

Title	超低温NMRによるSr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> のスピン3重項超伝導の同定
Author(s)	石田, 憲二; 椋田, 秀和; 北岡, 良雄
Citation	大阪大学低温センターだより. 1999, 107, p. 1-7
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/7638">https://hdl.handle.net/11094/7638</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

# 超低温NMRによる Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>のスピ3重項超伝導の同定

基礎工学研究科 石田 憲二 (内線6438)

椋田 秀和

北岡 良雄

E-mail: ishida@mp.es.osaka-u.ac.jp

## はじめに

超伝導は物質が低温で示すもっとも安定な状態の一つである。超伝導発現機構を理論的に解明したBCS理論は、超伝導転移温度でフェルミ粒子である2つの電子が電子-格子相互作用によりボーズ粒子として扱える対を作り、それらがボーズ-アインシュタイン凝縮を起こすというものである[1]。BCS理論では超伝導対はスピ1重項状態(2つの電子のスピが反平行:S=0)であり、その広がりs波の対称性を持つものを考えていた。ところが超伝導(対)の引力をもっと一般的に電子間の相互作用に求めるならば、超伝導対も高いエネルギー状態を持ったpやd波の対称性も持ちうるものが期待される。驚くべきことにこのような可能性は'61年にP.W.Anderson and P.More[2]によって、'65年にW.Kohn and J.M.Luttinger[3]によって既になされていた。しかし実際にこのような超伝導対が確認されたのは、'75年の液体<sup>3</sup>Heのp波対による超流動の発見に始まり[4]、'79年の重い電子系超伝導体[5]、'86年の高温超伝導体の発見になってである[6]。そして高温超伝導体がd波超伝導対と確立されるに至って、異方的超伝導と呼ばれるs波の対称性以外の超伝導対を持つ超伝導体が広く認知されるようになった。

今回紹介する超伝導体Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>では超伝導対はスピ3重項状態(2つの電子対が平行:S=1)のp波対である可能性が高いことが我々の核磁気共鳴(NMR)の実験から明らかになった。スピ3重項超伝導体の報告は重い電子系超伝導体UPt<sub>3</sub>に次いで2例目のことである。本文では、超伝導体Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>の特性及び、この物質で行った超伝導状態のNMR実験について紹介する。

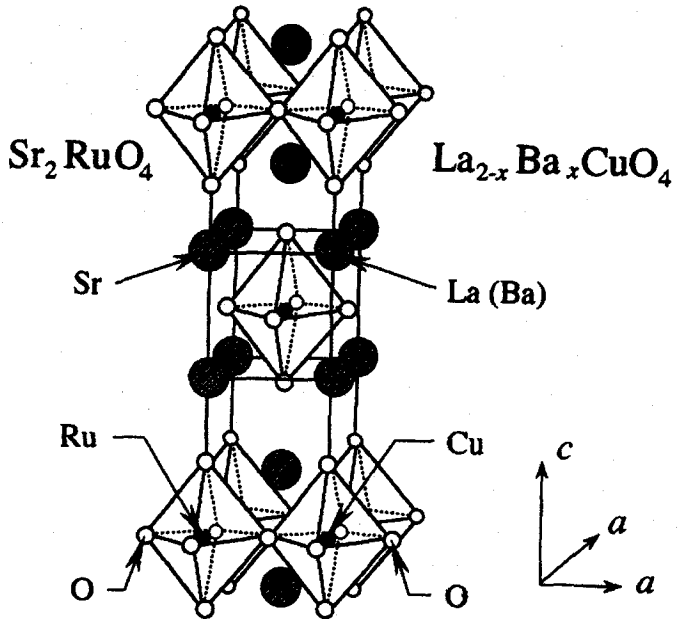


図1 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>の結晶構造 (K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>型)

## Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>の超伝導

94年、広大グループの前野（現京大）らはSr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>の超伝導を発見した。Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>は高温超伝導体La系銅酸化物と同じ結晶構造(K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>型)を持ち、銅を含まない層状ペロブスカイトの中で唯一超伝導( $T_c \sim 1.5\text{K}$ )を示す物質として、高温超伝導体との比較から発見当初より関心を集めた。 $T_c$ は $\sim 1.5\text{K}$ と高温超伝導体に比べ極めて低いが、電子比熱係数の $\gamma$ は $39\text{mJ/K}^2\text{mol}$ とかなり大きくバンド計算から期待される値の4倍の値であること、また電気抵抗が $30\text{K}$ 以下の温度域で $T^2$ の振る舞いをすることから電子相関が強い系と考えられる。またこの物質のフェルミ面に関しては、de Haas-van Alphen効果の実験[8]がなされておりバンド計算[9]から期待される2次元的なフェルミ面とよい一致を見ている。常伝導の電子状態は比較的単純な理想的2次元系に近い物質と理解され、それを実証する実験もなされている[10]。

この超伝導が発見されてすぐに、T.M.Rice and M.SigristはSr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>では超伝導対のスピンが平行である3重項超伝導状態である可能性を示唆した[11]。これはSr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>の低温での帯磁率がバンド計算の値に比べ6倍程度も増大され $q=0$ の成分を持つ強磁性的ゆらぎが存在すると考えられること、類似のRu酸化物が強磁性金属であること等の実験結果をもとに、<sup>3</sup>Heの超流動と類似した強磁性ゆらぎを媒介とした超伝導の可能性を指摘した。酸化物超伝導体の場合 $d$ 波超伝導の認識は定着し、発現機構についても現在なお議論の余地はあるが反強磁性磁気ゆらぎを媒介とした機構の可能性が強く示唆されている。同じ結晶構造を持つSr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>の超伝導の対称性を実験から明らかにすることは強相関電子系の超伝導の発現機構を考える上で重要な問題になった。

## Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>のNMRの実験結果

核磁気共鳴(NMR)は、核スピンをプローブとして原子核と原子核位置での電子との相互作用(超微細相互作用)を通じて、固体の電子状態を知ろうとする実験手段である。原子核をプローブとしたNMRは、比熱のような巨視的研究手段とは異なり固体を構成する原子核位置における微視的情報が得られること、また共鳴に用いる周波数はMHz域で温度に換算すると $\sim\text{mK}$ の低エネルギーであるため、低温においても電子状態を乱すことなく知ることができるという利点がある。

4.2Kから100mKの温度範囲において超伝導ギャップの情報を得るために、Ru核の核スピン-格子緩和時間( $T_1$ )を測定した。 $T_1$ は核スピン系がそれを取り囲む電子系とのエネルギーのやり取りを通じて熱平衡状態に戻っていく時間であり、通常緩和時間の逆数である緩和率( $1/T_1$ )を用いて表しこの物理量は状態密度の2乗に比例する。超伝導状態では電子系に超伝導ギャップが形成されるため $T_1(1/T_1)$ は急激に長くなる(減少する)。今回の測定では超伝導性を損なわないために単結晶を用いて、また磁束の影響を受けないゼロ磁場下で行なった。

初期の試料では、試料の不整や微量の不純物のために低温の振る舞いに大きな残留状態密度の影響が見られていたが、最近の良質な試料( $T_c \sim 1.5\text{K}$ )にはその効果は見られない。図2に横軸温度、縦軸 $1/T_1$ の値をそれぞれ $T_c$ での値で規格化した図を示す。同じ図に $s$ -波超伝導のCeCo<sub>2</sub>( $T_c \sim 1.4\text{K}$ )と同じ結晶構造を持つ酸化物超伝導体La系のLa<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>( $T_c = 38\text{K}$ )のデータも示している。Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>とCeCo<sub>2</sub>の常伝導の緩和率は通常金属に見られるコリンハ則( $T_1 T = \text{一定}$ )に従っている。これに対しLa<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>では反強磁性相関のため $(T_1 T)^{-1}$ がキュリーワイスの振る舞いをする。この実験結果は高

