

## 論文内容の要旨

論文題目 : NMR Study of Spin and Charge Dynamics in Hole-Doped Quasi One-Dimensional Cuprates  
(ホールをドープした擬 1 次元銅酸化物におけるスピンと電荷のダイナミクスの NMR による研究)

氏名 : 藤山 茂樹

本論文では、ホールをドープした擬一次元銅酸化物におけるスピンと電荷のダイナミクスを調べ、両者がどのように関連しているか、を議論するため二種類の物質系を取り上げている。

2 本のスピン 1/2 一次元鎖が平行に結合した 2 本足梯子格子においては、その基底状態がスピン一重項状態(RVB 状態)であり、スピン三重項励起状態との間に有限のエネルギーギャップ(スピンギャップ)が開いていることが明らかになっている。

一方、二本足梯子格子にホールをドープした場合、スピン一重項基底状態がどのように変化するか、という問題は明らかにされておらず、現在も研究が続いている。特に、ドープされたホールが短距離相関によりホールペアを形成し d 波超伝導を発現する、という理論的な予測が、この分野の研究の進展に寄与している。

本論文では、ホールをドープした二本足梯子格子  $\text{Sr}(\text{La})_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$  をとりあげ、銅核および酸素核において核磁気共鳴法(NMR)を行ない、スペクトルの周波数シフト、核スピン格子緩和率( $1/T_1$ )、核スピンスピン緩和率( $1/T_2$ )の測定からスピン一重項基底状態がホールのドーピングおよびその運動によってどのように変化していくか、またその時のスピンおよび電荷のダイナミクスの変化を研究した。

この物質は  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  2 本足梯子格子面、 $\text{CuO}_2$  鎖面、Sr 面によって構成されているが

$\text{Sr}^{2+}$ サイトを $\text{La}^{3+}$ または $\text{Ca}^{2+}$ で置換することにより $\text{Cu}_2\text{O}_3$ 面内のホールドーピング量を制御し、絶縁相 $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ から金属相 $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ までホールの伝導を連続的に変化させることが可能である。また、この物質の金属組成は二本足梯子格子物質の中で唯一、高圧力下で $T_c=12\text{K}$ の超伝導が発現する。

NMRで測定される $1/T_1$ はスピン相関関数 $S(\mathbf{q}, \omega)$ との間に

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_\alpha = 2\gamma_n^2 \sum_q (F_\beta(q)^2 + F_\gamma(q)^2) S(q, \omega)$$

の関係がある。ここで $F(\mathbf{q})$ は遷移運動量 $\mathbf{q}$ に依存した超微細結合定数である。本論文では $\text{Cu}_2\text{O}_3$ 梯子面内のCu核と2つの酸素核における $F(\mathbf{q})$ の違いがあることに着目し、 $S(\mathbf{q}, \omega)$ の $\mathbf{q}$ 空間内での広がり方を議論した。

絶縁相 $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ における $1/T_1$ の温度依存性から、この物質では非弾性中性子散乱等で測定されたスピンギャップより十分低温からすでにスピン波の熱によるダンピングが大きくなることが明らかとなった。最近行われた梯子格子に対する数値計算との比較から、これは $\text{Cu}_2\text{O}_3$ の梯子方向(一次元方向)の交換相互作用 $J_{1eg}$ の方が桁方向のそれ $J_{ung}$ より大きいことに起因していることが明らかとなった。この結果はNMRスペクトルの周波数シフトから得られる超微細結合定数の異方性からも再現された。

少量(約5%)のホールがドープされた半導体組成 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ においては、電気抵抗の温度依存性から得られる活性化エネルギーが180K付近で変化することなどから、低温においてホールが電荷秩序状態を保っていると考えられている。 $1/T_1$ の温度依存性の測定から、低エネルギースピン相関関数は電荷秩序が保たれている温度領域では絶縁相 $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ のそれとの間に大きな差が認められないのに対し、200K以上で急激に $(\pi, \pi)$ モードのスペクトラルウェイトが成長していく様子を観測した。これは、電荷秩序が融解し、インコヒーレントなホールの運動が大きくなるのにもない、スピン波のダンピングが加速されていった、と解釈することができる。同時に、電荷秩序の融解が始まる温度領域においては、15MHz程度の電荷の遅い揺らぎがCu核位置での電場勾配の揺らぎとして $1/T_1$ に反映されることが分かっており、この組成における低エネルギースピン励起と電荷の揺らぎが密接に関連していることを示している。

多量(約20%)のホールをドープした組成 $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ においては、梯子方向に60K以上で、桁方向には200K以上で電気抵抗に金属的な温度依存性を示す領域が現れる。

この組成では60K以上ですでに $S(\pi, \pi)$ が非常に大きく成長し、絶縁組成や半導体組成のスピン波と比較して低温からダンピングを強く受けていることが分かった。また、特に重要な結果として $\text{Cu}_2\text{O}_3$ 梯子面内に二種類ある酸素核で測定された $1/T_1$ の温度依存性が全く異なり、50K以上の温度領域では $S(\pi, 0)$ が $S(0, \pi)$ と比べて強い温度依存性を持ち成長していくことを見いだした。言い換えると50K以上で梯子方向の反強磁性相関が桁方向のそれよりも相対的に強くなっていき、50Kより十分高温では二本足梯子があたかも2つの一次元鎖に分離することを意味している。この現象は、低ドープ組

