

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20540311

研究課題名(和文) パイロクロア酸化物超伝導体におけるラットリング転移の研究

研究課題名(英文) Study of the rattling transition in the pyrochlore oxide superconductors

研究代表者

山浦 淳一 (Yamaura Junichi)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：80292762

研究成果の概要(和文)：

$\beta$ 型パイロクロア酸化物超伝導体  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  における未知の相転移(ラットリング転移)のメカニズムの起源を見出すことを目的として研究を行った。本研究課題では、精密単結晶構造解析、詳細な比熱測定、NMR 測定などを主に行った結果、この異常熱振動状態は、かごの中で熱振動状態の変化する新しいタイプの相転移であることが判明した。この相転移は、空間群の変化しない同型構造相転移であり、熱力学的に非常に稀有な例である。

研究成果の概要(英文)：

We investigate the origin of the mechanism of the unknown phase transition (rattling transition) on the pyrochlore oxide superconductor  $\beta\text{-KOs}_2\text{O}_6$ . In this research, from a precise single crystal structure analysis, a detailed specific heat measurement, and a NMR measurement, the unusual thermal vibration of the K atom is thought to be a new type of phase transition with the change of the state of thermal vibrations in the oversized cage. This phase transition is the isomorphic structural phase-transition; and it is a very rare example of thermodynamics.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：物理学

科研費の分科・細目：物性I

キーワード：フォノン物性

## 1. 研究開始当初の背景

パイロクロア酸化物は、 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ で表される多様な物質群を背景とする鉱物の一種である。結晶構造は、A-O'とB-Oネットワーク

それぞれを基本とする、非常に対称性の高いパイロクロア格子が入れ子状となって形成されていて、通常、Cubic、Fd-3mの空間群を有する。現在まで発見されたパイロクロア酸化物超伝導体は、 $\alpha\text{-Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  ( $T_c = 1\text{ K}$ )

と  $\beta$ - $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $T_c = 9.6 \text{ K} (\text{A} = \text{K}), 6.3 \text{ K} (\text{Rb}), 3.3 \text{ K} (\text{Cs})$ ) の 2 種類しか得られていない。いずれも当研究代表者が研究に関わってきたものである。後者の物質系では、パイロクロア格子の一方が、アルカリ金属イオンに置き換わっていて、 $\text{Os}_{12}\text{O}_{18}$  の「かご」の中心に A イオンが存在する新規構造を示す。この A イオンは、かごの中で非調和的な熱振動（ラットリング）をしていて、 $27\text{K}$  から  $75\text{K}$  という非常に低いエネルギーのフォノンの起源となっている。最近の我々の研究から、このフォノンと強結合超伝導の深い関係が判明してきており、この物質は、「硬い」かご状構造と、その中で周囲の原子と「ソフトに結合」したアルカリ金属イオンがもたらす稀有でかつ興味深い現象を示す系であると考えている。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、 $\beta$ - $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) の中で最もラットリングが強く (A イオンのアインシュタイン温度が  $27\text{K}$  と極端に低く)、超伝導転移点 ( $T_c$ ) が最も高い  $\beta$ - $\text{KOs}_2\text{O}_6$  でのみ観測される  $T_p = 7.5\text{K}$  の相転移に着目した。我々は、これをラットリング転移と呼び、かごの中でほぼ孤立状態で運動するイオンが関与する、新奇な相転移であると考えている。この転移は、(i) 極めて非調和的なポテンシャルの中で熱振動している K イオン、(ii) K-K ダイヤモンド格子の電荷フラストレーション、などが関連していると Kunes らによって指摘されている。さらに、K イオン由来の低エネルギーフォノンと超伝導との関連も存在し、非常に多彩な物理的興味が喚起される系であると考えられる。この相転移の起源を明らかにするのが、本研究の主たる目的である。

## 3. 研究の方法

$T_p=7.5\text{K}$  での変化を見出すためには、充分低温で精密に構造解析を行う必要があり、そのための実験装置の改良に取り組んだ。まず  $4\text{K}$  冷凍機付イメージングプレート型単結晶構造解析装置用に低温試料ホルダーを新設計し製作し、 $T_p$  前後での詳細な構造変化を見出す実験を行った。また、単結晶中性子散乱を行うための試料合成法を確立した。具体的には、 $\text{KOsO}_4$  と  $\text{OsO}_2$  を用いての擬似フラックス法により行った。これにより可能となった単結晶試料を用いて、中性子散乱実験を行った。さらに、転移の熱物性を調べるため、精密比熱を測定した。さらに、ラットリングのダイナミクスを見出すため NMR 実験を行った。加えて、ラットリング転移に対するドーピング効果を見るため、K サイトへの Rb ドープによる単

