.0	-4.0	
	ϕ_3''	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0			6.0	6.0	6.0	6.0	
R-B	ϕ_1'/r	-0.21	-0.21	-0.08	-0.08	0.11			-0.34	0.59	0.55	0.55	
	ϕ_1''	1.16	1.16	0.90	0.90	0.52			1.45	1.09	1.18	1.18	
	ϕ_2'/r	0	0	0	0	0			0	-0.5	-0.5	-0.5	
	ϕ_2''	0	0	0	0	0			0	-0.5	-0.5	-0.5	
R-R	ϕ''	0	4.25	0	4.25	4.25			0	0	1.4	1.75	
	α/a^2	0	0	-0.6	-0.6	-1.5			0	0	0.2	0.2	
	C_{11}	31.60	48.67	28.27	45.33	40.30	45.33	40.6	34.80	24.14	30.86	30.93	30.87
	C_{12}	8.74	8.74	1.82	1.82	-8.59	1.82	-9.3	11.31	4.53	6.81	6.23	6.12
	C_{44}	9.22	9.22	9.52	9.52	9.91	9.01	7.8	11.53	4.71	4.61	4.63	4.34
	$\omega(\Gamma_{15})$	871	871	880	880	893			769	895	892	1015	

La-Laの相互作用中”を導入する事(IV)で C_{11} まで含めて実測値に合わせることが出来る(図2)。尚、図1と比較し、計算結果ではR点の回転モード(R_{15})が約 90 cm^{-1} ほど高エネルギー側にシフトしているが、全体的にはほぼ満足できる。次に α として更に小さな値をとると(V), CeB_6 の弾性定数に一致する。 $(\text{CeB}_6\text{の状態密度とも一致する})$ 。

次に YbB_6 の場合、 T_{1u} モードの位置が不明なため、パラメーターに任意性が残るが、一応 T_{1u} の位置はほぼ LaB_6 と同じ値とする。R-Bの第1近接迄の範囲で合せるとVIの様になり弾性定数が大き過ぎる。 C_{44} が LaB_6 の約半分であり、これはYb-Bの第2近接を導入する必要がある(VII)。 C_{12} と C_{44} の大小関係も逆転するために、正で小さな α の値が必要となり、

Yb-Ybの中”を導入すると C_{11} まで含めて実測値に一致させることができる(VIII)。尚、B-Bの第3近接の値が LaB_6 の値とかなりずれているが、これは LaB_6 と同じものを用いると(IX), $T_{1u}(T_{15})$ モードのエネルギーが 1015 cm^{-1} と大きくなる。特徴として、R-Bの相互作用が大きくなっている。R間の相互作用は非金属になった事により当然小さくなっている。

§3. まとめ

LaB_6 で C_{12} が小さくなるのは体積依存力による。この力の起源としては、La-Laの長距離力は単純な二体中心力型で表わせないためであり、この長距離力は伝導電子を媒介とするものと考えられる。La間の力は負つまり体積を縮めればエネルギーが上がる方向にあり、これは伝導帯は主としてB-Bの最初の反結合軌道からできていることの反映と思われる。

