

スピン三重項超伝導体 Sr_2RuO_4 の磁場中超伝導二段転移

京都大学 大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 出口 和彦

1. はじめに

銅を含まない層状ペロブスカイト構造をもつ超伝導体 Sr_2RuO_4 が発見されて6年の月日がたった[1]。図1のように、この物質は銅酸化物高温超伝導体と同じ構造をもつという点で注目されていた。その後、さまざまな人々による精力的な実験により、超伝導転移温度 T_c が非磁性不純物や格子欠陥に対して非常に敏感であること[2,3]、 T_c の減少に対する残留電子比熱係数の増加[4,5]、Ru の NMR の緩和時間に Hebel-Slichter ピークが観測されないこと[6]、がわかり非従来型超伝導状態が実現していることがほぼ明らかになった。また、この系は理論的にスピン三重項超伝導の可能性が予言されていたのであるが[7,8]、 ^{16}O を ^{17}O に置換し ^{17}O の NMR ナイトシフトの実験が行われ、スピン三重項超伝導が実現していることが明らかになった[9]。さらに、ミューオンスピン回転(μSR)の実験からは、クーパー対の波動関数の時間反転対称性が破れており、内部自発磁化の生じている超伝導状態であることが示唆された[10]。これらの実験結果から、 Sr_2RuO_4 はスピン三重項 p 波超伝導体と現在考えられており、研究の焦点のひとつはスピン三重項超伝導に特有の現象の観測・解明へと移ってきている。

2. 内部自由度をもつ超伝導

超伝導状態はクーパー対の波動関数（超伝導の秩序変数）の軌道角運動量によって s, p, d, ... 波 ($L = 0, 1, 2, \dots$) の超伝導というふうに分けられる。クーパー対はスピン 1/2 を持つ電子 2 個からなるので、クーパー対の波動関数は全スピン $S = 0$ の一重項状態と全スピン $S = 1$ の三重項状態がある。フェルミ粒子の交換則から、一重項状態では s, d, ... 波の偶パリティ超伝導が許され、三重項状態では p, f, ... 波の奇パリティ超伝導が許されることがわかる。従って、非 s 波の超伝導ではクーパー対の波動関数はスピン部分、軌道部分をあわせると $(2S + 1) \times (2L + 1)$ 重に縮退しており、同じ数だけ秩序変数を持つ。結晶場とスピン軌道相互作用を考慮に入れ、対称性から群

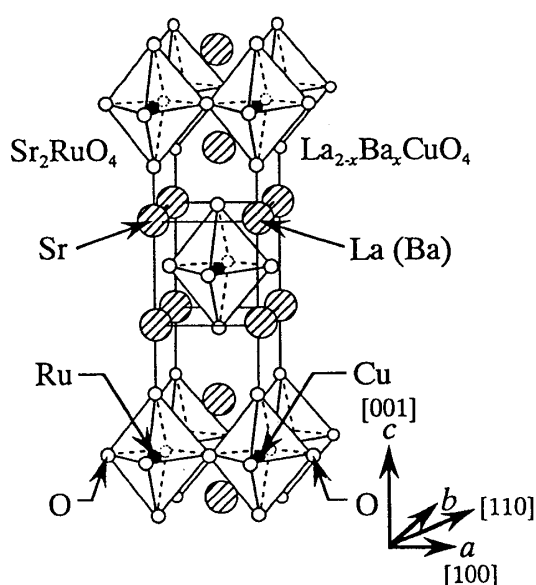


図1. Sr_2RuO_4 と高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ の結晶構造。

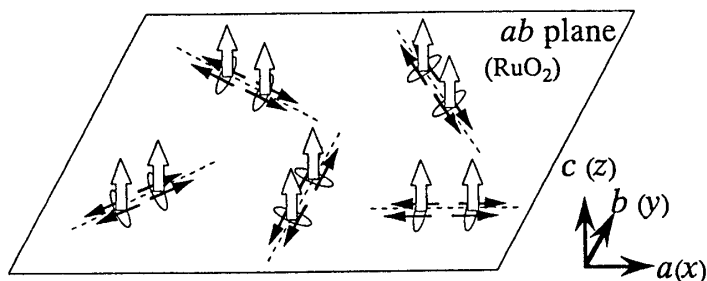


図2. ベクトル変数 $\mathbf{d} = \hat{z}\Delta_0(k_x + ik_y)$ の模式図。太い矢印は $L_z = +1$ をもつ軌道部分を示し、細い矢印は RuO_2 面にはりついたスピン部分を表す。

