

磁場と圧力が誘起するスピン三重項超伝導状態

Spin-triplet superconductivity induced by magnetic field and pressure

金城克樹

京都大学大学院理学研究科

Katsuki Kinjo

Department of Physics, Kyoto University

In spin-triplet superconducting (SC) states, the wavefunction of the Cooper pair has nontrivial spin degrees of freedom. Under such a situation, SC multiple phases, which consist of SC states with different characters, can be realized with tuning parameters. In this article, we show the results of nuclear magnetic resonance (NMR) measurements that investigated what kind of superconductivity is realized in the SC multiple phases in UTe_2 . UTe_2 is a recently discovered spin-triplet superconductor. It was reported that the transition temperature becomes minimum at about 15 T for the field along the b axis and that field-enhanced superconductivity occurs. In addition, it was also reported that pressure changes the SC character in UTe_2 . We have performed NMR measurements in the multiple SC phases induced by field and pressure. We unveiled that the high-field (pressure-induced) SC state of UTe_2 is a spin-triplet SC state with a different spin state from that at zero fields (ambient pressure). We pointed out that the SC characters of the high-field and high-pressure SC phases are similar. Furthermore, at lower-temperature SC phase under pressure, we found that superconductivity is intrinsically inhomogeneous. Although the origin is still unclear, we consider that this inhomogeneity is induced by the competition and/or interference of two distinct order parameters. These findings suggest that UTe_2 is a valuable platform for studying the physics of spin-triplet multiple SC phases.

超伝導のスピン状態

超伝導は電気抵抗ゼロと完全反磁性（マイスナー効果）を示す巨視的な量子現象です。超伝導は電子2つのペアであるクーパー対が凝縮することで実現します。クーパー対は、軌道とスピンの自由度を持ちます。クーパー対のスピンは、もともとの電子がスピン $1/2$ でしたので、 $S = 0$ のスピンスinglet状態と、 $S = 1$ のスピン三重項状態の2つに分けられます（図1）。スピン自由度が $2S + 1$ で書けることを思い出すと、スピンスinglet超伝導状態は名の通り、スピン自由度を持たず、スピン三重項超伝導状態では三重のスピン自由度を持つことが分かります。超伝導波動関数のスピン自由度は、超伝導状態の磁場効果が特異的になるなど、スピンスingletでは見られなかった様々な現象が理論的に予測されており、基礎研究として非常に魅力的な研究対象です。しかし、このスピン三重項対はヘリウム3の超流動状態

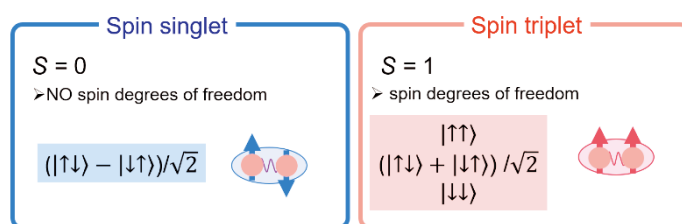


図1 スピンスinglet状態とスピン三重項状態のイメージ図.

では実現していることが知られているものの、固体における超伝導では実現例がほとんどなかった。これまでにスピン三重項超伝導の実現が期待されている物質は手で数えられる程度であり、例えば、トポロジカル超伝導候補物質 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ [1] や U 系の超伝導体 UPt_3 [2] などが挙げられますが、次に述べる強磁性超伝導体はまさにスピン三重項が実現していると考えられています。

強磁性超伝導体

強磁性超伝導体とは、名の通り強磁性状態と超伝導状態が共存する、不思議な超伝導物質のことです。強磁性状態ではスピンがそろっており、その状態のまま超伝導になるので、スピンの方向がそろった超伝導状態が実現している、つまり、強磁性超伝導体ではスピン三重項が実現していると強く期待できます。さらに、超伝導は磁場によって破壊されますが、強磁性超伝導体では磁場に対する超伝導転移温度の振る舞いも特異的です。図 2(a) に示す通り、スピン一重項超伝導体 U_6Co では、磁場をかけると超伝導転移温度は単調に減少します [3] が、強磁性超伝導体 UCoGe [4] では磁場によって超伝導は増強され (図 2(b))、 URhGe [5] においては磁場中に超伝導が誘起される (図 2(c)) など、スピン一重項超伝導では説明できないような興味深い現象が発見されています。

