

重い電子系人工超格子CeCoIn₅/YbCoIn₅におけるNMRによる研究 NMR studies on heavy-fermion superlattices CeCoIn₅/YbCoIn₅

山中隆義

京都大学大学院理学研究科物理学第一分野

Takayoshi Yamanaka

Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University

A superlattice is a multilayered structure of two or more materials and its characteristic structure is expected to show fascinating phenomena originating from the two dimensionalization, its interfaces, proximity effects, and so on. In the studies of the superlattices, microscopic information of each block layers (BLs) and its interfaces will lead us to understand the superlattice physics more in details, but such measurements have not been reported so far. To investigate the electronic and magnetic properties of each BL in the superlattices, we have performed a nuclear magnetic resonance measurement, which is one of the most suitable microscopic probes, on the CeCoIn₅/YbCoIn₅ superlattices. We clarified that in the CeCoIn₅ BLs (Ce BLs), antiferromagnetic (AFM) spin fluctuations are suppressed whereas the YbCoIn₅ BLs show a conventional-metal behavior. Furthermore, we distinguished the signals of Ce BLs arising from the inner and interfacial layers, and found that AFM fluctuations are suppressed at the interfacial layers.

1. はじめに

強相関電子系では、その強い電子相関のために高温超伝導に代表される様々な興味深い現象が発見されている。特にランタノイドやアクチノイド系化合物のように、 f 電子の自由度が物性に寄与する化合物ではとりわけ強い電子相関が実現している。局在性の強い f 軌道の電子は、低温において大別して 2 つの基底状態をとる。一つは f 電子が伝導電子と混成し、遍歴性を獲得することによって現れる重い電子状態である。この状態では電子相関の強さを反映して伝導電子の有効質量が自由電子の 100 倍からときには 1000 倍以上に増大する。もう一つは伝導電子を媒介とする超交換相互作用、いわゆる Ruderman-Kittel-槽谷-芳田 (RKKY) 相互作用による磁気秩序状態である。この 2 者の状態のどちらになるかは f 電子と伝導電子の混成の強さ J_{cf} によって決まり、そのため絶対零度において両者の状態が切り替わる量子臨界点 (QCP) が存在する (図 1 [1])。この QCP 近傍では磁気的な臨界揺らぎが強く発達し、異方的超伝導など興味深い現象が数多く報告されている。このことから現在、精力的に研究がなされている。

また、これとは別に興味深い分野の一つとして、薄膜や人工超格子がある。人工超格子は 2 種もしくはそれ以上の種類の物質を単位格子数層程度の厚みで交互に積層した構造であり (図 5(a) 下図参照), その特徴的な構造から、2 次元化、ブロック層 (BL) 間の界面、近接効果などに由来する興味深い物性

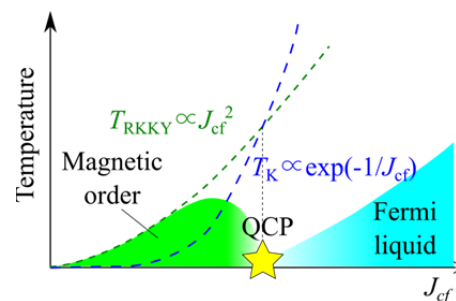


図 1. 重い電子系で一般に期待される Doniach の相図[1]. RKKY 及び近藤効果の相互作用の大きさに対応する温度 T_{RKKY} , T_K が入れ替わるところで QCP が現れる。

が現れることが期待される．今まで人工超格子は半導体や金属及びその酸化物など，様々な物質で作製されていたが，重い電子系化合物の人工超格子は2010年の H. Shishido *et al.*による $\text{CeIn}_3/\text{LaIn}_3$ の作製の成功をもってようやく実現した[2]． $\text{CeIn}_3/\text{LaIn}_3$ 人工超格子では CeIn_3 BL を薄くすることで，2次元反強磁性 (AFM) 量子臨界で期待される電気抵抗の温度依存性が現れることなどから， f 電子の人工的な次元制御を実現していると考えられる．さらには2011年，Y. Mizukami らによって重い電子系超伝導体 CeCoIn_5 と通常金属 YbCoIn_5 からなる人工超格子も作製された[3]． $\text{CeCoIn}_5/\text{YbCoIn}_5$ では，重い電子の超伝導が2次元的になるだけでなく，超伝導転移温度 T_c は CeCoIn_5 BL を薄くするごとに下がるものの，上部臨界磁場 H_{c2} は T_c の減少に対して robust であるという異常な振る舞いが観測された(図2)．この H_{c2} の robustness は， CeCoIn_5 - YbCoIn_5 BL 間の界面における局所的な空間反転対称性の破れに起因するフェルミ面のラッシュバ分裂によってパウリ対破壊効果が抑制されたものと説明された[4]．このように， $\text{CeCoIn}_5/\text{YbCoIn}_5$ 人工超格子は超伝導を含めた重い電子の物性と人工超格子で期待される現象を合わせた研究舞台を提供した．

重い電子系超格子に限らず超格子の特徴的な構造に由来する物理現象を正しく理解するうえで，各 BL や界面などを個別に測定した情報は非常に有益である．しかし，そのような情報を実験的に得ることは非常に困難である．理由として，そのような微視的な測定手段が限られていることが挙げられる．電気抵抗，磁化率，比熱などの代表的な物理量の測定では，サンプル全体を測定することになってしまう．他にも人工超格子が作製される基板の存在も超格子の研究を困難とする．磁化率や比熱のようなバルク物性の測定では，超格子の膜部分に比べて基板は非常に大きな体積分率を持つ．そのため大きなバックグラウンドが生じ，サンプルの信号を隠してしまうからである．このような困難を克服するために，筆者らは微視的な測定手段の一つである核磁気共鳴法 (NMR) を応用することで超格子研究に新たな実験手法を確立することを試みた．本記事では上記の超格子を構成する CeCoIn_5 と YbCoIn_5 のバルク物性の紹介から入り，NMR の特徴と NMR が超格子の研究に有効である理由等を説明する．そして筆者らが実際に $\text{CeCoIn}_5/\text{YbCoIn}_5$ 人工超格子で行った NMR 研究[5]について解説する．

