



重い電子系超伝導体UPt₃およびCDWと共存する超伝導体LaPt₂Si₂についての核磁気共鳴法を用いた微視的研究

青山, 泰介

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2019-03-25

(Date of Publication)

2021-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第7436号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1007436>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



(別紙様式 3)

論文内容の要旨

氏名 青山 泰介

専攻 物理学

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

重い電子系超伝導体 UPt_3 および
 CDW と共存する超伝導体 $LaPt_2Si_2$ についての
 核磁気共鳴法を用いた微視的研究

指導教員

藤 秀樹 教授

本博士論文では、重い電子系超伝導体 UPt_3 および電荷密度波 (CDW) 共存する超伝導体 $LaPt_2Si_2$ の基底状態について、核磁気共鳴法 (NMR) により微視的電子状態を調べた研究成果を報告する。本文第 1 章と第 2 章では全体の背景及び実験手法について説明したのち、第 3 章では UPt_3 の奇パリティスピン三重項超伝導機構に対する研究成果を、第 4 章では $LaPt_2Si_2$ の CDW 転移機構に対する研究成果を報告し、第 5 章は全体のまとめとしている。以下で第 2 章と第 3 章それぞれの物質ごとに研究の概要を述べる。 UPt_3 に関しては、(3-1) 多重超伝導相をもたらす Symmetry Breaking Field としてこれまで理論的に考えられてきた面内反強磁性秩序 (ゆらぎ) は微視的な観点から否定されること、(3-2) クーパー対のスピン軌道相互作用が弱いスピン三重項超伝導状態が実現されていること、(3-3) かねてより理論的に予言されてきた非 Kramers 結晶場基底状態が実現している可能性が高いことを指摘した。また $LaPt_2Si_2$ に関しては、(4-1) CDW が理論的に予測されていた Pt1-5d バンドで部分的に生じていること、(4-2) 超伝導も Pt1-6s バンドが主体で生じている可能性があり、超伝導と CDW がマルチバンド的に共存していることを指摘した。

第 3 章では重い電子系超伝導体 UPt_3 の NMR による研究をまとめた。 UPt_3 は 1984 年に発見された長い歴史を持つ超伝導体である。温度-磁場相図上において多重超伝導状態が確認されていることから、縮退した超伝導秩序変数を持つ奇パリティスピン三重項超伝導状態が実現していると考えられており、その超伝導秩序変数の決定が未だ成されていない超伝導体である。この秩序変数の決定に対して重要な役割を果たす、(3-1) 多重超伝導を引き起こす Symmetry Breaking Field (SBF) の起源、(3-2) クーパー対の感じるスピン軌道相互作用 (SOI) の大きさ、(3-3) UPt_3 の結晶場基底状態についての研究成果を報告する。

(3-1) の SBF の起源に関しては、先行研究の中性子散乱実験において、 $T_N = 5$ K 以下で観測された $q = (0.5, 0, 1)$ の面内反強磁性秩序、またはそのゆらぎが有力視されてきた。本研究で我々が測定した NMR-Knight shift およびスピン格子緩和率 $1/T_1$ の異方性は、 $T_N = 5$ K 以下では秩序やゆらぎの異方的な増大を特徴づける変化を示さず、10 K 以下では面内異方性がほとんど消失し、Fermi 液体的振る舞いを示すことが明らかとなった。このことは Kondo コヒーレンス温度が 10 K 程度であり、面内反強磁性は微視的観点から否定されることを意味する。つまり、現在有力視されている面内反強磁性による SBF への役割を否定するものである。(3-2) のクーパー対の SOI の大きさに関しては、比熱や熱伝導率の磁場依存性からコアの準粒子の寄与やドブラー効果の寄与、混合状態の反磁性効果を考慮した解析を行い、強い SOI を仮定した場合に予想される NMR-Knight shift の磁場依存性が、実験結果と矛盾し、むしろ弱い SOI の振る舞いと一致することを示した。また H_{c2} 近傍の NMR スペクトルに関しても、強い SOI の下で期待されるドブラー効果の影響が確認されないことから、 UPt_3 において、クーパー対の感じる SOI が弱い奇パリティスピン三重項超伝導状態が実現していることを指摘した。(3-3) の UPt_3 の結晶場基底状態に関しては、 UPt_3 の U の f 電子数が 2 に近いことが光電子分光実験で指摘されており、非 Kramers 結晶場基底状態が実現している可能性が指摘されてきた。一方で、U の 5f 電子の強い遍歴性から、局在結晶場解析では UPt_3 の物性は説明できていない。本研究において、高温の NMR-Knight shift や $1/T_1$ の

