YBa₂Cu₄O₈ の高圧 NQR

NQR Study of YBa₂Cu₄O₈ under High Pressure

町 敬人*

腰塚 直己

Takato MACHI *

Naoki KOSHIZUKA

The temperature dependence of the ⁶³Cu nuclear spin-lattice relaxation rate $(T_1T)^{-1}$, spin-spin relaxation rate T_{2G}^{-1} and frequency spectra at the Cu(2) planar site in the normal state of YBa₂Cu₄O₈ have been measured under high pressure by the nuclear quadrupole resonance(NQR) technique. The pseudo spin gap temperature slightly decreased with increasing pressure. It seems that the pressure effects are resembled with carrier doping effects in the increase of superconducting transition temperature T_c and NQR frequency $\nu_Q(2)$ and decrease of pseudo spin gap temperature. If the increase of $\nu_Q(2)$ under pressure was caused by introducing carrier into Cu(2) planar site, the change of pseudo spin gap temperature is generally originated in carrier concentration at Cu(2) site.

[high pressure NQR, YBa₂Cu₄O₈, pseudo spin gap, high- T_c superconductor, constant load, piston cylinder]

1. はじめに

高温超伝導は発見から 15 年以上が経過し、そのメカニズム解明のために多くの研究者により多大の努力が行われてきた。高温超伝導体の種類は豊富になり、CuO₂ 面の周りを取り囲むブロックレイヤーの違いによって超伝導転移温度 T_c は最高 135 K(常圧)付近まで上昇した。ありとあらゆる物性の評価手段が投入されたことによって、転移温度のキャリア濃度依存性やクーパペアの対称性など、多くの事柄で研究者の合意が得られてきた。にもかかわらず、依然として高温超伝導の発現メカニズムに対する最終的な解答は得られていない。

常伝導状態の振る舞いの多くはスピン相関の導入で説明される。しかしながらスピン揺らぎによる通常の SCR 理論では説明がつかないことが残されている。それが擬スピンギャップ(pseudo spin gap)の存在である。擬スピンギャップの存在は早い時期にスピン格子緩和率 $(T_1T)^{-1}$ の実験よりスピン励起にギャップが生じている可能性が核磁気共鳴(NMR)の実験から指摘された[1]。その後、さまざまな実験でも擬スピンギャップの存在が確認されてきた。高温超伝導体に特有のこの現象は、キャリア濃度依存

性を中心として系統的に研究されてきた。当初はCuO₂ 面が 2 枚ある不足ドーピング領域(underdoped regime)の物質にのみ存在する現象だと思われてきたが、Hg1201 系による実験[2]により CuO₂ 面が 1 枚しかない場合のしかも過剰ドーピング領域(overdoped regime)にも出現するということが分かってきた。したがって擬スピンギャップはほとんど全ての高温超伝導体に存在する現象と言える。

キャリア濃度の変化は、超伝導転移温度と擬スピンギャップ温度の両方を変えてしまう[3]。ではキャリア濃度を変えずに T_c を変化させると、擬スピンギャップはどのように変わるのか？これを可能にする唯一の方法が圧力効果である。Fig.1(b)に示す

Fig. 1. (a) Phase diagram of high T_c superconductors. (b) Pressure dependence of T_c in YBa₂Cu₄O₈[4,5].

ように、不足ドーピング領域の銅酸化物高温超伝導体である $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ に圧力を印加すると、 T_c がキャリアドーピングの場合 (Fig.1.(a)) と似ているベル型の変化をする (Fig.1.(b)) ことが知られている [4,5]。圧力効果は置換や酸素欠損と異なり物質の構成元素を変えことなく T_c を変えられるという強みを持っている。そこで圧力中のスピンドイナミクスを測定して、擬スピングャップの振る舞いをキャリアドーピングの場合と比較することを目的として $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の高圧 NQR による研究を行った。

ここでは我々の用いている高圧 NQR 装置の構造を紹介した後に、擬スピングャップの圧力およびキャリア濃度依存性の測定によって、両者に非常に多くの類似点があることを見出したので報告する。

2. 高圧 NQR 装置

Fig.2 に高圧 NQR 装置の全体図を示す。温度によって発生圧力が変わってしまわないように、定荷重

Fig.2. Cryostat for applying high pressure.

Fig. 3. Double corns and other parts around sample. Outer corn is used for ground line. Inner corn serves as high voltage line. Because the ground line does not touch to cylinder, high pressure container is a huge shield.

