

ペロフスカイト型バナジウム酸化物における 異常な Transferred Hyperfine Interaction

東京大学物性研究所[†] 菊地 淳

1. 緒言

銅酸化物高温超伝導体の発見を契機として強相関電子系に対する関心が再び高まっている。銅酸化物が共通に持つペロフスカイト構造を基調とした二次元平面 (CuO_2 面) が高温超伝導に本質的と考えられており、構造上の類似性を持つペロフスカイト型の遷移金属酸化物が重点的に研究されている。最近ではチタンやバナジウムの酸化物など Mott-Hubbard 型に分類される物質に関する研究も数多くみられる。

核磁気共鳴法 (NMR法) は物質中の構成原子サイトにおける電子系の情報を選択的に抽出することができる極めて強力な実験手段である。原子核は超微細相互作用と呼ばれる相互作用によって電子系と結合しており、NMR法ではこれを通じて電子系の情報を得る。超微細相互作用の大きさは温度に換算して数 mK 以下と非常に小さいため、電子系にほとんど影響を与えることなくその状態をプローブできる。NMR法の適用範囲は多岐にわたり、有機化合物から磁性体、超伝導体に至るまで、あらゆる分野で利用されている。銅酸化物においても NMRを用いた詳しい研究がなされ、 CuO_2 平面上の Cu^{2+} イオンが担う量子スピン ($S = 1/2$) の反強磁性揺らぎの重要性が認識されている。¹⁾ また、超微細相互作用それ自体に関しても既存の物質ではみられなかった様々な異常な振る舞いが報告されている。これらの異常は超伝導を示す組成に限ったことではなく、母相の反強磁性絶縁相で既に存在しており、現在のところ CuO_2 平面に固有の振る舞いと考えられている。しかしながら、銅以外のペロフスカイト型遷移金属酸化物に関して言えば、超微細相互作用そのものに注目した研究例はほとんどなく、銅酸化物で観測された異常がそれらに固有なものであるか否かについてはなお検討を要する問題であると思われる。この小文では非銅系の 3d 遷移金属酸化物のうち、ペロフスカイト型のバナジウム酸化物における超微細相互作用に関する研究について紹介する。

2. 3d 遷移金属化合物における超微細相互作用

2. 1 d -イオン模型

各論にはいる前に、超微細相互作用に関する一般的な事柄と、3d 遷移金属化合物における現在までの研究の流れについて概観する。

[†]現在：(財) 国際超伝導産業技術センター 超伝導工学研究所

サイト j にある核スピン I_j に作用する超微細相互作用のうち磁気的なものは一般に次のハミルトニアンで表される。

$$H = \sum_k I_j \cdot \tilde{A}_{jk} \cdot S_k \quad (1)$$

S_k はサイト k にある電子スピン、 \tilde{A}_{jk} はサイト j, k 間の超微細相互作用のテンソルである。 \tilde{A}_{jk} のうち $j = k$ のものはサイト直上（オンサイト）の電子スピンとの相互作用である。 $3d$ 遷移金属イオンでは通常 $-100 \text{ kOe}/\mu_B$ 程度の負の値（超微細磁場が d 電子スピンと逆向きということ）をとることが知られている。 $j \neq k$ のものは隣接サイトにある電子スピンとの相互作用で、移送超微細相互作用（transferred hyperfine interaction, 以下 THI と略記）と呼ばれる。THI はオンサイトの寄与のみに比して小さく、通常その 1 割程度である。したがって、磁性イオンサイトでは前者が、オンサイトに電子スピンの存在しない非磁性イオンサイトでは後者の寄与が支配的である。

酸化物やフッ化物などイオン性の強い物質中での磁性イオンサイトの超微細相互作用を論じる場合には、通常一イオン模型が用いられる。²⁾ これは THI を無視し、オンサイトの寄与のみを考慮することに相当する。一イオン模型では、スピン・ハミルトニアンを用い、結晶場中でのエネルギー準位と波動関数から超微細相互作用のテンソルを計算する。詳細は文献に譲るが、磁性イオンサイトの超微細相互作用は次の 3 つの部分に分けることができる。（1） d 電子スピンによる内核 s 電子の分極磁場（core-polarization field）：内核 s 電子スピンと対称 d 電子スピンとの交換相互作用により、原子核位置における s 電子スピン密度に不均衡が生じる。このため、Fermi 接触相互作用が 0 でなくなり、超微細相互作用に等方的な寄与を与える。（2）軌道超微細磁場（orbital hyperfine field）： $3d$ 遷移金属イオンでは通常結晶場によって軌道磁気モーメントは消失しているが、スピン・軌道相互作用により励起状態の波動関数が基底状態に混じり、有限の軌道磁気モーメントを生じる。励起状態の混じり方は電子スピンの向きと基底状態の波動関数の対称性に依存するため、一般に異方的である。（3）スピン双極子磁場（spin dipolar field）：対称 d 電子スピンと核スピンとの磁気双極子相互作用で、 d 軌道のスピン密度分布に応じた異方性を持つ。一イオン模型に基づく計算と常磁性塩中の磁性イオンの超微細相互作用の測定との比較は数多くの物質についてなされ、異方性を含め一イオン模型はかなりの程度で実験結果を説明できることが示された。特に（1）についてはイオンの種類や周囲の環境にあまり依存しないかなり atomic な効果であることが分かり、「 d 電子スピン $1 \mu_B$ あたりおよそ -100 kOe の内部磁場」というのが一つの目安となっている。³⁾ また、（2）、（3）に関しては、波動関数の異方性の大きい d_{xy} 軌道に対称スピンの存在する場合や、スピン・軌道相互作用の大きい重い遷移金属イオンではかなりの寄与があるが、対称スピンの存在する軽い遷移金属イオンではこれらは比較的小さく、（1）の寄与が支配的であることが知られている。

2. 2 Transferred Hyperfine Interaction の必要性

3d遷移金属イオンの超微細相互作用が一イオン模型によりかなり再現できることが分かってくると、次はこれを利用して、反強磁性体の staggered 磁化（部分格子磁化）をNMRの共鳴周波数（内部磁場）から求める試みがなされた。反強磁性スピン波理論との比較に特に興味を持たれ、飽和磁化の大きさや部分格子磁化の温度依存性に関する定量的な検討が行なわれた。⁴⁾

表1 種々の反強磁性体における飽和磁化

	$\langle S \rangle / S$	
	スピン波理論	実験
MnF ₂	97.6 %	99.6 %
KMnF ₃	97.9	98.4
CsMnF ₃	95.6	97.0
MnO	97.0	102.4
α -MnS	96.8	103.3

磁性体の秩序状態においては磁気モーメントの秩序化に伴い、外部磁場を印加しなくてもNMRが観測できるようになる。簡単のために \tilde{A} の異方性を無視すれば、サイト j における超微細相互作用のハミルトニアンは、一イオン模型では

$$H = AI_j \cdot S_j \tag{2}$$

のように書ける。右辺を $-\gamma \hbar I_j H_{int}$ とおけば、秩序相における内部磁場 $\langle H_{int} \rangle$ は、

$$\langle H_{int} \rangle = -\frac{A}{\gamma \hbar} \langle S_j \rangle \tag{3}$$

