

Ce₃S₄ 系の磁気秩序による電気伝導変化

Electrical conductivities depending
on the magnetic ordering in Ce₃S₄ series.

中丸 久一

桐蔭横浜大学工学部 物理学研究室

(1998 年, 3 月 3 日 受理)

1. 序論

高温超伝導体 (銅酸化物超伝導体) は、元来は絶縁物質である物質にホールとドープすることにより、超伝導体になる物質である。これに似た例は希土類元素の中のランタン (La) と硫黄 (S) の化合物にもみられる。前回は、硫化ランタン (La₃S₄) 系について報告した。この系において、硫黄 (S) の量の減少が、絶縁体から超伝導を引き起こすことを示した^{1~5)}。同じ希土類元素であり、5f 軌道に La より一つ多い電子をもつセリウム (Ce) の硫化物である硫化セリウム (Ce₃S₄) 系は La₃S₄ 系と同じ結晶構造をもつ。しかしながら、その電氣的性質と磁氣的性質は La₃S₄ 系とは異質な特性を示すことが知られている。Ce₃S₄ は磁場中で強磁性的秩序をもつ物質との報告があるが^{6, 7)}、今回は、(Ce₃S₄) 系の電気抵抗と磁化率を室温より液体ヘリウム温度 (1.5K) 領域で測定したので報告する。また、その挙動について、4f 軌道の電子の役割について考えてみたい^{8~11)}。

2. 実験

Ce₃S₄ サンプル系の作成は La₃S₄ の作成方法と同じ方式を用いて作成した²⁾。あらかじめ

作成しておいた CeS と Ce₂S₃ を混合し、Ce₂S₃, Ce_{2.5}S_{3.5}, Ce₃S₄, Ce_{3.5}S_{4.5}, Ce₄S₅ となるように秤量した。これらのサンプルをプレス成形し、真空封緘した後、1000 °C で数日間熱処理を施した。このサンプルを粉碎し、プレス成形・真空封緘・熱処理の過程を 2 回施す。さらに、粉碎・プレス成形後、真空中で 1700 °C 加熱し、急冷すると、いずれも Th₃P₄ 型結晶構造を示すサンプルが得られる。この結晶の同定は、X 線回折パターンより確認された。

これらの化合物を Ce₃S₄ を基準として Ce_{3-x}S₄ と表すことができる。この場合、Ce₂S₃ は Ce_{3-0.33}S₄ であり、Ce₄S₅ は Ce_{3-(-0.2)}S₄ と表すことができる。これらの化合物の温度に対する磁化率を交流ハートションプリッジ法にて測定し、電気抵抗は 4 端子法にて測定した。

3. 結果および考察

表 1 に Ce₃S₄ 系の物理量を示す。x は空格子数を表し、1 - 3 x は 1 式量当たりの電子の数を表している。a は格子定数である。この値は文献^{12, 13)}の値にほぼ一致し、x の変化に対する格子定数の変化は、バラツキの範囲である。この値は La₃S₄ の値と比べて 1.5 % 程度小さくなっている。これはイオン半

	x	3-x	1-3x	a	V	n
				10 ⁻⁸ cm	10 ⁻²² cm ³	10 ²¹ cm ⁻³
Ce ₂ S ₃	0.33	0.26	0.00	8.6279	6.4227	0
Ce _{2.5} S _{3.5}	0.14	2.87	0.57	8.6383	6.4459	3.54
Ce ₃ S ₄	0.00	3.00	1.00	8.6338	6.4359	6.22
Ce _{3.5} S _{4.5}	-0.11	3.11	1.33	8.6224	6.4104	8.30
Ce ₄ S ₅	-0.20	3.20	1.60	8.6242	6.4144	9.98
average				8.6293	6.4258	
La ₃ S ₄	0.00	3.00	1.00	8.7566	6.7144	5.98

表1 Ce₃S₄系の物理量

x : 空格子数、1-3x : 1式量当りの電子数
a : 格子定数 V : 体積 n : 単位体積当りの電子数

径がCeの方が小さいことに基づく。nは単位体積当りの伝導電子の数で $4(1-3x)/V$ より計算した。Ce₂S₃は伝導電子がまったく存在しない絶縁体と考えられる。

