

「極限環境状態における現象」

平成 8 年度採択研究代表者

遠藤 将一

(大阪大学極限科学研究センター 教授)

「複合極限の生成と新現象の探索（超高圧・超強磁場・極低温）」

1. 研究実施の概要

超高圧、超強磁場、極低温の 2~3 を組み合わせた複合極限環境を実現し、その下での各種の物性測定を可能にする技術を開発した。

世界のレベルを超えた 1 つの極限的手段を達成するだけでも難しい問題が沢山あるが、複合極限の場合には相反する困難な課題が山積する。それらを克服して、超高圧・低温あるいは超強磁場・極低温下の磁化測定、超高圧・極低温下の電気抵抗測定、超高圧・低温下の誘電、光学測定およびメスバウアー分光法を確立した。いずれも、我が国の極限科学を飛躍させる技術である。

これらを用いて、バナジウムの超伝導遷移温度が 120GPa では単体元素としては最高の 17.2K に達すること、最も非金属的な元素あるいは化合物ともいえるキセノンや硫化水素が金属になることを見いだした。従来、それぞれの分野で多くの研究が行われてきた磁性体 (CrTe, α -Fe₂O₃) や重い電子系などについても新しい決定的な情報を得ることができた。さらに、理論の分担者達は前年度までの実験成果のいくつかについて検証と予測を行った。今後は測定技術の更なるレベルアップをはかりながら、キセノン、硫化水素の超伝導化などに大胆に取り組む。

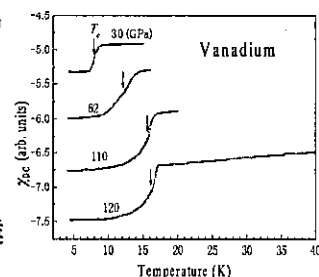
2. 研究実施内容

(1) 固体 H₂S の圧力誘起分子解離と金属化

水素結合性分子固体 H₂S のラマン分光測定を 100GPa まで行った。28~34GPa での V 相への転移が内部振動モードの消失を伴うことから分子解離を確認し、さらに 80GPa 付近で格子振動スペクトルに大きな変化を示す新しい相転移を発見した。この高圧相は 100GPa でスペクトルがほぼ完全に消失し、金属化が実現した。

(2) バナジウムの超伝導転移温度のメガバールに至る圧力効果

バナジウムの超伝導転移温度 T_c を 120 GPa まで高精度磁化測定装置を用いて測定した。 T_c は圧力と共に直線的に増加し、最高圧力では超伝導開始温度が 17.2 K に達



することがわかった。この値は単体金属では現在報告されている中で最高である。右図は各圧力下でのバナジウムの直流磁化率の温度変化である。

(3) CrTe の高圧下での磁性

CrTe は磁気体積効果が非常に大きな強磁性体でキュリー温度は圧力と共に急激に減少する。そのため高圧下で磁気相転移を起こすことが期待されていたがこれまで実験的に明らかではなかった。今回、高圧下磁化及び磁化率測定を行い、7GPa 付近で強磁性が消失することを明らかにした。さらに高圧下 X 線回折実験（室温）から 10GPa 付近で NiAs 型から MnP 型への構造相転移を見つけ、CrTe の高圧下での磁性の変化は構造変化と密接に関係していることがわかった。

(4) 超高圧下圧力誘起超伝導の探索

磁性体である鉄やマンガンについて磁性消失の起る圧力以上で超伝導探索を行った。また、希ガス Xe についても最高圧 250 万気圧下での光学的測定を試み透過性の消失を確認した。

(5) 準静水圧下での重い電子系の圧力誘起超伝導の探索

ダイヤモンド・セル中で液体媒体を用いた電気抵抗測定に成功した。mK 領域の極低温まで冷却できる液体媒体を用いた高圧実験としては、従来のピストン・シリンダー型では 3GPa が限界でこの技術を用いることで発生圧力が 13GPa まで大きく向上した。CeRh₂Si₂ では磁性秩序状態が消滅する 1GPa 近傍で超伝導転移が観測された。

(6) 超強磁場・極低温下における磁気測定の成功

パルス強磁場とプラスチック製希釈冷凍機を組み合わせることによって、60mK もの極低温下で 60 テスラまでの磁場掃引を行う磁気測定に成功した。これによって、量子ホール効果、低次元磁性体の磁化測定や強相関電子系の磁気抵抗測定で成果が得られつつある。

(7) ピストン・シリンダーセルによる強磁場・高圧下での磁化測定の開発

ピストン・シリンダーセルを用いることで、1GPa の高圧下で 60 テスラまでの磁場掃引を行うことの出来る磁化測定法を開発した。これによって、高圧下での低次元磁性体やヘビーフェルミオン物質の磁化測定で成果が得られつつある。

(8) 赤外スペクトルによる高圧金属相の電子物性評価

赤外反射スペクトルから高圧金属相のキャリアー密度を決定する方式を確立した。 α モノクリニックセレンは一挙に絶縁物-金属転移を起こすのではなく、半金属相を経て金属化することを見出した。

(9) ヘマタイト高圧相の超高圧・低温下メスバウアー分光

ヘマタイト高圧相は室温 52GPa で現れ、そのメスバウアー・スペクトルは磁気分裂した sextet と常磁性 doublet の重畳したものとして観測される。今までの測

定では、その sextet と doublet の面積割合から高圧相では Fe^{3+} の状態が Fe^{2+} と Fe^{4+} に電荷分離しているとみなされたが、今回の 77K および 5K での測定結果は Fe^{4+} に対応する超微細場の値 33T と比較して著しく大きな値を示し、高圧相で観測される sextet は高スピン Fe^{3+} であることが判明した。

