

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23540431

研究課題名(和文) 超高压力下の磁性-伝導同時測定法の開発と強相関 4f 電子系の相臨界領域の探索

研究課題名(英文) Development and application of technique for simultaneous measurement of magnetic and electrical properties in strongly correlated 4f electron systems under high pressure

研究代表者

長壁 豊隆 (OSAKABE, Toyotaka)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号：80354900

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：強相関電子系化合物の圧力誘起相臨界領域で発現する新奇物性を構造-磁性-伝導の相関の視点で調べるため、低温高圧力下で中性子回折と電気抵抗の同時測定を目指した技術開発を行った。特に、中性子回折用の対向ハイブリッドアンビルで使用するアルミニウム合金ガスケットに対し、特殊アルマイト被膜を用いて電気抵抗を測定するための絶縁層を形成するという手法を採用し、絶縁を保った状態で5.5 GPaの圧力発生に成功した。この技術を用いて、充填スクッテルダイト化合物PrFe4P12における圧力誘起磁気秩序と絶縁体転移の相関を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Unique technique for simultaneous measurements of neutron diffraction and electrical resistivity under high pressure and low temperature have been developed to investigate novel behavior in strongly correlated 4f electron systems from the point of view of the relation between structure, magnetism and electrical conductivity. For resistivity measurement, the anodic oxide coating was adopted as the insulation layer of the aluminum gasket used in the hybrid-anvil device for neutron diffraction. In the feasibility tests of the coated gaskets, maximum pressure of about 5.5 GPa was generated without electrical breakdown of the coating or disconnection of Au leads. By using above technique, it was revealed that metal-insulator transition in filled skutterudite compound PrFe4P12 under high pressure is closely related to pressure-induced magnetic order.

研究分野：数物系科学

キーワード：強相関電子系 高圧力 中性子回折 電気抵抗

1. 研究開始当初の背景

強相関電子系物質において、複数の相の秩序化エネルギーや秩序変数間の相互作用が拮抗・競合している場合、その臨界状態では秩序変数のゆらぎが顕著になり、わずかな外場の変化で相転移のような非常に大きい応答が得られる。巨大磁気抵抗を利用する強相関電子デバイスもこの原理を応用している。外場により磁気秩序が消失する近傍でのスピンの揺らぎ、多極子の揺らぎ、さらには、価数が変化する領域における電荷移動ゆらぎが顕著になる量子臨界点近傍では、このゆらぎを媒介にした超伝導機構も示唆されている。この様に、強相関電子系の相臨界領域は新しい物性の宝庫である。近年、この領域を人工的に作り出して機能物性を発現させる研究は、新しい物質開拓の手法であると認識されるようになった。

高圧力は、研究対象物質の格子を変形収縮させることができ、これによってバンド構造や磁氣的相互作用、磁場が直接結合しない軌道状態も結晶場効果を通して制御し、さらには結晶構造をも直接制御することができるため、この相臨界領域を生成するための物理パラメータとして極めて有効である。一方、この領域で発現する物性を調べる場合、結晶構造や磁気構造などの秩序構造を知ることが不可欠である。さらに、伝導現象を調べる事により、金属-絶縁体転移、超伝導転移など極めて興味深い現象に遭遇する可能性もある。従って、高圧力下において中性子回折と電気抵抗の同時測定ができれば、同一の試料環境下において相臨界領域の構造-磁性-伝導の相関を精密に調べることができ、極めて重要な実験研究の手段となる。このような視点での物質科学研究は重要であるにも拘らず、技術的困難さに起因し、これまでに国内・国外を問わず殆ど行われていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、強相関電子系物質の秩序相臨界領域で発現する新奇な物性について、構造-磁性-伝導の相関の視点から研究を行う。このような相臨界領域を生成する上で、元素置換による化学圧力は、試料に局所的な歪みを生じさせ、臨界性そのものに影響を与えてしまう場合がある。これに対し、物理(外部)圧力は試料に乱れを与えずに格子を連続的に収縮させることができるので、相臨界領域の生成・制御において非常にクリーンで効率的な手段となる。従って、(外部)圧力の下で中性子回折と電気抵抗の同時測定が可能となれば、同一の試料環境下において、曖昧さなく精密に、構造-磁性-伝導の相関を調べることができる。本研究では、まず、GPa 級の高圧力下でこの同時測定を行なうための基盤技術を開発することが大きな目標となる。