論を用いて許される秩序変数を絞り込むことができる。非 s 波の超伝導の場合、多成分の秩序変数もつことが可能であり、スピン三重項である UPt_3 や Sr_2RuO_4 の超伝導、 ^3He の超流動においてそれが実現していると考えられる。多成分の秩序変数は通常は縮退して同じ T_c を持つ場合が多いが、対称性を下げるような外場(磁場、圧力など)を加えたり、内部に対称性を下げるような場が存在する事により縮退が解け、 T_c が分裂して多相超伝導が現れると考えられる。以下、 Sr_2RuO_4 について具体的に述べる。

スピン三重項超伝導ではスピンの自由度があるため秩序変数は $\mathbf{d}$ ベクトルと呼ばれるスピン空間に基底をもつベクトルで表現される[11]。

$$\mathbf{d}(\hat{\mathbf{k}}) = \hat{x}d_x(\hat{\mathbf{k}}) + \hat{y}d_y(\hat{\mathbf{k}}) + \hat{z}d_z(\hat{\mathbf{k}}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \Delta_{\uparrow\uparrow} |\uparrow\uparrow\rangle + \Delta_{\downarrow\downarrow} |\downarrow\downarrow\rangle + \Delta_0 (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \right\}.$$

$\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ はクーパ対のスピン部分の波動関数であり、 $|\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$ を用いて次のように表現される。

$$|\uparrow\uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + i\hat{y}), \quad |\downarrow\downarrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} - i\hat{y}), \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = \hat{z}.$$

ここで d_x, d_y, d_z はクーパ対の軌道部分の波動関数であり、フェルミ面での単位波数ベクトル $\hat{\mathbf{k}}$ の各成分で表現される。 Sr_2RuO_4 の結晶は極低温まで正確に正方格子

を組んでおり、群論に基づく対称性の議論から $\mathbf{d}$ ベクトルの形を絞り込める[7]。その上で、 ^{17}O の NMR ナイトシフトの実験[9]から $\mathbf{d}(\hat{\mathbf{k}}) = \hat{z}d_z(\hat{\mathbf{k}})$ というスピンの RuO_2 面内にはり付いた状態に絞り込まれる。さらに、 μSR の実験[10]から $d_z(\hat{\mathbf{k}}) \propto \hat{k}_x + i\hat{k}_y \propto Y_1^{+1}$ という、軌道部分で時間反転対称性が破れて $L = L_z = +1$ をもつ状態に絞り込まれ、結局、 $\mathbf{d}(\hat{\mathbf{k}}) = \hat{z}\Delta_0(\hat{k}_x + i\hat{k}_y)$ という状態が有力視されている。図2がこの $\mathbf{d}$ ベクトルの模式図である。また、 Sr_2RuO_4 は α, β, γ の三枚の円筒フェルミ面をもつ擬二次元系であるので[12,13]、 $\hat{k}_z$ の依存性を無視すると超伝導ギャップは方位 $(\hat{k}_x, \hat{k}_y)$ に対して等方的ギャップになる。すなわち、

$$\Delta \equiv \sqrt{\mathbf{d} \cdot \mathbf{d}^* \pm |\mathbf{d} \times \mathbf{d}^*|} = \Delta_0 \sqrt{\hat{k}_x^2 + \hat{k}_y^2}。$$

