

# 萌芽的研究支援課題研究報告書

氏名	佐々井健蔵
所属機関	東京大学物性研究所
学年	博士課程 2 年
課題番号	2007B 1662
利用ビームライン	BL35XU
課題名	ベータパイロクロア超伝導体 $\text{AOs}_2\text{O}_6$ ( $\text{A}=\text{K}, \text{Cs}$ ) の局在モード

## 1 背景及び目的

物質中のイオンの局所振動が近年盛んに研究されている。その理由の一つに、局所振動が物性に大きな影響を与える可能性が挙げられる。先行して研究されてきた充填スクッテルダイトやクラスレート系の化合物では局所振動は熱輸送フォノンを散乱をする効果があるため、前述の化合物は効率的な熱電材料として研究されてきた [1, 2, 3]。それに対して今回の研究対象である  $\beta$  パイロクロア化合物では、局在振動が超伝導や新奇な相転移現象において重要な役割を担っている可能性が議論されている。 $\beta$  パイロクロア超伝導体では、オスミウムイオンと酸素イオンで構成される大きなカゴの中にアルカリ金属イオン  $\text{A}$  ( $=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) が位置している [4] (図 1(a) 参照)。この構造のため、 $\text{A}$  イオンが局所振動 (ラットリング運動) している可能性が指摘されてきた。

加えて、その超伝導転移温度は 10, 6, 3 K とアルカリ金属イオンが小さくなるにつれて上昇する傾向を示す [5, 6, 7, 8, 9, 10]。電気抵抗測定 [11] や光電子分光 [12] からは低エネルギーフォノンが超伝導に関与していることが示唆され、また、比熱等でも局所振動に由来すると考えられるアインシュタインフォノンが同じような低エネルギーに観測されているため [8, 13]、超伝導と局所振動の関連性が今大きな注目を集めている。それに加えて  $\text{KO}_2\text{O}_6$  では、7 K で起きる一次相転移も注目を集めている。この相転移は比熱で初めて観測された [8, 11, 14]。この相転移では磁気的な変化は観測されておらず、空間群も不変であることが報告されているため [15]、新しいタイプの相転移現象である可能性がある。この一次相転移の原因については不明な点が多い。唯一の手がかりとして、単結晶を用いた X 線回折から相転移時に K と O イオンが関与することが明らかになっており [15]、局所振動が相転移の引き金になっている可能性が大いにある。このように、局所振動は  $\beta$  パイロクロア化合物の物性を大きく左右する現象であると期待されている。

さて、これまでの  $\beta$  パイロクロア化合物の局所振動の研究は、上記のような非分光学的な手法にとどまり、局所振動を直接観測した例がなかった。そこで我々は、非弾性中性子散乱と非弾性 X 線散乱の手法を用いて局所振動の観測を試み、その結果局所性を反映した分散のほとんどない振動モードが確かに存在することを明らかにした (図 1(b) 参照) [16, 17]。また、得られたフォノン分散を再現する力定数を、ボルン・フォン・カ

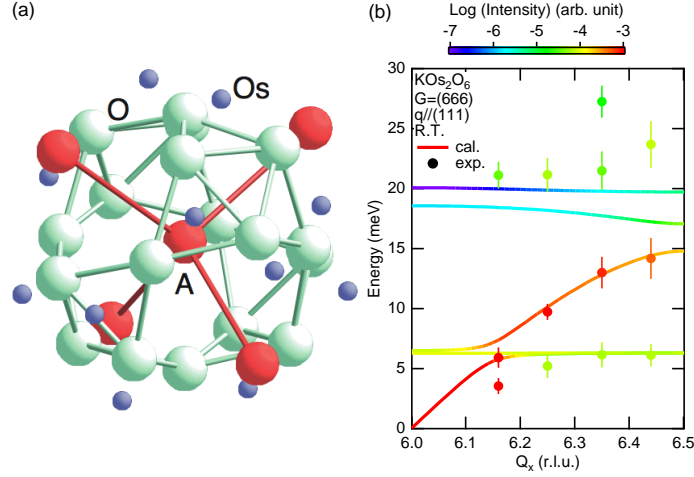


図1 (a) $\beta$ パイロクロア超伝導体の構造。赤い球はアルカリ金属イオンを表す。青は Os、緑は O イオン。(b) $\text{KOs}_2\text{O}_6$  の  $\langle 111 \rangle$  に伝搬する縦波フォノンの分散関係。丸が実験値、実線が計算値。色は強度を表す。

