

ネプツニウム化合物超伝導体 NpPd_5Al_2 の ^{27}Al NMR による研究

^{27}Al NMR Study of Np Based Superconductor NpPd_5Al_2

中堂 博之 アクチノイド化合物磁性・超伝導研究グループ

Hiroyuki Chudo Research Group for Magnetism and Superconductivity in Actinide Compounds



- 昨年発見された Np 化合物では初めての重い電子系超伝導体 NpPd_5Al_2 について、核磁気共鳴 (NMR) 法による研究を行いました。
- 超伝導の起源となる電子クーパー対が、非従来型の異方的 d 波であることを見いだしました。
- この結果は、 NpPd_5Al_2 の超伝導発現に、電子スピンの磁気的な揺らぎが深く関わっていることを示唆しています。
- We have investigated a newly discovered Np-based heavy fermion superconductor NpPd_5Al_2 by means of ^{27}Al NMR.
- Our NMR data provide evidence for the d-wave symmetry of the Cooper pair.
- This result strongly suggests that magnetic fluctuations of electron spins play an important role in the superconductivity of NpPd_5Al_2 .

概要

多くのアクチノイド化合物における $5f$ 電子は遍歴性と局在性 (用語 1) の中間的な振る舞いを見せます。それ故に、金属物理の長年の課題である遍歴と局在の物理を統一的に理解できる舞台として期待されています。また、遍歴性と局在性がせめぎあう強相関電子系では、重い電子系超伝導 (用語 2 と 3)、銅酸化物超伝導など磁性と超伝導が関係するとみられる現象があり、それらの超伝導発現機構解明は物性物理学の重要な課題です。昨年発見された NpPd_5Al_2 は Np 化合物で初めての重い電子系超伝導体です。そこでは Np の重い $5f$ 電子が超伝導発現に重要な役割をしていると考えられており、その機構解明に興味が持たれています。我々は本物質を ^{27}Al 核の核磁気共鳴 (NMR) 法により研究しており、これまでに超伝導電子対 (クーパー対) が d 波であることを明らかにしました。

本研究は東北大学金属材料研究所大洗センター (青木大氏、本間佳哉氏、塩川佳伸氏) との共同研究で行われました。本成果は、日本物理学会の学術誌 *Journal of the Physical Society of Japan* 8月号 (7月25日付電子版) に掲載されました。

1. 研究の背景

1979年に Steglich らにより重い電子超伝導体 CeCu_2Si_2 が発見されて以来 (超伝導転移温度 $T_c=0.5\text{ K}$) [1]、従来型 (BCS 型) の s 波超伝導とは異なる対称性を持ついわゆる異方的超伝導体が銅酸化物、有機物、重い電子化合物において数多く発見されてきました。その中でも特に2000年に発見された CeCoIn_5 は当時発見された重い電子系超伝導体の中で最も高い超伝導転移温度 ($T_c=2.3\text{ K}$) を示し [2]、さらに同じ結晶構造を持ち、電子状態の異なる一連の単結晶試料が育成できることから、世界規模で系統的な研究が行われました。その結果、Ce-115系と呼ばれる CeCoIn_5 、 CeRhIn_5 、 CeIrIn_5 が発見され、いずれも超伝導を示すことがわかりました [3, 4]。一方、U-115系では超伝導を示す物質は見つかりませんでした [5]。

強い放射能をとまなう超ウラン化合物の物性研究の例はあまりありませんでしたが、Pu-115系に着目した米国ロスアラモス国立研究所のグループが2002年 Pu 化合物ではじめての超伝導体 PuCoGa_5 を発見しました [6]。驚くべきことに、Pu-115系の超伝導は CeCoIn_5 よりもさらに一桁近く高い超伝導転移温度 ($T_c=18.5\text{ K}$) を示しました。この発見は超ウラン化合物の物性研究の重要性を示すもの

