

CeBe の 弾性定数

東北大・科研^{*}, 東北大・物理^{*}, 東北大・金研^{**} — 後藤輝寿, 田巻 明,
国井 暁^{*}, 中島哲夫^{**}, 藤村忠雄, 糟谷忠雄^{*}

§1 4f 電子と弾性定数

希土類化合物の磁性を荷っている 4f

電子は一般には良く局在しているが, 4f 状態が Fermi 面の近くにある場合には 4f 電子は狭い Band を形成し動き回る方が安定であることもある。このような 4f 電子の振舞は, 希土類化合物の弾性的性質とどのような関係があるのだろうか。CeBe の実験結果を中心に考えてみたい。4f 電子が局在している正常な希土類化合物では, 結晶場で分裂した 4f 状態はその対称性に特有な空間電荷分布をもっている。この電荷分布の異方性によって生じる電気的多重極 moment は物質の巨視的歪と相互作用をする。これは magnetoelectric 相互作用と呼ばれ, quadrupole opr. O_P と歪 e_P と 2 次のように記述される。

$$\mathcal{H}_{me} = - \sum_P g_P O_P^{\dagger} e_P \quad (1)$$

このような系での弾性定数 C_P の温度変化は, “strain susceptibility” χ_s を

$$-g_P^2 \chi_s = \frac{\partial^2 E}{\partial e_P^2} = N \left\{ \left\langle \frac{\partial^2 E_i}{\partial e_P^2} \right\rangle - \frac{1}{kT} \left\langle \left(\frac{\partial E_i}{\partial e_P} \right)^2 \right\rangle + \frac{1}{kT} \left\langle \frac{\partial E_i}{\partial e_P} \right\rangle^2 \right\} \quad (2)$$

と定義することにより, $C_P(T) = C_P^0 (1 - g_P^2 \chi_s(T))$ と表現できる。(2) 式

の χ_s は良く知られた magnetic susceptibility χ_m と類似していることに注意されたい。もし何かの原因で結合定数 g_P が大きい場合には, ある温度で格子系が不安定となりうる。これは良く知られた Jahn-Teller 相転移に対応する。弾性定数への結晶場の影響が (2) 式によって理解できる例として, SmSb , CeAl_2 などが知られている。

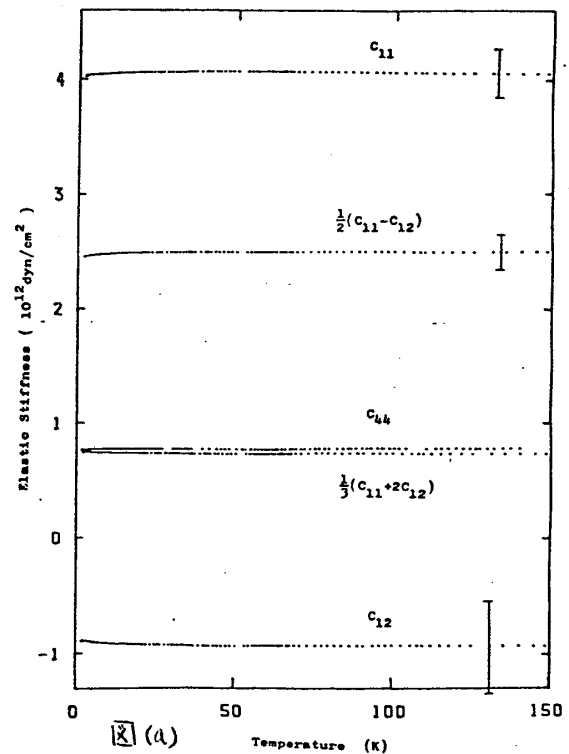
これに対して原子価揺動を示す希土類化合物では, 4f 状態が不安定であり, (1) 式の m.e. 相互作用だけでは弾性的性質を理解できない。このような系では 4f と 5d の hybridization に phonon が必ず関与している。したがって phonon の分散関係に異常があらわれる。弾性的性質としては, Γ_1 の対称性を持つ $C_B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ に異常があると期待される。このような例