ルマン模型を用いて探索した結果、A-O 結合が Os-O や O-O 結合に比べて非常に弱いことが判明した。この弱い結合が局所振動の大きな一因であると我々は結論づけた。

我々はさらに、局所振動と  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  のみが有する新奇な相転移との関連性を調べるために、低温で非弾性 X 線散乱実験を行った。また、局所振動は非調和性が高いことが示唆されており [18, 19]、ソフト化などの非調和性から期待される効果を検証するため、広い温度範囲での測定も行った。

## 2 実験方法

非弾性 X 線散乱法は、物質のフォノンスペクトルを与える有用なテクニックの一つである。単位格子中に  $r$  個の原子を持つ結晶に対する 1 フォノン過程の散乱関数は

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = N \sum_{\mathbf{q}} \sum_j \frac{1}{\omega_{\mathbf{q}j}} (S_+ + S_-)$$

$$S_{\pm} = \left| \sum_d f_d(\mathbf{Q}) e^{-W_d(\mathbf{Q})} \frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q}jd}}{\sqrt{2M_d}} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}} \right|^2 \left\langle n_{\mathbf{q}j} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle \delta_{\mathbf{Q} \mp \mathbf{q}, \mathbf{G}} \delta(\omega \mp \omega_{\mathbf{q},j}) \quad (1)$$

で表される [20]。ここで、 $\mathbf{Q}$  は全運動量移行 (散乱ベクトル)、 $\mathbf{q}$  は第一ブリリユアン・ゾーン内の運動量、 $\hbar\omega$  は結晶に与えられるエネルギー移行、 $j$  は  $\hbar\omega_{\mathbf{q},j}$  のエネルギーと  $\mathbf{e}_{\mathbf{q}jd}$  の偏向ベクトルを持ったモードのインデックス、 $N$  は単位格子の数、 $f_d(\mathbf{Q})$ ,  $M_d$ ,  $e^{-2W_d(\mathbf{Q})}$  はそれぞれ単位格子内の  $d$  番目の原子の X 線原子形状因子、質量、デバイ・ワラー因子。 $\mathbf{G}$  は最も近い逆格子ベクトル。 $S_+$ ,  $S_-$  はフォノン生成/消滅項を意味する。この方法の利点の一つは、小さな試料でも実験可能な点である。我々の試料は  $0.3 \text{ mm}^3$  程度の大きさの単結晶なので、この非弾性 X 線散乱法を利用した。試料には  $\text{KOsO}_4$  と Os から合成された  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  単結晶を用意した。非弾性 X 線散乱実験は SPring-8 の BL35XU で行われた [21]。X 線の単色化にシリコンの (11 11 11) 反射を利用し、得られた典型的なエネルギー分解能はローレンツ関数の FWHM で  $1.5 \text{ meV}$  程度であった。 $\text{KOs}_2\text{O}_6$  単結晶を、その (1 1 1) 面が大雑把に分光器の垂直軸を含むように銅製の試料ホルダにマ