振る舞いは、U の 5f 電子が局在描像で扱えることを示しており、10 K 以下で重いフェルミ液体状態となることを明らかにした。重いフェルミ液体状態では高温の局在的振る舞いを反映し、 $H \rightarrow 0$ に外挿した Knight shift のスピン成分 K_{spin} の振る舞いが、Kramers 結晶場基底状態において予想される $K_{\text{spin}} \rightarrow 0$ とならないことから、 UPt_3 における結晶場基底状態が非 Kramers 基底状態であることを強く示唆する結果を得た。

第4章では、電荷密度波 (CDW) との共存が確認されている超伝導体 LaPt_2Si_2 の NMR による研究をまとめた。この物質は、2013 年に発見された比較的新しい超伝導体であり、 CaBe_2Ge_2 型の準二次元結晶構造を形成している。特に、2種類の Pt_2Si_2 で構成された伝導層 (Pt1 層、Pt2 層) を有する特徴を持っている。この伝導層のどちらにおいて CDW と超伝導が生じているのか、どのバンドが主体となって CDW と超伝導が生じているのかに関しては、第一原理バンド計算による理論的予想がされていたものの、実験的に明らかとなっていなかった。この CDW と超伝導に対して、(4-1)CDW が生じている伝導層およびバンド、(4-2) 超伝導が生じている伝導層およびバンドに対する研究成果を報告する。

(4-1) の CDW に関しては、先行研究の第一原理バンド計算において Pt1-5d バンドが主体となって生じていることが指摘されていた。本研究では Pt1 と Pt2 それぞれの NMR-Knight shift とスピン格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性を測定した。まず、Pt1 においてのみ温度依存性が見られたことから、CDW は Pt1 層で生じていることを明らかにした。また、その温度依存性を解析することで、高温領域におけるフェルミ面近傍の幅の狭いエネルギーバンドの存在および、CDW 転移温度以下における一次転移的なエネルギーギャップの形成を示唆する結果を得た。この結果は、Pt1 層の Pt1-5d バンドが主体となって CDW が生じていることを示す。(4-2) の超伝導に関しては、先行研究の第一原理バンド計算において、Pt1 のバンドが主体となっていることが指摘されていた。本研究において CDW 転移温度以下においても依然として Knight shift と $1/T_1$ 双方の値が Pt2 よりも Pt1 のほうが大きいことが明らかとなった。これは Pt1 バンドの部分状態密度は Pt2 バンドよりも大きいことを意味しており、BCS 理論に従って考えると、Pt1 バンドが主体となって超伝導と CDW が生じていることを示唆する結果を得た。またその温度依存性を解析することで、CDW 転移温度以下において、Pt1 の部分状態密度を形成しているのが Pt1-6s バンドであることを示唆する結果を得た。この結果は、Pt1 層の Pt1-6s バンドが主体となって超伝導が生じていることを示唆する。これらの実験結果は LaPt_2Si_2 においては超伝導と CDW がマルチバンド的に共存していることを指摘する。ただし H_{c2} の関係上、超伝導領域内での NMR を行うことができておらず、これに関しては今後の課題として残った。

