OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

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

研究ノート

空間反転対称性を持たない反強磁性体$CeCoGe_3$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り、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$CePt_3Si$[3,4]や強磁性体UIr[5,6]、反強磁性体$CeTX_3$（T: Co, Rh, Ir, X: Si, Ge）、すなわち、$CeRhSi_3$[7－9]、$CeIrSi_3$[2,10,11]、$CeCoGe_3$[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、$CePt_3Si$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$T_{mag}\rightarrow 0$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$|\boldsymbol{k},\uparrow\rangle$と$|-\boldsymbol{k},\uparrow\rangle$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、$CePt_3Si$の超伝導の発見以来、スピン一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$CeCoGe_3$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}は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。

＊この印の付いている語は、後に「用語説明」があります。

2．反対称スピン・軌道相互作用と超伝導

$CeCoGe_3$は図 1 に示す正方晶$BaNiSn_3$型の結晶構造であり、$ThCr_2Si_2$型や$CaBe_2Ge_2$型結晶構造と同様に$BaAl_4$型結晶構造の派生型の一つである[17]。空間群は$I4mm$（#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。

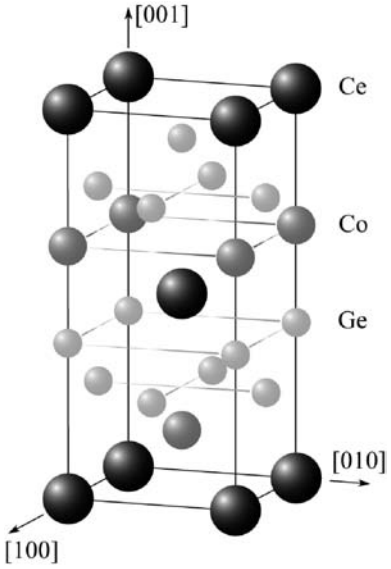

図 1　$CeCoGe_3$の結晶構造.

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$V(r)$が［001］方向に沿って一様でなくなり、結晶内に電場E（$=-\nabla V(r)$）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

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

を受けることになる。ここで、αはスピン・軌道相互作用の大きさを示す定数、σは伝導電子のスピン行列、nは$\nabla V(r)$が作用するz軸（［001］方向）を示す単位ベクトルである。また、$p_{\perp}=(p_y,-p_x,0)$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$E_{k,\pm}$はもとのエネルギーξ_kにこのスピン・軌道相互作用が加わって

$$E_{k,\pm} = \xi_k \mp \alpha\left|p_{\perp}\right| \qquad (2)$$

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$p_{\perp}$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$p_{\perp}=(p_y,-p_x,0)$、つまり、$k_{\perp}=(k_y,-k_x,0)$に平行なdベクトル$d(k)=\Delta(k_y,-k_x,0)$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一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**CeCoGe$_3$**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。

