アクチナイド元素を含む重い電子系超伝導体における超伝導対称性

～　重い電子化合物UBe_{13}の超伝導状態　～

北海道大学理学院
量子理学専攻博士課程
清水悠晴

北海道大学理学研究院
網塚浩

目次

- 重い電子について
- 重い電子系の超伝導
- 通常の超伝導
- 異方的超伝導
- 異方的超伝導体UBe_{13}と$(U,Th)Be_{13}$

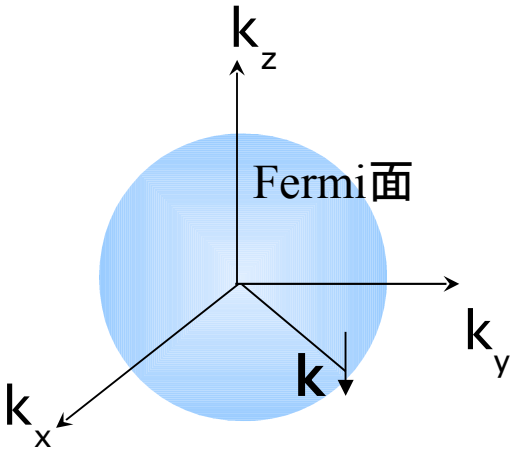
自由電子モデル

物性物理におけるもっとも単純なモデル

独立に振る舞う電子の気体を考える。

シュレーディンガー方程式 $\mathcal{H}\psi(\boldsymbol{r}) = \epsilon\psi(\boldsymbol{r})$

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$



$$\begin{cases} \varepsilon_{\boldsymbol{k}} = \dfrac{\hbar^2}{2m}\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right) \\ k_x = \dfrac{2\pi}{L}n_1, \quad k_y = \dfrac{2\pi}{L}n_2, \quad k_z = \dfrac{2\pi}{L}n_3 \\ (n_1, n_2, n_3 : \text{整数}) \\ \varepsilon_F = \dfrac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \end{cases}$$

電子はとびとびのエネルギー（波数）状態を占める

⇒ 上限ϵ_Fまで電子が詰まる

自由電子モデルにおける電子の比熱

$$
\begin{aligned}
C_{ele} &= \frac{dE}{dT} \\
&= \frac{\pi^2}{3} k_B^2 D(\epsilon_F) T \\
&= \gamma T
\end{aligned}
$$

$D(\epsilon_F)$：状態密度（単位エネルギーあたりの状態数）

電子比熱は温度に比例する

通常金属における比熱

通常の金属では、比熱 C は　電子比熱　＋　格子比熱（フォノン）

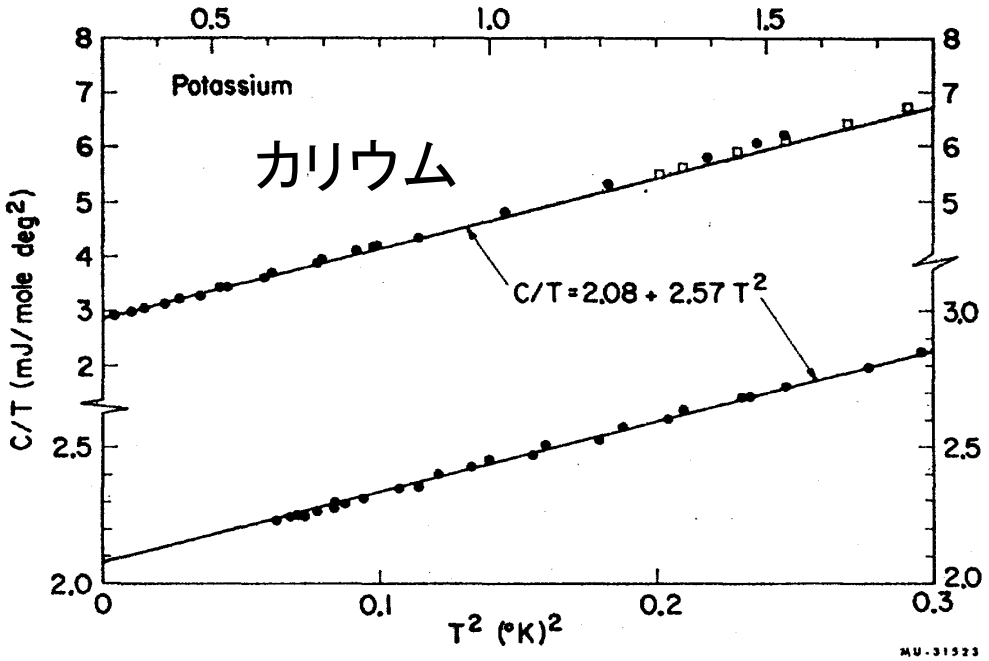


FIG. 1. C/T versus T^2 for potassium. □: liquid-helium cryostat; ●: adiabatic demagnetization cryostat.

$$C = \gamma T + \beta T^3$$

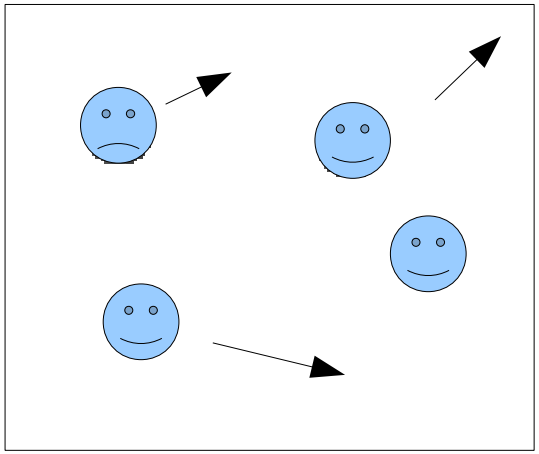
Lien and Phillips, Phys. Rev. (1964).

