

高温超伝導体におけるインコヒーレント局所構造の NMR による検出

1. 高温超伝導体の局所構造とストライプ秩序

超伝導体を含む金属一般の主要な性質は、その結晶構造によって決定されると言っても過言ではない。まず、結晶構造の周期性のために起こる Bragg 反射によって伝導電子のバンド構造が形成されることに加えて、結晶構造とパターンの合致した特定の電子状態が安定化される「ピン止め効果」を通して多種多彩な物性をもたらす。高温超伝導体は銅原子と酸素原子から形成される“超伝導面”が低温で波打ち構造(buckling)を取ることににより、ストライプ秩序と呼ばれる電荷密度波をピン止め・安定化させ、超伝導を阻害してしまうことがある。その一方、ストライプ秩序の動的ゆらぎが超伝導を引き起こしているという理論も提唱されており、解明が待たれている。このような波うち構造を含む、結晶構造の研究は通常、X 線や中性子線を固体に照射し、Bragg 反射を利用して調べられる。しかし Bragg 反射による研究手法は構造の周期性を見ているため、乱れた局所構造(インコヒーレント構造)の検出は一般に困難である。

これまで、X 線回折などの手法で観測される平均構造とは異なる局所的な構造が隠れているという議論が中性子散乱、XAFS、ラマン散乱など多くの実験から、この十年間ほどの間、繰り返し報告されている一方、そのようなものは存在しないという反論も同程度あり、未だ一致をみていない。

我々はストライプ秩序を始めとした高温超伝導体で見られる様々な異常物性が、散乱実験で見えない局所構造に由来した可能性を探るために NMR と純良な単結晶試料を用いて研究を行っている。本研究では、通常の NMR 測定で用いられる磁気シフト(ナイトシフト・ケミカルシフト)ではなく、核電荷と結晶場との相互作用から来る電気シフト(四重極シフト)によって核周囲の局所構造を見る。NMR の probe である原子核はデルタ関数的な点とみなせるため、全ての波長の構造変化、特に散乱実験では検出できない空間インコヒーレントな構造も捉えること、さらに、核スピンの相互作用エネルギーが極めて小さいため、他の手法と異なり静的な構造を選択的に高精度で見ることができるの

(右表)が特徴である。

	測定手段	検出できる構造変化	特徴
本申請	NMR (磁場中回転)	静的インコヒーレント	高精度測定、磁場効果
	散乱(X線、中性子)	動的コヒーレント	大型単結晶が必要
	XAFS、Raman散乱	動的インコヒーレント	静的な変化との区別が困難

表 1 各測定法のインコヒーレント構造検出に対する特徴

2. 単結晶試料回転 NMR による局所構造の検出

実験は FZ 法によって作製したランタン系高温超伝導体の単結晶試料において、12 テスラ無冷媒型超伝導マグネット、無冷媒型試料冷凍機(ヘリウム減圧によって 2K まで冷却)を用いて行った。局所構造の検出原理は極めてシンプルで、局所結晶場の主軸方向(CuO_2 底面の法線方向)と、印加磁場とのなす角によって核スピンのエネルギー準位が変化する、いわゆる電気四重極相互作用によるシフトを用いて行う。ちなみに通常の NMR で用いられる検出量であるナイトシフト(ケミカルシフト)は磁氣的な相互作用によるものである。図 1 に示すように、磁場方向を CuO_2 面に垂直な方向($\theta_1 = \theta_2$)からずらして行くと、二つのバクリング面が磁場に対して非等価になり、NMR ピークの分裂が起こる。この分裂パターンと磁場の回転方向から、 CuO_2 面のバクリングパターンを知ることが出来る。なお、実際の測定は単結晶試料を極めて低速(0.1 度/秒)で回転させながら同時に NMR

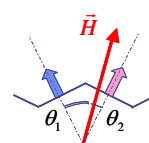


図 1 CuO_2 面(超伝導面)のバクリングと、印加磁場方向による非等価サイトの出現のようす

信号強度を測定して行くという新しい手法で行った。このために、極低温かつ強磁場の狭い空間内で、試料を精密回転できる非磁性ローテータの作製を行い実験を行った。実際に測定された典型的な回転スペクトルを図2に示しておく。低温におけるCuO₂面の波打ち構造(バクリング)によるピーク分裂が明瞭に観測されている。本研究のエッセンスはこの波打ちが、たとえ、空間的にインコヒーレントであって散乱実験では見えなくとも、NMRでは検出できるということにある。

