

平成19年度修士課程修了論文

スピン三重項超伝導体 Sr_2RuO_4 の
混合状態における弱磁場磁化異常

北海道大学大学院理学院量子理学専攻
強相関電子磁性研究室極低温グループ

山埜 亮太

目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	超伝導の分類	2
1.2.1	第 I 種・第 II 種超伝導	2
1.2.2	スピナー重項・三重項超伝導	3
1.2.3	超伝導秩序変数	6
1.3	超伝導混合状態の磁気的特性	10
1.3.1	磁束のピン止め	10
1.3.2	非平衡磁化過程	10
1.3.3	ピーク効果	13
1.3.4	磁束跳躍	14
第 2 章	Sr_2RuO_4	15
2.1	研究背景	15
2.2	常伝導特性	16
2.3	超伝導特性	18
2.3.1	超伝導パラメーター	18
2.3.2	スピン三重項超伝導	18
2.3.3	時間反転対称性の破れ	20
2.3.4	超伝導秩序変数	21
2.3.5	超伝導多重相	24
2.4	研究目的	24
第 3 章	実験概要	25
3.1	試料	25
3.2	実験方法	26
3.2.1	磁化測定原理	26
3.2.2	キャパシタンス式 Faraday 磁力計	26
3.2.3	測定条件	28
3.2.4	データ解析	29
第 4 章	実験結果	31

第1章 序論

1.1 はじめに

1911年にH. Kamerlingh-Onnesによって水銀における超伝導現象が発見されて以来、超伝導に関する研究は特に精力的に行われてきた。その歴史の中で、1957年のJ. Bardeen、L. N. Cooper、J. R. SchriefferによるBCS理論は、それまでに蓄積されたほとんどすべての実験事実を見事に説明するものであった[1]。その主要概念は、電子-格子相互作用を媒介とする電子間の有効的引力により、Fermi面近傍のスピンと波数ベクトルがそれぞれ互いに反平行の2個の電子が、対を形成することでBose-Einstein凝縮を起こすというものである。この電子対をCooper対と呼ぶ。BCS型超伝導の場合、Cooper対の波動関数は、軌道部分が対を形成している2個の電子の相対座標について球状の等方的なs波状態から、スピン部分がスピン一重項状態からなる。

BCS理論の出現以降、超伝導の起源に関する研究は終息したと考えられていた。しかし、1972年にD. D. Osheroff、R. C. Richardson、D. M. Leeによって液体 ^3He における非s波状態の超流動が発見され[2]、その発現機構に強磁性的な核スピン揺らぎが重要な役割を果たしていることが認識されてから[3]、電子系の超伝導においてもスピン揺らぎに起因する超伝導体の探索が盛んに行われるようになった。その結果として、1979年にF. Steglichらによって重い電子系化合物 CeCu_2Si_2 において超伝導を示すことが発見されたのを機に[4]、80年代から90年代にかけて、 UBe_{13} [5]、 UPt_3 [6]、 URu_2Si_2 [7]に代表される重い電子系超伝導体、 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ [8]、 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ [9]に代表される有機物超伝導体、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ [10]、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [11]に代表される銅酸化物高温超伝導体などの新奇超伝導物質が次々と発見されていった。そして、その潮流の中で、1994年にルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 でも超伝導を示すことが確認された[12]。これらの強相関電子系物質はいずれもCooper対を形成し、Bose-Einstein凝縮を起こすことで超伝導を実現するという点ではBCS型超伝導体と同じであるが、電子-格子相互作用を媒介とする引力が、電子間のCoulomb相互作用による斥力に打ち勝つのは難しいと考えられる。このため、波動関数の空間対称性が従来の等方的なs波状態ではなく、異方的に広がった非s波状態になる。この非s波の超伝導を異方的超伝導と呼ぶ。異方的超伝導では、電子-格子相互作用以外の機構による電子間引力が働いている可能性が高く、今のところ電子のスピン揺らぎを媒介とする引力が有力な説として挙げられる。

本研究の対象である Sr_2RuO_4 は、多くの異方的超伝導がスピン一重項超伝導とされる一方で、 UPt_3 に続くスピン三重項超伝導体であることが確実視される物質である。これら以外にもいくつかの候補が挙げられる中、今現在もスピン三重項超伝導の発現機構やそれに付随する新しい超伝導現象を探る研究が、実験・理論共に様々な手法で進められている。

第1章 序論

1.2 超伝導の分類

1.2.1 第I種・第II種超伝導

多くの金属や合金は極低温に冷却するとある臨界温度 T_c 以下で超伝導状態に転移する。超伝導状態では電気抵抗がゼロになり、閉回路に流れる超伝導電流は減衰せずいつまでも流れ続ける。また、超伝導体内部では外部から印加した磁場を完全に打ち消すだけの反磁性磁化を持つために磁束密度がゼロになる。この完全反磁性現象を Meissner 効果と呼ぶ。Meissner 効果の著しい特徴は、超伝導状態で磁場を印加したときに磁束の侵入を許さないばかりではなく、常伝導状態で磁場を印加した上で温度を下げた場合でも磁束の排除が起こるという点である。この磁束の排除という現象は単なる“完全導体”という性質からは説明できない。完全導体の外部磁場に対する応答は、Lenz の法則により現状の内部磁束密度を変化させないというものである。ある磁場における遮蔽電流の様子はそこに至る履歴に依存することになる。つまり、完全反磁性状態 (Meissner 状態) は熱力学的平衡状態で、熱力学変数である温度 T と磁場 H を決めれば一義的に決まるべきものであり、電気抵抗の消失と Meissner 効果は独立の性質である。

超伝導体は外部磁場に対する応答によって第I種と第II種に分類される。第I種超伝導体に対して外部磁場を印加していくと、ある臨界磁場 H_c において完全反磁性状態が不安定になり、常伝導状態へ転移する。超伝導状態 (完全反磁性状態) が安定に存在するのは、 $H_c(T)$ 以下に限られ、その温度変化は

$$H_c(T) \approx H_c(0) \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right\} \quad (1.1)$$

という2次式でよく近似できる。超伝導状態は磁束を排除するので磁場のエネルギーの損がある。常伝導金属の磁化率が通常小さいことから常伝導状態の自由エネルギーの磁場による変化を無視すると、超伝導状態の自由エネルギー密度 $F_s(T)$ と常伝導状態の自由エネルギー密度 $F_n(T)$ との間には

$$F_n(T) - F_s(T) = \frac{H_c^2(T)}{8\pi} \quad (1.2)$$

の関係がある。絶対零度においては

$$F_n(0) - F_s(0) = \frac{H_c^2(0)}{8\pi} \quad (1.3)$$

となり、超伝導凝縮エネルギーを与える。第I種超伝導体は、その多くが水銀、鉛、スズ、アルミニウムなどの単体元素金属に限られ、多くの合金や化合物超伝導体は第II種超伝導体に属する。第II種超伝導体の場合、外部磁場が下部臨界磁場 H_{c1} を超えると、磁束量子 (Flux Quantum) $\phi_0 \equiv hc/2e$ を単位とする渦糸 (Vortex Line) の形で超伝導体内部に侵入するために完全反磁性状態ではなくなる。外部磁場がさらに増加して上部臨界磁場 H_{c2} を超えると常伝導状態へ転移する。 H_{c1} と H_{c2} との間の磁場領域を混合状態 (Mixed State) または渦糸状態 (Vortex State) と呼ぶ。絶対零度における第II種超伝導体の熱力学的臨界磁場 H_c は式 (1.3) の超伝導凝縮エネルギーで定義される。

1.2.2 スピン一重項・三重項超伝導

超伝導の分類には 1.2.1 節で述べたような磁場による応答の他に、波動関数の空間対称性による方法も利用される。これについて言及する前に、先に超伝導発現機構の概要をまとめる。

電子間の相互作用を考えない場合、多電子系の基底状態は Fermi 準位まで電子が占有された Fermi 球で表される。しかし、どんなに弱くても Fermi 準位近傍にある電子間に引力相互作用が働くと、Fermi 球はもはや基底状態ではなくなり、2 個ずつの電子が対を組んだ状態が取って代わる。つまり、2 個の電子の対形成に対して Fermi 球は不安定になる。L. N. Cooper がこの不安定性を最初に指摘したので、この電子対を Cooper 対と呼ぶ。この概念が通常の金属超伝導体の微視的理論 (BCS 理論) の建設を導いた。BCS 型超伝導の場合、2 個の電子が電子 - 格子相互作用を媒介してフォノンを仮想的に交換することによって有効的引力が働く。そして、巨視的な数の Cooper 対が Bose-Einstein 凝縮を起こすことで超伝導が実現し、その結果として、準粒子の励起スペクトルは Fermi 準位の周りにエネルギーギャップを持つことになる。

Cooper 対の相対運動を記述する波動関数の形は、それを形成する引力相互作用の詳細による。電子間相互作用を含んだ一般的なハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}\sigma\sigma'} V_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') c_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q},\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}',\sigma'} c_{\mathbf{k},\sigma} \quad (1.4)$$

となる。ここで、 $\epsilon_{\mathbf{k}}$ は Fermi 準位を基準とした運動エネルギー、 $c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger$ ($c_{\mathbf{k},\sigma}$) は波数ベクトル \mathbf{k} 、スピン σ の電子の生成 (消滅) 演算子、 $V_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ は電子間の Coulomb 相互作用と有効的引力相互作用を合わせたものである。この相互作用による Cooper 対の組み方として全運動量がゼロの対を形成すると、Fermi 面近傍で状態の組合せの数が多くなり最も有利になる。この点を考慮すると、式 (1.4) は簡略化されて

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} V_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger c_{-\mathbf{k}',\sigma'}^\dagger c_{-\mathbf{k},\sigma} c_{\mathbf{k}',\sigma} \quad (1.5)$$

となる。

波数空間において等方的な系を仮定すると、 $V_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ は \mathbf{k} と \mathbf{k}' との間の角度 $\theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ に依存する。よって、 $V_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ を $\cos \theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ を変数とする Legendre 関数で展開すると

$$\begin{aligned} V_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) V_{\sigma\sigma'}^\ell(k, k') P_\ell(\cos \theta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}) \\ &= 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} V_{\sigma\sigma'}^\ell(k, k') Y_{\ell m}(\Omega_{\mathbf{k}}) Y_{\ell m}^*(\Omega_{\mathbf{k}'}) \end{aligned} \quad (1.6)$$

となる。ここで、 P_ℓ は ℓ 次の Legendre 関数、 $Y_{\ell m}(\Omega_{\mathbf{k}})$ は球面調和関数 ($\Omega_{\mathbf{k}}$ は \mathbf{k} の方向を示す極座標変数 θ と ϕ を表す) である。一方で、転移温度 T_c を決めるエネルギーギャップ $\Delta_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k})$ についての方程式は、その導出過程は省略するが

$$\Delta_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \Delta_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}') \frac{\tanh(\epsilon_{\mathbf{k}'}/2k_{\text{B}}T_c)}{2\epsilon_{\mathbf{k}'}} \quad (1.7)$$

第1章 序論

で表される。式 (1.6) と $\Delta_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k})$ を球面調和関数で展開した

$$\Delta_{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \Delta_{\sigma\sigma'}^{\ell m}(k) Y_{\ell m}(\Omega_k) \quad (1.8)$$

を式 (1.7) に代入した後、両辺に $\int d\Omega_k Y_{\ell m}(\Omega_k)$ ($d\Omega_k$ は立体角を表す) を作用させると、エネルギーギャップ方程式はそれぞれの ℓ 、 m について分離され

$$\Delta_{\sigma\sigma'}^{\ell m}(\mathbf{k}) = -4\pi \sum_{k'} V_{\sigma\sigma'}^{\ell}(k, k') \Delta_{\sigma\sigma'}^{\ell m}(\mathbf{k}') \frac{\tanh(\epsilon_{k'}/2k_B T_c)}{2\epsilon_{k'}} \quad (1.9)$$

となる。各 ℓ に対して式 (1.9) を解き、最も高い T_c を与える ℓ に付随する超伝導が実現し、この ℓ が Cooper 対の相対軌道角運動量の大きさに対応する。

電子は Fermi 粒子なので、Cooper 対の波動関数は電子の交換に対して反対称でなければいけない。よって、スピン - 軌道相互作用が無視できるとき、波動関数が 2 個の電子の軌道部分とスピン部分の積で表されるので、軌道部分が偶パリティ ($\ell =$ 偶数) であればスピン部分は全スピン角運動量 $S = 0$ の一重項対 (Singlet Pairing)

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad S_z = 0 \quad (1.10)$$

となり、奇パリティ ($\ell =$ 奇数) であればスピン部分は $S = 1$ の三重項対 (Triplet Pairing)

$$\begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle & S_z = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) & S_z = 0 \\ |\downarrow\downarrow\rangle & S_z = -1 \end{cases} \quad (1.11)$$

となる。ここで、スピンの量子化軸は z 軸方向としている。以上の結果を表 1.1 にまとめる。 $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ に対応する超伝導をそれぞれ s 波、p 波、d 波、f 波 … 超伝導と呼ぶ。また、それらの中で s 波超伝導を BCS 型超伝導、非 s 波超伝導をまとめて異方的超伝導と呼ぶ。前者の場合、Cooper 対の波動関数は対を形成している 2 個の電子の相対座標について球状の等方的なものになり、後者の場合、原点の位置で振幅を持たない異方的なものとなる。これらの中から代表的な波動関数の描像を図 1.1 にまとめる。通常は一重項対と三重項対が共存する状態を考えないが、初めからそれを禁止する理由はない。

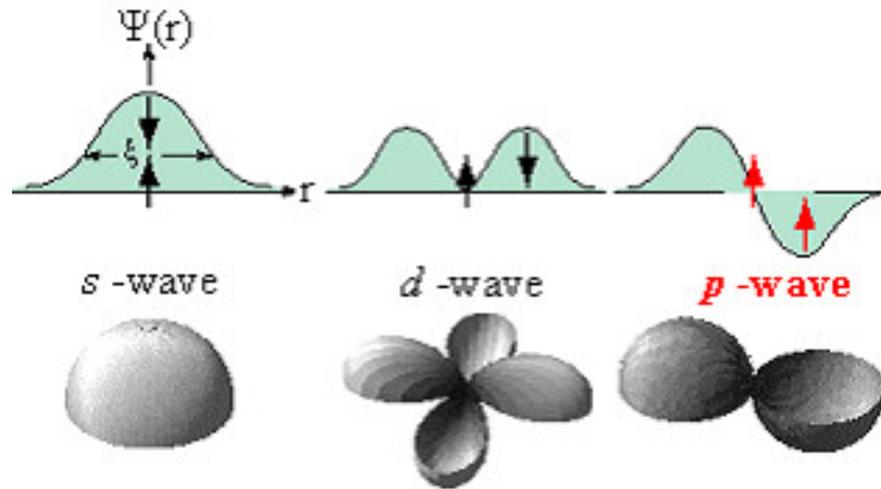


図 1.1: s 波、p 波、d 波対称性を持つ Cooper 対の波動関数

超伝導	s 波	p 波	d 波	f 波	...
相対軌道角運動量 L, ℓ	0	1	2	3	...
全スピン角運動量 S	0	1	0	1	...
スピン波動関数	一重項	三重項	一重項	三重項	...
空間対称性 (パリティ)	偶	奇	偶	奇	...

表 1.1: 波動関数の空間対称性による超伝導の分類

第1章 序論

1.2.3 超伝導秩序変数

超伝導秩序変数 (Superconducting Order Parameter) はエネルギーギャップの関数で記述され、一般にスピン空間における 2×2 行列

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}) & \Delta_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}) \\ \Delta_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}) & \Delta_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (1.12)$$

で表される。スピン一重項超伝導の場合、秩序変数 $\hat{\Delta}(\mathbf{k})$ の軌道部分は偶パリティ (Even Parity) $\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = \hat{\Delta}(-\mathbf{k})$ が要請されるので、スカラー偶関数 $\phi(\mathbf{k})$ を用いて

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} 0 & \Delta_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}) \\ -\Delta_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \phi_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}) \\ -\phi_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix} = \phi(\mathbf{k})i\sigma_y \quad (1.13)$$

となる。ここで、 σ は Pauli 行列である。一方で、スピン三重項超伝導の場合、秩序変数 $\hat{\Delta}(\mathbf{k})$ の軌道部分は奇パリティ (Odd Parity) $\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = -\hat{\Delta}(-\mathbf{k})$ が要請されるので

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}) & \Delta_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}) \\ \Delta_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}) & \Delta_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}) & \Delta_0(\mathbf{k}) \\ \Delta_0(\mathbf{k}) & \Delta_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

となる。式 (1.14) は式 (1.11) を基底としたとき、スピン三重項状態が

$$|\Psi_{\text{triplet}}\rangle = \Delta_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k})|\uparrow\uparrow\rangle + \Delta_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k})|\downarrow\downarrow\rangle + \Delta_0(\mathbf{k})(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (1.15)$$

で表されることを示しているが、式 (1.15) をスピン空間での回転を行うときに便利な表記に書き換えることができる。そこで、改めて基底を

$$\begin{cases} |x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle) \equiv \hat{x} \\ |y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle) \equiv \hat{y} \\ |z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \equiv \hat{z} \end{cases} \quad (1.16)$$

と定義すると、式 (1.16) はそれぞれ順にスピン対の量子化軸を z 軸方向とするときの $|S_x = 0\rangle$ 、 $|S_y = 0\rangle$ 、 $|S_z = 0\rangle$ の状態を表す。そして、このとき式 (1.14)(1.15) は

$$\hat{\Delta}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} -d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) & d_z(\mathbf{k}) \\ d_z(\mathbf{k}) & d_x(\mathbf{k}) + id_y(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = i(\mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma})\sigma_y \quad (1.17)$$

$$|\Psi_{\text{triplet}}\rangle = \sqrt{2}\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \sqrt{2}(d_x(\mathbf{k})\hat{x} + d_y(\mathbf{k})\hat{y} + d_z(\mathbf{k})\hat{z}) \quad (1.18)$$

となる。式 (1.17)(1.18) で導入した $\mathbf{d} = (d_x, d_y, d_z)$ は \mathbf{d} ベクトルと呼ばれ、上述のようにスピン空間における回転に対して 3 次元ベクトルとして変換される便利な関数である。 \mathbf{d} ベクトルはスピン三重項超伝導の秩序変数として用いられる。

次に、エネルギーギャップについて述べる。BCS型（s波）超伝導の場合、波動関数が等方的であることを反映して、Fermi面上のエネルギーギャップ $|\hat{\Delta}(\mathbf{k})|$ も波数空間のあらゆる方向で一定の全面ギャップ Δ_0 となるために、低エネルギーの励起状態が存在しない。よって、このときの準粒子状態密度 $N_s(E)$ は

$$N_s(E) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(E - E(\mathbf{k})) \quad (1.19)$$

$$\simeq N(0) \int d\epsilon_{\mathbf{k}} \delta(E - E(\mathbf{k})) \quad (1.20)$$

$$= \begin{cases} 0 & |E| < \Delta_0 \\ N(0) \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \Delta_0^2}} & |E| > \Delta_0 \end{cases} \quad (1.21)$$

となり、物理量の温度依存性に大きな影響を与える。ここで、 $N(0)$ はFermi準位における状態密度で、式(1.20)ではFermi準位近傍で常伝導状態密度を一定として $N(0)$ に置き換えた。

一方で、異方的（非s波）超伝導の場合、一般にFermi面上にギャップノード（Gap Node）と呼ばれる節を持つ。ギャップノードの形状には大きく分けて2種類あり、1つはFermi面上で線状に存在するラインノード（Line Node）で、もう1つは点状に存在するポイントノード（Point Node）である。p波対称性が確立している超流動 ^3He のA相では、ABM（Anderson-Brinkman-Morel）状態と呼ばれる相が実現し、そのdベクトルは

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) \propto \frac{1}{\sqrt{2}}(k_x + ik_y)\hat{z} \quad (1.22)$$

で表され、Fermi面の南北極にポイントノードを持つ。p波対称性では、もう1つの準安定な状態としてdベクトルが

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) \propto k_z \hat{z} \quad (1.23)$$

で表される状態が存在し、Fermi面の赤道上にラインノードを持つ。この状態をポーラー（Polar）状態と呼ぶ。これらのギャップノード付近では低エネルギーの準粒子励起が存在し、このことは絶対零度付近の物理量の温度依存性に大きく反映される。例外として、超流動 ^3He のB相では、BW（Balian-Werthemar）状態と呼ばれる相が実現し、そのdベクトルは

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) \propto \frac{1}{\sqrt{3}}(k_x \hat{x} + k_y \hat{y} + k_z \hat{z}) \quad (1.24)$$

で表され、非s波状態で唯一エネルギーギャップが等方的に開いている。以上に述べた3種類のエネルギーギャップの形状を図1.2に示す。異方的超伝導における準粒子状態密度は $E \ll |\hat{\Delta}(\mathbf{k})| \equiv \Delta_0$ の範囲では近似的に

$$N_s(E) \sim N(0) \left(\frac{E}{\Delta_0} \right)^\alpha \quad (1.25)$$

で表される。ここで、 α はギャップノードの形状によって決まる定数で、ポイントノードでは $\alpha = 2$ 、ラインノードでは $\alpha = 1$ 、ギャップレス（Gapless）では $\alpha = 0$ になる。ギャップ

第1章 序論

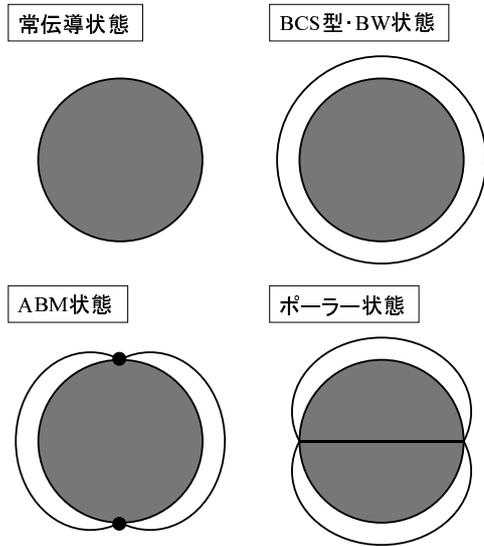


図 1.2: エネルギーギャップの形状

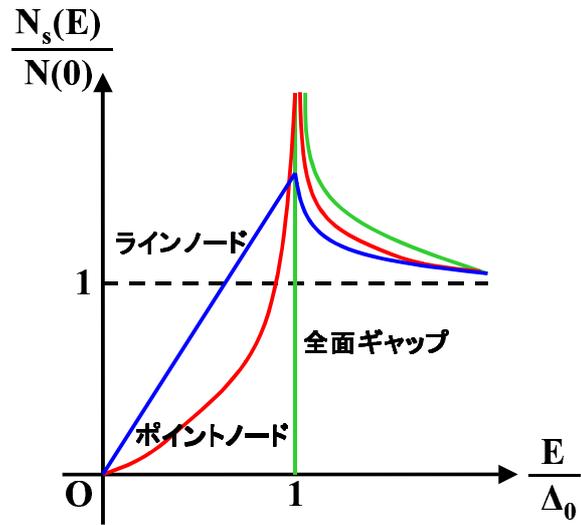


図 1.3: 超伝導状態における準粒子状態密度

レスとは不純物の影響により、Fermi 準位における状態密度が有限に残っている状態を指している。式 (1.21)(1.25) で表される準粒子状態密度を図 1.3 に示す。

T_c よりも十分に低い温度領域において、式 (1.21)(1.25) の準粒子状態密度から求まる比熱 C 、核磁気緩和率 $1/T_1$ の温度依存性は、その導出過程は省略するが

$$C \propto \begin{cases} T^{-3/2} e^{-\Delta_0/k_B T} & \text{全面ギャップ} \\ T^3 & \text{ポイントノード} \\ T^2 & \text{ラインノード} \\ T & \text{ギャップレス} \end{cases} \quad (1.26)$$

$$\frac{1}{T_1} \propto \begin{cases} (\Delta_0/k_B T) e^{-\Delta_0/k_B T} & \text{全面ギャップ} \\ T^5 & \text{ポイントノード} \\ T^3 & \text{ラインノード} \\ T & \text{ギャップレス} \end{cases} \quad (1.27)$$

となる。ここで、 k_B は Boltzmann 定数である。これらの他に磁場侵入長、熱伝導率、超音波吸収係数なども同様に、それぞれのエネルギーギャップの構造に特徴的な温度依存性を示す。

一般に、ギャップノードの形状からはどの対称性の異方的超伝導が実現しているかを区別できないが、スピン磁化率の温度依存性によってそれを明らかにすることができる。スピン一重項超伝導の場合、基底状態ではすべての電子が $S = 0$ の Cooper 対を形成するので、磁場をどの方向に印加してもスピン磁化率 χ_s はゼロになる。また、有限温度ではエネルギーギャップを超えて準粒子が熱励起されるので χ_s も有限になり、 T_c で常伝導状態のスピン磁化率 χ_n と同じになる。一方で、スピン三重項超伝導の場合、スピン - 軌道相互作用の強弱によってふるまいが異なり、弱い系では比較的自由に磁場に応答できるために、超伝導状態

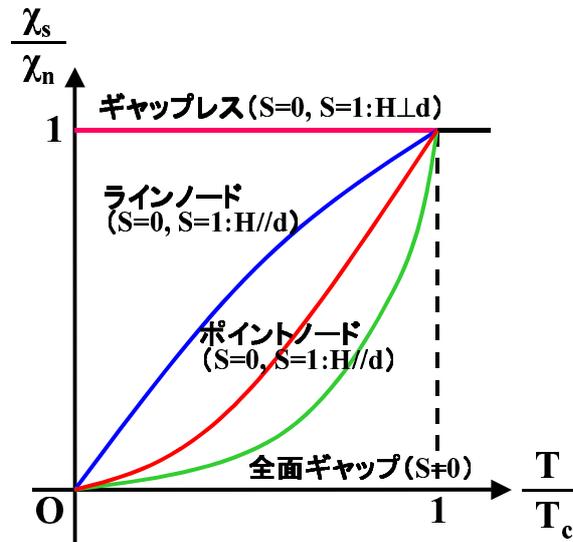


図 1.4: 超伝導状態におけるスピン磁化率の温度依存性

でも $S = 1$ を単位としたスピン分極が起こり χ_s は χ_n と同じになる。それに対して強い系では、磁場の印加方向に対して χ_s は異方的になる。d ベクトルに垂直な磁場に対しては、スピン - 軌道相互作用が弱い系と同様な理由から χ_s は χ_n と同じになり、平行な磁場に対しては、その方向のスピン成分が基底状態では消失しているの、 χ_s は温度減少と共にゼロまで減少する。

また、スピン磁化率の温度依存性にもギャップノードの形状が反映され

$$\chi_s \propto \begin{cases} (\Delta_0/k_B T)^{1/2} e^{-\Delta_0/k_B T} & \text{全面ギャップ} \\ T^2 & \text{ポイントノード} \\ T & \text{ラインノード} \\ \text{const.} & \text{ギャップレス} \end{cases} \quad (1.28)$$

となる。図 1.4 は以上の結果を超伝導状態と常伝導状態のスピン磁化率の比 χ_s/χ_n の温度依存性として示したものである。

最後に、この節で述べた物理量の温度依存性によるギャップノードの分類はあくまでも低エネルギー励起準位の存否を調べるものなので、真のギャップノードなのか、あるいは、エネルギーギャップが非常に小さくなっているだけのギャップミニマム (Gap Minimum) なのかを厳密に判断することは難しい。

第1章 序論

1.3 超伝導混合状態の磁気的特性

1.3.1 磁束のピン止め

第II種超伝導体に下部臨界磁場以上の磁場を印加すると、系の自由エネルギーを下げるために部分的に超伝導状態を壊し、磁場が磁束量子 $\phi_0 \equiv hc/2e$ を単位とする渦糸の形で侵入する。第II種超伝導体の混合状態の諸性質には、渦糸の多体系としての性質が反映される。