また、この状態は二つの基底 $\hat{k}_x, \hat{k}_y$ がそれぞれ秩序変数 η_x, η_y をもつ状態 $\mathbf{d}(\hat{\mathbf{k}}) = \hat{z}(\eta_x \hat{k}_x + i\eta_y \hat{k}_y)$ において二つ秩序変数が縮退して $\eta_x = \eta_y \equiv \Delta_0$ となっている状態

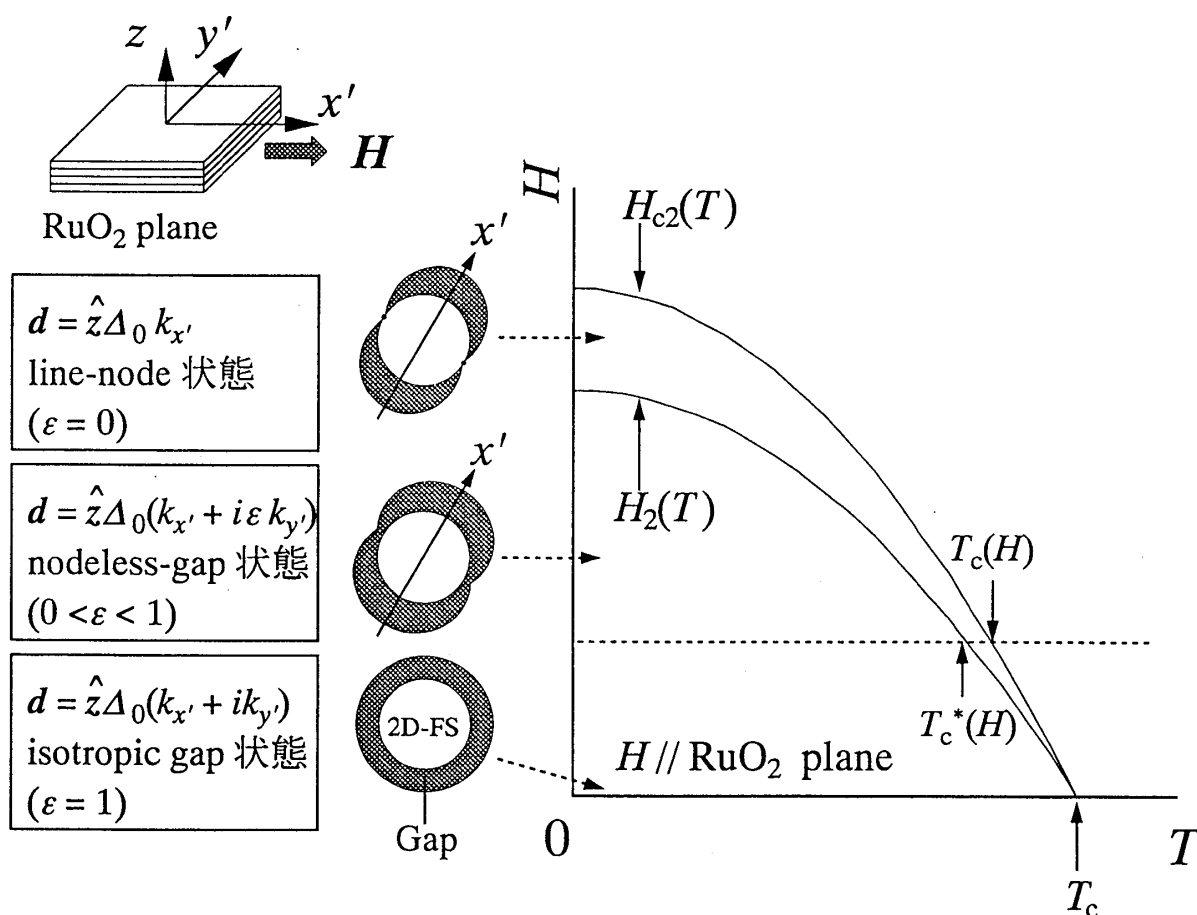


図3. 理論的に予想される H - T 相図。 $H_{c2}(T)$ は上部臨界磁場の温度依存性であり、 $T_c(H)$ と同じものである。 $H_2(T)$ は第二の転移磁場の温度依存性であり、 $T_c^*(H)$ と同じものである。

