Y1248 の Cu(2)NQR
- Oxygen Isotope Effect -

徳島大学工学部物理学　大野　　隆

スピンギャップが高温超伝導でどのような役割を果たしているかは最近の重要な研究課題である。超伝導の実現を助けるものか、あるいは阻害するものかが問題である。スピンギャップは高温超伝導の前駆現象であるとの見方が強まっていると思われるが、依然明確にはされていない。高温超伝導では非常に小さいながら、アイソトープ効果が観測されていることは知られている。酸素を同位体置換したとき超伝導転移温度は低下するが、スピンギャップ温度 T^*は変化しないと両者の発現機構は別である。一方スピンギャップ温度も変化を受けるなら、両者の発現機構は密接に関係していると言える。このことを明らかにする目的で、$YBa_2Cu_4O_8$(Y1248)を厳重な管理のもとで ^{18}O と ^{16}O に置換した試料について行った、非常に精度ある Cu(2)NQR 核磁気緩和率の実験結果について報告する。

§１　試料の準備

非常に小さい緩和率の差異を検出しなければならないので、測定は非常に難しい。Y1248 は酸素のストイキオメトリは良く、800K の高温になっても酸素が抜けることはなく、安定な物質であることが知られている。しかしこの実験では更に同位体置換のための熱処理が必要であり、その熱処理による悪影響があってはならない。十分管理された熱処理がキー・ポイントである。まず十分良質の Y1248 の試料を３等分する。その一つはその後何らの熱処理もしない(untreated)。他の一つは ^{18}O 置換し、残りの一つは ^{16}O 置換する。その際両者の熱処理の条件を完全に同一にする。得られた試料の交流帯磁率を測定し（後に図で示す）、$T_C(18)$=80.53K 及び $T_C(16)$=81.0K を得た。これから T_C に及ぼすアイソトープ指数 α は 0.056(12)である[1]。これは Williams et al.[2]が報告している値 0.076(10)に近いと言える。両者の試料における Cu(2)NQR スペクトルの半値幅は 120~130kHz であり、両者でスペクトルの形の差がなく良質の試料であることを示しているが、これは $YBa_2Cu_3O_7$ (Y1237)に比べて約３分の１であり、精確に緩和率を得るのに有利である。二つの試料は２個の同調回路を設置した同一のプローブの中にセットし、十分管理された温度コントロールのもとで測定した。

さて同様のことを考えている人は他にもいるものです。Williams et al.[2]は ^{89}Y のナイトシフトの測定により、T^*に酸素同位体効果があるかないかを測定した。図１は彼らの結果を示す。○印は ^{18}O 置換した試料のナイトシフトを、＋は ^{16}O 置換した試料のナイトシフトをそれぞれ示す。内挿した図は両者のナイトシフトの差異を拡大して示している。点線は α=0.076 と同じ同位体効果が T^*にもある場合に予想さ

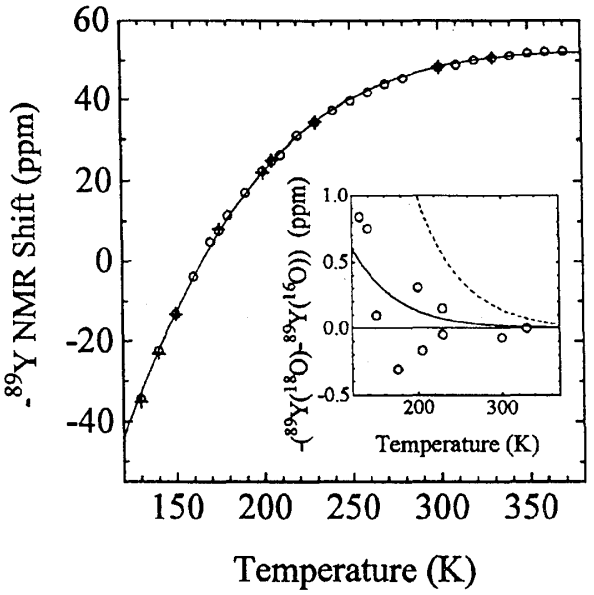

図１ The $YBa_2Cu_4O_8$ ^{89}Y NMR shift plotted against temperature for ^{18}O-exchanged (○) and ^{16}O-exchanged (+) samples. The data are fitted using the model in the text with a temperature-dependent filling in of the pseudogap. Inset: The oxygen isotope-induced change in the ^{89}Y NMR shift plotted against temperature. The solid curve is for $\alpha_{E_g} = 0.01$ and the dashed curve is for $\alpha_{E_g} = \alpha_{T_c}$.

