

スピン擬ギャップとフェルミ液体描像の問題点

超電導工学研究所 伊藤 豊

高温超伝導体の性質のいくつかは2次元反強磁性臨界点近傍のフェルミ液体理論によって解明されてきた。しかし、モット転移近傍を含めて相図全体の捉え方について十分な合意には至っていない。最大の難問の一つはスピン擬ギャップの形成機構とその役割である。本稿では2つの話題について紹介する。まず最初は、Cu NMR法によって見出された $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 系 (Hg1201: 単位胞に1枚の CuO_2 平面)と $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ 系 (Hg1212: 単位胞に2枚の CuO_2 平面)のスピン擬ギャップ。ここで、Hg1201とHg1212はHgO層の酸素量の増減により不足ドープ域から過剰ドープ域まで電子状態を大きく変化させることが出来る系である。最適組成でHg1201は $T_c \sim 97$ KをHg1212は $T_c \sim 127$ Kを持つ。次に、スピン擬ギャップへの不純物効果として $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_8$ (Y1248: $\text{M}=\text{Ni}, \text{Zn}$)のCu NQR研究である。

I. 単位胞に1枚だけ CuO_2 平面をもった高温超伝導体Hg1201

- そのスピン擬ギャップ発見の意義 -

スピン擬ギャップとは、そもそもCu核スピン格子緩和率 ($1/T_1T$) が T_c より十分高温の温度 T_g から著しく抑制されることから推測された磁気励起の擬ギャップである[1]。現実の反強磁性絶縁体のネール状態ではスピン波励起にスピンギャップが存在するが、 T_g では相転移はなくクロスオーバーとしてスピン擬ギャップ状態に移行していくと考えられる。ところが、その後しばらくスピン擬ギャップは2枚層Y1237系のみで観測され1枚層LSCO214系では観測されなかったため、それは2枚層間の磁気的相互作用が原因であって高温超伝導体一般の性質ではないのではないか、と信じられるようになっていた[2]。かく言う筆者もそう考えた一人であった。面間にイオンサイズの大きいものを置換することで面間結合を緩和させ本来の1枚の性質をあらわにできないかと考えていろいろと実験してみた。

ところで、これとは別の重要なテーマの一つとしてNMRのデータだけからスピンゆらぎのすべてのパラメータを評価するということがあったのだが、高い精度で測定できるYBCO系にはスピン擬ギャップが立ちはだかっていた。2次元スピンゆらぎの理論では、ゆらぎの波数空間での広がり(振幅)を表すパラメータ T_A とスピンゆらぎエネルギー(特性エネルギー) T_0 の二つが反強磁性スピン相関関数を特徴付けていた[3]。守谷先生らによるSCR理論では電気抵抗の直線的な温度変化の傾きから T_0 がそしてCu NMR $1/T_1$ から T_A が評価されていた[3]。筆者はCu核スピン格子緩和時間 T_1 とスピンスピン緩和時間 T_{2G} の2つを使えばNMRのデータだけから T_A と T_0 を評価できることに気づき、早速データ解析を行ったところ、スピン擬ギャップ状態の T_1 を除いてはうまく行くことがわかった[4]。しかし、このとき評価したスピンゆらぎパラメータと組成との間には単調な関係があったものの、 T_c との間には理論が示すような関係がなくその解釈に困ってしまった[4]。その後、筆者の評価方法のアイデアを違う物質群で違うスピンゆらぎ模型にあてはめた仕事[5]が現れたが、その事実の