現実には電子気体であるはずがないのに、なぜ
電子比熱は γT にうまく合う　？

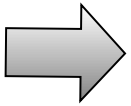
ランダウのフェルミ流体理論

相転移がない限り、相互作用があってもそれを
質量に繰り込むことができる

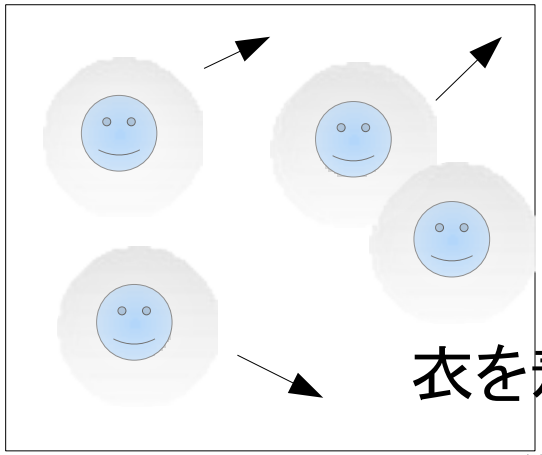
自由電子モデル



相互作用



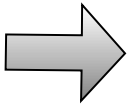
フェルミ流体



衣を着た粒子

（準粒子）

一対一の対応が成り立つ（準粒子の数
がもとから増えたりすることはない）

質量　m　  　重くなった質量m^*

フェルミ流体における物理量の振る舞い

物理量の振る舞い（温度依存性など）が自由電子モデルと同じ

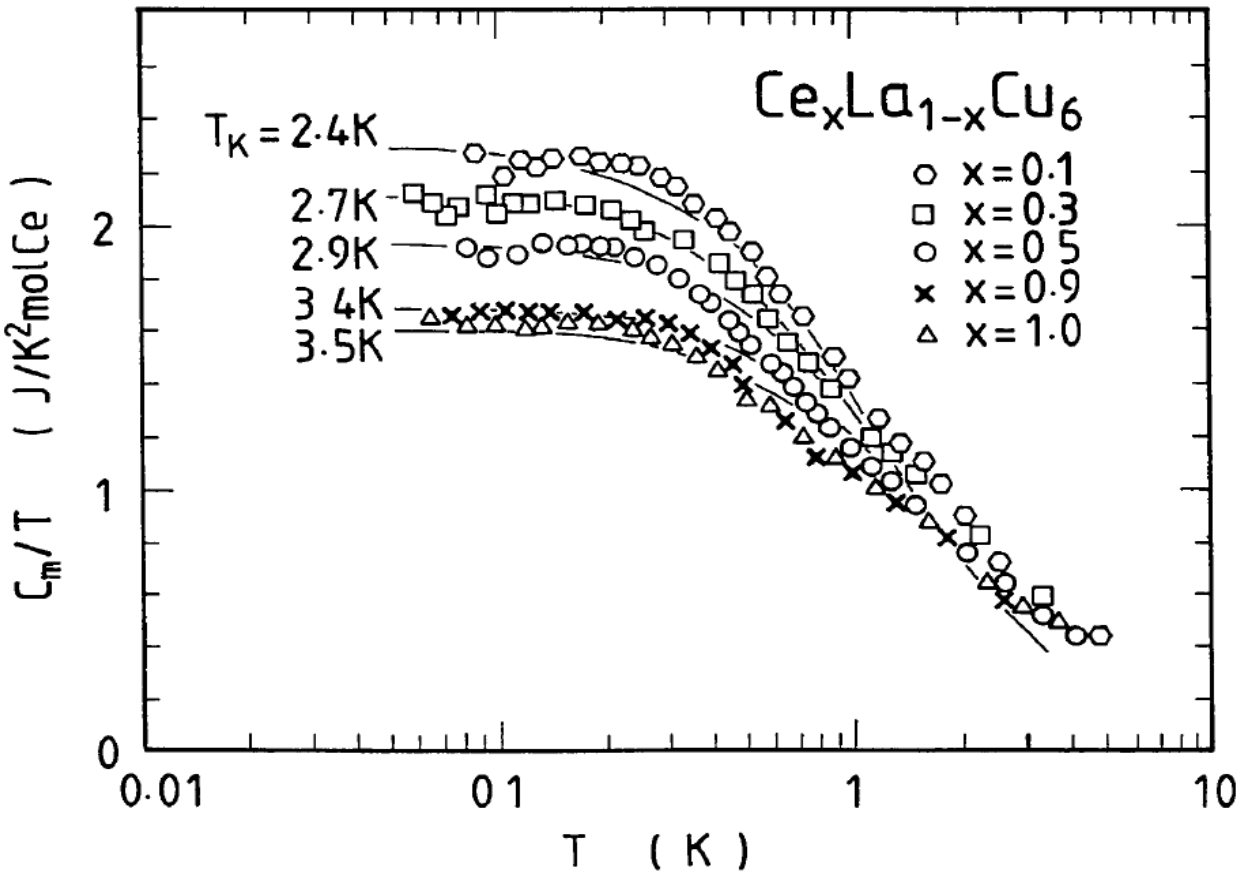
比熱 $C = \gamma T + \ldots$

電気抵抗率 $\rho \propto AT^2$

磁化率 $\chi = \chi_0 (= const.)$

ただし、重くなった分だけ係数が大きくなる

重い電子系物質

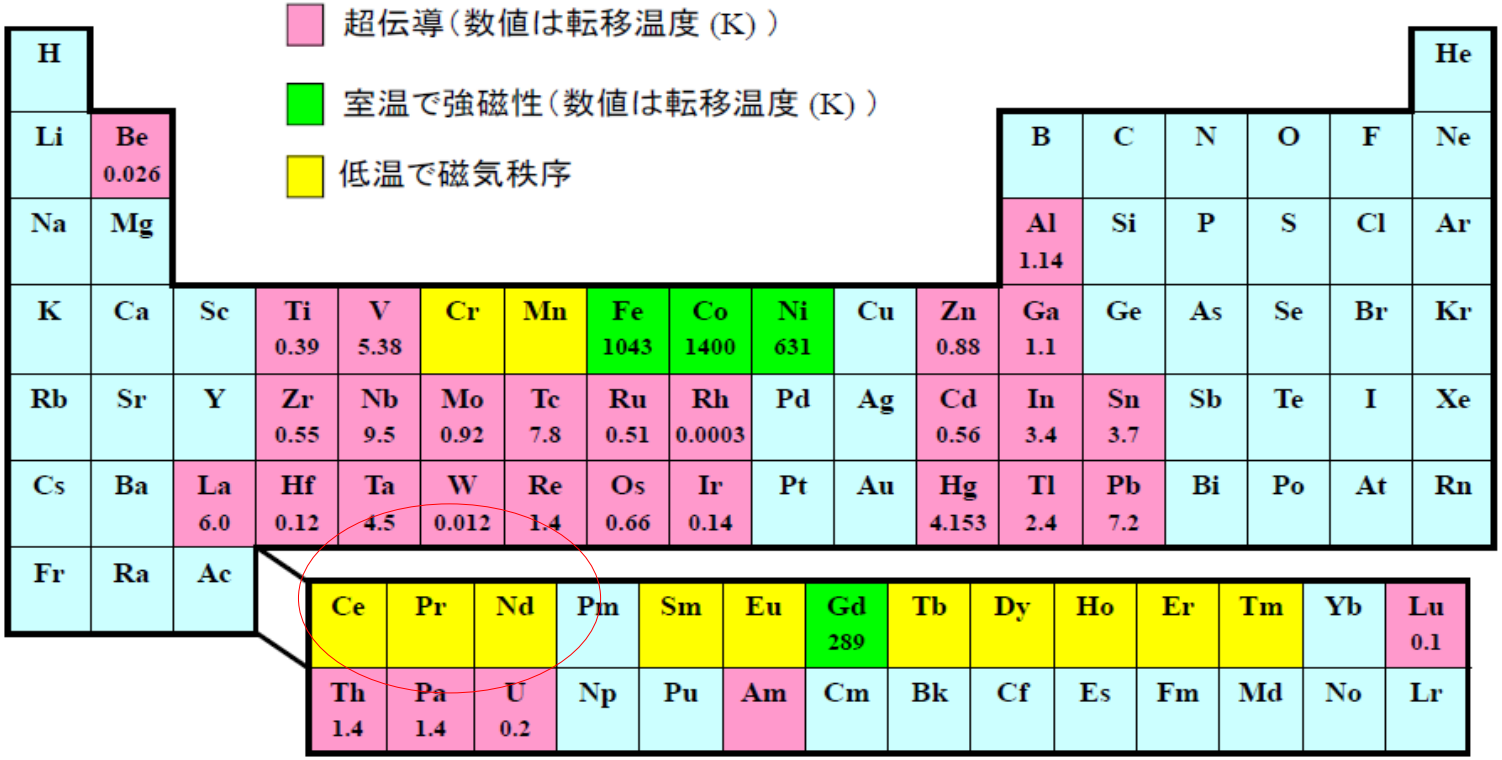


K. Satoh *et al.*, JPSJ **58** (1989) 1012.

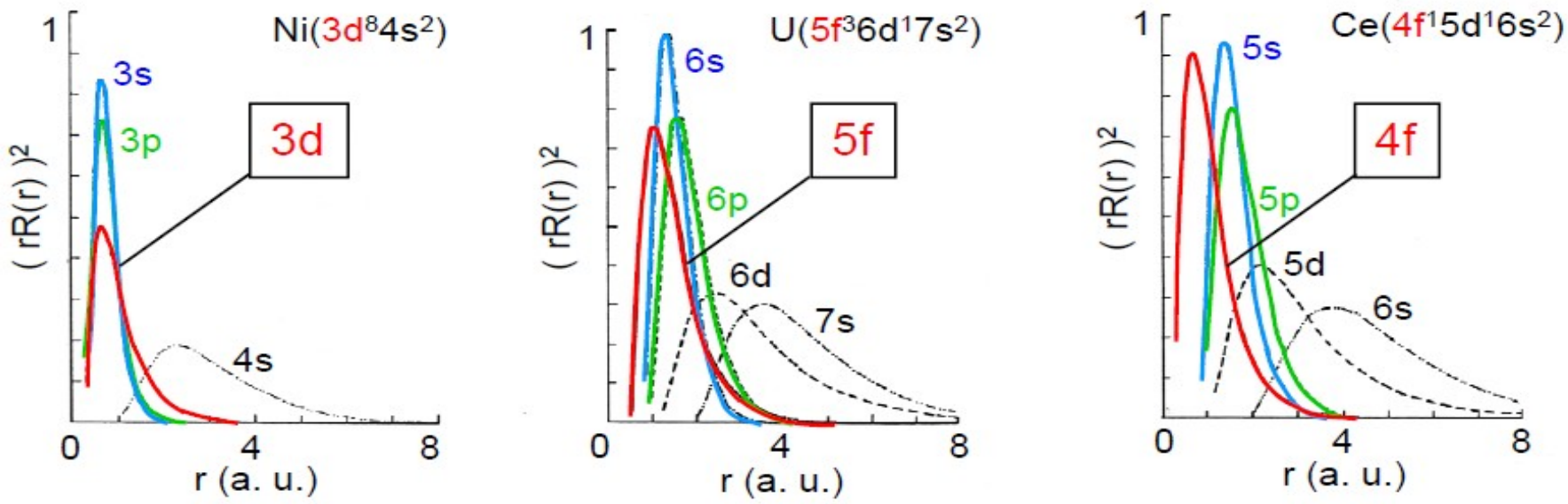
低温で電子比熱係数 γ が～2 J/molK^2 ⇒ 通常の金属の約1000倍！

重い電子系物質の例

希土類(Ce, Pr など)やアクチナイド(U, Pu, Np)を含む元素に多く見られる　例：$CeAl_3$, $CeCu_2Si_2$, $CeCoIn_5$, $PrOs_4Sb_{12}$, URu_2Si_2, UBe_{13}, UPt_3



f 電子の波動関数



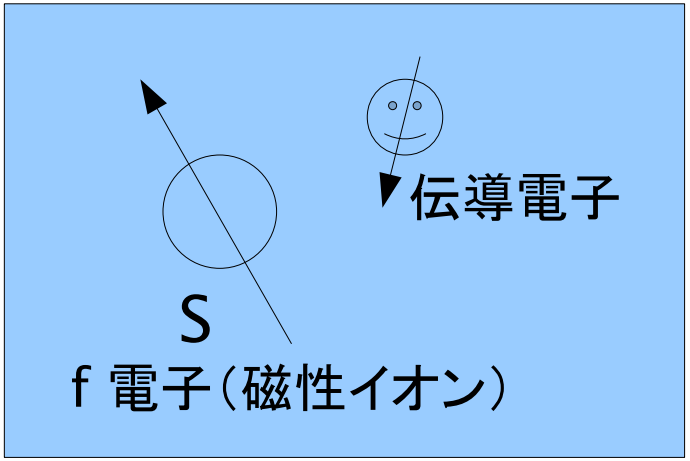
遍歴的

5f電子は遍歴性と
局在性を兼ね備える

局在的

f 軌道は狭いため、f軌道間においては強い斥力がはたらく

f 電子と伝導電子の相互作用



$$H_{sd} = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k c^{\dagger}_{k\sigma} c_{k\sigma} - J S_{\mathrm{I}} \cdot s_{\mathrm{c}}$$

$$s_{\mathrm{c}} \equiv \frac{1}{N} \sum_{k,k'} \sum_{\alpha,\beta} \frac{1}{2} c^{\dagger}_{k\alpha} \sigma_{\alpha\beta} c_{k'\sigma'}$$

f 電子と伝導電子には反強磁性的な
相互作用がはたらく

反強磁性的：スピンを反平行にしようとする効果

Kondo効果

磁性スピンを含む金属で電気抵抗が –log T 的な上昇をみせる

磁性イオンのスピンによる伝導電子の散乱（cf相互作用）によって説明できることがKondoによって明らかにされた

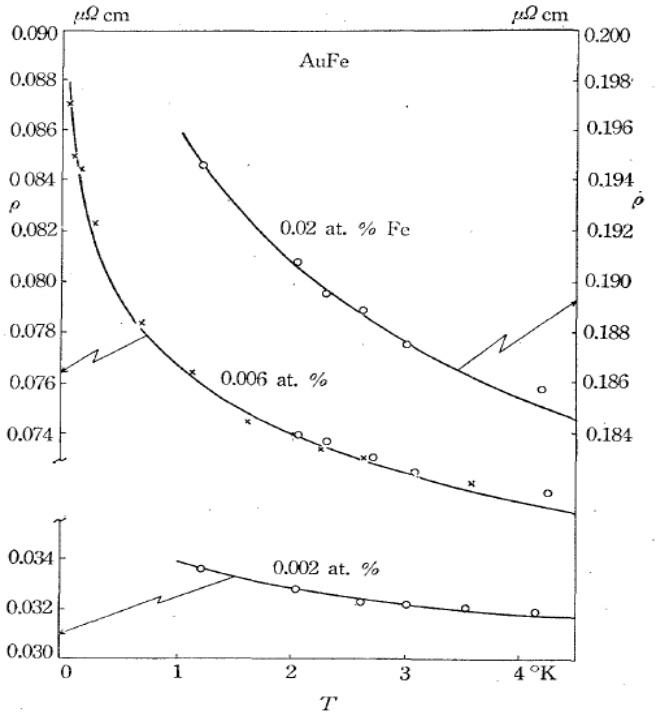


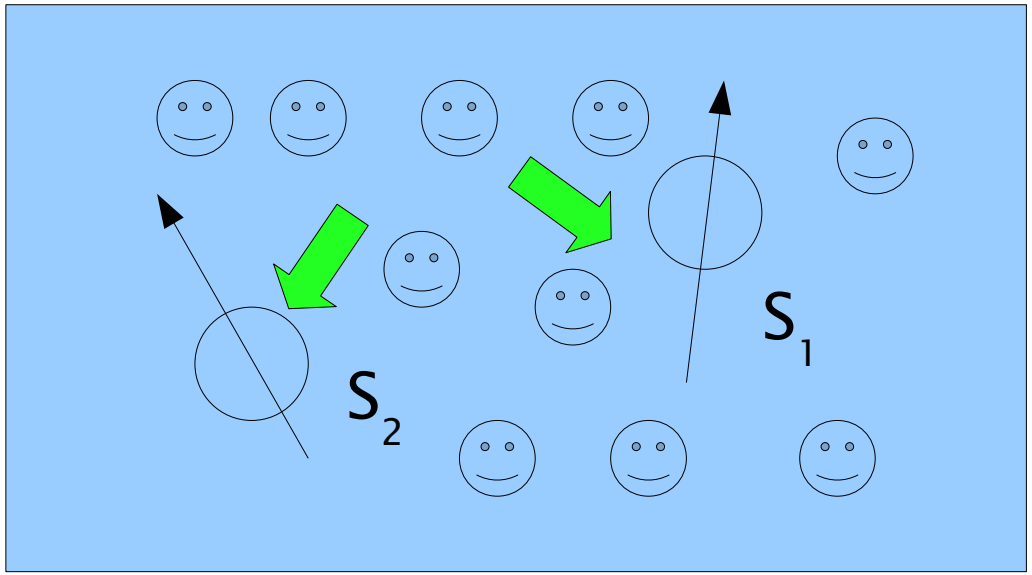
Fig. 1. Comparison of experimental and theoretical ρ–T curves for dilute AuFe alloys.

