



Title	結晶反転対称性が破れた重い電子系物質CePt <sub>3</sub> Siにおける新しい超伝導
Author(s)	竹内, 徹也
Citation	大阪大学低温センターだより. 2006, 136, p. 12-19
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/4179">https://hdl.handle.net/11094/4179</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 結晶反転対称性が破れた重い電子系物質 CePt<sub>3</sub>Siにおける新しい超伝導

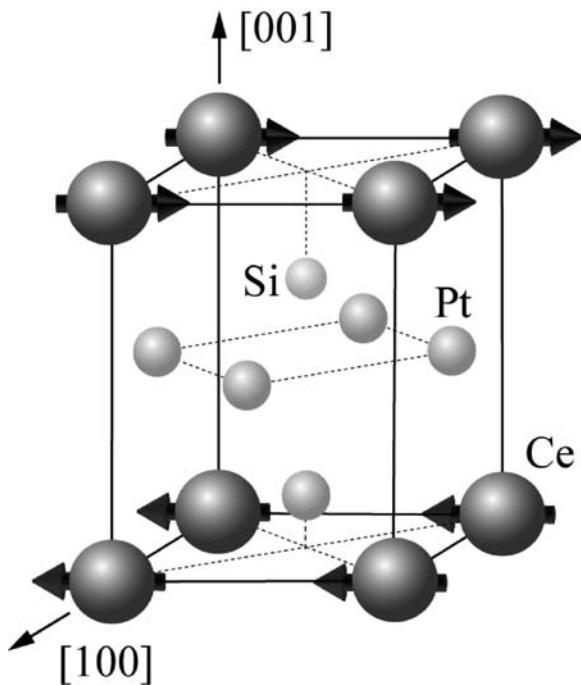
低温センター 竹内 徹也(内線6691)

## 1. はじめに

結晶構造に反転対称性が欠如した物質で発現する超伝導が現在興味を集めている。Bauerらによって発見されたCePt<sub>3</sub>Siの超伝導は、それまでの超伝導に対する認識に新たな問題を提起した点で新しい発見であった<sup>[1]</sup>。その後、同様に結晶構造に反転対称性が欠如した強磁性体UIr<sup>[2]</sup>や反強磁性体CeRhSi<sub>3</sub><sup>[3]</sup>、CeIrSi<sub>3</sub><sup>[4]</sup>でも、加圧下の量子臨界点<sup>\*</sup>近傍で超伝導が発見されているが、CePt<sub>3</sub>Siは常圧で超伝導が発現するため詳細な研究が可能である。

Bauerらによる報告の要点は次のようなものである。CePt<sub>3</sub>Siは図1に示すように正方晶の結晶構造を持つが、この結晶構造はc軸方向の空間反転対称性が破れている。 $T_N = 2.2$  K以下の温度で反強磁性秩序を示し、図1のような反強磁性的スピン構造を持つことがわかっている。ただし近藤効果<sup>\*</sup>のため、磁気モーメントの大きさは約 $0.1 \mu_B/Ce$ と自由な状態におけるCe<sup>3+</sup>イオンに期待される大きさ約 $2 \mu_B/Ce$ に比べ非常に小さくなっている。さらに温度を下げる $T_c = 0.75$  Kで超伝導を示す。Ce化合物で反強磁性秩序と超伝導が共存する初めての物質であるという点でも新たな発見であった。超伝導特性を調べたところ上部臨界磁場 $H_{c2}(T=0)$ は約5 Tであり、 $H_p = 1.86 T_c [T/K]$

から計算されるパウリリミット<sup>\*</sup>約1.4 Tを大きく越える。このことは超伝導を形成するクーパー対がスピン3重項であることを示唆する。BSC理論を基にした超伝導はフォノンを媒介とするs波のスピン1重項クーパー対形成に出発点をおく。一方重い電子系<sup>\*</sup>では準粒子間の強いクーロン斥力のためスピン1重項のs波のチャンネルは抑制され、d波(スピン1重項)やp波(スピン3重項)

図1 CePt<sub>3</sub>Siの結晶構造と磁気構造

\*この印の付いている語は、後に「用語説明」があります。

の超伝導が発現する。ところが $p$ 波スピン3重項のクーパー対を形成するためには、結晶に反転対称性が必要であると考えられていた。CePt<sub>3</sub>Siの超伝導はこれまでにない新しい超伝導である可能性が示唆されたのである。

