

## Sr<sub>14-x</sub>Ca<sub>x</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41+δ</sub>における高压下 NMR による研究

### — スピンギャップの圧力依存性と圧力誘起超伝導のメカニズム—

大阪大学大学院基礎工学研究科 水戸毅・北岡良雄

#### 1. はじめに

Dagotto ら、Rice らが梯子格子物質の基底状態に関して理論的な知見を与え、さらに偶数本の梯子格子では超伝導が起こりうることを予測してから8年が経った[1, 2]。また、上原らが二本足梯子構造を持つ Sr<sub>14-x</sub>Ca<sub>x</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41+δ</sub> が 3GPa 以上の圧力下において超伝導を示すことを初めて報告したのは1996年のことである[3]。その後、梯子格子物質の中でもとりわけ Sr<sub>14-x</sub>Ca<sub>x</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41+δ</sub> に関しては様々な観点から精力的な研究がなされてきた。

Sr<sub>14-x</sub>Ca<sub>x</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41+δ</sub> は、図1に示されているように二本足梯子層、一次元鎖層、そしてアルカリ土類層の3つの層が交互に積層しており、全体での Cu の形式価数は+2.25である。しかし、光

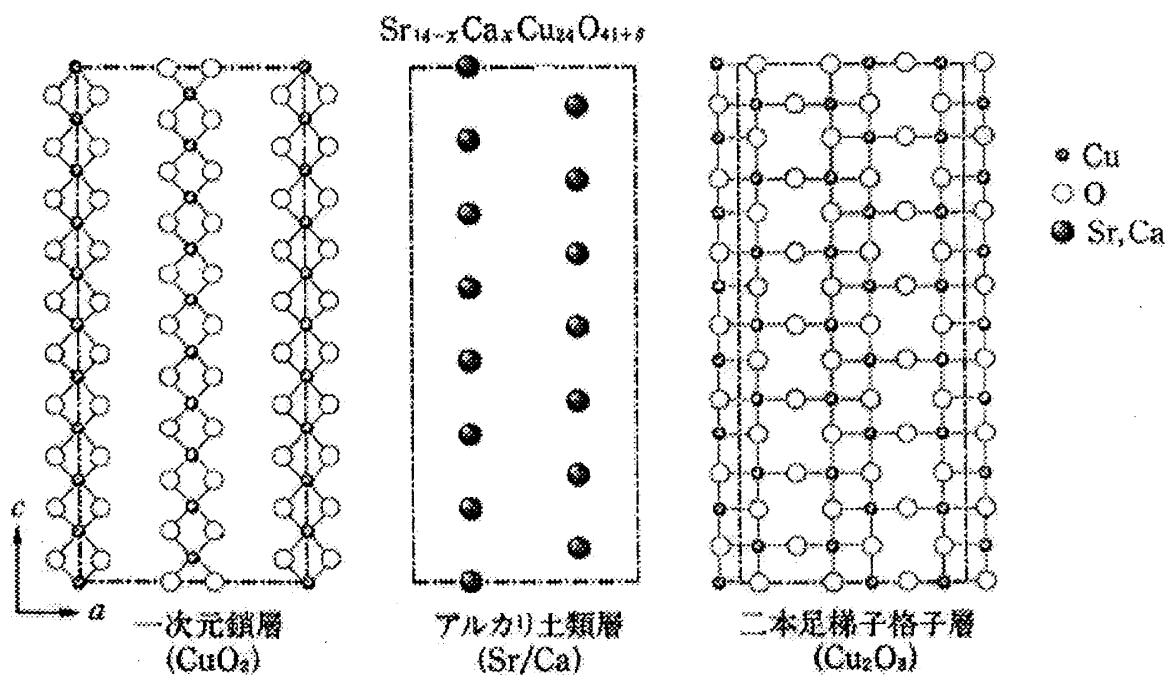


図1 Sr<sub>14-x</sub>Ca<sub>x</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41+δ</sub>の結晶構造。二本足梯子層、一次元鎖層、アルカリ土類層の3つの層がb軸方向に交互に積層する。[図は文献[4]より引用]

学伝導度[5]や結晶構造解析[6]、また NMR[7]の測定によると、 $x=0$  ではホールの殆どは一次元鎖に局在しており、 $x$  の増加と共に一次元鎖から梯子格子に有効的にホールがトランスファーされる。文献[5]、[7]による梯子格子中の Cu の平均価数はそれぞれ  $x=11$  に対して+2.22、 $x=11.5$  に対して+2.25 である。Sr に対する Ca 置換には、Ca のイオン半径が Sr よりも小さいことを主な原因とする、いわゆる化学的圧力効果としての働きがあると考えられる。偶数本の梯子格子に特有なスピングャップの Ca 濃度依存性に関しては、実験手段によって食い違いが見られる。ここでは最初に明確にスピングャップの Ca 濃度依存性について報告を行った NMR の結果について言及すると、真岸らは様々な Ca 濃度を持つ単結晶試料について NMR 測定を系統的に行い、 $x=0$  から Ca 置換量が増えるに従ってスピングャップの大きさは急激に減少していくが、高濃度領域に行くに従ってその減少は緩やかになることを報告した ([7], 図 2 参照)。文献[8]においても大まかな傾向において同様の報告がなされている。

