

遍歴強磁性超伝導体UCoGeにおける⁵⁹Co-NMR/NQR

⁵⁹Co-NMR/NQR studies on the itinerant ferromagnetic superconductor UCoGe

大田哲也, 中井祐介, 石田憲二
京都大学大学院 理学研究科,
Tetsuya Ohta, Yusuke Nakai, Kenji Ishida
Graduate School of Science, Kyoto University,

We have investigated the itinerant ferromagnetic superconductor UCoGe by using ⁵⁹Co-NMR and nuclear quadrupole resonance (NQR). The ⁵⁹Co-NQR spectrum below the ferromagnetic-transition temperature revealed the phase separation between ferromagnetic and paramagnetic phases. Furthermore, the superconducting anomaly was observed in $1/T_1$ measured in both phases, indicating that ferromagnetism and superconductivity coexist microscopically at the ferromagnetic phase.

1. はじめに

磁性は超伝導と共存しうるのか。これは半世紀以上前から考えられてきた問題である[1]。従来型の超伝導体においては、磁性の作る自発的な内部磁場によりクーパー対が壊れてしまうので、この2つの相は互いに排他的なものである。磁性イオンを超伝導体にドーブするなど数々の実験が行われたが、強磁性と超伝導の微視的な共存は観測されなかった。一方、反強磁性と共存する超伝導体は強磁性超伝導体より早い段階で発見されている。反強磁性の場合、クーパー対のコヒーレンス長に比べ十分短い距離で内部磁場はキャンセルし合うので、強磁性に比べれば実現しやすかったこともあろう。1979年に重い電子系のCeCu₂Si₂の超伝導[2]が発見されて以降、重い電子系化合物や銅酸化物などの強相関電子系物質において超伝導が見つかり始めた。強相関電子系の超伝導では、強い電子間斥力のため従来のフォノンによる超伝導の発現は困難であり、超伝導ギャップが異方性を持った非従来型の超伝導（異方的超伝導）が実現している。また異方的超伝導体の多くは超伝導相と反強磁性相が接しており、中には反強磁性と超伝導が共存している物質も見られている。

強磁性と超伝導の共存は、異方的超伝導の場合には可能であると考えられてきた。FayとAppelは遍歴強磁性体において強磁性と超伝導は共存し、スピンの三重項対の超伝導が実現しうると考えた[3]。従来型の超伝導体は↑スピンと↓スピンの一重項対を組むので、強磁場下では常磁性対破壊効果によりクーパー対は壊れる。しかし、↑スピン同士または↓スピン同士の三重項対を組めば、内部磁場中でも安定に存在できる。強磁性超伝導体においては、対形成は強磁性スピン揺らぎにより媒介されていると考えられている。磁場に並行なクーパー対だけが存在する状態は、フェルミ粒子である³Heの超流動の高圧高磁場下において現れるA₁相で実現している。

2000年に入り強磁性と超伝導が微視的に共存していると考えられるはじめての物質UGe₂が発見された [4]。UGe₂は常圧では52 Kで強磁性を示すが、圧力下で超伝導になり約2 GPaで超伝導転移温度は最大 ($T_{SC} \sim 0.7$ K) となる。図1の圧力-温度相図に示すように[4]、超伝導は強磁性秩序の中で現れる。その翌年にはD. Aoki *et al.* により同じくU化合物で遍歴強磁性体URhGeが常圧下において約0.25 K

で超伝導になることが報告された[5]. また2004年にはUIrも圧力下で強磁性超伝導体であることが報告されている(高圧下, $T_{SC} \sim 0.14$ K) [6]. これらは全て常圧では弱い遍歴強磁性体であり, 加圧や外部磁場により強磁性転移温度 T_{Curie} が $T \rightarrow 0$ に抑えられた「強磁性量子臨界点」近傍で超伝導が発生している. 超伝導の発現と強磁性量子臨界点の関係については現在盛んに研究されている問題である. これら強磁性超伝導体は, 上述のように平行スピン対をもつスピン三重項超伝導体の可能性が挙げられる.

