

4f スピンを含んだ 電子ドーピング系銅酸化物高温超伝導体の NMR

低温物性研究室 B9976015 高橋孝幸

1 はじめに

金属中に埋め込まれた局在スピンは温度に寄らず一定のエントロピーをとる。しかし、絶対零度のエントロピーはゼロであるという熱力学の第三法則に従って、低温では局在スピンはその自由度を失う必要が生じてくる。その手段の一つとして「近藤効果」があげられる。これは、局在スピんと伝導電子とがシングレットを形成し、フェルミ流体的なエントロピーをもつという物理現象である。

この近藤効果が現れるためには伝導電子がフェルミ・エッジを持たなければならないことが理論上指摘されている。一方、伝導電子間のクーロン相互作用が極めて強い、いわゆる「強相関電子系」の場合は明瞭なフェルミ・エッジをもたないラッティンジャー液体であるという指摘もあり、これが事実であれば近藤効果は起きない事になる。しかし、絶対零度のエントロピーはゼロであるという大原則により、温度を極低温にまで下げ、絶対零度に至るまでの過程には、何らかの電子状態が必ず起きなければならない。その電子状態は、伝導電子の海に浮かぶ局在スピンを引き起こす近藤効果と伝導電子間の強い相互作用との競合から生まれる、これまでになかった新しい電子状態かもしれない。本研究では、そのような期待も含め低温域での新しい電子状態を探索すべく次のような研究手法をとった。

2 研究手法

強相関電子系の典型である電子ドーピング系銅酸化物高温超伝導体 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ は極低温で電子比熱の増大という異常が見られ、重いフェルミ粒子が極低温で形成されていることを裏付ける報告がなされている。これは一見、近藤効果の発現にも思えるが Flude らによれば、近藤効果

とは別の起因によるものであるという主張がなされている [1][2]。Nd 系で近藤効果が見られない原因として Nd の 4f スピンの局在性が非常に強く、Cu の 3d 伝導電子との混成が起きていない可能性が考えられる。そこで本研究では Nd のかわりに同じランタノイドで平均イオン半径が Nd より大きい Pr を採用した。同時に隣接 Pr 間の 4f スピンどうしが磁気転移することを抑えるために、Pr を非磁性イオンの La で置換し、希釈することにした。こうして $\text{Pr}_{2-x-y}\text{Ce}_x\text{La}_y\text{CuO}_{4-\delta}$ の試料作製をし、4f スピン濃度 y と伝導キャリア濃度 x を独立に制御しながら広範囲の組成で近藤効果発現の探索を行った。

3 実験方法

本研究では、まず、 $\text{Pr}_{2-x-y}\text{Ce}_x\text{La}_y\text{CuO}_{4-\delta}$ を表 1 に示す仕込組成で作製し、おのおのの組成に対して、試料の半分を Ar アニール処理による酸素還元を行い、Pr 系に関しては組成の異なる 48 通りの試料をつくった。これらを粉末 X 線回折で結晶構造を調べた後、スピネコー法を用いた $^{63/65}\text{Cu}$ -NMR 及び SQUID による磁化測定にかけた。

試料	仕込組成
$\text{Pr}_{2-x-y}\text{Ce}_x\text{La}_y\text{CuO}_{4-\delta}$	$x = 0, 0.15, 0.16, 0.17, 0.19, 0.20, 0.21, 0.22$
	$y = 0.4, 0.8, 1.0$
$\text{Sm}_{2-x-y}\text{Ce}_x\text{La}_y\text{CuO}_{4-\delta}$	$x = 0.15, 0.20$
	$y = 0.4, 0.8$

表 1: 作製した試料及びその仕込組成

4 実験結果及び考察

図1は $\text{Pr}_{2-x-y}\text{Ce}_x\text{La}_y\text{CuO}_{4-\delta}$ ($x=0.20, y=0.4$: Ar anneal) の SQUID 測定による磁化率の温度依存性を示したものである。

