

マクロとミクロ測定から見る圧力誘起量子相転移

神戸大学大学院 理学研究科 小手川 恒

アブストラクト

物性物理の分野では環境を変化させることによって物理現象をコントロールすることが可能である。これは物性物理という分野の醍醐味の一つであり、温度、磁場、圧力に代表されるパラメータは多彩な物性を生み出す源である。研究の上ではそれぞれの環境下における状態を観測し評価するための精密測定が重要であるし、また、数多くの実験手法が存在する。それら複数の手法の長所と短所を理解し、実験データを包括的に検証することはその物性理解のためには欠かせない。この集中ゼミでは圧力下における超伝導、量子臨界点などの量子相転移現象を対象とし、電気抵抗などのマクロ測定と、ミクロ測定である NMR (核磁気共鳴) の実験データを共に検証することで、その物性理解への道筋を紹介したい。両測定とも圧力セル中でも比較的容易に実験を行うことが出来るため、圧力下の物性測定では大いに活躍する。我々が主として用いているインデンター型圧力セルを紹介した後、NMR の原理を簡単に説明し、具体例として圧力誘起超伝導体 CrAs の結果を紹介する。CrAs は古くから知られたヘリカル磁性体であるが、近年圧力下で磁気秩序相が消失し 2.2 K の超伝導を示すことが明らかになった物質である。ゼミでは強磁性の量子臨界点を持つ UCoAl の結果についても紹介する予定である。

1 圧力誘起量子相転移

そもそも量子相転移とは絶対零度で起こる相転移の事をいう。有限温度に古典的な相転移点が存在する場合でも何らかのパラメータ(圧力、化学置換、磁場など)によって相転移点を連続的に降下させることが出来れば、どこかで絶対零度に辿り着き、量子相転移となる。特に図 1 (a) のように相転移が 2 次相転移である場合、絶対零度の点を量子臨界点と呼び、その物理的性質の解明だけでなく、非フェルミ液体や異方的超伝導の舞台として広く研究がなされている。2 次相転移の場合、相転移点において秩序変数がゼロからノンゼロに切り替わるため、相転移は対称性の破れを伴っている。つまり、図 1 (a) のように 2 次相転移点に絶対零度に到達した場合には対称性の破れを伴う量子臨界点が出現する。

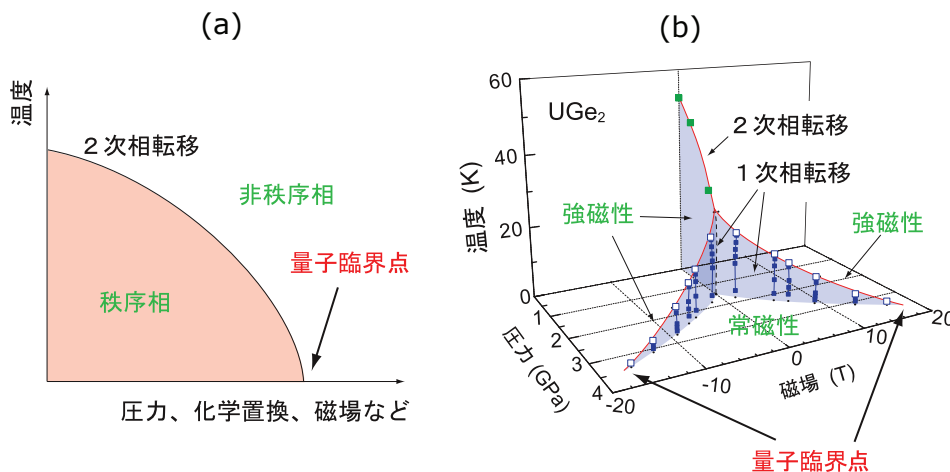


図 1: (a) 一般的な 2 次相転移の相図 (b) 強磁性体 UGe₂ の温度 - 圧力 - 磁場相図

では、相転移が 1 次であれば量子臨界点が出現しないかということ、そうとも限らない。図 2 に強磁性体 UGe₂ の温度 - 圧力 - 磁場相図を示す。[1] UGe₂ は強磁性体でありながら、超伝導を示す興味深い物質であるが、[2] 圧力、磁場中で量子臨界点が出現することも特筆すべき点である。まず、相図中のゼロ磁場の状態のみに注目すると、常圧では $T_{\text{Curie}} = 52$ K の強磁性転移を示し、その転移は 2 次相転移である。加圧に伴い、 T_{Curie} は降下していくが、約 1.4 GPa で 1 次相転移に切り替わり、その後、約 1.5 GPa で強磁性相は消失する。1 次相転移を経て磁気秩序が消えているため、ゼロ磁場においては量子臨界点は存在しない。ここで、面白いことに 1.5 GPa 以上の常磁性領域で磁化容易軸方向に磁場印加す

ると強磁性状態が誘起される。磁場中で磁化の大きな強磁性相が誘起される事は自然であり、この磁場中の相転移（メタ磁性転移）は低温ではやはり1次相転移となる。磁場中の常磁性状態と強磁性状態の違いに着目すると、どちらも磁場方向に磁気モーメントが分極している状態であり、磁気モーメントの大きさだけが異なっている事に気付く。つまり、この2つの相間では対称性の破れは存在しない。このような場合、温度を上げると不連続であった転移が連続的なクロスオーバーに切り替わることがある。その切り替わる点では2次相転移点と一見区別がつかず、臨界点と呼ばれる。この種の臨界点は温度 - 圧力相図における気相 - 液相境界においても出現することで馴染みがある。図1 (b) の白抜きの点が臨界点を示しているが、 UGe_2 では更なる加圧により、臨界点が絶対零度に到達し、量子臨界点となる。この量子臨界点では磁場中の常磁性相 - 強磁性相の境界で出現しており、対称性の破れを伴わない量子臨界点と呼ばれる。類似の相図を示す例として、 MnSi 、 ZrZn_2 、 UCoAl 、 U_3P_4 などが挙げられる。対称性の破れを伴わない転移としては価数転移、モット転移などが挙げられ、原理的にそれらでは類似の量子臨界点の出現が可能である。

