特集 — スクッテルダイト化合物の高圧合成と物性 —

高圧下極低温における $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の磁化測定Magnetization Measurements in $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ under High Pressure and Very Low Temperature

田山 孝

Takashi TAYAMA

We present here a setup for the dc magnetization measurements at high pressures and low temperatures using a Faraday-type capacitive magnetometer with a miniature BeCu piston-cylinder pressure cell, which allows us to pressurize sample up to 1.5 GPa at low temperatures. The magnetic force is measured capacitively by monitoring the displacement of parallel plate capacitor. The magnetometer can be used at temperatures down to 0.06 K and in high magnetic fields up to 15 T. The magnetometer with the pressure cell has a good sensitivity for magnetic moments of 10^{-4} emu. Its application to the filled skutterudite superconductor $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ is presented.

[high pressure, low temperature, dc magnetization, Faraday method, piston cylinder cell, filled skutterudite]

1. はじめに

充填スクッテルダイト化合物は、12個のプニクトゲンの作るカゴの中に希土類イオンが入る充填スクッテルダイト構造（空間群 $Im\bar{3}$ ）をとり、その希土類サイトの周りの対称性は立方対称であるが4回軸を持たない点群 T_h で記述される[1]。この系は低温・高磁場の環境下で、異方的超伝導、四極子転移、重い電子系の挙動、非フェルミ液体的振舞、金属絶縁体転移など強相関電子系に特有の現象を示す。また低温・高圧下では、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の圧力誘起超伝導や $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の圧力誘起金属絶縁体転移も観測されている。これらの充填スクッテルダイト化合物の多彩な現象は、遷移金属の d 電子やプニクトゲンの p 電子と希土類元素の $4f$ 電子との強い混成効果によるものとして考えられている。外部パラメーターである圧力は、 p - f 混成効果や結晶場効果を制御することができる。そのため、低温・高圧・高磁場を組み合わせた多重極限下の物性測定は、スクッテルダイト化合物の基底状態の研究において極めて有効である。

多重極限下での物性測定は、電気抵抗、磁化、比熱、ドハース・ファンアルフェン効果、NMR などが行われている。その中でも磁化測定は相転移の情報だけでなく磁化の絶対値や温度・磁場依存性から電子状態に関する定量的な情報も得ることができ、

磁性研究において最も基本的でかつ重要な実験手段である。

これまでに報告されている圧力下磁化測定は、主に従来用いられていた測定システムに圧力装置を組み込んだもので、非磁性の圧力装置を用いて試料の磁化を圧力セルごと測定する方法である。圧力を発生する方法としては、クランプ法と直接加圧法の二種類がある。クランプ法ではプレス機を用いてピストンで試料容器を加圧し、最後にロックナットでその状態を保ち圧力を封じ込める。一方直接加圧法では、油圧ラムによる荷重を絶えずピストンで直接試料部へ伝達する方法である。測定空間が狭い場合には、クランプ式のピストンシリンダーやダイヤモンドアンビルのような小型の高圧発生装置を用いることが多い。特に磁化測定においては、試料空間が比較的大きいピストンシリンダー圧力セルがよく使われる。例えば、1971年にD. WohllebenとM.B. Mapleが非磁性のBeCu合金製のピストンシリンダー圧力セルとファラデー法磁化測定装置を組み合わせ、最低温度4.2 K、最大圧力1.2 GPa、最大磁場1.2 Tの高圧下磁化測定装置を開発している[2]。

近年では、広く普及しているQuantum Design社のSQUID磁束計(MPMS)を用いた圧力下磁化測定が多くの研究者によって行われている。この装置の試料空間の内径は約9 mmしかないが、ピストン

〒277-8581 千葉県柏市柏の葉5-1-5 東京大学物性研究所

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581

Electronic address: tayama@issp.u-tokyo.ac.jp

シリンダー[3, 4], ダイヤモンドアンビル[5], インデンダーセル[6] など様々な圧力容器が用いられ 2 K 以上での測定が行われている。1 K 以下の測定については, 1998 年に K. Koyama らが小型のピストンシリンダー圧力セル (TiCu 合金製) と ^3He 冷凍機を用いて最大圧力 1.6 GPa, 最低温度 0.5 K, 最大磁場 20 T の引き抜き法磁化測定装置を開発している[7, 8]。このように様々な磁化測定装置が開発されているが, 希釈冷凍機を用いた圧力下磁化測定装置はほとんど報告されていない。その数少ない例として, 1993 年に K. Amaya らが希釈冷凍機, SQUID 振動コイル型磁束計, ダイヤモンドアンビルセルを組み合わせた磁化測定装置を開発している[9, 10]。SQUID 振動コイル型磁束計は SQUID 磁束計の検出コイルを微少振動させて試料磁化による磁束勾配を検出する方法で, これによって最低温度 30 mK, 最大圧力 200 GPa 以上という超高圧下での超高感度 (10^{-9} ~ 10^{-10} emu) な磁化測定が可能であるとされている。しかしこの方法は, SQUID 磁束計を用いているため強磁場での実験には不向きである。