J. Kondo, Prog. Theor. Phys. (1964).

さらに低温で、局在スピンが磁性を失った状態、Yosida一重項状態が実現 ⇒ 重い電子状態を形成

Ruderman-Kasuya-Kittel-Yosida相互作用

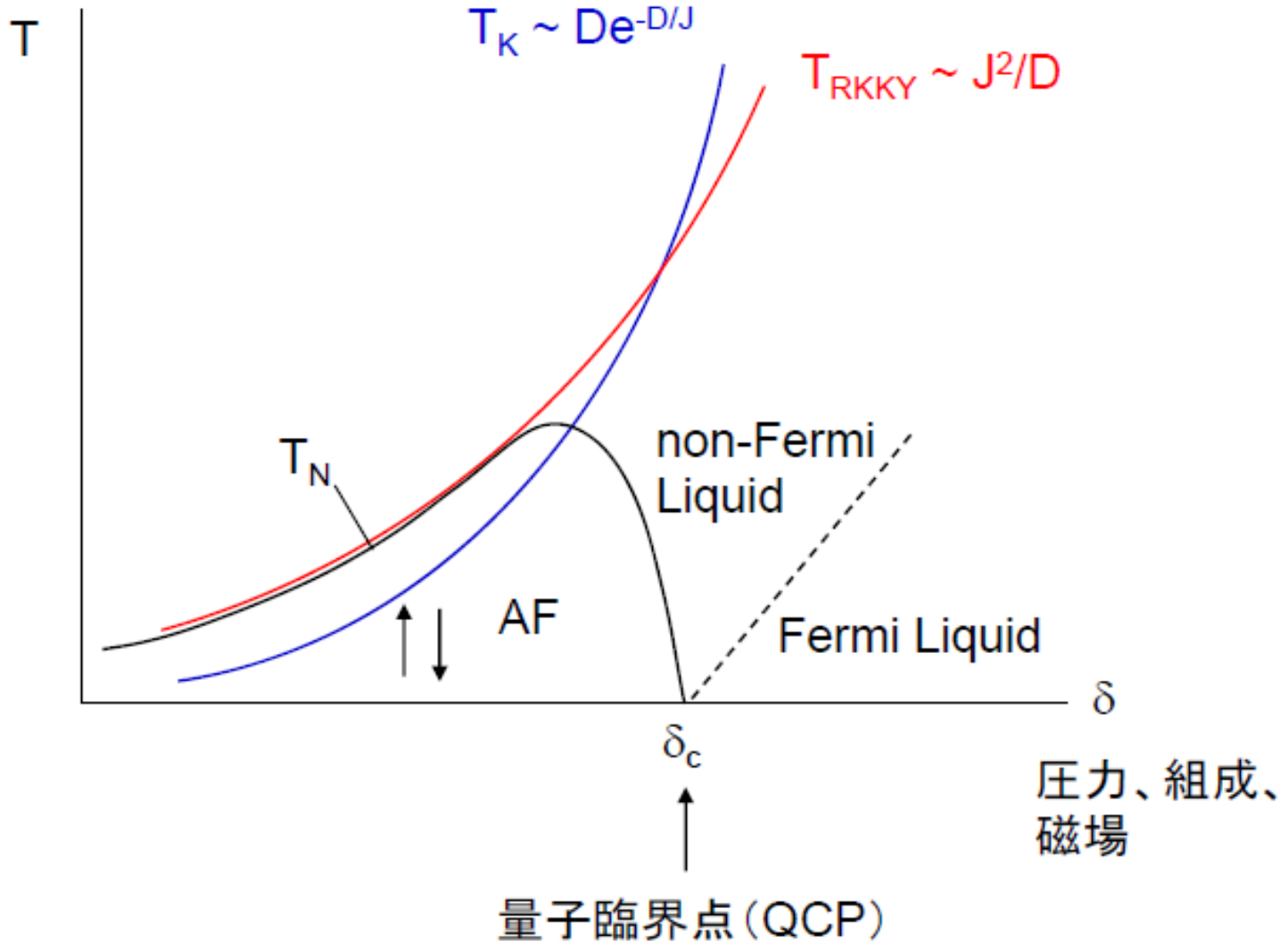
伝道電子の海の中に二つの磁性イオンがあるときの問題



伝道電子を媒介とした相互作用

$$\mathcal{H} = -J\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2$$

Doniachの相図と量子臨界点



量子臨界点近傍における異常物性

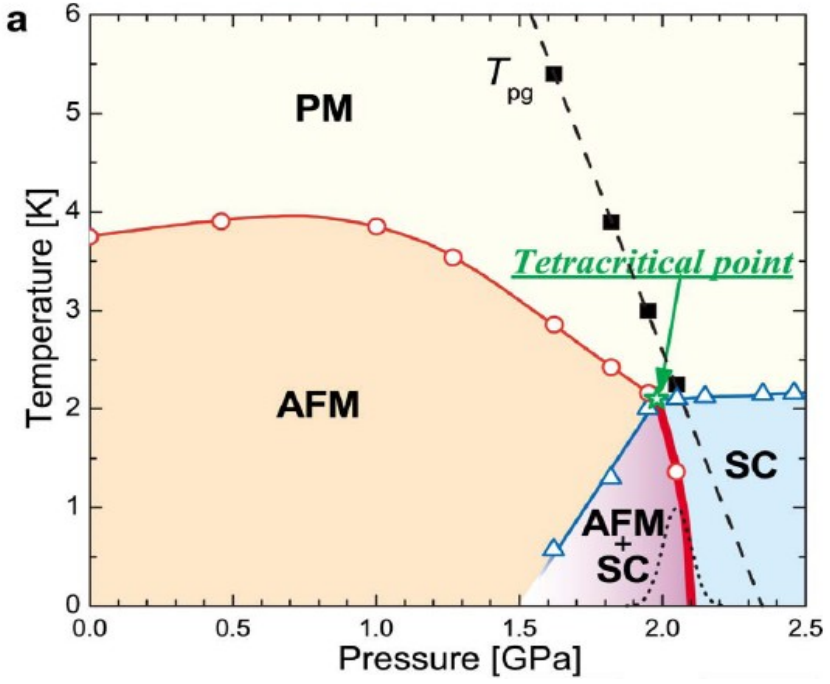
量子臨界点近傍では量子揺らぎの効果
が顕著になる

- フェルミ流体理論が破綻
  ⇒　非フェルミ流体状態
- 異方的超伝導

⇒ 磁気揺らぎが起源？！

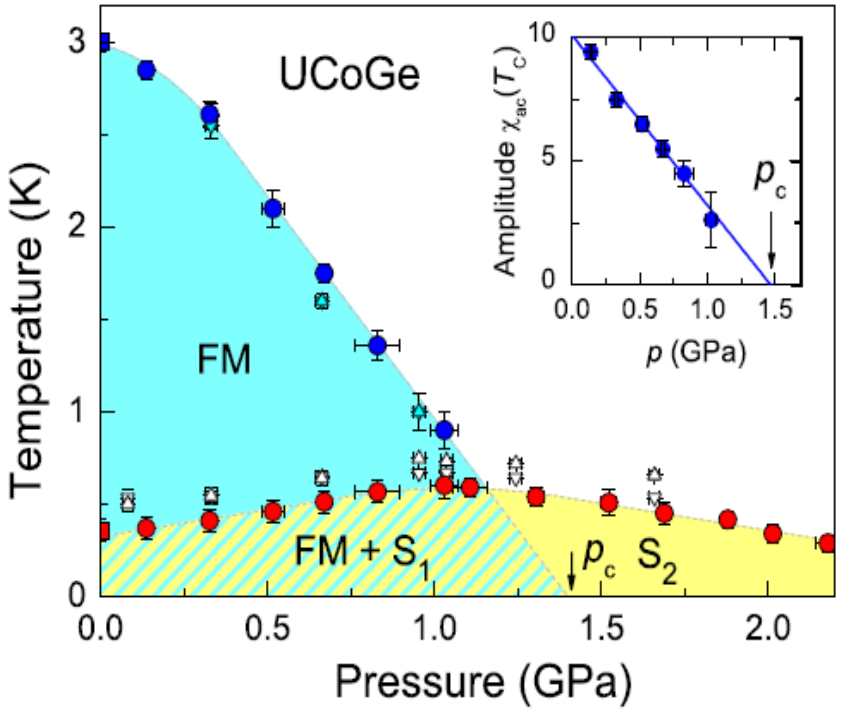
磁気揺らぎを媒介とする新奇な超伝導

CeRhIn$_5$: 反強磁性と超伝導の共存



Yashima *et al.*, PRB (2007).

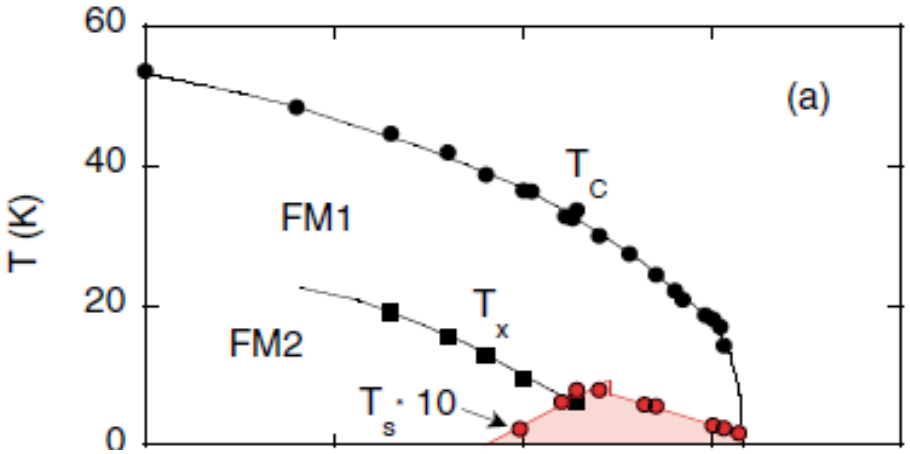
UCoGe: 強磁性と超伝導の共存



Slooten *et al.*, PRL (2009).

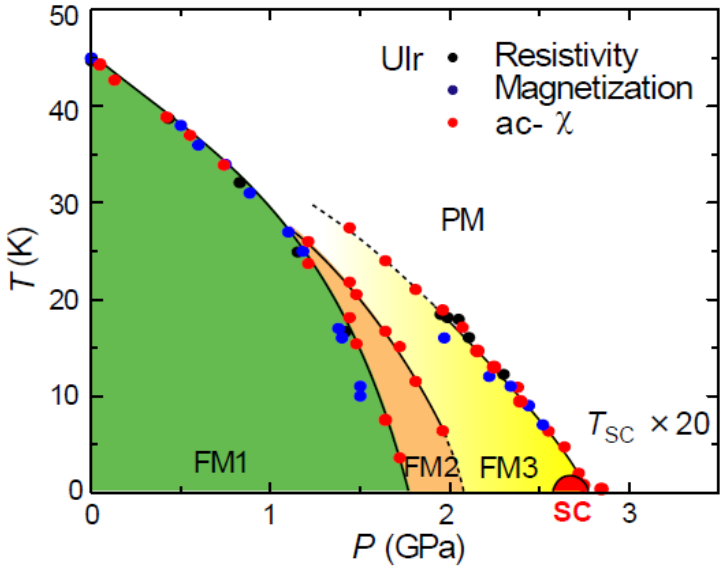
強磁性超伝導体

UGe_2



Pfleiderer *et al.*, PRL (2002).

UIr

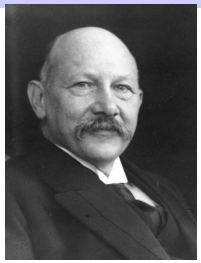


T.C. Kobayashi *et al.*, Physica B (2006).

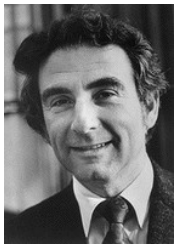
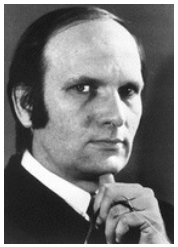
強磁性が消えるところ（圧力）で超伝導が消失

強磁性が超伝導に重要な役割を果たしているに違いない

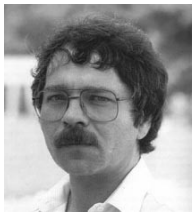
超伝導の大まかな歴史



- 1911年 水銀における超伝導の発見 Onnes
- 1950年　Ginzburg-Landau理論
- 1957年 BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) 理論

- 1972年 ^{3}He超流動の発見　⇒　初めての異方的Cooper対の例 (Osheroff)
- 1979年 重い電子系化合物における超伝導の発見 (Steglich)
- 1986年 高温超伝導の発見(Bednorz, Müller)



