

平成 21 年 6 月 11 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2007-2008

課題番号：19840051

研究課題名（和文）新規ネプツニウム系超伝導体の超伝導発現機構の解明

研究課題名（英文）Investigation on superconducting mechanism of a novel Np-based superconductor

研究代表者

中堂 博之(CHUDO HIROYUKI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・博士研究員

研究者番号：30455282

研究成果の概要：

NpPd₅Al₂ は Np 化合物で初めて見つかった重い電子系超伝導体 ($T_c=4.9\text{K}$) である。本物質の超伝導対の対称性を解明する目的で、²⁷Al NMR の核スピン格子緩和時間とナイトシフトを測定した。超伝導転移直下において、核スピン格子緩和時間に s 波超伝導に特徴的なコヒーレンスピークは見られず、本物質の超伝導ギャップは異方的であることがわかった。ナイトシフトは超伝導転移で明らかに減少しており、超伝導対は一重項状態であることがわかった。また、核スピン格子緩和時間とナイトシフトの T_c 以下の温度依存性から、超伝導ギャップは $2/k_B T_c=6.4$ と見積もられ、比較的大きな値であることがわかった。以上のことから、NpPd₅Al₂ が強結合系 d 波超伝導体であることを解明した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,350,000	0	1,350,000
2008 年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	405,000	3,105,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：超伝導、磁性、核磁気共鳴、ネプツニウム化合物

1. 研究開始当初の背景

(1) 重い電子系超伝導体の背景

1979 年に Steglich らにより重い電子系超伝導体 CeCu₂Si₂ が発見されて以来、従来型の 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、重い電子系化合物において数多く発見されて

きた。その中でも特に 2000 年に発見された CeCoIn₅ はそれ以前に発見された重い電子系超伝導体の中でも最も高い超伝導転移温度 ($T_c=2\text{K}$) を示し、さらに同じ結晶構造をもち電子状態の異なる一連の単結晶試料(115 系)が育成できたところから、世界規模での系統的な研究が行われた物質である。強い放射能を伴う超ウラン化合物の物性研究はあまり行われてこなかったが、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 年に Pu 化合物で初めての超伝導体 PuCoGa₅ を発見した。驚くべきことに、その超伝導転移温度は CeCoIn₅ よりも一桁高く 18.5K である。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た。

Pu115 系での超伝導発見以降、周期表で U と Pu の間にある Np 化合物の物性に体する興味から、Np115 系の系統的な研究が行われた。その結果、数多くの Np 化合物が合成され、その多くが磁気秩序を示しめすことがわかった。Np 化合物で初めてとなる重い電子系超伝導体 NpPd₅Al₂ が発見されたのは 2007 年である。その超伝導転移温度は比較的高く、T_c=4.9K と Ce 系重い電子超伝導体よりも高い。

(2)NpPd₅Al₂ の基礎物性

NpPd₅Al₂ の結晶構造を図 1(a) に示す。体心正方晶 ZrNi₂Al₅ 型の結晶構造である。ZrNi₂Al₅ 型は NpPd₅Al₂ の発見以前にはあまり知られていない結晶構造であり、アクチノイドや希土類元素を基調とした化合物は存在しなかったが、本物質の発見を契機に希土類を基調とする化合物も合成されるようになった。比熱測定により、電気伝導を担う電子の有効質量は大きく (4.9 K では $\approx 200mJ/mol \cdot K^2$)、重い電子系であることが示された。T_c 直下における H_{c2} の温度依存性 (H_{c2}/T) は大きく、重い電子がクーパー対を形成する重い電子系超伝導体であることがわかっており、T_c 以下の比熱の温度依存性は熱活性型 $\exp(-/k_B T)$ ではなく、温度のべき則を示しており、異方的超伝導体の可能性が示唆された。

