

高温超伝導体の渦糸の電子状態

北海道大学大学院理学研究科・物理学専攻・低温物理学研究室

1. はじめに

従来、第2種の超伝導体の電子状態は「渦糸芯 (vortex core) が常伝導状態にある」と理解されてきた。しかし、高温超伝導体、有機超伝導体、磁性超伝導体において従来の s 波 BCS 超伝導体とは異なる異方的 (d 波) 超伝導が次々と発見されていて、渦糸芯における「離散的準粒子状態の形成」や「渦糸芯からの準粒子状の浸みだし」など、BCS 超伝導体におけるそれとは全く異なる電子状態が実現していることが指摘されている。渦糸状態の「渦糸コアにおける電子状態」の明確な物理的描像を得るためには、磁束の巨視的性質の理解のみならず、渦糸構造で空間的に不均一な局所的電子状態を微視的にとらえ、超伝導対称性や準粒子状態密度などを明らかにすることが必要である。ここでは、酸化物高温超伝導体の磁束状態における「渦糸コアの電子状態」に関する我々の NMR による実験的研究について記す。

2. 磁束の荷電状態の研究 [1-3]

第二種超伝導体の混合状態に生じた渦糸は量子化された磁束を伴う。では、電荷を伴うであろうか。この問題は通常の金属超伝導体においては全く議論されてこなかった。しかし、酸化物高温超伝導体の磁束量子状態の理解が進むにつれて、磁束コア内部とその周りとは電荷分布が中性ではなく、空間的な分布を伴い僅かであるが荷電状態にあることが最近の研究で指摘されている。 T_c が高く H_{c2} が大きい (磁場侵入長が大きくコヒーレンス長が極端に短い) 高温超伝導体においては荷電量の変化が十分な実験精度で検出可能であり、これまで量子磁束のみを伴うと考えられてきた第2種超伝導体の磁束が電荷を伴うことを実験的に示すことが出来る。

高温超伝導体を強磁場中においたとき、図1に示すように渦糸芯に charge up するなら渦糸の外側の超伝導領域では charge down する。このように渦糸の周りに電荷の偏りが生じるならば核の位置で静電場ポテンシャルの勾配に変化が生じ、電気四重極相互作用、従って核四重極共鳴周波数 Q の変化として観測できる。ゼロ磁場 (磁束無し) での NQR スペクトルと磁場中 (磁束状態) の NMR からそれぞれ独立に Q をもとめ、その周波数の差異から局所的電場勾配 (EFG) の変化を求め、渦糸芯の荷電分布を実験的に検証する。

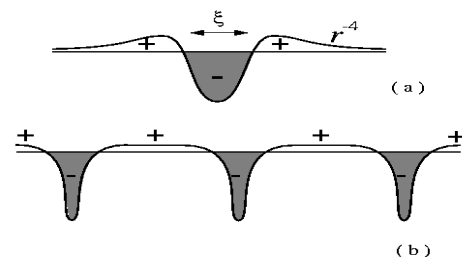


図1. 磁束状態の電荷分布の模式図。(a): 単一磁束の電荷分布の様子。(b): 強磁場下の電荷分布の様子。

このような目的で slightly-overdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ と underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の c 軸配向試料に対して ^{63}Cu -NMR と NQR が行われた。図 2 に ^{63}Cu -NQR/NMR スペクトル、図 3 に磁束無し(NQR)と磁束状態(NMR)の ν_Q の差異の温度依存性を示す。超伝導転移温度以下で磁束状態と Meissner 状態で明らかに ν_Q の差($\sim 50\text{kHz}$)が観測された。この結果は、渦糸の外側の超伝導領域にある Cu サイトの電荷分布に明確な変化が生じていることを示している。電場勾配が主に Cu 3d ホールからの寄与とすると 1 ホール当たり 20~30MHz 程度の変化が期待される。従って、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ に対しては超伝導領域にある Cu 1 原子当たり 0.002 個のホール数の減少、すなわち渦糸芯でホールが増大していることになる。slightly-overdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ではこの charging の符号が逆である。詳細は論文に譲るが、本研究において酸化物超伝導体の charged vortex を検証できたと考えている。

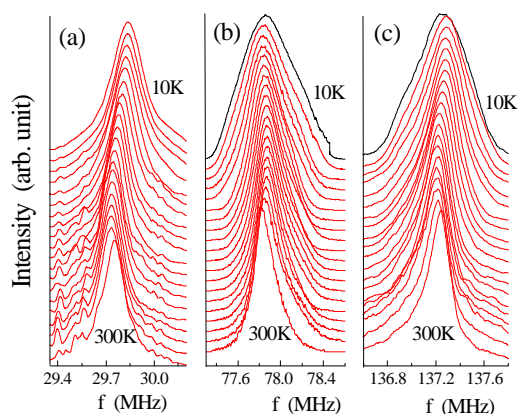


図 2 . $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の (a): ^{63}Cu -NQR, (b): ^{63}Cu -NMR (lower satellite), (c): ^{63}Cu -NMR (upper satellite) スペクトルを 300K, 220K, 200K, 180K および 160K から 10K まで 10K 毎のに示す。

