

NMR からみた $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ における Pseudogap

大阪大学大学院 基礎工学研究科 徳永 陽¹ 石田憲二 北岡良雄

高温超伝導体の発見以来、NMR による研究はその超伝導、常伝導の性質の解明に重要な役割を果たしてきた。超伝導状態の研究については Cooper 対の d 波対称性や異方的エネルギーギャップを、また常伝導状態の研究においてはスピンゆらぎと超伝導転移温度の相関関係を明らかにし、その発現機構が磁氣的 (スピン) 機構であることを確立してきた [1]。

また Pseudogap についても 1989 年に Yasuoka *et al.* の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ における面内 Cu サイトのスピン格子緩和時間 ($1/T_1$) の測定から、 T_c より高温からの $1/T_1T$ の減少として最初に Spin-gap の存在が指摘された [2]。通常 NMR ではこの $1/T_1T$ がピークを持つ温度を T^* とし、Spin-gap の現れる温度として定義している。ところが一方で静的帯磁率 χ_s に比例する Knight shift (K) はこの T^* より高い温度 (本文では T_{mK} とする) から減少をはじめめる。この T_{mK} からの K の減少をもって Spin-gap のはじまりとする考え方もある [3]。この $1/T_1T$ と K における温度変化の違い、すなわち Spin-gap の現れ方の違いは、長い間 NMR のなかでも未解決の問題であった。

NMR における $1/T_1T$ や K の Spin-gap はどちらも物理量の温度変化からギャップの存在を指摘したものであった。ところが 1996 年に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ における角度分解光電子分光の測定によって実際に T_c より高温でフェルミ面上にギャップの存在が確認され、さらにそのギャップが超伝導ギャップと同じ d 波対称性をもつことが報告された [4, 5, 6]。また NMR でも 1996 年に mono-layer 構造をもつ Hg_{1201} [7] や three-layer 構造をもつ Hg_{1223} [8] において T_c 以上からの $1/T_1$ の減少が観測され、Spin-gap が bi-layer 系に限らない Underdope 領域にある高温超伝導体の共通の現象として認識されるようになった。そこで我々は 1997 年から光電子分解で実際に Pseudogap が観測されている $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ 系の良質な単結晶試料をもちいて Pseudogap についての系統的な NMR の研究を行ってきた。今回はこれまでに得られた $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ における NMR 測定の結果を報告し、その結果をもとに $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ における Pseudogap について考えてみることにする。

今回の測定に用いた試料は Underdope ($T_c = 79\text{K}$)、Optimally dope (86K)、Overdope (77.3K) の 3 つの単結晶試料で、 T_c の値からその面内ホール濃度はそれぞれ 0.125、0.20 および 0.225 程度と見積もられる [9]。図 1 に各試料の $1/T_1T$ の温度変化を示す。Pseudogap の存在を示す $1/T_1T$ のピークの温度 T^* はホール濃度の減少に従って、 $100 \rightarrow 130 \rightarrow 210\text{K}$ と急激に高温側へシフトする。これは T_c の変化が $77.3 \rightarrow 86 \rightarrow 79\text{K}$ と小さいのと非常に対照的である。また Underdope の試料においては T_c における $1/T_1T$ の大きさが T^* における最大値のおよそ 3 割程度にまで減少している。

¹E-mail: tokunaga@nmr.mp.es.osaka-u.ac.jp

一方、図2に示されるように Knight shift のスピン成分 K_s は T^* より高温側の温度 (T_{mK}) から緩やかに減少する。しかし図2に示されるように、この T_{mK} より低温側でそれまでの緩やかな減少からより急激な減少へ変わる温度 (以下 T_K^* とする) が存在することがわかる。この T_K^* は K の温度微分 dK/dT の温度変化において、 T_{mK} 以下の有限な一定値から急激な上昇が始まる温度として定義される [10]。この T_K^* は $1/T_1T$ がピークを示す温度 T^* と各濃度ともほぼ一致しており、Knight shift においても K_s のより急激な減少として Spin-gap が観測されていると考えられる。また図5で示すように、この $1/T_1T$ 及び K_s で Spin-gap が観測される温度 T^* 及び T_K^* は、同じ Bi2212 系でこれまでに角度分解光電子分光、および面内電気抵抗で Pseudogap としての異常が報告されている温度とよく一致し、これらの異常はすべて同じ起源をもっていることが確認された。

