

近藤状態と超伝導

東北大学 金属材料研究所 立木 昌

最近、高密度近藤系と考えられる CeCu_2Si_2 が 0.6 K 以下の低温で超伝導を示すことが発見された。 CeCu_2Si_2 は常伝導状態と超伝導状態で色々と奇妙な性質を示す。この性質を理解するために、まず一体の近藤効果と超伝導体の場合を振り返ってみる。それから、 CeCu_2Si_2 についての実験事実を述べ、この実験事実が一体の近藤効果の理論で説明できることとできないことについての分類的考察を行ないたい。

1. 一体の場合

Matsuura, Ichinose, Nagaoka¹⁾ と Sakurai²⁾ にしたがって話を進めよう。

i) $T_{c0} \gg T_K$

ここに T_{c0} は磁性不純物による磁気散乱効果がないときの超伝導転移温度を、 T_K は近藤温度を表す。磁性不純物としては希土類イオンを考え、その4f電子準位はフェルミ準位より十分深く、伝導電子と希土類イオンの相互作用は

$$H = I \vec{\sigma} \cdot \vec{J} \quad , \quad (I > 0) \quad (1)$$

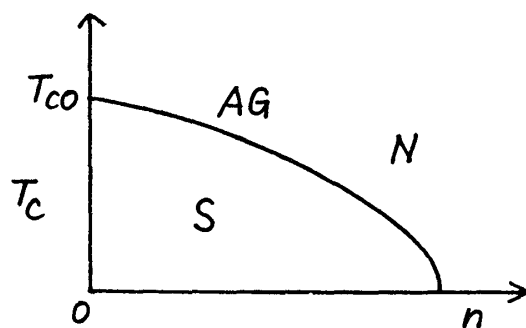
と書かれるとする。不純物濃度を n 、フェルミ準位での伝導電子の状態密度を ρ と書くと超伝導転移温度 T_c は

$$\ln \frac{T_{c0}}{T_c} = \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\alpha_{AG}}{2\pi T_c}\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right) \quad (2)$$

で与えられる。ここに $\psi(x)$ はダイガンマ関数を表し、 α_{AG} は Abrikosov-Gor'kov の対破壊パラメータ

$$\alpha_{AG} = 2\pi n I^2 \rho J(J+1) \quad (3)$$

を表す。 T_c と n の関係を模式的に1図に示す。 LaAl_2 や La_3Al に磁性不純物として Gd を混ぜたときの T_c の濃度依存性は、この場合に属する。



1図 $T_{c0} \gg T_K$ の場合の T_c の磁性不純物濃度依存性

ii) $T_{c0} \ll T_K$

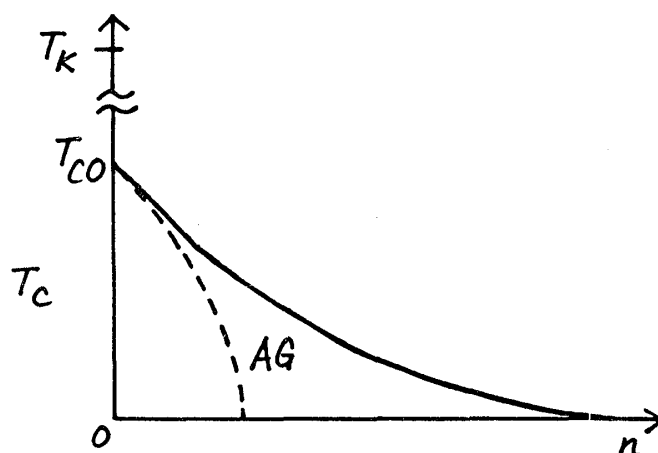
磁性不純物のスピンと伝導電子のスピンとが反強磁性的に結合して一重項状態になっている。この状態はスピンのゆらぎともなう非磁性イオン状態と同等である。スピンのゆらぎはCooper対の電子間に反強相互作用 $\tilde{I}^2 (\chi/\mu_B^2)$ を及ぼす。ユニタリー極限の相互作用として $\tilde{I} \sim 1/\rho$ をとり、帯磁率として $\chi \sim \mu_B^2/T_K$ をとると、超伝導に対する電子間の有効相互作用は、

