

受賞記念講演：平成29年度研究功績賞

新規磁性体・超伝導体の開拓とその物性評価

吉村 一良\*

京都大学大学院理学研究科化学専攻, 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町.

Study of Novel Magnets and Superconductors and Their Physical Properties

Kazuyoshi YOSHIMURA\*

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan.

Received December 9, 2019; Revised December 17, 2019; Accepted December 20, 2019

ABSTRACT

The brief history of itinerant-electron magnetism has been reviewed in terms of spin fluctuations. In the research field of itinerant-electron magnetism, the effects of spin fluctuations are very important to understand the experimental results. Among itinerant-electron theories, the self-consistent renormalization theory of spin fluctuations (the SCR theory) has developed since 1973 by Moriya's group. Now, we can use the SCR theory in order to analyze our experimental data quantitatively by means of 4 spin fluctuation parameters,  $p_s$ ,  $\bar{F}_1$ ,  $T_0$ ,  $T_A$ , by which we can calculate Curie temperature  $T_C$ , inverse magnetic susceptibility  $1/\chi$ , nuclear spin-lattice relaxation rate  $1/T_1$ , specific heats  $C$ , etc. quantitatively. In fact, the quantitative discussion is very important to characterize itinerant-electron magnets which distribute from weak-itinerant to localized-moment regimes. Furthermore, Takahashi's theory of spin fluctuations has been developed since 1986 by setting up two hypotheses in order to solve some serious problems existing in previous itinerant theories including the SCR theory. One is that total amplitudes of spin fluctuations should be conserved (TAC). The second is global consistency (GC), implying that the continuity of magnetization and inverse magnetic susceptibility should be preserved through  $T_C$ . These two assumptions result in two equations among these 4 spin-fluctuation parameters, by which we can estimate 4 parameters quite easily only by using static magnetic measurements like magnetization and magnetic susceptibility. At the same time, the assumption TAC may result in the unified picture of itinerant ferromagnetism. The effects of spin fluctuations are also important to understand the exotic superconductors of which mechanism is not of BCS-type but of magnetic origin. The superconducting transition temperatures  $T_C$  of those exotic superconductors can be explained universally by  $T_0$  which is the energy width of the spin-fluctuation spectrum. Here, the effects of spin fluctuations are explained quantitatively in itinerant-electron magnetism as well as exotic superconductivity in the review.

KEY WORDS

itinerant-electron magnetism, spin fluctuations, exotic superconductivity, quantitative analysis

1 緒言 – 遍歴電子磁性研究の歴史 –

近代の磁性研究は、19世紀終わり(1895年)、キュリー(P. Curie)によるキュリーの法則の発見から始まり、20世紀初頭の1905年には、ランジュバン(P. Langevin)の常磁性理論によるキュリーの法則の証明と、ブリルアン(L. Brillouin)によるその量子論への展開(ブリルアンの常磁性理論)がなされ、1907年には平均場近似理論の先駆けであるワイス(P. Weiss)の分子場近似理論の登場<sup>1)</sup>とその量子論

的展開(ブリルアン・ワイスの分子場近似)によって強磁性転移が理論的に解明された。ただし、分子磁場の大きさは、数百~数千kOeにも達すると見込まれ、その起源は暫く謎であったが、量子力学的な磁気相互作用である交換相互作用が起源であることが、1928年にハイゼンベルグ(W. Heisenberg)によって解き明かされ解決された<sup>2)</sup>。また、1940年代にネール(L. Néel)は分子場近似を反強磁性やフェリ磁性へと適用することに成功し<sup>3)</sup>、局在モーメントの磁性はほぼ解明されたと言って良い。このように局在モーメントの磁性は、量子スピン効果やフラストレート効果など、特殊な場

\* Corresponding author, E-mail: yoshimura.kazuyoshi.8e@kyoto-u.ac.jp

合を除いては、ほぼ完全に平均場近似モデル（理論）によって解決されたと言ってもよい。磁性の分野で残る問題は、遍歴電子系の磁性であった。まず、基底状態でのその中途半端な磁気モーメントの大きさ（原子当たりの磁気モーメントが、Feで $2.2 \mu_B$ 、Coで $1.6 \mu_B$ 、Niで $0.6 \mu_B$ ）が問題であったが、バンド理論とそれをういた分子場理論であるストナー・モデル（Stoner Model、後にウォールファース（E. P. Wohlfarth）等が更に発展させる）によって解決される<sup>4,5</sup>。即ち交換相互作用による交換場（分子場的、平均場的に扱われる）によって自発的にバンド分極が起こり、交換場の大きさ次第でバンド分極の大きさが変化し、中途半端な原子の磁気モーメントが決まるのである。また、ローズ（P. Rodes）とウォールファース（E. P. Wohlfarth）は、遍歴磁性体では、有効磁気モーメント $\mu_{eff}$ と自発磁気モーメント $\mu_s$ との比 $\mu_{eff}/\mu_s$ が遍歴電子磁性体では1より大きくなり、広く分布することを見出した<sup>6</sup>。もう少し厳密に書くと、 $\mu_C$ として

$$\mu_{eff} = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B \equiv \sqrt{\mu_C(\mu_C + 2\mu_B)}, \mu_C = 2S\mu_B \quad (1)$$

と定義して、逆に $\mu_C$ を求めて、 $\mu_s$ との値 $\mu_C/\mu_s$ が

$$\mu_C/\mu_s \gg 1 \quad (2)$$

となるのであって、遍歴電子磁性体ではこの値が広く分布するのである。この比の値 $\mu_C/\mu_s$ を遍歴強磁性体のキュリー温度 $T_C$ に対してプロットしたグラフはRodes-Wohlfarthプロットとして広く知られている<sup>5,6</sup>。局在スピンの系では $\mu_C = \mu_s$ であり、この比の値 $\mu_C/\mu_s$ は1になることが自明であるので、式(2)の振る舞いは、遍歴電子系に固有かつ共通した特徴なのである。このようにストナー・モデルで、遍歴磁性も解決されたかに思われたが、ストナー・モデルは所詮平均場近似であり、大きな平均場が消える常磁性状態では磁化率が静的なパウリ常磁性的になってしまい、磁化率が温度にほとんど依存しないと予測された（厳密には緩やかに $T^2$ で依存する）。しかしながら、実際にはFe、Co、NiやFe-Ni合金等あらゆる遍歴電子強磁性体の常磁性磁化率はあまねくキュリー・ワイスの法則に従うのであって、大きな問題として残ることになった。ストナー・モデルではキュリー・ワイス則は説明できないのである。さらに超伝導探索研究の副産物として、典型的な弱い遍歴電子強磁性体といわれる物質群（MnSi、Sc<sub>3</sub>In、ZrZn<sub>2</sub>、Ni<sub>3</sub>Alなど）がマティアス（B. T. Matthias）ら<sup>7</sup>によって発見されるが、これらはキュリー温度 $T_C$ が50 K以下と非常に低く、磁気モーメントも $1 \mu_B$ より遙かに小さく、物質によっては、 $0.1 \mu_B$ 以下と非常に小さいものであることが明らかになった<sup>8-13</sup>。本来これらの物質群こそ、ストナー・モデルに従うべきであると考えられたが、それら全てが常磁性領域で磁化率がキュリー・ワイスの法則を示し、 $1 \mu_B$ を超えるような有効磁気モーメント持つのである。また、ストナー・モデルではキュリー温度がフェルミ・エネルギー程度（ $\sim 10^4$  K）となってしまい、皮肉なことに非常に低いキュリー温度をも説明できないのである。これらの事実はストナー・モデルの破綻を強く印象づけるものであった。

このような状況下で、弱い遍歴電子強磁性体の常磁性領域での振舞は、局在モーメント系での分子場近似の帰結と同様な現象に見えるため、1960年代の頃には、低温の秩序状態の磁性はストナー・モデルで解釈し、高温の常磁性磁化率は局在モーメント・モデルで考えるという矛盾したやり方（御都合主義的なやり方）で、実験結果が解釈されていたのである。そこに一石を投じたのが、スピンの揺らぎの考え方である。まず、動的分子場近似と言われる乱雑位相近似理論（RPA（Random Phase Approximation）理論）が登場し<sup>14</sup>、その後、スピン揺らぎを正しく取り扱い、磁気的な自由エネルギーにスピン揺らぎのモード・モード結合を取り込んだ、スピン揺らぎの自己無撞着繰り込み理論（Self-Consistent Renormalization Theory of Spin Fluctuations）であるSCR理論が1973年に発表され<sup>15</sup>、それ以降、スピンの揺らぎ理論が大いに展開・発展していった<sup>16-18</sup>。

実験的には新規遍歴磁性体<sup>19-30</sup>、高温超伝導体やエキゾチック超伝導体<sup>31-33</sup>の探索などに伴って、新たな磁性や物性現象が発見され、それらを理解するために更なる理論の展開が行われ<sup>34-45</sup>、今度は逆にそれをういた実験の解析・評価が行われるという互いの相互作用・関係によって、この分野の物性研究は発展してきているのである<sup>46-50</sup>。遍歴電子磁性（スピンの揺らぎ）や高温超伝導・エキゾチック超伝導の観点から、著者等のグループでは、様々な物質群の探索・合成・評価の研究を行ってきた。殊に物質合成では、固相反応法やフラックス法、気相法である化学輸送法などの固体化学的・粉末冶金的な手法を駆使して研究を行ってきた。研究対象となった主たる系を以下に列挙して例示すると、遍歴電子反強磁性体のラーベス相化合物RMn<sub>2</sub>系（R：希土類）<sup>19-22</sup>、弱い遍歴電子強磁性体のラーベス相化合物Y(Co-Al)<sub>2</sub>系および関連物質系<sup>24-30</sup>、弱い強磁性体Ni<sub>3</sub>Al、Fe(Ga-Ge)<sub>3</sub>および関連物質系<sup>51-54</sup>、遍歴反強磁性体CrB<sub>2</sub><sup>55</sup>、価数転移や高濃度近藤効果を示すYb化合物系<sup>56-62</sup>、GdFeO<sub>3</sub>型の歪んだペロブスカイト構造の(Sr-Ca)RuO<sub>3</sub>系<sup>63-68</sup>、パイロクロア系超伝導体Cd<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>およびその関連物質系<sup>69-72</sup>、一次元鎖が三角格子を有するCo酸化物系<sup>73,81</sup>、金属-絶縁体転移を示すホランダイト型構造の化合物系<sup>75,76</sup>、三角格子超伝導体Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>·yH<sub>2</sub>O系<sup>73-76</sup>、低温還元法によるAFeO<sub>2</sub>（A=アルカリ土類）二次元磁性体系および関連物質<sup>82-87</sup>、マグノンのポーズ・アインシュタイン凝縮を示す量子スピン系化合物やネマティック相を有する化合物系<sup>88-90</sup>、層状反強磁性物質系（CeTe、CrSe<sub>2</sub>など）<sup>94-101</sup>、Snの籠状クラスター超伝導体A<sub>3</sub>T<sub>4</sub>Sn<sub>13</sub>系（A=Ca, Sr, La; T=Ir, Rh, Co）<sup>94-101</sup>、スピン量子系クラスター化合物<sup>102,103</sup>、FeAs系超伝導体関連の二次元Fe(Se-Te)系超伝導体<sup>104-106</sup>やLa(R)OC<sub>o</sub>As（R=希土類）<sup>107-112</sup>、ACo<sub>2</sub>P<sub>2</sub>（A=アルカリ土類や希土類）<sup>113-115</sup>、BCo<sub>2</sub>X<sub>2</sub>（B=アルカリ金属; X=S, Se）<sup>116</sup>などの二次元強磁性体の系、ならびに銅酸化物高温超伝導体やその関連物質系<sup>117-129</sup>などである。

