

強い電子相関を持つ電子磁性材料の基礎研究

総合研究

第1研究グループ

門脇和男*, 竹屋浩幸, 茂筑高士, 平田和人

強磁場ステーション

北沢英明, 青木晴善

物性解析研究部

松本武彦

要 約

強い電子相関を持つ金属や金属間化合物は様々な特異な電子物性を示すことが知られている。本研究では、特に、稀土類を含む新しい4元素硼化炭化物超伝導体 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ や $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 、価数揺動系超伝導体 CeRu_2 、近藤絶縁体 FeSi などを中心として高品質かつ大型の単結晶育成を試み、電子輸送現象、超伝導特性、磁気帯磁率、磁化、比熱、ドハース ファン アルフェン効果、中性子散乱、その他低温物性を詳細に調べ、実験結果をバンド計算等の理論的結果と比較することによってこれら一群の物質の電子状態の統一的理解を目指すものである。

1 緒 言

通常の金属や金属間化合物における電子状態は多くの場合、自由電子モデルを出発点としたゾンマーフェルトの電子論を基礎として統一的に良く理解することができる。一方、これらの対極的物質として、特に電子相関効果が顕著に表に現れ、電気抵抗、低温電子比熱や磁気帯磁率が通常金属の100倍から1000倍以上にもなる一連の物質群があり、「重い電子系」と呼ばれ、過去15年以上にもわたり多くの研究がなされてきている¹⁾。この間、得られた最も重要な結果の一つは、強い電子相関を持つ電子系では、電気伝導、磁性などに見極めて異常とみられる現象が発現するが、電子状態を電子相関の強さに関連したある物理パラメータでスケールすると統一的な描像が可能となるという認識にある。このことは、数多くの物質の性質を電子相関を直接反映した物理量で統一的にスケールできることを示唆している。事実、このようなスケリングは図1に示される $\chi - \gamma^{2)}$ プロットや $A - \gamma^{3)}$ プロットなどとして実験的に知られており、多くの物質スペクトルを広くカバーする普遍的な関係として極めて重要な意味を持っている。すなわち、このような普遍的な関係が成り立つことは、これらの物質群においてはある共通の物理パラメータを根底としてスケリングを行うことによってすべての物質の性質をあたかも自由電子系と類似の取り扱いで記述できることを示唆している。このことは、さらに、このような電子系の根底には電子状態を支配するより基本的な法則が存在していることを意味するが、これらの系が自由電子の概念の延長に

あることから、それは電子がフェルミ粒子であることに由来するパウリの原理であることがわかる。これは、ランダウのフェルミ液体論と概念上同等のものである。すなわち、このような系における電子集団の振る舞いに関する最も基本的に重要な概念は、電子がフェルミ粒子としての属性を維持し、フェルミ統計によって記述され、したがって、フェルミ面が存在し、それが特異点となって様々な形態で様々な物理量に反映されるとするものである。

「重い電子系」の研究の歴史は古く、その発端は1979年、F. Steglich による稀土類を含む金属間化合物、 CeCu_2Si_2 の超伝導の発見⁴⁾に端を発しているが、彼の研究の背後には磁性不純物に関する近藤効果が問題意識としてあった。通常3d遷移金属を含む金属の近藤効果は磁性不純物としての遷移金属濃度がppmオーダーで発現するが、稀土類元素を含む場合、近藤効果と同様の現象が稀土類元素が100% (金属間化合物であるから CeCu_2Si_2 の場合には最大で20%) であっても発現するため、その発現機構に関して多くの関心が集まった。 CeCu_2Si_2 の超伝導の発見は、Ceが近藤効果を担う元素であることからさらに特異な現象であった。なぜなら、磁性不純物、特に近藤効果を引き起こす磁性不純物は超伝導対破壊効果が極めて強いことが知られていたからである。その後、稀土類のみならずアクチノイド系の、特にウラン化合物、 UBe_{13} 、 UPt_3 、 URu_2Si_2 などの超伝導が次々に発見され、これらの物質の基底電子状態の存在形態に関して数多くの研究がなされてきている。現在、重い電子系の基底状態として、①磁気秩序状態、②超伝導状態、③磁気秩序と超伝導の共存状態、④フェルミ液体状態(磁気秩序状態と共存する場合もある)、⑤基底状態にギャップが発生した絶縁体状態(近藤絶縁体)の5つの状態

*現在：筑波大学

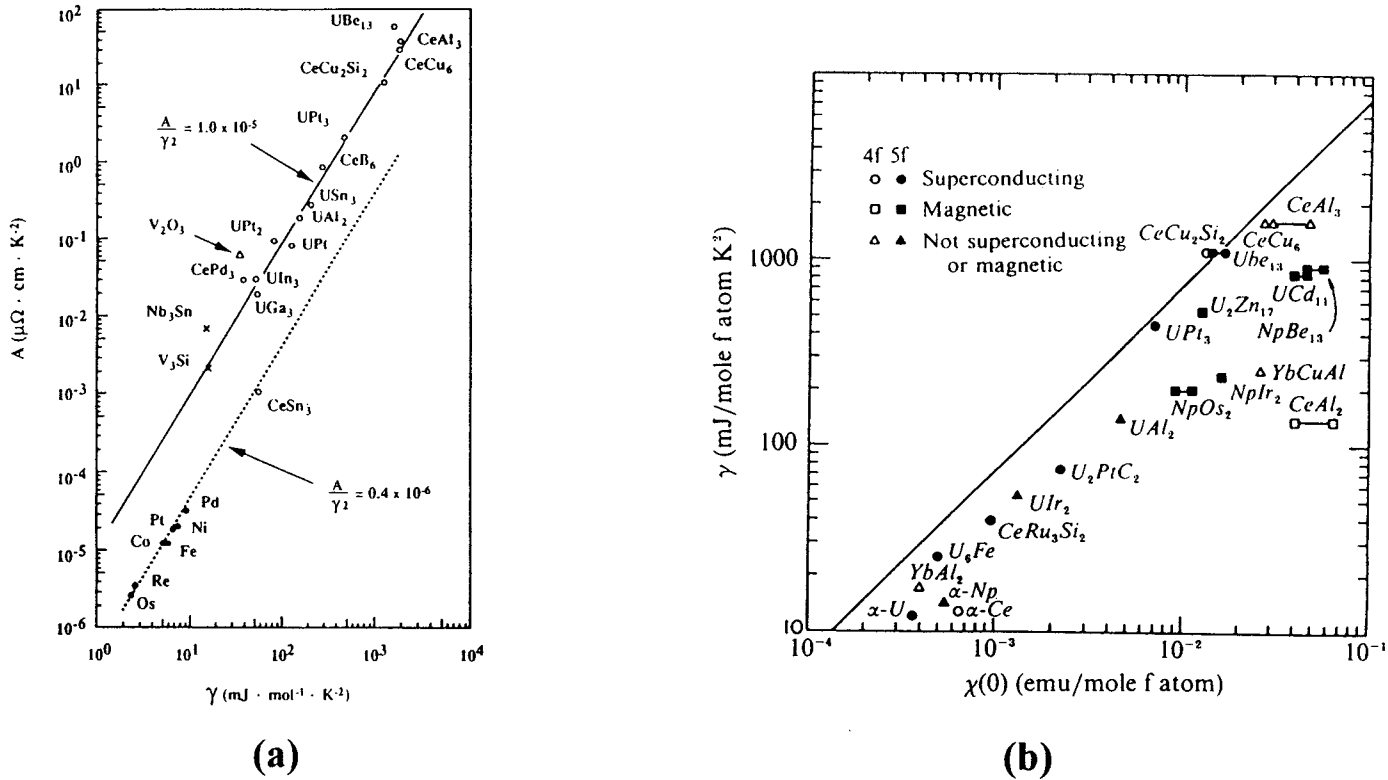


図1 A- γ (a) χ - γ (b)に関するユニバーサルなスケーリング則 Aは電気抵抗のT²の係数 χ は磁気帯磁率 γ は電子比熱係数

が知られている。特に、磁気秩序状態及び超伝導状態は極めて密接に、かつ複雑に絡み合っており、新しい磁気秩序状態や超伝導状態として今日においても物性物理学の最も重要な研究対象として数多くの研究がなされている。

このような過去の状況を省みて、従来の重い電子系の研究にこだわらず、しかも最も重要な問題点として残されている磁性及び超伝導や近藤絶縁体に関連した新しい研究の切り口を開くことを本研究では念頭においた。すなわち、新しい稀土類を含む磁性超伝導体 RENi₂B₂C (RE=稀土類元素)を中心に、関連した物質 CeRu₂、近藤絶縁体 FeSi、Ce₃Pt₃Bi₄、Ce₉Au₉Bi₄などを取り上げ、大型高品質単結晶を育成し、磁性と超伝導、多体効果による電子状態のギャップ出現機構の解明などを試みた。磁性と超伝導に関しては、1970年代後半に発見された RERh₄B₄や REMo₆S₈のようないわゆる磁性超伝導体⁵⁾と同等と位置づけられる。しかしながら、これらの物質では単結晶の育成が困難であったから実験は多結晶でのみ行われた。したがって、磁性、超伝導、及び、それらの共存問題、重い電子系の発現機構、磁束系の特異な振る舞いなど、理論的研究が先行し、実験結果は曖昧な点が多く残されたままになっている。このような状況で新しい RENi₂B₂C系金属間化合物超伝導体の出現はこの問題解決に最適であると判断した。

2 研究目的

本研究の目的は、これらの物質の大型、かつ高品質単結晶を用い、電子相関効果によって発現する異常電子状態、すなわち、磁性、超伝導、重い電子状態、近藤絶縁体状態などの様々な現象を輸送現象、ドハースファンアルフェン効果、比熱、磁気帯磁率、中性子散乱などを用いて実験的に解明することにある。

3 研究方法

本研究では、次の2点に焦点を置いた。すなわち、第一に、新しく発見された超伝導体である稀土類を含む硼化炭化物の単結晶育成を行い、物性測定、特に、超伝導特性、熱力学的特性(比熱、熱膨張係数など)、中性子散乱を用いた結晶構造のダイナミクスなどの測定などを行うことである。第二に、強い電子相関効果によって電子状態にギャップが発現する2、3の興味ある化合物の磁気特性(磁化率、磁化、NMRなど)、輸送特性(電気抵抗、磁気抵抗など)の測定である。

4 研究成果

4. 1 稀土類硼化炭化物に於ける磁性と超伝導の研究

4. 1. 1 背景

1994年1月、Y-Ni-B-C系が12K~13Kで超伝導をしめすことがNagarajan等によって報告された⁶⁾。Cava等はただちにこの超伝導が $\text{RENi}_2\text{B}_2\text{C}$ (REは稀土類元素)で表される新しい金属間化合物によるものであることを発見し⁷⁾、Siegrist等によってその結晶構造が解明された⁸⁾。それによれば、結晶構造は重い電子系などで良く知られている正方晶 ThCr_2Si_2 型の誘導体で、Thサイト面にCが層状に挿入された変形構造をなしている。空間群I4/mmm, 格子定数は $a=3.5267\pm 0.00011\text{ \AA}$, $c=10.5393\pm 0.00040\text{ \AA}$ である(常温)。図2に結晶構造の模式図を示す。

