

擬一次元導体 $\beta\text{-Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の核磁気共鳴

Nuclear Magnetic Resonance on quasi-1D conductor $\beta\text{-Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$

久田旭彦, 藤原直樹, 高橋輝雄

京都大学大学院人間・環境学研究科

Akihiko Hisada, Naoki Fujiwara, Teruo Takahashi

Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University

The local electric properties of quasi-1D conductor $\beta\text{-Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ were studied at ambient pressure using a nuclear magnetic resonance (NMR) and zero-field resonance (ZFR) technique. We introduce a charge-ordering (CO) model in the insulator phase and the spin structure in the antiferromagnetic phase suggested by the electric-field-gradient tensor and ZFR frequencies.

1. はじめに

1986 年の高温超伝導の発見以来, 強相関電子系は物性物理学の重要分野として盛んに研究が行われてきた. 強相関電子系とは固体中の電子間に強いクーロン斥力が働く電子系であり, 電荷・スピン・軌道自由度の競合によって, 従来の理論では説明できない多彩な物性が現れる. $3d$ 遷移金属酸化物における巨大磁気抵抗や高温超伝導はその代表例であり, 新機能材料への応用の期待からも, これらの物性の解明が求められている.

$3d$ 遷移金属酸化物の一つであるバナジウム酸化物は, 多様な組成の混合原子価化合物をもち, その多くが電荷分離・電荷秩序化を伴う金属絶縁体転移を示すことで有名である. V^{4+} ($3d^1$) と V^{5+} ($3d^0$) を 1 : 5 の比でもつ混合原子価酸化物である $\beta\text{-A}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{A}=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Ag}^+$) は, バナジウム酸化物で初めて発見された圧力誘起超伝導体であり, b 軸方向にのみ金属伝導を示す擬一次元導体でもある. この系は常圧において, A カチオンの秩序化転移, 金属-絶縁体転移, 反強磁性転移といった複数の相転移を示すことが知られている. [1]

図 1 の圧力温度相図に示すように, この超伝導相は電荷秩序相との隣接, またはクロスオーバーの可能性が報告されており, このことから電荷揺らぎを媒介とする新奇な超伝導発現機構が期待される. その為, 超伝導発現機構解明の足がかりとして電子構造を知ることは重要である. これまでに, $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ に関しては, X 線回折, 核磁気共鳴 (NMR), 電子スピン共鳴 (ESR), 中性子線回折等による研究が行われてきたが, 結晶構造の複雑さから, それぞれ提唱される電荷秩序モデルが異なり, 見解の統一には至っていない. そこで我々は, $\beta\text{-Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ について ^{51}V NMR 測定を行うことで, この系の電子構造に対するドーパカチ

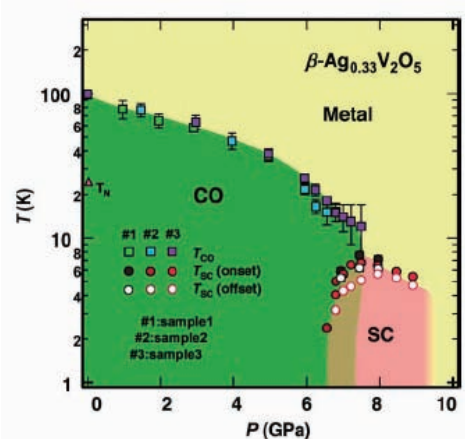


図1 $\beta\text{-Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の圧力温度相図. [2]

オンの効果を明らかにし、超伝導発現機構の解明へと結びつけること目指してきた。

NMR 測定ではサイト選択的に電場勾配やスピンに関する情報が得られることから、 β - $\text{Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ 系のように複雑な構造をもつ物質の研究に効果的である。本稿では、常圧における β - $\text{Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の ^{51}V NMR スペクトルの磁場方向依存性とゼロ磁場共鳴スペクトルを解析し、そこから得られる電子構造について紹介する。

