

強相関電子系物質の核磁気共鳴

—非従来型(異方的)超伝導体研究への応用—

京都大学大学院理学研究科 石田憲二

概要

現在、核磁気共鳴(nuclear magnetic resonance: NMR)実験は物性研究の基礎的な測定の一つとなっている。NMR は原子核スピンの共鳴を通して電子スピンの情報を得る実験手法である。ここで重要となるのが、原子核スピン(I)と電子スピン(S)の相互作用(超微細相互作用 $A\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$)であるが、この相互作用は物理の基礎的な内容で支配され、最もシンプルな相互作用である。NMR 測定では、電子が原子核位置に作り出す磁場や低エネルギーの“磁気ゆらぎ”を精度よく測定することが出来るため、磁性体や超伝導体の研究には特に有効である。

今回の集中ゼミでは、NMR の原理や基礎的な内容を概説した後、磁性体や超伝導体研究への応用について、筆者たちが最近行っている鉄系超伝導体やウラン系強磁性超伝導体の実験結果を紹介する。

§1 はじめに

核磁気共鳴 (NMR) 実験は、物性物理や有機・無機化学の分野に限らず、広く科学、工学、医学などの幅広い分野に応用されている。これは NMR では物質を構成している原子核スピンを測定対象とし、核スピンを通して原子核まわりの電子状態を微視的に知ることが出来ることに由来している。また NMR では測定試料に直接端子等をつける必要もなく、測定に用いる電磁波のエネルギーは温度に換算するとミリケルビンオーダーの低エネルギーのため、物質の本質を損なうことなく測定できる利点も大きい。

NMR の原理を理解するには量子力学の知識は欠かせない。しかし逆に量子力学を学べば核スピン系は量子力学の絶好の演習の場となり、その有用性を感じる事が出来る。名著として名高い C. P. Slichter の「Principles of Magnetic Resonance」は、量子力学の物性研究への応用を感じる事の出来る価値ある教科書であり、NMR の研究者以外の方も勉強されることを勧める[1]。また現在 NMR の研究者には、強相関電子系物質における NMR 研究を解説した「遍歴電子系の核磁気共鳴」は有用な教科書となっている[2]。

夏の学校でも 2009 年に瀧川仁氏による「核磁気共鳴法とその固体物理学への応用」の講義がなされ、物性研究における NMR 研究の特徴が著者の実験例に基づき詳しく紹介されている。そのテキストには NMR 原理、固体中の超微細相互作用、NMR を通してわかる電子系の静的、動的性質が簡潔にまとめられている。NMR 実験の意味する結果、有用性を身近に感じる事の出来る解説書となっており、是非一読することをお勧めする[3]。

ここでは、その中でも今回の集中ゼミで紹介する NMR 実験を理解するために必要な NMR の基礎知識について概説を行う。

§ 2 NMR の概説 [1-5]

2.1 静的情報(ナイトシフト)

今、原子核スピンのスピン角運動量を $\hbar\mathbf{I}$ 、その磁気モーメントを $\boldsymbol{\mu}_n$ とすれば、比例定数として磁気回転比 γ は定義され、 $\boldsymbol{\mu}_n = \gamma_n \hbar\mathbf{I}$ となる。今、核スピンの静磁場 \mathbf{H}_0 の下に置かれたとき Zeeman 相互作用は、

$$\mathcal{H}_Z = -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{H}_0 = -\gamma_n \hbar\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0 \quad \text{である。}$$

ただし、固体の中の原子核は孤立して存在しているわけではなく、例えば金属の場合では伝導電子のスピンと相互作用をしている。この核スピン (\mathbf{I}) と電子スピン (\mathbf{S}) 間の相互作用を超微細相互作用と呼び、結合定数 A を用いて、

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} = \mathbf{A}\mathbf{I} \cdot \mathbf{S} = A I_z S_z + \frac{1}{2} A (I_+ S_- + I_- S_+)$$

と表される。

したがって原子核スピンに対する有効ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} = -\gamma_n \hbar\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0 + \mathbf{A}\mathbf{I} \cdot \mathbf{S} = -\gamma_n \hbar\mathbf{I} \cdot (\mathbf{H}_0 - \mathbf{A}\mathbf{S}/\gamma_n \hbar) = -\gamma_n \hbar\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_{\text{res}} \quad \text{となり、}$$

原子核の感じる局所磁場 \mathbf{H}_{res} は超微細相互作用のため変化を受ける。 \mathbf{H}_{res} を時間に関して平均値とゆらぎ成分に分解すると $\mathbf{H}_{\text{res}} = \langle \mathbf{H}_{\text{res}} \rangle + \delta \mathbf{H}_{\text{res}}$ と表され、第一項は静的な磁場を与え共鳴磁場のシフトを生み、第二項は緩和現象を引き起こす。

電子スピンの起因するシフトはナイトシフトと呼ばれ、測定条件により以下のように定義される。

$$\begin{aligned} K &\equiv \left(\frac{\omega_{\text{res}} - \omega_0}{\omega_0} \right)_{H_0 = \text{const.}} = \left(\frac{H_0 - H_{\text{res}}}{H_{\text{res}}} \right)_{\omega_0 = \text{const.}} \\ &= \frac{A \langle S \rangle}{\gamma_n \hbar H_0} = \frac{A}{\gamma_n \hbar g \mu_B N_A} \chi \equiv \frac{A_{\text{hf}}}{\mu_B N_A} \chi \end{aligned}$$

ここで ω_{res} 、 H_{res} は測定物質の共鳴周波数、磁場、 ω_0 、 H_0 は標準 ($K=0$) 物質の共鳴周波数、磁場であり $\omega_0 = \gamma_n H_0$ の関係が成り立っている。 $\langle S \rangle$ を外部磁場のもとのスピン成分の熱平均値、 χ は 1 モルあたりの磁化率で、アボガドロ数 N_A を使い、 $\chi \equiv M/H = g \mu_B \langle S \rangle N_A / H$ と表される。また通常 $A/g\gamma_n \hbar$ を A_{hf} と定義し直している。このようにナイトシフトは核位置での静的な局所スピン磁化率に比例する物理量である。通常金属物質では、磁化率 χ はフェルミ面の状態密度 $N(E_F)$ に比例するパウリ磁化率 $\chi = g \mu_B^2 N(E_F) N_A$ に支配されており、このためナイトシフトは $K = A_{\text{hf}} \mu_B N(E_F)$ となり、 $N(E_F)$ に温度変化がない場合はナイトシフトに温度変化は見られない。

ナイトシフトによるスピン磁化率の測定の長所として、不純物相の磁化率の影響を受け

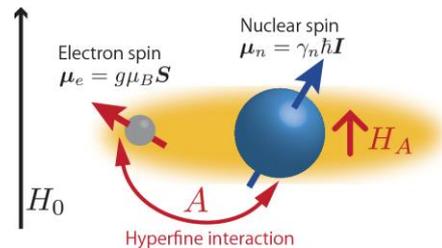


図 1: 核スピンと電子スピン間の超微細相互作用の概念図

ない点が挙げられる。巨視的磁化率測定では、キュリー的な温度依存性を示す少量の不純物相によって主相の磁化率の温度依存性がマスクされてしまうといったことがよくある。しかし NMR 測定では、主相と不純物相からの信号を分けて測定が出来るので、それぞれの温度依存性を分離して測定できることもある。

また磁気秩序温度以下では、多くの場合磁気秩序モーメントが核の位置に新たに内部磁場を作る。この内部磁場の影響で共鳴線は分裂やシフト、幅の広がりを起こす。スペクトルの変化は磁気構造の情報を与え、内部磁場の温度依存性は磁気モーメントの温度依存性を示している。したがって磁気秩序温度以下の共鳴線を調べることにより、磁気秩序の秩序変数に関する情報がえられる。

2.2 動的情報 (核スピン-格子緩和率 $1/T_1$)

静的な磁場が共鳴線のシフトを生むのに対し、磁気ゆらぎ成分は電子スピンと核スピンの交換相互作用を通して核スピンの緩和現象を引き起こす。核スピンの Zeeman エネルギーは電子スピンのエネルギーに比べ無視できるほど小さいので、核スピンの緩和による電子系への影響は一般に考えなくてよい。

時間依存する摂動の式より核スピン格子緩和率($1/T_1$)は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2 A_{\text{hf}}^2}{2} \int_0^\infty \langle S_+(\tau) S_-(0) \rangle \exp(i\omega_0 \tau) d\tau \quad \text{と表される。}$$

ここで $\langle S_+(\tau) S_-(0) \rangle$ は量子化軸に垂直成分の $t=0$ と $t=\tau$ の間のスピン相関関数であり、 ω_0 は NMR の共鳴周波数である。したがって $1/T_1$ の物理量はスピンドイナミクス NMR 周波数に対するフーリエ成分に比例しており、NMR 周波数は数 10 MHz の低周波であるので、スピンゆらぎの低エネルギー成分を見ていることはお分り頂けるであろう。

通常金属の場合、核スピンの反転は、フェルミ面近傍の電子の $|k \uparrow\rangle$ の始状態から $|k' \downarrow\rangle$ の終状態への散乱により引き起こされ、この場合 $1/T_1$ は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2 A_{\text{hf}}^2}{2} \int_0^\infty N(E_i) f(E_i) N(E_f) (1 - f(E_f)) dE_i dE_f \quad \text{と表される。}$$