である。そこで RuO_2 面に平行に磁場(x' 方向とする)を印加し、対称性を下げると、二つ秩序変数の縮退が解けて $\eta_{x'} \neq \eta_{y'}$ となる。 $\eta_{x'} \geq \eta_{y'}$ として、 $\eta_{x'} \neq \eta_{y'} = 0$ となる臨界温度を T_c 、 $\eta_{y'} \neq 0$ となる臨界温度を T_c^* とする。各温度領域における d ベクトルを下に示す。 $\Delta_0 \equiv \eta_{x'}$ 、 $\eta_{y'}/\eta_{x'} = \varepsilon$ とする。

$$T_c^* \leq T \leq T_c : d(\hat{k}) = \hat{z} \Delta_0 \hat{k}_{x'}, \quad \Delta = \Delta_0 |\hat{k}_{x'}| \quad (\text{line-node 状態}) \quad (1)$$

$$T \leq T_c^* : d(\hat{k}) = \hat{z} \Delta_0 (\hat{k}_{x'} + i\varepsilon \hat{k}_{y'}), \quad \Delta = \Delta_0 \sqrt{\hat{k}_{x'}^2 + \varepsilon^2 \hat{k}_{y'}^2} \quad (\text{nodeless-gap 状態}) \quad (2)$$

(1)は line-node 状態と呼ばれ、超伝導ギャップがフェルミ面上で線状にゼロになり、その方向は磁場の向きに垂直である。つまり、印加磁場の向きに応じてラインノードの位置がフェルミ面上を移動する。(2)は nodeless-gap 状態であり、等方的ではないが超伝導ギャップがフェルミ面上でゼロになる所は存在しない。 RuO_2 面に平行に磁場を印加することにより、(1)の line-node 状態が超伝導上部臨界磁場 H_{c2} 付近で安定化し、(1)の line-node 状態から(2)の nodeless-gap 状態に移るときに第二の超伝導転移が二次の相転移として起こることが Agterberg により理論的に予想された[14]。以上の議論から予想される H - T 相図を図3に示した。今回、我々は Sr_2RuO_4 で磁場を印加することにより第二の超伝導転移を調べる実験を行った。

3. 実験

超伝導状態を研究するには、比熱測定が非常に有用である。なぜなら、比熱は基本的な熱力学的物理量なので、準粒子の熱励起に密接に関連した超伝導ギャップの情報だけでなく、相転移に伴うエントロピー放出を比熱のとびとして観測できるからである。今回の磁場中比熱測定の実験では、西崎らによって開発された試料回転機構を持つ比熱測定装置[15]を使用した。冷凍機は希釈冷凍機を使用して、80 mK - 2.5 K の温度域で実験を行った。マグネットは 8 T まで励磁可能なものを使用した。熱緩和法によるカロリメーター使用し、希釈冷凍機の混合器(mixing chamber)に取り付けられている一軸ローテーターに固定した。熱緩和法とは熱浴と弱く結合している試料にヒーターで熱を与えて試料の温度を上げ、ヒーター電流を切った後で試料の温度が熱浴の温度まで熱緩和していくときの緩和時間と、試料と熱浴間の熱抵抗の値から試料の比熱を求める方法である。使用した一軸ローテーターは 0.025° の精度をもち、角度の再現性も優れている。

試料の Sr_2RuO_4 は $T_c = 1.48$ K をもつ高純度の良質単結晶を使用した。試料の質量は 39.85 mg であり、大きさは約 $2.8 \times 4.8 \times 0.50$ mm³ であった。また、この試料は X線回折によるロッキングカーブの解析から単一ドメインの結晶であることがわか

