

平成 22 年 6 月 10 日現在

研究種目：基盤研究(G)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19540384
 研究課題名（和文）10 GPa 級超高压中性子散乱による軌道-磁気秩序相関における圧力効果の研究
 研究課題名（英文）Pressure effect on the correlation between orbital and magnetic order studied by neutron scattering under 10 GPa
 研究代表者
 長壁 豊隆 (OSAKABE TOYOTAKA)
 日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹
 研究者番号：80354900

研究成果の概要（和文）：一般に、物質中の 4f 電子や 3d 電子は軌道状態や磁性状態に関して多重自由度を持つ。この軌道状態間や軌道と磁性状態間の秩序化エネルギーが拮抗しているある種バナジウム(V)酸化物やプラセオジウム(Pr)金属化合物において、超高压力を印可して秩序化エネルギーのバランスを制御することで、特定の軌道秩序あるいは磁気秩序を実現できることを、単結晶中性子回折実験により明らかにした。また、この研究を通して 10 GPa という超高压力下で単結晶中性子回折実験を可能にする新しい超高压力技術の開発に成功した。

研究成果の概要（英文）：In general, 4f-electrons and 3d-electrons in materials have multi degrees of freedom on the orbital and the magnetic states. In a V oxide and a Pr intermetallic compound, which have comparable ordering energy between the orbital states or between the orbital and the magnetic state, it has been revealed by single-crystal neutron diffraction experiments that the particular orbital or the particular magnetic order has been realized by controlling the balance between these ordering energy using high-pressure technique. In this study, new high-pressure techniques for single-crystal neutron diffraction experiments under 10 GPa have been also developed successfully.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	700,000	210,000	910,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：強相関電子系、磁性、中性子散乱、超高压力

1. 研究開始当初の背景

最近の物性研究の最前線は、スピン、軌道、電荷の自由度が密接に絡み合って生じる新たな物性やその共存・競合状態を解明するこ

とにある。外場を変化させることで、このような共存・競合状態のバランスを変化させて多彩な物性を発現させ、微視的な観測手段によってそれを明らかにする研究は、強相関電

子系の基礎研究として重要である。さらに、理解が進み、スピン、軌道、電荷の秩序状態を自由に制御できるようになれば、新しい機能性材料の創成やその応用へと繋がる可能性もあり、物質創成研究としても極めて重要である。

このような外場として、高圧力は極めて有望である。格子を変形収縮させること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を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からである。一方、単結晶中性子回折法は、物質中の僅かな原子変位や磁気秩序、相転移現象を、微視的に精密に明らかにすることができる。従って、低温高圧力下のその場単結晶中性子回折実験は、上記の研究を行う上で極めて有力な研究手段となるが、このような視点での研究は、国内外でも殆ど例がない。それは、単結晶中性子回折実験における高圧力発生の技術的困難さに起因している。一般に、物質の電子状態を大きく変化させるには、10 GPa 程度の圧力は必要となる。現在、低温高圧力下の単結晶中性子回折実験において実現できる最大の圧力は、ピストンシリンダ式高圧セルを利用したもので、高々3 GPa 程度である。これを10 GPa 程度まで上げることは、重要な技術的課題である。

2. 研究の目的

3d 電子系では軌道とスピンがほぼ独立な自由度であり、それがどのように絡み合っているかという問題となる。一方、4f 電子系ではスピン・軌道相互作用が強く、スピンと軌道の複合系(多極子)となる。このように、3d 電子系と 4f 電子系で、軌道秩序と磁気秩序の相関には本質的な違いがある。本研究では、特に、軌道秩序と磁気秩序の共存あるいは競合状態が重要と考えられる典型的な 3d および 4f 電子系強相関化合物を研究対象に選び、これらの物質に 10 GPa 級の静水圧力を加えて共存・競合状態を制御し、単結晶中性子回折法により磁氣的応答を調べる。これにより、3d および 4f 電子系化合物の軌道と磁性の相関のあり方を統一的に理解することを目指す。この研究で得られた結果は軌道自由度が絡んだ磁性の問題の解明にも大きく貢献するはずである。

