

平成 22 年 5 月 26 日現在

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2006～2009
 課題番号：18340106
 研究課題名 (和文) ウラン化合物重い電子超伝導体の核磁気共鳴による超伝導状態の解明と対パリティ決定
 研究課題名 (英文) Superconducting characteristics and pairing symmetry in uranium based heavy fermion superconductors studied by nuclear magnetic resonance
 研究代表者 藤 秀樹 (TOU HIDEKI)
 神戸大学・大学院理学研究科・教授
 研究者番号：60295467

研究成果の概要 (和文)：

ウランベリリウム化合物重い電子超伝導体 (UBe_{13}) の超伝導状態および常伝導状態を明らかにするために、 9Be -核磁気共鳴 (NMR) によるナイトシフトおよびNMRスピン格子緩和率測定実験を行った。角度分解NMR実験から、ベリリウム 2p原子軌道が主要な伝導バンドを形成していることを明らかにした。磁場を x 軸にかけた場合の超伝導状態のNMRスペクトルの重心が温度変化しないことから、超伝導対波動関数が奇パリティである可能性を指摘した。また、表面インピーダンス測定から、縮退した超伝導秩序変数が存在することを示唆する結果を得た。

研究成果の概要 (英文)：

9Be Nuclear Magnetic Resonance (NMR) measurements were carried out for a single crystal UBe_{13} in order to clarify its mechanism of superconductivity. From the field-angle-dependence of 9Be NMR measurements, the Be 2p orbital perpendicular to the mirror plane contributes mainly to the conduction band. In the superconducting state, we found that 9Be -NMR Knight shift for $H \parallel [001]$ does not change at all. This result is consistent with the spin-triplet pairing state in UBe_{13} . In addition, unusual behavior observed in RF surface impedance measurements suggest that UBe_{13} has multiple superconducting phases.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	10,300,000	3,090,000	13,390,000
2007年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：物性 II・

キーワード：スピン3重項超伝導, ナイトシフト, 核磁気共鳴, 異方的超伝導, 重い電子超伝導体

1. 研究開始当初の背景

立方対称構造をもつ UBe_{13} は、1982年に発見された超伝導転移温度 $T_c=0.86$ K、電子比熱係数 1000mJ/molK^2 の重い電子超伝導体である。

(1) 常伝導状態では通常の重い電子化合物の場合、電気抵抗($\rho \propto T^2$)、比熱($C \propto T$)、磁化率($\chi = \text{一定}$)や核磁気緩和率($T_1 T = \text{一定}$)などフェルミ流体的な振る舞いが観測されるが、 UBe_{13} ではこれらの物理量は超伝導転移直上まで、 $\rho = \text{一定}$ 、 $C \propto T^2$ 、 $\chi = -\log T$ などの温度依存性を示し、非フェルミ流体的な振る舞いを示すことが発見当初より知られていた。理論的な観点から $5f$ 電子由来の多極子自由度が関与した多チャンネル近藤効果による可能性が提案されるなど、重い電子および超伝導機構は従来の重い電子超伝導とは異なっている可能性が考えられてきた。

(2) 発見当初より、超伝導状態の様々な物理量の温度依存性が温度の冪乗に従うことから、異方的超伝導の可能性が指摘されてきた。比熱やミュオンスピン共鳴実験からは、通常の超伝導体で見られるスピン1重項状態とは異なり、スピン3重項超伝導状態の可能性が指摘されている。

(3) この物質は、UサイトをThで置換すると、超伝導2段転移を示すことから、縮退した超伝導秩序変数の存在が考えられており、多極子自由度との関係に興味を持たれている。

(4) UBe_{13} 以外の f 電子化合物にも、多極子が関与する非フェルミ流体状態を示す物質が報告されており、興味を持たれている。

このように、 UBe_{13} は発見当初より超伝導状態のみならず、常伝導状態にも興味を持たれてきたが、純良な単結晶作成の難しさなどから、20年以上研究が続けられた現在でもその超伝導の本質はほとんど理解されていない。

2. 研究の目的

1999年に芳賀らにより UBe_{13} 純良単結晶試料の合成が行われ、純良単結晶試料を用いた極低温下での角度依存NMR実験を行い、精密ナイトシフト実験による超伝導状態の解明がこの系の課題である。

