

# 熱伝導測定による異方的超伝導の対称性の決定

東京大学物性研究所 井澤 公一

ここ 20 年来、重い電子系化合物に始まり、有機物、銅酸化物、ルテニウム酸化物において、従来の BCS 超伝導体とは異なる対称性をもつ超伝導体が数多く発見され精力的に研究がなされている [1]。これら異方的超伝導体の特徴はその多くの物質において超伝導ギャップがゼロになる部分、つまり「ノード」が存在することである。そして重要なことはこのようなギャップ構造が超伝導の引力の起源と密接に関係していることであり、その解明は超伝導の発現機構の知る上で非常に重要な情報を与える。それゆえこれまで比熱、NMR、超音波吸収、磁場進入長などの温度依存性が精力的に調べられ、ギャップ構造が議論されてきた。しかしこれらの実験ではノードの有無に関する情報は得られるが、方向依存性まで明らかにすることはできない。また、超伝導の対称性を議論する上で最も強力な実験手段にジョセフソン効果を用いた  $\pi$  接合の実験や角度分解光電子分光の実験があるが、これらの方法は今のところ酸化物高温超伝導体でしか成功していない。このような事情からこれまで高温超伝導体を除くほとんどの異方的超伝導体の対称性は明らかにはなっていなかった。最近、熱伝導率がノード構造を調べる上で非常に強力な実験手段であることが明らかになってきた [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9]。これは、超伝導状態において熱は準粒子により運ばれ、熱流や磁場の方向を変えることにより熱伝導率はギャップ構造を反映した異方性を示すことによる。

異方的超伝導体の熱伝導率を理解する上で最も重要な効果は準粒子スペクトルのドップラーシフトである [10]。混合状態では渦糸の周りに流れる超流動電流により超伝導準粒子のエネルギー  $E(p)$  は  $v_s \cdot p$  だけ変化する (ドップラーシフト)。異方的超伝導体の場合、ノード付近でドップラーシフトがギャップよりも大きくなる ( $v_s \cdot p > \Delta(k)$ ) ので、ドップラーシフトを受けたノード付近の準粒子によりフェルミ準位に有限の状態密度が現れる。 $d$  波超伝導体で比熱が  $\sqrt{H}$  に比例して増加するのはこのドップラーシフトによるものである。ここで  $d_{x^2-y^2}$  超伝導体において磁場を 2 次元面に平行に印加した場合を考える。磁場をノード方向 [110] にかけた場合と反ノード方向 [100] にかけた場合とでドップラーシフトを受ける準粒子の数が異なるため磁場とノードなす角度により状態密度が異なってくる。従って磁場方向を 2 次元面に沿って変化させてゆくと、ギャップ構造を反映し状態密度は 4 回対称性をもって振動する [2, 3, 11]。これにより比熱や熱伝導率も 4 回対称性を示す。我々はこの熱伝導率に注目し、ルテニウム酸化物  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [4]、重い電子系  $\text{CeCoIn}_5$  [5]、有機物  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$  [6]、ホウ素炭化物  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  [7] の超伝導ギャップ構造を明かにしてきた [9]。さらに最近、充填スクッテルダイト化合物  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  においてギャップ構造だけでなく複数の超伝導相が存在することを明らかにすることができた [8] ので、その結果を中心に紹介する。

$\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  は、 $T_c=1.85$  K の Pr 化合物では初めての重い電子系超伝導体である [12]。NMR スピン格子緩和率  $1/T_1$  において Hebel-Slichter ピークがみられないこと

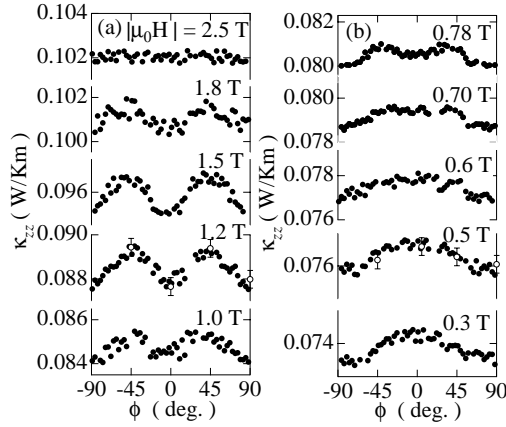


図 1:  $c$  軸熱伝導率  $\kappa_{zz}$  (熱流  $q \parallel [001]$ ) の磁場方向依存性。  $\phi$  は、 $[100]$  と磁場のなす角。

