



Title	Ge-cageクラスレートBa24Ge100のラットリングと超伝導
Author(s)	金武, 史弥; 原田, 淳之; 棕田, 秀和 他
Citation	大阪大学低温センターだより. 2009, 145, p. 16-21
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/11757
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Ge-cageクラスレート $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ のラットリングと超伝導

基礎工学研究科 金武 史弥、原田 淳之、椋田 秀和、
北岡 良雄、長柄 一誠、草部 浩一（内線6438）

1. はじめに

カゴ状の多面体構造の比較的大きな隙間にゲストの原子・分子が内包される構造をもつ“カゴ状物質”において、弱くカゴと結合したゲストの局在的な振動である“ラットリング”的存在が議論されている。カゴに閉じ込められたゲストが引き起こす局所ゆらぎが物性にどのような影響を及ぼすのかは物性物理分野の未開拓の問題である。カゴ状物質のスクッテルダイト化合物やクラスレート化合物において、ラマン分光スペクトルにゲスト起源の低エネルギー振動がみられたり、超音波分散関係に異常がみられたり、NMR核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ に異常がみられたりと、ラットリングは種々の物性測定に顔を出すことが知られている。

またカゴ状物質の中には超伝導を示すものがいくつか見つかっている。特にHiroiらにより発見された β パイラクロア化合物 AOs_2O_6 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) では、内包イオン半径が小さくなりゲストの自由空間が大きくなる $\text{A}=\text{Cs}$ から K にかけて、超伝導転移温度 T_c と超伝導転移における比熱の飛び $\Delta C/\gamma T_c$ が大きくなるという結果が報告されており^[1]、これはラットリングが電子-格子相互作用を増長させ超伝導に有利に働く事を示唆している。我々のグループでもカゴ状物質におけるラットリングと超伝導の関係に注目して研究を進めてきた。

2. Ge-cageクラスレート $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$

Ge-cageクラスレート $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ （図1）では、常圧から約2.7 GPaにかけて T_c が0.24 Kから3.8 Kへと10倍以上も上昇することが報告されている^[3]。また電気抵抗の温度変化に折れ曲がりが観測されている。加圧と共にそれが生じる温度は低下するが逆に T_c は上昇し、 T_c が飽和する2.5 GPa辺りで消失

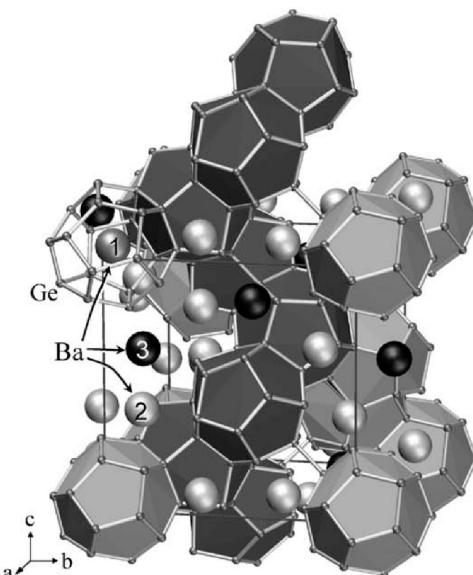


図1 $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の結晶構造（出典：[5]）

することから^[3]、この異常は超伝導と関係している可能性があるといえる。異常温度にて構造転移するという報告もある^[5]。常圧での比熱の跳び $\Delta C / \gamma T_c$ はBCSの値(1.43)に近い1.47という値を示すことから^[3]、常圧の超伝導状態はBCS的ではないかと思われる。さらにGe-cage内のゲスト原子のBaがラッタリングしているのではないかという議論があり、例えばラマン分光測定により内包Ba起源の低エネルギー振動モードがみえたという報告がある^[6]。 $Ba_{24}Ge_{100}$ でみられる T_c の上昇や電気抵抗の異常は、cageをSiに代えた $Ba_{24}Si_{100}$ では起こらないと報告されている^[7]。

本研究では $Ba_{24}Ge_{100}$ におけるラッタリングの存在とフェルミ準位での状態密度 $D(E_F)$ を調べそれらと T_c 上昇との関係を議論することを目的に、常圧と約3GPaにおいてNMR測定と第一原理計算を行った。

