

Title	重い電子系の純良短結晶育成
Author(s)	大貫, 惇睦
Citation	大阪大学低温センターだより. 2000, 111, p. 10-15
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/12366
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

重い電子系の純良単結晶育成

理学研究科 大貫 惇睦 (内線5368)

E-mail ; onuki@phys.sci.osaka-u.ac.jp

[1]はじめに

筆者は希土類・ウラン化合物の純良単結晶を育成して、その*f*電子が関与する磁性、超伝導及び電子状態を研究している。特にドハース・ファンアルフェン効果と呼ぶ実験手段を駆使して、金属のフェルミ面の形状、伝導電子のサイクロトロン質量と散乱の緩和時間を決定している。得られた実験結果をバンド理論と対比しながら、あるいはCe化合物の場合は*f*電子のないLa化合物と対比しながら*f*電子の遍歴性や質量増大のメカニズムを研究している。この実験手段は、低温と強磁場以外に極めて純良単結晶を必要とする。特に伝導電子の質量が10~100*m*₀ (*m*₀: 電子の静止質量) と大きな重い電子系*では、試料の質は決定的に重要となる。また、重い電子系は、*f*電子間の強いクーロン反発力などが繰り返まれて形成されるので、超伝導のクーパー対を形成したとき*s*波以外の*p*または*d*波の超伝導の出現が期待される。このような超伝導状態は不純物、格子欠陥に極めて敏感である。つまり、試料の良し悪しが本質的な問題となる。本稿では、この5年間の間に学位を取得した博士課程の学生とともに刻苦して華ひらいた研究の中から、純良単結晶育成にまつわる話をしたい。

[2]ドハース・ファンアルフェン効果

ドハース・ファンアルフェン効果について簡単に述べる。補償されたコイルの中に単結晶試料を挿入し、試料を低温に冷却し、外部から0.01 T以下の小さな振動磁場 $h \cos \omega t$ と超伝導マグネットによる静磁場 H を加える。コイルの両端が検出電圧であり、通常 H に対して2回微分した量として取り出す。それを V_{osc} とすると、

$$V_{\text{osc}} = A \sin\left(\frac{2\pi F}{H} + \phi\right) \quad (2.1)$$

$$A \sim J_2(x) T H^{-1/2} \frac{\exp(-\alpha m^* T_D / H)}{\sinh(\alpha m^* T / H)} \quad (2.2)$$

$$\sim J_2(x) T H^{-1/2} \exp[-\alpha m^* (T + T_D) / H] \quad (2.2)'$$

$$\alpha = \frac{2\pi^2 ck_B}{e\hbar}, \quad x = \frac{2\pi F\hbar}{H^2} \quad (2.3)$$

$$F = \frac{\hbar}{2\pi e} S_F \quad (2.4)$$

$$T_D = \frac{\hbar}{2\pi k_B} \tau^{-1} \quad (2.5)$$

(2.2)' は(2.2)の内容を理解できるように、簡略化して示した式である。なお $J_2(x)$ は2次のベッセル関数である。おおざっぱには、磁場をある区間で固定し、温度を変化させたときの振動振幅 A の値から、サイクロトロン有効質量 m^* が決定される。また、温度を固定し、振動振幅の磁場依存性からディンクル温度 T_D 、すなわち、散乱の緩和時間 τ が決定される。これらの物理量から次式で与えられるように、個々のキャリア(フェルミ面)の平均自由行程 l が推定される。すなわち

$$S_F = \pi k_F^2 \quad (2.6)$$

$$\hbar k_F = m^* v_F \quad (2.7)$$

$$l = v_F \tau \quad (2.8)$$

である。

[3] 純良単結晶育成の実験例

3.1 CeRu₂

CeRu₂はラーベス型の立方晶である。立方晶の中でラーベス型は、どうも格子欠陥を含みやすく、一般的には良質な単結晶育成は難しいことが多い。CeRu₂はこれ以外に、図1に示す2元系状態図においてコングルエントでない化合物である。辺土正人君と筆者は、原材料の組成をCeRu_{1.8}とずらして、テトラアーク溶解引き上げ法で単結晶を育成した[1]。普通にCeRu₂を育成すると残留抵抗比(ρ_{RT}/ρ_0)は10程度であるが、何度かの試みで $\rho_{RT}/\rho_0=60$ になった。この試料で初めてドハース・ファンアルフェン振動が検出できた。その振動を図2(#4)に示す。CeRu₂の蒸気圧は低いので、 10^{-10} Torrの超高真空下で大電流を流してそのジュール熱を利用してアニー

