

超伝導体 Sr_2RuO_4 の Ru NMR, NQR による研究阪大基礎工, 京大理^A, 広大理^B石田憲二, 北岡良雄, 朝山邦輔, 西崎修司^A, 池田伸一^A, 前野悦輝^A,吉田宏二^B, 藤田敏三^B

超伝導体 Sr_2RuO_4 は La 系銅酸化物超伝導体と同じ結晶構造 (K_2NiF_4 型) を持つ非銅系酸化物であり唯一超伝導 ($T_c \sim 1\text{K}$) を示す物質である。[1] Sr_2RuO_4 の超伝導特性や常伝導状態の磁気励起を高温超伝導体と比べることにより高温超伝導体のメカニズムに何らかの情報が得られるものと期待し研究を始めたが、最近ではこの物質自身非常に興味深い性質を持っていることがわかってきた。 Sr_2RuO_4 の T_c は $\sim 1\text{K}$ と高温超伝導体に比べ極めて低い、比熱の γ は $39\text{mJ/K}^2\text{mol}$ とかなり大きくバンド計算から期待される値の 4 倍の値であること、また電気抵抗が 30K 以下の温度域で T^2 の振る舞いをすることから電子相関が強い系と考えられる。この物質のフェルミ面に関しては、de Haas-van Alphen 効果の実験 [2] がなされておりバンド計算 [3] から期待される 2 次元的なフェルミ面とよい一致を見ている。これに反し角度分解光電子分光からはフェルミ面近傍に酸化物高温超伝導体で見られたような van Hove singularity の存在が示唆されているが、この結果は de Haas-van Alphen 効果の実験とは一致しない結果となっており、今後解決されるべき問題である。[4]

我々はこの物質において Ru 核の磁気共鳴を行い、 RuO_2 面の Ru サイトの磁気励起及び超伝導状態の対の対称性を調べている。超伝導状態の実験は、今まで比熱の測定以外なされておらずこの超伝導状態の性質についてはあまり調べられていなかった。今回 4.2K 以下の低温の T_1 の測定から得られた興味深い超伝導状態の性質を中心に報告する。

図 1 に単結晶 Sr_2RuO_4 ($T_c \sim 0.7\text{K}$) で得られた、結晶の c 軸が磁場と垂直 ($c \perp H$) と平行 ($c \parallel H$) の RuNMR スペクトルを示す。図に見るように単結晶特有の各遷移がきれいに分裂しているスペクトルが得られ、この単結晶は試料の不整等の少ない良質な試料であることがわかる。Ru には核スピンを持つ 2 つの同位体 (両者とも $I = 5/2$) が存在する。[5] (^{99}Ru : 存在比 12.7%, $\gamma_n = 1.96(\text{MHz/T})$, ^{101}Ru : 17.1% and $\gamma_n = 2.19(\text{MHz/T})$) 異なる四重極モーメント Q のため 2 つの同位体では電気四重極周波数 ν_Q は異なっている。スペクトルの解析より ^{101}Ru での ν_Q は 3.29MHz と見積もられ、実際ゼロ磁場下で 3.275 、 6.575MHz に RuNQR の信号を観測した。

Knight Shift は 1.3 から 4.2K の温度範囲において温度によらず一定値 $K_{iso} = -2.98(\%)$, $K_{aniso} = -0.23(\%)$ を取り、 K_{iso} が支配的であつ負の値を取ることでより超微細相互作用は Ru の $4d$ 電子による内殻分極による寄与が支配的であることがわかった。Knight Shift と超微細結合定数を用いて測定の帯磁率をスピンによる寄与と軌道 (Van-Vleck 帯磁率) による寄与とに分けることを行った。一般に観測される Knight Shift はスピンによる寄与 (K_s) と軌道による寄与 (K_{orb}) から構成され、それぞれは以下のように超微細結合定数をとおしてスピン帯磁率 (χ_s) と Van Vleck 帯磁率 (χ_{orb}) と結び付いている。

