



Title	希土類三元ホウ化物における超伝導及び強磁性相転移
Author(s)	奥田, 喜一
Citation	大阪大学低温センターだより. 1979, 27, p. 8-13
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/12101">https://hdl.handle.net/11094/12101</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 希土類三元硼化物における超伝導 及び強磁性相転移

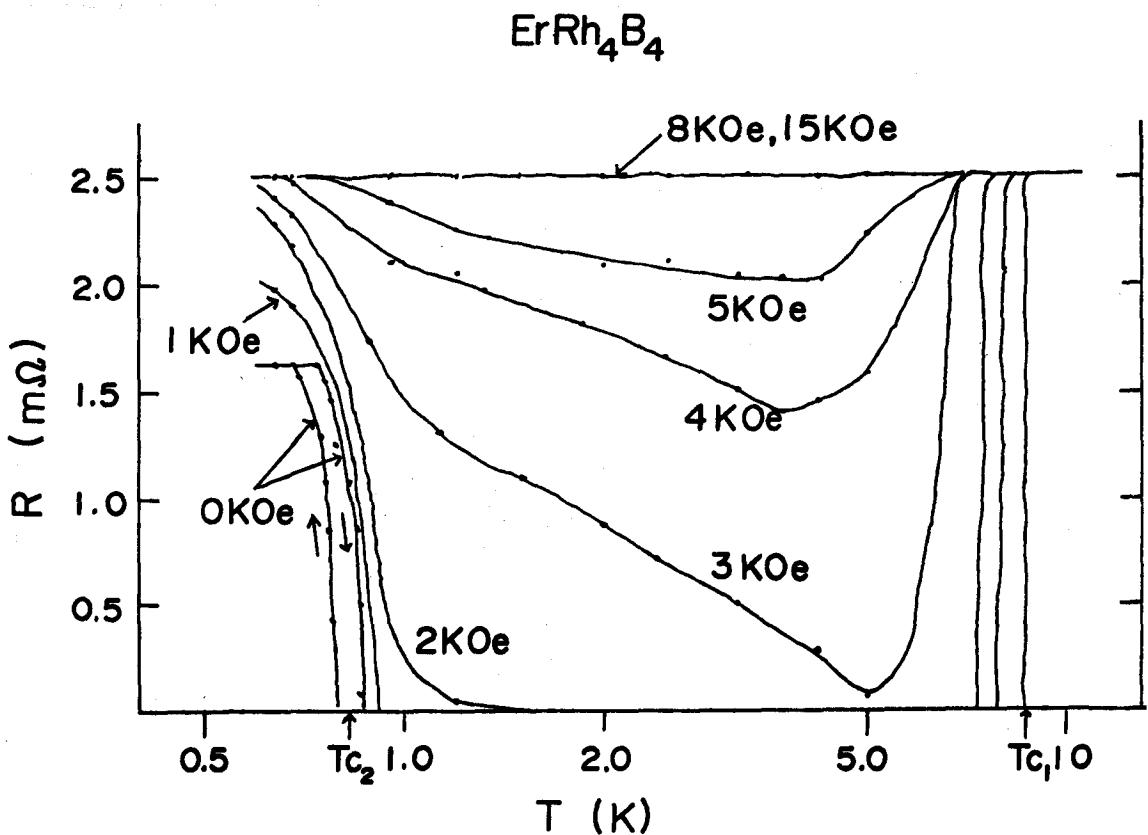
理学部 奥田喜一(豊中4156)

