

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19540363

研究課題名（和文） 超低温 X 線解析装置を用いた相転移の研究

研究課題名（英文） Low Temperature x-ray diffraction study on phase transition

研究代表者 金子 浩

(KANEKO HIROSHI)

金沢大学・数物科学系・助教

研究者番号：40272942

研究成果の概要： 金沢大学超低温研究室で開発した超低温 X 線解析装置を用いて超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ 、および幾何学的なフラストレーションをもつ物質 ZnCr_2O_4 、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_2\text{O}_4$ の相転移について X 線反射ピークの半値幅、積分強度、格子定数などの温度変化を精密に測定することにより研究し、新しい情報を得た。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2008 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：低温 X 線

科研費の分科・細目：物性Ⅱ、強相関係

キーワード：低温物性、放射線、X 線、粒子線、相転移

1. 研究開始当初の背景

物質の基本である構造決定のために 1K 以下の X 線解析が世界的にほとんど行われていなかったため、金沢大学の超低温研究室では、超低温物性研究の重要な測定手段として平成 10 年度から超低温 X 線回折装置の開発研究を行い、平成 13 年にはほぼ現在の ^3He - ^4He 希釈冷凍機を用いた X 線解析装置が出来上がっていた。この装置では、300K から約 0.1K まで測定ができる。10K までの測定ができる ^4He ガス循環型冷凍機と 2 台でその測定温度領域によって使い分けている。

測定方法

1) 全体の X 線回折ピークのプロファイルを測定し、リートベルト解析を行い、結晶に関する情報を得る。これを何点かの温度で行う。特に相転移温度の上と下との温度で測定し、相転移にともなう結晶変化を測定する。

2) より詳細に測定するために 2～3 の反射面について時間をかけて測定し S/N 比の良い測定を行い、その結果から格子定数、半値幅、積分強度を求め、これらの温度変化を

詳細に測定する。

これらの量がいろいろなタイプの相転移においてどのように変化するかを調べてきた。測定した物質とその結果を下に示す。

① 明らかな結晶変化を示す相転移：Jahn-Teller転移(TmVO_4)、Jahn-Teller転移と磁気転移が同時(ZnCrO_4)、 Fe_3O_4 のVerwey転移；半値幅および積分強度が転移温度以下で増大する。(回折ピークが結晶歪みによって分裂してもそれを1つのピークとみなして解析する。特にピークの分裂がはっきりしないときに有効) 格子定数の温度変化は転移温度以下で異方的になる。

② 反強電子四重極秩序転移： CeB_6 、 PrPb_3 ；期待したが半値幅の増大は観測されなかった。積分強度は転移点で変化する。しかし転移によって小さくなったり場合によっては異方的になったりする。

③ 超伝導転移： MgB_2 、 Nb ；半値幅の変化はない。 MgB_2 において積分強度が転移温度($T_c=40\text{K}$)の近くでピークをつくる。これは反射強度の温度変化を示す式；

$I = I_0 \exp(-k_B T / M \omega^2)$ の中の格子振動数 ω の変化すなわち ω がピークを作るとすれば説明がつく。 MgB_2 の超伝導機構が強い電子格子相互作用によるということをサポートしているものと思われる。

④ 相転移が未知の物質： $\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{B}_6$ ；これは強四重極転移と分かった(Physica B, **245**(2004) 239-242)。当初これに対して反論もあったが、近年正しいことが証明された。

当時、国内で行われている他のグループの低温X線測定は1.5Kまでが最低温度であると思われる。Spring8でも希釈冷凍機があるようであるが、放射光では強度が強すぎて1K以下の低温にはできない状況にあったと思う。(固体HeなどのX線との散乱が非常に小さな物質を除いて)。

特に新しい高温超伝導($T_c=40\text{K}$)として知られる MgB_2 について青山学院大・秋光教授と共同研究し、幾つかの新しい情報が得られていた。本研究ではこの MgB_2 と比較するために、異なった超伝導発現機構を持った幾つかの物質について同様の研究を行い、X線で得られる新しい情報という観点から、超伝導体の系統的研究を行いたいと考えた。さらに新しいタイプの相転移を起こす物質を研究し低温X線解析装置を相転移研究の新しい測定手段として確立したい。

2. 研究の目的

物性の基本である結晶型を決定するX線測定を1K以下で行えるところは世界でもどこにもなかったため、金沢大学超低温研究室では自分たちで超低温X線解析装置を開発した。

この数年それを用いて低温で現れるいろいろな相転移の研究を行ってきた。X線を用いて、単に低温相における結晶型の決定だけではなく、X線反射ピークの半値幅、積分強度、格子定数などの温度変化を精密に測定することにより、相転移に対する興味ある新しい情報が得られることを見出した。