一方, 我々は希釈冷凍機とキャパシタンス式磁力計を用いたファラデー法磁化測定装置を 10 年以上前に開発した[11]。この方法は原理的に発熱の心配がなく, 磁場の影響をほとんど受けない。そのため, 極低温・強磁場での測定に極めて有効な実験手段である。圧力下についても試料の代わりに試料の入った圧力容器をサンプルステージに乗せれば原理的に測定可能である。しかし圧力セル自身の重量は, 10 mg 程度の試料と比べると 1000 倍以上重い。そのため圧力セルを磁力計に乗せるためには, バネを強くし感度を落とす必要がある。さらに試料の磁化を見積もるためには, 空の圧力セルの磁化を測ってバックグラウンドとして差し引く必要がある。圧力セルの材料は一般に機械的強度を高めるために磁性不純物を含んでいる。それゆえ, バックグラウンドの磁化は低温で強い磁場・温度依存性を示し, 多くの場合それは試料の磁化よりも大きなものとなる。これらのことから圧力セルはできるだけ小型のものが望ましい。しかし当時の圧力セルは小型のものでもまだかなり大きく, 我々の装置に組み込むのは難しかった。

ところが, 数年前に東京大学物性研究所の Y. Uwatoko らのグループが低温比熱測定装置と MPMS 兼用のピストンシリンダー圧力セルを開発

した[12]。この圧力セルはそれまでの圧力セルに比べるとかなり小型であった。そこで, 我々はこの圧力セルとキャパシタンス式ファラデー法磁化測定装置を組み合わせた装置の開発を行った。その結果, 最高圧力 1.5 GPa, 最大磁場 15 T, 最低温度 60 mK の環境下で高感度な磁化測定を行うことに成功した。これによって, これまでにいくつかの重い電子系化合物の研究成果が得られている[13, 14]。本稿では, この新しく開発した装置の詳細および充填スクテルダイト超伝導体 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の圧力下磁化測定の実験結果について紹介する[14]。

2. 圧力下極低温磁化測定装置

2.1 キャパシタンス式のファラデー法磁力計

磁化測定方法は, 電磁誘導法とファラデー法の二つに大別される。電磁誘導法は 2 次コイル中において磁化した試料をコイルから抜き去るなり磁化を変化させるなりしてコイルを通過する磁束を変化させ, 電磁誘導によって生じる起電力を積分して磁化を測定する方法である。この方法は測定中に試料を動かすか, 磁場を変化させる必要があるため必ず発熱を伴う。このことは極低温において致命的な問題である。一方, ファラデー法は磁場勾配中にある磁性体が受ける力を測定し磁化の値を求める方法である。例えば, 0.01 emu の磁化を持つ磁性体を 1 T/m の磁場勾配中に置いた場合, 磁性体は 1×10^{-5} N の力を受ける。この力はおよそ 1 mg の重さに相当する。したがって, 検力器に 1 μg の分解能があれば 10^{-5} emu の感度で磁化測定を行うことができる。実際, ファラデー法を利用した磁気天秤は 10^{-5} から 10^{-6} emu の感度がある。また磁気天秤型磁力計と ^4He クライオスタットを組み合わせれば, 1.5 K 以上の温度で磁化測定を行うこともできる。ファラデー法は原理的に発熱の心配がない。そのため極低温での磁化測定法として適している。しかし磁気天秤の構造上, 磁気天秤型磁力計と希釈冷凍機を組み合わせるのはかなり難しい。

そこで我々は, 希釈冷凍機でファラデー法を用いるために小型のキャパシタンス式磁力計を開発した[11]。これは磁性体が受ける力を平行板コンデンサーの静電容量の変化として検出し磁化を測定する方法である。この測定原理図を Fig. 1 に示す。まず試料 (磁化 m) は弾性体 S 上に固定されている。この試料が鉛直方向 (z) の磁場勾配中 (dH/dz) に