2 圧力セルと相転移点の圧力変化

物質に圧力を印加するためには圧力発生装置が必要となる。用途に対応して様々な圧力発生装置が存在するが、我々は低温の測定に適した小型の圧力セルを用いている。代表的なピストンシリンダーセルは最高到達圧力がおおよそ3 GPaであり、大きな試料空間を確保できるというメリットがある。一方、我々が主として使用しているインデーター型圧力セルは最高到達圧力が4.5 - 5 GPaとピストンシリンダーの一つ上の圧力を狙える。図2のように圧力セルの外径が20 mmと小さいことが特徴であり、37 mm程度のスペースであれば、どの向きにでも配置が可能で、超伝導マグネット中で磁場方向依存性などの測定を行う際には重宝するし、角度回転機構を取り付けて圧力下の角度回転 NMR 測定も行うことができる。圧力の発生原理はNiCrAlに開けた穴に非磁性WC製のインデーターを押しこみ、NiCrAlの変形により圧力を封じ込めるというものである。NiCrAlは再利用できないが、加工は非常に簡単である。試料空間は通常1.6 mm × 1.6 mmで電気抵抗測定には十分である。このスペースでもNMRは可能であるが、試料空間は3 mm × 3 mm程度まで広げることがもできる。ただし、最高到達圧力は落ちる。インデーター型圧力セルの詳細については以下の文献を参照して頂きたい。[3, 4] なお、試料空間に充填する圧力媒体も実験の質を高めるためには重要であり、揮発性の小さなDaphne7474 [5] やグリセリンなどが用いられることが多く、またArなどの希ガスも用いられる。

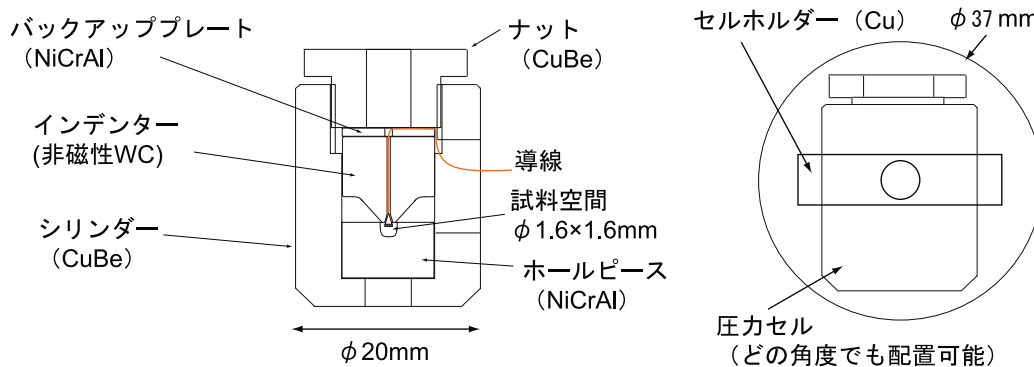


図2: インデーター型圧力セル

相転移の圧力変化を調べる場合、その相転移点が圧力下で上昇するのか、低下するのかは熱膨張の結果から予想することができる。転移点が2次相転移の場合、次に示す Ehrenfest の関係式と呼ばれる式が適用できる。

$$\frac{dT_c}{dp} = \frac{V_m \Delta\beta}{\Delta C_p / T_c} \quad (2.1)$$

T_c は相転移点、 V_m はモル体積、 $\Delta\beta$ 、 ΔC_p は体積膨張率、及び定圧比熱の T_c 以下における飛びである。定量的な部分を除けば $\frac{dT_c}{dp}$ の符号を決めているのは $\Delta\beta$ の符号である。 $\beta = \frac{1}{V}(\partial V / \partial T)_p$ なので、転移点以下で体積が膨張すれば加圧下で転移点が低下し、逆に収縮すれば加圧下で転移点は上昇することが分かる。

3 NMR の原理

圧力下で NMR 測定を行う場合、通常は NMR 用のコイルを圧力セル中に入れる。コイルが封入できる試料空間さえ確保できれば、あとは通常の NMR 測定と大差はないが、信号強度は観測する核スピンの数に比例するため、試料空間

の大きな圧力セルが望ましい。ここでは NMR の原理について簡単に説明しておく。

3.1 NMR スペクトル

まず、核磁気共鳴現象を起こすためには原子核がゼロで無い核スピン I を持たなければならない。そのため、NMR が可能な原子核の多くは質量数が奇数の同位体に含まれる。核スピン I に対して全角運動量 J 及び磁気モーメント μ_n は次のように書ける。

$$J = \hbar I \tag{3.1}$$

$$\mu_n = \gamma_n J = \gamma_n \hbar I \tag{3.2}$$

ここで、 γ_n は核磁気回転比で、原子核固有の値である。核スピン I も原子核固有の値であり、多くの場合は $1/2$ から $9/2$ までの半整数である。この核スピンの働く相互作用を考えれば、NMR スペクトルは理解できる。逆に言うと、NMR スペクトルからは核スピンの働く相互作用の有無、大きさを知ることが出来る。考えるべき相互作用はゼーマン相互作用と四重極相互作用である。