また T_{mK} から T_K^* の温度領域における K_s の緩やかな減少は反強磁性相関の成長に伴う χ_s の減少として理解できる。実際、Spin-gap を持たない three-leg ladder 系等の低次元反強磁性体でも同じような K_s の減少が観測されており、そこでは同時に $1/T_1T$ の増大、すなわち反強磁性相関の成長も観測されている [11]。またいくつかの理論モデルでも実際に反強磁性相関の成長によってこの χ_s の減少を説明している [12, 13]。

Pseudogap の理論的な解釈としては、これまでに様々なモデルが提案されているが、それらは何に起源を求めるといふ点でおおまかに2つに分類される。ひとつは RVB 機構 [14]、ネスティング効果 [15]、スピンゆらぎ [16] 等、Pseudogap の起源を面内の強い反強磁性相関に求め Pseudogap を磁気的な異常としてとらえようとするものであり (Magnetic gap)、もう一方は、光電子分光で明らかになった Pseudogap の d 波対称性に注目して Pseudogap を超伝導の前駆現象としてとらえ、 T^* 以下の温度領域で incoherent な超伝導対の形成を仮定するものである (超伝導ゆらぎ) [17]。このように、2つの大きな枠組み (Magnetic gap か、超伝導ゆらぎか?) で Pseudogap を考えた

