

氏名：米澤茂樹

所属機関：東京大学物性研究所

課題番号：2005B0082

ビームライン：BL35XU

実験課題名： β -パイロクロア酸化物のX線非弾性散乱

研究概要

強相関物質であるパイロクロア酸化物は遷移金属酸化物を代表する物質であり、古くから研究が活発に行われてきた。パイロクロア酸化物の一般式は $A_2B_2O_7$ もしくは $A_2B_2O_6O'$ で示される。ここでAは大きな陽イオン、Bは小さな遷移金属イオンであり A^{2+}, B^{5+} または A^{3+}, B^{4+} という組み合わせが一般的である。A, B, O, O'原子はそれぞれ 16*d*, 16*c*, 48*f*, 8*b*サイトを占有する。ここでB原子は 6 個の酸素原子に囲まれた八面体を作り、その八面体の頂点を共有したネットワークを形成する。B原子のみに着目すると、B原子からなる正四面体が頂点を共有しながら繋がったパイロクロア格子が現れる。このパイロクロア格子はフラストレーション系としてよく知られている。多くの興味深い現象が見つかっており、強相関の観点からパイロクロア酸化物に関する研究が活発に行われてきた。そのような中、数年前、古くから知られていた 5*d*遷移金属パイロクロア酸化物 $Cd_2Re_2O_7$ が超伝導特性を示すことが発見された。超伝導転移温度(T_c)は 1 Kである。 $Cd_2Re_2O_7$ はパイロクロア酸化物として初めて超伝導特性を示す物質であり、パイロクロア格子の特異性と超伝導機構の関係が注目された。しかし現在ではその超伝導は通常の弱結合BCS理論でほぼ理解できる*s*波超伝導であると考えられている。そこでパイロクロア格子と超伝導特性の関係に興味を持ち、新規パイロクロア酸化物の探索を行った。その結果、新しいパイロクロア酸化物超伝導体 KOs_2O_6 , $RbOs_2O_6$, $CsOs_2O_6$ を発見した。超伝導転移温度(T_c)はそれぞれ 9.6 K, 6.3 K, 3.3 Kであった。これらは β 型パイロクロア構造を有している。空間群は $Fd\bar{3}m$ (No. 227)であり、格子定数は KOs_2O_6 が 10.0911(2) Å、 $RbOs_2O_6$ が 10.11760(4) Å、 $CsOs_2O_6$ が 10.15250(4) Åである。これらの物質の特徴は $Os^{5.5+}$ であり 5*d*電子を 2.5 個持つことである。そのためこれらの物質が、金属絶縁体転移を示す $Cd_2Os_2O_7$ (Os^{5+} , 5*d*³)と超伝導特性を示す $Cd_2Re_2O_7$ (Re^{5+} , 5*d*²)の間に位置しているとみなせ非常に興味深い。