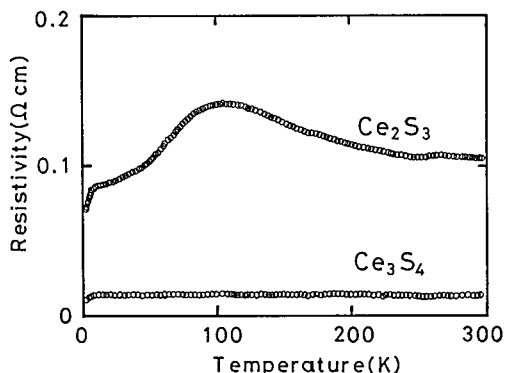
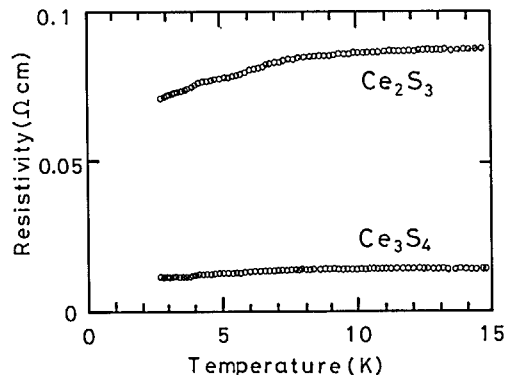
図1 Ce₂S₃, Ce₃S₄ (焼結体) の抵抗率の温度変化 (0 ~ 300K)

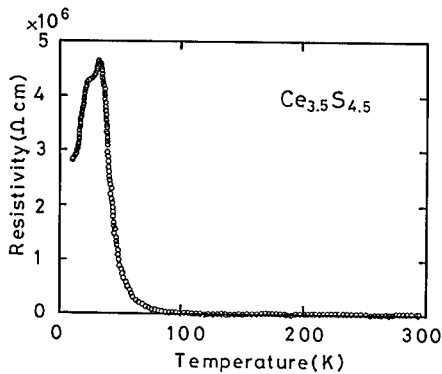
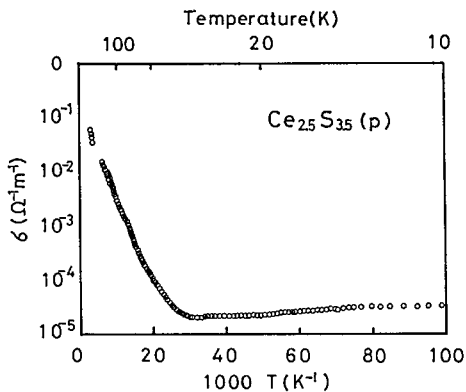
図1は焼結した状態のままCe₃S₄系を2.5 Kから室温まで温度を上げていったときの電気抵抗率のグラフである。Ce₂S₃は低温になるにしたがい、電気抵抗率は増加し、100K当りで極大を示したのち、減少していく。さらに低い温度では、7K当りで電気抵抗率の減少率が大きくなる。Ce₃S₄は室温での電気抵抗率の値はCe₂S₃より小さく、低温での電気抵抗率の変化はほとんどみられず、7K当りで、わずかに減少率が大きくなる程度である。

Ce_{3.5}S_{4.5}、Ce₄S₅はさらに電気抵抗率は小

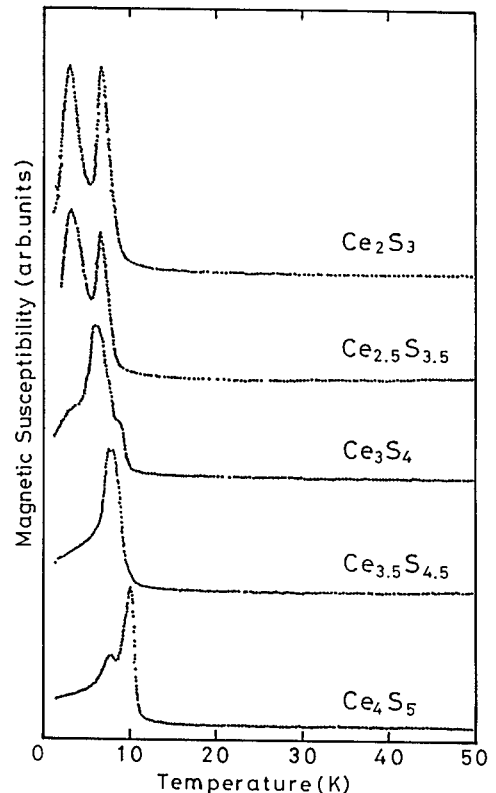
さい値を示した(図は省略)。図2は図1のグラフを0 ~ 15Kで拡大したものである。わずかに金属的であることがわかる。