3. 研究の方法

以下の2点について研究を計画した。

(1) 金属や絶縁体の軌道状態や磁気状態を変化させ、さらには結晶構造を直接制御して相臨界領域の生成・制御を行うためには、GPa 級の超高压力が必要となる。ダイヤモンドアンビル(以下、DA)セルを使用すれば 100 GPa を超える高压力を発生することも可能であるが、扱うことができる試料が極端に小さいため、一般に大きな試料を要求する中性子回折実験には不向きである。報告者は、この圧力領域で JRR-3 の定常中性子源において単結晶中性子回折実験を行うための高压発生技術開発を継続して行ってきた。その結果、DA よりはるかに大型の WC アンビルとサファイアアンビル、あるいはサポート式 SiC アンビルを組み合わせたハイブリッドアンビル(以下、HA)技術の開発に成功し(図1)、これまでに 10 GPa で単結晶中性子磁気回折実験を行った実績もある。本研究では、より安定した加圧ができる様に HA 技術の改良を続けると共に、HA に電気伝導測定技術を導入することで、上記の同時測定を実現する。特に、HA で使用する JIS2017 のアルミ合金ガスケットと試料から信号を取り出すリード線(金線)との間の絶縁技術の開発を集中的に行い、リード線の断線やガスケットへの短絡を起こさずに GPa 級の高压力発生を可能にする。

上記と並行して、実験に使用する 1mm 以下の微小試料に電気抵抗計測用の 4 端子を形成するためのシステム及び自動で電気抵抗の温度依存性を計測するシステムを構築する。

(2) 磁気双極子を含む多極子秩序を示す典型的な強相関 4f 電子系物質について、高圧力下で磁気秩序が消失する近傍での伝導現象(少数キャリア系 CeP、CeAs)、高圧力印加による電気 4 極子秩序と磁気双極子秩序の競合状態の変化と伝導状態(正方晶層状化合物 RB_2C_2 (R=Dy, Ho))、高圧力印加による電気 16 極子秩序状態の変化と伝導との関係(充填スクッテルダイト化合物 $PrRu_4P_{12}$)や磁気双極子秩序との競合状態の変化と伝導との相関

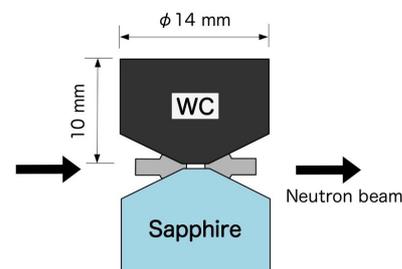


図1 ハイブリッドアンビルの概略図。中性子ビームパスはアンビルキュレット面に平行な面内になる。

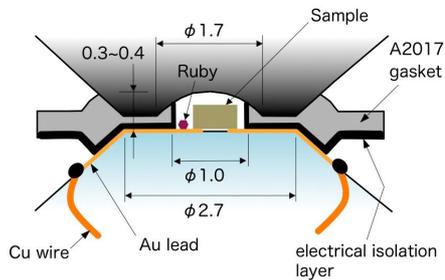


図2 ハイブリッドアンビルの試料部分の拡大図。中性子回折と電気抵抗の同時測定を行う場合のセッティングの様子。

(同 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$)等について、上記で開発した技術を元に、定常中性子源 JRR-3 に設置された角度分散型装置を使用し、高圧力下のその場中性子回折と電気伝導の同時測定を行い、これらを調べる。

