

高圧

構造 III 型 Ge クラスレート Ba₂₄Ge₁₀₀ の圧力誘起構造変化

中野智志(物材機構)、谷垣勝己・熊代良太郎(東北大院理)

Ba₂₄Si₁₀₀ と Ba₂₄Ge₁₀₀ は、いずれも Ba イオンを内包する構造 III 型クラスレートで、構造は同じであるが物性にはいくつかの違いが見られる。Ba₂₄Si₁₀₀ は T_c = 1.4 K の超伝導体であり、高圧下でその T_c は低下する。一方 Ba₂₄Ge₁₀₀ は、約 200K で Ba₂₄Si₁₀₀ には見られない電子相転移(低抵抗金属相→高抵抗金属相)を起こし、さらに超伝導を示すが T_c は 0.24 K と低い。また高圧下では、この電子相転移が抑制されるとともに、T_c が上昇する(2.7 GPa で T_c = 3.8 K)。Ba₂₄Ge₁₀₀ の圧力効果は、Ge ケージ中の Ba のラットリングフォノンが引き起こす結晶構造の歪みを圧力が抑制して対称性を保ち、フェルミ準位の状態密度を高く保つことであると説明されている。このように、高圧下における挙動は、電子-フォノン相互作用により発現する III 型クラスレートの物性を理解するために、極めて重要な情報を与える。本研究では、Ba₂₄Ge₁₀₀ の高圧下での構造変化に関する情報を得るため、高圧粉末 X 線回折測定を行った。

Ba と Ge の直接反応により合成された Ba₂₄Ge₁₀₀ を微粉碎した後、圧力媒体であるヘリウムとともに、ダイヤモンド・アンビル・セルに導入した。回折実験は、KEK-PF BL-18C および BL-13A において、室温で 35 GPa まで行った。

Birch-Murnaghan の EoS fitting の結果、4.5-5 GPa でわずかに体積弾性率が上昇し、Ba₂₄Ge₁₀₀ が高圧下で「硬く」なることが分かった。これは、加圧によりケージの体積が減少し、内包された Ba イオンのラットリング挙動に 4.5-5 GPa で影響を及ぼすためと考えられる。そのときの単位格子体積は、Ba₂₄Si₁₀₀ の常圧における体積よりわずかに大きかった。4 GPa 以上での T_c 測定はまだ報告がないが、Ba₂₄Si₁₀₀ と同様の圧力依存性(T_c 減少)が予想される。

また、10GPa 以上では回折パターンが徐々にブロード化し、35GPa では主に 2本のブロードなピークのみとなった。しかし、常圧に戻すとほぼ完全に出発時の回折パターンに戻ったことから、35GPa においてもケージ構造が完全に破壊されたわけではなく、長周期構造の乱れが起こったものと考えられる。

現在、低温高圧下で回折測定を進めており、電子転移や超伝導が発現する条件付近での構造解析を行う予定である。

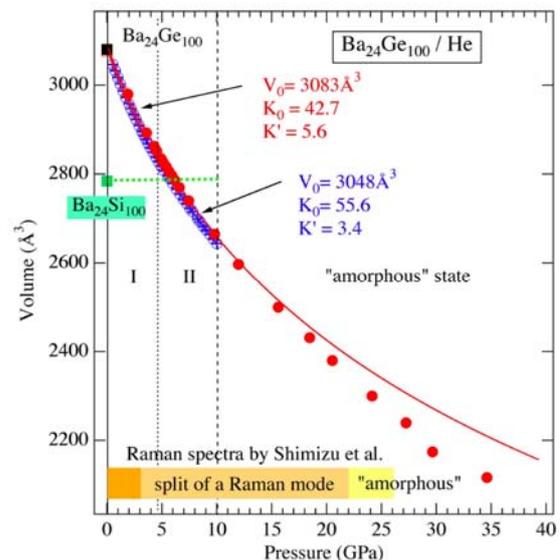


Fig.1 Ba₂₄Ge₁₀₀ の単位格子体積の圧力変化(実線は Birch-Murnaghan EoS)。