



Title	型にはまらない超伝導体について
Author(s)	三宅, 和正
Citation	大阪大学低温センターだより. 1993, 82, p. 15-19
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/6163">https://hdl.handle.net/11094/6163</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

# 型にはまらない超伝導体について

基礎工学部 三宅和正 (豊中4674)

## 1. はじめに

ここで「型にはまらない超伝導体」とは、転移温度 $T_c$ より充分低い温度における種々の物理量の温度依存性が通常のBCS超伝導体における指数法則 ( $\propto e^{-\Delta/T}$ ) とは異なりベキ法則 ( $\propto T^n$ ) にしたがうものを指すものとする。そのような典型的な物質は80年代に入り次々に見つかったヘビーフェルミオン超伝導体であるが<sup>1)</sup>、その後、(BEDT-TTF)<sub>2</sub>-Cu(NCS)<sub>2</sub>、(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>などの有機物超伝導体においてもいくつかの物理量がベキ法則に従うと主張されている<sup>2)</sup>。さらに、最近V<sub>2</sub>Hf (C15ラーベス相) においても比熱とNMR縦緩和率の温度依存性よりフェルミ面の点上でギャップがゼロになっていることを示唆する結果が得られており<sup>3)</sup>、Nb<sub>3</sub>Sn (A15) についても同様のことがわかりつつある。また、銅酸化物高温超伝導体においてもd波の超伝導ギャップが実現していることを強く示唆する実験が現れている<sup>4)</sup>。

つまり、ヘビーフェルミオン超伝導体の発見を契機として、「型にはまらない超伝導体」は結構いろいろな所に顔を出している(た)らしいことが認識され始めたと言ってもよい。ここでは、ヘビーフェルミオン超伝導体の内で一番実験的によく調べられているUPt<sub>3</sub>の現状を紹介し理論的に解明すべき残された課題はなにかという点と、C15およびA15においてギャップにゼロ点が見れるとしたらどんな機構の可能性があるかを話題にする。

## 2. UPt<sub>3</sub>超伝導の現状と問題点

### 2.1. ギャップのゼロの構造

熱伝導率 ( $\kappa$ )、超音波吸収 ( $\alpha_L$ ,  $\alpha_T$ )、NMR縦緩和率 ( $1/T_1$ )、比熱 ( $C$ )、磁場侵入長 ( $\lambda_L$ ) の低温 ( $T \ll T_c$ ) でのベキ指数と理論<sup>5)</sup>との比較より、ギャップは $k_z$ —一定の面および $k_x$ 軸がフェルミ面と交わる線および点の上でゼロになっていることがほぼ確立したと見てよい。表1は、CeCu<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>、UBe<sub>13</sub>とともに実験と理論の比較である。ギャップのゼロの詳細の特定には横超音波吸収 ( $\alpha_T$ ) と磁場侵入長 ( $\lambda_L$ ) の異方性が重要な役割を演ずることがわかる。ギャップに“POLAR”的なゼロ(ギャップがフェルミ面の線上でゼロになる)と“AXIAL”的なゼロ(ギャップがフェルミ面の点上でゼロになる)とが共存するときは低温でのベキ指数は最も小さいものが観測にかかることに注意すると、UPt<sub>3</sub>の場合は実験と理論の一致はほぼ完璧と見てよいだろう。

### 2.2. ギャップの対称性

ギャップの対称性がeven-parity (‘スピン’ 1重項) かodd-parity (‘スピン’ 3重項) かについて現在までになされた研究はodd-parityを示唆するものがほとんどである。第一に、Knightシフトは転

