

論文内容の要旨

論文題目 β 型パイロクロア酸化物超伝導体 AOs_2O_6 ($A = \text{K, Rb, Cs}$) の合成と物性
(Synthesis and physical properties of β pyrochlore oxide superconductors
 AOs_2O_6 ($A = \text{K, Rb, Cs}$))

氏名 米澤 茂樹

強相関物質であるパイロクロア酸化物は遷移金属酸化物を代表する物質であり、古くから研究が活発に行われてきた。パイロクロア酸化物の一般式は $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ もしくは $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ で示される。ここでAは大きな陽イオン、Bは小さな遷移金属イオンであり $\text{A}^{2+}, \text{B}^{5+}$ または $\text{A}^{3+}, \text{B}^{4+}$ という組み合わせが一般的である。A, B, O, O'原子はそれぞれ $16d, 16c, 48f, 8b$ サイトを占める。ここでB原子は6個の酸素原子に囲まれた八面体を作り、その八面体の頂点を共有したネットワークを形成する。B原子のみに着目すると、B原子の正四面体が頂点を共有しながら繋がったパイロクロア格子が現れる(図 1a)。このパイロクロア格子はフラストレーション系としてよく知られている。その三角格子上でのスピン配列において、反強磁性的な相互作用がある場合には、三角形上の3つのスピンを全て反平行にすることができず、状態を1つに決められない状態が生じる(図 1b)。これをフラストレーションというが、パイロクロア格子には幾何学的理由から磁気フラストレーションが存在する。多くの興味深い現象が見つかっており、強相関の観点からパイロクロア酸化物に関する研究が活発に行われてきた。そのような中、数年前、古くから知られていた $5d$ 遷移金属パイロクロア酸化物 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ が超伝導特性を示すことが発見された。超伝導転

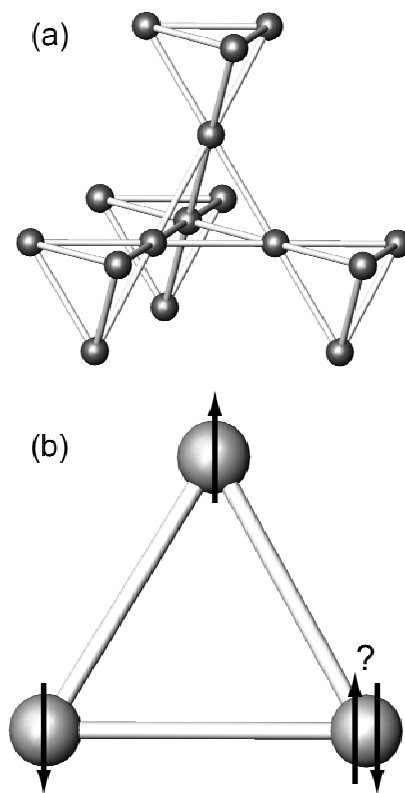


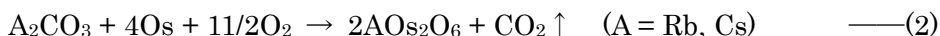
図 1 (a)パイロクロア酸化物における金属原子ネットワーク
(b)幾何学的フラストレーション

移温度(T_c)は1 Kである。 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ はパイロクロア酸化物として初めて超伝導特性を示す物質であり、パイロクロア格子の特異性と超伝導機構の関係が注目された。しかし現在ではその超伝導は通常の弱結合BCS理論ではほぼ理解できるs波超伝導であると考えられている。そこでパイロクロア格子と超伝導特性の関係に興味を持ち、新規パイロクロア酸化物の探索を行った。注目したのは5d遷移金属であるオスミウムのパイロクロア酸化物である。

現在知られているオスミウムパイロクロア酸化物は数個しかなく、オスミウムの価数は4価と5価だけである。そのうち4価のものは低温まで金属的挙動を示すが、5価のものは金属絶縁体転移を起こす。例えば超伝導特性を示す $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ よりd電子が1つ多い $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ は225 Kで金属絶縁体転移を起こす。そこでオスミウムのd電子数、つまり価数を変化させることにより、新しい物性、特に超伝導が現れるのではないかと期待した。

