

酸化物超伝導体における4-スピン相互作用

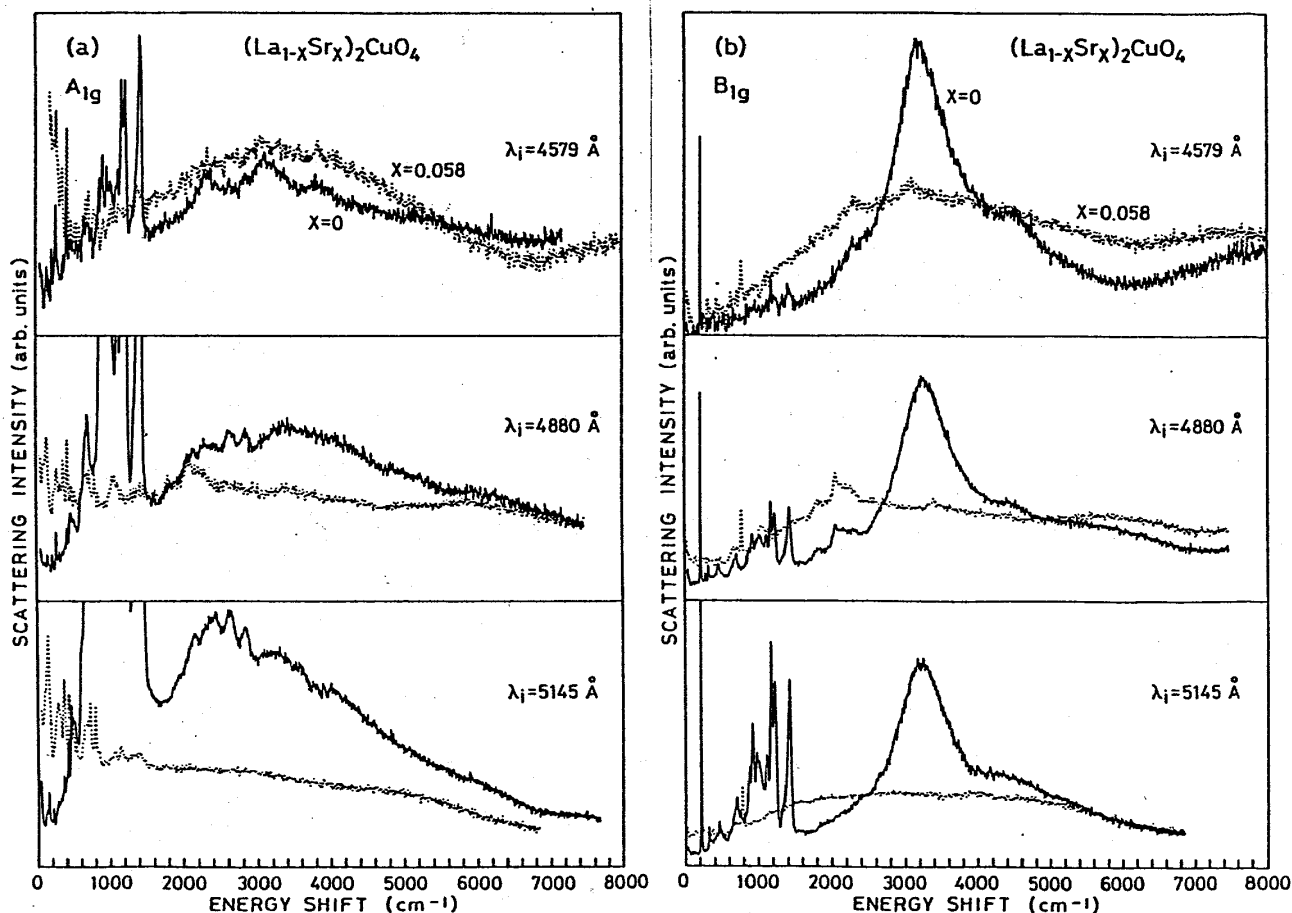
阪大理 水貝俊治

酸化物高温超伝導は反強磁性絶縁体に正孔または電子をドーピングすることによってもたらされる。3次元的な反強磁性スピン秩序はドーピングにより急速に消滅し、超伝導が現れるが、2次元的な反強磁性スピンゆらぎは超伝導相においても存在し、超伝導発現の重要な役割を果たしていると考えられる。スピン1/2の2次元反強磁性秩序は T_N 以上の高温でもゆらぎとして存在し、スピン流体と名付けられる銅酸化物超伝導体に特有なスピン状態を形成している。ここでは、私達が行ってきたラマン散乱によるスピン状態の研究のうち4-スピン循環的交換相互作用について述べる。