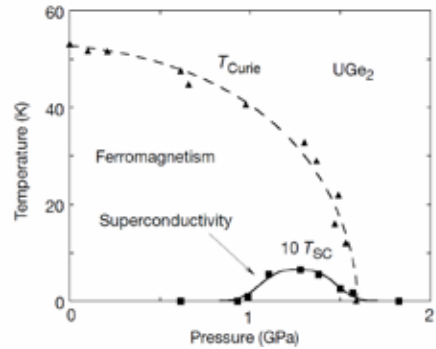


図 1. UGe_2 の圧力-温度相図[4].

更に, 2007年にN. T. Huy *et al.* によって遍歴強磁性体UCoGeが超伝導になることが報告された [7]. 上に述べた3つの強磁性超伝導体に比べUCoGeの興味ある点は, この物質では常圧で $T_{Curie} \sim 2.7$ K, $T_{SC} \sim 0.7$ Kであり, T_{Curie} が低く強磁性量子臨界点に近い状況で高い T_{SC} が実現していることである. また, NMR実験が容易な ^{59}Co 核を含んでおり, 超伝導と強磁性の共存や, 超伝導対の状態を微視的に調べることが出来ると期待される. (^{73}Ge 核においてもNMRは可能であるが自然存在比は約7%のため, NQR実験を行うためには高価な同位体を使う必要がある[8].)

本記事には, UCoGeで行ったCo-NMR/NQRの実験から明らかになった強磁性状態や, 強磁性と超伝導の共存状態について紹介する. その前にUCoGeの基本的な性質について触れておこう.

2. 強磁性超伝導体UCoGe

UCoGeの結晶構造はURhGeと同じ斜方晶である. 図2に示すようにU原子は a 軸方向にジグザグチェーンを形成する. 常圧下において T_{Curie} は約2.7 K, 磁気モーメントは $0.07 \mu_B$ であり, これらの値は他の3つの強磁性超伝導体に比べ最も小さく, 強磁性量子臨界点により近いと考えられる. UCoGeもURhGeと同様に強い一軸磁気異方性をもっており, ゼロ磁場下で磁気モーメントは a 軸を向いている [9]. 今回の実験には多結晶粉末試料(383mg)を用いた. 図3にNMRコイルを用いて測定した ac 磁化率のデータを示す[10]. 我々の試料の T_{SC} や, 磁場に対する T_{SC} の振る舞いからN. T. Huy *et al.* の論文にある良質な多結晶サンプル($RRR=25$)と同程度の質であると考えられる. この試料を用いてCo-NMR/NQRを行った.

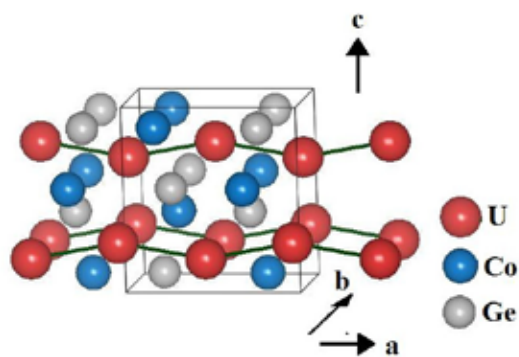


図 2. UCoGe の結晶構造. この結晶構造は *Vesta* を用いて描いた[19].

