

平成 21 年 4 月 1 日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間： 2007～2008  
 課題番号：19740211  
 研究課題名（和文） セリウムの圧力誘起相転移と量子臨界現象  
 研究課題名（英文） Pressure-induced phase transition and quantum critical phenomena in cerium metal  
 研究代表者  
 大橋 政司（OHASHI MASASHI）  
 金沢大学・環境デザイン学系・准教授  
 研究者番号：10336000

## 研究成果の概要：

本研究では Ce 単体金属を研究対象とした。加圧にともなう磁気秩序の消失、圧力誘起構造転移、圧力誘起超伝導の起源といった問題を明らかにするために、精密な高圧下精密物性測定システムの開発および様々な臨界現象の観測を行った。装置の組み立て及び種々の予備測定の後、10GPa までの圧力領域にて超伝導転移温度  $T_c$  および臨界磁場  $H_{c2}$  の測定をおこなった。コヒーレンス長の圧力依存性などについて、通常金属との比較や 4f 電子が超伝導に及ぼす寄与などの分析をおこなった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,100,000	0	2,100,000
2008 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	360,000	3,660,000

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：セリウム・重い電子系・超伝導・圧力・量子相転移

## 1. 研究開始当初の背景

d 電子や f 電子を含む強相関係物質を対象にした、低温高圧下における電子物性の研究が盛んに行われている。Ce は 1 個あたり 1 個の 4f 電子を持つ元素である。Ce を含む化合物において、f 電子の波動関数はよく局在しており、この局在モーメントと伝導電子との相互作用により抵抗極小の現象で知られている近藤効果や磁気秩序を発現させる RKKY 相互作用を起こすものがある。また、この局在モーメントの存在により電子比熱

係数  $\gamma$  は Cu ( $\gamma=0.7\text{mJ/mol}\cdot\text{K}^2$ ) などの通常金属に比べて Ce 化合物は 100 倍から 1000 倍もの大きい値を示す(例:  $\text{CeAl}_2=140\text{mJ/mol}\cdot\text{K}^2$ ,  $\text{CeCu}_6=1.5\text{J/mol}\cdot\text{K}^2$ )。  $\gamma$  は電子の質量に比例しており、 $\gamma$  が大きい物質は低温領域で有効質量が大きいことを意味しており、このような性質を持つ物質は「重い電子系物質」と言われる。Ce の f 電子の寄与を調べる為にこれまで様々な試みがなされてきた。(1)Ce を非磁性物質(例えば La など)で希釈し、f 電子の寄与を制御する。(2)磁場や圧力と言った外部

パラメーターを用いて各種相互作用を制御するといった手法がその代表例である。両者とも基本的には化合物中の f 電子の電子状態を制御している事になる。

いっぽう、本研究では Ce 単体金属の性質に着目した。要点は以下の通りである。

- (1)  $\gamma$  相、 $\alpha$  相はともに fcc 構造、 $\beta$  相は hcp 構造である。大気圧では温度を下げる事により、 $\gamma$  相 $\rightarrow\beta$  相 $\rightarrow\alpha$  と  $\beta$  の混相というように移り変わって行く。 $\beta$  相は反強磁性秩序を持ち、 $T_N=10$  K である。 $T_N$  は加圧によって減少し、0.4GPa 付近で消失する。
- (2) 室温で加圧すると 0.7GPa 程度で  $\gamma$  相から  $\alpha$  相への 1 次の相転移をおこす。 $\gamma$ - $\alpha$  転移はで大きな体積変化をともなった価数転移であり、f 電子の状態は大きく異なる。
- (3) さらに加圧すると 5GPa 程度で  $\alpha$  相から  $\alpha'$  相への相転移をおこす。 $\alpha'$  相は hcp 構造との説がある。30 年以上前に 5GPa 付近で超伝導転移が見つかっているがその後の進展は無い。

## 2. 研究の目的

Ce 単体金属の物性は、Ce 化合物で現在トピックとしてとり上げられている、加圧にともなう磁気秩序の消失、圧力誘起構造転移、圧力誘起超伝導等といった問題をほぼ全て網羅している。これまでほとんど手つかずであった事が不思議ですらあるが、酸化しやすく扱いにくい試料である事、1 次の相転移を含み、精密な圧力制御が必要であった事が理由の一つとしてあったと思われる。本研究では申請者の高圧下精密物性測定の経験を生かし、Ce 単体金属における圧力誘起相転移およびその近傍における臨界現象の観測を目的とする。

