

カゴ状構造を持つ物質群に於けるラットリング探索の超音波からの新アプローチ

柳澤 達也 北海道大学創成研究機構



充填スクッテルダイトにおけるラットリング研究の背景

1980年にBrawnとJeitschkoは14種類の充填スクッテルダイトのX線構造解析を行い、カゴ状格子のサイズとそこに内包されたゲストイオンの温度因子の系統的变化から、ラットリングの可能性を初めて論じた¹⁾。充填希土類を変えた場合の格子定数の変化を観ると、最も格子定数が大きい ROs_4Sb_{12} 系(R=希土類)がランタノイド収縮をほとんど示さない点も興味深い。その後Keppensらによって $La_{0.9}Fe_3CoSb_{12}$ の比熱、非弾性中性子散乱、超音波測定(共鳴法)からラットリングに伴う低エネルギーのインシュタイン温度(70 K, 200 K)と、二つの非弾性ピーク(7 meV, 15 meV)、弾性定数 C_{11} , C_{44} に異常が報告された²⁾。この約4年後に、新潟大の後藤グループがパルス超音波法を用いてクラスレート化合物 $Ce_3Pd_{20}Ge_6$ と充填スクッテルダイト $PrOs_4Sb_{12}$ において「磁場に鈍感な」超音波分散を発見し、国内で超音波によるラットリング研究がスタートした^{3,4)}。図1に充填スクッテルダイト ROs_4Sb_{12} (R=La-Nd)の弾性定数 C_{11} の温度変化を比較して示す。矢印で示す弾性異常が超音波分散である。これらの現象論的な解釈を次に示そう。

緩和現象と超音波分散

超音波は固体中を弾性波として伝わり、電気四極子や局所電荷ゆらぎと結合する。実験では音速が観測され、(弾性率)=(物質の密度)×(音速)²で単位体積当たりのエネルギーを表す物理量に変換される。一般に軌道自由度を持つ系の静的弾性率は四極子感受率として理解できる⁵⁾。一方、超音波と結合する自由度が緩和現象を示すときは動的な複素弾性率を考える⁶⁾。これらは磁気感受率としての帯磁率と類推できる。図2は充填スクッテルダイト $LaOs_4Sb_{12}$ の動的弾性率の計算結果である。超音波の測定周波数 ω と系の緩和時間 τ がマッチングする領域(共鳴条件 $\omega\tau \sim 1$)で、実部の弾性率は低周波極限 C_0 から高周波極限 C_∞ へ増大し、虚部の超

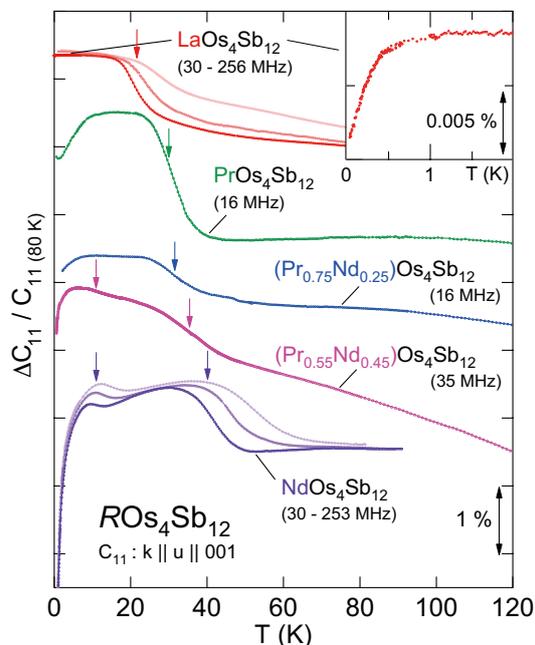


図1 充填スクッテルダイト ROs_4Sb_{12} (R=希土類)の弾性定数 C_{11} の温度変化。下向き矢印は最低周波数において $\omega\tau \sim 1$ となる温度を示す(文中参照)。弾性定数は相対変化で示し、周波数依存性は $LaOs_4Sb_{12}$ と $NdOs_4Sb_{12}$ のみを表示した。挿入図は $LaOs_4Sb_{12}$ の C_{11} の2 K以下の拡大図^{4,7,25,26)}。

