

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 14 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21540363

研究課題名（和文） 高圧下精密熱測定によるカゴ状超伝導・熱電物質のラットリングの体積依存性の研究

研究課題名（英文） Volume dependence of the rattling in the caged superconductor and thermoelectric materials by high-pressure specific-heat measurement

研究代表者

梅尾 和則（UMEI KAZUNORI）

広島大学・自然科学研究支援開発センター・准教授

研究者番号：10223596

研究成果の概要（和文）：カゴ状化合物 KOs_2O_6 は $T_c=9.6\text{ K}$ で超伝導を、 $T_p=7.5\text{ K}$ で比熱に 1 次転移的なピークを示す。これらの異常な物性とゲスト原子（K）の振幅の大きな非調和振動との関係を調べるため、高圧下比熱測定を行った。その結果、 T_p は僅か 200 気圧という低圧で消失することを世界で初めて明らかにした。また、 T_c は常圧から 0.02 GPa までの加圧で 9.65 K から 9.80 K まで急上昇した。これらの実験結果は超伝導状態が T_p での一次転移の消失によって安定化されることを示唆する。

研究成果の概要（英文）：The caged compound KOs_2O_6 exhibits a superconducting transition at $T_c=9.6\text{ K}$, and a first-order transition at $T_p=7.5\text{ K}$, which manifested itself in the sharp peak of the specific heat. In order to examine the relationship between these anomalous properties and low-energy anharmonic vibration of K ions, we measured specific heat under pressure with a high-precision AC calorimeter using a Bridgeman anvil cell. The peak in the specific heat at T_p disappeared at a low pressure of 0.02 GPa. Furthermore, T_c increases from 9.65 K at $P=0$ to 9.80 K at $P=0.02\text{ GPa}$. This finding suggests that the superconducting state is stabilized by the suppression of the first-order transition at T_p .

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：低温高圧物性

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：低温物性，物性実験，超伝導材料・素子，高圧力物性，

1. 研究開始当初の背景

結晶中の比較的大きな間隙（カゴ）にさまざまなゲスト原子が閉じ込められたカゴ状物質では、カゴとゲスト原子との相互作用によ

って特異な超伝導や熱伝導率の抑制など興味深い物性が出現する。それらの物性はゲスト原子の振幅の大きな非調和振動、いわゆるラットリングに起因すると考えられている

が、その詳細は明らかになっていない。

パイロクロア酸化物 KOs_2O_6 は廣井らによって発見された $T_c=9.6\text{ K}$ の s 波超伝導体である。X線構造解析から求めた K 原子の原子変位パラメータが $0s$ や 0 より $5\sim 10$ 倍大きいことから、K 原子は $0s0_6$ 八面体の形成するカゴの中でラットリングしていると考えられる。比熱の温度変化をアインシュタインモデルで解析して求めたラットリングの特性エネルギーは 22 K と異常に低い。 T_c での比熱の跳び $\Delta C/\gamma T_c$ は 2.87 で弱結合超伝導体の 1.43 より 2 倍大きく、この物質が強結合超伝導体であることを示している。また、その比熱の跳びから見積もった超伝導発現に関係したフォノンのエネルギーは約 60 K と低く、そのフォノンが K 原子のラットリングに関係すると考えられている。さらに、比熱には $T_p=7.5\text{ K}$ で一次転移的な大きなピークと、 T_p 以下でデバイ近似で予想される T^3 から大幅にずれた T^5 の項が出現する。これらの異常比熱もラットリングによる低エネルギー励起に起因すると考えられている。しかし、それらのラットリングに起因すると思われる異常物性と超伝導の起源とを直接結びつける実験事実は少ない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、圧力下での高精度な交流法比熱測定から、パイロクロア酸化物 KOs_2O_6 の強結合超伝導や T_p での 1 次転移とラットリングとの関連性についての情報を得ることである。

3. 研究の方法

本研究では、温度 $0.5\sim 15\text{ K}$ 、圧力 $0\sim 2\text{ GPa}$ の範囲でパイロクロア酸化物 KOs_2O_6 単結晶の比熱を測定し、超伝導転移に伴う比熱の跳び、 T_p での比熱のピーク、 T_p 以下の比熱の温度依存性、および、ラットリングの特性エネルギーの圧力依存性を調べる。それらの結果を総合し、超伝導特性とラットリングの関係を明らかにする。

この化合物の T_p と T_c は比較的高いため、それらの転移温度における比熱異常を精密に測定する必要がある。我々はこれまでに、ブリッジマンアンビルセルと交流法熱量計を組み合わせ、 $0.3\sim 4\text{ K}$ 、圧力 3.5 GPa までの範囲で比熱の絶対値測定が可能な独自の高圧下比熱測定法を開発した。この方法の最大の特徴は、温度計とヒーターを圧力の受けないガスケットの外周に貼り付け、高圧下でも常圧と同じ精度で測定できる点である (図 1)。この測定法の上限温度を拡大するために、ア

