

# 銅酸化物高温超伝導体の磁性と超伝導

## — 銅核スピン緩和による — 研究 —

高知大学理学部物理 伊藤 豊

### §1. はじめに

銅酸化物高温超伝導体が発見されてから早9年近い年月が過ぎようとしている。”流行り”ものと言われてきたこの銅酸化物系も、今や確固とした研究分野の一つを形成しつつあるように思う。学問的な研究対象として本当に何を解決したいのかもう一度問い直すべき時ではないだろうか。そこで、NMR/NQR法による高温超伝導体の磁性研究ここ2~3年の進展について話題をしぼって解説してみたい。

高温超伝導を示す銅酸化物が反強磁性的スピン相関の増大した金属であることは、NMR/NQR法による実験的努力によって早い時期より明らかにされていた [1 - 3] ( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系については非弾性中性子散乱の実験から早い時期より示されていた[4])。このことは金沢でのM<sup>2</sup>S国際会議で報告された $T_c=90\text{K}$ 級 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ に対する非弾性中性子散乱実験において、エネルギー30 meV付近でピークをもった反強磁性的スピン揺らぎの存在が示されることでより確かな印象を与えることとなった[5]。なお、この30 meV付近の高エネルギーのスピン揺らぎのピークは、NMR/NQR法による平面Cu核やO核の核スピン格子緩和時間( $T_1$ )の実験結果を定量的に説明するために提案されたスピン揺らぎの現象論的モデル、いわゆるMMPモデル[6][7]、においてすでに推測されていたものであることは注目に値する。この時点までの優れた解説として文献[2][3]がある。過剰ドーブ(Overdope)域の高温超伝導体の中性子による磁気散乱の観測報告は未だないように思われるが、過剰ドーブ系も含む膨大なNMR/NQRの実験結果を考慮すれば、反強磁性に近い金属 (nearly antiferromagnetic metal) という描像はドーピング領域に関わりなくほぼ一般的なものと考えられている。

文献[3]までのNMR/NQRと非弾性中性子散乱の実験結果から示された高温超伝導体の磁気的特徴を以下簡単にまとめると：(i)低エネルギー励起について平面CuサイトとOサイト

は同一のスピン自由度を共有する、(ii)反強磁性モードのスピン揺らぎが波数空間で比較的に局在化している、(iii)スピン揺らぎが波数空間の  $q \approx 0$  と  $q \approx Q$  のモードで異なる温度変化をする、(iv)スピン揺らぎの特性エネルギーが局在スピンのそれより大きい、(v)低周波数の反強磁性スピン揺らぎがキュリーワイス的な温度変化をする、(vi)軽ドーブ域のYBCO系高温超伝導体では温度を下げるとともにキュリーワイス的な温度変化からズレ始めついには減少に転じる(スピン擬ギャップ現象)、(vii)軽ドーブ域の高温超伝導体の一様スピン帯磁率が温度の低下と共に急激に減少する(広義のスピン擬ギャップ現象)。

今日これらの実験事実を説明するためにMMPモデルを始めとして多くの理論計算がなされたが、すべての完全な理解には至っていない。文献[2][3]以後の新たな実験的研究として平面Cu核スピンの横緩和ガウス成分( $1/T_2$ )の研究があり、核スピン格子緩和時間  $T_1$  や非弾性中性子散乱の研究と相補的で有用な多くの情報を提供し、磁気相関の研究に新たな進展を与えている。そこで本特集においては、筆者とその共同研究者の横緩和の研究を中心に紹介し、現時点での問題点のいくつかと今後の展望について私見を述べてみたい。もちろんここで取り上げていないが、今後解決すべき重要な課題や観点さらに現在進行中のものも多くあることをお断りしておく。また、限られた紙数なので理論研究の紹介や参考文献の引用も完全ではないことをお断りしておく。

## §2. 横緩和ガウス型減衰率

磁性絶縁体から磁性金属に至るまでの物質の磁氣的性質を一貫して記述する最も標準的な方法の一つとして、動的スピン帯磁率  $\chi(q, \omega)$  の波数ベクトル  $q$  依存性や周波数  $\omega$  依存性を調べるというものがある[8]。実際、多くの磁性絶縁体や金属にはスピンの揺らぎを特徴付ける相関長と特性エネルギーが存在していて、それらの依存性や大きさそして温度変化の仕方によって様々な分類がなされている。電子相関のよく効いている電子系では、熱的スピンの揺らぎが増大してスピン帯磁率  $\chi(q, \omega)$  に特徴的な形が現われる。

一般的に磁氣的相関の増大した系の中に埋まっている原子核スピン間には静的スピン帯磁率  $\text{Re}\chi(q) [= \chi(q, \omega=0)]$  の分極を介した間接核スピン-スピン相互作用が存在することが知られている。

$$\sum_{q, I_i, I_j} A_{ij}(q)^2 \chi(q) e^{iq \cdot R_{ij}} I_i \cdot I_j \quad (1)$$

ここで  $A(q)$  は波数依存な超微細相互作用定数であり、その大きさは原子核位置での波動関数と関係している。固体中のこの間接核スピン-スピン相互作用は、金属においては伝導電子を媒介とした RKKY 結合 の名で、また磁性絶縁体の磁気秩序状態においてはスピ

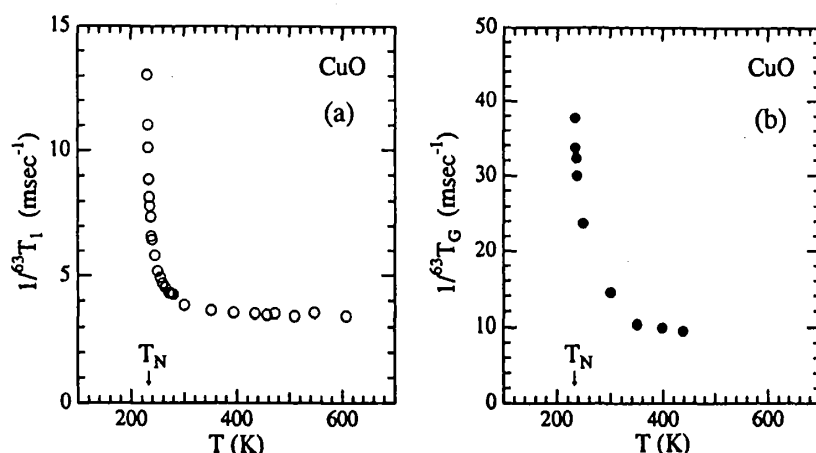
ン波を媒介とした Suhl-Nakamura結合 の名で知られている[9]。いま、核スピン共鳴においてエネルギー保存の散乱過程は式(1)の静的スピン結合を通じて生じ、核スピンの横緩和にガウス型減衰(共鳴線幅)を与える。その緩和率( $1/T_2$ )を知ることによって静的スピン帯磁率  $\chi(q) [= \text{Re}\chi(q)]$  は、

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)^2 \approx \int d^D q A(q)^4 \chi(q)^2 \quad (2)$$

とわかる。

磁性絶縁体の常磁性状態における磁氣的臨界点近傍では、スピン帯磁率 $\chi(q^*)$  ( $q^*$ は秩序ベクトル) が臨界発散するために核スピン共鳴線の2次モーメント(ガウス線幅)に劇的な増大の現れることが文献[10]において指摘されている。

**第1図**は常磁性状態におけるCuOの $^{63}\text{Cu}$ 核スピンの(a)  $1/T_1$ と(b)  $1/T_2$ の温度変化の測定結果であり、実際両方がともに臨界発散することが見てわかる[11][12]。CuOは $T_N \approx 230\text{K}$ で Neel order する反強磁性絶縁体であり、常磁性状態のCu核スピンエコー信号が観測されている系の一つ



