

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 22 日現在

機関番号：16401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21540366

研究課題名（和文） 空間反転対称性のない重い電子系の量子臨界点近傍の磁性と超伝導の微視的研究

研究課題名（英文） Microscopic Study for Magnetic Order and Superconductivity Near Neighbor to QCP in Non-centrosymmetric Heavy Fermion Compound

研究代表者

松村 政博（MATSUMURA MASAHIRO）

高知大学・教育研究部 自然科学系・教授

研究者番号：20127400

研究成果の概要（和文）：

空間反転対称性欠損型重い電子系超伝導体の例として、CeCoGe₃を取り上げ、量子臨界点(QCP)近傍の超伝導の特異性を解明することを最終目的とし、そこに至るまでの磁気秩序状態の変化を、Co核磁気共鳴を実験手段として微視的に解明することを目的とした。ステップ状の磁化の減少を伴った常圧での複雑な逐次転移は ~ 0.7 GPa以下の圧力下でのみ起こり、より高圧力下では中性子回折によって示された磁気構造を基調としたより単純な磁気秩序に変化することが解った。各圧力下での磁気共鳴スペクトルの温度変化を測定し、QCPへ至る過程での磁気-圧力相図を推定した。

研究成果の概要（英文）：

In order to clarify the change of complex magnetic order toward the quantum critical point (QCP) and, as our final goal, the specific properties of the superconductivity near-neighbor to QCP in noncentrosymmetric CeCoGe₃, Co-NQR/NMR measurements under pressure have been performed. The emergence of the complex magnetic order, successive magnetic transition accompanied by the step-like decrease of the magnetization, is confined to the low pressure below about 0.7 GPa. The magnetic structure in higher pressure becomes a variation of the type *uudd* ever proposed by the neutron scattering experiments in ambient pressure. The magnetic order-pressure phase diagram toward QCP is deduced.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 2,800,000 | 840,000 | 3,640,000 |
| 2010年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 2011年度 | 400,000 | 120,000 | 520,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,700,000 | 1,110,000 | 4,810,000 |

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：重い電子系，空間反転対称性欠損，量子臨界点，磁気秩序，超伝導，核磁気共鳴，圧力効果

1. 研究開始当初の背景

(1) 空間反転対称性欠損型重い電子系超伝導

の研究

重い電子系の磁気秩序が消失する量子臨

界点 (QCP) 近傍では、多くの場合超伝導が出現する。この超伝導は強い磁気ゆらぎを背景として出現するので、超伝導クーパー対の対称性は従来型 s 波シングレット BCS 超伝導とは異なるものと考えられており、「アンコンベンショナル超伝導」として現在でもホットな研究課題となっている。これに加えて、近年、空間反転対称性のない結晶構造を持つ重い電子系 CePt_3Si や CeRhSi_3 等において超伝導が発見され、新しい型の対称性をもつ超伝導として期待されている。理論的に予想された超伝導クーパー対の偶奇性の非保存について実験的検証が行われつつある。反転対称性欠損による偶奇性非保存は従来型超伝導体でも期待され、 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ 等では微視的な実験による検討がなされているが、重い電子系の QCP 近傍のアンコンベンショナル超伝導に果たす反転対称性欠損の役割は明らかではない。 CePt_3Si , CeRhSi_3 , Uir , CeIrSi_3 , CeCoGe_3 など候補物質はいくつか発見され、マクロ測定がなされているが、本研究で目指すようなマイクロ測定は CePt_3Si でなされているだけであった。

