

Title	超伝導と強磁性の共存について-NMRによる研究-
Author(s)	熊谷, 健一
Citation	大阪大学低温センターだより. 27 P.1-P.7
Issue Date	1979-07
Text Version	publisher
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/10469">http://hdl.handle.net/11094/10469</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

# 超伝導と強磁性の共存について

## ——NMRによる研究——

基礎工 物性物理 熊谷 健一 (豊中 4686)

不思議なことに物理学には、いろいろなジグクスが作られると、伴野氏は「磁性」(三省堂)の巻末に述べております。例えば、「透明な強磁性体は存在しない」「強磁性体のNMRは測定出来ない」「強磁性体は超伝導体にならない」……等々。この中の最後のジグクスも、今日、どうやら破られてしまったようです。

超伝導体中の伝導電子は、クーパー対を形成しており、それが磁気不純物による散乱で、容易に壊されるため、一般には少量の磁気不純物を混入しただけで、超伝導は消失します。では、伝導電子と磁気モーメントとの間の相互作用が弱い系においては、超伝導と強磁性(もしくは、反強磁性)とは、共存出来ないものだろうか? この両状態の共存の問題は、1958年のMatthias等による実験以来、多くの研究がなされてきましたが、<sup>1)</sup> 結論は必ずしも明確ではありません。というのは、共存を示唆する物理量は、比熱、帯磁率、電気抵抗といった試料全体の平均値の測定から得られたものであり、微視的に同一の場所で共存しているのかどうかという、試料の均一性への疑問が解決されていません。他方、微視的な現象の測定としては、中性子散乱、メスbauer効果等が使われていますが、これらは磁氣的秩序には敏感であっても、超伝導には全く影響されず、共存を確証出来ませんでした。

これに対し、我々は、核磁気共鳴(NMR)は両状態の共存を微視的に確認する有効な方法であると考えました。磁氣的秩序状態において、原子核は大きな内部磁場をうけるため、外部磁場なしで共鳴信号を観測することができます。このことは、外部磁場で超伝導を壊さず調べられる点において有利です。又、NMR信号のダイナミカルな量のスピン-格子緩和時間 $T_1$ は、BCS理論で示されるように、超伝導の性質を強くうけると期待されます。

しかしながら実験技術上、難しい問題があります。共存の期待される物質では、超伝導転移温度 $T_S$ 、キュリー温度 $T_M$ は非常に低い温度となります。また、共存が期待されるのは、磁気イオンの比較的稀薄な領域であり、そこでは $T_1$ が急速に短くなり、パルスNMRの観測がHe温度でも困難となります。このため1K以下の極低温で、実験を行うことが必要です。金属試料のパルスNMRを極低温でおこなうには、大きな冷却能力をもち、長時間一定の温度に制御できる $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ 希釈冷却器(DR)を用いるのが、唯一の方法と思われます。しかし、次の点を解決しなければなりません。第一にパルスrf(ラジオ周波数)から生じる渦電流による発熱という金属試料における特有の問題です。発熱量は、周波数の2乗に比例して大きくなります。今まで数百kHz以下に周波数を下げて、NMRを極低温でおこなってはいますが、強磁性体のNMRでは共鳴周波数が高い(20~400MHz)ので、クライオスタットの構造に工夫を要します。次に、測定周波数を可変としなければならないので、DR断熱セルの内部にある同調回路の可動機構を外部から動かす必要があります。このとき生じる摩擦や振動による発熱(極

低温では主要な発熱源となる)を抑えなければなりません。このように発熱をいかに逃れるかがポイントになります。具体的な構造は省略しますが、我々の装置において、60 mK までの極低温で高周波パルスNMRを金属試料においても測定できるに至りました。

さて、我々の実験結果について述べる前に、参考として、現在まで調べられて来た超伝導と磁気秩序との共存の期待される主な物質を表1に示します。表1のa)の物質では、磁気イオンは不規則に格子

