

Sm₃Se₄ の価数揺動時間

東北大・科研
東北大・理*

田巻 明・後藤輝米・藤村忠雄
国井 暁・鈴木 孝・糟谷忠雄*

Th₃P₄型結晶構造をもつ希土類カルコゲナイドのうち、R₃X₄ (R = Sm, Eu; X = S, Se, Te) は 2価と3価のイオン (R²⁺, R³⁺) が 1:2 の割合でランダムに Th サイトを占めており、かつ 4f レベルがバンドギャップの中間に存在し、高温では熱的な価数揺動を示すという点で興味深い物質である。このうち Sm₃Se₄ は活性型の電気抵抗を示し、またホール係数が非常に小さいことから Eu₃S₄ のメスバウアー効果の実験で示されるような熱的な価数揺動を起こす典型物質であると考えられ、しかも低温まで charge-ordering を生じない点でも極めて興味深い物質である。今回は Sm₃Se₄ の価数揺動状態の研究を、単結晶を用い 500 Hz ~ 1500 MHz の交流電気抵抗と 10 ~ 70 MHz の超音波音速測定によって行ったこととがらについて報告する。

図1は交流電気抵抗の温度変化である。この温度変化は一般の disorder-system と同じように見えるが、Sm₃Se₄ ではキャリアが 4f 電子であることを考えると分散が始まるのは 4f の hopping の速度が測定周波数とほぼ等しくなる点と言えよう。我々はここで次のような電気伝導のモデルを立て実験結果の解析を行った。4f の hopping であることを考えると、4f では波動関数の広がり小さいため、アモルファスのような長距離の hopping はきかず、nearest site との hopping のみを考えれば十分と思われる。したがって電気

伝導のモデルとして

$$J_x = \frac{1}{2} V_x (\rho_x - \rho_{x+1} + 2dE) \quad (1)$$

を考える。ここで $V_x^{-1} = \tau_0 e^{\Delta U/kT}$, $E = E_0 e^{i\omega x}$ であり、単純にするため一次元の伝導を考えた。activation energy ΔU は、Sm²⁺ と Sm³⁺ の ion が結晶中にランダムに分布していることに起因して分布して存在すると考えられる。そこで我々は ΔU の分布として一般的なガウス分布 $G(U) = (1/\sqrt{2\pi}D) \cdot \exp\{-\frac{1}{2}(\frac{U-U_0}{D})^2\}$ を仮定して実験結果の解析を行った。①式を x で微分しフーリエ変換 $J_x = \sum_g j_g e^{i(gx_1/4 - \omega t)}$, $V_x = \sum_g V_g e^{i(gx_1/4)}$ を行い $A_{g,k} = V_{g-k} \{1 - \cos(ag)\}$ とすると①式は $(A_{g,k} - i\omega) j_k = i d\omega E_0 V_g$ となりスペクトル表示を用いて電気伝導率を

$$\sigma(\omega) = d\omega^2 \sum_j \frac{b_j^+ V_g b_j}{\lambda_j - i\omega} \quad (2)$$

図1. 交流電気抵抗の温度変化

と表すことができる。ここで λ_j と b_j は A の固有値と固有ベクトルであり、 a は Sm-Sm

向の距離である。図1の実線は $U_0 = 0.14 \text{ eV}$, $D = 0.022 \text{ eV}$, $\tau_0 = 2.4 \times 10^{-14} \text{ sec}$ とし、ランダム性をモンテカルロ法を用いて計算したものである。ただし低温部の flat な温度変化は活性型では説明できない。tunneling type の伝導を現象論的に入れることにより、 10 MHz 以上の周波数では図のように fit できるが、 10 MHz 以下では中間温度での fitting はよくない。このことは低温では $4U$ の分布がさらに大きくなると考えられる。

