

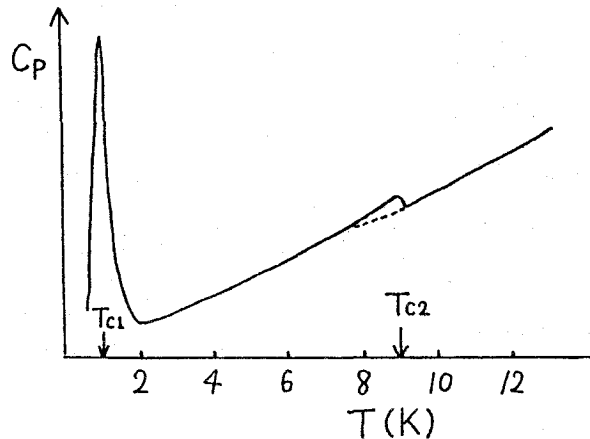
## 講義ノート

## 磁性と超伝導

Brookhaven National Lab. 白根 元

## I. Introduction

三年前に、超伝導体の中で磁気的な秩序状態が出現する物質が見出された。その典型例が  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ ,  $\text{HoMo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{TbMo}_6\text{S}_8$  等であり、Fig. 1 はその比熱の結果である。温度を下げていくと、 $T_{c1}$  で超伝導への転移に対応して小さな比熱の山が現われ、 $T_{c2}$  で磁気的な秩序状態への転移に対応して大きな比熱の山が現われる。この磁気的な秩序状態には強磁性と反強磁性の2種類があり、前者は超伝導を破壊するが、後者は超伝導と共存できる。

Fig. 1  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  の比熱

初めに、以下の議論に必要な超伝導の基礎にふれておこう。磁場中に置かれた超伝導体には、Fig. 2-1 で示されるように表面から  $\lambda_L$  の程度まで磁束が侵入し得る。この London の磁束侵入度  $\lambda_L$  は、超伝導電子数  $n_s$  を用いれば  $\lambda_L \propto (1/n_s)^{2/1}$  であり  $100 \sim 200 \text{ \AA}$  の程度である。後で述べる spin spiral 構造ではこの  $\lambda_L$  が大きな意味を持つ。Fig. 2-2 は理想的な第2種超伝導体の磁化曲線であり、 $H < H_{c1}$  では完全なマイスナー効果を、 $H_{c1} < H < H_{c2}$  では渦糸の分布した混合状態を示す。REMO<sub>6</sub>S<sub>8</sub> 系では  $T = 0$  における第2臨界磁場  $H_{c2}(0)$  が  $600 \text{ KOe}$  に達するものもある。Fig. 2-3 は  $H \cong H_{c2}$  での渦糸の分布を表わしており、各同心円の中心に1

白根 元

本の磁束が存在すると考えてよい。  
渦糸間の距離はほぼ  $2000 \text{ \AA}$  の程度である。この距離は超伝導体におけるコヒーレンスの長さ  $\xi$  に対応しており、 $\xi$  は Fermi 速度  $v_F$  と超伝導エネルギーギャップ  $E_g$  を使って  $\xi \propto v_F/E_g$  で表わされる。

また磁性体はスピン間の交換相互作用定数  $J$  で記述され、spin wave がどれだけのエネルギー  $\omega$  を持っているかを表す stiffness const.  $r(\omega = r q^2)$  がこの  $J$  に関係づけられる。

## II. 研究の歴史

歴史的には、超伝導体が磁氣的に秩序状態を作ればどうなるかという問題は 1960 年前後から議論されている。理論の面からの代表例に① Anderson-Suhl, ② Matthias-Suhl, ③ Gor'kov-Rusinov らのものがあり、その相図を Fig. 3 に示す。

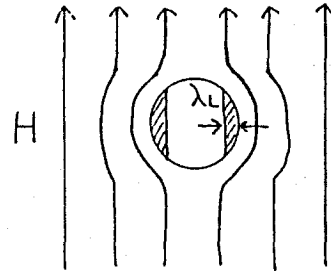


Fig. 2-1 磁場中の超伝導体

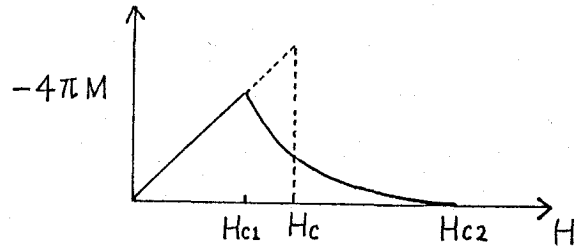


Fig. 2-2 理想的第2種超伝導体の磁化曲線

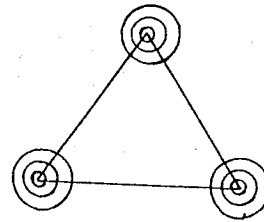
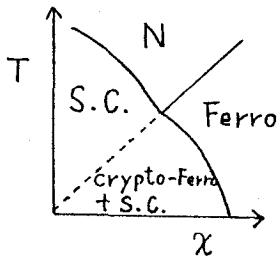
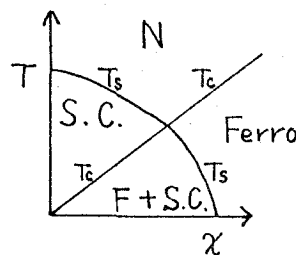


