

# NMRによる超伝導の研究

研究ノート



朝山邦輔\*

## はじめに

最近の高温超伝導の研究の発展はまことにめざましいものがある。通常の超伝導は格子振動を媒介にした電子間の引力によってひきおこされる。今回の超伝導が今までと同じ機構によるものか、あるいは、新らしい機構によるもののかは未だわからないがこの機構を調べることはさらに高温の超伝導の出現の可能性を探るためにも極めて重要である。我々のグループではNMRによる超伝導の研究を行ってきたが、その中で非フォノン超伝導の可能性のある最近の重い電子系超伝導についての研究を紹介し、酸化物高温超伝導とのかかわりを述べる。

## 重い電子系の超伝導

1977年以来、重い電子の超伝導体という特異な物質が発見されている<sup>1)</sup>。CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, UBe<sub>13</sub>, UPt<sub>3</sub>等である。これらの系でCeやUは高温で磁気モーメントを持ち、キュリーワイス的帶磁率を示す。しかし、f電子と伝導電子との混成効果のために低温で磁気モーメントを失い、有効質量が普通の電子の1000倍も大きい擬粒子として振舞う。さらに低温では超伝導が現われるが

表1 重い電子系超伝導体の諸特性

	CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	UBe <sub>13</sub>	UPt <sub>3</sub>
電子比熱係数 (J/mol K <sup>2</sup> )	~1	1.1	0.45
臨界温度 (K)	0.7	0.9	0.5
上部臨界磁場, H <sub>c2</sub> (kOe)	20	~90	23
-dH <sub>c2</sub> /dT at T <sub>c</sub>	~230	~400	60
T <sub>c</sub> 以下の 温度依存性	比熱 —	T <sup>2.4</sup> T <sup>2</sup>	T <sup>2</sup> T <sup>2</sup>
T <sub>i</sub> <sup>-1</sup>	T <sup>3</sup>	T <sup>3</sup>	T <sup>3</sup>

\*朝山邦輔 (Kunisuke ASAYAMA), 大阪大学基礎工学部, 物性物理工学科, 教授, 理学博士, 物性物理学

この超伝導は表1に示すように、低い臨界温度T<sub>c</sub>の割には高い上部臨界磁場, H<sub>c2</sub>をもち、とくにT<sub>c</sub>での $-\left(\frac{dH_{c2}}{dT}\right)$ が非常に大きいなど、変った性質をもつ。この超伝導が通常のBCS機構によるものか、他の機構によるものかは重要な興味ある問題である。

さて、<sup>3</sup>Heは2.6mK, 30気圧で超流動を示す。元来フェルミ粒子である<sup>3</sup>Heがボース凝縮を起すのは、スピンのゆらぎを媒介とする引力によるものと考えられる。この場合2個の<sup>3</sup>He原子はスピンを揃えてP波三重項超伝導状態にある。通常のBCS超伝導は格子振動を媒介にした引力によるS波一重項である。重い電子系では2個の電子は同じ場所では強い斥力をおよぼしあい、スピンのゆらぎも大きいと考えられるので<sup>3</sup>Heの類推から三重項超伝導ではないかという予想があり興味をひいた。

通常のBCS超伝導では電子は同じ場所でも引力をおよぼしあい、エネルギーギャップはフェルミ面に等方的にでき、比熱、NMR緩和率、超音波吸収率、その他の物理量は温度に関して指數関数的に変る。しかし上記の物質では、これらの諸量は表のようにTの幂の型で変る。第一図はNMR緩和率、T<sub>i</sub><sup>-1</sup>を示す。(a)は通常の

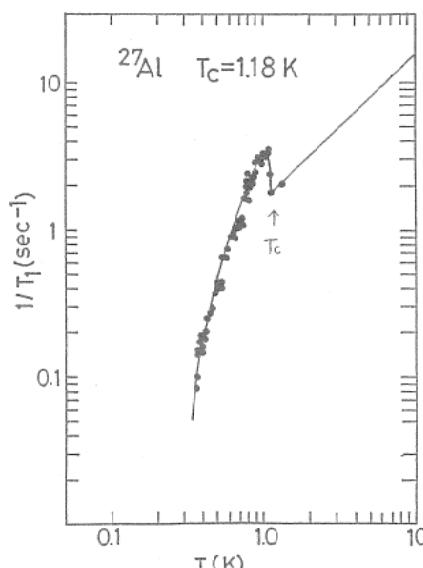
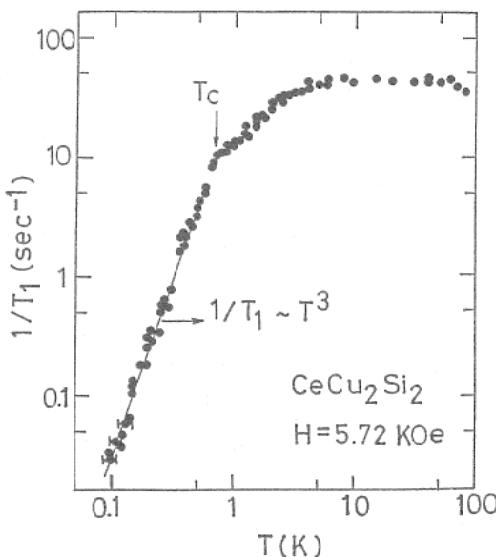
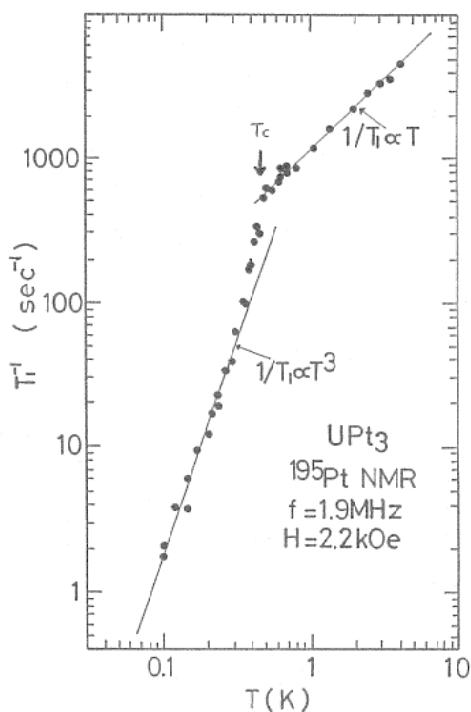
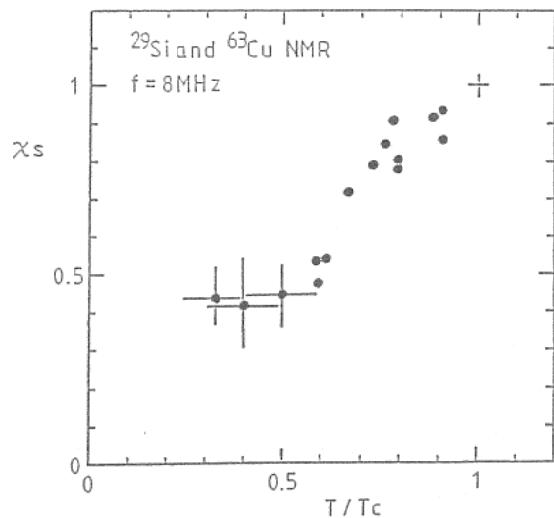


