特集 —— 圧力誘起超伝導の温故知新 ——

圧力誘起超伝導の新しい様相

New Aspects in Pressure-Induced Superconductivity

三宅 和正

Kazumasa MIYAKE

In this article, mechanism of superconductivity in strongly correlated electron systems is briefly reviewed paying attention to roles of spin and charge fluctuations. Valence-skip mechanism is also discussed as a potential one for superconductivity with relatively high transition temperature. Recent new developments in the critical-valence-fluctuation mechanism of Ce-based heavy fermions under high pressure are discussed.

[superconductivity in strongly correlated electron systems, spin fluctuations, charge fluctuations, valence fluctuations, valence skipper]

1. はじめに

加圧することで超伝導転移温度が顕著に変化（増大，減少）する現象は超伝導発現機構に大きなヒントを与えてくれる。たとえば，1986 年の銅酸化物高温超伝導が発見されるまでの「高温超伝導体」の代表であった NbSn₃，VSi₃ などの A15 型化合物は大きな圧力依存性を示し，超伝導転移より高温側で生じる僅かな格子変形を伴うマルテンサイト転移温度と負の相関を示す。このことはこれら A15 型化合物の超伝導機構がマルテンサイト転移の起源と深く関係することを示唆する[1]。しかし，Ce を含む重い電子系で観測された「圧力誘起超伝導」は量子臨界現象と関係しており，更に多彩な様相を示す。そこでは，磁性の消失・共存・隣接が圧力で制御されており，超伝導の出現に「磁性相関」が重要な役割を演じているということが，この 4 半世紀の間の研究で明らかになってきた。銅酸化物高温超伝導体も反強磁性相と隣接（あるいは，最近の研究では共存）しており，Ce や U を含む重い電子系超伝導と同様の側面をもち，「強相関電子系超伝導体」として一つのグループをなすと考えられる[2]。

しかし，この 10 年の間に，「臨界価数ゆらぎ」に媒介されると考えられる一群の強相関電子系超伝導

体の存在が認識されてきた[3]。ここでは，超伝導に対する「磁性ゆらぎ機構」，「電荷ゆらぎ機構」を概観し，「バレンススキップ機構」および「臨界価数ゆらぎ機構」によって生じる超伝導に関する理解の現状について解説したい。

2. 強相関電子系超伝導のガイドライン

2.1 ペア相互作用の一般的性質

格子の自由度との結合より電子間の相互作用が超伝導のペア形成に主な役割を演じる強相関物質では準粒子の「くりこみ因子」

$$z_p \simeq \left(1 - \frac{\partial \Sigma(p, \varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right)^{-1} \quad (1)$$

の効果が重要となる。ここで， $\Sigma(p, \varepsilon)$ は電子の自己エネルギーを表す。Fig. 1 に示すように，準粒子間のペア相互作用 V_{pp}^* には，1 体の電子演算子に含まれる準粒子の重みを表すくりこみ因子 z （の平方根）が掛かるので，電子間のペア相互作用 $V_{p,p'}$ を用いて

$$V_{p,p'}^* = z_p z_{p'} V_{p,p'} \quad (2)$$

と表せるからである。重い電子系などのように電子

Fig. 1. Pairing interaction between quasiparticles.

相関の強い物質では $z \ll 1$ であり準粒子のフェルミ単位での状態密度 N_F^* は $1/z$ 倍に増大を受ける ($N_F^* = (1/z)N_F$) ので、無次元化したペア形成結合定数 λ^* は

$$\lambda^* \equiv N_F^* \langle V_{p,p'}^* \rangle \simeq z N_F \langle V_{p,p'} \rangle \quad (3)$$

となる。 $\langle \cdot \rangle$ は引力の（一般的には異方的な）チャンネルを取り出す操作を表す。

転移温度 $T_c \sim \omega_c \exp(-1/\lambda^*)$ が観測されるほどの「高い値」をもつためには

$$N_F V_{p,p'} \sim \frac{1}{z} \quad (4)$$

のように増強されている必要がある。そのようなことは、ペア相互作用 $V_{p,p'}$ を与える機構と強相関 ($z \ll 1$) となる機構とは同じものでなければならないことを示唆する。

2.2 斥力に起因するペア相互作用の起源

フェルミ粒子間の相互作用は何らかのボース粒子または相関によって媒介されると考えるのが、湯川中間子論以後の現代的理解である。しかし、凝縮系物理では事情はそう簡単ではない。たとえば、強相関電子系を記述するモデルとしてしばしば登場するハバードモデルにおいては、異方的なクーパーペア形成を可能とするペア相互作用 $V_{p,p'}$ が Fig. 2 に示される 2 次摂動の過程から得られることが Kohn-Luttinger により指摘された[4]。

この考えを 3 次摂動まで拡張して、 Sr_2RuO_4 のスピン 3 重項超伝導状態出現のためには（ボース粒子の交換とは見なせない）いわゆるバーテックス補正項が重要であることが野村・山田により指摘されている[5]。そのような場合、ペア相互作用がボース

Fig. 2. Pairing interaction in the second order perturbation with respect to the onsite Coulomb interaction in the Hubbard model.