方式のピストンシリンダーを用いた。クライオスタットの試料空間は限られている (直径 300 mm) ため、高周波や温度計のリード線を導入することも考えてシリンダーのバックアップリングの外径は 210 mm とした。ピストンの直径は 1/2 インチであるので、6 mmφ のコイルを用いた。可能な限りコンデンサを近づけるために高圧容器の横にシールドボックスを配置し、チューンおよびマッチングのためのトリマコンデンサを各 1 個取り付け付けた。ノイズ低減のために、高周波導入用の同軸ケーブルを SUS 管に収めその外側をもう一度 SUS 管で覆ってシールドした。シールドボックスから圧力容器までは SUS のフレキシブルチューブによって同軸ケーブルをシールドし、サンプル用プラグの真下までは SUS で覆った。圧力を封止するコーンは同心軸上のダブルコーンとして (Fig.3 参照) コイル直前までのすべてのラインをシールドした。圧力較正は Pb の超伝導転移温度の圧力変化を用いた。

3. 実験方法

すべての NQR 測定はコヒーレントタイプの NMR スペクトロメータを用いたスピンエコー法で行った。信号はデジタルメモリで積算し、エコーの全値幅の約 2 倍を積分した。四重極周波数 (Quadrupole frequency) ν_Q は周波数を離散的に変化させ、その度にプローブのチューニングを行って各周波数でのエコー強度を積算してプロットすることにより得られた NQR スペクトルより求めた。このときマッ

グ用のキャパシタンスを調整していつも同じ Q 値になるようにした。プリアンプにはワイドバンドタイプを使用した。スピン格子緩和率 $^{63}(T_1)^{-1}$ の測定は comb パルスと Hahn パルス系列との間隔 t を離散的に変化させながら行った。その際 comb パルスの長さを π とする inversion recovery により精度の向上を図った。回復曲線は 2 桁〜3 桁回復するまで測定し、1 オーダー内の測定点数は 10 点程度とした。繰り返し時間は予備実験で求めた T_1 の 10 倍以上を確保した。積算回数は温度によって異なるが、100 から 10000 回程度とした。スピンスピン緩和率 $^{63}(T_2)^{-1}$ は $\pi/2$ と π パルスとの間隔 τ を離散的に変化させながら行った。スピンスピン緩和率の測定で注意しなければならないのは、スペクトルの全幅を励起しなければ真の値が得られないことであるので、まず RF パルスのパワー依存性(H_1 依存性)を測定して、一定値に達した H_1 で測定を行った。得られた減衰曲線をローレンティアン(T_{2L}) + ガウシアン(T_{2G}) で解析した。

4. 実験結果と考察

(1) 核四重極共鳴周波数 ν_Q

核磁気共鳴実験の前に、圧力中での T_c の測定をした結果を Fig.4 に示す。超伝導転移によって反磁性が生じるために共振回路中のインダクタンスが変化するので、共鳴周波数の温度変化を追跡することによって T_c が求められる。 T_c の圧力変化率は約 4.6 K/GPa であった。

Fig.4. T -dependence of the matching frequency of NQR probe under several pressures in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.

チェーンサイトおよびプレーンサイトの核四重極共鳴スペクトルを 100 K で測定した結果を Fig.5 に示す。Cu には ^{63}Cu と ^{65}Cu の 2 つの安定同位体が 7:3

Fig.5. Frequency spectra under several pressures in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. (a) Cu(1) chain site, (b) Cu(2) planar site.

Fig.6. Pressure dependence of ν_Q at the chain (a) and planar (b) sites. The notation of Ca represents the case of carrier doping to compare with pressure effect by T_c .

の割合で存在するので、この自然存在比に応じた強度比が得られている。チェーンサイトのスペクトルの中心周波数 $\nu_Q(\text{Cu1})$ は圧力の増加と共に急激に減少し、プレーンサイトの $\nu_Q(\text{Cu2})$ はわずかな増加を

示した。Y1248 では Ca 置換によるキャリアドーピングでも T_c が上昇する。圧力効果とキャリアドーピングを比較するために、 T_c という観測値でまとめてプロットしたのが Fig.6 である。これによるとチェーンサイトの変化は全く異なるのに、プレーンサイトでの増加率は T_c でスケールしているように見える。そのため圧力を印加することでチェーンサイトからプレーンサイトへのチャージトランスファーが生じ、その結果としてプレーンのキャリア濃度が増加して T_c が上昇したと考えるのが妥当であると思われる [6]。他の可能性としては、完全なイオン結晶であると考えた場合に清水 [7] が計算したように、圧力による格子の変化によってチャージの配置が変わってしまったという考え方がある。どちらがふさわしいか判断するためには中性子回折によりすべての原子の変位が把握されていなければならない。低い圧力の場合には中性子のデータが存在する [8] が、Ca 置換の場合の中性子回折は存在しないので定量的な議論はできないが、計算によりそれぞれの場合の原子の動きをシミュレーションした論文 [9] があり、その結果によればキャリアドーピングと圧力の 2 つの場合のプレーン周りの酸素の動きは一致しており、チェーンサイトの周囲では逆になっている。この計算結果を信じればイオンモデルを完全に捨てるわけにはいかないとも考えられる。

