

# YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> 中の Ni 不純物による核スピン格子緩和

## -スピン擬ギャップ中の磁性不純物-

超電導工学研究所 伊藤豊、町敬人、渡辺宣朗、腰塚直己

### 1 はじめに

銅酸化物高温超伝導体は、2次元正方格子  $S=1/2$  量子スピン系に伝導キャリアを添加することで出現する2次元強相関電子系と考えられている。2次元正方格子  $S=1/2$  量子スピン系の理解は、ここ10年近い間に飛躍的に進歩した。その不純物効果も量子相転移現象の1つとして研究が進んでいるが、キャリアの入った状態における不純物効果の理解はまだ未だである。モット転移近傍の不純物効果には不明な点が多い。

モット転移近傍の高温超伝導体の常伝導状態に現われるスピン擬ギャップは、最も興味深い現象の1つである [1]。その起源は今だ明らかではないのだが、何らかの部分的な対形成の前駆現象と見なされている。具体的には、スピノン対、スピン密度波、クーパー対あるいは縞状相関のスピンギャップなどである。超伝導発現に必要なか不必要かも意見は別れている。本稿では、このスピン擬ギャップを背景として埋め込まれた磁性不純物  $Ni^{2+}$  ( $3d^8$ ,  $S=1$ ) 電子スピンの動的挙動とその背景の受ける影響について、最近行われた零磁場の銅核四重極共鳴法 (Cu NQR) による実験研究を紹介する [2]。不純物 Ni が乱雑にばらまかれた  $CuO_2$  平面上には、ホストである Cu 電子スピンとゲストである Ni 電子スピンの2つの核スピン格子緩和過程が混在しているわけだが、いかにして分離測定するかは実験における挑戦的テーマの1つである。しかし、こういった空間的に不均一なスピンドイナミクスをとらえようとする試みには、これまで十分な注意が払われて来なかった。最近の例では、量子スピン系に対する同様な観点の研究としてハルデンギャップ系 NENP の NMR 研究 [3] があるだけである。それ以前の研究は、希釈ハイゼンベルグ系 [4]、希釈合金 [5, 6]、そして希土類置換された金属超伝導体 [7] などである。重い電子系についてはまだ見当たらない。

スピギャップ内には不純物によるスピン波様な低励起が誘起される、という研究がある。CuGeO<sub>3</sub> や SrCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> など量子スピン系では有名であるが、高温超伝導体でもその類推として取り上げられることがある。しかし、長波長の波数をよい量子数としてもつ状態が本当に誘起されているのか、系全体でそのような励起があるのか、それとも実空間の局所的に誘起されているだけなのかは大きな違いである。ほとんど自由な不純物スピンがあれば、波数空間全域で低周波で揺らぐモード  $\omega_s \sim T$  が存在するわけだが、それはゴールドストーンモードとは関係ないはずである。系全体の変化となれば量子相転移の可能性も出てくるが、果たして実験報告のどれくらいのものがその点に注意を払っているのか、はなはだ疑わしい。

動的構造因子  $S(q, \omega)$  の観測される周波数領域の違いは、中性子の非弾性散乱法と NMR/NQR 法の違いの 1 つとして、広く知られている。NMR 法では低エネルギー極限しか見えない。がしかし、測定プローブとしてもっと大きな本質的な違いは、空間的な分解能にある。RKKY 振動やフリーデル振動といった局所的現象は、NMR/NQR 法の得意とするものであるが、周期的な現象を得意とする中性子散乱の実験と対比されるべき点でもある。高温超伝導体の不純物の影響が局所的かバルクかといった問題は、まさに NMR/NQR 法の得意とするところでありながら、これまで十分に活用されてきた感がない。本稿においては、不純物による空間依存型の核スピン格子緩和というこれまで見過ごされてきた視点と、そこから見えてきた電子状態の最新の研究結果を紹介したい。