粒子またはボース相関により媒介されるという単純な描像は成り立たない。ハバードモデルや、高温超伝導銅酸化物のよいモデルと考えられている d-p モデルの強相関極限からの摂動展開で得られる t-J モデルにおいても、ペア相互作用の起源はホッピング t の 2 次摂動で得られる反強磁性的交換相互作用 J でありボース粒子の交換という描像は成り立たない[6]。

しかし、摂動の高次項を特定の過程について無限次まで集めたときに近似的にボース的モードの交換によりペア相互作用が媒介されるという描像が成り立つ場合がある。とりわけ、量子臨界点近傍では秩序変数のゆらぎのモードが発達するので、そのモードの交換がペア相互作用の主因となるという描像が可能となる。実際、液体ヘリウム 3 の超流動機構を巡って、強い短距離相互作用 U をもつフェルミ粒子系のペア相互作用は「スピンゆらぎ」と「電荷ゆらぎ」に媒介するものからなることが Fig. 2 の高次項を Random-Phase-Approximation (RPA) で取り込むことにより示された[7,8]。具体的には、準粒子の $(\mathbf{p}, \tau; -\mathbf{p}, \rho) \Rightarrow (\mathbf{p}', \tau'; -\mathbf{p}', \rho')$ の過程に対応する行列要素は

$$V_{p,p'}^{\tau\rho,\tau'\rho'} = \frac{U}{4} [1 - U\chi_c(\mathbf{p}-\mathbf{p}')] \delta_{\tau\tau'} \delta_{\rho\rho'} - \frac{U}{4} [1 + U\chi_s(\mathbf{p}-\mathbf{p}')] (\vec{\sigma}_{\tau\tau'} \cdot \vec{\sigma}_{\rho\rho'}) \quad (5)$$

で与えられる。ここで、 τ, ρ などはスピンのラベルを、 σ はパウリ行列を表し、 χ_c および χ_s はそれぞれ電荷感受率およびスピン感受率を表す。すなわち、ペア相互作用は第一項の「電荷ゆらぎ」および第二項の「スピンゆらぎ」により媒介されると見なすことができる。このペア相互作用の形は RPA により求められたが、スピン空間の等方性を考慮するとス

Fig. 3. Process of giving the pairing interaction in the spin-singlet channel in the RPA.

ピン座標依存性は式(5)と同じ構造をもっており、「電荷のモード」で与えられる第1項と、「スピンのモード」で与えられる第2項となることは近似によらず成立する。スピン1重項(3重項)ペアの場合に $(\vec{\sigma}_{\tau\tau} \cdot \vec{\sigma}_{pp}) \rightarrow 3(+1)$ と置き換えることでペア相互作用が定まる。Fig. 3 にスピン1重項に対するペア相互作用 $V_{s,p,p'}$ を与えるRPAの過程を示す。液体ヘリウム3では強い短距離斥力のために電荷のゆらぎが抑えられて強磁性的スピンゆらぎが発達していることを考慮するとスピン3重項 p 波のクーパーペアが発現すること、超流動相にA, B二つの相が存在することが理論的に示され、実験結果が矛盾なく理解された[9–11]。これによって「スピンゆらぎ」に媒介されるクーパーペア形成のリアリティが確立されたといえる。

3. ペア相互作用に効くクーロン斥力起源のモード

いままでにその存在が尤もらしいと考えられる(クーパーペア形成を媒介する)ボース的モードを以下でまとめる。

3.1 スピンゆらぎ

強相関電子系では強い局所的クーロン相互作用によってスピンのゆらぎが発達しているのが普通であり、それが異方的超伝導の起源となることが多い。

3.1.1 強磁性的スピンゆらぎ

上述のように ^3He の超流動機構として「強磁性スピンゆらぎ機構」が確立された。強磁性と超伝導が共存する UGe_2 [12], URhGe [13,14], UCoGe [15], UIr [16]でもこの機構が働いている可能性は高い。強磁性的スピンゆらぎは準粒子の周りのスピンをそろえるように働くので同じスピン成分をもつ準粒子間に引力的相関が現れるからである。スピン3重項超伝導体 Sr_2RuO_4 においてもOサイトでのクーロン斥力に起因する短距離強磁性相関(スピンゆらぎ)により $(\sin ak_x + i \sin ak_y)$ 型のクーパー

ペアが安定化する可能性が指摘されている[17]。ちなみに、強磁性量子臨界点近傍の超伝導が議論されるときにしばしば引用されるFay & Appel [18]は量子臨界点では超伝導転移温度 T_c がゼロになると主張しているが、それは T_c が強磁性スピンゆらぎの特性温度に比例するという粗い近似にもとづいており正しくない。強結合理論にもとづく「正しい」結果では、臨界点に向かって T_c の僅かな窪みが見られるものの、ゼロになることはない[19]。