このように、非常に興味深い物性を示す強磁性超伝導体ですが、スピン三重項超伝導を研究する上で困難な点がありました。1 点目は超伝導転移温度が低い点です。発見されている中で最高の転移温度を持つ UCoGe でさえ、超伝導転移温度は 0.6 K 程度であり、様々な測定をするうえで非常に厳しい転移温度です。もう 1 点は強磁性と共存する点です。強磁性との共存はスピン三重項超伝導を確約するという点では非常にありがたい特徴ですが、強磁性の存在のため、物性のうちのどの現象が強磁性由来なのか、超伝導由来なのか、はたまた 2 つが共存するために発現する特異な現象なのかという分類が非常に煩雑になってしまいます。そのため、転移温度の高い、“Pure” なスピン三重項超伝導体が望まれていました。

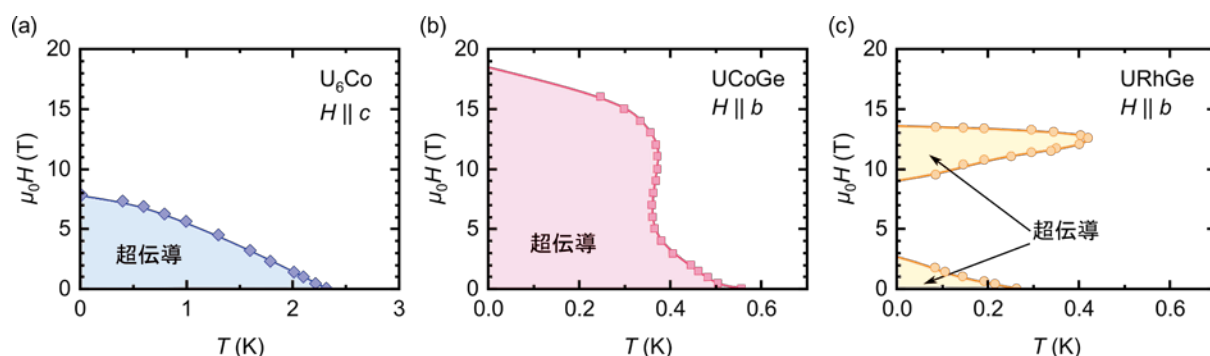


図 2 (a) スピン一重項超伝導体 U_6Co の転移温度の磁場依存性. 強磁性超伝導体 UCoGe (b) URhGe (c) の転移温度の磁場依存性. データはそれぞれ共著者の方々からいただきました.

UTe_2 : 強磁性ではない強磁性超伝導体

そうした背景の中、 UTe_2 の超伝導が 2018 年の末に報告されました [6]. UTe_2 の超伝導転移温度は当初 1.6 K でしたが、最近では結晶育成方法の改善によって 2.1 K まで上昇しています [7]. UTe_2 は磁化率の異方性や、超伝導転移温度の磁場依存性 (図 3(a)) など、強磁性超伝導体と非常に似た性質を持ちます。しかしながら、 UTe_2 は常圧では磁性を示しません。これらの事実は、 UTe_2 においてスピン三重項超伝導が実現しており、強磁性超伝導体群の中で最も高い超伝導転

移温度を持ち、かつ常圧では磁性を示さないという、まさに理想的な物質が見つかったということになります。

UTe₂ の魅力はこれだけにとどまりません。スピン三重項超伝導状態ではスピンの自由度があるということを上で述べましたが、そうした自由度がある系では理

論的に超伝導多重相の実現が予言されます。超伝導多重相は、名の通り、異なる超伝導状態が隣接する特異な状態であり、わずかなチューニングパラメータの違いによって超伝導のキャラクターが切り替わることが期待されます。現在までにこのような現象を示すモデル物質は無かったため、実験的な進展があまりありませんでしたが、UTe₂ はその性質も併せ持つことが近年の研究によって明らかになってきました [図 3(b)] [8, 9]。以下では、UTe₂ における磁場と圧力の効果に分けて、核磁気共鳴法からみた超伝導状態について議論していきます。