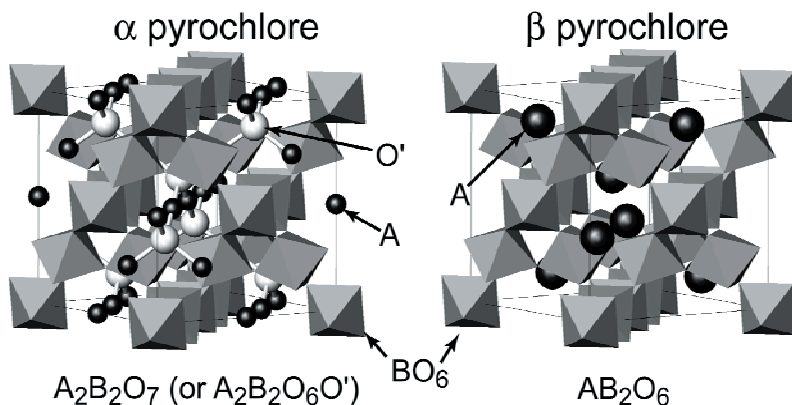


図1 α 型パイロクロア構造と β 型パイロクロア構造

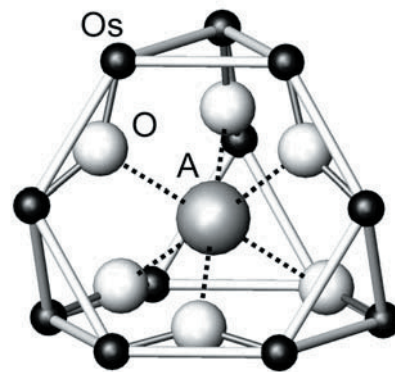


図2 パイロクロア格子内のアルカリ金属イオン

精密な構造解析は、 KOs_2O_6 は単結晶構造解析、 RbOs_2O_6 , CsOs_2O_6 は放射光X線粉末回折解析で行った。その結果これらの物質が従来型パイロクロア構造とは違うパイロクロア構造を持つことが分かった(図1)。空間群は $\overline{Fd}3m$ で、格子定数は KOs_2O_6 が $10.0911(2) \text{ \AA}$ 、 RbOs_2O_6 が $10.11760(4) \text{ \AA}$ 、 CsOs_2O_6 が $10.15250(4) \text{ \AA}$ であった。オスミウム原子は従来型パイロクロアと同様に $16c$ サイトを占めパイロクロア格子を形成するが、A原子が本来の $16d$ サイトではなくO'原子の代わりに $8b$ サイトを占有している。このような構造はA原子が比較的大きな1価のカチオンの場合に安定であると考えられる。従来の $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 組成の物質とこれらとを区別するために、従来型を α 型パイロクロア構造と呼び、今回のA原子が $8b$ サイトを占有する AB_2O_6 組成の物質を β 型パイロクロア構造と呼ぶことにした。

この β 型パイロクロアの構造には大きな特徴がある。図2は β 型パイロクロア構造の一部を取り出したものである。アルカリ金属イオンAが、オスミウムと酸素からなるパイロクロア格子のカゴの中にあることが分かる。構造解析においてアルカリ金属イオンだけ原子変位パラメータが大きいことから、アルカリ金属イオンが大きく熱振動していることが分かっている。このことはアルカリ金属イオンのラットリングを示唆する。

AOs_2O_6 のそれぞれの電気抵抗の結果を図3に示す。図は低温部分を拡大したものである。これらの物質はそれぞれKが 9.6 K 、Rbが 6.3 K 、Csが 3.3 K で超伝導転移を示す。これらの超伝導転移は磁化率測定や比熱測定からも確認でき、この転移がバルクの超伝導転移であることを確認した。図には比較のために $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ のデータも示してある。

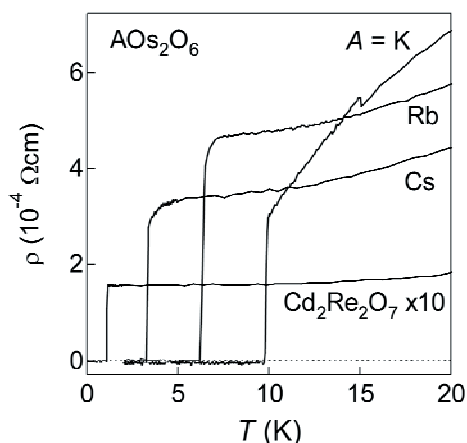


図3 AOs_2O_6 の電気抵抗。比較のため $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ のデータも示してある。

ために $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ のデータも示してある。 β 型パイロクロアは比較的高い T_c を有しており、 KOs_2O_6 では $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の約10倍に達していることから、 β 型パイロクロアには $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ とは別の超伝導機構があると考えられる。また、転移より上の温度領域では、RbとCsは T^2 に従う振舞いが見え電子相関があるように見えるが、Kでは転移直上まで上に凸の振舞いが見える。このことからKには他の2つと違った電子散乱機構が存在するといえる。上部臨界磁場 H_{c2} は、試料依存性があるのだが、K, Rb, Csそれぞれ 35 T , 10 T , 2.5 T 程度で、Kだけ