ここでは、それらの系を特徴付ける「スピンの揺らぎ」の観点から、主として我々の実験データを用いて、特に定量的解析について理論・実験の両面より解説したい。磁性体の実

験・解析を行う上で読者の参考になれば幸甚である。

## 2 遍歴電子磁性におけるスピンの揺らぎ理論の発展

スピンの揺らぎのSCR理論において、守谷亨 (T. Moriya) らは、 $T_C$  以上の高温での振る舞い (キュリー・ワイス則など) を説明するために、RPA 近似理論では無視されていたスピン揺らぎのモード・モード結合を繰り込み、スピンの揺らぎのエネルギー (周波数  $\omega$ ) と運動量 (端数  $q$ ) の小さなところのみを展開して自己無撞着に繰り込むことによって理論展開を行った<sup>15)</sup>。その結果、局所的なスピン揺らぎの熱揺らぎの成分、 $\langle S^2 \rangle_T$  が温度上昇に伴い温度に直線的に比例して増加していくこと ( $\langle S^2 \rangle_T \propto T$ ) が、キュリー・ワイスの起源であるということ突き止めた。ここで  $\langle \rangle$  は平均を表す。SCR理論では、常磁性領域での逆磁化率は次式の様にキュリー・ワイス則となる。

$$\frac{1}{\chi} = \frac{(1-\alpha)}{\chi_0} + \frac{5}{3} g N_0 \langle S(T)^2 \rangle = \left[ 4N_0 I^2 \langle S(T_C)^2 \rangle / 3T_C T_0 \right] (T - T_C) \quad (3)$$

ここで、 $\alpha$  はストーナー増強因子、 $N_0$  は磁性原子の数、 $I$  は交換相互作用定数、 $g$  はスピン揺らぎの結合定数 (後の  $\bar{F}_1$  に対応) を表している。従って、遍歴電子系においてキュリー・ワイス則から求まる有効磁気モーメント  $p_{eff}$  は、局在スピン系のそれとは全く違う起源なのである<sup>15-18)</sup>。局在モーメント系では、スピン揺らぎの縦成分 (長さ成分) は変化せず、その横揺らぎのみ考慮すれば良かったのであるが、遍歴電子系では、バンド分極が  $T_C$  以上において温度の上昇に伴って大きく揺らぐ、所謂、スピン揺らぎの縦揺らぎ (スピンの長さ方向の揺らぎ) をも正しく考慮しなければならず、それを考慮したことに対応している。

この理論は、高橋 (Y. Takahashi) と守谷 (T. Moriya) によって、1985年に定量的な解析ができるところまで発展・展開されている<sup>130)</sup>。それによると、磁化率  $\chi$  などの全ての磁気的な物理量は動的な磁化率の虚数成分  $\text{Im}\chi(q, \omega)$  によって表されるが、SCR理論では、この  $\text{Im}\chi(q, \omega)$  がダブル・ローレンチアン型の以下の式で表される<sup>130)</sup>。

$$\text{Im}\chi(q, \omega) = \frac{\chi(0, 0)}{1 + q^2 / \kappa^2} \cdot \frac{\omega \Gamma_q}{\omega^2 + \Gamma_q^2} \quad (4)$$

$$\Gamma_q = \Gamma_0 q (\kappa^2 + q^2), \kappa^2 = \frac{1}{2A} \cdot \frac{N_0}{\chi} \quad (5)$$

弱い強磁性体のSCR理論では、 $\omega$ 、 $q$  についてともにゼロ近傍の小さなところのみが重要とされ展開されている。ここで、 $\Gamma_0$  は式(4)のエネルギー ( $\omega$ ) 幅を与え、 $\bar{A}$  は式(1)の端数 ( $q$ ) 依存の幅を与えるパラメータ、 $N_0$  は磁性原子の数を表している。更に、

$$T_0 = \Gamma_0 q_B^3 / 2\pi, T_A = \bar{A} q_B^2 \quad (6)$$

と、 $\Gamma_0$  と  $\bar{A}$  のそれぞれに対応した温度パラメータ  $T_0$  と  $T_A$  が導入される。ただし、 $q_B$  はブリルアン・ゾーンでの波数を表すので、 $T_0$  と  $T_A$  はそれぞれ、 $\chi(q, \omega)$ 、即ちスピンの揺ら

ぎのエネルギー ( $\omega$ ) 幅を表す温度パラメータと、その波数 ( $q$ ) の幅 (または、ブリルアン・ゾーンでの  $\chi(q, \omega)$  のダンピングの大きさ) を表す温度パラメータである。従って、対象となる弱い遍歴電子強磁性体について、これらの温度パラメータ  $T_0$ 、 $T_A$  が決まれば、 $\chi(q, \omega)$  の形である式(4)が決定できる。 $\chi(q, \omega)$  は中性子散乱実験から直接求めることができ、そこから  $T_0$ 、 $T_A$  を実験的に見積もることができる。また、第4節で述べるが、 $T_0$  は核磁気共鳴 (NMR) の縦緩和率  $1/T_1$  からも見積もることができる。

更に  $T_0$ 、 $T_A$  に、系のバンドの形とバンド分極を反映する、自発磁気モーメントの大きさ  $\mu_s$  をボーア磁子  $\mu_B$  で割った  $p_s$  と、同じくバンドで決まり、スピン揺らぎの係数である  $\bar{F}_1$  とを加えて、4つのパラメータ (スピン揺らぎのパラメータ)、

$$p_s, \bar{F}_1, T_0, T_A \quad (7)$$

とし、それらが決まれば、あらゆる磁気的な物理量が求まるのである<sup>130)</sup>。例えば常磁性領域の磁化率  $\chi$  の逆数  $y$  は、

$$y = \frac{N_0}{2T_A \eta^2} \chi^{-1} \cong \frac{\bar{F}_1 p_s^2}{8T_A \eta^2} \left\{ -1 + \frac{1}{c} \int_0^{1/\eta} dz z^3 \left[ \ln u - \frac{1}{2u} - \psi(u) \right] \right\} \quad (8)$$

と表せる。ここで、

$$u = z(y + z^2)/t, t = T/T_C, \eta = (T_C/T_0)^{1/3}, \psi: \text{digamma function} \quad (9)$$

であり、逆磁化率  $1/\chi$  は式(8)のように、ダイガンマ関数  $\psi$  を積分することによって与えられる。また、キュリー温度  $T_C$  は、

$$p_s^2 / 4 \cong \frac{15c T_0}{T_A} \eta^4 = \frac{15c T_0}{T_A} \left( \frac{T_C}{T_0} \right)^{4/3} \quad (10)$$

の関係式から、自発磁気モーメント  $p_s$ 、および、 $T_0$  と  $T_A$  とから逆に求められる<sup>130)</sup>。ただし、 $c$  は  $\Gamma(x)$  関数や  $\zeta(x)$  関数の  $x = 4/3$  の値で与えられる定数であって、 $c \approx 0.3353$  である。

これらのパラメータを実験から決定することによって、典型的な弱い強磁性体である、MnSi、Sc<sub>3</sub>In、ZrZn<sub>2</sub>、Ni<sub>3</sub>Al、Y(Co-Al)<sub>2</sub> などの実験データに対して定量的な解析を行い、SCR理論が定量的にも成立していることが確認された<sup>28,29,46-50,130)</sup>。具体的には以下の第4節で説明しよう。

## 3 新たなスピン揺らぎ理論 (高橋理論) に伴う問題提起と定量的解析の進展

SCR理論には、定量的な発展・展開がなされた後も、二つの重大な問題点が依然として残っていた。一つはスピン揺らぎのゼロ点揺らぎ  $\langle S^2 \rangle_{Z.P.}$  の取り扱いであり、もう一つは  $T_C$  での自発磁気モーメントの不連続性である。これらの問題点に対して、高橋 (Y. Takahashi) は、自身のスピン揺らぎの理論の中で、以下の二つの仮説を立てることで、解決しようとした<sup>34,46-50)</sup>。

(仮説1) トータルなスピン揺らぎが温度変化に対して常に一定をとる (Total Amplitude Conservation, TAC) という仮定。即ち、この仮定は、以下の様に表せる。



$$\langle S^2 \rangle = \langle S^2 \rangle_T + \langle S^2 \rangle_{Z.P.} + \sigma^2 = \text{constant} \quad (11)$$

ここで、 $\sigma$  は  $T_c$  以下の自発磁気モーメントである。

(仮説2) 磁化  $M$  や逆磁化率  $H/M$ ,  $\partial H/\partial M$  が  $T_c$  で温度  $T$  に対して連続的になるべきである (Global Consistency, GC) という仮説。

これらの仮説について簡単に説明しよう。

まず、最初の「仮説1」について説明する。スピン揺らぎの熱揺らぎ  $\langle S^2 \rangle_T$  とゼロ点揺らぎ  $\langle S^2 \rangle_{Z.P.}$  の成分は、一般的に以下の様に定義することができる。

$$\begin{cases} \langle S^2 \rangle_T = \frac{6}{N_0^2} \sum_q \int_0^\infty \frac{d\omega}{\pi} n(\omega) \text{Im} \chi(q, \omega) \\ \langle S^2 \rangle_{Z.P.} = \frac{3}{N_0^2} \sum_q \int_0^\infty \frac{d\omega}{\pi} \text{Im} \chi(q, \omega) \end{cases} \quad (12)$$

ここで、 $n(\omega)$  はボーズ因子であり、ボーズ因子が掛かった項が熱揺らぎの項  $\langle S^2 \rangle_T$  で、ボーズ因子が掛かっていない項がゼロ点揺らぎの項  $\langle S^2 \rangle_{Z.P.}$  という定義となる。スピン揺らぎの SCR 理論では、ゼロ点揺らぎの成分は熱揺らぎの成分に比べて小さく、一定値と仮定されていた。高橋は、ジーベック (K. R. A. Ziebeck) らの MnSi についての中性子散乱の実験<sup>131)</sup> で式 (11) を連想させる様な実験結果を出していたことに注目した。スピン揺らぎに関する中性子散乱の実験は石川 (Y. Ishikawa) らによって日米を中心に行われ、SCR 理論の予言である式 (3) の関係を証明するために、実験手法・条件を駆使しスピン揺らぎのサーマルな部分である  $\langle S^2 \rangle_T$  のみを取り出す実験が試みられ、それが SCR 理論の予言の通り  $T$  に比例することが確かめられ、成功を取めた<sup>132)</sup>。  $\langle S^2 \rangle_T$  を求めるには、入射中性子が磁性体の電子スピンからエネルギーを受け取る成分のみを取り出さねばならず、大変難しい実験であった。それに対してジーベックの実験<sup>131)</sup> では、エネルギーウィンドウを適当に開いて全スピン揺らぎを取り込むという、ある意味で安直な中性子散乱実験を行って得られた結果であって、たまたま  $\langle S^2 \rangle$  が一定のように見えたのだと言う評価で、それ程深刻に考慮されていなかったのであるが、高橋と守谷はそれをまじめに考慮しスピン揺らぎ理論で計算し議論した<sup>133)</sup>。後に高橋は自身のスピン揺らぎ理論において、式 (11) の仮定が遍歴電子系でも成り立つと仮定したのである<sup>34,46-50)</sup>。この関係式 (11) は、局在モーメント系で成立するのは自明であるが、遍歴電子系では成り立たないと SCR 理論では考えられていたのである。高橋がこのように仮定した結果として、一つの方程式を導き出すことに成功した<sup>34)</sup>。即ち、

$$\bar{F}_1 = \frac{4}{15} \frac{k_B T_c^2}{T_0} \quad (13)$$

という、3つのスピン揺らぎパラメータの間の関係である。その結果、強磁性体の磁化測定を行い、キュリー温度  $T_c$  と自発磁化  $p_s$  を求めれば、式 (10) および式 (13) を用いることによって、 $T_0$ ,  $T_A$  を見積もることができ、中性子散乱や NMR

