

2. CeRh_4B_4 , PrRh_4B_4 の磁性と超伝導

大 山 毅

序論

局在磁気モーメントは、磁気モーメント・伝導電子交換相互作用により、Cooper 対を壊す散乱効果を持つ。従って磁気不純物を超伝導体に混入すると超伝導転移温度 T_c は下がる。一方、混入された磁気モーメント間には伝導電子を媒介とする RKKY 交換相互作用が働くから、磁気不純物濃度を適当に選ぶことにより、超伝導を壊さずに磁気秩序を実現できるかもしれない。

1958 年, Matthias et al.¹⁾ は超伝導物質 CeRu_2 ($T_c = 5.1\text{K}$) に強磁性物質 GdRu_2 (強磁性転移温度 $T_M > 70\text{K}$) を混入し, T_c , T_M の組成依存性を調べた。Gd の濃度を増やすに従い, T_c は下降, T_M は上昇し, ある部分で超伝導と強磁性秩序が共存することを示唆しているが, 試料内の磁気モーメント密度が高い箇所で短距離強磁性秩序, 低い箇所で超伝導という可能性は払拭できない。多くの実験が試みられたにも拘らず, 超伝導と磁気秩序の共存を確認することは長い間出来なかった。

1970 年代後半, 磁気モーメントを格子中に規則的に含む三元系金属間化合物 RERh_4B_4 , REMo_6S_8 ($\text{RE} = \text{Rare Earth}$) の系で超伝導と磁気秩序が共存することが発見された。²⁾ RE の種類により RERh_4B_4 , REMo_6S_8 の超伝導, 磁氣的性質は大きく変化する。これらの系は, 超伝導と磁気秩序の相関を明らかにする上で重要な物質と考えられ, 今日に至るまで多くの実験的・理論的研究が行われている。

Tachiki et al.³⁾ は磁性超伝導体の磁気オーダーによる磁化と, 磁化を打ち消すように流れる超伝導電流間の電磁相互作用を取り入れ, 超伝導と磁気秩序が共存しうることを理論的に示し, 磁気モーメントの spiral 配列, self-induced vortex state 等が磁性超伝導体に現われることを指摘した。しかし, RERh_4B_4 に於ては s-f 交換相互作用は無視できる程小さくはなく, また結晶場効果も重要な役割を果たすことが指摘されている。⁴⁾

重い RE を含む RERh_4B_4 については多くの研究が行われ,²⁾ 磁気転移温度, 超伝導転移温度, 帯磁率, RE イオンの spin-dynamics 等は, 結晶場効果を考慮することにより, 系統的に説明できるようになった。一方, RERh_4B_4 ($\text{RE} = \text{light rare earth}$) については, 試料作製が難しく, 十分な実験・考察はなされていない。単相の試料が作られているのは

SmRh_4B_4 のみであり、 NdRh_4B_4 については、単相の試料作製例は無い。 RERh_4B_4 ($\text{RE} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}$) については試料作製例がなく、その物性は明らかになっていない。

一般に light rare earth を含む系では、heavy rare earth を含む系に比べ s-f mixing が強く、exchange constant $|J|$ の enhancement があることが従来から指摘されており、⁵⁾ light rare earth を含む RERh_4B_4 の磁氣的性質、及び超伝導の性質にどのように反映されるのか興味深い。また一般に、Ce 化合物は価数揺動、あるいは Kondo 効果を示す特異な系として知られており、 CeRh_4B_4 は価数揺動、あるいは Kondo 効果を示すのかという見地からも興味深い物質である。

Shimotomai et al. が高温・高圧下で合成した CeRh_4B_4 , PrRh_4B_4 の低温物性を明らかにする目的で、ac 電気抵抗、ac 帯磁率、dc 帯磁率、磁化、比熱の測定を行った。本論文では CeRh_4B_4 , PrRh_4B_4 の磁性、及び超伝導について他の RERh_4B_4 と比較し、light rare earth を含む系の特徴について議論する。

試料

試料は、プラズマアーク溶解炉で作製した RERh_6B_6 組成の ingot を試料を出発材料として、分割球体形高圧発生装置により合成された。 RERh_6B_6 組成としたのは、試料を安定化させるためである。最大 9.0 GPa の圧力を加え、高温 ($\sim 1000^\circ\text{C}$) で 30 分間保持し、その後圧力を加えたまま冷却した。試料の同定は、X 線回折により行われた。不純物相は $\text{RhB}_{1.1}$ である。なお X 線回折からは検出されなかったが、 CeRh_3B_2 が CeRh_6B_6 組成の試料に 4% 含まれることが磁化測定から明らかになった。

実験方法

ac 電気抵抗、ac 帯磁率の測定は 150 mK 以上の温度領域で行った。磁場依存性を調べるにあたっては、1.2 K 以上で水冷式マグネットを用い、最大 16 kG の磁場をかけた。dc 帯磁率、及び磁化の測定は 4.2 $\sim$ 300 K の温度領域で Faraday 法により行った。比熱測定は、零磁場下、1.2 $\sim$ 20 K の温度領域でヒートパルス法により行った。

実験結果

CeRh_4B_4

ac 帯磁率、ac 電気抵抗の測定より、0.3 K で超伝導転移することが明らかになった。少なくとも 150 mK まで超伝導は保たれる。Kondo 効果として特徴づけられる電気抵抗の log