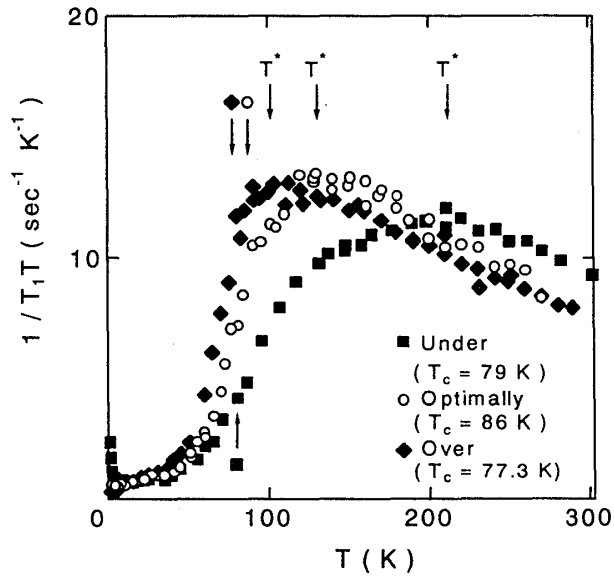


図1: $1/T_1T$ の温度依存性。矢印はそれぞれの T_c を示す。

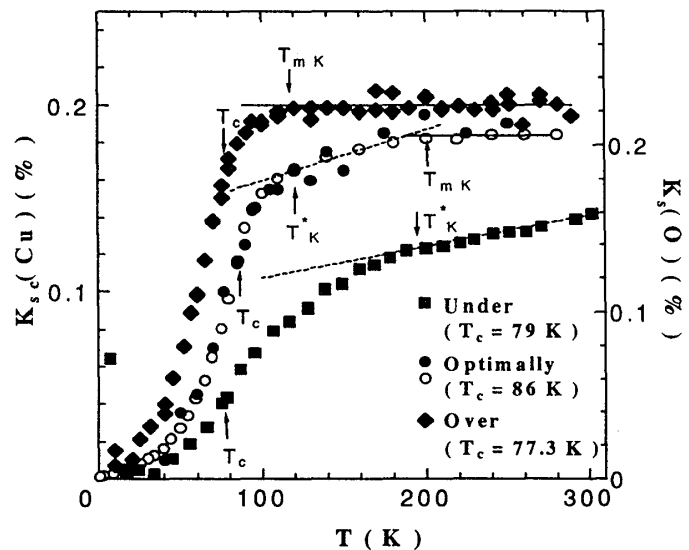


図2: Knight shift の温度変化

場合、スピン-スピン緩和時間の測定がこれらを判別するうえでひとつの大きな手がかりを与えるものと考えられる。

高温超伝導体における面内 Cu 核のスピン-スピン緩和の機構は、Pennington *et al* [18] また Ito *et al* [19] によって研究がなされてきた。面内に垂直に磁場をかけた際の面内 Cu 間のスピン-スピン緩和 (横緩和) は、主に面内の反強磁性ゆらぎを媒介として引き起こされ (RKKY 機構)、Gaussian 型の横緩和を生じる。その緩和の時定数が $1/T_{2G}$ である。良く知られているように一般に $1/T_1$ は動的帯磁率の虚数部分 $\chi''(\mathbf{q}, \omega)$ を用いて

$$\frac{1}{T_1 T} \propto \lim_{\omega \rightarrow 0} \sum_{\mathbf{q}} F_{\alpha}(\mathbf{q})^2 \frac{\chi''(\mathbf{q}, \omega)}{\omega}.$$

で与えられる。ここで $F_{\alpha}(\mathbf{q})$ は超微細相互作用で、 $F_{\alpha}(\mathbf{q}) = A_{\alpha} + 2B(\cos(q_x a) + \cos(q_y a))$ である。一方、 $1/T_{2G}$ は静的帯磁率 $\chi'(\mathbf{q})$ を用いて

$$\left(\frac{1}{T_{2G}}\right)^2 \propto \sum_{\mathbf{q}} F_c(\mathbf{q})^4 \chi'(\mathbf{q})^2 - \left(\sum_{\mathbf{q}} F_c(\mathbf{q})^2 \chi'(\mathbf{q})\right)^2,$$

であたえられ、 $\chi'(\mathbf{q})$ をすべての $\mathbf{q}$ について積分した量になる。高温超伝導体では $\chi'(\mathbf{q})$ および $F_{\alpha}(\mathbf{q})$ がともに反強磁性ベクトル $\mathbf{q} = \mathbf{Q}(\pi, \pi)$ で増大しており、さらに $\chi'(\mathbf{q}) = \int_{-\infty}^{\infty} (d\omega/\pi) \chi''(\mathbf{q}, \omega)/\omega$ という関係を用いると、上の 2 式は結局

$$\frac{1}{T_1 T} \propto \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\chi''(\mathbf{Q}, \omega)}{\omega} \quad \frac{1}{T_{2G}} \propto \int_{-\infty}^{\infty} (d\omega/\pi) \frac{\chi''(\mathbf{Q}, \omega)}{\omega} \quad (1)$$

となる。すなわち $1/T_1 T$ が主に $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$ 近傍の反強磁性的スピンゆらぎのうち、 $\omega_{NMR} \sim 10^6 \text{ Hz}$ 程度の低励起の振る舞いを反映する物理量であるのに対し、 $1/T_{2G}$ はそれを全エネルギーに対して積分した量となることがわかる。

図 3 に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ における $1/T_{2G}$ の温度変化を示す。Underdoped された試料の $1/T_{2G}$ は高温側から温度の減少と伴に増大し T^* 以下のある温度範囲ではほぼ一定となる。この振る舞いは面内の反強磁性相関の成長、および Pseudogap の出現に伴うその飽和として理解される (一般に磁気相関長 ξ にたいして $1/T_{2G} \propto \xi$ である)。さらに温度を下げると $1/T_{2G}$ はすべての試料で T_c より上のある特徴的な温度 T_c^* から減少し、なめらかに T_c 以下の減少に繋がっている。ここで重要なことは図 4 に示されるようにこの T_c^* 以下では、 $1/T_1 T$ および Knight shift でも T_c に向かっての急激な減少が観測されることである。この T_c^* は Underdope から Overdope にわたって共通して T_c 直上で観測され Under-, Optimally-, Over-dope でそれぞれ $T_c^* = 120\text{K}$, 110K および 100K となる。

