

## 〔研究〕

# 輸送特性から見た $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の常電導・超電導状態

## Normal and Superconducting States of $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ as Investigated by Transport Properties

白川直樹  
N. SHIRAKAWA

We have investigated  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  by means of the Hall effect and electrical-resistance measurements under high pressure. This oxide was discovered to be superconducting in 1994 by Maeno *et al.* and we began to work on this material promptly. Even though the calculated Fermi surfaces were in good agreement with the de Haas-van Alphen effect, the angular-resolved photoemission spectra suggested the topologically-different Fermi surfaces. We show that the Hall effect rules out the latter possibility. A new fitting function is presented for the complicated temperature dependence of the Hall coefficient. The triplet ( $S=1$ ),  $p$ -wave ( $L=1$ ) pair wave function is thought to exist in the superconducting state, and the mediator of pairing attraction is under debate. We show that the pressure effect on  $T_c$  is difficult to be reconciled with the simple Fermi-liquid picture.

### § 1 はじめに

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  はかなり古くから知られている酸化物で<sup>1)</sup>, 高温超電導体薄膜用基板としての可能性が研究されたことがある<sup>2)</sup>. 1994年になって前野らによりその超電導性が見出されるに至った<sup>3)</sup>. 彼らの研究の動機は, 銅以外の遷移元素を含む高温超電導体を見つけようとして, 最初の高温超電導体である  $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4$  と同じ  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  構造を持つ  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  に注目したものと思われる. この物質の超電導  $T_c$  は最適試料で 1.5K といわれており<sup>4)</sup>, 高いとはいいがたいが, 銅酸化物の高い  $T_c$  を生み出すメカニズムを探るための参照物質として興味深い研究対象である.

さらにその後 Rice らによりこの系の超電導対が, 超流動  $^3\text{He}$  のように三重項 ( $S=1$ ) になっているのではないかという予想がなされた (従来型の超電導体や銅酸化物では  $S=0$  の一重項である)<sup>5)</sup>. この予想は最近のいくつかの実験で確かになったと考えられている<sup>6-9)</sup>.

本稿では我々のグループが行ったホール効果や圧力下の輸送特性測定が, 他の研究機関で行われた実験結果とどのように関連し, またいかなるインパクトを与えたかについて, 解説を試みたいと思う.

### § 2 ホール係数から何がわかったか

#### 2.1 ホール係数についてのまとめ

ホール効果というのは, 磁場中で電流担体がローレンツ力を受けることにより, 電流  $I$  ( $x$  軸) および磁場  $B$  ( $z$  軸) と直交する  $y$  軸方向に電圧が生じる現象を指す. この電圧を  $V$  とし, 磁場方向の試料の厚みを  $t$  とすると, ホール係数  $R_H$  は

$$R_H = \frac{Vt}{IB} \quad (1)$$

で与えられる.

強磁場極限 ( $\omega_c\tau \gg 1$ ) においては, フェルミ面が 1 枚しかなくそれが閉じていれば, ホール係数はフェルミ面が囲む  $k$ -空間の体積だけで決まり,

$$R_H = \frac{1}{ne} \quad (2)$$

が成り立つ. ここで  $e$  は電荷素量,  $n$  は電流担体の数密度であるが, その符号は電流担体が電子の場合負, ホールの場合正にとる. この式により, ホール係数から電流担体の濃度を求めることができる. 複数のフェルミ面があっても, それらが全て閉じていれば

$$R_H = \frac{1}{e \sum_{\alpha} n_{\alpha}} \quad (\omega_c \tau \gg 1 \text{ のとき}) \quad (3)$$

となるが( $\alpha$ はフェルミ面のインデックス)<sup>10)</sup>, 電子的なフェルミ面とホール的なフェルミ面とは $n$ の符号が異なるため, 電流担体の数密度の総和( $\sum |n|$ )が求まるわけではない。

上は強磁場極限の場合であるが, 実際の実験条件では大抵この逆の弱磁場極限 ( $\omega_c \tau \ll 1$ ) になっている。この場合, フェルミ面が一枚しかなく, それが球面であれば式(2)が成り立つが, フェルミ面が異方的な場合には式(2)は厳密には成り立たず, ホール係数は温度変化する可能性がある。さらに複数のフェルミ面がある場合には

$$R_H = \frac{\sum_{\alpha} \sigma_{\alpha}^2 R_H^{\alpha}}{(\sum_{\alpha} \sigma_{\alpha})^2} \quad (\omega_c \tau \ll 1 \text{ のとき}) \quad (4)$$

としなければならない<sup>11)</sup>。ここで  $R_H^{\alpha}$  は各フェルミ面が単独で存在する場合のホール係数である。各フェルミ面に属する電流担体の伝導度の温度変化の違いによって  $R_H$  の温度変化が出てくる。式(4)は次のように書くこともできる。

$$R_H = \frac{\sum_{\alpha} \sigma_{xy}^{\alpha}}{B(\sum_{\alpha} \sigma_{\alpha})^2} \quad (\omega_c \tau \ll 1 \text{ のとき}) \quad (5)$$