温超伝導体において、反強磁性相関が重要であることを認識させるものとなった。

s波超伝導体の場合、超伝導特有の干渉効果と超伝導ギャップ端の発散のため $T_c$ 直下で $1/T_1$ にピーク (NMR業界?では、発見者にちなんでHebel-Slichter peak (H-S peak) と呼ぶことが多い) がみられ、その後等方的な超伝導ギャップを反映し指数関数的に減少する[14]。この振る舞いは広く金属の超伝導や $\text{CeCo}_2$ に見るように大部分の金属間化合物の超伝導状態で確認されている。これに対し図2からわかるように、 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ や $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の超伝導状態での振る舞いはs-波超伝導体のものとは質的に異なっている。異方的超伝導体の場合、干渉効果は超伝導ギャップの符号変化のためフェルミ面で積分すると消えること、超伝導ギャップが点(point)や線(line)の節(node)をもつためギャップ端での発散が弱くなることが知られている。従って $T_c$ 直下のH-S peakはギャップの大きさによっては完全に消失し、 $1/T_1$ は $T_c$ 直下から急激に減少し、その後ギャップのnodeの形を反映して $T^0$  (line-nodes)、 $T^2$  (point-nodes)に従って変化する。この振る舞いは重い電子系超伝導体や高温超伝導体で既に確認されている。図2を見る限りでは $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の超伝導ギャップもline-nodesを持つように見える。超伝導状態の $T_1$ の結果より、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ においても重い電子系や銅酸化物超伝導で見られた異方的超伝導が実現していることは間違いない。

果たして $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ では3重項p波か1重項d波のどちらが実現しているのでしょうか?この問題を明らかにするために超伝導対のスピン帯磁率を調べる必要がある。スピン1重項超伝導体の場合、基底状態( $T=0$ )ではすべての電子がスピンゼロ( $S=0$ )の1重項超伝導対を形成するので、磁場をどの方向に掛けてもスピン帯磁率は減少する。これに対しスピン3重項超伝導の場合、超伝導対の全スピンは $S=1$ であるため超伝導状態でも有限のスピン帯磁率を持つ。このスピンの方向が結晶中のある方向に固定される場合、スピンの固定された方向のスピン帯磁率は常伝導状態と同じことが期待される。超伝導状態のスピン帯磁率を測定する唯一の方法は、NMRによるナイトシフトの測定である。通常の帯磁率の測定ではマイスナー効果のためスピン帯磁率はマスクされるが、電子スピンの原子核位置に作る磁場に起因した共鳴線のシフト(ナイトシフト)にはその効果は小さく、精度よく超伝導状態のスピン帯磁率を知ることが出来る。

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の超伝導上部臨界磁場 $H_{c2}(0)$ は $ab$ 面内で15 kOe、 $c$ 軸方向で0.75 kOeと小さく、Ru-NMRの信号が弱く共鳴線が広いことなどの理由から、ナイトシフト(K)の測定は酸素 $^{16}\text{O}$ を核スピンを持った

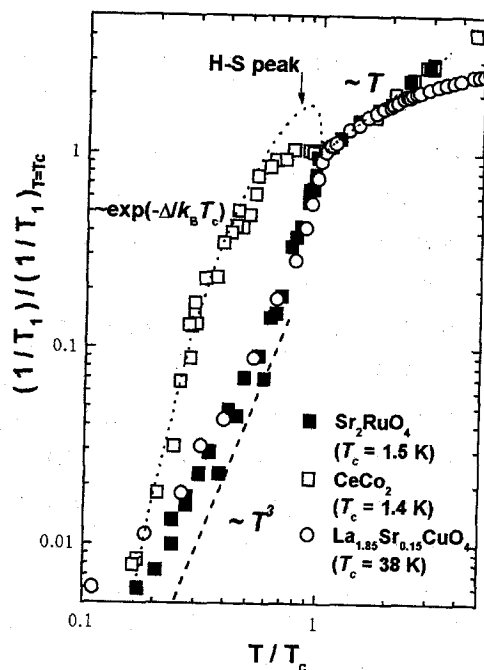


図2  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ と $\text{CeCo}_2$ の $R_2/R_n$ 。  
 $\text{CeCo}_2$ の超伝導状態の曲線はs波超伝導( $2\Delta/k_B T_c = 2.26$ )の計算曲線。

