

超伝導の長距離磁気秩序との共存競合の詳細はシズルル化合物とかロジウム・テトラボライド等に関する理論と実験両面に互る精力的な研究によりほぼ明らかになった。この種の磁性超伝導体中では、希土類イオン上の磁気モーメントと超伝導を担う遷移金属のd電子が主として結晶構造的な理由から非常に弱い相互作用で結ばれている。ところが、これらの三元化合物超伝導体とは異なり、同じグループに属する電子群が磁性と超伝導とに深く関わっている様な超伝導体がある。この新しいカテゴリーの磁性超伝導体には、 U_6Fe , UPt_3 等の大きなストーナー係数 ($S \geq 4$) を持つ超伝導体と、高温で近藤効果的振舞いを示し低温のコーヒーレントな近藤状態中で超伝導となる $CeCu_2Si_2$ と UBe_{13} の二つのグループがある。このいずれのグループの超伝導体もf電子が伝導電子との強い相関相互作用を通して超伝導に関与し、以下の例でも分かる通り従来の超伝導体とは非常に異なった特性を持つ。特に前者の超伝導体では、BCS型のシングレットペアリングでなくトリプレットペアリングの可能性も検討され始めている物質もある。高濃度近藤超伝導体については、どのようにしてコーヒーレントな近藤状態になり更に超伝導状態に転移するのかを究明することが課題であるが、我々は $CeCu_2Si_2$ についてその種々物理量の大きな試料依存性の原因を丹念に調べ、特に超伝導を示す試料とそうでないもののキャラクタリゼーションによってこの課題を探求してきた。ここでは、高濃度近藤超伝導体について先ずその一般特性を復習し、それから $CeCu_2Si_2$ について我々の最近の結果を簡単に報告する。

$CeCu_2Si_2$ と UBe_{13} の帯磁率は高温 ($T \geq 100$ K) でキュリー・ワイス則に従い、CeとUの価数はそれぞれ3価と4価に近く常磁性キュリー温度は各々、約-100, -50 Kである。いずれの電気抵抗 (ρ) も低温で緩やかに増加するが希薄近藤合金が通常示す $\log T$ 依存性はない。この点も他の高濃度近藤系と著しく異なる特長の一つである。 $CeCu_2Si_2$ と UBe_{13} の ρ は前者の場合、約20 K以下で、後者は約2 K以下で急激に減少し始め、これはコーヒーレントな状態への転移を意味する。そして更に低温 (それぞれ 0.6, 0.85 K) で超伝導となるがその転移点近傍まで ρ はほぼ T に比例して減少し、他の高濃度近藤系でしばしば観測される T^2 依存性はないようである。実は $CeCu_2Si_2$ の $\rho(T)$ 曲線には 100 Kと20 K近くに小さなピークがあるが前者は中性子散乱で決定された結晶場によるエネルギー準位に対応している。しかし後者の20 K近傍のピークは試料に強く依存し、ピークを持たないで上述の様に ρ が急に減少する試料もある。後で詳述する様に、我々はこのピークのない試料が低温で超伝導に転移することを発見した。従ってこの相関はこの物質における超伝導と磁性の競合を理解する上で一つの重要なポイントである様に思われる。

