

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009 ～ 2010

課題番号：21840020

研究課題名（和文） 中性子散乱による β パイロクロア酸化物の動的構造の研究研究課題名（英文） A neutron scattering study on dynamical structure in β -pyrochlore oxide

研究代表者

古府 麻衣子（KOFU MAIKO）

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：70549568

研究成果の概要（和文）：

β 型パイロクロア酸化物 KOs_2O_6 は超伝導転移温度以下で比熱に λ 型の異常が見られる。この異常は構造に起因した相転移と考えられるが、その詳細については明らかになっていない。我々は、良質の微小単結晶を用いて高分解能中性子粉末回折実験を行い、構造の変化を調べた。その結果、相転移前後で対称性の変化がない同形転移であることが分かった。また、低温相では格子定数が増大するとともにK原子密度が空間的に広がっており、相転移前後でラットリング運動の基底状態が変化していることを示唆している。

研究成果の概要（英文）：

In β -pyrochlore oxide KOs_2O_6 , a λ -shaped anomaly in heat capacity is observed below its superconducting transition temperature. This anomaly originates in a structure phase transition, but its origin is unknown. We have carried out high-resolution neutron powder diffraction measurements on high quality and small crystals of KOs_2O_6 in order to investigate the crystal structure below and above the transition. It is found that the phase transition is an isomorphic one without symmetry breaking. Besides, in the low-temperature phase, the cage volume expands and the density distribution of K ions becomes broader, indicating that the ground state of rattling motion changes at the transition.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2009年度 | 1,090,000 | 327,000 | 1,417,000 |
| 2010年度 | 990,000 | 297,000 | 1,287,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 2,080,000 | 624,000 | 2,704,000 |

研究分野：物性物理

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード： β パイロクロア酸化物、ラットリング、同形転移、中性子散乱

1. 研究開始当初の背景

β パイロクロア酸化物超伝導体 AOs_2O_6 ($A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) は、結晶内部に $0s$ と 0 原子から成るカゴ状空間を有し(図1)、そのカゴの中で A

原子はラットリング振動をされると考えられている。 A 原子の半径が $\text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$ と小さくなるに従い、振動モードがより非調和的になること、また超伝導転移温度 T_c が増大するこ

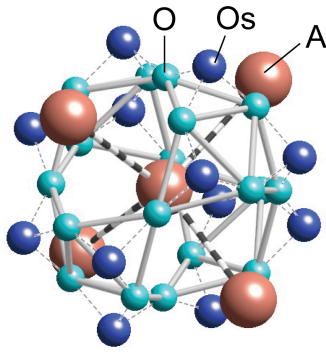


図1 : AOs₂O₆の構造

とから、ラットリングモードと超伝導の相関が示唆され、興味もたれている。特に、最もイオン半径の小さいK原子の化合物は、特異的な振る舞いを示す。その一つが、 $T_c (=9.6\text{K})$ 以下に現れる $T_p (=7.6\text{K})$ での比熱の異常である。 T_c 以下では電子比熱による寄与がないことから、この異常は構造に起因した相転移と考えられるが、その詳細は明らかになっていない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、 β 型パイロクロア酸化物 KOs_2O_6 で見られた新奇な相転移の機構を明らかにすることである。この相転移は構造に起因すると考えられ、ラットリング状態との関連が予想される。そこで、本研究では、中性子散乱という手法を用い、ラットリング状態の静的・動的構造を微視的に調べることを目的とする。具体的な目標は以下に示すとおりである。

- (1) 高分解能中性子回折測定により、相転移前後の構造変化を詳細に調べる。とくにラットリング運動をしているK原子の状態に着目する。
- (2) 中性子準弾性散乱測定により、ラットリング運動の緩和ダイナミクスを調べる。K原子がカゴ内のオフセンター位置を飛び移る等の情報が得られる。
- (3) 中性子非弾性散乱測定により、ラットリングフォノンを観測する。とくに、相転移前後で、振動エネルギーや振動状態密度の分布に変化があるかを調べる。
- (4)

3. 研究の方法

(1) 試料合成および熱容量測定

KOs_2O_6 における構造起因の相転移は、良質な単結晶でしか明瞭に観測されない。高品質単結晶試料は KOsO_4 と OsO_2 を混合し、真空封管中で焼成することにより得られる。他の測定に比べ、中性子散乱測定には大量の試料が必要であり、0.5~1 gの単結晶試料の合成を目指す。試料合成は東京大学物性研究所廣井グループの協力を得て行う。得られた試料の

転移に関する情報を得るために、熱容量測定を行う。

(2) 中性子回折測定

相転移前後の構造を決定するために、高分解能中性子粉末回折測定を行う。実験は英国のラザフォード・アップルトン研究所に設置された高分解能粉末回折装置(HRPD)で行う。HFBSは2009年現在稼働していた共同利用装置の中で、最も高分解能の中性子粉末回折装置である。試料は0.1mm程度の良質な単結晶を集めて用いる。ビームサイズと透過力の大きい中性子散乱にとって、この試料は“粉末”として取り扱える。

