

極限状態における強相関係の電子物性論

九州大学大学院理学研究院物理学部門

巨 海 玄 道

はじめに

固体内の伝導電子の挙動を考えると、電子間の強いクーロン反発力、いわゆる電子相関の効果は重要な役目をする。この効果が顕著な物質は「強相関係物質」と総称されている。現在近藤効果、重い電子系や高温超伝導体などがその範疇にはいると考えられている。即ち、電子相関の大きさの制御は固体内電子の挙動を制御することとなり、そこにバラエティに富んだ多くの興味ある物性が出現して、その本質の解明を可能にすることができる事になる。

極限状態（あるいは環境）とは1つの定まった状態を指すものではなく広い意味で「通常の状態から大きく外れた状態」を指すものである。即ち熱力学的な変数として温度、圧力、磁場や電場を大きく変化させた状態ばかりでなく、次元性やスピン構造などにも応用できる概念である。特に本講義ではその中でも「圧力」を中心として、その作用の下で物質の状態がどのように変化していくのかについて述べていく予定である。圧力は温度とともに自然界を支配している重要な熱力学的変数である。物性物理学の分野では新物質の合成という側面ばかりでなく、これまでに知られていない新しい物性の発現を可能にする手段として最近、大いに注目されるようになった。特にその物理的状态が *marginal state* にある物質の場合、例えば強い電子相関の作用により不安定な状態になっている物質などにおいては、圧力（あるいは磁場）の負荷は上で述べたように相関の大きさを制御することになり、磁性→非磁性転移や金属→絶縁体転移など興味ある現象を引き起こす場合が多い。

本講義においてはこのような広い応用範囲を持つ、極限状態の発生技術とその応用について、又その基礎となる電子物性論について学んでいきたい。最近のこの分野の発展を強相関電子系の一つである重い電子系物質についてその電子物性に及ぼす圧力効果と背景に横たわる物理的解釈について述べてみたい。

目次

第1章 概説—極限状態の概念について	957
第2章 金属電子論の初歩	959
2.1 金属内電子の簡単な取り扱い	959
2.2 金属の熱物性	963
第3章 近藤効果—希薄系と高濃度系	965
(1) 抵抗極小現象と近藤効果	965
(2) 高濃度近藤効果	966
第4章 重い電子系について	967
第5章 超伝導の初歩	969
(1) 超伝導と超高圧	969
(2) 重い電子系の超伝導	970
第6章 極限状態の発生と物性測定	971
(1) 静的高圧発生法	971
(2) 複合極限環境発生技術	972
第7章 圧力（又は磁場）が誘起する電子状態の変化—I	974
(1) 磁性非磁性転移	974
(2) 電子状態のクロスオーバー	976
第8章 圧力（又は磁場）が誘起する電子状態の変化—II	978
(1) 金属・非金属転移	978
(2) 異常な超伝導転移	981

第1章 概説 ー 極限状態の概念について ー

最近、材料科学や生物科学などの広い意味での物性科学の新しい側面を開くとき、低温、強磁場、無重力、高圧や薄膜などのいわゆる極限環境（または極限状態）の技術は常に重要な手段となっている。例えば室温以下の低温で現れる超伝導や近藤効果の、リニアモーターカー、高圧下の食品素材開発や高圧殺菌などはその代表的な例であると言える。これらはいずれも我々が日常生活している温度、圧力、磁場の範囲内では垣間見ることのできない自然が本来もっている様相が現れたものであるということが出来る。表 1-1 に熱力学変数を例にとって極限環境の間のクロスオーバー領域であると言える。現実の物理量(f)は通常これら熱力学変数の複雑な絡み合いで形成されている。即ち $f=f(T,P,H,V,\dots)$ などとかける。

極限状態（あるいは広く極限環境とは）？

(i) 熱力学変数にみる極限状態

温度(T)	低温		高温
圧力(P)	低圧	正	高圧
	(高真空)	常	
磁場(H)	低磁場	状	高磁場
体積(V)	低次元	態	高分子?
	薄膜		

(ii) 広義の極限状態

摩擦=0 の状態	⇔ 慣性の法則
無重力の状態	ブラックホール
加速器(v c)	

ここで極限環境を導入するとこの中で1つないし2つの変数を極端に動かすことになる。すると他の変数の f に対する影響は無視できるようになり、物質は正常状態と異なった側面を見せるようになる。たとえば $f=f(P)$ とか $f(T)$ と書けるようになる。従ってある1つの変数に対する純粋な情報が得られ、物性の本質が解明されることになる。極限環境の導入は物理学では「新しい状態」の出現となる。

表 1-1

では「極限状態」は人間の社会に全く無関係なのであろうか。通常人間は朝起きて食事を取り職場へ出勤し、仕事を終えたら程度の差こそあれ夜は帰宅し夕食を取りテレビや新聞を読み、そして就寝するといったのが最も普遍的なパターンである。時の流れと共に見れば人間は生まれてから年をとるとともに小学校、中学校、高等学校を経て大学へと向かい適齢期に就職、結婚をし家族をつくり種の保存をし、ある年齢に達したら死を迎える。これは人間社会の通常環境における「正常状態」であると言える。しかし人間環境の中には至る所に極限環境や極限状態が存在することは歴史が示しているところである。人間社会における極限状態を生み出す代表例は大規模的視野からすれば戦争であり小規模的視野の問題としてみれば恋愛あるいは異常な人間関係といったものであろうか。平成5年11月18日の朝日新聞に“旧日本軍が「人肉食禁止令」－豪州で公文書発見－”という記事が載った。一部を引用すると以下のようなものである。

「アジア・太平洋戦争で日本軍と、オーストラリアなどの連合軍が衝突した東部ニューギ

ニアで、現地の日本軍が師団名で傘下の部隊に「人肉食を厳しく禁止する」という秘密命令を出していたことが、オーストラリアの側の資料で明らかになった。一中略一劣勢が続いた東部ニューギニアは各部隊とも食料の補給路が断たれ、飢えが極めて厳しかったことで知られる。日本将兵の供述書を含む数百ページの史料は、極限状態におかれた末端の日本兵の様子や、オーストラリア側の執拗な究明も物語っている。」

即ち「飢餓」という極限状態では人間は通常では考えられもしなかった人肉を食べるようになっていく。人間は本質的に動物であり「獣性」をもっている。日常生活ではみることもない獣性が極限状態では出てくるということになる。アウシュビッツ、南京大虐殺なども人間社会における戦争という極限環境の結果として生じたものと考えてよい。つまり極限環境に人間をおくと隠されていた本性が出てくるということである。

上の例は人間の極限状態といっているものであるが、次に、微生物や食品科学の中ではこれがどのように使われているかを圧力を例にとって述べてみる。圧力の微生物への作用は何とんでも殺菌効果である。加圧してバクテリアが死ぬ現象はよく知られている。この現象の応用範囲は食品分野から医薬品分野にまたがるもので、高圧という極限状態が人間の日常生活にいかに豊かな恵み

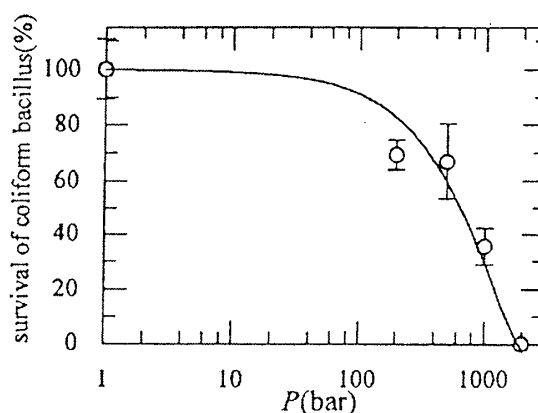


図 1-1：大腸菌の生存率の圧力依存

をもたらすかをうかがい知ることができる。また殺菌に関していえば、高温あるいは低温を併用することによってその効果は上がることが報告されている。即ち複合極限環境下ではその応用範囲は更に広がることになる。我々のグループで大腸菌の高圧下での生存率の測定をしたことがある[1]。数百気圧から2千気圧までの圧力を加え約10分間保持した後減圧し生存率を調べた。結果を図1-1に示してある。数百気圧までは大腸菌はほとんど生存しているが、千気圧を超えところで急に死滅し始め2千気圧ではほぼ完全に死滅している。この実験は室温で行ったが、少なくとも3千気圧程度かければ大腸菌はほぼ完全に死滅するようである。この高圧下における殺菌作用は既に牛乳や各種清涼飲料に応用され、高圧殺菌した濁り生酒の商品化に成功した会社もある。

物理学の分野において極限環境はどんな役割をしているだろうか。よく考えてみると実験・理論、どの分野をとっても極限環境（あるいは状態）無くしては成立しないのが物理学ではなかろうか[2]。素粒子物理における加速器などは典型的な例であり、物性物理においてはまさに強磁場、低温、高圧、薄膜など枚挙にいとまがない。例えば物性測定を行うとき電子系の純粋な情報を取り出すために低温にして格子振動の影響を抑えて方法は極限環境の典型的応用例である。さらにこの条件の下で磁場や圧力を加えれば系の電子状態は新しい状態（相転移や電子状態の crossover など）[3]へと移っていき、そこにはまさに新し

いそして実り多い物理学におけるエポックが待っていることになる。

最近、電子物性の研究においてこのような低温、高圧、強磁場の3つを同時に変化させる極限環境下—いわゆる多重極限物性、または複合極限物性—の研究は多くの人の興味を引き例えば東大物性研において短期研究会として「多重極限下の物性研究—現状と将来展望(平成6年2月)」や「高圧物性セミナー21(平成13年3月)」が開催され、また京大原子炉実験所においては「極限条件下における中性子回折・散乱」としてこれまで数回のワークショップが開かれている。これらの研究会に参加した研究者は極限技術の広範な応用と期待される豊かな情報には一同夢をかき立てられたものである。今後の物性物理学の大きな動向の一つになることは間違いないようである。

第2章 金属電子論の初歩

金属内の電子は2種類の電子に分けられる。1つは原子核にしっかりと捕捉された内殻の電子であり、もう1つの種類の電子は金属内を自由に動き回っている伝導電子と呼ばれるものである。後者は電気伝導や熱伝導に寄与するものとして知られており、多くの金属物性を支配している。これらの電子の運動は量子力学に支配されており、電子の運動はシュレーディンガーの波動方程式を解くことによって求められる。通常伝導電子は金属内をお互いに影響しながら動いており、電子間の相互作用やイオンとの相互作用などが渾然一体となってその物質の電子状態を決定している。これらの相互作用の実像は大変複雑であり、いまだによくわかっていないというのが現状であろうが伝導電子やイオンが示す複雑性のおかげで、多様な物性が実現されていることになる。更にこのような複雑な相互作用の下で多くの原子又は電子に対してシュレーディンガーの波動方程式を解くことは至難の業と言わねばならない。この章では難解な金属電子論の中で、直観的であるがこのような相互作用を完全に無視し、金属内の伝導電子を自由電子と見なす近似、いわゆる「自由電子模型」について簡単に述べる。この模型は金属電子を記述するには甚だ不完全なものではあるが金属の性質を定性的であるが理解することができる。又そこで得られた結果は相互作用を考慮した場合にもある程度生き残るものが多い。さらに電気伝導の簡単な取り扱い方についても述べる。詳細は巻末の文献を見ていただきたい。

2.1 金属内電子の簡単な取り扱い

今一辺 L の立方体を考える。ポテンシャルがないときのシュレーディンガー方程式は波動関数を $\Psi(x,y,z)$ として以下のように書くことができる。

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0, \quad (2-1)$$

ここで m, E はそれぞれ電子の質量、エネルギーを表すものとする。又(2-1)の境界条件は Ψ が $x=0, x=L, y=0, y=L, z=0, z=L$ で 0 になることである。この条件の下で(2-1)を解けば次の解が得られる。

$$\Psi(x, y, z) = \sin \frac{\pi \ell_1 x}{L} \sin \frac{\pi \ell_2 y}{L} \sin \frac{\pi \ell_3 z}{L}, \quad (2-2)$$

但し、 ℓ_1, ℓ_2, ℓ_3 は整数を表す。この結果を(2-1)に代入し、 E を求めれば以下のようなになる。

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} (\ell_1^2 + \ell_2^2 + \ell_3^2). \quad (2-3)$$

