

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（c）

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20540360

研究課題名（和文） クリーン単結晶NMRによる高温超伝導と競合秩序の研究

研究課題名（英文） NMR study on competitive order in high-temperature superconductor by using clean single crystal

研究代表者

西山 昌秀（Nishiyama Masahide）

京都大学大学院 人間・環境学研究科 研究員（科学研究）

研究者番号：30448758

研究成果の概要（和文）：本研究は銅酸化物高温超伝導体においてスーパークリーンな系である  $YBa_2Cu_4O_8$  (Y-1248) 単結晶を用いて、超伝導における競合秩序や隠れた秩序変数の共存などの精密な物性を明らかにすることを大きな目標として行った。

実験結果の解析、実験環境の構築を主として行い、単結晶  $Rb_2Cu_3SnF_{12}$  や  $Cu_2OCl_2$  試料の測定を通して、小さな試料、小さな信号に対する信号雑音比の改善に成功した。試料回転機構の構築も行った。微少単結晶に対するNMR測定の環境は整えることができ、このスーパークリーンな系である  $YBa_2Cu_4O_8$  (Y-1248) 単結晶を用いたNMRに応用し、詳細な知見を得ることが可能となっている。

研究成果の概要（英文）：The main purpose of this study is to reveal the detail of the properties, such as the competitive order and co-existence with hidden order parameters in the superconductor state by using NMR method of the super clean system  $YBa_2Cu_4O_8$ , so-called Y-1248, single crystal.

I have mainly analyzed the experimental results and constructed the environment of the equipment of the NMR experiments. I succeed the improvement of the signal/noise ratio and the sensitivity of signal for a minute size sample through the NMR measurement of single crystal of  $Rb_2Cu_3SnF_{12}$ , and Cr-jarosite which are minute size samples and the  $Cu_2OCl_2$  powder samples, which generate very small Cl-NMR signal. The measurements of the angle dependence NMR of single crystal, even a very minute sample, are established.

It is possible that this system is applied to NMR measurements of the super-clean system Y-1248 single crystal and detailed information of the super-clean system Y-1248 single crystal such as the competitive order and co-existence with hidden order parameters in the superconductor state.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学、物性 II

キーワード：高温超伝導、隠れた秩序、磁束格子、スーパークリーン

1. 研究開始当初の背景

スーパークリーンである  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  単結晶は理想的な銅酸化物超伝導体であるが、単結晶の合成が難しく、これまでは広範な研究対象にはなっていない。そのために、これまでに  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  についての NMR による研究は行われているが [1, 2]、これらは強磁場下での擬ギャップの研究 [1]、磁束格子の相転移 [2] などである。超伝導と隠れた秩序変数の共存などの精密な物性について焦点を絞ったものは少ない。最近、我々のグループが超伝導と隠れた秩序変数の共存について明らかにするために、粉末試料の *c* 軸をそろえた配向試料をもちいて NMR 実験を行った [4]。NMR スペクトルの半値全幅の温度依存性から 30K での以上が観測され、SDW と超伝導との共存の可能性を報告した。理論研究では、超伝導と隠れた秩序変数の共存が予想されている [3]。

[1] G.-q. Zheng et. al., *Phy. Rev. B* 60 (1999) R9947. -

[2] K. Kakuyanagi et. al., *Phy. Rev. B* 65 (2002) 060503. -

[3] Y. Zhang et. al., *Phy. Rev. B* 66 (2002) 094501. -

[4] K. Katayama et. al., *Physica C* 412-414 (2004) 526.

2. 研究の目的

この研究で用いる  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  (Y-1248) 単結晶は、正方晶に近いために双晶がない、カチオン欠損および酸素欠損がない、 $\text{CuO}_2$  面のバックリングが小さいなどの長所を有する銅酸化物高温超伝導体の中では数少ないスーパークリーンな系である。このことからスピン・シングレット *d* 波対称性クーパー対を持つ高温超伝導固有の性質を理想的条件下で論じるときに標準的な系である。この試料から得られた知見は、*d* 波超伝導の内部位相自由度を利用した新量子現象の設計と実証に寄与でき、高温超伝導体に現れるストライプ構造、スピン密度波 (SDW)、電荷密度波 (CDW) などの特異な物性の解明に貢献することが期待できる。スーパークリーンである Y-1248 単結晶は理想的な銅酸化物超伝導体であるが、超伝導、競合秩序、隠れた

秩序変数の共存などの精密な物性について焦点を絞ったものは少ない。

そこで、本研究では研究協力者の町敬人 (ISTEC) のところで高温高压下で作製されたスーパークリーンな良質 Y-1248 単結晶を使い、微視的な電子情報を得られる核磁気共鳴法 (NMR) をもちいて、内部磁場などの情報から超伝導と隠れた秩序変数の共存などについて研究し、銅酸化物高温超伝導体の超伝導機構についての知見を得る。

