

# CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> と UBe<sub>13</sub> の超伝導

東北大学 金研 立木 昌

希土類とアクチノイド化合物のf電子は色々興味ある性質を示す。Nd から Tm までの希土類化合物では4f電子は比較的格子点に局在して磁気能率を持ち、希土類のモリブデン硫化物(REMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>)や希土類のロジウム硼化物(ReRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub>)では低温で磁気秩序と超伝導が共存する。希土類化合物の中でもCe化合物は特殊であって、4f電子と伝導電子との混成が強く4f準位のフェルミ準位からの深さによって価数揺動状態になったり高濃度近藤状態になったりする。CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>も後者に属する一つであって、低温ではコヒーレント状態である近藤格子の様相を呈し、0.6 K以下で超伝導状態になる。最近、UBe<sub>13</sub>もCeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>とよく似たふるまいをし、0.86 K以下で超伝導になることがわかった。このように超伝導も近藤格子の特性と思われるので、これらの物質の種々の超伝導的性質を調べるのが近藤格子を知る手がかりになることが期待される。

まず最近のCeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>とUBe<sub>13</sub>の実験結果についての要約を述べる。(1)これらの物質は低温で非常に大きい電子比熱を持つ。比熱を  $C = \gamma T$  と表したとき  $\gamma$  の値は  $\sim 1 \text{ Joule mole}^{-1} \text{ K}^{-2}$  となり、この値は普通金属のもの数百倍に当る。(2)超伝導への転移温度はCeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>は  $T_c \sim 0.6 \text{ K}$ 、UBe<sub>13</sub>は  $T_c = 0.86 \text{ K}$  である。但し、CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の  $T_c$  は試料依存性が強い。同じ結晶構造を持つがf電子のないオンを含むLaCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>とThBe<sub>13</sub>では超伝導は観測されていない。(3)  $T_c$ での比熱の飛び  $\Delta C$  は非常に大きい。  $\Delta C / \gamma T_c$  の値は1~2でBCS理論の値1.4と同程度である。(4)電気抵抗は  $T_c$  より上の或る温度で極大値を持つ。(5)上部臨界磁場  $H_{c2}$  の立ち上り  $|\partial H_{c2} / \partial T|$  は非常に大きい値を持つ。低温の  $H_{c2}$  の値も、低い  $T_c$  にしては非常に大きい。(6)電気抵抗の温度変化や中性子の準弾性散乱中からして、これらの物質は価数揺動状態よりも近藤格子状態に属する。(7)  $T_c$  は近藤温度  $T_K$  より十分低い。

まず近藤不純物イオンが独立にふるまうとして解析を試みる。この系の比熱を  $C$ 、伝導電子の比熱を  $C_c$ 、伝導電子のフェルミ準位での状態密度を  $P$  とすると  $C/C_c = 1/4 P T_K$  と表され、この値は実験よりほぼ1000である。この系のCooper対の電子間に働く有効引力の強さは  $g_{\text{eff}} = g_{\text{BCS}} - \Gamma_N$  で与えられる。ここに  $\Gamma_N$  は近藤イオンのスピンのゆらぎを通して生ずるCooper対の電子間に働く反発相互作用である。温度が  $T_K$  より十分低いとき  $P g_{\text{eff}}$  は

$$P g_{\text{eff}} = P g_{\text{BCS}} - \frac{1}{4 T_K P} \quad (1)$$

と表される。  $P g_{\text{BCS}} \sim 1$  であり  $1/4 T_K P$  は比熱の値から  $\sim 1000$  であるから、反発相互作用の方が打ち勝って  $P g_{\text{eff}}$  は負となってしまい超伝導状態は実現しないことになり実

験結果と矛盾する。近藤格子の電気抵抗の低温のふるまいを説明するためには近藤イオン間のコヒーレンスが重要であった。CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>やUBe<sub>13</sub>の超伝導状態を理解するためにもCeイオンやUイオン間のコヒーレンスを考える必要があるであろう。