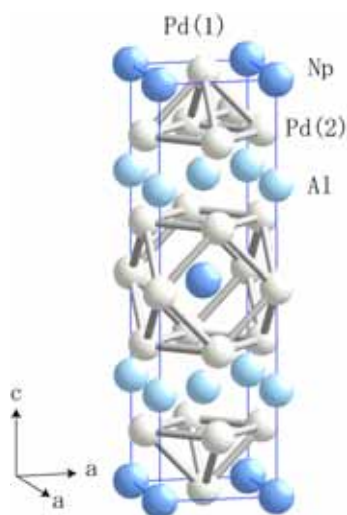


図 1 NpPd₅Al₂ の結晶構造。

2. 研究の目的

NpPd₅Al₂ 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ている。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含めて測定するため、より詳細な知見を得るためには不純物の影響を受けない物性測定が必要である。NMR 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、試料だけからの寄与を測定することが可能である。そこで、クーパー対の対称性を決定し、超伝導発現機構解明につながる知見を得る目的で、NpPd₅Al₂ の ²⁷Al 核の NMR 実験を行った。

3. 研究の方法

NMR 測定には、Pb フラックス法により育成された単結晶試料を用いた。試料のサイズは約 $1 \times 1 \times 0.5 \text{ mm}^3$ である。²³⁷Np の核崩壊による被爆を軽減するために、試料をポリイミドチューブに挿入し、線を遮蔽した後、NMR 測定のセッティングを行った。ポリイミドチューブを rf コイルに挿入、プローブに設置後、金属製冷凍機に挿入した。NMR 測定は位相干渉型のパルス NMR 装置を用いて行った。核スピン格子緩和時間の測定は反転回復法を用いて行った。超ウラン化合物では、崩壊粒子の反跳により娘核がサンプル内に格子欠陥を導入するが、合成から 2 年経過した現在でも T_c は 4.9K であり、本物質においては超伝導発現に、核崩壊によるダメージの影響は今のところ見られない。

4. 研究成果

(1) 一重項状態の確認

図 2(a) に磁場中冷却、c 軸磁場方向で測定した H=2.03, 3.10T における超伝導状態の ²⁷Al NMR スペクトルのセンターラインを示す。常伝導状態の ²⁷Al NMR スペクトルは対称的な形を示すのに対して、超伝導状態の ²⁷Al NMR スペクトルは高周波側に裾が広がった非対称な形になる。さらに 3.10T よりも 2.03T の ²⁷Al NMR スペクトルの方が、線幅が広いことがわかった。また、超伝導状態の ²⁷Al NMR スペクトル重心 (図 2(b) の黒点線) は常伝導状態のスペクトル重心 (図 2 黒破線) に比較して低周波側にシフトしていることがわかった。超伝導状態において、線幅が磁場強度に依存する非対称な NMR スペクトルは Redfield パターンとして知られており、第 2 種超伝導体の混合状態に特徴的な、渦系格子の形成に

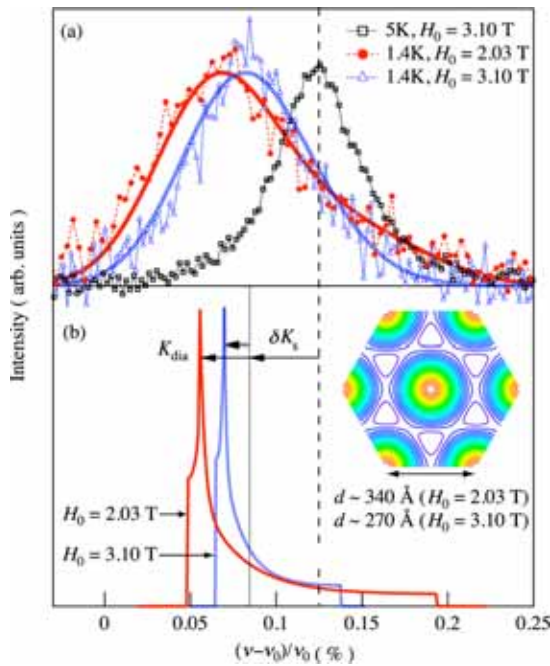


図 2 (a) 常伝導状態と超伝導状態における ^{27}Al NMR スペクトルのセンターライン。(b) 挿入図に示す三角格子の渦糸状態を仮定した、NMR スペクトルのシミュレーション。

