

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 29 年度

修士論文

重い電子系超伝導体 CeCoIn_5 における
超低温下 NMR 測定

2018 年 1 月 22 日提出
指導教員 山下 穰 准教授

田代 光輝

目次

第 1 章 序論	3
1.1 非従来型超伝導	3
1.1.1 従来型超伝導と非従来型超伝導	3
1.1.2 反強磁性揺らぎによる d 波超伝導	4
1.2 量子臨界点 (QCP) とその近傍の物理	6
1.2.1 フェルミ液体と非フェルミ液体	6
1.2.2 量子臨界点 (QCP)	7
1.3 重い電子系	10
1.3.1 強相関電子系	10
1.3.2 局在モーメントと伝導電子間の相互作用	10
1.3.3 RKKY 相互作用	11
1.3.4 近藤効果	12
1.3.5 Doniach 相図	15
第 1 章の参考文献	16
第 2 章 対象物質 CeCoIn_5 の物性と研究目的	17
2.1 結晶構造、フェルミ面構造	17
2.2 基本物性と非フェルミ液体的挙動	18
2.3 超伝導状態	20
2.4 磁場中の CeCoIn_5	21
2.4.1 $H \parallel ab$ の場合	21
2.4.2 $H \parallel c$ の場合	22
2.5 本研究室で行った dHvA 測定	23
2.6 研究目的	23
第 2 章の参考文献	25
第 3 章 実験手法	26
3.1 NMR の概要	26
3.1.1 振動磁場による磁気共鳴	26
3.1.2 共鳴信号の検出と自由歳差減衰	27
3.1.3 スピン・エコー法	28
3.1.4 電気四重極相互作用	29
3.1.5 超微細相互作用とナイトシフト	32
3.1.6 核スピン-格子緩和 T_1	33
3.1.7 スピン・エコー減衰率 T_2	34
3.1.8 NMR 測定で調べられること	34
3.2 本研究における NMR 測定の詳細	36
3.2.1 パルス経路	36
3.2.2 共鳴信号の測定で設定するパラメーター	37
3.2.3 CeCoIn_5 における各サイトの NMR パラメーター	38
3.2.4 CeCoIn_5 における各サイトのハミルトニアンと共鳴周波数	39

3.2.5	共鳴線の強度の温度依存性	42
3.2.6	T_1 測定のパルス系列	44
3.2.7	T_1 緩和曲線のフィッティング式	44
3.3	試料の冷却	47
3.3.1	核断熱消磁冷凍機	47
3.3.2	^3He 融解圧温度計	48
3.4	測定試料	50
	第 3 章の参考文献	51
第 4 章 実験結果、考察		52
4.1	角度回転機構を用いた高温領域での NMR 測定	52
4.1.1	セットアップ	52
4.1.2	サンプルにかかる磁場の測定	54
4.1.3	c 軸磁場下の Co サイトのスペクトル、スペクトルの角度依存性	55
4.1.4	T_1 測定	59
4.2	超低温領域での測定 (第 1 回)	60
4.2.1	セットアップ	60
4.2.2	センターピークのパルスパワー依存性と 2 サンプル間の比較	61
4.2.3	T_1 測定による発熱の評価と $1/T_1T$ の温度依存性	63
4.2.4	新たな発熱評価法	65
4.2.5	スペクトル測定	68
4.2.6	In(2) サイトの NMR 測定	69
4.3	超低温領域での測定 (第 2 回)	71
4.3.1	セットアップ	71
4.3.2	高温領域での NMR スペクトルのチェック	72
4.3.3	発熱評価	73
4.3.4	$1/T_2$ の温度依存性	78
4.3.5	$1/T_1T$ の温度依存性	79
4.3.6	In(2) サイトの NMR 測定	79
4.3.7	$H_{\text{ex}} = 6 \text{ T}(\parallel c)$ における ^{59}Co -NMR 測定	80
	第 4 章の参考文献	84
第 5 章 結論、今後の展望		85
	第 5 章の参考文献	85
謝辞		86

第 1 章 序論

本研究では重い電子系非従来型超伝導体 CeCoIn_5 に着目した。この章では非従来型超伝導のトピックから順に、研究の背景となる概念について紹介する。

1.1 非従来型超伝導

1933 年に発見された超伝導現象 [1] は、1957 年発表の BCS 理論 [2] により理論的に全て説明されたと考えられた。ところが 1979 年に電子間斥力の大きい CeCu_2Si_2 で超伝導が発見された [3] ことを皮切りに、BCS 理論では説明できない非従来型超伝導が次々に見つかっている [4, 5, 6]。この節では非従来型超伝導の概要、そして本研究に関連する d 波超伝導について説明する。

1.1.1 従来型超伝導と非従来型超伝導

超伝導は 1933 年にカマリン・オンネスにより水銀で初めて観測された現象であり [1]、完全反磁性や電気抵抗の消失といった特徴を持つ。このような超伝導現象は 2 つの電子からなるクーパー対のボース・アインシュタイン凝縮により起こり、1957 年に Bardeen, Cooper, Schrieffer の 3 人が発表した BCS 理論 [3] によってほとんど説明される。BCS 理論で説明される典型的な (従来型) 超伝導状態は、次の 3 つの特徴を持つ：

1. クーパー対は、格子振動 (フォノン) を介した電子間の引力相互作用により形成される。
2. フェルミ面上のあらゆる点で有限のエネルギーギャップが等方的に開く (s 波)。
3. クーパー対の重心運動量は 0 で、スピンは互いに逆向き (スピン一重項状態)。

BCS 理論は超伝導の基礎理論であるが、1979 年に CeCu_2Si_2 で超伝導が観測された [3] ことを始めに、電子間斥力の大きい銅酸化物系 [6]、鉄系 [4]、重い電子系 [5, 7] などで従来のフォノン機構では説明できない非従来型の超伝導が発見されている。電子間のクーロン斥力が大きいとフォノンを媒介としたクーパー対の形成は困難であるため、これらの超伝導体ではフォノンとは別のメカニズムにより実効的な電子間引力作用が働いていると考えられているのである。

非従来型超伝導体の中には、超伝導ギャップ関数が異方的である物質が多い。これは、ギャップ関数が等方的 (s 波) だと 2 つの電子が同じ場所を占める確率が最も大きくなる (図 1.1(a)) ため、クーロン相互作用が大きい場合には、ギャップ関数が異方的な対称性を持つ必要があるからである。

非従来型超伝導体の転移温度 T_c は、しばしば BCS 理論による上限 (30-40 K) を大きく超える (例えば鉄系だと $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ で 56 K [8]、銅酸化物系だと $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ で 133 K [9] など) ため、そのメカニズムの解明が期待されている。

1.1.2 反強磁性揺らぎによる d 波超伝導

この節では [10, 11] を参考に書いた。

非従来型超伝導はしばしば反強磁性相の近傍に現れるため [13]、反強磁性スピン揺らぎが本質的な役割を果たしていると考えられている。ここでは、二次元的な反強磁性スピン揺らぎによって超伝導状態がどのような対称性を持つかを説明する。

BCS 理論によれば、ギャップ方程式

$$\Delta(\mathbf{k}) = -\frac{1}{L} \sum_p V_{kp} \frac{\tanh(\varepsilon_p/2k_B T)}{2\varepsilon_p} \Delta(\mathbf{p}) \quad (1.1)$$

$$V_{kp} = \Omega^{-1} \int V(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (1.2)$$

$$\varepsilon_p = \sqrt{\Delta^2(\mathbf{p}) + \xi_p^2} \quad (1.3)$$

が非自明な解 ($\Delta(\mathbf{k}) \neq 0$) を持つ場合に超伝導が生じる。ここで、 \mathbf{r} : 2 つの電子間を結ぶベクトル、 $V(\mathbf{r})$: 2 電子間の相互作用、 Ω : フーリエ変換の規格化因子、 ξ_p : 化学ポテンシャルから測ったバンドエネルギーである。従来型超伝導では図 1.1(a) のようにギャップはフェルミ面上のどこでも等方的なため、 $\Delta(\mathbf{q}) = \Delta$ を式 (1.1) に代入して整理すると、

$$-1 = \sum_p V_{kp} \frac{\tanh(\varepsilon_p/2k_B T)}{2\varepsilon_p} \quad (1.4)$$

が得られる。 $\tanh(\varepsilon_p/2k_B T)/2\varepsilon_p$ は常に正であるため、BCS 理論で行われている近似 $V_{kp} \approx -V$ を使うと $V > 0$ でなくてはならない。実空間上での 2 電子間相互作用 $V(\mathbf{r})$ はフーリエ逆変換により、

$$V(\mathbf{r}) \propto \int V_q e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = -V \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = -V \delta(\mathbf{r}) \quad (1.5)$$

となり、これはオンサイトで引力が働いていることを意味する。

一方、フォノンではなく磁気揺らぎによってクーパー対が形成される場合、その相互作用 V_{kp} は磁化率 $\chi(\mathbf{q})$ に比例することが知られている:

$$V_{kp} \sim U^2 \chi(\mathbf{k} - \mathbf{p}) \quad (1.6)$$

ここで、 U はオンサイトのクーロン相互作用である。

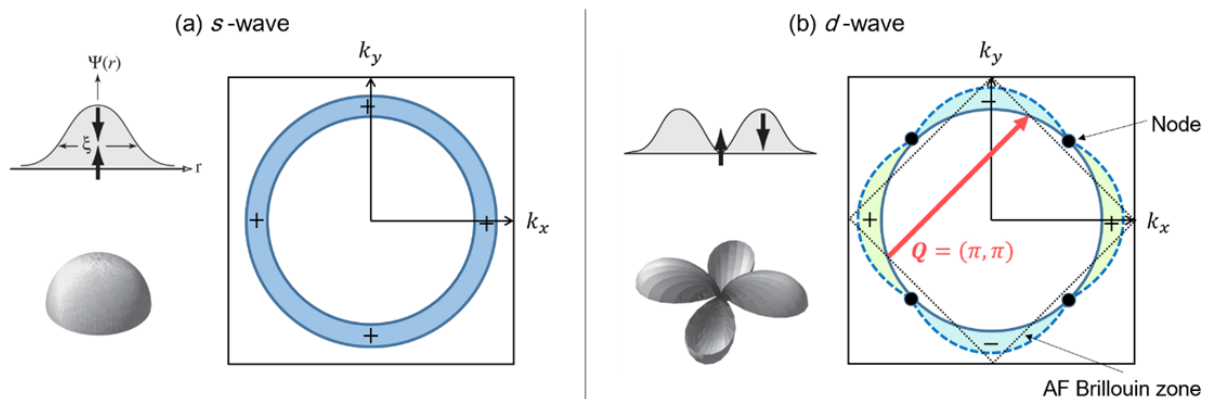


図 1.1 実空間における超伝導秩序関数 $\Psi(\mathbf{r})$ [12] と波数空間におけるギャップ構造の概念図 [10]

$\Psi(\mathbf{r})$ は、アップスピンの電子が原点 ($r = 0$) に存在する場合を描いている。 ξ はコヒーレンス長である。

- (a) s 波の場合、ある電子に対して他方の電子は球状に分布し、ギャップはフェルミ面上のあらゆる点で等方的に開く。
- (b) d 波の場合、二回対称性が現れる。ギャップ関数にはノード (ギャップが 0 になる場所) があり、そこで符号が反転する。 \mathbf{Q} は反強磁性秩序ベクトルである。

$\chi(\mathbf{q})$ は反強磁性ベクトル $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ でピークを持つ。簡単のために $\chi(\mathbf{q}) \sim \delta(\mathbf{q} - \mathbf{Q})$ と近似して、式 (1.6) を式 (1.1) に代入すると、

$$\begin{aligned}\Delta(\mathbf{k}) &\sim -\frac{1}{L^3} \sum_p U^2 \delta(\mathbf{k} - \mathbf{p} + \mathbf{Q}) \frac{\tanh(\varepsilon_p/2k_B T)}{2\varepsilon_p} \Delta(\mathbf{p}) \\ &\sim -U^2 \frac{\tanh(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}/2k_B T)}{2\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}} \Delta(\mathbf{k} + \mathbf{Q})\end{aligned}\tag{1.7}$$

となる。 $U^2 \tanh(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}/2k_B T) / 2\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}$ は常に正であるので、この式が解を持つためには

$$\Delta(\mathbf{k} + \mathbf{Q})\Delta(\mathbf{k}) < 0\tag{1.8}$$

という条件が課される。すなわち、 \mathbf{Q} ベクトルの両端で超伝導ギャップ関数の符号が反転している必要がある。銅酸化物系超伝導体や、今回我々が研究対象としている CeCoIn_5 などではノードが (π, π) 方向になるため、図 1.1(b) のような $d_{x^2-y^2}$ の対称性が現れる。この場合、超伝導波動関数は Cu の正方格子を xy 方向に取り、単位胞の長さを a とすると

$$\Delta(\mathbf{k}) \propto \cos(k_x a) - \cos(k_y a)\tag{1.9}$$

となり、系の持つ四回対称性が破れ二回対称性が現れる。このように、超伝導の起源と対称性は密接に関連している。

1.2 量子臨界点 (QCP) とその近傍の物理

非従来型超伝導は量子臨界点 (Quantum Critical Point, QCP) と呼ばれる相図上の点の近傍でよく観測されている [4, 5, 6]。この節では、まず QCP と強く関連している (非) フェルミ液体について説明した後、QCP およびその周囲の物理的特性について述べる。

1.2.1 フェルミ液体と非フェルミ液体

フェルミ液体論とは、フェルミ粒子間に相互作用が働く系の性質を説明する理論であり、1957 年に Landau が提唱した [14]。フェルミ液体は粒子間に相互作用のないフェルミ粒子系 (フェルミ気体) にゆっくりと相互作用を加えていくことで到達する状態を指す [15, 16]。このとき、相互作用を加えている間に相転移などの特異なことが起こらず、連続的にフェルミ液体に達すると仮定する。すなわち、基底状態および低エネルギーの励起に対して、相互作用を加える前後の状態に 1 対 1 対応があると考ええる。相互作用を加える前の一粒子状態 (フェルミ球 $|0\rangle$) にフェルミ粒 (電子またはホール) をひとつ加えた状態) に対応するフェルミ液体の一粒子状態を準粒子と呼ぶ。具体的には、波数 \mathbf{k} を持つ準粒子が存在する状態 $Q_{\mathbf{k}}^{\dagger}|0\rangle$ は、フェルミ粒子の生成・消滅演算子 $C_{\mathbf{q}}^{\dagger}, C_{\mathbf{q}}$ を用いて、

$$Q_{\mathbf{k}}^{\dagger}|0\rangle = \sqrt{z_{\mathbf{k}}} \left\{ C_{\mathbf{k}}^{\dagger} + \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_3} \Gamma_1 C_{\mathbf{k}_1}^{\dagger} C_{\mathbf{k}_2}^{\dagger} C_{\mathbf{k}_3} + \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \dots \mathbf{k}_5} \Gamma_2 C_{\mathbf{k}_1}^{\dagger} C_{\mathbf{k}_2}^{\dagger} C_{\mathbf{k}_3}^{\dagger} C_{\mathbf{k}_4} C_{\mathbf{k}_5} + \dots \right\} |0\rangle \quad (1.10)$$

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 = \mathbf{k}, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_5 = \mathbf{k} \quad (1.11)$$

と表される。ここで、 $\Gamma_1, \Gamma_2 \dots$ は係数である。 $z_{\mathbf{k}}$ は波動関数のくりこみ因子と呼ばれ、相互作用を導入する前のフェルミ粒子 $C_{\mathbf{k}}^{\dagger}|0\rangle$ が準粒子の状態 $Q_{\mathbf{k}}^{\dagger}|0\rangle$ に占める割合を意味する。式 (1.10) の $\{\dots\}$ 内の第 2 項以降は、粒子間相互作用によって生じた電子・ホール対励起を伴った状態を表していて (第 2 項は 1 組の電子・ホールペア、第 3 項は 2 組のペア)、それぞれで波数 (運動量) の合計は \mathbf{k} となる (式 (1.11))。こうして、式 (1.10) の右辺を規格化したものが 1 つの準粒子 $Q_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ に対応する。準粒子の質量は、自由粒子の値 m_0 に粒子間相互作用を組み入れた有効質量 m^* となる。

フェルミ液体論は、十分低温において電子系が長距離秩序を示さない正常金属において成り立つとされ、フェルミ気体の基本性質 (比熱係数、磁化率など) の多くがフェルミ液体にも受け継がれる [17]。フェルミ液体状態における物理量の多くは、表 1.1 のような系の詳細によらない普遍的な温度依存性を示す。

表 1.1 フェルミ液体状態における代表的な物理量の温度依存性 [15]

電気抵抗率 ρ	磁化率 $1/\chi$	比熱係数 $C/T (= \gamma)$	核磁気緩和率 $1/T_1$
$const. + AT^2$	$const.$	$const.$	T

ここで、電気抵抗率の係数 A と比熱係数 γ は、有効質量 m^* を使ってそれぞれ $A \propto (m^*)^2, \gamma \propto m^*$ と表される。すなわち、電気抵抗率は比熱の測定から m^* の値、そして粒子間相互作用の影響を見積もることができる。

ところで式 (1.10) は、フェルミ液体のフェルミ球に粒子が付け加えられると、相互作用により電子・ホールペアを伴った準粒子に移行することを示している。この電子・ホール対生成が繰り返されると、準粒子で記述される個別励起モードは多体的な固有状態に移る。すなわち、準粒子には寿命 τ_{qp} が存在する。そのため、準粒子で記述されるフェルミ液体の性質を議論する時の時間スケール τ_0 はその寿命よりも短くなければならない ($\tau_0 \ll \tau_{eq}$)。一方、我々は熱散乱による系の励起を考えるから、議論の時間スケール τ_0 は熱散乱の時間ス

ケール τ_{thermal} よりも十分長くなければならない ($\tau_{\text{thermal}} \ll \tau_0$)。これらをまとめると $\tau_{\text{thermal}} \ll \tau_0 \ll \tau_{qp}$ であり、系をフェルミ液体として扱うためには $\tau_{\text{thermal}} \ll \tau_{qp}$ が成り立つ必要があることがわかる [18]。

系に 2 次元 (3 次元) 反強磁性揺らぎが存在する場合には、準粒子の寿命が短くなることが知られている (それぞれ $\tau_{qp} \sim T^{-1}$, $\tau_{qp} \sim T^{-3/2}$)。揺らぎによって τ_{qp} が短くなっても $\tau_{\text{thermal}} \ll \tau_{qp}$ が成り立つ限りは系をフェルミ液体として扱えるが、一般的には $\tau_{qp} \sim T^{-2}$ の状態をフェルミ液体と呼ぶ場合が多い。本論文でも $\tau_{qp} \sim T^{-2}$ となる領域をフェルミ液体状態、それ以外の温度依存性を示す領域を非フェルミ液体状態と呼ぶこととする。

1.2.2 量子臨界点 (QCP)

有限温度における相転移 (水 \leftrightarrow 氷など) は、ある相互作用の強さと熱的な揺らぎの強さが拮抗する状況で起こる。一方、熱揺らぎの存在しない絶対零度においても、熱以外の外部パラメーター (圧力、磁場、元素置換など) によって相転移が起こり得る。この場合の相転移はハイゼンベルグの不確定性原理による量子揺らぎによって駆動する [4, 19, 21]。絶対零度で二次相転移が起こるとき、その相転移点は量子臨界点 (Quantum Critical Point, QCP) と呼ばれる [15, 20]。不連続な一次相転移では、その転移点の前後で波動関数が明確に区別されるが、二次の量子相転移では外部パラメーターの変化によって基底状態の波動関数が滑らかに変化し、QCP においては非常に多くの基底状態の波動関数が重ね合わさった非自明な状態を形成する。

図 1.2 に、縦軸を温度、横軸を熱以外の外部パラメーター g とする QCP 近傍の一般的な相図を示す。オレンジ色の領域と、その間にある灰色の領域はともに無秩序相であり、それぞれで系はフェルミ液体的、非フェルミ液体的な振る舞いを示す。有限温度 T_0 では系は無秩序相 (オレンジ色の領域) から秩序相 (緑色の領域) へと連続的に相転移する。この T_0 は g を増加させると減少し、ある臨界値 $g = g_c$ において絶対零度に一致する。この点が QCP である。

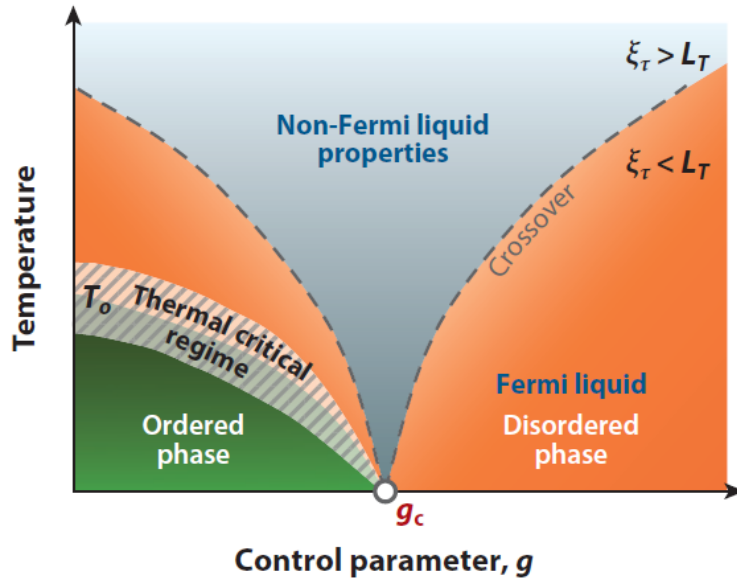


図 1.2 QCP 近傍の一般的な相図 [4]

秩序変数の相関長 ξ は、絶対零度において QCP からの距離 $|g - g_c|$ が縮まるにつれて以下のように発散する。

$$\xi \propto |g - g_c|^{-\nu} \quad (1.12)$$

ここで、 ν はこの物質によらず系の対称性や次元性によって決まる臨界指数である [10]。この ξ より短い長さのスケールでは臨界的な量子揺らぎが存在し、複数の基底状態が重ね合わさった状態となる。また、QCP に近づくにつれて、強い量子揺らぎの影響を受けて準粒子の有効質量 m^* が発散的に増大する [22]。

有限温度では量子揺らぎだけでなく熱揺らぎも存在する。熱揺らぎを特徴付ける時間スケール L_τ の温度依存性は次式で表される [4]。

$$L_\tau = \frac{\hbar}{k_B T} \quad (1.13)$$

ここで、 \hbar はディラック定数、 k_B はボルツマン定数である。有限温度領域における無秩序相は L_τ と、次式で表される量子揺らぎのダイナミクスを測る時間スケール ξ_τ の大小関係により 2 つの領域に分けられる [4, 10]。

$$\xi_\tau \propto \xi^z \propto |g - g_c|^{\nu z} \quad (z: \text{動的臨界指数}) \quad (1.14)$$

図 1.2 の破線は $\xi_\tau = L_\tau$ で定義されるクロスオーバーラインを表している。破線の下側で、熱的な時間スケールが量子的な時間スケールよりも大きい ($\xi_\tau \ll L_\tau$) 低温領域では、熱揺らぎは量子揺らぎの振る舞いにほとんど影響を与えず、系は基底状態の波動関数で記述できる。この場合は準粒子がよく定義でき、系はフェルミ液体状態となる。一方、 $\xi_\tau \gg L_\tau$ となる高温領域では熱揺らぎが臨界的な量子揺らぎの状態に直接影響するため、系の状態は基底状態の波動関数で単純には表せなくなる。この高温領域 (量子臨界領域) における物理量はフェルミ液体的な振る舞いとは異なる特異な温度依存性を示し、系は非フェルミ液体状態となる。ここで、 L_τ が温度依存する一方で ξ_τ は温度変化しないため、 $\xi_\tau \ll L_\tau$ と $\xi_\tau \gg L_\tau$ のクロスオーバーラインは量子臨界点を中心とした扇状に広がる。これは、絶対零度にある量子臨界点の影響が有限温度領域にまで及ぶことを意味している。

量子臨界領域における非フェルミ液体的な振る舞いを説明する理論に、スピン揺らぎの影響を考慮した自己無撞着なスピン揺らぎの理論 (Self-Consistent Renormalization, SCR 理論) がある [23]。SCR 理論はスピン揺らぎの異なる波数成分間の相互作用をとりいれた理論であり、次の表 1.2 のように各物理量の温度依存性をよく説明する。

表 1.2 SCR 理論による量子臨界領域における物理量の温度依存性 [23]

	強磁性		反強磁性	
	三次元	二次元	三次元	二次元
ρ	$T^{5/3}$	$T^{4/3}$	$T^{3/2}$	T
$1/\chi$	$T^{4/3}$	$-T \ln T$	$T^{3/2}$	$-T / \ln T$
C/T	$-\ln T$	$T^{-1/3}$	$const. - T^{-1/2}$	$-\ln T$
$1/T_1$	$T\chi$	$T\chi^{3/2}$	$T\chi^{1/2}$	$T\chi$

準粒子の有効質量の増大や非フェルミ液体的な振る舞いは多くの物質系で観測されており、その物質が QCP の近くに存在することを示唆している [4, 22, 5, 24]。

実験から得られた QCP 近傍の相図の典型例を二つ紹介する。図 1.3(左) は重い電子系物質 YbRh_2Si_2 の電気抵抗測定から得られた温度—磁場 ($T - B$) 相図である [25]。電気抵抗率の温度依存性がフェルミ液体的 ($\Delta\rho \propto T^2$) となる領域を青色、非フェルミ液体的な $\Delta\rho \propto T$ となる領域をオレンジ色で表している。 YbRh_2Si_2 は 0 磁場においてネール温度 $T_N = 70$ mK で反強磁性相に転移し、この反強磁性領域では電気抵抗率がフェルミ液体的な振る舞い $\Delta\rho \propto T^2$ をする。磁場を印加すると T_N が減少し、 $T_N \sim 0$ K となる臨界磁場 $B_c = 0.66$ T に QCP が存在すると考えられる。QCP の上部には $\rho \sim T$ となる扇状の非フェルミ液体領域が広がっている。さらに磁場を強めると磁場の温度依存性は $\Delta\rho \sim T^2$ に戻り、再びフェルミ液体領域が現れる。

図 1.3(右) は鉄ヒ素系高温超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の温度—組成 ($T - x$) 相図である [27]。 $x \sim 0.3$ に向かって置換量 x が小さくなると有効質量が増大し、かつフェルミエネルギーが抑制される量子臨界的な振る舞いが現れている。一方、磁気秩序相の転移温度 T_N は x が増加するとともに抑制され、 $x \sim 0.3$ で絶対零度に一致する。ここに QCP が存在すると考えられ、その上部には YbRh_2Si_2 と同様に非フェルミ液体領域が広がっている。また、 $x \sim 0.3$ では超伝導転移温度 T_c が最大値をとり、かつ磁場侵入長の測定から揺らぎが強く発達していることも報告されている [27] ため、QCP と超伝導の関係が議論されている。

図 1.3 に示した二つの例では系の詳細や温度 (エネルギー) スケールが大きく異なるが、どちらにおいても類似した扇形の非フェルミ液体領域が観測されており、量子臨界現象の普遍性が確認できる。

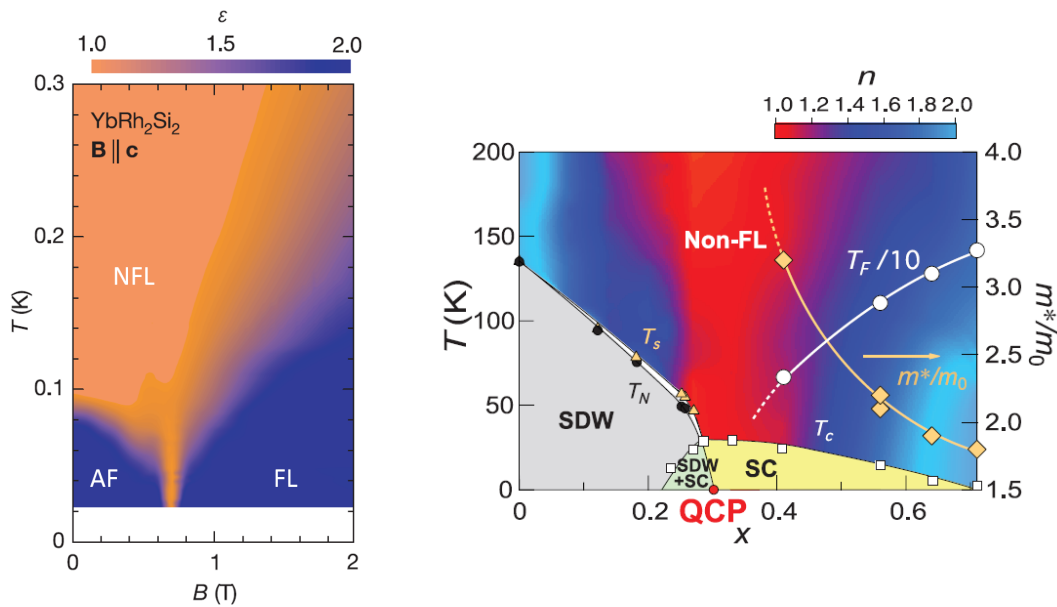


図 1.3 QCP 近傍の相図の典型例

(左) 重い電子系物質 YbRh_2Si_2 の温度—磁場 ($T - B$) 相図 [25]。図中の各領域は、AF:反強磁性相、FL:フェルミ液体領域、NFL:非フェルミ液体領域を表す。カラーマッピングは電気抵抗率の温度依存性 $\Delta\rho(T) = [\rho(T) - \rho_0] \propto T^\varepsilon$ の指数 ε で行っている。

(右) 鉄ヒ素系高温超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の温度—組成 ($T - x$) 相図 [27]。右軸は自由電子の質量 m_0 と量子振動測定で測定された有効質量 m^* の比。 T_N, T_s, T_c はそれぞれ電気抵抗測定 [26] から決められた磁気秩序温度、構造相転移温度、超伝導転移温度。 T_F は量子振動測定から得られたフェルミ温度である。図中の各領域は、SDW:スピン密度波相、SC:超伝導相、Non-FL:非フェルミ液体領域を表す。カラーマッピングは、電気抵抗率 $\rho(T) = \rho(0) + AT^n$ の指数 n で行っている。

1.3 重い電子系

1.1 節と 1.2 節で、非従来型超伝導や QCP の観測例として例示した銅酸化物系や鉄系、重い電子系化合物はすべて強相関電子系という物質群に属する。そして、本研究で扱う CeCoIn_5 は強相関電子系の中の重い電子系化合物に分類される。本節ではまず強相関電子系の概要について簡単に述べる。その後、本研究の対象である Ce 化合物を例に、重い電子系を支配する二つの相互作用と、それらの競合によって描かれる相図について説明する。

1.3.1 強相関電子系

物質の性質は、物質中に存在する膨大な数の電子がどのような状態をとるかによって決まる。例えば電荷の動きに注目する場合は、金属や超伝導、絶縁体、半導体といった相が考えられる。また、電荷が持つスピンの配置に注目すれば、強磁性や反強磁性といった磁気的な相も挙がる。このような電子群の状態は、温度や圧力、磁場、元素置換（電子密度）などのパラメーターによって変化し、これらのパラメーターの値に応じて系がどの相に入るのかも変わる。新奇な電子状態の探索は、基礎・応用に関わらず重要な研究テーマであり、その舞台として最も適すると考えられる物質群が強相関電子系である。

物質中の電子が、周りにいる電子の動きを感じて相互に関係を持ちながら複雑に運動することを電子相関効果とよび [28]、これによって電子系はさまざまな性質を示す。単純金属中の s 軌道に属する電子はほとんど自由な孤立粒子として振る舞うが、軌道半径の小さい d 軌道や f 軌道では電子間に働くクーロン相互作用が強い。このような、電子間に強い相関効果が働いている物質群は強相関電子系と呼ばれ、物質の置かれた環境に応じて非常に多様な電子状態を示す。例えば、前節の図 1.3(右) に相図を載せた強相関電子系物質の $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ では、低温領域で置換量 x を増やす (As を P に置き換える割合を増やす) と、磁気秩序相から超伝導相を介してフェルミ液体領域へと変化する。強相関電子系は、その構造や特徴によって遷移金属酸化物 (銅酸化物系など) や重い電子系などの系にさらに細かく分けられる。系によって振る舞いが異なり、銅酸化物系の高温超伝導現象や幾何学フラストレート系における量子スピン液体状態などは、その特異性から多くの研究者の興味を集めている。強相関電子系の研究では、このようなある系に特有の興味深い現象を解明するという試みや、逆に系によらず普遍的に成り立つ抽象を探る試みが盛んに進められている。本研究のテーマである量子臨界現象に関する研究は後者の一例である。

1.3.2 局在モーメントと伝導電子間の相互作用

重い電子系化合物の特徴は結晶中に f 電子を持っていることである。本研究対象の CeCoIn_5 に含まれる希土類元素の Ce も f 電子を持ち、電子配置は $[\text{Xe}](4f)^1(5d)^1(6s)^2$ である。5d および 6s 電子は広く分布して伝導電子として振る舞う一方で、4f 電子は強い遠心力ポテンシャルにより Xe 閉核を形成する 5s や 5p 軌道よりも内側に閉じ込められているため、局在モーメントとみなすことができる (図 1.4)。

結晶中の隣り合う局在モーメント同士は、波動関数の重なりが小さいため通常は直接的な相互作用はほとんどない。しかし、ある局在モーメント \mathbf{S} と伝導電子 \mathbf{s} の間には以下のハミルトニアンで表される cf 相互作用が生じる [20]。

$$H_{cf} = -2J_{cf}\delta(\mathbf{r})\mathbf{S} \cdot \mathbf{s}(\mathbf{r}) \quad (1.15)$$

ここで、 J_{cf} は局在モーメントと伝導電子間の相互作用の大きさ、 \mathbf{r} は局在モーメントと伝導電子の距離を表し、 $\delta(\mathbf{r})$ はデルタ関数である。式 (1.15) は、局在モーメントの近くで伝導電子の感じる局所磁場が

$$\mathbf{H}_{eff} \equiv -\frac{2J_{cf}\delta(\mathbf{r})}{g\mu_B}\mathbf{S} \quad (1.16)$$

であることを意味する。 g は g 因子、 μ_B はボーア磁子である。

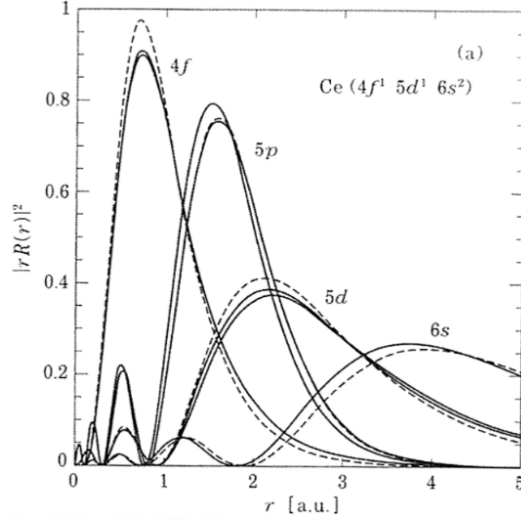


図 1.4 Ce の動径方向の波動関数分布 [15]

1.3.3 RKKY 相互作用

結晶中の局在モーメントは、式 (1.15) で表される cf 相互作用を介して周囲の伝導電子をスピン偏極させる。簡単のために伝導電子を自由電子とすると、伝導電子が cf 相互作用の摂動を受けているときの一般化磁化率 $\chi(q)$ は以下のように表される [20]。

$$\chi(q) = \frac{1}{2} \chi_P f\left(\frac{q}{2k_F}\right) \quad (1.17)$$

$$f(x) \equiv 1 + \frac{1-x^2}{2x} \ln \left| \frac{x+1}{x-1} \right| \quad (1.18)$$

$$\chi_P \equiv \chi(q=0) = \frac{3Ng^2\mu_B^2}{8E_F} \quad (1.19)$$

上式において、 q :伝導電子の波数、 k_F :フェルミ波数、 χ_P :Pauli 常磁性の磁化率、 N :電子の総数、 E_F :フェルミエネルギーである。局所磁場による伝導電子の磁化の実空間分布 $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ は、 \mathbf{H}_q を局所磁場の波数空間表示として、

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{q}} \chi(\mathbf{q}) \mathbf{H}_q \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.20)$$

と表される。スピンの量子化軸を z 軸、スピン角運動量の z 成分を S_z とすると、式 (1.20) の z 成分は、

$$m_z(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{2} \chi_P f\left(\frac{q}{2k_F}\right) \left(-\frac{2J_{cf}S_z}{g\mu_B\sqrt{V}} \right) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.21)$$

と書ける。さらに \mathbf{q} に関する和を積分に直して実行すれば、

$$m_z(\mathbf{r}) = -\frac{J_{cf}S_z}{g\mu_B} \frac{4k_F^3}{\pi} \chi_P F(2k_F r) \quad (1.22)$$

$$F(x) \equiv \frac{\sin x - x \cos x}{x^4} \quad (1.23)$$

が得られる。式 (1.22) から、ある局在モーメントとの cf 相互作用による伝導電子の磁化分布は、 $2\pi/(2k_F)$ の周期で振動しながら r^{-3} で減衰することが分かる (図 1.5(a))。

式 (1.22) で表される、局在モーメントによる伝導電子のスピン偏極は、局在モーメントからの距離 r に対してべき乗でゆっくりと減衰するため、スピン偏極した電子雲は比較的遠くまで広がっている。この電子雲がほ

かの局在モーメントの位置にまで及んでいる場合は、そこでも cf 相互作用が働くため、局在モーメント間には伝導電子を介した間接的な相互作用が生じることとなる (図 1.5(b))。この相互作用は発見者の名前を取って Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida(RKKY) 相互作用と呼ばれ [29, 30, 31]、以下の形で表されることが知られている。

$$H_{\text{RKKY}} = -\frac{4k_F^3}{\pi(g\mu_B)^2} J_{cf}^2 \chi_P F(2k_F |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.24)$$

ここで、 $\mathbf{R}_{i,j}$ は格子点の i, j 番目の位置、 $\mathbf{S}_{i,j}$ は i, j 番目の格子点にある局在モーメントである。

RKKY 相互作用によって磁気秩序の形成が促されるが、どのような磁気秩序 (強磁性、反強磁性など) が現れるかは格子点の間隔 $|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ やフェルミ波数 k_F に依存する (図 1.5(a))。

RKKY 相互作用の特徴的エネルギー (RKKY 相互作用による磁気転移温度のエネルギースケール) は、フェルミ面での伝導電子の状態密度を $D_c(\varepsilon_F)$ として、

$$k_B T_{\text{RKKY}} \sim J_{cf}^2 D_c(E_F) \quad (1.25)$$

と書けることが知られている [15]。また、希土類化合物のように全角運動量 J がよい量子数となっている場合、 g_J をランダウの g 因子として T_{RKKY} は $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$ に比例する [20]。 $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$ はしばしば de Gennes 因子と呼ばれる。実際に、全角運動量が $J = 5/2$ で希土類元素の中で 2 番目に小さい Ce の化合物では、磁気転移温度が数 K 程度と低くなっていることが多い [15]。

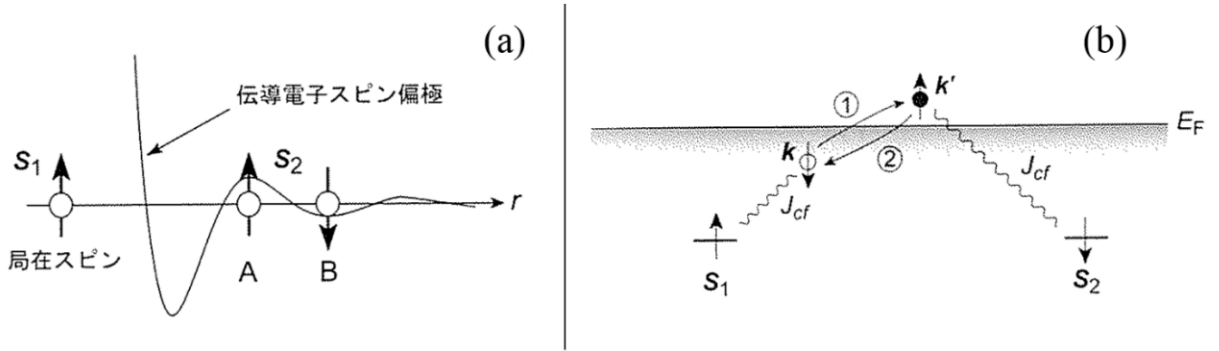


図 1.5 (a) 局在スピンによる伝導電子の偏極と (b) RKKY 相互作用の概念図 [20]。

$\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2$ は局在スピンを表す。(b) において、① は \mathbf{S}_1 との cf 相互作用 J_{cf} により波数 \mathbf{k} の伝導電子が \mathbf{k}' に散乱される過程を、② は \mathbf{S}_2 との J_{cf} による散乱で伝導電子の波数が元の \mathbf{k} に戻る過程をそれぞれ表している。

1.3.4 近藤効果

近藤効果とは、金属の中に存在する 1 個の不純物スピンと、伝導電子との間に働く多体的な相互作用に起因する現象であり、実験的には以下にあげるような現象が観測される [20]。

1. 電気抵抗の温度依存性に、低温領域で極小が現れる (図 1.6(a) 破線)。これは温度降下と共に増加する磁気的成分の寄与 (図 1.6(a) 実線) と、減少するフォノンの寄与が足し合わされた結果として生じる。
2. 磁化率の温度依存性は、高温では Curie-Weiss 則に従い、低温では一定値に近づく (図 1.6(b))。
3. エントロピーは温度上昇と共に $S_{\text{mag}} = 0$ から連続的に増大するが、ある温度 T_K で急激に増大する (図 1.6(c) 破線)。これにより、エントロピーの温度微分である比熱には温度 T_K でブロードなピークが生じる (図 1.6(c) 実線)。

特に、電気抵抗の極小現象は近藤効果発見の起源である。1930 年代から微量の磁性不純物を含む金属の電気抵抗において、低温領域で極小が現れる異常が知られていて、それを解決したのが 1964 年に発表された近藤理論 [32] である。Kondo は上述の cf 相互作用を取り入れた場合の電気抵抗率 ρ について、通常用いられるポ

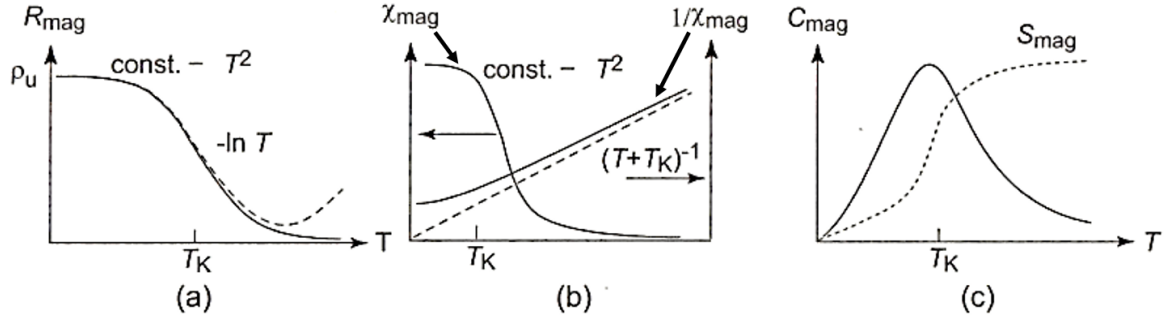


図 1.6 近藤効果を示す物理量の温度依存性 [20]

(a) 破線は電気抵抗 R_{mag} 。実線はその内の磁気的成分。(b) 実線は磁化率 χ_{mag} とその逆数 $1/\chi_{\text{mag}}$ 。破線は Curie-Weiss 則 $1/\chi \propto T + T_K$ を表す。(c) 破線は系のエントロピー S_{mag} 。実線は S_{mag} の温度微分である比熱 C_{mag} 。

ルン近似のさらに次の次数まで計算して、次のような式を得た [15]。

$$\rho = \rho_B \left(1 + 2J_{cf}D_C(E_F) \ln \frac{k_B T}{W} \right) \quad (1.26)$$

ここで、 ρ_B は通常のボルン近似で計算した局在モーメントによる電気抵抗率、 W はバンド幅を表す。式 (1.26) の対数項により、相互作用が反強磁性的である場合 ($J_{cf} < 0$) には温度効果に伴って $\rho \propto -\ln T$ という温度依存性で電気抵抗率が增大することが分かる。この対数項は以下の式で表される近藤温度 T_K 以下で寄与が大きくなることが知られている。

$$k_B T_K = W \exp \left(-\frac{1}{|J_{cf}|D_C(E_F)} \right) \quad (1.27)$$

式 (1.26) で、 $T \leftarrow 0$ の極限をとると電気抵抗が発散するという物理的におかしい結果を導くが、これは $T < T_K$ で摂動論が破綻していることを意味している。

