

Millimeter Wave ESR experiments on  
Ca<sub>2+x</sub>Y<sub>2-x</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>10</sub> Powder Samples

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2007-12-17 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 戸田, 充, 藤田, 敏之, 大野, 奈津子, 藤本, 好邦, 光藤, 誠太郎, 出原, 敏孝, 藤井, 裕, 千葉, 明朗, CHOI, J.H., MARKERT, J.T., TODA, M, FUJITA, T, OHNO, N, FUJIMOTO, Y, MITSUDO, S, IDEHARA, T, FUJII, H, CHIBA, M メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10098/1277">http://hdl.handle.net/10098/1277</a>

## 研究報告14

### $\text{Ca}_{2+x}\text{Y}_{2-x}\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ 粉末試料のミリ波 ESR 実験

Millimeter Wave ESR experiments on  $\text{Ca}_{2+x}\text{Y}_{2-x}\text{Cu}_5\text{O}_{10}$  Powder Samples

戸田 充<sup>1</sup>、藤田敏之<sup>1</sup>、大野奈津子<sup>1</sup>、藤本好邦<sup>1</sup>、光藤誠太郎<sup>1</sup>、  
出原敏孝<sup>1</sup>、藤井 裕<sup>2</sup>、千葉明朗<sup>2</sup>、J. H. Choi<sup>3</sup>、J. T. Markert<sup>3</sup>  
M. Toda<sup>1</sup>、T. Fujita<sup>1</sup>、N. Ohno<sup>1</sup>、Y. Fujimoto<sup>1</sup>、S. Mitsudo<sup>1</sup>、T. Idehara<sup>1</sup>、  
H. Fujii<sup>2</sup>、M. Chiba<sup>2</sup>、J. H. Choi<sup>3</sup> and J. T. Markert<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 福井大学遠赤外領域開発研究センター

*Research Center for Development of Far-Infrared Region, University of Fukui*  
*Fukui 910-8507, Japan*

<sup>2</sup> 福井大学工学部物理工学科

*Faculty of Engineering, Department of Applied Physics, University of Fukui*  
*Fukui 910-8507, Japan*

<sup>3</sup> テキサス大学物理

*Department of Physics, University of Texas at Austin*  
*Austin, Texas 78712-1084, USA*

#### Abstract

Spin chain compounds  $\text{Ca}_{2+x}\text{Y}_{2-x}\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ , which is consisted by edge-sharing  $\text{CuO}_4$  squares with nearly  $90^\circ$  Cu-O-Cu bonds, shows variety of magnetism, when the hole is doped by varying the ratio of  $\text{Ca}^{2+}$  ion to  $\text{Y}^{3+}$  ion. The Sub-millimeter EPR (Electron Paramagnetic Resonance) and AFMR (Anti-Ferromagnetic Resonance) experiments have been performed in the frequency range of 30-240 GHz, by using the MMWVNA (Millimeter Wave Vector Network Analyzer) and Pulse ESR systems. The anisotropic  $g$ -values have been estimated from the data of the EPR spectra, and the effects of hole-doping have been investigated in the frequency dependence of AFMR.

## 1. はじめに

より室温に近い超伝導を実現しようという試みは、 $T_c$  が 100 K を超えた当たりで限界が現れて久しい。一方、ホールあるいは電子を反強磁性体である母物質にドーピングしたときの相図から、低次元系における反強磁性相関が  $\text{CuO}_2$  の高温超伝導に重要であるとの認識が広まり、 $\text{CuO}_2$  系の高温超伝導の起源を探るという観点からも、量子スピン系における磁気揺らぎが重要視されるようになった。高温超伝導が  $\text{CuO}_2$  系でしか見つからなかったという経緯から、 $\text{CuO}_2$  を含んだ“低次元磁性体”が注目されたが、特に、整数スピン鎖における Haldane Gap の発見が大きなインパクトを与え、梯子格子で超伝導が起きるとする予想などが出された<sup>[1]</sup>。そして、種々の梯子格子化合物が合成される中で、Cu-O-Cu の結合がほぼ  $90^\circ$  の角度をなす  $\text{CuO}_2$  一次元鎖が含まれる  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_4$  などが特に着目され、この鎖上で特異な伝導性と磁性のからみがみられる事が分かった。一方、 $\text{Ca}_{2+x}\text{Y}_{2-x}\text{Cu}_5\text{O}_{10}$  は、 $\text{CuO}_2$  一次元鎖のみから構成される低次元磁性体であり、ドーピング量を  $x=0\sim 2$  まで増やすことで、ホールを連続的にドーピングすることが出来るが、超伝導は出現しない。ホール（一重項）を増大させたときに常磁性モーメント間にどのような相関が残り得るのかという問いは、実際に超伝導が起きてしまえば、逆に、容易には理解しにくい事柄である。そういった意味からしても、 $\text{Ca}_{2+x}\text{Y}_{2-x}\text{Cu}_5\text{O}_{10}$  はホールと反強磁性相関のからみを調べるのに大変適しており、この化合物における ESR による研究は重要である。