4. 研究成果

(1)HAではWCアンビルが導体であるため、ガスケット絶縁層や試料の計測端子はサファイアアンビル側に設ける必要がある。図2に、本研究で使用したHAの試料部分の概略図と仕様を示す。DAセルを使用して高圧力下電気抵抗測定を行う場合、通常、金属ガスケットの表面にアルミナやダイヤモンドの粉末あるいはそれらとエポキシ系接着剤の混合物を固着させることで、絶縁層を形成する。報告者も、既に確立しているこの方法でHA用のA2017ガスケットの絶縁を試みた。熱膨張率の小さいエポキシ系接着剤スタイキャスト1266とアルミナ粉末を1:1.326の重量比で混合したものを絶縁層とした。図3に、A2017基材の厚さ約0.26 mm、アルミナ-エポキシ混合物絶縁層の厚さ約50 μm としたガスケットの加圧試験の結果を示す。ダミーのリード線として25 μm の金線をガスケット上に配線し、断線やガスケット基材への短絡を確認しながら加圧を行っている。荷重1トン付近で圧力が抜けており、絶縁層なしのA2017ガスケットに比べて圧力発生効率も低下している。また、荷重1-1.5トンで試料室が大きく変形していることが判る。図では判らないが、荷重2.1トン、発生圧力4.4 GPaでリード線が断線している。加圧後のガスケットは、絶縁層部分が大きく変形し(図3中写真)、基材部分も同様に変形していた。アルミナ-エポキシ混合物絶縁層が加圧下で滑り、それに伴い、ガスケットの素材としては軟質なアルミ合金も流れてしまうためと考えられる。アルミ基材や絶縁層の初期厚を変えても、この傾向は改善できなかった。さらに、絶縁層のエポキシ接着剤に含まれる多量の水素により、中性子回折実験において非干渉性ノイズが大

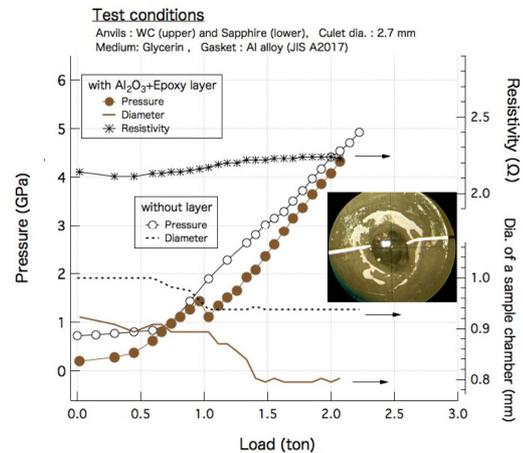


図3 アルミナ-エポキシ接着剤混合物絶縁層付きA2017ガスケットの加圧試験の結果。実際の電気抵抗測定を模してキュレット上にリード線を配線し(図中写真)、加圧下で抵抗測定を行い、断線や短絡状態をチェックした。

幅に増えるという問題もある。

硫酸などの電解質溶液中に入れた金属を陽極として通電すると、表面に酸化皮膜が形成される場合がある。特に、HAでガスケットとして使用しているアルミニウム合金に形成される多孔質の酸化アルミニウム皮膜は一般にアルマイトと呼ばれ、硬質で耐摩耗性に優れ、高い絶縁性を示すことが知られている。報告者は、アルミナ-エポキシ混合物に比べてより強固な絶縁層として、このアルマイト皮膜を利用するという前例のない方法を考案した。アルミナ-エポキシ混合物の様に多量の水素を含まないので、絶縁層由来の非干渉性ノイズが少ないという利点もある。但し、ガスケットに使用しているA2017アルミ合金の場合、成分中に存在するCuが被膜の形成を妨げるため難アルマイト材であり、絶縁層として実用になる厚さの被膜の形成は困難であった。報告者は、本研究の過程で、アルマイト処理の電解液に特殊樹脂を添加することで難アルマイト材にも厚い被膜の形成が可能な新しい陽極酸化処理法(ミタニライト)があることを知り、上記ガスケットに適用した。図4に、ミタニライト処理を行ったA2017ガスケットを、図5に、A2017基材の厚さ0.17 mm、ミタニライト被膜絶縁層の厚さ約75 μm としたガスケットの加圧試験の結果を示す。ガスケット以外の加圧条件は、アルミナ-エポキシ混合物絶縁層付きガスケットの場合と同じである。荷重2.3トン、発生圧力5.8 GPaで短絡が発生したが、それ以下の圧力ではリード線の断線もなく、試料室の形状も安定している。また、絶縁層なしの場合と比べても圧力発生効率が落ちていないことが判る。ミタニライト被膜絶縁層ガス

