

【学位論文審査の要旨】

1. 研究の目的

スピン・軌道・電荷の自由度を持つ希土類イオンの 4f 電子は、それらに関わる多彩な物性を結晶中にもたらす。局在性が強い場合、結晶中の電場（結晶場）により、4f 電子状態は幾つかの準位に分裂し、磁気双極子あるいはそれより高次の多極子で記述される物性が顕著に現れる。一方、4f 電子が伝導電子と混成し遍歴性を獲得すると、有効質量が増大した準粒子として結晶中を動き回り、「重い電子」と呼ばれるフェルミ液体状態が低温に現れる。4f 電子または 4f 正孔を 1 個持つ Ce や Yb イオンを含む金属間化合物において発現する強相関電子物性は、これまでの様々な手法による精力的な研究により、大まかには上述の枠組みで理解できることがわかってきた。しかし、4f 電子を複数持つ Sm イオンを含む化合物において、磁場の影響を受けない奇妙な相転移や重い電子状態など、従来の枠組みでは説明が困難な電子状態が近年相次いで発見され、物性物理の魅力的な研究領域であることが明らかになってきた。f 電子系の強相関電子物性の系統的理解のために、Sm 系化合物における新奇物性探索が必要な状況にある。

近年活発に研究されている化合物群の一つが $LnTr_2X_{20}$ 系 (Ln : 希土類、 Tr : 遷移金属、 X : Al、Zn、Cd) である。本系は立方晶に属し、 $CeCr_2Al_{20}$ 型結晶構造（空間群： $Fd\bar{3}m$ 、#227）を持つ。希土類イオンは、16 個の X イオンで形成された立方対称性を持つカゴ構造の中心に位置するため、高い縮重度を持つ 4f 電子状態の発現が期待できる。低温領域において、カゴを構成する X イオンの p 電子と希土類イオンの f 電子の混成が、多彩な強相関電子状態をもたらすことが近年の実験研究からわかってきた。実際、 $Ln=Pr$ では、四極子近藤効果に起因すると考えられる非フェルミ液体的振舞や特異な超伝導が見出され注目されている。一方、 $Ln=Sm$ では、まだ十分に物性研究がなされておらず、本結晶構造の中に発現する Sm イオンのもつ f 電子由来の電子状態はまだ未開拓の状態にある。申請者は、 $SmTr_2X_{20}$ 系に着目し、Sm イオンの複数 4f 電子が関与する新奇物性を探索した。

2. 研究の方法および結果

申請者は、これまでに合成報告のない $SmTa_2Al_{20}$ に着目した。結晶育成条件を試行錯誤により変えながら、単結晶を育成することに成功した。 $SmTa_2Al_{20}$ は磁場鈍感な磁気相転移を 2 K に示し、秩序相内において、Sm 金属間化合物中最大となる電子比熱係数 3 J/molK^2 をもつ物質であることがわかった。磁気エントロピーは、 $Sm^{3+} J=5/2$ の結晶場基底状態が Γ_8 四重項であることを示唆する。核比熱から、Sm 磁気秩序モーメントの大きさを $0.22\mu_B/Sm$ と見積もった。この値は Γ_8 四重項から期待される $0.65\mu_B/Sm$ よりも小さい。Sm の L_3 吸収端近傍での XAS 測定によって、この系の Sm の価数状態は +2.85 の中間価数状態にあり、温度依存性はほとんど示さないことを明らかにした。これは、磁化率の温度依存性が Sm^{2+} 、 Sm^{3+} のどちらとも異なる振る舞いを示すことと矛盾しない。