また、この研究を通して 10 GPa 級の超高圧力下単結晶中性子回折実験のための技術開発を行うことも大きな目的の一つである。

3. 研究の方法

以下の3点について研究を展開する。

(1) 3d(t_{2g}) 電子系のペロブスカイト型バナジウム酸化物 RVO_3 (R=希土類、アルカリ土類) では、R=Tb-La に見られる G 型軌道秩序 (G-00)/C 型磁気秩序 (C-S0)、および R=重希土類 (Lu-Dy) 及び Y に見られる C 型軌道秩序 (C-00)/G 型磁気秩序 (G-S0) の最低温度での基底状態について、10 GPa までの圧力を順次加えて単結晶中性子回折実験を行い、主に磁気秩序の圧力-温度相図を明らかにする。本研究は東北大学の備前等との共同研究であるが、ここで得られた結果を、以前に備前等が単結晶 X 線回折実験で決定した軌道秩序の圧力-温度相図と比較することで、この系の複雑な軌道/磁気秩序状態を支配しているパラメータを明らかにする。

(2) 4f 電子系充填スクッテルダイト化合物 $PrFe_4P_{12}$ は、大気圧下では非磁性の電気四極子秩序(金属相)を示す。報告者は、この電気四極子秩序相が約 2.5 GPa の圧力により消失し、磁気双極子秩序相(絶縁体相)が現れることを、本研究申請以前に明らかにしていた。本研究では、常圧から 10 GPa 程度までの圧力、及び 6 T までの磁場を順次掛けて単結晶中性子回折実験を行い、反強磁性相の圧力及び磁場応答を調べる。これにより、電気四極子-磁気双極子秩序の秩序パラメータのスイッチングのメカニズムや、明らかにされていない結晶場基底状態を解明する。

(3) 報告者は、キュレット中央に窪みを設けた大型の炭化タングステン (WC) アンビル(キュレット直径 2.7mm) と大型のサファイアアンビルを組み合わせた対向型ハイブリッドアンビル技術を開発し、本研究申請以前に、低温高圧下の単結晶中性子磁気回折実験用としては世界最高の 7 GPa の発生に成功した。本研究では、この対向ハイブリッドアンビルのサファイアアンビルを、より強度の高いモアサナイト (SiC 単結晶) アンビルに変更し、さらにアンビル形状の最適化も行う。また、ガスケット材質や圧力媒体の検討を行う。加圧試験を繰り返し行い、最終的にアンビルの先端サイズを変更することなく、10 GPa の圧力発生を実現するためのアンビル形状やガスケットなどの加圧条件を探索する。

4. 研究成果

(1) ペロブスカイト型バナジウム酸化物 RVO_3 に対する研究では、R=Tb および Y について研究を行った。Tb VO_3 の最低温度での基底状態は G-00/C-S0 であるが、加圧により C-00 基底状態への軌道秩序の制御に成功し、これに伴って C-S0 から G-S0 への磁気秩序の転移を直接

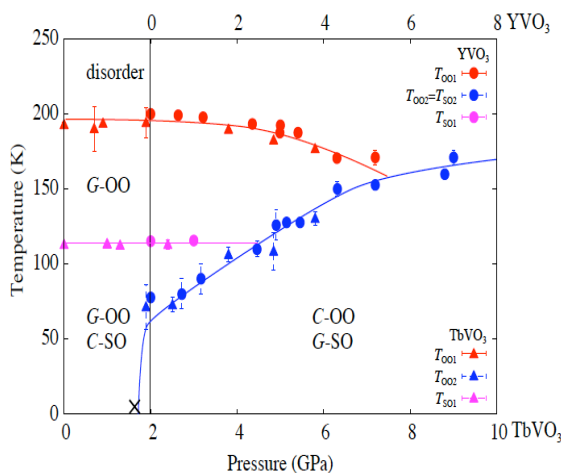


図1 YVO₃、TbVO₃ の軌道/磁性状態に関する圧力-温度相図。YVO₃ の相図はTbVO₃ の相図に対して 2 GPa シフトしてプロットしている。
(東北大学、備前氏の博士学位論文から抜粋。)