磁場 H_0 ($\parallel z$) の下でゼーマン相互作用は

$$\mathcal{H}_z = -\mu_n \cdot H_0 \tag{3.3}$$

$$= -\gamma_n \hbar I \cdot H_0 \tag{3.4}$$

である。この時、エネルギー固有値は

$$E_m = -\gamma_n \hbar H_0 m \tag{3.5}$$

となる。 m は I の z 成分 I_z の固有値で $I, I-1, I-2, \dots, -I$ の $2I+1$ 個の状態を持つ。図 3 (a-b) に示すように $I = 3/2$ の場合は元々縮退していた 4 つの準位がゼーマン相互作用によって等間隔に分裂する。核スピンの縮退が解ければ、あとは共鳴を振動磁場によって起こせばよい。この時、外部磁場 H_0 と垂直の x 軸方向に振動磁場 $H_1 \cos \omega t$ を加えると

$$\mathcal{H}_1 = -\gamma_n \hbar H_1 I_x \cos \omega t \tag{3.6}$$

を摂動として、 $\omega \simeq \omega_0 = \gamma_n H_0$ の時に準位 m と $m \pm 1$ の間に遷移が起こる。これを核磁気共鳴という。図 3 (b) の場合は準位が 4 つに分裂しており、遷移確率を考慮すると $m \leftrightarrow m \pm 1$ の 3 通りの遷移が生じるが、準位が等間隔に分裂しており各遷移に必要な共鳴条件が等しいため、NMR スペクトルは 1 本のみ観測される。

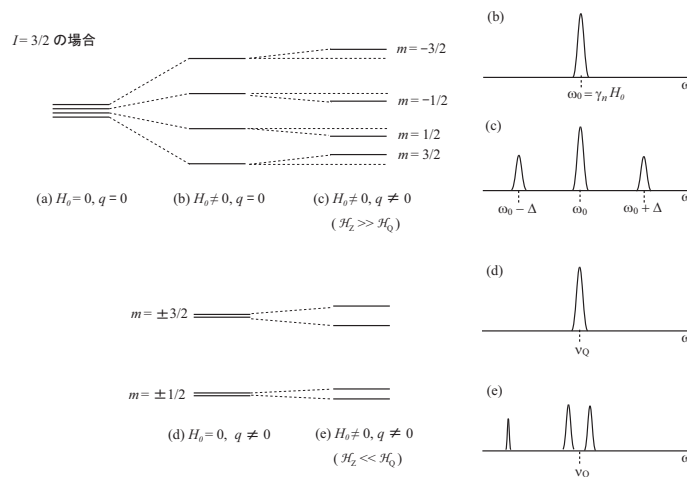


図 3: 核スピンの分裂と観測されるスペクトル

核スピンが $I \geq 1$ の時には原子核は核四重極モーメント Q を持ち、結晶中の電場勾配と相互作用をする。その相互作用は

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ (3I_z^2 - I^2) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right\} = \frac{\nu_Q}{6} \left\{ (3I_z^2 - I^2) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right\} \tag{3.7}$$

と表わされる。ここで電場勾配テンソルを V_{ij} として

$$eq = V_{zz}, \quad \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (3.8)$$

であり、一般に電場勾配を ν_Q 、 η という 2 つのパラメータで表わす。原子核が立方対称の位置にある場合には $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0$ より $q = 0$ となり電場勾配が存在せず、四重極相互作用も無くなる。外部磁場がゼロで四重極相互作用のみが存在する場合は図 3 (d) のように準位は分裂する。この相互作用の特徴は \pm の縮退を解かないことである。よって $I = 3/2$ の場合は $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ と $1/2 \leftrightarrow 3/2$ の遷移は同じ周波数で起こり、スペクトルは 1 本である。四重極相互作用がエネルギー分裂の主要な役割を占めているとき、共鳴現象を NQR (Nuclear Quadrupole Resonance) と呼ぶ。

多くの NMR 測定においてはゼーマン相互作用と四重極相互作用の両方が存在しており、合計の相互作用 $\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_Q$ を考える必要がある。ただし、核スピンの量子化軸を揃える必要がある。(c) $\mathcal{H}_z \gg \mathcal{H}_Q$ と (e) $\mathcal{H}_z \ll \mathcal{H}_Q$ の場合には図のようなエネルギー分裂になり、それぞれ対応するスペクトルが観測される。例えば、磁気相転移を示す物質に対して NQR 測定を行うと常磁性状態 (d) に対応するスペクトル、磁気秩序状態では (e) に対応するスペクトルが観測される。NQR 測定は観測核位置での内部磁場の検知に有効であり、さらに結晶中のある方向を向いた電場勾配の主軸に対しての内部磁場方向も同定することが可能である。

3.2 Knight shift

核スピンは電子との相互作用が無い状態では $\omega_0 = \gamma H_0$ の共鳴条件を持つが、物質中の核スピンは外部磁場 H_0 に加えて内部の電子が作る余分な磁場を感じる。その静的な成分を ΔH とすると、実際に信号を観測する共鳴周波数 ω_{res} は

$$\omega_{\text{res}} = \gamma_n(H_0 + \Delta H) \quad (3.9)$$

$$= \gamma_n(1 + K)H_0 \quad (3.10)$$

$$K \text{ or } \sigma = \frac{\omega_{\text{res}} - \omega_0}{\omega_0} \quad (3.11)$$

