

カゴ状化合物の局所フォノンと伝導電子の結合 に対する超音波スペクトロスコピー

柳澤 達也 北海道大学理学研究院



本ニュースレターに前回の私の記事が掲載されてから¹⁾、早いもので二年が経ち、その間に私の所属部局も若干変わりました。先の公募研究では充填スクッテルナイト化合物 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ をはじめ、同系で最も高い T_c を持つ $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$ 、ウランを内包するクラスレート化合物 $\text{U}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$ 等のカゴ状化合物における超音波測定を行ってまいりました²⁻⁴⁾。今回再び公募研究に採択いただき、感謝申し上げますと同時に身の引き締まる思いがいたします。本稿では $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ の磁場に鈍感な重い電子状態と未解明の低温秩序の問題に焦点を当て、先の公募研究で得られた成果と最近行ったパルス強磁場下における超音波実験の進捗状況をご報告します。

磁場に鈍感な重い電子系 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$

$\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ は充填スクッテルナイト化合物であり、比熱から大きな電子比熱係数 $\gamma \sim 820 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ が見積もられている⁵⁾。この値は $H \parallel \langle 001 \rangle$ 方向の 32 T の強磁場下までほとんど変わらないことが報告されており、これ程までに磁場に鈍感な γ 値の振る舞いは、単なる g 因子の違いや、Ce や Yb 化合物で観られる従来型の磁気近藤効果では説明できない⁵⁾。しかしながら、本系において重い準粒子バンドは未だ観測されておらず、尚かつ、他の Sm 系化合物においても、磁場に鈍感な γ 値を持つものがいくつか見つかっているため⁶⁾、Sm 化合物に観られるこの磁場に鈍感な残留エントロピーが、エキゾチックな重い電子状態に起因するのかどうか定かではない。今後さらに実験的傍証が集まることによってその正体が浮き彫りになってくるかもしれない。

$\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ の超音波分散とラットリング

さて、図 1 に橙色で示した弾性定数 C_{11} は室温から単調に増加し、図中の縦点線の温度で二段のシヨルダー型の異常を示す。この弾性異常は超音波吸収を伴い、その周波数依存性が熱活性化型であり、尚かつ磁場に鈍感であることから $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$ ($R = \text{La, Pr, Nd}$ 、

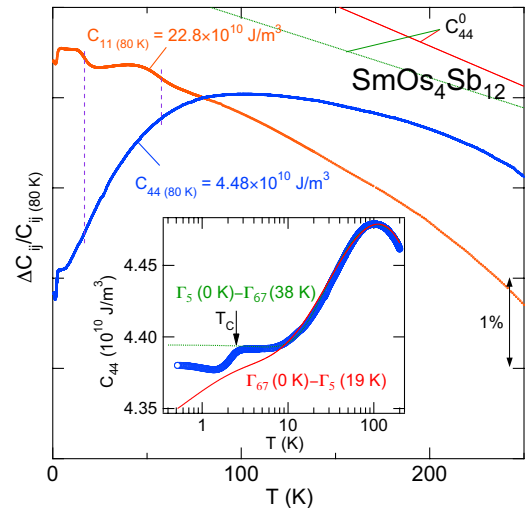


図 1 充填スクッテルナイト $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ の弾性定数 C_{11} と C_{44} の温度依存性。内挿図は C_{44} の温度依存性の温度軸を対数で表示しなおしたもの。緑と赤の曲線はそれぞれ T_b 群に於ける Γ_5 , Γ_{67} 結晶場基底状態を仮定した場合の四極子感受率のベストフィット。

