重い電子系の磁性と超伝導

解 说 1

Magnetism and Superconductivity in Heavy Electron Systems

大貫惇睦 大阪大学大学院理学研究科・日本原子力研究所先端基礎研究センター

Y. Ōnuki, Graduate School of Science, Osaka University and Advanced Science Research Center, JAERI

A class of materials is called a "heavy electron system," because quasiparticles or conduction electrons behave as if they had very large effective masses, sometimes more than 100 times as large as the rest mass of an electron. The heavy electron behavior arises on acount of the strong correlation of *f*-electrons due to Coulomb repulsion in rare-earth and actinide compounds. In particular, some compounds such as UPt₃ and UPd₂Al₃ exhibit non-BCS superconductivity in the antiferromagnetic state.

Key words: rare-earth compounds, uranium compounds, Kondo effect, heavy electron system, de Haasvan Alphen effect, non-BCS superconductivity

1. はじめに

重い電子系といわれる希土類化合物の中の Ce あるいは Yb 化合物および U 化合物の f 電子は, 高温では局在して いる. 降温とともにその局在 f 電子は伝導電子と近藤効果 を通して相互作用し、低温で重い電子系を形成する. つま り f 電子の磁気比熱が電子比熱に変貌して、有効質量が 100 m₀ (m₀: 電子の静止質量) をもつような極めて大きな 質量をもったキャリアとして結晶中をゆっくりと動くこと になる、したがって、そのフェルミ面の形状はf電子を遍 歴電子として扱うバンド理論にほぼ一致する. ただし,通 常のバンド理論には, f電子のスピンの揺らぎによる多体 効果は繰り込まれないので、バンド質量に比べてサイクロ トロン質量は数十倍大きくなる. このような重い電子系が 超伝導になると、クーパー対を構成する2個の電子は強い クローン反発力によって同じ位置を占めることができない ことになる.その結果、BCS 理論のs 波でない、p または d 波の異方的超伝導が出現する.以上のような内容を筆者 は最近上田和夫氏と一冊の本に著した"). ここでは, 最前線 の研究を数ページに要約して紹介する.

2. 純良単結晶育成

物性研究には単結晶試料が不可欠である.特に金属の フェルミ面の性質をドハース・ファンアルフェン振動から 検出しようとすると、1 K 以下の低温、100 kOe (10 T) 以 上の強磁場、残留抵抗比 (ρ_{RT}/ρ_0) は 50 以上の単結晶試料 は必要であろう.この室温での抵抗値 ρ_{RT} と残留抵抗値 ρ_0 との比は, 試料の純良さの目安としてしばしば使われる. 鉛などの単体金属では 10⁴ ぐらいが達成されるが, 希土 類・ウラン化合物では 100 を超えることすらしばしばむ ずかしい²⁾. 筆者らの達成した最高値は UB₄ の 1,500 であ る. これらの化合物の場合のむずかしさは,

- (1) 原材料の純度が最高 4 N (99.99%) ぐらいであること,
- (2) 組成の異なる化合物が不純物として析出する,
- (3) 不純物ガスを吸蔵しやすいことであろう.

単結晶育成の方法としては,(1)開放型か,(2)密封型か に分類される.開放型としては(1)チェコラスキー引上げ 法,(2)ゾーンメルティング法,(3)フローティングゾーン 法などがある.密封型としては(1)ブリッジマン法,(2)フ ラックス法,および(3)気相成長法などである.詳細は文 献2を参照していただくとして,ここでは超高真空下での エレクトロ・トランスポート法によるアニーリングについ て述べる^{3),4}.

Fig.1 に示すような真空チャンバーの中に原材料のウラ ンや引上げ法などで育成した単結晶インゴット棒をセット し、大電流を流す. そのジュール熱で試料を加熱し、ア



Fig. 1 Chamber for the electro-transport method.



Fig. 2 Single crystal ingot of UPt₃.