## 2 「引き伸ばされた」指数関数緩和

核スピン系から電子格子系へのエネルギー散逸過程が均一であれば、核スピン系に単一のスピン温度が定義され、その緩和過程は単純な指数緩和で記述される。その時定数  $T_1$  (核スピン格子緩和時間) は一意に決定される。ところが、不純物がサイトの周期構造と無関係にばらまかれたとき、母体の原子核スピンは母体格子だけでなく、不純物格子ともエネルギーの交換を行うため、簡単な指数緩和ではなくなる。もし核スピン系のエネルギー (温度) が不純物格子へ緩和する以前に拡散していくなれば、核磁化は見かけ上なお単一の指数関数緩和をすることになるのだが、スピン温度が場所場所に依存するとき、回復曲線は単一ではなく「引き伸ばされた/stretched」指数関数、

$$\exp[-\alpha t^\beta] \quad (0 < \beta < 1), \quad (1)$$

となる。この 2 つは排他的な事象であるのだが、残念なことに十分に理解されてこな

かった。

「引き延ばされた」指数関数緩和の本質はエネルギー的、空間的不均一さにある。NMR では不純物効果の研究でしばしば登場するため、局在モーメントの存在が強調されることが多いのだが、実は本質ではない。また、外部磁場の印可で容易に抑制されると信じられているが、それは正確ではなく、局在モーメントのときにはXZ型の結合が主摂動となるため、縦磁化からの寄与（ブリルアン関数の差分）がある。

図1に、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  (Y1248) ( $T_{c0}=82$  K) にNi不純物をドーピングしていったときの平面サイトのCu核磁化の核スピン格子緩和曲線(回復曲線)の変化の様子を示す[2]。温度は $T=90$  Kに固定して、核磁化 $p(t)$ が時間 $t$ の関数として片対数プロットしてある。純粋なY1248ではほぼ直線であるので、単一の指数関数で回復することがわかる。この傾きが核スピン格子緩和時間 $T_1$ である。ところが、Niを入れるとともに「曲がってくる」様子がわかる。単一の指数関数ではない、つまりスピン拡散とはいかにスピン温度に分布があるわけである。したがって、どこの傾きが $T_1$ か?ということになるのだが、このままではにわかに定義はできない。図2に、 $\text{Ni}=0.01$ のときの

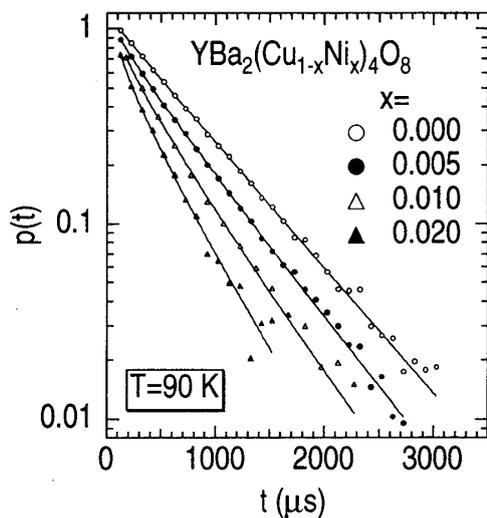


図1: 温度  $T=90$  K の平面サイト Cu 核磁化  $p(t)$  vs  $t$  の Ni 添加効果。

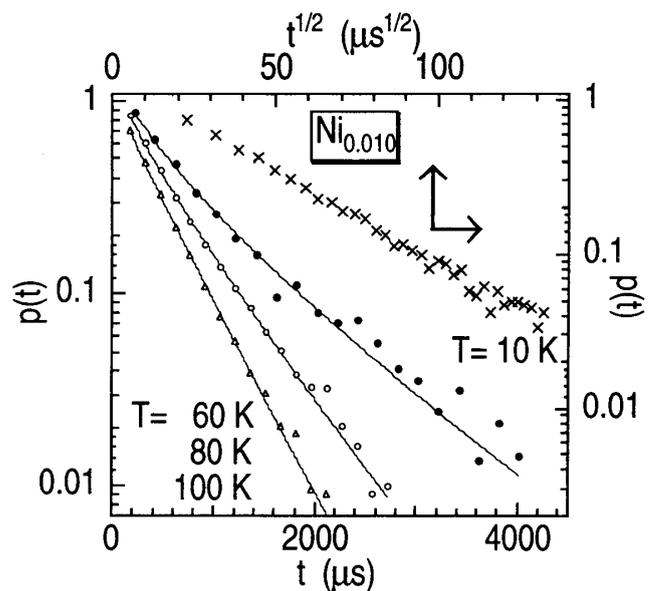


図2: Ni ( $x=0.01$ )での平面サイト Cu 核磁化  $p(t)$  vs  $t$  の温度変化(左軸 vs 下軸)と、 $T=10$  Kでの Cu 核磁化  $p(t)$  vs  $t^{1/2}$ の片対数プロット(右軸 vs 上軸)。