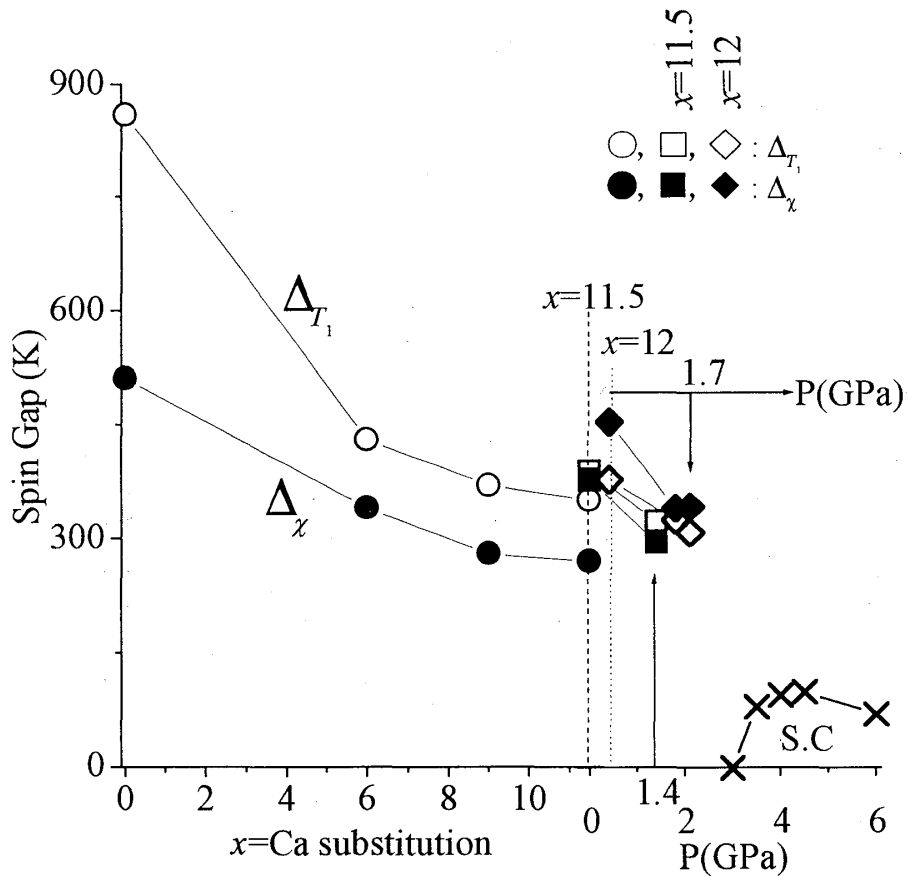


図 2  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$  系における、NMR から見積もられたスピングャップ  $\Delta_{T_1}$ 、 $\Delta_\chi$  の Ca 濃度([7])と圧力依存性。超伝導転移温度  $T_c$  は文献[3]から引用した。圧力軸のスケールは 1GPa~1.22Ca 置換([12])の関係を満たしている。

超伝導は Ca 濃度が高い領域（最近の文献[9]によると  $x \geq 10$ ）にさらに圧力をかけることによって観測される。このとき、Ca 置換によってホールが一次元鎖から梯子格子間へトランスファーされるのに対して、圧力が超伝導発現に対してどのような役割を果たしているのかを同定することは、この系における圧力誘起超伝導のメカニズムを探る上において大変重要な意味を持つ。本稿では  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$  について、高圧下における NMR の実験結果より、超伝導を実際に観測するには十分ではないが、室温で約 2.1GPa（低温では 1.7GPa）までのスピングャップの圧力依存性について報告し、次にこの系で生じる圧力誘起超伝導のメカニズムに関して、今回の NMR 測定から考察される一つのシナリオについて述べる。

## 2. 実験

試料は、東大工学部の内田研究室により提供された  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$  ( $x=11.5$  と  $12$ ) の単結晶試料を用いた。

