

Title	空間反転対称性を持たない反強磁性体CeCoGe3の圧力 誘起超伝導
Author(s)	河井,友也;摂待,力生;大貫,惇睦
Citation	大阪大学低温センターだより. 2008, 143, p. 8-16
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/9031
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

空間反転対称性を持たない反強磁性体CeCoGe₃の 圧力誘起超伝導

理学研究科 河井 友也、摂待 力生、大貫 惇睦(内線5368)

1.はじめに

物性物理学の中で強相関電子系が現在盛んに研究されている。本研究は希土類及びアクチナイド 化合物のf電子系が関与した強相関電子系である。この系では、局在f電子と伝導電子の混成によ リ、重い電子状態、非フェルミ液体、異方的超伝導といった様々な興味深い物性が報告されてい る^[1,2]。また、このような電子相関に起因する物性を、圧力、温度、磁場などの複合環境下で制 御して新たな秩序変数を見出す試みも盛んである。特に、2004年からのこの数年、結晶に空間反転 対称性を持たない反強磁性体CePt₃Si^[3,4]や強磁性体Ulr^[5,6]、反強磁性体CeTX₃(T: Co, Rh, Ir, X: Si, Ge)、すなわち、CeRhSi₃^[7-9]、CelrSi₃^[2,10,11]、CeCoGe₃^[12]における超伝導の対称性が盛んに 議論されている。ここで、CePt₃Siでは常圧で反強磁性状態(ネール温度 T_N = 2.3 K)の下で超伝導 (超伝導転移温度 T_{sc} = 0.75 K)が出現するが、他の化合物は圧力下で磁気秩序温度 T_{mag} 0 付近にな った量子臨界点付近で超伝導が発現する。

これらの化合物では、空間反転対称性の欠如に起因する反対称な結晶ポテンシャルにより、伝導 電子の上向き と下向き のスピン縮退が解けバンド構造は約10~1000 K離れて分裂する。その結 果、例えば | k, と | - k, の電子は別々のフェルミ面に属し、単純にはスピン三重項超伝導はと り得ないとされてきた。ところが、CePt₃Siの超伝導の発見以来、スピンー重項とスピン三重項が 混成した新たな超伝導クーパー対の形成が示唆されている^[13-15]。

このショートノートでは上記の背景を踏まえて行った単結晶CeCoGe₃の加圧下電気抵抗測定の結 果を述べる^[16]。驚くべきことに、超伝導転移温度*T_{sc}*=0.69 Kと1 K以下であるにも関わらず、 上部臨界磁場*H_{c2}*(0)は200 kOe以上と思われるほど大きくなることを見出した。また、圧力印加に 用いた液体アルゴンを圧力媒体とするダイヤモンドアンビルセル(DAC)についても簡単に述べ る。

2.反対称スピン・軌道相互作用と超伝導

CeCoGe₃は図1に示す正方晶BaNiSn₃型の結晶構造であり、 ThCr₂Si₂型やCaBe₂Ge₂型結晶構造と同様にBaAl₄型結晶構造の 派生型の一つである^[17]。空間群は*l*4*mm*(#107)で希土類元 素のCeサイトは正方晶の体心と角を占有し対称心を持つが、 CoやGeサイトは対称心を持たない。

この結晶構造は空間反転対称性がなく、かつ、正方晶の C_{4v} の対称性をもつため、結晶ポテンシャル(r)が[001]方向 に沿って一様でなくなり、結晶内に電場E(= - V(r))が [001]方向に発現することになる $[^{18}]$ 。結晶中を運動量pで動 いている伝導電子は[001]方向に動いているときはこの電場 の影響はないが、他の方向に運動するとこの電場の影響を受 け、相対論的効果から、いわゆるRashba型と呼ばれるスピ ン・軌道相互作用



図1 CeCoGe₃の結晶構造.

$$H_{so} = \frac{\hbar}{4c^2 m^{*2}} (\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \qquad (1)$$
$$= \alpha (\mathbf{p} \times \mathbf{n}) \cdot \boldsymbol{\sigma}$$
$$= \mp \alpha |\mathbf{p}_{\perp}|$$