Fig. 2-3 渦糸の分布

① Anderson-Suhl



② Matthias-Suhl



③ Gor'kov-Rusinov

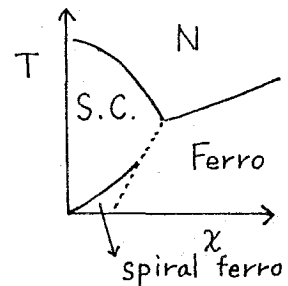


Fig. 3 理論的相図

いずれも興味の中心は、中央下部にどのような領域が存在するかであり、① crypto-ferro + super は超伝導のコヒーレンスの長さに対して小さな磁区を持った強磁性という意味であり、③には spiral ferro の出現が示されている。 $x$ は添加した磁性不純物原子の割合である。実験はすべて、様々な濃度の磁性原子をランダムに含む置換型合金について行われており、Fig. 4 にその一例を示す。ここでは磁性原子である Gd を加えている。

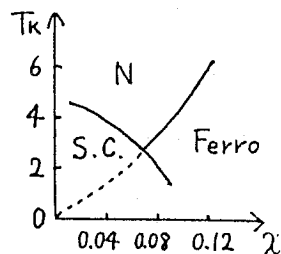


Fig. 4  $(Y_{1-x}Gd_x)Os_2$  の相図

合金系には本質的に不均一性(すなわち disorder)が存在する。従って、超伝導と長距離磁気的秩序の共存は、はたして固有で微視的なものであるか、単に超伝導の部分と磁気的秩序の部分が別々に存在しているにすぎないのかが区別できず、研究はそれ以上発展しなかった。

ところが1977年になって、Matthias, Mapleらが $ErRh_4B_4$ で、石川, Fischerらが $HoMo_6S_8$ ,  $TbMo_6S_8$ で超伝導と磁気的秩序の共存を見出した。磁性原子(この場合稀土類原子)が格子点上に規則的に配列する化合物で共存が見出されたわけであり、これから実験及び理論の発展が始まる。

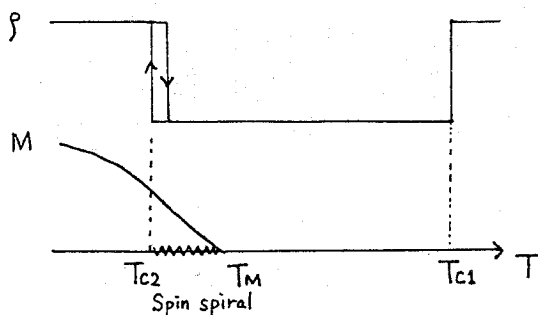


Fig. 5 - 1  $ErRh_4B_4$   
 $HoMo_6S_8$

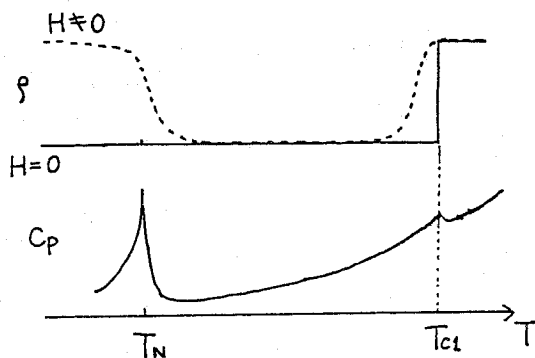


Fig. 5 - 2  $TbMo_6S_8$

Fig. 5 - 1 に  $ErRh_4B_4$ ,  $HoMo_6S_8$  の、Fig. 5 - 2 に  $TbMo_6S_8$  の転移の模式図が与えられている。 $ErRh_4B_4$ ,  $HoMo_6S_8$  では温度を下げていくと  $T_{c1}$  で超伝導に転移し  $T_{c2}$  で常伝導に戻る。この  $T_{c2}$  での転移には小さなヒステリシスが存在する。中性子散乱でみると、 $T_{c2}$  よりも高い温度  $T_M$  で磁化が出現し始めており、一般に  $T_M$  は  $T_{c2}$  とは等しくない。その中間の温度領域  $T_{c2} < T < T_M$  で spin spiral の状態が出現する。 $TbMo_6S_8$  は  $T_{c1}$  で超伝導に転移しそれ以上温度を下げても有限な抵抗は出現しない。しかし比熱にはある温度  $T_N$  で異常が存在し、 $H \neq 0$  での抵抗

白根 元

測定でもこの  $T_N$  で有限な抵抗が出現する。従って、 $T_N$  では何らかの転移が起っているものと考えられ、 $T_M$  以下では反強磁性と超伝導が共存していることが予想された。

### Ⅲ. 磁性超伝導体の種類

#### 1. Chevrel Phase

Fig. 6 は立木らによって与えられた Chevrel Phase の一覧である。Gd, Tb, Dy, Er系では超伝導と反強磁性との共存が起り、Ho系では超伝導から強磁性への転移が起り spin spiral 構造が出現する。結晶構造は Fig. 7 で与えられる。

