

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 4月12日現在

機関番号：34304

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22540353

研究課題名（和文） 第2種超伝導体の磁氣的渦糸芯のNMR探索

研究課題名（英文） NMR Studies of Magnetic Vortex Cores of Type-II Superconductors

研究代表者

伊藤 豊 (ITO YUTAKA)

京都産業大学・理学部・准教授

研究者番号：50378543

研究成果の概要（和文）：第2種超伝導体の混合状態における渦糸芯内の量子干渉状態の局所磁性を明らかにするために、*In-situ* と *Ex-situ* NMR の両観点からサイト選択的 NMR 法の測定技術のアイデアを押し進めた。この過程で、単層系 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の不均一な磁気相関、3重層系 Hg1223 の超伝導転移に伴った磁氣的な分岐現象、超伝導状態の Bi2212 の広範な NQR スペクトル中のスピン相関の周波数分布を発見した。

研究成果の概要（英文）：We have developed site-selective NMR techniques from the viewpoints of *In-situ* and *Ex-situ* NMR to study the local magnetism of quantum interference bound states inside vortex cores in the mixed states of type II superconductors. We found the inhomogeneous magnetic correlation of $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, a magnetic differentiation phenomenon at the superconducting transition for Hg1223 , and frequency distribution of spin correlation in the broad NQR spectrum of Bi2212 below T_c .

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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：磁気共鳴，超伝導

1. 研究開始当初の背景

これまでスピン拡散に阻まれ実測不能と思われていた第2種超伝導体渦糸芯内の束縛状態の局所磁性が NMR 法を使って観測可能とわかってきた。束縛状態の異方的超伝導や強相関効果の理論ではその量子干渉状態に興味深い性質、軌道対称性を反映した準粒子の閉じ込め、反強磁性磁化の発生、カイラル磁性の発生、などが予想されている。

渦糸芯内の束縛状態や仮想束縛状態に関

して様々な測定技術によって研究されてきた。ナノテクノロジーの代表格である走査型トンネル顕微鏡技術では、Bi系高温超伝導体の渦糸芯内の局所状態密度に対称性の低下が見つかったが (Matsuba *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 063704), その磁性については未だ謎のままである。ミュオン回転法による測定報告があるが、内部磁場の不均一と緩和時間分布の区別が困難となっている。一方、スピンエコー法に基づく NMR

測定では両者の分離が原理的に可能であることが知られていたが、どのようにして渦糸芯内の磁氣的相転移を磁束集団の相転移と区別するかという NMR 法の活用の仕方に問題点が指摘されていた。排他的な観測法の標準的プロトコルが欠けており、渦糸芯内の磁性の実験的研究は超伝導一般の物理の学問的な重要性にも関わらずあいまいなままおこなわれてきた現状がある。

私達はこれまでにブラッグガラス状態の磁束格子の測定に不純物誘起 NMR 緩和理論が有効であることを突き止め、磁束の集団運動と渦糸芯内の磁性が区別可能であることを実証した。また、ゼーマン摂動核四重極共鳴法の有効性を確かめ、極めて低磁場下の希薄な磁束状態の核スピンのエネルギー緩和時間の周波数分布を観測することに成功した。

さまざまな超伝導物質群に合わせた汎用測定プロトコルを確立し、従来型超伝導体も含め渦糸芯内の局所磁性の系統的な実験的検証が必要であると考えに至った。

2. 研究の目的

第2種超伝導体の磁場中混合状態における、渦糸集団励起現象、渦糸芯内の磁氣的状態、試料の表面磁場がつくる磁場分布の3つの現象を区別しながら観測する NMR 技術を開発し、様々な第2種超伝導体の渦糸芯内の量子干渉状態を観測し、その局所磁性を解明すること。

3. 研究の方法

高分解能 NMR 用の常伝導電磁石 (最大 1.4 T) と超伝導マグネット (最大 9 T) を用い、ガラスデュワーや金属温度可変クライオスタットを使った低温実験装置の開発、NMR プロブの開発をおこなった。

数ガウスから数テスラの範囲の磁場領域に焦点を絞り、超伝導転移温度 T_c の比較的高い *s* 波超伝導体や強相関電子系の *d* 波超伝導体の粉末試料や単結晶試料に対して、低磁場 NMR やゼーマン摂動 NQR, フーリエ変換 (FT) NMR とサイト選択的な緩和測定の融合、コート材をもちいた物質の表面磁場分布の NMR のアイデアに基づく実験を試みた。