音波吸収は極大を示す⁷⁾。これが超音波分散の現象論的な解釈である。アレニウス型の緩和時間を仮定すると、図1に示したような超音波分散の周波数依存性が再現できる。尚、ここで得られた活性エネルギーには、電子-フォノン相互作用などの効果が繰り込まれていると考えるべきで、他の物理量でも見つかっている低エネルギーフォノン励起の特性温度(例えばNQR⁸⁾、比熱⁹⁾、非弾性X線散乱¹⁰⁾、ラマン散乱¹¹⁾)と対応できるのかどうかははまだよく解っていない。これらの対応関係を明らかにするためにはより詳細な理論による橋渡しが必要である。

ラットリングとトンネリング

超音波分散を引き起こす緩和現象はカゴ状化合物のラットリングに限らない。例えば融解石英などのアモルファス物質や、 OH^- をドーピングしたNaClなどのアルカリハライド系における複数の安定点間

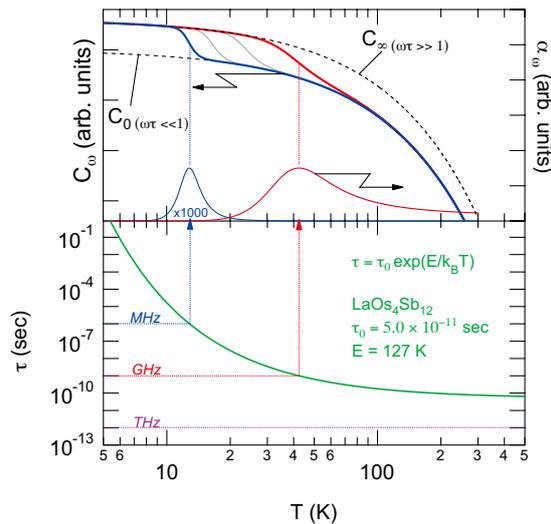


図2 実験⁷⁾で得られたLaOs₄Sb₁₂の活性エネルギー E と特性時間 τ_0 を用いて計算した、動的弾性率 C_ω に現れる超音波分散と超音波吸収係数 α_ω の温度変化(上図)と緩和時間 τ の温度変化(下図)。

をイオンが熱活性振動する現象や^{12,13)}、価数揺動系の電荷ガラスを示すSm₃X₄(X=S, Se, Te)や1次元電荷秩序を示すYb₄As₃のSb混晶系なども超音波分散を引き起こす¹⁴⁻¹⁶⁾。これらの超音波分散は全超音波モードで観測されるのに対し、クラスレート化合物R₃Pd₂₀Ge₆(R=La, Ce, Pr, Nd)と、充填スクッテルダイト化合物ROs₄Sb₁₂(R=La, Pr, Nd)のラットリングに伴う超音波分散は、それぞれ Γ_5 モードの弾性定数 C_{44} と、 Γ_{23} モードを含む弾性定数 $(C_{11}-C_{12})/2$ や C_{11} に選択的に現れ、他のモードには現れない^{7,17)}。一方、PrOs₄Sb₁₂において Γ_4 と Γ_{23} モードの両方に超音波分散が観測されている結果も報告されており¹⁸⁾、詳細な実験で決着をつけるべきである。さらにRFe₄Sb₁₂(R=La, Ce, Pr)でも Γ_4 と Γ_{23} モードの両方で明瞭な超音波分散と低温ソフト化が観測されており、モード選択性が無い^{19,20)}。これらの超音波分散のモード選択性を説明するための理論的なアプローチとして、服部らは Γ 点近傍の音響フォノンと光学フォノン間の結合と電子-格子相互作用の異方性を考えた²¹⁾。

表1にカゴ状化合物における超音波によるラットリング探索の現状をまとめた²²⁾。ラマン散乱、非弾性X線、中性子散乱実験では多くのカゴ状物質で共通して内包イオンの振動に伴う低エネルギーのフォノン励起が見えるのに対し^{10,11)}、超音波では超音波分散を示す系と示さない系にはっきりと区別される点に注目されたい。また、超音波分散を示す系