ここで $f(E)$ はフェルミ分布関数であり、 $E_i - E_f = \hbar\omega_0 \sim 0$ である。 $f(E)(1 - f(E)) \approx k_B T \delta(E - E_F)$ であるので、 $1/T_1 \sim \gamma_n^2 A_{\text{hf}}^2 N(E_F)^2 k_B T$ となり、 $1/T_1$ の測定が金属状態の状態密度 $N(E_F)$ に関する情報を与えることはわかるであろう。前述のナイトシフト K の値を用いれば、単純金属では $T_1 T K^2 = \mu_B^2 / \pi k_B \hbar \gamma_n^2 \equiv S_0$ となり核種のみによる一定値を取り、 $1/T_1$ は温度 (T) に比例する。(コリンハ則)

また $1/T_1$ の表式において、 A_{hf} をスピンの波数 q のフーリエ成分で表し、揺動散逸定理を用いることにより

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2}{2} \sum_q |A_{hf}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \langle S^+(\tau) S^-(0) \rangle \exp(i\omega_0 \tau) d\tau = \frac{\gamma_n^2 k_B T}{\mu_B^2} \sum_q |A_q|^2 \chi_{\perp}''(q, \omega_0) \Big|_{\omega_0 \neq 0}$$

と表される。 $\chi_{\perp}''(q, \omega)$ は動的磁化率の虚数部分で量子化軸に垂直成分である。この式は金属、絶縁体にかかわらず成り立つ式である。この式からわかるように $1/T_1$ の物理量は、スピンゆらぎの低エネルギー成分の q 積分を核サイトの形状因子を乗じて見ていることに相当する。一見すると $1/T_1$ はスピンゆらぎの q 積分であり、波数空間に関する情報が得られないと思われるが、静的スピン磁化率 [$\chi(q, \omega) = \chi(0, 0)$] に比例するナイトシフト K と比較することや、スピン相関に関して異なる形状因子を持つ他の核サイトの $1/T_1$ の測定、同じ核サイトでも $1/T_1$ の異方性を測定することにより、 q 空間の情報は得ることが出来る。動的磁化率の低エネルギーの波数空間の構造を知ることは、どのような磁気秩序が起こっているのかを考えるにあたり重要な情報を与えるので、磁気秩序近傍での $1/T_1$ の測定の重要性もお分かりいただけるであろう。

Moriya, Takahashi, Ueda *et al.* によって発展を遂げたスピンゆらぎの理論では[6]、動的磁化率を磁気臨界点の波数ベクトル ($q = Q$) の周りで展開し

$$\frac{1}{\chi(Q+q, \omega)} = \frac{1}{\chi(Q)} + Aq^2 - iC \frac{\omega}{q^{\theta}} \quad \text{と表し、}$$

磁気秩序近傍の $1/T_1$ の振る舞いについて、強磁性秩序[FM ($Q=0$)、 T_C : キュリー温度]、反強磁性秩序[AFM ($Q=Q_{AF}$)、 T_N : ネール温度]に分け、磁気相関の次元も取り入れて議論した。表 1 にそれぞれの場合の臨界点近傍における $1/T_1$ と電気抵抗(ρ)の温度依存性をまとめている。他の物理量の振る舞いやスピンゆらぎの詳しい解説は文献を参照いただきたい[7]。

表 1: スピンゆらぎの理論から期待される磁気秩序近傍での $1/T_1$ と電気抵抗 ρ の温度依存性

	FM ($Q=0$)		AFM ($Q \neq 0$)	
	3D	2D	3D	2D
$1/T_1 \propto$	$T/(T-T_C)$	$T/(T-T_C)^{3/2}$	$T/(T-T_N)^{1/2}$	$T/(T-T_N)$
$\rho \propto$	$T^{5/3}$	$T^{4/3}$	$T^{3/2}$	T

2.3 電気四重極相互作用と核四重極共鳴(NQR)

今、核スピン (I) が 1 より大きな半整数で核四重極モーメント (eQ) を持つ原子核を考えよう。結晶中では原子核を取り巻く周りのイオンの電荷やオンサイトの電子により核の位置に電場勾配 V_{zz} が作られる。この核位置の電場勾配と核の持つ核四重極モーメントとの間に

$$\mathcal{H}_{eqQ} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2) \right]$$

と表される電氣的な相互作用が働く。ここで V_{zz} は電気四重極相互作用の主軸方向の電場勾配、 η は非対称性パラメータと呼ばれ $\eta \equiv (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$ と表される。その結果、静磁場を与

えなくとも縮退していた $2I+1$ の核スピン状態は $I+1/2$ のスピン状態に分裂する(図2(c)参照)。

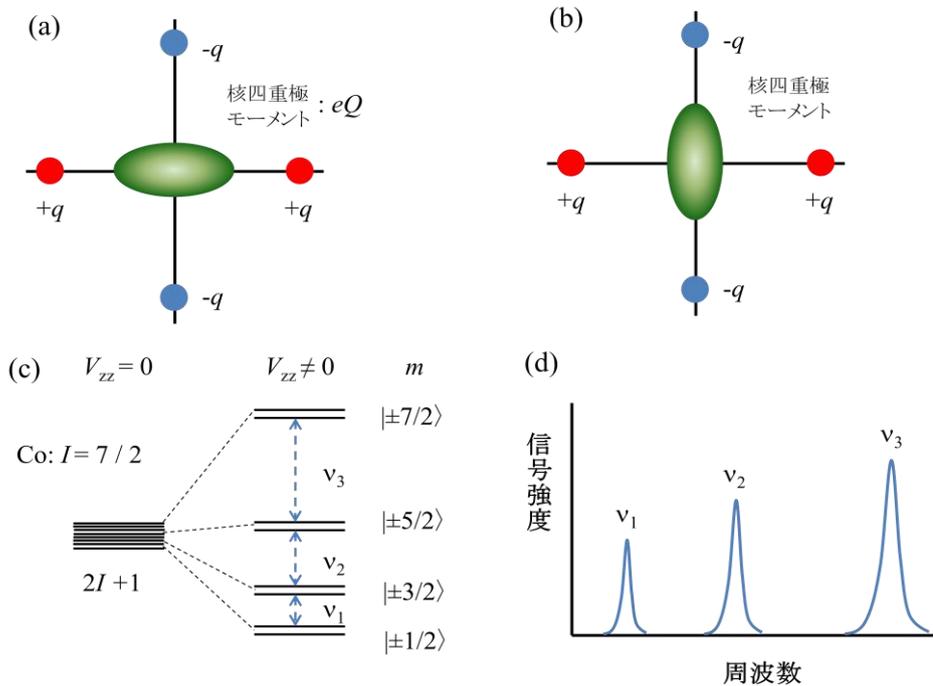


図2: (a)(b): 葉巻型の核四重極モーメントを持つ原子核が、x軸に+q、y軸に-qの電荷が存在する中での配置の様子。核四重極モーメントと、周りの電荷との電気的な相互作用により(b)の配置の方がエネルギー的に安定である。(c): コバルト(Co: $I=7/2$)核では、縮退していた8重のスピン状態が、電気四重極相互作用により4つの2重のスピン状態に分裂する。(d): 分裂したエネルギーレベル間隔に対応する振動磁場を加えることにより3本の共鳴線が観測される。

したがってこの分離したエネルギー間隔に等しい振動磁場を量子化軸に垂直に加えると遷移が起こり、各遷移に対応し一般に $I-1/2$ の共鳴が観測される(図 2(d)参照)。これが核四重極共鳴(nuclear quadrupole resonance (NQR))である。核スピンと外部磁場の磁気的な Zeeman 相互作用によりスピン状態の縮退がとけ、共鳴が観測される核磁気共鳴(NMR)とは対照的である。

核四重極共鳴では、外部磁場を必要としないため、超伝導状態での核スピン-格子緩和率($1/T_1$)の測定には特に有効である。さらに NQR の大きな利点として、磁気秩序を特徴付ける内部磁場の発生に大変敏感なことが挙げられる。これは NQR では核スピンの縮退は電気的な相互作用によりとかれているために、分裂したスピンの状態に磁気的な縮退が残っているからである(図 2(c)参照)。内部磁場発生に伴いこの縮退がとかれスペクトルに分裂やシフトが見られる。したがって、磁気秩序状態の NQR スペクトルから、核サイトでの内部磁場に対する情報が得られ、磁気モーメントの大きさや方向を知ることができる。

上述の電気四重極相互作用は NMR 実験でも重要である。固体の NMR 測定では、大抵の場合観測する原子核は外部磁場によるゼーマン相互作用の他、この電気四重極相互作用を受けている。電気四重極相互作用の存在は、NMR 共鳴線を複数に分裂させたり、複雑な形

状に変えたりする。したがってスペクトルの解析は複雑になる。しかし前述のように電気四重極相互作用は、核の周りの電場勾配と結びついているため、この相互作用を通して核の周りの電子、格子変化を精度よく知ることが出来る。例えば、バルクの測定では捕らえることの難しい、結晶の局所対称性の低下や、波動関数の形状や広がりの変化、キャリア濃度等を捉えるプローブとして用いられている。

2.4 超伝導状態のナイトシフトと核スピン格子緩和率 $1/T_1$

超伝導状態では、超伝導対のパリティによりナイトシフトの振る舞いは大きく異なってくる。通常金属に見られる s 波超伝導や、銅酸化物高温超伝導の d 波超伝導体では、超伝導対はスピン一重項 ($S = 0$) をとる。したがって乱れ等がなければ、 $T = 0$ ではフェルミ面近傍のすべての電子は対状態を形成するので、スピン磁化率は消失する。スピン一重項超伝導体におけるスピン磁化率の温度依存性は

$$\chi_{\text{SC}}(T) = -4\mu_B^2 \int_0^\infty N_s(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE \quad \text{と表される。}$$