**第1図** 常磁性状態におけるCuOの $^{63}\text{Cu}$ 核スピンの(a)  $1/T_1$ と(b)  $1/T_2$ の温度変化[11][12]。

である (通常の磁性絶縁体の常磁性状態では、スピン揺らぎのスペクトルが低周波数領域に集中するため $T_1$ や $T_2$ が非常に短くなり、一般に磁性イオンサイトの核スピンエコー信号を観測することは極めて困難となる。銅酸化物系のいくつかのものは超微細相互作用定数 $A(q)$ が小さいことや anti-divergence のおかげでうまく観測されている[13・16])。

銅酸化物高温超伝導体の常伝導状態においては文献[17]で、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ に対する温度100 Kでの横緩和のガウス型減衰率の測定から極めて異方的な間接核スピン-スピン相互作用の存在が指摘され、文献[18]でMMPモデルとの整合性が議論された。ただし、文献[17]では直接核双極子-双極子相互作用の影響が過小評価され、文献[18]で lattice sum の計算から正しく評価された。また文献[17]は間接スピン相互作用の存在をもって局在モー

メントの存在を証明したという論文であるが、これは物理的に根拠がない。

ここで、銅酸化物における横緩和ガウス型減衰率、核スピン格子緩和率そして非弾性中性子散乱の断面積との関係について述べておく。第2図に反強磁性モード  $Q(=[\pi, \pi])$  付近でのエネルギーキャンに対する非弾性中性子散乱断面積  $\partial\sigma/\partial\Omega\partial E$  の大雑把な絵 (○) を示す[5]。ここで、Bose factor  $[=1/(1-\exp[-\omega/k_B T])]$  の補正はされているとする。つまり、

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega\partial E} \propto \frac{1}{1-e^{-\omega/k_B T}} \text{Im}\chi(q, \omega) \quad (3)$$

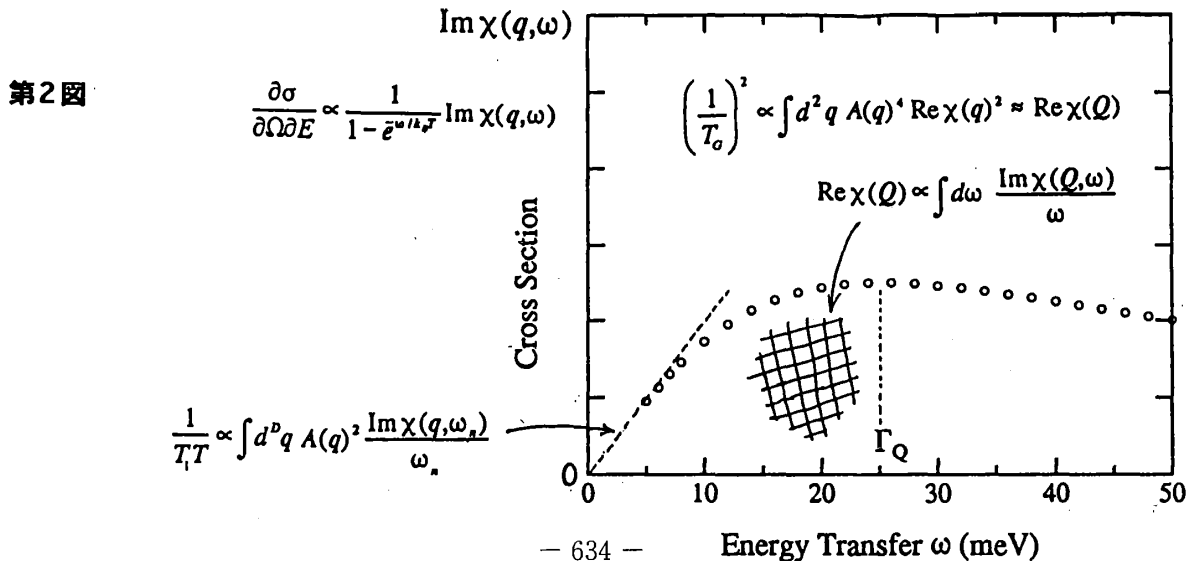
である。この図の(○) の描く曲線がスピンの揺らぎ  $\text{Im}\chi(q, \omega)$  の周波数  $\omega$  依存性を表している。第2図の(○)の描く曲線のピークがスピンの揺らぎの特性エネルギー  $\Gamma_Q$  である。一方、平面Cu核スピン格子緩和率  $1/T_1 T$  は

$$\frac{1}{T_1 T} \propto \int d^D q A(q)^2 \frac{\text{Im}\chi(q, \omega_n)}{\omega_n} \quad (4)$$

で表され[19]、核スピン共鳴周波数  $\omega_n$  は  $\Gamma_Q$  より非常に小さいので、第2図の曲線(○)の  $\omega=0$  での傾きに対応する。遅いスピンの揺らぎが増えれば  $T_1$  は短くなり、速い揺らぎが増えれば  $T_1$  は長くなることがわかる。  $q=Q$  での  $\text{Re}\chi(q)$  と  $\text{Im}\chi(q, \omega)$  を結ぶ クラームースクローニツヒ の関係式

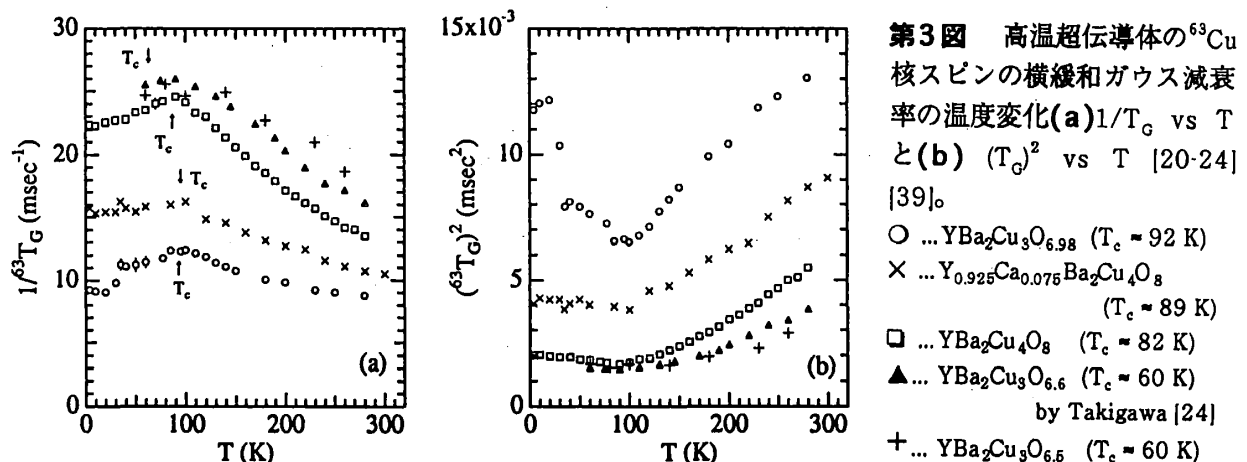
$$\text{Re}\chi(Q) \propto \int d\omega \frac{\text{Im}\chi(Q, \omega)}{\omega} \quad (5)$$

より、式(2)で表される平面Cu横緩和ガウス型減衰率  $(1/T_2)^2$  は第2図の曲線(○)の囲む面積と密接に関係することがわかる。つまり、  $(1/T_2)^2$  により静的スピン帯磁率  $\chi(Q)$  を知ることは、高周波にわたる  $\text{Im}\chi(q, \omega)$  全体の構造を知ることにつながる。



