

URu₂Si₂の異常な電子散乱と超伝導の関係

Correlation between anomalous quasiparticle scattering and superconductivity in URu₂Si₂

立岩 尚之 アクチノイド物質開発研究グループ
Naoyuki Tateiwa Research Group for Actinide Materials Science



- ・重い電子系超伝導 URu₂Si₂ について高圧下電気抵抗率測定による研究を行いました。
- ・「隠れた秩序」状態の電気抵抗率の温度依存は、通常の電子散乱で説明できません。異常な電子散乱による寄与を温度の一次の項で表現すると、その係数は超伝導転移温度と比例関係にあることがわかりました。
- ・この結果は、「隠れた秩序」状態における異常な電子散乱と超伝導の間に密接な相関があることを示唆しています。

概要

1985年、ウラン化合物 URu₂Si₂ で重い電子系超伝導が発見されて以降、多くの研究が行われてきました。特に 17.5 K に存在する二次相転移とその秩序相の起源は未解明であり、「隠れた秩序」として関心を集めてきました。本研究では URu₂Si₂ の高圧下電気抵抗精密測定を行い、「隠れた秩序」における電子の異常な散乱と超伝導の密接な関係が明らかになりました。また、銅酸化物など他の強相関電子系超伝導物質との類似性・共通性が示唆される結果が得られました。

本研究は原子力機構先端基礎研究センター (Zachary Fisk, 芳賀芳範、松田達磨)、大阪大学大学院理学研究科 (大貫惇睦氏) との共同研究で行われました。本成果の一部は、Journal of Physics.: Conference Series に掲載されています [1]。

1. 研究の背景

超伝導は、固体中の電子が引き起こす現象の中でも、最も量子効果が現れたものです。超伝導の実現には、2個の電子を結びつける引力が必要で、鉛など単体金属の超伝導体では結晶格子の振動がその役割を果たします。超伝導現象の基本的なメカニズムや超伝導特性は 1957 年に Bardeen, Cooper, Schrieffer らによって提唱された「BCS」理論によって説明されました。BCS 理論で基本特性が説明される超伝導物質を「従来型」と呼びます。一方、1979 年に Steglich らにより重い電子超伝導体 CeCu₂Si₂ が

発見されて以来、BCS 理論で説明できない「非従来型」超伝導が、セリウム・ウラン化合物で数多く発見されてきました。これらの系では、電子間に強いクーロン斥力が働くため、引力の起源として格子振動は不十分であり、超伝導特性も通常の超伝導体と著しく異なります。また、銅酸化物物質や、有機物質などでも、BCS 理論で説明できない超伝導体が多く見つかри、「非従来型」であることが、強相関電子系における超伝導体の一般的な特徴です。

本稿で取り上げるウラン化合物 URu₂Si₂ はそのような物質の一つです [2]。超伝導状態 (転移温度 $T_{sc} = 1.4$ K) における比熱等の温度依存は BCS 理論で説明できず、超伝導は「非従来型」であることが明らかにされています。URu₂Si₂ には転移温度 17.5 K の二次相転移があり、その秩序状態で超伝導が現れます。この相転移の起源は、発見以来 25 年以上にわたって研究が盛んに行われてきたものの、いかなる測定によっても決定的な結果が得られておらず、「隠れた秩序」と呼ばれています。最近の研究で隠れた秩序相では電子系の対称性が破れることはわかりましたが [3]、その相転移の詳細は依然として不明であり、重い電子を結びつける引力の起源について手がかりがない状態です。

2. 研究の経緯

私たちは URu₂Si₂ の超伝導を担う電子がどのような環境におかれているのか調べるために、電子が受ける散乱、つまり電気抵抗率 ρ を測定しました。電子はフェルミ粒子で、金属中の電子の振る舞いは