1つの状態には2つ以上の電子は存在することはできない。絶対零度においては全ての電子はパウリの排他律から許される最低の電子状態にある。このことを使って電子が持つ最高の運動エネルギーいわゆるフェルミエネルギー E_F を求めてみる。

E_F がこのエネルギーを、 N が全電子数を表すものとすれば、 $N/2$ は占拠された状態数を表す。それは以下の式を満たす(ℓ_1, ℓ_2, ℓ_3)の組の総数に等しい。なぜならそれらの整数の組は占拠された状態を表すからである。

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} (\ell_1^2 + \ell_2^2 + \ell_3^2) < E_F, \quad (2-4)$$

そのような正の整数の数は次の半径を持つ球の $1/8$ の体積に等しい。

$$\sqrt{\frac{2mL^2}{\pi^2 \hbar^2} (E_F)}, \quad (2-5)$$

これを使って以下の関係式を得る。

$$\frac{1}{2}N = \frac{\pi}{6} \left[\frac{2mL^2}{\pi^2 \hbar^2} E_F \right]^{\frac{3}{2}}. \quad (2-6)$$

従って $E_{\max}$ に対して物質の体積を $V(=L^3)$ として、

$$E_F = \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (2-7)$$

を得る。(2-7)より圧力をかけると V が小さくなるので E_F は大きくなることがわかる。このことは圧力をかけることにより金属のフェルミレベルの調整(tunning)ができることを意味している。他方フェルミ面における波数ベクトル k_F は(2-7)より

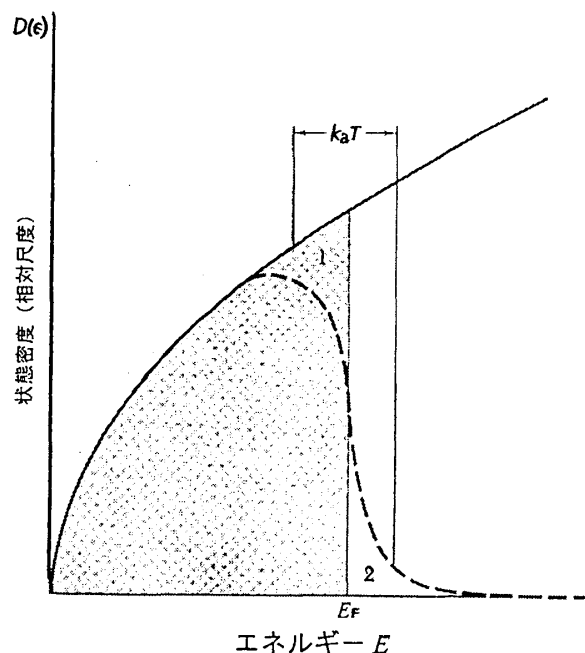


図 2-1 伝導電子の状態密度

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2-8)$$

となる。

任意の E より小さいエネルギーを持つ電子状態の数は(2-5)を得たときと同じプロセスで、

$$\frac{V}{6\pi^2} \left[\frac{2m}{\hbar^2} E \right]^{\frac{3}{2}}. \quad (2-9)$$

となる。

これを E で微分すると $E+dE$ と E との間に存在する状態の数 $N(E)dE$ は以下のように表される。

$$N(E)dE = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} dE. \quad (2-10)$$

$N(E)$ は状態密度と呼ばれる。図 2-1 は $N(E)$ を E の関数として表したものである。エネルギーの幅 dE に存在する最大の電子数は $2N(E)dE$ なので、体積 V で N 個の電子の持つ全運動エネルギーは

$$2 \int_0^{E_F} N(E) E dE = \frac{3}{5} N E_F. \quad (2-11)$$

となる。

次に電気抵抗（伝導）の一般論について簡単に述べる。電気抵抗は伝導電子が金属内にある不純物、欠陥、磁気モーメントなどによって散乱を受けることによって起こる。このような電子の輸送現象を取り扱う基礎方程式にボルツマン方程式がある。これは伝導電子が電場で加速されたり、種々の散乱を受けたりしたときの一体分布関数の時間発展を決めるものである。それは一般に以下のように書くことができる。

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{M} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c. \quad (2-12)$$

ここで $(\partial f / \partial t)_c$ は衝突項と呼ばれるものである。F は外力を表す。この方程式は輸送現象の基礎的なものであるがこれを一般に解くことは非常に難しい。通常は以下に示す緩和時間近似を使って解く場合が多い。

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c = - \frac{f - f_0}{\tau}. \quad (2-13)$$

分布関数が $\mathbf{r}$ に依存しないとすれば(2-12)は以下のようになる。

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{F}}{M} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = -\frac{f - f_0}{\tau}. \quad (2-14)$$

熱平衡状態で電子の流動速度 v_d は0になるので、電場 $\mathbf{E}$ が作用しているとして、(2-14)は次の方程式に帰することができる。

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = e\mathbf{E} - \frac{m}{\tau} \mathbf{v}. \quad (2-15)$$

$\mathbf{E}$ が時間に依らない定数のベクトルであるとすれば(2-15)は簡単に解けて

$$\mathbf{v} = \frac{e\tau}{m} \mathbf{E} + \mathbf{C} e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (2-16)$$

と解が得られる。ここで $\mathbf{C}$ は前と同じように初期条件から決まるベクトルであるが、 $t \rightarrow \infty$ の極限では右辺の第2項は第1項に比べて無視できるので、以下、第1項のみを考えることにしよう。すなわち、

$$\mathbf{v} = \frac{e\tau}{m} \mathbf{E}, \quad (2-17)$$

とする。この解は時間に依らないので定常解と呼ばれる。この式の物理的意味は次のように考えれば理解できるであろう。

金属中の電子に電場が働くとそのために電子は加速を受ける。実際は e が負であるので $\mathbf{E}$ と逆方向に電子は動こうとする。ところで、電子が速度を持つと抵抗力が働き、電子は減速される。この加速と減速がうまく釣り合ったところで、電子は一定の速度で運動するのである。その速度が(2-17)で与えられるが、この速度が流動速度である。電流密度 $\mathbf{j}$ は向き、方向まで含めて、

$$\mathbf{j} = en\mathbf{v}, \quad (2-18)$$

と書ける。ここで n は電子の密度である。(2-17)を代入して、

$$\mathbf{j} = \frac{ne^2\tau}{m} \mathbf{E}, \quad (2-19)$$

である。(2-19)より電気抵抗率 ρ は

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau}, \quad (2-20)$$

と表される。 n が大きいほど電流は流れやすい、 m が小さいほど電場をかけたとき電子は加速されやすい、また τ が大きいほど電子は抵抗を受ける度合いが少なくスルスルと動ける、という点に注意すれば上式の物理的な内容が理解できるであろう。温度が上がると τ は短くなり、 n はほとんど変化しないので ρ は大きくなる。この結果はほとんどの金属の高温における電気抵抗の温度変化を定性的に説明する。半導体では n が小さいため ρ は大きくなる。一般には m はその電子の有効質量(effective mass) m^* で置き換えられる。

2.2 金属の熱物性

等しい質量の鉄と水に等量の熱を与えると鉄の方が水よりも温度が上昇する。このように同じ温度の上昇に必要な熱量は物質によって異なる。単位量の物質の温度を1K上昇させるのに必要な熱量をその物質の比熱という。比熱の単位には通常、 $\text{J/g}\cdot\text{K}$, $\text{J/mol}\cdot\text{K}$ または $\text{cal/g}\cdot\text{K}$ が用いられる。また物体の温度を1 K上昇させるのに必要な熱量をその物体の熱容量という。比熱は熱力学的量の中でも最も基本的な量の一つであり、現代の量子力学の成立の際非常に重要な役割を演じたことはよく知られている。

物質を絶対零度から暖めた場合、古典論から期待されるように、全ての電子が $k_B T$ のオーダーのエネルギーをもらうわけではない。量子論ではフェルミ・レベルの近傍にある $k_B T$ の狭い範囲にある軌道に存在する電子のみが熱的に励起される。これらの電子のみが $k_B T$ のエネルギーを得ることになる。この状況を図2-1に示す。Nを全電子数とし、フェルミ温度を T_F とすると、温度 T で励起される電子数は $N \times (T/T_F)$ の程度である。これらの電子が $k_B T$ のエネルギーを持つので、全電子の持つ熱的エネルギー U は

$$U \approx (N \frac{T}{T_F}) k_B T \quad (2-21)$$

となる。従って比熱に対する電子的寄与はこれを T で微分して、

$$C_{el} = \frac{\Delta U}{\Delta T} \approx N k_B \left(\frac{T}{T_F} \right) \quad (2-22)$$

となり、電子比熱が低温では絶対温度 T に比例するという実験結果に比例する。室温では T_F を 5×10^4 として、計算すると古典論から期待される値の約百分の一であることがわかる。これからの議論のため詳細な式の導出は避けるが電子気体の比熱は通常上の式を、

$$C_{el} = \gamma T \quad (2-23)$$

とおき、 γ を電子比熱係数と呼んでいる。 γ はフェルミ面の状態密度や有効質量の大きさなどに比例するもので、これから話す重い電子系物質に対してはその判定条件ともなっている。実際の低温で観察される比熱はこれに格子振動の寄与が重なり、

$$C_{el} = \gamma T + \beta T^3 \quad (2-24)$$

として表される。 β はデバイ温度に関係した量である。図2-2にアルカリ金属の一つであるカリウムの低温における比熱が示してある。上の式がよく成立していることがわかる。

一方、熱膨張係数の測定はやはり熱力学変数である体積の温度変化を見ることになり物質の電子構造や相転移の機構を探る上で重要な知見を与えることになる。体膨張係数 α_V はエントロピー S または自由エネルギー F を使って以下のように表される。

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{1}{B_T} \frac{\partial S}{\partial V} = - \frac{1}{B_T} \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \quad (2-25)$$

これは同じく比熱が以下のように S, V を使って書けることを考えると両者の間に密接な関係

があることを予想できる。

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \quad (2-26)$$

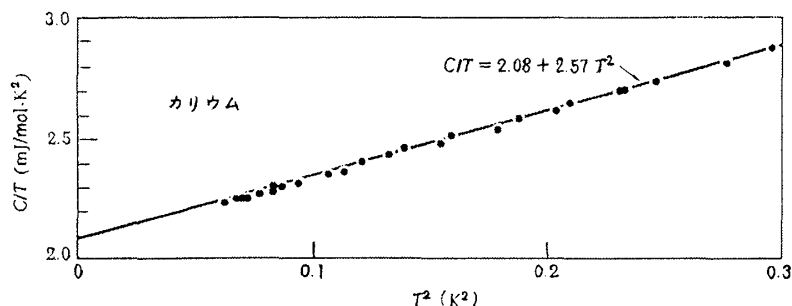


図 2-2 カリウムの低温における比熱

実際、これら二つの物理量の間にはグリュナイゼンの関係式が成り立つ。

$$\alpha_V = \frac{\Gamma}{B_T V} C_V \quad (2-27)$$

ここに、 B_T は等温体積弾性率であり、 V は体積である。 Γ は無次元の量でグリュナイゼン係数と呼ばれており、

$$\Gamma = - \frac{\partial \ln T_0}{\partial \ln V} \quad (2-28)$$

で表される。 T_0 は特性温度であり、近藤温度等が考えられる。 α_V や C_V は温度へ強く依存するが Γ はそれらの比であるため近似的に温度によらない、すなわち一定と考えて良い。ところがある特殊な物質では Γ が温度とともに大きく変化するときがあることが知られている。このような物質の例として以下に述べるような重い電子系物質がある。

(2-24)式と(2-27)式から α_V は低温では T を使って、

$$\alpha_V = A' T + B' T^3 \quad (2-29)$$

と表すことが出来る。 $A' (= \gamma \Gamma / B_T V)$ 及び B' は近似的に物質に固有な定数と考えられるが、上に挙げたような特殊な物質では Γ が低温で温度変化するため(B_T はおそらくそれに比べれば無視できるくらい小さな温度変化を示すものと思われる) 温度に依存するようになる。また事情をもっと複雑にしているのは Γ が更に体積即ち圧力にも依存することであろう。しかしこのことは重い電子系物質の特に高压下の電子状態を議論するときには統一的描像ができることが加賀山らによって示されている[1]事を考えるとそう悪いことでもない。