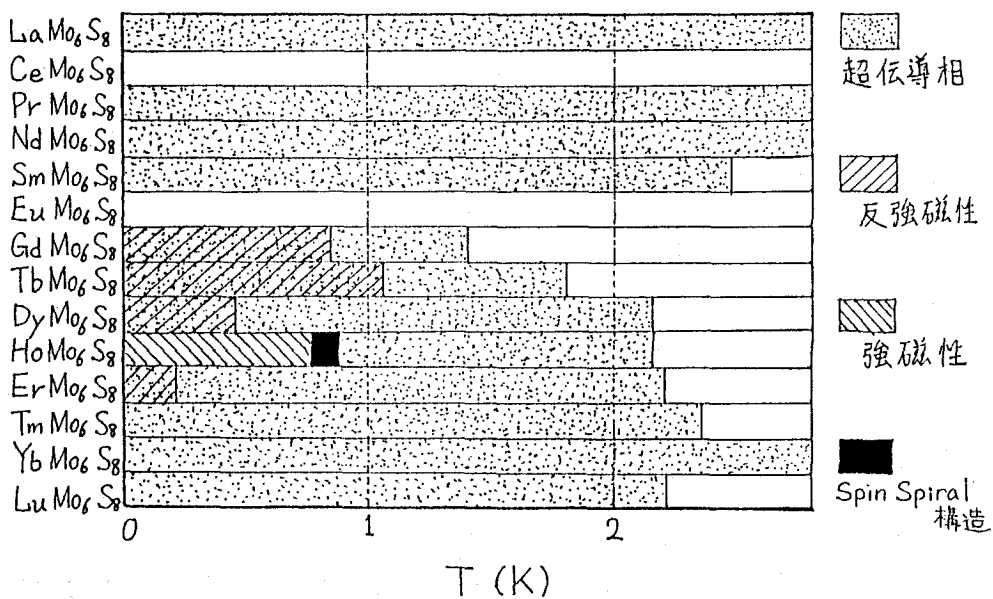


Fig. 6

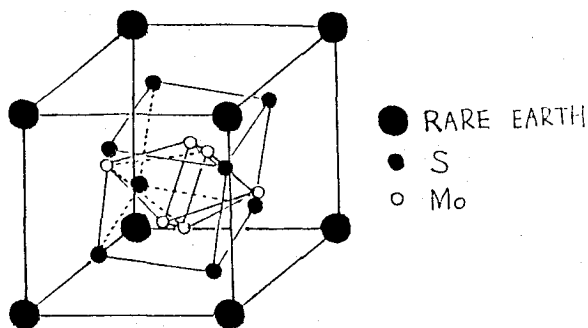


Fig. 7 (RE)Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> の結晶構造

2. (RE)Rh<sub>4</sub>B<sub>4</sub>系

Fig. 8 は立木らによって与えられた (RE)Rh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> 系の一覧である。Nd, Sm, Tm 系では超伝導が反強磁性と共存するが、Chevrel Phase と異なり磁気構造はかなり複雑で、粉末の測定では解釈できないものを含んでいる。Er 系では超伝導から強磁性に転移するが、Gd~Ho系では超伝導状態を経ずに強磁性転移を起す。結晶構造は Fig. 9 で与えられる。

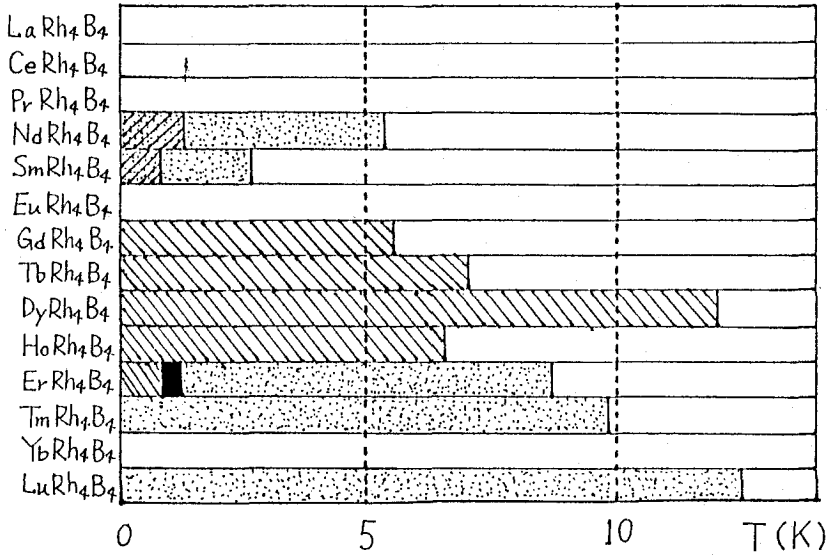


Fig. 8

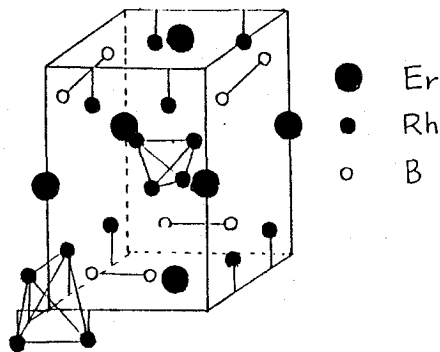


Fig. 9 ErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> の結晶構造

超伝導と反強磁性との関係では、先に反強磁性に転移した後更に低温で超伝導が出現する可能性があるという町田らの議論があるが、一般には先に磁性的秩序が出現すると超伝導は妨げ

られる。(最近,  $\text{Dy}(\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x})_4\text{B}_4$ で先に磁氣的秩序を作る例が報告されている。)

#### IV. 共存の型の分類

##### 1. 反強磁性との共存

超伝導と反強磁性とが共存する  $\text{Tb}_{1.2}\text{Mo}_6\text{S}_8$  の中性子散乱のダイアグラムを Fig. 10 に示す。この 1.2 という数字はしこみ値であり意味がなく、1.0 と考えてよい。常伝導の領域である高温部 4.2 K での結果と、共存領域である低温部 0.07 K での結果を比べると、半整数ピークの出現により、反強磁性状態が出現しており、Fig. 10 の挿入図の磁気構造を考慮すれば、スピンは  $[111]$  方向に向いていることが明らかになる\*。理論的に計算された Anderson らの結果  $[100]$  方向とのくい違いは、彼らが立方晶系で双極子相互作用を仮定したことによる。Fig. 7 を見れば、原子は立方晶系ではなく、六方菱面体晶系であることが理解されるだろう。