あると力 ($F = mdH/dz$) を受け、弾性体の復元力が F とつり合うように弾性体が Δd だけ変位する。この変位によって平行板コンデンサーの静電容量 C が変化する。コンデンサーの電極面積を A 、真空の誘電率を ϵ_0 とすると、端の効果が無視できる場合には $\Delta d = \epsilon_0 A (1/C_0 - 1/C)$ と表せる。ここで C_0 は F がゼロのときの C の平衡値で、磁場勾配がないときの値である。一方、微小変位に対してはフックの法則 ($F = k\Delta d$) が成り立つ。したがって、磁場勾配 dH/dz およびバネ定数 k が既知であれば、磁場勾配を印加したときとそうでないときの C の差から m を見積もることができる。

Fig. 2 にピストンシリンダー型圧力セルを取り付けたキャパシタンス式磁力計を示す。圧力セルは磁力計とネジで固定し、取り付け・取り外しが簡単にできるようになっている。磁力計の可動電極は銀製で、十字型に上下2段に張った直径0.15 mmのリン青銅線計4本で支えられている。これによって上下方向の力に対してはワイヤーのたわみにより可動電極は線形的に変位することができるが、トルクや横方向の力に対しては電極の変位は強く抑制される。電気容量の測定には三端子容量法を用いた全自動キャパシタンスブリッジ (AH2500A, Andeen-Hagerling 社) を使用した。このブリッジの感度は 5×10^{-7} pF と高く、平行板コンデンサーの極板間距離が $100 \mu\text{m}$ 程度で、電気容量が数 pF の場合、 0.1 nm 以下の微小変位の測定を容易に行うことができる。Fig. 2 の平行板コンデンサーの電極直径は 10 mm で、静電容量の値は室温で約 15 pF 、 4 K で約 7 pF である。バネ定数の較正は室温では分銅を用いて行い、得られたバネ定数の値は $k = 2 \times 10^3 \text{ N/m}$ である。

Fig. 1. Principle of the capacitive Faraday method. The magnetic force F exerted on a sample situated in a spatially varying magnetic field is measured capacitively by monitoring the displacement of parallel plate capacitor, whose movable plate is supported by elastic springs S .

弾性限界は 10 g 以上であり、このあと述べるような 10 g 程度の小型の圧力セルを取り付けることが可能である。 4 K でのバネ定数の較正は標準試料の Ni を用いて行い、低温でのバネ定数の値は $k = 2.8 \times 10^3 \text{ N/m}$ と室温の値に比べ 1.5 倍近く大きくなる。

2.2 ピストンシリンダー型圧力セル

小型のピストンシリンダー型圧力セルは、非磁性 BeCu 合金製である (Fig. 2)[12]。シリンダーの高さは 21 mm 、外径は 8.8 mm 、内径は 2.7 mm である。圧力セル全体の質量は約 9.5 g しかなく、かなり軽量である。ピストンはジルコニア製で、シールリングは Cu 製である。テフロン製の試料容器の内径は 2.2 mm 、高さは 4 mm である。この中に試料とマンメータとしての Pb (約 3 mg) を入れ、圧力媒体を注射器を用いて気泡が入らないように注入している。圧力媒体はダフニーオイル 7373 (出光興産 (株)) を用いている。ダフニーオイルは室温では 2 GPa 程度まで静水圧性がよく、冷却による圧力降下は他の圧力媒体に比べると小さいことが報告されている[15]。

ここで加圧方法について簡単に説明する。加圧に

Fig. 2. Capacitive magnetometer with a miniature hydrostatic pressure cell. The movable plate is suspended by four wires of phosphor bronze from the x and y -directions. The diameter of the movable plate is 10 mm . The typical value for the capacitance is 15 pF at room temperature and 7 pF at 4 K . The miniature pressure cell (length 25 mm , outer diameter 8.8 mm , inner diameter 2.7 mm , weight 9.5 g) is made of non-magnetic BeCu alloy.

は5トン油圧プレス機(CDM-5PA, 理研機器(株))とWC製(フジロイM10, 富士ダイス(株))の押し棒を使用している。まずプレス機で少し加圧し、ロックナットを締めつけて圧力をクランプする。そしてまた少し加圧しクランプするという作業を、目的の圧力になるまで繰り返し行う。クランプする際は、できる限り一定のトルクで閉めることと、クランプするごとにシリンダーの外径をマイクロメータで測定し外径の変化率が1%を越えないようにすることに気を付けている。