第3章 近藤効果—希薄系と高濃度系

(1) 抵抗極小現象と近藤効果

金属の電気抵抗は、一般に温度降下とともに格子振動が抑えられて減少し絶対零度近傍では温度に依存しない残留抵抗のみとなる。ところが1930年、MeissnerとVogtが純金の電気抵抗を測定したおりに、温度降下とともに抵抗は減少していくが、約10K以下より上昇するという現象を発見した。このとき試料に鉄などの磁性不純物が微量に含まれていたことが明らかになり、その後の研究で銅、銀などの一価の非磁性金属に鉄やマンガン等の磁性不純物を入れたものに普遍的にみられる現象であることがわかった。図3-1にCu中にFeを希薄に入れた合金の電気抵抗率の温度変化 $\rho(T)$ を示す[1]。これは、不純物イオンのもつ局在磁気モーメントすなわち d 電子と伝導電子の間には交換相互作用が働き、伝導電子はこの交換相互作用を通して局在モーメントによって散乱される。この $\rho(T)$ の特徴として

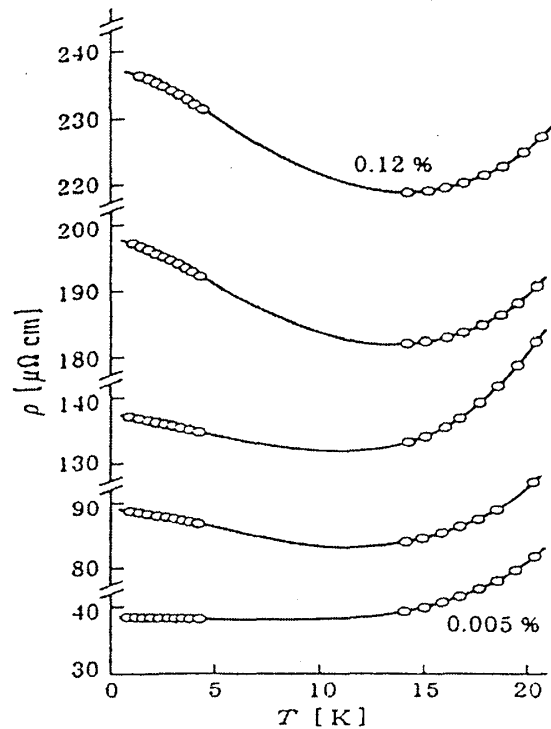


図 3-1 銅に微量の鉄を不純物として加えた合金の電気抵抗。

(1)抵抗極小を示す温度 $T_{\min}$ が Fe 濃度 c にあまり依存しない。

(2) $T_{\min}$ での極小の深さ $\Delta\rho$ は c に比例する。

が挙げられる。1964年にKondoはこのような実験事実をふまえて抵抗極小は不純物1個1個の場所で独立に起きていると考えた。そしてこの散乱によって生じる電気抵抗を次の s - d 交換相互作用を摂動として取り扱いボルン近似を用いて計算した。

$$H_{s-d} = -2JS \cdot s\delta(\mathbf{r}) \quad (3-1)$$

ここで J は交換相互作用の大きさ、 $\mathbf{S}$ は磁性不純物のスピンそして、 $\mathbf{s}$ は伝導電子のスピンを表す。1次の摂動の計算で得られる電気抵抗 R_B は

$$R_B = \frac{3m\pi V}{2e^2\hbar E_F} \frac{J^2}{4N^2} S(S+1) \quad (3-2)$$

となり、 J^2 のオーダーである。Kondoは更に2次の摂動計算を行い以下の結果を得た[2]。

$$R_K(T) = R_B \left(1 + 2 \frac{JN(E_F)}{N} \log \frac{kT}{D} \right) \quad (3-3)$$

ここで D は伝導バンドの幅を表す。上式は $J < 0$ の場合 $-\log T$ に比例する項が現れる。実際観測される $R(T)$ はこの異常項と格子振動による温度上昇とともに増加する項 ($\propto T^5$) が加わるため、ある温度で $R(T)$ に極小が現れることになる。このようにして Kondo は電気抵抗極小の現象をうまく説明することに成功した。電気抵抗だけでなく比熱や帯磁率などにおいて局在スピンと伝導電子との交換相互作用で生じる異常を総称して「近藤効果」とよんでいる。

ところが近藤理論が出てまもなくこの理論は大きな問題を含んでいることがわかった。すなわち、式(3-3)の $R_K(T)$ は $T \rightarrow 0$ の極限では発散してしまう。これは絶対 0 度近傍ではそれまで無視していた高次の項の寄与が重要になることによる。従ってより高次の摂動計算が開始されることになった。このことについてはその歴史的展開も含めて参考書を参考されたい[2,3]。

より低温では、 $R(T)$ は $\log T$ 依存から外れてくるが、これは基底状態では伝導電子のスピンと局在スピンが結合して一重項束縛状態を形成することが原因である。その結果スピンは消失し通常のフェルミ液体的振る舞いが現れる。ここで一重項基底状態の結合エネルギーを近藤温度 T_K と書くが、局在スピンによる異常な領域から、低温でスピンの消失した正常金属の領域へと移り変わる温度が T_K であるといえる。 T_K は交換相互作用の大きさや伝導電子の状態密度に依存しており、この系の物質それぞれが固有の値を持っている。 T_K は以下のように書くことができる。

$$T_K \propto \exp \left[-\frac{1}{|JN(\epsilon_F)|} \right] \quad (3-4)$$

近藤効果を示す化合物の物性を議論する時は T_K の大きさが重要となる。 T_K の求め方はいろいろあるが比熱、帯磁率や電気抵抗の測定から見積もることが多い。その値は物質によってバラエティにとんでおり例えば以下の章で示す重い電子系物質は数 K と低く、 γ の値が小さいいわゆる混合原子価物質では数 100 K になるものもある[4]。

(2) 高濃度近藤効果

磁性不純物の濃度が増えると局在モーメント間の距離が近づくことになるから、近藤効果はもはや見られずスピングラス等の磁気秩序がでてくる。その点、Ce 等の希土類化合物では数十パーセントもの高濃度な磁性原子を含んでも近藤効果が観測される。これは d 電子に比べて f 電子の局在性が強く、高濃度でも磁気モーメントが互いに独立して存在できるからである。このような化合物は、 $3d$ 遷移金属の希薄合金の近藤効果と区別して高濃度近藤化合物

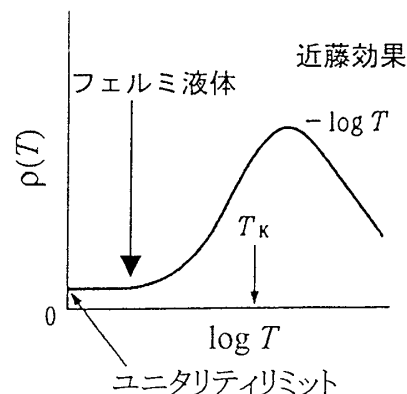


図 3-2 高濃度近藤化合物の電気抵抗の温度依存性の概略図

(Concentrated Kondo Compound)と呼ばれている。また、これらの化合物では磁性原子は不純物として含まれているのではなく化合物の構成原子の一つとして結晶格子を組んでいる。これを特に、近藤効果を担う局在原子が格子点に規則正しく並んでいるという意味で近藤格子とよぶ。

不純物近藤合金の電気抵抗は温度を下げていくと近藤効果によってはじめ $-\log T$ に比例して増大し、より低温で一重項束縛状態を形成するとき、希薄系の場合は T_K 付近で $\log T$ からはずれて一定値（ユニタリティーリミット）に落ち着く。他方高濃度系ではそのような電子状態が各格子点で実現しているので電子雲は互いに干渉し合い、伝導電子と $4f$ 電子と一緒に結晶中を動き回ることになる。つまり、伝導電子は $4f$ 電子を引きずって動いているため有効質量の大変大きな状態になっていると考えられる。このため電気抵抗率 $\rho(T)$ は低温で減少し始め、ある温度で山をもつ振る舞いをする。さらに低温ではフェルミ液体の特性を示し抵抗率は T^2 に比例することになる。この電気抵抗の温度依存性を模式的に表したものが図3-2である。

第4章 重い電子系について

金属は伝導電子（フェルミ粒子）の海に一樣に浮かぶ陽イオンの集団としてとりあつかうことができる。絶対零度での金属の電子状態は、同じエネルギー値を2個までしかとれないというパウリの原理の制限下でエネルギーの低い状態から順々に全電子を詰めていった状態であり、このときのエネルギーの上限はフェルミエネルギー E_F とよばれる。結晶格子からの周期ポテンシャルや電子間の相互作用などを無視し、伝導電子を自由電子とみなすと、 T_F より十分低い低温、すなわちほとんど電子の寄与のみで取り扱える温度領域で、電子比熱とスピン帯磁率は

$$C = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} N(E_F) T = \gamma T, \quad (4-1)$$

$$\chi = \mu_B^2 N(E_F) \quad (4-2)$$

と書ける。 $N(E_F)$ はフェルミエネルギー E_F における状態密度であり、電子の質量に比例する。現実の金属では結晶格子中でエネルギーが変化する分や電子間相互作用を質量に繰り込んだ有効質量 m^* を導入する。通常の金属の電子比熱係数は $1\text{mJ/mol}\cdot\text{K}^2$ 、帯磁率は 10^{-5}emu/mol 程度である。また、低温での電気抵抗は電子間相互作用を考えてフェルミ流体として取り扱うならば、

$$\rho = \rho_0 + AT^2, \quad (4-3)$$

のように書け、このときの係数 A は $N(E_F)$ の自乗、すなわち m^* の自乗に比例する。近藤化合物では $N(E_F) \propto T_K^{-1}$ なので A は T_K^{-2} に比例すると考えてよい[1]。通常の金属ではこの係数はいくつかの例を除いて実験で観測されるほど大きなものではない ($10^{-5} \mu\Omega\text{cm}$ 程度)[2]。ところが、前節で述べたように高濃度近藤化合物においては、 $4f$ 電子が伝導電子と結合して一重項束縛状態をつくり磁気モーメントが消失するために通常の非磁性金属のようにふるまうが、有効質量が異常に大きいという状態が実現する。1975 年に CeAl_3 で γ が $1620 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ もの大きな値を持つことが報告され、それ以来多くの Ce, Yb 化合物や U の化合物の中で $\gamma = 10^2 \sim 10^3 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ という物質が発見された図 1 に二つの典型的な重い電子系物質である CeAl_3 と CeCu_6 の低温での C/T vs T^2 プロットを示した[3]。低温で C/T が大きな状態密度 $N(E_F)$ や有効質量 m^* を反映して増大していることが分かる。これらの物質は同時に、 χ も電気抵抗率の T^2 項の係数 A も大きな値をもつことが知られている。この実験事実、 $N(E_F)$ が大きいこと、すなわち m^* が大きいことを意味するため、“重い電子(heavy fermion)” 系物質と呼ばれるようになった。 m^* の値は物質によって様々で、どの程度の値であれば重い電子系と呼ぶかという明確な境界は特にないようであるが、通常金属の 2 桁から 3 桁大きいものを呼ぶのが一般的である。表 1 にいくつかの金属、化合物に対する A, χ や γ の値を示した。この表より重い電子系物質の γ や χ が通常金属のそれに比べていかに大きいかがわかる[4]。