は単純に見積もったパウリリミットを大きく越えており非従来型の可能性が示唆される。

3つのパイロクロアについて、格子定数に対して T_c をプロットすると、格子定数が大きくなるに従って

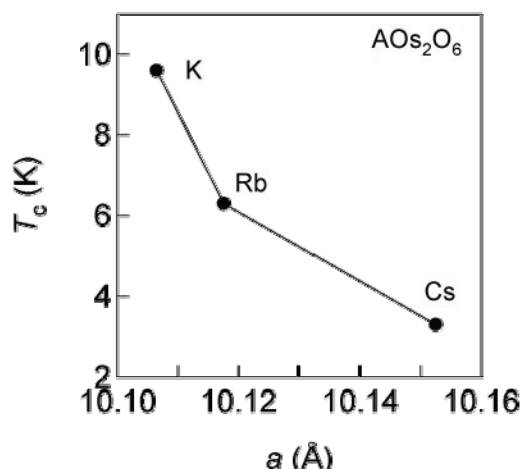


図4 格子定数 a と T_c の関係

T_c が下がる傾向が見える(図4)。典型的なBCS超伝導体では、格子定数が大きくなるとバンド幅が狭くなり、状態密度が大きくなり T_c が上昇する。しかし AOs_2O_6 では逆方向であることから AOs_2O_6 が非従来型超伝導体である可能性が示唆されている。NMR, μSR 測定の結果からは、Kが異方的超伝導ギャップを持つことが示唆されている。

現在 KOs_2O_6 のみ単結晶を合成することに成功している。その単結晶の比熱測定の結果を図5に示す。驚くべきことに、 T_c 以下に鋭い転移(転移温度 T_p)を観測した。これはおそらく構造に関連した1次転移であると考えられる。この単結晶の電気抵抗を測定したところ、 T_p において電気抵抗の落ちが観測された(図6)。また T_p より上では上に凸であったが、下では T^2 に従う振舞いが見えたことから、この落ちは超伝導転移とは関係なく、 T_p を境に電子の散乱機構が変化したためで、1次転移と関係があると考えられる。磁場-温度相図において、 T_p を境にして T_c の傾きが変化していることから、ここで超伝導状態が変わっていることが考えられる(図7)。これら一連の変化はアルカリ金属イオンのラットリングと関係があるように見え非常に興味深い。この異常に関しては、今後Rb, Csの単結晶を作製し、これらと比較検討することや直接ラットリングフォノンを観測する必要がある。また、オスmium以外の β 型パイロクロアを探索することによりラットリングと超

