

重い電子系超伝導体の低温でのNMRによる研究

姫路工業大学理学部助教授

小堀 洋

重い電子系超伝導体の低温での NMR による研究

1 研究の背景と目的

Ce, U を含む金属間化合物において発見された重い電子系で発生する超伝導は、単純なフォノンを媒介とする電子間相互作用によって生じた通常の s-波超伝導とは考えられず、引力の起源が磁気的なスピンの揺らぎを媒介として発生した異方的な p-波もしくは d-波の超伝導と考えられ、引力の解明は現在の物性研究の重要課題の一つになっている。

超伝導状態での核磁気共鳴 (NMR) は、ナイトシフトからスピン帯磁率の変化を通しクーパー対の対称性について調べる事ができ、また核スピン格子緩和時間(T_1)より超伝導エネルギーギャップの異方性に関して情報を得る事のできる有力な手法である。たとえば、ナイトシフトの大きな減少が検出されれば、クーパー対がスピン一重項である事の証明となり、また $1/T_1$ に T_c 直下でコヒーレンスピークが存在し低温で指数関数的に減少する (s 波超伝導)、あるいは T_c 直下で増大せずに低温で温度 (T) の冪に比例し減少する (p-, d-波の異方的超伝導) かで明確な区別ができる。

NMR を用いることにより物質の磁気的な性質についても (スペクトル、 T_1 から) 内部磁場の有無及びスピンの揺らぎ等についての情報が得られる。本研究で対象とする物質 UPd_2Al_3 (超伝導転移温度、 $T_c = 2.0$ K), URu_2Si_2 ($T_c = 1.2$ K) では、 UPd_2Al_3 で $0.85\mu_B$ の磁気モーメントが存在し、また URu_2Si_2 で $0.03\mu_B$ 程度の微小な磁気モーメントを持つ反強磁性が存在し、超伝導と共存する。反強磁性磁気秩序の詳細について、また超伝導との相互作用について調べることは重要な課題であると考えられる。

以上の課題を解決するために、上記の物質において、 ^{101}Ru , ^{29}Si , ^{27}Al 及び ^{105}Pd 等の核種の NMR あるいは核四重極共鳴 (NQR) 測定をヘリウム 3-ヘリウム 4 希釈冷凍機等を用い低温まで行った。

2 研究方法、研究内容

最高磁場 15 T の高磁場超伝導磁石を用い、測定対象の化合物 URu_2Si_2 , UPd_2Al_3 における、U を除きその他の元素の (通常測定が困難であると考えられている $^{99,101}Ru$, ^{105}Pd 核も含め) NMR 信号を観測する事に成功した。特に ^{101}Ru , ^{105}Pd 核について、NMR スペクトルの解析から核の持つ電気四重極相互作用の大きさを求めることができ、超伝導マイスナー状態における NQR 測定が可能になった。測定には、1.3 K 以上の温度ではヘリウム 4 クライオスタットを用い、1.3K 以下の温度ではヘリウム 3-ヘリウム 4 希釈冷凍機を使用した。NMR/NQR システムは本助成金で導入した信号発生器も組み込み自作した装置

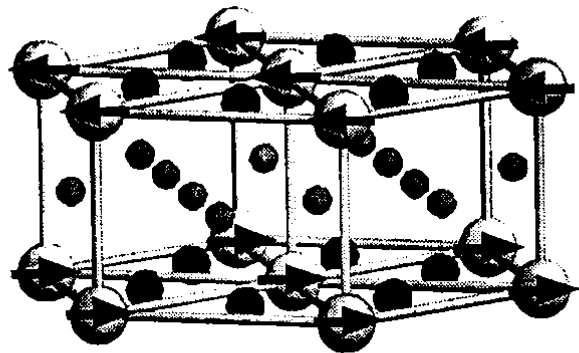
であり、0.5MHz から 300MHz の周波数帯域を持っている。以上の装置を用い、重い電子系超伝導体の常伝導及び超伝導状態における NMR/NQR 測定を行った。主要な結果を以下に示す。

