

機関番号：15401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21740257

研究課題名（和文） β -パイロクロア酸化物における
アルカリ金属元素の振動の電子状態への影響の解明研究課題名（英文）Investigation of Alkaline metal vibration effect on
the electric states in β -pyrochlore oxides

研究代表者

長谷川 巧 (Hasegawa Takumi)

広島大学・大学院総合科学研究科・助教

研究者番号：20508171

研究成果の概要（和文）：

β -パイロクロア酸化物に含まれるアルカリ金属は、通常の原子振動と比べて異常に大きな振動をしており、この大振幅振動が超伝導に重要な寄与をしていると考えられている。本研究では大振幅振動を特徴付ける非調和性の評価に初めて行い、超伝導転移温度の最も高いKの化合物で非調和性が特異的に強い事を明らかにした。また、複数の化合物に対する系統的な研究から非調和性の変化を決める因子を求めることに成功し、非調和性の強い大振幅振動を実現するための指針を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Alkaline atoms in the β -pyrochlore oxides vibrate with unusually large amplitude. The large amplitude vibrations are expected to take an important role in the superconducting state of the β -pyrochlore oxides. In this investigation, anharmonicity of the vibrations, which characterizes the anomaly of the large amplitude vibrations, is successfully estimated, and it is revealed that K vibrations in KOs_2O_6 possess anomalously large anharmonicity. From a series of anharmonicity investigations, an important factor to affect anharmonicity has been determined, and a principle to realize large anharmonicity has been revealed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000 円	660,000 円	2,860,000 円
2010年度	1,000,000 円	300,000 円	1,300,000 円
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000 円	960,000 円	4,160,000 円

研究分野：強相関電子系における光散乱

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：強相関電子系，ラットリング，パイロクロア酸化物，ラマン分光，非調和相互作用，格子振動

1. 研究開始当初の背景

物質中の原子は通常周りの原子と強く結合しており、安定な位置を中心として微小振動している。ところが、カゴのような大きな空間のある構造を持つ物質では、その広い空

間と比べて小さな原子を含むことがあり、そのような場合非常に大きな振幅を持った原子振動が現れる。この様な大振幅振動は金属の電子状態に強い影響を及ぼすと期待され、重い電子状態や超伝導状態などを発現する

新たな機構となる可能性がある。そのため、大振幅振動を持つ物質系の研究が近年精力的に行われているが、大振幅振動それ自体の基本的な性質についても未だ明らかになっていない。

β -パイロクロア酸化物 AOs_2O_6 ($A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) は東京大学物性研究所の廣井らにより発見された超伝導体である。本物質は、Os と酸素からなるネットワーク構造を持つが、そのネットワーク構造には大きな空間があり、そこにアルカリ金属原子 A を含む。ここでは、ネットワーク構造をカゴ、アルカリ金属原子 A をゲストと呼ぶことにする。カゴの持つ空間はゲスト原子よりも大きいため、この大きな空間に閉じこめられたゲストは、ゲストよりも軽い酸素の何倍もの振幅を持つ大振幅振動を行っておりその振幅はイオン半径が小さい程大きくなっていることが分かっている。超伝導転移温度もまたイオン半径が小さいほど高くなっており、Cs で 3.3K、Rb で 6.3 K、最もイオン半径の小さい K では 9.6 K である。比熱や電気抵抗などには、K では Cs や Rb にはない異常な振る舞いが観測されており、これらの異常や高い転移温度の原因は K の大振幅振動にあると考えられている。そのため、ゲスト原子の大振幅振動の振る舞いを実験によって詳細に決定し、特に K で異常が大きい原因を明らかにすることが求められている。

一方、伝導電子はカゴの上に存在するため、超伝導への寄与の大きい格子振動として、カゴの振動を無視する事はできない。しかしながら、これまでの研究は異常に振幅の大きいゲスト振動に関してのみ行われており、カゴの振動を調べた研究は皆無である。

本研究では、ゲスト原子振動に留まらず、カゴの振動も含め、 β -パイロクロア酸化物の格子振動の詳細な温度変化を測定し、超伝導状態への各格子振動の寄与を明らかにすることを旨とする。

2. 研究の目的

本研究の目的は、一連の β -パイロクロア酸化物 AOs_2O_6 ($A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) において、電子状態と強く結合する振動モード、超伝導状態に重要な寄与をする振動を明らかにすることである。特に、大振幅振動の持つ役割を明らかにする。またこれに加えて、大振幅振動を規定するパラメーターを求め、これらパラメーターの変化を系統的に明らかにする。

