

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22340092

研究課題名(和文) パイロクロア酸化物におけるラットリング現象の解明と新物質探索

研究課題名(英文) Rattling phenomena in the beta-pyrochlore oxides and related compounds

研究代表者

廣井 善二 (HIROI, Zenji)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：30192719

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円、(間接経費) 4,380,000円

研究成果の概要(和文)：ラットリングとは、比較的大きな原子のカゴに閉じこめられた小さな原子(イオン)の振動であり、その非調和性による異常に大きな振幅のために周りの伝導電子と強く相互作用する。この電子-ラットリング相互作用を通して強結合超伝導や電子の有効質量増強が起こる。本研究ではその典型物質としてパイロクロア酸化物に着目し、単結晶試料作製、構造解析、物性測定を通して、ラットリング現象の本質を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Rattling is the local vibration of a relatively small atom/ion encapsulated in an atomic cage in a crystal and strongly interacts with surrounding electrons on the cage owing to the unusually large amplitude of the vibration associated with the anharmonicity. This electron-rattling interaction causes a strong-coupling superconductivity and a large mass enhancement of conduction electrons. We have focused on a typical cage compound beta-pyrochlore oxides and studied the rattling phenomena through crystal growth, structural analyses and physical property measurements. We have successfully obtained experimental evidence to show the essential feature of the rattling.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：ラットリング 超伝導 カゴ状化合物

## 1. 研究開始当初の背景

近年、ラットリングと呼ばれる固体中の新しいタイプの原子振動が注目を集めている。ラットリングとは、比較的大きな原子のカゴに閉じこめられた小さな原子(イオン)の振動であり、その非調和性のために異常に大きな振幅を持って振動する。本研究の対象とするカゴ状化合物は  $p \cdot d \cdot f$  の3つの電子系をまたがる物質群である。その根底にあるのがラットリング現象であり、ラットリング原子とそれぞれの伝導電子系との結合が様々な物理現象となって現れ、新しい物性物理学の分野として発展しつつある。特に、重い電子系分野ではカゴ状化合物として非常に多くのスクッテルダイト化合物が発見され、国内外において大きな研究の流れを生み出している。スクッテルダイト化合物ではラットリングする希土類原子の  $f$  軌道自由度とラットリング振動が結合し、磁場依存性のない新たな重い電子状態が実現していると考えられている。一方、 $p$  電子系のシリコンやゲルマニウムのクラスレート化合物においては、熱電材料としての期待から低熱伝導との関係においてラットリングが研究されている。 $d$  電子系ではパイロクロア酸化物が唯一、ラットリング現象を示す化合物であり、強い電子・ラットリング相互作用のもとで極端な強結合超伝導が実現している。

## 2. 研究の目的

パイロクロア酸化物の構造的な特徴は、 $\text{OsO}_6$  八面体がパイロクロア格子のネットワークを形成し、その大きな間隙に A 原子が入ることである(図2参照)。A 原子は酸素イオンが作る大きなかごの中に存在し、A のイオン半径が Cs から K へと小さくなるに従って大きなサイズのミスマッチが生じ、X線構造解析により異常に大きな原子変位パラメータが観測された。例えば、K での値は通常の結晶中での値と比べて1桁以上大きなものであり、K イオンがかごの中で激しく振動していることが確かめられた。 $\text{KO}_2\text{O}_6$  におけるラットリングの強度は、他のカゴ状化合物と比較して最も大きく、ラットリング現象を解明する上で最適な物質であると言える。また、 $\text{KO}_2\text{O}_6$  においてのみ  $T_c$  以下の 7.6K において1次の構造相転移が見ついている。これはラットリングの自由度に関する相転移と考えられ、ラットリング転移と呼ばれている。その特徴は対称性の変化を伴わない異例な相転移と期待されているが、本質は明らかとなっていない。一方、伝導電子はラットリングと強く結合し、極端な強結合超伝導を引き起こすとともに、重い有効質量の起源となっていることが分かってきた。本研究の目的は、もっとも顕著なラットリング現象を示すパイロクロア酸化物において、ラットリングの本質とそれが誘起する電子物性を明らかにしようとするものである。