3 研究結果

(3-1) UPd₂Al₃

UPd₂Al₃は第1図に示すように Hexagonal PrNi₂Al₃ 構造をもち、U と Pd 原子が同一平面内に存在し、また Al 原子は U-Pd 層の中間に存在している。この系でネール点 $T_N = 14.5$ K 以下で大きさ $0.85 \mu_B$ の磁気モーメントを持つ反強磁性磁気秩序（第1図）が発生している。

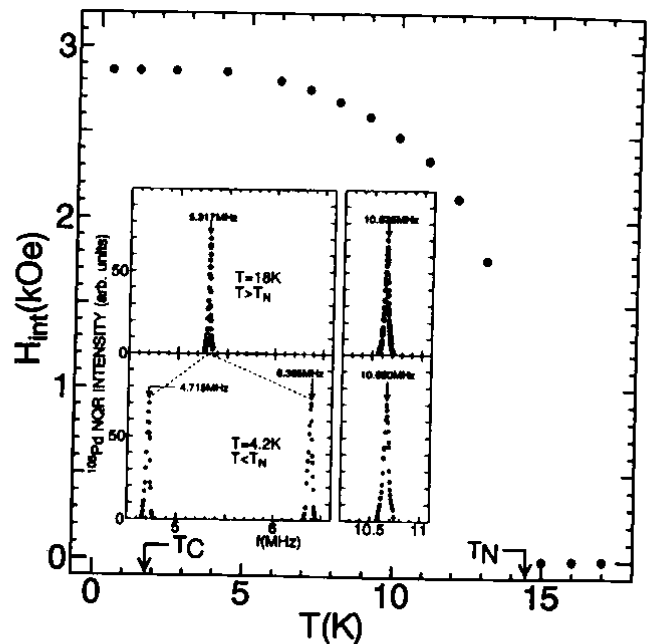
4.2K で観測された ²⁷Al, ¹⁰⁵Pd 核の NQR スペクトルは、結晶構造の対称性を反映し、²⁷Al 核では U からの磁場はキャンセルし零になり、¹⁰⁵Pd 核でのみ結晶 c 軸に対して垂直な方向に約 3 kOe の内部磁場が発生していることを示す（第2図）。得られた



第1図 UPd₂Al₃の結晶構造

Pd の内部磁場は非常に小さい値であり、このことから Pd が非磁性な電子状態にあり、また U の磁気モーメントによる Pd-4d 電子の分極が非常に小さいことが分かる。

UPd₂Al₃ の持つ重い電子系の性質は（磁性も超伝導も含め）主として U の 5f 電子に起因する。¹⁰⁵Pd 核において、U の磁気モーメントとの磁気的な結合は緩和現象をも支配し第3図に示すように、 $1/T_1$ の温度依存性は常磁性状態で温度変化せず、さらに T_N 近傍で臨界発散が起こる。他方反強磁性状態において内部磁場を受けない ²⁷Al 核では、 $1/T_1$ の温度依存性は ¹⁰⁵Pd 核とは異なり、常磁性状態で $1/T_1$ が T に比例し Fermi 液体的なふるまいを示す。¹⁰⁵Pd 核と ²⁷Al 核の