3. 研究の方法

格子振動のエネルギーはラマン散乱の手法を用いて測定する。ラマン散乱では特定の振動のみが観測されるため、観測可能な振動について検討を行うことになる。 β -パイロクロア酸化物の構造を図 1 に示すが、ゲスト

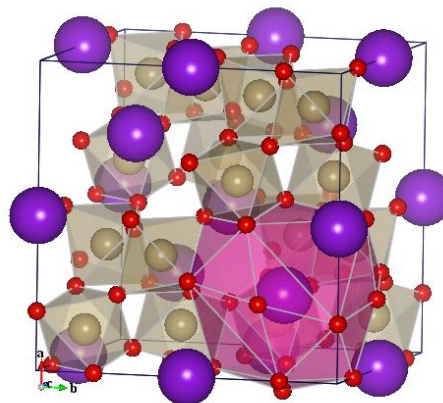


図 1 : β -パイロクロア酸化物 AOs_2O_6 の構造。アルカリ金属原子 A は紫の大きな球、酸素と Os はそれぞれ赤と灰色の球である。酸素と Os のネットワークにある大きな空間 (右下の多面体) にアルカリ金属は緩く束縛され、大振幅振動する。

は単位胞に 2 つ含まれているため、ゲスト振動には T_{1u} モードと T_{2g} モードの 2 種類が存在するが、ラマン散乱では T_{2g} モードだけを測定できる。カゴの振動については、5 つの酸素振動が観測されるが、酸素の振動とゲストの振動では異なる取り扱いが必要である。

ゲストはカゴと弱く相互作用しているため大振幅振動し、そのエネルギーは温度が増加するとともに増加する異常な振る舞いを示す。これは大振幅振動に伴い調和振動子近似がよい近似ではなくなり、非調和ポテンシャルの影響が強くなるためである。ゲスト原子は比較的対称性のよい位置に置かれていることと、カゴとの相互作用が弱いことから、簡単なモデルで記述できると考えられる。そのため、エネルギーの温度変化から調和ポテンシャルと非調和ポテンシャルを求めることが可能である。ゲスト原子の感じるポテンシャルはカゴの大きさとゲスト原子の大きさに強く依存すると考えられるため、これらを注意深く見積もる必要がある。電子状態への寄与は振動の振幅に応じて大きくなり、非調和性、つまり振動エネルギーの温度変化が大きいほど大きくなると考えられる。また、ラマンスペクトルの線幅は電子格子相互作用の強さを反映している。

酸素の振動は、通常の格子振動と同じ取り扱いでよいと考えられるが、 β -パイロクロア酸化物では酸素の振動もまた非調和性が強いいため、エネルギーの温度変化に慎重な議論が必要である。ゲスト原子が大きくなるとカゴを構成する原子間距離が僅かに伸びる

が、この変化が電子状態と酸素の振動の間の相互作用を変化させる。電子状態への寄与が大きいほど、スペクトルの幅は広く、エネルギーは低くなると期待される。

これらの事をふまえて、アルカリ金属原子の異なる試料の測定や、圧力を変えた測定から、カゴの大きさに対するゲストの大きさの変化による格子振動の電子状態への系統的な変化を求め、それにより超伝導状態に重要な寄与をする振動を明らかにしていく。

4. 研究成果

アルカリ金属を変えた3種類の β -パイロクロア酸化物 AOs_2O_6 ($A=K, Rb, Cs$)について、ラマンスペクトルの詳細な温度変化を測定した。特に、ゲスト振動の非調和性を正確に見積もるために、ゲスト振動付近のスペクトルは通常分解能 1.4 cm^{-1} の測定とは異なる分光器構成に変えて 0.2 cm^{-1} の高精度で測定を行った。すべての試料は東大物性研の廣井研究室から提供された純良な単結晶を用いており、結晶構造から予想される6個の格子振動を過不足無く観測・同定に成功した。