3.1.2 反強磁性的スピンゆらぎ

Ceを含む重い電子系物質は反強磁性を示すものが多く、加圧により誘起される量子臨界点近傍で超伝導が出現するが、そこでは反強磁性ゆらぎが発達しているので、隣接するサイト上で逆向きのスピンをもつ準粒子間に引力的相関が生じ、それによってクーパーペアが形成されと考えられる[20,21]。量子臨界的スピンゆらぎを用いた強結合超伝導理論も展開されて直観的描像を支持する結果が得られている[20,21]。具体的には、 CeCu_2Si_2 [23], CeCu_2Ge_2 [24], CeRh_2Si_2 [25], CePd_2Si_2 [26], CeIn_3 [27], CeNi_2Ge_2 [28], CeTIn_5 ($T = \text{Co}$ [29], Rh [30], Ir [31]), Ce_2RhIn_8 [32], CeNi_3Ge_2 [33], CeNiGe_3 [34], CeCoGe_3 [35]などである。同様に、超ウラン元素を含む化合物 PuCoGa_5 [36], PuRhGa_5 [37], NpPd_5Al_2 [38]での超伝導も反強磁性的スピンゆらぎが重要な役割を演じると考えられている。また、反強磁性モット絶縁体近傍の準2次元有機導体、銅酸化物高温超伝導体でもその重要性について議論されている[22]。

反強磁性スピンゆらぎの変形版と見なせるのが UPd_2Al_3 である。この系では反強磁性状態と超伝導が共存するが、中性子散乱で観測される磁気励起子に媒介されて $\Delta_k \propto \cos(ck_z)$ の形をもつ超伝導ギャップが出現することが示された。それは反強磁性秩序で折りたたまれたゾーン境界にラインノードをもつ超伝導状態であり、強結合理論により、トンネル効果の実験で観測される状態密度の微細構造も説明された[39,40]。

3.2 電荷ゆらぎ

電子格子相互作用は電荷のゆらぎであるが、ここではそれ以外の可能性について概観する。(また、電子間の長距離クーロン相互作用のオーバースクリーニング効果を利用する機構についても議論しない[41]。これらは基本的には電子とイオンのクーロ

ン引力を利用する超伝導機構と見なせる。)

3.2.1 臨界価数ゆらぎ (電荷移動のゆらぎ)

このモードの存在は $\text{CeCu}_2(\text{Si}, \text{Ge})_2$ においてそれを強く示唆する結果がえられている[42-46]。加圧により反強磁性量子臨界点より遙か(5 GPa 程度)高圧側に種々の異常が観測されているが、それらの異常な振る舞いは Ce の価数(原子価)が急激に変化する(Ce の f 軌道から周りのイオンの伝導電子バンドへの電子の移動)と考えると矛盾なく理解できることが示された[47,48]。この問題は改めて 5 章で詳しく論じる。

3.2.2 電気 4 極子のゆらぎ (軌道自由度のゆらぎ)

縮退した軌道の自由度があるとそのゆらぎモードが超伝導の引力を与える可能性がある。Pr を含む重い電子系物質超伝導体 $\text{PrOs}_2\text{Sb}_{12}$ の結晶場の基底状態は 1 重項である。それは Pr イオンはほぼ Pr^{+3} ($4f^2$) の状態にあるからクラマース縮退を持たないからである。結晶場励起状態は 3 重項で励起エネルギーは 7 K とほとんど縮退している[49]。この結晶場レベルのもつ擬 4 極子の自由度が大きなエントロピーを与え、それが重い準粒子(強相関状態 $z \ll 1$)の起源と考えられる(理論的にもそのことはモデル計算で示されている[50])。上記 2.1 節のペア相互作用の起源に関する一般的性質によれば、ペア相互作用もこのほぼ縮退した 4 重項の(いわゆる電気 4 極子)自由度のゆらぎを交換すること以外には考えられない。このような観点からの理論の提案がなされている[51]。

3.2.3 臨界電荷秩序のゆらぎ

電子間の斥力にもとづく電荷秩序状態が消失する量子臨界点近傍では「電荷のゆらぎ」が増大して、それに媒介されるペア相互作用が重要となることが予想される[52]。 $\beta\text{-Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ [53]や有機系[54]の電荷秩序に隣接する超伝導での役割の解明が望まれる。

3.3 その他のゆらぎ

3.3.1 準 1 次元系 (スピン & 電荷ゆらぎ)

(TMTSF) $_2\text{PF}_6$ などの準 1 次元系超伝導体では(次元性を反映して)「スピンゆらぎ」と「電荷ゆらぎ」は同程度の働きをすることが期待され、両者の効果を偏りなく考慮する必要がある。その結果スピン 1 重項ペアと 3 重項ペアの安定性は微妙である[55,56]。

3.3.2 Kondo-Yosida 1 重項と結晶場 1 重項との競合

重い電子系超伝導体 URu_2Si_2 は、 RBe_{13} ($\text{R} = \text{希土類イオン}$) の系統の実験から、いわゆる Kondo-Yosida 1 重項と U の $5f^2$ 電子配置での結晶場 1 重項基底状態とがちょうど競合する臨界点近傍に位置し、それが重い有効質量の起源であることを示唆する[57]。上記の競合が重い電子の起源となることは正方晶の系に対する理論で分かっている[58]、上記 2.1 節のペア相互作用の起源に関する一般的性質によれば、超伝導ペア形成の起源もこの競合から生じる「ゆらぎ」であることを予想させる。ただ、このことを取り込んだ理論は未だない。今後の発展が期待される。