これらのサンプルは焼結した状態そのものであるので、表面に金属部分が偏析し、そこに電流が流れ、電気抵抗率が減少するのではないかとの疑問が生ずる。そこでサンプルの均一化を考えた。図3は焼結したサンプルを75 μm以下に粉碎し、さらに2.4ton/cm²でプレス成形したのちのCe_{3.5}S_{4.5}の電気抵抗率の温度変化である。10Kより温度を上昇させたとき、30K程度で抵抗率の極大のピークがあり、温度上昇とともに電気抵抗率が急激に減少していく。電気抵抗率の値そのものは焼結体と比べると10⁶オーダー程度大きくなっていて、30Kで金属から半導体に転移しているようにみえる。図3のグラフを書き

図2 Ce₂S₃, Ce₃S₄ (焼結体) の抵抗率の温度変化 (0 ~ 15K)

図3 $\text{Ce}_{3.5}\text{S}_{4.5}$ (粉末・プレス) の抵抗率の温度変化図4 $\text{Ce}_{3.5}\text{S}_{4.5}$ (粉末・プレス) の導電率の温度変化

直したのが図4である。横軸に温度の逆数の1000倍を取り、縦軸に導電率（電気抵抗率の逆数）の対数をとった。この曲線を見ると $1000/T=30$ ($T=30\text{K}$) までは典型的な半導体的挙動を示している。粒子間の接触抵抗とサンプルとリード線との抵抗も測定に影響を与えているものと思える。粒子のサイズによる変化も吟味する必要がある。また、プレス成形したサンプルはもろく、測定中にリード線がはずれたりする可能性もある。再度の加熱焼結も考えられるが、このサンプルは、 1000°C で結晶変態が起きるので、成形方法の検討が必要である。低い電気抵抗の測定には微少の電気抵抗の変化をとまなう。このときリード線の接合に半田を使うと、 8K 付近で半田が超伝導になってしまい、真の値が測定でき

図5 Ce_3S_4 (焼結体) 系の磁化率の温度変化 ($0 \sim 50\text{K}$)

ないこともありうる。これを防ぐために、リード線の接続は独自で開発したスポット溶接法を用いた。このため、図1での 8K 付近で生じている電気抵抗の減少は、リード線との接点の影響とは考えにくい。サンプル独自のものと思える。

これらのサンプルの磁化率の温度変化を図5および図6を次に示す^{7~10)}。図5の温度範囲は $2.5 \sim 50\text{K}$ であり、図6の温度範囲は $2.5 \sim 15\text{K}$ である。サンプルそのものは別のものであり、測定も別の日行ったものである。個々には多少の誤差が見られるが、定性的には同じ傾向を示している。縦軸は実際の磁化率ではなく、相互インダクションで表している。これは、磁化率が相互インダクションに比例しているに基づいている。今回はサンプル量が少なく、また装置の関係から、磁化率の絶対値を求めていない。

図5、図6から判断すると、これらの化合

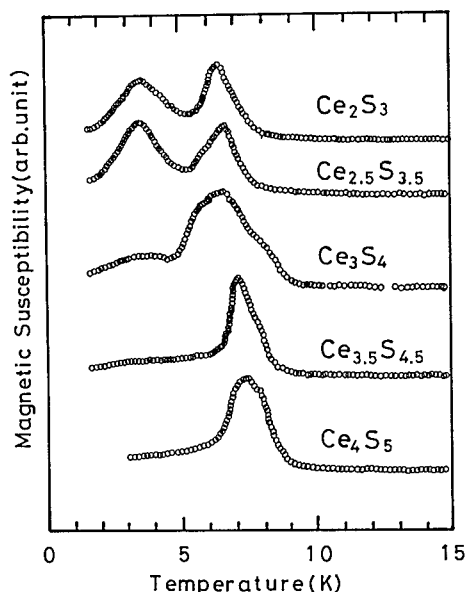


図6 Ce₃S₄ (焼結体) 系の磁化率の温度変化 (0 ~ 15K)