(1) 常伝導状態でのナイトシフト測定からBe核位置での超微細結合定数を決定し、常伝導状態の電子状態についての知見を得る。

(2) 超伝導状態のナイトシフト測定からスピン磁化率の温度依存性を測定し、超伝導対パリティの決定を行う。

(3) 多極子自由度による重い電子超伝導発

現機構の可能性について明らかにする。

(4) UBe_{13} の特異な常伝導・超伝導状態を明らかにするため、非フェルミ流体および多極子関連物質の低温状態の研究をおこなう。

3. 研究の方法

(1) 測定に用いる UBe_{13} 単結晶試料はJAEAの芳賀氏より提供してもらう。

(2) 広帯域FT核磁気共鳴分光装置を用い、周波数範囲は約 $1\sim 100\text{MHz}$ 、磁場 $0.5\sim 7$ テスラ、温度範囲 $0.1\sim 300$ ケルビンまでの測定を行う。

(3) 表面インピーダンス測定を行い超伝導上部臨界磁場を決定する。

(4) 関連物質の資料提供先として、広島大学・高島敏郎氏、神戸大学・菅原仁氏、首都大学東京・佐藤英行氏

4. 研究成果

(1) 常伝導状態の性質を明らかにするため角度分解NMR実験を行った。図1は、結晶構造であり、磁場印加方向を図の $[001]$ 軸(z 軸)から $[110]$ 軸へ変化させた実験と、 $[001]$ 軸から $[010]$ 軸(y 軸)へ変化させた2種類の実験を行い、超微細結合定数の異方性を求めた。

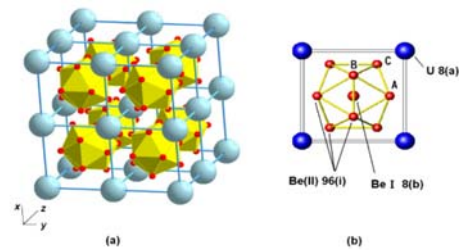


図1 UBe_{13} の(a)結晶構造と(b)Beサイト

図2は角度分解Be-NMR実験の結果を示す。磁場中ではBeサイトが非等価なA, B, Cサイトに分裂することが明らかとなった。これらの振る舞いは古典双極子磁場では説明することができず、トランスファー超微細結合が重要であることが明らかとなった。Be-2p軌道の局所スピン密度によって理解され、2p軌道が伝導バンドに寄与していることを示唆する。

超微細結合定数の異方性を求めると、Be(IIc)サイトの超微細結合定数が最も大きく、Be2p軌道のうち、特に、鏡映面に垂直に張り出したp軌道が主な伝導バンドを形成していることが明らかとなった。このことは、Be核のNMR実験から、伝導バンドに関与した部分状態密度についての情報を得ることができ、超伝導対パリティを決定できることを意味する。

(c)

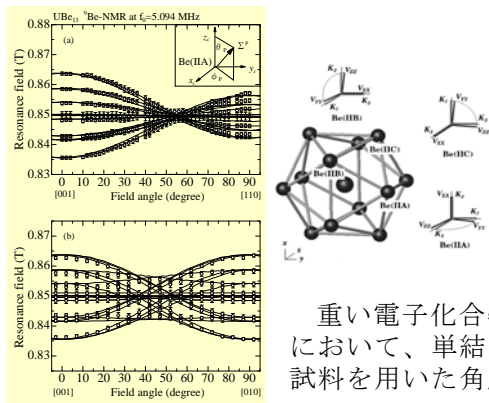


図2 Be-NMRスペクトルピーク位置の磁場角度依存性。実線は理論曲線。(a)[001]-[110]角度変化。(b)[001]-[010]角度変化。(c)角度分解NMRにより求められたBe原子が構成する20面体と各Beサイトでの電場勾配テンソル主軸および異方性ナイトシフトの主軸。 K_3 がナイトシフトの最大主値であり、主たる伝導バンドを形成する

分解NMR実験から、トランスファー超微細結合定数を定量的に抽出し、伝導バンドに関する情報を報告した例はこれまでになく、本研究が初めてである。その後、スクッテルダイト化合物で同様の議論がなされており、電子状態の決定において角度分解NMRが有効であることを示した研究である。

