

Title	充填スクッテルダイト化合物の圧力誘起超伝導
Author(s)	三宅, 厚志; 清水, 克哉
Citation	大阪大学低温センターだより. 2005, 132, p. 7-12
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/4943
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

充填スクッテルダイト化合物の圧力誘起超伝導

極限科学研究センター 三宅厚志 (内線 6677)、清水克哉 (6675)

E-mail: miyake@djebel.mp.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

希土類、アクチナイド原子を含む化合物ではf電子の局在性による伝導電子を媒介とした強い電子相関により、多種多様な電子状態（磁気転移、多極子秩序、特異な超伝導転移など）を発現している。これらの物質群について、様々な実験的、理論的なアプローチの試みが行われており、強相関電子系物理の大きな興味となっている。

充填スクッテルダイト化合物は同一の構造を取りながらも、その組み合わせにより重い電子状態、磁気秩序、金属-絶縁体転移、近藤半導体といった多様な物性を示しており、従来の強相関電子系の理解のためにも精力的に研究が行われている^[1]。我々はこれらの物質群の中でも、金属-絶縁体転移（MIT）を示す $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ 、 $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ に着目し、圧力下での電気抵抗測定を行った。特に $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ では充填スクッテルダイト化合物では初めての圧力誘起超伝導が観測した^[2]ので商紹介する。

2. 充填スクッテルダイト化合物

充填スクッテルダイト化合物 RT_4X_{12} （R=希土類、アクチナイド、T=遷移金属、X=プニクトゲン）の結晶構造を図1に示す。R原子を12個のプニクトゲンが囲み20面体を形成している。これを我々はカゴと呼んでいる。後述するが、このカゴによって興味深い現象が報告されている。そのカゴが体心立方晶格子を形成している。遷移金属は立方晶の頂点と体心位置の midpoint に位置する。ちなみにカゴの中身が空っぽのものが非充填スクッテルダイト化合物 TX_3 である。このカゴが充填スクッテルダイト化合物構造で最も特徴的な点である。プニクトゲンのカゴは1つのRイオン

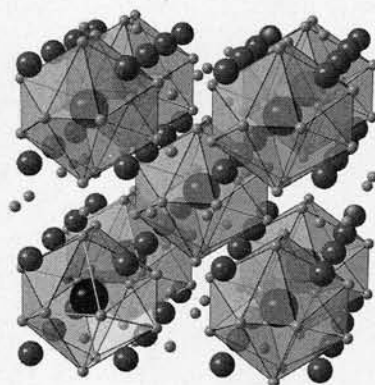


図1. 充填スクッテルダイト化合物の結晶構造（空間群：Im-3）

に占有されている。このため、Rイオンのf電子とプニクトゲンの伝導電子の混成が強くなり、なおかつプニクトゲンが複数のRイオンの影響を受けない。この構造により、伝導電子とf電子の強い混成効果が生じ、今までにはない複数のf電子による多体効果の研究を可能にしている。例えば、f電子2つ含む $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ では重い電子状態を発現し、超伝導転移を示す^[3]。また、超伝導相の臨界

磁場より高磁場側で4重極子秩序相が観測されており^[4]、4重極子揺らぎを媒介としたまったく新しい超伝導の可能性が示唆されており、超伝導研究の最もホットな研究テーマの1つであるといえる。また、Os、Sbといった大きな構成元素の組み合わせで、最も大きなカゴを形成することから、中のPrイオンが大きく振動するラトリング*現象が観測されている^[5]。このラトリングが熱伝導度を小さくし、大きな熱電効果*を生む可能性から産業的な面からも注目されている。現在、このカゴの中に様々な原子を入れる試みにより、新しい熱電材料の開発が行われている。

3. PrRu₄P₁₂の金属-絶縁体転移

PrRu₄P₁₂は $T_{\text{MI}}=62\text{ K}$ で金属-絶縁体転移 (MIT) を示す^[6]。この転移は磁気的な異常を伴わない。発見当初から輸送現象以外には異常が見出されずに転移の起源に興味を持たれていた。単結晶試料を用いた電子線、X線回折実験により T_{MI} 以下で超格子反射が観測され、結晶構造が体心立方晶 (Im-3) から単純立方晶 (Pm-3) への対称性の低下を伴う構造相転移であることが見いだされた^[7-9]。また、この構造相転移のモデルを構造パラメータに用いたバンド計算により、フェルミ準位近傍の状態密度が消失し、ギャップが形成されることが示された^[10]。この転移はバンド計算から求められたフェルミ面の形状から説明されている。フェルミ面には3次元のネスティング*特性があり、このネスティングによりフェルミ面の重ねあわせが起こり、単位胞が倍となる構造相転移が起きる。PrRu₄P₁₂はPrイオンが3価なので、電子と正孔の数が異なる非補償金属であり金属的なバンドを与える。しかし、この構造相転移により単位胞が倍となることで電子と正孔の数が等しくなり絶縁体転移が起きていると理解できる。この構造相転移によりRuとP原子が変位し、Ru₈立方体が [111] 方向に (等方的に) 伸び縮みし、頂点位置では大きくなり、体心位置では小さくなることが求められた。このことと、転移前後で価数の変化が無いことから T_{MI} において電荷密度波 (CDW) 転移*が起きていると理解されている^[9]。また、高圧下電気抵抗測定、室温での高圧下粉末X線回折実験の報告があった^[11]。室温では50 GPaまでは構造相転移は観測されていない。8 GPaまでの電気抵抗測定により、転移温度 T_{MI} は圧力下でもほとんど変化しないこと、 T_{MI} 以下での電気抵抗の上昇が加圧に伴い減少することが分かった。