これまでの研究によれば⁹⁾、遷移金属がNiの場合、超伝導は $\text{RE}=\text{Y, Dy, Ho, Er, Lu, Tm, Th, Sc}$ の8種類のみであり、その他の稀土類元素に対しては化合物としては存在するが非超伝導体である。Dy, Ho, Er, Tmを含む系は超伝導と磁性が共存するいわゆる磁性超伝導体となる。Yb系は非超伝導体で $\gamma\sim 600\text{ mJ/molK}^2$ の重い電子系であり¹⁰⁾、Y, Lu, Thを含む系は超伝導体であるがLa系は非磁性であるにも係わらず超伝導にならない。このことは超伝導の発現が原子半径に強く依存することが示唆される。

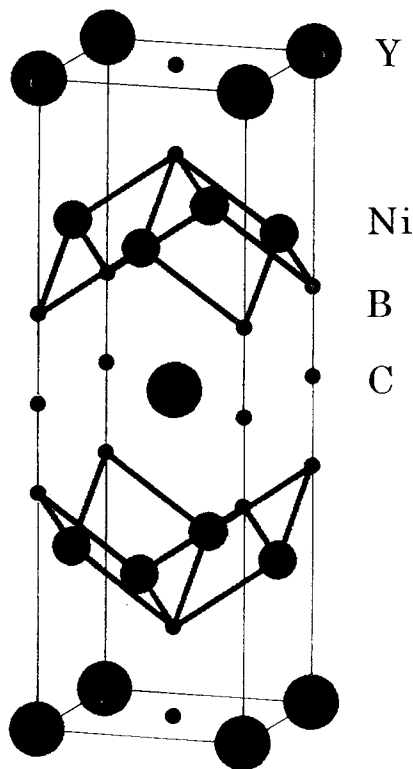


図2 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の結晶の構造

Ni以外の遷移金属に対しては、Ptは Y ($T_c=10\text{K}$), La ($T_c=5\text{K}$), Th ($T_c=6.7\text{K}$)において超伝導を示す。Pdに対しては、特に高い超伝導転移点を示し、Yで $T_c=23\text{K}$, Thで $T_c=14.5\text{K}$ を示す。この値、23Kは高温超伝導体、フラーレンなどを除けば金属間化合物としては現在知られている最も高い超伝導転移温度である。しかしながら、この系の結晶構造は必ずしも明らかではなく、低温で不安定であると考えられている^{11),12)}。

4. 1. 2 結晶成長機構の解明

$\text{RENi}_2\text{B}_2\text{C}$ の磁性と超伝導に関する詳細な物性測定を行うためには大型で、かつ良質の単結晶が必要不可欠である。この系は新しい物質であるから相図に関しては既存のデータは無い。しかも4元化合物であることから当初は困難が予想された。

どのような析出相が液相から生成するか分析するため化学当量比 ($\text{Y}:\text{Ni}:\text{B}:\text{C}=1:2:2:1$)のY系の原料をアーク溶解し、融液状態からアークを遮断し急冷して組織のSEM観察を行った。その結果、急冷組織の中に既に目的の化合物の析出物が特徴的な層状構造をなし、その他の化合物析出物 YB_2C_2 、マトリックスとしての $\text{YNi}_4(\text{B,C})_x$ と共存していることがわかった¹³⁾(写真1)。不純物相の量と種類から、第一に、直接液相から相当量の目的相の析出が可能であること、第二に、包晶反応を経由して目的相が析出することなどの情報が得られ、経験的直感から直接液相から単結晶育成が可能であるとの強い感触を得た。

さらに、詳細に目的相の析出機構を探るため、Y系の化学当量比から出発した原料棒を作製し、赤外線加熱炉で局所的に溶解、ゾーン移動し、急冷後、その組織を光学顕微鏡、SEMを用いて詳細に観察した¹⁴⁾。写真2に光学偏光顕微鏡写真、及び観察された内部組織の模式図を示す。その結果、 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 相の析出機構が次のように判明した¹³⁻¹⁵⁾。

- ①. 単結晶 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ は $\text{Y}:\text{Ni}=2:5$ の融液 $\text{Y}_2\text{Ni}_5(\text{B,C})_x$ から析出する。
 - ②. 融液 $\text{Y}_2\text{Ni}_5(\text{B,C})_x$ は原料棒の $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ が分解溶解反応 $2\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C} \rightarrow \text{YNi}_2\text{C}_2 + \text{L}$ ($\text{Y}_2\text{Ni}_5(\text{B,C})_x$ に近い組成の液相)によって生成される。
 - ③. 原料棒の $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の分解反応、融液から単結晶 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の成長が定常的に行われ、平衡状態を保つ。
- ①~③の過程から、この物質は浮遊帯域溶解法を用いることによって単結晶育成が可能であることが判明した。このような解析から得られた相図を示す¹³⁻¹⁵⁾。このように、 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ は液相から包晶反応を経て単結晶化可能である。尚、この相図で組成が $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ から大幅にずれた領域は正確さにかける。また温度軸も目安程度であり不正確である。

4. 1. 3 単結晶育成

上記の考察に基づき、浮遊帯域溶解法を用いて $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の単結晶育成を行った。原料棒の多結晶試料は化学当量比

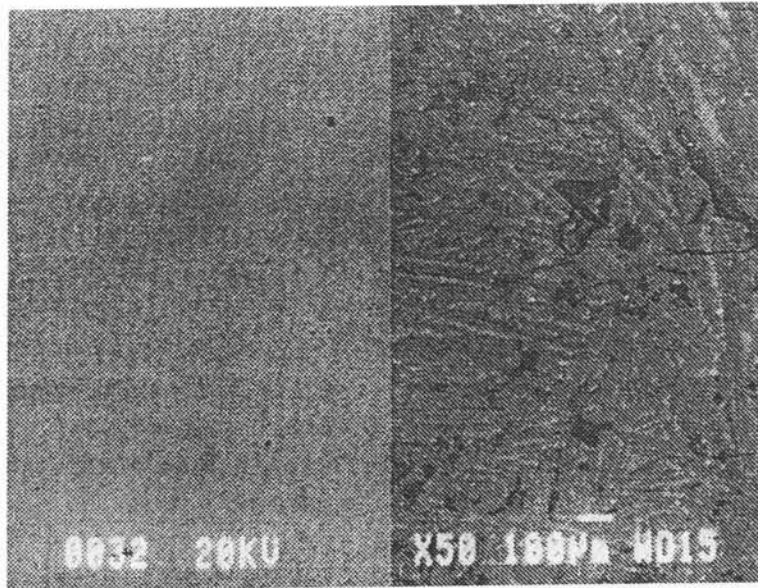


写真1 アーク溶解後、急冷された試料の組織 SEM 写真 (右) と単結晶の SEM 写真

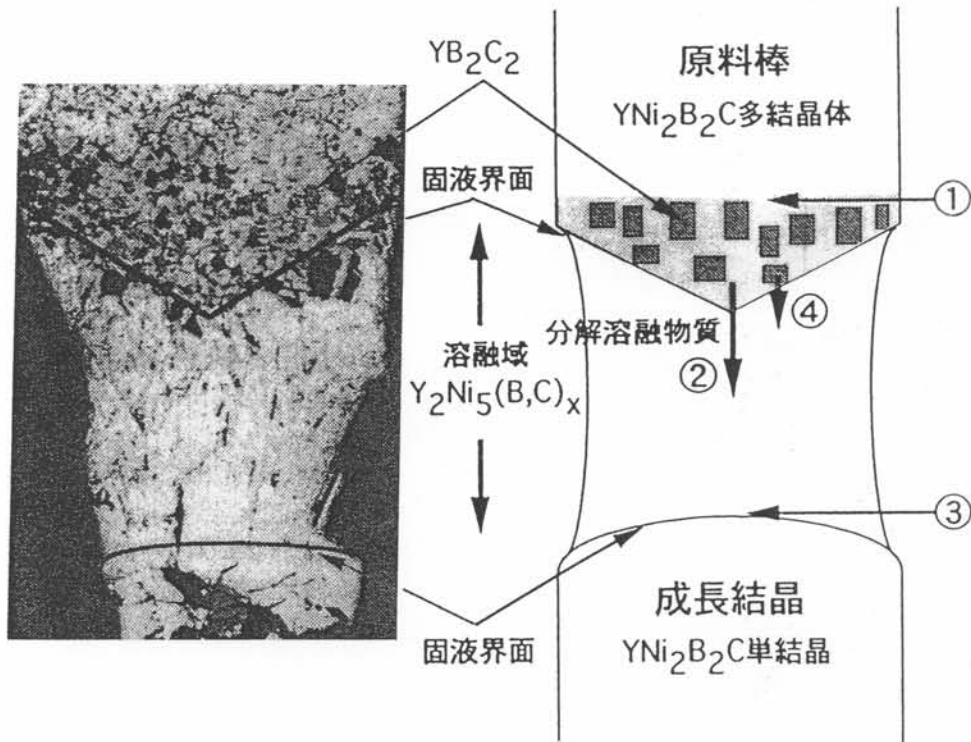


写真2 急冷された熔融帯の偏光顕微鏡写真(左)と、 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 単結晶成長機構の模式図 (右)

の原料組成から出発し、アーク溶解することで、直径約10 mmφ、長さ約15cmに成型されたものを使用した。原料は Y:99.9%, Ni:99.995%, B:99.8%, C:99.995%を用いた。試料は長時間高温にさらされ、わずかな残量酸素によっても酸化されることから、酸化を防ぐため高真空対応型赤外線集光加熱方式を用いた。成長炉内は高真空にした後、99.9999%高純度アルゴンガスをさらにモレキュラーシブスを用いたカラムを通し循環し、脱水、脱酸素を行った。この操作をすることによって単結晶育成期間中に試料の酸化を防ぐことができる。

同様な手法で $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の単結晶、 ^{10}B を同位体 ^{11}B に置換した単結晶も育成された。

写真3に育成された単結晶 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の一例を示す¹⁴⁾。直径7~10mmφ、長さ~10cmで、成長軸はほぼ ab 面内である。様々な実験から、単結晶性はその成長速度によって、結晶性、異相混入率が大きく変わることが判明した。写真4は成長速度依存性と SEM 観察により組織を比較したものである。成長速度は20mm/h から1.5mm/h まで5段階とした。この図からわかるように、3mm/h 以上の速度ではラメラ状の異相組織が単結晶内にセル成長したまま残留しており包晶反応が完結していないことがわかる。一方、1.5mm/h 以下では組織観察では全く異相混入が見られない単一組成である。1.5mm/h 以下0.5mm/h まで成長速度を下げてても結晶性やその他物性に際だった変化が見られな

かった¹³⁾。

単結晶育成に関しては、世界的に見るとアメリカ、アイオワ大学、エイムズ研究所の canfield 等¹⁶⁾、ドイツ、ゲッチンゲン大学の Winzer 等¹⁷⁾のグループがフラックス法で作製しているものに限られる。フラックス法は正攻法であるが、得られる試料が通常1mm 以下で、しかも多くの場合結晶成長の精密な制御ができない。したがって、得られる

