

高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の NMR による 超伝導状態の研究

大阪大学基礎工学部物性物理工

石田憲二

1 はじめに

酸化物超伝導体が発見され 9 年が過ぎ、この超伝導の基礎及び応用に関する膨大な研究がなされてきた。基礎研究における最終目標である超伝導の発現機構については未だに統一の見解は得られていないが、かなり具体的なモデルが提唱され実際に超伝導転移温度も計算されるようになった。私が所属している研究室（朝山研究室）は、高温超伝導の発見以来その常伝導、超伝導状態を NMR（核磁気共鳴）、NQR（核四重極共鳴）を用いて調べている。原子核をプローブとした共鳴現象である NMR は、他の巨視的研究手段（磁化率、電気抵抗、比熱等の測定）と異なり、固体を構成する原子位置における微視的情報を得ることができるという利点がある。酸化物高温超伝導体の場合、超伝導の発現に本質的な役割を担っている CuO_2 面の Cu と O のサイトの局所位置での電子状態の情報を得ることができる。NMR において測定の対象となるのはナイトシフト (K)、核スピン格子緩和時間 (T_1) スピンスピン緩和時間 (T_2)、NQR 周波数 (ν_Q)、原子核位置での内部磁場 (ΔH) 等である。

高温超伝導体が発見された当初よりたくさんの NMR の研究がなされた。それらの中でも、滝川らによる銅と酸素の NMR の実験や [1]、Pennington and Slichter [2]、伊藤と安岡 [3] による銅の T_2 の実験及び解析、Alloul らによる Y の NMR [4]、Imai and Slichter による高温での銅の緩和率の測定 [5]、等優れた実験がなされ、NMR による実験の有用性は周知の事実となった。しかしそれらの研究は主に常伝導状態に対して行われていたが、それに比べ超伝導状態はそれほど調べられなかった。これは比較的良好と考えられる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ でさえ、不純物の影響等により 20K 以下の低温で磁化の回復曲線が曲がるため単一の緩和時間が決められないことに起因すると考えられる [6]。

我々はこの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ におけるナイトシフトと緩和時間の不純物にたいする影響を、高温超伝導発見当初より行っている。一見もともと不純物が入っていると考えられる試料の不純物効果などナンセンスと思われるが、我々は不純物に対する影響を調べれば逆に不純物のない時のナイトシフトと T_1 の振る舞いを予想することができると考えたからである。

超伝導状態のナイトシフトと緩和時間から、超伝導クーパー対の対称性等の重要な情報を得ることができる。たとえば BCS 超伝導は対をつくる電子が同一場所にきても引力が働くというもので s 波超伝導である。また電子相関が強くて電子が同じ場所にきたとき強い斥力が働く場合お互い避けあうように対関数が p 波 (triplet) や d 波 (singlet) の方が安定になると考えられる。このようにクーパー対の対称性を知ることは超伝導機構解明のために重要な手がかりを与える。

まず通常のBCS超伝導体にみられるナイトシフト、 T_1 の振る舞いを述べ、その後高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のナイトシフト T_1 がBCS超伝導とどのように異なるのかを説明する。

2 超伝導状態のナイトシフト T_1 の振る舞い

NMR, NQR による超伝導状態の研究は古くからなされており、Hebel-Slichter による Al の T_1 の測定はBCS理論の基礎づけに重要な役割を果たしたのは有名である [7]。ナイトシフトは、外部磁場 H による伝導電子系のスピン分極で、原子核位置に現れる余分の磁場を ΔH とすると、

$$K = \frac{\Delta H}{H}$$

で定義される。 χ_s, χ_{vv} を電子のスピン及び軌道 (Van Vleck) 帯磁率、 A, B をそれぞれの超微細結合定数とすると、

$$K = A \chi_s + B \chi_{vv}$$

とかける。ナイトシフトの測定から原子核位置での微視的帯磁率がわかる。超伝導状態のナイトシフトの測定はスピン帯磁率 χ_s の情報を得る唯一の方法である。通常の帯磁率の測定では、超伝導の反磁性磁化のため χ_s を測定する事は出来ないが、超伝導混合状態のNMR測定では、外部磁場が侵入した領域のうち超伝導のコヒーレンスが保持されている領域 ($\lambda > r > \xi$) の原子核は、超伝導のクーパー対の形成に伴いスピン帯磁率の減少が観測される。Al のナイトシフトの実験結果 [8] は Yosida によって計算されたBCS理論から予想される結果とよい一致を見ている [9] (図1参照)。

核スピン-格子緩和時間 T_1 は、核スピン系がそれを取り囲む電子系とのエネルギーのやり取りを通じて熱平衡状態へ緩和していく時間である。その温度変化は、常伝導、超伝導状態における低エネルギー励起における情報を与える。金属の場合緩和率 ($1/T_1$) は、伝導電子スピン (s) と原子核スピン (I) の相互作用 $A \mathbf{I} \cdot \mathbf{s}$ を通じて

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{\pi}{\hbar} \int A^2 N(E) f(E) \{1 - f(E)\} dE \\ &= \frac{\pi}{\hbar} A^2 N(E_F) k_B T \end{aligned}$$

と表される。ここで N は伝導電子の状態密度、 $f(E_F)$ はフェルミ分布関数である。コリンハ則と呼ばれる $T_1 T = \text{Const.}$ は広く金属一般において成り立つ。超伝導状態では、クーパー対の形成によるコヒーレンス効果、フェルミ面でのエネルギーギャップの出現のため、 $1/T_1$ は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\pi}{\hbar} \int A^2 \{N_s^2(E) + M_s^2(E)\} f(E) \{1 - f(E)\} dE$$

とあらわされる。ここで、

$$\begin{aligned} N_s(E) &= N_n \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \\ M_s(E) &= N_n \frac{\Delta}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \end{aligned}$$

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。BCS 超伝導態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 T_1 は図2のように超伝導転移温度 T_c 直下でいったん減少し (Hebel-Slichter ピーク)、そののち低温で指数関数的に長くなっていく [10]。その温度依存性からエネルギーギャップの大きさが得られる。このように NMR から測定されるナイトシフト T_1 は、超伝導ギャップを反映した物理量である。酸化物高温超伝導体についても世界各国で精力的に研究が繰り広げられ、超伝導状態のナイトシフト T_1 については以下の統一的结果が得られた。

3 酸化物高温超伝導体の超伝導状態のナイトシフト、 T_1

酸化物超伝導体の中で比較的良好な試料が得やすく、初期の段階で発見され研究が集中した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO_7) ($T_c=92\text{K}$) の結果を例にとって説明する。またこの試料には、常伝導状態に多くの酸化物超伝導体にみられるスピンギャップ的振る舞いがみられず、銅の反強磁性相関が T_c 直上まで成長する試料として理解されている。この試料の CuO_2 面のナイトシフト、 T_1 の振る舞いは、

1) YBCO_7 の ^{63}Cu [11], ^{17}O [12], Y [4] 核のナイトシフトは、常伝導状態では温度変化せずパウリ常磁性的であるが、 T_c 以下では ^{63}Cu , ^{17}O のナイトシフトは急激に減少する [1, 11]。低温でのナイトシフトを $K_s=0$ とし軌道による寄与のみと仮定した場合ナイトシフトの温度変化は、エネルギーギャップが大きいものの通常の BCS 理論 (s 波) で説明可能であるという結果が得られた [13, 14] (図3 参照)。