としては, $TmSe$, $Sm_{0.75}Y_{0.25}S$ などが知られている。

§2 CeB_6 の実験結果

CeB_6 は B_6 を一つの分子と見れば, $CuCl_2$ 型の結晶構造 (O_h^2) をもっている。このような立方晶の結晶では, 弾性定数は対称性から次の3個の mode に分類される。 Γ_1 , $C_B = (C_{11} + 2C_{12})/3$; Γ_3 , $(C_{11} - C_{12})/2$; Γ_5 , C_{44} 。実験的には, 縦波 C_{11} , 横波 $(C_{11} - C_{12})/2$, C_{44} を測定し, $C_B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ は計算で求めた。音速の測定はジキラー法による超音波測定装置を使い, 周波数は 10 MHz であった。使用した CeB_6 単結晶は $[100]$, $[110]$ 方向のもので, 得られた超音波エコーは10個以上あり良質の単結晶と判断できる。図(a)には CeB_6 の弾性定数の温度変化を示した。 CeB_6 の弾性定数 C_{12} は図(a)からわかるように, $C_{12} = -9.3 \times 10^{12} \text{ erg/cm}^2$ と負の値をもっている。これは CeB_6 の x 軸方向に1軸性の圧力を加えると, それに垂直な y, z 方向に結晶が縮むことを意味しており, 異常といえる。

同じように $C_{12} < 0$ とする希土類化合物としては, 原子価揺動状態にあると考えられている $Sm_{0.75}Y_{0.25}S$, $Tm_{0.99}Se$ で見出されている。表に, CeB_6 の結果とあわせて比較してある。 C_{12} が負の値であれば, $C_B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ が小さな値をとる。これは, 系が $C_B \rightarrow 0$ の Valence transition に近いことを意味している。 CeB_6 の弾性定数 C_{12} が負であることは, この系でも原子価揺動状態があることを意味しており, CeB_6 の4f 電子状態を考える上で興味深い。



表

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$(C_{11} + 2C_{12})/3$
* $Sm_{0.75}Y_{0.25}S$	11.3	-4.13	2.9	1.0
** $Tm_{0.99}Se$	17.9	-5.7	2.7	2.1
CeB_6	40.6	-9.3	7.8	7.3

* H. Boppart et al; Solid State Commun. 35 (1980) 483

** P. Entel et al; Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 2002

図(b)には、 $(C_{11}-C_{12})/2$, C_{44} の温度変化を拡大して示した。図(b)の挿入図からもわかるように、 $T_1 = 3.15 \text{ K}$, $T_2 = 2.3 \text{ K}$ がいずれも明確な異常を示している。このことは零磁場でも、相転移 $I \xleftrightarrow{T_1} II \xleftrightarrow{T_2} III$ が存在している可能性があることを意味している。 $(C_{11}-C_{12})/2$, C_{44} はそれぞれ 40 K および 30 K 以下でともに約 0.8% の softening を示している。この温度変化を magnetoelastic 相互作用 (1) で説明することを試みた。 Γ_8 quartet と Γ_2 doublet (ground state) とのエネルギー差 $\Delta = 10 \text{ K}$ とし、結合定数を、 $(C_{11}-C_{12})/2$ に対して $g_{\Gamma_8} = 71 \text{ K/ion}$, C_{44} に対して $g_{\Gamma_8} = 30 \text{ K/ion}$ とするとかなり良くフィットできた。しかし、 $\Delta = 10 \text{ K}$ は CeB_6 における Kondo 温度 $T_K = 8 \text{ K}$ に近い値であり、意味のある fitting であるとはいえない。 CeB_6 と同様な dense Kondo system である CeAl_3 でも、弾性定数の温度変化を (1) 式の magnetoelastic 相互作用で説明できないことが知られている。このような Kondo system での弾性異常をどう理解するかは、これからの課題であろう。

- magnetoelastic 相互作用についての文献

B. Lüthi; AIP conf. Proc. 34
7 (1976).

B. Lüthi; in "Dynamical Properties of Solids" Vol 3, Horton and Maradudin, North-Holland (1980)