ここで $N_s(E)$ は超伝導状態の状態密度で、常伝導の状態密度 $N(E_F)$ と超伝導ギャップ $\Delta(\theta, \phi)$ を用いて、

$$N_s(E) = N(E_F) \int_{\Omega=\text{F.S.}} \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta(\theta, \phi)^2}} d\Omega \quad \text{と表される。}$$

特に等方的なギャップを持つ s 波超伝導体に対するスピン磁化率の温度依存性は Yosida 関数として知られている。

これに対しスピン三重項超伝導体では、超伝導対のスピン部分はスピン三重項か平行スピン対である。平行スピン対の場合、スピン軌道相互作用により結晶の特定の方向にロックされると予想される。このとき平行スピン対方向のスピン磁化率は変化しないが、スピン対と垂直方向の磁化率は減少することが期待される。これに反し外部磁場がこのスピン軌道相互作用より強い場合は、平行スピン対は外部磁場に対してエネルギーを下げるよう磁場と平行となるので、スピン磁化率は変化しない。超伝導状態でスピン磁化率に変化が見られない実験例は、ウラン系超伝導体 UPt_3 [8.9] やルテニウム酸化物超伝導体 Sr_2RuO_4 [10-12] で報告されている。ここで問題となるのは、スピン三重項超伝導体におけるスピン軌道相互作用の大きさで、この点については、理論、実験の両面から研究が進められている。

超伝導状態における $1/T_1$ を理解するには、コヒーレンス効果を考慮する必要がある[13]。つまり、超伝導状態における $|k\uparrow\rangle$ から $|-k\downarrow\rangle$ へのスピン散乱のプロセスを考える場合、始状態において k' に超伝導対の効果を考えておく必要がある。始状態を $|i\rangle$ 、終状態を $|f\rangle$ とすると、

$$\begin{aligned} |i\rangle &= (u_k + v_k c_{k\uparrow}^* c_{-k\downarrow}^*) c_{k\uparrow}^* |\psi_0\rangle \quad (\text{始状態}) \\ |f\rangle &= (u_k + v_k c_{k\uparrow}^* c_{-k\downarrow}^*) c_{-k\downarrow}^* |\psi_0\rangle \quad (\text{終状態}) \end{aligned} \quad \text{と表す。}$$

ここで $|u_k|^2$ 、 $|v_k|^2$ は k 状態にクーパー対が非占有と占有の確率で、

$$|u_k|^2 + |v_k|^2 = 1, \quad |v_k|^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\varepsilon_k}{E_k} \right), \quad E_k = \sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta_k^2} \quad \text{の関係を持つ。}$$

スピン散乱のハミルトニアンは生成、消滅演算子を使って

$$\mathcal{H}_{\text{hf}} = A \sum_{k,k'} \frac{1}{2} (I_+ c_{k'\downarrow}^* c_{k\uparrow} + I_- c_{k\uparrow}^* c_{k'\downarrow}) \quad \text{となり、} |i\rangle \text{ から } |f\rangle \text{ への } \mathcal{H}_{\text{hf}} \text{ による遷移確率は}$$

$$\langle f | \mathcal{H}_{\text{hf}} | i \rangle^2 \propto \frac{1}{2} (u_k u_{k'} + v_k v_{k'})^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\varepsilon_k \varepsilon_{k'}}{E_k E_{k'}} + \frac{\Delta_k \Delta_{k'}}{E_k E_{k'}} \right) \sim \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta_k^2}{E_k^2} \right)$$

と表せる。ここで ε_k は E_F を基準に正負の値を取っているため、フェルミ面に関して積分を取ると消える。同様に $|k\downarrow\rangle$ から $|-k'\uparrow\rangle$ への散乱過程も考慮し、結局、超伝導状態の緩和率は常伝導状態の緩和率に比べ $(1 + \Delta_k^2/E_k^2)$ 増大される。したがって超伝導状態の緩和率 $1/T_1$ は

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{T_1} \right)_s &\propto A_{\text{hf}}^2 \int \left(1 + \frac{\Delta^2}{EE'} \right) N(E) f(E) N(E') (1 - f(E')) dE dE' \\ &\propto A_{\text{hf}}^2 \int (N_s(E)^2 + M_s(E)^2) f(E) (1 - f(E)) dE \end{aligned}$$

と表される。ここで $M_s(E)$ は超伝導状態のコヒーレンス効果のために現れる項であり “anomalous” な状態密度と呼ばれ、

$$M_s(E) = N(E_F) \int_{\Omega=\text{F.S.}} \frac{\Delta(\theta, \phi)}{\sqrt{E^2 - \Delta(\theta, \phi)^2}} d\Omega \quad \text{と表される。}$$

s 波超伝導のように、有限の超伝導ギャップがフェルミ面に渡って存在しているときは、 M_s は有限である。 s 波超伝導体直下で見られる $1/T_1$ のコヒーレンスピークは状態密度の発散のためと考えられがちであるが、 M_s の効果を考慮しないと実験結果を再現することは出来ない。ところが、後述するフェルミ面上でノード ($\Delta_q = 0$ で超伝導ギャップの符号反転) を持つ異方的超伝導体ではフェルミ面での積分から $M_s = 0$ となる。また、異なるフェルミ面で超伝導ギャップの符号を変える s_{\pm} 波の場合などでは M_s は抑制される。このためこれら超伝導体では s 波超伝導体に見られたコヒーレンスピークは一般には観測されない。

T_c より十分低温 ($T < T_c/3$) になると、 $1/T_1$ の温度依存性は超伝導ギャップのノード構造に依存して特徴的な温度依存性を示すようになる。これは超伝導ギャップの温度依存性が $T < T_c/2$ で見られなくなるからである。異方的超伝導体の超伝導ギャップは角度依存性を持つ。

表 2 に代表的な異方的超伝導体のギャップ関数と状態密度のエネルギー依存性(図 3)を示す。

表 2: 代表的な超伝導状態のギャップ関数

$\Delta(\theta, \phi) = \Delta_0$	s 波
$\Delta(\theta, \phi) = \Delta_0 \sin \theta e^{i\phi}$	p 波軸性、点状ノード
$\Delta(\theta, \phi) = \Delta_0 \cos \theta$	p 波極性、線状ノード
$\Delta(\theta, \phi) = \Delta_0 \cos 2\phi$	2次元 d 波、線状ノード

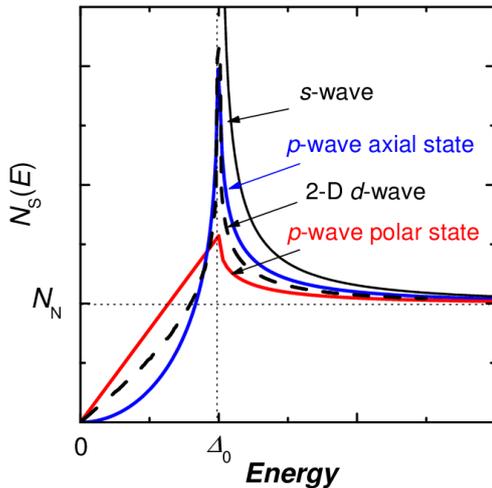


図 3: 上記の超伝導状態における準粒子の状態密度

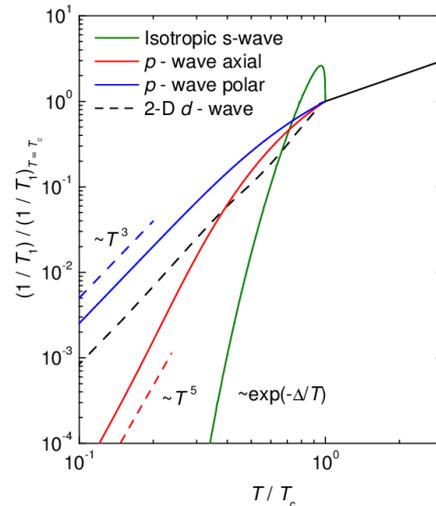


図 4: 上記の超伝導状態における $1/T_1$ の温度依存性

ノード構造に起因するギャップ内の状態が $1/T_1$ の温度依存性を支配する。線状、点状のノードの場合、フェルミエネルギー近傍では $N_s(E) \sim E, E^2$ のエネルギー依存性を持つので、この時 $1/T_1$ は

$$\frac{1}{T_1} \propto \int_0^\infty E^{2n} f(E)[1-f(E)]dE \propto T^{2n+1} \int_0^\infty (E/T)^{2n} f(E/T)[1-f(E/T)]d(E/T) \propto T^{2n+1}$$

となる。したがって $1/T_1$ はノード構造に依存して、

$$\frac{1}{T_1} \propto \begin{cases} \exp(-\Delta/T) & s\text{波} \\ T^3 & \text{線状ノード} \\ T^5 & \text{点状ノード} \end{cases} \text{ の温度依存性を持つ。(図 4 参照)}$$

低温での $1/T_1$ の温度依存性は、 T_c 直下の振る舞いと合わせ、ギャップ構造に対して重要な情報を与える。

ただし超伝導状態の $1/T_1$ について以下の点を注意する必要がある。まず T_1 を NMR により測定する場合、測定で用いる外部磁場の効果である。通常第二種超伝導体を測定するの

で磁場により生じた磁束の運動や、磁束内の状態密度の効果を考慮する必要がある。これらは低温で付加的な緩和率を生じる。また外部磁場は T_c 直下のコヒーレンスピークを抑制することも知られている。最終的な結論の前には磁場依存性を調べておくことが必要である。この点に関し外部磁場を必要としない NQR での T_1 測定は特に有効である。