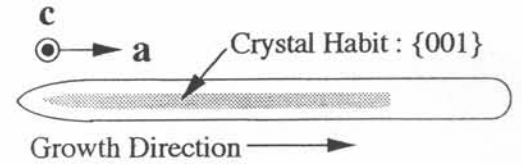
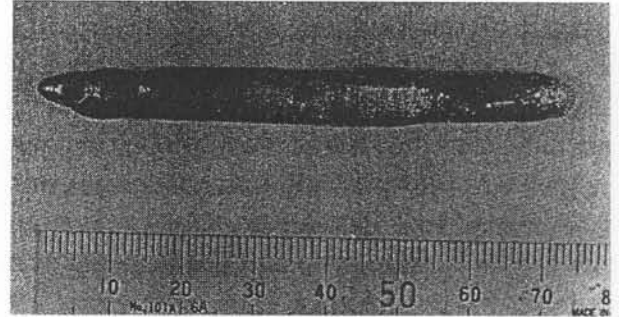


写真3 育成された $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 単結晶の一例 (上) と、結晶成長方向 (下)

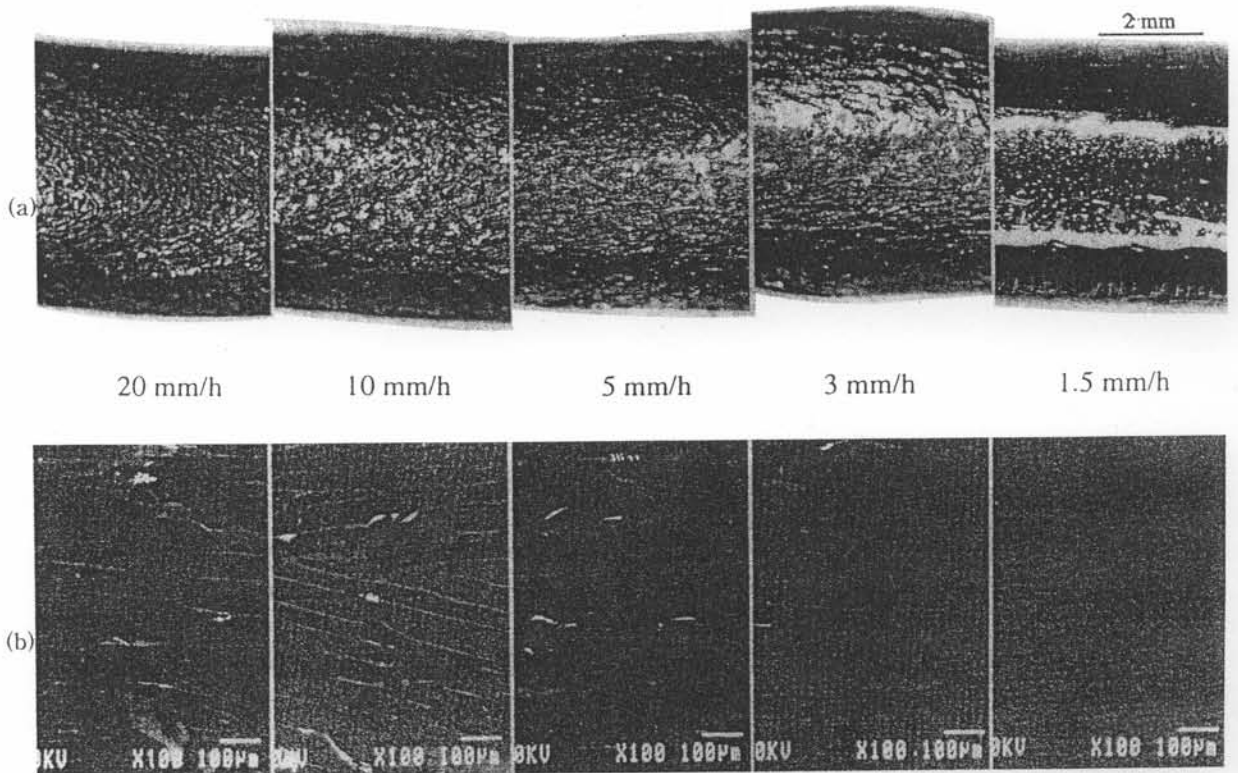


写真4 FZ法で育成された単結晶 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の表面構造 (a) と内部組織 (b) の成長速度依存性

単結晶の質の制御ができず、また歩留まりが極めて悪い欠点がある。RENi₂B₂Cの場合も例外ではなく、フラックス法で現在得られている単結晶は~1mm³以下の小さなものに限られている。これは通常の輸送現象などの測定はかろうじて可能であるが、以下に述べる中性子回折の実験には小さすぎる。我々の場合、単結晶として直径~10mmφ、長さ~10cm、体積約5cm³あり、中性子回折などにも十分である。

4. 1. 4 単結晶とその特性

4. 1. 4. 1 組織観察

育成された単結晶は艶のある金属光沢をしており、自然成長面としてファセット面(001)が現れている。結晶表面からX線ラウエ法によって調べた結果、多くの場合、育成された結晶全体が一つの単結晶をなしていることがわかった。

結晶内部は切断後、研磨し、光学顕微鏡、SEMにて観察した結果、単一相のYNi₂B₂Cであることがわかった。単結晶においては多結晶試料で見られた多くの割れ(クラック)が全く見られず、分析感度限界でY:Ni=1:2である。B、Cに関してはEDAXでは定量性がないため他の分析法(高感度誘導結合プラズマ法)で解析した。

4. 1. 4. 2 物理、化学分析

不純物の原因として、原料の純度がまず問題である。使用したYの純度は99.9% (金属元素で)である。この原料の主な不純物はTaで、~100ppmあることが判明した。現在、Taの混入を避けるため、純度99.99%のYを用いて結晶育成を行っている。

Bに関しては純度が99.8%であったため、他の不純物を知るため独立に蛍光分光法による元素分析を行った。その

結果、¹⁰BはAl, Mg, Si, Ca(主要4元素)が相当量検出された。この方法では元素の絶対存在値はわからないが数100ppm含まれていると推定される。¹¹Bに関してはCa, Si, Fe, Mgが微量検出されたのみでAlは検出されなかった。Cu, Mnが微量検出されたが、その他の元素(Bi, Ba, Pb, Mo, As, Ga, Nb, V, Sn, Cd, Sb, Ag, Ti, Ni, Zr, Co, Cr, W, Zn, Ta)は全く検出されなかった。

軽元素であるB, CはEDX, EPMAでは精度良く決定できない。そこで高感度誘導結合プラズマ法質量分析(ICPMS)、誘導結合プラズマ分光分析(ICP-AES)を用いて単結晶YNi₂B₂C, HoNi₂B₂Cの元素分析を行った。その結果を表1に示す。Y系, Ho系両者で多結晶の場合、Cに数%から10数%の欠損があることがわかる。単結晶ではB, Cにおいても検出誤差内で組成比からのずれは検出されなかった。

Niに関しては99.995%は現在入手可能な最も高純度なものである。

ここで述べられたように、出発元素の純度が当初から最適だった訳ではない。その後、出発元素と結晶育成の条件の関連を様々な実験から調べた結果、結晶育成に関して原料の純度が極めて重要であることがわかった。上述した結晶育成の結果は上述された出発組成に基づいたものである。現在、出発原料の純度をさらに高め、さらに結晶育成条件に検討を加えた結果、きわめて良い結晶性、高い純度の単結晶が得られている。詳細は現在検討中である。

4. 1. 4. 3 結晶性の評価

2 結晶法平行X線で単結晶YNi₂B₂Cのロックンカー

表1 YNi₂B₂C HoNi₂B₂Cの微量不純物分析及び組成分析の結果

	Y or Ho	Ni	B	C
YNi ₂ B ₂ C				
(Polycrystal)				
EDX	1.00	2.05		
ICP-IR	1.00	2.07	2.03	0.971
(Single Crystal)				
EDX	1.00	1.94		
ICP-IR	1.00	2.00	1.99	1.02
ICP+MS	1.00±0.01	1.91±0.04	1.98±0.04	
HoNi ₂ B ₂ C				
(Polycrystal)				
EDX	1.00	2.15		
ICP-IR	1.00	2.05	2.00	0.868
(Single Crystal)				
EDX	1.00	1.86		
ICP+MS	1.00±0.01	2.06±0.03	2.11±0.03	
ICP-IR	1.00	1.98	2.00	0.966

ブの測定を行った。その結果、ブラッグ点(0,0,8)における反射のロックンカーブの半幅は 0.063° であり、サテライト構造やピークの分裂など全く観測されないことから、結晶性は極めて良いといえる。ロックンカーブの測定例を図4に示す。中性子回折でも同様の結果が得られ、軽元素の格子点を含めて結晶性は極めて高いものであることがわかった。

BやC等の軽元素はしばしば欠損や格子間位置などへの余剰侵入現象が見られるがX線回折、中性子散乱の実験からはこれまでのところこのような欠損、余剰元素等は観測されていない。

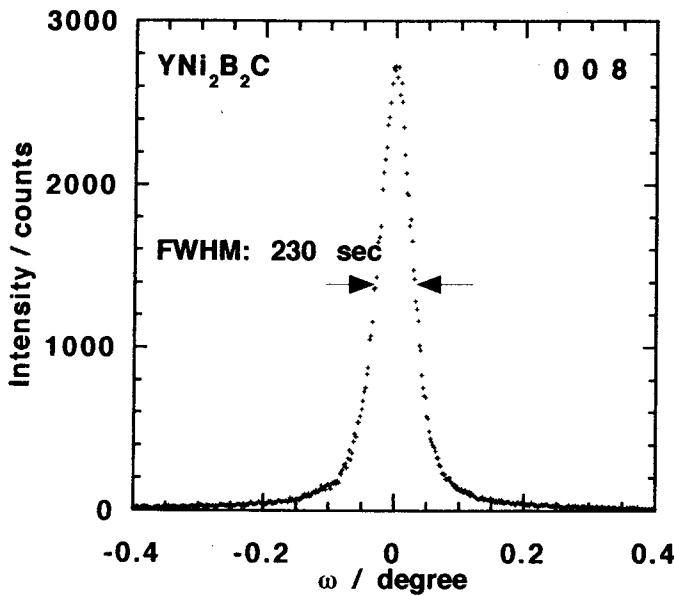


図4 単結晶 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の (0,0,8) ブラッグ反射のロックンカーブの一例

