



強磁性超伝導体UGe₂及び関連物質の量子相転移の研究

野間, 雄一郎

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2020-03-25

(Date of Publication)

2021-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第7702号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1007702>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士學位論文

強磁性超伝導体 UGe_2 及び
関連物質の量子相転移の研究

令和2年1月10日

理学研究科物理学専攻

151S120S

野間雄一朗

神戸大学大学院理学研究科博士課程後期課程

目次

第1章	序論：強磁性量子相転移の概論	3
1.1	強磁性量子相転移の研究	3
1.2	UGe ₂	5
1.2.1	結晶構造	5
1.2.2	強磁性相の測定	6
1.2.3	温度圧力相図	10
1.2.4	P_X 近傍の測定	10
1.2.5	超伝導	12
1.2.6	NQR/NMR 測定	16
1.3	URhGe	18
1.4	UCoGe	21
1.5	強磁性超伝導体の共通の特徴	24
1.6	関連物質	25
1.6.1	U ₃ P ₄	25
1.6.2	URhAl	28
1.6.3	U ₃ Pt ₄	30
第2章	目的と方法	33
第3章	実験原理	34
3.1	NMR	34
3.1.1	NMR の原理	34
3.2	NQR	35
3.2.1	NQR の原理	35
3.3	四重極相互作用がある場合の NMR スペクトル	37
3.3.1	$\mathcal{H}_Z \gg \mathcal{H}_Q$ の場合	37
3.4	ナイトシフト	38
3.5	スピン-格子緩和時間	38
3.6	スピン-スピン緩和時間	39
3.7	測定手法	39
3.7.1	スピンエコー法	39
3.7.2	スピン-格子緩和時間 T_1 の測定法	40

3.7.3	スピン-スピン緩和時間 T_2 の測定法	41
3.8	圧力装置	41
3.8.1	ピストンシリンダー型圧力セル	41
3.8.2	インデンター型圧力セル	42
3.9	実験装置	42
3.9.1	NMR 装置	42
3.9.2	超伝導マグネット	43
3.9.3	^3He - ^4He 希釈冷凍機	45
第 4 章	UGe_2 の実験結果	46
4.1	配向試料 ^{73}Ge -NMR 測定	46
4.1.1	^{73}Ge -NMR スペクトル	46
4.1.2	スピン-格子緩和率 $1/T_1$	48
4.2	常圧下 ^{73}Ge -NQR 及び ZF-NMR 測定	50
4.2.1	常圧の ^{73}Ge -NQR スペクトル	51
4.2.2	常圧の $1/T_1$ 、 $1/T_2$	52
4.3	圧力下 ^{73}Ge -ZF-NMR 測定	55
4.3.1	スペクトル	55
4.3.2	内部磁場	55
4.3.3	$1/T_1$ 、 $1/T_2$ の温度依存性	58
4.3.4	$1/T_2$ の圧力依存性	60
4.4	議論と考察	65
4.4.1	FM1 相の縦ゆらぎのピーク	65
4.4.2	$1/T_2$ で観測された縦ゆらぎと超伝導の関係	66
4.5	まとめ	68
第 5 章	U_3Pt_4 の実験結果	69
5.1	実験結果	69
5.1.1	試料作成	69
5.1.2	常圧下物性測定	70
5.1.3	圧力下電気抵抗率測定	76
5.2	まとめ	80
第 6 章	まとめと展望	81
6.1	UGe_2	81
6.1.1	まとめ	81
6.1.2	今後の展望	81
6.2	U_3Pt_4	82
6.2.1	まとめ	82
6.2.2	今後の展望	82

第1章 序論：強磁性量子相転移の概論

1.1 強磁性量子相転移の研究

秩序相から温度を上げることである温度で熱揺らぎにより無秩序相に転移を起こす。この温度を臨界点と呼ぶが、圧力や磁場などの温度以外の外部パラメータを変えることで臨界点が下がる物質が存在する。臨界温度が絶対零度まで到達し絶対零度での外部パラメータによる秩序相-無秩序相の相転移を量子相転移 (QPT) という。相転移が2次相転移の場合、QPTが生じる点を量子臨界点 (QCP) と呼び、量子揺らぎによってQCP近傍で非フェルミ状態や超伝導相などの興味深い物性の出現が期待されるため、盛んに研究されている。特に秩序相が反強磁性相の場合のQCP近傍で異方的超伝導が発現することが報告されている [1]。一方で秩序相が強磁性相の場合、臨界点が絶対零度に近づくと2次相転移から1次相転移に変わるため一般に量子臨界点を持たないと考えられている。そのため強磁性相が絶対零度において別の相への一次転移で相転移を起こす場合、QCPをもつ量子相転移と区別し、強磁性量子相転移と呼ばれる。この強磁性量子相転移をもつ物質について Brando らがまとめている [2]。

強磁性量子相転移を持つ物質の中でもとりわけ注目されているのは強磁性量子相転移近傍で超伝導相が発現する物質である。強磁性と超伝導の共存に関しては1980年のFayとAppelによって強磁性量子相転移近傍で p 波の平行スピン対による超伝導の可能性が遍歴強磁性体において予想がされていた [3]。FayとAppelは超伝導相は強磁性相と常磁性相で発現し量子相転移上では超伝導転移温度が0になると主張している。しかし2000年にウラン化合物 UGe_2 が圧力によって強磁性相が消失する近傍で超伝導を示すことが報告されたが [4]、常磁性相での超伝導転移は観測されなかった。初の強磁性超伝導体が発見されて以降精力的に研究が行われ、翌年の2001年にはAokiらによって URhGe で常圧下においておよそ0.25 Kで超伝導になることが報告された [5]。さらにこの物質に磁化困難軸に磁場をかけると強磁性量子相転移近傍で一度消失した超伝導が復活する [6]。また、2007年にはHuyらによって遍歴強磁性体 UCoGe で常圧において0.7 Kで超伝導転移を示すことが報告された [7]。 UCoGe では圧力をかけることで強磁性転移が抑えられ消失する圧力で超伝導転移温度の緩やかなピークを迎えることが報告されている [8]。その超伝導は常磁性相においても発現しており UGe_2 とは質的に異なる相図

が得られている。

現在、強磁性と超伝導の共存が確認されている例は3例でいずれも圧力や磁場を加えることで強磁性量子相転移がみられ、その近傍で超伝導相が発現あるいは転移温度の増強などの特徴がみられる。本研究では強磁性相内に秩序モーメントの異なる強磁性相をもち、ほかの強磁性超伝導体と異なり2つの強磁性量子相転移をもつ UGe_2 に注目した。さらに新たな強磁性量子相転移をもつ候補物質として遍歴強磁性体 U_3Pt_4 の試料育成及び圧力効果の測定を行った。

1.2 UGe₂

1.2.1 結晶構造

UGe₂ のもっとも古い結晶構造の報告は Makarov らによる ZrSi₂ 型 (空間群 *Cmcm*) の結晶構造をとる報告である [9]。一方で翌年に行われた結晶構造解析の研究では ThSi₂ 型 (空間群 *Amm2*) が少し歪んだ結晶構造であると報告された [10]。最終的に 1996 年に Oikawa らによって行われた結晶構造の再研究により ZrGa₂ 型 (空間群 *Cmmm*) であることが明らかになった [11]。独立で同じ結晶構造の結果が Boulet らによって報告がなされ [12]、現在では ZrGa₂ 型の結晶構造をとると考えられている。

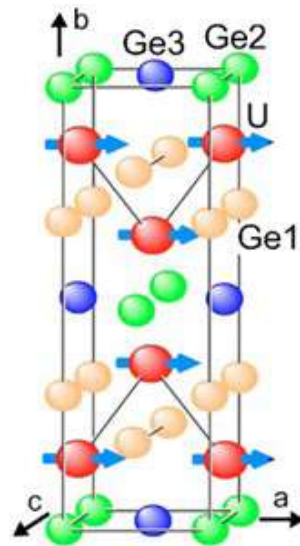


図 1.1: UGe₂ の結晶構造

図 1.1 は UGe₂ の結晶構造を示す。ユニットセルは *b* 軸方向に長く *a, c* 軸の格子定数は近い値を持つ直方晶の結晶構造である。格子定数は $a = 4.0089 \text{ \AA}$ 、 $b = 15.0889 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.0950 \text{ \AA}$ である [11]。U 原子は *a* 軸方向にジグザグ鎖構造を形成しており、Ge 原子は 3 つの結晶学的に異なるサイトを持っている。それぞれのサイトの点群は $4i(m2m)$ 、 $2a(mmm)$ 、 $2c(mmm)$ で以下では Ge1, Ge2, Ge3 サイトと呼ぶ。また U の最隣接原子間距離は 3.85 \AA であり Hill limit (3.6 \AA) よりも大きい値をとる。

1.2.2 強磁性相の測定

UGe₂ は常圧でキュリー温度 $T_C = 52$ K の強磁性体である [13]。図 1.2 は $T = 4.2$ K での磁化の磁場依存性を示している [14]。イジング型の異方性を示し、磁化容易軸は a 軸方向であることが分かる。秩序モーメントは 1.4 - $1.5 \mu_B/U$ の値をとることが複数の測定で報告されている [14, 15, 16]。磁化容易軸方向に磁場をかけたとき 27 T まで飽和することなく磁化が増加することから UGe₂ は低温で遍歴的な振る舞いをしていることが示唆される。

常圧での比熱測定の結果を図 1.3 に示す [17]。 $T = 52$ K で強磁性転移による比熱の不連続なとびが確認されるため、常圧では 2 次相転移と考えられる。また、電子比熱係数の値は $32 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ と見積もられている。

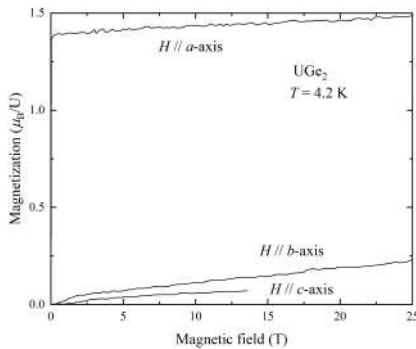


図 1.2: 磁化の磁場依存性 [14]

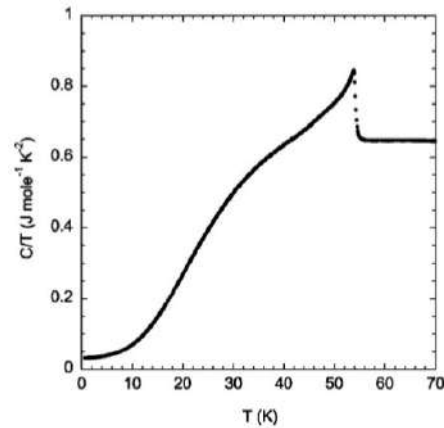


図 1.3: 常圧の比熱の温度依存性 [17]

ゼロ磁場での電気抵抗率及びその $d\rho/dT$ の温度依存性を図 1.4 に示す [18]。 T_C は $d\rho/dT$ のピークもしくは極小値によって決められており、転移温度は圧力印加とともに減少していることが分かる。 T_C における $d\rho/dT$ の異常が圧力印加とともに鋭いピークから最小値をとる振る舞いになるのは二次転移から一次転移への切り替えに対応している。常磁性-強磁性転移が二次転移から一次転移へと切り替わる点を三重臨界点 (tricritical point (TCP)) と呼び、UGe₂ の TCP の位置は $T_{TCP} \approx 24$ K, $P_{TCP} \approx 1.42$ GPa と報告されている。TCP を経て強磁性転移温度は急激に減少し絶対零度に達し強磁性量子相転移を迎える。このときの臨界圧力 P_C は 1.5 GPa と見積もられている [18]。

$P = 1.18$ GPa での $d\rho/dT$ の 8 K 付近の極大値については次の小々節で紹介する T_X における異常を示している。

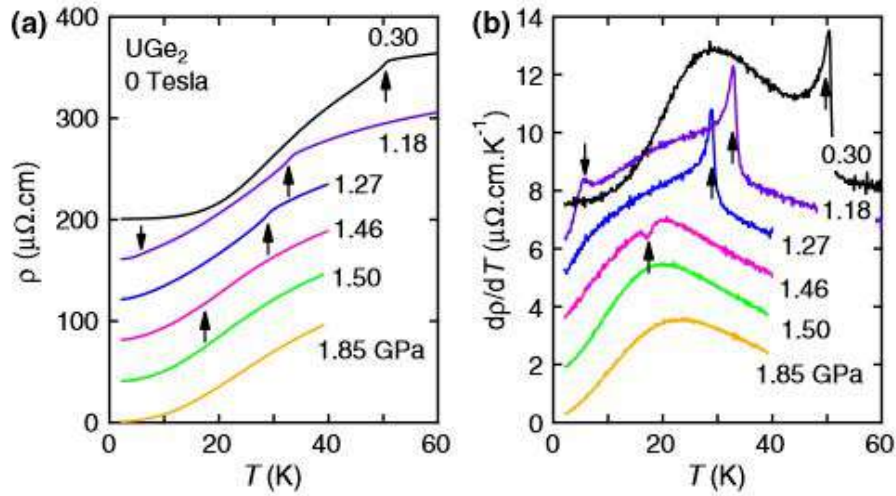


図 1.4: (a) 電気抵抗率の温度依存性 (b) $d\rho/dT$ の温度依存性 [18]

T_X の異常

強磁性相内で磁化が異常に増大する温度 T_X により磁気モーメントの大きさが異なる強磁性相に分けられる。モーメントが小さい相 (高温側) を FM1 相、モーメントが大きい相 (低温側) を FM2 相と呼んでいる。

比熱では図 1.3 における 28 K 付近のブロードな盛りあがり T_X の異常に対応している。Hardy らは格子の寄与を見積もり磁気比熱を求め T_X でクロスオーバー的な振る舞いが見られたことを報告している [19]。

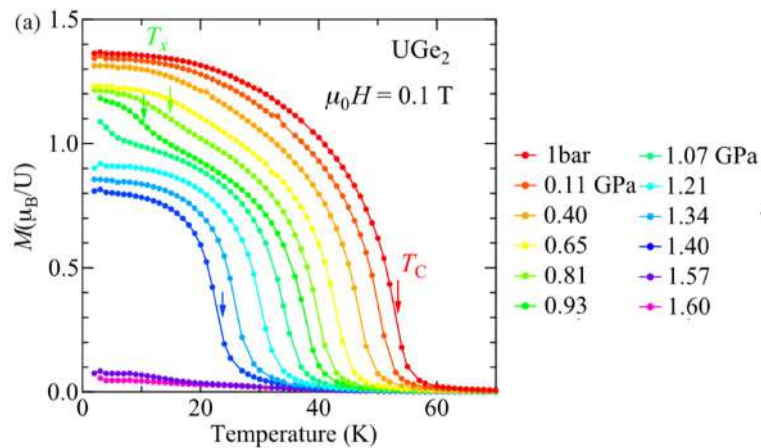


図 1.5: 圧力下での磁化の温度依存性 [20]

a 軸方向に 0.1 T の磁場をかけたときの磁化の圧力-温度依存性を図 1.5 に示す [20]。常圧では T_X での異常がみられないが、圧力が増加すると磁化の異常な増大

がみえ始める。1.21 GPa 以上の圧力では再び異常がみられなり、 $P = 1.57$ GPa では強磁性転移は観測されない。

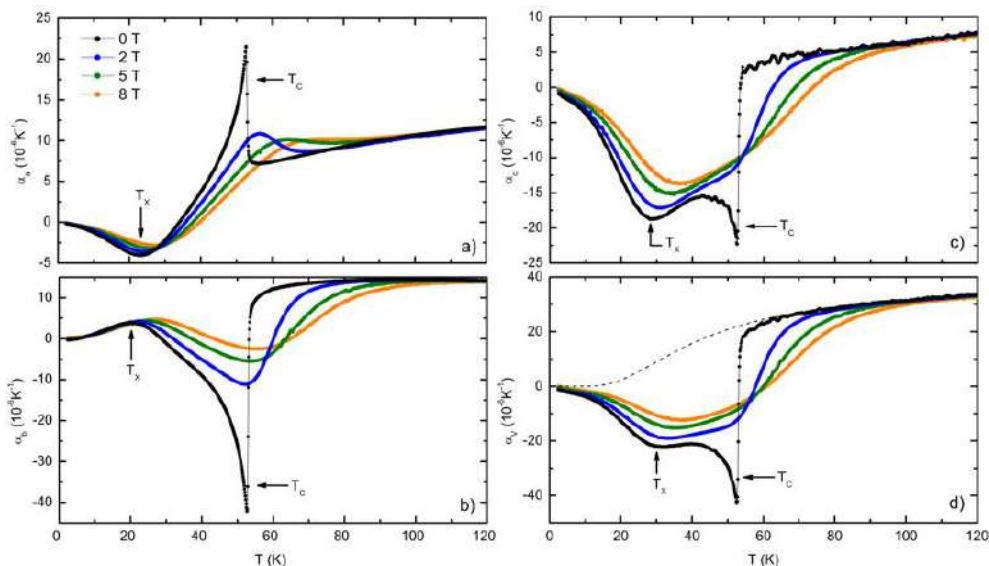


図 1.6: (a) a 軸 (b) b 軸 (c) c 軸 (d) 体積についての熱膨張係数の温度依存性 [19]

図 1.6 は a, b, c 軸方向および体積の熱膨張係数の温度依存性である [19]。2 次の相転移に基づいたエーレンフェストの関係から T_{Curie} の圧力変化は、比熱のとびを ΔC 、熱膨張のとびを $\Delta\alpha$ として以下のように表される。

$$\frac{dT_{\text{Curie}}}{dP} = \frac{V\Delta\alpha}{\Delta(C/T)} \quad (1.1)$$

各軸方向の熱膨張のとびは 1 軸圧力をかけたときの T_{Curie} の圧力応答を、体積熱膨張係数のとびは静水圧の圧力応答に対応する。図 1.6 をみると T_{Curie} でのとびは軸方向で異方的であるが、体積熱膨張係数は $\Delta\alpha$ は負である。これは T_{Curie} が静水圧とともに減少する実験事実と一致している。各軸方向及び体積の熱膨張係数で見られる 30 K 付近の極小値あるいは極大値は T_X での異常である。強磁性転移温度も T_X も磁場を加えることで高温側にシフトしている。

強磁性相内の臨界点

常圧において T_X での異常は多くの測定でブロードな異常あるいは観測できないため FM1 相から FM2 相への変化はクロスオーバーと考えられている。図 1.7(a) は $T = 2.3$ K の磁化測定から得られた高磁場の磁化をゼロ磁場に外挿した秩序モーメントの圧力依存性を示す [16]。秩序モーメントは圧力印加でゆるやかに減少しおよそ 1.2 GPa で秩序モーメントが $0.9 \mu_B/U$ まで急激に減少し P_C で再び急減し

0に至る。この結果から 1.2 GPa、低温では FM1 相と FM2 相の境界は 1 次相転移であり、 T_X が圧力によって消失する圧力 (P_X) はおよそ 1.2 GPa と見積もられる。図 1.7(b) はメタ磁性転移が生じる磁場の圧力依存性である。 H_m は常磁性-強磁性 (FM1 相)、 H_X は FM1 相-FM2 相へのメタ磁性転移を表す。 H_m 、 H_X ともに圧力印加で高磁場に移動し H_X は 8 T でも転移がみられる。

この T_X での転移は低圧側ではクロスオーバー的であるが圧力印加で 1 次相転移に切り替わりおよそ 1.2 GPa で T_X が消失する。このクロスオーバー的から 1 次相転移に切り替わる点を臨界点 (critical point, CP) とよばれ、 UGe_2 の強磁性相内の CP の位置は $T_{CP} \approx 7 \text{ K}$, $P_{CP} \approx 1.16 \text{ GPa}$ と報告されている [21]。

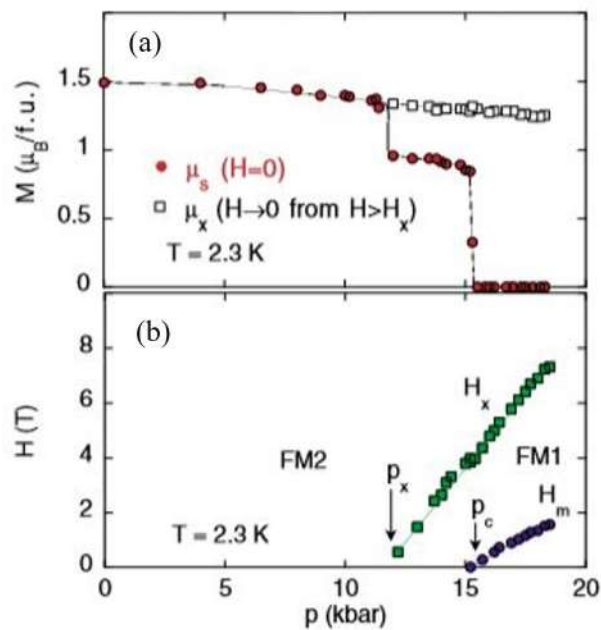


図 1.7: $T = 2.3 \text{ K}$ における (a) 秩序モーメントの圧力依存性 (b) メタ磁性転移発現磁場の圧力依存性 [16]

1.2.3 温度圧力相図

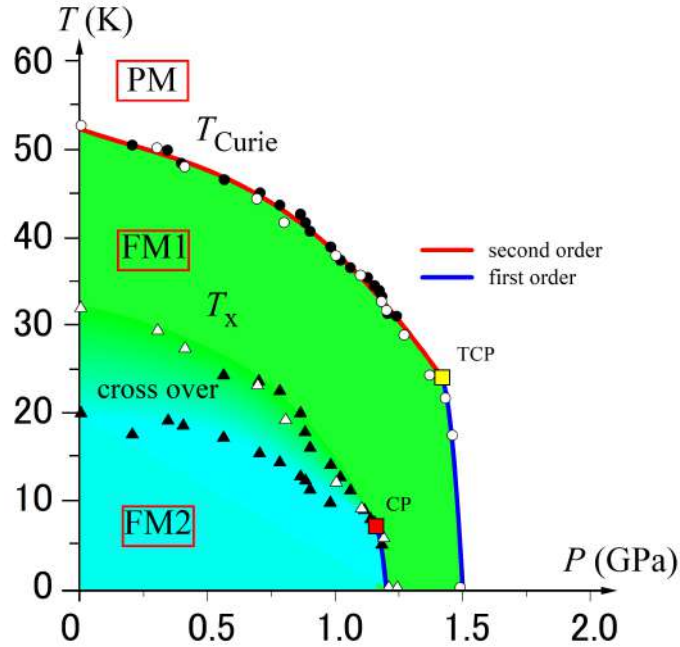


図 1.8: UGe₂ の温度-圧力相図 [4, 18]

図 1.8 は電気抵抗率 (黒印)、熱膨張係数 (白印) から得られた温度-圧力相図である [18]。超伝導転移温度は電気抵抗率測定から求められている [4]。電気抵抗率、熱膨張係数から求められた T_{Curie} はよく一致している。 T_{Curie} 、 T_X は 2 次相転移、クロスオーバー領域で圧力印加にともない緩やかに下がっていくが、臨界点以降は転移温度は急激に絶対零度に向かう。UGe₂ は絶対零度で $P_X = 1.2$ GPa、 $P_C = 1.5$ GPa の場所に 2 つの強磁性量子相転移をもつ物質であることがわかる。

1.2.4 P_X 近傍の測定

図 1.9 は電気抵抗率の係数 A 及び残留抵抗率 ρ_0 の圧力依存性である。フェルミ液体のふるまいを示すとき低温の電気抵抗率の温度変化は

$$\rho(T) = AT^2 + \rho_0 \quad (1.2)$$

に従う。 A 係数は電子-電子散乱の大きさに対応し量子相転移近傍で発散的なふるまいを見せる。前節で述べた通り量子相転移を持つ物質の多くは量子相転移近傍で非フェルミ液体的挙動を示し、低温の電気抵抗率は

$$\rho(T) = A_n T^n + \rho_0 \quad (1.3)$$

と表した時温度のべき n が $n \neq 2$ となる。このとき磁気ゆらぎなどによって電子-電子散乱が増大していることが期待できる。UGe₂ の低温の電気抵抗率の振る舞いは P_X 近傍の圧力においても $n = 2$ でフィットされ非フェルミ液体的な挙動を示さない。図 1.9 の A 係数は P_X で急激な上昇を示すがピークを持たずステップ型の異常が観測されている [22]。

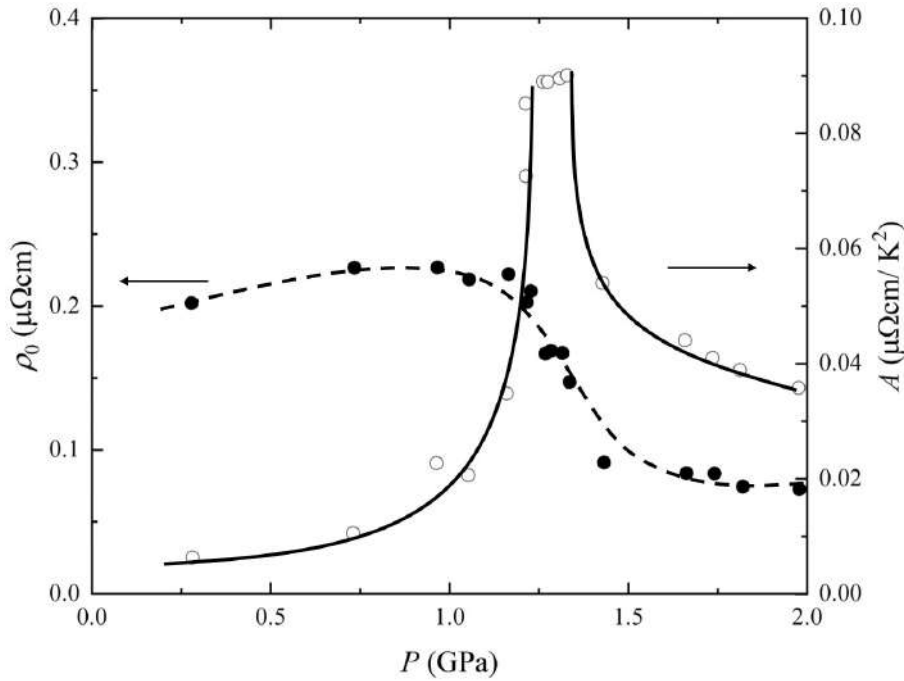


図 1.9: 残留抵抗率 ρ_0 と A 係数の圧力依存性 [22]

図 1.10 は電子比熱係数の圧力依存性である [22]。電子比熱係数においても P_X のピークは見れずステップ型の増大がみられている。前述のとおり量子相転移近傍では A 係数や電子比熱係数は発散するふるまいを示す物質が多いが、UGe₂ はピークを示さずステップ型の増大がみられている。この振る舞いの原因については未解明である。

