

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	協 舎 和 平
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論 文 題 目			
Magnetic, Superconducting, and Phononic Properties in Caged Compounds RT_2Zn_{20} (R : rare-earth, T =Ru, Rh, Os, Ir)			
(カゴ状化合物 RT_2Zn_{20} (R : 希土類, T =Ru, Rh, Os, Ir) の磁性, 超伝導およびフォノン物性)			
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>希土類原子(R)を内包する化合物は、特異な磁性や多極子の関与した物性、高効率な熱電変換特性などを示すため、近年精力的に研究されている。なかでも、立方晶 $CeCr_2Al_{20}$ 型構造をもつカゴ状化合物 RT_2Zn_{20} (R: 希土類, T: 遷移金属) では、R サイトは立方晶 T_d という高い対称性を有するため、結晶場基底状態に縮重が残り、活性となる多極子が関与する物性の発現が期待された。$R = Pr$ の PrT_2Zn_{20} ($T = Rh, Ir$) では、反強四極子秩序相内で超伝導が見出され、四極子揺らぎによる超伝導対形成の可能性が指摘された。一方、格子振動に対する第一原理計算より、2 個の R 原子と 12 個の $96g$ サイトの Zn 原子からなるカゴに内包された $16c$ サイトの Zn 原子は低エネルギー大振幅振動をしていると予想された。</p> <p>本論文の著者は、第一原理計算から予言された Zn 原子の低エネルギー振動を実験的に観測するため、RT_2Zn_{20} ($R = Y, La, Pr, T = Ru, Ir$) の良質試料を作製し、非弾性 X 線散乱 (IXS)、ラマン散乱、比熱測定、単結晶 X 線構造解析を行った。それらの結果をもとに、この系で観測されている構造相転移と Zn 原子の振動の相関について調べた。さらに、この系の構造相転移や磁性、超伝導に関する系統的な知見を得るため、これまでに物性報告のなかった $T = Os$ の化合物 ROs_2Zn_{20} ($R = La, Ce, Pr, Nd$) の試料を作製し、電気抵抗率、比熱、磁化を測定し解析した。</p> <p>著者は、$T_S = 150$ K で構造相転移を示す $LaRu_2Zn_{20}$ の格子比熱の解析から、Einstein 温度を 35 K と 82 K と見積った。IXS 実験により、$[110]$ 方向の横波モードでは 7 meV 付近で、$[111]$ 方向の縦波モードでは 3 meV において分散の小さなフォノンモードを観測し、後者のモー</p>			

ドをラマン散乱で確認した。第一原理計算による結果との比較から、3 meV のフォノンモードは Zn(16c)の大振幅振動によるものであると同定した。

著者は、構造相転移を示さない PrIr₂Zn₂₀ の IXS 実験により、Zn(16c)のフォノンモードのエネルギーが 7 meV に上昇していることを見出した。この上昇は、PrIr₂Zn₂₀ の格子定数が RRu₂Zn₂₀ (R = La, Pr)よりも小さいためであると考察した。一連の RT₂Zn₂₀ (T = Ru, Ir)の格子定数と構造相転移温度 T_s の関係について整理し、室温での格子定数が 14.3 Å より大きい場合に構造相転移が起こることを指摘した。

続いて著者は、Zn フラックス法により ROs₂Zn₂₀ (R = La, Ce, Pr, Nd)の多結晶試料を作製した。比熱と電気抵抗の測定では、それぞれ T_s = 151, 109, 87, 62 K で構造相転移による異常を観測した。希土類のランタノイド収縮に伴って T_s が低下することから、カゴの収縮に伴い高温相の構造が安定化していることを指摘した。

さらに、ROs₂Zn₂₀ (R = La, Ce, Pr, Nd)の磁性と超伝導について調べた。PrOs₂Zn₂₀ の結晶場基底状態は、T > T_s = 87 K で非磁性二重項であるが、この二重項による相転移は 0.04 K まで現れず、磁気比熱/温度は 1 K 付近にブロードな山を示す。これらの事実から、Pr サイトの局所対称性が T < T_s で低下することに伴って、二重項の縮退が解けて多極子の自由度が失われていると考察した。また、バルクの超伝導転移を T_{SC} = 0.06 K で観測した。非磁性の LaOs₂Zn₂₀ においても、T_{SC} = 0.07 K で超伝導転移を見出した。両系の温度-磁場相図における上部臨界磁場の初期勾配が、T_{SC} = 0.05 K の PrI₂Zn₂₀ のそれよりも数倍大きいことを指摘した。この上部臨界磁場の初期勾配が残留抵抗値と相関していることから、ROs₂Zn₂₀ (R = Pr, La)の超伝導は電子の平均自由行程が極めて短い状態で出現していると考察した。また、CeOs₂Zn₂₀ は価数揺動状態にあること、NdOs₂Zn₂₀ は 0.6 K で強磁性体であることを見出した。後者では、平均場モデルによる磁化率、比熱の解析から、結晶場基底状態は Kramers 二重項であることを指摘した。

以上のように、本論文では、カゴ状化合物 RRu₂Zn₂₀ (R = La, Pr) の構造相転移に着目し、比熱、非弾性 X 線散乱、ラマン散乱により、3 meV 付近の Zn(16c)の低エネルギー振動を見出しただけでなく、構造相転移を示さない PrIr₂Zn₂₀ や YRu₂Zn₂₀ との比較より、この系の構造相転移は Zn(16c)を囲むカゴが広がってその振動エネルギーが低下することで発現することを突き止めた点で、高く評価できる。また、これまでに物性報告のない T = Os の系 ROs₂Zn₂₀ (R = La, Ce, Pr, Nd) の試料を自ら作製し、同様の構造相転移が発現することを見出し、その磁氣的性質と超伝導をはじめて明らかにした。本研究は、この系に特徴的な超伝導や構造相転移、四極子秩序に対する系統的な理解に指針を与えるものとして意義があると認められる。

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。

備考 審査の要旨は、1,500 字程度とする。