特に新しい高温超伝導($T_c=40\text{K}$)として知られる MgB_2 について青山学院大・秋光教授と共同研究し、幾つかの新しい情報が得られた。本研究ではこの MgB_2 と比較するために、異なった超伝導発現機構を持った幾つかの物質について同様の研究を行い、X線で得られる新しい情報という観点から、超伝導体の系統的研究を行う。低温X線解析装置を相転移研究の新しい測定手段として確立させることを目指す。

X線反射ピークの積分強度の温度変化は通常Debye-Waller因子によって、格子振動の温度変化の効果として解釈されている。我々は、格子振動の温度変化がほとんどなくなったような低温領域での相転移近傍で、積分強度の温度変化がDebye-Waller因子の中のフォノン振動数の変化として説明できるような測定結果を多く観測した。例えば我々が測定した MgB_2 では超伝導転移温度近傍で積分強度がピークを持つ、すなわちフォノン振動数が大きくなり(物質が硬くなる)転移点以下で減少することを見出した。これは MgB_2 の超伝導が電子格子相互作用によることと強い関係があるものと思われる。

このように積分強度の温度変化から相転移にもなうフォノン振動数の変化が測定できることは我々が初めて実験的に示したものであり、これをさらに発展させ、他の手段、例えば音速や弾性定数などの結果と比較することにより、フォノン振動数の情報を得る新しい測定手段として確立することを目指す。

超低温で起こる相転移は結晶変態をとまなう相転移でも結晶歪みの大きさが非常に小さくなる。そのためX線回折測定において結晶歪みによる散乱ピークの分裂がはっきりしなくなる可能性がある。そこで半値幅の精密な温度変化の測定により、相転移近傍の結晶歪みの温度変化を精密に議論すること

が可能となる。これは我々が幾つかの物質ですでに測定し、きれいな結果を得ている。

われわれが超低温 X 線解析装置を世界ではじめて相転移研究に応用し、相転移の新しい測定手段としてほぼ確立しつつある研究を、完成させることを目指す。

3. 研究の方法

超伝導体の研究；超伝導の発生機構が異なる超伝導物質について、格子定数、半値幅、積分強度の温度変化について精密に測定を行う。特に積分強度からは、Debye-Waller 因子の解析によって、格子振動数についての情報を得ることができる。

これまでの研究で、 MgB_2 は超伝導転移温度の近傍で積分強度がピークを、従って格子振動数がピークを作ることを観測した(J. Low Temp Phys., 138, 1105-1115, (2005))。これは MgB_2 の超伝導発生機構が電子格子相互作用によるということをサポートしている。

そこで、超伝導が他の機構によって発現する超伝導体では、特に積分強度がどのような変化を示すか興味がある。Nb においての予備的実験では MgB_2 の積分強度と同様な温度変化は観測されなかった。試料は最もよい結晶を作製している研究者から提供を受けて行った。

$YBa_2Cu_3O_x$ ：層状の CuO_2 面を持つ高温超伝導物質。超伝導転移温度が約 90K と T_c が最も高い領域の酸素量 x をもつ Optimaly Doped の試料と、その試料を窒素雰囲気中で約 500°C でアニールすることにより得られた酸素量のより少ない Under Doped の試料の構造相転移と超伝導の関係について調べる。超伝導転移温度 T_c およびスピンギャップ温度 T^* での、積分強度の他に、半値幅、格子定数の温度変化などを精密に測定する。

$PrOs_4Sb_{12}$ ：充填スクッテルナイト化合物で $T_c=1.5K$ で超伝導を示す。この物質はまた Os 原子と Sb 原子からなるかごの中で Pr 原子がオフセンターの位置を動き回ることが知られており、この運動が超伝導と関係していると考えられている。超伝導の発現機構とこのオフセンター運動の関係についても研究する。

$ZnCr_2O_4$, $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Cr_2O_4$ ：スピネル型化合物で構造に起因する幾何学的なフラストレーションを持つ物質。 $ZnCr_2O_4$ では約 12K で反強磁性転移を伴う構造相転移をすることが知られている。一方、Ni をドーブした $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Cr_2O_4$ では反強磁性転移と構造相転移が異なる温度で起きることがわかった。これらの系で磁荷率とともに格子定数、半値幅、積分強度の