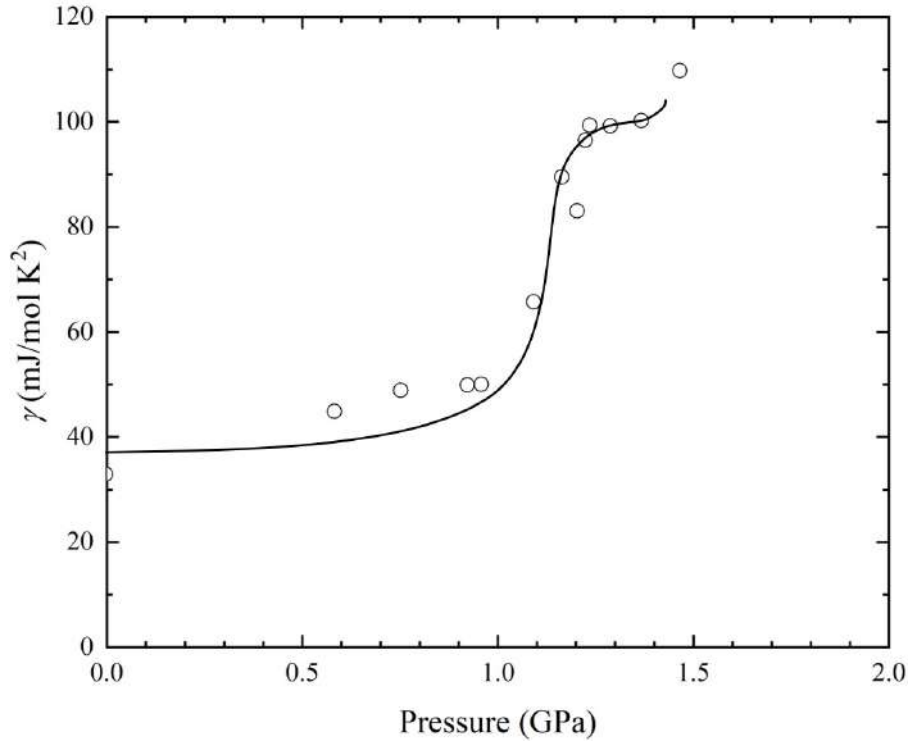


図 1.10: 電子比熱係数の圧力依存性 [23]

1.2.5 超伝導

UGe₂ は 1960 年以前から発見されており物性測定等を行われていたが、超伝導は Saxena らによって 2000 年に報告された [4]。

図 1.11 は残留抵抗比 $RRR = 600$ の試料で測定された $P = 0, 1.13$ GPa の比熱及び交流磁化率の温度依存性を示す [24]。0 GPa では磁化率に異常は見られないが、 $P = 1.13$ GPa では $T = 0.7$ K で超伝導転移による比熱のとびがみられ、同じ温度でマイスナー効果による交流磁化率の減少がみられる。超伝導転移温度における比熱のとびを ΔC とすると BCS 理論では $\Delta C/\gamma T_{SC} = 1.43$ と一定値を取る。比熱のとびは小さく、 $\Delta C/\gamma T_{SC} = 0.2-0.3$ と BCS 理論で求められる値よりも小さい。また、外挿で見積もられた電子比熱係数の値は $97 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol}$ と常圧の値の 3 倍近く大きくなっている。

図 1.12 は超伝導転移温度と比熱のとびの圧力依存性を示す [25]。図中の P_C^* は P_{rmX} を表す。超伝導はおよそ 1.0-1.5 GPa の圧力範囲では発現しており、 P_X 近傍で転移温度が最大 ($T_{SC} \sim 0.8$ K) となる。また、 P_C で超伝導が消失する振る舞いを見せ超伝導は強磁性相内のみで発現すると考えられている。一方で比熱のとびは P_X 近傍の狭い圧力範囲のみでみられている。

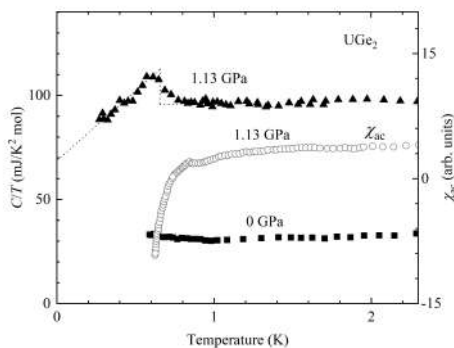


図 1.11: $P = 0, 1.13$ GPa の比熱測定及び交流磁化率 [24]

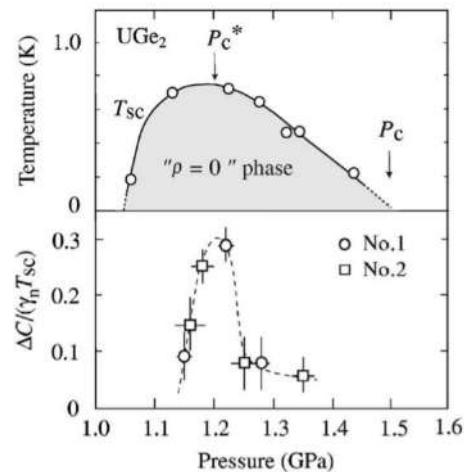


図 1.12: 上:電気抵抗率から求めた超伝導転移温度の圧力依存性 下:比熱の $\Delta C/\gamma T_{SC}$ の圧力依存性 [25]

FM1 相と FM2 相の超伝導

当初、電気抵抗率や比熱測定では FM1 相と FM2 相の超伝導発現が観測されているが、両方の相で超伝導が発現しているのか、あるいはどちらの相でのみ超伝導が起きているのか議論がなされている。

図 1.13 に ac 磁化率の実部をカラースケール相図を示す [26]。破線と実線は ac 磁化率と磁歪から見積もられた圧力の Gaussian 分布である。この磁場下での P_x は 11.4 GPa と見積もられているが、最も大きな反磁性を示した圧力は 11.6 GPa とわずかに P_x よりも大きい。この結果から FM2 相の超伝導は本質的でなく圧力の不均質からくるものであると指摘している。

図 1.14 は電気抵抗率測定によるゼロ抵抗で見積もった超伝導転移温度とゼロ抵抗になるまでの温度幅の圧力依存性である [27]。FM2 相の超伝導が現れる圧力範囲が FM1 相に比べると非常に狭いことがわかる。また、図 1.14(b) においても FM2 相の超伝導転移はブロードになっていることが確認されており FM1 相の超伝導が本質的であることを支持する結果となっている。

H_{C2} の温度依存性

図 1.15 は電気抵抗率による $P = 1.35$ GPa の $H_0 \parallel a$ の上部臨界磁場 H_{C2} の温度依存性を示す [28]。UGe₂ の H_{C2} の温度依存性は通常の超伝導体とは大きく異なり S 字型の温度依存性を示している。特に FM1 相と FM2 相の境界近傍の磁場下で超伝導転移温度が上昇している振る舞いをしていることから、FM1-FM2 相の強磁性量子相転移は超伝導と相関があることが期待されている。また、0 K での H_{C2}

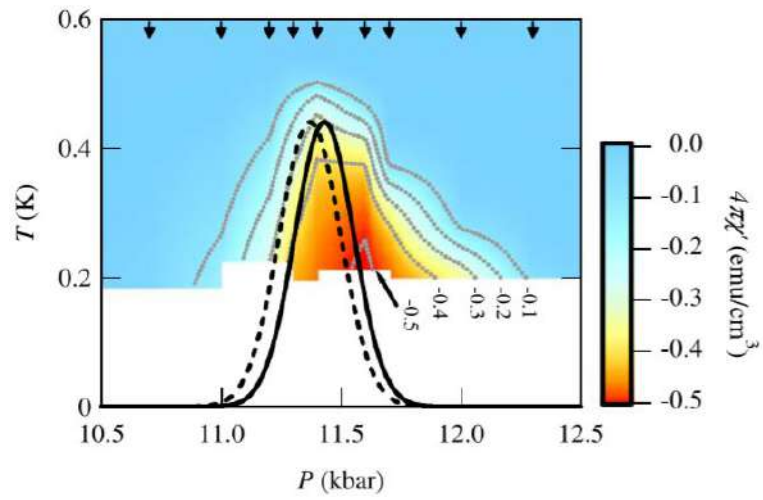


図 1.13: ac 磁化率の実部のカラースケール相図 [26]

は T_{SC} から見積もられるパウリリミット ($H_{\text{P}} \sim 1.86T_{\text{SC}}$) よりも大きく上回ることから、スピン三重項超伝導と考えられる。

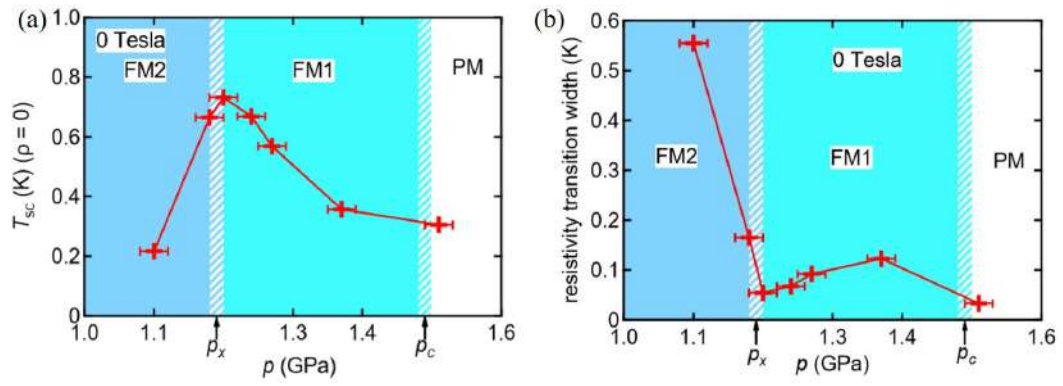


図 1.14: (a) 電気抵抗率のゼロ抵抗温度の圧力依存性 (b) 超伝導転移温度幅の圧力依存性 [27]

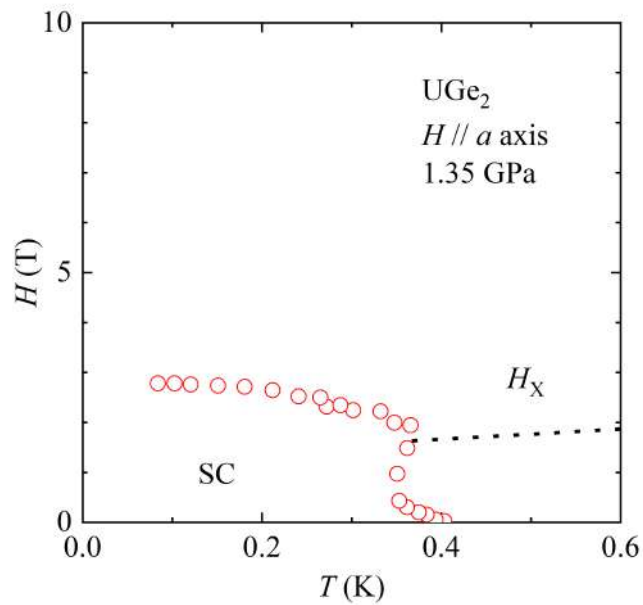


図 1.15: 上部臨界磁場 H_{C2} の温度依存性 [28]

1.2.6 NQR/NMR 測定

UGe₂ はパウダー試料を用いた圧力下の ⁷³Ge-核四重極共鳴法 (nuclear quadrupole resonance NQR)/NMR 測定が行われている。しかし現在のところ単結晶試料を用いた NMR 測定の成功は報告がなされていない。

図 1.16 はパウダー試料で測定された $P = 1.9, 1.41, 1.24, 1.2, 1.17$ GPa の ⁷³Ge-NQR スペクトルである [29]。 $P = 1.9$ GPa は 4.2 K で測定されており、常磁性相のスペクトルである。常磁性相のシミュレーションが行われており、得られた四重極周波数 ν_Q 非対称パラメータ η は表 3.1 に示す。内部磁場の大きさによりスペクトルが劇的に変化していることから $P = 1.41$ GPa は FM1 相、 $P = 1.17$ GPa では FM2 相の信号であるとわかる。一方で P_X 近傍の $P = 1.24, 1.20$ GPa では相分離がおきていることが示唆されている。FM1 相と FM2 相の割合はそれぞれ 9:1、7:3 と見積もられ、図中の赤の点線は相分離を考慮したシミュレーションの結果である。

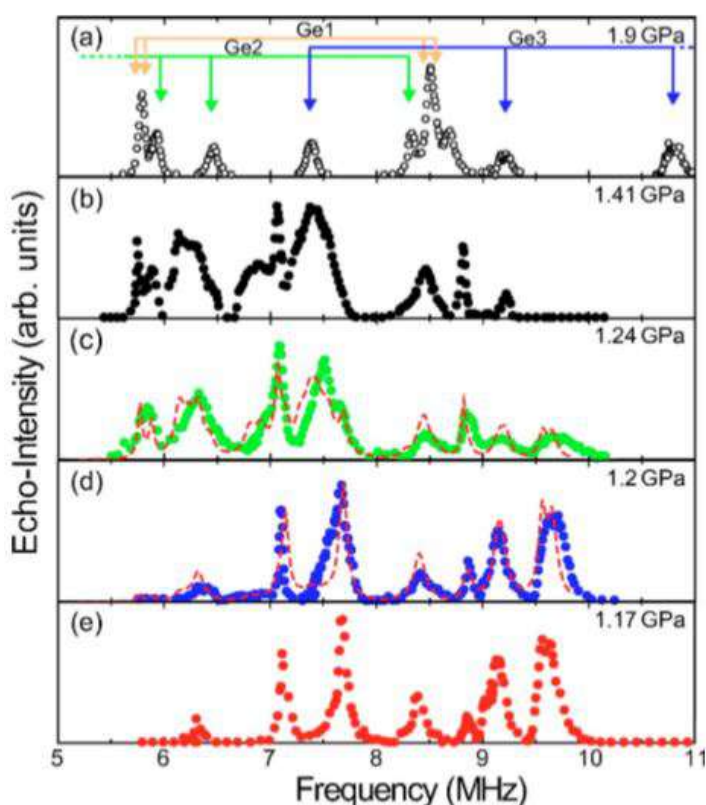


図 1.16: $P =$ (a)1.9 (b)1.41(c)1.24(d)1.2 (e)1.17 GPa の ⁷³Ge-NQR スペクトル [29]

図 1.17 は $P = 1.17, 1.2, 1.24, 1.41$ GPa におけるスピン格子緩和率 $1/T_1$ の温度依存性を示している [29]。強磁性状態から超伝導転移による $1/T_1$ の減少がみられており強磁性と超伝導の微視的な共存が確認できる。 $P = 1.17, 1.2, 1.24,$

表 1.1: 先行研究の各 Ge サイトの ν_Q, η [29]

site	ν_Q (MHz)	η
Ge1	2.297	0.953
Ge2	3.389	0.680
Ge3	3.539	0.720

1.41 GPa で見積もられた超伝導転移温度はそれぞれ 0.45 K、0.55 K、0.75 K、0.25 K である。FM1 と FM2 の相境界よりも FM2 相側の 1.24 GPa で超伝導転移温度が高くなり、FM1 相の超伝導転移温度は急激に減少している。超伝導転移する直前まで $T_1 T \sim$ 一定の振る舞いをしており、 T_{SC} 直下で多くの BCS 超伝導体に見られるコヒーレンスピークはみられていない。 $T < T_{SC}$ で $1/T_1 \propto T^3$ に近い温度依存性を示しているためラインノード型の超伝導ギャップをもつ異方的超伝導であると考えられる。

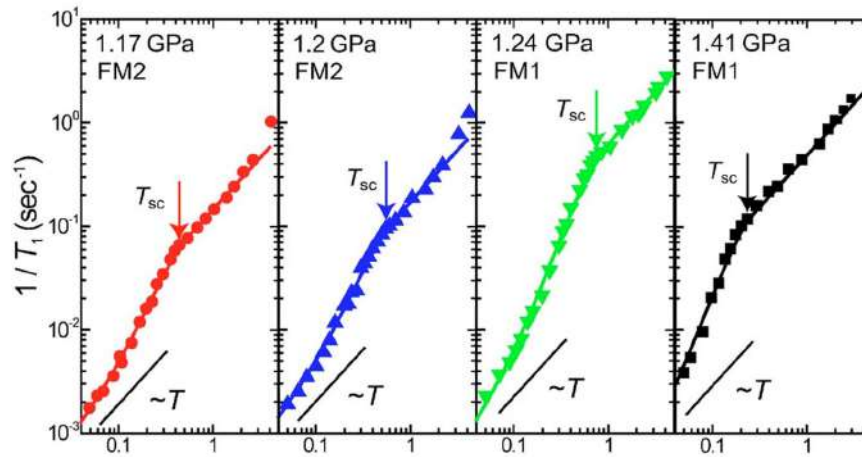


図 1.17: $P =$ (a)1.17 (b)1.2(c)1.24(d)1.41 GPa における $1/T_1$ の温度依存性 [29]

1.3 URhGe

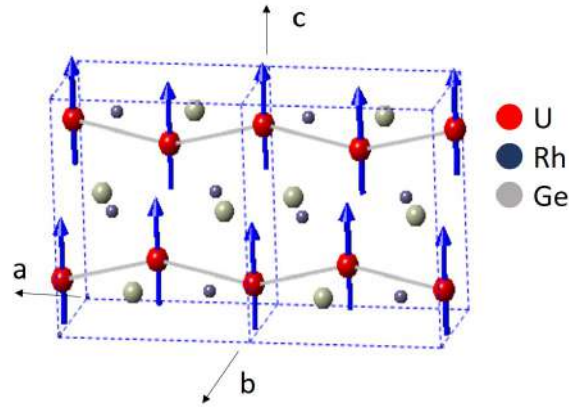


図 1.18: URhGe の結晶構造

URhGe は図 1.18 に示すような TiNiSi 型直方晶 (空間群 $Pnma$) の結晶構造を持つ。U 原子は a 軸方向にジグザグ鎖構造を形成している。常圧で $T_{\text{Curie}} = 9.5$ K で圧力印加で強磁性転移温度は単調に増加する。

図 1.19 は結晶軸方向に磁場をかけたときの $T = 0$ K に外挿した磁化曲線である [31]。磁化容易軸は c 軸で秩序モーメントは $0.42 \mu_{\text{B}}/\text{U}$ でありゼロ磁場ではイジング型の異方性を持つ。しかし磁場を b 軸にかけたとき磁化は磁場に比例して増大し 12 T で急激な増大を示す。

また常圧で 0.25 K 以下で超伝導を示す。最低温度 40 mK で測定された磁場下 ($H_0//b$) の電気抵抗が図 1.20 である [6]。2 T 付近で一度超伝導相が消失するがさらに磁場を加えることで超伝導が再度発現する。この超伝導はリエントラント超伝導と呼ばれ、磁化が急激に増加した磁場 ($H_{\text{R}} = 12$ T) の付近で発現することが明らかになっている。

図 1.21 は b 軸方向に磁場をかけた時の磁場温度相図である [32]。SC は超伝導状態、RSC はリエントラント超伝導状態を表している。PPM (polarized paramagnetism) は b 軸方向に磁気モーメントの向きが向いている状態である。ゼロ磁場で発現する超伝導よりもリエントラント超伝導の転移温度が高く強磁性転移は b 軸方向の磁場で転移温度が下がり H_{R} で急激に抑えられる。このとき熱電能測定や NMR 測定から低温で 1 次相転移に変わっていると結果が得られており [33, 34]、磁場による強磁性量子相転移が存在すると考えられている。

図 1.22 は $H//a, b, c$ 軸方向の比熱から見積もられた電子比熱係数の磁場依存性である [31]。 $H//a$ 軸ではほぼ一定値をとり $H//c$ 軸ではゼロ磁場から単調に減少している。一方で $H//b$ 軸では H_{R} でピークを持っており、 H_{R} で磁気ゆらぎが発達していることを示唆している。実際に NMR 測定からは H_{R} 近傍で磁気ゆらぎが増大することが報告されている [34, 35]。

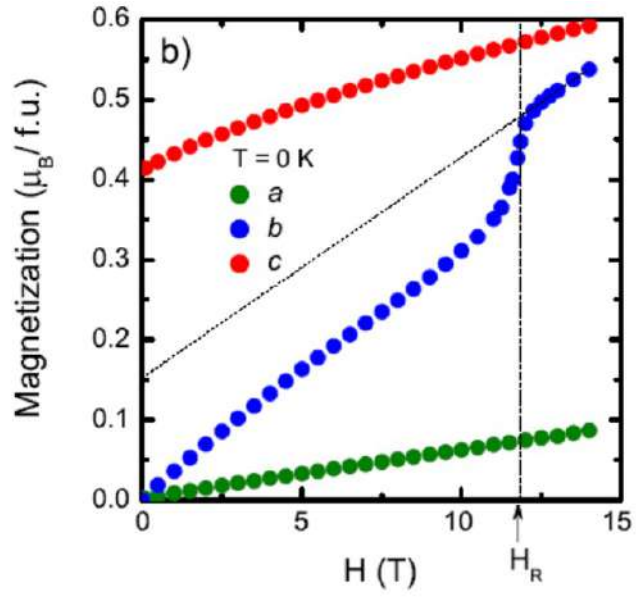


図 1.19: 磁化曲線 ($H_0//a, b, c$) [31]

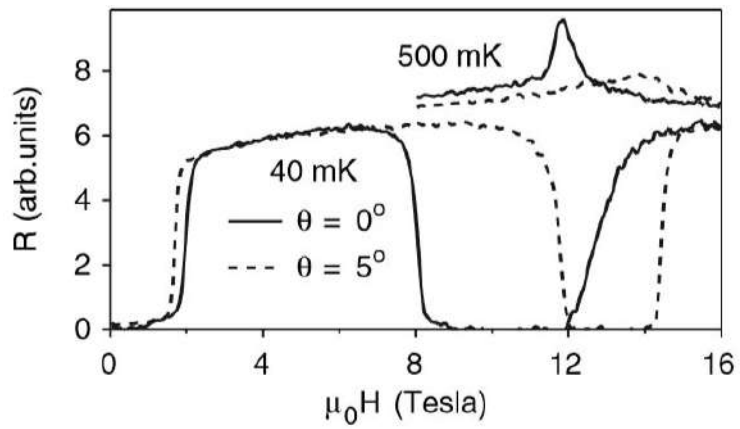


図 1.20: $H_0//b$ の電気抵抗 [6]

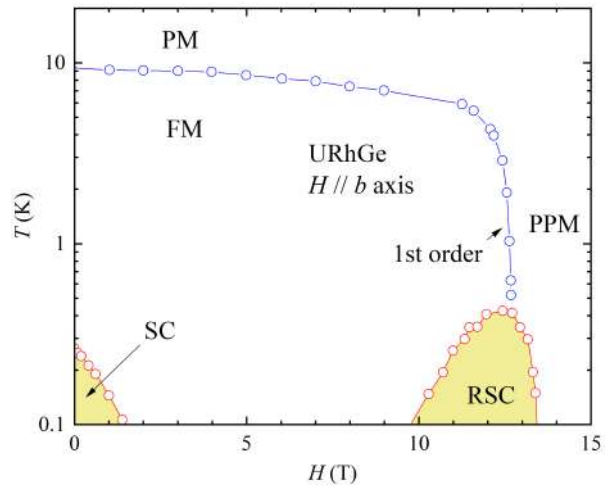


図 1.21: URhGe の磁場温度相図 ($H_0 // b$) [32]

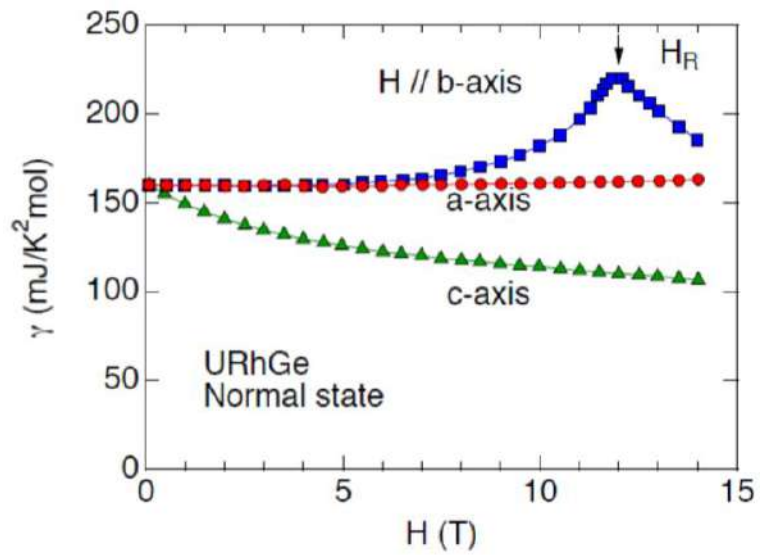


図 1.22: $H // a, b, c$ 軸方向の電子比熱係数の磁場依存性 [31]

1.4 UCoGe

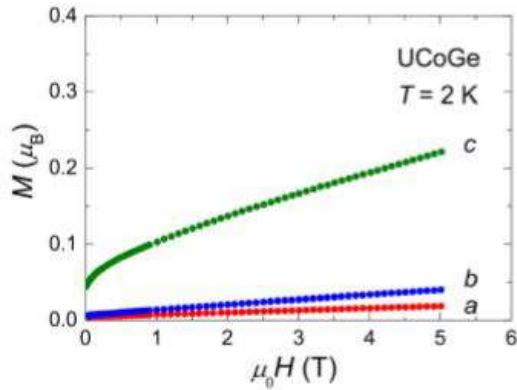


図 1.23: $T = 2$ K における結晶軸方向の磁化曲線 [36]

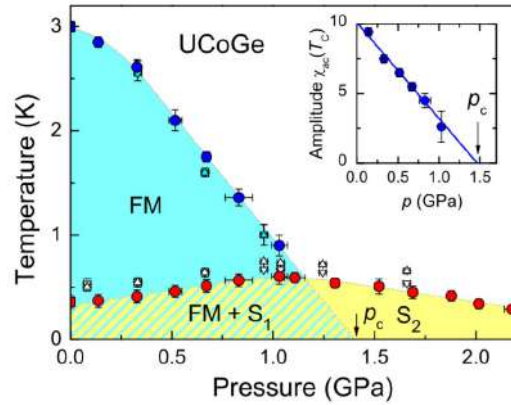


図 1.24: 温度圧力相図 [8]