のようなミクロな実験をせずとも、式 (7) の4つのスピン揺らぎパラメータが全て求まることになる。ちなみに、磁化測定を行い、アロット (Arrott)・プロット ( $M^2$  vs.  $H/M$  プロット) によって磁化の等温測定の結果を解析し、次の式で与えられるように、このアロット・プロットが原点を通る温度から  $T_c$  が、 $T_c$  以下のプロットの  $M^2$  切片から自発磁化  $p_s$  が求まり、プロットの傾きから  $\bar{F}_1$  を求めることができるのである。

$$2\mu_B(H/M) = \bar{F}_1 [M(T, H)^2 - M(T, 0)^2] \quad (14)$$

さらにこの「仮説1」の結果である式 (13) を SCR 理論の逆磁化率  $y$  の式 (8) に導入し、キュリー・ワイス則と比較して、式 (8) の温度微分から近似的に有効磁気モーメント  $p_{eff} = \mu_{eff}/\mu_B$  を求めると、以下の関係式が得られる<sup>34)</sup>。

$$\frac{p_{eff}}{p_s} \approx 1.4 \times \left( \frac{T_c}{T_0} \right)^{-2/3} \quad (15)$$

この式は、ローズ-ウォールファース・プロットに統一的な意味を与えている。 $p_{eff}/p_s$  を決定しているのは単に  $T_c$  のみではなく、 $T_c$  をスピン揺らぎのエネルギー幅の温度  $T_0$  で割った  $T_c/T_0$  であり、この関係は物質に依らないユニバーサルなものであると考えられる<sup>34,46-50)</sup>。

次に高橋のスピン揺らぎ理論における「仮説2」について説明しよう。この仮説は磁化、磁化率が  $T_c$  で連続的になるということで、臨界現象のスケーリング則 (臨界指数  $\delta$ )、

$$M \propto H^{1/\delta}, \quad \delta = 5 \quad (16)$$

と密接に関係している。これに関しては、ランダウ (L. D. Landau) の相転移に対する現象論的理論が有用である<sup>134,135)</sup>。それによると  $T_c$  近傍では、強磁性体系の自由エネルギー  $F(M, H)$  は磁化の偶数べきで以下の様なランダウ展開によって表される。

$$F(M, H) = F(0, 0) + \frac{1}{2} a M^2 + \frac{1}{4} b M^4 + \frac{1}{6} c M^6 + \dots - M \cdot H \quad (17)$$

ここで、ゼーマンエネルギーも最後の項として加えてある。この式 (17) を  $M$  で一階微分してゼロとおいて、平衡条件を求めると、

$$\partial F(M, H)/\partial M = aM + bM^3 + cM^5 + \dots - H = 0 \quad (18)$$

となる。ここで、式 (17) のランダウ展開を  $M^4$  の項までとり  $M^6$  以上の項を無視した場合の平衡条件は式 (18) より、 $T = T_c$  において、

$$bM^3 = H, \quad \delta = 3 \quad (19)$$

となるが、これはスケーリング則の式 (16) に反してしまう。即ち、 $M^4$  の項までのランダウ展開では、 $T = T_c$  において  $M$  や  $1/\chi$  に不連続が生じてしまうことになる。この状況に対応しているのが、アロット・プロットの式 (14) である。ストーナー・モデル<sup>4,5)</sup> や SCR 理論<sup>15-18)</sup> のようなアロット・プロットの成立を想定している理論では、このような  $T = T_c$  で磁化および逆磁化率の不連続は必然的に現れ大問題になっていた

のである。そこで、高橋は  $T = T_c$  において、ランダウ展開において一つ次数の高い  $M^6$  の項が必要であるとして、スピンの揺らぎ理論の展開を行い、以下の関係式を導いた<sup>34)</sup>。

$$\left(\frac{M}{M_s}\right)^4 = \left(2\left[3\pi(2+\sqrt{5})\right]^2 N_0 \mu_B^2 \frac{T_C^2}{T_A^3 p_s^4}\right) \frac{H}{M} \quad (20)$$

この結果より、実験結果の解析では  $T = T_c$  においてアロット・プロットの代わりに  $M^4$  vs.  $H/M$  プロットが成立すべきであると言うことが明らかになる。第4節で説明するが、実験で式(20)が成立することが検証され<sup>34,54,107,115,116)</sup>、マクロな磁化測定の実験であるこのプロットの傾きから式(20)を用いて、スピン揺らぎパラメータの  $T_A$  を求めることができることが明らかになったのである。式(20)の場合、臨界指数  $\delta$  は5となっており、スケーリング則の式(16)と矛盾せず、高橋のスピン揺らぎ理論ではこの「仮説2」によって、 $T = T_c$  での磁化や逆磁化率の不連続の問題は回避され、スピン揺らぎ理論がより完成度が高まったことになる<sup>34,46-50)</sup>。

#### 4 遍歴電子磁性体の実験とその定量的解析・評価

この節では、遍歴磁性系を特徴づける「スピンの揺らぎ」の観点から、特に定量的解析・評価を中心に、最近の結果等も含めて、典型的な物質群のいくつかの結果を用いながら解説したい。

定量的解析の必要性を示す典型的な例が、動的な測定である核磁気緩和率  $1/T_1$  の実験に見られるので最初に記したい。

まず以下に説明するように、定性的には様々な遍歴強磁性が全て同様の振る舞いとなり、定量的な解析を行わないと、その遍歴強磁性体がどの領域に位置するか判断することができないことになる。このことはマクロ物性も含めて全ての実験結果について言えることであり、遍歴から局在に至るどの範疇に属する磁性体なのかという遍歴電子磁性材料の評価はもとより、スピンの揺らぎの理論が正しいかどうかの判別においても、単に定性的な議論では不十分であり、定量的な解析が必要不可欠となるのである<sup>46-50)</sup>。

まず、定量的な解析が重要であることを示した典型的な例として、Fig. 1 に弱い遍歴電子強磁性体  $Y(\text{Co-Al})_2$ 、中間領域に存在するような遍歴電子強磁性体  $\text{Lu}(\text{Co-Al})_2$ 、および金属伝導を示すが磁性としては局在モーメント的に振る舞う反強磁性体系である  $Y(\text{Mn-Al})_2$  および Mn ホイスラー合金  $\text{Pd}_2\text{MnAl}$  における核磁気共鳴 (NMR) のスピン-格子緩和率  $1/T_1$  を示す<sup>23,28-30,46)</sup>。これらのデータは  $^{27}\text{Al}$  核の NMR の結果であって、結晶構造も全てラーベス相で等しく (ホイスラー合金を除く)、超微細結合定数 (Hyperfine Coupling Constant) の絶対値もどの系でも約十数  $\text{kOe}/\mu_B$  程度 (ホイスラー合金でもほぼ同様の値) であって、おおよそ等しい値となっている。これらの結果を見ると、どの系についても磁気転移温度以上の高温では  $1/T_1$  は一定の値となっており、定性的にはどれも同様と判断されてしまう。しかしながら、Fig. 1 をみると、 $1/T_1$  の絶対値は弱い遍歴電子強磁性系の  $Y(\text{Co-Al})_2$  では  $5 \text{ sec}^{-1}$  程度であるのに対し、 $\text{Lu}(\text{Co-Al})_2$  においては  $1/T_1 \sim$

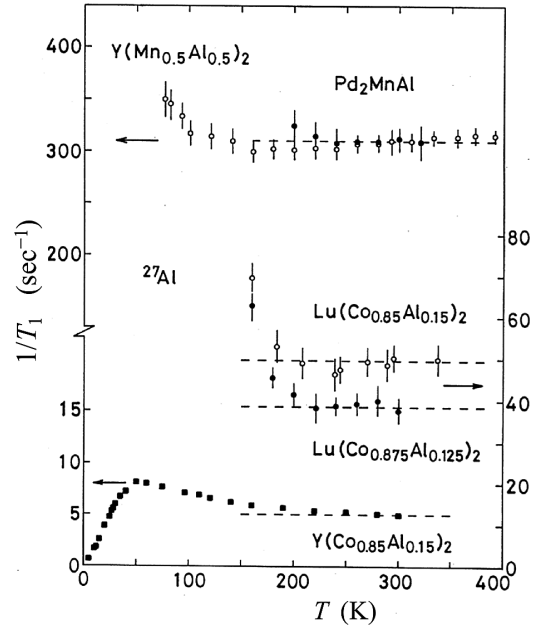


Fig. 1 Nuclear spin-lattice relaxation rates,  $T_1^{-1}$ , plotted against  $T$  for itinerant magnets:  $Y(\text{Co}_{0.85}\text{Al}_{0.15})_2$ ,  $\text{Lu}(\text{Co}_{0.85}\text{Al}_{0.15})_2$ ,  $Y(\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2$  and  $\text{Pd}_2\text{MnAl}$ .

$50 \text{ sec}^{-1}$  程度と  $Y(\text{Co-Al})_2$  の 10 倍程の値となっており、更に局在モーメント系の  $Y(\text{Mn-Al})_2$  および  $\text{Pd}_2\text{MnAl}$  では  $300 \text{ sec}^{-1}$  程度となっており、その物質が弱い遍歴電子の極限から局在モーメント系へと遷移して行くに従って、定性的にはどの系も  $1/T_1 = \text{一定}$  という同様の振る舞いであるが、 $1/T_1$  の絶対値は有意にかつ桁違いに大きくなっていくことが分かる。

NMR のスピン-格子緩和率は、一般的に動的磁化率の虚数成分である  $\text{Im}\chi(q, \omega)$  によって以下の様に表すことができる。

$$\frac{1}{T_1} = 2\gamma_N^2 k_B T \sum_q A_q^2 \frac{\text{Im}\chi(q, \omega_0)}{\omega_0} \quad (21)$$

ここで、 $\gamma_N$  は核スピンの角運動量磁気比 (gyromagnetic ratio)、 $A_q$  は波数  $q$  依存の超微細結合定数 (hyperfine coupling constant)、 $\omega_0$  は NMR の周波数を表している。動的理論によって  $\text{Im}\chi(q, \omega)$  が決まると式(21)によって理論的に  $1/T_1$  が記述できる。局在スピン系<sup>136)</sup> および弱い遍歴電子系<sup>130,137)</sup> の両極限においては、動的理論によって NMR のスピン-核磁気緩和率が定式化されている。

