

高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ における核四重極共鳴の横緩和

鄭 実生・本 安 竜 平・萬 本 義 徳・佐 藤 三 雄
坂 本 浩 一*・溝 口 憲 二*・久 米 潔*

岡山理科大学工学部電子工学科

*東京都立大学理学部物理学科

(1994年9月30日 受理)

1. 緒 言

高温超伝導体の発見¹⁾は今までにはない高い転移温度に大きな関心を呼び、初期の頃から強い電子相関の存在が指摘され²⁾、これに着目した多くの理論や実験がなされてきたが、現在もなおこの超伝導機構は解明されていない。こうした状況の中で何らかの糸口を探すさまざまな実験がなされ、現在もなお続けられているが、取り分け核磁気共鳴(NMR, NQR)は原子核サイトごとの情報を得ることができ、電子状態を知る上できわめて重要な手段と言え、超伝導現象を捕えるための必要不可欠なものである。このことは核磁気共鳴実験がBCS理論成立に大きな貢献をし、電子相関が重要な意味を持つ重い電子系や磁性体などで重要な役割を果たしてきていることから高温超伝導体に関しても大きな成果を上げることが期待される。

核磁気共鳴実験から直接的に得られる物理量は核スピン縦緩和時間 (T_1)、横緩和時間 (T_2)、共鳴曲線、ナイトシフトがある。縦緩和時間からは電子の状態密度や磁気的な揺動場を、横緩和時間からは核スピン間相互作用を、ナイトシフトからはスピン磁化率を、共鳴曲線からは電場勾配や格子欠陥などの情報を得ることができる。このうち T_1 、共鳴曲線、ナイトシフトは高温超伝導体が発見されてすぐに多くの核磁気共鳴実験家によって観測され、縦緩和³⁾やナイトシフト⁴⁾の大きな異方性、クーパ対の対称性⁵⁾や反強磁性的スピン揺らぎ⁶⁾などについて注目すべき議論がなされた。しかし、 T_2 はこれまでに超伝導体や磁性体での積み重ねが薄く、それからどのような意味の有る物理量が得られるのか認識されていなかったせいもあって重要視されなかった。実際、超伝導状態での実験では殆どおこなわれず、僅かに NQR で奇妙な温度特性を示すことが Mali らによって報告されただけであった⁷⁾。その後、我々は NQR の T_2 に関して詳細な実験をおこない、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ で超伝導転移にともなう急激な横緩和率の減少と 35 K に横緩和率の異常があることを発見した⁸⁾。

(しかし、後で分かったことであるが、独立にソビエトのグループが発見していた⁹⁾。) これに刺激され、国内では北大グループ¹⁰⁾や物性研グループ¹¹⁾も T_2 に関する実験を開始し酸素濃度依存性や他の物質系の実験がなされた。最近になって、少し視点は異なるが Mehring らのグループが $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ に関する横緩和の異状を報告している¹²⁾。また、NMR で

は横緩和率の異常に関する報告はいまのところ見当たらないが Slichter らのグループによる常伝導状態での T_2 に関するいくつかの報告がある¹³⁾。

先にも述べたように $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の横緩和の異常は主に 35 K と超伝導転移近傍で観測されるがその解釈は困難な状況におかれた。その要因として、NQR のスピンエコー曲線を実験的にも理論的にも正確に議論することが容易でないこと。Mila-Rice らが super-transferred-hyperfine-interaction を導入して縦緩和やナイトシフト現象論的な解釈に一応の成功をおさめているが¹⁴⁾、最近になって判明してきた超伝導転移以下での縦緩和の異方性の変化¹⁵⁾を説明できず、Millis-Monien らによる電子角運動量を考慮した拡張の試み¹⁶⁾があるものの、いまだに電子と核スピンの相互作用が全温度範囲で解明されたとはいえず、核スピン間相互作用を完全に理解することが困難な状況にある。また、一見して何らかの相転移と関係があるように見え、他の関係していると思われる物性の異常の報告¹⁷⁾があるものの、今のところ T_1 、ナイトシフトや比熱に目立った異常が発見されておらず、統一的な解釈が難しい。こうした状況を打開するためには、NQR の横緩和率はナイトシフトと密接な関係にあるが、ゼロ磁場での測定であり、これまでに行われているナイトシフトなどのような強磁場化での測定からでは判らないような物理現象を捕えることができるという認識を持つことが必要であろう。