次に、これらの新しい超伝導体では、その有効質量が自由電子質量の約200倍もある重いフェルミ粒子が超伝導に深く関わっていることを示す諸データを簡単に紹介する。

電子比熱の温度比例定数 γ は他の高濃度近藤系同様非常に大きく両者とも約 $1 \text{ J/mol}\cdot\text{K}^2$ である。超伝導転移点での比熱のトビ(ΔC)も大きい。が $\Delta C/\gamma T_c$ 値はBCS理論値1.43に非常に近い。 CeCu_2Si_2 と UBe_{13} の特筆すべき超伝導特性は上部臨界磁場曲線($H_{c2}(T)$)の T_c での立上がり($-dH_{c2}/dT$)がそれぞれ180, 260 K/Oe/Kで非常に大きいことである。この値は現在鉛ヒゲレルが持つ記録値($\sim 60 \text{ K/Oe/K}$)の数倍にあたる。又、0 Kでの H_{c2} もそれぞれ約20, 100 K/Oeで、1 K以下という低臨界温度を持つ超伝導体としては桁外れに高い。もしこの種の超伝導体で T_c が20 K近くのもうかが見付かれればその $H_{c2}(0)$ は……と単純に推論しても、これらの超伝導体発見が基礎物理的ばかりでなく応用的観点からも重要な意義を持っていることが理解されよう。詳細はここでは割愛するがこの様に大きい dH_{c2}/dT の値を持つ超伝導体の $H_{c2}(0)$ を効果的に更に高めるには、ウランの様な重い元素を含む物質の方が適しているであろう。では T_c を高めるにはどうすればよいであろうか。現在この種の超伝導そのもののoriginも必ずしも明らかでないため、どんなパラメータをoptimiseすべきか未だ予見は難しいがまずとりあえず近藤温度の高いものを目指すべきであろう。これら新超伝導体の試料依存性は従来とそれとは少し異なり上述の様に本質的な問題を食んでいる様に思われるので以下に少し詳しく報告する。 UBe_{13} は放射性元素と有毒元素の組み合わせという事情もありその物理量の試料依存性については未だ余り詳しいことは明らかでない。しかし CeCu_2Si_2 の場合はその超伝導発見の発表当初からその強い試料依存性が問題になった。特に米独露で作成された単結晶はいずれも常圧では超伝導を示さず3 Kb以上の高圧ではじめて超伝導となった。従ってSteglich達によって報告された超伝導が果して CeCu_2Si_2 のintrinsicな性質が否かが問題とされた訳である。筆者らも彼らの最初の論文の発表前後からこの問題に取り組んで来たが、幸運にも我々はロシアの雑誌に発表された相図を早くから入手していたので仕事かやり易かった。我々はまず、 CeCu_2Si_2 相の均一領域が相図上で $\text{CeCu}_{2\pm\delta}\text{Si}_{2\mp\delta}$ と表わされる直線上の、しかもstoichiometryから $\pm 1 \text{ at}\% \text{ Cu}$ という非常に狭い領域に存在し T_c がこの均一領域中でCuの濃度と共に大きく変化することをつきとめた。例えばCuが約1 at%少なくなると T_c は0.6 Kから0.07 K以下に急減する。こうして我々はこれまで発表された CeCu_2Si_2 に関するデータのバラツキの原因をその組成、特に銅の濃度の微かなズレに依るものであると結論した。そしてこの結論に基づき、組成を約1 at%増減することによって超伝導を示す試料とそうでない試料を作成し、 T_c 等と他のパラメータとの相関関係を探ることにした。電気抵抗、比熱、帯磁率測定によってこれまでに得られた主な情報は次の様に要約出来る。

- (1) 前述の電気抵抗の20 K近傍でのピークは超伝導を示す試料には存在しない。
- (2) 近藤効果によるものと解釈されている比熱の3 K近くの大きなピークも超伝導を示す試料にはない。
- (3) 帯磁率の温度依存性(特にキリー-ワイルズ則からのズレ方)にもこの両者に大きな差がある。

以上の三点は、最近単結晶を使って観測された輸送現象における大きな異方性と合わせこの高濃度近藤超伝導体を理解するうえで重要であると思われる。

以上の様に、高濃度近藤超伝導体は基礎応用の両面から非常に興味ある新しい超伝導体であるが、未だ数多くの難しい課題が残されている。先ずこの種の超伝導体を数多く見付け出しその特性を確立することが急務であろう。

この原稿を書くに当たり、 CeCu_2Si_2 の未発表データを提供して下さいました 佐藤武郎、入島秀夫、滝川仁 諸氏に感謝致します。