この式で  $\sigma_{xy}^{\alpha}$  は  $J_i^{\alpha} = \sum_j \sigma_{ij}^{\alpha} E_j$  ( $i$  および  $j$  は  $x$  または  $y$ ) で与えられる電気伝導率テンソルである。

各電流担体のホール係数  $R_H^{\alpha}$  は, そのフェルミ面が異方的である場合には, 数密度の逆数で与えられるわけではないが, 2次元系に関して Ong による次の定理が知られている<sup>12)</sup> (磁場  $B$  は 2次元面に垂直であるとする)。

$$\sigma_{xy}^{\alpha} = -\frac{e^2}{h} \frac{e A_{\alpha} B}{\pi \hbar} \quad (6)$$

$A$  はフェルミ面上 (2次元なので実際には面でなく曲線である) を  $l$  (または  $v_F$ ) を右に見ながら一周することを想像して, 各  $k$  点上の平均自由行程ベクトル  $l$  ( $v_F \tau$ ) の始点を一点に集めたときに,  $l$  が実空間で掃く面積である。別の言い方をすれば, 矢印  $l$  の先端が描く曲線が囲む面積ともいえる。ただし  $A$  の符号は  $l$  の先端が反時計回りに回る場合を正とする。ちなみに式(6)は開いたフェルミ面に対しても成り立つ (その場合フェルミ面上を第一ブリルアンゾーンの端から端まで移動すると考える)。  $R_H^{\alpha}$  と  $\sigma_{xy}^{\alpha}$  の関係は

$$R_H^{\alpha} \equiv \frac{\rho_{yx}^{\alpha}}{B} = \frac{1}{B} \frac{-\sigma_{yx}^{\alpha}}{\sigma_{xx}^{\alpha} \sigma_{yy}^{\alpha}} = \frac{1}{B} \frac{\sigma_{xy}^{\alpha}}{\sigma_{\alpha}^2} \quad (7)$$

で与えられる。これを式(4)に代入すれば式(5)が得られる。

また伝導率  $\sigma$  に関して次のように書ける:<sup>13)</sup>

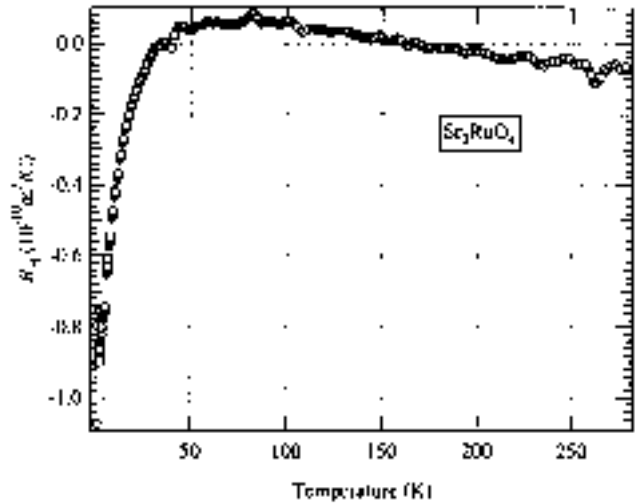


図1 ホール係数の温度変化

$$\sigma_{\alpha} = \frac{2}{(2\pi)^d} \frac{e^2}{\hbar} \frac{1}{d} \int l dS_F \quad (8)$$

ここで  $d$  は系の次元,  $dS_F$  はフェルミ面の面積要素である。

## 2.2 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の実験結果とその解釈

我々は1995年世界に先駆けて Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> のホール係数測定を行った<sup>14)</sup>。図1に温度依存性を調べた結果を示す。これを見るとホール係数は大きく温度変化しており, 符号すら途中で変わっていることがわかる。このことからフェルミ面は2枚以上存在し, 電子的なフェルミ面とホール的なフェルミ面が両方あると考えられる。

まず低温の極限でホール係数が負となっている点に注目しよう。このことが1996年に問題になった, バンド計算によって求められたフェルミ面と角度分解光電子分光から求まるそれとが, 大きく食い違ってしまおうという話に決着をつけるのに役立った。

この系は正方晶で2次元性の強い構造を持っているので, フェルミ面を  $ab$  面で輪切りにした断面積はほとんど一定である。de Hass-van Alphen効果に代表される量子振動効果はフェルミ面の断面積の最大・最小値を求める実験手段であって, 一般の3次元的なフェルミ面を持つ物質よりも, Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> のようなほぼ2次元のフェルミ面が期待される系においてバンド計算と対応づけやすく多くのことが言える。de Hass-van Alphen効果によると<sup>15)</sup>, 3枚のフェルミ面が観測され, それらの断面積は全てバンド計算の予測<sup>16)</sup>と10%程度の範囲内で一致した。バンド計算では2枚の大きな電子面と1枚の小さなホール面が存在することを予言しており, これが角度分解光電子分光の結果から描き出された<sup>17,18)</sup>, 1枚の大きい電子面, 1枚のほどほど大きいホール面, そして1枚の小さなホール面という  $k$  空間