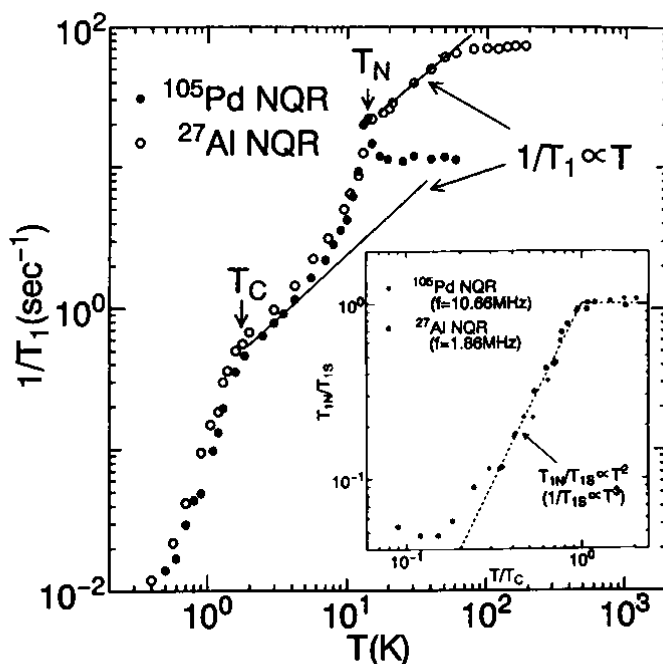
第2図 ¹⁰⁵Pd NQR スペクトルと内部磁場の温度変化

$1/T_1$ の違いは、各々のサイトのフォームファクターの違いにより、U の磁気モーメントの揺らぎのうち波数ベクトル $(0,0,1/2)$ の成分（中性子の非弾性散乱から大きな揺らぎが存在し、かつ常磁性状態でも短距離の相関が存在すると指摘されている）の影響を受けるか受けないかの差による。

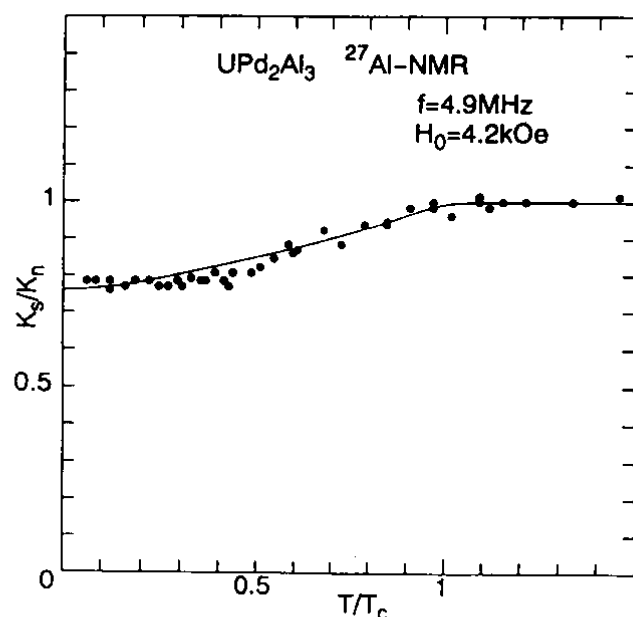
超伝導状態における ^{105}Pd 核と ^{27}Al 核の $1/T_1$ は第3図に示されている様に共に T_c 直下に超伝導コヒーレンスピークを持たず、低温では T^3 に比例した温度変化を示す。この結果は UPd_2Al_3 の超伝導エネルギーギャップに線状のノードを持つ大きな異方性が存在するためと解釈される。 T_c で $1/T_1$ を規格化すると、両方の核の緩和はまったく同じ温度変化を示し、Pd も Al も含んだ単一バンドが形成され、低温で系全体が異方的な超伝導状態になっている事が分かる。

次に ^{27}Al 核を用いて測定した超伝導状態でのナイトシフトの結果を第4図に示す。 T_c 以下で明確なシフトの減少が観測され、スピン帯磁率の変化よりクーパー対がスピン一重項状態になっている事が分かる。

以上の結果は UPd_2Al_3 において、異方的な d-波超伝導が発生し、U の磁気モーメントの M_Q , $Q=(0,0,1/2)$, を主成分とした反強磁性磁気秩序と共存していると理解される。超伝導状態における U の磁気モーメントの大きさの変化を NQR スペクトルの精密な測定から調べると、1%前後の減少しか観測されず、超伝導との相互作用は意外と小さい事が分かる。



