

## 層状酸化物 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ のスピン三重項超伝導

京都大学 大学院理学研究科

前野 悦輝

### 1. 層状酸化物 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の超伝導

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  は最初の銅酸化物高温超伝導体  $(\text{La,Ba})_2\text{CuO}_4$  と同じ結晶構造の超伝導体である[1]。この物質はルテニウムと酸素からなる二次元平面( $\text{RuO}_2$ 面)が $\text{CuO}_2$ 面にかわって超伝導の舞台となり、転移温度 1.5 K 以下で超伝導状態になる。超伝導発見からほどなく、類縁のルテニウム酸化物が強磁性金属であることなどから、クーパー対の電子スピンの向きも揃ったスピン三重項 p 波超伝導状態が実現しているのではないかとの理論的指摘がなされた[2]。そしてその後の単結晶試料の質の向上に伴って精密な測定が可能となった結果、最近遂に NMR ナイトシフトの実験からスピン三重項であることが決定的となった[3]。その常伝導相の電子状態は比較的単純で定量的に詳しく把握できており、また化学的に安定で高純度の大型単結晶が育成できることから、スピン三重項超伝導に対する研究がこれまでになかった緻密さで進展する期待がもてる。

### 2. スピン三重項超伝導状態

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の結晶は極低温まで 2 次元面が正確に正方格子を組んでおり、スピン三重項超伝導状態で可能となるクーパー対の波動関数は、対称性の議論からかなり絞り込める[2]。さらにその中で、これまでの実験結果をもとに最も可能性が高いと考えられるのは図 1 に示した d ベクトル[4]  $d = z \Delta_0 (k_x \pm ik_y)$  で記述できる p 波超伝導状態である。d ベクトルはスピン波動関数  $x, y, z$  の各成分をもち得るが、この状態は  $z \equiv |S_z = 0\rangle$  のみから成る。弱いスピン・軌道相互作用を考慮すると  $z$  は結晶の c 軸方向にとるのが自然で、 $S = 1$  の電子対のスピンは 2 次元面 (ab 面) 内に張り付いており、面内の任意の方向に対して  $\uparrow\uparrow$  と  $\downarrow\downarrow$  の量子状態が等しい重みで存在する (図 1 : 細い矢印)。面内の方向  $x'$  に対して、細い矢印の

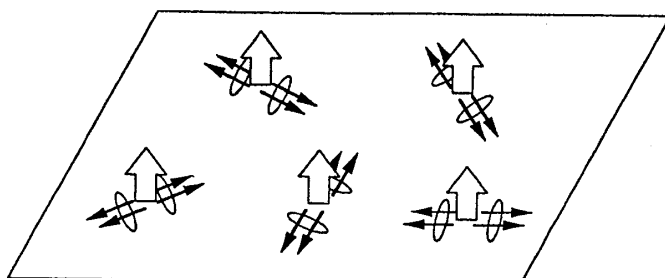


図 1. スピン三重項超伝導状態

$d = z \Delta_0 (k_x + ik_y)$  のスピンと軌道。スピンを細い矢印、軌道角運動量を白抜き  
の太い矢印で表わす。

二組の対はそれぞれ  $-y' + iz$ ,  $y' + iz$  を表す。

一方、軌道部分の波動関数  $k_x \pm ik_y$  とは球面調和関数  $Y_1^{\pm 1}$  のことで、 $L_z = \pm 1$  の状態を表す。ここで  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$  は運動量空間での方位ベクトルである。つまりクーパ対の電子は面内で上から見て互いに反時計回り、もしくは時計回りの軌道運動をしている。ひとつの超伝導ドメイン内でのその向きがいずれかに限られることが、時間反転対称性の自発的な破れをもたらす。図1で白抜きの太い矢印で示したのが  $L_z = +1$  の状態で、角運動量ベクトルは  $c$  軸方向の上向きである。

図2(a)は超伝導相と常伝導相のスピンの磁化率の比  $\chi_s/\chi_N$  の温度依存性を従来型の  $s$  波と高温超伝導体などの  $d$  波について示す。エネルギーギャップの波数依存性が異なるので、熱励起の性質は若干異なるが、このようなスピン三重項では磁場の方向によらず  $T=0\text{ K}$  で  $\chi_s/\chi_N = 0$  となるのが特徴である。