(2) 空間反転欠損型 CeCoGe_3 の磁性と超伝導

CeCoGe_3 は c 軸方向に反転対称性を持たない BaNiSn_3 型結晶構造を持つ。磁性を担う Ce 原子は結晶学的には等価な体心正方晶位置を占めるにもかかわらず、常圧での巨視的磁性は複雑であることが既によく知られていた。Ce は局在磁気モーメントを持ち、 $T_{N1} \sim 21\text{K}$ で c 軸方向に異方的な自発磁化を持った Ising-like フェリ磁性的秩序を示す。更に、 $T_{N2} \sim 12\text{K}$, $T_{N3} \sim 8\text{K}$ で自発磁化のステップ状の減少を伴った逐次転移を示す。基底状態では自発磁化は消失し、反強磁性となる。約 5.5GPa の圧力印加で QCP に達し、 $T_c \sim 0.7\text{K}$ の超伝導が出現することが研究開始直前に発見された。圧力印加による複雑磁性の変化に関して、比熱、磁化、電気抵抗などの巨視的測定はなされていたが、微視的磁気構造の追及は殆どなされていなかった。どのような磁気構造の変化を経て QCP に達し、どのような磁気的背景のもとで超伝導が出現するのか全く分かっていなかった。更に、超伝導クーパー対の対称性に対する反転対称性欠損による効果の微視的な研究は全くなされていなかった。

2. 研究の目的

空間反転対称性欠損 BaNiSn_3 型超伝導体 CeCoGe_3 を取り挙げ、核磁気共鳴 (NMR, NQR) を実験手段としてマイクロ電子物性を解明する。本研究の目的は次の 3 点に集約される。①常圧での複雑な磁気秩序から圧力印加によって QCP に接近する過程での磁性状態の変化の解明、②QCP 近傍での超伝導と磁性の相関関係 (共存、競合) の解明、③超伝導秩序パラメータの対称性・偶奇性の微視的解明。

3. 研究の方法

(1) 良質試料合成

結晶育成のための基本手法は確立しているが、本研究では反転対称性の欠損という“特殊”な試料を準備する必要がある。特に X 線回折では確認困難なサイトディスオーダーがない試料が要求される。結晶不整に特に敏感な NQR スペクトルはこれを評価することができるので、試料合成と同時に、NQR スペクトル測定を行い、結果を互いにフィードバックしながら良質試料を準備する。

(2) 極限環境 (超高压, 極低温) での NQR

超高压下 NQR に対しては、比較的容易な 3GPa 以下ではピストンシリンダー型圧力セルを用いて実行する。 CeCoGe_3 では QCP が 5.5 GPa 付近にあり、より高压下での測定が必要である。これをダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いて千葉大グループ (小堀) が担当する。

極低温に関しては現有する小型冷凍機を高知大発明方式で液体 ^3He 温度まで達成可能になるよう改造する。高知大発明の冷却方式は、冷凍機で液体 ^4He 温度以下にし、 ^4He ガスを液体 ^4He 容器に凝縮させ、更にポンピングして 1.4 K に達する。これを 1 K ポットとして、ここに ^3He ガスを通過させ、液体 ^3He 容器中に液体 ^3He を得る。これを更にポンピングして 0.3 K に達するものである。

4. 研究成果

(1) 常圧下 Co-NQR

① NQR スペクトル

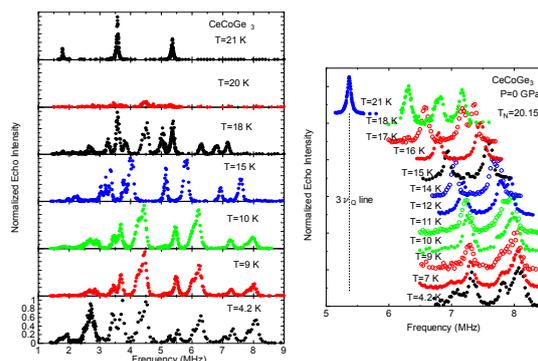


図 1. 常圧 NQR スペクトルの温度変化

図 1 に常圧下 NQR スペクトルの温度変化を示す。常磁性領域では Co-核スピン ($I=7/2$) による ν_Q , $2\nu_Q$, $3\nu_Q$ の NQR line が観測される。これによって、Co は単一サイトであること、電場勾配テンソルの最大主軸が c-軸方向にあり軸対称電場勾配をもつことが解る。これらは結晶構造の局所対称性をよく反映

