

「磁氣的臨界状態にある強磁性セリウム化合物における超伝導探索」

神戸大学大学院理学研究科

松岡 英一

1 研究の背景と目的

希土類の Ce (セリウム) やアクチナイドの U を含む f 電子系化合物は、 f 電子と伝導電子との強相関効果によって多彩な物性を示すため、基礎物性的な観点から盛んに研究されて来た。近年では、それらの物性が機能性材料に活かされ始めている。例えば、Ce、鉄、アンチモンをベースとするスクッテルダイトと呼ばれる化合物群は、強相関効果によって大きな熱電能を示すことから、テルルのような有害元素を含む既存の素子に代わる、新しい熱電変換素子として実用化されている。

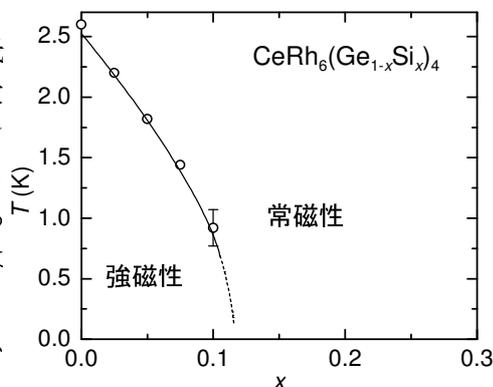
将来的に機能性材料への応用が期待される強相関物性として、強磁性体である UGe_2 , URhGe , UIr , UCoGe で発見された、強磁性と超伝導の共存現象がある。一般には超伝導を破壊する作用を持つ強磁性が共存する機構を解明すべく世界的に研究が行われているが、実験的な研究対象が四種の U 化合物に限られ、非放射性で取扱いの容易な希土類化合物が未発見であることが研究の進展を阻んでいる。

このような背景の下、最近我々の研究グループは、強相関効果によって強磁性が消失する寸前の「磁氣的臨界状態」にある強磁性体 CeRh_6Ge_4 を発見した[1]。本研究では、 CeRh_6Ge_4 と、Ge の一部を同族の Si で置換した化合物系である $\text{CeRh}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$ に注目する。そして、希釈冷凍機を用いて数 10 mK までの極低温で電気抵抗率を測定して超伝導を探索し、強磁性と超伝導の共存機構について基礎物性的観点からの新しい知見を得ることを目的とした。

2 研究方法・研究内容

(1) 希釈冷凍機を用いた $\text{CeRh}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$ の超伝導の検証

CeRh_6Ge_4 は $T_C = 2.5 \text{ K}$ という強磁性 Ce 化合物として最低のキュリー温度を持つ強磁性体である。低いキュリー温度に加えて、 $250 \text{ mJ}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$ という大きな電子比熱係数を持ち、 T_C で解放される磁気エントロピーが f 電子準位の基底二重項から期待される値の 20% に過ぎないことから、磁氣的臨界状態にあると考えられる[1]。このような状態にある化合物は超伝導を示す場合があるが、 ^3He クライオスタットを用いた電気抵抗率測定から、 CeRh_6Ge_4 は 0.4 K 以上で超伝導を示さないことを確認している。さらに、 CeRh_6Ge_4 の Ge を、同族で原子半径の小さい Si で部分的に置換した $\text{CeRh}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$ もこれまでに作製してきた。これは、Si 置換によって結晶格子を縮めて f 電子と伝導電子の相関を強め、強磁性が消失する臨界点にさらに近づくことが目的である。図 1 に $\text{CeRh}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$ の $T \geq 0.4 \text{ K}$ での電気抵抗率測定から作成した温度 T の Si 置換量 x に対する相図を示す。図 1 から、 x の増加に伴って T_C が減少し、 $x_C \sim 0.12$ という比較的少量の Si 置換によって強磁性が消失することが分かる。しかし、 $T \geq 0.4 \text{ K}$ の温度範囲では、Si 置換を行っても超伝導転移を示さないことを確認している。本研究では、 x_C を中心とする $0 \leq x \leq 0.25$ の Si 濃度を持つ化合物の電気抵抗率を、希釈冷凍機を用いて 0.4 K 以下で測定することで超伝導転移の有無を検証した。