室温での試料の圧力 P_{RT} は、油圧プレス機によって加えた力と油圧プレス機シリンダーと試料容器のそれぞれの受圧面積の比から求めている。実際の試料の圧力は摩擦等によって力が分散するため P_{RT} よりも低くなっているはずであるが、どの程度低くなっているか確認はしていない。低温での圧力 P_{LT} は、試料と一緒に試料容器に入れたPbの超伝導転移点 T_c の圧力変化から見積もることができる。 T_c の磁場依存性は非常に大きいので、超伝導マグネットの残留磁場には十分注意が必要である。そこでPbの超伝導転移点を精度よく求めるため、残留磁場の消磁機能オプションが付いているMPMSを使用している。Fig. 3にPbの各圧力下でのdc磁化率の温度依存性を示す。測定は 5×10^{-5} Tの微小磁場で行った。超伝導転移温度幅 ΔT は圧力下においても常圧のものとはあまり変わらない。このことは圧力下でも静水圧性が良いことを示している。 T_c から圧力を求めるには次の関係式 $dT_c/dP = -0.386$ [K/GPa]を用いた[16]。Fig. 4に得られた P_{LT} と P_{RT} の関係を

Fig. 3. Temperature dependence of the dc susceptibility χ_{dc} of Pb for various pressures. The data were obtained in a field of 5×10^{-5} T. Arrows indicate superconducting transition temperatures.

示す。 P_{LT} は P_{RT} にほぼ比例し、比例係数は約0.75であった。この冷却による圧力降下は、主に圧力媒体とテフロン製試料容器の収縮によるものと考えられる。

2.3 希釈冷凍機システム

Fig. 5に希釈冷凍機システムの模式図を示す。希釈冷凍機はOxford社のKelvinox 25を用いている。超伝導マグネットはOxford社のファラデー法専用のもので、最大磁場15 T、最大磁場勾配10 T/mである。この超伝導マグネットは高均一度の磁場発生コイル(主コイル)とその内側の磁場勾配を発生する一組のコイル(勾配コイル)からなっている。これによってマグネット中心の磁場と磁場勾配を独立に制御することができ、再現性の高い測定を行うことが可能になっている。

希釈冷凍機の高スハンドリングシステム、キャパシタンスブリッジ、超伝導マグネット用電源等の機器は、CEC社の計測ソフトウェアTestPointで開発した測定プログラムによって制御されており、MPMSのように自動シーケンスを設定しデータの収集が行えるようになっている。

2.4 装置の性能

Fig. 6に圧力セルの磁化 $M(T)$ の温度依存性を示す。ここで、磁場勾配の値は10 T/mを用いた。磁場0.2 Tでのデータは、2 K以上ではほとんど温度に依存性しない。しかし2 K以下では、 $M(T)$ は強い温度依存性を示し低温に向かって急激に増大する。

Fig. 4. Relationship between the pressure at low temperature P_{LT} and the applied pressure at room temperature P_{RT} . The straight line is a linear fit to the data.

実線はキュリーワイス則でフィッティングした結果で、実験結果とよく合う。このときのキュリー温度 θ は $\theta = -0.3 \text{ K}$ である。 $M(T)$ 曲線の低温での上昇傾向は磁場を増大すると一旦弱くなるが、さらに磁場を増大させると再び強くなる。磁場 5 T と 10 T の結果における実線はキュリー則でフィッティングしたもので、高磁場ほどキュリー則によく従っている。このことは低温高磁場でもほとんど自由な磁気モーメントがあることを示している。圧力セルの主元素である銅は大きな核磁気モーメントを持っている。このことを考慮すると、キュリー則に従っている磁気モーメントは銅の核スピンによるものであることがわかる。

Fig. 7 に圧力セルの等温磁化過程を示す。磁化の絶対値は測定して磁場範囲で 0.1 emu 以内に収まっている。ここで 0.1 emu の磁化は質量に換算すると約 0.1 g (磁場勾配 10 T/m の場合) であり、圧力セル全体の質量の 1% 程度の大きさである。低磁場での磁化過程は温度に強く依存し、これは磁性不純物によるものである。1 K 以上の温度においては、磁化は磁場 5 T 以上で磁場とともに単調に減少し、温度依存性は小さい。しかし 1 K 以下の低温では磁化過程は強い温度依存性を示し、温度の低下とともに

磁化は急激に増大する。先にも述べたようにこれは核スピンによるもので、変化はかなり大きいことがわかる。このように圧力セルの低温磁化は温度・磁場に強く依存する。したがって、試料の磁化を見積もるためには同じ温度・磁場で空の圧力セルの測定を行い、バックグラウンドとして差し引くことが非常に重要になっている。

3. $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の圧力下磁化測定

3.1 はじめに

充填スクッテルダイト超伝導体 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ は、Pr 金属間化合物としては初めての重い電子系超伝導体

Fig. 6. Magnetization of the pressure cell as a function of temperature. Solid lines are a fit to either a Curie-Weiss or a Curie law. See text for details.

Fig. 5. Experimental arrangement of the magnetometer, pressure cell, dilution insert, and magnet system.

Fig. 7. Magnetization curves for the miniature pressure cell.