している。 $T < T_{N1}$ では磁気秩序に伴う内部磁場 H_{int} による超微細分裂を示す。これは格子整合な磁気構造を持つことを示している。スペクトル解析の結果、全ての分裂ピークは c 磁気方向の内部磁場を持つとしてよく説明されることが解った。これは磁化測定によって得られた結果、 c -軸方向に異方的な Ising like 磁気モーメントによる秩序、と一致している。また、内部磁場の情報は $3\nu_q$ ラインの分裂に全てに含まれるので、図 1 の右図に $3\nu_q$ の分裂の温度変化を示した。これより Co サイトの内部磁場は 1 種類ではないことが解った。低温の 4 本のピークが高温で 3 本に変化する。これは Co サイトが対応する数の異なる磁気環境にあることを示している。それぞれのピークの内部磁場、相対積分強度の温度変化を図 2 に示す。

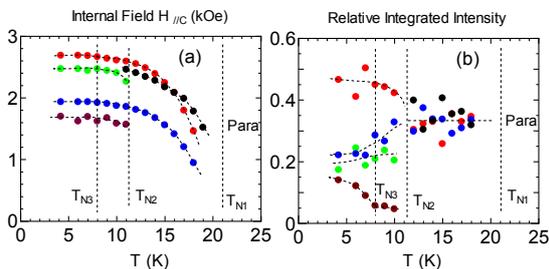
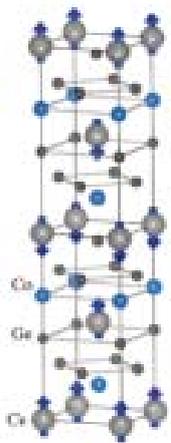


図 2. Co サイトの H_{int} と積分強度の温度変化

マクロ測定から見られた逐次転移がミクロ測定でも表れていることがわかる。 T_{N2} では 4 種類の内部磁場が 1 次転移的に 3 種類に変化し、 T_{N3} では相対強度の温度変化が顕著になっている。このように逐次転移を微視的な立場からとらえたのは初めてであり、SCES2010 国際会議で発表し注目された。

図 1 に示したように、基底状態に対応する $T=4.2$ K では主要な 2 つのピークと 2 つの弱いピークからなる。 $T=2.9$ K でなされた中性子回折は、左図に示す磁気構造 (uudd 構造と呼ばれる) が基調となりこれに僅かな変調を伴っていることを提案している。



uudd 構造では Co サイトは 2 種類の異なる磁気環境を取ることになり、上述した主要なピークが 2 種類あることと一致している。ただし、uudd 構造だけでは、NQR で観測される 4 つのサイトを説明できない。僅かな変調が更に弱いピークの原因になっているかもしれない。また、主要なピークの相対積分強度は 1 :

1 にならなければならないが、実験ではおよそ 1 : 2 程度であり、これらの点が今後の検討課題である。

② 核スピン-格子緩和時間 T_1

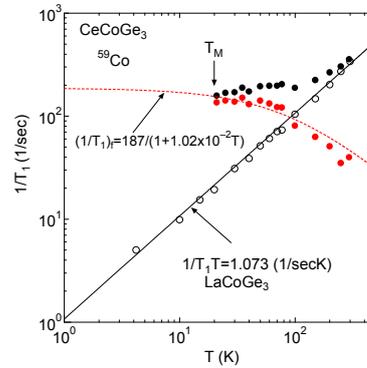


図 3. 核スピン-格子緩和時間 T_1 の温度変化

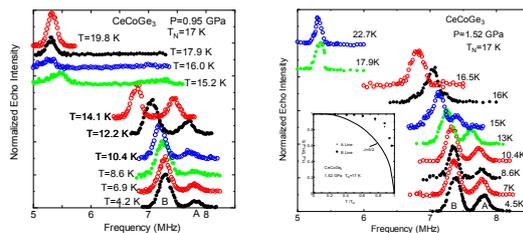
図 3 に核スピン-格子緩和時間 T_1 の温度変化を示した。これから、以下のことが解った。

① NQR スペクトルの結果と合わせて、この化合物では Co 原子は磁気モーメントを持っていないと結論される。Co が磁気モーメントを持っていれば、緩和時間が非常に短くなり、NQR 共鳴信号を観測することはできない。また、図 3 に示すように CeCoGe₃ の参照物質としての LaCoGe₃ の T_1 と高温側でほとんど等しい値を示す。LaCoGe₃ では Co の磁気モーメントがないことが確定しているので、CeCoGe₃ 中の Co も同様であることを示している。