2. バルクの CeCoIn_5 と YbCoIn_5

CeCoIn_5 は4回対称性を持ち，Ce-In 層と Co-In₄ 層が積み重なった結晶構造をとる(図5(a)参照)．Co 層はやや伝導性が低いことがバンド計算から指摘されており[6]，層状構造を反映してフェルミ面も準2次元的な構造をとる[7]．電気抵抗は40 K 付近にピークを持ち，それより低温では金属的に減少する，重い電子系に見られる f 電子の局在-遍歴クロスオーバーが見られる(図3(a))．電子の有効質量に比例する電子比熱係数は降温とともに増加し，磁場で超伝導を抑制した場合なら最低温で 1 J/mol K^2 ほどにまで増大する(図3(b)) [8]． CeCoIn_5 は重い電子系超伝導体の一つであり，その T_c は 2.3 K と現在知られている Ce 系超伝導体の中で最も高い T_c を持つ．磁場による超伝導対破壊はパウリ常磁性効果が支配的であることも特徴の一つである[9-11 など]．また，In サイトを非磁性の Cd や Hg にほんの数パ

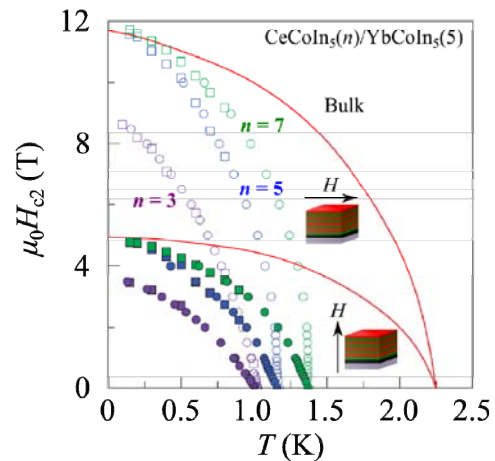


図2. Mizukami らによる $\text{CeCoIn}_5/\text{YbCoIn}_5$ の H - T 相図．データは超伝導転移点をプロットしたもの． n は CeCoIn_5 BL の厚さが CeCoIn_5 単位格子で n 層であることを表す．

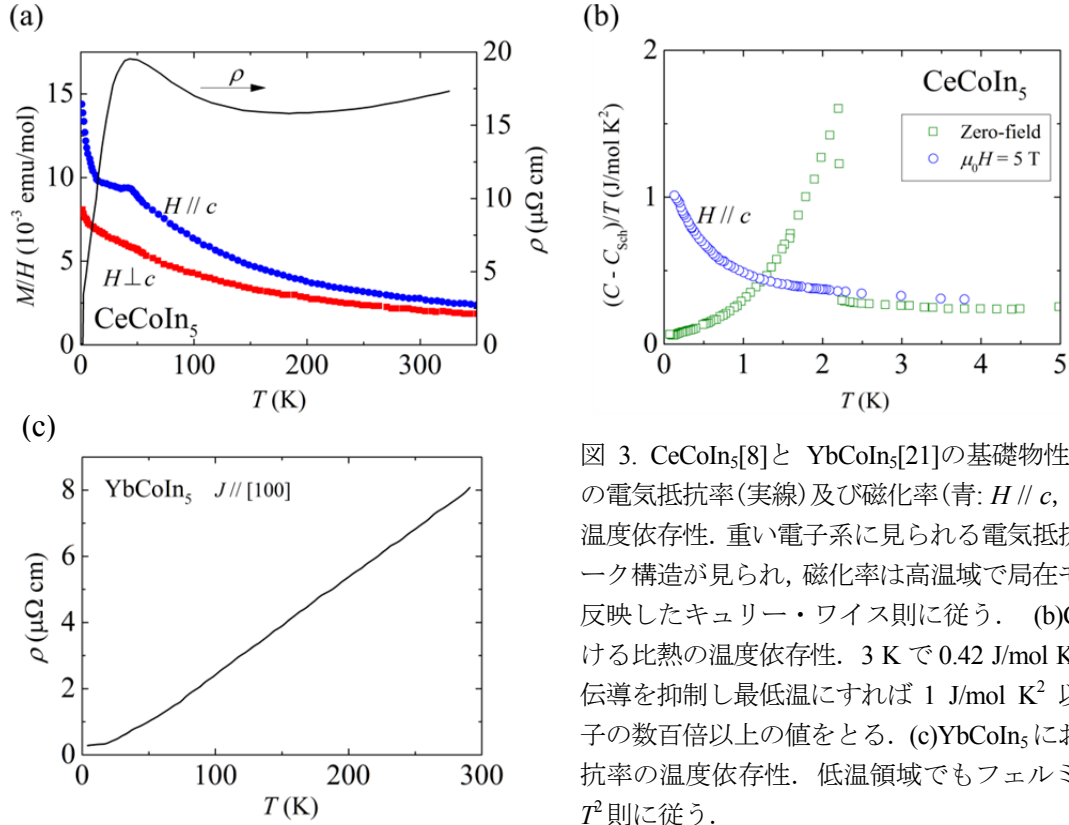


図 3. CeCoIn_5 [8]と YbCoIn_5 [21]の基礎物性. (a) CeCoIn_5 の電気抵抗率(実線)及び磁化率(青: $H \parallel c$, 赤: $H \perp c$)の温度依存性. 重い電子系に見られる電気抵抗の上凸なピーク構造が見られ, 磁化率は高温域で局在モーメントを反映したキュリー・ワイス則に従う. (b) CeCoIn_5 における比熱の温度依存性. 3 K で 0.42 J/mol K^2 , 磁場で超伝導を抑制し最低温にすれば 1 J/mol K^2 以上と自由電子の数倍以上の値をとる. (c) YbCoIn_5 における電気抵抗率の温度依存性. 低温領域でもフェルミ液体論的な T^2 則に従う.