$$K_{obs} = K_s + K_{orb} = (H_{cp}/N_A\mu_B)\chi_s + (H_{orb}/N_A\mu_B)\chi_{orb},$$

$$\chi_{obs} = \chi_s + \chi_{orb}$$

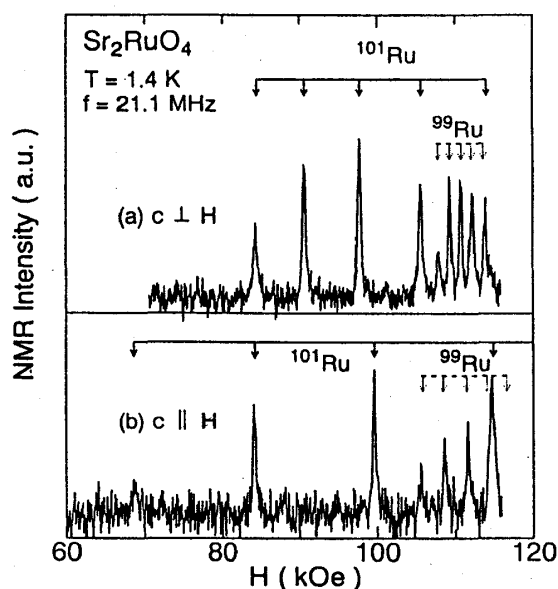


図 1: 単結晶 Sr_2RuO_4 の RuNMR スペクトル (a) $c \perp H$, (b) $c \parallel H$

ここで軌道による超微細結合定数 (H_{orb}) は Hartree-Fock の計算値 [6] 及び結晶中での減少率を考慮した $+380(k\text{Oe}/\mu_B)$ を用いた。ここで問題となるのが内殻偏極の効果による超微細結合定数 (H_{cp}) であるが、私の知る範囲では常磁性状態で Ru 核の $K - \chi$ plot はなされておらず、実験から常磁性状態の H_{cp} は求められていない。今回 Ru サイトから見て、 Sr_2RuO_4 と同じ 8 面体構造を持つ SrRuO_3 (強磁性転移温度 $T_c \sim 160\text{K}$) の強磁性状態でのゼロ磁場 NMR を観測し、[7] その結果得られた $H_{cp} \sim -300(k\text{Oe}/\mu_B)$ の値を用いた。実験値 $\chi_{obs} \sim 9.13 \times 10^{-4}(\text{emu/mol})$ 、 $K_{obs} = -2.98(\%)$ を用いて見積もられたスピン帯磁率は $\chi_s \sim 7.6 \times 10^{-4}(\text{emu/mol})$ であり、バンド計算から見積もられる帯磁率 $\chi_{band} = 1.4 \times 10^{-4}(\text{emu/mol})$ より 5.4 倍程度増大されていることがわかった。この結果は Sr_2RuO_4 の常伝導の状態は $q = 0$ の成分が増大されている exchange enhancement paramagnet であることを示している。これは Sr_2RuO_4 は強磁性近傍の状態であると考えられ、反強磁性秩序と接している高温超伝導体とは大きく異なる。

4.2K から 100mK の温度範囲において緩和率 $1/T_1$ を測定した。 T_1 の測定も超伝導性を損なわないために、単結晶を用いて行った。[8] 図 2 に $1/T_1$ の温度依存性を示す。常伝導状態の 1.3K 以上は NMR によって、1.3K から低温はゼロ磁場下の NQR によって T_1 は測定された。

常伝導の緩和率は通常の金属に見られるコリンハ則に従っている。これは温度が下がるにつれ反強磁性ゆらぎの増大のため $1/T_1 T \sim 1/(T + \theta)$ の温度依存性を示す高温超伝導体の場合と異なる。[9]

低温の T_1 の測定は単結晶や conductivity のよい試料の場合、RF pulse による heat up の効果が大きいため信頼できるデータを取ることは難しい。そのため今回 $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ の遷移 (3.275MHz) と $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ の遷移 (6.575MHz) の異なる周波数を用いて測定した。0.5K 以下の低温ではそれぞれの周波数に対し同じ T_1 が得られたので低温の T_1 は信頼性は