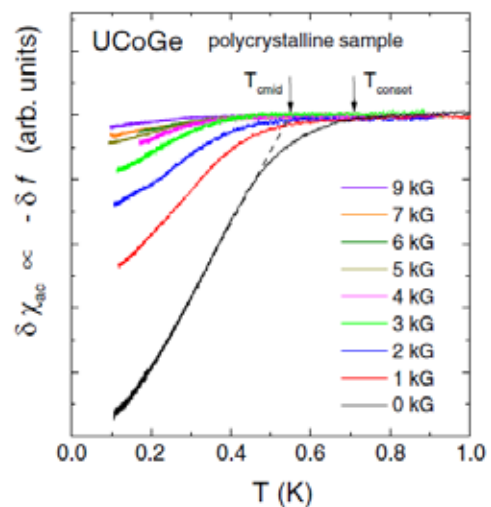


図 3. ac 磁化率より求めた超伝導転移温度 T_{SC}

3. NMR/NQRについて

核磁気共鳴 (NMR), 核四重極共鳴 (NQR) についての実験結果を紹介する前に, これらの実験からわかる物理量について簡単に説明してお[11]. NMR, NQRとも外部との相互作用により核スピンの縮退が解け, そのエネルギーレベルの分裂に相当する電磁波を照射することにより起こる共鳴吸収現象である. 核スピンの縮退が解ける主な原因がそれぞれ異なり, NMRでは加えた外場によるゼーマン分裂が原因である. NQRにおいては核がもつ電気四重極能率とその核の周りの電場勾配との相互作用が原因となる.

NMRやNQRを用いれば, 核スピンを取り巻く環境の静的な情報と動的な情報が得られる. 静的な情報は共鳴線のスペクトルを観測することにより得られる. 核スピンと電子の磁氣的超微細相互作用により, 共鳴線の位置が外部磁場の値から予測される位置からシフトする. これはナイトシフトとよばれ, 原子核位置でのスピン磁化率を反映した物理量である. また磁気秩序状態でのNQRスペクトルの分裂幅や広がりからは, ゼロ磁場下における核の位置での内部磁場の強さを見積もることが出来る. 動的な情報を与える測定量としては核スピン格子緩和時間 T_1 などがある. T_1 は, 照射した電磁波により励起した核スピンの, 格子系(電子やイオンなど核スピン以外の自由度をもつ系)との相互作用により元の熱平衡状態に戻るまでの特徴的時間である. 通常の金属の T_1 は主にフェルミ面上の電子と核スピンの相互作用により決まっており, フェルミ面の状態密度に関する. 磁性金属においては磁気転移温度で $1/T_1$ の増大や発散が見られ, 磁気相関の発達などは T_1 に顕著に現れる. また超伝導状態においては超伝導ギャップが開くことにより準粒子の励起が抑えられ, 電子スピンの揺らぎは減少する. 従って $1/T_1$ はギャップの発達とともに減少し, その温度依存性から超伝導ギャップの内部構造を調べることが出来る. このようにNMRやNQRを用いれば, 物質の電子状態について微視的な情報が得られ, これらは磁性体や超伝導体の研究に非常に重要な役割を果たしてきた.

4. UCoGeにおける量子臨界的振る舞い

以下, NQRによって得られた実験結果について紹介する図4に ^{59}Co -NQRスペクトルの様子を示す. ^{59}Co の核スピン I は $I=7/2$ なので, 電気四重極相互作用によってエネルギーレベル4つに分裂する(電気的な相互作用のため符号の縮退は残ったままである.)したがって図4(a)に見られるように常磁性状態では, そのエネルギーの分裂間に対応し三本の信号が観測される. 図4(b)は T_{Curie} 以下でのNQRスペクトルである. 強磁性状態に移ると自発的な内部磁場の発生により, 核スピンはゼーマン分裂を起こすので符号の縮退も解け, エネルギーレベルはさらに分裂し共鳴スペクトルも変化する. 図4(b)で強磁性状態に移った後に現れた信号を赤色で示した. しかし図4(b)ではそれに加え, 青で示している常磁性状態から見られている信号も残っている. このことは強磁性状態に移った後でも, 内部磁場を感じていない領域が存在することを示している. したがってUCoGeでは強磁性転移後, 相分離を起こし強磁性相と内部磁場を感じていない常磁性相に分かれていると考えられ

