

「カゴ状物質でゲストイオンの量子トンネリングの観測と二準位近藤効果の検証」

神戸大学大学院理学研究科

藤 秀樹

1 研究の背景と目的

カゴ状構造を持つ金属固体中に内包されたイオンの振動は「ラットリング」とよばれ、熱伝導率抑制と関係し、熱電変換材料の観点から精力的に研究がなされている。ラットリングは、カゴを形成するイオンがつくる非調和静電ポテンシャル中を熱励起により振動する内包イオンの巨大振幅振動である。これまでの研究から、静電ポテンシャルが非調和型の中でも多重井戸構造をとる場合に、強く熱伝導抑制が生じていることがわかっている[1]。また、このような多重井戸構造をとる非調和型ポテンシャル中のラットリングと伝導電子の相互作用が熱伝導率抑制と関係していることが明らかとなっている。

図1左図に典型的なカゴ状物質をもつI型クラスレートの結晶構造を示した[2]。この物質では Ga と Sn からなるカゴ状構造内に内包されている Ba イオンが非中心型のラットリングをしていることがこれまでの研究で知られている。図右上は、二重井戸の場合のラットリングの模式図である。高温では、内包イオンは熱励起により二重井戸ポテンシャル障壁を越えて運動する。温度を下げると、古典物理学ではイオンは障壁を越えられなくなり、どちらかの井戸に閉じ込められ、不規則構造をとると予想される。ところが I 型クラスレート $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ は低温まで構造転移を示さない[1,2]。また、電子比

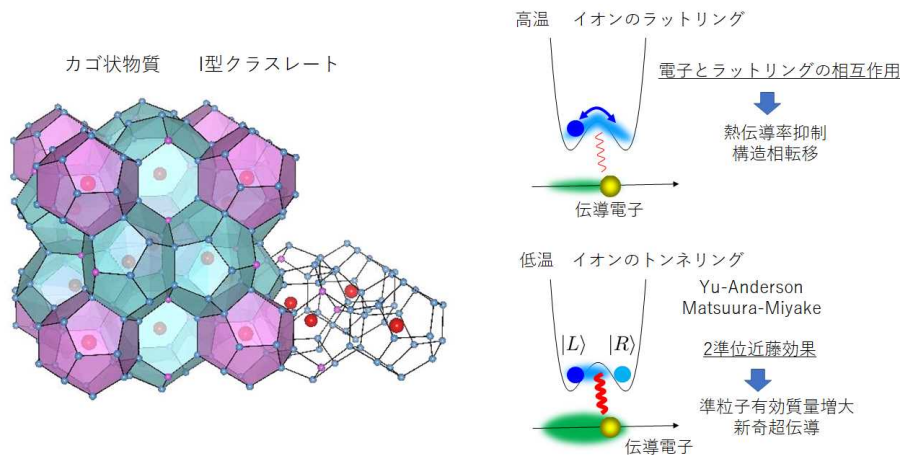


図1 (左図)タイプ I 型クラスレートの結晶構造 (右上図) 2 重井戸型ポテンシャルでの熱励起によるラットリングと伝導電子の相互作用 (右下図)2 重井戸型ポテンシャルでの量子トンネリングと伝導電子の相互作用

熱は、低温で極めて高い値をとることから電子有効質量が増強されている可能性が指摘されている。このような異常の起源は、Ba イオンが図左下に示すような量子トンネリング状態にあるためと考えられている[2]。

たとえば量子トンネリングについては、アンモニア NH_3 分子の反転現象が有名であるが、金属固体中での量子トンネリングは、分子と異なり伝導電子とトンネリングの相互作用のため新奇状態が予想される。このような状態は、1975年に Yu-Anderson により二準位近藤効果であることが理論的に示されたが[3]、実験的には検証されていない。本研究では、カゴ状構造をとるクラスレート化合物の極低温での核磁気共鳴(NMR)実

験から、量子トンネリング状態の観測を行い、二準位近藤効果の検証を行うことを目的とする。

- [1] K. Suekuni, et.al., Phys. Rev. B **81**, 205207 (2010).
- [2] K. Suekuni, et.al., Phys. Rev. B **77**, 235119 (2008).
- [3] C.C. Yu and P.W. Anderson, Phys. Rev. B, **29**, 6165 (1984)