ーセント置換しただけで AFM 秩序が現れることから[12, 13], CeCoIn_5 は AFM 量子臨界点近傍に位置する物質であると考えられている. 超伝導ギャップの対称性が d 波である[14-17]ことなどから AFM 量子臨界揺らぎを媒介とした超伝導が実現していると考えられている. 他にも Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov 超伝導など新奇現象[18-20 など]が報告されているがここでは割愛する.

一方, YbCoIn_5 は数百 mK の低温まで非磁性通常金属として振る舞う(図 3(c)) [21]. これは Yb が 2 価イオンとなっており f 軌道が閉殻構造をとるためである.

3. 核磁気共鳴法 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR)

本研究の実験手法である NMR について解説する. NMR は核スピンをプローブとした測定手法であり, 電子スピンの超微細相互作用を通して電子の情報を得ることができる. 結晶中における核スピンのハミルトニアン $\mathcal{H}$ は核スピンを $\mathbf{I}$, プランク定数を 2π で割った定数を $\hbar$ として以下のように書かれる[22].

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q \\ \mathcal{H}_Z &= \hbar \gamma_N \mathbf{I} (1 + \mathbf{K}) \mathbf{H}_{\text{ext}} \\ \mathcal{H}_Q &= \frac{\nu_Q}{6} \left\{ (3I_z^2 - I^2) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right\}\end{aligned}$$

ここで $\mathcal{H}_Z$ はゼーマン効果による項で, γ_N は核磁気回転比, $\mathbf{K}$ はナイトシフト, $\mathbf{H}_{\text{ext}}$ は外部から印加した磁場である. $\mathbf{K}$ は電子スピンの原子核位置に作る局所磁場によって生じる実効的な磁場のずれを表し, 局所磁化率に相当する. $\mathcal{H}_Q$ は核の周りの電荷が作る電場勾配と核スピンの間に働く電気四重極相互作用を表し, 核スピンの $I > 1/2$ の場合のみ寄与する. z は注目する原子核位置で電場勾配が最大になる方向であり, ν_Q は周波数の次元を持ち電気四重極相互作用の大きさに比例する量, η は z 軸に垂直な面内における電場勾配の異方性を表す量である. これらのハミルトニアンに従って核スピンのエ

エネルギー準位が決まり、NMR では準位間のエネルギーに従ったスペクトルが得られる。ゼーマン効果のみの場合は準位が等間隔に分裂するので、一本の信号しか観測されないが、電気四重極相互作用が摂動的に加わると、各々の準位間隔が少しずつずれて、 $I=7/2$ なら 7 本、 $I=9/2$ なら 9 本という具合にスピン I の大きさに応じて分裂した信号が観測される。 $\mathcal{H}_Q$ の 1 次摂動までとると上記のハミルトニアンから導かれる共鳴条件は次のようになる。

$$f = \hbar\gamma_N(1+K)H_{\text{ext}} + \frac{\nu_Q}{2}\left(m - \frac{1}{2}\right)\{(3\cos^2\theta - 1) - \eta\sin^2\theta\cos 2\phi\} \quad (1)$$

ここで f は共鳴周波数で、 z 軸と磁場方向の間の角を θ とし、 ϕ は xy 面内の方位角である。

薄膜や人工超格子における NMR の問題点は信号強度が観測可能なほど強いかどうかということである。NMR の信号強度は見ている原子核の数に依存するので薄膜状の超格子サンプルでは確かに信号観測が困難であるが、体積にそのまま依存するわけではない。NMR では核スピンの励起に MHz オーダーの交流磁場を用いるため、金属的な物質では表皮効果によって表面からせいぜい数十 μm 程度の深さしか検出していない。つまり表面積が NMR にとっては重要である。一般的なバルク単結晶では 1mm 四方のサイズも確保できないものが多くあるのに対して、薄膜や超格子は数 mm $\times$ 数 mm のサイズで作製できる。薄膜では薄くなって減少した信号強度を面積で幾らか補うことができるため、信号観測の可能性は期待できる。

NMR スペクトルを特徴づけるパラメータは γ_N , K , ν_Q , η である。核磁気回転比 γ_N は原子核に固有の値で、元素だけでなく同位体によっても異なる。また K, ν_Q, η は物質及びその結晶中のサイトによって異なる値を持つ。よって NMR では元素、同位体、物質及びサイトを分けて調べることが可能である。この高い選択性が超格子の研究に非常に有用である。一方の BL に由来する信号について核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ を測定することで、その層内の電子的・磁気的な情報が得られる。もちろん基板の影響を避けて測定可能である。過去にこの選択性という性質を活用して超格子の微視的な物性を調べた研究例があるので、その一つを紹介する。