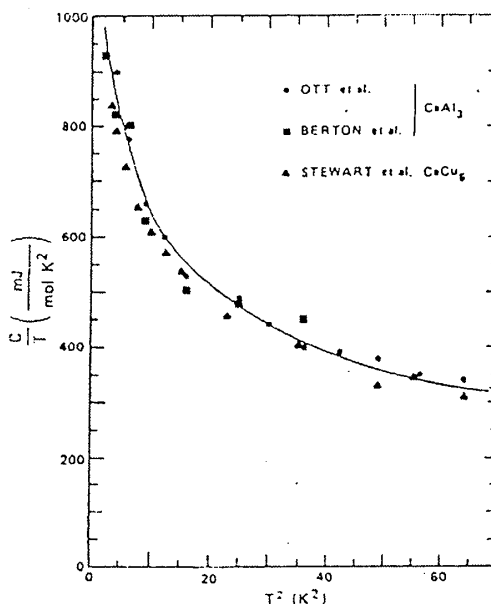


図 3-1 典型的な重い電子系物質の低温の比熱

この系において物性を特徴づけるエネルギースケールは先にも述べた近藤温度 T_K である。

表 3-1 種々の金属での γ, χ, A の比較

分類	物質 \ 係数	γ $\text{mJ/mol} \cdot \text{K}^2$	χ emu/mol	A $\mu\Omega \cdot \text{cm/K}^2$
常磁性	CeCu_6	1500	8.5~75.5	42~143
	CeAl_3	1600	36	35
超伝導	CeCu_2Si_2	1000	12~16	11
	UBe_{13}	1100	15	—
	UPt_3	450	4.2~8.3	2.0
磁性	U_2Zn_{17}	400	12	—
通常金属	Pd	9.4	0.8	10^{-5}
	Ag	0.6	0.03	10^{-7}

例えば電気抵抗だと温度降下とともに $-\log T$ に比例して増加するふるまいから外れて、より低温で減少し強い T^2 依存を示すフェルミ流体的ふるまいに移り変わる目安の温度が T_K であるといえる。 γ や χ の大きさなどからも推測できるように、通常の金属が数万Kのフェルミ縮退温度 T_F をもつフェルミ流体としてふるまうことに対して、重い電子系物質では特性温度 T_K は数Kから数十K程度である。このような状態は、 f 電子が希土類イオンによく局在しておりCeでは $4f$ 電子を1個、Ybでは $4f$ 正孔を1個もっている3価に非常に近い電子配置のときに実現している。

特性温度 T_K としては物質として様々な値をとるものであり、実際、数百K程度の比較的大きな物質ももちろん存在する。このような物質中では近藤効果の担い手である f 電子は局在性が弱くなってせまいバンドを形成しており、伝導電子の海の中になんかなり流れ出したような状態になっている。つまり、希土類イオンの価数としてもはや整数値を取らず、Ceであれば3価($4f$ 電子1個)と4価($4f$ 電子をもたない)の間、Ybでは2価($4f$ 正孔をもたない)と3価($4f$ 正孔が1個)の間をとることになる。これらを混合原子価化合物(niternmediate valence compound)とよんでいる。これらの物質の電気抵抗は高い T_K のため前章の図3-2に示すような山をもつ構造をとらず、図4-2に示すような単調な $\rho(T)$ をもつことになる。

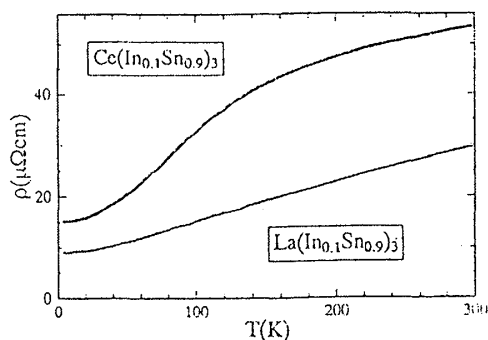


図 3-2 混合原子価化合物 $\text{Ce}(\text{In}_{0.1}\text{Sn}_{0.9})_3$ の電気抵抗

第5章 超伝導の初歩

(1) 超伝導と超高压

高压下における超伝導転移温度の圧力変化は1950年前後からいろんな人によって試みられたが基本的にその圧力効果が小さいことからなかなか低圧では圧力変化が観察されなかったようである。この節では超伝導の理論的側面や実験事実の概観をするのではなく、通常の超伝導体の転移温度の圧力効果と低温における圧力の尺度について述べるにとどめたい。超伝導体の転移点の圧力効果は物質によって異なり、増えるものもあれば減るものもあり、他の物理量の圧力効果と同じようにバラエティに富んでいる。PbやAl等の超伝導体の転移温度 T_c は圧力をかけると大体減少するが、LaやU等の T_c は増加する。いくつかの代表的な物質に対する T_c とその圧力効果を表5-1に示す[1]。通常低温における圧力のスケールとして使われているのはPbであるが低温ではいろいろと問題があることがJ.Thomassonらによって最近指摘されている[2]。

表 5-1 超伝導転移温度 T_c の圧力効果の例

物質	T_c (K)	$\partial T_c / \partial P$ (K/GPa)
Al	1.196	-0.29
Pb	7.19	-0.384
β La	6.3	1.13
α U	0.19	0.76

(2) 重い電子系の超伝導

重い電子系の特徴は勿論その大きな有効質量にある。超伝導は一見するととても実現しそうでないものと言った印象を受ける。このような物質の中で超伝導が発見された事は当時の学会に強いインパクトを与えた。それまで超伝導の起源はほとんどが電子-格子相互作用をベースにした BCS 理論の枠内で理解されていたため、強い電子相関効果で重い準粒子が形成されている物質において何が超伝導を引き起こしているか、発見当初から大きな議論を巻き起こすこととなった。1979 年と言えば高温超伝導体が発見される約 7 年前であるが、ドイツのダルムシュタットにいた Steglich 達は CeCu_2Si_2 の低温における電気抵抗や比熱の測定を行い、低温における大きな電子比熱係数の増大と超伝導($T_c=0.6\text{K}$)を発見し、この分野に大きな関心を引き起こした[3]。彼らの電気抵抗と帯磁率の測定結果を図 5-1 に示す。この物質に対する圧力効果の実験は

CNRS の Bellarbi や Jaccard らのよって 1984 年に行われた[4]。ここで興味ある結果は T_c が 4 GPa 近辺で最大値($T_c=2\text{K}$)を示すことであった。彼らは同時に電気抵抗率の温度依存や残留抵抗値なども調べたが第 6 章で述べるような高圧装置の本質的な欠陥(非静水性)で定量的な検討はなされなかったようである。この物質では当然の事ながら 7 章で述べる高圧下における電子状態のクロスオーバーが観測されている。その後 Jaccard はス

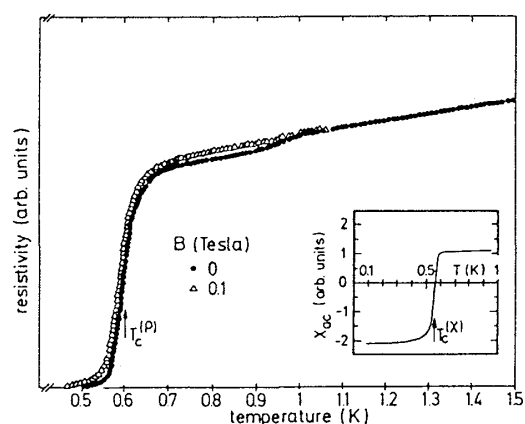


図 5-1 CeCu_2Si_2 の電気抵抗及び帯磁率の温度依存性。

発を行うとともに同様の実験を行い CeCu_2Ge_2 において圧力誘起超伝導 (10 GPa 近傍で 0.6K)を発見した[5]。このことについては第 8 章の(2)で詳しく述べる。重い電子系の超伝導の圧力下の研究を概観してみると 2 つの方向があることに気づく。1 つは常圧で発見された超伝導を高圧下で研究することにより異常な振る舞いを見つけると言う方向ともう一つは常圧下で常伝導を示す物質に対して純粋に圧力を印加する事によって超伝導を誘起すると言うものであろう。一見すると後者の方がチャレンジングでスリリングで面白そ

うであるが危険を伴うことも多い。前者はそれと逆で着実であるが回りから見るとやや魅力に欠けるような気がしないではない。我が国の高圧研究者を見るとこの2つの方向性は意外とはっきりしているような気がする。どちらの方法を採るかは実験する人の考え方にもよるがどちらかという両者を兼ね備えたやや玉虫色の研究者が多いのが現状ではないだろうか。

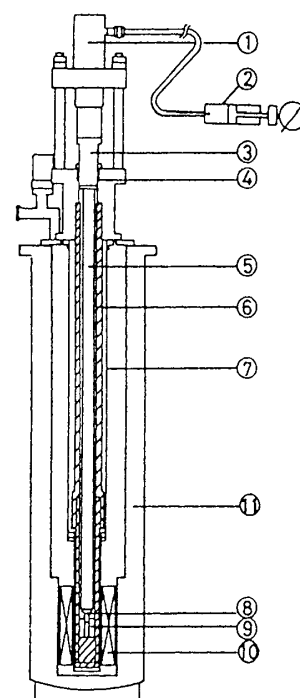
第6章 極限状態の発生と物性測定

この章では主に圧力の発生法について概説する。ただ高圧の発生法は多くの方法があり、また研究者によってユニークな装置が開発されている。この章の限られたスペースで全てを尽くすことはできない。超高圧は例えば静的な超高圧と動的な超高圧に大別される。これらはどちらをとっても分厚い本ができるぐらいの内容を持っている。静的なものの代表はダイヤモンドを使った高圧発生法であろう。また動的なものとしては衝撃波やレーザーを使ったものとなる。特に後者は静的な手法では達成できないテラパスカル領域の超超高圧(?)を発生しうる手段として注目されている。ここではこの動的な超高圧は取り扱わないことにする。従ってこの章では簡単な歴史を紹介し、主に我々の研究室で開発されたり、あるいは関連した研究室で開発されたいわば国産の高圧発生装置を紹介したい。高圧の発生法については箕村茂による大冊「超高圧」(実験物理学講座18, 共立出版株式会社、1988年)等を中心として既に多くの参考書が出ており[1,2]、詳細はそれらを参考にしていただきたい。

(1) (静的) 高圧発生法

系統的な静的な高圧発生法の開発はアメリカのブリッジマン(Bridgman)に始まる。彼はハーバード大学の教授としてピストンシリンダー高圧発生装置、質量保持の原理を使った対向アンビル装置(いわゆる「ブリッジマン・アンビル装置」)を開発し、10 GPaを越える圧力領域において物性の精密測定を行った。これら一連の業績に対して1946年度のノーベル物理学賞を授与されている。しかし晩年彼は不治の病にかかり、自殺するという悲劇に見舞われている。彼が出したデータは今追試してもなお十分使えるものであると言われている。これは彼の圧力の質(いわゆる「静水圧性」)に関する執着なのだろうと思われる。ブリッジマンアンビルの改良は弟子であるバンデイやドリッカマーによってなされ、圧力範囲は60 GPa程度まで拡張されることとなった。又GE社のバンデイらはベルト型高圧装置を使ってそれまでいろんな人が挑戦して成功しなかったダイヤモンドの合成に成功している。我が国でもこの方面の研究は無機材質研究所(現:物質材料研究機構)の赤石、山岡らを中心として精力的な研究がなされている。ダイヤモンドの合成は単にそれが宝石としての

価値があると言っばかりではなく、強度、熱伝導、化学的安定性などにおいて優れた特色があり、切削工具や電子産業の部品として工業的に幅広い応用が期待されているからである。純物理学をやっているとなかなか気づかないが例えば加工によってできたダイヤモンドのくずを衝撃波を用いて固め、再利用する技術は最近大変注目されている。その後炭化タングステンのアンビルからダイヤモンドのアンビルへ切り替わり、圧力範囲は飛躍的に増大することとなった。静水圧の特徴ある装置は我が国でもいくつかのユニークな装置が開発されている[3]。共同利用で広く外部の人が使えるのは東大物性研の装置であろう。これはキュービックプレスを用いた静水圧発生と物性の精密測定を目指して毛利や高橋らによって開発されたものでこれまで多くの人が使って沢山の成果を挙げている[4]。もう一つの代表は大阪大学の天谷や清水らにより開発されたダイヤモンドアンビルを使ったクランプ型の低温高压装置であろう



[5]。100GPa を越える領域で主に圧力誘起の超伝導の探索という、真に挑戦的なテーマに取り組み興味ある結果を出している。温・高压・強磁場装置粒子線回折の分野でも多くの特徴ある装置が開発されている。(TREX)の断面図。詳細我が国を見てもそんなに経験のない各大学の研究者が気軽に は文中参照のこと。ユニークな高压装置を組み上げているところを見ると、圧力技術は他の極限技術である低温や強磁場、物質創製に比べて大衆受けのする技術なのであろう。