4. 1. 4. 4 超伝導特性

アーク溶解後の多結晶試料、及び単結晶試料 (as grown で熱処理なし) の超伝導特性を図5に比較した。磁化はスクイド磁束計を用い、外部磁場5G中で測定されたものである。この図から単結晶は転移点幅が 0.4K と鋭く、転移点も 1K ほど高い。磁化のヒステリシス曲線は単結晶においては多結晶よりヒステリシスの幅が小さく、 H_{c2} 近傍ではほとんど閉じてしまう可逆状態に近い状態が出現している。このことはピン止め力が小さいことを意味している。さらに H_{c2} 近傍では図6に見られるようなピーク効果が観測された。これに関しては5. 7で詳細に述べる。この物質発見当初、結晶構造から強い2次元の電子状態であろうと推測されたが、超伝導特性、特に H_{c2} はせいぜい15%程度の異方性しか見られない ($H_{c2}^{ab} > H_{c2}^c$)。また、超伝導転移点の圧力効果は負で小さく、 $dT_c/dp \leq -0.2\text{K/GPa}$ である¹⁸⁻²²⁾。

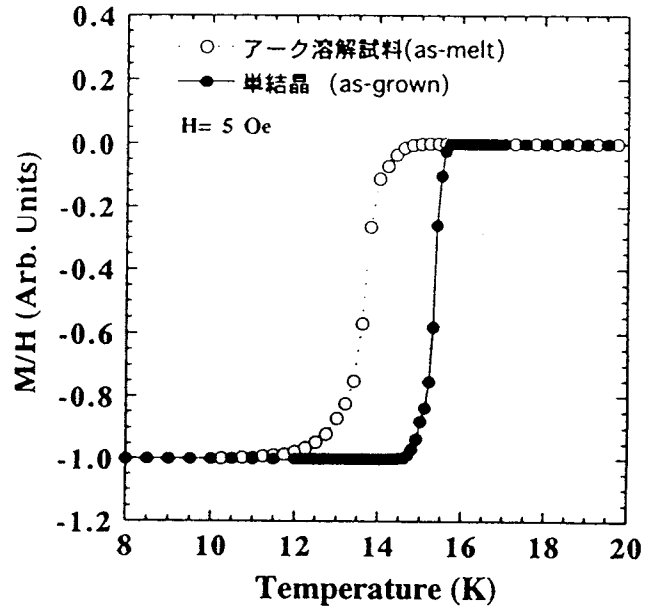


図5 アーク溶解多結晶と FZ 法で育成された $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 単結晶の超伝導転移点の比較

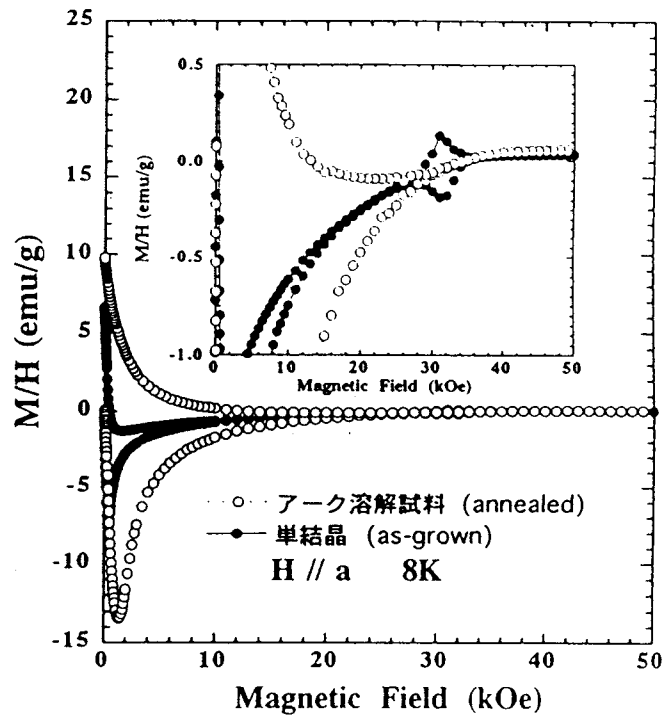


図6 アーク溶解多結晶と FZ 法で育成された単結晶 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の磁化曲線の比較

4. 1. 5 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の物性

4. 1. 5. 1 電気抵抗

単結晶 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の電気抵抗を図7に示す。電気抵抗の温度依存性は常温付近からほぼ直線的に減少し、低温で $\rho = \rho_0 + AT^2$ で良く記述される。比例係数 A は、 1.4×10^{-9}

$\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ (a 軸) で電子比熱係数 $\gamma=21\text{mJ}/\text{K}^2\text{mol}$ の値とユニバーサルな関係式³⁾を良く満たしている。異方性は結晶構造から類推されるほど大きくはなく、300K で $\rho_c/\rho_a=86\mu\Omega\text{cm}/75\mu\Omega\text{cm}=1.15$, 残留抵抗値で $\rho_{0c}/\rho_{0a}=6.2\mu\Omega\text{cm}/2.56\mu\Omega\text{cm}=2.42$ である。残留抵抗比 RRR は a 軸, c 軸方向で13.9, 29.3となる。この RRR 値は比較的lowく、何らかの結晶の不完全性が残っていることがわかる。これは、前述のように X 線回折, 中性子回折などの手法では検出困難であった。微量の B や C の原子状欠陥などが原因として考えられるが現在のところ明らかでない。

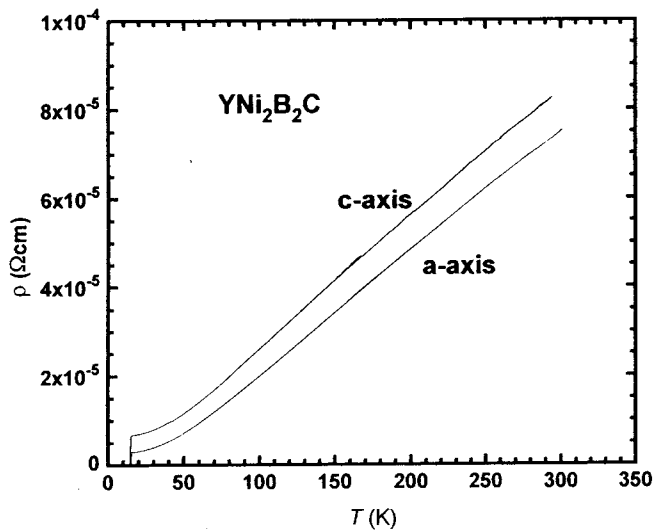


図7 単結晶 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の電気抵抗の音頭依存性

4. 1. 5. 2 磁気帯磁率

$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の磁気帯磁率の温度依存性は低温でわずかに上昇傾向を示すが、ほぼ温度に依存せず、 $\chi=6.65\times 10^{-7}\text{emu}/\text{g}$ (c 軸) である。この値はユニバーサルな χ - γ 関係式²⁾を満たしている。

4. 1. 5. 3 比熱

70K 以下0.3K までの比熱を熱緩和法を用いて測定した。その結果、高温側は格子からの寄与が主で、デ바이温度は222.8K ($17\text{K} < T < 26\text{K}$) である。この値は Hilscher 等²³⁾ の多結晶の測定結果と良く一致する。しかし、この値は熱膨張係数の解析から求められた値500K~600K と大きく異なる²⁰⁻²²⁾。この違いは、低温でのフォノンの比熱への寄与が異常であることに起因すると思われる²⁴⁾。低温では、超伝導に伴う鋭い飛びが観測され、 $\Delta C/C$ (電子比熱のみ) = 1.77で BCS 弱結合の値1.43よりやや大きい。特徴的なことはゼロ磁場での超伝導状態のエントロピーと、 T_c 以上から電子比熱の延長を正常状態の電子状態と仮定したエントロピーが一致しないことである^{23,25,26)}。この矛盾は、 T_c 以下の温度での正常状態の電子比熱を高温側から単に温度の一次に比例すると仮定し、延長したことに原因がある。磁場12T ($> H_{c2}$) 中での比熱の結果では T_c 以下で比熱が増大し $T=0\text{K}$ への外挿値で約 $C/T(0\text{K})_{\text{exp}}/C/T(0\text{K})_{\text{extrapolate}}=4.2$ 倍の増大が見られる (図8)。このことは T_c 以下の電子状態に何らかの強い電子相関効果があることを強く示唆する。この強い電子相関として電子-格子相互作用が関与している可能性がある。中性子非弾性散乱の結果からは、音響フォノンの強いソフト化が見られ、 T_c 以下で超伝導秩序パラメーターを直接反映するような局所的な新しいフォノンモードが急激に成長してくることが実験的に見つかってい

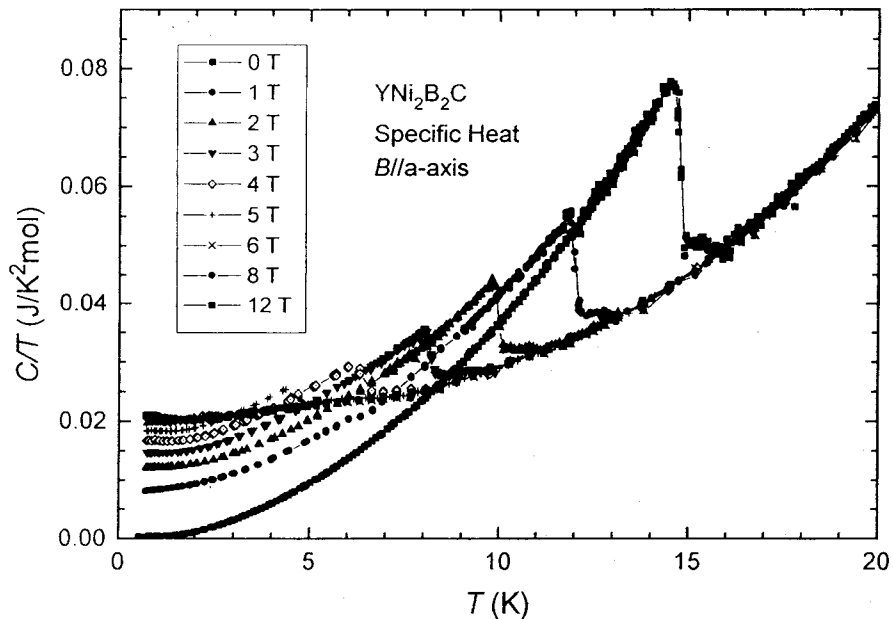


図8 単結晶 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の磁場中比熱

る(中性子散乱の項目参照)²⁷⁻³⁰。超伝導状態でこのようなフォノンモードとの強い結合現象はこれまで観測された例がなく、新しい現象として大変興味深い。

4. 1. 5. 4 ドハースファンアルフェン効果

本研究にて育成された $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 単結晶試料を用いてドハースファンアルフェン効果が観測された³¹⁻³⁷。現在のところ、 $[001]$ を中心として $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ の5本のブランチが観測されている。 α, β, γ ブランチの周波数は $[001]$ 方向でそれぞれ504T, 6960T, 11700Tである。Goll³⁸等によるさらに高感度の実験では10数本のブランチが同定されている。バンド計算の結果によれば³⁹⁻⁴³、状態密度はフェルミ面上で鋭いピークを持ち、Ni3d電子がおもに、B2p, C2p, Y5d電子がそれぞれわずかに寄与している電子構造となっている。バンド自身はほとんど3次元的で、当初、結晶構造から類推されたような層状電子構造ではない。これは電気抵抗(5.1参照)、 H_{c2} (5.9参照)等の異方性が小さいことと矛盾しない。