1987 年に青木、鄭らによって Cu と Nb からなる超格子に対して NMR 実験が行われた[23]。バルク単体において Nb は約 9 K で超伝導になるが、Cu は最低温まで常伝導である。図 4 の挿入図に示した磁場掃引 NMR スペクトルのように、Cu/Nb 超格子において Cu の信号が鮮明に得られている。ここで、Nb の信号と区別して Cu の信号を得られるのは $\mathcal{H}_Z$ における γ_N の違いによるものである [それぞれの γ_N は ^{63}Cu : 11.285 (MHz/T), ^{65}Cu : 12.089 (MHz/T), ^{93}Nb : 10.405 MHz/T]。このように得られた Cu の信号における核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ 測定の結果が本体図である。(○)は $H = 3.6 \text{ kOe}$ の下で、(●)は磁場循環法という方法を用いて、実質的にゼロ磁場下における $1/T_1$ を測定したものである。ゼロ磁場下においては s 波超伝導に見られるコヒーレンスピークが 4.2 K 以下で現れている。一方 3.6 kOe の磁場をかけると $1/T_1$ は T に比例、いわゆる Korringa 則という通常金属に見られる振る舞いを示し、磁場によって超伝導が抑制されていることがわか

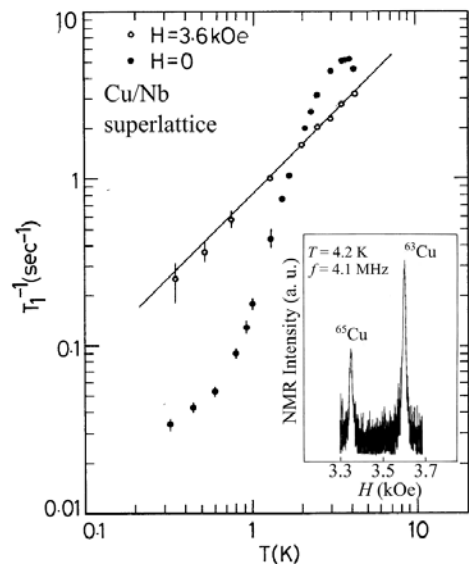


図 4 : R. Aoki らによる Cu/Nb 超格子に対する Cu-NMR[23]。本体図: Cu の $1/T_1$ の温度依存性。(●) $H = 0 \text{ kOe}$ (磁場循環法による)。(○) $H = 3.6 \text{ kOe}$ 。挿入図は Cu/Nb 超格子における Cu-NMR スペクトル。

る。青木, 鄭らはこの実験より, バルク Cu では現れない超伝導が, 人工超格子によって Cu 層に誘起されたことを微視的に示した。

上記の研究において Cu 層と Nb 層の信号を分けて観測できたのは核磁気回転比 γ_N が Cu と Nb で異なる値をとるためである。このほかにも Co/Cu 超格子[24]および Co/Fe 超格子[25]における Co-NMR, Fe/Mn 超格子[26]における Mn-NMR などいくつかの研究があるが, 筆者が調べた限り, どれも γ_N の値の違いに注目して信号の分離観測を行っている。NMR のスペクトル解析において, γ_N による信号の同定は基本的な作業であり, 非常に明確に理解できる。しかし γ_N のみを考慮した場合, 注目する元素がもう一方の BL に含まれていないことが要求される。そのために NMR を応用できる超格子の種類は限られてしまう。例えば今回の CeCoIn₅/YbCoIn₅ 人工超格子では, NMR 可能な (=核スピンを持つ) Ce 核が天然にほとんど存在せず, Yb も NMR 可能な同位体の自然存在比は 10%未満と薄膜状サンプルでは難しい。よって両 BL を比較するには Co か In 核で NMR をしなくてはならないが, これらは両 BL に存在する元素である。多元系の超格子の場合にはこのようなケースは往々にして起こると考えられる。ではこのような場合, どのように信号を分離観測し, 同定すればよいのであろうか? そのためには NMR の他のパラメータに注目する必要がある。本節で既に述べたように, NMR スペクトルに寄与するパラメータには K , ν_Q および η がある。これらは物質及び結晶サイトによって異なるので, 超格子では両 BL で異なる値となることが期待できる。

4. 実験方法

筆者らの研究[5]で用いた試料は, 京都大学理学研究科の松田祐司教授・寺嶋孝仁教授らのグループにより Molecular beam Epitaxy 法で c 軸方向に積層し, 作製された。試料は CeCoIn₅ 薄膜 (膜厚 500 nm, 約 600 層相当), YbCoIn₅ 薄膜 (350 nm, 約 400 層相当) 及び CeCoIn₅(n)/YbCoIn₅(5)人工超格子 ($n=5, 9$) である。ここで超格子試料の(n)等は CeCoIn₅ BL(Ce BL), YbCoIn₅ BL(Yb BL)が単位格子でそれぞれ n 層, 5 層の厚みであることを表す。両 BL は交互に多数回積層しており, $n=5$ では 40 回, $n=9$ では 30 回繰り返している。CeCoIn₅ 薄膜は MgF₂ 基板の上に直接作製されているが, YbCoIn₅ 薄膜は基板の上に CeIn₃ (28 nm) を, 超格子では CeIn₃ (28 nm) と YbCoIn₅ (15 層) をバッファ層として挟んでいる。サンプルの面積(ab 方向)は約 5 mm×8 mm である。外部磁場は c 軸方向に 10 T 以上かけ, 周波数は 114.5 MHz に固定して磁場掃引 NMR スペクトル測定及び $1/T_1$ 測定を行った。測定の対象とした核は ^{59}Co ($I=7/2$)および ^{115}In ($I=9/2$)である。

