

CeIn₃における高濃度近藤状態と超伝導

東北大理 高青竹、世良正文、鈴木孝、藤田敏三、糟谷忠雄
東大物性研 石川征晴

一、目的

- i) 高濃度近藤物質 CeIn₃ の超伝導について、いろいろ実験を行なって超伝導はほんとうかどうかしらべる。
- ii) 単結晶の実験的研究はほとんどないので、種々の測定を行う。

二、超伝導

前の作並の研究会で CeIn₃ 単結晶バルクから切りだした試料について、超伝導を示すもの、示さないものを報告した。

試料 #1A について抵抗 ρ を温度 T に対して低温から 300K までは測定した。図 1 に示すように 6°K ぐらいで超伝導になった。しかし磁場をかけると、図 2 に示すように磁場は 90kOe までかけると、超伝導はなくなってしまった。したがって、4.2°K で、測定した抵抗と磁場の関係を図 3 に示す。この図をみるとわかるように試料について、4.2°K で磁場が 420(Oe) までは超伝導になる。

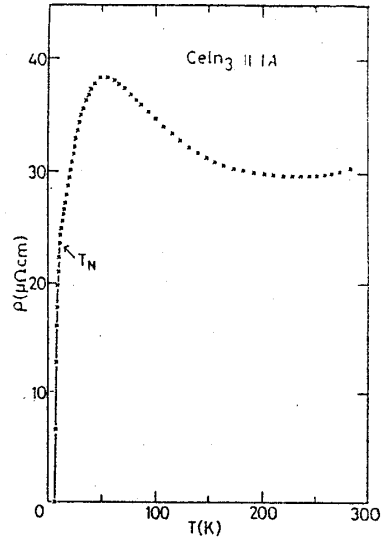


図 1

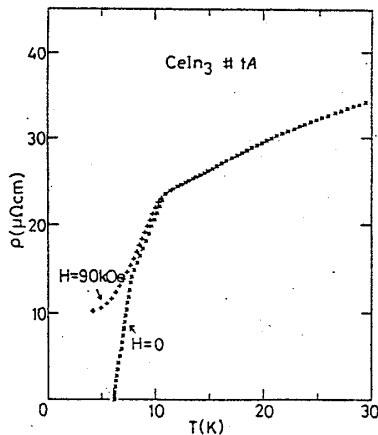


図 2

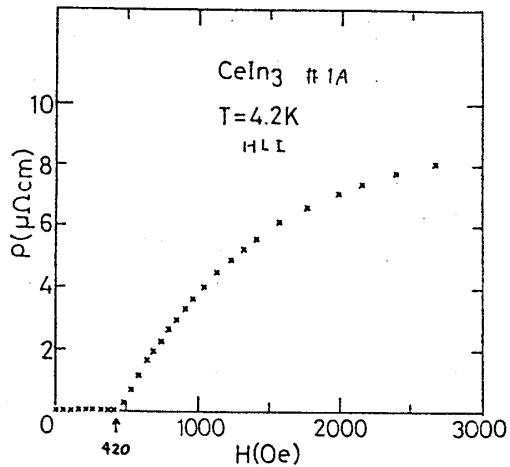


図 3

なお、X線回折からこの sample の中に他の相の混入のないことを確かめた。格子定数は 4.683 Å ~ 4.684 Å で、文献値 4.689 Å よりすこし小さい。

実験をいろいろ行って、超伝導の発生する原因には、以下四つの可能性があると思う。

- 1) CeIn₃ に他の相の混入

2) $CeIn_3$ からわづかな *stoichiometry* のずれ ($Ce_{1+x}In_3$)

