

「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

複合極限環境下の測定手段の開発として、パルスマグネットの補強をこれまでの外部補強から内部補強へと進め、80テスラ級で安定に使用できる世界最高のマグネット製作の目処をつけた。パルスマグネットとダイヤモンドアンビルを組み合わせた磁化測定法を完成し、また、これまでの圧力値を上回るNMR測定法を実現した。遷移金属の代表ともいえる鉄の高圧相について非磁性化をメスバウアー分光で確認するとともに、電気抵抗の減少と外部磁場依存性により超伝導の発現の観測に成功した。超伝導に関してはさらに、黒リン高圧相の T_c の圧力依存性を測定し、重い電子系 UGe_2 について強磁性と超伝導の共存を明らかにした。また、半導体 $ZeSe$ の光学測定により、低圧相が岩塩型構造をもつ金属相に転移する直前の12~13 GPaで、もう一つの半導体相が出現することを明らかにした。 $La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ について高压、低温、外部磁場下でメスバウアー分光を行い、25GPaで電荷分離は消失するとともに磁気秩序温度は室温以上に上昇し、強磁性体に転移したことを明らかにした。一方、理論的には第一原理計算によって、 V の以前に測定した超伝導転移温度の圧力依存とハロゲン族の圧力下での分子相の Ag フォノン振動数の実験結果を説明できた。また、固体水素の相転移におよぼすプロトンの零点振動エネルギーの影響を調べ、分子解離圧を300-400GPaと見積もった。

2. 研究実施内容

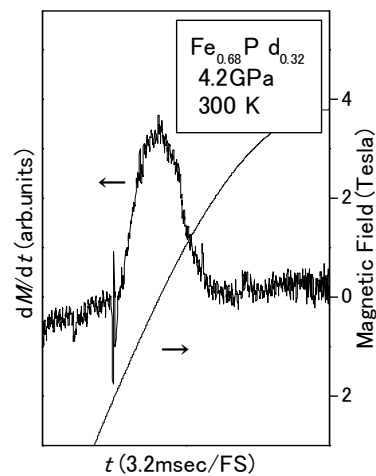
(1) パルスマグネットの外部補強の多層化に成功

これまでに我々が開発し、用いてきたパルスマグネットはすべて外部からマレージング鋼によって補強されている。この外部補強のお陰で発生できる磁場は飛躍的に上昇し、あらゆる物性測定で他よりも強い磁場を使用することが可能となった。しかしながら、このマグネットにもいくつかの問題点があることが分かってきた。例えば、発生磁場の上昇を目指してコイルの多層化を進めると、内層のコイルから外部補強材までの距離が開くため、内層は特に電磁応力による変位を受けやすくなり、むしろ多層化する以前のマグネットよりも低い磁場で破壊が起こるのである。そこで、マグネットの内部にも補強を行い、コイルの変位を

防ぎ、最高磁場の更新を目指した。それまでの最高磁場80.3テスラを発生したマグネットですえ、合計10層のマグネットであり、一番内側の1層コイルこそ薄いマレージング鋼のパイプで補強されているものの、その外側の9層コイルは外部からのみ補強されている状態である。我々は、内部補強の第一号機として内側から1、3、5、9の各層ごとに補強を行った合計18層のマグネットを製作した。結果は、最高磁場はわずかに伸び、80.8テスラの発生に成功し、世界記録を更新した。その後、このマグネットを分解して力学的に弱い部分を明らかにし、補強を改良したマグネットを製作中である。80テスラ級の磁場を安心して測定に用いることが可能となりそうである。

(2) 高圧・パルス強磁場下磁化測定

ドリッカマー型高圧セルとパルスマグネットの組み合わせにより、発生圧力約6 GPa、温度4.2 K ~ 300 Kの範囲で磁化測定を行っている。以前より、SN比を大きく向上させることに成功した。この装置によりメスbauer分光、XMCD測定などにより示唆されていた不規則 $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ インバー合金の自発磁化の大きな負の圧力依存性を直接観察することに成功した。また、 $\text{Fe}_{68}\text{Pd}_{32}$ インバー合金の自発磁化が、 $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ に比へはるかに小さな負の圧力依存性を示すことが観測された。