表1 R₃Pd₂₀X₆(R=La, Ce, Pr, Nd; X=Si, Ge)と充填スクッテルダイトRT₄X₁₂(R=La, Ce, Pr, Nd, Sm; T=Os, Ru, Fe; X=Sb, As, P)の超音波実験によるラットリング探索の現状²²⁾。

R=	La(格子定数)	Ce	Pr	Nd	Sm	U
3-20-6 クラスレート						
R ₃ Pd ₂₀ Ge ₆	◎ 12.482 Å	○	○	○	—	
R ₃ Pd ₂₀ Si ₆	× 12.313	×	×	×		△?
充填スクッテルダイト						
ROs ₄ Sb ₁₂	◎ 9.3029	△	◎	○	△?	
RRu ₄ Sb ₁₂	× 9.2700	×	×	—	—	
RFe ₄ Sb ₁₂	◎ 9.1395	◎	◎	○	—	
ROs ₄ As ₁₂	— 8.5437	—	△?	—	—	
RRu ₄ As ₁₂	—? 8.5081	—?	—?	—	—	
RFe ₄ As ₁₂	— 8.3253	—	△?	—	—	
ROs ₄ P ₁₂	○ 8.0844	—	—	—	—	
RRu ₄ P ₁₂	× 8.0561	—	△	—	×	
RFe ₄ P ₁₂	× 7.8316	—	△	△	×	

脚注: ◎ 超音波分散と低温ソフト化有り, ○ 超音波分散有り, △ 超音波分散の存在が周波数依存性によって検証されていないもの, × 超音波分散無し, (—) 超音波の報告無し, (?) 本研究計画の対象物質。

では¹³⁹La-NMRの超微細結合定数が負の値を示すことも指摘されている²³⁾。他の分光実験には現れず、超音波やNMR実験に現れるこのコントラストは、ラットリングと電子系の相関に関する重要な情報を与えているのではないだろうか。

表1の「◎」で示される物質では、ラットリングが熱励起されなくなる低温領域で弾性定数の軟化(ソフト化)が観測される⁹⁾。超音波分散と同様に磁場に鈍感なこのソフト化の起源として、カゴに内包されたゲストイオンが熱励起により飛び越えていたポテンシャル障壁間を極低温で量子力学的にトンネリングする描像が考えられる。La₃Pd₂₀Ge₆は弾性定数 C_{44} 、LaOs₄Sb₁₂では弾性定数 C_{11} (Γ_{23} の成分を含む)が温度の逆数に比例したソフト化を示し、トンネリングによる電荷揺らぎの基底状態が、「結晶の対称性を破る」縮退準位であることを示唆している。しかし実際には20 mKの極低温でもソフト化があり、結晶は立方晶のままである。弾性定数の解析から、隣り合うゲストイオン間には弱い反動的相関が存在することが解っており、トンネリングの凍結による低対称相への相転移の可能性が残る。一方では、ゲストイオンの「位置の自由度による多チャンネル近藤効果」への展開も期待でき、新たな重い

電子の形成機構として注目されている^{17, 21)}。ゲストイオンが低温でオフセンター位置に存在しているかどうかを検証するために、中性子散乱で各イオンの核密度分布を観ると、ゲストイオンの平衡位置は測定精度内でカゴの中心（オンセンター）にあり超音波の結果と矛盾する²⁴⁾。両者の食い違いはラットリング研究に於けるもう一つの争点である。

本公募研究の目的とちょっと泥臭い話

NdOs₄Sb₁₂ は LaOs₄Sb₁₂ や PrOs₄Sb₁₂ とは異なり、低温側に 2 つ目の超音波分散を示す^{25, 26)} (図 1)。Sb-NQR による系統的な実験でも NdOs₄Sb₁₂ にのみ複数の共鳴ピークが観測されており⁸⁾、電子-フォノン相互作用が変化し、新たなラットリングモードを生んでいる可能性がある。一方で、 Γ_4 モードの弾性定数 C_{44} にも微小な変化が検出された (図省略)²⁵⁾。指向性の高い高周波で測定を行うとその変化量が減少することから、超音波の波長に対する試料の不完全性 (形状, ひび) から横波成分が縦波超音波に混ざったことを原因と考えている。特に常圧のフラックス法で育成した充填スクッテルダイトは試料内に「す」が入り易く、これは超音波実験のようなバルク実験にとって致命的である。単結晶試料を慎重に抽出することも然りだが、試料の精密な研磨, セッティング方法の改善等の必要性を痛感した。超音波グループは精力的に研究を推進してきたにも関わらず、試料の問題や、微小試料測定の困難、結果の解釈の問題で統一的な見解がなかなか得られなかった経緯がある。