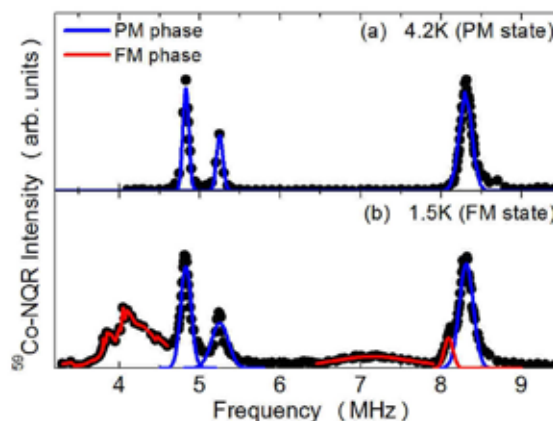


図 4. 強磁性転移温度 T_{Curie} 上下における ^{59}Co -NQR スペクトル. T_{Curie} 以下でも常磁性相(PM, 青)の信号も観測される.

る。ただし、後に図7で示すように常磁性相においても $1/T_1$ は T_{Curie} に異常が見られるので、磁気異常とは関係のない不純物相とは考えにくい。

図5に ^{59}Co -NQRスペクトルの温度変化を示す。強磁性相からの信号と常磁性相からの信号のピークをそれぞれ赤または青の点線で結んでいる強磁性相の信号は T_{Curie} 直下から常磁性相の信号とは離れた周波数に現れる。このことは T_{Curie} 以下で徐々に内部磁場が成長していく2次転移的な振る舞いと異なり、1次転移的に T_{Curie} 直下からある程度の大きさを持って内部磁場が現れることを示している。また、強磁性相の信号の周波数には幅があり内部磁場の大きさに分布があるもののそのピークの温度変化は少ない。このことは、内部磁場の大きさは温度によってあまり変化していないことを意味し、内部磁場の温度依存性も1次転移的である。

先ほども述べたようにUCoGeは低いキュリー温度と、小さな磁気モーメントから強磁性量子臨界点近傍に位置すると考えられる[7]。一般に強磁性転移は温度に対して典型的な2次相転移であるが、弱い遍歴強磁性体における強磁性量子臨界点近傍ではそれが1次転移になると理論的に予測されている[12]。実際、典型的な遍歴強磁性体であるMnSiは、圧力の増加とともにキュリー温度は減少し、圧力が12 kbar以上では強磁性転移温度での磁化率の急激な上昇が観測されることから、その転移は1次転移であることが知られている[13]。また、MnSiの1次転移を起こす領域では微視的な測定である μSR 実験により相分離を起こすことが確かめられている[14]。このようにMnSiの強磁性量子臨界点近傍では1次転移と相分離の存在が観測されており、上述の我々のNQRスペクトルの結果は、UCoGeにおいてもMnSiの場合と似た相分離と1次転移的な急激な内部磁場の出現があることを示している。このような1次転移的な振る舞いは、強磁性量子臨界点近傍に見られる普遍的な振る舞いである可能性もあり、今後UCoGeの試料依存性や不純物依存性、また他の強磁性物質についても調べていく必要がある。