となるから、 A に適当な常磁性塩の値を用いれば、 $\langle H_{int} \rangle$ から $\langle S \rangle$ を求められる。

表1に種々の反強磁性体における飽和磁化を内部磁場から求めた結果と、反強磁性スピン波理論による理論値とを示す。内部磁場より見積もったものはいずれも理論値よりも spin の縮みを少なく評価している。中には $\langle S \rangle$ が S を超えてしまっているものもあり、明らかに不合理である。OwenとTayler、⁵⁾ Huangら⁶⁾ は、隣接する磁性イオンからのTHIのため、実際の超微細相互作用定数が常磁性塩のものとは異なっている可能性を指摘した。

これを簡単な模型で考察してみよう。図1のような仮想的1次元格子を考える。超微細相互作用のハミルトニアンとしては、簡単のため異方性を無視し、最隣接サイトからのTHIを考慮した次式を仮定する。

$$H = AI_j \cdot S_j + B \sum_{k \neq j} I_j \cdot S_k \tag{4}$$



図1 1次元格子における transferred hyperfine interaction の模式図
(a) 反強磁性状態, (b) 常磁性状態

第一項が通常の一イオンの寄与、第二項がTHIによる寄与である。 A 、 B はそれぞれの寄与に対する超微細相互作用定数である。さて、反強磁性状態では図1 (a) のように隣接する電子スピンの向きが互いに反平行になっている。そのため、超微細相互作用定数は隣接サイトからのTHIの寄与を含めて $A - 2B$ となる。[†]したがって $B \neq 0$ のときには反強磁性状態の超微細相互作用定数と常磁性状態において求められたものとは互いに異なることが分かる。また同様の考察から、常磁性状態では超微細相互作用定数は $A + 2B$ で与えられることが分かる (図1 (b))。

常磁性塩中の非磁性イオンサイトの超微細相互作用の解析などから B の値が見積もられ、これを用いて飽和磁化の値が求められた。THIを考慮しないときに比べ、より理論値に近い値が得られている。⁷⁾

2. 3 銅酸化物超伝導体における超微細相互作用の異常

磁性イオンにおいてもTHIによる補正は確かに必要であるが、多くの理論的・実験的研究から、THIはオンサイトの寄与のせいぜい1割程度であり、余程細かい定量的議論でないかぎり一イオン模型でも本質的には差しつかえはないであろうと考えられていた。しかしながら、銅酸化物高温超伝導体ではこうした超微細相互作用に関する「常識」がことごとく覆された。

Takigawaらは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中の銅核のナイトシフトの測定から、銅核に対する超微細相互作用の等方的部分が大きな正の値 ($+112 \text{ kOe}/\mu_B$) をとることを見いだした。⁸⁾ 2. 1でも述べたように、等方的寄与は交換分極による $-100 \text{ kOe}/\mu_B$ 程度の負の値というのが $3d$ 遷移金属イオンでの常識であったから、これは極めて異常な結果であった。核磁気緩和率 $1/T_1$ の異方性が Cu^{2+} イオンに対する一イオン模型では説明できないという事情からも詳しい理論的検討がなされ、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ では Cu^{2+} イオン上のスピンによるオンサイトの寄与に加え、 $\text{Cu}3d(x^2-y^2) - \text{O}2p\sigma - \text{Cu}4s$ の共有結合による隣接銅サイト間のTHIの寄与が重要であることがMilaとRiceによって示され

[†] $\langle S_i \rangle = -\langle S_j \rangle$ であるから、最隣接原子数を z とすると (4) 式は $H = (A - zB)I_j \cdot S_j$ と書ける。

た。彼らの解析によればTHIの寄与はおよそ $+200\text{kOe}/\mu_B$ にも達する。その後の研究でY123系の60 K 相や反強磁性絶縁相を含む他の銅酸化物超伝導体でも同様のTHIが存在することが分かった。また、 $\text{CuO}^{10)}$ や $\text{CuGeO}_3^{11)}$ などペロフスカイト構造を持たない銅酸化物ではTHIは比較的小さいことから、現在のところ大きなTHIは銅酸化物超伝導体に特有の性質と考えられている。

以下、ペロフスカイト型バナジウム酸化物 LaVO_3 、 SrVO_3 における ^{51}V 核のNMRの結果について順次みていくことにしよう。

3. ペロフスカイト型酸化物 LaVO_3 の ^{51}V 核NMR

LaVO_3 はネール温度 $T_N = 141\text{ K}$ の反強磁性半導体である。 T_N 以上では斜方晶に歪んだいわゆるオルソフェライト型構造を取る(図2)。V原子の形式価数は+3価で、 $3d^2$ の電子配置をとる。図2の構造ではV原子はすべて結晶学的に等価であるが、反強磁性転移とともに単斜晶に歪み、非等価なV原子サイトが2つ生じる。¹²⁾ 中性子散乱により0 Kにおける飽和磁化は各V-原子サイトあたり平均 $1.41 \pm 0.05 \mu_B$ と見積もられている。¹³⁾

3. 1 常磁性相¹⁴⁾

LaVO_3 の帯磁率は図3に示すように T_N にキックを持ち、それより高温ではキュリー・ワイス的に減少する。 ^{51}V 核のナイトシフトも図4のように帯磁率と同様の温度依存性を示している。