私たちのグループではCePt<sub>3</sub>Siの超伝導と磁性に関する詳細な研究を行うことを目的として単結晶試料の育成に取り組み、ブリッジマン法によって単結晶を得ることに成功した。ここでは単結晶試料によって得られた新たな知見を報告するとともに、結晶反転対称性の欠如による特徴を紹介したい。

## 2. 反転対称性の破れとフェルミ面

結晶の反転対称性が破れた物質では異方的なスピン軌道相互作用が存在する。CePt<sub>3</sub>Siでは $c$ 軸方向の反転対称性の欠如により、單一バンドハミルトニアンには、次のようないわゆるラッシュバ型のスピン軌道相互作用が加わる<sup>[5]</sup>。

$$H = \frac{p^2}{2m^*} + \hat{n} \times p \cdot \sigma \quad (1)$$

ここで  $\sigma$  はスピン軌道結合の強さ、 $p$  は運動量、 $\hat{n}$  は $z$ ( $c$ 軸)方向の単位ベクトル、 $\sigma$  はパウリ行列、 $m^*$  は電子の有効質量を示す。このハミルトニアンを対角化することにより、次のような2つのエネルギー状態が得られる。

$$E_{p\pm} = \frac{p^2}{2m^*} \mp \sigma \quad (2)$$

ここで  $p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2}$  である。

このことは反転対称性の破れに起因する異方的なスピン軌道相互作用により伝導電子のスピン縮退が解かれ、フェルミ面は2つに分裂することを示している。図2に球状のフェルミ面が分裂した様子を示す。上図は立体的に表したフェルミ面を半分で切った端面を表している。縮退している球状のフェルミ面(真ん中のシート)が分裂し、体積の小さいフェルミ面と大きいフェルミ面に分裂しているのがわかる。 $c$ 軸方向にのみ反転対称性がないことを反映して $p_z$ 軸上を除くすべての方向で縮退が解けている。下図は $p_z = 0$ 面で見たフェルミ面と準粒子スピン構造を表している。ラッシュバ型のスピン軌道相互作用は $p_x, p_y$ 面内を回転する

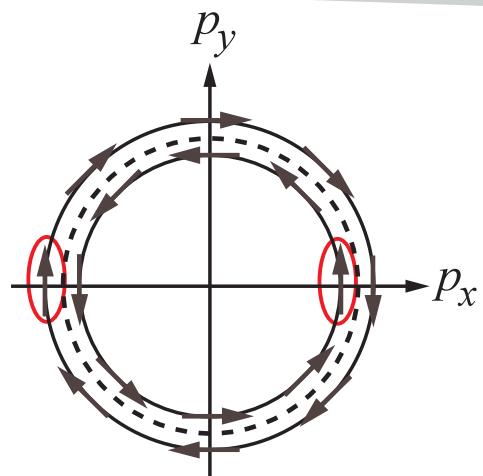
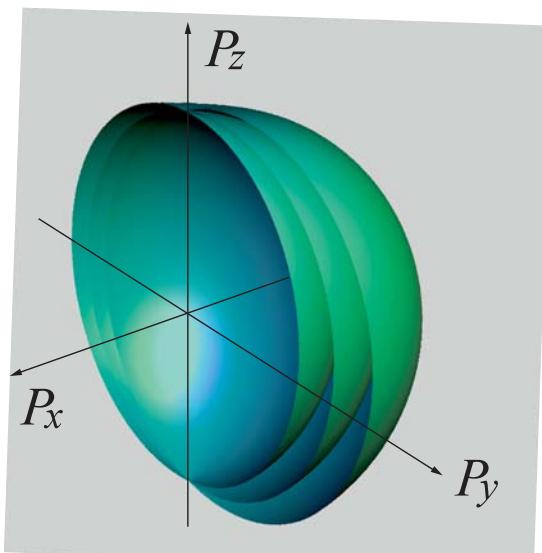


図2 上図：球状フェルミ面と異方的スピン軌道相互作用により分裂したフェルミ面の断面。真ん中のシートが縮退した球状フェルミ面、内側と外側の2枚のシートが分裂したフェルミ面を表す。下図：分裂したフェルミ面と準粒子スピン構造。

磁場に対応するため、upスピンバンドとdownスピンバンドが図のように分裂する。この分裂の大きさは100-1000 Kにもなり、超伝導のエネルギー・スケール約1 Kに比べ遙かに大きい。このように分裂したフェルミ面でスピン3重項のクーパー対を形成しようとすると、対となるべきスピンは図の赤丸で示したように分裂した異なるバンドに属するため、従来はスピン3重項状態のクーパー対形成には結晶の反転対称性が必要であると考えられていた。