$^{17}\text{O}$ に置き換えて $^{17}\text{O}$ -NMRで $K$ の測定を15 mKの超低温まで行った[15]。 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ には酸素は結晶学的に見て2サイト存在するが、ここでは超伝導が主に起こっていると考えられる $\text{RuO}_2$ 面内のOサイト(O(1))の、磁場を $a$ 軸方向にかけた $K$ の結果について述べる。外部磁場を $a$ 軸に印加した場合、結晶学的に等価な $\text{RuO}_2$ 面内のOの共鳴線は、図3の挿入図に示すようにRu-O-Ru結合方向に平行と垂直の2つのサイトに分裂する。ここで外部磁場がRu-O-Ru結合に平行なサイトを $\text{O}(1)_x$ 、垂直なサイトを $\text{O}(1)_y$ と呼び、それぞれの $K$ を $K^{1x}$ 、 $K^{1y}$ とする。超伝導状態のスピンド磁率を議論するためには、超伝導対に関与する常伝導状態のスピンド磁率を正確に知る必要がある。図3に $K^{1x}$ 、 $K^{1y}$ を $ab$ 面内のバルク帯磁率でプロットした図を示す。

一般に観測されるナイトシフト( $K_{\text{obs}}$ )にはスピンによる寄与( $K_s$ )と軌道による寄与( $K_{\text{orb}}$ )から構成され、 $K_s$ は超微細結合定数( $A_i$ )をとおして温度変化を持つスピンド磁率( $\chi_s(T)$ )と以下の関係で結びついている。

$$K_{\text{obs}}^i = K_s^i + K_{\text{orb}}^i = A_i \chi_s(T) + K_{\text{orb}}^i (i=1x, 1y)$$

図3で $K^{1x}$ と $K^{1y}$ における大きな異方性は、 $A_i$ に起因しており、 $2p$ 軌道に存在するホールからの双極子磁場に支配されている。 $K-\chi(T)$ プロットより超伝導対を形成する準粒子のスピンド磁率に比例する $K_s$ はそれぞれ $K_s^{1x} = -0.3\%$ 、 $K_s^{1y} = 0.5\%$ 、また $K_{\text{orb}}^{1x} = 0.18\%$ 、 $K_{\text{orb}}^{1y} = 0\%$ と見積もることが出来た。

図4にNMR信号をフーリエ変換することによって得られた、 $\text{O}(1)_y$ と $\text{O}(1)_x$ サイトのNMRスペクトルを示す。2本のピークは測定に二枚の単結晶を用いたため、その間隔

