

■ Pu 化合物の奇妙な超伝導状態の解明

f 電子多体系のスピン - 軌道複合ダイナミックスの解明グループ

神戸 振作, 酒井 宏典, 徳永 陽

Identification of the novel superconducting state in Pu-based superconductor

Shinsaku KAMBE, Hironori SAKAI and Yo TOKUNAGA

Research group for spin-orbital complex dynamics of f-electron many-body systems

^{69,71}Ga NMR measurements have been performed in a novel Pu-based superconductor PuRhGa₅. From T-dependence of spin-lattice relaxation time T₁ and Knight shift K measurements in high quality single crystal samples, the symmetry of superconducting state has been identified as d-wave type i.e. unconventional one. In addition, the Fermi-liquid behavior has been found in the normal state, indicating a strongly correlated metallic state due to electron correlations in 5f-electrons.

1. はじめに

今までPu化合物は、核燃料関係の観点からされてきた研究がほとんどであり、電子物性研究は数少ないものであった。しかし、最近、ロスアラモス、ITU 研究所のグループがPu化合物で高い超伝導転移温度をもつPu金属間化合物を発見し^{1,2)}、大きな注目を浴びている。4、5 f 電子を持つCeやU化合物のなかには、f 電子間の強いクーロン相互作用により、通常の超伝導体とは異なった異方的な超伝導ギャップを持つ物が見出され積極的に研究されてきている。U、Np、Puと続く超ウラン化合物を5 f 電子系列として考えれば、Puで特異な超伝導体が発見されることは不思議ではなかったともいえる。原子力機構先端基礎研究センターの芳賀らは PuRhGa₅ の高品質単結晶を生成し、世界に先駆けてその超伝導特性の異方性を解明した³⁾。我々は、その試料を用いて核磁気共鳴(NMR)のスピン - 格子緩和時間*とナイトシフト*の測定を行った。超伝導状態の研究において、NMRは特に有効

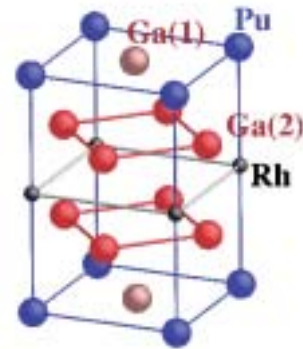


図1 PuRhGa₅の結晶構造。赤丸の Ga(2) サイトの NMR を測定した。

である。例えば、通常超伝導体を明確に説明したBCS理論*は、T_c直下でNMRスピン - 格子緩和率 1/T₁ が急激に増大してからまた減少するコヒーレンスピークを预言した。このピークが実際に確認されたことが、この理論をゆるぎないものにしたことは良く知られている。その後BCS理論にはノーベル賞が与えられた。本研究ではNMRの測定結果から PuRhGa₅ が通常超伝導

* スピン - 格子緩和時間：核スピン系のエネルギーが回りの熱溜めにエネルギーを散逸していく過程の特性時間。磁性体の場合、主に磁気揺らぎに起因している。

* ナイトシフト：遍歴電子に起因する誘起磁化によって NMR の共鳴周波数がシフトする。これをナイトシフトと言う。

* BCS 理論：1956 年 Bardeen, Cooper, Schreiffer によって構築された。超伝導体の本質を初めて明解に説明した理論。

体ではなく新奇超伝導体であることを解明したことについて述べたい⁴⁾。

図1にPuRhGa₅の結晶構造を示す。この結晶は立方対称性(空間群:P4/mmm)を持ちPuの2次元四角格子構造を持つ。このことから電子物性は2次元であることが期待される。本稿では2種類あるGaサイトの内、図中のGa(2)サイトのNMRについて報告する。このサイトは、結晶格子中最も対称性の低いサイトであるが、NMRでは対称性の低いサイトほど、波数の広い範囲の揺らぎをプローブできる利点がある。通常のスピンエコー法を用いてNMR測定を行った。

2. Ga(2)サイトのスペクトルとスピン - 格子緩和率(1/T₁)の温度依存⁴⁾

図2にGa(2)サイトのNMRの1種である核四重極共鳴(NQR)スペクトルを示す。非常にシャープな共鳴ラインが観測され、この単結晶が均質で高品質であることが明らかになった。NQRはゼロ磁場下の測定のため、T_c以下で磁場による超伝導状態の分布がない利点がある。図3に⁶⁹Ga核の1/T₁の温度依存を示す。ここでまず重要なことは上記のコヒーレンスピークが見られず、T_c以下で1/T₁は直ぐに減少していることである。このことは超伝導ギャップがs波の対称性を持たない新奇超伝導状態であることを示している。対称性の違いは超伝導状態での1/T₁の温度依存にも現れる。通常型の場合、1/T₁は指数関数で減少するが、新奇型の場合1/T₁ ~ Tⁿのべき乗型になる。この指数nに対称性が反映される。今回の実験結果は準2次元的なフェルミ面に線上のノードはあるポラー型ギャップを仮定し(図4)結晶の不完全性による残留状態密度*NがT=0Kでも残っているとしたモデルでよ