ニールする. 例えば, $4 \times 4 \times 150 \text{ mm}$ の細長いウランの原 材料の場合, 80 A の電流を流すと, この棒の中央部分は融 点 1,133 °C のわずか下の 1,125 °C となる. 電極近傍では 900 °C ぐらいであり, 真空 1×10^{-10} Torr の下で 1 週間ア ニールする. H₂, H₂O, N₂, CO, CO₂ などのガスが放出され ていることが質量スペクトルからわかる. なかでも, H₂, H の放出量はかけ離れて大きく, 金属ウランの水素の吸蔵能 力が大きいことを示している. このようなアニーリングを 行うと, 原材料に含まれていた約 40 ppm の Fe 不純物は, 棒の中央部で 1.5 ppm に減少する. 蒸気圧の比較的高い Mn や Cu などはゼロとなる. この方法は, 原材料の純良 化に著しい効果をもつことがわかった.

純良化されたウラン原材料から,例えばテトラアーク溶 解による引上げ炉を用いてアルゴンガス雰囲気中で,Fig. 2 に示すような UPt₃の単結晶インゴットを引上げ,再び このインゴットをエレクトロ・トランスポートでアニール することを行っている.このような 2 回のアニーリングの プロセスを経ると,残留抵抗比 200 は 700 になる.ただ し,蒸気圧の高い化合物にはこの方法は適用できない.

3. RKKY 相互作用と近藤効果

希土類・ウラン化合物の磁性を担うf電子を考えよう. その電子配置は、3d 遷移元素を含めて次のとおりである.

3d 遷移元素 (Ar 芯) 3dⁿ4s¹

4f ランタノイド元素 (Xe 芯) 4 $f^{n}5s^{2}5p^{6}5d^{1}6s^{2}$

 $5f r クチノイド元素 (Rn 芯) 5f^n 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$

f電子の波動関数は $5s^{2}5p^{6}(6s^{2}6p^{6})$ の閉殻の内側にあるの で,局在性が強いと考えられる. Ce³⁺ を例にとると, 4f 電 子は 1 個であるから,軌道角運動量 L=3,スピン角運動 量 S=1/2 で,基底多重項は 6 重に縮退した全角運動量 J=5/2 である.

Fig. 3 に示すように、スピン・軌道相互作用による基底 多重項とJ=7/2の励起状態とのエネルギー差は約3,000 K である. J=5/2の基底多重項は結晶場によって分裂す る. その大きさは約300 K である. したがって、このよう な場合の磁気モーメント M は基底多重項のみを考えれば よい、すなわち、

$$M = -\mu_{\rm B}(2S + L) \tag{1}$$
$$= -g_{\rm I}\mu_{\rm B}J$$

日本応用磁気学会誌 Vol. 23, No. 9, 1999



Fig. 4 Temperature dependence of the magnetic susceptibility for typical Ce and U compounds.

となる. 全角運動量J(=L+S)のみが保存量であることから,Jで表現されている. gj はランデのg因子である.

Fig. 4 はこれから議論する重い電子系の典型物質である CeCu₆, CeRu₂Si₂, UPt₃, および UPd₂Al₃の磁化率 χ (= $\partial M/\partial H$, $H \rightarrow 0$)の温度依存性である. Ce 化合物は 150 K 以上の高温はキュリー・ワイス則に従い, Ce³⁺ から期待 される 2.5 $\mu_{\rm B}$ /Ce の有効ボーア磁子数 $\mu_{\rm eff} = g_{\rm I} \sqrt{J(J+1)}$ の 値をもつ. 4f¹の電子配置をとって 4f 電子はイオンに局 在していると結論される.

ここで、4f電子の波動関数は上述のように内殻の内側 にあるので、化合物を構成しても隣の希土類イオンの4f 電子とは重ならず、直接の交換相互作用ははたらかない. しかしf電子はスピンをもっている伝導電子と相互作用を して、伝導電子を媒介とした RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida)相互作用がはたらく. この RKKY 相互 作用により、さまざまな磁気構造が出現する. その磁気秩 序温度はドゥ・ジャン (de Gennes)係数 $(g_J-1)^2 J(J+1)$ に 比例し、Ce 化合物は約5K である.