## 2. 磁性

結晶構造の詳細は図 1、図 2 に示すとおりである。晶系は Orthorhombic で、格子定数はそれぞれ、 $a\sim 2.8 \text{ \AA}$ 、 $b\sim 6.25 \text{ \AA}$ 、 $c\sim 10.6 \text{ \AA}$ である<sup>[2]</sup>。a 軸方向に  $\text{CuO}_2$  一次元鎖が伸び、 $\text{CuO}_2$  が五個配列した subcell に、4 つの  $\text{Ca}^{2+}$  イオンあるいは  $\text{Y}^{3+}$  イオンが、周期的に配列すると考えられる。 $x=0$  で 2 価の Ca と 3 価の Y イオンが同じ割合で入っているときには、Cu イオンは 2 価であり、量子スピン  $S=1/2$  の一次元鎖が形成される。 $\text{Y}^{3+}$  イオンを  $\text{Ca}^{2+}$  イオンに置換することで、結果的に酸素にホールがドーピングされ、これが  $\text{Cu}^+$  イオンのホールと組んで一重項を生成すると考えられる。

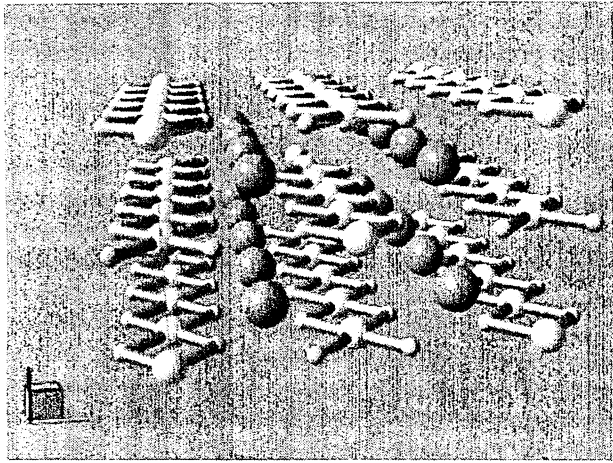


図1 結晶構造 ( 3D Picture ; Balls &Sticks )

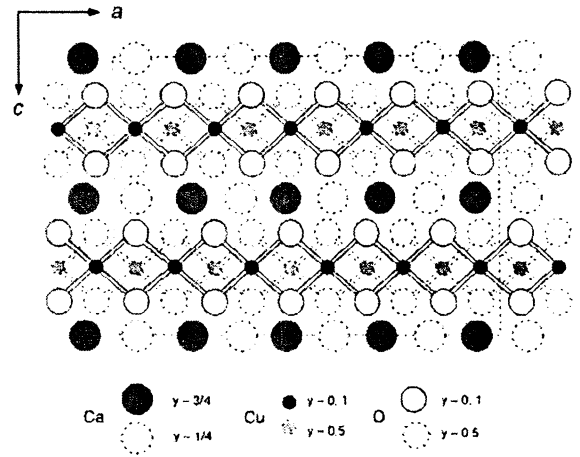


図2 結晶構造(ac-plane)<sup>[2]</sup>

電気伝導の測定<sup>[2]</sup>からは、この物質が半導体的な振舞を示し、Hole-doping と共に電気伝導が向上していく様子が明らかにされた。また、帯磁率の測定<sup>[2]</sup>から、 $x=0-1$  のサンプルで反強磁性秩序があること、 $x=2$  のサンプルではスピギャップ的な振舞があることが確認された。

比熱の測定<sup>[3]</sup>はテキサス大学のグループによって行われた。 $x=1$  のサンプルでは、比熱の飛びが見られずに一次元的な振舞が確認され、 $x=2$  のサンプルにおい