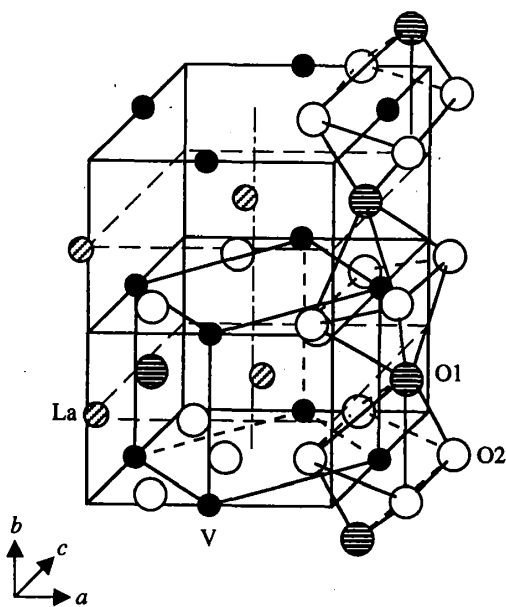


図2 LaVO_3 の結晶構造

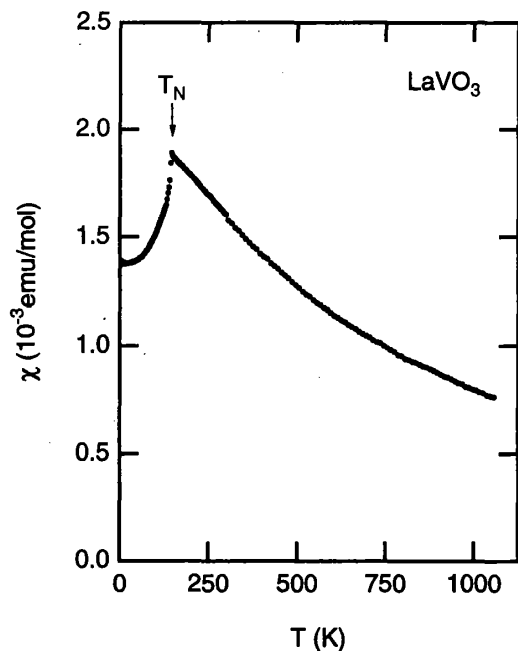


図3 LaVO_3 の帯磁率の温度依存性

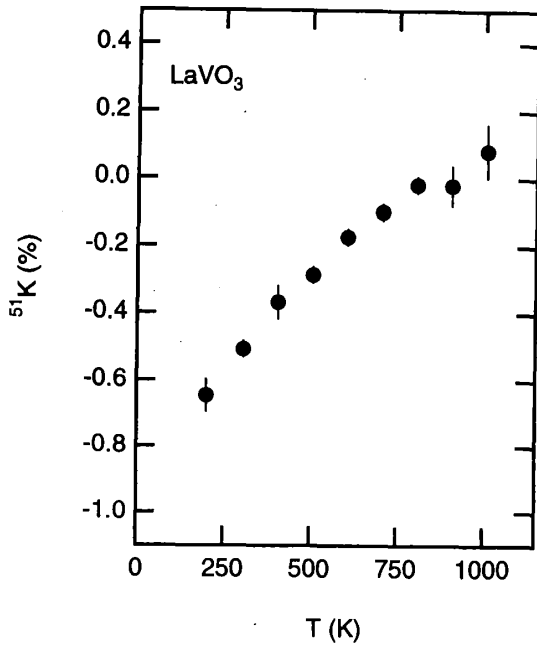


図4 LaVO₃中の⁵¹V核ナイトシフトの温度依存性

ナイトシフトの温度依存性が帯磁率と逆になっているのは、両者の比例係数に当たる超微細相互作用定数が負であるためである。

一般に、実験的に観測される帯磁率はスピン、軌道、内核反磁性の寄与 χ_{spin} 、 χ_{orb} 、 χ_{dia} とから成り、次のように書ける。

$$\chi(T) = \chi_{\text{spin}}(T) + \chi_{\text{orb}} + \chi_{\text{dia}} \quad (5)$$

このうち χ_{dia} は文献値などを用いて見積ることができるが、残りの部分をそれぞれの寄与に分離するのはそれほど容易ではない。しかしながら、ナイトシフトの温度依存性を利用した、いわゆる K - χ プロットの方法を用いれば、これらを実験的に分離することができる。¹⁵⁾ また、 K - χ プロットから、

件の超微細相互作用に対する情報が得られる。以下にその手続きを示す。

ナイトシフトも帯磁率と同様、

$$K(T) = K_{\text{spin}}(T) + K_{\text{orb}}$$

のように各成分の和の形に書ける。(6)式では反磁性シフトは小さいとして無視した。ナイトシフトの各成分はそれぞれ相当する帯磁率に比例し、

$$K_i = \frac{A_i}{N_A \mu_B} \chi_i \quad (i = \text{spin, orb}) \quad (7)$$

と書ける。ここで A_i ($i = \text{spin, orb}$)はそれぞれスピン、軌道に対する超微細相互作用定数、 N_A はアボガドロ数、 μ_B はボーア磁子である。

観測された帯磁率とナイトシフトを温度を内部パラメータとしてプロットすれば、図5のような K - χ プロットが得られる。温度依存性を持つのはスピンの寄与のみであるから、 K - χ プロットの傾きから、 d スピンの超微細相互作用定数 A_{spin} が決定できる。LaVO₃に対しては最小二乗フィットにより $A_{\text{spin}} = -42.3 \pm 1.1 \text{ kOe}/\mu_B$ という結果が得られた。軽い $3d$ 遷移金属イオンではcore polarizationの寄与が支配的であり、 A_{spin} は通常 -100 から $-150 \text{ kOe}/\mu_B$ 程度の値をとるが、得られ

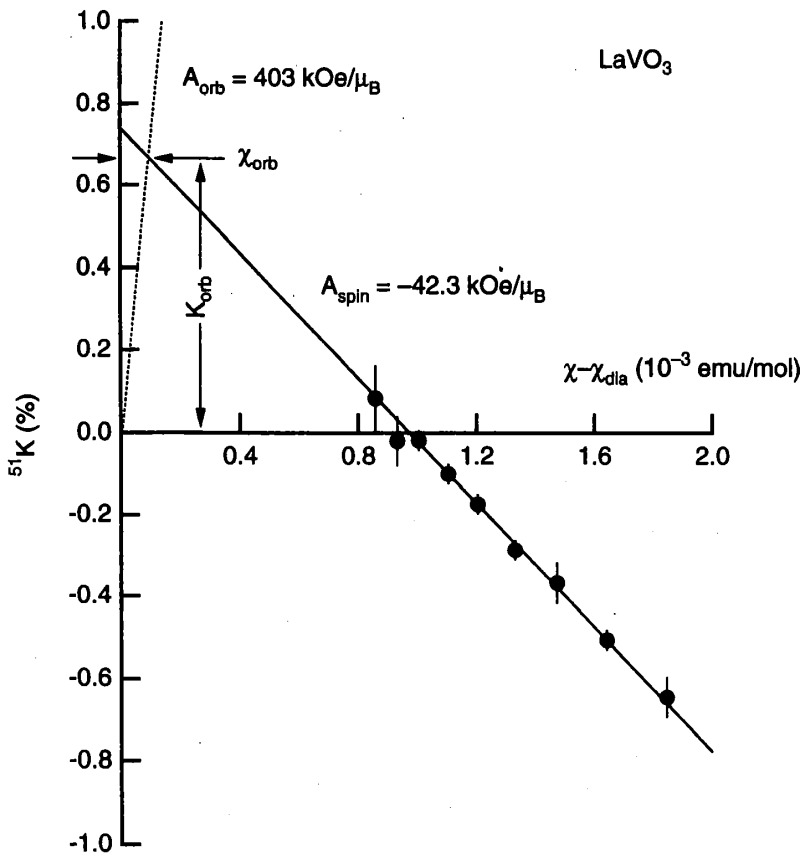


図5 LaVO₃中の⁵¹V核に対するK-χプロット

た値はその半分、あるいはそれ以下の大きさしかない。この点については後に詳しく議論する。次に、スピンと軌道の寄与を分離するために、原点から軌道部分の超微細相互作用定数 A_{orb} の傾きを持つ直線を引き、スピに対応する直線との交点を求める。この交点の座標が帯磁率、ナイトシフトの軌道部分を与える。 A_{orb} に V^{3+} 自由イオンに対する計算値 $A_{orb} = 403$ kOe/ μ_B を用いることにより、¹⁶⁾ χ_{orb} , K_{orb} をそれぞれ 9.2×10^{-5} emu/mol, 0.67%と決定した。

