

Title	キャリアドーピングされたスピラダー系の磁気励起と超伝導
Author(s)	北岡, 良雄
Citation	大阪大学低温センターだより. 1997, 98, p. 1-6
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/7407
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

キャリアドーピングされた スピンドーピング系の磁気励起と超伝導

基礎工学研究科 北岡良雄 (内線6436)

E-mail: kitaoka@mp.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

今年で銅酸化物高温超伝導が発見されて丁度10年になる。2月28日から5日間、北京で開かれた第5回の高温超伝導に関する国際会議(通称MPS)では、この10年間の研究成果についての活発な議論が繰り広げられた。d波超伝導が確立し、キャリアドーピングに関する超伝導相図の理解が進展した。超伝導の発現は磁氣的機構によることが決定的になった。2次元的な層状構造をもつ銅酸化物モット型反強磁性絶縁体にホールキャリアをドーピングすることによって、反強磁性長距離秩序の消失後、層間に短距離的磁気相関が残るスピングラス相を経て高温超伝導が出現する。超伝導転移温度、 T_c がある「最適ホール濃度」で最大になり、2次元CuO₂面の層数の増加とともに T_c も増大する。ホール数の変化によって常伝導の金属相は特徴的に変化する。CuO₂面当たりの最適ホール数を越えると T_c は減少し、ついには超伝導が消失する。母体物質が銅のd電子間のクローン反発力のために反強磁性絶縁体となっていることに関して、種々の異常物性が現れる⁽¹⁾。最適ホール数を越えた系の金属状態は電子間相互作用の効果を考慮すれば、これまでの固体電子論の枠組で理解可能である。超伝導の機構に関しても、電子相関効果に起因する反強磁性的なスピンの揺らぎによる波数(実空間では方向)に依存する有効引力の効果を取入れることによってd波超伝導を説明できることも守谷ら⁽²⁾、Pinesら⁽³⁾によって示されている。

ところが、「最適ホール濃度」以下のアンダードーピング域では、異常な金属相が出現していることが共通の認識になった。電気抵抗、比熱、磁化率の温度依存性、光電子分光の1電子スペクトル、光学伝導度等に T_c よりはるか高温域から擬ギャップ現象が見出されている。低温域では、核スピン-格子緩和率や中性子散乱の実験によって低エネルギーの磁気励起スペクトルにギャップ的振舞いが観測される。特に後者は擬スピンギャップと呼ばれている。このような擬ギャップの形成をともなって発現する超伝導は、従来の固体電子論の枠組では説明できないとして、新しい枠組に基づいて特徴的な相図を説明しているのが福山ら⁽⁴⁾、永長、リーら⁽⁵⁾である。強い電子相関効果が繰り込まれて準粒子となっても電荷とスピンの属性は保持されているとするフェルミ流体論の見方は、2次元的な電子状態では破棄し、スピン-電荷分離に起因する非フェルミ液体状態が実現しているとする。 T_c より高温でスピン1重項の状態が形成され擬スピンギャップ現象が現れ、最終的に超伝導が実現されるとする。実験と理論の発展によって高温超伝導現象の機構解明も核心に迫ってきている。

さて、まえおきが長くなったのは、最近、注目されているスピンドーピング化合物の擬スピンギャップと超伝導は、まさにアンダードーピング銅酸化物高温超伝導の擬スピンギャップと超伝導に密接に関係していると予想されるからである。最近、青山学院大学の上原、永田、秋光、東大物性研の高橋、毛利らによ

てスピラダー系 $(\text{Sr,Ca})_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ で圧力誘起超伝導が発見された⁽⁶⁾。本稿では、常圧下での母体スピラダー物質のスピギャップと磁気励起のNMRによる研究を紹介する。

2. スピラダーとは

1次元 $S=1/2$ 量子スピ系、およびホールドープ系は、厳密解を含む理論的研究によって、(1)絶対零度までスピは磁気秩序を示さず臨界的であること。(2)スピースピ相関関数は、距離に関して冪乗的に減衰し、相関長は温度に逆比例して増大すること。(3)キャリアをドープしても磁気的性質はあまり変化せず、スピと電荷が完全に分離した朝永-Luttinger液体として記述できていること等が分かっている。このスピ電荷分離状態が、2次元の電子構造をもつ銅酸化物高温超伝導体のアンダードープ域でも有効な記述であるのかどうかを明らかにすることが最近の理論・実験の中心的な課題である。