高圧を発生させるには、典型的なピストン-シリンダー型の圧力セルを用いた。圧力セル中での NMR 測定には試料の大きさに制限があるため（今回の試料サイズは  $1 \times 2.5 \times 0.5 \text{mm}^3$ ）、通常の常圧下での実験に比べて信号強度は大幅に減少する。一方、一般に信号強度は磁場の二乗で強くなるため、測定に用いる外部磁場が高いほど実験精度は良くなる（測定は約 15 テスラの磁場中で行われた。）。強磁場下での実験には、セル本体には非磁性のベリリウム銅を、またピストンにはセラミックを用いた。セル中の高圧部分について簡単に言及すると、テフロン製のカプセルの中に試料と NMR 用コイル、また圧力をモニターするためのマンガン線とスズを入れ、これらを圧力媒体（フロリナート：FC70 と FC77 の混合液）で満たすことによって静水圧性を保った。最大圧力は室温では約 2.1GPa であるが、圧力セルがクランプタイプであるために降温に従って徐々に圧力が減少することは避けられない。しかし、 $T \sim 100\text{K}$  付近より低温では圧力はほぼ一定（約 1.7GPa）になることがわかっている（スピングャップの値はナイトシフトやスピン-格子緩和時間  $T_1$  の温度依存性から、 $T \sim 100\text{K}$  以下のデータをフィッティングすることによって見積もられる）。今回の測定は、 $x=11.5$  の試料については低温で 1.4GPa（室温では 1.7GPa）、 $x=12$  の試料には 1.4GPa, 1.7GPa（室温では 2.1GPa）の圧力下で行った。また、磁場は全て  $b$  軸方向（梯子面内に垂直な方向）にかけた状態で、梯子格子内の  $^{63}\text{Cu}$  について NMR 測定を行った。

$\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$  のような異方性の強い試料では、外部磁場に対する試料の傾きに注意を払う必要がある。特に圧力セル中では加圧中に試料が傾いてしまう恐れがあるため、今回の一連の測定では、最初に圧力下の測定を行った後、常圧まで戻して圧力セル中で測定を行い、この常圧での結果が圧力セルを用いていない場合の結果と一致することを確認する、という手順で行った。

3. 実験結果

(1) スピンギャップの圧力依存性

偶数本の梯子格子においては、梯子の足の間の相互作用  $J_{\perp}$  がゼロでない限りスピンギャップを持つことが理論的に導かれ[1, 2]、実際、比較的早い段階で帯磁率測定や NMR、中性子回折等の実験によってその存在が明らかにされている[10]。二本足梯子格子を含む  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$  における圧力誘起超伝導に関して最も興味深い問題のひとつは、Daggoto ら、Rice らによって予測された様に、スピンギャップが超伝導発現のための必要条件であるのか、ということであり、具体的に実験によって超伝導が生じる領域において有限のスピンギャップが残っているかどうかを確かめることである。

まず最初に、 $x=12$  の試料におけるスピン-格子緩和率  $^{63}(1/T_1)$  の温度依存性について常圧と 1.7GPa の圧力下で測定した結果を図3に示す。この図から 1.7GPa までの圧力では  $^{63}(1/T_1)$  の変化は小さいことが分かる。 $^{63}(1/T_1)$  の値は、降温に従って  $T \sim 200\text{K}$  以下で常圧、高圧下ともに急激な減少を示し、スピンギャップの形成を示唆している。

