

# 籠状化合物における原子のラットリング運動と電子状態

東北大学大学院理学研究科 谷垣勝己 (tanigaki@sspns.phys.tohoku.ac.jp)

## 1. はじめに

近年、スクッテルダイトやクラスレートなどの物質が注目されている。図1に示すスクッテルダイトは、一般式  $\text{LnT}_4\text{X}_{12}$  で表される物質であり、プニコゲン元素 ( $X = \text{P, As, Sb}$ ) で作られる籠の中に希土類元素 ( $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$ ) を内包した構造とみる事ができる。その籠の外の格子の間隙に、遷移元素 ( $\text{T} = \text{Fe, Ru, Os}$  等) が挿入される。一方、同図に示したクラスレートは、一般式  $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{C}_{30}$  で表される物質で、III族元素である B や IV 族元素である C (Si および Ge) の作る籠の中にアルカリ金属やアルカリ土類金属である A を内包した構造をしていると考えることができる。また、Eu のような希土類元素を内包したり、Mn のような遷移元素を格子置換することも可能である。

特異なエネルギーポテンシャルの中で閉じ込められ、異常な熱振動をする状態にあると考えることができる。このような空間に閉じ込められた原子は、図2(左下のポテンシャル図) に示されるように、籠状クラスタの内部空間が有するポテンシャルの中で非調和振動を伴う特別なフォノンとして存在するであろう。このようなフォノンは、最近ラットリングフォノンと総称される。結晶固体の電子が、格子のブロッホ周期性を有するのに対して、ラットリングフォノンは、非晶質系ガラス状態にあると考えることができる。このような状態は、Phonon - Glass - Electron - Crystal (PGEC) と呼ばれる。このような特徴を有する物質では、結晶の繰り返しを基本とするブロッホ状態の電子と原子運動に起因するガラス状態のラットリングフォノンの電子格子相互作用により新しい電子状態を創出することが期待される。

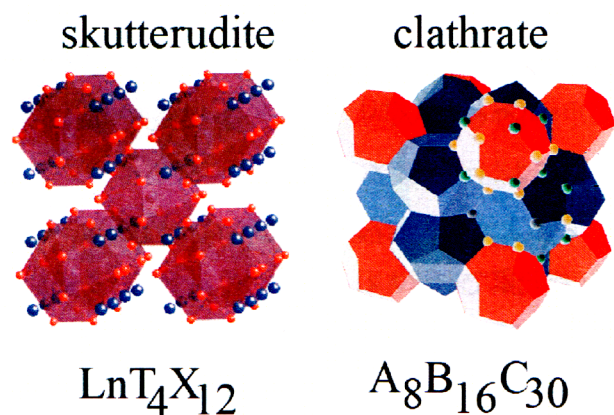


図1. スクッテルダイトとクラスレートの構造。

籠状クラスタが有するナノ空間に着目して、このような物質を眺めた場合、内包原子は物質を構成する元素が形作る籠形状クラスタの内部空間の

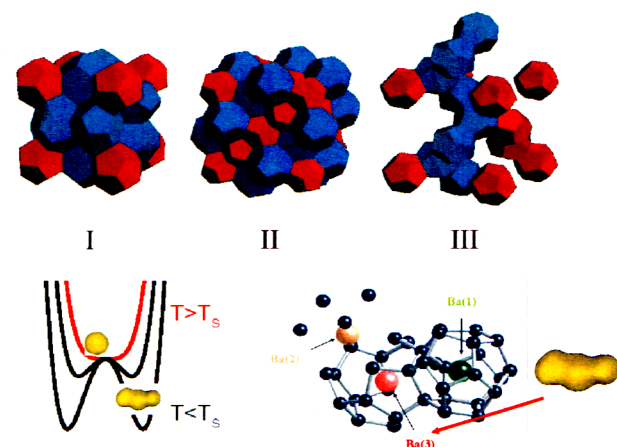


図2. 3種類の代表的なクラスレート：下図は、籠状クラスタが有するポテンシャルの概念図と構造 III における3種類の籠構造をあらわす。

スクッテルダイトやクラスレートに関する研究 [1, 2] は、これまで数多く報告されている。しかし、明白な形でラットリングフォノンが関係した電子格子相互作用から新しい電子状態が発現した実験例は、従来はなかった。クラスレート化合物は、籠状クラスタのネットワークの組み方により、多種の構造が存在する。その中でも特に良く知られている構造は、図 2 に示される I-III の種類である。この中でも、籠の大きさという観点からは、構造 III が開放状態の籠を有するという点で特に興味深い。最近、クラスレート系物質の中でも、この構造 III に属する  $Ba_{24}Ge_{100}$  において 200 K で興味ある電子相転移がマックスプランク研究所において発見された [3, 4]。私たちの研究グループでは、この物質と籠構造が結晶学的に等価である  $Ba_{24}Si_{100}$  に対して同様な実験を行なった [5]。その結果、 $Ba_{24}Si_{100}$  は超伝導体であり、 $Ba_{24}IV_{100}$  (IV=Si および Ge) は、全く同じ構造の Si と Ge 物質が同時に超伝導となる初めての物質である事がわかった。本原稿では、ラットリングフォノンが生み出す物性という観点に立ち、両物質の構造と電子状態を紹介する。