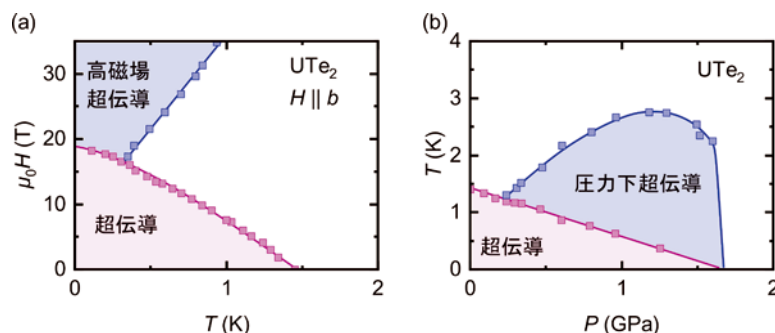


図 3 UTe₂ で観測された超伝導多重相図. それぞれ 磁場 (a), 圧力下の相図 (b). データは共著者の方々より頂きました [8,9].

核磁気共鳴法：NMR ナイトシフト

ここで、我々の測定手法である核磁気共鳴法 (NMR)，及び測定量である NMR ナイトシフトについて説明します。NMR では、核スピンの共鳴現象を用い原子核位置の微小な磁場を検出します。NMR を測定する際、対象物質に外部磁場を加えます。その際、核スピンはその磁場に対して Zeeman 効果によってエネルギーが分裂し、そのエネルギーに対応する周波数の電磁波の共鳴吸収を見るのが NMR です。孤立した原子核だと、その周波数は外部磁場に比例するのですが、固体中など、電子がある状態だと電子のスピンによって原子核位置に微小な磁場が作られます。この磁場による周波数のずれをナイトシフトと呼びます。超伝導状態では、ナイトシフトによって超伝導状態における局所スピン磁化率を観測できるため、現状スピン三重項を研究する上で非常に重要な測定量となっています。ここで、スピン三重項超伝導のスピンと磁場が平行な場合、ナイトシフトは減少せず、平行でない場合、ナイトシフトが減少することに注意してください。このように、NMR ナイトシフトの測定から超伝導対のスピンの方向を知ることが出来ます。

UTe₂ の超伝導に対する *b* 軸磁場の効果

b 軸磁場によって UTe₂ の超伝導性がどのように変化していくのかを明らかにするため、*b* 軸磁場下の NMR 測定を行いました [10]。図 3(a) に示す通り、UTe₂ では *b* 軸の H_{c2} が非常に特異的な振る舞いを示します。このような強い超伝導の増強は、低磁場と高磁場で超伝導のキャラクターが異なることに由来すると考えられてきました。それをあらわにするために、従来よりも高磁場での NMR 測定を行いました。15 T 以上の高磁場は研究室レベルでは到達するのが難しいため、測定は東北大学金属材料研究所にある 25T 無冷媒超伝導磁石と ³He 冷凍機を用いて行いました。

磁場方向は 2 軸回転装置を用いて合わせました。上で述べたように、ナイトシフトは磁化率に比例します。非磁性の物質では、磁化率は結晶軸方向に対して極小・極大を取りますが、UTe₂ においても例にもれず、*b* 軸では極小を取ります。そこで、NMR スペクトルの角度変化を測定し、

その共鳴周波数が極小となる
磁場方向を b 軸としました。

図 4 に我々が測定した様々な磁場と 2.5 K 以下の NMR スペクトル、またナイトシフトの温度依存性を示します。図 4(a) は低磁場での測定であり、明確に超伝導転移によってスペクトルの位置、つまりナイトシフトが減少していることが分かります。一方、図 4(b) では 2 ピーク構造が見えるものの、メインピークのナイトシフト

に明確な異常は見られません。図 4(c) はそれぞれの得られたスペクトルからピーク位置のナイトシフトをプロットしたものです。これにより、低磁場領域では明確なナイトシフトの減少が見られる一方で、高磁場領域ではこのような減少が見られていないことが分かります。これらの結果は、 b 軸の強磁場によって超伝導のスピンの b 方向に揃った状態になったことを示しています。