れるデータを示し、実線は T^*に 0．01 の同位体効果がある場合予想されるデータを示している。実験点の差異（○印）は点線から遠く、ゼロの上下に分布しナイトシフトには差異がないと結論し、従ってスピンギャップと超伝導は別の機構であると結論している。しかし、Ishida et al.[3]が最近 Bi 系のナイトシフトの測定で指摘しているように、ナイトシフトの温度変化が激しくなる温度が T^*であるとの考えからすれば、再評価が必要である。私もグラフを読み試みたいと考えたが、残念なことに肝心の 150K 近傍のデータ点が少なく、諦めざるを得ない。

Williams et al.[2]のナイトシフトの測定は $\chi(q=0)$を測定している。高温超伝導で大切な反強磁性スピン揺らぎ $\chi(q=Q)$の擬スピンギャップを見るには核磁気緩和率の測定が必要である。それが私たちの目的である。

§２　実験結果

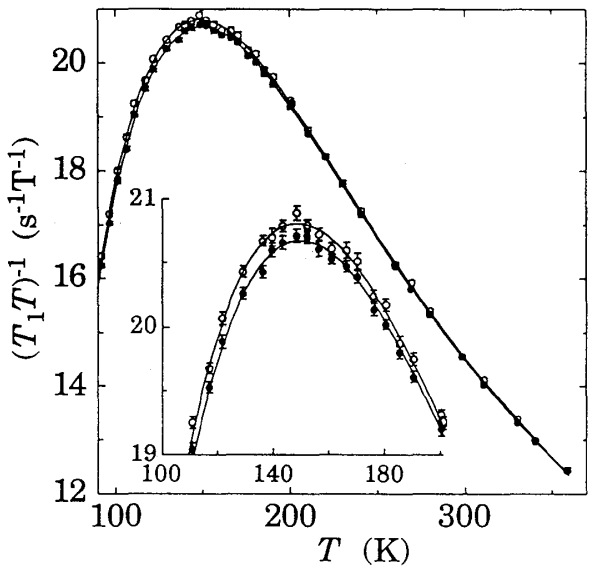

図２ ^{63}Cu spin-lattice "relaxation rate per temperature unit," $(T_1T)^{-1}$, of ^{16}O (•) and ^{18}O (∘) exchanged Y124 samples. The data are fitted using a modified version of Eq. (4) as described in the text. Inset: Zoom of the $(T_1T)^{-1}$ data around T^*.

Cu(2)NQR 核磁気緩和率の実験結果を図２に示す[1]。○印は ^{18}O 置換した試料の緩和率 $1/T_1T(s^{-1}K^{-1})$ であり、●は ^{16}O 置換した緩和率 $1/T_1T(s^{-1}K^{-1})$であり、横軸は温度 T (K)である。挿入図はスピンギャップ温度 T^*近くを拡大したものである。^{18}O 置換した試料の緩和率は明らかに ^{16}O 置換した試料の緩和率より大きい。実曲線は Tranquada et al.[4]が中性子散乱の実験結果を解析するために用いた関数

$$1/T_1T = CT^{-a}[1-\tanh^2(\Delta/2T)] \quad (1)$$

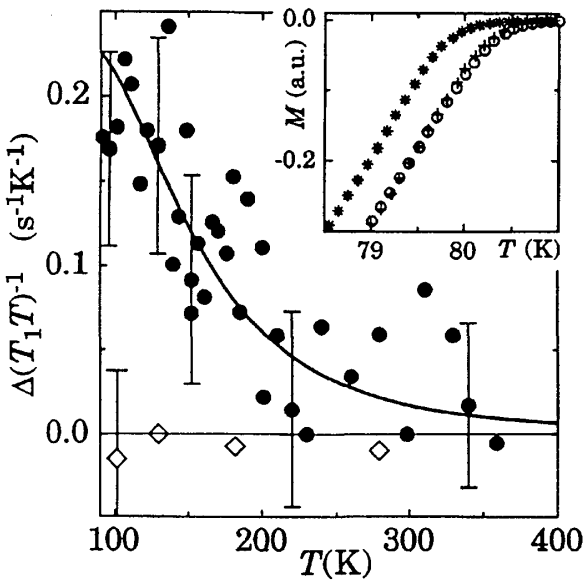

図３　The difference of the values for the relaxation rate per temperature unit (taken from Fig. 1), $\Delta(T_1T)^{-1}$, plotted against temperature (•). The data are fitted by the modified Eq. (4). The ◇ symbols present the corresponding difference for the untreated and the ^{16}O exchanged samples. Inset: Magnetization plotted against temperature for the untreated (∘), the ^{16}O (+), and the ^{18}O (*) exchanged Y124 samples.

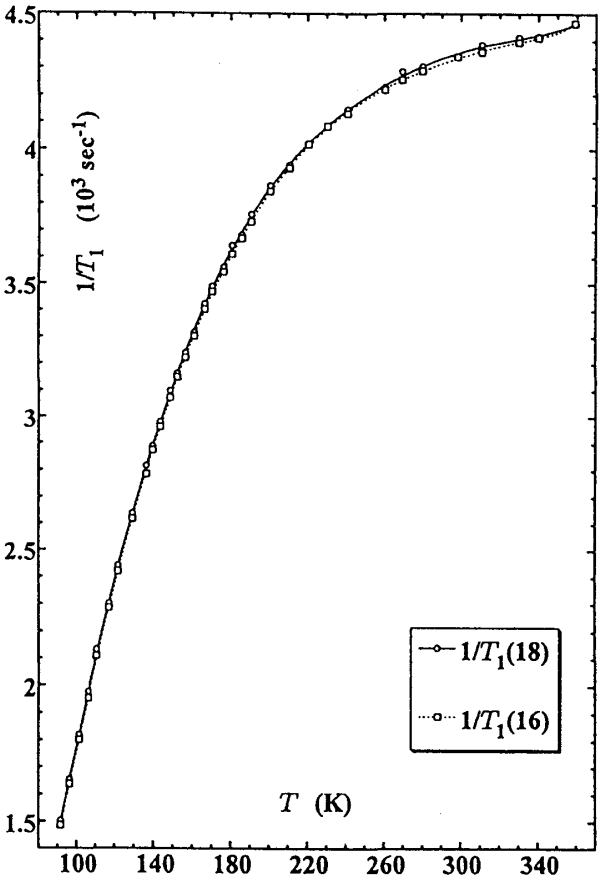

図４　^{18}O 置換した Y1248 試料（○）及び ^{16}O 置換した Y1248 試料（□）の $1/T_1$ の温度変化

をベスト・フィットしたものである。Δはギャップ・エネルギーの目安を与える。すべてのデータに対して C と a は同じにし、ふたつの試料によりΔのみが異なるようにしてフィットしている。図３には二つの試料における緩和率の差異を●印で示している。実曲線は図２と同じ関数によるフィットを示している。これより ΔT^* =0.96K を得た。これから T^*に対するアイソトープ指数は α_{T^*}=0.061 と評価される。多項式によるフィットからも同じ値を得た。この値は T_C に及ぼすアイソトープ指数 α=0.056 と非常に近い値であり、スピンギャップと超伝導ギャップは密接に関係し、両者の機構は同じであると結論される。スピンギャップは超伝導の前駆現象であるとの立場を支持する結果と言える。

また◇印は ^{16}O 置換のための熱処理をした試料の緩和率と、熱処理をしていない(untreated の)試料の緩和率との差異を示している。４つの測定温度であるが、両者には差異がないことが示されている。つまり、熱処理による悪影響はないことが証明されている。挿入図は二つの試料で測定された交流帯磁率を示す。^{18}O 置換した試料の交流帯磁率を*印で、^{16}O 置換した試料のを+印で、熱処理をしていない(untreated の)試料のを○印で示している。^{16}O 置換した試料と熱処理をしていない(untreated の)試料とで差異がないことが分かる。このことも熱処理による悪影響はないことを更に裏付けている。

§３　更に進んだ考察

この実験結果をもう一度注意深く考察してみる。図４に同じデータであるが、横軸を温度 T(K)に、縦軸をスピン－格子緩和率 $1/T_1$ (s^{-1})にしてプロットして示す。○印は ^{18}O 置換した試料の緩和率であり、□印は ^{16}O 置換した試料の緩和率である。それぞれ実線、及び点線でデータ点を結んでいる。図２と図３でも述べたように、^{18}O 置換した試料の緩和率は明らかに ^{16}O 置換した試料の緩和率より大きい。このグラフは ^{18}O 置換により $1/T_1$ が増大し、T_C が低下していることを示している。このことをより明らかにするために、図５に横軸を超伝導転移温度 T_C で規格化した温度 $t=T/T_C$ とし、縦軸をスピン－格子緩和率 $1/T_1$ (s^{-1})にしてプロットして示す。このグラフは、$1/T_1$ は $t=T/T_C$ にスケールすることを示している。銅酸化物高温超伝導体では面位置の Cu(2)の緩和率は反強磁性スピン揺らぎにより支配されていることは広く合意が得られていることである。Tokunaga et al.[5] が $YBa_2Cu_3O_7$ の Ni 置換系で最初に指摘したように、このスケーリングは ^{18}O 置換により反強磁性スピン揺らぎが変化し、T_C が減少したことを直接に示している。