核磁化  $p(t)$ の温度変化を示す。高温ではほぼ単一の指数関数であるが、温度を下げるとともに「曲がる」様子がわかる。また、図2の右軸 vs 上軸に、 $T=10$  Kの  $p(t)$  が  $t^{1/2}$  に対して片対数プロットしてある。そこで、直線的であることから十分低温では曲がった「成分」が支配的となり、遂には「引き伸ばされた」指数関数  $\exp[-\alpha t^{1/2}]$  で

ほぼ近似できることがわかる。

### 3 不純物誘起緩和—ホストとゲストの分離—

さてここで、図1と図2の結果が標準的な不純物緩和の理屈 [8, 9] で理解できることを示す。くり返して強調するが、回復曲線が単純な指数関数ではないという実験事実から、スピン温度は一様ではないことがわかる。回復曲線が「曲がる」からこそ、場所場所で  $T_1$  の異なるような過程を考えねばならないことになる。

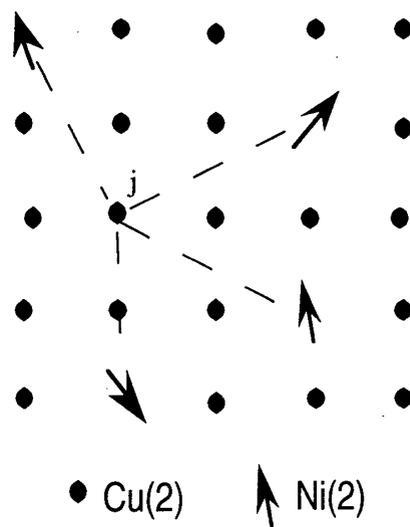


図3: CuO<sub>2</sub>面を上から見た絵。

図3に、CuO<sub>2</sub>面に乱雑にばらまかれた磁性不純物 Ni が描いてある。ここで、もし仮に、たった1個の Cu 核スピンの  $T_1$  回復曲線を測ることができたとする。j 番目の Cu の核磁化を  $p(r_j, t)$  とすれば、それは必ず単一の指数関数になるはずである。ただし、その緩和率（緩和時間の逆数） $1/T_1$  は、母体の電子スピンのゆらぎによる緩和  $(1/T_1)_{\text{HOST}}$  と、j 番目の Cu サイトの周りに分布した Ni 電子スピンすべてからの緩和過程  $1/T_1(r)$  の和から成り立っているはずである。図3の点線が j サイトに向かって周りの Ni からくる緩和過程であり、式で書けば

$$p(r_j, t) = \exp[-(t/T_1)_{\text{HOST}} - \sum_i (t/T_1(r_{ij}))] \quad (2)$$

$$= \exp[-(t/T_1)_{\text{HOST}}] \prod_i \exp[-t/T_1(r_{ij})] \quad (3)$$

となる。

ところが、Ni の配置の仕方は Cu の位置によってそれぞれ違っているため、この Ni の分布ごとの緩和過程の和はそれぞれの Cu によって違うはずである。したがって、観測される Cu の核磁化は式 (3) のアンサンブル平均となる。統計力学でお馴染みのごとく、サイト  $i$  に関する和あるいは積は確率分布で置き換えられることになる。第  $i$  番目の隣接サイトに Ni のいる確率が  $100c\%$ （いない確率が  $100(1-c)\%$ ）とすれば、

$$\langle \Pi_j \exp[-t/T_1(r_{ij})] \rangle_{AV} = \Pi_j \{ (1-c) + c \exp[-t/T_1(r_{ij})] \} \quad (4)$$

$$\sim \exp\{-c/V \int_0^\infty d^3r \{1 - \exp[-t/T_1(r_{ij})]\} \} \quad (5)$$

となる。これは、核スピン-スピン緩和曲線でもお馴染みの計算法である。ここで、簡単のために  $T_1(r)$  についてベキ則を仮定すれば、「引き伸ばされた」指数関数則が導かれる。つなわち、

$$p(t) = p(0) \exp[-(t/T_1)_{\text{HOST}} - (t/\tau_1)^{1/2}] \quad (6)$$

である。ここで、 $\tau_1$  は Ni 電子スピンのゆらぎを電子核間結合を通じて周りの Cu 核が見た  $T_1(r)$  の積分値である。Ni 核の核スピン格子緩和時間と同じもの（結合定数だけ違うもの）と見なせる。Ni 電子スピンのゆらぎの時定数（寿命） $\tau_{Ni}$  を使えば、