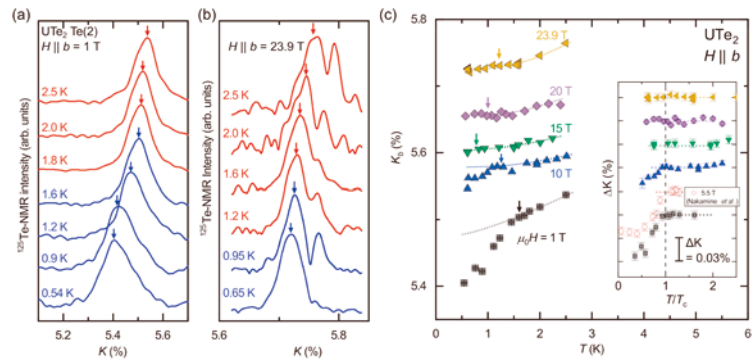


図 4 高磁場の NMR 測定の結果. (a) 比較のための低磁場の測定結果. (b) 24 T でのスペクトル. それぞれピーク位置をナイトシフトとして解析しています. (c) それぞれの磁場でのナイトシフトの温度依存性. 挿入図は超伝導転移による変化を取り出したもの. 図は Ref. [10] より引用.

超伝導に対する圧力効果

続いて、圧力効果について見ていきます [11]. 常圧では 1.6 K の超伝導転移温度は、圧力印加によって 3 K まで上昇します。また、比熱や上部臨界磁場の振る舞いから、1.6 K の超伝導と、圧力下の 3 K の超伝導は異なるキャラクターを持つことが指摘されています [8]. 今回は、圧力下で超伝導転移温度が最大となる、1.2 GPa (1.2 万気圧) での測定に着目します。高磁場相との関連も研究対象であるため、 b 軸磁場を用いた NMR 測定を行いました。1.2 GPa での NMR スペクトルの温度依存性を図 5(a) に示します。常圧でも僅かに見られましたが、転移温度直上で非常に強い温度依存性を示します。このままでは、ナイトシフトの温度依存性が分かりにくいので、図 5(b) 中央に NMR ナイトシフトの温度依存性を示しています。常伝導状態の温度依存性を考えると、超伝導転移によりナイトシフトは減少していないことが分かります。一方で、スペクトルの半値全幅 (FWHM) は明瞭に 3 K から増大を示しており、確かに超伝導転移していることが分かります。これらの結果は、圧力下において、常圧のものとは性質の異なるスピン三重項超伝導の発現を強く示唆しています。

さらに温度を下げると、0.5 K 以下でナイトシフトと線幅に異常が見られました。0.5 K は比熱で見られた超伝導 - 超伝導転移の温度と一致しており、この結果は超伝導 - 超伝導転移を微視

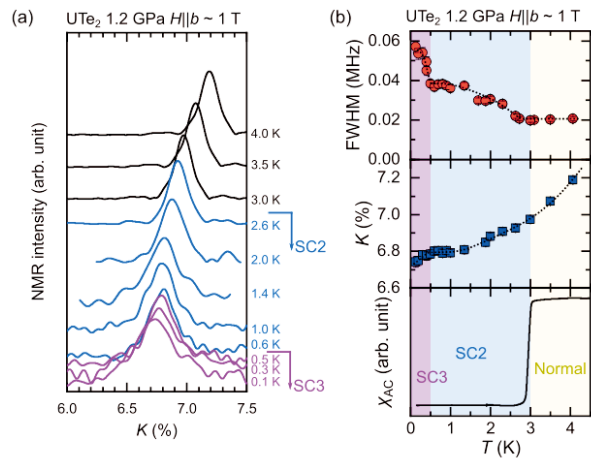


図 5 (a) UTe2 の圧力下の NMR スペクトル. (b) 上から、スペクトルの半値全幅、ナイトシフト、交流磁化率の温度依存性. 図は Ref. [11] より引用.