である[17]。超伝導転移温度 $T_c = 1.85$ K での大きな比熱の飛び ($\Delta C/T_c \sim 500$ mJ/mol K²) は低温において重い電子状態が形成され、その重い電子が超伝導を担っていることを示唆している。この超伝導状態では異方的超伝導ギャップ、多重超伝導相、時間反転対称性の破れなどが実験的に報告されており注目を集めている。

一方、この物質は超伝導に加えて 4.5 T 以上の磁場中で秩序ベクトル (1, 0, 0) の Γ_3 型の反強四極子 (AFQ) 秩序を示す[18]。この磁場誘起 AFQ 秩序の出現は、次のように解釈することができる。Pr イオンの結晶場基底状態は非磁性 Γ_1 一重項で、第一励起状態は $\Gamma_4^{(2)}$ 三重項で約 8 K 上にある。他の励起状態は 100 K 以上の高エネルギー領域にあるため、低温での物性は Γ_1 一重項と $\Gamma_4^{(2)}$ 三重項によって主に支配されている。この状態に磁場を印加すると、 Γ_1 一重項とゼーマン分裂した $\Gamma_4^{(2)}$ 三重項の一つの単位が交差し、四極子自由度をもつ擬二重項状態が形成される。したがって、磁場誘起 AFQ 秩序の存在はこの単位交差に起因したものとして素直に理解できる。実際、結晶場モデルに基づいて数値計算を行うと、AFQ 相図はほぼ定量的に再現されることがわかっている[18]。

重い電子系超伝導体の多くは反強磁性相近傍で超伝導が現れるため、超伝導の引力機構としては反強磁性揺らぎを媒介としたものが考えられている。一方 PrOs₄Sb₁₂ では、AFQ 相が超伝導相近傍にあるため、AFQ 相近傍に存在するであろう四極子揺らぎを媒介とした引力機構が期待されている。最近、このことに関連した実験結果が桑原らによって報告された[19]。彼らは非弾性中性子散乱の実験を行い、この系の低エネルギー揺らぎの原因が主に 4f 電子間の非磁性四極子相互作用によるものであり、非磁性四極子相互作用による励起子 (四極子励起子) が存在することを見出した。さらに彼らはゾーン境界 $Q = (1, 0, 0)$ での磁気散乱ピークの半値幅が T_c 以下で減少することを見つけた。彼らはこの結果を四極子励起子と超伝導の密接な関係を示したものとして報告している。しかしながら、一般に伝導バンドにギャップが開けば、それと結合する励起子の線幅はクーパー対形成との関係にかかわらず小さくなることが予想されるため、四極子励起子が超伝導に積極的に関与しているのか自明ではない。

一方、四極子揺らぎの大きさは Γ_1 一重項と $\Gamma_4^{(2)}$ 三重項のエネルギーギャップ Δ_{CF} の大きさに反比例

すると考えられる。そのため、四極子揺らぎを媒介とした超伝導の場合、 Δ_{CF} が減少すれば四極子揺らぎは大きくなり、 T_c も上昇することが予想される。一方、 Δ_{CF} の大きさは圧力によって変えることができるはずである。したがって、圧力実験は T_c と Δ_{CF} の関係を調べるのに非常に有効な実験手段である。しかしこれまでに報告されている PrOs₄Sb₁₂ の圧力実験は、M.B. Maple らによる零磁場での圧力下電気抵抗の結果だけである。その結果によると、 T_c は 2 GPa の圧力まで単調に減少することがわかっている[20]。しかしながら、結晶場効果および AFQ 秩序の圧力効果についてはまだ調べられていない。そこで我々は、1.45 GPa までの静水圧下での PrOs₄Sb₁₂ の極低温磁化測定を行った。

3.2 実験

PrOs₄Sb₁₂ の単結晶試料は自己フラックス法を用いて育成した。測定に用いた試料の質量は 8.5 mg である。外部磁場は立方晶の [100] 軸方向に印加した。磁場勾配の値は 10 T/m を用いた。試料の磁化を正確に見積もるため、空の圧力セルの磁化測定を同じ条件で行いバックグラウンドとして差し引いた。そのバックグラウンドの結果の一部は 2.4 節ですでに示した。バックグラウンドの寄与は全体の磁化の 40 ~ 70% 程度であった。