- (1)  $\beta$ -Ce の高圧下における磁気秩序の消失。 $\beta$ -Ce の  $T_N$  は常圧で 10K であるが(この温度付近では  $\alpha,\beta$  相が共存しているが、にともなう異常は電気抵抗率、帯磁率、比熱等からはっきり見える)、加圧によって減少し、0.4GPa 付近で消失することが申請者等の研究でわかっている。この現象は Ce 化合物で議論されている Doniach の相図(加圧によって磁気秩序が消失し、0 になる量子臨界点近傍で非フェルミ液体や超伝導が誘起される)を想起させる。 $\beta$ -Ce においても量子臨界点を求め、その近傍における新奇な電子物性を探索する。
- (2)  $\alpha$ -Ce の電子物性。価数揺動状態にある  $\alpha$ -Ce について、電気抵抗、帯磁率、比

熱、熱膨張等から f 電子の寄与とその圧力依存性を調べる。

- (3) 圧力誘起超伝導の探索。超伝導に関しては過去に 1 例だけ報告があるものの、その後の進展が無く、詳しい事はわかっていない。超伝導転移温度や臨界磁場等の圧力依存性を詳細に調べ、その起源や f 電子の寄与、電子相関相互作用の有無を調べる。

## 3. 研究の方法

(平成19年度)

予備測定として CeAl<sub>2</sub>, CePtSi<sub>2</sub> など重い電子系化合物を練習台として、希釈冷凍機を用いた電気抵抗、磁気抵抗測定システムを立ち上げた。

Ce については、低圧側 (<0.7 GPa) の  $\beta$  相とその近傍について、電気抵抗や磁気抵抗測定から圧力誘起量子相転移の探索をおこなった。

また、同時並行で 10GPa 以上の超高压発生が可能な静水圧下精密物性測定装置を開発した。タングステンカーバイド製の対向アンビルを使用し、一般的なダイヤモンドアンビルの数十倍の試料空間を確保したものである。これによって歪みに敏感な Ce の静水圧下測定が可能となった。5GPa 以上の  $\alpha'$  相において、低温高圧における電気抵抗率・磁気抵抗測定をおこなった。

(平成20年度)

本研究において開発したブリッジマン型圧力セルを超伝導マグネット付きクライオスタットに組み込む事により、10GPa までの圧力領域にて  $T_c$ ,  $H_{C2}$  の測定をおこなった。得られた成果を基に、コヒーレンス長の圧力依存性などについて、通常金属との比較や 4f 電子が超伝導に及ぼす寄与などの分析をおこなった。

## 4. 研究成果

CeAl<sub>2</sub>, CeNiGe<sub>2</sub>, CePtSi<sub>2</sub> など重い電子系化合物について、希釈冷凍機を用いた電気抵抗を行い、圧力誘起量子相転移を発見した。その近傍に見られる非フェルミ液体的振る舞いや、特に CePtSi<sub>2</sub> においては圧力誘起超伝導を発見した。P>1.5GPa の比較的低い圧力領域で超伝導転移が起こる事から、比熱や NMR 等さまざまな物性測定が可能であるのが強みである。今後は詳細な物性測定による多角的な検討を行いたい。

Ce の  $\beta$  相は常圧では  $T_N=10$ K の反強磁性体であるが、加圧とともに  $T_N$  は下降し、0.7GPa で消失した。また磁気抵抗もこの近傍で急激に消失した。その後の価数揺動相において、170%もの巨大磁気抵抗を発見した。

Ce の高圧下  $\alpha$  相において、電気抵抗測定を 10GPa まで行うことができた。5GPa 以上

の $\alpha'$ 相において、 $T_c=1.7\text{K}$  付近で超伝導にもなうゼロ抵抗が観測された。 $T_c$  は加圧とともに減少した。

これらの成果は今年度中に学術雑誌に投稿予定である。また今後は、ブリッジマン型圧力セルにコイルを組み込む事によるマイスナー効果測定、交流法による比熱測定などにも取り組み、超伝導に関する各種パラメータや圧力依存性を求める。Ce 単体金属の超伝導相を詳細に調べる事で、重い電子状態における超伝導の発現機構を明らかにしたい。

