

$\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ における Cu および O 核 NMR

東京大学物性研究所 藤山 茂樹¹, 瀧川 仁

東京大学工学部 本山 直樹, 永崎 洋, 内田 慎一

1 はじめに

$\text{Sr}_{14-x}(\text{La}_{14-x})\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ は Cu_2O_3 2 本足梯子面と、 CuO_2 鎖面が互いに積み重なった構造をしている。親物質である Sr_{14} においては、Cu イオンの形式価数は +2.25 であり、この組成で物質全体としてホールが導入されている。光学伝導度等の測定から、 Sr_{14} においてはホールは主に鎖面に局在していると考えられるものの、Sr サイトを Ca で置換することにより梯子面へのドーピングは増え、伝導は金属的になることが報告されており [1]、高圧下で超伝導が発現する [2]。また、 La_6Ca_8 は鎖面、梯子面共にホールがなく、純粋なスピン系と考えて良い。すなわち、 Cu_2O_3 面に注目すると、この系は「ホールドーピング制御可能な 2 本足梯子格子」とみなすことができる。

これまでに行われた、Cu および O-NMR の結果から、次の事が明らかになっている。(a.) ナイトシフト K 、核スピン格子緩和時間 T_1 の温度依存性は常温以下において、スピンギャップ Δ に対する熱活性型の振る舞いを示す。すなわち、この Δ は、よく定義されたエネルギーギャップであり、高温超伝導体におけるスピン擬ギャップとは定性的に異なると考えて良い。このとき、2 本足梯子格子における K 、 T_1 の温度依存性については、ホールの導入されていない場合に限って、ハイゼンベルグモデルに基づいた理論的計算が行われている [3, 4]。これらの理論は、大きなスピンギャップがあいているために、NMR で観測されるような低エネルギー領域 ($\sim 5\text{mK}$) においては、 $q \sim 0$ のスピン揺らぎの成分が T_1 を決めるもっとも重要な要素であると考え、この成分に関する議論を展開している。 K 、 T_1 の温度依存性から、 Δ を評価するとき、Troyer らによる関係式を使って、 T_1 の温度依存性からもとまる Δ の大きさの方がナイトシフトのそれよりも有意に大きい [5, 6, 7]。(b.) (a.) によりもとまった Δ は、梯子面ホール濃度の増加にともない、小さくなる。これは、 K の温度依存性から決まる Δ と T_1 のそれとで、同様の傾向を示す [6, 8]。

2 ナイトシフトの温度依存性

われわれは、梯子サイトに注目し、その Cu, O(leg), O(rung) サイトに対する NMR 測定を行った。Cu、O における電場勾配の主軸方向は結晶学的 a, b, c 軸方向にほぼ等しく、この系を記述するモデルとして、2 本足梯子が妥当であることを示している。観測されるナイトシフトは、温度に依存しない軌道帯磁率と、温度変化するスピン帯磁率からの寄与の和である。図 1(a) のように、ナイトシフトの温度依存性は、Cu, O サイトで互いに比例関係にあり、梯子面内のスピンの振る舞いが一つのスピン成分で説明できることを示している。すなわち、ナイトシフトのスピン成分は一種類の $\chi_s(T)$ をもちいて、

$$K_{spin} = \frac{F(q=0)}{N_A \mu_B} \chi_s(T) \quad (1)$$

と記述することができる。この系の一樣帯磁率は鎖サイトからの寄与の方が大きいために、 $K - \chi$ プロットにより電子系と核との超微細相互作用の絶対値を求めることができない。しかし、一つのスピン成分でナイトシフトの温度依存性を説明できることから、超微細相互作用のサイト依存