よる内部磁場の分布によるものである。

渦糸が三角格子を形成していると仮定し、コヒーレンス長 $\xi = (\hbar v_F / 2 H_{c2})^{0.5} = 48$ を用いて (量子化磁束 Φ_0 、上部臨界磁場 $H_{c2} = 14.3\text{T}$)、磁場侵入長 λ をパラメータとして内部磁場分布をシミュレーションしたものが図 2(b) の挿入図である。スペクトル重心の減少を δK_s としてパラメータに導入し、Redfield パターンを計算したものが図 2(b) の赤実線と青点線であり、常伝導状態の NMR スペクトルの線幅を重畳したものが図 2(a) の赤実線と青点線である。 $\lambda = 3000$ 、 $\delta K_s = -0.038\%$ を用いて、2.03、3.10 T の ^{27}Al NMR スペクトルを再現できた。Redfield パターンの重心からピークまでのシフトが反磁性シフト K_{dia} であり、2.03 と 3.10 T の磁場に対してそれぞれ -0.03% と -0.016% と見積もられた。超伝導状態において NMR スペクトル重心が低周波側にシフトしていることは、スピンスフトが減少していることを示している。スピンスフトの減少は超伝導対の spin 状態が一重項状態であることを明らかに示している。

図 3 に超伝導転移付近におけるナイトシフトの温度依存性を示す。4K 付近から急激に減少しており、超伝導転移を示している。超伝導転移温度は磁場のために抑制されている。図 3 中の黒実線はナイトシフトの温度依存性のシミュレーションである。シミュレーションに用いたパラメータは後述する。

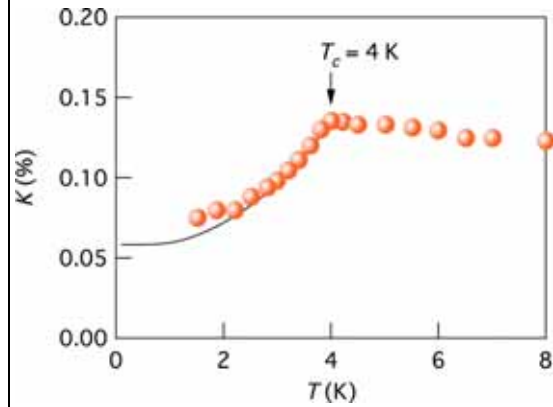


図 3 ナイトシフトの温度依存性。

(2) 異方的超伝導の確認

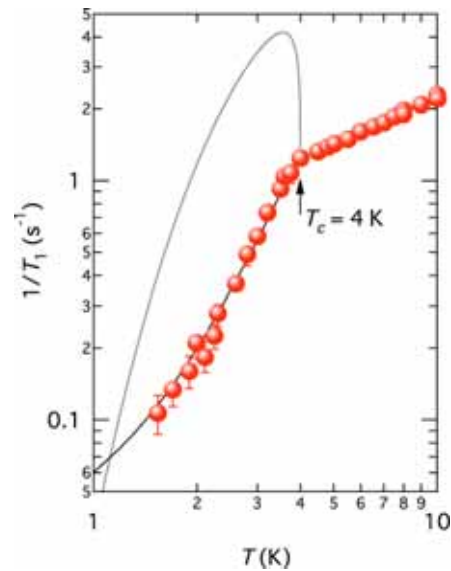


図 4 核スピン格子緩和時間の温度依存性。黒点線は s 波超伝導の計算値を示す。黒実線はラインノードを仮定した計算値を示す。

図 4 に NpPd_5Al_2 の $1/T_1$ の温度依存性を示す。4K 付近から $1/T_1$ は急激に減少しており、超伝導状態に転移していることがわかる。超伝導転移温度はナイトシフトの測定結果と一致している。通常の BCS 型の超伝導体では、等方的に超伝導ギャップが開くためにコヒーレンス因子が発散し、 T_c 直下に図 4 中の黒点線のような、ブロードなピーク (コヒーレンスピーク) が現れる。 NpPd_5Al_2 の $1/T_1$ には、そのようなコヒーレンスピークは見られず、したがって、 NpPd_5Al_2 は超伝導ギャップに節 (ノード) を持つ非 BCS 型の超伝導体であることが明らかとなった。図 3 の黒実線は、超伝導ギャップ中に線状の節 (ラインノード) を仮定し、超伝導ギャップの大きさ Δ_0 とフェルミレベルにおける状態密度 N_r をパラメータ