表1. 超伝導と磁気秩序との共存の期待される物質

$T_{S0}$  : 磁気イオンを含まないときの超伝導転移温度

$T_S^{cross}, x^{cross}$  :  $T_S$ と $T_M$ の交差する温度と濃度

F : 強磁性, AF : 反強磁性, SG : スピングラス

a) 磁気イオンが不規則に格子点を占める物質

物質	$T_{S0}(K)$	$T_S^{cross}(K)$	$x^{cross}$	磁気構造	結晶構造
$La_{1-x}Gd_x$	4.9	~1.0	~0.01	F	alloy
$La_{0.98}Lu_{0.02-x}Tb_x$	4.6	~2.0	~0.01	F	(dhcp)
$La_{1-x}Eu_x$	4.9	~2.2	~0.011	F or SG	
$(Ce_{1-x}R_x)Ru_2$	6.0~6.2				Laves
R = Gd		3.8	0.12~0.13	F	(C15型)
Tb		3.2	~0.18	F	
Dy		2.4	~0.21	F	
Ho		1.6	~0.27	F	
$(La_{1-x}Gd_x)Ru_2$	4.1	1.7	0.04~0.05	F	
$(Y_{1-x}Gd_x)Os_2$	4.8	2.8	0.07	F	
$NbSe_2 M_x$	7.0				Layer
M = Fe		~1.0	0.0125	F or SG	(Mは層間に入る)
Co		~1.0	0.060		
Ni		~1.0	0.055		
$Bi_3 Sr_{1-x}Eu_x$	5.68	~1.0	0.85	SG	$Cu_3Au$ type

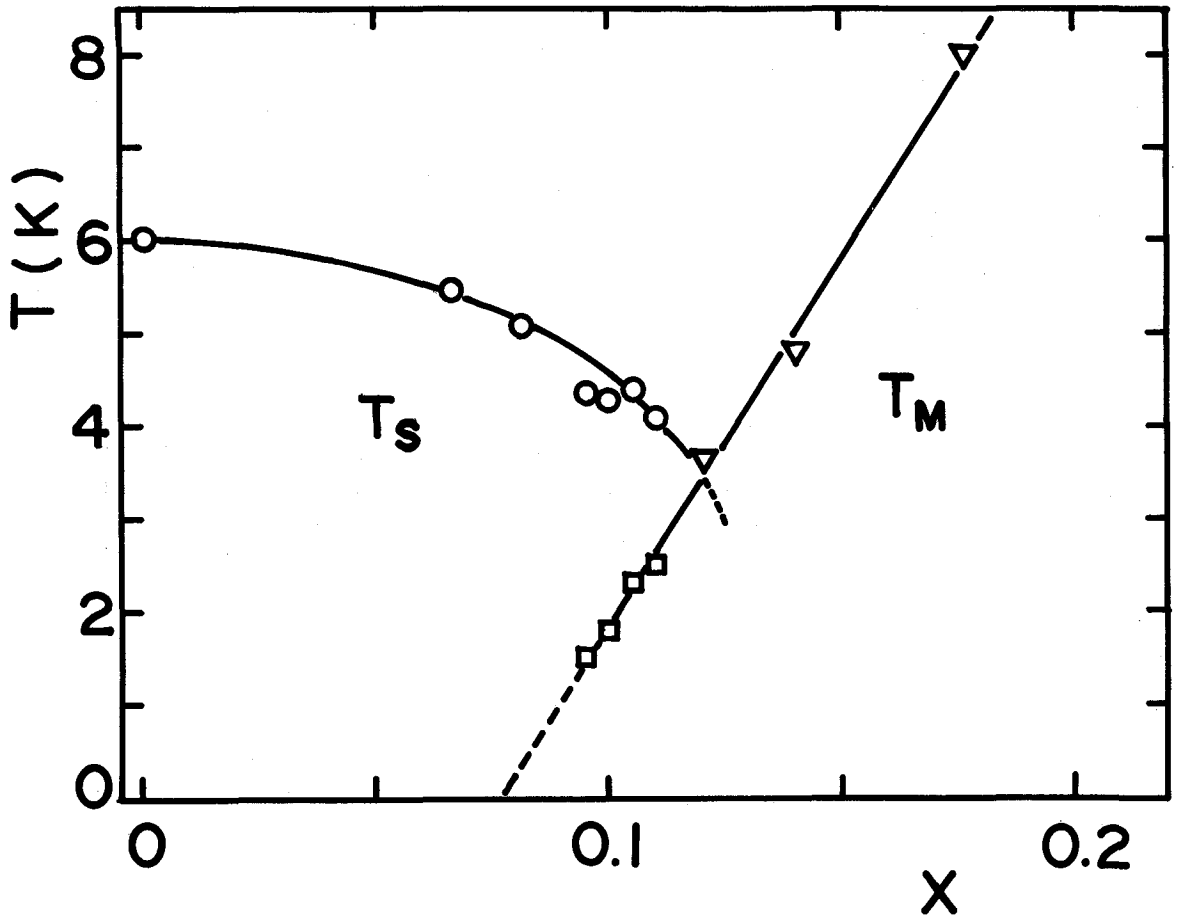
点を占めており、近年スピングラス秩序の可能性が指摘されているものもあります。表1のb)の  $RRh_4B_4$ ,  $RMo_6S_8$  (Rは希土類原子)は、最近相ついで発見された新しい型の超伝導体です。これらにおいて磁気イオンは、格子点に規則正しく配列しており、前者の不規則な系とは著しく異なっています。

