

$A_8Ga_{16}Ge_{30}$ ($A = Eu, Sr, Ba$) のラマン散乱

広大院総合科学^A 広大院先端物質^B

高須雄一^A, 長谷川巧^A, 荻田典男^A, 宇田川眞行^A, M. A. Avila^B, 高嶋敏郎^B

格子ダイナミクス,特にゲストイオンの運動に注目して,I型クラスレート化合物 $A_8Ga_{16}Ge_{30}$ ($A = Eu, Sr, Ba$) のラマン散乱実験を行った。本研究で用いたカゴ状物質であるI型クラスレートのラマン活性なフォノンは,群論から $3A_g + 8E_g + 9T_{2g}$ (ケージ由来) および $E_g + T_{2g}$ (ゲスト由来) と求まる。ただし,ゲスト由来のモードはゲストイオンがケージの中心に位置していることを仮定している。単結晶試料の偏光ラマン散乱測定の結果と第一原理計算の結果とを比較することで,ラマン活性なモードをすべて同定した。これにより,ゲストモードとケージモードを区別することが可能となった。その結果, $A_{1g} + E_g$ および E_g スペクトルにオフセンターに起因する新たなピークを見出すことができた。

温度依存性の測定から,ケージモードのエネルギーは2 K から 500 K の間で降温に対して増加するというノーマルな振舞いを示した。一方,ゲストモード (E_g および T_{2g}) は反対の振舞い,つまり降温に対して減少するというアブノーマルな振舞いを示した。このアブノーマルな振舞いはゲストイオンに依存せず,いずれの試料に関しても同様の温度依存性を示した。このアブノーマルな温度依存性は,ケージ内の非調和ポテンシャルによって説明される。本研究の結果と原子変位パラメータの温度依存性とを用いて非調和項の影響を見積もることで,このアブノーマルな温度依存性が,まさに非調和項の影響であることを示すことができた。

一方,ゲスト由来の A_{1g} モード,特に $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$ の A_{1g} モードは,降温に伴うエネルギー変化がケージのそれよりも大きく,その温度依存性は $a\sqrt{T_0 - T}$ で良くフィットされた。このソフト化は T_0 以上の温度において, Eu イオンがオンセンター振動することを意味している。ここで,我々はこの転移を新しいタイプの転移と考えた。この系は,ケージのキャリアによってゲストイオン間の相互作用が遮蔽されており,誘電体で見られる通常のソフト化とは異なるからである。そこで,この新しいタイプの転移を「incoherent transition」と呼ぶことを提案する。ゲストイオンのフォノン分散曲線がフラットであることは,これまでに報告されており,実際本研究においても同様の結果が得られている。

最後に, $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ および $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ に関して,本研究で得られたゲストイオンのオフセンターモードおよび超音波測定で得られた同サンプルの音速が,中性子散乱測定で得られたフォノン分散曲線に矛盾なく一致することを示した。さらに $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ に関しては,ゲストイオンのオフセンターモードのエネルギーが,弾性分散の観測されるエネルギー領域と一致していることを示した。