(3) 高圧下NMR実験の開発

5GPa級NMR用高圧セルの開発を行い、 LiV_2O_4 において4.5 GPaまでのLi核のNMR測定に成功した。この系は加圧下で絶縁体になることが報告されているが、核磁気緩和時間 T_1 は局在モーメント系の振舞いに近づくことがわかった。

(4) 磁性金属の高圧下超伝導探索

鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属は高圧下で非磁性化する。本研究では鉄に注目し、高純度鉄の入手と鉄の改良化を行い、かつ静水圧加圧による完全非磁性化を達成、これをメスbauer効果で確認した。低温下超伝導探索においては電気抵抗の急激な減少とその外部磁場依存性、及び圧力依存性により超伝導出現を観測した。他に、金属リチウムにおいても超高压下の分子形成と超伝導性を探索中であり、準備的実験を終了、超伝導性を検証中である。

(5) 重い電子系の圧力誘起超伝導

強磁性体 UGe_2 の圧力誘起超伝導を電気抵抗・比熱・磁気測定により研究した。超伝導転移による比熱異常を初めて観測し、強磁性と超伝導の共存が明らかとなった。電気抵抗・磁気測定により強磁性状態におけるもう一つの転移の圧力効

果を研究し、この転移で磁化の増大が起きること、超伝導がこの転移に関するゆらぎに関係することがわかった。重い電子系CeRhIn₅において超伝導転移温度の圧力変化を測定し、全圧力 - 温度相図を完成した。

(6) 黒リンの超伝導転移温度の圧力変化

黒リンは加圧すると5.6GPaで半導体から半金属へ、10GPaで単純立方構造の金属へ相転移する。単純立方構造は113GPaまで安定で、中間相を挟んで137GPa以上では単純六方に構造変化する。超伝導は金属相の手前から発現するが、超伝導転移温度の圧力依存は加圧のプロセスによって大きく異なる。これまでにT_cの測定は30GPaまでしか行われていなかったため、160GPaまで行った。その結果、T_cは30GPa付近で最大値(9.7K)をとり、その後は単調に減少して100GPaでは4.3Kまで下がることわかった。中間相と単純六方構造ではT_cは観測されず測定温度の下限(4K)よりさらに低温にあるものと思われる。

(7) 一次元磁性体の磁場誘起秩序相

強磁場・極低温下の比熱測定でハルデンギャップ系N(C₅H₁₄N₂)₂N₃(ClO₄)における磁場誘起長距離秩序状態の観測に成功した。極低温下で磁化過程の測定を行い詳細な磁場-温度相図を明らかにした。

(8) ZnSeの圧力誘起相転移の分光的研究

閃亜鉛鉱構造のZnSeは、13GPa付近で岩塩型構造に転移し、金属化することが従来から知られていたが、最近の理論計算で中間相の存在を示唆するものがある。中間相が本当に存在するかどうかを光学観測で検証することにした。ZnSe単結晶を加圧し、光吸収および反射のスペクトルを可視から赤外の領域で測定した。無色透明の低圧相が銀白色の金属相に相転移する直前の12~13GPaの間で、黒い領域が出現する。この領域の吸収端を測定したところ、エネルギーギャップが0.6eV程度の半導体相であることがわかった。また、金属相とされてきた高圧相を赤外反射で評価したところ、キャリア密度が $6.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と小さく、半金属であることが判明した。

(9) ペロブスカイト型鉄酸化物La_{1/3}Sr_{2/3}FeO₃の圧力・温度・磁気状態図

高圧下でのSrFeO₃は構造相転移を示さず、磁気秩序温度が圧力とともに単調に増加する。このSrの1/3をLaに置換すると構造は立方晶を保つが、207Kで平均原子価+11/3は2:1の3+と5+に電荷分離を起こすと同時に磁気秩序が出現し、その相転移は1次の相転移である。このLa_{1/3}Sr_{2/3}FeO₃の60GPaまでの高圧下メスbauer分光を5Kから300Kの温度範囲で行い、電荷分離温度、磁気秩序温度の圧力依存から圧力・温度・磁気状態図を完成させることを目的とした。常圧で電荷分離と磁気秩序が同時に起こる温度207Kは圧力21GPaまで徐々に降下し、25GPaで電荷分離は消失すると同時に磁気秩序温度は室温以上に上昇する。