ンビルの材質を従来使用してきたタングステンカーバイトから、より熱伝導率の低い高強度ジルコニアに変更した。

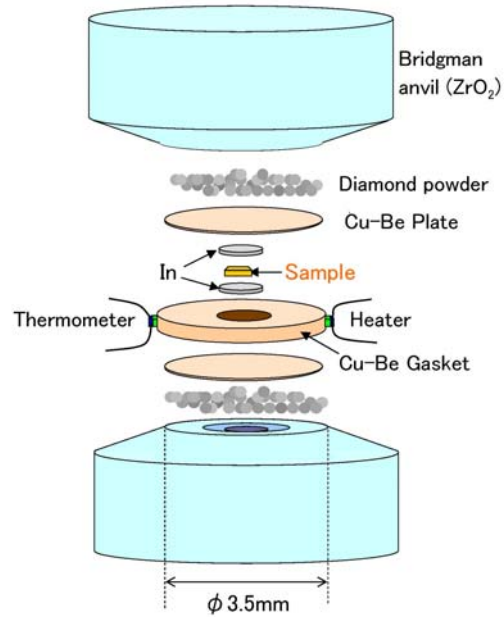


図 1. 高圧下交流法熱量計の試料セットアップの様子

4. 研究成果

パイロクロア酸化物 KOs_2O_6 の T_p での一次転移は図 2 に示すように僅か 200 気圧という低圧で消失することを世界で初めて明らかにした。一方、 T_c は常圧から 0.02 GPa までの加圧で 9.65 K から 9.80 K まで急上昇した。これらの実験結果は超伝導状態が T_p での一次転移の消失によって安定化されることを示唆する。

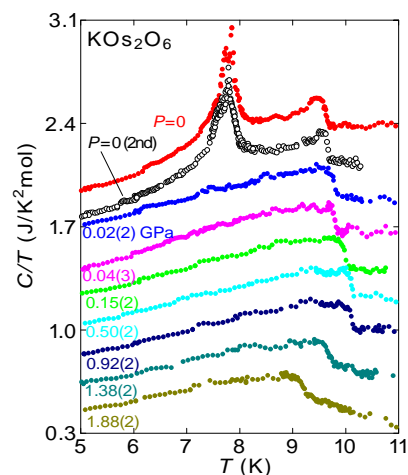


図 2. KOs_2O_6 の圧力下における比熱の温度変化。各圧力のデータは見やすいように $0.2\text{ J/K}^2\text{mol}$ ずつ上方にシフトした。

上記の結果から、 T_p の圧力変化率 dT_p/dP の絶対値は300 K/GPaと見積もられる。一方、これまでの中性子回折実験による T_p での体積変化率と、比熱から求めたエントロピー変化から dT_p/dP の絶対値は83 K/GPaと求められる。これらの値の不一致は高压下比熱測定で用いた圧力媒体のInによる非静水圧効果の可能性もある。Kイオンの非調和振動は立方晶の<111>に大きな振幅をもつ。したがって、異方的加圧下における比熱を測定すれば、Kイオンのラットリングと超伝導や T_p の関係をより精密に調べることができる。

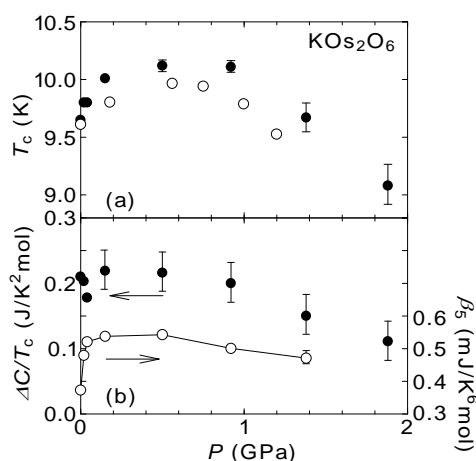


図3. KOs_2O_6 の T_c 、 T_c での比熱の跳び、 T_p 以下の比熱の T^{-5} の係数の圧力変化

図3に示すように、さらに加圧すると、 T_c は0.5から1 GPa付近で極大をとった後、低下した。 T_c での比熱の跳びの大きさも1 GPaまではほとんど変化しないが、1 GPa以上では急減し、1.88 GPaでは常圧の値の50%程度になった。このことは1 GPa以上で超伝導を担う電子-格子相互作用が弱くなったことを示唆する。