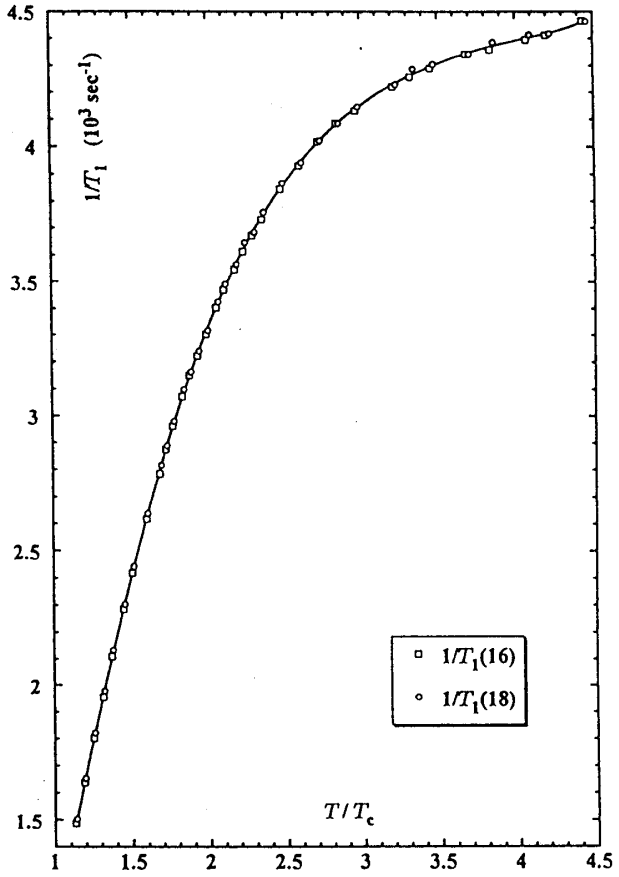

図５　^{18}O 置換した Y1248 試料（○）及び ^{16}O 置換した Y1248 試料（□）の $1/T_1$ の超伝導転移温度で規格化した温度($t=T/T_C$)に対する変化

Tokunaga et al.[5]がたびたび強調してきたように、スピン－格子緩和率は

$$1/T_1\,T=\Sigma A_q^2\{\chi_\perp''(q,\ \omega_0)/\omega_0\}, \qquad (2)$$

で与えられる。A_q は超微細結合定数であり、ω_0 は NQR 振動数である。両辺に T_C をかけ、$t=T/T_C$ とおいて、

$$1/\{T_1(^{18}O \text{ or } ^{16}O)\,t\}=\Sigma A_q^2\{\chi_\perp''(q,\ \omega_0,\ ^{18}O \text{ or } ^{16}O)/\omega_0\}\,T_C(^{18}O \text{ or } ^{16}O), \qquad (3)$$

左辺は t が一定であれば ^{18}O 置換した試料と ^{16}O 置換した試料で一定であり、従って

$$T_C(^{18}O \text{ or } ^{16}O) \propto 1/[\Sigma A_q^2 \chi_\perp''(q, \omega_0, ^{18}O \text{ or } ^{16}O)/\omega_0]_t. \quad (4)$$

すなわち、T_Cは動的帯磁率の複素成分に反比例して決まることが分かる。

高温超伝導体では動的帯磁率$\chi(q, \omega)$は$q=Q$でするどいピークを持つことが知られており、ローレンツ型のエネルギー分布をしているとして、よく使われる式

$$\chi(q, \omega)=\chi_Q/\{1+(q-Q)^2\xi^2-ih\omega/\Gamma_Q\}, \quad (5)$$

を用いる。χ_Qは強く相関した反強磁性スピンにより増強された staggered 帯磁率である。Mila and Rice[6]によれば

$$1/T_1T=\Sigma A_q^2\{\chi_\perp''(q, \omega_0)/\omega_0\}$$

$$\propto \Sigma\{A+2B(\cos q_x a+\cos q_y a)\}^2\{\chi_\perp''(q, \omega_0)/\omega_0\}, \quad (6)$$