以上の解析によって χ_{orb} が得られたので、(5)式からスピン帯磁率を求めることができる。結果を図6に示す。破線は700 K以上のデータに対する最小二乗フィットの結果である。直線の傾きから得られる有効磁気モーメントは $2.78 \mu_B$ であり、 $g = 2$, $S = 1$ から期待される $2.83 \mu_B$ に非常に近い。このことから、十分高温でのスピン帯磁率は $S = 1$ の局在モーメントとして記述できると考えられる。またワイス温度 $\theta = -234$ Kから最隣接スピン間の交換相互作用定数 J/k_B は -29.3 Kと見積もられる。これに対し、より低温側の逆スピン帯磁率は、キュリー・ワイス則を表す直線(図中の破線)

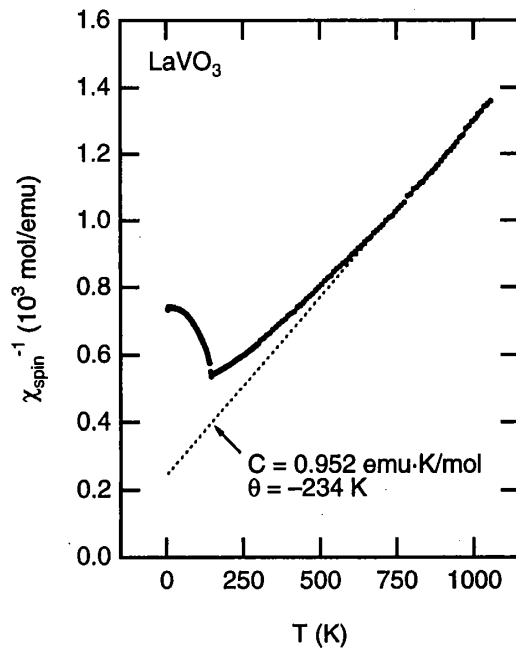


図6 LaVO₃のスピン帯磁率の逆数の温度依存性

からかなりずれている。ずれの程度は反強磁性短距離秩序を考慮したものよりもかなり大きく、その原因については現在のところ明らかではない。

3. 2 反強磁性相¹⁷⁾

反強磁性相においてはV原子磁気モーメントの秩序化に伴い、零磁場下において⁵¹V核の共鳴信号が観測される。図7に4.2 Kにおける⁵¹V核のスペクトルを示す。 T_N における構造転移を反映して、内部磁場の若干異なる2本の共鳴線が観測される。

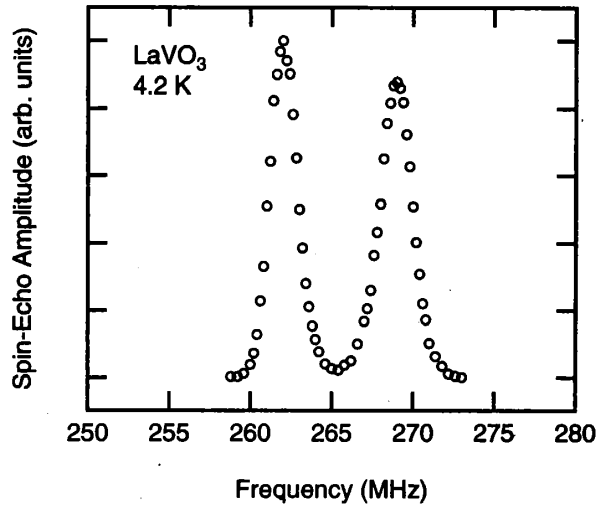


図7 LaVO₃の反強磁性相における⁵¹V核スペクトル

内部磁場の大きさが分かれば2. 2で述べたような方法で飽和磁化の大きさ $\langle S \rangle$ を見積ることができる。通常は一イオン模型に基づき常磁性状態の超微細相互作用定数が用いられるが、LaVO₃に対してこの方法を適用すると、次のように定量性のみならず物理的に不合理な結果が得られる。内部磁場の平均値 $H_{int} = \pm (237.2 \pm 3.2)$ kOeと常磁性状態における超微細相互作用定数 $A_{spin} = -42.3 \pm 1.1$ kOe/ μ_B を用いれば飽和磁化は $\langle S \rangle = H_{int} / A_{spin} = 5.8 \pm 0.2 \mu_B$ となるが、V³⁺イオンでは $\langle S \rangle$ は $2 \mu_B$ を超えることはありえず不合理である。これはLaVO₃の反強磁性相と常磁性相の超微細相互作用定数が互いに異なっているためと考えられる。そこでここでは、中性子散乱で得られた結果を用いて反強磁性相の超微細相互作用定数 A_{spin}^{AF} を逆に見積もってみる。 $A_{spin}^{AF} = H_{int} / \langle S \rangle$ の関係式から $A_{spin}^{AF} = \pm (168.2 \pm 8.2)$ kOe/ μ_B という値が得られ、 A_{spin}^{AF} は A_{spin} に比べ4倍も大きいことが分かる。 A_{spin}^{AF} の符号に関してはここで述べた実験だけでは決められないが、core polarizationによる負の寄与が支配的であると考えられる。以下の議論では A_{spin}^{AF} は負であると仮定する。

3. 3 LaVO₃における超微細相互作用の異常

この節ではLaVO₃に対して得られた実験結果のうち、超微細相互作用に的を絞って詳しくみていくことにする。LaVO₃の超微細相互作用の特徴として挙げられる点は、(1) 常磁性状態の超微細相互作用定数 A_{spin} が通常に比べかなり小さいこと、(2) 反強磁性状態の超微細相互作用定数 A_{spin}^{AF} が常磁性状態のものとは大きく異なること、の2点である。

(1) の原因としてまず考えられることは隣接配位子原子（この場合は酸素原子）との共有

結合性である。一般に、超微細相互作用定数の絶対値は共有結合性の増大とともに減少するが、 LaVO_3 の常磁性相ではどうであろうか。これに関しては局在モーメント系に対する核磁気緩和率の表式（いわゆる守谷の式）を用いて容易に確かめられる。守谷¹⁸⁾によれば、局在モーメント系の核磁気緩和率は磁気転移点よりも十分高温では温度依存性がなく、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \sqrt{2\pi} \left(\frac{A_{\text{spin}}}{\hbar} \right)^2 \frac{S(S+1)}{3\omega_{\text{ex}}} \quad (8)$$

のように書ける。 ω_{ex} は交換相互作用定数 J を用いて

$$\omega_{\text{ex}}^2 = \frac{8zJ^2S(S+1)}{3\hbar^2} \quad (9)$$

のように書ける。 z は最隣接原子数である。 K - χ プロットの解析によって A_{spin} , J などの値はすべて実験より求まっているので、(8)式の右辺を評価することができる。実験値を代入すれば、緩和率の理論値として $1/T_1 = 1/T_2 = 27.3 \text{ ms}^{-1}$ が得られる。これに対し横緩和率の測定値は $1/T_2 = 240 \text{ ms}^{-1}$ であり、¹⁹⁾理論値よりも1桁近く大きい。 A_{spin} の減少が共有結合性の増大に起因するならば、両者は一致しなければならないはずであるから、 T_N 以上でみられる超微細相互作用の異常は酸素原子との共有結合性のみには帰せるものではないことが分かる。