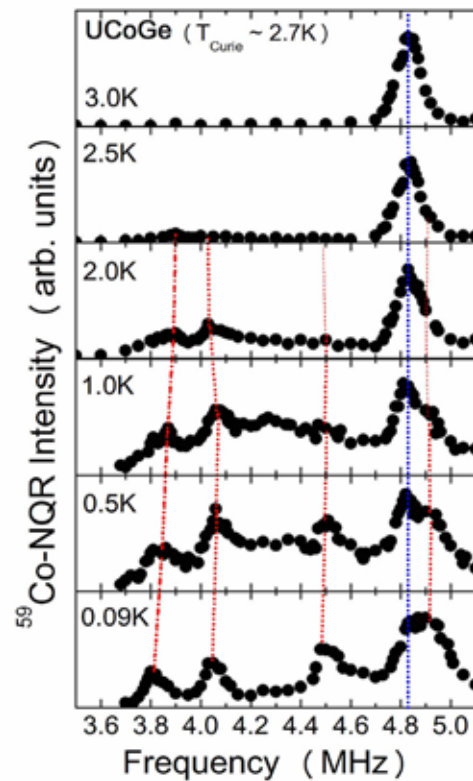


図 5. ^{59}Co -NQR スペクトルの温度変化. 強磁性相による信号のピークの周波数(赤)は T_{Curie} 直下から温度にあまり依存しない。

5. 微視的に観測された強磁性と超伝導の共存

NQRスペクトルの実験からUCoGeは T_{Curie} 以下で強磁性相と常磁性相に相分離を起こすことがわかった。次に超伝導の性質について見ていく。果たして、超伝導は強磁性相、常磁性相のどちらで現われているのだろうか。

ゼロ磁場での ^{59}Co -NQRによるスピン-格子緩和率 $1/T_1$ の測定を強磁性相(赤)と常磁性相(青)で行った。 $1/T_1$ は励起された核スピンが熱平衡状態に戻っていく様子を、図6のような核磁化の緩和曲線を用いて求める。二つの核スピンレベルの緩和の場合、緩和曲線は $y(t) = [m(\infty) - m(t)]/m(\infty) \propto \exp(-t/T_1)$ で単一の指数関数で表される。 ^{59}Co の核スピンは $I=7/2$ であるのでその緩和曲線は複数の指数関数の足し合わせとなり複雑だが同様な式で $1/T_1$ が求まる。図6(a)に超伝導転移温度 ($T_{\text{SC}} \sim 0.7\text{ K}$) 以上の1 Kでの緩和曲線、図6(b)に T_{SC} 以下である0.12 Kでの緩和曲線

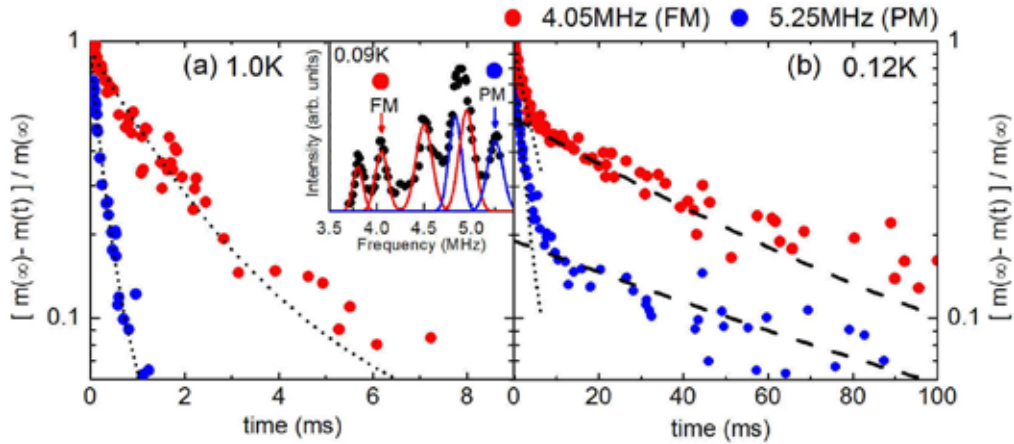


図 6. 強磁性相(赤), 常磁性相(青)における緩和曲線. (a) 超伝導転移温度以上. (b) 超伝導転移温度以下. 強磁性相, 常磁性相ともに緩和曲線は2成分もつ.