UCoGe は URhGe と同じ TiNiSi 型直方晶 (空間群 $Pnma$) の結晶構造を持つ。常圧でキュリー温度は $T_{\text{Curie}} = 2.5$ K と強磁性超伝導体の中で最も小さい [7, 36]。図 1.23 は $T = 2$ K における各結晶軸方向の磁化曲線を示す [36]。非常に大きな磁気異方性を持ち、磁化容易軸は c 軸方向で秩序モーメントはおよそ $0.07 \mu_B/\text{U}$ と見積もられる。図 1.24 は UCoGe の温度圧力相図である [8]。圧力印加により強磁性転移は抑えられおよそ 1.0-1.5 GPa で消失する [8, 37]。 ^{59}Co -NQR によるスペクトルから常圧の強磁性転移温度近傍で相分離が確認されており、常圧ですでに 1 次相転移であることが示唆されている [38]。超伝導転移温度はおよそ 0.7 K で圧力をあげると緩やかなピークを持ち 1 GPa を過ぎ常磁性相においても超伝導を示す。

図 1.25 に常圧の電気抵抗率から求めた結晶軸方向に磁場をかけた H_{C2} の温度依存性を示す [39]。磁化容易軸方向の c 軸に磁場を少しでもかけると超伝導が急激に抑制されることが分かる。一方で磁化困難軸の a 、 b 軸にかけると 15 T 以上の磁場でも超伝導は消失しない。特に $H_0//b$ の場合 5 T まで a 軸と同じ振る舞いだが 5 T 以上の磁場により一度転移温度が上昇し維持したのちに減少している。似た振る舞いが UGe_2 の磁化容易軸方向の上部臨界磁場でみられている。

UCoGe では常圧で超伝導を示し、NMR に適した核種の ^{59}Co を有しているため NMR・NQR 測定を通じて強磁性と超伝導の相関や超伝導状態の物性を調べるのに適しており精力的に測定が行われた。

図 1.26 は単結晶試料で測定された NQR による $1/T_1$ (色抜き印) と結晶軸方向に磁場をかけた NMR による $1/T_1$ (色付き印) の温度依存性である [40]。また参照物質として YCoGe の $1/T_1$ の測定も行われた。 T^* は高温で局在モーメント的な描像から低温への遍歴描像への移り変わりを特徴づける温度である。

NQR 測定からは 10 K 付近から強磁性転移に伴う臨界ゆらぎにより $1/T_1$ が増大

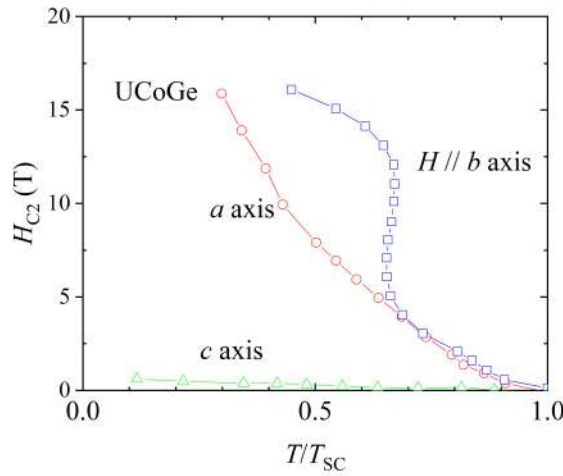


図 1.25: 結晶軸方向に磁場をかけた H_{C2} の温度依存性 [39]

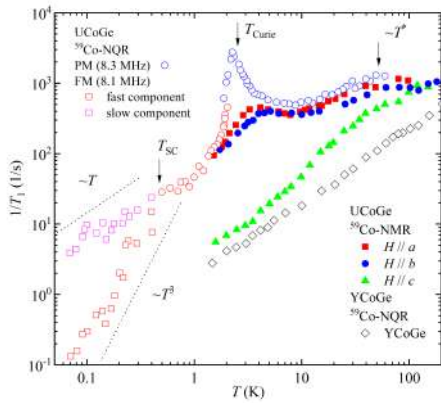


図 1.26: 結晶軸方向に磁場をかけた NMR 及び NQR による $1/T_1$ の温度依存性 [40]

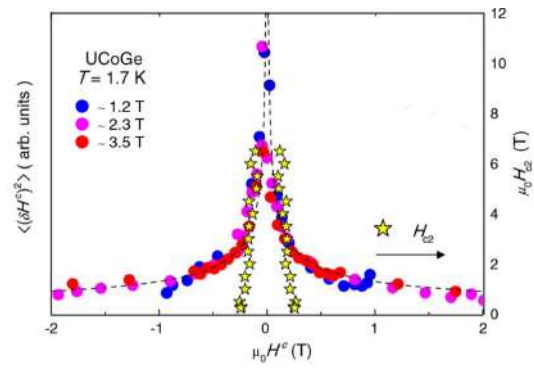


図 1.27: c 軸方向のゆらぎと H_{C2} の c 軸方向の磁場依存性 [41]

し、転移後急激に減少する。超伝導転移温度以下では T_1 は 2 成分でフィットでき短い成分 ($\sim T$) と長い成分 ($\sim T^3$) が同程度の比で現れる。UGe₂ と同様に超伝導転移以下で $1/T_1 \propto T^3$ の振る舞いがみられラインノードが存在することが期待される。参照物質の YCoGe は U の $5f$ 電子の寄与を除くとバンド構造は UCoGe と似ているが、強磁性転移や超伝導転移は起こさず広い温度領域で $T_1 T \sim \text{一定}$ のため強磁性も超伝導も U の $5f$ 電子に起因すると考えられる。

NMR 測定では $1/T_1$ は印加磁場に垂直方向の磁気ゆらぎを反映する。そのため単結晶試料に各結晶軸方向に磁場を加えることで各軸成分の磁気ゆらぎを知ることができる。 $H_0 // c$ の $1/T_1$ 、つまり ab 面内の磁気ゆらぎはほかの軸に磁場をかけた場合の $1/T_1$ より小さい値をとる。このことから磁気ゆらぎに関しても c 軸方向

の強いイジング異方性を持っていることが確認された。

図 1.27 は $T = 1.7 \text{ K}$ で測定された T_1 から求めた c 軸方向の磁気ゆらぎ $\langle (\delta H^c)^2 \rangle$ および a 軸方向の上部臨界磁場 H_{C2} の c 軸方向の磁場 $\mu_0 H^c$ 依存性を示す [41]。点線は $\langle (\delta H^c)^2 \rangle \propto (H^c)^{-1/2}$ の関係を表している。 c 軸方向の磁気ゆらぎが大きい領域で超伝導は発現し、 c 軸方向の磁場によって磁気ゆらぎも超伝導も抑制されている。このことから c 軸方向の磁気ゆらぎは超伝導と相関を持つことが示されている。

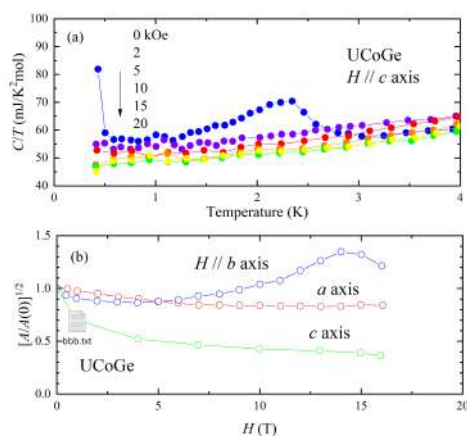


図 1.28: (a) 比熱 ($H // c$ 軸) の温度依存性 (b) A 係数の磁場依存性 [28]

c 軸方向の磁場によって c 軸方向の磁気ゆらぎが抑制される振る舞いは電子比熱係数や A 係数の磁場依存性からも明らかにされている [28]。図 1.28(a) に $H // c$ 軸方向の C/T の温度依存性を示す [28]。低温の比熱の絶対値は磁場を印加することによって減少しているため電子比熱係数も磁場により減少していると考えられる。 $H // c$ 軸方向の A 係数においても磁場によって抑制される振る舞いを見せる。

1.5 強磁性超伝導体の共通の特徴

この節では前述した強磁性超伝導体の共通点を挙げる。

- U系化合物でありUの5*f*電子が強磁性と超伝導を担っている。
- 結晶構造は直方晶である。ただし空間群は $UGe_2: Cmmm$ 、 $URhGe \cdot UCoGe: Pnma$ と異なる。
- U原子はジグザグ鎖構造を持っている。すべて*a*軸方向に伸びている。
- 低温で遍歴的な振る舞いを見せており、秩序モーメントは小さい(UGe_2 の超伝導が発現する圧力(FM1相)の秩序モーメントは $0.9 \mu_B/U$)。
- 磁化の磁気異方性が比較的大きくイジング型の異方性をとる。
- 外部パラメータは異なるが強磁性量子相転移近傍で超伝導が発現もしくは増強される。
- 上部臨界磁場のが特徴的な振る舞いを示し、磁場によって超伝導転移温度が大きくなったり、一度消失した超伝導が再び発現する。

一方で大きな違いとしては温度圧力相図が挙げられ、物質により非常にバラエティーに富んでいる。

1.6 関連物質

1.2-1.4 では強磁性量子相転移近傍で超伝導が発現する物質の紹介を行ったが、本節ではその他の U 系強磁性体で強磁性量子相転移の存在が報告されている物質および期待できる物質の紹介を行う。

1.6.1 U_3P_4

U_3P_4 は常圧で $T_C = 138$ K の強磁性体で [42]、結晶構造は体心立方晶（空間群は $I\bar{4}3d$ ）で空間反転対称性をもたない。秩序モーメントは $1.34 \mu_B/U$ でその磁気モーメントは $\langle 111 \rangle$ 方向に cant している報告がなされている [43]。

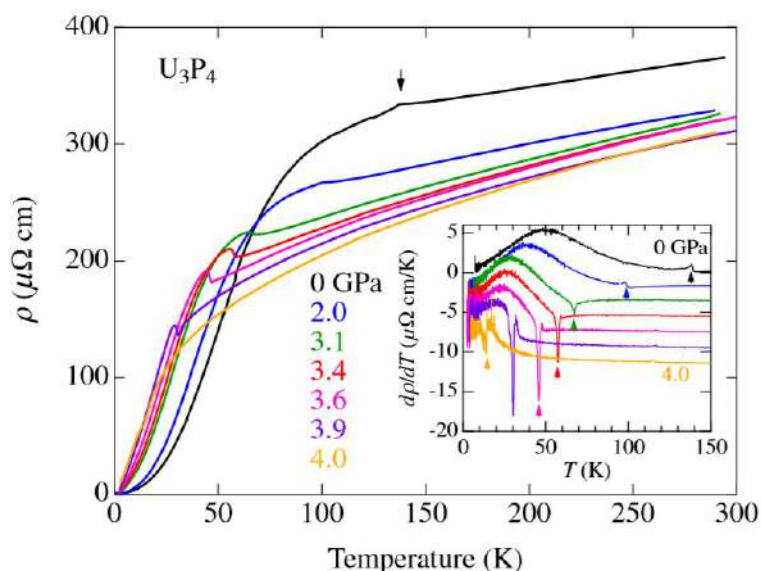


図 1.29: 圧力下の電気抵抗率の温度依存性。挿入図は $d\rho/dT$ の温度依存性 [44]

図 1.29 は常圧から 4.0 GPa までの電気抵抗率の温度依存性と $d\rho/dT$ の温度依存性を示している [44]。圧力印加により強磁性転移は単調に減少しており、 $d\rho/dT$ での強磁性転移の異常は 3.1 GPa 以上でより明確に負のピークとして現れている。図 1.4 のように $d\rho/dT$ の負のピークは UGe_2 においても 1 次転移の強磁性転移の圧力で見られている。

図 1.30 は電気抵抗率および ac 磁化率から求めた強磁性転移温度の圧力依存性である [44]。破線と点線はそれぞれ $T_C^2 \sim |P - P_C|$ と $T_C^{4/3} \sim |P - P_C|$ を表している。 T_C は 4.0 GPa で絶対零度に達している。 $P > 1.5$ GPa で $T_C \sim |P - P_C|^{1/2}$ の関係にあることが挿入図からわかる。この関係式は P_C 近くの 1 次転移の強磁性相転移で成り立つことが理論的に示されている [45]。およそ 2 GPa 以下では転移温度は

$T_C^{4/3} \sim |P - P_C|$ に従っており、これは3次元の強磁性体でみられるスピンゆらぎによる特徴的な圧力依存性である [45]。

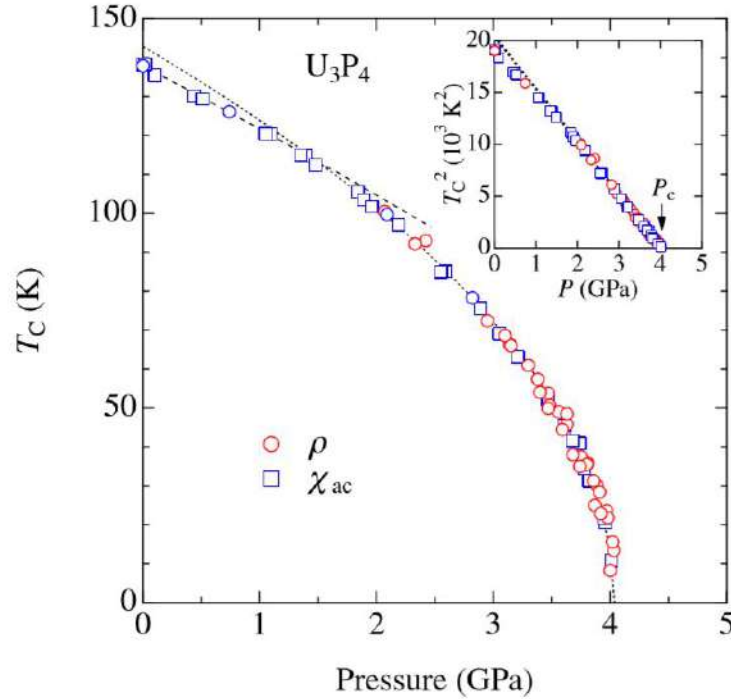


図 1.30: 電気抵抗率および ac 磁化率から求めた強磁性転移温度 [44]

図 1.31 は $T < 4$ K の温度領域で電気抵抗率を $\rho(T) = A_n T^n + \rho_0$ でフィットした時のベキ n の圧力依存性である。 $P < 3.1$ GPa では $n = 2$ を示しているが $P > 3.1$ GPa で 2 からはずれていき臨界圧の P_C で $n = 5/3$ の値を示す。 $T^{5/3}$ の温度依存性は3次元の強磁性スピンゆらぎが存在することを示唆する [46]。そのため強磁性量子相転移近傍ではゆらぎが残っている弱い1次相転移であることが示唆される。 P_C 以上でベキ n は増大し $n = 2$ に再び到達すると考えられる。

図 1.32 は圧力下の ac 磁化率の温度依存性である [44]。常圧では2次転移のときにみられる λ 型の大きなピークをもっているが、圧力印加でピークの高さは減少する。3.7 GPa で λ 型のピークが消えステップ型の異常がみられているため、1次転移に切り替わっていると考えられる。この ac 磁化率とホール効果で TCP は $P_{TCP} = 3.8$ GPa、 $T_{TCP} = 32$ K にあると見積もられている。

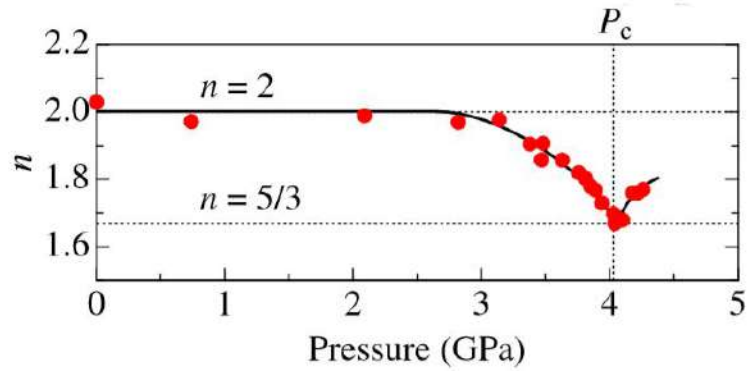


図 1.31: $T < 4$ K における電気抵抗率のべき n の圧力依存性 [44]

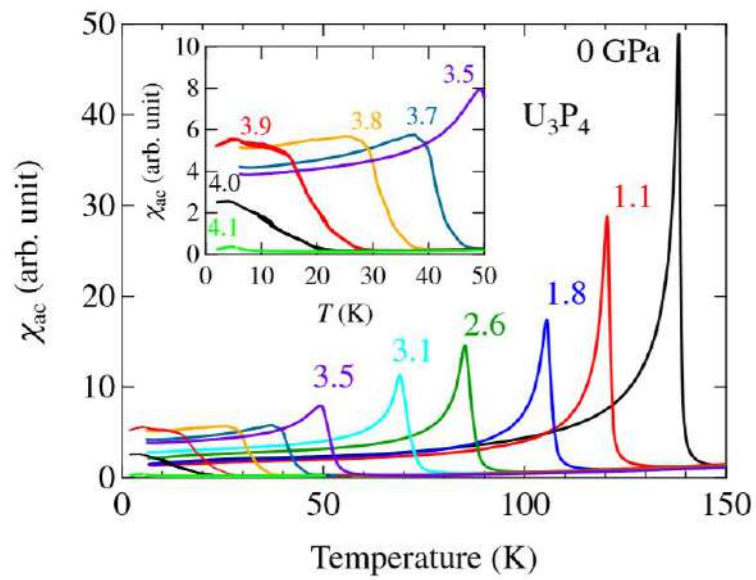


図 1.32: 圧力下の ac 磁化率の温度依存性 [44]

1.6.2 URhAl

遍歴強磁性体 URhAl は常圧で $T_C = 25\text{-}27\text{ K}$ で強磁性モーメントはおよそ $0.9\mu_B/U$ と報告されている [47, 48]。六方晶 ZrNiAl 型の結晶構造をしており c 軸方向の強いイジング型の磁気異方性を持つ。

図 1.33(a) は 2 つのサンプルで測定した圧力下電気抵抗率から求めた強磁性転移温度の圧力依存性である。圧力印加により強磁性転移が突如消失し、その臨界圧はおよそ $P_C \sim 5.2\text{ GPa}$ である。図 1.33(b) に A 係数と残留抵抗 ρ_0 の圧力依存性を示す。低圧では A 係数は非常に小さいが P_C 近傍で急激に増大し、 $5.2\text{-}5.5\text{ GPa}$ で最大となり臨界圧でのゆらぎの増大が示唆される。一方で ρ_0 は P_C にむかって上昇し P_C よりも小さい 4.8 GPa でステップ型の減少を示す。図 1.33(c) は電気抵抗率の T^2 フィットに従う最高温度 T^* の圧力依存性である。 P_C より低圧側では $2\text{-}3\text{ K}$ であるが P_C で最も小さくなりおよそ 0.4 K となる。 P_C より高圧では緩やかに高くなっている。赤線は $T^*(P) \sim (P - P_C)^{3/2}$ を示しており、2 次相転移の強磁性量子臨界点におけるスピンゆらぎ理論で予測される T^* の圧力依存性である [49]。URhAl の T^* は $T^*(P) \sim (P - P_C)^{3/2}$ の振る舞いと異なり $P \rightarrow P_C$ で T^* は 0 にならないため、URhAl の強磁性量子相転移は 1 次相転移と考えられる。また、磁場下で測定された $A(H)$ と $\rho_0(H)$ のピークの磁場依存性をゼロ磁場に外挿することで TCP の圧力は $4.8\text{-}4.9\text{ GPa}$ と見積もられている。

図 1.34 に電気抵抗率の温度依存性のベキ n の圧力依存性を示す。ゼロ磁場では臨界圧近傍で $n = 2$ から外れ、急激に減少し $n = 5/3$ に近づく振る舞いがみられる。

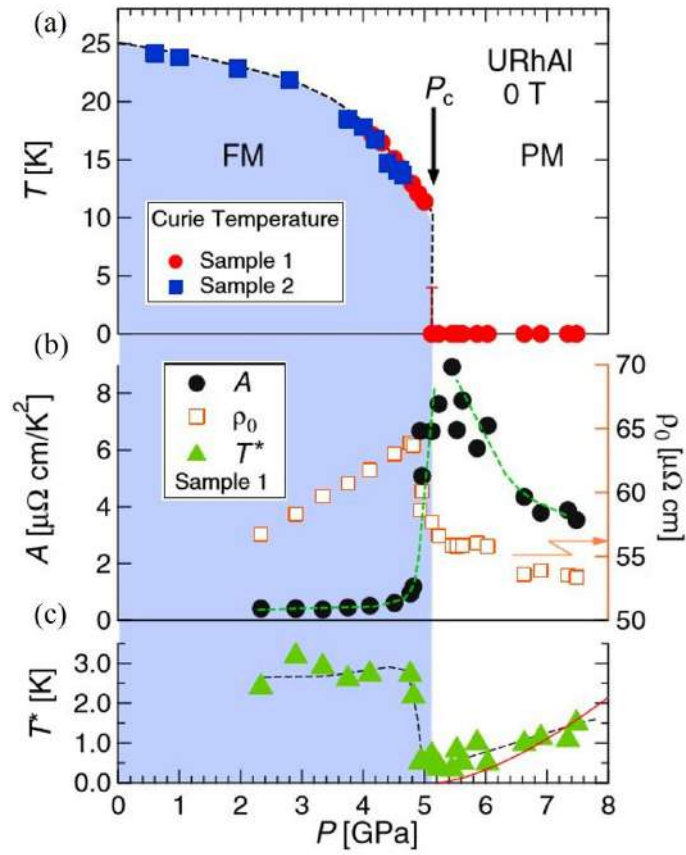


図 1.33: (a) 圧力下電気抵抗率から求めた強磁性転移温度 (b) A 係数と残留抵抗 ρ_0 の圧力依存性 (c) フェルミ液体に従う最高温度 T^* の圧力依存性 [48]

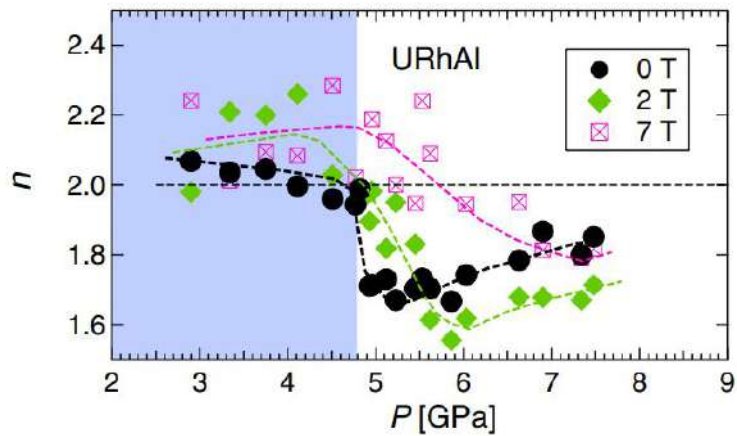


図 1.34: 電気抵抗率の温度依存性のベキ n の圧力依存性 [48]

1.6.3 U_3Pt_4

U と Pt の化合物は、重い電子系超伝導体として有名な UPt_3 のほかに UPt 、 UPt_2 、 UPt_5 がこれまでに発見されており、物性測定も行われている。一方 Th-Pt 系については結晶構造や電子状態についての研究が進んでいなかったため、Brisset ら Th-Pt 系や U-Pt 系の状態図の再研究を行ったところ A_3Pt_4 ($A = Th, U$) の多結晶の作成に成功した [50]。以下は Brisset らが行った多結晶試料の測定を紹介する。

結晶育成及び結晶構造

図 1.35 に U-Pt 系の状態図を示す。Brisset らは UPt と UPt_2 の間の割合でできる物質を調べている際 UPt と UPt_2 と異なる物質が得られた。SEM-EDS (走査型電子顕微鏡) の解析から U と Pt の比が 43:57 と求められたため U_3Pt_4 と予測し、XRD で調べたところ三方晶 Pu_3Pd_4 型 (空間群 $R\bar{3}$) と同じ結晶構造であることを明らかにした (図 1.35)。格子定数は $a = 13.248 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.1617 \text{ \AA}$ である。

表 1.2: U_3Pt_4 の原子サイトの Wyckoff letter および局所対称性

サイト	Wyckoff letter	局所対称性
U	$18f$	1
Pt1	$3a$	$\bar{3}$.
Pt2	$3b$	$\bar{3}$.
Pt3	$18f$	1

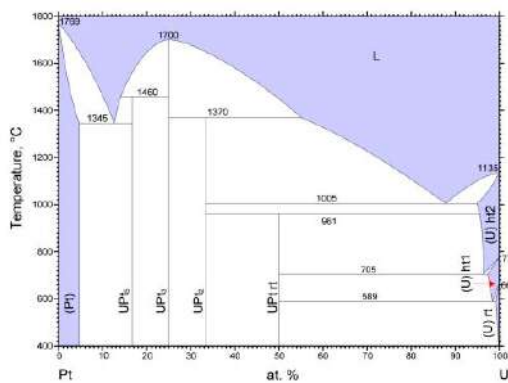


図 1.35: U-Pt 系の状態図 [51]

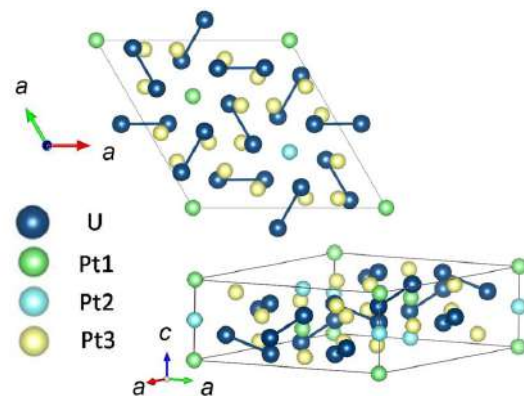


図 1.36: U_3Pt_4 の結晶構造

物性測定

図 1.37 に $T = 2$ K の磁化曲線を示す。ヒステリシスループがみられているため強磁性体であると考えられる。5 T までの磁場では磁化が飽和せず上昇することが報告されている。図 1.38 は逆磁化率の温度依存性を示し、赤線は高温でフィットしたキュリーワイス曲線である。フィットで得られたキュリー定数は $C = 2.31$ $\text{m}^3 \text{K mol}^{-1}$ となりここから見積もられる有効磁気モーメント $\mu_{\text{eff}} = 2.21 \mu_{\text{B}}$ で U^{3+} 及び U^{4+} イオンの局在モーメント $3.62 \mu_{\text{B}}$ 、 $3.58 \mu_{\text{B}}$ より小さな値をとる。