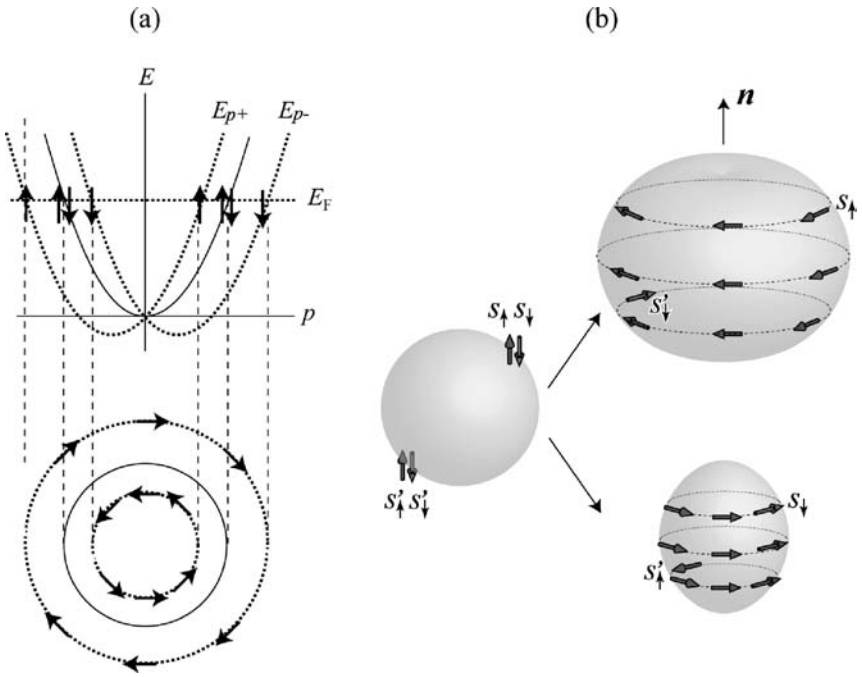

図 **2**　反対称スピン・軌道相互作用によるバンドとフェルミ面の分裂.

3．反強磁性体CeCoGe$_3$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$D(\varepsilon_F)$と伝導電子と**4***f* 電子の交換相互作用の大きさ $|J_{cf}|$ により

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

と表現される。一方近藤温度 T_K は

$$T_{\mathrm{K}} \propto \exp\left(-\frac{1}{D(\varepsilon_{\mathrm{F}})\,|J_{\mathrm{cf}}|}\right)$$

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 $|J_{cf}|$ $D(\varepsilon_F)$ は実験的には圧力に対応する。研究対象とした**CeCoGe$_3$**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_c で $T_N \to 0$ 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

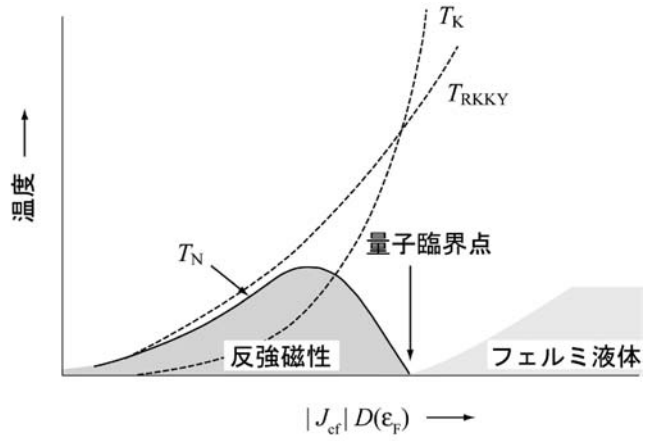

図 3　ドニアック相図 [19].

［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$CeRhSi_3$でおよそ300 kOe, 単結晶$CeIrSi_3$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$CeCoGe_3$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$CeCoGe_3$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$CeCoGe_3$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$CeCoGe_3$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$CeCoGe_3$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$CeCoGe_3$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$CeCoGe_3$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$CeCoGe_3$のSEMによる写真である。灰色の部分が$CeCoGe_3$単結晶、試料上部の白色の部分がBiである。$CeCoGe_3$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250×110×30 μm^3のサイズの試料を切り出して用いた。

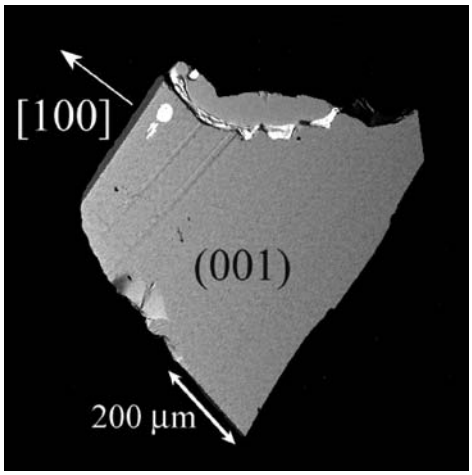

図 4　単結晶$CeCoGe_3$のSEM像.