として非常に注目されました。

Pu-115系での超伝導発見以降、周期表でUとPuの間にあるNp化合物ではどうなるのかという興味から、Np-115系の系統的研究が行われました。しかし、発見されたのは磁気秩序を示すものばかりで [7]、Np化合物はその強い磁性の為に超伝導にならないのではないかと考えられるようになってきました。しかし、我々はその後も超伝導探索を続け、昨年ついに、Np化合物で初めての重い電子系超伝導体 NpPd_5Al_2 を発見しました [8]。この発見に至る経緯は、基礎科学ノート vol.15, No.1 にインタビュー記事として詳しく紹介されています。

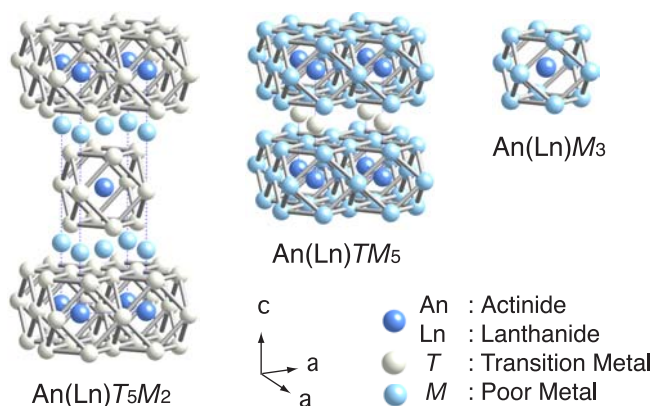


図1 $\text{An}(\text{Ln})\text{T}_5\text{M}_2$ 、 $\text{An}(\text{Ln})\text{TM}_5$ と $\text{An}(\text{Ln})\text{M}_3$ の結晶構造。
Fig.1 Crystal structures of $\text{An}(\text{Ln})\text{T}_5\text{M}_2$, $\text{An}(\text{Ln})\text{TM}_5$ and $\text{An}(\text{Ln})\text{M}_3$.

NpPd_5Al_2 の結晶構造は図1に示すように115系と同様 NpPd_3 層が金属イオンを挟んでc軸方向に積層した構造をしています。115系との違いは磁性イオンが体心構造を組んでいることであり、そのためc軸方向の格子定数が大きくなっています [8]。一方、電気抵抗、帯磁率、比熱の測定から、超伝導転移温度は $T_c=4.9$ Kであることがわかりました。これはPu-115系には及ばないものの、従来の重い電子系超伝導と比べると遥かに高いものです。そのため、 NpPd_5Al_2 の超伝導発現機構の解明が次の重要な研究テーマとなりました。

2. 研究の経緯

超伝導発現機構を解明するために最も重要なことは、電子間の引力の起源を知ることです。そのための最初のステップとしてクーパー対の対称性を知ることが重要です。クーパー対の対称性を知るためには超伝導の起源となるクーパー対の形状とスピン状

態を知る必要があります。

異方的超伝導体とはクーパー対の対称性が従来のものとは異なる超伝導体のことです。図2に示すように、クーパー対の形状は対を作る電子の一方を原点においたとき、もう一方の電子が空間的に存在しうる場所で理解できます。従来型のs波超伝導体の場合、片方の電子に対して対を作る電子の広がり等は等方的であり、両方の電子が同じ位置にくる確率が最も高くなります。一方、p波やd波超伝導体では両方の電子は同じ位置にくることはできず、更に電子が存在できない面があります。このような特異なクーパー対の形状は電子間に働く力が単純な引力ではない場合に生ずると考えられています。このような力は、強いクーロン相互作用に起因した電子相関や磁性の効果によって現れると考えられています。

クーパー対の対称性	s wave	p wave	d wave
クーパー対の形状			
クーパー対のスピン状態			
有力な引力の起源	格子振動	強磁性的磁気揺らぎ	反強磁性的磁気揺らぎ

図2 クーパー対の対称性とスピン状態。+と-は波動関数の符号を表す。
Fig.2 Symmetries of Cooper pair. The + and - show the sign of wave function.