ては、20 K 付近でやや幅の広いピークが現れた後に、約 11 K 付近に比熱の異常が確認された (帯磁率の測定においても同じ点で“肩”が現れた)。図 4 中の  $x=2$  のフィッティング曲線はダイマー結合系を仮定した理論曲線であるが、これから大きくずれている磁気比熱がなにによるものなのかが考えられ、鎖内強磁性、鎖

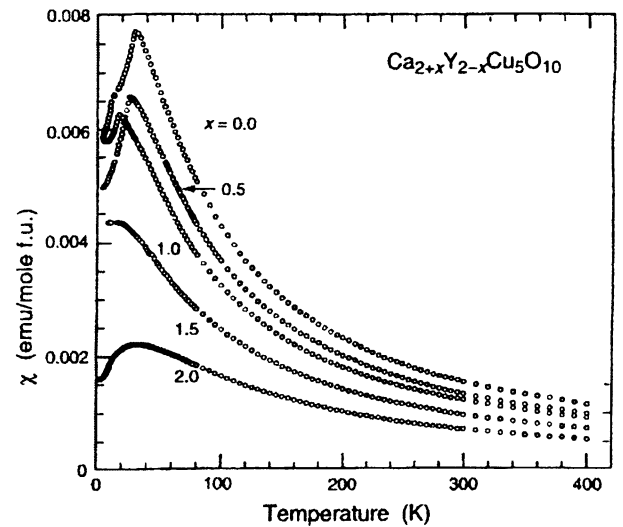


図3 帯磁率 ( 粉末試料 )<sup>[2]</sup>

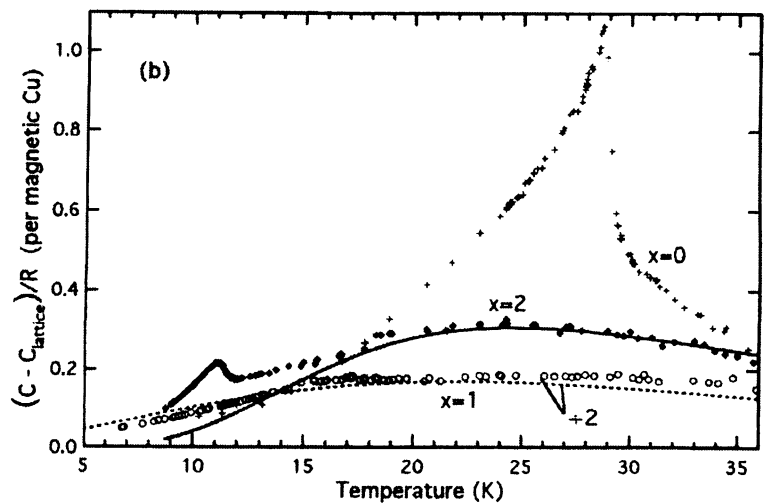


図4 磁気比熱 ( 粉末試料 )<sup>[3]</sup>

間反強磁性に結合したスピクラスタがホールによって区切られているとの示唆が得られている。

以上まとめると、 $x=0, 0.5$  のサンプルにおける 3 次元的な反強磁性秩序、そして  $x=1$  のサンプルにおける一次元的な磁性、さらに  $x=2$  の結晶系におけるスピクラスタ (ゼロ次元)、という相互作用の次元の変遷がホールに関連して起きている。

### 3. 実験

#### 3.1 サンプル

サンプルは、テキサス大学物理の J. T. Markert 教授より提供された粉末焼結体である。サンプル合成は、通常の固相反応法で作成されているが、酸素の充填率を上げるために最終的には  $1000^{\circ}\text{C}$  以上の高温、170 気圧程度の高圧酸素ガス雰囲気中で 48 時間以上、反応が促進された。試料の作成法は、参考文献 [2] と同じであり、比熱の測定から決定された転移点なども一致している。

