



技術解説

希土類・ウラン化合物の 純良単結晶育成と異方的超伝導

大貫 惇 睦*

Single Crystal Growth and Anisotropic Superconductivity of Rare Earth and Uranium Compounds

Key Words : Rare Earth Compound, Uranium Compound, Superconductivity, Heavy Fermion

1. はじめに

物性物理学はプランクの量子論に始まる量子力学が最も威力を発揮する土壌となり、それが応用へと発展して社会に貢献した経緯を持つ。量子力学は電子という粒子を時には波として捉えたり、電磁波などの波をエネルギーの粒子と考える学問である。超伝導という現象は、個々の伝導電子がバラバラの運動ではなく、集団的に1つの波に変貌した姿を言う。応用上からも超伝導マグネット材料として重要である。ウラン化合物超伝導体、あるいは酸化物高温超伝導体の諸物理量の温度依存性は、通常のBCS理論の指数法則($e^{-\Delta/k_B T}$, Δ : 超伝導エネルギー・ギャップ)が成り立たず、ベキ乗則(T^n , n : 2とか3などの整数)に従う。つまり、超伝導のエネルギー・ギャップはフェルミ面の全面に一樣に形成されていない、節(ノード)がある異方的超伝導であることを意味する。つまり、 p や d 波の超伝導を示唆する。超伝導を形成する2

個のクーパー対の対称性や超伝導機構に関して、新しい知見が求められている。^{1,2)}

2. 異方性超伝導とは

セリウム(Ce)やウラン(U)化合物の $4f(5f)$ 電子は大きな軌道角運動量を持ち、 $5s^2 5p^6(6s^2 6p^6)$ の閉殻構造に遮蔽されているので、比較的良く局在している。この電子間斥力が支配的は f 電子と、幅の広いバンドを形成している伝導電子とが、近藤効果などの多体効果を通して低温で重い電子系を形成する。例えばCe化合物では $4f$ 電子の基底状態のクラマース二重項の磁気的エントロピー $R \log 2 (=5.8 \text{ J/K} \cdot \text{mol})$ が磁気比熱ではなく、電子比熱に変貌したとする。そのときの電子比熱歩数 γ は

$$R \log 2 = \int_0^{T_K} \frac{C}{T} dT \quad (1)$$

$$C = \gamma T \quad (2)$$

より、 $\gamma = R \log 2 / T_K \approx 10^4 / T_K (\text{mJ/K}^2 \cdot \text{mol})$ となる。ここで T_K は近藤温度と呼ばれ、 $4f$ 電子の磁気モーメントを伝導電子のスピンの打ち消すことによって非磁性状態にするエネルギー尺度である。 $T > T_K$ では局在 $4f$ の磁気モーメントは発現していて、 $T \ll T_K$ では非磁性状態となる。筆者らが発見した CeCu_6 の $T_K = 4 \sim 5 \text{ K}$ であり、 $\gamma = 1600 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ の一番重い電子系である。普通の金属の T_K はフェルミ温度 T_F ($\approx 10^4 \text{ K}$) とみなされるので、 γ は $1 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ となる。ウラン化合物でも類似の現象が起きて

*Yoshichika ÖNUKI
1947年9月1日生
東京大学大学院理学研究科博士課程修了
現在、大阪大学大学院理学研究科、物理学専攻、教授、日本原子力研究所、先端基礎研究センター、グループリーダー、理学博士、固体物性
TEL 06-850-5368
FAX 06-850-5372
E-Mail onuki@phys.sci.osaka-u.ac.jp



超伝導秩序変数(クーパー対)