(3) 中性子準弾性散乱測定

$10^{-12}\sim 10^{-8}$ 秒程度の緩和ダイナミクスを調べるために、中性子準弾性散乱測定を行う。実験には、東京大学物性研究所が所有するJRR-3に設置された高分解能パルス冷中性子分光器(AGNES)と米国の国立標準技術研究所(NIST)に設置された後方散乱装置(HFBS)を用いる。2台の異なる分解能の装置を用いることにより、広いタイムスケールの緩和現象を調べることが可能になる。

(4) 中性子非弾性散乱測定

ラットリング振動励起が相転移前後でどのように変化するか調べるために、中性子非弾性散乱測定を行う。実験は東京大学物性研究所が所有する日本原子力研究開発機構(JAEA)の研究用原子炉JRR-3に設置された冷中性子三軸分光器(HER)で行う。

4. 研究成果

(1) 試料合成および熱容量測定

0.1mm角以下の微小単結晶0.5g合成し、その中から良質なものを0.2g(およそ4000個の単結晶)を選り分けた。この試料において明確な相転移が現れるか調べるために、熱容量測定を行った。測定は、研究代表者が所属する東京大学物性研究所山室研究室既設の断熱型熱量計を用いて行った。図2に熱容量の温度依存性を示す。 $T_c=9.6\text{K}$ の超伝導転移と、 $T_p=7.6\text{K}$ の相転移がはっきりと観測できた。青い実線は、山浦らによって測定された熱容量データであり、4個(~1mg)の単結晶を用いた結果である。従って、今回合成した0.2gの試料と1mg試料のクオリティは同等である。

またこの熱容量データから、7.6Kの相転移は(小さな潜熱を伴う)λ転移であり、その転移エントロピーは0.296kJ/molを見積もることができた。この値から、7.6Kでの相転移は秩序-無秩序転移($\Delta S > R \ln 2 = 5.76\text{kJ/mol}$)や単純な変位型の構造相転移($\Delta S \sim 0$)ではないことがわかる。この結果からも、この相転移が興味深いものであることが伺える。

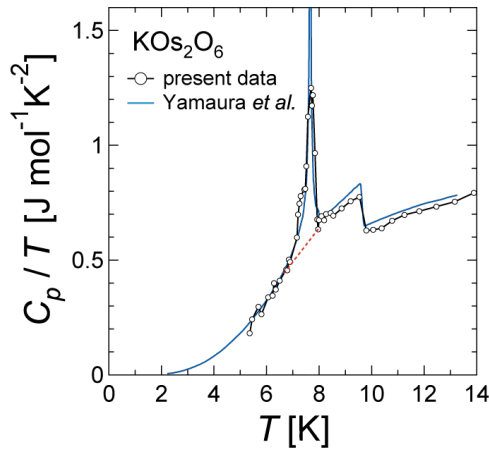


図 2 : KOs_2O_6 の熱容量の温度依存性

(2) 中性子回折測定

1.5K<T<50K の範囲で中性子回折パターンを測定した。相転移温度以下で、ピーク分裂や付加的なピークは全く見られず、7.6Kでの相転移は対称性が変化しない“同形相転移”であることを示唆している。ここで、 KOs_2O_6 の構造は立方晶(空間群:Fd-3m)であり、構造相転移によって対称性が低下すれば、ピーク分裂や付加的なピークが現れるはずである。図 3 は K 原子の散乱の寄与が比較的大きい(931)反射のピークプロファイルの温度依存性である。 T_p 付近で強度に変化はあるものの、ピーク分裂やピークブロードニングは生じてないことが見てとれる。

構造パラメーターを決定するために、Rietveld 解析を行った。図 4 は格子定数の温度依存性である。興味深いことに、 T_p で格子定数が増加していることがわかる。より無秩序的な高温相から、より秩序的な低温相へ相転移する場合、通常は体積が減少するため、ここで観測された格子定数の増加は特異的