4. バレンススキップ超伝導機構

Bi など valence skipper (Bi^{3+} , Bi^{+5} だけが可能、 Bi^{+4} 状態はスキップされる、以下 VS と略記)と呼ばれるイオンを含む化合物では局所的な「有効引力相互作用」による超伝導が可能であると考えられている。80 年代前半に注目を集めていた酸化物超伝導体の $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{BiO}_3$ (BKBO と略記)の超伝導状態の発現機構として、オンサイト引力をもち隣接サイトとの斥力をもつ拡張アンダーソンモデルにもとづいて理解しようとする理論的提案がなされている[59]。VS は Bi, Pb, Tl, Sb, などのイオン価数がスキップする現象で、 ns ($n=4, 5, 6$) 電子の個数は $(ns)^0$, $(ns)^2$ のみが可能、 $(ns)^1$ は許されない。この状況は ns 電子間にオンサイトの引力が働くと思わせて、隣接する酸素原子との間に働く斥力を取り込むと、次のハミルトニアンで記述できる。

$$H = t \sum_{i, \delta, \sigma} c_{ai\sigma}^\dagger c_{bi+\delta\sigma} + U \sum_i n_{ai\sigma} n_{ai-\sigma} + V \sum_{i, \delta} n_{ai} n_{bi+\delta} - \Delta n_{bia} - \mu \sum_i (n_{ai} + n_{bi}) \quad (6)$$

ここで、 ai は VS イオンの i サイトを、 bi は酸素の i サイトを表す。 U ($U < 0$) は VS サイトで働く ns 電子間の引力を、 t , V , Δ は VS イオンと酸素間のホッピング、斥力、レベル差を、それぞれ表す。Fig. 4 のように $t \ll \Delta$ と考えて酸素の自由度を消去すると、有効ハミルトニアンが次のように得られる。

$$\tilde{H} \simeq -\tilde{t} \sum_{i, \delta, \sigma} c_{ai\sigma}^\dagger c_{ai+2\delta\sigma} + \tilde{U} \sum_i n_{ai\sigma} n_{ai-\sigma} + \tilde{V} \sum_{i, \delta} n_{ai} n_{ai+2\delta} - \tilde{\mu} \sum_i n_{ai} \quad (7)$$

Fig. 4. Energy level scheme.

ここで、

$$\tilde{t} = t^2 / |\Delta|, \quad \tilde{U} = U, \quad \tilde{V} = zV|t/\Delta|^2, \quad \tilde{\mu} = \mu$$

である。

BKBO のように A, B 二つの副格子に分かれる場合、次のユニタリー変換[60]を行うことにより有効ハミルトニアン(7)は磁性の問題にマップされる。

$$c_{i\uparrow} \rightarrow c_{i\uparrow}, \quad c_{i\downarrow} \rightarrow P_i c_{i\downarrow}^\dagger, \quad P_i = \begin{cases} +1 & \text{ie A-site} \\ -1 & \text{ie B-site} \end{cases} \quad (8)$$

即ち、

$$\begin{aligned} \tilde{H} \simeq & -\tilde{t} \sum_{i,\delta,\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i+2\delta\sigma} + |\tilde{U}| \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \\ & + \tilde{V} \sum_{i,\delta} S_{ia}^\dagger S_{i+2\delta a}^\dagger + H \sum_i S_{ai}^\dagger - |\tilde{U}|/2 \sum_i n_{ai} \quad (9) \end{aligned}$$

となる。ここで、

$$H = \tilde{\mu} + |\tilde{U}|/2 - 2z\tilde{V}$$

である。更に、 $|\tilde{U}| \gg \tilde{t}, \tilde{V}$ の場合には、

$$H = \tilde{J} \sum_{i,\delta} S_{ia} \cdot S_{i+2\delta a} + \tilde{V} \sum_{i,\delta} S_{ia}^\dagger S_{i+2\delta a}^\dagger + H \sum_i S_{ia}^\dagger \quad (10)$$

のように、磁場下の異方的ハイゼンベルグ模型に帰着する。変換された世界の、 $S_{zi} = +1$ (-1) は元の世界のサイト当りの粒子数 $n_i = 2$ (0) に対応し、 S_{+i}, S_{-i} はクーパーペア振幅 $c_{i\uparrow}^\dagger, c_{i\downarrow}^\dagger, c_{i\downarrow}, c_{i\uparrow}$ にそれぞれ対応する。即ち、 z 軸方向の反強磁性 (AF) は電荷秩序に、 xy 面内の AF は s 波超伝導状態を表す。また、磁場 H はハーフフィールドからのキャリアドーピング δ に対応する。有効ハミルトニアン(10)の相図は Fig. 5 のようになる。ハーフフィリング近傍 ($H \sim 0$) で電荷秩序が、ある程度ドーピング ($H > H^*$) すると s 波超伝導状態が安定化することが分かる。この相図は BKBO のそれを再現している。

Fig. 5. Phase diagram of VS model [59].

