

論文の要旨

氏名 協 舎 和 平

論文題目

Magnetic, Superconducting, and Phononic Properties in Caged Compounds RT_2Zn_{20}
(R : rare-earth, T =Ru, Rh, Os, Ir)

(カゴ状化合物 RT_2Zn_{20} (R : 希土類, T =Ru, Rh, Os, Ir) の磁性, 超伝導およびフォノン物性)

1. 背景と目的

希土類原子(R)を内包する化合物は、特異な磁性、多極子物性および熱電物性を示すために盛んに研究されている。その例である RT_2Zn_{20} (R : 希土類, T : 遷移金属) は立方晶 $CeCr_2Al_{20}$ 型構造をもつ。希土類サイトの対称性は立方晶 T_d と高いため、結晶場基底状態に縮重が残り、そこで活性となる多極子が関与する物性の発現が期待されていた。実際に、 $R=Pr$ の PrT_2Zn_{20} (T =Rh, Ir) では、 Pr^{3+} の結晶場基底状態は電気四極子と磁気八極子の自由度のみをもつ非磁性二重項である。反強四極子秩序相内で超伝導を示すことから、四極子自由度と超伝導の相関が指摘されている。一方、 $PrRu_2Zn_{20}$ と LaT_2Zn_{20} (T =Ru, Ir) は、それぞれ $T_S=138, 150, 200$ K で構造相転移を示す。第一原理計算から、希土類原子と 96g サイトの Zn 原子からなるカゴに内包された 16c サイトの Zn 原子(Zn(16c))の低エネルギー大振幅振動が、これらの構造相転移を誘起すると指摘された。

本研究では、第一原理計算から指摘された Zn 原子の低エネルギー振動を直接観測するため、 RT_2Zn_{20} (R =Y, La, Pr, T =Ru, Ir) の非弾性 X 線散乱(IXS)、ラマン散乱、比熱測定、単結晶 X 線構造解析を行った。また、 PrT_2Zn_{20} 系の超伝導や構造相転移に関する系統的な知見を得るため、これまでに物性報告のなかった $T=Os$ の系 ROs_2Zn_{20} (R =La, Ce, Pr, Nd) の試料を作製し、電気抵抗率、比熱、磁化を測定した。

2. 結果と考察

2-1 RT_2Zn_{20} (R =Y, La, Pr, T =Ru, Rh, Ir) のフォノン物性

RT_2Zn_{20} (R =Y, La, Pr, T =Ru, Rh, Ir) の試料を融液固化法により作製した。 $LaRu_2Zn_{20}$ ($T_S=150$ K) の格子比熱の解析から、低エネルギーフォノンモードの Einstein 温度を 35 K と 82 K と見積った。これらに対応するフォノンモードを直接観測するため、 $LaRu_2Zn_{20}$ の IXS 実験を行った。[110] 方向の横波モードでは 7 meV 付近で、[111] 方向の縦波モードでは 3 meV において分散の小さなフォノンモードを観測した。これらのフォノンモードのエネルギーは、比熱から見積もられた

Einstein 温度とよく対応している。第一原理計算による結果との比較から、3 meV のフォノンモードは Zn(16c)の大振幅振動によるものであると同定した。また、このモードは、 $T_S=138$ K で構造相転移を示す $\text{PrRu}_2\text{Zn}_{20}$ でも観測され、ラマン散乱実験でも確認された。

次に、Zn(16c)の低エネルギー振動と構造相転移の関係を調べるため、構造相転移を示さない $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ の IXS 実験を行った。その結果、Zn(16c)のフォノンモードのエネルギーが 7 meV に上昇していることが明らかになった。同様に、 $\text{YRu}_2\text{Zn}_{20}$ の比熱測定より、希土類サイトを La から Y に置換した場合もフォノンエネルギーが上昇することがわかった。一般にカゴ状化合物では、カゴが大きいほどゲスト原子の振動エネルギーは低下する。 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ と $\text{YRu}_2\text{Zn}_{20}$ の格子定数は $\text{RRu}_2\text{Zn}_{20}$ ($R=\text{La}, \text{Pr}$) よりも小さいため、Zn(16c)を囲むカゴが小さくなり、振動エネルギーが上昇していると考えられる。また、一連の $\text{RT}_2\text{Zn}_{20}$ ($T=\text{Ru}, \text{Ir}$) の格子定数と構造相転移温度 T_S の関係より、室温での格子定数が 14.3 Å より大きい場合に構造相転移が起こることを指摘した。

2-2 $\text{ROs}_2\text{Zn}_{20}$ ($R=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) の磁性と伝導