② $1/T_1$ の温度依存性は局在モーメントモデルでよく説明できる。Ce 4f 電子の緩和への寄与は LaCoGe₃ の $1/T_1$ の値を差し引いて評価できる。これを図中の赤丸で表わした。これは赤点線のように局在モーメントモデルから期待される温度依存性 $1/T_1 = 1/(a+bT)$ と一致している。これはこの系の Kondo 温度 T_K が 100K ほど高くないということを示唆している。電気抵抗の減少は結晶場の効果と考えられる。

これらの結果は圧力下 NQR の結果とともに LT26 国際会議で発表され注目された。

(2) 圧力下 Co-NQR



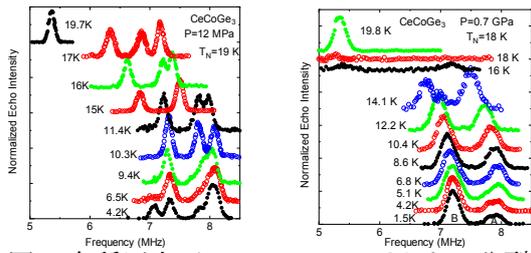


図 4. 各種圧力下での $3\nu_Q$ のスペクトル分裂

図 4 に $P=12\text{MPa}$, 0.7GPa , 0.95GPa , 1.52GPa の圧力での $3\nu_Q$ NQR line の磁気秩序に伴うスペクトル分裂の結果を示した。 $P=12\text{MPa}$ でのスペクトルは常圧とほぼ一致しているが、 0.7GPa 以上では、2 ピークスペクトルになり、それらの相対強度だけが変化する。従って、 Co サイト数が変化する T_{N2} での逐次転移は、 0.7GPa までの比較的低下圧力において消失することを意味する。逐次転移が存在するとすれば、相対強度の変化を与える T_{N3} に関連するものだけだと考えられる。また、はっきりしたピーク構造を示すことは、格子周期に整合した磁気構造が圧力をかけても保持されることを意味する。これらをより定量的に見るために、内部磁場の温度変化、相対強度の温度変化を、図 5、図 6 に示した。

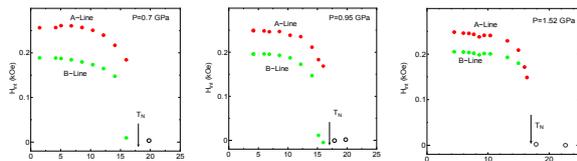


図 5. 各圧力下内部磁場 H_{int} の温度変化

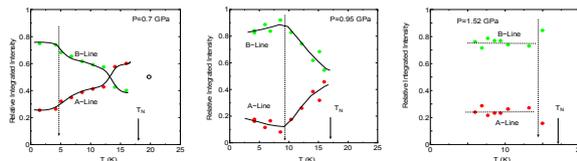


図 6. 圧力下相対強度の温度変化

内部磁場 H_{int} の大きさは圧力によってあまり変化しない。これは Ce 磁気モーメントの大きさが常圧での $0.5\mu_B$ からあまり変化していないことを意味する。これは、この圧力まででは Kondo 効果による磁気モーメントシールド効果がほとんど現れていないことを意味している。内部磁場の温度変化は Ce 磁気秩序の spin 波励起による Ce モーメントの減少を表すと思われるが、低温側で平均場近似よりかなり緩やかである特徴を持っている。また、逐次転移を暗示する変化は H_{int} には見られない。

内部磁場の温度変化に比較して、各圧力下

での相対強度の温度変化の違いは著しい。各圧力とも低温では強度比が $1:3$ に近いが、高温になるとある温度 T^+ から変化しはじめ、 0.7GPa では逆転も起こる。この T^+ を図中に点線で示した。但し、現時点の最高圧力 1.52GPa では T^+ が T_{N1} 直下になっているように見える。