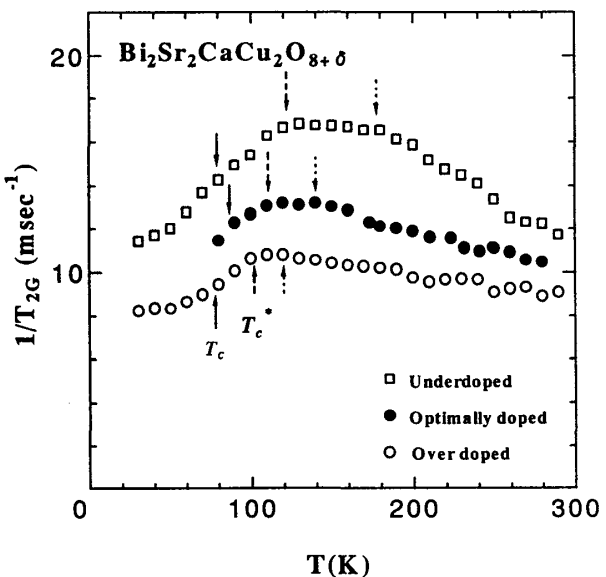
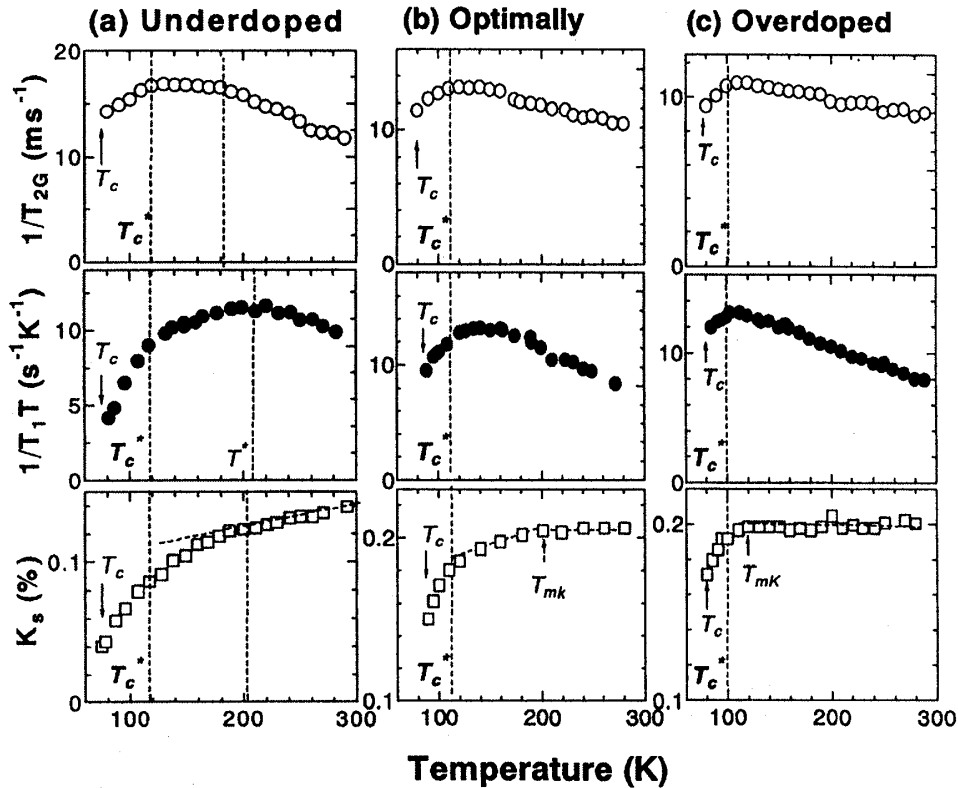