超伝導状態の T_1 は長いのでしばしば試料の不純物の影響を受ける。ノード構造を持つ異方的超伝導体では、 s 波超伝導対では影響が小さかった非磁性不純物が T_c を大きく下げたり、 E_F 近傍に残留状態密度を生むことが知られている。このため異方的超伝導体の低温の $1/T_1$ に、しばしば $1/T_1 \sim T$ のコリンハ的な温度依存性が見られる[14,15]。不純物効果まで考慮して実験を行えば、超伝導状態の $1/T_1$ の測定は、通常の s 波超伝導か異方的超伝導体かを分類するにあたって極めて有用であることはお分かりいただけるであろう。

§3 異方的超伝導体の NMR 実験

3.1 鉄系超伝導体 $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ の P-NMR

3.1.1 はじめに

2008 年に東工大の細野、神原氏によって発見された、鉄系超伝導体 $LaFeAs(O_{1-x}F_x)$ ($T_c \sim 28K$) は超伝導研究者に大きな衝撃をもたらした[16]。これは、我々には強磁性元素として馴染み深い鉄元素が超伝導に重要な役割を果たしていること、超伝導転移温度も $\sim 30K$ と比較的高かったことが上げられる。事実この発見から一ヶ月もたたないうちに、同じ構造の超伝導体が $\sim 55 K$ の T_c を持つことが報告され[17,18]、全世界で精力的な研究が始まった。その結果、鉄系超伝導は様々な結晶構造に見られることがわかってきた。図 5 に代表的な結晶構造を示す[19]。これらの結晶構造の共通点として Fe の四面体構造からなる二次元 $FeAs(Se)$ 層が存在していることが挙げられる。我々はこの中でも比較的良質な単結晶が得られる“122”構造の超伝導に焦点をあて研究を行っている。

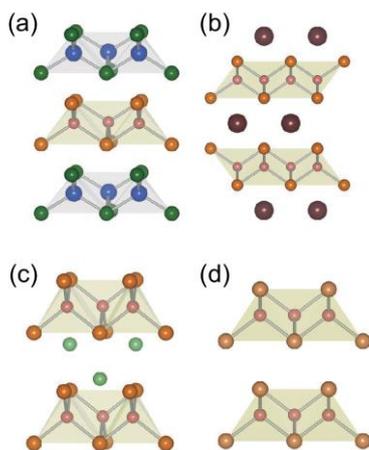


図 5: 鉄系超伝導体の代表的な結晶構造。(a) $LaFeAsO$ (“1111”構造)、(b) $BaFe_2As_2$ (“122”)、(c) $LiFeAs$ (“111”)、(d) $FeSe$ (“11”) [19]

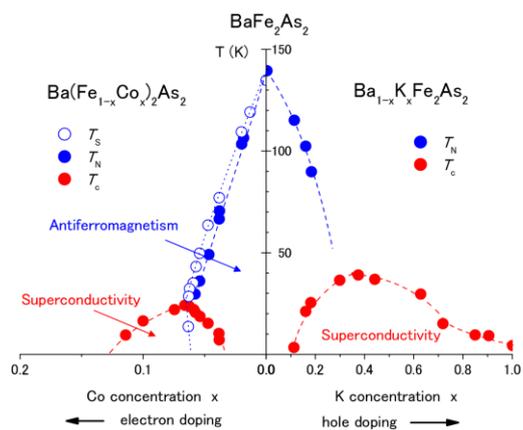


図 6: ホールドーピング系 $(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$ と電子ドーピング系 $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ の相図。

図 6 に BaFe_2As_2 系の超伝導の相図を示す。母物質 BaFe_2As_2 は $\sim 140\text{K}$ に正方晶-斜方晶転移を伴って反強磁性転移を示す金属状態にあるが、Ba を K に置換(ホールドーピング)[20]、Fe を Co に置換(電子ドーピング)することにより[21]、構造、反強磁性転移とも連続的に抑えられ、磁性の消えたあたりで超伝導が見られる。さらに、この系では As を同価数の P で置換しても同様な相図がえられ[22]、この場合キャリア変化を伴うことなく反強磁性状態から超伝導に移り変わる。我々は、 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 系において反強磁性から超伝導に移り変わっていく様子を ^{31}P 核の NMR を通して微視的に調べることにした。P-NMR の利点としては、 ^{31}P 核は $I=1/2$ であり核四重極相互作用を受けないので、常伝導状態で鋭い共鳴線が観測される。したがって内部磁場の発生には敏感である。また ^{31}P 核は ^1H (プロトン)核、 ^{17}F 核に次ぐ NMR の感度の高い核であり、精度の高いデータが期待できる。

3.1.2 反強磁性ゆらぎと超伝導 [23,24]

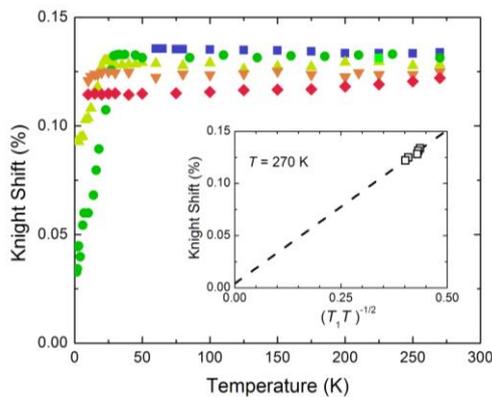


図 7(a): $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ における超伝導を示す濃度でのナイトシフト。図中の記号は図 7(b)と共通。[23]

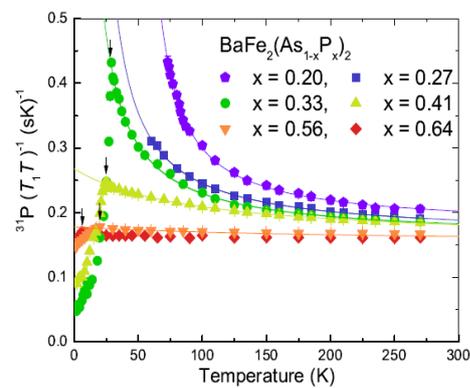


図 7(b): $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の $x = 0.20 - 0.64$ における $1/T_1T$ の温度依存性。実線は二次元反強磁性揺らぎで示唆されている $1/T_1T = a + b/(T - \theta)$ によるフィティング。[23]

図 7(a),(b)は超伝導を示す濃度域 ($0.2 < x < 0.7$) におけるナイトシフトと核スピン-格子緩和率($1/T_1T$)の温度依存性である。上述のようにナイトシフトは静的磁化率、 $1/T_1T$ は動的帯磁率に比例する物理量である。ナイトシフトには殆ど温度依存性は見られず、 $x < 0.56$ の濃度域では濃度依存性も小さい。上述のようにナイトシフトは状態密度に比例する物理量なので、P 置換ではキャリア濃度の変化が起こらないことと矛盾しない。これに対し最高の T_c を持つ $x = 0.33$ の試料では $1/T_1T$ に Curie-Weiss 的な温度依存性が見られる。この結果は反強磁性ゆらぎが存在していることを示している。反強磁性ゆらぎの波数については中性子実験から、 $Q_{AF} = (\pi, 0)$ のストライプ相関であることが示されており NMR の結果も支持している[25,26]。P 濃度変化に伴い、 $1/T_1T$ の温度変化は系統的に変化している。この振る舞いは、上述の二次元反強磁性ゆらぎから期待される $1/T_1T = a + b/(T - \theta)$ の式でよく整理される。ここで θ は磁気ゆらぎの発散点に相当する特性温度である。

図 8(a), (b)は P の低濃度領域の P-NMR の共鳴線の広がり (= P サイトの内部磁場)(H_{int})と

$1/T_1T$ の温度依存性である[24]。低濃度領域では反強磁性秩序に伴い磁気モーメント(m_{AF})が P 核サイトに静的な内部磁場をつくりそのため共鳴線が広がる。P 濃度増加に伴い T_N が減少し、それに伴い磁気モーメントも減少しているのがわかる。 $x=0.25, 0.27$ では後述するように超伝導転移に伴い磁気モーメントは抑制されるので、 T_c 以上の温度依存性の外挿から磁気モーメントの大きさを見積もった。また P 低濃度域の $1/T_1T$ の温度依存性も上式でよく整理される。このようにして、得られた磁気ゆらぎの特性温度 $|\theta|$ と磁気モーメント(m_{AF})の P 濃度依存性を、 $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ の相図と共にプロットしたのが図 9 である。P 濃度増加に伴い $|\theta|$ と m_{AF} は抑制され、 $x \sim 0.35$ でゼロになっていることがわかる。これは、常伝導状態のスピンゆらぎの温度依存性と、磁気モーメントの P 濃度依存性から $x \sim 0.35$ に反強磁性量子臨界点が存在していることを示している。興味深いのは、超伝導相はこの量子臨界点を覆うように存在し、量子臨界点の濃度で超伝導転移温度がもっとも高くなっていることである。また図 7 に見るように、通常金属的な振舞い($T_1T = \text{一定}$)が見られる $x = 0.64$ の試料では超伝導は殆ど見られていない。これらの結果は、反強磁性量子臨界ゆらぎが $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ の超伝導に重要な役割をはたしていることを示しているように思える。ちなみに $1/T_1T$ から示唆された磁気ゆらぎの結果は、電気抵抗の濃度、温度依存性ともコンシステントである[22]。