このような RKKY 相互作用以外に, f電子の磁気モー メントが伝導電子のスピンによって打ち消されるような相 互作用が低温ではたらく、これを近藤効果という、近藤効 果とは、その学問の出発点は通常の金属の銅(Cu)の中に ほんのわずかの磁性不純物,例えば Fe を加えたとき,電 気抵抗が低温で -log T で増大する現象であり、近藤が理 論的に解明したので近藤効果と呼ばれている.実はこの 近藤理論は問題の一面を解決したのであり、その背景に電 子系の多体効果を含む磁性の、あるいは固体物理学の基 本問題が横たわっていることが認識されるに至り、その真 の解明に約20年かかった経緯がある.つまり電気抵抗の -log T 依存性は Fe の局在スピンによって伝導電子のス ピンが反転されるような散乱の効果である. この散乱は フェルミ統計を通じて他の伝導電子の存在が散乱に影響を 及ぼし、多体問題になる. 低温における基底状態は局在ス ピン↑(l)が伝導電子のスピン↓(c)によって打ち消され,ス ピン1重項 {↑(*l*)↓(c)+↓(*l*)↑(c)} が形成される. これを芳田 理論という. そのときの磁気比熱を Cm とすると

$$\int_{0}^{\infty} C_{\rm m} \mathrm{d}T = k_{\rm B} T_{\rm K} \tag{2}$$

で近藤温度 $T_{\rm K}$ は定義される. つまり近藤温度はスピン1 重項の束縛エネルギーである.

近藤効果の理論からその解明に至る道筋は固体物理学の 研究の白眉であり、この研究に貢献されて近藤・芳田両先 生は、幾度となくノーベル賞候補となっているが未だ果た されないでいる.

4. 重い電子系の形成

前節で述べた不純物系の近藤効果が Ce 化合物では室温 から出現する. それぞれの Ce サイトでいわば独立に近藤 効果が起きていると考えて良い. もちろん RKKY 相互作 用も同時にはたらいているので,両者の競合となる. 多く の Ce 化合物では RKKY 相互作用が近藤効果に打ち勝ち, 反強磁性となる. ところが近藤効果が打ち勝った物質もあ り, Fig. 4 の CeCu₆ ($T_{\rm K}$ =5 K), CeRu₂Si₂ ($T_{\rm K}$ =20 K), CeNi ($T_{\rm K}$ =150 K), CeSn₃ ($T_{\rm K}$ =200 K) などである.

Fig. 4 の磁化率に示すように,降温とともに磁化率は増大し,山をもち,ある温度から一定値となる.磁化率が山を示す温度 T_{xmax} がおおよそ近藤温度に対応する. $T < T_{xmax}$ の低温で重い電子系が形成される.重い電子系とは4f電子の磁気比熱 C_m が電子比熱 γT に変貌したと考えれ



Fig. 5 Electrical resistivity of $Ce_xLa_{1-x}Cu_6$.

ばよい. Fig. 3 の 4f 準位を見ると, 降温とともにすべての 4f 電子は基底状態の 2 重縮退を占有するようになるだろう. そのときの磁気エントロピーは $R \log 2$ なので

$$R \log 2 = \int_0^{T_{\rm K}} \frac{C_{\rm m}}{T} \,\mathrm{d}T \tag{3}$$

$$C_{\rm m} = \gamma T \tag{4}$$

より

$$\gamma = \frac{R \log 2}{T_{\rm K}} \approx \frac{10^4}{T_{\rm K}} \,({\rm mJ/K^2 \cdot mol}) \tag{5}$$

を得る. $T_{\rm K} = 5 \text{ K}$ の CeCu₆ の電子比熱係数は 1,600 mJ/ K²·mol であり, $T_{\rm K} = 20 \text{ K}$ の CeRu₂Si₂ では 350 mJ/K²· mol である. (5) 式がほぼ成り立っている. このような大き な電子比熱係数をもつ系を重い電子系と呼ぶ.