となり、本来の共鳴周波数 $\omega_0 = \gamma H_0$ からずれる。shift の大きさ K もしくは σ は上の式のように決まる。このシフトを与える起源は以下のように分類される。

- (a): 閉殻電子の軌道内のラーモア運動による反磁性 σ_{dia}
- (b): 閉殻構造を持つ電子軌道の基底状態と励起状態の非対角項から生じる軌道磁気モーメントの効果 σ_p
- (c): 伝導電子による反磁性 K_{dia}
- (d): 原点での存在確率を持つ s 電子が寄与するフェルミの接触相互作用 K_F
- (e): 電子スピンと核スピンの磁気双極子相互作用 K_{dip}
- (f): p, d, f 電子の分極が引き起こす内殻 s 電子の空間分布の変化による内殻偏極 (core polarization) K_{cp}
- (g): (b) と同様の機構であるが、磁性元素の van Vleck 磁性による軌道磁気モーメントの効果 K_{orb}

上記のシフトのうち一般に (a),(b) を chemical shift と呼び典型的に $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 程度の大きさになる。(c-g) を Knight shift と呼んでおり、磁性化合物では 10^{-3} 以上となることが多い。Knight shift のうち (d-f) が一般にスピン磁化率に比例するため、まとめて K_s と表わし温度依存性を持つ。残りは温度に依存しない、もしくは温度依存性は小さい。磁性化合物では chemical shift 及び K_{dia} は K_s や K_{orb} に比べて小さくなり無視できる。

Knight shift のスピン部分 K_s はスピン磁化率 χ_s に比例するが、その比例係数が超微細相互作用定数 (hyperfine coupling constant)、 A である。

$$K_s = A\chi_s \quad (3.12)$$

外部磁場によって分極された磁気モーメントが観測核位置にどのような内部磁場を生じさせるかが、超微細相互作用定数であり、外部磁場と内部磁場の向きが等しいとは限らないため、異方性を考慮すると超微細相互作用定数はテンソルで表わされる。 A を定数と見てしまえば、Knight shift は核スピン位置で観測するマイクロな磁化率である。また、 K_s は χ_s に比例するため、通常金属であればフェルミ面の状態密度 $D(\epsilon_F)$ に比例する。

3.3 核スピン - 格子緩和時間、 T_1

T_1 の一般的な表記について考える。電子系が核スピンに及ぼす磁場を時間変化する $\delta\mathbf{H}(t)$ とすると

$$\mathcal{H}' = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \delta\mathbf{H}(t) = -\gamma_n \hbar \left[I_z \delta H^z(t) + \frac{1}{2} \{ I^+ \delta H^-(t) + I^- \delta H^+(t) \} \right] \quad (3.13)$$

の相互作用によって緩和が起きる。この中の $I^+ \delta H^-(t) + I^- \delta H^+(t)$ の部分が核スピンの $m \leftrightarrow m+1$ の遷移を引き起こすため、緩和に寄与する。つまり、励起された核スピンは内部磁場の反転を伴って熱平衡状態に戻る。また、この式から T_1 と関連する内部磁場の揺らぎは (外部磁場方向や電場勾配の主軸方向で決まる) 核スピンの量子化軸に垂直な成分であることが分かる。 $m \rightarrow m+1$ の遷移確率を W_{+-} とし、 $m+1 \rightarrow m$ の遷移確率を W_{-+} とすると $1/T_1$ は

$$1/T_1 = W_{+-} + W_{-+} \quad (3.14)$$

と表わされる。この遷移確率を摂動計算することによって以下の式を得る。[6]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \{ \delta H^-(t) \delta H^+(0) \} \rangle \exp(-i\omega_0 t) dt \quad (3.15)$$

ここで、 $\{ \quad \}$ は $\{AB\} = (AB + BA)/2$ を意味する。さらに $\mathbf{AI} \cdot \mathbf{S} = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \delta\mathbf{H}$ とし、揺動散逸定理 [7] を用いることによって

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma_n^2 k_B T}{(\gamma_e \hbar)^2} \sum_q A_q A_{-q} \frac{\chi''_{\perp}(\mathbf{q}, \omega_0)}{\omega_0} \quad (3.16)$$

と表わす形も一般的である。ここで、 A_q は波数 q 依存する超微細相互作用定数、 $\chi''_{\perp}(\mathbf{q}, \omega)$ は動的複素磁化率の横成分である。

通常の金属の場合、緩和にはフェルミ面の伝導電子の持つスピンの寄与するため、 $1/T_1 T$ はフェルミ面の状態密度の2乗に比例し、温度依存しない。磁気揺らぎが発達する場合は $1/T_1 T$ が低温に向かって増大し、キュリーワイス的な振舞いが観測される。

4 具体例：ヘリカル磁性体 CrAs の圧力誘起超伝導

CrAs は古くから知られたヘリカル磁性体であるが、近年、圧力下において超伝導を示すことが報告された。[8, 9] これは磁気的な Cr 系物質としては初めての超伝導体である。超伝導はヘリカル磁性相の傍で起きており、磁性相の近傍で起きる超伝導としては銅酸化物や鉄系超伝導、重い電子系超伝導などと類似している。一方で、ヘリカル磁性への磁気転移は1次相転移であり、単純には量子臨界点は期待できない。この超伝導がどのような背景で出現しているかを明らかにすることは、今後の超伝導探索の指針を与える上でも重要なことであり、そのためにはマクロ測定とミクロ測定という異なる視点から実験データを眺めていくことが必要となる。