を示す. 図 6(a)に見られるように T_{SC} 以上ではどちらの相の緩和曲線も点線で示されたように単一の成分の T_1 で求められる. しかし図 6(b)に示すように, T_{SC} 以下ではその緩和曲線の成分は2つになる(点線と破線). 先ほども述べたように超伝導状態では, 超伝導ギャップの上に励起された準粒子の散乱により緩和が起こる. よって T_{SC} より十分低い温度では, 励起される準粒子の減少により一般に緩和率 $1/T_1$ は小さくなる. 図 6(b)に見られる緩和曲線の成分のうち, 傾きが緩やかである, つまり緩和率が小さい方(破線)が超伝導からの寄与による. また緩和率の大きい成分(点線)も観測されるので, 非超伝導状態の成分も含まれている. したがって図 6(b)でFM相, PM相ともに2成分を持つことから, T_{SC} 以下では強磁性相, 常磁性相のどちらも超伝導の成分が見られること, またそのどちらの相の $1/T_1$ も非超伝導成分を含むことがわかった.

この非超伝導状態の存在はどのように理解すればいいのだろうか. 考えられる興味深い可能性の1つは自己誘起渦糸状態(the self-induced vortex state)である[15]. 自発磁化が下部臨界磁場 H_{C1} より大きく, 上部臨界磁場 H_{C2} より小さい場合に自己誘起渦糸状態は起こり, 外部から磁場をかけなくとも自発磁化により超伝導領域の一部が壊れ磁束が侵入する渦糸状態が生じるこの強磁性超伝導体特有の渦糸状態によって $1/T_1$ に非超伝導成分が生まれている可能性もある. 他の可能性としては結晶の不均一性により超伝導を示さない部分が存在する可能性も挙げられ[16]. 第2節で述べたようにこの試料はクリーンリミットを満たしているように思われるが, より純良な単結晶での研究が必要である.

図 7 に $^{59}\text{Co-NQR}$ によって得られた $1/T_1$ の温度依存性を示す. 図 7(a)は常磁性相, (b)は強磁性相のものである. 図 7(a)の常磁性相の方から見ていこう. 55K以上では $1/T_1$ は一定であり U の $5f$ 電子は局在モーメント的である. これに対し, 55K以下から $1/T_1$ =一定からずればはじめ f 電子が遍歴的になる. $1/T_1$ は約 10 K 以下で磁気揺らぎの発達に伴い増加し始め 2.7 K 近傍でピークを持ち強磁性転移の異常が現れている. そして先述したように, T_{SC} 以下では $1/T_1$ は2つの成分を持つ. 超伝導状態における $1/T_1$ は T^3 に比例する. これは超伝導ギャップに線状のノードが存在することを示しているまた非超伝導状態の $1/T_1$ は T に比例し, そこでの電子状態はフェルミ液体的であることがわかる.

次に図 7(b)の強磁性相の方に注目しよう. 強磁性相では $1/T_1$ の温度依存性は超伝導状態, 非超伝導状態ともに常磁性相の場合とは異なっている. 非超伝導状態は $T^{1/2}$ に比例し, これは何らかの磁気揺らぎの影響であろうと思われるが, その詳細な原因についてはまだわかっていない. これに対し, 超伝導状態は T^2 に比例する. T^2 の温度依存性は超伝導ギャップが等方的($1/T_1 \propto \exp(-\Delta/k_B T)$), ノー