重い電子系のような強く相互作用する多体系では、相互 作用の繰込み効果によって相互作用のない場合との対応関 係が成り立つという、いわゆるランダウのフェルミ液体の 描像を立脚点に置く、例えば CeCu₆の電子比熱係数が 1,600 mJ/K²·mol ということは、その電子系は、相互作用 が繰り込まれた大きな質量をもった準粒子(重い電子系) と考える.このような重い電子系のフェルミ液体の基本的 な性質は、電気抵抗 ρ が $\rho = \rho_0 + AT^2$ を示し、比熱は $C = \gamma T$ に従い、 γ は温度に依存しない一定値になる.またパウ リ常磁性 $\chi \approx \chi_0$ を示すことである.これらの関係式の係数 $\sqrt{A} \ge \gamma$ および χ_0 は互いに比例関係にあり、それらの値が 通常の金属の 2 桁から 3 桁大きい.

Fig. 5 は Ce_xLa_{1-x}Cu₆ の電気抵抗の温度依存性である. x の濃度が小さな不純物系(希薄系)の近藤効果から重い 電子系の CeCu₆ に至る一連の特徴が,電気抵抗の温度依 存性によく反映されている.

希薄系のx=0.094を見ると、25 K 付近で抵抗極小が見 られ、降温とともに抵抗は増大し、約 0.1 K でユニタリ ティ・リミットと呼ばれる一定値となる.この振舞が希薄 系 (不純物系)近藤効果の特徴である.濃度xの増大とと もに残留抵抗値は増大し、x=0.50で最大値となり、さら にxが増すと残留抵抗値は逆に減少する.CeCu₆では 20

日本応用磁気学会誌 Vol. 23, No. 9, 1999



Fig. 6 Magnetic phase diagram of UPd₂Al₃.

K に抵抗の極大値をもち、降温とともに減少し、0.15 K 以下でフェルミ液体としての T^2 依存性が見られる。希薄系では低温で $\rho = \rho_0 \{1 - \alpha (T/T_K)^2\}$ であり、重い電子系では $\rho = \rho_0 + AT^2$ である。ともに T^2 依存性である。

次にウラン化合物ではどう考えたら良いのだろうか. Fig. 4 の磁化率に示すように、高温ではキュリー・ワイス 則に従う.室温以上の高温では約 3 $\mu_{\rm B}$ /Uの有効ボーア磁 子数をもつ.このとき、Ce 化合物と同じように 5f 電子を イオンに局在しているとして考えることにする.しかし、 5 f^2 (U⁴⁺)なのか5 f^3 (U³⁺)なのかは磁気モーメントの値か らは、Ce 化合物のようには判別できない.それぞれの有効 ボーア磁子数はほとんど同じであり、3.58 $\mu_{\rm B}$ /Uおよび 3.62 $\mu_{\rm B}$ /Uである.また、異方性の大きな磁化率の温度依 存性を結晶場モデルから解析すると、その大きさは約 3,000 K であり、Ce 化合物でのスピン-軌道相互作用の大 きさに相当する.3d 電子系では結晶場の大きさは、スピ ンー軌道相互作用より約 1 桁大きいが、ウラン化合物の 5f 電子系は 3d と 4f の中間にあると考えられよう.

一応,磁化率が極大値をとる温度 T_{xmax} を近藤温度とみ なすと,UPt₃の γ =410 mJ/K²·mol (T_{xmax} =20 K),UPd₂-Al₃の γ =145 mJ/K²·mol (T_{xmax} =35 K) は近似的に説明 がつく. $T < T_{xmax}$ の低温で重い電子系を形成しているこ とは確かである.

しかし、これらのウラン化合物の重い電子系は磁気的に は単純ではない. UPt₃ は 5 K で、UPd₂Al₃ は 14 K で反強 磁性になる.しかし反強磁性での磁気モーメントの大きさ は UPt₃ で $0.02 \mu_B/U$, UPd₂Al₃ で $0.85 \mu_B/U$ と極めて小 さい.UPt₃ での反強磁性は中性子散乱の実験でのみで観 測され、相関長は約 500 Å (50 nm) である.

