

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2011～2015

課題番号：23340092

研究課題名(和文) 6-6型高压発生装置を用いた新奇希土類プニクタイトの創製

研究課題名(英文) Synthesis of new rare earth pnictides using 6-6 type high-pressure apparatus

研究代表者

関根 ちひろ (SEKINE, Chihiro)

室蘭工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60261385

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円

研究成果の概要(和文)：新たな高压合成システムを開発し、高压環境下における試料の合成条件、単結晶育成条件を迅速に決定する技術を確立した。これにより、効率的な新物質探索が可能となった。新たに開発した高压技術を駆使して、リン化合物、ヒ素化合物を中心とした新奇希土類プニクタイトの試料合成を行い、層状希土類リン化合物やアルカリ土類金属元素を充填したリン系充填スクッテルダイト化合物の新物質を含む多くの純良試料の合成に成功した。さらに、本研究ではじめて合成に成功した新物質 BaOs₄P₁₂, CaOs₄P₁₂, SrOs₄P₁₂ が、いずれも新超伝導体であることを発見した。

研究成果の概要(英文)：We have developed new high-pressure synthesis system and established a technology to decide conditions rapidly for sample synthesis or growth of single crystal under high pressure. The system made it possible to research new materials efficiently. By using the technology, we have succeeded in synthesizing several compounds (layered rare-earth phosphide and filled skutterudite phosphide) including new materials. Furthermore, new filled skutterudite compounds BaOs₄P₁₂, CaOs₄P₁₂ and SrOs₄P₁₂ are new superconductors.

研究分野：固体物理学

キーワード：高压合成 希土類化合物 新物質開発 スクッテルダイト化合物 X線その場観察 放射光

1. 研究開始当初の背景

(1) 高压合成法は、ダイヤモンド、六方晶窒化ホウ素など大気圧下では合成が困難な物質を合成できる強力な試料合成手段の一つである。また、大気圧下では得られない新奇な結晶構造、電子物性を有する新物質を合成する方法としても注目されている。

(2) 日本の高压発生技術は世界でもトップクラスであり、地球物理学分野の研究者が中心となり高压発生技術の開発を行ってきた。大型の高压装置を用いる高压合成は地球物理学分野では一般的に行なわれているが、高压装置の取扱いの困難さから、物性物理学分野における新物質開発の合成手段としての利用は限定的であるのが現状である。

(3) 物性物理学の分野では新物質の合成が新しい物理現象の発見や新たな物理概念の創出につながる事が多い。充填スクッテルダイト化合物の研究では、新物質開発とともに新奇の超伝導、金属-絶縁体転移、多極子転移など、多くの新奇な物理現象が見出され、既存の物理概念の枠を超えた、新たな物理概念の導入が必要となった。これらの発見により充填スクッテルダイト化合物は現在、物性物理学の分野で最も活発に研究が行われている物質系の一つになっている。この充填スクッテルダイト化合物の研究には良質な試料の準備が不可欠であったが、大気圧下での試料合成が困難であり、高压合成法が大きな力を発揮した。

(4) 我々はこれまで、立方体の圧力媒体を加圧するキュービックアンビル型装置と正八面体の圧力媒体を加圧する川井型2段目マルチアンビル装置を用い、多くの充填スクッテルダイト化合物を合成してきた。重希土類元素を含むリン系充填スクッテルダイト化合物は大気圧下では合成が不可能であるが、高压合成法により、多くの新化合物の合成に成功した。さらに、試料合成の困難さから研究が遅れていたヒ素系充填スクッテルダイト化合物の新物質開発を行い、2年間で9つの新物質を合成した。

(5) 希土類プニクタイトは、重い電子状態、非BCS超伝導、多極子転移など強相関電子系に特有な多彩な異常物性を示す物質が多く含まれており、物性研究者にとって魅力的な物質群である。しかし、リン、ヒ素などの蒸気圧の高い元素と高融点の遷移金属元素、希土類元素の組み合わせからなるプニクタイトの合成は非常に困難である。特に、詳細な物性研究には不可欠な純良単結晶試料の育成は極めて困難である。このような物質の合成に高压

合成法は強力な試料合成手段の一つである。本研究では、高压合成法を駆使して、新奇希土類プニクタイトを合成し、特異な物性の発見を目指した。

2. 研究の目的

(1) 新たな高压合成システムを開発することにより、高压環境下における試料の合成条件、単結晶育成条件を迅速に決定する技術確立し、効率的な新物質探索を可能にするシステムを構築する。