5. CeCoIn₅/YbCoIn₅ 超格子における NMR 信号の同定

Ce(Yb)CoIn₅ では Co が 1 サイト, In が 2 サイト存在する (図 5(a)参照)。In サイトのうち CeIn 面の中心に位置する対称性の良いサイトを In(1), 側面に位置する対称性の悪いサイトを In(2)と呼ぶことにする。NMR ではサイトごとにスペクトルを分離して観測できるので, 図 5(b)の最上段 (CeCoIn₅ 薄膜)・最下段 (YbCoIn₅ 薄膜) で見られるように ^{59}Co と ^{115}In (1)及び(2)の信号がそれぞれの核スピンの大きさに応じた本数に分裂して観測された。ただし In サイトの ν_Q はかなり大きく, 分裂幅が広いため図 5(b)の磁場掃引の範囲では観測できていない信号もある。薄膜のスペクトルが比較的明瞭であったおかげで NMR パラメータを見積もることができたので, バルクの CeCoIn₅ とともに表 1 に載せておく。バルクと薄膜の CeCoIn₅ を見比べると, 数百 nm 程度の厚みの薄膜ではおおよそバルク単結晶と同じようなパラメータ値になっていることがわかる。幾らか違いがあるのは MgF₂ 基板とサンプルの間に格子定数のミスマッチがあるために, 格子がひずむことに起因している。

一方で、超格子(図 5(b)の中二段)では非常にブロードで複雑なスペクトルが得られた。それぞれの薄膜のスペクトルで現れる信号とおおよそ同じ磁場で超格子にも信号が現れる傾向にあるが、例えば ^{59}Co 信号近辺のようにこれほど複雑な構造を持つと解析は困難となる。そこで注目したのが $^{115}\text{In}(1)$ における $m = +1/2 \leftrightarrow -1/2$ の遷移に当た

表 1. NMR スペクトルから見積もったバルク CeCoIn_5 及び CeCoIn_5 , YbCoIn_5 薄膜の NMR パラメータ。

Nuclear	Sample	$K_c(\%)$	$\nu_Q(\text{MHz})$	η
^{59}Co	CeCoIn_5 (Bulk)	3.39	0.230	0
	CeCoIn_5 (Film)	3.58	0.302	0
	YbCoIn_5 (Film)	1.58	0.285	0
$^{115}\text{In}(1)$	CeCoIn_5 (Bulk)	1.12	8.15	0
	CeCoIn_5 (Film)	1.14	8.04	0
	YbCoIn_5 (Film)	0.18	6.22	0
$^{115}\text{In}(2)$	CeCoIn_5 (Bulk)	5.16	15.7	0.404
	CeCoIn_5 (Film)	5.55	15.5	0.375
	YbCoIn_5 (Film)	0.40	14.0	0.490

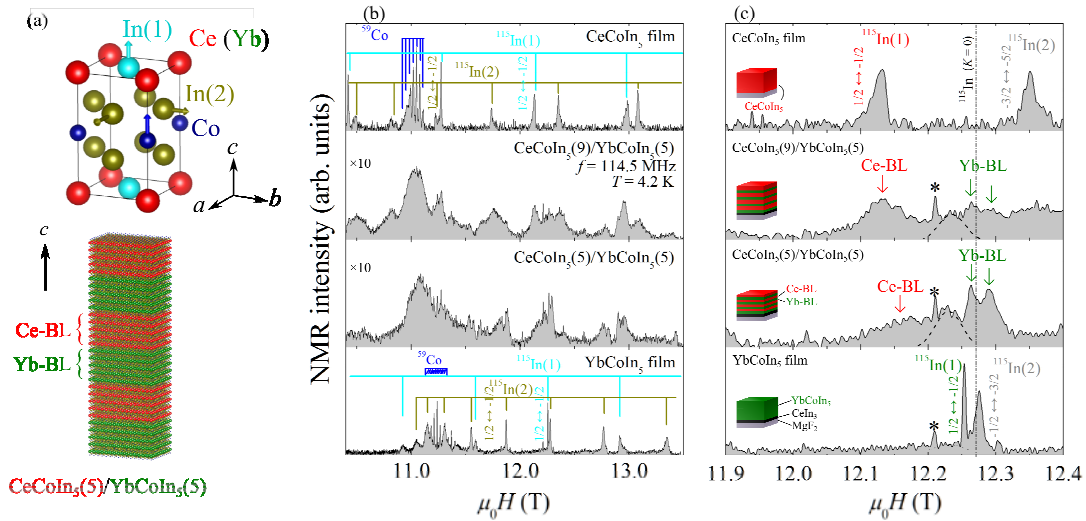


図 5. (a) Ce(Yb)CoIn_5 の結晶構造と超格子構造の模式図。結晶構造の原子から出ている矢印は、そのサイトにおける電場勾配の最大主軸方向(3節の z 軸方向)を表す。(b)各サンプルにおける 10.4 T–13.5 T までの磁場掃引による NMR スペクトル。(c) $^{115}\text{In}(1)$ の $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ の遷移に対応する信号付近のスペクトルの拡大図。*および破線で記した信号はバッファ層を持つサンプルのみで観測されることから CeIn_3 の ^{115}In であると考えられる。

る信号 (12.12 T 付近) である。12.12 T 近傍の拡大図を図 5(c)に示す。薄膜と超格子のスペクトルを比較してもらえば分かるように、 CeCoIn_5 薄膜の信号とほぼ同じ磁場において超格子でも信号が観測された(赤矢印)。同様に YbCoIn_5 薄膜で観測されている 2 本の In 信号に対応する磁場で、超格子の信号(緑矢印)が観測できた。このようなスペクトルの比較により、超格子の $^{115}\text{In}(1)$ 信号をそれぞれの BL の信号として同定に成功した。図 5(a)で示したように $\text{In}(1)$ サイトは電場勾配の主軸が c 軸方向を向いており、今回の実験における磁場方向と平行である。また ab 面内では 4 回対称性があることを反映して $\eta = 0$ であり非常にシンプルなサイトとなっている。(1)式において $\theta = 0$, $m = 1/2$ を代入すると共鳴条件は簡単に

$$f = \gamma_N(1 + K)H_{\text{ext}}$$

と書ける(ここでは省略するが $\eta = 0$ も含めると 2 次摂動項も無視できる)。本実験では f を固定して測定を行った。よって $^{115}\text{In}(1)$ の $m = +1/2 \leftrightarrow -1/2$ 信号が観測される磁場はナイトシフトのみに依存し、図 5(c)中の破線の位置を $K = 0$ としてナイトシフトが正に大きくなるほど信号は低磁場側に移動する。 CeCoIn_5 では Ce の f 電子のモーメントによる大きな磁化率を反映して大きなナイトシフトが現れるが、一方で YbCoIn_5 は非磁性通常金属であるため、小さな磁化率を反映して小さなナイトシフト