2) 常伝導状態の Cu の緩和率はコリンハ則に従わず反強磁性相関のため大きく増強されている。その温度変化は反強磁性相関が低温につれ増強する事に対応して $1/T_1T$ はキュリーワイス的な温度変化をする [6]。 ^{17}O , ^{89}Y 核では反強磁性ゆらぎが打ち消されるため、 ^{63}Cu とは対象的に $T_1T = \text{Const.}$ のコリンハ則にしたがう [4, 15]。ところが超伝導状態はすべてのサイトで BCS 超伝導体 (s 波) でみられた Hebel-Slichter ピークは見られず、 T_c 以下急激に減少する。低温では指数関数に従わず 50K から 20K の間 T^3 に近い温度変化をする。緩和時間の T^3 の温度依存性は、重い電子系超伝導体にみられた振る舞いであり [16] 非 s 波超伝導を示唆するものと考えられている (図4 参照)。

このように T_1 とナイトシフトの振る舞いは一見矛盾する結果が報告された。高温超伝導体の発見当初磁場侵入長 [17] やトンネル分光 [18] の実験のほとんどが s 波モデルと一致すると報告され、ナイトシフトの結果と併せて酸化物超伝導体は、フェルミ面で等方的なエネルギーギャップを持つ s 波超伝導体と考えられていた。従って、特異な $1/T_1$ の温度依存性は s 波の立場に立って理解しようと試みられた [19]。事実、 T_c 直下のピークは格子振動やスピンのゆらぎによって準粒子の寿命が短くなることに起因するエネルギーのぼやけによって消失されることは知られている。図4に大杉らによってなされたシェブレル相化合物超伝導体の $1/T_1$ の温度依存性も載せている [20]。 T_c の低い $\text{Sn}_{1.1}\text{Mo}_6\text{Se}_{7.5}$ では T_c 直下に s 波超伝導の特徴である、 $1/T_1$ の増大 (エンハンスメント) がみられるが、 T_c の高い $\text{TlMo}_6\text{Se}_{7.5}$ ($T_c=12.2\text{K}$) は、強い電子-格子相互作用のためにエンハンスメントは消えている。ところが両試料ともに $0.8T_c$ 以下では指数関数的に減少する。このように、 T_c 直下

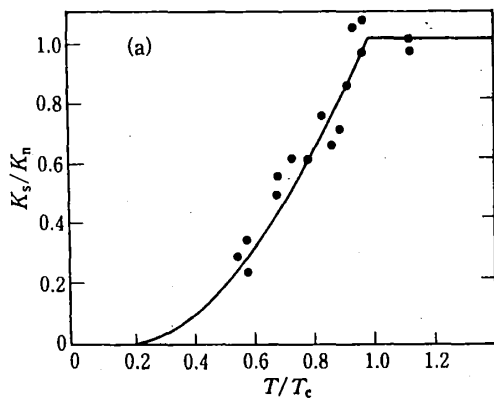


図 1: 金属 Al のシフト。($T = T_c$ で規格化されている。)

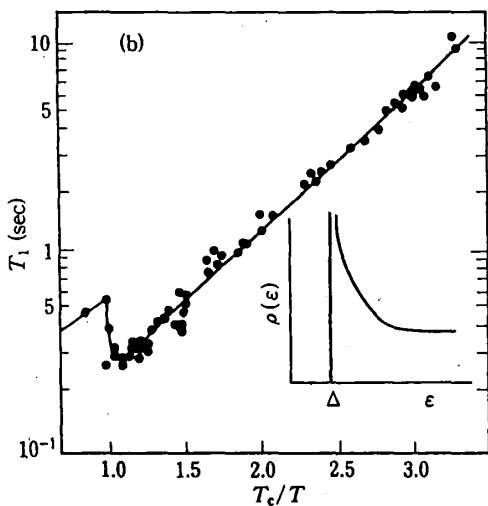


図 2: 金属 Al の T_1 の温度依存性

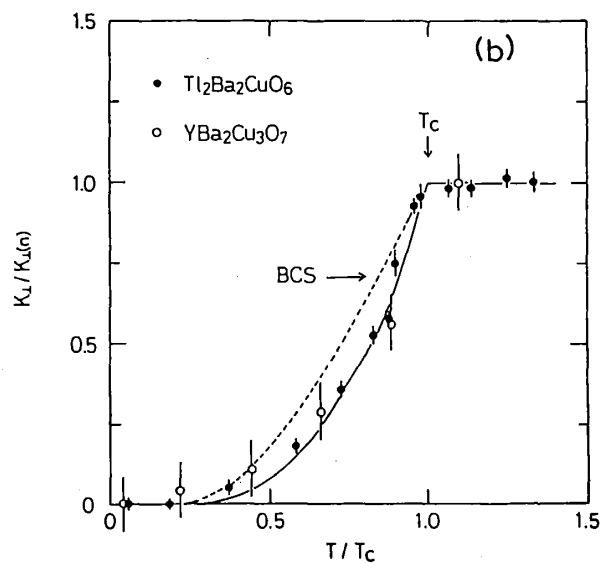


図 3: $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ ($T_c=72\text{K}$)[14] と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($T_c=92\text{K}$)[13] のスピン帯磁率の温度変化。点線と実線は、BCS 理論でそれぞれ $2\Delta/k_B T_c=3.5$ と 4.5 として計算された曲線。

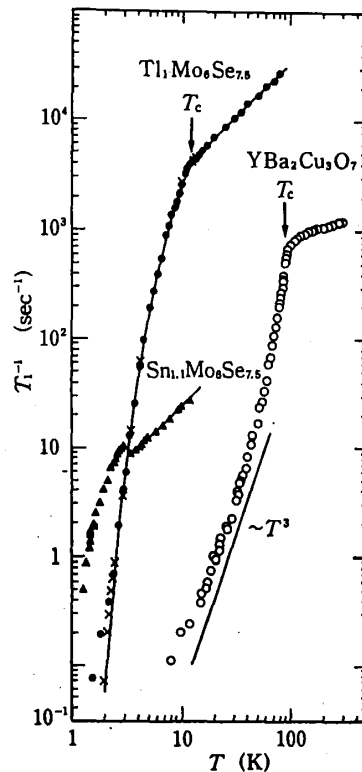


図 4: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の Cu と、 $\text{TlMo}_6\text{Se}_{7.5}$ 、 $\text{Sn}_{1.1}\text{Mo}_6\text{Se}_{7.5}$ の Tl と Sn の $1/T_1$

のエネルギーのぼやけによりエンハンスメントが消失することがあっても等方的なエネルギーギャップを持つ限り指数関数的な減少は観測されるはずである。高温超伝導体の緩和時間は図4をみてもわかるようにs波超伝導体の振る舞いとは質的に異なると考えられる。