超伝導と磁気秩序の共存問題はここ20年来興味が持たれ、いろいろな実験的試みがなされてきたが、いずれも磁気性イオンを不純物として含む合金系であったため、その均一性が疑問視され明快な結論を引き出すには至らなかった。ところが、1977年初頭、希土類( $R_E$ )化合物超伝導体、 $R_E Rh_4 B_4$ がマティアス達(カリフォルニア大)<sup>1)</sup>によって、 $R_E Mo_6 S_8$ が石川・フィッシャー(ジュネーブ大)<sup>2)</sup>によって発見された。これらの化合物中では、局在磁気モーメントを持つ希土類イオンが規則格子を構成しているため、磁性イオンの非均一性を心配することなく共存問題を取り扱うことが出来る。又、希土類イオン( $R_E$ )を取り換えることによって、低温で種々の磁気転移がそのイオンの磁気的性質に従って現われる。例えば、 $Er Rh_4 B_4$ では第1図の電気抵抗(筆者達の作成した試料で測定したもの)に示すように、先ず $T_{c1}$ で超伝導相に転移し、更に温度を下げる $T_{c2}$ で超伝導は自ら壊れ、再び常伝導に戻り、同時に強磁性秩序相が出現する。 $Ho Mo_6 S_8$ も同様な現象を示す。ところが、 $Tb Mo_6 S_8$ 、 $Dy Mo_6 S_8$ では、低温側転移点以下において反強磁性秩序相が現れ、これが超伝導と共存する! ブルックヘン研での中性子回折によって、これらの長距離磁気秩序は確認された。<sup>3)</sup>この新現象は、超伝導屋ならずとも、我々マグネ屋にとっても非常に興味深い問題である。

これら化合物には、結晶構造からみて次のようなモデルがとられる。即ち、超伝導には $Rh$ 、 $Mo$ の4d電子が関与し、一方、希土類磁気イオン間の相互作用は希土類原子の5d、6s電子のスピン分極を通して生じる。ところが、希土類イオンの4f電子と $Mo$ 、 $Rh$ の4d電子との相互作用は非常に小さい。実際、このモデルを支持するバンド計算も報告されている。最近、東北大の立木達<sup>4)</sup>は、このモデルに基づいて理論的研究を行い、 $T_c$ の局在スピン濃度依存性を計算した。そこで、我々は $Er_c Y_{1-c} Rh_4 B_4$ 系をとりあげ、この理論との比較を行うと共に、上部臨界磁場 $H_{c2}$ 及び磁化の温度依存性を測定し興味ある結果を得たので、それらを紹介する。

先ず、試料作成であるが、どの文献を見ても簡単に一、二行、アーク溶解で作ると書いてあり、勿論相図も無い。実際、3構成要素のアーク溶解をやっても大部分 $RhB$ 相になってしまう。そこで、希土類化合物合成の専門家である工学部塩川研の協力を得て、約一年がかりで、略々、单一相に近いものを作ることが出来た。