## 2. $IV_{100}$ (IV=Si および Ge) クラスレート物質における電子相転移と超伝導

図 3 に、 $Ba_{24}Si_{100}$  の電気抵抗率の温度依存性を示した。 $Ba_{24}Si_{100}$  は室温から低温まで電子相転移は示さず、そのまま 1.45K で超伝導となる。一方、 $Ba_{24}Ge_{100}$  は、以前報告されているように、200 K で低抵抗の金属から高抵抗の金属へと電子相転移を生じ、その後さらに温度を下げていくと、270mK という極低温で超伝導となる。 $Ba_{24}Ge_{100}$  で発現する超伝導は、既にこの物質に本質的なものであることが確かめられている。そこで、 $Ba_{24}Si_{100}$  で観測された超伝導がバルク試料全体から観測される本質的な超伝導であるかどうかを確認するため

に、交流帯磁率の実験を行なった。その結果が、図 3 に挿入図として示されている。この結果から、 $Ba_{24}Si_{100}$  で観測された超伝導は、本質的なものである事がわかる。

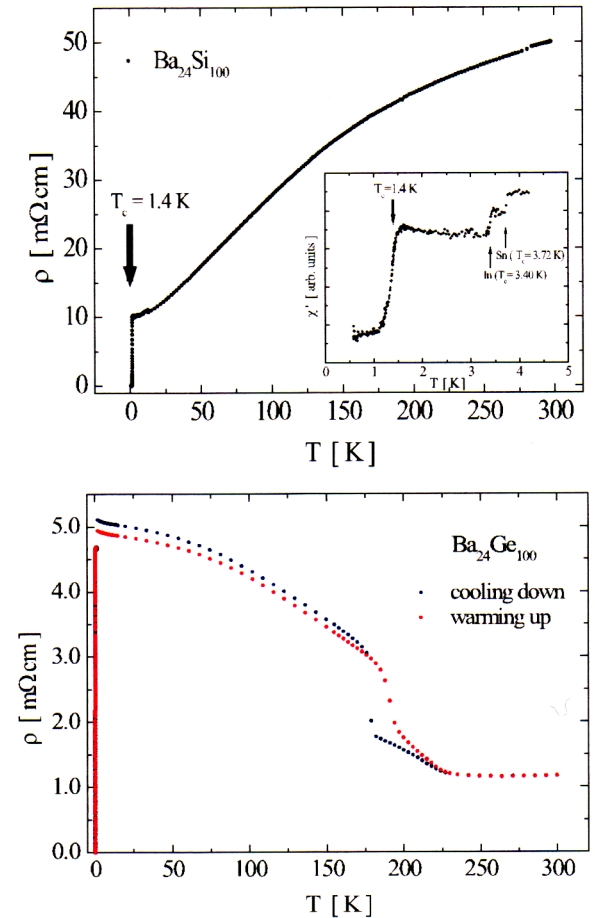


図 3. (左図) $Ba_{24}Si_{100}$  の電気抵抗率と交流帯磁率、(右図) $Ba_{24}Ge_{100}$  の電気抵抗率

このように、 $Si_{100}$  骨格と  $Ge_{100}$  骨格は、同じ IV 族元素で形成される同等のネットワーク構造であるが、電子物性は大きく異なる。この違いは、さらに電気抵抗の圧力効果の実験結果を見ると顕著である。図 4 に電気抵抗の圧力効果を示した。 $Ba_{24}Ge_{100}$  は、圧力を加えると  $T_c$  が急激に上昇する。そして、1.5GPa で  $T_c$  は 3.2 K 程度にまでなる。一方、 $Ba_{24}Si_{100}$  は、圧力を加えるとその  $T_c$  は逆に低下することがわかった。このように、電気抵抗の圧力効果は、同じ骨格構造を有する  $Ba_{24}IV_{100}$  であっても、構成元素が Ge か Si かに依存してそ