図 1 : $\text{CeRh}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$ の $T-x$ 相図

(2) 希釈冷凍機温度領域での $T-x$ 相図の検証

図1に示した $T-x$ 相図の点線がどのように絶対零度につながるのかは自明ではない。図2(a)と(b)に示した $T-x, p$ 相図は、元素置換量 x 、又は圧力 p に対する相変化を模式的に表した物である。前述した UGe_2 と UIr のいずれも、強磁性が消失する圧力 p_c の近傍で超伝導が出現するが、強磁性の消失の仕方は両者で異なる。 UGe_2 を含む多くの強磁性体では、図2(a)のように p_c で不連続にキュリー温度が消失し、点線での強磁性-常磁性の相転移が一次相転移となる。一方、 UIr では図2(b)のようにキュリー温度が連続的に減少し、絶対零度で二次相転移を示す点である「量子臨界点」が現れる。 x_c, p_c での相転移の次数は超伝導状態と関連があることが知られている。そこで本研究では、電気抵抗率に現れる T_c に対応した異常の x に対する変化を調べ、図1の相図が図2(a), (b)のどちらの型であるかを検証する。機能性材料は、磁場や圧力などの外場を与えた時の相変化を基にして動作する場合も多い。従って、元素置換（電子系に対して外場として働く）による相変化の性質を調べることは、将来的な応用の観点からも重要である。

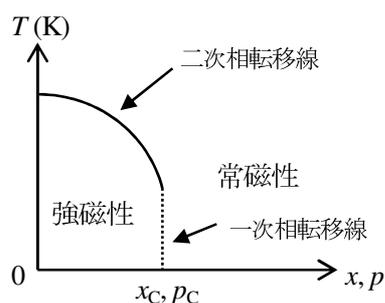


図2(a) : x_c, p_c で一次相転移の相図

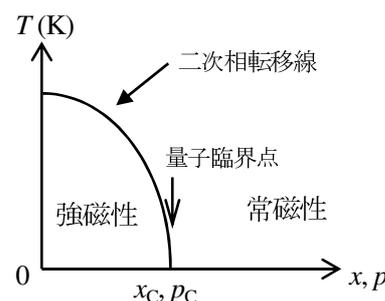


図2(b) : x_c, p_c で二次相転移の相図

3 研究成果

我々はこれまで、 ^3He クライオスタットを用いた 0.4 K 以上での電気抵抗率測定を直流四端子法によって行ってきた。しかし、精度よく試料電圧を測定するだけの直流電流(約 1 mA 以上)を希釈冷凍機中で試料に流すと、試料のジュール熱によって十分に冷却出来ない。そこで、前項の(1)と(2)で示した研究の前段階として、ロックインアンプを用いた交流四端子法による電気抵抗率測定装置を作製した。希釈冷凍機の冷却系と温度制御系は既に完備していたので、本研究では試料台の作製と、ロックインアンプ-測定試料-標準抵抗から成る電気抵抗測定回路の整備を行った。

当初作製した試料台では、試料に取り付ける負極を、希釈冷凍機の混合器との熱交換に用いる銀線に接続することで、試料と混合器との十分な熱接触を取ることを目指していた。しかし、負極が混合器と電氣的に接触する構造では、マルチメーター等の計測器に由来するノイズによって試料が 100 mK 以下に冷却されない上に、電気抵抗率測定にもノイズが影響することが分かった。そこで、負極を銀線に接続するのではなく、銀線に薄い紙を貼り、その上に試料を貼り付けるという、混合器と試料を電氣的に絶縁しつつ熱接触を取る構造とすることで、試料を 65 mK まで冷却することが可能となった。

(1) 希釈冷凍機を用いた $\text{CeRh}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$ の超伝導の検証結果

上記の交流四端子法による測定系を用いて、 $\text{CeRh}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$ の $x = 0, 0.05, 0.1, 0.125, 0.15, 0.2$ の六試料について電気抵抗率測定を行った。図3にこれら六試料の電気抵抗率の温度依存性を示す。電気抵抗率の測定時に流した交流電流は約 0.1 mA である。これらの試料は極低温で磁氣的臨界状態にあると考えられるが、いずれの試料も 65 mK 以上で超伝導を示さなかった。また、キュリー温度が消失すると思われる $x_c \sim 0.12$ よりわずかに Si 濃度の少な