### 3. 研究の方法

微量試料に対する NMR 実験についての知見を得るために、単結晶  $Rb_2Cu_3SnF_{12}$  や  $Cu_2OC1_2$  試料の測定をとおして、信号雑音比や、信号感度の向上をおこなう。

0.1mm x 0.1mm x 0.05mm 程度の大きさの微量単結晶である Cr-ジャロサイトをを用いて、NMR における外部磁場に対する角度依存性を測定するための角度回転機構の構築も行う。

これらの成果を、スーパークリーンな系である Y-12482 に対して応用をする。c 軸に対して並行、垂直、それぞれの方向に磁場をかけて NMR 実験を行い、スペクトル、緩和率などのデータを精力的に得ていく。スペクトルが静的な観測であるのに対して、動的な観測である緩和率を測定することにより、スピンの揺らぎ方を明らかにし、30 K 付近での異常に関する知見を得、SDW と SC の共存について明らかにする。ab 面内での異常を

更に詳しく調べるためには、a 軸と b 軸の情報が必要である。微小な単結晶を結晶軸の向きをそろえて並べることにより、c 軸のみならず、a、b 軸についての情報も得ていく。

### 4. 研究成果

NMR 実験回転機構の構築を目的に単結晶  $Rb_2Cu_3SnF_{12}$  の角度依存性 NMR の測定を行った。各角度における NMR スペクトル

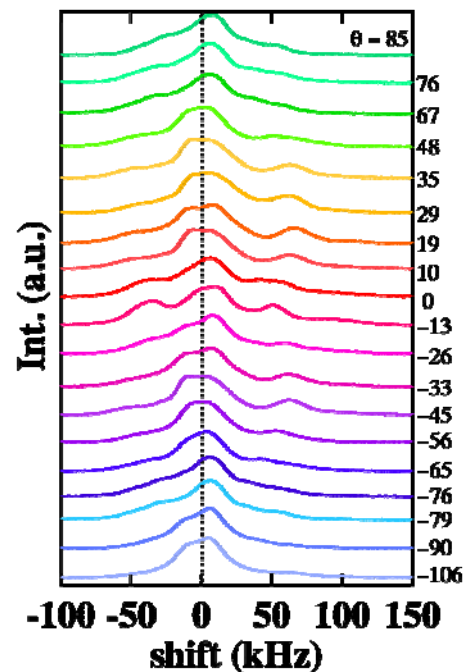


図 1 ; 単結晶  $Rb_2Cu_3SnF_{12}$  の角度依存性 NMR スペクトル。磁場は c 軸に垂直にかけ、c 面内での回転である。磁場 0.9T、温度 6.5K での測定。

の結果を図 1 に示す。磁場は c 軸に垂直にかけ、c 面内での回転である。磁場 0.9T、温度 6.5K で測定を行った。図のように明確な角度依存性を持ったスペクトルが測定できた。図 2 に、各スペクトルのピークをピークの周波数と角度のグラフを示す。図に示した

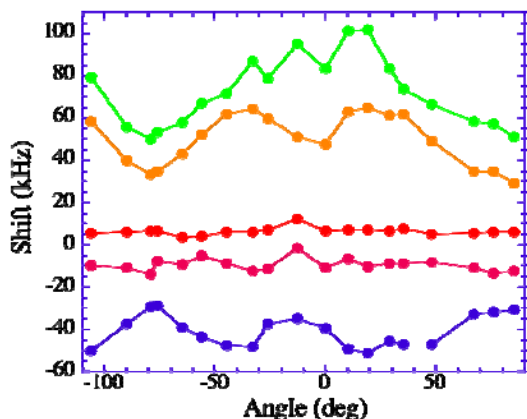


図 2 ; スペクトルピークの角度依存性。

ように角度に対して明確な周期を示す結果が得られた。ピエゾモーターを用いた回転機構を用いることによって熱発生の問題があるものの、バックラッシュのない滑らかな回転が得られ、単結晶試料の角度依存性が測定できることが分かった。

次に、NMR 測定系の信号/雑音比や信号感度の向上を目指し、 $\text{Cu}_2\text{OCu}_2\text{Cl}_2$  の測定を行った。この試料は測定に於いて信号強度が小さいので上記目的に適している。アースの

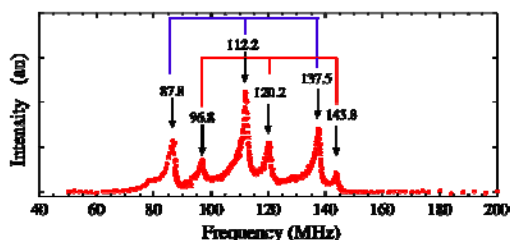


図 3 ;  $\text{Cu}_2\text{OCu}_2\text{Cl}_2$  Cu-NMR スペクトル。零磁場、2.9K での測定。

取り回しの改善や電源の強化、シールド線の修理を行った結果、図 3 の Cu-NMR スペクトルが得られた。図 3 では積算平均により信号/雑音比がさらに良くなっている。この結果は微量信号の測定が可能であり、極小さな単結晶での NMR 測定ができるようになったことを示している。