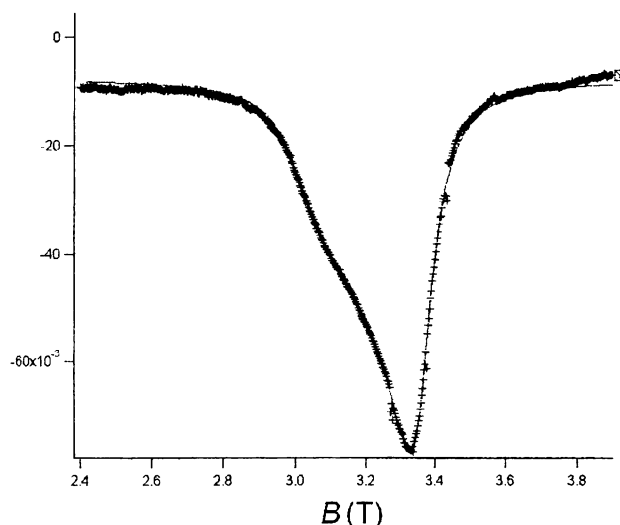


図 5 EPR ( $x=1.5$  粉末試料)  $T=193$  K

#### 3.2 実験装置

実験は、35~52 GHz、72~110 GHz の周波数での測定においては、ABmm 社製のミリ波ベクトルネットワークアナライザーと 10-12 T 超伝導磁石を組み合わせで行った。こちらの装置を用いた実験では主に、常磁性共鳴の温度依存性、また 10T 以下の磁場域における反強磁性共鳴の周波数変化の実験などを行った。

さらに高周波の領域では、115, 120 GHz の周波数で Gunn 発振器、135GHz から 240GHz の周波数域ではオロトロンを光源として使い、パルス磁場の実験を行った。こちらの装置では、4.2 K に

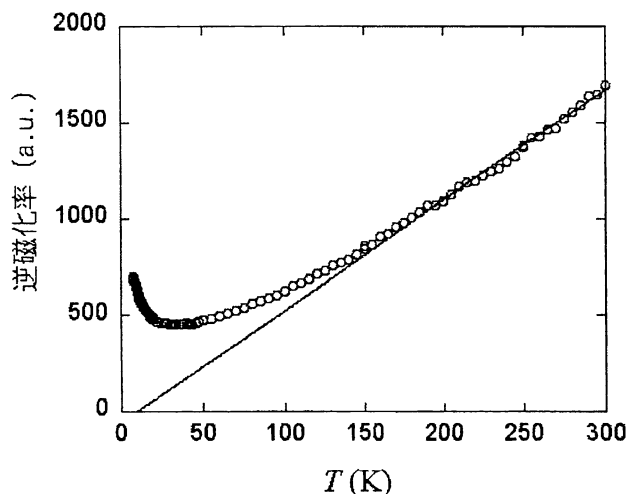


図 6 EPR ( $x=2$  粉末試料)  $T=193$  K

おける反強磁性共鳴の周波数依存性の測定を行った。

### 3.3 EPR の実験結果

まず、 $x=1.5$  のサンプルで $\sim 193$  K の高温域で EPR 測定を行った結果を図 5 に示す。実線は、異方的な  $g$  値を仮定して、 $g$  値と線幅を変数としてフィッティングを行った結果である。変数を  $g_1$ 、 $g_2$ 、 $\Delta H_1$ 、 $\Delta H_2$  として、以下の EPR の理論式を用いた<sup>[4]</sup>。

$$\int d\theta \frac{A \sin \theta}{\left( h\nu - \mu_B H \sqrt{g_1^2 \sin^2 \theta + g_2^2 \cos^2 \theta} \right)^2 + \left[ g_1^2 \mu_B^2 \Delta H_1^2 \sin^2 \theta \right] + \left[ g_2^2 \mu_B^2 \Delta H_2^2 \cos^2 \theta \right]} \quad (1)$$

実測値として、磁場域 2.4-3.9 T までの 625 点の値でフィッティングを行った。変数の最適値は  $g_1=2.04733$ 、 $g_2=2.29213$ 、 $\Delta H_1=0.0521354$ 、 $\Delta H_2=0.0584223$  となった。この値は、文献[2]で、 $g_2=2.25 \pm 0.03$  としたときの値に十分近い値を示している。一方で、同じ  $x=1.5$  のサンプルでも 78 K のデータは、図 5 のようなきれいなフィッティング曲線は得られない。これは、比較的高温から、交換相互作用の影響が出て来ていることによると考えられる。図 6 は、 $x=2$  の粉末試料で測定した  $B=1$  T の磁場下での逆磁化率の測定結果である。高温側で直線を引くと、約 150 K 近傍からずれが生じ、EPR の解析から得られる結論を支持して