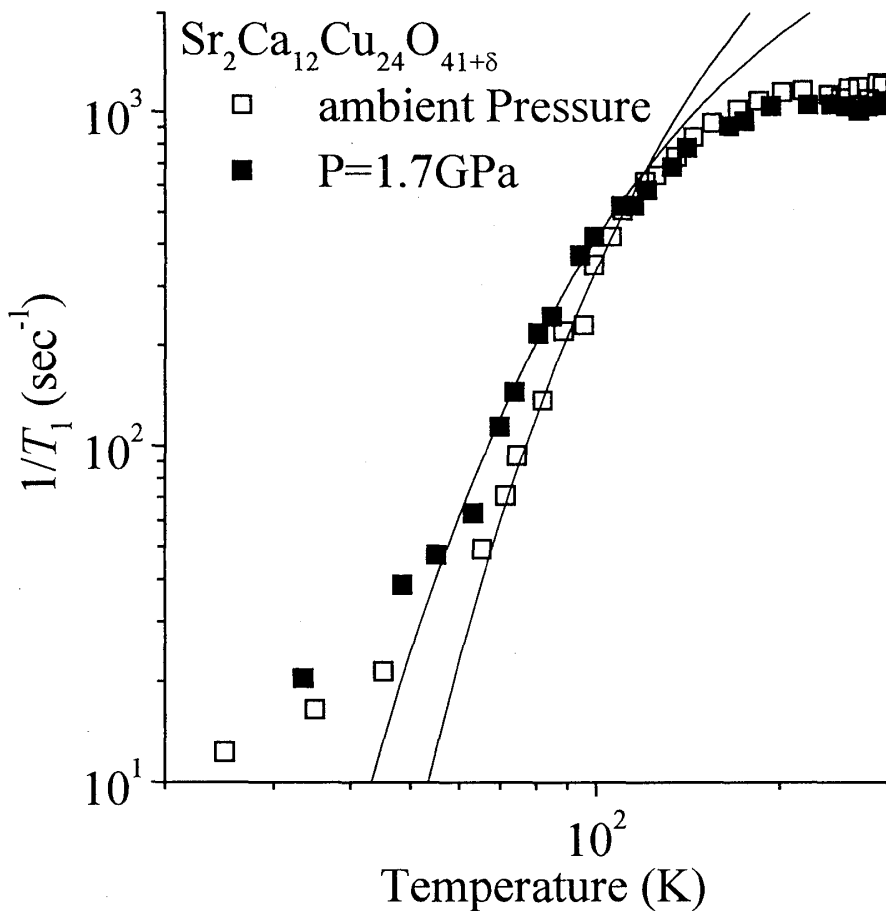


図3  $x=12$  での常圧と  $P=1.7\text{GPa}$  における  $^{63}(1/T_1)$  の温度依存性。実線は  $1/T_1 \sim |A(q \sim 0)|^2 \exp(-\Delta_T/T)$  へのフィッティングの結果を示す。

この熱活性型の温度依存性を Troyer らによって提唱された次式[11]でフィッティングすることにより、スピンギャップの値を見積もることができる。

$$\frac{1}{T_1} \sim |A(q \sim 0)|^2 \exp(-\Delta_{T_1}/T)$$

ここで、 $A(q \sim 0)$ は $q_x \sim 0, q_y = 0$ における超微細結合定数、 $\Delta_{T_1}$ は $T_1$ から見積もられるスピンギャップを表す。図中実線はフィッティングの結果を示している。

次にナイトシフトの結果からスピンギャップの圧力依存性を見積もる。図4は $x=12$ の試料において $^{63}\text{Tl}$ と同じ圧力下で測定されたナイトシフトの温度依存性である。

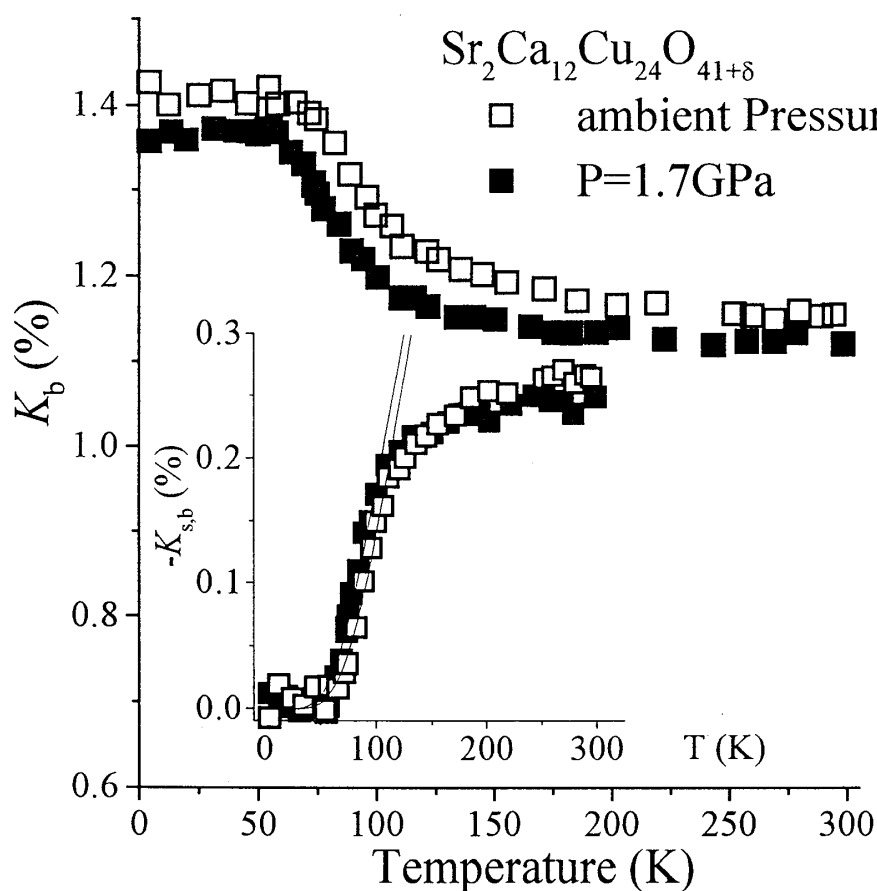


図4  $x=12$ での常圧と  $P=1.7\text{GPa}$ におけるナイトシフトの温度依存性。挿入図は $^{63}\text{K}_s$ の温度依存性、実線は $\chi_\alpha(T) = C/\sqrt{T} \exp(-\Delta_\chi/T)$ へのフィッティングの結果を示す。