物のいずれの組成比の場合において、10Kより高い温度では、ほぼ一定値を示しているのに対し、10K以下の温度範囲においては、磁化率に大きなピークが現れる。この温度はこの系の比熱のピークと一致する¹³⁾。磁化率のピークが生ずる温度は組成比によって大きな違いが見られる。

このピークを磁気的秩序が起きている温度と考えると、Ce₂S₃、Ce_{2.5}S_{3.5}においては、磁気的秩序の起きていると思われる点は2点あり、Ce₃S₄においては一見ピークは複雑である。図5を見ると、すべての組成比のサンプルに共通のピークが8Kに見られる。他のピークはCe₂S₃、Ce_{2.5}S_{3.5}においては、3K程度に見られ、Ce₄S₅においては、10Kあたりにピークがもう一本見られる。Ce₃S₄のピークをよく見ると、ピークの周りに肩が見える。これは、この温度付近にピークが2点あり、一方が、シャープで、他方がブロードと考えると、このピークの形はその合成と考えることができる。さらに、Ce_{3.5}S_{4.5}のピークは2点とも同一温度と見ることができる。こう考えると、いずれの場合もピークは2点あり、一つは8Kにあり、もう一つは、Ce

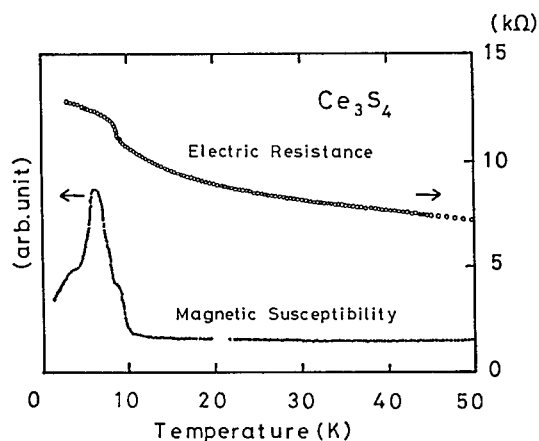


図7 Ce₃S₄の磁化率と抵抗率の温度変化

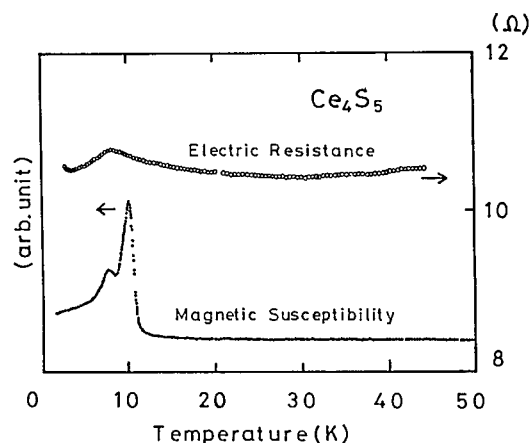


図8 Ce₄S₅の磁化率と抵抗率の温度変化

の増加にともない、3Kから10Kにシフトしていると見ることができる。

以上の結果について考察してみたい。

LaとCeの原子の電子配置を表2下に示す。

	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s
La	2	6	10	0	2	6	1	0	2
Ce	2	6	10	1	2	6	1	0	2