まず、局在モーメント (スピン) 系においては、 $1/T_1$  の振る舞いとして高温で一定値をとることが特徴であり、スピン揺らぎのダンピング・ファクター (エネルギー幅) である交換周波数  $\omega_{ex} = 1/\tau_{ex}$  によって以下のように表される (ダンピング関数は一般にガウシアンである)<sup>136)</sup>。

$$\frac{1}{T_1} = (2\pi)^{1/2} \left(\frac{A}{\hbar}\right)^2 \frac{S(S+1)}{3} \frac{1}{\omega_{ex}} = (2\pi)^{1/2} \left(\frac{A}{\hbar}\right)^2 \frac{S(S+1)}{3} \tau_{ex} \quad (22)$$

ここで、 $\omega_{ex} = 1/\tau_{ex}$  は、交換相互作用  $J$  で結ばれている最近接磁性原子数 (配位数)  $z$  を用いて、

$$\omega_{ex}^2 = 1/\tau_{ex}^2 = \frac{8zJ^2S(S+1)}{3\hbar^2} \quad (23)$$

である。遍歴電子系であっても局在スピ系と見なせる Mn ホイスラー合金などでは、この式に定量的に従うことが明らかになっている<sup>23)</sup>。

一方、弱い遍歴電子強磁性に対するスピンの揺らぎの SCR 理論では、 $1/T_1T$  が静的磁化率  $\chi_0$  に比例する形で表される<sup>130,137)</sup>。

$$\frac{1}{T_1} = \gamma_N^2 A_{hf}^2 T \frac{\chi(q=0)}{4\pi^2 \mu_B \Gamma_0} = (\gamma_N A_{hf})^2 \frac{p_{eff}^2}{8\pi T_0} \frac{T}{T-T_c} \xrightarrow{T \gg T_c} (\gamma_N A_{hf})^2 \frac{p_{eff}^2}{8\pi T_0} \quad (24)$$

この定量的 SCR 理論の結果は、 $T_c$  以上の充分高温において  $1/T_1$  が一定値になることを示している。両辺を  $T$  で割ると

$$1/T_1 T \propto \chi(q=0) \quad (25)$$

となることが示されていて<sup>137)</sup>、実験的にも MnSi, Ni<sub>3</sub>Al, Sc<sub>3</sub>In, Y(Co-Al)<sub>2</sub> など  $1/T_1 T$  が  $\chi_0$  に比例することが観測され<sup>28,29,130,138-141)</sup>、SCR 理論に従った弱い遍歴電子強磁性系であると見なされていた。しかしながら、磁化率  $\chi$  は弱い強磁性体においても  $T_c$  以上の温度でキュリー・ワイスの法則に従うので、式(24)の最後に示したように  $T_c$  より十分高温 ( $T \gg T_c$ ) では  $1/T_1 = \text{一定}$  となるのであって、実は定性的には、局在モーメント系と同様の振る舞いになってしまうのである。従って、NMR 実験で式(25)が観測されたというだけでは、その物質が弱い遍歴電子系強磁性体であること、さらには SCR 理論に従うことの必要条件ではあるが不十分なのである(十分条件ではない)、定量的な解析が必要となるのである。即ち、マクロな磁気測定から決まる  $p_s$  および  $\bar{F}_1$  の他に、スピン揺らぎの SCR 理論による  $1/T_1$  の定量的な表式(24)によってスピン揺らぎパラメータ  $T_0$  を求めて定量的に解析を行う必要があるのである。そのためには、動的なパラメータとして  $T_A$  が更に必要で、中性子散乱実験が必要であるが、中性子散乱実験は中々難しく、実験結果が存在しなかったり、実験が行えない場合が多い。その際には、SCR 理論における  $T_c$  の式(10)を用いて、 $T_A$  を求めることになる<sup>28-30)</sup>。これだけでは、SCR 理論からスピン揺らぎパラメータを求めたに過ぎず、実験による理論の検証にはなっていない。そのため、更に得られたパラメータから磁気的な物理量を計算し、それが実験と合うかどうか調べる必要がある。Fig. 2 に Y(Co<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub> 系での定量的解析の結果を示す<sup>28)</sup>。ここでは、スピン揺らぎパラメータ(式(7)、パラメータの値は原著論文<sup>28)</sup>参照)から逆磁化率  $y$  を式(8)、(9)によって数值的に計算し示したものである。このように、実験から独立に何ら仮定なく求められたスピン揺らぎパラメータから理論計算されたもの(実線)と実験との一致はかなり良いと言える。しかも系統的な変化に対して、計算結果も系統的になっていることがわかる。

Fig. 3 には、歪んだペロブスカイト型の酸化物系である遍

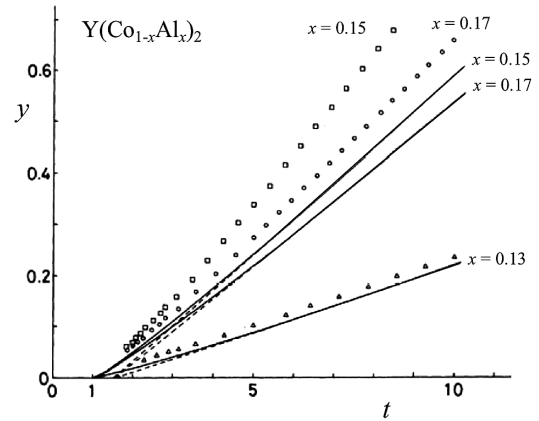


Fig. 2 Inverse magnetic susceptibility,  $y$ , plotted against reduced temperature,  $t = T/T_c$  for Y(Co<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub> with  $x = 0.13, 0.15$  and  $0.17$ <sup>28)</sup>. The marks ( $\Delta, \square, \circ$ ) represent experimental results for  $x = 0.13, 0.15$  and  $0.17$ , and the solid curves the theoretical calculations and broken lines extrapolations of calculated  $y$  from high- $T$ .

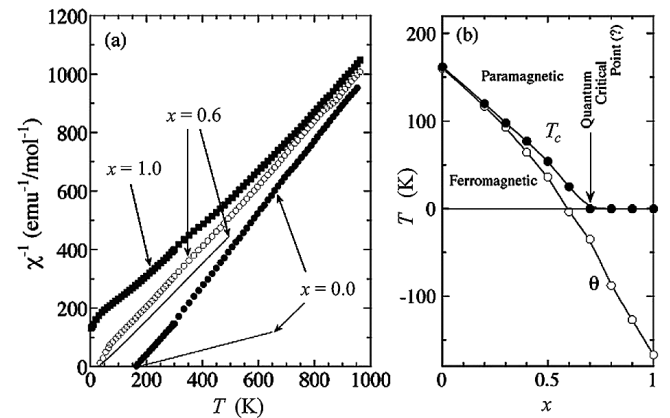


Fig. 3 (a) Temperature dependence of the inverse magnetic susceptibility,  $\chi^{-1}$  for  $x = 0$  ( $\bullet$ ),  $x = 0.6$  ( $\circ$ ) and  $x = 1$  ( $\blacksquare$ )<sup>66)</sup>. Solid lines represent theoretically calculated  $\chi^{-1}$  based upon SCR theory for weakly ferromagnets utilizing spin-fluctuation parameters. (b) Phase diagram of Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub>. Solid and open circles stand for Curie temperature  $T_c$  and the Weiss temperature  $\theta$ , respectively.

歴電子系 Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub> についての定量的解析の結果をマクロな磁化、磁化率測定の結果と共に示す<sup>66)</sup>。この系において、 $x = 0$  の SrRuO<sub>3</sub> は  $T_c = 160$  K の遍歴電子強磁性体であり、インバー効果を示す弱い遍歴電子と局在モーメントの間に位置する「中間領域」の遍歴強磁性体である<sup>63-66)</sup>。 $x = 1$  の CaRuO<sub>3</sub> はワイス温度  $\theta$  が  $-170$  K と負の大きな値を取るの、長らく反強磁性体であると信じられてきたが<sup>142-144)</sup>、<sup>17</sup>O 核の NMR 実験によって、 $1/T_1 T$  が式(25)に従うことが示され、Pd 金属<sup>145)</sup>、YCo<sub>2</sub><sup>24)</sup> や LuCo<sub>2</sub><sup>25)</sup> と同様の強磁性に近い交換増強されたパウリ常磁性金属であることが明らかになった<sup>66)</sup>。更に  $x$  を 0 から 1 へと変化させていくと Fig. 3 (b) に見られるように  $T_c$  が系統的に減少していき、強磁性の臨界組成は  $x = 0.7$  程度であることが明らかにされた<sup>64-66)</sup>。マクロな磁化測定に加えて、<sup>17</sup>O 核の  $1/T_1$  測定を系統的に行い、式(24)によって  $T_0$  を求め、更に式(10)から  $T_A$  を求めることによって、逆磁化率  $\chi^{-1}$  をスピン揺らぎの SCR 理論(式(8))によって理



論的に計算して典型的なものを Fig. 3 (a) に実線で示している。  $x = 0.6$  の強磁性が出現したばかりの試料では実験と SCR 理論はよく一致しているが、  $x = 0$  の  $\text{SrRuO}_3$  ではその一致は良くないことがわかる。従って、  $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{RuO}_3$  は SCR 理論に従うような弱い遍歴電子強磁性体となっているが、  $\text{SrRuO}_3$  までいくとインバー型の間領域遍歴電子強磁性体となつて、もはや SCR 理論では記述できないことがわかる<sup>66)</sup>。この系では、比熱実験も行われ、スピン揺らぎ理論によって定量的な解析に成功している<sup>65)</sup>。

次に、最近 Fe-As 系超伝導体の発見<sup>33)</sup>に伴い、注目されている二次元遍歴電子強磁性体系について説明しながら高橋のスピン揺らぎ理論による定量的解析について説明しよう。 Fe-As 系超伝導体の発見の副産物として、  $\text{LaCoAsO}$  系 (1111 系) や  $\text{LaCo}_2\text{P}_2$  (122 系) など、 Fe-As 系や Fe-P 系の高温超伝導体系の Fe を完全に Co に置き換えた系は、二次元遍歴電子強磁性を示すことが明らかになった<sup>107-116)</sup>。これらの中から、典型的な例の一つとして、 Fig. 4 に  $\text{KCo}_2\text{Se}_2$  の磁化測定

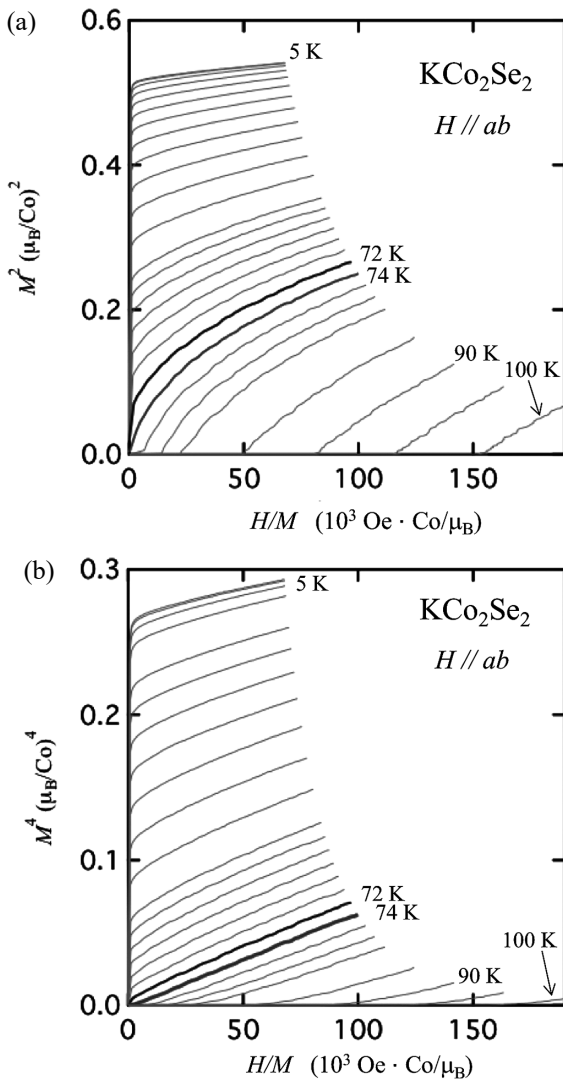


Fig. 4 (a) Arrott plots ( $M^2$  vs.  $H/M$ ) plots of  $\text{KCo}_2\text{Se}_2$  with magnetic fields applied along  $ab$  easy-plane<sup>116)</sup>. (b)  $M^4$  vs.  $H/M$  plots of  $\text{KCo}_2\text{Se}_2$  with magnetic field applied along  $ab$  easy-plane<sup>116)</sup>.