そこで、実験で得られた NQR のスピンエコー曲線を解析するために基礎的な数値計算や定性的な議論から出発し、横緩和に異常をもたらす要因を列挙し、実験結果と照らしあわせ、その可能性を模索した。この結果、格子の不安定性や電子スピン揺らぎなどからくる動的要因では観測された横緩和の異常は説明できず、何らかの静的要因によるものと考えられ、35 K に見られるような緩和曲線の変化を伴う異常は核スピン相互作用の異方性の変化によるものと結論される。これより核スピンと電子スピン間の相互作用は磁場の影響を受けずに全温度範囲で Mila-Rice にしたがうと仮定すると、ゼロ磁場に於ける核スピン相互作用を考える場合には NMR のナイトシフトで無視されている電子スピン相関が重要と考えられ、電子スピン相関の温度変化が異常の原因と考えられる。

2. 実験方法

使用した NQR 実験装置のブロックダイアグラムを図 1 に示す。図からわかるように NQR の実験装置は磁場を掛けないこと以外は通常の NMR 装置と基本的に同じで、基準信号発信機、送受信アンプ、検波回路、信号処理部分から成り立っている。この実験で特に気を付けた点はライン幅が広いと信号が弱く、 T_1 が短いと高速に積算を行えるようにし、長時間にわたる実験にたえるように測定のコンピュータ制御を強化し、 T_2 が短いとパルス信号への影響を極力なくしたなどである。