上のモデルでは超伝導転移温度の最高値は有効カップリング $\tilde{J}, \tilde{V}$ に依存して決まり比較的高温も可能となる。それが論文[59]の主張であった。モデル(9)は結晶格子が副格子に分かれる場合であり、電子のホッピングは再隣接格子間にのみ存在すると仮定した。したがって、 $\delta = 0$ であれば系は絶縁体であり、(絶縁体元素の場合と同じように) 加圧による金属化・超伝導化を試みたとしても不可能のように見える。しかし、現実の系では次隣接格子間にも電子のホッピングがありキャリアドーピングと同様の効果をもつことは[60]の議論をみれば容易にわかる。したがって、加圧により次隣接ホッピングの効果が優って超伝導が誘起される可能性は充分ある。更に、この効果を積極的に利用できる場合として、(3角格子、パイロクロア格子などのように) 格子に幾何学的フラストレーションがある場合が考えられる。この場合は、次近接ホッピングの効果が最大となって、ハーフ・フィリングでも比較的高温の超伝導が可能となり、物質探索の一つの指針となることが期待される。

半導体 PbTe の Pb を Tl でわずかに置換した系 $\text{Pb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Te}$ で超伝導が発現し、同時に超伝導転移の高温側で近藤効果のような電気抵抗の振る舞いが観測された[61]。これらの振る舞いは、Tl が VS であることにもとづいて、バレンススキップ超伝導機構と電荷近藤効果によるものとして、総合的な理解が可能であることが示された[62,63]。この超伝導機構のリアリティーを強く示唆するものとなっている。

5. 臨界価数ゆらぎによる「高温超伝導」

3.2.1 節で略述した価数揺らぎ機構の詳細な実験的証拠は、最初 CeCu_2Ge_2 について得られ[24], その後 CeCu_2Si_2 についても確認された[44]。これらの物質は重い電子系の典型物質で、常圧を含む低圧力の領域では反強磁性的な磁性を示し、加圧とともに磁気転移温度が減少しゼロとなる量子臨界点近傍で、d-波的な超伝導が出現するが、さらに加圧すると超伝導転移温度 T_{sc} は大きなピークをつくる (Fig. 6 参照)。そこでの T_{sc} は常圧での有効フェルミ温度 T_F^* (~ 10 K) の $1/4$ 程度の「高温超伝導」ともいふべき高い値を示す。Fig. 6 の茶色の potato がこの大きな T_{sc} の山を示すが、 CeT_2Si_2 ($T = \text{Rh, Pd}$) や CeIn_3 などでは緑で示す pea のように超伝導は磁気量子臨界点の近傍にのみ現れ、その T_{sc} は低い値に留まる。このように重い電子系の圧力誘起超伝導には二つのパターンがあり、二つの圧力領域では異なる超伝導発現機構が働いていることを示唆する。

実際、 $\text{CeCu}_2(\text{Si, Ge})_2$ では Fig. 6 の potato に対応する圧力領域の性質が詳しく調べられ、 T_{sc} の増大を含む種々の物理的性質は Ce の原子価が急激に変化することに伴う「臨界価数ゆらぎ」により引き起こされることが分かってきた。Fig. 7 に種々の物理量の圧力依存性を示す。

Fig. 7 の特徴はつぎのようにまとめられる。

- 1) 反強磁性量子臨界点に対応する圧力より 5 GPa ほど高圧側に (P_V と呼ぶ) Ce の価数転移に対応する別の量子臨界点またはクロスオーバーが存在する (これは電気抵抗の低温での温度依存性を $\rho = \rho_0 + AT^2$ と表すときの係数 A が 2 桁程度減少することで分かる。係数 A は比熱係数 γ の 2 乗に比例していることから、有効質量が 1 桁程度減少することを意味する)。
- 2) $A(T_1^{\max})^2$ ($T_1^{\max}$ は電気抵抗が極大をとる温度で有効フェルミ温度に対応し、比熱係数 γ に逆比例する) が $P = P_V$ 近傍で強相関の普遍値から弱相関のそれにクロスオーバーする。
- 3) $P = P_V$ 近傍で残留抵抗 ρ_0 が巨大なピークを示し、電気抵抗の温度依存性は (低温の極限を除けば) 広い範囲 ($1 \text{ K} < T < 10 \text{ K}$) で T の 1 次比例する。
- 4) 比熱係数 γ は $P = P_V$ を挟んで急激な減少を示すもの $P = P_V$ では小さなピークを示す。

Fig. 6. Schematic phase diagram under pressure of Ce-based heavy electron systems [64].

Fig. 7. Experiments in $\text{CeCu}_2(\text{Si, Ge})_2$ [44]. Label of abscissa, $T_1^{\max}$, is the temperature where the resistivity takes a maximum at lower temperature side as can be seen in the inset of (c), and represents the pressure variation because $T_1^{\max}$ is a monotonously increasing function of the pressure.