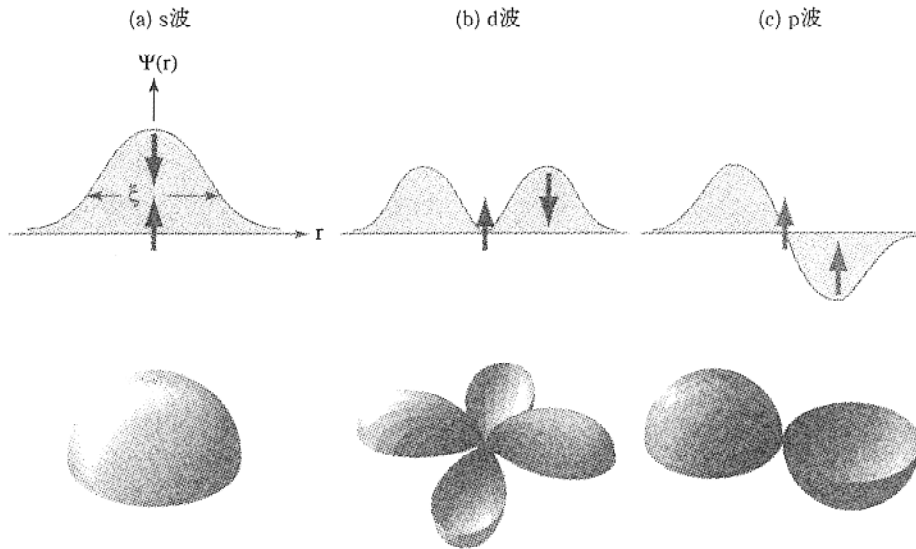


図1 超伝導の電子対モデル. (a)s波, (b)d波, (c)p波

いて、低温で通常の金属の伝導電子より100倍以上重い有効質量を持つ重い電子系を形成している。このような、いわば磁性体で超伝導が発現する。

重い電子系の超伝導や銅酸化物高温超伝導が発見される以前に知られていた超伝導体は、すべてBCS(Bardeen, Cooper, Schrieffer)型の超伝導である。BCS理論には2つの基本原理がある。まず、対形成の機構として、電子・格子相互作用を通してクーパー対(2個の電子対)の間でフォノンのやりとりをすることによって実効的な引力が生じるとする。第二に、その引力によって形成されるクーパー対はスピン一重項で相対角運動量がゼロの状態にある。つまり一方の電子のスピンが上向きスピン \uparrow で運動量が \vec{k} とすると、他方は $(-\vec{k}, \downarrow)$ となる。このような考えに基づくBCS理論は、揺らぎを除いて、超伝導のほとんどすべての現象を説明する。したがってBCS理論の出現以降、超伝導は物理学の中で比較的良く理解された分野と考えられてきた。

重い電子系の超伝導の発見は、こうした認識に再考を迫るものとなった。その根本的理由は、フォノンを媒介とする引力がクーパー対を形成する電子間の強い斥力に打ち勝つことが難しいことによる。つまり、クーパー対を形成する電

子は上述の重い電子系である。重い電子系の起源は f 電子の強いクーロン斥力にある。クーロン斥力の効果は、大きな有効質量に反映されるばかりでなく、電子間の有効相互作用もやはり斥力になっている。このような強い斥力にもかかわらずクーパー対を形成するためには、電子対がスピン一重項の s 波状態とは異なる対称性を持つ必要がある。そのためには、引力の機構も電子・格子相互作用でない可能性が高い。つまり、図1に示すようにクーパー対の相対座標($\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, \vec{r}_1 と \vec{r}_2 は対の電子の座標)に関する波動関数 $\bar{\Psi}(\vec{r})$ において、中心にくるような s 波ではなくて、お互いに避け合うような p 波や d 波の異方的なチャンネルを選択すれば良い。ここで、 d 波は s 波と同様に軌道が左右折り返して重なり対称性をなすので、スピンの反対称となる。一方 p 波は軌道が反対称性なので、合成スピンの $S=1$ (スピン三重項)の反対称性の波動関数となる。

いずれによせ、一方の電子を図1の原点にあるとしたとき、他方の電子は原点に来ることができない p 波や d 波では、図2に示すような超伝導のエネルギー・ギャップにノードが生じる。図2(c)はフェルミ面の赤道部分がギャップレスになっていて、ポーラー型と呼ばれる。また(d)は極でギャップレスとなり、アキシシャル型