むしろ超伝導状態のナイトシフトと $1/T_1$ の不一致は以下に述べる不純物の効果を考慮すればd波超伝導のモデルで無理なく理解できると考えられる。

4 YBa₂Cu₃O₇の不純物効果 [21]

Cu サイトの遷移金属置換の内 Zn と Ni は YBCO₇ の CuO₂ 面に置換されると考えられる。Zn は非磁性であるにも関わらず T_c の減少率は最も大きく、Zn による超伝導の抑制は高温超伝導体発見当初より問題となっていた (図5 参照)。帯磁率の測定より、Zn のドーピングに伴いキュリーワイス的振る舞いがみられること [22]、YNMR の線幅が温度変化することより [23]、Zn によって局在モーメントが誘発されその局在モーメントが対破壊を起こしているという考えもあった [22, 23]。しかし非磁性不純物によって誘起された局在モーメントによる対破壊の効果は小さいことは最近の研究より明らかになり [24]、また YBCO₇ の Zn ドーピングの場合、磁化率のキュリー項は試料作成依存性がありキュリーワイス則に従わない試料でも T_c の減少率が変わらないことより、帯磁率にみられるキュリー項と T_c とは関係はなく本質的に Zn 置換が T_c を下げていると考えられる。図6は、YBa₂(Cu_{1-x}Zn_x)₃O₇ の $x=0, 0.01, 0.02$ の試料についての⁶³Cu の c 軸垂直のナイトシフト (K_{ab}) の温度変化である。 T_c 以上では、Zn 濃度に関係なくシフトは一定であるが、4.2K での残留シフトは Zn 濃度の増加にともない増えている。軌道によるシフトで支配されている、c 軸平行のナイトシフトは Zn 濃度によって変化しないことよりシフトの軌道成分は Zn 濃度により変化しないものと考えられる。従って、Zn 置換によって増加した残留シフトはスピン帯磁率によるものと考えられる。これは以下に述べる $1/T_1$ の結果からも示される。図7は $x=0.01, 0.02$ の $1/T_1$ の温度依存性を示す。測定は CuNQR で行われている。Zn 置換によって recovery curve は曲がり T_1 は分布する。 T_c 以上では最も短い成分は Zn を加えていないものと同じであり、長い成分は $T_1 T = \text{Const.}$ で Zn 濃度が増えるにつれ長い成分の割合が多くなる。この結果から、短い成分はドーピングした Zn から遠く Zn の影響を受けていないサイト、長い成分は Zn に近く Zn の影響を受け Cu のゆらぎが抑制されたサイトの T_1 を示していると考えられる。 T_c 以下ではこの長短 T_1 の示すサイトは逆転する。これは、Zn から遠いサイトの方が超伝導性がよく T_1 も長くなっているのが自然であるし、実験からも図8に示すように T_c 以下 44K で一旦曲がり小さくなり低温で曲がりの成分の割合が逆転することからもわかる。 T_c 以下十分低温では図7に見るように長短どちらの成分とも $T_1 T = \text{Const.}$ を示す。図9は⁶³Cu の緩和曲線を示すが、横軸は $t \cdot T$ でプロットしている。recovery curve が、図のように 1.4 から 20K までの広い範囲で一つの曲線に乗ることは、分布した T_1 のすべての成分がこの温度範囲で $T_1 T = \text{Const.}$ になっていることを意味する。この T_1 の測定はゼロ磁場下で行われているため磁束による影響を考えなくてもよく、この低温での $T_1 T = \text{Const.}$ は超伝導ギャップ内のフェルミエネルギー近傍に有限の状態密度が現れたことを意味する。図10に、Zn の濃度を低濃度の領域で細かく変えていったときの、Zn か

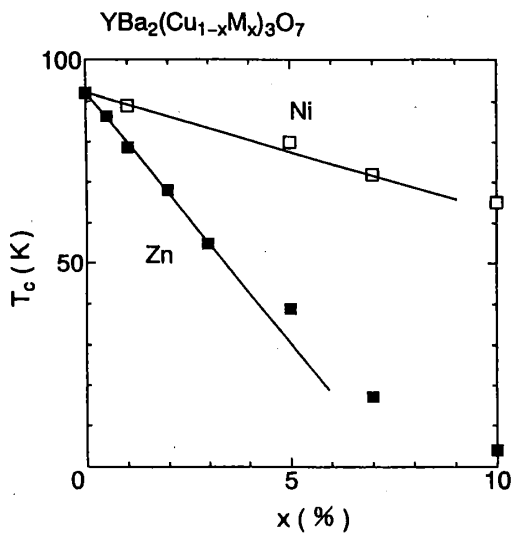


図 5: $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Ni}$) の T_c の濃度依存性

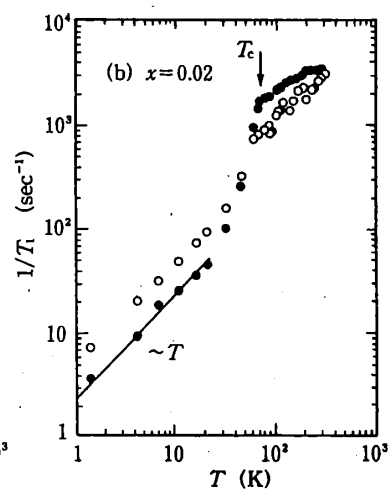
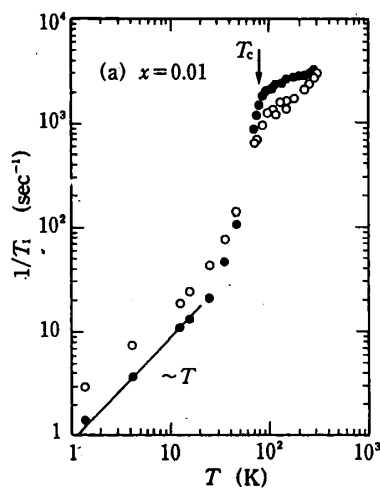


図 7: $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$ の $1/T_1$ の温度依存性

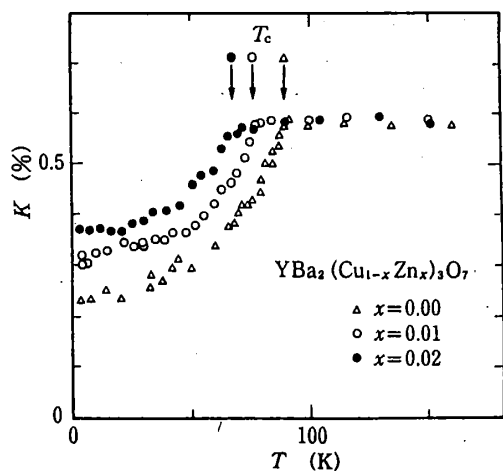


図 6: $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$ の K_{ab} の温度依存性

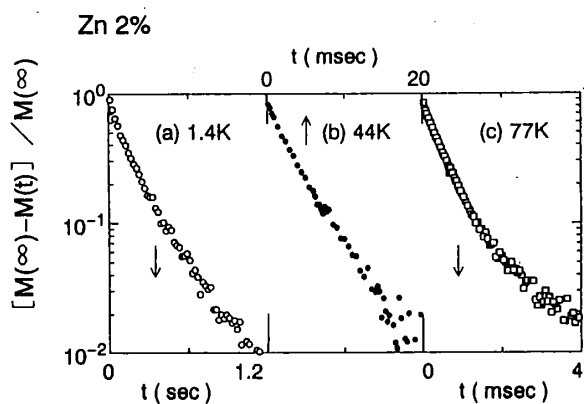


図 8: Zn2%ドープしたときの $T=1.4, 44, 77\text{K}$ での磁化回復曲線

ら遠いサイトの $1/T_1T$ を示す。図 10 からわかるように、わずか Zn0.25% の低濃度で既に残留状態密度は存在し Zn の濃度が増えるにつれこの残留状態密度も増加する。少量の不純物によって T_c は余り減少しないが (Zn0.25% の試料で 88K)、すぐに残留状態密度が現れる。この実験結果は等方的な s 波超伝導を除外する。図 11 に見るように d 波の超伝導ギャップ ($\Delta = \Delta_0 \sin 2\phi$) は、不純物のないときでさえギャップ内に $N_s \propto E$ で状態をもっている。従って少量の不純物によって、 E_F ところに状態が現れるということも自然である。ところが等方的にギャップが開いている場合 E_F に状態が生じるためにはかなりギャップがつぶれなくてはならず、少量の不純物では不可能である。このように Zn の不純物効果の実験は、ギャップ内の E_F 近傍まで状態を持つ超伝導ギャップであることを示唆している。事実 2 次元 d 波モデル ($\Delta = \Delta_0 \sin 2\phi$) の状態密度に不純物散乱によって生じた残留状態密度を考慮した図 11 の状態密度を用いて、Zn ドープ系のナイトシフトと緩和率の実験結果を図 12 のように再現することが出来る。残留状態密度はナイトシフトによって決めている。低温での T_1T の分布は残留状態密度の空間分布によるもので、Zn 近傍では大きく、遠いところでは小さくなっている。ナイトシフトによって決められた残留状態密度は、空間分布の平均を示しており、Zn 濃度が薄いときは大部分が Zn から遠いサイトなので、 $1/T_1T$ の計算曲線が Zn から遠いサイトによっているのはそのためである。