的測定からも観測したことを示唆します。特に、超伝導相内でのナイトシフトの減少は異なる性質をもつ超伝導状態の実現を示唆しており、 b 軸でナイトシフトが減少する振る舞いは、常圧のものとは一致します。これらの結果は、超伝導 - 超伝導転移を世界で初めて NMR 測定から明らかにした結果となっています。

次に、共鳴線の半値幅 (FWHM) の振る舞いについて議論します。3 K での FWHM の上昇は通常の超伝導転移で見られる現象です。一方で、0.5 K 以下の線幅の広がりには通常の超伝導では説明できません。この線幅の起源に迫るために、磁場を変えて測定した結果が図 6 です。図 6(a) 下から明らかのように、ナイトシフトには磁場の影響がほとんどありません。一方で、磁化率の分布に相当する線幅を磁場で割ったもの $\text{FWHM}/\mu_0 H$ は SC2 では磁場に依存することが分かりました。図 6(b) では SC2 に由来する $\text{FWHM}/\mu_0 H$ の増大を取り出したもの。磁場によって増大は抑制される。図 6(c) では SC3 に由来する $\text{FWHM}/\mu_0 H$ の増大の磁場依存性。こちらはほとんど磁場に依存しない。図は Ref. [11] より引用。

超伝導状態の線幅の上昇の由来を考えるために、より詳しく NMR スペクトルを見ていきます。超伝導状態における線幅の広がりとして、試料内の不均一性や磁束の影響が考えられます。しかし、温度磁場相図から期待される軌道対破壊磁場は 70 T 程度と非常に大きく、今回の測定の場合磁束の占める割合は 1% 程度となり、磁束の線幅への影響は小さいと考えられます。また、磁束の影響だと磁場依存性が見えることも期待されますが、実験的には SC3 の広がりには磁場に依存しません (図 6(c))。よって、磁束の影響とは考えにくい

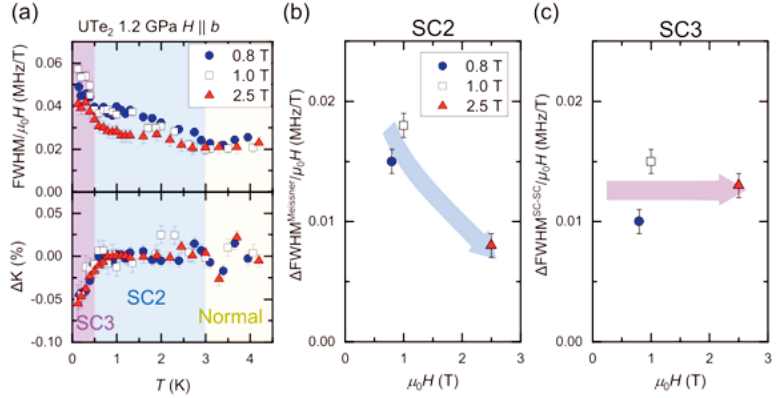


図 6 (a) 0.8 T, 1.0 T, 2.5 T での $\text{FWHM}/\mu_0 H$ とナイトシフトの変化分の温度依存性。ナイトシフトには大きな影響はないが、 $\text{FWHM}/\mu_0 H$ は非常に大きく磁場依存があることが分かる。(b) SC2 に由来する $\text{FWHM}/\mu_0 H$ の増大を取り出したもの。磁場によって増大は抑制される。(c) SC3 による $\text{FWHM}/\mu_0 H$ の増大の磁場依存性。こちらはほとんど磁場に依存しない。図は Ref. [11] より引用。

図 6(b) では明確に磁場によって増大が抑制されていることが分かります。これは、通常の超伝導に見られる超伝導反磁性効果による線幅の広がりとはコンシステントな結果です。一方、図 6(c) では磁化率の分布は磁場に依存しないことが分かりました。この結果は SC3 ではスピン磁化率は減少するものの、磁化率に分布を持った異常なスピン状態を持つ超伝導状態が実現していると考えられます。

