

平成21年 5月22日現在

研究種目：特別研究促進費

研究期間：2008年度

課題番号：20900131

研究課題名（和文）パノスコピック形態制御された希土類物質の高圧力誘起電磁物性

研究課題名（英文）Pressure-induced electronic transition in rare earth compounds

研究代表者

巨海 玄道 (Oomi Gendo)

九州大学・理学研究院・教授

研究者番号：00111146

研究成果の概要：

本研究は希土類元素が持つ  $f$  電子の特異な性質に着目し、圧力、磁場、低温(および高温)を同時に印加したいわゆる複合極限環境を実現する事によって固体の持つ電子相関の大きさを制御し、新奇物質及び物性の探索を行うことを目的とした。本研究によって層状希土類化合物における圧力誘起超伝導の発見、特異な磁気秩序の圧力依存性の解明、新しい希土類化合物の高圧合成および希土類を含んだナノ層状多層膜の巨大磁気抵抗の物性を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	0	1,500,000
年度			
総計	1,500,000	0	1,500,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：量子臨界現象, 圧力誘起超伝導, 巨大磁気抵抗

## 1. 研究開始当初の背景

$f$  電子を含む金属間化合物の中には近藤効果と RKKY 相互作用との競合で多くの興味ある電子物性が見られる事が知られている。例えば、強い電子相関の効果で強磁性、反強磁性、超伝導や異常な金属相などが出現し、それらはいずれも物性物理の根幹に結びついているものが多い。これらの物質の共通した特徴はその電子状態が *marginal state* にあることにより、多くの物性が圧力や磁場と言った外力の作用に大変敏感であるということである。このためこれらの電子状態は外力を用いて容易に制御できることになり、常圧

下では予想もつかなかった新しい電子相が出現する場合がある。

## 2. 研究の目的

本研究では圧力、磁場、温度を変化させた複合極限環境において電子相関の大きさを制御し、新しい物質及び新しく誘起される物性を探索する事を目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究に関する実験は九州大学理学部物理学科および地球惑星科学科、東京大学物性

研究所においてなされた。高圧装置としては電子物性測定にはピストンシリンダー型装置を又高圧合成にはキュービックアンビルプレス等を用いた。

#### 4. 研究成果

(1)  $CeTM_2$  ( $T$ : 遷移金属,  $M$ : Si or Ge) の低温・高圧下の電子物性

高密度近藤化合物に属する  $CePtSi_2$  は斜方晶  $CeNiGe_2$  型 (空間群: $Cmcm$ ) の結晶構造を持つ。 $b$  軸方向に Ce 層と Pt-Si 層は積層構造をとり 2 次元的な構造を持っていると言える構造である。近藤温度  $T_K=3$  K と反強磁性転移温度  $T_N=2$  K はこの系で近藤効果と RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) 相互作用がよく競合している系である事を示す。我々は