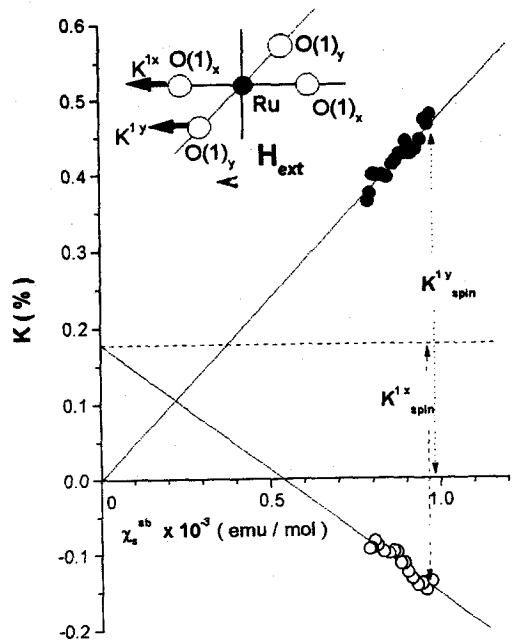


図3 O(1)サイトの $K-\chi_{ab}$  plot

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$   $f = 3.8 \text{ MHz}$

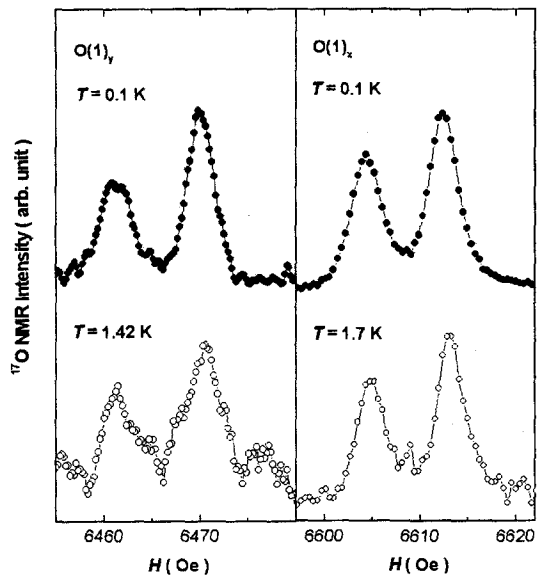


図4  $\text{O}(1)_y$ ,  $\text{O}(1)_x$ のONMR spectrum

から二枚の単結晶の $a$ 軸のずれは5度以内と見積もられる。測定磁場下( $H_{ext} \sim 6.5 \text{ kOe}$ )の $T_c \sim 1.2 \text{ K}$ の上下で実験誤差( $\pm 2 \text{ Oe}$ )を越えるシフトは観測されなかった。ここで今回の測定における超伝導の確認が問題となるが、超伝導転移は同じ条件下の $T_c$ の測定から確かめられた。従って今回の $K$ の測定は超伝導状態のスピンド磁率を測定していると結論される。図5に $K^x$ 、 $K^y$ の温度依存性を示す。明らかに $T_c$ 前後で変化が見られていない。スピンド磁率の $K^x = -0.3\%$ 、 $K^y = 0.5\%$ は磁場に換算してそれぞれ $-20 \text{ Oe}$ 、 $33 \text{ Oe}$ であり十分測定可能な大きさである。図5の破線はスピンド磁率1重項で期待される温度依存性で、 $d$ 波超伝導の高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の時に実際に観測されたものである。

今回の実験結果は破線とは質的に異なっており、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ においてスピンド磁率3重項状態が実現していると考えられる。以上超伝導状態の $1/T_c$ と $K$ の測定から、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ ではスピンド磁率3重項を取る $p$ -波超伝導が実現していると結論づけることができる。

### まとめ

超伝導状態で $a$ 軸方向に外部磁場を印加したときスピンド磁率が変化しないことから、超伝導対のスピンド磁率が $ab$ 面内に張り付いていると考えられる。今後超伝導対のスピンド磁率の状態をより詳しく知るために、 $c$ 軸方向に磁場をかけた場合の $K$ の測定も必要である。スピンド磁率が $ab$ 面内に張り付いている場合、 $c$ 軸方向のスピンド磁率は $T \rightarrow 0$ で $\chi_{\parallel} \rightarrow 0$ となることが期待される。しかしこの測定は $H_2 \sim 0.75 \text{ kOe}$ と非常に小さく、超伝導を壊さず測定するには何らかの工夫が必要である。

スピンド磁率3重項の可能性を示唆する他の実験としてミュオンスピン緩和( $\mu\text{SR}$ )の実験がある[16]。この実験は磁気モーメントの方向が完全にそろったミュオンを $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の単結晶に打ち込み、ミュオンの磁気モーメントが変化することを通して超伝導体内部に出来た微弱な磁場を知ろうとするものである。実験結果では、外部から磁場をかけなくても $T_c$ を境に超伝導状態では内部磁場が生じていることが明らかになった。この結果は超伝導対が $S=0, L=0$ である、 $s$ -波超伝導では説明できない。理論的考察もあわせると、この内部磁場は超伝導対の波動関数の軌道部分によるものと考えられ、 $p$ -波超伝導で説明できるという結果である。現在までのところ、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ においてスピンド磁率3重項超伝導を否定する結果はまだなく、スピンド磁率3重項超伝導が実現している可能性はかなり高い。スピンド磁率3重項超伝導は重

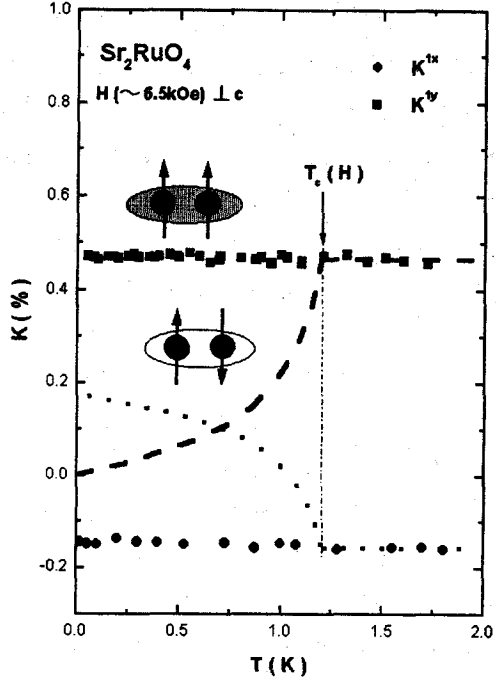


図5  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の $K$ の温度依存性。破線は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ で観測されたスピンド磁率の温度依存性を $T_c$ の値で規格化したもの。

