

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、太田新
東北大金研 小尾叔久、高梨弘毅

1. はじめに

強相関電子系を形成する Ce や U を含む希土類金属化合物は、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、様々な磁性と伝導を示すことが知られている。これらが引き起こされる原因として、Ce や U が持つ f 電子がコヒーレンスを保ち、 f 電子と伝導電子の相関や、 f 電子同士の相互作用など、強相関 f 電子の存在が重要であると考えられている。従って、実験研究においては、純良な単結晶試料による研究が一般的に行われる。これに対し、電子状態がブロッホ関数で記述することのできない、構造不規則性を有する強相関 f 電子系の研究例は少なく、その存在すら明らかではない。我々はこれまでに、Ce と 2 元結晶化合物を持たない 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により初めて作製に成功し、その基礎物性を調べた。その結果、Ce 高濃度側の低温領域において、電気抵抗では $\rho = AT^2$ 依存性が観測され、電子比熱係数 γ が通常金属の 100 倍以上 ($\sim 200 \text{ mJ/molK}^2$) もあることがわかった。これらの結果は、非ブロッホ系においても重い電子状態が存在することを示唆する。

我々は近年、CeRu₂ 等の結晶化合物を持ち、これまでに研究例のある構造不規則型 CeRu 合金を作製した。結晶金属間化合物 CeRu₂ は、比較的大きな電子比熱係数 ($\gamma \approx 30 \text{ mJ/molK}^2$) を示し、転移温度 $T_c \approx 6 \text{ K}$ の超伝導物質である。一方、Homma 等は、構造不規則型 CeRu 合金の Ce 濃度 18% において、超伝導 ($T_c \approx 2.4 \text{ K}$) を示すのに対し、Ce 濃度 82% においては、超伝導は消失し、 γ が 189 mJ/molK^2 と巨大になることを見出している[1]。そこで我々は、CeRu 合金に対し Ce 濃度を幅広い濃度範囲で基礎物性を調べた。その結果、Ce 低濃度側では、超伝導 ($T_c \approx 3.6 \text{ K}$, Ce15 at%) を観測した。その転移温度 T_c は、Ce 濃度と共に減少し、Ce50at% 付近で超伝導は観測されなくなった。その後、Ce 濃度の増加と共に γ は急激に増加し、Ce 高濃度側では巨大な $\gamma (> 200 \text{ mJ/molK}^2)$ を持つ重い電子的な振る舞いを示す[2]。このことから、CeRu 合金において、Ce の濃度 (f 電子の濃度) が物性に重要な影響を与えることが示唆される。

これらの結果を踏まえ、インコヒーレントな強相関 f 電子が関与する非ブロッホ型希土類合金の特異な磁性と伝導について研究を進めている。

[1] Y. Homma, K. Sumiyama, H. Yamauchi, K. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn., 66(1997)1457.

[2] Y. Amakai, S. Murayama, H. Takano, M. Muzunani, K. Asano, Y. Obi, K. Takanashi, J. Magn. Magn. Mater., 310(2007)416.

2. 研究経過

昨年度は、CeRu 合金の Ce 低濃度側に対し、Ce を同じ希土類元素で f 電子を持たない La で置換し、 f 電子と超伝導の関係を調べた。その結果、La 置換による超伝導転移温度 T_c の変化は観測されず、完全置換の LaRu 合金においてもほぼ同様な結果を示す。この結果から、CeRu 合金の Ce 低濃度側の超伝導は f 電子の寄与が非常に弱いことが考えられる。しかし、Ce 濃度の増加と共に T_c が減少し、超伝導が消失した後、重い電子を示すことから、Ce 濃度と共に Ce の価数の変化が考えられる。つまり超伝導を示す組成では、Ce⁴⁺($4f^0$) であり Ce 濃度の増加と共に Ce³⁺($4f^1$) へと価数転移または、中間価数状態を形成していることが示唆される。そこで本年度は、CeRu 合金の超伝導と $4f$ 電子の関係を調べるため、これまでに作製し超伝導転移 ($T_c \approx 3.3 \text{ K}$) を確認している Ce16Ru84 合金に対し、格子間隔や $4f$ 電子または伝導電子への影響という観点から、圧力下での物性測定を試みた。さらに今回新たに、Ce に対し同じ希土類元素で、Ce より原子番号が 1 つ大きい 2 重 $4f$ 電子系の Pr(プラセオジウム)を置換した、Ce_{20-x}Pr_xRu₈₀ 合金を作製し、超伝導の有無と物性の濃度依存性を観測した。