ドハースファンアルフェン信号のうち、最も信号強度が強い α ブランチは極値断面積がブリリアンゾーンの1.2%であり、Lee等⁴³の結果によれば、 Γ 点近傍にあるほぼ球対称の小さい電子ポケット(18番バンド)のそれとほぼ一致する。この α ブランチのバンド質量は約 $0.35 \pm 0.01 m_0$ である。そのほかのバンドは実験とどのように対応するか明確ではない。現在、小口等⁴⁴はさらに精密なバンド計算を行っており近い将来その対応が可能となろう。

ドハースファンアルフェン効果に対応して、低温で磁気抵抗に同様の振動効果(Shuvnikov-de Haas Oscillation)が観測された^{45,46}。振動は現在のところ1種類で周期がドハースファンアルフェン振動の α ブランチの周期と全く同一であることから、同じフェルミ面からの信号と同定した。

この物質で特徴的なことは、ドハースファンアルフェン信号が H_{c2} 以下の超伝導状態でも観測されることである³¹⁻³⁷。しかも信号強度は低磁場では減衰するが磁場が、 0.2H_{c2} 付近の混合状態奥深くまで観測されることである。その一例を図9に示す。これまでこのような例としては、1976年、Graebner-Robbins⁴⁷により $2\text{H}-\text{NbSe}_2$ で初めて指摘されて以来、 Nb_3Sn ⁴⁸、 CeRu_2 ⁴⁹の例があるだけである。この実験事実は、超伝導状態でも正常状態と同様に超伝導電子の軌道運動がランダウ量子化されていることを意味しており、磁場中での超伝導の取り扱いに新しい概念を導入する必要があることを示唆している。最近、理論的にも精力的な研究がなされており、特にWasserman-Springford⁵⁰の超伝導のquasi-particlesがあたかも電子と同じ様なランダウ量子化を起こすとする取り扱いが実験結果を良く説明するように見える。今後、超伝導の対称性を含めたより精密な実験と理論との比較検討が必要と思われる。

ドハースファンアルフェン効果は $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 系で

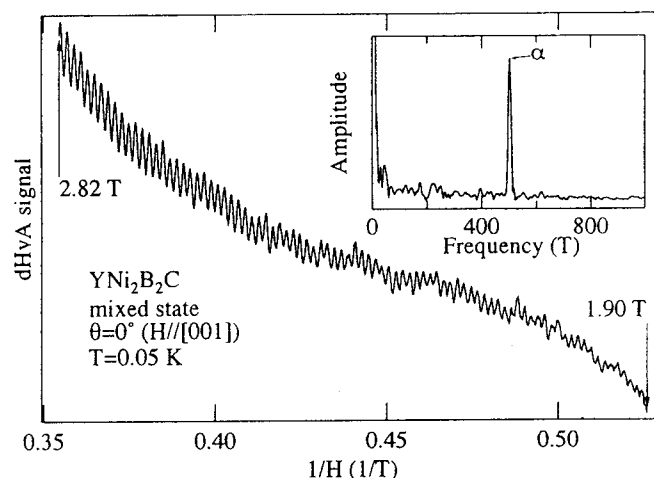


図9 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の混合状態でのドハースアルフェン効果による振動信号の挿入図はそのフーリエスペクトラム

も明瞭に観測された³⁶。 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の場合の α ブランチに対応すると思われる、周期が655Tの強い信号が $[001]$ 方向で観測されるが、わずか 2°c 軸から傾けただけで信号が2本に分裂し、信号強度も急激に減少する。周波数の角度依存性も $[001]$ 付近で急速に変化する。このような特異な振る舞いは、 Ho の磁気モーメントが反強磁性的秩序状態にあり、その磁化過程(5.8参照)で見られた不連続的な変化と関連しているかもしれない⁵¹。現在詳細な実験を行っている。

4. 1. 5. 5 NMR

NMRは電子状態の微視的情報を得るために極めて有効な手段である。特に、この超伝導体はNiを含むため、3d電子の磁性がどのように超伝導状態発現に影響を与えているかが興味焦点である。スピン-格子緩和時間 T_1 は $T_1 T = \text{一定}$ (Korring則)が低温では成立しないことから反強磁性相関が強い系であることが指摘されてきた^{52,53}。また、超伝導転移点以下での T_1 の振る舞いは指数関数的にならないこと(指数関数的であるとする報告もある⁵⁴)、 T_c 直下でコヒーレンスピーク(Hebel-Slichterピーク)が見られないことから超伝導が単純なs波ではないことが主張されてきた⁵⁵。Niが磁性元素であることから超伝導がd波である可能性も指摘されている。しかしながら、実験的には、超伝導以下で線幅が急速に広がること、スペクトラムには T_c 以下で超伝導を反映するものとしなないものに分裂し、不均一超伝導状態が出現していることなどいくつかの問題点が常にあった。この問題は我々の単結晶を用いることで解消され、これまでの問題が粉末試料に起因していることが明らかになった(単結晶でも粉末にすると共鳴スペクトルが分裂することから、粉末にすることによる歪み効果が極めて大きいと推定される)。現在実験の途中であるが、単結晶においても① Hebel-slichterピークは観測されない

こと② T_1 の温度依存性が T_c 以下で指数関数的でないことが得られている。

4. 1. 5. 6 熱伝導度, 熱膨張係数

熱伝導度⁵⁶⁾は77Kでa軸, c軸方向でそれぞれ $\kappa_a=280$ mW/Kcm, $\kappa_c=200$ mW/Kcmであり, 温度減少とともに40 K付近から急速に減少する。 T_c では明瞭な κ の減少が観測され, 磁場をかけることでこれが復活する。

熱膨張係数²⁰⁻²²⁾ α は $9 \times 10^{-6} K^{-1}$ (300K)と極めて小さい。これより求められたデバイ温度は $\Theta_D=500-600$ Kに達する(300Kまでの測定では不十分)。この値は比熱から求められた値 ~ 220 Kと全く一致しない。これは低温でのフォノンのソフト化によるものと考えられる。一方, 高压X線回折の結果より得られた圧縮率 $B=200-300$ GPaと良い一致を示す²⁰⁻²²⁾。

4. 1. 5. 7 ピーク効果

単結晶 YNi_2B_2C の超伝導磁束状態の磁化過程はヒステリシスが小さく, 典型的な第2種超伝導体の磁化特性を示す(図6)。 H_{c2} 近傍では顕著なヒステリシス効果が再び現れ, いわゆるピーク効果を示す。ピーク効果を含めた磁気相図を図10に示す。これより, $H_{c2}(0)=7.0$ Tよりコヒーレンス長 $\xi=68.6$ Å, $H_{c1}(0)=350$ Gよりギンズブルグ-ランダウパラメーター $\kappa=17$, 超伝導磁気侵入長 $\lambda=1166$ Åを得る。最近, ピーク効果の起源に関して, Fulde-Ferrell^{57)-Ovchinnikov-Larkin⁵⁸⁾(FFLO)相が新しい超伝導相として出現しているとする理論的指摘⁵⁹⁾がある。FFLO相出現の条件として, 常伝導状態でのスピンプアリ磁性が大きく, 超伝導 H_{c2} がパウリ極限(クロングストン極限)で制限されてパウリ磁性によるエネルギーが超伝導の凝縮エネル}

ギーより大きい必要があるが, この物質の常磁性帯磁率は $\chi=7.65 \times 10^{-7}$ emu/gと小さく, パウリスピン効果による磁気エネルギー ($E_{core,paramag} = \pi \xi^2 \chi h^2 / 2 = 1.7 \times 10^{-8}$ erg/cm)の得は, 超伝導エネルギー ($E_{core,super} = \pi \xi^2 H_c^2 / 8\pi = 5.0 \times 10^{-7}$ erg/cm)の3.4%にすぎない。この事情は $CeRu_2$ でも同様であるが, その比は約30%⁶⁰⁾である。また, FFLO相は1次転移である可能性があるが, 比熱には異常が見られない²⁴⁾。磁化の磁場変化(熱的に非平衡)にはピーク効果が現れるが温度依存性(熱平衡)には現れないこと, 臨界電流密度の磁場依存性はFFLO相から予想される秩序パラメーターの節が現れることによる臨界電流密度の減少が見られないこと⁶¹⁾などFFLO相の存在には否定的であり, このピー効果の起源に関してはコレクティブピンングと考えるのが妥当であると思われる^{61,62)}。しかしながら, FFLO相を実験的に否定する決定的実験事実はないので, 今後, STMや中性子回折など, より直接的かつ微視的実験が必要不可欠である。

4. 1. 5. 8 強磁場磁化過程

パルス強磁場下, 36Tまで磁化を測定した。 YNi_2B_2C は H_{c2} 以上では弱い常磁性で, 高磁場帯磁率は低磁場のそれと一致する。 H_{c2} 近傍ではピーク効果を再現できた。

$HoNi_2B_2C$ は $T_c=8$ K, $T_N=5.8$ Kの反強磁性体である。ゼロ磁場下ではさらに $T_{N1}=5.2$ K, $T_{N2}=4.7$ Kで磁気相転移を示し, インコメンシユレートな複雑な磁気構造をとることが知られている^{63,64)}。c軸方向が難易軸である。 $H//a$ の場合, 磁化は1T以下で3段のステップ構造をとる。この様子を図11に示す。 $H//c$ では小さな2段の磁化の飛びが10Tから15Tにあり, 30T付近で大きく磁化が飛ぶ(図12)。磁化の大きさが約 $9\mu_B$ あり Ho モーメントの飽和値に近い値となる。このような複雑な磁化曲線はスピン間相互作用が長距離に及びかつ電子状態と磁気状態が密接にかかわっていることを示唆している。詳細な磁気構造の解析は現在中性子回折を用いて解析しているところである⁶⁵⁾。

4. 1. 5. 9 中性子回折

中性子回折のためにBを, 同位体である ^{11}B に置換した単結晶を育成した。 ^{11}B の純度は99.5%であり, ^{10}B が0.5%含まれている。分析結果によれば天然Bで検出されたAl, Mgはほとんど検出されなかった。しかしながら, 単結晶育成を行うと天然Bの場合と ^{11}B の場合では明らかに違いが見られた。 ^{11}B の場合, 融液が長時間融体移動後粘性を失い不安定になる傾向が見られた。この理由は, おそらく分析では通常検出できない ^{11}B に含まれる酸素, あるいは非金属元素不純物が次第に融液に蓄積されるためと考えられる。

超伝導発現機構及び超伝導と磁性との関連を調べるため, 単結晶 $YNi_2^{11}B_2C$, $HoNi_2^{11}B_2C$ を用いて中性子非弾性散乱の実験を行った²⁸⁻³⁰⁾。フォノンに関しては, $Q=(0.25, 0, 8)$ を選び, 低エネルギー側を中心に散乱強度スペクトルの温度依存性を測定した。その結果, 光学フォノンの一つの