い電子系超伝導体UPt<sub>3</sub>に続き2例目のことである[17]。UPt<sub>3</sub>( $T_c \sim 0.6$  K)と比べると、Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>( $T_c \sim 1.5$  K)では $T_c$ が2倍以上高いこと、試料の取り扱いが簡単なこと、常伝導の物性が前述のように比較的容易に把握できていることなどのことから、スピン3重項超伝導の新しい物理を研究するには適していると考えられる。スピン3重項超伝導の存在が理論からなされて約30年後に、実験的に確認された意義は大きく、今後スピン3重項超伝導特有の現象が見出される可能性も大いにある。

最後に強相関電子系超伝導の中でSr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>でスピン3重項超伝導が見つかったことより、特に超伝導発現機構に関係する以下の2点について強調したい。

- 1) 超伝導対の引力を通常の電子-格子相互作用に求めるならば、超伝導状態でスピン3重項状態を安定化させるのはかなり困難である。この結果は強相関電子超伝導ではある特別な状態では、電子間相互作用が対の引力になり得ることを強く示唆している。
- 2) 高温超伝導体と同じ構造でありながら、反強磁性ゆらぎの重要な高温超伝導体ではスピン1重項の $d$ -波超伝導、強磁性近傍にあると考えられるSr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>ではスピン3重項- $p$ 波超伝導と、磁気ゆらぎの性質によって異なる対称性の超伝導対を取っている。これは電子間相互作用の中でも、スピンゆらぎの性質と超伝導の対称性が密接に関係していることを意味しており、磁気ゆらぎを媒介とした超伝導の可能性が挙げられる。

今後、広く磁気不安定点近傍の超伝導探索によって新たな異方的超伝導が発見されること、また強相関電子系の超伝導を統一的に解釈する理論の構築等に期待がかかる。

## 謝辞

本研究は中核的研究拠点(COE)プログラムより援助を受け、京大理、前野悦輝助教授、森康充氏、毛志強氏との共同実験である。また日頃より理論的考察については成清修氏、三宅和正教授に議論頂いている。各氏に感謝します。最後に、日々液体Heの供給等で大変お世話になっている浅井攻氏、株喜代次氏をはじめ低温センター豊中地区の方々に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] J.Bardeen, L.N.Cooper and J.R.Schrieffer: Phys. Rev. **108**, (1957) 1175.
- [2] P.W.Anderson and P.Morel: Phys. Rev. **123**, (1961) 1911.
- [3] W.Kohn and J.M.Luttinger: Phys. Rev. Lett. **15**, (1965) 524.
- [4] D.D.Osheroff *et al.*: Phys. Rev. Lett. **28**, (1972) 885.
- [5] F.Steglich *et al.*: Phys. Rev. Lett. **43**, (1979) 1892.
- [6] J.G.Bednorz and K. A. Müller :Z. Phys. B **64**, (1986) 189.
- [7] Y.Maeno *et al.* : Nature (London) **372**, (1994) 532.
- [8] A.P.Mackenzie *et al.*: Phys. Rev. Lett. **76**, (1996) 3786.
- [9] T.Oguchi: Phys. Rev. B **51**, (1995) 1385.
- [10] Y.Yoshida *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **67**, (1998) 1677.
- [11] T.M.Rice and M.Sigrist : J. Phys., Condens. Matter. **7**, (1995) 643.
- [12] K.Ishida *et al.*: Phys. Rev. B **56**, (1997) R505.
- [13] S.Ohsugi *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **60**, (1991) 2351.
- [14] L.C.Hebel and C.P.Slichter : Phys. Rev. **113**, (1959) 1504.
- [15] K.Ishida *et al.*: Nature (London) **396**, (1998) 658.
- [16] G.M.Luke *et al.* : Nature (London) **394**, (1998) 558.
- [17] H.Tou *et al.* : Phys. Rev. Lett. **77**, (1996) 1374.