### §3. 高温超伝導体の静的スピン帯磁率 $\chi(q)$ の温度変化 - 横緩和減衰率の実験結果 -

YBCO系を中心とした高温超伝導体の横緩和ガウス減衰率( $1/T_G$ )の温度変化の実験結果を第3図に示す[20・24]。第3図(a)に  $1/T_G$  vs  $T$ 、そして(b)に  $(T_G)^2$  vs  $T$  が示してある。反強磁性に近い次元電子系では  $(1/T_G)^2 \approx \chi(Q)$  であるので、第3図(b)は反強磁性モードでの静的スピン帯磁率(交番スピン帯磁率)  $\chi(Q)$  の逆数プロットになる。第3図特に(b)の中の線形な温度変化からわかるように、どの物質も室温から低温に向けてキュリー・ワイス的な温度変化をしていることがわかる。このことは縦緩和  $1/T_1 T$  による低周波のスピン揺らぎの温度変化の測定結果と(スピン擬ギャップ現象を除いては)つじつまが合っている[1][20]。また、 $T_c$ のわずかな違いによって反強磁性相関が大きく変化していることは全くの驚きである。さらに注目すべきは、超伝導状態の静的スピン帯磁率  $\chi(Q)$  があまり大きく減少しないで低温まで増強されたままであることである。低周波のスピン揺らぎを表す縦緩和率  $1/T_1$  が対数スケールで大きく減少することと著しい違いである。ここで、実験結果から示されたことをまとめておき、後の章で議論することにする。



- (1) 常伝導状態では  $\chi(Q)$  がキュリー・ワイス的な温度変化を示す。
- (2) 超伝導状態では  $\chi(Q)$  があまり減少せず増大したままである。
- (3) 軽ドーブ域の物質の  $\chi(Q)$  のキュリー・ワイス則は、ワイス温度が正の温度軸と交わるように外挿でき、あたかも有限温度で order しそうな変化を示している。
- (4) また、これら軽ドーブ域の物質では  $\chi(Q)$  がキュリー・ワイス的な温度変化から低温側( $T_c$ )でズレ始め 0 K で飽和する傾向を示している。

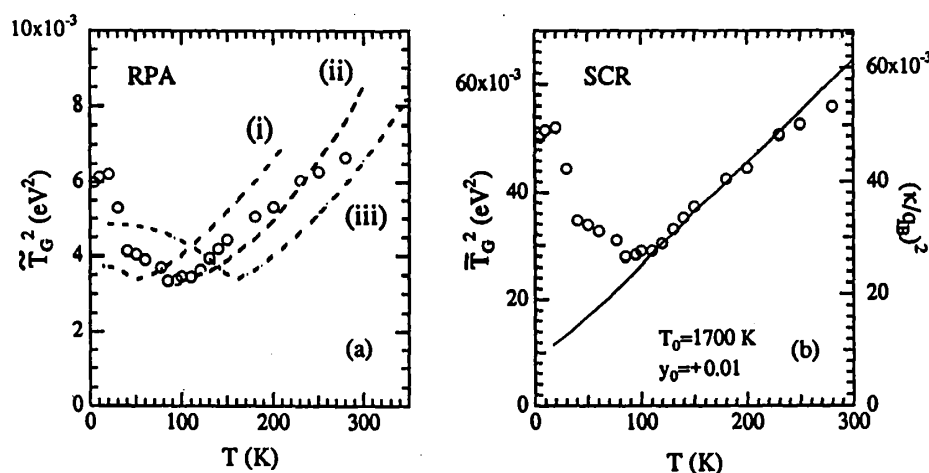
## §4. キュリーワイス的 $\chi(Q)$ の物理的起源は何か？

### 4.1 RPA vs SCR

金属の常伝導状態にもかかわらずスピン帯磁率  $\chi(Q)$  がキュリーワイス的な温度変化を示していることがわかった。低周波の  $\text{Im}\chi(Q, \omega)$  もキュリーワイス則であることを合わせれば、スピンの揺らぎのスペクトル  $\text{Im}\chi(Q, \omega)$  が周波数の広い領域でキュリーワイス則に従っていることになる。反強磁性相関の増強の原因が half-filled 近傍のフェルミ面のためだとすれば、キュリーワイス的な温度変化を示す物理的原因は何であろうか？現象論的スピン揺らぎモデル、MMPモデル、から示されたキュリーワイス的  $\chi(Q)$  はどこから生まれて来たのだろうか？

これまで高温超伝導体の理論的研究の流れの一つとして2次元のd-pモデル、t-Jモデルそしてハバードモデルなどのモデル研究がある。d-pモデルのクラスター計算などは高エネルギーの電子構造を比較的うまく説明しており、その低エネルギー有効ハミルトニアンとしてt-Jモデルは注目されている。しかしながら、(筆者の知るかぎり) 特別な場合を除いては厳密な基底状態も励起状態もわかってなく、もちろんスピン帯磁率の厳密な解も知られていないのが現状であろう。したがって、実験結果と比較するとき、適当なモデルハミルトニアンに対する近似計算の結果が物理的理解をする上で有用となる。

現在、2次元のt-Jモデルとハバードモデルに対して、RPA近似 (乱雑位相近似) による  $\chi_{\text{RPA}}(q, \omega)$  の温度変化やその組成変化が計算されており、定量的な比較に耐えられる段階にある[25][26]。t-Jモデルに対しては、スレーブボソン近似をした後にRPAの  $\chi_{\text{RPA}}(q, \omega)$  を計算している。ハバードモデルに対する  $\chi_{\text{RPA}}(q, \omega)$  との違いの一つは交換増強因子に波数依存性が  $J(q)$  を通じて入っていることにある。



第4図  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$  ( $T_c = 92\text{K}$ ) の  $(T_G)^2$  の温度変化の実験値 (○) に対する理論曲線のフィッティング[23]。(a) 破線(i)と(iii)はt-Jモデルに対する理論曲線であり、破線(ii)はハバードモデルに対する理論曲線。(b) SCRされたスピンの揺らぎに対する理論曲線。

一方、2次元のフェルミ液体的基底状態に対しては、スピン揺らぎのSCR理論（自己無撞着なスピンの揺らぎの理論）を用いた  $\chi_{\text{SCR}}(Q, \omega)$  の温度変化やその組成変化が計算されている[27]。

第4図(a)と(b)に、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$  ( $T_c=92\text{K}$ ) の  $(T_c)^2 \propto \chi(Q)$  の温度変化の実験値 (○) に対して  $\chi_{\text{RPA}}(q)$  (RPA) と  $\chi_{\text{SCR}}(q)$  (SCR) の計算曲線をそれぞれ定量的にフィットした結果を示す[23]。第4図(a)の(i)と(iii)の破線はt-Jモデルに対する計算曲線であり、(ii)はハバードモデルに対する計算曲線である。どの曲線も低温側 ( $T_c$ 直上付近) を除いては実験値との一致は良くない。一方、第4図(b)のSCR計算との一致はかなり良い。ここでのフィッティングパラメーターはモード・モード結合定数と関連しており、フィットして得られた値は基底状態に対する  $\chi_0(q)$  から評価されたもの[27][28]と同程度である。温度変化がよく再現されているだけでなく、定量的にも合理的な範囲のパラメーターによって再現されているということである。つまり、高温超伝導体の異常磁性の一つ、 $\chi(Q)$ のキューリーワイス的温度変化は、SCRされた2次元反強磁性的スピンの揺らぎから生じていると考えられる。

以下この解析結果に対して議論を展開してみたい。

#### 4.2 なぜRPAで $\chi_{\text{RPA}}(Q)$ に温度変化が現われるのか？

平均場近似 (RPA) であるにも関わらず  $\chi_{\text{RPA}}(Q)$  にキューリーワイス則に似た温度変化が現われるのはなぜだろうか？温度変化の出所は、フェルミ面の部分的ネスティングにより引き起こされた反強磁性モードの増強がフェルミ分布関数を通じて温度変化を示した結果と考えられる。増強した  $\chi_{\text{RPA}}(Q)$  の起源が部分的ネスティングにあることは、 $\chi_{\text{RPA}}(q)$  の  $q=Q$  付近の細かな構造がフェルミ面の形の微妙な変化によってコントロール出来ることや、更に電子相関の交換増強因子の波数依存性の有無に強く依存せず結局RPAの計算では似たような温度依存性が出て来てしまうことから分かる。しかしながら、この温度変化の仕方はキューリーワイス則には従っていない。