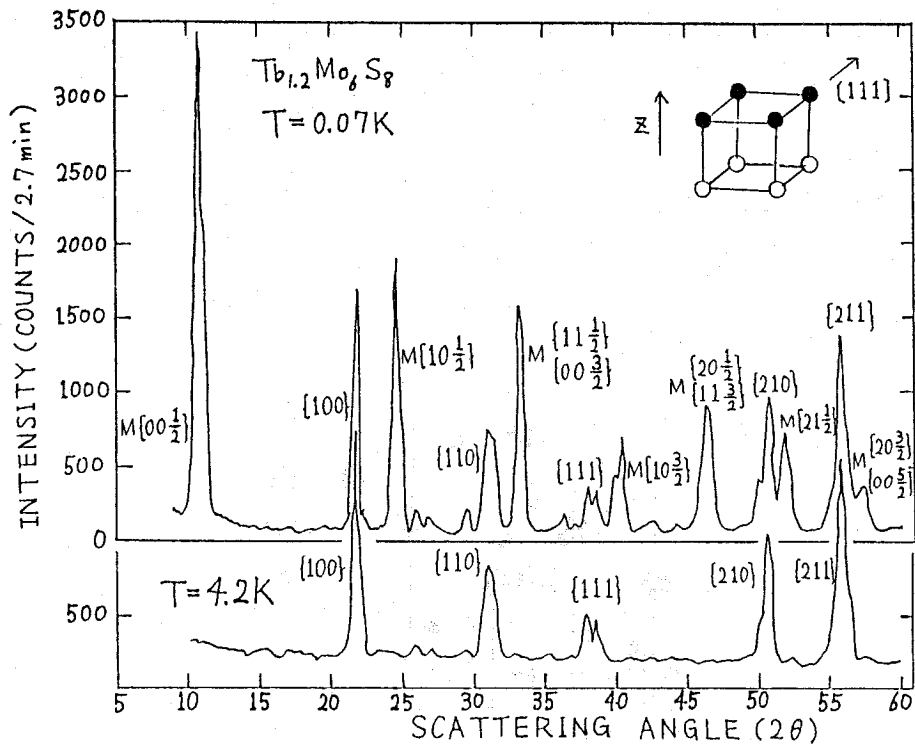


Fig. 10  $\text{Tb}_{1.2}\text{Mo}_6\text{S}_8$  の中性子散乱のダイアグラム

反強磁性と共存する超伝導状態においては、反強磁性の分子場の影響を受けている。Fig.

\*)  $(10 \frac{3}{2})$  と  $(10 \frac{3}{2})$  の強度の比からスピンの方向がわかる。

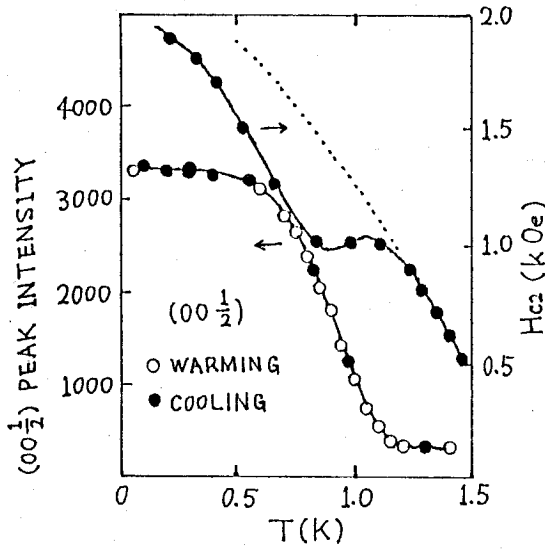


Fig. 11  $Tb_{1.2}Mo_6S_8$  の  $(00 \frac{1}{2})$  反強磁性ピークと  $H_{c2}$  の温度依存性

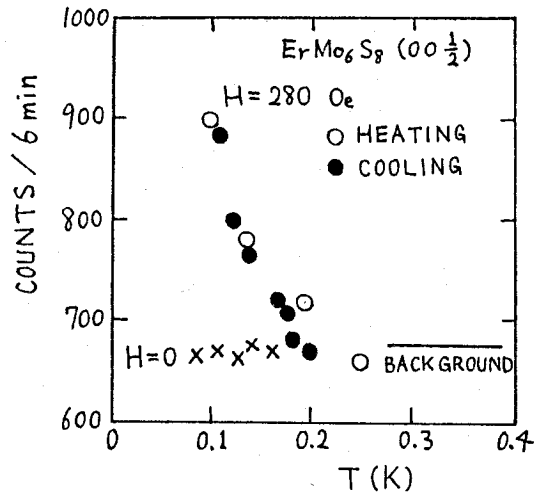


Fig. 12

11に、 $H_c - T$  曲線と  $(00 \frac{1}{2})$  の磁気ピークの温度依存性が示されている。典型的な第2種超伝導体では、 $H_{c2}$  はある温度  $T_{c1}$  から点線のようになだらかに増加するが、 $Tb_{1.2}Mo_6S_8$  ではくぼみが現われ、 $Dy_{1.2}Mo_6S_8$  ではくぼみが大きくなり、超伝導状態は明らかに反強磁性による影響を受けていることがわかる。この点は最近町田らによって議論されているが、逆に反強磁性状態も超伝導によって影響されているはずであり、これは将来の問題であろう。この点に関連して、一番低い  $T_N = 0.26 K$  を持つ  $ErMo_6S_8$  についての興味深い事実が Fig. 12 に示されている。 $H = 0$  のもとでの測定と  $H \neq 0$  のもとでの測定結果が示されているが、 $H = 0$  のもとでは反強磁性は出現しなかった。これは一見  $H = 0$  における基底状態が反強磁性でないようにも見えるが、実際は、そうではなく、反強磁性を実現するには少しの磁場でゆすってやるか又は、磁場無しでは相転移に非常に長い時間が必要であるということなのであろう。