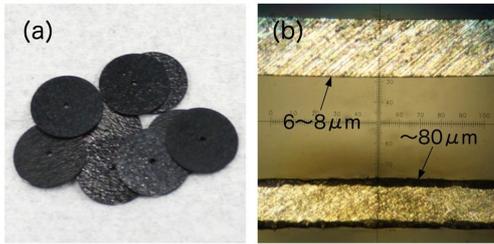


図4 (a)ミタニライト被膜付きA2017ガスケット。(b)難アルマイト材であるA2017に対して、一般の硬質アルマイト処理(上)とミタニライト処理(下)をした場合の被膜厚さの比較。

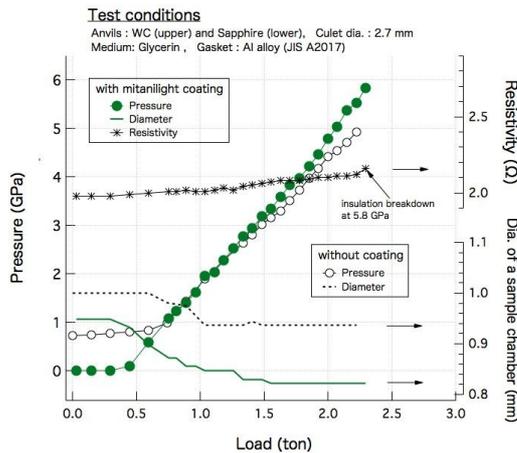


図5 ミタニライト被膜付きA2017ガスケットの加圧試験の結果。

ケットを実際の電気抵抗測定に使用した際、加圧したHAセルを室温から1 K程度まで繰り返し温度変化させているが、皮膜の亀裂や剥がれはなく絶縁状態を維持していた。このことから、ミタニライト被膜は、熱膨張・収縮のサイクルにも強いことが確認できた。

上記と並行して、タングステンニードルで金線を試料に接触させた状態で、微弱パルス電源(仁木工芸製SP-UT-D)により試料に溶着させて計測端子を形成するシステム及びACブリッジ(Linear Research社製LR-700)と温度調整器(LakeShore社製LS340)をLaBVIEW上で制御し、自動で電気抵抗の温度依存性を測定するシステムを構築した(図6)。

以上の技術開発により、これまで技術的に困難であったGPa級の高圧力下での中性子回折と電気抵抗の同時測定の目処が付き、相臨界領域の構造・磁性・伝導を精密に調べるための重要な実験手段が得られた。

(2)高圧力下の中性子回折と電気抵抗の同時測定を行って強相関電子系化合物の圧力誘起相臨界領域の物性を調べる際、まず、相境界や未知相の探索が必須となる。その場合、中性子回折実験において温度や圧力を変化させて特定の逆格子点強度の変化を詳細に



図6 (a)微小試料4端子形成システム。(b)低温高圧力下電気抵抗自動計測システム。

測定する必要があり、時間平均中性子強度が高い定常中性子源に設置された角度分散型装置の使用が不可欠となる。本研究では、高い中性子束を誇る定常中性子源 JRR-3 の利用を想定していたが、平成 23 年 3 月 11 日に発生した東日本大震災による直接的及び間接的な影響が予想より長期間に及び、本研究期間中に JRR-3 の運転がなかった。代替として J-PARC のパルス中性子源に設置された特殊環境微小単結晶中性子構造解析装置 (SENJU) の使用を検討したが、HA セルを用いたテスト測定の結果、特定の逆格子点強度という条件では、JRR-3 と比べてシグナル強度が数百分の一以下であることが判明したため、試料サイズを拡大するためのアンビルの再検討や高精度のバックグラウンド対策が必須となり、本研究期間内で SENJU を使用した同時測定は実施できなかった。