その後の研究で、局在モーメントと伝導電子のスピンは絶対零度付近で非磁性の一重項基底状態を形成することが明らかになった。一重項状態の束縛エネルギーが式 (1.27) で表される近藤温度 T_K に対応する。具体的には、温度が T_K より低くなると、局在モーメントの周囲に $1/2$ 個分の逆向きのスピンを持つ電子と、局在モーメントと同じ向きで $1/2$ 個分のスピンを持つホールがそれぞれ集まり、局在モーメントと同じ大きさで逆向きのスピンを持つ電荷的に中性な近藤の雲を形成する (図 1.7)。これにより局在モーメントが遮蔽され、絶対零度では一重項を形成しモーメントが消失する。

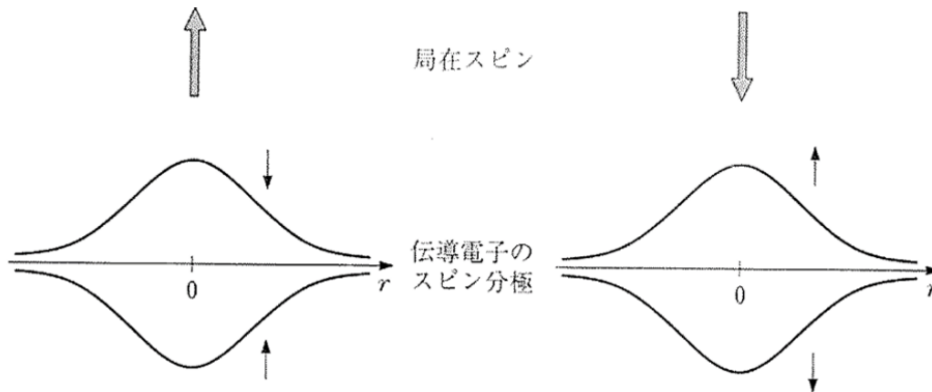


図 1.7 近藤の雲の概念図 [15]

横軸の上側は電子の分布、下側はホールの分布を表す。

ここまでの近藤効果の説明は、局在モーメント間の相互作用が無視できるほどその濃度が小さい系 (希薄近藤系) が対象であった。局在モーメントの濃度を増加させていくとそれらの間に RKKY 相互作用が働くため、スピンの凍結状態 (スピングラス) が現れて近藤効果は消失する [20]。実際に $3d$ 電子系では磁性不純物が高濃度だとスピングラス秩序が発生して近藤効果は現れないが、 f 電子を含む Ce 系化合物では、局在モーメントとなる $4f$ 電子が格子状に周期的に並んだ近藤格子系であるにもかかわらず近藤効果が観測されている [15]。これには次の 2 つの原因が挙がる。

1. $4f$ 電子は $3d$ 電子よりも局在していて、局在モーメント間の相互作用が小さい。
2. Ce 系化合物では f 準位が軌道縮退していて、 f 電子と伝導電子の混成 (波動関数の重なり) が強いいため、近藤温度 T_K が大きくなり近藤効果が現れやすい。

これらの理由により強くなった近藤効果が RKKY 相互作用に打ち勝った場合、系の基底状態は非磁性の一重項状態となる。このとき近藤の雲が周期的に並んだ状態になるため、Bloch の定理により系は平面波的な波動関数で記述され、 f 電子は伝導電子と共に準粒子を形成して結晶中を動き出す。この準粒子は f 軌道由来の強いクーロン斥力を周囲から感じるため、その有効質量は自由電子の質量の 100 から 1000 倍にまで増大する。

このような重い準粒子 (重い電子) で記述される系はフェルミ液体的な性質を示すため、大きくなった有効質量は電気抵抗率 $\rho = AT^2$ の A の値と比熱係数 γ に反映される。物質によって A や γ の値は異なるが、重い電子系では物質によらず $A/\gamma^2 \sim 1.0 \times 10^{-5}$ となる (門脇・Woods の関係 [33]、図 1.8)。これを理解するために、比熱と電気抵抗それぞれの温度依存性を次のように書く。

$$C(T) = \gamma T = b \frac{T}{T_K} = \frac{b}{T_K} T \quad (1.28)$$

$$\rho(T) = AT^2 = a \left(\frac{T}{T_K} \right)^2 = \frac{a}{T_K^2} T^2 \quad (1.29)$$

$$A/\gamma^2 = \frac{a/T_K^2}{(b/T_K)^2} = a/b^2 = \text{const.} \quad (1.30)$$

ここで、 a, b は物質に依存しない定数である。上式から、 A/γ^2 が一定であるということは、比熱や電気抵抗の温度依存性が 1 つの物質固有のパラメーター T_K によってスケールされることを意味する [20]。

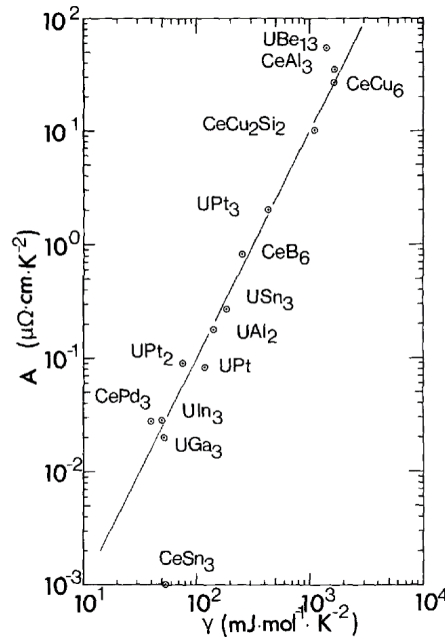


図 1.8 門脇・Woods の関係 [33]

1.3.5 Doniach 相図

以上で見たように、 f 電子 (局在モーメント) が周期的に並ぶ近藤格子系では、磁気秩序を作り出そうとする RKKY 相互作用と、各サイトで近藤一重項を形成しようとする近藤効果が低温領域において競合する。それぞれの相互作用の特徴的なエネルギースケール (相互作用によるエネルギーの利得) は、式 (1.25) の $k_B T_{\text{RKKY}} \sim J_{cf}^2 D_C(E_F)$ と式 (1.27) の $T_B T_K = W \exp[-1/|J_{cf}|D_C(E_F)]$ であり、これらの大小関係によってどちらの相互作用が支配的になるかが決まる。ここで、 $W \sim D_C^{-1}$ であるため、系の基底状態 (優勢になる相互作用) は混成の強さとなる $J_{cf} D_C(E_F)$ の値によって見積もることができる。すなわち、 $J_{cf} D_C(E_F) < 1$ ($T_K < T_{\text{RKKY}}$) の場合は RKKY 相互作用により磁気秩序が現れ、逆に $J_{cf} D_C(E_F) > 1$ ($T_K > T_{\text{RKKY}}$) の場合は近藤効果により重いフェルミ液体状態が現れると考えられる。そして、QCP は $J_{cf} D_C(E_F) \sim 1$ に現れる。

これら上述の事情を相図にまとめたものが図 1.9 の Doniach 相図である [34]。図 1.9 の赤色で示した磁気秩序相への転移温度が 0 K となる点が QCP となる。一般に、 $J_{cf} D_C(E_F)$ は圧力や磁場、元素置換といったパラメーターによって調節できる。重い電子系では f 電子と伝導電子の混成によって準粒子の有効質量が大きく増大しているため、エネルギーバンドの幅が狭く、エネルギースケールがほかの系よりも小さい。それゆえ、パラメーターを少し変化させるだけで系の状態を大きく変えることができる。図 1.3 に挙げた相図が Doniach 相図によく似ていることから、この抽象が現実の系をうまく説明できていることが分かる。

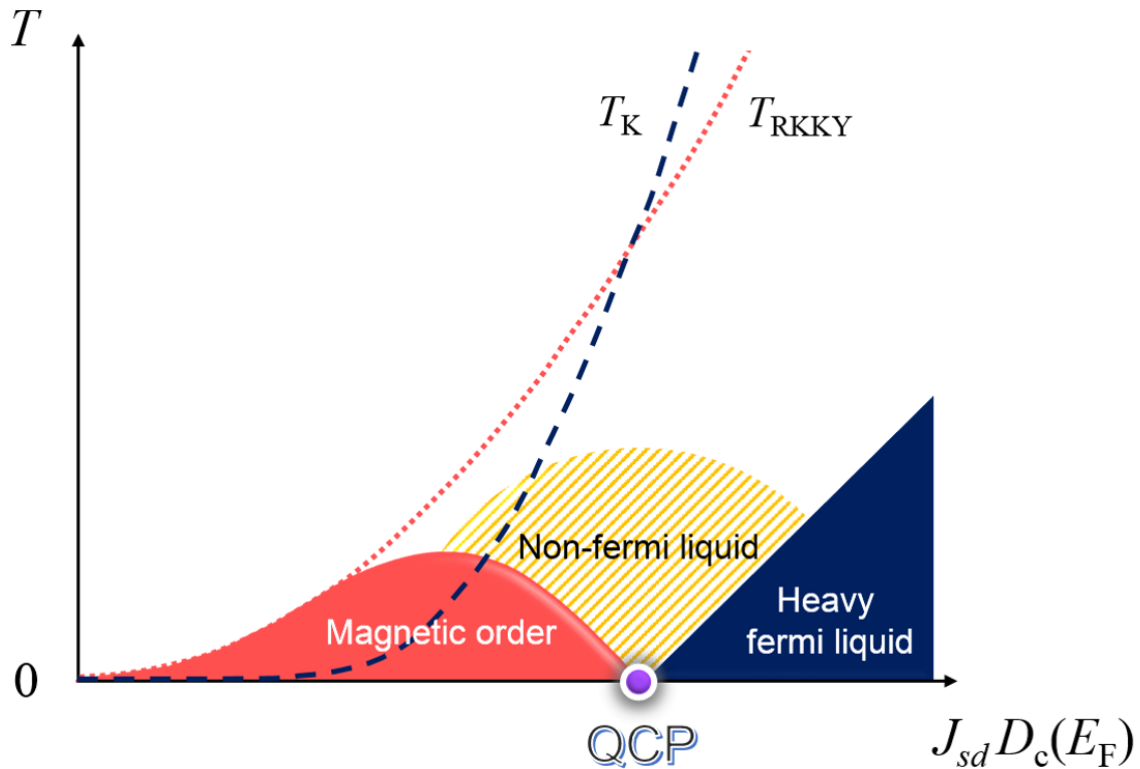


図 1.9 Doniach 相図 [35]

縦軸は温度 T 、横軸は混成の強さ $J_{cf} D_C(E_F)$ である。QCP は T_{RKKY} と T_K が等しくなる点の近傍に形成される

第 1 章の参考文献

- [1] H. Kamerlingh Onnes, *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*, No.119, 120, 133 (1911).
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [3] F. Steglich *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892 (1979).
- [4] T. Shibauchi, A. Carrington, Y. Matsuda, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **5**, 113-135 (2014).
- [5] P. Gegenwart, Q. Si, F. Steglich, *Nat. Phys.* **4**, 186-197 (2008).
- [6] D. J. Scalapino, *Phys. Rep.* **250**, 329-365 (1995).
- [7] Q. Si, F. Steglich, *Science* **329**, 1161 (2010).
- [8] C. Wang *et al.*, *Europhysics Letters* **83**, 67006 (2008).
- [9] A. Schilling *et al.*, *Nature* **363**, 56-58 (1993).
- [10] 松田裕司 物性研究 **4(4)**, 044205 (2015).
- [11] Michael Tinkham "Introduction to Superconductivity SECOND EDITION" (DOVER PUBLICATIONS, INC., 1996).
- [12] R. Settai, T. Takeuchi, Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 051003 (2007).
- [13] Yasutomo J. Uemura, *Nature Materials* **8**, 253-255 (2009).
- [14] L. D. Landau, *Sov. Phys. JETP* **3**, 920 (1957).
- [15] 上田和夫、大貫惇睦 「重い電子系の物理」 (裳華房, 1998).
- [16] 山田耕作 「電子相関」 (岩波書店, 2000).
- [17] 紺谷浩 物性研究 **65(4)**, 560-574 (1996).
- [18] 多田靖啓 重い電子系若手秋の学校テキスト「量子臨界点近傍の超伝導」 (2009).
- [19] S. Sachdev, B. Keimer, *Phys. Today* **64**, 29-35 (2011).
- [20] 佐藤憲昭、三宅和正 「磁性と超伝導の物理」 (名古屋大学出版会, 2013).
- [21] S. Sachdev, *Quantum Phase Transition* (Cambridge University Press, 2000).
- [22] H. v. Lohneysen, A. Rosch, M. Vojta, P. Wölfle, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 1015 (2007).
- [23] T. Moriya, K. Ueda, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1299-1341 (2003).
- [24] G. D. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 797 (2001).
- [25] J. Custers *et al.*, *Nature* **424**, 524-527 (2003).
- [26] S. Kasahara *et al.*, *Phys. Rev. B* **81**, 184519 (2010).
- [27] K. Hashimoto *et al.*, *Science* **336**, 1554 (2012). in BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ superconductors
- [28] 川上則雄 物性若手夏の学校テキスト「強相関電子系の物理」 (2010).
- [29] M. A. Ruderman, C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).
- [30] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 45 (1956).
- [31] K. Yoshida, *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957).
- [32] J. Kondo, *Prog. Theor. Phys.* **32**, 37 (1964).
- [33] K. Kadowaki, S. B. Woods, *Solid State Commun.* **58**, 507 (1986).
- [34] S. Doniach, *Physica B* **91**, 231 (1977).
- [35] 山田章悟 修士論文 (新領域創成科学研究科、山下研究室) (2017).

第2章 対象物質 CeCoIn_5 の物性と研究目的

本研究で着目した重い電子系超伝導体 CeCoIn_5 は、非フェルミ液体的な挙動や特異な超伝導を示すために大きく注目を集めており、2001年の発見 [1] 以来、重い電子系物質群の中でもとりわけ盛んに研究されている物質である。

2.1 結晶構造、フェルミ面構造

CeCoIn_5 は、図 2.1(左) に示すような HoCoGa_5 型の正方晶構造をしている [2]。空間群は $P4/mmm$ であり [2]、各サイトの対称性を表 2.1 に、crystal table を図 2.1(右) にそれぞれ示す。本研究に関する大切な特徴としては、In に 2 サイトあること、及び c 軸方向に 4 回回転軸があることが挙げられる。格子定数は $a = 4.61 \text{ \AA}$, $c = 7.55 \text{ \AA}$ である。

表 2.1 CeCoIn_5 の site symmetry [3, 4]

サイト	多重度	Wyckoff 記号	Site symmetry
Ce	1	a	$4/mmm$
Co	1	b	$4/mmm$
In(1)	1	c	$4/mmm$
In(2)	4	i	$2mm$

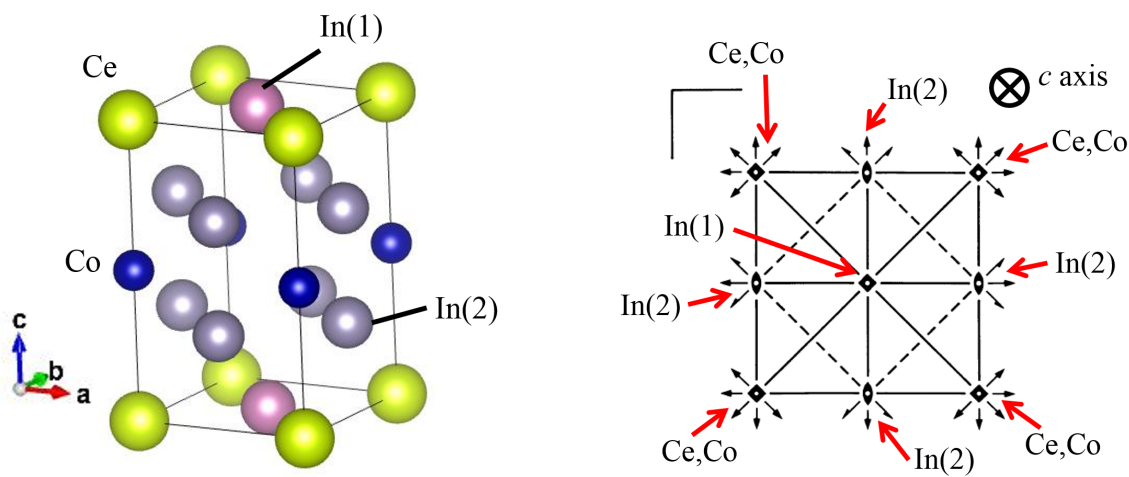


図 2.1 (左) CeCoIn_5 の結晶構造と (右)crystal table [3]

図 2.2 に、バンド計算から描かれた CeCoIn_5 のフェルミ面を示す。主要な 2 つのフェルミ面の内、 α シート (バンド 15) はほとんどシリンダー状、 β シート (バンド 14) は中心部分が大きく張り出したシリンダー状をしている。このような擬 2 次元的なフェルミ面構造は、 CeIn_3 と CoIn_2 が c 軸方向に積層した異方的な結晶構造を反映している。

バンド計算は f 電子が遍歴的であると仮定して行っており、dHvA 振動数の角度依存性 [6] や角度分解光電子分光 [7] から推定されたフェルミ面の構造とよく一致している。これは CeCoIn_5 の f 電子が、近藤効果により伝導電子と混成して遍歴的な重い電子状態を形成していることを意味している。実際、dHvA 測定から得られた電子のサイクロトロン有効質量は、 α シートで $\sim 30m_0$ (m_0 : 自由電子の質量)、 β シートで $\sim 87m_0$ となっている [6]。

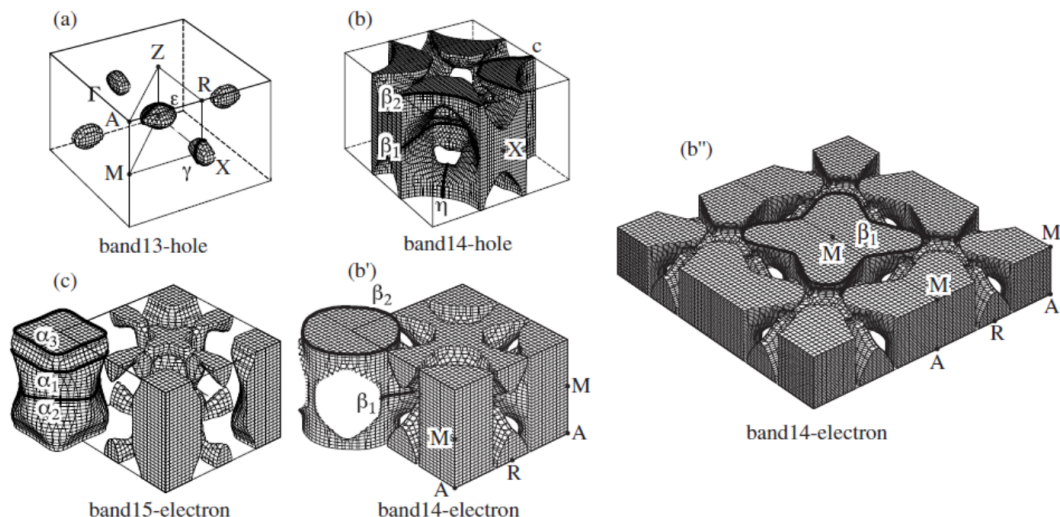


図 2.2 バンド計算による CeCoIn₅ のフェルミ面 [5]

2.2 基本物性と非フェルミ液体的挙動

以下のように、CeCoIn₅ の各物理量は非フェルミ液体的な挙動を示す。

図 2.3(a)-(c) は電気抵抗率 ρ 、磁化率 M/H 、比熱係数 $(C - C_{\text{Sch}})/T$ (C_{Sch} : 核スピンのショットキー比熱) それぞれの温度依存性である。電気抵抗率は $T < 150$ K で降温と共に近藤効果による典型的な $\rho \propto -\ln T$ で増大し、 $T < T_K \sim 50$ K ではスピン一重項状態がコヒーレントになって減少する (図 2.3(a))。さらに低温 ($T < 20$ K) では超伝導転移温度 T_c まで非フェルミ液体的な $\rho \propto T$ となる (図 2.3(b))(フェルミ液体では $\rho \propto T^2$)。

磁化率は方向によって絶対値が異なり、 c 軸方向が磁化容易軸、 ab 面方向が困難軸となる (図 2.3(a))。しかし、どちらも定性的には同じ温度依存性を示している。高温領域では f 電子が局在しているため、磁化率はキュリー・ワイス側に従う。温度を下げていくと $T \sim T_K$ で遍歴的な準粒子が形成されて一度飽和するが、さらに低温では $M/H \propto T^{-\alpha}$ ($\alpha < 1$) で発散的に増大する非フェルミ液体的な振る舞いをする (フェルミ液体では $\chi = M/H = \text{const.}$)。また、ゼロ磁場冷却による磁化率測定からは、超伝導転移 ($T_c = 2.3$ K) によるマイスナー効果が観測されている (図 2.3(a) の内挿図の ○)。

比熱測定では、超伝導転移点で不連続なとびが現れる (図 2.3(c))。超伝導転移温度直前では $(C - C_{\text{Sch}})/T$ が $290 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \cdot \text{mol})$ と大きな値をとっており、重い電子が超伝導状態を形成していることが示唆される ($C/T = \gamma \propto m^*$)。また、 c 軸方向に 5 T の磁場を印加して常伝導状態を保った場合には、最低温まで $C/T \propto -\ln T$ で増大する非フェルミ液体的な挙動が観測されている (フェルミ液体では $C/T = \text{const.}$)。

これら物理量の非フェルミ液体的な振る舞いは量子臨界揺らぎの存在を示唆している。特に、電気抵抗率の $\rho \propto T$ や比熱の $C/T \propto -\ln T$ は 2 次元反強磁性スピン揺らぎで期待される温度依存性である [8]。

核四重極共鳴 (NQR) 測定から得られた核スピン-格子緩和率 T_1 を温度で割った $1/T_1 T$ の $4f$ 電子の寄与 $(1/T_1 T)_{4f}$ は、擬 2 次元的な反強磁性揺らぎによる温度依存性 $(1/T_1 T)_{4f} \propto \{1/(T + \theta)\}^{3/4}$ を示し、 $\theta = 0.6$ で良くフィットできる [9](図 2.3(d))。 θ は磁気量子臨界点からの距離を表しているため、CeCoIn₅ は常圧、ゼロ磁場下で反強磁性 QCP のごく近傍に存在すると考えられる。

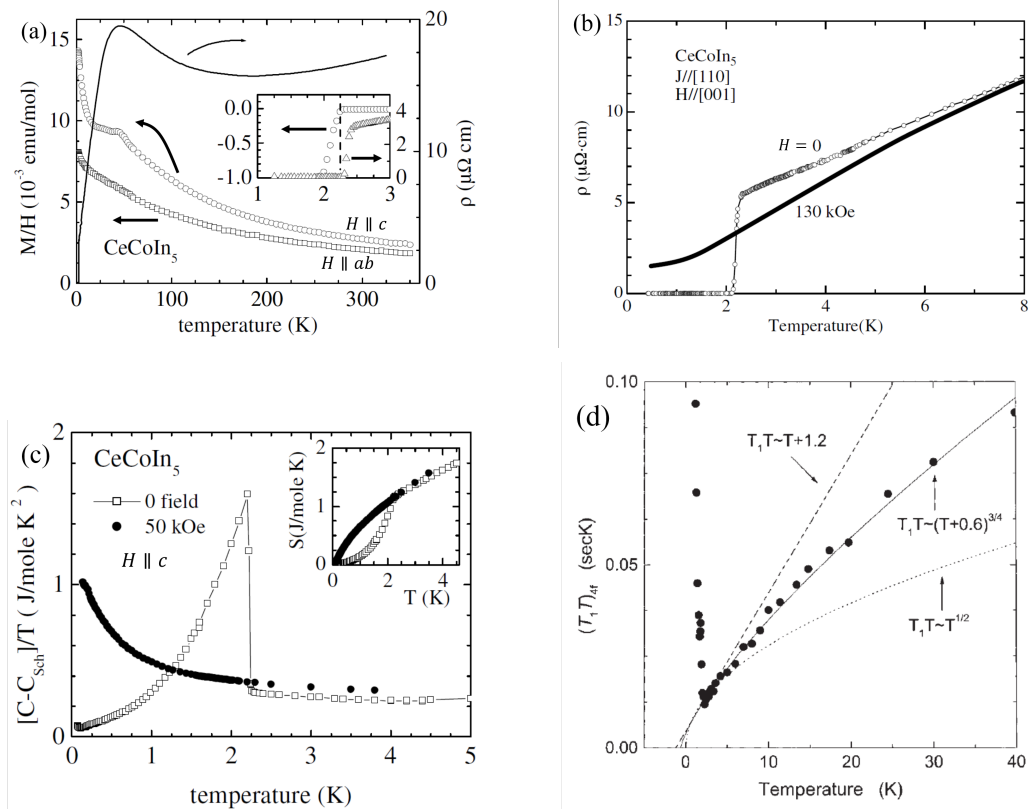


図 2.3 (a) 磁化率 (0.1 T 磁場下、左軸) と電気抵抗率 (右軸) の温度依存性 [1]。内挿図は T_c 近傍の拡大図 (○ : ゼロ磁場冷却による磁化率 (10 mT 磁場下、左軸)、△ : 電気抵抗率 (右軸))。 (b) 低温領域の電気抵抗率 [5]。 (c) 比熱係数の温度依存性 [1]。内挿図はエントロピーの温度依存性。 (d) In-NQR による $(T_1 T)_{4f} = (T_1 T)_{\text{CeCoIn}_5} - (T_1 T)_{\text{LaCoIn}_5}$ の温度依存性 [9]。CeCoIn₅ で測定した $(T_1 T)$ から、 f 電子を持たない LaCoIn₅ の値を引くことで $4f$ 電子の寄与を計算している。破線の $T_1 T \sim T + 1.2$ と点線の $T_1 T \sim T^{1/2}$ はそれぞれ 3 次元反強磁性スピン揺らぎ、2 次元反強磁性スピン揺らぎの場合の $T_1 T$ の温度依存性を表している。

2.3 超伝導状態

重い電子系物質ではエネルギースケールが小さいため、超伝導転移温度 T_c が mK オーダーまで抑制される場合が多い。これに対し CeCoIn_5 は Ce 系化合物の中で最も高い $T_c = 2.3 \text{ K}$ を示す。そのため、 CeCoIn_5 は重い電子系超伝導体の精密な測定に適する。 CeCoIn_5 の T_c が高いのは、ごく近傍に存在する QCP の反強磁性スピン揺らぎが超伝導の発現に寄与して T_c を押し上げているからだと推測される。また、超伝導転移に伴う比熱のとび (図 2.3(c)) が、BCS 理論で予想される値 ($\Delta C/\gamma T_c = 1.43$) より非常に大きい 4.5 であり、強結合超伝導状態であることが示唆される。

CeCoIn_5 の超伝導ギャップの対称性はこれまで様々な実験により検討されてきた。まず、ゼロ磁場比熱の T^2 依存性 [10] や $T < T_c/3$ における磁場侵入長 λ の T 依存性 [11] などから、超伝導ギャップにラインノードが存在することが明らかにされた。さらに、核磁気共鳴 (NMR) のナイトシフト測定からスピンシングレット超伝導であることが判明したため [12]、トリプレット超伝導の可能性が排除され、 d 波超伝導であることが分かった。熱伝導率の ab 面内磁場の角度依存性測定 [13] からは、 $H \parallel [110]$ で極大を示す四回対称成分が観測された (図 2.4(a))。これは、超伝導ギャップが c 軸方向にラインノードを持つことを表しており、超伝導対称性が $d_{x^2-y^2}$ であることが提案された。その後、比熱測定からも [14] から四回対称成分が観測されている (図 2.4(b))。これらの結果は、擬二次元的なフェルミ面を仮定した比熱の角度依存性の理論計算 [15] と整合性が得られており、これによれば比熱の測定結果もギャップ対称性が $d_{x^2-y^2}$ であることを示している。

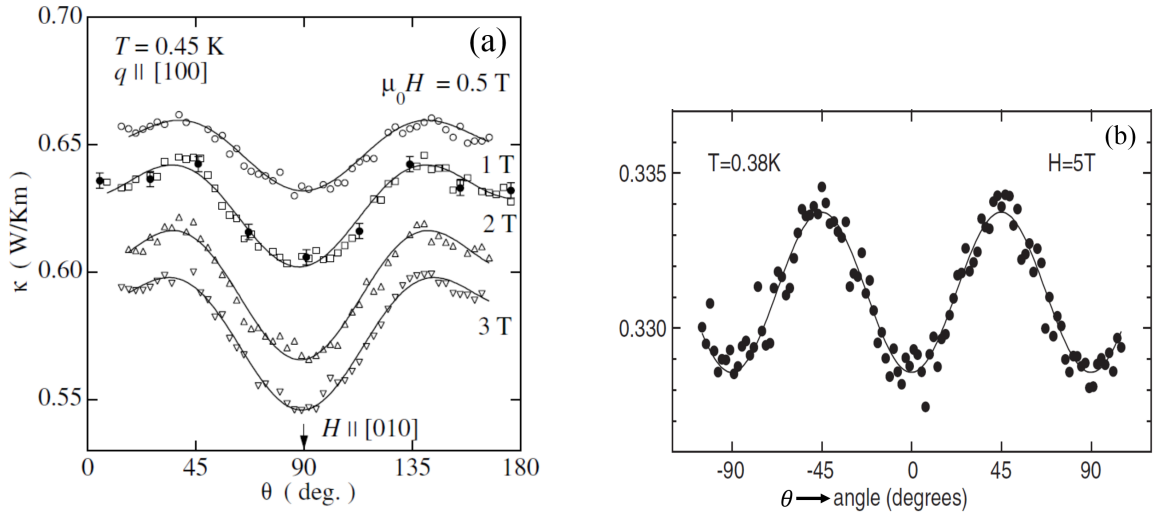


図 2.4 (a) 熱伝導率 [13] と (b) 比熱 [14] それぞれの ab 面内磁場角度 θ 依存性

どちらも $\theta = 0$ は $H \parallel [100]$ を意味している。(a) 実線は $\kappa(H, \theta) = C_0 + C_{2\theta} \cos 2\theta + C_{4\theta} \cos 4\theta$ によるフィッティング ($C_0, C_{2\theta}, C_{4\theta}$ は定数)。(b) 実線は $C(H, \theta)/T = \{D_0 + D_H(1 + A_4 \cos 4\theta)\}/T$ によるフィッティング (D_0, D_H, A_4 は定数)

2.4 磁場中の CeCoIn₅

2.4.1 $H \parallel ab$ の場合

ab 面内磁場下における比熱 [16, 17] や磁気比熱 [17] などの測定から、臨界磁場 $H_{c2} = 11.6$ T に近い超伝導相内の高磁場領域に二次相転移が存在することが報告されている。図 2.5(a) は核スピンのショットキー比熱の寄与を差し引いた $(C - C_{\text{Sch}})/T$ の温度依存性である。この図から分かるように、 $H = 10.6, 11$ T の高磁場下では、比熱は一次の超伝導転移による大きなとびよりさらに低温で、二次相転移を反映した小さなピークを示している。この二次相転移点を $H - T$ 相図上にプロットすると (図 2.5(c) の緑色のプロット)、超伝導相内の低温高磁場領域 ($T < 0.3$ K かつ $10 \text{ T} < H < H_{c2}$) に新たな相が浮かび上がる。

図 2.5(b) に、In サイトの NMR スペクトルを示す [18]。In(2) サイトの共鳴線が、紫色で示した低温高磁場相内で二つのブロードなピークに分裂しており、反強磁性秩序が形成されていることを示唆している。

その後行われた中性子散乱実験 [19] で、低温高磁場相において超伝導と反強磁性秩序が共存することが判明した (図 2.5(c))。また、反強磁性の Q ベクトルが incommensurate な $Q = (0.45, 0.45, 0.5)$ であること、及び磁気モーメントが c 軸を向いていることも分かった。

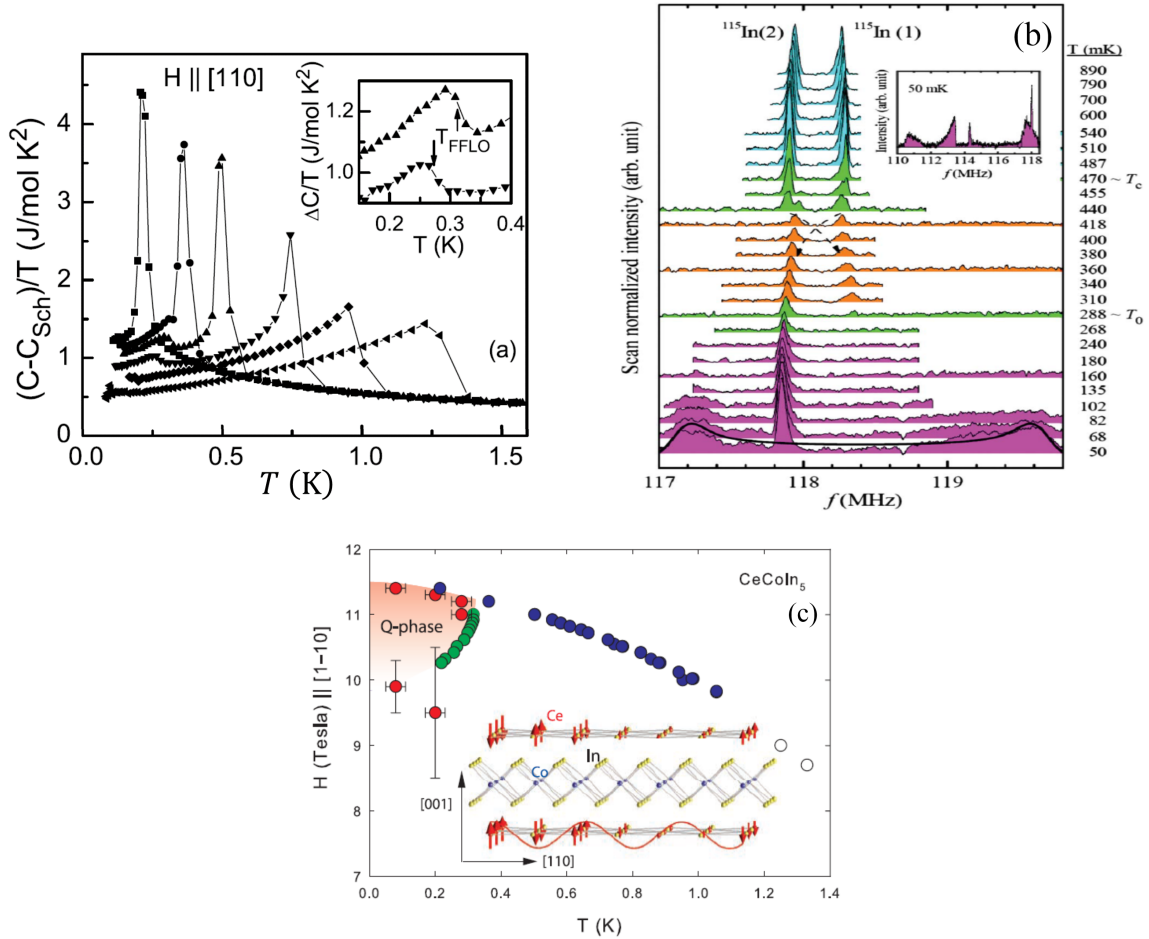


図 2.5 (a)[110] 方向磁場下における比熱 $(C - C_{\text{Sch}})/T$ の温度依存性 [16]。各系列は右から $H = 9, 10, 10.6, 11, 11.2, 11.4$ T のデータを表す。内挿図の矢印は二次挿転移点での比熱の異常を指している。(b) ab 面内磁場下 ($H = 11.1$ T) における In サイトの NMR スペクトルの温度変化 [18]。(c) $H(\parallel ab) - T$ 相図と磁気構造の概念図 [19]。ここで低温高磁場相は Q-phase と表されている。青と中抜きの丸はそれぞれ比熱測定 [16] で測定された超伝導の 1 次転移点と 2 次転移点である。緑の丸は同じ比熱測定で得られた超伝導相内の 2 次相転移点であり、赤丸は中性子散乱実験 [19] で測定された磁気秩序相の始まりを表している。

2.4.2 $H \parallel c$ の場合

低温における CeCoIn_5 の電気抵抗率の温度依存性は、前述のように非フェルミ液体的な $\rho \propto T$ であるが、 c 軸方向に磁場を印加して強めていくとフェルミ液体的な $\rho = \rho_0 + AT^2$ へ移行することが観測されている [20] (図 2.6(a))。このフェルミ液体へのクロスオーバー温度 T_{FL} を $H-T$ 相図上で $T=0$ へ外挿すると、 c 軸方向の上部臨界磁場 $H_{c2} = 5 \text{ T}$ に向かう (図 2.6(b))。比熱測定 [21] でも、 c 軸方向に磁場を印加することでフェルミ液体的な温度依存性が現れることが報告されている。

H_{c2} の近傍では、様々な物理量で量子臨界的な振る舞いが観測されている。電気抵抗率の A 値は H_{c2} 近傍で発散的に増大する (図 2.6(b) の内挿図)。 A 値と有効質量 m^* の間には $A \propto (m^*)^2$ の関係があるため、 H_{c2} 近傍で有効質量が発散的に増大していることが分かる。また、dHvA 測定 [6] から得られた電子の有効質量も H_{c2} に向かって増大している。 $1/T_1T$ の温度依存性 (図 2.6(c)) は、8 T 以上の高磁場下ではフェルミ液体で期待される $1/T_1T = \text{const.}$ であるが、 H_{c2} に近づくほど降温に伴って急激に増大している [22]。この $1/T_1T$ の挙動は H_{c2} の近傍で二次元反強磁性スピン揺らぎが発達していることを示唆している。

これらの測定結果から、 H_{c2} 近傍に磁場誘起の反強磁性 QCP の存在が提案され、超伝導との関連が疑われている。QCP 近傍には磁気秩序相の存在が期待されるが、 ab 面方向の磁場中とは異なり、 c 軸磁場下の磁気秩序相は希釈冷凍機温度までの実験では未だ見つかっていない。

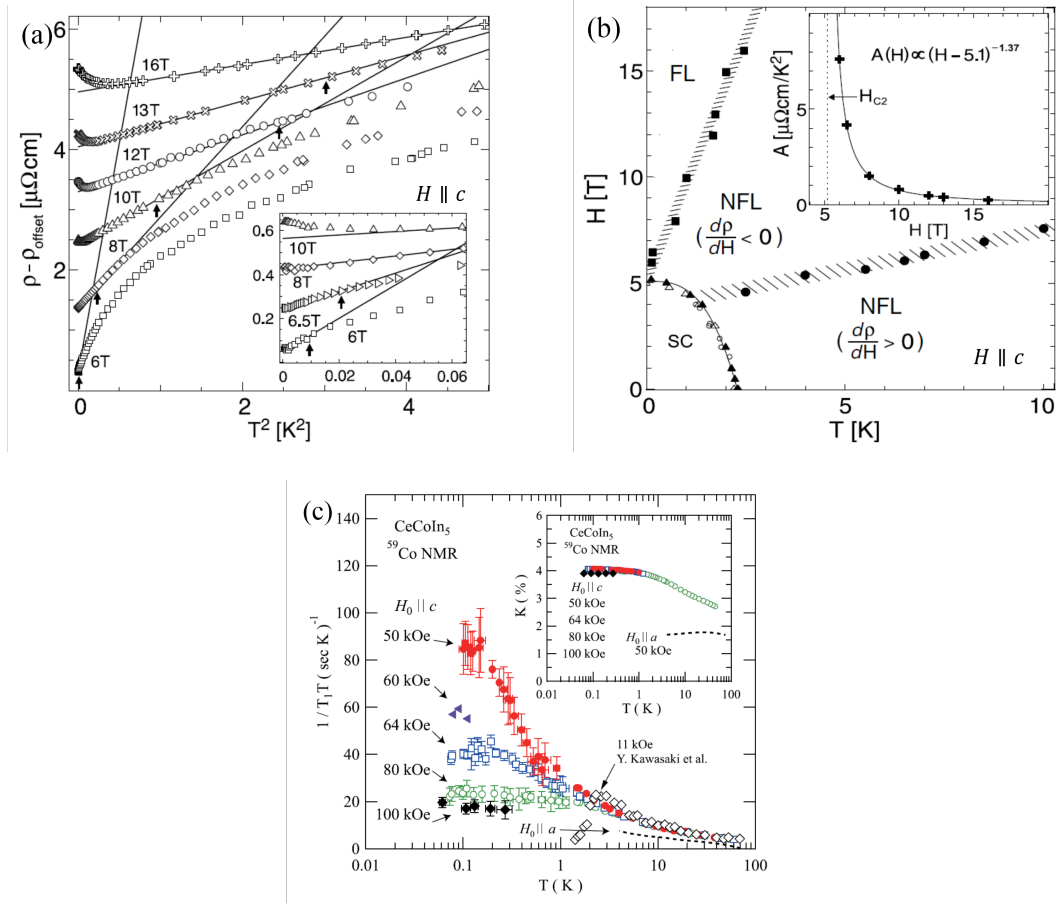


図 2.6 (a) $H \parallel c$ における電気抵抗率 ρ の T^2 依存性。内挿図は低温領域のデータを表している。 ρ_{offset} はデータを見やすくするためにつけたオフセットである。直線はフェルミ液体的な $\rho - \rho_0 = AT^2$ によるフィッティングであり、矢印はフェルミ液体的挙動が見られる温度領域の上限を示している [20]。 (b) 電気抵抗率測定から得られた $H(\parallel c) - T$ 相図 [20]。内挿図は電気抵抗率の A 値の磁場依存性。 (c) $H \parallel c$ における Co-NMR の $1/T_1T$ の温度依存性 [22]。内挿図はナイトシフトの温度依存性。

2.5 本研究室で行った dHvA 測定

c 軸磁場中の CeCoIn_5 に反強磁性秩序相が本当に存在するのかを確かめるため、我々の研究室では以前、 c 軸磁場中で CeCoIn_5 の de Haas-van Alphen(dHvA) 振動を超低温領域まで測定した [23]。得られた dHvA 振幅の温度依存性が図 2.7(a) である。dHvA 振幅は図の実線のように温度降下と共に増加するのが一般的であるが、我々が CeCoIn_5 で測定した dHvA 振幅は、高磁場領域においておよそ 20 mK 以下で減少した。

一方、図 2.7(b) は反強磁性体 NdIn_3 における dHvA 信号の測定結果である [24]。この図を見ると、常磁性状態で大きく観測された信号は、反強磁性状態では小さくなっていることが確認できる。このことから、我々が CeCoIn_5 で観測した信号強度の減衰も反強磁性相への転移を反映していた可能性がある。

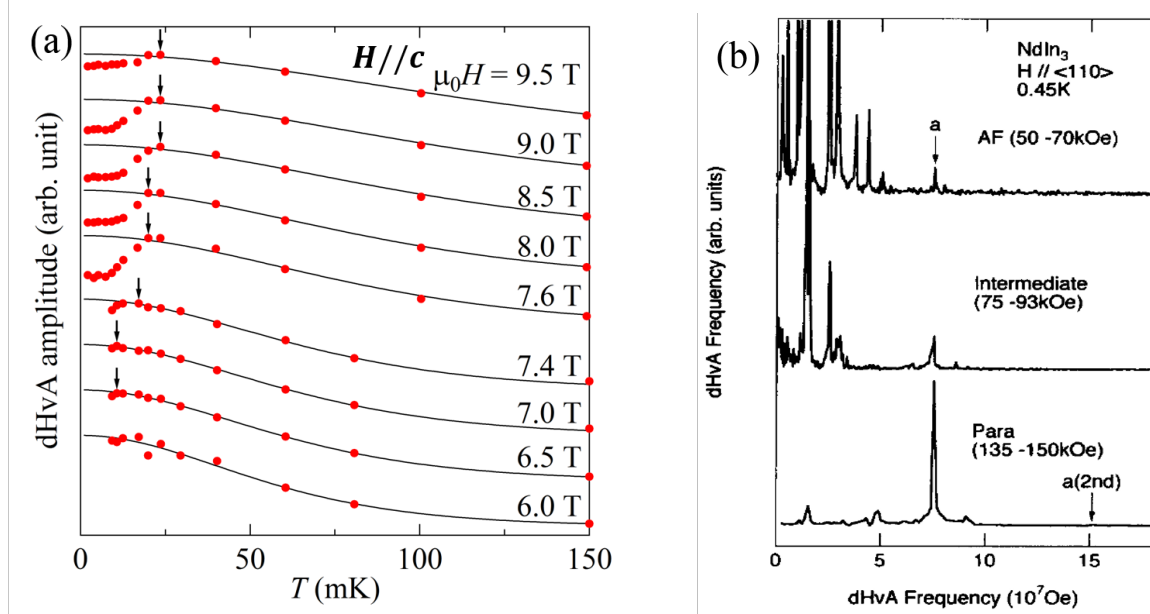


図 2.7 (a) 本研究室で測定した、 c 軸磁場中の CeCoIn_5 における dHvA 振幅の温度依存性 [23]。実線は LK 式に基づく一般的な温度依存性を表す。(b) 反強磁性体 NdIn_3 における dHvA 信号のフーリエ変換スペクトル [24]。AF と Para はそれぞれ反強磁性と常磁性を表す。