(2) 複合極限環境発生技術

物性実験においては、ある物質を適当な外力（または外場）の中におき、その物理量の変化を見ることにより物質の特性を評価するのが最も普遍的な方法である。この場合外力とは、熱力学に出てくる変数で、温度(T)、圧力(P)、電場(E)や磁場(H)等であろう。制御できる外力の数が多ければ多いほど得られる情報は多くなり、その物質の性質をより明らかにすることができる。実際に装置を開発して実験を行ってみるとその恩恵はそれだけではないことがわかる。その中でも最大のものは「省力化」と「能率化」であろう。最近ではこのような観点から国内外の大学・研究所でいわゆる「多重極限」、「複合極限」といった手段の開発が試みられている。以下に筆者の研究室で上床、加賀山らにより開発された装置[6,7]の概略について述べる。

本装置は、温度、圧力、磁場の3つの代表的な熱力学変数を制御し、低温、高压、強磁場という極限環境下での物性測定が可能な装置であるため、Tri-Extreme Conditions を省略して TREX と我々は呼んでいる。TREX は、温度を変化させたときに装置の熱膨張によって荷

重が変化しないように、常に荷重をコントロールする定荷重方式を採用している。

図1は TREX 本体の断面図である。この装置は ^4He クライオスタット、荷重発生部とそれを高圧発生装置に伝える経路、及び超伝導マグネットの組み合わせからなっている。高圧発生装置には圧力範囲や測定する物理量に応じて、ピストン・シリンダー、ブリッジマン、ドリッカマー型高圧装置等、自由に組み込んで使用できるようになっている。20ton 油圧プレス①で発生された荷重は、ピストン③及び押し棒⑤を通してピストンシリンダー等の高圧装置に伝えられる。押し棒は、断熱を保つため厚さ 10mm、直径 28mm の円盤状の強化プラスチック(FRP)板を積層させたものである。また、荷重はステンレス(SUS304)製の円筒形のテンションシリンダー⑥で支えられる。④は可動部で真空を保つための O-リングである。断熱真空容器⑦内を減圧することによって超伝導マグネット(内径 50mm、9T@4.2K、11T@2K)⑩を使用しながら試料部の温度を上げることができる。⑧、⑨は現在最も使用頻度の高いピストン・シリンダー型高圧発生装置を例として図示してある。

次にこのピストン・シリンダー装置の詳細を述べておく。現在最も多く使用しているのは、タングステンカーバイド製のピストン(外径 6mm)、銅ベリリウム製のシリンダー(内径 6mm、外径 27mm)である。最近では高強度の Ni-Cr-Mo 系合金を使って 3GPa を超える圧力を発生している。圧力媒体と試料を閉じこめるのにテフロン製のカプセルと銅ベリリウム製のキャップを用いる。キャップには、電気測定用のリード線と温度測定用の熱電対を通して圧力セルの外まで取り出すための穴が開いているが、圧力発生時に中の媒体などが飛び出すのを防ぐために二段式になっており、エポキシ系樹脂で隙間を埋めてシールしてある。

低温・高圧・強磁場の到達範囲は通常の稼働状態では以下の通りである。温度は ^4He を減圧することによって約 1.5K まで下げることが可能である。圧力は 6mm のピストンシリンダー型高圧装置では 3.3GPa まで、磁場は前述の超伝導マグネットにより 4.2K で 9T(2K で 11T)まで発生できる。

現在これらの条件下で主に電気抵抗と歪みを測定している。つまり、以下のような測定が可能である。

- (i) 圧力下、磁場中の電気抵抗の温度依存
- (ii) 圧力下、一定温度における磁気抵抗効果
- (iii) 圧力下、磁場中の熱膨張
- (iv) 圧力下、一定温度における磁歪

これらの実験結果は、解析次第でもっと多くの実験に相当するデータを導き出すことができる。例えば圧力下での熱膨張測定を、圧力のステップを細かく取って行くと、低温での等温圧縮率が得られることなどである。このように、温度、圧力、磁場という3つの熱力学的変数を変化させることにより、得られる情報量は飛躍的に増大する。この増加は決して量的なもののみではなくその実験の質的な面も向上させると筆者らは考えている。

第7章 圧力（又は磁場）が誘起する電子状態の変化—I

この章では主に高圧を物質に印加したときにその電子状態がどのように変化するかについていくつかの例を挙げながら論じていく。圧力は言うまでもなくその作用は原子間距離あるいは格子定数を変化させることにある。原子同志が近づくのであるから、当然原子の波動関数の重なりは隣の原子同志で大きくなり、単純に考えれば絶縁体であるものが全て金属になると言う描像が出てくる。実際はどうだろうか。確かに高圧下で絶縁体（半導体）がそのギャップが消え、金属化するものも多いが、何も変わらないものもあれば、逆に絶縁体が誘起されるものもあり、どうも事情は単純でない。一般に物質の物性に対する圧力効果を考えると殆どの物性量に対してもこのような事情である。ここでは以下で2つのトピックスを挙げてみたい。

（1）磁性非磁性転移

磁性体に対する高圧効果の研究は多方面から行われているが磁気転移温度、磁化の大きさや帯磁率の測定などが主であり、特に強磁性体の圧力効果については長い歴史があり、我が国では広島大、大阪大や東北大などを中心として活発な研究がなされてきた。これまで執筆者は、Fe 基インバー合金、 αMn 、及び金属間化合物として YMn_2 などに対して圧力を負荷した時の磁性の変化について系統的な研究を行ってきた。これらはいずれもその磁気状態が外力の作用に対して不安定であるという特徴を持っている。

例として希土類金属間化合物である RMn_2 (R:希土類元素) を挙げる。この化合物系は R を変えることにより、多様な物性を示すことが知られている。これらの磁性元素の局在 4f 電子と遷移金属元素の遍歴型 3d 電子によって形成される2つの磁気的な副格子によって特徴づけられる。またさらにもう一つの特徴としてこれらの磁性が Mn-Mn の原子間距離に敏感に関わっていることである。ちなみに吉村らはこの系の物質の格子定数と Mn モーメントとの関係を詳細に調べた結果、Mn 原子はある格子定数の臨界値 $a_c (=7.6\text{\AA})$ を境としてそれより大きかったらモーメントを持ち、小さかったら持たないということを報告した[1]。すなわちこの物質の物性は Mn-Mn 間の距離に強く依存することになる。このことは換言すればこの物質系の磁性は体積すなわち圧力の影響を強く受けることになる。

ここでは $\text{R}=\text{Y}$ とした化合物、 YMn_2 について寺田委久によって得られた実験結果を紹介する [2]。 YMn_2 は $a=7.68\text{\AA}$ と a_c に近く、臨界点近傍の物質であるということが出来る。この物質はさらに 100K 近傍で反強磁性になると同時に、5%というきわめて大きな正の自発体積磁歪を示すまさに異常な電子状態を持つ物質である。比熱の測定結果から Néel 点 T_N の圧力変化を熱力学的に推測すると 1GPa あたり数 100K 下がることになる[3]。図 7-1 に高圧下における YMn_2 の熱膨張 $(\Delta l/l)(T)$ を示した。熱膨張は T_N 近傍で大きな異常を示すことがわかるすなわち温度を下げるとともに約 100K 付近から膨張し始め、約 1.5%程度の長さの

とびを示して反強磁性となる。他方 0.26GPa の圧力を印加すると、その大きさは 0.7% となり半分以下となることがわかる。それと同時に T_N も変化を受け、この圧力下で T_N は 58K となる。ところが高压下で測定が容易な電気抵抗を測定してみると 0.2GPa 以上で T_N での異常は見えなくなる。このような現象は第 8 章で紹介する UGe_2 においても見られる現象であり、その本質はよくわかっていないがどうも相転移の機構と密接に関わり合っているようである[4]。

図 7-2 に T_N を圧力の関数として示した。 T_N は低压側ではゆっくりと減少していくが 0.3GPa 以上になると変化が大きくなり、0.38GPa($=P_c$)付近で 0 となる。X線回折を使って格子定数の圧力変化を室温($T > T_N$)で求め、その結果より圧縮率 κ を評価すると $0.3 \times 10^{-2} \text{GPa}^{-1}$ となる。他方 5% の自発体積磁歪が 0.38GPa で 0 になるとすれば反強磁性状態の κ_{AF} が $1.2 \times 10^{-2} \text{GPa}^{-1} (T \ll T_N)$ と見積もられる。この結果は大きな自発体積磁歪により T_N 以下で結晶は著しく軟らかくなっていることになり、Fe-Ni インバー合金の場合[5]と極めてよく似ているところは興味深い。和田と志賀は NMR や中性子散乱などの実験結果をもとにして T_N 以下でスピン構造はフラストレートした不安定な状態にあり、 T_N 以上ではスピン揺動の効果が大きく局在モーメント的に振る舞うことを示唆している[6]。図 7-2 で示された T_N の圧力効果は負であることを考えるとフラストレートした状態は高压下で抑制され 0.4GPa 以上で消失していくと考えられる。またこの圧力は量子臨界点とも考えられこの近傍の電子物性の詳細な研究が待たれる。他方、同じ構造を持つ GdMn_2 ($T_N=110\text{K}, T_C=40\text{K}$) も圧力をかけると反強磁性は不安定になり、1.5GPa 以上で消失するが強磁性状態は安定化されるというおもしろい性質を持っている。これについて詳細は文献を参照されたい[7]。

このように RMn_2 化合物においても圧力をはじめとした外部環境変数を制御することによりその磁氣的、または電子的な状態を多様に変化させることができ、そのことによって多くの電子物性に関する本質的な知見を得ることができる。

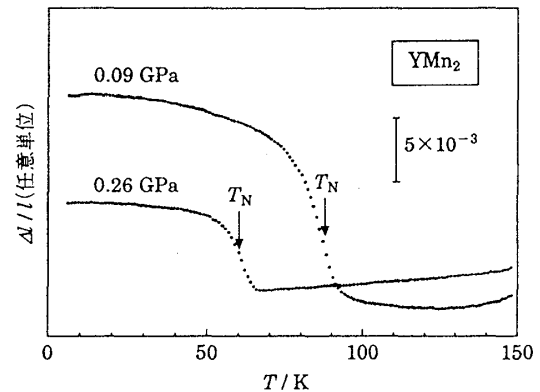


図 7-1 高压下における YMn_2 の熱膨張。
矢印は Néel 温度 T_N を示す。

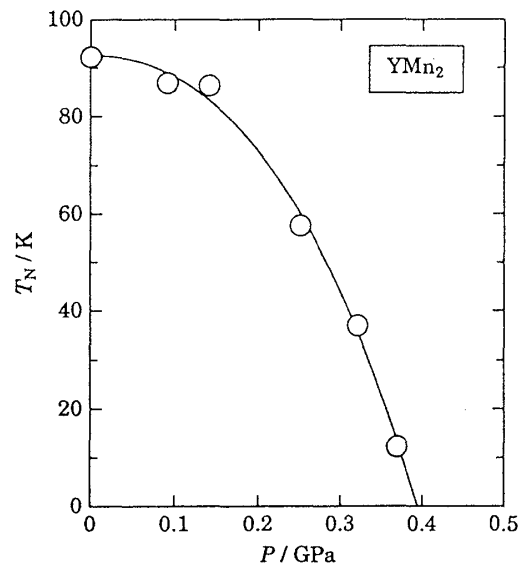


図 7-2 YMn_2 の T_N の圧力依存性

(2) 電子状態のクロスオーバー

前節で述べた明確な相転移と異なり変化が連続的に起きて行くような広い意味の転移が観測される場合がある。これは一般に「クロスオーバー現象」(移り変わり)と呼ばれている。圧力によって誘起される転移も特に重い電子系などにおいてこのような現象が観測される。ここでは加賀山朋子らによって観測された例として CeAl_3 の高压下の電気抵抗とX線回折実験による格子定数の測定結果を紹介しよう。

CeAl_3 は磁性元素の Ce を原子比にして 25% もの高濃度で含む高濃度近藤物質の典型的な例として知られている。電気抵抗を高压下で測定したデータを紹介する[8]。