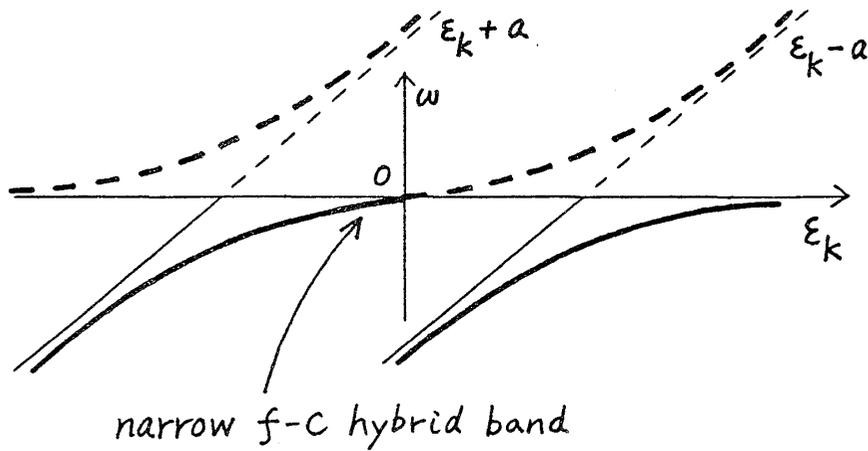
このコヒーレンスを取り入れるのに2つの道筋が考えられる。まずf電子間の相関を取り入れて1イオンの近藤状態を解いてからイオン間のコヒーレンスを入れるやり方と、もう一つは結晶の非磁性のHartree-Fock状態から出発して最初にコヒーレンスを入れておいてからf電子間の相関を考慮するやり方である。CeSn<sub>3</sub>は近藤格子というよりは価数揺動状態にある物質ではあるが、この物質のde Haas-van Alphen効果によって決められたフェルミ面はバンド理論の結果でよく説明される。但し有効質量はバンド理論では合わない。1イオンの近藤状態の広がりには相当広く、その中に多くの近藤イオンが入ってしまう。このような事情を考えて我々は上述の2つの道筋の内、後者の道筋にそって議論を進める。芳田-山田は1イオンの近藤効果を議論するとき、非磁性Hartree-Fock状態から出発してf電子の電子相関エネルギーを無限次の摂動として考慮し近藤状態に到達したが、ここでの取り扱いはこの芳田-山田の精神を近藤格子に用いたものである。このような取り扱いは最初、吉森-笠井によって近藤格子の電気抵抗を議論するとき用いられた。

CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>やUBe<sub>13</sub>ではCeやUのイオンは互いに離れているのでf-電子波動関数の重なりはほとんどない。分散のないf-準位と一つの伝導バンドを考へ両者に混成があると、各イオン当り2個の電子があるとすると、この系は絶縁体になってしまう。この系を金属にするためには2つ以上の伝導バンドを導入しなければならない。簡単のために同じ分散を持ち一定エネルギーだけ変位した2つの伝導バンド $\epsilon_k + a$ と $\epsilon_k - a$ がある場合を考えよう。対称Anderson modelを考えると、この系のHamiltonianは

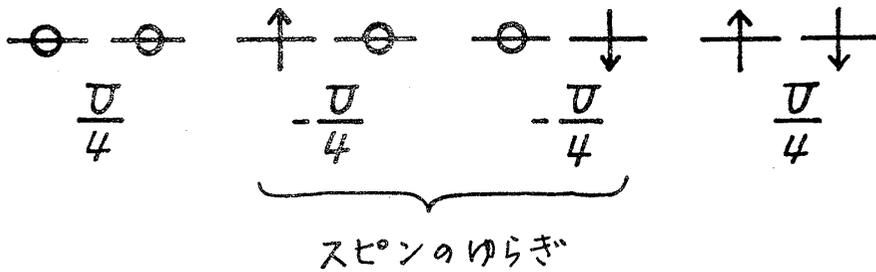
$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{k\sigma} (\epsilon_k + a) C_{1k\sigma}^+ C_{1k\sigma} + \sum_{k\sigma} (\epsilon_k - a) C_{2k\sigma}^+ C_{2k\sigma} \\
 & + \sum_{k\sigma} V (C_{1k\sigma}^+ f_{k\sigma} + f_{k\sigma}^+ C_{1k\sigma}) + \sum_{k\sigma} V (C_{2k\sigma}^+ f_{k\sigma} + f_{k\sigma}^+ C_{2k\sigma}) \\
 & + \sum_i U (f_{i\uparrow}^+ f_{i\uparrow} - \frac{1}{2}) (f_{i\downarrow}^+ f_{i\downarrow} - \frac{1}{2}) \quad (2)
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\sum_{k\sigma}} \right\} \text{HF}$$

と書かれる。ここに $k$ は波数を、 $i$ はイオンの位置を表す。Vはf-電子と伝導電子の混成を表す定数であって、1と2のバンドに共通で $k$ -依存性のないものを仮定した。最後の項はf電子間の相関エネルギーを表す。

この系のHartree-Fock状態のエネルギー準位を $\epsilon_k$ の関数として模式的に第1図に示す。この準位に上向きと下向きのスピンを持つ電子をつめた状態は第2図に示すように、 $i$ 格子点に電子が1つの状態のみならず2つある状態、あるいは全くない状態を含む。(2)式の最後の項が働くと電子が2つある状態と全くない状態のエネルギーは高くなるので、これらの状態の存在する確率は小さくなる。したがってUの値が大きいときこの相関エネルギーの働いた状態は、ほぼf電子のスピンだけがゆらいでいる状