この解析はまた、 LaVO_3 の超微細相互作用が通常の一イオンの寄与のみでは理解できないことを示している。したがって、一イオンの寄与に加えて、隣接 V^{3+} イオン間のTHIをとり入れる必要があると考えられる。THIを考慮に入れれば、 A_{spin} の減少は core polarizationによる一イオンの負の寄与とTHIによる正の寄与とが打ち消し合った結果と解釈できる。また、 $A_{\text{spin}}^{\text{AF}}$ が A_{spin} よりも大きい負の値をとるといふこともこの考え方によって理解できる。2.2で述べたように、反強磁性状態におけるTHIは常磁性状態のときと符号を変える。この場合では T_N 以下でTHIは負になり $A_{\text{spin}}^{\text{AF}}$ の絶対値は大きくなる。これは実験結果と定性的に符合する。これらをより定量的に議論するため、超微細相互作用のハミルトニアンとして(4)式を仮定し A , B の値を以下のようにして見積もった。

B 項の存在によって、超微細相互作用に関する種々の表式が変更を受ける。まず、 K - χ プロットの傾きから得られる超微細相互作用定数は $z=6$ により

$$A_{\text{spin}} = A + 6B \quad (10)$$

となる。また、核磁気緩和率の表式が変更を受ける。詳しい導出は省略するが、 $B \neq 0$ のときの緩和率の表式は単純立方格子に対して、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \sqrt{2\pi} \left(\frac{A^2 + 6B^2}{\hbar^2} \right) \frac{S(S+1)}{3\omega_{\text{ex}}} \quad (11)$$

となる。^{19, 20)}ここで、

$$\omega_{\text{ex}} = \omega_{\text{ex}} \sqrt{1 - \frac{2(B/A)}{1 + 6(B/A)^2}} \quad (12)$$

である。(11)式は $B=0$ のとき(8)式に一致する。 A_{spin} , $1/T_2$, J/k_B の測定値を用いれば、 A , B の値として次の結果が得られる。

$$\begin{aligned} A &= -130.1 \text{ kOe}/\mu_B, \\ B &= +14.6 \text{ kOe}/\mu_B, \end{aligned} \quad (13)$$

得られた A の値は遷移金属イオンとしてはごく妥当な値である。また、常磁性共鳴によって得られた Al_2O_3 中の V^{3+} イオンに対する値 $A_{\text{spin}} = -133 \text{ kOe}/\mu_B$ にも非常に近い。²¹⁾この結果は、core polarizationが周囲の環境にそれほど影響を受けないatomicな効果であるためと解釈できる。これに対し B 項の寄与は非常に大きく、全体として A 項のおよそ3分の2にも達している。 $3d\epsilon$ 電子のみを持つ物質ではTHIは通常負でせいぜい数 kOe/μ_B 程度であり、²²⁾ LaVO_3 のTHIが符号・大きさともかなり異常であることが分かる。

上記の解析で得られた A , B の値は、以下に示すように反強磁性相の超微細相互作用定数 $A_{\text{spin}}^{\text{AF}}$ をかなり定量的に再現する。 LaVO_3 の反強磁性相では、磁気モーメントが ac 面内で反強磁性的、 b 軸方向に強磁性的に配列しているため、¹³⁾ $A_{\text{spin}}^{\text{AF}}$ は $A - 2B$ で与えられる。これに(13)式の結果を代入すれば、 $A_{\text{spin}}^{\text{AF}} = -159 \text{ kOe}/\mu_B$ となる。一方、内部磁場から求めた $A_{\text{spin}}^{\text{AF}}$ は $-168 \pm 8 \text{ kOe}/\mu_B$ であり、一致はかなりよい。 A , B を求める解析では反強磁性相のデータは全く使っておらず、また、 $A_{\text{spin}}^{\text{AF}}$ を見積る際にも他の自由度は全く存在しない。これらのことは、 LaVO_3 の T_N 上下での超微細相互作用定数の違いがTHIに起因していることを強く示唆している。以上の解析から、 LaVO_3 における超微細相互作用を理解するには、THIの効果を取り入れることが不可欠であると考えられる。

4. SrVO_3 における ^{51}V 核NMR

LaVO_3 でみられた超微細相互作用の異常は、 SrVO_3 においても同様に観測される。 SrVO_3 は立方ペロフスカイト型構造をとり、金属的伝導を示す。 V 原子は形式的には V^{4+} イオンとして存在し、 $3d^1$ の電子配置を持っている。

SrVO_3 の帯磁率を図8に示す。低温でキュリー・ワイス的な増大を示すが、ナイトシフトの

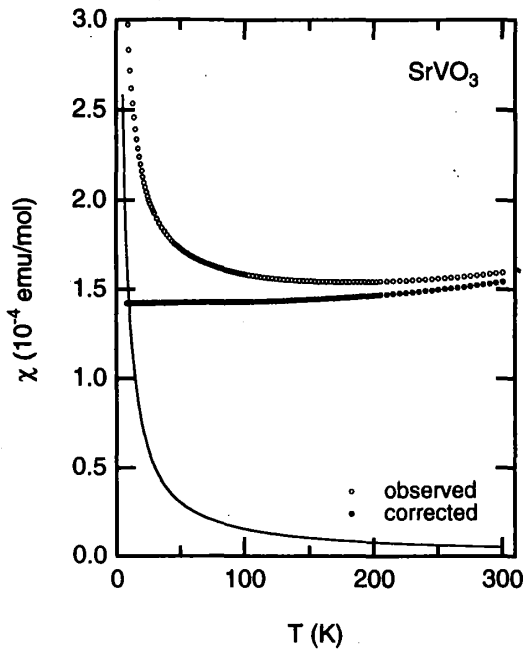


図8 SrVO₃の帯磁率の温度依存性

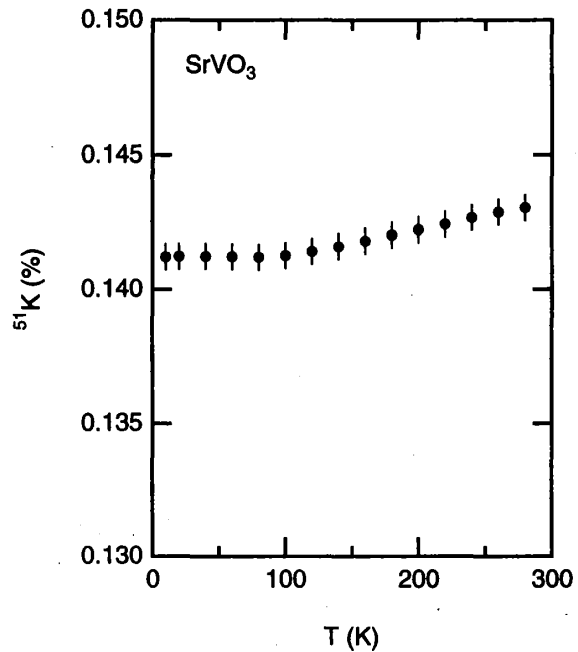


図9 SrVO₃中の⁵¹V核ナイトシフトの温度依存性

測定から、これは常磁性不純物スピンの寄与と考えられる。高温では温度とともにやや増加する傾向がみられる。⁵¹V核のナイトシフトは図9に示すように低温ではほぼ一定、高温側では帯磁率と同様、温度上昇と共に若干増加している。ナイトシフトの低温での振る舞いは、帯磁率の低温での増大が本質的でないことを示している。SrVO₃の帯磁率は低温ではほとんど温度依存性がなく、パウリ常磁性的であるといえる。高温でのわずかな増加の原因については現在のところ不明である。