2.6 研究目的

dHvA 測定の結果から予想される、 CeCoIn_5 の新たな $H-T$ 相図を図 2.8 に示す。濃いオレンジ色の領域で示すように、20 mK 以下に反強磁性相が存在することが期待される (図では見やすくするために、提案した反強磁性転移温度を 10 倍にして示していることに注意)。

しかし、dHvA 測定だけでは 20 mK 以下にどのような秩序が現れているのかを確定できない。本研究の目的は、dHvA 振動の測定で示唆された新しい反強磁性相の直接的な証拠を得ること、及びその相転移線を低磁場側まで追うことで QCP との関連を調べることである。

そのために我々は c 軸磁場中で磁気共鳴 (NMR) 測定を行った。次章で説明するように NMR は磁気秩序の存在を調べるのに有力な実験手法である。本研究では核断熱消磁冷凍機を用いて $T \sim 5$ mK の超低温領域まで冷却し、NMR 測定により c 軸磁場中の CeCoIn_5 に反強磁性相が存在するかどうかを調べた。

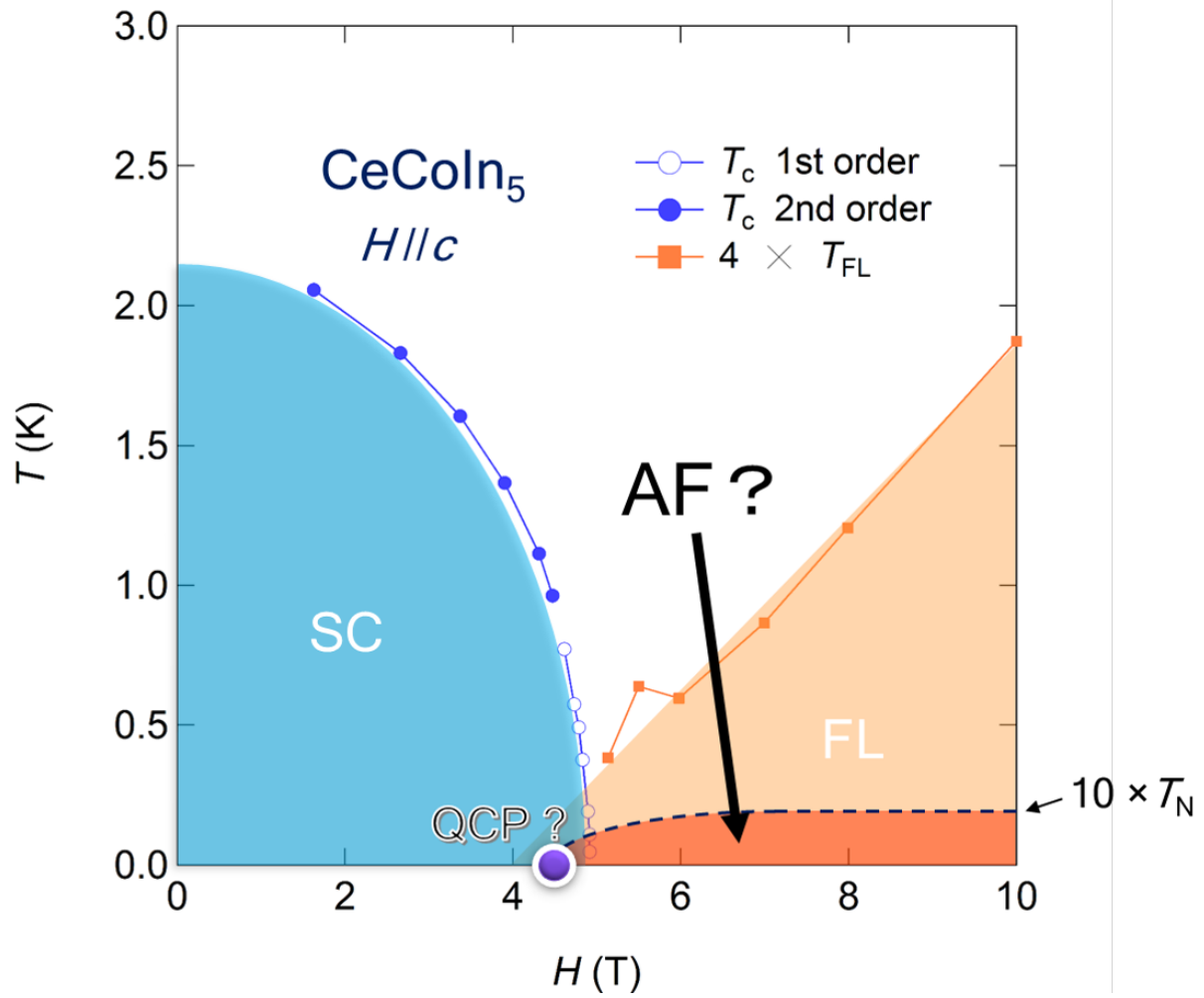


図 2.8 我々の dHvA 測定の結果から予想される、CeCoIn₅ の新たな $H(\parallel c) - T$ 相図。SC、FL、AF はそれぞれ超伝導相、フェルミ液体領域、予想される反強磁性相を意味する。見やすくするために、図では提案した反強磁性転移温度を 10 倍にして描いている。

第 2 章の参考文献

- [1] C. Petrovic *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, L337 (2001).
- [2] E. G. Moshopoulou *et al.*, *Appl. Phys. A* **74**, S895-897 (2002).
- [3] International Tables for Crystallography (2016). Vol. A, Space group 123, pp. 442-443
- [4] Yu. N. Grin', Ya. P. Yarmolyuk, and E. I. Gladyshevskii, *Sov. Phys. Crystallogr.* **24**(2), 137-139 (1979).
- [5] H. Shishido *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 162-173 (2002).
- [6] R. Settai *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, L627 (2001).
- [7] A. Koitzsch *et al.*, *Phys. Rev. B* **77**, 155128 (2008).
- [8] 矢戸寛明 重い電子系若手秋の学校テキスト「CeTIn₅ 化合物研究の現状」 (2009).
- [9] Y. Kawasaki *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 2308-2311 (2003).
- [10] R. Movshovich *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5152 (2001).
- [11] R. J. Ormeno *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 047005 (2002).
- [12] Y. Kohori *et al.*, *Phys. Rev. B* **64**, 134526 (2001).
- [13] K. Izawa *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 057002 (2001).
- [14] H. Aoki *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, L13 (2004).
- [15] A. Vorontsov, I. Vekhter, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 237001 (2006).
- [16] A. Bianchi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 187004 (2003).
- [17] H. A. Radovan *et al.*, *Nature* **425**, 51-55 (2003).
- [18] B.-L. Young *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 036402(2007).
- [19] M. Kenzelmann *et al.*, *Science* **321**, 1652-1654 (2008).
- [20] J. Paglione *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 246405 (2003).
- [21] A. Bianchi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 257001 (2003).
- [22] H. Sakai *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 137001 (2011).
- [23] 山田章悟 修士論文 (新領域創成科学研究科、山下研究室) (2017).
- [24] R. Settai *et al.*, *Physica B* **201**, 102-106 (1994).

第3章 実験手法

本研究では mK オーダーの超低温領域まで CeCoIn₅ を冷却して核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 測定を行った。この章ではまず NMR 測定の原理について述べ、続いて本研究における NMR 測定の詳細事項、及び試料の冷却に用いた核断熱消磁冷凍機について述べる。最後に測定試料を示す。

3.1 NMR の概要

NMR とは原子核のスピンが示す共鳴現象のことである。共鳴するのは核スピンであるが、原子核と周囲の電子の間に働く超微細相互作用を介して電子状態を調べることができる [1]。この節では、まず磁気共鳴の原理について述べ、続いて NMR 信号の観測に用いられるスピン・エコー法について説明する。その後、電気四重極相互作用やナイトシフト、核スピンの緩和現象など、NMR 測定に関わる重要な概念について順次説明する。この節は [1, 2] を参考に書いた。

3.1.1 振動磁場による磁気共鳴

角運動量が $\hbar\vec{I}$ である原子核を考える。この原子核は次式で表される磁気モーメント $\vec{\mu}$ を持つ。

$$\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I} \quad (3.1)$$

ここで、比例係数の $\gamma > 0$ は磁気回転比と呼ばれる。磁気モーメント $\vec{\mu}$ は静磁場 \mathbf{H}_0 下でエネルギー $-\mathbf{H}_0 \cdot \vec{\mu}$ を持つから、核スピンのハミルトニアン \mathcal{H} は、このエネルギーの式に式 (3.1) を代入して、

$$\mathcal{H} = -\gamma\hbar\vec{I} \cdot \mathbf{H}_0 \quad (3.2)$$

となる。磁場の方向を z 軸にとると、 \mathcal{H} のエネルギー固有値として、

$$E_m = -\gamma\hbar H_0 m \quad (3.3)$$

を得る。ここで、 m は \vec{I} の z 成分 I_z の固有値であり、 $m = I, I-1, \dots, -I$ の $2I+1$ 個の値をとる。つまり、角運動量 $\hbar\vec{I}$ が 0 でない核スピンのエネルギー準位は $2I+1$ 個に等間隔に分裂する (図 3.1(左))。その間隔 $\gamma\hbar H_0$ と同じエネルギーの振動磁場を照射することで核スピンが励起する。すなわち磁気共鳴が起こる。核スピンのエネルギーが大きくなるということは I_z が大きくなることに対応するから、磁気共鳴が起きる時には核スピンが静磁場に垂直な軸を中心に回転することになる (図 3.1(右))。

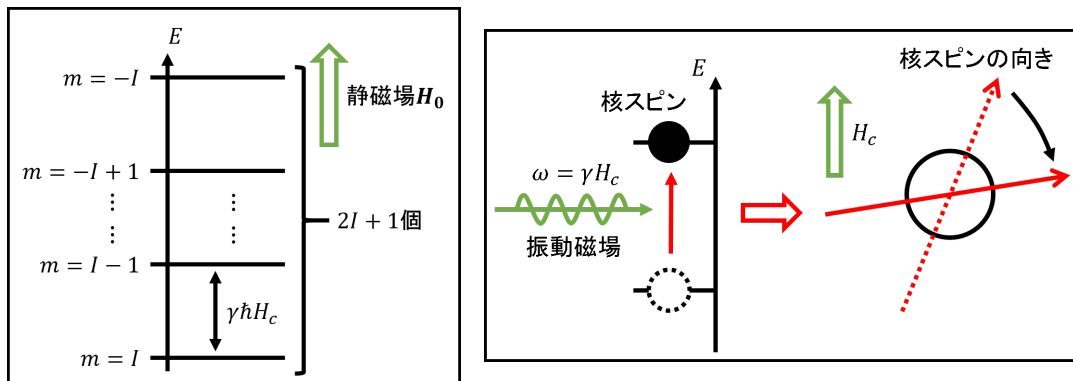


図 3.1 (左) 静磁場による核スピンのエネルギー準位の分裂 (右) 磁気共鳴による核スピンの変化

3.1.2 共鳴信号の検出と自由歳差減衰

z 軸方向の静磁場 H_0 中の核スピンは、 z 軸周りに共鳴周波数と同じ角速度 $\omega_L = \gamma H_0$ で Larmor 歳差運動を行っている (図 3.2)。系全体では x, y 方向の磁気モーメントが相殺され、 z 軸方向に磁化 \vec{M} が誘起される。この歳差運動と同じ角速度 ω_L で z 軸周りを回る回転座標系 ($O - x'y'z$) を考える。核スピんに振動磁場 H_1 を照射して磁気共鳴が起これば、回転座標系において磁化 \vec{M} は H_1 を軸に角速度 γH_1 で回転する。そのため、 x' 方向に振動磁場を時間 $\pi/(2\gamma H_1)$ だけ照射すれば、磁化を 90° 倒して y' 軸方向に向けることができる (図 3.3(a))。この状況を実験系から見ると、核磁化が xy 平面内を回転している。よって、サンプルにコイルを巻いて磁気共鳴を起こせば、誘導起電力という形で信号を検出することが出来る。

NMR では振動磁場を $1 \mu\text{s} \sim 10 \mu\text{s}$ の時間だけパルス的に照射して、スピンの運動の時間変化を観測するパルス法が主に用いられる。これに対して、振幅の十分小さい電磁波を連続的に照射して、スピン系による電磁波の吸収を観測する連続波法 (CW 法) も存在する。この章における NMR 測定の説明は、本研究で用いたパルス法を想定している。

さて、実際の系では局所磁場が不均一なため、個々の核スピンの歳差運動の速さにばらつきがある。それゆえ、核磁化を倒した後時間が経つにつれて回転座標系で磁化がばらつき、正味の磁化が減衰する (図 3.3(b))。これを自由歳差減衰 (Free Induction Decay, FID) と呼ぶ。

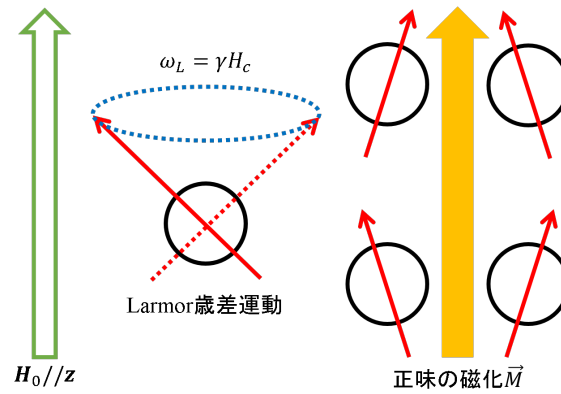
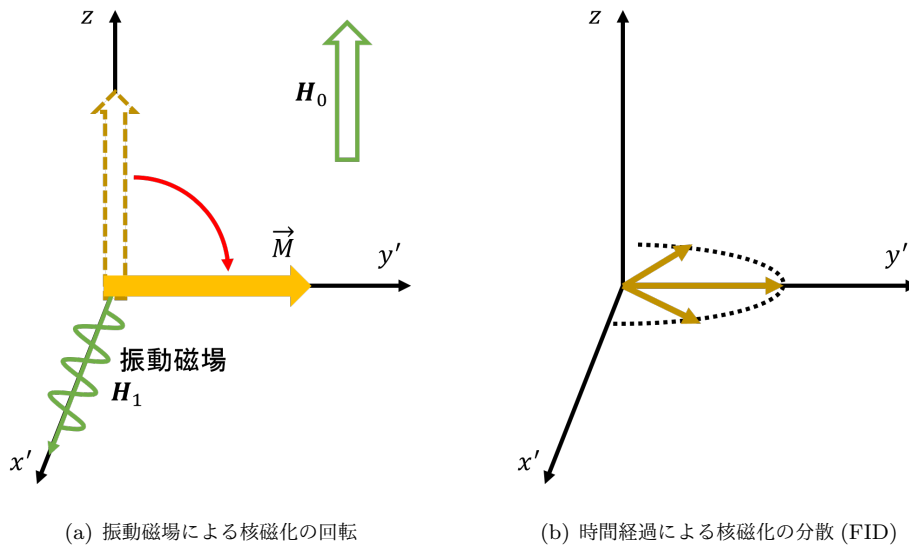


図 3.2 静磁場による核スピンの Larmor 歳差運動と正味の磁化



(a) 振動磁場による核磁化の回転

(b) 時間経過による核磁化の分散 (FID)

図 3.3 FID の模式図

3.1.3 スピン・エコー法

パルス振動磁場を印加すると、パルスそのものがコイルに最大数 kV もの大きな起電力を起こすため、パルス印加後数マイクロ秒は受信系は測定を行うことができない。そのため、FID による信号の減衰が速いと共鳴信号を検出することができないことになる。この問題を回避して NMR 測定を可能にするのがスピン・エコー法である [3]。

小節 3.1.2 で考えた回転座標系から見たときのスピン・エコー法の概略図を図 3.4 に示す。静磁場は引き続き z 軸方向に印加されているとする。スピン・エコー法では、まず y' 軸方向に振動磁場 ($\pi/2$ パルス) を照射して、 z 軸方向を向いている核磁化を x' 軸方向に倒す (図 3.4(a))。時間が経過すると FID により $x'y'$ 平面上で磁化が分布する (図 3.4(b))。 $\pi/2$ パルス照射からある時間 τ だけ経過したところで、 $\pi/2$ パルスの 2 倍の長さを持つ振動磁場 (π パルス) を x' 軸方向に印加する。これにより x' 軸に対して反転した磁化の分布は、 $\pi/2$ パルス印加の時刻 $t = 0$ から $t = \tau$ までの核スピンの運動を、 $t = 0$ の状態から逆向きに進めた状況に等しい。そのため、 π パルス印加からさらに時間が τ だけ経過した時刻 $t = 2\tau$ で最初 ($t = 0$) の状態を再現し、共鳴信号が現れる。この信号をスピン・エコーと呼ぶ。ここまでで説明したパルスの系列を図示したのが図 3.5 である。

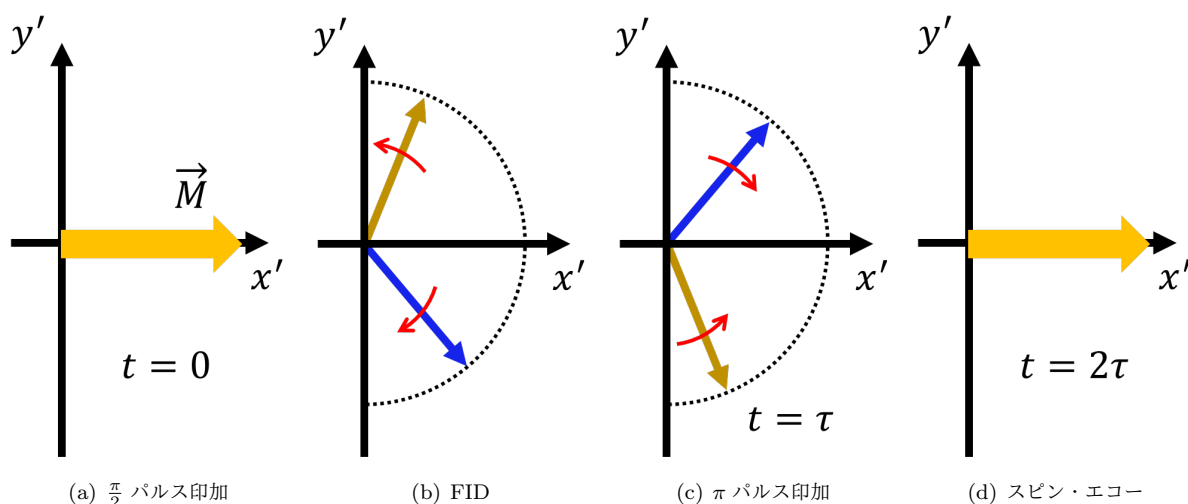


図 3.4 スピン・エコー法の概略図

静磁場は z 軸方向に印加されているとする。図は回転座標系で見た場合を描いている。

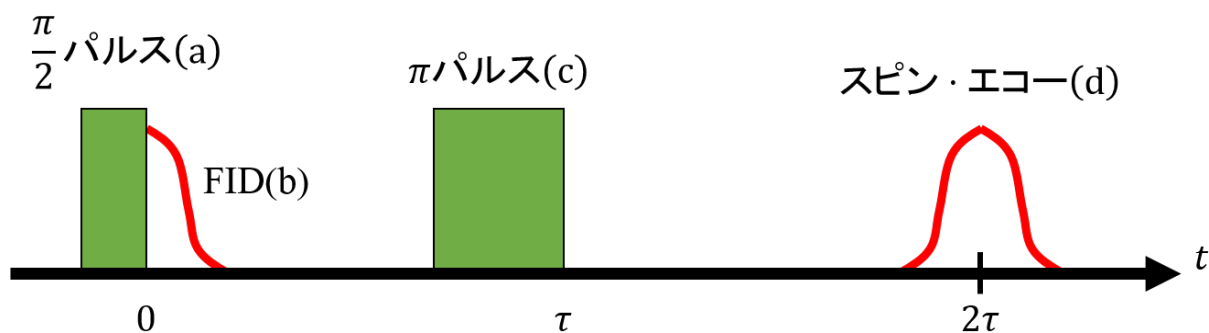


図 3.5 スピン・エコー法におけるパルス系列

緑色の四角は振動磁場の振幅、赤線は誘導電流の振幅をそれぞれ表す。
括弧内のアルファベットは図 3.4 の各段階に対応している。

3.1.4 電気四重極相互作用

小節 3.1.2 で述べたように、磁気共鳴信号は核磁化の回転による誘導起電力として得られる。ここまでの説明では、信号のフーリエ変換 (スペクトル) は歳差運動の周波数 $\omega_L = \gamma H_0$ で 1 本のピークを持つことになる (図 3.6(a))。ところが、実際の NMR スペクトルでは図のようにピークが分裂する。これは電気四重極相互作用という、原子核と、周辺の電荷が作る電場勾配との間に働く相互作用の効果によるものである。

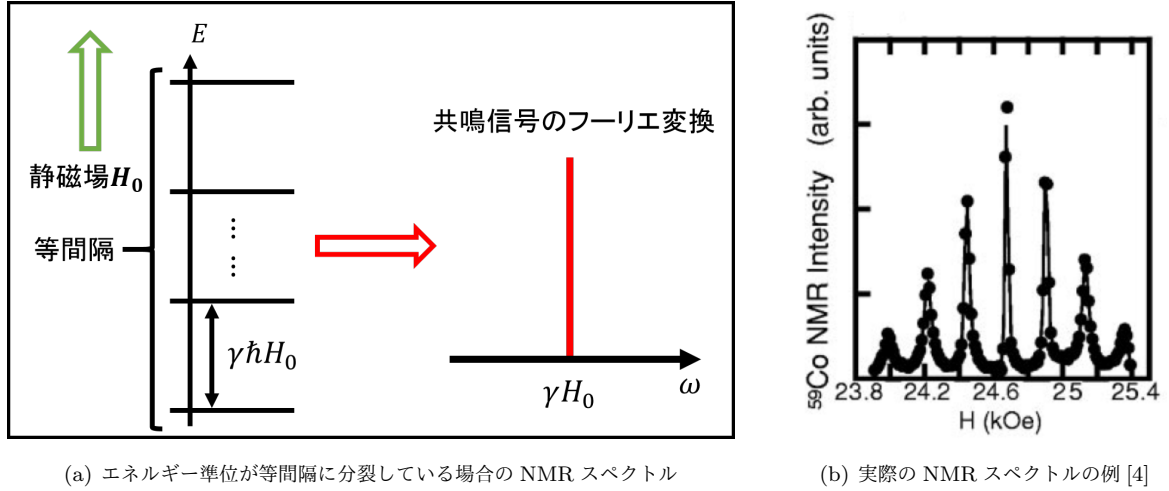


図 3.6 NMR スペクトル

(b) は CeCoIn₅ の Co サイト ($I = 7/2$) で測定されたスペクトルである。振動磁場の周波数ではなく静磁場の大きさでスイープしていて、周波数へは $\omega = \gamma H$ で変換できる。

スピン角運動量 I が $I \geq 1$ の原子は原子核の形 (正電荷の分布) が回転楕円体であるため、その原子核は次式で表される電気四重極モーメント Q を持つ。

$$Q = \int_{V_{\text{nuclear}}} (3z^2 - r^2) dv \quad (3.4)$$

ここで、 V_{nuclear} は原子核の体積、 z は回転楕円体の回転軸 (すなわちスピン) の方向である。この電気四重極モーメントのため、周囲に電荷があると原子核のエネルギーは電場勾配により変化する (電気四重極相互作用)。例えば、電荷と原子核が図 3.7 の (a) と (b) のような配置の場合、クーロンエネルギーは (b) の方が小さくなる。このように、磁場の印加がなくても電気四重極相互作用により原子核のエネルギー準位が分裂する。

四重極相互作用のハミルトニアン \mathcal{H}_Q は次式のように表される。

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left\{ \left(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 \right) + \eta \left(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2 \right) \right\} \quad (3.5)$$

$$V_{\alpha\alpha} \equiv \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha^2} \right)_{r=0} \quad (\alpha = x, y, z) \quad (3.6)$$

$$\eta \equiv \frac{|V_{yy}| - |V_{xx}|}{|V_{zz}|} \quad (0 \leq \eta \leq 1) \quad (3.7)$$

ここで、 $V = V(\mathbf{r})$ は静電ポテンシャル、 x, y, z の各軸は V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} がラプラス方程式

$$\Delta V = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (3.8)$$

と $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ を満たすようにとった主軸である。すなわち、 z 軸が電場勾配の最大主軸、 x 軸が最小主軸である。また、 η は非対称パラメーターと呼ばれ、軸対称のポテンシャルに対しては $\eta = 0$ となる。

$\eta = 0$ の場合、 \mathcal{H}_Q のエネルギー固有値は

$$E_m = A \{ 3m^2 - I(I+1) \} \quad \left(A \equiv \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \right) \quad (3.9)$$

となるため、四重極相互作用による原子核のエネルギー準位の分裂は図 3.8 のようになる。

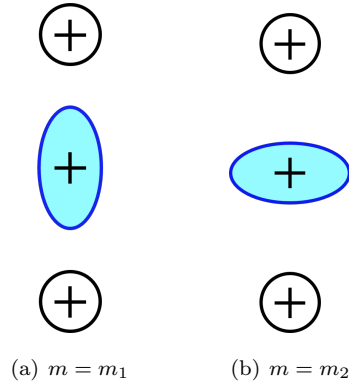


図 3.7 原子核と周囲の電荷の配置例

水色の楕円が原子核、白黒の円が周囲の電荷を表す。

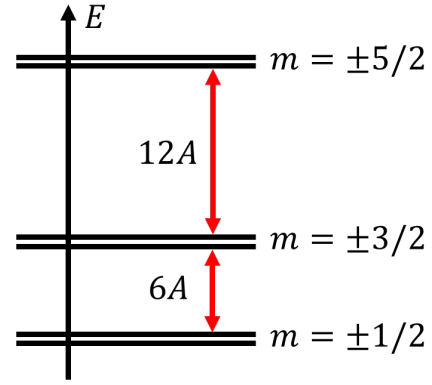


図 3.8 $I = 5/2$ の場合の四重極分裂

静磁場 H_0 下にある $I \geq 1$ の原子核のハミルトニアンは、静磁場と原子核の間の相互作用 $\mathcal{H}_Z = -\gamma\hbar\mathbf{I} \cdot \mathbf{H}_0$ (式 (3.2)) と四重極相互作用ハミルトニアン \mathcal{H}_Q の和 $\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q$ で表される。簡単のために、電場勾配が軸対称 ($\eta = 0$) であり、かつ静磁場の方向と電場勾配の最大主軸が共に z 軸方向で一致している場合を考える。この時、 I_z の固有値 m のスピンのエネルギー E_m はそれぞれ次のようになる。

$$E_m = -\gamma\hbar m H_0 + A\{3m^2 - I(I+1)\} \quad (3.10)$$

よって、 $m = m$ と $m = m+1$ の 2 つの準位のエネルギー差 ΔE_m は

$$\Delta E_m = E_m - E_{m+1} = \gamma\hbar H_0 - 3A(2m+1) \quad (3.11)$$

となり、エネルギー準位の分裂が等間隔でなくなることが分かる。式 (3.11) では m は $-I, \dots, I-1$ の $2I$ 通りの値を取れるため、準位間隔も $2I+1$ 通りとなり、NMR スペクトルの共鳴線は $2I+1$ に分裂する。また、 $\eta = 0$ では共鳴線の間隔が等しくなる (周波数間隔 $\Delta\omega = 6A/\hbar$)。分裂した共鳴線の高さは一定ではなく、フェルミに黄金率で与えられる遷移確率に比例する。 $m = m$ と $m = m+1$ の 2 つの準位の間の遷移確率 $W_{m \leftrightarrow m+1}$ は $\langle m+1 | \hat{I}_+ | m \rangle^2 = \langle m | \hat{I}_- | m+1 \rangle^2 = (I-m)(I+m+1)$ に比例する。図 3.9 は $I = 3/2, \eta = 0$ の場合のエネルギー準位と共鳴スペクトルの概形である。

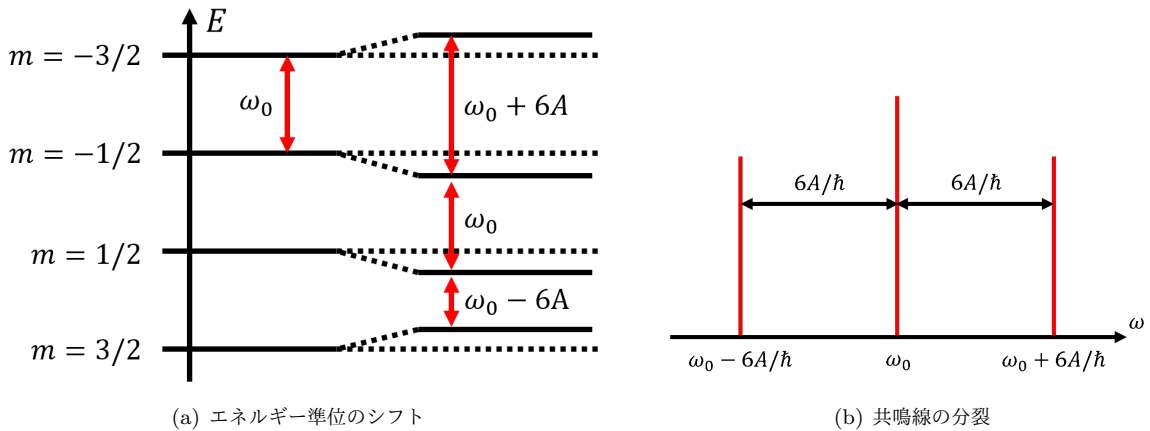


図 3.9 電気四重極相互作用による核スピンのエネルギー準位と NMR スペクトルの変化

ω_0 は静磁場によるエネルギー準位の分裂幅 $\omega_0 \equiv \gamma\hbar H_0$ である。電場勾配の最大主軸の方向と静磁場の方向が一致している、かつ $I = 3/2, \eta = 0, A > 0$ の場合を想定している。

次に、静磁場と電場勾配の最大主軸それぞれの向きが一致していないことによるエネルギー準位の変化を考える。ここでは、 $\mathcal{H}_Z \gg \mathcal{H}_Q$ の場合、すなわち電気四重極相互作用を摂動とみなせるものとする。また、引き続き $\eta = 0$ とする。この小節では電場勾配の主軸で x, y, z の各軸を定義したが、以下では新たに静磁場 \mathbf{H}_0 の方向を z 軸とした xyz 座標系を考える。代わりに、電場勾配の最大主軸は z' 軸とする。図 3.10 のように、 \mathbf{H}_0 と z' 軸のなす角を θ 、 \mathbf{H}_0 の xy 平面成分が x 軸となす角を ϕ とする。

α 軸 ($\alpha = x, y, z, z'$) の単位ベクトルを \mathbf{e}_α と書くことにすると、核スピンモーメントの z' 成分 $I_{z'}$ は、

$$\begin{aligned} I_{z'} &= \mathbf{I} \cdot \mathbf{e}_{z'} = \mathbf{I} \cdot (\sin \theta \cos \phi \mathbf{e}_x + \sin \theta \sin \phi \mathbf{e}_y + \cos \theta \mathbf{e}_z) \\ &= I_x \sin \theta \cos \phi + I_y \sin \theta \sin \phi + I_z \cos \theta \end{aligned} \quad (3.12)$$

であるから、四重極相互作用ハミルトニアン \mathcal{H}_Q は、式 (3.5) より、

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Q &= A\{3\hat{I}_{z'}^2 - \hat{I}^2\} \\ &= A\{3(\hat{I}_x \sin \theta \cos \phi + \hat{I}_y \sin \theta \sin \phi + \hat{I}_z \cos \theta)^2 - \hat{I}^2\} \end{aligned} \quad (3.13)$$

となる。ここで、 \hat{I}_z の固有値 m の固有状態を $|m\rangle$ と書くことにすると、摂動 \mathcal{H}_Q による $|m\rangle$ の 1 次のエネルギー補正 $E_m^{(1)}$ は $\langle m | \mathcal{H}_Q | m \rangle$ で表される。よって、計算途中で $\hat{I}_\pm = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$ と $\hat{I}^2 = \hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2 + \hat{I}_z^2 = I(I+1)$ を用いることで、

$$E_m^{(1)} = \langle m | \mathcal{H}_Q | m \rangle = A \left\{ \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) (3m^2 - I(I+1)) \right\} \quad (3.14)$$

を得る。このとき、共鳴周波数 ω_m と共鳴線の間隔 $\Delta\omega$ はそれぞれ、

$$\omega_m = \gamma H_0 + \frac{E_m^{(1)} - E_{m+1}^{(1)}}{\hbar} = \gamma H_0 - \frac{3A}{2\hbar} (3 \cos^2 \theta - 1) (2m+1) \quad (3.15)$$

$$\Delta\omega = 3A(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (3.16)$$

となる。上式から、静磁場と電場勾配の主軸が互いに同じ向き ($\theta = 0$) の時に共鳴線の分裂間隔が一番広くなることが分かる。また、 $3 \cos^2 \theta - 1 = 0$ ($\theta \sim 55^\circ$) の時に $\Delta\omega = 0$ 、すなわち全ての共鳴線が 1 つに重なることになる。

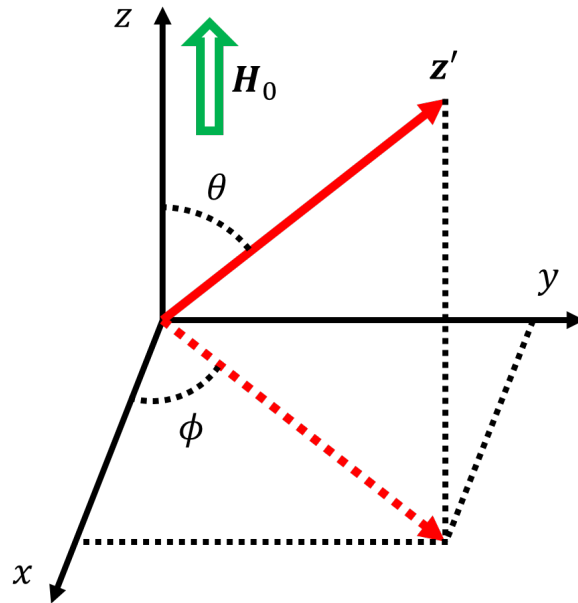


図 3.10 2つの角度 θ と ϕ の定義

z 軸は静磁場 \mathbf{H}_0 と同じ向き、 z' 軸は電場勾配の最大主軸である。

3.1.5 超微細相互作用とナイトシフト

超微細相互作用とは、核スピンと電子の磁気モーメントとの間に働く相互作用のことである。直接的な相互作用には磁気双極子相互作用、核スピン-軌道相互作用、フェルミの接触相互作用がある。一方で、磁場で分極した電子スピンの別の軌道やサイトの電子スピンの分布を変化させることで原子核のスピンに作用する間接的な相互作用もあるが、ここでは省略する。磁気双極子相互作用は核スピンと電子スピンの2つの磁気モーメント間の相互作用であり、そのハミルトニアン \mathcal{H}_{dip} は、

$$\mathcal{H}_{\text{dip}} = -\frac{\gamma_e \gamma_n \hbar^2}{r^3} \left\{ \mathbf{s} \cdot \mathbf{I} - \frac{3(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})}{r^2} \right\} \quad (3.17)$$

と表される。ここで、 γ_e, γ_n はそれぞれ電子と原子核の磁気回転比、 \mathbf{r} は原子核を原点とした時の電子の位置ベクトル、 \mathbf{s} は電子スピン、 \mathbf{I} は核スピンの角運動量を表す。

核スピン-軌道相互作用は、電子が軌道運動により核位置に磁場を作って核スピンに作用するという、電子の軌道角運動量 $\hbar \mathbf{l}$ と核磁気モーメントとの相互作用である。そのハミルトニアン \mathcal{H}_{orb} は次のように表される。

$$\mathcal{H}_{\text{orb}} = \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{l}}{r^3} \quad (3.18)$$

フェルミの接触相互作用は、式 (3.17) で定義されていない $\mathbf{r} = 0$ における電子スピンと核スピンの相互作用であり、そのハミルトニアン \mathcal{H}_{F} は次式で表される。

$$\mathcal{H}_{\text{F}} = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \mathbf{s} \cdot \mathbf{I} \delta(r) \quad (3.19)$$

直接的な超微細相互作用はこれら3つのハミルトニアンの和 $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{dip}} + \mathcal{H}_{\text{orb}} + \mathcal{H}_{\text{F}}$ で表される。球対称である s 電子では \mathcal{H}_{F} のみが寄与する。一方、原子核における存在確率が0の p, d, f 電子では \mathcal{H}_{dip} と \mathcal{H}_{orb} が寄与する。

さて、系に外部磁場 \vec{H}_{ex} がかけると電子系が分極し、超微細相互作用を介して核スピンの位置に超微細磁場 \vec{H}_{hf} が発生する。 \vec{H}_{hf} により共鳴周波数は γH_{ex} から $\gamma |\vec{H}_{\text{ex}} + \vec{H}_{\text{hf}}|$ にシフトする。この共鳴周波数のシフトを、発見者の名前に因んでナイトシフト (Knight shift) とよぶ。ナイトシフト K は次式のように、超微細磁場による共鳴周波数のずれと、超微細磁場がない時の共鳴周波数の比で定義される。

$$K \equiv \frac{\gamma |\vec{H}_{\text{ex}} + \vec{H}_{\text{hf}}| - \gamma H_{\text{ex}}}{\gamma H_{\text{ex}}} \quad (3.20)$$

また、共鳴周波数 f_{res} は $f_{\text{res}} = \gamma |\vec{H}_{\text{ex}} + \vec{H}_{\text{hf}}| / (2\pi)$ と表されるため、 K は f_{res} を用いて、

$$K = \frac{2\pi f_{\text{res}}}{\gamma H_{\text{ex}}} - 1 \quad (3.21)$$

と書ける。

超微細相互作用は共鳴周波数のシフトだけでなく、後述の核スピンの緩和現象にも寄与する。本節 3.1 冒頭で述べたように、超微細相互作用を介して NMR 測定で系の電子状態を探ることができる。

3.1.6 核スピン-格子緩和 T_1

核スピン-格子緩和時間 T_1 とは、励起状態の核スピン系のエネルギーが格子系や電子スピン系に散逸することによって、励起状態から熱平衡状態に緩和する特徴的な時間のことである。これは、次式のように静磁場方向の磁化 M_z の緩和で定義される。

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (3.22)$$

ここで、 M_0 は熱平衡状態での磁化である。 T_1 の逆数 $1/T_1$ は核スピン-格子緩和率と呼ぶ。

T_1 と動的磁化率 $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ の間には次式で表される関係があり、これは金属や非金属といった物質の種類にかかわらず適用される。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2k_B T}{\hbar(2\mu_B)^2} \sum_{\mathbf{q}} (\mathbf{H}_{\mathbf{q}} \mathbf{H}_{-\mathbf{q}})_{\perp} \frac{\text{Im } \chi_{\perp}(\mathbf{q}, \omega_n)}{\omega_n} \quad (3.23)$$

ここで、 \perp は核スピン系の量子化軸 (すなわち静磁場方向) に対して垂直な成分を、 ω_n は NMR 共鳴周波数を表している。式 (3.23) は、量子化軸に対して垂直なスピン揺らぎ (局所磁場の揺らぎ) が T_1 緩和に寄与していることを意味している。

次に、 T_1 の測定方法について簡単に述べる。静磁場は z 軸方向に印加されているとする。まず、 x' 軸方向に振動磁場を照射して、核磁化を y' 軸方向に倒す (図 3.11(a))。FID により倒された磁化は $x'y'$ 平面内を分布するが (図 3.11(b))、核スピン-格子緩和により、時間経過と共に磁化が静磁場方向に成長する (図 3.11(c))。この状態で $\pi/2$ パルス、続いて π パルスを打つことで、成長した磁化の大きさ M_z に比例した強度のスピン・エコーが測定できる。 $\pi/2$ パルスを照射してから待機時間 t を変化させて何回もスピン・エコーを測定することで緩和曲線 ($t - M_z$ 曲線) を得ることができ、この曲線から T_1 を求められる。ここまでで述べた T_1 測定におけるパルス系列を図 3.11(d) に図示した。

系がフェルミ液体状態にあるときには、表 1.1 に示したとおり T_1 と温度 T の間に $1/(T_1 T) = \text{const.}$ という関係が成り立つ。この関係を Korringa 則と呼ぶ。

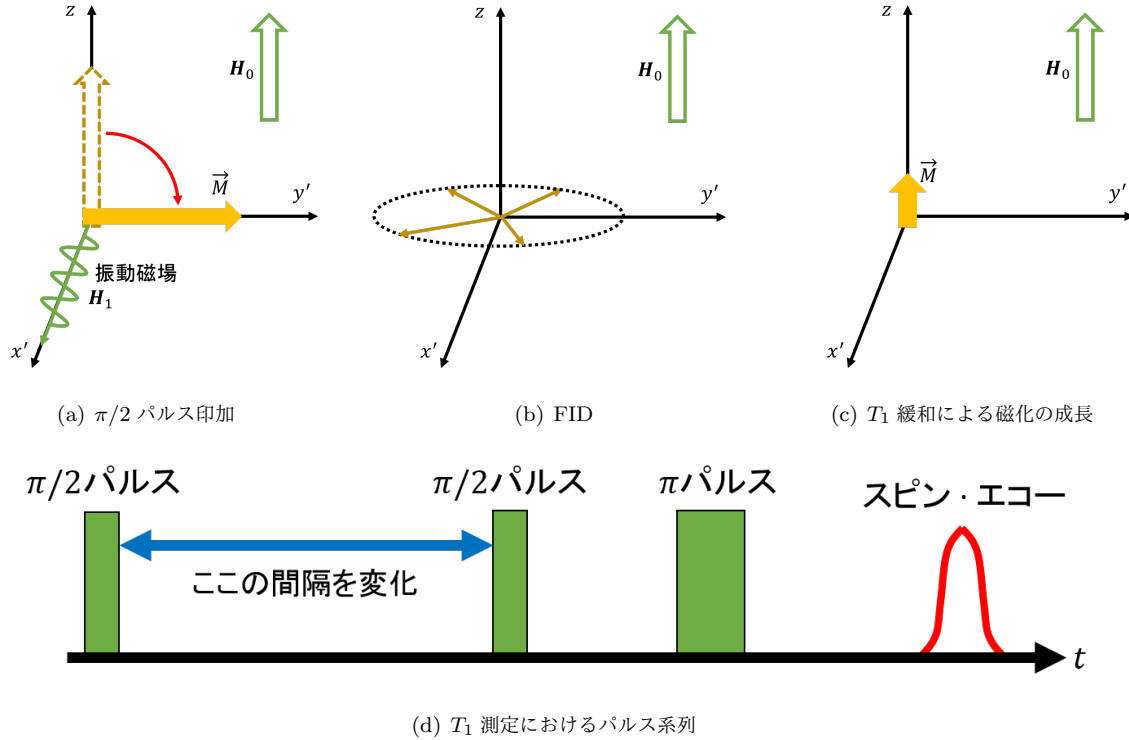


図 3.11 核スピン-格子緩和の概念図と T_1 測定法

3.1.7 スピン・エコー減衰率 T_2

核スピンの間には直接的な磁気相互作用や、周囲の電子スピンを媒介にした間接的な相互作用が存在する。この核スピン間の相互作用により、小節 3.1.2 で述べた FID や、スピン・エコー法において $\pi/2$ パルスからエコー出現までの時間 2τ の間に核スピンの位相が乱されてスピン・エコーの減衰が起こる。スピン・エコー減衰の特徴的な時間を、核スピン-スピン緩和時間 T_2 と呼ぶ。これに対して、FID の特徴的な時間は本書では T_2^* と書く。

T_2 には次の 2 つの寄与が働く。

1. T_1 緩和と同じ寄与、すなわち量子化軸に対して垂直な局所磁場の揺らぎによる準位間遷移の寄与
2. 量子化軸方向の局所磁場の揺らぎの寄与

ここで、局所磁場が静的である場合は FID は起こるがスピン・エコーの減衰は起こらないことに注意すべきである。局所磁場が時間的に変動する場合は、 π パルスの前後で磁場の平均値が変わるため、 $\pi/2$ パルスから時間 2τ 経過したときに核スピンの位相が完全に戻らず、スピン・エコーの減衰が起こる。

3.1.8 NMR 測定で調べられること

本節 3.1 では、NMR スペクトルや緩和率 $1/T_1, 1/T_2$ について説明した。本節の最後に、重い電子系物質 CeRhIn₅ を例にして、スペクトルや緩和率測定により調べられることについて述べる。

