

パイロクロア酸化物超伝導体 AOs_2O_6 ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$) の研究

46119 瀧川研究室 開道 竜太

【背景と目的】

パイロクロア酸化物は正四面体が頂点を共有しながら三次元的につながったパイロクロア格子を内包し、この格子上で反強磁性的な局在スピンを考えると三角格子に由来する磁気フラストレーションが生じることから注目を集めている。遍歴電子系においてはフラストレーションの効果は明確ではないが、金属絶縁体転移や超伝導など多彩な物性を示すことが報告されている。

近年、パイロクロア酸化物 AOs_2O_6 ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) がそれぞれ 9.6K, 6.3K, 3.3K で超伝導になることが発見された。図 1 はその結晶構造である。現在、その超伝導機構について精力的に研究が行われているが、それぞれの研究グループで異なる超伝導性を主張しているなど、統一的な理解は得られていない。また AOs_2O_6 の結晶構造の特徴として、パイロクロア格子を内包していることに加え、A 原子が OsO_6 八面体で作られる広い空間の中に存在することが挙げられる。そのため A 原子がこの空間内でふらふらと揺れ動く、いわゆるラットリングの存在が示唆され、超伝導との関連が注目されている。バンド計算からはフェルミ面のネスティングが予想され、特に KOs_2O_6 で強いネスティングが期待されている。

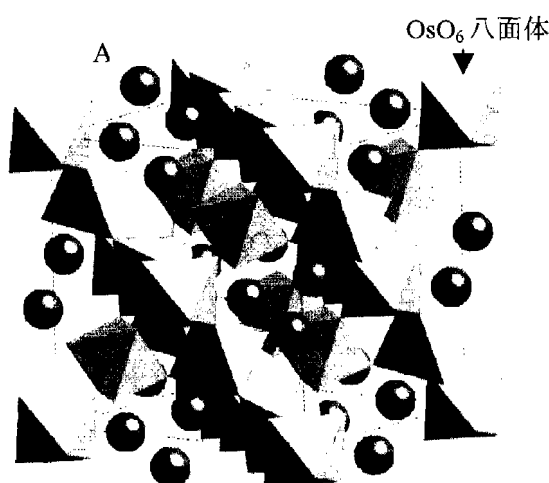


図 1 : AOs_2O_6 の結晶構造

OsO_6 八面体の中心にある Os がパイロクロア格子を組んでいる

本研究の目的は AOs_2O_6 の伝導バンドに直接結合している O サイト、Os サイトの NMR/NQR 測定により、微視的な観点から AOs_2O_6 の超伝導状態、常伝導状態の性質を調べることである。

【実験】

KOs_2O_6 、 RbOs_2O_6 の粉末試料を用い O-NMR、Os-NQR 測定を行った。 ^{16}O は核スピン $I=0$ で NMR ができないため、 $I=5/2$ である ^{17}O に置換した試料で測定した。試料はすべて東京大学物性研究所廣井研究室から提供して頂いたものである。

【結果と考察】

(1)酸素サイトのシフト

O-NMR の中心線スペクトルは粉末試料に特有な粉末パターンを示し、その解析からシフトの値を求めた。図2はO-NMR スペクトルの一例である。中心線に現れる電気四重極相互作用の二次の効果を加え、シフトをパラメータとして粉末パターンを計算し最も実験を再現する値を見つけだすことでシフトを決定した。等方的なシフト(Kiso)だけでなく、異方的なシフト(Kax, Kasym)も考慮しないとスペクトルの再現はできなかった。

図3、4はRbOs₂O₆のRbサイトのシフトとKO_s2O₆のKサイトのシフトと、それぞれのOサイトの等方的シフトの温度依存性である。RbOs₂O₆では100K以下で、KO_s2O₆では80K以下で酸素の等方的なシフトはRb、Kと逆の振る舞いをしていることから等方的なカップリングが負であることがわかる(Rb,KのカップリングはK-χプロットから正であることがわかっている)。等方的なカップリングが負であることはフェルミ接触場よりも内殻偏極による超微細磁場が強いことを意味しs軌道は伝導バンドに含まれないことになる。これはバンド計算の結果とコンシステントな結果になっている。また異方的なシフトの解析からはOsのt_{2g}軌道とOのp軌道がπ結合していることを示唆する結果が得られた。