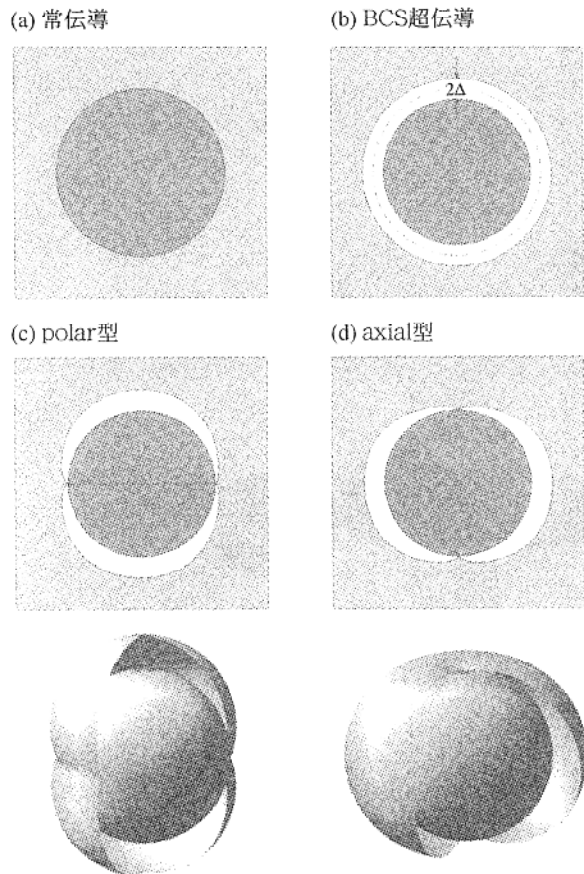


図2 模式的に描いた球状フェルミ面の中心を通る断面。(a)常伝導状態、(b)一様なギャップを持つBCS超伝導状態、(c)ポーラー型と(d)アキシアル型の超伝導状態

と呼ばれる。超伝導ギャップにノードが生じると、比熱やNMRの縦緩和率などの温度依存性は指数関数から温度のべき乗則となる。

図3は筆者らのグループが研究しているウラン化合物超伝導体の電気抵抗の温度依存性である。

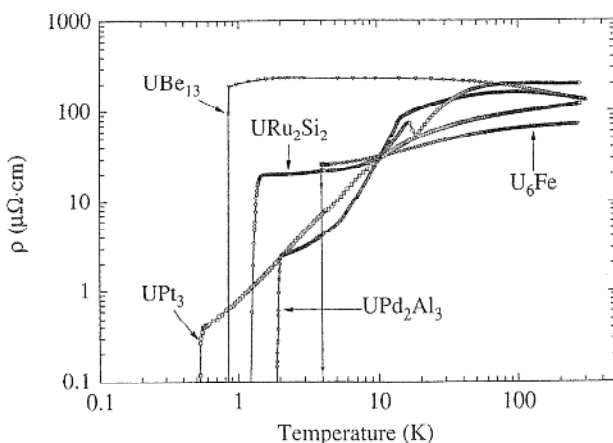


図3 ウラン化合物超伝導体の電気抵抗

る。超伝導転移温 T_c は4~0.5Kである。U₆Fe (パウリ常磁性体)を除いて、他の超伝導体には何らかの反強磁性のスピンの揺らぎがあり、比熱やNMRの縦緩和率の温度依存性が、温度のべき乗則に従うことから異方的超伝導体であることは明らかである。筆者らはクーパー対の対称性に関して、スピン一重項(*d*波)なのか、スピン三重項(*p*, *f*波)なのか、及び対形成機構を明らかにすることを目的として研究を行った。

3. 純良単結晶育成

超伝導に関する微視的な研究のためには、平均自由行程 l が超伝導のコヒーレンス長 ξ より十分大きな、いわゆるクリーンレミットの純良単結晶を必要とする。希土類・ウラン化合物の単結晶を育成する場合、その化合物の蒸気圧が高いか、低いかで表1に示すようなルツボが開放型をとる場合と密閉型をとる場合に大別される。密閉型は封入型とも言い換えられるが、原材料、またはあらかじめ反応させた化合物は、石英管、モリブデンやタングステンの中に封入される。そのルツボの中で、ブリッジマン法、化学輸送法、フラックス法などにより単結晶を成長させる。開放型には引上げ法、帯熔融法やエレクトロ・トランスポート法がある。ここではウラン化合物に多く用いられる引上げ法について述べる³⁾。

表1 単結晶育成法

単結晶育成方法	開放型	<ul style="list-style-type: none"> 引上げ法 帯熔融法 エレクトロ・トランスポート法
	密閉型	<ul style="list-style-type: none"> ブリッジマン法 化学輸送法 フラックス法