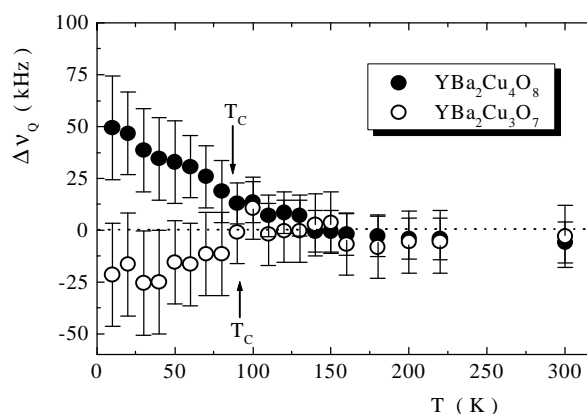


図 3 . NQR(ゼロ磁場)とNMR(磁束状態)から求めた ^{63}Cu の四重極共鳴周波数 ν_Q の差 ($\nu_Q = \nu_Q^{\text{NQR}} - \nu_Q^{\text{NMR}}$) の温度変化。●: $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ($T_c = 91\text{K}$)、○: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($T_c = 82\text{K}$)。 T_c 以下で差が大きく現われる。

3 . 渦糸芯の電子状態 —渦糸構造により空間分布する核スピン緩和時間— [4]

従来、NMRによる高温超伝導渦糸状態での緩和時間の測定では、超伝導と渦糸コアの緩和とを分離して測られることはなく、超伝導転移点以下の渦糸状態での緩和時間の分布は常伝導状態渦糸コアからのスピン拡散の効果や不純物効果として説明されてきた。しかし、高温超伝導体のような異方的 d -波超伝導体では、渦糸コアの電子状態密度は従来のBCS型 s -波超伝導体とは大きく異なると考えられる。最近、磁束状態で空間的に変化する超伝導準粒子状態密度がSTM測定などで研究されている。しかし、STMの結果は熱測定などによる結果とは異なる。表面に依存する問題などの指摘もあり、磁束コアの準粒子の構造に関する議論は未だ収斂していない。ここでは、site-selectiveなNMRによる新しい観点からの磁束状態における準粒子状態の研究を進めた。

超伝導体の渦糸状態では磁束が侵入し内部に磁場の分布ができるために、図 4 に示すように、渦糸コア近傍と離れた所とではNMRの共鳴周波数が異なる。フーリエ変換

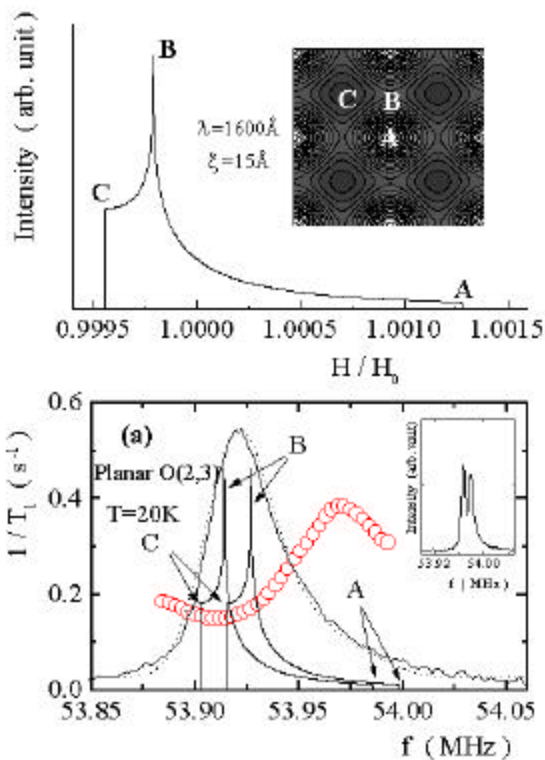


図4．上部図は四角磁束格子における磁場分布の模式図と磁場分布のヒストグラム。A：磁束コア、B：磁場分布の鞍点、C：磁束間の中点。下図は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の CuO_2 面内酸素 O(2)と O(3)サイト超伝導状態における ^{17}O -NMR スペクトルと $1/T_1$ の周波数依存性。図にはそれぞれのサイトの Redfield pattern と、不均一幅を取り入れフィッティングしたスペクトル(点線)を示している。挿入図は 100K の O(2)と O(3)サイトの ^{17}O -NM スペクトル。

(FT)-NMRによる核緩和時間測定の方法を用いると、分布したFTスペクトル(いわゆる Redfield pattern)の各周波数における核緩和時間を分離して測定することが可能である。このようなサイト分離した核緩和時間の知見から、局所的な準粒子状態密度の議論が可能となる。