ここで、 $\chi_{\text{RPA}}(Q)$  の絶対値に関する問題点を指摘しておく、既存の計算では交換増強因子(ストナー増強因子)の議論が十分でないように思われるし、それらの組成変化も陽に考えねばならないと思う(もちろん具体的な値を指定するのは難しい)。つまり、組成変化と共に低エネルギー励起で現われる電子相関の大きさが変わっていなければ、ドーピング依存性だけでは  $\chi(Q)$  の絶対値の組成変化がうまく説明がつかない[23]。

#### 4.3 なぜ、スピンの揺らぎはSCRされないといけないのか？

以下筆者の理解の範囲でこれに答えたい。正確な理解には文献[8][27]を参照していただきたい。

まず、SCR理論は有限温度におけるスピン相関の振る舞いを記述する近似計算である。線形応答理論の教えるところによれば、一般に有限温度の熱力学量(ここではスピン帯磁率)は揺動散逸定理を満たさなければいけない。揺動散逸定理の一つの見方は、

$$[\text{susceptibility}] = [\text{fluctuations}]$$

である。ところが、電子相関をある程度取り込んでいる近似(RPA)も含めて平均場理論における近似計算は一般にこの揺らぎを無視する。揺らぎを無視するにも関わらず、帯磁率を0でない量として算出する。つまり、平均場近似はそもそも揺動散逸定理を満たしていない計算方法と言える。いかなるモデルハミルトニアンに対する帯磁率の計算も平均場近似を使う限りにおいて、この点が不満足のものとなる。

磁性絶縁体の磁性の多くは、ハイゼンベルグスピンハミルトニアンでうまく記述される。このスピンハミルトニアンに対するワイス近似の結果は、実験で観測されているスピン帯磁率のキューリーワイス則をうまく再現する。しかしながら、より詳細な比較においては、短距離相関を取り入れる重要性が認識されていて、一つの考えとして、ワイスの平均場に対する揺らぎの補正、いわゆる Onsager の反作用場がある。反作用場は揺動散逸定理を通じて生じる熱的な揺らぎであり、スピンはより高温で激しく”ゆれる”と考えれば、これは有限温度において必要不可欠の補正ということになる。また逆に、熱的な揺らぎのおさまって来る低温側では、ワイス近似がある程度うまくいくと期待される。スピンの”ゆれ”が互いの作用・反作用で生じるとき、磁気的な媒質としてのスピン系が硬い(rigid)ならば揺らぎの振幅も小さなままで終わる。多くの磁性絶縁体がこの場合と考えられる。しかし、遍歴電子スピン系となると、この補正がむしろ温度変化において支配的なものとなると考えられる。三次元遍歴電子磁性体の磁気的性質が、このスピンの熱的揺らぎによって支配されており、その有限温度における熱力学諸量が自己無撞着な揺らぎを取り入れることによって矛盾なく計算されることを最初に示したのが、守谷氏と川端氏により発見されたSCR理論である[8]。そして、その計算結果は3次元系の弱い強(反強)磁性金属あるいは強(反強)磁性に近い金属の物性の多くをほぼ定量的に説明した[8]。

SCR理論の基礎方程式はいろいろな立場から導出することが出来る。現象論的ではあるが自由エネルギーを用いた以下のような導出もわかりやすいかもしれない[8]。いま、自由エネルギー  $F$  が磁化  $M_q$  によって

$$F \approx \sum \left( \frac{1}{\chi_{RPA}(q)} M_q^2 + F_s M_q^4 \right) \quad (6)$$



と表されたとする。第二項は結合定数が  $F_s$  のモード・モード結合を表す。いま、このモード・モード結合を  $M_q^4 \approx \langle M_q^2 \rangle M_q^2$  と近似し、この揺らぎに対し揺動散逸定理

$$\langle M_q^2 \rangle = \int dk \int d\omega \coth(\omega / k_B T) \text{Im} \chi_{SCR}(q+k, \omega) \equiv \delta[\{\chi_{SCR}\}] \quad (7)$$

を要請すると、式(6)は

$$F \approx \sum \left( \frac{1}{\chi_{RPA}(q)} + F_s \delta[\{\chi_{SCR}\}] \right) M_q^2 = \sum \frac{1}{\chi_{SCRA}} M_q^2 \quad (8)$$

となる。したがって、スピンの揺らぎ  $\chi_{SCR}$  に対する自己無撞着な方程式

$$\frac{1}{\chi_{SCR}} = \frac{1}{\chi_{RPA}(q)} + F_s \delta[\{\chi_{SCR}\}] \quad (9)$$

が得られる。キューリー・ワイス則の温度変化は式(9)の第二項のために生じる。

#### 4.4 SCRの計算結果が実験結果によく合ってよいのか？

本来、弱結合系（しかし、弱結合の極限ではない）で正当化されているSCRの理論計算が、高温超伝導体をうまく記述してしまっているのか？ 高温超伝導体は強相関電子系であってフェルミ液体描像が怪しいのではなかったのか？ これに対する筆者の考えは以下のようなになる。

まず、§1のまとめ(ii)にあるように、反強磁性モードまわりで増大したスピンの揺らぎが波数空間で比較的局在化しているという事実は、まさにSCR理論を適用するための必要条件が満たされていることを示している。このことに注意した上で二つの可能性が挙げられる。

(i)一つは、高温超伝導体は実はこれまで考えられていたような強相関系ではなかったのだ(少なくとも低励起現象に関するかぎり)ということ。ドーブされるキャリアー数が減ると、現実の系では必ず(くりこまれた)電子相関  $U_{\text{eff}}/W$  (あるいは  $J(Q)/W$ ) [ $W$ はバンド幅]の大きさも変化していて、強相関領域に入ってしまうと長距離秩序状態に転移してしまい(あるいは、局在モーメントが形成されて絶縁体になってしまい)常磁性金属状態のままではいられないのだ、ということ。

(ii)他の可能性としては、弱結合系で正当化されていたSCR理論の結果が、実は強相関系にも適用できたのだということ。

しかしながら、もし将来的に強結合の立場から信頼できる計算方法で金属の  $\chi(Q)$  の

キューリーワイス則が再現されたとき、その計算結果が弱結合系でのSCRによる計算結果よりもより定量的に実験結果にフィットするという可能性がないとは言えない(あるいはどちらも同じものを再現するかもしれない)。

#### 4.5 RPAは低温の $\chi(q)$ を波数空間全域で再現しているか?

§1のまとめ(iii)にあるように、高温超伝導体のスピン帯磁率  $\chi(q)$  を波数空間全域で眺めたとき、 $q \approx 0$  と  $q \approx Q$  で異なる温度変化をすることが知られている。いわゆる反相関である[3]。特に、すべてのサイトの原子核に対してNMR測定をされている  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  系についてはほぼ確立した事実と認識されている。ところが、この振る舞いは既存のRPA近似では再現されていない[29-31]。スピノンのシングレットを相転移で作っても、この反相関は再現されていない[26]。また、 $q \approx 0$  と  $q \approx Q$  での  $\chi(q)$  の絶対値の配分もうまく再現されていない(文献[30]でかなりうまく再現しているのは超微細相互作用定数  $A$  をパラメータとして調整しているためと考えられる。もちろん得られた  $A$  の値は通常の範囲にあるが、多少あいまいさを含むことになる)。したがって、特に  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  や  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  で観測されている高温側の縦緩和率  $1/T_1$  の  $a+bT$  的な温度変化[1]は当然再現出来ていない。

ではここで、波数空間の  $q \approx 0$  と  $q \approx Q$  での  $\chi(q)$  を再現できない原因は何か?

近似が悪いのか、それともモデルが悪いのか?