## 2. 強磁性との共存

$ErRh_4B_4$  についての3年前の Matthias らの結果が Fig. 13 に与えられている。温度を下げていくと  $T_{c1}$  で超伝導に転移し、 $T_{c2}$  で磁氣的秩序状態が出現し、有限の抵抗値を持つようになるが、 $T_{c1}$  以上の値には戻らず、さらにまた、ヒステリシスが存在している。この  $T_{c2}$  前後のスピンの配列を調べる目的で行った中性子散乱の結果が Fig. 14 に与えられている。高温部 1.4 K は超伝導相であり、低温相 70mK は強磁性常伝導相であるが、70mK では磁気ピークが 1.4 K における原子核ピークに重なっており、強磁性相であることがわかる。また結晶は Er につい

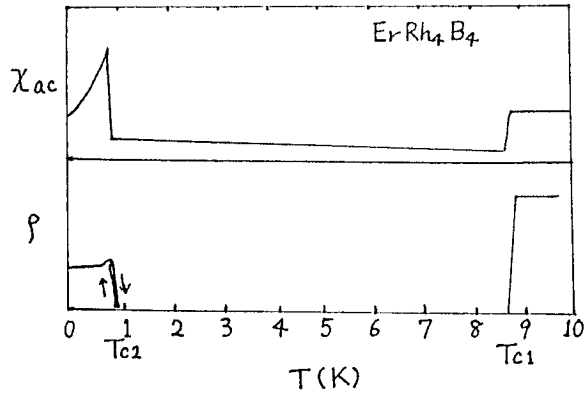


Fig. 13  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  の  $\chi_{ac}$  と  $\rho$

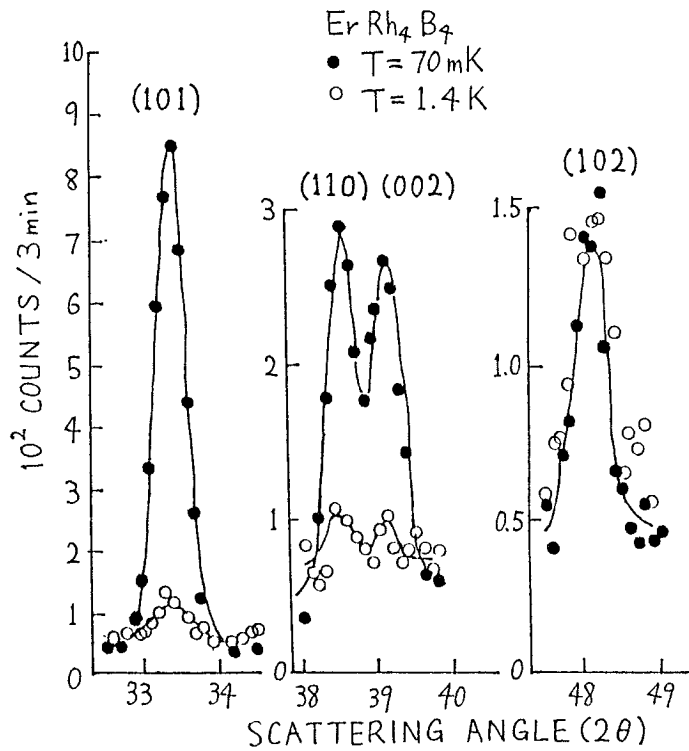


Fig. 14  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  の中性子散乱のダイアグラム

ては体心正方格子であるから  $(hkl)$  の  $h+k+l = \text{奇数}$  のピークは Er 以外の原子の寄与であり、従って、 $(102)$  のピークは、転移の前後で変化していない。磁気モーメントの大きさは  $5.6\mu_B$ 、その向きは  $c$  面内であることがわかる。これらの物質では試料によって多少性



質が変化し、anneal の効果もあるのでそれを避けるために、同一の試料で測定した中性子散乱と比熱の結果を Fig. 15 に示す。  $T_{c2}$  には、cooling と heating に対応してヒステリシスがある。磁気モーメントは強度の平方根に比例することから、1.3 K 付近から磁気モーメントが出現しており、0.8 K では 7~8 割の磁気モーメントが出現していることが図から読みとれる。  $T_{c2}$  以上でかなりの磁気モーメントが出現しているにもかかわらず超伝導が保たれていることがわかる。比熱の結果で昇温時に見られる鋭いピークはおそらく超伝導の寄与で、幅広い部分は spin ordering によるものであろう。降温時に鋭いピークが消えるのは、超伝導の寄与が何らかの理由で小さくなるのか、あるいは、転移が広い範囲に分布することによるのであろうが、詳細は不明である。またこのヒステリシスに対応して散乱強度にもヒステリシスが現われるが、これは後に VII でふれるように、一次の相転移によるものではない。この付近の振舞いは、立木らと、Blount-Varma によって独立に理論的に説明されており、ほぼ同一の結果を与える。 Fig. 16 に示されるように、自由エネルギーで考えれば、温度を下げるに従って、系の状態は  $T_q$  で超伝導相から spin spiral 相へ、  $T_{c2}$  で強磁性相へうつる。また波数  $q$  に依存する交換相互作用定数  $\tilde{\gamma}$  は、  $q = 0$  で極大になる常伝導強磁性と異なり、この場合超伝導電子対が  $q = 0$  の成分を奪うので有限の  $q_0$  で極大になることが示された。この  $q_0$  が spin spiral の波数を示し、  $q_0 \sim 1/\lambda_L$  程度である。Blount らの結果では