(2) 測定対象原子の電子軌道が伝導バンドに寄与している場合、(1)で述べたように、常伝導状態での核磁気共鳴スペクトルの位置、すなわちナイトシフトは、超微細結合定数を通して、パウリ磁化率に関係している。従って、超伝導対パリティを決定する有力な手段となる。通常のBCS超伝導体の超伝導状態では、スピン一重項形成に伴うスピン磁化率の減少のため、ナイトシフトはゼロシフトに向かって減少する。一方、スピン三重項対が実現している場合は、特に平行スピン対の場合は温度変化を示さない。図4は磁場を[001]方向に印加した場合のスペクトルであるが、スベ

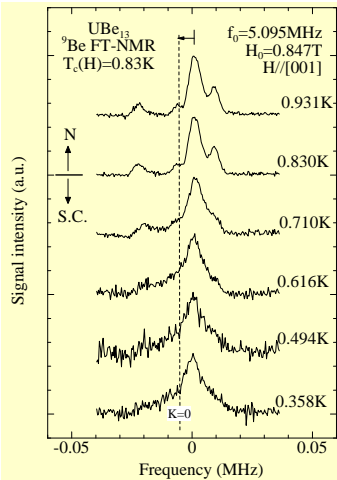
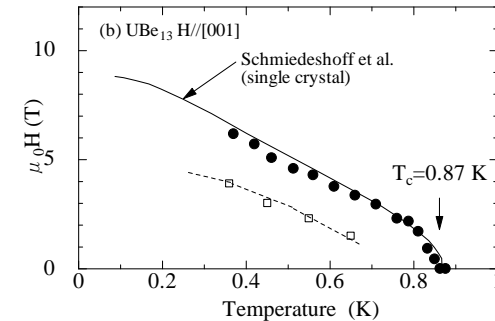
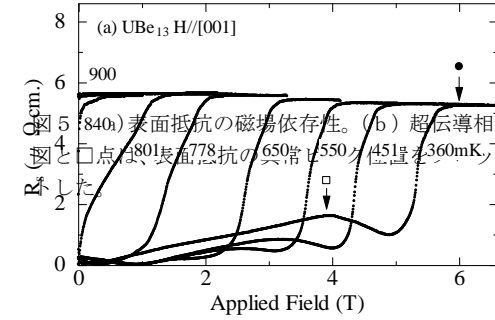


図4 超伝導状態でのNMRスペクトル

に印加した場合のスペクトルであるが、スベ

クトル重心は変化しない。このことは、 UBe_{13} においてスピン3重項超伝導状態が実現していることを示唆する。

この成果は、20年来明らかとなっていなかった UBe_{13} の超伝導対パリティについて言及したものであり、超伝導機構解明の手がかりとなる重要な情報である。



(3) 超伝導2段転移示す($U_{1-x}Th_x$) Be_{13} では、縮退した超伝導秩序変数の存在が考えられているが、この類推から UBe_{13} においても、超伝導相内に内部自由度が存在すると考えられる。RF表面インピーダンスの測定から、超伝導上部臨界磁場について調べた。これまでに報告されている超伝導相図を再現するとともに超伝導相内に異常な磁束ピンニング領域が存在することを明らかにした。この異常は、これまでに比熱測定などで報告されている、温度・磁場とよく一致しており、 UBe_{13} の超伝導秩序変数は複数あることを示唆する結果である。

表面インピーダンス測定は、これまでGHz領域で行われてきた。GHz領域では温度を下げるのが困難であるが、ラジオ波を用いた本手法では、比較的容易に1K以下の極低温実験が可能である。従って、RF表面インピーダンス法は今後、低温で生じる様々な超伝導体において利用できる。

(4) UBe_{13} において、非フェルミ流体状態について調べるため、常伝導状態の緩和率の磁場依存性を測定した。低磁場では、2K以上で $1/T_1 \propto T^{1/2}$ の温度依存性を示し、30K以上で $1/T_1$ = 一定となるが、高磁場では幅広い温度範囲で $1/T_1 \propto T^{3/4}$ の温度依存性が見られ、ス

ピン揺らぎによる量子臨界点近傍において理論予想と良く一致し、磁場誘起非フェルミ流体状態を示唆する結果を得た。比較として非フェルミ流体的挙動を示すYbRhSbのSb-NMR緩和率の温度依存性を調べた。ゼロ磁場では $1/T_1 \propto T^{1/2}$ の振る舞いが見られたが、磁場を印加すると、 UBe_{13} とは異なり $1/T_1 \propto T$ の関係が見られ、磁場によって非フェルミ流体状態が抑えられ、フェルミ流体状態となることを示唆する。