さて、T<T_{zmax}で重い電子系が形成されることを述べたが、強磁場によって重い電子系は壊されて、もとのキュリー・ワイス則に従う常磁性状態に変貌する.これはいろいろな物理量に反映されるが、磁化曲線では磁化がゆるや

日本応用磁気学会誌 Vol. 23, No. 9, 1999

かな階段状に増大することから、これを広義のメタ磁性と 呼んでいる. Fig. 6 は UPd₂Al₃の磁気相図であり、メタ磁 性は約 200 kOe で起きていて、低温から T_{xmax} (=35 K) ま で続いていることがわかる⁵⁾. Fig. 6 の S.C. は超伝導相で ある. このようなメタ磁性が起こる磁場は CeCu₆ で 20 kOe, CeRu₂Si₂ で 80 kOe, UPt₃ で 200 kOe である.

5. 遍歴する f 電子系

f電子の磁気比熱が電子比熱に変貌することがいわば重い電子系の実体であると述べた.これは、高温でイオンに局在していたf電子が、結晶中を自由に動きまわる遍歴電子になることを意味する.f電子の遍歴性を実証するには、ドハース・ファンアルフェン効果の実験とエネルギー・バンド計算との対比が最もオーソドックスであろう.ここではUPt₃を例にしよう⁶⁾. Fig. 7 は六方晶の [0001] (*c* 軸)方向に磁場を加えたときのドハース振動とそのフーリエ・スペクトルである. ω , τ , σ , ρ などの振動数はフェルミ面の極値断面積に相当する.スペルトル強度の温度変化を調べるとキャリアのサイクロトロン質量がわかる.

このようにして観測したドハース振動数の角度変化が Fig. 8 である. 図中の太い実線は、5f電子を遍歴電子とし て扱ったバンド計算の結果である. Fig. 9 にそのフェルミ 面を示し、 ω などの軌道が明示されている. 実験と理論と の一致は見事であり、この一致度は 3d 電子系での成功例 と同じである. それぞれのフェルミ面には 5f 電子がおよ そ 70% 含まれている. CeCu₆, CeRu₂Si₂, UPd₂Al₃ でも同



Fig. 7 (a) Typical dHvA oscillation and (b) the corresponding fast Fourier transform (FFT) spectrum in UPt_{3} .







Fig. 9 Theoretical Fermi surfaces of UPt₃.

様な結果を得ている.

f電子を電荷とスピンに分離して考えると、電荷はエネ ルギー・バンドという形で反映されることになる.スピン に関しては、3節で述べた重い電子系となって、あるいは 小さな磁気モーメントとして反映される.通常のエネル ギー・バンド計算では近藤効果などの多体効果は取り込ま れないので、バンド質量は実測のサイクロトロン質量と大 きく異なる.例えば、H/[0001]での ω 軌道は80 m_0 でバ ンド質量より約15倍大きい.方向によって質量は異なり、 一般に大きな軌道ほど重く、H/[1010]ではメタ磁性の影 響もあって105 m_0 であり、[1120]でも90 m_0 と重い.

では、重い電子というものを実空間でどう思い描いたら



Fig. 10 Localized *vs.* itinerant relation in *f*-electron systems.

良いか、次に考えて見よう.同じ試料の中に、球状の2個のフェルミ面が存在し、その大きさが同じである伝導電子を考える.一方のサイクロトロン質量、フェルミ速度、散乱の緩和時間をそれぞれ $m, v_{\rm F}, \tau$ とする.他方は多体効果を受けていて、それぞれ $m^*, v_{\rm F}^*, \tau^*$ とする.フェルミ面の極値断面積 $S_{\rm F}$ (= $\pi k_{\rm F}^2$)が同じなので、

 $\hbar k_{\rm F} = m v_{\rm F} = m^* v_{\rm F}^*$ (6) が成り立つ. 伝導電子の平均自由行程 l は、いわば不純物 間の平均距離と考えられるので、2 種類の伝導電子は同じ 試料の中で動きまわっているので同じである. したがって $l = v_{\rm F} \tau = v_{\rm F}^* \tau^*$ (7)