電気抵抗率には、Sm 化合物には珍しい明瞭な $-\log T$ 温度依存性を見出した。この振る舞いは、近藤効果の発現を示唆するが、少なくとも 14 T 以下の磁場領域では、この $-\log T$ 成分に磁場依存性が見られない点が、Ce 系における磁場により抑制される近藤効果とは異なっており、何がしかの磁場に鈍感なメカニズムが関与した非従来型の近藤効果が発現していることを示唆する。本系の横磁気抵抗には、ほぼ磁場の 2 乗に比例する正常磁気抵抗効果が全ての温度領域で顕著に見られる。この磁場-温度依存性を丹念に測定し、単純金属で観測されるスケーリング則の一つである Kohler 則の成立の有無を検討した。その結果、Kohler

則からのずれが顕著であることを見出し、Sm の 4f 電子による伝導電子散乱が大きな波数依存性を持つ散乱であることを明らかにした。Sm イオンの持つ f 電子が関与する非従来型の近藤効果の発達に伴い、準粒子が形成され、その散乱が徐々に異方的になっていく状況を反映しているものと解釈できる。さらに、同一条件で測定したホール抵抗を組み合わせ、修正 Kohler 則に従うことを示した。3 次元系立方晶化合物では初めての観測である。修正 Kohler 則は、これまでに銅酸化物高温超伝導体や重い電子系超伝導体 CeTrIn_5 の準 2 次元系においてのみ観測されていた。量子臨界点近傍に位置するこれらの電子系では、磁気揺らぎが強く発達したホットスポットがフェルミ面上に存在し、電気伝導を支配するコールドスポット近傍のキャリアがその影響を受けて（バックフロー効果）、このような特異な電子輸送現象がもたらされるものと理論的に解釈されていた。しかし、本研究による $\text{SmTa}_2\text{Al}_{20}$ での観測は、上述の電子散乱の特性がこれまで考えられてきたように、準 2 次元電子系に限られたものではなく、3 次元系においても普遍的に発現しうる電子輸送現象であることを示唆しており意義がある。

この非従来型近藤効果が、Sm イオン単サイトによるものか、それとも、Sm イオン格子によるものか明らかにするために、 $\text{SmTa}_2\text{Al}_{20}$ を La で部分置換した $(\text{Sm}_x\text{La}_{1-x})\text{Ta}_2\text{Al}_{20}$ 系の x の異なる単結晶を育成し、物性測定を行った。その結果、最も Sm 濃度が薄い $x = 0.01$ においても、磁場に鈍感な電気抵抗率の $-\log T$ 温度依存性が発現していることを見出した。これにより、本系の近藤効果が Sm イオン単サイト効果であることを明らかにした。また、Kohler 則からのずれの Sm 濃度依存性を調べ、それをもたらす大きな波数依存性をもった伝導電子散乱は Sm イオンによる散乱であるという解釈が妥当であることを確認した。さらに $x \geq 0.01$ の XAS 測定により、Sm イオン価数が温度と Sm 濃度の両方に依存せず、測定精度内で $+2.85$ の中間価数状態にあることを明らかにした。

上述の特異な電子状態を議論するためには、f 電子を含まない $Ln=\text{La}$ の参照物質の電子状態の理解も重要である。申請者は $\text{LaTr}_2\text{Al}_{20}$ ($Tr = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) の単結晶育成と基礎物性測定を行い、これらがそれぞれ超伝導転移温度 $T_c = 0.46, 0.18, 1.05, 1.02 \text{ K}$ を持つ超伝導体であることを見出した。McMillan モデルを用いた解析により弱結合超伝導体であること、 $\text{LaTi}_2\text{Al}_{20}$ は金属間化合物では稀有な第一種超伝導体の可能性が高いこと、単結晶構造解析によりカゴ構造上の $16c$ サイトの Al が大きな熱振動をしていること、一方、カゴ中心の La イオンにはこのような巨大振動可能な空間的自由度はなく、既知の超伝導体 $\text{ScV}_2\text{Al}_{20}$ や $\text{LuV}_2\text{Al}_{20}$ とは質的に異なる一群の超伝導体群を形成していることなどを見出した。