パルスの影響を低減するために、通常スピンエコーによる横緩和の測定ではパルス間隔の異なる信号どうしを引き算してパルスの影響を打ち消すことが行われるが、通常のパル

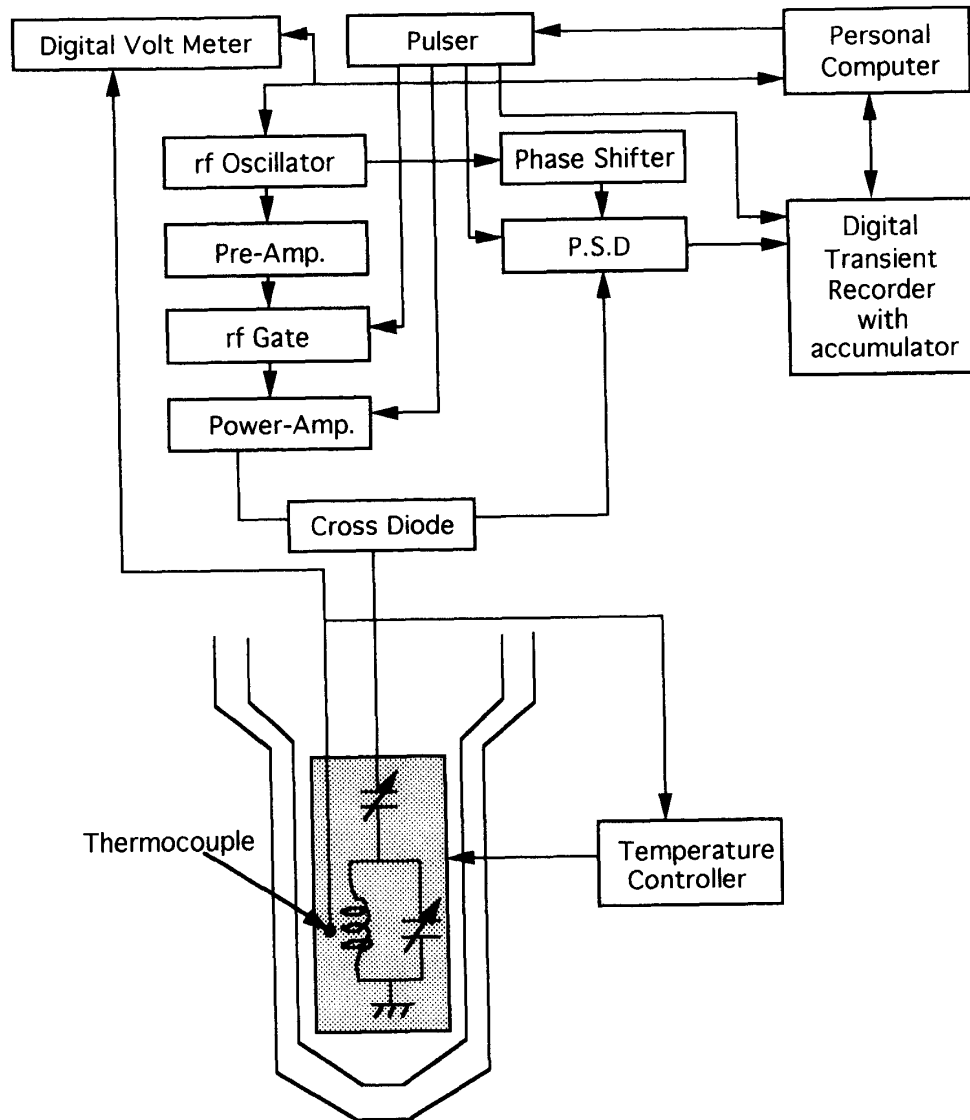


図1 実験装置

スシーケンスを用いたときよりパルスの影響を更によく打ち消すためにJ-Bパルス系列を用いた。J-Bパルス系列は $\pi/2(X) - \pi/2(Y) - \pi/2(X)$ の位相を変えた3パルスからなり、第2パルスと第3パルス間隔を横緩和時間よりも十分に大きくとれるためにパルス間隔の変化によるパルス直後のリングングの変化を極力小さくでき、パルスの影響を良く打ち消すことができる。このパルスシーケンスの様子を図2に示す。図に示すようにエコー信号は第3パルス後、第1パルスと第2パルス時間間隔 τ_1 後に現れる。以後誤解が生じない場合はこの τ_1 を τ と呼ぶことにする。

また、スピネコー強度を実験データから読み取る際にもパルスの影響を排除するためにパルス間隔の異なるスピネコー信号からそれぞれのエコーが重なるように適当な重みを掛けて和をとりスムージングをおこない基準となるエコー信号を作り、このデータを関数、 $F(t)$ で表わしたとすると四つの未知数、 a, b, c, d を含んだ関数、 $aF(t+d) +$

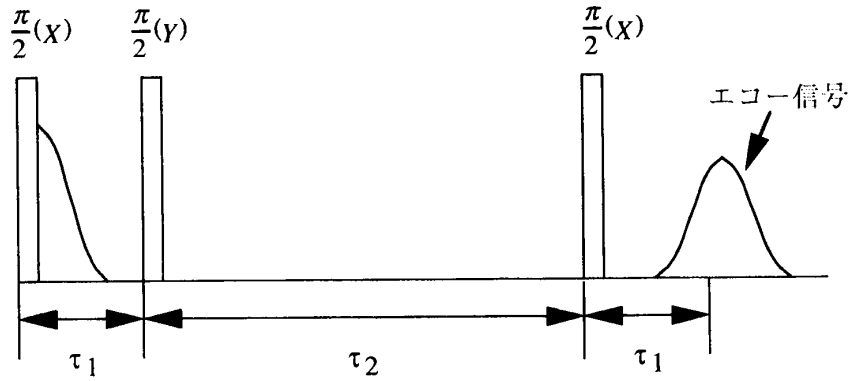


図2 J-Bパルスシーケンス

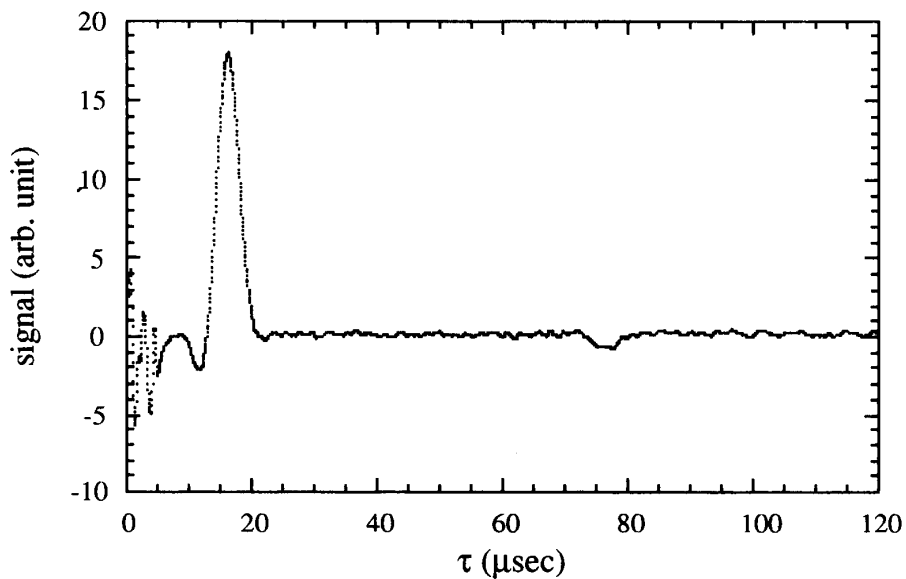


図3 スピンエコー

bt+c でフィッティングしてaを求めることによりエコー強度を得ることにした。(パラメータdは有限のパルス幅があるための補正を行うもので、それぞれのエコーについて一定である。)