$$g_{\text{eff}} = g_{\text{BCS}} - \frac{n}{T_K \rho^2} \quad (4)$$

となる。この相互作用はフェルミ準位のまわりの T_K の中の中だけで働き、その外では大きな対破壊相互作用が働くので T_c は次のように表される。

$$T_c \sim T_K \exp[-1/g_{\text{eff}} \rho] \quad (5)$$

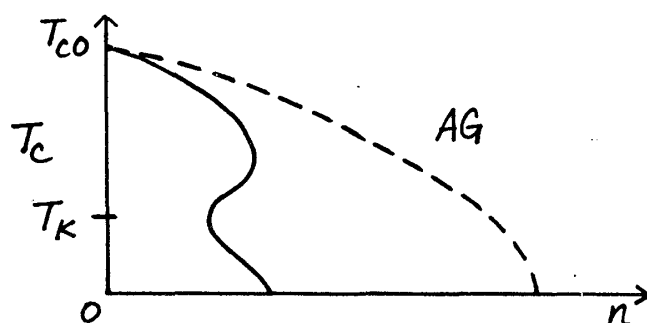
この場合の T_c と n の関係は2図の如くである。この場合の T_c - n 曲線は1図の場合とは違って凹になっているのが特徴である。このような T_c の濃度変化を示すものとしては、Al(Mn)、Th(U)、Th(Ce) 等がある。



2図 $T_K \gg T_{c0}$ の場合の T_c の磁性不純物濃度依存性

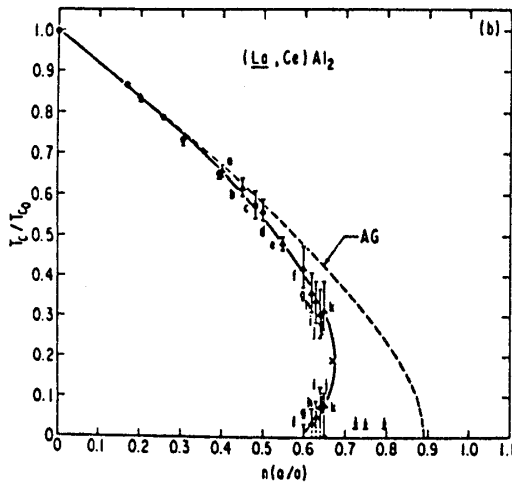
iii) $T_{c0} \geq T_K$

温度が T_K のあたりで対破壊効果が一番強くなるので、 T_c の n 依存性としては3図に示すようなものが期待される。4図は $\text{LaAl}_2(\text{Ce})$ の実験値を、³⁾ 5図は $\text{La}_{0.8}\text{Y}_{0.2}(\text{Ce})$ の実験値を示す。⁴⁾ どちらの合金もこの場合に属すると考えられる T_c の Ce 濃度依存性を示す。

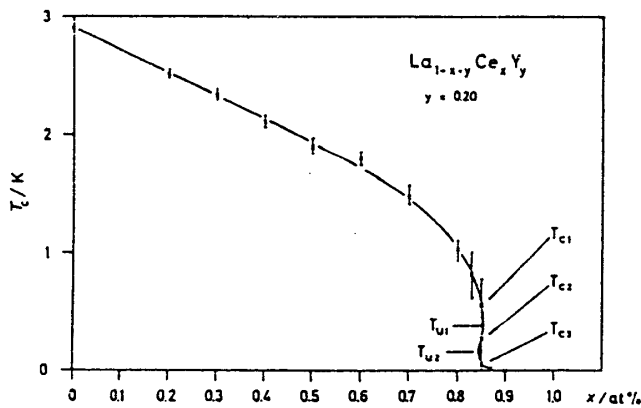


3図 $T_{c0} \geq T_K$ の場合の T_c の磁性不純物濃度依存性

6図は $\text{La}(\text{Ce})$ における T_c の圧力依存性を示す。⁵⁾ 2% Ce の合金は圧力を増すにしたがい T_c は下り、 $\sim 5 \text{ k bar}$ で一旦消失し、再び $\sim 15 \text{ k bar}$ で現れる。圧力とともに I が増大し、したがって T_K も大きくなって、(i) の場合から (iii) の場合を通して (ii) の場合へ移行したものと解釈されよう。