を持つ。超格子のスペクトルにおいて、各 BL の磁化率を反映したナイトシフトの違いにより信号を分離観測できたということは、超格子のそれぞれの BL が単位格子にしてわずかに数層の厚みでも元のバルクの性質（ナイトシフト）を幾らか残していることを意味している。このように信号の分離観測に成功したことで、各 BL の物性を調べることができるようになった。

6. 各 BL における核スピン-格子緩和率 $1/T_1$

$1/T_1$ はスピン揺らぎの大きさを表し、核位置での動的磁化率の虚部 χ'' に対応する。 $1/T_1$ は $^{115}\text{In}(1)$ の $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ に対応する信号で測定した。図 6 に $1/T_1$ を温度で割った $1/T_1 T$ の温度依存性を示す。まず破線はバルクの CeCoIn_5 で、AFM 量子臨界揺らぎを反映して $1/T_1 T$ は低温に向けて大きくなっている。そして薄膜の CeCoIn_5 もほぼ同じ温度依存性を示すことからバルクと薄膜では実質的な物性の違いはないことがわかる。続いて Yb BL に関するデータを見ていただきたい。Yb BL では $n=5, 9$ のいずれにおいても薄膜の YbCoIn_5 とほぼ同じ振舞いを示している。とくに $1/T_1 T$ が温度に対して一定値となる Korringa 則が現れることは、フェルミ液体的な電子状態を意味している。つまり、Yb BL は超格子の中においても通常金属として振る舞っており、Ce BL の f 電子の磁気的な自由度が Yb BL へ浸みだしていないことを表している。したがって両 BL の相関は非常に弱く、微視的な観点から見ても f 電子が数層の厚みの中に閉じ込められた系であると言える。一方で興味深いのは Ce BL の $1/T_1 T$ である。Ce BL が薄くなるごとに系統的に $1/T_1 T$ が減少していることが本研究から明らかになった。一般に層が薄くなると低次元化が進み、関連するサイトが減少するために磁気揺らぎは増強されると考えられる。しかしながら、本研究結果では磁気揺らぎに対応する $1/T_1 T$ はむしろ減少しており、低次元化から予想されるものとは反対のふるまいであった。バルク CeCoIn_5 では AFM 量子臨界揺らぎが支配的であり、このような場合、 $1/T_1 T$ はキュリー・ワイス則に従うため、逆数でプロットすると直線的に振る舞う。実際 CeCoIn_5 薄膜の $T_1 T$ は 1 次関数でよくフィットできる(図 7)。超格子の Ce BL においても $T_1 T$ は直線的に振る舞う傾向がある。図 7 のプロットの横にキュリー・ワイス則に基づいたフィット($T_1 T \propto (T + \theta)/C$)の結果を示した。特に変化が顕著なのはキュリー定数に対応する C であり、Ce

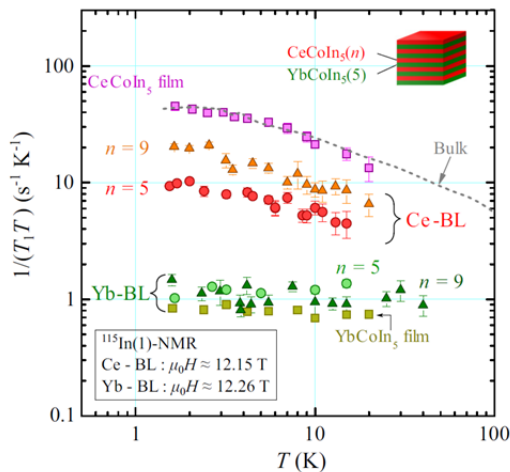


図 6. 各サンプルおよび各 BL の $^{115}\text{In}(1)$ における NMR- $1/T_1 T$. ピンク及び黄土色がそれぞれ CeCoIn_5 , YbCoIn_5 薄膜. 橙, 深緑が $\text{CeCoIn}_5(9)/\text{YbCoIn}_5(5)$ の Ce, Yb BL. 赤, 黄緑が $\text{CeCoIn}_5(5)/\text{YbCoIn}_5(5)$ の Ce, Yb BL での $1/T_1 T$ である.

