



## 実験結果

このような状況の下、最近、希土類金属間化合物  $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$  と  $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$  が、上記の軌道自由度による新奇物性を研究する上で、格好の研究対象となることが明らかになってきました[3,4]。結晶中で  $\text{Pr}^{3+}$  イオンの 2 個の  $f$  電子の配置は、フント則とスピン軌道相互作用によって全角運動量  $J = 4$  の 9 重縮退した状態が選ばれますが、この縮退は結晶場と呼ばれる周囲のイオン・原子による静電場でさらに解けます。 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$  と  $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$  の場合、Pr 原子の位置は立方晶( $T_d$ )の対称性を持ち、結晶場基底状態は磁気双極子の自由度を持たない非磁性の  $\Gamma_3$  二重項と呼ばれる状態であることが様々な実験結果から分かっています[3-5]。また、第一励起準位は両物質とも 40 ~ 60 K 程度と十分に離れており、数 K 以下ではほとんどその影響を無視できます[3, 5]。

これらの系で重要な点は、Pr 原子の周りを 16 個の Al 原子が籠状に取り囲む構造を持つ為(図 2b 挿入図参照)、Pr 原子の  $f$  電子と Al 原子から供給される伝導電子が強く混成している点です。特に  $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$  は  $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$  に比べて格子定数が小さく、籠のサイズが小さいため、より混成が大きいことが期待されます。実際、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$  が約 2K で軌道秩序(強四極子転移)を示す[3, 5]のに対し、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$  はより低温の 0.75 K, 0.65 K において 2 段の軌道秩序(秩序パラメータ等の詳細はまだ分かっていない)を示し[4, 6]、さらに転移温度以上での比熱、磁化、電気抵抗の温度依存性もフェルミ液体のそれから大きく逸脱したより異常な電子状態を示します[3, 4]。2 段転移の温度以下でも、比熱が温度の 4 乗に比例した冪乗則を示し、軌道揺らぎによる何らかのギャップレスモードが存在することが明らかになっています[4]。これらの振舞いは  $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$  が  $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$  に比べてより軌道秩序の量子臨界点近傍に位置する可能性を示すと考えられます。

このような強い軌道揺らぎを伴う状況の下、 $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$  は 0.05 K で超伝導を示します[4]。図 2a の電気伝導度測定の結果に示す通り、転移温度( $T_c$ )は残留抵抗比(RRR)に強く依存しており、RRR ~ 7 以下の試料では超伝導は(少なくとも 20 mK 以上の温度域では)確認されていません。このことは、この超伝導が非従来型である可能性を示すと考えられ、今後のより詳細な研究が望まれます。バルクの超伝導であることは図 2b に示す比熱の測定結果の他、SQUID を用いた DC 磁化測定においても十分な体積分率の反磁性シグナル(ZFC で 82%、FC で 47%)によって確認されています。また、零磁場近傍における上部臨界磁場の温度依存性( $dB_{c2}/dT = 0.41$  T/K)より、クーペ対を形成する電子の有効的な質量が通常の約 140 倍まで増大し、重い電子超伝導となっていることが分かりました。図 2b から見て取れるように、転移温度直上で  $0.9$  J/K<sup>2</sup>mol に及ぶ大きな電子比熱係数に加え、超伝導転移に伴う比熱の飛び(を温度で割った値)が  $0.3$  J/K<sup>2</sup>mol と大きいことも重い電子超伝導を支持し、 $f$  電子の軌道揺らぎを媒介とした新たな超伝導である可能性が高いと考えられます。興味深いことに、より混成が小さい  $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$  の場合、常圧下で電子の有効質量が通常の約 16 倍程度まで増大した超伝導が発現します( $T_c = 0.2$  K)が[7]、ここに圧力を加えると、約 6 GPa 以上で四極子転移温度の減少と同時に有効質量が 100 倍 ( $T_c \sim 1$  K)まで増大します[8]。この結果は、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$  の場合も、加圧によって系を軌道秩序の量子臨界点に近づけ、軌道揺らぎによる超伝導を発現させることが可能であることを示すと考えられます。

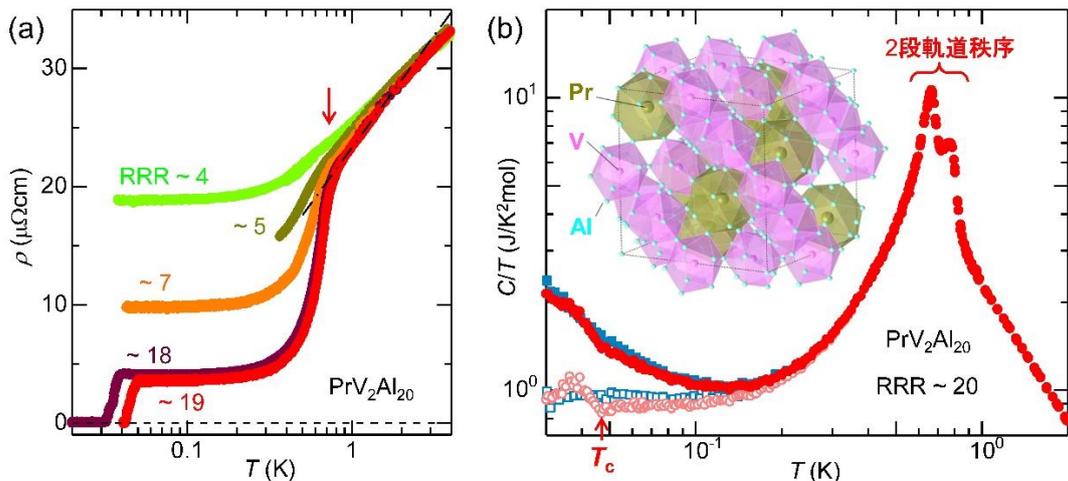


図 2: (a)  $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$  の電気伝導度  $\rho$  の温度依存性。0.7 ~ 0.8 K 付近の矢印は多極子転移に対応します。電気伝導度においては 2 段転移は明瞭に観測されません。(b)  $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$  の比熱  $C$  の温度( $T$ )依存性を  $C/T$  対  $T$  の両対数プロットとして示した図。赤丸がゼロ磁場、青四角が[110]方向に 30 mT の磁場を印加した場合で、白抜きシンボルではここからさらに核比熱の寄与を差し引いています。超伝導転移による大きな比熱の飛び  $\Delta C/T \sim 0.3$  J/K<sup>2</sup>mol および大きな電子比熱係数  $\gamma \sim 0.9$  J/K<sup>2</sup>mol が見て取れます。挿入図は  $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$  の結晶構造。