っている。

この実験では対称性を破るための磁場は RuO_2 面に精確に平行である必要がある。結晶に対する磁場の方向は RuO_2 面内の角度 ϕ と c 軸との角度 θ で指定される。今回、磁場を RuO_2 面内の $[100]$ に印加した。一軸ローテーターの可動角度はもちろん一つに限られるので、磁場を RuO_2 面に精確に印加することが重要と考え、 θ を動かせるよう試料を取り付けた。 RuO_2 面内の角度 ϕ に関しては c 軸方向のラウエ写真を取り、磁場が $[100]$ 方向に印加されるように注意深く目で合わせて取り付けた。 θ は以下のような2ステップで磁場が RuO_2 面に平行になるように決定した。まず $T = 0.30 \text{ K}$, $\mu_0 H = 1.4 \text{ T} < \mu_0 H_{c2}$ で θ を振ると RuO_2 面にほぼ平行なときだけ超伝導になり比熱が変化するので、これを利用して $\Delta\theta < 1.5^\circ$ に絞り込んだ。次に、 $T = 0.30 \text{ K}$ で 0.06° おきに磁場掃引して H_{c2} の最も大きくなる θ を選ぶことにより、最終的に $\Delta\theta = \pm 0.03^\circ$ の確度で RuO_2 面に平行に磁場を印加した。その後、各磁場ごとに昇温で温度掃引して比熱を測定した。ただし、各測定点では計測中の温度が一定になるよう温度制御している。また、測定はすべてゼロ磁場冷却の後行った。

4. 実験結果

このようにして磁場を精確に $[100]$ 方向に印加したときの、電子比熱 C_e に関して C_e/T の温度依存性を図4に示す。ゼロ磁場における C_e/T の温度依存性から Sr_2RuO_4 の超伝導の対称性について議論が可能であるが、西崎らによって詳しく解析されているので[15]、今回は第二の超伝導転移に関係する現象に的をしぼって議論する。図4から次のことがわかる。

- 1) $\mu_0 H \geq 1.4 \text{ T}$ の高磁場領域において、常伝導-超伝導転移と超伝導-超伝導転移からなる超伝導二段転移が起こっていることを示す2つの比熱のとびが初めて観測された。
- 2) $\mu_0 H \leq 1.2 \text{ T}$ の低磁場領域では低温領域を除いて、 C_e/T の温度依存性はほぼ同じ振る舞いを示し、縦・横両軸を規格化することによりほぼ重なる。
- 3) $1.2 \text{ T} \leq \mu_0 H \leq 1.4 \text{ T}$ の領域において T_c 以下の C_e/T の温度依存性は磁場を 1.2 T から上げるにつれて、上に凸から下に凸の振る舞いに変化してゆき、鋭い比熱のとびを持つようになる。

ここで図には示していないが、 $[100]$ 方向から θ を僅かに 0.29° ずらして C_e/T の温度依存性を測定した結果から次のこともわかっている。

- 4) 磁場を RuO_2 面内からずらすことにより、 $\mu_0 H \geq 1.4 \text{ T}$ の高磁場領域における超伝導二段転移の2つの比熱のとびが極端に抑制され、ほとんど観測されなくなる。また $1.2 \text{ T} \leq \mu_0 H \leq 1.4 \text{ T}$ の領域における鋭い比熱のとびも抑制される。