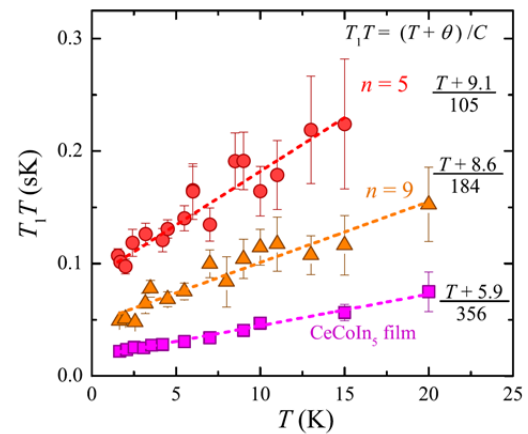


図 7. CeCoIn_5 薄膜及び Ce BL の $T_1 T$ vs T プロット. 磁気的な揺らぎが支配的な系では、このプロットがキュリー・ワイス則の逆数、つまり 1 次関数的に振る舞う。フィッティングの結果はそれぞれのプロットの右側に示した。

層が薄くなると急激に減少することから、磁気揺らぎは Ce BL が薄くなるにつれて抑制されていくことがわかる。それではこの抑制の起源はどこから来ているのであろうか？

7. Ce BL の界面近傍における電子状態

前節で述べた Ce BL における AFM 揺らぎの抑制について考えるために、スペクトルについてより詳しく見てみる。図 8 の(a)(b)は超格子の Ce BL の厚みが $n = 5$ と 9 の NMR スペクトルを比較したものである。注目すべきは Ce BL が薄くなると、Ce BL の信号のうち、特に低磁場部分 (~ 12.12 T) の強度が著しく減少している点である。この磁場領域の信号は図 8(a)に灰色の実線で示したように薄膜 CeCoIn_5 に対応している。よって $n = 5$ のスペクトルで強度が著しく減少した低磁場部分はバルクに似た環境にある $^{115}\text{In}(1)$ の信号と考えられる。このことを念頭において図 9 に示した超格子の概念図を見ていただきたい。Ce BL の中においても各 BL の界面に近い層(黄、橙)及び界面から離れた内部層(赤)に分けることができる。ここでは仮に界面から 1 層目と 2 層目ぐらいまでは界面の影響が及ぶものとする。このとき内部層の方がバルクに似た環境にある層と考えられる。 $n = 5, 9$ のどちらでも界面近傍層の数は変わらないが、内部層の割合は $n = 5$ の方が激減しており、先ほど議論した図 8(a)(b)におけるスペクトルの差とよく対応している。したがって、図 8(b)の矢印で示したように Ce BL の信号においては低磁場側がバルクに近い内部層に由来し、逆に高磁場部分は界面近傍層に由来する信号と考えられる。12.12 T に現れる $\text{In}(1)$ 信号はナイトシフトのみに依存するので、内部層から界面に向かってナイトシフト ($\sim$ 磁化率) が減少するように分布していることになる。ではその観点で内部層から界面までの $1/T_1T$ について調べたのが図 8(c)である。 $n = 5, 9$ ともに内部層側では比較的磁気揺らぎが大きく、特に内部層が多い ($\approx$ バルクに近い) $n = 9$ の方が大きな値を示している。一方で界面近傍層(高磁場側)に向かって $n = 5, 9$ ともに $1/T_1T$ は減少しており、このことは AFM 揺らぎの抑制が界面近傍で特に強いことを示唆している。さらに、12.18 T においては $n = 5, 9$ の $1/T_1T$ に差が無いのは、Ce BL の厚みに依らない界面層の情報を引き出していることに対応していると考えられる。

以上の結果より、界面において CeCoIn_5 の AFM 揺らぎが抑制されていることがわかった。ではなぜ界面において AFM 量子臨界揺らぎが抑制されたのであろうか？この答えとして我々が考えているのは、以下に述べる界面における局所的な空間反転対称性の破れに起源するラッシュバ相互作用の効果である。図 9 に示したように反転

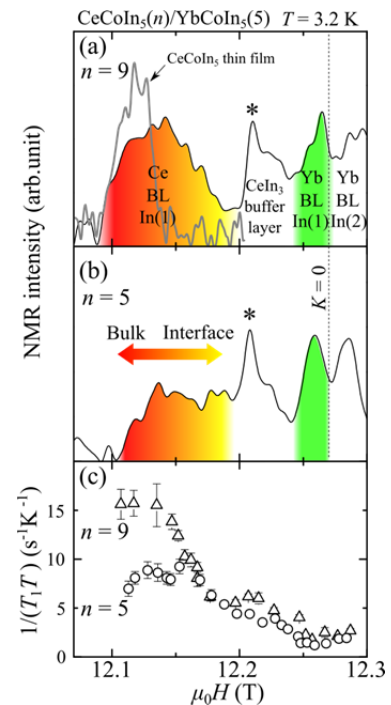


図 8. $\text{CeCoIn}_5(n)/\text{YbCoIn}_5(5)$ ($n = 5(a), 9(b)$)における $^{115}\text{In}(1)$ の $m = +1/2 \leftrightarrow -1/2$ 信号近傍のスペクトル。灰色の実線は CeCoIn_5 薄膜のスペクトル。(c)各磁場における $1/T_1T$ 。

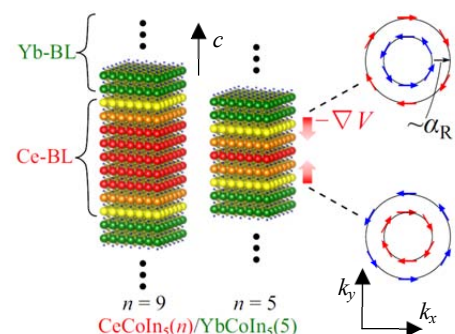


図 9. 超格子における界面近傍層と内部層の概念図(左)と界面近傍の局所的な空間反転対称性の破れによりラッシュバ分裂したフェルミ面(右)。

対称性が破れた層では界面に対して垂直に電場 $-\nabla V$ が生じる. このときスピン-軌道相互作用はラシュバ型の異方性を持ち

$$\alpha_R \mathbf{g}(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \propto (\mathbf{k} \times \nabla V) \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (\nabla V \parallel \mathbf{c})$$

に従って, 電子スピンの面内で時計回りと反時計回り方向に向くようにフェルミ面が分裂する. 上式において, $\mathbf{g}(\mathbf{k}) = (-k_y, k_x, 0)/k_F$ であり k_F はフェルミ波数である. また $\boldsymbol{\sigma}$ はパウリのスピン行列であり, α_R はフェルミ面の分裂の大きさに対応する. この効果によってフェルミ面が分裂するとネステイング条件が著しく変調を受けるため, バルク CeCoIn_5 で支配的であった AFM 揺らぎが抑制されると解釈できる. したがって, $\text{CeCoIn}_5/\text{YbCoIn}_5$ 超格子において界面の効果が磁気的な性質を大きく変調する役割を担っていると考えられる.