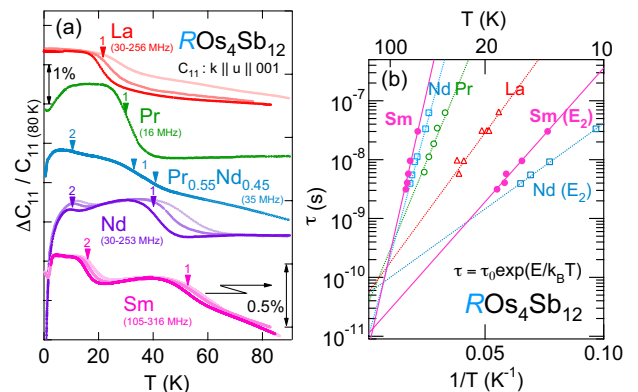


図 2(a) 充填スクッテルナイト $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$ ($R = \text{希土類}$) の弾性定数 C_{11} の温度変化。下向き矢印は最低周波数において $\omega\tau \sim 1$ となる温度を示す。(b) 超音波分散から見積もったパラメータをアレニウスプロットで表示したものの。直線の傾きが活性エネルギーに対応する。

Nd) で観測されたものと同様のラットリングに伴う超音波分散であると結論できる。一方、弾性定数 C_{44} には超音波分散が観測されず、この明瞭なモード依存性は、 Γ_{23} 対称性のオフセンター（電荷）自由度と音響フォノンの結合を示唆する⁷⁾。

図 2(a) に $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$ ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm}$) の超音波分散を比較して示す。興味深いことに、La で観測さ

表1 充填スクッテルダイトにおけるアインシュタイン温度 θ_E , 電子比熱係数 γ と超音波分散から得られた活性エネルギー E_i , 特性時間 $\tau_{0,i}$ の比較.

Compounds	θ_E (K)	γ (mJ mol ⁻¹ K ⁻²)	E_1 (K)	$\tau_{0,1}$ (ps)	E_2 (K)	$\tau_{0,2}$ (ps)
LaOs ₄ Sb ₁₂	60.5	36~56	127	50	—	—
CeOs ₄ Sb ₁₂	—	92~180	—	—	—	—
PrOs ₄ Sb ₁₂	—	310~750	225	31	?	?
NdOs ₄ Sb ₁₂	39.0	520	337	7.5	67	51
SmOs ₄ Sb ₁₂	40.1	820	409	4.4	105	10
LaRu ₄ Sb ₁₂	72.8	47	—	—	—	—
LaFe ₄ Sb ₁₂	87.6	122	350	2.0	—	—
PrFe ₄ Sb ₁₂	—	~1000	360	3.0	—	—

れた1段のショルダー型異常が, Nd と Sm では2カ所の異なる温度領域で観測されることがわかる. 熱活性化型 (アレニウス型) の緩和時間を仮定した現象論的解析から, 活性エネルギー E_i と特性時間 $\tau_{0,i}$ が得られる⁸⁾. それらとアインシュタイン温度, 電子比熱係数を類似物質の諸値⁸⁻¹¹⁾と比較して表1に示した. ここで, ROs₄Sb₁₂系の活性エネルギー (低エネルギー側) がちょうどアインシュタイン温度の2倍程度の大きさをもっているようにみえる. この相関関係が果たして他の系に関しても成り立つのかどうかを今後検証する必要がある.

さて, カゴ状化合物に於いて低エネルギーのアインシュタインフォノンモードは光学的実験で一般的に観測されるが¹²⁾, 超音波分散はカゴを構成する元素の置換に非常に敏感であり, 観測されるかどうかはまちまちである. これは暗に超音波分散が観測される条件として伝導電子と局所フォノンとの結合が必要であることを示唆しているのではなからうか?¹¹⁾ もしそれらの間に新しいエネルギー散逸機構が存在すれば SmOs₄Sb₁₂の磁場に鈍感な電子比熱係数の起源としてラットリングに伴う局所電荷揺らぎと伝導電子との結合が現実味を帯びてくる.