そこで、我々はさらに高圧力下、極低温下での電気抵抗測定を行った。我々の興味はさらに高圧力下での T_{MI} の変化、 T_{MI} 以下での電気抵抗の変化であった。 T_{MI} は4 GPa以上では1 GPaで0.5 K程度の減少が観測されている。単純に外挿すると130 GPa程度の圧力下では $T_{\text{MI}}=0\text{ K}$ となる。そこではMITは観測されず、全温度域で金属的な電気抵抗を示すはずである。また、加圧に伴い低温での電気抵抗の上昇が抑えられれば、金属的な伝導が期待される。

4. 実験方法

室蘭工業大学工学部城谷研究室より、単結晶試料を頂いた。10 GPa以上の圧力、出来る限りの低温の極限環境を生成するために、小型のダイヤモンド・アンビル・セル (DAC)、希釈冷凍機を

*この印の付いている語は、後に「用語説明」があります。

用いた。また、結晶構造に異方的な歪みを与えないために、等方的に加圧（静水圧）する必要がある。そのため、圧力発生部の絶縁体で覆われた金属ガスケットに直径300 μm 程度の穴を開け試料空間を作り、圧力伝達媒体としてNaClを用いて静水圧発生を試みた。試料は単結晶を適当な大きさに整形したものを用いた。その微小な試料にマイクロスポットウェルド法を用いて、直径10 μm の電極を溶接した。この実験では試料に電極を2本着けた交流2端子法で行った。そのため、電気抵抗には接触抵抗、電極の抵抗が含まれるため、電気抵抗率の絶対値の見積もりは出来ていない。同様の方法で清水らにより鉄の圧力誘起超伝導が観測されている^[12]。詳しいセッティング方法についてはそちらの文献を参考にされたい。

5. 実験結果と考察

$\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の6.5、12.3、14.7 GPaの圧力下での電気抵抗の温度依存性を図2に示す。6.5 GPaにおいては約60 K付近で明瞭な折れ曲がりが見られ、低温では半導体的な負の温度依存性を示しており、MITが起きている。また、50 K、20 K付近に肩構造が見て取れる。電気抵抗に現れる変極点や折れ曲がりには相転移によるものが多い。そこで、それぞれの温度を T_{A1} 、 T_{A2} とした。これらの振る舞いは以前の報告^[11]と一致している。さらに高圧力下の12.3 GPaでは60 K付近の電気抵抗の異常は依然として観測されているが、50 K付近で極大を取り、それより低温では金属的な正の温度依存性を示すようになり、20 K付近で折れ曲がりが見られた。さらに、2 K付近で急激な電気抵抗の減少が観測された。これは超伝導転移によるものである。

図3に14.7 GPa、磁場中での低温での電気抵抗の温度依存性を示す。0 Tでは2 Kから電気抵抗の急激な減少が観測され、1.2 K以下では温度に依存しなくなった。磁場印加により、電気抵抗の減少する温度が低くなっている。この2点のことからこの電気抵抗の減少は超伝導転移によるものである。電気抵抗がゼロでないのは2端子法による測定であったためである。現在、4端子法によるゼロ抵抗の検出を試みているところである。

また、電気抵抗曲線の20 K付近の折れ曲がりのところで、活性化エネルギー $\Delta E/k_B$ を求めた（図4）。図のように加圧に伴い、直線的に減少することが分かった。また、外挿により0 GPaでの値が約43 Kであることが分かり、過去の報告^[6, 13]とほぼ一致している。また、約11 GPaで