高圧下で外部磁場を印可した測定から、この物質は11/3+を保持したまま、強磁性体へ転移したことが明らかとなった。30 GPaでの超微細磁場の値は小さく、high-spin・low-spin転移が起こったことも判明した。

(10) Vにおける超伝導転移温度の第1原理計算

Vの超伝導転移温度 T_c は常圧の5.3Kから圧力とともに線形に増加し、120 GPaでは17.2Kまで達する。これは単体金属の T_c としては最高記録である。この特異な圧力依存性の起源を明らかにする目的でbcc Vの電子状態、格子振動、電子格子相互作用を第一原理的に計算し T_c の圧力依存性を求めた。電子状態の計算から求めた体積と圧力の関係は120GPaまで実験結果と非常に良く一致する。格子振動の圧力依存性には、 Γ H線上のフォノン振動数が130GPa以上で虚になるという特異性が見つかり、これはbcc構造がこの圧力以上で不安定になることを示唆している。計算された T_c は常圧で7Kで、80GPaでは11Kに達し、さらに高圧では増加がストップする傾向が得られた。これは実験結果と定性的に一致している。なお、 Γ H線上のフォノンの圧力によるソフト化が T_c の圧力による増加を引き起こしていることが明らかとなった。

(11) ハロゲン族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

局所密度近似(LDA)に基づき、第一原理バンド計算法(FP-LMTO)により、ハロゲン族固体(沃素・臭素・塩素)の圧力下の分子相の性質を研究してきた。特に、単位胞内部の安定構造およびラマン活性Agフォノン・モードの振動を調べた。バンド計算におけるマフィンティン球半径の大きさの取り方を工夫し、低圧域で見られた振動数の実験結果とのずれがほぼ解消できた。高圧域での振動数のソフトニングがより小さくなり、実験結果をよりよく再現する計算結果が得られた。

(12) 圧縮固体水素におけるプロトン零点の振動エネルギーの分子解離におよぼす影響

固体水素の相転移におよぼすプロトンの零点エネルギーの影響を、第一原理バンド計算に基づいてフォノンを計算し調べた。調和近似の範囲で零点振動エネルギーを見積り、両相の自由エネルギーを求め、原子-分子相転移の転移圧を評価した。その結果、零点エネルギーを考慮しない転移圧が約100GPa程度下がることがわかり、分子解離圧は約350-400GPa程度になる。原子相は金属であり原子相への転移圧は金属化圧の上限と考えられる。

3. 主な研究成果の発表(論文発表)

T. Kakeshita, T. Saburi, K. Kindo and S. Endo: "Martensitic transformations in some ferrous and non-ferrous alloys under magnetic field and hydrostatic pressure", Phase Transitions, 70(1999)65-113.

T. Fukuda, T. Kakeshita, N. Tamura, T. Saburi and S. Endo : "Hydrostatic pressure dependence of transformation temperatures of Ti-Ni-Cu alloys", *Proc. Int. Symp. Shape Memory Materials, Kanazawa, Japan, 1999*, Materials Science Forum Vol. 327-328(2000)115-118.

M. Tokunaga, S. Endo, T. Tsukawake, T. Sawada, Y. Kobayashi, M. Ishizuka and K. Deguchi : "Vanishing of order-disorder type phase transition in DKDP at high pressure", *Ferroelectrics* 237(2000)169-176.

H. Furuta, S. Endo, M. Kobayashi, J. Watanabe, M. Kasahara and T. Yagi : "Pressure-temperature phase diagram of zero-dimensional hydrogen-bonded crystal $K_3H(SO_4)_2$ studied by Raman scattering", *Ferroelectrics* 242(2000)37-45.

T. Eto, S. Endo, M. Imai, Y. Katayama and T. Kikegawa : "Crystal structure of NiO under high pressure", *Phys. Rev. B* 61(2000)984-988.

遠藤将一、出口 潔：“ 压力誘起相転移 ”、*固体物理* 35(2000)715-722.