図2に KOs_2O_6 で観測された6個の格子振動の内、大きな非調和効果によって高温ほどエネルギーが上がる3種類の振動について、エネルギーの温度変化を示す。60 cm^{-1} にある T_{2g} モードがゲストの振動であり、他の2つは酸素の振動である。 β -パイロクロア酸化物では、大振幅振動であるゲストの振動だけではなく、酸素の振動にも非調和効果が得られており、これは酸素の振動にも低エネルギーのモードが存在していることを示唆している。235 cm^{-1} の T_{2g} モードよりも、255 cm^{-1} の E_g モードの方がより大きな温度変化を示している。同じ非調和相互作用ならば低エネルギーほど温度変化は大きくなるため、このことは E_g モードは特異的に大きな非調和効果が現れている事を意味している。さらに、 E_g モードのスペクトルは非対称な形を取っており、その形は温度変化することが分かった。スペクトルの非対称な形は、電子励起と格子振動の励起がその間にある強い相互作用により共鳴した時に起こり、電子状態との強い

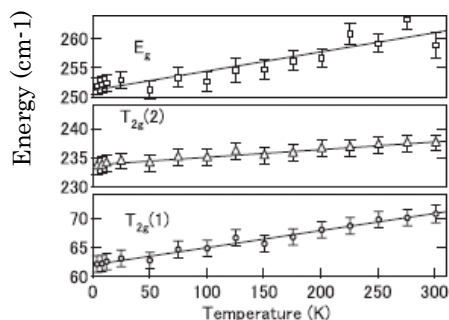


図2 : KOs_2O_6 における格子振動の温度変化。

65 cm^{-1} の T_{2g} モードはゲストの振動であり、他の2つの振動は酸素の振動である。

結合を意味している。これらのことから、酸素の振動である255 cm^{-1} の E_g モードは電子と強く結合し、非調和相互作用も強いいため、超伝導への寄与が最も強いと期待される。

まず、 E_g モードについて、3種類の β -パイロクロア酸化物の測定結果から明らかになったことをまとめる。スペクトルの幅は、Cs化合物では狭く、RbとKでは幅広がるが、どちらも同じ程度であった。線幅には電子による寄与の他に格子振動による散乱の寄与が存在しているが、それは温度変化から分離できる。議論している線幅は、こうして分離した電子による寄与を指している。スペクトル幅の変化は電子格子相互作用の強さの変化を反映していると考えてよく、この結果はRbとKでは酸素の振動の超伝導への寄与がCsよりも大きくなっている事を意味する。つまり、CsよりもRbの超伝導転移温度が高い原因には、酸素の振動の寄与が含まれる。一方で、RbとKでは同じ程度の幅であるため、RbからKへの転移温度の増加には酸素の振動の寄与はほとんどないと思われる。また、エネルギーの温度変化の大きさ、つまり非調和効果の大きさも幅と同様に変化しており、この非調和効果の起源が電子との相互作用によるものである可能性を示唆している。振動エネルギーはKからCsへとイオン半径とともに増加しているが、これはこの振動では酸素はアルカリ金属方向へと動くことを考慮すると、イオン半径が増加した事による酸素-アルカリ金属間相互作用の増加のためと考えられる。

ゲストの振動について考える場合、ゲストの質量が各物質で異なるため、振動エネルギーやその温度変化の大きさを見積もるには、ゲストの質量変化を考慮に入れる必要がある。 β -パイロクロア酸化物では、ゲストとカゴの間の相互作用は、カゴを作る原子間の相互作用と比べて非常に弱いと考えられるため、ゲスト原子の振動はカゴの振動と独立に考えることがよい近似である。この近似を用いた解析については後で詳述することにして、ここでは線幅についてまとめる。線幅は、CsからKへと急激に増加しており、Csでは非常に狭く、装置の分解能限界のために決定することができない程である。イオン半径が小さいほど電子との相互作用が強くなるのは、ゲスト振動の振幅がイオン半径が小さいほど大きくなることに起因すると考えられる。後で述べる解析から、非調和相互作用による異常な振る舞いはCsからRbの間の変化では、増加はするもののその割合は小さく、Kでだけ異常に大きくなっている。