理論の立場からのこの実験結果の解釈は以下のようにされている。強相関系の超伝導体の場合、オンサイトの斥力が強いいため超伝導のオーダーパラメーター Δ_q は強い波数 (q) 依存性を持ち点や線でギャップがゼロになることが知られている。不純物によるポテンシャル散乱は Δ_q を平均化し $|\Delta_q|$ は減少し T_c は下がる。等方的な s 波超伝導体では非磁性不純物は T_c を下げず、磁性不純物が大きく下げると対照的である。s 波対の場合、有限の状態密度が現れるほど対破壊が大きいとき T_c も大きく下げられる。p 波や d 波超伝導体の非磁性不純物の効果は、重い電子超伝導体においては三宅らによって [25]、高温超伝導体については堀田らによってなされている [26]。Zn のように 3d 軌道が閉殻を作りホールが来れないような強い散乱体の場合、散乱をボルン近似で扱うのは不十分で、散乱によって波動関数の位相が $\pi/2$ ずれるユニタリティー散乱を考えなければならない。d 波のユニタリティー散乱の場合の理論的に求められた超伝導ギャップを図 13 に示す。我々が実験から考えた超伝導ギャップ (図 11) は、図 13 とよく似ている。

Zn の結果に対して Ni をドープした系の結果は対照的である。図 14 に示すように $1/T_1$ は低温で Zn で見られた $T_1T = \text{Const.}$ ではなく、Ni の局在モーメントによる緩和で支配されている $T_1 = \text{Const.}$ が見られる。このことは、Ni が局在モーメントを持つにもかかわらず T_c の下がり是非磁性の Zn に比べ小さく、上で述べた通常の s 波超伝導の時の不純物効果とは逆である。また図 15 のようにナイトシフトも $T=0$ で Zn で見られた残留シフトの増加は見られない。Ni 不純物の場合、Ni は 3d ホールが存在しており超伝導を担っているホールが Ni サイトにも来ることが出来るので、Zn ほど強い散乱体ではないものと考えられる。

次に、Zn をドープしたときの T_c の減少と残留状態密度の増加が、d 波のユニタリティー散乱の枠内で定量的に説明できるかどうかを調べてみた。図 16 に Zn をドープしたときの T_c の減少と残留状態密度の増加の実験結果を示す。Zn の濃度につれ T_c は直線的に減少し、

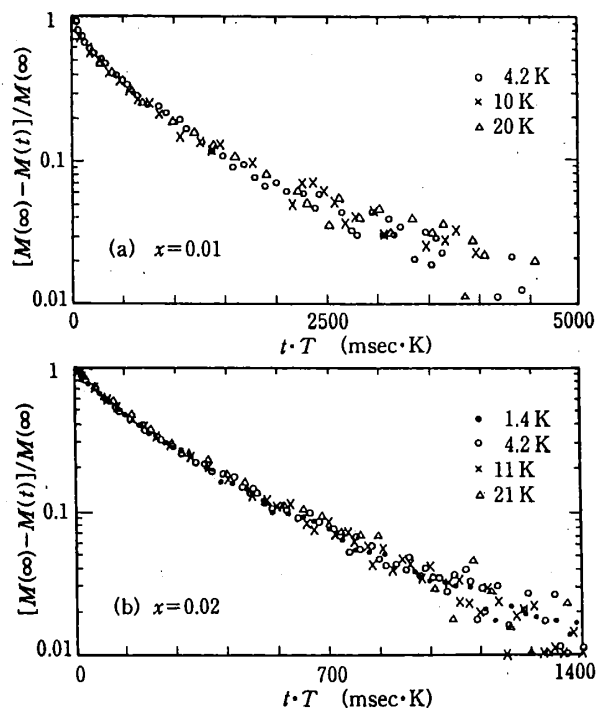


図 9: $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$ の Cu の緩和曲線

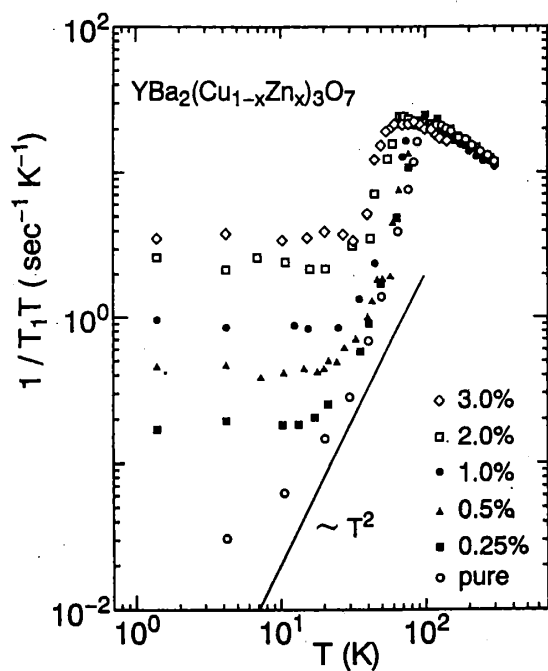


図 10: $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$ の $1/T_1T$ の温度変化

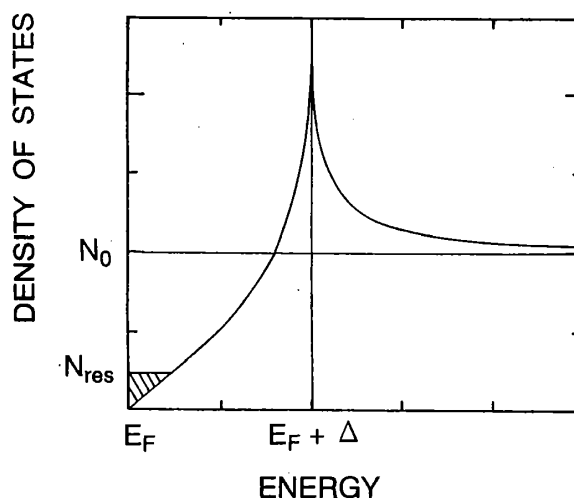


図 11: 非磁性不純物がある時の d 波超伝導モデル。斜線部分は非磁性散乱によって生じた残留状態密度

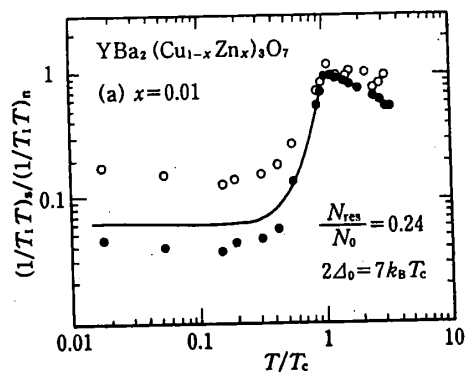
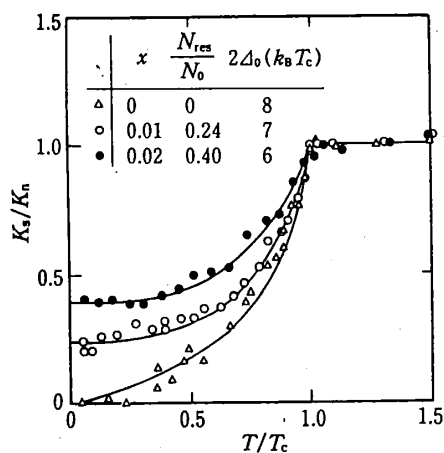