以前述べたように、2 ピーク(サイト)を与える構造として中性子回折で与えられた uudd 構造を考えた。この構造は Co の最近接 Ce 原子配置として uuuu-d, uuuu-u の 2 つの環境を与える。uud の通常の反強磁性構造では 1 つのピークしか与えないと期待されるので、 0.7GPa 以上では 2 つのピークしか観測されないことは、この圧力以上では uudd 構造が基調になっていると考えられる。しかし、それから期待される 2 つのピークの積分強度は $1:1$ であるべきである。実験結果は基底状態で $1:3$ であり、この構造から期待される値とは一致していない。現時点ではこれらを整合的に説明する確定した描像はなく、今後の検討課題であるが、NQR だけから磁気構造を判断するのは困難であり、できれば圧力下中性子回折実験が望まれる。

(3) 圧力磁気相図

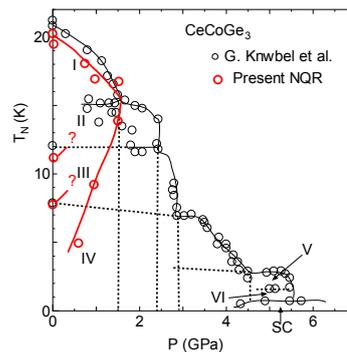


図 7. 圧力磁気相図

図 7 に現時点で得られた圧力磁気相図を示した。上に述べた T^+ を逐次転移としてプロットしている。G. Knewbel 等の比熱測定から得られた相図と共に示した。常圧での逐次転移は低下圧力側に限定されるようである。

これらの結果は、2011、2012 年の日本物理学会春の年回で発表された。今後、更に高压側の実験を行い、学術雑誌に投稿することを計画している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① T. Inagaki, M. Matsumura, M. Mizoo, Y. Kawamura, H. Kato and T. Nishioka, Co-NQR Study on Successive Magnetic Phase under Pressure in