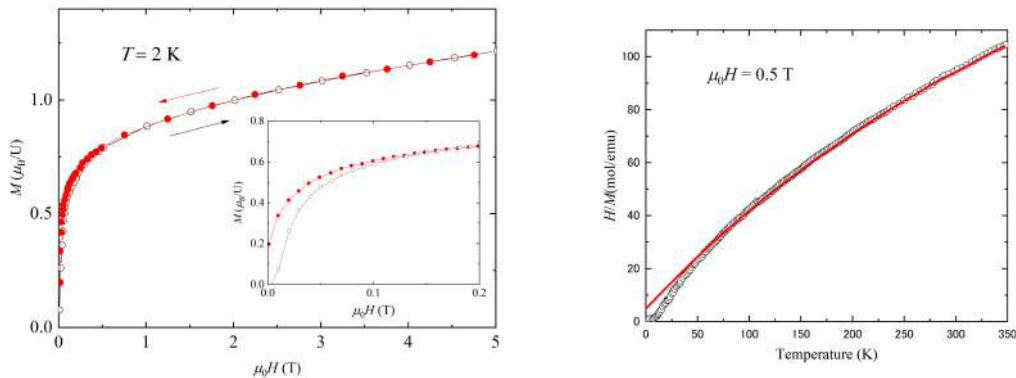


図 1.37: $T = 2$ K における磁化曲線 [50] 図 1.38: 逆磁化率の温度依存性 [50]

図 1.39 は異なる周波数での ac 磁化率を示している。6.5 K に鋭いピークが現れている。図 1.40 は U_3Pt_4 と Th_3Pt_4 の比熱の温度依存性、挿入図は C_{P}/T の T^2 依存性を示している。図中の T_{C} は ac 磁化率の転移温度を示している。 C_{P}/T ではブロードな比熱のとびがみられる。 U_3Pt_4 の比熱から格子の寄与を引くために Th_3Pt_4 の比熱を差し引き、1 ウラン原子あたりの電子比熱係数を見積もると $\gamma = 246 \text{ mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ となり重い電子系の物質であることが報告されている。

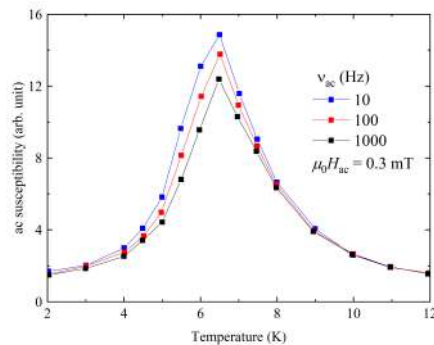


図 1.39: ac 磁化率の温度依存性 [50]

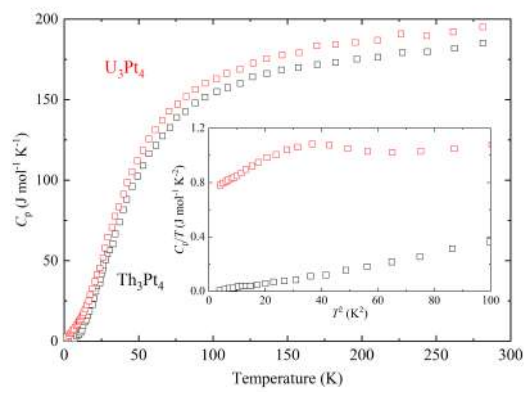


図 1.40: 比熱の温度依存性 挿入図: C_p/T の T^2 依存性 [50]

第2章 目的と方法

強磁性量子相転移近傍で発現する奇妙な物性として異方的超伝導の発現があげられる。この超伝導は強磁性と微視的に共存していることが実験的に明らかになっており、その超伝導発現機構について現在も精力的に研究が行われている。超伝導発現機構の研究では磁気ゆらぎが一つのキーワードとなり磁気ゆらぎを観測することのできる核磁気共鳴法 (NMR) 及び核四重極共鳴法 (NQR) が有効である。序論でも述べた通り、NMR 測定に適した核を持つ強磁性超伝導体 UCoGe では磁化容易軸方向のイジング型の異方性をもつ磁気ゆらぎが観測されており、その磁気ゆらぎが抑制されるところで超伝導も抑制されることから磁気ゆらぎと超伝導にプラスの相関があることが示唆されている。しかしながら、その磁気ゆらぎと超伝導の相関についてはすべての強磁性超伝導体で確認されたことではないため、包括的な強磁性超伝導体の理解においても UCoGe だけでなく他の強磁性超伝導体の磁気ゆらぎについても調べる必要がある。

我々が本研究で研究対象にしている UGe_2 は強磁性相にさらに相転移をもち、その相転移が消失する圧力で超伝導転移温度が最も高くなる興味深い物性を持つが、NMR 測定を行うためには ^{73}Ge をエンリッチした試料が必要なため NMR、NQR の報告は少ない。報告されている NQR 測定の結果からは磁気揺らぎの異方性や T_X での磁気揺らぎの詳細はまだ明らかにされていない。そこで、本研究の目的は NQR や NMR を用いて UGe_2 の磁気揺らぎの詳細を微視的に明らかにすることとした。

また、新規の強磁性超伝導体を見つけることにより強磁性超伝導体の理解を深めるアプローチも試みた。具体的には序論で紹介した遍歴強磁性体 U_3Pt_4 の強磁性量子相転移と超伝導の探索である。 U_3Pt_4 は電子比熱係数が $\gamma = 246 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ と大きく電子相関が強いことが期待される。また強磁性転移温度が低い ($T_{\text{Curie}} \sim 6.5 \text{ K}$) ため圧力印加により強磁性転移を抑えることができれば比較的小さい圧力で強磁性量子相転移を迎えることができると期待できる。

先行研究では多結晶試料のみで測定がされていたので、単結晶試料を東北大学金属材料研究所で作成し磁気的な測定で違法性を調べる。また、圧力効果による強磁性転移温度の測定にはインデンター型圧力セルを用いた圧力下電気抵抗率測定を行う。

第3章 実験原理

3.1 NMR

NMR(Nuclear Magnetic Resonance)とは核スピンを介して、周囲の電子や磁気状態を明らかにしていく実験手段である。ここで述べる内容は [52],[53] を参考にしている。

3.1.1 NMRの原理

原子の質量数と原子番号がどちらも偶数の時は核スピンを持たず、質量数が偶数で原子番号が奇数の時は整数の核スピン I を、質量数が奇数の時は半整数の核スピン I を持つ。核磁気モーメントを μ_n とすると μ_n と I の間には、

$$\mu_n = \gamma_n \hbar I \quad (3.1)$$

の関係があり、 γ_n は磁気回転比で核固有の値を持つ。外部磁場 H_0 下でのゼーマンハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_Z = -\mu_n \cdot H_0 \quad (3.2)$$

であり、エネルギー固有値は、 H_0 の方向を z 軸として

$$E_m = -\gamma_n \hbar H_0 m \quad (m = I, I-1, \dots, -I+1, -I) \quad (3.3)$$

となり、エネルギー準位は $2I+1$ 本に分裂する (図 3.1)。よって隣り合う準位間のエネルギー差は

$$\Delta E = \gamma_n \hbar H_0 \quad (3.4)$$

である。このエネルギー差に等しい振動磁場 ($E = \hbar\omega_0$) を外部磁場の垂直方向に照射することで共鳴吸収が起こる。その共鳴条件は式 (3.4) から

$$\omega_0 = \gamma_n H_0 \quad (3.5)$$

である。しかし実際にはこの共鳴周波数でデルタ関数型のスペクトルは得られず、その理由として原子核位置に内部磁場 H_{loc} が発生しスペクトルに幅が生じる。この内部磁場は時間的に揺らいでおり

$$H_{loc}(t) = \langle H_{loc} \rangle + \delta H(t) \quad (3.6)$$

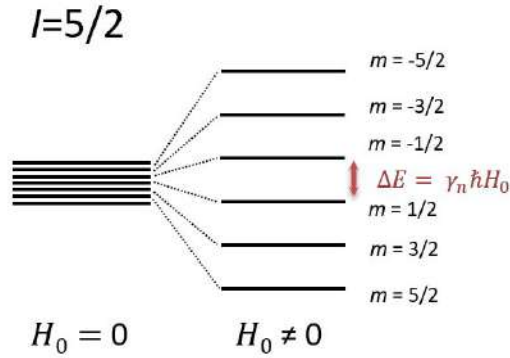


図 3.1: $I = 5/2$ の場合のゼーマン分裂

と表される。第 1 項は静的な局所磁場を与える項で $\langle \mathbf{H}_{loc} \rangle = \Delta \mathbf{H}$ と表すとこの $\Delta \mathbf{H}$ はナイトシフトの原因となる。第 2 項の $\delta \mathbf{H}(t)$ はスピン-格子緩和率 $1/T_1$ の主な原因になる。

3.2 NQR

原子核は $I \geq 1$ の場合磁気モーメントに加え電気四重極モーメント Q を持つ。この電気四重極モーメントと陽子の電荷 e の積で表せる電気四重極能率 eQ と周辺の電荷が作る電場勾配との相互作用 (電気四重極相互作用) により、核スピンのエネルギー状態を分裂させ外部磁場なしで共鳴吸収することができる。これを NQR (Nuclear Quadropole Resonance) という。

3.2.1 NQR の原理

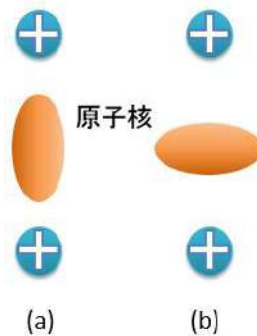


図 3.2: NQR の概略図

$I=1/2$ の場合、原子核内の電荷分布が球対称になるため電気四重極モーメントを持たない。 $I \geq 1$ の場合、電荷分布が球対称からずれて形が回転楕円形になる。図 (3.2) のように原子核近傍に電荷があるとクーロンエネルギーは (b) の方が下がる。そのため磁場がなくてもスピンの縮退が図 (3.3) のように解ける。

四重極相互作用のハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[(3I_z^2 - I^2) - \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (3.7)$$

である。ここで η は非対称パラメータで、電場勾配テンソルの主軸成分 V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} (ただし $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$) を用いると、

$$\eta = \frac{|V_{yy}| - |V_{xx}|}{|V_{zz}|} \quad (0 \leq \eta \leq 1) \quad (3.8)$$

で定義される。簡単のため $\eta = 0$ を考えると式 (3.7) のエネルギー固有値は

$$E_m = \frac{h\nu_Q}{6} \{3m^2 - I(I+1)\} \quad (3.9)$$

となる。ここで ν_Q は四重極周波数と呼ばれ、

$$\nu_Q = \frac{3e^2 q Q}{h2I(2I-1)} \quad (3.10)$$

である。例として $I=5/2$ の場合、 $\Delta E_{\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2}$ および $\Delta E_{\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2}$ は

$$\Delta E_{\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2} = 2\hbar\nu_Q, \quad \Delta E_{\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2} = \hbar\nu_Q \quad (3.11)$$

となる。このエネルギー差に対応する振動磁場を照射することで共鳴吸収が起こり、NQR スペクトルが得られる。

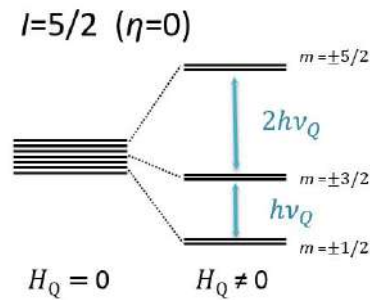


図 3.3: $I=5/2$ の場合の四重極分裂

3.3 四重極相互作用がある場合のNMRスペクトル

静磁場下 H_0 で四重極相互作用がある場合を考える。簡単のために軸対称の電場勾配を仮定すると

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q \\ &= -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{H}_0 + \frac{h\nu_Q}{6} \{3I_z^2 - I(I+1)\}\end{aligned}\quad (3.12)$$

以下では静磁場の方向と電場勾配の最大主軸のなす角を θ とする (図 3.3)。

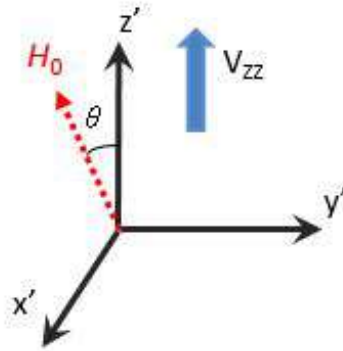


図 3.4: 電場勾配の主軸 z', y', x' と外部磁場方向の関係

3.3.1 $\mathcal{H}_Z \gg \mathcal{H}_Q$ の場合

\mathcal{H}_Z が \mathcal{H}_Q より大きく、 \mathcal{H}_Q が摂動として扱える場合を考える。このとき、それぞれのハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_Z = -\gamma_n \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0 \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_Q &= \frac{h\nu_Q}{6} \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \{3I_z^2 - I(I+1)\} + \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta \right. \\ &\quad \left. \times \{I_z(I_+ + I_-) + (I_+ + I_-)I_z\} + \frac{3}{4} \sin^2 \theta (I_+^2 + I_-^2) \right]\end{aligned}\quad (3.14)$$

となる。このとき \mathcal{H}_Z に対しての \mathcal{H}_Q の 1 次エネルギーシフトは

$$E_m^{(1)} = \frac{h\nu_Q}{6} \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \{3m^2 - I(I+1)\} \right] \quad (3.15)$$

となる。 $\eta=0$ の場合の $I=5/2$ のエネルギー準位は図 3.5 のようになる。ここで $\Delta = \frac{h\nu_Q}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)$ で図を見てわかるようにメインピーク ($m=1/2 \leftrightarrow m=-1/2$) は一次の摂動ではシフトしない。

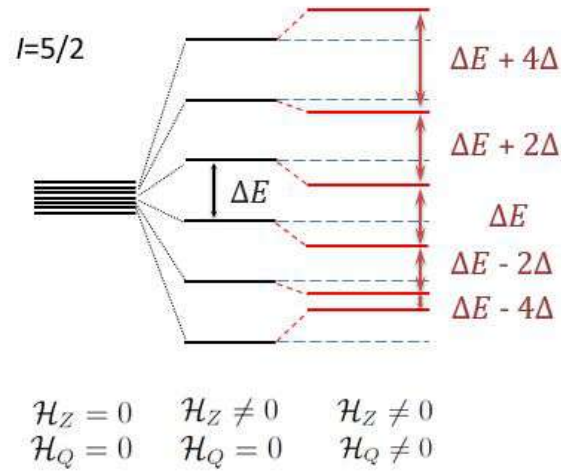


図 3.5: \mathcal{H}_Q を摂動とした $I=5/2$ の場合のエネルギー準位

3.4 ナイトシフト

式 (3.6) の第 1 項の $\langle \mathbf{H}_{\text{loc}} \rangle = \Delta \mathbf{H}$ により共鳴スペクトルが $\omega_0 = \gamma_n H_0$ からシフトを受ける。実際にスペクトルが出る周波数を ω_{res} とすると、

$$\omega_{\text{res}} = \gamma_n (H_0 + \Delta H) \quad (3.16)$$

と表せられる。この ΔH は超微細相互作用 $A_{\text{hf}} \mathbf{s} \cdot \mathbf{I}$ (A_{hf} は超微細結合定数、 \mathbf{s} は電子スピンの) を介して核が感じる余分な磁場である。この電子スピンの起因するシフトはナイトシフトと呼ばれ、以下のように定義される。

$$K = \left(\frac{\omega_{\text{eff}} - \omega_0}{\omega_0} \right)_{H_0 = \text{Const.}} = \left(\frac{H_0 - H_{\text{eff}}}{H_{\text{eff}}} \right)_{\omega_0 = \text{Const.}} \quad (3.17)$$

3.5 スピン-格子緩和時間

スピン-格子緩和時間 T_1 は核スピン系が振動磁場により励起された状態から核スピン周りの電子や格子とのエネルギーのやりとりにより熱平衡状態に達するときの時定数である。一般にスピン-格子緩和率 $1/T_1$ は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_n^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta H^-(t) \delta H^+(0) \rangle \exp(-i\omega_n t) dt \quad (3.18)$$

となる。ここで $\delta H^\pm(t)$ は周りの電子がつくる内部磁場の核スピンの量子化軸に対して垂直方向のゆらぎを表し、この内部磁場のゆらぎは電子スピンのゆらぎに対応している。このように、 $1/T_1$ は量子化軸の垂直方向の電子スピンの揺らぎを見ていることがわかる。

また、非磁性金属のような電子間の相互作用が弱い場合の $1/T_1$ は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4\pi}{\hbar} (\gamma_n \hbar H_{\text{hf}}^s)^2 \frac{N^2(E_F)}{N^2} k_B T \quad (3.19)$$

となり、 $1/T_1$ は T に比例する。ここで H_{hf}^s 、 $N(E_F)$ は s 電子 1 個当たりの超微細磁場、フェルミ面における状態密度である。このように $1/T_1 T$ がフェルミ面の状態密度の 2 乗に比例し一定値をとる関係をコリンハ則という。

3.6 スピン-スピン緩和時間

T_1 が量子化軸の垂直方向の緩和時間に対し、スピン-スピン緩和時間 T_2 は量子化軸の緩和時間である。一般にスピン-スピン緩和率 $1/T_2$ は

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{\gamma_n^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta H^z(t) \delta H^z(0) \rangle \exp(-i\omega_n t) dt \quad (3.20)$$

と表される。ここで $\delta H^z(t)$ は周りの電子がつくる内部磁場の核スピンの量子化軸方向のゆらぎを表す。第 1 項は電子スピンの横成分が量子化軸方向の緩和に寄与していることに対応している。この T_2 を測定することで量子化軸の垂直方向のゆらぎに加え量子化軸方向のゆらぎを見ることができる。

3.7 測定手法

3.7.1 スピンエコー法

NQR 信号の検出にはスピンエコー法を用いた。以下にスピンエコー法の概要を説明する。

核スピン I をもつ原子核の核磁気モーメントは式 3.1 で与えられ、磁場 \mathbf{H}_0 を z 軸方向にかけると、個々の核スピンは

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}_n}{dt} = \gamma_n \boldsymbol{\mu}_n \times \mathbf{H}_0 \quad (3.21)$$

で z 軸回りを振動数

$$\omega_0 = \gamma_n H_0 \quad (3.22)$$

で歳差運動をする。xy 平面上を振動数 ω で回転する系 (x', y', z) から見ると $\boldsymbol{\mu}_n$ にはたらく有効磁場 \mathbf{H}_{eff} は

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H}_0 + \frac{\omega_0}{\gamma_n} \quad (3.23)$$

となる。分裂したエネルギー準位間で遷移させるための振動磁場を外部磁場の垂直方向に振動数 ω_1 でかける必要がある。この振動数 ω_1 の回転系から核スピンをみると有効磁場は同様に

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H}_0 + \frac{\omega_1}{\gamma_n} \quad (3.24)$$

となる。この有効磁場が 0 となる共鳴条件下の振動数では z 方向を向いていた核磁化は x' 方向にのみ H_1 の磁場を感じる。その磁化が y' 軸上に来たところで H_1 を止める (図 3.6.(b))。このパルスは $y'z$ 面上を 90° 回転させているので 90° パルスと呼ぶ。 y' 軸上の核磁化をなしていた個々のスピンは $x'y'$ 平面で緩和し、それぞれ異なる角速度で回転する (図 3.6.(c))。 90° パルスの τ 秒後に磁化が $-y'$ を向くように H_1 のパルスを入れる。このパルスは同様に 180° パルスと呼ばれる。するとその τ 秒後に個々のスピスが $-y'$ 軸上で再集束しコイルを通して信号が得られる (図 3.6.(e))。

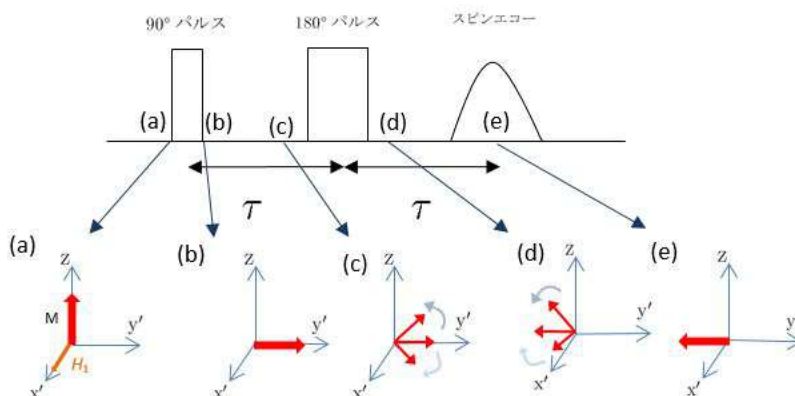


図 3.6: スピンエコー法

3.7.2 スピン-格子緩和時間 T_1 の測定法

$t=0$ で核スピンの磁化 $M_z(t)$ を 0 とするような飽和パルス (Comb パルス) をかけてから t 秒後に観測用の 90° パルス、 180° パルスを打ち込む。これにより核磁化 $M_z(t)$ に比例したスピンエコー強度が観測される。これを縦軸を $\{M(\infty) - M(t)\} / M(\infty)$ 、横軸を t でプロットすることで回復曲線が得られ、この回復曲線をフィッティングすることで T_1 が得られる。

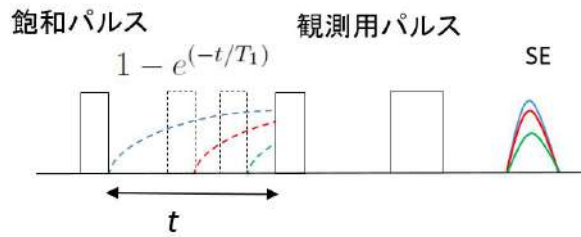


図 3.7: 飽和磁化回復法による T_1 測定

3.7.3 スピン-スピン緩和時間 T_2 の測定法

スピンエコー法の 90° パルスと 180° パルスとの時間間隔の τ を変化させることで信号強度も変化する。そのスピンエコー強度の τ 依存性から T_2 を求めることができる。

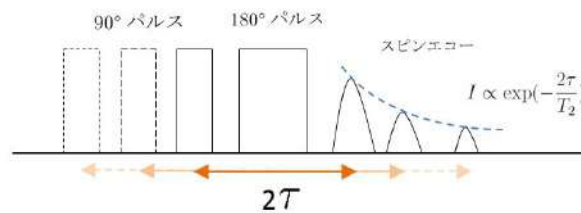


図 3.8: T_2 の測定方法

3.8 圧力装置

3.8.1 ピストンシリンダー型圧力セル

本研究では圧力下で NMR 実験を行うためにピストンシリンダー型の圧力セルを用いた。ピストンシリンダー型圧力セルはインデンター型圧力セルに比べると到達圧力が低いものの、大きな試料空間 (内径 $\phi 5$ mm、高さ 70 mm) を持つことが特徴である。到達圧力は 3 GPa 程度であるが UGe_2 の NMR 測定の必要な圧力範囲内であり、試料を多く入れられることは感度の向上をもたらすため本研究には適している。ピストンシリンダー型圧力セルの概略図が図 3.10 である。試料は圧力封じのためのテフロンセルの中に入れており、さらに圧力校正用の鉛も一緒に封入する。印加圧力は鉛の電気抵抗測定を行い、超伝導転移温度から求める。圧力媒体はダフネオイル 7474 を用いた。

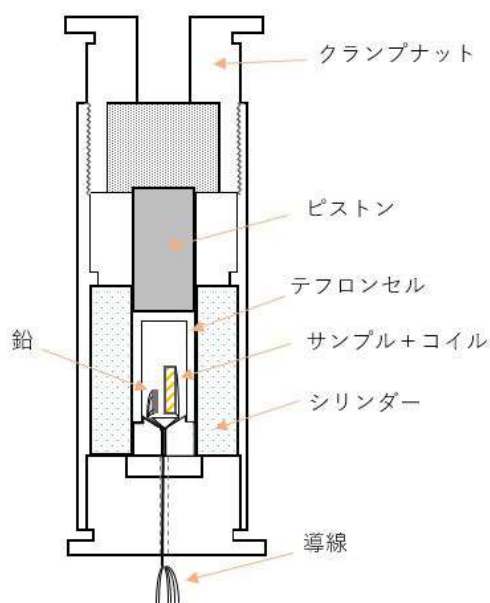


図 3.9: ピストンシリンダー型圧力セルの概略図

3.8.2 インデント型圧力セル

インデント型圧力セルはピストンシリンダー型圧力セルとブリッジマン型圧力セルの中間の圧力領域で電気抵抗率や磁気抵抗を極低温で行うことを可能にするために開発された。試料空間 $\phi 1.6$ mm、高さ 1.6 mm の圧力セルでは最高到達圧力は約 5 GPa となる。

図 3.10 にインデント型圧力セルの概略図を示す。セルの材料は CuBe、非磁性 WC、NiCrAl と熱伝導の良い材料でできているので低温実験に向いている。試料空間はインデント (非磁性 WC) とホールピース (NiCrAl) からなり、NiCrAl が比較的やわらかいためインデントとの接する角がつぶれ試料空間が小さくなる。このような構造のため減圧には向いていない。

本研究では圧力下電気抵抗率測定にインデント型圧力セルを用い、試料空間に試料 (U_3Pt_4)、圧力校正用の鉛、圧力媒体のダフネオイル 7474 を封入している。

3.9 実験装置

3.9.1 NMR 装置

NMR 装置のブロックダイアグラムを図 3.11 に示す。コンピュータ上でパルスの周波数、位相、パルス幅、パルス感覚、振幅などのパラメータを指定しパルスプログラマーによってパルス系列を選択する。周波数シンセサイザーでデジタル合成された高周波信号を位相シフターで位相を調整しパルスゲートで高周波パル

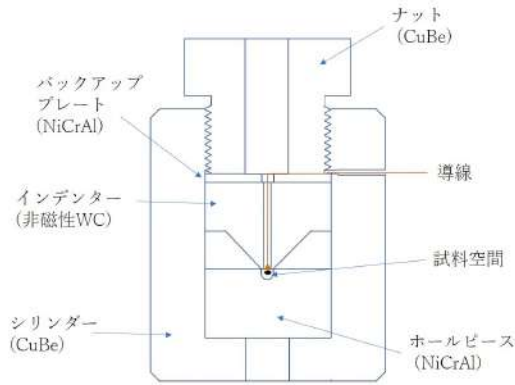


図 3.10: インデンター型圧力セルの概略図

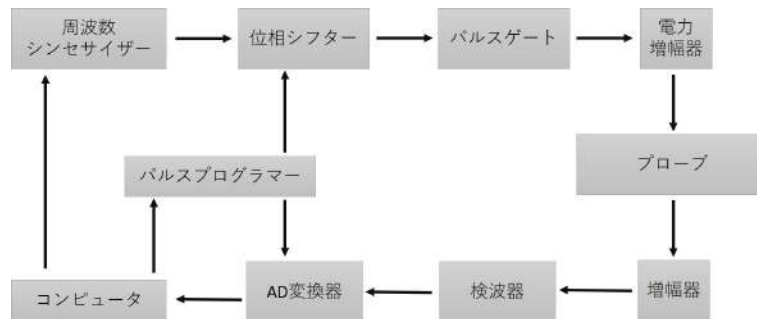


図 3.11: NMR 装置のブロックダイアグラムの概略図

スに整形する。そのパルスは電力増幅器で増幅されプローブへ通される。プローブ内で発生した NMR 信号はプリアンプで増幅されたのち、参照信号と混合し両者の差の周波数を持つ信号に変換される。この際、互いに 90 度位相が異なる 2 つのオーディオ信号が得られる。それぞれの信号は AD 変換が行われたのちにコンピュータに入力されデータ処理が行うことができる。

