

^{29}Si 濃縮 超純良単結晶が可能にした URu_2Si_2 の高精度ナイトシフト測定

^{29}Si 同位体を高濃度に濃縮した超純良単結晶 URu_2Si_2 を用いた面内ナイトシフトの測定を行った。ウラン化合物 URu_2Si_2 は、遍歴多極子秩序と期待される新奇な電子状態を示すことで知られているが、それと共存する超伝導については未だ不明な点が多い。今回、非常に狭い線幅を持つ ^{29}Si NMR スペクトルにより達成された高解像度のナイトシフト測定から、超伝導転移に伴う面内スピン磁化率の変化が、理論的に予想されていたものよりはるかに小さいことを明らかにした。本成果は新奇な電子状態における特異な超伝導状態について手がかりを与えるものである。

超伝導状態では、“ゆらぎ”を媒介として超伝導電子対が形成される。従来の BCS 超伝導は、格子ゆらぎが媒介して超伝導電子対が形成されるが、これらの電子対は空間的に球対称である。一方、 $4f$ 電子や $5f$ 電子を含む強相関電子系では、電子系の磁気双(2)極子や軌道(4 極子)のゆらぎを媒介として、電子対が異方的に形成される。つまり、ある方向には電子同士に引力が働いて対形成するが、ある方向には相互作用が斥力的に働いて対形成しない、という非従来型の超伝導が見つまっている。こうした非従来型超伝導の発現には、常に超伝導近傍で生じる磁気・電子軌道秩序が鍵となっている。その点で、 $5f$ 電子系強相関化合物 URu_2Si_2 では興味深い超伝導が発現する。この化合物では、 $5f$ 電子が結晶格子の格子点に留まることなく遍歴していて、スピンと軌道が絡み合った“高次多極子秩序”を起こしているのではないかと期待されている。長らく、この秩序は“隠れた秩序”と呼ばれてきたが、本系の超伝導はこの“隠れた秩序”と共存する形で出現する。