まず CeRhIn₅ について簡単に説明する。CeRhIn₅ は本研究対象の CeCoIn₅ の類似物質であり、大気圧下 ($P = 0$)、温度 $T_N = 3.8\text{K}$ 以下で incommensurate(波数ベクトル $\mathbf{Q} = (1/2, 1/2, 0.297)$) なヘリカル磁気秩序を示す (図 3.12(a))[5]。そして圧力を印加すると $P > 1.7\text{ GPa}$ で commensurate($\mathbf{Q} = (1/2, 1/2, 1/2)$) な反強磁性 (AFM) が現れる (図 3.12(b))。このとき、In(2) サイトはそこでの内部磁場 H_{int} によって 3 つに分けられる。CeRhIn₅ の $T - P$ 相図を図 3.12(c) に示す。

さて、図 3.12(d) は In(2) サイトの $|m = \pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 7/2\rangle$ の遷移で測定されたスペクトルである。ここでこれらのスペクトルは、静磁場を印加せずに電気四重極相互作用によるエネルギー準位の分裂のみで磁気共鳴を起こす核四重極共鳴 (Nuclear Quadrupole Resonance, NQR) 測定で得られたものである。 $T = 4.2\text{ K}, P = 0$ の常磁性領域で測定されたスペクトル (最下段、黒い破線) は $\sim 48\text{ MHz}$ で鋭いピークを示しているが、 $T = 1.5\text{ K}, P = 0$ の incommensurate な秩序相で測定されたスペクトル (最下段、水色プロット) では共鳴線が非常に幅広く分布している。これは、incommensurate 秩序相では Ce の核スピンの c 軸方向に沿って c 軸を軸に回転した配置になっているため、In(2) サイトでの内部磁場が c 軸に沿って変化していることを反映している。一方、commensurate な AFM 相で測定されたスペクトル (最上段) では、In(2) における 3 通りの内部磁場を反映して 3 つのピークが見られる。このように、スペクトル測定からは磁気構造などの静的な磁性を調べることができる。

一方、緩和率からはスピンの揺らぎなどの動的な磁性を調べることができる。特に T_1 の温度依存性を測定すれば、表 1.2 から系のスピン揺らぎが強磁性的か反強磁性的か、二次元的か三次元的かを判別することができる。また、 T_1 の温度依存性から磁気秩序の形成を観測することも可能である。例えば、図 3.12(e) は $P = 0$ において In(1) サイトで測定された $1/T_1 T$ の温度依存性であり、磁気転移温度 T_N でピークを示している。これは転移点に向けて温度が下がるにつれてスピン揺らぎが発達するために緩和が早くなる、すなわち $1/T_1 T$ が増大し、転移点を越えると磁気秩序の形成によりスピン揺らぎが収まって $1/T_1 T$ が減少することを意味している。 T_2 測定からは核スピン間の磁気相関長を評価できる。

CeCoIn₅ においても、低温高磁場領域に反強磁性相が存在するならば、スペクトルの分裂や $1/T_1 T$ の温度依存性のピークが期待される。

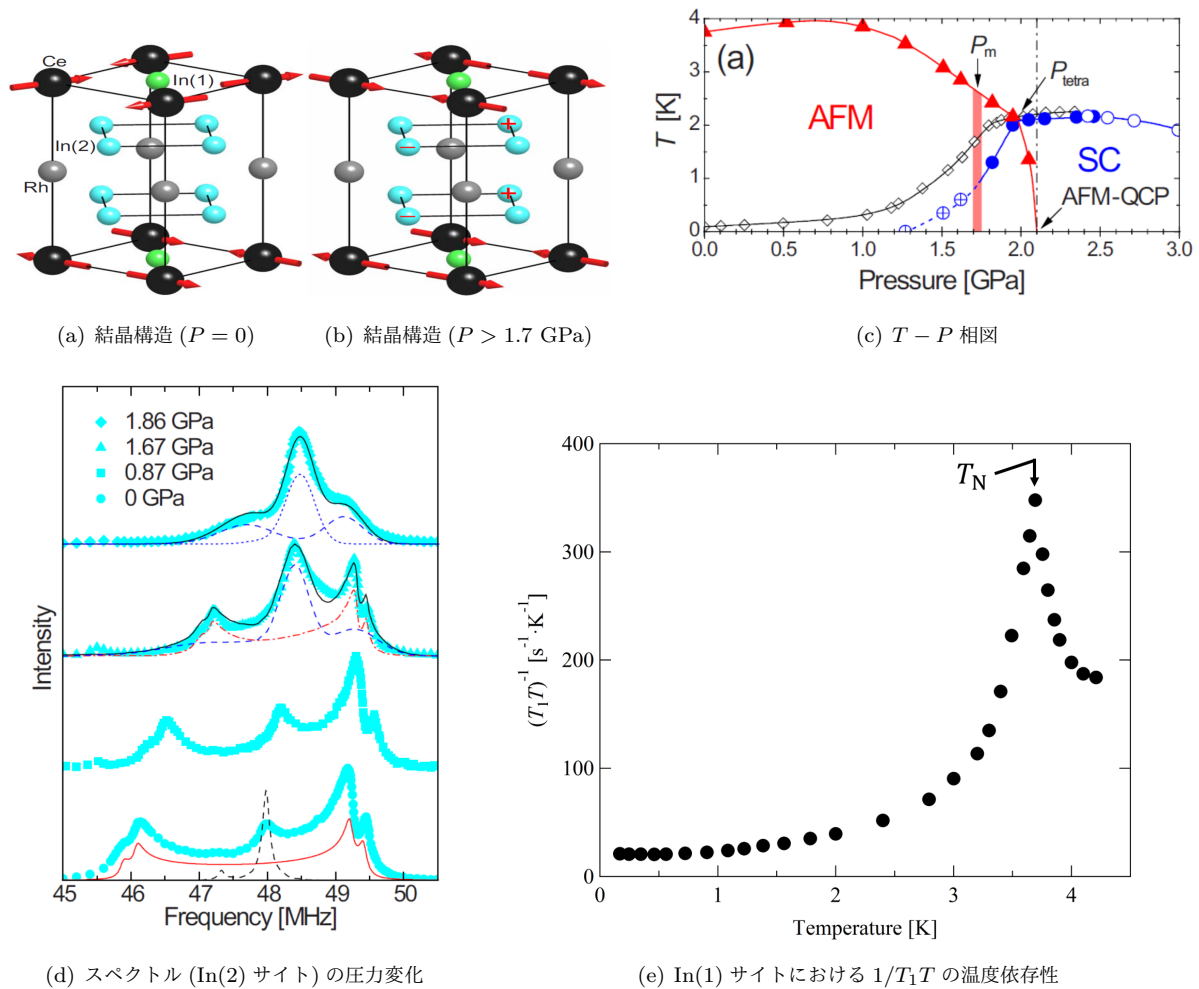


図 3.12 CeRhIn₅ の結晶構造と NQR 測定結果 [5]

(a)(b) P は圧力である。赤い矢印は磁気構造を表す。(b) の In(2) サイトに書かれた「+」「-」の記号は In(2) が感じる内部磁場 H_{int} を表していて、記号が書かれていない In(2) サイトでの内部磁場を $H_{int} = 0$ としている。

(c) AFM は反強磁性相を、SC は超伝導相をそれぞれ表す。赤い三角は In サイトの T_1 測定 (NQR) で得られたネール温度 T_N である。青の 3 種類の丸はいずれも超伝導転移温度 T_c であり、白抜き丸は比熱測定から、残り 2 つは In サイトの T_1 測定からそれぞれ得られたものである。青い十字を囲んだ丸は incommensurate な AFM における超伝導転移を表す。白抜きのダイヤモンドは磁化率測定から得られた T_c である。 P_{tetra} は AFM、SC、AFM と SC の共存相、常磁性相の 4 つの相を分ける 4 重臨界点における圧力を意味する。また、 P_m は incommensurate から commensurate への転移圧力 (~ 1.7 GPa) である。

(d) 測定温度は $T = 1.5$ K である。スペクトルは $|m = \pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 7/2\rangle$ の遷移のものである。圧力 $P = 0$ (最下段) の赤い実線は incommensurate なヘリカル秩序 (a) がある場合の NQR スペクトルの計算結果であり、黒い破線は $T = 4.2$ K の時の常磁性状態で測定したスペクトルである。 $P = 1.67$ GPa (上から二段目) の青い破線と赤い一点鎖線はそれぞれ commensurate な反強磁性秩序 (b)、incommensurate なヘリカル秩序 (a) がある場合のスペクトルの計算結果であり、黒い実線はそれらを 6:4 の比率で足し合わせたものである。 $P = 1.86$ GPa (最上段) の青い点線と破線はそれぞれ $H_{int} = 0$ の In(2) サイト、 $H_{int} \neq 0$ の In(2) サイトによる NQR スペクトルであり、黒い実線は commensurate な反強磁性秩序 (b) がある場合のスペクトルである。

(e) 測定圧力は $P = 0$ である。 $1/T_1T$ の温度依存性のピークが磁気秩序の形成を表す。

3.2 本研究における NMR 測定の詳細

この章では、我々が本研究で行った NMR 測定の具体的な手法、それに関連して行った計算などについて順に説明する。

3.2.1 パルス経路

サンプルへのパルスの送信、サンプルからの共鳴信号の受信に関わる実験装置のブロックダイアグラムを図 3.13 に示す。

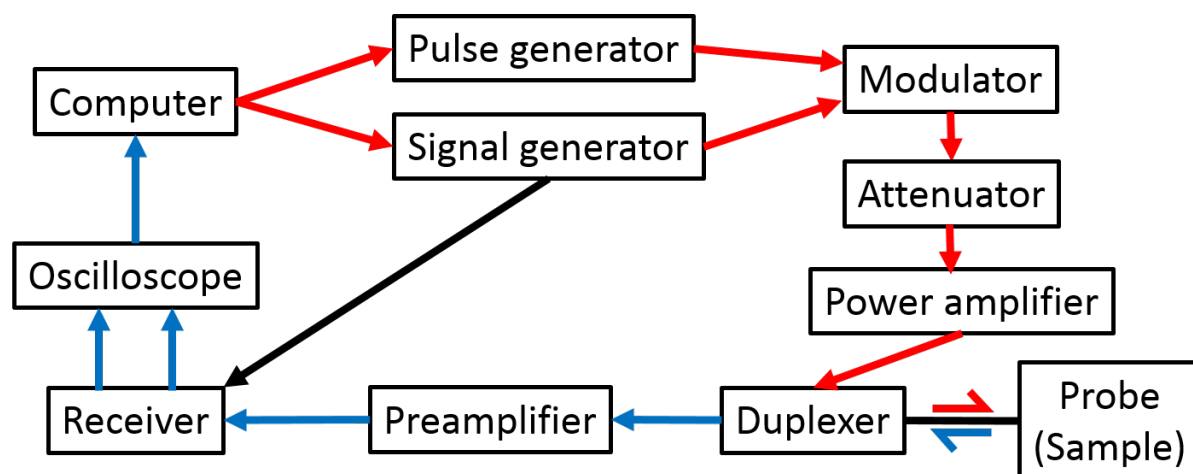


図 3.13 パルス経路上の実験装置のブロックダイアグラム

赤い矢印はサンプルへのパルス送信経路、青い矢印はサンプルからの共鳴信号の受信経路、黒い矢印はその他装置間の信号の受け渡しをそれぞれ表す。

まず、コンピュータから Pulse generator にパルス系列の情報を渡す。そして、Signal generator から、設定された周波数の交流信号を Modulator に渡し、Pulse generator からの信号と合成して、高周波のパルス信号を生成する。このパルスの大きさ (電圧) を Attenuator で調整し、Power amplifier で増幅して Probe、すなわちサンプルに送られる。パルス信号はサンプルに巻かれたコイルを流れて、サンプルに振動磁場を起こす。サンプルから出てきた共鳴信号は Preamplifier で増幅されて Receiver へ送られる。Receiver では次の 2 点のことが行われる。

1. Signal generator からの参照信号と共鳴信号を混合し低周波の信号に変換 (位相検波)、かつ目的の大きさまでさらに増幅
2. Low pass filter に信号を通してノイズを除去

位相検波により共鳴信号は 90 度位相の異なる 2 つの信号に分かれ、それぞれ Oscilloscope に送られる。最後に、Oscilloscope 内のデータは Computer に転送され、解析が行われる。

さて、レシーバーでの共鳴信号の増幅において低雑音かつ高利得を得るために、 ~ 100 MHz の共鳴信号を ~ 1000 MHz の領域に上げる必要がある。そのために、本研究では Signal generator の設定周波数に 800 MHz のオフセットをかけて交流信号を Receiver に送っている。サンプルに送られる交流信号においては、Modulator でこのオフセット分を取り除く。

3.2.2 共鳴信号の測定で設定するパラメーター

この小節では、共鳴信号を測定する上で設定する主要なパラメーターについて説明する。

＜1st パルス長、2nd パルス長、 τ 、Repetition＞

これら4つのパラメーターは時間軸上のパルスの配置に関するものである。ここで、これまでスピン・エコー法で用いるパルスを「 $\pi/2$ パルス」、「 π パルス」と呼んでいたが、実際にはパルスによる発熱の問題でパルスを長くかけられないことがあるため、磁化を90度まで倒すとは限らない。そのため、これからは「 $\pi/2$ パルス」を「1st パルス」、「 π パルス」を「2nd パルス」と呼ぶこととする。

1st パルスの長さ Δt_{1st} は、1回の共鳴信号測定で見ることができる周波数の幅を決める。例えば、1st パルスの電圧 $V_{1st}(t)$ を

$$V_{1st}(t) = \begin{cases} A \cos(\omega_0 t) & (0 < t < \Delta t_{1st}) \\ 0 & (otherwise) \end{cases} \quad (3.24)$$

とすると、そのフーリエ変換 $\tilde{F}(\omega)$ は、

$$\tilde{F}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} V_{1st}(t) e^{-i\omega t} dt \quad (3.25)$$

$$= \left[\frac{A}{\omega_0 - \omega} \sin \left\{ \frac{(\omega_0 - \omega) \Delta t_{1st}}{2} \right\} + \frac{A}{\omega_0 + \omega} \sin \left\{ \frac{(\omega_0 + \omega) \Delta t_{1st}}{2} \right\} \right] \exp \left(-\frac{i\omega \Delta t_{1st}}{2} \right) \quad (3.26)$$

となる。パルスの周波数が $\omega_0 > 0$ であるとして大括弧内第2項を無視し、末尾の位相因子も無視すると、図3.14のように $\tilde{F}(\omega)$ は ω_0 を中心に振動減衰する。図の水色の四角で示した、 ω_0 に一番近い $\tilde{F}(\omega) = 0$ を満たす ω で挟まれた領域を測定可能な周波数範囲（ウィンドウ）とするとウィンドウの幅は $4\pi/\Delta T$ と表され、パルスが長いほどウィンドウが狭まることが分かる。そのため、スペクトル全体を周波数をスイープして測定する場合、1st パルスを短くするほどスイープする周波数の間隔を広げることができる。但し、パルスが短いと核磁化の倒れる角度が小さくエコーが弱くなるため、信号の積算にかかる時間を考えて1st パルスの長さを決めることになる。本研究では周波数のウィンドウを、サンプルに送った信号の周波数 ($f_0 \equiv 2\pi\omega_0$) を基準に $\pm\Delta f \equiv \pm 200/(\Delta t_{1st} [\mu s])$ [kHz] の範囲とし、周波数スイープでは Δf 間隔で周波数を動かした。

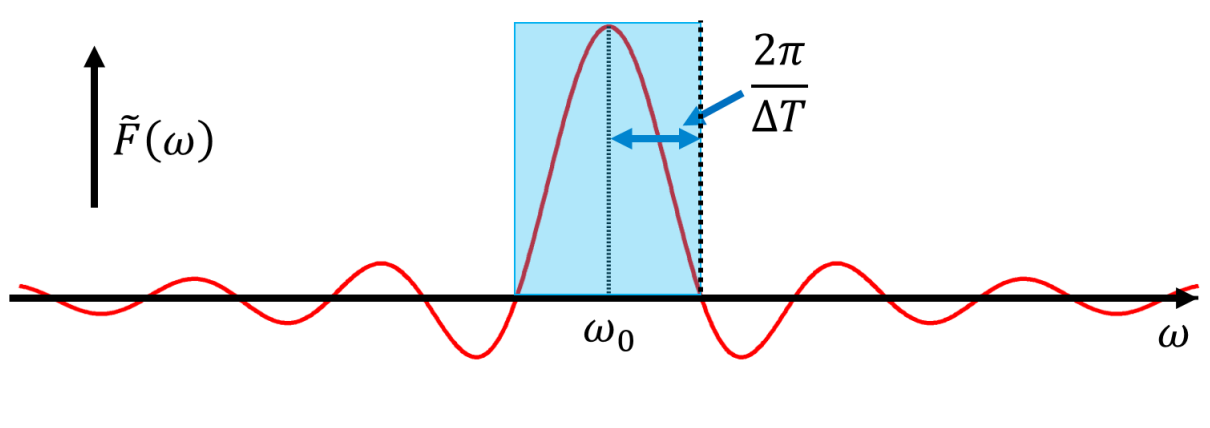


図 3.14 1st パルスのフーリエ変換

2nd パルスの長さ Δt_{2nd} は1st パルス長の2倍が基本だが、1st 長 : 2nd 長 $\neq 1 : 2$ の方が共鳴信号が大きくなる場合がある。

τ は引き続き1st パルスと2nd パルスの間隔である。 τ が長いと T_2 緩和によりエコー強度が小さくなる。 $\Delta t_{2nd} < \tau$ より、 τ を短くするとパルスを長くかけられなくなる。

Repetition は 1st パルスと次の 1st パルスの間隔、すなわち共鳴信号の積算の時間間隔 (図 3.15) である。Repetition が短いほうが積算回数を稼げるが、短すぎると T_1 緩和で核磁化が戻りきらないまま積算が続くためエコー強度が小さくなる。

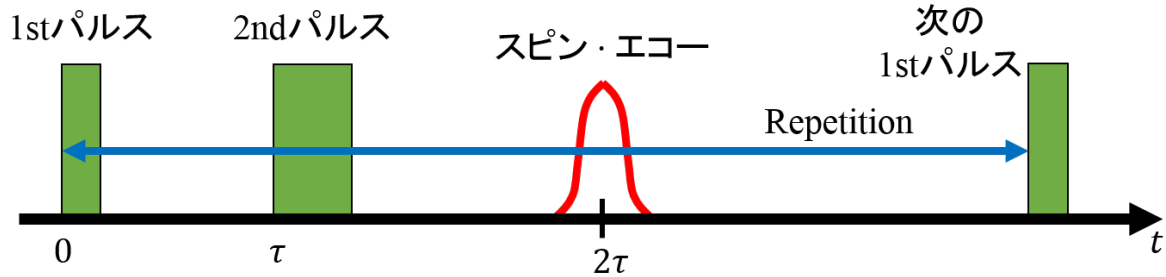


図 3.15 1st パルス、 τ 、2nd パルス、Repetition

＜周波数、アテネーター＞

本研究では、パルスの周波数は 1 kHz 間隔で設定した。

アテネーターはパルスの電圧の振幅を調整する。アテネーターのダイヤルの単位は dB であるため、予め dB 値とアテネーターの出力電圧の対応を調べておく必要がある。dB 値が大きいほど出力電圧は小さくなる。

＜レシーバー＞

共鳴信号の増幅利得を決める。利得を大きくするほど信号の S/N 比は大きくなるが、オシロスコープの測定レンジを超えないように注意する。

3.2.3 CeCoIn₅ における各サイトの NMR パラメーター

始めに、四重極相互作用のハミルトニアン \mathcal{H}_Q の表式 (3.5) を、新たな定数 ν_Q を使って次のように書き換える。

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} h \nu_Q \left\{ (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right\} \left(\nu_Q \equiv \frac{6A}{h} = \frac{3eQV_{zz}}{2hI(2I-1)} \right) \quad (3.27)$$

ここで、 h はプランク定数、 A は式 (3.9) で定義した A である。 ν_Q は静磁場と電場勾配の最大主軸それぞれの向きが互いに等しく、かつ $\eta = 0$ の時の共鳴線の周波数間隔 Δf に等しい。

さて、Ce の核スピンは $I = 0$ のため [6]、CeCoIn₅ の Ce サイトに対して NMR 測定はできない。残りの ^{59}Co 、 ^{115}In 各サイトの各種 NMR パラメーター (核スピンモーメント I 、磁気回転比 γ 、 ν_Q 、 η) を以下の表 3.1 にまとめた。

表 3.1 CeCoIn₅ の各種 NMR パラメーター

核種	I	$\gamma [\times 2\pi \text{ rad} \cdot \text{MHz/T}]$	$\nu_Q [\text{MHz}]$	η
^{59}Co	7/2	10.1021310	0.230	0
$^{115}\text{In}(1)$	9/2	9.3296058	8.15	0
$^{115}\text{In}(2)$	9/2	9.3296058	15.7	0.404

各パラメーターの出典： $I \rightarrow [6]$ / $\nu_Q, \eta \rightarrow [7]$ / $\gamma \rightarrow ^1\text{H}$ の磁気回転比 $42.5763875 \cdot 2\pi \text{ rad} \cdot \text{MHz/T}$ [8] と、 ^1H に対する ^{59}Co と ^{115}In それぞれの磁気回転比の割合 (23.727074 %、21.912629 %) [9] から求めた。

Co や In(1) は単位格子中の原子数がそれぞれ 1 個であるため、静磁場の方向に関わらず、どちらのスペクトルもそれぞれ 1 サイト分のみ観測される。スペクトル中の共鳴線の本数は $2I + 1$ 本 (小節 3.1.4 参照) であるから、Co では 7 本の、In(1) では 9 本の共鳴線が現れる。どちらも $\eta = 0$ であるから、共鳴線は等間隔に並

ぶ。Co や In(1) で $\eta = 0$ となるのは、図 3.16(a) に示すように、どちらのサイトでも電場勾配の最大主軸が 4 回回転軸の c 軸と同じ方向であり、静電ポテンシャルが最大主軸に関して軸対称となっているためである。

一方、In(2) は単位格子中に原子 4 個含まれている。CeCoIn₅ は空間反転対称性を持つため、静磁場の方向に関わらず、図 3.16(b) のように 2 つずつの等価なサイトに分かれる。磁場が c 軸方向に印加されている時は c 軸方向の 4 回回転軸が使えるため、4 つの In(2) 原子は全て等価になり、NMR スペクトルは 1 サイト分のみ観測される。しかし、磁場の方向が c 軸からずれていると 4 回回転軸が使えなくなるため、この場合はスペクトルは 2 サイト分観測されることになる。In(1) と同様に 1 サイトのスペクトルは 9 本の共鳴線で構成され、かつ $\eta \neq 0$ よりそれらの共鳴線は等間隔に並ばない。In(2) の η が 0 でないのは、静電ポテンシャルが In(2) の最大主軸に関して軸対称となっていないためである。

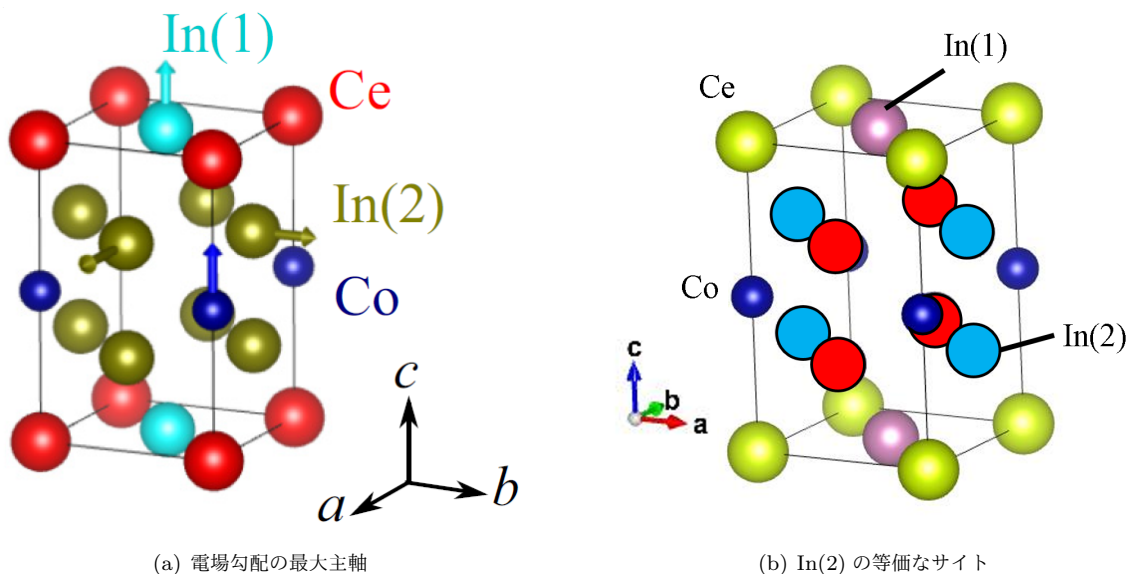


図 3.16 CeCoIn₅ の結晶構造

(a) 各サイトの矢印はそのサイトにおける電場勾配の最大主軸の方向を表している。

(b) In(2) サイトの赤と水色の色分けは、同じ色のサイトが静磁場の方向に関わらず等価になることを表している。

3.2.4 CeCoIn₅ における各サイトのハミルトニアンと共鳴周波数

この小節では、CeCoIn₅ の Co、In(1)、In(2) 各サイトのハミルトニアンを与える。

まず、電場勾配の主軸で x, y, z の各座標軸を定義する。 z 軸を最大主軸、 x 軸を最小主軸とする。そして、図 3.17 のように静磁場 H_0 と z 軸のなす角を θ 、静磁場ベクトルの xy 平面成分が x 軸となす角を ϕ とする。この時、 H_0 は

$$\mathbf{H}_0 = (H_0 \sin \theta \cos \phi, H_0 \sin \theta \sin \phi, H_0 \cos \theta) \quad (3.28)$$

であるから、ゼーマンハミルトニアン \mathcal{H}_Z は、式 (3.28) と $\vec{I} = (\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z)$ を式 (3.2) に代入して、

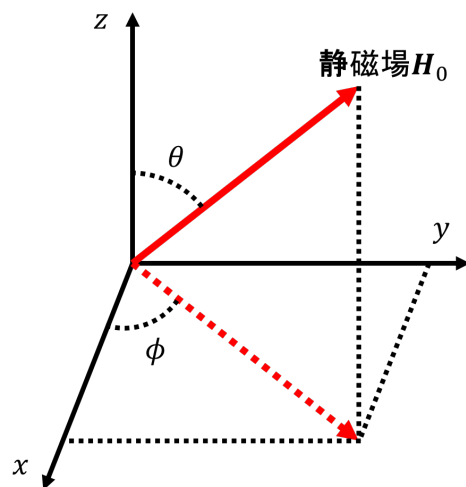


図 3.17 2 つの角度 θ と ϕ の定義

$$\mathcal{H}_Z = -\gamma\hbar H_0(\hat{I}_x \sin\theta \cos\phi + \hat{I}_y \sin\theta \sin\phi + \hat{I}_z \cos\theta) \quad (3.29)$$

$$= \frac{1}{2}\hat{I}_+ \sin\theta e^{-i\phi} + \frac{1}{2}\hat{I}_- \sin\theta e^{i\phi} \quad (3.30)$$

となる。ここで、 $\hat{I}_\pm = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$ を使った。四重極相互作用ハミルトニアン \mathcal{H}_Q も、 \hat{I}_\pm を用いて式 (3.27) から次のように書き直す。

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6}h\nu_Q \left\{ (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) + \frac{1}{2}\eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right\} \quad (3.31)$$

さて、 \hat{I}_z の固有値が m である状態を $|m\rangle$ と書くことにする。これを \hat{I}_z , \hat{I}^2 , \hat{I}_\pm の各演算子に作用させると、

$$\hat{I}_z|m\rangle = m|m\rangle, \quad \hat{I}^2|m\rangle = I(I+1)|m\rangle, \quad \hat{I}_\pm|m\rangle = \sqrt{(I \mp m)(I \pm m + 1)}|m \pm 1\rangle \quad (3.32)$$

となる。式 (3.32) を用いることで、全ハミルトニアン $\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_Q$ の行列要素 $\langle m'|\mathcal{H}|m\rangle$ を計算することができ、その結果は以下の通りである。

$$\langle m'|\mathcal{H}|m\rangle = \begin{cases} -m\gamma\hbar H_0 \cos\theta + \frac{1}{6}h\nu_Q\{3m^2 - I(I+1)\} & (m' = m) \\ -\frac{1}{2}\gamma\hbar H_0 \sqrt{(I-m)(I+m+1)}e^{-i\phi} \sin\theta & (m' = m+1) \\ \frac{1}{12}h\nu_Q\eta \sqrt{(I-m)(I+m+1)(I-m-1)(I+m+2)} & (m' = m+2) \\ 0 & (\text{上記条件を除く } m' > m) \\ \langle m|\mathcal{H}|m'\rangle^* & (m' < m) \end{cases} \quad (3.33)$$

静磁場 H_0 は、外部磁場 H_{ex} にナイトシフト K を含めた実効的な磁場であることに注意する ($H_0 = (1+K)H_{\text{ex}}$)。

静磁場が c 軸方向にかかっている場合、Co や In(1) サイトのハミルトニアン行列は、 $\eta = \theta = 0$ より対角行列となる。このときエネルギー固有値 E_m は自明であり、

$$E_m = -m\gamma\hbar H_0 + \frac{1}{6}h\nu_Q\{3m^2 - I(I+1)\} \quad (3.34)$$

となる。また、磁場が c 軸から傾いている場合における、Co サイトの共鳴周波数 (隣接エネルギー準位の差) の θ 依存性を図 3.18 に示した (パラメーターは図の注釈参照)。3.1.4 で述べたとおり、 $2I+1$ 本の共鳴線が $\theta \sim 55^\circ$ で 1 つに重なっている。中央の共鳴線が θ に対して一定になっているが、これは $K=0$ (一定) として計算したからである。実際には CeCoIn₅ には磁気異方性があり、 c 軸が磁化容易軸であることを反映して、 ab 面方向の磁場中より c 軸方向の磁場中の方がナイトシフトが大きい (図 3.19)[10]。それゆえ、 c 軸方向に磁場をかけた時が一番共鳴周波数が大きくなる。これを利用して、静磁場の方向を変えながらスペクトル測定を行うことで、結晶の c 軸を見つけることが出来る。

一方、 $\mathbf{H}_0 \parallel \mathbf{c}$ における In(2) サイトでは、最大主軸は c 軸に対して垂直になる (図 3.16(a)) ため、 c 軸磁場の条件では $\theta = \pi/2$ とすればよい。この場合における In(2) サイトの共鳴周波数の ϕ 依存性を図 3.20 に示す (パラメーターは図の注釈参照)。図を見てわかるように、どの共鳴線も ϕ の変化と共に振動する。また、高周波側の共鳴線の間隔が著しく変化していることがわかる。In(2) の最小主軸 (x 軸) の方向が不明なため、 ϕ は In(2) のスペクトル測定から求めることになる。

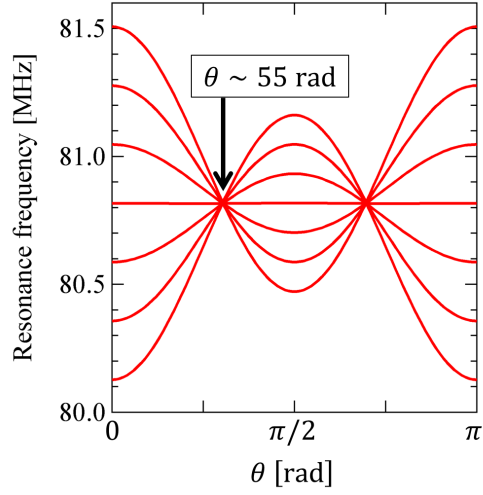


図 3.18 Co サイトの共鳴周波数の θ 依存性
 I, γ, ν_Q, η は表 3.1 の ^{59}Co の値を使用。外部磁場は $H_{\text{ex}} = 8 \text{ T}$ とし、 ϕ と K はともに 0 とした。

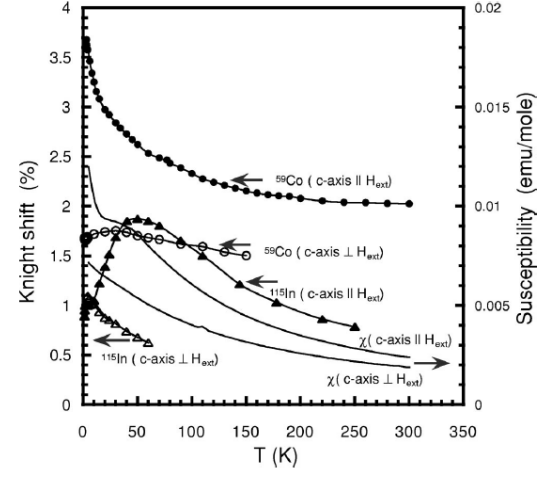


図 3.19 CeCoIn_5 の磁化率とナイトシフト [10]

プロットつきの曲線が各サイトにおけるナイトシフト (左軸)、プロットなしの曲線が磁化率 (右軸) である。 H_{ex} は外部磁場を表す。 ^{115}In のデータは $\text{In}(1)$ サイトの測定結果を表す。

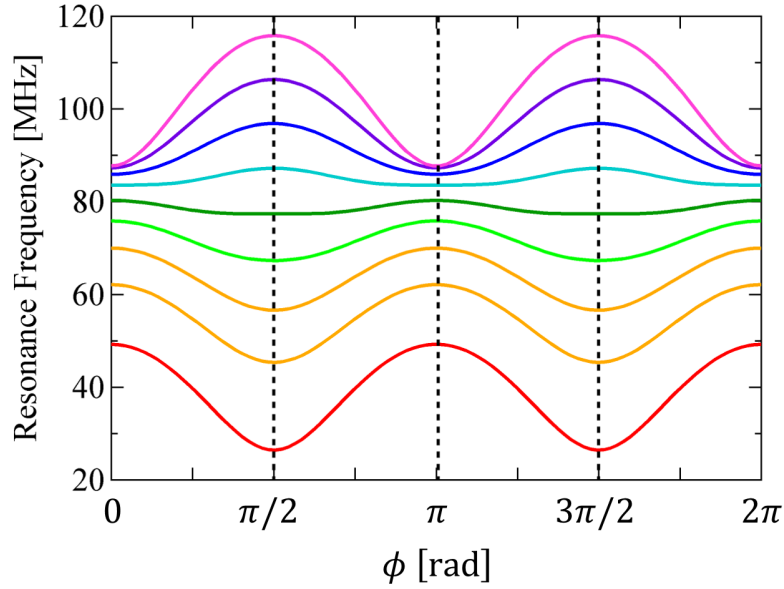


図 3.20 $\text{In}(2)$ サイトの共鳴周波数の ϕ 依存性

I, γ, ν_Q, η は表 3.1 の $^{115}\text{In}(2)$ の値を使用。外部磁場は $H_{\text{ex}} = 8 \text{ T}$ とし、また $\theta = \pi/2, K = 0$ とした。

3.2.5 共鳴線の強度の温度依存性

静磁場の方向を z 軸の向きとすると、3.1.6 でも述べたように、スピン・エコーの強度は核磁化を倒す前の磁化の z 成分 M_z に比例する。電気四重極相互作用がない場合の熱平衡状態における M_z は次式のように温度 T (と磁場 H) の変数として

$$M_z(T, H) = \frac{N_0 \gamma \hbar \sum_{m=-I}^I m \exp\left(\frac{\gamma \hbar H m}{k_B T}\right)}{\sum_{m=-I}^I \exp\left(\frac{\gamma \hbar H m}{k_B T}\right)} \quad (N_0: \text{単位体積中のスピンの数}) \quad (3.35)$$

と表される [2] から、スピン・エコー (共鳴線) の強度は温度に依存する。

四重極相互作用により共鳴線が分裂している時は、個々の共鳴線は全ての準位ではなく 2 つの準位間の遷移に対応しているから、この場合の強度は上式ではなく 2 準位間の磁化、すなわち 2 準位間の占有数の差に比例する。状態 $|m\rangle$ のエネルギー準位 E_m の占有数 $N_m(T, H)$ は、

$$N_m(T, H) = N_0 \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right) \bigg/ \sum_{m'=-I}^I \exp\left(-\frac{E_{m'}}{k_B T}\right) \quad (3.36)$$

であるから、全ハミルトニアン (式 (3.33)) の固有エネルギーを求めれば、隣接 2 準位間 ($|m\rangle \leftrightarrow |m+1\rangle$) の占有数の差 $\Delta N_{m \leftrightarrow m+1} \equiv N_{m+1} - N_m$ を計算できる。ここで、 N_{m+1} から N_m を引いているのは、静磁場下では式 (3.3) より $|m+1\rangle$ の準位の方が $|m\rangle$ よりもエネルギーが小さくなり、熱平衡状態では占有数は N_{m+1} の方が大きくなるからである。また、3.1.4 で述べたように共鳴線の強度は 2 準位間の遷移確率 $W_{m \leftrightarrow m+1} = (I - m)(I + m + 1)W$ (W は比例定数) にも比例する。まとめると、 $|m\rangle \leftrightarrow |m+1\rangle$ の遷移に対応する共鳴線の強度 $I_{m \leftrightarrow m+1}$ は、

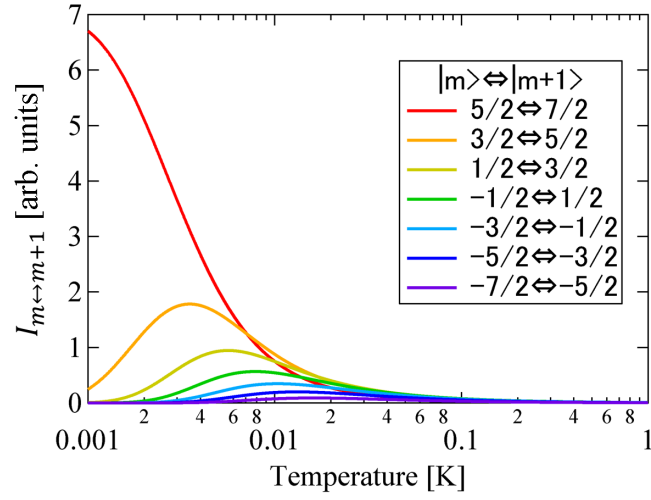
$$I_{m \leftrightarrow m+1} \propto (N_{m+1} - N_m)(I - m)(I + m + 1) \quad (3.37)$$

となる。

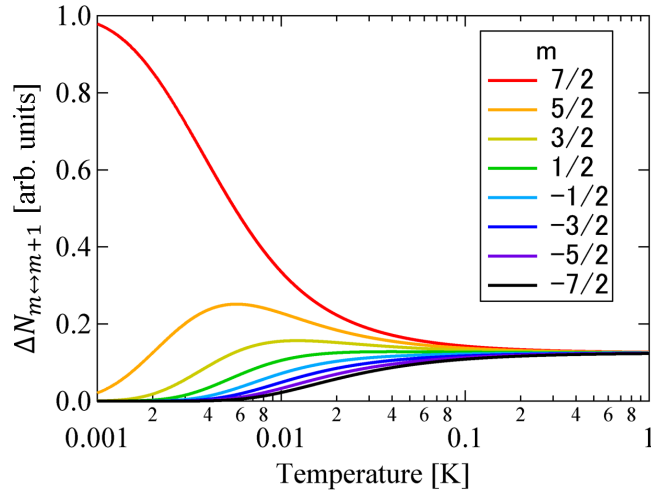
$H_{\text{ex}} = 8 \text{ T} (\parallel \mathbf{c})$ の CeCoIn_5 における Co サイトの各準位の占有数および、各共鳴線の強度それぞれの温度依存性を図 3.21 に示す。図 3.21(a) を見てわかるように、 $|5/2\rangle \leftrightarrow |7/2\rangle$ の遷移のピーク強度は 10 mK 以下で急激に増大する。これは、図 3.21(b) のように温度が小さくなるにつれて核スピンの熱励起が弱まり、最低エネルギーの $|7/2\rangle$ の準位に核スピンの集中するためである。残りの遷移のピーク強度は 1 mK~10 mK オーダーの領域でピークを持っているが、これは対応する 2 準位の占有数の減少が始まる温度が 2 つの準位の間でずれていて、高エネルギー側のほうがより高温で占有数が下がり始めるからである。

図 3.21(c) はセンターピークの 3 つ隣に現れるピーク (3rd サテライトと呼ぶこととする) の強度の温度依存性である。これら 2 つのピークでは遷移確率が等しいが ($W_{7/2 \leftrightarrow 5/2} = W_{-5/2 \leftrightarrow -7/2} = 7W$)、図より 100 mK 以下の温度領域で温度が下がるほどピーク強度の差が開いているのが分かる。これは、低温領域では高エネルギー側の 2 準位と低エネルギー側の 2 準位で占有数に大きな差が存在するからである。このように、遷移確率が等しい 2 つのピーク (センターピークを中心に互に対称な位置にあるピーク) の強度は低温領域で異なる。大きくなるほうのピークがセンターピークの高周波側、もしくは低周波側のどちら側に現れるかは、図 3.9 を見れば分かるように式 (3.9) の A の符号によって決まる。 $A > 0$ なら低周波側のピークが大きくなり、逆に $A < 0$ なら高周波側が大きくなる。式 (3.27) より A と ν_Q は同符号なので、 $\sim 10 \text{ mK}$ の超低温領域でスペクトル測定を行うことで ν_Q の符号を調べられることになる。

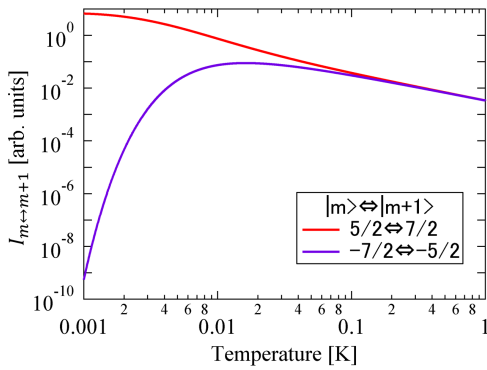
図 3.21(d) に、本研究で最も注目するセンターピークの強度の温度依存性を示す。強度が $\sim 8 \text{ mK}$ で最大値をとっているのが分かる。この温度は核断熱消磁冷凍機で到達可能な温度であるため、超低温領域でセンターピークの強度を温度を下げながら測定することで、8 mK 近傍の温度を境に強度が増加から減少に転じることが期待される。



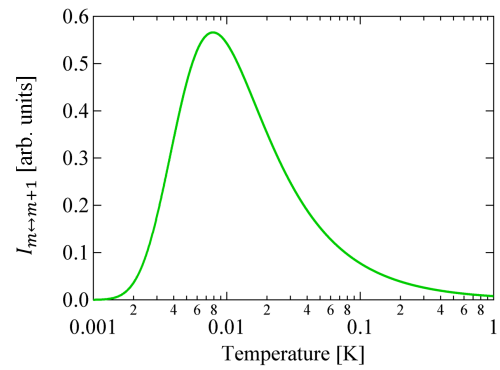
(a) 各遷移に対応するピークの強度



(b) 各準位の占有数



(c) 3rd サテライトのピーク強度



(d) センターピーク強度

図 3.21 c 軸方向磁場中の CeCoIn_5 における Co サイトの準位占有数及びピーク強度の温度依存性
 I, γ, ν_Q, η は表 3.1 の ^{59}Co の値を使用。外部磁場は $H_{\text{ex}} = 8 \text{ T}$ とし、また $\theta = \phi = K = 0$ とした。

3.2.6 T_1 測定のパルス系列

本研究における T_1 測定で用いたパルス系列を図 3.22 に示す。3.2.2 で $\pi/2$ パルス、 π パルスをそれぞれ 1st パルス、2nd パルスと呼び変えたのと同様に、図 3.11(d) における最初の $\pi/2$ パルスを Comb パルスと呼び換えることとする。また、Comb パルスから 1st パルスの間隔を Delay、1st パルスから次の Comb パルスの間隔を Repetition と名付ける。前述の通り、Delay の長さを変えてスピン・エコーの強度を測定することで T_1 緩和曲線を得られるのだが、本研究では 25 通りの Delay に対するエコー強度から緩和曲線を得た。また、エコーの強度は時間軸とエコーの電圧が囲む面積 (図 3.22 の斜線領域の面積) で計算した。