3.9.2 超伝導マグネット

NMR 測定では高磁場を発生させることができる超伝導マグネットを用いて実験を行った。本研究では主に 12T 超伝導マグネット、9T 超伝導マグネット、17T 超伝導マグネットおよびクライオスタットを使用した。また測定には、図 3.12 の Thamway 社製の NMR スペクトロメーターを使用した。

12T 超伝導マグネット

図 3.13 に Cryogenic 社製の 12T 超伝導マグネットおよびクライオスタットを示す。12T 超伝導マグネットは磁場分解能は高くないが、12T までの高磁場領域の測定や磁場掃引のスペクトルの測定に効果的である。また NMR 測定のみならず磁場下での電気抵抗率測定も行うことができる。



図 3.12: スペクトロメーター



図 3.13: 12T 超伝導マグネット

9T 超伝導マグネット

図 3.14 に太陽日酸社製の 9T 超伝導マグネットを示す。9T 超伝導マグネットは非常に高い磁場分解能を有し ppm 単位の共鳴線のシフトも観測することができる。磁場固定の永久電流モードでの運転を想定しており、磁場掃引で大量のヘリウムを消費するものの磁場固定時はヘリウムの消費は最小限に抑えられる。本研究では 9T での NMR 測定のほかに NQR 測定で 9T 超伝導マグネットのクライオスタットを使用した。

17T 超伝導マグネット

図 3.15 は Oxford 社製の 17T 超伝導マグネットおよびクライオスタットである。17T の磁場を発生させることができるが磁場分解能は低いため磁場中心から数ミリメートルのずれにより信号強度が減少する。本研究では超伝導マグネットは使用せず、次小節で紹介する ^3He - ^4He 希釈冷凍機を用いた 50 mK 以下の極低温での NQR 測定や電気抵抗率測定に使用した。

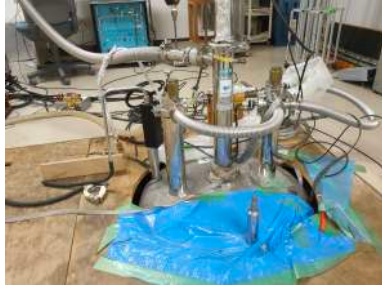


図 3.14: 9T 超伝導マグネット



図 3.15: 17T 超伝導マグネット

3.9.3 ^3He - ^4He 希釈冷凍機

50 mK 以下での圧力下電気抵抗率測定や NQR 測定を行うために ^3He - ^4He 希釈冷凍機を用いて実験を行った。図 3.16 は Oxford 社製の ^3He - ^4He 希釈冷凍機の概略図を示しており、圧力セルは図中の混合器と熱接触をとっている。

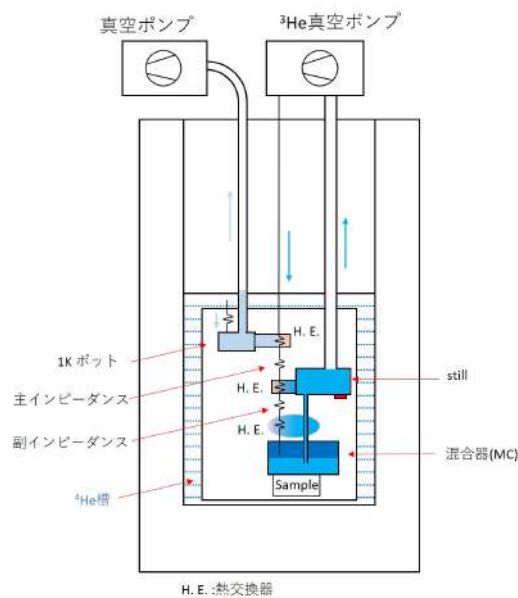


図 3.16: ^3He - ^4He 希釈冷凍機の概略図

第4章 UGe₂の実験結果

4.1 配向試料⁷³Ge-NMR測定

Geの安定な同位体のうち核スピンを持つものは⁷³Geのみである。しかし⁷³Geは天然存在比が7.7%であるため、NMR測定を行うために⁷³Geをエンリッチした多結晶粉末試料を使用した。粉末試料を用いることで試料の表面積を大きくし照射した電磁波を試料内に侵入しやすくすることで信号強度を大きくすることができる。しかし粉末試料では軸の方向がランダムに分布しているため、磁化容易軸の a 軸方向に配向させることで、磁場の方向を a 軸に平行、垂直にかけることができる。

またNMR測定に用いた試料は大阪大学基礎工学研究科の原田氏らが行った測定と同じ試料を用いており、その試料は原子力研究開発機構の芳賀 芳範氏に提供して頂いたものである。

4.1.1 ⁷³Ge-NMRスペクトル

図4.1は $T = 150$ Kにおいて、周波数を $f = 18$ MHzに固定し a 軸方向の磁場掃引したことで得られたスペクトルである。各サイトごとに9本のピークがみられるため計27本のピークがみられるはずであるが、測定磁場が12 Tまでであるので全てのピークは見られなかった。スペクトルの解析では ν_Q, η, K の3つのパラメータを一意に決めることは困難なので、神戸大学の播磨氏によって行われたバンド計算[30]によって求められた ν_Q, η を参考にし、シミュレーションを行った。10-12 MHzにはGe1、3サイトのピークが複雑に混ざりあっている一方で、Ge2サイトは最大主軸 V_{zz} の向きと磁場方向がともに a 軸のためピーク間隔が広がっている。

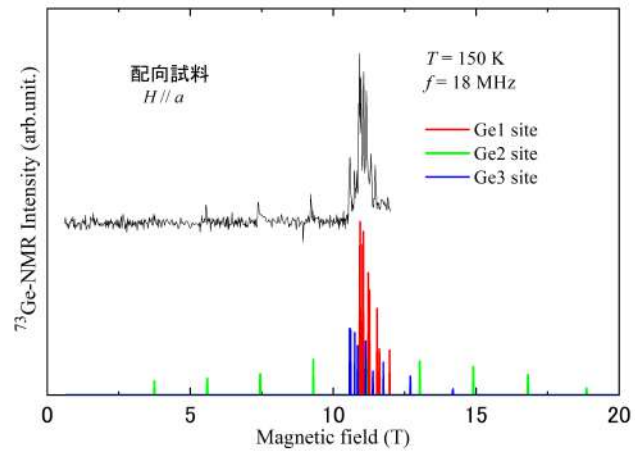


図 4.1: 150 K における NMR スペクトル

4.1.2 スピン-格子緩和率 $1/T_1$

解析方法

・ $H_0 // a$

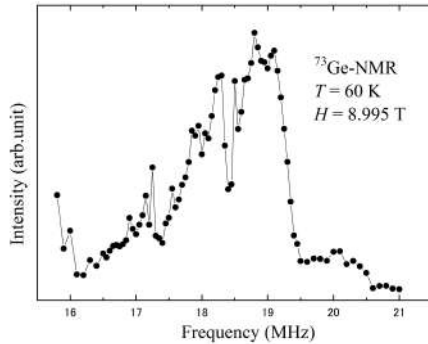


図 4.2: $H = 8.995$ T の固定磁場における 60 K の NMR スペクトル

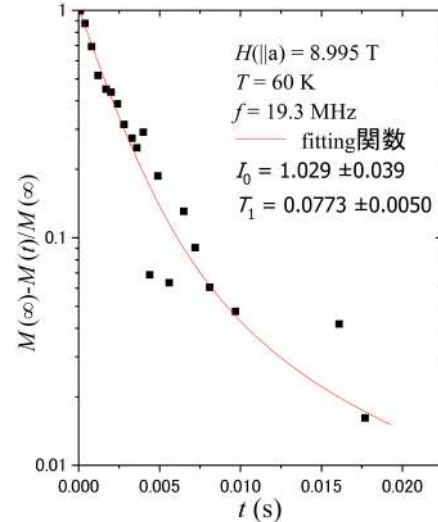


図 4.3: NMR による回復曲線

9 T マグネットを用いて磁場を 8.995 T、磁場方向を磁化容易軸方向の a 軸方向に固定しスピン-格子緩和時間を測定した。図 4.2 は $T=60$ K での周波数スイープの NMR スペクトルである。17-19.5 MHz のピークは Ge1、3 サイトのセンターピーク及びサテライトピークが混ざりあって特定できない。本来 T_1 を測定するときは信号強度が大きく、サイトアサイメントができていないことが重要である。しかし 19 MHz 付近のピーク以上に大きな信号がないためサイトアサイメントできていないがこのピークで T_1 測定を行った。

フィッティング関数は測定したピークをセンターピークと仮定し

$$\frac{M(\infty) - M(t)}{M(\infty)} = 0.6531 \exp\left(-\frac{45t}{T_1}\right) + 0.2150 \exp\left(-\frac{28t}{T_1}\right) + 0.0923 \exp\left(-\frac{15t}{T_1}\right) + 0.0336 \exp\left(-\frac{6t}{T_1}\right) + 0.0061 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (4.1)$$

を用いて T_1 を測定した。回復曲線のフィッティングの様子を図 4.3 に示す。60 K 以外の温度領域も概ね式 (4.1) で再現することができた。

・ $H_0 \perp a$

磁場方向が $H_0 \perp a$ のときは 12 T マグネットを用いて測定を行った。周波数を 18 MHz に固定し磁場掃引を行い測定し、スペクトルは $H_0 // a$ で得られたスペク

トルと同様に複数のピークが混ざったスペクトルが得られた (図 4.4)。そのため、緩和曲線は式 (4.1) でフィッティングを行った。

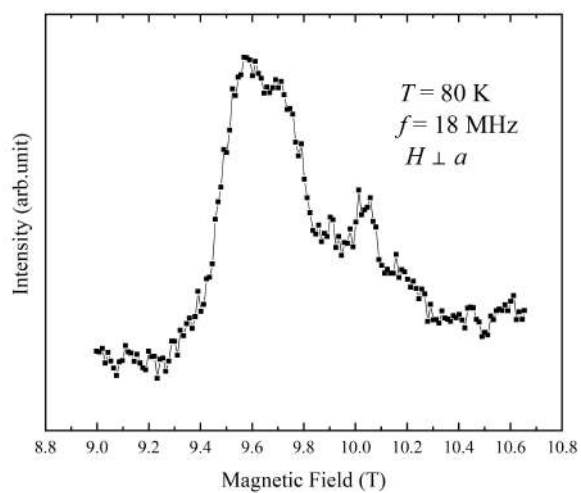


図 4.4: 磁場掃引 ($H \perp a$) による NMR スペクトル

1/T₁T の温度依存性

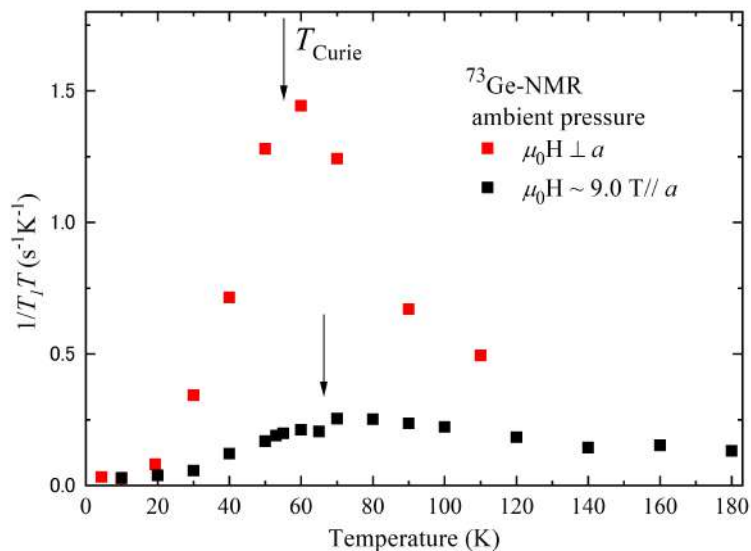


図 4.5: ⁷³Ge-NMR による 1/T₁T の温度依存性

図 4.5 は $H_0 // a$ および $H_0 \perp a$ の $1/T_1T$ の温度依存性を示している。式 (3.18) でみたように $1/T_1$ は量子化軸の垂直方向の揺らぎを表すため、 $H_0 // a$ (赤四角) は量子化軸 (a 軸) 方向に対する横の揺らぎを観測し、 $H_0 \perp a$ (黒四角) は縦揺らぎをふくむ揺らぎを観測している。磁場を a 軸方向にかけたときは T_{Curie} でブロードなピークがみられた一方で、 a 軸の垂直方向に磁場をかけると大きなピークがみられ揺らぎが発達していることがわかる。このことから磁化の Ising 型の異方性と同様に、揺らぎに関しても異方性をもち a 軸方向の揺らぎが発達していると考えられる。この磁化容易軸方向の磁気揺らぎの発達 は UCoGe[54]、URhGe[34] においても NMR による $1/T_1$ で確認されており、強磁性超伝導体に共通する特徴であることが示唆される。

4.2 常圧下 ⁷³Ge-NQR 及び ZF-NMR 測定

⁷³Ge-NQR 測定では東北大学金属研究所の青木 大氏に提供して頂いた試料を用いた。この試料は引き上げ法により育成された UGe₂ の単結晶を粉末状にしたものである。

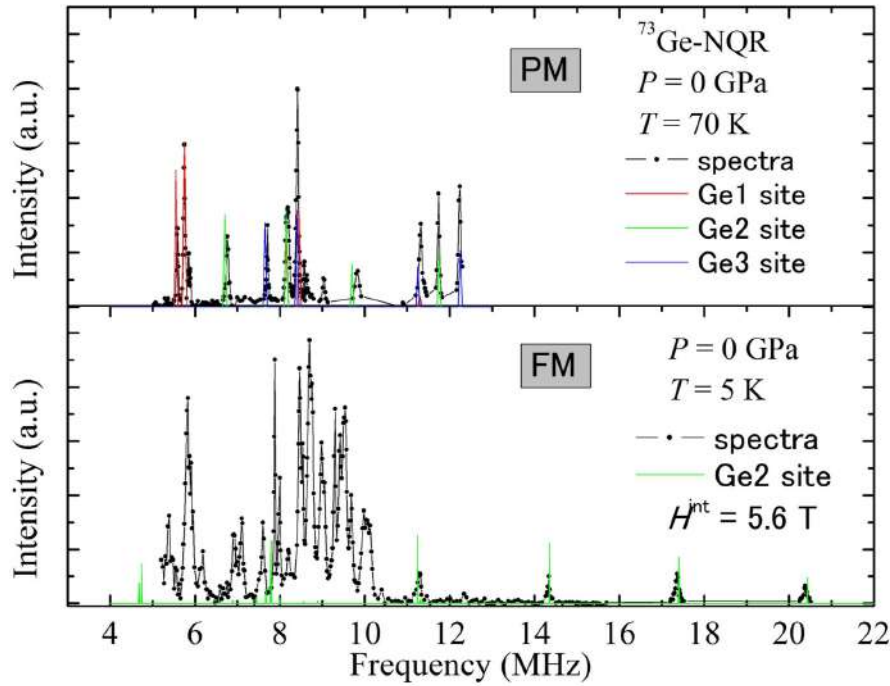


図 4.6: 常磁性相と強磁性相の ^{73}Ge -NQR スペクトル

表 4.1: 各 Ge サイトの ν_Q, η , 電場勾配の主軸方向

site	LDA Calculation					Experiment	
	V_{zz}	V_{yy}	V_{xx}	ν_Q (MHz)	η	ν_Q (MHz)	η
Ge1	b	c	a	2.36	0.953	2.29	0.967
Ge2	a	b	c	3.48	0.678	3.11	0.818
Ge3	c	b	a	3.63	0.719	3.29	0.915

4.2.1 常圧の ^{73}Ge -NQR スペクトル

常圧の $T=5\text{ K}$ と $T=70\text{ K}$ の NQR スペクトルとシミュレーションの結果を図 4.6 に示す。常磁性相ではサイトごとに 4 本のピークがみられるが、全てのサイトでそれぞれ 4 本のピークを観測した。先行研究の圧力下 NQR 測定による常磁性相のスペクトル (図 1.16(a)) では見られなかった 3 本のピークを新たに観測し、より正確なサイトの同定を行うことが可能になった。サイト同定した結果の NQR パラメータを表 4.1 に示す。Ge2 サイトの ν_Q は先行研究の結果と大きく異なっているが、表 4.1 の NQR パラメータによって全てのピークを再現した。 $T=5\text{ K}$ のスペクトルでは内部磁場により複雑なスペクトルが観測された。各 Ge サイトで感じる内部磁場が U の磁気モーメントの向き (a 軸) と同じと仮定すると、11 MHz 以上でみられる間隔の広いピークは V_{zz} が a 軸方向の Ge2 サイトだと考えられる。常

磁性相の NQR パラメータを用いて強磁性相の Ge2 サイトのスペクトルを再現できる内部磁場は $H_{\text{int}} = 5.6 \text{ T}$ となった。これは過去の NMR 測定から見積もられた内部磁場の大きさとほぼ一致している [55]。

常磁性相の T_1 は Ge2,3 サイトで測定し、それぞれ $11.7 \text{ MHz} (\pm 9/2 \Leftrightarrow \pm 7/2)$ 、 $12.2 \text{ MHz} (\pm 9/2 \Leftrightarrow \pm 7/2)$ 付近の信号で観測した。強磁性相は $17.4 \text{ MHz} (-7/2 \Leftrightarrow -5/2)$ 付近の Ge2 サイトのサテライトピークで T_1 、 T_2 の測定を行った。

4.2.2 常圧の $1/T_1$ 、 $1/T_2$

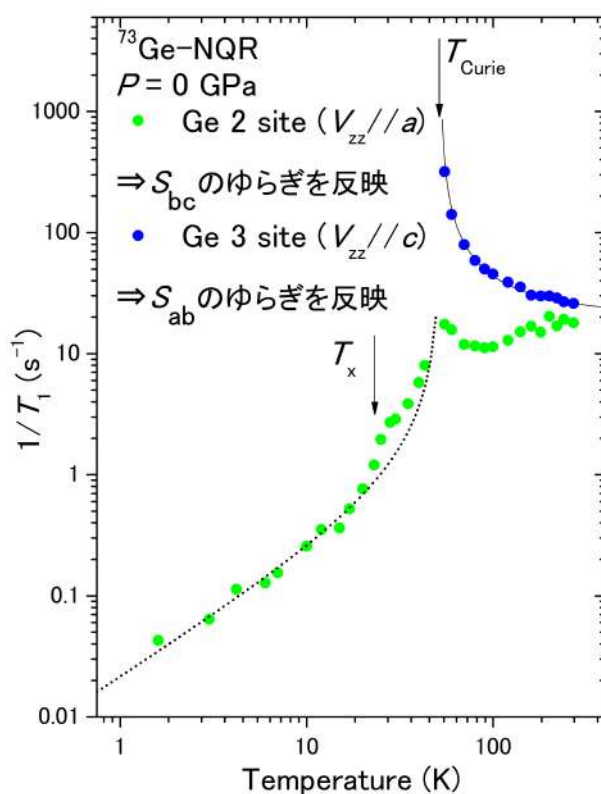


図 4.7: 常圧の NQR による $1/T_1$ の温度依存性

常圧で測定した Ge2, 3 サイトの $1/T_1$ の温度依存性を図 4.7 に示す。常磁性相の $1/T_1$ を見ると Ge3 サイトは T_{Curie} に向かって大きな発散をしている。黒の線は SCR 理論の 3 次元の強磁性体の振る舞い $1/T_1 \propto T/(T - T_{\text{Curie}})$ を示しており、Ge3

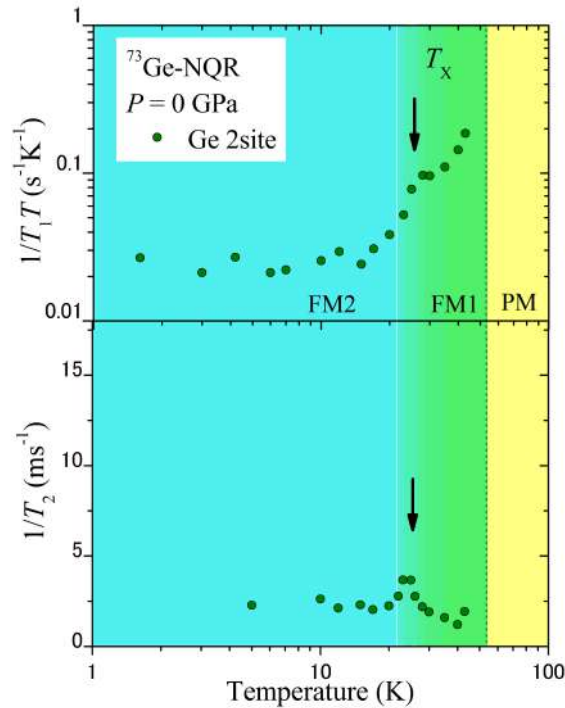


図 4.8: 強磁性相の $1/T_1$ と $1/T_2$ の温度依存性

サイトは良く再現できている。一方で Ge2 サイトの $1/T_1$ は増大がみられるものの発散は抑えられている。NQR では量子化軸は電場勾配の最大主軸方向となりサイトによって見ているゆらぎの方向が異なっている。そのため Ge2 サイトの $1/T_1$ は最大主軸が a 軸なので bc 面内の磁気ゆらぎを見ていることになり、Ge3 サイトは最大主軸が b 軸のため ac 面内の磁気ゆらぎをみている。 bc 面内の磁気ゆらぎが抑えられているため Ge2 サイトの発散が抑制され、Ge3 サイトの $1/T_1$ は a 軸方向のゆらぎを含むため大きな発散をしていると考えられる。この結果は NMR の $1/T_1$ 測定で a 軸方向のイジング型のゆらぎを持つこととコンシステントな結果となった。

$T < T_{\text{Curie}}$ では大きな内部磁場のため Ge のサイトにかかわらず量子化軸が内部磁場方向の a 軸方向となる。SCR 理論によると遍歴強磁性体は長波長のスピンゆらぎが増強され局在電子系の $1/T_1$ の温度依存性が異なる。遍歴強磁性体の T_{Curie} 以下では、 $1/T_1$ は磁化 M に依存して $1/T_1 \propto (T/M^2) \propto T/(T_{\text{Curie}} - T)$ とかけ、十分低温では磁化が一定になるので $T_1 T$ も一定となる振る舞いを見せる。図 4.7 の点線は $1/T_1 \propto T/(T_{\text{Curie}} - T)$ をフィットしたものを表している。 T_X 近傍では圧力下の T_1 の測定でも見られた異常がみられ、 $T/(T_{\text{Curie}} - T)$ からはずれる振る舞いを見ている。

次に強磁性相の $1/T_2$ の温度依存性をみる。式 (3.20) でみたように $1/T_2$ は量子化

軸の垂直方向だけでなく量子化軸方向のゆらぎを観測することができる。 $1/T_2$ と $1/T_1$ の絶対値を比較するとオーダーが2つほど違うため式(3.20)の第1項の横揺らぎの寄与は縦揺らぎの寄与に比べると小さいとみなせる。図4.8をみると $1/T_1 T$ が抑制される T_x 近傍で $1/T_2$ の増大がみられることから量子化軸方向、つまり縦揺らぎが増大していることが分かる。

4.3 圧力下 ^{73}Ge -ZF-NMR 測定

4.3.1 スペクトル

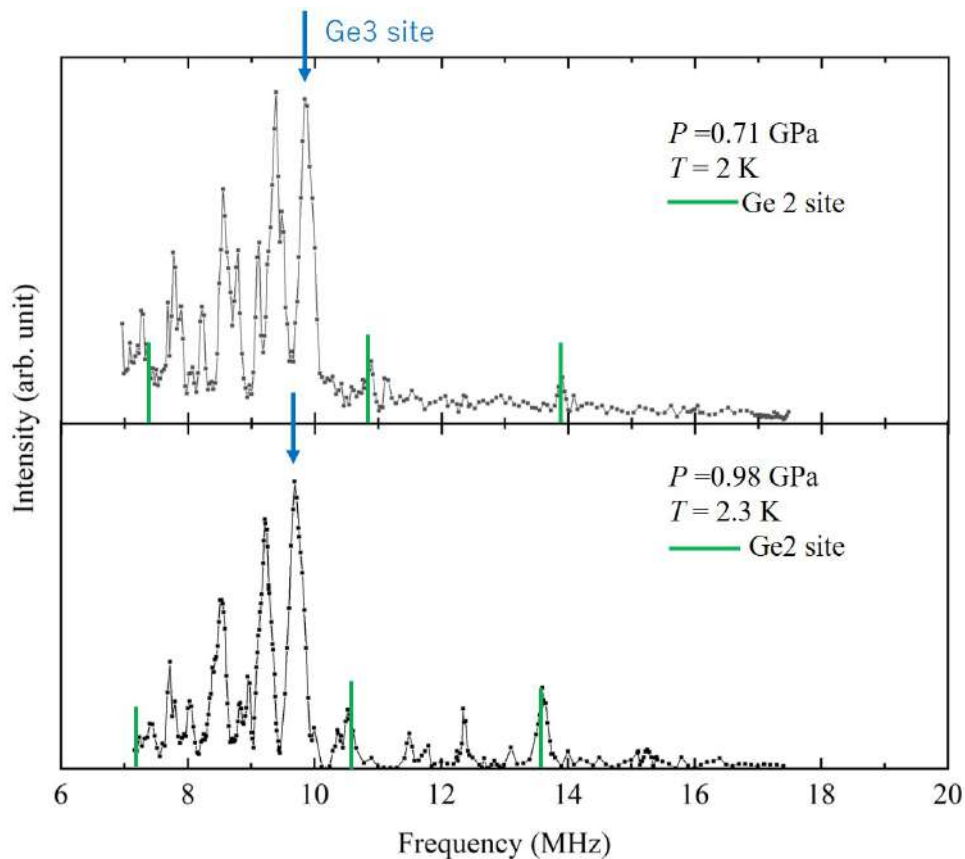


図 4.9: $P=0.71, 0.98$ GPa の ^{73}Ge -NMR スペクトル

図 4.9 は $P=0.71, 0.98$ GPa での強磁性相のスペクトルを示している。Ge2 サイトのスペクトル解析をした結果、圧力印加に伴い H_{int} がみられた。この H_{int} の減少は磁化測定による飽和磁気モーメントの減少で説明できる。Ge1, Ge3 サイトについては一意にピークを再現することはできなかった。常圧下の緩和率測定は Ge2 サイトを用いたが、圧力セルを使用するにあたって試料の量が減り信号強度が減少し測定が困難になったため、9.8MHz の Ge3 サイトを用いて T_1 や T_2 の測定を行った。そのため常圧の緩和率と単純な比較はできない。