マップと全く一致しないことが、多くの人の頭を悩ませたのである。

さて de Haas-van Alphen 効果は、各フェルミ面が電子的であるかホール面的であるかという問題には答えてくれないし、フェルミ面の形状がわかるわけでもない。従って断面積がバンド計算と定量的に一致したとはいっても、それは偶然ということもあり得るわけである。これに対しホール効果測定からは先程の問題に対して何が言えるのだろうか？

ここで Ong の定理(式(6))を思い出してみよう。低温で電気抵抗が温度に依存しない、いわゆる残留抵抗領域では、平均自由行程  $l$  は試料中の不純物の分布によって決まると考えられる。したがって  $l$  は  $k$  に依存せず、フェルミ面上どこでも同じ値を取るであろう。ということはベクトル  $l$  の向きはフェルミ面上を一周したときにいろいろ変わるかも知れないが、長さが一定である以上ベクトル  $l$  の先端が描く曲線は円以外の何物でもない。ゆえに式(6)の  $A$  は  $\alpha$  によらず  $\pm\pi l^2$  となる。ただし複号は電子面の場合 +、ホール面の場合 - となる。式(5)の分子にこれを代入することによって、ただちに次の重要な結論が導かれる。

2次元系では残留抵抗領域におけるホール係数の符号は電子面とホール面のどちらの枚数が多いかだけで決まってしまう。電子面の枚数の方が多ければ -、ホール面の枚数の方が多ければ + である。

したがって、電子面が1枚に対し、ホール面が2枚という角度分解光電子分光の結果は最低温度でのホール係数の符号を説明できず、正しくないことがわかる。

ごく最近出版された論文<sup>19)</sup>によれば、この系の角度分解光電子分光には入射光エネルギー依存性があり、必ずしも以前報告された結果<sup>17,18)</sup>が正しいとはいえないらしい。入射エネルギーを適当に選ぶとバンド計算によく似たフェルミ面のマップが描けるといふ。

ホール係数の温度変化については文献14にも簡単な議論があるが、式(4)のところに出てきたように、各フェルミ面の伝導度が異なる温度変化をすることによって生じていると考えてみよう。各  $R_H^\alpha$  は温度変化しないと仮定する。残留抵抗領域では式(8)で  $l$  を積分の前に出すことができ、2次元ならば

$$\sigma_\alpha = \frac{1}{4\pi^2} \frac{e^2}{\hbar} l \times \text{フェルミ面の周長} \quad (9)$$

となる。式(6)に  $A_\alpha = \pi l^2$  を入れたものと式(9)を式(7)に代入することによって次式を得る。

$$R_H^\alpha = \pm \frac{8\pi^3 (c/2)}{e \times (\text{フェルミ面}\alpha\text{の周長})^2} \quad (10)$$

ここで実際に測定されるホール係数と対応させるため  $c$  軸長/2を掛けている<sup>20)</sup>。また複号は電子面の場合 -、ホール面の場合 + である。文献15に実験的に求めたフェルミ面の断面積が出ているので、フェルミ面の断面は円であると近似し(したがって断面積  $= \pi k_F^2$ )、フェルミ面の周長を  $2\pi k_F$  として代入してみると、3枚のフェルミ面  $\alpha, \beta, \gamma$  おのおのの低温極限における  $R_H$  が  $2.74 \times 10^{-9}$ 、 $-6.47 \times 10^{-10}$ 、 $-4.44 \times 10^{-10}$  [m<sup>3</sup>/C] と求まる(この近似は各フェルミ面に対して式(2)が成り立つとしていることに他ならない)。

ちなみに式(6)に  $A = \pi l^2$  を入れたものと式(9)を式(5)に入れると、トータルのホール係数として

$$R_H^\alpha = \pm \frac{8\pi^3 (c/2) \sum_\alpha (\pm 1)}{e \times (\sum_\alpha \text{フェルミ面}\alpha\text{の周長})^2} \quad (11)$$

(複号はフェルミ面  $\alpha$  がホール面的なら +、電子的なら -) を得るが、これに先程 de Haas の結果から見積もったフェルミ面の周長を入れて計算すると  $-0.90 \times 10^{-10}$  [m<sup>3</sup>/C] となって、実測値 ( $-1.0 \times 10^{-10}$  [m<sup>3</sup>/C] at 1.4K) とかなりよく合う<sup>21)</sup>。よって先程計算した残留抵抗領域での各フェルミ面単独の  $R_H$  の値もほぼ正しいものと思われる。

各フェルミ面の  $R_H$  が計算できたので、次に各フェルミ面の伝導率の温度変化をモデリングして、全体のホール係数の温度変化が説明できるか見てみよう。まず、あとでデータへのフィッティングを行う際、パラメーターが多すぎると意味のあるフィッティングかどうか判断しづらいので、パラメーターを減らす意味で2枚の大きな電子面の伝導度  $\sigma_\beta, \sigma_\gamma$  は全温度で等しいと仮定しよう。式(4)で  $\sigma_\beta = \sigma_\gamma$  とおき、分子分母を  $\sigma_\beta^2$  で割ると

$$R_H = \frac{(\sigma_\alpha / \sigma_\beta)^2 R_H^\alpha + R_H^\beta + R_H^\gamma}{(\sigma_\alpha / \sigma_\beta + 2)^2} \quad (12)$$