超伝導相でのスペクトルの解析

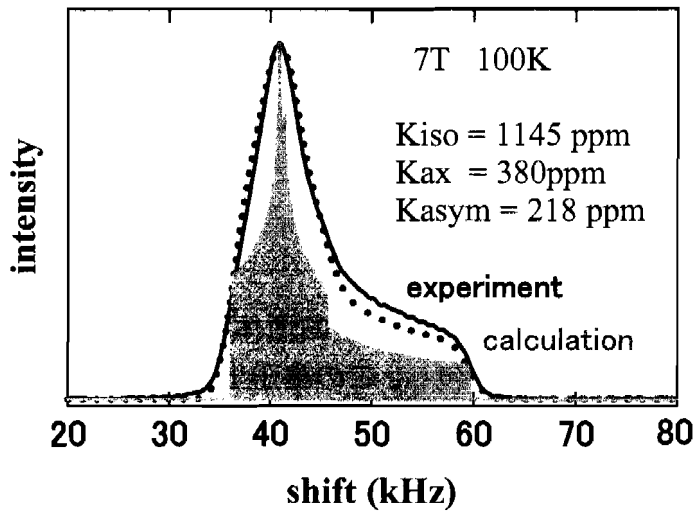


図2：RbOs₂O₆の中心線スペクトル
実線が実験、点線が計算である。

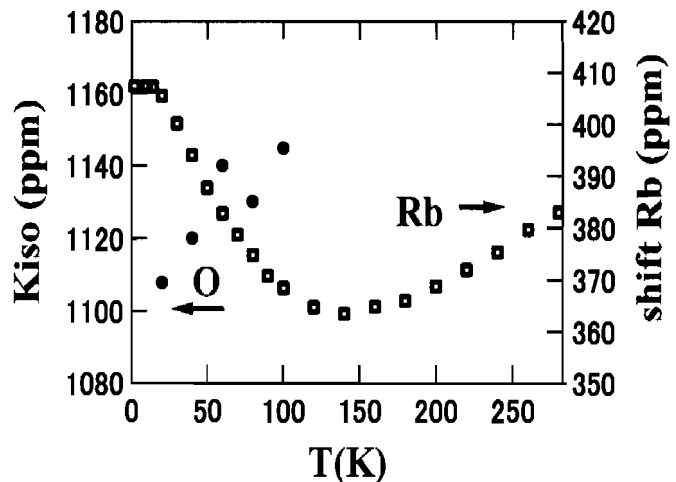


図3：RbのシフトとOの等方的シフトの温度依存性

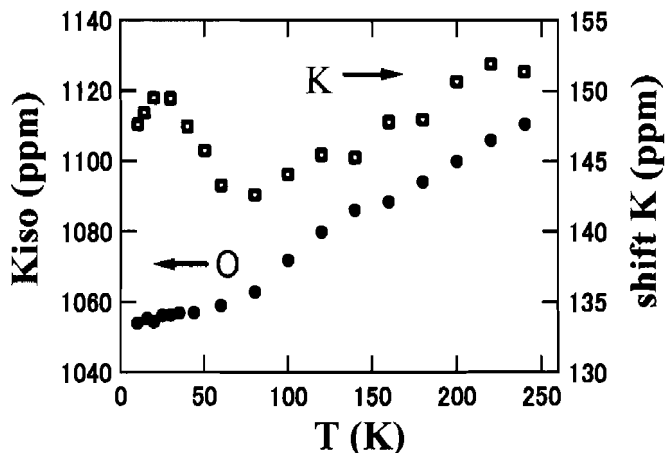


図4：KのシフトとOの等方的シフトの温度依存性

からはスピン 1 重項超伝導を示唆する結果が RbOs_2O_6 、 KO_2O_6 の両物質で得られている。

(2)核スピン格子緩和率

図 5 は KO_2O_6 の常伝導相における核スピン格子緩和率 $1/T_1T$ の温度依存性である。K サイトで見られた 15K 付近をピークとする $1/T_1T$ の増大が O サイトには見られなかった。K サイトの NMR は本研究が始まる前に測定がされていて、 $1/T_1T$ の増大はフェルミ面のネスティングに由来する反強磁性的なゆらぎの発達によるものであると考えられていた。K サイトの緩和に磁気的な寄与が支配的ならば O サイトでも同様の $1/T_1T$ の増大が期待されるが、実際には K サイトで見られたような大きな増大は観測されなかった。