渦糸の芯の部分は超伝導を壊している分だけ本来の凝縮エネルギーが失われている。現実の超伝導体には、あらかじめ局所的に超伝導が壊れた不純物や格子欠陥などが存在する。そこに渦糸を置く配置は他の場所に置く配置よりもエネルギー的に安定なので、磁束はそこに捕捉され、ピンで動きを止めたような状態になる。この現象を磁束のピン止め (Flux Pinning) と呼ぶ。磁束のピン止めは何らかの系の乱れに起因する。ピン止め中心 (Pinning Center) になる系の乱れとしては、不純物、格子欠陥、転位、析出物、結晶粒界、表面などさまざまなものがある。ピン止めの強さは系の乱れの種類やサイズ、形状によってまちまちである。

磁束のピン止めがないと仮定すると、渦糸の配列や運動は渦糸が受ける各種の力のつり合いによって決まる。超伝導体を流れる電流密度 J の一様な電流の中で、渦糸は単位体積あたり

$$F_L = \frac{1}{c} J \times B \quad (1.29)$$

で表される Lorentz 力 F_L を受ける。渦糸が速度 v で運動すると電磁誘導によって

$$E = \frac{1}{c} v \times B \quad (1.30)$$

で表される電場 E が発生する。この電場は電流と平行である。電流方向に電場が発生するということは有限の電気抵抗が発生することを意味する。この抵抗を磁束流 (Flux Flow) 抵抗と呼ぶ。渦糸の運動は Lorentz 力と摩擦力とのつり合いによって決まる。しかし、現実の超伝導体では渦糸の運動を考える上で、常に磁束のピン止め効果を考慮する必要がある。一般に、さまざまなピン止め中心の存在下での渦糸多体系のふるまいは非常に複雑で、それに伴い外部磁場に対する応答も複雑なものになる。

1.3.2 非平衡磁化過程

ピン止め中心がない理想的な第II種超伝導体であれば磁化過程は可逆的であるが、実際には磁束のピン止めのために顕著な履歴を示す。外部から輸送電流を流していない場合でも、超伝導体内部に磁束密度の勾配が存在するということは遮蔽電流が流れているということを意味し、この遮蔽電流が磁束に式 (1.29) で表される Lorentz 力を及ぼすことになる。Lorentz 力 F_L がピン止め力 F_P を上回り、磁束が動き出すという条件で臨界電流密度 J_c が決まるので、式 (1.29) より

$$F_P = F_L = \frac{1}{c} J_c B \quad (1.31)$$

となり、 J_c が磁束のピン止めの強さを表すパラメーターになる。この臨界電流密度は Cooper 対が壊れるという条件で決まる臨界電流密度よりも小さい。両者を区別するときには、前

1.3. 超伝導混合状態の磁気的特性

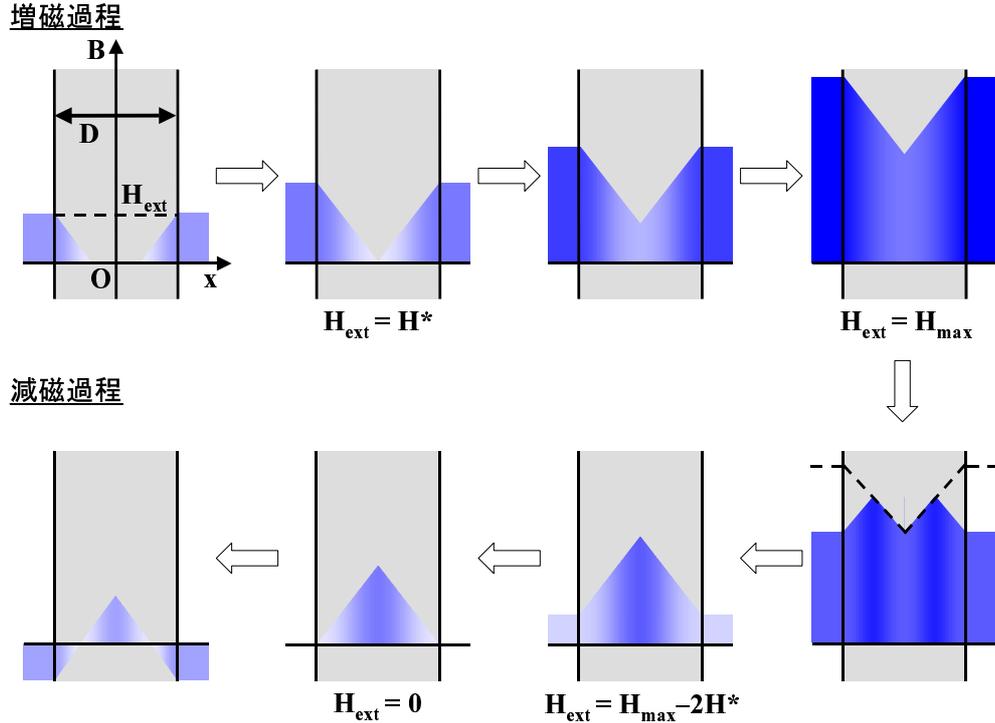


図 1.5: Bean モデルにおける磁束密度分布（青の濃淡が磁束密度の大小を表す）

者をデピンニング臨界電流（Depinning Critical Current）、後者をデペアリング臨界電流（Depairing Critical Current）と呼ぶ。

第 II 種超伝導体の非平衡磁化過程は、ピン止め力が常にその最大値を示すと考える臨界状態（Critical State）モデルに基づいて議論することができる。以下に、臨界電流密度 J_c が磁束密度 B に依存せず一定値であると仮定する最も単純な Bean モデルについて述べる。

簡単のために、超伝導体の形状を厚さ D の yz 平面に無限に広がる平板と仮定する。磁場がゼロの初期状態から出発して、表面に平行に外部磁場 H_{ext} を印加していくとき、超伝導体内部を流れる遮蔽電流の局所電流密度 $J(r)$ と局所磁束密度 $B(r)$ との間には、Maxwell 方程式

$$\nabla \times B = \frac{4\pi}{c} J \quad (1.32)$$

が成り立つ。臨界状態モデルでは、外部磁場をできるだけ短い距離で遮蔽すること、つまり、磁束密度の勾配を最大にするように局所電流密度が決まる。臨界電流密度は一般には局所磁場に依存するが、Bean モデルではそれを無視しているため、結局、式 (1.32) は

$$\frac{dB(x)}{dx} = \pm \frac{4\pi}{c} J_c \quad (1.33)$$

となり、磁化過程は以下のように説明できる。外部磁場をゼロから徐々に増加させていくとき、磁束密度の勾配が臨界電流密度に等しいという条件からそれらの分布は図 1.5 のようになる。

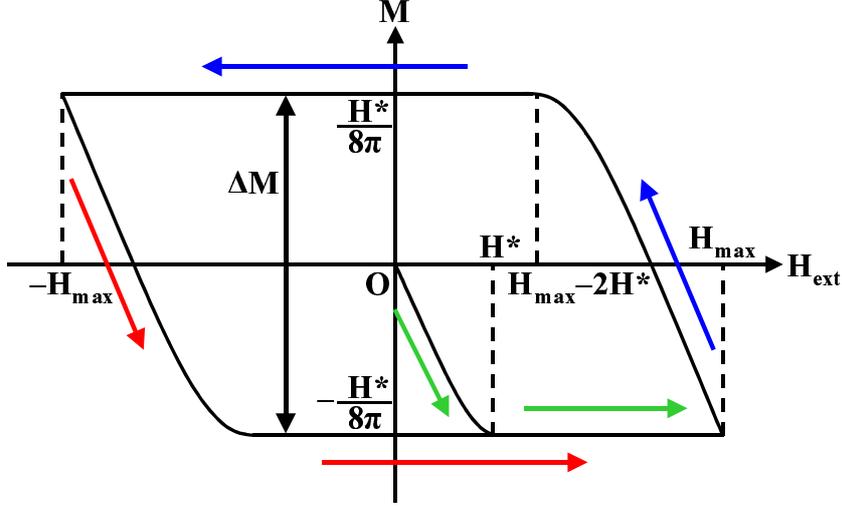


図 1.6: Bean モデルにおける磁化曲線

(緑 : 初期増磁過程 青 : 減磁過程 赤 : 再増磁過程 … のように磁化曲線を描く)

それからわかるように、磁束が中心まで達するのは、外部磁場が $H_{\text{ext}} = (2\pi/c)J_c D \equiv H^*$ のときである。この磁場 H^* を貫通磁場と呼ぶ。外部磁場がさらに増加すると、全体的に同じ割合で磁束密度が増加していく。次に外部磁場を減少させると、表面から負の磁束密度勾配の領域が発生し徐々に内側へと広がる。外部磁場をゼロに戻しても、内部には磁束が捕捉されていることがわかる。以上の過程には、磁束の変化を最小に保つように誘導電流が流れるという Lenz の法則が根底にある。

図 1.6 は Bean モデルにおける磁化曲線を示したものである。単位体積あたりの磁化 M は

$$4\pi M = \frac{1}{D} \int_{-\frac{D}{2}}^{\frac{D}{2}} B(x) dx - H_{\text{ext}} \quad (1.34)$$

から求められ、最大印加磁場を H_{max} 、増磁過程の磁場を $H_{\text{ext}\uparrow}$ 、減磁過程の磁場を $H_{\text{ext}\downarrow}$ とすると、

$$0 \leq H_{\text{ext}\uparrow} \leq H^* \quad 4\pi M = \frac{H_{\text{ext}}^2}{2H^*} - H_{\text{ext}} \quad (1.35)$$

$$H^* \leq H_{\text{ext}\uparrow} \leq H_{\text{max}} \quad 4\pi M = -\frac{H^*}{2} \quad (1.36)$$

$$H_{\text{max}} - 2H^* \leq H_{\text{ext}\downarrow} \leq H_{\text{max}} \quad 4\pi M = H_{\text{max}} - \frac{H^*}{2} - \frac{(H_{\text{max}} - H_{\text{ext}})^2}{4H^*} - H_{\text{ext}} \quad (1.37)$$

$$0 \leq H_{\text{ext}\downarrow} \leq H_{\text{max}} - 2H^* \quad 4\pi M = \frac{H^*}{2} \quad (1.38)$$

となる。また、 $-H_{\text{max}} + 2H^* \leq H_{\text{ext}} \leq H_{\text{max}} - 2H^*$ において、減磁過程と再増磁過程との

間の磁化のヒステリシスの幅 ΔM は

$$\Delta M = \frac{1}{2c} J_c D = \frac{H^*}{4\pi} \quad (1.39)$$

となり、臨界電流密度 J_c と超伝導体の厚さ D の両方に比例する。このように臨界状態モデルを用いれば、超伝導体の磁化曲線がヒステリシスを持つことを示すことができる。

現実には、臨界電流密度は局所磁場依存性を持つので、磁束密度を与える式 (1.33) は複雑なものになり、それに伴い磁化曲線も複雑な様相を示す。Bean モデルよりも現実に近い臨界状態モデルとして、 $J_c \propto 1/(|B| + B_0)$ を仮定する Kim-Anderson モデル、 $J_c \propto \exp(-|B|/B_0)$ を仮定する指数関数モデルなどがある (いずれも B_0 は磁束密度の次元を持つ定数)。しかし、臨界電流密度の磁場依存性は超伝導体の種類やそれに含まれるピン止め中心の種類、また、その濃度や分布にも大きく依存するので包括的なモデルは存在せず、実際には測定で得られた磁化曲線から磁場依存性を決定することが多い。

1.3.3 ピーク効果

図 … のように上部臨界磁場直下において磁化曲線が極値、つまりピーク構造を持つことがある。この現象をピーク効果 (Peak Effect) と呼ぶ。ピーク効果は第 II 種超伝導体の磁化過程においてしばしば観測される現象であり、一般に以下のような機構によって発生すると考えられる。

- 超伝導性が弱い相を含む場合

超伝導体内部に超伝導性が弱い相が含まれていると、そこでは上部臨界磁場が小さくなると考えられる。このときの上部臨界磁場を H_{c2}^* とする。外部磁場 H_{ext} を印加していく過程で、 $H_{c2}^* < H_{\text{ext}} < H_{c2}$ では超伝導性が弱い部分は常伝導状態になるので、母相との境界が新たなピン止め中心になる。このため、デピンニング臨界電流密度 J_c が増大するので、 H_{c2}^* 近傍で磁化曲線は比較的幅の広いピーク構造を持つ。

- マッチング効果

外部磁場を印加していく過程で磁束格子の間隔がピン止め中心の間隔に一致するとき、より効率的に磁束をピン止めすることができる。このため、 J_c が極値を持つので磁化曲線もピーク構造を持つ。比較的弱い磁場で観測され、あまり強くないピン止め中心が規則的に配置していると考えられる。また、極値を示すときの磁場の強さは温度に依存しない。

- シンクロナイゼーション効果

磁束格子の剪断係数 C_{66} は $(H_{c2} - H_{\text{ext}})^2$ という磁場依存性を持つために H_{c2} 直下で小さくなり、磁束がピン止め中心の構造に合わせるように再配置しながら、よりピン止めが強い状態へ移行する。このため、 J_c が増大するので H_{c2} 直下で磁化曲線がピーク構造を持つ。

第1章 序論

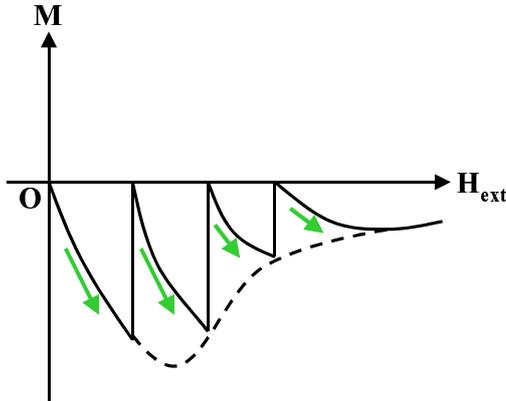


図 1.7: 磁化曲線における Flux Jump

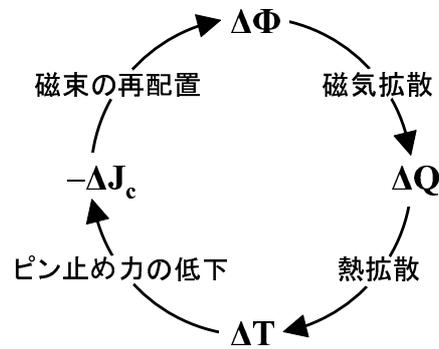


図 1.8: Flux Jump のフィードバック過程

1.3.4 磁束跳躍

不均質な第II種超伝導体の磁化過程において、図1.7のように磁化が不連続的に変化する現象がたびたび観測される。この現象を磁束跳躍 (Flux Jump) と呼び、本研究では Flux Jump と記述することにする。Flux Jump は等温の磁化過程が何らかの原因によって破れ、磁束が急激に超伝導体内部に侵入することに起因する。そして、この磁気不安定性は磁束のピン止め現象が不可逆的な性質であることと深く関係している。以下に、Flux Jump の物理的機構について述べる。

何らかの原因によって一部の磁束がピン止め中心から外れて動き出すと、1.3.1節で述べたように磁束流抵抗が発生し、エネルギー損失を伴う。このとき発生した Joule 熱は通常周囲の冷媒に伝達されるが、一般に超伝導体の熱伝導率及び比熱は小さいために、局所的な温度上昇をもたらす。するとその部分ではピン止め力が弱まり、さらなる磁束の運動を許す。そして、これがより大きなエネルギー損失を生む。そこで、図1.8のように閉じたサイクルが形成され、このフィードバック過程の連鎖が破局的に起こるとき、超伝導が局所的に壊れて Flux Jump が発生する。場合によっては Flux Jump と共に温度上昇が止まらず、超伝導状態が完全に壊れて常伝導状態に相転移することもある。

第2章 Sr_2RuO_4

2.1 研究背景

1986年に銅酸化物高温超伝導体が発見されて以来、その超伝導発現機構の解明は物性物理学の重要課題の1つとして盛んに研究が行われてきた。銅酸化物高温超伝導体はすべて銅と酸素から構成される2次元平面(CuO_2 面)と、そこにキャリアを供給するための層(ブロック層)とが交互に積層した結晶構造を持つ。層状ペロプスカイト構造と呼ばれるこの構造は、超伝導にとって非常に都合の良い環境を提供していると考えられたために、高温超伝導の研究と平行して銅以外の元素を含む類似の超伝導物質の探索も活発に行われた。その潮流の中で、1994年に広島大学のY. Maeno(現 京都大学所属)らの研究グループによって銅をルテニウムに置き換えたルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 でも超伝導を示すことが確認された[12]。

Sr_2RuO_4 は図2.1のように最初に発見された高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ [10]と同じ層状ペロプスカイト構造を持ち、空間群は $I4/mmm$ 、格子定数は $a = b = 3.87 \text{ \AA}$ 、 $c = 12.74 \text{ \AA}$ で正方晶系に属する。高温超伝導体の異常な電子状態とは対照的に、その常伝導状態は準2次元Fermi液体として定量的によく記述できる[13, 14]。また、超伝導転移温度は不純物が少ない極限(Clean Limit)において約1.5 Kで、ルテニウムと酸素から構成される2次元平面(RuO_2 面)が超伝導の舞台になっている。その超伝導性発見後の早い段階から、T. M. RiceとM. Sigristによって、Fermi液体状態を特徴付けるLandauパラメーターなどが超流動 ^3He に酷似していること、ペロプスカイト構造を持つ類似のルテニウム酸化物 SrRuO_3 が強磁性金属であることなどを理由に、スピン三重項超伝導実現の可能性が理論的に指摘された[15]。その後、単結晶試料の高純度化に伴って精密な測定が可能になり、実験的にもスピン三重項p波超伝導体であることが確実になった[14]。スピン三重項超伝導が実現する物質としては重い電子系超伝導体 UPt_3 [6]に続いて2つ目である。現在、研究の焦点はスピン三重項超伝導の発現機構の解明やそれに付随する特有の現象の観測に移っている。

次節から Sr_2RuO_4 の常伝導特性、超伝導特性、及びそれらの理論的考察について述べる。

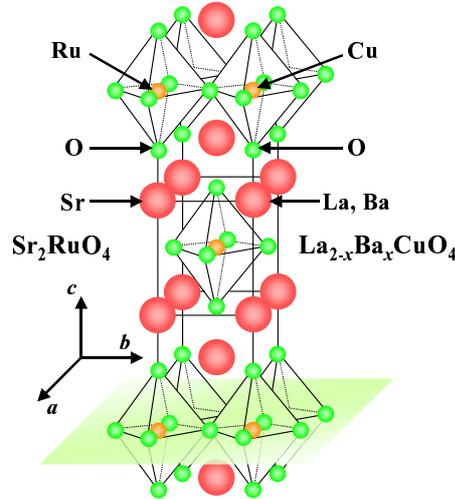


図 2.1: Sr_2RuO_4 の結晶構造

2.2 常伝導特性

Sr_2RuO_4 の常伝導状態における電気抵抗率、磁化率、比熱の測定結果を図 2.2、2.3 に示す [13]。それぞれの温度依存性は

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2 \quad (2.1)$$

$$\chi(T) \sim \text{const.} \quad (2.2)$$

$$C(T) = \gamma T + \beta T^3 \quad (2.3)$$

で表される (A, γ, β は定数)。これらは銅酸化物高温超伝導体の異常な電子状態とは対照的に、準 2 次元 Fermi 液体的なふるまいとして解釈できる。この違いは、銅酸化物を金属にするためには単一バンドの Mott 絶縁体に対して何らかのキャリアのドーピングが必要であるのに対し、ルテニウム酸化物では電子軌道が縮退しているために、自然に金属伝導性が得られることに根差している。

式 (2.1)(2.3) に表れる定数はそれぞれ $A_{ab} = 4.5 \sim 7.5 \text{ n}\Omega\text{cm}/\text{K}^2$, $A_c = 4 \sim 7 \text{ }\mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ ($T < 20 \text{ K}$)、 $\beta = 0.2 \text{ mJ}/\text{K}^4\text{mol}$, $\gamma = 38 \text{ mJ}/\text{K}^2\text{mol}$ ($T < 15 \text{ K}$) のように求まる。電気抵抗率が式 (2.1) で表せることは準粒子同士の非弾性散乱が支配的であることを示している。このため、超伝導機構にとっても電子 - 格子相互作用に比べて電子 - 電子相互作用の方が重要であり、非 BCS 型の超伝導対称性が実現していると考えられる。電子相関が強い系であることは電子比熱係数 γ から示唆される。200 K 以下における磁化率の緩やかな増加は試料内のわずかな強磁性不純物 SrRuO_3 の影響のためである。また、電気抵抗率の非常に大きな異方性とは対照的に、磁化率がほとんど等方的であることも大きな特徴である。

2.2. 常伝導特性

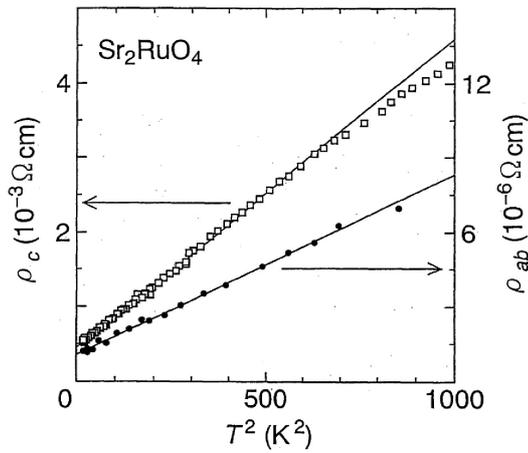


図 2.2: Sr_2RuO_4 の電気抵抗率

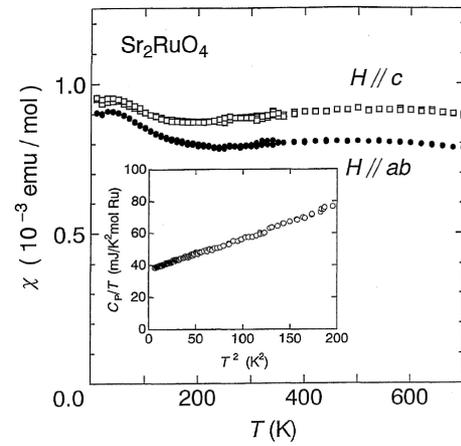


図 2.3: Sr_2RuO_4 の磁化率・比熱 (挿入図)

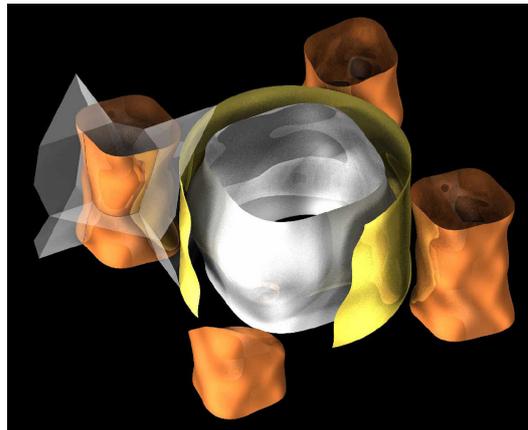


図 2.4: Sr_2RuO_4 の Fermi 面
(橙: ホール的な α 面、白: 電子的な β 面、黄: 電子的な γ 面)

de Haas-van Alphen 効果による量子振動の測定から明らかになった Sr_2RuO_4 の Fermi 面を図 2.4 に示す [16]。 α 、 β 、 γ と呼ばれる 3 枚の Fermi 面があり、 α はホール的、 β 、 γ は電子的で、それぞれルテニウムの電子軌道 $4d_{yz}$ 、 $4d_{zx}$ 、 $4d_{xy}$ に由来している。また、その形状はすべて電子状態の準 2 次元性を反映した円筒形である。各バンドの有効質量は $m_\alpha = 3.3m_e$ 、 $m_\beta = 7.0m_e$ 、 $m_\gamma = 16.0m_e$ (m_e は電子の質量) であり、Fermi 準位における全状態密度の 57% を占める γ バンドは超伝導にとって特に重要な役割を果たしていると考えられる。

2.3 超伝導特性

2.3.1 超伝導パラメーター

第 II 種超伝導体である Sr₂RuO₄ の超伝導転移温度は Clean Limit において $T_c = 1.5$ K で、RuO₂ 面が超伝導の舞台になっている。上部臨界磁場は ab 面方向が $H_{c2}^{ab}(0) = 15$ kOe であるのに対し、 c 軸方向は $H_{c2}^c(0) = 0.72$ kOe である。この大きな異方性は結晶の層状構造を反映しているからである。また、 ab 面内においても上部臨界磁場に異方性が存在し、 a 軸から 45° 傾いた方向で最大値を示す [17]。

基本的な超伝導パラメーターは上部臨界磁場と比熱のデータをもとに異方的な Ginzburg-Landau (GL) 理論によって算出できる。その結果を表 2.1 に示す。異方性パラメーター $\gamma_s \equiv \xi_{ab}(0)/\xi_c(0)$ は 20 にもなり、同じ結晶構造を持つ銅酸化物高温超伝導体より 2 倍程度大きい。

超伝導パラメーター	ab 面方向	c 軸方向
上部臨界磁場 $H_{c2}(0)$ (kOe)	15	0.72
熱力学的臨界磁場 $H_c(0)$ (kOe)	0.23	
コヒーレンス長 $\xi(0)$ (Å)	660	33
磁場侵入長 $\lambda(0)$ (Å)	1520	3.0×10^4

表 2.1: Sr₂RuO₄ の超伝導パラメーター

2.3.2 スピン三重項超伝導

スピン三重項超伝導状態が実現している実験的証拠を得るには 1.2.2 節で述べたように、Knight Shift を利用して電子のスピン磁化率を測定するのが最も直接的な実験である。

Sr₂RuO₄ に対して最初に行われた Knight Shift の測定である ¹⁷O-NMR の結果を図 2.5 に示す [18]。磁場を a 軸方向に印加して行ったものであるが、スピン磁化率が常伝導状態と超伝導状態で変化しないことが明らかになり、破線で示したスピン一重項超伝導で予想されるふるまいと明確に区別できた。つまり、この結果はスピン三重項超伝導を強く支持するものである。同様の結論は ⁹⁹Ru-NMR [19] や ¹⁰¹Ru-NMR [20]、偏極中性子散乱実験 [21] からも得られている。その中から ¹⁰¹Ru-NMR の結果を図 2.6 に示す。これらの実験事実と結晶の対称性を考慮すると、 z 軸方向を結晶の c 軸方向として $d = \hat{z}f(\mathbf{k})$ が極めて有力である。 $d//c$ を直接確認するためには磁場を c 軸方向に印加してスピン磁化率の減少が観測できれば良いのだが、 $H_{c2}^c(0) = 0.72$ kOe のために精密な NMR を行うには印加できる磁場が弱過ぎるという問題が生じた。そこで、この困難を克服するために考案されたのが、 $H_{c2}^c(T)$ 以下の磁場を印加したときの Zeeman 相互作用を ¹⁰¹Ru の核四極子相互作用に対する摂動として扱って Knight Shift を測定するという方法である。この ¹⁰¹Ru-NQR の結果を図 2.7 に示す [22]。磁場・温度依存性共に $d//c$ を仮定したときの理論曲線と異なる結果が得られたが、このことはスピン三重項超伝導に矛盾するわけではなく、ゼロ磁場では c 軸方向を向く d ベクトルが磁場を印加する過程で ab 面内に倒れる可能性が指摘できる。ただし、200 Oe よりも弱い磁場での精密な測定が困難であるために、今のところ超伝導状態におけるスピン磁化率の減少は観測されていない。

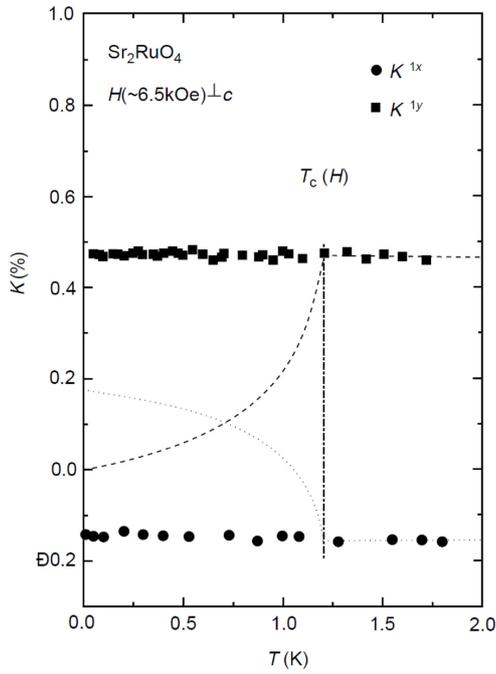


図 2.5: Sr_2RuO_4 の ^{17}O -NMR Knight Shift (K^{1x}, K^{1y} は酸素サイトの違いによる)