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、おおよそ 1000 Å/min である。Cu 基板は、カーボンカッター及び機械的研磨により除去した。作製した試料は、Ce_{20-x}Pr_xRu₈₀ ($x = 5, 10, 15, 20$) である。ここで添え字は、濃度を at% で表したものである。構造評価は XRD により行い、すべての試料において不規則構造であることを確認した。高圧下における実験は、クランプ式圧力セルを用い SQUID 法による磁化測定を常圧から 1.85 GPa までの圧力範囲、1.8 K $\sim$ 280 K の温度範囲で行った。電気抵抗測定は、クランプ式圧力セルを用い、常圧から 1.61 GPa の圧力範囲、0.5 K $\sim$ RT の温度範囲で 3He クライオスタットにより通常の 4 端子法で行った。

3. 研究成果

Fig. 1 に、Ce16Ru84 合金の各圧力における磁化率の温度依存性を示す。各圧力において、高温側では温度にほとんど依存しない Pauli 常磁性的振る舞いが観測された。4 K 以下の低温側では、0 GPa と同様に超伝導転移

に伴う巨大な反磁性磁化が観測された。また、反磁性磁化の絶対値は、圧力による変化が観測されないため、圧力による超伝導の体積分率に変化がないと言える。超伝導転移温度 T_c は、圧力の増加によって僅かな増加傾向が観測されたが、ほとんど変化がなく、0 GPa と同様の約 3.3 K を示した。圧力下の電気抵抗測定は、各圧力において低温で、超伝導転移に伴う抵抗の急激な減少が観測された。 T_c は、0.81 GPa で僅かに増加が見られるが、1.61 GPa で $T_c \approx 3.3$ K を示すことから今回の印加圧力範囲では T_c にほとんど変化がないと考えられる。これらの結果から、Ce16Ru84 合金において 2.0 GPa 程度までは、ほぼ一定の T_c であることが示唆される。これまでに、結晶金属間化合物 CeRu₂ における圧力下の物性については、Hedo 等によって詳細に調べられている[3]。CeRu₂ の T_c は、0 GPa で $T_c \approx 6$ K を示し、圧力の増加と共に 5.5 GPa までは増加することが報告されている。その増加率は、 $\Delta T_c / \Delta P = 0.23$ K/GPa である。また、圧力が 5.5 GPa 以上になると、 T_c が減少に転じることも報告されている。この結果を踏まえて、CeRu の T_c の 2.0 GPa までの圧力依存性を Fig. 2 に示す。結晶 CeRu₂ においては、僅かに T_c の増加が確認されるが、構造不規則 Ce16Ru84 合金において、磁化率・電気抵抗から見積もった T_c は共に、2.0 GPa まであまり変化を示さない。今後、さらに高圧下での実験を検討中である。

Ce_{20-x}Pr_xRu₈₀ 合金については、磁化の温度依存性を測定し、現在データの解析中である。すべての Pr 置換試料において、高温側では Curie-Weiss 則に従う常磁性的な振る舞いを示す。低温側では、超伝導に伴う反磁性磁化は観測されず、Pr 濃度 5at%、10at% 試料においては測定温度範囲で温度の減少と共に磁化が増大する常磁性的振る舞いを示す。Pr 濃度 20at% 試料では、FC 磁化と ZFC 磁化に分離が観測され、スピングラス相が出現したものと考えられる。従って、Pr 置換試料において超伝導は観測されなかった。Curie-Weiss 則から有効磁気モーメント p_{eff} を見積もった結果、超伝導を示す CeRu 合金が 0.2 μ_B 程度であるのに対し、Pr 10at% 置換試料で $p_{\text{eff}} \approx 2.0 \mu_B$ 、Pr 20at% では、 $p_{\text{eff}} \approx 3.8 \mu_B$ と Pr 濃度と共に増大した。このことは、Pr 置換により 4f 電子の局在性が強まり、超伝導を阻害していると考えられる。

[3] M. Hedo, T. Nakama, A. T. Burkov, K. Yagasaki, Y. Uwatoko, H. Takahashi, T. Nakanishi, N. Mori, Physica B, 281&282(2000)88.