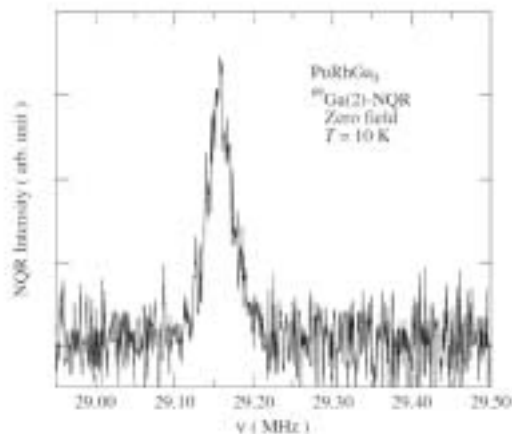


図2 Ga(2)サイトのNQRスペクトル。Gaは核スピン3/2なので一本のNQR共鳴線が観測される。

*残留状態密度: 超伝導ギャップ内に残っている電子状態密度。

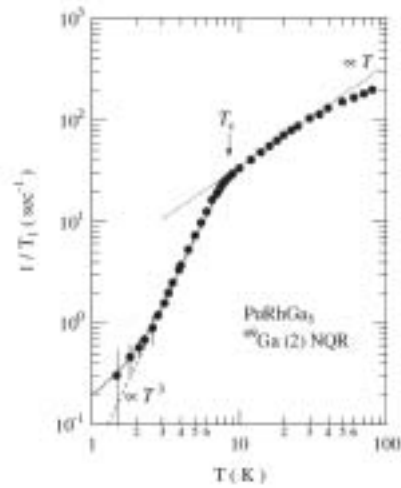


図3 スピン - 格子緩和率(1/T₁)の温度依存。T_cにピークは見られず、また低温でTⁿ比例則が確認された。これは超伝導ギャップが等方的(s波通常型)ではなく異方的になっていることを示している。T_c以下の実線は図4で示したポラー型ギャップを仮定したフィット曲線で実験結果をよく説明できる。

く実験結果をフィットできる。

同様のポラー型ギャップの1/T₁の温度依存はCe115化合物でも確認されている。ここでフィットで得られるパラメータは超伝導ギャップ2(0)と残留状態密度N/N(0)(ここでN(0)は常伝導状態での状態密度)である。2(0)/k_BT_cの値は約5と見積もられた。弱結合BCS理論による値3.5よりも少し大きくなっていることから、少し強結合的であることがわかる。残留状態密度N/N(0)は0.25と比較的大きなものになっている。これはPuの崩壊による格子欠陥によって生じているものと考えられる。

次に常伝導状態での温度依存について議論する。1/T₁は動的帯磁率*に比例する量と考えられ、通常の金属(フェルミ流体)では1/T₁T ~ N(0)²であり、低温

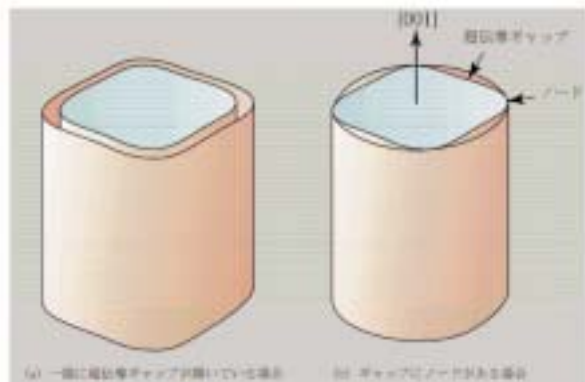


図4 超伝導ギャップの模式図。(a)ではギャップが等方的に開いているが(通常型)、(b)では異方的になっている(新奇型)。

では $1/T_1 \propto T$ になりコリン八則と呼ばれている。典型的な重い電子系の場合、高温では f 電子は局在的なので動的帯磁率もキュリーワイス的であり、 $1/T_1 T$ も低温にむけて増大する。しかし、低温で局在モーメントが消失し重い電子状態が形成されると $1/T_1 \propto T$ になり、まさに重いフェルミ流体になる。PuRhGa₅ の場合、確かに低温にむけて $1/T_1 T$ が増大し約 30K 以下で $1/T_1 \propto T$ になる挙動が見られる。従って、超伝導はフェルミ流体で生じている。またこの 30K は比熱から見積もった重い電子系形成温度と同程度である。一方 Curroらによると、PuCoGa₅ の場合 $1/T_1 T$ は T_c まで増大し続けることがわかっている⁵⁾。従ってこの場合、重い電子状態が形成されきる前に超伝導になってしまうことが示唆される。