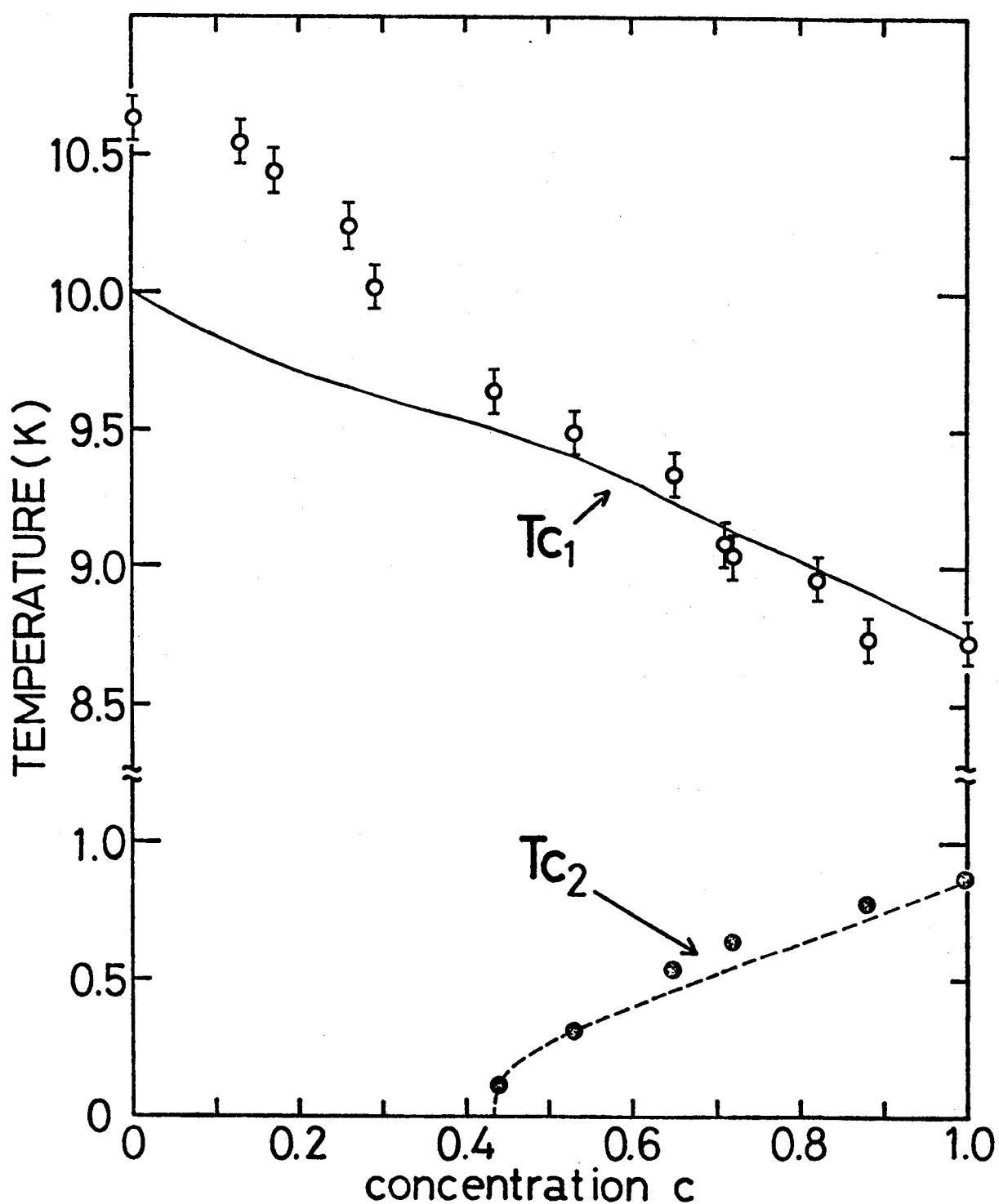
$T_c$ 、 $H_{c2}$ は通常の4端子法直流電気抵抗の測定で求めた。この際使った測定電流は1mAで、フランクス・フロー抵抗は無視出来る。冷却機は<sup>3</sup>Heに断熱消磁法を併用したもので、最低温度50mKから除々に温度を上げながら測定した。第2図にその結果を示すが、黒丸は下部臨界温度 $T_{c2}$ 、白丸は超伝導転移温度 $T_{c1}$ を示す。従って、黒丸と白丸の間が超伝導相となる。ここで、黒丸がすべて強磁性秩序転移温度と一致すると仮定し、小口達の磁気希釈系における長距離磁気秩序の理論<sup>5)</sup>を応用して求め



第1図  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  の電気抵抗

たのが破線の  $T_{c_2}$  曲線である。実験との一致はかなり良い。これから、最近接 Er イオン間の磁気相互作用  $J' \simeq 0.80 \text{ K}$  と評価され、長距離磁気秩序の臨界濃度は  $C_c \simeq 0.43$  となる。 $T_{c_1}$  に関して、立木達の理論では磁気相互作用系と伝導電子との非弾性散乱が考慮されているため、スピノン高濃度域での近似が良いと考えられる。従って、高濃度域での実験一理論のベスト・フィットをとつて求めたのが実線の  $T_{c_1}$  曲線である。これから、局在スピノンと超伝導電子との相互作用  $I$  を、 $I^2 N(0) \simeq 0.046 \text{ K}$  と評価される。ここで、 $N(0)$  はフェルミ面での状態密度である。