ナイトシフト  $K_\alpha(T)$  は一般に、

$$K_\alpha(T) = K_{orb,\alpha} + K_{s,\alpha}(T) \quad (\alpha = a, b, c)$$

と表され、 $K_{orb,\alpha}$ 、 $K_{s,\alpha}$  はそれぞれ

$$K_{orb,\alpha} = 2 \langle 1/r^3 \rangle \chi_{orb,\alpha}$$

$$K_{s,\alpha} = A(q=0) \chi_{s,\alpha} / N_A \mu_B$$

の関係がある。ここで  $\chi_{orb}$  と  $\chi_s$  はそれぞれヴァンヴレック、スピン帯磁率であり、 $K_\alpha(T)$  は温度に依存しない軌道帯磁率からの寄与  $K_{orb,\alpha}$  と温度依存性を持つスピン帯磁率からの寄与  $K_{s,\alpha}(T)$  とから成る。また、低温ではスピギャップの形成によりスピがシングレット対を形成することから、 $T=0K$  においては  $K_{s,\alpha} = 0$  であるという仮定によって、 $K_{orb,\alpha}$  の値を見積もることができる。このようにして見積もられた  $^{63}K_s(T)$  の温度依存性は図 4 中の挿入図に示されている。常圧と  $P=1.7GPa$  でのナイトシフトの結果を比べると、 $T=0K$  に外挿される値、つまり  $^{63}K_{orb}$  に若干の圧力変化がみられるが（常圧で 1.42%、1.7GPa で 1.37%）、 $^{63}K_s$  には大きな圧力効果は見出されなかった。スピギャップのある梯子格子でのスピン帯磁率の温度依存性は次式

$$\chi_\alpha(T) = \frac{C}{\sqrt{T}} \exp(-\Delta_\chi / T)$$

によって表現される[11]（ここで  $\Delta_\chi$  はスピン帯磁率から見積もられるスピギャップを表す）ので、 $^{63}K_s(\propto \chi_s)$  の結果をこの式にフィッティングすることによって（図中実線）スピギャップの値を見積もることができる。

以上  $^{63}(1/T)$  と  $^{63}K_s$  の温度依存性から見積もられたスピギャップの大きさ  $\Delta_{T_1}$ 、 $\Delta_\chi$  は図 1 のようになる。図中左側半分には文献[7]から引用した常圧でのスピギャップの Ca 濃度依存性を、右半分は  $x=11.5$  と 12 の試料に圧力を加えていったときのスピギャップの圧力依存性を示している。また、超伝導転移温度  $T_c$  は文献[3]から引用した。図の圧力軸のスケールは文献[12]で格子定数の圧縮率から報告された 1GPa~1.22Ca 置換 の関係を満たしている。 $x=11.5, 12$  の試料の常圧下でのデータが左側半分の Ca 濃度依存性の結果とずれているように見えるが、これは試料依存性（例えば酸素量の違い）によるものと思われる。この図からスピギャップの大きさは圧力を増加させていくに従って減少する傾向にあるが、1.7GPa までの圧力領域ではその圧力依存性はあまり大きくないことがわかる。今回得られたスピギャップの圧力依存性を高压側に外挿すると、超伝導性が生じる 3GPa 以上の圧力領域においても依然としてスピギャップが存在している可能性が高い。しかし、高压側でスピギャップが急激な圧力依存性を持つ可能性を排除することはできない。

## (2) 圧力誘起超伝導の発現機構

高压下の NMR の測定結果をもとに、 $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41+6}$  における圧力誘起超伝導のメカニズ

ムに関して考察してみる。注目されるのはナイトシフトの軌道帯磁率からの寄与 $^{63}K_{orb}$ の圧力依存性である。 $T=0\text{K}$ において $^{63}K_s=0$ であるという仮定において見積もられた $^{63}K_{orb}$ の値は、 $x=11.5$ において1.31%(常圧) $\rightarrow$ 1.29%(1.3GPa)、 $x=12$ においては1.42%(常圧) $\rightarrow$ 1.37%(1.7GPa)という圧力変化を伴う。一方で $\chi_{orb}$ は次式で表される。

$$\chi_{orb} = n_{x^2-y^2} \cdot 2\mu_B^2 \sum \frac{\langle e|L|x^2-y^2\rangle}{E_e - E_{x^2-y^2}}$$

ここで $n_{x^2-y^2}$ はCu- $3d_{x^2-y^2}$ 軌道におけるホール数で、 $L$ は角運動量演算子、 $e$ は励起状態を表す。上式の関係は高温超伝導体において成り立つことが、鄭らによって報告された[13]。従って $^{63}K_{orb}$ の減少は梯子格子中のCu- $3d_{x^2-y^2}$ 軌道におけるホール数の減少を意味しており、圧力によって梯子格子内のCu- $3d_{x^2-y^2}$ 軌道からO- $2p$ 軌道への局所的なホールの移動が起こることを示唆している。さらに詳しく考察するために、 $x=12$ におけるスピンスピン緩和率 $^{63}(1/T_{2G})$ の結果を図5に示す。