緩和曲線のフィッティングで用いた式は次項で与える。

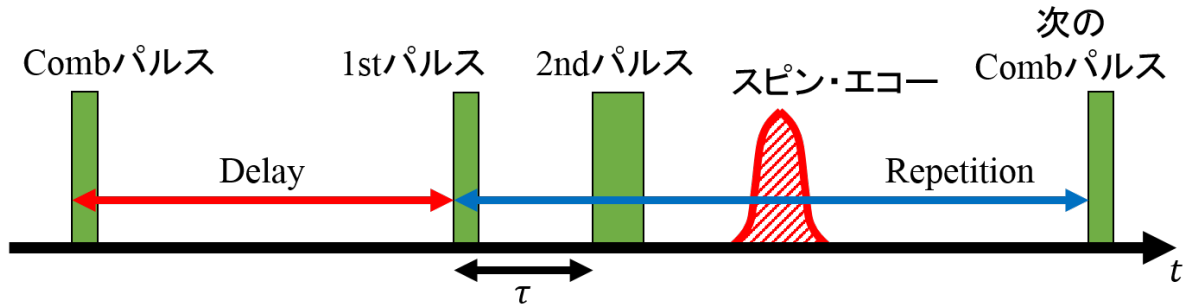


図 3.22 本研究における T_1 測定のパルス系列

スピン・エコーが囲む斜線領域の面積をエコーの強度とした。

3.2.7 T_1 緩和曲線のフィッティング式

この小節は [2, 11] を参考に書いた。ここでは、3.1.6 で述べた T_1 緩和の緩和曲線から T_1 を求める時に用いたフィッティング式を導出する。

始めに、準位間の遷移確率 $W_{m \leftrightarrow m+1} = (I - m)(I + m + 1)W$ の比例係数 W と T_1 の関係式を求める。 T_1 は式 (3.22) で定義されるので、静磁場方向の磁化 M_z の時間微分 $dM_z(t)/dt \equiv \dot{M}_z(t)$ を W を用いて表せばよい。まず、時刻 t における $|m\rangle$ の占有数を $n_m(t)$ と書くことにする。熱平衡状態の各準位の占有数は式 (3.36) の N_m であるから、 $n_m(t \rightarrow \infty) = N_m$ である。さて、 T_1 緩和は系内部のスピン揺らぎを摂動とする核スピンの準位間遷移により起こる。この時の $|m\rangle$ から $|m+1\rangle$ への単位時間当たりの遷移数 $P_{m \rightarrow m+1}$ は以下のように表される。

$$\begin{aligned} P_{m \rightarrow m+1} &= W_{m \leftrightarrow m+1} \{ (N_{m+1} - N_m) - (n_{m+1} - n_m) \} \\ &= (I - m)(I + m + 1)W \{ (N_{m+1} - N_m) - (n_{m+1} - n_m) \} \end{aligned} \quad (3.38)$$

この式は、高エネルギー側の現在の準位 $|m\rangle$ と低エネルギー側の隣接準位 $|m+1\rangle$ の占有数の差が熱平衡状態時より狭い場合 (2 準位間で $|m\rangle$ に過剰に励起している場合、 $n_{m+1} - n_m < N_{m+1} - N_m$) に $P_{m \rightarrow m+1} > 0$ 、すなわち隣接準位への遷移が起きる (n_m を小さく、 n_{m+1} を大きくする) ことを意味し、逆に 2 準位間の占有数の差が熱平衡状態より広い場合 (2 準位間で $|m\rangle$ への励起が足りない場合、 $n_{m+1} - n_m > N_{m+1} - N_m$) には $P_{m \rightarrow m+1} < 0$ 、すなわち隣接準位から核スピンの遷移してくる (n_m を大きく、 n_{m+1} を小さくする) ことを意味する。当然逆方向の遷移 ($|m+1\rangle$ から $|m\rangle$) における単位時間当たりの遷移数 $P_{m+1 \rightarrow m}$ は $-P_{m \rightarrow m+1}$ に等しい (式 (3.38) の 1 行目において、添え字の m と $m+1$ を入れ替えればよい)。

よって、 $|m\rangle$ の占有数の時間微分 $\dot{n}_m(t)$ は、

$$\begin{aligned} \dot{n}_m(t) &= P_{m-1 \rightarrow m} + P_{m+1 \rightarrow m} \\ &= (I - m + 1)(I + m)W \{ (N_m - n_m) - (N_{m-1} - n_{m-1}) \} \\ &\quad + (I - m)(I + m + 1)W \{ (N_m - n_m)(N_{m+1} - n_{m+1}) \} \end{aligned} \quad (3.39)$$

となる。 $M_z(t) = \sum_{m=-I}^I mn_m(t)$ であるから、式 (3.39) を用いて $\dot{M}_z(t)$ は

$$\dot{M}_z(t) = \sum_{m=-I}^I m\dot{n}_m(t) = 2W \sum_{m=-I}^I m(N_m - n_m) = 2W(M_0 - M_z(t)) \quad (3.40)$$

と計算できる。ここで、 $M_0 \equiv \sum_{m=-I}^I mN_m$ は熱平衡状態の磁化である。2 式 (3.22)、(3.40) を比較すれば、 $W = 1/(2T_1)$ を得る。

さて、四重極相互作用でスペクトルが分裂しているため、実際の T_1 測定では特定の共鳴線の遷移を使う。3.2.5 で述べたように、スピン・エコーの強度は対象とする 2 準位間の占有数の差に比例するため、 T_1 緩和曲線の理論式を求めるには、この占有数の差の時間依存性を求めればよい。

隣接 2 準位 ($|m\rangle \leftrightarrow |m+1\rangle$) の占有数の差を $b_m(t) \equiv n_{m+1} - n_m$ ($m = -I, -I+1, \dots, I-1$) と書くと、式 (3.39) よりその時間微分 $\dot{b}_m(t)$ は、

$$\begin{aligned} \dot{b}_m(t) &= \dot{n}_{m+1} - \dot{n}_m \\ &= (I-m-1)(I+m+2)W(b_{m+1} - b_{0,m+1}) - 2(I-m)(I+m+1)W(b_m - b_{0,m}) \\ &\quad + (I-m+1)(I+m)W(b_{m-1} - b_{0,m-1}) \end{aligned} \quad (3.41)$$

となる。ここで、 $b_{0,m}$ は熱平衡状態における占有差 $N_{m+1} - N_m$ である。

T_1 は温度によって値が変わるため、系が発熱等で温度変化すると $W = 1/(2T_1)$ に温度依存性が生じる。かつ熱平衡状態における 2 準位間の占有数の差 $b_{0,m}$ も温度依存を持つため、温度変化がある場合は $m = -I, \dots, I-1$ の $2I$ 通りの連立微分方程式 (3.41) は解析的に解けず、数値的に解くことで目的の遷移の緩和曲線 $b_m(t)$ が求まる。これ以降は系の温度変化がなく、 $W, b_{0,m}$ を定数とみなせるとする。

Co サイトでの T_1 測定を想定し、 $I = 7/2$ を微分方程式 (3.41) 代入して解くと以下の解が得られる。

$$\begin{pmatrix} \Delta b_{+5/2}(t) \\ \Delta b_{+3/2}(t) \\ \Delta b_{+1/2}(t) \\ \Delta b_{-1/2}(t) \\ \Delta b_{-3/2}(t) \\ \Delta b_{-5/2}(t) \\ \Delta b_{-7/2}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 3 & 6 & -10 & -15 & 3 & 4 \\ 1 & 2 & 1 & 5 & 20 & -7 & -14 \\ 1 & 1 & -2 & 6 & -1 & 7 & 28 \\ 1 & 0 & -3 & 0 & -15 & 0 & -35 \\ 1 & -1 & -2 & -6 & -1 & -7 & 28 \\ 1 & -2 & 1 & -5 & 20 & 7 & -14 \\ 1 & -3 & 6 & 10 & -15 & -3 & 4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{+5/2}e^{-2Wt} \\ c_{+3/2}e^{-6Wt} \\ c_{+1/2}e^{-12Wt} \\ c_{-1/2}e^{-20Wt} \\ c_{-3/2}e^{-30Wt} \\ c_{-5/2}e^{-42Wt} \\ c_{-7/2}e^{-56Wt} \end{pmatrix} \quad (3.42)$$

ここで、 $\Delta b_m \equiv b_m - b_{0,m}$ 、 c_m は任意の定数である。 c_m は式 (3.42) の両辺に左から係数行列の逆行列をかけて $t = 0$ を代入すれば以下のように求まる。

$$\begin{pmatrix} c_{+5/2} \\ c_{+3/2} \\ c_{+1/2} \\ c_{-1/2} \\ c_{-3/2} \\ c_{-5/2} \\ c_{-7/2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{12} & \frac{1}{7} & \frac{5}{28} & \frac{4}{21} & \frac{5}{28} & \frac{1}{7} & \frac{1}{12} \\ \frac{1}{12} & \frac{2}{21} & \frac{5}{84} & 0 & -\frac{5}{84} & -\frac{2}{21} & -\frac{1}{12} \\ \frac{7}{132} & \frac{1}{66} & -\frac{5}{132} & -\frac{2}{33} & -\frac{5}{132} & \frac{1}{66} & \frac{7}{132} \\ -\frac{1}{44} & \frac{3}{154} & \frac{9}{308} & 0 & -\frac{9}{308} & -\frac{3}{154} & \frac{1}{44} \\ -\frac{1}{156} & \frac{4}{273} & -\frac{1}{1092} & -\frac{4}{273} & -\frac{1}{1092} & \frac{4}{273} & -\frac{1}{156} \\ \frac{1}{132} & -\frac{1}{33} & \frac{5}{132} & 0 & -\frac{5}{132} & \frac{1}{33} & -\frac{1}{132} \\ \frac{1}{1716} & -\frac{1}{286} & \frac{5}{572} & -\frac{5}{429} & \frac{5}{572} & -\frac{1}{286} & \frac{1}{1716} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta b_{+5/2}(0) \\ \Delta b_{+3/2}(0) \\ \Delta b_{+1/2}(0) \\ \Delta b_{-1/2}(0) \\ \Delta b_{-3/2}(0) \\ \Delta b_{-5/2}(0) \\ \Delta b_{-7/2}(0) \end{pmatrix} \quad (3.43)$$

最後に、本研究で必要となる、中央の遷移 ($|-1/2\rangle \leftrightarrow |1/2\rangle$) での緩和曲線 $b_{-1/2}(t) = n_{+1/2} - n_{-1/2}$ を求める。振動磁場の照射により、 $|1/2\rangle$ から $|-1/2\rangle$ に a 個の核スピンの励起したとする。この場合の緩和の初期

条件は

$$n_{\pm\frac{1}{2}}(0) = N_{\pm\frac{1}{2}} \mp a, \quad n_m(0) = N_m \quad (m \neq \pm\frac{1}{2}) \quad (3.44)$$

$$\begin{cases} b_{+\frac{1}{2}}(0) = n_{+\frac{3}{2}}(0) - n_{+\frac{1}{2}}(0) = a + b_{0,+\frac{1}{2}} \\ b_{-\frac{1}{2}}(0) = n_{+\frac{1}{2}}(0) - n_{-\frac{1}{2}}(0) = -2a + b_{0,-\frac{1}{2}} \\ b_{-\frac{3}{2}}(0) = n_{-\frac{1}{2}}(0) - n_{-\frac{3}{2}}(0) = a + b_{0,-\frac{3}{2}} \\ b_m(0) = n_{m+1}(0) - n_m(0) = b_{0,m} \quad (m \neq \pm\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}) \end{cases} \quad (3.45)$$

$$\begin{cases} \Delta b_{+\frac{1}{2}}(0) = b_{+\frac{1}{2}}(0) - b_{0,+\frac{1}{2}} = a \\ \Delta b_{-\frac{1}{2}}(0) = b_{-\frac{1}{2}}(0) - b_{0,-\frac{1}{2}} = -2a \\ \Delta b_{-\frac{3}{2}}(0) = b_{-\frac{3}{2}}(0) - b_{0,-\frac{3}{2}} = a \\ \Delta b_m(0) = b_m - b_{0,m} = 0 \quad (m \neq \pm\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}) \end{cases} \quad (3.46)$$

であるから、係数 c_m は式 (3.43) より、

$$c_{+\frac{5}{2}} = -\frac{a}{42}, \quad c_{+\frac{1}{2}} = \frac{3a}{22}, \quad c_{-\frac{3}{2}} = \frac{5a}{182}, \quad c_{-\frac{7}{2}} = \frac{35a}{858}, \quad c_m = 0 \quad (\text{左記以外}) \quad (3.47)$$

と求まる。よって、 $|-1/2\rangle \leftrightarrow |1/2\rangle$ 遷移の緩和曲線 $b_{-\frac{1}{2}}(t)$ は、式 (3.42) と $W = 1/(2T_1)$ より、

$$b_{-\frac{1}{2}}(t) = b_{0,-\frac{1}{2}} - a \left(\frac{1}{42} e^{-t/T_1} + \frac{3}{22} e^{-6t/T_1} + \frac{75}{182} e^{-15t/T_1} + \frac{1225}{858} e^{-28t/T_1} \right) \quad (3.48)$$

となる。フィッティングは $T_1, b_{0,-\frac{1}{2}}, a$ の3変数をパラメーターに行えばよい。

3.3 試料の冷却

本研究では試料を mK オーダーの超低温まで冷却するために、一般的な希釈冷凍機に加えて核断熱消磁冷凍機を用いた。本節では核断熱消磁冷凍機の冷却原理と、それを用いて実現した超低温における温度の測定法について述べる。

3.3.1 核断熱消磁冷凍機

温度 T 、 n mol の核スピンの磁場 $\mathbf{H}_{\text{total}} = \mathbf{H} + \mathbf{a}$ 中にある状態を考える (\mathbf{H} : 外部磁場、 \mathbf{a} : 内部磁場)。磁気量子数を m 、核スピン角運動量を I 、核磁気モーメントを μ_N 、核の g 因子を g_N 、アボガドロ数を N_A 、ボルツマン定数を k_B とすると分配関数 Z は、

$$Z = \left[\sum_{m=-I}^I \exp \left\{ -\frac{\mu_N g_N m \mathbf{H}_{\text{total}}^2}{k_B T} \right\} \right]^{n N_A} = \left[\sum_{m=-I}^I \exp \left\{ -\frac{\mu_N g_N m (H^2 + a^2)}{k_B T} \right\} \right]^{n N_A} \quad (3.49)$$

と書ける [12]。 $\mu_N g_N I \sqrt{H^2 + a^2} / (k_B T) \ll 1$ の条件で核スピンのエントロピー $S = k_B \partial(T \ln Z) / \partial T$ を近似計算すると、

$$S = n R \ln(2I + 1) - \frac{\Lambda(H^2 + a^2)}{2\mu_0 T^2} \quad (3.50)$$

$$\Lambda = n N_A I(I + 1) \mu_0 \mu_N^2 g_N^2 / (3k_B) \quad (3.51)$$

を得る ($R = k_B N_A$: 気体定数)。よって、断熱的 ($S = 0$) に外部磁場 H を下げると温度 T も下がることになる (図 3.23)。これが核断熱消磁冷却の原理である。ここで、内部磁場 a の存在により $H \rightarrow 0$ としても温度 T は有限に留まることに注意が必要である。

核断熱消磁冷却の冷媒には、通常 $\text{Cu}(I = 3/2)$ が用いられる。その理由は Cu には以下のような特徴があるためである [12]。

1. スピン格子緩和時間が比較的短い (核スピン系と伝導電子系の熱伝達が良い)。
2. キュリー定数 Λ が大きい (比熱 $C = \Lambda(H^2 + a^2) / (\mu_0 T^2)$ が大きい)。
3. 高純度材料が手に入れやすく熱伝導が非常に良い。

1. の特徴のため、断熱消磁で核スピンの冷却されると速やかに伝導電子系も冷える。また、2. により断熱消磁の後、長時間に渡って目的の温度を維持できる。

本研究で用いた核断熱消磁冷凍機を図 3.24 に示す。上部は一般的な希釈冷凍機であり、 ~ 20 mK まで冷却できる。下部が核ステージであり、大きな銅の焼結体とその下の試料ステージから構成される。核ステージは上下 2 段に分かれた超伝導マグネットに囲まれており、銅に印加して断熱消磁冷却を行う磁場と、試料に印加する磁場の大きさを独立して調節できる。希釈冷凍機と核ステージの間にはヒートスイッチと呼ばれるコイルを巻いた超伝導体とプラスチック製の支持棒が存在する。コイルに電流を流す (ヒートスイッチを入れる) ことにより、超伝導体に磁場が発生して超伝導状態が壊れ、冷凍機全体が熱的につながる。逆に核ステージを断熱状態にするにはコイルへの電流を止めれば (ヒートスイッチを切れば) よい。

冷却手順は次の通りに行う。まずヒートスイッチを入れ、核ステージを希釈冷凍機と熱的に接続した状態で銅に磁場を印加する。このとき核ステージが発熱するが、希釈冷凍機を使って全体を ~ 20 mK まで予冷する。そして、ヒートスイッチを切って核ステージを断熱状態にし、銅に印加している磁場を下げることで核ステージの温度を調節する。

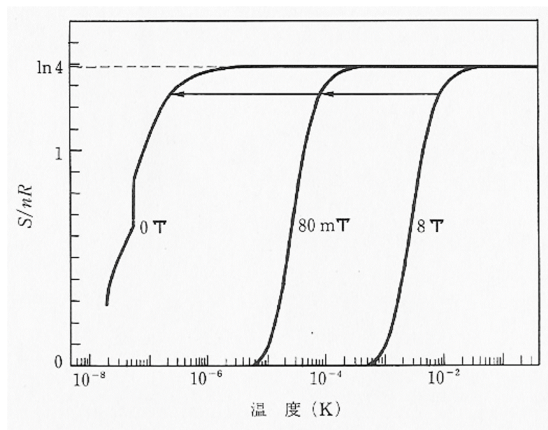


図 3.23 銅の核エントロピーの温度依存性 [12]
矢印は断熱消磁による温度降下の過程を表している。

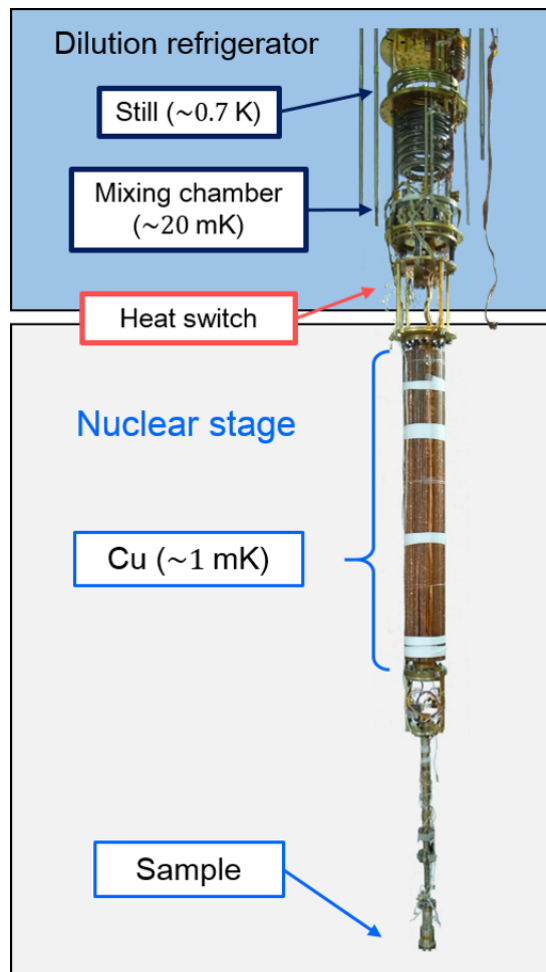


図 3.24 実験に用いた核断熱消磁冷凍機

3.3.2 ^3He 融解圧温度計

超低温領域で使用できる正確な温度計として、 ^3He 融解圧温度計 (Melting Curve Thermometer, MCT) が知られている。これは固液共存の ^3He を密閉し、その圧力 (融解圧) で対面する二枚の極板を変形させ、極板間のキャパシタンス C の変化を通して融解圧を測定するものである [12]。 ^3He の融解圧と温度の関係は Greywall によって $\sim 1 \text{ mK}$ の超低温まで詳しく調べられており [13]、この関係を用いて温度を知ることができる。

^3He の融解圧曲線には極小があるため (図 3.25)、圧力をかけて ^3He を詰めていくと、導入路 (キャピラリ) の途中に自然に固体 ^3He のブロックができる。これにより、キャピラリ内と固体部分より先の、試料に近い部分の ^3He は密閉され、温度変化と共に図 3.25 の融解圧曲線に沿って圧力が変化する。MCT で測定されるキャパシタンス C と ^3He の融解圧 P の間には、

$$P = a_0 + \frac{a_1}{C} \quad (3.52)$$

の関係が成り立つと仮定した。係数の a_0, a_1 の値は、図 3.25 の融解圧曲線上の四つの定点 M、A、B、S で測定された C の値を用いて決定した。また、 50 mK 以上では校正された RuO_2 温度計を用いて校正した。M 点は融解圧が極小となる定点であり、これより低温では融解圧は温度降下と共に上昇する。A、B、S の 3 点では相転移による比熱のとびが生じ、融解圧 (キャパシタンス) にも不連続な変化が現れるため (図 3.26)、これら 3

点を校正に利用できる。融解圧 P から温度 T への変換は、Greywall による以下の式を用いた [13]。

$$P - P_A = \sum_{n=-3}^5 b_n T^n \quad (P : \text{bar}, T : \text{mK}) \quad (3.53)$$

$$\left(\begin{array}{ll} b_{-3} = -0.19652970 \times 10^{-1}, & b_{-2} = 0.61880268 \times 10^{-1} \\ b_{-1} = -0.78803055 \times 10^{-1}, & b_0 = 0.13050600 \\ b_1 = -0.43519381 \times 10^{-1}, & b_2 = 0.13752791 \times 10^{-3} \\ b_3 = -0.17180436 \times 10^{-6}, & b_4 = -0.22093906 \times 10^{-9} \\ b_5 = 0.85450245 \times 10^{-12}, & P_A = 34.3380 \end{array} \right)$$

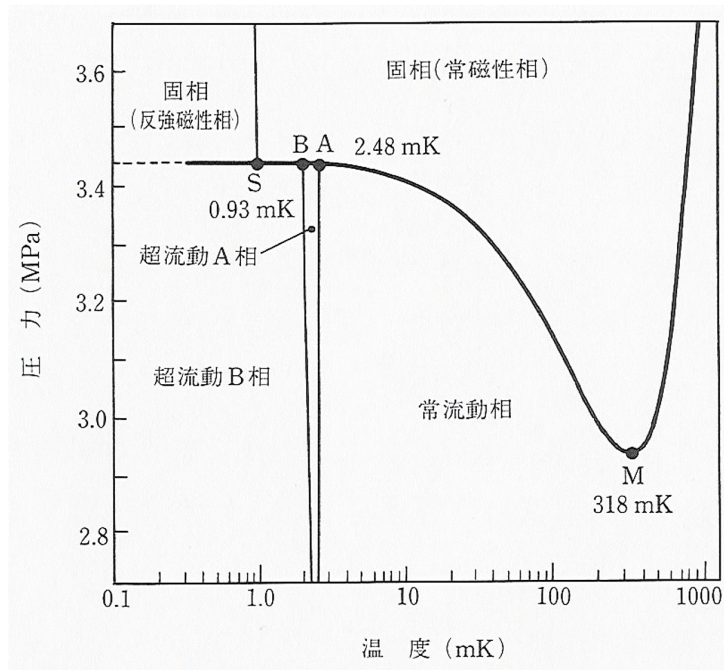


図 3.25 ^3He の融解圧曲線 [12]

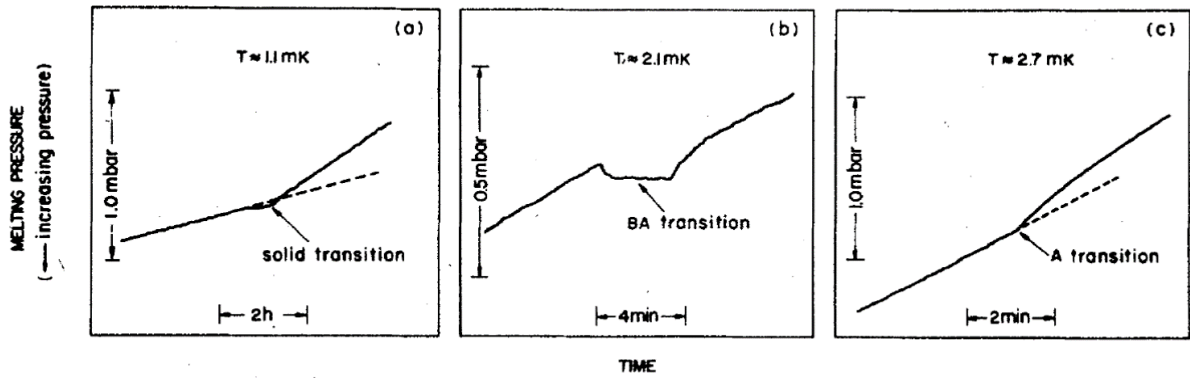


図 3.26 (a)S 点、(b)B 点、(c)A 点における ^3He 融解圧の変化 [14]

温度は時間と共に上昇している。

3.4 測定試料

本研究で用いた CeCoIn_5 単結晶は、In フラックス法 [15] で作成したものを大阪府立大学の宍戸寛明准教授に提供していただいた。その際、X 線解析でサンプルがシングルドメインであるかどうかをチェックしていただいた。図 3.27 は測定に用いた 2 つのサンプル #1, #2 の X 線解析の結果である。どちらも回折線が 1 本であることからシングルドメインであることが分かる。また、サンプルの写真とそのサイズを図 3.28 に示す。サンプルの厚みは #1 と #2 でそれぞれ $80\ \mu\text{m}$ 、 $100\ \mu\text{m}$ である。

サンプルには銅線でコイルを巻いたが、研究の途中で銅線の太さや巻き数を変えて巻きなおしたため、コイルの条件は次の実験結果の章で適宜説明する。

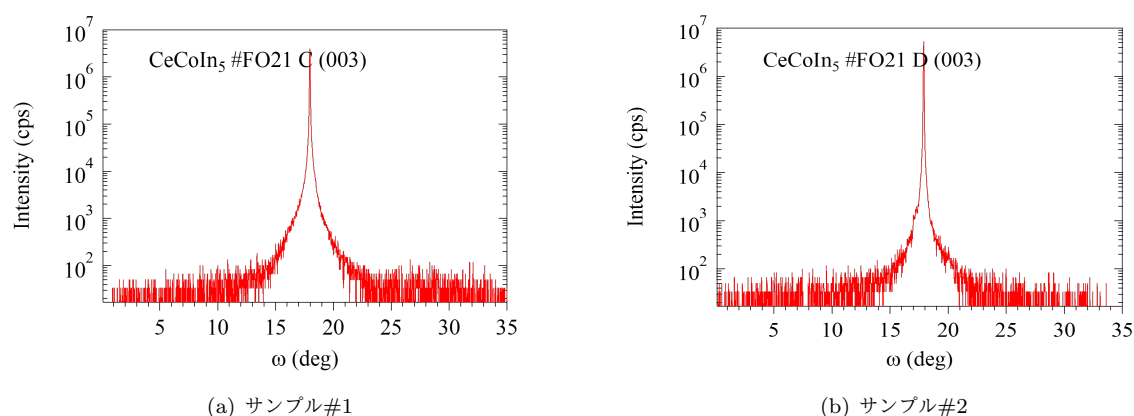


図 3.27 本研究に用いた 2 つの CeCoIn_5 サンプルの X 線解析によるドメインチェック

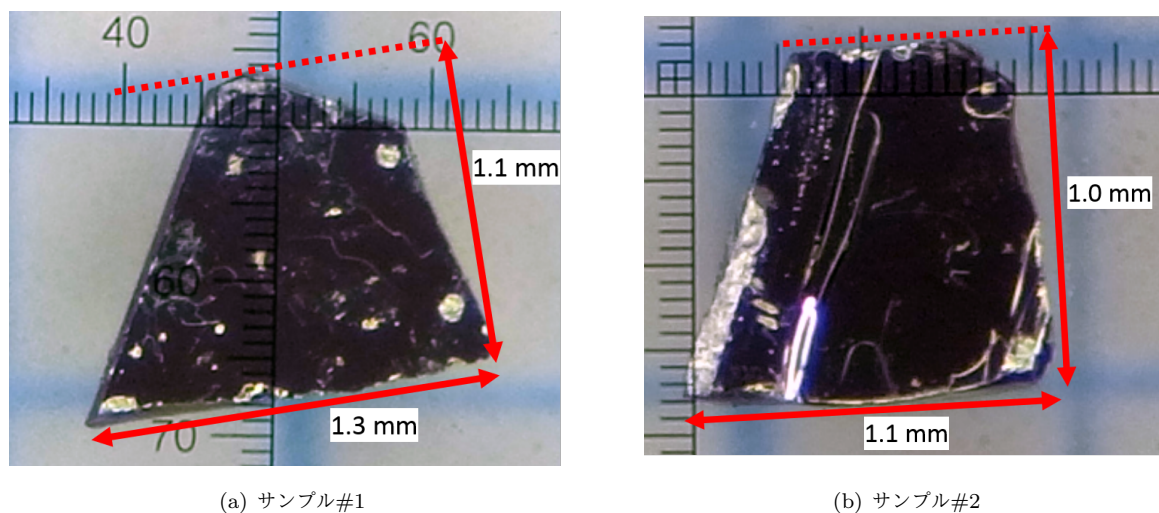


図 3.28 サンプルの写真とサイズ

第 3 章の参考文献

- [1] 瀧川仁 物性若手夏の学校テキスト「核磁気共鳴とその固体物理学への応用」(2009).
- [2] 北岡良雄 「共鳴型磁気測定的基础と応用 高温超伝導物質からスピントロニクス, NMR へ」(内田老鶴圃, 2014).
- [3] E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950).
- [4] Y. Kohori *et al.*, *Phys. Rev. B* **64**, 134526 (2001).
- [5] M. Yashima *et al.*, *Phys. Rev. B* **79**, 214528 (2009).
- [6] 長倉三郎 他 「岩波 理化学辞典 第 5 版」(岩波書店, 1998).
- [7] T. Yamanaka *et al.*, *Phys. Rev. B* **92**, 241105 (2015).
- [8] Peter J. Mohr and Barry N. Taylor, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1 (2005).
- [9] Robin K. Harris *et al.*, *Pure Appl. Chem.* **73**, 11, 1975-1818 (2001).
- [10] Y. Kohori *et al.*, *Phys. Rev. B* **64**, 134526 (2001).
- [11] 谷口貴紀 修士論文(新領域創成科学研究科、瀧川研究室)(2015).
- [12] 田沼静一、馬宮孝好 「超低温」(共立出版、1998).
- [13] D. S. Greywall, *Phys. Rev. B* **33**, 7520 (1986).
- [14] D. S. Greywall, *Phys. Rev. B* **31**, 2675 (1985).
- [15] H. Shishido *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 162-173 (2002).

第4章 実験結果、考察

本研究で行った実験を大きく3つに分けると、角度回転機構を用いた高温領域 (1-4K) での NMR 測定、核断熱消磁冷凍機を使った超低温下 (≥ 5 mK) での1回目の NMR 測定、サンプルの発熱対策やコイルの条件変更を行ってからの2回目の超低温下 NMR 測定となる。それぞれにおいてセットアップと実験結果を示していく。

4.1 角度回転機構を用いた高温領域での NMR 測定

核断熱消磁冷凍機を使った超低温領域の測定では、サンプルの傾きを測定中に調節する手段がないため、厳密に c 軸の方向を静磁場の向きに合わせることが出来ない。そのため、物性研究所・瀧川研究室にある角度回転機構を使って、 c 軸がちょうど静磁場と平行な場合の NMR スペクトルや緩和率の測定や、静磁場に対して c 軸を傾けていった時のスペクトルの変化の測定を行った。

4.1.1 セットアップ

サンプルには直径 100 μm の銅線でコイルを巻いた。巻き数はサンプル #1、#2 でそれぞれ 17 巻きと 15 巻きであり、コイルの幅がサンプルの幅 (それぞれ 1.3 mm、1.1 mm) よりわずかに広くなるようにした。振動磁場の向きがサンプルの c 軸に対して垂直になるように、コイルの軸がへき開面 (ab 面) に平行になるようにコイルを巻いた。

コイルを巻いたサンプルは角度回転機構つき NMR プローブ (図 4.2) の試料ステージ (図 4.1) にセットした。まず、45 度の斜面を持つ台座の斜面に、へき開面と斜面が平行になるようにサンプルを置き、テフロンテープで台座に固定した。そして台座をステージにビスで固定し、コイルの銅線の両端とプローブの端子を半田で接着した。このステージは2方向の歯車で構成されており、プローブ上端にある2つのダイヤル (図 4.2 の緑色の枠の中) を回して歯車を回転させることで、静磁場 (方向はプローブの軸と同じ) と同じ方向に c 軸を合わせる時に、図 4.1 の①の方向に歯車を回す角度を小さくするためである (下の歯車の面とサンプルのへき開面を平行にすると、 c 軸の傾き方によっては c 軸を磁場方向に合わせる時に歯車を①方向に最大 90 度回さなくてはならない。45 度斜面にサンプルを置くことで①方向に回す角度を抑えることができる)。

サンプルをセットしたら 9 T マグネット (図 4.2 の左下) 上部の差込口からプローブを差し込んでサンプルをマグネット内部にセットし、液体 ^4He で直接サンプルを $\sim 1\text{-}4$ K まで冷却した。静磁場の大きさは、本研究室における dHvA 測定 [1] で異常が一番大きく見えた 8 T とした (2.5 節参照)。ステージにはサンプルを1つしか置けないため、1つのサンプルを測定し終わったらいったんプローブを引き上げてから別のサンプルに付け替えた。

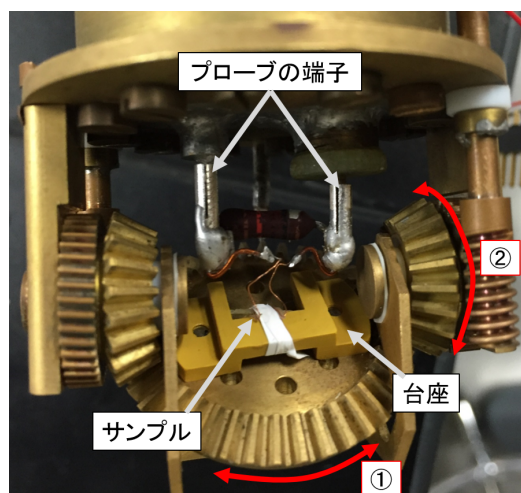


図 4.1 角度回転機構の試料ステージ

数字付きの2つの矢印は、台座を回転させる2つの方向を表す。

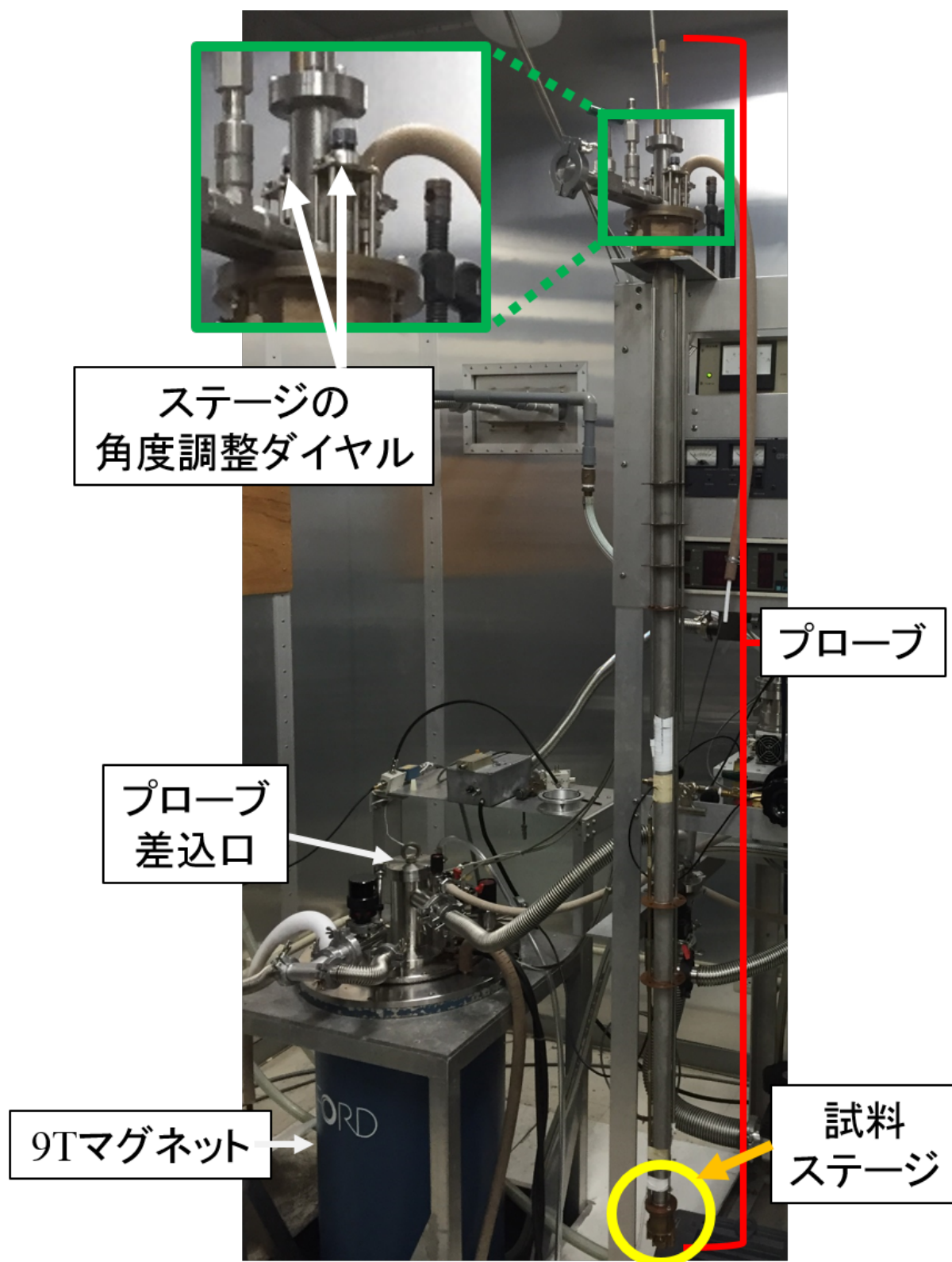


図 4.2 角度回転機構のプローブと 9T マグネット

4.1.2 サンプルにかかる磁場の測定

まず、実際にサンプルにかかっている磁場を正確に決めるため、我々は Cu コイルに対して NMR 測定を行った。常圧では Cu のナイトシフトにほとんど温度変化がないことが知られているため [2]、Cu の磁気回転比 γ とある温度におけるナイトシフト K が分かっているならば、任意の温度で Cu のセンターピーク周波数 f_{res} から系にかかる磁場 H_{ex} を、式 (3.21) を変形した以下の式で知ることができる。

$$H_{\text{ex}} = \frac{f_{\text{res}}}{(1 + K)\gamma/(2\pi)} \quad (4.1)$$

本研究では Cu の γ と K として、核種の存在比が一番大きい ^{63}Cu (存在比 69.17 %) の $\gamma/(2\pi) = 11.28933 \text{ MHz/T}$ と $K = 0.200 \text{ \%}$ [2] を採用した。

図 4.3 は角度回転機構を使った NMR 測定で得られた Cu coil のセンターピークスpekトルである。スペクトルに幅があるのは銅線内で磁場が均一ではなく分布しているためであると考えられる。参考文献 [3] によれば、磁場分布がスピン間の磁気双極子相互作用による場合はガウス型、交換相互作用によってスピンを揃える働きがある場合やスピンによる局所磁場が揺動する場合などにはローレンツ型となることが知られている。ここでは前者のガウス型を想定し、次の式

$$Intensity = y_0 + A \exp \left\{ - \left(\frac{f - f_{\text{res}}}{w} \right)^2 \right\} \quad (4.2)$$

でフィッティングした (パラメーターは y_0 、 A 、 f_{res} 、 w の 4 つ)。その結果、共鳴周波数が $f_{\text{res}} = 90.51448 \text{ MHz/T}$ となり、式 (4.1) より外部磁場が $H_{\text{ex}} = 8.0017 \text{ T}$ であることが分かる。

超低温における磁場測定もここで説明したのと同様の方法で行った。

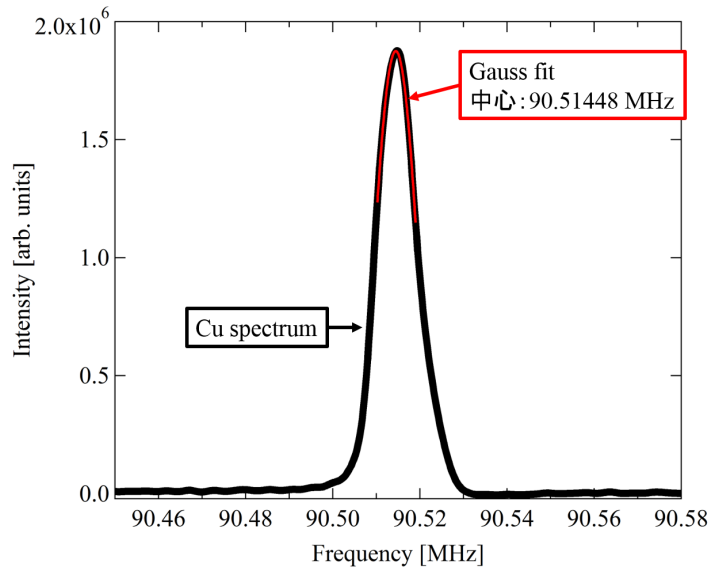


図 4.3 Cu coil-NMR 測定によるセンターピークスpekトル

サンプルは #1。測定温度は $T = 4.2 \text{ K}$ 。系に照射した振動磁場の周波数は $f = 90.514 \text{ MHz}$ 。1st パルス、 τ 、2nd パルスそれぞれの長さは $3.0 \mu\text{s}$ 、 $30 \mu\text{s}$ 、 $3.0 \mu\text{s}$ 。Repetition は 50 ms 。
赤い曲線は Gauss 関数による Cu スペクトル (黒線) のフィッティング結果である。

4.1.3 c 軸磁場下の Co サイトのスペクトル、スペクトルの角度依存性

磁場測定の次に、ステージの歯車を回転させてサンプルの c 軸を静磁場と平行にする作業を行った。これには、 CeCoIn_5 の Co サイトでは c 軸方向に磁場を印加した時が一番共鳴周波数が大きくなることを利用した (3.2.4 参照)。具体的には、台座が乗る歯車を図 4.1 の①の方向に回転させて Co サイトのセンターピークの周波数が最大になる台座の角度を探し、今度は②の方向に回転して最大周波数を探す、その後再び①方向に回転…を、周波数最大の台座の角度が変わらなくなるまで繰り返した。

またパルス照射で生じる誘導電流による発熱の影響を無視できるパルス条件を探すため、スペクトル測定の前に、パルス長を固定してセンターピーク周波数のパルス電圧依存性を調べた。先行研究 [4] より、 CeCoIn_5 における Co サイトのナイトシフトは $T \sim 4$ K において降温と共に大きくなるという温度依存性を持つため (図 4.4)、パルス電圧を弱めた時に共鳴周波数が変わらなければそのパルス電圧では発熱の影響を無視できると判断した。

2つのサンプルにおける、 c 軸を静磁場に合わせた状態で測定した Co サイトのスペクトルを図 4.5 に示す。また、片方のサンプル #1 は Co サイトのスペクトル全体の、静磁場と c 軸のなす角 θ 依存性も調べたので、その結果を図 4.6 に示す。どちらのサンプルでもほとんど等間隔 (231-246 kHz 間隔) に 7 本のピークが並んでいるのを確認でき、Co の $I = 7/2$ 及び先行研究の $\nu_Q = 230$ kHz と一致した ([5], 3.2.3 参照)。ここでサンプル #2 の方がピーク強度が小さいのは、発熱を抑えるためにパルス電圧を弱めていった結果、#2 の方が電圧を弱める必要があったからである。#1 の方が S/N の大きいスペクトル測定ができたため、これ以降の角度回転機構におけるスペクトルの議論は #1 で行う。

Co-NMR スペクトルの θ 依存性 (図 4.6) を見ると、静磁場に対して c 軸が傾くにつれてスペクトル全体が低周波側にシフトし、磁化困難軸のある ab 面方向の磁場 ($\theta = 90^\circ$) で共鳴周波数が最小になっているのが分かる。また、3.1.4 において $\theta \sim 55^\circ$ で共鳴線が 1 本に重なると述べたとおり、 $\theta = 54^\circ$ で 7 本の共鳴線が 1 つに重なっている。この角度依存性からもサンプルがシングルドメインであることが判断できる。