3 . $Ba_{24}Ge_{100}$ の $^{135/137}Ba$ -NMRと ^{73}Ge -NMR実験

実験には東北大院理谷垣研究室により提供して頂いた ^{73}Ge をエンリッチした多結晶試料を用いた。図2に示すように電気抵抗と帯磁率の温度変化に折れ曲がりが確認され、その温度は $T_{S1} = 214\text{ K}$, $T_{S2} = 179\text{ K}$ であり先行研究^[3, 4]とほぼ一致した。

NMR実験において信号強度を稼ぐ為に、試料を粉末状に碎いて使用した。NMRは通常のスピニエコー法にて強磁場($H = 12\text{-}16\text{ T}$)下で行われ、全て常伝導状態の結果である。加圧下のNMR実験では、ピストンシリンダ型のセルと圧力媒体のポリジエチルシリコン^[10]により、試料とNMRコイルと圧力参照用のSn線とマンガニン線を加圧した。Snの T_c により推定された今回かけた圧力は2.7 GPaであり、 $Ba_{24}Ge_{100}$ の T_c が最大値を取り電気抵抗の異常が消失している圧力である。加圧下でのSnの電気抵抗測定による超伝導転移と $Ba_{24}Ge_{100}$ の交流帯磁率測定による超伝導転移がシャープであることから、圧力は静水圧的に均一にかかると思っていると思われる。

少なくとも3つの結晶学的に異なるBaサイトがあるにも関わらず、図3のように常圧における ^{137}Ba -NMRスペクトルはひとつのピークしか持たない。つまり

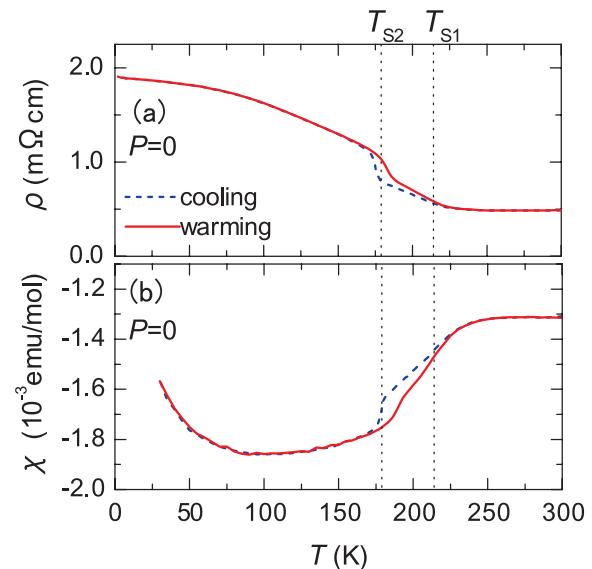


図2 $Ba_{24}Ge_{100}$ の (a) 電気抵抗 ρ 、(b) 帯磁率 χ ($P=0$)

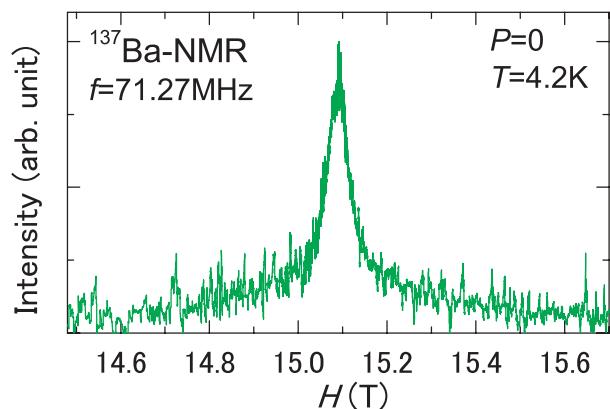


図3 $Ba_{24}Ge_{100}$ の ^{137}Ba -NMRスペクトル ($P=0$, $T=4.2\text{ K}$)

$^{137}\text{Ba-NMR}$ においては各々のBaサイトの信号は分離して測定できない。 $^{135}\text{Ba-NMR}$ も同様の性質であり、2.7 GPaにおいても同様である。 $^{135}/^{137}\text{Ba}$ 核の自然存在比はそれぞれ6.5 %, 11.2 %と小さく、その為約100 K以下でしか測定を行うことができなかった。