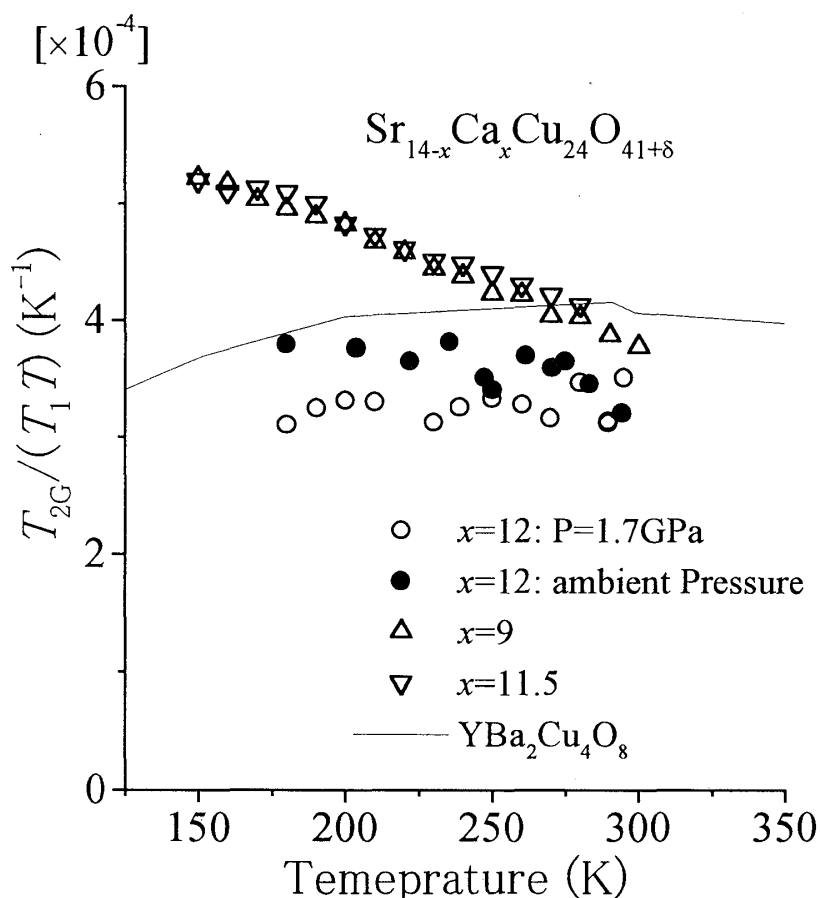


図5  $x=12$  における $T_{2G}/T_1T$ の温度依存性。 $x=9, 11.5$ の結果は文献[6]より、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ のデータは文献[17]より引用した。

Sachdev らの理論[14]をもとに、滝川ら、真岸らは擬一次元的構造を持つ二本足梯子格子において  $T_{2G}/T_1\sqrt{T} \sim cont$  が成り立つことを示した[15,7]。一方、二次元的構造を持つ高温超伝導体の低濃度領域については  $T_{2G}/T_1T \sim cont$  が成り立つことが知られている[16]。Sr<sub>14-x</sub>Ca<sub>x</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41+δ</sub> の x=12 においては、図 5 に示されている様に、 $T > 180K$  の高温領域においては常圧下、高圧下 ( $P = 2GPa$ ) 共に二次元的なスピン相関が支配的である。この結果は文献[7]において報告された、同じ Sr<sub>14-x</sub>Ca<sub>x</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41+δ</sub> 系の x=9, 11.5 における結果と一致しないが、これはおそらく酸素量などが試料によって異なるためであり、Ca 濃度が高くなるにつれて、スピン相関が二次元的なものに移行することを示唆している。一方で、今回測定した試料の電気抵抗率の梯子面内異方性が  $T \sim 60K$  で約 85 と依然として大きいこと、さらに  $^{63}(1/T_1)$  が  $T < 200K$  で明らかにスピギャップを持つ梯子格子に特有な熱活性型の振る舞いを示すことから、 $T > 200K$  以上の二次元的なスピン相関から、 $T < 200K$  では擬一次元的なものへクロスオーバーすると推測される。高温領域における  $^{63}(1/T_{2G})$ ,  $^{63}(1/T_1)$  の圧力変化を説明するために、高温超伝導体の低濃度領域に適用される次式を当てはめてみる[16,18]。