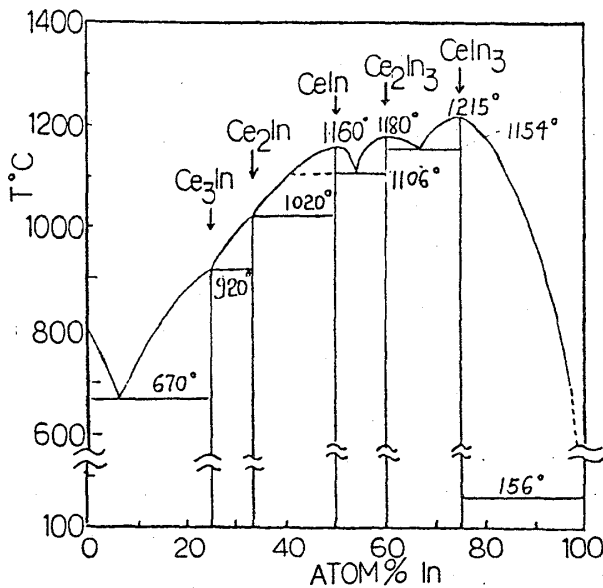
3) $CeIn_3$ 中のInの析出

4) 結晶中で $CeIn_3$ の位置の *order - disorder*

以上四つの可能性をひとつずつ述べよう

第一の可能性

Hansenの相図から判断して他の相の混入あるとするならば隣りの相である。
 Ce_2In_3 がおかしいと考えそれを作った。測定した $\rho \sim T$ は図4にしめた。 $T_c = 4.3K$



Hansenの相図

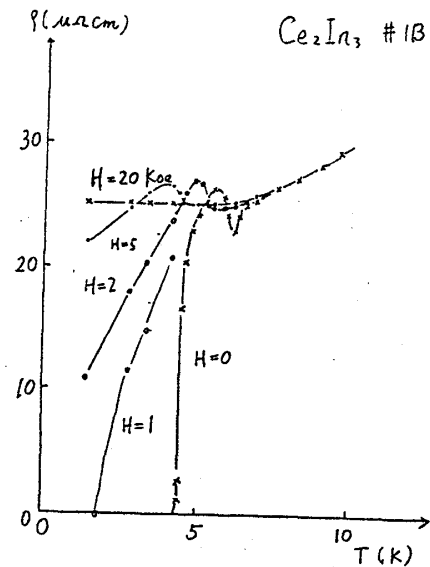
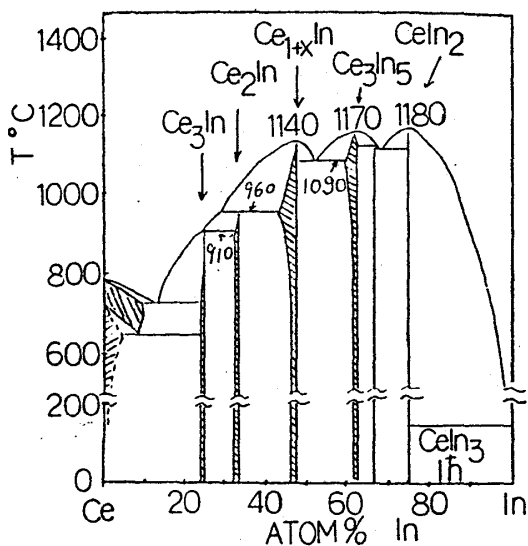


図 4

で超伝導になった。磁場が2 Koe以上で超伝導はなくなった。しかしX線のDebye写真がなかなかはっきりとれなかった。電子線回折では三つの相が混在している。そして Ce_2In_3 の相はないことが判明された。その後Ce-In系で相図がpublishされていることを知り、その文献をとりよせてみるとHansenの相図は全く誤りであること



新しい相図

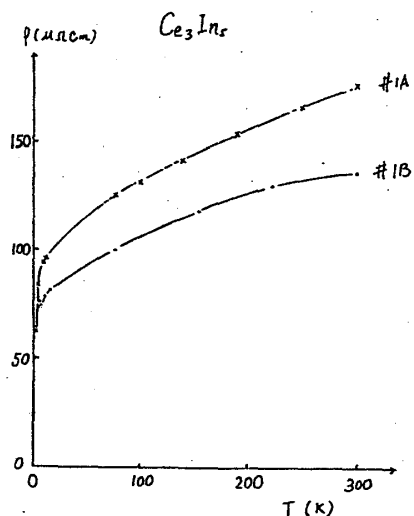


図 5

が判明された。その相図によって、次の三つの試料を作製した。しかし $\rho \sim T$ は図5と図6に示したように超伝導は全部なかった。

第二の可能性

$CeIn_3$ からわずかな stoichiometry のずれ
四つの試料 $CeIn_{3.15}$, $Ce_{1.05}In_3$

$Ce_{1.03}In_3$, $Ce_{1.01}In_3$ を作った。
これらの試料は次の図7と図8に示すように
超伝導はなかった。図8には一つの試料を三
つに分けて測定した結果である。