図 3: ^{63}Cu の $1/T_{2G}$ の温度依存性。

図 4: $1/T_{2G}$ 、 $1/T_1T$ および K_s の温度依存性

この T_c^* ならびに T^* 、 T_{mK} という 3 つの “crossover” 温度を、面内ホール濃度 P_{CuO_2} についてプロットしたのが図 5 である。これらの温度以下ではそれぞれ $1/T_{2G}$ ならびに $1/T_1T$ 、 K が減少し始める。また図には ARPES [4, 6] および面内電気抵抗、帯磁率 [20] で異常が観測される温度も表示してある。前述のように T_{mK} から T^* の温度範囲では Knight shift は緩やかに減少するが $1/T_1T$ と $1/T_{2G}$ は増大し続ける。これらの振る舞いは面内における反強磁性相関の成長とそれに伴う χ_s の減少として理解できる。さらに T^* から T_c^* の領域では Pseudogap の出現とともに $1/T_1T$ が減少し、Knight shift にもより急激な減少が現れる。ただしこの領域では $1/T_{2G}$ は減少せず一定であり、ゆらぎの全エネルギー積分は保存されている。すなわちこの領域の Pseudogap は反強磁性ゆらぎのスペクトル密度の低励起から高励起へのエネルギートランスファーとして理解される。 $1/T_{2G}$ の温度変化がほぼ一定となるこの領域は、Underdope 側では観測されるが、Overdope 側では観測されていない。一方、さらに温度を下げるともうひとつの “crossover” 温度 T_c^* が出現し、この温度以下ではすべての測定量が T_c に向かって急激に減少する。この $1/T_{2G}$ も含めたすべての測定量の急激な減少は超伝導対の形成で理解される。実際、超伝導状態での T_{2G} の減少はすべての高温超伝導体で観測されており、成清氏による平均場の計算でも、とくに超微細相互作用の B 項 (隣接 Cu からの酸素を介したトランスファー超微細磁場) が大きい場合、50% 程度の $1/T_{2G}$ の減少が超伝導状態で見込まれている。

図 5 に示されるようにこれら 3 つの “crossover” 温度のうち、高温側の 2 つの温度、 T_{mK} 、 T^* は optimum から低ドーピング側で出現し、反強磁性相に向かって急激に上昇する。一方、 T_c^* は overdope

領域を含めたすべてのドーピング量で T_c に張り付くようにして存在している。これらの結果は、 T_{mK} 、 T^* という高温側の 2 つの “crossover” は面内の反強磁性相関の急激な成長を起源としたものであり、 T_c^* での “crossover” は T_c 以下で現れるマクロな超伝導転移とより強く関連したものであることを示唆している。

最後に B2212 における Pseudogap についての現在の我々の見解をまとめると、1) $1/T_1T$ だけでなく K_s でも T^* 以下で Pseudogap が観測される。ただしこの T^* 直下の高温領域の Pseudogap は強い反強磁性相関を起源に持ち、spin-singlet もしくはなんらかの短距離相関の成長により反強磁性スピンゆらぎの低エネルギーのスペクトル密度が高エネルギー側に移動していると考えられる。2) 一方、低温の T_c^* 以下では incoherent な超伝導対の形成が始まっており、 T_c 以下で系全体としてのコヒーレンス出現すると考えられる。この場合、 T_c^* は平均場等で計算されるこの系の超伝導の転移温度にあたりと考えられ、実際 T_c^* が Underdope 側で飽和する傾向がスピンゆらぎによる超伝導の機構で計算された転移温度のホール依存性 [21, 22] とよく一致していることは興味深い。また $1/T_2G$ の T_c 以上からの減少は他にも Hg1201 [7]、Hg1212 [23] 等でも報告されており、 T_c^* すなわち超伝導ゆらぎが高温超伝導体の T_c 近傍で共通の性質として存在する可能性が高く、図 5 に示した相図が多くの高温超伝導体で適用されると期待している。今後はより Underdope 領域にある試料で測定を行い、3 つの “crossover” が反強磁性相とどのように折り合っていくかを明らかにすることが課題となる。