UPt₃を例して紹介すると、融点は1700℃のコングルエントな物質であり、他の組成はほとんど混ざらない。原料のU(99.95%), Pt(99.999%)ともに蒸気圧は低いので、開放型の引上げ法で育成する。ただし結晶の成長方法が六方晶の*c*軸のため、基底面が若干ねじれた積層欠陥を含みやすい。また原料のウランはH₂,

O_2 , H_2O , CO , CO_2 などのガスを吸蔵しやすく、化合物になっても不純物ガスが多く含まれていると考えられる。したがって単結晶の純良化はいかにこの積層欠陥を少なくするか、および不純物ガスをどれだけ取り除くことができるかがポイントになる。

UPt_3 の単結晶育成において、原料のウランがルツボと反応しやすいので、水冷ハースを用いたアーク溶解炉で引き上げる。通常温度の均一性を図るため種結晶及びハースを回転しながら引き上げを行う。しかし、引き上げの過程で回転を行うと積層欠陥が入りやすくなるので実際は行わない。回転を行わない代わりに、一般的に用いられているトライアーク炉にアーク棒を一本増やしたテストアーク炉を用いて、融体の温度の均一性の向上を図っている。図4は引き上げの様子を示し、引き上げの速度は10 mm/hrがあるいはそれ以下が良いようである。このようにして引き上げたインゴット写真を図5に示す。

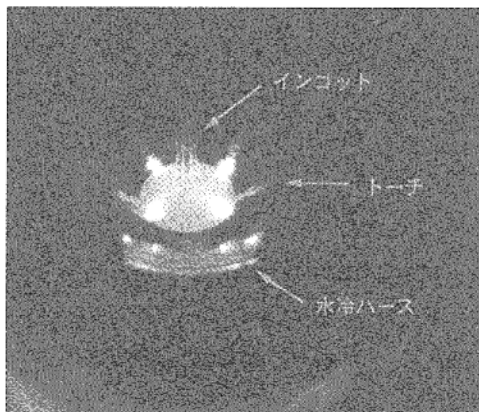


図4 UPt_3 をテトラアークの溶解炉で引き上げている様子

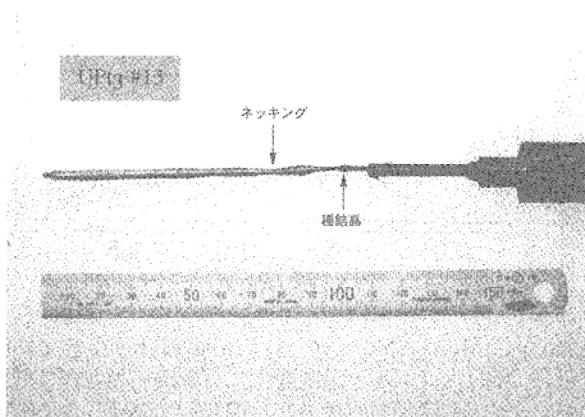


図5 引き上げ後の UPt_3 インゴット

引上げた単結晶インゴットは種結晶から切り放して、エレクトロ・トランスポート法で超高真空下でアニールを行う。エレクトロ・トランスポート法はインゴット自身に高密度電流(約 $1000A/cm^2$)を流し、自らのジュール熱で加熱を行う方法である。この方法では通常のアニール効果の他に、電子の不純物散乱による反作用で不純物イオンを電極側に流し寄せる偏析効果が期待できる。またこのシステムでは 5×10^{-11} torrの超高真空を得ることができるので、インゴット中の不純物ガスを取り除くのにも威力は発揮する。特に UPt_3 の場合、 H_2O , CO_2 の脱ガスに有効であった。図6にアニール時の写真を示す。