上記の理由から、本研究においては、震災で JRR-3 が停止する前に HA を用いて相境界や未知の秩序相の存在を明らかにしていた充填スクッテルダイト化合物 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の多極子秩序と電気伝導の相関の研究を実施した。この物質は、大気圧下では金属状態であり、 T_n 対称性の結晶場の下で縮退した Γ_1 - $\Gamma_4^{(1)}$ の擬四重項基底状態が内包する電気16極子が、約 6.5 K 以下でフェルミ面のネスティングに対応する伝播ベクトル $q=(1,0,0)$ の反強秩序をすることが知られている。一方、HA を用いた報告者等の低温高圧下単結晶中性子回折実験により、約 2.5 GPa の臨界圧力 (以下、 P_c) 以上で Pr 当たり約 $2\mu_B$ の $(1,0,0)$ 構造の反強磁性相が現れることが明らかになっている。つまり、 $q=(1,0,0)$ という秩序構造を維持したまま、電気16極子と磁気双極子という秩序パ

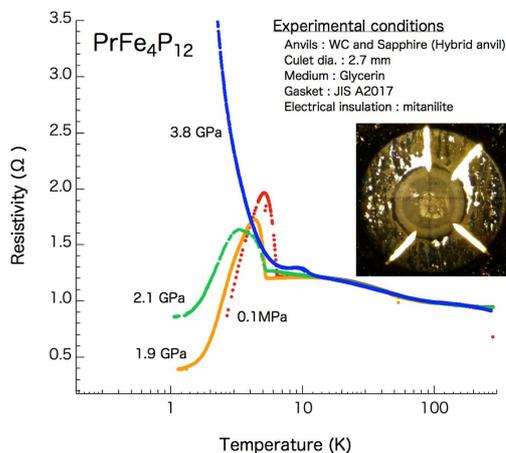


図7 充填スクテルダイト化合物 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の高圧下電気抵抗の温度依存性。図中の写真は、擬似的な4端子法で、高圧力セル内にセットされた試料。

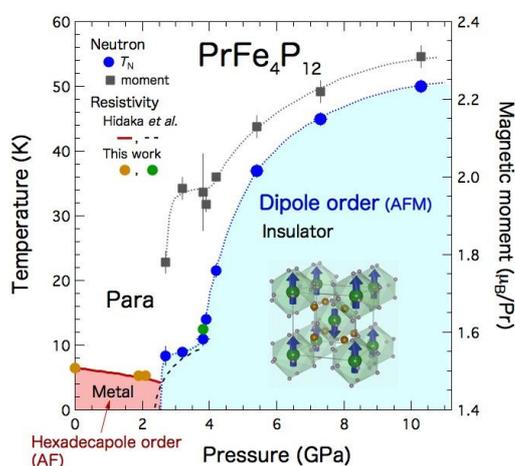


図8 中性子回折実験及び電気抵抗測定により決定された充填スクテルダイト化合物 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の圧力-温度相図。

ラメータ間のスイッチングが比較的低い圧力下で生じており、 $\Gamma_1-\Gamma_4^{(1)}$ 擬四重項基底状態が持つ複数の多極子の秩序化エネルギーが拮抗しているためと予想される。図7に、本研究で開発した技術を用いて高圧力下で測定した $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の電気抵抗の温度依存性を示す。測定に使用した試料は縦横約0.5 mm、厚さ約0.2 mmであり、V字型に曲げた直径25 μm 金線の屈曲点を試料に溶接して測定端子を形成した。このため、擬似的な4端子法での測定となっている(図7中写真)。常圧下で約6.5 Kに見られる電気16極子秩序が加圧と共に抑制され、3.8 GPaでは12 K付近から電気抵抗が急激に上昇して絶縁体へと転移する様子が明瞭に観測された。図8に、中性子回折実験及び上記の電気抵抗測定で得られた結果を圧力-温度相図に示す。同時測定ではないが、両実験における加圧条件は完全に同一であり、反強磁性相転移温度と絶縁体への