本研究では従来の超音波測定が抱える微小試料測定の困難を克服するため、新たに微小試料測定用の試料ホルダと発振子を開発した。また、並行して 3 GPa までの静水圧下における超音波測定にも挑戦している。高分解能を実現するためにハイブリッドピストンシリンダにインピーダンス整合された極細のセミリジット同軸管を導入し、超音波分散の圧力依存性を測定することが目標である。また、これまでほとんど手つかずの課題として残されていた砒素系充填スクッテルダイト RRu₄As₁₂ (R=La, Ce, Pr) やウランを内包するカゴ状化合物 U₃Pd₂₀Si₆ などを対象とする。

以上が本公募研究の課題名にある「新アプローチ」の正体である。今後も皆様のご協力を得ながら、古

くて新しい超音波の手法を用いてラットリング研究の新展開を計りたいと強く思い念じております。

本稿を書くにあたり、新潟大の後藤輝孝先生、根本祐一先生、広島大の鈴木孝至先生、石井勲博士、JASRI の筒井智嗣博士、岩手大の中西良樹先生、北海道大の網塚浩先生、日高宏之先生、池田陽一氏にご助言をいただきました。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- 1) D. J. Brawn and W. Jeitschko: *J. Less-Common Metals*, **72** (1980) 147.
- 2) V. Keppens *et al.*: *Nature* **395** (1998) 876.
- 3) Y. Nemoto *et al.*: *Phys. Rev. B* **68** (2003) 184109.
- 4) T. Goto *et al.*: *Phys. Rev. B* **69** (2004) 180511.
- 5) B. Lüthi: *Physical Acoustics in the Solid State* (Springer, Heidelberg, 2005) Vol. 148.
- 6) 後藤輝孝, 根本祐一: *日本物理学会誌* Vol. **61**, No. 6 (2006) 408.
- 7) Y. Nemoto *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) Suppl. A, 153.
- 8) H. Kotegawa *et al.*: *Physica B* **403** (2008) 772.
- 9) K. Matsuhira *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 124601.
- 10) S. Tsutsui *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) Suppl. A, 257.
- 11) M. Udagawa *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) Suppl. A 142.
- 12) S. Hunklinger and M. v. Schickfus: *Amorphous Splids: low temperature properties*, ed. W. A. Philips, (Springer-Verlag, New York, 1981).
- 13) E. Kanda *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (1985) 175.
- 14) T. Goto *et al.*: *Phys. Rev. B* **59** (1999) 269.
- 15) A. Tamaki *et al.*: *J. Phys. C* **18** (1985) 5849.
- 16) Y. Nemoto *et al.*: *Phys. Rev. B* **61** (2000) 12050.
- 17) T. Goto *et al.*: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 184126.
- 18) Y. Nakanishi *et al.*: *Physica B* **359-361** (2005) 910.
- 19) I. Ishii *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 084601.
- 20) I. Ishii *et al.*: *J. Phys: Conf. Ser.* **150** (2009) 042071.
- 21) K. Hattori and K. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 094603.
- 22) ラットリングを示す他のカゴ状物質については誌面の都合上割愛させていただきました。超音波物性の参考文献として、充填スクッテルダイト系は、スクッテルダイト・ニュースレター Vol. 6, No. 1 (7th issue) (2009); 3-20-6 クラスレート系は、T. Goto *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 024716, 内の引用文献をご参照ください。
- 23) Y. Nakai *et al.*: *Phys. Rev. B* **77** (2008) 041101.
- 24) K. Kaneko *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 074710.
- 25) T. Yanagisawa *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 074607.
- 26) T. Yanagisawa *et al.*: *Physica B* **404** (2009) 3235.