 $l=v_{\rm F}\tau=v_{\rm F}^*\tau^*$ (7) が成り立つ. (6) と (7) から次のことが結論されるだろう. もしも m^* が $m^*=m(1+\lambda)$ と表現されて m に比べて重い とすると, (6) 式から

$$v_{\rm F}^* = \frac{v_{\rm F}}{1+\lambda} \tag{8}$$

となる. 仮に 1+λ を 10 と考えると, フェルミ速度は 1/ 10 になる. また,

 $\tau^{*}=\tau(1+\lambda)$ (9) となるので, 散乱緩和時間は 10 倍長くなる. このような ことを CeIn₃ においてドハース・ファンアルフェン効果 で実証した⁷⁾.

っまり,重い電子は,Fig.10 にイラストで示すように, もともとは「うさぎ」のように寝そべっていたが,近藤効 果などの多体効果により低温で動き出す.しかし,この重 い電子は結晶中を「かめ」のようにのろのろと動いている と考えられよう.このような重い電子の質量 m^* はバンド 質量を m_b とすると

 $m^{*}=m_{b}(1+\lambda)$ (10) と書かれ、 λ は 1~100 の値をとることになる. 伝導電子 の質量を増大させるメカニズムはいくつかある. 例えば、 フォノンによる質量増大 λ_{ph} はよく知られている. しか し、 λ_{ph} は1以下であり、これが大きすぎると結晶の構造 相転移が誘起されることになる. これに反して、上記の磁 気的な質量増大 λ_{m} は、無制限に大きくなりうることを示 している. 反強磁性になろうとしていて、なれないでいる ような場合が大きな質量増大をひき起こすといって良いだ ろう. これが重い電子系である. すっきりとした反強磁性 になると、Ce でも U 化合物でも λ_{m} はせいぜい 1 程度で

日本応用磁気学会誌 Vol. 23, No. 9, 1999

ある.

 λ_m が極端に大きくなりすぎると、伝導電子は動けなくなり絶縁体となる。こういう物質も Ce や Yb 化合物で存在する.

6. 異方的超伝導

このような重い電子系が超伝導になったときを考える^{8),9)}. 超伝導の BCS (Bardeen, Cooper, Schriefer) 理論に おけるクーパー対は,一方の電子のスピンが上向き↑で, その運動量がkとすると,他方の電子は (-k, \downarrow)となる. 電子対の波動関数 $\Psi(r_1 - r_2)$ を,一方の電子を原点に置い たときの他方の電子の相対座標rで描くと Fig. 11(a)とな る.球対称をなすように分布し,主として原点付近を占め ることになる.その拡がりの大きさがいわゆるコヒーレン ス長 ζ である.このクーパー対の形成には,電子-格子相互 作用を通じてクーパー対の間でフォノンのやりとりをする ことによって引力が生じると,BCS 理論では考えている. これは同位元素効果などの実験もよく説明する.このよう なことから,BCS 理論の出現以降,超伝導は物理学の中で 比較的よく理解された分野と考えられてきた.

ところが、重い電子系というのはこれまで議論してきた ように電子相関が強い系であり、2個の電子間には強い クーロン反揆力がはたらき、同じ位置を占めることができ ない. にもかかわらず超伝導が出現するためには、*s* 波以 外の Fig. 11(b) や (c) に示すような*d* 波または*p* 波の超伝 導が実現されることが期待される.

d波というのはs波と同様に、2個の電子のスピンは反 平行(反対称)であり、全スピンがS=0のスピン1重項で ある.また軌道はs波と同様に対称であり、これを軌道角 運動量量子数lが偶数(0,2,...)なので、偶パリティと呼 ぶ.一方、p波はスピンは対称で全スピンがS=1のスピン 3重項($S_2=0,\pm 1$)をとり、軌道はFig.11(c)に示すように 左右逆で中央で折り返しても重ならない反対称となり、奇 パリティと呼ぶ.



Fig. 11 Wave functions in *s*-, *d*-, and *p*-wave superconductivity.