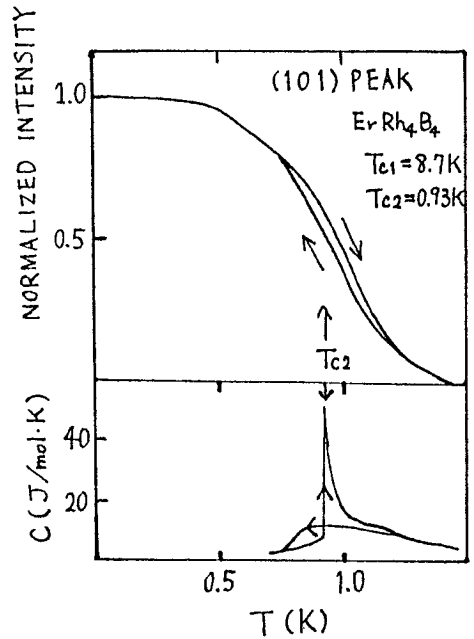


Fig. 15

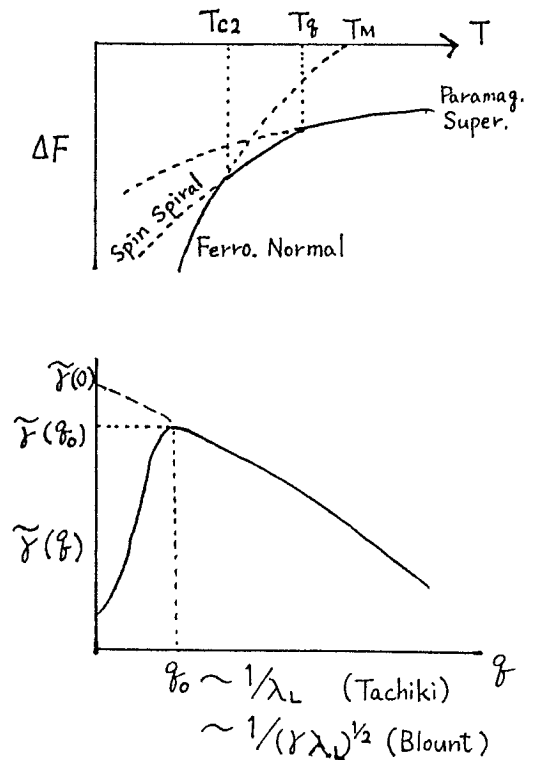


Fig. 16

白根 元

$q \sim 1/(r\lambda_L)^{1/2}$  となり, stiffness const.  $r$  が現われるが, 結果はほぼ等しく, spiral の周期は  $100 \sim 200 \text{ \AA}$  になる。

spin spiral 相は降温時に出現するが, 昇温時には出現しない。spiral 構造の一方方向への投影は spin density wave であり, Fig. 17 に示される。これが中性子散乱にどのように反映するかを示したものが Fig. 18 である。強磁性であれば, 磁気ピークは原子核ピークの上に重なって出るが, spiral が存在すれば,  $2q_c = 2\delta = 2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda}$  だけピークが分裂する。強磁性と spiral とが共存すれば, そのピークと合わせて3本のピークが出てくるはずである。

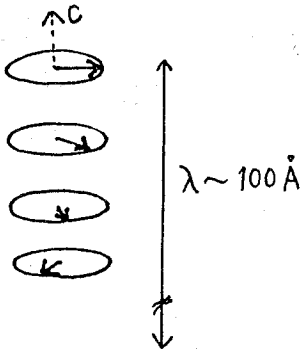


Fig. 17

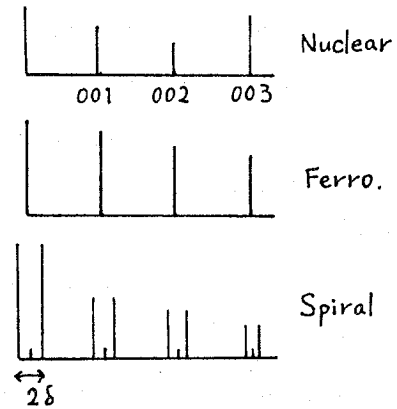


Fig. 18

実際の  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  の  $T_{c2}$  近傍での中性子散乱 (000) 付近の結果を Fig. 19 に示す。  $q_c \sim \frac{2\pi}{100} \text{ \AA}^{-1}$  と見積られ, 分裂幅が小さいことが, 実験の困難な主要な原因である。  $T_{c2}$  の直上で (000) 近傍のピークが生じ, 極大を経て,  $T_{c2}$  直下で消失するのが見出される。このピークは, 幅があることにより, ブラッグ・ピークではなく, spin spiral 相はゆらぎの程度であることが予想される。

一方,  $\text{HoMo}_6\text{S}_8$  についての結果が Fig. 20 で示される。 Fig. 15 と同様にヒステリシスが存在する。 0.67 K で spin spiral 相のピークが出始め,  $T_{c2} = 0.62 \text{ K}$  で超伝導が消えるので, この 0.05 K の範囲を, しかも温度を下げながら測定することが, spin spiral 相を見るのに必要である。また中性子は波長を出来るだけ長くする必要がある。微小角散乱の温度依存性が Fig. 21 に与えられる。 0.64 K での  $|\vec{K}|$  小でのピークは, 磁気的な domain 壁による散乱であるからこれを無視すると,  $T_{c2}$  の上からピークが出現し,  $T_{c2}$  近傍で消失することがわかる。 spin spiral の波長  $\lambda$  は約  $250 \text{ \AA}$  と見積れる。このピークを温度と磁場の関数としてプロットしたの