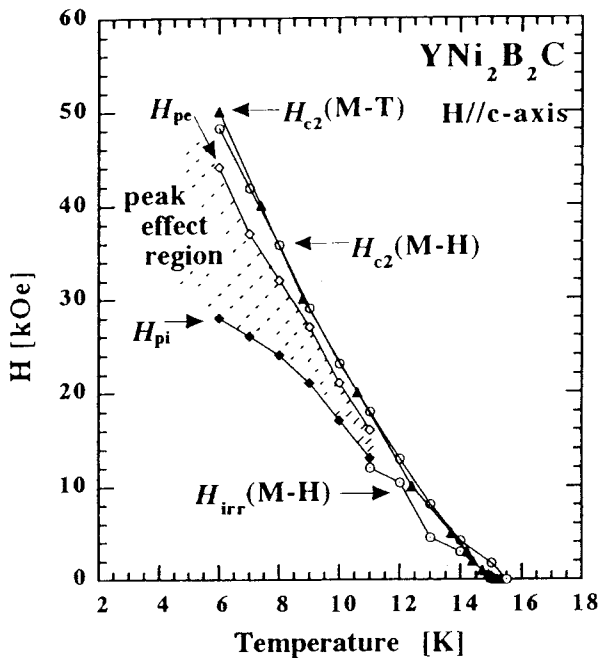


図10 単結晶 YNi_2B_2C の超伝導磁気相図

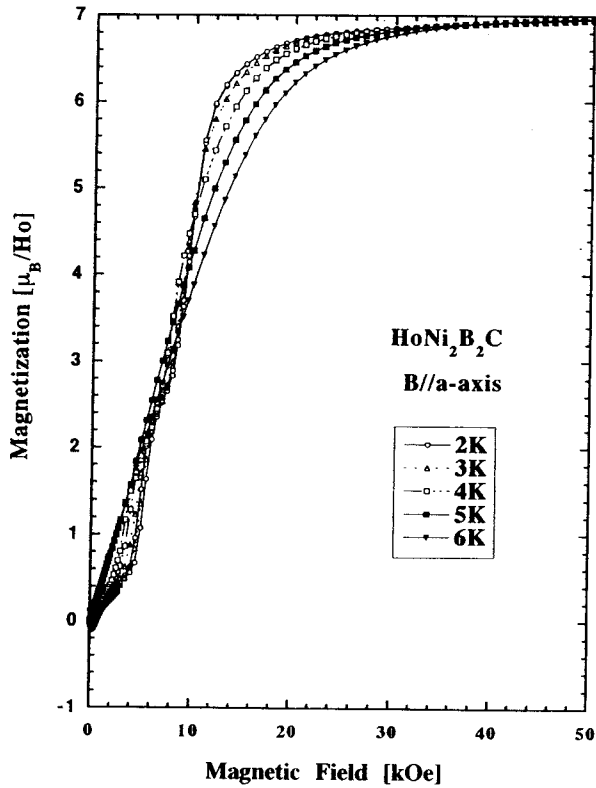


図11 単結晶 $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の磁化曲線

ブランチが常温付近から急激に低エネルギー側へシフトするフォノンソフトニング現象が観測された。この現象は $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ で既に知られている現象と本質的に同じ現象であると考えられる。このソフトニング現象は約50K以下になると約6meV 付近に幅の広いピークを持つがそれ以下の温度で温度依存性を示さない。ところが、 T_c 以下になると、温度の減少とともにさらに低エネルギー側の4.7meV 付近に鋭いピークが成長し始める(図13)。このピーク強度はあたかも超伝導の秩序パラメータと同様の温度依存性を示すことから超伝導発現によって引き起こされた何らかの励起モードであると考えられている。このような励起モードは超伝導体で観測されたのは初めてであり詳細はまだ明らかでない。今後の問題である。

一方、 $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ は極めて複雑で現在なお解析中であるが、インコメンシュレート相ではc軸方向にはほぼ22枚周期であること、磁場とともにスピンのそろいが、そのそろい方がCeBi等のようにスピクラスタ的(連続的でない)であること等がこれまでのところ明らかにされた⁶⁵⁾。

4. 2 近藤絶縁体の研究

4. 2. 1 FeSi

この物質は歴史的に古く1960年代の後半からベル電話研究所で3d 遷移金属とSi との化合物として広くかつ精力的に研究された。3d 遷移金属珪素化合物としてはFeSi は極めて特異で、結晶構造は立方晶に属するB20型(図14参照)、

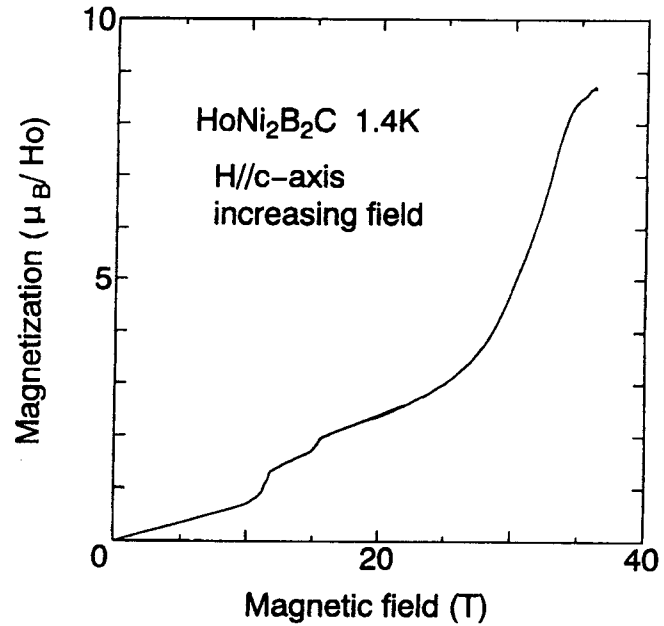


図12 単結晶 $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の強磁場下での磁化曲線

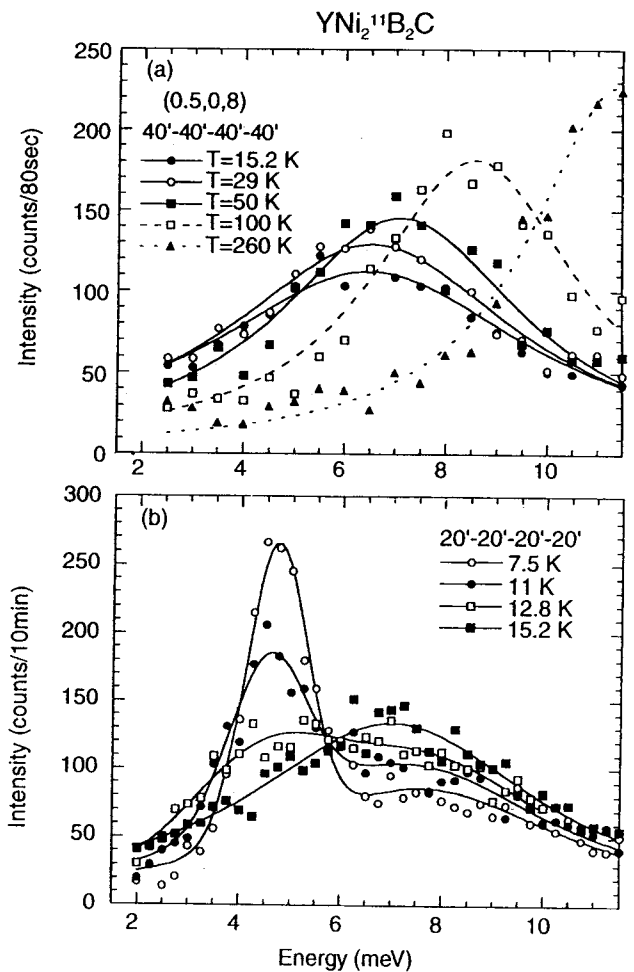


図13 単結晶 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ のフォノンエネルギースペクトルの温度依存性。上図は $Q = (0.5, 0, 8)$ で $T > T_c$ の時、下図は $Q = (0.55, 0, 8)$ で $T < T_c$ の時

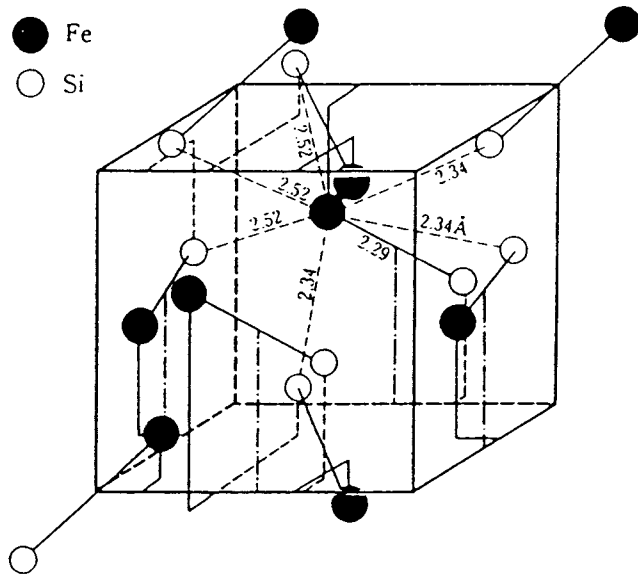


図14 FeSiの結晶構造

電気的特性は半導体的である^{66),67)}。低温の電気抵抗から得られたギャップは約55meVと小さいが、光電子分光ではさらに小さいギャップがフェルミ面上にあることが報告されている⁶⁸⁾。磁気特性も極めて異常で磁気帯磁率は約500Kに極大を示し、低温側で急速に減少し非磁性的になる⁶⁹⁾。70K付近から低温側で再び上昇に向かうが、これは通常、 $Fe_{1+x}Si_{1-x}$ なる固溶幅が存在することによる他の磁性を持つFe化合物が不純物として混入するためと考えられてきた(相図上は $x = \pm 2\%$ 程度固溶幅がある)。しかし、これが不純物相の混入によるか、本質的な性質かは現在でも明らかでない。いずれにしろ、このような低温に於ける異常な物性は温度効果とともに強い電子相関効果によって電子状態にギャップが発生するとによるものと考えられている。

本研究では低温領域、特にこれまで測定されていない1K以下での諸物性を調べる目的で、高純度原料(Fe:99.999%, Si:99.99999999%)を用い、極めて清浄な雰囲気中で細心の注意を払い、浮遊帯域法を用いて単結晶を育成し、電気抵抗、磁気抵抗、比熱を測定した。途中経過であるが新しく得られた諸特性について以下に示す。

4. 2. 1. 1 電気抵抗

図15に1K以下の電気抵抗の温度依存性を示す。これまでの報告によれば低温で抵抗値が飽和するものが多かった。しかし、本研究で得られた単結晶の電気抵抗は1K以下でも急速に上昇し最低温度20mKまで飽和しない。温度依存性は単調ではなく、0.2K付近で肩が見られ、この温度付近から低温側でより緩やかな温度依存性に変わる。このことは、抵抗の起源に2種類あるように見える。すなわち、電子状態として単純な単一ギャップを仮定する半導体的描像が良くないことを示している。また、これまでの報告にあるように抵抗が高温側で単純な温度のべき関数としては表す