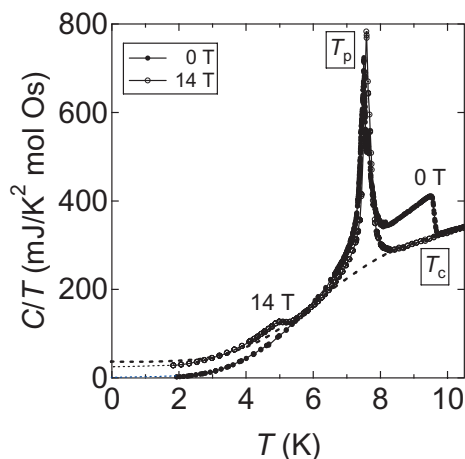


図5 KOs_2O_6 単結晶の比熱測定結果

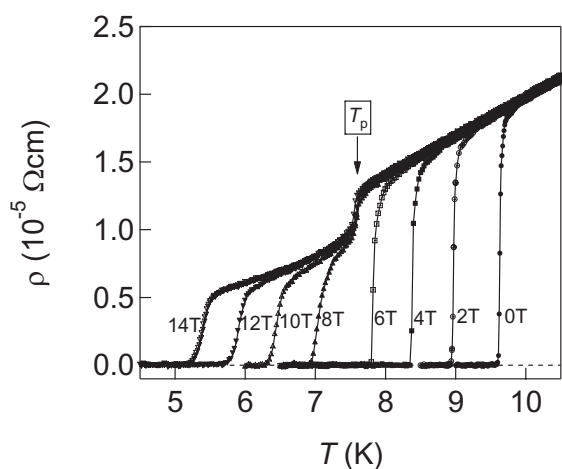


図6 KOs_2O_6 単結晶の電気抵抗率

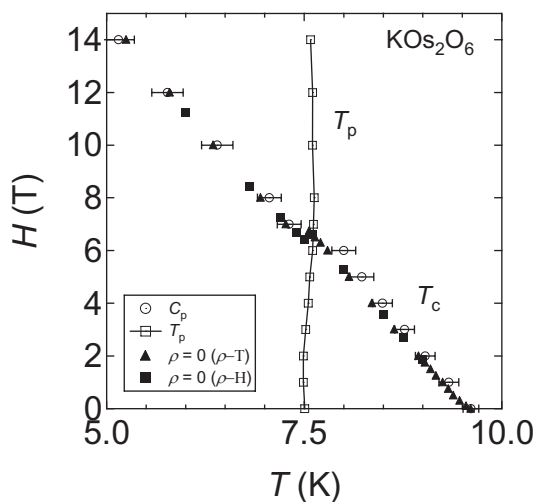


図7 KOs_2O_6 単結晶の磁場-温度相図

伝導の関係、さらにはパイロクロア格子と超伝導の関係を明らかにしたい。

β 型パイロクロア酸化物は、以前に超伝導転移が報告されていた α 型パイロクロア酸化物 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ に比べて格段に高い転移温度を示す。この事実は α 型と β 型で超伝導発現機構が大きく異なることを示唆している。 α 型と β 型の結晶学的な大きな違いは、 β 型にだけアルカリ金属を内包し得るカゴ型構造を有している点である。このカゴ型構造の存在は、現在、カゴ内原子の局所振動モード(ラットリング)との関わりについて研究が進められているクラスレート化合物や充填スクッテルダイト化合物と類似する点であり、 β 型でもラットリングの存在が期待される。さらに、このことは最近のX線構造解析による各原子位置での熱振動パラメータからも示唆されている。また、最近充填スクッテルダイト化合物において、ラットリングと超伝導の相関について議論がされている。そこで、本研究では β 型における超伝導発現機構とフォノンやラットリングとの関わりについて明らかにしたい。

これまで、本研究グループでは、 β 型の比熱測定においてアインシュタイン・モードの寄与が示唆される異常な振る舞いを観測した。比熱測定から得られるアインシュタイン温度は OsO_6 八面体に内包されるAイオンのイオン半径が小さくなるにつれて低くなり、 KOs_2O_6 では 40K である。一方、超伝導転移温度はAイオンのイオン半径が小さくなるにつれ上昇する傾向が観測されている。これらの実験事実は、 OsO_6 八面体内でのAイオンの局所振動モードが超伝導の発現に大きく関わっていることを示唆している。そこで本研究では β 型における超伝導とラットリングとの相関を明らかにすることを目的として、フォノンの分散関係について調べたい。具体的には、比熱測定から期待されるアインシュタイン・モードに対応する低エネルギー ($\beta\text{-KOs}_2\text{O}_6$ で約 5meV) での分散のないモードの存在、およびその低エネルギー・モードと音響フォノンとの関わりについて明らかにしたい。フォノンの分散関係を調べる手段としては中性子非弾性散乱もその選択肢として考えられる。しかしながら、本研究グループで合成に成功した単結晶試料は 1mm 角程度と小さいことから、フォノン分散関係を調べる手段はX線非弾性散乱のほかはない。X線非弾性散乱ビームラインは国内で唯一SPring-8 のBL35XUであることから、SPring-8 での実験を行った。

まず、4 4 4 から 4.5, 4.5, 4.5 方向への分散関係を調べた。その結果、図に示したような音響フォノンと考えられる分散関係が観測された。しかし期待していた分散のないフォノン(ラットリングフォノン)を観測することはできなかった。次に 5 5 5 から 5.5, 5.5, 5.5 方向への分散関係も調べたが、結果は同様に期待したラットリングフォノンは観測されなかった。また、4 4 4 から $\bar{1} 0 1$ 方向への分散関係も調べた。同様の分散関係が観測されたが、ここでもラットリングフォノンは観測されていない。詳細は現在解析中であるが、今後大きな単結晶を用いて測定を行うこと、他の方向を観察することが課題である。

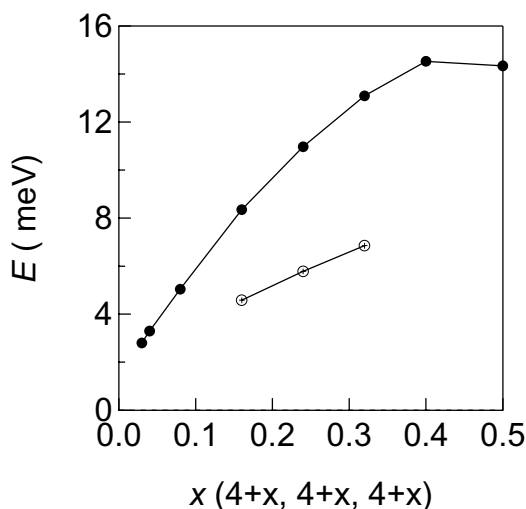


図 8 KOs_2O_6 単結晶の磁場-温度相図