本研究で考えた方法は、Aサイトの価数制御によりBサイトのオスミウムの価数を変えるということである。具体的には、Aサイトを1価のアルカリ金属にすることにより、今までない価数のオスミウムを持つパイロクロア酸化物を得ることである。その結果、新しい構造を持ち、また超伝導特性を示すβ型パイロクロア酸化物 $\text{KO}_2\text{Os}_2\text{O}_6$, RbOs_2O_6 , CsOs_2O_6 の合成に成功した。これらの物質は形式価数が5.5価であり、2.5個の5d電子を有する。

これらの物質の合成は以下の反応式に従って行った。



カリウムは出発物に酸化物を用いているが、ルビジウム、セシウムは純良な酸化物が得られないため炭酸塩を用いた。グローブボックス内で、出発物質の粉末を乳鉢を用いてよく混合し、ペレット状に加圧成型した。そのペレットを石英管に真空封入するが、このとき酸素発生剤として酸化銀AgOを加えた。AgOは約100°Cで酸素と銀に分解する。電気炉を用いて450~500°C、24~48時間焼成した。生成物の粉末X線回折測定を行った結果、これらの物質は立方晶のパイロクロア構造を持つことが確認できた。走査型電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散型X線分析装置(EDX)を用いて組成分析を行ったところ、アルカリ金属とオスミウムのモル比が1対2であることを確認した。

精密な構造解析は、 $\text{KO}_2\text{Os}_2\text{O}_6$ は単結晶構造解析、 RbOs_2O_6 , CsOs_2O_6 は放射光X線粉末回折解析で行った。その結果これらの物質が従来型パイロクロア構造とは違うパイロクロア構造を持つことが分かった(図2)。空間群は $Fd\bar{3}m$ で、格子定数は $\text{KO}_2\text{Os}_2\text{O}_6$ が10.0911(2) Å、 RbOs_2O_6 が10.11760(4) Å、 CsOs_2O_6 が10.15250(4) Åであった。オスミウム原子は従来型パイロクロアと同様に16cサイトを占めパイロクロア格子を形成するが、A原子が本来

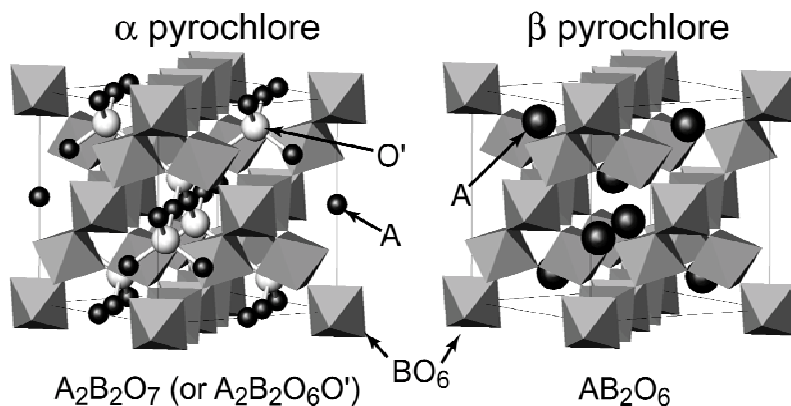


図2 α型パイロクロア構造とβ型パイロクロア構造

の16*d*サイトではなくO'原子の代わりに8*b*サイトを占有している。このような構造はA原子が比較的大きな1価のカチオンの場合に安定であると考えられる。従来のA₂B₂O₇組成の物質とこれらとを区別するために、従来型をα型パイロクロア構造と呼び、今回のA原子が8*b*サイトを占有するAB₂O₆組成の物質をβ型パイロクロア構造と呼ぶことにした。