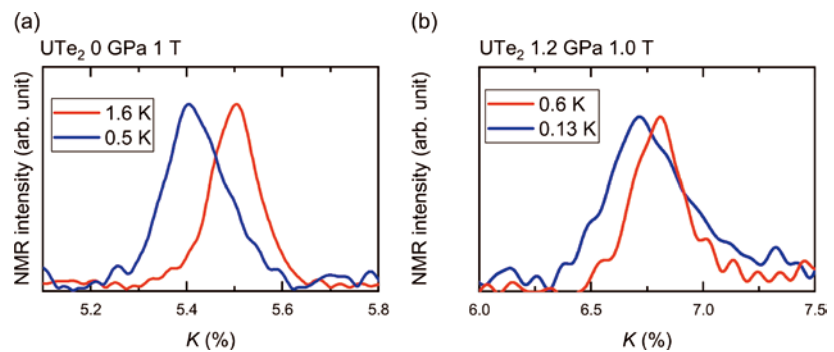


図 7 (a) 0 GPa での SC1 と Normal のスペクトルの比較。(b) 1.2 GPa での SC3 と SC2 のスペクトルの比較。SC1 とは異なり、SC3 では大きく広がっており、一部 SC2 よりも高シフト側へ広がっている。

今回の測定の場合磁束の占める割合は 1% 程度となり、磁束の線幅への影響は小さいと考えられます。また、磁束の影響だと磁場依存性が見えることも期待されますが、実験的には SC3 の広がりには磁場に依存しません (図 6(c))。よって、磁束の影響とは考えにくい

です。図 7 に SC1 と SC3 におけるスペクトルの比較を示します。SC1 相ではスペクトルがすべて低シフト側へと移動しています。一方、SC3 相では有意に高シフト側の信号が残っていることが分かります。試料の不均一性によって線幅が広がる場合、線幅の原因は SC3 相内に残留する SC2 相の信号と考えられるため、スペクトルは低シフト側のみに広がることが期待できます。しかし、実際は SC2 相での信号よりも高シフト側にシグナルが観測されたため、SC3 相の異常な広がりには SC2 相の信号によるものではなく、SC3 相の本質的な性質と考えられます。このことより、SC3 相では磁氣的に不均一な超伝導相が実現していることが分かります。SC3 相で新たな相転移を伴う超伝導の変化を示唆する比熱の結果を考慮すると、SC3 相では 2 つの異なる超伝導秩序変数の共存状態が実現し、この共存によって上記の異常な空間不均一性が引き起こされたのではないかと考えています。事実、理論研究から異なる超伝導状態の共存によるスピン密度波 (SDW) 状態の出現は指摘されていますが [12]、この同定にはさらなる研究が必要です。

最後に、磁場と圧力の類似点を考察します。高磁場超伝導、圧力下超伝導共に b 軸のナイトシフトが減少しないという振る舞いが明らかになりました。さらに圧力下の b 軸磁場下の超伝導相図が図 8 のようになっていることが報告されています。0.2 GPa では、くの字型の上部臨界磁場が観測されていますが、これは 0.7 GPa 程度では消え、圧力下超伝導が現れます。このように、相図の圧力・磁場依存性を見ると、磁場誘起超伝導と圧力誘起超伝導がスムーズにつながっているとみることが出来ます。実際、これら 2 つの超伝導状態は b 軸のナイトシフトが減らないという共通点がありました。また超伝導直上の b 軸方向の磁化率には、磁場・圧力印加に伴い増大する傾向にあることも知られています。我々は、 b 軸方向のスピン磁化率の増大が UTe_2 の超伝導を研究する上で 1 つの重要なキーパラメータだと考えています。