- 最近では、重い電子系物質UPt_3, Sr_2RuO_4においても奇パリティCooper対の可能性

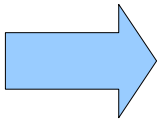
超伝導の示す代表的な性質

- 電気抵抗がゼロになる

  Ohmの法則の破綻

- Meissner効果

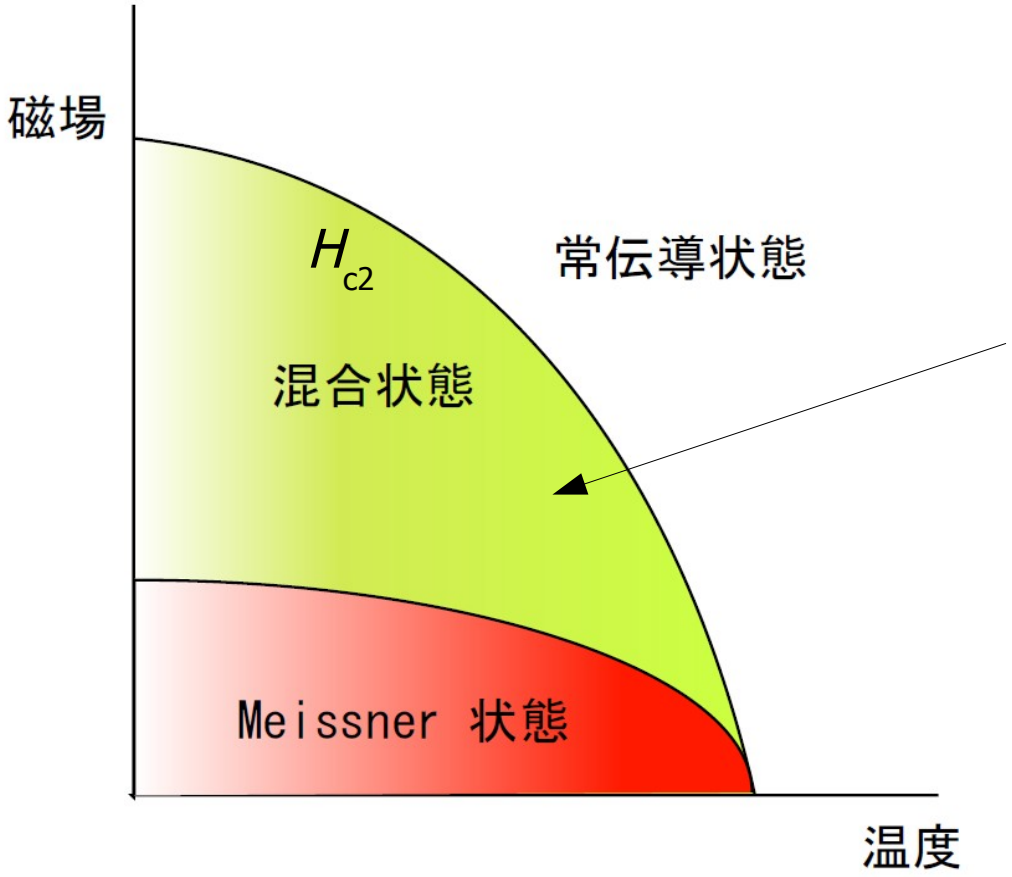
  超伝導体から磁場が掃きだされる

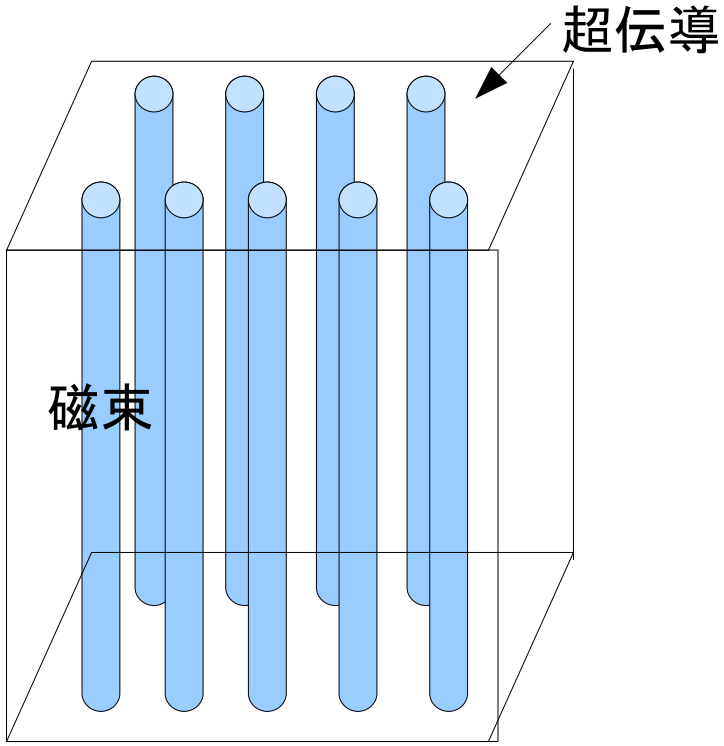
  

  超伝導と磁性は相容れない

  （異方的超伝導が発見されるまでの常識）

磁場に対する超伝導の性質(第2種超伝導体)



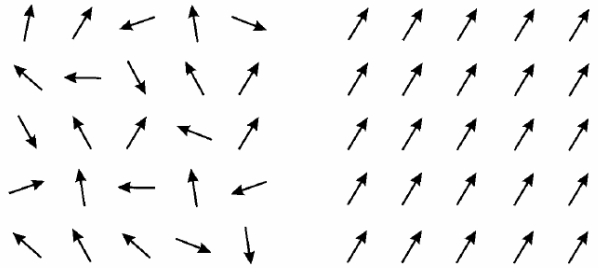


部分的に超伝導が壊れ、
磁束が侵入

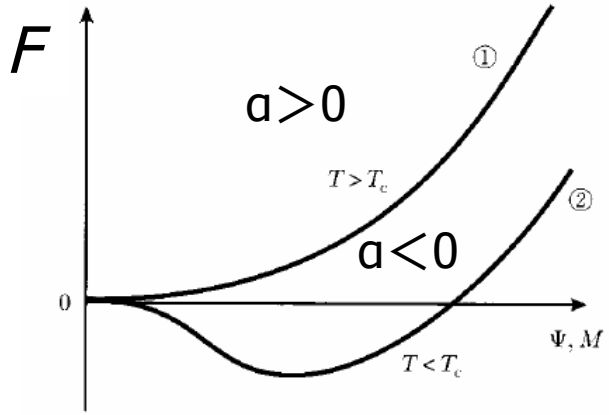
超伝導の現象論的理解

参考文献:「超伝導」(家泰弘著，朝倉書店)

相転移の一例： 強磁性体における自発磁化



$T > T_c$　　$T=0$



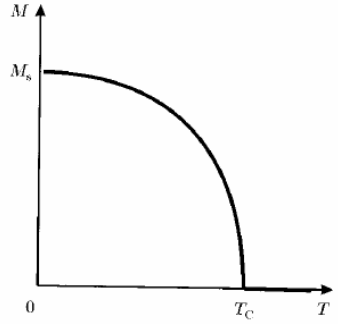
$$F(M,T) = F(0,T) + aM^2 + \frac{b}{2}M^4$$

bは正

$$\frac{\partial F}{\partial M} = 0$$　から、

$$M = \begin{cases} 0 \\ \sqrt{\dfrac{a(T)}{b}}, a(T) = \alpha(T - T_c), \alpha > 0 \end{cases}$$

$$M \propto \sqrt{T_c - T}$$



強磁性転移の例では、

- 空間的回転対称性の低下(破れ)
- 時間反転対称性の破れ

超伝導のGinzburg-LandauL理論

参考文献:「超伝導」(家泰弘著，朝倉書店)，

「超伝導入門」(中嶋貞雄著，培風館)

自由エネルギーを秩序パラメーター $|\Psi|$ によって展開

$$F - F_n = V\left(-a|\Psi|^2 + \frac{b}{2}|\Psi|^4\right)$$

さらに定常磁場があるとき

- 秩序パラメーターは場所の関数: $\Psi(x)$ ➡ 自由エネルギーは $\nabla\Psi(x)$ にも依存

  自由エネルギーは実数なので、最低次で、$\left|\left(\nabla - \frac{2ie}{\hbar c}\boldsymbol{A}\right)\Psi\right|^2$ 磁場によるゲージ変換の影響

  この項は電子対の運動エネルギーに対応しており、その係数は$\hbar^2/4m$ にとる

- 磁場のエネルギー $\frac{1}{8\pi}(rot\boldsymbol{A})^2$

$$F - F_n = \int d\boldsymbol{r}\left[-a|\Psi|^2 + \frac{b}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{8\pi}(rot\boldsymbol{A})^2 + \frac{\hbar^2}{4m}\left|\left(\nabla - \frac{2ie}{\hbar c}\boldsymbol{A}\right)\Psi\right|^2\right]$$

超伝導における対称性の破れ

F を $\Psi, \Psi^*, \boldsymbol{A}$ について変分をとる

超伝導電流密度を $\boldsymbol{j} = \dfrac{\hbar e}{2mi}\left(\Psi^*\boldsymbol{\nabla}\Psi - (\boldsymbol{\nabla}\Psi^*)\Psi\right) - \dfrac{2e^2}{mc}|\Psi|^2\boldsymbol{A}$ と定義して、

$$\delta F = \int d\boldsymbol{r}\left[\frac{1}{4\pi}\delta\boldsymbol{A}\cdot\left(rot\,rot\boldsymbol{A} - \frac{4\pi}{c}\boldsymbol{j}\right)\right.$$

Maxwell方程式により自動的にゼロ

$$\left. + \delta\Psi^*\left\{-\frac{\hbar^2}{4m}\left(\nabla - \frac{2ie}{\hbar c}\right)^2\Psi - a|\Psi|\Psi + b|\Psi|^2\Psi = 0\right\} + h.c.\right]$$

GL方程式

$$+ \int d\boldsymbol{f}\cdot\left[\frac{1}{4\pi}\delta\boldsymbol{A}\times rot\boldsymbol{A} + \delta\Psi^*\frac{\hbar^2}{4m}\left(\boldsymbol{\nabla} - \frac{2ie}{\hbar c}\boldsymbol{A}\right)\Psi + h.c.\right]$$

導体表面での面積分

超伝導内部ではMeissner効果により，B = 0 ⇒ Bの法線成分は連続なので、導体表面ではB = 0

$$\boldsymbol{n}\cdot\left(\boldsymbol{\nabla} - \frac{2ie}{\hbar c}\right)\Psi = 0$$

$\Psi(\boldsymbol{r}) = |\Psi(\boldsymbol{r})|\exp(i\theta(\boldsymbol{r}))$ とおくと（巨視的波動関数とも呼ばれる）、

$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) = \dfrac{\hbar}{2e}\nabla\theta(\boldsymbol{r})$ ⇒ $\boldsymbol{B} = \nabla\times\boldsymbol{A} = 0$