さて、Co サイトのスペクトル測定において Co の共鳴周波数に対応付けられないピークも観測された (図 4.5 の青い四角と矢印で示したピーク)。これらは In(1) サイトや In(2) サイトの共鳴線と推測される。そこで参考文献 [5] に記載された CeCoIn_5 の In(1)、In(2) 各サイトの NMR パラメーターをハミルトニアン (3.33) に代入して共鳴周波数を計算し、それを元にそれぞれのピークを探した。その結果が、図 4.7、4.8 である。In(1)、In(2) のどちらのスペクトルでも $I = 9/2$ から予想される 9 本の共鳴線を見つけることができた。また、In(1) の共鳴線は等間隔であり、In(2) では等間隔でないため、それぞれ $\eta = 0, \eta \neq 0$ となり、先行研究 [5] と一致した。In(2) では高周波側の共鳴線の間隔が密になっているため、3.2.4 より、In(2) の電場勾配の最小主軸が c 軸を向いていることが分かった。またこれら In サイトの測定から、図 4.5 の青い四角で示した 2 つのピークが、それぞれ①:In(1) の高周波第 1 サテライトピーク、②:In(2) のセンターピークであることが判明した。

観測された共鳴周波数を最も再現するパラメーター $K, \nu_Q, \eta(\text{In}(2))$ のみ) を、ハミルトニアン (3.33) を繰

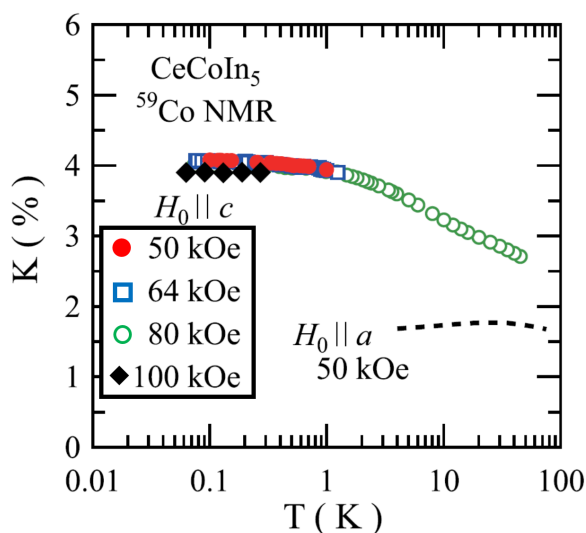
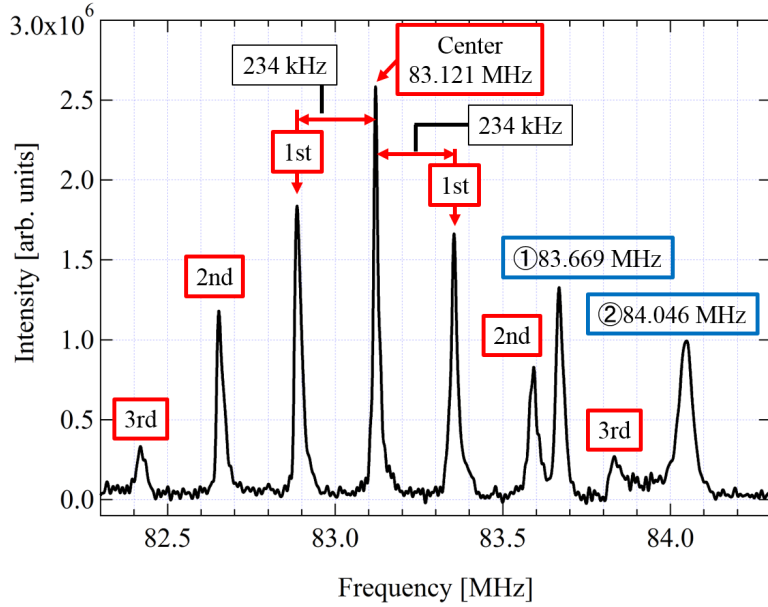


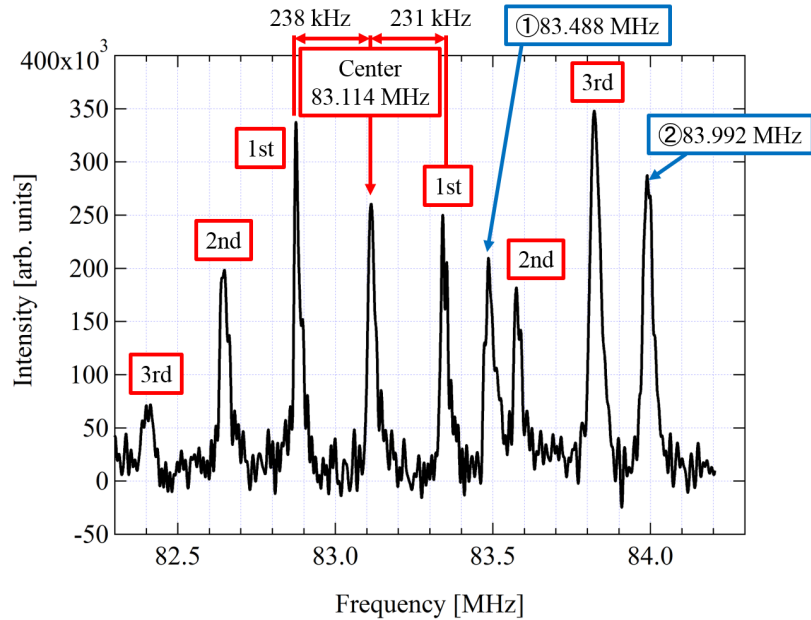
図 4.4 CeCoIn_5 における Co サイトのナイトシフト K の温度 T 依存性 [4]

シンボルプロットが c 軸方向の磁場中、破線が ab 面方向の磁場中のデータをそれぞれ表す。1 T=10 kOe のため、緑の丸のプロットが、本研究と同じ 8 T 磁場中の測定結果である。

り返し解くことにより探した。In(1) では $\eta = \theta = \phi = 0$ として K, ν_Q を走査した結果、 $K = 1.13 \%$ 、 $\nu_Q = 8.17 \text{ MHz}$ で共鳴周波数を最もよく再現した (図 4.7 の黄緑色の線)。一方 In(2) では $\theta = 90^\circ, \phi = 0$ (最小主軸が c 軸 = 磁場の方向) として K, ν_Q, η を走査した結果、 $K = 5.33 \%$ 、 $\nu_Q = 15.7 \text{ MHz}$ 、 $\eta = 0.406$ で再現した (図 4.7 の黄緑色の線)。これらの値は先行研究 [5] (c 軸磁場中、 $T = 4.2 \text{ K}$ において、In(1) : $K = 1.12 \%$ 、 $\nu_Q = 8.15 \text{ MHz}$ 、In(2) : $K = 5.16 \%$ 、 $\nu_Q = 15.7 \%$ 、 $\eta = 0.404$) と最大で 3 % の範囲内で一致した。



(a) サンプル#1



(b) サンプル#2

図 4.5 c 軸磁場中の CeCoIn_5 の Co-NMR スペクトル

赤い四角で示されたピークが Co サイト、青の四角のピークが In サイトをそれぞれ表す。序数はそのピークがセンターピークから何本隣にあるかを意味する。測定温度は $T = 4.2 \text{ K}$ 。1st パルス、 τ 、2nd パルスそれぞれの長さは $1.0 \mu\text{s}$ 、 $20 \mu\text{s}$ 、 $2.0 \mu\text{s}$ 。Repetition は 50 ms 。アテネーターは #1、#2 それぞれの時 40 dB、42 dB であり #2 の方がパルス強度が弱い、アテネーターと出力パルス電圧の関係をこの時調べていないため、2 つのサンプルのスペクトル測定時にどれほどパルス強度に差があったかは不明。

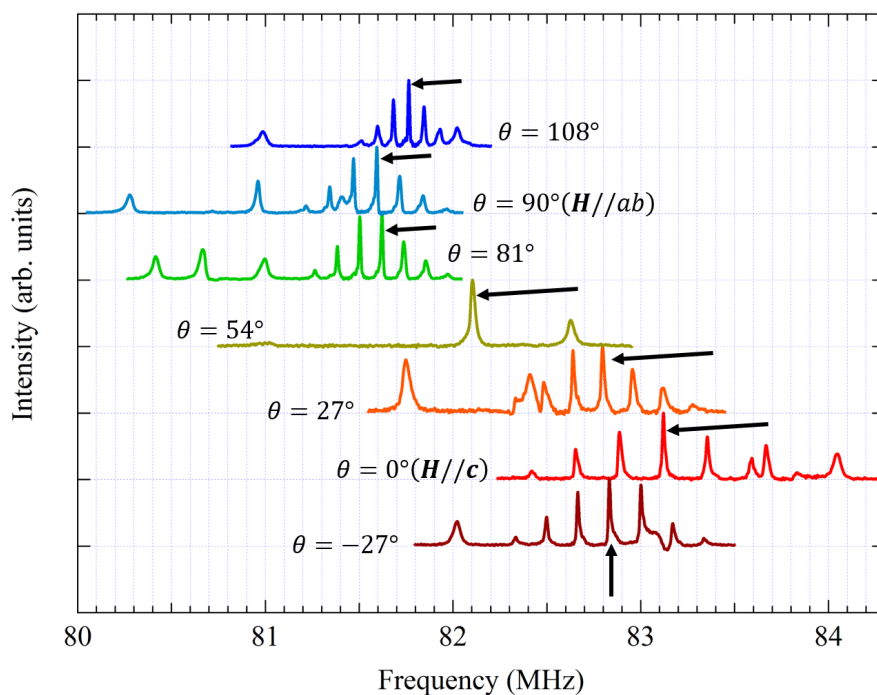


図 4.6 Co サイトスペクトル全体の θ 依存性

測定サンプルは#1。測定条件は図 4.5(a) と同じである。矢印は各 θ における Co サイトのセンターピークを表す。

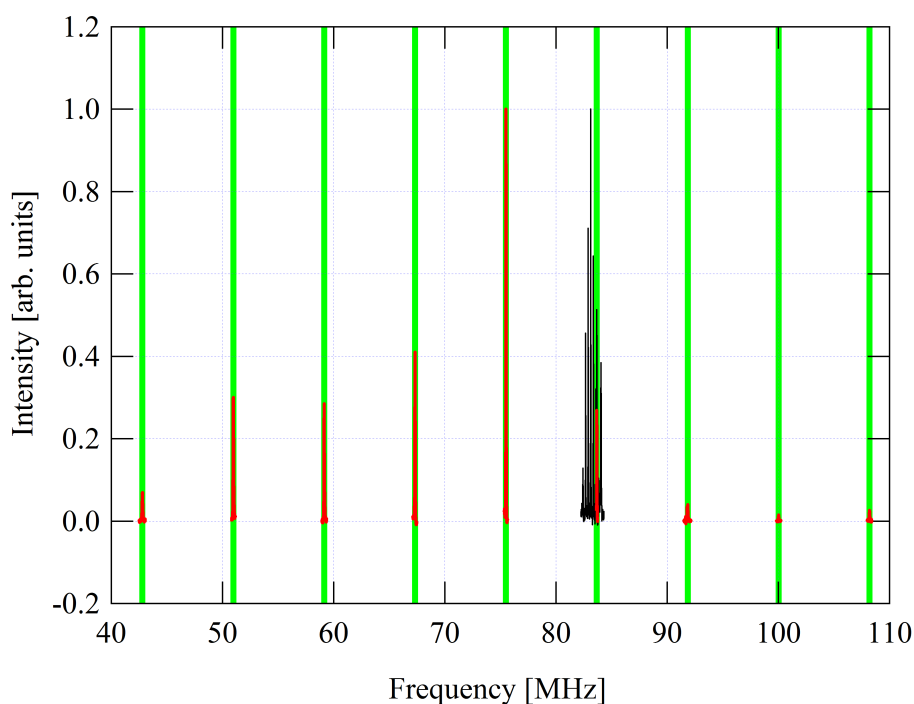


図 4.7 c 軸磁場中の In(1) サイトの NMR スペクトル ($T = 4.2$ K、サンプル#1)

赤いピークが In(1) のスペクトルを表す。黒のピークは Co のスペクトルであり、図 4.5(a) と同一である。Co と In(1) のスペクトルそれぞれの最大値を 1 に規格化して描いた。黄緑色のラインは計算による In(1) の共鳴周波数の再現結果である (詳しくは本文を参照)。

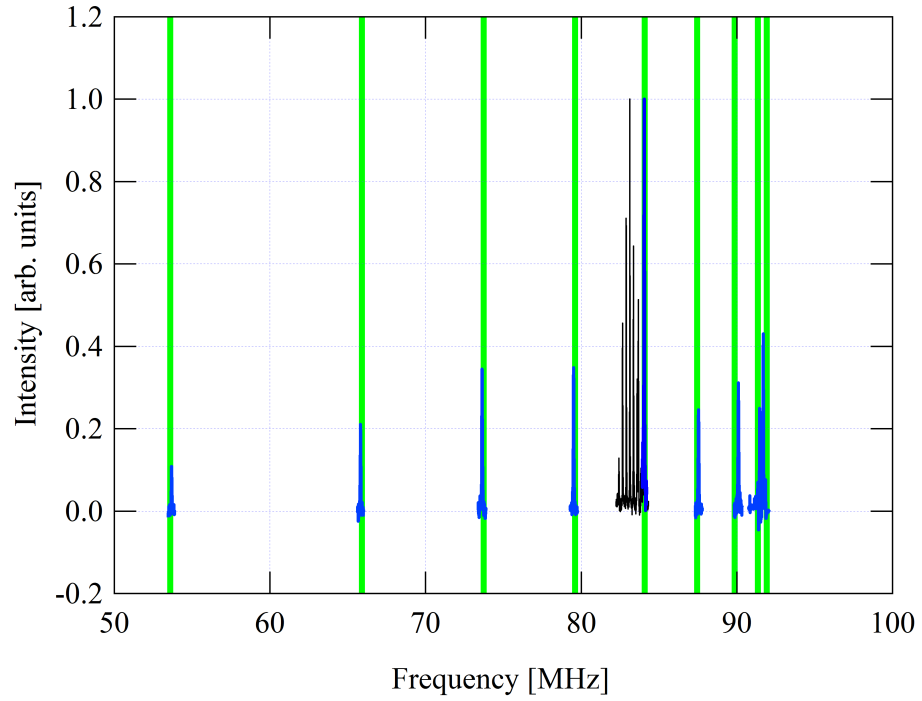


図 4.8 c 軸磁場中の In(2) サイトの NMR スペクトル ($T = 4.2$ K、サンプル#1)

青いピークが In(2) のスペクトルを表す。黒のピークは Co のスペクトルであり、図 4.5(a) と同一である。Co と In(2) のスペクトルそれぞれの最大値を 1 に規格化して描いた。黄緑色のラインは計算による In(2) の共鳴周波数の再現結果である (詳しくは本文を参照)。

4.1.4 T_1 測定

スペクトル測定の際に、 c 軸磁場中における Co サイトの核磁気緩和率 $1/T_1$ 測定を行った。温度 $T = 4.2\text{ K}$ と 1.5 K においてセンターピークの緩和曲線を測定した。図 4.9 は $T = 4.2\text{ K}$ においてサンプル#1 で測定した緩和曲線である。この緩和曲線を式 (3.48) でフィッティングした結果が図の赤い曲線であり、 $T_1 = 13.6\text{ ms}$ でフィットできた。 $1/T_1 T$ の温度依存性の先行研究 [4] のデータに、我々が測定した緩和率のデータを重ね合わせたのが図 4.10 である。先行研究と我々のデータはおおむね一致した。

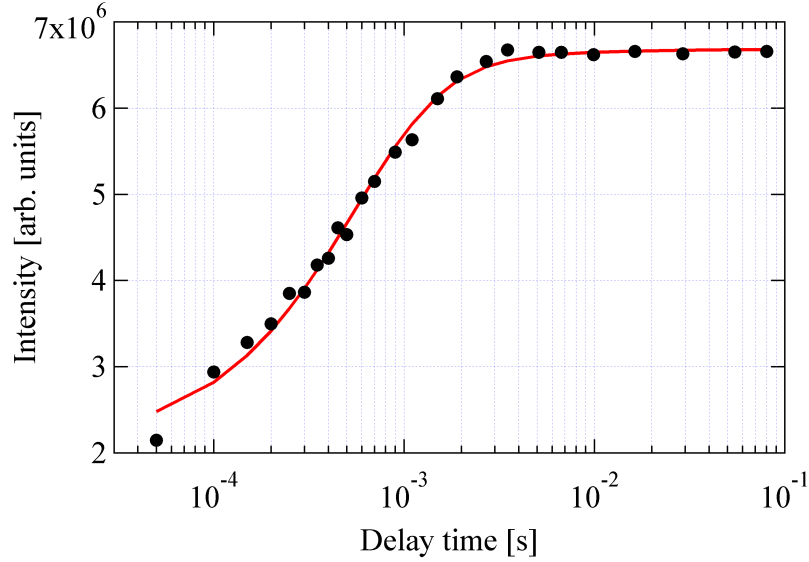


図 4.9 c 軸磁場中の Co サイトの緩和曲線 ($T = 4.2\text{ K}$ 、サンプル#1)

黒いプロットが測定した緩和曲線であり、赤い曲線はそれを式 (3.48) でフィッティングした結果の曲線である ($T_1 = 13.6\text{ ms}$)。測定条件は 1st パルス長、 τ 、2nd パルス長、Repetition それぞれ $5.0\text{ }\mu\text{s}$ 、 $20\text{ }\mu\text{s}$ 、 $10\text{ }\mu\text{s}$ 、 50 ms である。

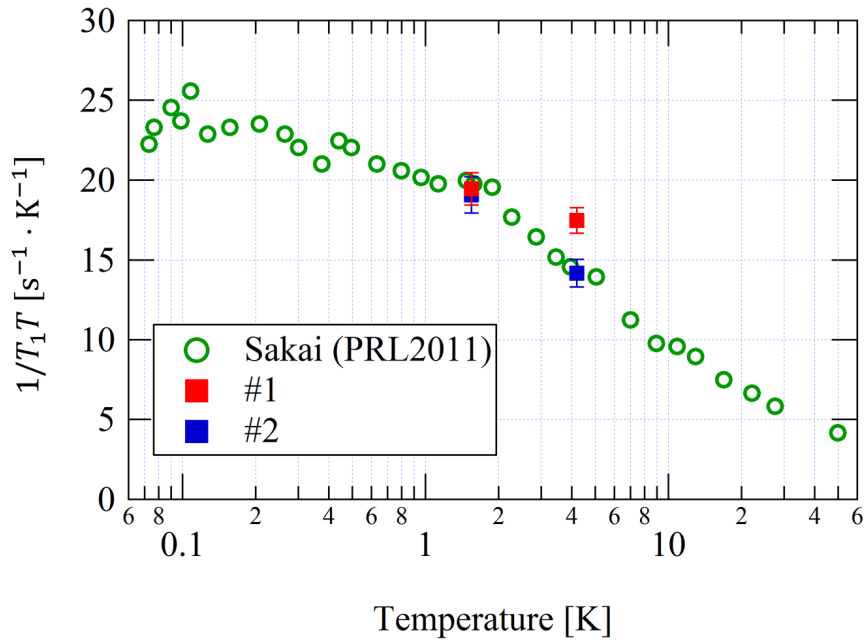


図 4.10 $1/T_1 T$ の温度 T 依存性

緑色のプロットは先行研究 [4] のデータである。

4.2 超低温領域での測定 (第 1 回)

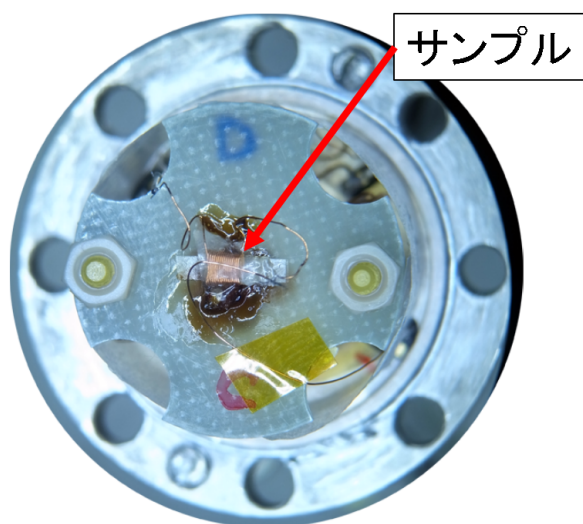
~4 K の高温領域において、用意したサンプルでスペクトル測定や T_1 測定ができることを確認できたため、次に核断熱消磁冷凍機を使った 100 mK 以下の超低温領域での測定に移った。

4.2.1 セットアップ

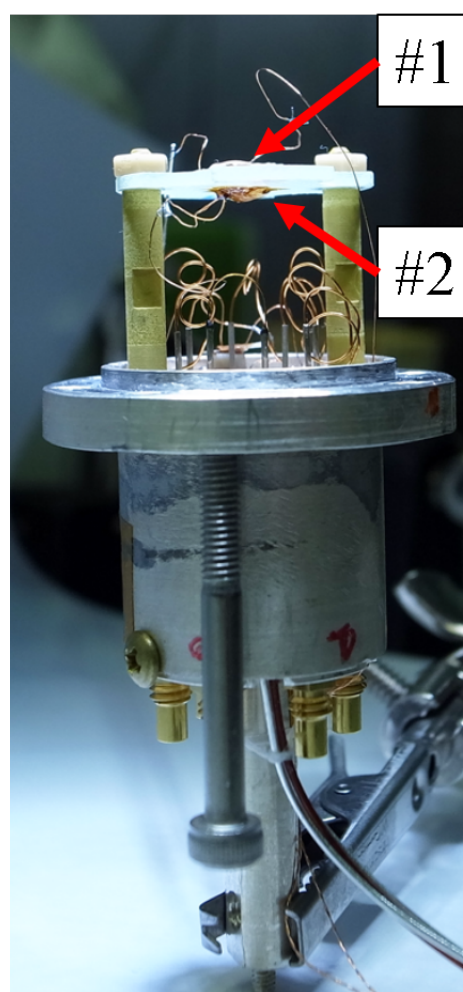
角度回転機構の測定で用いたサンプルとコイルを引き続き使用した。

超伝導マグネットの磁場中心にサンプルが来るように、図 4.11 のようにステージの中央に 2 つのサンプルをセットし、ワニスで固定した。この時、 c 軸が磁場に平行になるように壁界面 (ab 面) を水平にした。

サンプルを確実に冷却するために液体 ^3He にサンプルを浸して測定を行った。静磁場の大きさは引き続き 8 T である。



(a) 上から見た図



(b) 横から見た図

図 4.11 試料ステージへのサンプルの取り付け

4.2.2 センターピークのパルスパワー依存性と 2 サンプル間の比較

超低温領域では比熱が小さくなるため、高温領域よりもパルス照射による発熱に注意する必要がある。図 4.4 より、 ~ 100 mK の温度領域ではナイトシフトに温度依存性がほとんどないため、パルスのパワーを弱めても共鳴周波数 (ナイトシフト) が動かなくなるようなパルス条件が発熱の影響を無視できる最低条件となる。ここでパルスパワー P は、1st パルスと 2nd パルスそれぞれの長さを Δt_{1st} 、 Δt_{2nd} 、パルス電圧を V として、

$$P = (\Delta t_{1st} + \Delta t_{2nd})V^2 \quad (4.3)$$

で定義した。

そのため我々はまず、 $T \sim 100$ mK において Co センターピークのナイトシフト K のパルスパワー P 依存性を調べた。その結果が図 4.12 であり、二つのサンプルとも $P \leq 2 \times 10^4$ mV²· μ s で K がほぼ一定になった。

また、 K 一定のパワー範囲の $P \sim 9000$ mV²· μ s (図 4.12 の緑色の楕円で囲ったプロットの P) で測定したセンターピークを 2 つのサンプルで比較したのが図 4.13 である。#2 より #1 の共鳴周波数が大きいことから、#1 の方が c 軸が静磁場の方向を向いていることが推測される。一方で #2 のピークの高さは #1 の 1.5 倍ほど大きい。

このピーク高の差の原因を調べるため、2 つのサンプルそれぞれで、ナイトシフトのパルスパワー依存性測定で得たスペクトルを重ね合わせた (図 4.14)。どちらのサンプルもパルス電圧 V と共にピーク高が変化しているが、それは 1st パルスで核スピンの倒れる角度 θ_{1st} が $\theta_{1st} \propto \Delta t_{1st}V$ と表される、すなわち 1st パルス長 Δt_{1st} とパルスの電圧 V (\propto 振動磁場の振幅) に比例するからである (3.1.2 参照)。よって、核スピンの 90 度倒れるパルス条件 (90 度条件、ピークが一番大きくなる条件) は、 $\Delta t_{1st} = 4$ μ s のとき #1 で $V = 124$ mV、#2 で $V = 98.4$ mV となり、#2 の方が弱いパルスで 90 度条件となることが分かる。このことから、パルスの送受信系とコイル間で電氣的接続が良いのは #2 の方であると考えられる。前述のように #2 は #1 より c 軸が静磁場より傾いていることが示唆されるが、これから温度を下げていって低パワーのパルスで測定する上では電氣的接続の良好な #2 の方が良いため、以降は #2 で測定を行った。

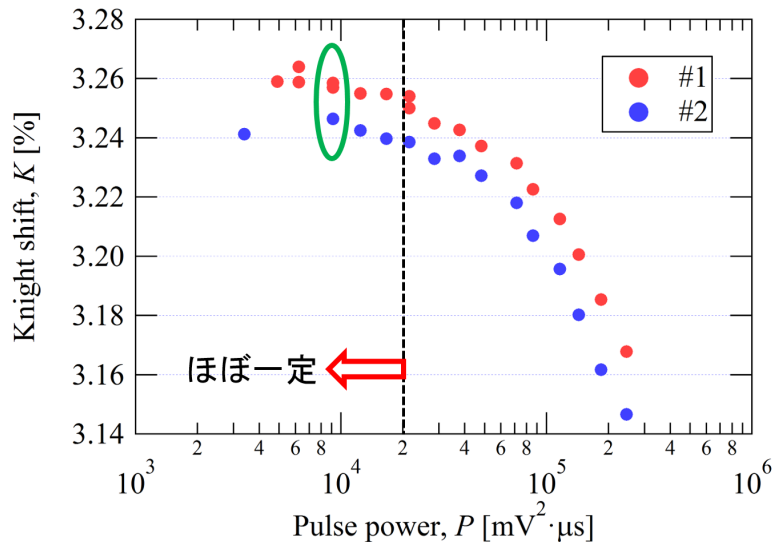


図 4.12 Co センターピークのナイトシフト K のパルスパワー P 依存性

測定温度は $T = 106$ mK、パルス条件は 1st 長、 τ 、2nd 長、Repetition それぞれ 4.0 μ s、20 μ s、8.0 μ s、0.5 s である。またパルスの周波数は #1、#2 それぞれ 83.640 MHz、83.669 MHz である。ナイトシフト K は式 (3.21) で計算した。

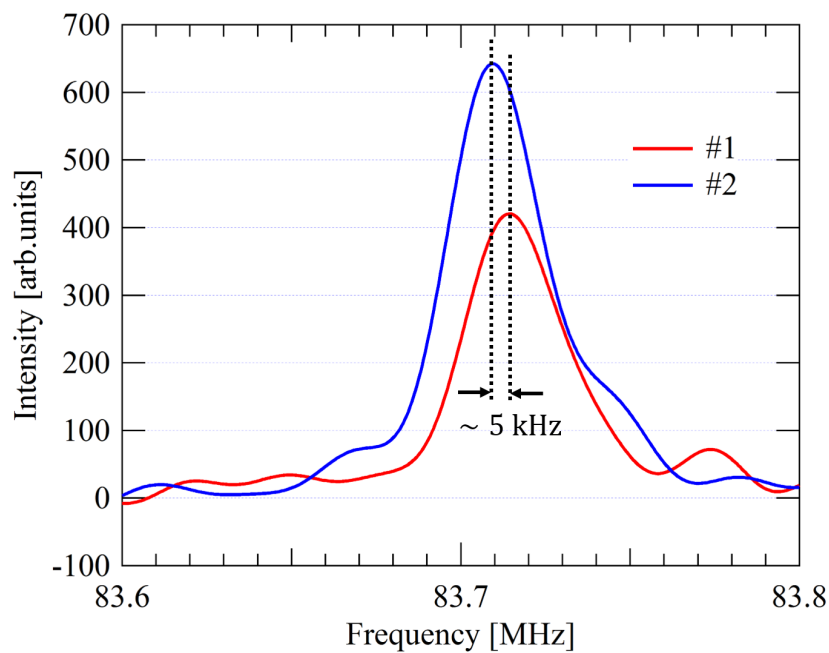
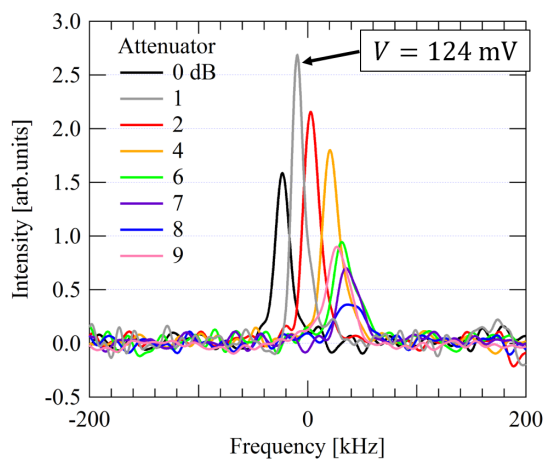
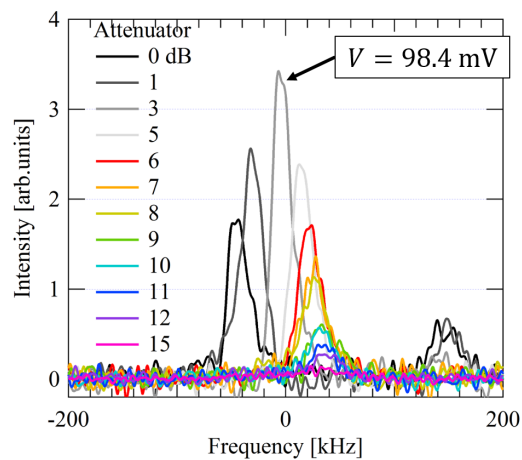


図 4.13 2つのサンプルにおける Co センターピークの比較

測定温度は $T = 107$ mK、パルス条件は 1st 長、 τ 、2nd 長、Repetition それぞれ $4.0 \mu\text{s}$ 、 $40 \mu\text{s}$ 、 $8.0 \mu\text{s}$ 、 0.5 s、周波数は 2 つのサンプル共に 83.709 MHz とした。パルス電圧は図 4.12 の緑の楕円で囲ったプロットと同じ (27.6 mV) である。



(a) サンプル#1



(b) サンプル#2

図 4.14 2つのサンプルにおける Co センターピークのアテネーター (パルス電圧) 依存性

パルス条件は図 4.12 参照。横軸の周波数はパルスの周波数からの差である。色分けはアテネーターの dB 値であり、この値が大きいくほどパルス電圧が小さい。

4.2.3 T_1 測定による発熱の評価と $1/T_1 T$ の温度依存性

パルスのパワーが $2 \times 10^4 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ 以上では発熱の影響が大きいと分かったが、前述の通り超低温領域ではナイトシフトに温度依存性がないため、共鳴周波数のパルスパワー依存性を見ただけでは発熱の影響を無視できるかは評価できない。一方、図 4.10 の先行研究 [4] のプロットより、 $T < 300 \text{ mK}$ ではコリンハ則 $1/T_1 T = \text{const.}$ が成り立っていることが分かる。それゆえ 100 mK 以下の超低温領域では T_1 のパルスパワー依存性を測定することで発熱を評価できる。すなわち、パルスのパワーを弱めていった時に $1/T_1$ が小さくなれば発熱の影響が大きいと見なせ ($1/T_1 \propto T$)、これ以上パルスを弱めても $1/T_1$ が小さくならなければそのパワー領域では発熱の影響を無視できると判断できる。

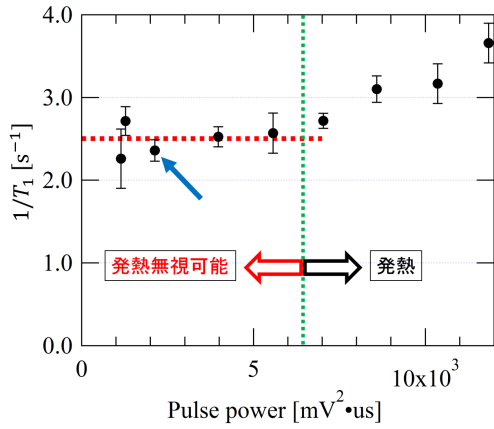
実際に我々が $T = 15, 21, 49, 107 \text{ mK}$ の各温度で測定した $1/T_1$ のパルスパワー依存性を図 4.15(a)~(d) に示す。(a) の 107 mK ではパワーが $6000 - 7000 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ 以上 (緑色の点線の右側) で $1/T_1$ がパワー依存性を示し、発熱の影響が見られた。図の赤い点線は、 300 mK 以下で成り立つと考えられるコリンハ則 ($1/T_1 T = 23.403 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) から導いた $T = 107 \text{ mK}$ での T_1 を表している (詳細は図の注釈参照)。低パワー領域 (緑の点線の左側) で我々が測定した $1/T_1$ はパワーに依存せず、コリンハ則から得られた $1/T_1$ の値でほとんど一定になっているため、この $1/T_1$ 一定領域では発熱の影響を無視できると判断した。図 4.15(b) の $T = 49 \text{ mK}$ では $1/T_1$ のパワー依存性が $T = 107 \text{ mK}$ と比べて小さくなり、 $T = 15, 21 \text{ mK}$ (図 4.15(d) と (c)) ではパワー依存性が見られなかった。

このようにして見つけた、発熱の影響を無視できると考えられるパルス条件で得られた $1/T_1$ を $1/T_1 T - T$ グラフにプロットしたのが図 4.15(e) である。このプロットに用いた各温度のデータは図 4.15(a)~(d) の青矢印で示した。ここで、 $1/T_1$ のパルス依存性のグラフのない $T = 10.4, 11.6 \text{ mK}$ の T_1 データは、それぞれ図 4.15(d) の橙線、緑線のパワーのパルスを使って得られたものである。 $T > 70 \text{ mK}$ では我々の $1/T_1 T$ の測定データは先行研究と一致した。一方 $T < 50 \text{ mK}$ では冷却と共に $1/T_1 T$ が増大したが、期待していたピークは観測されなかった。すなわち、今回の $1/T_1 T$ の温度依存性測定からは反強磁性転移の証拠が得られなかった。

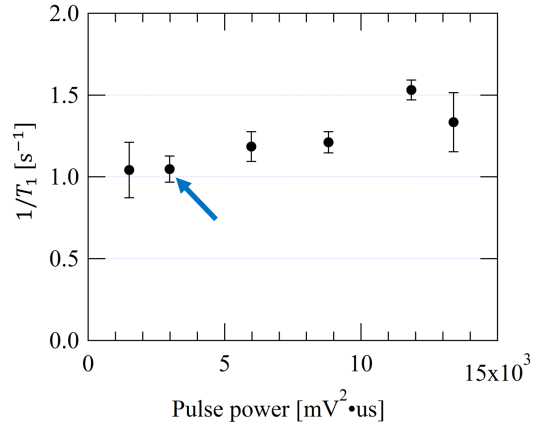
$1/T_1 T$ のピークが見られなかった理由については以下の 3 つの可能性が考えられる。

1. 反強磁性転移が実際にはない。
2. 発熱を抑え切れていない。
3. Co サイトの測定では反強磁性転移は観測できない。

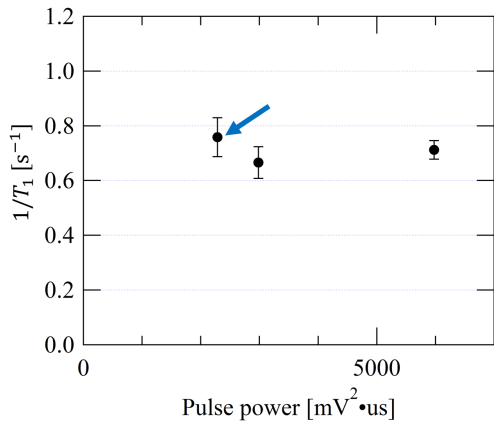
3. については後ほど 4.2.6 で説明する。2. の発熱問題について考えるため、 T_1 による発熱評価が妥当であるか見直した。図 4.16 の赤線は、フェルミ液体が示す $1/T_1$ の温度依存性 (コリンハ則) を描いたものである。この場合は $1/T_1 \propto T$ より温度 T と $1/T_1$ に一対一対応が存在するため、 T_1 を温度の指標と見ることができる。一方、我々が期待している反強磁性転移が存在する場合、図 4.16 の青線のように転移温度 T_N 直上でスピン揺らぎが強まって $1/T_1$ の温度微分の符号が変わるため、 T_N 近傍では T_1 を使った温度評価が妥当ではないことになる。



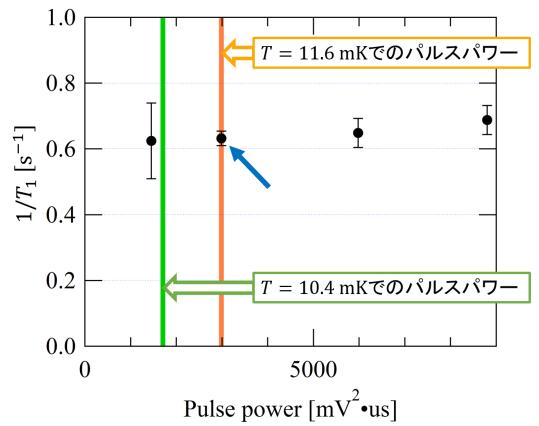
(a) $T = 107$ mK



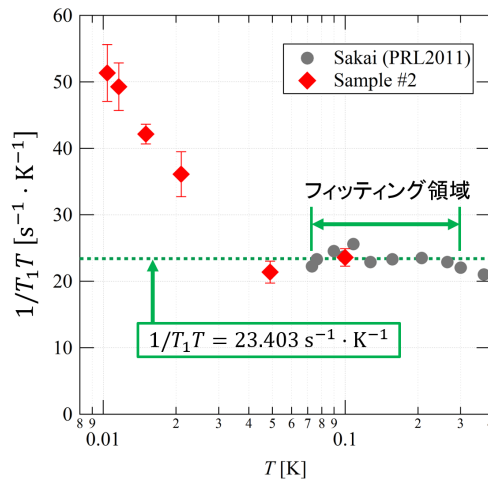
(b) $T = 49$ mK



(c) $T = 21$ mK



(d) $T = 15$ mK



(e)

図 4.15 サンプル#2における Co サイトの $1/T_1$ のパルスパワー依存性 (a)~(d)、及び $1/T_1 T$ の温度 T 依存性 (e)

(a) の赤い点線は、先行研究 [4] の 300 mK 以下の $1/T_1 T$ プロット ((e) の緑の両矢印で示した範囲のプロット) を水平線でフィッティングし ((e) の緑色の点線)、得られたコリンハ則 $1/T_1 T = 23.403 \text{ s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ に $T = 107 \text{ mK}$ を代入して計算した $T_1 = 2.5041 \text{ s}$ を表している。(a)~(d) にある青矢印で示されたプロットは、(e) のプロットに使ったデータ点を表す。また、(d) の橙線、緑線はそれぞれ $T = 11.6 \text{ mK}$, 10.4 mK における T_1 測定に使ったパルスのパワーを表す。

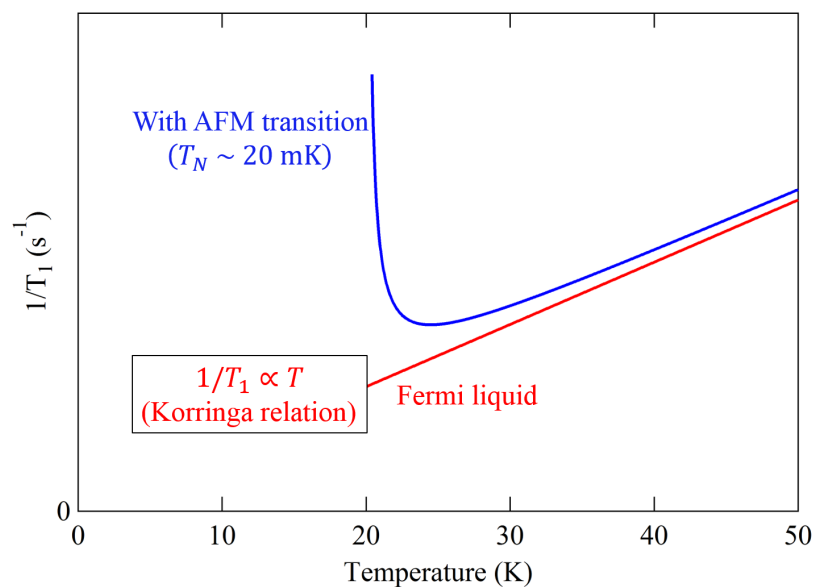


図 4.16 $1/T_1$ の T 依存性の概略図

赤線はフェルミ液体が示すコリンハ則を表す。一方青線は、我々が期待する $T_N \sim 20$ mK での反強磁性転移が存在する場合における $1/T_1$ の挙動を描いている。

4.2.4 新たな発熱評価法

T_1 のパルスパワー依存性測定は、本研究では発熱評価に適切ではないことが分かったため、別の発熱評価法を考えた。

3.2.5 において NMR の共鳴線の強度が温度に依存することを説明した。図 4.17 は図 3.21 でも描いた c 軸磁場中の CeCoIn_5 における Co サイトのセンターピーク強度の温度依存性曲線である。 $T > 10$ mK では温度降下と共に単調に増加するため、ピーク強度から発熱を評価できることが分かる。

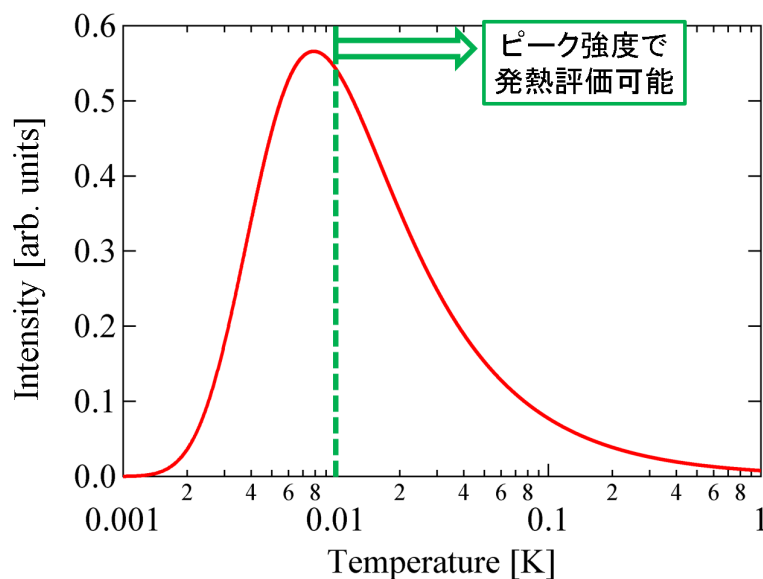


図 4.17 c 軸磁場中の CeCoIn_5 における Co サイトのセンターピーク強度の温度依存性曲線

図の曲線は図 3.21(d) の曲線と同一である。

ここで Repetition に注目する。図 4.18 はパルスによる電子温度の変化を表す。パルスのパワーが大きい場合、パルス照射毎に電子系の温度が上がるが、Repetition が短いと次のパルスがくるまでに温度が元に戻りきらないため、Repetition が長い場合よりも温度が高く推移する (図の上側)。すなわち、パルスのパワーが大きいと温度が Repetition に依存する。一方、パルスパワーが小さい場合はパルスによる温度変化は無視できるほど小さく、温度の Repetition 依存性はほとんど存在しない。ここでは電子系の温度で説明したが、ピーク強度の大きさに関わる格子系の温度は T_1 緩和を通して電子温度に追従するため、ピーク強度が Repetition に依存しなければ発熱が無視できるほど小さいと判断できる。但し Repetition を短くしすぎると、1st パルスで核磁化が倒れた後、次の 1st パルスが来る前に T_1 緩和が終わらず磁化が回復しきれないためにピーク強度が小さくなることに注意が必要である。