図 12: $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$ の Cu のナイトシフトと $1/T_1$ 。実線は図 11 の状態密度を使った計算値。

残留状態密度は $\sqrt{n_{imp}}$ で増加する。ここで残留状態密度は、緩和率の長い成分（Zn からの影響が小さいサイト）から決めた。 T_c の下がりにはよく知られた Abrikosov-Gorkov の式

$$\ln \left(\frac{T_c}{T_{c0}} \right) = \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\alpha}{2\pi T_c} \right) - \Psi \left(\frac{1}{2} \right),$$

で与えられる。ここで T_{c0} は不純物がないときの転移温度、 α は Pair Breaking Parameter であり、不純物が低濃度の場合は、 $T_{c0} - T_c = \frac{\pi\alpha}{4}$ となる。Unitarity 極限の場合、Pair Breaking Parameter は、

$$\alpha = \frac{n_{imp}}{\pi N_0}$$

と表され、残留状態密度は超伝導ギャップが図 13 のとき近似的に、

$$\frac{N_{res}}{N_0} \sim 1.2 \left(\frac{\alpha}{\Delta_0} \right)^{0.45}$$

となること、堀田によって計算されている。実験結果を図 16 に示すように上記の関数で fitting し、 $2\Delta_0 = 8T_c$ を用いて T_c の下がりを見積もると、 CuO_2 面に Zn1% あたり、 -7K 程度となる。実験結果は約 -10K である。残留状態密度を Zn の影響が少ないサイトで見積もっているために T_c の下がりはやや少なめになったが Zn の影響の大きなサイトも存在することを考慮すれば、残留状態密度から見積もられる T_c の下がり、実験結果とよく一致していると考えられる。

以上の Zn と Ni の不純物効果の実験より、

1. 超伝導ギャップはギャップ内の E_F まで状態を持つ異方的超伝導ギャップであること
2. 不純物の磁性非磁性の違いによる T_c の下がりよりむしろ、ポテンシャル散乱による下がりが本質であること、
3. Zn による不純物効果は d 波超伝導体のユニタリティー散乱で定量的にも理解できること等がわかった。

低温で見られるポテンシャル散乱による対破壊の効果は、不純物をドーブしたときにだけ見られるものではなく、不純物がドーブされなくても試料のなかに僅かな酸素欠損や、結晶の不整等があれば引き起こされる。図 17 に単結晶 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($T_c = 86\text{K}$) の ^{63}Cu の $1/T_1$ の温度依存性を示す [27]。1.4 から 300K の広い温度範囲で、緩和曲線は単一の T_1 で Fitting された。この試料においても低温の 8K 以下で $T_1 T = \text{Const.}$ が見られる。測定は NMR においてなされているが、低温の $T_1 T$ の値は 4 ~ 11T の範囲で変化が見られないので、磁束による効果とは考えられない。 $T_1 T$ の値から見積もられる残留状態密度は常伝導の 20% 程度で、これは上述の Zn 不純物の割合にすれば 0.7% ドーブしたときの値である。この Bi 系の NMR の実験は滝川等によってもなされ、Cu については同様な結果が得られている。また彼らは ^{17}O の NMR も行いナイトシフトからも残留状態密度が存在することを示している [28]。

このように、低温での物理量は不純物や試料の質に非常に敏感であることがわかる。従って低温の物理量から超伝導の対称性を議論する場合は非常に良質な試料を使うか、または不純物による効果も考慮しなくてはならないと考える。

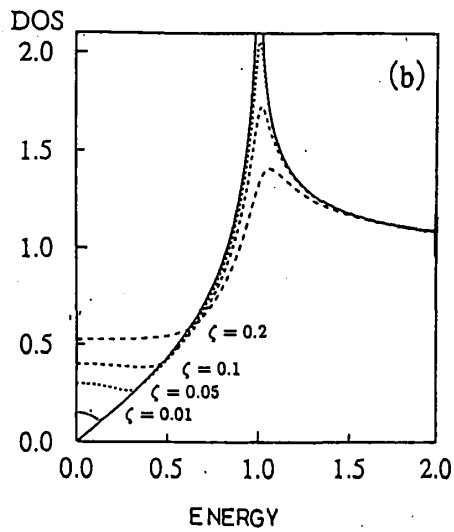


図 13: 理論から示唆される状態密度 [25]

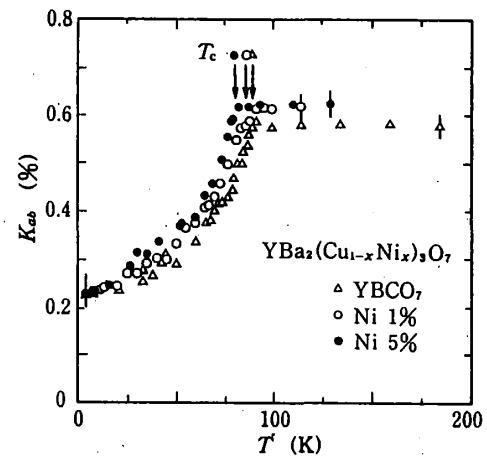


図 15: $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_7$ の K_{ab} の温度依存性

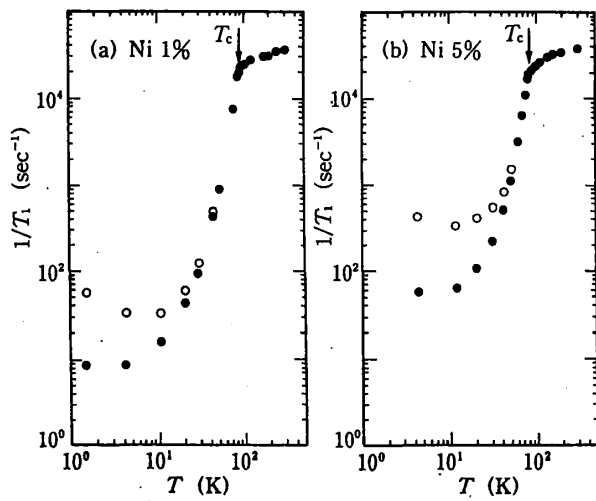


図 14: $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_7$ の $1/T_1$ の温度依存性

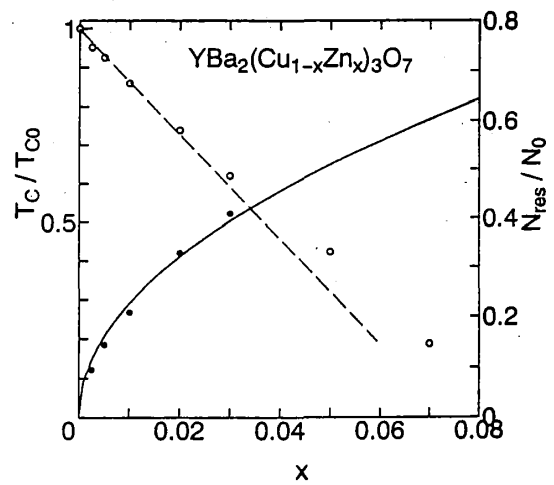


図 16: $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$ の T_c と残留状態密度 N_{res}/N_0 の Zn 依存性