一般にNMR核スピン・格子緩和率 $1/T_1$ の伝導電子による緩和成分は核磁気回転比の自乗 γ^2 に比例し、電気的緩和成分は電気四重極モーメントの自乗 Q^2 に比例することが知られている。2つの同位体核のNMR測定ができる場合、それぞれの γ, Q の値の違いから、 $1/T_1$ の同位体比によりどちらの成分が支配的かを調べることができる。ラットリングが超伝導に有効的に働いているとされる $\text{KO}_{\text{s}_2}\text{O}_6$ における $^{39}/^{41}\text{K-NMR}$ による $1/T_1$ の同位体比は、 Q^2 の比に従うことが報告されている^[2]。今回の $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ における $^{135}/^{137}\text{Ba-NMR}$ による $1/T_1$ の同位体比は γ^2 の比に従うことから、通常の伝導電子への磁気的な緩和が支配的であることが解った(図4(b))。それにも関わらず、図4(a)に示すようにBaサイトの $1/T_1 T$ は低温から高温にかけて上昇し、低温で通常金属でみられる Korringa則的な $1/T_1 T = \text{const.}$ の振る舞いをみせた。これは温度が上がるにつれラットリングが激しくなり、逆に極低温ではラットリングは完全に抑制されることを反映していると思われる。また2.7 GPaにおいても $1/T_1$ の同位体比は γ^2 の比に従うことから、加圧下での超伝導状態は常圧のものから大きく変化しないのではないかと推測される。

常圧での $^{137}\text{Ba-NMR}$ スペクトルと同じく、常圧の $^{73}\text{Ge-NMR}$ スペクトルはひとつのピークを持ち各々のGeサイトからの信号は不可分である(図5)。これは2.7 GPaにおいても同様である。

図6に示すように、 $^{135}/^{137}\text{Ba-NMR}$ と同じく常圧、2.7 GPaとともに低温から高温にかけGeサイトの $1/T_1 T$ は上昇し、十分低温で Korringa則的な振る舞いを示した。 $^{135}/^{137}\text{Ba-NMR}$ の結果よりこの物質においては伝導電子による緩和が支配的であり低温でラットリングによるゆらぎが抑えられることから、低温での $1/T_1 T$ の一定値は Korringaの関係式

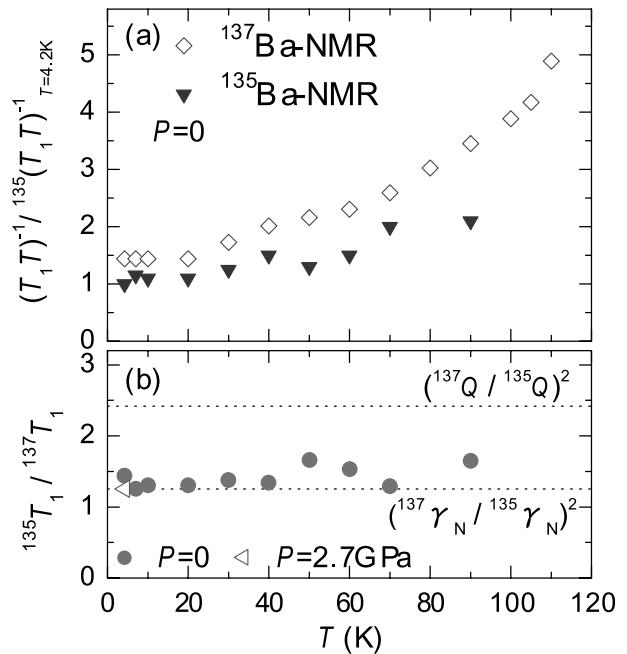


図4 $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ における(a) $^{135}/^{137}\text{Ba-NMR}$ による $1/T_1 T$, (b) $1/T_1$ の同位体比