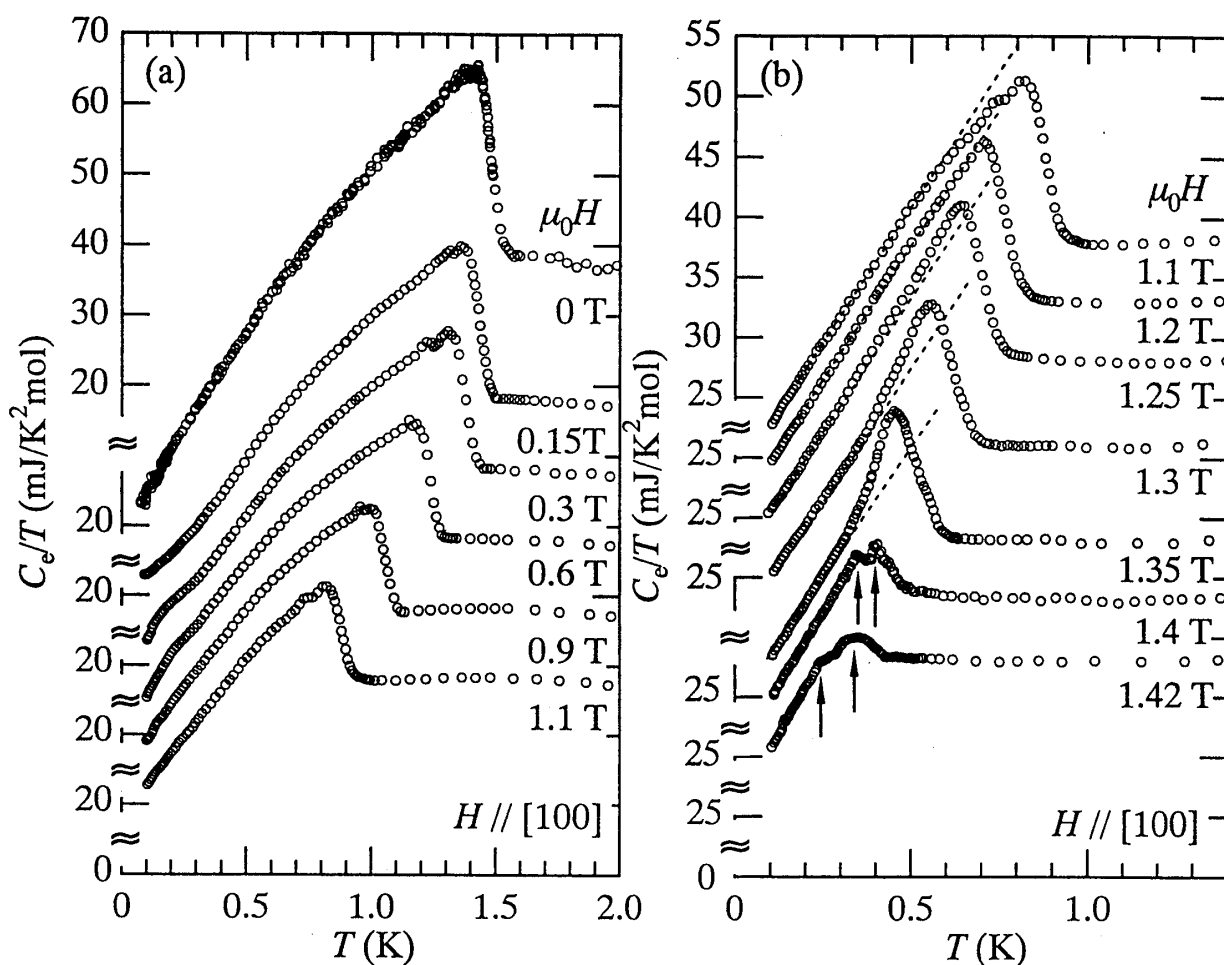


図4. $H \parallel [100]$ の時の C_v/T の温度依存性を(a)低磁場領域(b)高磁場領域に分けて示した。(b)の矢印で示した2つのピークは超伝導二段転移による比熱のとびである。点線は C_v/T の温度依存性が上に凸から下に凸になることを示すために入れた線である。

以上の結果からそれぞれの磁場ごとに超伝導転移温度 T_c と第二の超伝導転移温度 T_c^* を転移の midpoint で定義して、これを超伝導臨界磁場 $H_{c2}(T)$, 第二の超伝導転移磁場 $H_2(T)$ として H - T 相図に示したものが図5である。図5から次のことがわかる。