(2) スピン格子緩和率 $^{63}(T_1T)^{-1}$

Fig.7 に示したのは圧力が 1 GPa において Cu(2) プレーンサイトの回復曲線を 2 桁落ち以上まで測定した結果である [10]。ここで見られるように回復曲線は単一の exponential でフィットできることがわかる。同様の測定によって得られたスピン格子緩和率の温度依存性をプロットした結果を Fig.8 に示す。

Fig.7. An example of recovery curves under 1 GPa at 150 K and 160 K in YBa₂Cu₄O₈.

Fig.8. T -dependence of spin-lattice relaxation rate $^{63}(T_1T)^{-1}$ under pressure at Cu(2) planar site. Inset is expanded plot around pseudo spin gap temperature.

Fig.9. T -dependence of spin-lattice relaxation rate $^{63}(T_1T)^{-1}$ in (Y,Ca)(Ba,L a)₂Cu₄O₈ at Cu(2) site. The pseudo spin gap temperature decreased with increasing carrier number.

常圧で 160 K であった擬スピンギャップ温度が圧力の印加によって 1 GPa あたり 10 K 低下していることが分かった。高圧の場合と比較するために、元素置換によるキャリア濃度依存性のスピン格子緩和率のデータを Fig.9 に示す。La³⁺は Ba サイトに入ってホールキャリア濃度を低下させ、逆に Ca²⁺は Y サイトに入ってホールドープとなる。キャリア濃度の増加に伴って擬スピンギャップ温度が低下し、圧力増加の場合と同様の振る舞いである。La 置換の場合のみ擬スピンギャップ以上の絶対値が増加して

いるが、La は Ba のみならず Y サイトにも置換されていると思われるので、試料の不均一性に起因する可能性がある。

Fig.8 および Fig.9 のスピン格子緩和率 $^{63}(T_1T)^{-1}$ の温度依存性から求めた擬スピンギャップ温度のホー

Fig.10. Change of pseudo spin gap temperature T^{SG} and transition temperature T_c by carrier concentration (a) and applying pressure (b).

ル濃度および圧力依存性をそれぞれの場合の T_c とともにプロットした結果を Fig.10 に示す。以前の報告 [11]では圧力依存性がないとされており、この結果と矛盾している。これはクランプ方式よりサンプル空間の広い定荷重方式を採用したことによりサンプル量に比例して S/N が向上したためデータの精度が増し細かい違いが判明したためと思われる。また Ref.[11]よりも高い 2 GPa まで測定したことで違いがさらにはっきりしたとも考えられる。

このようにキャリア濃度および圧力依存性のいずれの場合にも T_c の増加に伴って T^{SG} が減少するという一致を見た。Fig.6 に示したプレーンサイトの $v_Q(\text{Cu}2)$ の変化も一致していることから、キャリアドーピングと圧力変化は同じ物理現象を引き起こすと考えてもさしつかえないように思える。

(3) スピンスピン緩和率 T_{2G}^{-1}

Fig.11 に示したのは 1 GPa において Cu(2)プレーンサイトの減衰曲線を 2 桁落ち以上まで測定した結

Fig.11. An example of decay curve under pressure at Cu(2) planar site in YBa₂Cu₄O₈.

Fig.12. T -dependence of spin-spin relaxation rate $^{63}T_{2G}^{-1}$ under pressure and Ca 7.5% substituted sample.

果である。減衰をローレンティアン(T_{2L})+ガウシアン(T_{2G})でフィットすると、 T_{2L} は T_1 プロセスから予想される T_{Redfield} に一致した。したがって、本質的なスピンスピン緩和率は T_{2G} であると言える。このようにして求めた圧力下および Ca7.5%置換でのスピンスピン緩和率 T_{2G}^{-1} [11]の温度依存性を Fig.12 に示す。Fig.8 ではスピンギャップの開き始めによって $(T_1T)^{-1}$ に劇的な変化が見られたが、 T_{2G}^{-1} ではこの温度で異常は見られず、スピンギャップは有限の低エネルギー $\omega = (\pi, \pi)$ 付近に存在し、 $\omega = (0, 0)$ には存在しない異常、すなわち擬ギャップであることが高圧中でも成り立つことを裏付けている。問題となるのは絶対値で、常圧よりもわずかに増加している。