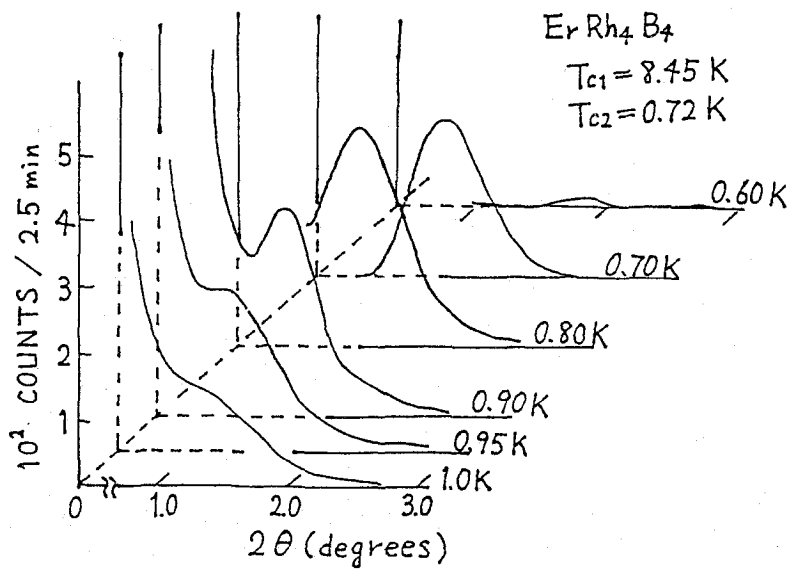


Fig. 19

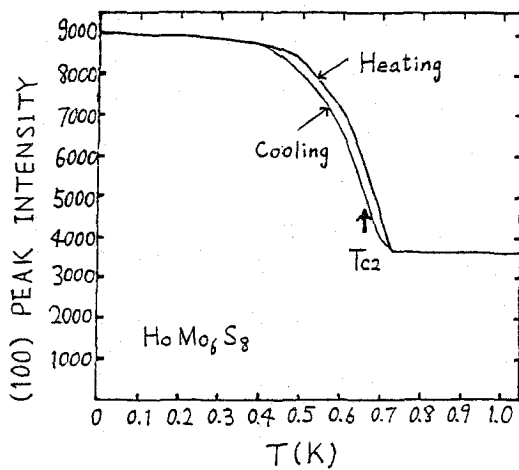


Fig. 20

Fig. 21

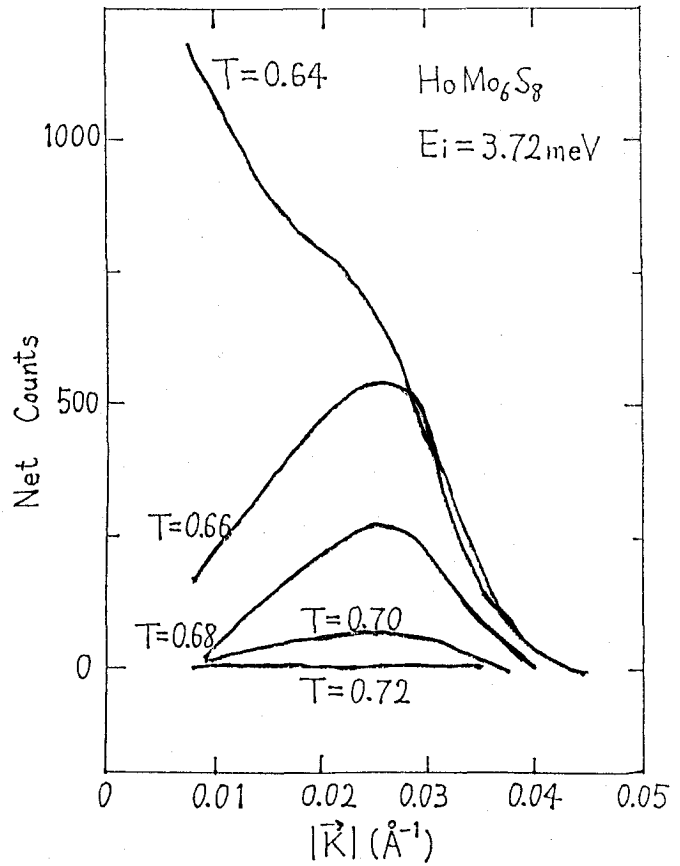
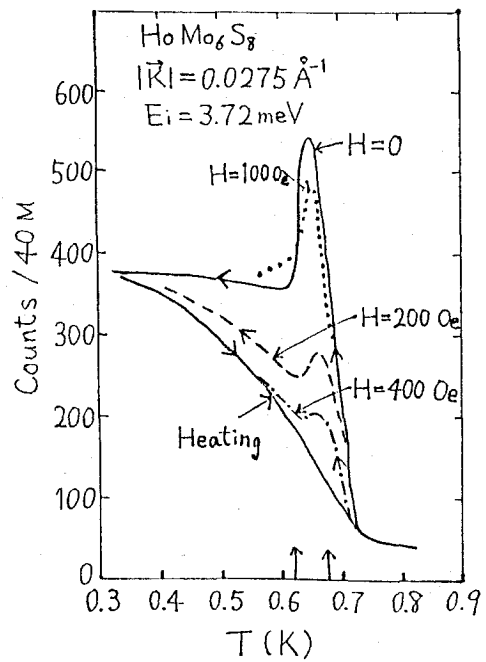