最近、極小さな単結晶が得られた、Cr-jarosite 単結晶での NMR 実験を行った。

図 4 に Cr-Jarosite 単結晶の写真と大きさの参考図を示す。このように極小さな試料における NMR 測定を行った。結果、磁場を  $c$  軸に垂直方向と平行な方向にかけた測定を行うことに成功した。得られたスピン格子緩和率の温度依存性を図 5 に示す。この結果は微量試料における角度依存性の測定が可能であることを示している。角度によりゆらぎの異方性が存在し、転移点での顕著な違いも明らかと成った。

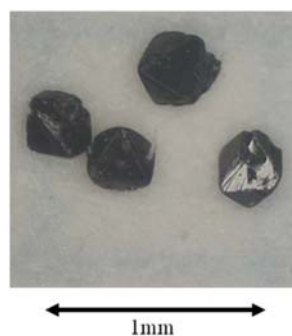


図 4 ; Cr-jarosite 単結晶の写真

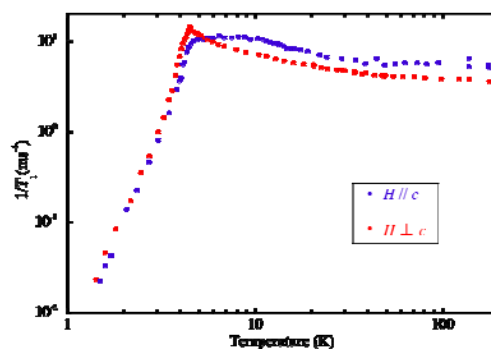


図 5 ; Cr-Jarosite  $^1\text{H}$ -NMR スピン-格子緩和率。磁場を  $c$  軸に平行と垂直の各方向に 4.8T かけた。

微量単結晶に対する NMR 測定的环境を整えることができ、スーパークリーンな系である  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Y-1248) 単結晶を用いた NMR に応用し、詳細な知見を得ることが可能となっている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

S. Maegawa, A. Oyamada, S. Sato M. Nishiyama, T. Itou, and X-G. Zheng, Spin dynamics in 3d electron pyrochlore-like systems, *Journal of Physics: Conference series*, 査読有り, **145**, (2009) 012018-1 012018-4

[学会発表] (計10件)

- ①西山昌秀, NMR study of the pyrochlore lattice antiferromagnet melanothallite  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ , International Conference on Frustrated in Condensed Matter (ICFCM), 2011年1月11日、12日、仙台国際センター
- ②西山昌秀, NMR studies of the pyrochlore-type antiferromagnet melanothallite  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ , High Frustrated Magnetism 2010, 2011年8月3日、ジョン・ホプキンス大学、ボルチモア、アメリカ
- ③西山昌秀, かがめ格子反強磁性体 Cr-jarositeの単結晶NMRにおける磁気異方性、日本物理学会第66回年次大会、2011年3月25日、新潟大学
- ④西山昌秀, かがめ格子反強磁性体 Cr-jarositeの単結晶NMR、日本物理学会2010年秋季大会、2010年9月25日、大阪府立大学
- ⑤西山昌秀, 量子スピン系パイロクロア型磁性体  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ のNMR, NQR、日本物理学会第65回年次大会、2010年3月23日、岡山大学
- ⑥西山昌秀, s-1/2かごめ格子半強磁性体  $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ のNMR, NQR、平成21年度 領域成果報告会、2010年1月8日、京都大学
- ⑦西山昌秀, 量子スピン系パイロクロア型磁

性体  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ のCu及びCl-NMR、物性科学領域横断研究会、2009年11月30日、東京大学

⑧西山昌秀, 量子スピン系パイロクロア型磁性体  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ のNMR、日本物理学会2009年秋季大会、2009年9月27日、熊本大学

⑨西山昌秀, s=1/2かごめ格子反強磁性体  $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ のNMR、第64回日本物理学会年次大会、2009年3月28日、立教大学

⑩西山昌秀, s=1/2かごめ格子反強磁性体  $\text{A}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$ のNMR、第64回日本物理学会年次大会、2008年9月22日、岩手大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

西山 昌秀 (NISHIYAMA MASAhide)  
京都大学・大学院人間・環境学研究所・研究員 (科学研究)  
研究者番号: 30448758

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者

石田 武和 (ISHIDA TAKEKAZU)  
大阪府立大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 00159732

野口 悟 (NOGUTI SATORU)  
大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 70180718

川又 修一 (KAWAMATA SHUICHI)  
大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 50211868

加藤 勝 (KATOU MASARU)  
大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 90204495

町 敬人 (MACHI TAKATO)  
超電導工学研究所・部長補佐  
研究者番号: 80415934