一般にパリティを決定する最もスタンダードな方法は、 NMRのナイトシフトの測定を通してスピン磁化率を測定 することである.スピン磁化率とは、クーパー対のスピン が外部から印加する磁場によってゼーマン効果で分極する ことによって生じるスピンの磁化率である.常伝導状態で は伝導電子のパウリ磁化率に相当する.例えば、s,d 波で は対を形成する2個の電子の全スピンはS=0なので、0 Kではスピン磁化率はゼロになる.これに反して平行スピ ン対が超伝導を出現させるようなp波の場合には、単純に はスピン磁化率は超伝導になっても変化しない.

NMR のナイトシフトの測定から UPd₂Al₃ や酸化物高 温超伝導体はd波であり、UPt₃ はp(またはf)波である と決定された.また、最近発見された Sr₂RuO₄ もp波の可 能性が大である¹⁰.

UPt₃ や UPd₂Al₃ などの重い電子系超伝導体は,反強磁 性状態で超伝導が出現する. UPt₃のネール温度は 5 K,超 伝導転移温度は約 0.5 K である.一方, UPd₂Al₃ は Fig. 6

 UPd_2Al_3



🕑 U 🔍 Pd 💚 Al

Fig. 12 Magnetic structure of UPd₂Al₃.



Fig. 13 Inelastic neutron scattering spectra for Q = (0, 0, 0.5) in UPd₂Al₃.



Fig. 14 Temperature dependence of the magnetic excitation gap in UPd_2Al_3 . The broken line indicates the BCS-order parameter.



Fig. 15 Relationship between magnetism and superconductivity in a non-BCS superconductor.

に示すようにネール温度が 14 K で超伝導転移温度は 1.9 K である.ここでは UPd₂Al₃の超伝導の対形成ついて述 べよう¹¹⁾.

UPd₂Al₃の反強磁性はウラン当たり 0.85 μ_B の磁気モー メントが、Fig. 12 に示すように六方晶の基底面の [1120] 方向を向いて、[0001] 方向に 2 周期で元に戻る磁気構造 である. したがって、反強磁性モードは波数ベクトル Q=(0,0,0.5) である.興味深いのは、Fig. 13 に示す Q=(0,0, 0.5) の中性子非弾性散乱スペクトルの温度変化である. 4.2 K のスペクトルにおいて、約 1.5 meV のところの小さ な山は反強磁性のスピン波である. 1.9 K 以下になると、 低エネルギー領域に励起したスペクトルが降温とともに発 達し、0.4 K では約 0.4 meV にその中心をもつ. この磁気 励起の温度依存性をプロットすると Fig. 14 となり、これ は破線で示す超伝導のオーダーパラメーター(超伝導 ギャップ)の温度依存性に対応する. BCS 超伝導のフォノ ンに代わって、UPd₂Al₃の d 波超伝導の対形成に直接結び ついた磁気励起が発見されたことを意味するだろう¹¹⁾.

このように重い電子系の超伝導というのは、磁性と深く 結びついている. BCS 超伝導では磁気はクーパー対を壊す ので、磁性と超伝導は犬猿の仲であったが、いまや Fig. 15 に示すように、磁性と超伝導は We can coexist! なのであ

る.

7. おわりに

セリウムとウラン化合物を中心にして、低温で重い電子 系を形成する典型物質の磁性と超伝導の最前線の現状を述 べた.希土類化合物の4f準位はフェルミエネルギーより かなり離れたエネルギー位置にあるので、局在4f電子系 が出発点としては正しい.GdからCe化合物に向かうに 従い、その4f準位はフェルミエネルギーに接近し、特に Ce化合物では前述のような近藤効果を通して重い電子系 が出現する.他方、3d遷移金属化合物は、3d電子がフェ ルミエネルギー付近にあるので遍歴電子系であることが長 い研究過程からよく認識されている.