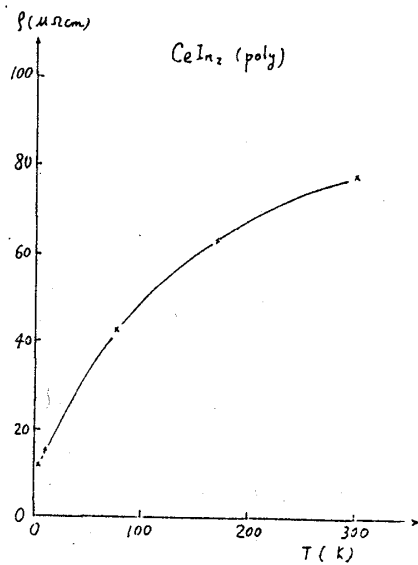


図 6

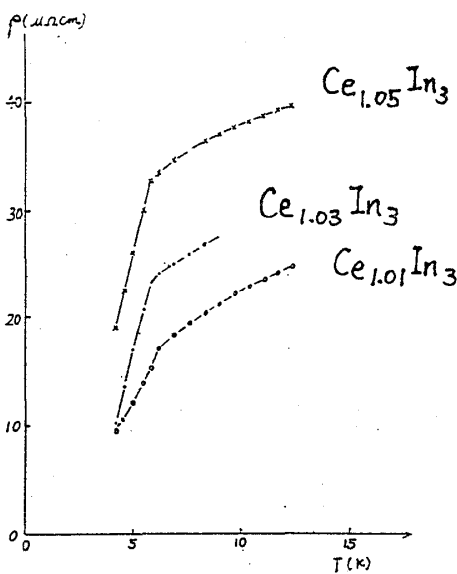


図 7

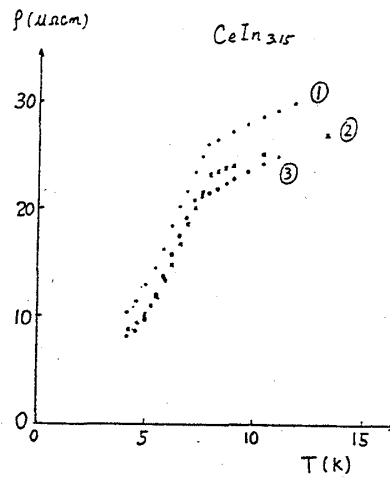


図 8

第三の可能性

すでにInについて次のことが調べられている。次のtable に示すように

In	Tc
pure	3.4
particle	3.9
thin film 200~20000Å	3.52 ~ 3.39
multilayered film	3.6 ~ 5.6
thin film on pbTe 15~340Å	2.2 ~ 5.5

multilayered film と thin film
on PbTe 二種類はInのTcがふ
えてきた。

我々の $CeIn_3$ の単結晶 Laue 写
真はわずかにスポットが割れて
いる。異なる双晶になっている
。この双晶の面間に thin layer

があれば、InのTcは上昇する。

ここでもう一度超伝導出現した状況を考えてみる。(但し 4.2K 以上の Tc が存在する
試料)

i) 単結晶にだけ出てくる部分がある。

ii) 抵抗は T_c で零である。交流磁率率によって反磁性を測定した。

反磁性は (完全な反磁性) 三つの単結晶 #1A, #2D, #2E で測定した。

Sample	反磁性	臨界温度 T_c
#1A	4.2 ~ 2%	6.2 K
#2D	~ 0	4.2 K
#2E	10%	4.6 K

iii) T_N については抵抗と温度のチェックから定めたものと帯磁率と温度から定めるものとに差があり、前者は大体 8 K、後者は 10 K であった。

ここでわれわれは超伝導を生じた試料についてアニールによる変化をしらべた。

1) 前に 4.6 K で超伝導になった試料を 800°C で一週間アニールしたら、抵抗の測定より超伝導はなくなった。図 9 にそれを示す。低温側のピークはわれわれのものが一番高くなっていた。

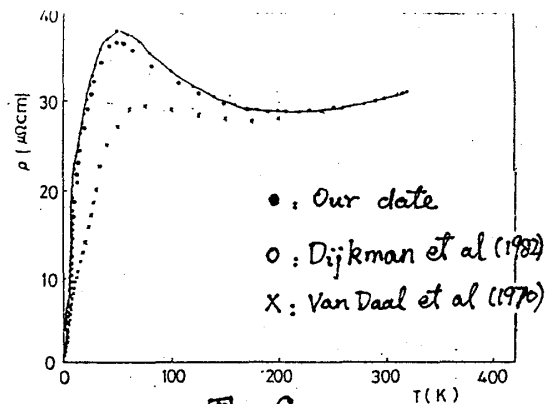


図 9

2) #1 と #2, ふたつ試料の比熱を測定した時、前におなじ試料を測定した比熱といちぢるしい差が生じた。低温で二つ測定した結果が図 10 に示される。また図 11 に示されたものは