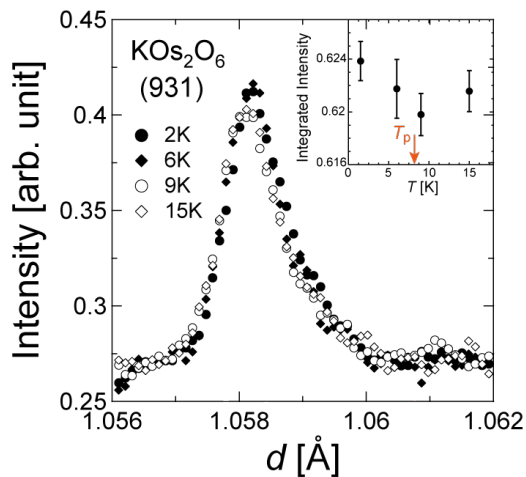


図 3 : (931) 反射の温度依存性

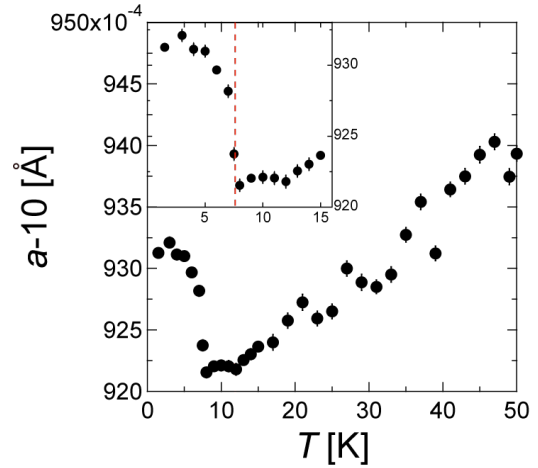


図 4 : 格子定数の温度依存性

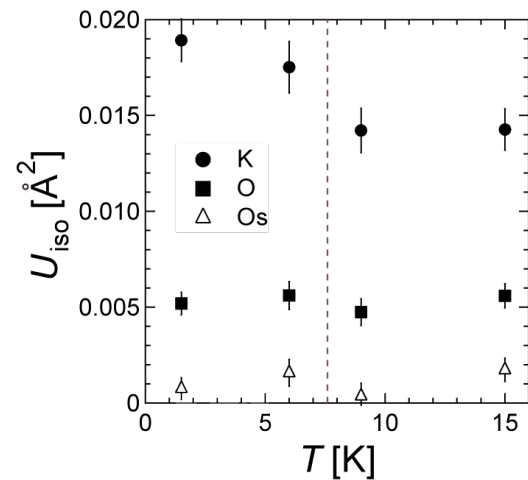


図 5 : 原子変位パラメーターの温度依存性

な振る舞いである。また、図 5 に示すように、格子定数だけではなく、K 原子の変位パラメーターの増加も観測された。また、その値がより軽い酸素原子よりも大きいことも奇妙である。さらに、低温であるにも関わらず、カゴを形成する酸素の原子位置が温度変化し続ける、という結果も得られた(図 6)。これらの結果から、 T_p 以下の低温相では、(酸素原子の変位を伴って)カゴの体積が増加し、その中の K 原子密度分布が空間的に広がる、ことが明らかになった。この相転移前後ではラットリング運動の基底状態が変化していると考えられる。

これまでに報告されている同形相転移で最も有名なものは気体-液体相転移である。電子系では希土類の価数揺動転移、 V_2O_3 のモット転移などが知られている。しかしながら、固体の構造にのみ起因する同形相転移は殆ど報告例がなく、とくに対称性の極めて高い立方晶の KOs_2O_6 において同形相転移が観測されたことは非常に興味深い。

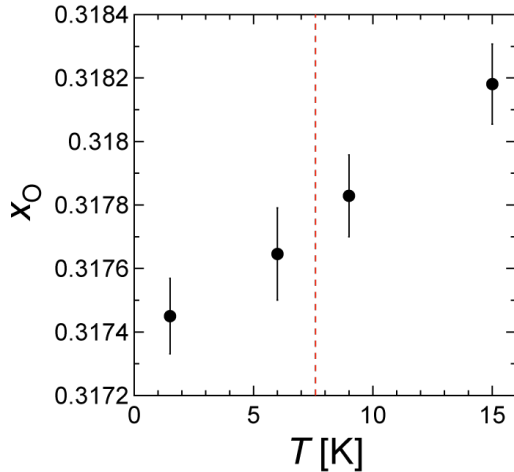


図6：酸素元素位置の温度依存性

(3) 中性子準弾性散乱測定

中性子回折実験の結果から、低温でK原子の密度分布が空間的に広がっていることが明らかになった。ではなぜ密度分布が広がっているのだろうか？我々は、以下の2つの可能性を考えた。

① K原子が幾つかのオフセンターサイトを飛び回っている。

② オフセンターサイトのトンネル状態が実現している。

①の場合、オフセンターサイト間のエネルギー障壁を活性化エネルギーとする古典的な熱活性プロセスとして取り扱え、準弾性散乱(エネルギー遷移 $\Delta E=0$ を中心にスペクトルがブロードになる)として観測することができる。一方、②の場合、トンネル分裂を生じ、非常に低エネルギーの励起が非弾性散乱として観測することができる。