の結果 ((a) アロット・プロット, (b)  $M^4$  vs.  $H/M$  プロット) を示す<sup>116)</sup>。この  $\text{KCo}_2\text{Se}_2$  のアロット・プロットは、 Fig. 4 (a) に示したように  $T_c$  近傍で上に凸の曲線になり、直線にならないことがわかる。  $\text{LaCoAsO}$ ,  $\text{LaCo}_2\text{P}_2$  や 1111, 122 系のおおよそ全ての強磁性体や典型的な弱い強磁性体の  $\text{MnSi}$  など、多くの強磁性体のアロット・プロットが上に凸となる傾向が最近明らかになっているが、このような場合、高橋のスピン揺らぎ理論における「仮説 2 (GC)」に従って、アロット・プロットに代わり  $M^4$  vs.  $H/M$  プロットを行うと直線的になることが明らかになってきている<sup>34,46-50,107,111,115,116)</sup>。ここではその典型的な例として、  $\text{KCo}_2\text{Se}_2$  の  $M^4$  vs.  $H/M$  プロットを Fig. 4 (b) に示したが、確かに綺麗に直線となっていることがわかる<sup>116)</sup>。このプロットの傾きから式 (20) を用いてスピン揺らぎのパラメータ  $T_A$  が求まる。これを他のパラメータと併せて、定量的解析を行うことができる。ここでは、その典型的な一例として、  $\text{KCo}_2\text{Se}_2$  の磁化率の逆数の実験と高橋理論による計算結果を Fig. 5 に示す<sup>116)</sup>。  $T_c$  近傍では、実験から求めたパラメータ  $T_0 = 2800$  K,  $T_A = 1830$  K を用い、三次元系に対する SCR 理論・高橋のスピン揺らぎ理論 (式 (8))<sup>31)</sup> によって計算した結果 (実線) が実験をよく説明するが (破線は高橋理論へのベスト・フィットの結果を示す)、高温では実験からずれてくることがわかる。これは、高温では系が二次元性が強調され、二次元系のスピン揺らぎ理論<sup>146,147)</sup> の式、

$$1/\chi = 2T_A \left( \frac{T}{6T_0} \right)^{2/3} \exp \left( -\frac{p_s^2 T_A}{10T} \right) \quad (26)$$

に移っていくものと推察される。ちなみに、 Fig. 5 中の挿入図は、  $M_s$  および  $\chi^{-1}$  の  $T^{4/3}$  に対する依存性を示しているが、  $T_c$  近傍では、SCR 理論により  $T^{4/3}$  則が予測されていて<sup>130)</sup>、よく実験と合致していることがわかる。このように、磁化過程、

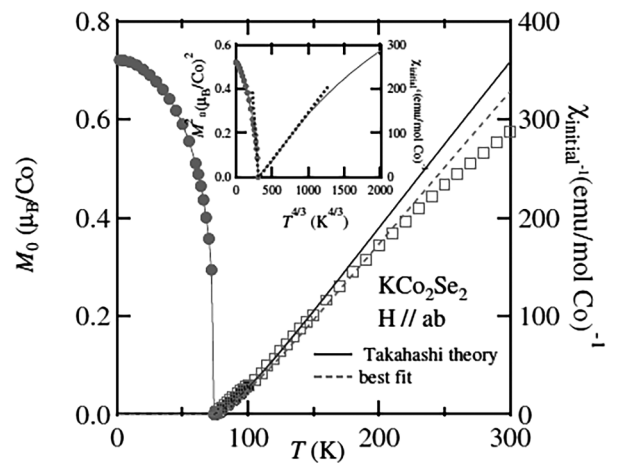


Fig. 5 Spontaneous magnetization  $M_s$  and  $\chi^{-1}$  of  $\text{KCo}_2\text{Se}_2$  estimated from Arrott plots<sup>116)</sup>. The solid curve represents calculated curves of  $\chi^{-1}$  based upon the the SCR and Takahashi's theories utilizing spin-fluctuation parameters. The dashed line indicates the fittest curve to the Takahashi's theory of spin fluctuations. The inset indicates  $M_s$  and  $\chi^{-1}$  as functions of  $T^{4/3}$  in the vicinity of  $T_c$ .

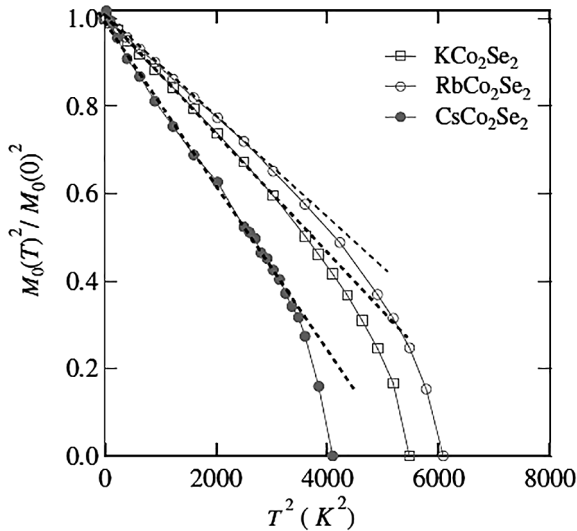


Fig. 6 Square of spontaneous moments  $M_0(T)^2$  plotted against  $T^2$  for  $ACo_2Se_2$  ( $A = K, Rb$  and  $Cs$ )<sup>116)</sup>.

逆磁化率がSCR理論や高橋のスピンの揺らぎ理論によく従い、定量的解析もよく合うことがわかる。

もう一つ、定量的解析に使える関係を示しておこう。

Fig. 6には $ACo_2Se_2$  ( $A = K, Rb, Cs$ )系の強磁性状態での自発磁気モーメント $M_0(T)$ の二乗を、 $T^2$ 依存性の形で表したものを示す。この図より低温ではよく直線関係となっていることがわかる。高橋のスピンの揺らぎ理論によると、低温でスピンの揺らぎが立つ(励起する)ことによって自発磁化が減少するが、その際には以下の関係式が成り立つ<sup>34,46-50)</sup>。

$$\left(\frac{M_0(T)}{M_0(0)}\right)^2 \approx 1 - \frac{50.4}{M_0(0)^2} \left(\frac{T}{T_A}\right)^2 \quad (27)$$

この関係から、 $A=K$ の系については、 $T_A = 1193$  Kと求まり、先の磁化率の解析の値と比べてオーダー的に悪くない値になっていることがわかる<sup>116)</sup>。

このように、高橋理論では2つの仮説(仮定)を導入することによって、これまでの理論の不具合を修正したが、その結果として二つの方程式(式(13)と式(20))が得られ、それを用いてスピンの揺らぎのパラメータが求まるので、中性子散乱やNMRの $1/T_1$ 測定と言った動的な実験がなくても、マクロで静的な磁化測定の結果さえ有れば、理論的にスピンの揺らぎの二つの動的パラメータ $T_0$ 、 $T_A$ が求まるのであり、それがうまく実験を説明できることが示されたことになる。また、式(27)の関係もパラメータのクロスチェックになる。今のところ、SCR理論、高橋のスピンの揺らぎ理論ともに実験を上手く説明できているが、SCR理論では、TACやGCの仮説は認められてはいないので、SCR理論と高橋のスピンの揺らぎ理論は混同せず用いるべきである<sup>46-50)</sup>。

この節の最後に、高橋のスピンの揺らぎ理論を用いて定量的解析を行って最近の二次元遍歴電子強磁性体の系を含めた多数の遍歴電子強磁性体に対して $T_0$ を求め、ローズ-ウォールファース・プロット( $p_{eff}/p_s$  vs.  $T_C$ )に対して、ユニバーサ

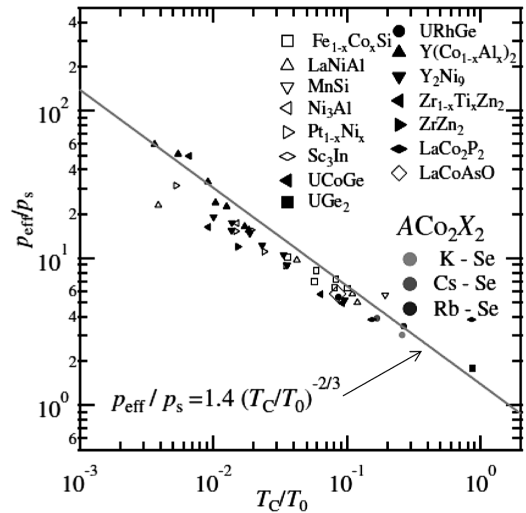


Fig. 7 Generalized Rhodes-Wohlfarth plots (Takahashi plots) in logarithmic scales<sup>116)</sup>.

ルなプロット( $p_{eff}/p_s$  vs.  $T_C/T_0$ , 高橋プロット)を行い、高橋のスピンの揺らぎ理論の「仮説1 (TAC)」の帰結である式(15)を確認してみよう。ここにあげた二次元遍歴電子強磁性体を含む様々な強磁性体のユニバーサル・プロットを両対数プロットでFig. 7に示す。実線の直線は式(15)を表している。このプロットで左上は弱い遍歴電子強磁性の極限に対応し、右下は局在モーメントの極限に対応して、様々な遍歴電子強磁性体が、この関係式(15)に沿って直線的に並んでいることがわかる<sup>46-50,116)</sup>。この図に見られるように、高橋のスピンの揺らぎ理論におけるTACの帰結であるユニバーサル・プロット(高橋プロット)は、弱い遍歴電子強磁性体系から局在モーメント系の強磁性体系まで、あらゆる範囲の強磁性体をも包括しているように見て取れる<sup>46-50)</sup>。これはスピンの揺らぎ理論にTACの仮説を課したからであり、筆者はその点で高橋のスピンの揺らぎ理論は、結果的に遍歴電子強磁性体の統一理論(unified itinerant picture of spin fluctuations)になっているのではないかと考えている。

## 5 高温超伝導とスピンの揺らぎ

銅酸化物で高温超伝導が見出されて以来<sup>31,32)</sup>、様々な超伝導体の物質群が見出され<sup>33,69,94-101,148)</sup>、超伝導機構解明を目指した理論が数多く発表されて<sup>35-45)</sup>、物性物理・化学の分野は大いに発展した。それらの中で、重い電子系超伝導体( $CeCu_2Si_2$ ,  $UBe_{13}$ ,  $UPt_3$ など)、銅酸化物高温超伝導体(La214系, Y123系, Bi2212系, Bi2223系など)、有機超伝導体(TMTSF, BEDT-TTFなど)、Fe-As系超伝導体(1111系, 11系, 122系など)など、所謂エキゾチック超伝導と言われる、フォノンを媒介とした電子対形成機構のBCS理論<sup>149)</sup>と異なる対形成機構(非BCS機構)を持つ超伝導体が注目・議論されてきている。それらは、磁気的な相互作用・素励起、即ちスピンの揺らぎを媒介とした超伝導であると考えられている。ここでは、その証拠となったNMR・NQRの $1/T_1$



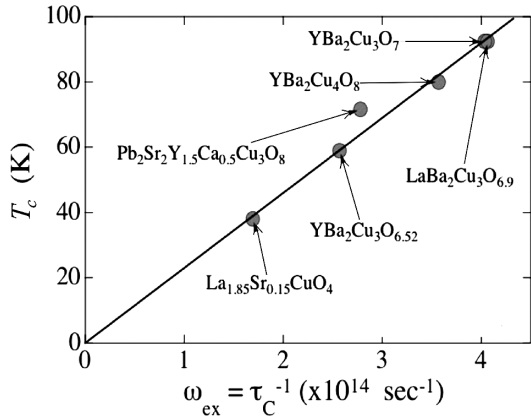


Fig. 8 Superconducting transition temperature  $T_c$  plotted against  $\omega_{ex}$  for typical high- $T_c$  cuprates.

