

構造不規則型強相関合金における超伝導の研究

室蘭工大工 村山茂幸、雨海有佑、川村明広
東北大金研 小尾俣久、高梨弘毅

1. はじめに

代表的な強相関電子系を形成する Ce 等を基とした希土類金属化合物では、近藤格子、重い電子、スピン密度波(SDW)、非フェルミ液体状態、電気 4 重極秩序、エキゾチック超伝導など、様々な磁性と伝導が出現する。この原因として、Ce の 4f 電子と伝導電子との相関や、4f 電子同士の相互作用など、強相関 4f 電子の存在が重要であると考えられる。これに対し、構造不規則合金に関しては、磁性材料の観点から 3d 遷移金属あるいは 4f 局在モーメントを持つ希土類系が主な研究対象とされてきたが、構造不規則性を有する強相関 4f 電子系物質については、その存在さえ明らかではない。我々はこれまでに、Ce と 2 元結晶化合物をもたない Mn を相手元素とした、構造不規則型 CeMn 合金をスパッタリング法で初めて作製し、電気抵抗、比熱等を測定した。その結果、Ce 高濃度側の低温領域において、重い電子系の特徴である電気抵抗での $\rho = AT^2$ 依存性が観測され、その係数 A は非常に大きく、電子比熱係数 γ が、 $\gamma > 200 \text{ mJ/Ce-molK}^2$ と非常に大きいことがわかった。これらのことから、構造不規則型合金においてほとんど初めて重い電子状態を観測したといえる。これまでの重い電子の多様な磁性と伝導は純良単結晶において観測されてきたが、構造不規則系においても存在しうる可能性が出てきた。さらに最近、CeRu₂ 等の結晶化合物をもち、これまでに研究例のある Ru を相手元素とした、構造不規則型 CeRu 合金において、Ce 高濃度側で CeMn と同様に重い電子状態、Ce 低濃度側では超伝導転移 ($T_c \sim 3.6 \text{ K}$, Ce15 at%) を確認した。このことから、CeRu においては、Ce 濃度が物性に影響を与えることが示唆される。

2. 研究経過

そこで本年度は、CeRu 合金等を中心とする構造不規則型希土類合金を系統的に作製し、電気抵抗測定、比熱測定、磁化測定等からその Ce(4f 電子)濃度依存性を調べ、インコヒーレントな強相関 4f 電子が関与する異常な熱的性質および輸送現象を明らかにすることを目的とした。さらに、超伝導を示す Ce 低濃度側に対して、超伝導への 4f 電子の寄与を調べるため、Ce を希土類元素で 4f 電子を持たない La で置換した、構造不規則型 (Ce,La)Ru 合金を作製し、4f 電子と超伝導の関係を調べた。超伝導の出現に際しては、従来の BCS 型超伝導か重い電子系特有の超伝導かを判断する。このようにして得られた結果を重い電子系の理論や構造不規則系の遍歴電子モデル等と比較検討し、新たな強相関電子相とその発現機構に迫る。

実験試料は、アーク溶解で母合金ターゲットを作製し、DC 高速スパッタ装置により水冷された Cu 基板上に得られた。スパッタ条件は、初期真空度がおよそ $2 \times 10^{-7} \text{ torr}$ 、スパッタ中の Ar ガス圧は $4 \times 10^{-2} \text{ torr}$ でスパッタレートはおよそ 1000 \AA/min である。Cu 基盤は、カーボンカッターおよび機械的研磨により除去した。作製した試料は、Ce_xRu_{100-x} ($x = 15, 16, 23, 39, 47, 67, 80$)、Ce_{20-y}La_yRu₈₀ ($y = 5, 10, 15, 20$) である。構造評価は XRD により行い、すべて不規則構造であることを確認した。電気抵抗測定は、通常の 4 端子法により 2K から RT まで行った。比熱測定は、光交流法により 5K から 280K まで行った。磁化測定は、SQUID 法により 2K から 280K まで行った。