## 3. 研究の方法

本研究の目的を達成するために以下の3つの目標を掲げて研究を行う。

### (1) パイロクロア酸化物の大型良質単結晶育成

ラットリングの本質を明らかにするためには、低エネルギー励起の分散関係を決定する必要がある。非調和性は低温でのソフト化に顕著に現れるため、特に低温での低エネルギー励起を調べることが重要である。このために中性子とX線を用いた非弾性散乱実験を行う。これまでに多結晶試料を用いた実験が行われているが、十分な情報は得られていない。極低温でフォノン励起を調べるためには十分に大きな単結晶が必要となる。現時点で得られている結晶の大きさはせいぜい1mmであり、結晶育成条件を工夫することによりこれを数倍の大きさにする。

### (2) ラットリングの誘起する新規な相転移や量子現象の探索

$\text{KO}_2\text{O}_6$  において見出されているラットリング転移の起源を単結晶X線および中性子回折を用いた精密構造解析により明らかにする。また、元素置換や圧力を印加することによって転移温度を制御し、高温での臨界点の存在を明らかにするとともに低温での量子臨界現象を観測する。

### (3) 新しいラットリング物質の開発

パイロクロア構造を有し、ラットリング現象を示す新しい物質を合成する。例えば、予備的な実験により  $\text{CsW}_2\text{O}_6$  がその候補であり、210K に特異な相転移を示すことが分かっているが、その機構は不明である。他の遷移金属を含めて幅広く物質探索を行う。

## 4. 研究成果

(1) パイロクロア酸化物におけるラットリング現象の解明に向けて、平成22年度において主に2つの成果を得た。1つは  $\text{KO}_2\text{O}_6$  における高圧下実験(文献 )によるものであり、2つめは同物質におけるラットリング転移に関する研究である(文献 )。前者では、高品質の単結晶試料を作製し、5万気圧までの高圧下で電気抵抗を測定することにより、図1に示すように、従来報告されていなかった新たな相転移を見出した。特に3.5万気圧以上で現れる高圧相では構造が大きく歪むためにラットリングが完全に抑えられ、超伝導転移温度が大きく減少することが分かった。これは低圧相での高い対称性がラットリングにとって重要であり、超伝導を増強していることを明確に示している。また、 $\text{RbO}_2\text{O}_6$  ではさらに中間圧力相が見ついている(文献 )。そこではラットリングは止まっていないが、何らかの異なる振動状態にあると思われる。一方、後者のラットリング転移に関しては、単結晶を用いた中性子およびX線構

造解析の結果から、1 次構造転移であること、結晶では初めての同形構造転移であることを見出した(図2)。これは、ラットラーが単なる孤立振動ではなく多体系として相互作用を有する結果であり、非調和振動子多体系の共同現象として興味を持たれる。今後の更なる実験を通して、その全容が明らかにされると考えている。

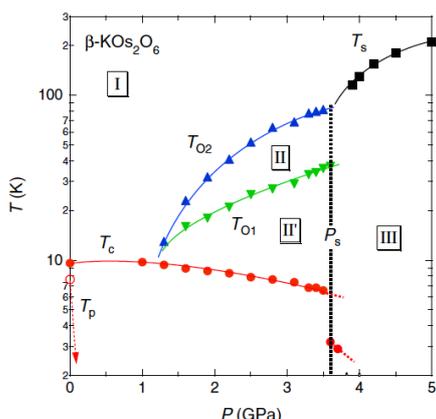


図1  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  について、高圧下電気抵抗測定により決定された温度・圧力相図。3.5 万気圧以上で構造相転移が起こり、ラットリングが消失すると同時に超伝導転移温度が低下する。

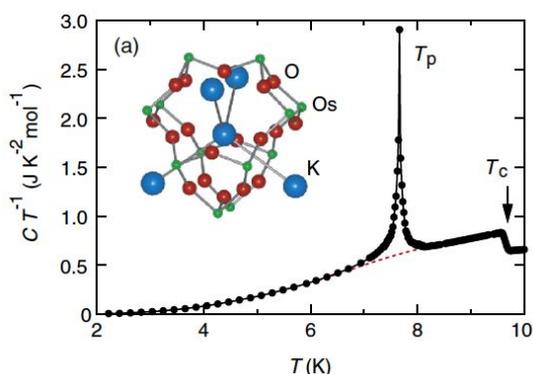


図2  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  に見られるラットリング転移。比熱には  $T_c=9.6\text{K}$  で超伝導転移より低温の  $T_p=7.6\text{K}$  でラットリング転移による鋭いピークが観測される。これはカゴの中でラットリングする K 原子の振動状態の変化による。