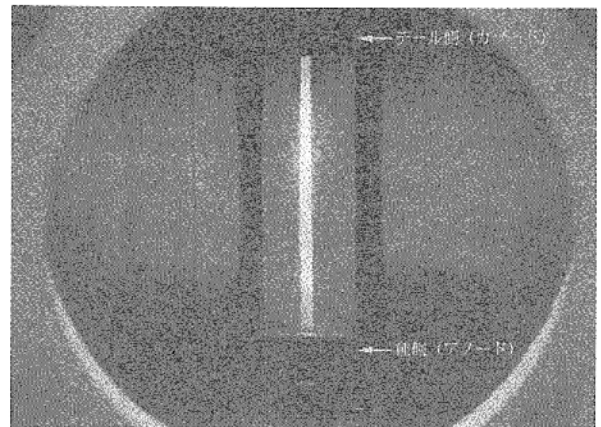


図6 エレクトロ・トランスポートによって約 $1200^\circ C$ でアニールしているときの UPt_3

このような過程を経て得られた試料は残留抵抗比が500を越える非常に良質なものであった。この単結晶試料でドハース・ファンアルフェン効果の実験を行い、新しいブランチの検出に成功した。キャリアは有効質量が $30 \sim 100 m_0$ の重い電子系であった。フェルミ面は、 $5f$ 電子を遍歴電子と仮定したバンド計算の結果とほぼ合致する。また、平均自由行程も決定することができて、 $1000 \sim 2000 \text{ \AA}$ であった。 UPt_3 のコヒーレンス長 ξ が 100 \AA なので、クリーン・リミットにあると見なすことができる。同様にして、図3の中での U_6Fe , URu_2Si_2 , UPd_2Al_3 の単結晶は育成された。

4. 異方的超伝導

スピン一重項か三重項かの区別はスピン帯磁

率の温度依存性を測定することである。最も簡便な実験手段はNMRのナイトシフトである。直接磁化を測定することによっても可能である。両方の実験がUPt₃に対して希釈冷凍機で到達する約50 mKまでの温度と8 Tまでの磁場中で行われた。得られた結論はスピン三重項(*p*波又は*f*波)電子対であり、クーパー対の量子化軸は六方晶の基底面内に、例えば[11̄20]方向に、そして*d*ベクトルは[0001]方向に弱く固定されている。(1996年9月プレス発表)。

次にUPd₂Al₃の*d*波超伝導の対形成機構に関する磁気励起について述べよう。図7に示す

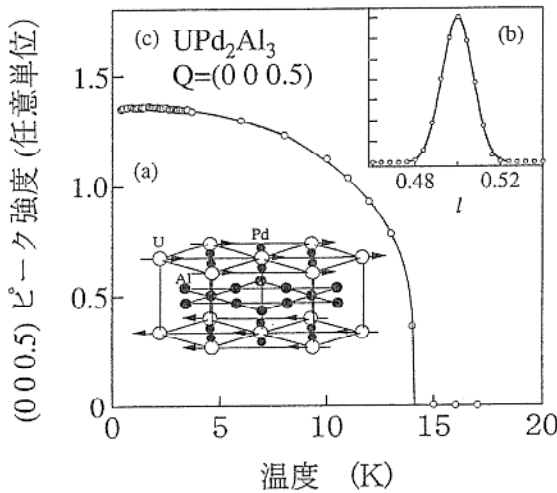


図7. UPd₂Al₃の(a)結晶構造と反強磁性状態での磁気モーメントの向き、(b)反強磁性モードQ=(0, 0, 0.5)及び(c)そのピーク強度の温度依存性。

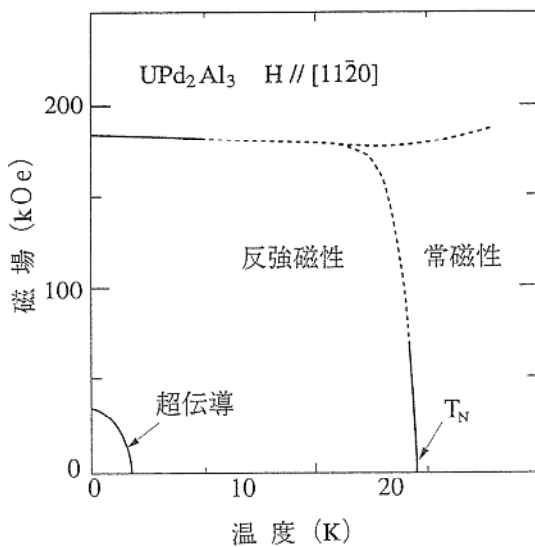


図8 UPd₂Al₃の磁気相図

ように、六方晶の結晶構造をとり、ネール点が14.5 Kで0.85 μ_B/Uの磁気モーメントを持つ反強磁性体である。この磁気モーメントは基底面の[11̄20]方向を向き、[0001]方向に反強磁性的に配列する。したがって磁気散乱ベクトルは(0, 0, 0.5)である。