(2) 開発したシステムを用いて、新奇希土類プニクタイトを創製し、特異な超伝導や磁性の発現を目指す。

3. 研究の方法

(1) 既設の1段押しのカュービックアンビル型高压発生装置(UHP-500、室蘭工業大学)に、小型の6つの2段目アンビル及びアンビルガイドから成る組立集合体を組み込むことで、取扱いが容易な新たな高压合成システム(6-6型高压装置)を構築する。

(2) 高エネルギー加速器研究機構の放射光施設のキュービックアンビル型高压発生装置に、本研究で作製する組立集合体を設置し、放射光X線を用いた高温高压下における試料合成過程を“その場観察”し、試料合成条件を決定することで効率的な試料合成を可能にする。

(3) 新たに開発した高压技術を駆使して、リン化合物、ヒ素化合物を中心とした新奇希土類プニクタイトの試料合成を行い、新物質の結晶構造解析、物性評価を系統的に行う。

4. 研究成果

(1) 新たな高压合成システムとして、既設の1段押しのカュービックアンビル型高压発生装置(UHP-500、室蘭工業大学)に組込み用のアンビルガイド及び先端サイズ6mm角と4mm角の2種類の2段目アンビルを作製し、6-6型高压装置を構築した。

(2) 高エネルギー加速器研究機構(KEK)放射光利用施設(PF)に設置されているキュービックアンビル装置(MAX-80)に新たに作製したアンビルとアンビルガイドからなる組立集合体を取付け、高温高压下における試料合成過程のX線その場観察実験技術確立した。

(3) KEK PFにおける実験では、Sb系、As系の非充填スクッテルダイト化合物およびSmを含む充填スクッテルダイトリン化合物について、出発物質として、組成比どおりの元素粉末の混合物を用い、高压力下の試料合成過程のX線その場観察を行い、最適な合成条件を決定

した。

(4) KEK におけるX線その場観察実験により得られた情報を基に充填スクッテルダイト化合物の試料合成を行いCeFe₄As₁₂, GdFe₄As₁₂などの純良試料の合成に成功した。

(5) アルカリ土類金属元素を含むP系充填スクッテルダイト化合物 BaOs₄P₁₂, CaOs₄P₁₂, SrOs₄P₁₂、混合希土(ミッシュメタル)を部分充填したSb系充填スクッテルダイト化合物 Mm_xCo₄Sb₁₂ の合成に成功した。

(6) 得られた新物質の物性評価を行い、本研究ではじめて合成に成功した新物質 BaOs₄P₁₂, CaOs₄P₁₂, SrOs₄P₁₂ が、いずれも新超伝導体であることを発見した。

(7) 層状希土類リン化合物 YZn₃P₃, DyZn₃P₃ の高圧合成に成功した。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計18件)

C. Sekine, K. Ito, K. Akahira, Y. Kawamura, Y. Chen, H. Gotou, K. Matsuhira, Investigation of ferromagnetic filled skutterudite compound EuFe₄As₁₂, J. Phys.: Conf. Series, 査読有, 592 (2015) 012032/1-6
DOI: 10.1088/1742-6596/592/1/012032

Y. Kawamura, Y. Chen, T. Nakayama, R. Shirakawa, J. Hayashi, K. Takeda, C. Sekine, Magnetic Properties of Filled Skutterudite EuFe₄As₁₂ under Pressure, J. Phys.: Conf. Series, 査読有, 592 (2015) 012033/1-6
DOI: 10.1088/1742-6596/592/1/012033

Y. Chen, Y. Kawamura, J. Hayashi, C. Sekine, Thermoelectric properties of Yb_xCo₄Sb₁₂ prepared under high pressure, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 54 (2015) 055501/1-5
DOI: http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.54.055501

K. Iwasa, A. Yonemoto, S. Takagi, S. Itoh, T. Yokoo, S. Ibuka, C. Sekine, H. Sugawara, Nd-ion Substitution Effect on f-electron Multipole Order of PrRu₄P₁₂, Physics Procedia, 査読有, 75 (2015) 179-186
DOI: 10.1016/j.phpro.2015.12.193

Y. Kawamura, H. Mikage, Y. Chen, J. Hayashi, C. Sekine, H. Gotou, Z. Hiroi, Pressure Dependence of Superconductivity in Filled-Skutterudite YO₄P₁₂, Physics Procedia, 査読有, 75 (2015) 200-205
DOI: 10.1016/j.phpro.2015.12.025

C. Sekine, T. Ishizaka, K. Nishine, Y.

Kawamura, J. Hayashi, K. Takeda, H. Gotou, Z. Hiroi, Magnetic Properties of New Filled Skutterudite Compound BaFe₄As₁₂, Physics Procedia, 査読有, 75 (2015) 383-389
DOI: 10.1016/j.phpro.2015.12.046