$$\frac{1}{\tau_1} \propto \tau_{Ni} \quad (7)$$

と表わされる。導出の過程から明らかだが、 $(T_1)_{\text{HOST}}$  と  $\tau_1$  の分離は単に距離に依存しない緩和過程か依存する過程かという違いだけであり、この時点ではモデルの詳細は問うてない。 $T_1(r)$  のベキ則は、古典的雙極子相互作用と長波長の RKKY 相互作用を想定している。湯川型の短距離 RKKY 相互作用の場合は結果的にベキ則で近似できると考える。図1と図2の実線の曲線はすべて、式(6)で  $p(0)$ 、 $T_1$  と  $\tau_1$  を独立なパラメーターとしてフィットしたものである。フィットして得られた結果を図4に示す。ホスト  $(1/T_1)_{\text{HOST}}$  はこの組成の範囲内 ( $x=0\sim 0.02$ ,  $T_c=82\sim 15$  K) では Ni にほとんど依存しないが、不純物緩和率  $1/\tau_1$  は Ni 添加量の増加とともに全体的に大きくなっていく。Cu まわりの Ni の数が増えればその分緩和過程が増えるわけだから、これは自然な結果である。温度の低下とともに不純物緩和率  $1/\tau_1$  が増大する温度変化は、ホスト  $(1/T_1)_{\text{HOST}}$  が減少していくことと密接な関係がある。Cu 電子による散乱

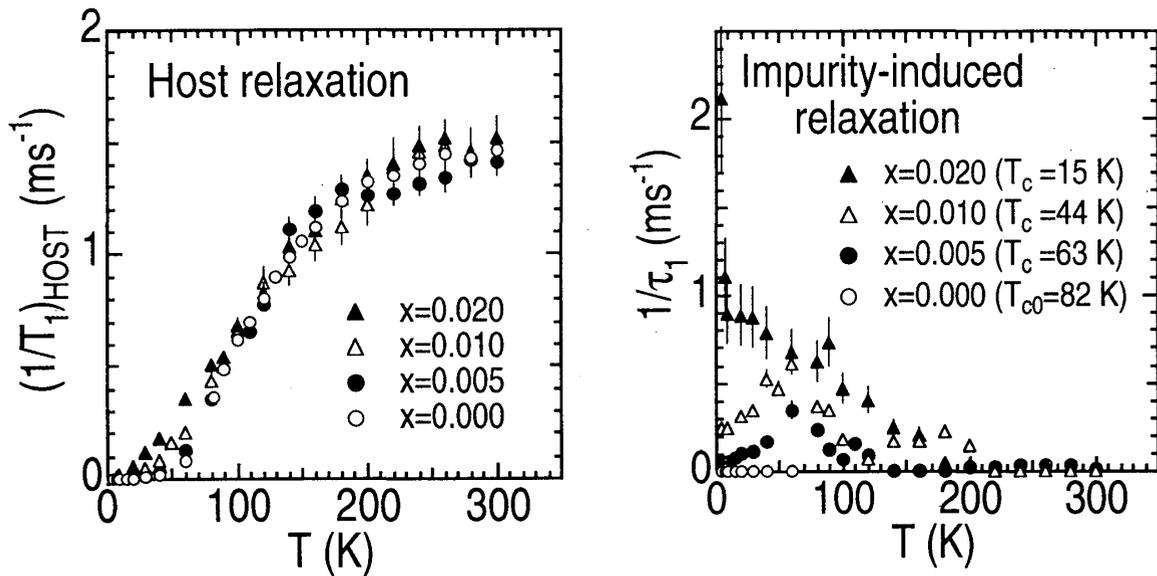


図4: Cu 電子スピン揺らぎによる $(1/T_1)_{\text{HOST}}$ とゲスト Ni スピンによる  $1/\tau_1$  [2]。

確率が温度の低下とともに減少するために、Cu 核スピン緩和率  $(1/T_1)_{\text{HOST}}$  および Ni 孤立電子スピンの散乱確率は減少する。Ni の孤立電子スピンのゆらぎはスローイングダウンするが、その寿命を見ている Cu 核スピンの緩和率 (式(7)) は今度はどんどん増大するわけである。ここで、不純物緩和率  $1/\tau_1$  の温度変化は明らかにキュリー-的 ( $\sim 1/T$ ) ではない。これは母体電子系が単純なフェルミ液体ではないことの証でもある。