また、多極子の物性を明らかにするため関連物質としてCeB₆関連物質、重い電子超伝導体PrOs₄Sb₁₂のマクロ物性測定およびNMR測定を行った。

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 15 件)

- ① H. Tou, 他 6 名, ¹⁵N NMR studies of layered nitride superconductor Li_xZrNCl, *Physica C: Superconductivity*, (2009) (査読有).
- ② A. Kondo, 他 8 名のうち 7 番目 (H. Tou), 6 番目 (M. Sera), Stabilization of Phase IV in CexLa_{1-x}B₆ (x=0.4, 0.5) by Pr and Nd Ion Dopings, *Journal of the Physical Society of Japan*, 78 (2009) 093708/1-4 (査読有)
- ③ A. Kondo, H. Tou, M. Sera, F. Iga, T. Sakakibara, Suppression of Phase IV in CexLa_{1-x}B₆ by R-ion Doping, *Journal of the Physical Society of Japan, Supplements A* 77 (2008) 285-287 (査読有).
- ④ S. Nagai, S. Ikeda, H. Iwakubo, H. Tou, M. Sera, F. Iga, Pressure effect on the multipole interactions in CexPr_{1-x}B₆, *Journal of the Physical Society of Japan, Supplements A* 77 (2008) 288-290 (査読有).
- ⑤ Y. Kawasaki, 他 9 名のうち 5 番目 (H. Tou), 7 番目 (M. Sera), Sb-NMR/NQR study of CeIrSb, *Journal of physics and Chemistry of Solids*, 68 (2007), 2195-2198 (査読有).
- ⑥ Y. Kawasaki, 他 9 名のうち 5 番目 (H. Tou), 7 番目 (M. Sera), Energy gap formation in the valence fluctuating compound CeIrSb probed by SbNMR and NQR, *Physical Review B* 75 (2007) 094410 (5 pages) (査読有).
- ⑦ A. Kondo, H. Tou, M. Sera, F. Iga, T. Sakakibara, Rapid Suppression of Phase IV by Nd Doping in Ce_{0.7}La_{0.3}B₆, *Journal of the Physical Society of Japan* 76 (2007) 103708 (4 pages) (査読有).
- ⑧ M. Matsumura, 他 8 名のうち 6 番目 (H. Tou), 8 番目 (M. Sera), Unusual Suppression of Low Energy Spin Excitations near Fermi Level in AFe₄Sb₁₂ (A=Ca, Sr, and Ba) Probed by Sb-NQR, *Journal of the Physical Society of Japan* 76 (2007) 084716 (8 pages), (査読有).
- ⑨ H. Tou, N. Tsugawa, M. Sera, Y. Haga, Y. Onuki, ⁹Be-NMR studies of the heavy-Fermion superconductor UBe₁₃, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2007) 706-708 (査読有).
- ⑩ H. Tou, N. Tsugawa, M. Sera, 他 3 名, Hyperfine Interactions in the Heavy-Fermion Superconductor UBe₁₃: ⁹Be NMR Studies, *Journal of the Physical Society of Japan* 76 (2007) 024705 (9 pages) (査読有).
- ⑪ A. Kondo, H. Tou, M. Sera, F. Iga, Comments on the Hidden Order in Phase IV of CexLa_{1-x}B₆, *Journal of the Physical Society of Japan* 76 (2007) 013701 (4 pages) (査読有).
- ⑫ N. Tsugawa, H. Tou, M. Sera, 他 3 名, NMR Study of Single Crystal UBe₁₃: ⁹Be Knight Shifts in the Normal State, *Journal of Physical Society of Japan* 76 Supplement (2006) 107-109 (査読有).
- ⑬ H. Tou, N. Tsugawa, M. Doi, Y. Nakai, M. Sera, Surface Impedance Studies of Heavy Fermion Superconductors, PrOs₄Sb₁₂ and UBe₁₃, *Journal of Physical Society of Japan*, 76 Supplement (2006) 201-203 (査読有).
- ⑭ M. Kawaguchi, H. Tou, M. Sera, 他 3 名, Sb NQR Studies of Ferromagnetism in Yb_xFe₄Sb₁₂ with x≈0.89, *Journal of the Physical Society of Japan* 75 (2006) 093702 (4 pages) (査読有).
- ⑮ M.-S. Kim, Y. Nakai, H. Tou, M. Sera, 他 3 名, Thermopower of CexR_{1-x}B₆ (R=La, Pr and Nd), *Journal of the Physical Society of Japan* 75 (2006) 064704 (7 pages) (査読有).