さて、帯磁率、ナイトシフトともに高温で増加することは、超微細相互作用の符号が正であることを示している。今まで何度も述べてきたように、軽い3d遷移金属イオンサイトの超微細相互作用は通常-100 kOe/ μ_B 程度の負の値をとる。共有結合性が強いとしても絶対値が減少するだけであるから、符号が反転するなどということは一イオンの超微細相互作用を考えたかぎりありえない。したがって、SrVO₃においてもLaVO₃のときと同様、隣接V⁴⁺イオンからのTHIの寄与が重要と考えられる。

定量的な解析のため、帯磁率への不純物スピンの寄与をキュリー・ワイス型を仮定して差し引き、 $K\chi$ プロットを行なった。結果を図10に示す。直線の傾きから、超微細相互作用定数として $A_{spin} = 11.5 \pm 0.6$ kOe/ μ_B という値が得られた。また、 A_{orb} としてV⁴⁺イオンの $\langle r^{-3} \rangle$ の計算値から見積もった値 (319 kOe/ μ_B) を用いることにより、¹⁶⁾ 帯磁率、ナイトシフトへの軌道の寄与をそれぞれ 1.80×10^{-5} emu/mol, 0.102%と決定した。

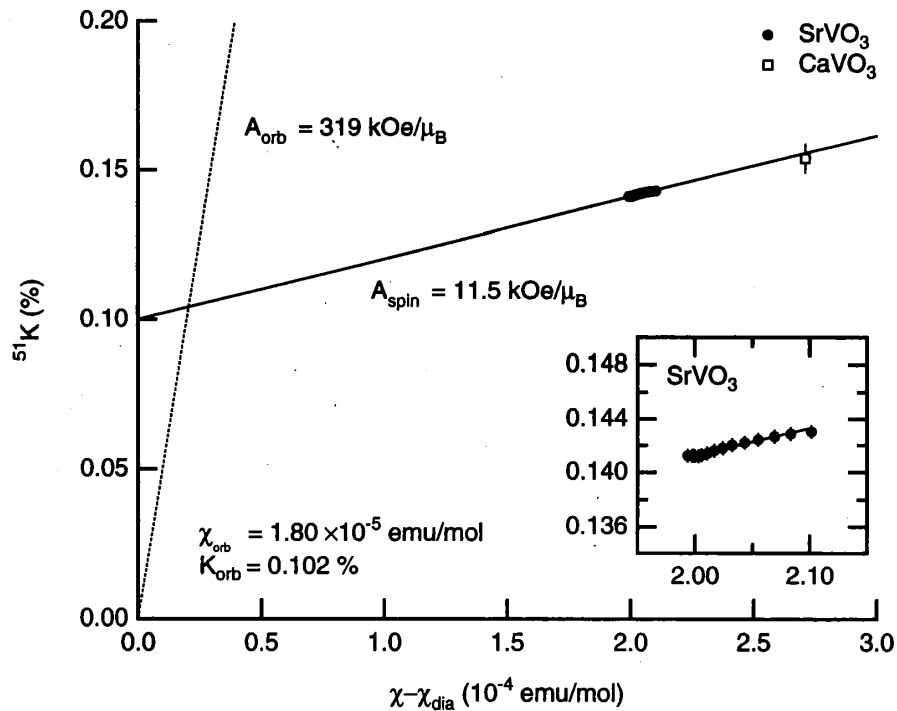


図10 SrVO₃, CaVO₃中の⁵¹V核に対するK-χプロット

SrVO₃の超微細相互作用定数が正で小さな値をとることは、LaVO₃と同様、通常の一イオンの負の寄与と、THIによる正の寄与が打ち消し合っているためと考えることができる。そこでSrVO₃においても、A項、B項の寄与をそれぞれ見積もりたいのであるが、SrVO₃では、(11)式にあたるような拘束条件がないので（緩和率の表式には超微細相互作用以外に電子相関の強さに依存する因子が入ってくる）、LaVO₃と同様な解析ができない。ここではAとしてSrVO₃と同じくV⁴⁺イオンを含むVO₂の値（ $A_{\text{spin}} = -85 \text{ kOe}/\mu_B$ ）²³⁾を用いてBを見積もることにする。VO₂においてB項の寄与がどの程度であるかは明らかではないが、VO₂の A_{spin} 自身が通常の一イオンの寄与としても妥当な値であることから、Bはそれほど大きくないと考えられる。(10)式に $A_{\text{spin}} = 11.5 \text{ kOe}/\mu_B$ と $A = -85 \text{ kOe}/\mu_B$ とを代入しBについて解けば、

$$B = 16 \text{ kOe}/\mu_B \quad (14)$$

となる。SrVO₃においても、LaVO₃と同程度のB項の寄与があることが分かる。

図10にはSrVO₃と同じく3d¹の電子配置を持ち金属的伝導を示すCaVO₃の実験データも示してある（構造はオルソフェライト型）。²⁴⁾ CaVO₃のデータがフィッティングなしにSrVO₃の

データに対する直線の延長上にのりということは、 A_{spin} , χ_{orb} , K_{orb} が両者でほぼ同じであることを示唆している。このことから、 CaVO_3 においてもやはりB項が存在していると考えられる。

5. 非ペロフスカイト型バナジウム酸化物における Transferred Hyperfine Interaction

— V_2O_3 における ^{51}V 核NMR—

今までの議論で、 AVO_3 型のペロフスカイト型バナジウム酸化物では、THIの寄与が重要であることが分かったが、ペロフスカイト構造を持たない物質ではどうであろうか。これらの物質においては超微細相互作用の異常は今まで特に問題になっておらず、B項の寄与はあったとしても小さいことが想像されるが、ここでは具体例として V_2O_3 をとりあげ、ペロフスカイト型の物質とのより定量的な比較を試みよう。

V_2O_3 は金属・絶縁体転移を示す物質として有名である。常磁性相ではコランダム構造をとり(図11)、金属的伝導を示すが、 $T_1 \sim 170\text{K}$ で構造相転移とともに反強磁性絶縁体に転移する。0 Kにおける飽和磁化は $1.2 \pm 0.1 \mu_B$ と $g=2, S=1$ から期待される $2 \mu_B$ に比べかなり小さい。²⁵⁾ 相転移や磁氣的・電氣的に関する議論は論文や解説が多数出されている²⁶⁾のでここでは触れず、NMR、特に超微細相互作用という観点から実験結果を眺めてみることにする。