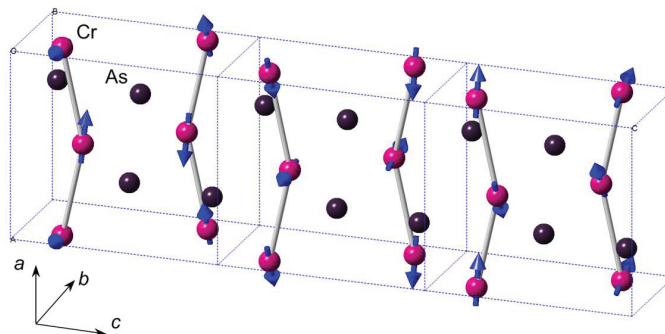


図 4: CrAs の結晶構造と磁気構造

4.1 CrAs の基礎物性

CrAs の結晶構造は空間群 $Pnma$ (No.62) に属す直方晶であり、図のように Cr が a 軸方向にジグザグ構造を形成している。磁気転移はおよそ $T_N = 265$ K で起き、 T_N 以下では Cr の磁気モーメント $1.7\mu_B$ が ab 面内を向き、 c 軸にそって螺旋を描くヘリカル構造を取る。[10, 11] この相転移は明確な 1 次相転移であり、降温過程と昇温過程において hysteresis を伴う。また、磁気転移と共に $\Delta b/b = +3.9\%$, $\Delta a/a = -0.3\%$, $\Delta c/c = -0.9\%$ の格子定数の変化が観測されており、ヘリカル磁性相では体積として $\Delta V/V = +2.2\%$ の膨張が起こる。[12, 13] 体積の膨張が起こる磁気秩序相は圧力下で抑制されることが期待できる。

4.2 CrAs の圧力下電気抵抗測定

図 5 は Sn フラックス法で作製した単結晶試料に対する圧力下の電気抵抗測定の結果である。図 5(a) のヘリカル磁性転移を示す圧力領域のデータを見ると、低圧では転移温度 T_N でシャープな段差が観測される。この相転移は hysteresis を伴うため 1 次相転移と分類できる。加圧と共に急激に T_N は降下し、0.61 GPa では転移はブロードになっている。ただし、依然として hysteresis は観測されるため、1 次相転移を保っていると予想される。0.7 GPa 以上では相転移に起因する異常は観測されなくなり、基底状態は常磁性に移ったと推測される。図 5(b) に低温のデータを示すが、超伝導が 2 K 付近に観測される。ヘリカル磁性相 (HM) が残っている圧力領域では転移がブロードであるが、常磁性相 (PM) では非常にシャープな超伝導転移が観測されている。超伝導転移温度は質の良い試料ほど高い傾向にあり、最高の転移温度 (ゼロ抵抗) は 1 GPa の 2.17 K である。より高圧では T_c は顕著に減少していく。

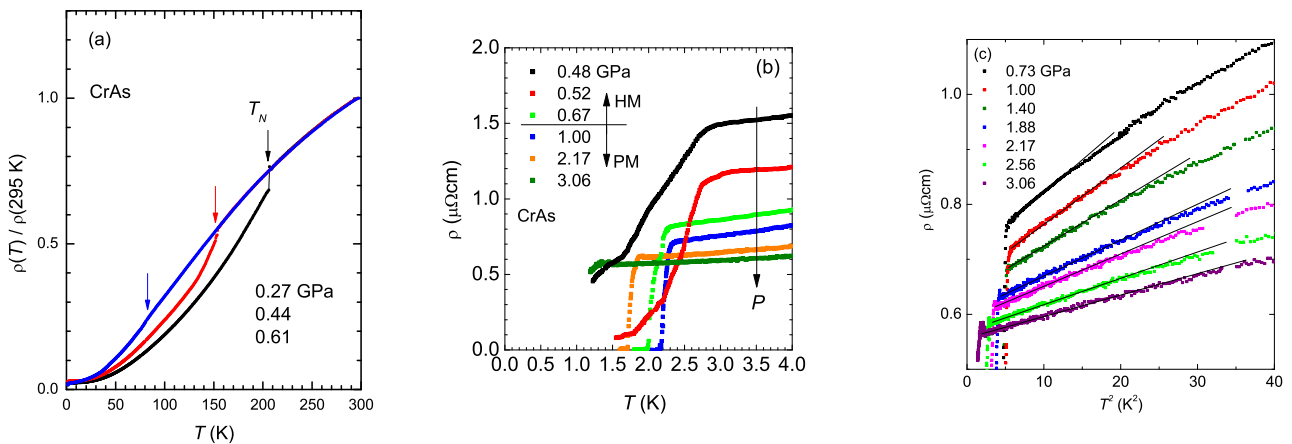


図 5: CrAs の圧力下における電気抵抗率の温度依存性

さて、このような超伝導が出現した場合に、その背景を知ることは超伝導機構の解明のための重要なステップである。仮に何の変哲もない通常の金属で超伝導が起きると電子 - 格子相互作用を媒介とした BCS 超伝導が予想され、電子間の相間が強い状態で超伝導が出現していると非 BCS のいわゆる異方的超伝導が期待できる。電気抵抗測定において一般に行われるのが低温の電気抵抗率 ρ を $\rho = \rho_0 + AT^n$ と置いたときのベキ n の見積りである。 $n = 2$ の場合はフェルミ液体で予想される振舞いであり、 n が 2 より外れた場合には非フェルミ液体と呼ばれ、磁気揺らぎなどによって電子 - 電子散乱が増強された状態が期待できる。一般に量子臨界点では非フェルミ液体が実現する。また、 $\rho = \rho'_0 + AT^2$ と置いたときの係数 A はフェルミ液体描像における電子 - 電子散乱の大きさに対応し、これは量子臨界点近傍では発散的な傾向を示す。図 5(c) は横軸を T^2 にしてプロットした図で、傾きが A 係数に対応する。0.7 GPa 付近では A 係数が最も大きく、かつフェルミ液体描像に従う温度領域が非常に狭い。加圧と共に A は小さくなるのが分かる。