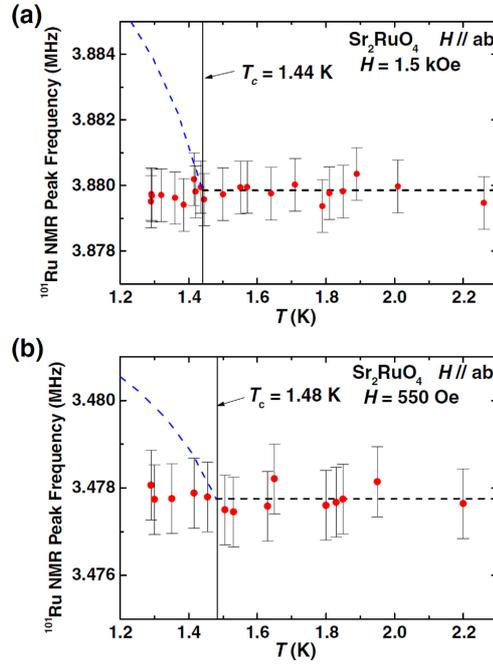


図 2.6: Sr_2RuO_4 の ^{101}Ru -NMR のピーク周波数

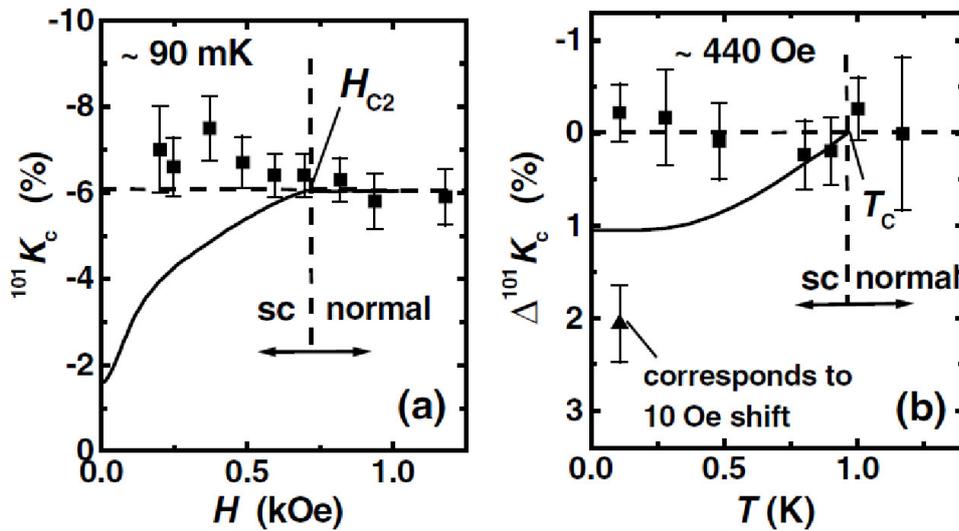


図 2.7: Sr_2RuO_4 の ^{101}Ru -NQR Knight Shift

第 2 章 Sr_2RuO_4

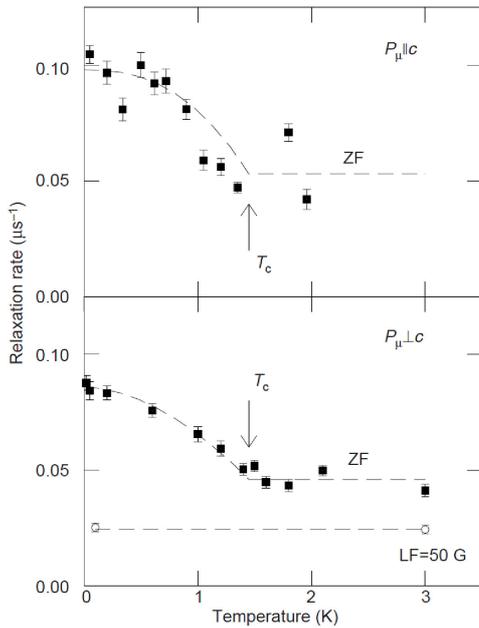


図 2.8: Sr_2RuO_4 のミュオンスピン緩和率 (P_μ はミュオンの偏極ベクトル)

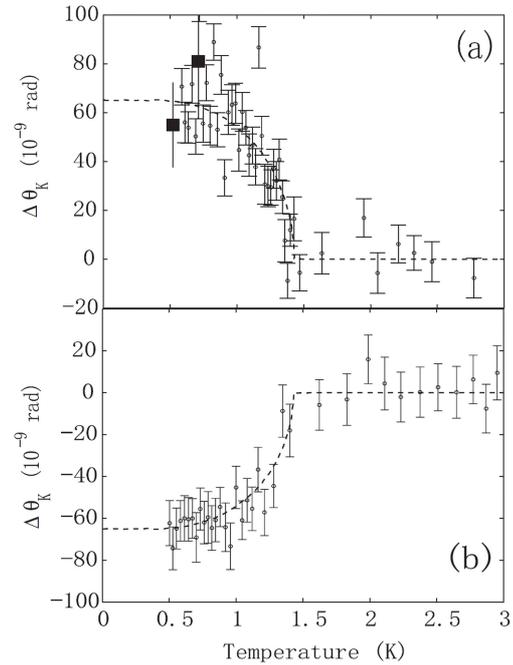


図 2.9: Sr_2RuO_4 の Kerr 回転角

2.3.3 時間反転対称性の破れ

Sr_2RuO_4 に対する μSR (Relaxation) によるミュオンスピン緩和率の測定結果を図 2.8 に示す [23]。 T_c 以下で緩和率の増大が観測され、超伝導状態において自発的内部磁場が発生していること、つまり、時間反転対称性が破れていること (Time Reversal Symmetry Breaking) が明らかになった。この時間反転対称性が破れている状態をカイラル状態 (Chiral State) と呼ぶ。内部磁場は通常超伝導遮蔽電流によって打ち消されるので、その磁場が超伝導体の外にまで大きく現れることはない。ただし、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性が弱くなり、遮蔽しきれない局所内部磁場が発生することになる。上述の自発的内部磁場もこのような起源で観測されたと考えられ、その大きさは 10 Oe 以下程度であると見積もられている。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あれば、結晶の乱れがあっても自発的内部磁場が発生しないことは実験的に確かめられている。

時間反転対称性の破れをさらに詳しく検証するために、偏極 Kerr 効果による Kerr 回転角の測定も行われた。その測定結果を図 2.9 に示す。 T_c 以下で Kerr 回転角の増大が観測された。一般に、Kerr 効果は試料に侵入している磁束に対しても起こるが、十分な検証の結果、本測定ではその影響をほとんど受けないことが確認された。このため、Kerr 回転角の増大は自発的内部磁場によるものであり、カイラル超伝導が実現していると結論付けられた。また、同一試料の異なる部分数箇所に対して同様の測定を行った結果、Kerr 回転角の変化の正負が $100 \mu\text{m}$ 程度で入れ代わることも観測された。この値は 2.3.4 節で言及する超伝導ドメインの大きさに相当すると考えられる。

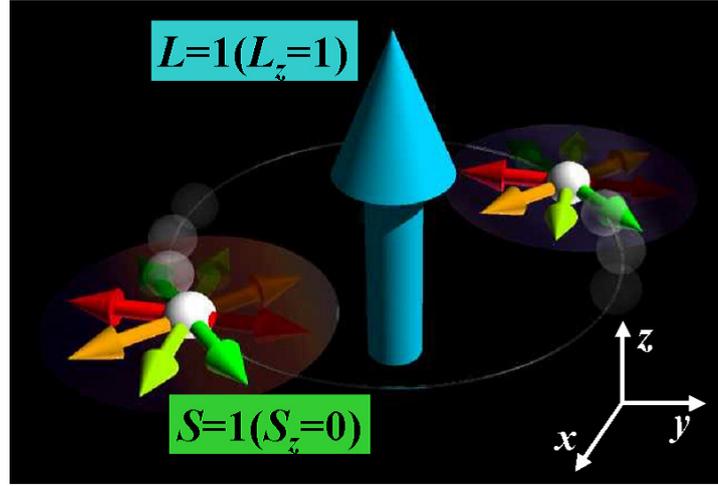


図 2.10: Sr_2RuO_4 に対して有力な d ベクトルの軌道と平行スピンド対

2.3.4 超伝導秩序変数

Sr_2RuO_4 に対して当初提案された最も有力な超伝導秩序変数 d ベクトルは

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \Delta_0(k_x \pm ik_y)\hat{z} \quad (2.4)$$

で表され、図 2.10 は式 (2.4) の状態を模式的に示したものである。弱いスピン - 軌道相互作用を考慮すると、 z 軸方向を結晶の c 軸方向とするのが自然である。式 (2.4) は $S = 1$ の平行スピンド対が 2 次元平面 (ab 面) 内に張り付いた $S_z = 0$ のみの状態が実現し、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ことを表す。図 2.10 の同一色の小さな矢印は平行スピンド対を表し、式 (2.4) は面内のあらゆる方向に対する平行スピンド対の重ね合わせ状態である。

一方で、軌道部分は相対軌道角運動量 $L = 1$ の状態なので、その波動関数は球面調和関数で表され

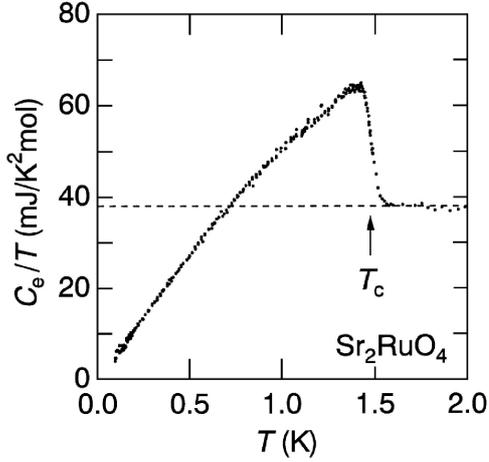
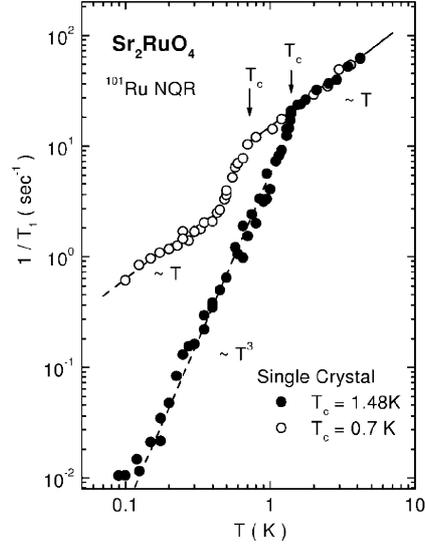
$$Y_{1\pm 1}(\Omega_{\mathbf{k}}) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\phi} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}(k_x \pm ik_y) \quad (2.5)$$

となる。 \pm はそれぞれ $L_z = \pm 1$ の状態を表す。つまり、2 個の電子は面内で上から見て反時計回り、または、時計回りの相対軌道運動をしている。 $L_z = 1$ と $L_z = -1$ の状態それぞれが超伝導ドメインを形成し、このことが 2.3.3 節で述べた時間反転対称性の破れをもたらすと考えられる。図 2.10 の大きな矢印は $L_z = 1$ の状態を表す。

エネルギーギャップの大きさは式 (2.4) から

$$|\hat{\Delta}(\mathbf{k})| = \sqrt{\mathbf{d} \cdot \mathbf{d}^*} = \Delta_0 \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \quad (2.6)$$

となり、2 次元的な Fermi 面上ではその波数依存性は等方的になる。式 (2.6) から熱力学的には 2 次元の s 波超伝導と同じふるまいが予想される。しかし、その後の単結晶試料の高純度化と実験の精密化に伴って、式 (2.4) との矛盾点も次第に明らかになってきた。


 図 2.11: Sr_2RuO_4 の比熱

 図 2.12: Sr_2RuO_4 の ^{101}Ru 核磁気緩和率

超伝導状態における比熱 [25]、 ^{101}Ru 核磁気緩和率 [26]、熱伝導率 [27] の測定結果をそれぞれ図 2.11、2.12、2.13 に示す。式 (2.6) から低温領域でゼロに向かって指数関数的に減少するふるまいが予想されたが、実際には

$$\frac{C}{T} \propto T \quad \frac{1}{T_1} \propto T^3 \quad \frac{\kappa}{T} \propto T \quad (2.7)$$

という温度依存性を示し、このことはエネルギーギャップが Fermi 面上でラインノードを持つことを示唆している。さらに、磁場侵入長 [28] や超音波吸収率 [29] も低温領域まで温度の冪乗に比例し、これらもギャップノードの存在を支持している。

そこで、これらの実験事実を説明するために、理論的にさまざまなモデルが提唱されてきた。それらの中で、今現在最も整合性が良いとされている d ベクトルが

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \Delta_0(\sin k_x \pm i \sin k_y) \hat{z} \quad (2.8)$$

$$|\hat{\Delta}(\mathbf{k})| = \sqrt{\mathbf{d} \cdot \mathbf{d}^*} = \Delta_0 \sqrt{\sin^2 k_x + \sin^2 k_y} \quad (2.9)$$

で、実験的には主に角度分解比熱の測定から検証されたものである。その測定結果を図 2.14、2.15 に示す [30, 31]。図 2.14 のように、低温領域において 0.15 T 近傍に C_e/T の折れが観測されたが、これは全状態密度の 43 % を占める α 、 β バンドにおけるエネルギーギャップの消失の寄与であると考えられる。つまり、主要なエネルギーバンドである γ バンドも含めると 2 種類のエネルギーギャップが存在することになる。また、図 2.15 のように、4 回対称性を持つ面内異方性が観測された。常伝導成分 C_N に角度依存性がほとんどないことから、観測された面内異方性は超伝導に付随するもので、1.2 T 以下の磁場領域ではエネルギーギャップの異方性が本質的に影響し、それ以上の磁場領域では上部臨界磁場の異方性が優位に働いていると考えられる。そして、ゼロ磁場における T_c での比熱の飛び $\Delta C_e/\gamma T_c$ から k_x 、 k_y 方向にギャップミニマムを持つことが示唆された。そのエネルギーギャップを図 2.16 に示す。

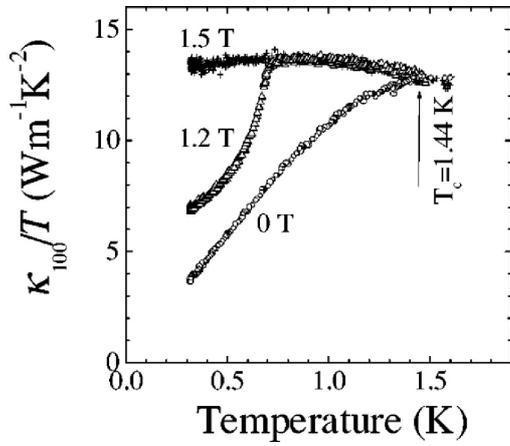


図 2.13: Sr_2RuO_4 の熱伝導率

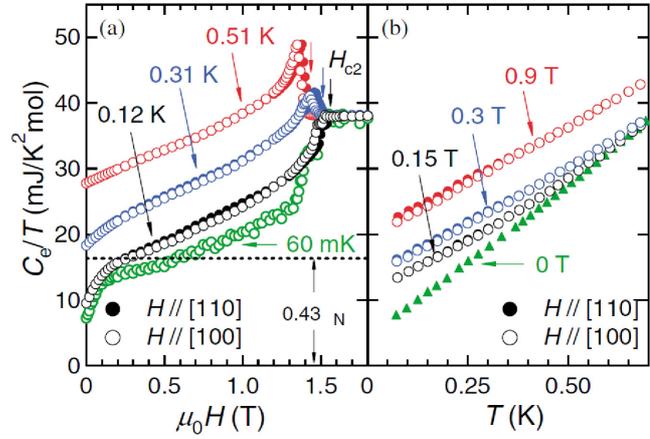


図 2.14: Sr_2RuO_4 の比熱

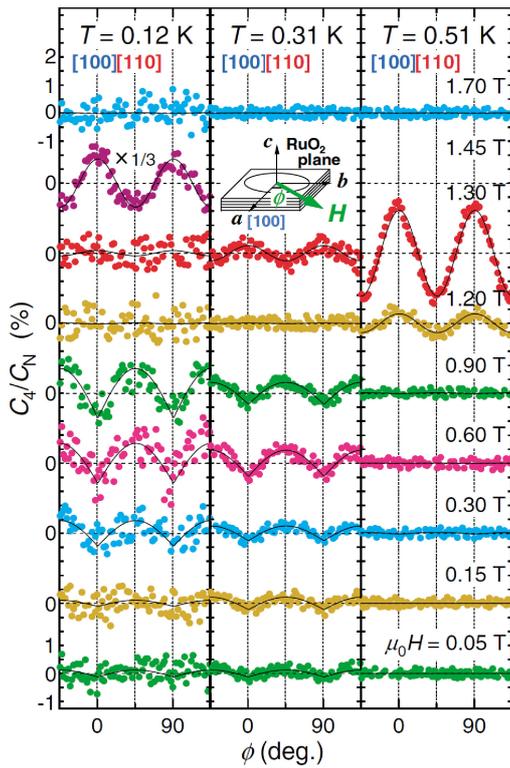


図 2.15: Sr_2RuO_4 の角度分解比熱
($C_e(T, H, \phi) = C_0(T, H) + C_4(T, H, \phi)$)

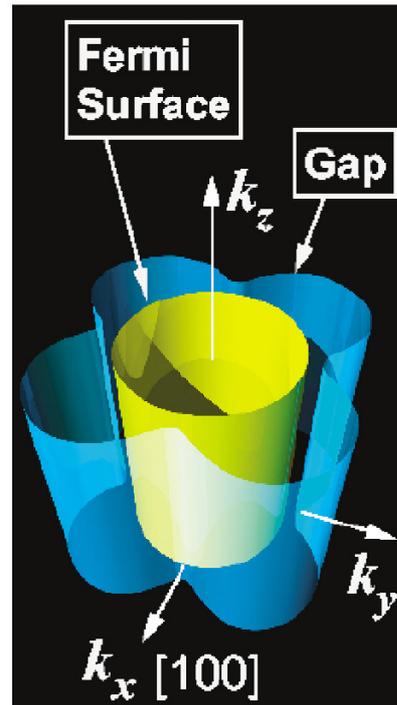


図 2.16: Sr_2RuO_4 の γ バンドにおけるエネルギーギャップ

第 2 章 Sr_2RuO_4

2.3.5 超伝導多重相

2.4 研究目的

Sr_2RuO_4 においてスピン三重項超伝導実現の可能性が指摘されてから約 10 年が経過し、その間に実験・理論の双方から活発に研究が行われてきたが、その発現機構の完全な解明及び統一的な整合性を持つ超伝導秩序変数の決定には至っていない。多くの研究者が提唱するように、もしも内部自由度が縮退した秩序変数を持つのであれば、その対称性を破るような外場（磁場や一軸圧力など）を印加することによって異なる対称性を持つ超伝導相が安定化する可能性があり、それによる熱力学的物理量への影響が考えられる。また、主に微視的測定によりゼロ磁場近傍においては、縮退した秩序変数による超伝導ドメインの形成が指摘されているが、巨視的測定においては未だに観測された報告はない。

従って、本研究の目的は以下の 2 点に集約される。

- 超伝導ドメイン構造に起因する巨視的現象の検証
- 超伝導秩序変数解明への寄与

これらの目的実現のために、主眼をゼロ磁場近傍に定めて Sr_2RuO_4 の混合状態における精密静磁化測定を行った。

第3章 実験概要

3.1 試料

Sr_2RuO_4 の試料は京都大学大学院理学研究科の前野悦輝教授に提供して頂いた。赤外線集中加熱炉でフローティング・ゾーン法により作製された純良単結晶試料である。測定には3つの試料を用いた。本研究では便宜上 C115A2a を#1、C129A を#2、C128A4 を#3 とする。いずれも ab 面で劈開した薄板状の形をしている。

また、対照実験として用いた UPt_3 の試料は大阪大学大学院理学研究科の大貫惇睦教授に提供して頂いた。テトラーク炉でチョクラルスキー法により作製された純良単結晶試料である。測定には2つの試料を用いた。#3-S は ab 面を底面として c 軸方向に伸びた斜円柱型、#4 は ab 面を底面として c 軸方向に伸びた直方体型をしている。

同じく CeRu_2 の試料は…。テトラーク炉でチョクラルスキー法により作製された純良単結晶試料である。測定には2つの試料を用いた。いずれも直方体型をしている。

各試料の質量・大きさ・超伝導転移温度・残留抵抗比 (RRR) を表 3.1、3.2、3.3 にまとめる。

Sr_2RuO_4	質量	大きさ	超伝導転移温度	残留抵抗比
#1(C115A2a)	23.3 mg	$3 \times 3 \times 0.5 \text{ mm}^3$	1.43 K	
#2(C129A)	25.5 mg	$3 \times 3 \times 0.5 \text{ mm}^3$	1.49 K	
#3(C128A4)	4.39 mg	$1.5 \times 1.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$	1.48 K	

表 3.1: Sr_2RuO_4 試料の特徴

UPt_3	質量	大きさ	超伝導転移温度 (上部)	残留抵抗比
#3-S	422 mg	$2.5 \times 2.5 \times 3 \text{ mm}^3$	523 mK	500
#4	64.6 mg	$1 \times 1 \times 3 \text{ mm}^3$	510 mK	500

表 3.2: UPt_3 試料の特徴

CeRu_2	質量	大きさ	超伝導転移温度	残留抵抗比
#7	48.8 mg	$1 \times 1.7 \times 3 \text{ mm}^3$	6.2 K	270
#12A	52.4 mg	$1.2 \times 1.5 \times 3 \text{ mm}^3$	6.2 K	13

表 3.3: CeRu_2 試料の特徴

第3章 実験概要

3.2 実験方法

3.2.1 磁化測定原理

不均一磁場中に置かれた磁性体は、誘起された磁化と不均一磁場との相互作用によって力を受ける。この力を利用して磁化を求める方法を一般に Faraday 法という。

磁場 H の中にある磁気モーメント m の磁性体が持つ磁気的エネルギー ϕ は

$$\phi = -m \cdot H \quad (3.1)$$

となり、磁気モーメントが受ける並進力 F は

$$\begin{aligned} F &= -\nabla\phi \\ &= -\nabla(-m \cdot H) \\ &= m \times (\nabla \times H) + H \times (\nabla \times m) + (H \cdot \nabla)m + (m \cdot \nabla)H \\ &= (m \cdot \nabla)H \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$F_\alpha = \left(m_x \frac{\partial}{\partial x} + m_y \frac{\partial}{\partial y} + m_z \frac{\partial}{\partial z} \right) H_\alpha \quad (\alpha = x, y, z) \quad (3.3)$$

となる。この式変形において、電流が流れていないこと（式 (3.2) 3 行目右辺 第 1 項 = 0）、及び、一様に磁化されていること（同 第 2, 3 項 = 0）を用いた。ここで、磁場と磁場勾配の方向をどちらも一様に z 軸方向とする。磁気異方性を無視すれば、磁気モーメントは磁場方向を向くので $m = (0, 0, m_z)$ である。このとき式 (3.2) は

$$F_z = m_z \frac{dH_z}{dz} \quad (3.4)$$

となる。よって、磁場勾配が既知であれば、磁性体を受ける力を測定することで磁化を求めることができる。

Faraday 法は原理的に発熱の心配がなく、このことは極低温実験において大きな利点である。一方で、磁気天秤のような磁力計を希釈冷凍機に取り付けるのが困難であるという欠点もある。そこで、我々の研究室では希釈冷凍機で Faraday 法を利用するために、キャパシタンス式 Faraday 磁力計を 15 年程前に開発した [32]。

3.2.2 キャパシタンス式 Faraday 磁力計

キャパシタンス式 Faraday 磁力計とは、磁性体を受ける力を平行板コンデンサーの静電容量の変化として検出し、それから磁化を求める磁力計である。

磁気モーメント m を持つ試料は弾性体に支えられている移動極板上に固定されている。鉛直方向（ z 軸方向とする）の一様磁場勾配中であれば、試料は式 (3.4) より z 軸方向の並進力を受ける。その結果として、弾性体の復元力と並進力がつり合うように試料が変位 Δd だけ

移動し、平行板コンデンサーの静電容量 C も変化する。この変位 Δd は極板の境界の効果を無視すれば

$$\Delta d = \epsilon_0 S \left(\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C} \right) \quad (3.5)$$

となる。ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 S は極板面積、 C_0 は磁場がゼロのときの静電容量である。ただし、磁気異方性を考慮すると、磁場中に置かれた磁性体には

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{m} \times \boldsymbol{H} \quad (3.6)$$

で表される磁気トルク $\boldsymbol{\tau}$ が発生することになり、少なからず移動極板の変位に影響を及ぼすことになる。そこで、磁場勾配がゼロのときの測定から磁気トルクによる変位 Δd_0 を式 (3.5) と同様に求め、並進力による正味の変位 Δd_{net} を

$$\Delta d_{\text{net}} = \Delta d - \Delta d_0 \quad (3.7)$$

のように差し引いて求める。一方で、微小変位に対しては Hooke の法則より

$$F_z = k \Delta d_{\text{net}} \quad (3.8)$$

が成り立つ。ここで、 k は弾性定数である。よって、式 (3.4)(3.8) より

$$m_z = \frac{k \Delta d_{\text{net}}}{dH_z/dz} \quad (3.9)$$

となる。つまり、磁場勾配 dH_z/dz と弾性定数 k が既知であれば、磁気モーメントの z 軸成分 m_z を求めることができる。以上がキャパシタンス式 Faraday 磁力計の原理である。

次に、実験装置の概要について述べる。キャパシタンス式 Faraday 磁力計は図 3.1 のように、キャパシタンス式ロードセルと一様磁場及び磁場勾配を発生させるための超伝導磁石を搭載した ^3He - ^4He 希釈冷凍機、キャパシタンスブリッジや超伝導磁石用電源などの周辺機器、そして、それらを制御するパソコンから構成されている。

キャパシタンス式ロードセルの構造を図 3.2 に示す。材質は主に真鍮とエポキシ樹脂で、大きさは直径 25 mm、高さ 15 mm 程度である。磁気トルクが極板変位に及ぼす影響を軽減するために、移動極板は十字型に上下 2 段に張られた計 4 本のリン青銅線で支えられていて、これが弾性ワイヤーの役割を果たしている。試料は真空グリスを用いて移動極板と一体になっている台座に固定した。実際の測定における極板変位は高々 $1 \mu\text{m}$ 程度なので変位に伴う発熱が十分に抑制できること、そして、その変位に対して室温での極板間距離が $100 \mu\text{m}$ 程度と十分に大きいことが極低温下における精密磁化測定を可能にしている。

超伝導磁石は Nb-Ti 合金の極細多芯線を超伝導線材とした Faraday 法専用のものである。ソレノイド型の一様磁場コイルとその外側に巻かれた一組の逆ヘルムホルツ型の磁場勾配コイルから構成され、それぞれを独立に制御できるのが特徴である。4.2 K において、一様磁場コイルの最大中心磁場は磁場勾配 1 kOe/cm 発生時で 91 kOe 、磁場勾配コイルの最大磁場勾配は中心磁場 90 kOe 発生時で 1.1 kOe/cm である。

第3章 実験概要

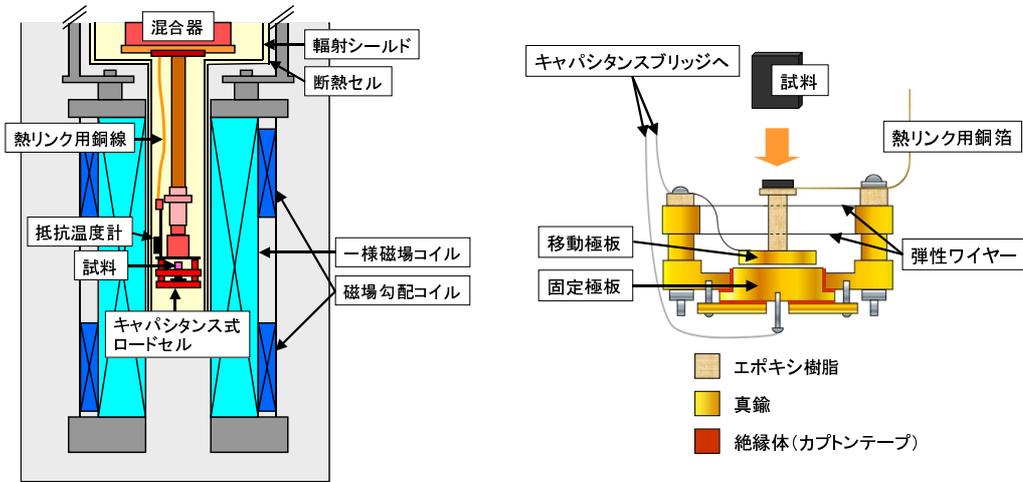


図 3.2: キャパシタンス式ロードセルの断面図

図 3.1: ^3He - ^4He 希釈冷凍機の断面図

^3He - ^4He 希釈冷凍機は 100 mK で $100 \mu\text{W}$ の冷却能力がある。本研究における最低到達温度は混合器温度で約 40 mK、試料温度で約 50 mK であった。しかし、磁場を掃引させると発熱してしまい、実際の測定中では試料温度で約 70 mK まで上昇していた。また、断熱セルに触れないように、キャパシタンス式ロードセルや熱リンク用の銅箔、 RuO_2 抵抗温度計の導線などを上手に取り付け固定することが、経験的に上述の最低温度到達への大きな要因の 1 つであると思われる。

3.2.3 測定条件

混合状態における磁気的特性を調べるために、十分に大きな磁場を印加した状態から順に減磁過程、増磁過程の磁化測定を行った。各試料に対して印加した磁場方向・磁場範囲・磁場勾配を表 3.4、3.5、3.6 にまとめる。磁場勾配方向の試料の厚さを考慮すると、 Sr_2RuO_4 の場合は外部磁場分布がいずれも最大で 30 Oe 程度、 Upt_3 #3-S の場合は最大で 30 Oe 程度、 Upt_3 #4 の場合は最大で 150 Oe 程度、 CeRu_2 … 程度であると見積もられる。

Sr_2RuO_4	磁場方向	磁場範囲	磁場勾配
#1(C115A2a)	[001]	-1 ~ 1 kOe	100, 200, 300, 500 Oe/cm
#2(C129A)	[001]	-1 ~ 1 kOe	200, 300, 500 Oe/cm
#3(C128A4)	[001]	-1 ~ 1 kOe	200, 300, 500 Oe/cm

表 3.4: Sr_2RuO_4 に対する測定条件

UPt ₃	磁場方向	磁場範囲	磁場勾配
#3-S	[0001]	-1 ~ 1 kOe	100 Oe/cm
#4	[0001]	-1 ~ 1 kOe	300 Oe/cm

表 3.5: UPt₃ に対する測定条件

CeRu ₂	磁場方向	磁場範囲	磁場勾配
#7	[001]	-2 ~ 2 kOe	100 Oe/cm
#12A	[001]	-2 ~ 2 kOe	100 Oe/cm

表 3.6: CeRu₂ に対する測定条件

3.2.4 データ解析

初めに、解析に用いた磁気量の単位系について触れておく。今日、磁性物理学の分野で最も広く利用されている cgs-Gauss 単位系を用いた。これは磁気量のみ限定すれば cgs 電磁単位系 (cgs-emu 単位系) と同じである。この単位系では、磁束密度 B 、磁場 H 、磁化 M の間には

$$B = H + 4\pi M \quad (3.10)$$

の関係がある。 B と M の単位は G (ガウス)、 H の単位は Oe (エルステッド) である。 B 、 H 、 M はいずれも同じ次元の量で、基本単位で表せば $\text{g}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{m}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{s}^{-1}$ であるが、それぞれ別の呼称を用いる。電磁気学では、磁化は単位体積あたりの磁気モーメントの大きさで定義する。しかし、実際の測定結果の整理の際には単位質量あたりの磁気モーメント

$$\sigma_g = \frac{M}{m} \quad (3.11)$$

の質量磁化を用いることが多い。なぜならば試料の質量の方が体積よりも測定しやすいからである。ここで、 m は質量である。 σ_g の単位は G/g であるが、これを emu/g と書くことがある。我々もこの形式を採用した。ちなみに質量磁化率は

$$\chi_g = \frac{\sigma_g}{H} \quad (3.12)$$

となり、単位は 1/g であるが、これも emu/g と書くことがあるので注意しなければならない。モル磁化 σ_{mol} (G/mol, emu/mol)、モル磁化率 χ_{mol} (1/mol, emu/mol) についても同様である。

次に、データ解析の手順について述べる。測定して得られるデータは各磁場、各温度での静電容量 C であるから、それを式 (3.5)(3.7)(3.8)(3.9) を順に用いて磁化 m_z に換算する。そして、この m_z から超伝導状態の寄与を見積もるために

$$m_z^{\text{sc}} = m_z - m_z^{\text{n}} \equiv M \quad (3.13)$$

第3章 実験概要

のように常伝導状態（上部臨界磁場直上）での磁化 m_z^n を差し引く。式 (3.13) には、 m_z からキャパシタンス式ロードセル自体が持つ微弱な反磁性磁化、及び、それに含まれるスズなどの磁性不純物の寄与を取り除く意味も含まれている。

熱平衡状態における磁化 M_{eq} （以下単に熱平衡磁化）は減磁過程と増磁過程それぞれの磁化の平均値で近似的に求まることが知られている。そこで、式 (3.13) から求まる M を減磁過程の磁化 M_{\downarrow} と増磁過程の磁化 M_{\uparrow} に分け

$$M_{\text{eq}} = \frac{1}{2}(M_{\downarrow} + M_{\uparrow}) \quad (3.14)$$

として M_{eq} を求めている。また、 M_{\downarrow} と M_{\uparrow} の差から

$$\Delta M = \frac{1}{2}(M_{\downarrow} - M_{\uparrow}) \quad (3.15)$$

として磁化のヒステリシスの幅 ΔM （以下単にヒステリシス磁化）を求めている。ここで、式 (3.14) から求まる熱平衡磁化 M_{eq} は、式 (3.15) から求まるヒステリシス磁化 ΔM と同程度の大きさ、あるいはそれ以下の場合にのみ十分良い近似であることに注意しなければならない。

最後にゼロ磁場の補正について述べる。超伝導磁石は一度電流を流してしまうと、たとえ電源機器の電流値をゼロに設定しても残留磁化を持ってしまい、試料にはわずかながら磁場が印加されてしまう。本研究に用いた超伝導磁石であれば、測定条件によって 10 ~ 200 Oe 程度の残留磁場が存在すると思われる。一方で、試料が厳密に磁場勾配中心にあるとは限らない。これらの影響を考慮して、熱平衡磁化曲線 $M_{\text{eq}}(H)$ が原点を通るようにゼロ磁場の補正をしている。また、反磁場による影響は試料の形状に依存することから解析が困難であるために、その補正はしていない。よって、グラフの磁場軸はすべて超伝導磁石で印加した外部磁場である。

第4章 実験結果

Sr₂RuO₄

#1における磁化曲線 $M(H)$ を図 4.1、4.2 に、#2における $M(H)$ を図 4.5、4.6 に、#3における $M(H)$ を図 4.9、4.10 に示す。また、式 (3.14)(3.15) から求めた熱平衡磁化曲線 $M_{\text{eq}}(H)$ 及びヒステリシス磁化曲線 $\Delta M(H)$ をそれぞれ#1については図 4.3、4.4 に、#2については図 4.7、4.8 に、#3については図 4.11、4.12 に示す。

上部臨界磁場 H_{c2} は $\Delta M(H)$ がゼロになる磁場として定義した。3.2.4 節で述べたように磁化曲線はすべて超伝導成分からの寄与のみを描いてあるので、この定義は妥当である。このように求めた $H_{c2}(T)$ を記して作成した磁場 - 温度相図を#1、#2、#3 についてそれぞれ図 4.30、4.31、4.32 に示す。得られた磁場 - 温度曲線を絶対零度とゼロ磁場へそれぞれ外挿して $H_{c2}(0)$ 、 $T_c(0)$ を求めると、 $H_{c2}(0) \rightarrow 700$ Oe、 $T_c(0) \rightarrow 1.5$ K のように求まる。また、熱力学的臨界磁場 H_c については式 (1.2) (1.3) に従って、 $M_{\text{eq}}(H)$ を区間 $[0, H_{c2}]$ で積分し、その値を超伝導凝縮エネルギーに換算して求め、上述の相図にまとめて記した。

ここから本研究において観測された磁化異常現象の実験事実について述べる。

#1 では 0.3 K 以下、#2、#3 では 0.4 K 以下の温度領域においてゼロ磁場近傍に Flux Jump が観測された。特に#1 では 0.09 K において多段の Flux Jump が観測された。これらはいずれの試料についても同様の磁場・温度領域で発生していることを考慮すると、超伝導磁石等の外部的要因ではなく、単一的か連続的かの違いはあるものの Sr₂RuO₄ に本質的な現象であることを示唆している。

次に、すべての試料に対して、 H_{c2} 直下において低温領域で特に顕著に現れるピーク効果の他に、ゼロ磁場近傍においても不自然なピーク構造が観測された。この磁化異常現象自体は高温超伝導体などでもしばしば観測されるものである。この現象を第 2 ピーク効果 (Second Magnetization Peak Effect) と呼び、本研究では SMP と記述することにする。 $\Delta M(H)$ がピークを持つ磁場を H_p と定義し、それらも上述の相図にまとめて記した。SMP は図 4.13 から 4.15 のように温度上昇と共に明瞭に現れた。このことは温度を上昇させるにつれて $M(H)$ が小さくなり、相対的に SMP の異常が浮かび上がってきたように思われる。また、図 4.16 から 4.25 のように磁場勾配を上昇させても明瞭に現れ、約 0.4 K 以下に限ってはピーク構造とは言い難いものの、約 0.4 K 以上と同様に H_p の前後で $M(H)$ の顕著な変化が観測された。さらに、図 4.26、4.27 のように $M_{\text{eq}}(H)$ に折れが見られること、そして、図 4.28、4.29 のように磁場の履歴に依存しない固有の磁場 H_p で SMP が観測されたことも、 H_p 以下で試料内のわずかな磁束密度分布がピン止め力の減少に何らかの影響を及ぼしていることを示唆していると思われる。

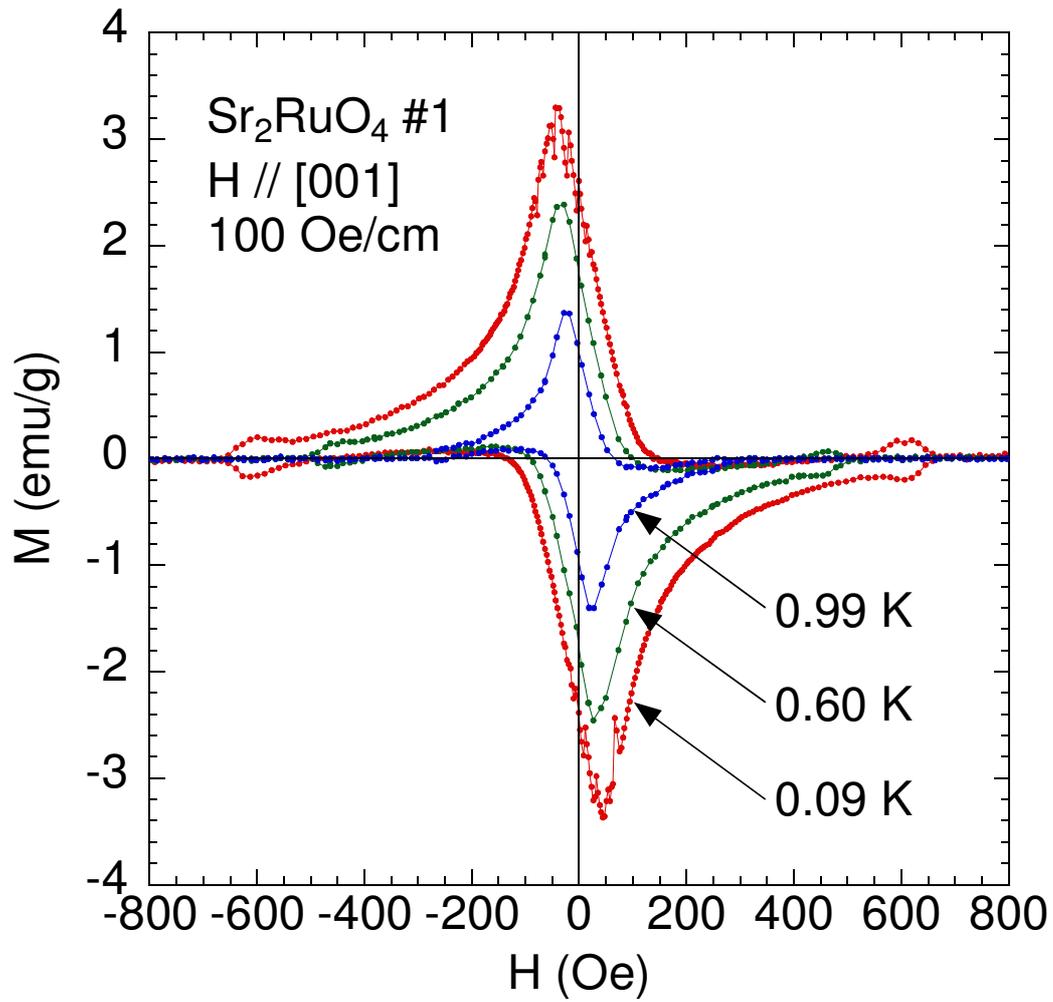


図 4.1: Sr_2RuO_4 #1 における磁化曲線の温度変化

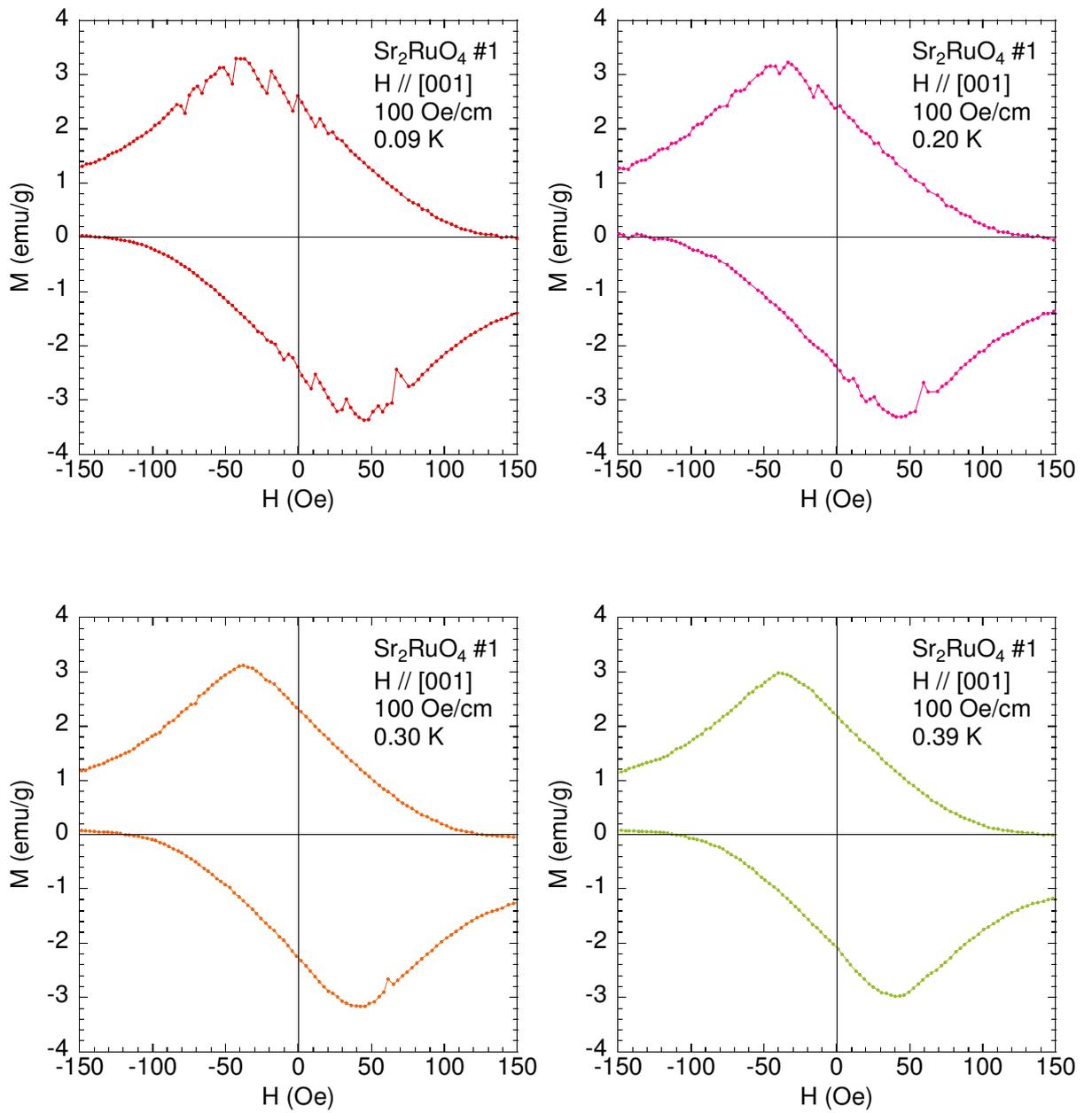


図 4.2: Sr_2RuO_4 #1 における磁化曲線の温度変化

第4章 実験結果

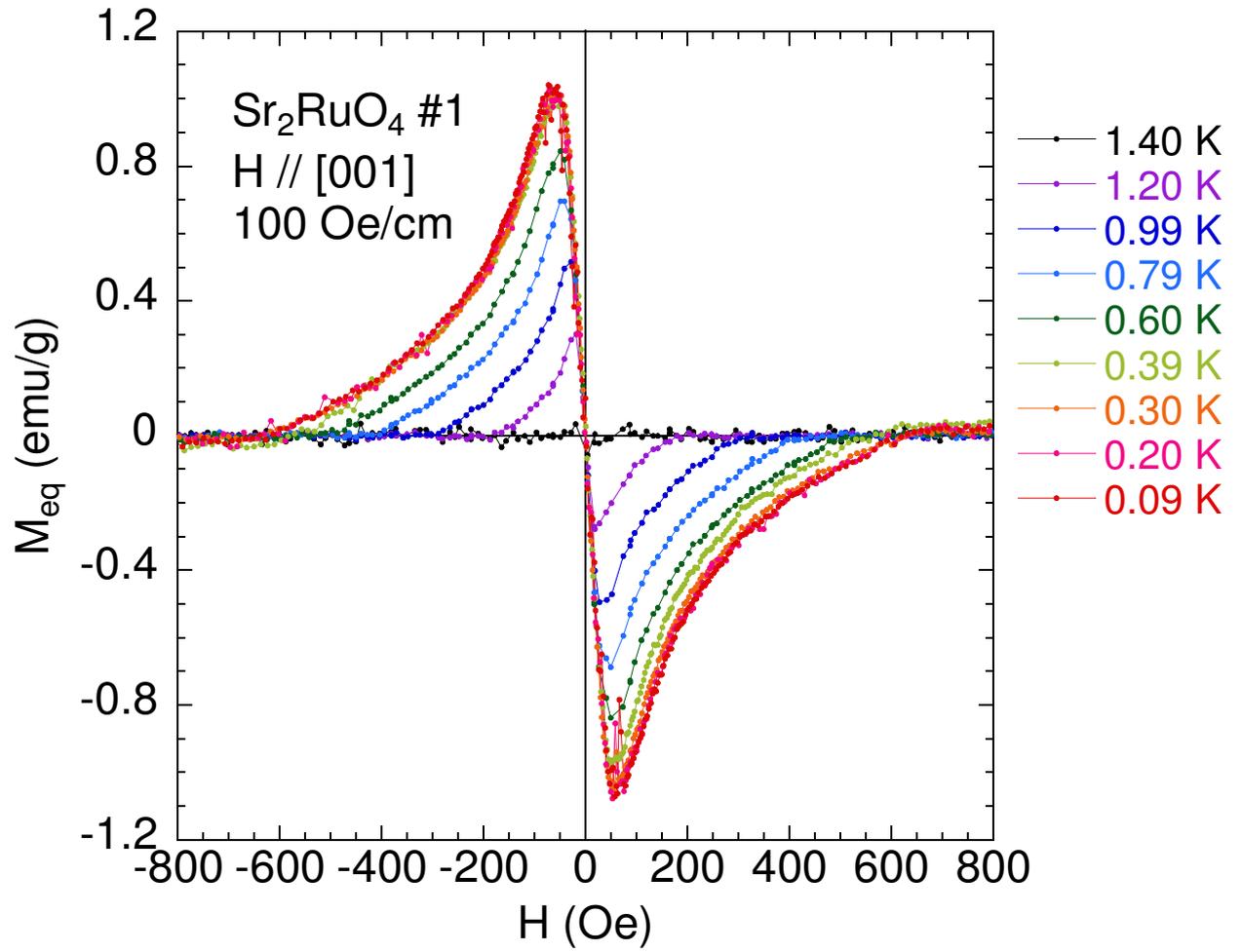


図 4.3: Sr_2RuO_4 #1 における熱平衡磁化曲線の温度変化

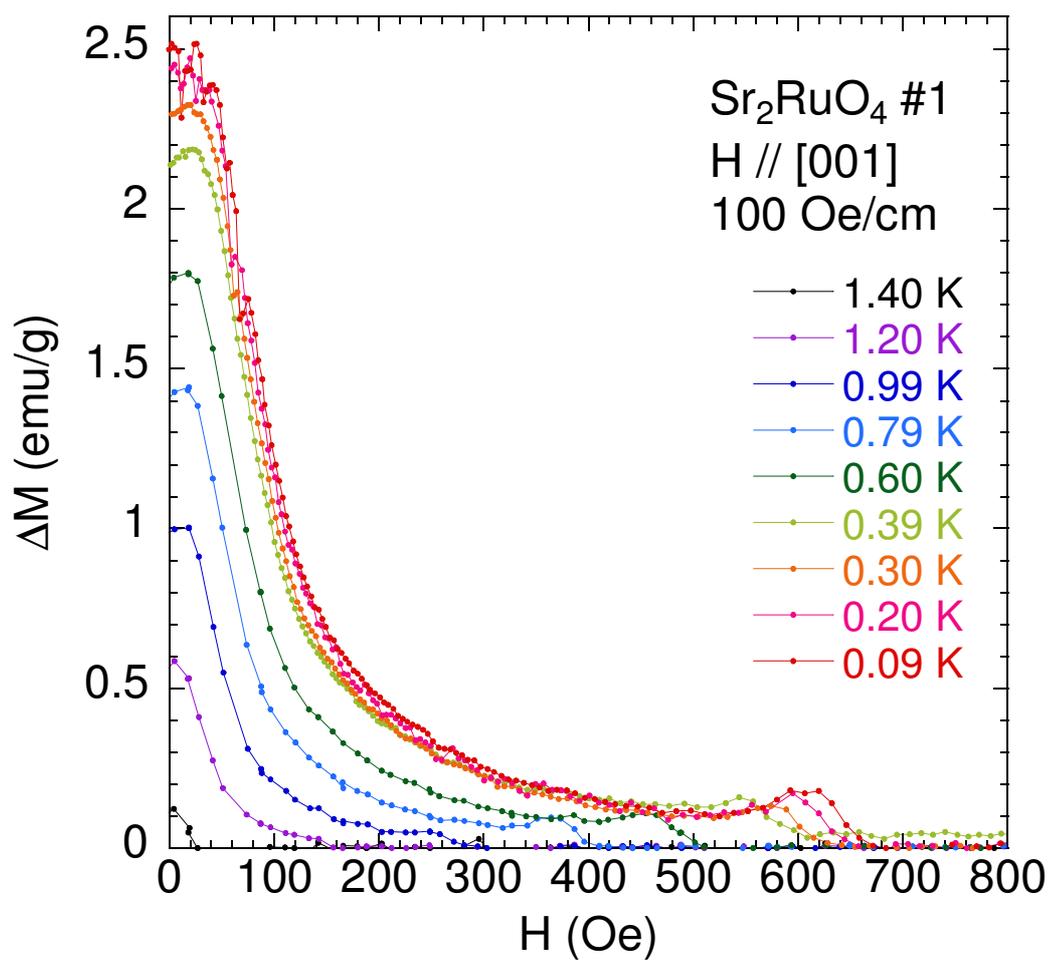


図 4.4: Sr_2RuO_4 #1 におけるヒステリシス磁化曲線の温度変化

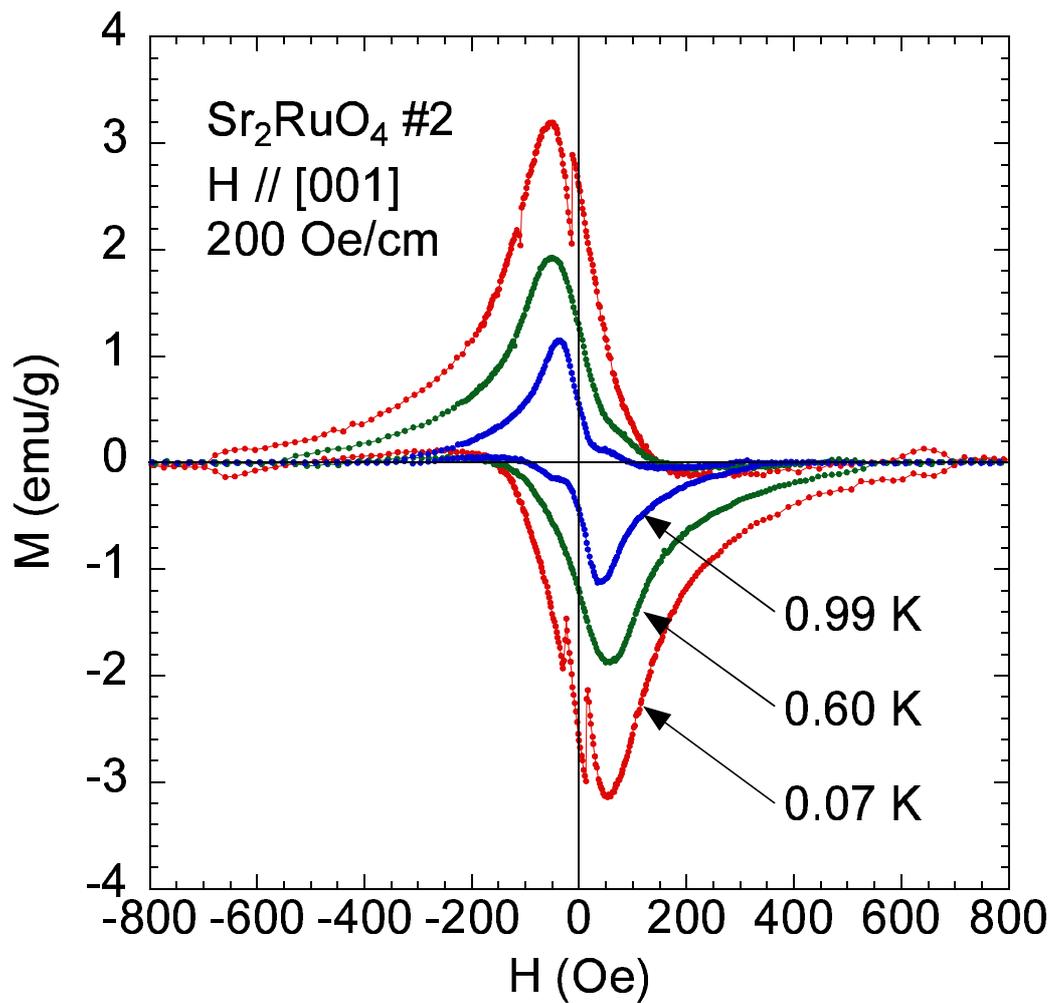


図 4.5: Sr_2RuO_4 #2 における磁化曲線の温度変化

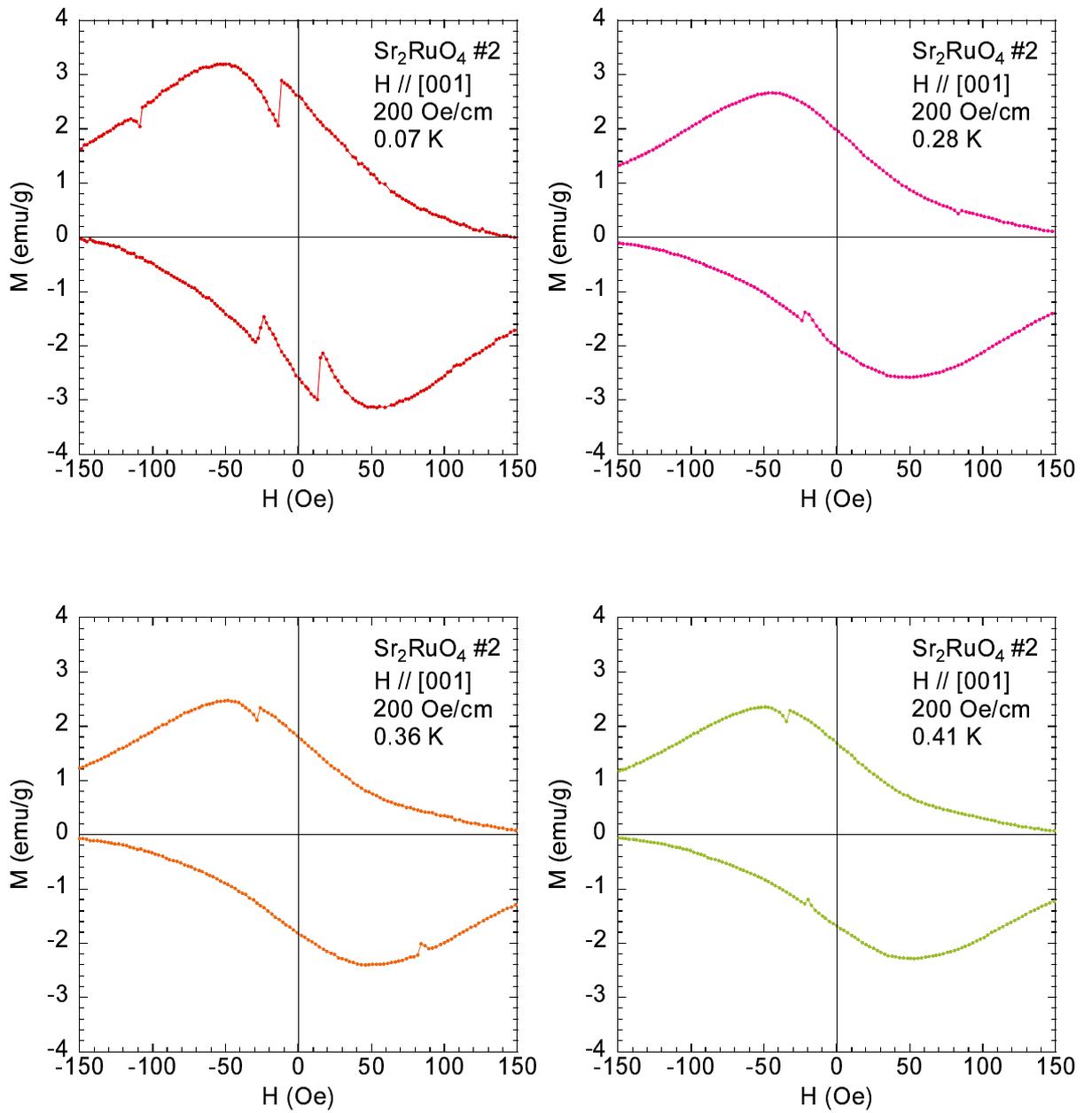


図 4.6: Sr_2RuO_4 #2 における磁化曲線の温度変化

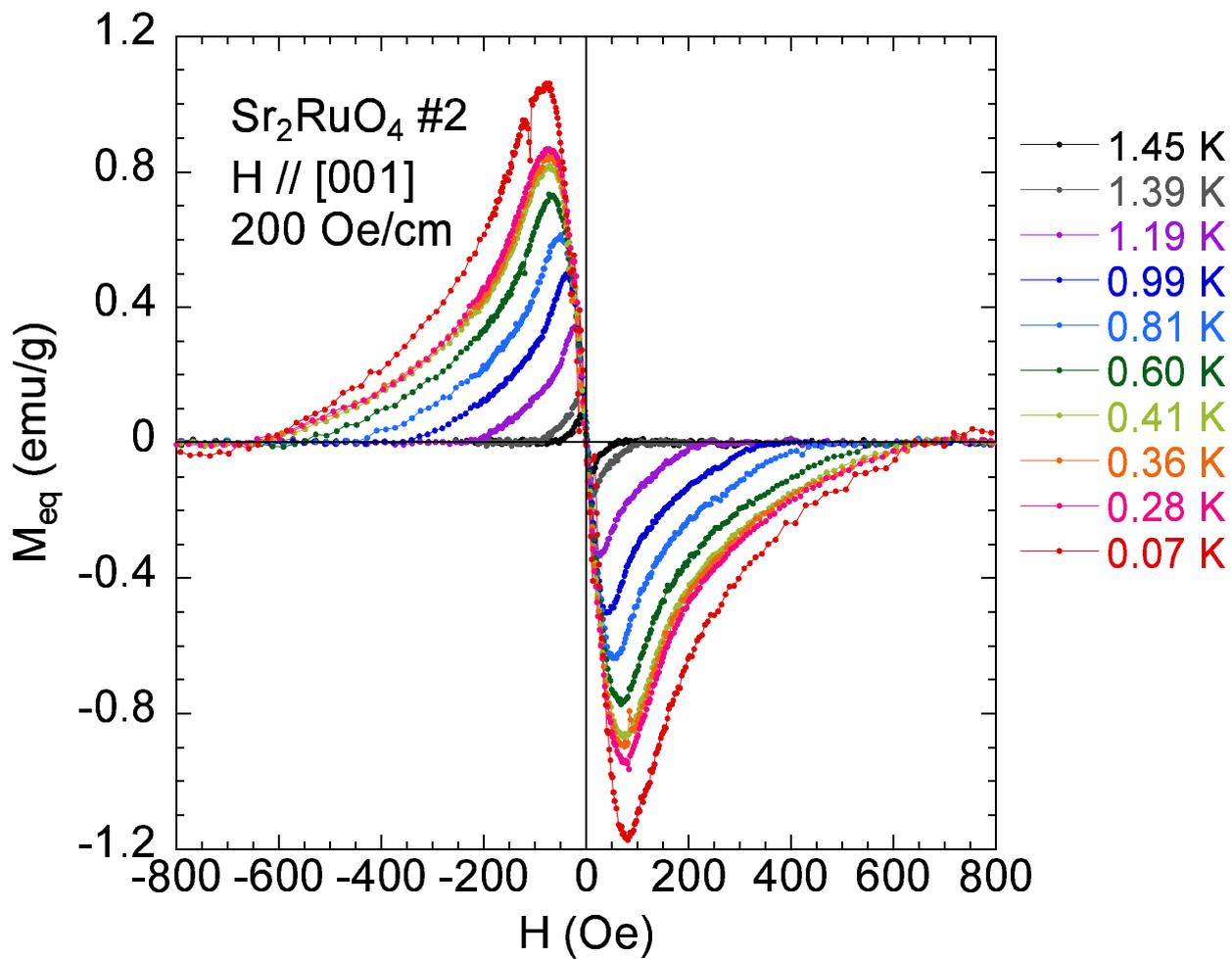


図 4.7: Sr_2RuO_4 #2 における熱平衡磁化曲線の温度変化

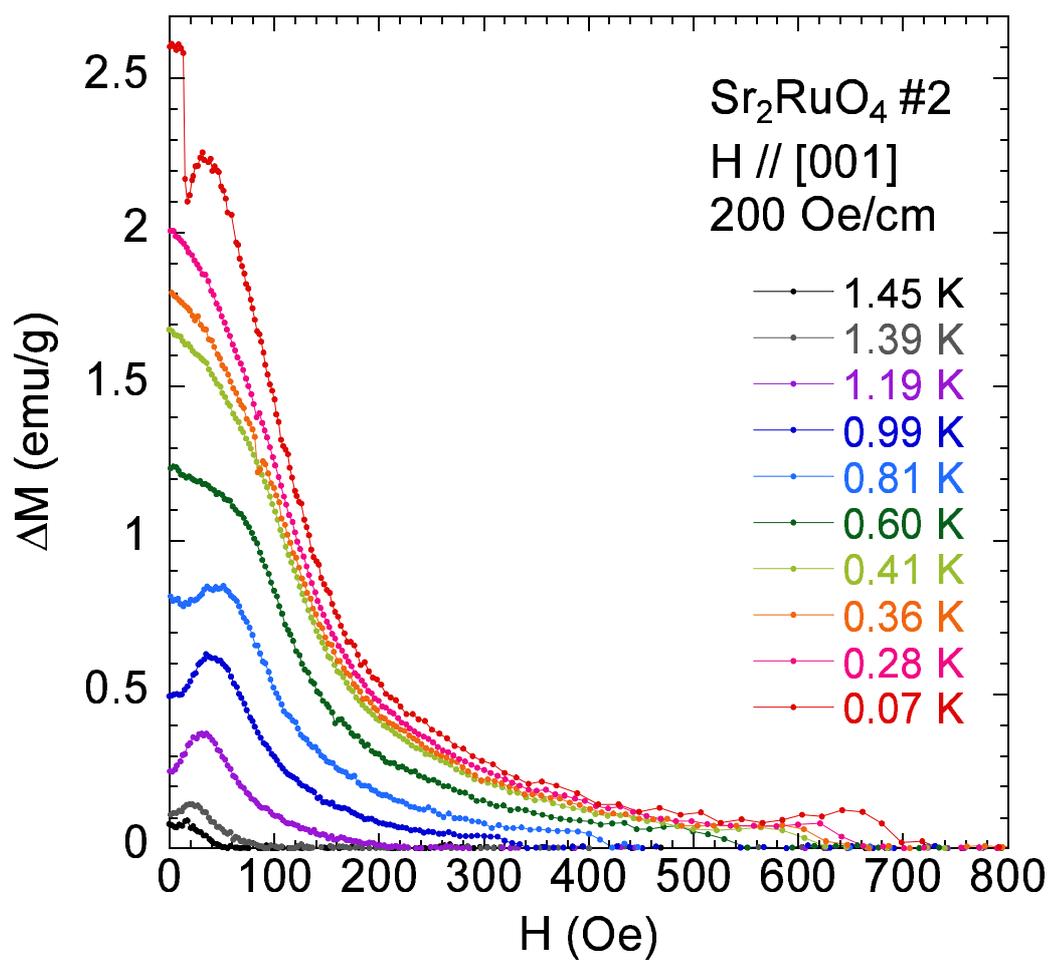


図 4.8: $\text{Sr}_2\text{RuO}_4 \#2$ におけるヒステリシス磁化曲線の温度変化

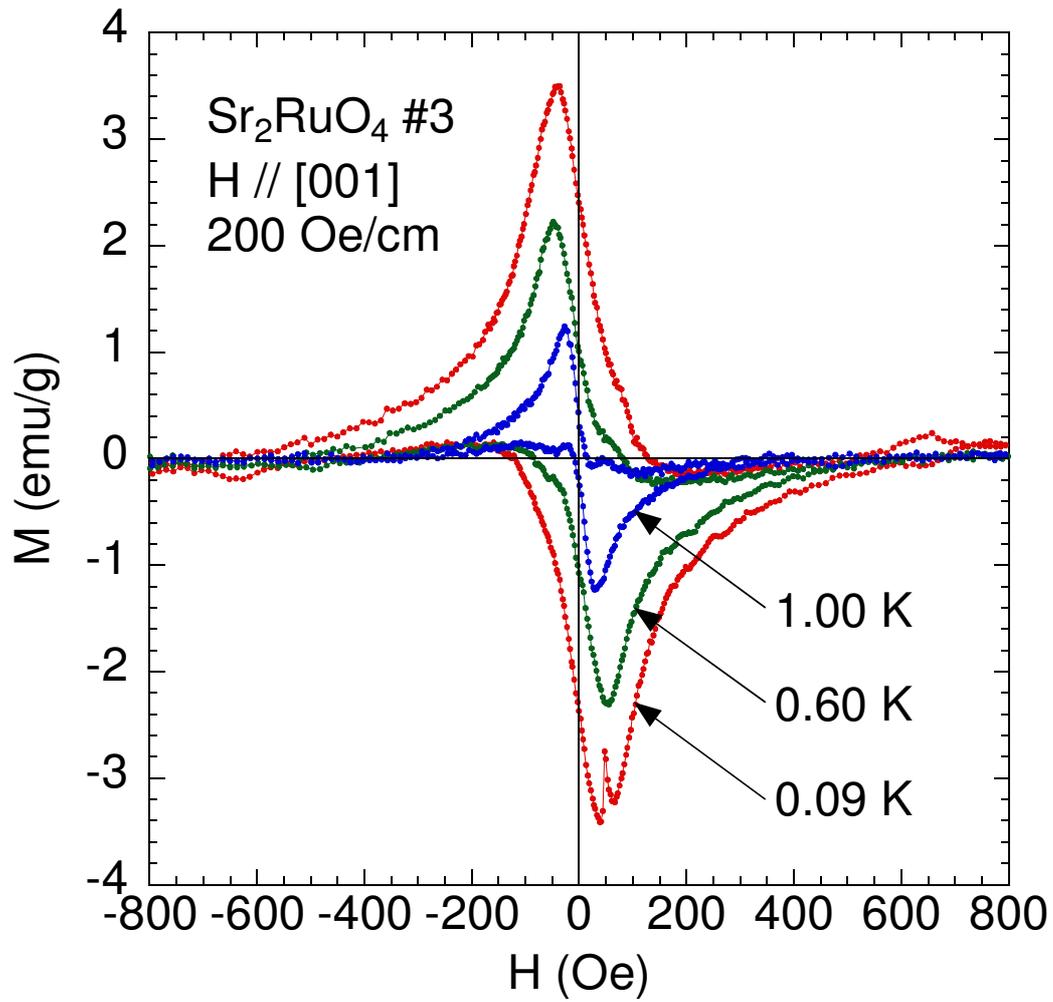


図 4.9: Sr_2RuO_4 #3 における磁化曲線の温度変化

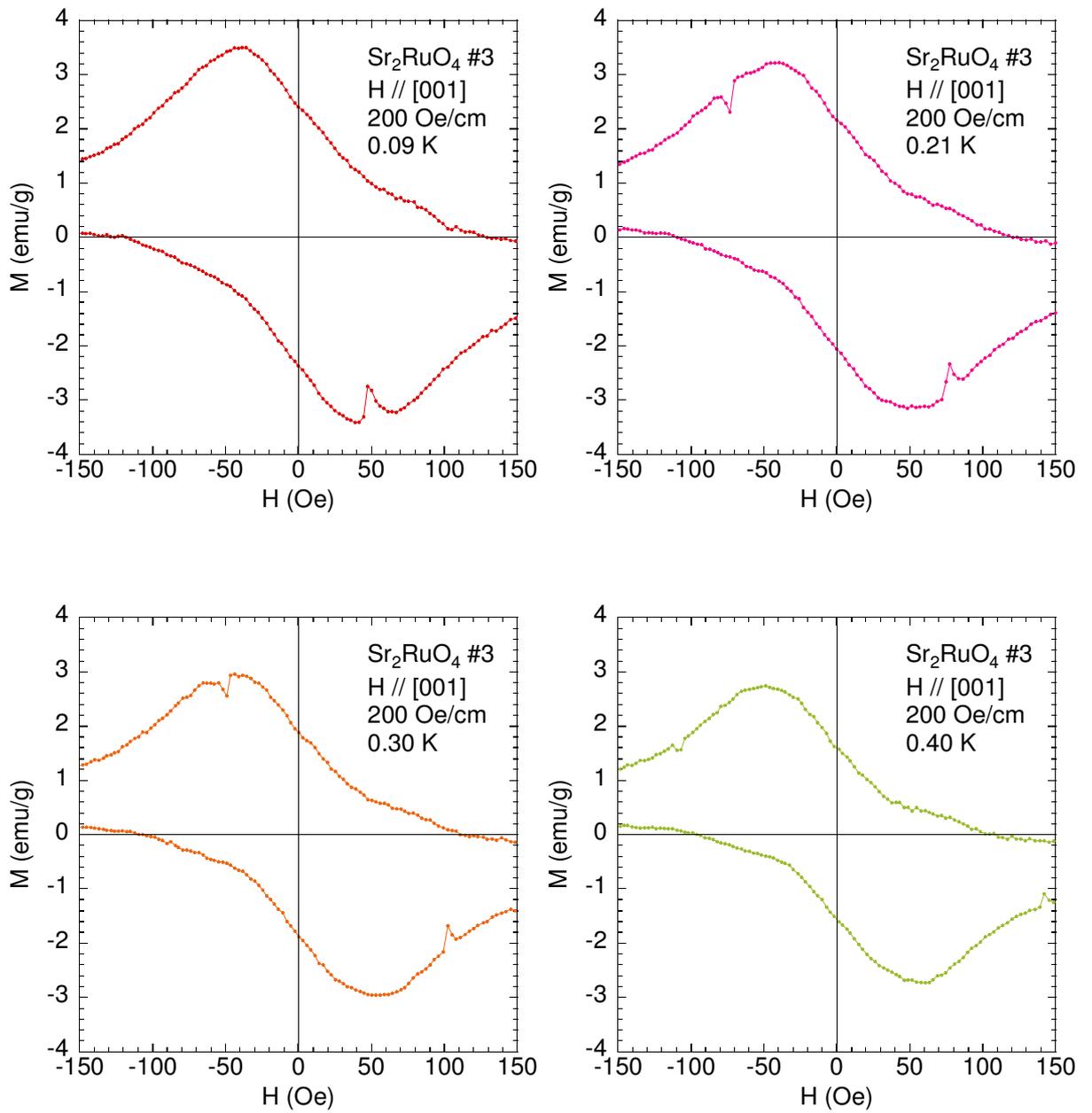


図 4.10: Sr_2RuO_4 #3 における磁化曲線の温度変化

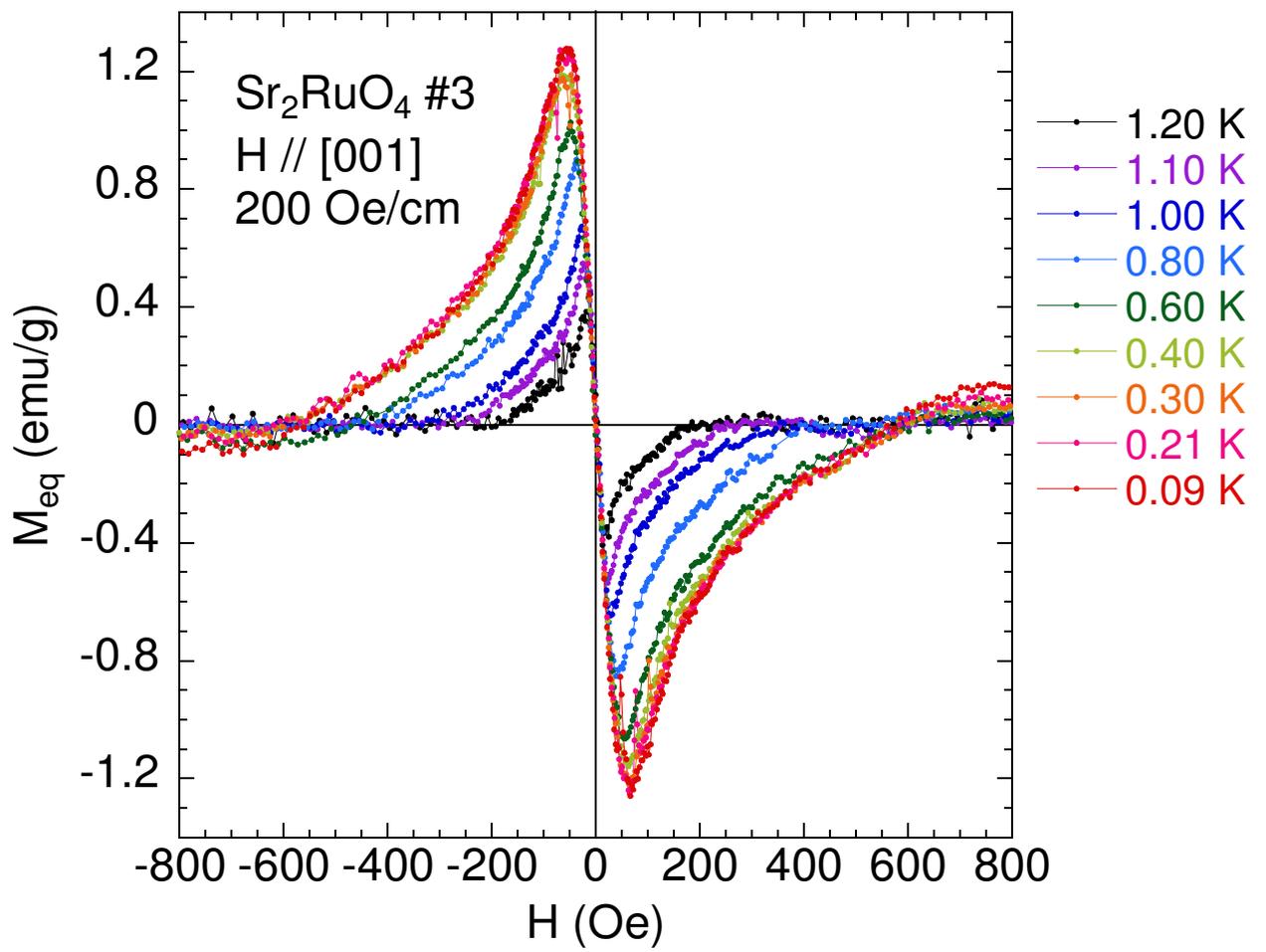


図 4.11: Sr_2RuO_4 #3 における熱平衡磁化曲線の温度変化

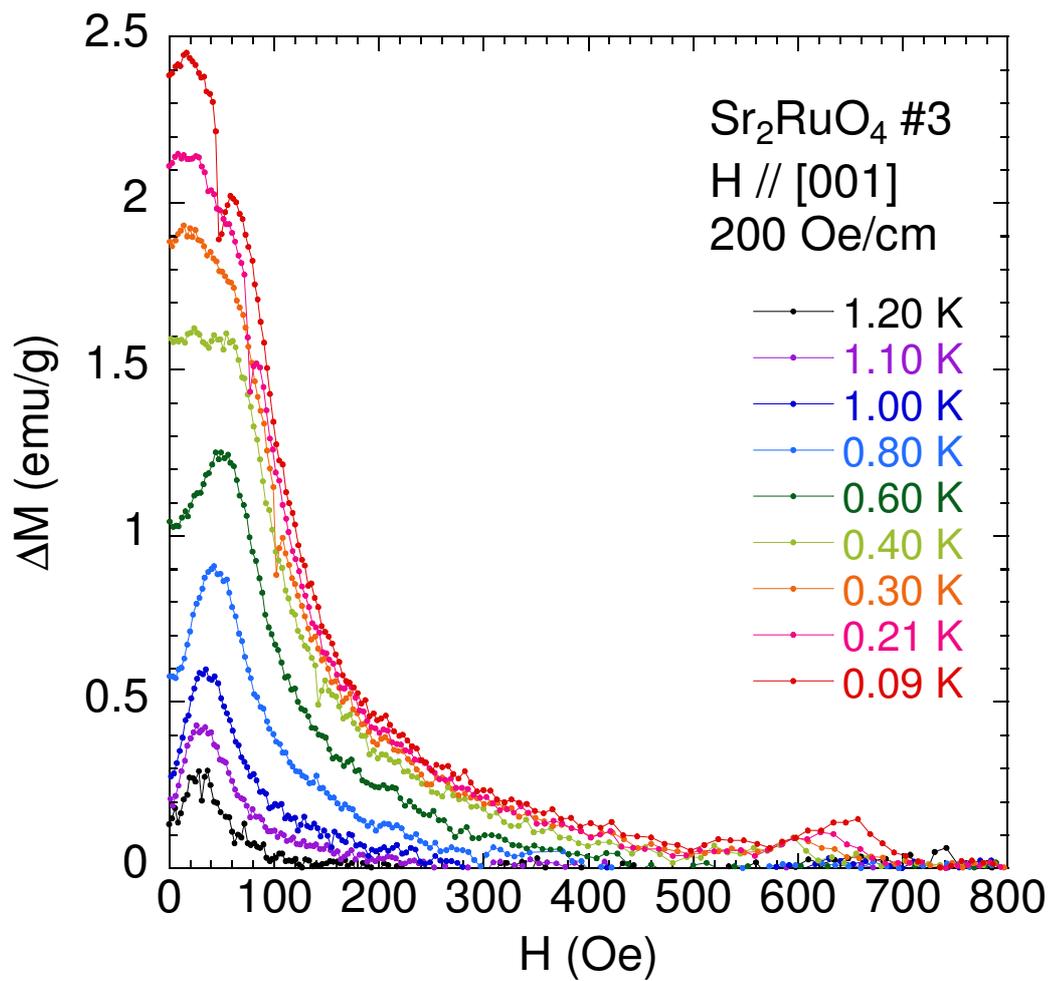


図 4.12: Sr_2RuO_4 #3 におけるヒステリシス磁化曲線の温度変化

第4章 実験結果

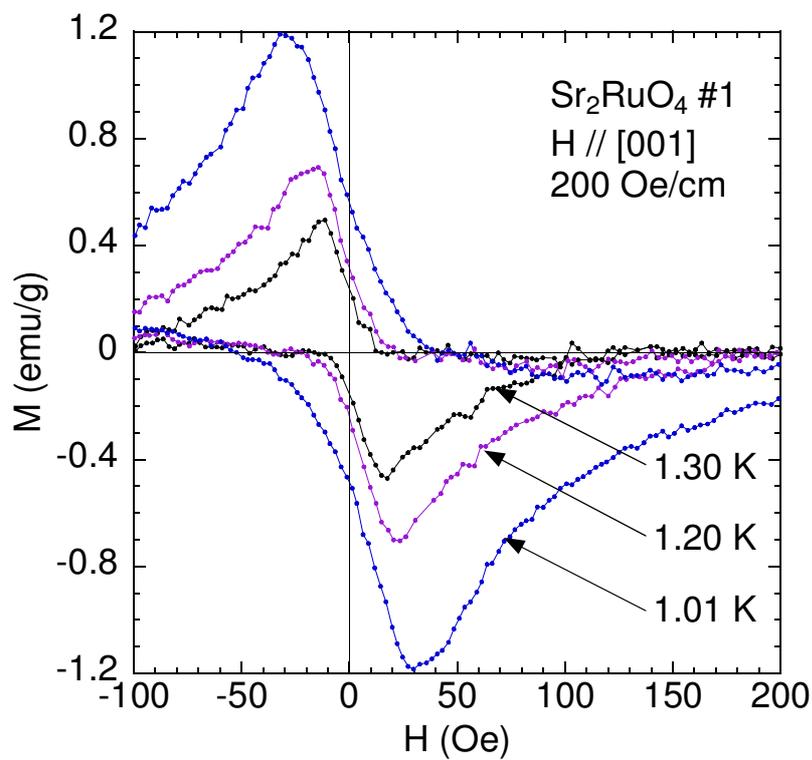


図 4.13: Sr_2RuO_4 #1 における磁化曲線の温度変化

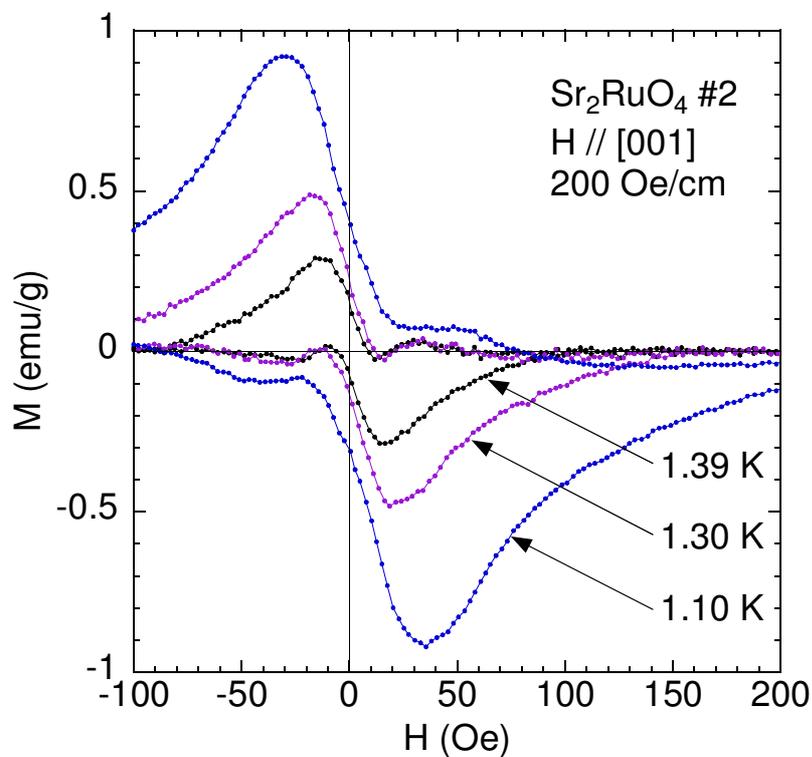


図 4.14: Sr_2RuO_4 #2 における磁化曲線の温度変化

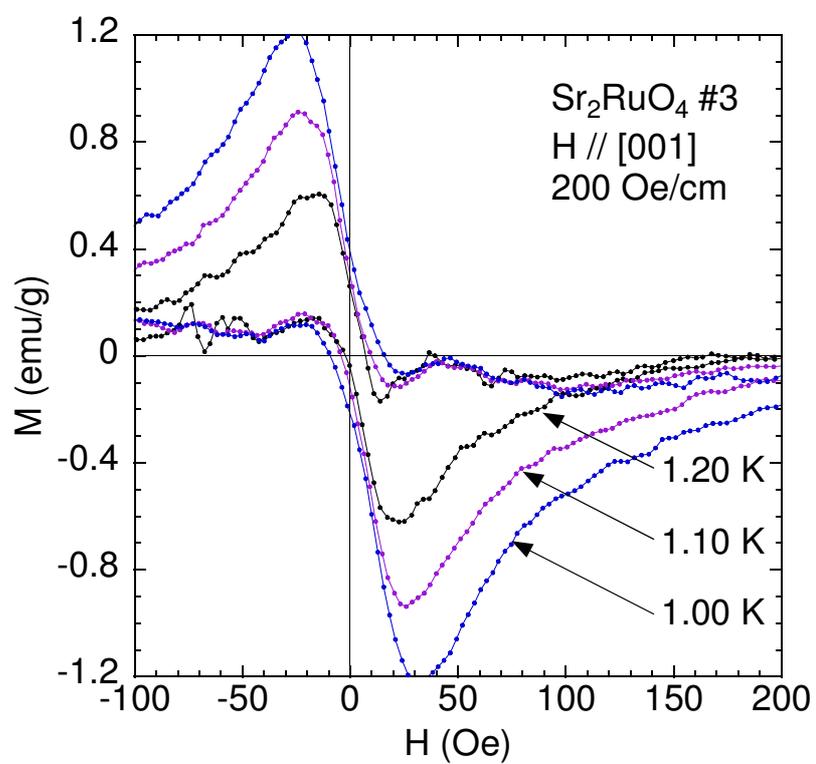


図 4.15: Sr_2RuO_4 #3 における磁化曲線の温度変化

第4章 実験結果

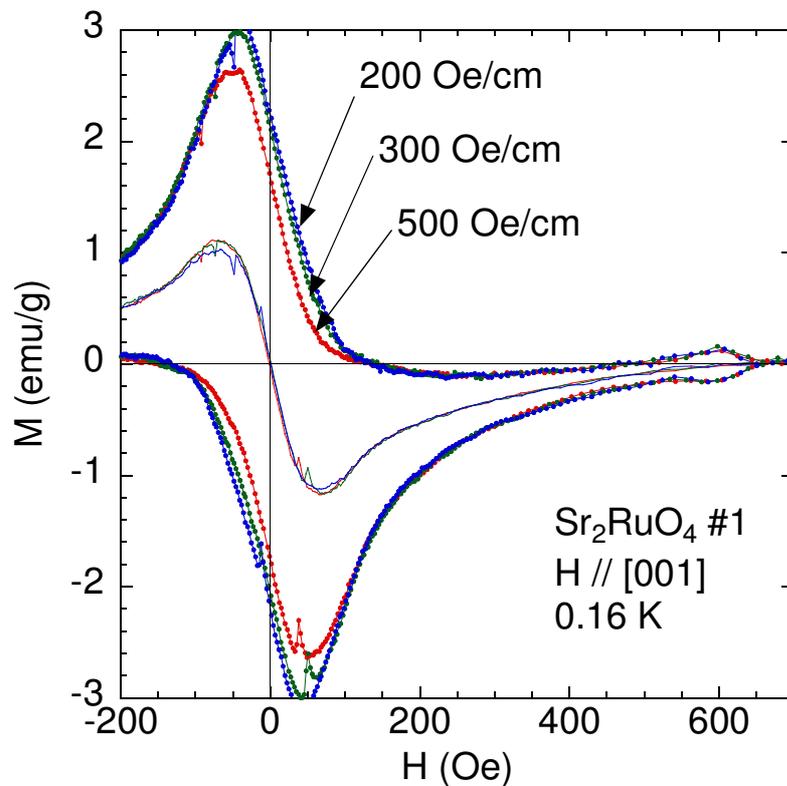


図 4.16: Sr_2RuO_4 #1 における磁化曲線の磁場勾配変化

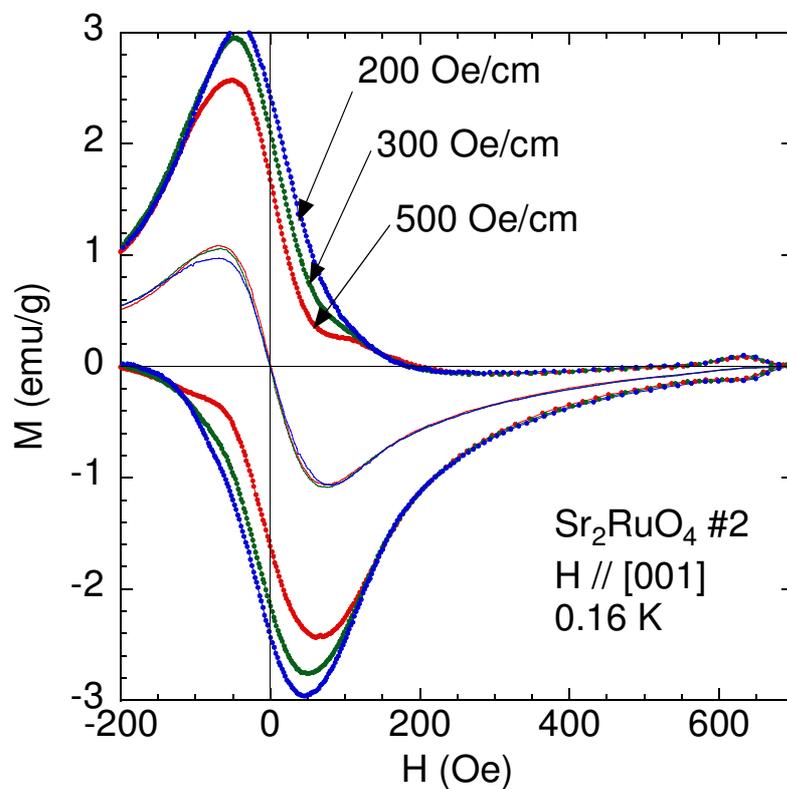


図 4.17: Sr_2RuO_4 #2 における磁化曲線の磁場勾配変化

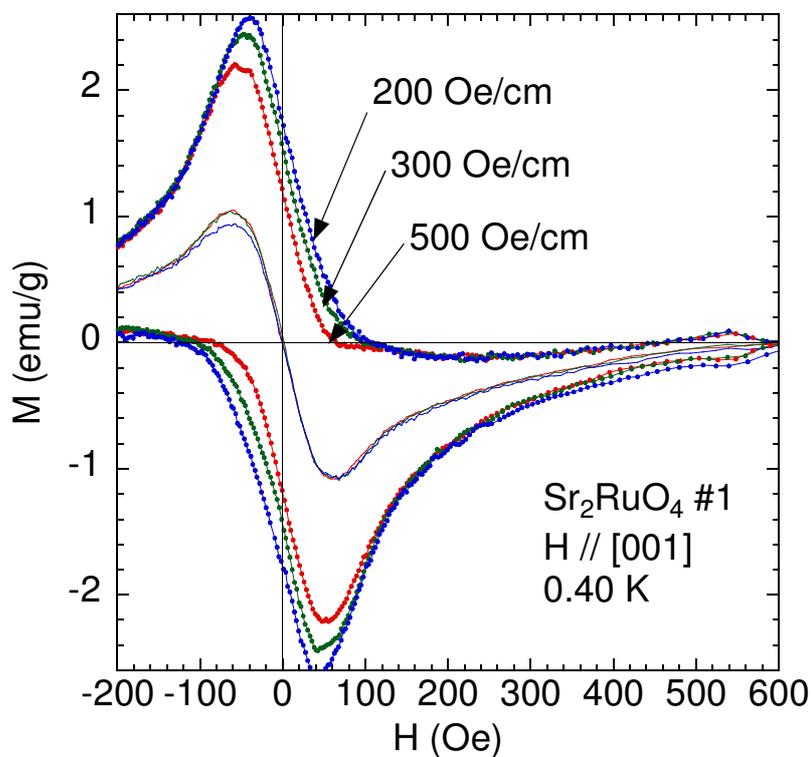


図 4.18: Sr_2RuO_4 #1 における磁化曲線の磁場勾配変化

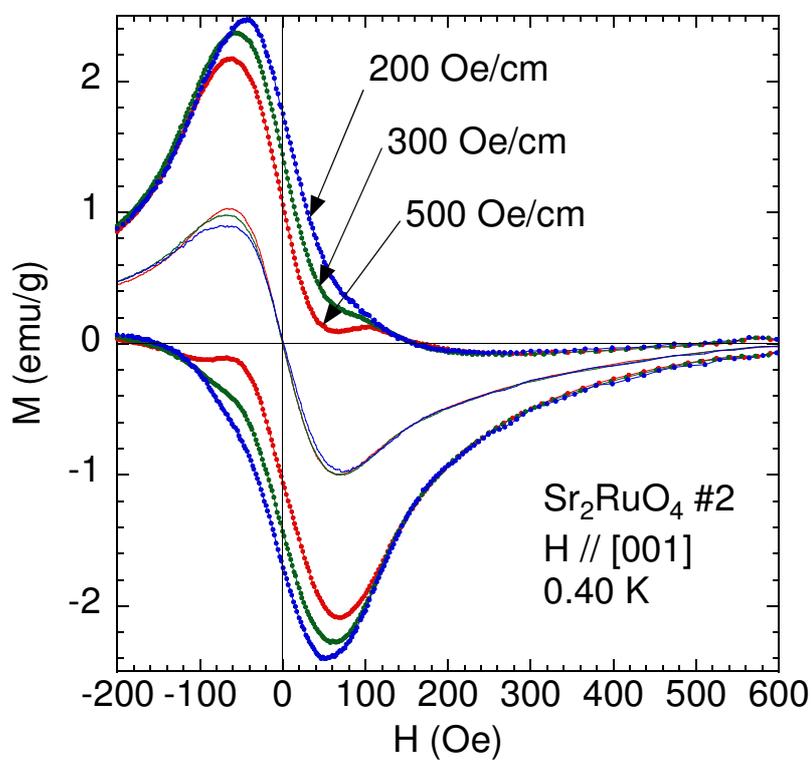


図 4.19: Sr_2RuO_4 #2 における磁化曲線の磁場勾配変化

第4章 実験結果

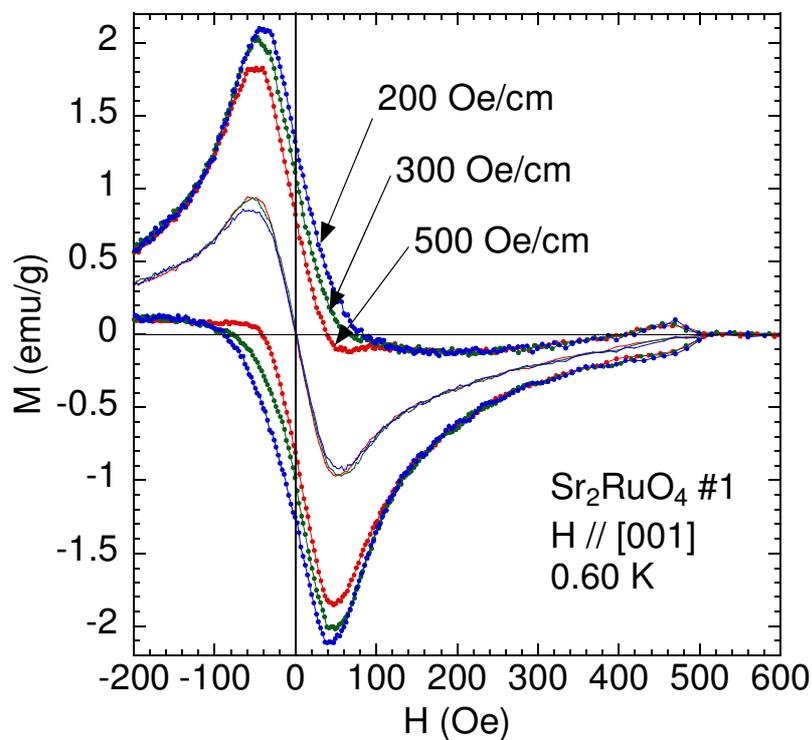


図 4.20: Sr_2RuO_4 #1 における磁化曲線の磁場勾配変化

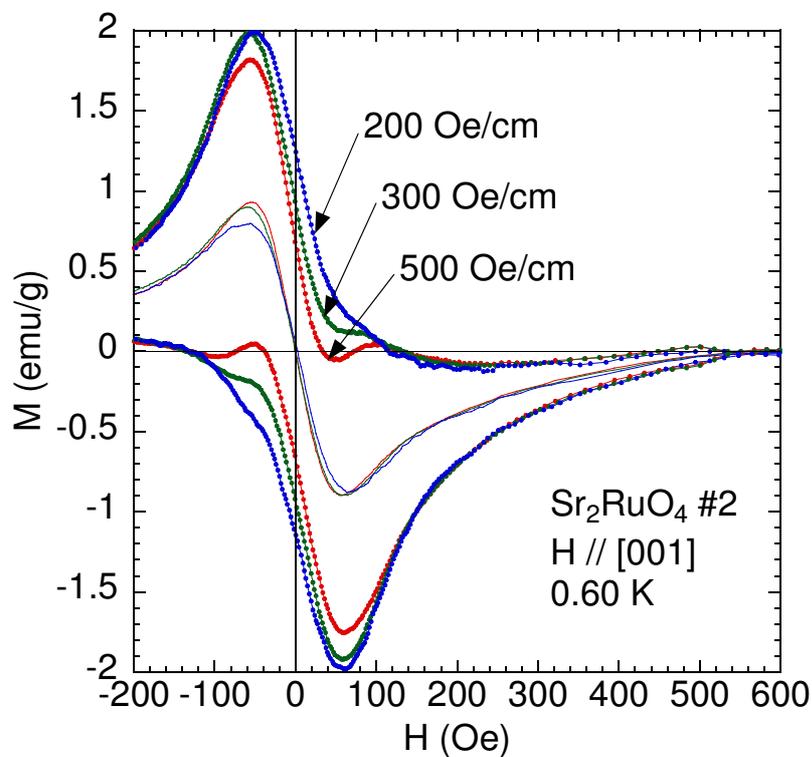


図 4.21: Sr_2RuO_4 #2 における磁化曲線の磁場勾配変化

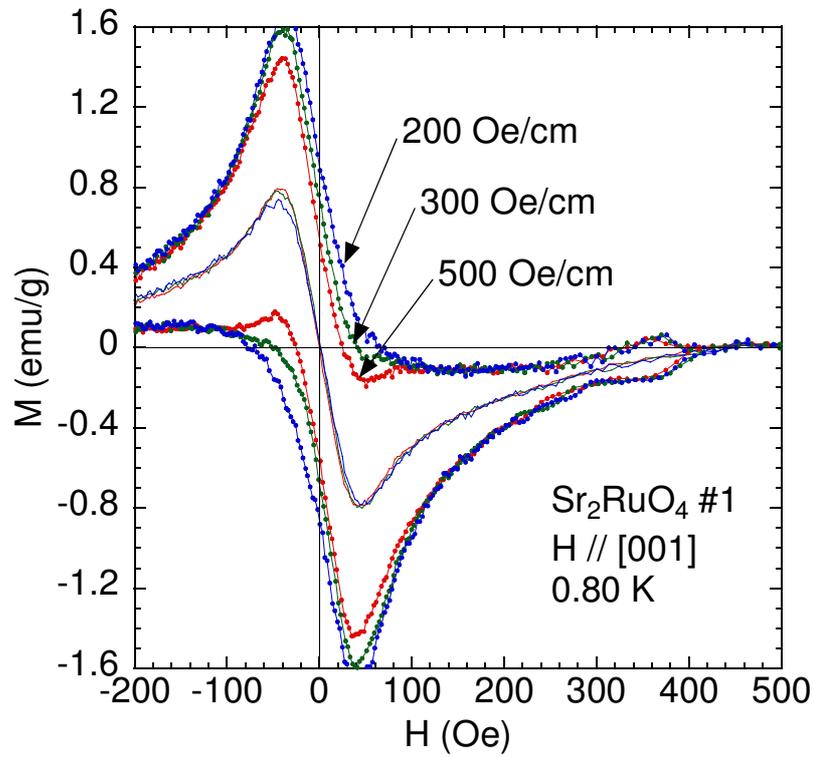


図 4.22: Sr_2RuO_4 #1 における磁化曲線の磁場勾配変化

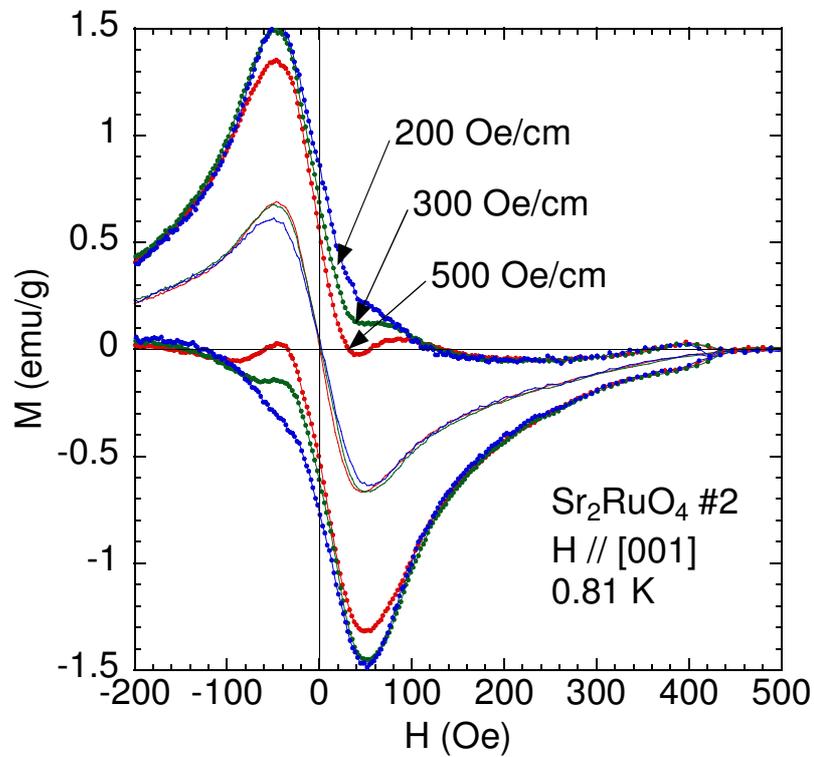


図 4.23: Sr_2RuO_4 #2 における磁化曲線の磁場勾配変化

第4章 実験結果

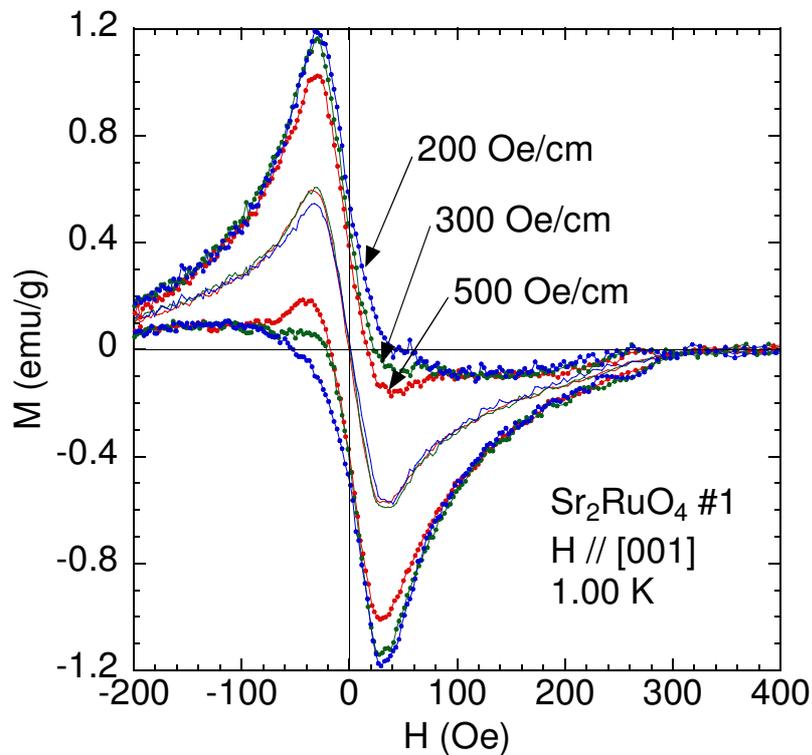


図 4.24: Sr_2RuO_4 #1 における磁化曲線の磁場勾配変化

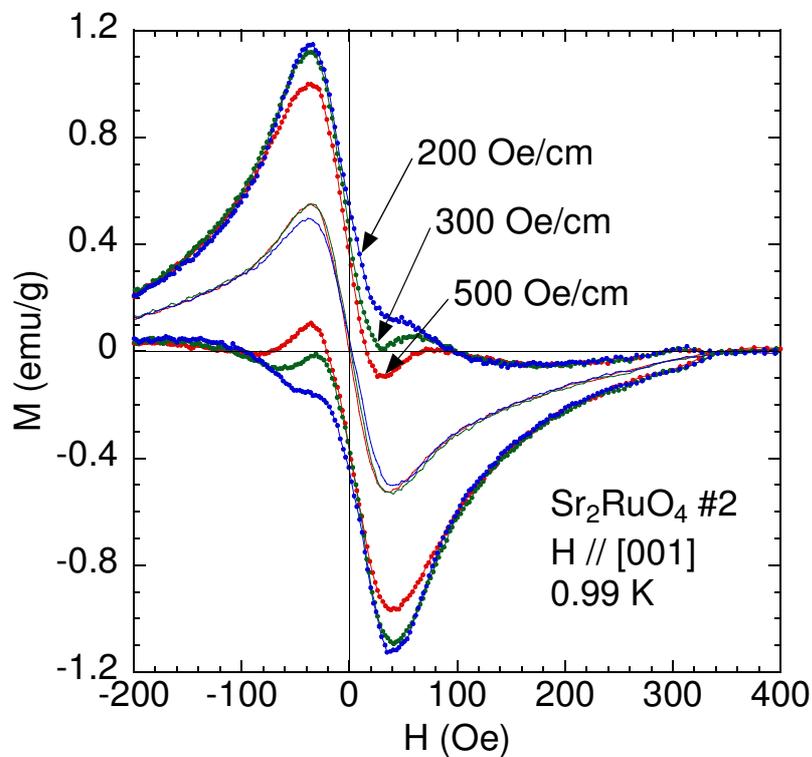


図 4.25: Sr_2RuO_4 #2 における磁化曲線の磁場勾配変化

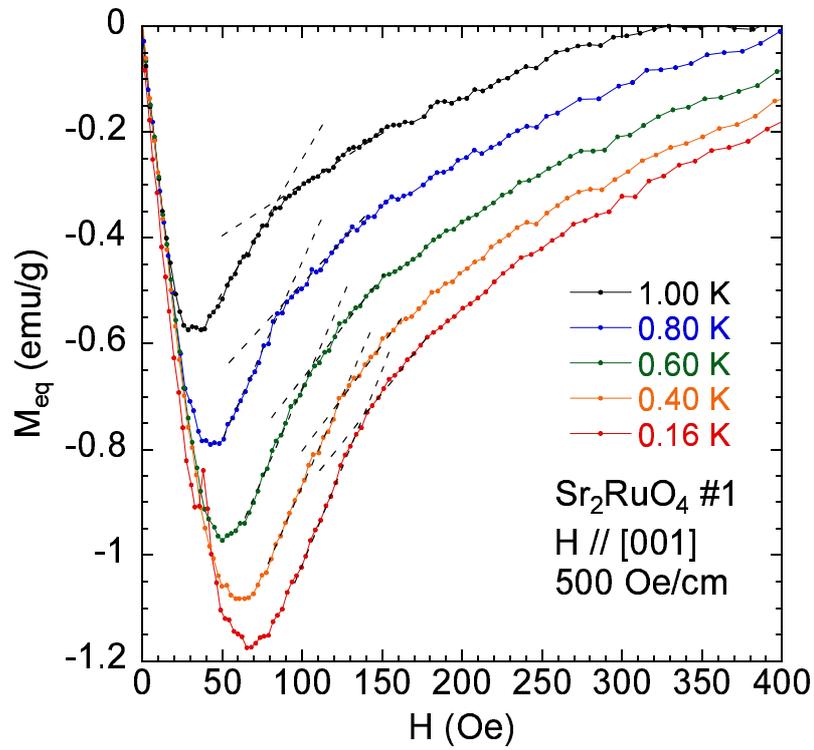


図 4.26: Sr_2RuO_4 #1 における熱平衡磁化曲線の温度変化

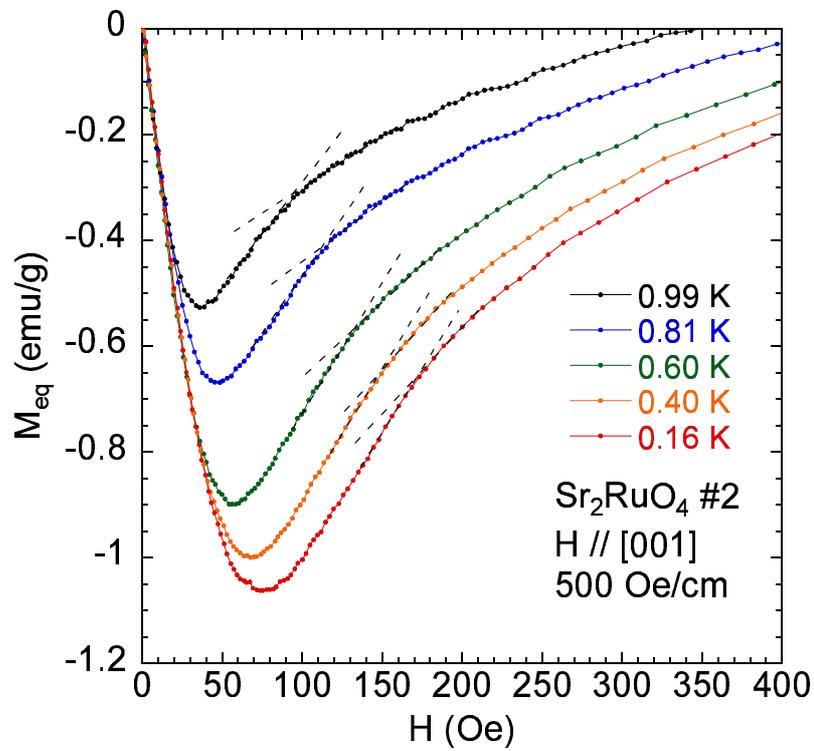


図 4.27: Sr_2RuO_4 #2 における熱平衡磁化曲線の温度変化

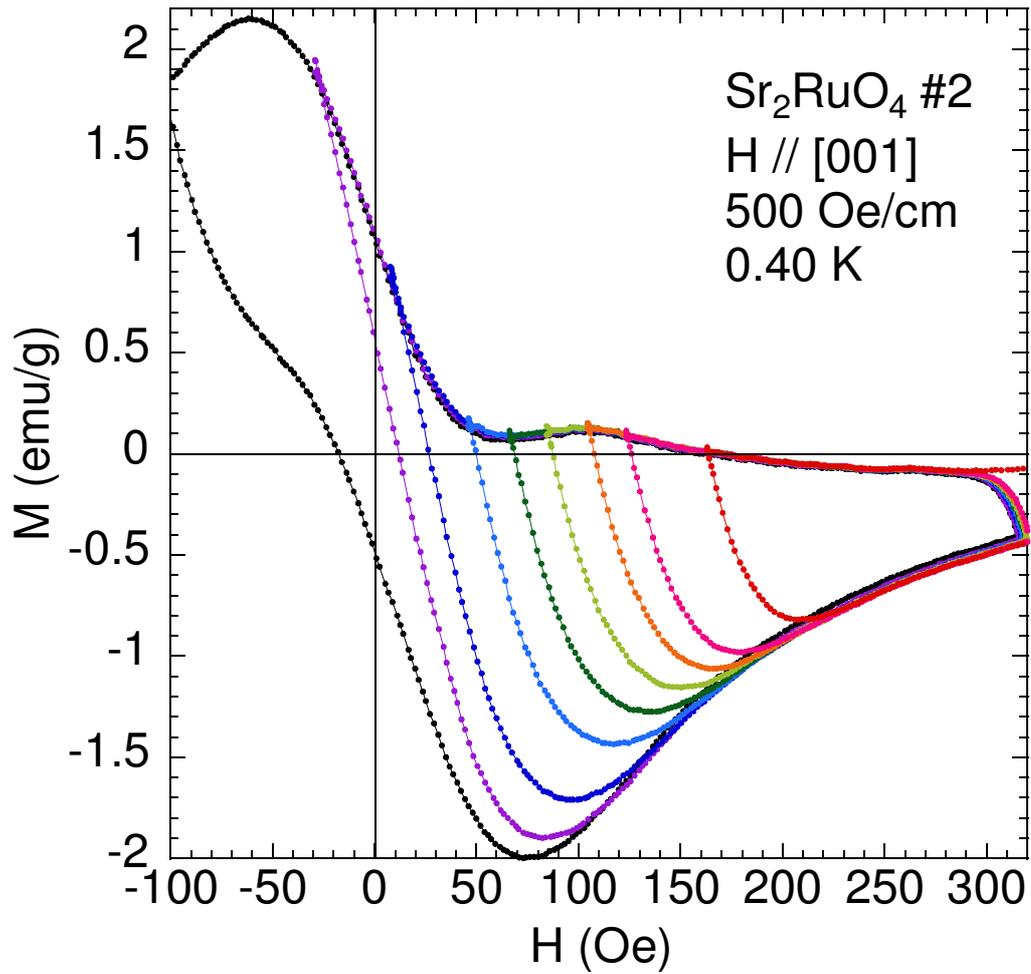


図 4.28: Sr_2RuO_4 #2 における磁化曲線のマイナーループ
(赤 桃 橙 ... 青 紫 黒の順にマイナーループを測定)

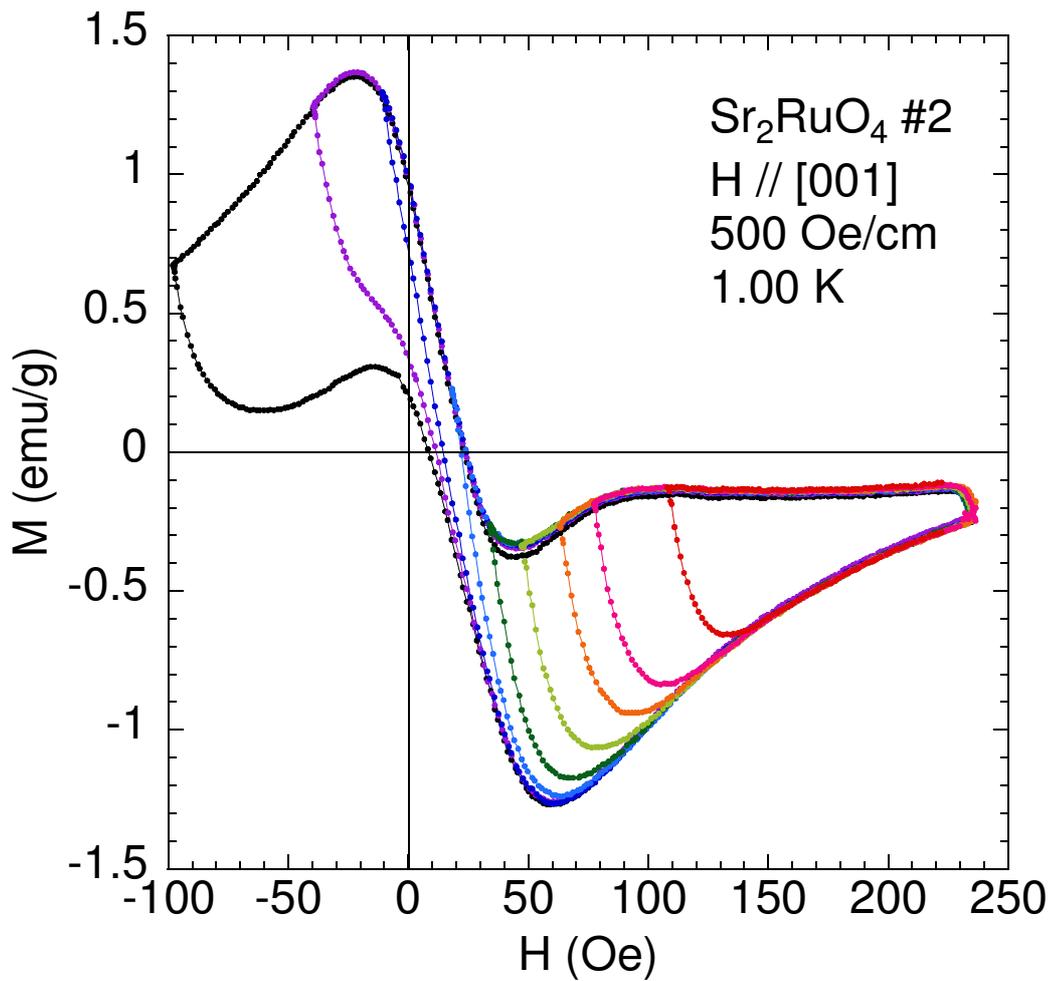


図 4.29: Sr_2RuO_4 #2 における磁化曲線のマイナーループ
 (赤 桃 橙 … 青 紫 黒の順にマイナーループを測定)

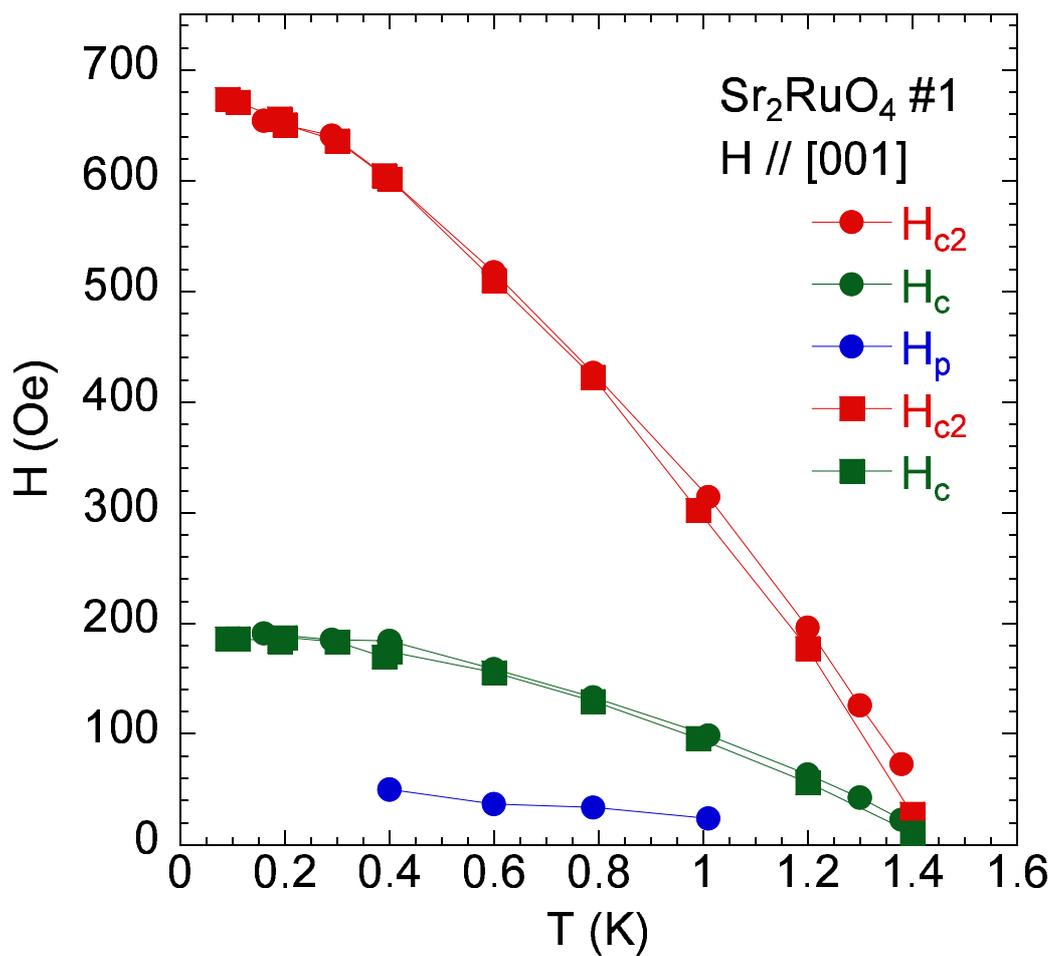


図 4.30: Sr₂RuO₄ #1 における磁場 - 温度相図

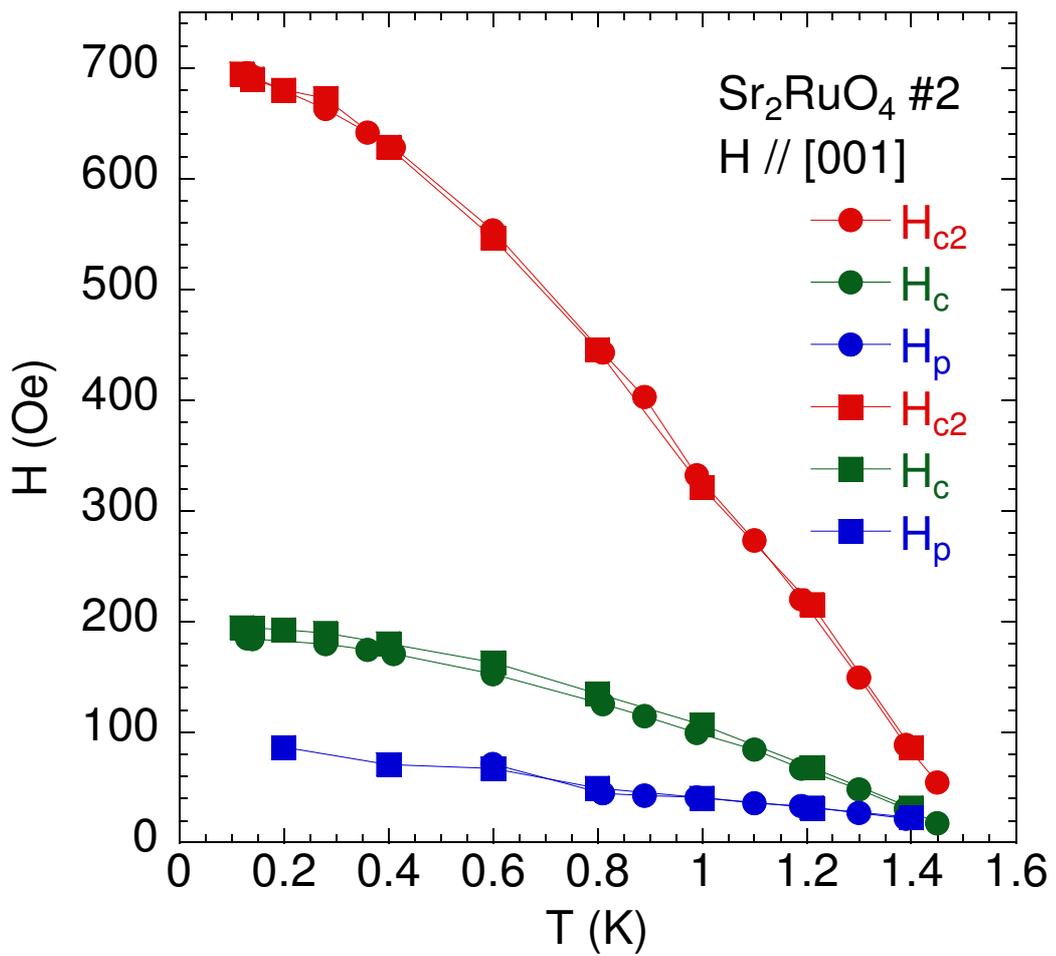


図 4.31: Sr₂RuO₄ #2 における磁場 - 温度相図

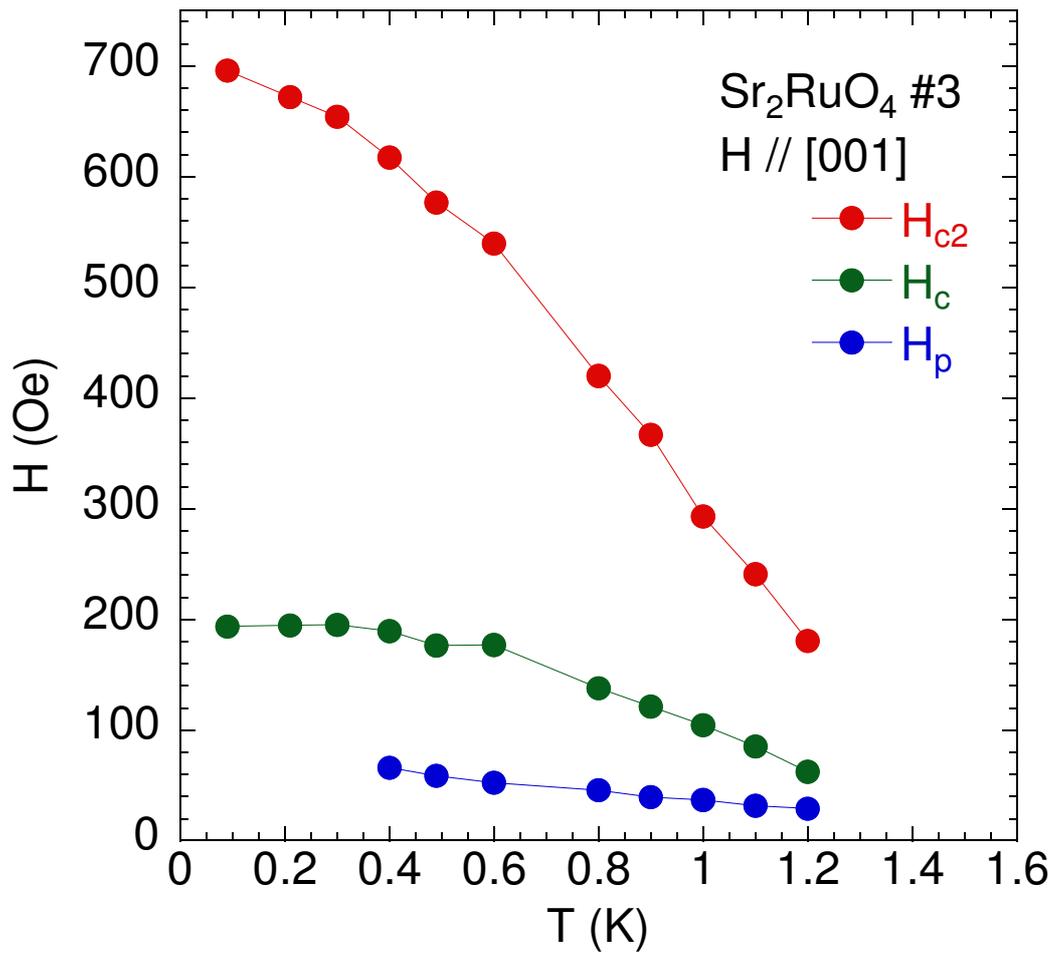


図 4.32: Sr₂RuO₄ #3 における磁場 - 温度相図

第5章 考察

Flux Jump

Sr_2RuO_4 において観測された Flux Jump は、図 5.1 のように再現性があること、そして、図 5.2 のようにいずれの試料についても同様の磁場・温度領域で発生していることを考慮すると、超伝導磁石等の外部的要因ではなく、単一的か連続的かの違いはあるものの Sr_2RuO_4 に本質的な現象であると考えられる。ここで、図 5.2 に記した H^* は磁化曲線が磁場勾配依存性を示さなくなるときの磁場で、図 4.16 から 4.25 を用いて求めたものである。

参照物質として測定したスピン三重項超伝導体 UPt_3 においても #3-S については図 5.3、5.4、#4 については図 5.5、5.6 のように多段の Flux Jump が観測された。発生する磁場領域がゼロ磁場近傍のみであること、及び、温度上昇と共に消えていく傾向は Sr_2RuO_4 と同様である。

UPt_3 における弱磁場領域での磁化の異常なふるまいは E. Shung らによって報告されている [33]。図 5.7 はそれぞれ Hall 素子を用いて測定した表面局所磁化及びその平均値と平均値からの差を示したものである。共同研究者でもある M. Sigrist は Bean モデルを応用してこの磁化異常を説明した [34]。以下に、その概要を述べる。

1.3.2 節で述べたように、Bean モデルとはデピンニング臨界電流密度が磁束密度に依存せず一定値であると仮定する最も簡単な臨界状態モデルの 1 つである。その Bean モデルに『外部磁場 H_{ext} が下部臨界磁場 H_{c1} 以下の掃引過程では、Meissner 反磁性電流が有効に働くために、試料内の磁束密度分布が変化しない』という仮定を導入する。このときの試料内の磁束密度分布は図 5.8、磁化曲線は図 5.9 のようになる。そして、さらに超伝導ドメイン境界におけるピン止め力に関する仮定を導入するが、先に超伝導ドメイン構造について述べる。時間反転対称性が破れたカイラル超伝導では超伝導秩序変数に必ず縮退が存在する。仮に 2 重に縮退しているときの秩序変数を η_+ 、 η_- とすると、それぞれが超伝導ドメインを形成し、その境界では図 5.10 のようにそれぞれの秩序変数がコヒーレンス長程度の範囲で重なり合うために超伝導性が弱くなっていると考えられる。すると、そこが新たなピン止め中心になり、その結果として超伝導ドメイン境界全体が、斥力相互作用のために新たな磁束の侵入を妨げる壁のような働きをするというのが主な概要である。つまり、2 つ目の仮定は『超伝導ドメイン境界の磁束密度がある値 B^* 以下のときは、超伝導ドメイン境界を越えての磁束の侵入が起こらない』というものである。以上の 2 つの仮定を Bean モデルに導入してシミュレーションした磁束密度分布が図 5.11、磁化曲線が図 5.12 である。ある閾値を超えるまで磁束の侵入が起こらないとする仮定には幾分難があるが、図 5.7 と比べると非常に似ていることがわかる。

第5章 考察

図 5.11 では超伝導ドメイン境界を 2 箇所しか考えていないが、それが無数に分布している場合、且つ、デピンニング臨界電流密度が磁束密度に依存する場合、磁場掃引によって絶えず雪崩のような磁束流が起こると考えられる。そして、温度上昇または磁場増大と共に秩序変数の縮退が解け、磁束流が鎮静化すると考えるのが自然である。

ここで、改めて上述のモデルに即した Flux Jump の発現機構をまとめる。カイラル超伝導において弱磁場領域では超伝導ドメインを形成し、そこが非常に弱いピン止め中止になり得る。磁場掃引に伴う超伝導体内部の磁束密度の変化に応じて、超伝導ドメイン境界がエネルギー的に安定になるように移動し、そこにピン止めされていた磁束もピン止め中心を外れたために、エネルギー的に安定になるように動き出す。このとき発生した磁束流が局所的な温度上昇をもたらし、1.3.2 節で述べたようなフィードバック過程が形成され、Flux Jump が誘発されるということである。

UPt₃ と同様に Sr₂RuO₄ についても Hall 素子を用いた表面局所磁化測定が T. Tamegai らによって報告されている [35]。その結果を図 5.13 に示す。外部磁場が H_{c1} 程度のところで磁化が急激に減少していること、及び、図 5.13 の挿入図のように磁場の履歴に依存しないことが特徴である。つまり、超伝導ドメイン構造が存在すれば、それは温度と磁場で一義的に決まる状態であることを示唆する。

以上のような過去の報告と照らし合わせると、本研究において観測された Flux Jump は超伝導ドメイン構造が原因で誘発されている可能性が挙げられるが、過去の報告も含めて確証を得るまでには至っていない。また、Flux Jump 自体は第 II 種超伝導にとって珍しい現象ではなく、以下に述べるような物質でも観測されている。

参照物質として用いた CeRu₂ はスピン-重項 (s 波) 超伝導 ($T_c = 6.2$ K) が確立しているが、図 5.16、5.17 のように Flux Jump が観測された。過去の報告から例を挙げると、図 5.14 に示した YBa₂Cu₃O₇ ($T_c = 92$ K) [36]、図 5.15 に示した YNi₂B₂C ($T_c = 15.5$ K) [37]、図??に示した MgB₂ ($T_c = 39$ K) [38] などでも Flux Jump が観測された報告がある。これらの Flux Jump と Sr₂RuO₄ 及び UPt₃ において観測された Flux Jump を熱伝導の側面から比較する。

1.3.4 節で述べたように、Flux Jump は磁束流抵抗による局所的な温度上昇に付随する現象である。一般に、超伝導状態は常伝導状態に比べて熱伝導率が低いので、局所的に発生した熱が逃げにくいと考えられる。一方で、Flux Jump が大きければ大きいほど、ピン止め力の一時的な低下が激しいと考えられる。Sr₂RuO₄、UPt₃、MgB₂ において観測された Flux Jump に比べて、CeRu₂、YBa₂Cu₃O₇、YNi₂B₂C で観測された Flux Jump は単純に大きく見える。Sr₂RuO₄ と UPt₃ の場合は、非常に良質な試料であってもカイラル超伝導であれば超伝導ドメインが存在するので、その境界では超伝導性が弱くなり熱伝導率も比較的回復しているために、局所的に発生した熱が逃げやすい機構ができているという推測ができる。MgB₂ の場合は、薄膜試料で観測されているので、表面から熱が逃げやすくなっていると考えればつじつまが合う。参照物質の CeRu₂ の場合は、測定に用いた 2 つの試料の残留抵抗比 (RRR) がそれぞれ #7 で 270、#12A で 13 なので、これらを単純に試料性の指標とすると、#12A よりも #7 の方が良質ということになる。このため、#7 では試料全体の超伝導性が強いので熱伝導率が低く、その結果として多くの Flux Jump が観測されたのに対し、#12A では

超伝導性の強い母相と常伝導相の境界で熱が伝わりやすくなっているために、同一温度でも #7 と比べて少数の Flux Jump が観測されたと解釈でき得る。

SMP (Second Magnetization Peak)

2.3 節で述べたように、 Sr_2RuO_4 における超伝導秩序変数は $d//c$ が有力である。スピン - 軌道相互作用が十分に強ければ d ベクトルがある結晶軸方向に固定されるが、実際には NMR や NQR による一連の Knight Shift の測定から、 d ベクトルが磁場の印加により簡単に回転してしまうことが予想されている。つまり、Zeeman 相互作用がスピン - 軌道相互作用に勝ってしまうということである。このような考えに基づいて SMP の発現機構を考察していく。

Sr_2RuO_4 において測定したすべての温度領域における磁化曲線が弱磁場領域において強い磁場勾配依存性を示した。図 5.2 のに記した H^* は磁化曲線が磁場勾配依存性を示さなくなるときの磁場で、図 4.30 から 4.32 の磁場 - 温度相図に示したヒステリシス磁化からの定義による H_p と比べてやや大きくなっている。

一般に、キャパシタンス式ファラデー法において磁場勾配を印加して測定すると一様外部磁場に加えて分布が発生し、試料内の磁化に軽微ながら影響を及ぼすと考えられる。つまり、測定して得られた磁化は試料が感じる外部磁場分布に応じた磁化分布の平均値ということになる。 Sr_2RuO_4 の場合、最大で 30 Oe 程度 (500 Oe/cm 印加時) の幅で磁化が平均化されていることになる。図 4.16 から 4.25 のように H^* 以上では測定精度の範囲内で磁場勾配依存性を示していないこと、及び、磁場勾配増大と共に SMP が顕著に現れていることを考慮すると実験方法などの外部的要因ではないと断定できる。よって、磁化曲線の磁場勾配依存性は Sr_2RuO_4 に本質的な現象であると考えられる。

1.3.2 節で述べたように、ヒステリシス磁化はデピンニング臨界電流密度に比例し、デピンニング臨界電流密度はピン止め力に比例する。このことは Bean モデルに限らず、任意の臨界状態モデルに対しても当てはまる。つまり、ピン止め力が小さければ、その分だけヒステリシス磁化も小さくなる。もしも弱磁場領域において超伝導ドメイン構造が存在すれば、磁束密度分布が大きければ大きいほど超伝導ドメイン構造の変化もより増幅され、ピン止め力の低下が引き起こされることが予想される。一方で、もしも d ベクトルが回転する固有の磁場 H_{flip} が存在し、且つ、試料が完全に一様な外部磁場 H_{uniform} を感じていれば、 $H_{\text{uniform}} = H_{\text{flip}}$ 近傍で d ベクトルが 1 次転移的に一斉に回転し、磁化曲線に明確な飛びが現れることが予想される。しかし、実際には外部磁場分布のために、試料内の磁束密度にも一様な外部磁場のとき以上の分布が発生してしまい、その結果としてある程度の磁場範囲で逐次的に d ベクトルが回転すると思われる。

以上の見解を本研究において観測された SMP に適用する。減磁過程において、強磁場領域では ab 面に倒れて揺らいている d ベクトルが、弱磁場領域に近づくにつれて磁束密度分布のために逐次的に c 軸方向に回転し、徐々に超伝導ドメイン構造が形成されていく。このとき新たなピン止め中心になる超伝導ドメイン境界は磁束密度分布のために絶えず変化し、磁場勾配が大きければ大きいほど、より大きなピン止め力の低下を結果的に引き起こすことになる。このため、ヒステリシス磁化もゼロ磁場に向かって減少傾向を示すと解釈でき得る。

第5章 考察

ここで、 d ベクトルの回転に起因するスピン磁化の寄与は一切考慮していないが、弱磁場領域では d ベクトルが回転することによるスピン磁化の変化分は、正味の磁化の絶対値に比べて十分に小さいことから無視している。一方で、増磁過程において SMP が現れないのは、正味の磁化の絶対値が SMP 近傍の磁化の変化分に対して大きいので埋もれてしまうことによると思われる。いずれにせよ図 4.16 から 4.25 のように熱平衡磁化曲線が磁場勾配依存性を示さず、図 4.26、4.27 のように折れが観測されたこと、図 4.28、4.29 のように磁場の履歴に依存しない固有の磁場で必ず SMP が観測されたこと、そして、図 5.2 のように磁化曲線が磁場勾配依存性を示す磁場領域で Flux Jump が観測されたことも考慮に入れて総合的に判断すると、本研究において観測された弱磁場磁化異常は通常の系の乱れに起因する磁束のピン止め機構に、何らかの付加的な機構が合わさったことに起因する新奇な現象であると結論付けられる。

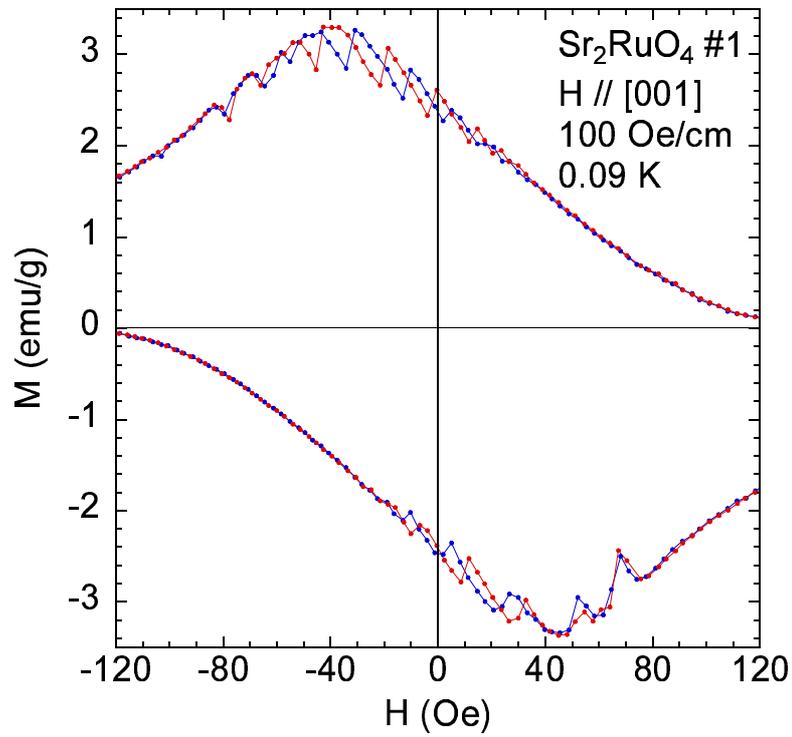


図 5.1: Sr_2RuO_4 #1 で観測された Flux Jump の再現性

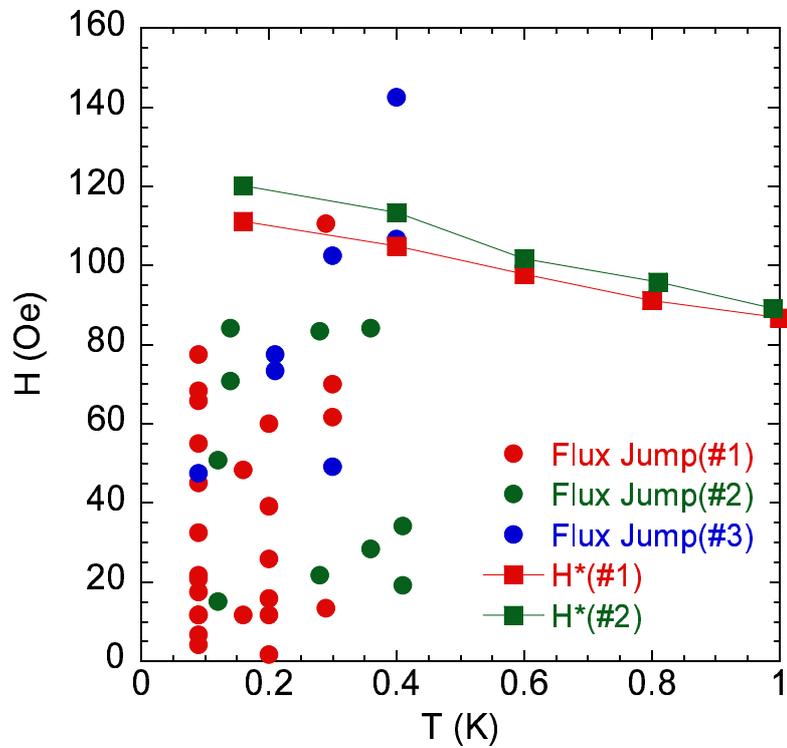


図 5.2: Sr_2RuO_4 において Flux Jump が観測された磁場・温度領域

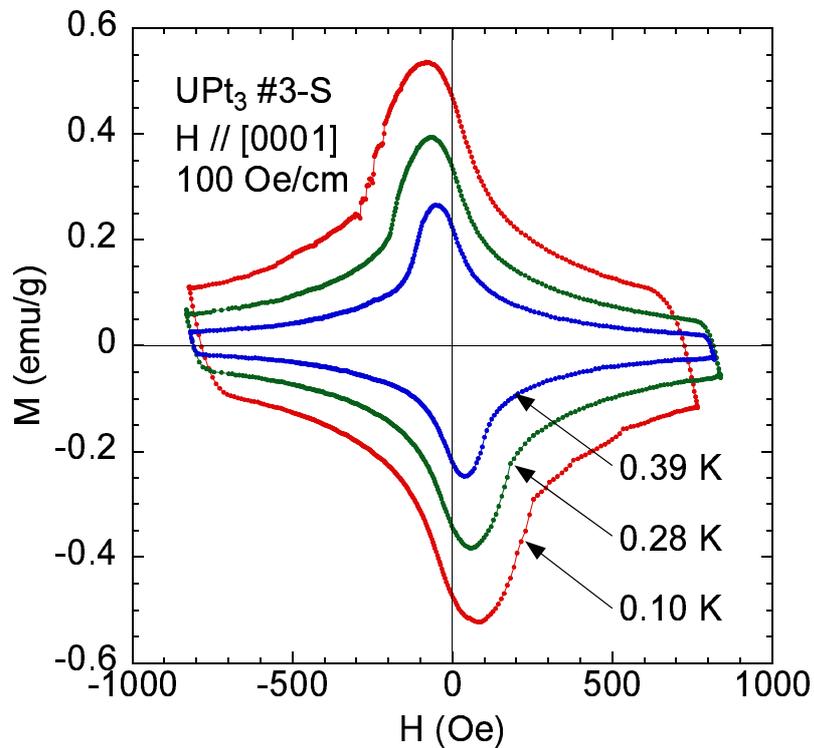


図 5.3: UPt_3 #3-S における磁化曲線の温度変化

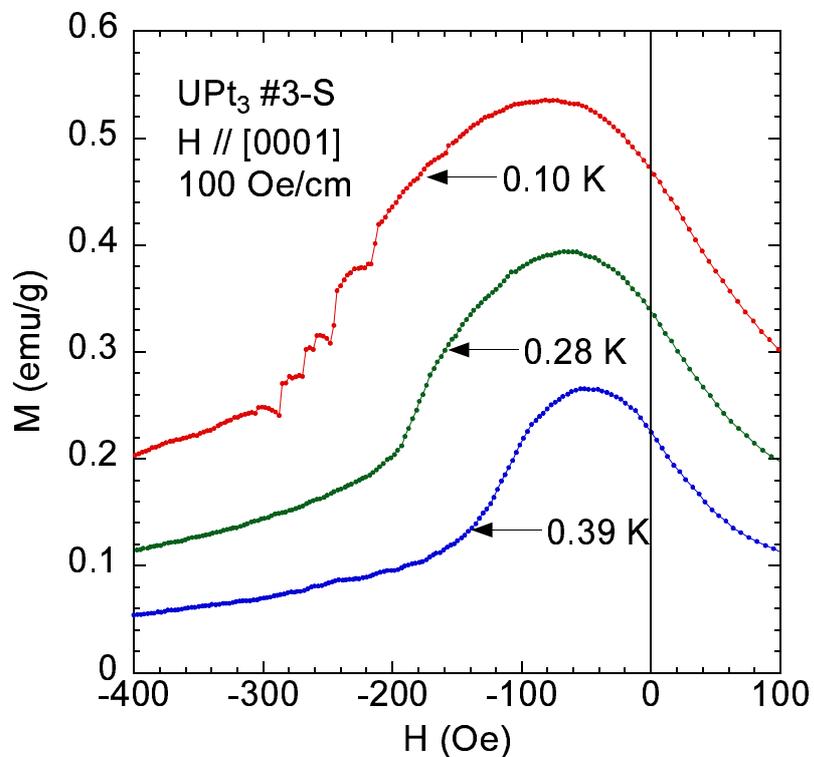


図 5.4: UPt_3 #3-S における磁化曲線（上図）の拡大図

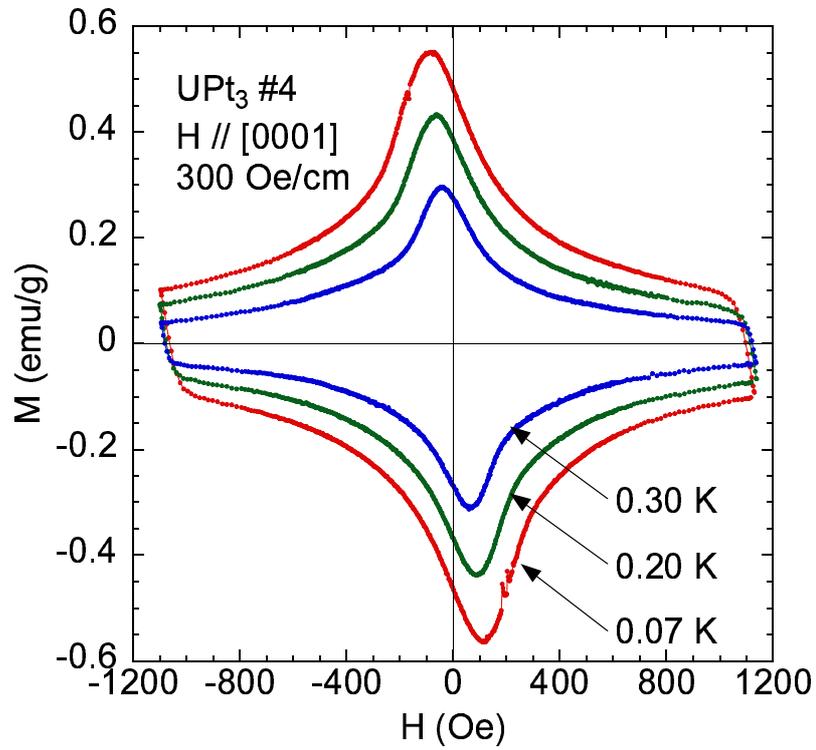


図 5.5: UPt₃ #4 における磁化曲線の温度変化

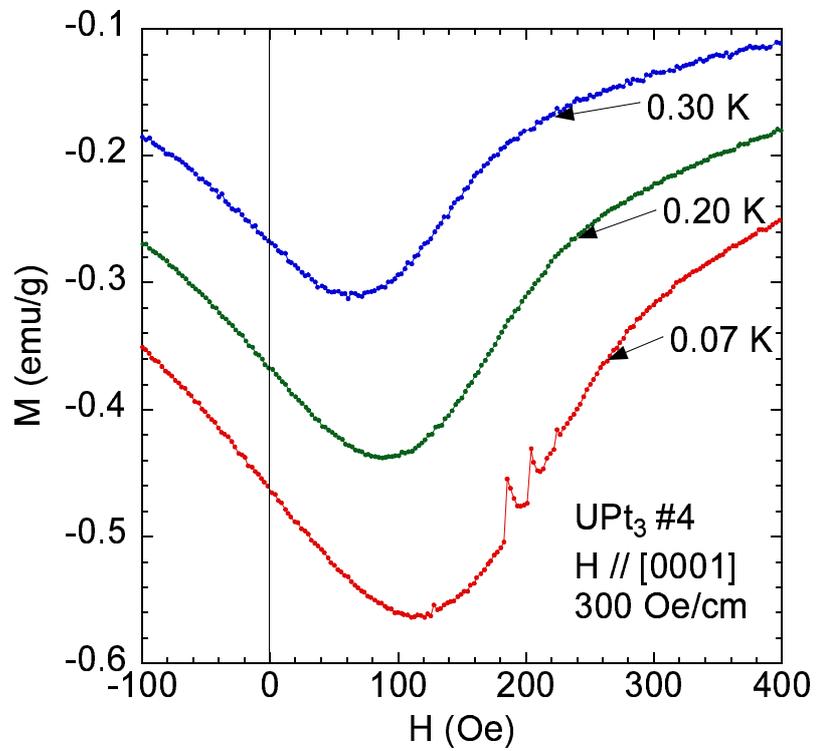


図 5.6: UPt₃ #4 における磁化曲線 (上図) の拡大図

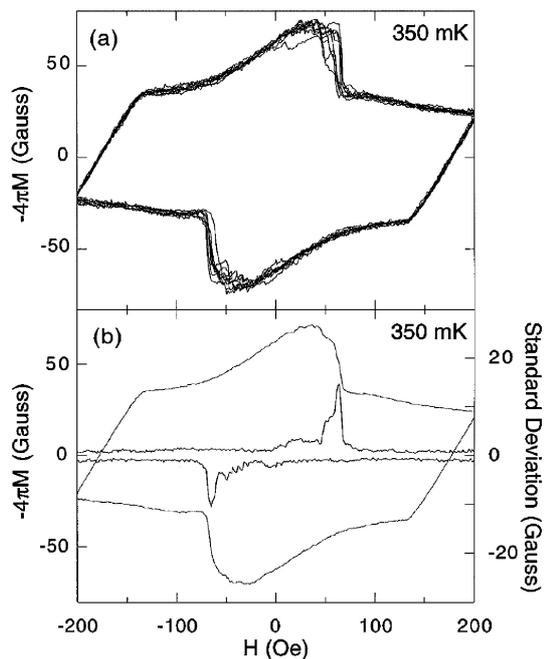


図 5.7: UPt_3 における表面局所磁化

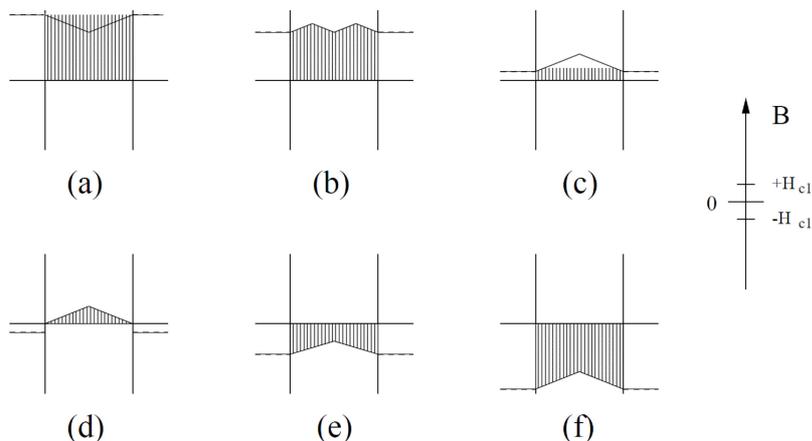


図 5.8: Bean モデルに仮定 を導入したときの磁束密度分布

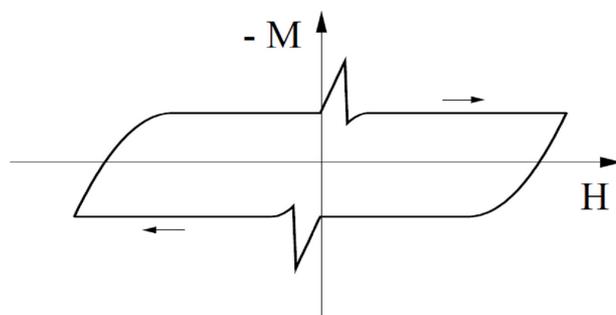


図 5.9: Bean モデルに仮定 を導入したときの磁化曲線

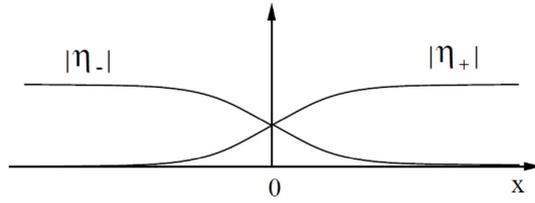


図 5.10: 超伝導ドメイン境界における秩序変数の重なり

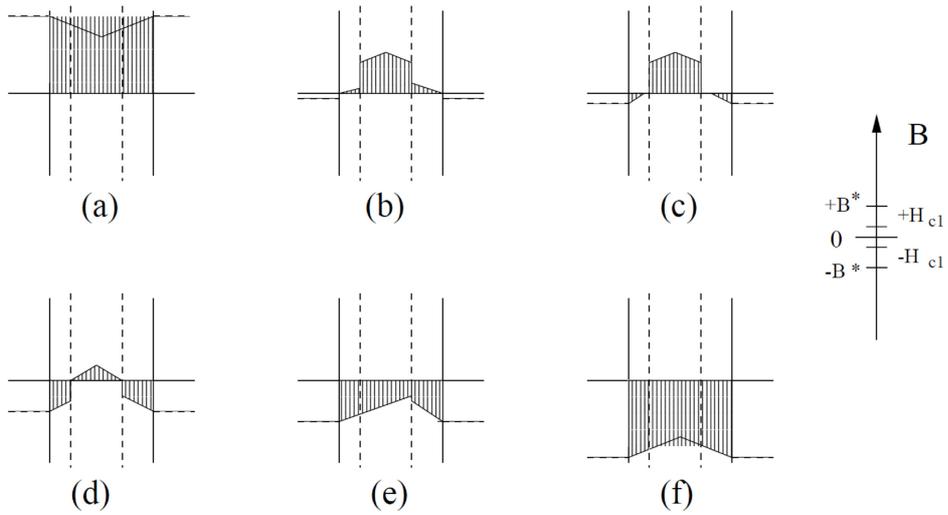


図 5.11: Bean モデルに仮定 を導入したときの磁束密度分布

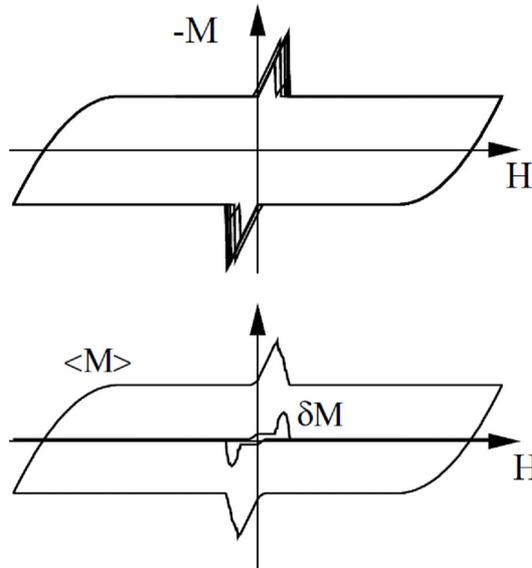


図 5.12: Bean モデルに仮定 を導入したときの磁化曲線

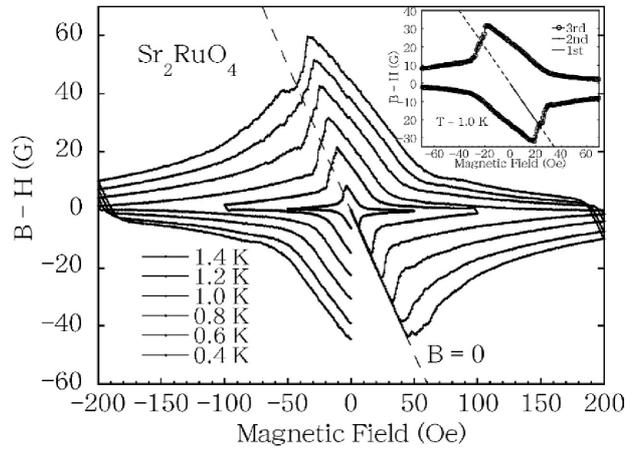


図 5.13: Sr_2RuO_4 における表面局所磁化

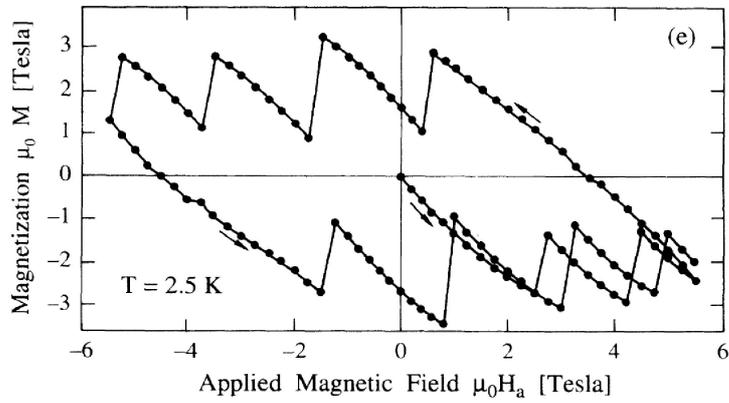


図 5.14: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ における Flux Jump

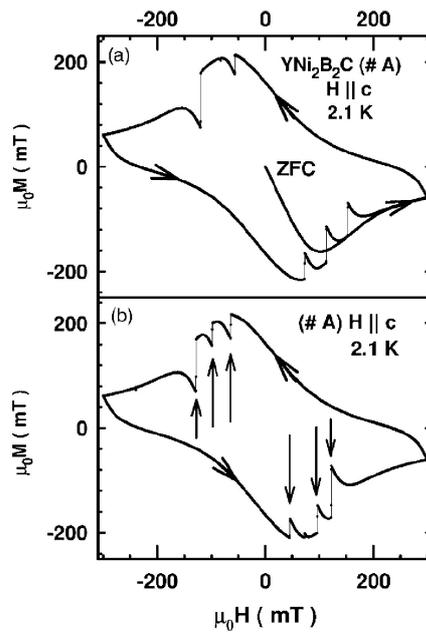


図 5.15: $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ における Flux Jump

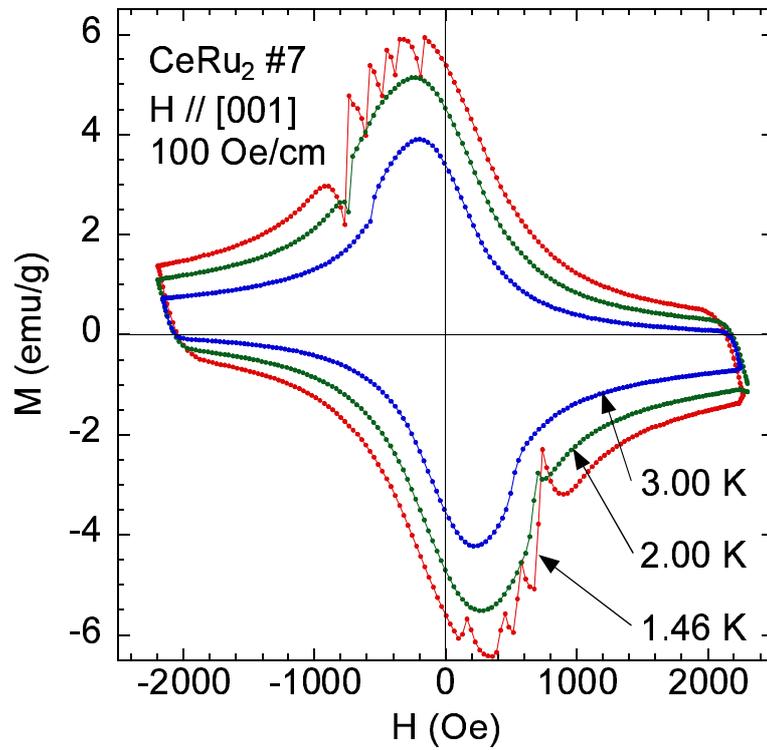


図 5.16: CeRu₂ #7 における磁化曲線の温度変化

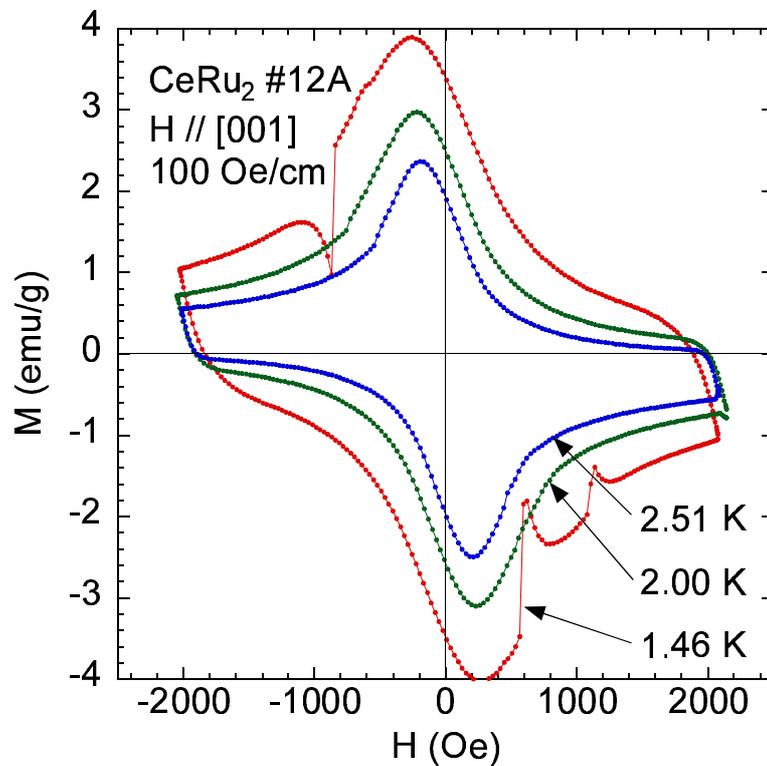


図 5.17: CeRu₂ #12A における磁化曲線の温度変化

参考文献

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer: Phys. Rev. **108** (1957) 1175.
- [2] D. D. Osheroff, R. C. Richardson and D. M. Lee: Phys. Rev. Lett. **28** (1972) 885.
- [3] A. J. Leggett: Rev. Mod. Phys. **47** (1975) 331.
- [4] F. Steglich *et al.*: Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 1892.
- [5] H. R. Ott *et al.*: Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 1595.
- [6] G. R. Stewart *et al.*: Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 679.
- [7] T. T. M. Palstra *et al.*: Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 2727.
- [8] D. A. Jerome *et al.*: J. Phys. Lett. (Paris) **41** (1980) L95.
- [9] E. B. Yagubskii *et al.*: JEAP Lett. **39** (1984) 12.
- [10] J. G. Bednorz and K. A. Müller: Z. Phys. B: Condens. Matter **64** (1986) 189.
- [11] M. K. Wu *et al.*: Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 908.
- [12] Y. Maeno *et al.*: Nature (London) **372** (1994) 532.
- [13] Y. Maeno *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 1405.
- [14] A. P. Mackenzie and Y. Maeno: Rev. Mod. Phys. **75** (2003) 657, and references therein.
- [15] T. M. Rice and M. Sigrist: J. Phys.: Condens. Matter **7** (1995) L643.
- [16] A. P. Mackenzie *et al.*: Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 3786.
- [17] Z. Q. Mao *et al.*: Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 991.
- [18] K. Ishida *et al.*: Nature (London) **396** (1998) 658.
- [19] K. Ishida *et al.*: Phys. Rev. B **63** (2001) 060507.
- [20] H. Murakawa *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 024716.
- [21] J. A. Duffy *et al.*: Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 5412.

- [22] H. Murakawa *et al.*: Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 167004.
- [23] G. M. Luke *et al.*: Nature (London) **394** (1998) 558.
- [24] J. Xia *et al.*: Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 167002.
- [25] S. Nishizaki *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 572.
- [26] K. Ishida *et al.*: Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 5387.
- [27] M. A. Tanatar *et al.*: Phys. Rev. B **63** (2001) 064505.
- [28] I. Bonalde *et al.*: Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 4775.
- [29] C. Lupien *et al.*: Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 5986.
- [30] K. Deguchi *et al.*: Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 047002.
- [31] K. Deguchi *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 1313.
- [32] T. Sakakibara *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 5067.
- [33] E. Shung *et al.*: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 1078.
- [34] M. Sigrist and D. F. Agterberg: Prog. Theor. Phys. **102** (1999) 965.
- [35] T. Tamegai *et al.*: Physica C **388-389** (2003) 499.
- [36] K. -H. Müller and C. Andrikidis: Phys. Rev. B **49** (1994) 1294.
- [37] D. Jaiswal-Nagar *et al.*: Phys. Rev. B **74** (2006) 184514.
- [38] T. H. Johansen *et al.*: Supercond. Sci. Technol. **14** (2001) 726.