T. Eto, M. Yamagishi, M. Ishizuka, S. Endo, T. Ashida, T. Kanomata, T. Kikegawa and R. Zach : "Pressure-induced structural transition in intermetallic compounds MnRhP and MnRhAs", *J. Alloys Comp.* 307(2000)96-100.

T. Kanomata, N. Suzuki, T. Kaneko, H. Kato, N. Fujii, M. Ishizuka and S. Endo : "Low-temperature magnetic behavior of $Cr_{48}Te_{52}$ ", *Physica B* 284-288(2000)1515-1516.

M. Nishino, N. Fujii, S. Endo, T. Kanomata and F. Ono : "Anomalous pressure dependence of the Curie temperature in MnRhP", *Phys. Lett. A*, 276(2000)133-136.

T. C. Kobayashi, K. Hashimoto, S. Eda, K. Shimizu, K. Amaya and Y. Onuki : "Pressure dependence of quadrupole ordering temperature T_Q in CeB_6 ", *Physica B* 281&282(2000)553-554.

T. C. Kobayashi, T. Muramatsu, M. Takimoto, K. Hanazono, K. Shimizu, K. Amaya, S. Araki, R. Settai and Y. Onuki : "Pressure-dependence of superconducting behavior in $CeRh_2Si_2$ ", *Physica B* 281&282(2000)7-8.

K. Shimizu, M. I. Erements, T. C. Kobayashi and K. Amaya : "Electrical studies in DAC", *Sci. & Tech. of High Pressure*(2000)77-81.

K. Shimizu, T. C. Kobayashi, T. Muramatsu, K. Takeda, K. Hashimoto and K. Amaya: "Electrical resistance measurement in hydrostatic pressure up to 10 GPa using a diamond anvil cell", *Sci. & Tech. of High Pressure*(2000)1089-1092.

S. Kawasaki, N. Takamoto, Y. Narumi, K. Kindo, S. Hiura, F. Iga and T. Takabatake, "Temperature dependence of metamagnetic transition in YbB_{12} ",

Physica B 281&282 (2000) 269-270.

K. Onizuka, H. Kageyama, Y. Narumi, K. Kindo, Y. Ueda and T. Goto, " 1 / 3 Magnetization Plateau in $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ -Stripe Order of Excited Triplet", J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000) 1016-1018.

M. Azuma, T. Odaka, M. Takano, D. A. Vander Griend, K. R. Poeppelmeier, Y. Narumi, K. Kindo, Y. Mizuno and S. Maekawa, "Antiferromagnetic ordering of $S = 1/2$ triangles in $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{MoO}_{12}$ ", Phys. Rev. B 62 (2000) R3588-R3591.

Z. Honda, K. Katsumata, Y. Narumi, K. Kindo and H. Hori, "Low-temperature high-field magnetization measurement on a quantum spin chain", Physica. B 284-288 (2000) 1587-1588.

K. Kuzushita, S. Morimoto, S. Nasu and S. Nakamura, "Charge Disproportionation and Antiferromagnetic Order of $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ ", J. Phys. Soc. Jpn., 69, 9 (2000) 2767-2770.

S. Nasu : "High Pressure Mossbauer Spectroscopy using Synchrotron Radiation and Radioactive Sources", Hyperfine Interactions, 128 (2000) 101-113.

S. Nasu : "High-pressure Mossbauer Study Using a Diamond Anvil Cell", RIKEN Review, 27, (2000) 67-71.

K. Kuzushita, S. Morimoto, S. Nasu, S. Namakura, T. Inoue and K. Kindo : "Charge Disproportionation and Magnetic Properties of $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ ", Proc. of the 8th Int. Conf. on Ferrites (ICF 8), Kyoto and Tokyo, Japan 2000 (The Japan Soc. of Powder and Powder Metallurgy, (2000) 336-338.

Y. Mita, M. Kobayashi and S. Endo : "Magnon Raman Scattering in Solid Oxygen under High Pressure", Phys. Rev. B 62 (2000) 8891-8894.

M. Otani and N. Suzuki : "Theoretical Study on Electronic Structure and Lattice Dynamics of Solid O and Se under High Pressures", Rev. High Press. Sci. Tech. 8 (2000) 364-367.

M. Otani and N. Suzuki : "First-Principles Study on Electronic Band Structure and Lattice Dynamics of Vanadium under High Pressure", Proc. 3rd Japan-Korea Joint Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations [JK2000] (2000) 32-35.