3.3 結果と考察

Fig. 8 (a) は、PrOs₄Sb₁₂ における $P = 0, 0.61$ と 1.45 GPa での超伝導転移点近傍の零磁場冷却 (ZFC) および磁場中冷却 (FC) の磁化率 $\chi (= M/H)$ である。このデータは 0.01 T の磁場下のものである。以前報告したように、常圧下では二つの超伝導転移 $T_{c1} = 1.85$ K と $T_{c2} = 1.75$ K がある[21]。ここで T_{c1} は磁化率が急激に減少し始める温度で、 T_{c2} は明瞭なヒステリシスを伴いながらより急激に減少し始める温度と定義している。図を見て分かるように、 T_{c1} と T_{c2} は圧力の増大とともに顕著に減少する。Fig. 8 (b) は得られた T_{c1} と T_{c2} を圧力の関数としてプロットしたものである。結果を直線でフィッティングすると、 T_{c1} と T_{c2} ともほぼ同じ値 $dT_c/dP \sim 0.2$ K/GPa になり、1.45 GPa での T_c の減少率は約 20% である。

Fig. 9 に $P = 0$ と 1.45 GPa での PrOs₄Sb₁₂ の等温磁化過程を示す。1.45 GPa の結果は常圧のものより明らかに S/N 比が悪くなっているが、それでもまだ

十分な精度が残っていることに注目していただきたい。測定は 70 mK まで行ったが、0.3 K 以下では圧力セルの核磁性の問題でバックグラウンドの差し引きが難しくなった。そのため、ここでは 0.3 K の結果を示してある。磁化過程はゼロ磁場からほぼ直線的に増大し、超伝導によるヒステリシスもかなり小さい。そこで上部臨界磁場での異常をはっきり示すため、直線成分を差し引いた H_{c2} 近傍の結果を内挿図に示す。常圧では T_{c1} と T_{c2} に対応する上部臨界磁場 H_{c2}^h と H_{c2}^l の値は、 $\mu_0 H_{c2}^h = 2.25$ T と $\mu_0 H_{c2}^l = 2.2$ T である[21]。ここで、 H_{c2}^l はピーク効果が急激に弱

Fig. 8. (a) Field-cooled (FC) and zero-field-cooled (ZFC) dc susceptibility χ of $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ in the vicinity of the two superconducting transition temperatures T_{c1} and T_{c2} at pressures of 0, 0.61, and 1.45 GPa[14]. The arrows indicate the two superconducting transitions. The curves have been shifted vertically for clarity. (b) T_{c1} and T_{c2} as a function of pressure. The straight lines are linear fits to the data.

Fig. 9. Magnetization curves for $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ at 0.3 K[14]. The arrows indicate the field-induced antiferroquadrupolar order transition. Inset: Magnified magnetization curves around the two critical fields H_{c2}^h and H_{c2}^l obtained after subtracting an H -linear contribution to the magnetization. The arrows indicate H_{c2}^h and H_{c2}^l associated with T_{c1} and T_{c2} , respectively.

くなる磁場で、 H_{c2}^h はヒステリシスが完全に消える磁場と定義している。1.45 GPa の結果は常圧のものより S/N が悪いため、 H_{c2}^l が 1.45 GPa で $\mu_0 H_{c2}^l = 1.5$ T に減少していることがわからなかった。 H_{c2}^l 以上の磁場では、常圧の磁化過程は 4.5 T で AFQ 相転移による明瞭な折れ曲がりを示す。1.45 GPa のデータでも類似した異常が 4 T 付近で見られる。このことは 1.45 GPa でも AFQ 転移が存在していることを強く示唆する。

2 K 以上の磁場 1 T での磁化 $M(T)$ の温度依存性を Fig. 10 (a) に示す。常圧では、 $M(T)$ は 3.5 K 付近でブロードなピークを示し、これは Γ_1 と $\Gamma_2^{(2)}$ の結晶場エネルギーギャップ Δ_{CF} に起因したものである。1.45 GPa でもそれと類似したピークが 3.5 K よりも低い温度 3 K で現れる。 $M(T)$ のピークの温度は Δ_{CF} にほぼ比例するため、この結果は 1.45 GPa で Δ_{CF} が 15% 程度減少していることを示唆する。さらに 1.45 GPa での磁化の絶対値は、全温度範囲で常圧よりも大きくなっている。このこともまた、 Δ_{CF} の減少によって定性的に理解することができる。

1.45 GPa の圧力下での 6 T 以上の磁場での $M(T)$ を Fig. 10 (b) に示す。6 T の結果においてピークが現れる温度は 1 T での 3 K から 2.5 K に減少する。しかし 8 T 以上のデータでは、はっきりとしたピークは見られない。一方 6 T の結果は、ピークに加えて 1 K 付近で明瞭な相転移による異常を示す。この転移温度は磁場の増大とともに上昇し、10 T 以上

Fig. 10. (a) Magnetic susceptibility χ ($= M/H$) as a function of temperature for $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ at $P = 0$ and 1.45 GPa[14]. The data was obtained in the field of 1 T. The arrows indicate the temperature T^* at which the magnetization is maximum. (b) Magnetization as a function of temperature at high fields above 6 T at 1.45 GPa. The arrows represent an antiferroquadrupolar transition temperature T_0 . The dashed lines are a guide to the eye.