結晶試料を作製し、比熱測定を行った。

## 4. 研究成果

本研究課題を通して、ラットリング転移の起源に関する非常に重要な実験結果が得られた。1つは、高品質単結晶の合成に成功し、それを用いた実験から、 $T_p$  で X 線回折強度に変化があることを見出した。これは、この転移が構造相転移であることを示している。(図 1)

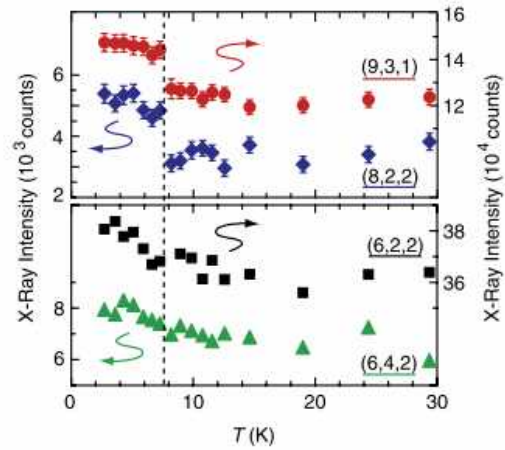


図 1  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  の X 線回折強度の温度変化

さらに  $2\text{K}$  における精密単結晶構造解析と電子密度解析から、K イオンの異常熱振動の方向が、転移高温側で  $111$  方向であったものから、 $-1-1-1$  方向へわずかに変化していることを見出した。(図 2) また、構造転移であるに

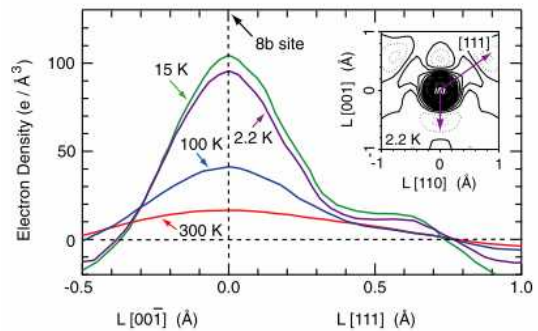


図 2 K サイト付近の電子密度マップ

も関わらず、空間群の変化がない、つまり対称性の低下存在しない同型構造相転移であることも判明した。詳細な比熱測定からは、この転移がヒステリシスを伴う 1 次転移であること、転移のエントロピーが  $R \log 2$  よりはずっと小さいことも判明した。精密中性子線回折からは、 $T_p$  における体積変化が  $0.03\%$  と極めて小さいことを見出した。また、

NMR のスペクトルは、 $T_p$  前後で変化しない一方で、 $1/(T_1T)$  は、 $T_p$  で明確に減少しており、何らかのダイナミクスの変化を示す結果となった。以上のことを合わせて考えると、この異常熱振動状態(ラットリング)は、かごの中で熱振動状態の変化する新しいタイプの相転移であり、かつ、空間群の変化しない、同型構造相転移で、熱力学的に非常に稀有な例であるといえることも判明した。 $Rb$  ドープ試料では、非常に低ドープ域で、ラットリング転移が消失していることを見出した。これは、転移が通常のパーコレーションではなく、 $K$ - $K$  格子間の電荷フラストレーションが転移に重要な役割を果たしていることを示唆する。加えて、 $K$  サイトのイオン交換にも成功し、プロトン伝導体や氷の相転移の問題にも寄与できるような、制限空間水の新規合成にも成功した。

#### 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 10 件)

- Generalized Density of States and Anharmonicity of the Low Energy Phonon Bands from Coherent Inelastic Neutron Scattering Response in the Pyrochlore Osmates  $AOs_2O_6$  ( $A=K,Rb,Cs$ )  
H. Mutka, M. M. Koza, M. R. Johnson, Z. Hiroi, J. Yamaura, Y. Nagao  
*Phys. Rev. B*, (査読有), **78**, 104307 (7 pages) (2008).
- Raman Scattering on  $KOs_2O_6$   
T. Hasegawa, Y. Takasu, N. Ogita, M. Udagawa, J. Yamaura, Y. Nagao, Z. Hiroi  
*Phys. Rev. B*, (査読有), **77**, 064303 (6 pages) (2008).
- Fermi Surface in the Superconducting  $\beta$ -Pyrochlore Oxide  $CsOs_2O_6$   
T. Terashima, S. Uji, Y. Nagao, J. Yamaura, Z. Hiroi, H. Harima  
*Phys. Rev. B*, (査読有), **77**, 064509 (11 pages) (2008).
- Re-examination of the Crystal Structure of the  $\beta$ -Pyrochlore Oxide Superconductor  $KOs_2O_6$  by X-ray and Convergent-beam Electron Diffraction Analyses  
J. Yamaura, Z. Hiroi, K. Tsuda, K. Izawa, Y. Ohishi, S. Tsutsui  
*Solid State Commun.*, (査読有), **149**, 31-34 (2009).