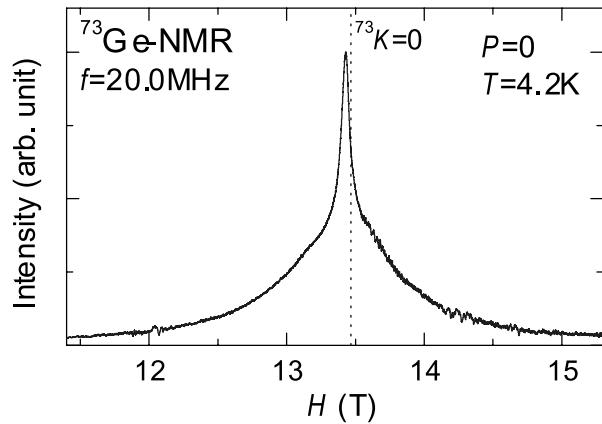


図5 $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の $^{73}\text{Ge-NMR}$ スペクトル ($P=0, T=4.2 \text{ K}$)

$$\frac{1}{T_1 T} \propto D(E_F)^2 = \text{const.}$$

に従うと考えられ、これより $D(E_F)$ の圧力変化の比を推定すると

$$D(E_F)_{\text{LT}}^{P=2.7 \text{ GPa}} / D(E_F)_{\text{LT}}^{P=0} \sim 2.5$$

となった。ところでBCS理論により導かれる T_c の式は

$$T_c = \theta_D \exp \left(\frac{-1}{V D(E_F)} \right)$$

である。ここで θ_D は格子振動の代表値を表すデバイ温度、 V は電子・格子相互作用定数である。この式によると $D(E_F)$ が上昇

することで T_c は上昇するので、加圧による T_c の上昇には $D(E_F)$ の上昇が大きく関与していると考えられる。またGeサイトにおける $1/T_1 T$ の温度に対する上昇率が 2.77 GPa では常圧よりも小さくなっていることから、圧力下では cage 内の自由空間の縮小と cage の歪みによりラットリングが抑制されると思われる。

4 . $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の第一原理計算

圧力下での結晶構造と状態密度を調べる為、擬ポテンシャル法を用いた第一原理計算を行った。この系はユニットセル内の原子数が多く膨大なメモリ領域を必要とする為、計算には東大物性研究センターのコンピュータを使用させて頂いた。

$\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の常圧・常温でのX線回折実験^[8]で得られている構造（空間群： $P4_132$ ）は $P \sim 0$ では計算上局所安定であるが、 $P \sim 2.8 \text{ GPa}$ では対称性の下がった類似構造（空間群： $R3$ ）に連続的に移ることが解った。さらに状態密度計算により $P \sim 0$ の $P4_132$ 構造と $P \sim 2.8 \text{ GPa}$ の $R3$ 構造の $D(E_F)$ はほぼ等しいことが解った（図7）。つまり単に格子間隔を縮めただけでは $D(E_F)$ は上昇しない。構造転移によると思われる電気抵抗の異常が $P \sim 2.8 \text{ GPa}$ では消失することから、常圧では構造転移により $D(E_F)$ が小さくなるが、圧力下では高い $D(E_F)$ のまま低温まで構造転移が起こらず高い T_c

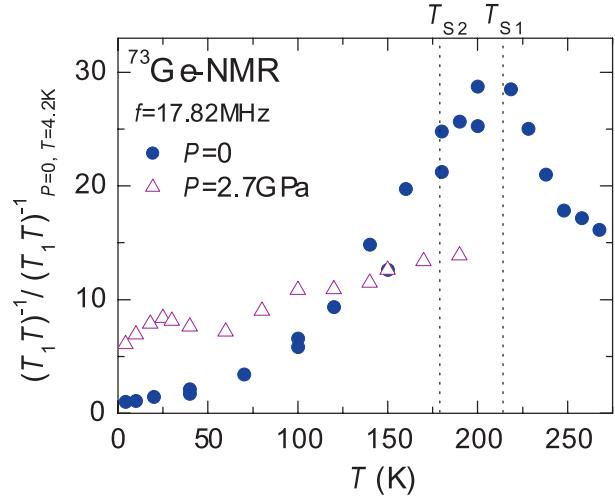


図6 $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ における $^{73}\text{Ge-NMR}$ による $1/T_1 T$ ($P=0, 2.7 \text{ GPa}$)

