

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	松 本 圭 介
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論 文 題 目			
<p style="text-align: center;">Superconducting and Antiferro-Quadrupole Transitions in the Pr-based Caged Compound <math>\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}</math> (Pr 内包カゴ状化合物 <math>\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}</math> における超伝導と四極子秩序)</p>			
論文審査担当者			
主 査	准 教 授	鬼 丸 孝 博	
審査委員	教 授	鈴 木 孝 至	
審査委員	教 授	高 畠 敏 郎	
審査委員	教 授	世 良 正 文	
〔論文審査の要旨〕			
<p>希土類化合物のうちで <math>4f</math> 軌道に 2 個の電子をもつ <math>\text{Pr}^{3+}</math> イオンを含む系において、重い電子の超伝導や電気四極子の非整合秩序などの新規な物性が見出され、注目を浴びている。立方晶の Pr 系では、9 重に縮退した <math>J</math> 多重項に対する結晶場効果により、非磁性の <math>\Gamma_3</math> 二重項が基底状態となることがある。この場合、磁気双極子は消失して電気四極子が活性となるため、電気四極子による新たな物性の発現が期待される。しかしながら、この <math>\Gamma_3</math> 二重項を基底状態にとる系は稀であったため、電気四極子と伝導電子の相互作用を捉える上で、新たな物質群の探索が焦眉の課題であった。</p> <p>本論文の著者は、Pr を内包する新たなカゴ状化合物 <math>\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}</math> に着目した。この系における Pr の点群は立方晶の <math>T_d</math> であるため、<math>\Gamma_3</math> 二重項が基底状態になりうる。また、Pr は 16 個の Zn からなるカゴに内包されているため、<math>4f</math> 電子と伝導電子の混成により重い電子状態などの強相関電子物性が発現する可能性がある。そこで、<math>\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}</math> の試料を作製し、電気抵抗率、磁化、比熱を測定し、その解析から、下記のような新規物性を見出した。</p> <p>著者は、<math>\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}</math> の純良な単結晶を作製し、磁化率と比熱の温度依存性および磁化の異方性より、結晶場の基底状態が非磁性の <math>\Gamma_3</math> 二重項であることを明らかにした。さらに、比熱の巨大なピークを <math>T_Q=0.11\text{ K}</math> で観測し、これを反強四極子(AFQ)秩序による基底二重項の縮退の解除であると解釈した。この解釈を確かめるために、フランスのレオン・ブリルアン研究所に赴き、単結晶の磁場中中性子回折実験を行い、<math>T &lt; T_Q</math> において磁場誘起の磁気反射を観測した。磁場によって誘起された反強磁性成分の異方性から、AFQ 秩序の秩序変数を同定した。</p>			

著者は、断熱消磁冷凍機を用いてさらに温度を下げ、 $T_c=0.05$  Kにおいてバルクの超伝導転移を観測した。これは四極子秩序と超伝導の共存という全く新しい現象の発見である。超伝導臨界磁場の温度依存性から、 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ の有効質量を $22m_0$ と見積った。これが非磁性の $\text{LaIr}_2\text{Zn}_{20}$ より2倍以上大きいことから、 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ の超伝導には、4f電子と伝導電子の混成効果により重くなった電子が関与していると考えた。また、 $T < T_Q$ で超伝導を示すこと、および $T_Q$ でのエントロピーが $\Gamma_3$ 二重項の秩序から期待される $R\ln 2$ の20%しかないという事実から、四極子揺らぎによる超伝導対形成の可能性を提案した。

続いて著者は、 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ の超伝導と四極子秩序の関係を調べるために、Prサイトを4f電子をもたないLaで希釈した $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ir}_2\text{Zn}_{20}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )を作製し、その電気抵抗率、磁化、比熱を測定した。希釈によりPr原子間の平均距離は長くなるので、Prの四極子間の相互作用は弱まり、 $T_Q$ は低下すると予想された。そこで、 $T_Q$ の $x$ 依存性について調べるために、断熱消磁冷凍機を用いた比熱測定システムを独自に立ち上げ、0.4 K以下の比熱を測定した。実際、 $T_Q$ はLa置換量 $x$ の増加とともに低下し、 $x=0.09$ では0.07 K以下に下がる。このAFQ秩序の抑制は、La置換によって生じた歪みで基底二重項の縮退が解け、四極子自由度が消失することに起因している。また、電気抵抗率の測定から、すべての置換量で超伝導転移が確認された。 $T_c$ は $x \leq 0.47$ まで殆ど変化せず、 $x > 0.47$ で大きく上昇する。このようなLa置換に対する $T_c$ と $T_Q$ の相反する振る舞いは、両者の相関が弱いことを示している。一方、La置換に対して鈍感な $T_c$ の振る舞いは、重い電子系超伝導体 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の合金系 $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$ とよく類似していることから、非BCS型の超伝導対形成の可能性を指摘した。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認める。