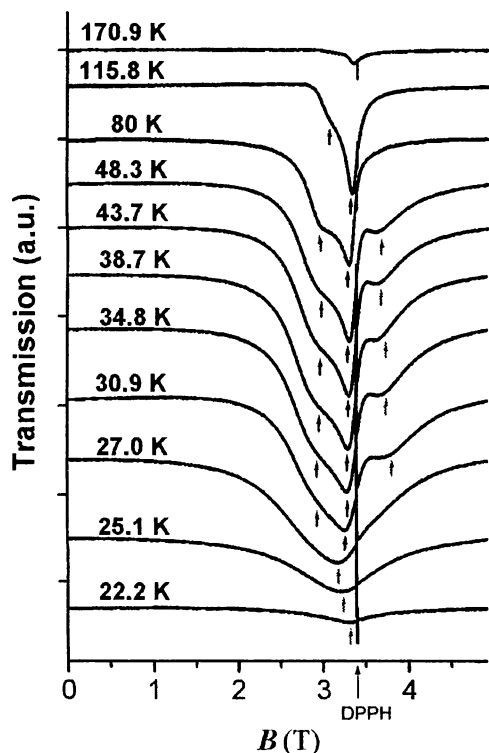


図 7  $x=0.5$  EPR 温度依存性

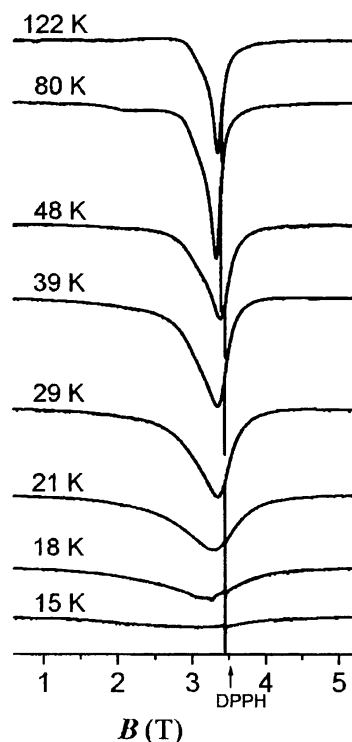


図 8  $x=1$  EPR 温度依存性

いる。他のドーパ量のサンプルにおいても同様で、100K 以下の温度で測定したデータは、いずれも、理論曲線からのずれが大きく、より高温でとったデータほど、フィッティングの一致がよかった。

次に、EPR の温度依存性を広範囲の温度域で測定した結果を図 7、図 8 に示す。それぞれ 10-20mg 程度の焼結体を用いて測定を行った。いずれのサンプルにおいても共通する特徴としては、広い温度範囲で異方的な  $g$  値を反映して吸収が非対称になるのに対して、EPR が消失する温度近傍の約 5 K 程度の温度域においては、ほぼ一本のローレンツ型の吸収曲線になる様子が見られた。  $x=0.5$  のサンプルにおいて、 $g=1.8$  付近に 3 本目のピークがあるようにみえるが、これは、Cavity からくる不純物のノイズである。