ウントした。冷凍機は BL35XU 標準のものを使用した。これまでの実験で 6 meV 付近に局所振動が存在することが分かっていたため、エネルギーキャンの範囲を-20 から 30 meV に設定した。また、K イオンは  $\langle 111 \rangle$  方向への振幅が大きいと予想されたため、式 (1) より散乱強度が大きくなりそうな  $\langle 111 \rangle$  方向に伝搬する縦波フォノンモードの観測を選んだ。 $\mathbf{Q}$  の値も、フォノン強度が大きくなるように式 (1) の  $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}$  と  $f_d(\mathbf{Q})$  の項を考慮して、測定できる一番おおきな値  $\mathbf{Q} = (9\ 9\ 9)$  を選んだ。 $\mathbf{q}$  は、プラス側に振ると  $2\theta$  の限界に近かったためマイナス側に進めた。測定温度は、 $\text{KOs}_2\text{O}_6$  の一次相転移温度 7.5 K 近傍での局所振動のスペクトルの変化を見るため 6, 15 K、また局所振動の非調和性を検証するために広い温度範囲、100, 200, 290 K を選んだ。散乱強度の規格化は、温度変化させた際にビームのあたるとる試料の範囲がずれることを考慮して、従来用いられている試料のすぐ上流のモニターではなく下流にあるモニターの値で行った。

### 3 結果

#### 3.1 一次相転移近傍

6, 15 K で測定した非弾性 X 線散乱スペクトルを図 2 に示す。図 2(a) がゾーン中心  $(8.5\ 8.5\ 8.5) = \Gamma$  点、図 2(d) が  $\langle 111 \rangle$  方向のゾーン境界  $(8.5\ 8.5\ 8.5) = L$  点近傍のスキャンに対応する。まずスペクトルの特徴を述べる。6, 20 meV 付近に、どの  $\mathbf{Q}$  においても同じようなエネルギーでピークが観測された。前者の 6 meV 付近のピークはこれまでの実験で観測された局所振動モードとエネルギーが一致しており、区別のため局所振動ピークと呼ぶことにする。また、後者のピークを光学ピークと呼ぶことにする。一方、最も強度の強いピークは  $\mathbf{Q}$  の値で大きくエネルギーを変えている。これは音響モードの特徴に一致しており、音響ピークと呼ぶことにする。全ての  $\mathbf{Q}$  で全く同じ  $E = 0$  meV に観測されているピークは、格子振動ではなく結晶の表面の荒さなどが原因の非干渉性散乱によるもので、非弾性 X 線散乱実験においては有用な情報を含まない。これを非干渉性ピークと呼ぶことにする。局所振動ピークの幅に注目すると、 $\Gamma$  点近傍では幅が狭く、 $L$  点近傍で広がっていることが分かる。さらに  $L$  点近傍での局所振動ピークを詳しく見ると、2つのピークが隣り合っているように見える。次に、相転移温度 7.5 K の上下に対応する 6 K と 15 K のスペクトルを比較すると、全  $\mathbf{Q}, E$  で有意な差は確認できない。15 K のときに比べて 6 K では、 $L$  点近傍で観測された 6 meV 付近の局所振動ピークがわずかに低エネルギー側へシフトしているように見えるが、この統計精度では断定できない。

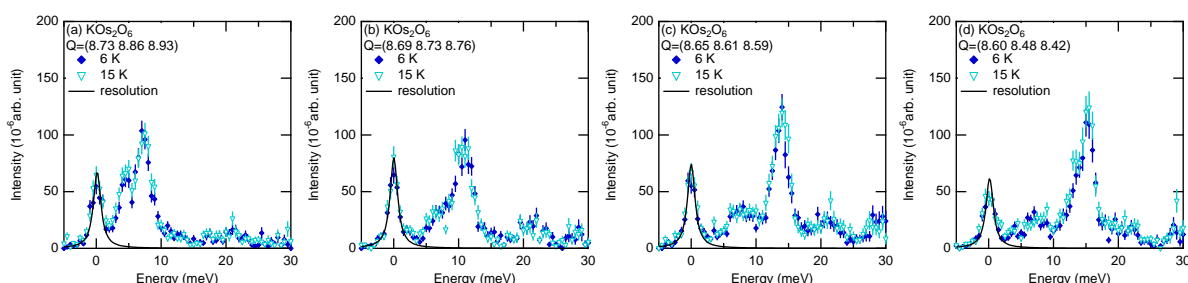


図 2  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  の低温での非弾性 X 線散乱スペクトル。菱形が 6 K、下三角形が 15 K のデータを表す。実線は分解能関数。(a) が  $\Gamma$  点近傍、(d) が  $L$  点近傍での測定に対応する。