4.3.2 内部磁場

図 4.10 は $P = 0, 0.71, 0.98$ GPa での内部磁場の温度依存性を示している。内部磁場はピークの共鳴周波数から見積もっており、そのときの NQR パラメータは温

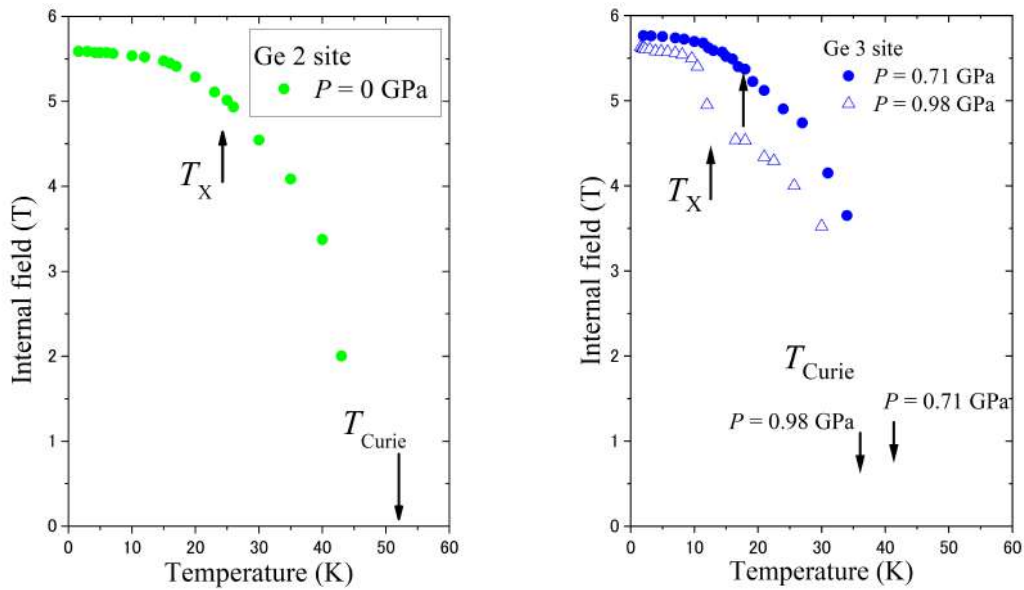


図 4.10: $P = 0$ 、 0.71 、 0.98 GPa の内部磁場の温度依存性

度変化しないとして低温の値を用いた。常圧や $P = 0.71$ GPa では T_X 近傍で大きな異常はみられずクロスオーバーと考えられる。しかし $P = 0.98$ GPa では磁化測定同様に FM1 相- FM2 相への転移に伴い、ステップ型の内部磁場の増大がみられ一次転移に近付いていることが示唆される。

図 4.11 は 1.21 、 1.32 GPa の内部磁場の温度依存性である。 P_X に近い $P = 1.21$ GPa では 4 K 以下で FM1 相と FM2 相の信号が同時に観測されており、相分離がおきていることが予測される。FM1 相の信号から得られた内部磁場は 4 K から 15 K までほぼ一定値をとっているが相分離がおきる 4 K 以下で内部磁場の減少がみられる。 $P = 1.32$ GPa では強磁性転移してから 15 K まで内部磁場の増大がみられたのち、一定値をとり 10 K 以下で非常に緩やかな内部磁場の減少がみられる。

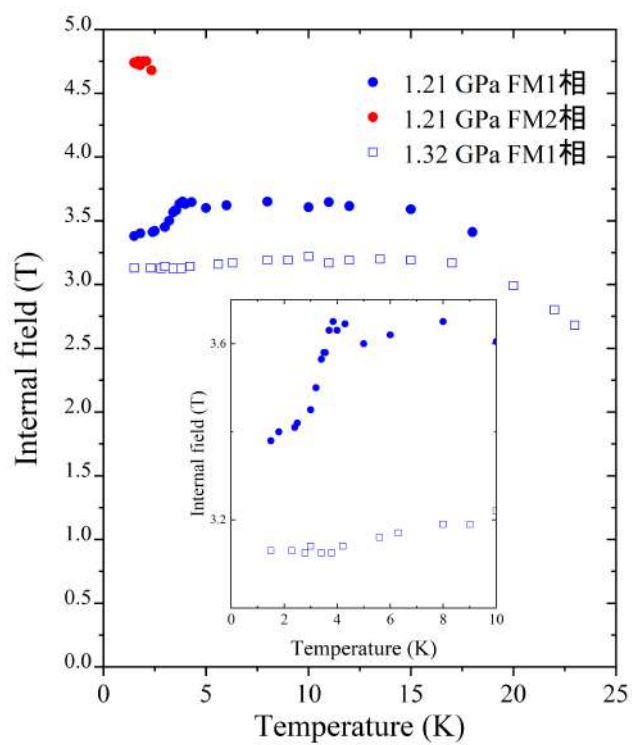


図 4.11: $P = 1.21, 1.32$ GPa の内部磁場の温度依存性

4.3.3 $1/T_1$ 、 $1/T_2$ の温度依存性

臨界点より低圧の測定

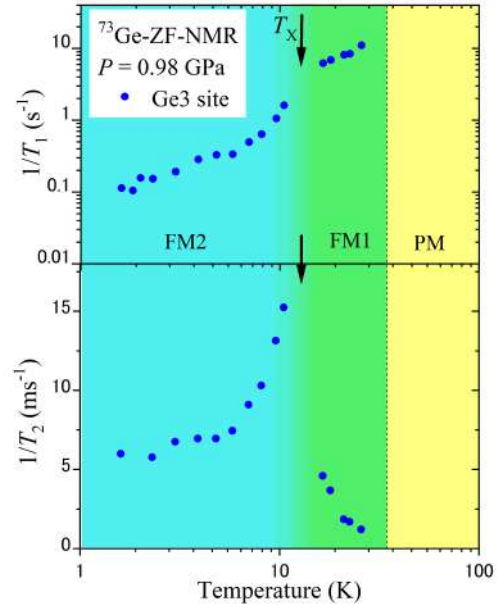
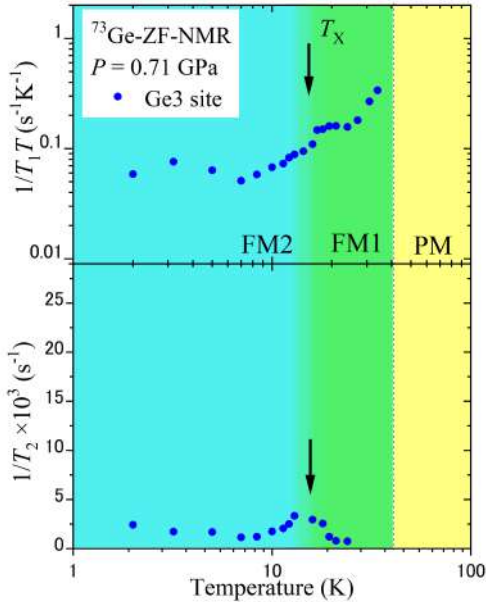


図 4.12: $P = 0.71$ GPa の $1/T_1T$ 、 $1/T_2$ の温度依存性 図 4.13: $P = 0.98$ GPa の $1/T_1T$ 、 $1/T_2$ の温度依存性

図 4.12 は $P=0.71$ GPa の $1/T_1T$ 、 $1/T_2$ の温度依存性を示している。 b, c 軸方向の揺らぎを反映している $1/T_1T$ では T_c 近傍でステップ型の異常がみられるが発散はみられない。また主に a 軸方向の揺らぎをみている $1/T_2$ においては T_c に向かっての増大がみられるため、圧力下においても T_c 近傍で a 軸方向の磁気ゆらぎが発達しているといえる。

$P=0.98$ GPa では T_c 近傍でスペクトルがブロードになったため T_1 と T_2 の測定を行うことができなかった。図 4.13 をみると $1/T_1T$ は T_c 以下において $P=0.71$ GPa と同様に FM2 相で抑制される振る舞いが確認できた。一方で $1/T_2$ は常圧、 $P=0.71$ GPa より広い温度領域で大きな発散がみられた。以上のことから FM1 相から FM2 相の相境界である T_c で縦ゆらぎが増大していることがわかる。またその縦ゆらぎは臨界点に近づくにつれ広い温度領域で発散的に発達していることが確認できた。

臨界点より高圧の測定

図4.14、4.15、4.16はそれぞれ $P = 1.21$ 、 1.32 、 1.44 GPaにおける $1/T_1T$ 、 $1/T_2$ の温度依存性である。3つの圧力において $1/T_1T$ はほぼ一定値をとり温度変化をしない。一方で $1/T_2$ は圧力によって異なる複雑な温度依存性を示す。臨界圧に近い $P = 1.21$ GPaでは11 Kでの小さなピーク、4 K付近の鋭いピーク、低温に向かうピークの3つのピークが存在する。高温のピークから順にピーク1、2、3と名付ける。 $P = 1.32$ GPaではピーク3は低温にシフトしブロードなピークをしている一方でピーク2は $P = 1.21$ GPaとほぼ同じ温度で存在する。その後低温に向かって単調に減少しピーク3は観測されなかった。さらに高圧の 1.44 GPaはピーク1が $T = 9$ Kに存在するもピーク2、3ともに観測されず低温に向かって緩やかな上昇がみられた。

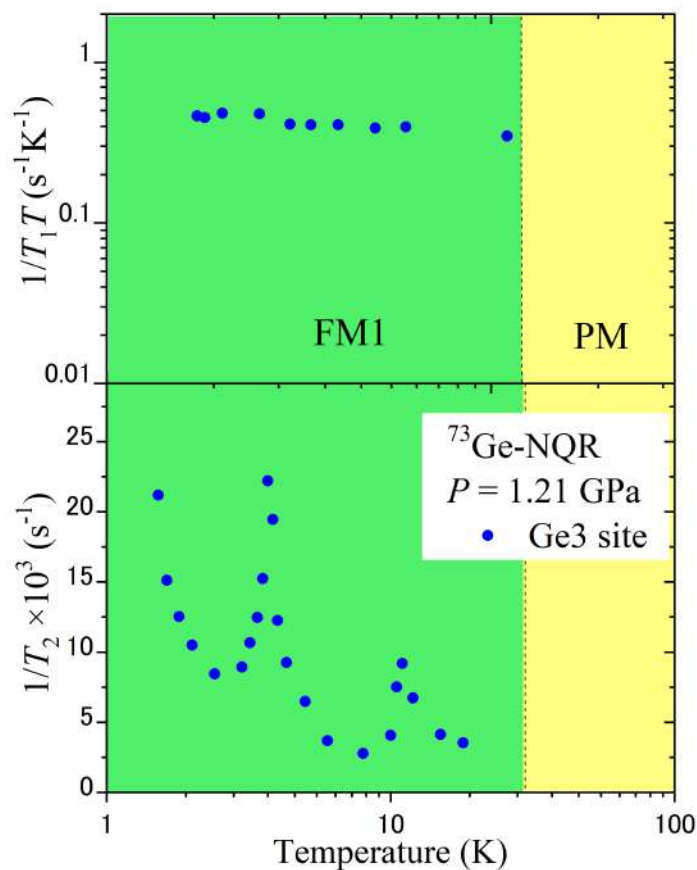


図 4.14: $P = 1.21$ GPa の $1/T_1T$ 、 $1/T_2$ の温度依存性

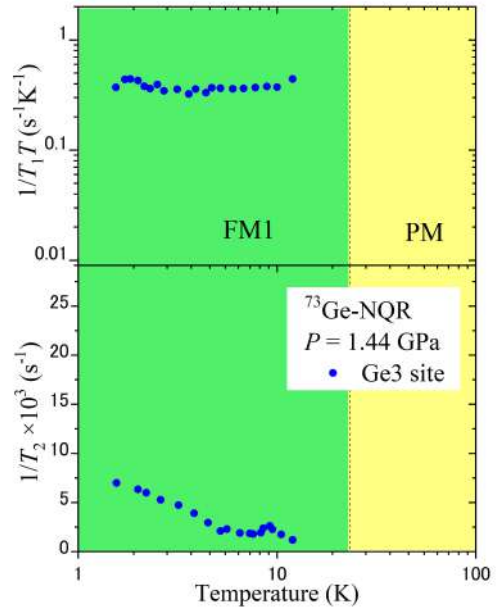
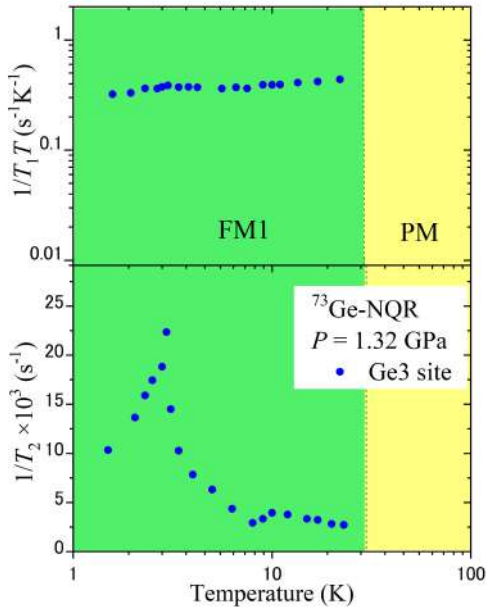


図 4.15: $P = 1.32$ GPa の $1/T_1T$ 、 $1/T_2$ の温度依存性

図 4.16: $P = 1.44$ GPa の $1/T_1T$ 、 $1/T_2$ の温度依存性

4.3.4 $1/T_2$ の圧力依存性

スペクトル

図 4.14、4.15、4.16 の最低温度での $1/T_2$ は、 $P = 1.21$ GPa ではピーク 3 による発散的な増大がみられ $P = 1.21$ GPa 以降は圧力印加で減少する傾向が見える。ただしこれらの $1/T_2$ のデータは複数の遷移からなると考えられる Ge3 サイトの信号で測定しているため、圧力依存性を議論する上で定量的な問題があった。そのため図 4.6 の強磁性相の中で完全にアサインできている Ge2 サイトに着目し最低温度の $1/T_2$ の圧力依存性を議論するため Ge2 サイトの信号で測定を行った。図 4.17 は $P = 0, 1.21, 1.35$ GPa のスペクトルである。0 GPa の $T = 5$ K では FM2 相であるのでスペクトル解析を行い 20.5 MHz の信号は FM2 相 Ge2 サイトの 4th サテライトピークと推測される。 $P = 1.21$ GPa は FM1 相と FM2 相の相境界に近い圧力なので相分離が起こっている可能性がある。図 1.7(a) でみられるように秩序モーメントは 0 GPa から 1.21 GPa の間で緩やかな減少がみられているため、その秩序モーメントの減少を考慮すると 19.6 MHz が FM2 相の 4th サテライトピークと考えられる。つまり、 $P = 1.21$ GPa では少なくとも FM2 相の信号は観測されていると考えられるが、FM1 相と考えられる信号は今回の測定では見つけることができなかった。FM1 相に入ると秩序モーメントの急激な減少を反映して低周

波への大きなシフトが予測される。 $P = 1.35$ GPa の低温は FM1 相と考えられるので 16.7 MHz の信号は FM1 相の 4th サテライトピークと予測される。

図 4.18 は Ge2 サイトの信号位置の圧力依存性である。■ は実際に得られた信号位置で、□ はシミュレーションから見積もられた信号位置である。すべてのサテライトピークで周波数がリニアに圧力によって減少していることが分かる。FM1 相では信号位置の圧力依存性はないもしくは小さいと考えられる。1.24 GPa では FM2 相の 4th サテライトピークが予測される周波数に信号は観測されなかったことが確認されている。相分離の起こると考えられる 1.2 GPa に注目すると FM2 相の 3rd(2nd、1st) サテライトピークの位置が FM1 相の 4th(3rd、2nd) サテライトピークの位置と非常に近いと推測される。そのため 1.21 GPa のスペクトルでは FM1 相の Ge2 サイトの信号が観測されなかった可能性が考えられる。この Ge2 サイトの信号を解析して得られた内部磁場の圧力依存性が図 4.19 である。図 1.7(a) の秩序モーメントの圧力依存性と比較すると FM2 相の圧力依存性や 2 相の境界で急激な減少は非常によく似ているが FM1 相の圧力依存性は異なり秩序モーメントは緩やかな減少を示している。

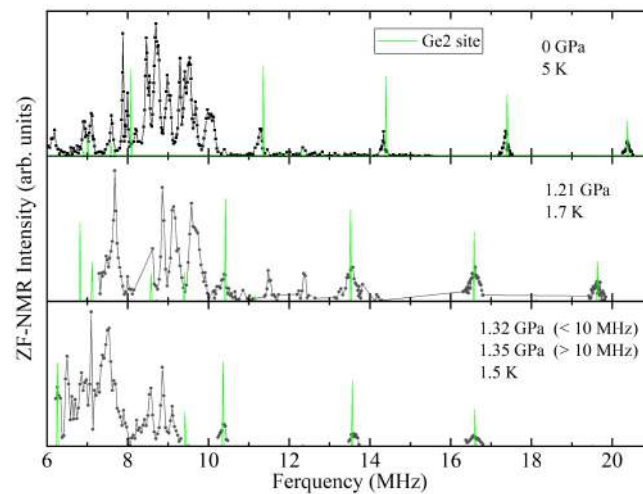


図 4.17: $P = 0, 1.21, 1.35$ GPa のスペクトル

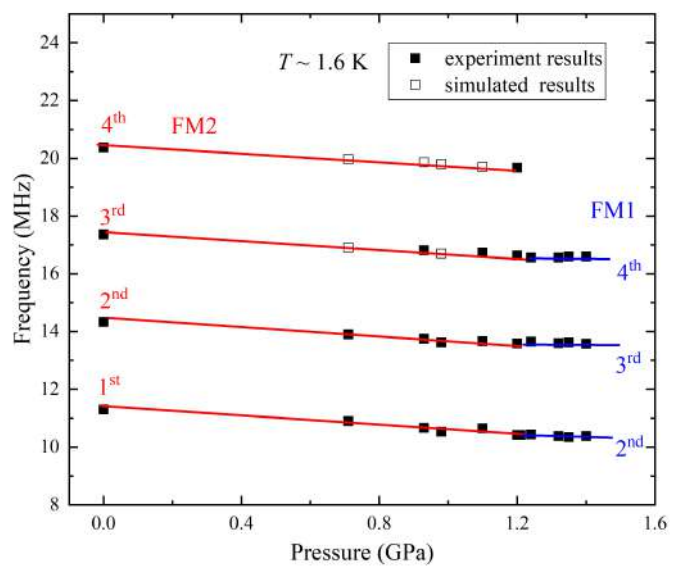


図 4.18: Ge2 サイトの信号位置の圧力依存性

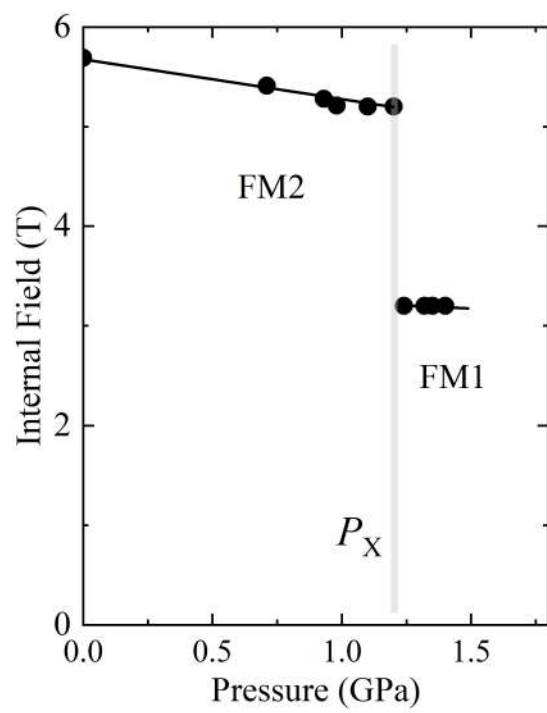


図 4.19: Ge2 サイトのシミュレーションから見積もった内部磁場の圧力依存性

$1/T_2$

図 4.20 は $T \sim 1.6$ K で測定した $1/T_2$ の圧力依存性である。測定信号は Ge2 サイトの 3rd サテライトピークである。FM1 相と FM2 相の相境界でピークを持つような縦ゆらぎの増大がみられる。FM1 相では P_X より高圧で減少傾向にあるものの依然大きな値をとっている。しかし FM2 相に入った途端 $1/T_2$ は急激に減少している。

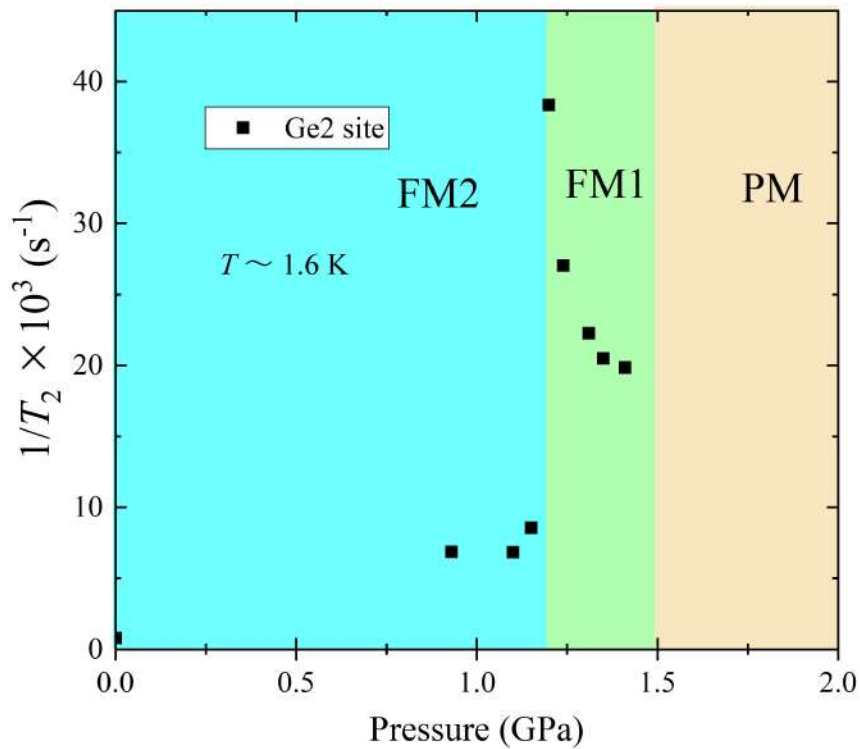


図 4.20: $T \sim 1.6$ K の $1/T_2$ の圧力依存性

4.4 議論と考察

4.4.1 FM1相の縦ゆらぎのピーク

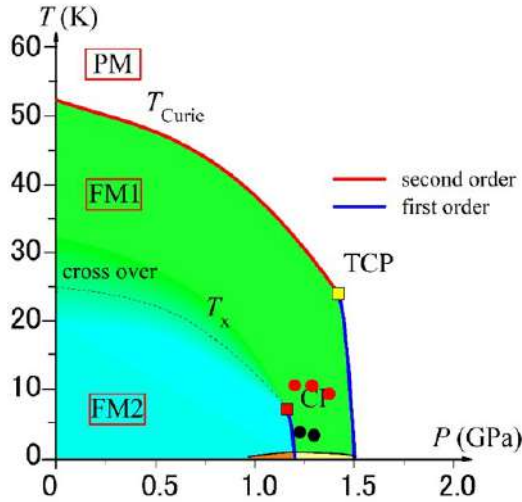


図 4.21: ピーク 1、ピーク 2 位置

図 4.14、4.15、4.16 で示したように FM1 相のみの圧力範囲 ($P_X < P < P_C$) では相転移がないにもかかわらず複数の縦ゆらぎの増大が確認できる (図 4.21)。ピーク 1 (赤丸) については強磁性相内の臨界点よりも高温、高压側に存在している。ここで UGe_2 と状況が似ている遍歴メタ磁性体 UCoAl の紹介をする。 UCoAl は容易磁化軸方向の磁場によりメタ磁性転移を起こす。図 4.22 は H_c - T 相図と磁気ゆらぎの等高線プロットを表している [56]。 T_{\max} は磁化の極大値を示している。低温では 1 次転移を示し高温ではクロスオーバー的にメタ磁性転移を起こすため、外部磁場下で臨界点を持つ。 UGe_2 は圧力印加による内部磁場の変化に対して UCoAl は外部磁場で相転移であるが、 UGe_2 の FM1-FM2 相と UCoAl の磁場下 PM-FM 相はともに対称性の破れが伴わない転移であり UCoAl の磁場下の臨界点周りの相図は UGe_2 の強磁性相内の臨界点周りの状況と近いと考えられる。両者の磁気ゆらぎを比較すると、 UCoAl では磁気ゆらぎの増大が臨界点から高温、低磁場側に伸びており、また T_{\max} の位置とほぼ一致している。 UGe_2 は圧力印加により秩序モーメントが減少するのでピーク 1 の縦ゆらぎは言い換えると臨界点より高温、低磁場方向で増大しているとみなせるため、ピーク 1 は UCoAl の T_{\max} 近傍で増大する磁気ゆらぎに対応していると考えられる。しかしながら UCoAl では PM 相側の磁化のピークがみられるが、ピーク 1 の近傍での磁化の増大は現在の測定からは観測されていない。

ピーク 2 は T_X の 1 次相転移線近傍の温度領域で観測されており、 P_X から離れた $P = 1.44$ GPa では観測されない。 $P = 1.21$ GPa ではピーク 2 の温度 4 K から FM1

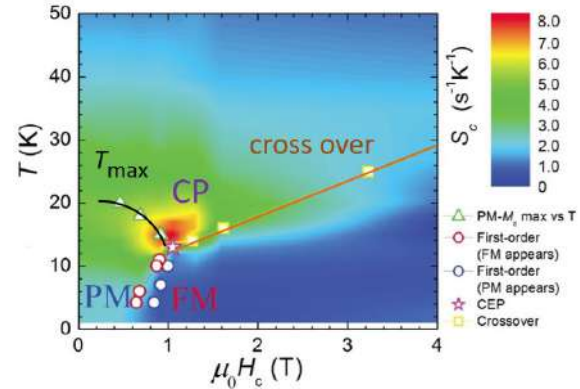


図 4.22: H_c - T 相図と磁気ゆらぎの等高線プロット [56]

