

## 論文審査の結果の要旨

氏名 山内 徹

山内徹氏提出の本論文には、 $\beta$ - (又は $\beta'$ -) バナジウム・ブロンズと呼ばれる、 $A_xV_2O_5$  ( $A=Li, Na, Ag, Ca, Sr, Pb, Cu$ ,  $\beta$ -型に対して  $x\sim 0.33$ ,  $\beta'$ -型に対して  $x\sim 0.66$ ) という組成式で表される一連の混合原子価バナジウム酸化物について、純良単結晶試料を作成し、11 ギガパスカルまでの超高压力下における電氣的・磁氣的性質を詳細に測定した結果が報告されている。特に、 $A$  カチオンが1価の陽イオンとなる  $Li, Na, Ag$  の場合、高压力下において超伝導が現れることを見出した。これはバナジウム酸化物として初めての超伝導の発見であるばかりでなく、混合原子価状態において電子の電荷が規則的な周期構造を作り絶縁体化した電荷秩序相が、圧力によって消失するときに超伝導が現れるという現象、即ち電荷秩序相と競合する超伝導状態という新しい物理現象の最初の観測例という大きな意義を持っている。更に  $A$  が2価の陽イオンとなる  $Ca, Sr$  の場合、圧力の変化によって異なる構造を持つ複数の電荷秩序相を発見した。特に  $Sr_{0.33}V_2O_5$  において 0.9GPa 付近の極めて狭い圧力範囲において、基本格子の奇数 (又は素数) 倍の周期を持つ構造が次々と現れる「悪魔の花」と呼ばれる逐次相転移を見出した。これらの成果は、強く相互作用する電子系、いわゆる強相関電子系の分野全体に対して大きなインパクトを与えたものと言える。

本論文は英文で8章より成る。第1章はイントロダクションであり、電子系の運動エネルギーと相互作用エネルギーが競合する状況下で、モット絶縁体、電荷秩序状態、超伝導状態など様々な量子基底状態が拮抗する強相関電子系の一般的枠組みの中に、バナジウム酸化物の研究の意義を位置付けている。第2章で圧力印加によりバナジウム酸化物の電荷秩序状態を不安定化し、新しい相の検出を目指す本研究の動機を述べたあと、第3章でこれまで知られているバナジウム・ブロンズ化合物の常圧下での性質、1次元的な結晶構造、電気伝導及び磁氣的性質、電荷秩序相転移及び低温相構造、などをまとめている。第4章は本研究で行った実験の方法 (粉末試料合成法及び単結晶育成法、高压発生技術と電気抵抗率・磁化率の測定法) を記述している。

続く2章が本論文の主要な部分である。第5章では1価の  $A$  カチオンに対して現れる超伝導相に焦点をあてている。圧力印加に伴って、電荷秩序の相転移温度が減少し超伝導が出現すること、更に圧力を増すと、別の新しい相が現れて超伝導が消失することを述べている。この超伝導相は組成に非常に敏感で、 $A$  カチオン濃度が3%変化しただけで、超伝導が消失する。更に電荷秩序が消失する領域における電気抵抗率の測定結果に基づいて、量子臨界点近傍の詳細な相図を提案しこの一連の物質に共通する臨界現象の特徴を議論している。

第6章では、超伝導を示さない2価の  $A$  カチオンに対して観測された複数の電荷秩序相に焦点を当てている。特に  $Sr$  化合物では 0.9GPa の圧力において、温度変化に伴い結晶の基本周期の 3, 5, 7, 11 倍という奇数または素数倍の周期構造が次々と現れ、

フラストレートした磁性体で観測されているいわゆる「悪魔の花」と呼ばれる相図と類似の逐次相転移が観測された。更に高圧の領域では、電気伝導度が擬1次元的な振る舞いから擬2次元的な振る舞いに変化し、何らかの不規則性による局在効果が観測された。

第7章では前2章のまとめとして1価と2価のAカチオンに対して得られた相図を統一的に理解することを試みている。最後の第8章では結論と今後の展望及び残された問題を議論している。

以上のように本研究において山内徹氏は、 $\beta$ -及び $\beta'$ -バナジウム・ブロンズ化合物に対し高圧力下の物性を詳細に測定し、バナジウム酸化物としての初めての超伝導状態や逐次構造相転移などの興味ある現象を発見し、電荷秩序相の不安定化に伴う量子現象という新しい問題を提起した。本研究の物性物理、特に強相関電子系の分野における意義は大変大きく、博士(理学)の学位論文に充分相応しい成果であるという点で、審査委員全員の意見が一致した。なお本研究は上田寛、磯部正彦、植田浩明、山浦淳一諸氏との共同研究を含むが、上に述べた成果の主要部分については論文提出者が主体となって研究を進めており、論文提出者の寄与が十分であると判断した。

したがって、博士(理学)の学位を授与できると認める。

審査委員 瀧川仁  
青木秀夫  
加藤岳夫  
藤森淳  
金道浩一