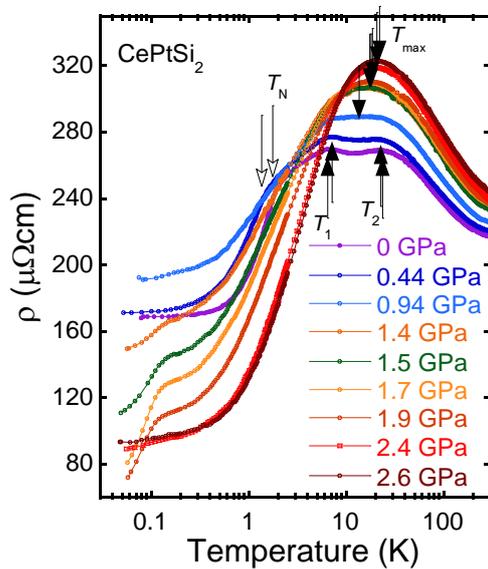


図 1:  $CePtSi_2$  の電気抵抗の温度依存性

$CePtSi_2$  に対して圧力によって反強磁性を抑制し、量子相転移を誘起させる事を試みた。

$CePtSi_2$  の電気抵抗  $\rho$  の圧力依存性を図 1 に示す。常圧 ( $P = 0$  GPa) の  $\rho$  は室温から増加し近藤効果と結晶電場の相互作用による  $T_1 = 6.5$  K、 $T_2 = 23$  K で極大を示す。2 K 以下で  $\rho$  は反強磁性転移による折れ曲がりをする。  $T_N$  は圧力によって減少し、0.94 GPa 以上で消失する。反強磁性に代わって 1.4 GPa 以上の圧力で 0.14 K 以下で超伝導を示すことを発見した。一方  $CeNiGe_2$  に対して単結晶の育成に成功し、磁気抵抗、磁化、比熱等の測定を行った。磁化には大きな異方性が見られ (容易軸は  $c$  軸上にある)、磁気抵抗の大きさは軸方向によって異なった。磁気抵抗は  $c$  軸方向に磁場をかけたとき、80~90%に達した。高圧下の電気抵抗の温度依存性を図 2 に示す。近藤効果と結晶場の相互作用による 2 つのピークが

見られるがこれらは圧力下でははっきりしなくなる。またネール点は高圧下で消失するようである

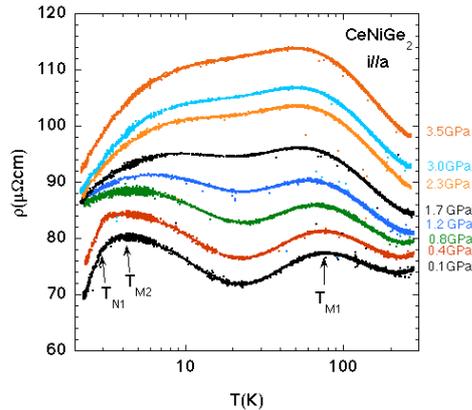


図 2:  $CeNiGe_2$  の電気抵抗の圧力依存性

(2)  $CeAu_2Si_2$  の反強磁性に及ぼす圧力効果  
層状構造を持つ体心正方晶  $TrCr_2Si_2$  型 ( $I4/mmm$ ) の結晶構造を持つ  $CeAu_2Si_2$  は、約 8 K ( $= T_N$ ) で反強磁性秩序を示す典型的な高濃度近藤物質であるが  $T_N$  は高圧下で消失すると考えられており、その電子状態に興味を持たれている。本研究では  $CeAu_2Si_2$  単結晶を用いて  $T_N$  やメタ磁性転移磁場  $B_M$  に対する圧力効果を調べ、 $T_N$  の圧力変化が 1 GPa 近傍で異常を示す事を報告してきた。この異常を明らかにするために、電気抵抗、熱膨張測定等を行った。図 3 に  $CeAu_2Si_2$  単結晶の  $J//a$ -axis の電気抵抗の温度依存性を示す。電気抵抗率  $\rho$  は 8 K 以下でハンプ型の異常を示す。この温度は、帯磁率のピークと対応し反強磁性転移よると考えられる。ここでは異常を示す温度を  $T_N$  と定義した。 $T_N$  は 0.75 GPa までの圧力によって上昇するが、それ以上の圧力では減少を示す。熱膨張測定から得られた体積熱膨張係数  $\alpha (= dV/dT)$  の  $T_N$  前後での変化量からエーレン

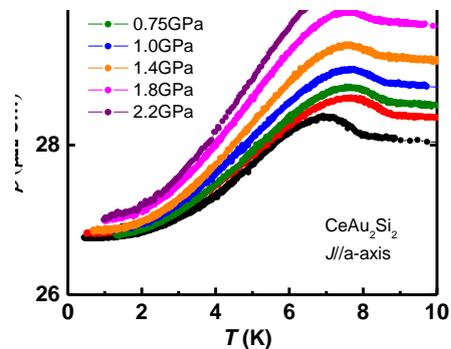


図 3:  $CeAu_2Si_2$  の電気抵抗の温度依存性

フェストの定理を用いて見積もった  $T_N$  の圧力変化は 1 GPa 付近で最大の  $T_N$  を持つ事を示した。これは今回の電気抵抗から得られた結果と一致した。