常磁性金属相の ^{51}V 核NMRに関してはJonesによって $K-\chi$ プロットがなされており、 $A_{\text{spin}} = -140 \text{ kOe}/\mu_B$ という値が報告されている。²⁷⁾ これは一イオンの寄与としても妥当な数値と考えられる。我々の試料に対する同様の測定の結果では $A_{\text{spin}} = -134.8 \pm 2.4 \text{ kOe}/\mu_B$ という値が得られ、Jonesの結果とほぼ一致した。後の解析では我々の実験結果を用いることにする。反強磁性相ではYasuokaらによって零磁場下の ^{51}V 核NMRが観測され、 ^{51}V 核サイトの内部磁場の大きさが $185.9 \pm 0.1 \text{ kOe}$ と決定されている。²⁸⁾

さて、 V_2O_3 の常磁性金属相においては通常の意味での局在モーメントが存在しているわけではないので、²⁹⁾ 3. で述べたような緩和率を用いた解析ができない。したがって、 SrVO_3 のときのような困難が存在するわけだが、反強磁性状態での内部磁場と飽和磁化の値が分かっているので、反強磁性相での超微細相互作用定数 $A_{\text{spin}}^{\text{AF}}$ を求めることができる。常磁性相の結果と合わせれば独立な変数が二つ得られることになるので、A, Bの値が T_1 の上下で変化しないという仮定をおけば、A, Bを独立に決定できる。

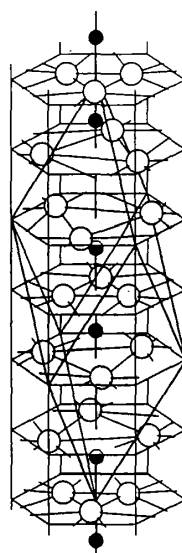


図11 コランダム構造

黒丸：陽イオン、 V^{3+}
白丸：陰イオン、 O^{2-}

$A_{\text{spin}}^{\text{AF}}$ については、 $H_{\text{int}} = \pm (185.9 \pm 0.1) \text{ kOe}$ と $\langle S \rangle = 1.2 \pm 0.1 \mu_B$ とから、 $A_{\text{spin}}^{\text{AF}} = \pm (155 \pm 14) \text{ kOe}/\mu_B$ となる。符号に関しては LaVO_3 と同様の理由によって負符号を採用することにする。次に、 A_{spin} 、 $A_{\text{spin}}^{\text{AF}}$ を A 、 B の関数として求める。 V_2O_3 の一つの V 原子に対する最近接 V 原子数は 4 であるから、常磁性相での超微細相互作用定数は $A_{\text{spin}} = A + 4B$ によって与えられる。また、反強磁性相では最近接 4 つのうち 2 つが平行、残り 2 つが反平行スピンを持つから²⁵⁾ THI はキャンセルして $A_{\text{spin}}^{\text{AF}} = A$ となる。これらを用いれば、

$$\begin{aligned} A &= -155 \pm 14 \text{ kOe}/\mu_B, \\ B &= 5 \pm 2 \text{ kOe}/\mu_B, \end{aligned} \quad (15)$$

となる。 B 項の寄与は全体として A 項の 1～2 割程度であることが分かる。 V_2O_3 における THI はペロフスカイト型の LaVO_3 、 SrVO_3 (あるいは CaVO_3) に比べてかなり小さいことが分かる。

6. 異常な THI の微視的原因

表 2 に今までの解析によって得られたバナジウム酸化物における A 、 B の値と、 B 項の総和 ($A_{\text{THI}} = \sum_m B$) を示す。比較のため、2. 3 で述べた銅酸化物 YBaCuO_6 、 YBaCuO_7 、 CuO に対する結果も示す。[†] 特徴的なことは、 A 項の寄与はいずれも $-100 \text{ kOe}/\mu_B$ 程度であり、ほぼイオンの値を保っていることである。これに対し THI の寄与は物質によって大きく異なるが、銅酸化物にもみられるように、ペロフスカイト型の物質で大きいことが分かる。ペロフスカイト構造の特徴は磁性イオン間が配位子イオンをはさんでほぼ直線状 (180°) に結合していることであり、これが THI を大きくしている要因の一つと考えられる。しかしながら、バナジウム酸化物と銅酸化物とでは磁性イオンの軌道の対称性が異なっており、THI の微視的原因を探るうえでは事情はそう簡単ではない。この節では、バナジウム酸化物における THI の微視的プロセスについて軌道の対称性をもとに検討するが、結論を先に述べてしまうと、 LaVO_3 や SrVO_3 で観測された異常な THI は既存理論では説明できない。以下、これを詳しくみていこう。

銅酸化物における大きな THI の原因は、 $\text{Cu} 3d(x^2-y^2)$ 軌道と $\text{O} 2p\sigma$ 軌道の強い混成によって生じた酸素イオン上の不対電子スピンの隣接する Cu^{2+} イオンの $4s$ 軌道を偏極させるためであった (図 1 2 (a))。ところが、バナジウム酸化物では $3d$ 電子が $\text{O} 2p\sigma$ 軌道と直交する $d\varepsilon$ 軌道に存在しているから (図 1 2 (b))、銅酸化物と同じプロセスでは THI を生じえない。 dy 電子を持たない物質で隣接する磁性イオンの s 軌道を偏極させるプロセスとしては、配位子の $p\sigma$ 軌道から空の dy 軌道への電荷移動による交換分極効果 (exchange polarization of ligand orbitals) が知られている

[†] 銅酸化物の A の値は core polarization の寄与のみを記してある。詳しくは文献 9) (10) を参照。

表2 種々のバナジウム酸化物, 銅酸化物における超微細相互作用定数

	LaVO ₃	SrVO ₃	V ₂ O ₃	YBCO ₆ ^{a)}	YBCO ₇ ^{b)}	CuO ^{a)}
A	-130.1	-85	-155	-121	-128.3	-121
B	14.6	16	5	33.8	46.6	0-10
A _{THI}	87.6	96	20	135	186.4	0-20

が、²²⁾以下に示すような理由から、LaVO₃やSrVO₃におけるTHIの微視的原因にはなりえない。

交換分極を生じるプロセスでは電荷の移動先の dy 軌道が空いているから、 $p\sigma$ 軌道の上向きスピン、下向きスピンともに移動させることができる(図13)。しかしながら、 de 軌道に存在する不対スピン(このスピンの向きを"上向き"とする)とのフント結合のため上向きスピンを移動したほうがエネルギー的に低く、 $p\sigma$ 軌道には全体として下向きスピンが残される。このスピンの混成により隣接する磁性イオンの s 軌道を偏極させるため、不対 d スピンと隣接サイトの s 軌道に誘起されたスピンは互いに逆向きになる。したがって、交換分極によって生じるTHIは負になり、実験結果を説明できない。また、交換分極によるTHIの大きさは通常の共有結合によるものの1/10程度であり、観測されたTHIの大きさを説明するにも不十分である。