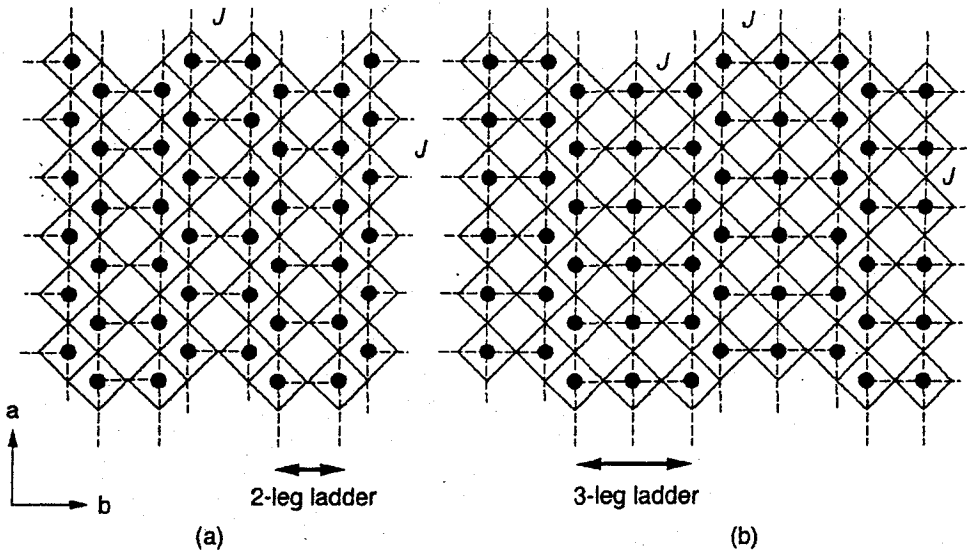


図1 : (a) 2本足スピラダー SrCu_2O_5 の Cu_2O_5 面、及び(b) 3本足スピラダー $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ の Cu_3O_5 面の構造。

5年前前に、1次元系と2次元系とをつなぐ系として理論的に検討されたのが1次元鎖を2本結合させたスピラダー系である⁽⁷⁾。「t-Jラダー」と「ハバードラダー」の理論モデルが調べられ、1次元系とは異なり鎖間の相互作用効果によってスピギャップが形成されることが示された。さらにホールドープ系では、超伝導相関があることが示唆された。バナジウム酸化物系で観測されているスピギャップを説明すると示唆されたが、超伝導に関しては、あくまでも理論的モデルの域をでなかった。その後、京大化研の高野グループが高圧合成によって見出した無限層高温超伝導体、2次元正方格子 SrCuO_2 の関連物質である SrCu_2O_5 および $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ ⁽⁸⁾が、2本および3本の CuO_2 鎖が結合したスピラダー化合物(図1(a)と(b))であることが、Riceらによって指摘された⁽⁹⁾。2本足ではスピギャップをもつ量子無秩序状態となること、一方、3本足ラダー系の基本的な性質は、1次元系と変わらないと予想された。銅酸化物スピラダー系のラダー間は 90° Cu-O-Cuボンドを形成するために、スピ間相互作用は、

強磁性的でフラストレートしている。一方ラダー内では、正方格子の場合とほとんど変わらない。従って、磁気的にはラダー構造をもつ擬1次元、電子構造は擬2次元的であることが示唆された。2本足ラダーにホールをドープすることによって超伝導の発現が期待できる系であると指摘され、多くの実験家の注目を集めた。

3. スピンラダーの磁气的性質

偶数本と奇数本の1次元鎖からなるラダーの基底状態が全く対照的な性質をもつとの理論的予想は、磁化率^[10]、NMR^[11]、等の研究によって裏付けられた。例として図2に磁化率、及びNMRによって得られた不純物の影響を除外したラダーに固有なスピン磁化率の温度変化を示す。2本足ラダーSrCu₂O₃では、磁化率が熱活性型で減少し、400K程度のスピンギャップをもつ、一方3本足ラダーSr₂Cu₃O₅では、温度とともに直線的に現象しスピンギャップを形成することなく50K付近で磁気秩序を示す。本系ではSrの置換によってホールをドープすることに、残念ながら成功していない。一方、常圧で合成可能な複合酸化物Sr_{1-x}Cu_{2x}O₄は、図3に示されているように、SrとCu₂O₃層に加えてCuO₂鎖層が交互に積み重なっている^[12]。さらに特徴的なことは、銅の平均価数が、Cu^{+2.25}であることである。平均価数が、Cu^{2.33}である高温超伝導体、YBa₂Cu₃O₇の場合とは対照的に、金属的伝導は示さないが、同じ価数のCaでSrを置換すると電気伝導度が金属的になる^[13, 14, 15]。Caの置換によって鎖に存在するホールがCu₂O₃ラダーにトランスファーされるとする見方と^[13, 16]、バンド幅が増大し、既にラダーに存在するホールが電気伝導に寄与するとする見方^[17]がある。いずれにしても本稿で紹介するSr_{1-x}Ca_xCu_{2x}O₄(x = 9, 11.5)系では、ラダー面Cu₂O₃当たり0.2-0.25程度のホールがドープされていると実験的に示唆されている^[16, 18]。

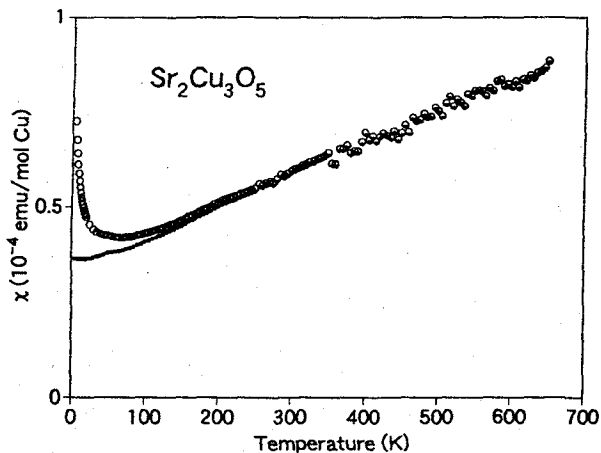
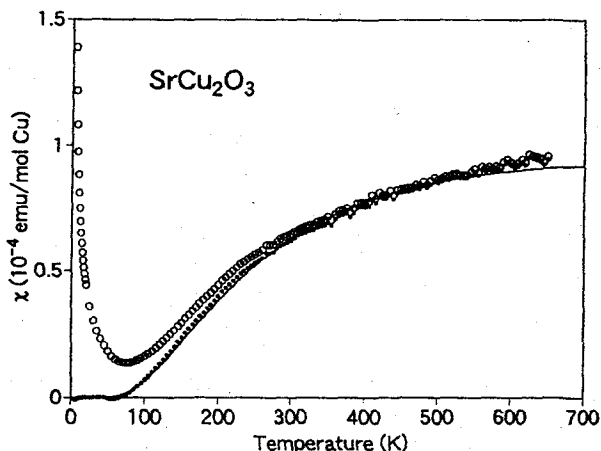


図2 : (a)SrCu₂O₃と(b)Sr₂Cu₃O₅の帯磁率の温度変化。

O₄は、図3に示されているように、SrとCu₂O₃層に加えてCuO₂鎖層が交互に積み重なっている^[12]。さらに特徴的なことは、銅の平均価数が、Cu^{+2.25}であることである。平均価数が、Cu^{2.33}である高温超伝導体、YBa₂Cu₃O₇の場合とは対照的に、金属的伝導は示さないが、同じ価数のCaでSrを置換すると電気伝導度が金属的になる^[13, 14, 15]。Caの置換によって鎖に存在するホールがCu₂O₃ラダーにトランスファーされるとする見方と^[13, 16]、バンド幅が増大し、既にラダーに存在するホールが電気伝導に寄与するとする見方^[17]がある。いずれにしても本稿で紹介するSr_{1-x}Ca_xCu_{2x}O₄(x = 9, 11.5)系では、ラダー面Cu₂O₃当たり0.2-0.25程度のホールがドープされていると実験的に示唆されている^[16, 18]。