以上のことをまとめると、CsからRbへの転移温度の増加には酸素の寄与が重要である。ゲスト原子の振る舞いの傾向を考えると、酸素の寄与がほとんどであると考えられる。

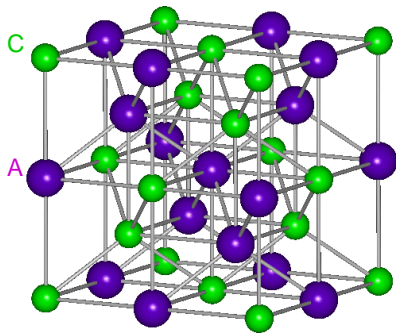


図3：ゲスト原子の振動解析のモデル。Aがゲスト原子でCはカゴを単純化した原子。

一方で、Rb から K への転移温度の変化には、酸素の寄与はほとんど無く、K の異常な大振幅振動が重要な役割を果たしていることが明らかになった。

ゲスト原子の振動を、簡単なモデルに基づいて解析を行った。先に述べたように、ゲスト原子とカゴとの相互作用に比べ、カゴ内の原子間の相互作用は非常に強い。このことから、ゲスト原子の振動を取り扱うにあたって、カゴの個々の原子を考える必要はない事が分かる。これをふまえて、ゲスト原子の間の相互作用を正確に取り扱い、カゴについては極限まで単純化するモデルを考えた。モデルの原子配置を図3に示す。カゴは結晶の対称性を落とさないように、単位胞に一つの原子を配置し(Cとする)、カゴ内の原子間相互作用をこのCの間の相互作用 $k(CC)$ で近似する。この相互作用は音波の測定から決められるが、ここでの解析には具体的な値は重要ではない。ゲスト原子とカゴとの相互作用は、ゲスト原子の振動エネルギーを決める重要なパラメーターであり、 $k(AC)$ で表す。本研究で用いたラマン散乱では2つのゲストモード T_{1u} と T_{2g} の内、 T_{2g} のみしか測定できないが、中性子非弾性散乱により T_{1u} モードが報告されている。これらの結果を図4にまとめる。もし、ゲスト原子とカゴの相互作用 $k(AC)$ のみを考えると、 T_{1u} と T_{2g} のエネルギーは同じになるが、実験結果では、2つのエネルギーが大きく異なる。これは、ゲスト原子間の相互作用 $k(AA)$ が無視できないほど強いことを意味している。2つのゲスト原子振動のエネルギーから、2つの相互作用 $k(AC)$ と $k(AA)$ が求められる。

ゲスト原子振動エネルギーの温度変化は、非調和相互作用に起因する。非調和相互作用は、原子の変位について4次の項であり、平均場近似を用いると、調和ポテンシャルを実効的に変化させる。その結果、振動のエネルギーは原子変位の2乗に比例して変化するが、この平均二乗変位はX線回折実験から求

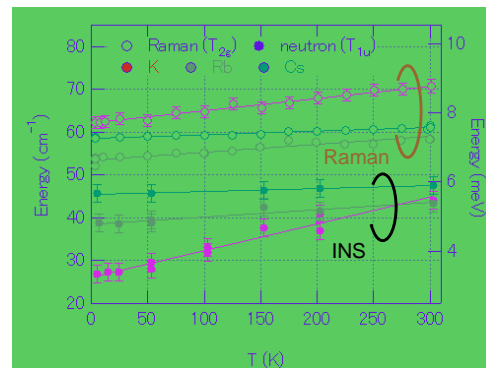


図4：ゲスト原子振動の温度変化。高エネルギーのモードは本研究でラマン散乱により決定された T_{2g} モード。低エネルギーの T_{1u} モードは中性子非弾性散乱により測定された。

められる。相互作用 k の調和ポテンシャルの係数を k_2 、非調和ポテンシャルの係数を k_4 とすると、2つのゲスト振動のエネルギー $\omega(T_{1u})$ と $\omega(T_{2g})$ は次のように求まる。

$$M\omega(T_{1u})^2 = 2k_2(AC) + 2k_4(AC)\langle u^2 \rangle,$$

$$M\omega(T_{2g})^2 = 2k_2(AC) + 8k_2(AA)/3 + (2k_4(AC) + 8k_4(AA)/3)\langle u^2 \rangle,$$

ここで、 $\langle u^2 \rangle$ はゲスト原子の平均二乗変位で、この成分だけが温度変化する。 $\langle u^2 \rangle$ はほぼ温度に比例して変化するため、エネルギーもまた温度に比例して変化することになるが、これは実験結果と一致する。以上の結果から、2つの相互作用の調和成分と非調和成分を求めることができる。

それぞれの相互作用の調和成分と非調和成分の各係数を図5と図6に示す。これらの結果は各係数は系統的な変化を示しており、この解析の近似が悪くないことを裏付けている。ゲスト原子間の相互作用を見ると、調和項 $k_2(AA)$ はイオン半径の変化の影響をほとんど受けていない様に見える。これは、この相互作用がイオンの接触によるものではなく、非接触のクーロン相互作用によるもので