ここでついでながら最近行っている、興味深い実験結果をつけ加える。前に述べたように、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ に Ni をドーピングした場合 CuO_2 面の Cu と置き換わることを述べた。ところが最近の実験からこのドーピングした Ni が低温で磁気オーダーすることがわかってきた。磁気転移の温度で緩和率がピークを持ち NMR の信号が一旦消失する。その後低温で再び NMR の信号が観測されるようになる。図 18 に Ni を 10% ドーピングした試料 ($T_c = 68\text{K}$) の磁気オーダー前 ($T = 77\text{K}$) とオーダー後 ($T = 0.4\text{K}$) の CuNQR の信号を示す。ここでこの試料の磁気転移の温度は約 3 K と考えられる。CuNQR の信号のうち 22MHz は CuO 鎖の Cu、31MHz は CuO_2 面の Cu の信号である。図を見て明らかなように、磁気転移後の Cu の信号のうち主に CuO_2 面の信号が内部磁場を感じて幅が広がっていることがわかる。これは CuO_2 面にドーピングされた Ni が磁気オーダーし、 CuO_2 面の Cu に内部磁場を及ぼしていることを示している。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ に磁性不純物をドーピングした場合、超伝導と磁気秩序が共存することは今までに報告されている。Y サイトを Gd で 100% 置換した場合 T_c が変化しないけれども、2K 程度の低温で反強磁性にオーダーすることや [29]、Cu サイトに Co や Fe をドーピングしたときも低温で磁気オーダーすることはよく知られている [30]。ところがこれらの系では Y サイトや、Co, Fe が置換されるのは主に CuO 鎖サイトのように、超伝導が起こっている CuO_2 面以外のサイトで磁気秩序が起こっていた。これに反し上で示した Ni ドーピングの場合、超伝導が起こっている CuO_2 面で磁気秩序が起こっていると考えられ、新しいタイプの超伝導と磁性の共存として興味深い。

5 磁束格子による緩和 [31]

上記の議論の中で超伝導を壊した常伝導の緩和率 ($R = 1/T_1T$) は低温でコリンハ則が成り立つと仮定している。通常の場合磁場で超伝導を壊して常伝導の緩和率を知ることができるが、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ では超伝導を壊そうとした場合、 $H_{c2} \sim$ 数百 T となることが知られており、実験可能な磁場 (12T 程度) では T_c も 10K ほど下がるだけである。しかし以下に述べる磁束による緩和を調べることによって、磁場によって誘起された常伝導の緩和率を知ることが出来る。

第 2 種超伝導体の超伝導状態の緩和時間を NMR で測定する場合、頭を悩ませるのは外部磁場による影響である。これは T_c 以下低温で超伝導状態の緩和時間が長くなったとき、核スピン系のエネルギーが超伝導状態の電子系よりもむしろ磁場によって誘起された磁束の電子系によって緩和される現象である。磁束格子による緩和の影響は第 2 種超伝導体発見当初盛んに研究された。図 19 に B.G.Silbernagel らによってなされた磁場中での V_3Si の緩和時間を示す [32]。 T_c のずっと低温 ($T_c/T \sim 10$) で緩和時間は磁場とともに短くなりまた温度依存性も常伝導の温度依存性 ($T_1T = \text{Const.}$) と同じくなっている。 T_c より十分低温で、超伝導による緩和率 ($1/T_1T$) が常伝導の緩和に比べ無視できるほど小さく、かつ核スピン系のエネルギーのやり取りの時間が T_1 に比べ十分小さい ($T_2 \ll T_1$) 時 観測される緩和率は以下のように表されることが知られている [33]。

$$R_{\text{obs},i} = R_{n,i} \frac{S_n}{S_n + S_s} + R_{s,i} \frac{S_s}{S_n + S_s}$$

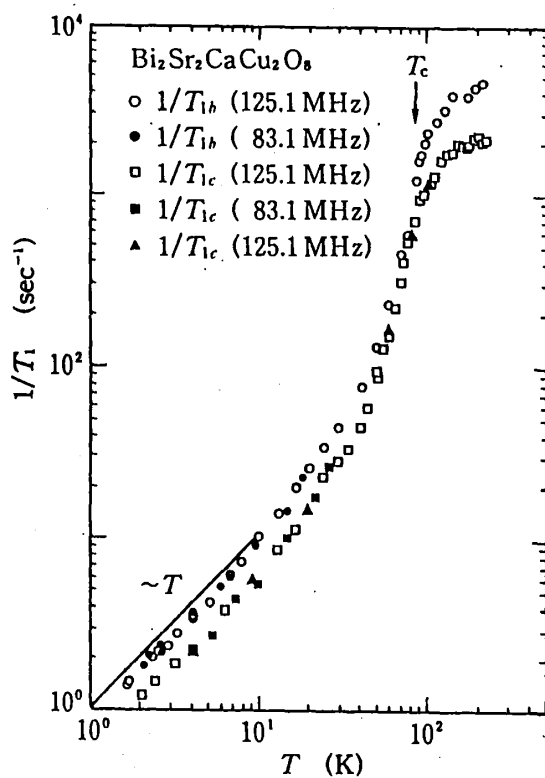


図 17: 単結晶 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ の Cu の $1/T_1$ の温度依存性

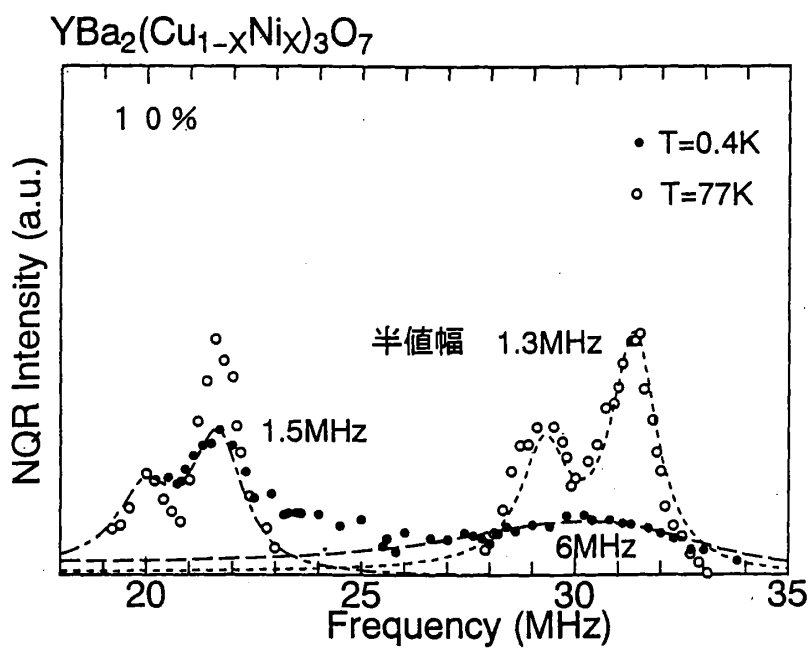


図 18: $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_3\text{O}_7$ の CuNQR スペクトル。 $T=77\text{K}$ (磁気秩序前) と $T=0.4\text{K}$ (磁気秩序後)

$$= R_{n,i} \left(\frac{H}{\Phi_0} \right) \xi_j \xi_k \quad (i, j, k = a, b, c)$$