観測した。さらに、この二つの基底状態 (G-00/C-SO と C-00/G-SO) の安定化エネルギーは拮抗しており、1 GPa 付近の転移圧力近傍において 2 相共存状態の可能性があることが判った。YVO₃ については、C-00 に対応する構造相転移と G-SO に対応する磁気反射の同時観測に成功し、この物質で C-00 と G-SO が高圧まで完全に一致することを直接明らかにした。また、6 GPa 以上で、常圧下で高温相として存在する G-00/C-SO 相が消失し、軌道・磁性無秩序状態から、直接、C-00/G-SO へと転移することを観測した。本研究で得られた結果を、これまでに X 線回折により明らかにされた軌道秩序に関する圧力-温度相図と合わせて図 1 に示す。

本研究の結果から、次の結論が得られた。R=TbとYの相図は約2 GPaずらすことにより良く一致している。このことは、軌道/磁気秩序状態を支配している共通のパラメータが存在していることを意味している。圧力の印可により、両物質とも、C-00/G-SO 相は安定化し、G-00/C-SO 相は不安定化する事が明らかとなった。R元素の置換効果からの類推では、d バンドの幅Wが大きくなるとG-00/C-SO相が安定化すると解釈されてきたが、本研究で加圧によりWを大きくすると全く逆の結果となり、この系の軌道-磁気秩序状態を支配しているパラメータがバンド幅Wではないことが明らかとなった。むしろ、C-00とG-00について、c 軸方向の電子軌道の積層を考えた場合に、加圧によりVイオンと近接のRイオンとの共有結合エネルギーの利得が大きいC-00相が安定化すると考えると理解できる。また、超交換相

相互作用 J に対する圧力効果を考えた場合、加圧に伴い安定化する秩序構造は実験結果と異なり G-00/C-SOとなる。従って、圧力下で安定化するC-00/G-SO相については、超交換相互作用により G-SO が安定化し、それに付随してC-00が生じる訳ではなく、あくまでもC-00の舞台の上で、エネルギーを最小にするG-SOを取ると解釈できる。

この系は、 t_{2g} 電子系であるため格子との結びつきが弱く、上の相図でも明らかな様に、軌道と磁性の秩序化温度が近い。さらに、2種類のC-00/G-SOとG-00/C-SOが拮抗しているので、圧力による軌道/磁性状態の制御が容易な系である。3d 軌道の制御は、電気伝導性や磁性というマクロな物性の制御につながるもので、本研究の成果は、新しい機能性材料創成への指針を与えたものであると言える。

(2) 充填スクッテルダイト化合物PrFe₄P₁₂に対するこれまでの研究で、臨界圧力の約2.5 GPaで、非磁性の反強電気多極子秩序から反強磁性秩序へと秩序パラメータのスイッチングが生じる事を明らかにした。この反強磁性構造の伝播ベクトルは両秩序相ともに $\mathbf{q} = (1, 0, 0)$ であり、フェルミ面のネスティングと強く相関している。本研究では、まず、4.2 GPaまでの圧力下で実験を行い、この反強磁性相が高圧領域で極めて安定して存在することを明らかにした。また、解析の結果、この磁気秩序相の磁気モーメントは約 $2\mu_B$ であり、また、臨界圧力の約2.5 GPaでの格子の収縮は約0.5%であることが判った。これらの事から、臨界圧力以上の磁気秩序相と臨界圧力以下の電気多極子秩序相の結晶場基底態は同一であると考えられ、それが T_h 対称性の結晶場の下で縮退した $\Gamma_1-\Gamma_4^{(1)}$ の擬四重項であると結論できる。この結果は、臨界圧力以下の秩序相が、これまで考えられてきた電気四極子ではなく、 $\Gamma_1-\Gamma_4^{(1)}$ 擬四重項を持つ Γ_1 型の電気十六極子の反強秩序であることを証明するものである。 $\Gamma_1-\Gamma_4^{(1)}$ 擬四重項基底状態を持つ複数の多極子の秩序化エネルギーが拮抗していることが、この物質の多極子秩序相に対する圧力効果が大きく、また、比較的低い圧力で秩序パラメータのスイッチングが生じる原因ではないかと考えられる。図2に、本研究で明らかにしたPrFe₄P₁₂の圧力-温度相図を示す。

