

論文の内容の要旨

論文題目

10 GPa 級小型高圧力発生装置の開発と 充填スクッテルダイト化合物の圧力効果の研究

Development of 10 GPa class micro high pressure apparatus and study of pressure effect on filled skutterudite compounds

氏名 栗田 伸之

高圧力下物性研究は近年目覚ましい発展を遂げ、様々な分野において数多くの成果を挙げている。高圧力の利点は、物質の構成元素の一部をイオン半径の異なる元素で置換する元素置換効果とは異なり、結晶に不純物を加えることなく連続的に物質の体積収縮を行うことが出来る点である。ごく最近では、酸素や鉄の超伝導^[1,2]、CePd₂Si₂等の反強磁性転移が消失する近傍の圧力下での超伝導^[23]、UGe₂の強磁性と超伝導の共存^[4]などが、高圧力下において発見されている。このように高圧力下で次々と新発見がなされる過程を見ると、高圧力下にはまだまだ新しい物理現象が隠れているように思われる。しかしながら、盛んに行われている高圧力下物性研究はせいぜい3 GPa (3万気圧)までの圧力領域である。それを超える高圧力発生のためには、試料空間を著しく小さくする必要があり、高度なセッティング技術が要求される。従って、3 GPa以上の高圧力下における物性研究は光学的な測定を除いてほとんど行われていないのが現状である。そこで、電気抵抗、比熱、磁化等の物性測定が3 GPaを大きく上回る10 GPaに至るまで極低温・強磁場において確立されれば、個々の物質の物性解明にとどまらず、物質科学に新展開をもたらすような新奇物性の発見に至ることは必至である。

Pr系化合物として初めての重い電子系超伝導体 PrOs₄Sb₁₂^[5]を代表に、強相関電子系特有の異常物性が充填スクッテルダイト化合物という物質群において数多く発見され、近年注目を集めている。充填スクッテルダイト化合物は RT_4X_{12} (R = rare earth etc, T = Fe, Ru, Os, X = P, As, Sb) で表され、 R 、 T 、 X の元素の組み合わせにより、超伝導、磁気秩序、四極子秩序、金属 - 絶縁

体転移、重い電子状態、非フェルミ液体等バラエティーに富んだ物性を示す。ところが、本化合物の統一的なシステムの理解はさることながら、個々の化合物の物性でさえも解明が進んでいない。充填スクッテルダイト化合物では、伝導電子と $4f$ 電子の強い $c-f$ 混成が各化合物の示す物性に大きく関わっているため、その混成の大きさを人為的に制御することが出来る高圧力下研究が非常に有効であると考えられる。ここで、充填スクッテルダイト化合物は大きな体積弾性率を示すものが多い。従って、本化合物の有意義な高圧力下研究のためには、最も大きな圧力発生が期待されるダイヤモンドアンビルセル圧力発生装置 (Diamond Anvil Cell: DAC) を用いることが必須となる。

そこで本研究では、従来の DAC にはない特性を備えた新たな DAC を開発し、それを用いた高圧力下精密物性測定を行うことにより、充填スクッテルダイト化合物の高圧力下物性を明らかにすることを目的とした。

まず始めに、10 GPa の高圧力発生を念頭に置いたターンバックル式 DAC の開発を行った。その模式図及び写真を図 1 に示す。本装置では従来の DAC に存在していた複雑な調整機構等を取り除くことで、装置サイズを著しく小型化 (直径 6.4 mm、長さ:6.7 mm) することが出来た。それにより、高い磁場やより低い温度及びそれらの環境下における試料の回転、更には PPMS や MPMS 装置等の市販の装置への搭載が可能である。本研究では、装置及びガスケットの材料や圧力媒体等の最適化を行うことにより、ターンバックル式 DAC を用いて 10 GPa 以上の圧力を発生させることに成功している。このようなサイズで 10 GPa 以上の圧力発生が可能な装置は世界を見回しても例を見ない。ここで、圧力発生装置として DAC を用いる場合には、静水圧性や発生圧力の温度変化などが懸念される。静水圧性に関しては、高圧力まで静水圧性の良いキュービックアンビル高圧力発生装置 (Cubic Anvil Cell: CAC) を用いて得られた結果との比較により、ターンバックル式 DAC を用いても同等の精度で測定できることが実証された。また、低温 ($T=4.2$ K) において発生圧力が 1~2 割上昇することが分かり、他の DAC と比較して発生圧力の温度変化が小さいことも確認された。更にターンバックル式 DAC の大きさを生かして、PPMS を用いた多重極限環境下における