4．ダイヤモンドアンビルセル（DAC）

$CeCoGe_3$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①～④、⑥のパーツの材質は硬化処理したCuBeを採用している。⑤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CeCoGe$_3$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、CeCoGe$_3$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. 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。

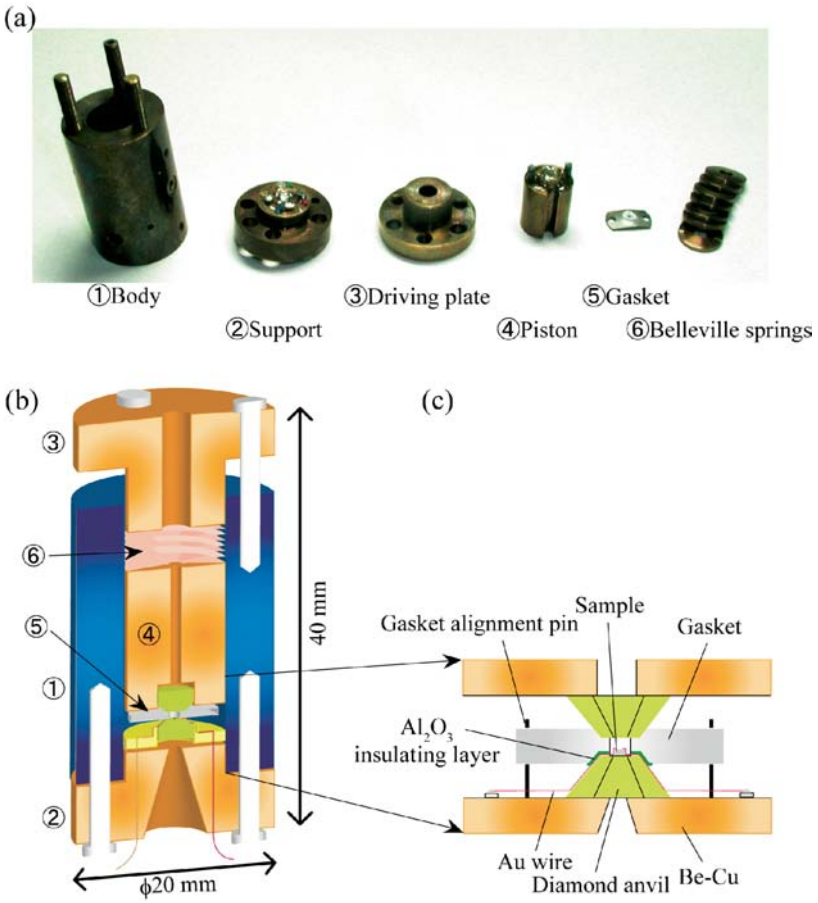

図5　（a）DACの写真，（b）と（c）はDACの概略図.

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CeCoGe$_3$の6.5 GPaでの超伝導転移幅ΔT_{sc}＝0.02 Kと非常にシャープである。また、Ruby（単結晶CeCoGe$_3$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

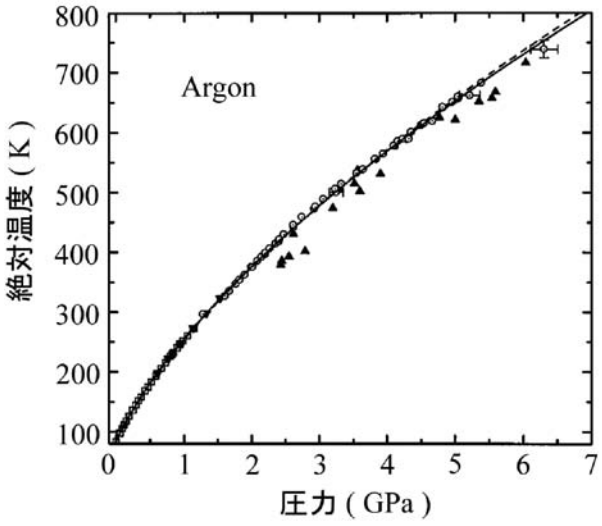

図6：Arの融解曲線[21].