図3にこの方法で得られたパルス間隔のみ異なる2つのスピンエコーを示す。それぞれのグラフに上向きと下向きの2つのエコーがあるが、これはパルス間隔の異なるエコーを差し引きしたためである。また、図から分かるように7から8マイクロ秒程度でパルスの影響がほとんど消えている。このデッドタイムは H_1 の大きさなどの実験条件によって異なるが温度による依存性はほとんどない。(このときの H_1 の大きさは100ガウス程度である。)

3. 実験結果

酸化物高温超伝導体 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ の銅原子には CuO_2 2次元面内の $Cu(2)$ と CuO 鎖

面内の $\text{Cu}(1)$ の2つのサイトがあるが、2次元面内で超伝導が起きていると考えられていることや、横緩和に大きな異状が見られるのは $\text{Cu}(2)$ であることから、ここでは $\text{Cu}(2)$ のみの結果を示す。

横緩和の温度依存性

横緩和時間 T_2 及び横緩和曲線型を示す n を次式で定義し、

$$g(t) = a \exp(- (t/T_2)^n)$$

この関数を用いてフィッティングにより T_2 と n を決定した。空気アニールを施した試料の横緩和率 $1/T_2$ 及び曲線型を示す n の温度依存性を図4に示す。また、酸素アニール処理を施した資料の結果を図5に示す。図4から35Kにシャープなピークが、110Kにブロードなピークが見られ、図4と図5を見比べると、空気アニールで見られる35Kの異常なピークと110Kのブロードなピークは酸素アニールでは減少していることが分かり、ピークに呼応して n に異常が現われることが分る。

アイソトープ依存性

図6に空気アニールのみ施した試料のプレーンサイトの ^{63}Cu と ^{65}Cu の横緩和率の比の温度変化を示す。図6から分かるように明らかなアイソトープ依存性は見られず、比が1を下回らないことから単純な電気四重極緩和、またはダイレクトダイポール相互作用によるものではないことが分かる。同様な実験は NMR でも行われている。それによると、100 Kにおける $\text{Cu}(2)$ の横緩和率の比は同種スピンのみの核スピン間相互作用から予測される $(\gamma_{65}/\gamma_{63})^2 (P_{65}/P_{63})^{1/2} = 0.77$ にほぼ一致していることが報告されている。(P_{63} , P_{65} はそれぞれ自然存在率を表す。) この NMR と NQR による違いは NMR では非同種スピンの効果はスピンエコー法では横緩和に寄与しないが、NQR では、そうでは無いためであろう。なぜならば無視された非同種スピンの効果は $(\gamma_{65}/\gamma_{63})^2 = 1.2$ で横緩和率の比を押し

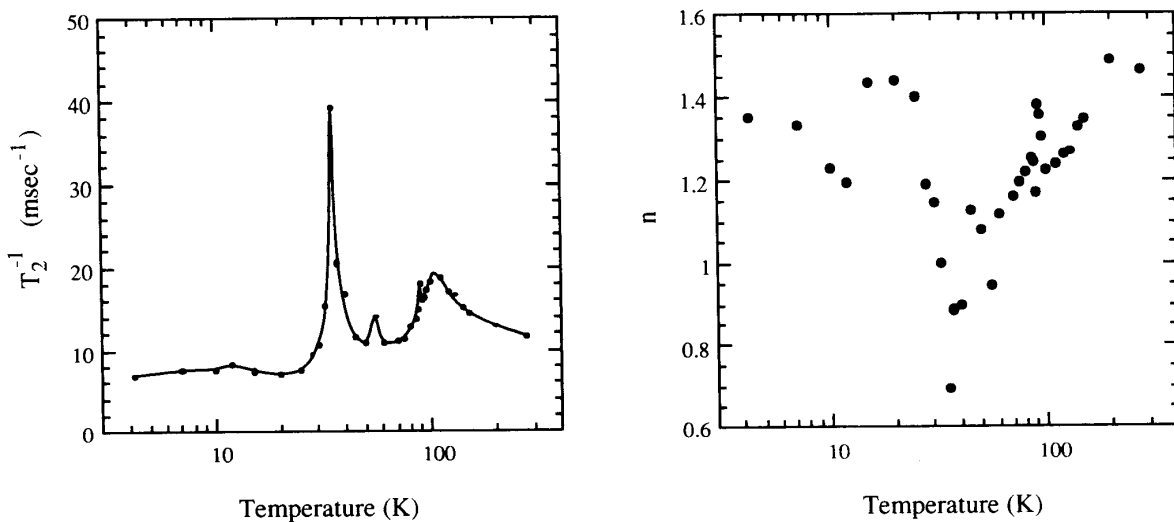


図4 横緩和率と n の温度変化 (空気アニール)