を受けることになる。ここで、 はスピン・軌道相互作用の大きさを示す定数、 は伝導電子のス ピン行列、nは V(r)が作用するz軸([001]方向)を示す単位ベクトルである。また、p =(p_y , - p_x , 0)はnとフェルミ面の垂直方向の両方に垂直なベクトルである。スピン・軌道相互作用 は有効磁場の発現とみなすことができ、印加磁場ゼロのもとでの一種のゼーマン効果が働くと考え ることが出来る。その結果、図2に示すように伝導電子のエネルギー $E_{k,z}$ はもとのエネルギー $_k$ に このスピン・軌道相互作用が加わって

$$E_{k,\pm} = \xi_k \mp \alpha | \boldsymbol{p}_{\perp} | \tag{2}$$

となり、スピンの向きに応じて分裂することになる。同時に、伝導電子のスピンの方向はpの方向を向くことになる。

こういう電子状態で超伝導が発現するとどういうことになるのだろうか。現在スイスのM. Sigrist達のグループや我国の藤本聡 氏、林伸彦 氏、柳瀬陽一 氏らにより、空間反転対称性のない 系での超伝導についての理論が活発に展開されている。理論の基本として、これまで考えられてい たような s, p, d 波の超伝導クーパー対は形成されず、s+pや d+fといったスピン一重項とスピン 三重項が混成した超伝導クーパー対が形成されると示唆されている^[13-15]。何よりも興味深いのは、 M. Sigristらのグループは(2)式で導出された $p = (p_y, -p_x, 0)$ 、つまり、 $k = (k_y, -k_x, 0)$ に平行 なdベクトル $d(k) = (k_y, -k_x, 0)$ を導入した。dベクトルはスピン三重項の特徴を表現するのに 必要な物理量である。*d* ベクトルは印加磁場*H*に垂直になることが要請されるが、*H*を [001]方向 にかけるとそのまま*d* ベクトルは垂直なので、スピン三重項が実現されることになる。スピン三重 項超伝導ではスピンー重項と違って常磁性効果は働かないので、上部臨界磁場が抑えられることが ない。そういうことをCeCoGe₃において検証するため、*H* // [001]の上部臨界磁場測定を行った。



図2 反対称スピン・軌道相互作用によるバンドとフェルミ面の分裂.

3.反強磁性体CeCoGe₃の圧力誘起超伝導と単結晶試料

Ce化合物ではf電子の磁気秩序を促すRuderman-Kittel-粕谷-芳田(RKKY)相互作用とf電子の磁気モーメントを打ち消す近藤効果が働く。前者の磁気秩序温度 T_{RKKY} は伝導電子の状態密度 Ω_{F})と伝導電子と4f電子の交換相互作用の大きさ $|J_{c}|$ により

 $T_{\rm RKKY} \propto D(\varepsilon_{\rm F}) |J_{\rm cf}|^2$

と表現される。一方近藤温度 T_кは

$$T_{\rm K} \propto \exp(-\frac{1}{D(\varepsilon_{\rm F}) |J_{\rm cf}|})$$

である。両者の競合を表現したのが図3に示すドニアックの相図^[19]である。横軸の $|J_{cf}| | \Omega_{rf}$)は 実験的には圧力に対応する。研究対象としたCeCoGe₃は反強磁性体(T_N = 21 K)であるが、圧力を 加えていくと臨界圧力 *P*。で T_N 0 となることが期待される。

過去に本研究室で多結晶を用いた加圧下電気抵抗測定が行われた^[12]。圧力の印加に伴い、常圧 で21 Kのネール温度は急激に減少し、約4.3 GPaから超伝導を示す電気抵抗の減少が約0.7 Kで観測 された。5.5 GPaからゼロ抵抗を示し、量子臨界圧は5.5 GPaと見積もられた。

空間反転対称性を持たない化合物における非常に興味深い超伝導特性として、(001)面内と



[001]方向での上部臨界磁場の異方性、及 び、非常に大きな H // [001]方向の上部 臨界磁場が上げられる^[8,11]。後者は磁場 を [001]方向に印加した単結晶CeRhSi₃で およそ300 kOe,単結晶CeIrSi₃で300~400 kOeとこれまでの重い電子系超伝導体では 考えられない非常に大きな上部臨界磁場を 示す。しかしながら、多結晶CeCoGe₃での 圧力5.6 GPaでは1 kOeの磁場印加でゼロ抵 抗ではなくなり、また、多結晶体であるた め (001) 面内と [001]方向の上部臨界磁