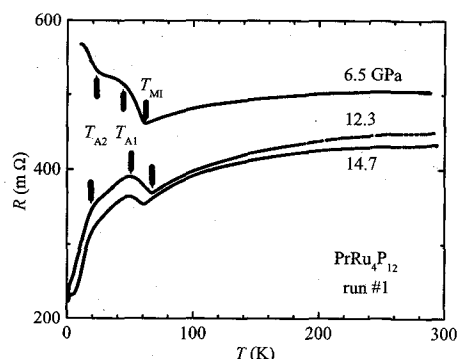


図2. 圧力下における電気抵抗の温度依存性

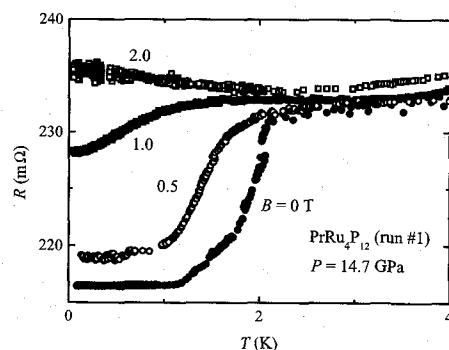


図3. 14.7 GPaにおける磁場中での電気抵抗の温度依存性

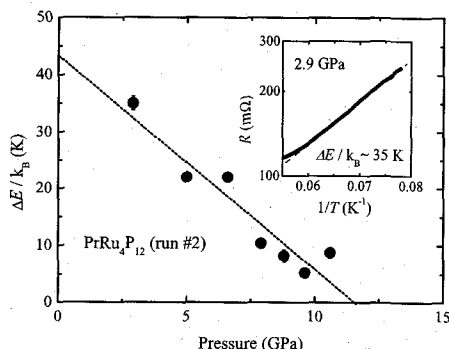


図4. 活性化エネルギーの圧力依存性

$\Delta E/k_B = 0 \text{ K}$ となることが分かった。つまり、金属化は11 GPaで起きているのである。

電気抵抗曲線に観測された異常の温度 T_{MI} 、 T_{A1} 、 T_{A2} 、 T_c の圧力依存性を図5に示す。 T_{MI} は圧力にほとんど依存しない。 T_{A1} 、 T_{A2} は加圧に伴いそれぞれ、増加、減少を示している。金属化が起きる11 GPa付近で、それぞれの温度に不連続な圧力依存性が観測された。その圧力域から超伝導転移が観測されている。現在のところ、その超伝導相がどの圧力域まであるのかは分かっていない。

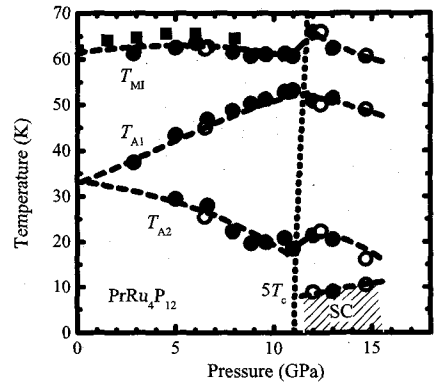


図5. T_{MI} 、 T_{A1} 、 T_{A2} 、 T_c の圧力依存性

以上のように充填スクッテルダイト化合物で初めての圧力誘起超伝導を観測した。超伝導の特性について興味を持たれるが、詳しいことは分かっていない。ここで、私たちなりに金属化、超伝導について考察したい。高圧下での実験はほとんどされていないので、常圧下での実験を基に考えたい。まず、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の最大の特徴はフェルミ面のネスティング特性である。Pr化合物に限らず、Sm、Gd、 $\text{TbRu}_4\text{P}_{12}$ においてもネスティング特性が示唆されている。 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の場合、ネスティング特性により構造相転移が起き、結果としてCDW転移が起きている。この転移は電気抵抗の急激な上昇に現れている。しかし、金属化した圧力域でもこの異常は観測されている。このことにより、常圧下で起きているCDW転移は十分高圧力下でも起きていると考えられる。X線回折実験の結果より、P原子がMITに伴い格子定数の0.05%程度動くことが見出されている^[8, 9]。この僅かな変位がMITを起こしている。最近、バンド計算によりP原子の変位に対するギャップの大きさが見積もられた^[14]。それによると変位が大きいほど、ギャップが大きくなる傾向が観測されている。加圧により、Im-3からPm-3への構造相転移による変位が小さくなり、ギャップが小さくなっていると考えられる。しかし、11 GPa以上、低温ではギャップは閉じ、金属的になっているのだが、60 K付近でのMIT的な異常が観測されている。このような電気抵抗の異常は他の $\text{RRu}_4\text{P}_{12}$ スクッテルダイトでも観測されている。これらのことより、低温ではギャップは閉じているもののフェルミ面のネスティングによる不安定性は残っていると思われる。フェルミ面の一部は閉じ、状態密度が生じているが、一部のギャップがまだ残っているために60 K直下の急激な電気抵抗の上昇が観測されたものと思われる。常圧下でも1 K以下で電気抵抗が一定値を取ることが報告されており、フェルミ面の一部に状態密度が存在することが示唆されている^[13]。また、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ においても同様のネスティング特性による構造相転移が観測されている^[15]。この場合は反強四重極子転移に伴うFe原子の異方的な変位が報告されている。この物質においても、日高らにより圧力誘起金属-絶縁体転移という非常に興味深い現象が報告されている^[16]。バンド計算によるとFeの3dバンドがフェルミ面上にあるために絶縁体転移が起きるためには相転移が起きる必要がある。 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ ではRuの4dバンドはフェルミ準位より十分低エネルギーに位置するために伝導には寄与していないと考えられている。そのため、Pの変位が直接伝導に影響を与えていると考えてよい。現在、我々のグループでSPring-8、BL10XUにて低温・高圧下粉末X線回折実験を行い、コンセンサスを得ようと試みている。