移温度の上下で変化せずほとんど温度依存性を持たない<sup>8)</sup>。このことは、UPt<sub>3</sub>はclean limitの領域 ( $\xi < l_{tr}$ ) にあるため不純物によるスピン軌道散乱の効果は無視できることを考慮すると、ESP (Equal Spin Pairing)、即ちodd-parityペアの形成を示唆する。(ここで‘スピン’ といっているのはもちろん磁化に関する準粒子の2重縮退を指定する準スピンである。) 第二に、実験的に得られたH-T平面での多超伝導相の相図をコンシステントに理解するためには、ペアはodd-parityであってその $\vec{d}$ -ベクトルは $\vec{d}(\vec{k}) \sim k_x(k_x + k_y)\vec{d}$ となるようなものに限られるという結論が群論的考察から得られている<sup>9)</sup>。ここで、 $\vec{d}$ -ベクトルは3重項ギャップの行列 $\hat{\Delta}_{\alpha\beta}(\vec{k})$ と、

$$\hat{\Delta}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} -d_x(\vec{k}) + id_y(\vec{k}) & d_z(\vec{k}) \\ d_x(\vec{k}) & d_x(\vec{k}) + id_y(\vec{k}) \end{pmatrix},$$

の関係にあるもので、‘スピン’空間の回転に関してベクトルの性質をもっている。このペアから得られるギャップの構造は上記(2.1.)のものと完全に対応する。第三に、引力の起源はスピンのゆらぎによるという考えに立ち<sup>8)</sup>、引力有効相互作用の波数・エネルギー依存性を中性子散乱の実験で決められた動的スピン磁化率のそれで置き換えて、その上でEliashberg方程式を解くことにより安定なペアを探す方向の研究がなされている<sup>9)</sup>。それによると、ギャップの構造の詳細は別として、p波的なペアが最も有利という結論が得られている。また、ごく最近T→0の極限でも残る有限の状態密度を説明するために、片方の‘スピン’だけがペアを作ったようなノンユニタリー3重項ペアの可能性が提案されている<sup>10)</sup>。これらの間接的証拠のうち後のものになるほど途中で導入された近似・不定性の影響を受けているので、結論を最終のものとはできないかも知れないが、フェルミ面の線の上でギャップがゼロになるodd-parityペアがUPt<sub>3</sub>で実現しているという可能性は現在のところ最も有力である。

表1. ヘビーフェルミオン超伝導体のT≪T<sub>c</sub>での物理量の温度依存性の実験と理論<sup>5)</sup>の比較

	CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	UPt <sub>3</sub> (η≃3×10 <sup>-3</sup> )	UBe <sub>13</sub> (η≃10 <sup>-1</sup> )	“POLAR” Δ <sub>k</sub> = Δk <sub>z</sub> (t-matrix approx.)	“AXIAL” Δ <sub>k</sub> = Δ(k <sub>x</sub> + ik <sub>y</sub> ) (t-matrix approx.)
κ	f(0.1<t)	f(0.1<t)	f(0.1<t) 0.15t(t<0.1)	f(√η<t) η ln(2/η)·t(t<√η)	f(√η<t) *
α <sub>L</sub>	—	t(0.2<t)	~f(1/3<t)	t(√η<t) η ln(2/η) (t<√η)	f(√η<t) *
α <sub>T</sub>	—	t(0.1<t)	—	t(√η<t)	f(√η<t)
α <sub>xy</sub>	—	f(0.1<t)	—	f(√η<t)	f(√η<t)
α <sub>xz</sub>	—	f(0.1<t)	—	f(√η<t)	f(√η<t)
α <sub>yz</sub>	—	f(0.1<t)	—	f(√η<t)	f(√η<t)
1/T <sub>1</sub>	f(1/7<t)	f(1/6<t)	f(0.2<t) t/25(t<0.2)	f(√η<t) η ln(2/η)·t(t<√η)	f(√η<t) *
C	f (0.1<t<0.6) crossover (t<0.1)	f (1/8<t<1/2)	f <sup>0.9</sup> (0.2<t<1) crossover ~t(t<0.1)	f(√η<t) √η ln(2/η)·t(t<√η)	f(√η<t) *
λ <sup>-2</sup> (T) -λ <sup>-2</sup> (0)	—	1 : t // : f	~f <sup>2</sup>	1 : t // : f	1 : t <sup>4</sup> // : f <sup>2</sup>