の物性は大きく変化する。

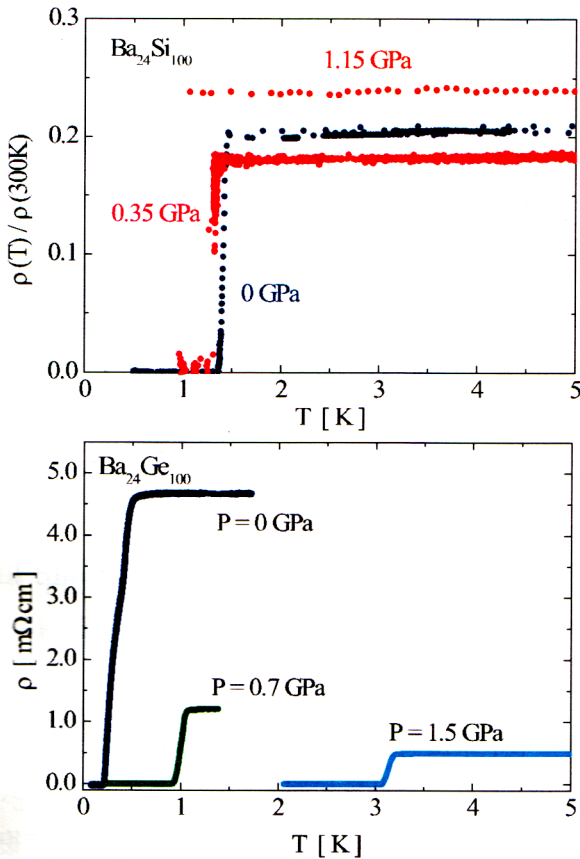


図 4.  $Ba_{24}IV_{100}$  (IV=Si および Ge) の電気抵抗の圧力効果。

### 3. Ba のラットリングフォノンと電子相転移

この物性の違いが、何に起因するかという鍵を握ると考えられるのが、Ba のラットリング運動である。籠の形成するポテンシャルの中の Ba 原子の状態を見る一つの方法として X 線回折による電子密度分布を調べる方法が有効である。そこで、高エネルギー施設 (SPring-8, BL02B2) で測定された X 線回折の実験結果を MEM/Rietveld 法を用いて解析した。その結果を図 5 に示す。

$IV_{100}$  におけるネットワークは、正 12 面体の多面体クラスタが螺旋状に面を共有したものである。 $IV_{100}$  (IV=Si および Ge) 物質の籠構造に関して、Ba 原子が内包されている籠状空間をボールスティックモデルを用いて、図 2 に表現した。この図を眺めるとわかるように、 $IV_{100}$  物質には 3 種類の籠状空間がある。すなわち、Ba 原子は、正 12 面

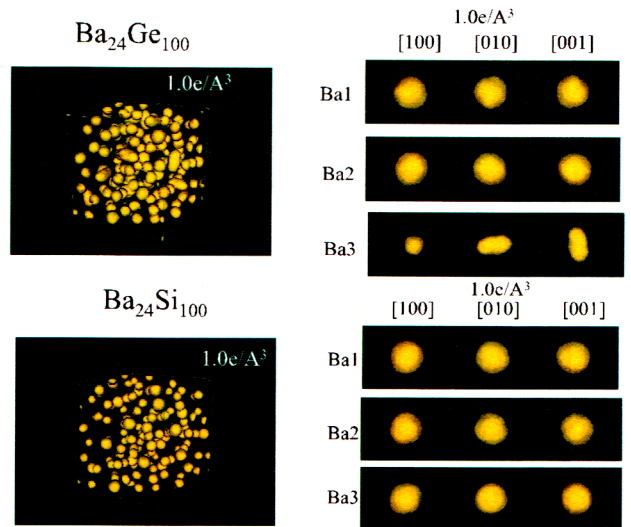


図 5.  $Ba_{24}IV_{100}$  (IV=Si および Ge) に対する 300K における Ba の電子密度分布

体の閉鎖籠空間 [Ba(1)] 疑似四面体空間 [Ba(2)] および開放籠空間 [Ba(3)] の 3 種類の空間に内包される。

電子密度分布をみると、この 3 種類の籠ポテンシャルの中にある Ba 原子の中で、Ba(3) の電子密度分布が、 $Ba_{24}Ge_{100}$  において、電子相転移 200 K の前後で特に大きく変化することがわかった。同様の変化は、電子相転移の観測されない  $Ba_{24}Si_{100}$  では、室温から 20K までの温度範囲では存在しない。この結果を考えると、観測された 200 K における電子相転移に Ba のフォノンが関係している事は明白であると思われる。決定された Ba の電子密度分布を詳細に眺めると、Ba が存在する確率が高い場所は、5 つの結晶サイトにあるように思われる。残念ながら、X 線解析からは Ba がどのような時間スケールでこのような等価な局所ポテンシャルの中を運動しているのかは、定かではない。