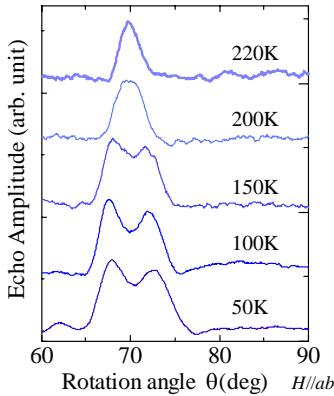


図2 NMRによるバクリング検出の例。試料はLSCO(x=0.15)、横軸は印加磁場と結晶c軸のなす角。

次に、本研究で得られた局所構造に関する成果の説明に移る前に、ランタン系高温超伝導体におけるCuO₂面の波打ち(buckling)についての平均構造について図2にまとめておく。これまでコンセンサスが得られている結果として、まず、室温付近の高温では、CuO₂面の平均構造はフラットであり、CuO₆八面体は直立しており、正方晶構造(HTT)をとる。低温にして行くと(±1,0,0)方向へのバクリングが起こる。同時にマクロな結晶構造も斜方晶(LTO)へと変化する。これはCuO₂面とそれに挟まれるブロック層(LaO面)との格子ミスマッチ(一種のエピタキシャル歪み)によるものとして良く説明される。

ここで、BaやNdなどイオン半径の著しく異なるイオンを含んだ系においては、さらに温度を下げて行くと、(±1,±1,0)方向へのバクリングが起こる場合がある。この場合CuO₆八面体底面は菱形に変形し、かつ、対角線を軸として水平面から傾くために、鉛直方向からは正方形に見え、結果として結晶系は再び正方晶に戻るが、CuO₂面は、バクリングしており、高温(HTT)と構造は異なる空間群となり、このLTT型と呼ばれるパターンが電荷密度波を強くピン止めし、超伝導を阻害すると言われて来た。しかし、LTT構造に転移しない系(LSCO)においても超伝導の阻害や磁気秩序が起こる場合があり、詳細は未だわかっていない。また、どのような場合にLTTが出現するかは、LTOと異なり、平均イオン半径をベースとした格子ミスマッチでは全く説明できない。

3. 本研究で得られた主な成果

A) 希土類をドーブしないLSCOにおけるLTT構造

まず、これまでバクリングを強くピン留めするP4₂/ncm相への構造相転移が全く存在しないと思われていたLSCO(La_{2-x}Sr_xCuO₄)の系において50K以下の低温でP4₂/ncm相に対応するバクリングを反映したNMRスペクトルの明瞭な分裂を初めて観測した(右図)。特にこれまでx=0.115の試料で報告されている超伝導の弱い阻害及び反強磁性磁気転移はこの局所バクリング構造によるピン留め効果が影響していることがわかった。なお、30K以下で見られる信号の

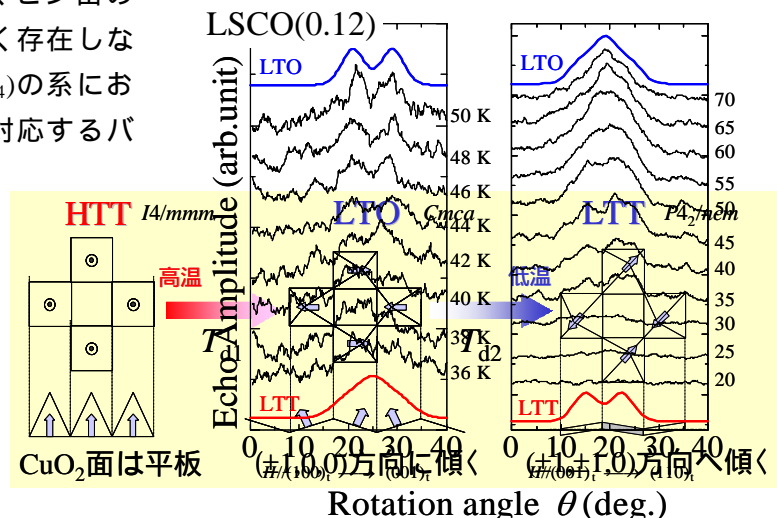


図3 La系高温超伝導体における超伝導平面のバクリング構造

図4 LSCO(x=0.12)におけるインコヒーレントな低温正方晶(LTT)をNMRで捉えた結果。印加磁場の方向によって、LTT構造が出現するとピークが縮退(左)、あるいは分裂(右)する。30K以下の信号消失はストライプ秩序によるワイブアウト。

消失は磁気秩序(SDW)によるワイプアウトである。

さらに研究を進めた結果、ごく最近、この LTT 構造の出現は 15 テスラ程度の強磁場下での測定においてのみであるという、強い磁場効果が存在することがわかった。これは本系で磁場 - 格子間の強い結合が存在しているか、あるいは、逆に、強磁場の vortex によってストライプがピン止めされ、その結果として格子変化が誘発されている可能性を示している。

B) 低濃度の Ba をドーピングした系における局所 LTT 構造

散乱実験では、LTT 相(空間群 $P4_2/nm$)への構造相転移が起こらないような低い Ba 濃度を持つ LBCO($x=0.08$)において NMR の測定を行った結果、20~100K という広い温度域で実は LTT 相が実現していることがわかった。これは空間的にインコヒーレントな $P4_2/nm$ 相であり、このような相は熱伝導などの輸送現象にも影響を与えることが期待される。実際、同量の置換量 x においても Sr 系に比べて Ba 系の方が遥かに熱伝導率が小さいという