場の異方性も研究できていない。では、なぜ2004年に本研究室でCeCoGe₃の単結晶が育成されてい るのに多結晶を用いたのか^[20]。それは、Biフラックス法で育成した単結晶CeCoGe₃の中のBiの超 伝導が観測されるためである。これまでBiフラックス法を用いて様々な単結晶が育成されたが、そ のほとんどすべてにおいて加圧下でBiの超伝導が発現したため、Biフラックス法で育成した単結晶 は圧力実験には不向きであると考えられていたのである。

上記の問題を解決するため、まずはブリッジマン法を用いてCeCoGe₃の単結晶育成を行ったが、

Moルツボを用いたブリッジマン法ではルツボと反応 してしまいCeCoGe₃の単結晶育成は成功しなかった。 そこで、Biフラックス法で育成したCeCoGe₃単結晶の 厚さを30 µm程度まで薄くして、光学顕微鏡、及び、 走査型電子顕微鏡(SEM)を用いてCeCoGe₃単結晶 中のBiの混入を除いた試料を準備した。図4は[001] 方向の厚さを約30 µmまで薄く磨いた単結晶CeCoGe₃ のSEMによる写真である。灰色の部分がCeCoGe₃単 結晶、試料上部の白色の部分がBiである。CeCoGe₃単 結晶を用いた加圧下電気抵抗測定では、このように Biの混入を除いた部分から250×110×30µm³のサイズ の試料を切り出して用いた。



図4 単結晶CeCoGe3のSEM像.

4 . ダイヤモンドアンビルセル (DAC)

CeCoGe₃の量子臨界圧は約5.5 GPaと高く、電気抵抗測定で用いた対向型ブリッジマンアンビル セルでは十分な圧力が印加できないと判断し、フランス、グルノーブルのフランス原子力庁(CEA) で用いられていたダイヤモンドアンビルセル(DAC)を導入して電気抵抗測定を行った。

図 5(a) はCEAで用いられているDACの写真、(b)(c) は概略図である。図 5(a)の ~ 、のパーツの材質は硬化処理したCuBeを採用している。のガスケットの材質はSUS304である。こ

のDACの特徴は、小型でシ ンプルな形状にも関わらず 10 GPa程度の圧力まで印加 できる。CEAではこのDAC を用いて加圧下電気抵抗、 及び、光交流法のac比熱測 定などを行っている。筆者 の一人である河井は、もと もとはCeCoGe₃のac比熱測 定をするために21世紀COE プログラムの財政的援助を 受けてCEAに約1ヶ月滞在 し、CeCoGe₃単結晶試料を 持参して研究を行った。こ の研究過程で上記の試料の 整形を考え出し、同時に、 液体アルゴン(Ar)を用い るDACのシステムを学び、 使用されていないDACをJ.



図5 (a) DACの写真,(b)と(c) はDACの概略図.

Flouquet教授の好意でお借りした。そして、 帰国後DACのシステムを大貫研究室で立ち上 げた。なお、ac比熱測定はCEAのスタッフが 継続している。

ここで、我国ではまだ一般的に普及してい ない液体アルゴンを用いた圧力実験について 述べよう。現在の圧力実験では静水圧性が比 較的良く圧力封入が行いやすいなどの理由 で、Daphne7373オイル、石油エーテル、フロ リナート70,77などが圧力媒体としてよく採 用されている。これらの圧力媒体に比べてAr は(1)化学的に不活性な希ガスであるため、



試料との反応することがない。(2)図6に示すようにArは1.34 GPaの圧力印加で室温でも固化する が、9 GPaの圧力印加でもRuby蛍光の線幅がブロードにならず、静水圧性が良い^[21,22]、などの特 徴が挙げられる。事実、以下に述べる単結晶CeCoGe₃の6.5 GPaでの超伝導転移幅 *T*_{sc}=0.02 Kと 非常にシャープである。また、Ruby(単結晶CeCoGe₃の周りの3箇所に設置)の蛍光からそれぞ れ見積もった圧力は、降温に従い室温で7.0 GPaから4.2 Kで6.5 GPaまで減少したが、室温での7.0