2. β - $\text{Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の結晶構造

β - $\text{Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ は結晶学的に異なる三種類のバナジウムサイト (V1, V2, V3 サイト) から構成されており、これらのサイトはそれぞれ $\mathbf{b}$ 軸方向に V1O_6 ジグザグ鎖、 V2O_6 梯子鎖、 V3O_5 ジグザグ鎖を形成している。この系の通常の金属相における空間群は $C2/m$ であるが、前述の相転移に伴い、二度の構造相転移を示す。温度を下げるに従い、まず、A カチオンの秩序化転移によって、空間群は $P2_1/a$ へ変化し、 $\mathbf{b}$ 軸方向に 2 倍の長周期構造が現れる。さらに、金属絶縁体転移温度以下では、 $\mathbf{b}$ 軸方向に 3 倍の長周期構造が現れることが X 線回折測定と中性子回折測定によって報告されており、この周期構造は電荷秩序との関わりが指摘されている。[3,4]

最近、この系の電子構造を考えるうえで、結晶構造と異なるラダー構造が、拡張 Hückel タイトバインディング計算に基づき提案された。[5] 図 2 に示すように、このモデルでは、V1-V3 ラダーと V2-V2 ラダーが弱い相互作用で結びついた擬一次元構造を形成し、 $3d$ 軌道の基底状態として d_{xy} 軌道が各 VO_5 ピラミッドの底面方向に広がる。ところで、バナジウムサイトにおける電場勾配は、バナジウムイオンの $3d$ 電子の寄与と、近接する酸素イオンからの寄与によって作られる。この系とほぼ同じ構造をもつ V_2O_5 の核四重極周波数が小さいことから、酸素イオンの寄与は小さいとみなすことができる。一方、 $3d$ 軌道の基底状態として d_{xy} 軌道と考えた場合、 d_{xy} は z 軸方向に最大主軸を作る。従って、この系のラダー構造において、各バナジウムサイトにおける電場勾配の最大主軸は VO_5 ピラミッドの頂点方向を向くと考えられる。 ^{51}V NMR 測定では、バナジウムサイトにおける電場勾配の対称性を、核四重極相互作用による ^{51}V NMR スペクトルの分裂間隔の磁場方向依存性から求めることができる。そこで本研究では、一軸回転機構のついた NMR プローブを作成し、 β - $\text{Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の単結晶について角度回転 NMR 測定を行うことにより、 $3d$ 軌道の基底状態を確認した。また、ここで得られた $3d$ 軌道の情報をもとに、反強磁性秩序相におけるスピン構造の解析を行った。

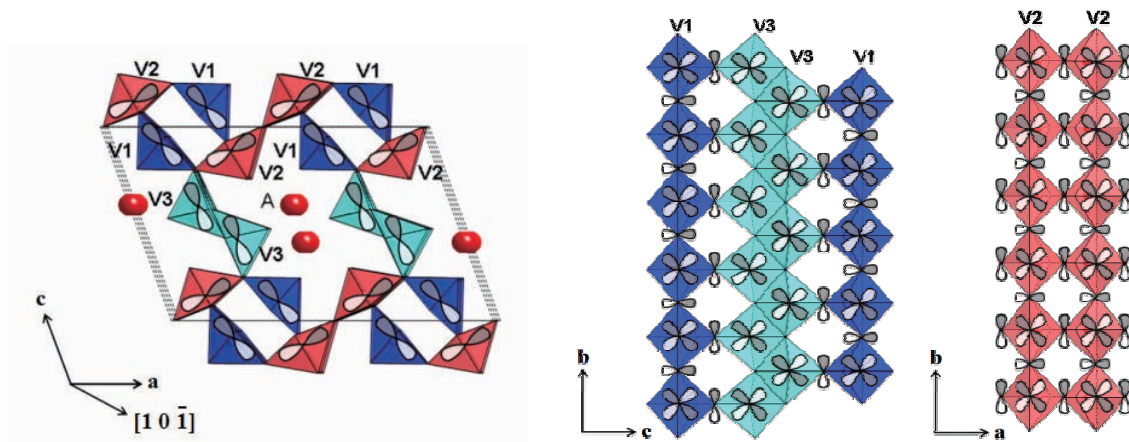


図 2 β - $\text{Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ のラダー構造。

3. ^{51}V NMR スペクトルの磁場方向依存性[6]