発散は無い。電子比熱係数は $\gamma = 46 \text{ mJ/mole K}^2$ であり、非磁性な VRh_4B_4 , LuRh_4B_4 の γ の2倍である。磁化測定より得た μ_{eff} は free ion value の20%の大きさであり、結晶場効果のみでモーメントの縮みを説明することは出来ない。

PrRh_4B_4

dc 電気抵抗, ac 帯磁率の測定から, $T_c = 4.6 \text{ K}$ で超伝導転移し, 少なくとも, 250 mK まで超伝導は保たれることが明らかになった。上部臨界磁場の温度依存性の測定から, $H_{C2}(0) = 6.8 \text{ kG}$, $dH_{C2}/dT_{\text{at } H=0} = -1.9 \text{ kG/K}$ と決定された。帯磁率は Curie-Weiss law に従う。Curie-Weiss 温度 $\theta = -2.6 \text{ K}$ であり, PrRh_4B_4 が反強磁性的な性質を持つことを示している。 μ_{eff} の大きさは free ion value の87%の大きさである。比熱は $\gamma T + \beta T^3$ の形で表されず, 1.6 K に高さ 1.5 J/mole K^2 のピークを持つ。このピークは PrRh_4B_4 の反強磁性転移を示唆している。

結論

1. AG理論を用いて, 超伝導転移温度から $|J|$ を見積ったところ, 重い RE を含む系の $|J|$ に比べて CeRh_4B_4 で10倍, PrRh_4B_4 で3倍 enhance されることがわかった。
2. CeRh_4B_4 は 0.3 K で超伝導転移し, 0.3 K 以上での磁気転移は無い。
3. a) 格子定数の解析から CeRh_4B_4 は 3.4 価の価数揺動物質であることが示唆されており,
b) γ の enhancement は価数揺動物質 $\text{CeRu}_2^{(6)}$ でも見出されていることから, CeRh_4B_4 に於けるモーメントの縮み, $|J|$ の enhancement も Ce モーメントの価数揺動に起因したのかもしれない。
4. PrRh_4B_4 の μ_{eff} の大きさは, 結晶場効果による J 多重項分離を考慮することにより説明できる。
5. PrRh_4B_4 に於ける $|J|$ の enhancement は, 比熱測定結果から示唆されている 1.6 K という比較的高い温度で磁気転移することを支持しているが, 実験的な検証は今後委ねられている。

文 献

- 1) B. T. Matthias et al.: Phys. Rev. Lett. 1 (1958) 449.
- 2) O. Fisher, M. B. Maple (eds.): *Superconductivity in Ternary Compounds II. Topics in Current Phys.*, vol. 32 (Springer, 1982).
- 3) M. Tachiki: Physica B. 109–110 (1982) 1699.

- 4) B. D. Dunlap et al.: Phys. Rev. B29 (1984) 6244.
- 5) A. J. Freeman and R. E. Watson: Phys. Rev. 127 (1962) 2058.
- 6) J. W. Allen et al.: Phys. Rev. B26 (1982) 445.

3. チオ尿素 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ の常誘電相及び強誘電相のX線回折による研究

石 井 庄 治

修士論文内容の要旨

チオ尿素 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ の強誘電性が, 1956年 Solomon¹⁾ によって発見されて以来, この物質は逐次相転移²⁾を示す強誘電体として多くの研究者に興味をもたれた。チオ尿素は, 結晶構造から次のように3つの相に分類できる。I) 常誘電相, $T \geq 202\text{K}$, II) 中間相, $169\text{K} < T < 202\text{K}$, III) 強誘電相, $T \leq 169\text{K}$ である。中間相では, 結晶内の $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 分子が, 波数ベクトル $q = 1/7c^* \sim 1/9c^*$ を持つ正弦波の変調波に乗って変位を受けた構造となっていることが報告されている。³⁾ 常誘電相(空間群 $\text{Pbnm}(\text{D}2\text{h}^{16})$)は, 永久双極子モーメントを持つ $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 分子が単位胞内に4つ存在し, b-glide, n-glide によって電氣的極性が相殺されている。これに対し, 強誘電相(空間群 $\text{Pb}2_1\text{m}(\text{C}2\text{v}^9)$)では n-glide が消滅し, sublattice を形成する2対の分子が c 軸を回転軸としてお互いに逆回転するため, 全体として b 軸方向に自発分極を持つようになる。²⁾ しかしながら, このような簡単な強誘電性のメカニズムにもかかわらず, 中間相の存在のため, 相転移の様相はかなり複雑なものとなり, 未だ完全には解明されてはいない。

我々は, $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{III}$ の相転移を微視的に理解するために, 常誘電相の 293K , 257K , 221K , 中間相の 178K , 強誘電相の 169K , 149K , 103K の温度でX線構造解析を行った。また, 202K でソフト化する B_{2u} モード⁴⁾ に注目し, このモードに属する光学的な回転変位 $4R_c$ と並進変位 $4T_a$, 及び音響学的な並進変位 $4T_b$ を調べるために, III 相の $167.5\text{K} \sim 125\text{K}$ の温度領域で $(4, 0, 0)(5, 0, 0)(0, 4, 0)(0, 6, 0)$ の反射の精密な積分強度を測定し, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 分子の各変位を解析した。得られた結果とその考察を以下に示す。

1 格子定数 a , b , c の温度変化について

Futama らの結果⁵⁾ と良い一致を示し, 常誘電相及び強誘電相の平均構造の温度変化と対応