表2

表2に示すようにCeには5d軌道には電子が一つある。電気伝導に関して、この5d軌道の電子が、伝導帯に上がる可能性があるとの考えや¹³⁾、低い電子密度による電気伝

導は局在された電子のホッピング過程が起きているとの考えがある¹⁵⁾。この局在をアンダーソン局在ではないかと Mott が指摘している¹⁶⁾。

図 7 および図 8 は Ce_3S_4 , Ce_4S_5 の磁化率と電気抵抗を比較したものである (注: 図 8 の測定には、リード線の接合に半田を用いた。高抵抗なので、半田の超伝導の影響はないと思える。この測定だけが半田を用いた。) 電気抵抗の測定は粉末したのち、プレス成形したサンプルを 4 端子法にて測定したものである。2K ~ 50K の温度範囲で測定した。二つの図に示すように、電気抵抗、磁化率とも 8 ~ 10K 付近に大きな変化が見られ、その温度は概ね 8K で一致している。この 8K という温度は二つの磁化率のピークのうちシフトしない温度である。このことはシフトしない磁化率のピークがあることは、磁化率にも寄与する電子が 2 種類存在していると考えることができる。

4f 軌道の電子に電子をもたず、5d 軌道に電子を一つと、4s 軌道に電子を二つもつ La の硫化物 La_3S_4 が、8K で超伝導を示す。一方、Ce は 4f 軌道に電子を一つもつ。他の軌道の電子は La と同じである。このことは 4f 軌道の電子が超伝導状態を破壊することに寄与するのではないかと考えることができる。さらに、Ce 原子の量が磁気的秩序の温度のシフトに寄与していると考えられる。Ce の増加、すなわち、4f 電子の増加が、磁気的秩序の温度を上げていると考えられる⁸⁾。シフトしない磁気的秩序を示す電子は電気抵抗を減少させる働きをもつ。この原子は、5d 電子か、6s 電子であろう。どちらの電子の寄与かは、磁場中での電気抵抗の測定、および周波数を変化させたときの磁化率の測定を待たなくてはならない。今後、測定していきたい。

また、他の希土類硫化物と比較検討してみることが究明の解決の見地から興味深い。以上示したように、この系は電気抵抗および、磁気的性質から興味ある結果が得られている。さらに光学的研究もなされており¹⁷⁾、

実用面からも興味ある物質と思える。

今回の報告は、当物理学研究室の超伝導および磁気測定ของกลุ่มが行ってきている研究の一部を、筆者が途中経過として纏めたものである。一番の対象は、本学に学ぶ 1 ~ 3 年生である。これを読んで一人でも多くの学生が、物性研究に興味をもってもらいたい。

文献：

- 1) 中丸、桐蔭論叢, 第 3 号 54 ~ 60(1996)
- 2) 中丸、桐蔭論叢, 第 4 号 75 ~ 82(1997)
- 3) 中丸、賛、二川、長島、齋藤, 日本物理学会第 51 回年会 No3 331(1996)
- 4) 中丸、田辺、原田、齋藤, 1996 年 日本物理学会秋の分科会、No3 522 (1996)
- 5) 中丸、齋藤, 第 44 回応用物理学会講演会 No1 170 (1997)
- 6) A. T. Starovoitov, V. I. Ozogin, G. M. Loginov and V. M. Sergeeva; Soviet Physics JETP 30, 433(1970)
- 7) G. Becker, J. Feldhaus, K. Westerholt and S. Methfessel; J. Magnetism and Magnetic Material 6, 14(1977)
- 8) 中丸、齋藤、日本物理学会第 52 回年会 468 (1997)
- 9) 中丸、田邊、齋藤, 日本物理学会 1997 年秋の分科会 501(1997)
- 10) 中丸、田邊、佐々木、齋藤, 日本物理学会、第 53 回年会 439 (1998)
- 11) 中丸、田邊、齋藤、第 45 回応用物理学会、29p-PB-21(1998)
- 12) W. H. Zachariasen, Acta Crystallogr. 2, 57(1949)
- 13) M. Culter, R. L. Fitzpatrick and J. F. Leavy; J. Phys. Chem. Solid, 24, 319 (1963)
- 14) J. C. Ho, S. M. A. Taher, J. B. Gruber and K. A. Gschneidner, Jr; Phys. Rev. B 26, 1369(1982)
- 15) M. Culter and J. F. Leavy; Phys. Rev. 133, A1153(1964)
- 16) M. Culter and N. f. Mott; Phys. Rev. 181, 1336(1968)
- 17) M. A. Perrin and E. Wimmer; Phys. Rev. B, 54, 2428(1996)