氏名	青山 泰介		
論文 題目	重い電子系超伝導体 UPt_3 および CDW と共存する超伝導体 LaPt_2Si_2 についての核磁気共鳴法を用いた微視的研究		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	藤 秀 樹
	副査	教授	播 磨 尚 朝
	副査	准教授	小 手 川 恒
	副査		
			印
			印

要 旨

物性物理学は物質中に展開する多様な現象がどのような相互作用を起源とするかを明らかにする学問である。その中で超伝導研究の歴史は古く、1911 年の Heike Kamerlingh Onnes による Hg における超伝導発見にまでさかのぼる。これ以降、1970 年初頭までに発見された超伝導体は、非磁性原子のみからなる超伝導体であり従来型の超伝導と呼ばれている。1957 年に J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer が、電子格子相互作用を引力として二電子が波数空間で対をつくった Cooper pair が超伝導の本質であるという超伝導理論 (BCS 理論) を構築し、超伝導発現機構は解決したかに思われた。しかし、この理論では説明できない超伝導が多数見つかっている。たとえば、伝導電子有効質量が電子質量の数百倍にもなる重い電子系において発現するスピン三重項超伝導体などである。この超伝導体では、クーパ対を形成する電子が重い電子であり、その重い電子の起源自体、従来の BCS 超伝導では超伝導対破壊効果を導くクーロン斥力によるものである。また、BCS 超伝導体と考えられている超伝導体においてさえ、その物性が従来の BCS 理論では説明できない超伝導体がいくつか見つかっている。BCS 超伝導体は、前述の通り電子格子相互作用を起源とするが、同じ電子格子相互作用が起源であり実空間での秩序である電荷密度波 (CDW) と超伝導が共存する超伝導体が見つかっている。本研究は、微視的研究手法である核磁気共鳴 (NMR) 法ならびに核四重極共鳴 (NQR) 法を主たる研究手法とし、超伝導多重相を示す重い電子スピン 3 重項超伝導体 UPt_3 の異常な超伝導状態、および互いに競合関係にある CDW と BCS 超伝導が共存する超伝導体 LaPt_2Si_2 の異常な常伝導状態に焦点を当て原子レベルの微視的な視点からそれらの物性研究を行ったものである。

本論文の構成は 5 章からなる。

第 1 章全体の背景

従来型超伝導と非従来型超伝導について、超伝導と対パリティ、超伝導秩序変数について概略が記載されている。

第 2 章 全体の実験原理と装置

研究方法として、本研究での主たる実験手法である核磁気共鳴法 (NMR) の原理について記述している。

第 3 章 重い電子系超伝導体 UPt_3

この章は UPt_3 の超伝導秩序変数に関する NMR による研究成果が述べられている。 UPt_3 は 1984 年に発見された長い歴史を持つ超伝導体である。温度-磁場相図上において多重超伝導状態が確認されていることから、縮退した超伝導秩序変数を持つ奇パリティスピン三重項超伝導状態が実現していると考えられており、その超伝導秩序変数の決定が未だ成されていない超伝導体である。この秩序変数の決定に対して重要な役割を果たす(1) 多重超伝導を引き起こす Symmetry Breaking Field (SBF) の起源、(2) クーパー対の感じるスピン-軌道相互作用 (SOI) の強さ、(3) UPt_3 の重い電子状態について明らかにするために、高温 70K ~ 最低温度