温度変化などを精密に測定する。

4. 研究成果

Nb: $T_c = 9.23K$ の第 2 種超伝導の代表的な物質である。入射 X 線の長期的な強度の変化や、測定装置の微小な振動などによる X 線反射ピークの半値幅、積分強度、格子定数の微小なずれを補正して測定をより高精度に行うため、標準試料を試料に混ぜて実験を行っている。これまで低温で標準試料として使える物質がなかったため、標準試料として Si を用いることにしてその低温での X 線反射ピークをくわしく調べた。Nb に Si を混ぜて測定を行ったところ、振動などに起因すると思われるピーク位置のずれを Si のピーク位置により補正することができ、Si を標準試料として使うことができることがわかった。

$YBa_2Cu_3O_x$ ：層状の CuO_2 面を持つ高温超伝導物質。超伝導転移温度 T_c = 約 90K と最も高い T_c を持つドーブ領域の試料では、格子定数の急激な変化は見られなかったが、 T_c およびスピンギャップ温度 T^* の近傍で小さな異常が見られた。一方、積分強度には T_c で大きな変化が見られた。このような試料をアニール処理をして酸素が抜けたアンダードーブ域の $T_c =$ 約 60K の試料では T_c あるいは T^* において格子定数に変化が観測されなかった。また、 $T_c =$ 約 90K の試料において結晶軸によって積分強度の温度係数の符号が異なることから電子とフォノンのカップリングに異方性があることを示唆している。

$ZnCr_2O_4$, $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Cr_2O_4$ ： $ZnCr_2O_4$ の構造転移温度 12K 以下で反射ピークに分裂が見られた。一方、 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Cr_2O_4$ では反射ピークに明らかな分裂は見られなかった。これは Jahn-Teller 転移と反強磁性的な転移による効果が打ち消しあっていると考えると説明できる。半値幅や積分強度は 20K 以下で大きく増大した。

$PrOs_4Sb_{12}$ ：充填スクッテルナイト化合物で、超伝導転移温度 $T_c=1.85K$ を持つ重い電子超伝導体。超伝導転移温度 T_c 近傍の 1.8K で積分強度に小さなピークが見られた。0° ~ 120° までの広い角度範囲で測定を行いリートベルト解析を行うことにより、超伝導と関係すると思われる Pr 原子の運動が 0.18K の低温でも続いており約 0.1Å の振幅で動いていることがわかった。また 0.5K 以下で積分強度が急激に増加し、格子定数も一次転移的に増大することを見出した。

積分強度の温度変化から相転移にともなうフォノン振動数の変化の情報を引き出すことはわれわれがはじめて実験的に示したものであり、超伝導物質ではMgB₂の超伝導転移についてすでに研究していたが、本研究ではさらに超伝導物質YBa₂Cu₃O_x、PrOs₄Sb₁₂について調べ、T_c≈約90KのYBa₂Cu₃O_xでは格子定数の変化ではわかりにくい超伝導転移について積分強度が大きく変化していることを見出し、また、PrOs₄Sb₁₂ではリートベルト解析によりPr原子のオフセンター振動が超伝導転移温度約1.85Kより低い約0.18Kまで続いているなど、超伝導転移に関する多くの情報を得ることができた。さらに幾何学的なフラストレーションを持つZnCr₂O₄、Ni_{0.5}Zn_{0.5}Cr₂O₄の相転移についても反強磁性転移と構造相転移の競合など多くの情報を引き出すことができ、超低温X線解析を相転移の新しい測定手段として確立することができたと思う。

今後、さらにいろいろな物質の相転移、例えば固体⁴Heの超流動転移にともなう格子振動の変化などについて研究するとともに、リートベルト解析による詳細な分析により、さらに多くの情報が引き出せるようにしていきたい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① Y. Xue, H. Kaneko, (他4名, 1番目)
Low Temperature X-ray Diffraction Study on Superconductivity,
Journal of Physics 誌, 150 巻, 052284,
2009,
査読有

② Y. Xue, H. Kaneko, (他6名, 2番目)
Low Temperature X-ray Diffraction Study of ZnCr₂O₄ and Ni_{0.5}Zn_{0.5}Cr₂O₄,
Journal of Low Temperature Physics 誌,
151 巻, 1193-1204, 2008, 査読有

[学会発表] (計 2 件)

① H. Kaneko, Y. Xue, H. Suzuki et al
X-ray diffraction study of supersolid in solid ⁴He
25th International Conference on Low Temperature Physics
2008. 8. 12 Amsterdam

② Y. Xue, H. Kaneko, H. Suzuki et al
Low temperature X-ray Diffraction Study on Superconductivity
25th International Conference on Low Temperature Physics
2008. 8. 12 Amsterdam

6. 研究組織

(1) 研究代表者 金子 浩

(KANeko HIROSHI)

金沢大学・数物科学系・助教

研究者番号：40272942

(2) 研究分担者 薛 芸

(SETSU GEI)

金沢大学・数物科学系・研究支援者

研究者番号：70447663