Ba の電子状態を別の観点から研究する事は興味がある。図 6 に Ba 4d の内殻軟 X 線光電子分光を測定した結果を示した [6]。Ba の内殻スペクトルは、電子相転移の前後で変化した。これは、系の温度が下がるに従い、Ba のラットリングフォノンが絡んだ電子格子相互作用により、幾つかの等価

なポテンシャルの谷間に Ba が存在する確率が変化するためであると考えられる。このように、内殻準位の軟 X 線光電子分光からも Ba 原子のラットリング運動に関する情報を得ることができる。

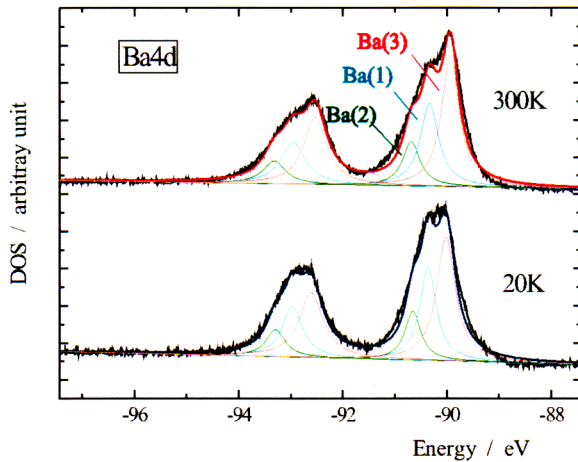


図 6.  $Ba_{24}Ge_{100}$  の Ba 4d 内殻 xps スペクトル。

#### 4. ラットリングフォノンと超伝導

超伝導に関係したフォノンおよび電子状態に関する重要な情報は、比熱測定により得ることができる。 $Ba_{24}Si_{100}$  の比熱の測定結果を図 7 に示した。この結果を解釈すると、電子比熱係数である  $\gamma=0.136-0.182JK^{-2}mol^{-1}$  が得られる。この値と、磁化率測定から得られたパウリスピン帯磁率により、算出されるウイリソン比  $R_W$  は、0.38-0.58 となり、極めて小さな値であることから、電子格子相互作用が非常に大きい系である事が分かる。超伝導の比熱の飛びの大きさおよび超伝導転移点以下における比熱の温度依存性からは、この超伝導体は等方的ギャップをもった超伝導体である事を示唆している。

既に述べたように、超伝導臨界温度  $T_c$  は、 $Ba_{24}Ge_{100}$  では、圧力を加えていくと、急激に上昇して 1.5GPa の圧力で  $T_c=3.2K$  まで上昇する。一方同様の実験を  $Ba_{24}Si_{100}$  に対して行くと、圧力を加えるに従って  $T_c$  は逆に低下していくことが分かった。 $Ba_{24}Ge_{100}$  で観測される加圧する場合の

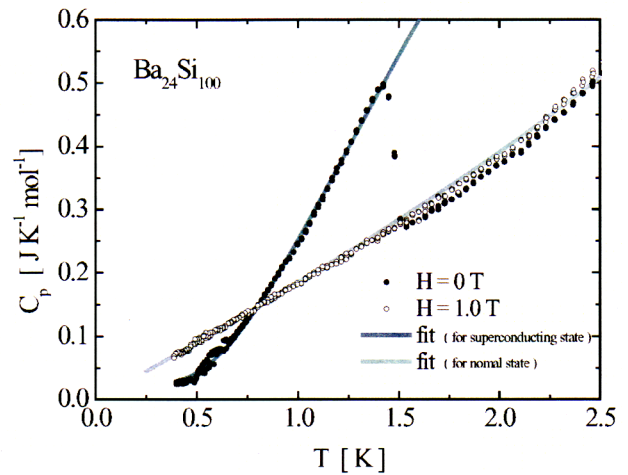


図 7.  $Ba_{24}Si_{100}$  の比熱。

効果は、金属（低抵抗）-金属（高抵抗）の電子相転移を抑制する効果である事はわかっている。従って、圧力の効果は Ba のラットリングフォノンによって引き起こされる結晶格子の歪みを抑制し、フェルミ面を元の状態に戻す効果である考えると、 $Ba_{24}Ge_{100}$  で観測された  $T_c$  の上昇は、加圧下で復活したフェルミ準位の状態密度の増加により理解できる。