捉え方には納得がいかない。さらにその後、よくよく考えてみると T_1 あるいは T_{2G} のいずれかの温度変化だけからでも二つのパラメタを評価出来ることに気づき、その方針で論文も書いてみた [6]。がしかし、やはり一つの物質群で而もきれいな 1 枚層の系で出来れば酸素量だけで不足ドーブ域から過剰ドーブ域まで全域変化する高温超伝導体に対して、 T_1 と T_{2G} の実験データを集めなければ確実な議論が出来ないのではないか、と考えるようになっていた。ちょうどその頃 SRL の NMR 研究者 (町) と共同研究する機会に恵まれ (筆者は当時 ISSP に所属) Hg1201 系の測定を行うことが出来た。Hg1201 はまさに望みの物質であった。また、SRL は良質の Hg1201 を合成出来る今日においても世界の数少ない研究機関の一つである。そこで、 $T_C \sim 50$ K の不足ドーブの試料から測定を開始したのだが、 T_1 の測定を開始して筆者は度肝を抜かれてしまった。 T_1 が低温では長いのである。 $T = 50$ K ($\sim T_C$) の低温から測定を始めて室温まで来たとき、それまで観測されたこともない高温の $T_S \sim 260$ K のスピン擬ギャップが現れたのである。1 枚層にもスピン擬ギャップがあったのである。

Cu NMR の測定結果から ^{63}Cu ナイトシフト K 、Cu 核スピン格子緩和率 $(1/T_1 T)_{CC}$ 及び Cu 核スピン・スピン緩和率のガウシアン成分 $(1/T_{2G})_{CC}$ の各温度変化にスピン擬ギャップ的振る舞いを観測した。それぞれの物理量は一様スピン帯磁率 $\chi(0)$ 、低周波数の動的スピン帯磁率 $\chi''(q, \omega \rightarrow 0)$ の波数平均および静的スピン帯磁率 $\chi'(Q)$ を見ている。図 1 に Hg1201、図 2 に Hg1212 の一連の測定結果を示す。驚くことに、 $T_C \sim 50$ K の試料では室温の $1/T_1 T$ が T_C では $1/10$ の値にまで減少している！

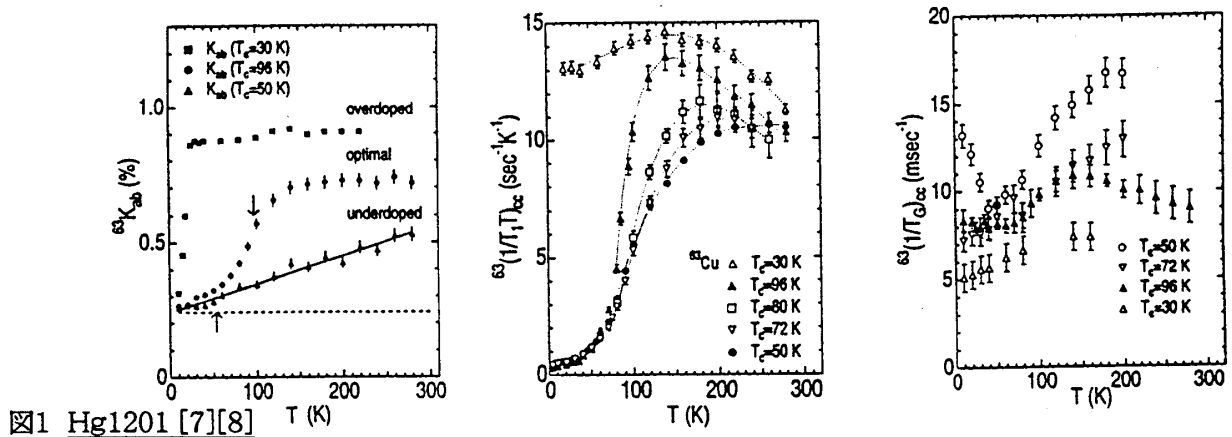


図1 Hg1201 [7][8]