8. おわりに

CeCoIn_5 の超伝導は AFM 臨界揺らぎが媒介となっていると考えられており, 超格子において Ce BL を薄くして AFM 量子臨界揺らぎが抑制されることは, 先行研究において T_c が減少していく振る舞い (図 2) をよく説明する. 1 節で紹介したように, この際 H_{c2} が robust であることはラシュバ効果によるパウリ対破壊効果の抑制で説明される[4]. したがって T_c の減少も H_{c2} の robustness も界面の効果として理解でき, わずか数層の厚みの BL では界面の効果が超格子の物性に対して重要であると考えることができる.

また, 本研究成果により, NMR が薄膜や超格子, さらにその界面の研究に対して有用な手法であることが読者の皆様にお分かりいただけたと思う. 特にナイトシフトの違いによって両 BL や内部層・界面近傍層を分けて調べることができたことは大きな成果である. 筆者が調べた限りこのような NMR による研究例はこれまで報告はなかった. ナイトシフトは物質固有の値であるので, 他の物質からなる超格子にも応用可能と考えられるうえ, 同じく物質固有のパラメータである ν_Q, η という電気的な相互作用パラメータも超格子の研究に利用可能であると考えられる. 将来, NMR が超格子や界面・表面系の物性研究の主流な実験手法の一つとなり, より深い理解のもと, 超格子の物性研究に貢献していくことを期待している.

9. 謝辞

この研究結果は, 筆者の京都大学大学院理学研究科 博士後期課程における成果である. 本研究は, 指導教官である石田憲二教授, 良質な薄膜試料を提供していただいた京都大学理学研究科の松田祐司教授, 芝内孝禎教授 (現 東京大学新領域創成科学研究科), 低温物質科学研究センターの寺嶋孝仁教授らとの共同研究であり, 研究遂行において大変お世話になりました. 更に, 筆者の所属研究室の前野悦輝教授, 米澤進吾助教, また, 京都大学理学研究科の川上則雄教授, 柳瀬陽一准教授, Robert Peters 講師, 東京大学物性研究所の多田靖啓助教には有意義なご意見をいただいた. また, 本研究の低温実験は LTM センターが供給する寒剤が不可欠なものでした. この場をお借りして皆様にお礼申し上げます.

参 考 文 献

- [1] S. Doniach, *Physica B*, **91**, 231 (1977). ; R. Jullien, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **16**, 4889 (1977). など.
- [2] H. Shishido, *et al.*, *Science*, **327**, 980 (2010).
- [3] Y. Mizukami, *et al.*, *Nat. Phys.*, **1**, 13 (2011).

- [4] S. K. Goh, *et al.*, Phys. Rev. Lett., **109**, 157006 (2012).
- [5] T. Yamanaka, *et al.*, Phys. Rev. B, **92**, 241105(R) (2015).
- [6] J. Costa-Quintana and F. López-Aguilar, Phys. Rev. B, **67**, 123507 (2003).
- [7] H. Shishido, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **71**, 162 (2002).
- [8] C. Petrovic, *et al.*, J. Phys. Cond. Matt., **13**, L337 (2001).
- [9] A. Bianchi, *et al.*, Phys. Rev. Lett., **89**, 137002 (2002).
- [10] T. Tayama, *et al.*, Phys. Rev. B, **65**, 180504 (2002).
- [11] A. Bianchi, *et al.*, Phys. Rev. Lett., **91**, 187004 (2003).
- [12] L. D. Pham, *et al.*, Phys. Rev. Lett., **97**, 056404 (2006).
- [13] C. H. Booth, *et al.*, Phys. Rev. B, **79**, 144519 (2009).
- [14] Y. Kohori, *et al.*, Phys. Rev. B, **64**, 134526 (2001).
- [15] K. Izawa, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 057002(2001).
- [16] K. An, *et al.*, Phys. Rev. Lett., **104**, 037002(2010).
- [17] M. P. Allan, *et al.*, Nat. Phys., **9**, 468 (2013).
- [18] K. Kakuyanagi, *et al.*, Phys. Rev. Lett., **94**, 047602 (2005).
- [19] B. -L. Young, *et al.*, Phys. Rev. Lett., **98**, 036402(2007).
- [20] M. Kenzelmann, *et al.*, Science, **321**, 1652 (2008).
- [21] H. T. Huy, *et al.*, J. Mag. Mag. Mat., **321**, 2425(2009).
- [22] 「遍歴電子系の核磁気共鳴：金属磁性と超伝導」, 物理学選書 朝山邦彦 著, 裳華房(2002).
- [23] R. Aoki, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **56**, 4495 (1987).
- [24] S. A. Chuprakov, *et al.*, Solid State Phenomena, **251**, 358 (2014).
- [25] J. Jay, *et al.*, Zeitschrift für Physik B Cond. Matt., **101**, 329 (2014).
- [26] K. Takanashi, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **55**, 2357 (1986).

著者略歴



山中 隆義 (Takayoshi Yamanaka)

2006年 兵庫県立西宮北高等学校 卒業

2011年 京都大学理学部 卒業

2013年 京都大学大学院理学研究科修士課程 修了

2016年 京都大学大学院理学研究科博士後期課程 修了