図3はβ型パイロクロア構造の一部を取り出したものである。アルカリ金属イオンAが、オスmiumと酸素からなるパイロクロア格子のカゴの中にあることが分かる。構造解析においてアルカリ金属イオンだけ原子変位パラメーターが大きいことから、アルカリ金属イオンが大きく熱振動していることが分かっている。このことはアルカリ金属イオンのラットリングを示唆する。

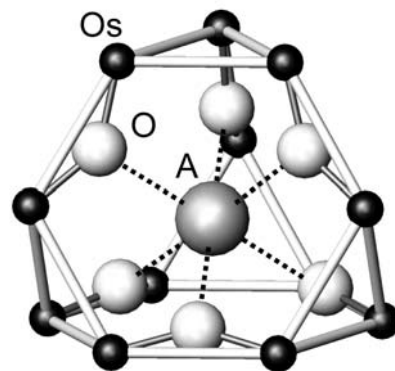


図3 パイロクロア格子内のアルカリ金属イオン

AOs₂O₆のそれぞれの電気抵抗の結果を図4に示す。図は低温部分を拡大したものである。これらの物質はそれぞれKが9.6 K、Rbが6.3 K、Csが3.3 Kで超伝導転移を示した。これらの超伝導転移は磁化率測定や比熱測定からも確認でき、この転移がバルク超伝導であることを確認した。図には比較のためにCd₂Re₂O₇のデータも示してある。β型パイロクロアは比較的高い*T_c*を有しており、KOs₂O₆ではCd₂Re₂O₇の約10倍に達していることから、β型パイロクロアにはCd₂Re₂O₇とは別の超伝導機構があると考えられる。また、転移より上の温度では、RbとCsは*T_c*に従う振舞いが見え電子相関があるようにみえるが、Kでは転移直上まで上に凸の振舞いが見える。このことからKには他の2つと違った電子散乱機構が存在するといえる。上部臨界磁場*H_{c2}*は、試料依存性があるのだが、K、Rb、Csそれぞれ35 T、10 T、2.5 T程度で、Kだけは単純に見積もったパウリリミットを大きく越えており非従来型の可能性が示唆される。

3つのパイロクロアについて、格子定数に対して*T_c*をプロットすると、格子定数が大きくなるに従って*T_c*が下がる傾向が見える(図5)。典型的なBCS超伝導体では、格子定数が大きくなるとバンド幅が狭くなり、状態密度が大きくなり*T_c*が上昇する。しかしAOs₂O₆では逆方向であることからAOs₂O₆が非従来型超伝導体である可能性が示唆されている。NMR、μSR測定の結果からは、Kが異方的超伝導ギャップを持つことが示唆されている。