¹E-mail: fujiyama@kodama.issp.u-tokyo.ac.jp

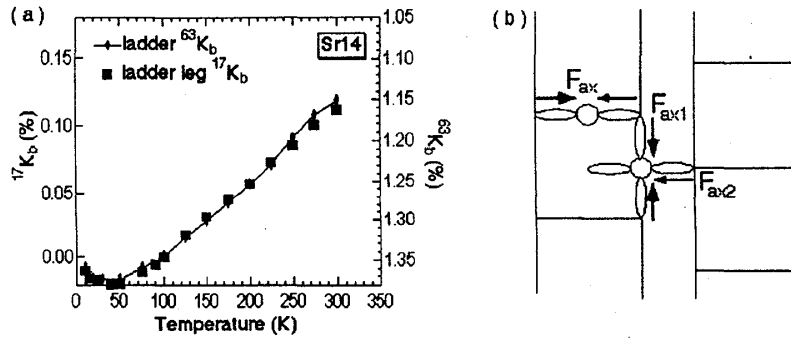


図 1: (a)Cu および O(leg) サイトにおけるナイトシフトの温度依存性。(b)O サイトに対する異方的超微細相互作用 (本文参照)。

性および異方性は決まりうる。Sr14 における測定から、 $q = 0$ 成分の超微細相互作用の比として、

$$\begin{aligned} {}^{63}F_a(q=0) : {}^{63}F_b : {}^{63}F_c &= 0.80 : -2.27 : 0.80 \\ {}^{17}F_a(q=0)\text{leg} : {}^{17}F_b : {}^{17}F_c &= 1.66 : 1.28 : 2.06 \\ {}^{17}F_a(q=0)\text{rung} : {}^{17}F_b : {}^{17}F_c &= 1.45 : 1.00 : 1 \end{aligned} \quad (2)$$

を得る。

O サイトにおける超微細相互作用は、図 1(b) のように Cu サイトスピンから O の不對 2p 軌道への transferred hyperfine field によって作られており、その異方性の大きさは $2p_\sigma$ 結合に寄与する不對電子の数 (f_σ) に比例している。また、符号は Cu3d-O2p σ 結合の方向に向かって正の値を、その方向と垂直な 2 成分に対して負の値をとる [9]。このことから、rung サイト O における超微細相互作用を $F_{iso} \equiv (F_a + F_b + F_c)/3$ により定義される等方的成分 F_{iso} と、 $F_{ax} = (F_a - F_b)/3$ で求まる σ 結合 (rung 方向) に軸対称な F_{ax} とに分割することができる。実験結果から、 $F_{iso}/F_c(\text{rung}) = 1.15$, $F_{ax}/F_c(\text{rung}) = 0.15$ と決まる。一方、leg サイトに対して、leg 方向に F_{ax1} 、隣の Cu₂O₃ 梯子からくる rung 方向に F_{ax2} という軸対称異方的成分を考えることができ、 $F_{iso}/F_c(\text{rung}) = 1.66$, $F_{ax1}/F_c(\text{rung}) = 0.26$, $F_{ax2}/F_c(\text{rung}) = 0.13$ と決まる。

ここで、 $F_{ax1}/F_{ax2} = 2$ であり、 F_{ax2} に寄与する O2p-Cu3d の混成を起こすスピンの数が F_{ax1} の半分であることと矛盾しない。

Cu サイトスピン間の超交換相互作用 J は、あいだに挟まれた O2p σ を介したスピンのやりとりによるものである。遷移積分が f_σ に比例していることから、 $J \sim 4f_\sigma^2(E_d - E_p)^2/U$ と第一近似できる。先に求めた、超微細相互作用の異方的成分の比から、2 本足梯子内において $J_{||}/J_{\perp} = (F_{ax1}/F_{ax})^2 = (0.26/0.15)^2 \sim 3$ となり、ここであつたっている 2 本足梯子格子は一次元鎖方向に強い磁氣的相互作用を持っていることがわかる。

3 スピンダイナミクス

NMR で測定される T_1 は一般に、 $(1/T_1T)_\alpha = (\gamma_n^2/\mu_B\hbar)\Sigma(F_\beta(q)^2 + F_\gamma(q)^2)\chi''(q,\omega)/\omega$ とかける。