フェルミ流体理論で理解されます。この立場では、電子状態はイオンや他の電子との相互作用が有効質量に繰りこまれた準粒子として取り扱われます。通常のフェルミ流体理論で、準粒子（電子）散乱は温度の2乗の寄与（ $\rho \propto T^2$ ）を電気抵抗に与えます。ただし、低温で不純物や格子欠陥等による電子散乱がもたらす残留抵抗が大きければ、そのほかの寄与を分離することが極めて困難となります。そこで、残留抵抗の小さい超高純度の単結晶試料を作製することが不可欠となります。私たちの研究グループでは、長年にわたって固相電解法によるウラン金属の精製と単結晶育成手法及び超高真空下での熱処理を組み合わせることにより、世界でも最高純度をもつ URu_2Si_2 の単結晶育成に成功しました [4]。この試料を用いた電気抵抗測定の結果、「隠れた秩序」相では電気抵抗は温度のほぼ1.5乗に近い振る舞い（ $\rho \propto T^{1.5}$ ）を示すことが明らかにされました。これは、前述した通常の電子散乱では見られない異常な振る舞いです。

つぎに、私たちは超伝導転移温度と電気抵抗の振る舞いの圧力変化に興味を持ちました。図1は URu_2Si_2 の温度 - 圧力相図です [1,5]。横軸が圧力 (GPa)、縦軸は温度 (K) です。圧力の単位ですが、1 GPa はほぼ1 万気圧に相当します。常圧 (0 GPa) において、 URu_2Si_2 は $T_0 = 17.5$ K で二次相転移が現れ、 $T_{sc} = 1.4$ K で超伝導状態へと転移します。 T_0 では、比熱に2次相転移特有の λ 型異常が現れ、電気抵抗率の温度依存には「こぶ」が現れます。 T_0

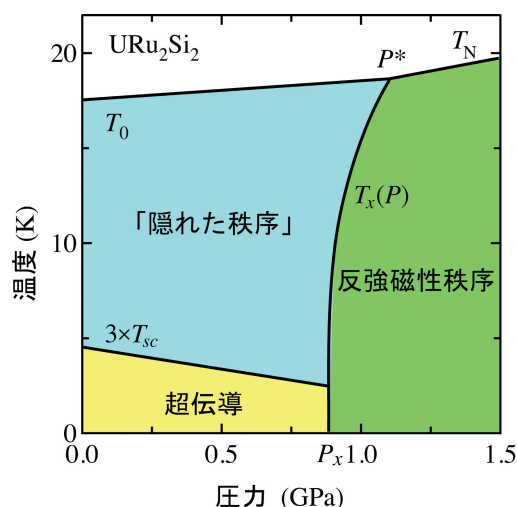


図1 URu_2Si_2 の圧力相図
(超伝導相と「隠れた秩序」相の境界線を分かりやすくするために3倍の超伝導転移温度 T_{sc} でプロットしてある)

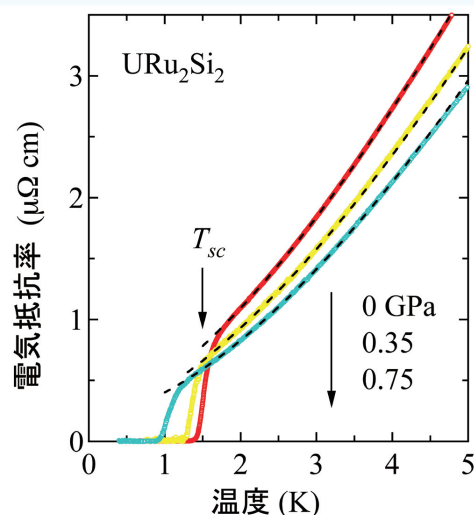


図2 URu_2Si_2 の常圧 (1 bar) , 0.35, 0.75 GPa における電気抵抗率の温度依存

で伝導バンドの一部にエネルギーギャップが開くことが示唆されますが、 T_0 以下の秩序状態の秩序変数などはよくわからず、前述の通り、「隠れた秩序」 (Hidden order) と呼ばれています。高圧下では0.8 GPaに一次相転移線 $T_x(P)$ が存在し、基底状態は「隠れた秩序」から反強磁性状態へと相転移します。超伝導転移温度 T_{sc} は加圧と共に減少し、超伝導は反強磁性状態では存在しません。私たちは URu_2Si_2 の電子状態の加圧効果を調べるため、高圧下電気抵抗率の測定を行いました。