ことができない。我々の結果が本質的かどうか現時点では明らかでないが、このような低温で飽和しない温度依存性は初めてであろう⁷⁰⁾。この問題の先駆的な物質として知られているCeNiSnにおいては、最近、良質の結晶が得られるにつれ電気抵抗は金属的振る舞いを示し、電子状態のギャップは存在しないと見るのが本質であろう。FeSiはこれとは対照的であるように見える。いずれにしろ、このような絶縁体的、あるいは極めて少数キャリア系の振る舞いは欠陥を含むあらゆる不純物に極めて敏感であることが知られており、より緻密且つ慎重な実験が必要である。

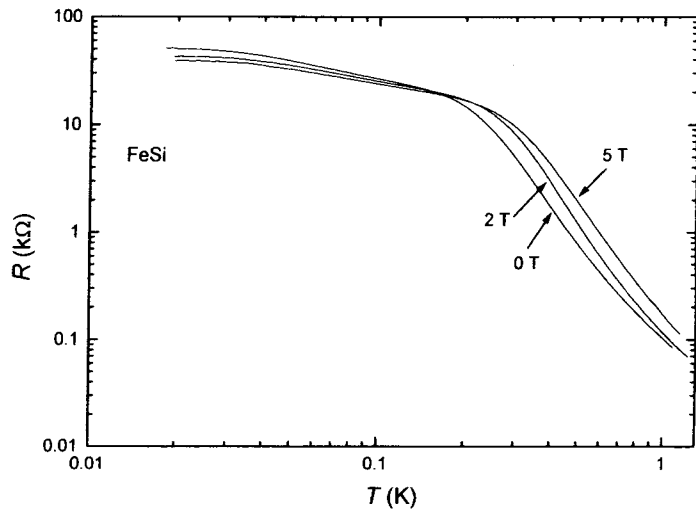


図15 単結晶 FeSi 磁場中電気抵抗率の温度依存性

4. 2. 1. 2 磁気抵抗

磁場17Tまでの磁気抵抗を図16に示す。0.2K以上では磁気抵抗は大きな正の値(200%以上)であるが、それ以下では負の比較的小きな値に転じ、その絶対値は温度低下とともに増大する傾向が見られる。何れの領域でも高磁場で飽和する傾向がある。さらに~0.2K以下の温度では低磁場に磁気抵抗の鋭いディップが見られる。これは最低温度領域まで見られ、低磁場領域ではヒステリシスが現れる。この原因は明らかでなく現在詳細に検討中である⁷⁰⁾。

4. 2. 1. 3 比熱

0.4Kから70Kまでの比熱を緩和法で測定した。その結果を図17に示す。特に驚くべきことは、低温での比熱がほぼ温度の1次に比例し、あたかも自由電子系と同様な振る舞いをする。これを仮定すると、高磁場下では $\gamma = 2mJ/molK^2$ を得る。このような振る舞いは半導体的電子状態からは全く期待できない。

4. 3 その他の化合物

新しい試みとして、低温で強い電子相関効果で電子状態にギャップが発生する化合物として知られている $Ce_3Pt_3Bi_4$ 、 $Ce_3Au_3Bi_4$ を取り上げ単結晶育成をBi過剰のセルフフラックス法で試み、磁化率を測定した。その結果、 Ce_3Pt_3

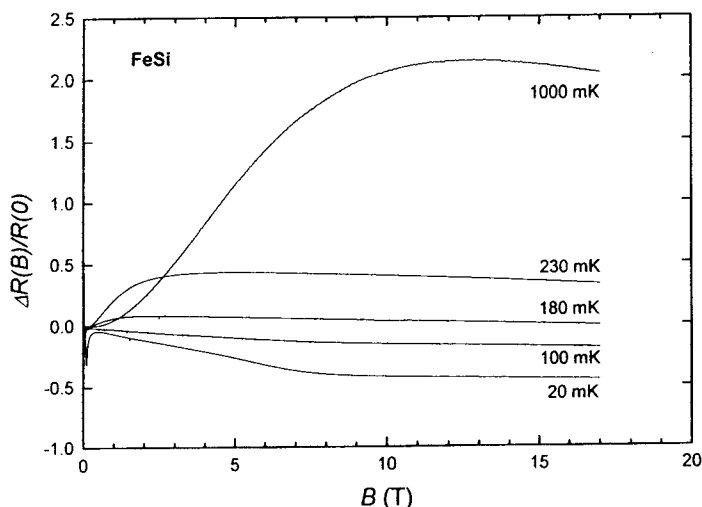


図16 単結晶 FeSi の低温磁気抵抗

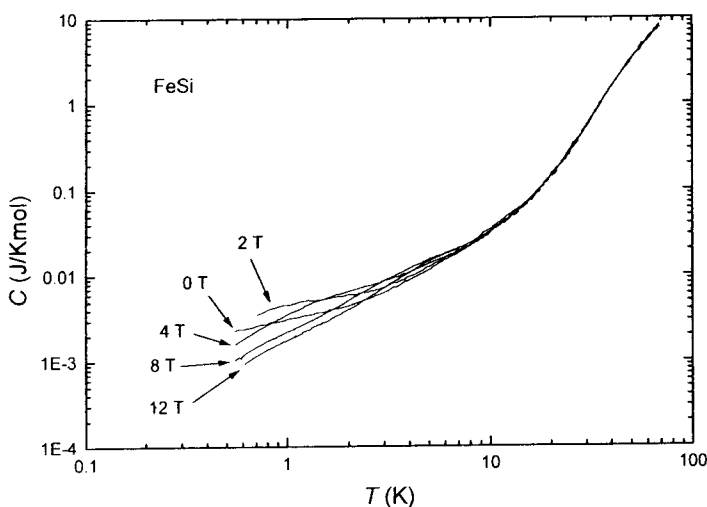


図17 単結晶 FeSi の磁場中比熱

Bi₄は73Kに磁気帯磁率の極大があり低温では非磁性的であるが、Ce₃Au₃Bi₄は高温からCurie-Weiss的であり3.4Kで鋭いピークを持つことからこれ以下で反強磁性的秩序状態が発生したものと考えられる。

この物質はY₃Au₃Bi₄型の一連の化合物の一つであるが、詳細な結晶構造が不明であった。そこで4軸結晶解析装置を用い結晶構造を決定した^{71),72)}。それによれば、両者、立方晶、空間群I-43d, #220で、Z=4、格子定数はPt化合物でa=10.046 Å, Au化合物でa=10.181 Åである。この物質は空气中で反応し、数日で粉末化してしまう。

5 結 語

本研究では、磁性と超伝導を中心として、比較的高いT_cを持つ最近新しく発見された稀土類を含む硼化炭化物RENi₂B₂C系の低温電子物性、中性子回折などの実験的研

究を高純度大型単結晶を用いて行った。この系の高い超伝導転移点は強い電子格子相互作用に起因することが比熱、中性子回折の実験から示唆された。ドハース ファン アルフェン効果、シュブニコフ ドハース効果によってYNi₂B₂C系の電子状態が明らかにされた。超伝導はd波の可能性があるとNMRにより指摘された。HoNi₂B₂C系はその磁気状態、電子状態ともに極めて複雑であることが中性子回折、ドハースファンアルフェン効果で指摘された。これは、T_N以下でのスピン配列と超伝導との多彩な競合現象の結果の一幕であろう。このように、磁性超伝導体の研究がRENi₂B₂Cの高品質大型単結晶が育成できることでようやく本格的研究ができるものと期待される。ボルトックスを含んだ新しい磁束状態も理論的に予言されており、その検証を含めて将来の発展が期待される分野である。

1K以下のFeSiの電気抵抗、磁気抵抗の測定によって、低温領域に2つの伝導機構があることが初めて明らかになった。電気抵抗は20mKでも飽和せず、典型的物質とされるCeNiSnとは対照的である。強い電子相関効果の本質がどのようにこれらの物質に現れるかを明らかにする事は今後の極めて重要な固体物理学の課題であろう。

参 考 文 献

- 1) 多くの総合報告書、国際会議報告書など数多くあるが一例として、P. Fulde, J. Phys. F: Met. Phys.18 (1988), 601, N. Grewe and F. Steglich, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths vol. 14, Chapter 97, p343, P. Fulde, J. Keller and G. Zwicknagl, Solid State Physics, Vol. 41 (1988) p.1. など。最近の発展まで含めた教科書として、A. C. Hewason, The Kondo Problem to Heavy Fermions, (Cambridge University Press) 1993.
- 2) P. A. Lee, T. M. Rice, J. W. Serene, L. J. Sham and J. H. Wilkins, Comments in Solid State Phys. 12 (1986), 99.
- 3) K. Kadowaki and S. B. woods, Sold State Commun. 58 (1986), 507.
- 4) F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz and H. Schafer, Phys. Rev. Lett. 43 (1979), 1892.
- 5) 多くの文献があるが単行書として、Superconductivity in Ternary Compounds I, II, edited by M. B. Maple and O. Fischer, Springer Verlag, 1982, 総合報告書として、O. Fishcer, Ferromagnetic Materials, Vol. 5, chapter 6, p. 465, Ternary Superconductors (Proceedings of The International Conference on Ternary Superconductors held September 24-26, 1980, Lake Geneca, Wisconsin, USA) edited by G. K. Shenoy, B. D. Dunlap and F. Y. Fradin, North Holland, 1981.
- 6) R. Nagarajan, C. Mazumdar, Z. Hossain, S. K. Dhar, K. V. Gopalakrishnan, L. C. Gupta, C. Godart, B. D. Padalia and R. Vijayaraghavan, Phys. Rev. Lett. 72 (1994), 274.
- 7) R. J. Cava, H. Takagi, B. Batlogg, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr, R. B. van Dover, R. J.