- Non-centrosymmetric CeCoGe₃, J. Phys. Conf. Series, 査読有, 2012 (印刷中)
- ② H. Tanida, D. Tanaka, M. Sera, S. Tanimoto, T. Nishioka, M. Matsumura, M. Ogawa, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, J. E. Kim, N. Tsuji, and M. Takata, Electronic structure and localized lanthanide character of LnT₂Al₁₀ (T=Ru, Os), Phys. Rev. B, 査読有, 84, 2011 115128(1)-(8).
- ③ M. Matsumura, H. Tanida, D. Tanaka, H. Kato, T. Nishioka, and M. Sera, Reconciliation between NQR Spectrum and Long-Range Magnetic Order in CeRu₂Al₁₀ J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 80, 2011, 085001(1)-(2).
- ④ H. Kato, R. Kobayashi, T. Takesaka, T. Nishioka, M. Matsumura, K. Kaneko, and N. Metoki., Magnetic Structure Determination of CeT₂Al₁₀ (T=Ru and Os): Single Crystal Neutron Diffraction Studies., J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 80, 2011, 073701(1)-(4)
- ⑤ H. Tanida, D. Tanaka, M. Sera, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, H. Harima, and H. Yasuoka, ²⁷Al NMR Study on CeRu₂Al₁₀ Single Crystal: I. Determination of the NQR parameters for Five Non-Equivalent Al Sites in the Paramagnetic Region, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 80, 2011, 013708(1)-(4).
- ⑥ M. Matsumura, Y. Sato, M. Mizoo, Y. Kawamura, H. Kato, and T. Nishioka., Successive magnetic transition in non-centrosymmetric CeCoGe₃ probed by Co-NQR., J. Phys.: Conf. Series, 査読有, 273, 2011, 012044(1)-(4).
- ⑦ M. Mizoo, T. Nishioka, H. Kato, and M. Matsumura., Low pressure phase diagram of CeCoGe₃, J. Phys.: Conf. Series, 査読有, 273, 2011, 012009(1)-(4).
- ⑧ Y. Kawamura, S. Edamoto, T. Takesaka, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, Y. Tokunaga, S. Kambe, and H. Yasuoka., ²⁷Al-NQR/NMR Study of Kondo Semiconductor CeFe₂Al₁₀, J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, 79, 2010, 103701(1)-(4).
- ⑨ Y. Kawamura, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, K. Matsubayashi, and Y. Uwatoko., High pressure electrical resistivity of CeCuAl₃ J. Phys. Conf. Series, 査読有, 200, 2010, 12082(1)-(4).
- ⑩ M. Matsumura, Y. Kawamura, S. Edamoto, T. Takesaka, H. Kato, T. Nishioka, Y. Tokunaga, S. Kambe, and H. Yasuoka, Novel Phase Transition in CeRu₂Al₁₀ Probed by ²⁷Al-NQR/NMR -No Evidence of Magnetic Ordering-, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 78, 2009, 123713(1)-(4).
- ⑪ M. Matsumura, Y. Kawamura, M. Yoshina, T. Nishioka, and H. Kato., ²⁷Al-NQR study in BaNiSn₃-type CeCuAl₃, J. Phys. Conf. Series., 査読有, 150, 2009, 042122(1)-(4).
- [学会発表] (計 12 件)
- ① 稲垣貴之, Co-NQR による反転対称性欠損 CeCoGe₃ の磁気秩序の圧力効果, 日本物理学会, 2012 年 3 月 24 日, 関西学院大学上ヶ原キャンパス.
- ② T. Inagaki, Co-NQR Study on Successive Magnetic Phase under Pressure in Non-centrosymmetric CeCoGe₃, 26th International Conference on Low Temperature Physics (LT26), 2011, 8, 13.
- ③ 溝尾将一, CeCoGe₃ の圧力温度相図 III, 日本物理学会, 2011 年 3 月 (概要集).
- ④ 稲垣貴之, 反転対称性欠損型 CeCoGe₃ の圧力下 Co-NQR, 日本物理学会, 2011 年 3 月 (概要集)
- ⑤ 溝尾将一, CeCoGe₃ の圧力温度相図 II, 日本物理学会, 2010 年 9 月 23 日, 中百舌鳥キャンパス (大阪府立大学) .
- ⑥ M. Mizoo, Pressure effect of complex phase transition in CeCoGe₃, International Conference on Heavy Electrons, (ICHE2010) , 2010 年 9 月 19 日, 首都大学東京
- ⑦ 稲垣貴之, 反転対称性欠損型重い電子系 CeCoGe₃ の ⁵⁹Co-NQR, 日本物理学会中国支部・四国支部学術講演会, 2010 年 7 月 31 日, 高知大学.
- ⑧ 溝尾将一, CeCoGe₃ の低圧相図, 日本物理学会中国支部・四国支部学術講演会, 2010 年 7 月 31 日, 高知大学.
- ⑨ 松村 政博, Successive Magnetic Transition in Non-centrosymmetric CeCoGe₃ Probed by Co-NQR, Strongly Correlated Electron System (SCES), 2010 年 6 月 28 日, Santa Fe (米国).
- ⑩ 松村 政博, 反転対称性欠損 BaNiSn₃ 型 CeCoGe₃ の ⁵⁹Co-NQR, 日本物理学会, 2010 年 3 月 21 日, 岡山大学津島キャンパス.
- ⑪ 溝尾 将一, CeCoGe₃ の圧力温度相図, 日本物理学会, 2010 年 3 月 21 日. 岡山大学津島キャンパス.
- ⑫ 溝尾 将一, ホール磁化測定法による CeCoGe₃ の圧力下の磁性, 日本物理学会, 2009 年 9 月 25 日, 熊本大学黒髪キャンパス.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松村 政博 (MATSUMURA MASAHIRO)

高知大学・教育研究部自然科学系・教授
研究者番号：20127400

(2) 研究分担者

西岡 孝 (NISHIOKA TAKASHI)
高知大学・教育研究部自然科学系・教授
研究者番号：10218117

加藤 治一 (KATO HARUKAZU)
高知大学・教育研究部自然科学系・准教授
研究者番号：60363272

小堀 洋 (KOHORI YOH)
千葉大学・理学研究科・教授
研究者番号：10153660

(3) 研究協力者

溝尾将一 (MIZOO MASAKAZU)
高知大学・総合人間自然科学研究科・理学
専攻・修士課程学生

稲垣貴之 (INAGAKI TAKAYUKI)
高知大学・総合人間自然科学研究科・理学
専攻・修士課程学生

川村幸裕 (KAWAMURA YUKIHIRO)
高知大学・総合人間自然科学研究科・応用
自然科学専攻・博士課程学生