4図 $\text{LaAl}_2(\text{Ce})$ の T_c の Ce 濃度依存性³⁾

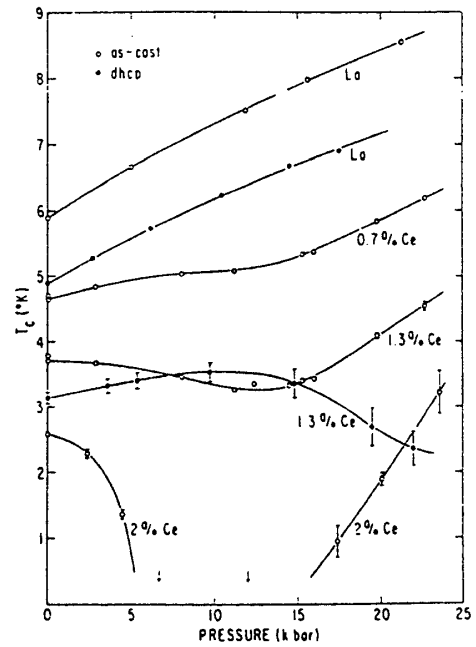


5図 $\text{La}_{0.8}\text{Y}_{0.2}(\text{Ce})$ の T_c の Ce 濃度依存性⁴⁾

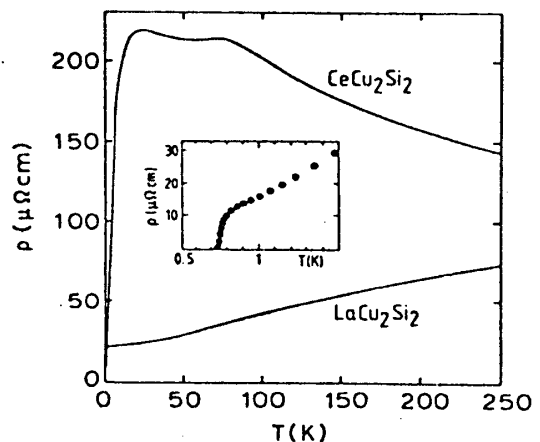
2. 高密度の場合

7図は CeCu_2Si_2 と LaCu_2Si_2 の電気抵抗の実験結果を示す。⁶⁾ CeCu_2Si_2 の電気抵抗は温度を下げると共に近藤効果的增加を示し、20 K に最大値を持ち、その温度以下で高密度近藤効果特有の急激な減少を示す。100 K あたりの極大は Ce の準位の結晶場分裂によるものである。内挿図に示されている如く、電気抵抗は ~ 0.7 K で消失し超伝導になる。

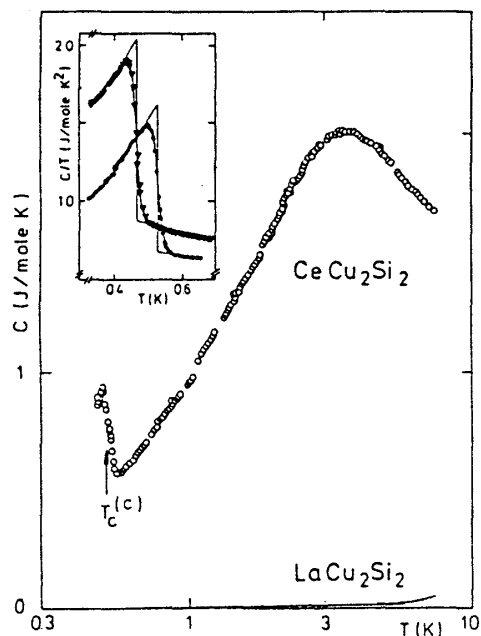
8図は CeCu_2Si_2 と LaCu_2Si_2 の比熱の実験結果を示す。⁷⁾ CeCu_2Si_2 の低温比熱を γT と表した場合、 γ の値は $\sim 1 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-2}$ となり、この値は LaCu_2Si_2 やその他の単純