位相の任意性に対応して、同じ自由エネルギーを持つ状態が無限に存在

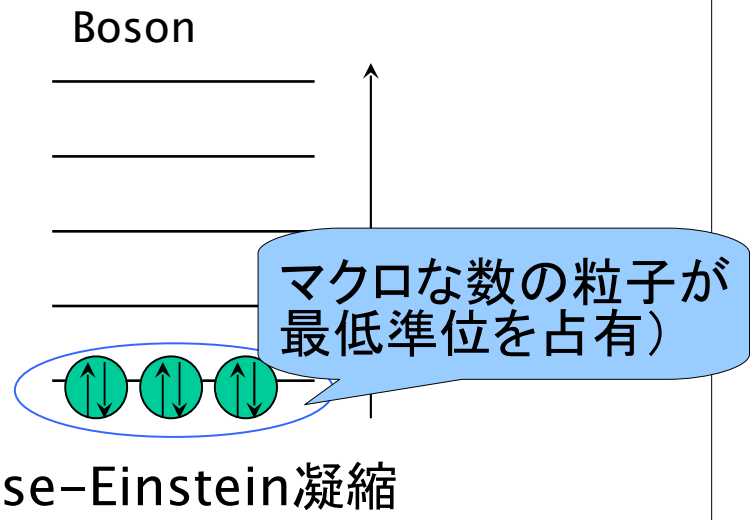
自由エネルギーの値は磁場がゼロのときと同じ

ゲージ対称性の破れ

超伝導はマクロな量子現象

ボーズ粒子（＝スピンが整数）

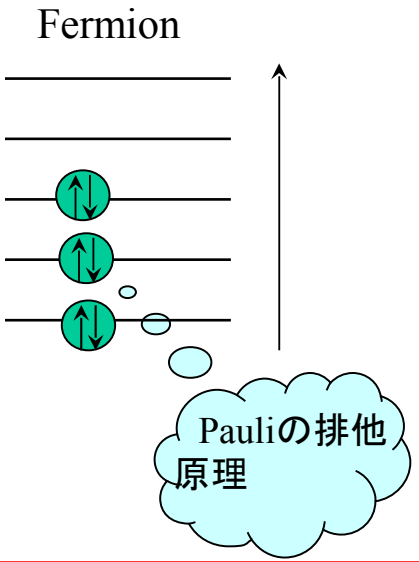
・・・・　一つのエネルギー状態にいくらでも占有することができる



Bose-Einstein凝縮

フェルミ粒子（＝スピンが反整数）

・・・・　Pauliの排他原理より一つのエネルギー状態に一つ以上占有することができない（スピンを考えないとき）



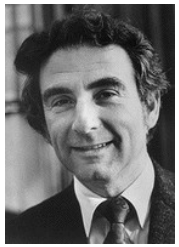
電子：フェルミ粒子

電子が対になれば、あたかもボーズ粒子のように振舞うことができる

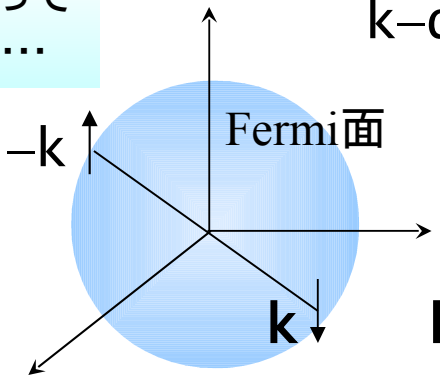
→ 超伝導も広い意味でのボーズ凝縮

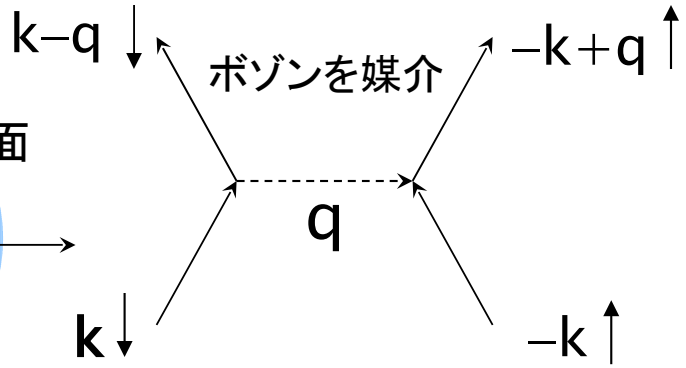
Cooper不安定性とBose-Einstein凝縮

フェルミ粒子である電子が引力によって
電子対（クーパー対）を形成したとき…



いかに弱くても引力
相互作用があれば
束縛状態を形成する





電子間引力相互作用

L. N. Cooper, Phys. Rev. **104** (1956) 1189.

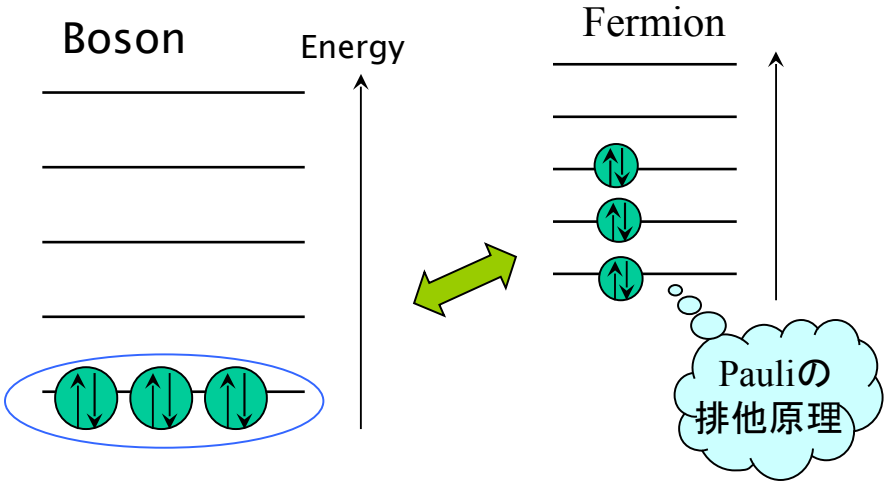
言い換えると、束縛状態でいるほうがエネルギーが低い！

$$\Delta E \simeq -2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{2}{N(0)V}\right) < 0$$

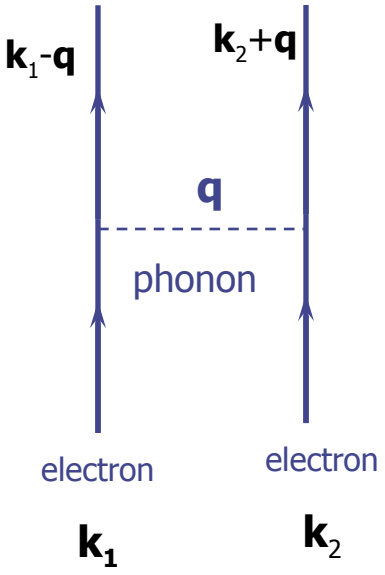
どんどん電子対
を作ればよい！

Bose-Einstein凝縮　(超伝導、超流動)

巨視的な数のBosonが最低準位を占有



電子-フォノン相互作用を媒介とした電子-電子相互作用



electron-phonon coupling は、2次摂動の範囲で、

$$U = \frac{|V_{\boldsymbol{q}}|^2}{\epsilon_{\boldsymbol{k}_1} - (\epsilon_{\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{q}} + \hbar\omega_{\boldsymbol{q}})} + \frac{|V_{\boldsymbol{q}}|^2}{\epsilon_{\boldsymbol{k}_2} - (\epsilon_{\boldsymbol{k}_2+\boldsymbol{q}} + \hbar\omega_{\boldsymbol{q}})}$$

$\mathbf{k}_1$がフォノン**q**を放出し、**$\mathbf{k}_2$**が吸収する過程

$\mathbf{k}_2$がフォノン－**q**を放出し、**$\mathbf{k}_1$**が吸収する過程

エネルギー保存則 $\epsilon_{\boldsymbol{k}_1} + \epsilon_{\boldsymbol{k}_2} = \epsilon_{\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{q}} + \epsilon_{\boldsymbol{k}_2+\boldsymbol{q}}$

$$U = -\frac{2|V_{\boldsymbol{q}}|^2(\hbar\omega_{\boldsymbol{q}})}{(\hbar\omega_{\boldsymbol{q}})^2 - (\epsilon_{\boldsymbol{k}_1} - \epsilon_{\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{q}})^2} \equiv U_{ph}$$

Fermi面近傍における相互作用のみを考えるならば、$|\epsilon_{\boldsymbol{k}_1} - \epsilon_{\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{q}}| \ll \hbar\omega_{\boldsymbol{q}}$

→ $U_{ph} < 0$ となり、引力！

現実には、Coulomb相互作用（斥力）U_Cによって引力は弱められて、

$U_{BCS} = U_{ph} + U_C$　　$|U_{ph}| > U_C$ ならば、引力となる

BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer)理論

フォノンによる引力を媒介とした超伝導

1. スピン一重項、相対全角運動量がゼロのCooper対

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1,\sigma_1,\boldsymbol{r}_2,\sigma_2)=\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\chi(\sigma_1,\sigma_2)$$

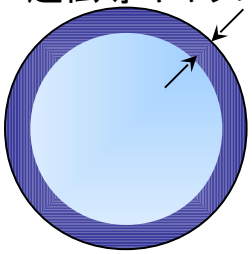
$$\chi(\sigma_1,\sigma_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle-|\downarrow\uparrow\rangle)$$

2. 等方的な引力

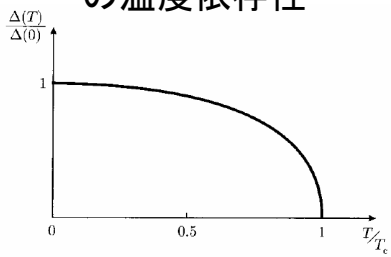
$$V_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}=\begin{cases}-\dfrac{V}{L^3} & |\epsilon_{\boldsymbol{k}}-\epsilon_F|,|\epsilon_{\boldsymbol{k}'}-\epsilon_F|<\hbar\omega_D\\ 0 & \text{others}\end{cases}$$

⇒ 等方的な超伝導ギャップ(秩序変数)

超伝導ギャップ□



超伝導ギャップ□の温度依存性



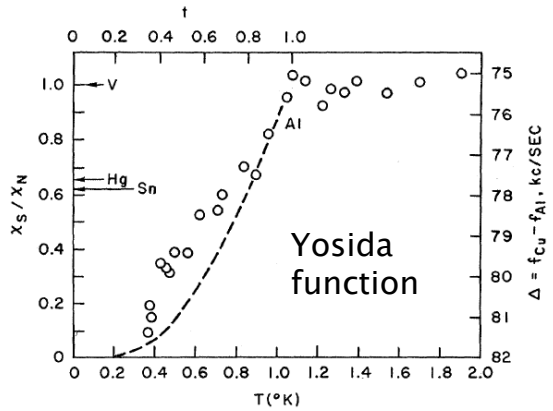
物理量の温度依存性

超伝導状態から熱的に励起した準粒子の温度依存性が反映される

準粒子対励起には1電子あたり、□のエネルギーが必要(フェルミ面を基準)

⇒ 比熱 $C(T)$,
スピン磁化率□χ_n etc.

$\propto \exp(-\Delta/k_BT)$



R. H. Hammond *et al.*, PRL **18** (1967) 156.

異方的超伝導(非BCS超伝導)

フォノン引力の場合、電子同士がかなり近づく必要あり

電子間のクーロン斥力が強い系　f電子化合物における重い電子系など…

⇩

電子同士はあまり近づけない

しかし、　角運動量をもった(= 1, 2, 3,…)異方的な
波動関数であれば近づかなくて済む

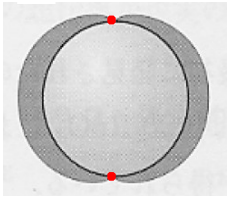
⇩

BCS（s波）のような等方的な波動関数ではなく、異方的な波動関数をとる(p, d, f 波)

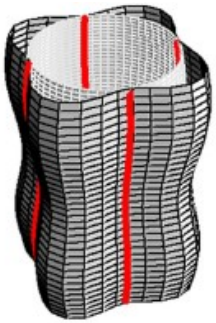
➡ 異方的超伝導ギャップ

超伝導ギャップがフェルミ面上で線上ないし点上
でゼロ(ノードとよばれる)となるようなギャップが実現

線上でゼロ・・・ラインノード
点でゼロ　・・・ポイントノード



p-wave
(ABM
State)



2D d-wave
Tanatar *et al.*

物理量の温度・磁場依存性に反映

Cooper対の対関数

一般に、Cooper 対の波動関数は、軌道成分とスピン成分に分けて書くと、

$g(\boldsymbol{k})\chi_{12}$　　χ_{12}: 電子1, 2からなるCooper 対対関数のスピン成分

- 電子はスピン1/2 の粒子だから、電子対の全スピンは　S = 0 or 1
- また、電子はフェルミ粒子なので、2電子の交換に対し反対称　$g(-\boldsymbol{k})\chi_{21} = -g(\boldsymbol{k})\chi_{12}$

S = 0 : singlet状態
(s, d-wave)

$$\chi(\sigma_1,\sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

S =1 : triplet状態 (p, f-wave)

$$\chi(\sigma_1,\sigma_2) \begin{cases} = |S_z = 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \\ = |S_z = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ = |S_y = -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases}$$

異方的超伝導(非BCS超伝導)の例

◆重い電子系超伝導体: $CeCu_2Si_2$, UBe_{13}, UPt_3, URu_2Si_2, $CeMIn_5$ (M = Co, Ir, Rh), etc.

◆ 強磁性超伝導体 $UCoGe$, $URhGe$, UGe_2 etc.

◆銅酸化物高温超伝導体:YBa_2Cu3O_7, $Tl_2Ba_2CuO_6$, etc.

◆ルテニウム酸化物超伝導体: Sr_2RuO_4

◆有機超伝導体: $(TMTSF)_2X$ (X = ClO_4, PF_6), etc.

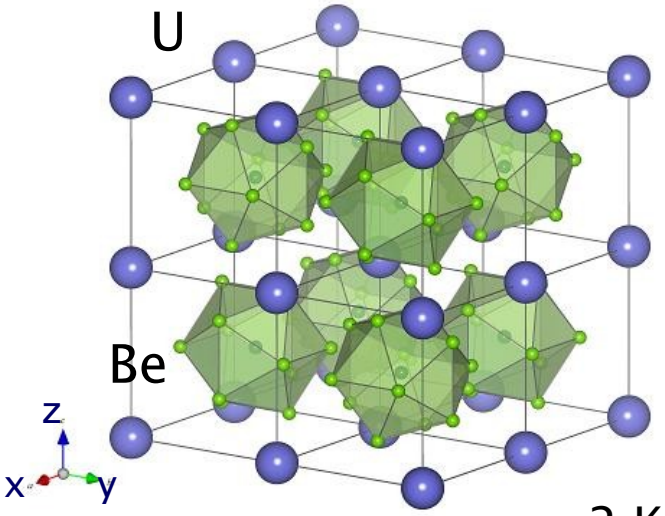
アクチナイド化合物 UBe_{13} が示す重い電子系超伝導状態

重い電子系超伝導体UBe_{13}

結晶構造

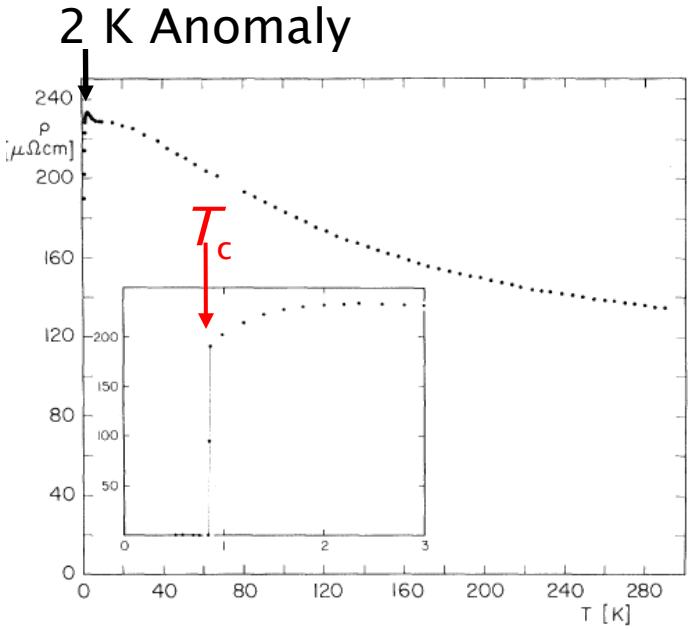
Cubic,

O^6_h(Fm3c)



ノーマル状態

- Heavy-Fermion: $\gamma(T) \equiv C(T)/T$
  ~ 1 J/molK^2
- Non-Fermi Liquid: $C(T)/T \propto -\log T$
- 2 K Anomaly ($\rho(T)$, $C(T)$ etc.)