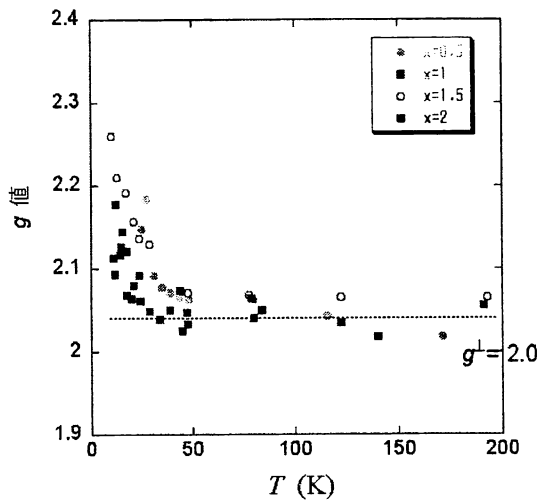


図 9  $g$  値の温度依存性

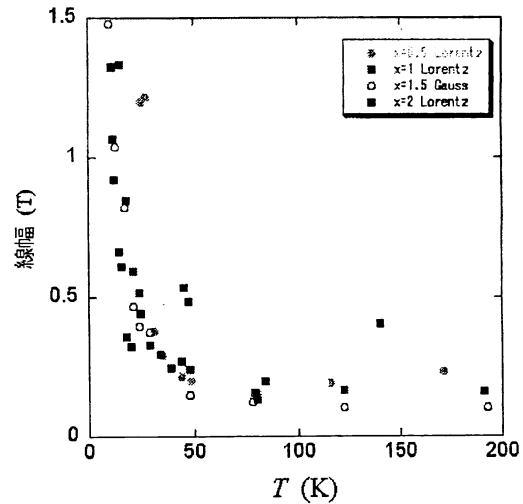


図 10 線幅の温度依存性

図 9、図 10 に、2つのピークをもつ吸収曲線として実験結果を解析したときの  $g$  値の温度依存性を示す。 $x=1.5$  のサンプルにおいてのみ、ガウス曲線で解析し、他はローレンツ曲線でフィッティングを行った。サンプル依存性が若干あるが、 $x=2$  のサンプル以外では、50K 以下で、 $g$  値が温度変化し、増大する傾向が顕著に見られた。また、これに対応して線幅も同様に 50K 以下で

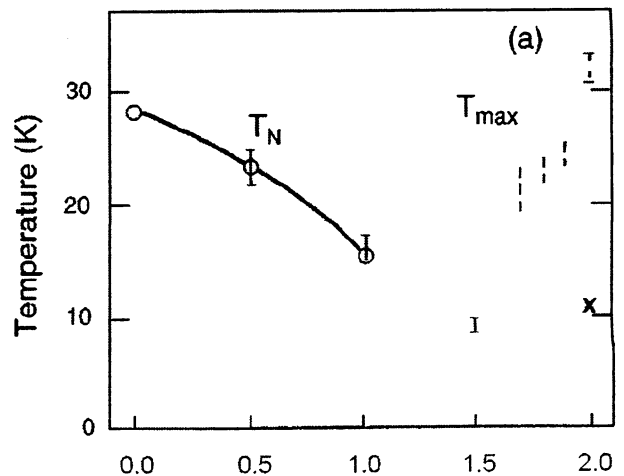


図 11 Cu-EPR が消失した点と相図<sup>[2]</sup> との対応

増大し、転移点付近で発散する傾向が見られた。この解析は、2つのピークを持つローレンツ型の吸収曲線を仮定しているが、粉末結晶と言うことで、線幅、吸収の線型に関する議論をするのに十分なデータではない。相互作用の次元性を明らかにする点からしても、単結晶のサンプルを用いた実験が望まれる。

また、常磁性共鳴が消失した温度を図 11 のように相図<sup>[2]</sup>にプロットすると、 $x=0.5, 1$  においては、Hayashi らの作成した相図の転移点と一致し、また、 $x=2$  においては、比熱、帯磁率で見られた転移点<sup>[3]</sup>と一致することが分かった。 $x=1.5$  のサンプルに関しては、EPR の相対強度が大きく減少したおおよその温度がプロットしてある。 $x=1.5$  のサンプルに関してはまだ、他の物性測定結果との対応が明確ではないが、他の 3つのサンプルにおいては、常磁性共鳴が消失する温度が、磁気転移に対応している。

### 3.4 AFMR の実験結果

次に、 $x=0$  の単結晶サンプルにおける、4.2 K の反強磁性共鳴の周波数—磁場依存性を示す。測定は、パルス磁場 ESR で行った。 $g_2=2.27$  でフィッティングを行ったところ、AF—GAP が 341.6GHz と見積もられた。この値は、以前測定された粉末のデータとほぼ一致している<sup>[5]</sup>。この周波数帯では、容易軸型の反強磁性共鳴の、磁場と共に低下していく分枝のみが見えている。

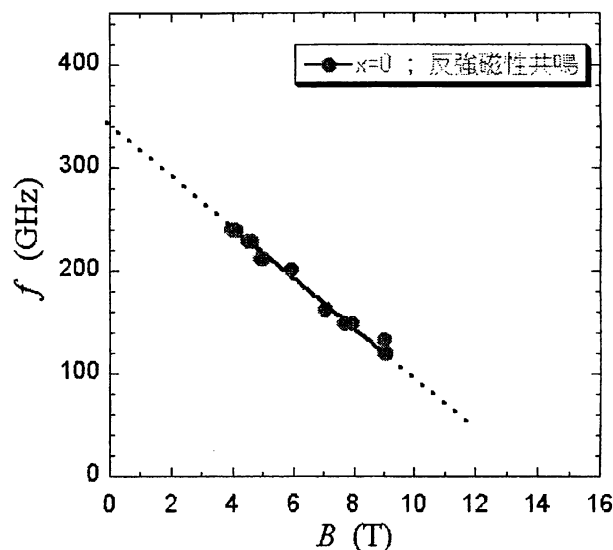


図 12  $x=0$  単結晶の AFMR (4.2 K)