3. 研究成果

Fig. 1 に、構造不規則型 CeRu 合金の超伝導転移温度 T_c と電子比熱係数 γ の Ce 濃度依存性を示す。 T_c は、電気抵抗測定と磁化測定の結果から判断した。その結果、Ce 濃度と共に線形的に減少することがわかった。Ce47 at% の試料においては、0.4 K までの電気抵抗測定を行ったが、超伝導に伴う抵抗の減少は観測されなかった。このことから、Ce 濃度が約 50 at% 前後で超伝導が消失すると思われる。 γ は、比熱の低温領域において $C_p = \gamma T + \beta T^3$ に従ったことから、第一項より見積もった。その結果、超伝導を示す Ce 低濃度側 ($x \leq 39 \text{ at\%}$) では、10 mJ/molK² 前後と小さな値を示すが、 $x \geq 67 \text{ at\%}$ になると急激な増加を示し、Ce80 at% では、180 mJ/molK² と一般的な構造不規則合金と比較して 1 桁以上も大きな値を示す。この振る舞いは、前年度に報告した磁化測定から見積もられた有効磁気モーメント p_{eff} の Ce 濃度依存性に対応する。超伝導を示す組成範囲では $p_{\text{eff}} < 0.2 \mu_B$ であるが、Ce 高濃度では急激に増加し、 $p_{\text{eff}} \approx 2 \mu_B$ を示す。また、前回の報告より、Ce 高濃度においては電気抵抗の低温で T^2 に従う傾向が観測され、その係数 A が非常に大きく、coherent Kondo 状態の形成を示唆している。今回の比熱の結果も踏まえると、巨大な γ は重い電子状態の形成を裏付ける結果となる。そこで、Ce 高濃度側で観測されたこの巨大な電子比熱係数 γ と電気抵抗の T^2 則の係数 A から、重い電子系の指標のひとつとなる γ と A の対数プロット (Kadowaki-Woods plot) を CeRu と以前に報告した CeMn もあわせて作成した (Fig. 2)。その結果、CeMn においては、 $A/\gamma^2 = 0.59 \times 10^{-6} \mu\Omega\text{cm}(\text{Ce-molK/mJ})^2$ 、CeRu では、 $A/\gamma^2 = 3.5 \times 10^{-6} \mu\Omega\text{cm}(\text{Ce-molK/mJ})^2$

とそれぞれの合金でほぼ一定の値を示した。通常、Kadowaki-Woods(KW)則で与えられている $A/\gamma^2 = 1.0 \times 10^{-5} \mu\Omega\text{cm}(\text{Ce-molK/mJ})^2$ (Fig. 2 実線部)に対し、CeRu においてはやや近いが、CeMn に関してはずれが見られる。近年、このずれに関して軌道縮退を考慮した KW 則 $A/\gamma^2 = 1.0 \times 10^{-5}/(N(N-1)/2)$. (N は縮退度)が提案されている。縮退がない場合、 $N=2$ でこれは通常の KW 則を与える。もし、Ce の $4f$ 軌道($J=5/2$)がすべて縮退しているとすれば、 $N=6$ で $A/\gamma^2 = 0.67 \times 10^{-6} \mu\Omega\text{cm}(\text{Ce-molK/mJ})^2$ (Fig. 2 破線部)となる。CeMn に関してはこのラインにほぼ従うと考えられる。構造不規則系においては、原子のランダムさが高い対称性を実現し、結晶場が小さくなり Ce の $4f$ 軌道が縮退する可能性があるかもしれない。これらから、構造不規則系においても、Ce 高濃度において重い電子状態が出現することが十分に考えられる。

一方、CeRu の Ce 低濃度側における La 置換系の $\text{Ce}_{20-y}\text{La}_y\text{Ru}_{80}$ 合金に対し、電気抵抗、比熱、磁化の測定を行った。電気抵抗と磁化の結果から、すべての組成で超伝導が観測され、 T_c はほぼ一定の 3.3 K を示した。また、有効磁気モーメントは $p_{\text{eff}} < 0.2 \mu_B$ 、電子比熱係数は $\gamma < 10 \text{ mJ/molK}^2$ と、Ce15Ru85 の超伝導とほぼ同じ結果が得られた。完全置換の LaRu においても、同様の結果が得られたことから、CeRu の Ce 低濃度側の超伝導は、Ce の $4f$ 電子の寄与が消失し、一定の T_c が与えられると推察される。このことも踏まえると、CeRu において、Ce 高濃度になると急激な p_{eff} と γ の増加が観測されるのは、超伝導を示すときの Ce の価数が Ce^{4+} で $4f$ 電子を持たなく、Ce 濃度が増加すると Ce^{3+} へと価数が変化し、強相関 $4f$ 電子によって重い電子状態が形成されると考えられる。