### 3.2 広い温度範囲

15, 100, 200 K で測定した非弾性 X 線散乱スペクトル、及びそれを式 (1) 中のボース因子の効果を考慮して補正したものを図 3 に示す。まず、上段の補正していないスペクトルを見ると、音響モードや光学モードそして  $\Gamma$  点近傍の局所振動ピークが、それぞれ高温になるに従って強度が増大していることが分かる。逆に、低温ではっきりしていた  $L$  点近傍の局所振動ピークは、高温では目で分かるピークを形成していない。もちろんエネルギーシフト等も確認できない。次に、補正したスペクトルを見ると、特にゾーンの間領域で局所振動ピークの強度が低温で増大していることが確認できる。これは、通常の調和振動子近似下のフォノンとは全く異なる振る舞いである。また、補正したスペクトル中で 0 meV 付近にも低温での強度増大が見られるが、これは非干渉性ピークにより補正が正しくできないことが原因である。

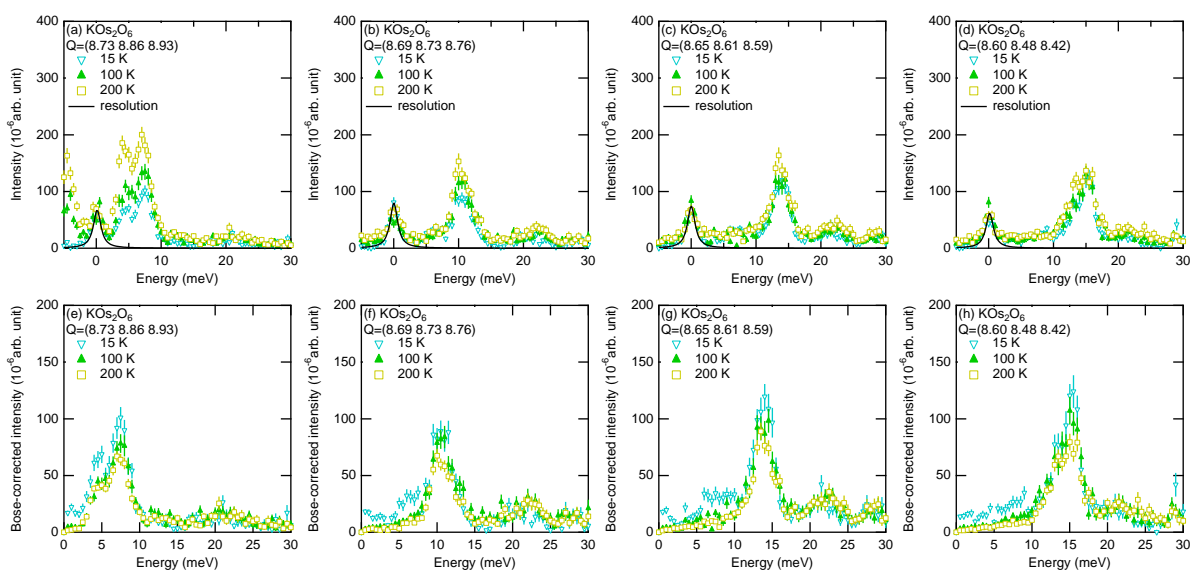


図 3  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  の広い温度範囲での非弾性 X 線散乱スペクトル。下三角形が 15 K、上三角形が 100 K、四角が 200 K のデータを表す。実線は分解関数。下段の (e) から (h) はボース因子を補正したもの。(a), (e) が  $\Gamma$  点近傍、(d), (h) が  $L$  点近傍での測定に対応する。