- 5) 第二の超伝導転移磁場 $H_2(T)$ は $\mu_0 H \geq 1.4$ T で $H_{c2}(T)$ の直下に存在する。また、 $1.2 \text{ T} \leq \mu_0 H \leq 1.4 \text{ T}$ における鋭い比熱のとびを2つの比熱のとびが重なったものと考え、 $\mu_0 H = 1.2$ T 前後での明らかな C_v/T の温度依存性の振る舞いの変化から、 $H_{c2}(T)$ と $H_2(T)$ が $\mu_0 H = 1.2$ T 付近で三重臨界点をもつと解釈することも可能である。

交流磁化率測定で同様の実験が毛らによって行われた[16]。交流磁化率測定では $\mu_0 H \geq 1.25$ T で第二の超伝導転移を示唆するような磁化率の変化が現れ、 H - T 相図では $\mu_0 H = 1.25$ T 付近で三重臨界点をもつ可能性を指摘している。

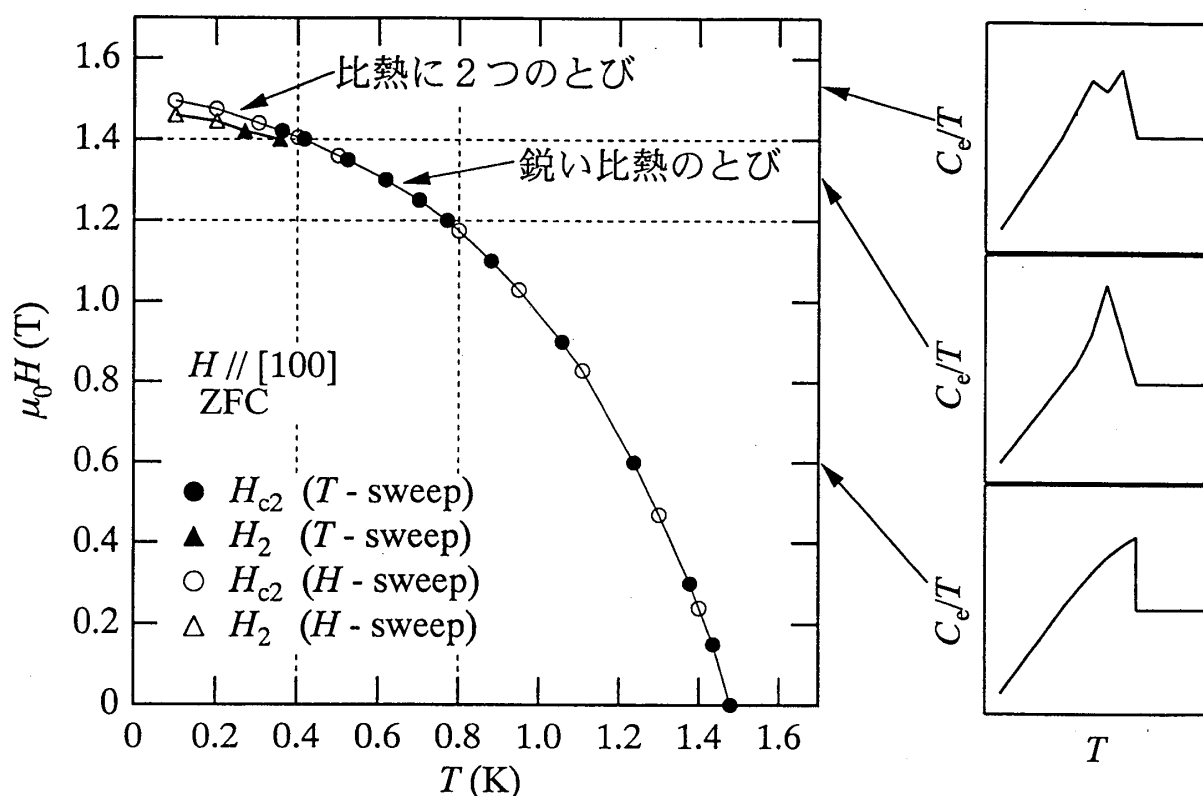


図5. $H \parallel [100]$ の H - T 相図。 H_{c2} と H_2 は C_e/T の温度依存性と磁場依存性の両方から決定された。右の図は各磁場領域における特徴的な C_e/T の温度依存性を示している。