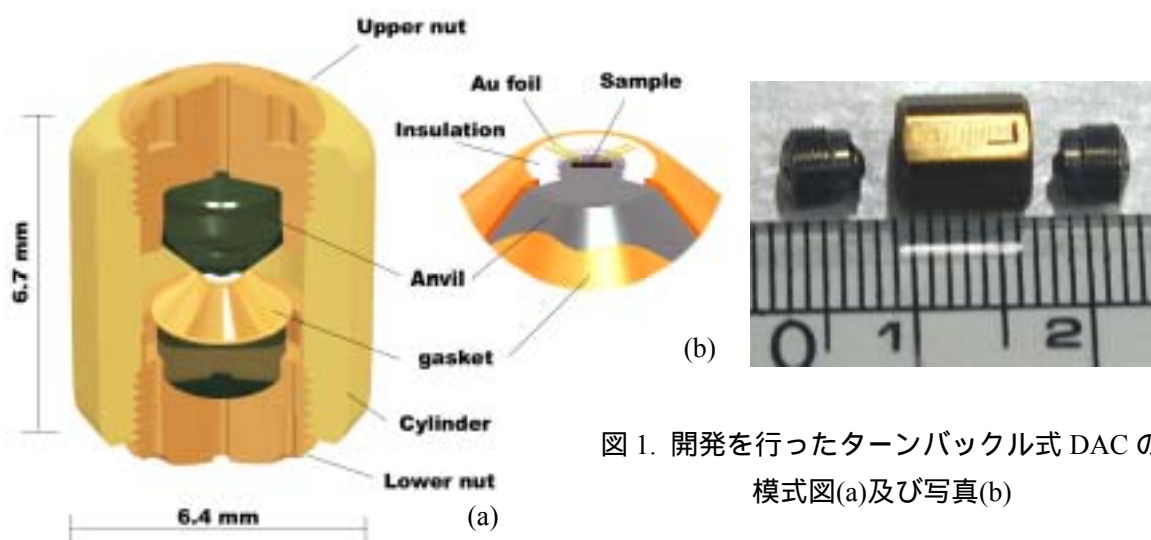


図 1. 開発を行ったターンバックル式 DAC の模式図(a)及び写真(b)

自動制御測定を行い、精度良い結果が得られることも分かった。

DAC の試料空間は非常に小さい (直径 $< 300 \mu\text{m}$) ため、電気抵抗等の端子を外部に取り出す必要のある測定は困難を極める。電気抵抗は基本的で最も重要な物理量の一つであるが、DAC を用いた 4 端子法による電気抵抗測定は高圧力技術の中で最も困難なものの一つとされる。これまで DAC を用いた 4 端子法による電気抵抗測定は、セッティング方法等がベールに包まれていたため、ごく一部の者にしか遂行することが出来なかった。例えば長さ $200 \mu\text{m}$ 以下の試料に電極端子を 4 本取り付けるという作業一つ取り上げても、高度な技術及び知識が要求される。筆者は幾多の困難を乗り越え、DAC を用いた 4 端子法による電気抵抗測定法を習得し、安定した 10 GPa 以上の高圧力下電気抵抗測定を可能にした。本論文ではその経験を生かして、電気抵抗用のセッティングやガスケット作成の方法を可能な限り詳細に記した。

本研究では高圧力下研究の対象試料として、それぞれ特異な物性を示す $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ 及び $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$ を選定した。 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ は Pr 化合物として初めて発見された重い電子系超伝導体であり、多くの点において Ce や U 化合物の重い電子系超伝導体とは異なる性質を示している^[5]。 $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ は、ほとんどの Ce 系充填スクッテルダイト化合物が半導体であるのに対して例外的に金属であり、低温では非フェルミ液体として振る舞う^[6]。 $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$ は Sm 化合物で初めての重い電子系強磁性体であり^[7]、重い電子状態及び強磁性秩序発現機構の解明について現在研究が進められている。いずれの化合物の示す物性も c - f 混成が大きな役割を果たしていると考えられ、高圧力下研究に大きな期待が寄せられている。

上記 3 種類の化合物に対して、ターンバックル式 DAC 及び従来の圧力発生装置を用いた電気抵抗測定等より得られた結果及び明らかになった点を以下にまとめる。

1. $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$

- 測定を行った最高圧力 $P = 9.8 \text{ GPa}$ においても $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ は超伝導転移を示す。(図 2)
- 超伝導転移直上の温度領域における結晶場の効果を反映した電気抵抗の振る舞い(上に凸)は、約 8 GPa を境に大きく変化し、大きな係数 A を持つ電気抵抗の T^2 依存性が出現した。
- 6.1 GPa までの圧力領域では磁場誘起秩序 FIOP が存在するが、 7.0 GPa 以上では FIOP の消失が示唆される。
- 結晶場分裂の大きさ Δ_{CEF} 、超伝導転移温度 T_c 及び有効質量 m^* の圧力依存性から、約 1.5 GPa 以上では、超伝導及び重い電子状態形成に結晶場励起が大きく関与していると考えられる。