(2) 重い電子系化合物  $\text{CeIn}_3$  の高压合成  
 電子比熱係数  $140 \text{ mJ/molK}^2$  を持つ重い電子系化合物  $\text{CeIn}_3$  は  $\text{Cu}_3\text{Au}$  型 ( $Pm3m$ ) の結晶構造を持ち、10 K で反強磁性転移を示す。通常、 $\text{CeIn}_3$  は、常圧下で Ce と In を溶解させ、3 価の価数を持つ  $\gamma\text{-Ce}$  が In に固溶して、特異な電子状態を作っていると思われる。本研究では、Ce が加压に伴い価数転移する性質を用いて、3 GPa 以上の高压下において混合原子価状態にある  $\alpha\text{-Ce}$  と In を溶解させて試料を作成した (このようにして作成された試料を  $\alpha\text{-CeIn}_3$  とする)。 $\text{CeIn}_3$  の高压合成方法にはキュービックアンビル装置を用いた。Ce と In の単体を 1:3 の質量比でアルミナの容器に入れ、ヒーターにはグラファイトを用い、これらをパイロフライト製のガスケット内に入れ加压した。試料は、3 GPa まで一定速度で加压した後、 $1600^\circ\text{C}$  まで昇温し、30 分保持した。その後徐冷を行い室温に戻した後、減圧した。図 4 に以前作成した  $\alpha\text{-CeIn}_3$  (#1) と今回作成した  $\alpha\text{-CeIn}_3$  (#2) の電気抵抗の温度変化を示す。どちらも電気抵抗は単調に減少するが、#1 は 3.4 K 付近で In に起因すると考えられる超伝導転移を示す。一方 #2 は 7 K までの測定のため超伝導転移こそ示さないが、残留抵抗比が 200 近くあり、単体 In 金属の寄与が大きい事を示唆する。つまり、どちらも In の析出が見受けられ、この手法では In が析出しやすいと考えられる。そこで、まずアーク炉にて Ce と In を 1:3 の質量比で溶解させて  $\text{CeIn}_3$  作成し、これを母合金として高压で融解させ  $\alpha\text{-CeIn}_3$  を得る事を試みる。

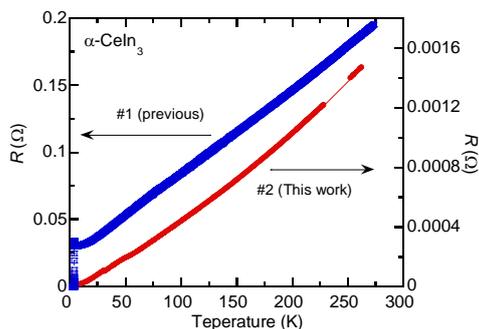


図 4:  $\alpha\text{-CeIn}_3$  の電気抵抗の温度変化

#### 4.4 高压下の希土類人工格子 Fe/Tb の磁気抵抗効果

巨大磁気抵抗効果 (GMR 効果) を利用した技術は、現代の高密度磁気ストレージを支

える根幹技術である。これらは、ナノ構造を有する 3d 金属と貴金属の多層膜であり、伝導現象にかかわる磁性の主体は 3d 電子である。最近我々は Fe/Cr 人工格子に対してその磁気抵抗が高压下で大きくなることを見いだした。一方、ナノ構造を有する 4f 電子系の磁気抵抗効果に関する研究例は少ない。我々のグループは、ナノ構造を有する Fe/Tb 人工格子に注目して研究を行った。