これに対してスピン三重項超伝導体の  $\chi_s$  は異方的で、特に  $d$  ベクトルに垂直な磁場に対しては  $\chi_s/\chi_N = 1$  が保たれる。図2(b)に示したように  $\mathbf{d} = z \Delta_0 (k_x \pm ik_y)$  については、 $ab$  面内にかけた磁場がこれにあたる。一方、 $d$  ベクトルに平行な  $c$  軸方向の磁場に対しては  $\chi_s/\chi_N$  はゼロにまで減少することが予想される。この際、ギャップの波数依存性が  $|\Delta|^2 = \Delta_0^2 (k_x^2 + k_y^2)$  であり面内で等方的なので、その温度依存性は  $s$  波超伝導体と同じになるはずである。

さてマイスナー効果による反磁性遮蔽電流に打ち消されることなくクーパ対のスピンの磁化率を測定するには、NMR ナイトシフトの測定が最も有力な実験手段となる。最近、大阪大学と京都大学の共同研究で、酸素  $^{16}\text{O}$  を核スピンを持った同位体の  $^{17}\text{O}$  で置換した  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  高純度単結晶 ( $T_c = 1.49\text{ K}$ ) に対するNMR実験が  $15\text{ mK}$  の低温まで行われた。その結果、面内の  $a$  軸に平行な磁場に対しては  $\chi_s = \chi_N$  となっており、したがってスピン三重項超伝導状態であることがまさに証明されたのである[3]。さらに  $d$  ベクトルが印加磁場に

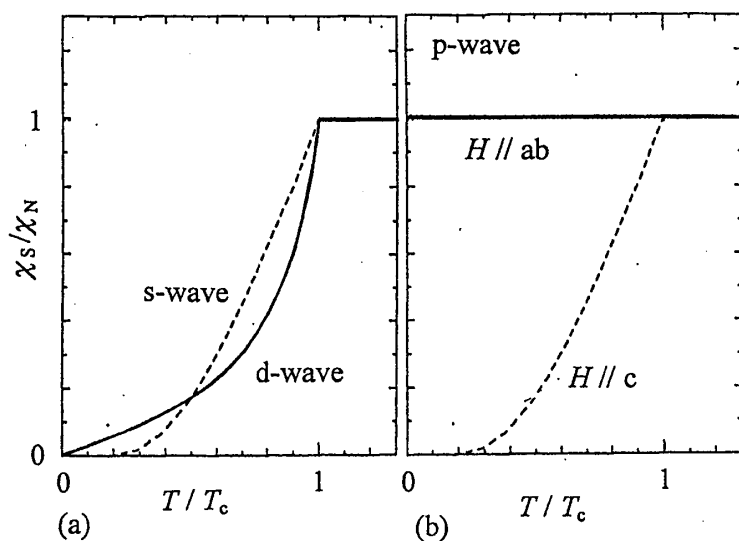


図2. 超伝導状態と常伝導状態でのスピンの磁化率の比  $\chi_s/\chi_N$  の温度依存性。(a)  $s$  波および  $d$  波のスピン一重項状態。(b)  $p$  波のスピン三重項状態  $\mathbf{d} = z \Delta_0 (k_x \pm ik_y)$ 。  $ab$  面に平行な磁場では磁化率は変化しない。 $c$  軸に平行な磁場では磁化率の変化は  $s$  波超伝導状態と同じ。

垂直であることから、結晶の対称性を考慮すると  $d = z f(k)$  の可能性が極めて高い。スピン状態が  $d \parallel z$  であることを直接確認するには、図 2(b)にあるように磁場を  $c$  軸方向にかけて  $\chi_s$  が減少することを観測する必要がある。しかし、層状構造を反映して  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の超伝導性は極めて異方性が高く、上部臨界磁場  $\mu_0 H_{c2}$  は  $ab$  面方向で 1.5 テスラであるのに対して、 $c$  軸方向には 0.075 テスラしかない。ナイトシフトの精密な測定には 0.5 テスラ程度の磁場が必要となるので、超伝導状態をこわさずに測定するには今後特別な工夫を凝らした実験が必要となる。