- 5) 超伝導転移温度は $P = P_V$ より若干低圧側で反強磁性臨界点近傍の倍程度の最大値をもち、高圧側で急激に減少する。

これらの現象は (f 電子と伝導電子間の斥力を考

慮するように) 拡張されたアンダーソン模型にもとづいて統一的に理解できることが示されている[47,48,65]。また、同じモデルに磁場の効果を考慮した理論計算から、Ce の価数量子臨界点が磁場によって誘起されることが示され[66,67]、CeIrIn₅ で観測されるメタ磁性転移とそれに伴う非フェルミ液体的振る舞い[68]が理解できることが分かった。さらに、CeRhIn₅ の $P=2.35$ GPa 付近で de Haas-van Alphen 効果の測定により観測されたフェルミ面の不連続的な変化と有効質量 m^* および電気抵抗の温度係数 A の増大は、磁場中での Ce の価数変化とそれに伴う反強磁性が消滅する現象として理解されることが分かった[69]。このように、CeTIn₅ ($T=Ir, Rh, Co$) の物質系においても臨界価数転移が重要な役割を演じていることが明らかになってきたのが、最近の特筆すべき発展といえる。磁場と圧力の多元環境下での実験的研究の進展が望まれる。

最近、CeCu₂Si₂ の圧力下における超伝導状態に関して圧力下の NQR 測定により微視的な情報が得られた[70]。超伝導転移温度 T_c とノーマル状態での縦緩和率 $1/T_1T$ (電気抵抗の温度係数 A に比例する) の圧力依存性は Fig. 7 の T_c と A の振る舞いを再現する。

Fig. 8 は $T < T_c$ での縦緩和率 $1/T_1T$ の温度依存性を示す。注目すべきは、 T_c のピークに相当する圧力 $P=4.2$ GPa においても常圧と同様に $1/T_1 \propto T^3$ の依存例を示し、超伝導ギャップは線上で消失することを意味する。すなわち、 T_c の増大は異方的超伝導の範囲で起こっていることが明瞭に示された。

最近のもう一つの発展として、CeCu₂Si₂ において $P=1.5$ GPa 付近の圧力を境に超伝導の対称性が変化することを示唆する実験が報告されたことが上げられる[71]。すなわち、超伝導転移における比熱の飛びをノーマルの比熱でスケールした $\Delta C/C_N$ の値と上部臨界磁場の傾き ($-dH_{c2}/dT$) の値が $P=1.5$ GPa の低圧側と高圧側とで、それぞれ 1.6 倍、1.8 倍だけ異なっている。これらの比は低圧側では B_{1g} ($d_{x^2-y^2}$) 対称の、高圧側では B_{2g} (d_{xy}) 対称の超伝導状態が実現しているとすれば、理解することも示された。この結果は、磁気量子臨界点に近い低圧側と T_c のピークを示す高圧側とで超伝導機構が異なることを示唆しており、上記の理論的理解と整合する[47,48,65]。

臨界価数ゆらぎにより超伝導転移温度は(同じ系

Fig. 8. Temperature dependence of NQR relaxation rates [70].

の) 反強磁性量子臨界点近傍のそれに比べて倍以上大きいのが特徴である。これは(3)式で与えられるペア形成結合定数 λ^* を 1 程度に保ったままでペア形成のエネルギースケール ω_c が価数の(近藤領域から価数揺動領域への)変化にともなって増大した結果と理解できる。価数ゆらぎは単純な電荷のゆらぎとは異なり電荷移動のゆらぎであり、重い電子系に限られる必要はなく、より広い物理系で実現していても不思議ではない。このような観点から、Varma が初期に提案したように[72]、銅酸化物高温超伝導体においても何らかの役割を演じている可能性は排除できないのではないかというのが筆者の予感である。実際、LSCO における転移温度の顕著な異方的 1 軸性圧力依存性(c 軸圧力は転移温度を激減させ、ab 面内圧力は転移温度を倍増させる[73])は、pd クーロン斥力の増大に伴う電荷移動の役割の重要性を示唆している。

6. おわりに

電子相関の強い系の超伝導の起源を考察するとき重要と考えられる観点を概観し、ペア相互作用を与える種々の「ゆらぎモード」についてまとめた。さらに、最近進展著しいバレンススキップ機構と臨界価数ゆらぎ機構についてやや詳しく紹介した。高圧をツールとして研究を進めている読者にとって参