2 研究方法・研究内容

研究目的を達成するために、多重井戸型ポテンシャルをとることが報告されており、比熱や熱伝導率など各種物性測定手法でラットリング状態が確認されているカゴ状構造をとる I 型クラスレート化合物 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ を対研究の対象とする。実験は、固体用広帯域核磁気共鳴測定装置を用いて、極低温の NMR スペクトルおよび核スピン格子緩和率 ($1/T_1$) の温度依存性および周波数依存性の測定から、内包イオンのラットリング現象を微視的観点から確認し、極低温でのトンネリング状態の検出と二準位近藤効果の検証を行う。また、比較検討するために BGS 以外の I 型クラスレート $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ のラットリング状態の確認を行う。ここで、 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ と $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ は非調和性が強く、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ は非調和性が弱いことがすでに報告されているため、非調和性がラットリング特性に及ぼす影響を調べることができる。

3 研究成果

図 2 は、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の緩和率 $1/T_1T$ 温度・周波数依存性を示したものである。4 ケルビン以上のデータは以前実験で得られた結果であり、4 ケルビン以下の極低温での周波数依存性のデータは今回の研究で得られたものである。

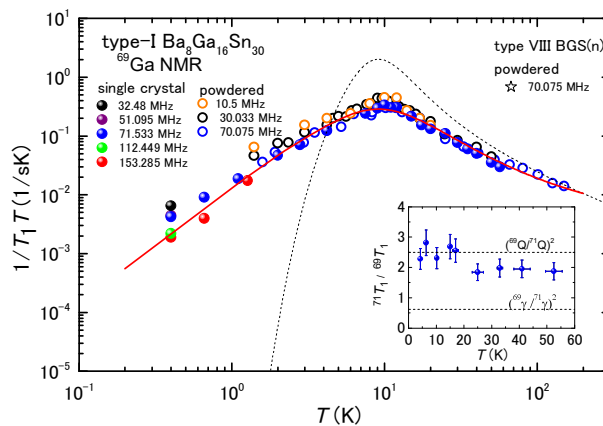


図 2 Ga-NMR $1/T_1T$ の温度依存性。4 ケルビン以上のデータは文献[1]による。4 ケルビン以下の低温では、高温で見られなかった周波数依存性が見られる。内挿図は ^{69}Ga の緩和率と ^{71}Ga 緩和率の比の温度依存性。電氣的緩和が低温で支配的であることを示す。

4 ケルビン以上では $1/T_1T$ に周波数依存性がないことがわかる。破線は、電子-ラットリング相互作用を含まない単純化されたイオン運動モデル曲線[4]であり、比熱等で求められた活性化ギャップを用いて計算されたものであるが、10 ケルビン付近のピーク位置は再現出来るが全体の振る舞いは再現出来ないことがわかる。赤の実線は電子-ラットリング相互作用を考慮した前述の Dahm-Ueda 理論による計算曲線である[5, 6]。Dahm-Ueda 理論曲線は 4 ケルビン以上で実験結果をよく再現し、Ba ラットリングと伝導

電子の相互作用が通常金属より強く大きいことがわかっている[6]。

一方、4ケルビン以下の温度を見ると、150MHzの高周波では、極低温まで $1/T_1T$ が Dahm-Ueda 理論曲線により再現されるが、周波数を低くすると、極低温で Dahm-Ueda 理論曲線から大きくずれ、高い値をとる。NMR 緩和率に周波数依存性がある場合、低周波数の動的特性を反映している。Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ は非磁性化合物であるので、この周波数依存性は磁気的な揺らぎによるものではないことがわかる。また、ラットリングによる揺らぎは周波数に依存しないことから、この極低温での周波数依存性は、低エネルギー準位間の量子トンネリングによるものと考えられる。図3は、低温に部分に着目し、温度固定で周波数依存性をプロットしたものである。約1.5ケルビンで測定したものと、低温の0.4ケルビンで測定したものについてプロットすると明瞭な周波数依存性が見られた。実線はエネルギーギャップが50ミリケルビン、特性周波数が430MHzである2準位トンネリングモデルによる曲線である。温度依存性および周波数依存性ともによく再現出来ることがわかる。このことは、低温で量子トンネリング状態が実現していると考えられる。この量子トンネリングは、Yu-Andersonの二準位近藤効果を通して、低温での電子比熱の増大、すなわち電子有効質量の増大とも関係していると推測される。