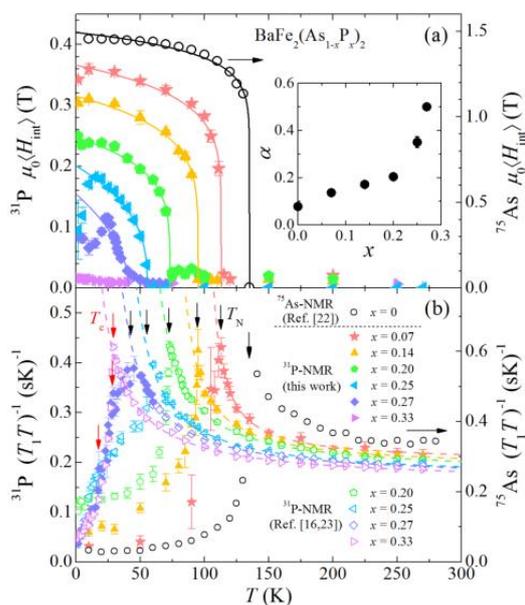


図 8: (a) P-NMR の共鳴線の広がりから求めた内部磁場の温度依存性。挿入図は内部磁場の温度依存性を $(T_N - T)^\alpha$ でフィティングした時の係数 α 。フィティングの結果は(a)に実線で示している。(b) P 低濃度域($x=0-0.33$)の $1/T_1T$ の温度依存性。[24]

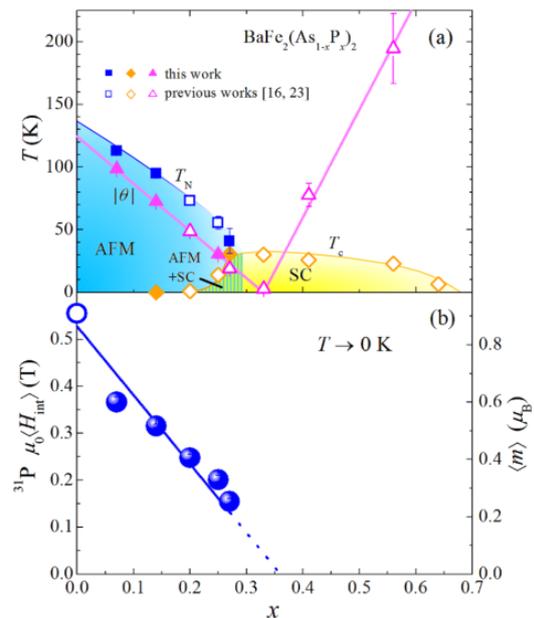


図 9: (a) $1/T_1T$ の温度依存性から見積もられたスピンゆらぎの特性温度を $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ の相図上にプロットした図。(b) T_N 以下の共鳴線の広がりから求めた、低温極限での P 核サイトの内部磁場の P 濃度依存性(左軸)。内部磁場から超微細相互作用を用いて磁気モーメントの大きさ(右軸)を求めている。[24]

3.1.3 反強磁性と超伝導の共存、秩序パラメーターの競合 [27]

図9の相図における、磁気相と超伝導相の境界に位置する試料 $x=0.25$ において両相の関係を微視的な立場から調べた。磁気秩序温度 T_N 以下で磁気モーメントの発達に伴う内部磁場がPサイトに観測された。(図10(a)参照) 磁気相が超伝導転移する温度 T_c^* 以下では、磁気相の信号の緩和率に明確な異常が見られ磁気相も超伝導転移を起こしていることがわかる。この結果より、磁気秩序しているサイトにも超伝導ギャップが存在し磁性と超伝導はミクロに共存していることが明らかになった。(図10(c)参照) さらに興味深いことに、超伝導転移に伴い磁気モーメントが減少している。(図10(b)参照) これらの実験結果から、磁気秩序と超伝導は実空間では共存するものの、反強磁性と超伝導の秩序パラメーターは競合関係にあると考えられる。超伝導転移に伴う磁気秩序モーメントの減少は中性子散乱実験で $\text{Ba}(\text{FeCo})_2\text{As}_2$ でも報告されている[28]。

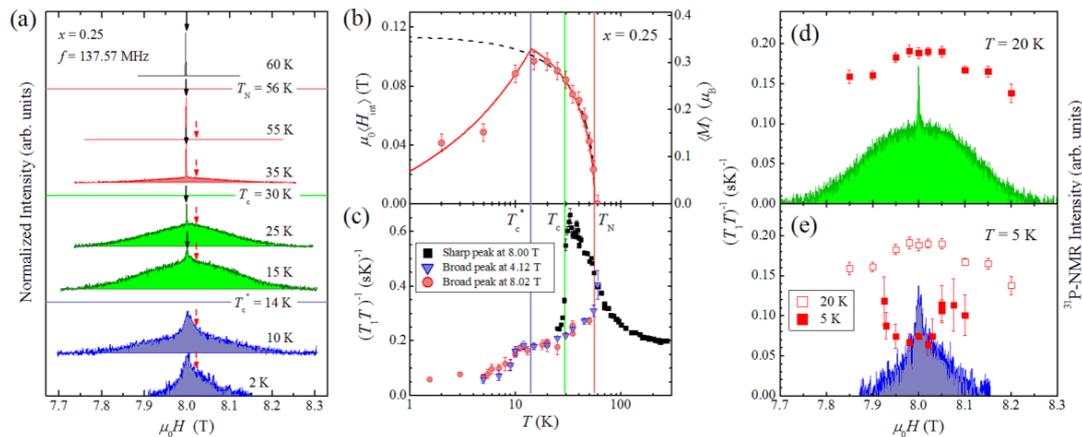


図10: (a) 磁気相と超伝導相の境界に位置する $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.75}\text{P}_{0.25})_2$ における P-NMR の共鳴線の温度依存性。 T_N 以下の温度で内部磁場の影響を受けたブロードな信号が現れる。マイスナー信号の現れる T_c 以下の温度で内部磁場の影響を受けていない信号は超伝導のため信号強度が減少する。磁気秩序のサイトが超伝導になる T_c^* 以下の温度では、ブロードな信号強度も減少し共鳴線幅も減少する。(b) P サイトの内部磁場から見積もられる磁気秩序モーメントの温度依存性。磁気相の超伝導転移に伴い磁気モーメントが減少している。(c) 内部磁場を持つサイトと持たないサイトの核スピン-格子緩和率 $(1/T_1T)$ の温度依存性。(d), (e)、共鳴信号の各位置における緩和率。5 K ($< T_c^*$) では、信号の全領域の緩和率が 20 K ($> T_c^*$) より小さくなっていることから、磁気相のすべての領域が超伝導になっていると考えられる。 [27]

3.1.4 まとめ

$\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ において P-NMR の実験より調べた「反強磁性ゆらぎと超伝導」、「反強磁性と超伝導の共存、秩序パラメーターの競合」について紹介した。P-NMR の実験手法は磁性に対して敏感なプローブであるため、反強磁性と超伝導の関係を調べるには好都合であるが、他の秩序である構造相転移に関しては情報が得られていない。最近、同じ「122」構造を持つ $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の超音波吸収の実験から、構造ゆらぎの指標となる弾性コンプライアンス S_{66} ($1/C_{66}$, C_{66} は弾性定数) に $1/T_1T$ に酷似した臨界現象が報告され、構造ゆらぎの量

子臨界性と超伝導の関係も注目されている[29,30]。今後構造ゆらぎと磁気ゆらぎの関係を調べていく必要がある。 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ で得られた今回の結果は“122”構造の系では共通に見られていると考えられるが、他の系、例えば“1111”構造の系では磁性と超伝導の関係は大きく異なっている。図 4 に示したすべての構造に見られる共通の現象と、各構造に固有の現象とに分けて理解していくことが重要である。

3.2 強磁性超伝導体 UCoGe の Co-NQR/NMR

3.2.1 はじめに

永らく強磁性と超伝導は相容れない物理現象と考えられていた。強磁性とは、磁性を生み出す電子スピンの成分が試料全体でゼロとならず、ある方向に有限の磁化を持った状態で、我々のよく知っている磁石が強磁性体である。これに対し通常の超伝導体では、“量子化された格子のゆらぎ”(フォノン)により反平行の電子スピンの対状態を作り、内部の磁化がゼロとなる「完全反磁性」を取るからである。ところが、2000年ケンブリッジ大のサクシーナ(S. S. Saxena)らは、50 K で強磁性を示すウラン(U)系化合物の UGe_2 が、1.3 万気圧程度の加圧により強磁性状態のまま 0.8 K で超伝導に転移することを報告した[31]。この物質では強磁性と超伝導は同じ U の $5f$ 電子に起因すると考えられ、超伝導研究者に大きな衝撃を与えた。現在までの精力的な研究により 4 つの U 化合物で強磁性超伝導が報告されている。なかでも URhGe [32] と UCoGe [33] では常圧において強磁性状態で超伝導を示す物質であり、強磁性と超伝導の相関、超伝導状態の物性を調べるには適している。本稿では最も新しく発見された UCoGe に対し、我々の行った ^{59}Co 核の NQR/NMR の実験を紹介し、強磁性と超伝導がミクロに共存しどちらの現象も U の $5f$ 電子に起因すること[34]、また c 軸方向のイジング的な強磁性ゆらぎが超伝導の発現機構に関係していることを示した[35]。これらの内容について紹介する。

3.2.2 UCoGe の基礎物性

UCoGe の超伝導は、2007年アムステルダム大学のド・ヴィサー(de Visser)のグループにより報告された[33]。 UCoGe の結晶構造を図 11 に示す。 UCoGe は TiNiSi 型結晶構造(空間群 $Pnma$)を持ち、U 原子は a 軸方向にジグザグに並んでいる。実験に用いた単結晶の磁化測定から強磁性転移温度(T_{Curie})は約 2.5 K と見積もられ、 T_{Curie} 温度以下の磁化は c 軸を容易軸とする強い一軸異方性を持つ。低温の磁化の温度依存性から飽和磁化は約 $0.07 \mu_B/\text{U}$ 程度の大きさである。超伝導転移温度は電気抵抗と交流帯磁率の測定から、0.6 K と見積もられる。これらの値は、今までの報告値とよく一致している[36]。