相と FM2 相の信号が観測されている。高温では FM1 相のみが安定状態であるが低温になり相分離がおこる温度では FM1 相と FM2 相の二つの安定状態が拮抗し、その二つの安定状態の間で磁気ゆらぎが生じているのではないかと予測している。ピーク 3 に関しては現在のところ解釈や増大の起源などは明らかになっていない。

4.4.2 $1/T_2$ で観測された縦ゆらぎと超伝導の関係

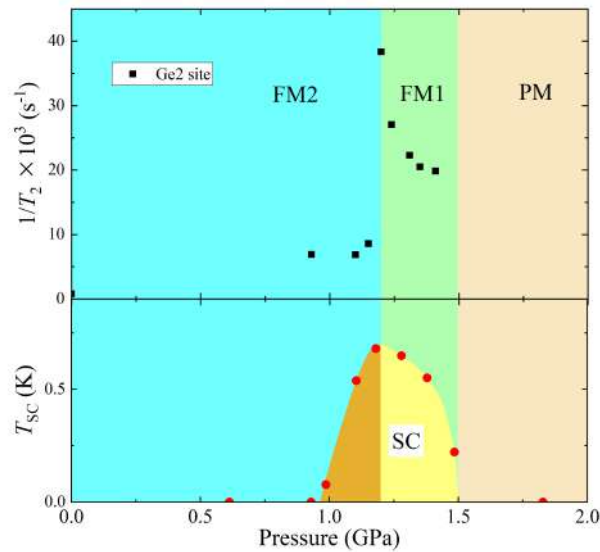


図 4.23: $T \sim 1.6$ K の $1/T_2$ と電気抵抗率測定で見積もられた超伝導転移温度の圧力依存性 [4]

低温の $1/T_2$ の圧力依存性から観測された縦ゆらぎは FM1 相と FM2 相で対照的な振る舞いを示し、FM1 相では大きく縦ゆらぎが残っている。図 4.23 において縦ゆらぎと超伝導転移温度の圧力依存性は相関がないように思われる。しかし、序論で述べたように ac 磁化率や最近の電気抵抗率測定では FM1 相の超伝導が本質であり FM2 相の超伝導は圧力分布によって観測されたものであると指摘しており、この立場をとると FM1 相の大きな縦ゆらぎは超伝導と相関をもつことが示唆される。UCoGe や URhGe においても超伝導と磁気ゆらぎはプラスの相関が指摘されているため、強磁性超伝導体において超伝導と磁気ゆらぎは統一的な方向で理解できる方向性が明らかになった。

一方で相境界での縦ゆらぎの発散的な振る舞いは過去の A 係数や電子比熱係数の実験結果と異なる。他の強磁性超伝導体では磁気ゆらぎと A 係数や電子比熱係数はともに相関をもっていると考えられるが、 UGe_2 ではなぜ A 係数や電子比熱係数では発散的な振る舞いがみられなかったのか。その解釈の一つは他の強磁性超

伝導体よりも A 係数や電子比熱係数への磁気ゆらぎの寄与が小さくバンド構造の変化に由来する大きなステップ構造に埋もれている可能性である。また、別の解釈としては相境界は 1 次相転移のため相分離が起こり比熱や電気抵抗率などのバルク測定では 2 つの相を平均化した量を見ているのに対して、今回の NMR 実験では FM1 相と FM2 相の信号をそれぞれ特定し分離して測定したため異なる結果が得られた可能性である。いずれにせよ、 A 係数や電子比熱係数と磁気ゆらぎの相関については実験的・理論的なさらなる検証が必要である。

4.5 まとめ

UGe₂ の研究では常圧 NMR 測定、常圧 NQR 測定、圧力下ゼロ磁場 NMR 測定を行った。それぞれの結果をまとめる。

常圧の NMR 測定

a 軸方向に配向した試料を用いて $H//a$ 軸方向および $H \perp a$ 軸方向に磁場をかけた NMR 測定を行った。スピン格子緩和率の温度依存性の測定から常磁性状態では UGe₂ の磁気ゆらぎは異方性を持ち、 a 軸方向の磁気ゆらぎ（縦ゆらぎ）が発達していることがわかった。

常圧の NQR 測定

パウダー試料を用いて常圧の常磁性相と強磁性相のスペクトルおよび磁気ゆらぎの異方性を調べた。

常磁性相のスペクトルでは過去の NQR 測定で得られたスペクトルと比較すると 3 本の新しい信号を見つけることに成功し、先行研究で得られている ν_Q, η の大幅な修正を行った。異なるサイトの $1/T_1$ を測定した結果、縦ゆらぎが発達していることを示した。

強磁性相のスペクトルは過去の測定では見られなかった Ge₂ サイトと考えられる信号の観測に成功した。強磁性相の $1/T_1$ では T_X での異常がみられたが発散の振る舞いは観測されなかった。

圧力下の NMR 測定

強磁性相内の $1/T_1$ 、 $1/T_2$ の測定から T_X では縦ゆらぎが支配的で特に臨界点近傍で縦ゆらぎが発達していることを明らかにした。高圧側の FM1 相では異なる温度での縦ゆらぎの増大が観測され、高温側の縦ゆらぎは臨界点のゆらぎが起源であると考えられるが、低温の縦ゆらぎの発散の解釈は未解明である。

$1/T_2$ の圧力依存性からは相境界で縦ゆらぎの発散的な振る舞いを示した。FM1 相の縦ゆらぎは相境界より高圧でも大きく残っているのに対して FM2 相では急激に減少しており、FM1 相の超伝導が本質的であるという立場では縦ゆらぎと超伝導の相関が示唆される。

第5章 U_3Pt_4 の実験結果

5.1 実験結果

5.1.1 試料作成

U_3Pt_4 の単結晶育成は東北大学金属材料研究所にて行った。UとPtの状態図には2017年にBrissetらによって報告がされるまで U_3Pt_4 は表記がなかった。今回の単結晶育成ではU:Ptのモル比を3:4になるように3.1050 gのU、3.3931 gのPtをアルゴンガスを封入したテトラアーク炉内で溶かしたのちひっくり返してを複数回行ったのちCzochralski法で試料を引き上げた。しかし回転の速度あるいは上昇の速度が速かったのか4 cmほどでas-castからちぎれた。当初の予定より短くなったもののこの試料で単結晶評価を行った。単結晶X線構造解析を行ったところ先行研究と同様の結晶構造と同定し、またラウエ測定により軸出しを行った。

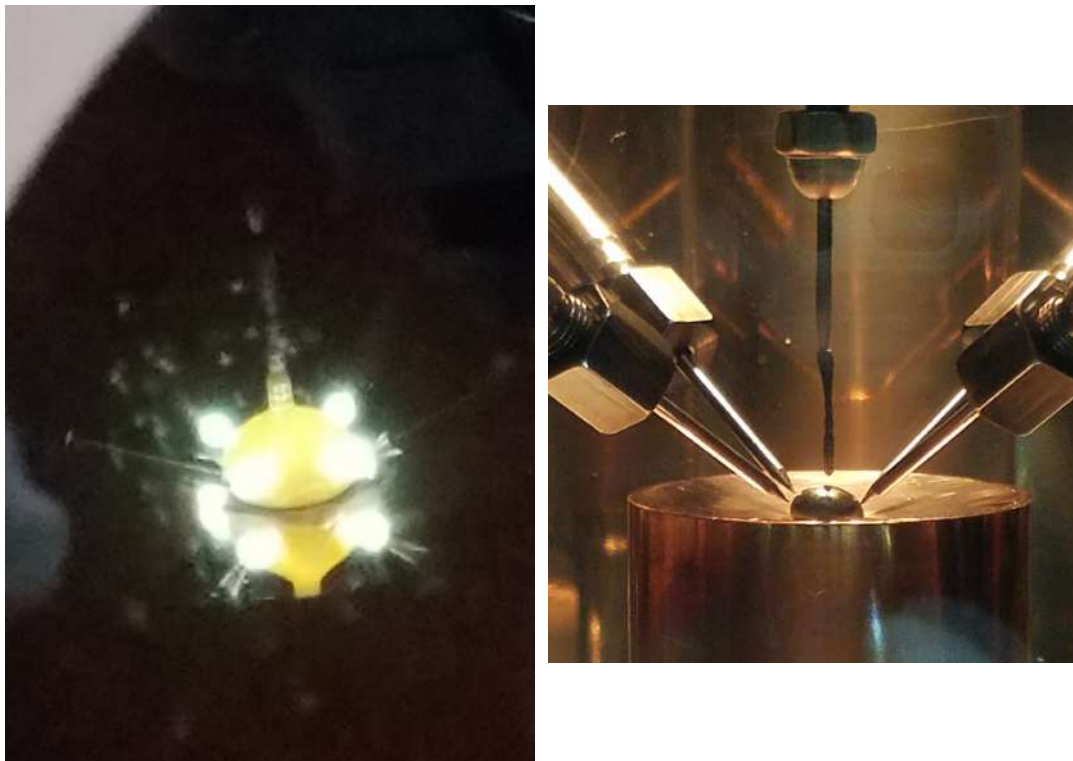


図 5.1: Czochralski 法による単結晶育成

5.1.2 常圧下物性測定

電気抵抗測定

図 5.2,5.3 は常圧でのアニール前後の電気抵抗の温度依存性である ($30 \text{ mK} < T < 300 \text{ K}$)。挿入図は低温部分 ($T < 10 \text{ K}$) の拡大図である。測定は東北大学金属材料研究所が所有する Quantum Design 社の PPMS(物理特性測定システム)で行った。アニールは 950°C で 120 時間の熱処理を行った。アニール前では $RRR = \rho_{300\text{K}} / \rho_{0\text{K}} \sim 2.3$ であり、アニール後の $RRR \sim 5.5$ とアニールによる試料の質の向上がみられる。電気抵抗は室温から緩やかに減少して強磁性転移直前で極大値 (T_{max}) をとる。強磁性転移温度は電気抵抗の 2 回微分の極小値で見積もり、 $T_{\text{Curie}} = 6.2 \text{ K}$ である。また、超伝導転移を示す異常は観測されなかった。

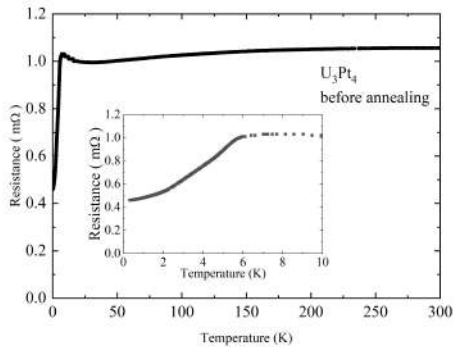


図 5.2: アニール前の電気抵抗の温度依存性

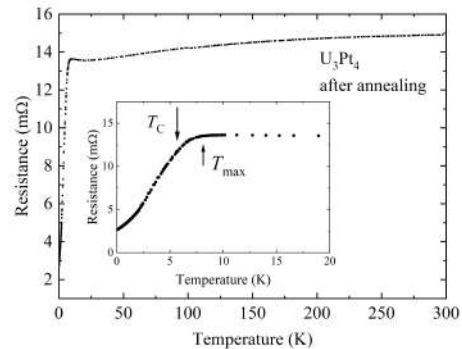


図 5.3: アニール後の電気抵抗の温度依存性

磁化曲線・磁化率

図 5.4 は 2 K における a 軸および c 軸方向に磁場をかけた U_3Pt_4 の磁化曲線である。 $H//a$ 軸ではおよそ 0.1 T で磁化が急激に増加しそれ以上の磁場では緩やかな増加を示している。一方で $H//c$ 軸では磁化の急激な増加は見られず、大きな磁気異方性を持つことが分かる。磁化容易軸方向は a 軸で、自発磁化はおよそ $0.4 \mu_{\text{B}}/\text{U}$ と見積もられる。

図 5.5、5.6 に $T = 2 \text{ K}$ における $H//a, c$ 軸方向の磁化率および逆磁化率の温度依存性を示す。 $H//a$ 軸では転移温度 $T_{\text{Curie}} = 6.2 \text{ K}$ よりも高温で磁化率の上昇がみられていることから磁化容易軸方向は a 軸であることがわかる。図 5.6 中の緑線は逆磁化率の高温部分をキュリー-ワイス則に基づいたフィッティングの結果である。キュリー定数は $C = 2.744$ 、キュリー温度は $\theta = -3.439 \text{ K}$ が得られた。キュ

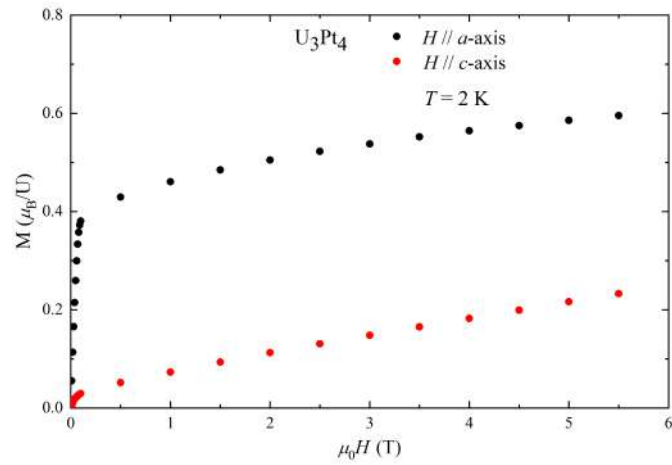


図 5.4: $H \parallel a, c$ 軸方向の磁化曲線

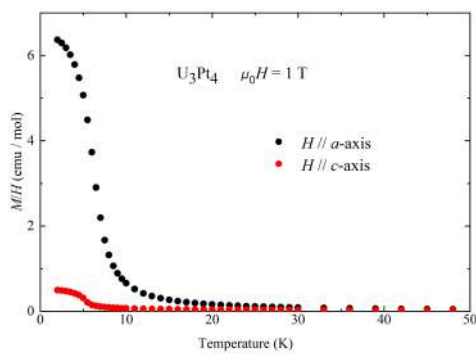


図 5.5: $H \parallel a, c$ 軸方向の磁化率の温度依存性

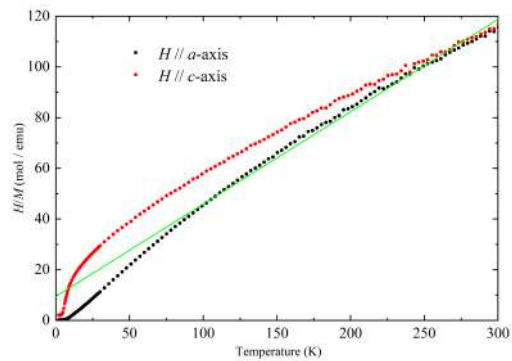


図 5.6: $H \parallel a, c$ 軸方向の逆磁化率の温度依存性

り一定数から求まる有効磁気モーメントは $\mu_{\text{eff}} = 2.38\mu_{\text{B}}$ と先行研究と同程度の結果が見積もられた。

比熱測定

図 5.7 は比熱の温度依存性及び挿入図は C_P/T の T^2 依存性を示す。図中の T_C は電気抵抗率測定から求めたキュリー温度である。約 6 K 付近で強磁性転移に対応する比熱のとびがみられており、先行研究をよく再現する結果が得られた。

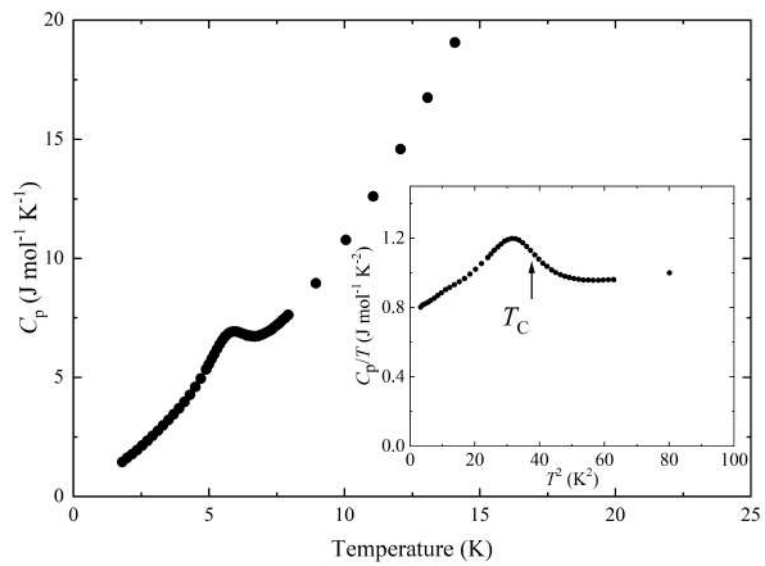


図 5.7: 比熱の温度依存性

磁場下の電気抵抗率測定

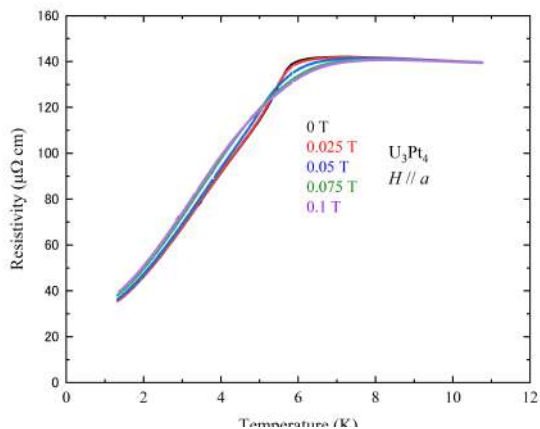


図 5.8: $H \parallel a$ 軸 (低磁場) の電気抵抗率の温度依存性

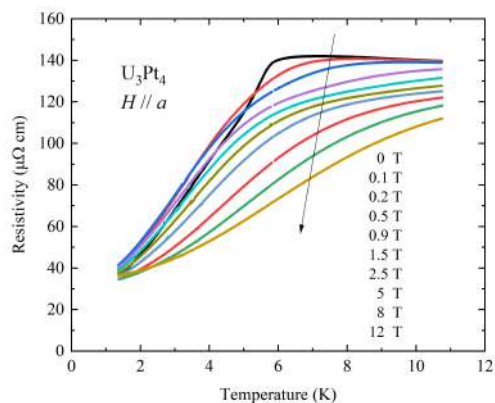


図 5.9: $H \parallel a$ 軸 (高磁場) の電気抵抗率の温度依存性

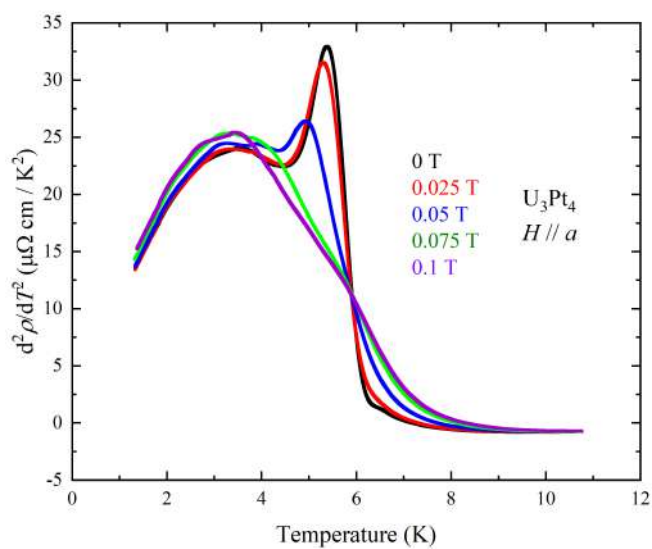


図 5.10: 磁場下電気抵抗率の2回微分の温度依存性

図 5.8 は $\mu_0 H = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ T を a 軸方向、 $J \parallel a$ 軸方向で測定した電気抵抗率の温度依存性である。8 K 以上ではほぼ同じ振る舞いを示すが T_C 近傍で磁場の増加につれて抵抗率も減少する。しかし 5.5 K 以下では磁場が大きいは

ど抵抗率が上昇するような振る舞いがみられた。このような振る舞いは0.1 T以下でしか見られず、0.1 T以上の磁場下の電気抵抗率 (~ 12 T) では磁場が大きくなるにつれて抵抗率が抑えられている (図 5.9)。

図 5.10 は低磁場下での電気抵抗率の2回微分の温度依存性である。ゼロ磁場下で6 K付近に鋭いピークと3 K付近にブロードな極大値を持っており、この鋭いピークが磁場下での T_C に対応していると考えられる。しかしながら3 Kのブロードな極大値が現れる理由は分かっていない。この T_C は磁場印加とともに緩いピークになりながら低温側にシフトしており、徐々にブロードな極大値と重なり0.1 Tでは T_C を見積もることはできない。

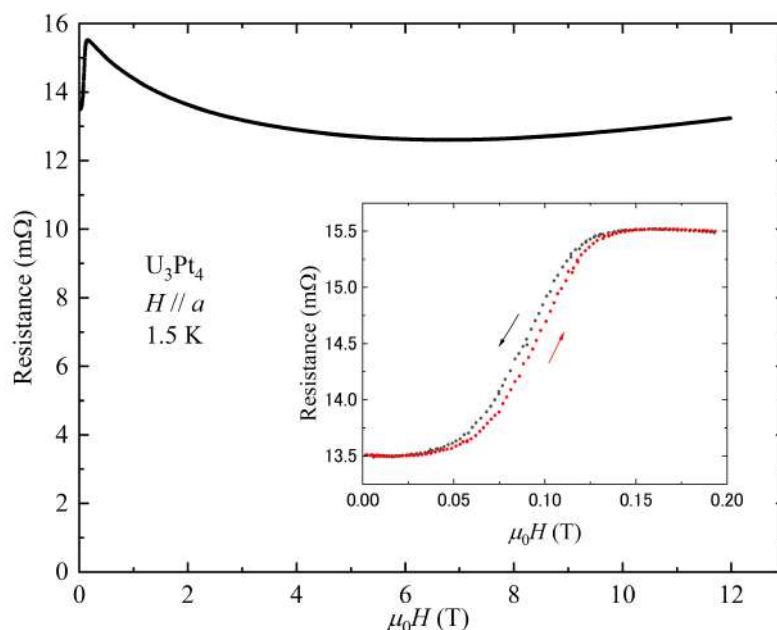


図 5.11: $T = 1.5$ K における電気抵抗の磁場依存性

この磁場下での異常な電気抵抗率の振る舞いを明らかにするため、温度を固定し電気抵抗の磁場依存性を測定した。図 5.11 は $T = 1.5$ K における電気抵抗の磁場依存性、挿入図は低磁場部分の拡大図である。0.1 T で電気抵抗の増大がみられのち減少し 7 T 付近から徐々に抵抗値が増加する。磁場方向と電流方向が同じとき、フェルミ面が自由電子的でなく複雑な場合は伝導電子は Lorentz 力によりフェルミ面上の運動量の制限を受けて散乱されるため正の磁気抵抗が生じる。一方で磁性体の場合は磁場下で磁気モーメントが一定の方向を向き伝導電子の散乱が抑えられるので負の磁気抵抗効果を示す。この正の磁気抵抗と負の磁気抵抗の競合により磁場依存性が決定する。低磁場の急激な抵抗値の増大はヒステリシスがみられておりこの磁場による異常は1次転移であることが示唆される。図 5.12 は $T = 4$ K および 5.5 K における電気抵抗の磁場依存性である。 $T = 4$ K では 0.75 T で $T = 1.5$ K と似た抵抗値の増大がみられヒステリシスもみられるが、 $T = 5.5$ K では

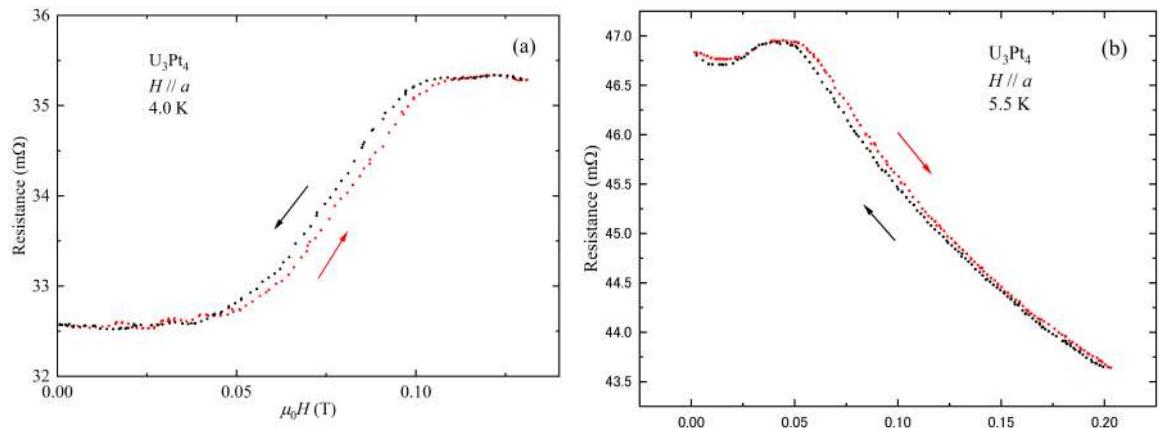


図 5.12: (a) $T= 4$ K (b) 5.5 K における電気抵抗の磁場依存性

増大の後の減少においてもヒステリシスがみられている。この磁化容易軸方向の磁場による異常はメタ磁性転移の可能性が考えられる。つまり先行研究では強磁性体であると報告がなされていたが基底状態は単純な強磁性ではなく磁場により強磁性が誘起されていると考えられる。しかしながら、本研究の磁化測定では0.1 T程度の磁場での精密な測定を行っていなかったためメタ磁性転移と考えられる異常は観測されなかった。今後の研究では低磁場の精密な測定をする必要がある。

