

「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 (超高压・超強磁場・極低温)」

1. 研究実施の概要

前年度に引き続き、超高压下の電気抵抗、磁化測定法等の改良と測定圧力、磁場などの上限値の上昇に努めた。さらに、ダイヤモンドセルと遠赤外レーザーを組み合わせたESRの開発を進めている。完成すれば世界初のものになり、多くの成果が期待できる。強誘電体の相転移機構、バナジウムの超伝導遷移温度の圧力効果、BiI₃、C₆I₆、重い電子系の圧力誘起金属転移および超伝導性の発見、低次元磁性体の超強磁場磁化過程、近藤半導体の強磁場磁気抵抗測定、CaFeO₃ のメスバウアー分光によるP-T挿図の作製、酸化物MnOの金属化の実証などとともに、これらの実験をサポートする、V、NbのT_cの圧力依存性、Se高压相の圧力誘起超伝導、ハロゲン属分子性固体の金属化と分子解離、高压下で安定な固体水素の結晶構造等についての理論的研究も行った。開始後3年半を経過した平成12年5月に、これまでの研究の進展に対する中間評価を受けたが、我々のグループの最高圧250GPaは物足りない、世界記録を達成して、その下でのメリハリの効いた研究を展開して欲しいとの指摘も受けた。残り1年半、この方向で納得してもらえる成果の獲得に邁進したい。

2. 研究実施内容

(1) 水素結合型強誘電体KD₂PO₄ (DKDP) の相転移機構の研究

DKDPの誘電率の温度依存性を8GPaまで測定した。強誘電相は6.1GPaで消滅したが、キュリー一定数Cは4GPa付近まで減少した後はほぼ一定値を示し、T_c=0Kの圧力でも有限であった。常圧で典型的な秩序-無秩序型である強誘電相転移機構が4GPa付近で変位型に変換したものと解される。50年を越えるこの系の研究に重要な発見をした。

(2) 超高压下におけるバナジウムの超伝導転移温度の上昇

バナジウムの超伝導転移温度T_cは50GPa付近まで圧力とともに単調に増加することが報告されているがその原因は明らかにされていない。磁化率測定用のDACを圧力測定のためにX線回折も同時に出来るように改良し、超高压磁化率測定を160GPaまで行った。その結果、T_cの増加は120GPa付近で止まり、それ以上では変化しないことが明らかになった。

(3) 複合極限環境の生成とその下での物性測定

複合極限環境の開発により、その下ではじめて観測される現象、主として相転移現象とその機構の解明を目指した研究を行った。極低温をベースに超高压あるいは強磁場を複合することによる圧力誘起超伝導や磁場誘起磁気相転移の研究である。極低温高圧下ではイオン結晶CsIに次ぐBiIや単一有機分子結晶ヘキサゾードベンゼンC₆I₆の圧力下絶縁体金属転移と超伝導性の発見及びCeIn₃等のCe系重い電子系の超伝導の圧力効果など、極低温強磁場ではハルデン物質NDMAPにおいて磁場誘起磁気相転移のNMRによる微視的観測などで成果を挙げた。現在、超高压技術のさらなる開発を続行中であり、鉄やマンガンなど磁性金属或いはキセノンなどの希ガスの極低温における超伝導探索を行っている。水素の圧力封じの後、金属化の検証に向けても努力中である。

(4) 低次元磁性体の超強磁場磁化過程

低次元磁性体の中でもスピンの場合について、その量子効果のため現れる非磁性基底状態を調べるために、非破壊で世界最高磁場を発生するマグネットを用いて磁化測定を行った。このマグネットは、80.3テスラの記録を持つが実際の測定は72テスラで行った。測定温度は1.3Kである。この磁場でヘリウム温度での精密な磁化測定が行われたのは初めてである。その結果、Niイオンの一次元磁性体で、これまで観測できなかった量子プラトー状態が60テスラから70テスラの間で見え、理論的に計算された相図と比べることによって基底状態の様子が理解でき、相互作用の大きさやその交替比までも求められた。