そこで、加圧状態における  $Ba_{24}Ge_{100}$  と  $Ba_{24}Si_{100}$  の電子状態を比較してスケールしてみる事は興味深いと考えられる。この場合、容易に想像されるようにデバイ温度は  $Ba_{24}Si_{100}$  の方が高い。また、観測されるパウリ帯磁率から、 $Ba_{24}Si_{100}$  と  $Ba_{24}Ge_{100}$  ではフェルミ準位における状態密度  $N_{E_F}$  はほぼ同程度であるので、 $T_c$  は  $Ba_{24}Si_{100}$  の方が  $Ba_{24}Ge_{100}$  よりも高くなる事になる。しかし、実験結果はその逆になっている。この事実は、同様の形状をした籠内の Ba のラットリングフォノンではあるが、大きな空間を有する Ge 原子から作られる籠の中で Ba がより大きくラットリング運動を行っている点にその理由を求める事が理にかなっているように思われる。すなわち、ラットリングフォノンがより顕著な  $Ge_{100}$  骨格においてより大きな電子格子結合定数が得られ、これが  $Ba_{24}Ge_{100}$  の高い  $T_c$  の要因であると解釈する立場である。

## 5. まとめ

C、Si、GeなどのIV族元素は多くの種類の多面体クラスタを形成する。このような多面体には、 $IV_{20}$ 、 $IV_{24}$ 、 $IV_{28}$ 、 $IV_{60}$ ならびにナノチューブ(CNT)などがある。この中で特に開殻系の電子構造を有する $IV_{20}$ 、 $IV_{24}$ 、 $IV_{28}$ 多面体クラスタは、面を共有した共有結合性のネットワークからなる結晶を構成する。このような多面体クラスタ結晶は、その内部空間に他の異元素を取り込むことができ、取り込まれた元素はクラスタネットワークが作るポテンシャルの中に閉じ込められた状態で特有のフォノン状態を示す。クラスタが作るポテンシャル中で、よい広い自由度を有する動的な挙動を示す原子のフォノンは、エネルギーポテンシャルを構成する電子と電子格子相互作用を介して、そのエネルギーポテンシャルを歪め、エネルギー障壁を有するポテンシャルである多重ポテンシャルを新たに形成することがある。このような場合には、ポテンシャルに閉じ込められた元素は、幾つかのエネルギーポテンシャルをある時間スケールで障壁を飛び越えて相互に移動することができる。あるいは、エネルギー障壁が小さい場合には、トンネリング現象により相互移動することが可能となる。このような原子の運動は、結晶の対称性とは異なる自由度の電子相転移を結晶の電子状態に誘起する可能性が生じる。物質の電子状態が結晶の周期性に基づいたブロッホ状態を示す波動状態を有するのに対して、このような特有のフォノンは、結晶の対称性とは異なるラットリングフォノンとして存在する事が考えられる。このフォノンと電子系の相互作用は、基礎的観点からも応用的な観点からも次世代材料設計へ向けて多くの可能性を秘めている。

連絡先

谷垣勝己：内線 6469

tanigaki@sspns.phys.tohoku.ac.jp

## 謝辞

本研究は、修士課程2年の良知健君が精力的に行った実験である。広島大学山中研究室、大阪市立大学村田研究室、東北大学極低温科学センター、東北大学金属材料研究所、SPring-8(BL02B2およびBL25SU)との共同研究として遂行された事を付記して謝辞を表す。

## 参考文献

- [1] K. Tanigaki, T. Shimuzu, K. M. Itoh, J. Teraoka, Y. Moritomo, and S. Yamanaka, *Nature Materials* **2**, 653 (2003).
- [2] T. Rachi, K. Tanigaki, R. Kumashiro, J. Winter, and H. Kuzmany, *Chem. Phys. Lett.*, **409**, 48 (2005).
- [3] F. M. Grosche, H. Q. Yuan, W. Carrillo-Cabrera, S. Paschen, C. Langhammer, F. Kromer, G. Sparrn, M. Baenitz, Yu. Grin, and F. Steglich, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 247003-1 (2001).
- [4] S. Paschen, V. H. Tran, M. Baenitz, W. Carrillo-Cabrera, Y. Grin, and F. Steglich, *Phys. Rev. B* **65**, 134435 (2002).
- [5] T. Rachi et al., *Phys. Rev. B*, in press.
- [6] T. Rachi, M. Kitajima, K. Kobayashi, FZ. Guo, T. Nakano, Y. Ikemoto, K. Kobayashi, and K. Tanigaki, *J. Chem. Phys.* **123**, 074503 (2005).