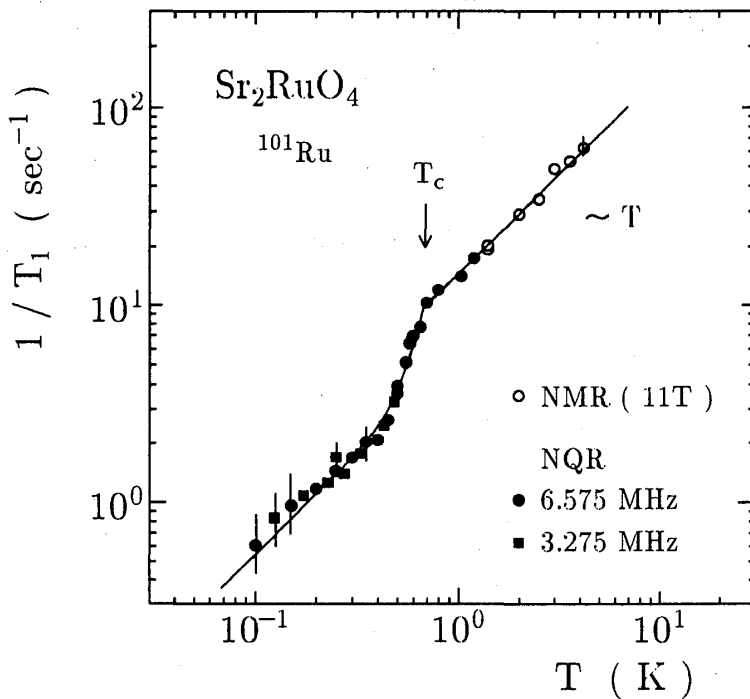


図 2: ^{101}Ru の $1/T_1$ の温度依存性。超伝導状態の実線は残留状態密度を考慮した異方的超伝導ギャップのモデル ($\Delta(\theta) = \Delta_0 \cos(\theta)$ in cylindrical Fermi surface, $2\Delta_0/k_B T_c = 7$, $N_{res}/N_0=0.62$) での計算曲線

あると思っている。超伝導状態においては、 T_c 直下に s 波超伝導に見られるエンハンスメントはなく急激に減少し、0.4 から 0.1K の温度領域の間 $T_1 T$ = 一定的な温度依存性が見られる。 $1/T_1$ から見積もられる残留状態密度 $N_{res}/N_0 (= \sqrt{(1/T_1 T)_s / (1/T_1 T)_n})$ は ~ 0.62 であり、比熱から見積もられる値 $\gamma_0/\gamma_N \sim 0.67$ とほぼ同じ値である。[10]

一般に超伝導状態の $1/T_1 T (=R_s)$ は常伝導状態の $1/T_1 T (=R_n)$ に比べ

$$\frac{R_s}{R_n} = \int dE f(E) [1 - f(E)] [N_s^2(E) + M_s^2(E)],$$

のように表される。[12] ここで、

$$N_s(E) = N_n \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}}$$

$$M_s(E) = N_n \frac{\Delta}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}}$$

である。 M_s はコヒーレンス効果のため現れる異常状態密度である。 s 波超伝導ではエネルギーギャップは等方的である。 M_s が存在することと N_s , M_s がともに $E \sim \Delta$ で発散するために $1/T_1$ は超伝導転移温度 T_c 直下でいったん増大し (Hebel-Slichter ピーク)、そののち低温で指数関数的に減少する。 s 波超伝導体においても不純物等による対破壊の効果が大きいときには T_c 直下にエンハンスメントが見られないこともあるが、その場合 T_c 以下の $1/T_1$ の減少も緩やかになるが、 $0.5T_c$ 以下ではやはり指数関数的に減少する。[11]