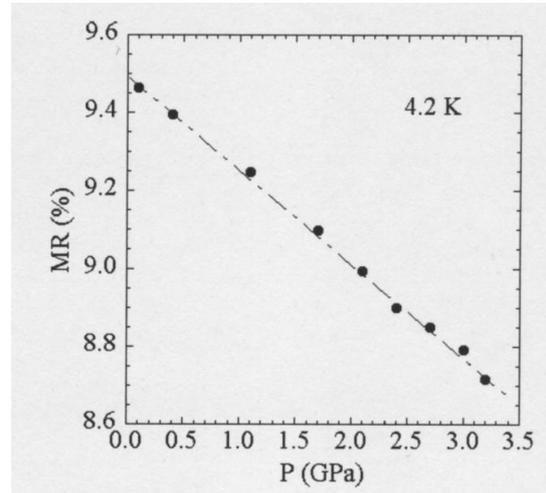


図 5: Fe/Tb の MR(8.5 T) の圧力効果

Fe(12 nm)/Tb(15 nm)人工格子は、RF スパッタリング法で作製した。積層回数は 25 回で、酸化防止のため最上層を Ag でキャップした。Fe および Tb の元素別の磁化は、Fe-K 吸収端および Tb-L2,3 吸収端における XMCD 強度から求めた。X 線回折から hcp-Tb が観測された。一方、bcc-Fe のピークは Ag と重なっていたので、Fe-K 吸収端における X 線吸収スペクトルの bcc-Fe 特有の構造から bcc-Fe が存在していると考えた。磁化測定から、低温で磁場 5 T でも磁気飽和しない特徴が観測された。抵抗は磁場が印可されると一様に減少し、9 T でも飽和することはなかった。又高压下でもその傾向は変わらず  $R\text{-}H$  曲線はほぼ平行のままであった。1 気圧での磁気抵抗効果の大きさは 9.5 %であったがこの大きさは圧力をかけると減少した。図 5 に 8.5 T における磁気抵抗効果の大きさを圧力の関数として示した。3 GPa の圧力下で磁気抵抗効果の大きさは約 10%減少する。この結果より、Fe/Cr で見られたような磁気抵抗の高压下における増加は観測されなかった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① Mio Ohmura, Kumiko Sakai, Tomohito Nakano, Hidenori Miyagawa, Gendo Oomi,

Isamu Sato, Takemi Komatsubara, Haruyoshi Aoki, Yuji Matsumoto and Yoshiya Uwatoko “Anisotropic Lattice Compression and Possible Valence Transition in Kondo Compound  $CeAu_2Si_2$ ” J. Magn. Soc. Jpn., 33, 31-34 (2009). 査読有

② Masashi Ohashi, Gendo Oomi, Eiji Ohmichi, Toshihito Osada, Katsuyoshi Takano, Hiroshi Sakurai, and Fumitake Itoh “The enhanced negative magnetoresistance of Fe/Tb multilayer at multiextreme conditions”, J. Appl. Phys. 104, 073901-1-4 (2008). 査読有

③ Hidenori Miyagawa, Gendo Oomi, Isamu Satho, Takemi Komatsubara, Masato Hedo and Yoshiya Uwatoko, “Electric states of single crystal  $CeAl_2$  near the pressure-induced quantum critical point”, Phys. Rev. B 78 064403-1-8 (2008). 査読有

[学会発表] (計 17 件)

① 中野智仁, 大橋政司, 松林和幸, 上床美也, 巨海玄道  $CePtSi_2$  の圧力効果 日本物理学会 2008 年秋: 「秋季大会」2008 年 9 月 22 日, 岩手大学(盛岡市)

② 酒井久美子, 大村美央, 中野智仁, 巨海玄道, 佐藤伊佐務, 小松原武美, 青木晴善, 松本祐司 高压下における  $CeAu_2Si_2$  単結晶の磁気特性 第 32 回 日本磁気学会学術講演会, 2008 年 9 月 13 日, 東北学院大学(多賀城市)

③ 弥生達彦, 相良建至, 巨海玄道, 斎藤今朝美, 三谷誠司, 高梨弘毅, 前田幸重, “イオン照射された Fe/Cr 人工格子の高压下における巨大磁気抵抗”, 第 32 回 日本磁気学会学術講演会 2008 年 9 月 14 日, 東北学院大学(多賀城市)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

巨海玄道 (Oomi Gendo)  
九州大学・理学研究院・教授  
研究者番号: 00111146

### (2) 研究分担者

石田 清隆 (Ishida Kiyotaka)  
九州大学・比較社会文化研究院・准教授  
研究者番号: 06010860