図 6 に CrAs の温度 - 圧力相図と A 係数とベキ n の圧力変化を示す。まず、相図に注目すると、 T_N は $P_c = 0.7$ GPa に向けて連続的に減少し、ヘリカル磁性相 (HM) は消失している。連続的に消失するが、図中に : 降温過程、 : 昇温過程で示されるように転移点は hysteresis を伴うため、1 次相転移のまま消失していると推測され、このことは P_c には量子臨界点が存在しない、つまり、一般には低温において磁気揺らぎの発達などは期待できないことを意味する。しかし、これは一次相転移がどれほど強い 1 次相転移になっているか、2 次相転移に近づいていないかという事に依存するため、一概には相図だけから結論を出すことは難しい。一方で、 P_c 近傍においては A 係数にピークが現れ、 n が 2 よりも小さい値を示しており、これらは 2 次相転移で期待できる量子臨界点の振舞いと酷似している。つまり、ここでは全てを整合性良く説明できるシナリオが限定できない。以上、電気抵抗測定から得られた知見、未解明な点を簡潔にまと

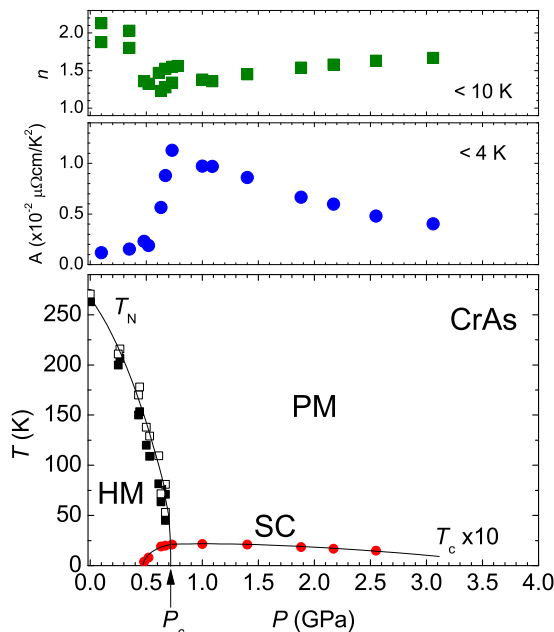


図 6: CrAs の温度 - 圧力相図と A 係数とベキ n の圧力変化

めると以下のようなになる。

- ・ 圧力下の相図を作成し、超伝導を発見することが出来た。
- ・ P_c において A 係数のピーク、ベキ n の減少が観測され、磁気揺らぎの存在が示唆される。
- ・ P_c で磁気秩序相は 1 次相転移で消失していると推測され、そのため磁気揺らぎの起源が不明である。

4.3 CrAs の圧力下 ^{75}As -核四重極共鳴 (NQR) 測定

次にマイクロ測定である NQR 測定に移る。[14] Cr は自然存在比が 9.5 % の ^{53}Cr しか核スピンを持たないため、NMR/NQR に不向きであるが、As は ^{75}As が核スピ $I = 3/2$ を持ち、自然存在比が 100 % と多いため NMR/NQR を容易に行うことが出来る。核スピ $I = 3/2$ であると核四重極モーメントを持ち、かつ As サイトが立方対称より低対称であるため四重極分裂が発生し、ゼロ磁場においても磁気共鳴を行うことが出来る。

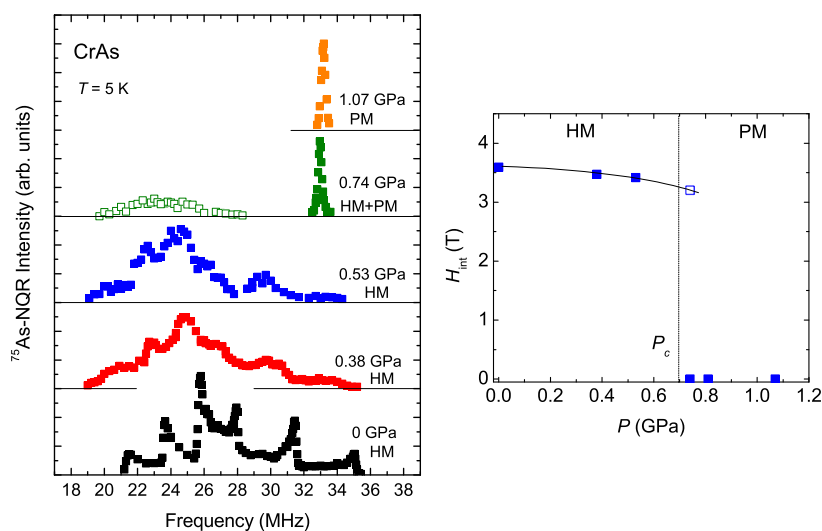


図 7: CrAs の温度 - 圧力相図と A 係数とベキ n の圧力変化

図 7 に 5 K で測定された ^{75}As -NQR スペクトルを示す。常圧ではブロードに広がった非常に複雑なスペクトルが観測される。磁気秩序相の信号なので、As サイトに発生した内部磁場により核スピには四重極相互作用に加えてゼーマン