5.1.3 圧力下電気抵抗率測定

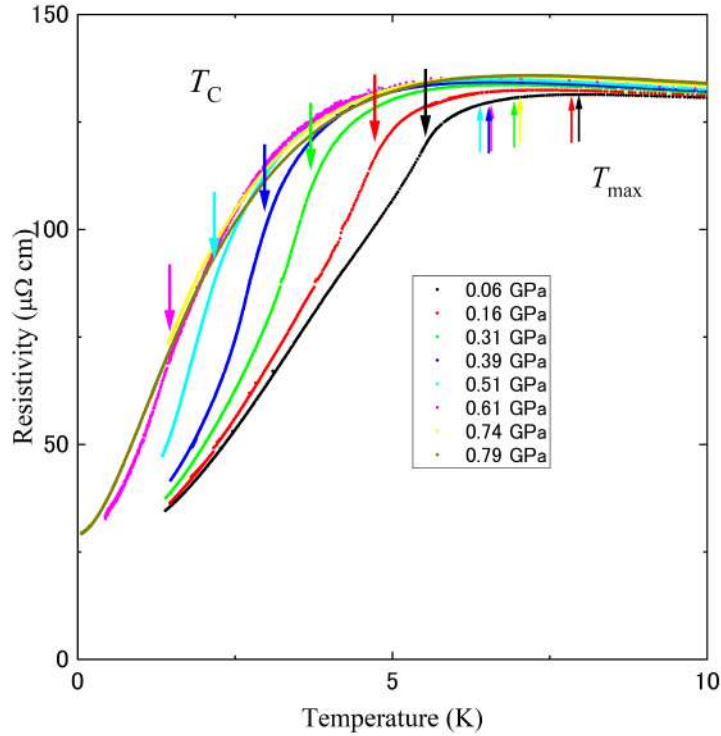


図 5.13: 圧力下電気抵抗率の温度依存性

図 5.13 は 0 GPa から 0.79 GPa までの電気抵抗率の低温部分の温度依存性である。下矢印は電気抵抗率の 2 回微分の極小値で見積もったキュリー温度、上矢印は電気抵抗率の極大値 T_{\max} である。キュリー温度は圧力印加とともに減少する振る舞いを示すがみられるが、0.74 GPa 以降は電気抵抗率の異常が小さくなり転移点を見積もることができなかつた。図 5.14 に T_{Curie} 、 T_{\max} の温度圧力相図を示す。転移温度は圧力によりリニアに減少し外挿するとおよそ 0.83 GPa で強磁性量子相転移に達すると見積もることができる。しかし、強磁性量子相転移を迎える物質では UGe_2 のように強磁性転移が有限温度で 2 次相転移から 1 次相転移への切り替わるが、今回の圧力下電気抵抗率測定からは U_3Pt_4 の強磁性転移が 2 次相転移なのか 1 次相転移なのかを判断することは困難である。

常圧でキュリー温度よりわずかに高温に存在していた T_{\max} は圧力によって温度変化するものの現在のところ相関や解釈について分かっていない。

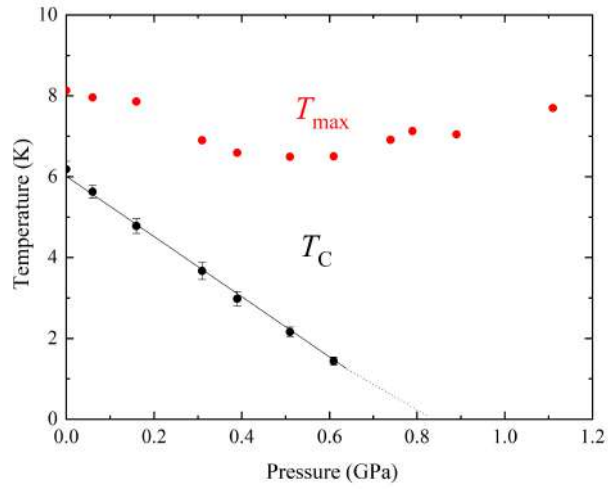


図 5.14: 温度圧力相図

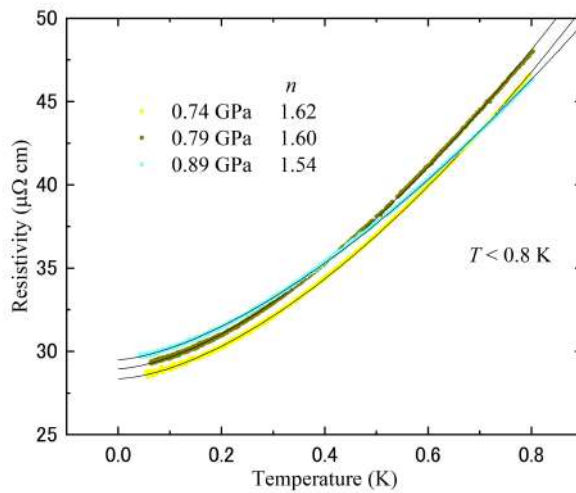


図 5.15: $P = 0.74, 0.79, 0.89$ GPa の $T < 0.8$ K における $\rho(T) = A_n T^n + \rho_0$ フィット

低温のフィット

図 5.15 に $P = 0.74, 0.79, 0.89$ GPa の極低温での $\rho(T) = A_n T^n + \rho_0$ をフィットしたものである。温度のべき n はそれぞれ 1.62、1.60、1.54 と 2 より小さな値をとっている。Moriya らによると 3次元の遍歴強磁性体の磁気臨界点付近では低温で電気抵抗の温度のべき n は $n = 5/3$ を示すことが予測されている [46]。今回実験的に得られたべき n は 3次元の遍歴強磁性体で予測されるべきに近い値をとっ

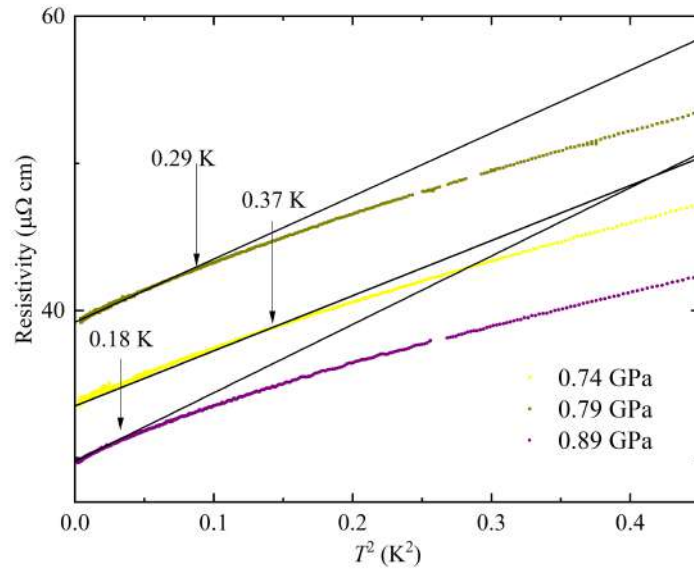


図 5.16: $P = 0.74, 0.79, 0.89$ GPa の $\rho(T) = AT^2 + \rho_0$ フィット

ているが圧力印加によりさらに小さくなっており 0.8 GPa 付近が量子相転移近傍の圧力であることが予測される。

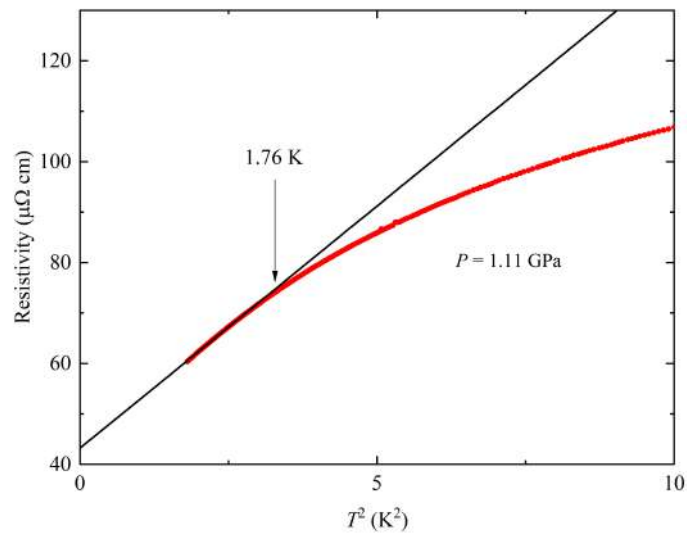


図 5.17: $P = 1.11$ GPa の $\rho(T) = AT^2 + \rho_0$ フィット

図 5.16 に $P = 0.74, 0.79, 0.89$ GPa の極低温での $\rho(T) = AT^2 + \rho_0$ をフィットしたものである。横軸は T^2 としており、矢印はフィット曲線が電気抵抗率から大きくずれる温度である。 $P = 0.74, 0.79, 0.89$ GPa では非常に低温の温度領域

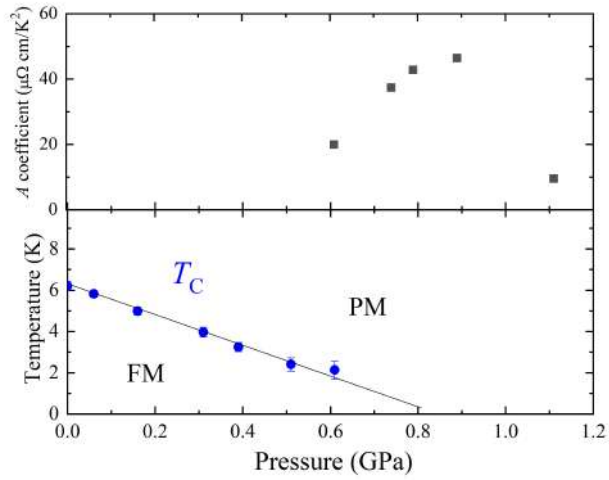


図 5.18: A 係数の温度依存性

でのみ T^2 のべきに従っておりフェルミ液体描像に従う温度領域が非常に狭い。一方で図 5.17 で示すような強磁性量子相転移が期待できる圧力から離れた $P = 1.11$ GPa の T^2 フィットは $T = 1.76$ K まで従っている。 $P = 0.74, 0.79, 0.89, 1.11$ GPa の A 係数をまとめた相図が図 5.18 である。量子相転移が期待される圧力近傍で A 係数のピークが観測され、磁気ゆらぎの存在が示唆される。

5.2 まとめ

U:Pt のモル比を 3:4 でテトラアーク炉内で溶かし Czochralski 法により引き上げることで U_3Pt_4 の単結晶育成に成功した。このことから U-Pt 状態図で U_3Pt_4 は congruent melting であることが期待される。得られた試料の RRR は 2.3 であったがアニール処理することで $RRR = 5.5$ と試料の質の向上がみられた。磁化測定から磁気異方性は強く、磁化容易軸方向は面内と予想され、自発磁化はおよそ $0.4 \mu_B/U$ と見積もられた。また常圧では強磁性転移による比熱のとびや電気抵抗率の異常が 6.2 K でみられ、これらは先行研究での比熱のとびや ac 磁化率のピークとほぼ同じ温度であった。磁場下の電気抵抗率ではキュリー温度以下でメタ磁性転移と思われる異常が観測されたため、基底状態は単純な強磁性でない可能性を提案した。しかし、磁化測定では今回の実験精度内での異常は見られなかった。

圧力下の電気抵抗率測定からは圧力印加によってキュリー温度は減少し外挿により強磁性量子相転移の圧力を見積もると臨界圧は 0.83 GPa と見積もられる。臨界圧に近い圧力では電気抵抗率の温度のベキ n は 2 より小さく、また T^2 でフィットした時の係数 A は発散的な振る舞いを示していることから強磁性量子相転移の存在を強く示唆する。しかし本研究の試料では最低温度 50 mK まで測定を行ったが超伝導転移は示さなかった。

第6章 まとめと展望

本研究では強磁性超伝導体 UGe_2 の NMR 測定による磁気ゆらぎに関する研究と強磁性体 U_3Pt_4 の単結晶育成とその物性の研究を行った。本章で2つの物質の実験結果のまとめと今後の展望を示す。

6.1 UGe_2

6.1.1 まとめ

- 常圧の NMR/NQR 測定から UGe_2 の常磁性相は a 軸方向の磁気ゆらぎが強いことが明らかになった。
- 強磁性相内では T_X 近傍で縦ゆらぎが増大し強磁性相内の臨界点近傍ではさらに発散的に増大している。
- 臨界点より高い圧力においても複数の縦ゆらぎの増大が観測された。ピーク 1、ピーク 2 に関しては臨界点を起源とする縦ゆらぎの増大をとらえていると考えられる。
- 圧力下のゼロ磁場 NMR スペクトルでは初めて Ge2 サイトの信号を同定し圧力依存性を明らかにした。
- 低温の縦ゆらぎは FM1 と FM2 相の相境界で発散的な振る舞いを示し、FM1 相で大きな縦ゆらぎをもつことを観測した。FM1 相での超伝導が本質的である立場をとると UGe_2 の縦ゆらぎは超伝導との相関をもつことが示唆される。

6.1.2 今後の展望

本研究により相境界で縦ゆらぎの発散的な振る舞いが明らかになったが、 $1/T_2$ の温度依存性からはこの低温での縦ゆらぎの起源は分かっていない。低温に向かった発散的な振る舞いは $P = 1.21 \text{ GPa}$ でしか観測されていないため、今後相境界近傍の圧力でのより詳細な測定が必要である。

NMR 測定による UGe_2 の超伝導状態の研究における障害は強磁性相内の複雑なスペクトルであると考えられる。本研究で Ge2 サイトの FM1 相と FM2 相の信

号のアサインができたため、Ge2サイトの信号を用いることで今後FM1相とFM2相の超伝導状態を独立して研究を行えることが期待できる。

6.2 U_3Pt_4

6.2.1 まとめ

- 今まで多結晶試料での測定が行われていたが、Czochralski法により U_3Pt_4 の単結晶 ($RRR = 5.5$) の作製に成功した。現在までのU-Pt状態図には U_3Pt_4 の表記がなかったが、congruent meltingであることが期待される。
- 磁化測定から磁化容易軸方向は面内にあることが明らかになった。
- 磁場下の電気抵抗率測定では弱い磁場 (~ 0.1 T) でメタ磁性と思われる転移がキュリー温度以下で観測された。そのため U_3Pt_4 の基底状態は単純な強磁性ではない可能性が考えられる。
- U_3Pt_4 のキュリー温度は圧力印加により抑えられ、その外挿からおよそ0.8 GPaで強磁性が消失する、つまり量子相転移の存在が期待される。また量子相転移の近傍の圧力ではA係数のピークやベキ n の減少などがみられており磁気ゆらぎの発達も期待できる。

6.2.2 今後の展望

圧力下電気抵抗率から強磁性量子相転移の存在が期待できる結果が得られたが超伝導転移は観測できなかった。現在の試料は純良性がよくないため、超伝導発現の有無を調べるためには試料の質の向上が必要となる。具体的にはより良いアニール処理の探索や引き上げられた単結晶をエレクトロ・トランスポート法で加熱するによる純良度の向上を期待したい。

磁場下の電気抵抗率では見られた低磁場での異常は磁化測定では見られなかったため、より精密な磁化測定を行うことで異常の起源や基底状態の解明を期待する。

謝辞

本論文は神戸大学理学部物理学科4年次と神戸大学大学院在学中の合計6年間の低温物性物理学研究室で行った研究をまとめたものです。本研究はたくさんの方々に支えられ、進めることができました。この場をお借りして、改めて心よりお礼申し上げます。

主査で指導教員である小手川恒准教授には厳しくもあたたかく指導していただき心から感謝いたします。小手川先生からは研究に関する多くの知識や研究生活上の心得から生活上有用な様々な知識までを数多く伝授していただきました。先生のおかげで国内外の学会発表や論文投稿、その他いろいろな経験を積ませていただくことができました。何より、6年間研究を行いたくなるテーマを私に与えてくださったことが私の一番の幸せでした。日々叱咤激励し根気強くご指導いただき本当にありがとうございました。

副査の播磨尚朝教授にはUGe₂のバンド計算の結果を提供していただきました。また、発表会や経過報告会では数多くの助言を頂き大変感謝しております。

副査の松岡英一准教授は私が試料作製を頻繁に行っていた時期に試料作製に関する知識や助言を頂き深く感謝いたします。

副査で同研究室の藤秀樹教授にはゼミ発表を通じて貴重なご助言を頂きました。常に私の研究を気にかけてくださり、実験機器の使い方やコツなどあらゆる面でよいアドバイスを頂きました。

電子物性研究室の菅原仁教授はX線装置の使い方のご指導していただきました。また、U₃Pt₄の電気抵抗率測定の際には³He冷凍機をお借り致しました。この場で重ねて感謝申し上げます。

東北大学金属材料研究所の仲村愛助教、本間佳哉助教、本多史憲准教授、青木大教授にはUGe₂の試料作製をして頂いただけでなく、U₃Pt₄の試料作製、単結晶X線解析、比熱・磁化測定などを含むU₃Pt₄の共同研究をしていただき感謝しております。

真砂全宏博士には京都大学在学中から強磁性超伝導体のディスカッションをしていただき感謝しております。研究室が同じになっても研究に関して有益なご助言を多く頂きました。

私が研究室在学中の先輩の清水さん、外山さん、秋田さん、中原さん、福本さん、三宅さんには研究室入りたての私に優しく実験装置の説明やNMRの原理等を教えていただきました。特に博士課程に進まれた久保さん(現岡山理科大学 助教)、松野さん、岸本さん、青山さんには数多くの研究の助言を頂きました。また、研究のこのことのみならず様々なことに関して相談に乗っていただきました。数多くの偉大な先輩方と研究を行うことができたことは非常に恵まれていたと感じています。

同輩の赤松君、松井君、南君とは日ごろの研究・議論を通して様々な手助けをしていただきありがとうございました。3人がいなければ、今こうして研究を続け

この論文を書いていることはなかったことでしょう。

研究室にいるころにオーバーラップした河村君、河瀬君、川嶋君、小林君、西野君、山崎君、山崎君、宇賀君、中瀬君、松島さん、宇田君、樋口君、西澤君、猪股君、木村君、土佐君、土崎君、長瀬君、竹村君、谷君、竹内君、桑田君、Khusbooとは期間は違えど、同じ研究員として研究を遂行するため日頃から有益な支援をして頂きました。

最後に、どんなときもあたたかく見守ってくださった両親に感謝します。

2020年 1月

野間雄一郎

参考文献

- [1] T. Park, F. Ronnig, H. Q. Yuan, M. B. Sakamon, R. Movshovich, J. L. Sarrao, and J. D. Thompson, *Nat. Lett.* **440**, 65 (2006).
- [2] M. Brando, D. Belitz, F. M. Grosche, and T. R. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.* **88**, 025006 (2016).
- [3] D. Fay and J. Appel, *Phys. Rev. B* **22**, 3173 (1980).
- [4] S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosche, R. K. W. Haselwimmer, M. J. Steiner, E. Pugh, I. R. Walker, S. R. Julian, P. Monthoux, G. G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, and J. Flouquet, *Nature* **412**, 58 (2000).
- [5] D. Aoki, A. Huxley, E. Ressouche, D. Braithwaite, J. Flouquet, J. P. Brison, E. Lhotel, and C. Paulsen, *Nature* **413**, 613 (2001).
- [6] F. Lévy, I. Sheikin, B. Grenier, and A. D. Huxley, *Science* **309**, 1343 (2005).
- [7] N. T. Huy, A. Gasparini, D. E. de Nijs, Y. Huang, J. C. P. Klaasse, T. Gortenmulder, A. de Visser, A. Hamann, T. Görlach, and H. v. Löhneysen, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 067006 (2007).
- [8] E. Slooten, T. Naka, A. Gasparini, Y. K. Huang, and A. de Visser, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 097003 (2009).
- [9] E. S. Makarov and V. N. Bykov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **4**, 164 (1959).
- [10] C. E. Olsen, *J. Appl. Phys.* **31**, S340–S341 (1960).
- [11] K. Oikawa, T. Kamiyama, H. Asano, Y. Ōnuki, and M. Kohgi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 3229–3232 (1996).
- [12] P. Boulet, A. Daoudi, M. Potel, H. Noël, G. M. Gross. G. André, and F. Bourée, *J. Alloy. Compd.* **247**, 104–108 (1997).
- [13] Y. Ōnuki, I. Ukon, S. W. Yun, I. Umehara, K. Satoh, T. Fukuhara, H. Sato, S. Takayanagi, M. Shikama, and A. Ochiai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** 293-299 (1992).

- [14] T. Sakon, S. Saito, K. Koyama, S. Awaji, I. Sato, T. Nojima, K. Watanabe, and N. K. Sato, *Phys. Scr.* **705**, 546 (2007).
- [15] N. Tateiwa, K. Hanazono, T. C. Kobayashi, K. Amaya, T. Inoue, K. Kindo, Y. Koike, N. Metoki, Y. Haga, R. Settai, and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 2876 (2001).
- [16] C. Pfleiderer, and A. D. Huxley, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 147005 (2002).
- [17] A. Huxley, I. Sheikin, E. Ressouche, N. Kernavanois, D. Braithwaite, R. Calemczuk, and J. Flouquet, *Phys. Rev. B* **63**, 144519 (2001).
- [18] V. Taufour, D. Aoki, G. Knebel, and J. Flouquet, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 217201 (2010).
- [19] F. Hardy, C. Meingast, V. Taufour, J. Flouquet, H. v. Löhneysen, R. A. Fisher, N. E. Phillips, A. Huxley, and J. C. Lashley, *Phys. Rev. B* **80**, 174521 (2009).
- [20] N. Tateiwa, Y. Haga, E. Yamamoto, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 237001 (2018).
- [21] V. Taufour, A. Villaume, D. Aoki, G. Knebel, and J. Flouquet, *J. Phys.: Conf. Series* **273**, 012017 (2011).
- [22] T. C. Kobayashi, K. Hanazono, N. Tateiwa, K. Amaya, Y. Haga, R. Settai, and Y. Ōnuki, *J. Phys.: Condes. Matter* **14**, 10779-10782 (2002).
- [23] N. Tateiwa, T. C. Kobayashi, K. Amaya, Y. Haga, R. Settai, and Y. Ōnuki, *Physica B* **312-313**, 109-111 (2002).
- [24] N. Tateiwa, T. C. Kobayashi, K. Hanazono, K. Amaya, Y. Haga, R. Settai, and Y. Ōnuki, *J. Phys.: Condes. Matter* **13**, L17–L23 (2001).
- [25] N. Tateiwa, T. C. Kobayashi, K. Amaya, Y. Haga, R. Settai, and Y. Ōnuki, *Phys. Rev. B* **69**, 180513 (2004).
- [26] N. Kabeya, R. Iijima, E. Osaki, S. Ban, K. Imura, K. Deguchi, N. Aso, Y. Homma, Y. Shiokawa, and N. Sato, *Physica B* **404**, 3238 (2009).
- [27] V. Taufour, Ph. D. Thesis, University of Grenoble (2011).
- [28] D. Aoki, K. Ishida, and J. Flouquet, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 022001 (2019).
- [29] A. Harada, S. Kawasaki, H. Mukuda, Y. Kitaoka, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Ōnuki, K. M. Itoh, E. E. Haller, and H. Harima, *Phys. Rev. B* **76**, 140502 (2007).

- [30] H. Kotegawa, A. Harada, S. Kawasaki, Y. Kawasaki, Y. Kitaoka, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Ōnuki, K. M. Itoh, E. E. Haller, and H. Harima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 705 (2005).
- [31] F. Hardy, D. Aoki, C. Meingast, P. Schweiss, P. Burger, H. v. Loehneysen, and J. Flouquet, *Phys. Rev. B* **83**, 195107 (2011).
- [32] D. Aoki, G. Knebel, and J. Flouquet, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 094719 (2014).
- [33] A. Gourgout, A. Pourret, G. Knebel, D. Aoki, G. Seyfarth, and J. Flouquet, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 046401 (2016).
- [34] H. Kotegawa, K. Fukumoto, T. Toyama, H. Tou, H. Harima, A. Harada, Y. Kitaoka, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Ōnuki, K. M. Itoh, and E. E. Haller, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 054710 (2015).
- [35] Y. Tokunaga, D. Aoki, H. Mayaffre, S. Krämer, M.-H. Julien, C. Berthier, M. Horvatić, H. Sakai, S. Kambe, and S. Araki, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 216401 (2015).
- [36] N. T. Huy, D. E. de Nijs, Y. K. Huang, and A. de Visser, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 077002 (2008).
- [37] E. Hassinger, D. Aoki, G. Knebel, and J. Flouquet, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 073703 (2008).
- [38] T. Ohta, T. Hattori, K. Ishida, Y. Nakai, E. Osaki, K. Deguchi, N. K. Sato, and I. Satoh, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 023707 (2010).
- [39] D. Aoki, T. D. Matsuda, V. Taufour, E. Hassinger, G. Knebel, and J. Flouquet, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 113709 (2009).
- [40] T. Hattori, Y. Ihara, K. Ishida, Y. Nakai, E. Osaki, K. Deguchi, N. K. Sato, I. Satoh, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, SA007 (2011).
- [41] T. Hattori, Y. Ihara, Y. Nakai, K. Ishida, Y. Tada, S. Fujimoto, N. Kawakami, E. Osaki, K. Deguchi, N. K. Sato, and I. Satoh, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 066403 (2012).
- [42] W. Trzciatowski and R. Troć, *Bull. Acad. Polon. Sci. Scr. Sci. Chim.* **11**, 661 (1963).
- [43] P. Bulet, J. Rossat-Mignod, R. Troć, and Z. Henkie, *Solid State Commun.* **39**, 745 (1981).

- [44] S. Araki, M. Hayashida, N. Nishiumi, H. Manabe, Y. Ikeda, T. C. Kobayashi, K. Murata, Y. Inada, P. Wiśniewski, D. Aoki, Y. Ōnuki, E. Yamamoto, and Y. Haga, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 024705 (2015).
- [45] C. Pfleiderer, G. J. McMullan, S. R. Julian, and G. G. Lonzarich, *Phys. Rev. B.* **55**, 8330 (1997).
- [46] T. Moriya: *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism* (Springer, 1985).
- [47] P. A. Veenhuizen, F. R. de Boer, A. A. Menovsky, V. Sechovsky, and L. Havela, *J. Phys. Colloques* **49**, C8-485 (1988).
- [48] Y. Shimizu, D. Braithwaite, B. Salce, T. Combier, D. Aoki, E.N. Hering, S.M. Ramos, and J. Flouquet, *Phys. Rev. B.* **91**, 125115 (2015).
- [49] A. J. Millis, *Phys. Rev. B* **48**, 7183 (1993).
- [50] N. Brisset, G. Chajewski, A. Berche, M. Pasturel, A. P. Pikul, O. Tougait, *J. Alloy. Compd.* **708**, 175-180 (2017).
- [51] *Binary Alloy Phase Diagrams*, II Ed., Ed. T. B. Massalski, 1990, 3, 3145-3148, Ross B. A. S.
- [52] 上田和夫、大貫惇睦, 「重い電子系の物理」 裳華房 (1998)
- [53] 朝山邦輔 「遍歴電子系の核磁気共鳴 – 金属磁性と超伝導 –」 裳華房 (2002)
- [54] Y. Ihara, T. Hattori, K. Ishida, Y. Nakai, E. Osaki, K. Deguchi, N. K. Sato, and I. Satoh, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 206403 (2010).
- [55] H. Kotegawa, S. Kawasaki, A. Harada, Y. Kawasaki, K. Okamoto, G.-q Zheng, Y. Kitaoka, E. Yamamoto, Y. Haga, Y. Ōnuki, K. M. Itoh, and E. E. Haller, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 2043-2046 (2003).
- [56] K. Karube, T. Hattori, S. Kitagawa, K. Ishida, N. Kimura, and T. Komatsubara, *Phys. Rev. B.* **86** 02428 (2012).