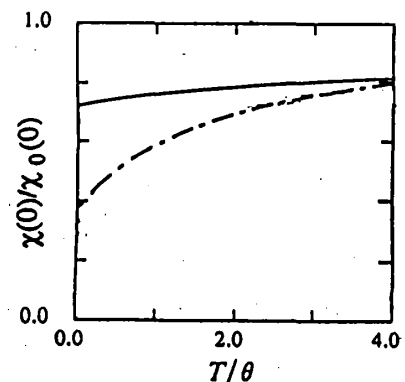
(i) 近似が悪いとすると、やはり波数空間全域で低温のスピン帯磁率  $\chi(q)$  に対してもSCRをせねばならないのか、ということになる。多少折衷案的であるが、文献[32]の「 $q \approx 0$  に対する  $q \approx Q$  の摂動計算」も有望ではなかろうか。一次の摂動計算の範囲内で、ある種のモード・モード結合を通じた一様スピン帯磁率が、

$$\chi(0) \approx \chi_0(0)[\alpha - \beta\chi(Q)]$$

のように影響されるというもので(第5図)、反相関が高温超伝導体の必然的なものとして導かれる。また、この計算が実験的に観測されている滑らかな組成変化もうまく説明しているようであり、有望な点である。

(ii) 一方、モデルが悪いとすれば、やはり  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  と  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  系では  $\text{CuO}_2$  平面の二枚層の結合の効果を考慮に入れるべきこととなろう[5][33][34]。

bilayer結合したハバードモデル(面間ハイゼンベルグ)に正しくRPA近似を行なうと、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  と  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  で観測されている  $q \approx Q$  付近でのdynamicsとstaticsの違い、即ち  $1/$



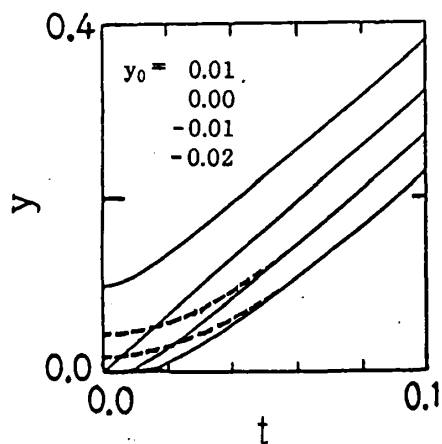
第5図 交番帯磁率と反相関する一様スピン帯磁率  $\chi(0) \approx \chi_0(0)[\alpha - \beta\chi(Q)]$  [32]。

$T_1T$ と $1/T_c$ の違い(スピン擬ギャップ)[20][22][24]、が再現されそうだという報告もある[35]。これはフェルミ液体的描像の範囲内で相転移などを入れることなしに周波数軸上のスピン擬ギャップを再現して見せたおそらく最初の例であり、大変画期的である(スピン擬ギャップそのものがフェルミ液体でない証拠であるという議論をよくみかけるが、筆者はフェルミ液体ではスピン擬ギャップが絶対現われないという理論的証明を見たことがない)。そうすると、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系の一様スピン帯磁率の温度変化も含めすべてを説明するためには、モデルも近似も物質ごとに改良しなければならないことになる。

ただし残念ながら、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系の酸素サイトの $^{17}\text{O}$ NMRの実験結果は種々の問題から未だ十分明らかにはなっていない。すべてのサイトの原子核に対してNMRの実験が明らかにされている $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系とは対照的に、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系の波数空間全域での低エネルギー励起、特に $q \approx 0$ と $q \approx Q$ での $\chi(q)$ の絶対値の配分の様子はよくわかっていない。バルクなDC帯磁率の高温までの組成変化の測定結果があるので $\chi(0)$ は判っているとすれば、ある程度の推測はできるのであるが、やはりミクロスコピックな測定が望まれる。

#### 4.6 基底状態の組成変化は？

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$  ( $T_c=92\text{K}$ ) の $\chi(Q)$ のキューリーワイス則の原因がSCRされたスピン揺らぎであるとすれば、 $\chi(Q)$ の組成変化はどうであろうか？実験結果の**第3図(b)**を見て、キューリーワイス則のワイス温度の符号が軽ドープ域と重ドープ域で異なっていることがわかる[§3の(3)と(4)][23]。これは何を意味するのであろうか？いま、 $(T_c)^2 \approx 1/\chi(Q)$ であり、文献[27]の記法で $1/\chi(Q) \propto (1/y) \propto y$ と逆相関長 $y$ で表される。文献[28]でのSCRの組成変化の解析では、基底状態を表すパラメータ $y_0$ にあまり組成変化がなく $y_0=0.01$ に固定されている。しかしながら、**第3図(b)**の実験的ワイス温度の符号の変化から $y_0$ の符号が



**第6図** 実線は温度 ( $t=T/T_0$ ) に対してプロットされたSCRの逆相関長 $y$ の理論曲線[27]。破線は**第3図(b)**の軽ドープ域の物質において実験から推測された $y$ の低温の温度変化。

変化しているとみれば、これを $y_0$ の絶対値も変化していると解釈するのは自然なことであろう。また、既存の計算では、 $y_0 < 0$ のとき逆相関長 $y$ は指数関数的に減少し(または指数関数的に増大し)  $T=0$  で長距離秩序を示すことになる(**第6図**の下から二本の実線)[27]。ところが、実験結果は**第3図(b)**にあるように、軽ドープ域で $y_0 < 0$ を示しながら低温側で逆相関長 $y$ が飽和する傾向を示している。これは、これらの系の縦緩和率  $1/T_1T$  が低温でキューリーワイス則から転じて減少することと関連していると考えられ

る(スピン擬ギャップ)。つまり、低周波の  $\text{Im}\chi(Q, \omega)$  の減少は、その積分値と関連する  $\text{Re}\chi(Q) [= \int d\omega \text{Im}\chi(Q, \omega)/\omega]$  にキューリーワイス則からのズレ(あるいは飽和)として影響しているわけである。実験結果を再現するためには、 $y_0 < 0$  のときの逆相関長  $y$  の温度変化は低温側で第6図の破線のようにならなければならない。もちろん既存のSCRされているスピン揺らぎのモデルにはもともとスピン擬ギャップが含まれていないので、合わないのも当然といえば当然である。上述のbilayerハバードモデル[35]がよい出発点になるかもしれない。いずれにせよ軽ドーパ域の高温超伝導体の基底状態は何かという問題は解決せねばならない重要課題である。

#### 4.7 スピン擬ギャップは超伝導にとってトリビアルか？

高温超伝導体の常伝導状態の磁性や伝導がスピンの揺らぎによって支配されているとすれば、高温超伝導発生の原因にもなっていると期待される[27][28]。このとき、

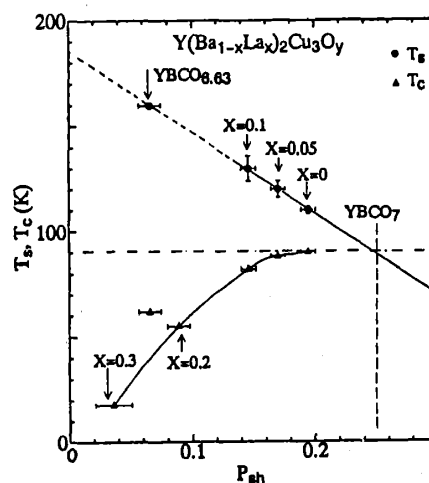
高周波の揺らぎは対形成 (pairing) に作用し、  
低周波の揺らぎは対解離 (depairing) に作用

することが期待される[36][37]。

このとき、スピン擬ギャップが低周波のスピン揺らぎのスペクトルの減少とすれば、それは対解離の抑制に貢献しているのではなかろうか。つまり、

スピン擬ギャップは  $T_c$  を上げることに有利に働く、

と期待出来る。この点だけに注目すれば、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  系の  $T_c$  が最大38K止まりなのは、スピン擬ギャップがないために対解離の効果が抑制されないせいであり、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  系の  $T_c$  が最大93Kまで行くのはスピン擬ギャップが現われるために対解離の効果が抑制されるためと考えられる。しかしながら、そうなると90K級  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  でスピン擬ギャップ温度  $T_s$  ( $1/T_1 T$  の最大値をとる温度を  $T_s$  と定義) が最大になっても良さそうだが、実際はそうではない[38]。  $T_c$  はもっとスピン揺らぎ全体の構造と