我々はまず、 $(Ge_{1-x}Gd_x)Ru_2$  をとりあげました。<sup>2)</sup> この物質においては種々の物理量の測定がなされており、共存が最も期待されます。かつ、比較的高濃度まで磁気イオンを入れることができ、NMRの観測に有利です。第1図に、帯磁率によって決定した  $T_S$  と  $T_M$  の濃度変化を示します。 $x \sim 12\%$ ,  $T \sim 4\text{ K}$  で双方の曲線が交差して、 $8 \sim 12\%$  の領域で共存が期待されます。実際、この濃度領域(帯磁率測定からは超伝導となっている)においても強磁性に伴い Gd 核の NMR 信号を  $20 \sim 40\text{ MHz}$  の間に観測することが出来ました。

NMR信号の内部磁場、信号強度、緩和時間等の濃度変化の解析から、析出して出来た他相の強磁性体のみているのではないと結論されます。さらに rf の増強作用が非常に大きいことなど、磁気秩序は強磁性的であり、スピングラス的ではないと思われます。そしてこの NMR 信号の諸量に、超伝導の影響

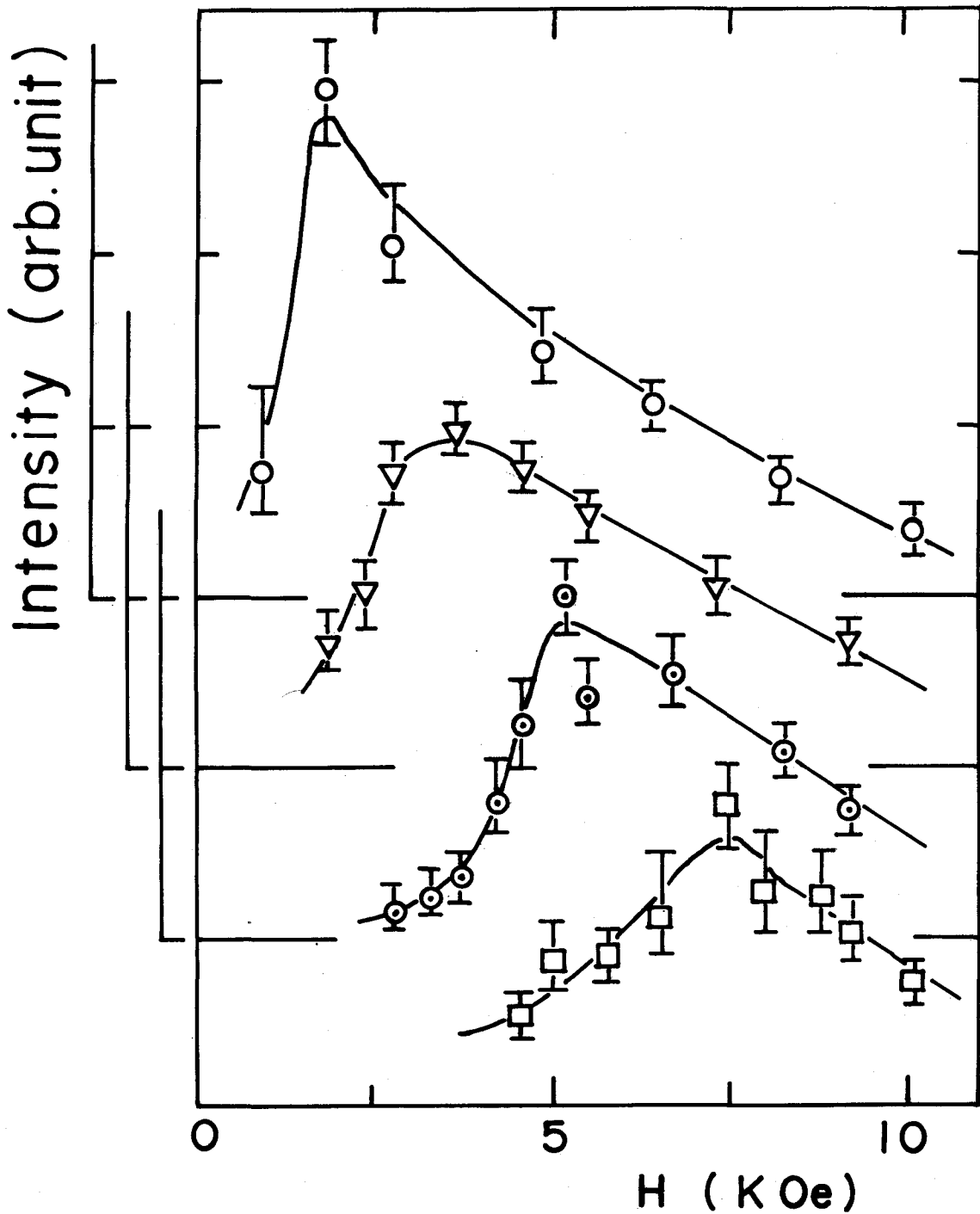
b) 磁気イオンが規則的に格子点に配列する物質

	$T_S(K)$	$T_M(K)$	磁気構造	結晶構造
$RRh_4B_4$				Compound
R = Er	8.20	0.9	F	(tetragonal)
Ho	?	6.35	F	
$RMo_6S_8$				Chevrel
R = Gd	1.4	0.95	A F	
Tb	1.8	1.05	A F	
Dy	2.15	0.45	A F	
Ho	2.15	0.75	F	
Er	2.20	0.22	A F	
Tm	2.35	?	?	



第1図 超伝導転移温度,  $T_S$ (○), とキュリー温度,  $T_M$ (▽), の濃度変化  