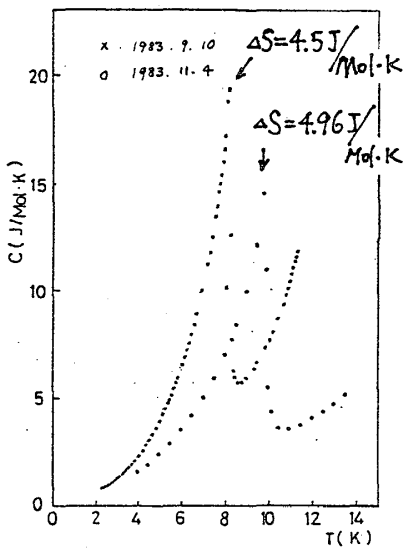


図 10

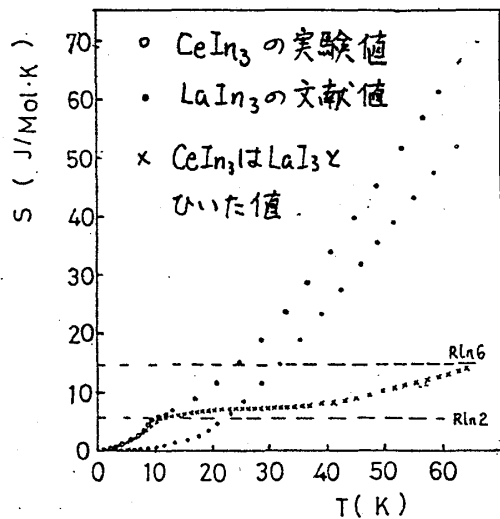


図 12

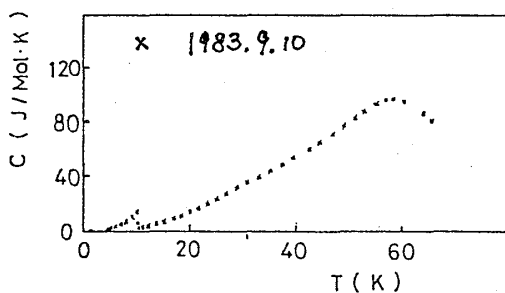


図 11

低温から高温 63 K まで比熱の曲線である。この時、 T_N が 8 K で非常に sharp な形をした比熱が観測された。これを二ヶ月後に測定を行ったら T_N が 10 K でしかもこれも T_N で非常に sharp な形の比熱が測定された。エントロピーの値を図 12 に示したが、いずれも理論値より低く特に T_N が 8 K の場合は約

20%位、エントロピーが reduce されていた。高温の比熱から結晶場を求めると $\Delta/k \approx 150^\circ\text{K}$ を得た。この二ヶ月間に何が起ったのだろうか。いずれの比熱もそれぞれの T_w で鋭く落ちていることから試料は均一と考えられる。

- 3) 同時に二ヶ月後のサンプルについて、トンネル効果の測定を行った。これは GaAs の point contact によるもので contact の位置を結晶表面の任意の位置に動かし得るものである。種々の位置をえらんでトンネル電流-電圧を測定したがいずれも超伝導を示す位置は存在しなかった。したがって、 T_w が 10 K を示す結晶には 4.2 K 以上の超伝導を示す例はなく、 T_w が 8 K を示すものに超伝導を示す場合があるという相関が強いことを示唆していると考えられる。
- 4) 表面効果をふくめた空気中で電極付けをしても超伝導は出現しなかった。酸化による In と Ge 結晶の成長が CeIn_3 において存在するという報告がある (1983年物理学会秋の分科会 櫻井(広島大))

今後の課程

- 1) 4.2 K 以上の T_c を有する単結晶をもう一度作製し、超伝導出現の条件を更につきとめる。
- 2) 高濃度近藤状態の単結晶にもとづいた実験的研究を行う。
- 3) 高濃度近藤状態から価数揺動状態への変化過程を $\text{CeIn}_3 - \text{CeSn}_3$ 系単結晶を作製し実験的研究を行う。