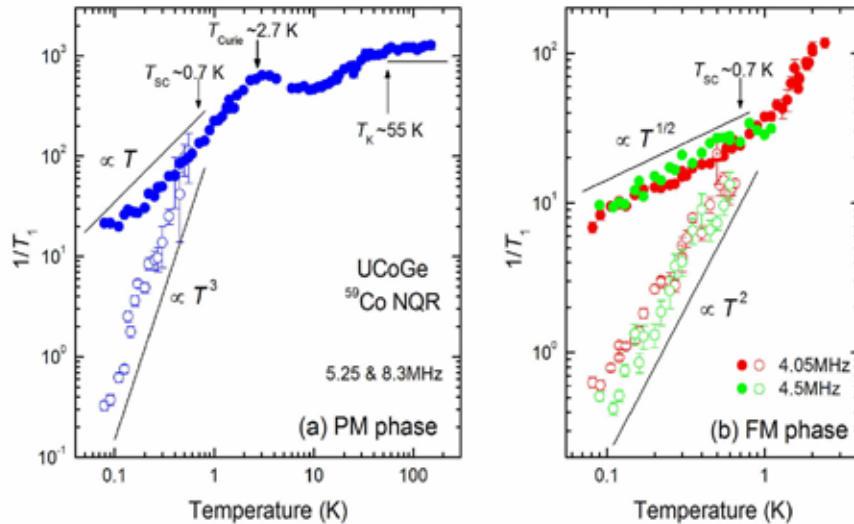


図 7. (a)常磁性相, (b)強磁性相の $1/T_1$ の温度依存性. 両者の温度依存性には違いが見られる.

ドが線状($\propto T^3$), ノードが点状($\propto T^5$)の場合などから予測されるどの温度依存性とも異なる. これは大変新奇な温度依存性であり, UCoGeにおいて強磁性相における超伝導状態が常磁性相の超伝導状態とは異なる可能性を示している.

この $1/T_1 \propto T^2$ の原因には, 以下に述べる非ユニタリー状態の可能性が考えられる. 非ユニタリー状態では強磁性の磁化に並行な \uparrow スピンバンドだけに超伝導ギャップが開き, スピン三重項状態を示す [17, 18]. このとき電子による核スピンの散乱が変化し, パラメータの値 (ギャップの大きさや \uparrow スピンバンドの大きさ, 磁化の方向) によっては T^2 の温度依存性になることが知られている. この可能性の是非を確かめるためには, 今後 $1/T_1$ の試料依存性, 単結晶を用いたナイトシフト測定によってスピン三重項状態が実現されているのかを検証する必要がある.

6. おわりに

今回示したようにUCoGeでは強磁性と常磁性の相分離が起こり, そのどちらの相も超伝導を起こすことがわかった. したがって今回の実験結果は, 強磁性領域にも超伝導が微視的に共存していることを示す結果と考えられる. またUCoGeは強磁性量子臨界点近傍の性質を調べるにも適した系であると考えられ, その量子臨界的振る舞いと超伝導の関係について非常に興味を持たれる. このように磁性と超伝導が密接に関係している物質では, 両者について詳細で微視的な情報を与えることが出来るNMRとNQRは大変有効な実験手段である. 今後試料依存性や, 単結晶試料を用いたNMR / NQRを用いた実験を行うつもりである.

今世紀に入り見つけた強磁性超伝導体では超流動³Heで実現している強磁性スピン揺らぎで超伝導が発現していると考えられているが, 超伝導の発現機構については解明されておらず, 今後の詳細な実験結果が待たれる. また, 超伝導の発生メカニズムに加え, 強磁性と超伝導という2つの長距離秩序が共存する系では新奇な物理現象が期待でき, その点でも大変興味深い.

本稿を執筆するにあたり共同研究者である名古屋大学大学院理学研究科の出口和彦氏, 藤憲昭氏, 東北大学金属材料研究所の佐藤伊佐武氏に深く感謝致します. 今回の実験のような, 希釈冷凍機を用いた低温物性測定には, 寒剤が必要不可欠です. 日頃から寒剤供給にご尽力頂いているLTMセンターの方々はこの場を借りて厚く御礼申し上げます. また本研究は基盤研究B「ウラン化合物重い電子超