未解明の低温秩序と多体効果

一方, 本系は $T_c = 2.5$ K で非常に弱い強磁性モーメント ($M_s \sim 0.087\mu_B$) を伴う秩序を起こすことがわかっている. そこで放出されるエントロピーは $R \ln 2$ の1.6%であり, なんらかの多体効果により抑制されている可能性がある. 静水圧実験からは, 単純な強磁性秩序ではなく多極子秩序の可能性が指摘されている^{13, 14)}. 図1に青色で示す弾性定数 C_{44} は100 K付近から $1/T$ に比例する減少 (ソフト化)

を示すが, 20 K以下で急激に抑制され, 低温で一定値に収束する. 図1の内挿図は2つの結晶場模型による解析結果である. 一見すると実験結果は Γ_5 二重項基底状態を仮定した四極子感受率のヴァン・ヴレック項の寄与で説明できそうだが, Γ_{67} 四重項基底状態の模型に $T^* = 20$ K の特性温度を持つ多体効果を考慮しても同様の結果が得られる. よって零磁場の弾性定数の温度変化から結晶場基底状態は判別できない. また, 丁度 T^* と同じ温度領域で Sm イオンの平均価数の温度変化が2.76価に収束することが, 共鳴 X 線散乱実験によって調べられていることから¹⁵⁾, Sm の価数揺動も, この多体効果に何らかの影響を及ぼしている可能性がある.

パルス強磁場下超音波実験

超音波で試料中に誘起される歪み場は磁場と直交するため, 磁場中での超音波測定は多極子やオフセンター自由度を分光学的に調べる上で強力なプローブとなる. 今回の公募研究の主題の一つとして SmOs₄Sb₁₂ の結晶場基底状態に決着を付けることを挙げた. そのため, ドレスデン強磁場センターにあるパルスマグネットを用いて $T \geq 1.5$ K, $H \leq 62$ T の低温・強磁場下における弾性応答を観測した. わざわざドイツまで行く動機は, 旨いヴァイツェンを堪能する為だけではなく (全く無いわけではないが), 150 ms 超のロングパルスを利用できることにある. 低温におけるパルス強磁場実験ではエディーカーレントによる温度上昇を避けるためにしばしば試料の磁場に対する断面積を削って対処するが, そうすると超音波測定の感度が落ちることになり, 両者はトレードオフの関係にある. また超音波実験のような数十 kHz の繰り返し周期の時間スケールを持

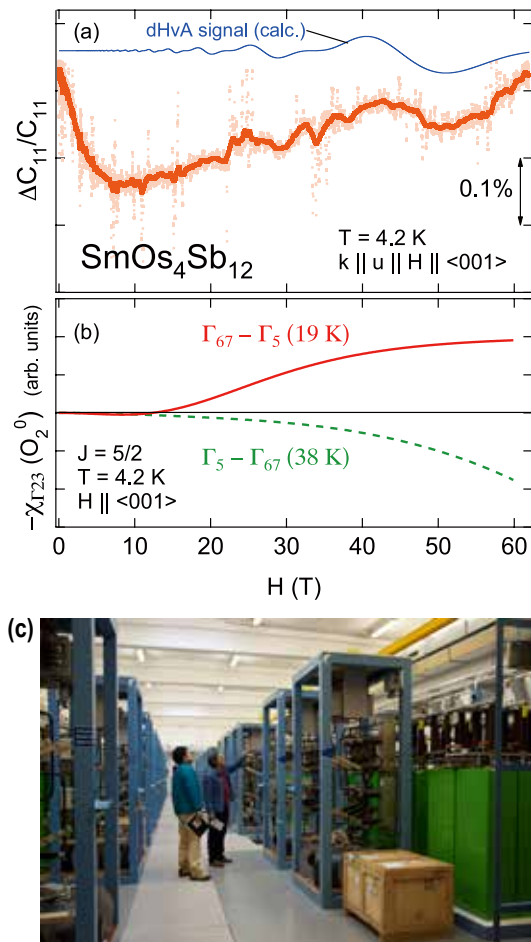


図 3(a) $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ の弾性定数 C_{11} の 4.2 K における磁場変化 (減磁過程). 青色の曲線は 68 T の dHVA 周波数を仮定した場合の音響 dHVA 振動の計算値. (b) 四極子感受率の磁場依存性. (c) Hochfeld-Magnetlabor Dresden(HLD) のキャパシタンスバンク (2.88 MJ \times 15, 1.44 MJ \times 4, 0.9 MJ \times 1, 0.5 MJ \times 1) 内部.