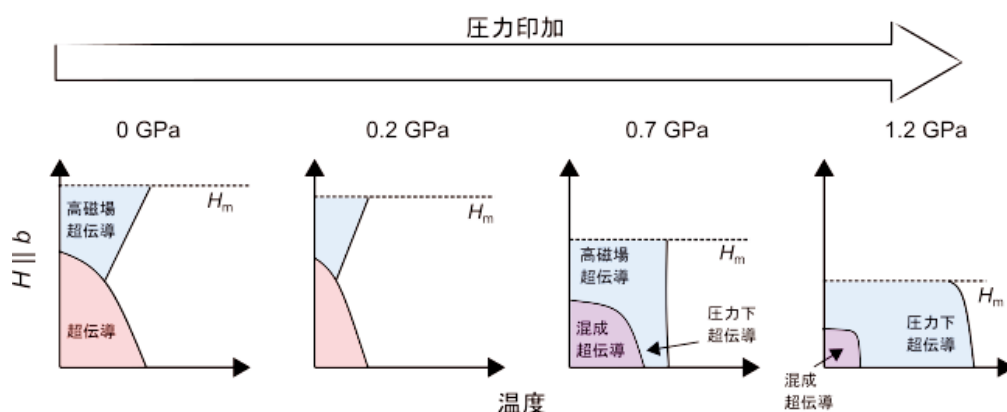


図 8 様々な圧力での UTe_2 の b 軸磁場下の相図。

まとめ

スピン三重項超伝導の研究は長らく行われてきていますが、近年の UTe_2 の発見によってその理解は著しく進みつつあります。その中でも今回は、複数の超伝導が近いチューニングパラメータで発現する、超伝導多重相というテーマに絞って研究を行ってきました。 UTe_2 においては高磁場、高圧で超伝導特性が変化することが期待されていましたが、今回は実験的にそれを明らかにしました。さらに、SC3 相において異常な NMR スペクトルの線幅の上昇を確認しました。このことから、異なる超伝導相の混成という全く新たな超伝導状態の実現を提案しました。これらの結果は、スピン三重項超伝導、超伝導多重相の理解につながるだけでなく、新奇な超伝

導の発現として、より注目されていくこととなると期待しています。

謝辞

本研究に用いた単結晶試料は東北大学金属材料研究所の仲村愛助教、清水悠晴助教、本間佳哉助教、Dexin Li 助教、および青木大教授、また、九州大学アイソトープセンターの本多史憲教授から提供を受けました。また、NMR 測定を行うにあたって、日本原子力研究機構先端基礎研究センターの酒井宏典氏、神戸振作氏、徳永陽氏、京都大学理学研究科の修士学生松村拓輝氏、藤林裕己氏、北川俊作助教、石田憲二教授に協力していただきました。高磁場の測定では、東北大学金属材料研究所の木俣基准教授、佐々木孝彦教授、福島県立医科大学の開康一教授にお世話になりました。共同研究者の方々に感謝申し上げます。

当研究室の米澤進吾准教授、前野悦輝豊田理研—京都大学連携拠点教授とは日ごろの議論から有益なコメントをいただいております。京都大学理学研究科の笠原裕一准教授、松田祐司教授、柳瀬陽一教授には非常に有意義な議論を交わさせていただきました。感謝申し上げます。

本研究は、JSPS 科研費 JP19K03726, JP19K14657, JP19H04696, JP19H00646, JP20H00130, JP20KK0061, and JP21K18600 の助成を受けたものです。東北大学での共同研究では、No. 202012-HMKPB-0012, No. 202112-IRKAC-0023, and No. 202112-HMKPB-0008 の助成をいただきました。著者は JST SPRING (JPMJSP2110), および湯川記念財団望月基金の助成を受けました。最後に、すべての実験で不可欠な寒剤供給においてご尽力いただいた LTM センターの方々にこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- [1] K. Matano, *et al.*, Nat. Phys. **12**, 852 (2016).
- [2] R. Joynt and L. Taillefer, Rev. Mod. Phys. **74**, 235 (2002).
- [3] D. Aoki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 073713 (2016).
- [4] N. T. Huy *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, 067006 (2007).
- [5] D. Aoki *et al.*, Nature **413**, 613-616 (2001).
- [6] S. Ran *et al.*, Science **365**, 684-687 (2019).
- [7] H. Sakai *et al.*, Phys. Rev. Materials, **6**, 073401 (2022).
- [8] D. Aoki *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **34**, 243002 (2022).
- [9] K. Kinjo *et al.*, Phys. Rev. B **105**, L140502 (2022).
- [10] K. Kinjo *et al.*, Phys. Rev. B **107**, L060502 (2023).
- [11] K. Kinjo *et al.*, in preparation.
- [12] G. E. Volvik and L. P. Gor'kov, JETP Lett., **39** 677 (1984).

著者略歴



金城克樹 (Katsuki Kinjo)

2018 年 京都大学理学部卒
2020 年 京都大学大学院理学研究科 修士課程修了
2023 年 京都大学大学院理学研究科 博士後期課程修了
2023 年— 東北大学多元物質科学研究所 助教