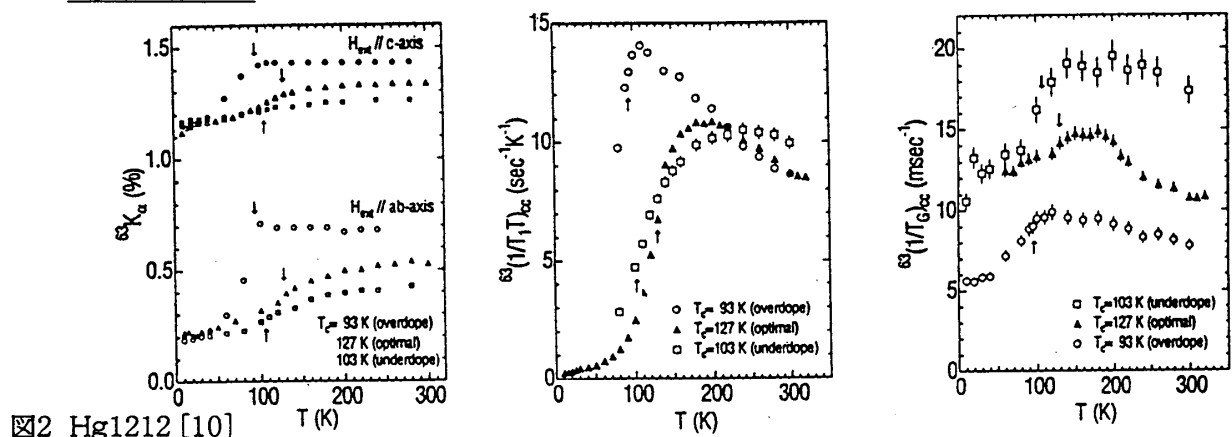
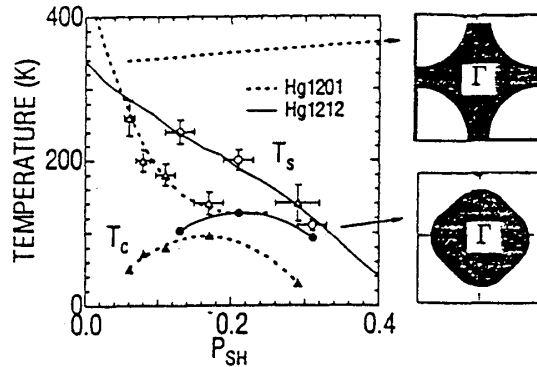


図2 Hg1212 [10]

不足ドーブ域の単層 Hg1201 のスピン擬ギャップは文献 [7] で最初に報告された。図 1 は文献 [7][8] に基づくものである。ちなみに、5 ヶ月後にオルセー大学の NMR グループでも ^{17}O NMR によ

るナイトシフトの温度変化において擬ギャップの存在を観測している [9]。また、2枚層高温超伝導体のスピン擬ギャップの組成変化を全組成域で3つの物理量 [K , $1/T_1T$ と $1/T_{2G}$] から総合的に報告しているのは文献 [10] しかない。

スピン擬ギャップの特徴的溫度として $(1/T_1T)_{cc}$ が極大をつくる溫度 T_s の組成変化を下図に示す。Hg1201とHg1212とでは T_s の組成変化は異なっており、普遍的な関数形ではなかった [10]。



スピン擬ギャップがフェルミ面近傍の何らかの対形成であると考えれば、基礎となるフェルミ面のトポロジーが異なればその組成変化にも違いが現れてくることが容易に想像できる。普遍的な関係を追及する試みは実り多い努力とは思えない [10]。

スピン擬ギャップの起源として3つの説がある。preformed Cooper pair 説 [11]、precursor SDW 説 [12] とストライプゆらぎ説 [13] である。最初の説は、電子対形成溫度 T_s とそのボーズ凝縮溫度 $T_B(=T_c)$ が分裂したというもの。現実の理論としてどこまで計算可能か、モット転移に向けて反強磁性相関が増大することとどう関係付けるかが課題と思われる。次の説は、モット転移近傍で反強磁性ゆらぎの増大が期待されるわけだが、現実には金属反強磁性長距離秩序がないことから理論としてSDWゆらぎを取り入れるべきという要請から生まれたもので、FLEX近似によってある程度計算がされている。モット転移とどうつながるか今後に期待される。最後の説は、ホールをドープしたネール秩序状態の安定解として現在ストライプ解が知られているわけだが、超伝導相でもその解がゆらぎとして残り、ゆらいでいるストライプ内の磁気励起にはスピン梯子のスピンギャップと類似した擬ギャップが生じているはずである、というかなり野心的な理論予想である。具体的な計算が望まれる。