第1図 Hartree-Fock 状態のエネルギー準位



第2図 i 格子点における f 電子と相関エネルギー

態である。このときの f 電子の自己エネルギーは

$$\Sigma(\omega) = -A\omega - iB(\omega^2 + (\pi T)^2) + \dots \quad (3)$$

で表されるであろう。吉森-笠井にしたがって one site 近似を行えば、 $A, B$  は 1 イオンの場合の茅田-山田の理論で求められているものを、その中に含まれている定数の意味を読みかえることによって求めることができる。

この自己エネルギーを用いるとフェルミ準位近傍の quasi-Fermion 準位は

$$\omega = \frac{\alpha}{1+\alpha} \varepsilon_k \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{1}{\tilde{\gamma}} \times \frac{2V^2}{a^2} \quad (5)$$

で与えられる。ここに  $\tilde{\gamma}$  は波動関数くりこみ定数

$$\tilde{\gamma} = 1 - \left. \frac{\partial \Sigma(\omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega=0} = 1 + A \quad (6)$$

を表す。quasi-Fermionの有効質量は  $m^* = m(\frac{1+\alpha}{\alpha})$  で与えられる。  $\alpha \ll 1$  であるから  $m^*$  は非常に大きい。またフェルミ準位でのこの粒子の寿命は  $\infty$  であるからこの系は重いフェルミ液体の性質を持っている。

常伝導状態の電子比熱を計算すると

$$C_N = \frac{2\pi^2}{3} \rho_{\text{eff}} T \quad (7)$$

$$\rho_{\text{eff}} = (1 + \frac{1}{\alpha}) \rho \quad (8)$$

となる。  $\rho_{\text{eff}}/\rho = 1/8 T_K \rho$  と表されるので  $T_K \sim 10\text{K}$ 、  $\rho \sim 10^{-4}\text{K}$  を考えると  $\rho_{\text{eff}}/\rho \sim 1000$  の実験値は理解されるであろう。

フェルミ準位の近くの quasi-Fermion の状態は主として  $\uparrow$ -電子状態から出来ている。このときの超伝導転移温度は弱結合の近似を用いると

$$T_c = 1.3 T_K \exp\left[-\frac{\tilde{\gamma}\left(\frac{2V^2}{a^2}\right)}{\lambda\rho}\right] \quad (9)$$

$$\lambda = g - \Gamma_{\uparrow\downarrow} \quad (10)$$

と表される。ここに  $g$  は現象論的に導入した引力相互作用を、  $\Gamma_{\uparrow\downarrow}$  は  $\uparrow$ -電子間の相関エネルギー  $U$  からくる反発相互作用を表す。フェルミ準位近くの状態は非常に相関のきいた状態であるので  $U$  は強く減少され

$$\Gamma_{\uparrow\downarrow} = \frac{1}{4T_K\rho^2} \left(\frac{V}{a}\right)^4 \quad (11)$$

となる。先に述べた近藤不純物の場合に比べ、(11)式は非常に小さいと考えられる  $(V/a)^4$  という因子を含むので、  $\lambda$  は  $g$  で表される引力が打ち勝って正の値になり得るであろう。したがってこの系は有限の  $T_c$  を持ち得るであろう。こうして独立不純物モデルで超伝導状態が不安定になるという実験との不一致は取り除かれた。このモデルでは  $\uparrow$ -電子が超伝導には重要であるから、  $\text{LaCu}_2\text{Si}_2$  や  $\text{ThBe}_{13}$  が超伝導にならないことも理解される。

問題は引力相互作用定数  $g$  の起源である。通常の超伝導体のように phonon を媒介にしたものとしても、この系では quasi-Fermion の質量がイオンの質量に近いので Migdal 定理が成り立たないかも知れない。希望的観測をすれば、この系には何か exotice な励起状態があって、これを通して引力が出ているのかも知れない。将来の問題である。

このモデルを用いて  $T_c$  での比熱の飛びを計算すると

$$\Delta C = \frac{8\pi^2}{7\zeta(3)} \rho_{\text{eff}} T_c \quad (12)$$

となる。  $\rho_{\text{eff}}$  が入っているので  $\Delta C$  は非常に大きくなる。  $\Delta C$  と (7) で与えられる比熱

の  $T_c$  での値との比を作ると

$$\frac{\Delta C}{C_N(T_c)} = \frac{12}{7.5(3)} = 1.426 \quad (13)$$

と BCS 理論の値となり実験結果とほぼ一致する。

絶対零度での熱力学的臨界磁場は

$$H_c = 1.76 T_c (4\pi p_{\text{eff}})^{1/2} \quad (14)$$

で表され、これも  $p_{\text{eff}}$  を含んでいるので大きな値となる。したがってこの系の低温での超伝導状態は安定なものであり、高い上部臨界磁場  $H_{c2}$  を持ち得ることを示唆している。