い $x = 0.1$ の場合、 0.4 K 以下で強磁性転移に伴う電気抵抗率の減少が見られることを予想したものの、降温に従って 65 mK まで単調に減少するのみであった。これは、 $T-x$ 相図上での強磁性と常磁性の相境界が x_c 付近では垂直に近くなるため、強磁性転移による電気抵抗率の異常が現れにくくなっているためであると思われる。そのため、 $T-x$ 相図の検証を以下の(2)で述べる方法で行った。

1.0 K 以下での電気抵抗率 ρ は、 $\rho = \rho_0 + AT^2$ という温度の二次関数で表される温度依存性を示していた。ここで、 ρ_0 は残留抵抗率であり、 A は電子-電子散乱の強さを表す量である。図4に ρ_0 と A の x 依存性を示す。 ρ_0 が x の増加に伴って増加するのは、主として Ge が Si で置換されたことによる結晶格子の乱れによるものと思われる。一方、 A は $x = 0.05$ で増加し、 $x = 0.1$ から 0.15 で減少した後、 $x = 0.2$ で再び増加している。磁氣的臨界点に近い $x = 0.1$ から 0.15 では、電子-電子散乱が強まることで $x = 0.05$ や $x = 0.2$ よりも A が大きくなることを予想したが、本研究では逆に小さくなる結果であった。この理由として、キュリー温度が絶対零度に近い $x = 0.1$ から 0.15 では、数 10 mK の温度でも電気抵抗率に磁氣的な散乱成分が重畳することで、 A が小さく見積もられた可能性が考えられる。

(2) 希釈冷凍機温度領域での $T-x$ 相図の検証結果

本項目の(1)で述べたように、 x_c に近い組成を持つ $x = 0.1$ の電気抵抗率には、強磁性転移に伴う異常が現れなかったため、抵抗異常が現れる温度をプロットすることによる $T-x$ 相図の検証が行えなかった。そこで、測定を行った最低の温度における電気抵抗率の磁場依存性を測定することで、 x_c 近傍での強磁性-常磁性の相境界に関する検証を行った。図5に x_c より Si 濃度の多い $x = 0.125$ と $x = 0.2$ の電気抵抗率の磁場依存性を示す。磁場印加による渦電流の発生によって最低温度よりも温度が上昇し、約 100 mK の温度での測定となっている。いずれの x の場合も、磁場印加によって電気抵抗

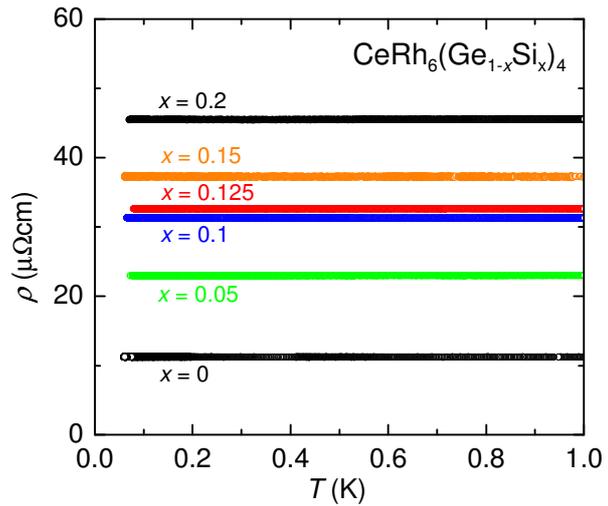


図3 : $\text{CeRh}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$ の電気抵抗率の温度依存性