考になることを願っている。

参考文献

- [1] L.R. Testardi: *Rev. Mod. Phys.*, **47**, 637 (1975).
- [2] 福山秀敏, 秋光純編: 超伝導ハンドブック (朝倉書店, 東京, 2009).
- [3] 三宅和正: 固体物理, **43**, 4, 171 (2008).
- [4] W. Kohn, J.M. Luttinger: *Phys. Rev. Lett.*, **15**, 524 (1965).
- [5] T. Nomura, K. Yamada: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**, 3678 (2000).
- [6] たとえば, 小形正男, [2] 3.3 節参照.
- [7] S. Nakajima: *Prog. Theor. Phys.*, **50**, 1101 (1973).
- [8] P.W. Anderson, W.F. Brinkman: *Phys. Rev. Lett.*, **30**, 1108 (1973).
- [9] A.J. Leggett: *Rev. Mod. Phys.*, **47**, 331 (1975).
- [10] Y. Kuroda: *Prog. Theor. Phys.*, **51**, 1269 (1974).
- [11] W.F. Brinkman, J.W. Serene, P.W. Anderson: *Phys. Rev. A*, **10**, 2386 (1974).
- [12] S.S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F.M. Grosche, R.K.W. Hasselwimmer, M.J. Steiner, E. Pugh, I.R. Walker, S.R. Julian, P. Monthoux, G.G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, J. Flouquet: *Nature*, **406**, 587 (2000).
- [13] D. Aoki, A. Huxley, E. Ressouche, D. Braithwaite, J. Flouquet, J.P. Brison, E. Lhotel, C. Paulsen: *Nature*, **413**, 613 (2001).
- [14] A. Miyake, D. Aoki, J. Flouquet: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78**, 063703. (2009).
- [15] N.T. Huy, A. Gasparini, D.E. de Nijs, Y. Huang, J.C.P. Klaasse, T. Gortenmulder, A. de Visser, A. Hamann, T. Görlach, H.v. Löhneysen: *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 067006 (2007).
- [16] T. Akazawa, H. Hidaka, T. Fujiwara, T.C. Kobayashi, E. Yamamoto, Y. Hara, R. Settai, Y. Onuki: *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, L29 (2004).
- [17] Y. Yoshioka, K. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78**, 074701 (2009).
- [18] D. Fay: *J. Appl. Phys. Rev. B*, **22**, 3173 (1980).
- [19] P. Monthoux, G.G. Lonzarich: *Phys. Rev. B*, **63**, 054529 (2001).
- [20] K. Miyake, S. Schmitt-Rink, C.M. Varma: *Phys. Rev. B*, **34**, 6554 (1986).
- [21] D.J. Scalapino, E. Loh, Jr., J.E. Hirsch: *Phys. Rev. B*, **34**, 8190 (1986).
- [22] T. Moriya, K. Ueda: *Adv. Phys.*, **49**, 555 (2000).
- [23] F. Steglich, J. Aarts, C.D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, H. Schafer: *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 1892 (1979).
- [24] D. Jaccard, K. Behnia, J. Sierro: *Phys. Lett. A*, **163**, 475 (1992).
- [25] R. Movshovich, T. Graf, D. Mandrus, J.D. Thompson, J.L. Smith: *Phys. Rev. B*, **53**, 8241 (1996).
- [26] F.M. Grosche, S.R. Julian, N.D. Mathur, G.G. Lonzarich: *Physica B*, **224**, 50 (1996).
- [27] N.D. Mathur, F.M. Grosche, S.R. Julian, I.R. Walker, D.M. Freve, R.K.W. Haselwimmer, G.G. Lonzarich: *Nature*, **394**, 39 (1998).
- [28] F. Steglich, P. Gegenwart, R. Helfrich, C. Langhammer, P. Hellmann, L. Donnevert, C. Geibel, M. Lang, G. Sparn, W. Assmus, G.R. Stewart, A. Ochiai: *Z. Phys. B*, **103**, 235 (1997).
- [29] C. Petrovic, R. Movshovich, M. Jaime, P.G. Pagliuso, M.F. Hundley, J.L. Sarrao, J.L. Fisk, J.D. Thompson: *Europhys. Lett.*, **53**, 354 (2001).
- [30] H. Heeger, C. Petrovic, E.G. Moshopoulou, M.F. Hundley, J.L. Sarrao, Z. Fisk, J.D. Thompson: *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4986 (2000).
- [31] C. Petrovic, P.G. Pagliuso, M.F. Hundley, R. Movshovich, J.L. Sarrao, J.D. Thompson, Z. Fisk, P. Monthoux: *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, L337 (2001).
- [32] M. Nicklas, V.A. Sidorov, H.A. Borges, P.G. Pagliuso, C. Petrovic, Z. Fisk, J.L. Sarrao, J.D. Thompson: *Phys. Rev. B*, **67**, 020506 (2003).
- [33] M. Nakashima, H. Kohara, A. Thamizhavel, T.D. Matsuda, Y. Haga, M. Hedo, Y. Uwatoko, R. Settai, Y. Onuki: *Physica B*, **378–380**, 402 (2006).
- [34] H. Kotegawa, T. Miyoshi, K. Takeda, S. Fukushima, H. Hidaka, K. Tabata, T.C. Kobayashi, M. Nakashima, A. Thamizhavel, R. Settai, Y. Onuki: *Physica B*, **378–380**, 419 (2006).
- [35] R. Settai, I. Sugitani, Y. Okuda, A. Thamizhavel, M. Nakashima, Y. Onuki, H. Harima: *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**, 844 (2007).
- [36] J.L. Sarrao, L.A. Morales, J.D. Thompson, B.L. Scott, G.R. Stewart, F. Wastin, J. Rebizant, P. Boulet, E. Colineau, G.H. Lander: *Nature*, **420**, 297 (2002).
- [37] F. Wastin, P. Boulet, J. Rebizant, E. Colineau, G.H. Lander: *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, S2279 (2003).
- [38] D. Aoki, Y. Haga, T.D. Matsuda, N. Tateiwa, S. Ikeda, Y. Homma, H. Sakai, Y. Shiokawa, E. Yamamoto, A. Nakamura, R. Settai, Y. Onuki: *Phys. Soc. Jpn.*, **76**, 063701 (2007).
- [39] N.K. Sato, N. Aso, K. Miyake, R. Shiina, P. Thalmeier, G. Varelogiannis, C. Geibel, F. Steglich, P. Fulde, T. Komatsubara: *Nature*, **410**, 340 (2001).
- [40] K. Miyake, N.K. Sato: *Phys. Rev. B*, **63**, 052508 (2001).
- [41] Y. Takada: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **45**, 786 (1978).
- [42] Bellarbi, A. Benoit, D. Jaccard, J.M. Mignot,