5.単結晶CeCoGe₃の加圧下電気抵抗測定と超伝導

図7 は多結晶CeCoGe₃、及び、本研究による単結晶CeCoGe₃での圧力相図である。白丸、白四角 が多結晶、黒丸、黒四角が単結晶でのそれぞれネール温度T_N、超伝導転移温度T_{sc}である。図7 に 示すように単結晶を用いた加圧下電気抵抗測定は電流密度 = 0.3 A/m³で圧力2.9, 5.4, 6.5, 6.9 GPa で行った。図 & a)は0, 6.5 GPaでの電気抵抗率の温度依存性、図 & b)は5.4, 6.5, 6.9 GPaでの電気 抵抗率の5 K以下の拡大図である。図7 からも明らかなように圧力の印加に伴い常圧で21 Kのネー ル温度は急激に減少する。2.9 GPaでは7.5 Kで反強磁性秩序を示す。5.4 GPaでは降温に伴い、2.9 K で反強磁性秩序を示し、より低温の0.43 Kで超伝導による電気抵抗の減少、そして、0.13 Kでゼロ 抵抗を示す。より圧力を印加した6.5 GPaでは反強磁性秩序による電気抵抗の異常は確認できず、 超伝導転移温度は0.69 Kまで上昇する。そして超伝導転移幅 T_{sc}は0.02 Kとよりシャープになり、 1.5 K以下で電気抵抗率はフェルミ液体のT²の温度依存性から非フェルミ液体のT¹の温度依存性を 示す。6.9 GPaでは非フェルミ液体の振る舞いはより顕著であり、2.5 K以下でT¹の温度依存性を示 す。

図 9 に6.5 GPa、磁場0, 30, 80 kOeでの電気抵 抗率の温度依存性を示す。驚くべきことに超伝 導は磁場80 kOeでも壊れず、超伝導転移温度 *T*_{sc} は0.47 Kとゼロ磁場での超伝導転移温度 *T*_{sc} = 0.69 Kと比べて30%しか減少しない。また、 超伝導転移幅 *T*_{sc} も80 kOeの磁場印加でもシ ャープである。6.5, 6.9 GPaでの上部臨界磁場の



100

CeCoGe,

J // [100]

100

50

 ρ ($\mu\Omega$ ·cm)

(a)

300

6.5

200

0 GPa

図8 (a)0,6.5 GPaのCeCoGe₃の電気抵抗率の温 度依存性、(b)5.4,6.5,6.9 GPaでの5 K以下 の電気抵抗率の温度依存性.



図 9 6.5 GPa, 磁場0, 30, 80 kOeでのCeCoGe3の電気抵抗率の温度依存性.

温度依存性を図10に示す。6.5, 6.9 GPa での上部臨界磁場の傾き- dH_{c2}/dT_{sc} は それぞれ、200, 190 kOe/Kで、CelrSi3 の154 kOe/Kよりも大きい。さらに、 磁場を [100] 方向に加えたCelrSi₃の 上部臨界磁場のように常磁性効果によ る抑制も受けてない。むしろ、上部臨 界磁場の温度依存性は降温とともに反 り上がる振る舞いを示す。H_e(0)は 200 kOe以上と思われる。これは CelrSi₃で議論されているように強結合 超伝導クーパー対を示唆していると考 えられる[23]。このような振る舞いは、 H // [001] でスピン三重項超伝導が 出現するという理論とも合致する。な お、CeCoGe₃は3次元の電子系で、 H_{c2}が[001]方向で大きくなること



図10 6.5, 6.9 GPaのCeCoGe₃における*H* // [001]の上部臨界 磁場の温度依存性.比較として2.65 GPaでのCeIrSi₃の 上部臨界磁場の温度依存性を示す^[11].

がフェルミ面の形状、例えば、シリンダー状フェルミ面に由来することはない。CeCoGe₃の常圧 での比熱測定から決定した電子比熱係数 は = 34 mJ/K²・molと小さいが^[20]、図 (b) の5.4 GPaの T_{N1} 以下の電気抵抗 = $_{0}$ + AT^{2} のA値を用いて門脇・ウッズ則から見積もった 値は 190 mJ/K²・mol と重い電子系になっている。これはCeIrSi₃の常圧での = 120 mJ/K²・molが量子臨界点近傍でも変 わらない^[23]ことと対比的であり、両者の違いも興味深い。

おわりに

まだCeCoGe₃の研究は終結したわけでなく、0 Kでの*H_{c2}*(0)を実験的に決定する必要がある。 *H* // [100]の*H_{c2}*(0)は、CeIrSi₃と同様に常磁性効果が働き著しく小さくなると思われるが、これ も測定する必要がある。しかし、本研究を通して、新しいタイプの超伝導が生まれつつある予感が する。そして、三宅和正 教授がその著書の中に書いているように現在は超伝導ルネサンスともい うべき時代で研究の最前線に加わることは可能であるということを実感する^[24]。

本実験は研究室の方々のご協力を得た。また、CEAのJ. Flouquet教授やG. Knebel氏などのスタッフのご協力を受けた。ここに深く感謝致します。また、21世紀COEプログラムの財政的援助に も感謝します。

参考文献

[1] Y. Onuki et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 73 (2004) 769.