#### 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. Development of pressure cell for specific heat measurement at low temperature and high magnetic field, T. Kawae, K. Yaita, Y. Yoshida, Y. Inagaki, M. Ohashi, G. Oomi, K. Matsubayashi, T. Matsumoto, Y. Uwatoko, *Review of Scientific Instruments* **80** (2009) 025102-1-5, 査読有り
2. Hall effect in  $\text{CeAl}_2$  under high pressure, Hidenori Miyagawa, Masashi Ohashi, Tomohito Nakano, Gendo Oomi, Isamu Satoh and Takemi Komatsubara, *Journal of physics: Conference Series* **150** (2009) 042127-1-4, 査読有り
3. A technique for precise electrical-transport measurements under pressure above 10 GPa, Masashi Ohashi, *Journal of physics: Conference Series* **121** (2008) 122022-1-4, 査読有り
4. Electronic states of single crystal  $\text{CeAl}_2$  near the pressure-induced quantum critical point, H. Miyagawa, G. Oomi, M. Ohashi, I. Satoh, T. Komatsubara, M. Hedo, Y. Uwatoko, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 064403-1-8, 査読有り
5. Effects of pressure on electrical resistivity and magnetoresistance of  $\beta\text{-Ce}$ , Yukio Sakigawa, Masashi Ohashi, Gendo Oomi, *Journal of the physical society of Japan*. **76** (2007) Suppl. A, pp. 66-67, 査読有り
6. Synthesis of heavy fermion Ce compound under high pressure, Gendo Oomi, Hidenori Miyagawa, Masashi Ohashi, Tatsuya Kawae, Tomoaki Kubo, Takumi Kato, *Journal of the physical society of Japan*. **76** (2007) Suppl. A, pp. 72-73, 査読有り
7. Low-energy Magnetic Excitations in  $\text{CeAl}_2$  under Pressure Investigated by investigated by  $^{27}\text{Al}$ -NQR Magnetic Resonance Measurements, S. Tomisawa, S. Wada, M. Ohashi and G. Oomi, *Journal of the physical society of Japan*. **76** (2007) Suppl. A, pp. 164-165, 査読有り
8. A new apparatus for precise electrical-transport measurements under quasi-hydrostatic pressure up to 15 GPa, Masashi Ohashi, Gendo Oomi, *Journal of the physical society of Japan*. **76** (2007) Suppl. A, pp. 226-227, 査読有り
9. AC magnetic susceptibility studies of single crystalline  $\text{CeNiGe}_2$  under high pressure, Masashi Ohashi, Gendo Oomi, Isamu Satoh, *Journal of the physical society of Japan* **76** (2007) 114712 1-3, 査読有り

[学会発表] (計 25 件)

1. 八板克仁, 諸富大樹, 和田統, 吉田靖雄, 稲垣祐次, 河江達也, 大橋政司, 巨海玄道, 松林和幸, 上床美也, AgPdCu 合金を用いた圧力セルの開発 II, 日本物理学会第 64 回年次大会, 立教大学, 2009 年 3 月 27~30 日
2. 中野智仁, 大橋政司, 松林和幸, 上床美也, 巨海玄道,  $\text{CePtSi}_2$  の圧力効果 II, 日

- 本物理学会第 64 回年次大会, 立教大学, 2009 年 3 月 27~30 日
3. 河江達也, 八板克仁, 稲垣祐次, 大橋政司, 巨海玄道, 松林和幸, 上床美也, 松本武彦, 柄木良友, 高硬度合金 Ag-Pd-Cu の超低温実験への応用, 日本物理学会第 64 回年次大会, 立教大学, 2009 年 3 月 27~30 日
  4. 大橋政司,  $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$  における磁性と超伝導の競合と圧力効果, 文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究「重い電子の秩序化」第 1 回研究会, 東大物性研, 2009 年 3 月 9~11 日
  5. 中野智仁, 大橋政司, 松林和幸, 上床美也, 巨海玄道,  $\text{CePtSi}_2$  の圧力下輸送特性, 日本物理学会九州支部例会, 福岡工業大学, 2008 年 12 月 6 日
  6. 八板克仁, 和田統, 吉田靖雄, 稲垣祐次, 河江達也, 大橋政司, 巨海玄道, 松林和幸, 上床美也, 松本武彦, AgPdCu 合金を用いた圧力セルの開発, 日本物理学会九州支部例会, 福岡工業大学, 2008 年 12 月 6 日
  7. 中野智仁, 大橋政司, 松林和幸, 上床美也, 巨海玄道,  $\text{CePtSi}_2$  の圧力効果, 日本物理学会秋期大会, 岩手大学, 2008 年 9 月 20~23 日
  8. 八板克仁, 諸富大樹, 和田統, 吉田靖雄, 稲垣祐次, 河江達也, 大橋政司, 巨海玄道, 松林和幸, 上床美也, AgPdCu 合金を用いた圧力セルの開発, 日本物理学会秋期大会, 岩手大学, 2008 年 9 月 20~23 日
  9. Hidenori Miyagawa, Masashi Ohashi, Tomohito Nakano, Gendo Oomi, Isamu Satoh, Takemi Komatsubara, Hall effect in  $\text{CeAl}_2$  under high pressure, 25<sup>th</sup> international conference on Low Temperature Physics (LT25), Amsterdam, NL, August 6-13, 2008
  10. 八板克仁, 和田統, 吉田靖雄, 稲垣祐次, 河江達也, 大橋政司, 巨海玄道, 極低温強磁場実験用圧力セルの開発 II, 日本物理学会第 63 回年次大会, 近畿大学, 2008 年 3 月 22-26 日
  11. 大橋政司, 金沢大学における高圧技術, 超域研究機構高圧研究会, 新潟大学, 2008 年 1 月 11 日
  12. 八板克仁, 和田統, 吉田靖雄, 稲垣祐次, 河江達也, 大橋政司, 巨海玄道, 極低温強磁場実験用圧力セルの開発, 第 113 回日本物理学会九州支部例会, 大分大学, 2007 年 12 月 1 日
  13. 酒井久美子・宮川英典・大橋政司・浅野貴行・巨海玄道・久保友明・加藤工・河江達也, Ce 化合物の高圧合成, 第 48 回高圧討論会, 倉吉パークスクエア, 2007 年 11 月 20-22 日
  14. 宮川英典, 大橋政司, 巨海玄道, 佐藤伊佐務, 小松原武美, 強磁性  $\text{ErAl}_2$  における Ce 置換効果 II, 日本物理学会第 62 回年次大会, 北海道大学, 2007 年 9 月 21~24 日
  15. 大村美央, 巨海玄道, 大橋政司, 佐藤伊佐務, 青木晴善, 小松原武美, 高圧下における  $\text{CeAu}_2\text{Si}_2$  の磁性と伝導, 日本物理学会第 62 回年次大会, 北海道大学, 2007 年 9 月 21~24 日
  16. 酒井久美子, 宮川英典, 大村美央, 巨海玄道, 大橋政司, 高圧下における  $\alpha$ -Ce の電気抵抗及び磁気抵抗, 日本物理学会第 62 回年次大会, 北海道大学, 2007 年 9 月 21~24 日
  17. 八板克仁, 和田統, 吉田靖雄, 稲垣祐次, 河江達也, 大橋政司, 巨海玄道, 極低温強磁場実験用圧力セルの開発, 日本物理学