次に、上部臨界磁場  $H_{c_2}$  の温度及び濃度依存性を磁気抵抗の測定から求めた。この際観測された磁気抵抗曲線における超伝導から常伝導への転移は  $3 \sim 4 \text{ kOe}$  の巾をもつ。これは、結晶の異方性に由来する  $H_{c_2}$  の異方性のため、多結晶体での測定において幅が生じるものと考えられる。ここでは磁気抵抗が零から増加しはじめる磁場を  $H_{c_2}$  と定義する。即ち、異方的な  $H_{c_2}$  の最小値をとったことになる。このようにして求めた  $H_{c_2}$  の温度依存性を各 Er 濃度について示したのが第3図である。高濃度域 ( $c \simeq 1$ ) では、いずれも  $4 \text{ K}$  附近に  $H_{c_2}$  のピークを持ち、更に温度を下げるとき減少し  $T_{c_2}$  で消える。



第2図  $\text{Er}_c \text{Y}_{1-c} \text{Rh}_4 \text{B}_4$  の  $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$

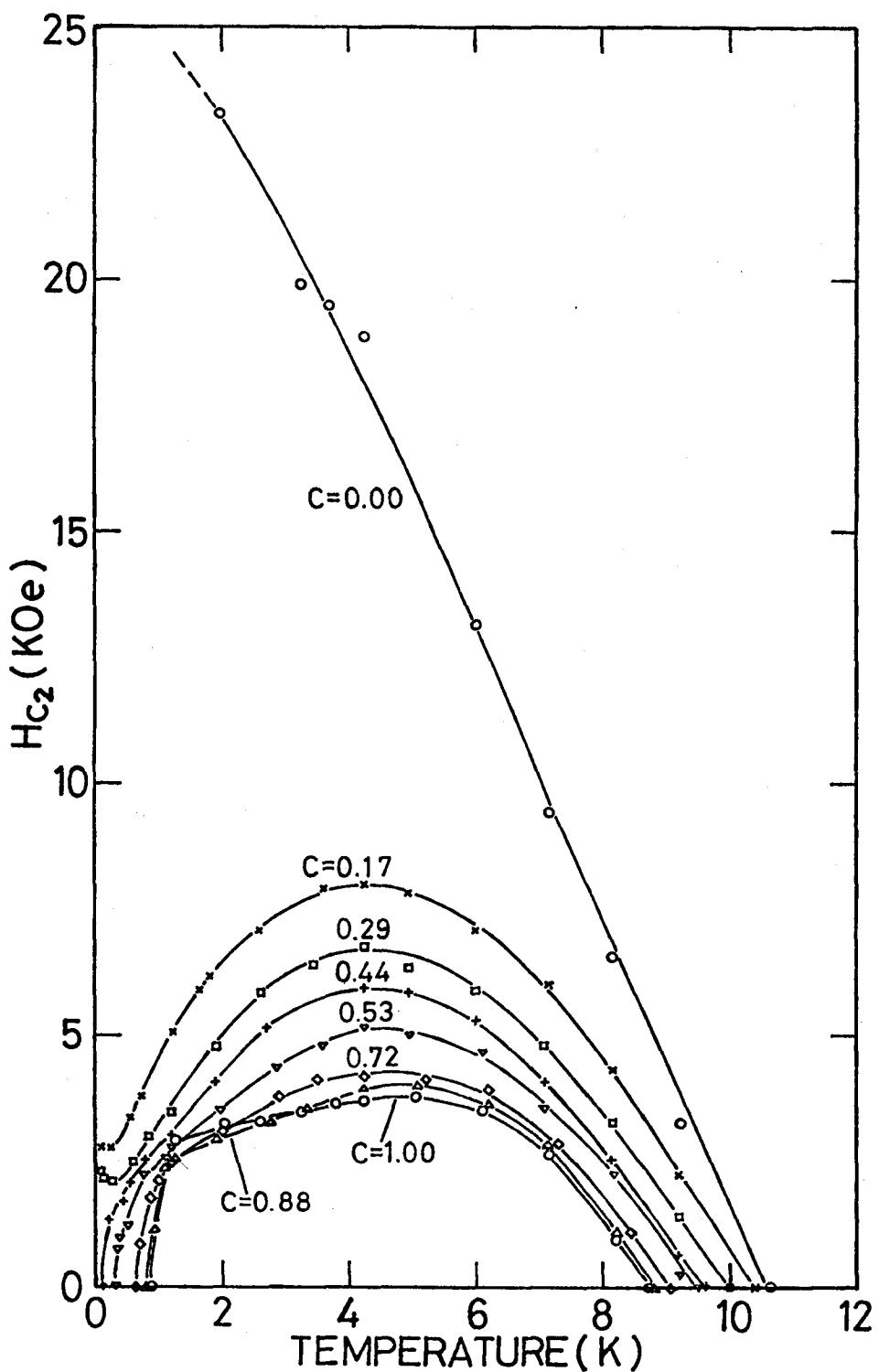
これは渦糸状態における Er のスピニ磁化の効果を次のように考えると理解できる。渦糸に付随する永久電流が磁場を誘起し、これが Er スピニを分極させる。従って、渦糸電流と共に Er スピニ磁化が試料中の磁束に寄与する。ところが、この全磁束は量子化されるべきで、従って、渦糸電流は低温での Er スピニ磁化の増加によって大きく影響を受け、渦糸の或る部分では電流反転も生じる。電流反転は渦糸間の引力を誘起する。その結果、低温で超伝導は急速に不安定となり  $H_{c2}$  は減少するものと考えられる。特に  $c = 1 \sim 0.8$  では、 $T_{c2}$  における  $H_{c2}$  の減少が急速であり、一次転移を示唆している。他に第 3 図で注目すべきことは、低濃度域 ( $c = 0.8 \sim 0.17$ ) で、0.2 K 附近にわずかに  $H_{c2}$  の極小が現れることがある。又、 $c = 0.17$  程度の Er 濃度で  $H_{c2}$  が  $\text{YRh}_4\text{B}_4$  にくらべて急激に減少するのは、局在 Er スピニと伝導電子スピニとの相互作用が強磁性的であることを示唆している。