相互作用が加わる。仮にどの A_s サイトにおいても内部磁場が均一であれば、観測されるスペクトルは3本になるが、実際は違う。このことから内部磁場の異なる A_s サイトが多数存在していることが分かる。NQR 測定からは内部磁場の周期性については直接情報を得ることは出来ないが、実験データは incommensurate な磁気秩序を示唆している。詳細には触れないが、中性子散乱で報告されている磁気構造から予想される A_s サイトの内部磁場の分布を考慮することによって、このスペクトルはほぼ再現される。加圧と共にスペクトルのピーク位置がゆるやかに低周波数にシフトしているのが見て取れるが、これは A_s サイトの内部磁場がわずかに減少していることに対応する。0.74 GPa では元々の磁気秩序相の信号強度は急激に小さくなり、代わりに 33 MHz 付近に非常にシャープな信号が出現する。この信号は更なる高圧でも観測されるため、常磁性相の信号とアサインできる。0.7 GPa 付近で基底状態がヘリカル磁性相から常磁性相に切り替わることは電気抵抗測定で得られた相図と良く対応している。重要な事はその境界の 0.74 GPa では2種類の信号が同時に観測されている点であり、これはヘリカル磁性相と常磁性相の相分離を示している。さらにヘリカル磁性相の消え方が問題となるが、右図の A_s サイトの内部磁場の圧力依存性を見るとその詳細が分かる。 A_s サイトの内部磁場は常圧では約 3.5 T であるが、圧力依存性は非常に小さく、0.7 GPa 付近でも 3 T 以上の値を持ったまま相分離を起こし、更なる高圧で突然ゼロになる。これは典型的な 1 次相転移の振舞いであり、 P_c における磁性相境界が 2 次相転移に近づいている兆候は全く見られない。この相分離の観測がマイクロ測定の大きな強みであり、空間的に異なる状態に分離していた場合でも平均値を観測するマクロ測定では得られない情報を取り出すことが出来る。

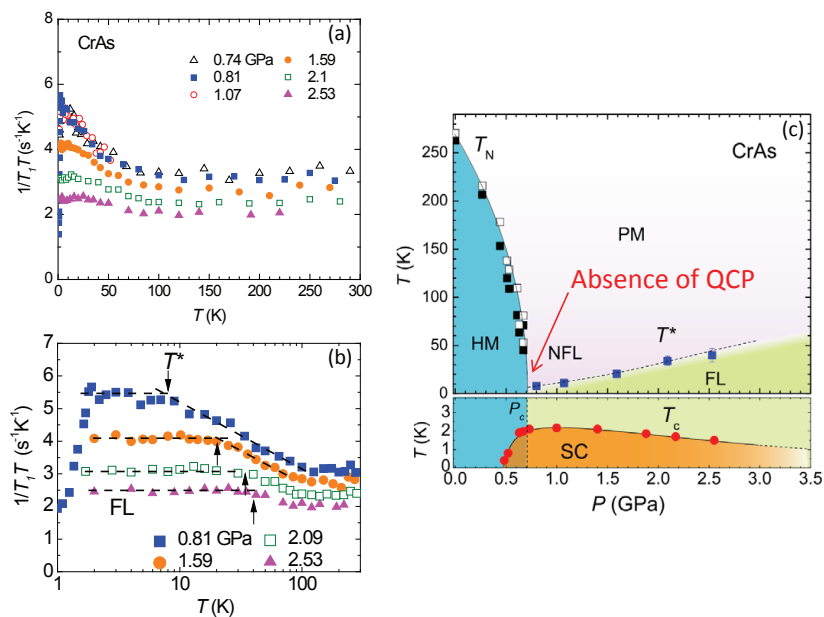


図 8: CrAs の $1/T_1T$ の温度変化と特徴的温度 T^* を加えた温度 - 圧力相図

それでは、1 次相転移でヘリカル磁性相が消失しているのに電気抵抗測定で非フェルミ液体 (NFL) 的振舞いが観測されたのは何故か? という問題が生じる。その検証には核スピン - 格子緩和時間 T_1 が役に立つ。図 8 に常磁性相領域における各圧力の $1/T_1T$ の圧力変化を示す。通常の金属であれば $1/T_1T$ は温度依存性を示さないが、CrAs の場合、低温に向かって顕著な増大を示す。これは銅酸化物や鉄系超伝導でも観測される振舞いであり、磁気揺らぎの増大を意味している。つまり、電気抵抗率、 $1/T_1T$ 共に磁気揺らぎの存在を明示しており、矛盾は無い。また、この増大は $P_c = 0.7$ GPa に近いほど顕著で、高圧では抑制されていくことも分かる。これは A 係数の圧力依存性ともよく合致する。超伝導転移温度 T_c は P_c 付近で最も高く、高圧下では降下することから磁気揺らぎの発達と T_c との相関が良く、磁気揺らぎを媒介として超伝導が発現していることを示唆する結果となっている。