図5の左図に、Y1248 中の Ni 電子スピンゆらぎの緩和率 ( $\tau_1 \sim 1/\tau_{\text{Ni}}$ ) の温度変化[2]を、右図に比較のため金属 Cu 中の Mn 電子スピンゆらぎの緩和率 ( $\tau_1 \sim 1/\tau_{\text{Mn}}$ ) の温度変化 [8] を示した。図5の右図の CuMn においては、近藤温度  $T_K$  より高温側で  $1/\tau_{\text{Mn}} \sim T$  (コリンガ則)、すなわちフェルミ液体的振舞が見える。しかし、図5の左図の Y1248 では、コリンガ的振舞は見えない。室温以下の帯磁率のキュリー定数から  $S_{\text{eff}} \sim 1/2$  と見積もられているので  $T_K$  は室温以上ということになるが、極小電気抵抗は室温以下なので、Ni を添加した Y1248 の近藤温度  $T_K$  は実際どれくらいなのかよくわからない。伝導電子スピン  $S=1/2$  に対し遮蔽される側の Ni スピンが  $S=1$  であるため完全な遮蔽ができない、いわゆるアンダースクリーニング近藤効果が生じるとされている [9]。加えて、この系はスピン擬ギャップと近藤効果の競合系と考えられる [10]。  $T_s=160\text{ K}$  以下において、 $1/\tau_1$  の減少のスピードが急にゆる

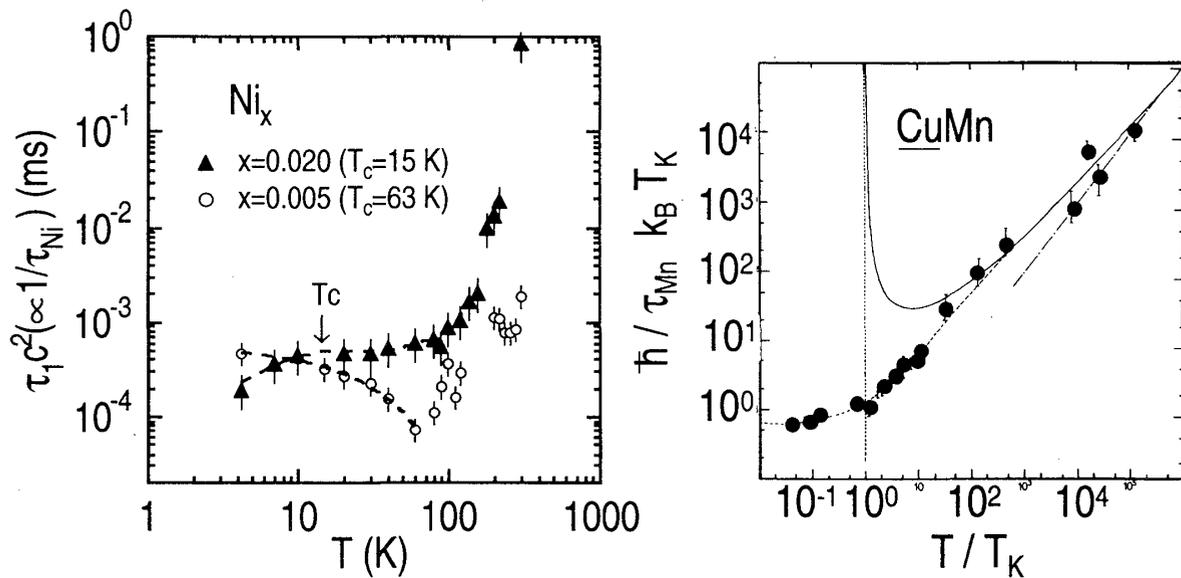


図5: (左) Y1248 中の Ni 電子スピンゆらぎの緩和率 [2]、(右) 金属 Cu 中の Mn 電子スピンゆらぎの緩和率の温度変化 (CuFe のデータも含む) [8]。