さらに、低温高圧高磁場の多重極端条件下での中性子回折実験に成功し、臨界圧力以上の反強磁性秩序相の磁場に対する応答を調べた。その結果、絶縁体から金属への転移磁場と一致して、反強磁性から強磁性へのスピンフロップが観測された。このことから、反強磁性構造に伴うスーパーゾーンギャップの形

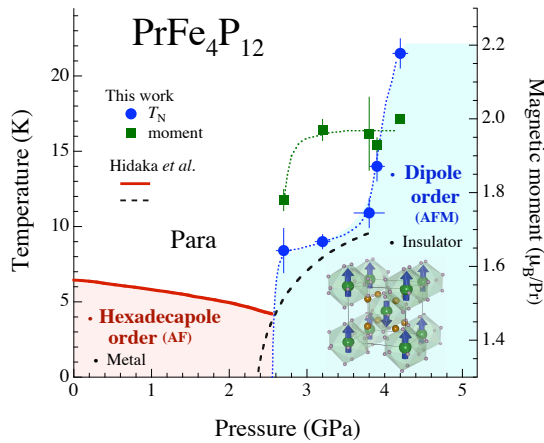


図2 PrFe₄P₁₂の圧力-温度相図。図中の絵は、反強磁性秩序相の磁気構造を示している。

成が絶縁体の起源であることを示唆した。

ごく最近、10.3 GPaまでの単結晶中性子回折実験に成功した。その結果、臨界圧力以上の反強磁性秩序相が圧力で極めて安定化され、磁気秩序化温度が50 Kにも達することが判明した。このような高い磁気転移温度を持つことは、Pr化合物のみでなく軽希土類化合物としても極めて特異な現象である。反強磁性秩序相が絶縁体相であることを考えると、この結果は、この物質の磁気秩序を極度に安定化させる新奇なメカニズムが存在すること示したものである。

現在、国内外で非常に活発に展開されている充填スクッテルライト化合物の研究の中でも、本研究の成果は、この系を理解する上で極めて重要な成果となった。

(3) 単結晶中性子回折実験における 10 GPa 級の高圧力発生技術開発に関する研究では、まず、高圧力下单結晶回折実験に最適な圧力媒体の探索を行い、ごく身近な液体であるグリセリンが、少なくとも 7 GPa において良い静水圧を伝達することを発見した。この実験結果は、高圧力下单結晶回折実験を行う研究者にとって非常に貴重に情報である。さらに、MP35N 合金で側面サポートした SiC アンビルとキュレット中央に窪みを設けた WC アンビルを組み合わせた改良型ハイブリッドアンビルを考案し、この技術により、中性子磁気回折に必要な試料空間を維持した状態で、常に安定して 10 GPa の圧力発生が可能となることを実証した。具体的には、SiC アンビルのサポート角度 10°、アンビルのキュレット直径 2.7mmφ、JIS2017 の Al 合金ガスケット (初期厚 0.3mm)、グリセリン静水圧力媒体、という条件で最高 10.5 GPa の圧力を発生さ