実験では、 ^{16}O をNMR可能な ^{17}O アイソトープに置換した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 、及び $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の ^{17}O -NMRの測定をおこなった。超伝導を担う CuO_2 面内のO(2,3)サイトの ^{17}O -FTNMRスペクトル(($3/2 < - > 1-2$)satellite)を図4に示す。高温では鋭いスペクトルが低温では広がり、いわゆるRedfield Patternを示す。飽和パルスを加えた後の核磁化の回復曲線から核スピン - 格子緩和時間、 T_1 を各周波数に分離して求めた。図5に示すように磁束格子を組む T_{melt} より低温では核緩和率、 $1/T_1$ に大きな周波数(磁場)依存性が見られる。磁場分布の鞍点(B点)で最も核緩和率は小さく、低周波側で(4角格子を組む磁束を結ぶ方向C点)増加する。高周波(磁束コア)に向かうにつれ $1/T_1$ は小さくなり、磁束コア内で再度 $1/T_1$ は小さくなる。ここでは説明は省くが、核スピン - 格子緩和率は準粒子状態密度に2乗に比例し、従って $1/T_1$ の変化は電子状態密度の変化を与える。磁束コアに近づくにつれ増加する $1/T_1$ は、磁束の周りの超伝導電流による準粒子エネルギー - のDoppler shiftによる局所的な状態密度の増加で説明できる。磁束コア近傍ないしはコア内領域(A点近傍)での $1/T_1$ の減少は磁束コア内での準粒子状態密度の減少を示している。また、磁束間(C点)に向かっての $1/T_1$ の増加は、Doppler shiftによる局所的な状態密度の増加で説明できず、磁束を結ぶ4回対称方向への状態密度の増加による可能もある。

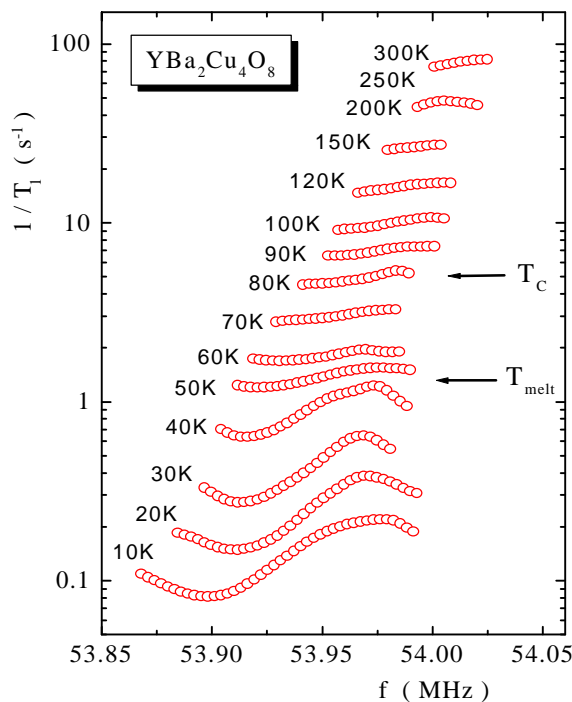


図5 . 様々な温度における O(2)と O(3)サイトの核スピン - 格子緩和率、 $1/T_1$ 。磁束格子を組む T_{melt} 以下の温度で $1/T_1$ の周波数依存性が現われる。

このように、FT-NMRによるsite-selectiveな緩和時間の研究は、酸化物超伝導体における渦糸芯の状態密度の減少や、渦糸芯からの「準粒子の異方的浸みだしの効果」に対して実験的な証拠を与えた。酸化物超伝導体におけるNMR測定は、空間分布する局所的な準粒子状態の研究に極めて有効であることを示した。

上に述べた2つの物理的課題、「超伝導渦糸は量子化された磁束のみならず電荷を伴うか」、「 d 波超伝導体では渦糸コアの準粒子構造はnormal状態とは大きく異なる」については、いずれもシンプルな問題ではあるが、超伝導研究の最も基礎に関わる問題でもあり、新しい観点のNMR研究により、新しい物理的発展に結びつくならば大変嬉しいことである。本研究は物理学専攻・低温物理学研究室（角柳孝輔、野崎浩司）と東京大学物性研（松田祐司）との共同研究としておこなっている。

参考文献

- [1] Y. Matsuda, and K. Kumagai, Invited talk at LT22 (1999) in Helsinki.
- [2] K. Kumagai, K. Nozaki, and Y. Matsuda, Phys. Rev. B 63 (2001) 144502-1.
- [3] Y. Matsuda and K. Kumagai, "Charged Vortices in High- T_c Superconductors" in *Vortices in Unconventional Superconductors and Superfluid Microscopic Structure and Dynamics*, edited by R.P. Huebener, N. Schpohl, and G.E. Volovic (Springer, 2001).
- [4] K. Kakuyanagi, K. Kumagai, and Y. Matsuda, Phys. Rev. B65, 60503. (2002).

文責（熊谷健一）

Tel. 011-706-4422

e-mail : kumagai@phys.sci.hokudai.ac.jp