3. 研究の内容

図2に常圧 (0 GPa) と0.35, 0.75 GPaの圧力下における電気抵抗率 ρ の温度依存を示します。温度降下とともに電気抵抗率も減少し、超伝導転移温度 T_{sc} で零抵抗が生じます。圧力を加えると、転移温度が減少していきます。まず電気抵抗率 ρ の温度依存を

$$\rho = \rho_0 + A_n T^n \quad (1)$$

という式で解析しました。 T_{sc} 直上から3.0 Kまでフィットした結果を図中に点線で示します。電気抵抗率の温度のべき n の圧力依存を図3(a)に示します。前述の通り、常圧ではべきの値 n は1.5となりますが、圧力を加えても「隠れた秩序」相では大きく変化しません。臨界圧力 P_x で反強磁性状態へと一次相転移すると n は非連続的に増加し、加圧と共にさらに増大して1.51 GPaでは通常の電子-電子散乱から期待される値 ($n = 2$) を示します。以上から、ベ

き n が1.5という異常な値を示すことは「隠れた秩序」においてのみ現れる特性であることが、この高圧実験で明らかとなりました。

希土類 $4f$ 電子系のセリウム化合物や遷移金属 $3d$ 電子系の銅酸化物、さらに有機伝導物質など電子間に強い相関が働く系では、電気抵抗率や比熱などの物理量の温度依存がフェルミ流体理論に従わない「非フェルミ流体的」挙動を示すことが報告され、興味が持たれています。ウラン化合物では、物理量の「非フェルミ流体的」振る舞いは殆ど報告されておらず、非常に珍しい例と言えます。電気抵抗率は秩序状態からの散乱を反映しているため、これが「隠れた秩序」の解明への重要な鍵を提供することは間違いありません。

URu₂Si₂の高圧物性についてもう少し詳しく説明します。低圧側の「隠れた秩序」は非磁性状態にあり、結晶構造の対称性も低下していません。一方、高圧側の反強磁性状態については、中性子散乱の実験などから比較的単純な磁気構造(秩序ベクトル $Q_0 = (1, 0, 0)$ 、秩序モーメント $0.4 \mu_B/U$)が形成されることが明らかにされています[5]。一次の相線 $T_x(P)$ を挟んで、奇妙な(?)「隠れた秩序」とありふれた(?)反強磁性状態が隣接することがURu₂Si₂の

特徴です。

金属中に動き回る伝導電子は、エネルギーバンドのフェルミエネルギー近傍の電子であり、フェルミエネルギーを運動量空間で描いた「フェルミ面」の形状に伝導電子の情報が反映されます。URu₂Si₂の場合、「隠れた秩序」と反強磁性相では、電子輸送特性が異なることから、フェルミ面の形状も両相で違ったものであると考えられます。しかし、URu₂Si₂について行われた高圧下ドハース・ファン・アルフェン効果の実験等では、驚くべきことに、両相のフェルミ面の形状の類似性が指摘されました[6]。さらに最近の光電子分光実験では、高圧相の反強磁性秩序ベクトルと同じ(0,0,1)で特徴付けられる「隠れた秩序」における電子系の秩序が示唆され、両者のエネルギーバンドの類似性が示唆されました[7]。なお、これらの実験(文献[6,7])は当研究グループで作製された純良単結晶試料が測定に利用されていることを付記します。

それでは図3(a)の結果をどのように考えたらよいのでしょうか? 私たちは、「隠れた秩序」では電子系の何らかの「ゆらぎ」の結果、フェルミ面近傍の特定の場所で準粒子の緩和時間は短くなり「異常な散乱」が生じたものの、残りの大部分のフェルミ面近傍の準粒子は通常の散乱(緩和時間 $\propto 1/T^2$)の結果、 T^2 の寄与を電気抵抗に与えていると考えました。「隠れた秩序」は非磁性基底状態ですが、中性子非弾性散乱実験では $Q_0 = (1, 0, 0)$ 、 $Q_1 = (1.4, 0, 0)$ で低エネルギー励起の存在が観測されています[5]。特に Q_0 の「ゆらぎ」は「隠れた秩序」にのみ存在します。「異常な散乱」が温度の一次の項で表される寄与を電気抵抗率に与えると仮定し、電気抵抗率 ρ を