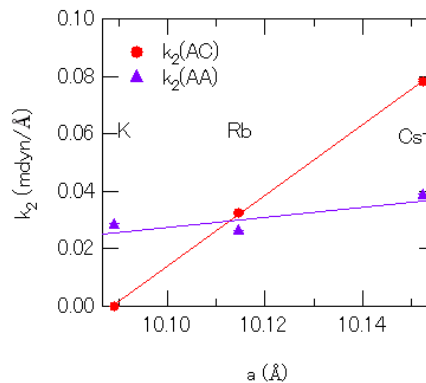


図5：調和ポテンシャルの係数

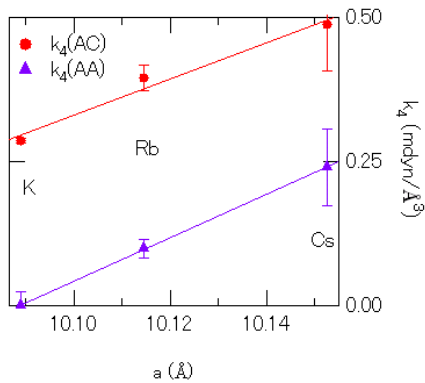


図6：非調和ポテンシャルの係数

あるからである。つまり、原子間距離から予想されるようにゲスト原子同士は十分離れているが、それでもクーロン相互作用による相互作用は十分強く存在している。通常金属ではクーロン相互作用は伝導電子によって遮蔽されるため距離とともに速やかに減少するが、今の場合はそうになっていない。 β -パイロクロア酸化物では、ゲスト間には原子のない空間があるため、この領域には伝導電子が少なく、遮蔽は弱いと考えられる。非調和項 $k_4(AA)$ はイオン半径で変化しているが、この項の寄与は小さいため無視してもかまわない。

次に、ゲストとカゴの間の相互作用 $k(AC)$ であるが、これはゲストのイオン半径に大きく依存していることが分かる。調和項も非調和項も、イオン半径が小さくなると小さくなっており、ゲストとカゴに存在する電子状態の波動関数の重なりの変化がこの相互作用の変化の原因である。この結果の重要な点は、非調和項よりも調和項の変化が非常に大きいということである。これは、振動の観点からも支持される。イオン半径の変化の影響は、4次の項である非調和項への寄与の方が、2次の項である調和項への寄与よりもずっと小さくなる。この結果は、4次の項は一定とする荒い近似を用いてもよいことを示しており、一般に求めることが困難な非調和項を各物質で求める必要がない。これから、調和項の評価を行うだけで効率的に大振幅振動の解析を行うことができる。調和項 $k_2(AC)$ の変化は、 β -パイロクロア酸化物のゲスト振動の振る舞いを決定づけている。K化合物において、 $k_2(AC)$ はほぼ0であることは重要である。これは、Kの T_{1u} 振動エネルギーはほぼ非調和相互作用によって決定されていること、つまり、Kの T_{1u} モードはほぼ純粋な非調和振動であることを明瞭に示している。これまで、非調和相互作用の寄与が大きいことが様々な実験から示唆されてきたが、本研究によって、非調和相互作用の寄与が具体的に明らかになった。本研究から求めた各ゲスト

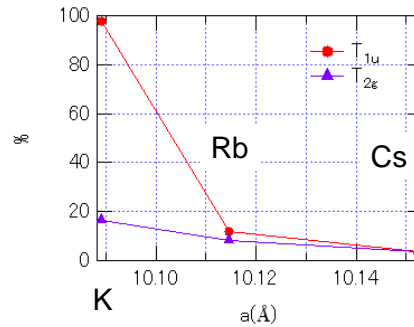


図7：エネルギーに対する非調和項による寄与の割合

振動の、振動エネルギーへの非調和相互作用の寄与を図7に示す。Kの T_{1u} モードだけ突出して寄与が大きく、ほぼ100%になっていることが分かる。このような振動を、非調和振動と呼ぶことが適切だろう。このKの振動の特異性が、Kでのみ見られる様々な異常の原因となっていると考えられる。