超伝導性発現の起源など詳しいことについてはほとんど分かっていない。ただ、フェルミ面のネ

スティング不安定性を解消するために電子-格子相互作用により構造相転移 (CDW転移) が起きているのだが、この相互作用により超伝導性が発現するのは十分考えられる。実際にCDWと超伝導転移が共存する物質も報告されている。例えば、1次元のフェルミ面のネスティング特性を持つといわれている有機導体においても、電荷密度波の形成、圧力誘起超伝導相が観測されている [17]。PrRu₄P₁₂では3次元のネスティングが起きている珍しい例であり、さらに局在性の良い2個の4f電子を持っているために、f電子-伝導電子間、f電子-f電子間の相互作用も効いている。新奇な超伝導の発見であると期待している。今後の研究発展により、超伝導の特性、発現機構を解明していきたい。

謝辞

本研究に用いた試料は室蘭工業大学城谷教授、関根助教授から頂いたもので、ご両人には様々な議論をしていただいた。本研究は文部科学省科研費補助金21世紀COEプログラム「物質機能の科学的解明とナノ工学の創出」、学術創成 (15GS0213)、特定領域研究「充填スクッテルダイト構造に創出する新しい量子多電子状態の展開」の援助を受けて行われた。

参考文献

スクッテルダイト化合物の情報については特定領域研究「充填スクッテルダイト構造に創出する新しい量子多電子状態の展開」ホームページ (<http://www2.kobe-u.ac.jp/~skut/>) を参照していただきたい。

- [1] Y. Aoki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn 74 (2005) 209.
- [2] A. Miyake *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn 73 (2004) 2370.
- [3] E. D. Bauer *et al.*, Phys. Rev. B 65 (2002) 100506 (R).
- [4] T. Tayama *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn 72 (2003) 1516.
- [5] T. Goto *et al.*, Phys. Rev B 69 (2004) 180511 (R) .
- [6] C. Sekine *et al.*, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 3218.
- [7] C. H. Lee *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) L45.
- [8] L. Hao *et al.*, J. Magn, Magn. Matter 272-276 (2004) e271.
- [9] C. H. Lee *et al.*, Phys. Rev. B 70 (2004) 153105.
- [10] H. Harima *et al.*, Acta Phys. Polonica B 34 (2003) 1189.
- [11] I. Shirovani *et al.*, Physica B 322 (2002) 408.
- [12] K. Shimizu *et al.*, Nature 412 (2001) 316.
- [13] S. R. Saha *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) S2163.
- [14] S. H. Curnoe *et al.*, Phys. Rev. B 70 (2004) 245112.
- [15] K. Iwasa *et al.*, Physica B 312-313 (2002) 1117.
- [16] H. Hidaka *et al.*, Phys. Rev. B 71 (2005) 72102.
- [17] D. Jaccard *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) L89.

用語解説

ラトリング

原子が振動すること。おもちゃのガラガラ (rattle) から来ている。

熱電材料

二種類の導体をつなぎ、温度差をつけると起電力が生じるゼーベック効果、逆に電圧をかけることで温度差を作る（冷却する）ペルチェ効果の性能が良い材料。一般には電気は良く伝え、熱はあまり伝えないものが良いとされている。スクッテルダイトではカゴ内の原子の振動により、熱伝導が小さくなると期待されている。

フェルミ面のネスティング

ある波数ベクトルの平行移動でその大部分が重なってしまうようなフェルミ面のこと。このネスティングにより、フェルミ面が不安定になる。

電荷密度波 (CDW) 転移

ネスティングによるフェルミ面の不安定性を引き起こすポテンシャルが電子-格子間の引力相互作用による場合の格子の歪みと電荷の疎密波が混在した電子状態のこと。格子の歪みにより電荷が周期的に疎密になった状態を言う。フェルミ面のネスティングによる電子間斥力が働いた場合はスピンの互いに避けあい、疎密波をつくり、スピン密度波 (SDW) を形成する。