第3図 ^{105}Pd と ^{27}Al の $1/T_1$ の温度変化

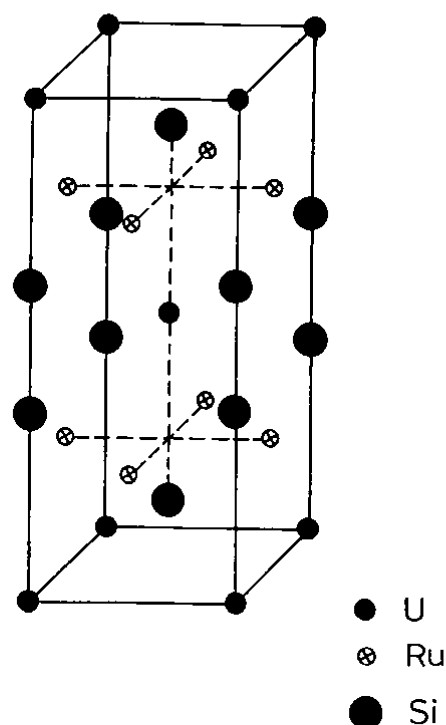


第4図 ^{27}Al の超伝導状態でのナイトシフトの温度変化

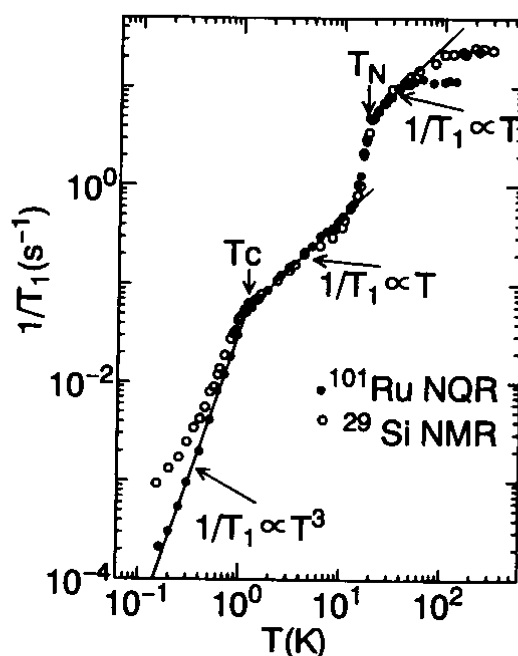
(3-2) URu₂Si₂

URu₂Si₂ は第5図に示すように Tetragonal ThCr₂Si₂ 型の結晶構造を持つ。この物質において、大きさが $0.03\mu_B$ の飽和磁気モーメントを持つ反強磁性磁気秩序が 17.5 K 以下の温度で発生し、1.2 K 以下で超伝導と共存している。飽和磁気モーメントが非常に小さい事を反映し、内部磁場の発生に伴う ²⁹SiNMR, ¹⁰¹RuNQR スペクトルの線幅の増加もしくは分裂は直接には観測されない。ただし、²⁹Si のスピンエコー減衰率 ($1/T_2$) には T_N 以下で減少が観測され、小さい内部磁場の発生の効果が現われていると考えられる。一方第6図に示すよ

うに、 $1/T_1$ は、²⁹Si、¹⁰¹Ru とともに T_N 以下で急激に一桁減少し、フェルミ面における伝導電子の状態密度が常磁性状態に比べて 40% と大きく減少している事を示している。フェルミ面での状態密度の急激な減少は比熱等の他の測定結果にも現れており、小さいモーメントの発生に起因する変化としては大きすぎる変化である。このため反強磁性以外に他に隠れた秩序の発生があるのではないかと考えられている。たとえば、5f 電子の四重極秩序の可能性も指摘されている。¹⁰¹RuNQR 共鳴周波数は電場勾配の変化を通し 5f 電子の電荷分布の変化を反映する。 T_N 付近で電荷分布に変化があれば、共鳴周波数に変化が期待されるが、第7図に 0.1 K か 150 K までの変化を示すように、17.5 K