図 11 は、超電導磁石で 5 T 以下の低磁場側で測定したスペクトル、右図 12

はガン発振器とパルス磁場を用いて 12 T 付近までのスペクトルを測定したときの実験結果である。パルス磁場を用いた実験の時には見えないが、超電導磁石を用いた実験では、低磁場側で、サンプルからくると思われるやや強めの吸収と、弱い、線幅の狭い吸収があった。これらの共鳴の周波数依存性を  $T=4.2$  K で測定して周波数—磁場プロットした結果が図 13 である。容易軸型の反強磁性共鳴は、 $x=0$  のサンプルとほぼ変わらない位置に現れ、同じく  $g=2.27$  でフィッティングすると、転移点が 5 K 近くも変わっているにもかかわらず、ギャップは 10 GHz 程度しか変わっていないことが分かる (AF-Gap ; 331.6 GHz)。



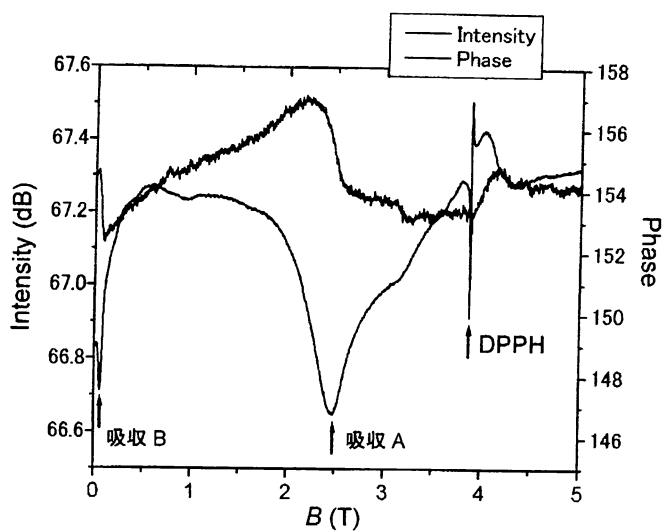


図 13 Gunn 発振器を用いた周波数 108GHz における MVNA による周波数と位相の磁場掃引測定

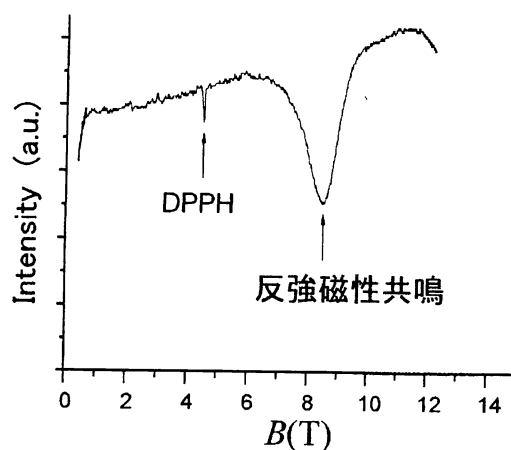


図 14 Gunn 発振器を用いた周波数 115GHz における Pulse 磁場掃引測定

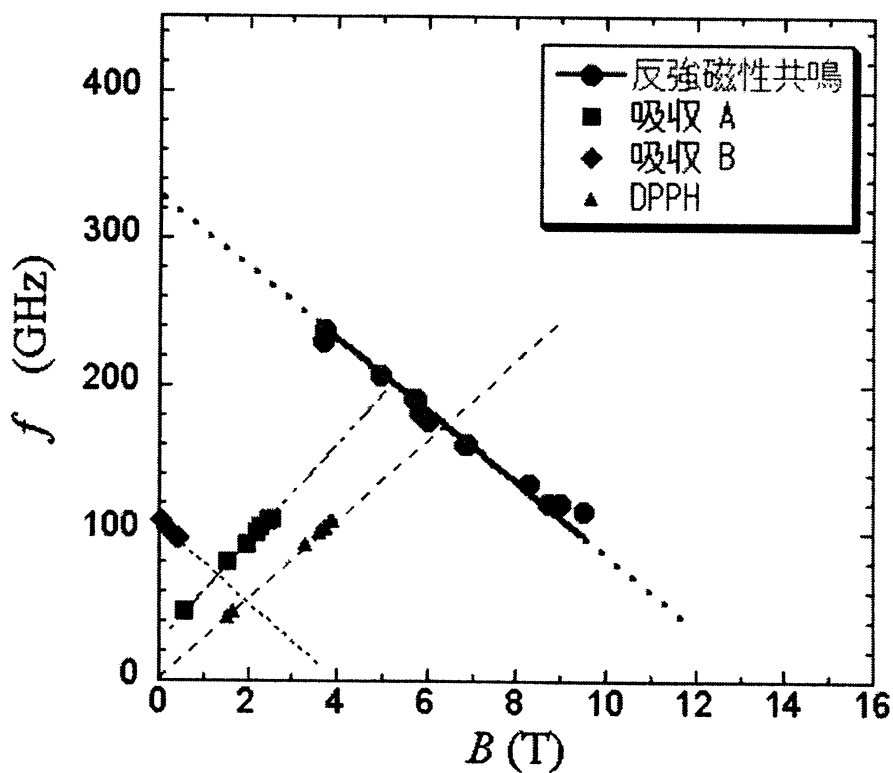


図 15  $x=0.5$  焼結体の AFMR (4.2 K)

また、ベクトルネットワークアナライザーで見た吸収 A, B はそれぞれ、大きめの吸収 A が  $g = 2.14$ 、線幅の細い弱い吸収 B が、 $g = 2$  の磁場変化を持つことが分かった。吸収 B はキャビティに由来する物であると判明したが、吸収 A に関しては、サンプルに由来するのか、キャビティに由来するのか怪しいところがあるため、今後更に詳しく調べる予定である。

さらにドーピング量を増やした  $x=1$  のサンプルで  $T = 4.2$  K において吸収を調べたところ、容易軸型の反強磁性秩序を示す反強磁性共鳴は見つからなかった。ドーピング量を増やせば、ギャップが縮まる傾向にあることを考えると、これ以上のドーピング域では、4.2 K 以上の温度域で容易軸型の反強磁性秩序は壊れていそうだと考えられる。