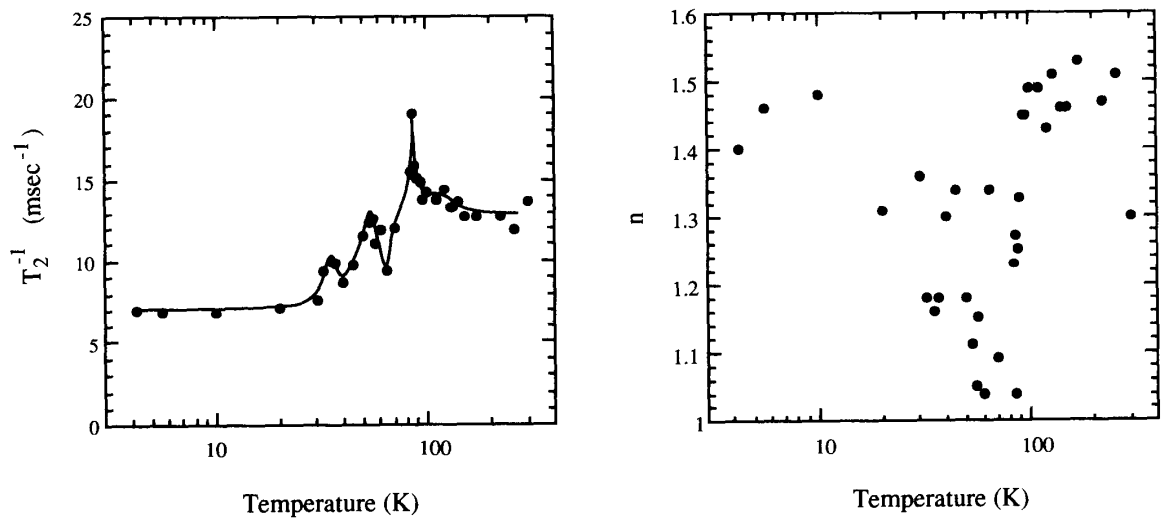
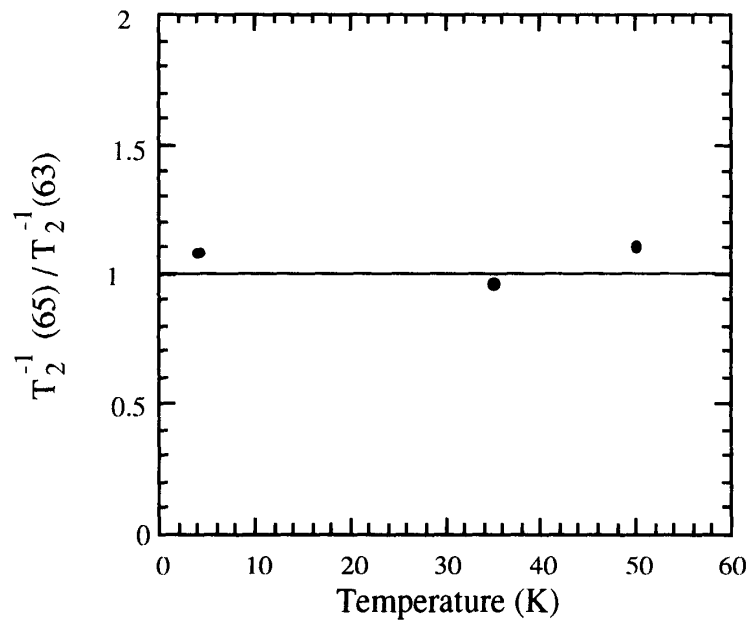
図5 横緩和率と n の温度変化 (酸素アニール)

図6 横緩和率のアイソトープ依存性

上げるからである。また、電気四重極子モーメントの比 $Q_{65}/Q_{63}=0.8$ は 1 よりも小さく電気四重極相互作用によるものと磁氣的相互作用がちょうど打ち消しあっているとも考えられるが、ヘリウム温度と 50 K で同じ程度の効果とは考えにくい。

置換効果

バリウムをランタンで置換することにより横緩和率のホール濃度依存性を調べる実験をおこなった。このバリウムのランタン置換による方法は酸素欠陥なしでホール濃度依存性を調べることができる。ランタン濃度が 2.5%、5%、7% の試料についての実験結果を図

7に示す。図から分かるようにランタン濃度が高いほど35Kのピークが大きくなることが分かる。しかし、酸素アニール試料に対応するホール濃度で半分程度のピーク強度しか得られない。このことから35Kのピークは単純に酸素格子欠陥によるものではないことが理解されるが、単にホール濃度に依存したものでもないことも明らかである。