Ott *et al.*, PRL (1983).

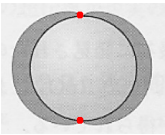
超伝導(SC)状態

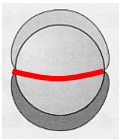
- Unconventional SC at $T_c \sim 0.85$ K

UBe_{13}における超伝導対称性： 超伝導ギャップ構造

超伝導転移点以下の物理量：T^n ⇒ 異方的超伝導ギャップ

物理量	べき	超伝導ギャップ構造
■ 比熱 $C(T)$ (Ott *et al.* PRL (1984).)	T^3	point node ?
■ 磁場侵入長 $\lambda(T)-\lambda(0)$ (Einzel *et al.*, PRL (1986).)	T^2	point node ?
■ NMRスピン格子緩和率 $1/T_1$ (MacLaughlin *et al.* PRL (1984).)	T^3	line node ?
■ 超音波吸収 $\alpha(T)$ (Golding *et al.*, PRL (1985).)	$T^2\,(T<T_c/2)$	line node ?



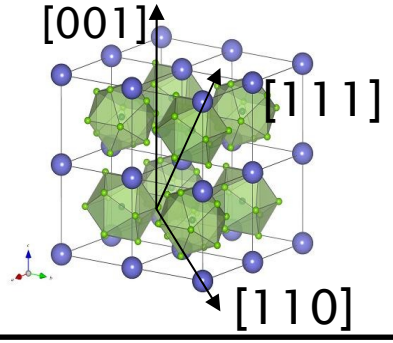


超伝導ギャップに関する見解は一致していない

UBe_{13}におけるCooper 対のパリティ：ミクロなスピン磁化率

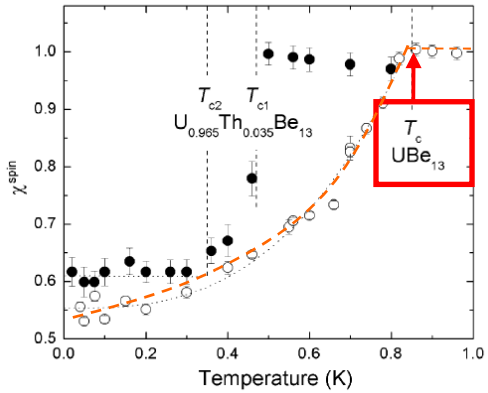
■ NMR Knight Shift

- □ 初期の報告(Tien *et al.*, PRB (1989).)： Knight shift はT_c以下でも変化せず
- □ 近年のTouらの測定： Knight shiftが
  H || [001] とH || [111]で異方的
  (Tou, unpublished.)



■ μ⁺SR Knight Shift

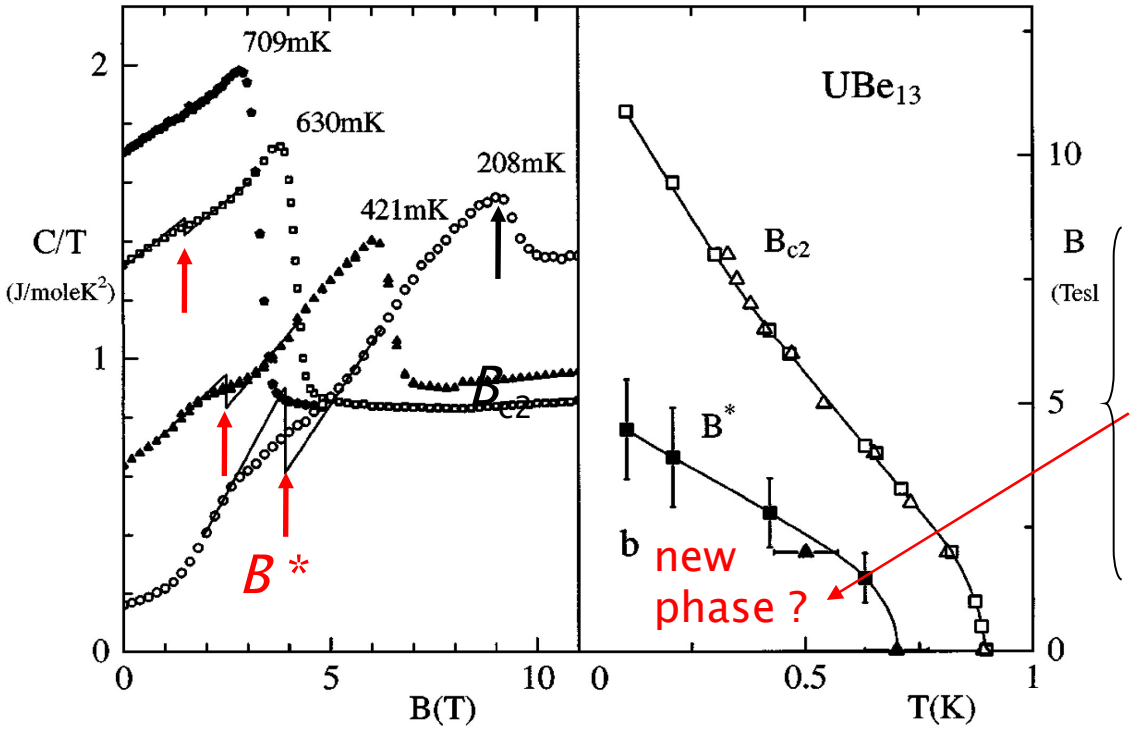
- □ H || [001] のKnight shift 減少
  (Sonier *et al.*, Physica B (2003).)



Cooper対が singlet か triplet なのかもはっきりしていない

UBe_{13}の超伝導相図にある謎の相(異常B^*)

Specific Heat C(B)　B–T Phase Diagram



- Short-Range Ordered SDW ?
- d-vector Flip (the Case of Triplet State) ?
- Flux Pinning Mechanism ?

F. Kromer *et al.*, PRL **81** (1998) 4476.

UBe_{13}におけるFFLO (Fulde–Farrel–Larkin–Ovchinikov) 状態の可能性

Matsuo *et al.*, JPSJ (1998).

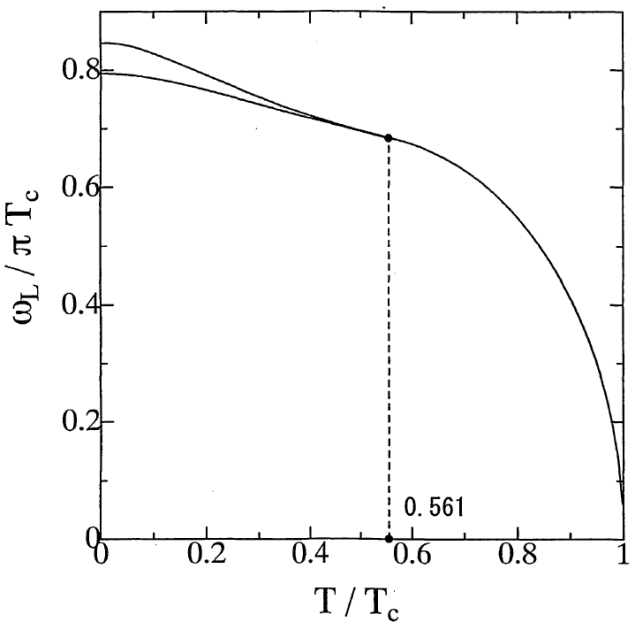


Fig. 3. Phase diagram of the FF state. Both the FF state and the FFLO state can exist at lower temperatures below the tri-critical point at $T = 0.561T_c$. The upper curve is the second order transition line from the normal state to the FF state and, if possible, to the FFLO state. The lower curve is the first order phase transition line from the FF state to the uniform superconducting state, which is very close to the first order phase transition line from the normal state to the uniform superconducting state.

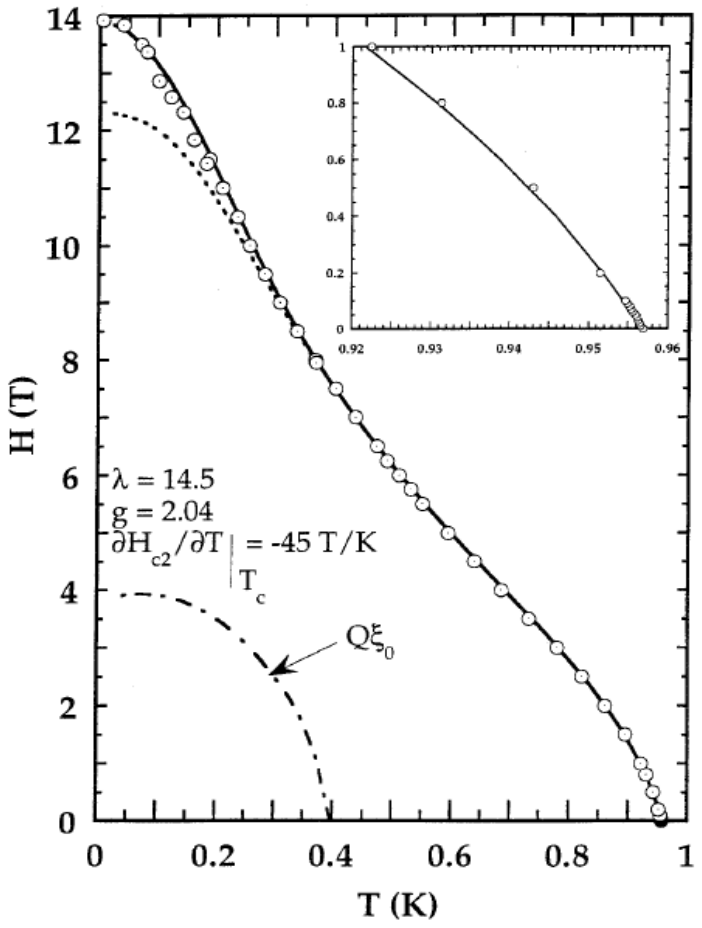
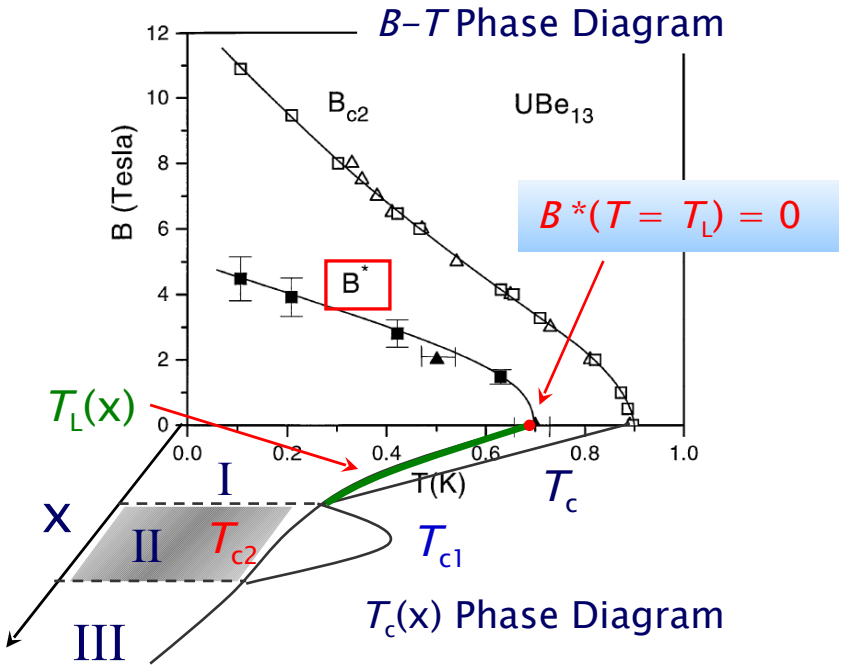


Fig. 2. Upper critical field $H_{c2}(T)$ of our sample of UBe_{13} measured by resistivity. The full line corresponds to the best fit from our model (see text), including the FFLO state. The value of parameters used for the fit are also reported on the graph. The dashed line is the fit without the FFLO state. The dash dotted line is the dimensionless value of the modulation vector in the FFLO state. Inset: the low-field region. Note that curvature starts already at very low field ($\sim$0.2 T).