となる。この系の  $\sigma$  は 25K 以下で  $1 = (a_0 + a_2 T^2)$ 、それより高い温度では  $1 = (a_0 + a_1 T + a_2 T^2)$  のような温度依存性を持つことが期待される<sup>22)</sup>。したがって

$$\frac{\sigma_\alpha}{\sigma_\beta} = \frac{1 + b_2 T^2}{a_0 + a_2 T^2}, \quad (T < 25K) \quad (13)$$

となるが、 $T \rightarrow 0$  に近づいて残留抵抗領域に入ると、式(9)から

$$\frac{\sigma_\alpha}{\sigma_\beta} \cong \frac{k_F^\alpha}{k_F^\beta} \quad (14)$$

となって、de Haas の結果からこの式の右辺はほぼ 0.441 になることがわかっている。よって式(13)の  $a_0$  はアジャスタブルではなく、2.27 と決まってしまう。結局今のモデルの範囲で  $T < 25K$  ではパラメーターの数を2つに減らすことができた。

上の2つのパラメーターを用いて25K以下で実際のホール係数データに合わせてみると $\sigma_\alpha, \sigma_\beta$ の温度変化がわかる。また $T=0$ での $\sigma_\alpha/\sigma_\beta=0.441$ と実測の残留抵抗値 $\sim 1.1 \mu\Omega \text{ cm}$  (これは $\sigma_\beta=\sigma_\gamma$ の条件の下で $1/(\sigma_\alpha+2\sigma_\beta)$ である)から $\sigma_\alpha, \sigma_\beta (T=0)$ が計算でき、それぞれ $0.164, 0.373 \mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ となる。これらを組み合わせると25Kでの $\sigma_\alpha, \sigma_\beta$ が計算できるから、25K以上の $\sigma_\alpha/\sigma_\beta$ を

$$\frac{\sigma_\alpha}{\sigma_\beta} = \frac{1+b_1(T-25)+b_2(T-25)^2}{a_0+a_1(T-25)+a_2(T-25)^2}, (T>25\text{K}) \quad (15)$$

と置くことによって $a_0$ を再び決めることができる。すなわち25K以上では4パラメーターフィッティングとなる。以上のようにして実験で得られたホール係数をフィッティングしてみたのが図2である。複雑な温度変化をかなりよく再現できていることがわかる。得られたパラメーターを一応掲げておく。

$$\frac{\sigma_\alpha}{\sigma_\beta} = \frac{1+0.01443T^2}{2.27+0.0226T^2}, (T<25\text{K})$$

$$= \frac{1+0.0570(T-25)+0.0001194(T-25)^2}{1.638+0.0850(T-25)+0.000225(T-25)^2}, (T>25\text{K})$$

このようにしてホール係数のフィッティングから $\sigma_\alpha, \sigma_\beta$ の温度依存性が求まったので、電気抵抗率の温度変化をシミュレーションできることになる。

まず25K以下の抵抗率の温度変化を見てみると

$$\rho_{\text{total}} = \left( \frac{0.164}{1+0.00996T^2} + \frac{0.746}{1+0.0144T^2} \right)^{-1} \quad (16)$$

となるが、これを $T^2$ に対してプロットしてみるとほぼ直線になりその傾きは $0.0148 \mu\Omega \text{ cm/K}^2$ となる。これに対し実測の $A$ は $T<7\text{K}$ の低温のデータだけを用いると $0.0128 \mu\Omega \text{ cm/K}^2$  (§3の図6参照)となっており、かなり近いことがわかる。

さらにこの電気抵抗率の計算値を全温度領域で実測値と比較したのが、図3である。こちらは非常によくあっているとはいえないが、オーダー的には抵抗率の値を正しく与えていることがわかる。 $\sigma_\beta=\sigma_\gamma$ という仮定が必ずしもよくないかも知れないことと、そもそもフィッティングに用いたホール係数の値が、絶対値が小さいところでは測定が困難でそれほど信頼性が高くないことを考え合わせると、いい線を描いていると考えてよいだろう。