4-スピン交換相互作用は4つの隣合う銅原子位置の反強磁性スピンが途中の酸素原子を介して互いに同一原子位置を占めることなく1/4回転しスピンを反転する相互作用である。3-スピン交換相互作用がハイゼンベルグ型の2-スピン交換相互作用に分解されるのに対して4-スピン交換相互作用はハイゼンベルグ型でない新しい項を与える。4-スピン交換相互作用は ^3He 原子の剛体球的反発力の働く固体 ^3He の磁性や NiS_2 のスピン構造について知られている。最近、Roger (ref 1) がこの相互作用の高温超伝導体への適応について議論した。 Cu d と O p の電子レベルの差 ε が小さく、0位置での正孔の2重占有によるクーロン斥力 U が大きいとき4-スピン交換相互作用は大きくなる。例えば $\varepsilon \sim 1 \text{ eV}$ 、 $U \sim 4 \text{ eV}$ 、最近接正孔間のクーロン斥力 $\sim 1.5 \text{ eV}$ 、トランスファー積分 $\sim 1 \text{ eV}$ とすると、Roger の式により、4-スピン交換相互作用 K は $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ となり、2-スピン間の超交換相互作用 $J \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ と同じオーダーである。ただし K は ε が大きくなると急速に小さくなり、 $\varepsilon \sim 1.5 \text{ eV}$ では $K \sim 210$ 、 $J \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ となる。

反強磁性体の超交換相互作用によるスピン励起は2-マグノン散乱として観測される。これは2回の電子-光子相互作用と、1回の励起状態の2-スピン交換相互作用による3次の過程によるものであり、4次の過程(2回の電子-光子相互作用と2回の電子-フォノン相互作用)による2-フォノン散乱と異なるものである。そのためスピン-軌道相互作用による1-マグノン散乱より2-マグノン散乱の方が散乱強度が大きく A_{1g} でなく B_{1g} の対称性を持つ。同様な3次のラマン過程は4-マグノン循環的交換相互作用による4-マグノン散乱についても考えられる。

ラマン散乱の実験はダブルモノクロメーターと GaAs 光電面を持つ光電子増倍管 (R943-02) を用いシングル・チャンネル光電子計数法により行った。試料は CuO フクラックスを用いた単



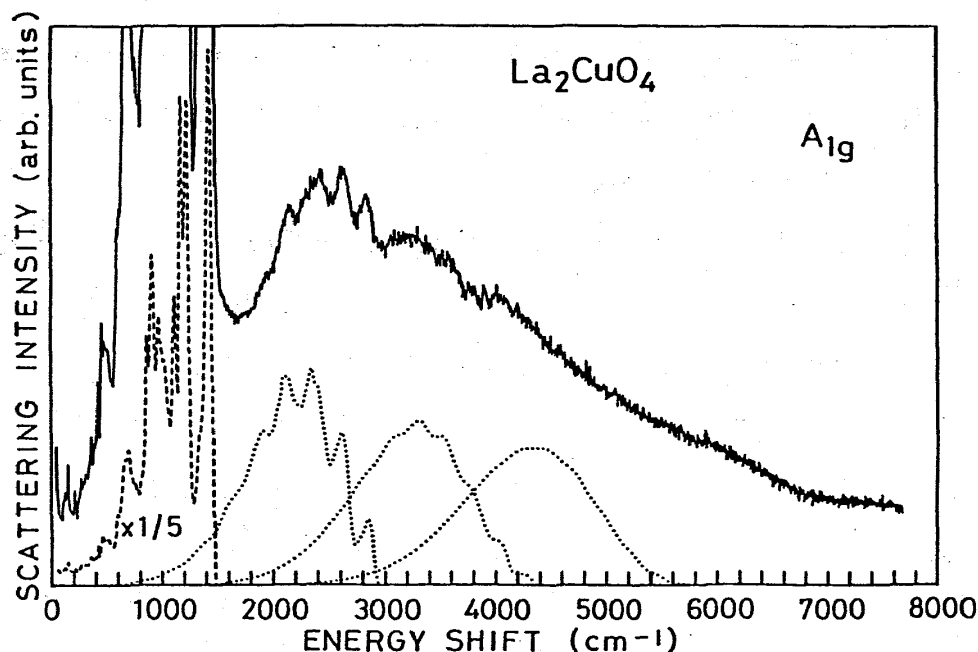
第1図、30 Kにおける $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ の A_{1g} (a) と B_{1g} (b) ラマン・スペクトル。実線は反強磁性絶縁体($x=0$)、点線は超伝導体($x=0.058$, $T_c=10$ K)。

結晶銅酸化物 ($S=1/2$) $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 、 $(\text{Nd}_{1-x}\text{-Ce}_x)_2\text{CuO}_4$ 、 Pr_2CuO_4 及び La_2CuO_4 と同じ構造を持つ Ni 酸化物 ($S=1$) La_2NiO_4 である。

第1図は、30 K における $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ ($x=0$ と 0.058 ($T_c=10$ K)) の偏光ラマン・スペクトルである。強い入射光波長依存性は共鳴ラマン散乱になっているためである。(a) 図は A_{1g} スペクトルで入射光、散乱光の偏光方向はともに $[1,1,0]$ に平行、(b) 図は B_{1g} スペクトルで入射光の偏光方向は $[1,1,0]$ に、散乱光の偏光方向は $[1,-1,0]$ に平行である。ただし、 x , y 軸は CuO_2 擬正方格子の軸にとった。800 cm^{-1} 以下のピークは主に1-フォノン散乱ピーク、800~1500 cm^{-1} は2-フォノン散乱ピークである。2-フォノン・ピークは A_{1g} 対称である。 B_{1g} スペクトルにも現れているのは結晶方位の測定時の誤差のために生じたものである。入射光波長 $\lambda_i=4880$ Å での幅の広い 6000 cm^{-1} 付近のピークと $\lambda_i=4579$ Å の 7000 cm^{-1} 以上のピークはルミネッセンスである。