である。ただしA及びBは、それぞれ on-site の Cu スピンからの超微細結合定数及び隣の Cu スピンからの酸素イオンを経ての超微細結合定数である。２次元 q 空間について和をとり

$$1/T_1T \propto (A-4B)^2\chi_Q/\Gamma_Q\xi^2. \quad (7)$$

を得る。χ_Qはξ^2に比例し、^{18}O置換によりχ_Q/ξ^2の比は変わらないとして[7,8]

$$1/T_1T \propto (A-4B)^2/\Gamma_Q. \quad (8)$$

従って方程式(4)から

$$T_C \propto [\Gamma_Q]_t. \quad (9)$$

を得る。

以上の考察から、図５は ^{18}O 置換によりΓ_Qが減少し、$1/T_1$が増大して T_C が低下していることが分かる。Moriya et al.[9]及び Pines et al.[8]によれば、超伝導クーパー対形成に有効に働くのは高振動数の反強磁性スピン揺らぎであるから、Γ_Qの減少は高振動数の反強磁性スピン揺らぎが減少し、クーパー対ができにくくなって T_C が低

下していることになる。

そこで ^{18}O 置換により Γ_Q が減少し T_C が低下している様子を、Tokunaga et al.[5] が Y1237 +Ni 系で測定した Ni 濃度により Γ_Q が減少し、T_C が低下している様子と比較する。図6は t を固定したとき T_C が Γ_Q に比例する様子を示している。Y1248 の酸素置換した場合において△印は t=4.20 に, ○印は t=3.70 に、▽印は t=3.21 に固定した場合に Γ_Q が減少し、T_C が低下している様子を示している。また Y1237 の Ni 置換系については、○印は t=3.80 に、□印は t=3.26 に、◇印は t=2.72 に固定した場合に Γ_Q が減少し、T_C が低下している様子を示している。スピンギャップによる $1/T_1$ の急激な減少の影響を避けるため、十分高温でのデータをとって比較している。上の式で検討したように t を固定すると確かに T_C は Γ_Q に比例している。この図から、Y1248 で酸素置換した場合に T_C が低下する現象は、Y1237 の Ni 置換系で T_C が低下するのと同じであることが分かる。Y1248 で ^{18}O 置換した場合、$1/T_1$ の増加から評価した Γ_Q の変化の割合 $\Delta\Gamma_Q/\Gamma_Q$ は～0.0058 であり、これは T_C の変化の割合 $\Delta T_C/T_C$～0.0058 に一致している。このことは ^{18}O 置換により Γ_Q が減少し、T_C が低下していることを明確に示しており、同時に ^{18}O 置換による Γ_Q の減少が小さいから T_C の低下が小さいことを示している。すなわち高温超伝導体で一般に観測されているアイソトープ指数が非常に小さい理由が理解される。

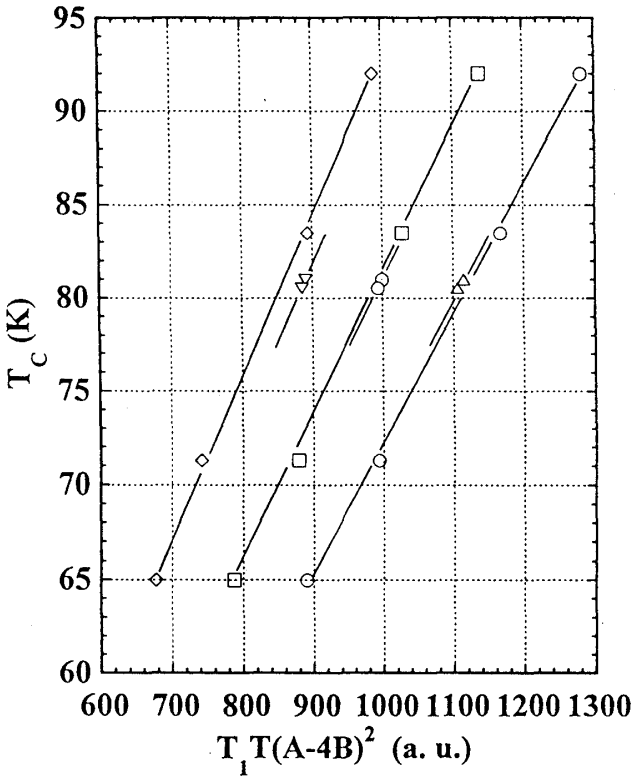

図6　Y1248 において ^{18}O 置換による Γ_Q の減少と T_C の減少の関係と、Y1237 において Ni 置換した場合の Γ_Q の減少と T_C の減少の関係。t を固定したとき、いずれにおいても T_C は Γ_Q に比例して変化している。

一般に、同位体は中性子の数が異なり質量数が異なるが電子状態は変化しないと理解されてきた。上記の実験結果、すなわち ^{18}O 置換した場合 $1/T_1$ が増加していることは明らかに電子状態の変化を示しているが、なぜ電子状態が変化しているのだ

	a	b	c
^{16}O-Y1248	3.8411(1)	3.8717(1)	27.2372(8)
^{18}O-Y1248	3.8408(1)	3.8718(1)	27.2366(8)

表1　^{18}O 置換による格子定数の変化

ろうか？他にも電子状態が変化している証拠が欲しい。実は、格子定数 a と c がわずかではあるが減少している。表１にこれを示す。この同様の格子定数の減少は、Conder et al.[10]の論文においても $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 系でいろんな酸素濃度に対して ^{18}O 置換した場合に明らかに見られる。

電子状態が変化していることを示す更に明らかな証拠がある。私たちの Y1248 で ^{18}O 置換した場合、核四重極共鳴振動数が $\nu_Q(18)=29.7350$MHz であり、^{16}O の Y1248 の $\nu_Q(16)=29.7455$MHz より、10.5kHz 低い[1]。ν_Q の変化に対する T_C の低下の割合は $\Delta T_C/\Delta\nu_Q=(-0.47)/(-10.5)=0.045$K/kHz である。Y1248 は圧力により ν_Q が増加し、T_C が上昇することが Zheng et al.[11]及び Zimmermann et al.[12]により示されている。Zheng et al.[11]によれば、その場合の変化の割合は $\Delta T_C/\Delta\nu_Q=(\Delta T_C/\Delta p)/(\Delta\nu_Q/\Delta p)=6.2/90=0.069$K/kHz である。$\nu_Q$ の変化の方向と T_C の変化の方向は一致しており、両者の割合は非常に近い。以上から明らかに Y1248 で ^{18}O 置換した場合、電子状態が変化し、反強磁性スピン揺らぎが変化していることが理解できる。

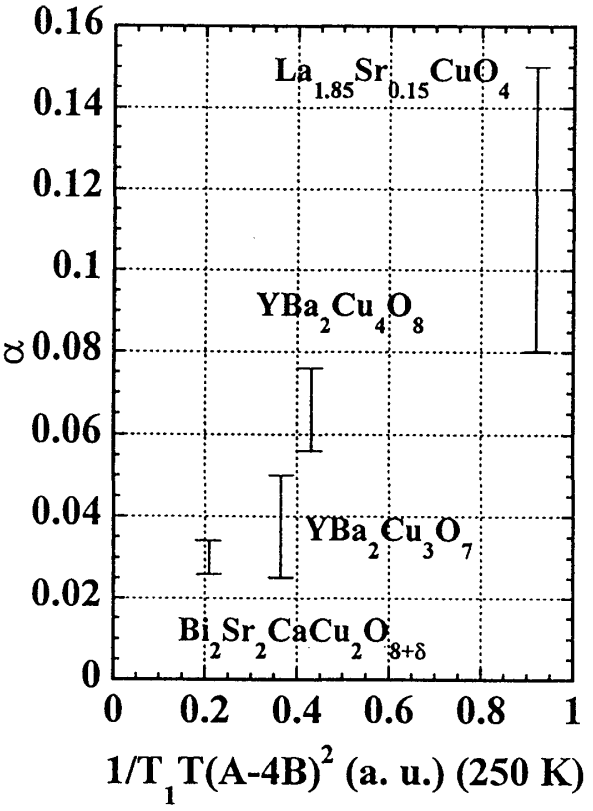

図７　いろんな高温超伝導体で観測されているアイソトープ指数 α と 250K で測定された Cu(2)スピン－格子緩和率 $1/T_1T(A-4B)^2$ との関係。明らかに両者に相関が見られ、アイソトープ効果において反強磁性スピン揺らぎが重要な役割を果たしていることが分かる。

§４　高温超伝導体におけるアイソトープ指数

それでは、一般に高温超伝導体において観測されている非常に小さいアイソトープ指数 α は、『超伝導クーパー対の機構が反

	T_C	α	$-\Delta T_C/T_C$
$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$	37.5～38.3	0.08～0.15	0.0098~0.018
$YBa_2Cu_4O_8$	79.5～81	0.056～0.076	0.0065~0.0089
$YBa_2Cu_3O_7$	89.6～92	0.025～0.05	0.0030~0.0054
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$	75.5	0.026～0.034	0.0031~0.0040