II. スピン擬ギャップの不純物 (M=Ni,Zn) 効果

不純物効果の研究において重要な実験的課題は、いかにして母体の電子状態と不純物の誘起状態を区別するかであるが、これまで十分な努力がなされてきた感がない。銅酸化物高温超伝導体の不純物効果のNMR/NQR研究は、阪大基礎工 (朝山・北岡研究室)、高知大 (山形・松村研究室) 及びオルセー大 (アルール研究室) の各グループが中心となって活発になされてきたが、母体と不純物の寄与を明確に区別することに成功したのはごく限られたケースであった。Zn添加されたY1237の平面サイトCu核スピン回復曲線において、Znに誘起された長い「 T_1 」成分が報告されたが [14]、その起源は謎に包まれて来た。この起源の解明は微視的なZnの作用を理解する上で重要である。

我々はこれまで不純物 M (M=Ni,Zn) を添加したスピン擬ギャップ物質 Y1248:M ($T_{co}=82$ K) のCu核スピン格子緩和時間をいかに正しく評価するかという研究を行ってきた。最近、これまで見落とされてきた不純物緩和の理論を用いて、母体電子のスピン揺らぎと不純物誘起による緩和の2つを明確に区別することに成功したので、その研究結果を紹介する [15]。

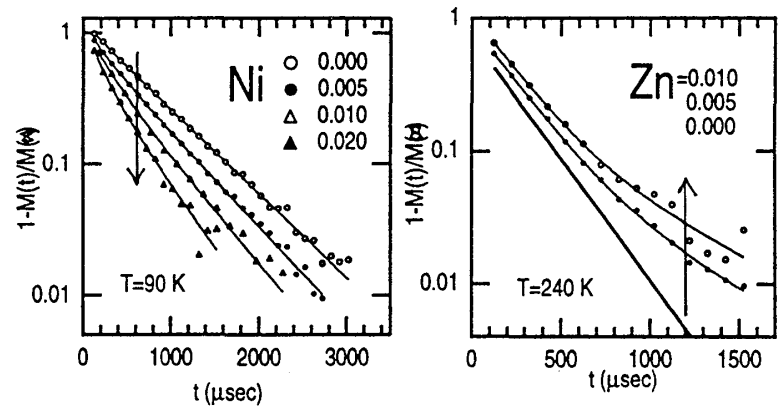
II.1. NiとZnの違い

NiとZnの置換は微視的にどのような違いを与えるのか？ Y1237やY1248系にはそもそも置換サイトが平面サイトか鎖サイトかという問題が存在する。現在ではY1237: Niは主として鎖サイトに置換されていることが、Cu(1)&Cu(2) NQR[16]と光学伝導度のab面内の異方性の測定[17]から確かめられている。一方、Y1248: NiとZnは平面サイトに置換されていることがラマン散乱によるフォノンモードのシフトの有無から示唆されている[18]。このY1248は酸素の出入りがほとんどないため酸素量の変化を心配する必要がないという大きな利点があり、また典型的なスピン擬ギャップ系として知られている。

まず、CuNQR法により平面サイトCu核スピンの回復曲線を測定したところ、 $T \gg T_c$ で、

Niによって短い T_1 成分が、Znによって長い T_1 成分が誘起される、

という違いを発見した[12]。ただし、Zn置換による長い T_1 成分は既にY1237において発見されたものである[14]が、Niの短い T_1 成分はこれまでにない全く新しい実験事実である[15]。右図に回復曲線のNiとZn添加依存性をそれぞれ示す。Ni添加とともに短い T_1 が誘起される一方、Zn添加とともに長い T_1 が誘起され、更に全体の回復時間が元のY1248よりも長くなっている様子がわかる。これは母体の T_1 自体がZnによって変化しているという重大な事実を示す。