$\text{ErRh}_4\text{B}_4$  に限って磁化測定の予備的な結果を紹介する。先ず、高温帯磁率はキュリー・ワイス則に従い、キュリー一定数から求めた有効磁化は  $9.4 \mu_B / \text{Er}$  である。一方、強磁性磁気秩序相における中性子回折から求められた磁化は  $5.6 \mu_B$  である。超伝導・強磁性相間の磁化をフラックス・ゲート・メータを使って測った結果を第 4 図に示す。ここで、驚くべきことは、先に求めた  $H_{c2}$  以下の超伝導相においてさえ、かなり大きな常磁性磁化が表されることである。

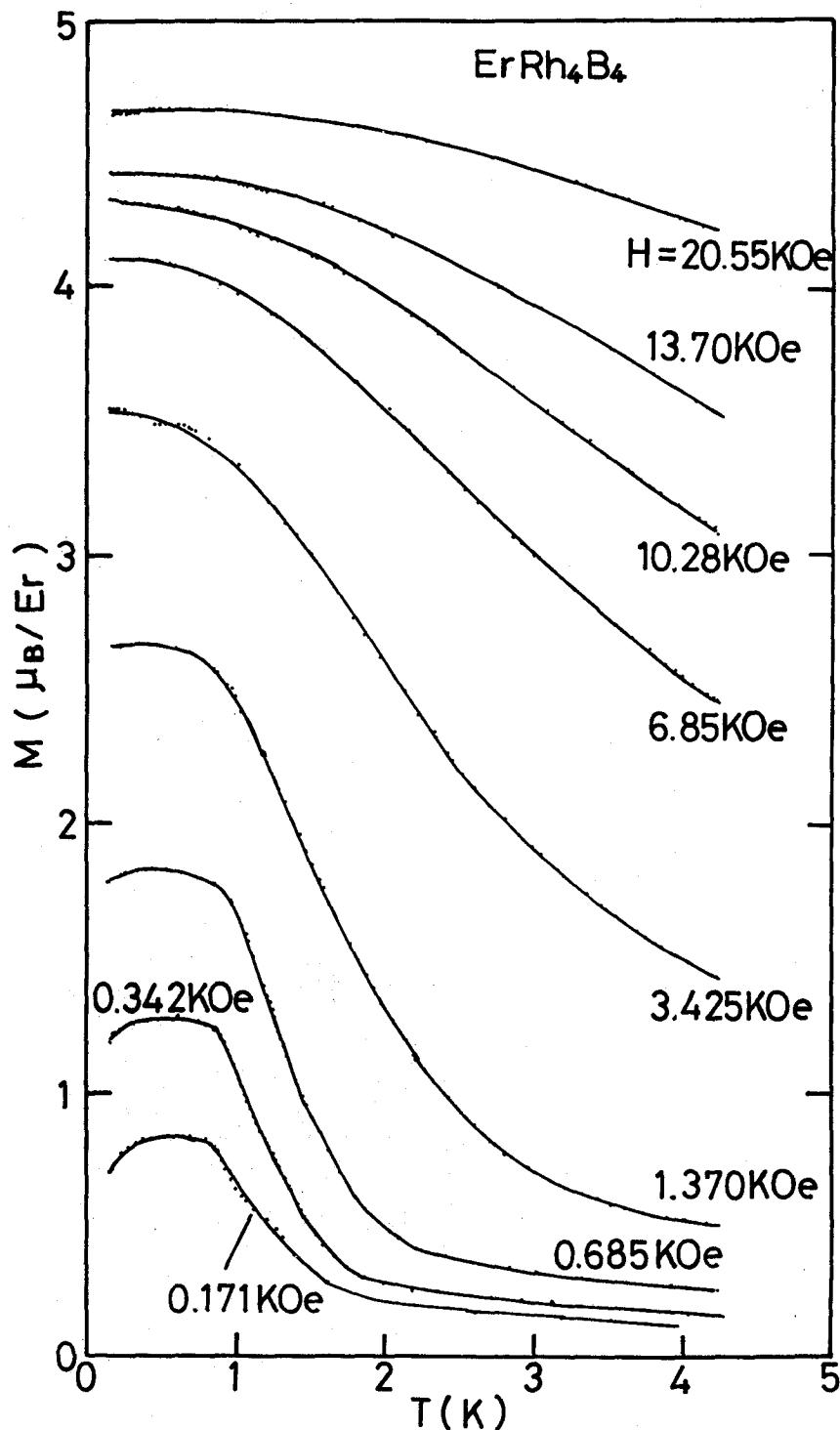
この物質には、他にも面白いことが多い。例えば、第 1 図の低温強磁性相における零磁場抵抗値が高温常伝導相の約 6 割であること。又、最近、 $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  の強磁性転移温度近くにヘリカル相があるという理論的予想もなされている。超伝導一磁気秩序の共存問題をめぐって、今後この化合物の  $T_{c2}$  近傍に興味の焦点がしばられそうである。しかし、これら点を明快にするには均一度の良い単結晶試料の作成が是非必要である。

## 文 献

- 1) W. A. Fertig, D. C. Johnston, L. E. Delong, R. W. McCallum, M. B. Maple and B. T. Matthias : Phys. Rev. Letters **38** (1977) 987.
- 2) M. Ishikawa and φ. Fischer : Solid State Commun. **24** (1977) 747.
- 3) D. E. Moncton, D. B. McWhan, J. Eckert, G. Shirane and W. Thomlinson : Phys. Rev. Letters **39** (1977) 1164.  
D. E. Moncton, G. Shirane, W. Thomlinson, M. Ishikawa and φ. Fischer : Phys. Rev. Letters. **41** (1978) 1133.
- 4) S. Maekawa and M. Tachiki : Phys. Rev. B **18** (1978) 4688.
- 5) T. Oguchi and T. Obotaka : J. Phys. Soc. Japan **27** (1969) 1111.



第3図  $\text{Er}_c \text{Y}_{1-c} \text{Rh}_4 \text{B}_4$  の  $H_{c2}$  ( $T$ )



第4図 ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> の磁化  $H$  ( $T$ )