表２　いろんな高温超伝導体で観測されているアイソトープ指数 α

強磁性スピン揺らぎである』という立場からどのように理解されるのであろうか。表２は Franck[13]のレビューから今まで報告されているアイソトープ指数 α の値を纏めたものである。構成元素の他の元素置換系におけるアイソトープ指数など多くのデータが報告されているが、ここでは純粋な系に限った。良く知られているように α の値は B CS 理論の 0.5 に比べていずれも非常に小さい。α は小さいながらも、面白いことに低ドープ系では大きく、過剰ドープ系では小さいことが分かる。縦軸をこれらの α にとり、横軸を 250K で測定された $1/T_1T\,(A\text{-}4B\,)^2$ にとってグラフにすると図７になる。ただし同じ試料についてのデータは Y1248 だけであり、その他の $T_1T\,(A\text{-}4B\,)^2$ は Asayama et al.[7]及び Ishida et al.[3]から引用している。非常に面白いことに α は明らかに $1/T_1T(A\text{-}4B)^2$ と相関している。すなわち α は Γ_Q の小さい La 系で大きく、Γ_Q の大きい Bi 系で小さい。α は低振動数の反強磁性スピン揺らぎが多い La 系で大きく、高振動数の反強磁性スピン揺らぎが多い Bi 系で小さい。この相関も、高温超伝導体においてはアイソトープ効果は反強磁性スピン揺らぎに密接に関係していることを裏付けている。

では小さいながらも存在するこの α の大小関係は、『超伝導クーパー対の機構が反強磁性スピン揺らぎである』という立場からどのように理解されるのであろうか。図８にこれらの高温超伝導体の T_C (K)を縦軸にし、横軸を Γ_Q に比例すると考えられる $T_1T(A\text{-}4B)^2$ (a. u.)としてプロットする。上の考察に従い、t =3.0 に固定している。Y1248 と Y1237 +Ni は同じ試料についての値であるが、LSCO と Bi2212 は α は Franck[13]のレビューから、$T_1T(A\text{-}4B)^2$ は Asayama et al.[7]及び Ishida et al.[3]から引用している。スピン揺らぎの理論によれば $T_C \propto \xi^2\Gamma_Q$ ($\propto \chi_Q\Gamma_Q$)及び $T_1T(A\text{-}4B)^2 \propto \xi^2\Gamma_Q/\chi_Q$ ($\propto \Gamma_Q$)であるから[8,9]、図８のグラフの傾きは χ_Q に比例している。LSCO と Bi2212 については、データ点は一つしかないが上記の考察に従い、酸素同位体置換したとき原点を通る直線上を変化すると考えられる。このグラフから、もし ^{18}O 置換による Γ_Q の変化がいろんな物質で同じであるなら、傾き χ_Q の大きい物質ほど T_C の減少が大きくなることが理解できる。実際、これらの傾きの比は Y1248 に対して

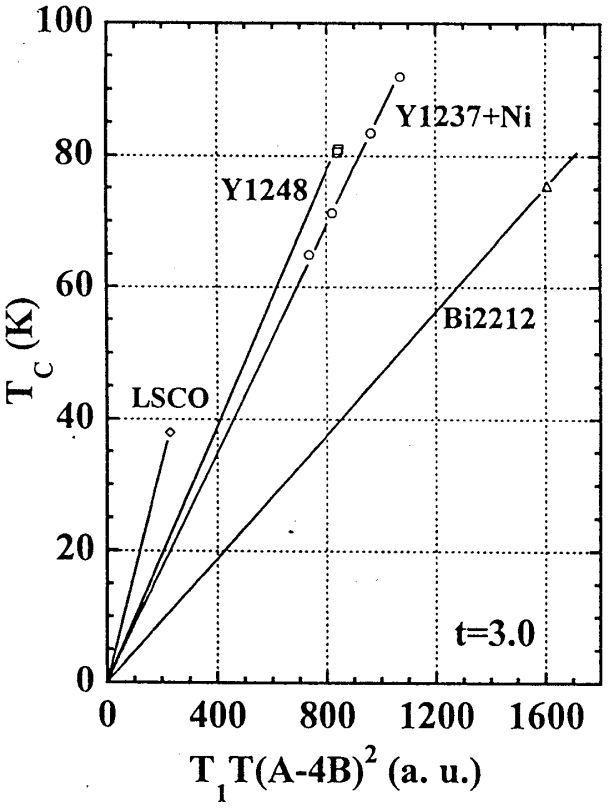

図８　t=3.0 に固定したときの、超伝導転移温度 T_C と $T_1T(A\text{-}4B)^2$ の関係。直線の傾きはそれぞれの物質の χ_Q に比例している。