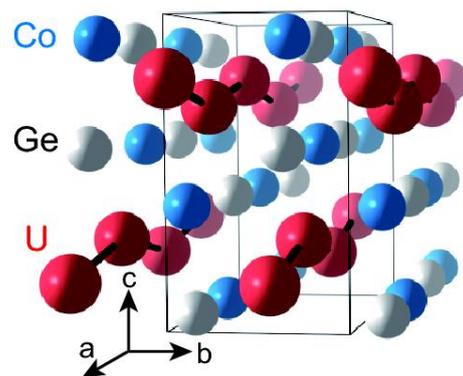


図 11: UCoGe の結晶構造[34]。U は a 軸方向にジグザグに並んでいる。

それでは強磁性と超伝導の共存はどのような実験から示されるであろうか？ 今回の物質は強磁性転移をおこすため、磁場の印加に対し転移がぼやけるといふ問題がある。その意味では、ゼロ磁場下で行われる核四重極共鳴(NQR)実験は、強磁性と超伝導の関係を調べる最も有効な実験手段の一つである。

3.2.3 UCoGe における ^{59}Co NQR [34]

図 12(a)には単結晶 UCoGe で得られた T_{Curie} (~2.5 K)以上の 4.2 K で得られた ^{59}Co ($I=7/2$)の NQR スペクトルを示す。4.2 K ではシャープな 3 本のピークが観測された。NQR スペクトルの解析の結果、 $|v_{zz}| \sim 2.85$ MHz、 $\eta \sim 0.52$ と見積もられる。電場勾配の主軸は、単結晶を用いた NMR の実験から a 軸から約 10 度 c 軸方向に傾いた方向であることが明らかになっており、この電場勾配の主軸の方向は a 軸方向にジグザグに並んだ U 原子の a 軸からの傾きに相当する。

図 12(b)に単結晶試料で得られた Co 核スピンの $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$ の遷移に相当する 8.3 MHz 付近の NQR スペクトルの強磁性転移にともなう変化を示す。強磁性状態では U サイトの強磁性モーメントの影響により Co サイトに内部磁場が発生する。内部磁場の影響は、電気四重極相互作用式に内部磁場による Zeeman 項

$$\mathcal{H}_Z = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_{\text{int}} = -\gamma_n \hbar (I_z \cos \theta + I_x \sin \theta)$$

を加えることにより求められる。ここで \mathbf{H}_{int} は内部磁場の大きさ、 θ は内部磁場の方向と電場勾配の主軸のなす角である。強磁性状態では内部磁場の発生により共鳴周波数が変化する。他のサイトも含めたフィッティングにより、内部磁場の ($\mu_0 H_{\text{int}}$, θ) は (91 mT, 80°) と求められた。電場勾配の主軸の方向を考え合わせると、Co サイトの内部磁場は c 軸方向に向いていると考えられ、前述の磁化の一軸的な異方性とも一致する。

図 12(b)に見るように、単結晶試料では 0.9 K 以下では強磁性の信号のみが観測されており、試料の全領域が強磁性状態になっていることが示された。果たして超伝導の影響はこの強磁性の信号に現れるのであろうか？ その答えは次に述べる核スピン-格子緩和率の測定から得ることが出来る。

3.2.4 核スピン-格子緩和率($1/T_1$)

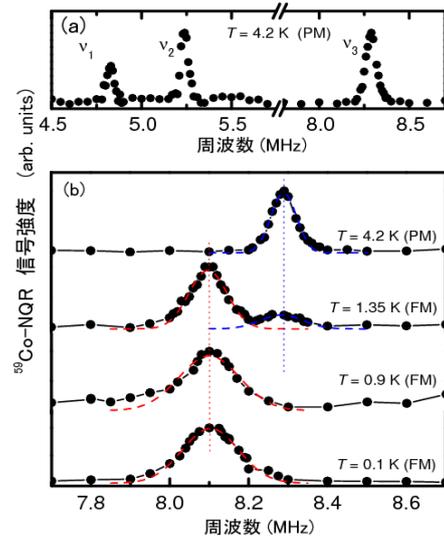


図 12: (a) 単結晶 UCoGe 試料における、常磁性状態の 4.2 K での Co-NQR スペクトル。(b) 単結晶試料で得られた Co 核スピンの $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$ の遷移に相当する 8.3 MHz 付近の NQR スペクトル (v_3) の強磁性転移における変化。 T_{Curie} 以下の温度から内部磁場を受けた強磁性領域 (8.1 MHz) の信号が現れる。 [34]

UCoGe の $1/T_1$ は T_{Curie} 以上では常磁性領域からの信号の 8.3 MHz、以下の温度では強磁性からの 8.1 MHz で測定された。超伝導転移温度 T_{Super} 以上では核磁化の緩和の振舞いは単一の T_1 の理論曲線でフィットすることができた。図 13 に単結晶試料で測定された $1/T_1$ の温度依存性を示す。50 K 以上の高温では、 $1/T_1$ はほぼ温度によらず一定値を取っている。帯磁率にキュリーワイス的な振舞いが見られることから、高温ではウランの $5f$ 電子は局在モーメントとして振舞っている。これに対し $T^* \sim 40$ K あたりから $1/T_1$ の減少や、磁化率にキュリーワイス的な振舞いからのずれが見られるようになる。これらの結果は、U の $5f$ 電子は高温の局在モーメント的な描像から低温の遍歴的な描像へ移り変わっていくことを示している。

10 K 以下では、強磁性転移に伴う臨界ゆらぎの影響により $1/T_1$ に発散が見られる。 T_{Curie} 温度以下、 $1/T_1$ は急激に減少し 1 K 以下超伝導転移直上までの狭い温度領域では $1/T_1$ は T に比例している。 T_{Curie} 温度以下でも $1/T_1$ が単一な成分を持つことから、強磁性状態でも電子状態は均一な状態であることがわかる。これに対し超伝導転移後 ($T_{\text{Super}} > T$) では、核磁化の緩和曲線に T_1 の長い成分が見られるようになり、2 成分の T_1 でよくフィットできる。 T_1 の短い成分、長い成分をそれぞれ図にプロットすると、短い成分はほぼ温度に比例する振舞い、長い成分は $1/T_1 \sim T^3$ の振舞いを示した。また各成分の比はほぼ同程度で、この比には大きな温度依存性は見られなかった。 T_1 の短い成分は上述のコリンハ的な振舞いが観測されたことから超伝導ギャップの影響は確認できなかったが、長い成分は超伝導ギャップが開くことにより T_{Super} 以下 T_1 が急激に長くなったものと考えられる。 $1/T_1 \sim T^3$ の温度依存性は超伝導ギャップに線状にノードが存在するとき期待される温度依存性である。これらの結果は T_{Curie} 以下で試料の全領域が強磁性状態になった後、 T_{Super} 以下で少なくとも半分の領域に超伝導ギャップが観測され、超伝導が強磁性領域で起こっていることを示す結果である。

同じ結晶構造を持ち U を含まない参照物質 YCoGe についても同様な測定を行った。YCoGe のバンド計算の結果は、ウランの $5f$ 電子の寄与を除けば UCoGe とよく似たバンド構造を持っていることを示しているが、0.5 K までの測定から強磁性も超伝導も示さないことがわかった。また $1/T_1$ の振舞いは図 13 に示すように 1.5 K から室温までの広い温度領域

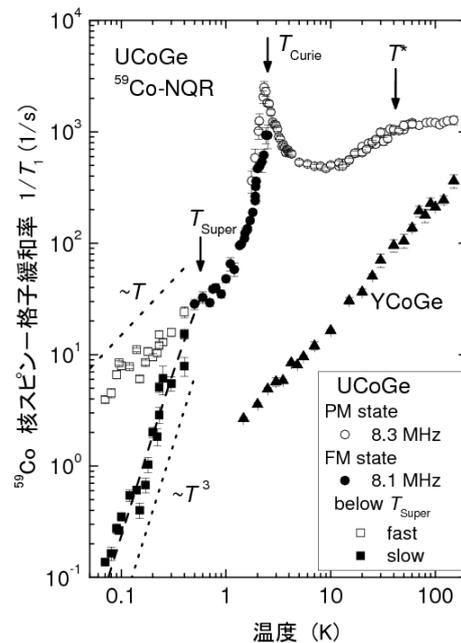


図 13: 単結晶 UCoGe の試料で測定された $1/T_1$ の温度依存性。強磁性転移温度 (T_{Curie}) 以上の温度では 8.3 MHz のピークで、 T_{Curie} 以下の温度では 8.1 MHz のピークで測定した。超伝導転移温度 T_{Super} 以下の温度では、2 成分の緩和が見られ、早い緩和 (□) と遅い緩和 (■) のそれぞれをプロットした [11]。U を含まない参照物質 YCoGe の $1/T_1$ の温度依存性も示す。 [34]

にわたってコリンハ則に従い、低温の電子比熱係数にも重い電子の振舞いは観測されなかった結果ともコンシステントである[37]。参照物質 YCoGe の結果は、UCoGe で観測された強磁性も超伝導も U の 5f 電子に起因していることを示している。