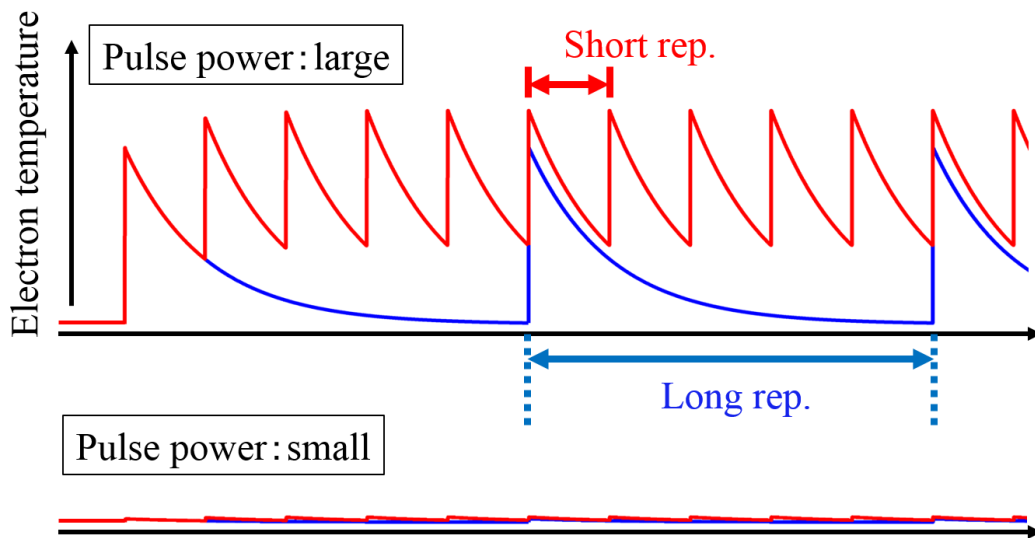


図 4.18 パルスによる電子温度の変化の模式図

図の上側はパルスパワーが大きい場合、下側は小さい場合をそれぞれ表す。また、赤線、青線はそれぞれ Repetition が短い場合と長い場合を描いている。

図 4.19 は $T = 20$ mK で測定した Co センターピーク強度の Repetition 依存性である。 $1/T_1T$ の温度依存性測定 (図 4.15(e)) で $T = 21$ mK のデータに採用したパワー ($2285 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$) よりもパルスを弱くして測定したが ($1786 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$)、図の赤矢印で示すように Repetition が長い時と短い時で強度に差が見られた。ここで、 $1/T_1T$ の温度依存性測定において $T = 21$ mK で得た緩和曲線 (図 4.20) を見ると、Repetition 依存性を測定した $1 \leq t \leq 20$ s の時間範囲で曲線が一定になっている。よって、Repetition 依存性測定で見られたピーク強度の差は T_1 緩和が原因ではなく、発熱によるものであるものと考えられる。すなわち発熱の抑制がまだ足りず、対策が必要だということが分かった。

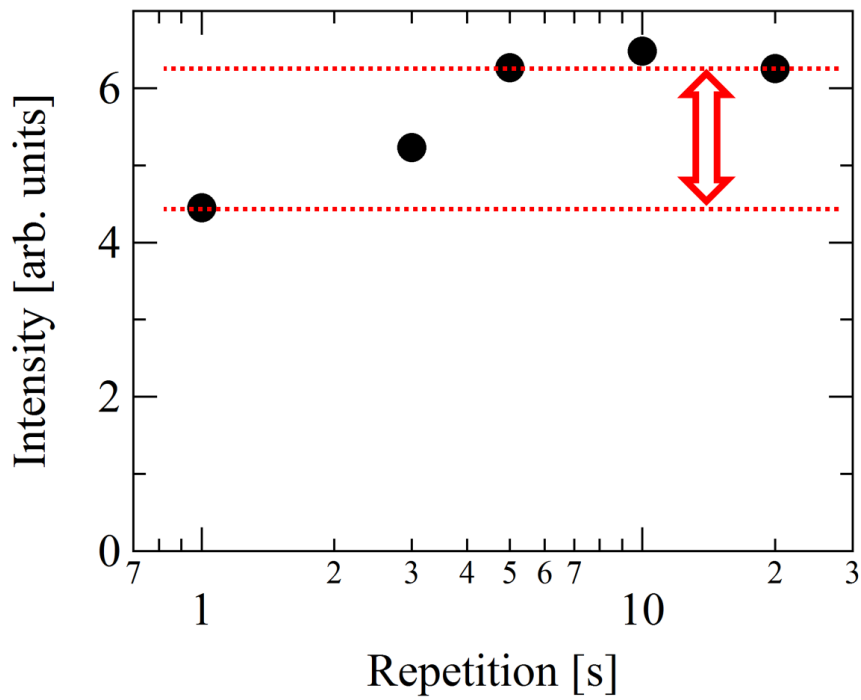


図 4.19 Co センターピーク強度の Repetition 依存性

測定温度は $T = 20$ mK。パルスパワーは $1786 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ であり、 $1/T_1 T$ の温度依存性測定 (図 4.15(e)) で $T = 21$ mK のデータに採用したパワー ($2285 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$) よりも弱い条件で測定した結果である。

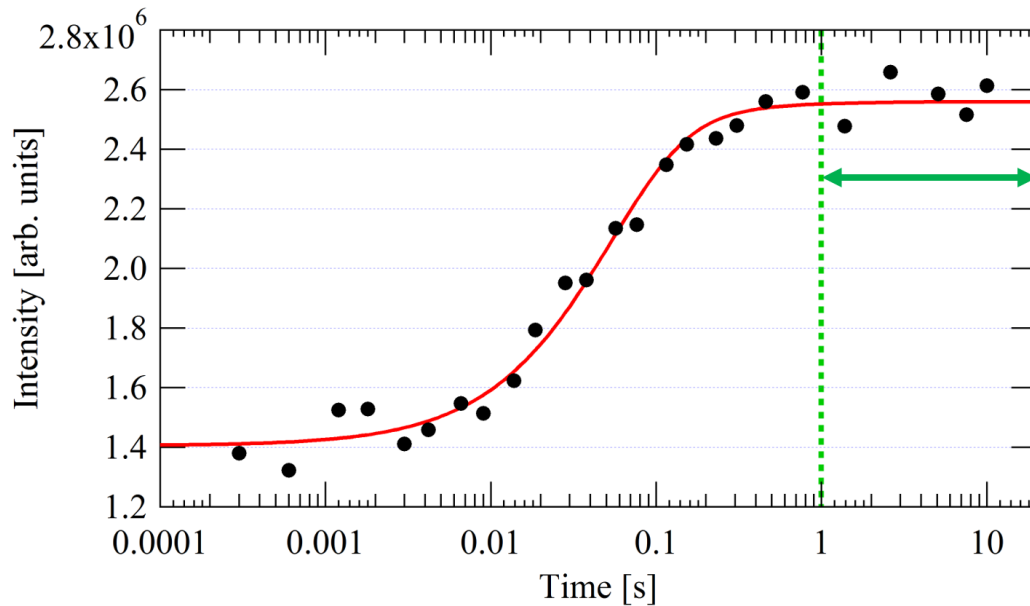


図 4.20 Co センターピークの緩和曲線 ($T = 21$ mK)

この緩和曲線は、 $1/T_1 T$ の温度依存性を調べた時に測定したものである (4.15(c) の矢印で示したプロットで測定)。赤い曲線は T_1 フィッティング曲線を表す。ピーク強度の Repetition 依存性を測定した時間範囲 (図の両矢印で示した範囲) では、緩和曲線は一定である。

4.2.5 スペクトル測定

ここまで T_1 測定の結果を述べてきたが、 $T = 107$ mK と 9.4 mK で Co サイトの全スペクトルも測定したので、その結果を図 4.21 に示す。赤のスペクトルが $T = 107$ mK におけるスペクトルであり、図 4.15(a) の発熱を無視できるパワー範囲内の $4679 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ のパルスパワーで測定した。一方、青のスペクトルは $T = 9.4$ mK におけるスペクトルであり、 $T = 10.4$ mK における T_1 測定時のパワー ($1706 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$) よりも弱いパルス ($1172 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$) で測定した。 $T \sim 20$ mK に反強磁性転移があるなら $T = 9.4$ mK で Co の 7 本のピークがそれぞれ割れることが期待される。しかし、2 つのスペクトルの間に目立った差はなく、スペクトル測定からも反強磁性転移の証拠は得られなかった。

さて、 $T = 9.4, 107$ mK のどちらの温度においても、Co サイトに対応付けられないピーク (図 4.21 の緑の矢印が指すピーク) が観測された。これが In(1)、In(2) のどちらのどのサテライトに対応するかを明らかにするためにナイトシフト K の計算を行った。Co のナイトシフトは、ここまでのスペクトル測定より $T = 4.2$ K で $K = 2.83 \%$ 、 $T = 100$ mK で $K = 3.24 \%$ であり、 $T = 4.2$ K から 107 mK の間のナイトシフトの差は $\Delta K = 0.41 \%$ となる。In(1)、In(2) のナイトシフトの変化がこの ΔK からかけ離れないと考えた場合、緑の矢印のピークの正体には次の 2 つのパターンが挙がる。

1. In(1) の高周波第 1 サテライトピーク ($K = 1.05 \%$)
2. In(2) のセンターピーク ($K = 4.68 \%$)

ここで、 $T = 4.2$ K における In(1)、In(2) のナイトシフトの我々の測定結果は、それぞれ $K = 1.13 \%$ 、 $K = 5.33 \%$ である。(4.1.3 参照)。そして次の項目で述べるように、In(2) のセンターピークはより高周波側で観測されたため、緑の矢印のピークが In(1) の高周波第 1 サテライトピークであると判断した。

In(1) のナイトシフトは温度降下と共に小さくなることになり、Co とは正反対の振る舞いである。しかし、先行研究 [8] では、In(1) サイトのナイトシフトの降温による変化が $T \sim 50$ K を境に増加から減少に転じる振る舞いが観測されており (図 3.19 の塗りつぶされた三角プロット)、我々の In(1) のナイトシフトの挙動はこれと矛盾しない。

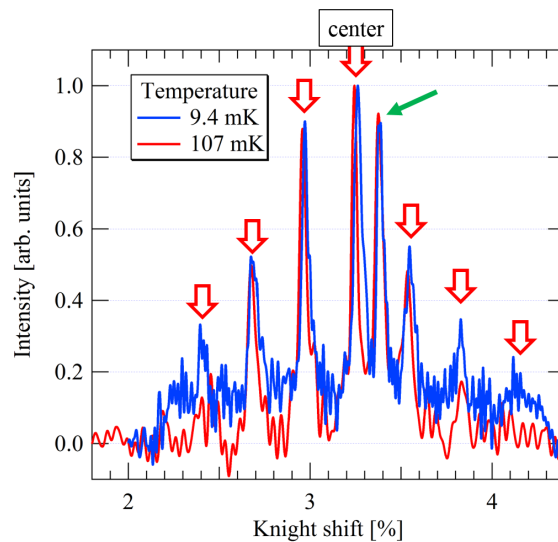


図 4.21 超低温領域における Co サイトの全スペクトル

周波数からナイトシフトへは、式 (3.21) と Co の $\gamma/(2\pi) = 10.1021310 \text{ MHz/T}$ を用いて換算した。パルスのパワーは $T = 9.4, 107$ mK それぞれで $1172 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ と $4679 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ である。それぞれのスペクトルは最大値で 1 に規格化して描いている。赤矢印は Co サイトのピーク位置を表している。緑の矢印で示したピークは In(1) の高周波第 1 サテライトである (本文参照)。

4.2.6 In(2) サイトの NMR 測定

4.2.3 で、 $1/T_1T$ の温度依存性にピークが現れなかった理由の可能性の一つとして挙げた、「Co サイトでは反強磁性転移を観測できない」について、及びもしそのような場合に代わりにどのサイトを測定すればよいかについて説明する。

例えば、 ab 面内磁場下における CeCoIn_5 の超伝導相内で観測されている $\mathbf{Q}_{\text{IC}} = (0.45, 0.45, 0.5)$ の反強磁性を考える (2.4.1 参照)。 \mathbf{Q}_{IC} では非弾性中性子散乱実験でスピン共鳴も観測されている [6]。この場合の反強磁性は incommensurate であるため、Co サイトではモーメントが相殺されず、Co-NMR で反強磁性を検出できると考えられる。一方、 CeCoIn_5 の類似物質である CeRhIn_5 では、QCP 周りの反強磁性相の \mathbf{Q} ベクトルは $\mathbf{Q} = (1/2, 1/2, 1/2)$ である ([7], 3.1.8 も参照)。そのモーメントの配置を図 4.22 に示す。我々が期待する CeCoIn_5 の反強磁性相におけるモーメント配置がこれと同じである場合、Co や In(1) サイトではモーメントが相殺するため NMR で反強磁性を検出することはできない。一方、In(2) サイトでは図の色分けのように 3 通りの等価なサイトに分かれるため、In(2) に対して NMR 測定を行えば反強磁性を検出できると考えられる。

このような、Co サイトでは観測不能だが In(2) サイトでは観測できるような \mathbf{Q} ベクトルの反強磁性の可能性を検証するために、In(2) サイトでの NMR 測定に取り掛かった。角度回転機構で測定した $T = 4.2 \text{ K}$ における In(2) サイトのセンターピークは Co の高周波第 3 サテライトのさらに高周波側にあったため、まず $T = 100 \text{ mK}$ における In(2) のセンターピークを、Co の第 3 サテライトから高周波側へ周波数スイープして探した。その結果、図 4.23 のように $f \sim 85.070 \text{ MHz}$ に 2 つに割れたピークが観測された。ここで、 c 軸が磁場の方向を向いていない場合 In(2) サイトは 2 つの等価なサイトに分かれることを思い出すと (3.2.3 参照)、この割れたピークは In(2) サイトのものであり、磁場と c 軸が完全に平行になっていないためにピークが割れていると判断できる。また、4.2.5 のナイトシフトの議論をここで再び行くとこのピークは In(2) のセンターピークであると判断でき、 $K \sim 6.44 \%$ と計算される。

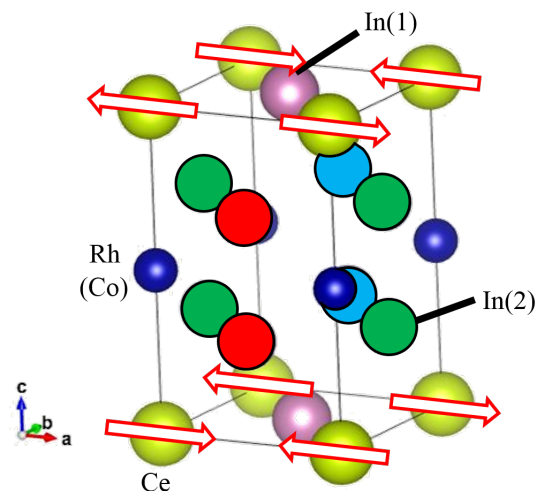


図 4.22 $\mathbf{Q} = (1/2, 1/2, 1/2)$ のモーメント配置
赤矢印が AFM モーメントの向きを表す。In(2) の赤、水色、緑の色分けはこの AFM 状態で等価になるサイトを区別している。

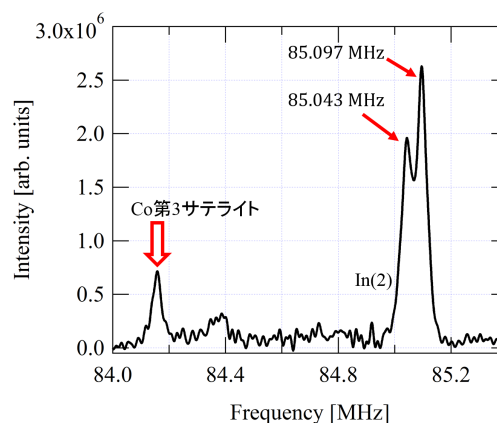


図 4.23 $T = 100 \text{ mK}$ での In(2) サイトのピーク探索

サンプルは #2。1st パルス長、 τ 、2nd パルス長はそれぞれ $5.0 \mu\text{s}$ 、 $8.0 \mu\text{s}$ 、 $5.0 \mu\text{s}$ 。Repetition = 50 ms。
パルス電圧は 79.6 mV。パルスパワーは $6.34 \times 10^4 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ 。

$T = 100 \text{ mK}$ で $\text{In}(2)$ のセンターピークが見つかったので、次は $\text{In}(2)$ サイト測定で発熱を無視できる条件を探した。図 4.24 はパルス長を固定して電圧 V を変えた時の $\text{In}(2)$ サイトセンターピークの変化である。電圧が弱まるにつれてピーク位置が高周波側にシフトしていて、発熱が小さくなっていくのが分かる。しかし、 $V < 26 \text{ mV}$ ではピークがバックグラウンドに埋もれてしまう。

ここで、4.2.2 で述べたように、ピーク強度は 1st パルス長 $\Delta t_{1\text{st}}$ と電圧 V の積に依存する。一方、パルスパワーは 1st パルスと 2nd パルスの長さの和 $\Delta t_{1\text{st}} + \Delta t_{2\text{nd}}$ と V^2 に比例するため、 $\Delta t_{1\text{st}} V = \text{const.}$ を保ったまま V を小さく、 $\Delta t_{1\text{st}}$ (と $\Delta t_{2\text{nd}}$) を大きくすることで、ピーク強度を一定に保ったままパワーを落とすことができる。但し、パルスを長くするとそれに合わせて τ も長くしなくてはならず (3.2.2 参照)、 τ が長くなると T_2 緩和によりピーク強度が落ちるので、際限なくパワーを落として測定することはできない。すなわち、 T_2 の大きさによってどこまで低パワーで測定できるかが決まる。

伝統的に T_2 は、ピーク強度 I_{peak} の τ 依存性を、横軸が 2τ 、縦軸が対数軸のグラフにプロットして、次式

$$I_{\text{peak}}(2\tau) = A \exp\left(-\frac{2\tau}{T_{2(L)}}\right) \exp\left\{-\left(\frac{2\tau}{T_{2(G)}}\right)^2\right\} \quad (4.4)$$

でフィッティングして得る。フィッティングパラメーターは $A, T_{2(L)}, T_{2(G)}$ の 3 つであり、 T_2 は後者の 2 つに対応する。複数の T_2 でフィットする理由は、「スピン間相互作用の種類によって T_2 緩和の過程が異なり、ピーク強度の τ 依存性が変わる」と仮定するからである。また横軸を τ ではなく 2τ とするのは、 T_2 緩和は 1st パルスを照射して核スピンが倒れた時から始まるからである。

$\text{In}(2)$ サイトのセンターピーク強度の τ 依存性の測定結果を図 4.25 に示す。赤線が式 (4.4) のフィッティング曲線であり、 $T_{2(L)} = 44.9 \mu\text{s}$, $T_{2(G)} = -5.01 \times 10^4 \mu\text{s}$ を得る。ゆえに $\tau = 0$ と比べて $\tau \sim 15 \mu\text{s}$ でピーク強度は半減、 $\tau \sim 50 \mu\text{s}$ で $1/10$ になってしまう。Co サイトにおける $1/T_1 T$ の温度依存性測定では、発熱を抑えるために $\tau \sim 250 \mu\text{s}$ まで長くしており、それでも発熱は抑えきれなかったため、 $\text{In}(2)$ サイトの測定で反強磁性転移の証拠を得るのは難しいと判断した。

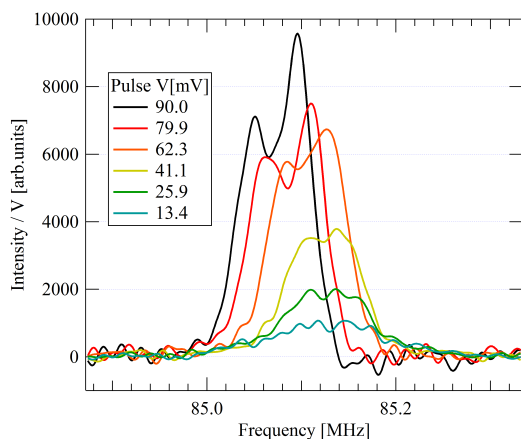


図 4.24 $\text{In}(2)$ サイトセンターピークのパルス電圧依存性

縦軸はピーク強度を対応するパルス電圧で割った値である。1st パルス長、 τ 、2nd パルス長はそれぞれ $4.0 \mu\text{s}$ 、 $8.0 \mu\text{s}$ 、 $5.5 \mu\text{s}$ 。Repetition = 50 ms 。

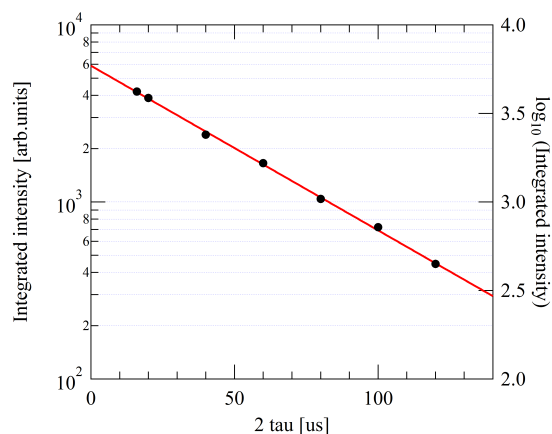


図 4.25 $\text{In}(2)$ サイトセンターピーク強度の τ 依存性

縦軸はピークの積分値である。赤線は式 (4.4) のフィッティング曲線を表している。ここで、対数軸 (左軸) の値でフィットすると、ピーク強度が大きいプロットほどフィッティングの重みが大きくなるため、強度の対数値 (右軸) でフィットしてプロットの重みを均等にした (フィットに使った式は式 (4.4) の両辺の常用対数をとったものである)。

4.3 超低温領域での測定 (第 2 回)

パルスパワーを弱めるだけでは発熱効果を抑制するのが難しいと分かったため、サンプルに発熱対策を施して再測定を行った。

4.3.1 セットアップ

サンプルを液体 ^3He に浸すだけでは発熱を抑え切れなかったため、サンプルと試料ステージのクライオスタットを銀線で直接繋いで熱接触を改善することを試みた。

コイルからサンプルを抜き取り、インジウムはんだを用いてサンプルと銀線 (直径 $100\ \mu\text{m}$) を接着した (図 4.26)。より大きな NMR 信号を得るために、これまでコイルに使っていた銅線 (直径 $100\ \mu\text{m}$) よりも細い銅線 (直径 $50\ \mu\text{m}$) を使って、巻数 2 倍のコイルを作った (#1、#2 それぞれ 34 巻と 30 巻)。そして、図 4.27 のようにコイルの両端から銀線が出るようにコイルにサンプルを差し込んだ。

1 回目の超低温測定のセットアップと同様に試料ステージにサンプル 2 つをセットし (4.2.1 参照)、サンプルから伸びる銀線は 4.28 のようにねじでクライオスタットに固定した。

引き続き、静磁場は c 軸方向に 8 T 印加した (但し、小節 4.3.7 のみ 6 T)。また、クライオスタットへの ^3He の導入路がリークしていたため、この測定ではサンプルは液体 ^3He に浸していない。

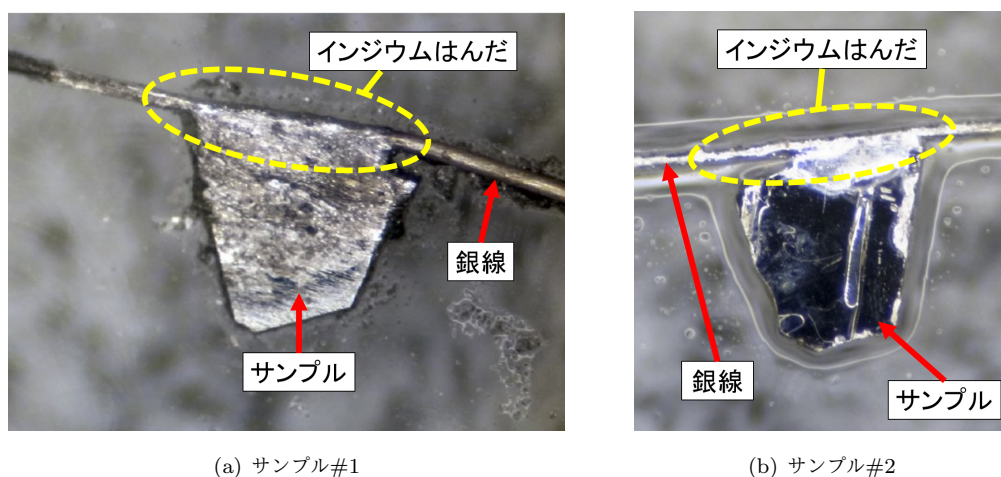


図 4.26 インジウムはんだによるサンプルと銀線の接着

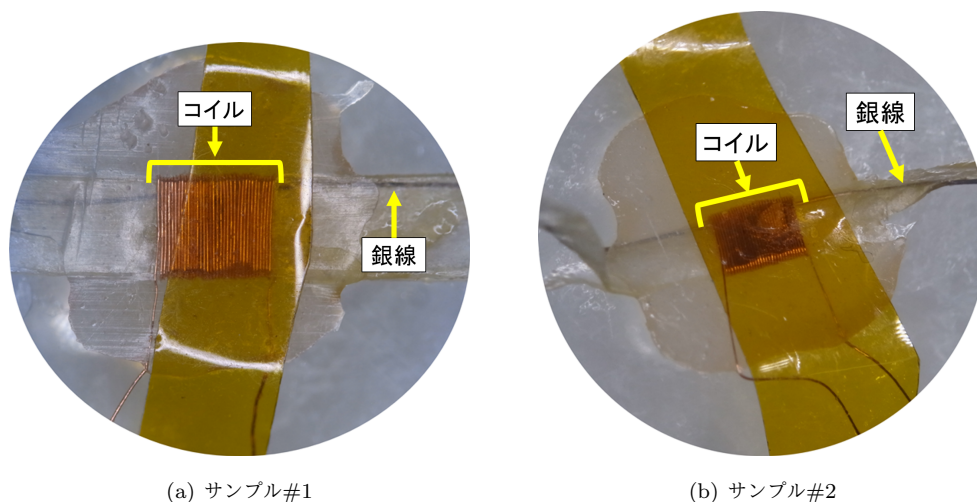


図 4.27 新しく作製したコイル

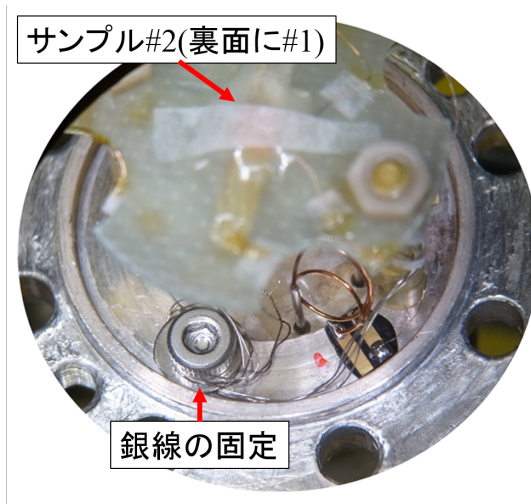


図 4.28 クライオスタットへの銀線の固定

4.3.2 高温領域での NMR スペクトルのチェック

コイルを巻きなおしたため、 $T = 1.7$ K の高温領域において NMR 測定が行えるか確かめた。

図 4.29 は、この温度で測定した ^{59}Co の NMR スペクトルである。サンプル#1(黒い実線)では、1 回目の超低温測定で $T = 106$ mK でナイトシフト K が一定となったパワー領域 ($\leq 2 \times 10^4 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$, 4.2.2 参照) のパルスパワー $1.2 \times 10^4 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ で測定した。 ^{59}Co の 7 本全てのピークを観測できたが、高周波第 1 サテライトピークが他のピークよりも太くなった (センターピークの半値幅が ~ 23 kHz に対して、高周波第 1 サテライトピークでは ~ 55 kHz)。ここで、 $T = 4.2$ K では第 1 サテライトピークより右側に見えた $\text{In}(1)$ のピークが、 $T = 106$ mK では左側に移動したことを思い出すと、これらの中間の温度領域である $T = 1.7$ K では $\text{In}(1)$ のピークと第 1 サテライトピークが重なったためにピークが太くなったと考えられる。

一方、サンプル#1 のパルス条件で#2 の ^{59}Co スペクトル測定を行おうとするとピーク強度が小さすぎたため、2 倍以上のパワー ($2.6 \times 10^4 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$) のパルスで測定した (図 4.29 の赤い実線)。それにもかかわらずピーク強度は#1 の方が大きかったことから、今回の超低温測定では#1 の方がサンプルとパルス送受信系の間の電氣的接続がよいと判断し、以降の測定では#1 を使った。

さてここで、我々がここまで各温度で測定した ^{59}Co のナイトシフト K の値を先行研究 [4] と比較した (図 4.30)。その結果、我々の K (色つきのプロット) は先行研究 (黒い実線) よりも下側に位置した。ここで注意しなければならないのは、式 3.21 のように K の値は対象の核の磁気回転比 γ に依存するという点である。我々は ^{59}Co の γ の値を $^{59}\gamma = 10.1021310 \times 2\pi \text{ rad} \cdot \text{MHz}/\text{T}$ としてきたが (算出法は表 3.1 の注釈参照)、ある NMR 測定の論文 [9] では $^{59}\gamma = 10.054 \times 2\pi \text{ rad} \cdot \text{MHz}/\text{T}$ 、IUPAC Recommendations 2001[10] では $^{59}\gamma = 10.078 \times 2\pi \text{ rad} \cdot \text{MHz}/\text{T}$ であるなど、 γ の値は一意に決まっていない。また、 K は外部磁場 H_{ex} にも依存するが、 H_{ex} は Cu coil の NMR 測定で決めているため (4.1.2 参照)、 K は ^{63}Cu の $^{63}\gamma$ にも依存する。 K の計算に $^{59}\gamma, ^{63}\gamma$ という 2 つのはっきり決まっていない物理量関わってくるため、 K の値をそのまま比較するのは良い方法ではない。

そのため、 γ の値が異なる時の K の換算式を導出する。 $(^{59}\gamma, ^{63}\gamma) = (^{59}\gamma, ^{63}\gamma)$ の時のナイトシフトを K 、 $(^{59}\gamma', ^{63}\gamma')$ の時の K を K' と書く。Cu coil-NMR から計算されるサンプルにかかる磁場は $^{63}\gamma$ の関数として $H_{\text{ex}}(^{63}\gamma)$ と表せる。共鳴周波数 f_{res} は用いる γ の値に依存しないから以下の式が成り立つ。

$$\begin{aligned} f_{\text{res}} &= ^{59}\gamma H_{\text{ex}}(^{63}\gamma)(1 + K) = ^{59}\gamma' H_{\text{ex}}(^{63}\gamma')(1 + K') \\ \therefore K' &= \alpha(1 + K) - 1 \quad \left(\alpha \equiv \frac{^{59}\gamma H_{\text{ex}}(^{63}\gamma)}{^{59}\gamma' H_{\text{ex}}(^{63}\gamma')} \right) \end{aligned} \quad (4.5)$$

[4] には K の計算に用いた γ の値が書いていないが、我々のナイトシフトの測定結果と先行研究とのずれが用

いる γ の値によるものならば、適当な α を用いて先行研究のデータを換算することで我々の測定結果と一致することが期待される。そのような α を探すと、 $\alpha = 0.9925$ で図 4.30 の破線のように先行研究と我々のデータがよく一致した。よって、我々の測定結果は先行研究に矛盾しないと判断できる。

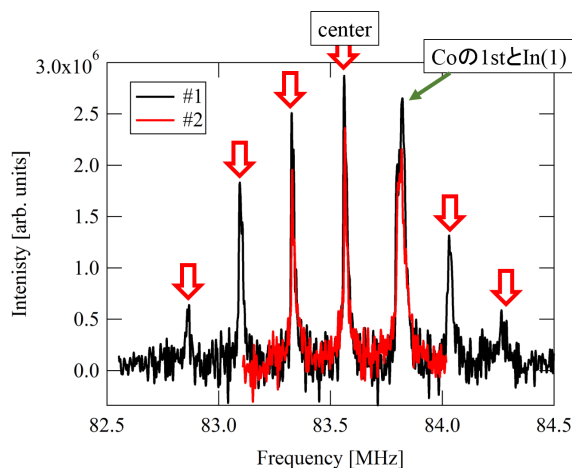


図 4.29 ^{59}Co の NMR スペクトル ($T = 1.7 \text{ K}$)

パルスパワーは#1、#2 それぞれ
 $1.2 \times 10^4 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$, $2.6 \times 10^4 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ 。 τ と Repetition
 はどちらのサンプルでもそれぞれ $20 \mu\text{s}$, 50 ms で統一した。

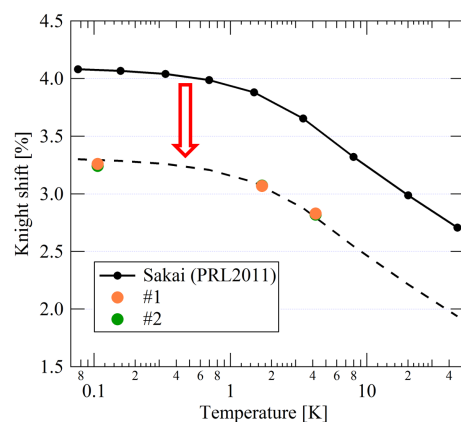


図 4.30 ^{59}Co のナイトシフトの温度依存性と先行研究 [4] との比較

$T = 4.2 \text{ K}$ のデータは角度回転機構での測定で、 106 mK のデータは 1 回目の超低温測定でそれぞれ得られたものである。黒の破線は式 (4.5) を用いて、我々の測定結果に最もフィットするように先行研究のデータ (実線) を換算して得られた曲線である。

4.3.3 発熱評価

4.2.4 において、 $1/T_1$ の代わりに Repetition による発熱評価を考案した。しかし、発熱によりピーク強度に Repetition 依存性が観測されても、どれだけ温度が上がっているかは分からない。そこで、ピーク強度の温度依存性を測定して理論曲線 (図 4.17) を再現するか調べることで発熱評価を行った。

まず、4.2.3 の $1/T_1 T$ の温度依存性測定では、パルスパワーを小さくするために 1st パルス Δt_{1st} の長さを最大 $100 \mu\text{s}$ にしたため、ピーク強度の温度依存性測定でも $\Delta t_{1st} = 100 \mu\text{s}$ とした。

次に、パルスのパワー (電圧) を決めるために、 $T = 200 \text{ mK}$ で ^{59}Co のセンターピーク強度とナイトシフトのパルスパワー依存性を調べた (図 4.31)。ここで、パルス長が $\Delta t_{1st} = 100 \mu\text{s}$ と長く、周波数のウィンドウが非常に狭いため (3.2.2 参照)、各パワーでピーク強度の周波数依存性を測定し (図 4.32)、一番大きく観測されたピーク強度をそのパワーでのセンターピーク強度とした。ナイトシフトはその時の周波数から計算した。但し、測定できた中で一番小さなパルスパワー ($919 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$) では積算に時間がかかりかかったため、一つ上のパワー ($1452 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$) の時と同じ周波数でピーク強度を決めた。パワー P を上げていくと $P < 7000 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ ではピーク強度は増加したが、 $P = 1.1 \times 10^4 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ では減少した。パルスパワーの増加でピーク強度が落ちる要因としてはサンプルの発熱が大きいのか、または核磁化が 90 度以上倒れたかが考えられるが、どちらの場合でもパワーはこれより落としたほうがよいと判断できる。一方、ナイトシフトはパワーを小さくすると共に単調に増加したが、 $P < 7000 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ ではパワーを 1 段落とすごとに周波数換算で最小刻み幅の 1 kHz しか変化していないため、この低パワー領域ではナイトシフトが飽和していると見なせる。ピーク強度、ナイトシフトそれぞれのパルスパワー依存性から、 $P < 7000 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ では発熱はそこまで大きくないと分かったため、我々はここで測定した中で最もパワーの小さなパルス ($P = 919 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$) でピーク強度の温度依存性測定を行うことにした。

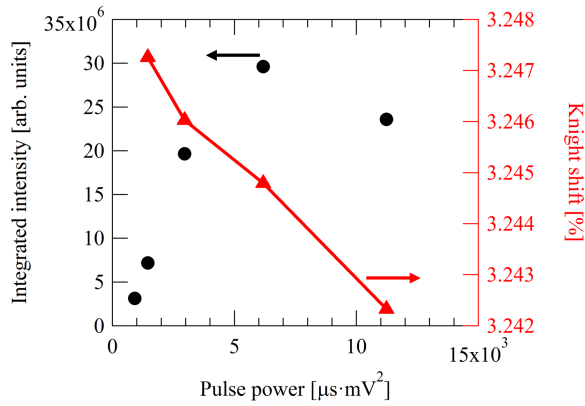


図 4.31 ^{59}Co のセンターピーク強度とナイトシフトのパルスパワー依存性 ($T = 199.5 \text{ mK}$)

サンプルは#1。黒のプロットはピーク強度の積分値 (左軸)、赤のプロットはナイトシフト (右軸) を表す。

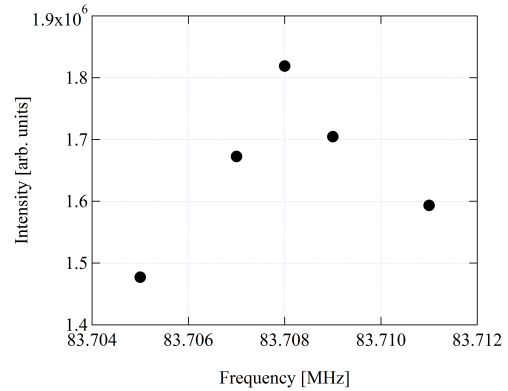


図 4.32 パルスパワーが $1452 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ の時の、センターピーク強度の周波数依存性

さて、4.2.4 でも述べたように、ピーク強度測定では T_1 緩和に注意して Repetition を設定する必要がある。一般に温度が下がるほど T_1 緩和が長くなることから、Repetition 設定の目安を得るために、本研究における最低温度 $T \sim 5 \text{ mK}$ において、ピーク強度の温度依存性測定で用いるパルス条件 ($P = 919 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$) で緩和曲線を測定した (図 4.33)。その結果、 $t \geq 2 \text{ s}$ で緩和曲線が一定になったため、Repetition は 2 s 以上に設定することとした。

τ は $450 \mu\text{s}$ とした。ここまで述べた条件のパルスを用いて、各温度で周波数スイープして ^{59}Co センターピークを測定し、一番大きく観測されたピーク強度をその温度での値とした。このようにして得られた、Co センターピーク強度の温度依存性が図 4.34 である。測定結果をセンターピーク強度の理論曲線 $I_{-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}}$ (式 3.37) を比較する。理論曲線は印加磁場 H_{ex} とナイトシフト K 、すなわちセンターピークの共鳴周波数 $f_{\text{cen}} = \gamma H_{\text{ex}}(1 + K)$ に依存するが、この温度依存性測定では $f_{\text{cen}} = 83.708 - 83.713 \text{ MHz}$ とほとんど一定であったため、その中間の $f_{\text{cen}} = 83.711 \text{ MHz}$ で理論曲線を描いた。理論曲線を定数倍して実験値にフィットさせようとしたが、測定したピーク強度は最低温度の 5 mK まで単調に増加したため理論曲線にはうまくフィットできなかった。発熱している場合はピーク強度は温度が下がるにつれて飽和すると考えられるため、我々が観測したピーク強度の振る舞いは発熱で説明できない。

そこで我々は T_2 緩和に着目した。 T_2 に温度依存性があると T_2 緩和によるスピンエコーの減衰度合いが温度によって変わってくるため、ピーク強度に補正を入れる必要がある。各温度において、4.2.6 の $\ln(2)$ サイトの T_2 測定の時と同様にセンターピーク強度の 2τ 依存性を測定した (図 4.35(a) のプロット)。ここで、温度が高くなるほどピーク強度が小さくなって、特に τ が長い場合の測定が難しくなるため、 $T < 20 \text{ mK}$ では最低パワーの $P = 919 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ 、 $20 < T < 50 \text{ mK}$ では $P = 1452 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ 、 $T = 99 \text{ mK}$ では $P = 2958 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ と、温度が上がるにつれて段階的にパルスパワーを上げて測定した。最低パワーでない $P = 1452 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ と $2958 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ では、それぞれ $T = 20 \text{ mK}$ と 69 mK でセンターピーク強度の Repetition 依存性をがないことを確認し (図 4.36)、これ以上の温度領域では発熱の影響を無視できることを確認した。

さて、ピーク強度の τ 依存性の測定データは式 (4.4) でフィットできたように見えた (図 4.35(a) の実線)。しかし、フィッティングで得られた 2 つの $1/T_2(1/T_{2(L)}, 1/T_{2(G)})$ を温度を横軸にしてプロットすると (図 4.35(b))、どの温度でも $1/T_{2(L)}$ の誤差が非常に大きく、中には 0 を下回る温度もあることから、このフィッティングはうまくできていないと判断した。

そのため、 $T_{2(L)}, T_{2(G)}$ の内の片方を $1/T_2 = 0$ で固定してフィッティングを試みた。図 4.35(c) は $T =$

41.01 mK の測定データに対して、 $T_{2(L)}$, $T_{2(G)}$ の両方を使ったフィット (赤線)、 $1/T_{2(L)} = 0$ で固定して $T_{2(G)}$ をパラメーターにしたフィット (青線)、逆に $1/T_{2(G)} = 0$ で固定して $T_{2(L)}$ をパラメーターにしたフィット (緑線) の 3 パターンのフィットを比較した図である。この図のように、 $T_{2(L)}$ をパラメーターにするよりも、 $T_{2(G)}$ をパラメーターにした方が、測定データをうまくフィットできることが分かった。 $T_{2(G)}$ によるフィッティングでは図 4.35(d) で示すように、 $T = 41$ mK だけでなくどの温度でも測定データによくフィットしたため、この $T_{2(G)}$ を T_2 補正に用いることにした。 $1/T_{2(G)}$ の温度依存性は、図 4.35(e) のようになり、温度降下による $1/T_{2(G)}$ の減少が 20 mK 以下で速まる振る舞いが観測された。この $1/T_2$ の挙動は後ほど説明する。

さて、 $T_2(T_{2(G)})$ の温度依存性が分かったため、ピーク強度の温度依存性の補正に移る。 $1/T_{2(L)} = 0$ で固定するフィットを採用したため、ピーク強度 I_{peak} の τ 依存性は式 (4.4) より、

$$I_{\text{peak}}(2\tau) = A \exp \left\{ - \left(\frac{2\tau}{T_{2(G)}} \right)^2 \right\} \quad (4.6)$$

と表される。よって、ピーク強度から T_2 緩和の影響を排除するには次のように $\tau = 0$ での強度 $I_{\text{peak}}(0)$ に換算すればよい。

$$I_{\text{peak}}(0) = A = I_{\text{peak}}(2\tau) \exp \left(\frac{2\tau}{T_2} \right)^2 \quad (4.7)$$

ピーク強度の温度依存性測定でデータを取った温度と、 T_2 測定を行った温度にずれがあるため、便宜上 $T_{2(G)}$ の温度依存性プロットをべき乗式

$$T_{2(G)}(T) = y_0 + CT^\beta \quad (4.8)$$

でフィッティングし (図 4.35(f)、パラメーターは y_0, C, β)、ピーク強度の温度依存性の各プロットに対応する T_2 の値を得た。そして、式 (4.7) で T_2 補正を行うと図 4.37 のようになり、理論曲線の定数倍を調整することで、実験データと理論曲線をフィットさせることができた。よって、 $\Delta t_{1\text{st}} = 100 \mu\text{s}$, $\tau = 450 \mu\text{s}$, $\Delta t_{2\text{nd}} = 200 \mu\text{s}$, $P = 919 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ のパルスでは発熱の影響を無視できていると考えられる。

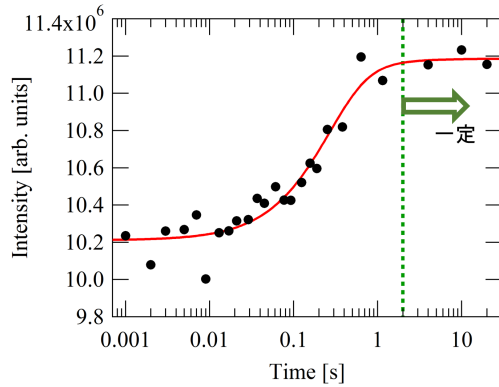


図 4.33 ^{59}Co センターピークの緩和曲線 ($T = 5.5 \pm 0.9$ mK)

パルス条件は $\Delta t_{1\text{st}} = 100 \mu\text{s}$, $\tau = 450 \mu\text{s}$, $\Delta t_{2\text{nd}} = 200 \mu\text{s}$, Repetition = 20 s, $P = 919 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$.
 $t \geq 2$ s では緩和曲線は一定になった。