(2)平成 23 年度の研究結果として、パイロクロア酸化物と同様にラットリング現象を示すスクッテルダイト化合物  $\text{ROs}_4\text{Sb}_{12}$  に関する研究が挙げられる(文献)。様々な R イオンのラットリングに関して、単結晶 X 線回折実験から原子振動パラメータを決定し、R イオンサイズについて系統的な変化を観測した。これをパイロクロア酸化物の A イオンのラットリングと比較することにより、新たな知見を得た。確かにスクッテルダイト化合物でもラットリングの兆候があるが、パイロクロア酸化物と比べて明らかに小さく、後者の特異性が明確となった。

一方、パイロクロア酸化物における新規な現象発見を目指して、A サイトの元素置換

実験を行った。例えば、 $\text{K}^+$ の代わりに、 $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ イオンなどをカゴに挿入する事が可能となった。その結果、どの場合においてもラットリングによる低エネルギー励起が抑えられ超伝導は完全に消失することが分かった。さらに、 $\text{H}_3\text{O}^+$ の場合にはプロトン伝導と特異な誘電緩和が観測されている。水分子の場合には、酸素が K 位置を占め、これがダイヤモンド格子をなすため、面心立方格子を有する「氷」とみなすことができる。そこでは、プロトンの位置に関するフラストレーションが期待されるため、通常の氷における残留エントロピーの問題を新たな視点から研究することが可能となる。一方、プロトンのみがカゴ内にある場合には、高いプロトン伝導性が期待され、応用的にも興味深い。プロトン伝導に関しては過去の報告において、同じ結晶構造を有する  $\text{H}_2\text{OSbTe}_2\text{O}_6$  に対して非常に大きなプロトン伝導が報告されている。しかしながら、われわれのオスmium 酸化物では小さなプロトン伝導しか観測されなかった。その理由を明らかにするため、実際に  $\text{H}_2\text{OSbTe}_2\text{O}_6$  の合成を行い評価を行ったが、やはり小さなプロトン伝導しか観測されなかった。過去の報告には測定上の問題があった可能性が高い。これらの結果はカゴ状構造の特徴を活かした今後の新たな物性探索に重要な情報をもたらした。

(3)以上の成果の中間まとめとして、日本物理学会分誌の超伝導特集号に、これまで行ってきたパイロクロア酸化物の超伝導とラットリングに関するレビューを執筆した(文献)。我々の研究によってこの物質の超伝導の重要性が認識された結果である。また、2009 年に出版された論文「Rattling-induced superconductivity in the  $\beta$ -pyrochlore oxides  $\text{AOs}_2\text{O}_6$ 」(Y. Nagao, J. Yamaura, H. Ogusu, Y. Okamoto and Z. Hiroi, J. Phys. Soc. Jpn. 78, 064702/1-21, 2009) が 2011 年度の第 17 回日本物理学会論文賞を受賞した。

(4)平成 24-25 年度の主な成果として、ドハースファンアルフェン効果を用いた  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  のフェルミ面の詳細な決定(文献)と新しいラットリング化合物  $\text{Ga}_x\text{V}_2\text{Al}_{20}$  の研究(文献)がある。前者では電子-ラットリング相互作用により空間的に均一な巨大質量増強が起こっていることが示された。後者の物質では、これまで報告された最も低いエネルギーのラットリングが観測され、極めて激しいラットリング振動が起こっていることが分かった。しかしながら、超伝導(転移温度 1K)は弱結合に留まり、ラットリングと伝導電子の相互作用はパイロクロア酸化物と比較して小さい。両者の比較検討の結果、ラットリング原子のイオン性の違いがその主な原因であることが推測された。これらの結果を総合してラットリング現象の新たな側面が

明らかになるものと期待される。

(5)本研究の成果として、パイロクロア酸化物におけるラットリング現象の特徴が明らかとなった。特に、従来の電子-格子相互作用では実現できない特異な強結合超伝導が電子-ラットリング相互作用により起こっていることを明確に示すことができた。さらにラットリング原子の相転移などの興味深い現象も見出された。一方、関連するカゴ状物質の研究を通して、パイロクロア酸化物におけるラットリングが如何に特異なものが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

Rattling and Superconducting Properties of the Cage Compound  $Ga_xV_2Al_{20}$ , Z. Hiroi, A. Onosaka, Y. Okamoto, J. Yamaura, H. Harima, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, 81, 2012, 124707/1-11.