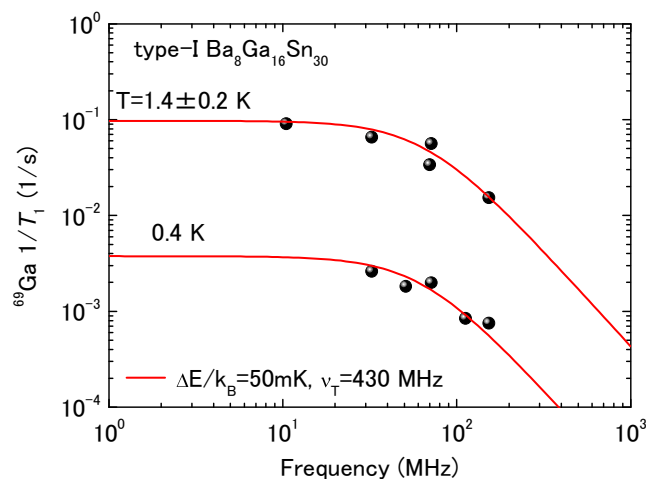


図3 4ケルビン以下の緩和率の周波数依存性。実線、ギャップを持つ2準位モデルの結果。

最後に、試料依存性について述べる。図4は中心型ラットリングを示す8型クラスレート Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ (△) および I型クラスレート K₈Ga₁₆Sn₃₀ (○), Ba₈Ga₁₆Ge₃₀ (□), Sr₈Ga₁₆Ge₃₀ (■) の NMR 緩和率 $1/T_1T$ を併せてプロットしたものである。今回、主たる研究の対象とした1型クラスレート Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ (●) が10ケルビン付近で顕著なピーク構造をもつ温度依存性を示すが、Sr₈Ga₁₆Ge₃₀ (■) についても30ケルビン付近でピーク構造を持つことがわかった。一方で、8型クラスレート Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ (△)、I型クラスレート K₈Ga₁₆Sn₃₀ (○), Ba₈Ga₁₆Ge₃₀ (□) の緩和率は通常金属同様の $1/T_1T = \text{一定}$ を示し、ラットリングを特徴付けるピークが見られない。8型クラスレート Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ (△) は2重井戸構造を持たないような中心型振動、I型クラスレート K₈Ga₁₆Sn₃₀ (○), Ba₈Ga₁₆Ge₃₀ (□) は、2重井戸ポテンシャル障壁が低く中心型振動をしていることが比熱などの実験から推測されている。Sr₈Ga₁₆Ge₃₀ (■) は、キャリア数大きく、非中心型であることが比熱やラマン測定から報告されているが、1型クラスレート Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ (●) と併せて考えると、ラットリングには、2重井戸をとるようなポテンシャル構造が重要であることがわかった。現時点で、Sr₈Ga₁₆Ge₃₀ の低温実験については実施できなかったため、

引き続き実施し、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ との比較検討から、量子トンネル状態と重い電子状態について明らかにすることが課題である。

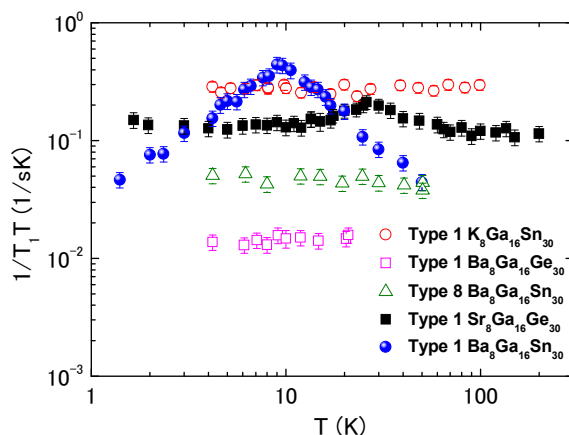


図3 4ケルビン以下の緩和率の周波数依存性。実線、ギャップを持つ2準位モデルの結果。

[4] N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, Phys. Rev. 73, 679 (1948).

[5] T. Dahm and K. Ueda, Phys. Rev. Lett. 99, 187003 (2007).

[6] H. Tou, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 82, 114603/1-7 (2013).

4 生活や産業への貢献および波及効果

ラットリングは、100 ケルビン以下の低温で起こり、また、量子トンネリングは更に極低温で生じる。様々な物質の物理特性を明らかにするためには、熱励起を抑えた低温での物性測定が重要となる。現在、極低温を発生させる方法は、液体窒素や液体ヘリウムを利用する方法、冷媒ガスであるヘリウムを断熱膨張し冷熱を発生させる GM 冷凍機を用いた方法などがあり産業界で利用されている。一方、本研究の対象としたラットリングやトンネリングと電子の相互作用は低温で熱伝導率を抑制させることが知られており、低温領域で動作する熱電変換モジュールや新たなスイッチ素子開発などへ波及効果が期待される。