第7図  $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$  系の測定されたスピン擬ギャップ温度  $T_s$  の組成変化[38]。横軸は  $\text{CuO}_2$  面一枚当たりのドーパされたホール数  $P_{sh}$  である。

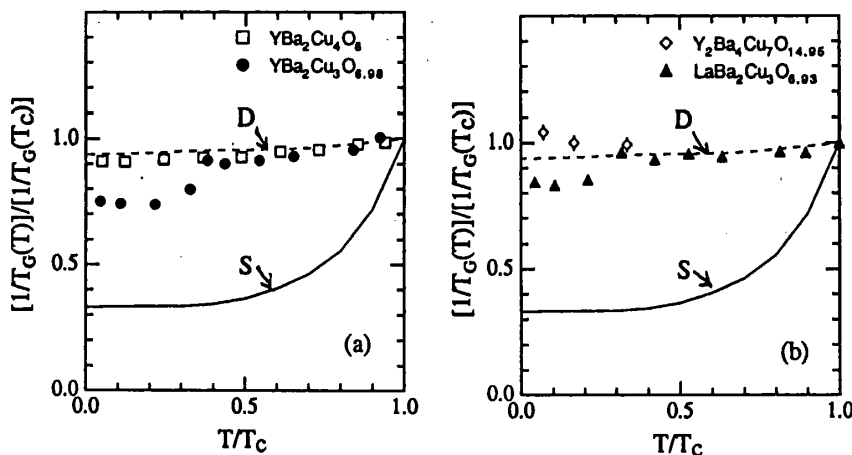
関係しているようでもあるし[28]、スピン擬ギャップなどの細かな構造の役割はやはりまだ実験的に明らかではない。

例えば、 $Y(Ba_{1-x}La_x)_2Cu_3O_{7+\delta}$ 系のスピン擬ギャップの組成変化の測定結果を第7図に示す[38]。横軸は $CuO_2$ 面一枚当たりのドーピングされたホール数である(Tokura-Torrance)。酸素量を変化させた $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 系のように3配位や2配位のCuNQRスペクトル信号[1]が観測されていないため、 $Y(Ba_{1-x}La_x)_2Cu_3O_{7+\delta}$ 系の平面Cuイオンの価数は単一と評価されている。 $T_c$ に大きな変化がないにも関わらず、組成を少し変化させただけでスピン擬ギャップ温度 $T_g$ が急激に増大していくようすがわかる。金属絶縁体転移近傍のもっと $T_c$ の低い物質でどうなっているかは未だ明らかではないが、ドーピング依存性はスピン擬ギャップ解明の一つの重要な鍵になると思われる。

## §5. 超伝導状態の秩序変数の形は何か？

第3図(a)と(b)において、超伝導状態の $1/T_c$ がほとんど温度変化せず数%~十数%減少するのみであることがわかる。これは超伝導状態においも静的スピン帯磁率 $\chi(Q)$ がほとんど減少していないことを示す。 $Cu$ サイトのナイトシフト $K_{ab}[\propto \chi(0)]$ が超伝導状態でVan Vleckの軌道シフトに向かって大きく減少することと対照的である。ナイトシフトの減少はクーバー対のスピン状態がシングレットであることを示している。では、軌道対称性は何か？クーバー対の軌道対称性は対形成の機構を同定する上で重要な要素となるので、軌道対称性の解明は重要な課題である。

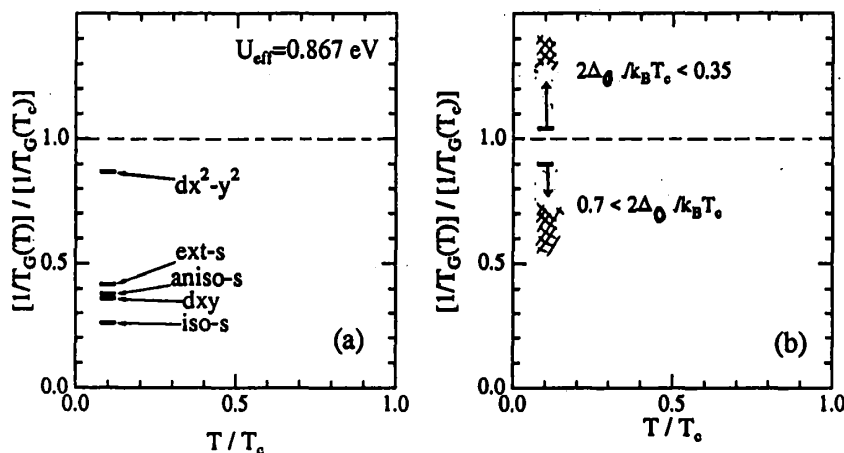
まず、低温ではスピンの揺らぎもおさまり、静的なスピン帯磁率の反強磁性モードまわり $\chi(Q)$ については、RPA近似を使ったBCS対形成の理論も有効であると考ええる。スピ



第8図 様々な物質の超伝導状態における  $1/T_c$  の温度変化の実験値[20,21]。実線と破線はそれぞれ等方的s波と $dx^2-y^2$ 波のギャップ $\Delta(k)$ が開いたときの2次元ハバードモデルに対する  $1/T_c$  の温度変化の理論曲線[25]。

ン揺らぎや熱的ダンピングの効果は、低温の静的な  $\chi(Q)$  を議論する限りでは弱結合近似の結果とあまり大差ないと考えるわけである[36]。このとき、超伝導状態の  $\chi(Q)$  には波数依存のコヒーレンス因子が含まれるため、強く増強された静的  $\chi(Q)$  そのものが、秩序変数(超伝導ギャップパラメーター)  $\Delta(k)$  の波数依存性や対称性に敏感となる。秩序変数  $\Delta(k)$  がフェルミ面上で有限のギャップを持つ場合には超伝導状態の  $\chi(Q)$  は大きく減少する。秩序変数  $\Delta(k)$  がフェルミ面上で節を持ちかつ波数空間で位相を変化させている場合には超伝導状態の  $\chi(Q)$  は転移点直上の値とほぼ同じ大きさに増強されたままになる。つまり、ガウス減衰率  $1/T_c$  は秩序変数  $\Delta(k)$  の位相の情報も含んでいることになる。したがって、超伝導状態でも増強されたままの  $1/T_c$  という実験結果は、秩序変数  $\Delta(k)$  が節を持ち位相変化をしていることを示す。実際、2次元ハバードモデルに対する計算で、等方的 s-波と  $dx^2-y^2[\cos(x)\cdot\cos(y)]$  波の  $\Delta(k)$  では  $\chi(Q)$  の温度変化が全く異なることが示された[25] (このことは2次元 t-J モデルについても同じ結果となる[26])。第8図にその計算結果と実験結果を示す[20]。実線と破線がそれぞれ s-波と d-波に対する計算結果である。実験値は d-波に対する計算曲線によくあっていることがわかる。なお、この  $dx^2-y^2[\cos(x)\cdot\cos(y)]$  波の  $\Delta(k)$  に対する弱結合の数値計算の結果は、強結合近似の解析計算の結果と実際に一致している[36]。

文献[25]の計算を拡張したのが文献[39]である。そこでは様々な秩序変数  $\Delta(k)$  を仮定し(手で入れて)、超伝導状態の静的スピン帯磁率  $\chi(q)$  をRPAとBCS近似の枠内で計算し、対応する  $1/T_c$  の変化を  $T=T_c$  と  $T=0.1T_c$  で比べてみた。ここで仮定した  $\Delta(k)$  の形は文献[39]を参照していただきたい。第9図(a)と(b)に計算結果を示す。第9図(a)を見て明らかに、 $dx^2-y^2[\cos(x)\cdot\cos(y)]$  波のみが  $1/T_c$  を増強したままにしておき、異方的な s 波では再現出来ないことがわかる。



