

カゴ構造と異種電子系が織りなす強相関現象 希土類内包カゴ物質 RT_2Zn_{20} (R:希土類, T:遷移金属)

最近、カゴ状構造の物質が示す特異な物性に注目が集まっている。ゲスト原子が“ゆとりのある”カゴ内で大振幅の振動をしている系で、強結合超伝導や重い電子的挙動、さらには熱伝導のガラス的挙動など、多彩な物性が見出されてきた。具体例として、カゴ同士が頂点を共有する充填スクッテルダイトやベータパイロクロア酸化物、カゴ同士が面を共有するクラスレートなどがある。これらの構造は、対称性の高いカゴが3次的に結合しているという共通性を持つ。しかし、このような構造がなぜ特異な物性を発現させるのかには、まだ多くの謎が残されている。

最近、広島大学の鬼丸・高島両氏の研究グループは、希土類イオンをカゴに内包する金属間化合物 RT_2Zn_{20} (R=La, Pr, T=Ru, Ir) の純良試料の育成に成功し、超伝導だけでなく構造相転移や重い電子的挙動を見出した。R=Yb の系では、先に米国の Torikachivili 達が重い電子的挙動を報告している。これらの結果は、この物質群が f 電子を含む異種電子系とカゴ状格子との織りなす強相関現象の宝庫であることを示唆している。言い換えれば、カゴ物質についての理解を深めるうえで、 RT_2X_{20} (X=Al, Zn) が重要な物質群になると期待される。この成果は、日本物理学会の英文誌 Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ) の 2010 年 3 月号に掲載される。

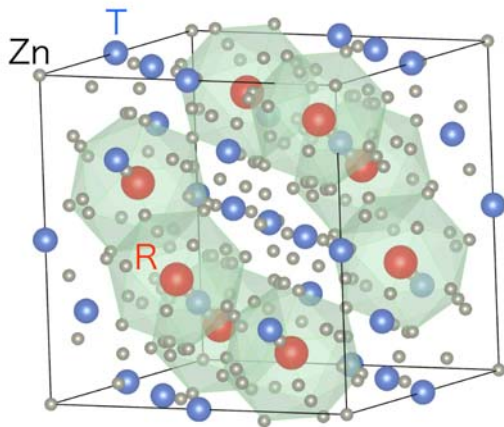


図 1. RT_2Zn_{20} (R:希土類, T:遷移金属) の結晶構造。16 個の Zn に囲まれた R サイトの点群は立方晶系 T_d である。

図 1 に示すように、 RT_2Zn_{20} の構造は、16 個の Zn からなるカゴに希土類イオン R が内包された特徴を持つ。希土類イオンの隣接原子数が多いために、 $4f$ 電子とカゴの伝導電子との混成強度は全体として強くなり、その結果、 $4f$ 電子の局在磁気モーメントを遮蔽する近藤効果が効く。一方で、球対称に近いカゴの中心に希土類イオンが位置するため、その結晶場効果は弱くなり、低温までエネルギー縮退した電子状態が残る。そのために、電気・磁気多極子を秩序変数とした多彩な相転移現象の発現も期待される。

この結晶構造の R イオンからなる(副)格子はダイヤモンド格子と等価であり、一方、T 副

格子はパイロクロア格子と等価になることも、構造上興味深い特徴である。本研究によって、 $\text{LaRu}_2\text{Zn}_{20}$, $\text{PrRu}_2\text{Zn}_{20}$, $\text{LaIr}_2\text{Zn}_{20}$ はそれぞれ、150, 138, 200 K で相転移を起こすことが比熱測定で見出された。電子線回折実験によって超格子反射が転移温度以下で観測されたので、これらは構造変化を伴う相転移であると考えられる。4f電子を含まないLa系でもこの相転移が起こることから、その起因は4f電子の磁性ではなく、カゴ状構造を反映した伝導バンドと格子の相互作用にあると判断される。

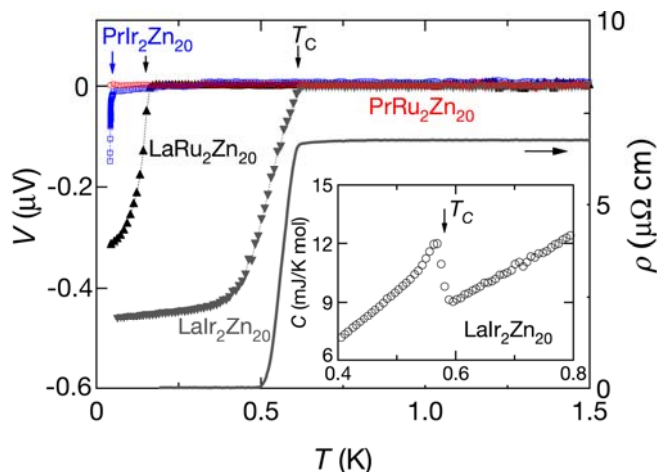


図 2. $\text{RT}_2\text{Zn}_{20}$ (R=La, Pr, T=Ru, Ir) の交流磁化(左軸)と電気抵抗率(右軸)の温度依存性。内挿図は $\text{LaIr}_2\text{Zn}_{20}$ の比熱の温度依存性。また、図中の T_c は超伝導転移温度を示す。

図 2 に、 $\text{RT}_2\text{Zn}_{20}$ (R=La, Pr, T=Ru, Ir) の交流磁化、電気抵抗率 ρ 、比熱 C の温度依存性を示す。 $\text{LaRu}_2\text{Zn}_{20}$, $\text{LaIr}_2\text{Zn}_{20}$, $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ がそれぞれ、 $T_c=0.2, 0.6, \sim 0.05$ K でバルクの超伝導転移を示すことが見て取れる。特に $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ は、磁性イオン Pr^{3+} を含む系として、上記の Pr 充填スクッテルダイト化合物に次いで 2 例目となる超伝導体である。さらに驚くべきことに、その比熱は 0.4 K で $CT=5 \text{ J/K}^2 \text{ mol}$ にも達し、重い電子状態を形成していると言える。超伝導と重い電子状態の共存がなぜ 4f² 電子配置をもつ Pr 金属間化合物で実現しているのかに答えるには、Pr 充填スクッテルダイトについて集中的に行われた核磁気共鳴や中性子散乱などのマイクロな実験が必要である。

このように、 $\text{RT}_2\text{Zn}_{20}$ はカゴ物質の典型となる新たな物質群であり、本研究の成果は多くの研究者の注目を集めている。この系が、ここ 10 年来世界中で精力的に研究されてきた充填スクッテルダイトやパイロクロア酸化物、クラスレートなどのカゴ物質に関する知見を体系化するのに重要な系であることは言を待たない。 RT_2X_{20} 系独自の新物性の探索を含めて、カゴ物質物性の全貌解明に向けた今後の研究が大いに期待される。

論文掲載誌: J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) No. 3, p. 033704

電子版: <http://jpsj.jpap.jp/link?JPSJ/78//033704> (2月25日公開済)

<情報提供: 鬼丸孝博 (広島大学)>