核スピン I を持つ原子核が磁場中におかれているとき、ゼーマン相互作用が働き、核スピンのエネルギー準位は $2I+1$ 個に分裂する。さらに、原子核位置に電場勾配が存在するとき、核四重極モーメントとの間に電気四重極相互作用を生じる。磁場が十分大きいとき、これはゼーマン相互作用の摂動とみなすことができ、ハミルトニアンは次のように表せる。

$$H = -\gamma_N \hbar H I_z + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left(3I_z^2 - I^2 + \frac{1}{2} \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} (I_+^2 + I_-^2) \right) \cdots (1)$$

ここで、 γ_N は核磁気共鳴比、 V_{ij} は電場勾配テンソルであり、 $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ かつ、 $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ を満たすように主軸を定めた。それぞれの準位のエネルギー差に対応する電磁波を当てたとき原子核との間に共鳴が起こり、これが NMR 測定の原理である。

原子核位置における磁場の大きさは外部磁場 H_0 と内部磁場 H_{loc} の足し合わせによって決まり、ゼーマン相互作用の項から、共鳴周波数 $\omega = \gamma_N (H_0 + H_{loc})$ で共鳴が起こる。結晶の対称性が立方対称より低い場合、磁気双極子相互作用は消えず、内部磁場によるシフトは異方的になり、等方的シフト K_I と異方的シフト K_a を用いて、次の式で表される。

$$K(\theta_K) = K_I + K_a (3 \cos^2 \theta_K - 1) \cdots (2)$$

この式に従い、 ^{51}V NMR スペクトルのセンターピークは磁場方向依存性を示す。

さらに、電気四重極相互作用の項によって、 ^{51}V 核 ($I=7/2$) の NMR スペクトルは 7 本に分裂する。電場勾配の主軸と外部磁場のなす角を θ_Q と ϕ_Q で表すとき、その分裂間隔は次式に従う。

$$\nu_{m \rightarrow m-1}^{(1)} = \frac{\nu_Q}{2} \left(m - \frac{1}{2} \right) \{ 3 \cos^2 \theta_Q - 1 - \eta \sin^2 \theta_Q \cos 2\phi_Q \} \cdots (3)$$

ここで、 $\nu_Q = \frac{3e^2 q Q}{2I(2I-1)\hbar}$ は核四重極周波数、 $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ は異方性パラメータである。このこと

から、各バナジウムサイトの ^{51}V NMR スペクトルの分裂間隔は、それぞれの電場勾配に応じた磁場方向依存性を示す。今回の実験において分裂間隔の磁場方向依存性から求めた電場勾配の最大主軸の方向は VO_5 ピラミッドの頂点方向とほぼ一致し、ラダーモデルの妥当性が確認された。この結果をもとに、それぞれの ^{51}V NMR スペクトルのサイト同定を行った。

本研究では、共鳴周波数 59.00 MHz に対する磁場掃引スペクトルを計測した。図 3 に磁場を $\mathbf{b}$ 軸方向に平行にかけたときの各相における ^{51}V NMR スペクトルを示す。それぞれの相転移温度を境に NMR スペクトルが変化することが確認された。金属相では 3 種類のバナジウムサイトにそれぞれ 7 本ずつ、合計 21 本のシャープな NMR 信号が観測された。一方、絶縁体相では 21 本のシャープな信号に加え、ブロードな信号が現れた。これは電荷秩序化によって V^{4+} に近い磁氣的サイトと V^{5+} に近い非磁性サイトが生じたことによるもので、それぞれの信号の T_2 緩和率から、シャープな信号は磁氣的サイト、ブロードな信号は非磁性サイトのものと考えられる。一方、反強磁性秩序相では、磁気秩序によって生じた内部磁場の影響で、磁性サイトのスペクトルは高磁場側へシフトしてしまい、シャープな信号は観測されなかった。

次に我々は、磁場を $\mathbf{ac}$ 面に平行にかけたときの ^{51}V NMR ピークの磁場方向依存性を計測した。図 4

に電荷秩序相 ($T=80\text{ K}$) における磁氣的サイトの NMR ピークの磁場方向依存性を示す. 式(2)と式(3)によるセンターピークと分裂ピークについてのフィッティング曲線を点線と実線で表す. このフィッティングから, 各サイトの核四重極周波数 ν_Q は, V1 : 0.44 MHz, V2 : 0.27 MHz, V3 : 0.42 MHz という値が得られた. これらの絶縁体相における ν_Q の値は電荷密度と対応しており, V^{4+}O_5 ピラミッドを持つ CaV_2O_5 の ν_Q は 0.96 MHz, V^{5+}O_5 ピラミッドを持つ V_2O_5 の ν_Q は 0.07 MHz であることから,