結論としては、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ のホール効果の温度変化は、主

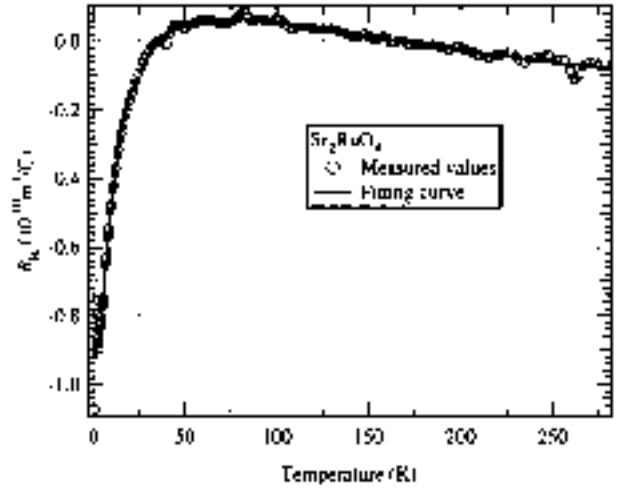


図2 温度に依存するホール係数のフィッティング結果。25K以下では式(13)、25K以上では式(15)を用いた。

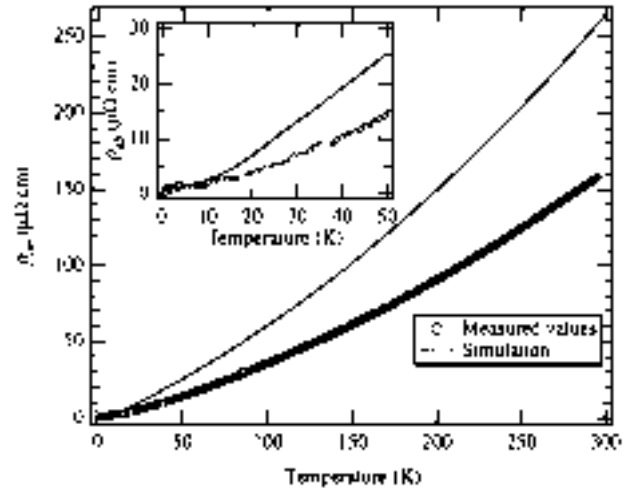


図3  $ab$ 面内の電気抵抗の測定結果とde Haas実験から決まるフェルミ波数およびホール係数のフィッティング・パラメーターを使ってシミュレートした電気抵抗の比較。

として電子面とホール面に属する電流担体の伝導度の温度変化の違いから来ていると見てよいということである。

### § 3 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の $T_c$ に対する圧力効果

§1で述べたように、Riceらはこの系では超電導対が三重項( $S=1$ )になっているのではないかと予想した<sup>5)</sup>。その理由として彼らは

1. 1-1-3型の3次元的なペロブスカイトである $\text{SrRuO}_3$ が遍歴強磁性体であることから、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ でも伝導電子間に強磁性的な相互作用が働いている可能性がある。
2.  $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$ 系では $\text{Ru}^{4+}$ が $S=1$ の不純物として振る舞っている<sup>23,24)</sup>。

ことを挙げている。我々のグループでは、超電導 $T_c$ およ

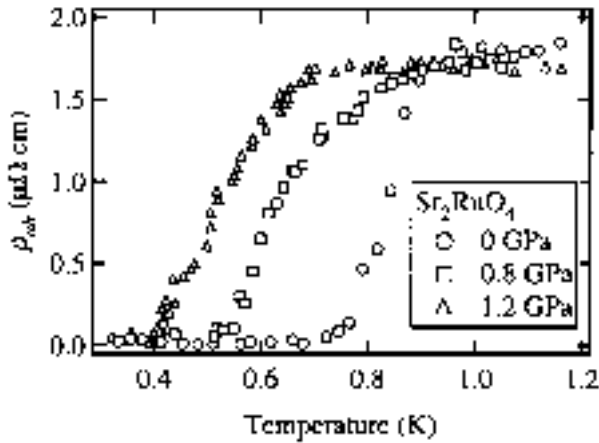


図4 0-1.2GPaの圧力の下での、電気抵抗でみた超電導転移。

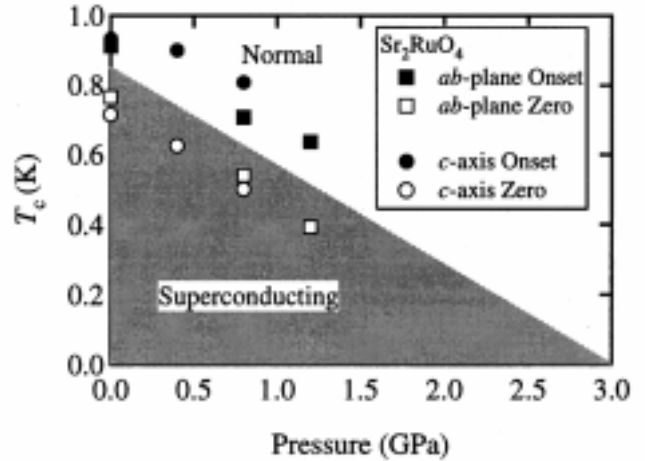


図5 温度 - 圧力平面上での超伝導相の広がりを示す相図。

び常電導状態の電気抵抗とホール係数に対する圧力の影響を調べることで、この系の超電導メカニズムに関して何か情報が得られることを期待して、実験を行った。現在、超電導ペアの波動関数が三重項のスピン関数とp波の軌道部分からできていることはほぼ確立しているが、伝導電子間に引力をもたらすメカニズムに関しては、スピン揺らぎが有力視されているものの、決着が付いているわけではない。例えば T<sub>c</sub> に対する同位元素効果もあるといわれていて<sup>25)</sup>、フォノンも何らかの寄与をしている可能性がある。以下我々の実験データから推察できる範囲で議論したいと思う。