H. Furuta, S. Endo, M. Tokunaga, Y. Tomonaga and M. Kobayashi : "Local distortion of PO_4 tetrahedrons in the paraelectric phase in low temperature under high pressure in KH_2PO_4 ", Solid State Commun. 117 (2001) 7-11.

T. Eto, M. Ishizuka, S. Endo, T. Kanomata and T. Kikegawa : "Pressure-induced structural phase transition in a ferromagnet CrTe ", J. Alloys Comp. 315 (2001)

16-21.

N. Tateiwa, T. C. Kobayashi, K. Hanazono, K. Amaya, Y. Haga, R. Settai and Y. Onuki : "Pressure-induced superconductivity in a ferromagnet UGe_2 ", J. Phys. : Condens. Matter 13(2001)L17-L23.

T. C. Kobayashi, H. Tatewaki, A. Koda, K. Amaya, Y. Narumi, K. Kindo, N. Aizawa, T. Ishii and M. Yamashita : "Field-induced long range ordering in Haldane gap system NDMAZ", J. Phys. Soc. Jpn. 70(2001)813-817.

Y. Narumi, M. Hagiwara, K. Masanori and K. Kindo, "Evidence for the singlet-dimer ground state in an $S = 1$ antiferromagnetic bond alternating chain", Phys. Rev. Lett. 86 324(2001)

S. Maruyama, H. Tanaka, Y. Narumi, K. Kindo, H. Nojiri, M. Motokawa and K. Nakaga, "Susceptibility, Magnetization Process and ESR studies on the Helical spin system $RbCuCl_3$ ", J. Phys. Soc. Jpn. 70 859(2001)

S. Kimura, S. Hirai, Y. Narumi, K. Kindo and M. Hagiwara, "High-field ESR measurements of an $S = 1$ antiferromagnetic dimer compound", Physica B 294-295 47(2001)

S. Kimura, S. Hirai, Y. Narumi, K. Kindo, H. Nojiri, H. Kageyama, K. Onizuka and Y. Ueda, " High-field ESR measurements of $SrCu_2(BO_3)_2$ ", Physica B 294-295 68 (2001)

S. Kimura, S. Hirai, K. Kindo, H. Kikuchi and Y. Ajiro, "High field ESR measurements on $CsCoCl_3$ ", Physica B 294-295 (2001)60-63.

Y. Narumi, S. Kimura, S. Hirai, K. Kindo, H. Schwenk, S. Schmidt, B. Wolf, B. Leuthi, T. Saito, M. Azuma and M. Takano, "High-field magnetization measurements on single crystals of $(VO)_2P_2O_7$ ", Physica B 294-295 71(2001)

T. Inoue, K. Kindo, H. Okuni, K. Sugiyama, Y. Haga, E. Yamamoto, T. C. Kobayashi, Y. Uwatoko and Y. Onuki, "High-Field Magnetization of URu_2Si_2 Under High Pressure", Physica B 294-295 271(2001)

K. Kindo, "A 100 T Magnet Developed in Osaka", Physica B 294-295 585(2001)

M. Hagiwara, Y. Narumi, K. Minami and K. Kindo, "High-field magnetization of an $S = 1/2$ F-F-AF-AF tetramer chain", Physica B 294-295 30(2001)

M. Hagiwara, Y. Narumi, K. Kindo, N. Maeshima, K. Okunishi, T. Sakai, M. Takahashi, "High-field magnetization of an $S = 1/2$ zigzag chain compound $(N_2H_5)_2CuCl_3$ " Physica B 294-295 83(2001)

M.Kobayashi : "Infrared Spectroscopy of Pressure-Induced Metallization in Semiconductors", Phys.Stat.Sol.(b) 223(2001)55-64.

Y.Mita, Y.Sakai, D.Izaki, M.Kobayashi, S.Endo and S.Mochizuki : "Optical Study of MnO under High Pressure", Phys.Stat.Sol.(b) 223(2001)247-251.

M. Otani and N. Suzuki : "Structural and superconducting transition in selenium under high pressures", Phys. Rev. B63(2001)104516- 1 -104516-8.