図 7-3 は高压下における CeAl_3 の電気抵抗率の温度依存 $\rho(T)$ である。参照物質の LaAl_3 の $\rho(T)$ が非磁性の金属の典型として温度上昇にともなって単調に増加するのに対して、 CeAl_3 ではたいへん特徴的な振る舞いがみられる。両者の化合物はともに結晶構造は同じであり、電子構造の違いはまさに 4f 軌道の電子が 1 つあるかないかということである。つまり CeAl_3 の $\rho(T)$ にみられる大きな山を持つふるまいは f 電子の寄与によるものであり、このような $\rho(T)$ 曲線は重い電子系において多く見られる[9]。おおまかには高温側ではよく局在した f 電子により伝導電子の散乱、すなわち近藤効果によって ρ は負の温度依存 ($-\log T$ 依存) をし、低温では伝導電子とカップルして f 電子のモーメントが消失していくことによって ρ は減少する。この低温での電子状態は単に非磁性であるというものではなく、異常に電子相関の強い、つまり重い電子を形成していることは第 4 章で述べたとおりである。このとき $\rho(T)$ は通常の金属にみられるフェルミ液体的な T^2 依存を示すが、強い電子相関を反映してその係数は異常に大きなものが観測される。

さて、圧力の増加とともに $\rho(T)$ の山は高温側へ広がりつつやがてつぶれていき、8 GPa では 4f 電子を持たない LaAl_3 とほとんど同様な振る舞いをしている。このことから、高压下で原子間距離が小さくなることによって f 電子と伝導電子と

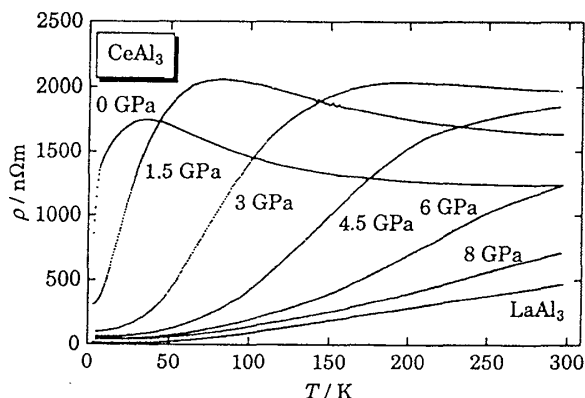


図 7-3 高压下における CeAl_3 の電気抵抗率

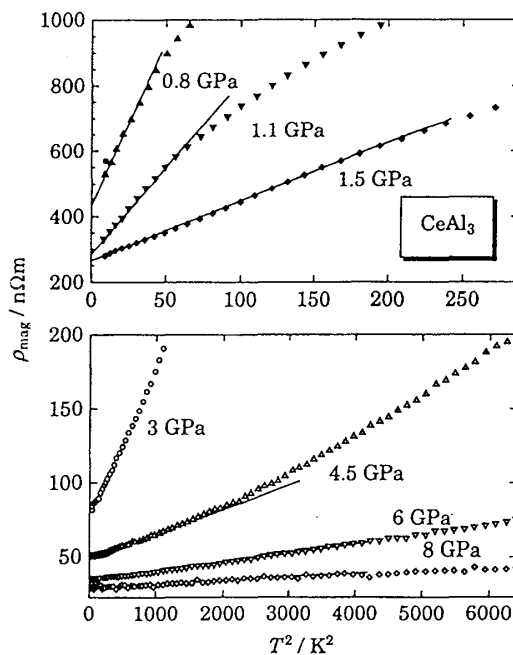


図 7-4 CeAl_3 の電気抵抗率 $\rho(T)$ の T^2 依存

の混成が強まり、重い電子状態から通常金属状態へのクロスオーバーが起こっている様子がわかる。

この結果と電子相関の強さとの関連を定量的に評価する方法として、低温での $\rho(T)$ における T^2 依存を調べたのが図 7-4 である。圧力の増加とともに T^2 項の係数は急激に減少していく。常圧では通常金属の 5~6 桁も大きな値をもっていた T^2 項の係数が、8 GPa の高圧下で、ほとんど通常金属の値に落ち着いてしまう。このような大きな変化が見られるのは重い電子状態が不安定な f 電子に起因して発現した、まさに「極限的な電子状態」であり、圧力のような外力に対して簡単に状態が変化してしまうからである。すなわち、f 電子と伝導電子の混成のためにフェルミ面付近に形成されていた近藤温度 T_K の大きさ(数 K~数十 K)程度の狭いバンドが、圧力の増加によって混成が強くなるとともに広がって(T_K が増加して)いき、重い電子状態が崩壊していく。このとき T_K の大きさは T^2 項の係数 A とだいたい $A \propto 1/T_K^2$ という関係にあることから定量的にその圧力依存を評価することができる[10]。図 7-5 にいくつかの温度における $R(P)$ の曲線が示してある。室温においては 4 GPa 近傍にゆるやかな R の山があるが温度が低くなってくるとこの山は鋭くなって Ce の γ - α 転移のような様相を呈してくる。

図 7-6 に高圧下の X 線回折法を用いた格子定数 a, c 及び体積 V が圧力の関数として示されている。クロスオーバーを示す 4 GPa には a, c ともに何の変化もない。すなわちクロスオーバーは体積の変化は伴わないことになる。

われわれは、これまで数多くの高濃度近藤化合物について高圧下の電気抵抗を精密に測定してきた。さらに、高圧下の X 線回折実験から得た格子定数の圧力変化、すなわち圧縮率を用いて電気抵抗の測定結果を解析し、 T_K の体積依存としてデータをまとめている。 T_K は圧力増加(体積減少)とともに増大するがその変化率は T_K の小さい領域ほど大きく、 T_K が大きくなると緩やかになる傾向が見られる[11]。この変化は T_K の Grüneisen 係数($=-\partial \ln T_K / \partial \ln V$)と、その体積(または圧力)依存という形で表現できる[第 2 章 2.2 をみよ]。 T_K が小

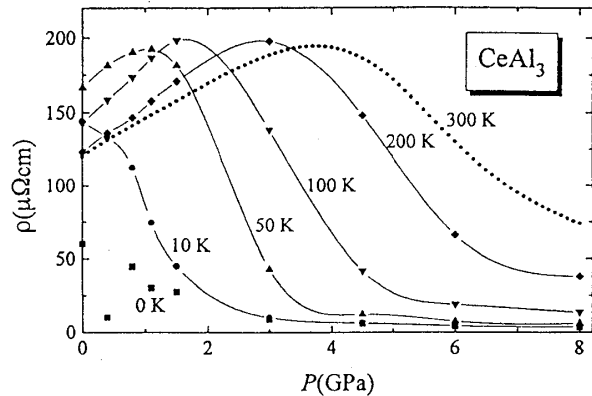


図 7-5 各温度での CeAl_3 の圧力依存性

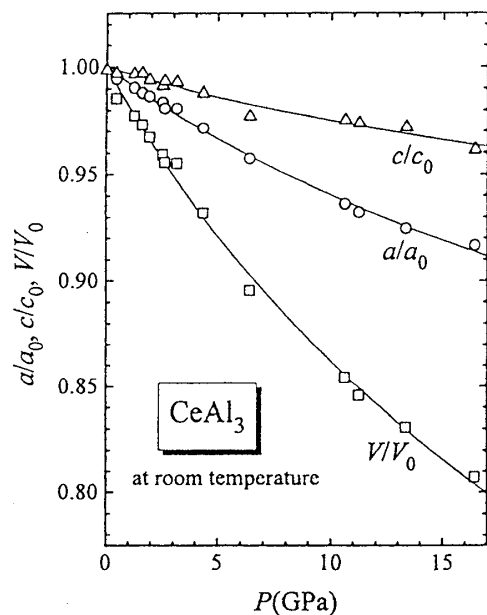


図 7-6 CeAl_3 の規格化された格子定数 a/a_0 , c/c_0 , V/V_0 の圧力依存性

さい物質、または低圧力領域では、電子状態の不安定性を反映して Grüneisen 係数が大きく、 T_K が大きい物質、あるいは高圧力領域ではそれが小さくなっている。この結果、なめらかな T_K の体積変化として重い電子状態から通常金属的なふるまいへのクロスオーバーが観測されることになる[12]。同じような議論が高温超伝導体の転移温度 T_c に対しても成り立つことが Schilling によって示されていることは強相関系物質において統一的描像が描けることを示唆していると考えてもよい。

第8章 圧力（又は磁場）が誘起する電子状態の変化—Ⅱ

この章では強相関電子系において実現されている興味ある物性のうち「金属・絶縁体転移」と「超伝導」を取り上げてその圧力下での振る舞いを中心に簡単に解説してみたい。前者では主に酸化物を例として論じるが後者では重い電子系物質に関する、それも高圧下で誘起される超伝導について言及してみたい。

（1）金属・絶縁体転移

この問題は歴史も長く、一口に金属・絶縁体と言ってもその意味するところや物質の例などは数多くある事はよく知られたことである。最近 Mn 酸化物でモット転移との関係でこの問題は一躍脚光を浴びることになった。しかし酸化物それ自体の研究はかなり以前からなされていたものである。圧力誘起の金属・絶縁体転移として歴史的なものは箕村茂らによる Si や Ge の電気抵抗測定の例であろう。その結果を図 8-1 に示した[1]。これらの2つの物質はいずれも室温・常圧で半導体として知られているが圧力をかけていくとある圧力（転移圧）で電気抵抗に数桁の不連続な飛びを示して金属へ転移していく。この転移は1次転移であり、更に低温で2つの物質とも超伝導になることがわかっている。これは半導体のギャップが圧力によって潰れていき、それが0になっ

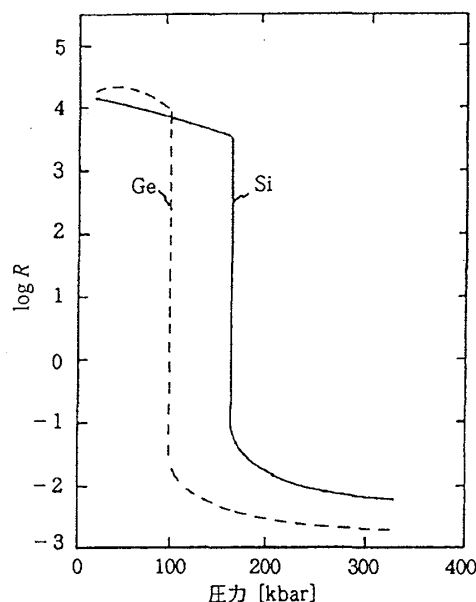


図 8-1 Si と Ge の電気抵抗の圧力依存

ったところで転移が起こっているものと考えられる。半導体の高圧下におけるこのような振る舞いは電子相関効果が強いと考えられている NiS_2 等でも観測されている。最近室蘭工大の永田正一らは硫化物である CuIr_2S_4 もまた金属・絶縁体転移を示すものとして精力的な研究を重ねている。この転移機構はまだはっきりしてないが圧力下の研究は金属材料技

術研究所(現:物質材料研究機構)の松本らのグループと筆者たちのグループとで進められている[2]。以下に最近の研究例としてマンガン酸化物の圧力効果について述べる。

マンガン酸化物 $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ (R:ランタノイド; A:アルカリ土類金属) はペロブスカイト構造をもつ。これらの物質はこの数年の間に発見された新物質というのではなく、1950年代に最初の研究がなされ、強磁性転移温度(T_C)での常磁性絶縁体相から強磁性金属相への転移(I-M転移)が報告されている[3]。またその機構についても例えばC. Zenerらによる二重交換相互作用を用いたモデルから説明されている[4]。近年再びマンガン酸化物が注目を集めることとなった最大の原因は、磁場誘起のI-M転移が発見されたことやFe/Crなどの多層膜による巨大磁気抵抗効果

(GMR)より大きな大きな磁気抵抗効果(Colossal magnetoresistance、通称

CMR)を示すことから、これの磁気記録材料、高感度磁気センサー、MRヘッドなどへの磁気エレクトロニクス分野への応用が期待されているからである。ここではホールドープ系のEu-Sr-Mn-O酸化物の電気抵抗、歪み、磁化の各測定を複合極限下で行った。常圧下においてこの酸化物は低温領域でのスピングラス的な振る舞い($T_{\max}=46\text{ K}$)、 $B=7\text{ T}$ でI-M転移($T_C=120\text{ K}$)が見出され、他にも低温で常磁性、傾角(cant)反強磁性、反強磁性、強磁性などの種々の磁気秩序を示す興味深い物質である[5]。