図1 (a) Al金属の<sup>27</sup>AlのT<sub>i</sub><sup>-1</sup>

図1 (b) CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の<sup>63</sup>CuのT<sub>1</sub><sup>-1</sup>図1 (c) UPt<sub>3</sub>の<sup>195</sup>PtのT<sub>1</sub><sup>-1</sup>

BCS超伝導体の例で<sup>2)</sup>一様なギャップを反映し、T<sub>c</sub>直下で一旦増大しつづいて指數関数的に減少する。(b)はCeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>のCu,<sup>3)</sup>(c)はUPt<sub>3</sub>のPtのT<sub>1</sub><sup>-1</sup>で<sup>4)</sup>T<sub>c</sub>直下で増大がなく低温でT<sup>3</sup>に比例する。これは超伝導エネルギーギャップが異方的でフェルミ面の線上で消失していることを示唆している。ギャップが異方的になるのは、同一場所における斥力ポテンシャルを減らすためにP波(三重項)かD波(一重項)状態の方が有利になるからである。一重項か三重項

かを判定するにはスピン帶磁率、 $\kappa_s$ を調べるとよい。一重項ならば $\kappa_s$ はT<sub>c</sub>以下で減るし、(不純物による散乱が強くなれば)、三重項ならば変らないはずである。 $\kappa_s$ の測定は大きな反磁性にマスクされて困難である。NMRのシフト(ナイトシフトK)は、 $\kappa_s$ に比例するので、Kを測れば $\kappa_s$ の変化がわかる。図2のように<sup>3)</sup>CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>においては、SiやCuのKはT<sub>c</sub>以下で急激

図2 NMRから求めた $\kappa_s$ の温度依存性( $\kappa_s$ はT<sub>c</sub>での値を1としている。)

に減少し一重項超伝導と結論された。UPt<sub>3</sub>のPtのKはT<sub>c</sub>以下でも殆んど変らず<sup>4)</sup>三重項の可能性が高い。

同じ場所での斥力が強いとスピンのゆらぎは一般に大きくなる。ギャップが異方的であっても引力の原因が格子振動である可能性を除くことは勿論できないけれどもスpinのゆらぎを媒介にした引力の可能性も大きくなる。このように異方性の大きい超伝導物質はじめてのものであり重い電子系は非フォノン超伝導の可能性の高い物質である。

### 高温酸化物超伝導

さて高温超伝導体、(La,Ba)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> における引力の起源は何かということについて種々のモデルが提案されている。すなわち、酸素イオンの振動、バイポーラロン、励起子(電子の分極)、スpinのゆらぎ、等々あるが、特にAndersonによって提案されているResonating Valence Bond状態は同じ場所での

電子間の強い斥力の結果、隣り合う逆向きのスピンを持つ電子間に引力が働くというモデルである。前述のように同じ位置での斥力は、必然的にギャップに異方性をもたらすはずで、 $T_1^{-1}$  その他の物理量の測定結果から機構について手がかりが得られるものと考えられる。現在は、これ等の物質で La や Cu の NMR 信号が検出されているが<sup>51</sup>  $T_1$  の測定結果が期待される。

## 参考文献

- 1) 総合報告 G.R. Stewart : Rev. Mod. Phys. 56 (1984) 755.
- 2) Y. Masuda and A.G. Redfield : Phys. Rev. 125 (1962) 159.
- 3) Y. Kitaoka et al : Proc. 5th Int. Conf. Valence Fluctuations, Bangalore. (1987).
- 4) Y. Kohori et al. : J. Phys. Soc. Jpn 投稿中
- 5) Y. Kitaoka et al. : J. J. App. Phys. 26 (1987) L397. J. Phys. Soc. Jpn 投稿中