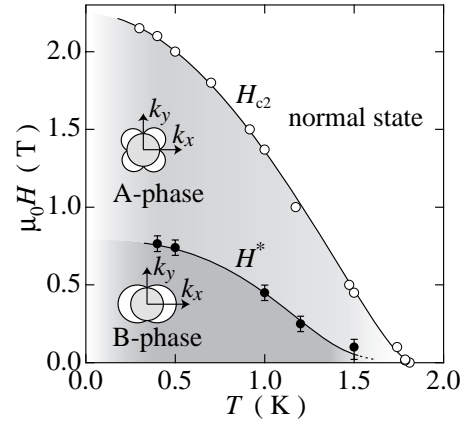


図 2: 超伝導相図

[13]、さらには比熱で 2 段転移がみられること [14, 15] から、特異な超伝導状態が実現していることが示唆される。一方、比熱、磁化率の結果からその結晶場基底状態は非磁性であることが報告されている。これら結果は重い電子の形成および超伝導クーパー対形成にこれまでの重い電子系超伝導体でみられたような磁気的なものではなく電気四重極子の自由度が重要な役割を果たしていることを示唆している。このような特異な超伝導状態およびその発現機構を理解するには、クーパー対に働く引力相互作用と密接に関係している超伝導ギャップ構造を知る必要がある。これまで超伝導ギャップ構造に関して比熱、 $1/T_1$  の温度依存性が議論されているが、これらの温度依存性に結晶場分裂に由来するショットキー異常、核比熱等による非単調な振る舞いがみられるため超伝導準粒子の低エネルギー励起に関する議論は困難であった。そこで我々は結晶軸に対し磁場の方向を変化させたときの熱伝導率の角度依存性を測定し、超伝導ギャップの対称性を調べた。

その結果を図 1 に示す。ここで磁場は熱流 ( $q \parallel [001]$ ) に垂直な面内に沿って回転させている。上部臨界磁場  $H_{c2}$  以上では熱伝導率は角度に依存しないことがわかった。これは、フェルミ速度の異方性など結晶の対称性に由来するものが熱伝導率の角度依存性に影響を与えないことを示している。そこから回転させる磁場の大きさを下げてゆくと  $H_{c2}$  以下で角度依存性に 4 回対称性が急激に現れる。この角度依存性は  $H_{c2}$  の面内異方性では説明困難であり、超伝導ギャップ構造に 4 回対称性があることの強い証拠を与える。さらに磁場を下げてゆくと  $H/H_{c2} \sim 0.4$  で 4 回対称性は急激に抑制されると同時に 2 回対称性が現れることがわかった。この 2 回対称性は結晶の対称性などのギャップ構造以外の寄与に由来するとは考えにくく、超伝導ギャップ構造に 2 回対称性があることを示している。熱伝導率が極小値を示す方向から 4 回対称性をもつ高磁場相では  $[100], [010]$  方向にノード、2 回対称性をもつ低磁場相では  $[010]$  方向にノードが存在することがわかった。つまりこれらの結果は図 2 に示すように  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  に少なくとも対称性の異なる 2 種類の超伝導相が存

在すること示している。さらに磁場と熱流（[001] 方向）とのなす角  $\theta$  を 90 度から減少させ円錐状に回転させたときの角度依存性の振幅が  $\theta=90^\circ$  の場合よりも減少することが明らかとなった。これは、高磁場相、低磁場相ともにノードの種類がこれまで発見されたほとんどの異方的超伝導体で見られるラインノードとは大きく異なる「ポイントノード」であることを示している [8, 16]。この特異なギャップ構造は、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  における超伝導発現機構が新奇なものであることを示唆している。今後の研究の進展に非常に興味もたれる。

## 参考文献

- [1] 例えば, M. Sigrist and K. Ueda, Rev. Mod. Phys. **63**, 239 (1991).
- [2] K. Maki, G.L. Yang and H. Won, Physica C **341-348**, 1647 (2000).
- [3] H. Won and K. Maki, cond-mat/0004105.
- [4] K. Izawa *et al.* Phys. Rev. Lett. **86**, 2653 (2001).
- [5] K. Izawa *et al.* Phys. Rev. Lett. **87**, 057002 (2001).
- [6] K. Izawa *et al.* Phys. Rev. Lett. **88**, 027002 (2002).
- [7] K. Izawa *et al.* Phys. Rev. Lett. **89**, 137006 (2002).
- [8] K. Izawa *et al.* Phys. Rev. Lett., **90**, 117001 (2003).
- [9] 井澤公一, 松田祐司, 固体物理 **37**, 235 (2002).
- [10] G.E. Volovik, JETP Lett. **58**, 469 (1993).
- [11] I. Vekhter *et al.*, Phys. Rev. B **59**, R9023 (1999).
- [12] E.D. Bauer *et al.*, Phys. Rev. B **65**, R100506 (2002).
- [13] H. Kotegawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 027001 (2003).
- [14] R. Vollmer *et al.*, cond-mat/0207225.
- [15] Y. Aoki *et al.*, unpublished.
- [16] P. Thalmeier, K. Maki and H. Won, Phys. Rev B **65**, 140502(2002).