4. 議 論

横緩和率の温度変化に見られる35Kのピークは鋭く、一見するとなんらかの相転移を思わせるが、比熱や縦緩和率には異常が見られず、相転移の存在について否定的である。(35K近傍で $\text{H}_{\text{c}1}$ 、ラマン散乱やトンネルの実験で異状の報告もあるが積極的に相転移の存在を支持しているとは言えない¹⁷⁾。)そこで、相転移でなくして横緩和率にピークを作る可能性を考えることにしよう。ピークを作る原因として大別して二種類ある。一つは磁場または電場の振動によるもので、もう一つはスピン相互作用の異方性の変化である。

前者の場合、相転移に伴う臨界揺動以外によるものとして酸素格子欠陥の運動やソフトニング(通常、構造相転移を伴うが)が考えられる。これらは格子欠陥の影響を受けやすく酸素アニール効果を説明しやすそうであるが、これらの原因の存在自体考えにくい。酸素格子欠陥のホッピング運動は室温で1秒に1回の割合でおこることが拡散速度から見積られており¹⁸⁾35Kで横緩和率にピークを与える程に運動するとは思われない。その上、酸素格子欠陥の運動によるとするとチェーンサイトの方が大きな影響を受けるのが当然であるが、実験は反対である。ソフトニングを観測する多数の実験が行われ、超伝導転移近傍では多くの報告があるが¹⁹⁾、35K近傍でそれを示すような報告が存在しない。また、これらが

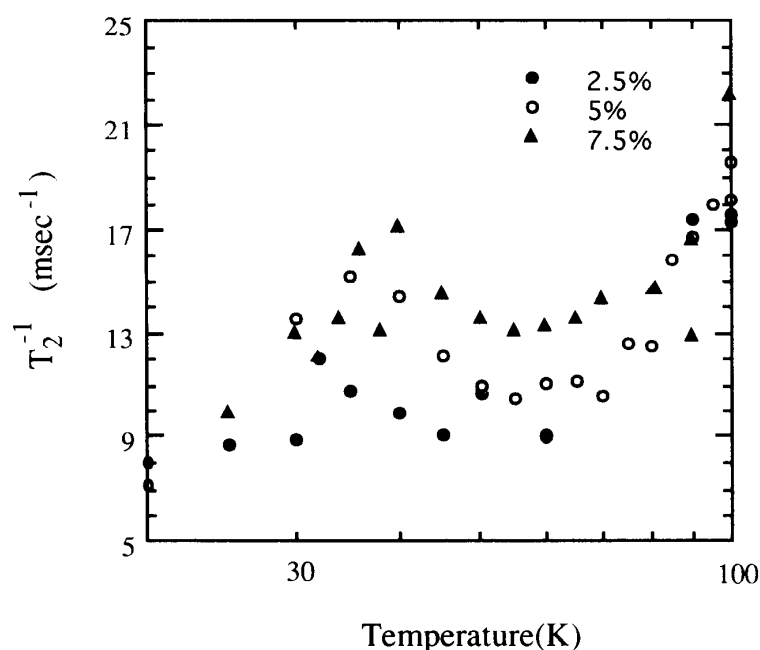


図7 横緩和率の温度変化 (Laドーブ)

もし起きたとしても多くの実験事実と矛盾する。変動場の周波数の温度変化によってピーク自身は説明できるが、ランダムな変動場ではフィッティングによってえられる n の値は 2 よりも大きくピーク点で指数関数よりも尾を引くようなスピネコーエンベロープの形を説明できない。また、NQR の場合、同時に縦緩和率にもピークを与えるはずであるがそのような報告は存在しない。(大川理論²⁰⁾で示されたように縦緩和率に影響を与えないためには格子の運動に然るべきコヒーレント性が要求され、このときエンベロープに大きなうねりが起きるはずであるがそうしたものは観測されていない。)

後者の場合、縦緩和率の異方性が温度変化することから相互作用の異方性の変化が期待でき、多くの実験事実を説明することができる。特に非等価スピン系の場合はピークと n との因果関係を説明できる。

後者の解釈で問題になるのは酸素アニール処理によって異常なピークが大きくサプレスされ、酸素アニールと空気アニールの違いをどのように説明できるかである。この説明として、一つに“異方性の変化によって異状を起こすのは非等価スピン系であるため、酸素アニールによって格子欠陥が減少し、等価スピン系となったため。”というものと“酸素アニールによりホール濃度が変化したためスピン相関が減少し異方性自身変化しなくなった。”というものが考えられる。しかし、ホール濃度の変化は超伝導転移温度や磁化率の測定から僅かであり、これにより説明できるとは考えにくい。また、同じホール濃度でもランタンドーピングによるほうがピークが小さく単にホール濃度の変化によるものとは考えにくい。このことは、酸素格子欠陥に比べてバリウムランタン置換では結晶場の歪みは小さいはずであり、対称性からランタンドーピングによっては完全な非等価化が期待できないためであろう。