図2は 10 MHz の超音波を用いて測定した C_{11} , $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$, C_{44} の温度変化であり 100 K 付近の弾性異常について $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$ と C_{44} の分散を測定したものが図3と図4である。我々はこの結果について線形応答の理論から分布した緩和時間をもち系に対する弾性定数と吸収係数を

$$\begin{cases} C(\omega) = C(\infty) + \{C(0) - C(\infty)\} \int \frac{G(u) du}{1 + \omega^2 \tau^2(u)} \\ \alpha(\omega) = \frac{U(\omega) - U(\infty)}{2U(\infty)} \cdot \omega^2 \int \frac{G(u) \cdot \tau(u)}{1 + \omega^2 \tau^2(u)} du \end{cases} \quad (3)$$

として解析を行った。ここで $C(\infty) = \rho V(\infty)^2$, $C(0) = \rho V(0)^2$, $\tau(u) = \tau_0 \exp(u/kT)$ であり交流電圧抵抗の計算で用いたのと同じパラメータを使用して計算したのが図3と4の点線であり図のようにほぼ実験結果を再現できる。

したがって交流電圧抵抗と超音波の実験結果による

と、 Sm_3Se_4 中の $4f$ 電子は高温では本文中に記述されたパラメータで特徴づける熱的なホッピングをしてりと結論される。しかしながら低温での電気伝導は活性型からずれており温度によらない揺動機構が存在するものと推論される。

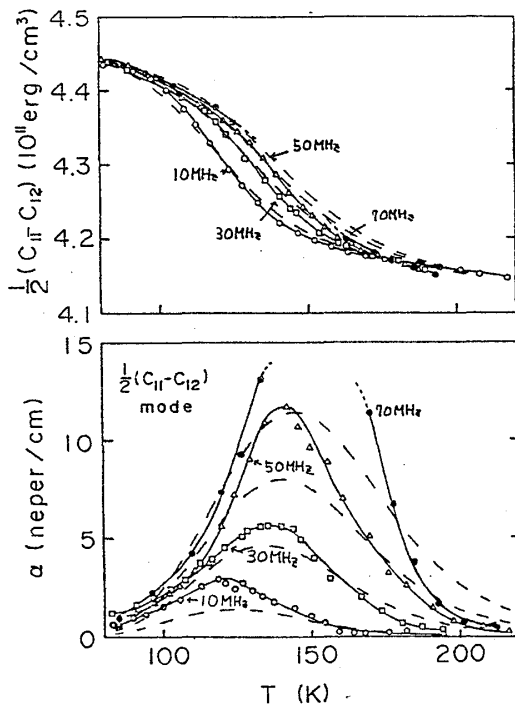


図3. $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$ モードの超音波分散

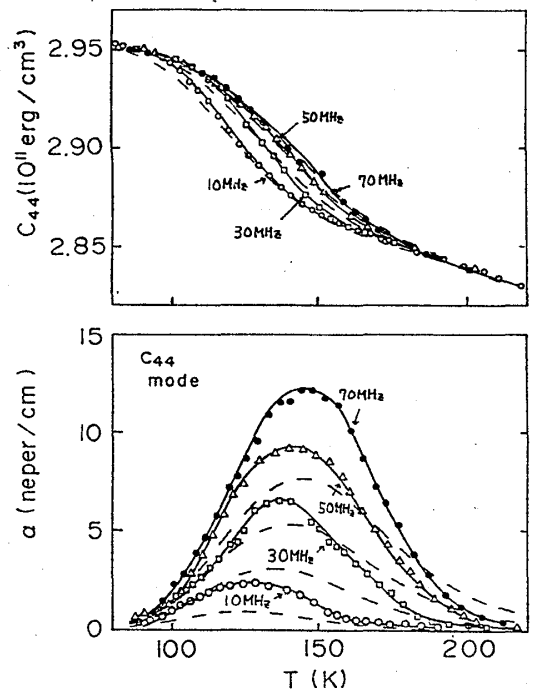


図4. C_{44} モードの超音波分散

このことは $10 \sim$

50 K の温度付近に生じると考えられる Sm^{3+} の $J = \frac{5}{2}$ の状態からの結晶場効果による音速のソフト化がほとんど見られないことから、低温での状態は Sm^{2+} の $J = 0$, Sm^{3+} の $J = \frac{5}{2}$ の原子的な状態では記述できず何かバンド的な状態を形成しているものと思われる。