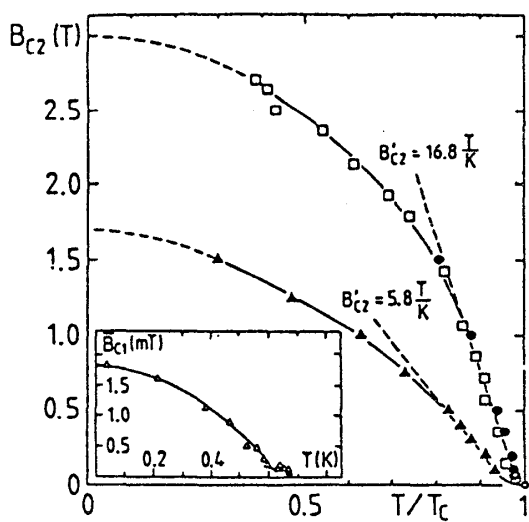
6図 $\text{La}(\text{Ce})$ における T_c の圧力依存性⁵⁾



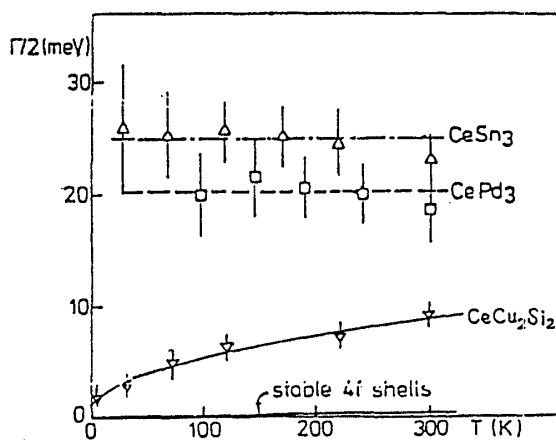
7図 CeCu_2Si_2 と LaCu_2Si_2 の電気抵抗の温度変化⁶⁾



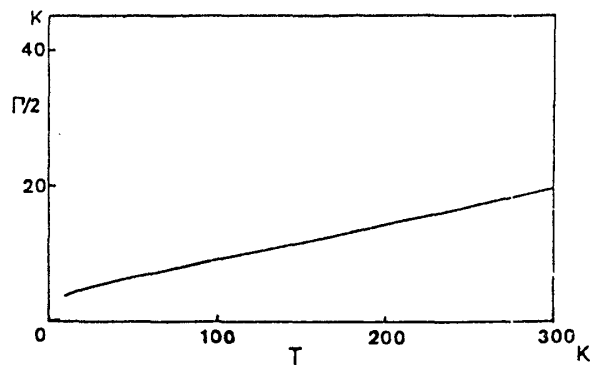
8図 CeCu_2Si_2 と LaCu_2Si_2 の比熱の温度変化 7)



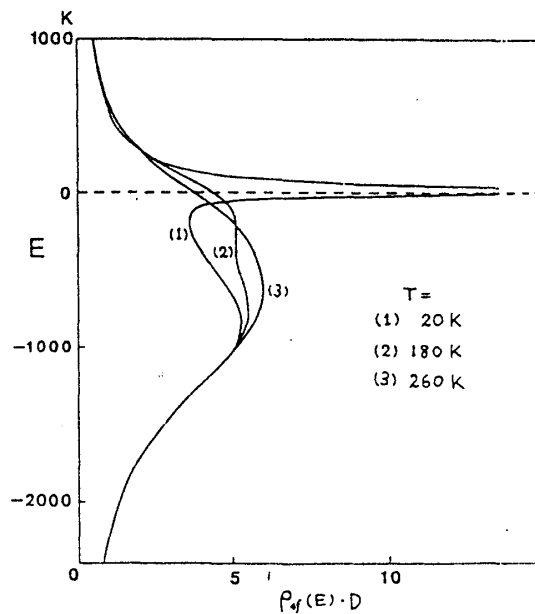
9図 CeCu_2Si_2 の B_{c2} 及び B_{c1} 8)



10図 準弾性中性子磁気散乱の線中の温度変化 9)



11図 準弾性中性子磁気散乱の線中の計算結果



$D = 10000 \text{ K}$, $E_f = -1200 \text{ K}$, $w_s = 30 \text{ K}$

12図 近藤効果による状態密度の計算結果

金属の場合に比べ1000倍程大きい。 T_c での比熱の飛びも大きく、 $\Delta C/\gamma T_c \sim 1.1$ で、この値はほぼBCS理論の値1.4に近い。このことは近藤効果により重くなった電子そのものが超伝導を示すことを意味する。