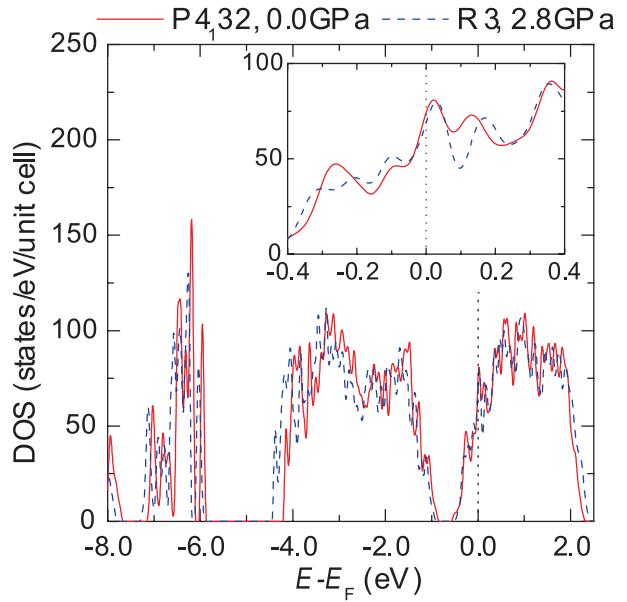


図7 第一原理計算による $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の状態密度 ($P=0.0 \text{ GPa}, 2.8 \text{ GPa}$)

が実現されると推測される。

5 . まとめ

今回Ge-cageクラスレート $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ に対し常圧と約3 GPaにおいてNMR測定と第一原理計算を行った。 $^{135/137}\text{Ba}$ -NMRによる核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ の同位体比から、この物質における核スピンの緩和には通常の伝導電子による磁気的成分が支配的であることが解った。これはラットリングが超伝導に効いているとされる $\text{KO}_{\text{Os}_2}\text{O}_6$ とは異なる。2.77 GPaでもその比は変わらないことから、圧力下でも超伝導状態は大きく変化しないと思われる。しかしながらBaサイト、Geサイトの $1/T_1T$ が温度上昇と共に上昇することから、ラットリングは存在すると思われる。その上昇率は2.77 GPaでは常圧よりも小さくなることから、圧力下ではcage内の自由空間の縮小によりラットリングが抑制されていると思われる。一方この圧力での T_c は常圧のものより高いので、この物質においてはラットリングが超伝導に有利に働いているわけではないと推測する。

さらにGeサイトの $1/T_1T$ の低温での一定値から、 $D(E_F)$ は常圧から2.77 GPaにかけて2.5倍程度上昇していると見積もった。この $D(E_F)$ の上昇が加圧による T_c の上昇に大きく関係すると思われる。ただし $D(E_F)$ の上昇だけで T_c の上昇を定量的に説明することはできず、他の要因も関係している可能性がある。さらなる解明の為に、間の圧力での実験を含めた実験的・理論的アプローチが必要である。

カゴ状物質におけるラットリングは実験的・理論的にまだ解明されていない部分が多く、その存在も含めて議論の対象である。特に超伝導に関わっているかどうかはとても興味深い問題であり、今後の発展が期待される。

謝辞

本研究のNMR実験は基礎工学研究科北岡研究室、第一原理計算は同研究科吉田研究室（旧鈴木・草部研究室）の方々の協力を得て行うことができました。試料を提供して頂いた東北大院理の谷垣勝己氏、良知健氏とは学会の度に有益な議論をさせてもらいました。伊藤公平氏（慶應大理工）、Eugene E. Haller氏（カリフォルニア大）には ^{73}Ge 同位体を提供してもらいました。これらの方々に深い感謝の意を表します。

また大阪大学21世紀COEプログラム並びに大阪大学グローバルCOEプログラムの財政的援助に感謝します。

参考文献

- [1] Z. Hiroi *et al.*, Phys. Rev. B 76 (2007) 014523, Physica C 20 (2007) 460.
- [2] M. Yoshida *et al.*, Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 197002.
- [3] F. M. Grosche *et al.*, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 247003.
- [4] S. Paschen *et al.*, Phys. Rev. B 65 (2002) 134435.
- [5] W. Carrillo-Cabrera *et al.*, J. Solid State Chem. 178 (2005) 715.

- [6] H. Shimizu *et al.*, J. App. Phys. 101 (2007) 113531.
- [7] T. Rachi *et al.*, Phys. Rev. B 72 (2005) 144504.
- [8] H. Fukuoka *et al.*, J. Solid State Chem. 151 (2000) 117.
- [9] F. Kanetake *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. 121 (2008) 052011.
- [10] A. S. Kirichenko *et al.*, Instr. Exp. Tech. 48 (2005) 813.