GPaは0.1 GPaの誤差もなく一致した。

5．単結晶$CeCoGe_3$の加圧下電気抵抗測定と超伝導

図7は多結晶$CeCoGe_3$、及び、本研究による単結晶$CeCoGe_3$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ρ＝0.3 A/m^{3}で圧力2.9, 5.4, 6.5, 6.9 GPaで行った。図8(a)は0, 6.5 GPaでの電気抵抗率の温度依存性、図8(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T^2の温度依存性から非フェルミ液体のT^1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T^1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ΔT_{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

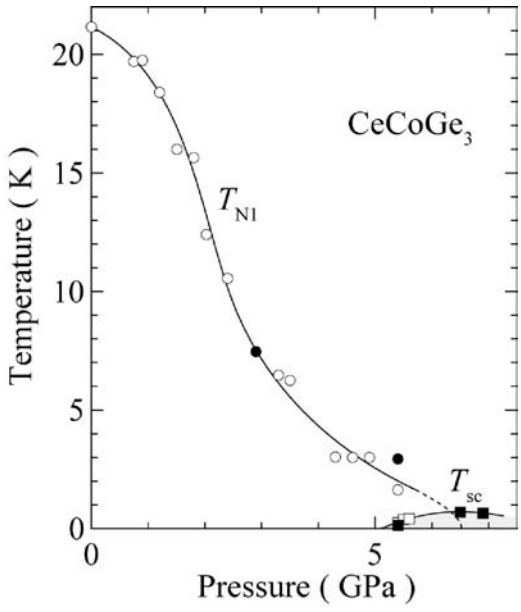

図7　$CeCoGe_3$の圧力相図.

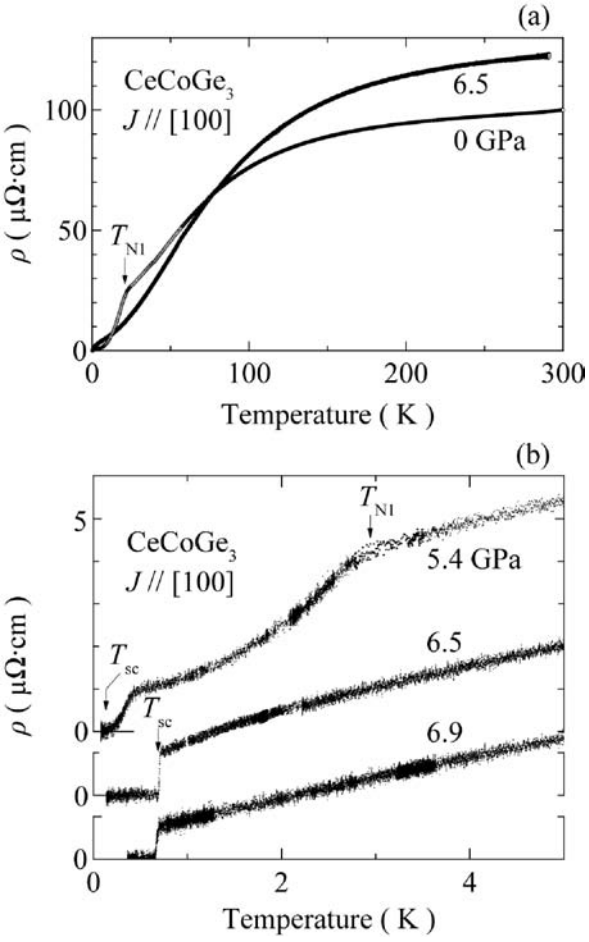

図8　(a) 0, 6.5 GPaの$CeCoGe_3$の電気抵抗率の温度依存性、(b) 5.4, 6.5, 6.9 GPaでの5 K以下の電気抵抗率の温度依存性.

