

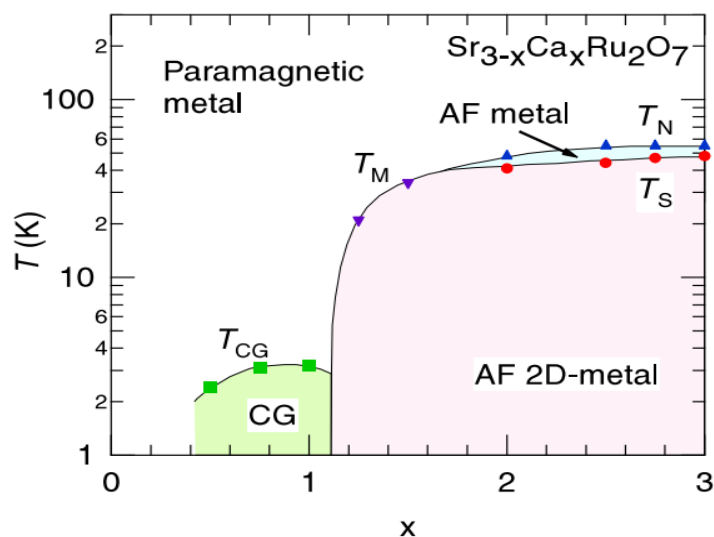
総合研究機構プロジェクト研究・研究成果報告書

プロジェクト名：複合極端条件下における新規電子状態の探索

プロジェクト代表者：片野進（理工学研究科・教授）

本プロジェクトでは、新規な電子状態の発見を目指して、遷移金属酸化物、有機化合物、希土類金属間化合物を中心に物質探索を進めるとともに、低温・高圧・強磁場下における、複合極端条件下での実験を可能にする実験装置の開発を行った。研究メンバーは代表者と佐藤一彦（理工学研究科・教授）、小坂昌史（理工学研究科・准教授）、谷口弘三（理工学研究科・准教授）である。以下に、得られた研究成果を列記する。

遷移金属酸化物の研究では、層状ルテニウム酸化物固溶体 $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ の Sr と Ca の濃度比を変

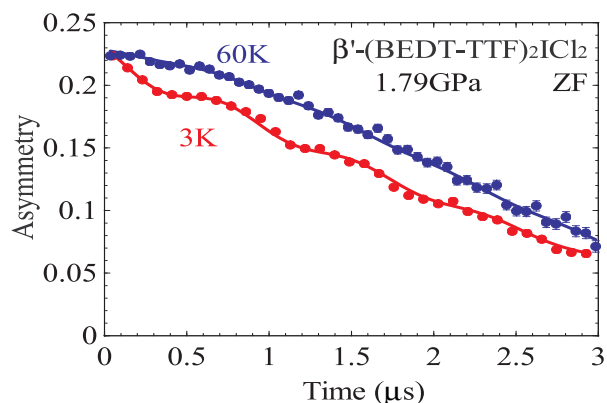


化させ、磁化、比熱、電気抵抗などの基礎物性を精密に測定するとともに、代表的な試料に対して中性子回折実験を行い結晶構造の微細な変化を調べた。図1はこの結果得られた固溶体の温度-組成相図である。組成 $x=0$ の $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ は増強されたパウリパラ磁性(Paramagnetism)を示すが、Caの増大とともに強磁性成分が発達し、クラスターガラス(Cluster Glass)と呼ばれる新規な磁性

図1. $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ の温度-組成相図

相が出現することが明らかになった。さらに Ca の組成が増え $x=1$ を超えると急激に反強磁性(Antiferromagnetism)に変化する。このような磁性の変化とともに伝導特性や熱特性も急激に変わる。これら物性の特徴的な変化は、Ru原子を取り囲む酸素の配置に関係しており、中性子回折によってこの微細な構造歪みが明らかになった。この構造歪みによって系の電子状態が大きく変わり、物性が変化する。

有機物質の研究では、典型的な有機モット絶縁体 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ の磁性状態を低温高圧下で調べた。この系は、常圧ではネール温度 22 K の反強磁性体であるが、加圧により金属化し 8 GPa の超高压下で超伝導へと転移を示す。転移温度は 14.2K であり、BEDT-TTF 系有機物質で最も高い転移温度

図2. β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ のゼロ磁場 μ SR 信号。

を持つ超伝導体である。この超伝導の起源には磁性が深く関与していると考えられている。我々は圧力下での磁性を調べるために高圧下でのミュオンスピン回転緩和法実験(μ SR)を行った。図2に圧力下における β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ の典型的なゼロ磁場 μ SRスペクトルを示す。反強磁性転移に伴うミュオン回転信号が検出されている。回転周波数から見積もられるミュオンサイトにおける内部磁場は常圧の値の6倍であり、ネール温度は48Kに増大していた。また、回転信号の振幅は低圧側では減少し、0.6GPa近傍で消失した。これらのことから0.6GPa以上では常圧とは別の磁気相が成長していると考えられる。今後、低圧側においてより詳細な測定を行う予定である。

高融点金属ルツボを用いて新しい希土類化合物の単結晶育成を進めた。希土類元素 Yb (イッテルビウム) や S (硫黄)、P (リン) などの沸点が低く、蒸発の激しい元素を含む物質の作成は密閉された環境で行う必要がある。容積の小さい空間に原料を封じ込める手法として、金属ルツボを用いる方法があり、模式図を図3に示す。ルツボは試料作成時に1000°C~2000°Cの温度に長時間置かれるために、高融点の金属を用いる必要があり、本研究ではモリブデンやタングステンを使用している。封入作業は元素が気化して漏れないように、手早く行わなければならない、状況に合わせてルツボの設計を変える必要がある。そのため、本プロジェクトの研究スペースに設置した、旋盤を用いて毎回、棒材から自作している。モリブデンやタングステン是非常に固いため、ルツボの製作にはかなりの時間がかかる。優先的に使用できる工作機械があることは研究の推進に大切なことと考える。図4は実際に原料を封入したモリブデンルツボの写真である。

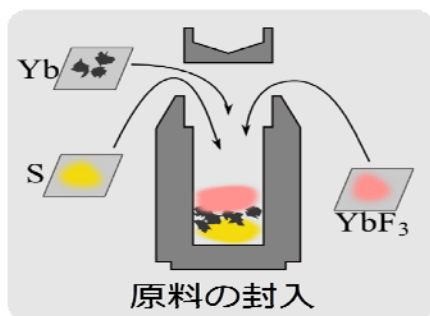


図3. 高融点金属ルツボの
模式図。



図4. 原料を封入した
モリブデンルツボ。

本プロジェクト研究で行った装置開発と研究技術開発について述べる。第一には、角度分解熱電能測定装置の開発が挙げられる。これは、熱電能を特殊な電極配置を利用して、角度の関数として準連続的に測定するものである。この測定装置は、金属棒から自ら工作して開発した。これを図5に示した。二つ目としては、高圧下電気分解法という新たな技術の開発である。この研究は、高圧技術と電気分解の技術を組み合わせたものであるが、ほとんど前例のない研究である。したがって、金属部品の設計や工作を試行錯誤をしながら行った。これについても、本研究スペースに設置した各種の工作機器を用いて開発と製作を行った。



図5. 角度分解熱電能測定装置