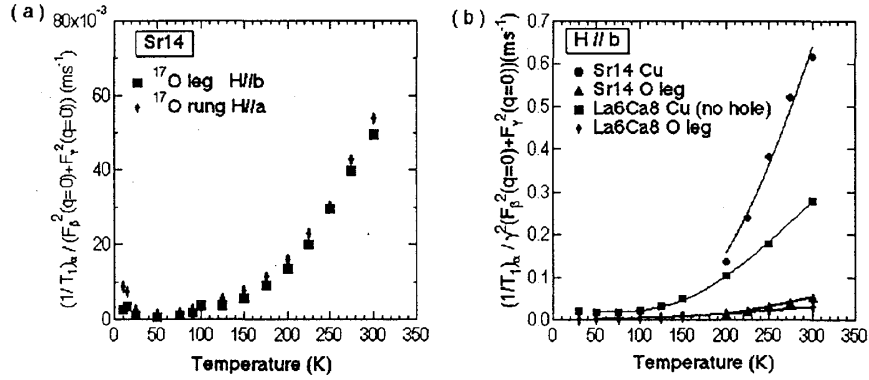


図 2: Sr14における $1/^{17}T_1$ のサイト依存性(左)と $1/^{17}T_1$ と $1/^{63}T_1$ との比較。 $1/T_1$ は全て γ_n と $F_{\perp}(q \sim 0)$ で規格化してある。

ここで、 $F(q)$ は q 依存性を持つ超微細相互作用であり、

$$\begin{aligned} {}^{63}F(q) &= A + 2B \cos q_y + B \cos q_x \\ {}^{17}F(q)_{\text{leg}} &= 2C \cos(q_y/2) + D \\ {}^{17}F(q)_{\text{rung}} &= 2F \cos(q_x/2) \end{aligned} \quad (3)$$

と記述できる。ここで、 A はCu サイトの超微細相互作用、 B は隣接するCu からO を介した transferred hyperfine、 C, D はCu からの transferred hyperfine カップリング定数である。つまり、Cu 核による $^{63}T_1$ に対しては、反強磁性相関が強くスピン励起にエネルギーギャップが開いていない場合(高温超伝導体などで妥当な仮定である)、 $q = (\pi, \pi)$ からの寄与が大きいことが期待される。一方、O 核においては $q = (\pi, \pi)$ からの寄与はキャンセルするために、 $^{17}T_1$ に寄与するモードはほとんど $q \sim (0, 0)$ であると考えて良い。

先に述べた通り、2 本足スピン梯子系において測定される T_1 は大きなスピンギャップの存在のために、 $q \sim 0$ の寄与が主であると期待される。このとき、 $(1/T_1 T)_{\alpha} = (\gamma_n^2 / \mu_B \hbar) (F_{\beta}(q=0)^2 + F_{\gamma}(q=0)^2) \chi''(q \sim 0, \omega) / \omega$ と記述できる。すなわち、 T_1 のサイト依存性および異方性は、 γ_n および先の章で議論した $F(0)$ によって決定されると期待される。すなわち、各サイト、各方向における $1/T_1$ は

$$\begin{aligned} (1/^{63}T_1)_a : (1/T_1)_b : (1/T_1)_c &= 7.38 : 1.61 : 7.38 \\ (1/^{17}T_1(\text{leg}))_a : (1/T_1)_b : (1/T_1)_c &= 1.96 : 2.33 : 1.46 \\ (1/^{17}T_1(\text{rung}))_a : (1/T_1)_b : (1/T_1)_c &= 0.66 : 1.03 : 1 \end{aligned} \quad (4)$$

という比になると期待される。たとえば、leg サイト $(1/T_1)_b$ および rung サイト $(1/T_1)_a$ を上にあげた比を規格化因子として規格化すると、図2(a) のように一致し、 T_1 に寄与するスピン励起モードが $q \sim 0$ である場合に以上の議論が妥当であることを示している。