$$\rho = \rho_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2 \quad (2)$$

と表して実験データを再び解析しました。少々乱暴な表現をすると、電気抵抗率を「正常」な部分と「異常」な部分とに分離してみようというわけです。各圧力において α_1 と α_2 の値を決定しました。その結果を図3(b), (c)に示します。「隠れた秩序」では電気抵抗の一次の項の係数 α_1 が大きく、 ρ の異常な温度依存を表していますが、臨界圧力 P_x で急激に減少します。反強磁性状態でも α_1 は有限の値を示しますが、一次相転移線 $T_x(P)$ 直上では反強磁性相の中に「隠れた秩序」が残留し、相分離の形で共存することは知られており、この残留する相に起因したものとされます、残留相がほぼ消滅する1.51 GPaでは α_1 はゼロになるため、反強磁性相(AF)

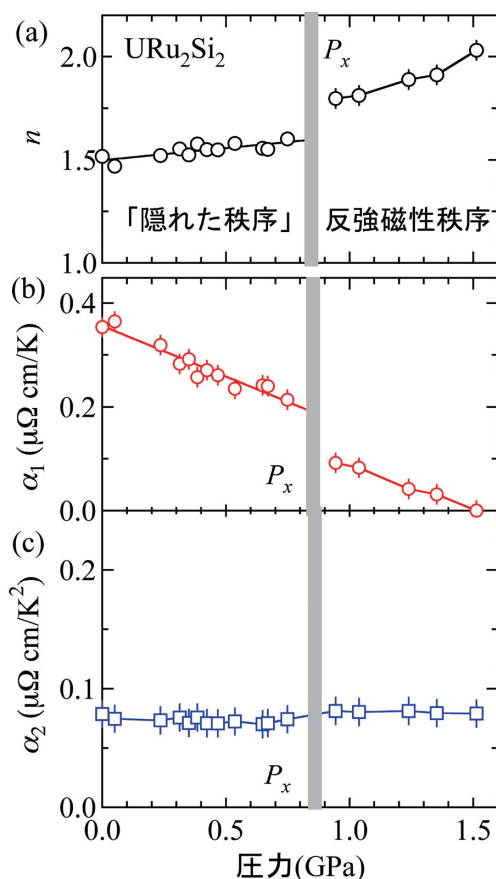


図3 URu₂Si₂の電気抵抗率の温度依存の解析結果。
(a) n , (b) α_1 , (c) α_2 の圧力依存

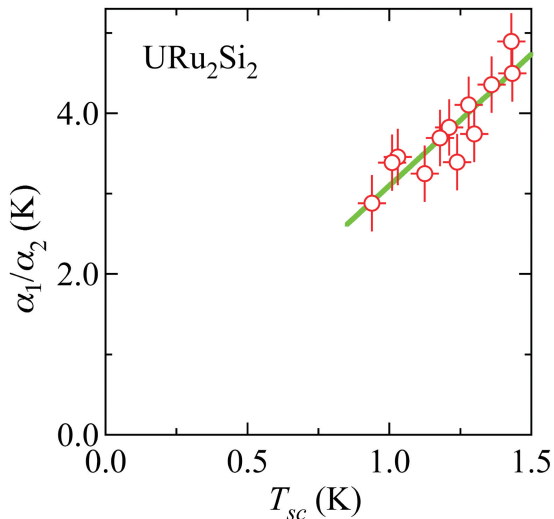


図4 URu₂Si₂ の高圧下電気抵抗率を解析して得られた α_1/α_2 と超伝導転移温度 T_{sc} の関係

では異常な電子散乱は存在しないと結論付けました。一方、 α_2 には大きな圧力依存はありません。これは二つの相で正常な電子散乱の電気抵抗率に対する寄与に大きな変化はないことを示唆し、前述のフェルミ面に関する研究とも整合します。