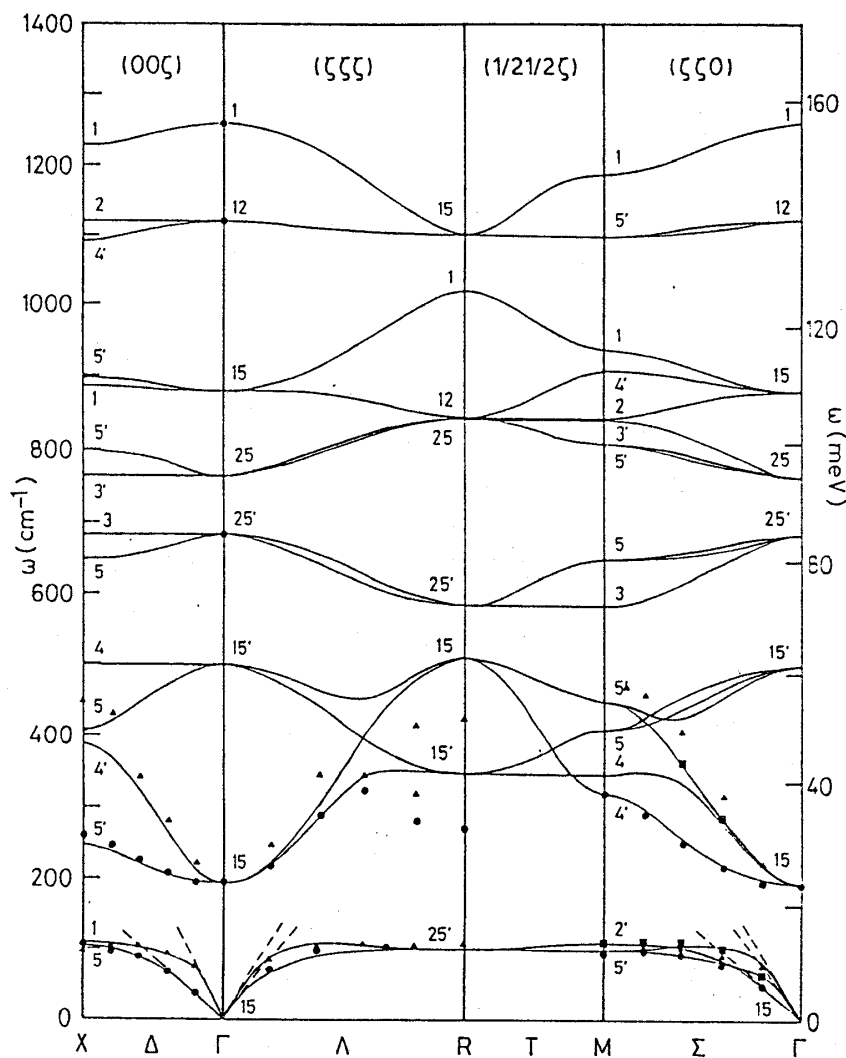


Fig. 2. Calculated phonon dispersion curves of LaB_6 . Values of parameters are case IV in table 2. The dashed lines have been calculated from the elastic constants. Experimental points are also shown.

る。体積力と二体力との分離の微視的な物理機構との関係は明らかでない。CeB₆における負のC₁₂は更に小さな負の α の値によるとの結果が得られたが、これがp-f混成効果によるとすれば、p-f混成のエネルギーの得は体積の減少と共に小さくなるという一見矛盾したことになる。これはp-f混成行列の増大より $E_F - E_f$ の増大の方が大きいことを意味する。より詳しい研究が必要である。

単体金属の場合には、体積依存力について微視的に調べられているが¹⁰⁾、LaB₆等の化合物等では理論がまだ不十分である。今後はバンド計算の結果に立脚した微視的理論説明が必要である。

謝辞

公表前のLaB₆の中性子散乱のデータを下さったSmith, Dolling, 国井の各氏, 研究会直前にYbB₆の結晶を成型し弾性定数の測定をして下さった笠谷, 後藤の両氏に感謝いたします。計算の一部には柳瀬章(大阪府大)による空間群既約表現のプログラム(TSPACE)を使用した。

References

- 1) M. Ishii, M. Aono, S. Muranaka and S. Kawai; Solid State Commun. 20, 437 (1976)
K. Kojima, K. Ohbayashi, T. Hihara, S. Kunii, T. Komatsubara and T. Kasuya; Phys. Lett. 72A, 51 (1979)
- 2) T. Tanaka, T. Akahara, E. Bannai, S. Kawai, N. Tsuda and Y. Ishizawa; J. Phys. C 9, 1235 (1976)
- 3) T. Kasuya, M. Kasaya, K. Takegahara, T. Fujita, T. Goto, A. Tamaki, M. Takigawa and H. Yasuoka; J. Mag. Mag. Mat. 31-34, 447 (1983)
- 4) H. A. Mook and R. M. Nicklow; Phys. Rev. B20, 1656 (1979)
H. Boppert, A. Treindl, P. Wachter and S. Roth; Solid State Commun. 35, 483 (1980)
- 5) T. Goto and M. Kasaya; private communication.
- 6) T. Kasuya, K. Takegahara, T. Fujita, T. Tanaka and E. Bannai; J. de Physique 40, C5-308 (1979)
- 7) H. G. Smith, G. Dolling and S. Kunii; private communication.
- 8) G. Schell, H. Winter, H. Rietschel and F. Gompf; Phys. Rev. B25, 1589 (1982)
- 9) H. Yoshimatsu; Master Thesis (Tohoku University, 1982)
- 10) E. G. Brovman and Yu. M. Kagan; in Dynamical Properties of Solids, eds. G. K. Horton and A. A. Maradudin (North-Holland, 1974) vol. 1, p. 191.