高温でキュリー・ワイス的な振舞いがみられる。

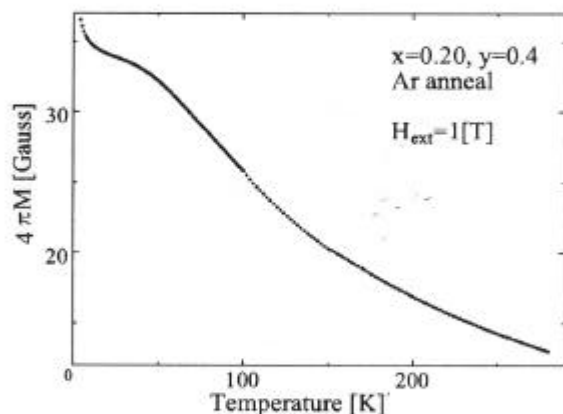


図 1: SQUID による磁化率の温度依存性

磁化率の逆数をとったグラフの傾きから得られるキュリー定数 C と式 $C = (Np^2\mu_B^2)/(3k_B)$ から、有効磁気モーメント p を求めた結果、約 $3.6[\mu_B]$ となった。これは、 Pr^{3+} の有効磁気モーメントの理論値 3.58 に非常に近い値であり、Pr 系の磁性は Pr の $4f$ スピンが支配的となっていることがわかる。50K 以下では磁化の飽和がみられ、近藤効果発現を匂わせているが実際にはそうではなく、Pr サイトの $(4f)^2$ スピンがシングレットを形成した結果の飽和である。なお、飽和が続いたあと 10K 以下の低温で磁化の起ち上がりが見られるが、これは試料に含まれる微量な磁性不純物の影響と考えられる。

50K 以下で磁化率が一定値のまま残留していることから全てのスピンのシングレットを形成しているわけではなく、その一部は磁性を失っていないことがわかった。したがって、低温域で近藤効果発現の可能性が残されたわけだが、次に行った NMR 測定によるナイト・シフトの結果 (図 2) から導かれた超微細結合定数の値 $A_{4f} \approx 700[\text{Oe}/\mu_B]$ によれば、今回の測定温度域では近藤効果は見られないという結論に達した。この超微細結合定数は Pr サイトの $4f$ スピンと Cu サイトの核スピンの結合の強さの目安となるもので、 $4f$ スピンの寄与のみを残した荒い近似

ではあるが式 $K_{4f} = (A_{4f}\chi_{4f})/(N_A\mu_B)$ として定義できる。 $A_{4f} \approx 700[\text{Oe}/\mu_B]$ という値は古典双極子-双極子相互作用と同程度の非常に小さい値である。したがって Pr 系で近藤効果発現を探索するには、さらなる低温域での測定が不可欠である。

本研究対象の $\text{Pr}_{2-x-y}\text{Ce}_x\text{La}_y\text{CuO}_{4-\delta}$ の他に、Pr の代わりに Sm を導入した試料も表 1 の仕込組成で作製した。Sm 系では、5K 付近の低温域で確実な磁気転移が見られるという報告 [3] があり、今後この試料で Sm を La で置換し、希釈していくときに磁気転移が消滅したところで近藤効果発現の探索を行うことも計画している。

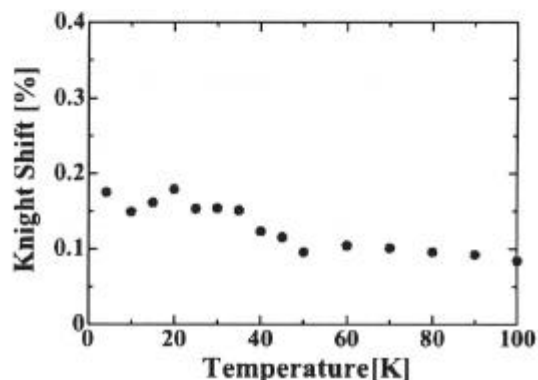


図 2: ナイト・シフトの温度依存性

参考文献

- [1] P.Flude, Journal of Low Temperature Physics, Vol.95,45(1994)
- [2] P.Unger and P.Flude, Phys. Rev. B 41, 51 (1995)
- [3] Y.Dalichaouch, B.W.Lee, C.L.Seaman, J.T.Markert, and M.B.Maple, Phys. Rev. Lett. 64, 599 (1990)