転移温度が一致していることから、絶縁体転移が反強磁性秩序に起因していることが明らかになった。この結果は、過去の日高等によるインデント型高圧力セルを用いた測定結果に対して、転移温度に違いが生じている。これは、僅かな加圧条件の違いに起因している可能性があり、同じ条件で構造-磁性-伝導を測定する事で、加圧条件に依存する曖昧さを排除した正確な結論に到達できるものである。今後、4 GPa以上での反強磁性転移温度の急激な上昇と電気抵抗との相関を明らかにしてゆく予定である。

本研究期間内では残念ながら本来の同時測定が実施できなかったが、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の磁性と伝導の相関を直接、明瞭に調べることができるなど、本研究の手法が重要な実験研究の手段と成り得る事を改めて確認できた。

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6件)

長壁 豊隆、本元 悟、加藤 義博、桑原 慶太郎、陽極酸化皮膜を用いたガスケット絶縁技術の開発、高圧力の科学と技術、査読有、**25** (2015) 57-63.

URL:https://www.jstage.jst.go.jp/article/jshpreview/25/1/25_57/_pdf
N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel, T. Osakabe, P. G. Radaelli, H. Kitazawa, Pressure-induced polar phases in multiferroic delafossite CuFeO_2 , Physical Review B (Rapid Communications), 査読有, **89** (2014) 220403(R) 1-6.

DOI:10.1103/PhysRevB.89.220403

長壁 豊隆、高圧力下单結晶中性子散乱実験のための技術開発と磁性研究への応用、日本中性子科学会誌「波紋」、査読有、**22** (2012) 139-144.

URL:http://www.jsns.net/jp/html/hamon/pdf/hamon_vol22_no2.pdf
H. Yamauchi, T. Osakabe, E. Matsuoka, H. Onodera, Pressure Effects on Quadrupolar and Magnetic Ordering in HoB_2C_2 Observed by Single-Crystal Neutron Diffraction, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, **81** (2012) 034715 1-7.

DOI:10.1143/JPSJ.81.034715

〔学会発表〕(計 15 件)

長壁 豊隆, 加藤 義博, 本元 悟, 桑原 慶太郎、高圧力下における単結晶中性子回折と電気抵抗の同時測を目指した技術開発、日本物理学会第 70 回年次大会、2015.3.22、早稲田大学(東京都新宿区)

長壁 豊隆、加藤 義博、桑原 慶太郎、陽極酸化皮膜を用いたガasket絶縁技術の開発、第 55 回高圧討論会、2014.11.22、徳島大学(徳島県徳島市)

長壁 豊隆、加藤 義博、桑原 慶太郎、単結晶中性子回折と電気抵抗の同時測定を目指した高圧技術の開発、日本中性子科学会第13回年会、2013.12.12、ちば県民プラザ(千葉県柏市)

長壁 豊隆、高圧力下单結晶中性子散乱実験のための技術開発と磁性研究への応用、日本中性子科学会第12回年会(招待講演)、2012年12月10日、京都大学(京都府京都市)

T. Osakabe, High-Pressure Technique for Single-Crystal Magnetic Neutron Diffraction, 1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering (AOCNS), 2011 年 11 月 23 日, Tsukuba (Japan)

〔その他〕

学位論文

加藤 義博、中性子回折用高圧セルを用いた充填スクッテルダイト $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の高圧下電気抵抗測定、茨城大学理工学研究科、平成 26 年度修士学位論文

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長壁 豊隆 (OSAKABE, Toyotaka)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号：80354900