図8-2に高圧下での $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$ の抵抗率(ρ)の温度依存性を示す[6]。常圧では測定した全温度領域で半導体的振る舞いがみられるが、0.8 GPa、約60 KでI-M転移を起こすことで ρ は急激に減少し、低温高圧下では金属的振る舞いとなる。内挿図の転移温度(T_{I-M})の圧力依存から金属相の領域が加圧とともに増加していることがわかる。高圧下での磁気抵抗の測定結果を図8-3に示す[6]。常圧では約2.8 TでI-M転移がみられるが、圧力の増加とともに転移磁場(H_{I-M})は減少し、さらに高圧側では印加磁場が零の条件下でも絶縁領域は消失している。 H_{I-M} の圧力依存性を内挿図に示しているが、1 GPa未満の圧力でほぼ金属状態となることが予想される。図8-4には歪みゲージを用いて測定した6 Kにおける磁歪

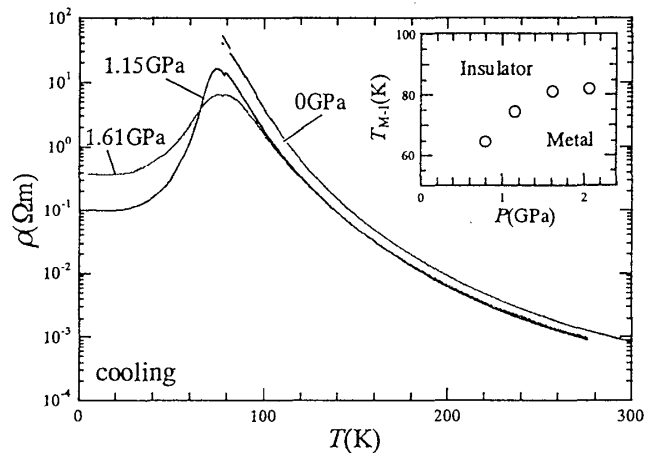


図8-2 高圧下における ρ の温度依存性

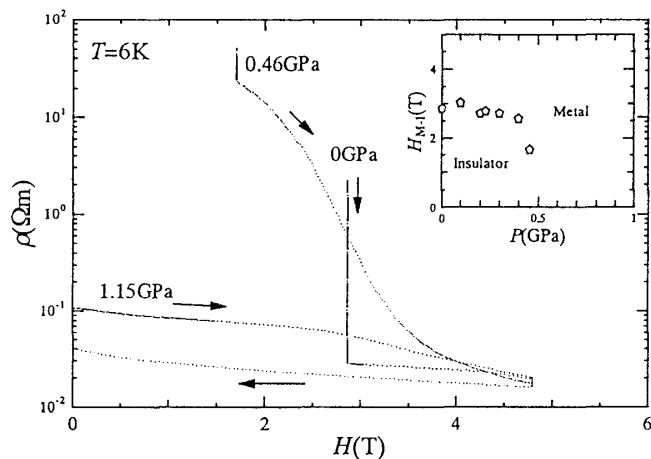


図8-3 高圧下における ρ の磁場依存性

$\Delta L/L$ の測定結果を示す[7]。常圧下では約 0.04 % の $\Delta L/L$ の急激な減少とヒステリシスがみられることからこの常磁性絶縁体相から強磁性金属相への転移が一次であることがわかる。一次相転移については熱力学的関係を示す Clausius-Clapeyron の式が成立する。

$$\frac{dH_{I-M}}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta M}, \quad (8-1)$$

ここで H_{I-M} の圧力依存性[6]から (左辺) = -2.6 T/GPa、磁歪[7]及び磁化[8]の結果から (右辺) = -2.3 T/GPa となることからこの転移において式(8-1)をほぼ満足していることがわかる。最後に図 8-5 に印加磁場 0.5 T における磁化(M)の温度依存性を示す[8]。常圧では M - T 曲線に Zero field cooled warming (ZFCW) 過程と Field cooled warming (FCW) 過程でヒステリシスがみられスピングラス的な振る舞いとなっている。加圧とともに低温での M は大きく増加し最大値をとる温度範囲も高温部へと拡大している。この M の増加と温度範囲の拡がりは図 8-1 の ρ 測定でみられた加圧による

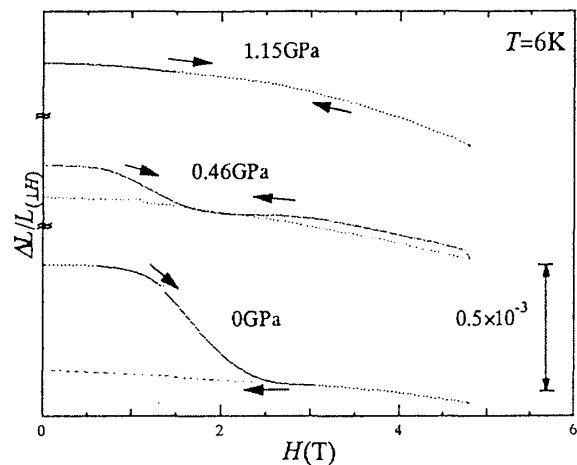


図 8-4 高圧下における磁歪 $\Delta L/L$

T_{I-M} の増加と対応している。

以上の結果の大筋は次式の二重交換相互作用 t によって説明できる。

$$t = t_0 \cos\{\Theta/2\} \quad (8-2)$$

ここで t_0 は磁性イオン (Mn) 間のとび移り積分、 Θ は隣接する t_{2g} 局在スピンのなす角度である。圧力はイオン間の距離を減少させ t_0 を増加させることで、また磁場は $\cos\{\Theta/2\}$ を 1 に近づけることでそれぞれ t を増加させる。すなわち圧力や磁場により強磁性的な相互作用が増加し Mn の e_g 電子によるとび移りが頻繁になることで ρ は減少し、フント結合により t_{2g} 軌道のスピン揺らぎが抑えられて M は増加する。ここで得られた $\text{Eu}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{MnO}_3$ の ρ と M の圧力・磁場効果は以上の相互作用による解釈と矛盾しない。

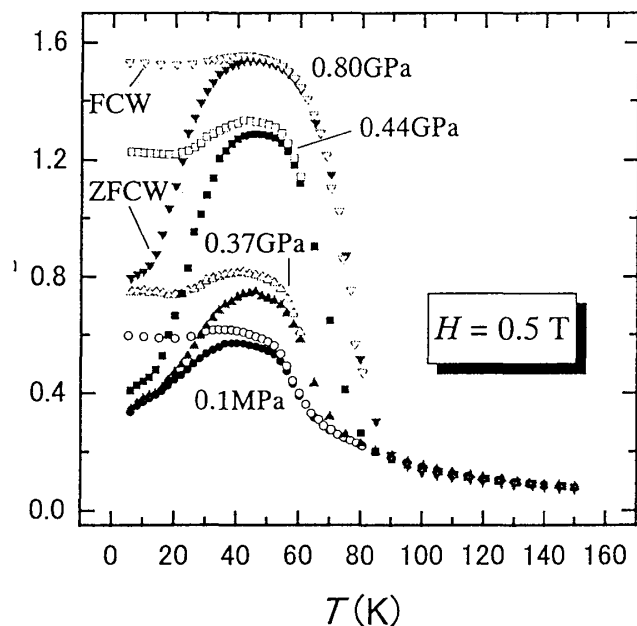


図 8-5 高圧下における磁化の温度依存性。黒印、白印はそれぞれ ZFCW、FCW の結果を示す。

(2) 異常な超伝導転移

これまで圧力によって誘起される超伝導は多くのものが報告されている。中には酸素などもあり高圧研究の強いインパクトを意味するものである。ここでは高圧下の重い電子系における超伝導という事に限って話をしてみたい。以下にいくつかの例を挙げながら述べていく。

まずはじめに CeCu_2Ge_2 の例を挙げよう[9]。図 8-6 にこの物質の電気抵抗を示す。高圧下では常圧下で見ていた反強磁性秩序による抵抗の下がりがばやけていくとともに低温側に移っていることがわかる。1気圧では T_N が約 4K であったが圧力をかけていくと T_N は下がり、7GPa 近傍で 0 となり、それ以上の圧力で超伝導 ($T_c=0.6\text{K}$) が観測される。図 8-7 に T_N と T_c が圧力の関数としてプロットしてある。これまでならば単に高圧誘起の超伝導が見つかったと言うことで終わったと思われるが彼らは色々難点もあるのだが以下のような解析をして、圧力誘起の超伝導探索に一石を投じた。図 8-8 にはいくつかの特

性温度を T_c を含めて示してある。 T_1, T_2 は電気抵抗が何らかの異常を示す温度と定義されているが面白いのは両者の温度が一致するところで超伝導転移温度が最大値を持つことである。このことをもっと顕に示したのが図 8-9 である[10]。ここには残留抵抗値 ρ_0 とフェルミ液体の特徴である電気抵抗の T^2 の項の係数 A が圧力の関数として示しているが超伝導が始まる圧力やあるいは T_c が最大値をとる圧力の近傍で極大になったり何らかの異常を示すことがわかる。この結果は圧力誘起の超伝

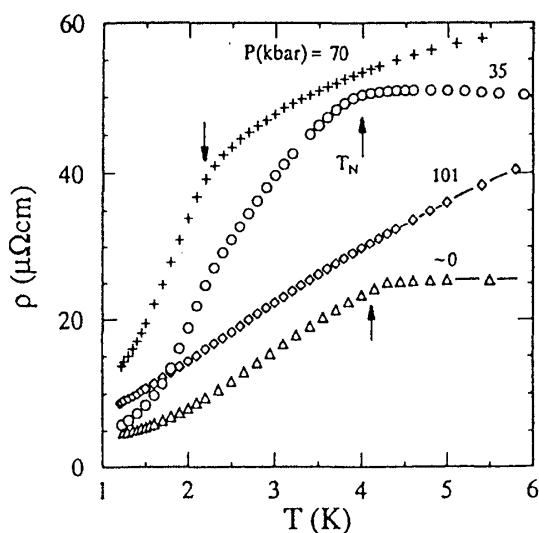


図 8-6 CeCu_2Ge_2 の高圧下における電気抵抗

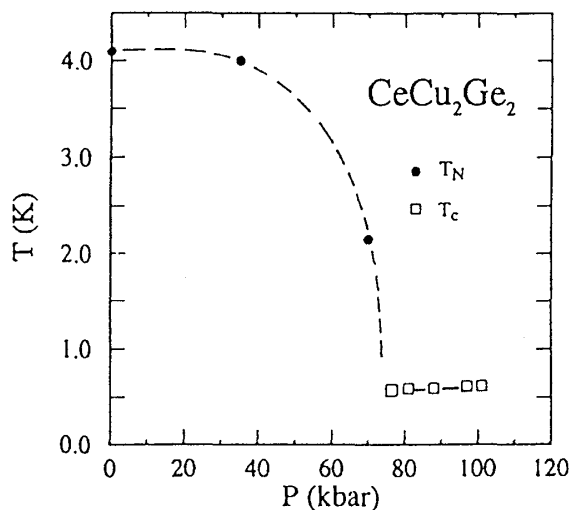


図 8-7 CeCu_2Ge_2 の T_N, T_c の圧力依存性

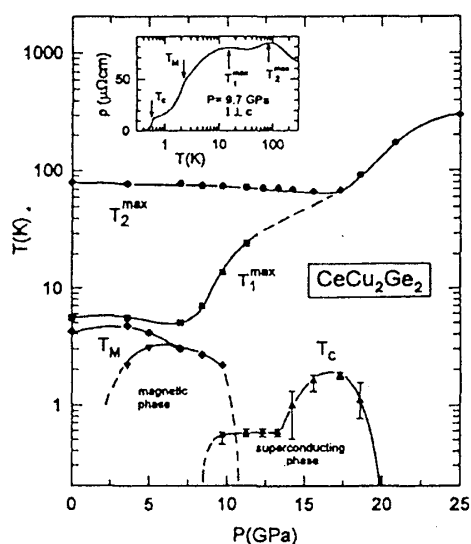


図 8-8 CeCu_2Ge_2 の温度-圧力相図

導が常伝導領域 ($T > T_c$) においてもある種の「近接効果」を示すことを意味している。このことはその後の圧力誘起超伝導探索に大きな福音となった。この現象は事実その後発見されたいくつかの圧力誘起超伝導体で成立していることがわかった。