4. 研究成果

In-situ と *Ex-situ* NMR の両観点の観測技術の開発として以下の結果を得た。

溶媒をコート剤として用いる *Ex-situ* 測定法の開発として ^1H NMR による粉末体の表面磁場の検出を試み、試料由来の FT-NMR スペクトルの基礎データを得ることができた。

s 波超伝導体 LiTi_2O_4 (東北大学加藤雅恒氏提供, $T_c \sim 13$ K) の粉末試料の ^7Li 核磁化の自由誘導減衰 (FID) 信号のフーリエ変換周

波数スペクトルの温度変化を測定することができた。図 1 に、磁場約 1 テスラ中で室温付近から 4.2 K まで冷したときの周波数スペクトルの温度変化を示す。

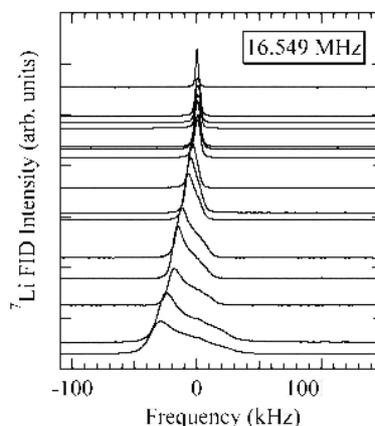


図 1 *s* 波超伝導体スピネル LiTi_2O_4 粉末試料の ^7Li 核磁化の FID 信号のフーリエ変換 NMR 周波数スペクトルの温度変化。上から下へ 296 K から 4.2 K の測定結果。超伝導状態のスペクトルのマイナス側へのシフトは渦糸芯の周りを回る超伝導電流による反磁性磁場による。またそのマイナスからプラス側への広がりを決めているのは、下部臨界磁場 H_{c1} の値である。

超伝導転移した後、低温において磁束格子の形成に特有の磁束パターンが観測できた。非対称な端構造が明確に観測できており、磁束集団が周期的な格子を組んでいることがわかる。この磁束パターンはかつて磁場掃引 NMR スペクトルとして観測されたことがあったものである (Itoh *et al.*, *Physica C* **157** (1989) 65)。この先行研究以降、今回初めて磁場を固定した状態での周波数スペクトルとして磁束の格子形成が確認された。このことによってサイト選択的にスピン相関の空間分布について知見を得ることが可能となった。磁束パターンは周波数シフトの分布から成り、渦糸芯内から外にかけてのサイトごとの内部磁場の分布に対応し、それに伴った局所状態密度の分布を周波数で選択することができることになり、したがった周波数ごとの緩和時間の分布の測定が可能となる。

渦糸芯の研究過程において以下の新しい発見があった。

(1) 酸素欠損のない単層系銅酸化物高温超伝導体 $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ (東工大応セラ研 東正樹氏提供) の磁場配向した多結晶体の零磁場 Cu NQR スペクトルに 2 サイト以上が含まれていることを発見し、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系と同様な特

異なる電荷状態と磁気的な不均一さを観測した。

図 2 に $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ と比較のために $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ の 2 つの系の零磁場 Cu NQR スペクトルの測定結果を示す。また、核スピン格子緩和時間の測定を行ったところ、非指数関数型の銅核スピン格子緩和曲線を観測した。引き延ばされた指数関数によって解析したところ、50 K 付近でピークをもち、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系や Zn 不純物を置換した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ 系と同様な振舞いであることを確認した。さらに、8 テスラの磁場中の Cu NMR スペクトルの測定では、磁場中の混合状態が磁束のグラス相である可能性も見出した。

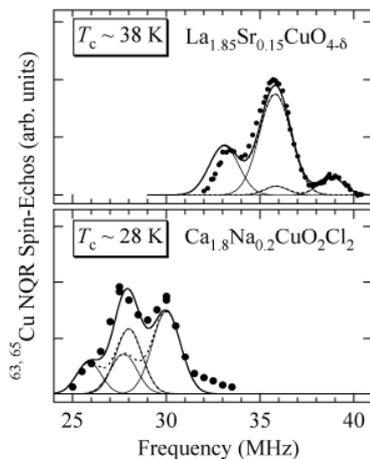


図 2 $\text{La}_{1.85}\text{Cu}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ と $\text{Ca}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の零磁場 $^{63,65}\text{Cu}$ NQR 周波数スペクトルの比較。自然な ^{63}Cu と ^{65}Cu の存在比は約 0.69 ; 0.31。どちらも少なくとも 2 サイト以上の異なる環境の Cu サイトの存在を示唆している。