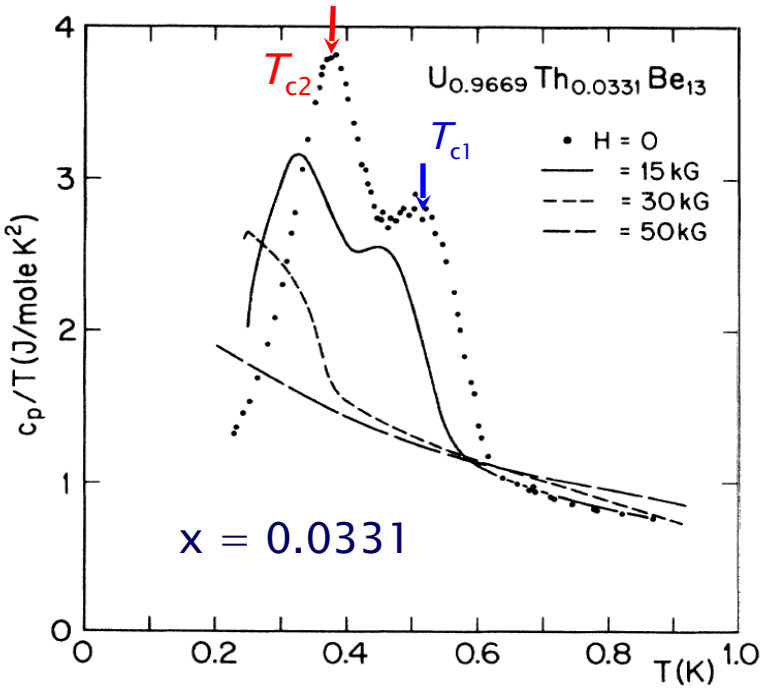
Thomas *et al.*, J.Low.Temp. (1996).

(U,Th)Be_{13}における異常な超伝導相図

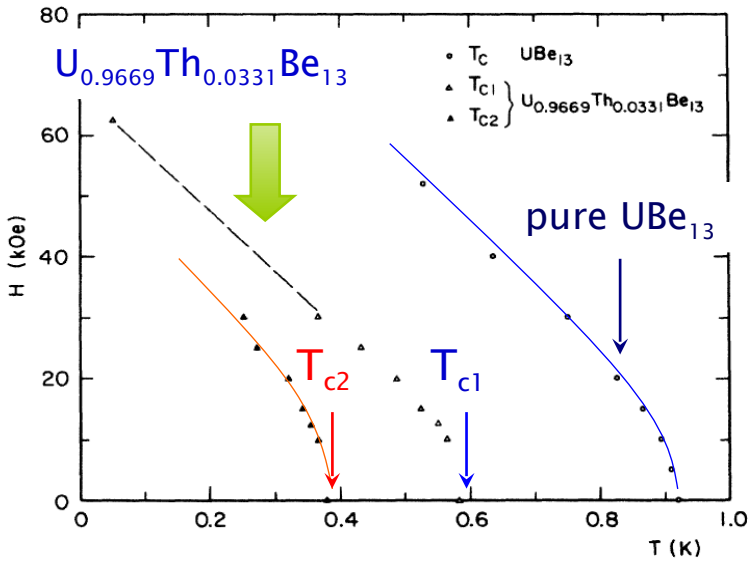


$U_{1-x}Th_xBe_{13}$ （0.018 < x < 0.045)における比熱の2段転移

Early Specific Heat Measurements



B–*T* Phase Diagram

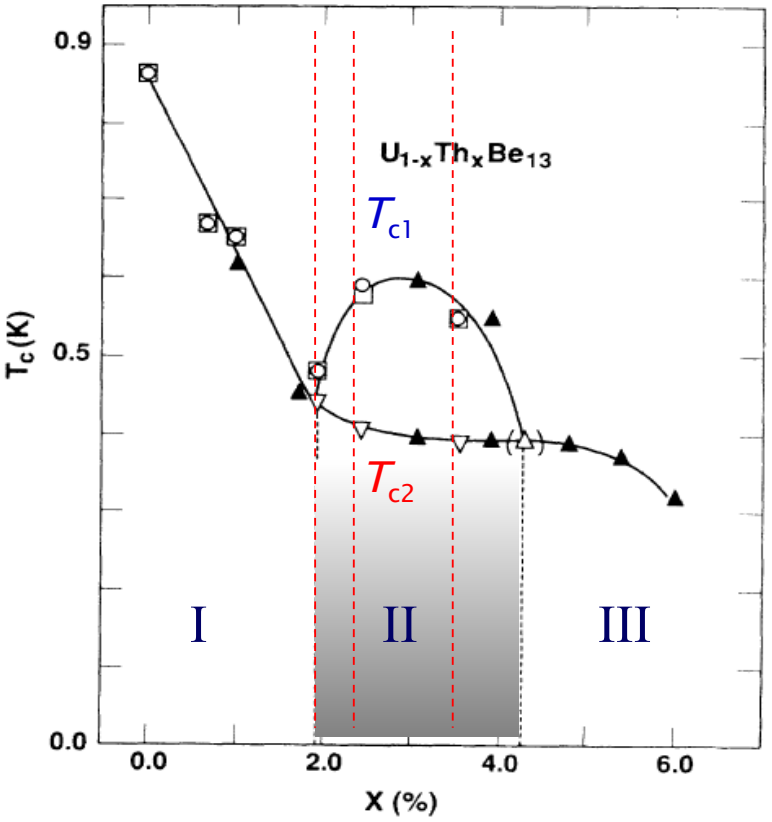


H. R. Ott *et al.*, PRB **33** (1986) 126.

0.018 < x < 0.045で超伝導転移点以下にまた相転移！

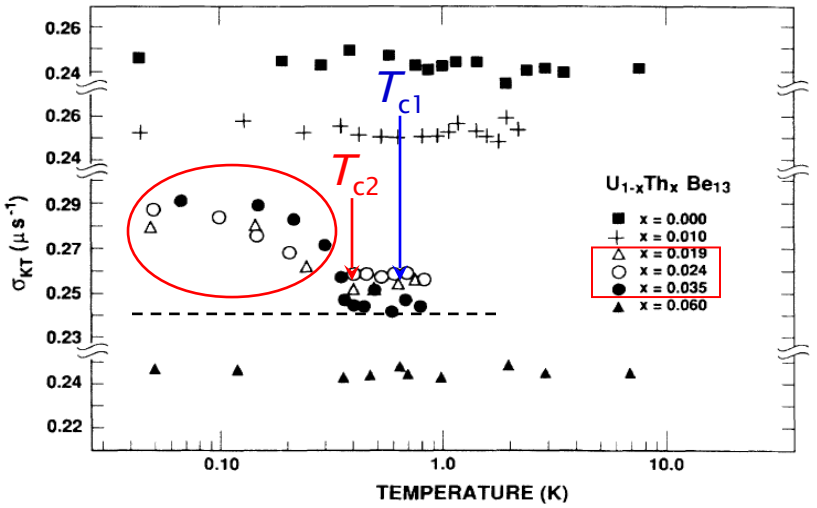
Zero-field μSR Measurements

T_c(x) Phase Diagram



R. H. Heffner *et al.*, PRL **65** (1990) 2816.

Zero-field μSR Rate $\sigma_{KT}(T)$

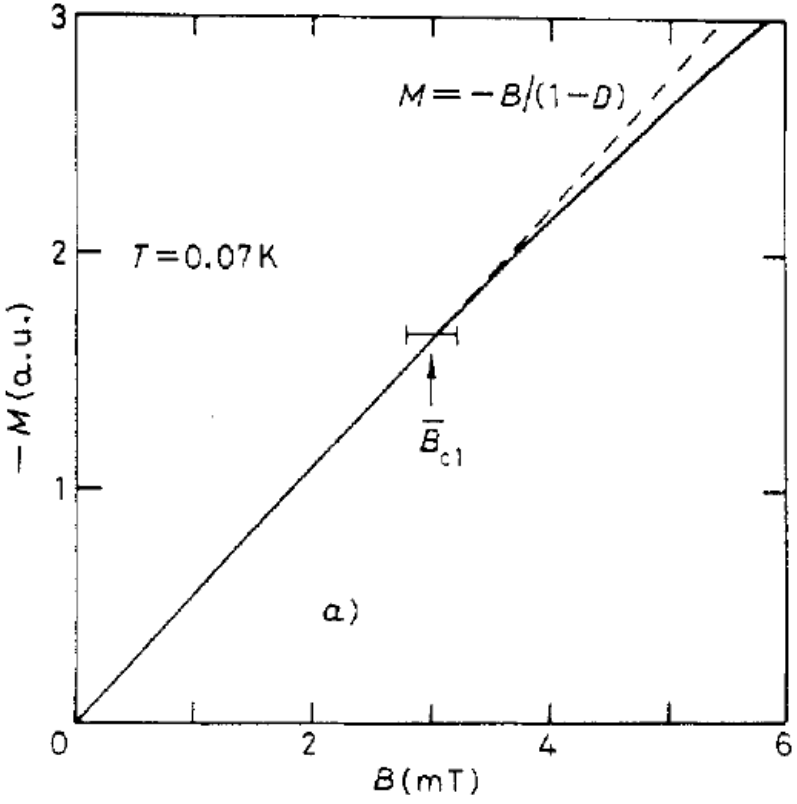


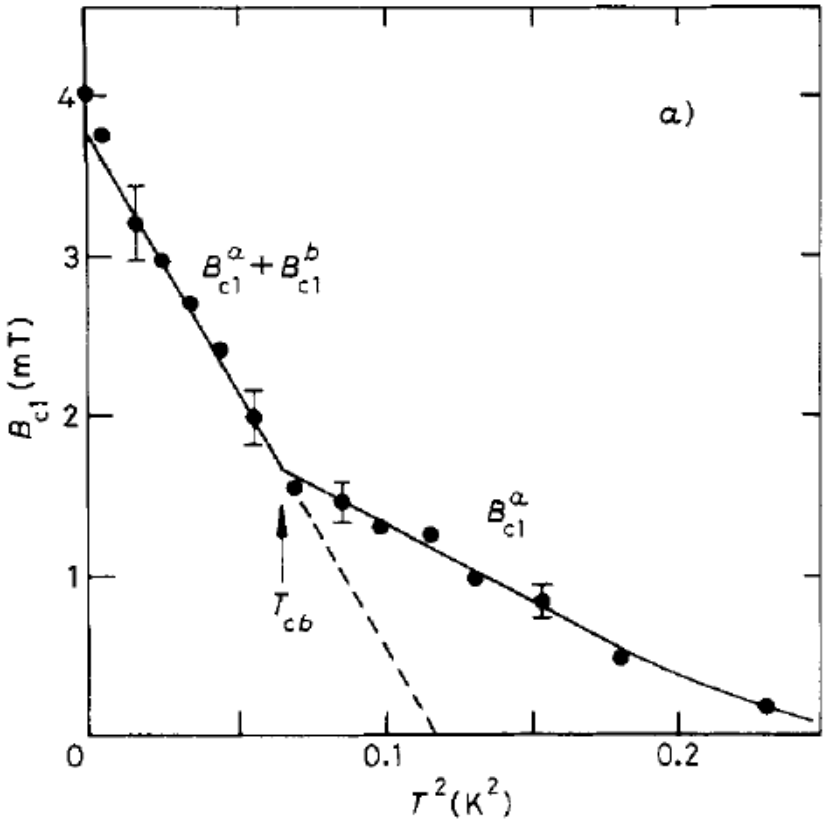
Region II

- 時間反転対称性の破れた超伝導状態？ノンユニタリー状態 $(\Delta_1 + i\,\Delta_2)$など
- 磁性と超伝導の共存 ？

下部臨界磁場 B_{c1}の異常な温度依存性

Rauchschwalbe *et al.*, Europhys. Lett. 3 (1987) 751.