T_p 以下の比熱の T^{-5} の係数は、常圧の $0.37(1) \text{ mJ K}^{-6} \text{ mol}^{-1}$ から、わずか0.04 GPaまで加圧すると $0.52(1) \text{ mJ K}^{-6} \text{ mol}^{-1}$ に急増した。このことは、 T_p での一次転移の抑制に伴い、特異な低エネルギー励起が増強したことを示唆する。さらに加圧すると、その T^{-5} の係数は0.5 GPa付近で極大をとった後、減少した。しかし、この T^{-5} の係数と超伝導との相関は明らかになっていない。理論的な研究も含め、今後さらなる研究が必要である。

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 12 件)

1. K. Umeo, H. Yamane, H. Kubo, Y. Muro, F. Nakamura, T. Suzuki, T. Takabatake, K. Sengupta, M. K. Forthaus, and M. M. Abd-Elmeguid, Interplay between crystal electric field and magnetic exchange anisotropies in the heavy fermion antiferromagnet YbRhSb under pressure Phys. Rev. B **85** (2012) 024412. 査読有, DOI:10.1103/PhysRevB.85.024412
2. K. Umeo, T. Ohsuka, Y. Muro, J. Kajino and T. Takabatake, Pressure Effect on the Anomalous Phase Transition in $CeOs_2Al_{10}$ J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 064709. 査読有, DOI:10.1143/JPSJ.80.064709
3. T. Onimaru, K. T. Matsumoto, Y. F. Inoue, K. Umeo, T. Sakakibara, Y. Karaki, M. Kubota, and T. Takabatake Antiferroquadrupolar Ordering in a Pr-Based Superconductor $PrIr_2Zn_{20}$, Phys. Rev. Lett., **106** (2011) 177001. DOI:10.1103/PhysRevLett.106.177001, 査読有
4. Y. Nakanishi, R. Kashiwazaki, K. Deto, F. Shichinomiya, M. Nakamura, H. Kubo, K. Umeo, T. Onimaru, T. Takabatake and M. Yoshizawa, Ultrasonic investigation of a heavy fermion compound YbAgGe, J. Phys.: Conf. Ser. **273** (2011) 012011. 査読有, DOI: 10.1088/1742-6596/273/1/012011.
5. H. Kubo, K. Umeo, K. Katoh, A. Ochiai, and T. Takabatake, Multiple Magnetic Transitions in a Frustrated Heavy-Fermion Antiferromagnet YbAgGe under Magnetic Field and Pressure, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 064715. 査読有, DOI: 10.1143/JPSJ.79.064715.
6. Y. Muro, J. Kajino, K. Umeo, K. Nishimoto, R. Tamura, and T. Takabatake, Structural modification and metamagnetic anomaly in the ordered state of $CeOs_2Al_{10}$ Phys. Rev. B **81** (2010) 214401. 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.81.214401.
7. K. Sengupta, M. K. Forthaus, H. Kubo, K. Katoh, K. Umeo, T. Takabatake, and M. M. Abd-Elmeguid, Geometrical frustration versus magnetic order in the heavy-fermion antiferromagnet YbAgGe under high pressure Phys. Rev. B **81** (2010) 125129. 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.81.125129.
8. K. Umeo, H. Yamane, H. Kubo, Y. Muro, and T. Takabatake, Pressure-induced transition from a canted antiferromagnetic state to a ferromagnetic state in YbRhSb, J. Phys.: Conf. Ser. **200** (2010) 012215. 査読有, DOI: 10.1088/1742-6596/200/1/012215.
9. H. Kubo, K. Umeo, K. Katoh, A. Ochiai and T. Takabatake, Frustrated antiferromagnet YbAgGe under magnetic fields and pressures J. Phys.: Conf. Ser. **200** (2010) 012098. 査読

- 有, DOI: 10.1088/1742-6596/200/1/012098.
10. K. Umeo, N. Hosogi, M. A. Avila, and T. Takabatake, Pressure-induced quantum critical phenomena in YbNiGe₃, Phys. Status Solidi B **247** (2010) 751-753. 査読有, DOI: 10.1002/pssb.200983042.
 11. T. Onimaru, K. Matsumoto, Y. F. Inoue, K. Umeo, Y. Saiga, Y. Matsushita, R. Tamura, K. Nishimoto, I. Ishii, T. Suzuki and T. Takabatake, Superconductivity and Structural Phase Transitions in Caged Compounds RT₂Zn₂₀ (R=La, Pr, T=Ru, Ir) J. Phys. Soc. Jpn., **79** (2010) 033704. 査読有, DOI: 10.1143/JPSJ.79.033704
 12. K. Umeo, H. Kubo, J. Yamaura, Z. Hiroi and T. Takabatake, Sudden disappearance of the first-order transition in β-pyrochlore KOs₂O₆ under low pressure J. Phys. Soc. Jpn., **78** (2009) 123602. 査読有, DOI: 10.1143/JPSJ.78.123602