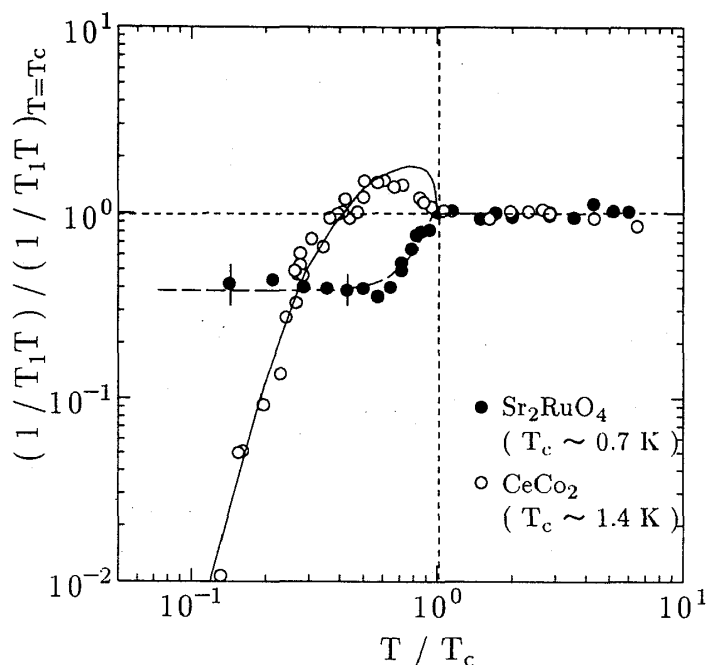


図 3: Sr_2RuO_4 と CeCo_2 の R_s/R_n 。 CeCo_2 の超伝導状態の曲線は s -波超伝導 ($2\Delta/k_B T_c = 2.26$) の計算曲線。

図 3 に Sr_2RuO_4 の R_s/R_n の振舞いを、 s -波超伝導体と考えられる CeCo_2 ($T_c \sim 1.4\text{K}$) と比較している。図からわかるように Sr_2RuO_4 の超伝導状態の振舞いは s -波超伝導体のものとは質的に異なっているように見える。このように T_c 以下急激に減少しその後 $T_1 T = \text{一定}$ に従う $1/T_1$ の温度依存性は s -波超伝導の枠内では説明できず、むしろ T_c 直下の急激な減少は、 p -、 d -波超伝導に代表される異方的超伝導で理解され则认为られる。これは異方的超伝導の場合、 $M_s = 0$ と $E \sim \Delta$ での N_s の発散が小さいために T_c 直下 $1/T_1$ は急激に減少する。この振舞いは異方的超伝導が実現していると考えられている高温超伝導体や重い電子超伝導体において見られている。また異方的超伝導体の場合超伝導ギャップ内に状態を持つため少量の不純物や結晶の不整のため残留状態密度が生じやすく観測された低温の $T_1 T = \text{一定}$ の温度依存性を説明するように思われる。 Sr_2RuO_4 の超伝導状態の $1/T_1$ は、図 2、3 に示すように銅酸化物超伝導体の時に用いたギャップレスの効果を検討した異方的超伝導ギャップのモデル ($\Delta(\theta) = \Delta_0 \cos(\theta)$ in 2-D Fermi surface) で、再現することができる。 $(2\Delta_0/k_B T_c = 7, N_{res}/N_0 = 0.62)$ ここで問題となるのが残留状態密度の起源である。 s -波超伝導体では対破壊を起こさないと考えられる、スピン散乱を伴わない非磁性不純物が、異方的超伝導体の場合大きく対破壊を起こし、僅かの濃度で残留状態密度が生じることがよく知られている。この場合 T_c の下がりと残留状態密度は、不純物による散乱率を通して結び付いており両者の関係は理論的に求められている。[13] 今この議論を我々の試料 ($T_c = 0.7\text{K}$, $N_{res}/N_0 \sim 0.62$) にあてはめてみるならば不純物を含んでいないと考えられる試料の T_c は $\sim 1.5\text{K}$ である。ところが最近の良質な試料 $T_c \sim 1.2\text{K}$ においてもいぜん 50% 以上の残留状態密度が存在しており残留状態密度と T_c については理論から示唆されているような関係は見られていない。[14] また図 1 に示したように RuNMR スペクトルが非