DOI: 10.1143/JPSJ.81.124707

Large and homogeneous mass enhancement in the rattling-induced superconductor

$KOs_2O_6$ , T. Terashima, N. Kurita, A. Kiswandhi, E.-S. Choi, J. S. Brooks, K. Sato, J. Yamaura, Z. Hiroi, H. Harima, S. Uji, *Phys. Rev. B*, 査読有, 85, 2012, 180503/1-5.

DOI: 10.1103/PhysRevB.85.180503

Rattling Good Superconductor: the  $\beta$ -Pyrochlore Oxide  $AOs_2O_6$ , Z. Hiroi, J. Yamaura, K. Hattori, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, 81, 2012, 011012/1-24.

DOI: 10.1143/JPSJ.81.011012

Rattling Vibrations Observed by Means of Single-Crystal X-ray Diffraction in the Filled Skutterudite  $ROs_4Sb_{12}$  (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm), J. Yamaura, Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, 81, 2011, 054601/1-7.

DOI: 10.1143/JPSJ.80.054601

Superconductivity and Rattling under High Pressure in the  $\beta$ -Pyrochlore Oxide  $RbOs_2O_6$ , N. Takeshita, H. Ogusu, J. Yamaura, Y. Okamoto, Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, 80, 2011, 104708/1-8.

DOI: 10.1143/JPSJ.80.104708

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, 114710/1-6.

<http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.79.114710>

Isomorphic 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, 2010, 043601/1-4.

<http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.79.043601>

〔学会発表〕(計7件)

Zenji Hiroi, Rattling and superconductivity in cage compounds, International Symposium on Physics and Chemistry of Novel Superconductors and Related Materials (招待講演), 2012年10月01日~2012年10月03日, 岡山大学

廣井善二, ラットリングと超伝導, 日本物理学会秋季大会(招待講演), 2012年09月18日~22日, 横浜国立大学

Zenji Hiroi, SUPERCONDUCTIVITY IN AN EINSTEIN SOLID:  $A_xV_2Al_{20}$  (A = Ga, Al), 19th International Conference on Magnetism, 2012年07月08日~13日, 釜山、韓国

筒井智嗣, 山浦淳一, Alfred Q. R. Baron, 広井善二,  $\beta$ -パイロクロアにおけるアルカリ元素の非調和振動, 日本物理学会第37回年会, 2012年3月26日, 関西学院大学  
佐藤耕太, 山浦淳一, 岡本佳比古, 古府麻衣子, 山室修, 広井善二, イオン交換法を用いたパイロクロア酸化物の合成と物性, 日本物理学会第37回年会, 2012年3月25日, 関西学院大学

Zenji Hiroi, Rattling-induced superconductivity in the beta-pyrochlore oxides, Physics of New Materials, 2010年8月23日, Zurich, Switzerland

Zenji Hiroi, A Liquid-Gas Transition in a Solid, the 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics, 2010年8月1日, つくば国際会議場

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

[http://hiro.i.issp.u-tokyo.ac.jp/saito/Hiroi\\_Lab.html](http://hiro.i.issp.u-tokyo.ac.jp/saito/Hiroi_Lab.html)

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

廣井 善二 (HIROI, Zenji)  
東京大学・物性研究所・教授  
研究者番号: 30192719

(2)研究分担者

岡本 佳比古 (OKAMOTO, Yoshihiko)  
東京大学・物性研究所・助教  
(平成26年2月より、名古屋大学・工学研究科・准教授)  
研究者番号: 90435636

山浦 淳一 (YAMAURA, Junichi)

東京大学・物性研究所・助教  
(平成 24 年 12 月より、東京工業大学大  
学・特任准教授)  
研究者番号： 80292762

(3)連携分担者  
なし