ーとした $1/T_1$ のシミュレーションである。ここからパラメーターは $2\gamma_0/k_B T_c = 6.4$ 、 $Nr/N_0 = 0.47$ とそれぞれ見積もられた。 γ_0 が比較的大きな値をもつことから、強結合系の超伝導体であると考えられる。また、 $1/T_1$ が T_c より十分低温で温度に比例する兆候を見せるが、これは有限の Nr のためである。超伝導混合状態では、不純物や格子欠陥による試料固有の残量状態密度に加えて、磁場によるドップラシフトのために、状態密度が付加される。 Nr が比較的大きく見積もられたのはドップラシフトのためであり、不純物や格子欠陥が多いわけではない。

$1/T_1$ の解析から見積もった γ_0 、 Nr の値を用いてナイトシフトの温度依存性を計算した結果が図3の黒実線であり、実験値を良く再現できている。ここでは超伝導ギャップの構造をラインノードとした計算結果を示したが、ポイントノードの超伝導ギャップ構造を用いた計算でも、 $1/T_1$ 、ナイトシフトの温度依存性を比較的良好に再現できる。現在までのところ、超伝導ギャップの構造の決定には至っていないが、 $NpPd_5Al_2$ の超伝導状態は超伝導ギャップ中に節のある異方的超伝導とスピン-重項状態で説明できる。従って、本研究により、 $NpPd_5Al_2$ は d 波超伝導体であることが解明された。

(2) 今後の予定

今後は、 ^{105}Pd NQR による $1/T_1$ 測定により、ギャップ構造を明らかにすることや、また、重い電子系の d 波超伝導体では磁気揺らぎが超伝導対形成に関与していると考えられているため、常伝導状態の $1/T_1$ やナイトシフトを測定し、本物質の磁気揺らぎに関する知見を得たいと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

- 1 H. Chudo, et al.、 ^{27}Al NMR Evidence for the Strong-Coupling d-Wave Superconductivity in $NpPd_5Al_2$, Journal of the Physical Society of Japan **77** (2008) 083702-1、査読あり
- 2 H. Chudo, et al.、 ^{27}Al NMR Studies of $NpPd_5Al_2$, Physica B, accepted、査読あり
- 3 中堂博之、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、日本原子力研究開発機構基礎科学ノート、**16** (2008) 12、査読無し

- 4 H. Chudo、 ^{27}Al NMR Study of Np-Based Superconductor $NpPd_5Al_2$ 、IMR Research Highlights、to be published、査読無し

[学会発表](計 10 件)

- 1 中堂博之、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 IV、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 28 日、立教大学
- 2 中堂博之、 $NpPd_5Al_2$ の ^{27}Al -NMR による研究、新学術領域研究「重い電子の形成と秩序化」、2009 年 3 月 10 日、東大物性研究所
- 3 中堂博之、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 III、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 20 日、岩手大学
- 4 中堂博之、 ^{27}Al NMR studies of $NpPd_5Al_2$ 、International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES 08)、2008 年 8 月 19 日、Buzios、Brazil
- 5 中堂博之、 $NpPd_5Al_2$ の ^{27}Al -NMR による研究、物性研究所短期研究会「重い電子系研究の新展開」、2008 年 7 月 23 日、東大物性研究所
- 6 中堂博之、新規超伝導体 $NpPd_5Al_2$ の ^{27}Al NMR による研究 II、日本物理学会第 63 回年次大会、2008 年 3 月 26 日、近畿大学
- 7 中堂博之、 ^{27}Al NMR Studies of Unconventional Neptunium Based Superconductor $NpPd_5Al_2$ 、The Heavy Fermion Frontier “Workshop in Honor of Joe D. Thompson’s 60th Birthday”、2007 年 11 月 12 日、Santa Fe、America
- 8 中堂博之、 ^{27}Al NMR studies of $NpPd_5Al_2$ 、New Quantum Phenomena in Skutterudite and Related Systems、2007 年 9 月 27 日、神戸大学
- 9 中堂博之、新規超伝導体 $NpPd_5Al_2$ の ^{27}Al NMR による研究、日本物理学会第 62 回年次大会、2007 年 9 月 22 日、北海道大学
- 10 中堂博之、新規超伝導体 $NpPd_5Al_2$ の ^{27}Al NMR による研究、平成 19 年度大洗研究会、2007 年 9 月 7 日、東北大金研大洗センター

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中堂 博之 (CHUDO HIROYUKI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・博士研究員
研究者番号：30455282