- 会第 62 回年次大会,北海道大学, 2007 年 9 月 21~24 日
18. 大橋政司, f 電子系化合物の高圧物性, 第 2 回連携物性研究会, 金沢大学, 2007 年 9 月 7-8 日
  19. Masashi Ohashi, Gendo Oomi, A technique for precise electrical- transport measurements at low temperatures under pressure above 10 GPa, Joint 21st AIRAPT and 45th EHPRG international Conference on High Pressure and Technology, Catania, Italy, September 17-21, 2007
  20. Hidenori Miyagawa, Takeshi Sakai, Masashi Ohashi, Gendo Oomi, Thermal expansion measurement using strain gauge under high pressure – application to rare earth compounds, The Asian Thermophysical Properties Conference, Fukuoka, Japan, August 21-24, 2007
  21. Gendo Oomi, Mio Ohmura, Kumiko Sakai, Masashi Ohashi, B.K.Cho, Pressure-induced electronic instability near the border of magnetic ordering, APCTP and MPI-PKS Summer School & Workshop on Strongly Correlated Electron System, Pohang, Korea, August 5-10, 2007
  22. 大村美央・大橋政司・巨海玄道・佐藤伊佐務・青木晴善・小松原武美,  $CeAu_2Si_2$  の反強磁性に及ぼす圧力・磁場効果, 第 24 回希土類討論会, 九州大学医学部百年記念講堂, 2007 年 5 月 17~18 日
  23. 大橋政司, 崎川幸夫, 巨海玄道, B.K.Cho,  $HoNi_2B_2C$  の超伝導特性に及ぼす圧力効果と Y による希釈効果, 第 24 回希土類討論会, 九州大学医学部百年記念講堂, 2007 年 5 月 17~18 日
  24. 宮川英典, 大橋政司, 巨海玄道, 浅野貴行, 久保友明, 加藤工, 河江達也, M. Mihalik, V.

Sechovsky,  $CeIn_3$  の高圧合成とその基礎物性, 第 24 回希土類討論会, 九州大学医学部百年記念講堂, 2007 年 5 月 17~18 日

25. 酒井久美子・大橋政司・巨海玄道, 高圧下における  $\alpha$ -Ce 及び  $\gamma$ -Ce の磁気抵抗効果, 第 24 回希土類討論会, 九州大学医学部百年記念講堂, 2007 年 5 月 17~18 日

〔図書〕 (計 1 件)

1. Novel Pressure-induced Phenomena in Condensed Matter Systems, *Journal of the physical society of Japan* 76 suppl. A, edited by T. Kagayama, M. Ohashi, Y. Uwatoko (2007), p1~231.

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

大橋 政司 (OHASHI MASASHI)  
金沢大学・環境デザイン学系・准教授  
研究者番号: 10336000

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし