

重い電子系 URu_2Si_2 の隠れた秩序状態におけるエキゾチック超伝導

Exotic Superconductivity in the Hidden Order State of Heavy Fermion URu_2Si_2

笠原裕一

京都大学大学院理学研究科*

Yuichi Kasahara

Graduate School of Science, Kyoto University

We report that charge and thermal transport measurements on ultraclean single crystals of URu_2Si_2 , in which the superconducting state is embedded within the so-called “hidden order” phase, reveal a number of unprecedented superconducting properties. We also provide strong evidence for a new type of unconventional superconductivity with two distinct gaps having different nodal topology.

1. はじめに

発見から 100 年が経とうとしている今日でも超伝導は固体物理学の中心課題の一つであり、多くの人々を魅了し続けている。ここ 20 年来、いわゆる強相関電子系物質において従来の BCS 超伝導体には見られない特徴をもつ超伝導体为数多く発見され、盛んに研究が行われている。特に Ce や U を含む金属間化合物では自由電子よりも 100 倍近く重くなった電子が超伝導転移を示すものがあり、これらは「重い電子系超伝導体」と呼ばれる。重い電子系超伝導体のほとんどは伝導電子間にはたらく強いクーロン斥力の効果のため、従来の超伝導体とは異なる対称性をもつ非従来型の超伝導が実現されてバラエティーに富んだ新奇超伝導状態を示す[1]。さらにこの系においては、新しい秩序変数の出現を伴う相転移現象である超伝導と他の秩序相が共存するという現象がしばしば観測される。ほとんどの場合、超伝導秩序と共存するのは反強磁性や強磁性といった磁気秩序である。そのような中でここで紹介する重い電子系超伝導体 URu_2Si_2 は例外的な物質であり、超伝導が「隠れた秩序」とよばれる非磁性相と共存する。 URu_2Si_2 の研究の歴史は長く 20 年以上にもなり、これまで膨大な研究があるが、いまだに隠れた秩序状態と超伝導状態はほとんど解明されていない。これまでの研究は純良単結晶の作製が困難であったために比較的不純物に敏感でない隠れた秩序状態の研究に重点が置かれ、不純物に敏感な超伝導状態の研究はほとんどなされてこなかった。実際、超伝導状態についてはフェルミ面の一部でギャップがゼロとなりノード構造をもつこと以外はほとんど分かっていなかったと言ってよい[2,3]。

最近きわめて純良な URu_2Si_2 の単結晶試料が我が国で作製され、超伝導状態の理解が大きく進んだ。この系は半金属と言っていいくらいの少数キャリアで超伝導が起こり、その超伝導ギャップ構造はバンドによって異なっている。さらに磁場中での 1 次転移や準粒子の量子極限状態などの数々の異常な性質を示す。ここでは最近の電子・熱輸送現象の実験結果を中心に URu_2Si_2 の超伝導状態について紹介させていただきたい。

2. URu₂Si₂の隠れた秩序と超伝導

URu₂Si₂は $T_h=17.5$ Kで大きなエントロピーのとびを伴う相転移を示す[4,5,6]. 発見された当初, これは磁気秩序を伴う相転移と考えられた. しかしながらその後の研究で磁気モーメントは観測されず未だに秩序変数が同定できないため, T_h 以下の相は「隠れた秩序相」と呼ばれている[7,8]. 隠れた秩序相に関しては, スピン密度波, d 波密度波, 多重極秩序, 軌道電流秩序等これまで 20 以上のモデルが提唱されているが現時点で解明に至っていない. 図 1 挿入図に URu₂Si₂ の磁場-温度相図を示す. URu₂Si₂ は低温で重い電子状態を形成した後 T_h で隠れた秩序相に転移する. 隠れた秩序相への転移にともない 90 %近いキャリアが消失し, 半金属並みの少数キャリア状態 (U 原子あたり 0.04 個程度) が実現する[9]. 生き残った少数キャリアは重い電子状態を保ったまま非従来型の超伝導を示す. 隠れた秩序は磁場により抑制される. 超伝導相の臨界磁場・臨界温度は隠れた秩序相に比べて共に 10 分の 1 以下であり, 超伝導相は相図上で隠れた秩序相のほんの一部しか占めていない[10].

まず隠れた秩序下の電子状態がいかにユニークかということを見るために, 我々の用いた超純良単結晶の電子輸送係数を図 1 に示す[11]. ホール係数 R_H は T_h 以下で急激に増加して低温で一定値となり, T_h 以下でのキャリア数の大幅な減少を示唆している. 電気抵抗率 ρ は, ゼロ磁場においては T_h でジャンプし温度下降に伴い急速に減少する. ところが, 磁場を印加すると低温に向かって増大し金属的な温度依存性は示さなくなる. 低温における磁気抵抗は磁場の 2 乗に比例して増加し続け, 20 T においても飽和せず零磁場の値の 1000 倍以上にもなってしまう. このような磁場中における抵抗の振る舞いは他の超伝導体では例がなく, むしろ典型的な半金属であるビスマスやグラファイトにおいて観測されているものに近い[12]. このような磁場中でのユニークな輸送係数の振る舞いは URu₂Si₂ が補償された金属, つまり電子と正孔の数がほぼ等しい電子状態をもつことを示している[13]. 低温で正の R_H は正孔の移動度が電子に比べて著しく大きいことを示し, 正孔の有効質量が電子に比べて軽いことが示唆される. 後で述べるが, 有効質量の比較的重い正孔バンドは等方的な球状で, 非常に重い電子バンドは異方的な回転楕円体であることが示される.

この系に圧力をかけると, 隠れた秩序が消失すると同時に超伝導も消失し, 反強磁性相が出現する[14]. つまり超伝導は隠れた秩序と共存するが, 反強磁性とは競合する. このように隠れた秩序の正体は謎であるが, 隠れた秩序状態によって形成されたユニークな電子状態が, 他の超伝導体とは一線を画した新奇な超伝導状態をもたらすことが期待される.

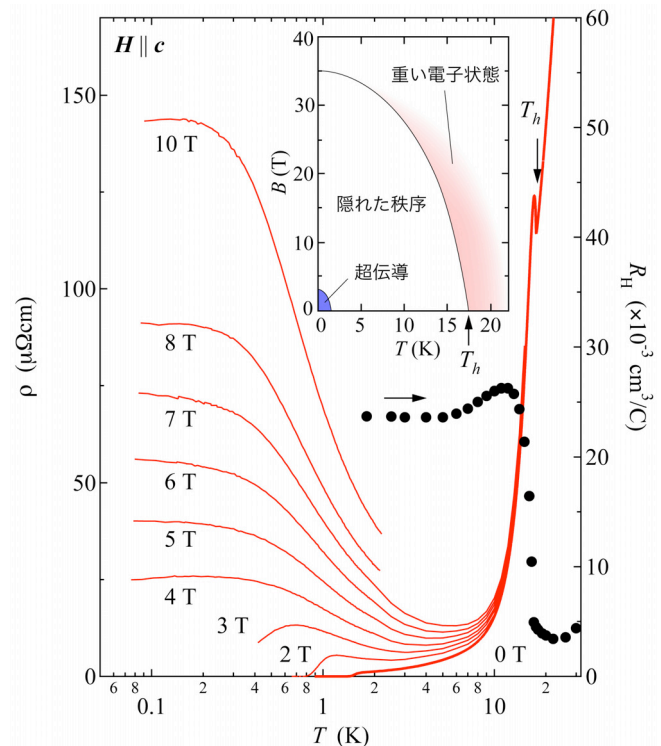


図 1 電気抵抗率 ρ (実線) とホール係数 R_H (黒丸) の温度依存性. 磁場は c 軸方向に印加している. 挿入図: URu₂Si₂ の磁場-温度相図.

本研究で我々が用いた単結晶試料は日本原子力研究機構において作製された[15]．超伝導転移温度は $T_c=1.45\text{K}$ である．残留抵抗比 ($\rho(T=300\text{K})/\rho(T\rightarrow 0\text{K})$) は 700 近くに達し、これまで用いられてきた単結晶よりも一桁以上大きな値をもつ純良なものである．さらに磁気抵抗から見積もった $\omega_c\tau$ (ω_c はサイクロトロン周波数, τ は電子の散乱時間) は上部臨界磁場において 5 以上となり、第二種超伝導体では記録的に大きな値をとる．このことは後述するように、磁場中の超伝導状態において新しい量子効果が現れる可能性を示唆している．

3. 超伝導ギャップ構造と熱伝導度

超伝導状態では凝縮したクーパー対は熱（エントロピー）を運ばないため、熱は励起された準粒子とフォノンによって運ばれる．このためフォノンの寄与が無視できるときには熱輸送係数は準粒子の構造を調べる上で強力な実験プローブである．等方的なギャップをもつ従来型の超伝導体とノード構造をもつ非従来型の超伝導体では、熱輸送係数の温度および磁場依存性が決定的に異なる[16,17]．まず零磁場における温度依存性について議論しよう．一般に超伝導状態における準粒子熱伝導度 κ は $\kappa/T \sim N(0)v_F^2\tau$ ($N(0)$ は準粒子の状態密度, v_F はフェルミ速度) と書ける．等方的なギャップをもつ超伝導体では、 $N(0)$ は熱活性化型の温度依存性を示し、多少の非磁性不純物があってもフェルミエネルギーにおいて有限の状態密度は現れず κ/T は $T \rightarrow 0\text{K}$ でゼロとなる．これに対しノードをもつ超伝導体においては、非磁性不純物まわりでのアンドレーエフ束縛状態の形成のためフェルミエネルギーにおいて有限の $N(0)$ が現れる (図 2 挿入図)．このとき、特に超伝導ギャップが線状に閉じたラインノードをもつ場合には残留熱伝導度 $\kappa/T(T \rightarrow 0\text{K})$ が有限値をとるだけでなく、不純物による $N(0)$ の増加と τ の減少が相殺し、不純物濃度によらないユニバーサルな値をとる[18]．したがって、残留熱伝導度の観測はノードの存在について強い証拠となる．

次に磁場依存性について議論しよう．第二種超伝導体に磁場を印加すると試料内に渦糸量子が周期的に並んだアブリコソフ格子が形成される．このとき渦糸のまわりの超伝導電流（速度 $\vec{v}_s$ ）

により運動量 $\vec{p}$ をもった準粒子のエネルギースペクトルは $\vec{p} \cdot \vec{v}_s$ だけシフトする

（準粒子ドップラー効果）[19]．等方的

なギャップをもつ従来型超伝導体ではこのシフトは超伝導ギャップに比べ小さい

($\Delta > |\vec{p} \cdot \vec{v}_s|$) ために重要ではない．これに対し非従来型超伝導体ではノード付近でドップラーシフトが超伝導ギャップよりも大きくなる ($\Delta < |\vec{p} \cdot \vec{v}_s|$) ため、ノード

付近に存在する準粒子はドップラー効果の影響を大きく受け、その結果 $N(0)$ が増加する．特にラインノードを持つ超伝導体においては $N(0)$ が磁場 H に対し $\sqrt{H}$

に比例して増加し、それに伴って低磁場で熱伝導度や比熱が $\sqrt{H}$ 依存性をもって磁場とともに急激に増大する．これに対し等方的なギャップをもつ超伝導体では、

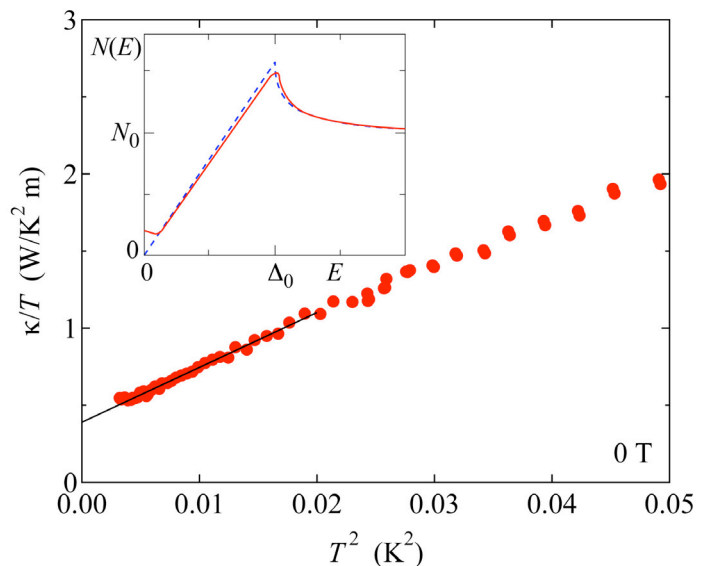


図 2 零磁場における熱伝導度 κ/T の温度依存性．挿入図：ノードをもつ超伝導体の状態密度のエネルギー依存性の例．実線と点線はそれぞれ非磁性不純物が存在する場合としない場合．

低磁場では準粒子は渦糸の内部に局在しており熱を運ばないため、熱伝導度はほとんど磁場依存性を示さない。

4. URu₂Si₂の超伝導状態

図2にURu₂Si₂単結晶の a 軸方向に熱流を流した時の零磁場における κ/T の温度依存性を示す。熱伝導率は希釈冷凍機を用いて30 mK ($T/50$)までの低温で測定を行った。なお本研究で用いた純良試料ではフォノンによる熱伝導度は測定温度領域では準粒子の寄与に対して圧倒的に小さい。温度を下げていくと低温で κ/T は温度の2乗に比例して減少していくが、絶対零度への外挿において有限の残留熱伝導度が観測された。さらにこの残留熱伝導度はラインノードの場合に期待される値とほぼ一致している。したがって、ラインノードの存在が強く示唆される。

次にノード構造について更なる知見を与える磁場依存性の測定について述べる。図3に絶対零度に外挿した κ/T の磁場依存性を示す。磁場は結晶の a 軸と c 軸方向にかけており、各磁場方向での上部臨界磁場 H_{c2} はそれぞれ12.5 T, 2.8 Tと大きな異方性をもつ。横軸は各上部臨界磁場で規格化してある。どちらの方向の磁場依存性も他の超伝導体では観測されたことのない特異なものである。特に低磁場領域($H \ll H_{c2}$)、中間磁場($H \leq H_{c2}$)、そして H_{c2} 近傍の高磁場、3つの磁場領域において特徴的な振る舞いを示す。特徴をまとめると(i)磁場を a 軸に平行にかけた場合($\vec{H} \parallel \vec{a}$)、低磁場で κ/T は磁場と共に急激に増加し、プラトー的振る舞いを示した後 H_{c2} に向かって上凸の磁場依存性をもって増加する。

(ii)磁場を c 軸に平行にかけた場合($\vec{H} \parallel \vec{c}$)、低磁場で κ/T は急激に増大した後、 H_{c2} までほとんど磁場依存性を示さない。(iii)どちらの磁場方向でも H_{c2} で熱伝導度とはびを示し減少する。常伝導状態では大きな磁気抵抗を反映してWiedemann-Franz則($\kappa/T = L_0/\rho$, ここで $L_0 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$)に従い減少する。

(i), (ii)で観測された磁場依存性は、URu₂Si₂がマルチバンド超伝導体でありバンドによって異なる超伝導ギャップ構造を持つことを直接的に示している。実際に(i)に類似した磁場依存性は2ギャップ超伝導体であるMgB₂においても観測されている[20]。MgB₂では低磁場の振る舞いは小さい超伝導ギャップにより決定され、高磁場の振る舞いは大きなギャップにより決定されている。したがって、今回観測した磁場依存性は前述したように、URu₂Si₂が補償された金属であり電子バンドと正孔バンドがあることと辻褃が合っている。具体的には正孔バンドは比較的軽

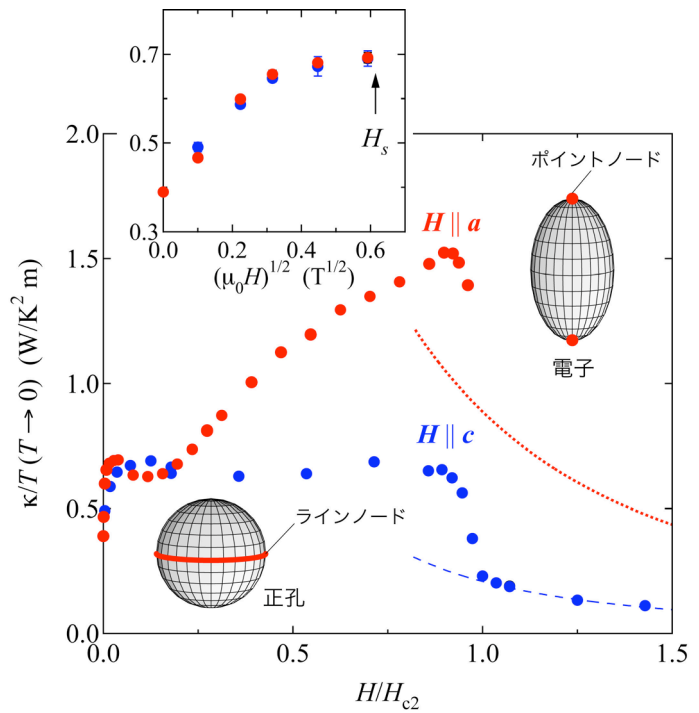


図3 κ/T の絶対零度における磁場依存性。横軸は上部臨界磁場で規格化してある。左上部挿入図は低磁場の拡大。右上部、下部挿入図はそれぞれ電子バンド、正孔バンドのノード構造。点線、鎖線はそれぞれ磁場を a , c 軸方向に印加した時の磁気抵抗からWiedemann-Franz則を通じて見積もられる熱伝導度 $\kappa/T = L_0/\rho(H)$ 。

いため、実際の H_{c2} よりも実効的に低い臨界磁場をもち、重い電子バンドが高磁場の振る舞いを決定すると考えられる。

さて詳細な磁場依存性と異方性の解析により、2つのバンドにおけるギャップ構造の知見を得ることができる。まず低磁場の磁場依存性から正孔バンドのギャップ構造を議論しよう。図3左上部挿入図に示すように κ/T は、 H_{c2} の異方性が4倍近くあるにもかかわらず磁場の方向にほとんどよらずに $\sqrt{H}$ にほぼ比例して増加し、 $H_s \approx 0.4$ Tあたりでプラトー的なふるまいへとクロスオーバーする。磁場方向依存性がないことは正孔バンドは球状であることを示しており、 $H_s (\ll H_{c2})$ は正孔バンドの実効的な臨界磁場であることを示している。残留熱伝導度と $\sqrt{H}$ 依存性は正孔バンドにラインノードがあることを意味している。ここでは示さないが、磁場を結晶軸に対して様々な方向にかけて熱伝導を測定した最近の実験から、ラインノードは ab 面に水平方向に走っていることが分かっている（図3左下部挿入図）[21]。

次に重い電子バンドのギャップ構造を高磁場 ($H_s < H \leq H_{c2}$) の熱伝導度から議論しよう。 H_{c2} に大きな異方性があることから、このバンドが大きな異方性を持った回転楕円体であることがわかる。高磁場領域では熱伝導度には大きな異方性が表れる。 $\vec{H} \parallel \vec{a}$ では上凸の磁場依存性をもって広い磁場領域で H_{c2} まで急速に増加している。これに対し $\vec{H} \parallel \vec{c}$ では H_{c2} 直下まではほとんど磁場依存性を持たない。等方的なギャップの場合は、前述したようにほとんど磁場依存性を示さない。したがって観測された結果は、 $\vec{H} \parallel \vec{c}$ ではドップラー効果による準粒子励起が起こらず、 $\vec{H} \parallel \vec{a}$ の場合にのみ起こっていることを示している。このような異方的な準粒子励起は c 軸方向にポイント状のノードがある場合にのみ可能である（図3右上部挿入図）。なぜならこの場合、ノードと磁場の方向が一致してしまい $\vec{p} \cdot \vec{v}_s = 0$ となり、ドップラーシフトが起こらないが、磁場を a 軸方向にかけると $\vec{p} \cdot \vec{v}_s \neq 0$ となり、ドップラーシフトが起こるからである。ラインノードの場合にはどの磁場方向でもドップラーシフトが起こり得る。最近、東京大学のグループによる磁場中比熱の測定からも c 軸方向のポイントノードを支持する結果が得られている[22]。

さらに高磁場領域における熱伝導度のふるまいについて議論しよう。 H_{c2} においてどちらの磁場方向においても熱伝導度は不連続な飛びを示す。熱伝導度はエントロピーの流れを直接反映しているので、この現象は低温での磁場中超伝導転移が通常の2次相転移ではなく、1次相転移であることを示している。1次相転移の起源は最も単純には強いパウリ常磁性効果による超伝導対破壊である。ちなみにこれまで1次転移が観測された系は CeCoIn_5 [23]、 NpPd_5Al_2 [24]、 κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ [25]のみである。

以上の結果を用いて URu_2Si_2 の超伝導波動関数を同定してみよう。もし1次相転移の起源がパウリ常磁性効果であるなら、波動関数のパリティはスピンー重項である。超伝導ギャップ構造は、正孔バンドでは ab 面に平行な水平ラインノード、電子バンドでは c 軸方向にポイントノードをもつ。これらの条件すべてを満たす対称性は最も単純には、時間反転対称性を破る d 波対称性（カイラル d 波、ギャップ関数 $\Delta_k \propto k_x(k_x \pm ik_y)$ ）である。 URu_2Si_2 の結晶構造（体心正方晶）の場合、ブリルアンゾーンの中心 ($k_z = 0$) および境界 ($k_z = \pm 2\pi/c$) の面内にラインノード、 Γ 点を通る c 軸方向 ($k_x = k_y = 0$) にポイントノードをもつことになる。以上のことを考慮して、 URu_2Si_2 のバンド構造およびギャップ構造を類推すると図4のようになっていると考えられる。軽い正孔バンドはゾーン境界に、重い電子バンドは Γ 点近傍に位置しているとすれば実験結果と矛盾が生じない。このような特異な超伝導対称性をもつ超伝導状態を検証するには、さらなる研究が必要である。

最後にこの物質で観測されている興味深い現象を紹介させていただきたい。熱伝導度の磁場依

存性において非常に興味深いことは、常伝導状態よりも超伝導状態のほうが熱伝導度が高いということである。これは他の超伝導体とは逆のふるまいであり、前例のない異常な結果である。この説明として、最近安立らによって URu_2Si_2 の渦糸状態が $\omega_c \tau \gg 1$ であることによる、量子極限の状態にある可能性が指摘されている[25]。これは、通常は渦糸による準粒子の散乱は熱流を抑制する方向に働くのに対し、量子極限においては散乱がむしろ熱流を増やす方向に働くというものである。今回の結果は準粒子輸送特性における新しい量子効果を示しているかもしれない。

さらには最近の研究で、1 K 以下においても渦糸格子の融解現象が明瞭に観測されている[26]。これも隠れた秩序をもたらす特異な電子状態、つまり低キャリアの重い電子状態が実現していることと密接に関係していると考えられる。

5. おわりに

きわめて純良な URu_2Si_2 の単結晶を用いた研究から、「隠れた秩序」の中に隠れていた特異な電子状態と超伝導状態が徐々に明らかになりつつある。この物質は半金属と言っても良いくらいの少数の重い電子で非従来型の超伝導を示す。ここではバンドごとに異なる超伝導ノード構造をもつ可能性を示した。さらに磁場中の超伝導状態においても、これまで前例のない様々な超伝導現象を観測した。きわめて純良な単結晶試料を用いた研究は始まったばかりであり、本研究では輸送特性のみであった。他のプローブを用いた研究により、さらなる新奇超伝導状態が発見される可能性もある。今後の研究の発展に期待したい。本研究では、長年の問題である隠れた秩序状態とは何かという問いには答えることができなかった。しかしながら隠れた秩序はまぎれもなく、新奇超伝導の舞台を提供しているのである。

本稿を執筆するにあたり共同研究者の宍戸寛明、岩澤卓也、芝内孝禎、松田祐司、芳賀芳範、松田達磨、大貫惇睦、Manfred Sigrist の各氏に感謝いたします。また数々の指摘をいただいた安立裕人、池田浩章、榊原俊郎、藤本聡、町田一成、P. Thalmeier の各氏に感謝いたします。本研究で行われた低温実験においては、寒剤が必要不可欠でした。寒剤供給にご尽力いただいた LTM センターの方々にこの場を借りて厚く御礼申し上げます。また、本研究は 21COE「物理学の多様性と普遍性の探求拠点」の補助を受けて行っており、筆者は特別研究員として日本学術振興会からの支援も受けています。

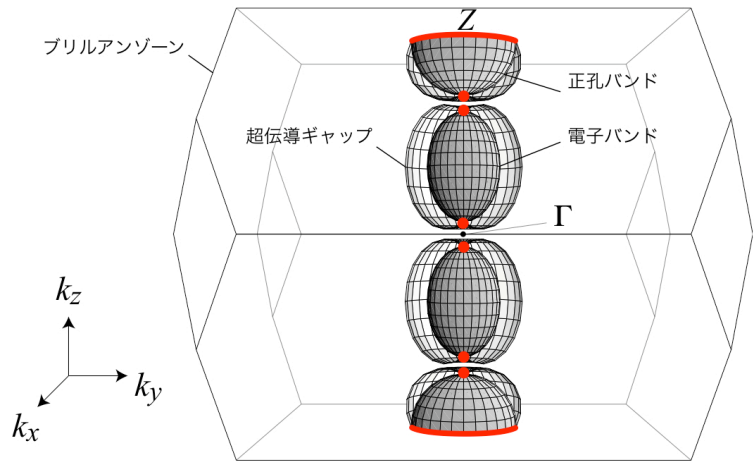


図4 本研究から類推した URu_2Si_2 のバンド構造と超伝導ギャップ構造。体心正方晶におけるカイラル d 波対称性のギャップ関数 $\Delta_k \propto \sin\left(\frac{k_z}{2c}\right) \left\{ \sin\left(\frac{k_x+k_y}{2}\right)a + i \sin\left(\frac{k_x-k_y}{2}\right)a \right\}$ を仮定した。

参考文献

- [1] M. Sigrist and K. Ueda, Rev. Mod. Phys. **63**, 239 (1991).
- [2] J. P. Brison *et al.*, Physica B **199-200**, 70 (1994).
- [3] K. Matsuda *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 679 (1996).
- [4] T. T. M. Palstra *et al.*, Phys. Rev. Lett. **55**, 2727 (1985).
- [5] M. B. Maple *et al.*, Phys. Rev. Lett. **56**, 185 (1986).
- [6] W. Schlabit *et al.*, Z. Phys. B **62**, 171 (1986).
- [7] 松田和之, 小堀洋, 小原孝夫, 固体物理 **36**, 505 (2001).
- [8] S. Takagi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 033708 (2007).
- [9] R. Bel *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 220501 (2004).
- [10] Y. S. Oh *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98**, 016401 (2007).
- [11] Y. Kasahara *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, 116402 (2007).
- [12] X. Du *et al.*, Phys. Rev. Lett. **94**, 166601 (2005).
- [13] A. B. Pippard, *Magnetoresistance in metals* (Cambridge Univ. Press, Cambridge 1989) p. 90.
- [14] H. Amitsuka *et al.*, J. Mag. Mag. Mat. **310**, 214 (2007).
- [15] Y. Haga, H. Sakai, and S. Kanbe, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 051012 (2007).
- [16] Y. Kasahara *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 247004 (2006).
- [17] Y. Matsuda, K. Izawa, and I. Vekhter, J. Phys.: Condens. Matter **18**, R705 (2006).
- [18] M. J. Graf, S.-K. Yip, and J. A. Sauls, Phys. Rev. B **53**, 15147 (1996).
- [19] G. E. Volovik, JETP Lett. **58**, 469 (1993).
- [20] A. V. Sologubenko *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 014504 (2002).
- [21] Y. Kasahara *et al.*, unpublished.
- [22] K. Yano *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100**, 017004 (2008).
- [23] K. Izawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 027002 (2001).
- [24] D. Aoki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 063701 (2007).
- [25] R. Lortz *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, 187002 (2007).
- [26] H. Adachi and M. Sigrist, arXiv:0710.3110.
- [27] R. Okazaki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100**, 037004 (2008).

著者略歴



笠原裕一

1981 年 神奈川県生まれ

2003 年 東京理科大学理工学部物理学科卒

2005 年 東京大学新領域創成科学研究科修士課程修了

2008 年 3 月 京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了

*2008 年 4 月より 東北大学金属材料研究所 助教