

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 栗田伸之

本論文では超小型のダイヤモンドアンビルセルを用いた超高压発生装置を開発し、各種の希土類充填スクッテルダイト化合物における高压下の電気抵抗測定を行った結果が述べられている。充填スクッテルダイト化合物は重い電子状態や異方的超伝導、金属絶縁体転移、多極子秩序などさまざまな新奇物性が出現することで近年非常に精力的に研究されている物質群である。

本論文は5章から構成されている。第1章では、強相関f電子系物質における高压実験の意義について概説したのち、充填スクッテルダイト化合物の全般的な紹介がされ、本研究の目的が述べられている。第2章では種々の高压発生装置や圧力校正法、圧力媒体などについての基本的な事柄が述べられ、また本研究で実験を行った充填スクッテルダイト化合物 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ および $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$ における先行する実験結果についてまとめられている。

第3章では、本研究で用いた高压発生装置である2層式ピストンシリンダー、キュービックアンビルおよびダイヤモンドアンビルセル (DAC) についての紹介および実験手順が述べられている。この内、DACを用いた実験手法についてはその詳細が第4章に記述されている。DACは2つの単結晶ダイヤモンドの間に孔の空いた金属板(ガスケット)を挟み、両ダイヤモンドを押しこむことで孔の中の試料に圧力を加える装置である。DACは比較的手軽に超高压を発生することができるため広く使われており、過去には350 GPaの発生に成功した例もある。しかし試料空間が非常に狭い(通常300 μm 以下)ため、X線や光学測定などに主に用いられ、端子付けの必要な電気抵抗測定に使われることは少ない。ことに信頼性の高い四端子抵抗測定を行うためには高度の技術が必要であり、また静水圧性の確保には細心の注意を払う必要がある。本研究では、10 GPa までではあるが静水圧性の良い圧力を発生できる超小型のDACの開発に成功している。その大きさは従来のものと比べて約1/10と小さいため、希釈冷凍機などに導入しかつ回転機構と組み合わせることも可能になった。合わせて微小試料に4つの電極を取り付ける技術を確立し、10 GPa までの超高压極低温下の高精度の四端子電気抵抗測定を可能にした。

第5章では、開発したDACを用いて行った各種スクッテルダイト化合物 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ および $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$ の高压下の電気抵抗測定の結果について述べられている。このうち最も興味深い結果が新奇の重い電子超伝導体として知られている $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ における圧力効果である。 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ は Pr 化合物としては初めての重い電子

超伝導体としてのみならず、超伝導相が磁場誘起の反強四極子秩序相に隣接することから四極子揺らぎを媒介とする超伝導機構の可能性もあり、非常に注目されている物質である。この系における Pr^{3+} の結晶場状態は、 Γ_1 基底一重項と約 7K 付近にある Γ_4 励起三重項からなる擬四重項であることが知られており、 Γ_1 - Γ_4 間の四極子励起が重要であると考えられている。特に四極子エキシトンを媒介とする超伝導機構が最近理論的に提案されている。この場合、超伝導転移温度 T_c は Γ_1 - Γ_4 間のエネルギー間隔 Δ とは負の相関 (Δ が減少すると T_c が上昇する) があることが期待される。これを実験的に検証するには圧力をかけて Δ を変化させたときの T_c の変化を見ればよいが、先行する 1.5 GPa までの実験では Δ と T_c の間には正の相関 (加圧によって Δ と T_c が共に低下) があることが指摘されていた。本研究は 10 GPa、0.5K、18T までの高圧下磁場中電気抵抗測定により $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の磁場-温度-圧力相図を明らかにし、約 2 GPa 以上で T_c は低下し続けるのに対して Δ が上昇に転ずることを示した。これは四極子エキシトン機構で期待される振る舞いであり、同機構を支持する実験結果であると言える。このほか、 $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ では圧力誘起の半金属-半導体転移の相図の決定、重い電子強磁性体 $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$ では加圧による近藤温度の上昇と強磁性の抑制効果を明らかにした。

以上のように、本研究は精密電気抵抗測定が可能な超小型の DAC の開発に成功し、10 GPa の超高圧環境を希釈冷凍機温度、20T までの高磁場領域に導入する道を拓いたと言える。この成果はこの分野の進展に大きく貢献することが期待される。

なお、本論文の第 4 章および第 5 章の一部は、上床美也、辺土正人、菅原仁、佐藤英行、藤原哲也、武田直也、毛利信男、小林未希、狩野みか、S.W. Tozer 氏らとの共同研究であるが、論文提出者の寄与が主体であると認められる。よって結論として、本論文は博士 (理学) の学位論文として合格と認められる。