- [2] R. Settai et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 051003.
- [3] E. Bauer *et al.*: Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 027003.
- [4] E. Bauer et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 051009.
- [5] T. Akazawa et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 73 (2004) 3129.
- [6] T. C. Kobayashi et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 051007.
- [7] N. Kimura et al.: Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 247004.
- [8] N. Kimura et al.: Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 197001.
- [9] N. Kimura et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 051010.
- [10] I. Sugitani et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2006) 043703.
- [11] Y. Okuda et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 044708.
- [12] R. Settai et al.: Int. J. Mod. Phys. B 21 (2007) 3238.
- [13] P. A. Frigeri et al.: Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 097001 [Errata; 93 (2004) 099903]
- [14] P. A. Frigeri et al.: New J. Phys. 6 (2004) 115.
- [15] S. Fujimoto: J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 051008.
- [16] T. Kawai et al.: submitted in J. Phys. Soc. Jpn.
- [17] E. Parthé et al.: Acta Cryst. B 39 (1983) 588.
- [18] E. I. Rashba: Sov. Phys. Solid State 2 (1960) 1109.
- [19] S. Doniach: Physica B 91 (1977) 231.
- [20] A. Thamizhavel et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 74 (2005) 1858.
- [21] F. Datchi et al.: Phys. Rev. B 61 (2000) 6535.
- [22] M. Eremets: *High Pressure Experimental Methods* (Oxford University Press Inc., New York, 1996) p. 186.
- [23] N. Tateiwa et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 083706.
- [24] 三宅和正:第6章 超流動と超伝導、大貫惇睦編著、「物性物理学」(朝倉書店、2000年) p.164.

用語説明

RKKY相互作用

あるサイトの局在モーメントは伝導電子のスピン分極を通じて他のサイトに内部場を与え、その サイトの局在モーメントをある一定の向きに揃えようとする。このRKKY(Ruderman-Kittel-粕 谷-芳田)相互作用による協力現象によって局在モーメント系全体の磁気秩序が生じる。

近藤効果

1930年にさかのぼる抵抗極小の現象に起源を持ち、1964年の近藤による *s-d*相互作用による理論 を契機として、そこに現れる多体効果の研究を総称して近藤効果と言う。キュリー・ワイス則に 従っていた磁性不純物の磁気モーメントは、近藤温度 *T_K*を境にして降温とともに伝導電子のス ピンにより局所的に遮蔽されて見かけ上消失し、不純物スピンと伝導電子の一重項基底状態が形 成される(芳田理論)。

重い電子系

セリウム化合物の近藤格子系の基底状態は各格子点における一重項の近藤束縛状態がコヒーレントになった系であり、4f電子は伝導電子と一体になり結晶中を遍歴する。つまり、4f電子の基底状態の二重項による磁気的エントロピー $R\log_2(=5.8 \text{ J/K·mol})$ が磁気比熱でなく、近藤効果を通して電子比熱に変貌したと解釈される。その電子比熱係数 は $= R\log_2/T_{\kappa} \sim 10^4/T_{\kappa}$ (mJ/K²·mol)の大きな値となる。CeCu₆やCeRu₂Si₂が典型物質である。ウラン化合物も同様な効果が期待される。

非フェルミ液体

近藤物質の構成原子の一部を他の原子で置換したり、磁場や圧力を印加することによって電子状態を変えていく過程で、フェルミ液体でない状態が出現する。ランダウ(Landau)のフェルミ液体論の基本的仮定は、相互作用のある系の基底状態およびその励起状態は、相互作用のない場合の対応した状態からゆっくりと相互作用を加えることによって到達し得ると考えることにある。したがって、相互作用のある系とない系の間に1対1の対応が成り立つ。

異方的超伝導

s 波のクーパー対の超伝導ギャップは、フェルミ面の全面で一様に開いている。ところが s 波で ない p, d, …波ではフェルミ面の赤道部分でギャップが消失したり(ポーラー型) 極で消失した りする(アキシャル型)ことが可能になる。このような超伝導体を異方的超伝導と呼ぶ。