- H.F. Braun: Phys. Rev. B, **30**, 1182 (1984).
- [43] F. Thomas, C. Ayache, I.A. Fomine, J. Thomasson, C. Geibel: J. Phys.: Condens. Matter, **8**, L51 (1996).
- [44] A.T. Holmes, D. Jaccard, K. Miyake: Phys. Rev. B, **69**, 024508 (2004).
- [45] D. Jaccard, H. Wilhelm, K. Alami-Yadri, E. Vargoz: Physica B, **259–261**, 1 (1999).
- [46] H.Q. Yuan, F.M. Grosche, M. Deppe, C. Geibel, G. Sparn, F. Steglich: Science, **302**, 2104 (2003).
- [47] K. Miyake: J. Phys.: Condens. Matter, **19**, 125201 (2007).
- [48] S. Watanabe, K. Miyake, M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 043710 (2006).
- [49] Y. Aoki, T. Tayama, T. Sakakibara, K. Kuwahara, K. Iwasa, M. Kohgi, W. Higemoto, D.E. MacLaughlin, H. Sugawara, H. Sato: J. Phys. Soc. Jpn., **76**, 051006 (2007).
- [50] K. Hattori, K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2193 (2005).
- [51] M. Koga, M. Matsumoto, H. Shiba: J. Phys. Soc. Jpn., **75**, 014709 (2007) ; およびその中の論文参照.
- [52] D.J. Scalapino, E. Loh, Jr., J.E. Hirsch: Phys. Rev. **35**, 6694 (1986).
- [53] T. Yamauchi, Y. Ueda, N. Mori: Phys. Rev. Lett., **89**, 057002 (2002).
- [54] H. Seo, C. Hotta, H. Fukuyama: Chem. Rev., **104**, 5005 (2004).
- [55] K. Kuroki, R. Arita, H. Aoki: Phys. Rev. B, **63**, 094509 (2001).
- [56] Y. Fuseya, H. Kohno, K. Miyake: J. Phys.: Condens. Matter, **14**, L655 (2002).
- [57] J.S. Kim, B. Andraka, C.S. Jee, S.B. Roy, G.R. Stewart: Phys. Rev. B, **41**, 11073 (1990).
- [58] S. Yotsuhashi, K. Miyake, H. Kusunose: J. Phys. Soc. Jpn., **71**, 389 (2002).
- [59] C.M. Varma: Phys. Rev. Lett. **61**, 2713 (1988).
- [60] H. Shiba: Prog. Theor. Phys., **48**, 2171 (1972).
- [61] Y. Matsushita, H. Bluhm, T.H. Geballe, I.R. Fisher: Phys. Rev. Lett., **94**, 157002 (2005).
- [62] M. Dzero, J. Schmalian: Phys. Rev. Lett., **94**, 157003 (2005).
- [63] A. Taraphder, P. Coleman: Phys. Rev. Lett., **66**, 2814 (1991).
- [64] A.T. Holmes, D. Jaccard, K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn., **76**, 051002 (2007).
- [65] Y. Onishi, K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn., **69**, 3955 (2000).
- [66] S. Watanabe, A. Tsuruta, K. Miyake, J. Flouquet: Phys. Rev. Lett., **100**, 236401 (2008).
- [67] S. Watanabe, A. Tsuruta, K. Miyake, J. Flouquet: J. Phys. Soc. Jpn., **78**, 104706 (2009).
- [68] C. Capan, L. Balicas, T.P. Murphy, E.C. Palm, R. Movshovich, D. Hall, S.W. Tozer, M.F. Hundley, E.D. Bauer, J.D. Thompson, J.L. Sarrao, J.F. DiTusa, R.G. Goodrich, Z. Fisk: Phys. Rev. B, **80**, 094518 (2009) ; ただし、彼らは論文[66,67]の結果を誤解しており、解釈は正しくない.
- [69] S. Watanabe, K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn., **79**, 033707 (2010).
- [70] K. Fujiwara, Y. Hata, K. Kobayashi, K. Miyoshi, J. Takeuchi, Y. Shimaoka, H. Kotegawa, T.C. Kobayashi, C. Geibel, F. Steglich: J. Phys. Soc. Jpn., **77**, 123711 (2008).
- [71] E. Lengyel, M. Nicklas, H.S. Jeevan, G. Sparn, C. Geibel, F. Steglich, Y. Yoshioka, K. Miyake: Phys. Rev. B, **80**, 140513 (2009).
- [72] C.M. Varma, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams: Solid State Commun., **62**, 681 (1987).
- [73] F. Nakamura, T. Goko, J. Hori, Y. Uno, N. Kikugawa, T. Fujita: Phys. Rev. B, **61**, 107 (2000).
- [2010年2月19日受付, 2010年3月3日受理]
© 2010 日本高圧力学会