$$t \equiv \frac{T}{T_c}, \quad \eta \equiv \frac{1}{2\tau_N \Delta(0)}$$

ところで、ヘビーフェルミオンの超伝導が見つかった比較的早い時期からギャップの対称性に対する群論的研究がなされている<sup>11)</sup>。そこでは、f 電子が関与するヘビーフェルミオンではスピン軌道結合が強い場合、odd-parityペアの場合にはギャップの  $\vec{d}$  ベクトルと  $\vec{k}$  ベクトルを独立に動かすことが禁止されると考えられた。そのため、ギャップの構造に強い制約が加えられて「odd-parityペアではギャップはフェルミ面の点の上でしかゼロになることはない。」従って、2.1.の結果と上の間接的証拠とは矛盾することになる。一方、もしもスピン軌道結合が弱いときは「odd-parityの場合もeven-parity同様にギャップはフェルミ面の線と点のどちらの上でもゼロにすることが許される」ことがわかっている<sup>12)</sup>。上の第二の証拠にでてきた  $\vec{d}$  ベクトルはそのような場合に可能となる。

### 2.3. 理論的に解明されるべき問題

このように見てくると、UPt<sub>3</sub>の超伝導に関して残された最も基本的な課題の一つは、「ペア形成に関係するスピン軌道結合が弱いことは可能か?」という点にあるように見える。ここでいうスピンとは上述の意味での準スピンである。f サイトの1中心的な本来の強いスピン軌道相互作用 ( $\geq 10^3$  K) と結晶場 ( $\leq 10^2$  K) の効果は既に取り込まれていると見ることができる<sup>13)</sup>。ペア相互作用を波数と準スピンの指定される準粒子により

$$H_{\text{pair}} = \frac{1}{2} \sum_{k, k'} \dots \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} V_{k, k'}^{\alpha, \beta, \gamma, \delta} c_{k\alpha}^\dagger c_{k\beta}^\dagger c_{k'\gamma} c_{k'\delta}$$

と表すとき、 $V_{k, k'}^{\alpha, \beta, \gamma, \delta}$  がどの程度準スピンを保存するか (しないか) が問題となる。もし、準スピンの保存されるなら、上記のペア形成に関係するスピン軌道結合は存在しないことを意味する。この点を明らかにするには、従来展開されてきたアンダーソン模型にもとづくフェルミ液体論<sup>14)</sup>による準粒子の描像では不十分である。というのは、UPt<sub>3</sub>を含め超伝導を示すU系のヘビーフェルミオンではUのf電子配置は  $(5f)^2$  と考えられており<sup>15)</sup>、フェルミ面近傍の準粒子 (またそれを指定する準スピン) の描像もCeでの  $(4f)^1$  のそれとは定性的に異なると思える。これらの点をf電子の個性を取り入れた議論により明らかにすることによって上記のギャップの対称性に関するコンシステントな答えを出すことが可能になるものと思われる。

### 3. C15とA15における異方的超伝導の可能性

超伝導を示すA15化合物Nb<sub>3</sub>Sn, V<sub>3</sub>Si, …などは、ノーマル状態においてヘビーフェルミオンと類似の異常を示す<sup>16,17)</sup>。異常の原因は遷移金属イオンの格子振動が異様に大きな非調和性をもつことによるとする説がある<sup>16,18,19)</sup>。C15ラーベス相に属する超伝導体V<sub>2</sub>Hf, V<sub>2</sub>ZrもA15化合物と同様の異常性を示すことが知られている<sup>20)</sup>。

最近、V<sub>2</sub>Hfの超伝導状態での比熱とNMR縦緩和率の温度依存性の測定がおこなわれ<sup>3)</sup>、電子励起の状態密度は  $N(E) \propto E^2$  (ギャップレス) であることを強く示唆する結果が得られた。(図1参照) これはギャップがフェルミ面の点の上でゼロになることを意味している。同様の傾向はA15化合物のNb<sub>3</sub>Snでも見られるようである。

両系に共通しているのは超伝導転移温度  $T_c$  より高温側の温度  $T_m$  でマルテンサイト変態を起し、加圧

や非遷移金属元素の合金化によって $T_c$ と $T_m$ を変化させるとき両者の間に逆の相関がある( $T_m$ が下がる $T_c$ は上がる)ことである。比較的構造が簡単でよく調べられているA15化合物の $Nb_3Sn$ ではマルテンサイト変態を起す際に、一次元状に連なるNbイオンの二量体化に対応する振動モードがソフト化する<sup>21)</sup>。Nbイオンの二量体は各单位胞内で一様に生じる $q=0$ の光学モードのソフト化に対応している。物理的には電子と光学モード( $\omega_q$ )の結合定数 $g_q$ は $q=0$ で最大となることが期待される。従って、ソフト化に関連する光学モード $\omega_q$ の交換から生じるペア相互作用 $V_{k,k} = -g_q^2/\omega_q$ も $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k} \sim 0$ 付近で強められる。即ち、単位胞の大きいこれらの化合物では、ペア相互作用 $V$ は空間的にはクーロンの遮蔽距離より拡った引力になる、ことが期待される。そのようなペア相互作用に対しては、s波よりもd波のような原点のクーロン斥力を避けるペアのほうが安定になる場合がある<sup>22)</sup>。以上のシナリオはマルテンサイト変態に関連する光学モードのソフト化が $q=0$ で生じることを使って異方的ペアをつくるというものである。それが $Nb_3Sn$ ,  $V_2Hf$ に対して本当に当てはまるかどうか今後の検討課題である。

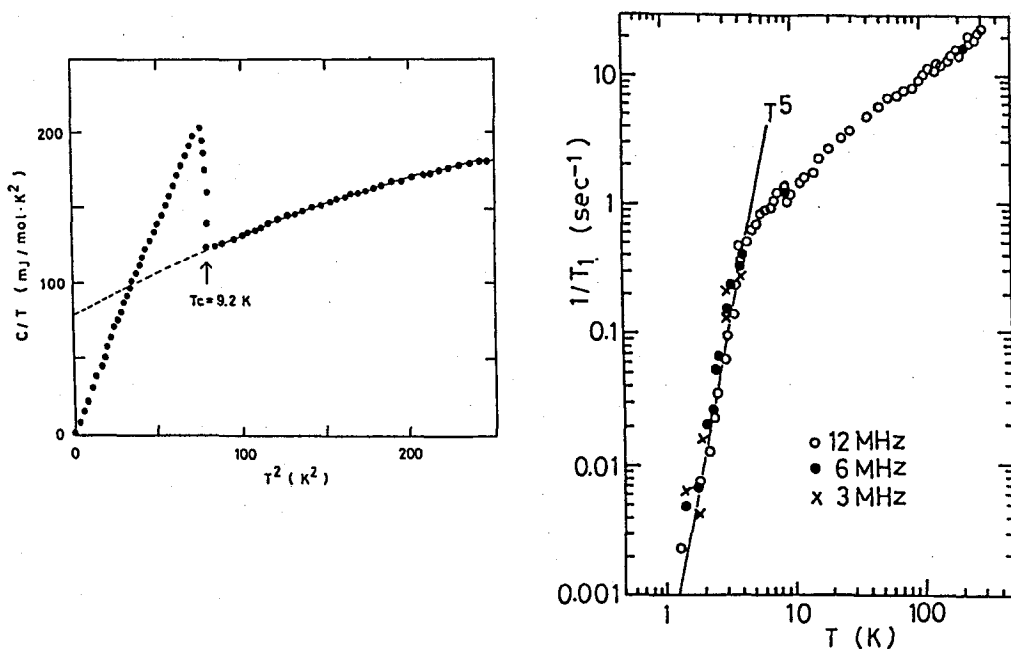


図1  $V_2Hf$ の比熱とNMRの縦緩和率の温度依存性(文献3)より。

#### 4. むすびにかえて

$UPt_3$ などU系ヘビーフェルミオン超伝導の起源についても、また、「型にはまらない超伝導体」はヘビーフェルミオン以外にも存在するのではないかという点についても、スペキュレーションに終始した観がある。諸賢のご批判を仰ぐ次第である。

#### 参考文献

- 1) 例えば、N.Grewe and F.Steglich:in *Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths*, Vol. 13 eds. K. A. Gschneidner Jr. and L. Eyring (Elsevier, Amsterdam, 1990)

- 2) 例えば、高橋利宏：固体物理 25 (1990) 411. しかし  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>-Cu(NCS)<sub>2</sub> の磁場侵入長は s 波的だという報告もある。[M. Lang, N. Toyota, T. Sasaki and H. Sato: Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 1443.]
- 3) Y. Kishimoto, N. Shibuya, T. Ohno, Y. Kitaoka, K. Asayama, K. Amaya and T. Kanashiro: J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 696.
- 4) K. Ishida, Y. Kitaoka, T. Yoshitomi, N. Ogata, T. Kamino and K. Asayama: Physica C 179 (1991) 29.
- 5) 例えば、S. Schmitt-Rink, K. Miyake and C. M. Varma: Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 2575. K. Miyake: J. Magn. Magn. Mater. 63 & 64 (1978) 411.
- 6) K. Asayama, Y. Kitaoka and Y. Kohori: J. Magn. Magn. Mater. 76 & 77 (1988) 449.
- 7) K. Machida and M. Ozaki: Phys. Rev. Lett 66 (1991) 3293.
- 8) K. Miyake, S. Schmitt-Rink and C. M. Varma: Phys. Rev. B 34 (1986) 6554.
- 9) M. R. Norman: Phys. Rev. B 43 (1991) 6121.
- 10) T. Ohmi and K. Machida: preprint.
- 11) 例えば、M. Sigrist and K. Ueda: Rev. Mod. Phys. 63 (1991) 239. 参照。
- 12) M. Ozaki and K. Machida: Phys. Rev. B 39 (1989) 4145.
- 13) K. Miyake: in *Theory of Heavy Fermions and Valence Fluctuations*, eds. T. Kasuya and T. Saso (Springer-Verlag, Berlin, 1986), p. 265.
- 14) K. Yamada and K. Yosida: Prog. Theor. Phys. 76 (1986) 621.
- 15) 例えば、UPt<sub>3</sub>について、R. Osborn *et al*: Physica B 163 (1990) 37. URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>については、C. Broholm *et al*: Phys. Rev. B 43 (1991) 12809. 最近、Y. Kuramoto (preprint) は近藤効果に関連した 1 重項と結晶場のそれとの関係を論じている。
- 16) T. Matsuura and K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. 55 (1986) 29, 55 (1986) 610.
- 17) K. Miyake, T. Matsuura and C. M. Varma: Solid State Commun. 71 (1986) 1149.
- 18) P. W. Anderson and C. C. Yu: in *Highlights of Condensed Matter Theory*, eds. F. Bassani, F. Fomi and M. P. Tosi (North-Holland, Amsterdam, 1985) p. 767.
- 19) 例えば、G. R. Hearne, P. R. Stoddart and H. Pollak: Physica C 167 (1990) 415.
- 20) B. Lüthi *et al*: Z. Phys. B 60 (1985) 387.
- 21) 青木亮三 (私信)、R. Aoki and M. Hidaka: unpublished.
- 22) K. Miyake, T. Matsuura, H. Jichu and Y. Nagaoka: Prog. Theor. Phys. 72 (1984) 1063.