次の例として更にUを含み、常圧では強磁性体である UGe_2 の圧力誘起超伝導について述べよう。強磁性体 UGe_2 は、純良な単結晶が得られることから多くの研究がなされてきた[11]。キュリー温度 $T_c = 52 \text{ K}$ 、飽和磁気モーメント $1.4\mu_B/\text{U}$ は a 軸を向き、電子比熱係数 $\gamma = 35 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ と大きな値をとる。磁化、電気抵抗、熱膨張や圧縮率[12]などの物性は、斜方晶の結晶構造を反映して軸方向によってその大きさ、振る舞いは大きく異なっている。最近 Lonzarich と Flouquet の両グループは、 UGe_2 が高压下で超伝導を示すことを報告している[13,14]。これまでいくつかの反強磁性 Ce 化合物が高压下で超伝導になることは報告されてきたが、強磁性体である物質が高压下で超伝導になったことは珍しく、その発現機構について多くの人の興味を引いている。

図 8-10 に 2GPa までの圧力範囲における a 軸に平行な方向に電流を流したときの電気抵抗 ρ の温度依存性を示す[15,16]。常圧においては降温とともに電気抵抗は緩やかな減少を示すが、 T_c 以下では磁気秩序により急激に減少していく。しかしながら圧力をかけていくと急激な減少はだんだんとぼやけてきて、2GPa ではもはや磁気秩序に伴う電気抵抗の急激な変化は見られなくなってしまう。このことは強磁性の消失に対応している。この転移点を定量的に求めるため $\rho(T)$ 曲線を温度で微分した。常圧の $\partial \rho / \partial T$ の温度依存を図 8-10 の内挿図に示す。

ここで2つの特性温度を定義する[15]。一つは T_c であり、もう一つは低温側の緩やかな最大値を示す温度 T^* である。 T_c と T^* を圧

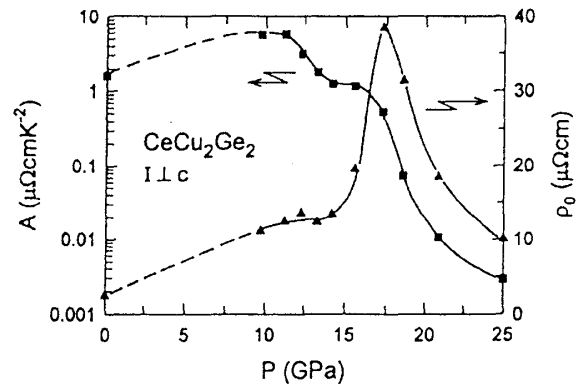


図 8-9 CeCu_2Ge_2 の A と ρ_0 の圧力依存性

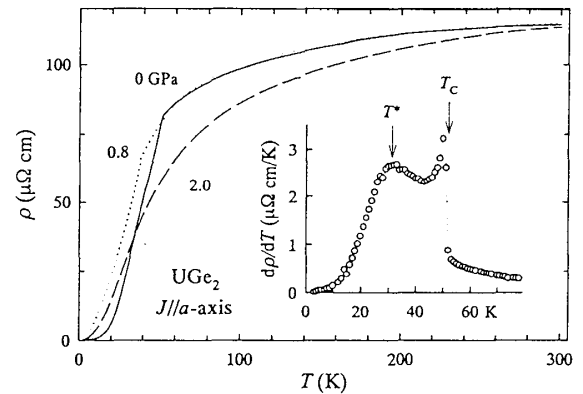


図 8-10 UGe_2 の高压下における電気抵抗

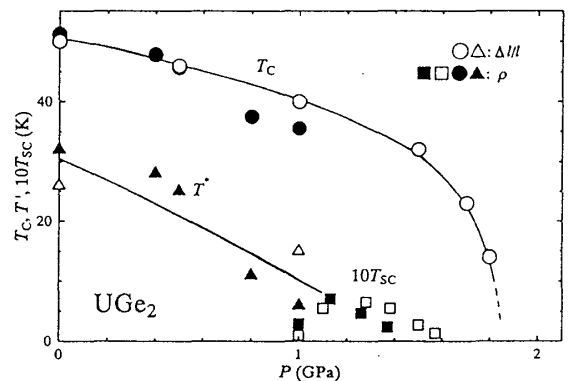
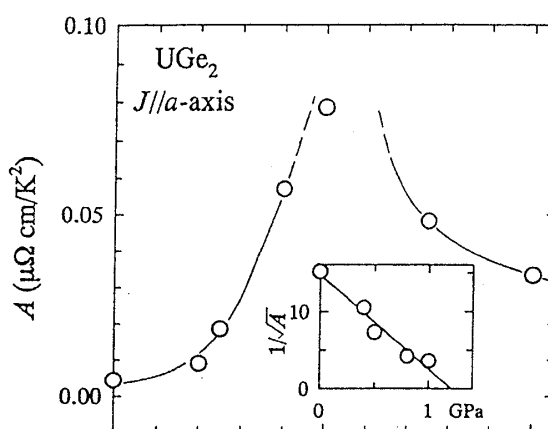


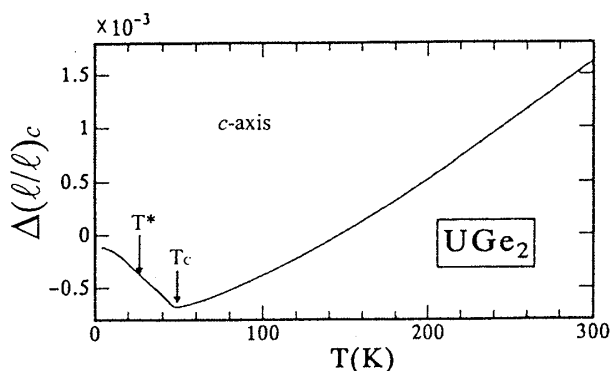
図 8-11 UGe_2 の磁気転移温度の圧力依存性

力の関数として示したのが図 8-11 である。更に熱膨張測定から求められた 2 つの転移温度の値も一緒に載せてある。また、これまでに得られた圧力下の超伝導転移温度 T_{sc} も示されている[13,17]。 T^* は $1.1 \sim 1.3 \text{ GPa}(=P_c^*)$ で消失している。他方、 T_c は $1.8 \sim 1.9 \text{ GPa}(=P_c)$ で消失している。超伝導は 1 GPa 近傍からはじまり、 1.2 GPa 付近で最大値をとり、 1.6 GPa ($< P_c$) 以上で再び見られなくなる。この超伝導は $1.4 \mu_B/\text{U}$ の強磁性状態で出現しているので、奇パリティのスピン三重項状態での超伝導である可能性が大きい。

図 8-12 UGe_2 の A の圧力依存性

P_c あるいは P_c^* は量子臨界点と考えられ、その近傍の電子状態は臨界揺動の効果を大きく受けているので $\rho(T)$ の温度変化について調べてみる。10 K 以下で $\rho(T)$ は T^2 依存を示す。その係数 A の値を圧力の関数としてプロットしたのが図 8-12(a)である。 A は臨界揺動の大きさに関係している。すなわち圧力を上げると A の値は増加していき、 1 GPa 近傍では常圧の値の 10 倍近くになる。内挿図に $1/\sqrt{A}$ ($\propto T^*$) の値をプロットしている。この結果によると約 1.2 GPa が量子臨界圧力となる。つまり、 T^* が消滅する P_c^* が量子臨界圧力となる。この P_c^* で T_{sc} が最大値をとることになる。即ち P_c^* 近傍では臨界揺動の効果が顕著でそれが超伝導を引き起こしていると考えて良い。 $\sqrt{A}$ は電子の有効質量に比例するので、 P_c^* では有効質量は常圧よりかなり重くなっていると思われる。この結果は文献[17]の高圧下の比熱測定の結果と定性的に一致している。更に図 8-8 と同じように ρ_0 を $\rho_{4.2\text{K}}$ としてプロットすると A と同様な変化をすることが分かった。即ち超伝導転移温度は CeCu_2Ge_2 と同じく A や ρ_0 が最大値をとる圧力で最大値をとることになる。

次に UGe_2 の磁気体積効果について述べる[12,18]。熱膨張測定の例として図 8-13 に c 軸方向の長さの相対変化($\Delta(l/l)_c$)を温度の関数として示す。1 気圧では昇温とともに c 軸は縮み 25 K 近傍でわずかな折れ曲がりを示し、 T_c をすぎると再び増加していく。すなわち、 T_c 以下では磁化の発生とともに c 軸は伸び始めるという典型的な磁気体積効果を示す。実験誤差内で c 軸の温度変化に飛びは見られない。

図 8-13 UGe_2 の c 軸方向の熱膨張

い。図 8-14 に 1 気圧における c 軸方向の熱膨張係数 $\alpha_c(T)$ を示す。 α_c は T_c で大きく変化する。これは α_b や α_a も同じであった。 T_c 以下の 25 K 近傍で α_c にわずかなとびが見られる。この温

度を T^* と定義しておく。 T^* での異常は軸方向によって異なる。これら 2 つの転移点はいずれも前に定義したものと同一である。 T^* での熱膨張の温度変化は異方性があるが、とびがないことからこの相転移は強磁性相間のもので 2 次的であると思われる。磁気体積効果は圧力をかけると小さくなっていく。2GPa の印加でそれは完全に消失しており[18]、この圧力では UGe_2 はもはや強磁性でなくなることを意味している。

以上 UGe_2 に対して高圧下で電子状態がどのような変化を生じるかについて電気抵抗や熱膨張係数の測定をもとにして述べてきた。最近のこの物質に対して

高圧下で強磁性相における超伝導が発見され、にわかに関心が高まっており、今後活発な研究が展開されると思われるが「圧力」が本質的な役割をした例として特筆されるものである。

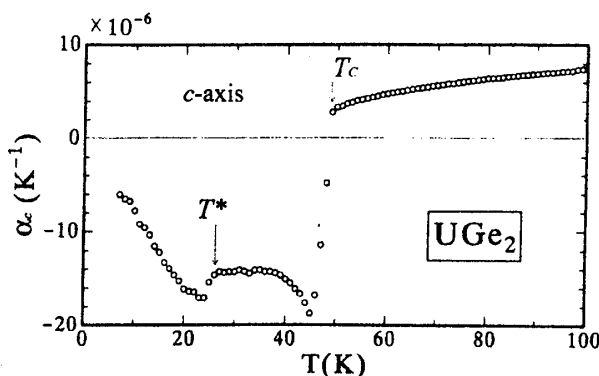


図 8-14 UGe_2 の c 軸方向の熱膨張係数

参考文献

第 1 章

- [1] 巨海玄道、等：第 5 回熊本県産学官技術交流会資料集（1992 年、熊本） p.129.
- [2] 日本物理学会編「極限状態の物理」（丸善、1976 年）.
- [3] 加賀山朋子：希土類, No.37, 1 (2000).

第 2 章

- [1] T. Kagayama and G. Oomi, *J.Phys.Soc.Jpn.*, **65** (1996) Suppl. B 42.

本章を執筆するにあたり固体物理に関する標準的なテキストとして以下を主に参照した。

- (1) C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", (7th ed. John Wiley & Sons, Inc, 1996)
- (2) 安達健五, 「化合物磁性（遍歴電子系）」（裳華房, 1996）.
- (3) N.F.Mott and H. Jones " The theory of the properties of metals and alloys", (Dover, 1936)
- (4) 家泰弘, 「物性物理」（産業図書, 1997）

第 3 章

- [1] 安達健五, 「化合物磁性（遍歴電子系）」（裳華房, 1996）
- [2] 芳田奎, 「磁性」（岩波書店, 1991） p.277
- [3] 芳田奎, 「固体物理」（岩波書店, 1975） p.294
- [2] 例えば大貫惇睦, 小松原武美, 日本物理学会誌, **42** (1987) 732.などをみよ