 □は超伝導による反磁性帯磁率が“dip”をおこす温度

響と思われる変化も見い出されました。例えば、信号強度の外部磁場による変化は、第2図に示すように、共存の期待される濃度領域の試料において、最初磁場と共に増加し、さらに磁場を高くすると減少します。このことは次のように説明できます。系が超伝導状態にある場合、完全反磁性のためrf場が試料の中まで入れないので、信号強度は弱くなります。外部磁場を加えると、混合状態(mixed state)となり、磁束が試料中に侵入しrf場を感じる核の数が増加するため、磁場と共にNMR信号は強くなります。さらに高磁場になると、超伝導は壊され、強磁性によるrf場の増強作用が外部磁場で抑えられるため、かえって信号強度は減少することになります。



第2図  $^{157}\text{Gd}$  核のNMR信号強度の外部磁場依存性

○:  $x = 0.110$

▽:  $x = 0.105$

⊙:  $x = 0.100$

□:  $x = 0.095$

第3図に共存を支持する決定的証拠と思われる $T_1$ の温度変化を示します。 $T_1$ の温度変化は、正常状態における金属で期待される、Korringaの関係、 $T_1 T = \text{const.}$  (図中で破線で表わす) から明らかにずれて、 $T_1$ は指数関数的に変化しています。これは、系が超伝導状態になると、伝導電子がフェルミ面のところでエネルギーギャップ、 $\Delta$ 、をもち、 $T_1 \propto \exp(\Delta/kT)$  のように変化するためです。上の関係から求めたエネルギーギャップの大きさは、BCS理論で得られるその $1/10$ 程度の小さい値です。磁気イオンの作る大きな交換相互作用を伝導電子がうけて、ギャップが小さくなっていると考えられます。