(5) 近藤半導体YbB₁₂の極低温における強磁場磁気抵抗測定

強磁場下で絶縁体から金属に転移する近藤半導体の転移機構を解明するために、90mKの極低温下で60テスラまでの強磁場磁気抵抗測定を行った。これまでの測定で、絶縁体の磁場領域では等方的な磁化過程を示すのに対し、金属状態への転移磁場やそれ以上の磁場領域における磁化の大きさには異方性が現れること、及び、磁気抵抗では絶縁体の領域から異方性が現れていることなどが分かっていた。今回、ヘリウム温度では観測されなかったピークが絶縁体?金属転移が起きる磁場以下に複数見られた。これらのピークは、フェルミ面の近傍に鋭い状態密度が存在することを示唆しており、半導体ギャップの形成と制御に影響を及ぼしていると考えられる。

(6) CaFeO₃の圧力・温度状態図の作製

CaFeO₃は常圧では290KでFe⁴⁺ Fe³⁺ + Fe⁵⁺へと電荷分離が起こり、127Kで反強磁性秩序を示すが、これらの磁気秩序と電荷分離との相関を明らかにする目的で低温・圧力下でのメスバウアー分光測定を行った。CaFeO₃も電荷分離の圧力依存とネール温度の圧力依存は相関が見られず、電荷分離と磁気秩序のそれぞれを支

配している電子あるいはホールは異なったものであることが明かとなった。

(7) MnOの超高压磁気相転移と絶縁体 - 金属相転移

MnOはネール温度118Kの反強磁性絶縁体である。圧力誘起の磁気相転移、高スピン - 低スピン転移、絶縁物 - 金属相転移が互いにどのように関わっているかを調べるため、広い温度・圧力領域でラマン散乱と赤外反射スペクトルを観測した。反強磁性相では2マグノンによるラマン散乱が観測されるが、2Kで加圧すると20GPaでマグノンピークが消失し、TOフォノンの圧力依存性にも不連続な変化が起きることから、この圧力で磁気相転移が起きていることが明らかになった。一方、室温では90GPa付近でラマン散乱が消失し、赤外反射率が急上昇することから、金属化を起こしていることが確かめられた。

(8) -Poセレン (60GPa <P< 150GPa) および bccセレン (150 GPa <P) における圧力誘起超伝導

格子振動および電子格子相互作用も第一原理的に計算し、超伝導転移温度(T_c)の圧力依存性をはじめて評価した。bccセレンについては、 T_c が減圧により著しく増加する結果を得たが、ブリルアンゾーンのNライン上の横モードの一つが減圧に伴って顕著にソフト化するためである。また、-Poセレンにおける T_c は圧力にほとんど依存しないという結果と、-Poからbccへの転移に際して T_c の跳びがあり、大きく上昇する結果を得た。

(9) VとNbにおける T_c の圧力依存性に対する考察

第一原理的に電子状態と格子振動(の一部)および半経験的に電子格子相互作用を計算し、以下に示す結果を得た:(i) 状態密度 $N(E_F)$ の圧力変化は、Nbでは圧力増加とともに急激に減少するのに対し、Vでは緩やかな減少、(ii) 電子格子相互作用の2乗の平均 $\langle I^2 \rangle$ はどちらでも似たような圧力変化(圧力増加とともに増大)、(iii) Hopfield Parameter = $N(E_F) \langle I^2 \rangle$ はNbでは50GPa位で減少に転じるのに対し、Vでは100GPa以上まで増加しつづける、(iv) H点でのフォノン振動数について見れば、その圧力による増大の仕方は、NbよりもVのほうが緩やかである。以上の結果は、Nbでは50GPa以上では T_c が減少するのに対し、Vでは100GPa以上でも増加しつづけるという実験結果を説明できる可能性を示唆する。

(10) ハロゲン属分子性固体の圧力誘起構造相転移・金属化・分子解離の理論的研究

多段階の構造相転移・金属化・分子解離などの機構を明らかにすることをめざして、Full Potential Linear Muffin Tin Orbital 法による第一原理計算を行った。固体臭素および固体塩素の高圧下での分子内伸縮振動モードおよび分子の回転振動モードの圧力依存性は固体ヨウ素と定性的な違いは見られなかった。また固体ヨウ素、臭素、塩素の実験結果に基づいて提唱されている、金属化および分子解離

についてのスケーリング則が計算においても、ほぼ成り立っていることが確認された。

(11) 圧縮固体水素の振動モードとその振動数の圧力依存性

固体水素の150万気圧前後での構造を知るために、ラマンおよび赤外活性振動モードの解析とその振動数の圧力変化を、第一原理バンド計算により理論に調べた。提唱されている種々の構造を調べた結果、150万気圧を越える圧力では斜方晶系の構造が実験的に得られている振動数の振舞を最もよく再現することがわかった。

3 . 主な研究成果の発表 (論文発表)

M. Ishizuka and S. Endo: "Measurements of Superconducting Transitions at Pressures up to 83 GPa", *Physica B* 265 (1999) 254-257.