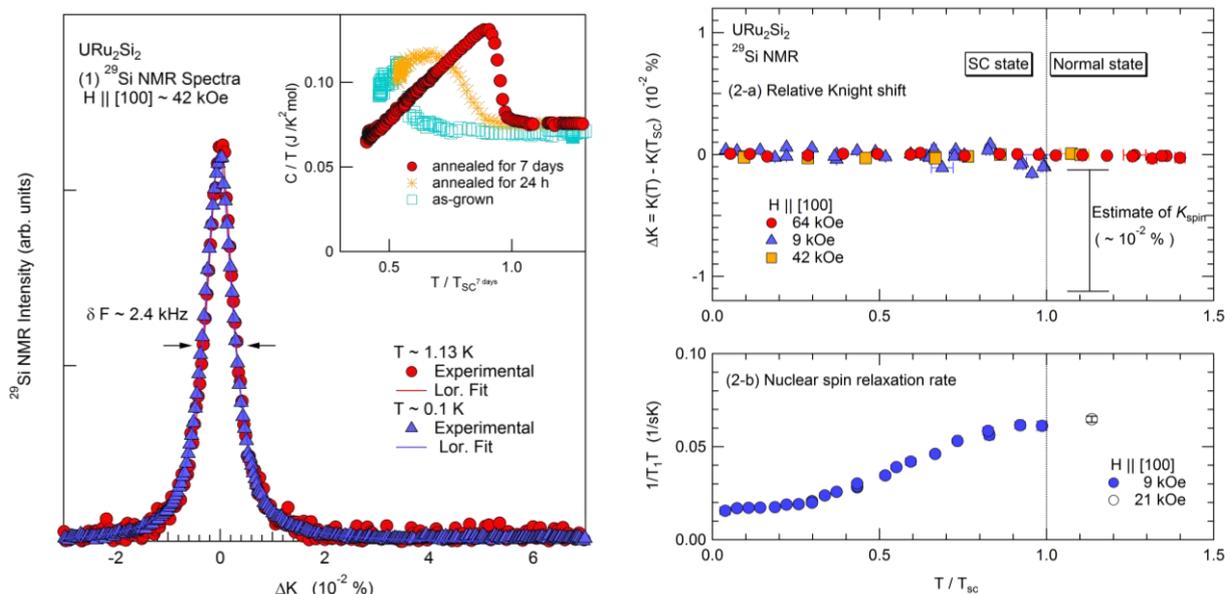


図. (1) 面内 ^{29}Si NMR スペクトル及び比熱[Ref. Y. Haga et al., Philos. Mag. B 94, 3672 (2014).] の温度依存性。本系は長時間アニールにより試料の質が向上することが知られているが、超伝導転移に伴う明確な比熱の飛びが本試料の純良な超伝導性を保証している。超伝導転移温度直上 $T = 1.13$ K ($> T_{\text{sc}} = 1.03$) 及び超伝導状態における $T = 0.1$ K ($< T_{\text{sc}}$) の ^{29}Si NMR スペクトルの重心位置及び線幅に明確な差は見られない。

(2-a) ナイトシフト及び(2-b)核磁気緩和率 $1/T_1T$ の温度依存性。超伝導転移温度以下で明確な変化を見せる T_1 に反し、面内ナイトシフトに変化は見られない。

一般に、非従来型超伝導の機構解明に向けて、異方的な超伝導秩序変数を決定することがまず必要となる。 URu_2Si_2 超伝導の電子軌道成分に関しては、近年、純良な単結晶試料を用いた比熱測定

や熱伝導測定から、超伝導ギャップには水平ラインノード及びポイントノードが存在することが示された。一方、超伝導電子対のスピンの成分に関しては、低温における超伝導上部臨界磁場が抑制されることから、いわゆるパウリ常磁性効果が大きいと考えられ、スピンの反平行に揃う電子対形成をするスピン一重項超伝導、と考えられてきた。また近年、Kerr 効果、磁気トルク、 μ SR 測定などから時間反転対称性の破れも指摘され、これらの結果から、超伝導電子対はカイラル d 波対称性をもつことが有力視されている。

しかし、超伝導スピン対称性についての実験的整合性はとられていない。スピン一重項超伝導で要求される核磁気共鳴(NMR)実験におけるナイトシフトの減少が未だ検出されていないためである。超伝導状態のナイトシフト測定は約 20 年前に小堀氏らによって試みられていた (Y. Kohori, K. Matsuda, and T. Kohara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1083 (1996).)。しかし、粉末多結晶試料を用いたために、ナイトシフト分解能が超伝導転移に伴う予想変化量 ($\sim 0.01\%$) と同程度になり、確定的な結論は得られていなかった。そのため、純良単結晶を用いた高分解能のナイトシフト測定が望まれていた。

最近、日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センターの研究グループは、 ^{29}Si 同位体を高濃度に濃縮した超純良単結晶を用いて面内ナイトシフトの測定を行った。非常に狭い線幅を持つ ^{29}Si NMR スペクトルにより達成された高解像度のナイトシフト測定 ($\sim 0.001\%$) は、過去予想されていたスピン磁化率の変化 ($\sim 0.01\%$) を十分に捉えられるものである。しかしそれでもなお、超伝導転移に伴う面内ナイトシフトに有意な変化が見られないことを示した。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 *Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)* の 2016 年 7 月号に掲載された。

これは、スピン一重項超伝導が生じているとすると、今回測定した磁化困難軸方向のスピン磁化率は従来の予想よりも遥かに小さいことを意味している。言い換えると、隠れた秩序下において、電子のスピン磁化率は、非常に強い 1 軸異方性をもっていることを意味する。超伝導対形成の機構解明への手がかりとなるとともに、隠れた秩序状態に対する新たな情報となり得る。あるいは、電子のスピン磁化率に異方性がないとすれば、スピンの平行に揃う電子対形成をするスピン三重項超伝導を示唆する可能性も秘める。その場合、上部臨界磁場において見られているパウリ常磁性効果的振舞いを矛盾なく説明しなくてはならず、新たな理論構築が必要となる。今後の進展に期待したい。

原論文

No Detectable Change in In-Plane ^{29}Si Knight Shift in the Superconducting State of URu_2Si_2
Taisuke Hattori, Hironori Sakai, Yo Tokunaga, Shinsaku Kambe,
Tatsuma D. Matsuda, and Yoshinori Haga, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 073711 (2016).

問合せ先：服部 泰佑（日本原子力研究開発機構）