図4に1.2 GPaまでの圧力の下での超電導転移を電気抵抗測定によって調べた様子を示す<sup>26)</sup>。このような実験から温度-圧力相図をまとめたのが、図5である。これより T<sub>c</sub> は1 GPaで30%低下していることがわかる。

この T<sub>c</sub> の減少を他の物理量の圧力変化と比べてみよう。この系において ~ 20 K 以下では面内の電気抵抗も、面に垂直方向の電気抵抗も共に T<sup>2</sup> の温度依存性を示す。こういう場合 T<sup>2</sup> の係数はしばしば A と書かれる。A の圧力依存性を見るため低温の電気抵抗を T<sup>2</sup> に対してプロットしたのが図6である。おそらく技術的な問題だと思うが、A の変化が圧力に対し系統的に変化していない。いずれにせよ A の変化率は小さく 1GPa あたり 3% 程度以下と見られる。

さて UPt<sub>3</sub> という重い電子系超電導体がある。この系も超電導対のスピン関数が三重項になっているといわれている<sup>27)</sup>。この系の圧力効果も調べられていて T<sub>c</sub> が1 GPa 当たり 26% 減少しているのに伴い、A は 38% も減少している<sup>28)</sup>。この論文の著者たちはスピン揺らぎによる帯磁率のエンハンスメントが圧力によって弱まったことによって A および T<sub>c</sub> の減少がもたらされたと考えた。これに対し Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> では1 GPa かけたときの T<sub>c</sub> の低下は UPt<sub>3</sub> より少

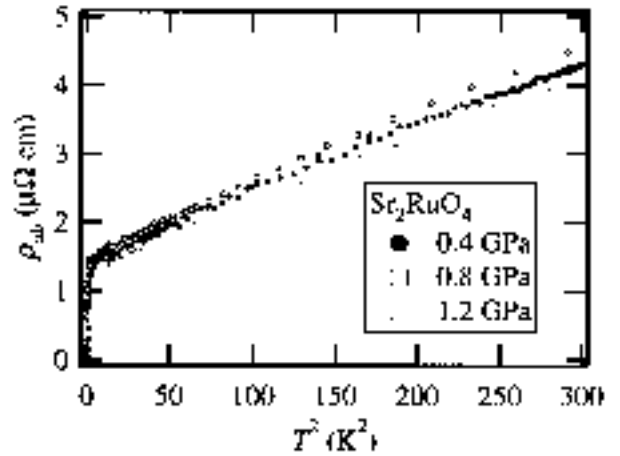


図6 ab面内の抵抗率を T<sup>2</sup> に対してプロットしたもの。

し大きいのに、A は同じ圧力でただか3%程度しか変化していないので、UPt<sub>3</sub> と同じような枠組みで考えることはむずかしい (Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の圧力下での帯磁率データがないのははっきりとは言い切れないが)。

では超電導 T<sub>c</sub> の変化は状態密度の減少によりもたらされていると考えたらどうだろう。Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の低温電子物性はフェルミ流体論でよく記述されるとされている<sup>29)</sup>。つまり A ∝ γ<sup>2</sup> (γ は電子比熱係数で、状態密度に比例する) が成り立っているということである。これを前提にして T<sub>c</sub> の低下が状態密度の減少から矛盾なく説明できるかどうか考察してみたい。

先程述べたように Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の超電導メカニズムとしてはスピン揺らぎが有力視されている。しかし何が引力を媒介しているかに関わらず、BCS 的な T<sub>c</sub> の式におけるデバイ温度を、引力を媒介する粒子のバンド幅に対応する温度に読み替えることによって、同じ形の式が成立すると期待するのは自然であろう。そこで次のマクミランの式<sup>30)</sup>

$$T_c = \frac{\Theta_D}{1.45} \exp \left[ \frac{-104(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right] \quad (17)$$

$$\lambda = \frac{\gamma_{\text{experiment}}}{\gamma_{\text{band calc.}}} - 1,$$

$\mu^*$  = 電子間のクーロン反発力を表すパラメーター

中のデバイ温度 $\Theta_D$ を $\hbar\omega/k_B$  ( $\hbar\omega$ が引力を媒介する粒子のバンド幅)と読み替え, さらにそれが圧力であり変わらないと仮定しよう。圧力下の $T_c$ ,  $\lambda$ に'をつけて, それらが圧力下であることを表すことにする。 $T_c'/T_c$ からは今の仮定の下で $\hbar\omega$ が消去され, 次のようになる。

$$\frac{T_c'}{T_c} = \exp \left[ \frac{1.04(\lambda' - \lambda) \frac{1+0.38\mu^*}{\text{分母}}}{\text{分母}} \right] \quad (18)$$

$$\text{分母} = \{\lambda' - \mu^*(1+0.62\lambda')\} \{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)\}$$

ここで $\mu^*$ は通常0.1程度でよりかなり小さいので,  $\mu^*$ の圧力依存性は無視した。 $T_c$ の比を取ることで, デバイ温度やそれに代わるような特性温度を露わにせず $T_c$ と $A$ の変化率の関係を議論しようというわけである。