## 4 議論

低温で観測された 3 つの格子振動由来のピークのエネルギーは、図 1(b) のようなこれまで行った室温での非弾性 X 線散乱実験の結果とよく一致している。このことから、局所振動ピークは K イオンが主に振動するモード、光学ピークは O イオンが主に振動するモードに対応すると同定できる。音響モード中では一般的に全イオンが振動する。

さて、前回の室温での実験及び今回の 100, 200 K の結果と、6, 15 K の結果で大きく異なるのは、 $L$  点近傍での局所振動ピークの形状である。室温での実験では  $\langle 110 \rangle$  方向の縦波条件では明瞭なピークが見えず、 $\langle 111 \rangle$  ではシングルピークが観測された。今回の 100 K 以上の実験でも明瞭なピークは観測されていない。一方、今回の 6, 15 K での実験ではダブルピークが観測された。今回 10 K 付近でダブルピークが観測された理

由として、局所振動ピークの強度が何らかの理由で低温で増大し、ピークとして明瞭化した可能性が挙げられる。ボース因子を補正したスペクトルでも確かに局所振動ピークの強度が低温で増大しており、この可能性を支持する証拠になっている。群論的考察を行うと  $\langle 111 \rangle$  方向の縦波モード中に K イオンが大きく振動するモードは 2 つあり、今回の実験ではこの 2 つのモードが観測された可能性が非常に高い。この 2 つのモードは、 $\Gamma$  点では K イオンが同方向と逆方向に振動するモードに対応する。

加えて、局所振動に対応するモードのエネルギーが分裂している事実は、粉末試料を使った高分解能の非弾性中性子散乱の結果 [22] と定性的によく一致している。分裂の幅は、高分解中性子の結果では 2 meV 程度、今回の結果ではおよそ 4 meV と値は多少異なっている。この分裂の事実は、K イオン間に有効相互作用が存在していることを示唆している。もし K イオン間に相互作用がなければ、前述の 2 つのモードは L 点付近で縮退するからである。ボルン・フォン・カルマン模型を使って数 meV という分裂幅から K-K 間の力定数を大雑把に見積ると、K-O 間の力定数と同程度がそれ以上の結合の強さであることが判明した。これは、K-K の結合の強さが、K-カゴとの結合と同程度かそれ以上であることを意味する。言い換えれば K イオン同士に相関があることを示す証拠である。K イオンを囲む O イオンのカゴには最近接の K イオンの方向に穴が空いているので、このチャンネルを通じて相関が生まれていると推察される。これまで K イオン同士はほとんど相関なく運動していると考えられてきたが、実際はある程度の大きさの相関があることを今回の実験で示したことになる。一次相転移時にこの K-K 相関が大きく関与していることも示唆されており [19]、今回の実験でその K-K 相関が存在することを示すことができたと言える。

他モードとの混成について述べると、図 2(a) で示しているように、局所振動ピークはゾーン中心で大きく強度が増大しており、このことから音響モードと混成していると言える。ゾーン中心でそのピークが比較的シャープなことから、混成しているモードは 1 つである可能性が高い。対称性を考えると、前述の 2 つの局在モードは両方音響モードと混成可能である。

一次相転移に関しては、残念ながら転移点の上下のスペクトルに明瞭で有意な差は確認できなかった。しかし、L 点近傍の局所振動ピークに微小な変化が見られるので、統計を改善して有意な差があるかどうか確認することは意義があると考えられる。それ以外の方策として、同じ  $\langle 111 \rangle$  方向に伝搬する横波モードの変化を探索することも、一次相転移と局所振動との関連性を調査する上で有意義であると考えられる。

非調和性に関しては、100 K 以上のスペクトルで局所ピークが不明瞭になってしまったため、非調和性から予想されるエネルギーシフト等は確認できなかった。非調和性を調査するには、いくつかの異なるゾーンと異なる伝搬方向でスペクトルを取り、局所振動ピークが最も見やすい条件を選ぶ必要があるだろう。一方、ボース因子を補正したスペクトル中では局所振動ピークの強度が低温で異常な増大を見せた。この原因は現在不明であるが、局所振動の非調和性に起因する可能性が考えられる。この原因を究明することが、K イオンの局所振動の非調和性の理解に繋がると考えている。