$$\frac{1}{T_1T} \propto \frac{1}{\Gamma_Q}$$

$$\frac{1}{T_{2G}} \propto \xi$$

ここで  $\xi$  は反強磁性相関長で、ホール間の平均距離  $d$  によって決まる ( $\xi \sim d$ )。また  $\Gamma_Q$  は  $q=Q$  付近におけるスピン相関の特徴的なエネルギーを表す。x=12 における  $^{63}(1/T_1T)$  と  $^{63}(1/T_{2G})$  それぞれの常圧に対する 1.7GPa での減少の割合  $R_{T_1}$ ,  $R_{T_{2G}}$  を次式の様に定義し、図 6 にプロットする。

$$R_{T_1} = [(1/T_1T)_{(P=1atm)} - (1/T_1T)_{(P=2GPa)}] / (1/T_1T)_{(P=1atm)}$$

$$R_{T_{2G}} = [(1/T_{2G})_{(P=1atm)} - (1/T_{2G})_{(P=2GPa)}] / (1/T_{2G})_{(P=1atm)}$$

この図からわかるように、 $^{63}(1/T_1T)$  と  $^{63}(1/T_{2G})$  は 1.7GPa の圧力によってほぼ同じ割合で減少しており、これは  $\xi$  の減少、つまり梯子内 Cu 位置における局所的なホール濃度の減少に起因していることがわかる。また、 $^{63}(1/T_1T)$  の減少は加圧によって  $\Gamma_Q$  が増加していることを示唆している。

以上の結果に基づいて、Sr<sub>14-x</sub>Ca<sub>x</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41+δ</sub> 系において観測される圧力誘起超伝導のメカニズムに関して次のようなシナリオが考えられる。つまり、Ca 濃度の増加によって一次元鎖から梯子格子へホールがトランスファーされる。一方、加圧による梯子格子内の  $3d_{x^2-y^2} \rightarrow 2p$  というホールの移動が  $^{63}K_{orb}$  の減少に結びつき、また  $2p$  ホールの易動度が増加するために  $\xi$  の減少、 $\Gamma_Q$  の増加が誘起され、より超伝導が発現し易い状況に至ると結論される。



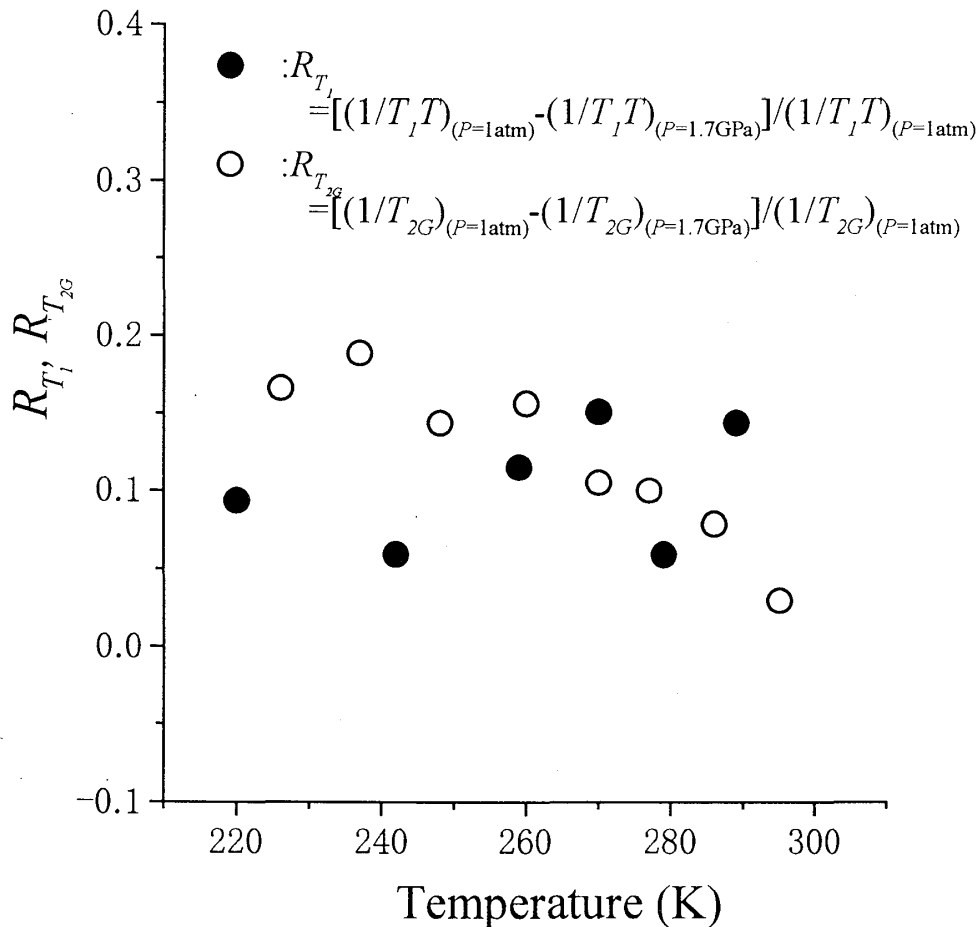


図 6  $x=12$  における  $^{63}(1/T_1)$  と  $^{63}(1/T_{2G})$  それぞれの常圧に対する 1.7GPa での減少の割合  $R_{T_1}$ ,  $R_{T_{2G}}$  の温度依存性。