第2図は $\lambda_i=5145$ Å での La_2CuO_4 の A_{1g} スペクトルである。点線は 1500 cm^{-1} 以下の1次と2次のフォノン・ラマンスペクトル(ダッシュ線)から求めた2次、3次、4次の結合ス

ベクトル関数であり、主に4次、6次、8次のフォノン散乱である。2000~3000 cm^{-1} の小さなピークを含めて、観測されたスペクトルは計算された結合スペクトル関数とよく対応し、 La_2CuO_4 の A_{1g} スペクトルは主に多重フォノン散乱によることがわかる。多重フォノン散乱強度の小さい他の銅酸化物超



第2図、30 Kにおける La_2CuO_4 の A_{1g} ラマン・スペクトル。点線は1及び2次のフォノン・スペクトル(だっしゅ線)から求めた結合スペクトル関数で4、6、8次フォノン・スペクトルに対応。

伝導体では高エネルギー・スペクトルはスピン励起によると考えられる。一般にこれらの化合物の A_{1g} スペクトルは B_{1g} スペクトルの約1/3のスピン散乱強度を示す。 La_2CuO_4 でも A_{1g} スペクトルは B_{1g} スペクトルの約1/3の強度のスピン励起による散乱を含んでいると考えられる。ただし通常、2-マグノン散乱ピークは B_{1g} スペクトルに現れ A_{1g} には構造のない弱い散乱しか現れないことが知られており、 B_{1g} に約1/3の強度の散乱が現れることは異常である。入射波長が短くなると多重フォノンの寄与が小さくなりスピンの寄与が相対的に大きくなる。

第1図(b)に示す La_2CuO_4 の B_{1g} スペクトルは 3230 cm^{-1} の2-マグノン散乱ピーク以外に 4550 cm^{-1} に特徴的な第2のピークを持ち、散乱強度は 7000 cm^{-1} 以上にわたっている。2-マグノン・ピークから求めた超交換相互作用は $J=1200 \text{ cm}^{-1}$ である。もしこの反強磁性が超交換相互作用だけによるものであれば約 $2.7J$ のピークから単調に $4J$ に向かって減少するだけである。実際 K_2NiF_4 ではそのようになっている。第1ピークと第2ピークの温度変化は異なり、温度を上げたとき第2ピークは第1ピークより相対的に速く小さくなる。 La_2CuO_4 の第2のピークの起源として

- (1) 超交換相互作用による2-マグノン散乱が2回続けて起こる4次の散乱過程による4-マグノン散乱、

(2) 第2近接スピン間超交換相互作用 J_2 の存在による3次の散乱過程の2-マグノン散乱、

(3) $S=1/2$ の超交換相互作用における高エネルギー量子スピンゆらぎによる3次の散乱過程の2-マグノン散乱、

(4) 4-スピン交換相互作用による3次の散乱過程の4-マグノン散乱、

が考えられる。もし(1)の機構によるものであれば第2ピークは A_{1g} の対称性を持つはずであるから実験事実と反する。 J_2 は計算により小さいと見積られており(2)の可能性は少ない。 $S=1/2$ の2次元量子スピン系ではマグノンの分散曲線の高エネルギー側に連続的な励起状態があると考えられるが、その大きさは計算されていない。散乱強度が 7000 cm^{-1} 以上に延びていることからこの機構ではないだろうと考えられる。従って B_{1g} スペクトルに見られる第2ピーク及び高エネルギー側の散乱強度は4-スピン交換相互作用によると考えられる。

同様な4-マグノン・ピークは他の銅酸化物超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$, $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CuO}_4$, Pr_2CuO_4 にも共通してみられる。 $S=1$ の La_2NiO_4 では4-マグノン・ピークは非常に小さく、2-マグノン・ピーク・エネルギーは 1640 cm^{-1} で、これから求めた J は 240 cm^{-1} である。

第1図(b)に見られるように L_o を S_r で置換して正孔濃度を増加して行くと2-マグノンピークは急速に小さく幅が広くなり低エネルギー側に移行するが、第2ピークより高エネルギーの散乱強度はあまり変化しない。より高濃度にドーピングして正常金属になると第2ピークも小さくなり、低エネルギー側から高エネルギーに向かって単調に減少するスペクトルになる。第2ピークが第1ピークと異なる正孔濃度依存性を示すことは2つのピークの起源が異なることを示しており、第2ピークの4-スピン相互作用起源を支持している。第2ピークが超伝導相でも比較的变化を受けずに残っていることは、4-スピン相互作用が正孔の導入に対して超交換相互作用より安定であり、超伝導発現に重要な役割を果たしていることを示唆している。

参考文献

1. M. Roger and J.M. Delrieu, Synth. Met. 29, F673 (1989).