$\text{ROs}_2\text{Zn}_{20}$ ($R=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) の構成元素を組成式どおり石英管に封入した場合、蒸気圧の高い Zn が高温で沸騰するため組成比がずれ、 $\text{ROs}_2\text{Zn}_{20}$ の相が得られなかった。そこで Zn を多めに仕込んだフラックス法により試料を得た。 $R=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ の系において、比熱ではそれぞれ $T_S=151, 109, 87, 62$ K で跳びが、また電気抵抗率では折れ曲がり観測された。これらは、同型の $\text{RRu}_2\text{Zn}_{20}$ ($R=\text{La}, \text{Pr}$) の T_S での異常とよく似ていることから、構造相転移によるものと考えられる。 $\text{LaOs}_2\text{Zn}_{20}$ の格子比熱の解析から見積もった Einstein 温度 34 K と 76 K は、同型で構造相転移を示す $\text{LaRu}_2\text{Zn}_{20}$ の値とよく一致する。したがって、 $\text{LaOs}_2\text{Zn}_{20}$ においても Zn(16c) による低エネルギー振動が存在すると考えられる。また、 T_S は希土類のランタノイド収縮に伴って低下する。このことは、Zn(16c)を内包するカゴの収縮に伴い高温相の構造が安定化することを示唆しており、2-1 の結果と対応する。

$\text{CeOs}_2\text{Zn}_{20}$ では、2-300 K の範囲で磁気転移が観測されなかった。磁化率は温度変化が弱く 10^{-3} emu/mol のオーダーであり、電子比熱係数は $\text{LaOs}_2\text{Zn}_{20}$ の 10 倍程度であることから、価数揺動状態にあると考えられる。 $\text{PrOs}_2\text{Zn}_{20}$ の磁気比熱 C_m が 14 K 付近で示すピークは、結晶場基底状態を二重項、第一励起状態を三重項とした Schottky 異常として再現される。したがって、 $T>T_S=87$ K での結晶場基底状態は非磁性二重項である。しかし、0.04 K までの比熱、電気抵抗率には相転移が現れず、 C_m/T では 1 K 付近にブロードな山が現れた。このことから、 T_S 以下で Pr サイトの局所対称性が低下し、それに伴って二重項の縮退が解けて多極子の自由度が失われている可能性が高い。また、電気抵抗には $T_{SC}=0.06$ K でゼロ抵抗が観測された。 T_{SC} 以下のマイスナー反磁性の信号は参照物質の Sn と同程度の大きさであるため、バルクの超伝導である。なお、 $\text{LaOs}_2\text{Zn}_{20}$ においても $T_{SC}=0.07$ K で超伝導

転移を観測した。温度-磁場相図を調べると、上部臨界磁場の初期勾配は $R=Pr$ と La の系でそれぞれ、 -200 mT/K , -57 mT/K となった。 $R=Pr$ の系の方が $R=La$ の系より大きな初期勾配をもつことから、前者では後者より有効質量の大きな電子が超伝導を担っていると考えられる。 $NdOs_2Zn_{20}$ では 0.6 K で比熱にピークが観測された。このピークは、 0.1 T の磁場でブロードになり高温側へシフトするため、強磁性転移によるものである。平均場モデルによる磁化率、比熱の解析から、結晶場基底状態は Kramers 二重項であることがわかった。

3. まとめ

本研究では、カゴ状化合物 RT_2Zn_{20} における低エネルギー・フォノンと構造相転移の発現機構を調べることを目的とし、非弾性 X 線散乱、ラマン散乱、比熱の測定を行った。構造相転移を示す RRu_2Zn_{20} ($R=La, Pr$) では、 3 meV 付近に $Zn(16c)$ の低エネルギー振動を観測した。このフォノンモードは、構造相転移を示さない $PrIr_2Zn_{20}$ や YRu_2Zn_{20} では、カゴの収縮により高エネルギー側にシフトする。また、一連の RT_2Zn_{20} ($T=Ru, Ir$) では、室温での格子定数が 14.3 \AA より大きな化合物が構造相転移を起こす。これらの結果を合わせて考えると、 RT_2Zn_{20} の構造相転移は、 $Zn(16c)$ を囲むカゴが広がって $Zn(16c)$ の振動エネルギーが低下することで発現すると結論できる。また、これまでに物性報告のない $T=Os$ の系 ROs_2Zn_{20} ($R=La, Ce, Pr, Nd$) の試料を作製し、磁性と伝導を調べた。比熱、電気抵抗測定より、四つの系において構造相転移を観測した。転移温度が格子定数の縮小に伴って低下することは、先に述べた RT_2Zn_{20} ($T=Ru, Ir$) のフォノン物性研究で得られた結果と対応する。また、 $LaOs_2Zn_{20}$ と $PrOs_2Zn_{20}$ は超伝導を、 $CeOs_2Zn_{20}$ と $NdOs_2Zn_{20}$ はそれぞれ価数揺動と強磁性を示すことを明らかにした。