#### 5. Rattling-Induced Superconductivity in the $\beta$ -Pyrochlore Oxides $AOs_2O_6$

Y. Nagao, J. Yamaura, H. Ogusu, Z. Hiroi  
*J. Phys. Soc. Jpn.*, (査読有), **78**, 064702 (21 pages) (2009).

6. A novel isomorphous phase transition in beta-pyrochlore oxide  $KOs_2O_6$ : a study using high resolution neutron powder diffraction  
K. Sasai, M. Kofu, R. M. Ibberson, K. Hirota, J. Yamaura, Z. Hiroi, O. Yamamuro  
*J. Phys. Condensed Matter*, (査読有), **22** (2010) 015403.

7. Ultrasonic measurement of  $\beta$ -type pyrochlore oxide  $KOs_2O_6$   
R. Kamiya, M. Yoshizawa, Y. Nakanishi, M. Nakamura, J. Yamaura, Z. Hiroi  
*J. Phys. : Conference Series*, (査読有), **200** (2010) 012078.

8. Isomorphous Structural Transition in the  $\beta$ -Pyrochlore Oxide Superconductor  $KOs_2O_6$   
J. Yamaura, M. Takigawa, O. Yamamuro, Z. Hiroi  
*J. Phys. Soc. Jpn.*, (査読有), **79**, 043601 (4 pages) (2010).

9. Upper Critical Field and de Haas-van Alphen Oscillations in  $KOs_2O_6$  Measured in a Hybrid Magnet  
T. Terashima, N. Kurita, A. Harada, K. Kodama, J. Yamaura, Z. Hiroi, H. Harima, and S. Uji  
*J. Phys. Soc. Jpn.*, (査読有), **79** (2010) 083703.

10. Superconducting and Structural Transitions in the  $\beta$ -Pyrochlore Oxide  $KOs_2O_6$  under High Pressure  
H. Ogusu, N. Takeshita, K. Izawa, J. Yamaura, Y. Ohishi, S. Tsutsui, Y. Okamoto, Z. Hiroi  
*J. Phys. Soc. Jpn.*, (査読有), **79** (2010) 114710.

[学会発表] (計 22 件)

- $\beta$  型パイロクロア酸化物における低エネルギー励起の研究 山浦淳一, 長尾洋平, 広井善二, H. Mutka, M.M. Koza, M.R. Johnson, 日本物理学会(年次大会 3/22-26, 近畿大学)
- 非弾性 X 線散乱で見た  $\beta$  パイロクロア超伝導体の低温での局在モード 佐々井健蔵, 廣田和馬, 筒井智嗣, Alfred Q.R. Baron, 山浦淳一, 長尾洋平, 広井善二, 日本物理学会(年次大会 3/22-26, 近畿大学)
- $\beta$  型パイロクロア酸化物のラマン散乱と格

子振動 長谷川巧, 高須雄一, 荻田典男, 宇田川眞行, 山浦淳一, 長尾洋平, 広井善二, 日本物理学会(年次大会 3/22-26, 近畿大学)

4.  $\beta$ 型パイロクロアと充填スクッテルダイトにおけるラットリングの研究 山浦淳一, 広井善二, 日本物理学会(秋季大会 9/20-23, 岩手大学)

5.  $\beta$ 型パイロクロア酸化物  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  におけるラットリング転移の起源 広井善二, 山浦淳一, 瀧川仁, 日本物理学会(年次大会 3/27-3/30, 立教大学)

6.  $\beta$ 型パイロクロア酸化物  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  における高圧下電気抵抗測定 小楠寛貴, 竹下直, 山浦淳一, 岡本佳比古, 広井善二, 日本物理学会(年次大会 3/27-3/30, 立教大学)