- Felder, T. Siegrist, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, S. A. Carter and S. Uchida, *Nature* 367 (1994), 146.
- 8) T. Siegrist, H. W. Zandbergen, R. J. Cava, J. J. Krajewski and W. F. Peck Jr, *Nature* 367 (1994), 254.
 - 9) たとえば, 高木秀典, 応用物理 64 (1995), 310.
 - 10) S. K. Dhar, R. Nagarajan, Z. Hossain, E. Tominez, C. Godart, L. C. Gupta and R. Vijayaraghavan, preprint.
 - 11) Hiroki Fujii, Shozo Ikeda, Takashi Kimura, Shun-ichi Arisawa, Kazuto Hirata, Hiroaki Kumamura, Kazuo Kadowaki and Kazumasa Togano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994), L590.
 - 12) Shozo Ikeda, Hiroki Fujii, Takashi Kimura, Hiroaki Kumakura, Kazuo Kadowaki and Kazumasa Togano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994), 3396.
 - 13) 竹屋浩幸, 平田和人, 平野敏之, 門脇和男, NSMF NEWS No.54 (1996) p.9 (社団法人未踏科学技術協会新超伝導材料研究会発行)。
 - 14) 竹屋浩幸, 門脇和男, 固体物理 31 (1996) 42.
 - 15) H. Takeya, T. Hirano and K. Kadowaki, *Physica C* 256 (1996), 220.
 - 16) B. K. Cho, P. C. Canfield, L. L. Miller, D. C. Johnston, W. P. Beyermann and A. Yatskar, *Phys. Rev.* B52 (1995), 3684.
 - 17) M. Heinecke and K. Winzer, *Z. Phys. B Condens. Matter* 98 (1995), 147.
 - 18) “新しい磁性超伝導体 RNi_2B_2C (R: 稀土類金属) の高圧物性”, 石井貴幸, 酒井健, 櫻井康弘, 上床美也, 巨海玄道, O. C. Canfield, 竹屋浩幸, 門脇和男, 第9回熊本県産学官交流会, 1995年1月25日
 - 19) “ YNi_2B_2C の超伝導特性に及ぼす圧力効果”, 石井貴幸, 酒井健, 櫻井康弘, 巨海玄道, 竹屋浩幸, 門脇和男, 日本物理学会1995年秋の分科会(大阪府立大学), 9月27日, 低温分科にて発表。予稿集第3分冊 p.393。
 - 20) “高圧下に於ける硼素炭素化合物 RNi_2B_2C の物性(I)”, 巨海玄道, 石井貴幸, 上床美也, 竹屋浩幸, 門脇和男, P. C. Canfield, B. K. Cho, 第36回高圧討論会, 1995年11月8日, つくば市。
 - 21) “高圧下に於ける硼素炭素化合物 RNi_2B_2C の物性(II)”, 石井貴幸, 巨海玄道, 竹屋浩幸, 門脇和男, P. C. Canfield, B. K. Cho, 第36回高圧討論会, 1995年11月8日, つくば市。
 - 22) “ RNi_2B_2C の圧縮率と超伝導”, 石井貴幸, 巨海玄道, 竹屋浩幸, 門脇和男, P. C. Canfield, B. K. Cho, 第101回日本物理学会九州支部例会, 1995年11月25日, 鹿児島市。
 - 23) G. Hilscher, H. Michor, N. M. Hong, T. Holubar, W. Perthold, M. Vybornov and P. Rogl, *Physica B* 206&207 (1995), 542.
 - 24) “Anomalous Enhancement of Electronic Specific Heat in YNi_2B_2C ”, S. Miyamoto, H. takeya and K. Kadowaki, to be published in *Solid State Commun.*
 - 25) R. Movshovich, M. F. Hundley, J. D. Thompson, P. C. Canfield, B. K. Cho, A. V. Chubukov, *Physica C* 227 (1994), 381.
 - 26) N. M. Hong, H. Michor, M. Vybornov, T. holubar, P. Hundegger, W. Perthold, G. Hilscher and P. Rogl, *Physica C* 227 (1994) 85.
 - 27) H. Kawano, H. Yoshizawa, H. Takeya and K. Kadowaki, *Czechoslovak J Phys.* 46 (1996) suppl.S2 825.
 - 28) H. Kawano, H. Yoshizawa, H. Takeya and K. Kadowaki, submitted to *Phys. Rev. Lett.*
 - 29) H. Kawano, H. Yoshizawa, H. Takeya and K. Kadowaki, submitted to The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, Aug. 19-22 1996, Zurich, Switzerland.
 - 30) H. Kawano, H. Yoshizawa, Y. Takeya and K. Kadowaki, the International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxides Superconductors”, Aug. 2-6, 1996, Karlsruhe, Germany.
 - 31) “ホウ素炭素化合物超伝導体 YNi_2B_2C のド・ハース-ファン・アルフェン効果”, 寺嶋太一, 竹屋浩幸, 宇治進也, 門脇和男, 青木晴善, 日本物理学会1995年秋の分科会(大阪府立大学), 9月29日, 低温分科にて発表。予稿集第3分冊 p.491。
 - 32) “ YNi_2B_2C のフェルミ面の研究”, 寺嶋太一, 竹屋浩幸, C. Haworth, 宇治進也, 門脇和男, 青木晴善, 科研費総合A研究会「強磁場下における物性研究」, 平成7年11月20-22日 妙高高原妙高山荘にて。
 - 33) “ YNi_2B_2C の dHvA 効果”, 寺嶋太一, 竹屋浩幸, C. Haworth, 宇治進也, 門脇和男, 青木晴善, 省際基礎研究「強い電子相関を持つ電子磁性材料の基礎研究」研究会, 平成8年3月6-7日, つくば市, 金属材料技術研究所。
 - 34) “ YNi_2B_2C の dHvA 振動とピーク効果”, 寺嶋太一, 竹屋浩幸, C. Haworth, 宇治進也, 門脇和男, 青木晴善, 日本物理学会第51回年回(金沢大学), 平成8年3月31-4月3日。
 - 35) “De Haas-van Alphen Oscillations in the Mixed State of YNi_2B_2C ”, T. Terashima, H. Takeya, C. Haworth, S. Uji, K. Kadowaki and H. Aoki, APS Meeting at St. Louis, MO. USA, March 18-22, 1996.
 - 36) “De Haas van Alphen Effect Studies of $HoNi_2B_2C$ ”, C. Haworth, H. Aoki, T. Terashima, H. Takeya and K. Kadowaki, presented at the International Conference on the Physics of Transition Metals (ICPTM'96), Sept. 24-27, 1996.
 - 37) T. Terashima, H. Takeya, S. Uji, K. Kadowaki and H. Aoki, *Solid State Commun* 96 (1995), 459.
 - 38) G. Goll, M. Heinecke, A. G. M. Jansen, W. Joss, L. Nguyen, E. Steep, K. Winzer and P. Wyder, *Phys. Rev.* B53 (1996), R8871.
 - 39) W. E. Pickett and D. J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994), 3702.
 - 40) L. F. Mattheiss, *Phys. Rev.* B49 (1994), 13279.
 - 41) R. Coehoorn, *Physica C* 228 (1994), 331.
 - 42) D. J. Singh, *Phys. Rev.* B50 (1994), 6486.
 - 43) J. Lee, T. S. Zhao, I. G. kim, B. I. Min and S. J. Youn, *Phys. Rev.* B50 (1994), 4030.
 - 44) T. Oguchi, private communication.
 - 45) “ YNi_2B_2C の磁場中電気抵抗とシュブニコフ ドハース効

- 果”, 宮本悟, 竹屋浩幸, 門脇和男, 日本物理学会1996年秋の分科会 (山口大学) 発表。
- 46) S. Miyamoto, H. Takeya and K. Kadowaki, Czechoslovak J. Phys. 46 (1996), Suppl. S2 839.
- 47) J. E. Graebner and M. Robbins, Phys. Rev. Lett. 36 (1976), 422.
- 48) N. Harrison, S. M. Hayden, P. Meeson, M. Springford, P. J. van der Wel, and A. A. Menovsky, Phys. Rev. B50 (1994), 4208.
- 49) Y. Onuki, private commun.
- 50) A. Wasserman and M. Springford, Physica B194-196(1994), 1801.
- 51) H. Takeya, T. Mochiku, K. Hirata, T. Hirano and K. Kadowaki, “Advances in Superconductivity (VIII)”, Proceedings of the 8th International Symposium on Superconductivity, Hamamatsu, Shizuoka, Japan, Oct.30-Nov. 2, 1995, p177.
- 52) “高温超伝導関連物質 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の NMR”, 橋本和則, 鄭国慶, 北岡良雄朝山邦輔, 竹屋浩幸, 門脇和男, 日本物理学会1995年秋の分科会 (大阪府立大学), 9月29日, 低温分科にて発表。予稿集第3分冊 p.491。
- 53) “単結晶 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の NMR”, 橋本和則, 鄭国慶, 北岡良雄, 朝山邦輔, 竹屋浩幸, 門脇和男, 日本物理学会1996年第51回春の年回 (金沢大学), 平成8年3月31-4月3日。
- 54) M. E. Hanson, F. Lefloch, W. H. Wong, W. G. Clark, M. D. Lan, C. C. Hoellwarth, P. Klavins and R.N. Shelton, Phys. Rev. B51 (1995) 674.
- 55) Y. Kitaoka, private commun.
- 56) M. Sera, S. Kobayashi, M. Hiroi, N. Kobayashi, H. Takeya and K. Kadowaki, Phys. Rev. B54 (1996), 3062.
- 57) P. Fulde and R. A. Ferrell, Phys. Rev. 135 (1964) 550.
- 58) A. I. Larkin and Yu. Ovchinnikov, Soviet Phys. JETP 20 (1965) 1762.
- 59) M. Tachiki, S. Takahashi, P. Gegenwart, M. Weiden, M. Lang, C. Geibel, F. Steglich, R. Molder. C. Paulsen and Y. Onuki, to be published in Z Physik.
- 60) K. Kadowaki, K. Hirata and H. Takeya, Phys. Rev. B54 (1996), 462.
- 61) “Critical Currents and Dynamical Oscillation Phenomena of Resistivity in $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ”, K. Kadowaki, K. Kimura and H. Takeya, to be published in J. Phys. Soc. Jpn.
- 62) “Irreversible Magnetization and Peak Effect in $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ”, K. Kadowaki, K. Kimura and H. Takeya, to be published in J. Phys. Soc. Jpn.
- 63) T. E. Grigereit, Lynn, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., Physica C248 (1995) 382.
- 64) A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield, J. Zarestky, P. Dervenagas, B. K. Cho, D. C. Johnston and B. Sternlieb, Phys. Rev. B50 (1994) 9668.
- 65) “ $\text{HoNi}_2^{11}\text{B}_2\text{C}$ の磁性と超伝導の競合”, 川野はづき, 吉沢英樹, 竹屋浩幸, 門脇和男, 日本物理学会1996年秋の分科会 (山口大学) 発表。
- 66) たとえば, V. I. Kaidanov, V. A. Tselishchev, I. K. Iesalnik, L. D. Dudkin, b. K. Voronov and N. N. Trusova, Soviet Physics Semiconductors 2 (1968), 382.
- 67) S. Takagi, H. Yasuoka, S. Ogawa and J. H. Wernick, J Phys. Soc. Jpn. 50 (1981), 2539.
- 68) A. Chainani, T. Yokoya, T. Morimoto, T. Takahashi, S. Yoshii and M. Kasaya, Phys. Rev. B50 (1994), 8951.
- 69) V. Jaccarino, G. K. Wertheim, J. H. Wernick, L. R. Walker and S. Araj, Phys. Rev. 169 (1967), 476.
- 70) “Low Temperature Specific Heat, Hall Effect and Magnetoresistance in FeSi”, S. Miyamoto, H. Takeya and K. Kadowaki, to be published in Phys. Rev. B.
- 71) “Crystal Structure of $\text{Ce}_3\text{Pt}_3\text{Bi}_4$ と $\text{Ce}_3\text{Au}_3\text{Bi}_4$ ”, Jinhua Ye, Huang Ying. Kay, K. Kadowaki and T. Matsumoto, Acta Crystallog. in print.
- 72) “ $\text{Ce}_3\text{Pt}_3\text{Bi}_4$ と $\text{Ce}_3\text{Au}_3\text{Bi}_4$ の精密構造解析”, 葉金花, 黄穎楷, 門脇和男, 松本武彦, 日本結晶学会, 1995年10月5-7日 (名古屋)。