最近、J rome らのグループによって 3.2GPa の圧力までの NMR 測定がなされた[19]。その報告によると、主にナイトシフトの結果から見積もられたスピギャップは 2GPa より高い圧力で急激に減少し、 $T_c$  が最大値を持つ 4~4.5GPa の圧力で消失すると予想している。しかし、彼等は高圧領域の低温においてかなりの残留スピン帯磁率が残っている、という仮定のもとでスピギャップの値を見積もっており、圧力が梯子格子内で局所的なホールの再分配を引き起こしヴァンヴレック帯磁率を減少させる、という我々の主張とは食い違いがある。この点を含め、この系における圧力誘起超伝導の発現機構を明らかにするためにも、さらにもう一步高圧下 NMR 測定を進展させる努力が必要であり、現在研究を進めている。

ここで紹介した研究は、東大工学部の本山直樹氏、永崎洋氏、内田慎一氏、また現在徳島大学総合科学部の真岸孝一氏、現在金属材料技術研究所の松本真治氏との共同研究である。また、この研究の一部は日本学術振興会の研究助成を得て行われた。

参考文献

- [1] E. Dagotto, J. Riera, and D. Scalapino, *Phys. Rev. B* **45**, 5744 (1992).
- [2] T. M. Rice, S. Gopalan, and M. Sigrist, *Europhys. Lett. B* **23**, 445 (1993):  
T. M. Rice, S. Gopalan, and M. Sigrist, *Physica B* **199 & 200**, 378 (1994).
- [3] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mori and K. Kinshita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 2764 (1996).
- [4] 永田貴志, 秋光純, *固体物理* **34**, 159 (1999).
- [5] T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1980 (1997).
- [6] T. Ohta, F. Izumi, M. Onoda, M. Isobe, E. Takayama-Muromashi and A. W. Hewat, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997).
- [7] K. Magishi, S. Matsumoto, K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, M. Uehara, T. Nagata, and J. Akimitsu, *Physica C* **282-287**, 1115 (1997):  
K. Magishi, S. Matsumoto, Y. Kitaoka, K. Ishida, K. Asayama, M. Uehara, T. Nagata, and J. Akimitsu, *Phys. Rev. B* **57**, 11533 (1998).
- [8] S. Tsuji, K. Kumagai, M. Kato, and Y. Koike, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 3474 (1996).  
K. Kumagai, S. Tsuji, M. Kato and Y. Koike, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1992 (1997).
- [9] 本山直樹, 博士論文
- [10] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida and Y. Kitaoka, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3463 (1994):  
K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, M. Azuma, Z. Hiroi, and M. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3222 (1994); *ibid*, *Phys. Rev. B* **53**, 2827 (1996).
- [11] M. Troyer, H. Tsunetsugu, and D. Würtz, *Phys. Rev. B* **50**, 13515 (1994).
- [12] M. Isobe, T. Ohta, M. Onoda, F. Izumi, S. Nakano, J. Q. Li, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, T. Matsumoto, and H. Hayakawa, submitted to *Phys. Rev. B* **57**, 613 (1998).
- [13] Guo-q. Zheng, Y. Kitaoka, K. Ishida, and K. Asayama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** 2524 (1995).
- [14] S. Sachdev, *Phys. Rev. B* **50**, 13006 (1994).
- [15] M. Takigawa, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Ushida, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4612 (1996).
- [16] A. Sokol and D. Pines, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2813 (1993).
- [17] N. J. Curro, T. Imai, C. P. Slichter, and B. Dabrowski, *Phys. Rev. B* **56**, 877 (1997).
- [18] A. J. Mills, H. Monien and D. Pines, *Phys. Rev. B* **42**, 167 (1990):  
P. Monthoux, A. Balatsky and D. Pines, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 344 (1991):  
H. Monien, D. Pines and M. Takigawa, *Phys. Rev. B* **43**, 258 (1991).
- [19] H. Mayaffre, P. Auban-Senzier, M. Nardone, D. Jérôme, D. Poilblanc, C. Bourbonnais, U. Ammerahl, G. Dhalenne, and A. Revcolevschi, *SCIENCE* **279**, 345 (1998):  
Y. Piskunov, D. Jérôme, P. Auban-Senzier, P. Wzietek, U. Ammerahl, G. Dhalenne and A. Revcolevschi, *Eur. Phys. J. B* **13**, 417 (2000).