2つ目の転移に対応する温度から急激にB_{c1}が上昇

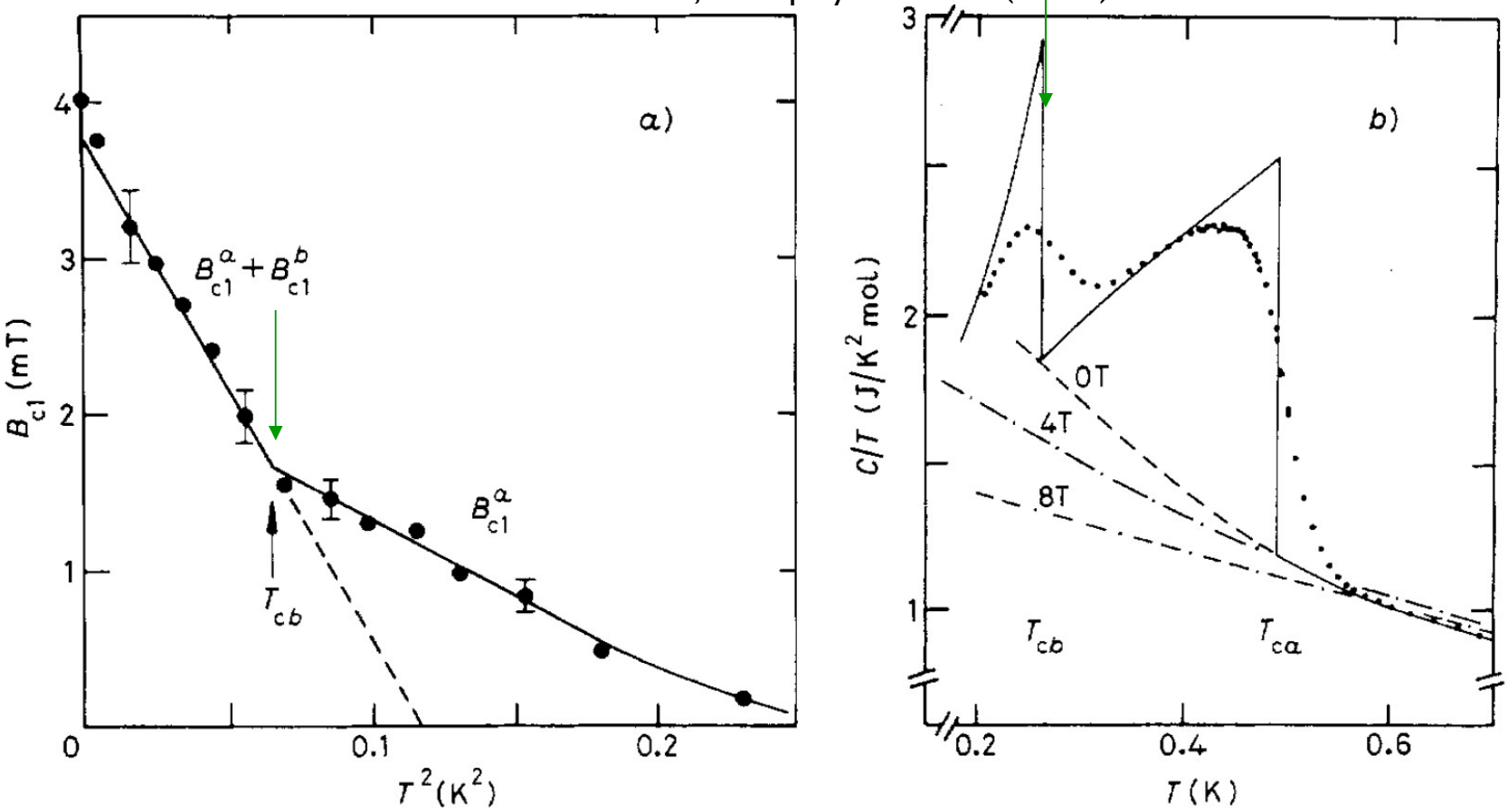
$$B_{c1}(T) = \frac{n_s(T)}{n_s(0)} B_{c1}(0)$$

$n_s(T)$は超流体の密度

→ 超伝導電子対の数が増加？

二段転移点以下で二つの SC秩序変数が共存？

Rauchschwalbe *et al.*, Europhys. Lett. **3** (1987) 751.

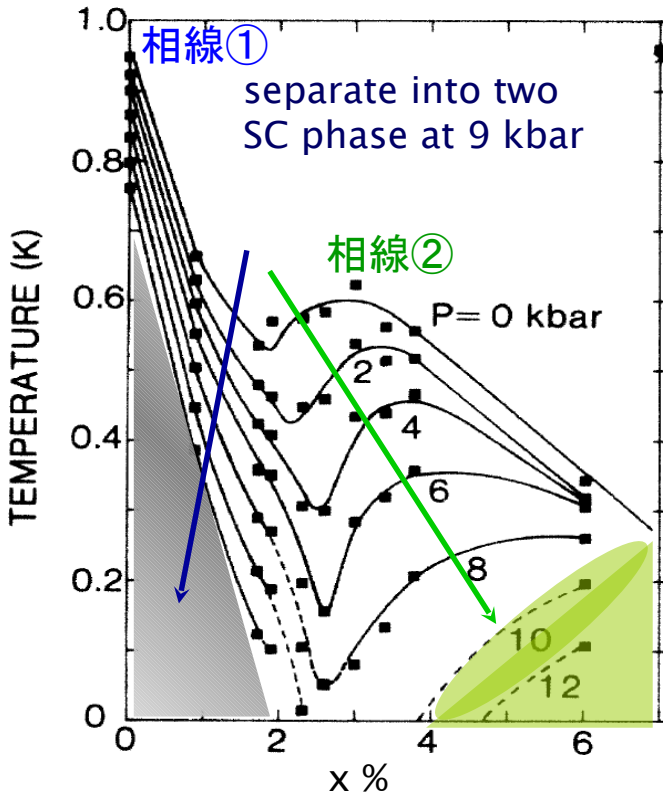


T_{cb}における転移は2次相転移？

秩序変数 b($=\Delta_b$)が秩序変数a ($=\Delta_a$)に足しあわされる $\Delta_a + \Delta_b$ ？

T_c(x)相図の圧力効果（ac-χ）

ある x の$U_{1-x}Th_xBe_{13}$におけるT_{c1}の圧力依存性を調べ、同じ圧力下でのT_{c1}(x)を線でつないで見ると…



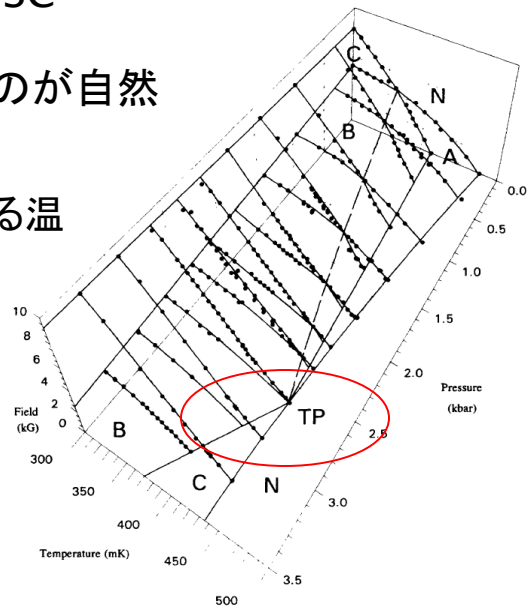
S. E. Lambert *et al.*, PRL **57** (1986) 1619.

相線①と相線②の圧力依存性が異なる ！

同じ対称性に属するSC

臨界点に収束していくのが自然

例：UPt_3（p波？）における温度-磁場-圧力相図



M. Boukhny *et al.*,
PRL **73** (1994) 1707.

UBe_{13}の場合は

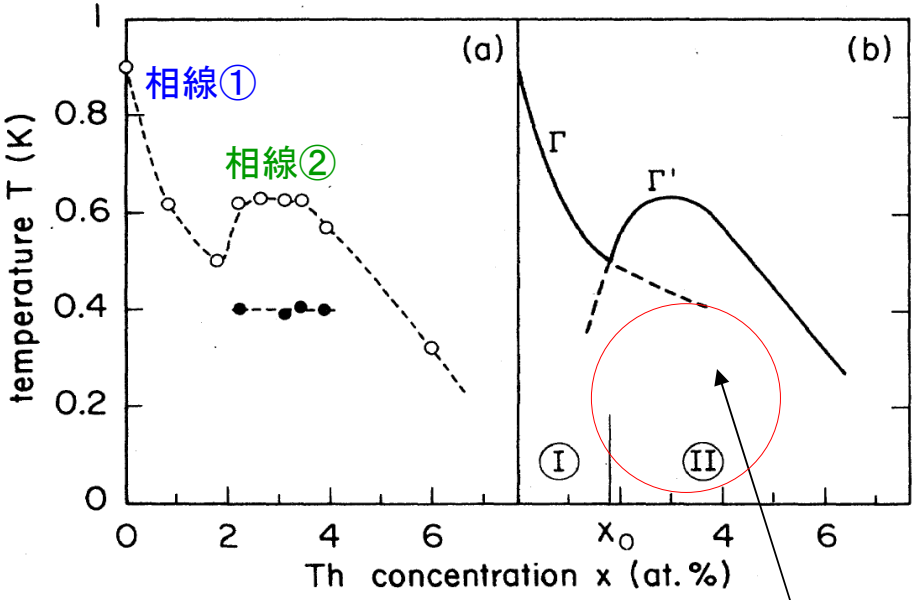
異なる対称性を持つ超伝導相が常圧で重なっている ？

例：s波とd波など

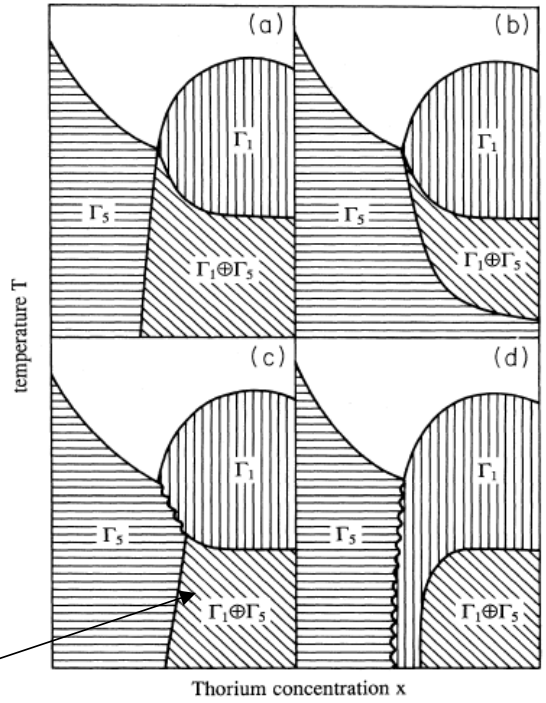
複雑なT_c(x)相図と弱い内部磁場の原因は?

T_c(x) Phase相図の理論的な提案(Crossing Representation Model)

- 前提1. 相線①と②は異なる対称性に属する
- 前提2. 領域Ⅱにおいては時間反転対称性が破れている



M. Sigrist and T.M. Rice, PRB **39** (1989) 2200.



領域II

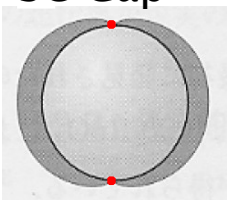
M. Sigrist and K. Ueda, Rev.Mod.Phys.**63**, 2 (1991).

時間反転対称性の破れた秩序変数(ノンユニタリー状態)

異方的超伝導体が示す性質のまとめ

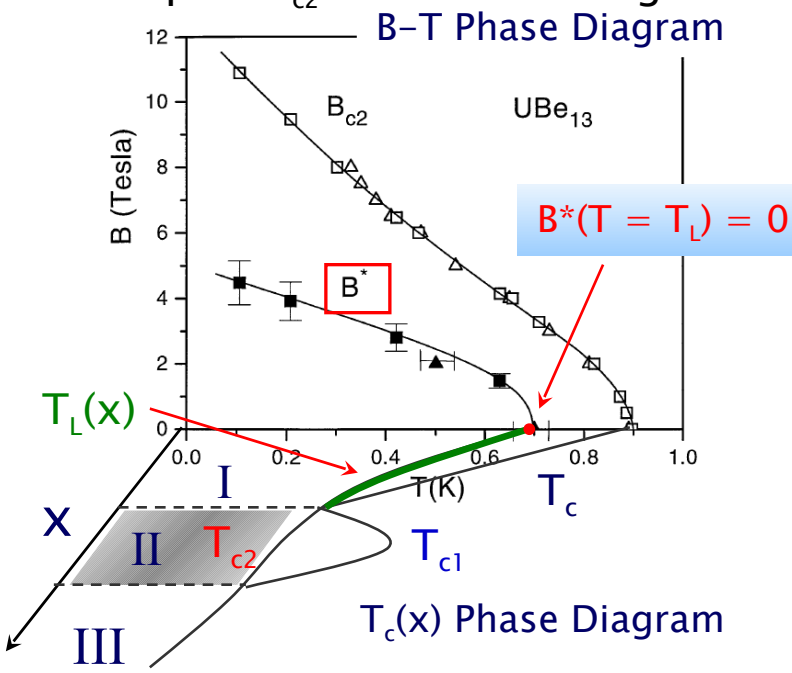
- 超伝導対称性が異方的（超伝導ギャップにノードをもつ）
- 上部臨界磁場H_{c2}における異常
- 磁性との共存（あるいは超伝導状態自体が磁性的）
- 超伝導状態における多重相図、複雑な相図

Anisotropic SC Gap



これら異方的超伝導の諸性質を明らかにしていくことが超伝導の発現機構の解明につながるはず

Complex B_{c2}–T–x Phase Diagram



レポート（次のうちどれか一つ）

- 感想をのべよ。
- f　電子系においてみられる異常現象について簡単にまとめよ。
- 異方的超伝導にみられる性質について簡単にまとめよ。