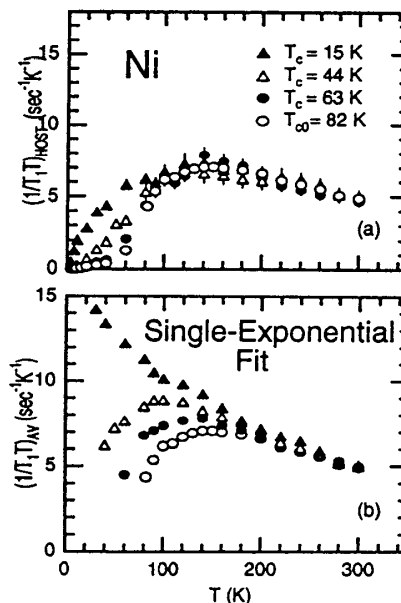
不純物緩和理論では、核スピンの回復曲線は母体の指数緩和に双極子相互作用とRKKY分極を通じた「引き伸ばされた」(stretched) 指数関数の積で表される[19]。図中の実線はこの関数のフィットの結果であり概ね良好である。

Ni添加による短い T_1 成分は、ほぼ全部のCu核スピンの観測されているとして説明出来た。つまり、ワイプアウト(wipe-out) 半径 $R_c \sim a$ である。一方、Zn添加による長い T_1 は、有限のワイプアウト領域を考慮に入れた不純物緩和の一般式で説明出来た。ワイプアウト半径 R_c はZn周りおよそ4-5aというかなり大きい値を得た。ワイプアウト領域内の電子状態は極めて磁気相関が増大していて、CuNQRでは観測にかからなくなっており、その最外殻の核スピンの T_1 が長い T_1 の起源と解釈される。ただし、単にZnが磁化して周りにRKKYを及ぼすというモデル[20]ではワイプアウトの理由にはならないので、 $1/T_1 \propto \chi$ の増大した電子状態が広がっていると考えざるを得ない。また、母体の $(1/T_1 T)_{\text{HOST}}$ が元のY1248よりも小さいという重要な結果も得た。以上をまとめると、Znの周りの半径 R_c のかんりの広い領域を境に電子状態が一種の「相分離状態」にある、と考えざるを得ない。Znがなぜユニタリ極限[14]の強散乱体か？という問いに対する答えの一つは、Znによって誘起された「相分離」である。有限サイズの散乱体が実質的に強い散乱を引き起こし、電気抵抗に現れる巨大な残留抵抗やキュリー帯磁率を誘起していると考えられる。

II.2. 不純物誘起緩和と母体のスピン揺らぎによる緩和時間の分離：Ni添加

母体の指数緩和と「引き伸ばされた」指数関数の積で表される回復曲線を用いて、母体スピン揺らぎによる CuNQR 緩和率 $(1/T_1T)_{\text{HOST}}$ を評価した。右図 (a) にその温度変化を Ni 添加量 x ごとに示す。右図 (b) は単純な指数関数を無理に回復曲線にフィットして得た緩和率 $(1/T_1T)_{\text{AV}}$ である。あたかもスピン擬ギャップが Ni 添加とともに壊れて行くかのように見えるが、それは母体の本当の姿ではない。図 (a) に示したように、母体のスピン揺らぎはほとんど変わっていない [15]。

今回の測定において、Ni 電子スピンはほぼ自由な局在モーメントと見なせた。これに対して 2 つの可能性が考えられる。まずスピン擬ギャップと近藤効果の競合で [21]、スピン擬ギャップのためフェルミ面に十分な低励起状態が存在しなくそのため Ni 不対スピンの十分な遮蔽がされなかった可能性である。もう一つはフント結合と近藤効果の競合で [22]、 Ni^{2+} の $S=1$ が部分的に遮蔽され残りの $S=1/2$ が見かけ上ほぼ自由な局在モーメントになったという可能性である。いずれか一方というよりは 2 つの機構が同時に生じている可能性が考えられる。