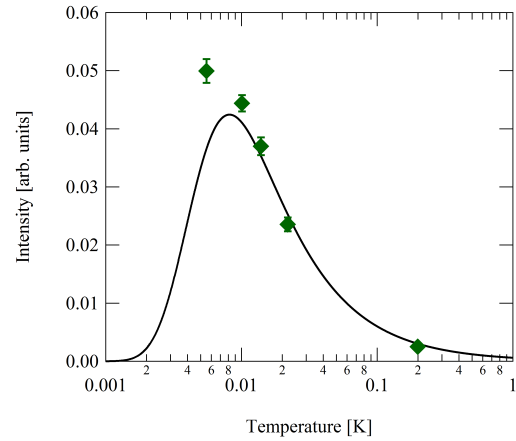
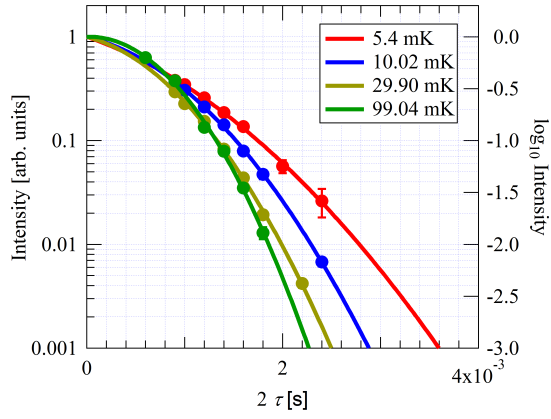
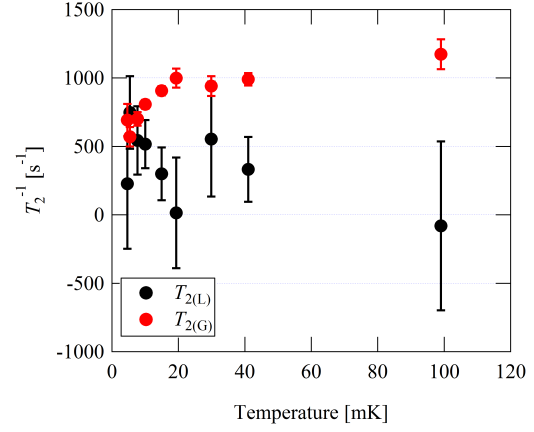


図 4.34 ^{59}Co センターピーク強度の温度依存性の測定結果 (プロット) と理論曲線 (実線) との比較

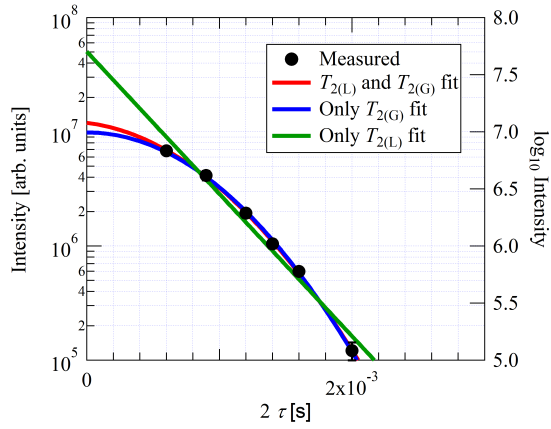
パルスパワー $P = 919 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ で測定した。測定結果の誤差はノイズの大きさを表している。理論曲線は実験値にできるだけ合うように、共鳴周波数 $f = 83.711$ MHz の場合におけるピーク強度の理論曲線を定数倍している。



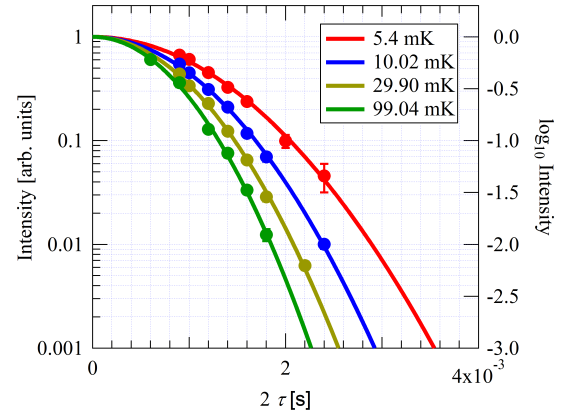
(a) 各温度におけるピーク強度の τ 依存性と、 $T_{2(L)}$, $T_{2(G)}$ の両方によるフィット



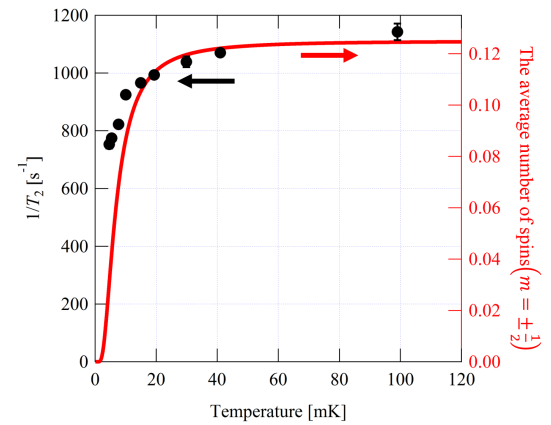
(b) $T_{2(L)}$, $T_{2(G)}$ の両方を使ったフィットで得られた $1/T_{2(L)}$, $1/T_{2(G)}$ の温度依存性



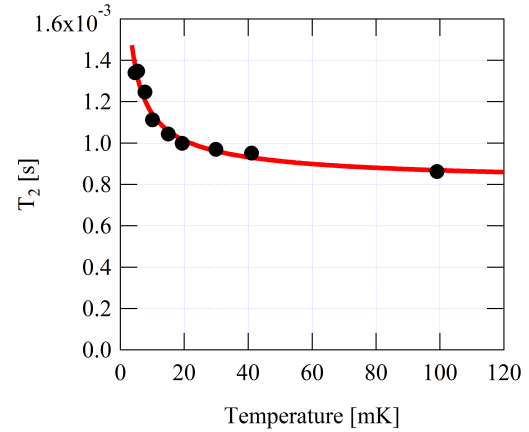
(c) 使用するフィッティングパラメーターの違いによるフィット曲線の比較 ($T = 41.01$ mK)



(d) 各温度における、 $T_{2(G)}$ によるフィッティング曲線



(e) $T_{2(G)}$ によるフィットで得られた $1/T_{2(G)}$ の温度依存性



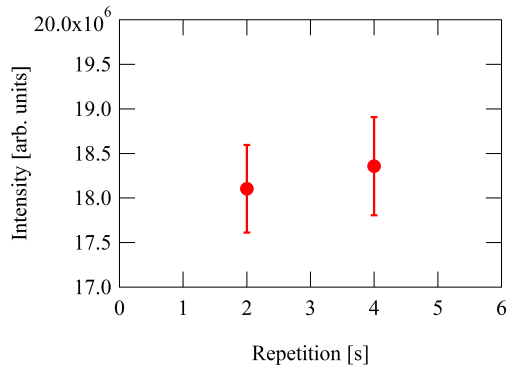
(f) $T_{2(G)}$ によるフィットで得られた $T_{2(G)}$ の温度依存性

図 4.35 ^{59}Co の T_2 測定

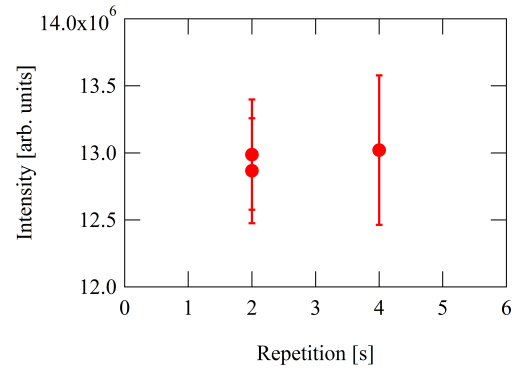
パルス条件は $\Delta t_{1st} = 100 \mu\text{s}$, $\Delta t_{2nd} = 200 \mu\text{s}$ 。パワーは本文参照。ピーク強度は全てセンターピークで測定した。(e) 以外における実線はフィッティング曲線を表す。(e) の実線は、センターピークの共鳴周波数が 83.706 MHz の場合における ^{59}Co の 2 準位 $|m = \pm \frac{1}{2}\rangle$ 間のスピン数平均値の温度依存性を表している。(a)(d) では、フィッティング曲線の

$2\tau = 0$ での値で 1 に規格化している。(f) のフィッティング曲線 (式 (4.8)) のパラメーターは

$$y_0 = 7.9 \times 10^{-4} \text{ s}, A = 1.6 \times 10^{-3} \text{ s}, \beta = -0.66.$$



(a) $T = 20 \text{ mK}, P = 1452 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$



(b) $T = 69.3 \text{ mK}, P = 2958 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$

図 4.36 ^{59}Co センターピーク強度の Repetition 依存性

パルス条件は $\Delta t_{1\text{st}} = 100 \mu\text{s}, \tau = 450 \mu\text{s}, \Delta t_{2\text{nd}} = 200 \mu\text{s}, P = 919 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$.

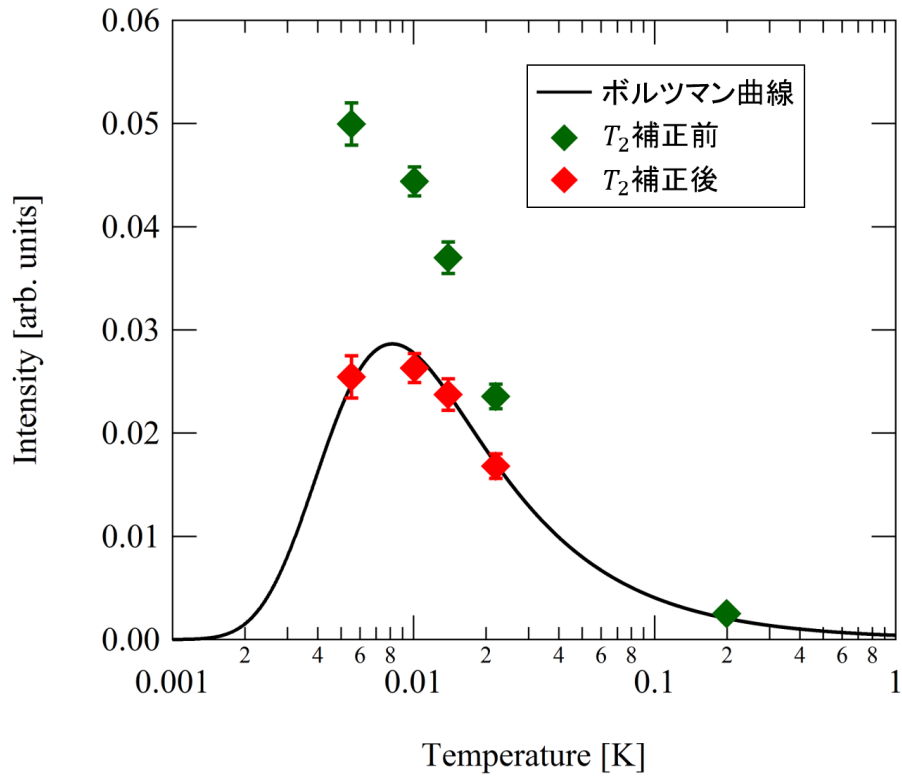


図 4.37 T_2 補正前後のピーク強度の温度依存性

4.3.4 $1/T_2$ の温度依存性

^{59}Co で測定した $1/T_2$ の挙動 (図 4.35(e)) について考察する。

3.1.7 で述べたように、 T_2 緩和は 1st パルス-2nd パルス間の磁場の平均値と 2nd パルス-スピンエコー間の磁場の平均値が異なることによって起こる。2nd パルスにより挙動が最も変化するの共鳴する 2 準位を占めるスピンであるから、その 2 準位のスピンの 2nd パルス前後の磁場の平均値の変化、すなわち T_2 緩和に最も寄与すると考えられる。そこで、センターピークに関わる 2 準位 $|m = \pm \frac{1}{2}\rangle$ の占有数の温度依存性を計算して、測定した $1/T_2$ の温度依存性と比較してみる。

ここで注意しなければならないのは、すでに述べたようにセンターピーク強度の理論曲線は共鳴周波数 f_{cen} に依存することである。断熱消磁冷却をする時には、銅の焼結体に印加する磁場の漏れ磁場 (図 4.39) によって共鳴周波数が変化する。ピーク強度の温度依存性測定の際は、核断熱消磁冷凍機を使わずに希釈冷凍機だけで 5 mK まで到達したために f_{cen} はほとんど一定であり、この問題を考える必要がなかった。しかし、 T_2 測定を行う時には希釈冷凍機の調子が悪く、5 mK まで冷却するのに核断熱消磁冷凍機を用いたため、もれ磁場が最大 10 mT 程度発生し、 f_{cen} は最大で 83.813 MHz までシフトした。一方、断熱消磁冷却なしでは最小で $f_{\text{cen}} = 83.706 \text{ MHz}$ ($T = 99 \text{ mK}$) である。この f_{cen} の差が占有数の温度依存性にどれほど影響を与えるかを調べるために、式 (3.36) を用いて、最小の $f_{\text{cen}} = 83.706 \text{ MHz}$ と最大の 83.813 MHz それぞれにおける $|m = \pm \frac{1}{2}\rangle$ の占有数の温度依存性を重ねて描いた (図 4.38)。その結果両者の曲線はよく重なっており、100 kHz の共鳴周波数のシフトがスピンの占有数に与える影響は無視できることが確認できた。

2 準位 $|m = \pm \frac{1}{2}\rangle$ の占有数の平均値の温度依存性を描いたのが、図 4.35(e) の赤い実線である。この占有数の理論曲線は測定した $1/T_2$ の挙動とよく似ており、共鳴する核スピンと同じエネルギー準位にいるスピンの T_2 緩和を起こすことが示唆される。

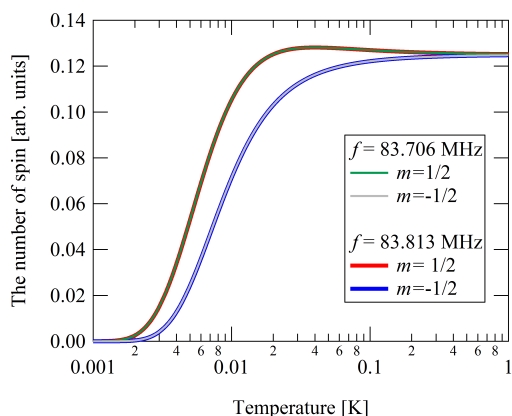


図 4.38 ^{59}Co の 2 準位 $|m = \pm \frac{1}{2}\rangle$ のスピン占有数の温度依存性 (c 軸磁場中)

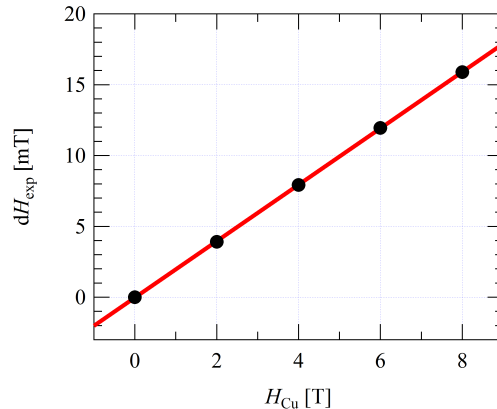


図 4.39 断熱消磁冷却で銅の焼結体に印加する磁場 H_{Cu} と、それによるサンプルへの漏れ磁場 dH_{exp} の変化

実線はフィッティング直線である。

4.3.5 $1/T_1T$ の温度依存性

ピーク強度の温度依存性測定により発熱の影響が無視できると判断した、 $P = 919 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ パルスを使って、各温度で $1/T_1T$ を測定した (図 4.40)。1 回目の超低温測定 (緑のプロット) とは異なり、5 mK まで $1/T_1T$ がほとんど一定となるコリンハ則に従う温度依存性が観測された。よって、1 回目に観測された $1/T_1T$ の増大が発熱効果によるものであることが明らかになった。また、 ^{59}Co の NMR 測定では磁気秩序の証拠は見られないことが分かった。このことから、本研究室で以前観測された dHvA 振動の異常の原因としては、 $Q_{\text{IC}} = (0.45, 0.45, 0.5)$ のような、モーメントが Co サイトで相殺されない秩序の反強磁性はふさわしくないと考えられる。

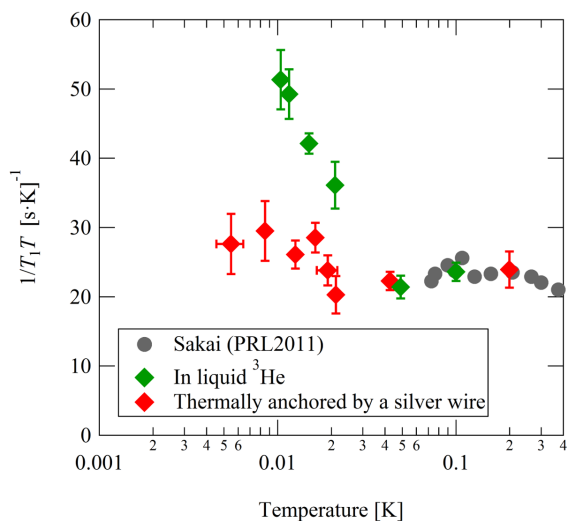


図 4.40 ^{59}Co の $1/T_1T$ の温度依存性

先行研究のプロットは [4] のデータである。赤のプロットが今回 (2 回目の超低温測定) のデータ、緑のプロットが 1 回目の超低温測定のデータである。

4.3.6 In(2) サイトの NMR 測定

続いて、In(2) サイトの NMR 測定に再挑戦した。

図 4.41 は、発熱を評価するために測定した、

$T = 21.59 \text{ mK}$ における In(2) のセンターピーク強度の Repetition 依存性である。可能な限りパルスパワーを落として測定したのが図 4.41(a) であり、ピーク強度が Repetition に依存した。これだけでは Repetition 依存性の原因として発熱だけでなく T_1 緩和も候補に挙がる。ここで、1 段階パワーを上げ、かつ Repetition を 1 s 以下の短い領域まで走査して得たピーク強度の実験結果 (図 4.41(b)) を見ると、Repetition 依存性を示す領域が 2 つに別れているのが分かる。Repetition < 0.5 s でのピーク強度の変化が T_1 緩和によるもの、Repetition > 1 s での変化が発熱によるものと判別できるため、最低パワー $P = 1034 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ におけるピーク強度の Repetition 依存性は発熱によるものと判断できる。

これ以上パワーを下げるためにはパルス長を長くする必要があるが、In(2) 測定では T_2 緩和が速くてそれを行うことができないため (4.2.6 参照)、現状のセットアップでは発熱を抑制した In(2) サイト NMR 測定は難しいことが分かった。

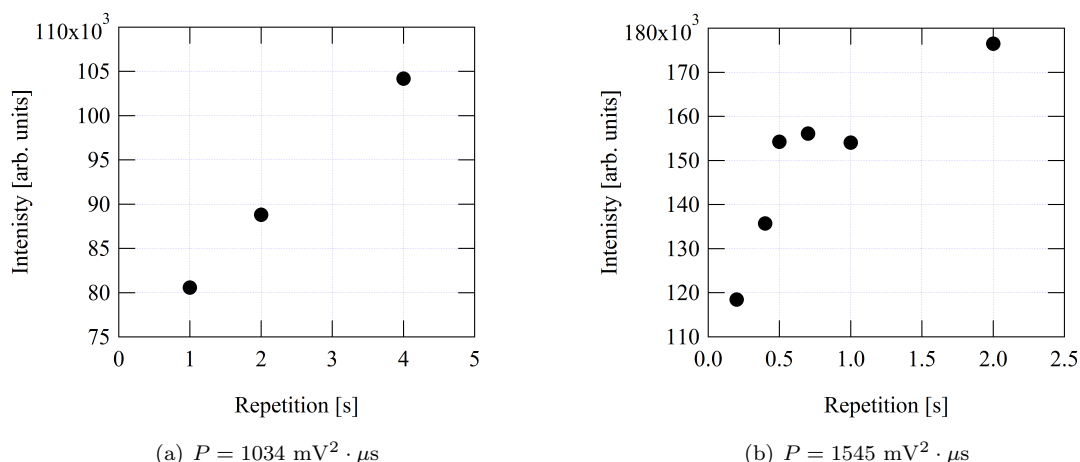


図 4.41 In(2) センターピーク強度の Repetition 依存性 ($T = 21.59 \text{ mK}$)

パルス条件は $\Delta t_{1\text{st}} = 5 \mu\text{s}$, $\tau = 9 \mu\text{s}$, $\Delta t_{2\text{nd}} = 5 \mu\text{s}$

4.3.7 $H_{\text{ex}} = 6 \text{ T} (\parallel c)$ における ^{59}Co -NMR 測定

CeCoIn_5 の先行研究 [4] では、 c 軸方向の超伝導臨界磁場 $H_{c2} = 5 \text{ T}$ に高磁場側から近づくほど ^{59}Co の $1/T_1T$ が増大し、 H_{c2} 近傍に QCP の存在が示唆されると述べている。この先行研究では 70 mK 以上のデータしかないため、我々は本研究の最後に c 軸方向にかけている磁場を 6 T にまで下げて超低温領域で測定し、 $1/T_1T$ の温度依存性が 8 T の時と比べてどのように変わるのか調べた。

Co サイトのナイトシフト K に磁場依存性はほとんどないため ([4]、図 4.4)、 $T < 100 \text{ mK}$ での Co センターピークの周波数 f_{cen} は、 8 T のときの $f_{\text{cen}} \sim 83.7 \text{ MHz}$ の $6/8$ 倍 ($f_{\text{cen}} \sim 62.8 \text{ MHz}$) になっていると考えられる。 $T = 53.4 \text{ mK}$ においてその辺りを周波数スイープしたところ、図 4.43 のように $f_{\text{cen}} = 62.850 \text{ MHz}$ を中心に等間隔 ($\sim 234 \text{ kHz}$) に並んだ、 ^{59}Co の 7 本全てのピークを観測できた。

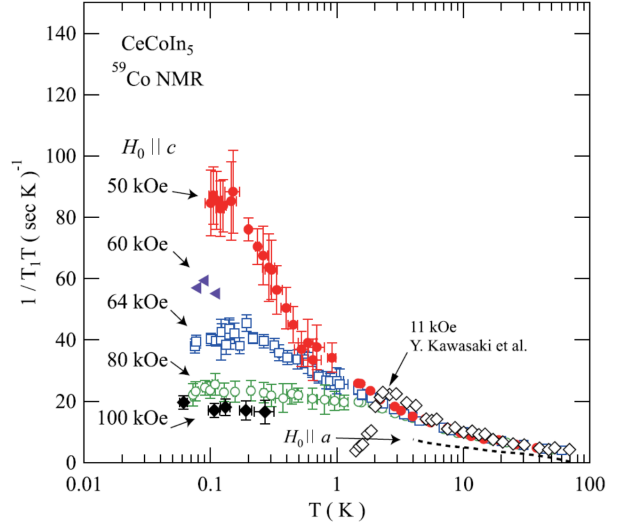


図 4.42 c 軸磁場中の CeCoIn_5 における ^{59}Co の $1/T_1T$ の先行研究 [4]

破線は a 軸方向 $50 \text{ kOe} (= 5 \text{ T})$ の磁場中におけるデータである。 c 軸方向 11 kOe のデータは [11] から引用したものである。

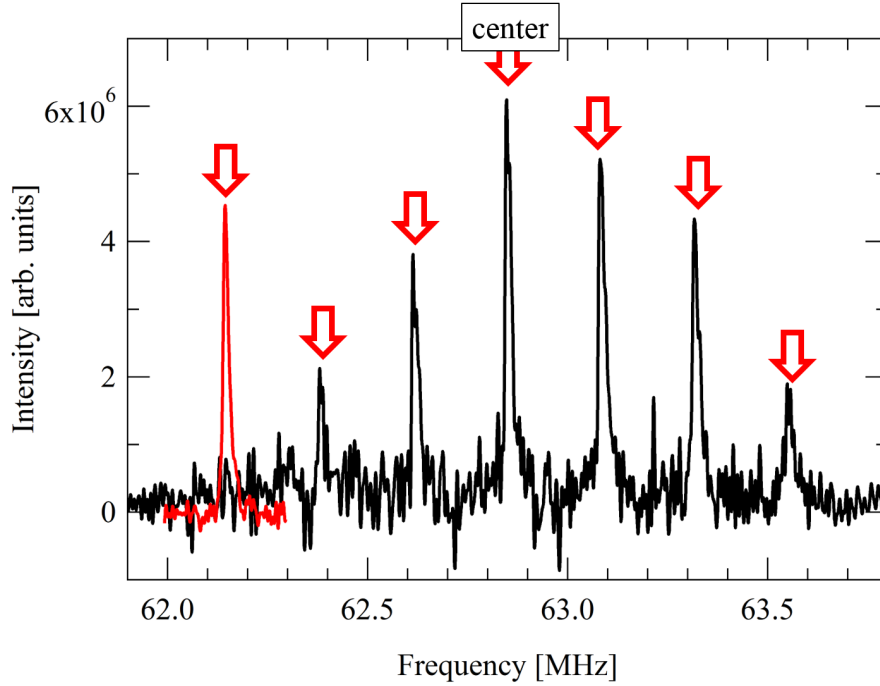


図 4.43 c 軸 6 T 磁場中で測定した ^{59}Co スペクトル ($T = 53.4 \text{ mK}$)

パルス条件は $\Delta t_{1\text{st}} = 9 \mu\text{s}$, $\tau = 50 \mu\text{s}$, $\Delta t_{2\text{nd}} = 18 \mu\text{s}$, Repetition = 0.5 s 。パワーは黒線が $P = 2793 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ 、赤線が $P = 7666 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ 。

Co センターピークの位置が分かったので、8 T の時と同じパルス条件 ($\Delta t_{1st} = 100 \mu\text{s}$, $\tau = 450 \mu\text{s}$, $\Delta t_{2nd} = 200 \mu\text{s}$, $P = 919 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$) でセンターピーク強度の温度依存性測定を行おうとしたが、 $T = 53.5 \text{ mK}$ ではこの条件でエコーを観測できなかった。 τ を $300 \mu\text{s}$ まで短くし、さらにパワーを $P = 2958 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ まで上げることで図 4.44 の青線のようにスペクトルを得ることができた。このピーク強度は、8 T において $\tau = 450 \mu\text{s}$ 以外同条件のパルスで測定したセンターピーク (赤線) の $1/10$ 倍であった。

印加する静磁場の大きさを変えたことで何故ピーク強度が大きく変化したのかを考える。まず、静磁場が小さくなるとエネルギー準位間の差が縮まって、共鳴 2 準位間のスピン占有数差が変化する。実際にこの占有数差から求まるピーク強度の温度依存性を、図 4.44 の 2 つのセンターピーク周波数 (62.849 MHz (6 T) と 83.711 MHz (8 T)) それぞれの場合で計算して重ね合わせると図 4.45 のようになる。ピーク測定温度 $T = 53.5 \text{ mK}$ では、6 T での強度は 8 T の 0.76 倍となる (①)。

また、共鳴周波数の変化は核磁化の回転運動によるコイルの誘導起電力にも影響する。スピンエコーが起きるとき核磁化が共鳴周波数 f で回転するためにコイルに誘導起電力が発生し、その大きさは f に比例する。よって、この誘導起電力からは 6 T でのピーク強度は 8 T の $62.849/83.711 = 0.75$ 倍と計算される (②)。

上記①、②を合わせると、6 T でのピーク強度は 8 T の $0.76 \times 0.75 = 0.57$ 倍となるが、実際に観測された $1/10$ 倍と比べるとまだ大きい。

ここで、我々は後日、アテネーターに周波数特性があることに気付いた。実験時は $f = 83.716 \text{ MHz}$ でしかアテネーターの出力を調べていなかったため、 $f = 62.849 \text{ MHz}$ と 83.711 MHz でアテネーターの dB 値と出力電圧の関係を調べて比較した。その結果が図 4.46 であり、低パワー測定で用いていた 45dB 以上ではアテネーターの出力電圧は、62.849 MHz の時の方が 83.711 MHz の時よりも小さくなった。図 4.44 のピーク測定時のアテネーター値 49 dB で比較すると、62.849 MHz のパルスの電圧 V は 83.711 MHz の時の 0.55 倍となる。

サンプルに印加される振動磁場の振幅 H_1 がパルス電圧 V に比例するため、 V の違いが以下のようにピーク強度に影響する。

1. スピンの倒れる角度が H_1 に比例するため、ピーク強度は $\sin(\alpha H_1) = \sin(\alpha' V)$ (α, α' は比例定数) に比例する ③。
2. スピンの遷移確率 W が $H_1^2 (\propto V^2)$ に比例するため [3]、ピーク強度は V^2 に比例する ④。

③で出てくる \sin を $\sin(\alpha' V) \sim \alpha' V$ と粗く近似すると、両者を合わせてピーク強度は V^3 に比例し、電圧が 0.55 倍になることによって強度は 0.166 倍となる。これに①、②も合算すると、6 T でのピーク強度は 8 T の 0.094 倍となり $1/10$ 倍とほとんど同じになった。しかし、前述の通り 6 T でのピーク測定における τ は $300 \mu\text{s}$ であり、後述の T_2 測定の結果を元に、そのピーク強度を 8 T 測定と同じ $\tau = 450 \mu\text{s}$ での値に換算すると、6 T のピーク強度はさらに 0.5 倍になる (8 T ピークの 0.05 倍)。一方、低電圧領域では装置を立ち上げ直す度にアテネーターの出力電圧は 1 割程度変化し、この変動範囲のパルス電圧 0.9 倍をピーク強度に換算すると $0.9^3 = 0.729$ 倍となる。これを先ほど計算した 0.094 倍にかけると 0.069 倍となり、 T_2 補正後の値 (0.05 倍) に近い値になる。よって、図 4.44 の 2 つのピーク強度の違いは、静磁場が 6 T と 8 T の時とで共鳴周波数が異なること、及びパルス電圧が実際には 2 つの測定で異なり、6 T の方が半分程度の電圧で測定していたこと、の 2 つの要因によるものであると考えられる。これ以降、6 T での測定データにおいてパルスパワーの計算に使うパルス電圧は、図 4.46 の 6 T のデータを使う。

さて、ここまでパルスパワーの計算は、パルスの周波数が $\sim 80 \text{ MHz}$ 、 $\sim 60 \text{ MHz}$ のどちらの場合でも同じ式 (4.3) を用いていた。しかし、電磁波の吸収率 (誘電率 \cdot 磁化率の虚部) は周波数に比例するため、同じパワーのパルスを送信しても、サンプルの電子系に吸収されて発熱に変わるエネルギーは、 $\sim 60 \text{ MHz}$ の方が $\sim 80 \text{ MHz}$ よりも $3/4$ 倍小さくなる。これ以降、6 T の測定におけるパルスパワーは、式 (4.3) の値を $3/4$ 倍したものを使用する。これに従うと、図 4.44 の 6 T のピーク測定時のパルスパワーは $P = 936 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ となる。

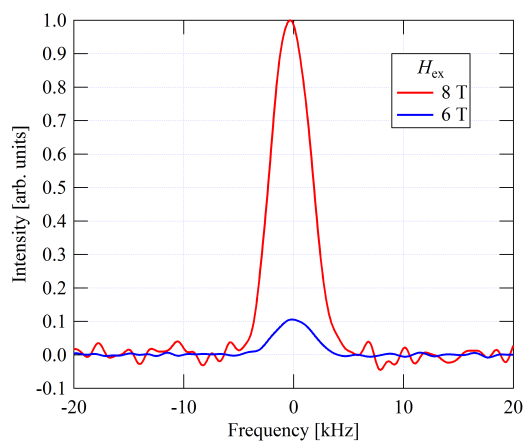


図 4.44 $H_{\text{ex}} \sim 6 \text{ T}$ と 8 T の ^{59}Co センターピークの比較 ($T = 53.5 \text{ mK}$)

$\Delta t_{1\text{st}} = 100 \mu\text{s}$, $\Delta t_{2\text{nd}} = 200 \mu\text{s}$ 。 τ は 6 T , 8 T それぞれで $300 \mu\text{s}$, $450 \mu\text{s}$ である。またパルスの周波数はそれぞれ 62.849 MHz , 83.711 MHz であり、横軸はパルス周波数を 0 にしている。パルスパワーは本文参照。

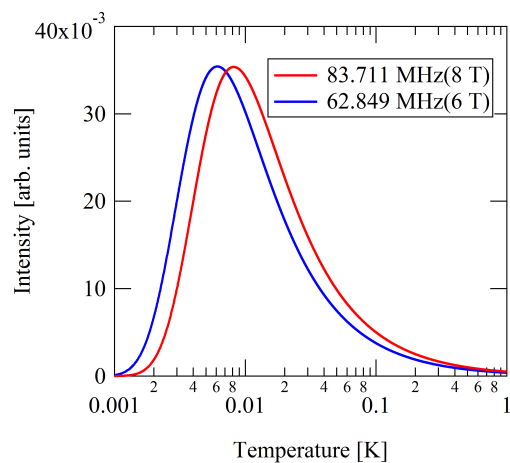


図 4.45 共鳴 2 準位間の占有数差から計算される ^{59}Co センターピーク強度の温度依存性

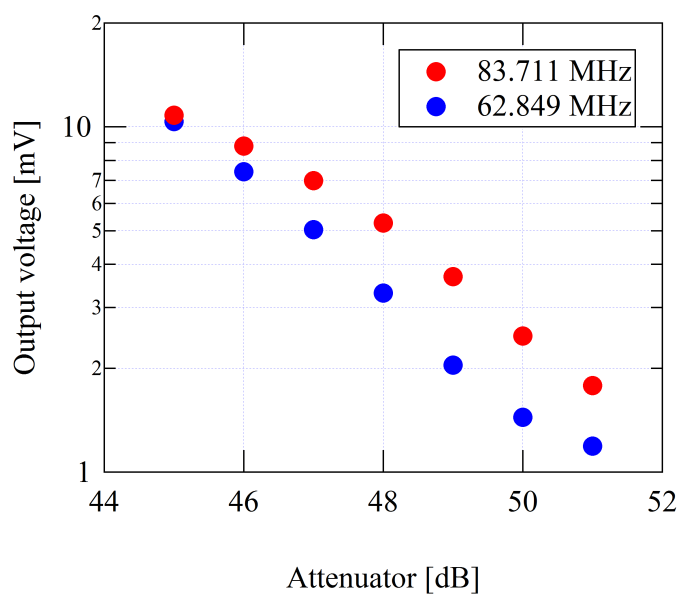


図 4.46 アテネーターの dB 値と出力電圧の関係

$P = 936 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ のパルスでは T_1 測定ができないほどピーク強度が小さいため、1 段階パワーが上の $P = 2450 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ のパルスで ^{59}Co センターピーク強度の温度依存性測定をして、発熱チェックすることにした。その結果が図 4.47(a) である。また、 T_2 補正のために測定したピーク強度の τ 依存性を (b) に、そこから得られた 6 T における ^{59}Co の $1/T_2$ の温度依存性を (c) にそれぞれ示す。 T_2 補正を行った後のピーク強度の温度依存性が理論曲線に一致したため、このパワーでは発熱を無視できると判断した。また、8 T 測定の時と同様に、 $1/T_2$ の温度依存性は 2 準位 $|m = \pm \frac{1}{2}\rangle$ の占有数の平均値の挙動に似ており、6 T の測定でも、共鳴する核スピンと同じ準位のスピンの T_2 緩和を起こすことが示唆された。

発熱を無視できるパルス条件が見つかったため、そのパルスで $1/T_1 T$ の温度依存性を測定した (図 4.47(d) の赤いプロット)。その結果、 $1/T_1 T$ は 8 T よりも上、先行研究 [4] の 6 T のデータより下に位置し、温度降下と共にわずかに上昇する挙動が観測された。先行研究と比べて低い値が測定されたのは、発熱の影響を先行研究よりも抑えられたからではないかと推測される。また、8 T のデータより高い値を示す点はこの先行研究と一致しており、8 T より 6 T の磁場下の方がスピン揺らぎが強くなっていることが示唆される。

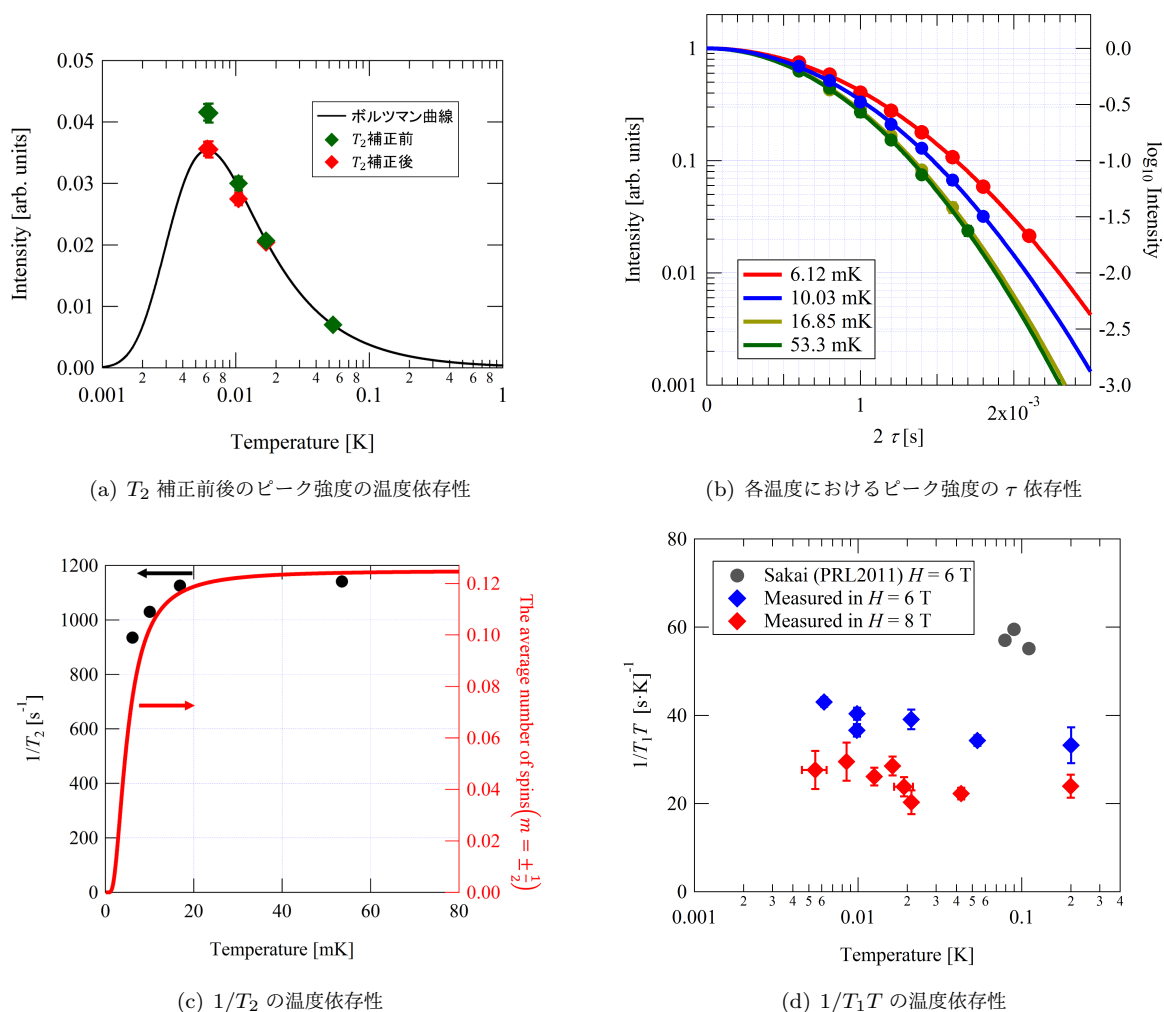


図 4.47 ^{59}Co のセンターピーク強度の温度依存性と T_2 測定

パルス条件は $\Delta t_{1\text{st}} = 100 \mu\text{s}$, $\Delta t_{2\text{nd}} = 200 \mu\text{s}$, $P = 2450 \text{ mV}^2 \cdot \mu\text{s}$ 。周波数は 62.849 MHz。(a) の測定での τ は $300 \mu\text{s}$ である。(b) の実線はフィッティング曲線であり、図 4.35(d) と同様に $1/T_{2(L)} = 0$ としてフィッティングを行った。その結果得られた $1/T_2$ の温度依存性が (c) のプロットである。この図の実線はセンターピーク周波数が 62.849 MHz の場合における ^{59}Co の 2 準位 $|m = \pm \frac{1}{2}\rangle$ 間のスピン数平均値の温度依存性を表している。(d) 赤いプロットが 6 T 磁場下で測定したデータである。緑色のプロットは 8 T 磁場下で測定したデータ (4.40)、灰色のプロットは先行研究 [4] の 6 T のデータである。

第 4 章の参考文献

- [1] 山田章悟 修士論文 (新領域創成科学研究科、山下研究室) (2017).
- [2] K. Kitagawa *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 024001 (2010).
- [3] 北岡良雄 「共鳴型磁気測定的基础と応用 高温超伝導物質からスピントロニクス, NMR へ」 (内田老鶴圃, 2014).
- [4] H. Sakai *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 137001 (2011).
- [5] T. Yamanaka *et al.*, *Phys. Rev. B* **92**, 241105 (2015).
- [6] S. Raymond and G. Lapertot *Phys. Rev. Lett.* **115**, 037001 (2015).
- [7] M. Yashima *et al.*, *Phys. Rev. B* **79**, 214528 (2009).
- [8] Y. Kohori *et al.*, *Phys. Rev. B* **64**, 134526 (2001).
- [9] F. L. Ning *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 086405 (2008).
- [10] Robin K. Harris *et al.*, *Pure Appl. Chem.* **73**, 11, 1975-1818 (2001).
- [11] Y. Kawasaki *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 2308 (2003).

第 5 章 結論、今後の展望

最後に本研究の結論を示す。本研究では、 c 軸磁場中の CeCoIn_5 に反強磁性相が存在するかどうか明らかにするために、核断熱消磁冷凍機を用いて超低温 NMR 測定を行った。

サンプルとクライオスタットの熱接触を改善することで、 c 軸方向 8 T 磁場中における ^{59}Co の T_1 の温度依存性を、先行研究で未到達の 5 mK という超低温領域まで追うことができた。また、NMR のスピンエコー強度の温度依存性を測定して T_2 補正を行うと理論曲線を再現し、発熱を抑えた測定ができていたことを確認できた。 T_2 の温度依存性は、中央遷移 ($1/2 \Leftrightarrow -1/2$) の 2 準位におけるスピン占有数平均の挙動によく似ており、共鳴する核スピンと同じエネルギー準位にいるスピンの T_2 緩和を起こすことが示唆された。

^{59}Co の T_1 の温度依存性には反強磁性転移で期待される異常は観測されなかった。このことから、20 mK 以下で観測された dHvA 振幅の温度変化は反強磁性以外の原因によるものか、もしくは結晶の対称性から Co サイトで見ることのできない反強磁性によるものと考えられる。後者において、 $Q = (1/2, 1/2, 1/2)$ のような In(2) サイトでモーメントが相殺されない秩序ベクトルの場合は In(2)-NMR 測定で反強磁性を検出できると期待されるが、In(2) サイトは T_2 が短いために発熱を抑えたパルス条件での測定が難しかった。

c 軸に印加する磁場を 6 T に下げて T_1 の温度依存性測定を行ったところ、先行研究 [1] と比べて $1/T_1 T$ が明らかに低くなった。

今後の展望としては、

1. NMR の信号強度の改善による In(2) サイトの測定
2. 相転移に敏感な比熱や熱膨張率の測定
3. 磁気抵抗の変化の測定

によって、dHvA 振動の異常が本当に反強磁性転移によるものであるのかを明らかにすることや、 c 軸方向の上部臨界磁場 H_{c2} に近い 5 T での T_1 測定を行うことによって、先行研究 [1] で見られた 5 T 磁場中における低温での $1/T_1 T$ の増大が本当に QCP によるものなのかを明らかにすること等が挙げられる。

第 5 章の参考文献

- [1] H. Sakai *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 137001 (2011).

謝辞

本研究は多くの方々の支えによって行うことができました。

指導教官である山下准教授は大変興味深い本研究テーマを与えて下さり、実験装置や研究方針、結果の整理や考察、そして学会発表に至るまで細やかな指導をして下さいました。貴重な経験を積ませていただいたこと、また、よく発生した冷凍機のトラブルに速やかに対処して、実験続行のために尽力して下さいましたことに心から感謝しています。

下澤雅明助教授、杉井かおり特任研究員には、研究発表の準備などの研究生生活や日常生活に関して様々な指導やご助言をしていただいたことに深く感謝しています。

共同研究者である大阪府立大学の穴戸寛明准教授には、本研究に必要な良質な試料を提供していただき心から感謝しています。

NMR 測定装置を貸し出してくださった瀧川研究室の皆様には大変お世話になりました。特に武田晃氏、谷口貴紀氏には、長きに渡り NMR 実験について指導して下さいしたこと、疑問に対して丁寧に答えて下さったことに大変感謝しています。

私が入学する前から CeCoIn_5 の NMR 測定に携わり、研究について様々なご指導を下された研究室の先輩の山田章悟氏にも深く感謝しております。同期の近藤潤氏とは 2 年間苦楽を共に研究に励み、切磋琢磨することが出来ました。この一年間共に研究に励んだ修士 1 年生の赤澤仁寿氏、土岐勇人氏にも深く感謝しております。

最後に、長い学生生活を支え続けてくれた家族に感謝の意を表します。本当にありがとうございました。