ウラン化合物は Ce 化合物に類似の性質を示すような化 合物から、3d 電子系と考えてよいものまで実に多彩であ る.例えば Ce 化合物の磁気秩序温度は約5K であるが、 ウラン化合物では 1~300 K まであって幅広い.その磁気 モーメントの大きさも $0.02~3 \mu_B/U$ と幅がある.希土類 化合物の 4f 電子系や守谷理論に代表される遷移金属化合 物の遍歴 3d 電子系とも異なる新しい電子物性が構築され ると期待される.

また、ウラン化合物単結晶育成の地道な研究過程で、エレクトロ・トランスポートによるアニーリングで示したような純良化の手法や純良単結晶の新しい技術開発も期待される. これまでウラン化合物の NMR 研究では、ウラン以外の Pt や Si などの核スピンを通して研究してきた. ところが、天然ウランの ²³⁸U は核スピンをもたないが ²³⁵U は核スピン I=7/2をもつ. ²³⁵U を使って UO₂ で NMR の信号が最近我が国で初めて検出された¹²⁾. 5f 電子の電子状態に関する研究が、今後大いに発展すると思われる. さらには、ウラン化合物のマテリアルサイエンスとしての発展も展開されればとも思っている.

謝 辞本研究は,摂待力生,杉山清寛,稲田佳彦,芳 賀芳範,山本悦嗣,目時直人,木村憲彰,青木晴善各氏と の共同研究による.また COE(10CE2004)の援助を受け た.

参考文献

- 1) 上田和夫,大貫惇睦:重い電子系の物理(裳華房, 1998).
- 2) 大貫惇睦: 固体物理, 29, 805 (1994).
- 山本悦嗣,芳賀芳範,本間徹生,伊藤光男,大貫惇睦:原子 力 eye, 45, 60 (1999).
- Y. Haga, T. Honma, E. Yamamoto, H. Ohkuni, Y. Onuki, M. Ito, and N. Kimura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 3604 (1998).
- 5) K. Sugiyama, M. Nakashima, H. Ohkuni, K. Oda, K. Kindo, N. K. Sato, N. Kimura, T. Komatsubara, E. Yamamoto, Y. Haga, T. Honma, R. Settai, and Y. Onuki: Physics of Strongly Correlated Electron Systems, ed. by T.

日本応用磁気学会誌 Vol. 23, No. 9, 1999

Komatsubara, H. Fujii, Y. Onuki, and H. Shiba, JJAP Series 11, p. 18 (1999).

- 6) N. Kimura, T. Komatsubara, D. Aoki, Y. Onuki, Y. Haga, E. Yamamoto, S. Uji, H. Aoki, and H. Harima: Physics of Strongly Correlated Electron Systems, ed. by T. Komatsubara, H. Fuji, Y. Onuki, and H. Shiba, JJAP Series 11, p. 41 (1999).
- T. Ebihara, I. Umehara, A. K. Aibessard, K. Satoh, and Y. Onuki: J. Phys. Soc. Jpn., 61, 1473 (1992).
- 8) 藤 秀樹,北岡良雄,朝山邦輔,榊原俊郎,天野健一,池田 昌隆,田山 孝,網塚浩,木村憲彰,摂待力生,大貫惇睦, 山本悦嗣,芳賀芳範,前沢邦彦,町田一成:固体物理,9, 763 (1996).
- 大貫惇睦,山本悦嗣,芳賀芳範,木村憲彰:原子力工業,43, 47 (1997).
- K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno: *Nature*, **396**, 658 (1998).

- N. Metoki, Y. Haga, Y. Koide, and Y. Onuki: *Phys. Rev.* Lett., 80, 5417 (1998).
- 12) K. Ikushima, H. Yasuoka, S. Tsutsui, M. Saeki, S. Nasu, and M. Date: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **67**, 68 (1998).

(1999年4月30日受理)



大貫惇睦 おおぬき よしちか

昭46 京都大学工学部金属加工学科卒業, 昭51 東京大学大学院理学研究科博士課 程物理学専攻修了,埼玉工業大学工学部講 師,筑波大学物質工学系講師・助教授・教 授を経て,平成6 大阪大学理学部教授 (大学院理学研究科教授),現在に至る. 專門 結晶成長,固体物性 (理博)