S. Endo, J. Yamada, S. Imada, M. Ishizuka, K. Kindo, S. Miyamoto and F. Ono: "Development of Magnetization Measurement under High Pressure and Pulsed High Magnetic Field", *Rev. Sci. Instrum.* 70 (1999) 2445-2447.

M. Ishizuka, S. Henmi, S. Endo, M. C. Moron and F. Palacio: "Magnetic behavior of CsMnF₄ under High Pressure", *J. Magn. Magn. Mater.* 196-197 (1999) 440-442.

S. Endo, T. Sawada, T. Tsukawake, Y. Kobayashi, M. Ishizuka, K. Deguchi and M. Tokunaga: "Vanishing of the Ferroelectric State with a Finite Curie Constant in the Hydrogen-Bond Crystal KD₂PO₄ at High Pressure", *Solid State Commun.* 112 (1999) 655-660.

H. Furuta, S. Endo, L. C. Ming and M. Kobayashi: "Raman Scattering Study of PbZrO₃ under High Pressure", *Physica B* 263-264 (1999) 816-818.

S. Endo, T. Sawada, T. Tsukawake, Y. Kobayashi, M. Ishizuka, K. Deguchi and M. Tokunaga: "Vanishing of Ferroelectric Phase Transition in DKDP and KDP at High Pressure", *J. Korean Phys. Soc.* 35 (1999) S1380-S1383.

Y. Kobayashi, S. Endo, T. Ashida, K. Deguchi, L. C. Ming T. Kikegawa and G. Zou: "KNbO₃ under High Pressure", *J. Korean. Phys. Soc.* 35 (1999) S1452-S1456.

H. Furuta, S. Endo, L. C. Ming and M. Kobayashi: "Pressure-induced structural transition in PbZrO₃", *Proc. AIRAPT-17 (Hawaii, July 1999)*.

M. Yamagishi, H. Furuta, S. Endo, M. Kobayashi: "Raman scattering of solid H₂S under high pressure", *Proc. AIRAPT-17 (Hawaii, July 1999)*.

Y. Kobayashi, S. Endo, T. Ashida, K. Deguchi, L. C. Ming, T. Kikegawa and G. Zou: "X-ray diffraction and dielectric constant measurements of KNbO₃ under high pressure", *Proc. AIRAPT-17 (Hawaii, July 1999)*.

T. Eto, S. Endo, M. Imai, Y. Katayama and T. Kikegawa: "Crystal structure of NiO

under high pressure", Proc. AIRAPT-17 (Hawaii, July 1999).

M. Ishizuka, M. Iketani and S. Endo: "Pressure effect on superconducting transition of vanadium at Megabar", Proc. AIRAPT-17 (Hawaii, July 1999).

T. Nishimura, M. Nishino, S. Endo, K. Kindo and F. Ono: "Magnetization measurements of a disordered $\text{Fe}_{0.72}\text{Pt}_{0.28}$ Invar alloy under high pressure and pulsed high magnetic field", Proc. AIRAPT-17 (Hawaii, July 1999).

S. Endo, M. Nishino and F. Ono: "Pressure dependence of the Curie temperature in Fe-Ni Invar alloys", Proc. AIRAPT-17 (Hawaii, July 1999).

K. Amaya, K. Shimizu and M. I. Eremets: "Search for Superconductivity under Ultra-high Pressure", Int'l J. Mod. Phys. B, 13 (1999) 3623-3625.

K. Amaya: "Search for Superconductivity at Mbar Region", Proc. IUCr XVIII Congress (Glasgow, Aug. 1999).

K. Amaya, K. Shimizu and M. I. Eremets: "Search for Superconductivity at Ultra-high Pressures", Proc. 3rd Int'l Conf. Low Temp. Chemistry (Nagoya, July 1999).