4. まとめ

構造不規則型 CeRu 合金を系統的に作製し、電気抵抗、比熱、磁化の測定を行った。その結果、Ce 低濃度($x \leq 39$)で超伝導が観測され、その転移温度 T_c は Ce 濃度と共に減少し、Ce 濃度約 50 at%前後で超伝導が消失する。Ce67 at%以上になると、電子比熱係数 γ と有効磁気モーメント p_{eff} が急激に増大し、電気抵抗の低温領域で T^2 則に従う重い電子的な振る舞いを示す。また、 A/γ^2 の値は Kadowaki-Woods 則で示されている値に近い。このことは、Ce 高濃度では、構造不規則系においても強相関 $4f$ 電子が存在し、重い電子状態を形成したと考えられる。一方、Ce 低濃度の超伝導は、La 置換系でも T_c の変化は観測されず、 γ 、 p_{eff} もほぼ一定である。このことから、CeRu の Ce 低濃度の超伝導は、Ce の $4f$ 電子の寄与が消失することで現れたと考えられる。

5. 発表(投稿)論文

- 1) Specific heat of amorphous $\text{Ce}_x\text{Ru}_{100-x}$ alloys, Y.Amakai, S.Murayama, H.Takano, M.Mizutani, K.Asano, Y.Obi, K.Takanashi, J.Magn.Magn.Mater., 310(2007)416.

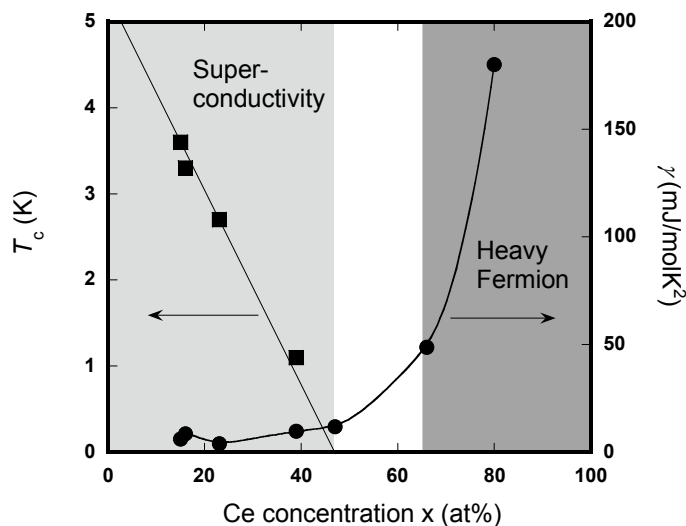


Fig. 1 Superconducting transition temperature T_c and electronic specific heat coefficient γ vs. Ce concentration of CeRu alloys.

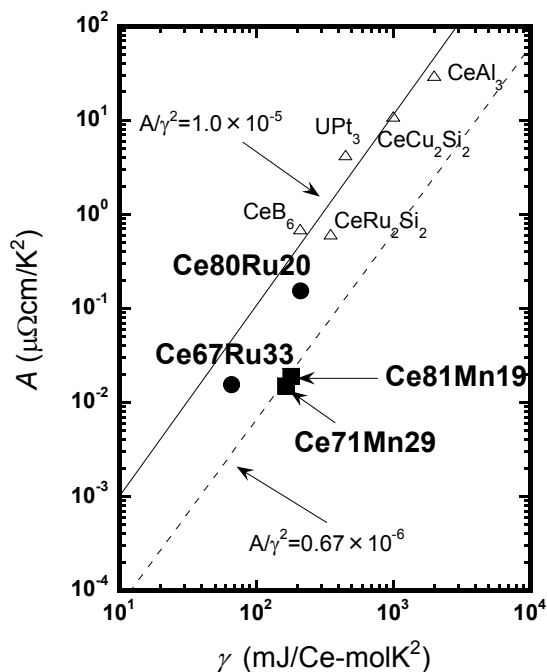


Fig. 2 Log A vs. log γ plots (Kadowaki-Woods plot) for CeRu and CeMn alloys.