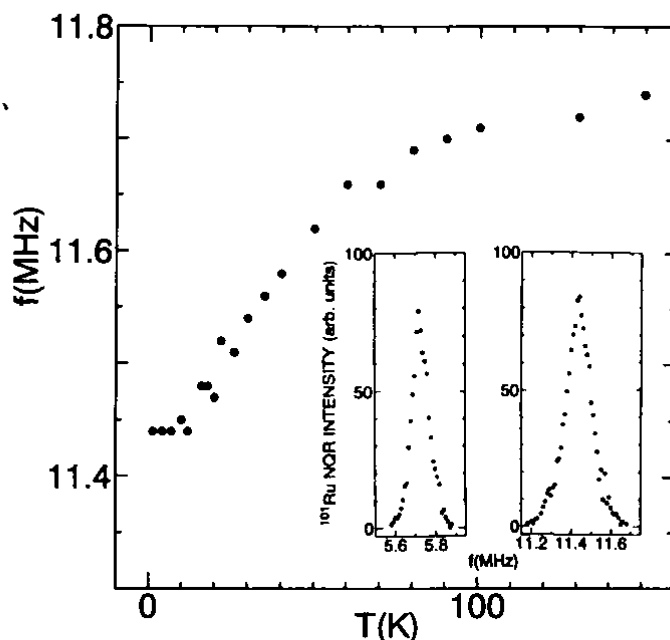
第5図 URu₂Si₂ の結晶構造



第6図 ²⁹Si と ¹⁰¹Ru の $1/T_1$ の温度変化

付近では急激な変化は観測されない。
依然としてフェルミ面の T_N での大きな変化の原因は不明である。

この系においても、 UPd_2Al_3 と同じように超伝導状態で、 $1/T_1$ は T_c 直下にコヒーレンスピークを持たず、また低温で T^3 に比例した温度変化をする。この結果は線状でノードを持つ異方的な超伝導エネルギーギャップが URu_2Si_2 で発生している事を示している。 ^{29}Si と ^{101}Ru 核で低温の温度変化が異なるが (^{29}Si の場合に T^3 からのずれが生じる)、 ^{29}Si 核が磁性不純物に敏感であるのに対して ^{101}Ru 核は磁気回転比が ^{29}Si の $1/5$ と小さいために、磁性不純物に対して鈍感であり、低温まで超伝導準粒子の励起に支配されるためである。



第7図 ^{101}Ru の電場勾配の温度変化

^{29}Si 核の超伝導状態でのナイトシフトの温度変化を測定したが、明確な減少は観測されない。このことがスピン三重項超伝導の発生を意味するのか、あるいはシフトが何かのパンプレック帯磁率を反映している為なのか、現在検討中である。

4 研究がもたらす効果及び波及効果

まず、本研究を通して重い電子系超伝導体 URu_2Si_2 、及び UPd_2Al_3 についての理解が深まったのは当然であるが、それ以外に本研究の遂行のため、(化合物においてなるべく多くの情報を得るため) $^{99,101}Ru$ 、及び ^{105}Pd 核の NMR/NQR 測定をおこなえた事は重要な進歩であると考えられる。これらの核種は、いままでほとんど研究対象にされてこなかった。本実験が可能になったのは、20T 近傍で安定に磁場を発生できる近年の高磁場超伝導磁石の進歩によるところが大きい。大きい電気四重極モーメントを持つ核種でも、強引に信号を観測する事が可能になった。NMR スペクトルの解析により、電場勾配の大きさが分かれば、どんなに原子核スピンの磁気回転比が小さくとも NQR 測定をおこなえる事を本研究は示している。

5 発表論文

- (1) Y. Kohori, K. Matsuda and T. Kohara: ^{29}Si NMR Study of Antiferromagnetic Superconductor URu_2Si_2 , J. Phys. Soc. Jpn **65** (1996) 1083.
- (2) K. Matsuda, Y. Kohori and T. Kohara: Existence of Line Nodes in Superconducting Energy Gap of Antiferromagnetic Superconductor URu_2Si_2 - ^{101}Ru NQR Study-, J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 679.
- (3) K. Matsuda, Y. Kohori and T. Kohara: Observation of ^{105}Pd NMR and NQR signals in the heavy-fermion superconductor UPd_2Al_3 , Phys. Rev. B **55** (1997) in press.