4. まとめ

今回は、構造不規則型 CeRu 合金の Ce 低濃度側における超伝導について調査するため、Ce16Ru84 合金に対し圧力下の物性測定と、Ce より原子番号が 1 つ大きい 2 重 4f 電子系の Pr(プラセオジウム)を置換した、Ce_{20-x}Pr_xRu₈₀ 合金を作製し、超伝導の有無と物性の濃度依存性を観測した。圧力下の磁化・電気抵抗測定の結果、印加圧力がおよそ 2.0 GPa までの範囲では、 T_c の増加は観測されなかった。しかし、結晶金属間化合物 CeRu₂ において、2.0 GPa 以上で T_c の増加が報告されていることから、今後さらに高圧での実験を検討する。Ce に Pr 置換した Ce_{20-x}Pr_xRu₈₀ 合金は、すべての Pr 置換試料で超伝導は示さず、Curie-Weiss 的な常磁性を示す。Pr20at% 試料では、低温でスピングラス相が出現した。Curie-Weiss 則より見積もった有効磁気モーメント p_{eff} は Pr 濃度と共に増加し、Pr 濃度の増加により局在性が強まっていることを示唆する。

5. 発表(投稿)論文

1. “構造不規則型 Ce 合金の強相関電子物性”, 雨海有佑, 室蘭工業大学博士学位論文, 2008.
2. “NMR studies of ⁵⁵Mn in amorphous Ce_xMn_{100-x} alloys”, H. Niki, K. Okamura, M. Yogi, Y. Amakai, H. Takano, S. Murayama and Y. Obi, Physica B 403(2008)930.

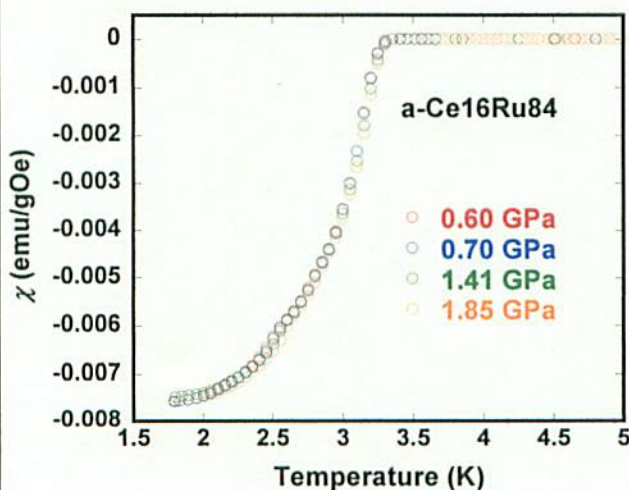


Fig. 1 Temperature dependence of the susceptibility for Ce16Ru84 alloy at various pressures.

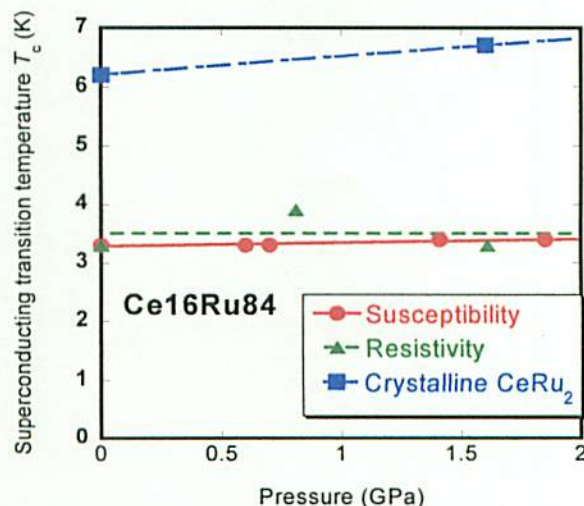


Fig. 2 Pressure dependence of the T_c for Ce16Ru84 alloy and crystalline CeRu₂.