では空気アニールと酸素アニールではどれくらい酸素格子欠陥量に違いがあるのだろうか、核の感じる電場は価電子によるものが支配的であることが理論計算により指摘されていて電子状態が電場勾配に大きく影響すると思われる、単純ではないが、ライン幅より見積ってみることにしよう。酸素アニールと空気アニールではライン幅の温度変化に違いがあり単純に比較できないが、超伝導転移と共に電荷の再分布化が行われることが指摘されており、超伝導状態ではある特定の状態に電荷が分布するため酸素アニールと空気アニールでは差があまりないと考えることもできる。また、酸素格子欠陥量に対するライン幅の実験が行われており、それによると酸素格子欠陥量がゼロの極限で半値全幅が200KHzほど残ることが指摘されている²¹⁾。そこで、100Kの線幅からこれを差し引いて比をとるとおよそ3倍である。単純に酸素格子欠陥量が線幅に比例すると考えるならば空気アニールに対して酸素アニールの酸素格子欠陥量は3分の1であることになる。この違いは十分に酸素アニールによる核スピンの等価化を説明できる。このことは、非等価スピン間の相互作用による横緩和の場合同位体効果は γ の比程度であることと矛盾しない。

ではスピン相互作用の異方性 (K/J) の変化は実際に起き得るのであるだろうか。核スピン

相互作用の異方性は s 軌道と d 軌道との寄与の割合と電子スピン相関で決まっていると考えられる。s 電子と d 電子との寄与の割合はナイトシフトから知ることができるが、ナイトシフトは静磁場に対する電子スピンの応答であるため超伝導状態では消えてしまい (バンプレック磁化率をどの程度に見積もるかには異論があるかも知れない。) 正確なことは言えないが温度変化を見る限り大きな変化は望めず、低温でも Mila—Rice の仮定が成立している可能性が高い。(縦綫和率の温度変化やその異方性は電子スピンの反強磁性的な揺らぎとコリンハの関係で説明されていることから、核スピン相互作用の異方性とは直接的には関係しないと考えられるが、縦綫和率の異方性が超伝導転移後、急激に変化することが報告されており、s 電子と d 電子との寄与の役割が変わっている可能性があるかも知れない。) スピン相関は銅と酸素の縦綫和率の比から知ることができる。これに関して滝川らと吉成らの興味深い実験報告がある²²⁾。これら 2 つの結果は常伝導状態ではほぼ一致しており、高温側から低温側に向かって単調に増加している。しかし、超伝導状態では大きく異なっている。滝川らの結果は超電状態でもあまり変わらず、面白いことに 35 K 近傍でピークを作っている。吉成らの結果は 50 K 迄しかなく超伝導転移後、低温に向かって減少している。この異方性に関する報告がないのは残念であるが、少なくともスピン相関が超伝導転移後変化していると考えてよく、銅の縦綫和率の異方性が超伝導転移後大きく変わっていることからスピン相関の異方性も変化している可能性が存在する。