$R_{obs,i}$:	観測される i 方向の緩和率
$R_n(R_s)$:	常伝導 (超伝導) の緩和率
$S_s(S_n)$:	超伝導 (磁束のまわりの常伝導) の面積
ξ_i :	i 方向のコヒーレンス長
H :	外部磁場
Φ_0 :	磁束量子

磁束の周り ξ 程度は超伝導が壊され常伝導状態になっている [34]。従って、高磁場低温の緩和率から磁場によって誘起された常伝導状態の緩和率を知ることが出来る。この実験を $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ について行った。図 20 は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のゼロ磁場と高磁場下の $1/T_1$ の温度依存性である。黒丸 (ゼロ磁場) と白丸 (11T) を比べて、低温の $1/T_1$ は明らかに磁場中の方が増大している。磁場中の緩和時間は、方向によらず $T_1 T = \text{Const.}$ が成り立っている。また図 21 に 4.2K での $1/T_1$ の磁場依存性を示す。4.2K の $1/T_1$ は磁場に比例して大きくなっている。以上の結果より $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の場合も 8K 以下の低温では磁束によって緩和は支配され、誘起された常伝導状態では $T_1 T = \text{Const.}$ が成り立っているものと考えられる。

ここで上式と実験値によるコヒーレンス長 ($\xi_{ab} \sim 20 \text{ \AA}$, $\xi_c \sim 4 \text{ \AA}$) をつかって [35]、観測された低温の $T_1 T$ の値から常伝導状態の緩和率を見積もると、 $(1/T_1 T)_c = 6.2 (\text{sec} \cdot \text{K})$ となり実験値 $(1/T_1 T)_{c,T=T_c} = 7.0 (\text{sec} \cdot \text{K})$ に近い値である。

磁場中の $1/T_1$ で、 T_c 以上では $(1/T_1)_{ab}$ の方が 3 倍程度 $(1/T_1)_c$ より大きくなっているのに対し低温では $1/T_1$ が逆転しているのは、コヒーレンス長の異方性の違い ($\xi_{ab}/\xi_c \sim 5$) で理解できる。

また見積もられた $1/T_1 T$ と実験値のコヒーレンス長を使って低温における $1/T_1$ の磁場依存性を求めると、

$$(1/T_1)_{c,T=4.2\text{K}} = 0.050 \cdot H (\text{sec}^{-1})$$

となり図 21 の実線で示したようにほぼ実験結果を再現しているように思われる。このように $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の低温では磁束格子からの緩和が支配的になり、磁束内の常伝導領域では $T_1 T = \text{Const.}$ が成り立つことが実験的に示された。

ところが最近の理論によると d 波の超伝導体の場合誘起される常伝導領域は s 波の時とは異なり磁束の周りに正方形の形をしていること、磁束内の状態密度にギャップが存在することが示された [36]。誘起された常伝導領域の割合は、我々の実験では用いるコヒーレンス長に大きく依存するため細かい議論は出来ない。また磁束内のギャップについては、10K 以下は結晶の不完全性の効果が現れるため観測されていないものと思われる。

6 まとめ

これらの研究を通して $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のナイトシフトと緩和率の温度依存性は、不純物効果を考慮した d 波超伝導のモデルで定量的にも説明可能であることがわかった。d 波超伝導体

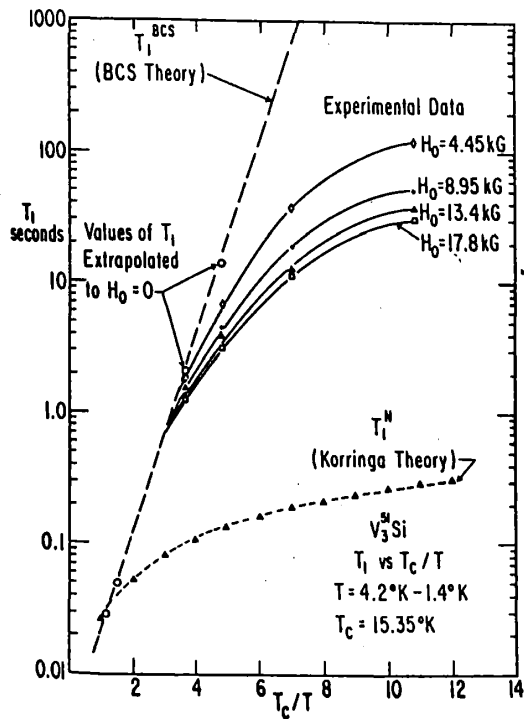


図19 V_3Si の磁場下での T_c 以下の T_1 の温度依存性

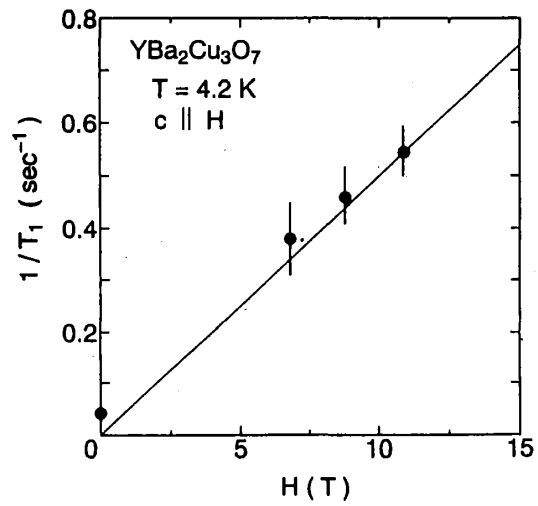


図21 $1/T_1$ の磁場依存性。実線は実験値から求めた磁場依存性

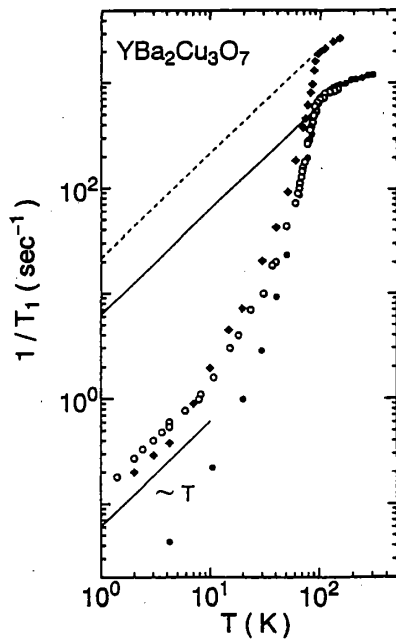


図20 $YBa_2Cu_3O_7$ の Cu の NQR と NMR での $1/T_1$ の温度依存性。 $(1/T_1)_{NQR}$ (黒丸)、 $(1/T_1)_c$ (白丸)、 $(1/T_1)_{ab}$ (黒四角)。実線、波線は低温の $T_1 T$ とコヒーレンス長から求めた常伝導の緩和率。