III. まとめ

スピン擬ギャップに関する 2 つの話題を紹介した。まず、1 枚層 Hg1201 のスピン擬ギャップ発見の意義について述べた。Hg1201 と Hg1212 の CuNMR 研究からスピン擬ギャップ温度 T_g の組成変化が 2 つで異なることを見出し、その違いがフェルミ面のトポロジーの違いに起因する可能性を述べた。次に、これまで見落とされてきた不純物緩和理論を用いて母体のスピンゆらぎと不純物誘起緩和を明確に区別することに成功したこととその結果について述べた。磁性不純物 Ni はスピン擬ギャップを破壊しないこと、非磁性不純物の Zn が Ni よりも広いウィブアウト領域を作っていることを発見した。

謝辞：共同研究者である超電導工学研究所の町敬人(Hg系と不純物)、渡辺宣朗(Hg系と不純物)、腰塚直己(Hg系と不純物)、安達成司(Hg系)、山本文子(Hg系)、田辺圭一(Hg系)と東京大学物性研究所の安岡弘志(Hg系)の各氏に感謝するとともに、同所の田島節子、富本晃吉の両氏との議論に感謝します。また、高知大学の山形英樹、松村政博の両先生には不純物緩和についていろいろとご教示していただきまして感謝します。なお、本研究は新エネルギー産業技術総合開発機構から委託されたものである。

参考文献

- [1] Yasuoka, Imai and Shimizu : *Strong Correlation and Superconductivity*, ed. Fukuyama et al. Vol.89, 254 (Springer-Verlag, Berlin, 1989).
- [2] Millis and Monien : Phys. Rev. B 54, 16172 (1996).
- [3] Moriya, Takahashi and Ueda : J. Phys. Soc. Jpn. 59, 2905 (1990); 63, 1817 (1994).
- [4] Itoh et al. : J. Phys. Soc. Jpn. 61, 1287 (1992); 63, 22 (1994); 63, 2518 (1994); 63, 3522 (1994).

- [5] 朝山、北岡：日本物理学会誌第 53 巻ページ 507-515 (1998).
- [6] Itoh : Physica C 263, 378 (1996). Itoh, Matsumura and Yamagata : J. Phys. Soc. Jpn. 66, 3383 (1997).
- [7] Itoh et al. : J. Phys. Soc. Jpn. 65, 3751 (1996).
- [8] Itoh et al. : J. Phys. Soc. Jpn. 67, 312 (1998).
- [9] Bobroff et al. : Phys. Rev. Lett. 78, 3757 (1997).
- [10] Itoh et al. : J. Phys. Soc. Jpn. 67, 2212 (1998).
- [11] 山田：固体物理 Vol.32 ページ 569 (1997).
- [12] 守谷：日本物理学会誌第 52 巻ページ 422-429 (1997). Dahm et al. : Phys. Rev. B55, 15274 (1997).
- [13] Dagotto and Rice : Science 271, 618 (1996).
- [14] Ishida et al. : J. Phys. Soc. Jpn. 62, 2803 (1993).
- [15] Itoh et al. : preprints ; 日本物理学会講演概要集第 53 巻第 3 分冊ページ 643 ; 第 54 巻第 3 分冊ページ 633.
- [16] Yamagata, Arima, Morita and Matsumura : unpublished work. ; 日本物理学会講演概要集第 54 巻第 3 分冊ページ 559.
- [17] Wang, Tajima, Zelezny and Tomimoto : unpublished work ; 日本物理学会講演概要集第 54 巻第 3 分冊ページ 603.
- [18] Watanabe et al. : Physica C234, 361 (1994).
- [19] McHenry et al. : Phys. Rev. B5, 2958 (1972).
- [20] Mahajan et al. : Phys. Rev. Lett. 72, 3100 (1994).
- [21] Sakai et al. : J. Phys. Soc. Jpn. 61, 3239 (1992).
- [22] Kusunose et al. : J. Phys. Soc. Jpn. 66, 1180 (1997).