Koike らの報告があり、我々の結果とコンシステントである。さらに、Cu-NMR の信号強度も Ba 系は Sr 系にくらべて十分の一以下と圧倒的に弱くなっており、これも Ba イオンによる局所的な乱れによるものと考えられる。右図に模式的に示すように、La サイトへ Ba イオンが置換されると、イオン半径の著しい違いから CuO_6 八面体が局所的にチルトする。Ba 濃度を増やして行き、局所チルトの密度が増加して行くとマクロな LTT 構造への転移が起こると考えられる(Maki)。一方、Nd など希土類をドーピングした系では、今度は Nd のイオン半径が著しく小さいために逆方向へのチルトが起こり、同様に LTT 構造が誘発されると考えられる。一方、Sr のイオン半径は La と極めて近いため、局所チルトも弱く、マクロな LTT 転移は起こらない。

以上をまとめると、La サイトにイオン半径が著しく異なる元素(Ba 等)で置換を行うと、LTT 相へのマクロな相転移が起きる相境界の外側(組成域・温度域)の広範囲で局所構造が現れることが明らかになった。

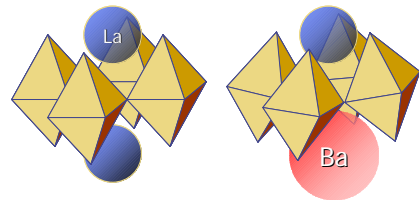


図5 異なるイオン半径を持つ元素のドーピングによる LTT 構造の出現

C) 高温超伝導体の構造相転移における異常な臨界現象

最後に、斜方晶への構造相転移における臨界現象で興味深い結果が得られたのでこれについて述べる。通常、相転移は秩序変数がゼロから有限値に増加し始めるところを臨界温度と定義する。しかしながら、ランタン系高温超伝導体のバクリングを伴う構造相転移($I4/mmm$ 相から $Bm\bar{b}a$ 相への転移、二次相転移)では、散乱実験で報告されている臨界温度よりも数十度高温から、NMR ピークに分裂が観測され、静的なバクリングが起こり始めていること

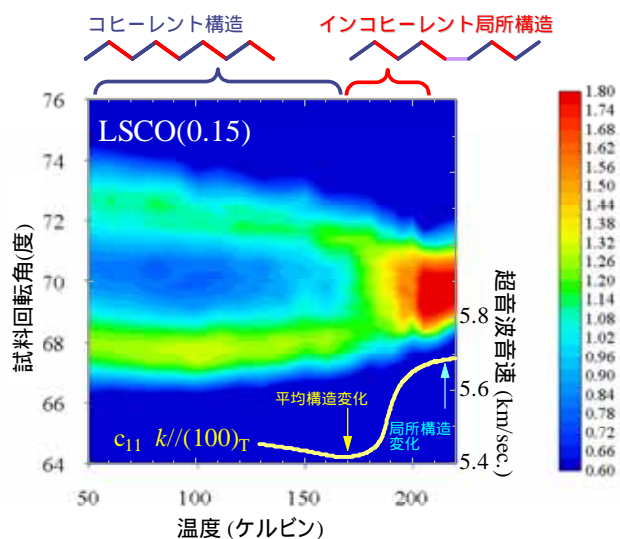


図6 正方晶 - 斜方晶構造相転移温度近傍における NMR3角度スペクトル強度のコンターマップ。X 線散乱実験によって決められた相転移温度 170K よりもはるかに高温の 200K 程度から、ブロードニングが始まっている。

を示している(下図)。分裂幅の立ち上がりは非常に明瞭で臨界指数も決定できてしまう($\nu = 0.33$)。二つの臨界温度の間の領域では構造は静的に凍結しているにもかかわらず、空間的にはインコヒーレントな状態が続いている。さらに、このインコヒーレントな状態はガラスのようなランダムなものではなく(もしそうであれば、NMRにはピーク分裂でなくブロードニングとして観測される)、はっきりと定まった角度でパッキングしている。

通常の構造相転移では、平均場的であればソフトモードの特徴的時間スケールとコヒーレンス長はどちらも温度のべきで、相転移の臨界温度において発散する。しかし本系ではまず、ソフトモードが凍結して静的構造となったあとでも、依然として空間的コヒーレンス長は有限のままという状態が数十 K という広い温度域で続くということになる。このような異常は、深瀬(東北大)らによって 1990 年頃に、臨界温度より遥かに高い温度からの超音波音速の異常な減少として報告されているが、一体何が起きているのか十年以上の長い間全く不明であった。NMR という局所プローブを純良な単結晶試料に適用できて初めて得られた知見であると言える。