の磁場では逆に減少する。常圧の結果でも類似した挙動が見つかっており、これは AFQ 転移によるものであることがわかっている。したがって、この結果もまた圧力下での AFQ 秩序の存在を示唆している。

Fig. 11 に今回の実験から得られた $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の磁気相図を示す。白丸と黒丸はそれぞれ常圧と 1.45 GPa の結果である。まず超伝導相に注目する。ここで、超伝導相境界線は T_c だけ示してある。超伝導相は圧力の増大とともに全体的に小さくなる。一方 AFQ 相は、圧力の増大とともにあまり形を変えずに低磁場側に移動する。破線は $M(T)$ データでピークが現れる温度である。常圧での破線を絶対零度に外挿したときの磁場は T_0 が最大となるところに近い。これはエネルギーギャップがほぼゼロになったとき、AFQ 転移温度が最も高くなるとして素直に解釈できる。1.45 GPa の結果でも同様の挙動が見られる。したがって、 $M(T)$ ピークは Δ_{CF} に起因したもので、 Δ_{CF} の値は 1.45 GPa で 15% 減少していると考えられる。実際、 Δ_{CF} を 15% 小さくして数値計算を行うと、今回の結果は定性的に再現される[14]。

以上まとめると、1.45 GPa では T_c は 20% 減少し、 Δ_{CF} も 15% 減少していることがわかった。四極子媒介超伝導シナリオの場合、 Δ_{CF} が減少すると T_c は増

大することが予想されるため、このシナリオは明らかに実験結果と矛盾する。したがって、四極子励起子は超伝導に積極的に関与していないと考えられる。それでは超伝導の発現機構は一体何によるものであろうか。可能性としてはラットリングや従来のフォノンによるものがすぐに思い浮かぶが、まだこれらを裏付ける実験結果はない。今後の更なる研究でのこの問題の解明を期待する。

4. おわりに

以上、われわれの研究室で開発した圧力下磁化測定装置の概要と $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の実験結果について述べた。現在の装置の問題点は、発生圧力が低いという点である。ピストンシリンダー圧力セルの場合、低温での圧力は 2 GPa が限界である。しかし BeCu よりも硬い NiCrAl を用いた 2 層式ピストンシリンダー圧力セルでは、3 GPa 以上の圧力を発生できるという報告もある[22]。より高圧の実験を行うには、この 2 層式圧力セルを利用するのも一つの方法である。しかしこの 2 層式圧力セルは本研究で用いた圧力セルよりまだ 10 倍以上重いため、今後の小型化に期待したい。別の方法としては、MPMS 用に開発された小型のダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いる方法がある[5, 23]。DAC の試料空間はピストンシリンダーのものより 100 分の 1 以上小さいが、超伝導のマイスナー効果や強磁性転移など変化の大きなものなら測定できる可能性がある。今後はこのような圧力セルも試してみたいと考えている。

キャパシタンス式ファラデー法は原理的に発熱の心配がなく磁場の影響を受けないため、極低温・高磁場の精密磁化測定に極めて有効な測定手段である。我々が開発した圧力下磁化測定装置と類似した装置は、ほぼ同時期に北海道大学およびマックスプランク研究所 (ドレスデン) のグループでも独立に開発されている[24, 25]。このことは圧力下においてもキャパシタンス式ファラデー法が有効であることを示している。今後、この方法がさらに多くの研究者に利用され、スクッテルダイト化合物や他の物質の研究の発展に役立つことを期待したい。

謝 辞

本研究は、榊原俊郎、上床美也、辺土正人 (東京大学物性研究所)、菅原仁 (徳島大学)、佐藤英行

Fig. 11. H - T phase diagram of $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ deduced from magnetization measurements[14]. The open and closed circles are obtained from the data at 0 and 1.45 GPa, respectively. For the two superconducting transitions, only the phase boundary for T_c is shown. The dashed lines represent temperature, where the temperature dependence of the magnetization exhibits a maximum. SC: superconducting.