図 8(b) には対数プロットを示しているが、低温領域を見てみると $1/T_1T$ が一定のフェルミ液体 (FL) の振舞いが観測されている。0.81 GPa の P_c 付近においても 10 K 以下では $1/T_1T$ の増大は止まり、4 – 5 K から超伝導転移温度までの狭い温度領域では FL 的に見える。高温のキュリー-ワイス的な振舞いと低温の FL 的振舞いがクロスオーバー的に切り替わる特徴的温度を T^* として決め、右の相図上にプロットすると、 P_c 付近では NFL 的な振舞いが顕著で、高圧になるに従って FL に移行していく様子が分かる。重要な事は P_c 近傍でも基底状態は FL であり、NFL が最低温まで観測される振舞い、つまり量子臨界点で期待される振舞いとは異なる。よって、相境界が強い 1 次相転移であることも勘案すると観測された磁気揺らぎはヘリカル磁性 - 常磁性の相境界に起因したものではないと考えるのが自然である。では、この磁気揺らぎの起源は何か? という問題が生じるが、 T^* を低圧方向に外挿して行くとほぼ常圧付近で 0 K に到達すること

に気付く。つまり、仮に量子臨界点が存在するなら常圧付近に存在しているはずであり、そこが磁気揺らぎの起源になっているはずである。しかしながら、実際にはヘリカル磁性相が1次相転移で出現するために、この量子臨界点は相図上には出現せず、実験的に観測は出来ない。仮説の域を出ないが、これが現状での理解である。以上、NQR測定から得られた結果を以下のようにまとめる。

- ・ヘリカル磁性 - 常磁性の相境界が P_c 近傍でも強い1次相転移であり、 P_c には量子臨界点は存在しない。
- ・ P_c 近傍でも基底状態はFL的である。
- ・量子臨界点が存在するなら P_c 以下（常圧付近？）に存在すると予想されるが、実際にはヘリカル磁性相が実現する。
- ・超伝導が出現する常磁性領域において磁気揺らぎが観測され、磁気揺らぎと超伝導転移温度の密接な関係が伺える。

5 まとめと最後に

本テキストでは圧力下の量子相転移をテーマとして、電気抵抗測定とNQR測定から見たCrAsの超伝導の背景を紹介した。まず、圧力をパラメータとして圧力下の相図を作成し超伝導などの圧力誘起相を探索するためには、測定時間が短時間で済み、かつ転移点を検知できる電気抵抗測定は非常に有効である。これは一般にマクロ測定の大きな強みである。また、電気抵抗測定では電子 - 電子散乱の大きさなどを議論することも出来た。一方で、NQR測定からヘリカル磁性相 - 常磁性相境界において不連続な相分離を起こしていることを確認した。これは相境界が低温においても強い1次相転移である証拠であり、ミクロ測定の特徴を活かした結果である。また、核スピン - 格子緩和率という動的な情報を得ることが出来る点もNMR/NQR測定の特徴であり、電気抵抗測定の結果と併せてCrAsの超伝導が発現する領域において磁気揺らぎが発達していることを決定付けることが出来た。加えて、今後、Knight shiftの測定を行えば、さらに磁気相関の詳細な性質を議論することも出来るであろう。

以上のようにマクロ測定とミクロ測定の特徴を活かすことは圧力下のみならず物性研究全般において非常に重要である。加えて、ここでは紹介しなかった他の実験手法も当然重要である。ミクロ測定であるNMR/NQR測定は様々な情報を得ることが出来る非常に強力な実験手法ではあるが、万能である訳ではない。例えば、観測サイトの局所的な情報を得る手法であるため、周期性については議論が難しいし、波数分解の情報を得ることは原理的に困難である。測定手法それぞれに微視的か巨視的かということも含めて長所、短所があり、大事な事はそれらを理解し複数の実験データに対して整合性が取れる解釈を与えることである。

参考文献

- [1] H. Kotegawa, V. Taufour, D. Aoki, G. Knebel and J. Flouquet, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, (2011) 083703.
- [2] S. S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosche, R. K. W. Haselwimmer, M. J. Steiner, E. Pugh, I. R. Walker, S. R. Julian, P. Monthoux, G. G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, and J. Flouquet: *Nature (London)* **406** (2000) 587.
- [3] T. C. Kobayashi, H. Hidaka, H. Kotegawa, K. Fujiwara, and M. I. Eremets: *Rev. Sci. Instrum.* **78** (2007) 023909.
- [4] 小手川 恒、小林達生, *高圧力の科学と技術* **22**, 214 (2012).
- [5] K. Murata, K. Yokogawa, H. Yoshino, S. Klotz, P. Munsch, A. Irizawa, M. Nishiyama, K. Iizuka, T. Nanba, T. Okada, Y. Shiraga, and S. Aoyama: *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 085101 (2008).
- [6] T. Moriya: *Prog. Theor. Phys.* **16**, (1956) 23.
- [7] R. Kubo: *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, (1957) 570.
- [8] W. Wu, J. Cheng, K. Matsubayashi, P. Kong, F. Lin, C. Jin, N. Wang, Y. Uwatoko, and J. Luo, *Nature Commun.* **5**, 5508 (2014).
- [9] H. Kotegawa, S. Nakahara, H. Tou, and H. Sugawara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 093702 (2014).
- [10] H. Watanabe, N. Kazama, Y. Yamaguchi, and M. Ohashi, *J. Appl. Phys.* **40**, 1128 (1969).
- [11] K. Selte, A. Kjekshus, W. E. Jamison, A. Andresen, and J. E. Engebretsen, *Acta Chem. Scand.* **25**, 1703 (1971).
- [12] H. Boller and A. Kallelt, *Solid State Comuni.* **9**, 1699 (1971).
- [13] T. Suzuki and H. Ido, *J. Appl. Phys.* **73**, 5686 (1993).
- [14] H. Kotegawa, S. Nakahara, R. Akamatsu, H. Tou, H. Sugawara, and H. Harima, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 117002 (2015).