(10) 固体酸素の絶縁体-金属転移および磁性に及ぼす電子相関と軌道エネルギー差の効果

バンド計算と分子軌道計算の結果を用いて有効 2 軌道ハバードハミルトニアンを構築して、酸素分子の 1 次元配列に対する厳密対角化法に基づいて解析した結果、軌道エネルギー差がある程度大きくなると $S=1/2$ ダイマー鎖として振る舞うことを明らかにした。

(11) 高圧下あるいは強磁場下における擬一次元交換相互作用交替鎖の磁性

交換相互作用交替鎖系における鎖間相互作用を容易に取り入れるることのできる有効な近似法を開発し、圧力印加による擬一次元交換相互作用交替鎖の磁性の変化を予測するとともに、スピンパイエルス系 CuGeO_3 の一様相で観測された、超強磁場下における常磁性共鳴スペクトルの交換分裂を定量的に説明することに成功した。

(12) 圧力下の固体臭素の第一原理バンド計算による研究

ラマン・アクティブな分子内伸縮モード、および分子間回転モードの振動数の計算を行い、その圧力依存性を実験と比べた。得られた結果は、観測と同様に、金属化後も、振動数のソフトニングがほとんど見られず、実験結果をよく再現している。この結果は、金属化後に顕著なソフトニングが見られる固体臭素の結果と、大いに異なっており、現在、違いの原因の解明を目指して、引き続き、研究を行っている。

3. 主な研究成果の発表（論文発表）

○J. Tang, M. Kai, Y. Kobayashi, S. Endo, O. Shimomura, T. Kikegawa and T. Ashida: "A High-Pressure High-Temperature X Ray Study of Phase Relations and Polymorphism of HfO_2 ", Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature (Geophysical Monograph 101, American Geophysical Union, 1998) 401-407.

○L. C. Ming, S. R. Shieh, Y. Kobayashi, S. Endo, O. Shimomura and T. Kikegawa: "An In Situ High Pressure X Ray Diffraction Study on Perovskite-Structured PbZrO_3 and PbTiO_3 to 57 GPa", Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature (Geophysical Monograph 101, American Geophysical Union, 1998) 441-449.

○S. Endo, K. Kindo, S. Imada, J. Yamada, M. Ishizuka and F. Ono: "A Magnetization Measurement under High Pressure and Pulsed High Magnetic

- Field”, Proc. 3rd China-Japan High Pressure Seminar (Chengdu, China, 1998) 141-145.
- Y. Kobayashi, S. Endo, K. Deguchi, L. C. Ming, S. R. Shieh, T. Ashida, O. Shimomura, T. Kikegawa and H. Fujishita: “X-Ray Diffraction and Dielectric Measurements of PbZrO_3 under High Pressures”, Rev. High Pressure Sci. Technol. 7 (1998) 310-312.
- F. Ono, K. Sonoda, S. Kyuji, S. Endo and O. Ishizaka: “Magnetic Properties in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ under High Pressure”, Rev. High Pressure Sci. Technol. 7 (1998) 559-561.
- S. Kyuji, S. Endo, F. Ono and T. Kanomata: “Pressure Dependence of the Curie Temperature in FePt and CoPt Alloys”, Rev. High Pressure Sci. Technol. 7 (1998) 562-564.
- F. Ono, N. Fujii, K. Hayashi, S. Wei, X. Hu, N. Okada, S. Endo and T. Kanomata: “Two-Dimensional Properties in MnGaGe around the Curie Temperature”, Proc. 11th Int. Conf. On Ternary and Multinary Compounds Salford, 1997 (IOPPub.,1998) 853-856.
- N. Suzuki, T. Kanomata, T. Suzuki, K. Sato, T. Kaneko, M. Yamagishi and S. Endo: “Thermal Expansion of MnRhP”, J. Alloys Compounds 281 (1998) 77-80.
- M. Ishizuka and S. Endo: “Magnetization Measurements under High Pressure in a Diamond-Anvil Cell Using a SQUID Vibrating Coil Magnetometer”, Rev. High Pressure Sci. Technol. 7 (1998) 484-486.
- M. Ishizuka, M. Terai, S. Endo, M. Hidaka, I. Yamada and O. Shimomura: “Pressure-Induced Magnetic Phase Transition in the Two-Dimensional Heisenberg Ferromagnet K_2CuF_4 ”, J. Magn. Magn. Mater. 177-181 (1998) 725-726.
- M. Kobayashi, T. Nanba, M. Kamada and S. Endo: “Proton Order-Disorder Transition of Ice Investigated by Far-Infrared Spectroscopy under High Pressure”, J. Phys. Condens. Matter, 10 (1998) 11551-11555.
- K. Amaya, K. Shimizu, M. I. Erements, T. C. Kobayashi and S. Endo: “Observation of pressure-induced superconductivity in the megabar region”, J. Phys. Condens. Matter. 10 (1998) 11179-11190.
- Y. Kobayashi, S. Endo, L. C. Ming, K. Deguchi, T. Ashida and H. Fujishita: “X-Ray Diffraction and Dielectric Measurements on PbZrO_3 at High Pressure: A Phase Transformation Study”, J. Phys. Chem. Solids 60 (1999) 57-64.
- H. Furuta, S. Endo, L. C. Ming and H. Fujishita: “Phase transitions in PbZrO_3

under High Pressure Studied by Raman Scattering”, J. Phys. Chem. Solids 60 (1999) 65-67.

- M. Kobayashi, Y. Nakamura, S. Endo and W. Girit: “Anomalous Enhancement of IR Emission in $Zn_{1-x}Mn_xS$ Retrieved after Pressure-Induced Phase Transition”, Phys. Stat. Sol. (b) 211 (1999) 359-364.

他 20 件