氏名	青山 泰介
<p>35mK までの Pt サイトの NMR 実験を行った。単結晶 UPt_3 においてこれほどの広い温度範囲での NMR 測定は世界初である。ナイトシフトおよびスピン格子緩和率が、10K 以上の温度で面内の局所磁気異方性の検出に成功している。この局所磁気異方性は、10K 以下で消失し、等方的になることを明らかにした。一方、中性子散乱で指摘されていた 5K の磁気秩序に関する異常は検出されず、超伝導多重相の起源は反強磁性秩序（ゆらぎ）では説明できないことを明らかにした。結晶構造に関する先行研究とあわせ、SBF の起源は磁気秩序ではなく結晶構造の六方晶からの低下によると予測している。また、超伝導状態での NMR ナイトシフトの測定およびその詳細な解析から、クーパー対の感じる SOI が弱いことを明らかにし、重い電子状態は非クラマース基底に起源を持つ状態であることを明らかにした。これらから、秩序変数は弱い SOI での Eu 対称性をもつスピン三重項超伝導状態であると結論づけている。UPt_3 単結晶試料を用いた高磁場 NMR 研究は、世界的にみても唯一の研究であるだけでなく、30 年以上未解明であった UPt_3 の研究を大きく前進させる成果であり、その学術的意義は大きい。</p>	
<p><u>第 4 章 CDW と共存する超伝導体 $LaPt_2Si_2$</u></p> <p>この章では、電荷密度波(CDW) 共存する超伝導体 $LaPt_2Si_2$ の基底状態について NMR により微視的電子状態を調べた成果を報告している。この物質は、2013 年に発見された比較的新しい超伝導体であり、$CaBe_2Ge_2$ 型の準二次元結晶構造を形成している。特に 2 種類の Pt_2Si_2 で構成された伝導層(Pt1 層、Pt2 層) を有する特徴を持っている。超伝導と CDW の共存は、ちがう伝導層で生じていると考えられていた。第一原理バンド計算からは CDW と超伝導は同じ Pt1 層で生じていると予想がされていたものの、実験的には未解明であった。CDW と超伝導の共存状態に関し微視的な観点から明らかにするため、単結晶 $LaPt_2Si_2$ の Pt-NMR 実験を行っている。本研究から 2 種類の Pt1 サイトと Pt2 サイトに起源を持つ 2 種類の NMR ラインの存在を明らかにし、$CaBe_2Ge_2$ 構造に特徴的なであることを明らかにした。ナイトシフトおよびスピン格子緩和率の温度依存性から、Pt2 サイトでは CDW は起こっておらず、Pt1 サイトにおいてのみ 110K 以下で CDW 転移が起きていることを明らかにした。2 バンドモデルを用いた解析から、CDW は Pt1-5d バンドで部分的に生じていることを明らかにした。さらに、CDW 転移後の Pt1 サイトの部分状態密度は依然として Pt2 より高い状態であることを明らかにし、超伝導も Pt1-6s バンドで生じている可能性を指摘した。BCS 超伝導体でも、多バンドにおいて CDW と超伝導がマルチバンド的に共存しうると実験的に明らかにしたことは、学術的に重要な成果であるといえる。</p>	
<p><u>第 5 章 全体のまとめ</u></p> <p>本章では、3 章～5 章までの研究の成果をまとめている。</p> <p>本論文は、特異な超伝導多重相を有する重い電子スピン三重項超伝導体 UPt_3 および CDW と超伝導が共存する BCS 超伝導体 $LaPt_2Si_2$ の 2 つに対し、微視的プローブである NMR/NQR 法の特長を生かし、その基底状態の研究を行ったものである。前者の UPt_3 では、クーパー対のスピン軌道相互作用が弱いスピン縮退をもつスピン三重項秩序変数が多重相図の起源であることを明らかにした。この研究成果は 30 年以上にわたって未解明であった重い電子スピン三重項超伝導体の秩序変数を決定する上で極めて価値ある成果である。また、後者の $LaPt_2Si_2$ において、BCS 超伝導体でも、多バンドであれば CDW と超伝導がマルチバンド的に共存しうると実験的に明らかにしたことは、学術的に重要な成果であるといえる。</p> <p>以上、本論文は、重い電子スピン三重項超伝導体と CDW と超伝導が共存する超伝導体という 2 つの従来の BCS 超伝導機構では説明できない超伝導体の基底状態を明らかにした研究として価値ある集積であるものと認める。</p> <p>よって、学位申請者の青山泰介は、博士（理学）の学位を得る資格があると認める。</p>	