伝導体における磁性と超伝導の共存状態の微視的観測」文部科学省によるグローバルCOEプログラム「普遍性と創発性から紡ぐ次世代物理学」の補助を受けて行っております。

参考文献

- [1] V. L. Ginzburg: *Sov. Phys. JETP* **4**, 153 (1957)
- [2] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, and W. Franz: *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892 (1979)
- [3] D. Fay, and J. Appel: *Phys. Rev. B* **22**, 3173 (1980)
- [4] S. S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahlhan, F. M. Grosche, R. K. W. Haselwimmer, M. J. Stelner, E. Pugh, I. R. Walker, S. R. Jullian, P. Monthoux, G. G. Lonzarich, A. Huxley, I. Shelkin, D. Braithwaite, and J. Flouquet: *Nature* **406**, 587 (2000)
- [5] D. Aoki, A. Huxley, E. Ressouche, D. Braithwaite, J. Flouquet, J. P. Brison, E. Lhotel, and C. Paulsen: *Nature* **413**, 613 (2001)
- [6] T. Akazawa, H. Hidaka, T. Fujiwara, T. C. Kobayashi, E. Yamamoto, Y. Haga, R. Settai, and Y. Onuki: *J. Phys: Condens. Matter* **16**, L29 (2004)
- [7] N. T. Huy, A. Gasparini, D. E. de Nijs, Y. Huang, J. C. P. Klaasse, T. Gortenmulder, A. de Visser, A. Hamann, T. Gorklach, and H. v. Lohneysen: *Phys. Rev. Lett.* **99**, 067006 (2007)
- [8] H. Kotegawa, A. Harada, S. Kawasaki, Y. Kawasaki, Y. Kitaoka, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Onuki, K. M. Itoh, E. E. Haller, and H. Harima: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 705 (2005)
- [9] N. T. Huy, D. E. de Nijs, Y. K. Huang, and A. de Visser: *Phys. Rev. Lett.* **100**, 0002 (2008)
- [10] T. Ohta, Y. Nakai, Y. Ihara, K. Ishida, K. Deguchi, N. K. Sato, and I. Satho: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 023707 (2008)
- [11] C. P. Slichter, “Principles of Magnetic Resonance”, Springer (1990)
- [12] D. Belitz, T. R. Kirkpatrick, and J. Rollbuhler: *Phys. Rev. Lett.* **94**, 247205 (2005)
- [13] C. Pfleiderer, G. J. McMullan, S. R. Juian, and G. G. Lonzarich: *Phys. Rev. B* **55**, 8330 (1997)
- [14] Y. J. Uemura, T. Goko, I. M. Gatmalurenu, J. P. Carlo, P. L. Russo, A. T. Savici, A. Aczel, G. J. MacDougall, J. A. Rodriguez, G. M. Luke, S. R. Dunsiger, A. McCollam, J. Arai, Ch. Pfleiderer, P. Boni, K. Yoshimura, E. Baggio-Saitovitch, M. B. Fontes, J. Larrea, Y. V. Sushko, and J. Sereni: *Nature Phys.* **3**, 29 (2007)
- [15] M. Tachiki, H. Matsumoto, T. Koyama, and H. Umezawa: *Solid State Comm.* **34**, 19 (1980)
- [16] E. Hassinger, D. Aoki, G. Knebel, and J. Flouquet: arXiv:0804.0500 (2008)
- [17] T. Ohmi, and K. Machida: *Phys. Rev. Lett.* **71**, 625 (1993)
- [18] A. Harada, S. Kawasaki, H. Mukuda, Y. Kitaoka, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Onuki, K. M. Itoh, E. E. Haller, and H. Harima: *Phys. Rev. B* **75**, 140502 (2007)
- [19] K. Momma, and F. Izumi: *Commission on Crystallogr. Comput., IUCr Newslett.* **7**, 106 (2006)

著者略歴



大田哲也 (Tetsuya OHTA)

2006 年 京都大学理学部卒

2006 年 京都大学大学院理学研究科修士課程入学

現在 修士課程 2 回生

中井祐介 (Yusuke NAKAI)

2004 年 京都大学理学部卒

2006 年 京都大学大学院理学研究科修士課程修了

現在 博士課程 3 回生

石田憲二 (Kenji ISHIDA)

1992 年 大阪大学大学院基礎工学研究科物理系専攻博士課程修了，理学博士

1992 年 大阪大学教務職員（教育職）助手

1993 年 大阪大学基礎工学部助手

2002 年 京都大学大学院理学研究科助教授

2007 年 京都大学大学院理学研究科教授