クーパー対の形状の違いは、超伝導状態でのフェルミ面のエネルギーギャップ $\Delta(k)$ (k は波数)の対称性の違いとしてあらわれます。従来型のs波超伝導体の場合、 $\Delta(k)$ の対称性は k に依らず等方的です(図3(a))。異方的超伝導体では $\Delta(k)$ は k に依存して異方的となり、フェルミ面の特定の方向で $\Delta(k)$ が消失してノードができます。線上に $\Delta(k)$ が消失する場合はラインノード、点状に $\Delta(k)$ が消失する場合はポイントノードです。図3(b)にフェルミ面近傍の状態密度のエネルギー依存性を示します。このように状態密度はギャップ構造に依存するため、物理量に反映されます。

一方、クーパー対のスピン状態に着目すると、s波やd波の超伝導体ではクーパー対の形状は偶パリティなのでスピン状態は一重項状態($\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow$)

となります (図2)。また、 p 波の場合ではクーパ対の形状は奇パリティなのでスピン状態は三重項状態 ($\uparrow\uparrow$, $\uparrow\downarrow+\downarrow\uparrow$, $\downarrow\downarrow$) となります。

NpPd_5Al_2 の超伝導については比熱の測定から異方的超伝導ギャップが出現している可能性が示唆されました。しかし、比熱などの巨視的な物性測定では不純物の寄与も同時に測定してしまいます。NMR では試料内部の原子核をプローブとしているため、不純物の影響を受けにくく試料からだけの寄与を測定することが可能です。そこで、クーパ対の対称性を決定し、超伝導発現機構につながる情報を得ることを目的として NpPd_5Al_2 の ^{27}Al 核の NMR 実験を行いました。

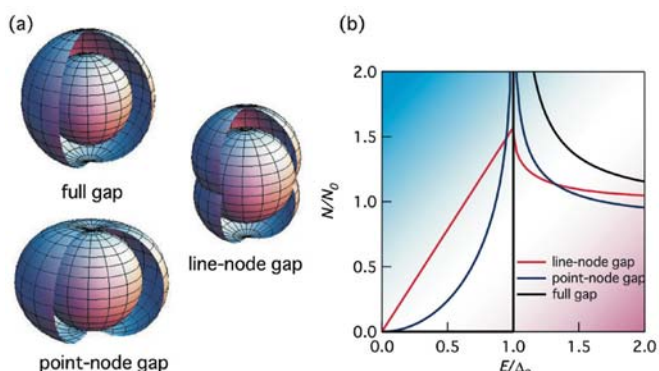


図3 超伝導ギャップ (a) と状態密度 (b)。
Fig.3 Superconducting gaps (a) and the density of states as a function of energy (b).

3. 研究の内容

NMR 法は超伝導ギャップの構造とクーパ対のスピン状態の両方を知ることができる有効な測定手段です。クーパ対のスピン状態はナイトシフ

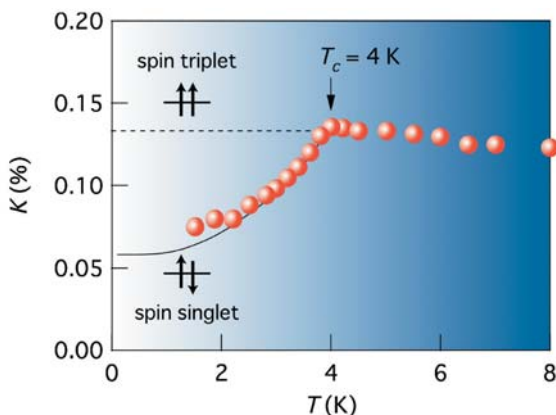


図4 NpPd_5Al_2 における ^{27}Al NMR の K の温度依存性。実線と破線は、一重項の場合と三重項の場合それぞれの K の計算値を示す。

Fig.4 Temperature dependence of K for ^{27}Al NMR in NpPd_5Al_2 . The solid and broken lines show calculated line of K for the spin singlet and spin triplet states, respectively.