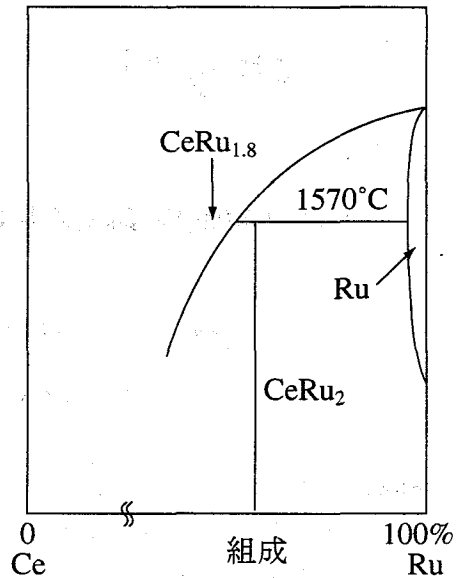


図1. CeRu₂の状態図。

を行った。図3は $\rho_{RT}/\rho_0=270$ に達したアニールを行ったインゴット単結晶である。ただし $\rho_{RT}/\rho_0=270$ の試料はこのインゴットの全てではなく、中央付近の長さ約7~10 mm ぐらいの部分であった。他は30~100である。 $\rho_{RT}/\rho_0=270$ になると、ドハース・ファンアルフェン振動は図2の#7Aの試料が示すごとく著しくその振幅が大きくなり、様々なキャリアの検出が可能となった。平均自由行程は $\rho_{RT}/\rho_0=270$ の試料でどのキャリアも2000~3000 Å と大きな値である。

図2の中で H_{c2} は超伝導の上部臨界磁場を示している。ドハース・ファンアルフェン振動が超伝導混合状態($H < H_{c2}$)でも明瞭に検出されている。この物質の超伝導のコヒーレンス長は79 Å なので、クリーンリミットに近い状態と言えよう。

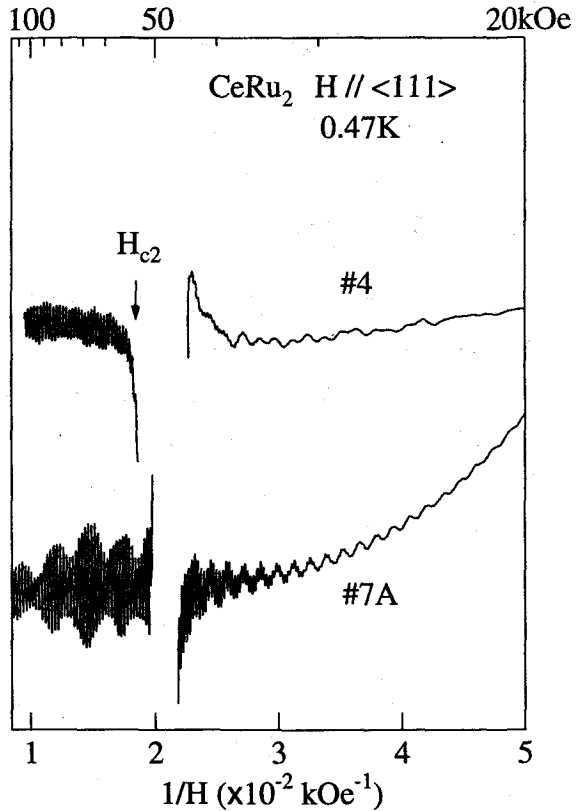


図2. CeRu₂の常伝導と超伝導混合状態におけるドハース・ファンアルフェン振動。

CeRu₂ #7



→ | ← 10 mm

図3. CeRu₂の単結晶インゴット。

3.2 UPt₃とURu₂Si₂

ある物質を4~5年ぐらい集中的に育成しては基礎物性を測定し、と繰り返すうちに、引き上げの腕が上達するし、そのうちにいろいろな工夫がなされることになる。奇パリティの超伝導体として有名な六方晶のUPt₃では、木村憲彰君はおよそ20個ぐらいの単結晶を上述の引き上げ法で育成し、最高

$\rho_{RT}/\rho_0=680$ に達した[2]。この試料で100mmの重い電子系を検出している。この物質の場合は、コングレントな化合物であるため最初から $\rho_{RT}/\rho_0=200$ ぐらいであった。