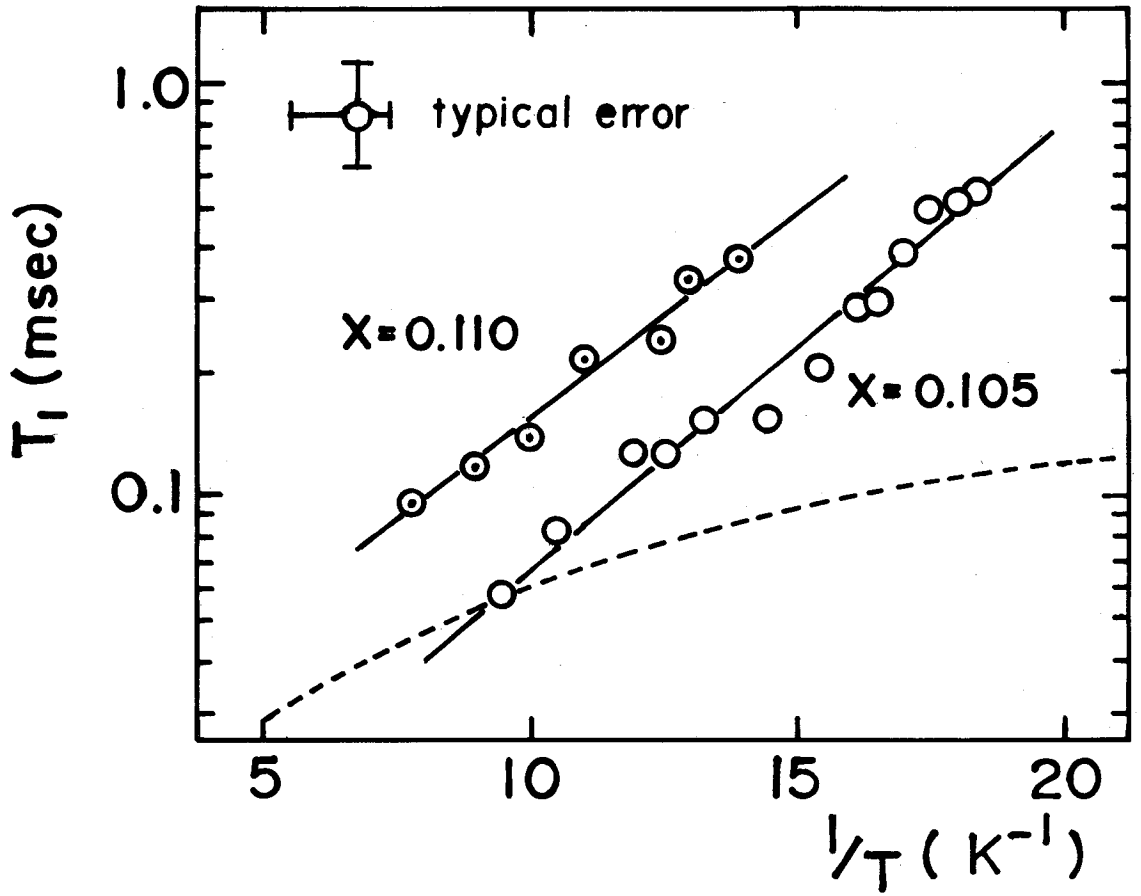
このように我々は、 $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Ru}_2$  において、強磁性に伴う内部磁場をうけたNMR信号を観測することが出来、その強磁性NMR信号の $T_1$ の温度変化から、超伝導エネルギーギャップの存在を確認出来ました。今までになされて来た多くの研究とは異なり、NMRという一つの微視的な測定法を通して、同一の物理量で同時に、超伝導と強磁性が確かめられ、両状態の共存を強く示唆する実験的証拠を得ました。

さらに、温度をもう一桁下げることが出来るならば、磁気イオンの濃度のより薄い試料で、エネルギーギャップが、BCS理論で与えられる大きさになっていることを確認出来るかもしれません。磁気モーメントをもたないhost site ( $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Ru}_2$  におけるRu)のNMRは、現在のところ観測されてはいませんが、十分に低温にすることにより、これをも観測出来ると思われれます。超伝導及び磁気的性質(長距離型か短距離型かといったことなど)についての新たな情報が得られ、共存状態の詳細について解明出来ることと期待されます。このため、現在は、冷却能力を高めてもう一歩極低温へ測定を拡張すべく、DRの大型化をはかっています。

又、これと並行して、磁気イオンが規則的に格子点に配列する $\text{RRh}_4\text{B}_4$ 系においても、超伝導と強磁性の共存の有無を、このNMRの手法によって明らかにするとともに、その特異な磁気的性質(例えば、スピン配列がヘリカルな構造をとるとの指摘もあります)を解明すべく研究を進めています。<sup>3)</sup>

## 参 考 文 献

- 1) For reviews; O. Fischer and M. Peter:  
Magnetism V (Academic Press 1973) Vol 4 P.327;  
S. Roth: Appl. Phys. 15 (1978) 1.
- 2) K. Kumagai, T. Matsuhira and K. Asayama: J. Phys. Soc.  
Japan 45 (1978) 422.
- 3) 日本物理学会年会講演予稿集 3 1979(春) P.212.  
K. Kumagai, Y. Inoue and K. Asayama: to be published  
in J. Phys. Soc. Japan.



第8図 スピン-格子緩和時間  $T_1$  の温度変化。  
破線は  $TT_1 = \text{const.}$  の関係を表わす。