[学会発表] (計 35 件)

1. K. Umeo, H. Yamane, H. Kubo, Y. Muro, F. Nakamura, T. Suzuki, T. Takabatake, K. Sengupta, M. K. Forthaus, M. M. Abd-Elmeguid, Interplay between crystal electric field and magnetic exchange anisotropies in the heavy fermion antiferromagnet YbRhSb under pressure, International workshop on heavy fermions (TOKIMEKI 2011), Osaka University, Nov. 23-26, 2011.
2. 梅尾和則, 山根陽樹, M. A. Avila, 高島敏郎, 強磁性 I 型クラスレート Eu₈Ga₁₆Ge₃₀ の特異な磁性の圧力効果:ブリッジマンアンビルセルによる 10 GPa を超える電気抵抗測定, 第 52 回高圧討論会, 2011 年 11 月 9 日, 沖縄キリスト教学院
3. 梅尾和則, 山根陽樹, M. A. Avila, 鬼丸孝博, 高島敏郎, 強磁性クラスレート Eu₈Ga₁₆Ge₃₀ の特異な磁性の圧力効果: 11 GPa までの電気抵抗とホール効果, 磁化測定, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 富山大学五福キャンパス, 2011 年 9 月 22 日
4. K. Umeo, H. Yamane, M. A. Avila, T. Onimaru, T. Takabatake Pressure effect on the ferromagnetism of an off-center rattling system Eu₈Ga₁₆Ge₃₀ (Poster), International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2011), Cambridge, UK, Aug. 29-Sep. 3, 2011.
5. 山根陽樹, 梅尾和則, 鬼丸孝博, M. A. Avila, 高島敏郎, 強磁性クラスレート Eu₈Ga₁₆Ge₃₀ の特異な磁性の圧力効果: 11 GPa までの電気抵抗と磁化測定日本物理学会第 66 回年次大会, 新潟大学五十嵐キ

- ャンパス, 2011 年 3 月 25 日
6. 梅尾和則, 村田拓陸, 大須賀崇, 鬼丸孝博, 松本圭介, 高島敏郎, カゴ状超伝導体 PrIr₂Zn₂₀ の低温相転移の圧力効果, 日本物理学会第 66 回年次大会, 新潟大学五十嵐キャンパス, 2011 年 3 月 28 日
 7. 梅尾和則, 友岡義晴, M. A. Avila, 高島敏郎 10 GPa までの電気抵抗測定による Yb₂NiGe₆ の圧力誘起磁気秩序の探索, 第 51 回高圧討論会, 2010 年 10 月 21 日, 仙台市戦災復興記念館
 8. K. Umeo, T. Ohsuka, Y. Muro, J. Kajino, T. Takabatake, Pressure Effects on the Phase Transition in CeOs₂Al₁₀, International Conference on Heavy Electrons (ICHE2010), Tokyo Metropolitan University, Japan, Sep. 17-20, 2010.
 9. 山根陽樹, 梅尾和則, M.A. Avila, 鬼丸孝博, 高島敏郎, 強磁性クラスレート Eu₈Ga₁₆Ge₃₀ のラットリングに起因した特異な磁性の圧力効果, 日本物理学会第 65 回年次大会, 岡山大学津島キャンパス, 2010 年 3 月 21 日
 10. K. Umeo, H. Hosogi, M. A. Avila, T. Takabatake, Pressure-induced Quantum Critical Phenomena in YbNiGe₃ (Poster), International Conference on Quantum Criticality and Novel Phases 2009, Dresden, Germany, Aug. 5, 2009.
 11. K. Umeo, H. Yamane, H. Kubo, Y. Muro, T. Takabatake, Pressure-induced Transition from a Canted Antiferromagnetic State to a Ferromagnetic State in YbRhSb (Poster), International Conference on Magnetism 2009, Karlsruhe, Germany, Jul. 26-30, 2009.

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織
 - (1) 研究代表者
梅尾 和則 (UMEI KAZUNORI)
広島大学・自然科学研究支援開発センター・准教授
研究者番号: 10223596
 - (2) 研究分担者
()
研究者番号:
 - (3) 連携研究者
広井 善二 (HIROI ZENJI)
東京大学・物性研究所・教授
研究者番号: 30192719

山浦 淳一 (YAMAURA JUN - ICHI)
東京大学・物性研究所・助教
研究者番号：80292762

(3) 研究協力者

高島 敏郎 (TAKABATAKE TOSHIRO)
広島大学・大学院先端物質科学研究科・教授
研究者番号：40171540