3. ナイトシフトの温度依存

スピン - 格子緩和時間の測定から、超伝導状態が s 波ではない新奇超伝導状態であることがわかったが、s 波でない超伝導状態には d 波や p 波などの超伝導状態がある。これらの超伝導状態を区別する有力な方法がナイトシフトの超伝導状態での温度依存である。図 5 に超伝導状態での Ga(2) サイトサイトのナイトシフトの温度依存を示す。明らかに超伝導転移温度を境にナイトシフトが減少している。ナイトシフトはスピン帯磁率*に比例していると考えられる。従って、ナイトシフトが減少していることは、超伝導状態でスピン帯磁率*が減少していること、つまりスピン三重項が形成されていることを示す。p 波超伝導状態ではスピン三重項が形成されるので、スピン格子緩和時間の結果を考慮すると、PuRhGa₅ の超伝導状態は d 波の対

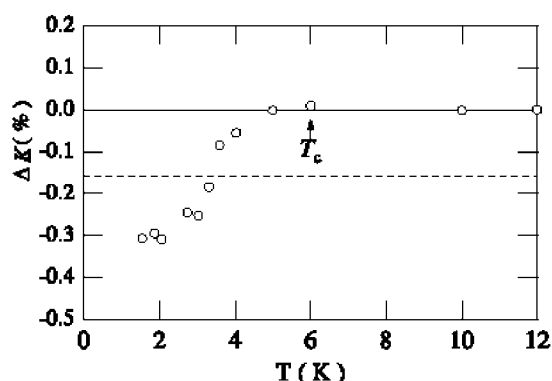


図 5 ナイトシフト K の温度依存。 T_c 以上での値を基準にして K としてある。 T_c 以下で K が減少することがわかる。これは超伝導状態がスピン三重項の対称性を持つことを示している。

* 動的帯磁率：磁気励起に対応する帯磁率。

* スピン帯磁率：電子スピンの起因する帯磁率

称性を持つ超伝導状態であることが明らかになった。このように、NMR のスピン格子緩和率とナイトシフト測定の併用は超伝導状態解明の強力な手段である。

4. 最後に

強相関電子系の特異な電子物性の理解は凝縮系物理学の重要な課題の一つである。強相関電子系の研究は 3d 電子系 → 4f 電子系 → 5f U 化合物と進んできたが 5f 超ウラン化合物の電子物性の研究は、この強相関電子系の最後の未踏領域である。しかもただの未踏領域ではなく、新奇超伝導や軌道自由度増大による多重極秩序の可能性、f 電子遍歴 ↔ 局在中間領域の特異物性など、魅力ある研究対象と考えられる。今後は超ウラン化合物での新奇物質探索や、高品質試料の作成、またそれらの試料を NMR などの先端測定により物性解明を行えば、凝縮系物理学の難問の一つである強相関系の理解が大きく前進すると考えられる。本研究は芳賀芳範、松田達磨、藤本達也、山本悦嗣、中村彰夫（原子力機構先端基礎）、青木大、本間良哉、塩川佳伸（東北大金研）、大貫惇睦（阪大理）、中嶋邦久、荒井康夫（原子力機構原子力基礎工学）各氏との共同研究である。

参考文献

- 1) J.L. Sarro, L.A. Morales, J.D. Thompson, B.L. Scott, G.R. Stewart, F. Wastin, J. Rebizant, P. Boulet, E. Colineau and G.H. Lander, Nature **420** (2002) 297.
- 2) F. Wastin, P. Boulet, J. Rebizant, E. Colineau and G.H. Lander, J. Phys. Condens. Matter **15** (2003) S2279.
- 3) Y. Haga, D. Aoki, T.D. Matsuda, K. Nakajima, Y. Arai, E. Yamamoto, A. Nakamura, Y. Homma, Y. Shiokawa and Y. Ōnuki, J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 1698.
- 4) H. Sakai, Y. Tokunaga, T. Fujimoto, S. Kambe, R.E. Walstedt, H. Yasuoka, D. Aoki, Y. Homma, E. Yamamoto, A. Nakamura, Y. Shiokawa, K. Nakajima, Y. Arai, T.D. Matsuda, Y. Haga and Y. Ōnuki, J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 1710.
- 5) N.J. Curro, T. Caldwell, E.D. Bauer, L.A. Morales, M.J. Graf, Y. Bang, A.V. Balatsky, J.D. Thompson and J.L. Sarrao, Nature **434** (2005) 622.