### 3. 時間反転対称性の破れた超伝導状態

超伝導はゲージ変換に対する不変性の自発的な破れを伴う現象であるが、スピン三重項では空間反転対称性も破れている（奇パリティ）。さらに角運動量が相殺されない超伝導状態が生じれば、それらに加えて時間反転対称性も自発的に破れていることになる。しかしこの場合でも内部磁化は超伝導遮蔽電流によって打ち消されるので、磁気モーメントによる磁場が超伝導体の外にまで大きく出てくることはない。ただ、実際の超伝導体にはいくらかの不純物や格子欠陥が含まれるので、その周辺では超伝導波動関数が不均一になり、遮蔽されきれない局所内部磁場が生じることになる。もちろん時間反転対称性を破らない通常の超伝導状態では結晶の乱れがあってもこのような内部磁場は生じない。

局所内部磁場の観測にはミュオンスピン緩和( $\mu\text{SR}$ )の実験が適している。実験では磁気モーメントの方向が完全に揃った正に荷電したミュオンを  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の単結晶に打ち込み、超伝導体内部にできた微弱な磁場によるミュオンの磁気モーメントの回転を利用して、崩壊陽電子の分布から局所内部磁場を測定した[5]。その結果を示したのが図 3 で、外部から磁場をかけなくても  $T_c$  を境に超伝導状態では自発的に内部磁場が生じていることが明らかになった。ナイトシフトの実験結果と結晶対称性をも考慮すると、この内部磁場はス

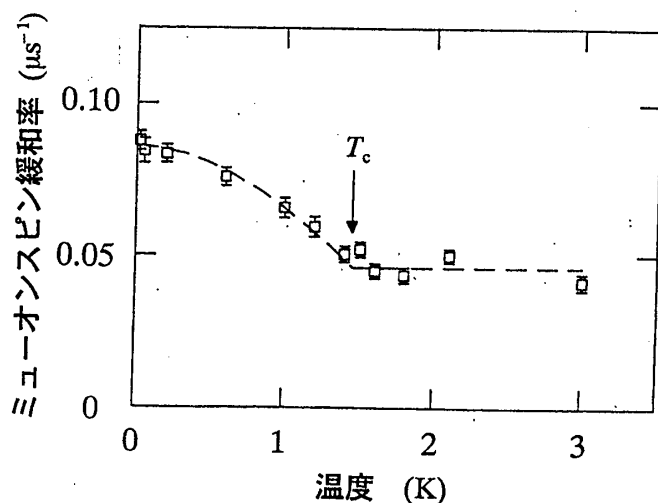


図 3. ミュオンスピン緩和率の温度依存性[5]。外部磁場ゼロのもと、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の超伝導転移温度  $T_c$  以下で自発的な局所内部磁場が生じている。

ピン三重項波動関数の軌道部分によるものと考えられ、 $d = z \Delta_0 (k_x \pm ik_y)$  でこれらの実験結果が矛盾無く説明できる。

時間反転対称性が破れた超伝導体に特有の新しい現象として、静電場はロンドンの侵入深さ程度侵入し、それを打ち消すように電場に垂直な方向にホール電流が発生するとの予言がなされている[6]。

#### 4. 軌道依存型超伝導状態

これまで述べてきた超伝導状態  $d = z \Delta_0 (k_x \pm ik_y)$  は等方的なギャップをもつので、熱力学的には2次元のs波超伝導体と同じ振舞が予想される。すなわち図4(a)のとおり、 $T_c$ での比熱の飛び  $\Delta C$  は弱結合では常伝導相の電子比熱係数  $\gamma_N$  を用いて  $\Delta C / \gamma_N T_c = 1.43$  となり、低温では比熱  $C$  はゼロに向かって指数関数的に減少するはずである。ところが実際には、 $T_c = 1.48$  の純良単結晶についても  $\Delta C / \gamma_N T_c = 0.75$  に過ぎず、また 0.05 K の低温でも  $C / \gamma_N T = 0.31$  も残っていることが明らかになった。この違いは不純物散乱の効果では説明できず、単純な等方的ギャップの超伝導状態ではないことは確実である[7]。

この状況を理解するために提案されたのが「軌道依存型超伝導状態 (Orbital-Dependent Superconductivity, ODS)」である[8]。Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の3枚の円筒状フェルミ面  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ [9]のうち、全状態密度の57%を占める $\gamma$ 面はab面に広がった $d_{xy}$ の特性を持ち、超伝導にとって中心的な役割をになうと考えられる。この $\gamma$ 面だけが $T_c$ に対応する大きなギャップ $\Delta_\gamma$ をもつとする。つまりクーパー対の波動関数は  $d = z \Delta_0 (k_x \pm ik_y)$  で表わされるにしても、その振幅がバンドごとに大きく異なるというモデルである。その場合、図4(b)に示すように $T_c$ で