9図は $CeCu_2Si_2$ の上部及び下部臨界磁場 B_{c2} , B_{c1} の温度変化を示す。⁸⁾ B_{c2} に2つあるのは試料による違いである。これより Landau parameter K は大きく22であることが推定される。超伝導の性質の試料依存性は大きく、試料の違い、熱処理により T_c は $0 \sim 0.7 K$ 、帯磁率は完全反磁性の値の $0 \sim 60\%$ と分布する。 $CeCu_2Si_2$ の超伝導の性質を論ずる前に常伝導状態について考察する。

高温の帯磁率から求めた μ_{eff} はほぼ Ce^{3+} のものに等しい。10図は準弾性中性子磁気散乱の線巾 $\Gamma/2$ の温度変化を示す。⁹⁾ 価数揺動状態にある $CeSn_3$, $CePd_3$ の場合と違い $CeCu_2Si_2$ の $\Gamma/2$ は値は小さく、低温で減少する温度変化をする。11図には倉本理論を使い本研究室の大学院生小島氏により計算された $\Gamma/2$ の温度変化を示している。バンドの半幅を $D = 10.000 K$ に、4f軌道準位を $E_f = -1.200 K$ に、s-f混合による4f準位の線巾パラメータを $w_0 = 30 K$ にとった。図からわかるように、 $\Gamma/2$ の計算値はよく実験を再現している。同じパラメータを使って計算した状態密度を12図に示す。20Kで現れた状態密度のピークは近藤効果によるものである。このピークが低温における $CeCu_2Si_2$ の大きな比熱や超伝導に重要な役割を果たしているものと考ええる。以上の理論はCe間のコヒーレンスを考慮していない。

まずコヒーレンスを入れていない近藤効果の理論的結果を使って $CeCu_2Si_2$ の性質を考察してみよう。 $CeCu_2Si_2$ の T_K は約20Kと考えられるので、この系は $T_{co} \ll T_K$ の場合に属する。この近藤系の電子比熱 C と伝導電子の電子比熱 C_e との比は

$$\frac{C}{C_e} \sim \frac{A n}{P T_K} \quad (6)$$

で表される。 A と n を1と取ると、実験値 $C/C_e \sim 1000$ から $1/P T_K \sim 1000$ となる。 T_c での比熱の飛び ΔC と T_c での比熱 $C(T_c)$ の比、 $\Delta C/C(T_c)$ は、 $T_{co} \ll T_K$ ではBCS理論の値1.4になることが Ichinose¹⁾ と Sakurai²⁾ により示されている。この理論的予測は実験結果と一致している。

(4)より

$$g_{eff} P = g_{BCS} P - \frac{n}{T_K P} \quad (7)$$

を得る。普通の超伝導体は、 $g_{BCS} P = 0.2 \sim 1$ の値を持つ。上述のように比熱を説明するためには $n/T_K P \sim 1000$ となるので、 g_{eff} は負の値になり T_c は存在しないことになる。その矛盾を取り除くにはCe間のコヒーレンスを考えることが本質であるか、また T_c の式(5)そのものに不備があるのか興味ある理論的問題である。

この原稿を書くに当たり、有益な議論に対し、前川氏、倉本氏、小島氏に感謝いたします。

References

- 1) T. Matsuura, S. Ichinose, and Y. Nagaoka: Prog. Theor. Phys. 57 (1977) 713;
S. Ichinose: ibid 58 (1977) 404.
- 2) A. Sakurai: Phys. Rev. 17 (1978) 1195.
- 3) M.B. Maple et al.: Solid State Commun. 11 (1972) 829.
- 4) K. Winzer: Solid State Commun. 24 (1977) 551.
- 5) M.B. Maple, J. Wittig, and K.S. Kim: Phys. Rev. Lett. 23 (1969) 1375.
- 6) W. Lieke et al.: J. Appl. Phys. 53 (1982) 2111.
- 7) F. Steglich et al.: Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1892.
- 8) U. Rauchwalbe et al.: Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 1448.
- 9) M. Loewenhaupt and E. Holland-Moritz: J. Appl. Phys. 50 (1979) 7456.