#### 4. まとめ

以上、まとめると、EPR の結果からは次のことが分かる。すなわち、広い温度範囲で  $g$  値の異方性がみられ、 $g_1 \sim 2.04$ 、 $g_2 \sim 2.27$  程度であるが、約 50 K 以下の温度域では、 $g$  値、線幅共に増大する。転移点以上約 5 K の温度範囲では 1 本の Lorentz 曲線へと変化し、EPR の吸収強度からおおよそその相境界が決定される。

Hole-doping の効果をまとめると以下の通りである。 $x = 0$  の母物質のサンプルでは、反強磁性ギャップがおおよそ 341.6 GHz の容易軸型の反強磁性共鳴が見られる。このギャップの大きさは反強磁性相が出現する低ドーピング域ではほとんど変わらず、 $x=0.5$  のサンプルで、反強磁性ギャップが約 10 GHz (  $\sim 0.5$  K ) 低下するのみである。ドーピング量を増やした  $x=1$  のサンプルでは容易軸型の反強磁性共鳴は 4.2 K まで観測されないが、磁化率がピークを示す 15 K 付近で、EPR が消失し、さらにドーピング量を増やした  $x=1.5$  のサンプルでは EPR が 8 K 付近で消失する。これらのサンプルにおいて、EPR の消失温度がどのような物性に関連するかは、未解決である。 $x=2$  のサンプルでは、EPR は、磁気比熱がピークを示す温度 ( 11 K ) 付近で消失する。この温度以下ではホールが規則正しく整列し、その間にスピクラスタが形成されていると考えられるが、これをさらに詳しく調べるためには、より高周波の、サブミリ波領域の周波数を用いた ESR 測定が必要であり、今後更なる実験が予定されている。

## 参考文献

1. E. Dagotto, J. Riera, and D. J. Scalapino, Phys. Rev. B 45, (1992) 5744.
2. A. Hayashi, B. Batlogg, and R. J. Cava, Phys. Rev. B 58 (1998) 2678.
3. Michelle D. Chabot and John T. Markert, Phys. Rev. B 86 (2001) 163.
4. H. Ohta, S. Kimura and M. Motokawa, J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 3934-3940.
5. S. Okubo, K. Kawakami and H. Ohta, IRMMW 2002 27<sup>th</sup> 175-176.