7.  $\beta$ 型パイロクロア酸化物  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  の超音波測定 神谷亮輔, 吉澤正人, 中西良樹, 山浦淳一, 広井善二, 日本物理学会(年次大会 3/27-3/30, 立教大学)

8.  $\beta$ 型パイロクロア酸化物  $\text{CsOs}_2\text{O}_6$  におけるマイクロ波表面インピーダンス測定 大場健太郎, 今井良宗, 山浦淳一, 前田京剛, 広井善二, 日本物理学会(年次大会 3/27-3/30, 立教大学)

9. 比熱から見た  $\beta$ 型パイロクロア  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  の一次転移の圧力効果 梅尾和則, 久保博一, 山根陽樹, 山浦淳一, 広井善二, 高島敏郎, 日本物理学会(年次大会 3/27-3/30, 立教大学)

10.  $\beta$ 型パイロクロア酸化物における異常フォノンとラットリング転移, 超伝導の関連 山浦淳一, 広井善二, 日本物理学会(秋季大会 9/25-9/28, 熊本大学)

11.  $\beta$ -パイロクロア酸化物における非調和振動モデル 長谷川巧, 荻田典男, 宇田川眞行, 山浦淳一, 長尾洋平, 広井善二, 日本物理学会(秋季大会 9/25-9/28, 熊本大学)

12.  $\beta$ 型パイロクロア酸化物超伝導体の高圧下における低温比熱 磯野貴之, 井口大輔, 町田洋, 井澤公一, B. Salce, J. Flouquet, 小楠寛貴, 山浦淳一, 広井善二, 日本物理学会(秋季大会 9/25-9/28, 熊本大学)

13.  $\beta$ 型パイロクロア酸化物  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  における高圧効果 小楠寛貴, 竹下直, A, 植田浩明, 山浦淳一, 岡本佳比古, 広井善二, 日本物理学会(秋季大会 9/25-9/28, 熊本大学)

14.  $\beta$ 型パイロクロア酸化物  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  (A=K,

Rb, Cs)のマイクロ波表面インピーダンス測定 大場健太郎, 今井良宗, 山浦淳一, 前田京剛, 広井善二, 日本物理学会(秋季大会 9/25-9/28, 熊本大学)

15. 高分解能中性子粉末回折で見た  $\beta$ 型パイロクロア酸化物  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  の同形転移 古府麻衣子, 佐々井健蔵, 山室修, 廣田和馬, Richard Ibberson, 山浦淳一, 廣井善二, 日本物理学会(秋季大会 9/25-9/28, 熊本大学)

16.  $\beta$ -パイロクロア化合物の  $189\text{Os}$  核共鳴非弾性散乱 筒井智嗣, 山浦淳一, 小楠寛貴, 池田修悟, 高原忠司, 山岡慎吾, 小林寿夫, 今井康彦, 依田芳卓, 廣井善二, 日本物理学会(年次大会 3/20-3/23, 岡山大学)

17.  $\beta$ 型パイロクロア酸化物における構造相転移の研究 小楠寛貴, 山浦淳一, 広井善二, 日本物理学会(年次大会 3/20-3/23, 岡山大学)

18.  $\beta$ 型パイロクロア酸化物  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  (A=K,Rb,Cs) の  $95\text{GHz}$  表面インピーダンス測定 大場健太郎, 今井良宗, 山浦淳一, 前田京剛, 廣井善二, 日本物理学会(年次大会 3/20-3/23, 岡山大学)

19.  $\beta$ 型パイロクロア酸化物  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  の上部臨界磁場の圧力依存性 井口大輔, 磯野貴之, 町田洋, 井澤公一, 小楠寛貴, 山浦淳一, 廣井善二, 日本物理学会(年次大会 3/20-3/23, 岡山大学)

20.  $\beta$ 型パイロクロア酸化物の圧力下における結晶構造と超伝導特性 磯野貴之, 原悠太, 井口大輔, 町田洋, 井澤公一, 筒井智嗣, 大石泰生, B. Salce, J. Flouquet, 小楠寛貴, 山浦淳一, 広井善二, 日本物理学会(秋季大会 9/23-9/26, 大阪府立大学)

21.  $\beta$ 型パイロクロア酸化物における A サイト置換効果と構造相転移の研究 山浦淳一, 広井善二, 日本物理学会(秋季大会 9/23-9/26, 大阪府立大学)

〔その他〕

ホームページ

<http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/labs/mdcl/lab/xsen/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山浦 淳一 (Yamaura Junichi)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号: 80292762