つ測定に於いてロングパルスならばエディーカーレントを抑えつつ十分なデータ点数を得ることができるため、一挙兩得という訳である。

図 3(a) に 30 MHz の縦波超音波で測定した 4.2 K に於ける弾性定数 C_{11} の磁場依存性 (減磁過程) を示す。10 T 付近で極小をとるが、これは静磁場下でも再現しており、低温秩序相の磁気密度が高い領域をひっかけたことによる磁気弾性効果であると考えている。10 T 以上の高磁場領域では音響ドハース・ファンアルフェン振動を繰り返しながら励磁と共にゆるやかに増大する傾向が観られた。弾性定数 C_{11} はバルクモジュラスと Γ_{23} 対称性の四極子感受率 $-\chi_{\Gamma_{23}}$ の和で表される。図 3(b) に $-\chi_{\Gamma_{23}}$ の磁場依存性を示す。 Γ_{67} 四重項基底の結晶場モデルでは磁場に

伴って増大し、 Γ_5 二重項基底では減少する明確な差違が現れることから、パルス磁場下における C_{11} の磁場依存性の結果は Γ_{67} 四重項基底を支持する。

立方晶系において Sm^{3+} ($J = 5/2$) の局在電子状態を仮定した場合、結晶場基底状態が Γ_{67} 四重項基底状態のときは 3 つの磁気双極子、5 つの電気四極子と 7 つの磁気八極子で計 15 の多極子自由度を有する。即ち、 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ は、「多極子自由度」「オフセンター自由度 (ラットリング)」「価数揺動」の 3 つの量子自由度が、プニクトゲンの二十面体の作るカゴの中に詰まった非常に特異な系であることが再確認された。今後は、 $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$ の静水圧下における超音波測定や、ラットリングに対する同位体効果の検証などを行う予定である。

本稿を書くにあたり、下記の方々 (敬称略) にご助言をいただきました。ここに感謝申し上げます。日高宏之 (北大理), 松平和之 (九工大理), 鈴木孝至 (広大先端), 石井勲 (広大先端), 赤津光洋 (HLD)。

参考文献

- 1) 新学術領域研究 重い電子系の形成と秩序化 News Letter Vol. 2, No. 2 (2009) 12.
- 2) T. Yanagisawa *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 043601.
- 3) T. Yanagisawa *et al.*: J. Phys.: Conf. Ser. **273** (2011) 012065.
- 4) T. Yanagisawa *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) SA105.
- 5) S. Sanada *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 246; Y. Aoki, 日本物理学会 2010 年秋季大会 24pTA-7.
- 6) 例えば, $\text{SmCr}_2\text{Al}_{20}$: A. Sakai and S. Nakatsuji, Phys. Rev. B **84** (2011) 201106(R), または $\text{SmPt}_4\text{Ge}_{12}$: R. Gumenuik *et al.*, New J. Phys. **12** (2010) 103035, など.
- 7) T. Goto *et al.*: Phys. Rev. B **69** (2004) 180511.
- 8) Y. Nemoto *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) Suppl. A, 153.
- 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) I. Ishii *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 084601.
- 12) M. Udagawa *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) Suppl. A 142.
- 13) H. Kotegawa *et al.*: Physica B **403** (2008) 772.
- 14) T. C. Kobayashi *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) SA034.
- 15) M. Mizumaki *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 053706.