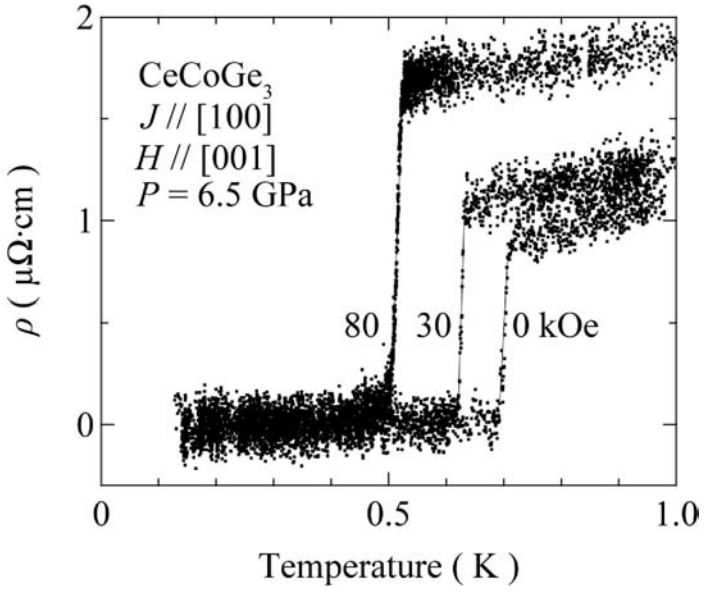

図 **9**　**6.5 GPa,** 磁場**0, 30, 80 kOe**での**$CeCoGe_3$**の電気抵抗率の温度依存性.

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、**$CeIrSi_3$**の**154 kOe/K**よりも大きい。さらに、磁場を［**100**］方向に加えた**$CeIrSi_3$**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_{c2}**（**0**）は**200 kOe**以上と思われる。これは**$CeIrSi_3$**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、**$CeCoGe_3$**は **3** 次元の電子系で、**H_{c2}** が［**001**］方向で大きくなること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。**$CeCoGe_3$**の常圧での比熱測定から決定した電子比熱係数γはγ＝**34 mJ/K²·mol**と小さいが[20]、図 **8**（**b**）の**5.4 GPa**の**T_{N1}** 以下の電気抵抗ρ＝ρ_0+AT^2 の**A**値を用いて門脇･ウッズ則から見積もったγ値は **190 mJ/K²·mol** と重い電子系になっている。これは**$CeIrSi_3$**の常圧でのγ＝**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。

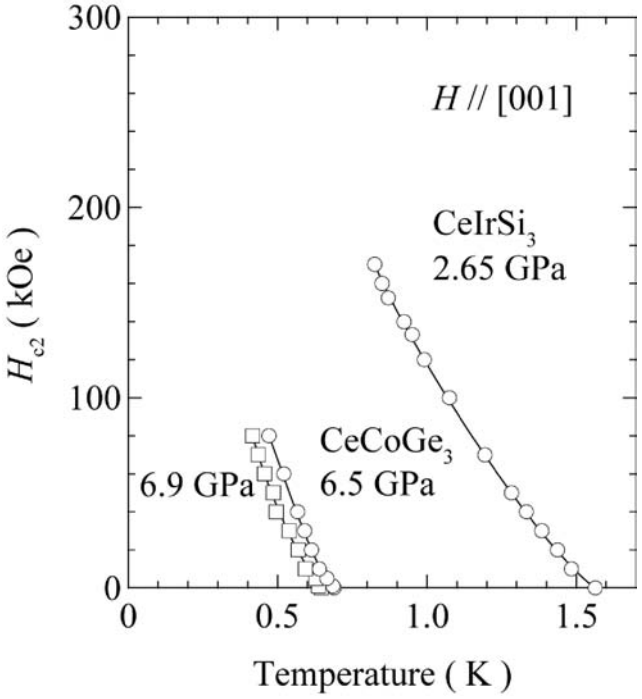

図**10**　**6.5, 6.9 GPa**の**$CeCoGe_3$**における**H //** ［**001**］の上部臨界磁場の温度依存性．比較として**2.65 GPa**での**$CeIrSi_3$**の上部臨界磁場の温度依存性を示す[11].

おわりに

まだ$CeCoGe_3$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、$CeIrSi_3$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、**4***f* 電子は伝導電子と一体になり結晶中を遍歴する。つまり、**4***f* 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 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 γ は $\gamma = R\log 2/T_K \sim 10^4/T_K$（**mJ/K²·mol**）の大きな値となる。$CeCu_6$や$CeRu_2Si_2$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。