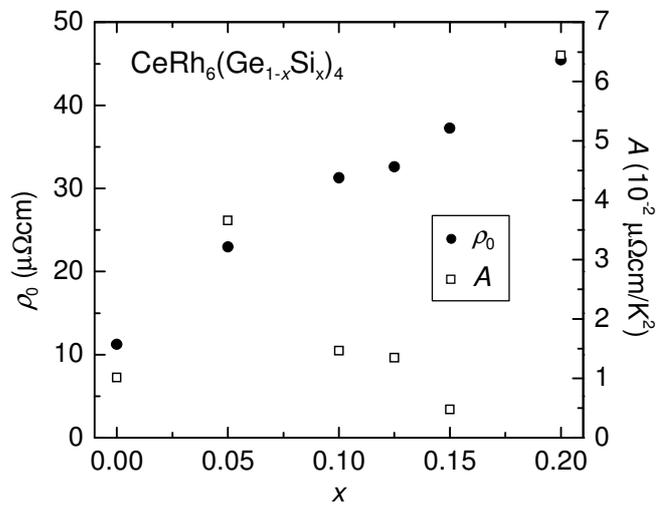


図4 : 電気抵抗率の係数 ρ_0 と A の x 依存性

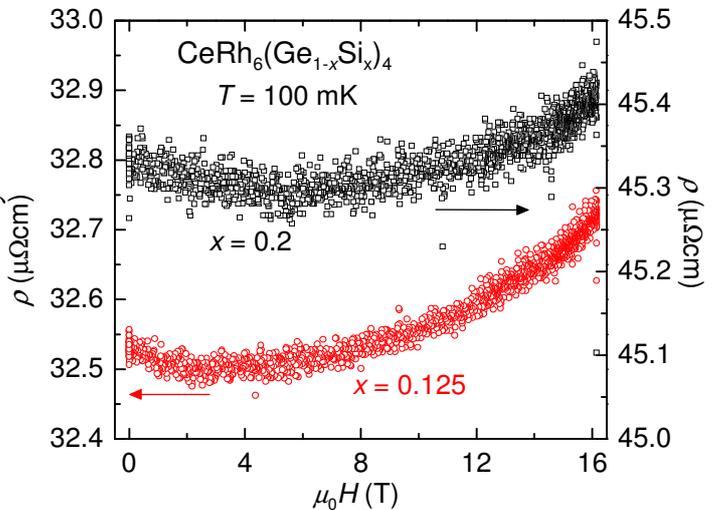


図5 : $x = 0.125$ と 0.2 の電気抵抗率の磁場依存性

率がなだらかに増加するという結果であった。もし $T-x$ 相図が図 2 (a) のような一次相転移的な物であれば、 x_c は三重臨界点に対応し、磁場印加によって一次相転移面を横切ること、電気抵抗率に不連続な飛びが現れると期待される[2]。 $x = 0.125$ と $x = 0.2$ でこのような飛びが現れなかったことは、 $T-x$ 相図が図 2 (b) のような二次相転移的な物、すなわち「量子臨界点」が存在する物であることを示唆している。これまでに強磁性体において量子臨界点が発見された例は、強磁性体 CePd に Rh を部分的に置換した $\text{CePd}_{1-x}\text{Rh}_x$ など[3]、少数に限られている。今後、 $\text{CeRh}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$ の単結晶試料を用いた物性測定によって量子臨界点の有無をより詳細に調べることで、強磁性量子臨界点の性質に関する理解が深まると思われる。

4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究から、 $\text{CeRh}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_4$ が 65 mK 以上で超伝導を示さないことが明らかとなる一方で、 $x_c \sim 0.12$ に「量子臨界点」を有するという強磁性体としては珍しい性質を持つ可能性が明らかとなった。今後、単結晶試料を用いた物性測定に加えて、理論的な研究からも f 電子が伝導電子に及ぼす効果を調べれば、強磁性と超伝導が共存しうる結晶構造や電子構造に関する知見が得られる。このことは、U のような放射性元素を含まない強磁性超伝導体の物質探索にも指針を与えるため、本研究は基礎物性的な観点に対してのみならず、強磁性超伝導を機能性材料に応用する観点にも示唆を与えると期待される。

参考文献

- [1] E. Matsuoka *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **84** (2015) 073704.
- [2] D. Belitz *et al.*, Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 247205.
- [3] J. G. Sereni *et al.*, Phys. Rev. B **75** (2007) 024432.