## 5 まとめ

KOs<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の局所振動を調査するため、低温で非弾性 X 線散乱実験を行った。結果、ゾーン境界近傍で局所振動ピークの分裂を確認、K-K 間に相関があることが判明した。局所振動と一次相転移との関連性に関する有効な知見は得られなかった。また、局所振動の非調和性から予想されるソフト化は観測されなかったが、低温でピーク強度が増大した原因の究明はこの非調和性の理解に繋がるだろう。

## 参考文献

- [1] B. C. Sales, D. Mandrus, and R. K. Williams: *Science* **272** (1996) 1325.
- [2] V. Keppens, D. Mandrus, B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, P. Dai, R. Coldea, M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. Freeman, and S. Bennington: *Nature* **395** (1998) 876.
- [3] S. Paschen, W. Carrillo-Cabrera, A. Bentien, V. H. Tran, M. Baenitz, Yu. Grin, and F. Steglich: *Phys. Rev. B* **64** (2001) 214404.
- [4] J. Yamaura, S. Yonezawa, Y. Muraoka, and Z. Hiroi: *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 336.
- [5] S. Yonezawa, Y. Muraoka, Y. Matsushita, and Z. Hiroi: *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) L9.
- [6] S. Yonezawa, Y. Muraoka, Y. Matsushita, and Z. Hiroi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 819.
- [7] S. Yonezawa, Y. Muraoka, Y. Matsushita, and Z. Hiroi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 1655.
- [8] Z. Hiroi, S. Yonezawa, J. Yamaura, T. Muramatsu, Y. Matsushita, and Y. Muraoka: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 3400.
- [9] S. M. Kazakov, N. D. Zhigadlo, M. Brühwiler, B. Batlogg, and J. Karpinski: *Supercond. Sci. Technol.* **17** (2004) 1169.
- [10] M. Brühwiler, S. M. Kazakov, N.D. Zhigadlo, J. Karpinski, and B. Batlogg: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 020503(R).
- [11] Z. Hiroi, S. Yonezawa, and J. Yamaura: cond-mat/0607064.
- [12] T. Shimojima, Y. Shibata, K. Ishizaka, T. Kiss, A. Chainani, T. Yokoya, T. Togashi, X.-Y. Wang, C. T. Chen, S. Watanabe, J. Yamaura, S. Yonezawa, Y. Muraoka, Z. Hiroi, T. Saitoh, and S. Shin: *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 117003.
- [13] Z. Hiroi, S. Yonezawa, T. Muramatsu, J. Yamaura, and Y. Muraoka: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 1255.
- [14] Z. Hiroi, S. Yonezawa, J. Yamaura, T. Muramatsu, and Y. Muraoka: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 1682.
- [15] J. Yamaura : private communication.
- [16] K. Sasai, K. Hirota, Y. Nagao, S. Yonezawa, and Z. Hiroi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 104603.
- [17] K. Sasai, K. Hirota, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, J. Yamaura, Y. Nagao, and Z. Hiroi: unpublished.
- [18] J. Kuneš, T. Jeong and W. E. Pickett: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 174510.
- [19] J. Kuneš and W. E. Pickett: *Phys. Rev. B* **74** (2006) 094302.
- [20] A. Q. R. Baron, H. Uchiyama, R. Heid, K. P. Bohnen, Y. Tanaka, S. Tsutsui, D. Ishikawa, S. Lee, and S. Tajima: *Phys. Rev. B* **75** (2007) 020505(R)
- [21] A. Q. R. Baron, Y. Tanaka, S. Goto, K. Takeshita, T. Matsushita, T. Ishikawa: *J. Phys. Chem. Sol.* **61** (2000) 461.
- [22] H. Mutka, M. M. Koza, and M. R. Johnson: unpublished.