2. $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$

- $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ は、 6 GPa 以上の高圧力下において、低温領域を中心に金属 - 絶縁体転移を起こすことを明らかにした。(図 3)
- 活性化型の半導体として見積もった低温領域におけるエネルギーギャップは加圧と共に大きくなり、 10.0 GPa では全温度領域において半導体的振る舞いを示した。
- $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ における格子定数の減少と共にエネルギーギャップが大きくなる傾向は、他の Ce 系スクッテルダイト化合物と同様であることが分かった。
- $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ の高圧領域における半導体相は、 cf 混成に起因した近藤半導体であることが示

唆される。

3. $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$

- Ce系化合物と同様に $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$ においても、近藤効果による電気抵抗の肩が加圧により高温側へシフトすることが明らかになった。
- $P \leq 13.0$ GPa の圧力領域において強磁性転移に伴う電気抵抗の異常が観測され、 $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$ が $P = 13.0$ GPa においても強磁性体であることが明らかになった。

本研究では3種類の充填スクッテルダイト化合物に対して、電気抵抗の振る舞いから高圧力下物性を明らかにしたが、更に高圧力下研究を進めていくためには磁化や比熱等の物理量についても測定を行う必要がある。ターンバックル式 DAC は MPMS における磁化測定が可能なサイズとなっており、実際 Fe_2P 等の高圧力下磁化測定にも成功している^[8]。ただし、試料以外の圧力発生装置等のバックグラウンドが大きいいため、試料における磁化の小さな変化を捉えることは困難である。従って、装置及びガスケットの材料として磁化の小さなものを用いる必要があり、今後材料の最適化等を行う予定である。比熱に関しては、現在ターンバックル式 DAC を用いた ac 比熱測定法を開発中である。

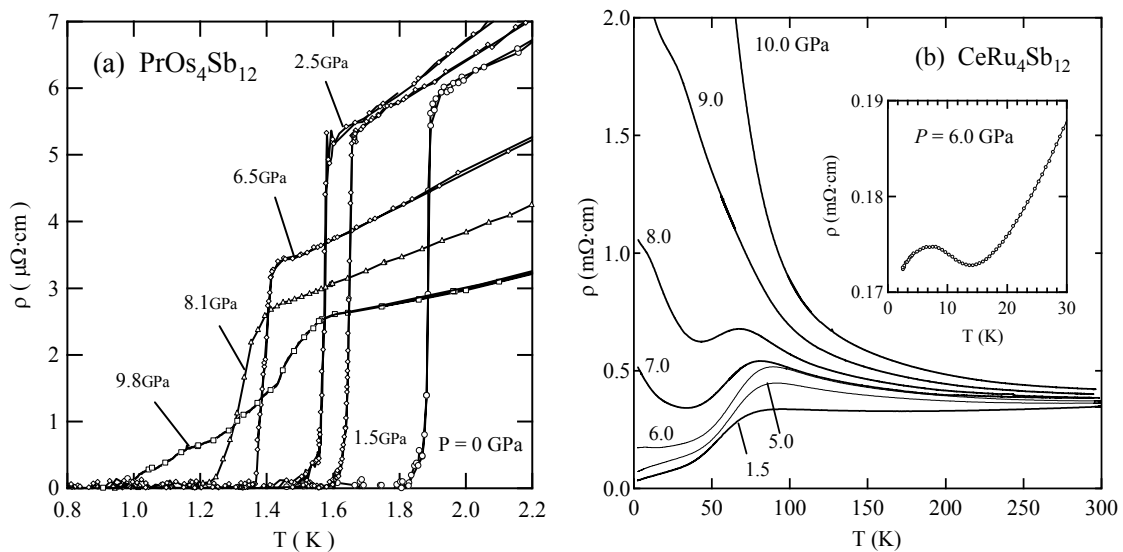


図 2. 10 GPa までの高圧力下における(a) $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ 及び(b) $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ の電気抵抗の温度依存性

参考文献

- [1] K. Shimizu et al., *Nature* **393** (1998) 767. [2] K. Shimizu et al., *Nature* **412** (2001) 316.
- [3] R. Movshovich et al., *Phys. Rev. B* **53** (1996) 8241.
- [4] S. S. Saxena et al., *Nature* **604** (2000) 587.
- [5] E. D. Bauer et al., *Phys. Rev. B* **65** (2002) 100506.
- [6] N. Takeda et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (2003) L229.
- [7] N. Takeda et al., *Physica B* **259-261** (1999) 92.
- [8] L. Chen et al., *J. Magn. Magn. Mater.* to be published.