くなったように見える。スピン擬ギャップの効果が顕著になると同時に、Ni 電子スピンの寿命がそれ以上伸びなくなったからだと考えられる。Y1248 中の Ni 電子スピンゆらぎの緩和率 ( $\tau_1 \sim 1/\tau_{Ni}$ ) の温度変化は、ホストの電子状態に対するプローブとして役に立つ。

次に、 $T_c$  以下の十分低温での  $1/\tau_1$  の振舞に注目する。s 波超伝導のとき  $1/\tau_1$  は発散するのに [7]、この銅酸化物超伝導体では有限のままである。 $T_1$  過程は期待できないので、Ni 電子スピンドうしに何らかの結合が生じていると考えざるを得ない。従来の希薄金属合金のとき同様に [5-7]、ホストの電子スピンの静的なスピン帯磁率を媒介とした Ni 電子スピン-スピン結合である。d( $x^2-y^2$ ) 波であることから交番スピン帯磁率が有限に残り、s 波と違って  $T_c$  より十分低温でもクーパ対の対生成、対消滅による散乱寿命が残る。その結果、Ni 電子スピンの寿命が有限に残るというわけである。ただし、Ni が  $x=0.02$  では再び増大に転じていることから、Ni の誘起した局所的な状態内の超伝導秩序パラメータに、d(xy) 波か拡張 s 波 ( $x^2+y^2$ ) の成分が誘起されていると推測される。理論的な指摘もある [11]。

#### 4 スピン擬ギャップ

最後に、スピン擬ギャップの Ni 依存性について。銅酸化物高温超伝導体の平面サ

イト銅核スピン格子緩和率  $(1/T_1T)_{\text{HOST}}$  は、主に反強磁性波数  $Q=[\pi, \pi]$  まわりの動的スピン帯磁率  $S(Q, \omega)$  をみている。純粋な Y1248 ( $T_c=82\text{K}$ ) の試料では、温度  $T_s=160\text{K}$  から  $T_c$  に向けて  $(1/T_1T)_{\text{HOST}}$  が急激に減少する。これが低励起におけるスピン擬ギャップの効果である。

図6に、図4の左図の  $(1/T_1)_{\text{HOST}}$  から評価した  $(1/T_1T)_{\text{HOST}}$  の Ni 添加効果をプロットした。これまでずっと、不純物の低励起はこの宿主電子系のギャップを減少させる、あるいはギャップ構造を埋めてしまう、といわれてきた [12]。ところが、注意深く宿主とゲストの寄与の分離を行うことで、図6に示すように宿主電子系のギャップ構造がほとんど変化しないことを見出した。

Ni の電子スピンは確かに低周波数でふらついているのだが、それとは空間的に分離しているホストの Cu の磁気励起スペクトルにはほとんど影響していないのである。1つの波数空間で磁気励起スペクトルの全貌を測定したとしても、そのスペクトルの実空間での帰属をうまくやれば、それぞれホストの Cu とゲストの Ni の成分とに分離でき、その振舞の違いが明らかにできる、というわけである。図6において、Ni

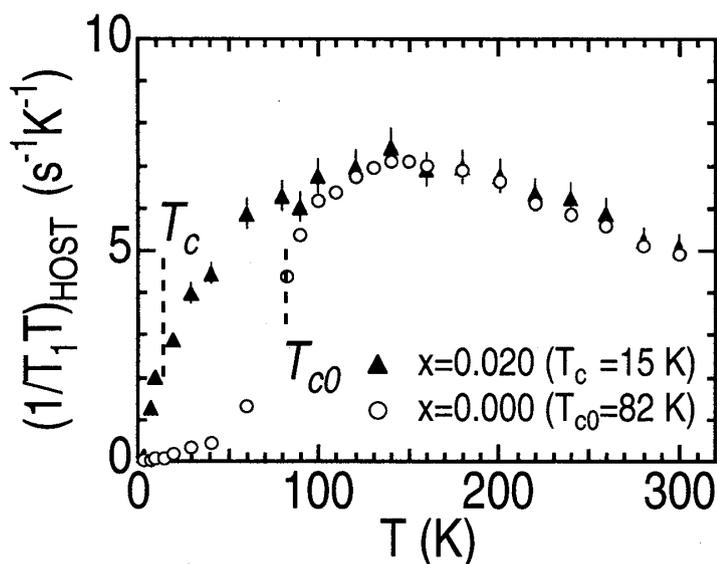


図6: ホスト電子スピンによる  $(1/T_1T)_{\text{HOST}}$  [2]。

濃度が  $x=0.02$  のとき  $T_c=15\text{K}$  となり、 $T=15\sim 82\text{K}$  の露にされた常伝導状態で実際に  $(1/T_1T)_{\text{HOST}}$  が零に向かって減少する様子が見れる。ピーク温度  $T_s=160\text{K}$  もほとんど動いていない。この結果は、宿主とゲストの区別をせずに評価された  $T_s$  が Ni 添加とともに急激に減少すること [12] と反対の結果である。また、Y1237 系の Ni 不純物による  $T_c$  の低下はホストの Cu スピンゆらぎがソフト化したせいだ、とする