第9図 様々な超伝導ギャップパラメーター  $\Delta(k)$  の超伝導状態における  $1/T_c$  の減少の度合い[39]。  $T=T_c$  と  $T=0.1T_c$  での  $1/T_c$  を  $T/T_c$  に対してプロット。(a) 様々な s-波、dxy や  $dx^2-y^2$  波の場合、(b) 異方的な s 波  $[\Delta_0 + \Delta_1 |\cos(x) + \cos(y)|]$  の場合。  $\Delta(k)$  の具体的な形は文献[39]参照。

しかし、第9図(b)に示すように、フェルミ面付近でギャップレスな(あるいは小さな値しか取らない)  $\Delta_0 + \Delta_1 |\cos(x) + \cos(y)|$  型の異方的なs波では、 $1/T_g$  を増強したままにするようにパラメーターの値を調節することができる。その意味では、 $dx^2-y^2[\cos(x) \cdot \cos(y)]$  波と区別が付き難い異方的なs波  $[\Delta_0 + \Delta_1 |\cos(x) + \cos(y)|]$  は存在する。ただし、ここで実際の  $1/T_g$  の絶対値を再現するためには、ストーナー増強因子を大きく取らねばならない。もし小さな値で計算してしまうと、節持ち異方的s波  $[\cos(x) + \cos(y)]$  と  $dx^2-y^2[\cos(x) \cdot \cos(y)]$  波は一般的に区別がつかない、ということになる。現実の系はストーナー増強因子がかなり大きい。

実際の高温超伝導体はNMR/NQR的に不均一な共鳴スペクトルを示すものばかりであり、定量的に横緩和ガウス減衰率  $1/T_g$  をすべての物質で評価するのは難しい。しかしながら、定量性に目をつぶるならば、どの物質においても超伝導状態の横緩和時間は常伝導状態と同程度の大きさで極めて短い。つまり、超伝導状態の  $1/T_g$  が増大したままであることは、異なるフェルミ面やストーナー増強因子を持つ物質においても同様に観測されていることになり、このことはパラメーターに敏感な  $\Delta_0 + \Delta_1 |\cos(x) + \cos(y)|$  型の異方的なs波状態と相いれないように思われる。

Cuサイトの縦緩和率の異方性  $R = (T_1)^{cu} / (T_1)^{ab}$  の温度変化も等方的s波あるいは異方的s波と  $dx^2-y^2$  波では異なることが理論的に計算されており[40 - 42]、実験結果[43 - 45]は定量的なレベルで  $dx^2-y^2$  波が最もうまく合っているように思われる。また、Cuサイトの縦緩和率と酸素サイトの比  $S = ({}^{17}T_1) / ({}^{63}T_1)$  の温度変化も秩序変数  $\Delta(k)$  のよい判定量になることが示されていたが[40][42]、実験結果はs波にも  $dx^2-y^2$  波にも合わなかった[46][47]。これはRPAが一様スピン帯磁率の温度変化を再現していないためであり、原理的にはよい判定量なのだが現時点では計算結果が信用できないため結論が引き出せないのが現状である。Cu縦緩和率の異方性  $R$  の場合には反強磁性モードの周りの散乱が支配的なため、このことの罪が軽かったのではないかと考えられる。

以上のような考察から、高温超伝導体の超伝導状態におけるクーパー対は異方的s波型ではなく  $dx^2-y^2$  波対称な軌道状態にあると結論付けてよいのではなかろうか。なお、超伝導状態のSTSのトンネルスペクトルに深く広いギャップ構造が観測されており、超伝導状態の状態密度がs波の秩序変数を示しているという報告がある[48]。しかしながら、これは  $[\cos(x) \cdot \cos(y)]$  型のd波は否定するが、節まわりで位相変化のもっと激しい  $dx^2-y^2$  ( $B_{1g}$  対称な)秩序変数までは否定出来ないことに注意されたい[36]。また、このようなd波でも横緩和の結果は変わらないことにも注意されたい[21][39]。

## §6. 終わりに

以上ここ2~3年の研究成果についてまとめてみた。ここでは、高温超伝導体の有限温度での異常物性のいくつか、SCRされたスピンの揺らぎによって理解できることを示した。しかしながら、上に指摘したように基底状態の理解も含めてなお未解決の問題点が存在する。本論文は弱相関の立場からの解説であった。しかしながら、強相関系の立場からの研究も活発であり、今後の実験的かつ理論的進展からどのようなつながりを見せるか興味深い。

さて、最後にあたり上記以外にNMR/NQRによる未解決の研究であまり知られていないような事柄をいくつかピックアップしてみる。

- 1) NQR周波数の温度変化と磁気相関[49]
- 2) 不定比な高温超伝導体の Cu NQR多重スペクトルの理解と磁性[1]  
例えば、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のCuのABCサイト問題[50]と磁性
- 3) 非磁性不純物を含む不定比な高温超伝導体のCuNQRスペクトルの異常強度の理解  
例えば、CuNQRスペクトル消失問題[51]と局在モーメントの形成[52]
- 4) ドーピングによる Neel order の破壊とミクロな相分離[53]

金属絶縁体転移近傍の不定比な系をNMR/NQRによるミクロな観点から眺めて見ると、単純にキャリアや電子相関の変化だけでは理解しがたい非斉一な電子状態が見えてくる。NMR/NQRは一般に大変遅い揺らぎを見ており、従ってミクロに非斉一なほぼ静的な実空間の電子状態を観察していることになる。高温超伝導体の物性は伝導面( $\text{CuO}_2$ 平面)から離れたサイトの組成を変えることにより伝導面を乱すことなくキャリア数を制御しているといわれる。しかしながら、平面CuやOサイトのNMR/NQRスペクトルの様子から、

伝導面が組成変化によるランダムポテンシャルの影響を強く受けている

ことは明白である[1][50][53]。電子相関の効いた乱れた系と局在モーメントの発生などは高温超伝導体の磁性と伝導の関係を理解する上で避けては通れない問題ではなかろうか？

## 謝辞

日頃から多くの議論をしていただいている山形英樹教授、松村政博助教授、吉村一良助教授、安岡弘志教授そして多くの共同研究者の皆様に感謝いたします。筆者は日本学術振興会の特別研究員として援助されておりここに感謝の意を表します。