申請者は、比較的混成が弱い $\text{SmPt}_2\text{Cd}_{20}$ の単結晶育成にも初めて成功し、基礎物性測定により Curie 温度が $T_{\text{FM}} = 0.64 \text{ K}$ の強磁性体であることを見出した。1-2-20 系の中で最も低い Curie 温度をもつ強磁性体である。磁気エントロピーから、結晶場基底状態が Γ_7 二重項であることがわかった。比熱と温度の比 C/T が T_{FM} 以下においても減少することなく増大し続けていることから、本系が強磁性量子臨界点近傍に位置し磁気揺らぎが支配的状況にある可能性を指摘した。

3. 審査の結果

申請者は、これまで十分に物性研究が行われていない Sm 系金属間化合物の中で、 $\text{SmTr}_2\text{X}_{20}$ 系に着目し、単結晶育成とそれを用いた詳細な基礎物性測定により、Sm イオンの複数 4f 電子が関与する新奇物性を探索した。

不純物の影響を受けない、化合物特有の本質的物性を明らかにするためには、純良な単結晶の育成が不可欠である。申請者は、主にフラックス法を用いて、試行錯誤によりそれぞれの化合物に最適なフラックス、原材料仕込み比、熱処理温度を探りながら、最終的に

単結晶育成を成功させた。X線単結晶構造解析を行い、今後の電子状態第一原理計算においても必要不可欠な単位胞内の各原子位置や、超伝導機構の解明において重要となるAlサイトの異常な熱振動因子を初めて決定した。f電子が関与する強相関電子状態は、低い特徴的エネルギーを持つため、それが顕著に現れる極低温領域での精密物性測定が必要になる。申請者は、希釈冷凍機やヘリウム3クライオスタットなどを自らの手で運転して、電気抵抗、ホール効果、比熱、磁化などの基礎物性測定を行った。さらに、放射光施設 SPring-8 における X線吸収分光による Sm イオン価数測定、J-PARC における中性子散乱、物性研超強磁場施設での磁気抵抗測定、東北大学における de Haas-van Alphen 効果測定など、学外実験施設を利用することにより、本系の Sm イオン状態を多角的に調べた。固体物性研究で必要となる幅広い実験技術を十分に習得したものと判断できる。

申請者は、以上の実験により、(1) $\text{SmTa}_2\text{Al}_{20}$ における磁場に鈍感な非従来型近藤効果の発見と、それが Sm 単サイト効果であり、Sm イオンが顕著な中間価数状態にあることの解明、(2) 3次元系立方晶化合物では初めてとなる $\text{SmTa}_2\text{Al}_{20}$ における修正 Kohler 則の観測、(3) La 系参照物質における4つの新超伝導体の発見、(4) 1-2-20 系の中で最も低い Curie 温度をもち、強磁性量子臨界点近傍の磁気揺らぎが支配的であると考えられる強磁性体 $\text{SmPt}_2\text{Cd}_{20}$ の発見などの成果を得た。特に上記の(1)と(2)の成果は、Sm イオンに関与する新奇な特性を初めて見出したものであり、これまでに広く研究されてきた Ce や Yb の希土類化合物で見られるものとは質的に大きく異なるものである。非従来型近藤効果には、電荷自由度が深く関与していることが推測される。他の実験手段により検証すべき今後の重要な研究課題を与えた。金属中の Sm イオンが創出する強相関電子状態の研究は、まだまだ不十分な状況にあるが、そこに従来のものとは大きく異なる新奇電子状態が発現することの実例を本研究は示した。この成果は、申請者の地道な努力と、習得した高い実験技術を裏付けるものであり、高く評価できる。

以上の結果、本論文は博士(理学)の学位に充分値するものと判定した。

4. 試験および試問の結果

本学の学位規定にしたがって、最終試験を行った。公開の席上で論文内容の発表を行い、物理学専攻教員による質疑応答を行った。また、論文審査委員による本論文および関連分野の試問を行った。これらを総合的に審査した結果、合格と判定した。