これまで非化学量論的な超伝導体においては、連続した不均一広がりをもった Cu NQR 周波数スペクトルが一般的に観測されてきた。金属イオンを置換するにつれ第 2, 第 3 の分離した信号が観測されたのは、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-d}$ 系だけしか知られてこなかった。今回、酸素欠損がないにも関わらず同様な NQR スペクトルの分裂が $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ において観測された意義は、この強相関電子系を特徴付ける特異な NQR 周波数スペクトルの原因解明に一つの新たな手がかりを提供するものと考えられる。

$\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ は、走査型トンネル顕微鏡技術によるナノメートルの長さスケールの原子配列や局所状態密度が活発に研究され、ネマティック秩序状態（方向秩序は有るが並進秩序のない）の存在が擬ギャップの空間分布から指摘されている。今回の Cu NQR 測定の結果は、このネマティック秩序状態の局所磁

気相関を観測した可能性がある。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系ではスピン電荷ストライプ秩序の効果が見出されており、それとの類似性も興味深い。

(2) ^{63}Cu を濃縮した 3 重層系銅酸化物高温超伝導体 Hg1223（超電導工研 小川氏・安達成司氏ら提供）の磁場配向した多結晶体の渦糸芯の Cu NMR 研究の過程で、超伝導秩序変数の分岐現象を発見した。類似の現象は、Cu1234 系で以前報告されていた (Tokunaga *et al.*, Phys. Rev. B **61** (2000) 9707)。しかし、それ以来、電荷供給層に銅イオンを含まない類似の系において確認が求められていたが、未確認のままであった現象である。Hg1223 において確認できたことは、単位胞内に複数の CuO_2 面をもつ物質の電子状態の分岐の始まりを最低枚数で確認できた初の成果と言える。

(3) 2 重層系銅酸化物高温超伝導体 Bi2212（超電導工研 後藤氏・町敬人氏ら提供）の単結晶試料を粉末化した試料について、不整合な電荷密度波に似た零磁場 Cu NQR スペクトルの広範な周波数分布に伴う銅核スピン格子緩和時間の分布を観測することに成功した。

図 3 に零磁場 Cu NQR 核スピン格子緩和率 $1/\tau_1$ の周波数依存性を示す。非対称な端構造が特徴的な NQR スペクトルであり、それをなぞるかのように緩和率が周波数変化した。

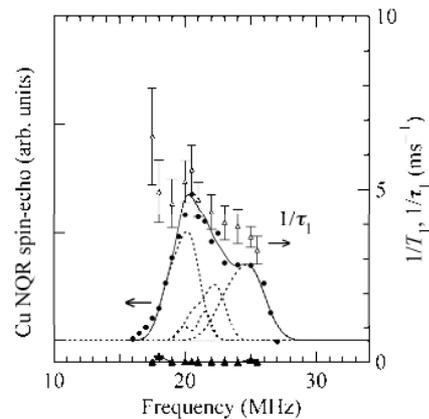


図 3 超伝導状態における Bi2212 の零磁場 Cu NQR スペクトルと各周波数における銅核スピン格子緩和率 $1/\tau_1$ 。高周波数の端から低周波数の頂点にかけて緩和率が増大している。頂点からさらに低周波数側の跳ね上がりは、核磁化の主成分が ^{63}Cu から ^{65}Cu の成分へと変化したためと考えられる。緩和時間が比較的長いにも関わらず、信号強度の弱い端部分の緩和曲線の測定には長時間にわたる多数回の積算と多量の寒剤が必要であった。

超伝導状態の核スピン緩和時間は、超伝導準粒子による核磁化の散乱で決まり、その準粒子スピンの磁気相関をみていることになる。BiO 層の超変調構造に伴う局所的な磁気相関の空間分布の可能性は理論的に示唆されていたが (Mori *et al.*, Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 247003), 実験的に観測できたのは我々のこの研究が初めてである。この結果は、走査型トンネル伝導度スペクトルで見出されている超伝導ギャップや擬ギャップのナノメートルスケールの空間分布の測定結果に匹敵する成果であり、ネマティックな秩序状態や磁場中の渦糸芯内における4回対称性の破れなどの検証にも役に立つと期待される。

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)

(1) "Cu NQR and NMR studies of Optimally Doped $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ "
J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 055001/1-2
(Y. Itoh, T. Machi, I. Yamada, M. Azuma and M. Takano) [査読有り]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 豊 (ITO YUTAKA)
京都産業大学・理学部・准教授
研究者番号： 50378543