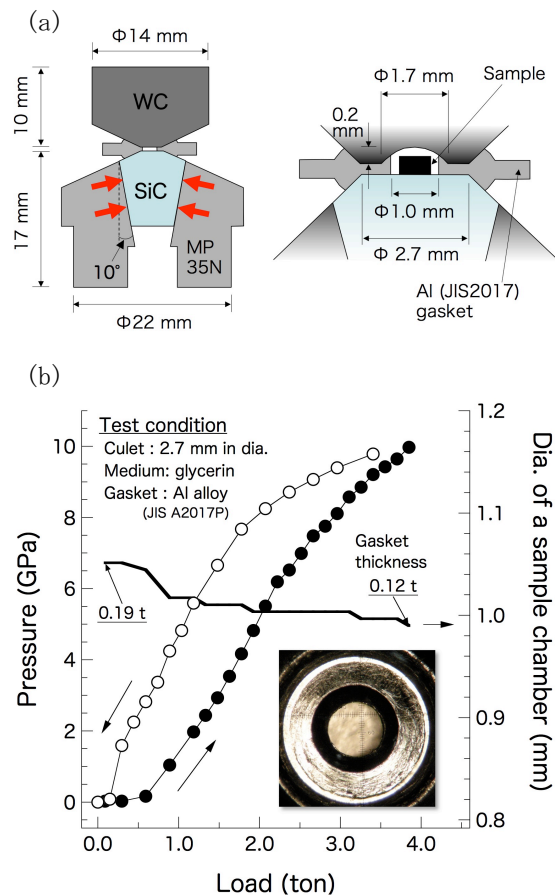


図3(a) 改良型ハイブリッドアンビルの概略図。左図はアンビルの全体図で、右図は試料部分の拡大図。図中の数値は、実際に中性子回折実験で使用したアンビルのサイズ。(b) 上図の改良型ハイブリッドアンビルを用いて行った加圧試験の結果。図中の写真は、10 GPa加圧後のガスケット。加圧中に試料室が広がることはなく(図中の実線)、極めて安定していた。

せた。図 3(a) (b) に、改良型ハイブリッドアンビルの概略図と、これを用いた加圧試験の結果を示す。10 GPa の圧力発生時においてもガスケットやアンビルは極めて安定しており、さらなる高圧力の発生も可能であることが判った。金属や絶縁体の軌道状態や磁気状態、さらには結晶構造をも直接制御することができる 10 GPa という超高圧力を単結晶中性子回折法に導入できたことは物性研究を行う上で極めてインパクトがある。10 GPa 級の超高圧力下での単結晶中性子回折は世界的に見ても未踏の実験領域であり、本研究で得られた経験、情報は非常に貴重なものである。

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 5 件)

- ① T. Osakabe, K. Kuwahara, D. Kawana, K. Iwasa (他 4 人)、Pressure-Induced Antiferromagnetic Order in Filled Skutterudite $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ Studied by Single-Crystal High-Pressure Neutron Diffraction、Journal of the Physical Society of Japan、査読有、Vol. 79、No. 3、2010、034711 1-7
- ② 長壁豊隆、山内宏樹、奥地拓生、10 GPa 級単結晶中性子磁気回折のための高圧力発生技術の開発、高圧力の科学と技術、査読有、Vol. 20、No. 1、2010、pp. 72-75
- ③ T. Osakabe, K. Kakurai、Feasibility Tests on Pressure-Transmitting Media for Single-Crystal Magnetic Neutron Diffraction under High Pressure、Japanese Journal of Applied Physics、査読有、Vol. 47、No. 8、2008、pp. 6544-6547

[学会発表] (計13件)

- ① 長壁豊隆 他、超高圧下单結晶中性子磁気回折のための技術開発とその応用、日本中性子科学会 第9回年会、2009年12月9日、茨城県東海村
- ② 長壁豊隆 他、10 GPa 級単結晶中性子磁気回折のための技術開発と応用、日本物理学会第64回年次大会、2009年3月28日、東京都豊島区
- ③ 長壁豊隆 他、充填スクッテルダイト化合物 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の圧力誘起磁気秩序、第48回高圧討論会、2007年11月22日、鳥取県倉吉市

[その他]

学位論文

- ① 備前大輔、ペロブスカイト型バナジウム酸化物の軌道・磁気秩序に対する圧力効果の研究、東北大学理学研究科 平 20 年度博士学位論文

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長壁 豊隆 (OSAKABE TOYOTAKA)

日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：80354900