常にきれいなことや、de Haas-van Alphen 効果の実験から mean free path は $l \sim 1000 \text{ \AA}$ 以上と見積もられることから、この結晶は clean limit 状態にあると考えられる。この事は実験で観測された残留状態密度は、結晶の不整や不純物によって生じたとは考えにくく、むしろこの超伝導の持つ本質的な性質である可能性がある。理論の立場からこの大きな残留状態密度の起源は、この超伝導状態が non-unitary 状態にあることにより引き起こされているという指摘もある。[15, 16] この場合本質的に残留状態密度は常伝導状態の半分存在する。現段階ではこの大きな残留状態密度の起源について結論を出すに至っていないが、今後明らかにするためにも高い T_c を持つ試料の、低温での物理量の測定は不可欠である。

以上述べてきたように、大きな残留状態密度の起源について問題は残されているが、 Sr_2RuO_4 においても重い電子系や銅酸化物超伝導で見られた異方的超伝導が実現している可能性は非常に高いと考えられる。今後 $q = 0$ の強磁性的ゆらぎや2次元のフェルミ面の構造が、異方的超伝導の出現にどのように関係しているのか明らかにしていきたい。

本稿にあたり日頃より議論頂いている、三宅教授、成清氏、大西氏に感謝致します。また京大の吉村氏、木山氏には有益な議論を頂きました。最後に本実験にあたり藤氏、椋田氏には実験面でお世話になりました。各氏に感謝致します。

参考文献

- [1] Y.Maeno, H.Hashimoto, K.Yoshida, S.Nishizaki, T.Fujita, J.G.Bednorz and F.Lichtenberg. *Nature* **372**, 532 (1994) .
- [2] A.P.Mackenzie, S.R.Julian, A.J.Diver, G.J.MaMullan, M.P.Ray, G.G.Lonzarich, Y.Maeno, S.Nishizaki and T.Fujita, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3786 (1996) .
- [3] T.Oguchi. *Phys. Rev.* **51**, 1385 (1995).
- [4] M.Schmidt et al., *Phys. Rev. B* **53**, R14761 (1996) .
D.H.Lu et al, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4845 (1996).
T.Yokoya et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3009 (1996), T.Yokoya et al., *Phys. Rev.B* **53**, 8151 (1996).
- [5] A.Burgstaller *et al.*. *Hyperfine Interaction* **80**, 1015 (1993).
- [6] A.J.Freemann and R.E.Watson, *Magnetism, Vol.II A* (Eds. G.T.Rado and H.Suhl), p.167. Academic Press.
- [7] H.Mukuda et al.: unpublished
- [8] K.Yoshida, Y.Maeno, S.Nishizaki and T.Fujita, *Physica C* **263**, 519(1996).
- [9] Y.Kitaoka *et al.*. *Physica C* **170**, 189 (1990).
T.Imai *et al.*. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1002 (1993).

- [10] S. Nishizaki and Y. Maeno, private communication
- [11] S. Ohsugi, Y. Kitaoka, M. Kyogaku, K. Ishida, K. Asayama and T. Ohtani, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 3054 (1992).
- [12] D.E. MacLaughlin, Solid State Phys. **31**, 1 (1976).
- [13] K. Miyake, private communication
T. Hotta, private communication.
Y. Kitaoka, K. Ishida and K. Asayama, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 2052 (1994).
- [14] Y. Maeno et al., *Proc. Int. Conf. on MOS' 96*, to be published.
- [15] M. Sigrist and M. E. Zhitomirsky, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 3452 (1996).
- [16] K. Machida, M. Ozaki and T. Ohmi, J. Phys. Soc. Jpn **65**, 3720 (1996).