LSCO は～1.8 倍、Y1237 は～0.9 倍、Bi2212 は～0.5 倍になっており、測定されている α の比に近い。すなわち χ_Q の大きい物質ほど α は大きいと考えられる。これは、もともと反強磁性スピン相関が大きい物質では、^{18}O 置換によってもたらされる反強磁性スピン揺らぎの変化が大きいことを意味し、従って T_C の低下が大きいことを意味する。このことは reasonable なことであると理解できる。

§５　結論

高温超伝導体の発現機構については、発見当初から多くの研究がなされてきたが、クーパー対の対称性は d 波であることが明らかにされ、今ではクーパー対の結合機構は反強磁性相互作用によると言う意見が大勢を占めていると思われる。そのような中にあって所謂アイソトープ効果が非常に小さいながらも観測されており、電子―格子相互作用の重要性が一部には指摘されていた。このアイソトープ効果をどのように矛盾なく解釈するべきかが一つの重要な課題であった。

$YBa_2Cu_4O_8$(Y1248)を厳重な管理のもとで ^{18}O と ^{16}O に置換した試料について行った、非常に精度ある Cu(2)NQR 核磁気緩和率の実験結果から、^{18}O 置換により Cu(2) の核磁気緩和率が増大し、超伝導転移温度 T_C が低下していることを示している。つまり ^{18}O 置換により反強磁性スピンゆらぎが変化し、T_C が低下していることが分かった。いろんな物質で観測されているアイソトープ効果について議論し、『高温超伝導体においては、アイソトープ効果は必ずしも電子－格子相互作用の重要性を示すのではなく、^{18}O 置換により反強磁性スピン揺らぎが変化して T_C が低下している』という非常に重要なことが結論される。

この研究は著者が D. Brinkmann 教授に University of Zürich に招待され、１９９７年８月から４ヶ月間滞在したときの実験測定に基づいている。前半については、共同研究者の Prof. D. Brinkmann, Drs. M. Mali, J. Roos, K. Conder (ETH), F. Raffa and Prof. M. Eremin に感謝申し上げます。このような難しい核磁気－格子緩和率の差異の測定は、おそらく Y1248 においてのみ可能であると考えられる。D. Brinkmann 教授の偉大さを感じるところである。

後半（§３以後）の考察については帰国後発展させたものであるが、大阪大学名誉教授の朝山邦輔先生に議論していただきましたことを、心から感謝申し上げます。

参考文献

1) F. Raffa, T. Ohno, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann, K. Conder and M. Eremin: Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 5912.

2) G. V. M. Williams, J. L. Tallon, J. W. Quilty, H. J. Trodahl and N. E. Flower: Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 377.

3) K. Ishida, K. Yoshida, T. Mito, Y. tokunaga, Y. Kitaoka and K. Asayama: Phys. Rev. B **58** (1998) R5960.

4) J. M. Tranquada et al. : Phys. Rev. B 46 (1992) 5561.

5) Y. Tokunaga, K. Ishida, Y. Kitaoka and K. Asayama: Solid State Commun. **103** (1997) 43.

6) F. Mila and T. M. Rice: Phys. Rev. B **40** (1989) 11382.

7) K. Asayama, Y. Kitaoka, G. -q. Zheng, K. Ishida, K. Magishi, T. Mito and Y. Tokunaga: Czech. J. Physics: **46** (1996) S6, 3187.
K. Magishi, Y. Kitaoka, G. -q. Zheng, K. Asayama, T. Kondo, Y. Shimakawa, T. manako and Y. Kubo: Phys. Rev. B **54** (1996) 10131.

8) P. Monthoux and D. Pines: Phys. Rev. B **46** (1992) 14803, ibid **49** (1994) 4261.
D. Thelen and D. Pines: Phys. Rev. B **49** (1994) 3528.

9) T. Moriya, Y. Takahashi and K. Ueda: J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 2095.
T. Moriya and K. Ueda: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 1871.

10) K. Conder, D. Zech, Ch. Kruger, E. Kaldis, H. Keller, A. W. Hewat and E. Jilek: *Phase Separation in Cuprate Superconductors*, ed. E. Sigmund and K. A. Muller, Springer-Verlag, 1993, p. 50.

11) G. Zheng, E. Yanase, K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, Y. Kodama, R. Tanaka, S. Nakamichi and S. Endoh: Solid State Commun. **79** (1991) 51.

12) H. Zimmermann: Thesis, Univ. Zurich, 1991.,H. Zimmermann, M. Mali, M. Bankey and D. Brinkmann: Physica C **185-189** (1991) 1145.

13) J. P. Franck: in *Physical Properties of High Temperature Superconductors*, ed. D. M. Ginsberg, World Scientific Pub., 1990, p. 189.