したがって K サイトの $1/T_1T$ の増大にはラットリングが寄与している可能性が考えられる。また KO_2O_6 と RbOs_2O_6 の緩和率を同一サイトで比較したところ、Os サイト、O サイトでは緩和率の大きさがほとんど同じであったが、A サイトでは 10 倍以上 K の方が大きい (図 6)。このことから K サイトの緩和にラットリングが寄与しているのではないかと考えられる。

【まとめ】

O-NMR のスペクトルの解析から異方性を含めたシフトを求めることができた。そのシフトの異方性は伝導バンドの描像とコンシステントな結果であった。超伝導相のスペクトルの解析からはスピン 1 重項超伝導であることが示唆される結果が得られた。また緩和率の測定からは常伝導相で K のラットリングに関係するであろう振る舞いが観測された。

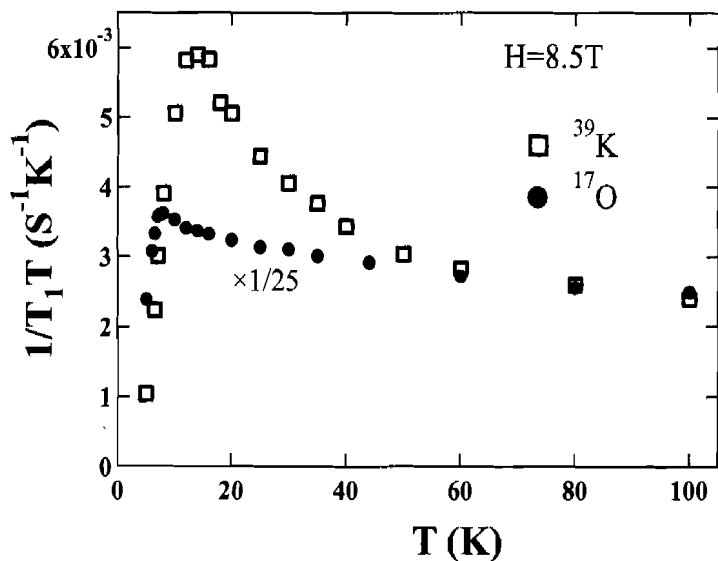


図 5 : KO_2O_6 の K , O サイトの $1/T_1T$ の温度依存性

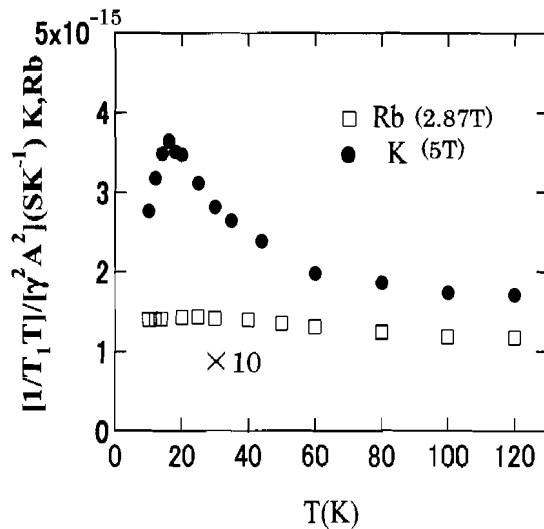


図 6 : 規格化した A サイトの $1/T_1T$ の温度依存性

Rb サイトは値を 10 倍したもののプロットしてある。