しかし、何度行っても $\rho_{RT}/\rho_0=100$ を越えないことの方が多い。特に3元系になると状態図もないのでなお難くなる。大國仁君が取り組んだ URu_2Si_2 がその例である。この物質のネール温度は17 Kで、1.3 Kで超伝導となる。 $CeRu_2$ や UPt_3 と同じように育成し、超高真空下でアニールを行い、測定を繰り返した。インゴットのどこかある小さな領域で純良な部分があるかも知れないと期待し、50~70 mmのインゴットをむなしく切り刻んだ。2年間かかったが、努力の末に16個目のインゴット試料で $\rho_{RT}/\rho_0=255$ の世界最高の単結晶をみつけた。至宝とも言えるこの試料の電気抵抗を図4に示す。およそ $1\times 1\times 3$ mmの小さな単結晶試料であるが、上述のドハース・ファンアルフェン振動を含め、超伝導の主要な結果をこの試料から決定することができた[3]。

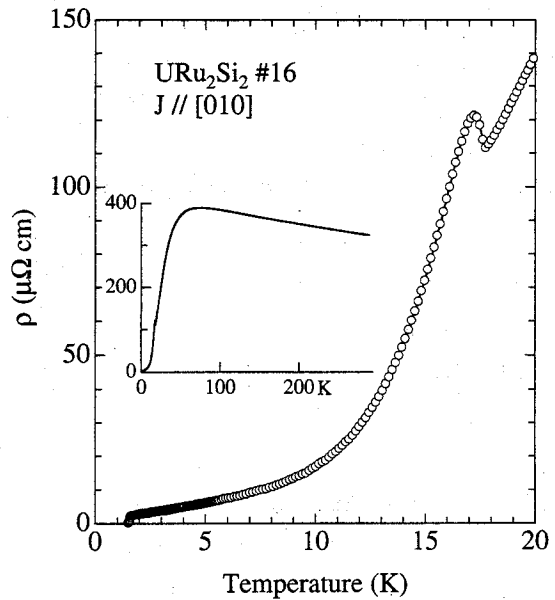


図4. URu_2Si_2 の電気抵抗の温度依存性。

3.3 Sr_2RuO_4

プロトタイプの高温度超伝導体 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ と同じ結晶構造の Sr_2RuO_4 はフローティングゾーン方式の赤外線集中加熱炉で育成した。吉田良行君は武居文彦教授の助言を受けながら取り組んだ[4]。この物質の発見者である前野悦郎助教授の助言も大いに役立った。吉田良行君も育成しては、電気抵抗と比熱を測定した。図5は $T_c=1.1\sim 1.5$ Kの試料の比熱の結果である。試料が良くなるにつれて T_c が上昇し、 $T=0$ での残留の電子比熱係数が著しく小さくなる。恐らくは、残留の電子比熱係数は試料に格子欠陥があってそれによってクーパー対が破れているためであろう。理想的にはゼロになるはずである。注目したいのは、 $T_c=1.5$ Kの試料の比熱係数 C_e/T が温度 T で直線的に減少していることである。すなわち、 $C_e\sim T^2(T<T_c)$ であり、超伝導ギャップに線状ノードが存在することを示唆する。

3.4 PrCu₂

パールハット君とメリケ・アプリーズさんはタングステンのルツボを使い、高周波炉を用いて、引き上げ法でPrCu₂や他の希土類化合物RCu₂を育成した[5、6、7]。この化合物は育成条件が整っていて、 $\rho_{RT}/\rho_0=200$ 大型(直径5mm、長さ70mm)の単結晶が育成できた。ところがPrCu₂はヤーンテラー型の四極子秩序が低温で発生するが、磁場によってもO_{ZK}をオーダーパラメータとする強四極子秩序が発現する。四極子秩序は歪と結びついて、これによって試料が粉々に割れる。定量的に再現性のあるデータを得るために苦労した。

3.5 UX₂ (X=Bi、Sb)とUX₃ (X=III_BとIV_B)

自己フラックス法によって単結晶を育成することはしばしば行われる。例えば、融点の低いBi(Sb)をフラックスとしてUBi₂(USb₂)の単結晶を育成する。つまり仕込みはUBi₁₄として約1000℃ぐらいから1ヶ月かけてゆっくりと徐冷することによって育成し、5×5×10 mmぐらいの単結晶が析出する。

青木大君は、希土類化合物のRIn₃、RPb₃から始まってウラン化合物UX₂、UX₃などの多数の化合物をフラックス法によって育成した[8、9、10]。最大の問題は、ウラン化合物の場合フラックスがほんのわずかに試料のサブグレインなどに入り込み、しかも小さな単結晶を形成していて、ドハース・ファンアルフェン振動となって現れてしまうことである。試料の切り出しに細心の注意を払い、上述のごとく何度も単結晶育成を繰り返すことになる。青木大君はUSb₂でウラン化合物では初めての円柱状の2次元フェルミ面を発見した。UX₂は最近の報告があるので参照されたい[10]。