上の議論では空いた dy 軌道を用いたTHIについて考えたが、LaVO₃においては、(1) V³⁺イオンの立方対称結晶場中での基底状態が純粋な de 状態ではない、¹⁶⁾(2) V原子サイトの対称性が立方対称よりも低い、という二つの理由のために基底状態に dy 状態が混じり、銅酸化物と同様のTHIを生じうる。しかしながら、こういった事情のないSrVO₃でも大きなTHIが観測されていることから、V³⁺イオンの特殊性に起因するこのプロセスの寄与は小さいと考えられる。

基底状態が de の対称性を持つイオンのTHIに関する理論は他にはなく、LaVO₃やSrVO₃におけるTHIの微視的原因については現在のところ不明である。しかし、これらの物質の超微細相互作用を理解するのに一イオンモデルで不十分であることは今までの解析によって明らかであろう。また、磁性イオンの空間的な配置にもTHIは依存しているようでもある。THIは磁性イオン、配位子イオンを含めた電荷移動過程と密接に関係しており、本質的に多体効果である。遷移金属酸化物の電子状態を理解するうえでも、電子相関をうまく取り込んだ理論の発展が待たれる。

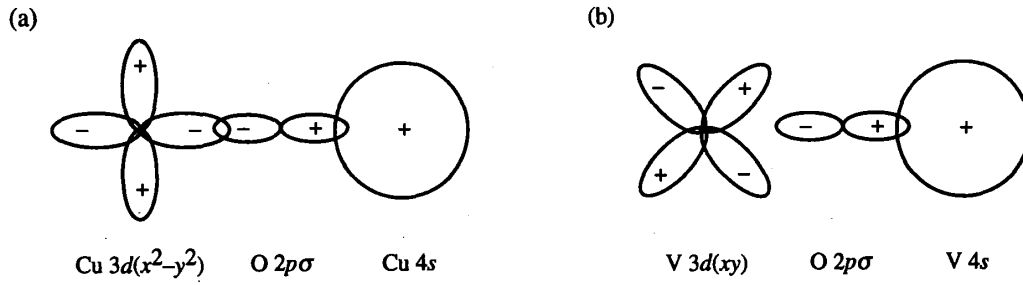


図 1 2 THI に関する軌道の模式図 (a) 銅酸化物, (b) バナジウム酸化物

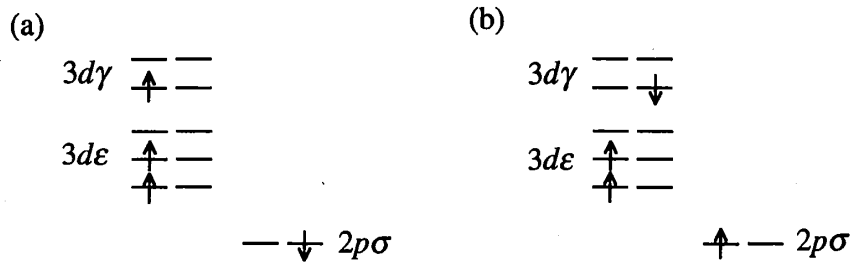


図 1 3 酸素 $2p\sigma$ 軌道の交換分極を生じる電荷移動過程の模式図

7. おわりに

ペロフスカイト型遷移金属酸化物の局所的な電子状態に関して、かなり偏った立場から眺めてきた。バナジウム酸化物における超微細相互作用の解析から、銅酸化物超伝導体に特徴的と考えられていた異常なTHIが、実はかなり一般的にみられ得るものであることが分かってきた。微視的プロセスの理解、波動関数の対称性との関連も含め、磁性イオンを変えたときのTHIの系統的变化なども今後の興味深い話題であると思われる。また、今回は紙面の都合で詳しく述べなかったが、チタンやバナジウムの酸化物にみられる反強磁性飽和磁化の著しい減少であるとか、常磁性スピン帯磁率の温度依存性といったことも未解決の問題であり、電子相関との関連からも詳しい検討が必要と思われる。

この研究は筆者の学位論文の一部であり、指導にあたって頂いた安岡弘志教授にこの場を借りて深く感謝いたします。また、共同研究者の上田 寛、小久保泰樹、大谷槻男の各氏にも感謝いたします。

参考文献

- 1) 銅酸化物超伝導体のNMRについての総合的な解説としては、C. H. Pennington and C. P. Slichter: *Physical Properties of High Temperature Superconductors II*, ed. D. M. Ginsberg (World Scientific, Singapore, 1989) p. 269. 日本語の解説として、滝川 仁: 固体物理**25** (1990) 723 .
- 2) A. Abragam and M. H. L. Pryce: Proc. Roy. Soc. A**205** (1951) 135.
- 3) A. J. Freeman and R. E. Watson: *Magnetism IIA*, eds. G. T. Rado and H. Suhl (Academic Press, New York, 1965) p. 168.
- 4) 反強磁性体におけるNMRについては、V. Jaccarino: *Magnetism IIA*, eds. G. T. Rado and H. Suhl (Academic Press, New York, 1965) p. 322 を参照.
- 5) J. Owen and D. R. Taylor: Phys. Rev. Lett. **16** (1966) 1164.
- 6) Nai Li Huang *et al.*: Phys. Rev. Lett. **17** (1966) 134.
- 7) J. Owen and D. R. Taylor: J. Appl. Phys. **39** (1968) 791.
- 8) M. Takigawa *et al.*: Phys. Rev. B**39** (1989) 300.
- 9) F. Mila and T. M. Rice: Physica C**157** (1989) 561.
- 10) T. Shimizu *et al.*: Bull. Mag. Res. **12** (1990) 39.
- 11) M. Itoh *et al.*: 掲載予定 (Phys. Rev. B) .
- 12) P. Bordet *et al.*: J. Solid State Chem. **106** (1993) 253.
- 13) H. Yoshizawa *et al.*: 私信.
- 14) J. Kikuchi *et al.*: 投稿中.
- 15) A. M. Clogston and V. Jaccarino: Phys. Rev. **121** (1961) 1357.
- 16) A. Abragam and B. Bleaney: *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Oxford University Press, Oxford, 1970).
- 17) J. Kikuchi *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 3577.
- 18) T. Moriya: Prog. Theor. Phys. **16** (1956) 641.
- 19) J. Kikuchi: 博士論文 (東京大学, 1995年) .
- 20) 二次元正方格子に対する同様の計算がGelfandとSingh (Phys. Rev. B**41** (1993) 14417) によってなされている。
- 21) G. M. Zverev and A. M. Prokhorov: Sov. Phys. JETP **11** (1960) 330.
- 22) E. Simánek and Z. Sroubek: *Electron Paramagnetic Resonance*, ed. S. Geschwind (Plenum Press, New York, 1972) p. 535.
- 23) K. Takanashi *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 3953.
- 24) Y. Uyeda *et al.*: ISSP Tech. Rep. Ser. A, No. 2915 (1994).
- 25) R. M. Moon: Phys. Rev. Lett. **25** (1970) 527.
- 26) 津田惟雄他著: 電気伝導性酸化物 (裳華房, 1993) .
- 27) E D. Jones: Phys. Rev. **137** (1965) A978.
- 28) H. Yasuoka *et al.*: Phys. Lett. **37A** (1971) 299.
- 29) H. Yasuoka *et al.*: J. Mag. Mag. Mat. **31-34** (1983) 347.