ト (Knight shift (K と表す)) の温度依存性から知ることができ、ギャップの構造は核スピン格子緩和率 ($1/T_1$) の温度依存性から知ることができます。ナイトシフトとは電子が核位置に作る磁場により、共鳴磁場がシフトする現象です。核スピン格子緩和時間 (T_1) とは、外部からあたえられた振動磁場により励起した原子核が、熱溜である電子系にエネルギーを放出する過程の時定数です。

図4に K の温度依存性を示します [9]。超伝導転移温度以下で K が減少していることがわかります。これはクーパ対が反平行に対形成していることによりスピン磁化が消失していることを示しています。このことから NpPd_5Al_2 の超伝導状態におけるスピン状態は一重項であることがわかります。三重項状態の超伝導状態では磁場を印加した方向に平行スピンが誘起され、 K は図4の破線に示すよう超伝導転移で K に変化はありません。

図5に $1/T_1$ の温度依存性を示します [9]。超伝

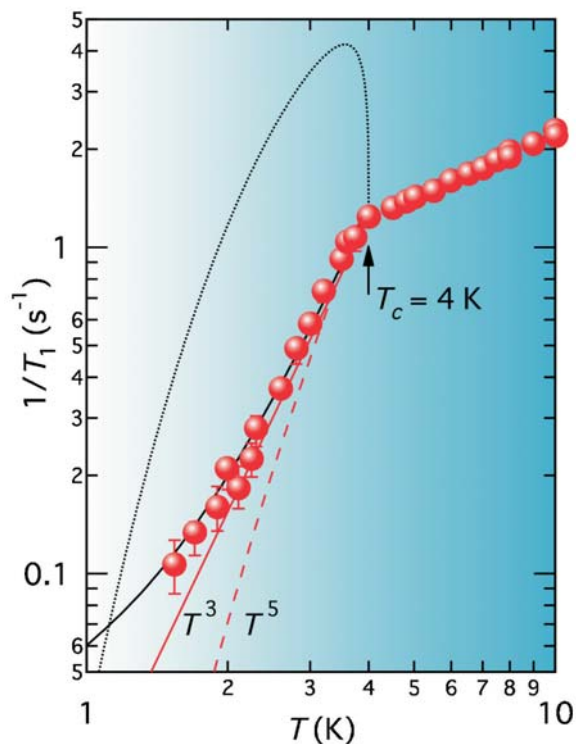


図5 NpPd_5Al_2 における ^{27}Al NMR の核スピン格子緩和時間 ($1/T_1$) の温度依存性。黒い実線は本研究における計算値を示す。黒い点線は s 波超伝導の場合、赤い実線はラインノードの場合、赤い破線はポイントノードの場合の計算値をそれぞれ示す。

Fig.5 Temperature dependence of $1/T_1$ for ^{27}Al NMR in NpPd_5Al_2 . The black solid line shows the calculated line in this study. The black dotted, red solid and red broken lines show the calculated lines of the s -wave, line-node gap and point-node gap, respectively.

導状態の $1/T_1$ は、対破壊により励起した準粒子の状態密度で決まっているため、ギャップの構造を反映した温度依存性を示します。従来型の s 波超伝導体では図5の黒い点線で示すように転移点直下に特徴的なコヒーレンスピーク（用語4）が見られます。また $\Delta(k)$ は等方的であるために $1/T_1$ は低温で熱活性型 ($\propto \exp(-\Delta/k_B T)$ 、 k_B はボルツマン定数) の温度依存性を示します。これに対し、異方的超伝導体ではノードに有限のフェルミ面がのこっているため、 $1/T_1$ はノードの構造を反映した温度のべき乗に比例します。ラインノードでは図5の赤い実線で示すように T^3 に比例し、ポイントノードでは図5の赤い破線で示すように T^5 に比例します。実際観測された $1/T_1$ にはコヒーレンスピークは見られず、超伝導転移で急激に減少しています。このことから NpPd_5Al_2 の超伝導ギャップは異方的であることがわかります。 K の実験結果とあわせるとクーパー対の対称性が d 波であることを明らかに示しています。