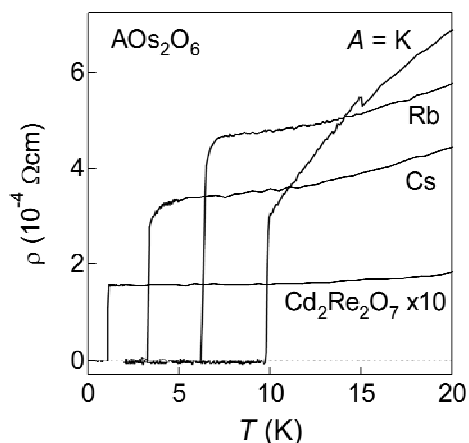


図4 AOs₂O₆の電気抵抗。比較のためCd₂Re₂O₇のデータも示してある。

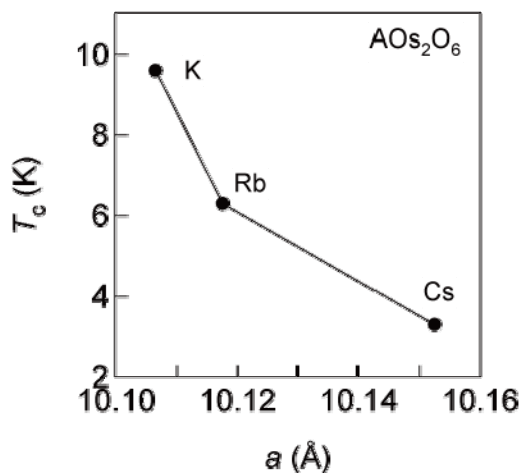


図5 格子定数*a*と*T_c*の関係

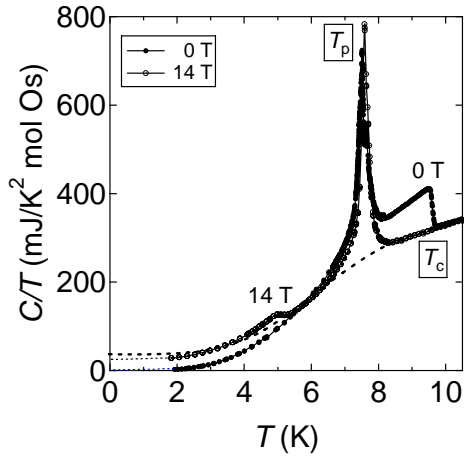


図 6 KOs₂O₆単結晶の比熱測定結果

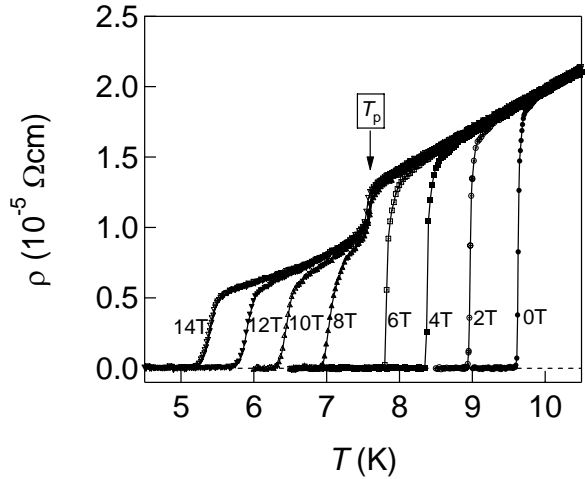


図 7 KOs₂O₆単結晶の電気抵抗率

現在KOs₂O₆のみ単結晶を合成することに成功している。その単結晶の比熱測定の結果を図6に示す。驚くべきことに、 T_c 以下に鋭い転移(転移温度 T_p)を観測した。これはおそらく構造に関連した1次転移であると考えられる。この単結晶の電気抵抗を測定したところ、 T_p において電気抵抗の落ちが観測された(図7)。また T_p より上では上に凸であったが、下では T_p に従う振舞いが見えたことから、この落ちは超伝導転移とは関係なく、 T_p を境に電子の散乱機構が変化したため、1次転移と関係があると考えられる。磁場-温度相図において、 T_p を境にして T_c の傾きが変化していることから、ここで超伝導状態が変わっていることが考えられる(図8)。これら一連の変化はアルカリ金属イオンのラットリングと関係があるように見え非常に興味深い。この異常に関しては、今後Rb, Csの単結晶を作製し、これらと比較検討することや直接ラットリングフォノンを観測する必要がある。今後、オスmium以外の β 型パイロクロアを探索することによりラットリングと超伝導の関係、さらにはパイロクロア格子と超伝導の関係を明らかにしたい。

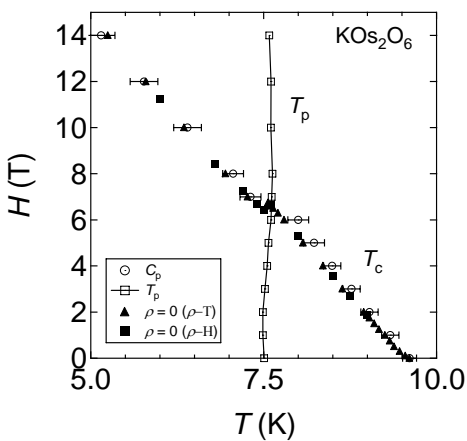


図 8 KOs₂O₆単結晶の磁場-温度相図