$\lambda$ は比熱の実験結果<sup>3)</sup>とバンド計算<sup>16)</sup>の結果から2.8と求まる。 $\lambda$ がこの大きさであれば $\mu^*$   $\lambda$ なので $\mu^*$ の項を無視し,  $\lambda' - \lambda = \Delta\lambda$ と書くと,

$$\frac{T_c'}{T_c} = \exp \left( \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2} \right) = 1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2} \quad (19)$$

よって

$$\frac{T_c - T_c'}{T_c} = -\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2} \quad (20)$$

となる。一方

$$\frac{A'}{A} = \left( \frac{\gamma'}{\gamma} \right)^2 = \left( \frac{1+\lambda'}{1+\lambda} \right)^2 = \left( 1 + \frac{\Delta\lambda}{1+\lambda} \right)^2 = 1 + \frac{2\Delta\lambda}{1+\lambda} \quad (21)$$

から

$$\frac{A - A'}{A} = -\frac{2\Delta\lambda}{1+\lambda} \quad (22)$$

となる。式(20)と(22)に $\lambda=2.8$ を代入してみると

$$\left| \frac{A - A'}{A} \right| > \left| \frac{T_c - T_c'}{T_c} \right| \quad (23)$$

でなければならないことがわかる。実際には $A$ の変化率は $T_c$ の変化率に比べはるかに小さい。

結論として $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の $T_c$ および $A$ に対する圧力効果は, 両者がスピン揺らぎのエンハンスメントに支配されているという立場からは理解しにくく, またフェルミ流体としての描像のもとで状態密度の変化を反映しているとしてもうまく説明できないということになる。超電導に関係する相

相互作用と電気抵抗の $T^2$ をもたらず相互作用が異なる可能性を考えるべきなのかも知れない。

#### § 4 まとめと展望

最近3重項超電導の可能性が極めて高いとして注目を集めている $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ に関し, 当所ではホール係数の温度変化を測定し, また超電導 $T_c$ と常電導状態における電気抵抗の $T^2$ 係数 $A$ の圧力依存性を調べた。

バンド計算と角度分解光電子分光の両者が描き出すフェルミ面がトポロジカルに異なっていることが議論を呼んだが, ホール係数の結果は少なくとも後者が正しくないことを確言した。その後角度分解光電子分光の方に結果を修正する動きがあり, この論争は収束に向かいつつあるらしい。

$T_c$ に対する圧力の効果は非常に大きく,  $A$ の圧力依存性がそれよりずっと小さいということを単純なフェルミ流体の立場から説明するのは困難である。超電導のペアを作る引力が何なのかを解明することは今後の課題であるが, これに関して我々の圧力効果の実験がその一助となることを期待したい。

この小論を書くにあたり, 当所の下位博士, 京都大学大学院の前野助教授には貴重なコメントをいただきました。また我々が測定した試料は広島大学の藤田-前野グループ(当時)の手になるものです。厚くお礼申し上げます。

#### 参 考 文 献

- 1) J. J. Randall and R. Ward: J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 2629.
- 2) F. Lichtenberg, A. Catana, J. Mannhar, D. G. Schlom: Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 1138.
- 3) Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg: Nature 372 (1994) 532.
- 4) 最近, 試料の作成方法によっては $T_c$ が3Kを越えるものもできるといわれている (Y. Maeno, T. Ando, Y. Mori, E. Ohmichi, S. Ikeda, S. Nishizaki, and S. Nakatsuji: Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 3765)。ただしこういった試料は $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ と単体のRuが共晶析出したようなもので, 必ずしもきれいな試料とはいえないようである。
- 5) T. M. Rice and M. Sigrist, J. Phys.: Condens. Matter 7, L643 (1995).
- 6) G. M. Luke, Y. Fudamoto, K. M. Kojima, M. I. Larkin, J. Merrin, B. Nachumi, Y. J. Uemura, Y.