それでは、なぜ超伝導状態で 2 成分の緩和が観測されたのであろうか？ 考えられる可能性の一つとして、UCoGe や URhGe の強磁性が強い一軸的な異方性を持つことから、これらの物質ではゼロ磁場の状況でも c 軸方向の自身の磁化により磁束が生み出される「自己誘導渦糸状態」が実現している可能性がある[38]。 H_{c2} 近傍にある混合状態における $1/T_1$ の測定から、磁束の近くでは超伝導ギャップが閉じている成分と超伝導ギャップの影響により $1/T_1$ が急激に減少する成分の異なる 2 成分の緩和が現れることは知られている[39]。我々は強磁性超伝導体では、ゼロ磁場においても自身の磁化により磁場下と似たような混合状態が作り出されているのではないかと考えている。この自己誘導渦糸状態は、最近の出口らによる（同じインゴットから切り出された単結晶試料を用いた）交流帯磁率および直流磁化の測定によっても支持される[40]。ただし磁化の大きさから考える磁束領域の大きさについて不一致があり、「自己誘導渦糸状態」の検証には更なる実験が必要である。

3.2.5 強磁性ゆらぎと超伝導 [35]

UCoGe における強磁性と超伝導の微視的共存は、遍歴強磁性を生み出す U 元素(の 5f 電子)は超伝導の起源にもなっていることを意味する。それではなぜ共存できるのかという疑問が残る。この点を明らかにするために UCoGe における磁気ゆらぎと超伝導の関係について NMR 実験から調べた。NQR による $1/T_1$ は、NQR の量子化軸($\sim //a$)に垂直成分の磁気ゆらぎの情報を与えるが、NMR による $1/T_1$ では、強い磁場下では印加した磁場に垂直成分のゆらぎの情報を与える。したがって磁気ゆらぎの異方性を知ることができる。

まず、磁気ゆらぎの性質を示す前に、超伝導の性質について紹介する。上部臨界磁場(H_{c2})については、フランス・グルノーブルの原子力研究所(CEA)の青木氏らにより精力的に調べられ、図 14 のような興味深い結果が得られている[41]。 H_{c2} は驚くほど異方的で、 $T_c \sim 0.6\text{K}$ にもかかわらず、磁場を a 、 b 方向に印加した場合は 15 T を超え、 H_{c2}/T_c の大きさはスピン一重項超伝導体で目安となる Pauli 極限の大きさの一桁以上大きな値をとる。UCoGe は三次元的な結晶構造をとることや、電気抵抗の温度依存性から見積もられる有効質量の異方性も小さいことなどを考え合わせると、極端に大きな H_{c2} の異方性はこの物質が持つイジング的な磁気異方性と関係していると考えられるのは自然なことであろう。ただし H_{c2} の異方性に問題が残る。つまり、もし c 軸方向に成分を持つ平行スピン対が形成されているのであれば、

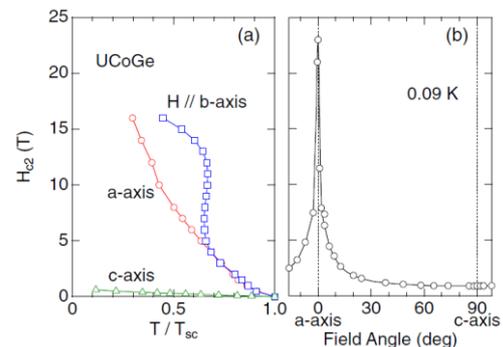


図 14: (a) UCoGe の各軸方向の上部臨界磁場の振舞い。(b) 0.09K における H_{c2} の ac 面内における異方性。 [41]

なぜスピン対に安定なはずである c 軸方向の磁場に超伝導はこんなにも弱いのか? という疑問である。このような疑問に答えるためこの物質の持つ磁気ゆらぎを調べた。

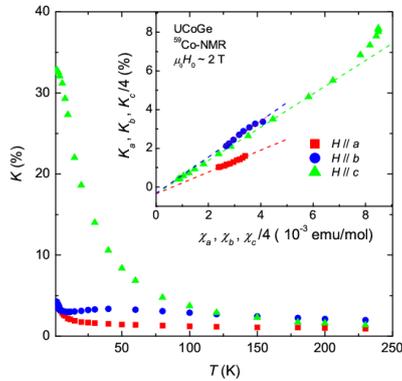


図 15: 各軸方向の Knight-shift (K)の温度依存性。挿入図は同じ磁場で測定された磁化率と K との対応。[42]

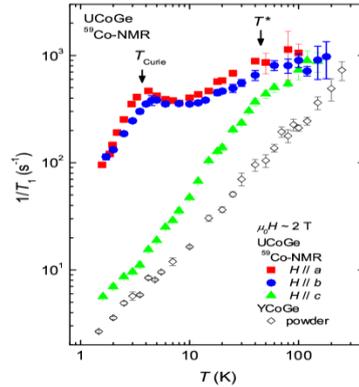


図 16: 各軸方向に磁場(~ 2 T)を印加した時の $1/T_1$ の温度依存性。参照物質の YCoGe の $1/T_1$ も示す。YCoGe の $1/T_1$ は等方的。[42]

単結晶試料を用いて得られた各軸方向の Knight-shift と $1/T_1$ の結果を示す。イジング異方性を反映して低温で大きな異方性を持つ。ナイトシフトは挿入図に示すように磁化に対応して c 軸方向が大きな値をとっているが、 $1/T_1$ は c 軸方向だけが小さな値をとる。これは前述のように $1/T_1$ は印加磁場に垂直方向の磁気ゆらぎに支配されているため、三方向の $1/T_1$ を測定することにより各軸成分の磁気ゆらぎを知ることができる。その結果、磁気ゆらぎも磁化と同じような強いイジング異方性を持っていること、磁気ゆらぎと磁化との関係から磁気ゆらぎも強磁性相関であることがわかる[42]。

次に $1/T_1$ に大きな異方性が見られる $T = 1.6$ K で、 bc 面に磁場を印加し詳細な角度依存性を調べた。図 17 (a)では異なる磁場における $1/T_1$ の角度依存性を示しているが、高磁場ほど $1/T_1$ の角度依存性が大きい。しかし横軸を c 軸方向の磁場 ($H^c = H \sin \theta$) でプロットすると $1/T_1$ は同じ依存性を持つことがわか

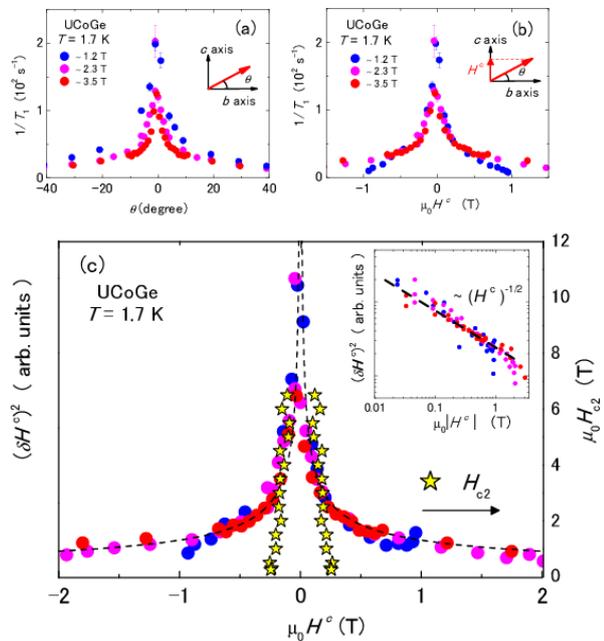


図 17: bc 面における異なる磁場下での $1/T_1$ の (a) 角度依存性、(b) c 軸方向の磁場 H^c 依存性。 $1/T_1$ の値から c 軸方向のゆらぎ $\langle (\delta H^c)^2 \rangle$ を求め H^c に対してプロットした。同じ図に上部臨界磁場 H_{c2} もプロットした。挿入図は $\langle (\delta H^c)^2 \rangle$ と H^c の関係。[35]

る。これらの結果は、 c 軸方向の強磁性ゆらぎは印加磁場の c 軸方向の磁場成分にスケールしており、 c 軸に垂直(b 軸方向)の磁場はこのゆらぎに影響をあたえていないことを示す。 $1/T_1$ の θ 依存性から、 c 軸方向のゆらぎ $\langle(\delta H^c)^2\rangle$ の H^c 依存性を求めると、図 17(c)の挿入図に示すように $\langle(\delta H^c)^2\rangle \propto (H^c)^{-1/2}$ の依存性を持つことがわかる。次に NMR で用いた単結晶試料の超伝導臨界磁場(H_{c2})の角度依存性を温度 85mK に固定し、交流帯磁率の測定から求めた。 H_{c2} の絶対値は異なるものの鋭い角度依存性は、図 14 に示す青木らの結果をよく再現した。超伝導出現と特徴的な c 軸方向の強磁性ゆらぎとの関係を調べるために、 $\langle(\delta H^c)^2\rangle$ と H_{c2} を c 軸方向の磁場(H^c)に対してプロットした(図 17(c))。興味深いことに、超伝導は強磁性ゆらぎの大きな磁場領域のみで観測されており、 c 軸方向の磁場により強磁性ゆらぎが抑制された領域では超伝導は観測されていない。この結果は c 軸方向の強磁性ゆらぎと超伝導にプラスの相関があることを示している。また京都大学の理論グループの多田氏(現：東大物性研)、藤本氏、川上氏は、実験で観測された強磁性ゆらぎが超伝導の電子対形成の引力というモデルに基づいた計算シミュレーションを行い、実験結果で得た超伝導臨界磁場の振る舞いをよく再現することも確認した。以上の結果は、UCoGe では、強磁性ゆらぎが超伝導対の引力として働き、超伝導を誘起していると考えられる結果である。