[4]おわりに

「鉄はあついうちに打て」と言うが、単結晶育成だけは学部4年生か修士課程のM1に修得しないともにならない。体で覚え込み、理屈や知識は後から次第に腑に落ちてくるようでありたい。長年、様々な化合物を育成してきたが、単結晶育成は、あとに単純な喜びが待っているのが何より嬉しい。

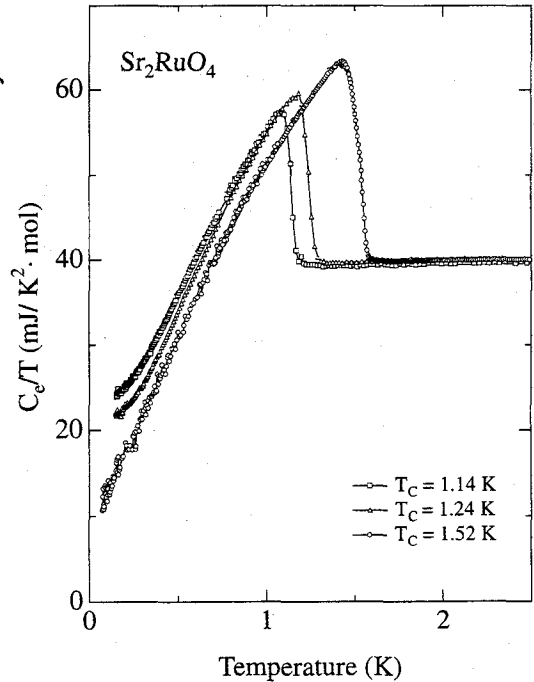


図5. Sr₂RuO₄の低温比熱。

- [1] M. Hedo, Y. Inada, K. Sakurai, E. Yamamoto, Y. Haga, Y. Onuki, S. Takahashi, M. Higu chi, T. Maehira and A. Hasegawa, *Philo. Mag. B* 77 (1998) 975.
- [2] N. Kimura, T. Tani, H. Aoki, T. Komatsubara, S. Uji, D. Aoki, Y. Inada, Y. Onuki, Y. H aga, E. Yamamoto and H. Harima, *Physca. B* 281 & 282 (2000) 710.
- [3] H. Ohkuni, Y. Inada, Y. Tokiwa, K. Sakurai, R. Settai, T. Honma, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Onuki, H. Yamagami, S. Takahashi and T. Yanagisawa, *Philo. Mag. B* 79 (1999) 1045.
- [4] Y. Yoshida, A. Mukai, R. Settai, K. Miyake, Y. Inada, Y. Onuki, K. Betsuyaku, H. Harima, T. D. Matsuda, Y. Aoki and H. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* 68 (1999) 3041.
- [5] P. Ahmet, M. Abliz, R. Settai, K. Sugiyama, Y. Onuki, K. Kindo and S. Takayanagi, *J. Ph ys. Soc. Jpn.* 65 (1996) 1077.
- [6] M. Abliz, R. Settai, P. Ahmet, D. Aoki, K. Sugiyama and Y. Onuki, *Philo. Mag. B* 75 (199 7) 443.
- [7] R. Settai, S. Araki, P. Ahmet, M. Abliz, K. Sugiyama, Y. Onuki, T. Goto, H. Mitamura, T. Goto and S. Takayanagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 67 (1998) 636.
- [8] D. Aoki, Y. Katayama, R. Settai, Y. Inada, Y. Onuki, H. Harima and Z. Kletowski, *J. Phys. Soc. Jpn.* 66 (1997) 3988.
- [9] D. Aoki, P. Wisniewski, K. Miyake, N. Watanabe, Y. Inada, R. Settai, E. Yamamoto, Y. H aga and Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* 68 (1999) 2182.
- [10] 青木大, ピョートル・ヴィシニェフスキー, 大貫惇睦, *固体物理* 35 (2000) 55.

用語説明

重い電子系

セリウム化合物の近藤格子系の基底状態は各格子点における一重項の近藤束縛状態がコヒーレントになっ た系であり、4f電子は伝導電子と一体となり結晶中を遍歴する。つまり、4f電子の基底状態の二重項に よる磁気的エントロピー $R \log 2 (= 5.8 \text{ J/K} \cdot \text{mol})$ が磁気比熱でなく、近藤効果を通して電子比熱に変 貌したと解釈される。その電子比熱係数 γ は $\gamma = R \log 2 / T_K \sim 10^4 / T_K (\text{mJ/K}^2 \cdot \text{mol})$ の大きな値となる。 CeCu_6 や CeRu_2Si_2 が典型物質である。ウラン化合物も同様な効果が期待される。

詳しくは

上田和夫、大貫惇睦著「重い電子系の物理」(裳華房、1998)

参照されたい。