## 参考文献

- [1] H.Yasuoka, T.Imai and T.Shimizu: *Strong Correlation and Superconductivity* ed. H.Fukuyama, S.Maekawa and A.P.Malozemoff (Springer, Berlin, 1989) p.254.
- [2] C.H.Pennington and C.P.Slichter: *Physical Properties of High Temperture Superconductors* 2 ed. D.M.Ginsberg (World Scientific, Singapore, 1990).
- [3] 滝川 仁: 固体物理**25**(1990)723.
- [4] 遠藤康夫: 固体物理**25**(1990)701, R.J.Birgeneau, and G.Shirane: *Physical Properties of High Temperture Superconductors* 1 ed. D.M.Ginsberg (World Scientific, Singapore, 1990)
- [5] J.Rossat-Mignod, L.P.Regnault, C.Vettier, P.Bourges, P.Burlet, J.Bossy, J.Y.Henry and G.Lapertot: *Physica C***185-189**(1991)86; J.Rossat-Mignod, L.P.Regnault, P.Bourges, C.Vettier, P.Burlet and J.Y. Henry: *Physica Scripta* **T45**(1992)74.
- [6] A.J.Millis, H.Monien and D.Pines: *Phys.Rev.B***42**(1990) 167.
- [7] H.Monien, D.Pines and M.Takigawa: *Phys.Rev.B***43**(1991)258.
- [8] T.Moriya: *Spin Fluctuations in Itenerant-Electron Magnetism*, Solid-State Sci., Vol.**56** (Springer-Verlag, Berlin,1985).
- [9] T.Nakamura: *Prog.Theore.Phys.***20**(1958)542.
- [10] T.Moriya: *Prog.Theore.Phys.***28**(1962)371.
- [11] Y.Itoh, T.Imai, T.Shimizu, T.Tsuda, H.Yasuoka and Y.Ueda: *J.Phys.Soc.Jpn.***59** (1990)1143.
- [12] Y.Itoh, H.Yasuoka, Y.Fujiwara, Y.Ueda, T.Machi, I.Tomeno, T.Tai, K.Kosizuka, and S.Tanaka: *Physica C***185-189**(1991)1223.
- [13] A.R.Reyes, D.E.MacLaughlin, M.Takigawa, P.C.Hammel, R.H.Heffner, J.D.Thompson, J.E.Crow, A.Kenede, T.Mihalisn and J.Swegler: *Phys.Rev.B***42**(1990)2688.
- [14] M.Mali, I.Mangelschots, H.Zimmermann and D.Brinkmann: *Physca C***175**(1991)581.
- [15] T.Imai, C.P.Slichter, K.Yoshimura, M.Katoh and K.Kosuge: *Phys. Rev. Lett.***71** (1993)1254.
- [16] M.Matsumura, H.Yasuoka, Y.Ueda, H.Yamagata and Y.Itoh : *J.Phys.Soc.Jpn.***63** (1994)4331; H.Tou, M.Matsumura and H.Yamagata: *J.Phys.Soc.Jpn.***62**(1993)1474.
- [17] C.H.Pennington, D.J.Durand, C.P.Slichter, J.P.Rice, E.D.Bukowski and D.M.Ginsberg: *Phys. Rev.B***39**(1989)274.
- [18] C.H.Pennington and C.P.Slichter: *Phys.Rev.Lett.***66**(1991) 381.
- [19] T.Moriya: *J.Phys.SocJpn.***18**(1963)516.

- [20] Y.Itoh, H.Yasuoka, Y.Fujiwara, Y.Ueda, T.Machi, I.Tomeno, T.Tai, K.Kosizuka and S.Tanaka: J.Phys.SocJpn.**61**(1992)1287.
- [21] Y.Itoh, K.Yoshimura, T.Ohmura, H.Yasuoka, Y.Ueda and K.Kosuge: J.Phys.SocJpn.**63**(1994)1455.
- [22] Y.Itoh and H.Yasuoka: J.Phys.SocJpn.**63**(1994)2518; Y.Itoh: Doctor Thesis, Univ. of Tokyo, 1994.
- [23] Y.Itoh: J.Phys.SocJpn.**63**(1994)3522, [erratum: **64**(1995)684].
- [24] M.Takigawa: Phys.Rev.B**49**(1994)4158.
- [25] N.Bulut and D.J.Scalapino: Phys.Rev.Lett.**67**(1991)2898.
- [26] T.Tanamoto, H.Kohno and H.Fukuyama: J.Phys.Soc.Jpn.**62**(1993)717, *ibid.***63**(1994)2739.
- [27] T.Moriya, Y.Takahashi and K.Ueda: J.Phys.SocJpn.**59**(1990)2905.
- [28] T.Moriya and K.Ueda: J.Phys.SocJpn.**63**(1994)1455.
- [29] T.M.Rice: *The Physics and Chemistry of Oxide Superconductors* ed. Y.Iye and H.Yasuoka (Springer Verlag,1992)p.313.
- [30] N.Bulut, D.W.Hone, D.J.Scalapino and N.E.Bickers: Phys.Rev.B**41**(1990)1797; Phys.Rev.Lett.**64**(1990)2723.
- [31] T.Tanamoto, K.Kuboki and H.Fukuyama: J.Phys.Soc.Jpn.**60**(1991)3072.
- [32] Y.Ohashi: J.Phys.SocJpn.**62**(1993)3702.
- [33] J.M.Tranquada, P.M.Gehring, G.Shirane, S.Shamoto and M.Sato: Phys.Rev.B**46**(1992)5561.
- [34] M.Takigawa, W.L.Hults and J.L.Smith: Phys.Rev.Lett.**71**(1993)2650; S.Kambe, T.Machi, I.Tomeno, H.Yasuoka, A.Hayashi and Y.Ueda: J.Phys.SocJpn.**63**(1994)3481.
- [35] 岸根順一郎: 第2回田中シンポジウム(1995) and private communications.
- [36] Y.Ohashi and H.Shiba: J.Phys.SocJpn.**62**(1993)2783.
- [37] T.Moriya, Y.Takahashi and K.Ueda: Physica C **185-189**(1991)114; K.Ueda, T.Moriya, and Y.Takahashi: *Electronic Properties and Mechanisms of High- $T_c$  Superconductors* ed. T.Oguchi et al. (North-Holland, 1992)145; K.Ueda, T.Moriya, and Y.Takahashi: J.Phys.Chem.Solid.**53**(1992)1515.
- [38] M.Matsumura, Y.Sakamoto, T.Fushihara, Y.Itoh and H.Yamagata: J.Phys.SocJpn.**64**(1995)721.
- [39] Y.Itoh: J.Phys.SocJpn.**64**(1995)222.
- [40] N.Bulut and D.J.Scalapino: Phys.Rev.B**45**(1992)2371; Phys.Rev.Lett.**68**(1992)706.
- [41] Q.P.Li, B.E.C.Koltenbah, and R.Joynt: Phys.Rev.**48**(1993)437, Q.P.Li and R.Joynt:

Phys.Rev.**47**(1993)530.

[42] A.Sudbø, S.Chakravarty, S.Strong and P.W.Anderson: Phys.Rev.B**49**(1994)12245.

[43] M.Takigawa, J.L.Smith and W.L.Hults: Phys.Rev.B**44**(1991)7764.

[44] M.Bankay, M.Mali, J.Roos, I.Mangelschots and D.Brinkmann: Phys.Rev.B**46**  
(1992)11228.

[45] J.A.Martindale, S.E.Barrett, C.A.Klug, K.E.O'Hara, S.M.DeSoto, C.P.Slichter,  
T.A.Friedmann, J.P.Rice and D.M.Ginsberg: Phys.Rev.Lett.**68**(1992)702.

[46] Y.Yoshinari, H.Yasuoka and Y.Ueda: J.Phys.SocJpn.**61**(1992)770.

[47] J.A.Martindale, S.E.Barrett, K.E.O'Hara, C.P.Slichter, W.C.Lee and D.M.Ginsberg:  
Phys.Rev.B**47** (1993)9155.

[48] T.Hasegawa, M.Nantoh, A.Takagi, H.Ikuta, M.Kawasaki, H. Koinuma, and K.Kitazawa:  
J.Phys.Chem.Solids. **53**(1992)1643.

[49] D.Brinkmann: Z.Naturforsch **45a**(1990)393, Y.Itoh, H.Yamagata and M.Matsumura:  
unpublished works.

[50] K.Yoshimura, T.Uemura, M.Kato, K.Kosuge, T.Imai and H.Yasuoka: Hyperfine  
Interactions Vol.**79**(1993)867; K.Yoshimura, T.Imai, T.Shimizu, Y.Ueda, K.Kosuge and  
H.Yasuoka: J.Phys.SocJpn.**58**(1989)3057.

[51] M.Matsumura, Y.Takayanagi, H.Yamagata and Y.Oda: J.Phys.SocJpn.**63**(1994)2382;  
H.Yamagata, K.Inada and M.Matsumura: Physica C**185-189**(1991)1101.

[52] A.V.Mahajan, H.Alloul, G.Collin and J.F.Marucco: Phys.Rev.Lett.**72**(1994)3100.

[53] M.Matsumura, H.Yamagata, Y.Yamada, K.Ishida, Y.Kitaoka, K.Asayama, H.Takagi,  
H.Iwabuchi and S.Uchida: J.Phys.SocJpn.**57**(1988)3297; H.Kageyama, K.Yoshimura, M.Kato  
and K.Kosuge: J.Phys.SocJpn.**64**(1995)2144.