4. ホールドープされたスピンラダーのスピンギャップと磁気励起

ラダー面の他にCuO₂鎖からなる本系では、ラダー固有の磁气的性質は、CuO₂鎖のそれによって覆い隠される。従って、局所的な情報を選択的に引き出せるNMR・NQRの研究は不可欠な研究手段である。

また、高温超伝導研究での豊富な NMR・NQR 研究の蓄積があり、相互の詳細な比較ができるのも有利な点である。図4は、ラダーの銅サイトの NMR スペクトルから軌道帯磁率に起因するシフトを差し引いて得られたスピンシフトの温度変化を示す。Sr を Ca によって置換すると、スピンギャップの大きさは 510K から 280K (Ca9)、270K (Ca11.5) に減少する。図5に示されているように、Ca11.5では、3.5GPa以上に加圧することによって超伝導が発生することが、最近上原によって見出された^[19]。理論が予言したスピンギャップ系の超伝導かどうかは、加圧下の NMR 実験が現在進行中であるので結論できない。しかし、常圧下で母体スピンラダー系にスピンギャップが存在することが NMR の研究によって明らかになった。さらに、詳しい研究からエネルギーギャップと同程度の温度域での磁気励起は、2次元スピンギャップ系とは異なり1次元の臨界揺らぎによって特徴づけられることも分かった^[18]。またスピンギャップの発生と電気伝導の温度変化と、およびその異方性が密接に関係していることが明らかとなった。図6にスピンシフトおよび核スピン格子緩和率、 $1/T_1$ の温度変化とラダーの鎖方向(c軸)と垂直方向(a軸)の電気抵抗を温度が比較されている。高温域では、鎖方向の電気抵抗は、高温超伝導体のアンダードープ域と同様、温度に比例する変化を示す。スピンギャップの形成に対応して電荷がラダー内に閉じ込められる傾向が生じ、a軸の電気抵抗が増大すると予想される。この傾向は、高温超伝導で擬スピンギャップの成長とともに、CuO₂面にホールが閉じ込められる振舞と類似している^[20]。スピンラダー系の場合は、