[学会発表] (計 15 件)

- ① 浅木謙治, 小手川恒, 藤秀樹, 他 4 名, 遍歴強磁性体LaFe₄As₁₂の圧力下NQR/NMRによる研究, 日本物理学会 2009 年 65 回年次大会 岡山大学津島キャンパス 3/20

- ② 大城理, 小手川恒, 藤秀樹, 他 4 名, 層状窒化物超伝導体 Li_xZrNCl の ^{15}N -NMR による研究, 日本物理学会 2009 年 65 回年次大会 岡山大学津島キャンパス 3/20
- ③ 浅木謙治, 藤秀樹, 他 5 名, 充填スクッテルダイト $\text{LaFe}_4\text{As}_{12}$ の NQR/NMR による研究, 日本物理学会 2009 年秋季大会 熊本大学黒髪キャンパス 9/25
- ④ 近藤晃弘, 谷田博司, 松村武, 藤秀樹, 他 3 名, $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ の IV 相への R (R=Pr, Nd) イオン添加効果, 日本物理学会 2009 年秋季大会 熊本大学黒髪キャンパス 9/26
- ⑤ 藤秀樹, 他 4 名, UBe_{13} の高磁場 NMR, 日本物理学会 2009 年秋季大会 熊本大学黒髪キャンパス 9/27
- ⑥ 大城理, 小手川恒, 藤秀樹, 他 5 名, 層状窒化物超伝導体 Li_xZrNCl の ^{15}N -NMR による研究, 日本物理学会 2009 年秋季大会 熊本大学黒髪キャンパス 9/28
- ⑦ H. Tou, NMR studies of Layered Nitride superconductors Li_xZrNCl and $\text{Li}_x(\text{THF})_y\text{HfNCl}$, The 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S-IX) Tokyo, Japan, September 7 to September 12, 2009
- ⑧ H. Tou, Odd-parity superconductivity in UPt_3 and UBe_{13} (招待講演), The international workshop "Novel Spin Pairing 2009 (NSP2009)", Kyoto, Japan, September 13th-16th, 2009.
- ⑨ 藤秀樹, UBe_{13} , UPt_3 の現状と今後の展開, 第 1 回新学術領域研究会「重い電子系の形成と秩序化」, 2009. 3. 9, 東京大学物性研究所
- ⑩ 栗井佳樹, 藤秀樹, 他 4 名, 重い電子系弱強磁性体 YbRhSb の Sb-NMR/NQR による研究, 日本物理学会 2008 年 9 月 20 日 岩手大学
- ⑪ 藤秀樹, UBe_{13} の Be-NMR Knight shift, 物性研究所短期研究会「重い電子系研究の新展開」, 2008. 7. 25, 東京大学物性研究所
- ⑫ 藤秀樹, $\text{PrO}_4\text{Sb}_{12}$ の超伝導: 経緯と重い電子状態について, 特定領域スクッテルダイト第 6 回研究会 2008 年 7 月 13 日 東京大学物性研究所
- ⑬ 稲岡慶彦, 藤秀樹, 他 3 名, スクッテルダイト超伝導体 $\text{PrO}_4\text{Sb}_{12}$ の Sb-NMR による研究, 日本物理学会第 62 回年次大会, 2007. 9. 21, 北海道大学
- ⑭ 藤秀樹, ほか 4 名, 単結晶 UBe_{13} を用いた

ナイトシフトと超微細相互作用の研究, 日本物理学会春季大会 2007. 3. 21, 鹿児島大学

- ⑮ H. Tou, Spin-Triplet Superconductivity in UBe_{13} : ^9Be -NMR studies (Oral), International Conference on Magnetism, 20- 25 Aug. 2006, Kyoto Japan, .

[その他]

研究室ホームページ情報

http://www.phys.sci.kobe-u.ac.jp/~wdweb/Tou_top.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤 秀樹 (TOU HIDEKI)

神戸大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 60295467

(2) 研究分担者

世良 政文 (SERA MASAFUMI)

広島大学・大学院先端物質科学研究科・教授

研究者番号: 40196978

(2008年度より分担者から外れる)

(3) 研究協力者

小手川 恒 (KOTEGAWA HISASHI)

神戸大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 30372684

(2008-2009)