次に、この実験結果が先に議論したシナリオで解釈できるのか考える。1), 4)は秩序変数がクーパ対の軌道部分に縮退した2成分を持つことで解釈できる。しかし、この場合2成分秩序変数の G-L 自由エネルギーを考えると、 H - T 相図において超伝導臨界磁場 $H_{c2}(T)$ の線と第二の超伝導転移磁場 $H_2(T)$ の線を反発させるような項があり、図3のような多重臨界点をもたない H - T 相図になるので、2), 5)をうまく説明できない。また、秩序変数がクーパ対のスピ部分に縮退した成分を持つとすると、G-L 自由エネルギーに上に述べた $H_{c2}(T)$ の線と $H_2(T)$ の線を反発させる項がなくなるので1), 2), 5)は説明できるが、4)のようなことが起こることは考えにくい。なぜなら、クーパ対のスピにきわめて強い二次元異方性が存在するとは考えにくいからである。結局、すべてのつじつまが合うような説明は得られていないが、秩序変数が縮退した複数の成分を持つことはほぼ確実である。

上の議論では、3)を2つの比熱のとびが重なったものと考えたが、実際にはそれだけでは説明できないくらい鋭く大きな比熱のとびなので、別のことが起こっていると考えられる。しかし、4)を考慮に入れると、第二の超伝導転移に関係していることは間違いない。

5. まとめ

Sr_2RuO_4 の比熱測定の実験により、 Sr_2RuO_4 の磁場中超伝導二段転移の明確な証拠を得た。その解釈は容易ではないが、秩序変数が縮退した複数の成分をもち、その縮退が解けることにより、第二の超伝導転移が起こることはほぼ確実であろう。今回は、磁場中超伝導二段転移にしばって実験結果を眺めたが、他にも興味深い物理を含んでおり、いろんな方向性をもってこの研究を進めてゆくつもりである。

謝辞

この実験に協力していただいた、前野悦輝、菊川直樹、西崎修司、毛志強、矢口宏、石黒武彦の各氏に感謝します。理論の立場から助言をいただいた M. Sigrist 氏に感謝します。

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] A. P. Mackenzie, R. K. W. Haselwimmer, A. W. Tyler, G. G. Lonzarich, Y. Mori, S. Nishizaki and Y. Maeno: *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 161.
- [3] Z. Q. Mao, Y. Mori and Y. Maeno: *Phys. Rev. B* **60** (1999) 610.
- [4] S. Nishizaki, Y. Maeno, S. Farner, S. Ikeda and T. Fujita: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 560.
- [5] S. Nishizaki, Y. Maeno and Z. Q. Mao: *J. Low Temp. Phys.* **117** (1999) 1581.
- [6] K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, S. Ikeda, S. Nishizaki, Y. Maeno, K. Yoshida and T. Fujita: *Phys. Rev. B* **56** (1997) R505.
- [7] T. M. Rice and M. Sigrist: *J. Phys. Condens. Matter.* **7** (1995) L643.
- [8] G. Baskaran: *Physica B* **223&224** (1996) 490.
- [9] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori and Y. Maeno: *Nature* **396** (1998) 658.
- [10] 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.
- [11] 山田一雄, 大見哲巨: 「超流動」 培風館 (1995) 11 章.

特 集

- [12] 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.
- [13] T. Oguchi: Phys. Rev. B **51** (1995) 1385.
- [14] D. F. Agterberg: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 5184.
- [15] S. NishiZaki, Y. Maeno and Z. Q. Mao: J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 572.
- [16] Z. Q. Mao, Y. Maeno, S. NishiZaki, T. Akima and T. Ishiguro: Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 991.