さらにデータを詳細に調べたところ、興味深いことがわかりました。圧力を加えると超伝導転移温度 T_{sc} は変化してゆきます。しかし、 T_{sc} 直上では、電気抵抗率の一次の項と二次の項の比 ($\alpha_1 T_{sc} : \alpha_2 T_{sc}^2$) が圧力に依らず大体3:1になるということがわかりました。これは係数の比 (α_1/α_2) が超伝導転移温度 T_{sc} と比例関係にあること ($\alpha_1/\alpha_2 \propto T_{sc}$) を意味します。 α_1/α_2 と T_{sc} の関係を図4に表示しました。図中の点線は $\alpha_1/\alpha_2 = a(T_{sc})^{\delta_1}$ という関係式でフィットした結果で、 $a = 3.10 \pm 0.12$, $\delta_1 = 1.04 \pm 0.17$ と求められ、 T_{sc} と α_1/α_2 の間に線形関係 ($\alpha_1/\alpha_2 \propto T_{sc}$) が成り立つことが明らかになりました。 α_2 はほとんど圧力に依存しませんので、電気抵抗率の一次の項の係数 α_1 と超伝導転移温度 T_{sc} がほぼ比例関係にあることを意味します。前述の通り、温度の一次の項は電気抵抗率の「異常な」部分を示しており、この実験結果は、「隠れた秩序」の異常な電子散乱と超伝導は大変密接な相関があり両者の起源が非常に近いところにあることを意味します。

最近、銅酸化物超伝導体や有機物超伝導体、鉄ヒ素系超伝導物質でも、式(2)を用いた電気抵抗の系統的解析が行われ、電気抵抗率の一次の項の係数 α_1 と超伝導転移温度 T_{sc} の間にほぼ比例関係が成立することが明らかにされています[8]。本研究の結果、強相関 f 電子系化合物でも初めてこの関係式が

成り立つ例があることが明らかにされました。結晶構造や、構成元素、電子系の次元性などが異なる物質にも関わらず、この単純な関係式が成立することは驚きです。強相関超伝導物質のもつある種の「普遍性」なのかもしれません。

4. 成果の意義と波及効果

本研究が明らかにしたのは、未だに起源のわからない「隠れた秩序」の異常な電子散乱と超伝導との密接な関係です。その相関を表す関係式は他の強相関電子系超伝導物質でも成立する普遍的なものであることが明らかとなりました。これら強相関電子系化合物では、銅酸化物超伝導体の「擬ギャップ相」を始めとして、起源のよくわからない「奇妙な」電子状態がいくつか報告されています。URu₂Si₂の「隠れた秩序」も、何らかの共通性があるのかもしれませんが。秩序状態について、特に近年、ウラン5 f 電子波動関数の多極子自由度に起因した特異な理論モデルが多く提案されています。一方、「研究の背景」で述べたように、最近発見された「隠れた秩序」における結晶構造転移を伴わない電子系の対称性低下は、銅酸化物超伝導体の「擬ギャップ相」でも報告され、液晶における棒状分子の集合状態に例えてネマチック電子状態 (Electronic Nematicity)と呼ばれ、興味を集めています[9]。

5. 今後の予定

「隠れた秩序」の物理にはまだまだ未解明の問題が残されています。高圧下比熱・磁化測定・ホール効果測定を通して、「隠れた秩序」から反強磁性状態への電子状態のスイッチング機構の全貌を解明していきたいと思っています。

参考文献

- [1] N. Tateiwa *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **215**, 012087 (2011).
- [2] T. T. M. Paslstra *et al.*, Phys. Rev. Lett. **55**, 2727 (1985).
- [3] R. Okazaki *et al.*, Science **329**, 824 (2010).
- [4] T. D. Matsuda *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 114710 (2011).
- [5] H. Amitsuka *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **310**, 214 (2007).
- [6] M. Nakashima *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **15**, S2011 (2003).
- [7] R. Yoshida *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 205108 (2010).
- [8] L. Taillefer, Annual Review of Condensed Matter Physics **1**, 51 (2010).
- [9] M. J. Lawer *et al.*, Nature **466**, 347 (2010).