(首都大学東京) との共同研究によるもので、諸氏には深く感謝いたします。また本研究の一部は、文部科学省の科学研究費補助金の特定領域研究「充填スクッテルダイト化合物に創出する新しい量子多電子の展開」(No. 15072203 および 15072206) ならびに若手研究 (B) (No. 17740216) の援助を受けて行われたもので、ここに感謝します。

参考文献

- [1] K. Takegahara, H. Harima, A. Yanase: J. Phys. Soc. Jpn., **70**, 1190 (2001).
- [2] D. Wohlleben, M.B. Maple: Rev. Sci. Instrum., **42**, 1573 (1971).
- [3] J. Diederichs, A.K. Gangopadhyay, J.S. Schilling: Phys. Rev. B, **54**, R9662 (1996).
- [4] K. Kamishima, M. Hagiwara, H. Yoshida: Rev. Sci. Instrum., **72**, 1472 (2001).
- [5] M. Mito, M. Hitaka, T. Kawae, K. Takeda, T. Kitai, N. Toyoshima: Jpn. J. Appl. Phys., **40**, 6641 (2001).
- [6] T. Akazawa, H. Hidaka, H. Kotegawa, T.C. Kobayashi, T. Fujiwara, E. Yamamoto, Y. Haga, R. Settai, Y. Onuki: J. Phys. Soc. Jpn., **73**, 3129 (2004).
- [7] K. Koyama, S. Hane, K. Kamishima, T. Goto: Rev. Sci. Instrum., **69**, 3009 (1998).
- [8] 後藤恒昭: 固体物理, **34**, 18 (1999).
- [9] 天谷喜一, 石塚守, 清水克哉, 竹下直, 民谷直幹, 遠藤将一: 固体物理, **28**, 11 (1993).
- [10] 天谷喜一, 清水克哉, 鈴木直, 大貫惇睦: 固体物理, **36**, 49 (2001).
- [11] T. Sakakibara, H. Mitamura, T. Tayama, H. Amitsuka: Jpn. J. Appl. Phys., **33**, 5067 (1994).
- [12] Y. Uwatoko, T. Fujiwara, M. Hedo, F. Tomioka, I. Umehara: J. Phys.: Condens. Matter, **17**, S1011 (2005).
- [13] T. Tayama, Y. Namai, T. Sakakibara, M. Hedo, Y. Uwatoko, H. Shishido, R. Settai, Y. Onuki: J. Phys. Soc. Jpn., **74**, 1115 (2005).
- [14] T. Tayama, T. Sakakibara, H. Sugawara, H. Sato: J. Phys. Soc. Jpn., **75**, 043707 (2006).
- [15] K. Murata, H. Yoshino, H.O. Yadav, Y. Honda, N. Shirakawa: Rev. Sci. Instrum., **68**, 2490 (1997).
- [16] T.F. Smith, C.W. Chu: Phys. Rev., **159**, 353 (1967).
- [17] E.D. Bauer, N.A. Frederick, P.-C. Ho, V.S. Zapf, M.B. Maple: Phys. Rev. B, **65**, 100506(R) (2002).
- [18] M. Kohgi, K. Iwasa, M. Metoki, S. Araki, N. Bernhoeft, J.M. Mignot, A. Gukasov, H. Sato, Y. Aoki, H. Sugawara: J. Phys. Soc. Jpn., **72**, 1002 (2003).
- [19] K. Kuwahara, K. Iwasa, M. Kohgi, K. Kaneko, N. Metoki, S. Raymond, M.-A. Measson, J. Flouquet, H. Sugawara, Y. Aoki, H. Sato: Phys. Rev. Lett., **95**, 107003 (2005).
- [20] M.B. Maple, P.-C. Ho, V.S. Zapf, N.A. Frederick, E.D. Bauer, W.M. Yuhasz, F.M. Woodward, J.W. Lynn: J. Phys. Soc. Jpn., **71**, Suppl., p. 23 (2002).
- [21] T. Tayama, T. Sakakibara, H. Sugawara, Y. Aoki, H. Sato: J. Phys. Soc. Jpn., **72**, 1516 (2003).
- [22] Y. Uwatoko, S. Todo, K. Ueda, A. Uchida, M. Kosaka, N. Mori, T. Matsumoto: J. Phys.: Condens. Matter, **14**, 11291 (2002).
- [23] M. Kano, M. Hedo, Y. Uwatoko, M. Miyashita, H. Taniguchi: 高圧力の科学と技術, **15**, 333 (2005).
- [24] K. Tenya, I. Kawasaki, K. Tameyasu, S. Yasuda, M. Yokoyama, H. Amitsuka, N. Tateiwa, T.C. Kobayashi: Physica B, **359**, 1135 (2005).
- [25] Y. Tokiwa, P. Gegenwart, T. Radu, J. Ferstl, G. Sporn, C. Geibel, F. Steglich: Phys. Rev. Lett., **94**, 226402 (2005).

[2006 年 7 月 18 日受理]
© 2006 日本高圧力学会