実験について紹介しよう。酸化物高温超伝導は<sup>63,65</sup>Cu核のNMR, NQRが比較的簡単に観測でき、核磁気共鳴による物性研究が大いに盛り上がったトピックスでもある。それらの中でも、今井 (T. Imai) らによる実験は、系統的に<sup>63,65</sup>Cu核のNQR測定を用いて1000 K近い高温まで測定し、 $1/T_1$ が高温で一定となることを見出して注目している<sup>121-125,127-129</sup>。特に、 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 系超伝導体の超伝導転移温度の $T_c$ 以上、および反強磁性体絶縁体の $La_2CuO_4$ の反強磁性ネール温度 $T_N$ 以上の高温1000 K程度における $1/T_1$ がほとんど同じ一定の絶対値を示し非常に興味深く<sup>124,125</sup>、これが $\omega_{ex}$ で記述されていると考えるに足る証拠である。Fig. 8には、様々な銅酸化物高温超伝導体の超伝導転移温度 $T_c$ を、その物質に対する<sup>63</sup>Cu NQRの $1/T_1$ の高温での測定値(一定値)から、式(22), (23)を用いて見積もった $\omega_{ex}$ に対してプロットして示す<sup>121-125,127-129,150</sup>。この図に見取れるように、明らかにこれらの銅酸化物高温超伝導体の $T_c$ は反強磁性の $\omega_{ex}$ にスケールし、原点を通る直線関係となっており、 $T_c$ が磁気的な相互作用の大きさによって決まっていると考えられる。この結果から銅酸化物系では磁気的な相互作用によって超伝導の対形成がなされていると結論づけられる。このような実験データに触発され、様々な磁気的対形成機構の理論が展開された<sup>40-45</sup>。その中の一つが守谷らによる反強磁性スピンの揺らぎによる高温超伝導の理論である<sup>40-42</sup>。それによると高温超伝導を含む磁気的な対形成機構を有した系では、超伝導の $T_c$ は反強磁性スピン揺らぎのエネルギー幅を表す $T_0$ にスケールしている。その帰結をFig. 9に示すが、 $T_c$ は物質に依らず $T_0$ で決まることがわかる<sup>40-42</sup>。ここで、銅酸化物に関してはFig. 8のデータから $\omega_{ex}$ をスピン揺らぎの $T_0$ に焼き直してプロットされている。このFig. 9には、二次元三角格子 $CoO_2$ 面の超伝導体<sup>78-80</sup>やクラスター超伝導体 $Ca_3Co_4Sn_{13}$ のデータ<sup>98</sup>も $1/T_1$ の値から適当に $T_0$ を見積もってプロットしている。二次元三角格子 $CoO_2$ 系では、面内強磁性で、面間が反強磁性の所謂A1タイプの反強磁性揺らぎが支配的<sup>79</sup>、クラスター系 $Ca_3Co_4Sn_{13}$ では強磁性相互作用が支配的な正常状態を示す系<sup>94,98</sup>である。このように $T_c$ の低い重い電子系超

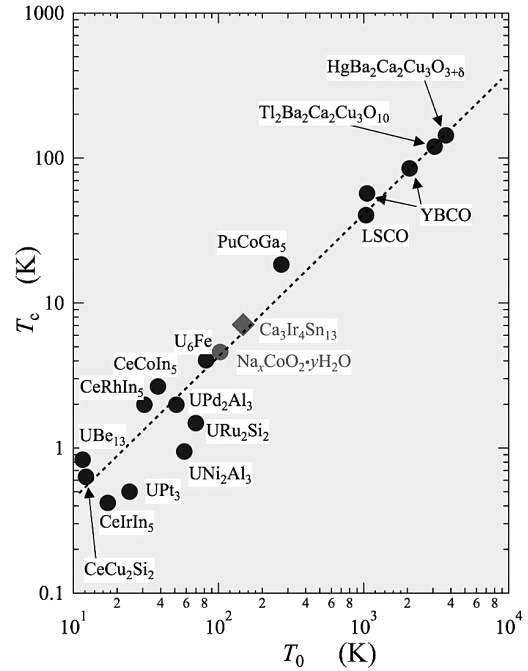


Fig. 9 Superconducting transition temperature  $T_c$  plotted against  $T_0$  for several exotic superconductors in logarithmic scales.

伝導体からU系超伝導体、強磁性的な相互作用が共存する超伝導体、三角格子超伝導体から銅酸化物高温超伝導体まで、ユニバーサルな1本の直線として超伝導の $T_c$ がスピン揺らぎの $T_0$ に相関して決まっている様子がよく見て取れる(Fig. 9)。ここで紹介したスピン揺らぎの超伝導理論以外にも、磁気的な機構による超伝導理論として、別の考え方をを用いた反強磁性相間の理論<sup>44</sup>や反強磁性相互作用を有したフェルミ液体での超伝導理論<sup>45</sup>などがあり、これからも議論は続き発展していくものと考えられる。

### 6 まとめ

本解説では、まず遍歴電子系の歴史的背景や様々な新しい遍歴電子系化合物磁性体の発見・発展とそれに伴うストナー・モデルの破綻、それを解決すべく誕生し発展したスピン揺らぎのSCR理論の発展とその意義について説明した。スピン揺らぎのSCR理論では、スピンの揺らぎの4つのパラメータ、 $p_s, \bar{F}_1, T_0, T_A$ が決まれば、核スピン-格子緩和率、磁化率、比熱、磁気抵抗、磁気体積効果などの様々な物理量が計算できるところまで発展している。そんな中で、遍歴電子理論が抱えていたいくつかの問題点を解決するために生まれた高橋のスピン揺らぎ理論の展開とその意味について更に解説した。高橋理論ではTACとGCという2つの仮説(仮定)を立てて、既存の理論の問題点を解決しようと試みて成功を取めた。これら2つの仮定から2つの方程式が見出され、4つのパラメータが、マクロな静的磁化測定の結果から全て得られることになり、定量的解析が非常に容易に行えるようになり、また、動的な実験を行うとパラメータのクロスチェックが行えるところまで来ている。実験の立場からも、

スピンの揺らぎの観点から遍歴電子強磁性体の振る舞いを定量的に解析することの方法論について説明し、定量的な解析および理論との比較の具体的な例を示すことによって、磁性体に対する実験をスピン揺らぎの観点で定量的に理解することの重要性を解説した。このような解析は超伝導の研究においても非常に重要であり、スピン揺らぎを介した超伝導のクーパー対形成機構について示した実験と理論について解説した。即ち、重い電子系超伝導、有機超伝導、銅酸化物高温超伝導などのエキゾチック超伝導はスピンの揺らぎを介して超伝導が発現している可能性が高く、核スピン-格子緩和などの動的な実験により、スピン揺らぎの振る舞いを観測することは、超伝導機構を追求する上で有用であることの根拠についても紹介し説明した。本稿が、特に磁性や超伝導の実験的研究者が実験を遂行する上で、また実験結果の解析を行って行く上で参考になれば幸甚である。

## 7 謝 辞

著者はこれまで、ここに記しました（または引用しました）様々な遍歴電子系の磁性体や超伝導体の研究を推進してきました。それが可能であったのは共同研究者の皆様のお陰であります。この場をお借りして御礼申し上げます。また、これまで遍歴電子磁性理論、殊にスピンの揺らぎ理論の立場から懇切丁寧にご指導下さった高橋慶紀先生に感謝の意を表します。最後に、本稿を記すに当たり、いろいろと補助をしてくれた研究室の大学院生の森山広大君、叱咤激励下さった井上羊子さん、吉田泰子さん、松原秀彰先生に感謝致します。