3.2.6 まとめ

今回、我々のグループで作成した最も良質な UCoGe の単結晶を用いて NQR 実験を行い、超伝導が強磁性領域で起こっていることを示した。同様な実験結果は、UGe₂ において加圧下の ⁷³Ge-NQR 実験から既に得られていたが[43]、今回の研究では常磁性状態と強磁性状態の NQR スペクトルの分離がよいことや測定が常圧下で行われていることから、強磁性と超伝導のマイクロな共存はより確からしいものになった。さらに、UCoGe の超伝導では“格子のゆらぎ(フォノン)”とは異なる、“強磁性ゆらぎ”により誘起されていることを指摘した。“磁気ゆらぎ”による超伝導は、銅酸化物高温超伝導体や有機超伝導体等で、実験、理論の両面から盛んに議論されているが、未だ決定的解決を見ていない。これらの超伝導体では共通して“反強磁性ゆらぎ”が超伝導を誘起していると考えられている。“反強磁性ゆらぎ”の“厄介な”点として、反強磁性のゆらぎに共役な物理パラメーターが存在しないことで、「同じ物質で反強磁性ゆらぎを物理パラメーターで制御した時、超伝導がどのように変化するか?」といった実験は出来ていなかった。これに対し“強磁性ゆらぎ”の場合は、磁化容易軸方向の磁場によって強磁性ゆらぎが制御できることはよく知られている。したがって UCoGe で行った実験は、強磁性ゆらぎを物理パラメーターで制御し超伝導の変化を調べたことに相当し、まさに“強磁性ゆらぎ”が超伝導の起源になっていることを検証した実験と考えている。

以上、我々が NMR 研究を用いて行っている 2 つの強相関電子系超伝導体を紹介した。2 つの強相関電子系超伝導体では、反強磁性、強磁性ゆらぎと異なる磁気励起が超伝導に関

係していることは大変興味深い。将来、磁気ゆらぎを媒介とした超伝導が体系付けられていくのではないかと考えている。

上述のように、NMR は磁気に敏感なプローブであるため、強相関電子系で問題となっている磁性と超伝導の関係を研究する最適実験手法のひとつであることはお分かりいただけたであろう。ただし NMR から得られた超伝導体に対する描像は、磁氣的プローブを通して得られたものであることをお断りしておく。本質を見抜くには、他の実験(輸送現象や熱容量、格子長やゆらぎの測定)との比較は不可欠である。

本テキスト執筆に当たり、文献[1-5]を参考にさせて頂いた。ただし記述の誤りは著者の不勉強に負うところであることをお断りしておく。テキストで紹介した鉄系超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の ^{31}P -NMR は、中井祐介(現：首都大学東京)、家哲也、北川俊作、芝内孝禎、松田祐司氏(京大理)、笠原成、寺嶋孝仁氏(京大低温物質科学センター)との共同研究であり、強磁性超伝導体 UCoGe の ^{59}Co -NMR は、服部泰佑、井原慶彦(現：北海道大)、中井祐介氏(現：首都大学東京)(京大理)、尾崎英祐、田村暢之、出口和彦氏、佐藤憲昭氏(名大理)、佐藤伊佐務氏(東北大金研)、多田靖啓(現：東大物性研)、藤本聡、川上則雄(京大理)との共同実験である。この場を借りて各氏に厚くお礼申し上げる。

参考文献

- [1] C. P. Slichter, "Principle of Magnetic Resonance", Springer 1990
- [2] 朝山邦輔「遍歴電子系の核磁気共鳴」(裳華房)
- [3] 瀧川 仁「核磁気共鳴法とその固体物理学への応用」(2009年夏の学校テキスト)
[http://masashi.issp.u-tokyo.ac.jp/nmrtext.pdf#search=瀧川仁 夏の学校](http://masashi.issp.u-tokyo.ac.jp/nmrtext.pdf#search=瀧川仁%20夏の学校)
- [4] 安岡弘志「核磁気共鳴技術」岩波書店
- [5] D. E. MacLaughlin, in *Solid State Physics*, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turbull (Academic, New York, 1976), Vol. 31
- [6] T. Moriya, "Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism", *Springer Series in Solid State Sciences* 56.
- [7] 守谷亨「磁性物理学」朝倉書店
- [8] H. Tou, Y. Kitaoka, K. Asayama, N. Kimura, Y. Onuki, E. Yamamoto, and K. Maezawa, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1374 (1996).
- [9] H. Tou, Y. Kitaoka, K. Ishida, K. Asayama, N. Kimura, Y. Onuki, E. Yamamoto, Y. Haga, and K. Maezawa, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3129 (1998).
低磁場 Knight-shift の測定では、b 軸と c 軸ではわずかな減少が見られ、スピン対を a 軸方向にロックしているスピン軌道相互作用は弱いと考えられる。
- [10] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno, *Nature* **396**, 658 (1998).

- [11] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, Z. Q. Mao, H. Fukazawa, and Y. Maeno, *Phys. Rev. B* **63**, 060507 (2001).
- [12] H. Murakawa, K. Ishida, K. Kitagawa, Z.Q. Mao, and Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 167004 (2004).
- [13] L.C.Hebel and C.P.Slichter, *Phys. Rev.* **113**, 1504 (1959).
- [14] K. Ishida, Y. Kitaoka, N. Ogata, T. Kamino, K. Asayama, J. R. Cooper, and N. Athanassopoulou, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 2803 (1993).
- [15] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5387 (2000).
- [16] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem.Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [17] H. Kito, H. Eisaki, and A. Iyo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 063707 (2008)
- [18] Z.-A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, and Z.-X. Zhao, *Chin. Phys. Lett.* **25**, 2215 (2008).
- [19] K. Ishida, Y. Nakai, and H. Hosono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 062001 (2009).
- [20] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107006 (2008).
- [21] A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. J. Singh, and D. Mandrus, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 117004 (2008).
- [22] S. Kasahara, T. Shibauchi, K. Hashimoto, K. Ikada, S. Tonegawa, R. Okazaki, H. Shishido, H. Ikeda, H. Takeya, K. Hirata, T. Terashima, and Y. Matsuda, *Phys. Rev B* **81**, 184519 (2010).
- [23] Y. Nakai, T. Iye, S. Kitagawa, K. Ishida, H. Ikeda, S. Kasahara, H. Shishido, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and T. Terashima, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 107003 (2010).
- [24] T. Iye, et al. to appear in *Phys. Rev. B*.
- [25] Q. Huang, Y. Qiu, Wei Bao, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, T. Wu, G. Wu, and X. H. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 257003 (2008).
- [26] K. Kitagawa, N. Katayama, K. Ohgushi, M. Yoshida, and M. Takigawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 114709 (2008).
- [27] T. Iye, Y. Nakai, S. Kitagawa, K. Ishida, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and T. Terashima, *J. Phys. Soc. Jpn* **81**, 033701 (2012).
- [28] S. Nandi, M. G. Kim, A. Kreyssig, R. M. Fernandes, D. K. Pratt, A. Thaler, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. Schmalian, R. J. McQueeney, and A. I. Goldman, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 057006 (2010).
- [29] M. Yoshizawa, D. Kimura¹, T. Chiba, S. Simayi, Y. Nakanishi, K. Kihou, Chul-Ho Lee, A. Iyo, H. Eisaki, M. Nakajima, and S. Uchida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 024604 (2012).
- [30] T. Goto, R. Kurihara, K. Araki, K. Mitsumoto, M. Akatsu, Y. Nemoto, S. Tatematsu, and M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 073702 (2011).
- [31] S. S. Saxena, K. Ahilan, P. Agarwal, F. M. Grosche, R. K. Haselwimmer, M. Steiner, E. Pugh,

- I. R. Walker, S.R. Julian, P. Monthoux, G. G. Lonzarich, A. D. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite and J. Flouquet, *Nature* (London) **406**, 587 (2000).
- [32] D. Aoki, A.D. Huxley, E. Ressouche, D. Braithwaite, J. Flouquet, J-P. Brison, E. Lhotel and C. Paulsen, *Nature* (London) **413**, 613 (2001).
- [33] N.T. Huy, A. Gasparini, D.E. de Nijs, Y. Huang, J.C.P. Klaasse, T. Gortenmulder, A. de Visser, A. Hamann, T. Görlach and H. v. Löhneysen, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 067006 (2007).
- [34] T. Ohta, K. Ishida, Y. Nakai, E. Osaki, K. Deguchi, N. K. Sato and I. Satoh, *J. Phys. Soc. Jpn* **79**, 023707 (2010).
- [35] T. Hattori, Y. Ihara, Y. Nakai, K. Ishida, Y. Tada, S. Fujimoto, N. Kawakami, E. Osaki, K. Deguchi, N. K. Sato, and I. Satoh, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 066403 (2012)
- [36] N. T. Huy, D. E. de Nijs, Y. K. Huang, and A. de Visser, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 077001 (2008).
- [37] K. Karube, T. Hattori, Y. Ihara, Y. Nakai, K. Ishida, N. Tamura, K. Deguchi, N. K. Sato, and H. Harima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 064711 (2011).
- [38] M. Tachiki, H. Matsumoto, T. Koyama, and H. Umezawa: *Solid State Commun.* **34**, 19 (1980).
- [39] Y. Nakai, Y. Hayashi, K. Kitagawa, K. Ishida, H. Sugawara, D. Kikuchi, and H. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, Suppl. A 333 (2008).
- [40] K. Deguchi, E. Osaki, S. Ban, N. Tamura, Y. Simura, T. Sakakibara, I. Satoh, and N. K. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 083708 (2010).
- [41] D. Aoki and J. Flouquet, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 011003 (2012).
- [42] Y. Ihara, T. Hattori, K. Ishida, Y. Nakai, E. Osaki, K. Deguchi, N. K. Sato, and I. Satoh, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 206403 (2010).
- [43] H. Kotegawa, A. Harada, S. Kawasaki, Y. Kawasaki, Y. Kitaoka, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Ōnuki, K. M. Itoh, E. E. Haller, and H. Harima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 705 (2005).