K. Shimizu, M. Ikumo, T. Takezawa and K. Amaya: "Electrical Resistance Measurement of Solid Xenon", Proc. AIRAPT-17 (Hawaii, July 1999).

K. Shimizu, M. I. Eremets, T. C. Kobayashi and K. Amaya: "Electrical Studies in DAC", Proc. AIRAPT-17 (Hawaii, July 1999).

K. Shimizu, T. C. Kobayashi, T. Mutamatsu, K. Takeda, K. Hashimoto and K. Amaya: "Electrical Resistance Measurement in Hydrostatic Pressure up to 10GPa using a Diamond Anvil Cell", Proc. AIRAPT-17 (Hawaii, July 1999).

M. Hagiwara, Y. Narumi, K. Minami, K. Tatani and K. Kindo: "Magnetization Process of the $S = 1/2$ and 1 Ferrimagnetic Chain and Dimer", J. Phys. Soc. Jpn. 68 (1999) 2214-2217.

萩原政幸: "整数スピンからなるボンド交替鎖の磁性"、日本物理学会誌 Vol.54 No.3 (1999) 209-212.

I. Kakeya, T. Kakeshita, K. Kindo, Y. Yamamoto, T. Saburi: "High field magnetization in DyCu", J. Phys. Soc. Jpn. 68 (1999) 1025-1030.

T. Yamauchi, Y. Narumi, J. Kikuchi, Y. Ueda, K. Tatani, T. C. Kobayashi, K. Kindo, and K. Motoya: "Two Gaps in $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$: Observation Using High-Field Magnetization and NMR", Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 3729-3732.

M. Azuma, T. Saito, Y. Fujishiro, Z. Hiroi, M. Takano, F. Izumi, T. Kamiyama, T. Ikeda, Y. Narumi, and K. Kindo: "High-pressure form of $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$: A spin-1/2 antiferromagnetic alternating-chain compound with one kind of chain and a single spin gap", Phys Rev. B60 (1999) 10145-10149.

- S. Nasu, K. Wada, K. Kuzushita, S. Morimoto and M. Takano: "Pressure Induced Ferromagnetism of SrFeO₃", Proc. AIRAPT-17 (Hawaii, July 1999).
- 那須三郎, 和田浩司, 葛下かおり, 森本正太郎, 遠藤将一, 高野幹夫: "SrFeO₃の圧力誘起強磁性", KURRI-KR-49, (1999) 235.
- 川上隆輝, 中道 孝, 佐々木哲也, 森本正太郎, 遠藤将一, 川崎修嗣, 高野幹夫: "CaFeO₃の高圧下メスバウアー分光", KURRI-KR-49, (1999) 241.
- S. Kokado and N. Suzuki: "Magnetic Properties of Pseudo-1D S=1/2 AF-F Alternating Chains under Magnetic Fields", Mol. Cryst. Liq. Cryst. 335 (1999) 153-162.
- K. Nagao, T. Takezawa and H. Nagara: "Ab initio calculation of optical-mode frequencies in compressed solid hydrogen", Phys. Rev. B 59 (1999) 13741-13753.
- M. Ishizuka, M. Iketani and S. Endo: "Pressure Effect on Superconductivity of Vanadium at Megabar Pressures", Phys. Rev. B 61 (2000) R3823-R3825.
- 遠藤将一、出口 潔: "水素結合型強誘電体KH₂PO₄とKD₂PO₄の圧力効果", 高圧力の科学と技術、10 (2000) 12-17.
- Y. Kobayashi, S. Endo, T. Ashida, L. C. Ming and T. Kikegawa: "High-Pressure Phase above 40 GPa in Ferroelectric KNbO₃", Phys. Rev. B 61 (2000) 5819-5822.
- M. Ishii, H. Tanaka, M. Hori, H. Uekusa, Y. Ohashi, K. Tatani, Y. Narumi and K. Kindo: "Gapped Ground State in the Spin-1/2 Trimer Chain System Cu₃Cl₆(H₂O)₂·2H₈C₄SO₂", J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000) 340-343.