

準静水圧環境での $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の低温高压 X 線回折実験 High-Pressure/Low-Temperature X-Ray Diffraction Experiment for $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ under Quasi-Hydrostatic Pressure Condition

中野智志^{1*}, 今枝佑太², 中本琢磨², 船橋健太², 久米徹二²

¹物質・材料研究機構 〒305-0044 つくば市並木 1-1

²岐阜大院環境エネルギーシステム 〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1

1 はじめに

構造 I 型 Si 系クラスレート $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$ と $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ は、同構造ながら物性やその高压挙動などに相違点がある[1-3]。 $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$ は $T_c = 1.4$ K の超伝導体であるが、体積が約 11% 大きい $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ は $T_c = 0.24$ K と低い。また、 $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ は温度 $T_{s1} = 225$ K から $T_{s2} = 175$ K で $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$ にない低抵抗相から高抵抗相への相転移を起こし、格子定数や磁化率の温度依存性に anomaly が現れる。また、高压下の T_c 変化も、 $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$ は低下、 $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ は上昇と逆の傾向がある。これらの違いは、 $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ では、Ba イオンのうち open cage に入っている Ba(3) が、低温下で非対称的なラットリング振動をするためとされている。

上記の実験的検証のため、低温高压下における $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の構造変化を精密に解析することを目的として、静水圧性の高いヘリウム圧力媒体を用いて高压粉末 X 線回折測定を行った。

2 実験

$\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ は、元素の定比混合物を加熱する直接合成法で得た。高压セルには Cu-Be 製クランプ型 DAC を用い、ガスケットには Cu-Be 板 (100 μm^2) を用いた。試料空間に微粉碎した試料を入れ、さらにヘリウム圧力媒体を 180MPa で導入した。これを KEK-PF BL-18C および SPring-8 BL10XU に持ち込み、クライオスタット中で He ガス駆動によりセルを加压し、低温高压下での粉末 X 線回折測定を行った。実験は常圧～3.0 GPa、室温～5 K の範囲で行った。

3 結果および考察

5 K においても 250 K とほぼ同等のシャープな回折図形を得ることができ、低温高压下におけるヘリウムの静水圧効果が確認された。電気抵抗の変化から転移が示唆されている温度 T_{s1} および T_{s2} の前後に、 $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の回折図形に大きな変化はなかった。

回折パターンのリートベルト解析から、Ba(3) のラットリング挙動と温度・圧力の関係を調べた。解析では、Ba(3) の存在位置を Ba(3_1): $12d(1/8, y, z)$ 以外にもう 1 か所 Ba(3_2): $12d(x, y, z)$ を仮定し、それらの x 座標の差 $\Delta x = x(\text{Ba}3_1) - x(\text{Ba}3_2)$ が Ba(3) のラットリングを表現するとして評価した。Fig.1 にこの Δx の温度依存性を示す。0.8 GPa では 100 K 付近で

Δx が大きくなった。この結果は低温での Ba(3) のラットリング挙動に対応しており、低温で相転移が現れること、超伝導転移温度 T_c が低く押さえられること等の物性に反映していると考えられる。圧力が 1.5 GPa に上昇すると、この Δx の増大は抑制されて低温側にシフトする。そして 2.1 GPa 以上では、もはや Δx の増大は見られない。これらは、圧力上昇により低温での相転移が抑制され、 T_c が上昇する $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ の特徴的な物性に対応している。

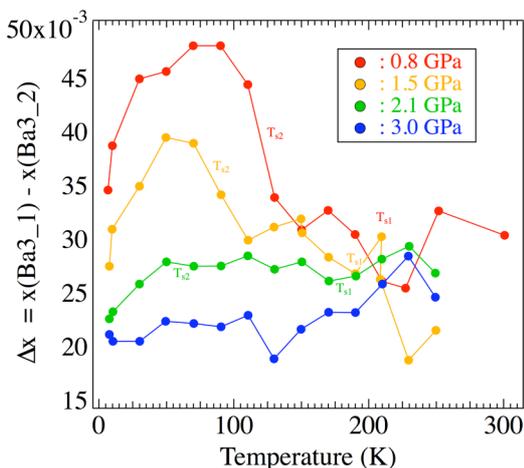


Fig.1 The x-coordinate difference of two Ba(3) positions in $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ calculated by Rietveld

謝辞

本研究の一部は文科省科研費特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学-ユビキタス元素戦略」の助成を得て行われました (20045019, 22013021)。試料を提供してくださった谷垣勝巳教授、熊代良太郎准教授 (東北大院理) に深く謝意を表します。本実験は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験 (2010G519) および SPring-8 量子ビーム施設震災優先枠 (2011A1943) を利用して行われました。

参考文献

- [1] T. Rachi *et al.*: PRB **72**, 144504 (2005).
- [2] F. M. Grosche *et al.*: PRL **87**, 247003 (2001).
- [3] W. Carrillo-Cabrera, *et al.*: J. Solid State Chem., **178**, 715 (2005).

* nakano.satoshi@nims.go.jp