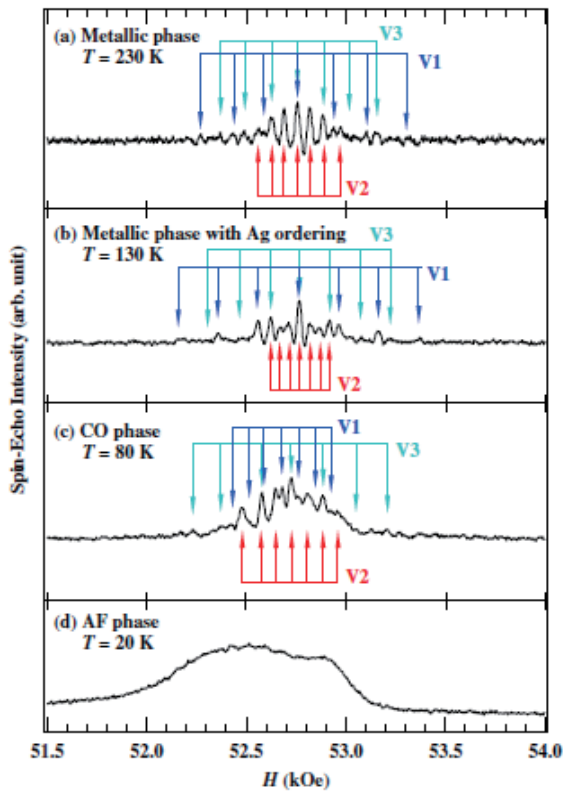


図3 $H \parallel b$, 59.00 MHz における磁場掃引 ^{51}V NMR スペクトル.

この系における磁氣的バナジウムサイト1個あたりの電荷密度はおおよそ 1/2 と見積もることができる.

ところで, V1 サイトと V3 サイトの ν_Q の値がほぼ等しいのに対し, V2 サイトの ν_Q の値はそれらよりも小さいことがわかる. このことから, V1-V3 ラダーと V2-V2 ラダーが独立した性質を示すことが予想される.

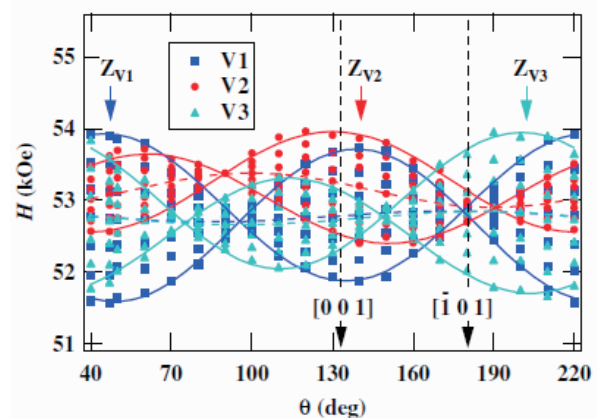


図4 絶縁体相 (80 K) における ^{51}V NMR ピークの ac 面内磁場方向依存性.

4. 電場勾配テンソルの温度依存性[7]

絶縁体相にひきつづき, 金属相における電場勾配の性質を調べる為, 各相における ^{51}V NMR スペクトルの磁場方向依存性を観測するとともに, 各サイトの主軸方向における NMR ピークの分裂間隔の温度変化を測定し, 核四重極周波数 ν_Q と異方性パラメータ η の温度依存性を解析した.

図5に ν_Q と η の温度依存性を示す. V1 サイトと V3 サイトに関しては, 金属相においても ν_Q の値がほぼ等しく 0.35 MHz 程度であり, 金属-絶縁体転移温度以下で ν_Q の値が大きく上昇することがわかる. 一方, V2 サイトの ν_Q の値は温度に依らずほぼ一定で, 0.28 MHz 程度であった. こうした振る舞いの違いからも, V1-V3 ラダーと V2-V2 ラダーは独立していると考えられる.