研究計画では、ここまで述べた実験に加えて、さらにどれか一つの化合物に対して、圧力下の測定を行う予定であったが、大振幅振動の解析には調和項の評価だけでよいことが明らかとなったため、一連の化合物について調和項の計算を行い、どの化合物で調和項が0に近くなるかを検討することにした。非調和項の寄与は、調和項が0付近で最大になる。というのも、調和項が正で大きいとエネルギーはほぼ調和項だけで決定されてしまうが、調和項が負で絶対値が大きい場合には構造相転移が起こり、やはり調和項が正で大きい状態になってしまうためである。これまで多くの研究が行われてきた、大振幅振動を示す2つの物質系、六ホウ化物 RB_6 とスクテルダイト化合物 ROs_4Sb_{12} について (Rは希土類元素)、第一原理計算を用いて調和項の見積もりを行った。その結果、 RB_6 化合物では $R=Er$ で、 ROs_4Sb_{12} 化合物では $R=Nd$ でほぼ調和項が0となることが分かった。実際には、 ErB_6 は合成できず、Erより少し大きな HoB_6 までしか化合物は存在しないが、例えば LaB_6 のLaを一部Erで置換することで、Erの非調和振動を実現できるかもしれない。 ROs_4Sb_{12} では、 $PrOs_4Sb_{12}$ や、 $NdOs_4Sb_{12}$ 、 $SmOs_4Sb_{12}$ で希土類元素の大振幅振動とそれによる物性異常が報告されている。 ROs_4Sb_{12} ではRの振動はエネルギー分散を持つこと、Smの価数が3価からずれていることから、これら3つの化合物はすべて非調和振動となっていると期待される。

本研究の成果は、最後に述べたように、 β -パイロクロア酸化物の非調和振動を明らかにしたのみならず、大振幅振動を持つ他の物質系の理解にもつながり、非調和振動によ

る物性異常の理解や、非調和振動を持つ物質開発に役立つと期待される。

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4件)

1. T. Hasegawa, N. Ogita, Y. Nagao, J. Yamaura, Z. Hiroi and M. Udagawa, Lattice dynamical study of alkaline atom vibrations with anharmonic interactions in b-pyrochlore oxides, Physica C: superconductivity and its application, 査読有, vol. 470, 2010, pp. S695-S696.
2. K. Suekuni, Y. Takasu, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, M. A. Avila and T. Takabatake, Off-center rattling modes and glasslike thermal conductivity in the type-I clathrate $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$, Physical Review B, 査読有, vol. 81, 2010, pp. 205207-1 - 205207-5.
3. Y. Takasu, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, M. A. Avila, K. Suekuni and T. Takabatake, Off-center rattling and cage vibrations of the carrier-tuned type-I clathrate $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ studied by Raman scattering, Physical Review B, 査読有, vol. 82, 2010, pp. 134302-1 - 134302-7.
4. T. Hasegawa, N. Ogita, K. Matsuhira, S. Takagi, M. Wakeshima, Y. Hinatsu and M. Udagawa, Raman scattering study in iridium pyrochlore oxides, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, vol. 200, 2010, pp. 012054-1 - 012054-4.

[学会発表] (計9件)

1. 長谷川 巧, スクッテルダイト化合物の格子振動と構造安定性, 室蘭工業大学中期目標重点研究プロジェクト研究会, 2010年11月27日, 室蘭市.
2. 長谷川 巧, パイロクロア酸化物 $Cd_2Os_2O_7$ のラマン散乱, 日本物理学会2010年秋季大会, 2010年9月25日, 堺市.
3. 長谷川 巧, カゴ状物質の格子振動, 重い電子系若手秋の学校, 2009年11月24日, 京都市.
4. T. Hasegawa, Guest modes in β -pyrochlore osmium oxides, 4th Hiroshima Workshop on Sustainable Materials Science, 13 Nov 2009, Higashi-Hiroshima.
5. 長谷川 巧, β -パイロクロア酸化物における非調和振動モデル, 日本物理学会2009年秋季大会, 2009年9月27日, 熊本市.
6. T. Hasegawa, Lattice dynamical study of alkaline atom vibrations with anharmonic

interactions in b-pyrochlore oxides, 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity, 9 Sep 2009, Shinjuku.

7. 長谷川 巧, Rattling vibrations and electron-lattice interactions, 新学術領域「重い電子の秩序化」第二回研究会, 2009年8月18日, 東広島市.

8. T. Hasegawa, Raman scattering study in indium pyrochlore oxides, International Conference on Magnetism 2009, 27 July 2009, Karlsruhe Germany.

9. T. Hasegawa, Estimation of Inter-atomic Interactions with Large-amplitude Vibration for b-pyrochlore Compounds, 15th International Symposium on Intercalation Compounds, 14 May 2009, Beijing China.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷川 巧 (Hasegawa Takumi)
広島大学・大学院総合科学研究科・助教
研究者番号: 20508171

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: