

## 希土類炭化物 $\text{RNiC}_2$ ( $\text{R}=\text{La}, \text{Ce}$ )が見せる新しい物理

### Novel physics exhibited by rare-earth carbides $\text{RNiC}_2$ ( $\text{R}=\text{La}, \text{Ce}$ )

理工学研究科物質科学部門 片野 進

Graduate school of Science and Engineering

Susumu Katano

The ternary carbides with the rare-earth atom R and Ni,  $\text{RNiC}_2$  ( $\text{R}=\text{La}$  and  $\text{Ce}$ ), having a unique crystal structure with non-centrosymmetry, show several new physics in their superconductivity and magnetism.  $\text{LaNiC}_2$  exhibits bulk superconductivity at about 3 K; however, its superconducting mechanism is still disputable. For this superconductivity high pressure strongly alters its nature, which implies that strong electron-electron correlations are intrinsic to the system and the superconductivity.  $\text{CeNiC}_2$ , on the other hand, indicates complex magnetism changing from the incommensurate antiferromagnetic ordering (AFIC) to the commensurate antiferromagnetic one (AFC), and further to the ferromagnetic or ferrimagnetic order (F), with decreasing temperature from 20 K to 1 K. The solid solutions of these two systems change their physical states dramatically. The results indicate that  $\text{LaNiC}_2$  is a conventional *s*-wave BCS superconductor with the full superconducting gap.

#### 1. はじめに

物質は、通常、それを構成する元素が規則正しく並んで結晶として固体を形作っている。このような固体が示す伝導性や磁性などの物理特性は、各元素の原子核から離れて結晶中を動き回っている電子、これと対照的に原子核の近くにとどまっている電子、あるいはこれらの中間的な性格の電子、といったそれぞれの原子軌道の特徴を色濃く持った電子集団が担っている。

図1にこの系の結晶構造を示した。コーナーとa面の中心に希土類金属Rが位置し、NiとCは $(1/2\ 0\ 0)$ 面内に位置する。このa面に注目すると層状構造と見ることができ、電子状態にも異方性が存在する。この面内でNiとCの元素配列はc軸方向に非対称で、空間的に反転対称性を破っている。このような特徴的な構造は系の物理的な性質に強い影響を及ぼす。

$\text{LaNiC}_2$ は、伝導を担うLaの電子が結晶中を比較的自由に動き回っている金属であるが、低温になると2個ずつの電子の間に強い引力が働き、電子対が形成されることによって電気抵抗が全くなくなる超伝導状態が現われる。しかしこの超伝導は、水銀や鉛などの単純な物質が示すこれまで知られているような互いに逆向きのスピンを持つ電子対の形成によってではなく、上記のような結晶構造のために軌道状態と電子のスピン状態が絡んだ新しいタイプの電子対形成(スピンの方向がそろっている)によっていると考えられてきた。

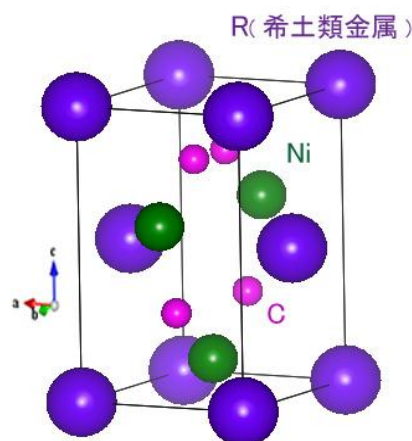


図 1.  $\text{RNiC}_2$  の結晶構造

一方, Ce 原子の内側のf電子は結晶中で原子核近くにとどまって磁気モーメント, 即ち原子的にミクロな磁石を形成している. 低温ではこれらの磁気モーメントの間に磁氣的相互作用が強く働いて, 複雑な磁気秩序が現れる. 20 K 付近では, 結晶格子の周期より遙かに長い繰返し周期を持つ, 格子に非整合 (incommensurate) な反強磁性構造 [AF(IC)] から格子の周期と一致した (commensurate) 構造を持つ反強磁性状態 [AF(C)] へと変貌する. これらでは磁気モーメントの方向が互いに逆向きに並び, 全体として磁化が現れない. さらに, 2 K 近傍になると磁気モーメントの方向が結晶全体にわたってそろって試料に磁化が出現する強磁性あるいはフェリ磁性 [F] となることがわかっている. 本研究では  $\text{LaNiC}_2$  の超伝導機構に迫る目的で超高压実験を行うとともに, La と Ce をそれぞれ置換した系の物性を調べた. これによって超伝導と磁性の変化を明らかにし, これまでの議論の混乱に対して一つの解を与える.

## 2. 試料作製と化学分析

試料の原材料の純度は, La 99.9%, Ce 99.9%, Ni 99.998%, C 99.9995%であった. これらの原料をアーク溶解炉で, アルゴン雰囲気中で溶解し試料を作製した. その均一性を確保するために炉内で裏返し数回溶解を繰り返した. また, アーク炉内で試料をゆっくり引き上げて単結晶の作製も試みた. 得られた試料は X 線粉末回折によって正しい構造を持つことを確かめた. 単結晶については X 線ラウエ法で X 線の反射パターンを観察することで結晶軸の方向を定めた.

これらで所望の試料ができていることがおおよそわかったが, その均一性や元素濃度をさらに明らかにするために, 科学分析支援センターの走査型電子顕微鏡 (SEM) とこれに付属するエネルギー分散型 X 線分光器 (EDX) で試料の分析を行った. C の分析は難しく誤差が大きかったが, 試料としては仕込み量でできていることを確認した. この C 量については中性子回折を用いて化学量論比に近いことを確かめた.

またアーク溶解炉で成長させた単結晶の評価と分析は, 同じく科学分析支援センターの4軸型 X 線回折装置を用いて行った.

詳細で正確な議論を行うためには, 実験に使う試料が良質であることがまず第一に重要である. 実験室レベルでの試料の解析とともに徹底した化学分析が不可欠で, 今回の実験では科学分析支援センターの整備された装置群を利用した. こうして良質と判定された試料の電気抵抗, 比熱, 磁化を測定した結果は超伝導転移温度や磁気転移温度は共にこれまでの結果と一致し, 得られた試料が良質であることが確認された.

## 3. $\text{LaNiC}_2$ の超伝導に対する圧力効果<sup>1)</sup>

この物質では 3 K 以下の温度で電気抵抗がなくなり超伝導になる. この系に対して, 電気抵抗, 比熱, 磁化などを測定した. このうち低温での比熱の実験結果は, 上記のように電子のスピン磁気モーメントが同じ方向を持って電子対になり超伝導状態を形成するという新しい超伝導機構の提案と大きく矛盾するものではなかった. また, この結果は電子の動きを微視的に観察するミュオンを使った実験結果の解釈や理論的な提案を否定しない. しかしながら転移点近くの核磁気共鳴や比熱測定の結果は, この物質の超伝導が水銀などの単純な機構によっていることを主張し, 上記の結果と異なる. このように  $\text{LaNiC}_2$  の超伝導機構については永らく議論が混乱していた.

このような状況下で, この系の超伝導の性質をさらに詳しく調べるために高压下での電気抵抗を測定した. 図2に 3 GPa (3 万気圧) までの結果を示す. 実験はピストン-シリンダーセルと呼ばれるものを使った. シリンダー内に差し込まれたピストンを押し込むことでテフロン製の試料セルに圧力を印加する. このテフロンセルの内部に試料をセットし, グリセリンの液体を注入した. このグリセリンは高压低温の下でも静水圧性が高いことがわかっている.

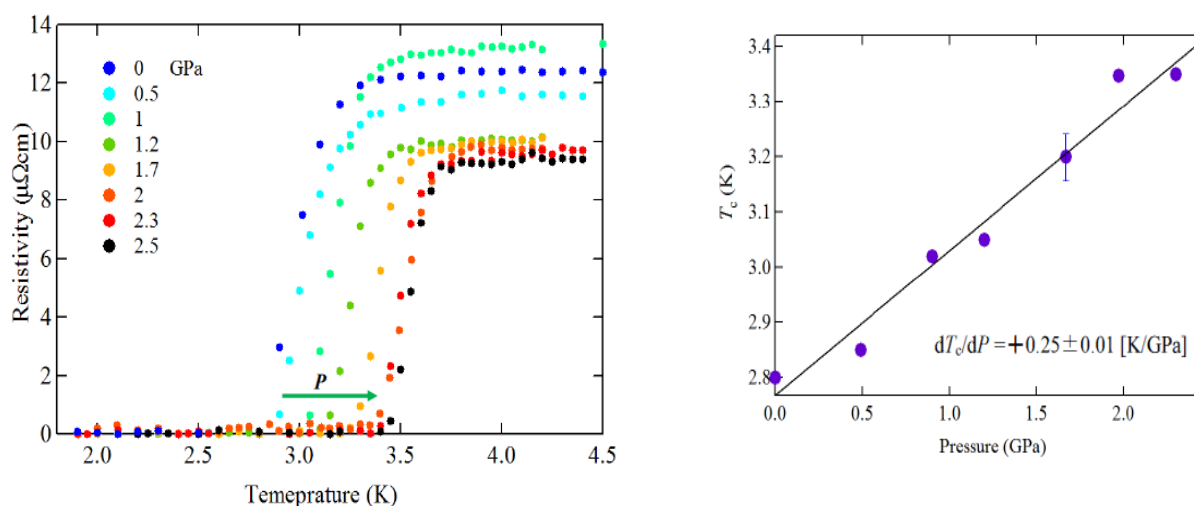


図 2. LaNiC<sub>2</sub> の高圧下での電気抵抗.

圧力とともに超伝導転移温度が上昇する. 右の図は転移温度の圧力依存性を示す.

実験結果から, この圧力範囲で超伝導転移温度が圧力に比例して上昇することがわかった. この圧力上昇率は右の図に示されたようになりに大きい. 圧力で結晶は縮むため, 超伝導に強く関係する電子数は通常減少し, 超伝導温度は低下する. 結果はこの予想と正反対であった. この原因は後で議論するように, LaNiC<sub>2</sub> の系が単純な電子系でなく, 電子同士が強い相関を持った系であると考えerことで理解できる.

さらに高圧効果を明らかにするために, 東大物性研究所のキュービックアンビル装置を用いて, 電気抵抗の圧力依存性を調べた. この装置では圧力を印加するためのアンビルが立方体的に押し込まれ, 中心に圧力が等方的に発生される. その結果が図3である. 驚いたことに圧力が 3 GPa を越えると, これまで増大していた超伝導転移が減少に転じ, 6 GPa を越えた圧力で超伝導が消失してしまった.

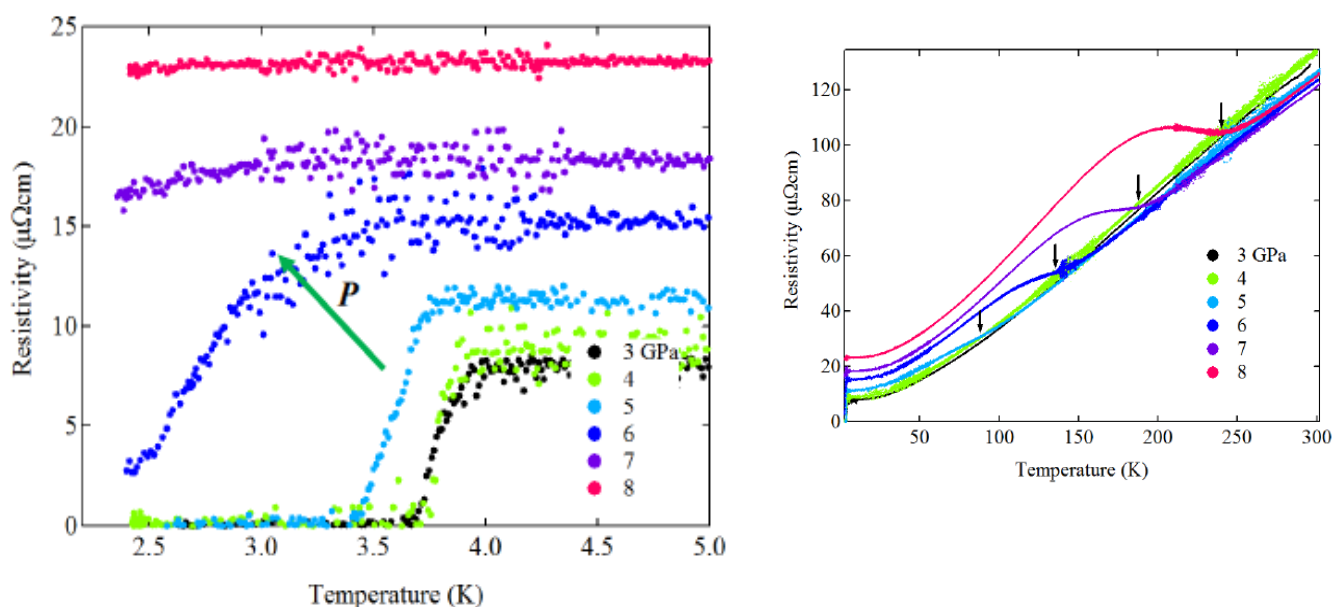


図 3. 3 GPa 以上の圧力下での電気抵抗. 8 GPa で超伝導転移が消失する.

右の図は室温までの電気抵抗. 超伝導の消失に対応して, 高温で抵抗が大きく増大する異常(矢印)が現れる.

このときの高圧での電気抵抗の振る舞いを見ると(図3 右図), 5 GPa 以上で, 電気抵抗が増大し大きな山が見られるようになる. この抵抗異常は系に電荷密度波が生じたときに見られるものに類似している. このことから高圧下で電荷の偏りが形成され, この結果, 電子の流れが止まったと考えられる. これまでこの系は比較的自由的な電子が動き回っている単純な電子系と考えられていたが, 電子間に強い相互作用が存在する系であることが明らかとなった. 超伝導を担っている主役は, 自由に動き回る電子ではなく, 電子間に強い相関が存在するためにその動きが抑制された電子群である. この実験結果は新しい超伝導機構の存在を示唆している. 図5にこの系の圧力相図をまとめた. 圧力印加で新しく誘起された相が超伝導を破壊しているというこれまでにない結果が明らかになった.

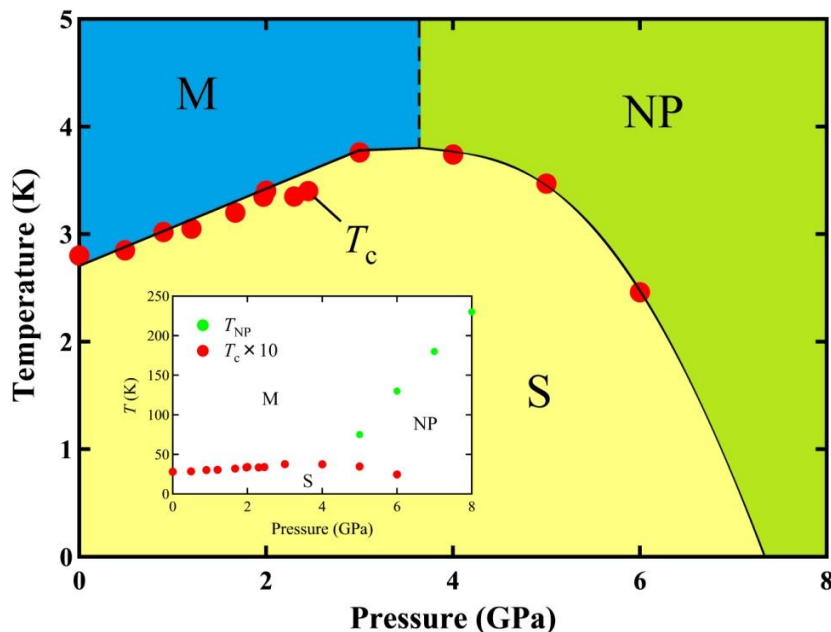


図 4.  $\text{LaNiC}_2$  の高圧下での温度-圧力相図.

挿入図は室温までの相図で, 超伝導転移温度  $T_c$  は 10 倍して示した.

S は超伝導相, M は金属相, NP は新しく発見された新相である.

#### 4. $(\text{La}, \text{Ce})\text{NiC}_2$ の超伝導と磁性<sup>2)</sup>

この系の超伝導機構をさらに明らかにするため, La を Ce で置換した系の超伝導と磁性を調べた. それぞれの物性は先に示した通りである. Ce は局在した 4f 電子によって磁気モーメントを形成すると考えられるので, この置換によって超伝導に対する磁気モーメントを持つ不純物の効果(磁性不純物効果)を調べるのが目的である. 電気抵抗の温度変化を図 5 に示した. (a) は Ce の低濃度置換のもので, 超伝導転移温度は急激に低下し, およそ 2% で超伝導が消えて見えなくなることがわかった. このように Ce 置換によって超伝導は強く破壊される.

Ce の広い濃度範囲にわたって置換した系の電気抵抗の結果が図 5(b) に示されている. 高濃度側の電気抵抗には 20 K 付近に大きな折れ曲りが見られる. これが磁気転移に伴って見られる異常であって, 不整合反強磁性相への転移が Ce 置換とともに上昇することがわかる.

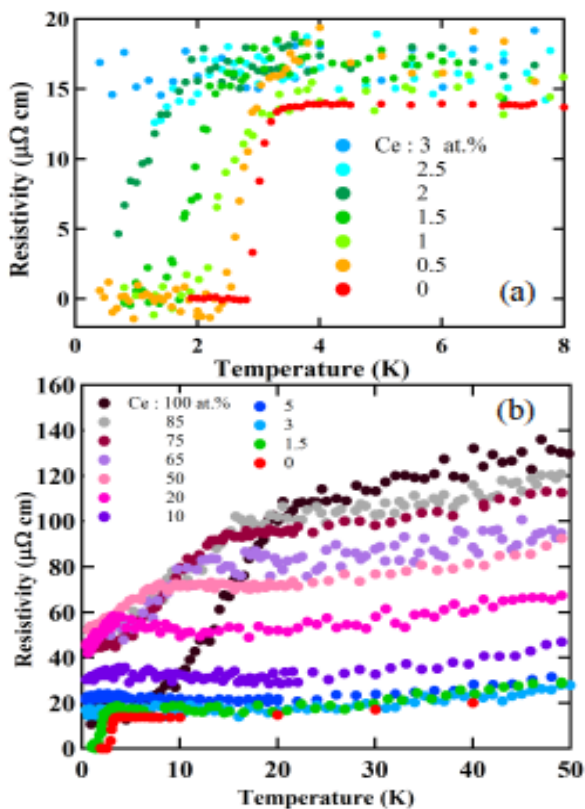


図 5. (a) 低温での電気抵抗.  
(b) 全濃度にわたる結果で 50 K まで.

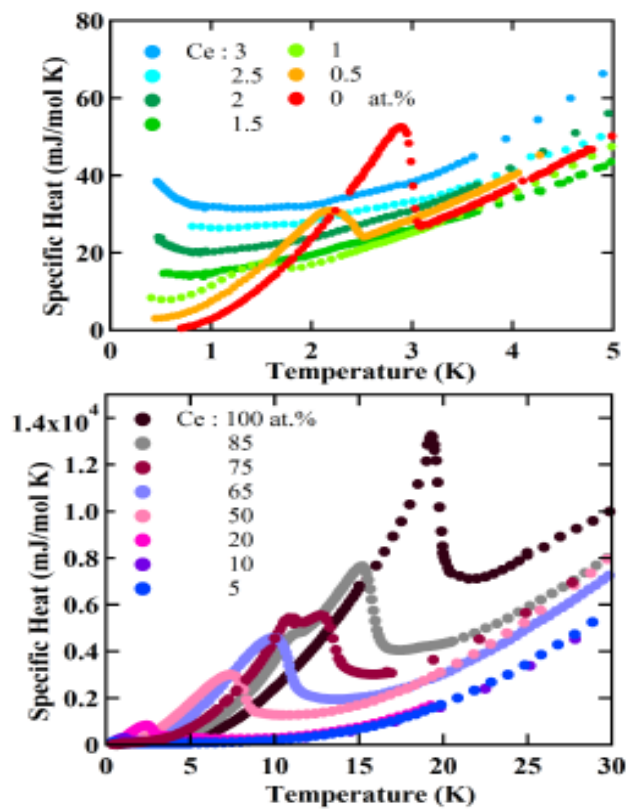


図 6. (a) 低温での比熱.  
(b) 全濃度にわたる結果で 30 K まで.

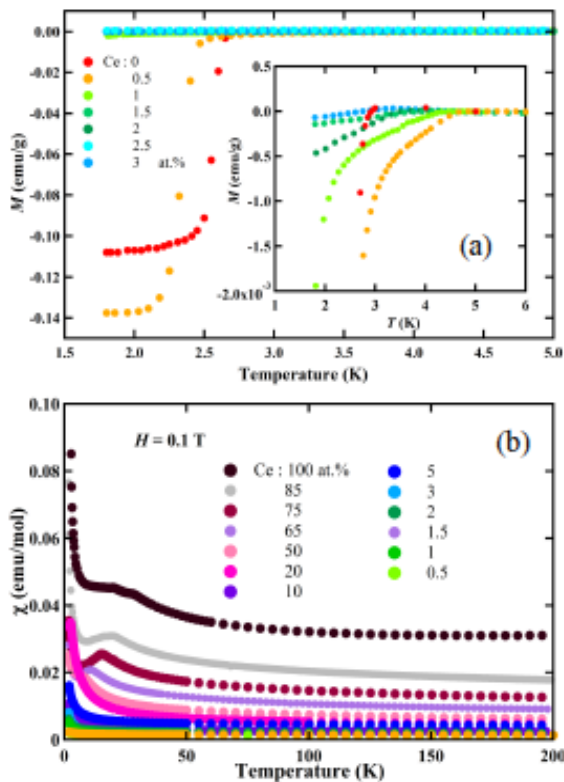


図 7. (a) 低温での磁化.  
(b) 全濃度にわたる帯磁率で 200 K まで.

図 6 にこの系の比熱を示した. (a) は Ce の低濃度側の低温での比熱を示す. 超伝導転移が Ce 置換とともに壊れ, やはり 2% 程度で超伝導が消える. 全濃度に関する比熱を (b) に示した. Ce 置換によって磁気転移に伴う異常が現れ大きく成長する. 75% 置換では異常が 10K 付近で観測され, ダブルピークを示した. この振る舞いは 85% でも見られ, Ce100% では単一の異常になる. この結果から 50% 付近では格子の周期に整合する反強磁性が形成され, ダブルピークの試料では整合反強磁性が低温側に, 非整合の反強磁性が高温に現れ, Ce100% では格子の周期に非整合な反強磁性が優勢になることが明らかになった.

図 7(a) に低温での磁化の変化を示した. 図で負の値になるのは磁場と反対方向に磁化が出ることを示す, いわゆるマイスナー効果を表している. 挿入図は低温での変化の拡大図である. 図から試料全体の超伝導転移は電気抵抗, 比熱の結果と同様に 2% 付近で消えることを示している. しかしこの挿入図からわかるように Ce で置換した試料では  $\text{LaNiC}_2$  の転移温度よりも高温から磁化が減少して



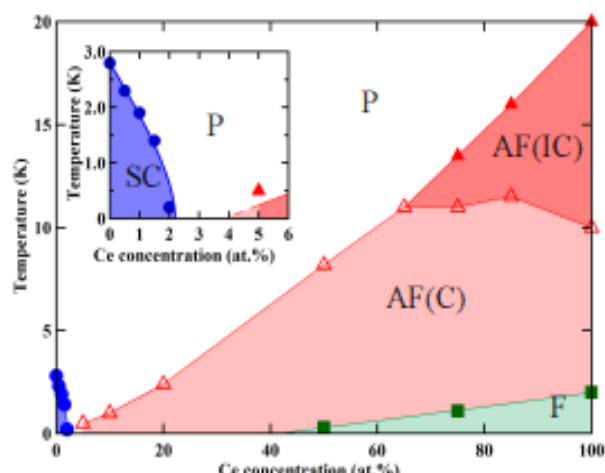


図 8. (La,Ce)NiC<sub>2</sub> の温度－濃度相図. SC:超伝導, P:常伝導金属, AF(IC):非整合反強磁性, AF(C):整合反強磁性, F:強磁性またはフェリ磁性.

いる. これらの試料では試料の一部で超伝導の揺らぎによって超伝導転移が高温から現れることを示唆している. (b)は全体図であるが, Ce の低濃度側での超伝導が強く破壊され, 高濃度側では磁気秩序の形成が起こっていることが磁化率の変化からも明らかである. これら電気抵抗, 比熱, 磁化率の変化から図 8 のように相図を決定した. 超伝導への Ce の不純物効果はかなり大きく, 2%を少し越えたところで超伝導が消失する. この消失とともに磁気秩序の形成が大きく発達する.

図 9 はこの濃度に対する転移温度の変化を, 超伝導に対する磁性不純物の効果を考慮して計算した理論曲線 (AG 理論) と比較したものである. 実験結果はこの曲線によく合う. このことから Ce を置換すると Ce 原子は磁気モーメントを形成し, この磁性不純物によって超伝導が大きく抑制されることがわかった. この理論は BCS 機構の超伝導が磁性不純物によって大きく破壊されることに対応しており, LaNiC<sub>2</sub> の超伝導は電子対のスピンの反平行である BCS 機構によるものであることを示している.

以上のように, 空間反転対称性を持つこの系の超伝導が電子相関の強い系であること, この超伝導が通常の BCS 機構による *s* 波超伝導体であることを明らかにした. この結果はこの系の超伝導が, これまで考えられていたような電子対のスピンの平行な新しい *p* 波超伝導体であるという提案が正しくないことを強く示唆している.

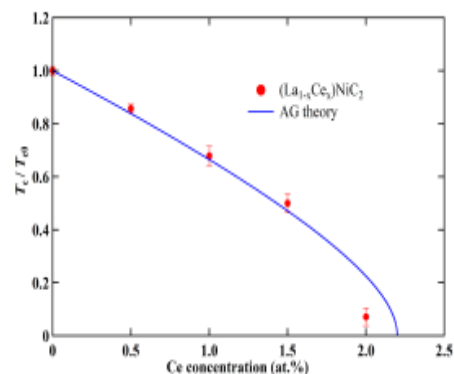


図 9. 超伝導転移温度の濃度変化. 曲線は, 磁性不純物に対する理論曲線 (AG 理論).

## 5. まとめ

以上, LaNiC<sub>2</sub> の超伝導の持つ新奇な側面を高圧下での電気抵抗の実験や置換効果における基礎物性実験から明らかにした. 実験結果はこの系の超伝導に対するこれまでの議論の混乱に決着をつけるものである.

## 参考文献

- 1) S.Katano, H.Nakagawa, K.Matsubayashi, Y.Uwatoko, H.Soeda, T.Tomita, H. Takahashi, Phy.Rev.B **90**, 220508(R)(2014).
- 2) K.Shibata, Y.Matsubara, K.Nakashima, S.Katano, to be published.