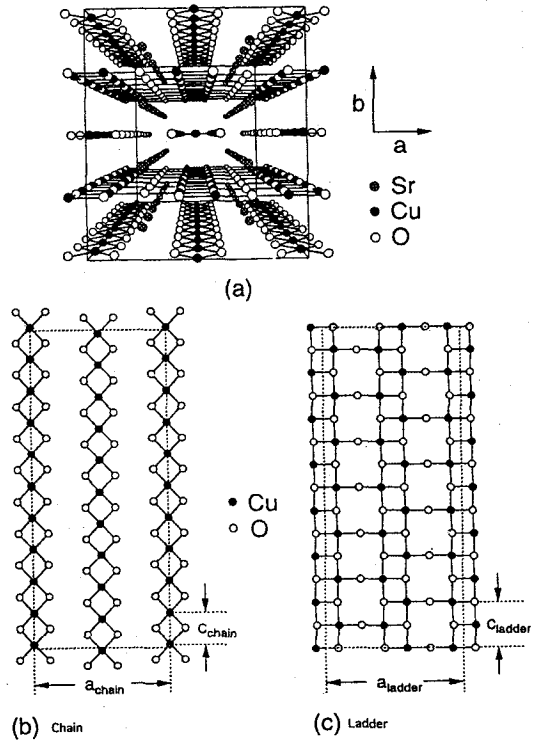


図3 : Sr₁₄Ca₂Cu₂₄O₄₁の結晶構造。(a)鳥瞰図、(b)CuO₂鎖面、(c)Cu₂O₃ラダー面。

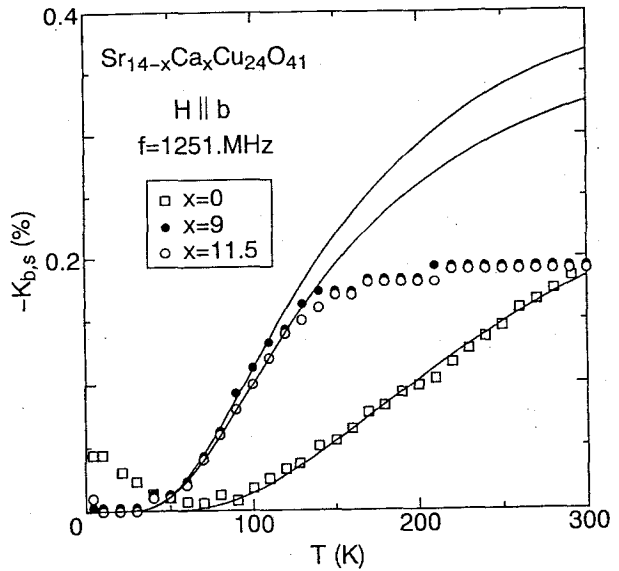


図4 : Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁系のスピン磁率の温度変化。

高温超伝導で擬スピンギャップの成長とともに、CuO₂面にホールが閉じ込められる振舞と類似している^[20]。スピンラダー系の場合は、

その擬1次元的な特徴のためにラダー方向(c軸)の伝導は、不純物散乱のために低温で局在すると考えられる。擬一次的な特徴をもつスピギャップおよび磁気励起が、加圧によって超伝導が発現する状態で如何に変化するのかが明らかになれば、2次元アンダードープ系の超伝導の機構との関連を含めて、スピナー電荷分離した新しい異常金属相での超伝導現象を確立できると期待される。

5. おわりに

今後の最重要課題は、静水圧下、3.5GPa以上でのNMRの実験を常伝導・超伝導状態を含む温度範囲で行うことである。通常のピストンシリンダーを用いた2GPa程度のNMRは現在進行中で加圧による

擬一次元から擬2次元へのクロスオーバーがあるかどうかは、今後、明らかになる期待される。しかし、従来の方法では、最高圧力は3GPa付近が限界といわれている。

実験的なブレークスルーが必要である。幸いにも、大阪大学では、極低温、高圧下での物性研究に豊富な研究実績があり、NMR研究が可能な低温・高圧(50mK・4GPa)下での高圧セルシステムを、阪大極限センター小林達生助教授および阪大基礎工物性天谷喜一教授のグループが開発中である。新しい複合極限下の測定技術の開発・確立が固体物理の新展開へ道を開くと期待される。このような横断的な研究は、自由な発想で研究を推進することを是とする大阪大学ならではのもので、次の機会には、その成果を発表できると期待したい。