- Maeno, Z. Q. Mao, Y. Mori, H. Nakamura, and M. Sigrist: Nature 394 (1998) 558.
- 7) T. M. Riseman, P. G. Kealey, E. M. Forgan, A. P. Mackenzie, L. M. Galvin, A. W. Tyler, S. L. Lee, C. Ager, D. McK. Paul, C. M. Aegerter, R. Cubitt, Z. Q. Mao, T. Akima, and Y. Maeno: Nature 396 (1998) 242.
- 8) K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno: Nature 396 (1998) 658.
- 9) R. Jin, Yu. Zadorozhny, Y. Liu, D. G. Schlom, Y. Mori, and Y. Maeno: Phys. Rev. B 59 (1999) 4433.
- 10) ザイマン, 「固体物性論の基礎」第2版(丸善) 9.3節.
- 11) ザイマン, 「固体物性論の基礎」第2版(丸善) 7.13節.
- 12) N. P. Ong: Phys. Rev. B43 (1991) 193.
- 13) ザイマン, 「固体物性論の基礎」第2版(丸善) 7.2節.
- 14) N. Shirakawa, K. Murata, Y. Nishihara, S. Nishizaki, Y. Maeno, T. Fujita, J. G. Bednorz, F. Lichtenberg, and N. Hamada: J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 1072.
- 15) A. P. Mackenzie, S. R. Julian, A. J. Diver, G. J. McMullan, M. P. Ray, G. G. Lonzarich, Y. Maeno, S. Nishizaki, and T. Fujita: Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 3786.
- 16) T. Oguchi: Phys. Rev. B 51, 1385 (1995).
- 17) D. H. Lu, M. Schmidt, T. R. Cummins, S. Schuppler, F. Lichtenberg, and J. G. Bednorz: Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 4845.
- 18) T. Yokoya, A. Chainani, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, M. Kasai, and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 3009.
- 19) A. V. Puchkov, Z.-X. Shen, T. Kimura, and Y. Tokura: Phys. Rev. B 58 (1998) R13322.
- 20)  $c/2$  とは要するに RuO<sub>2</sub> 伝導面の間隔ということである(単位胞内に2枚の RuO<sub>2</sub> 面がある)。理論的に2次元のホール抵抗を3次元のホール抵抗率(これを磁場  $B$  で割ったものがホール係数である)に直す際には、なぜ試料の厚みでなく RuO<sub>2</sub> 面間隔を掛けるのだろうか? 実際の測定では式(1)のように試料の厚みを掛けるのにも関わらず、である。それは次のように考えればよいだろう。試料は  $c$  軸方向に伝導面が  $N$  枚重なってできているとしよう。測定電流  $I$  は試料の厚み全体にわたって均一に流れると考えると、伝導面一枚当たりに流れる電流は  $I/N$  である。2次元のホール抵抗を  $R_{yx}$  と書くと一枚の伝導面が発生するホール電圧は  $V_{yx} = R_{yx}(I/N)$  となる。試料全体は  $N$  枚の伝導面を並列つなぎしたものだから、全体のホール電圧も伝導面一枚のホール電圧と同じ  $V_{yx}$  である。したがって測定されるホール抵抗率は試料の厚みを  $t$  として  $V_{yx}t/I$  となり、これは  $(R_{yx}I/N)t/I = R_{yx}t/N = R_{yx} \times$  伝導面の間隔となるというわけである。
- 21) A. P. Mackenzie, N. E. Hussey, A. J. Diver, S. R. Julian, Y. Maeno, S. Nishizaki, and T. Fujita: Phys. Rev. B 54 (1996) 7425 に、本文中にあるようにフェルミ面を円と見なす近似のもとでの計算がある。実際のフェルミ面は円からずれている可能性があるが、ホール係数の実測値とのずれはそれによつては説明できない。フェルミ面の断面積は de Haas によつて決まっているので、それを一定に保ったまま円から変形すると式(11)のフェルミ面の周長は必ず長くなってしまふ。したがつて  $R_H$  の計算値はさらに小さくなって、実測値とのずれがよけい大きくなる。おそらくこのずれはフェルミ面の  $c$  軸方向の分散から生じているのであろう。
- 22) このように温度領域で分けるのではなく、 $T$  に比例する項のかわりにプロッホ = グリュナイゼンの式を用いればよいのではないかと考えられる。しかしこのあと出てくるホール係数のフィッティングをそのようにしてやってみてもうまく行かない。やや便宜的ではあるが、温度領域で分けた方がよい結果が得られる。プロッホ = グリュナイゼンではうまく行かない理由は、25K 以上では急速に  $T$  に比例する項が発達するためだと思われるが、その項の起源としては、おそらく電子相関による電気抵抗が  $T$  則からずれていく分が、見かけ上  $T$  に比例する項として出てきているのではないかと考えられる。
- 23) R. J. Cava, B. Batlogg, K. Kiyono, H. Takagi, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., L. W. Rupp, Jr., and C. H. Chen: Phys. Rev. B 49 (1994) 11890.
- 24) S. A. Carter, B. Batlogg, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., and L. W. Rupp, Jr.: Phys. Rev. B 51 (1995) 17184.
- 25) 森康充, 前野悦輝, 宇田川眞行, 荻田典男: 日本物理学会講演概要集 53 (1998) 第1号 第3分冊 533.
- 26) N. Shirakawa, K. Murata, S. Nishizaki, Y. Maeno, and T. Fujita: Phys. Rev. B 56 (1997) 7890.
- 27) H. Tou, Y. Kitaoka, K. Asayama, N. Kimura, Y. Onuki, E. Yamamoto, and K. Maezawa: Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 1374.
- 28) J. O. Willis, J. D. Thompson, Z. Fisk, A. deVisser, J. J. M. Franse, and A. Menovsky: Phys. Rev. B 31(1985) 1654.
- 29) Y. Maeno, K. Yoshida, H. Hashimoto, S. Nishizaki, S. Ikeda, M. Nohara, T. Fujita, A. P. Mackenzie, N. E.

Hussey, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg: J. Phys.  
Soc. Jpn. 66 (1997) 1405.

- 30) W. L. McMillan: Phys. Rev. 167, (1968)331.  
(1999. 2.25 受付)