## 文 献

- 1) P. Weiss, J. Phys. Theor. Appl., **6.1** (1907) 469-508.
- 2) W. Heisenberg: Z. Phys., **49** (1928) 619-636.
- 3) L. Néel: Ann. Phys. (Paris), **3** (1948) 137-198.
- 4) E. C. Stoner: Proc. Roy. Soc. A, **165** (1938) 372-414; *ibid.*, **169** (1939) 339-371.
- 5) E. P. Wohlfarth: J. Magn. & Magn. Mater., **7** (1978) 113-120.
- 6) P. Rhodes, E. P. Wohlfarth: Proc. Roy. Soc. A, **273** (1963) 247-258.
- 7) B. T. Mathias, T. H. Geballe, V. B. Compton: Rev. Mod. Phys., **35** (1963) 1-22.
- 8) D. Shinoda, S. Asanabe: J. Phys. Soc. Jpn., **21** (1966) 555.
- 9) H. J. Williams, J. H. Wernick, R. C. Sherwood, G. K. Wertheim: J. Appl. Phys., **37** (1966) 1256.
- 10) D. Bloch, J. Voiron, V. Jaccarino, J. H. Wernick: Phys. Lett., **51A** (1975) 259-261.
- 11) J. Takeuchi, Y. Masuda: J. Phys. Soc. Jpn., **46** (1979) 468-474.
- 12) S. Ogawa: J. Phys. Soc. Jpn., **40** (1976) 1007-1009.
- 13) F. R. de Boer, C. J. Schinkel, J. Biesterbos, S. Proost: J. Appl. Phys., **40** (1969) 1049; F. R. de Boer, Ph.D thesis (University of Amsterdam, 1969).
- 14) K. K. Murata, S. Doniach: Phys. Rev. Lett., **29** (1972) 285-288.
- 15) T. Moriya, A. Kawabata: J. Phys. Soc. Jpn., **34** (1973) 639-651; *ibid.*, **35** (1973) 669-676.
- 16) T. Moriya: J. Magn. & Magn. Mater., **14** (1979) 1-46.
- 17) T. Moriya: Electron correlation and magnetism in narrow-band systems, (Springer-Verlag, 1981).
- 18) T. Moriya: Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism, (Springer-Verlag, Springer Series in Solid-State Sciences 56, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1985).
- 19) K. Yoshimura, Y. Nakamura: J. Magn. & Magn. Mater., **40** (1983) 55-60.
- 20) K. Yoshimura, Y. Nakamura: J. Phys. Soc. Jpn., **53** (1984) 3611-3615.
- 21) H. Wada, K. Yoshimura, M. Shiga, T. Goto, Y. Nakamura: J. Phys. Soc. Jpn., **54** (1985) 3543-3547.
- 22) K. Yoshimura, M. Shiga, Y. Nakamura: J. Phys. Soc. Jpn., **55** (1986) 3585-3595.
- 23) K. Yoshimura, M. Yamada, M. Mekata, T. Shimizu, H. Yasuoka: J. Phys. Soc. Jpn., **57** (1988) 409-412 (Letter).
- 24) K. Yoshimura, T. Shimizu, M. Takigawa, H. Yasuoka, Y. Nakamura: J. Phys. Soc. Jpn., **53** (1984) 503-506 (Letter).
- 25) K. Yoshimura, K. Fukamichi, H. Yasuoka, M. Mekata: J. Phys. Soc. Jpn., **56** (1987) 3652-3660.
- 26) K. Yoshimura, Y. Nakamura: Solid State Commun., **56** (1985) 767-771.
- 27) T. Sakakibara, T. Goto, K. Yoshimura, M. Shiga, Y. Nakamura: Phys. Lett. A, **117** (1986) 243-246.
- 28) K. Yoshimura, M. Takigawa, Y. Takahashi, H. Yasuoka, Y. Nakamura: J. Phys. Soc. Jpn., **56** (1987) 1138-1155.
- 29) K. Yoshimura, M. Mekata, M. Takigawa, Y. Takahashi, H. Yasuoka: Phys. Rev. B, **37** (1988) 3593-3602.
- 30) K. Yoshimura, Y. Yoshimoto, M. Mekata, K. Fukamichi, H. Yasuoka: J. Phys. Soc. Jpn., **57** (1988) 2651-2654.
- 31) J. G. Bednorz, K. A. Müller: Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, **64** (1986) 189-193.
- 32) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu: Phys. Rev. Lett., **58** (1987) 908-910.
- 33) Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hosono: J. Am. Chem. Soc., **128** (2006) 10012-10013.
- 34) Y. Takahashi: J. Phys. Soc. Jpn., **55** (1986) 3553-3573.
- 35) P. W. Anderson: Mat. Res. Bull., **8** (1973) 153-160.
- 36) P. W. Anderson: Journal of Physics: Conference Series, **449** (2013) 012001/1-10.
- 37) F. Mila, T. M. Rice: Phys. Rev. B, **40** (1989) 11382-11385.
- 38) N. Nagaosa, P. A. Lee: Phys. Rev. Lett., **64** (1990) 2450-2453.
- 39) P. A. Lee, N. Nagaosa: Phys. Rev. B, **46** (1992) 5621-5639.
- 40) T. Moriya, Y. Takahashi, K. Ueda: J. Magn. & Magn. Mater., **104-107** (1992) 456-460; J. Phys. Soc. Jpn., **59** (1990) 2905-2915.

- 41) T. Moriya, K. Ueda: Rep. Prog. Phys., **66** (2003) 1299-1341.
- 42) T. Moriya: Proc. Jpn. Acad. Ser. B, **82** (2006) 1-16.
- 43) A. Millis, H. Monien, D. Pines: Phys. Rev. B, **42** (1990) 167-178.
- 44) D. Pines: J. Phys. Chem. B, **117** (2013) 13145-13153.
- 45) T. Nomura, K. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn., **72** (2003) 2053-2063.
- 46) Y. Takahashi, K. Yoshimura: Itinerant Electron Magnets and Spin Fluctuations, (1st ed., Uchida Rokakuho, 2012).
- 47) Y. Takahashi: Spin Fluctuation Theory of Itinerant Electron Magnetism, (Springer-Verlag, Springer Tracts in Modern Physics 253, Berlin Heidelberg, 2013).
- 48) Y. Takahashi: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **64** (2017) 159-162.
- 49) K. Yoshimura: J. Phys.: Conf., Series, **868** (2017) 012001/1-7.
- 50) Y. Takahashi: J. Phys.: Conf., Series, **868** (2017) 012002/1-14.
- 51) Bin Chen, Chishiro Michioka, Yutaka Itoh, Kazuyoshi Yoshimura: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **55** (2008) 759-763.
- 52) B. Chen, H. Ohta, C. Michioka, Y. Itoh, K. Yoshimura: Phys. Rev. B, **81** (2010) 134416/1-8.
- 53) Jinhu Yang, Bin Chen, Hiroto Ohta, Chishiro Michioka, Kazuyoshi Yoshimura, Hangdong Wang, Minghu Fang: Phys. Rev. B, **83** (2011) 134433/1-9.
- 54) Yao Zhang, J-S. Chen, J. Ma, J. Ni, Masaki Imai, Chishiro Michioka, Yuta Hadano, Marcos A. Avila, Toshiro Takabatake, Kazuyoshi Yoshimura: PNAS, **115** (2018) 3273-3278.
- 55) K. Yoshimura, M. Yamada, S. Sasaki, H. Yasuoka, Y. Nishihara: J. Magn. & Magn. Mater., **90-91** (1990) 709-711.
- 56) K. Yoshimura, T. Nitta, M. Mekata, T. Shimizu, T. Sakakibara, T. Goto, G. Kido: Phys. Rev. Lett., **60** (1988) 851-854.
- 57) N. Tsujii, J. He, K. Yoshimura, K. Kosuge, H. Michor, K. Kreiner, G. Hilscher: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **43** (1996) 1030-1035.
- 58) N. Tsujii, J. He, K. Yoshimura, K. Kosuge, H. Michor, K. Kreiner, G. Hilscher: Phys. Rev. B, **55** (1997) 1032-1039.
- 59) N. Tsujii, J. He, F. Amita, K. Yoshimura, K. Kosuge, H. Michor, G. Hilscher, T. Goto: Phys. Rev. B, **56** (1997) 8103-8108.
- 60) N. Tsujii, K. Yoshimura, K. Kosuge: Phys. Rev. B, **59** (1999) 11813-11817.
- 61) A. Mitsuda, T. Goto, K. Yoshimura, W. Zhang, N. Sato, K. Kosuge, H. Wada: Phys. Rev. Lett., **88** (2002) 137204/1-4.
- 62) N. Tsujii, H. Kontani, K. Yoshimura: Phys. Rev. Lett., **94** (2005) 057201/1-4.
- 63) T. Kiyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, Y. Ikeda, Y. Bando: Phys. Rev. B, **54** (1996) 756-759.
- 64) T. Kiyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, Y. Ikeda, Y. Bando: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **43** (1996) 1090-1094.
- 65) T. Kiyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, H. Michor, G. Hilscher: J. Phys. Soc. Jpn., **67** (1998) 307-311.
- 66) K. Yoshimura, T. Imai, T. Kiyama, K. R. Thurber, A. W. Hunt, K. Kosuge: Phys. Rev. Lett., **83** (1999) 4397-4400.
- 67) Y. J. Uemura, T. Goko, I. M. Gat-Malureanu, J. P. Carlo, P. L. Russo, A. T. Savici, A. Aczel, G. J. MacDougall, J. A. Rodriguez, G. M. Luke, S. R. Dunsiger, A. McCollam, J. Arai, C. Pfleiderer, P. Boni, K. Yoshimura, E. Baggio-Saitovitch, M. B. Fontes, J. Larrea, Y. V. Sushko: J. Sereni, Nature Physics, **3** (2006) 29-35.
- 68) I. M. Gat-Malureanu, J. P. Carlo, T. Goko, A. Fukaya, T. Ito, P. P. Kyriakou, M. I. Larkin, G. M. Luke, P. L. Russo, A. T. Savici, C. R. Wiebe, K. Yoshimura, Y. J. Uemura: Phys. Rev. B, **84** (2011) 224415/1-12.
- 69) H. Sakai, K. Yoshimura, H. Ohno, H. Kato, S. Kambe, R. E. Walstedt, T. D. Matsuda, Y. Haga, Y. Onuki: J. Phys.: Condens. Mat., **13** (2001) L785-L790.
- 70) S. Lee, J.-G. Park, D. T. Adroja, D. Khomskii, S. Streltsov, K. A. McEwen, H. Sakai, K. Yoshimura, V. I. Anisimov, D. Mori, R. Kanno, R. Ibberson: Nature Materials, **5** (2006) 471-476.
- 71) C. Michioka, Y. Kataoka, H. Ohta, K. Yoshimura: J. Phys.: Condens. Matter, **23** (2011) 445602/1-5.
- 72) Yuya Haraguchi, Chishiro Michioka, Hiroaki Ueda, Kazuyoshi Yoshimura: J. Phys.: Condens. Matter, **28** (2016) 355602/1-7.
- 73) H. Kageyama, S. Kawasaki, K. Mibu, M. Takano, K. Yoshimura, K. Kosuge: Phys. Rev. Lett., **79** (1997) 3258-3261.
- 74) S. Niitaka, K. Yoshimura, K. Kosuge, M. Nishi, K. Kakurai: Phys. Rev. Lett., **87** (2001) 177202/1-4.
- 75) H. Kato, T. Waki, M. Kato, K. Yoshimura, K. Kosuge: J. Phys. Soc. Jpn., **70** (2001) 325-328.
- 76) T. Waki, H. Kato, M. Kato, K. Yoshimura: J. Phys. Soc. Jpn., **73** (2004) 275-279.
- 77) H. Ohta, C. Michioka, Y. Itoh, K. Yoshimura: J. Phys. Soc. Jpn., **74** (2005) 3147-3150.
- 78) M. Kato, C. Michioka, T. Waki, Y. Itoh, K. Yoshimura, K. Ishida, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, K. Takada, T. Sasaki: J. Phys.: Condens. Mater., **669** (2006) 669-682.
- 79) K. Yoshimura, H. Ohta, C. Michioka, Y. Itoh: J. Magn. & Magn. Mater., **310** (2007) 693-695.
- 80) Y. Ihara, K. Ishida, H. Ohta, K. Yoshimura: J. Phys. Soc. Jpn., **77** (2008) 07302/1-4.
- 81) H. Ohta, K. Yoshimura, Z. Hu, Y. Y. Chin, H. -J. Lin, H. H. Hsieh, C. T. Chen, L. H. Tjeng: Phys. Rev. Lett., **107** (2011) 066404/1-5.
- 82) Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter, W. Paulus: Nature, **450** (2007) 1062-1065.
- 83) C. Tassel, T. Watanabe, Y. Tsujimoto, N. Hayashi, A. Kitada, Y. Sumida, T. Yamamoto, H. Kageyama, M. Takano, K. Yoshimura: J. Am. Chem. Soc., **130** (2008) 3764-3765.
- 84) C. Tassel, Jose' Miguel Pruneda, N. Hayashi, T. Watanabe,