参考文献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Muller : Z. Phys. **B64**, 189 (1986)
- 2) P. W. Anderson : Sci. **235**, 1196 (1987)
- 3) W. W. Warren, Jr., R. E. Walstedt, G. F. Brennet, G. P. Espinosa, and J. P. Remeika : Phys. Rev. Lett. **59**, 1860 (1987) ; S. E. Barret et al. : Phys. Rev. Lett. **66**, 108 (1991) ; M. Takigawa et al. : Phys. Rev. **B39**, 2902 (1989)
- 4) M. Takigawa, P. C. Hammel, R. H. Heffner, and Z. Fisk : Phys. Rev. **B39**, 7371 (1989) ; S. E. Barrett, D. J. Durand, C. H. Pennington, C. P. Slichter, T. A. Friedmann, J. P. Rice, and D. M. Ginsberg : Phys. Rev. **B41**, 6283 (1990)
- 5) H. Monien and D. Pines : Phys. Rev. **B41**, 6297 (1990)
- 6) M. Horvatic, P. Segransan, C. Berthier, P. Butaud, J. Y. Henry, M. Couach, and J. P. Chaminade : Phys. Rev. **B39**, 7332 (1989) ; H. Monien, D. Pines, and C. P. Slichter : Phys. Rev. **B41**, 11120 (1990)
- 7) M. Mali, J. Roos, and D. Brinkmann : Physica C **153—155**, 737 (1988)
- 8) M. Tei, H. Takai, K. Mizoguchi, and K. Kume : Z. Naturforsch. **45** (a), 429 (1990)
- 9) A. V. Bondar, S. M. Ryabchenko, Yu. V. Fedotov, and A. A. Motuz : JETP Lett. **50**, 146 (1989)
- 10) K. Kumagai, Y. Nakamichi, Y. Nakamura, T. Takatsuka, and H. Nakajima : J. Phys. Soc. Jpn.
- 11) Y. Itho, H. Yasuoka, and Y. Ueda : J. Phys. Soc. Jpn.
- 12) M. Mehring, M. Baehr, P. Gergen, J. Groe, C. Kessler, and N. Winzek, "Phase Separation in Cuprate Superconductors", proceeding of the Third Workshop of the International School of Solid State Physics, K. A. Muller and G. Benedek (eds.) (World Scientific, 1992) p.67
- 13) C. H. Pennington, D. J. Durand, C. P. Slichter, J. P. Rice, E. D. Bukowski, and D. M. Ginsberg : Phys. Rev. **B39**, 274 (1989)

- 14) F. Mila and T. M. Rice : *Physica C***157**, 561 (1989)
- 15) S. E. Barrett, J. A. Martindale, D. J. Durand, C. H. Pennington, C. P. Slichter, T. A. Friedmann, J. P. Rice, and D. M. Ginsberg (preprint)
- 16) H. Monien, "Phase Separation in Cuprate Superconductors", proceeding of the Third Workshop of the International School of Solid State Physics, K. A. Muler and G. Benedek (eds.) (World Scientific, 1992) p.232
- 17) J. P. Strobel, A. Thoma, B. Adrian, and G. Saemann-Shenko, *Physica C***153—155**, 1537 (1988) ; G. H. Glarum, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak, *Phys. Rev.* **B41**, 1837 (1990) ; P. Carretta and M. Corti, "Electronic Properties of High-Tc Superconductors", proceedings of the International Winter School, H. Kuzmany, M. Mehring, and J. Fink (eds.) (Springer-Verlag 1993) p.175
- 18) B. W. Veal, A. P. Paulikas, Hoydoo You, Hao Shi, Y. Fang, and J. W. Downey : *Phys. Rev.* **B42**, 6305 (1990)
- 19) C. Thomsen, M. Cardona, B. Gegenheimer, R. Liu, and A. Simon : *Phys. Rev.* **B37**, 9860 (1988) ; R. P. Sharma, L. E. Rehn, P. M. Baldo, and J. Z. Liu : *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2869 (1989) ; B. H. Toby and T. Egami, J. D. Jorgensen, and M. A. Subramanian : *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2414 (1990) ; H. A. Mook, M. Mostoller, J. A. Harvey, N. W. Hill, B. C. Chakoumakos, and B. C. Sales : *Phys. Rev. Lett* **65**, 2712 (1990)
- 20) F. J. Ohkawa : *Solid State Comm.*, **76**, 145 (1990)
- 22) "Henreki Denshi-kei no Jisei to Choudendou", A. Kawabata and H. Yasuoka (eds) (Shokabo, 1992) p170 ; M. Takigawa, D. J. Reyes, P. C. Hammel, J. D. Thompson, R. H. Heffner, Z. Fisk, and K. C. Ott : *Phys. Rev.* **43B**, 247 (1991)

Transverse Relaxation of Nuclear Quadrupole Resonance in High-Temperature Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Minaru TEI, Ryuhei MOTOYASU, Yoshinori MANMOTO, Mitsuo SATO,

*Hirokazu SAKAMOTO, *Kenji MIZOGUCHI and *Kiyosi KUME

Faculty of Engineering,

Okayama University of Science,

Okayama, Japan

**Faculty of Science,*

Tokyo Metropolitan University,

Tokyo, Japan

(Received September 30, 1994)

The anomaly of transverse relaxation rate of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ is mainly observed at 35K and near superconducting transition. The anomaly at 35K can not be explained by dynamical factor. It is considered that the static factor causes the anomaly and it is the change of anisotropy of indirect interaction between nuclear spins because the change of shape of decay curve accompanies with the anomaly. If the interaction between electron spin and nuclear spin obeys Mila-Rice theory even in superconducting state, it is considered that the change of the anisotropy is owing to change of electron spin correlation. As for the anomaly near superconducting transition it seems to be owing to an extraordinarily slow motion such as softening.