ナノメータサイズ原子クラスター構造からなる AlCo 基複雑結晶相の構造解析

東北大学金属材料研究所 杉山和正、
東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学 佐藤広教、村上隆

1. はじめに

Al-Mn および Al-Cr などの 2 元系合金に添加元素 Si を添加すると、準結晶相が安定化することが知られている。Si および Ge などの添加元素と Al 基準結晶相の安定性との関連性はこれまで精力的に研究されているものの、添加元素の構造的な役割が特定できていない。そこで本研究グループは、Al-Co-Si 系準結晶相組成近傍に発見された結晶相群 (γ , δ , ε , ϕ , χ) の系統的解析を行い、正 10 角形準結晶と密接な関係のある 5 角対称カラム構造という観点から結晶構造を検討することによって、本合金系における添加元素 Si の構造的役割の解明を目指した。

2. 研究経過

Al(4N), Co(3N) および Si(4N) の純金属を所定の化学組成に秤量し、アーク炉にて目的組成の AlCoSi 系合金試料を作製した。作製したインゴットを数 mm サイズに砕いて炭素坩堝に装填し、真空中 1000℃ 12h 熱処理した後、800℃まで 5℃/h の条件で冷却し目的結晶を作製した。構造解析は、直接法プログラム SIR97 を用いて初期モデルを求め、最小二乗法ソフト SHELXL97 で構造モデルを最適化した。今回の研究プロジェクトによって、 γ , δ , ε , ϕ および χ 相すべての構造を決定することができた。また、Al と Si に関しては、散乱因子による区別が困難なため、Co との原子間距離で判断した。具体的には、Co との距離が 0.24nm より短いものを Si、長いものを Al と考えた。このような基本方針で作成した構造モデルと EPMA 法による化学分析値との一致は極めて良好であった。

3. 研究成果

一例として、 δ 相および χ 相はの結晶構造を紹介する。 δ 相 ($C2/m$) および χ 相 (Cm) は、A 層および A' 層が b 軸方向に積層した 2 層構造である。それぞれの結晶構造は、やせた菱形タイル、太った菱形タイルおよび六角タイルの配列によって説明できる。両者の構造は、極めて類似しているが、主として Co の配列の差によって、空間群の相違が生じている。 δ 相および χ 相の構造には、10+3 個の原子で構成される 10 角形と 5+1 個の原子で構成される 5 角形が b 軸方向に積層する 5 角対称カラム構造があり、 δ 相および χ 相の結晶構造は、このカラム構造の連結として理解できる (図 1)。これらのカラム構造を比較すると、カラムに含まれる Si が少量なほど、5 角対称に近い形状を示すことが明らかとなった。すなわち、本合金系における Si は 5 角対称カラム構造を歪ませる役割を果たしていると考えられることができる。

4. まとめ

本構造解析によって、Al-Co-Si 系合金の中で、5 角対称カラム構造を持つのは δ 相、 χ 相および ϕ 相のみであること、そして Si が Al とのみ置換し 5 角対称カラムに歪を導入する構造的な役割があることが判明した。すなわち、準結晶の構造単位となる歪が少ない 5 角対称カラム構造は、Co の量が δ 相 (31.3 at%) や χ 相 (29.6 at%) と同程度かつ Si の量が少ない領域に存在すると予想できる。Al-Co-Si 系合金の Si の少ない領域にのみ準結晶が存在できるという従来の研究報告は、対称性の高い 5 角対称のカラム構造が Si の少ない領域に存在する今回の実験結果と極めて調和的である。またその領域に、近似結晶 W 相が存在することも興味深い。

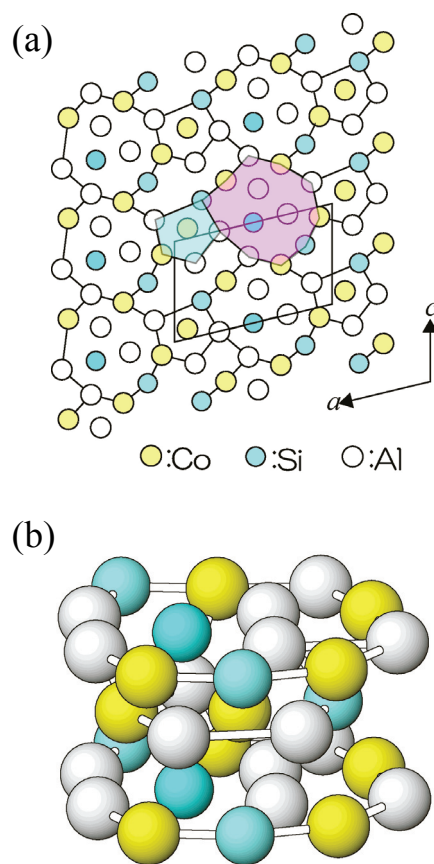


図 1. (a) δ の結晶構造; (b) 5 角対称カラム