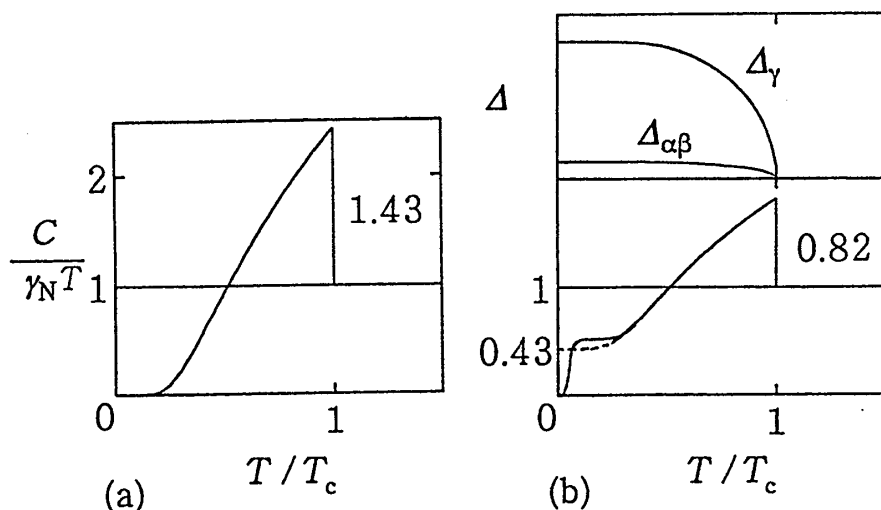


図 4. 異なるスピン三重項状態で予想される比熱の温度依存性。(a) 等方ギャップの状態  $d = z \Delta_0 (k_x \pm ik_y)$ 。(b) 軌道依存型超伝導を考慮した場合。上半部分は軌道に依存した超伝導ギャップの大きさを示す。

は $\gamma$ 面の状態密度に関わるとび0.82が生じ、 $\alpha$ と $\beta$ の状態密度に対応する $C/\gamma_N T = 0.43$ が低温まで残ることになる。さらに $T_c$ よりずっと低温の $\Delta_{\text{ap}}$ に対応する温度以下では $C/\gamma_N T$ はゼロに向かって急速に減少すると予想される。ごく最近、近接サイト間の強磁性相関に基づき、ギャップの大きさが面内方向に依存するいわゆる「拡張p波超伝導状態」も議論されている[10]。ODSをベースに、このようなフェルミ面異方性も取り入れることで比熱の振る舞いは定量的に説明できそうである。

## 5. おわりに

クーパー対の対称性を最終的に確定するには、特にオーダーパラメーターが二成分からなることをふまえた多様な実験手法による検証が必要である。とりわけ、クーパー対の位相に関わるジョセフソン効果や非整数磁束量子の観測は重要である。また、外場によって正方対称性を破ればオーダーパラメーターのいずれか一成分だけが安定化するはずで、面平行磁場下でのラインノード状態 $d = zk_x$ の探索を現在進めている[11]。

本稿の執筆にあたりご協力頂いた、西崎修司、大見哲巨、石田憲二、Manfred Sigristの各氏に感謝したい。

## 参考文献

- [1] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J.G. Bednorz, and F. Lichtenberg: *Nature* **372** (1994) 532.
- [2] T.M. Rice and M. Sigrist: *J. Phys. Condens. Matt.* **7** (1995) L643.
- [3] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z.Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno: *Nature* **396** (1998) 658.
- [4] 山田一雄、大見哲巨:『超流動』(培風館, 1995).
- [5] 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.
- [6] J. Goryo and K. Ishikawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 3006 and preprint (1998).
- [7] S. Nishizaki, Y. Maeno, S. Farnier, S. Ikeda, and T. Fujita: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 560.
- [8] D.F. Agterberg, M. Sigrist, and T.M. Rice: *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 3347.
- [9] 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.
- [10] K. Miyake and O. Narikiyo: preprint (1998).
- [11] Z.Q. Mao *et al.*: preprint (1998).