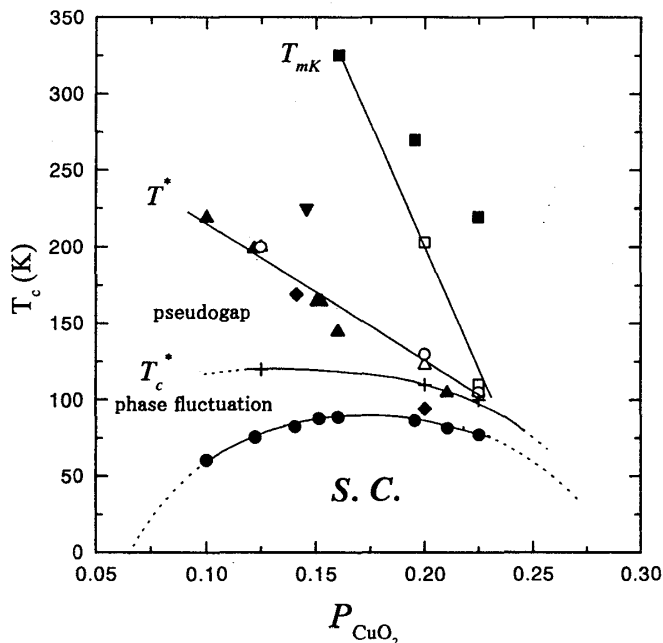


図 5: T_c^* (+)、 T^* (○)、 T_{mK} (□) の面内ホール濃度依存性。また図には ARPES (◆ [4], ▼ [6])、面内電気抵抗 (▲)、帯磁率 (■) [20] で異常が観測される温度も表示してある。

本研究の NMR 測定に用いた Bi2212 単結晶を提供して頂いた東大工の中山有理、下山淳、岸尾光二各氏 (underdope, overdope 試料)、および筑波大の門脇和男、金材研の茂筑高士両氏 (optimally-dope 試料) に感謝致します。また日頃から有益な助言を頂いている成清修、三宅和正、鄭国慶、朝山邦輔各氏に感謝致します。本研究の一部は COE(10CE2004) の援助により行われた。また著者のうち徳永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] 朝山邦輔、北岡良雄：日本物理学会誌 vol.53, No.7, July (1998) 507 参照
- [2] H. Yasuoka, T. Imai and T. Shimizu, Springer Series in Solid State Science 89, Strong Correlation and Superconductivity, p.254 Springer-Verlag (1989).
- [3] G.V.M.Williams *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 721
- [4] H. Ding *et al.*, Nature **382**, 51 (1996); Phys. Rev. Lett. **78**, 2628 (1997).
- [5] A. G. Loeser *et al.*, SCIENCE **273**, 325 (1996).
- [6] J. M. Harris *et al.*, Phys. Rev. B **54**, R15665 (1996)
- [7] Y.Ito, *et al* J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 3751
- [8] M.-H. Julien *et al*, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 4238
- [9] W.A.Groen, D.M. de Leeuw, and L.F.Feiner, Physica C**165**, 55 (1990).
- [10] K. Ishida *et al.*, Phys. Rev. B**58**, R5960 (1998).
- [11] K. Ishida *et al.*, Phys. Rev. B**53**, 2827 (1996).
K. Magishi *et al.*, Phys. Rev. B**57**, 11533 (1998).
- [12] K. Miyake and O. Narikiyo, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3821 (1994).
- [13] J.Jaklic and P.Prelovsek, Phys. Rev. Lett. **77**, 892 (1996)
- [14] T. Tanamoto, H. Kohno, and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 2739 (1994).
- [15] K. Miyake and O. Narikiyo, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 3821 (1994).
- [16] A. V. Chubukov, D. Pines and B. P. Stojkovic, J. Phys. Condens. Matter **8**, 10017 (1996).
- [17] V.J.Emery and S.A.Kivelson, Nature **374**, 434 (1995); Phys. Rev. Lett. **74** 3253 (1995);
B.Batlogg and V. J. Emery, Nature **382**, 20 (1996).
- [18] C.H. Pennington and C.P. Slichter, Phys. Rev. Lett. **66**, 381 (1991).
- [19] Y. Ito, *et al*, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 1287 (1992)
- [20] M. Oda *et al.*, Physica C **281**, 135 (1997).
- [21] H.Hotta, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 4126 (1994).
- [22] T. Takimoto and T. Moriya, J.Phys. Soc. Jpn. **66**, 2459 (1997).
- [23] Y. Ito *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 2212 (1998).