C. Sekine, H. Kato, M. Kanazawa, Y. Kawamura, K. Takeda, M. Matsuda, K. Kihou, C.-H. Lee, H. Gotou, In-situ observation of Mm_xCo₄Sb₁₂ under high temperatures and high pressures, J. Phys.: Conf. Series, 査読有, 502 (2014) 012017/1-4
DOI: 10.1088/1742-6596/502/1/012017

C. Sekine, M. Takusari, Y. Kawamura, J. Hayashi, K. Takeda, M. Matsuda, H. Gotou, T. Yagi, Pressure Effects on Reentrant Metal-Nonmetal Transition of (Pr_{1-x}Ce_x)Ru₄P₁₂, JPS Conf. Proc., 査読有 3 (2014) 011013/1-6
DOI: http://dx.doi.org/10.7566/JPSCP.3.011013

C. Sekine, T. Kawata, Y. Kawamura, T. Yagi, Thermoelectric properties of Kondo semiconductor CeRu₄As₁₂ prepared under high pressure, J. Korean Phys. Soc., 査読有, 63 (2013) 359-362.
DOI: 10.3938/jkps.63.359

Y. Nakanishi, G. Koseki, D. Tamura, K. Kurita, T. Saito, M. Koseki, M. Nakamura, M. Yoshizawa, Y. Koyota, C. Sekine, T. Yagi, Ultrasound measurements on the skutterudite compound SmOs₄P₁₂, J. Korean Phys. Soc., 査読有, 62 (2013) 1855-1857.
DOI: 10.3938/jkps.62.1855

J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, K. Matsubayashi, P. P. Kong, Y. Kubo, Y. Kawamura, C. Sekine, C. Q. Jin, J. B. Goodenough, Y. Uwatoko, Pressure dependence of the superconducting transition temperature of the filled skutterudite YFe₄P₁₂, Phys. Rev. B, 査読有, 88 (2013) 024514/1-8.
DOI: 10.1103/PhysRevB.88.024514

Y. Kawamura, T. Kawaai, J. Hayashi, C. Sekine, H. Goto, J. Cheng, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, Pressure effect on the structure and superconducting transition temperature of filled skutterudites LaT₄P₁₂ (T=Fe, Ru), J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 82 (2013) 114702/1-4.
DOI: 10.7566/JPSJ.82.114702

C. Sekine, Y. Kiyota, Y. Kawamura, T. Yagi, Magnetic and electrical properties of filled skutterudite compound (Sm_{1-x}R_x)Ru₄P₁₂ (R=La, Y), J. Phys.: Conf. Series, 査読有, 391 (2012) 012061/1-4
DOI: 10.1088/1742-6596/391/1/012061

K. Matsui, K. Yamamoto, T. Kawaai, Y.

Kawamura, J. Hayashi, K. Takeda, C. Sekine, Structural instability of unfilled skutterudite Compounds MX_3 ($M = \text{Co, Rh, and Ir}$; $X = \text{As and Sb}$) under high pressure, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 81 (2012) 104604/1-7
DOI: 10.1143/JPSJ.81.104604

Y. Kawamura, Y. Kiyota, C. Sekine, M. Wakeshima, K. Matsuhira, Magnetic and transport properties of filled skutterudite $\text{SmOs}_4\text{P}_{12}$ under pressure, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 81 (2012) SB047/1-4
DOI: 10.1143/JPSJS.81SB.SB047

C. Sekine, M. Takusari, T. Yagi, Magnetic Phase Diagram of $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Ru}_4\text{P}_{12}$, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 80 (2011) SA024/1-3
DOI: 10.1143/JPSJS.80SA.SA024

K. Matsui, J. Hayashi, K. Akahira, K. Ito, Y. Fukushi, K. Takeda, C. Sekine, High-Pressure X-Ray Diffraction Study of Unfilled Skutterudite Compound RhAs_3 , J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 80 (2011) SA031/1-3
DOI: 10.1143/JPSJS.80SA.SA031

K. Takeda, K. Ito, J. Hyashi, C. Sekine, T. Yagi, Structural and electrical properties of new filled skutterudite compound $\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 80 (2011) SA029/1-3
DOI: 10.1143/JPSJS.80SA.SA029

[学会発表](計15件)

S. Deminami, Y. Kawamura, Y. Chen, M. Kanazawa, J. Hayashi, T. Kuzuya, K. Takeda, M. Matsuda, C. Sekine, High-pressure synthesis and physical properties of new filled skutterudite compound $\text{BaOs}_4\text{P}_{12}$, International Conference on High Pressure Science and Technology (AIRAPT-25), 2015年9月3日, Madrid, Spain