これらを調べるために、JRR-3に設置されたAGNES分光器(エネルギー分解能 $E_{res} \sim 50 \mu eV$)と米国NISTに設置されたHFBS分光器($E_{res} \sim 1 \mu eV$)で測定を行った。しかしながら、どちらの測定でも有為な準弾性散乱および低エネルギー励起は観測されなかった。したがって、①については $10^{-12} \sim 10^{-8}$ 秒程度タイムスケールでK原子は飛び移ってはいない。もっと遅いタイムスケールで運動している可能性があるが、現段階ではわからない。また、②については、エネルギー分裂は $1 \mu eV$ より小さい、あるいはトンネル状態が実現していない、のどちらかである。

今回の測定では、K原子の空間的広がりについての知見を得ることができなかった。今後は①②以外の可能性を含めて研究を進めていく必要がある。

(4) 中性子非弾性散乱測定

ラットリングフォノンの温度変化を調べ

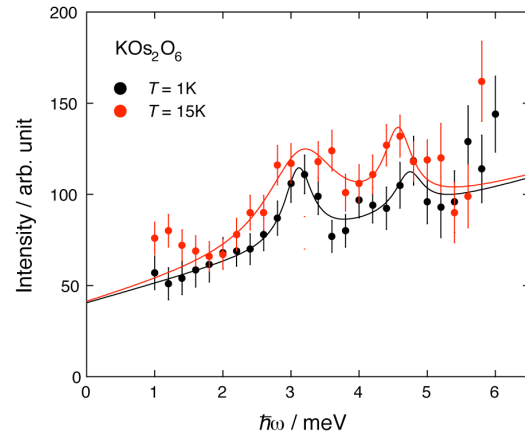


図7：ラットリングフォノンの温度変化

るために、中性子非弾性散乱測定を行った。過去に、 KOs_2O_6 のラットリングフォノンの大まかな温度依存性がMutkaらによって測定されており、低温に向かってフォノンが大きくソフト化すると報告されている(このソフト化は $RbOs_2O_6$ や $CsOs_2O_6$ ではあまり顕著ではない)。しかし、Mutkaらが測定した試料は $T_p=7.6K$ での相転移が明瞭に見えないものであり、また T_p 付近の変化を詳細に調べているものではない。我々は、相転移の明瞭に見える高品質試料0.5gを用いて測定を行った。

図7にラットリングフォノンのエネルギースペクトラムを示す。3meV付近の励起は T_{1u} モード、4.5meV付近の励起は T_{2g} モードに対応すると考えられる。転移温度以下でスペクトラムがシャープになる傾向が得られた。これは、K原子の感じるポテンシャル形状が変化したことを示唆している。また、スペクトラムがシャープになるということは、低エネルギー領域の状態が減ると捉えることができる。転移エントロピーが振動の状態密度の変化で説明できると考えると、低温で低エネルギー領域の状態密度が減少するという結果は、熱容量の結果と矛盾しない。しかしながら、現在のデータでは温度点が少ないため、上述の議論を正当化するためには、もっと詳細な温度変化やQ依存性のデータが必要である。

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1件)

- ① Kenzo Sasai, Maiko Kofu, Richard M Ibberson, Kazuma Hirota, Jun-ichi Yamaura, Zenji Hiroi, Osamu Yamamuro, A novel isomorphic phase transition in β -pyrochlore oxide KOs_2O_6 : a

study using high resolution neutron powder diffraction, J. Phys.: Condens. Matter, 査読有, Vol.22, 2010, 015403.

〔学会発表〕(計4件)

- ① 古府麻衣子、佐々井健蔵、山室修、廣田和馬、Richard M. Ibberson、山浦淳一、廣井善二、高分解能中性子粉末回折で見た β 型パイロクロア酸化物 KOs_2O_6 の同形転移、日本物理学会秋季大会、2009年9月27日、熊本大学
- ② 古府麻衣子、佐々井健蔵、山室修、廣田和馬、Richard M. Ibberson、山浦淳一、廣井善二、熱容量測定と中性子回折でみた β 型パイロクロア酸化物 KOs_2O_6 の相転移、第45回熱測定討論会、2009年9月30日、首都大学
- ③ 古府麻衣子、佐々井健蔵、Richard M. Ibberson、廣田和馬、山浦淳一、廣井善二、山室修、中性子回折でみた β 型パイロクロア酸化物の新奇相転移、金研中性子散乱研究会シリーズ「中性子を用いた新しいマテリアルサイエンスの検討」、2009年11月11日、東北大学
- ④ 古府麻衣子、佐々井健蔵、山浦淳一、廣井善二、廣田和馬、Richard M. Ibberson、山室修、 β 型パイロクロア酸化物 KOs_2O_6 における新奇な同形転移、日本中性子科学会第9回年会、2009年12月10日、いばらき量子ビーム研究センター

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古府 麻衣子 (KOFU MAIKO)
東京大学・物性研究所・助教
研究者番号：70549568