このような反強磁性状態の下で、温度を降下させると図8に示すように2 K以下で超伝導となる。NMRの縦緩和率の温度依存性から超伝導ギャップにはポーラー型のノードを持ち、NMRのナイトシフトから*d*波超伝導であることが明らかにされている。

筆者らは最近目時直人氏との協力でクーパー対の形成機構に関する中性子散乱の実験結果を得た⁴⁾。反強磁性モードQ=(0, 0, 0.5)のピーク強度が、T_c≈2 K以下で少しずつ減少し、0.4 Kでは2 Kの強度と比較して約1%減少す

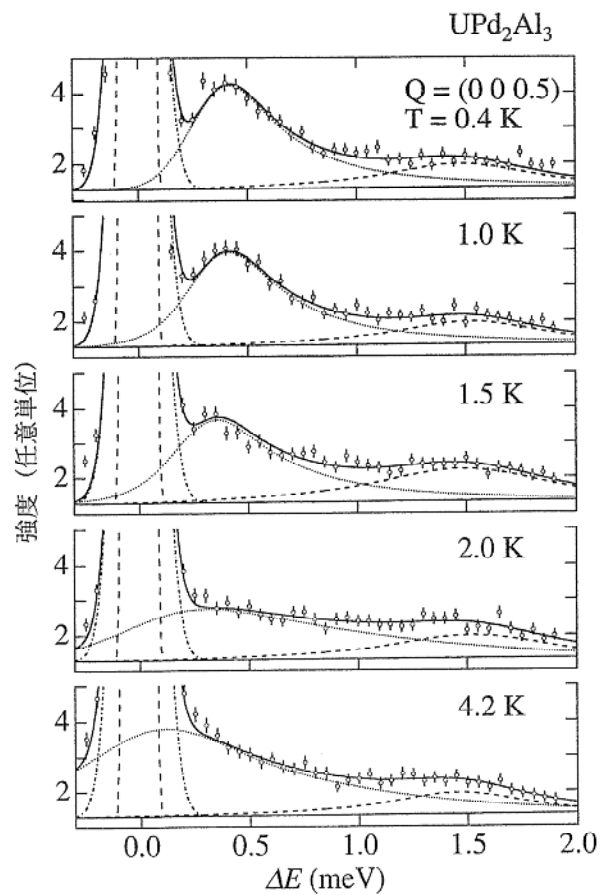


図9 UPd₂Al₃のQ=(0, 0, 0.5)における中性子非弾性スペクトルの温度変化、1.5 meVの非弾性散乱ピークは反強磁性スピン波励起である。0.4 Kで0.4 meVに中心を持つ励起スペクトルが超伝導の対形成に関係している。

ることを見出した。超伝導の上部臨界磁場 H_{c2} (≈ 3 T) 以上の磁場を印加すると、この減少はなくなることから超伝導と磁性とが互いに関係し合っている。更に興味深いのは $Q=(0, 0, 0.5)$ の中性子非弾性散乱スペクトルの温度変化であり、 T_c 以下で低エネルギー領域に励起スペクトルが発達し、0.4 K では 0.4 meV にその中心を持つ。超伝導に関する磁気励起のギャップが形成されたことを意味するだろう。BCS 超伝導のフォノンに代わって、 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と思う。

5. おわりに

UPt_3 で明らかにされたスピン三重項のクーパー対を持つ超伝導は、固体では初めての例である。液体ヘリウム 3 の超流動は実はこれに相当し、この時の引力は強磁性的なスピンの揺らぎであった。UPd₂Al₃ の d 波超伝導では、反強磁性の磁気励起が対形成に関与していること

を中性子散乱から見出した。

本誌では紹介しなかったが、URu₂Si₂ や CeRu₂ の超伝導混合状態でもドハース・ファンアルフェン振動を筆者らは観測している。電子状態を微視的に観測するこのような実験は、超伝導の性質を更に一層おもしろくする。希土類やウラン化合物は超伝導と磁性の宝庫であり、地道な純良単結晶育成の末に花ひらく至宝とも言える。

文 献

- 1) 大貫惇睦他, 原子力工業, 43, No.5, p.47(1997).
- 2) 藤 秀樹他, 固体物理, 31, No.9, p.763 (1996).
- 3) 大貫惇睦, 固体物理, 29, No.10, p.805 (1994).
- 4) N. Metoki et al., J. Phys. Soc. Jpn, 66, No.9, p.2560(1997).