C. Sekine, T. Ishizaka, K. Nishine, Y. Kawamura, H. Gotou: Magnetic properties of new filled skutterudite compound $\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$, 20th International Conference on Magnetism (ICM2015), 2015年7月6日, Barcelona, Spain

Y. Chen, Y. Kawamura, C. Sekine, Thermoelectric properties of $\text{Yb}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{4-y}\text{Sb}_{12}$ prepared under high pressure, 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2015), 2015年9月29日, Sapporo Convention Center, 北海道札幌市, Japan

武田圭生, 白川涼平, 西根康平, 赤平慶太, 林純一, 川村幸裕, 関根ちひろ, $\text{EuFe}_4\text{As}_{12}$ の磁気転移温度の圧力効果と電子密度分布, 日本物理学会2015年秋季大会, 2015年9月17日, 関西大学(大阪府吹田市)

関根ちひろ, 出南真吾, 林純一, 川村幸裕, 武田圭生, リン系充填スクッテルダイト化合物の新物質探索, 日本物理学会第71回年次大会, 2016年3月22日, 東北学院大学(宮城県仙台市)

C. Sekine, K. Ito, K. Akahira, Y. Chen, Y. Kawamura, H. Goto, K. Matsuhira, Investigation of ferromagnetic filled skutterudite compound $\text{EuFe}_4\text{As}_{12}$, The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2014), 2014年7月7日, Grenoble, France

Y. Kawamura, T. Nakayama, R. Shirakawa, Y. Chen, J. Hayashi, K. Takeda, C. Sekine, Magnetic properties of filled skutterudite $\text{EuFe}_4\text{As}_{12}$ under pressure, The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2014), 2014年7月7日, Grenoble, France

M. Yogi, N. Higa, H. Niki, T. Kawata, C. Sekine, ^{75}As -NQR study of the hybridization gap semiconductor $\text{CeOs}_4\text{As}_{12}$, The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2014), 2014年7月7日, Grenoble, France

関根ちひろ, 伊藤高二郎, 赤平慶太, Yu Qi CHEN, 川村幸裕, 後藤弘匡, 松平和之, 充填スクッテルダイト化合物 $\text{EuFe}_4\text{As}_{12}$ の磁場中比熱, 日本物理学会2014年秋季大会, 2014年9月8日, 中部大学(愛知県春日井市)

出南真吾, 川村幸裕, 陳玉奇, M. Yuttana, 金澤昌俊, 林純一, 葛谷俊博, 武田圭生, 松田瑞史, 関根ちひろ, 新充填スクッテルダイト化合物 $\text{BaOs}_4\text{P}_{12}$ の高圧合成と電子物性, 第55回高圧討論会, 2014年11月22日, 徳島大学(徳島県徳島市)

C. Sekine, M. Takusari, Y. Kawamura, J. Hayashi, K. Takeda, M. Matsuda, H. Gotou, T. Yagi, Pressure effects on reentrant metal-nonmetal transition of $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Ru}_4\text{P}_{12}$, The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013), 2013年8月6日, 東京大学本郷キャンパス, 東京都文京区, Japan

C. Sekine, H. Kato, M. Kanazawa, Y. Kawamura, K. Takeda, M. Matsuda, K. Kihou, C. H. Lee, In-situ observation of $\text{Mm}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ under high temperatures and high pressures, The 1st International Conference on Light and Particle Beams in Materials Science (LPBMS2013), 2013年8月29日, つくば国際会議場, 茨城県つくば

市, Japan

関根ちひろ, 穂積昭人, 川田友和, 川村幸裕, 武田圭生, 松田瑞史, 近藤半導体 $\text{CeRu}_4\text{As}_{12}$ の La 置換効果, 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013年9月25日, 徳島大学 (徳島県徳島市)

関根ちひろ, 田鎖学, 加藤弘昂, 川村幸裕, 林純一, 後藤弘匡, 八木健彦, $\text{Pr}_{1-x}\text{CexRu}_4\text{P}_{12}$ の圧力効果, 日本物理学会第68回年次大会, 2013年3月27日, 広島大学 東広島キャンパス (広島県東広島市)

C. Sekine, T. Kawata, Y. Kawamura, T. Yagi, Thermoelectric properties of Kondo semiconductor $\text{CeRu}_4\text{As}_{12}$ prepared under high pressure, International Conference on Magnetism (ICM2012), 2012年7月9日, Busan, Korea

6 . 研究組織

(1)研究代表者

関根ちひろ (SEKINE, Chihiro)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：6 0 2 6 1 3 8 5

(2)研究分担者

武田圭生 (TAKEDA, Keiki)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：7 0 3 5 2 0 6 0