図5の黒い実線は $\Delta(k)$ の大きさとフェルミレベルでの状態密度 N_f をパラメータとした計算値を示し、それぞれ $\Delta = 3.2k_B T_c$ 、 $N_f = 0.47$ と見積もられました。これらの値を用いて K の温度依存性を計算したのが図4の実線であり、実験値をよく再現しています。図5の実験値が低温で温度のべき則からズレる傾向を示しますが、これは N_f によります。 N_f は格子欠陥や不純物に由来する試料固有の成分と、磁場に依存し増大する成分があります。本研究は磁場中で行われたため、べき則からのズレが大きくなっていると考えられます。そのため、 $1/T_1$ のべき指数を決定するに至っておらず、ギャップ構造の解明は今後の課題として残っています。

4. 成果の意義と波及効果

本研究により NpPd_5Al_2 のクーパー対は、Ce-115系やPu-115系化合物超伝導体と同様に d 波の対称性を持つことが微視的な視点から明らかとなりました。この結果は NpPd_5Al_2 の超伝導機構解明に重要な手がかりとなることは言うまでもありません。さらに、結晶構造や物性に類似性のある115系超伝導体との統一的な理解のために一助となるものと思われれます。

5. 今後の予定

常伝導状態の $1/T_1$ の温度依存性は、磁気揺らぎの性質など、超伝導発現にかかわる重要な情報をもたらします。今後は、常伝導状態における ^{27}Al NMR の $1/T_1$ の温度依存性を測定したいと考えています。

また、Pd サイトは結晶構造の中で最も対称性の低いサイトであり、電場勾配は大きいと考えられます。そのため核四重極共鳴 (NQR) が可能と思われるので、超伝導状態における ^{105}Pd NQR の $1/T_1$ の測定により超伝導ギャップ構造の解明を目指したいと考えています。

参考文献

- [1] F. Steglich, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **43**, 1892 (1979).
- [2] C. Petrovic, *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **13**, L337 (2001).
- [3] H. Hegger, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **84**, 4986 (2001).
- [4] C. Petrovic, *et al.*, Europhys. Lett. **53**, 354 (2001).
- [5] Y. Tokiwa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 2982 (2001).
- [6] J. L. Sarrao, *et al.*, Nature **420**, 297 (2002).
- [7] D. Aoki, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2323 (2005).
- [8] D. Aoki, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 063701 (2007).
- [9] H. Chudo, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 083702 (2008).

用語の説明

1. 電子の遍歴性と局在性

電気を良く通す金属中では、電子が原子核から離れ、結晶中を自由に動き回っています(遍歴性)。ここでは、電子間の相互作用を無視した一電子近似によるバンド理論で電子状態を良く記述できます。ところが電子間のクーロン斥力(電子相関)が強くなると、電子は互いを避けあって、原子軌道に留まろうとします(局在性)。3d電子は前者の遍歴性、4f電子は後者の局在性を示す傾向にあります。

2. 重い電子

ランタノイドやアクチノイドの化合物中で、強い電子相関のために非常に動きにくくなった伝導電子を重い電子といいます。その動きにくさは自由電子の数日から千倍に及ぶ有効質量として観測されます。

3. 超伝導

超伝導はフェルミ面上の二つの電子に引力相互作用が働き、電子間に働くクーロン斥力に打ち勝って束縛状態であるクーパー対を形成することで発現します。BCS理論では、その引力相互作用の起源を格子振動としています。

4. コヒーレンスピーク

別名ヘーベル・スリクターピーク。ヘーベルとスリクターによりAl単体の超伝導状態における核スピン格子緩和時間の測定で最初に観測されました。従来型の s 波超伝導体ではコヒーレンス因子が発散することにより核スピン格子緩和率の超伝導転移直下にブロードなコヒーレンスピークが現れます。コヒーレンスピークの観測によりBCS理論の正しさは揺るぎないものとなりました。