一方, 異方性パラメータに関しては, 3つのサイトがそれぞれ異なる特徴を示した. V1 サイトは最も特徴的で, 温度を下げるに従い, 相転移温度を境に η が増加した. 特に金属-絶縁体転移における変化が大きいが, これは第二主軸と第三主軸が入れ替わったことと関連している. このような主軸の入れ替わりは V1 サイトだけに見られる特徴である. V2 サイトの η の値は 0.4~0.6 程度と大きく, これは V2 サイトの軸対称性が低いことを示している. 一方, V3 サイトの η の値は三種類のサイトの中で

最も小さく、このことから、V3 サイトの軸対称性が最も高いことが分かる。

このように、NMR 測定ではサイト毎の電場勾配の特徴を選択的に調べることができる。また、V1-V3 ラダーと V2-V2 ラダーが独立した性質を示すという特徴は β -Ag_{0.33}V₂O₅ において初めて確認されたものであり、 β -A_{0.33}V₂O₅ 系の他の物質と比較するうえで重要な情報である。

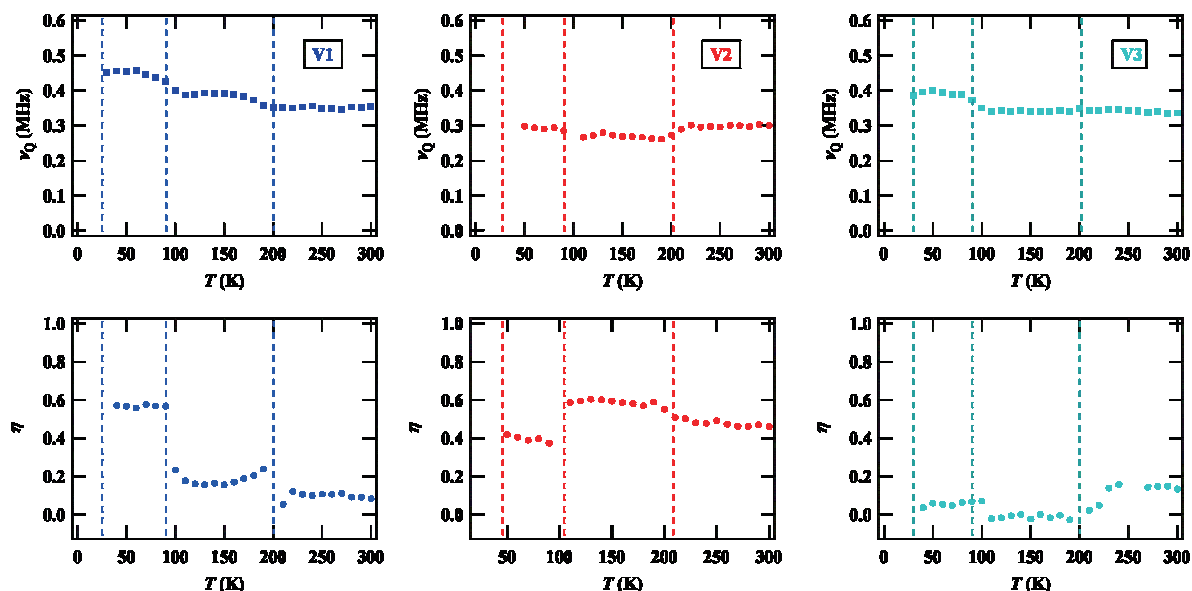


図5 各バナジウムサイトの核四重極周波数 ν_Q と異方性パラメータ η の温度依存性。

V1 サイトと V3 サイトの ν_Q は金属-絶縁体転移温度以下で増加するが、V2 サイトの ν_Q は温度に依らず一定である。

5. 磁気秩序構造

前述の ^{51}V NMR 測定において、反強磁性秩序相に関しては磁氣的サイトの信号は観測できなかった。これは、磁気秩序化で生じた内部磁場によって、信号が高磁場側へシフトした為である。そこで、外部磁場をかけないゼロ磁場での共鳴測定を行うことにより、内部磁場に対応する共鳴を観測し、磁気秩序構造の解析を行った。図6に4.2 Kにおけるゼロ磁場共鳴スペクトルを示す。このスペクトルにおいて、21.5 MHz と 72.3 MHz, 24.8 MHz と 73.0 MHz, 48.0 MHz と 98.0 MHz という、いずれも 50 MHz 間隔の三組の信号が存在し、それぞれのペアが三種類のバナジウムサイトの信号でないと考えられる。V1-V3 ラダーと V2-V2 ラダーが独立した性質を示すことをふまえると、約 20 MHz と約 70 MHz にほぼ重なって現れる 2 組の信号は V1 サイトと V3 サイトの信号であり、残りの 1 組が V2 サイトの信号であると考えられる。

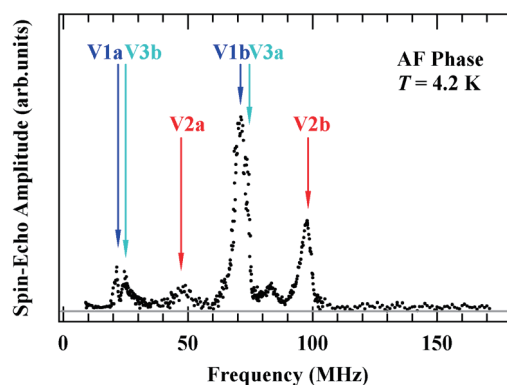


図6 ゼロ磁場共鳴スペクトル。