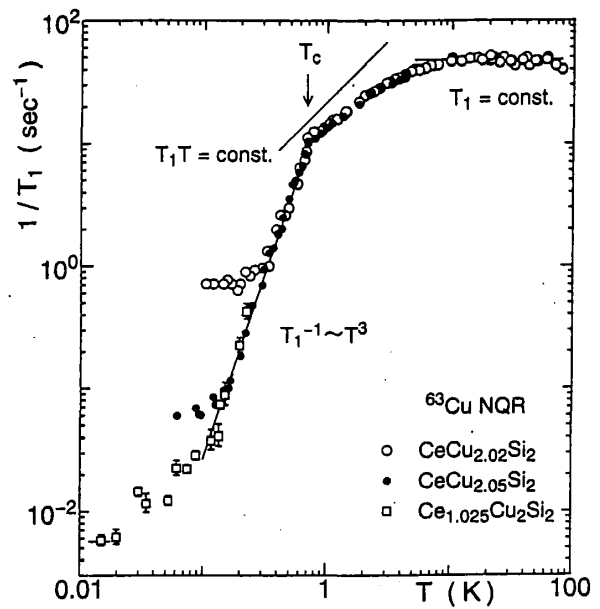


図22 $CeCu_2Si_2$ の $1/T_1$ の温度依存性

の場合結晶の欠陥や僅かな不純物の存在のために、 T_c はほとんど変化を受けないにもかかわらずギャップレス状態になることがわかった。d 波のギャップレス状態は高温超伝導だけに見られるのではなく同じく d 波超伝導体と考えられている重い電子超伝導体においても実現していると考えられている。図 22 に最近行った重い電子超伝導体 CeCu_2Si_2 ($T_c = 0.7\text{K}$) の、微妙に組成比の異なる試料での $1/T_1$ の温度依存性を表す [37]。 CeCu_2Si_2 は組成比によって T_c や超伝導性が僅かに変化することが比熱等の実験より指摘されている [38]。図 22 に見るようにこの試料についても 100mK 以下の低温で $T_1 T = \text{Const.}$ が成り立ち、 $T_1 T = \text{Const.}$ の値も超伝導性がよいと考えられている $\text{Ce}_{1.025}\text{Cu}_2\text{Si}_2$ がいちばん小さくギャップレスの効果も小さいと考えられる。。また同じく重い電子超伝導体 UPd_2Al_3 の T_c が低い試料 [40] についても低温でギャップレス状態がおこっていると考えられている。このように T_c があまり下がらなくてもギャップレス状態になることは、広く d 波超伝導一般になり立つものと考えられる。

また最近の研究からは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ に Ni をドーピングした場合、 T_c 以下の十分低温で超伝導が起こっている CuO_2 面でドーピングした Ni が磁気秩序を起こすことがわかった。これは新たなタイプの磁気秩序と超伝導の共存として興味深い。この研究は現在進行中である。

我々が行った $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の試料は常伝導状態でスピングャップ的振る舞いが見られず比較的理解可能なものであった。ところが多くの高温超伝導体の場合スピングャップ的振る舞いがみられナイトシフトと $1/T_1$ の振る舞いも複雑になる。スピングャップ的振る舞いが見られる $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の不純物効果や磁束内の緩和は、鄭等によって調べられている。実験結果の詳細は文献 41,42 を参照いただきたい。

謝辞

本研究は、朝山邦輔教授、北岡良雄助教授のご指導のもと、筆者の大学院時代から現在までの研究をまとめたものである。 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_7$ は、Unv. of Cambridge の Dr.J.R.Cooper, Dr.N.Athanassopoulou, Bi 系は金材研茂筑高士氏、門脇和男氏との共同実験であり、試料を提供下さった各氏に感謝致します。また日頃より理論的な側面より御教授願っている三宅和正教授、成清修氏、堀田貴志氏に感謝致します。

最後に日頃からお世話になっている鄭国慶氏をはじめ、研究室の先輩並びに学生の方々に感謝します。なお Zn ドーピングの実験は山中英明君、Ni ドーピングの実験は徳永陽君との共同実験である。

参考文献

- [1] M.Takigawa: Proc. at the NATO workshop on the Dynamics of Magnetic Fluctuations in High Temperature Superconductivity.
- [2] C.H.Pennington, D.J.Durand, C.P.Slichter, J.P.Rice, E.D.Bukowski and D.M.Ginsberg: Phys. Rev. B 39 (1989) 274.

- [3] Y.Itoh *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 1278.
- [4] H.Alloul, T.Ohno and P.Mendel : Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 1700.
- [5] T.Imai, C.P.Slichter, K.Yoshimura and K.Kosuge : Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 1002.
- [6] Y.Kitaoka *et al.* : Physica C 153-155 (1988) 83.
T.Imai *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn 57 (1988) 2280.
- [7] L.C.Hebel and C.P.Slichter : Phys. Rev. 113 (1959) 1504.
- [8] H.L.Fine *et al.* : Phys. Lett. 29A (1969) 366.
- [9] K.Yosida : Phys. Rev. 110 (1958) 769.
- [10] Y.Masuda and A.G.Redfield : Phys. Rev. 125 (1962) 159.
- [11] M.Takigawa *et al.* : Phys. Rev. B 39 (1989) 7371.
- [12] M.Takigawa *et al.* : Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 1865.
Y.Yoshinari *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn 59 (1990) 3689.
- [13] D.J.Durand *et al.* : *Strong Correlation and Superconductivity* Proc. IBM Japan Int. Conf. 1989, eds by H.Fukuyama, S.Maekawa and A.P.Malozemoff (Springer-Verlag, Solid State Science 89, 1989) p.244.
- [14] K.Fujiwara *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn. 59 (1990) 3459.
- [15] P.C.Hammel *et al.* : Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 1992.
- [16] D.E.MacLaughlin *et al.* : Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 1833.
Y.Kitaoka *et al.* : J. Mag. Mag. Matt. 52 (1985) 341.
Y.Kohori *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 395.
- [17] D.R.Harshmann *et al.* : Phys. Rev. B39 (1989) 851.
- [18] T.Hasegawa *et al.* : Physica B 197 (1994) 617.
- [19] L.Coffy: Phys. Rev. Lett. 62 (1990) 1071
T.Koyama and M.Tachiki : Phys. Rev. B39 (1989) 2279
Y.Koroda and C.M.Varma : Phys. Rev. B42 (1990) 8619
- [20] S.Ohsugi *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn 61 (1992) 3054.
- [21] K.Ishida *et al.* : Physica C179 (1991) 29.
K.Ishida *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn 62 (1993) 2803.
- [22] G.Xiao *et al.* : Phys. Rev. B42 (1990) 8752.

- [23] A.V.Mahajan *et al.* : Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 3100.
- [24] R.E.Walstedt *et al.* : Phys. Rev. B48 (1993) 10646. K.Ishida *et al.* : in preparation
- [25] S.Schmitt-Rink, K.Miyake and C.M.Varma : Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 2575.
- [26] T.Hotta : J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 274.
- [27] K.Ishida *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994) 1104.
- [28] M.Takigawa *et al.* : Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 1287.
- [29] Y.Kohori *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988)
- [30] Y.Kohori *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 2632.
Y.Nakamichi *et al.* : Physica C 162 (1989) 185.
M.Matsumura *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994) 2382.
- [31] K.Ishida *et al.* : Solid State Comm. 90 (1994) 563.
- [32] B.E.Silbernagel *et al.* : Phys. Rev. Lett. 17 (1966) 384.
- [33] I.B.Goldberg and M.Weger : J. Phys. Soc. Jpn. 24 (1968) 1279.
- [34] C.Caroli *et al.* : Phys. Lett. 9 (1964) 307.
- [35] Y.Iye *et al.* : Physica C 153-155 (1988) 26.
- [36] K.Maki *et al.* : preprint
- [37] K.Ishida, Y.Kitaoka, K.Kashima, K.Asayama : unpublished
- [38] C.Geibel : unpublished
- [39] E.T.Ahrens *et al.* : Physica B
- [40] Y.Kohori *et al.* : Physica B 206 & 207 (1995) 622.
- [41] G.-q.Zheng *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 2591.
- [42] G.-q.Zheng *et al.* : Physica C 227 (1994) 169.