- A. Kitada, Y. Tsujimoto, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Nishi, K. Ohoyama, M. Mizumaki, N. Kawamura, Jorge I'ñiguez, Enric Canadell: *J. AM. CHEM. SOC.*, **131** (2009) 221-229.
- 85) T. Kawakami, Y. Tsujimoto, H. Kageyama, X.-Q. Chen, C. L. Fu, C. Tassel, A. Kitada, S. Suto, K. Hiram, Y. Sekiya, Y. Makino, T. Okada, T. Yagi, N. Hayashi, K. Yoshimura, S. Nasu, R. Podloucky, M. Takano: *Nature Chemistry*, **1** (2009) 371-376.
- 86) C. Tassel, Y. Tsujimoto, H. Kageyama, K. Yoshimura: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **57** (2011) 181-185.
- 87) Y. Kobayashi, O. J. Hernandez, T. Sakaguchi, T. Yajima, T. Roisnel, Y. Tsujimoto, M. Morita, Y. Noda, Y. Mogami, A. Kitada, M. Ohkura, S. Hosokawa, Z. Li, K. Hayashi, Y. Kusano, J. eun Kim, N. Tsuji, A. Fujiwara, Y. Matsushita, K. Yoshimura, K. Takegoshi, M. Inoue, M. Takano, H. Kageyama: *Nature Materials*, **11** (2012) 3302/1-5 (507~511).
- 88) T. Waki, Y. Morimoto, C. Michioka, M. Kato, H. Kageyama, K. Yoshimura, S. Nakatsuji, O. Sakai, Y. Maeno, H. Mitamura, T. Goto: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73** (2004) 3435-3438.
- 89) K. Nawa, C. Michioka, K. Yoshimura, A. Matsuo, K. Kindo: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **80** (2011) 034710/1-7.
- 90) K. Nawa, M. Takigawa, S. Krämer, M. Horvatić, C. Berthier, M. Yoshida, K. Yoshimura: *Phys. Rev. B*, **96** (2017) 134423/1-6.
- 91) H. Chudo, C. Michioka, Y. Itoh, K. Yoshimura: *Phys. Rev. B*, **75** (2007) 045113/1-7.
- 92) S. Kobayashi, N. Katayama, T. Manjo, H. Ueda, C. Michioka, J. Sugiyama, Y. Sassa, O. K. Forslund, M. Mansson, K. Yoshimura, H. Sawa: *Inorg. Chem.*, **58** (2019) 14304-14315.
- 93) J. Sugiyama, H. Nozaki, I. Umegaki, T. Uyama, K. Miwa, J. H. Brewer, S. Kobayashi, C. Michioka, H. Ueda, K. Yoshimura: *Phys. Rev. B*, **94** (2016) 014408/1-5.
- 94) J. Yang, B. Chen, C. Michioka, K. Yoshimura: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79** (2010) 113705/1-4 (letter).
- 95) L. E. Klintberg, S. K. Goh, P. L. Alireza, P. J. Saines, D. A. Tompsett, P. W. Logg, J. Yang, B. Chen, K. Yoshimura, F. M. Grosche: *Phys. Rev. Lett.*, **109** (2012) 237008/1-5.
- 96) S. K. Goh, D. A. Tompsett, P. J. Saines, H. C. Chang, T. Matsumoto, M. Imai, K. Yoshimura, F. M. Grosche: *Phys. Rev. Lett.*, **114** (2015) 097002/1-5.
- 97) W. C. Yu, Y. W. Cheung, P. J. Saines, M. Imai, T. Matsumoto, C. Michioka, K. Yoshimura, S. K. Goh: *Phys. Rev. Lett.*, **115** (2015) 207003/1-5.
- 98) B. Chen, JinHu Yang, Y. Guo, K. Yoshimura: *EPL*, **111** (2015) 17005/1-5.
- 99) X. Chen, S. K. Goh, D. A. Tompsett, W. C. Yu, L. Klintberg, S. Friedemann, Hong'En Tan, J. Yang, B. Chen, M. Imai, K. Yoshimura, M. B. Gamza, F. M. Grosche, M. L. Sutherland: *Phys. Rev. B*, **93** (2016) 235121/1-5.
- 100) Y. W. Cheung, J. Z. Zhang, J. Y. Zhu, W. C. Yu, Y. J. Hu, D. G. Wang, Y. Otomo, K. Iwasa, K. Kaneko, M. Imai, H. Kanagawa, K. Yoshimura, S. K. Goh: *Phys. Rev. B*, **93** (2016) 241112/1-5 (Rapid Commun.).
- 101) Y. J. Hu, Y. W. Cheung, W. C. Yu, M. Imai, H. Kanagawa, J. Murakawa, K. Yoshimura, S. K. Goh: *Phys. Rev. B*, **95** (2017) 155142/1-5.
- 102) Y. Haraguchi, C. Michioka, M. Imai, H. Ueda, K. Yoshimura: *Phys. Rev. B*, **92** (2015) 014409/1-7.
- 103) Y. Haraguchi, C. Michioka, M. Ishikawa, Y. Nakano, H. Yamochi, H. Ueda, K. Yoshimura: *Inorg. Chem.*, **56** (2017) 3483-3488.
- 104) J. Yang, M. Matsui, M. Kawa, H. Ohta, C. Michioka, C. Dong, H. Wang, H. Yuan, M. Fang, K. Yoshimura: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79** (2010) 074704/1-7.
- 105) C. Michioka, H. Ohta, M. Matsui, J. Yang, K. Yoshimura, M. Fang: *Phys. Rev. B*, **82** (2010) 064506/1-7.
- 106) J. Yang, M. Matsui, H. Ohta, C. Michioka, K. Yoshimura: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **57** (2011) 166-171.
- 107) H. Ohta, K. Yoshimura: *Phys. Rev. B*, **79** (2009) 184407/1-5.
- 108) H. Ohta, K. Yoshimura: *Phys. Rev. B*, **80** (2009) 184409/1-6.
- 109) H. Ohta, C. Michioka, A. Matsuo, K. Kindo, K. Yoshimura: *Phys. Rev. B*, **82** (2010) 054421/1-8.
- 110) H. Ohta, C. Michioka, K. Yoshimura: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79** (2010) 054703/1-5.
- 111) H. Ohta, B. Chen, J. Yang, C. Michioka, K. Yoshimura: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **57** (2011) 177-180.
- 112) H. Ohta, C. Michioka, K. Yoshimura: *Phys. Rev. B*, **84** (2011) 134411/1-5.
- 113) M. Imai, C. Michioka, H. Ohta, A. Matsuo, K. Kindo, H. Ueda, K. Yoshimura: *Phys. Rev. B*, **90** (2014) 014407/1-6.
- 114) J. Sugiyama, H. Nozaki, I. Umegaki, M. Harada, Y. Higuchi, K. Miwa, E. J. Ansaldo, J. H. Brewer, M. Imai, C. Michioka, K. Yoshimura, M. Mansson: *Phys. Rev. B*, **91** (2015) 144423/1-5.
- 115) M. Imai, C. Michioka, H. Ueda, K. Yoshimura: *Phys. Rev. B*, **91** (2015) 181144/1-7.
- 116) J. Yang, B. Chen, H. Wang, Q. Mao, M. Imai, K. Yoshimura, M. Fang: *Phys. Rev. B*, **88** (2013) 064406/1-9.
- 117) T. Imai, H. Yasuoka, T. Shimizu, Y. Ueda, K. Yoshimura, K. Kosuge: *Physica C*, **162-164**, (1989) 169-170.
- 118) K. Yoshimura, Y. Nishizawa, Y. Ueda, K. Kosuge: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59** (1990) 3073-3076.
- 119) N. Kojima, M. Kato, K. Yoshimura, K. Kosuge, Y. Ueda, H. Yasuoka: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **37** (1990) 162-165.
- 120) K. Yoshimura, Y. Nishizawa, K. Kosuge, Y. Ueda: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **37** (1990) 166-171.
- 121) T. Imai, K. Yoshimura, T. Uemura, H. Yasuoka, K. Kosuge: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59** (1990) 3846-3849.
- 122) M. Yoshikawa, K. Yoshimura, T. Imai, Y. Ueda, H. Yasuoka, K. Kosuge: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **60** (1991) 37-40.

- 123) T. Imai, C. P. Slichter, K. Yoshimura, M. Katoh, K. Kosuge, J. L. Cobb, J. T. Markert: *Physica C*, **235-240** (1994) 1627-1628.
- 124) T. Imai, C. P. Slichter, K. Yoshimura, K. Kosuge: *Phys. Rev. Lett.*, **70** (1993) 1002-1005.
- 125) T. Imai, C. P. Slichter, K. Yoshimura, M. Kato, K. Kosuge: *Phys. Rev. Lett.*, **71** (1993) 1254-1257.
- 126) K. Yoshimura, H. Kubota, H. Tanaka, Y. Date, M. Nakanishi, T. Ohmura, N. Saga, T. Sawamura, T. Uemura, K. Kosuge: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **62** (1993) 1114-1117.
- 127) K. Yoshimura, T. Uemura, M. Kato, K. Kosuge, T. Imai, H. Yasuoka: *Hyperfine Interactions*, **79** (1993) 867-872.
- 128) R. L. Corey, N. J. Curro, K. O'Hara, T. Imai, C. P. Slichter, K. Yoshimura, M. Kato, K. Kosuge: *Phys. Rev. B*, **53** (1996) 5907-5914.
- 129) P. Slichter, R. L. Corey, N. J. Curro, S. M. Desoto, K. O'Hara, T. Imai, A. M. Kini, H. H. Wang, U. Geiser, J. M. Williams, K. Yoshimura, M. Kato, K. Kosuge: *Philosophical Mag. B*, **74** (1996) 545-561.
- 130) Y. Takahashi, T. Moriya: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54** (1985) 1592-1598.
- 131) K. R. A. Ziebeck, H. Capellmann, P. J. Brown, J. G. Z. Booth: *Z. Phys. B*, **48** (1982) 241-250.
- 132) Y. Ishikawa, Y. Uemura, C. P. Majzak, G. Shirane, Y. Noda: *Phys. Rev. B*, **31** (1985) 5884-5893.
- 133) Y. Takahashi, T. Moriya: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52** (1983) 4342-4348.
- 134) L. D. Landau: *Zh. Eksp. Theor. Fiz.*, **7** (1937) 19-32 (*Phys. Z. Sowjet.*, **11**, (1937) 556).
- 135) L. D. Landau, E. M. Lifshitz: *Statistical Physics*, (Pergamon, 1958).
- 136) T. Moriya: *Prog. Theor. Phys.*, **16** (1956) 23-44; **16** (1956) 641-657.
- 137) K. Ueda, T. Moriya: *Solid State Commun.*, **15** (1974) 169-172.
- 138) M. Kontani, T. Hioki, Y. Masuda: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **39** (1975) 665-671.
- 139) H. Yasuoka, V. Jaccarino, R. C. Sherwood, J. H. Wernick: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **44** (1978) 842-849.
- 140) T. Umemura, Y. Masuda: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52** (1983) 1439-1445.
- 141) Y. Masuda: *J. Magn & Magn. Mater.*, **31-34** (1983) 259-264.
- 142) J. M. Longo, P. M. Raccach, J. B. Goodenough: *J. Appl. Phys.*, **39** (1968) 1327-1328.
- 143) J. B. Goodenough: *Prog. Solid State Chem.*, **5** (1971) 330-399.
- 144) T. C. Gibb, R. Greatrex, N. N. Greenwood, P. Kaspi: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973 (1973) 1253-1258.
- 145) M. Takaigawa, H. Yasuoka: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51** (1982) 787-793.
- 146) M. Hatatani, T. Moriya: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64** (1995) 3434-3441.
- 147) Y. Takahashi: *J. Phys.: Condens. Matter*, **9** (1997) 10359-10372.
- 148) K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki: *Nature*, **422** (2003) 53-55.
- 149) J. Bardeen, L. Cooper, J. R. Schrieffer: *Phys. Rev.*, **108** (1957) 1175-1204.
- 150) T. Imai: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59** (1990) 2508-2521.