研究がある [13]。本研究によれば、Ni スピンは Cu 電子と相互作用し対破壊効果として働くが、ホストのスピン擬ギャップ温度を低下させたりホストのスピンゆらぎをソフト化させることはなかった。今後、不純物緩和のキャリアー濃度依存性など系統的な研究が必要である。

## 5 まとめ

$x=0\sim 0.02$  の範囲内の Ni 不純物置換によって、高温超伝導体 Y1248 の  $T_c$  は 2 割以下まで低下するものの、ホストのスピンゆらぎはソフト化しないことがわかった。Ni の効果は、磁性不純物としての対破壊効果のみと考えられる。ただし、Ni でホストのスピンゆらぎがソフト化しないからといって、スピンゆらぎが超伝導に関わっていないことにはならない。なぜなら、磁性不純物で  $T_c$  が死ぬのにフォノンがソフト化しないからといって BCS 理論が否定されるわけではない、ということと全く同じ論理である。

次に、ホスト Cu の緩和率  $(1/T_1T)_{\text{HOST}}$  が実際に零に向かって減少して行く様が低温 ( $\sim 15\text{K}$ ) まで見えた。超伝導が Ni 不純物によって取り払われ露となった常伝導状態には、なおスピン擬ギャップ状態が続いていることが確認された。

スピン擬ギャップ中の Ni 電子スピン自身の振舞いは、通常の金属中のフェルミ液体的振舞いとも従来の近藤効果とも異なり興味深い振舞いを示した。超伝導状態中の振舞いも、単純な残留状態密度による理解を超えた多彩な現象を示した。

不純物効果の実験的研究は時間と手間のかかるものであるが、空間的不均一さの影響を見極めなくては、不純物効果による量子相転移の本質はわからないのではないかと考える次第である。

## 謝辞

松村政博（高知大）、山形英樹（高知大）、水野清（徳島大）、後藤喬雄（京都大）、大浜哲夫（千葉大）、菊地淳（東京理科大）、今井卓（MIT）、石田憲二（阪大基礎工）の各氏とは不純物効果の NMR/NQR 研究について議論して頂きました。特に今回、水野先生には仏語の文献等々を御教授して頂きました。超電導工学研究所の安達成司、山本文子、増井孝彦、田島節子の各氏とは不純物効果の研究一般の議論をして頂きました。大橋洋士（筑波大）、岸根順一郎（分子研）、小形正男（東大）の各氏とは不純物効果の理論について議論して頂きました。この場をお借りして、以上の各氏に感謝致します。なお、本研究は、超電導応用基盤技術研究体の研究として新エネルギー産

業技術総合開発機構の委託により実施したものである。

## 文献

- [1] H. Yasuoka: 固体物理 **30** (1995) 859.
- [2] Y. Itoh *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 2914.
- [3] T. Goto *et al.*: Phys. Rev. B **55** (1997) 2709.
- [4] M. Itoh *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 964.
- [5] M. R. McHenry, B. G. Silbernagel, and J. H. Wernick: Phys. Rev. Lett. **27** (1971) 426.
- [6] M. R. McHenry, B. G. Silbernagel, and J. H. Wernick: Phys. Rev. B **5** (1972) 2958.
- [7] K. Kumagai and F. Y. Fradin: Phys. Rev. B **27** (1983) 2770.
- [8] H. Alloul, F. Hippert and H. Ishii: J. Phys. F **9** (1979) 725.
- [9] K. Satori *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 3239.
- [10] H. Kusunose and K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 1180.
- [11] A. V. Balatsky: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 1972.
- [12] G.-q. Zheng *et al.*: Physica C **263** (1996) 367.
- [13] 朝山、北岡：日本物理学会誌 **53** (1998) 507.