もし圧力によるチャージトランスファーがチェーンサイトからプレーンサイトへ生じたと考えれば、遍歴性の増加とスピン相関の低下によってどちらの絶対値も減少するはずであるが、実験結果は逆になっている。これは、圧力による格子間隔の減少によってフォームファクターが増加したためと考えられる。しかしながら、高压中の精密なナイトシフトのデータがないため定量的には分からない。

T_1 と T_{2G} のスケーリングを試みた結果 (Fig.13), $(T_1T)/T_{2G}^2$ ではなく $(T_1T)/T_{2G}$ が高温側でリニアとなった。 $(T_1T)/T_{2G}$ が一定になり始める温度を T^{SG} とするとこれは $(T_1T)^{-1}$ の極大値から求めた値とほぼ一致していることが判る。常圧における $(T_1T)/T_{2G}$ は 550 K まで一定であることが報告されており [12], この温度領域は Sokol ら [13] の主張する quantum critical region であると結論されている。高压高温の実験は現在のところ困難であるので圧力下でどこまで $(T_1T)/T_{2G}$ が一定を保つかわからないが, T^{SG} が減少していることから考えると, quantum critical region と overdamped region のクロスオーバー温度は低下しているものと予想される。

Fig.13. Scaling results between (T_1T) and T_{2G} under high pressure.

5. まとめ

不足ドーピング領域の銅酸化物高温超伝導体である $YBa_2Cu_4O_8$ において高压下での NQR を行い, キャリアドーピングとの比較を行った。まず周波数スペクトルから求めた ν_Q の変化より, 圧力の印加に伴ってチェーンサイトからプレーンサイトへとチャージが移動したと考えることが妥当と思われる。したがって, 超伝導転移温度 T_c が上昇したのは $Cu(2)$ プレーン

サイトにキャリアがドーピングされたことによる。つまり圧力効果は置換効果と比べて試料の均一性を変えずに理想的なキャリア濃度依存性を測定できる手段であると考えられる。次にスピンドYNAMIKS の測定では, 擬スピンギャップ温度 T^{SG} が圧力が増加するに伴って低下し, これもキャリアドーピングの場合とよい一致を示した。Fig.1(b)に示したように, 圧力効果のみで系を過剰ドーピング領域まで持っていける可能性があるため, 今後さらに高い圧力での NQR を行う必要があるだろう。

謝 辞

本研究においてデータの解析ならびに物理的な議論において伊藤豊博士のご尽力を賜ったことを深く感謝したい。また本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託を受けて実施した。

参考文献

- [1] H. Yasuoka, T. Imai, T. Shimizu: in *Strong Correlation and Superconductivity*, (Springer Berlin, 1989), p. 254.
- [2] Y. Itoh, T. Machi, S. Adachi, A. Fukuoka, K. Tanabe, H. Yasuoka: JPSJ **67**, 312 (1998).
- [3] T. Machi, I. Tomeno, K. Tai, N. Koshizuka, H. Yasuoka: Physica C **226**, 227 (1994).
- [4] J.J. Scholtz, E.N.v. Eenige, R.J. Wijngaarden, R. Griessen: Phys. Rev. B **45**, 3077 (1992).
- [5] N. Mori, H. Takahashi, C. Murayama: LT-19 satellite Proceedings (1990).
- [6] K. Hanzawa F. Komatsu, K. Yoshida: JPSJ **59**, 3345 (1990).
- [7] T. Shimizu: JPSJ **62**, 779 (1993).
- [8] Y. Yamada, J.D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, Y. Kodama, T. Matsumoto, F. Izumi: Physica C **173**, 185 (1991).
- [9] X. Zhang: Physica C **222**, 227 (1994). also X. Zhang, C.R.A. Catlow: Physica C **193**, 221(1992).
- [10] T. Machi, M. Kosuge, N. Koshizuka, H. Yasuoka: Advances in Superconductivity **8**, 123 (1996).
- [11] G.-Q. Zheng, T. Mito, Y. Kitaoka, K. Asayama, Y. Kodama: Physica C **243**, 337 (1995).
- [12] N.J. Curro, T. Imai, C.P. Slichter, B. Dabrowski: Phys. Rev. B **56**, 877 (1997).
- [13] A. Sokol, D. Pines: Phys. Rev. Lett. **71**, 2813 (1993).

[2003 年 9 月 22 日受理]