実際このような異方的スピン軌道相互作用によるフェルミ面の分裂はドハース・ファンアルフェン(dHvA)効果<sup>\*</sup>の観測により実験的に示されている。図3にCePt<sub>3</sub>Siの参照物質(同じ結晶構造で非磁性の物質)であるLaPt<sub>3</sub>SiのdHvA振動数の角度依存性の実験結果(左図)とバンド計算による計算結果(中図)ならびに対応するフェルミ面(右図)を示す。観測されたdHvA振動数の角度依存性は計算結果とよく対応するが、ここで注目すべき点は、 $\alpha$ と $\beta$ プランチあるいは $\gamma$ と $\delta$ プランチのように、よく似た角度依存性を示す対のプランチが存在する点である。これら対のプランチは異方的スピン軌道相互作用により分裂したフェルミ面に対応し、分裂の大きさは、 $\alpha$ と $\beta$ プランチに対して1200 K、 $\gamma$ と $\delta$ プランチに対して400 Kと見積もられる。

CePt<sub>3</sub>Siの重い電子による超伝導はこのように分裂したフェルミ面で対を形成し、さらに反強磁性秩序と共に存している。

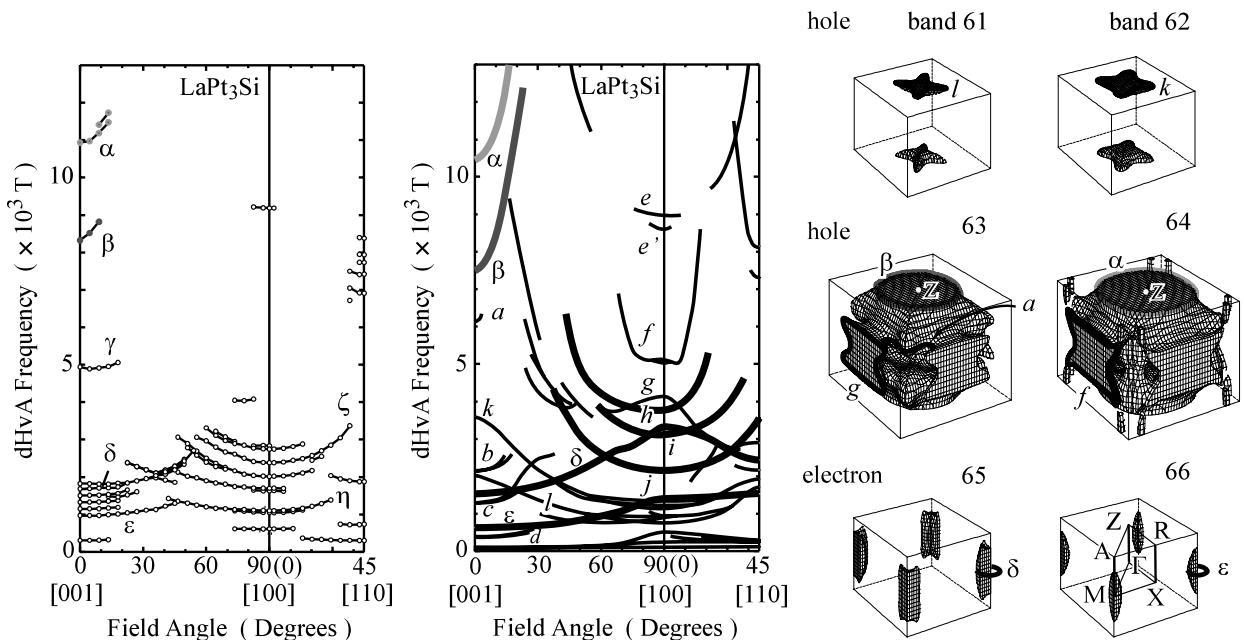


図3 LaPt<sub>3</sub>SiにおけるdHvA振動数の角度変化の実験結果(左図)、バンド計算結果(中図)および対応するバンド計算によるフェルミ面。

### 3. 単結晶試料の比熱測定

超伝導特性や磁性などの物性を調べる上で、熱物理量である比熱は非常に重要な測定である。育成に成功した単結晶試料の比熱測定を、超伝導マグネットを備えた希釀冷凍機によって磁場範囲0-12 T、温度範囲60 mK-10 Kの範囲で行った。図4にゼロ磁場におけるCePt<sub>3</sub>Siと参照物質のLaPt<sub>3</sub>Si

の比熱  $C$  を  $C/T$  対 温度  $T$  で示した。CePt<sub>3</sub>Si の比熱には超伝導転移と反強磁性転移に対応する 2 つの明瞭なピークが観測される。実線で表される理想的な転移を仮定して、それぞれの転移温度は  $T_c = 0.46$  K,  $T_N = 2.25$  K と決定された。 $T_c$  における比熱のとびの大きさから  $C/T_c = 0.8$  が求まるが、この値は BCS 理論による値 1.43 に比べかなり小さい。ここで得られた超伝導転移温度 0.46 K は Bauer らによって報告されている値 0.75 K に比べかなり低いが、これまでの実験結果の考察から  $T_c = 0.46$  K がバルクの超伝導転移を示しているものと考えている。また試料の純良性が高くなるにつれて  $T_N = 2.25$  K の反強磁性転移と  $T_c = 0.46$  K の超伝導転移によるピークが同時にシャープになる傾向があることから、反強磁性転移と超伝導には何らかの相関があることが示唆される。LaPt<sub>3</sub>Si も  $T_c = 0.6$  K で超伝導転移を示すが、超伝導相における比熱の温度変化は指数関数的であり、s 波の超伝導体である。

一方 CePt<sub>3</sub>Si の超伝導相における比熱の温度依存性はきわめて特徴的である。図 5 に CePt<sub>3</sub>Si における  $C/T$  の温度変化を示す。上図はゼロ磁場と上部臨界磁場  $H_{c2}$  以上の磁場 4 T の磁場下で測定された結果である。すなわち 4 T の結果は常伝導状態の温度変化を示している。4 T の結果からわかるように、図示されている温度域の常伝導状態の比熱には反強磁性（と格子比熱）による寄与があるため、これを点線で近似してゼロ磁場の結果から差し引き、電子比熱係数の温度変化として示したものが下図である。超伝導相内の 0.3 K 以下の  $C/T$  の温度依存性は直線的であり、一

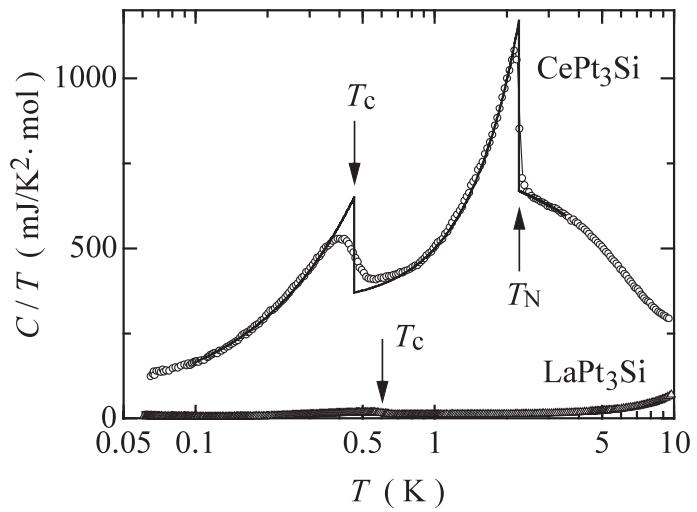


図 4 CePt<sub>3</sub>Si と LaPt<sub>3</sub>Si のゼロ磁場における比熱の温度変化。実線は理想的な転移を仮定した温度変化を示す。

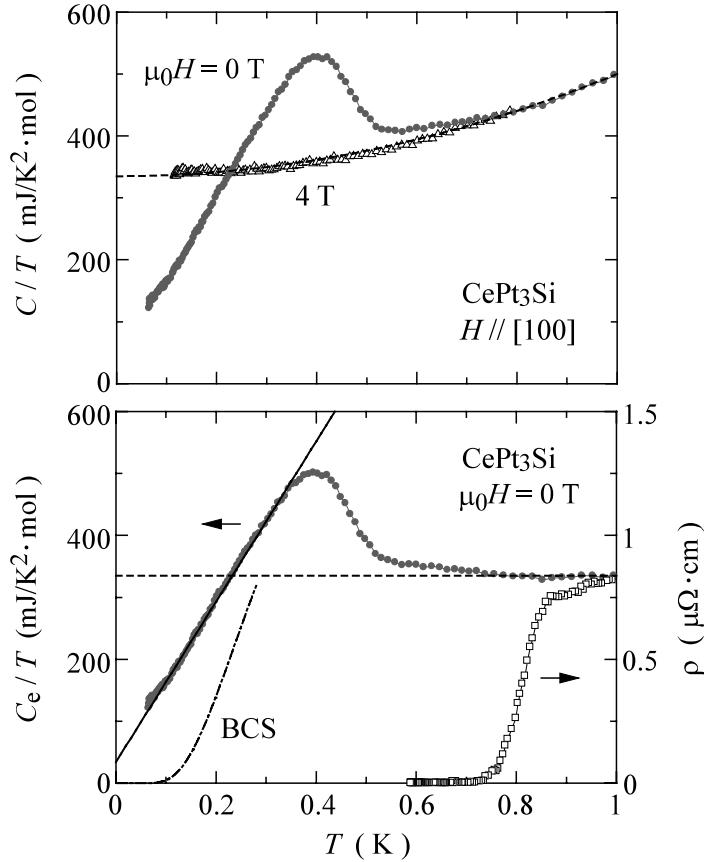


図 5 上図：CePt<sub>3</sub>Si のゼロ磁場と 4 T の磁場下での比熱の温度変化。点線は常伝導状態の比熱の温度変化を示す。下図：電子比熱係数の温度変化と同じ試料の電気抵抗。点線は常伝導状態の電子比熱係数  $\gamma_e$  を表す。

点鎖線で示されているBCS理論による指数関数的な温度変化とは対照的である。この結果は超伝導ギャップ構造に線状のノード（超伝導ギャップがゼロになっている箇所）が存在することを示している<sup>[6]</sup>。ここで鎖線で示されているのは常伝導状態の電子比熱係数  $\gamma_n$  で、 $\gamma_n = 335 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$  と重い電子\*を反映し大きな値を持つ。もう一つの特徴は0.8 K以下にわずかな裾を引いている点である。同じ試料の電気抵抗測定の結果を<sup>6</sup>示してあるが、電気抵抗は約0.85 Kで減少し始め0.75 Kでゼロ抵抗を示す。電気抵抗で観た超伝導転移温度はBauerらの報告  $T_c = 0.75 \text{ K}$  に一致する。比熱と電気抵抗で観測される超伝導転移温度の違いは、試料内の超伝導相が不均一であることを示していると思われる。これが本質的なものか、あるいは試料の純良性に改善の余地があるのかは今後の課題である。

様々な磁場中で測定した比熱測定の結果を図6に示す。左図は磁場を結晶の[100]方向に印加して測定した結果、右図は[001]方向の結果である。磁場を大きくするにつれ、超伝導転移によるピークがプロードになりながら低温へシフトする。超伝導転移のピークは2 T直上で消失しているように見える。これらの振る舞いは2つの印加磁場方向でほぼ同様である。これらの結果から、上部臨界磁場  $H_{c2}(T=0)$  は約2.3 T、 $T_c$ での  $H_{c2}$  の傾き  $dH_{c2}/dT$  は約 -7 T/Kと大きく、重い準粒子が超伝導を担っていることを示している。各磁場で得られた超伝導転移温度以下の  $C/T$  を温度  $T=0 \text{ K}$  に外挿して求めた超伝導状態の電子比熱係数  $\gamma_s$  の磁場依存性をプロットしたのが図7である。

$\gamma_s$  の磁場依存性は実線で表されるようにおおよそ  $H^{1/2}$  で表され、超伝導ギャップにラインノードが存在する先の結果と矛盾しない<sup>[7]</sup>。一方従来の第2

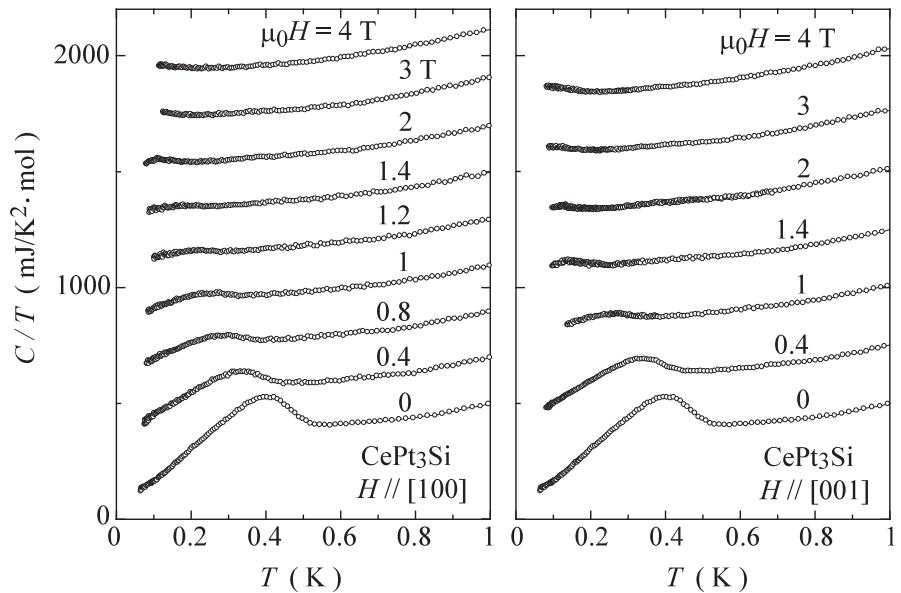


図6 各主軸方向に磁場を印加した場合の比熱の温度変化

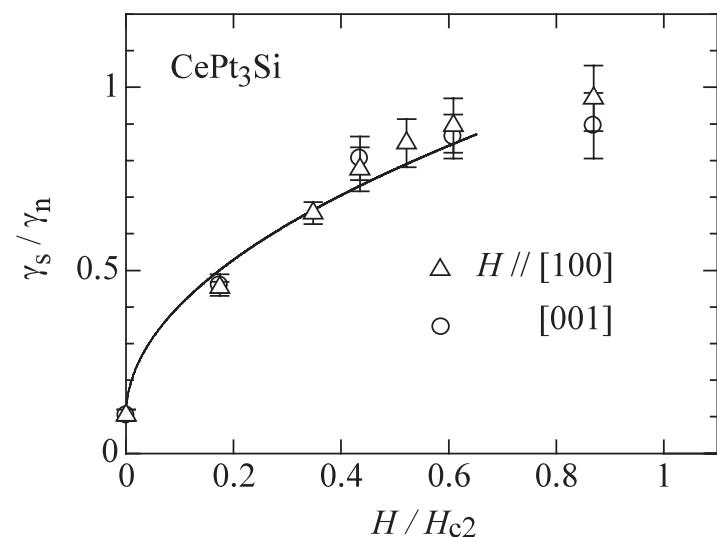


図7 超伝導状態における電子比熱係数  $\gamma_s$  の磁場依存性。実線は  $H^{1/2}$  の依存性を示す。

種超伝導体のように等方的な超伝導ギャップを持つ場合は直線的な磁場依存性を示す。

図8に今回の比熱測定で得られた超伝導転移温度(○)と反強磁性転移温度(△)の各主軸方向の磁場依存性を示す。は以前に行われた熱膨張測定ならびに磁歪測定の結果である<sup>[8]</sup>。赤色のハッチは超伝導相、緑色は反強磁性相、青色部分は常磁性相である。特徴的なのは、超伝導は約2.3 Tの磁場で抑制されてしまうが反強磁性転移は12 Tの磁場中でも観測され、しかも高磁場では磁場の上昇に伴い転移温度が高温側へシフトしてゆくことである。通常の反強磁性体の場合、転移温度は磁場印加に伴い低温へシフトし閉じた相図を作るが、CePt<sub>3</sub>Siの場合は逆に高温へシフトしていることは興味深い。また[001]方向では反強磁性相内に構造があることがわかる。これは磁場を[100]方向に印加した場合とは対照的である。上述のような特異な反強磁性状態が超伝導とどのように絡み合っているのかは興味深い問題であり、今後さらに詳細な実験によって明らかにしたいと思っている。

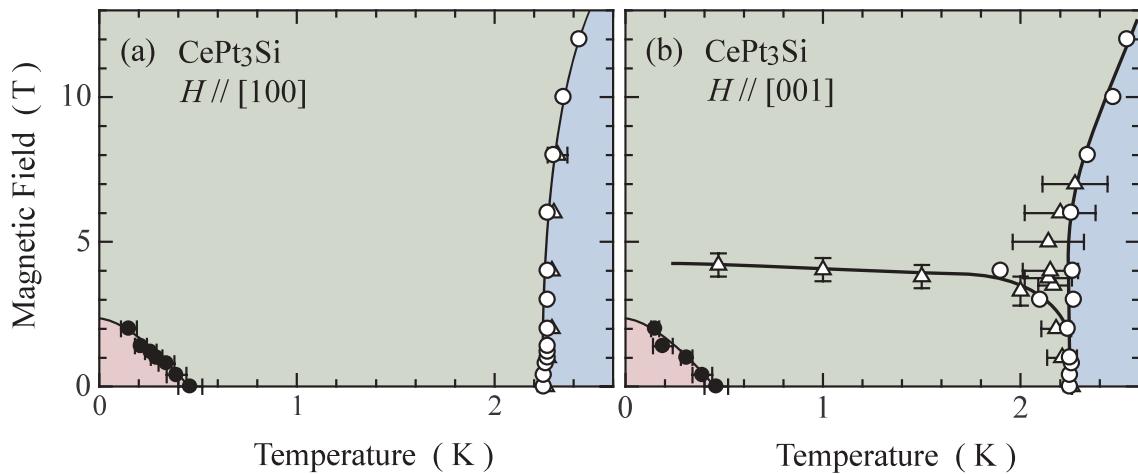


図8 CePt<sub>3</sub>Siにおける各主軸方向の超伝導相図と磁気相図

#### 4. 超伝導の理解へ向けた理論の進展

本稿の前半でスピン3重項のクーパー対の形成には結晶の反転対称性が必要であることを述べたが、最近の理論的研究によれば、結晶の反転対称性が破れた物質でもスピン3重項のp波成分は完全に排除されるわけではなく、CePt<sub>3</sub>Siの超伝導の秩序パラメータはs波とp波が混ざり合ったものであると考えられている。Sigristらのモデルでは、スピン軌道相互作用で分裂した2つのフェルミ面の一方に全面ギャップ構造が、他方にはライン状のノードを持つギャップ構造が示唆されている<sup>[9]</sup>。超伝導ギャップにラインノードが表れるという理論結果は、本研究で観測された低温での比熱の温度依存性やNMRによる $1/T_1$ <sup>[10]</sup>、熱伝導度<sup>[11]</sup>や磁場進入長<sup>[12]</sup>などで観測されている温度依存性と整合する。また彼らは超伝導状態におけるスピン磁化率の温度変化についても興味深い結果を導いているが、実験との対応については現在研究が進行中である。一方CePt<sub>3</sub>Siのラインノードは反強磁性転移により磁気ゾーン境界に偶発的に現れたものであり、超伝導ギャップ関数はノードで符号を変えない、つまり線状に単にギャップが無限に小さくなっているとする理論も提案されている<sup>[13]</sup>。前者の場合反強磁性の存在は考慮されていないが、後者の理論では、超伝導特性は

反強磁性の状態（秩序磁気モーメントの大きさや向きなど）に強く依存するように思われる。CePt<sub>3</sub>Siの超伝導メカニズムの解明にはさらなる詳細な研究が必要であるが、超伝導ギャップにランノード構造が表れることは、理論、実験ともにコンセンサスが得られつつあると思われる。

## 5 .まとめ

CePt<sub>3</sub>Siの研究の現状を理解していただくためには、他にも参考すべき実験結果があるが、本稿では最近行った比熱測定の結果を中心にCePt<sub>3</sub>Siの超伝導研究の最前線を紹介させていただいた。結晶構造の反転対称性の破れを反映した特異な現象が超伝導特性に現れるのか否か、理論的には興味深い特異な性質が提案されているが実験的にはそこまで進んでいないのが現状である。さらなる発見を期待して今後の研究を進めたいと考えている。

## 謝辞

本研究は大阪大学理学研究科大貫グループとの共同研究である。大貫グループのスタッフの方々をはじめ、試料育成に尽力してくれた学生諸氏に感謝いたします。本稿で紹介したLaPt<sub>3</sub>Siのバンド計算は神戸大学播磨尚朝氏に行っていただきました。また低温センターのスタッフの方々には、毎日大量の液体ヘリウムの製造、供給のみならず、安全教育、安全管理、高圧ガス設備の管理等々にご尽力いただき感謝いたします。

## 参考文献

- [ 1 ] E. Bauer, G. Hilscher, H. Michor, Ch. Paul, E. Scheidt, A. Gribanov, Yu. Seropgin, H. Noel, M. Sigrist and P. Rogl: Phys. Rev. Lett 92 ( 2004 ) 027003.
- [ 2 ] T. Akazawa, H. Hidaka, T. Fujiwara, T. C. Kobayashi, E. Yamamoto, Y. Haga, R. Settai and Y. Onuki: J. Phys. Condens. Matter 16 ( 2004 ) L29.
- [ 3 ] N. Kimura, K. Ito, K. Saitoh, Y. Uemura, H. Aoki and T. Terashima: Phys. Rev. Lett. 95 ( 2005 ) 247004.
- [ 4 ] I. Sugitani, Y. Okuda, H. Shishido, T. Yamada, A. Thamizhavel, E. Yamamoto, T. D. Matsuda, Y. Haga, T. Takeuchi, R. Settai and Y. Onuki: J. Phys. Soc. Jpn. 75 ( 2006 ) 043703.
- [ 5 ] E. I. Rashba: Sov. Phys. Solid State 2 ( 1960 ) 1109.
- [ 6 ] 例えば三宅和正：固体物理 31 ( 1996 ) 745.
- [ 7 ] G. E. Volovik: JFTP Lett. 58 ( 1993 ) 469.
- [ 8 ] T. Takeuchi, S. Hashimoto, T. Yasuda, H. Shishido, T. Ueda, M. Yamada, Y. Obiraki, M. Shiimoto, H. Kohara, T. Yamamoto, K. Sugiyama, K. Kindo, T. D. Matsuda, Y. Haga, Y. Aoki, H. Sato, R. Settai and Y. Onuki: J. Phys. Condens. Matter 16 ( 2004 ) L333.
- [ 9 ] N. Hayashi, K. Wakabayashi, P. A. Frigeri and M. Sigrist: Phys. Rev. B 73 ( 2006 ) 092508, Phys. Rev. B 73 ( 2006 ) 024504.
- [ 10 ] M. Yogi, Y. Kitaoka, S. Hashimoto, T. Yasuda, R. Settai, T. D. Matsuda, Y. Haga and Y. Onuki:

Phys. Rev. Lett. 93 ( 2004 ) 027003.

[ 11 ] K. Izawa, Y. Kasahara, Y. Matsuda, K. Behnia, T. Yasuda, R. Settai and Y. Onuki: Phys. Rev. Lett 94 ( 2005 ) 097002.

[ 12 ] I. Bonalde, W. Brammer-Escamilla and E. Bauer: Phys. Rev. Lett. 94 ( 2005 ) 207002.

[ 13 ] S. Fujimoto: Phys. Rev. B 72 ( 2005 ) 024515.

## 用語説明

### 量子臨界点

常圧で磁気転移を示すセリウムやウランを含む金属間化合物に圧力を印加すると、物質によっては圧力の増加と共に磁気転移温度が減少し、やがてある臨界圧力 $P_c$ で磁気秩序が消失する。ここでいう量子臨界点とは臨界圧力 $P_c$ であり、 $P_c$ 近傍の量子揺らぎが大きい領域で圧力誘起超伝導や非フェルミ液体的振る舞いなどの特異な現象が観測される。

### 近藤効果

希薄磁性合金における電気抵抗の極小の発見に起源をもつ。抵抗極小より低温で電気抵抗が対数的に増大する原因が近藤効果である。f電子系化合物のような近藤格子系では、伝導電子が局在f電子による磁気モーメントを遮蔽するように偏極し1重項を形成するため、磁気秩序を抑制する効果として働く。

### パワリリミット

常伝導状態のスピン磁化率 $\gamma_s$ が大きい場合（重い電子系では低温で一般に大きな常磁性磁化率を持つ）磁場を印加した時の常伝導状態のフリーエネルギーは $-\gamma_s H^2/2$ で減少する。このとき $H_{c2}$ は $\gamma_s H_p^2/2 = H_c^2/8$ で決まるパワリリミットと呼ばれる磁場 $H_p$ より大きくはなり得ない。BCS理論（スピン1重項）を適用すると $H_p = 1.86 T_c [ \text{T/K} ]$ と表される。

### 重い電子系

金属を冷やして低温にすると格子系の比熱が減少し電子系の比熱が支配的になる。電子系の比熱は温度に比例し、その係数はフェルミ準位の状態密度に比例する。重い電子系ではこの係数がアルカリ金属などの通常の金属に比較して100~1000倍にもなる。重い電子系では局在性の強いf電子と伝導電子が混成し、電子間の強い斥力のために有効質量の大きな重い準粒子が形成され、フェルミ準位で大きな状態密度を持つ。

### ドハース・ファンアルフェン（dHvA）効果

金属を磁場中に置くと伝導電子はサイクロトロン運動をする。そのときエネルギー準位は量子化されランダウ準位と呼ばれる離散的な値をとる。磁場を増大させるとエネルギー準位は次々にフェルミエネルギーを横切る。電子はフェルミエネルギー以上のエネルギーを取りないので、横切るたびごとにランダウ準位を電子が占有する数が不連続に変化することになる。これを原因として自由エネルギーが磁場 $H$ に対して $1/H$ で振動する。磁化で観測されるこの振動をdHvA効果とよぶ。dHvA効果を観測するには純良単結晶、低温、強磁場が必要とされる。