本研究は、基礎工学部、松本真治、水戸毅、真岸孝一(科学技術振興事業団)、大杉茂樹(科学技術振興事業団)、石田憲二、朝山邦輔、京大化

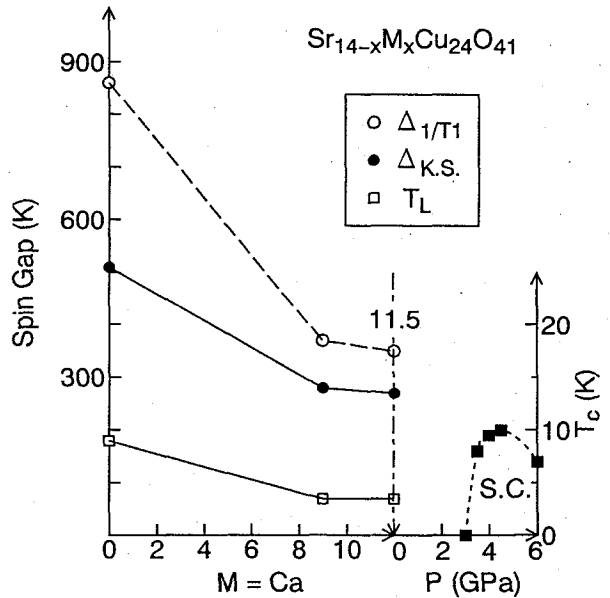


図5: $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 系のスピギャップと超伝導相図。

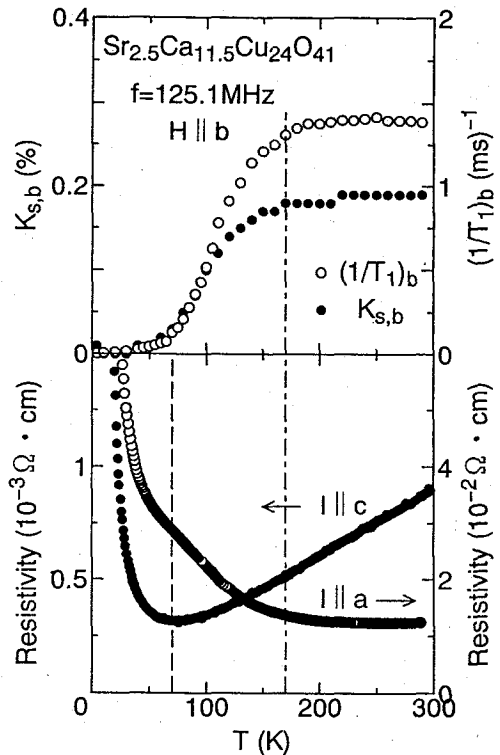


図6: $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 系のスピ帯磁率、核スピ格子緩和率と電気抵抗の温度変化の比較。

研、東正樹、広井善二、高野幹夫、青山学院大学理工学部、上原政智、永田貴志、秋光純各氏との共同研究である。また日頃より東大工学部、内田慎一、永崎洋氏とは実験結果について、永長直人、東大理、福山秀敏、東大物性研今田正俊、筑波大、常次宏一各氏には、理論的な問題について貴重な意見、議論を頂いていることに感謝します。

参考文献

- [1] たとえば、日本物理学会誌、特集「高温超伝導10年—新しい物理の展開—」、52, 168 (1997).
- [2] T.Moriya, Y. Takahashi and K. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 2905 (1990); T. Moriya and K. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1871(1994).
- [3] A.J.Milles, H.Monien and D. Pines, *Phys. Rev. B* **42**, 167 (1990); P. Monthoux and D. Pines, *Phys. Rev. B* **49**, 4261 (1994).
- [4] H. Fukuyama, H. Kohno, B. Normand and T.Tanamoto, *J. Low Temp. Phys.* **99**, 429 (1995).
- [5] N. Nagaosa, 日本物理学会誌、特集「高温超伝導10年—新しい物理の展開—」、52, 180 (1997).
- [6] M. Uehara, T. Nagata, J.Akimitsu, H. Takahashi, N.Mori, and K.Kinosita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 2764 (1996).
- [7] E. Dagotto and T.M.Rice, *Science* **271**, 618 (1996).
- [8] Z. Hiroi, M. Azuma, M.Takano and Y. Bando, *J. Solid State Chem.* **95**,230 (1991).
- [9] T.M.Rice, S. Gopalan and M.Sigrist, *Europhys. Lett.* **23**, 445 (1993); M. Sigrist, T.M.Rice and F.C.Zhang, *Phys. Rev. B* **49**, 12058 (1994).
- [10] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida and Y. Kitaoka, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3463 (1994).
- [11] 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).
- [12] E. M. MaCarron et al, *Mat. Res. Bull.* **23**, 1355 (1988).
- [13] M. Kato, K. Shiota and Y. Koike, *Physica C* **255**,284 (1996).
- [14] M. Uehara, M. Ogawa and J. Akimitsu, *Physica C* **255**, 193 (1995).
- [15] S. A. Carter et al., *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1378 (1996).
- [16] T. Osafune, N.Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1980 (1997).
- [17] S. Matsumoto et al, unpublished.
- [18] K. Magishi et al., proceeding in M²S in Beijin (1997) and unpublished.
- [19] M. Uehara et al, unpublished.
- [20] S. Uchida, 日本物理学会誌、特集「高温超伝導10年—新しい物理の展開—」、52, 208 (1997).