これらの共鳴周波数 f_{peak} は核磁気共鳴比 $\gamma_N = 1.1193 \text{ MHz/kOe}$ を用いて、内部磁場に置き換えることができ、 $|H_n| = f_{peak} / \gamma_N$ と表せる。内部磁場はフェルミ接触磁場とダイポール磁場から成る。フェルミ接触磁場の超微細結合定数を A_F 、ダイポール磁場の超微細結合定数のうち、電場勾配の最大主軸に平行な成分を $A_{dip}^{\parallel}$ 、垂直な成分を $A_{dip}^{\perp}$ としたとき、内部磁場は次の式で表せる。

$$|H_n| = 2\langle S \rangle k \sqrt{(A_F + A_{dip}^{\parallel})^2 \cos^2 \theta_n + (A_F + A_{dip}^{\perp})^2 \sin^2 \theta_n} \quad \dots (4)$$

ここで、 θ_n はスピンモーメントと電場勾配の最大主軸方向とのなす角度であり、また、この系において、 $k=0.8$ 、 $A_F=-100 \text{ kOe}$ 、 $A_{dip}^{\parallel}=-130 \text{ kOe}$ 、 $A_{dip}^{\perp}=65 \text{ kOe}$ とすることができる。一つの $3d$ 電子が n 個のバナジウムサイトで共有されているとき、 $\langle S \rangle = 1/2n$ と表すことができる。構造相転移により、3種類のバナジウムサイトは絶縁体相においてさらに6種類ずつのサイトに分かれることから、 n は1から6の値を取りうる。しかし、21.5 MHz～98.0 MHz までの全ての周波数に対応する内部磁場が得られるのは、 $n=2$ のときだけである。従って、一つの $3d$ 電子は二つのバナジウムサイトで共有されていると考えられ、結晶構造の対称性から、これは rung 内共有であると考えられる。このとき、 $3d$ 電子をもつ磁気的サイトにおいて $\langle S \rangle = 1/4$ となり、また、各共鳴周波数に対応する θ_n の値は低い周波数から順に 82° 、 79° 、 64° 、 47° 、 46° 、 19° と得られる。これらの値を各サイトの電場勾配の最大主軸の方向と組み合わせることにより、図7に示す磁気秩序構造が得られる。この磁気秩序構造において、それぞれの rung を形成する二つのサイトにおけるスピンモーメントの方向はほぼ一致しており、この結果も、二つのサイトで観測されるスピンモーメントが同一の $3d$ 電子によるものであるという主張を裏付けるものである。

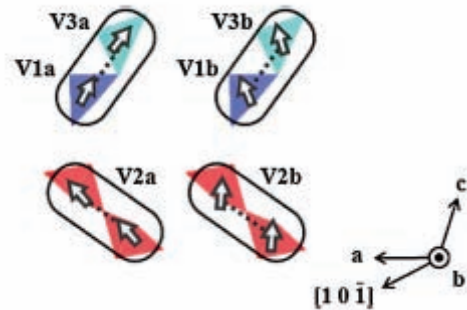


図7 反強磁性秩序相における磁気秩序構造。各バナジウムサイト上の矢印は、ゼロ磁場共鳴測定から得られるスピンモーメントの方向を表す。

6. まとめ

我々は、3種類のバナジウムサイトの電場勾配と、反強磁性相におけるゼロ磁場共鳴スペクトルの解析を行い、 $\beta\text{-Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の絶縁体相における電子構造を明らかにした。これらの解析結果は、いずれも一つの $3d$ 電子が二つのバナジウムサイトで共有されることを示すものであり、この結果、 $3d$ 電子が rung 内で共有されるという電荷秩序モデルが得られた。このとき、電気的中性を保つため、 $3d$ 電子を持つ磁性 rung が一つに対し、 $3d$ 電子を持たない非磁性 rung が二つという比率で分布する。これらの rung はクーロン相互作用によって3倍周期で分布すると考えられ、この周期構造はX線回折測定や中性子回折測定で報告されている電荷秩序構造と一致する。しかし、 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ について報告されている電荷分布は、磁性 rung 二つに対して非磁性 rung 一つという比率であり、磁性サイトの数には違いがある。これらの違いは、電子構造に対するドープカチオンの効果を反映していると考えられる。今後は、超伝導発現機構の解明にむけて、高圧下 NMR 測定等を進めていく計画である。

謝辞

本研究を進めるにあたり、良質の単結晶試料を提供していただいた東京大学物性研究所の山内徹氏、上田寛教授、X 線回折測定により結晶方位を同定していただいた山浦淳一助教に感謝いたします。また、安定した寒剤供給をしていただいた LTM センターの皆様にも御礼申し上げます。本研究は科学研究費補助金（課題番号 20・1187）及び、科学研究費補助金(課題番号：17340107) の助成を受けて行われました。

参考文献

- [1] T. Yamauchi, Y. Ueda, and N. Môri. Phys. Rev. Lett. **89**, 057002 (2002).
- [2] T. Yamauchi, M. Isobe, and Y. Ueda. Solid State Sci. **7**, 874 (2005).
- [3] J. Yamaura, M. Isobe, H. Yamada, T. Yamauchi, and Y. Ueda. J. Phys. Chem. Solids **63**, 957 (2002).
- [4] S. Nagai, M. Nishi, K. Kakurai, Y. Oohara, H. Yoshizawa, H. Kimura, Y. Noda, B. Grenier, T. Yamauchi, J. Yamaura, M. Isobe, Y. Ueda, and K. Hirota. J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1297 (2005).
- [5] M. L. Doublet and M. B. Lepetit. Phys. Rev. B **71**, 075119 (2005).
- [6] A. Hisada, N. Fujiwara, T. Yamauchi, Y. Ueda, M. Hedo, and Y. Uwatoko. Phys. Rev. B **78**, 012402 (2008).
- [7] A. Hisada, N. Fujiwara, T. Yamauchi, and Y. Ueda. J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 094705 (2009).

著者略歴



久田 旭彦 (AKIHIKO HISADA)

京都大学大学院人間・環境学研究科 関連環境学専攻 博士課程 3 年

日本学術振興会特別研究員

2005 年 京都大学理学部卒業

2007 年 京都大学大学院人間・環境学研究科関連環境学専攻 修士課程修了

藤原 直樹 (NAOKI FUJIWARA)

京都大学大学院人間・環境学研究科 関連環境学専攻 准教授

1988 年 京都大学理学部理学科卒業

1993 年 京都大学大学院理学研究科 博士課程修了

1993 年 文部省特別研究員 PD

1995 年 東京大学物性研究所 助手

2004 年～ 京都大学大学院人間・環境学研究科 助教授

高橋 輝雄 (TERUO TAKAHASHI)

京都大学大学院人間・環境学研究科 関連環境学専攻 技術職員