Fig. 22



が Fig. 22 である。  $H = 0$  の時は spin spiral が大きく現われ、  $H = 400\text{oe}$  で消える。すなわち、外部磁場により、 spiral 状態にあるスピンをそろえる効果が見えている。微小角散乱の結果が渦糸の寄与でないことを示すために測定した  $(100)$  のピークが Fig. 23 (a) に示される。

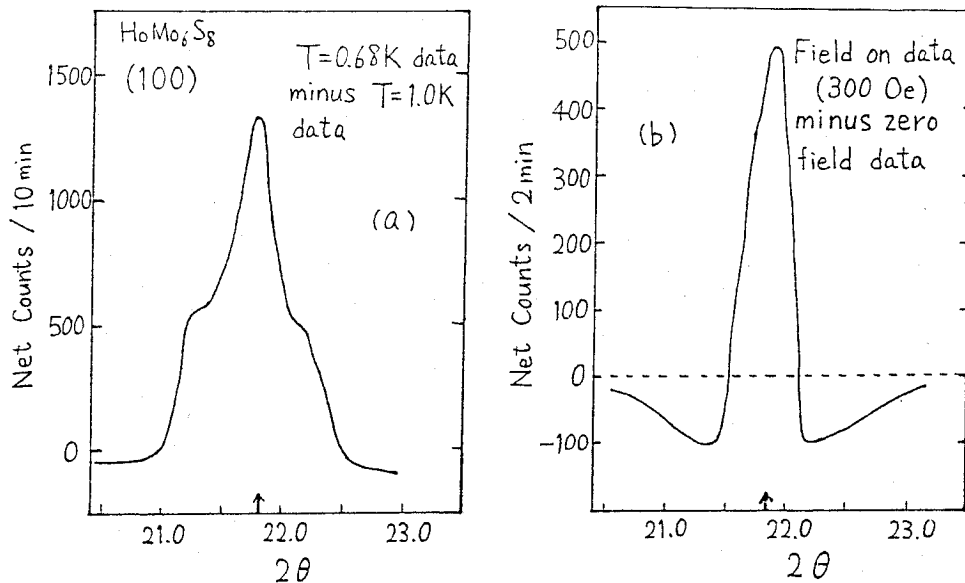


Fig. 23

渦糸は、Ho 原子の距離に無関係であり、一方 spiral 状態は、Ho 原子の周期に依存する。従って、 spiral の寄与ならばすべてのブラッグ・ピークの位置に分裂を生じ、  $(100)$  でも見えるはずである。実際、ブラッグ・ピークの両肩に spiral の寄与が観測された。Fig. 23 (b) は磁場をかけ spiral の寄与を消し去ったデータから (a) を差し引いた結果を示す。  $(100)$  ピークの両脇の negative の部分が spiral の存在を示し、中心ピークとの間隔から求めた周期  $\lambda$  は微小角散乱の結果と一致することが確認された。

## V. 要約

超伝導と反強磁性との共存系では温度を下げていくと、  $T_{c1}$  で超伝導に転移し、  $T_N$  で反強磁性的な磁化が発生し、これが超伝導状態に影響を与え、  $H_{c2} - T$  曲線にくぼみができる。

強磁性との共存系では、温度を下げていくと  $T_{c1}$  で超伝導に転移し、  $T_{c2}$  で強磁性常伝導相に転移するが、  $T_{c2} < T < T_M$  で spin spiral 相が出現する。この spin spiral 相は降温時にのみ現われる。

## Ⅵ. 若干の議論

1. 磁性と超伝導の共存に関する実験の成功のカギは3つある。即ち、① 純粋な試料 ② 低温を得る装置 ③ いい理論家の存在。又将来単結晶が出来れば spiral 相と強磁性相の共存についての結論が得られることが期待できる。つまり、 $\text{HoMo}_6\text{B}_8$ ではおそらく spin spiral 相のみであり、 $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ では強磁性相と spiral 相の elastic な成分あるいはゆらぎとの共存があると予想しているが、これは、1mmの単結晶があれば調べることができる。

2. 強磁性相と spin spiral 相のゆらぎが空間的に分布し存在しているのか、微視的に混在しているのかは、今のところ不明である。おそらく前者であろうと予想している。

3. Fig. 15, Fig. 20 で見られるヒステリシスは一次の相転移によるものではない。すなわち、途中で昇温から降温に転ずると、Fig. 24 (a) のようには戻らず、Fig. 24 (b) のように戻る。Fig. 15 の比熱の結果も合わせ考慮すれば、これは超伝導の中から磁性的なものの核を生成する原因に何らかの形で方向性があるものと考えられるが、今後の議論が待たれる。

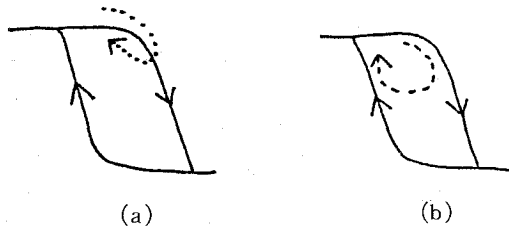


Fig. 24

TTF-TCNQ の縦方向の周期性の出現等にも同様のヒステリシスがあることを指摘しておきたい。

付記)

これは昭和 55 年 11 月 27 日に日本物理学会京都支部の主催で行なわれた特別講演に基づいたものである。

記録 小林 本 忠  
田 中 昌 子  
兼 岩 進 治