ところが、図2(b) に明らかとなおり、Cu-NMR によって測定される $1/^{63}T_1$ は上記の規格化因子で規格化した時、 $1/^{17}T_1$ と比較して非常に大きい。これを $R \equiv (1/^{63}T_1) / (1/^{17}T_1)$ の温度依存性としてプロットすると、期待される比(=1 で温度変化はないはず) から大きくずれており、 $^{63}T_1$ に寄与するスピンの励起モードが $q \sim 0$ のみではないことを示している。さらに、注目すべきこととして、 R には大きな温度依存性があり、100K 付近から常温近傍まで単調に増加する。

最後に、 R の梯子面へのホールドーピング依存性に関して議論する。梯子サイトにホールが導入されていくのにもとない、 R はより大きな温度依存性をもつようになる。とくに、ホールが少

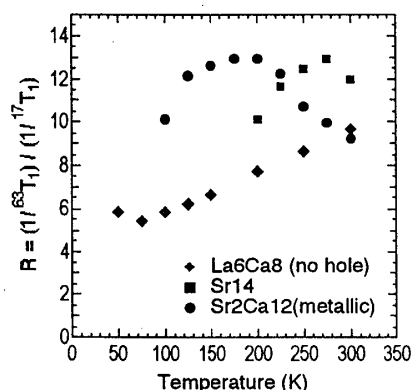


図 3: Sr14, La6Ca8, Sr2Ca12 における R の温度依存性。

し導入された Sr14 において 275K に、ホールが多く導入され、電気伝導が金属的になる Sr2Ca12 においては 200K に R がピークをもち、それより高温においては、温度依存性がネガティブに転じる。 R が大きな温度依存性をもち、そのピーク温度にホールドープ量依存性があるという実験結果は、従来考えられているように、 $1/^{63}T_1$ に主に寄与するモードが $q \sim 0$ のみであるという仮定からは説明がつかない。

4 まとめ

$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 系はホール導入の可能な 2 本足梯子であり、高圧下で、超伝導が発現する、という顕著な特徴のほかに、磁性の観点からも大変興味深い物質系である。われわれは、Cu および O サイトにおける NMR 法による研究から、その静的、動的な性質を整理した。ナイトシフトと核磁気緩和率の温度依存性の比較から、Cu サイトにおいて測定される $^{63}T_1$ には、有限の q モードからの寄与が大きく働いていること、また有限 q の寄与は、 Cu_2O_3 梯子面にホールドープされるにつれて顕著になることが明らかとなった。こういった現象について、実験的にもさまざまな角度からさらなる研究が必要であるが、理論的にもホールドープされたスピングャップ系のスピンドYNAMICS に関する研究は少なく、実験を定量的に議論できるようになることが期待される。

参考文献

- [1] T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **78** (1997), 1980.
- [2] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mori and K. Kinoshita, J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996), 2764.
- [3] M. Troyer, H. Tsunetsugu and D. Wurtz, Phys. Rev. B **50** (1994), 13515.
- [4] J. Kishine and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997), 26.
- [5] M. Takigawa, N. Motoyama, H. Eisaki and S. Uchida, Phys. Rev. B **57**(1998), 1124.
- [6] K. Magishi, S. Matsumoto, Y. Kitaoka, K. Ishida, K. Asayama, M. Uehara, T. Nagata and J. Akimitsu, Phys. Rev. B **57**(1998), 11533.
- [7] K. Kumagai, S. Tsuji, M. Kato and Y. Koike, Phys. Rev. Lett. **78** (1997), 1992.
- [8] T. Imai, K. R. Thurber, K. M. Shen, A. W. Hunt and F. C. Chou, Phys. Rev. Lett. **81** (1998), 220.
- [9] J. Owen and J. H. M. Thornley, Rep. Prog. Phys. **29** (1966), 675.