成においては観測されなかった結果であり、ホールドーピングと密接に関連があることが分かる。

一方、NMR 法による Cu 核の  $1/T_2$  の温度依存性には 50K 付近に鋭いピークがある。このピークは絶縁組成や半導体組成においては観測されないものであるが、 $1/T_2$  の緩和機構が電場勾配の揺らぎに起因していることから、50K 付近で電荷揺らぎの相関時間が数百 kHz のエネルギースケールにまで遅くなっていることを示している。また、電場勾配の揺らぎを正しく評価するために Cu 核の核四重極共鳴法により  $1/T_1$  を測定することにより、150K 付近に  $1/T_1$  のピークがあり、この温度での電荷揺らぎの相関時間が 20MHz であることを明らかにした。 $1/T_1$  と  $1/T_2$  の測定から、梯子格子内にドーピングされたホールは温度降下にともない徐々にその揺らぎのエネルギースケールを小さくしていくことを観測した。これは、ある種の電荷秩序が最低温度で実現しており、かつその相関距離が短いことを意味している。

この短距離的電荷秩序の観測は、梯子格子において理論的に安定性が示されている、低温でのホールペアの形成と矛盾しない。また、ホールペアの形成は、桁方向の電気伝導度が抑制されているという電気抵抗の異方性や、温度降下にともない低エネルギースペクトラルウェイトが小さくなっていく光学伝導度の温度依存性などの最近の実験結果とも矛盾しない。

ホールペアは温度上昇にともない解離するが、解離したホールは桁方向より梯子方向に、より動きやすい。このとき、ホールペアが解離する温度領域では桁方向の反強磁性相関は相対的に弱められると考えることができ、先に述べた 2 つの酸素核位置での  $1/T_1$  の温度依存性を矛盾なく解釈することができる。

本物質系の NMR による研究によって、低温での電荷秩序状態が融解することにより、スピン波のダンピングが引き起こされ、低エネルギースピン相関関数に影響を及ぼすことが明らかになった。スピン波のダンピングの仕方には、低温での電荷秩序の形が密接に関連しており、半導体組成における長距離的電荷秩序と、金属的組成における短距離秩序(ホールペア)との場合で電荷秩序融解後のスピンドイナミクスが全く異なっていることを明らかにした。

第二に取り上げた物質は  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  である。この物質は  $\text{CuO}_2$  正方格子と  $\text{Cu}_2\text{O}_4$  一次元 zig-zag 鎖が層状に並んでいる、高温超伝導関連物質である。この物質は超伝導相転移を示さず  $T_N=220\text{K}$  で  $\text{CuO}_2$  面が反強磁性長距離秩序を持つ。電気伝導は金属的な温度性を示すものの大きな異方性を持つことから、この物質の zig-zag 鎖は絶縁相  $\text{CuO}_2$  面に挟まれた良い一次元系であると考えられる。また、光電子分光による電子の分散関係から zig-zag 鎖の Cu の価数が +2.5(quarter-filled)であることがわかっている。

本論文では、この 1 次元 zig-zag 鎖の銅核 NQR をおこない、そのスペクトル、 $1/T_1$  および  $1/T_2$  の温度依存性から電荷の揺らぎを議論した。その結果、 $1/T_1$  の温度依存性は

100K にピークを作るのに対し、 $1/T_2$  のそれは 50K にピークを作ることを見いだした。これらの現象から、100K で 20MHz の相関時間を持っていた電荷揺らぎが 50K に数百 kHz にまで徐々に遅延していくことを明らかにした。 $1/T_1$  の温度依存性を motional narrowing theory (運動による先鋭化理論) に基づき解析し、電荷揺らぎの相関時間の温度依存性から、この物質の電荷揺らぎの遅延現象は相転移などによって急激に起こるものではなく、約 650K というエネルギーギャップを感じながらガラス的に起こっていることを見いだした。このことは同時に、低温における電荷秩序が短距離的に起こっている、ということの意味している。

電荷揺らぎの遅延現象を反映して、50K 以下では NQR スペクトルの半値全幅が大きくなっていくことを見だし、その線幅の広がり電荷揺らぎの振幅に相当していることを明らかにした。電荷揺らぎの振幅は最低温度でもたかだか  $0.02e$  分くらいであり、ここで問題になっている電荷秩序が短距離的で、振幅が極めて小さいものであることを明らかにした。この zig-zag 鎖の電気抵抗は金属的な温度依存性を示し、局在の徴候は観測されていないが、ごくわずかの電子は短距離秩序を持っていることが明らかになり、極めて特異な種類の電子状態が実現しているといえる。

本論文では、ホールをドープした 2 本足梯子格子  $\text{Sr}(\text{La})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  および十分に孤立している quarter-filled zig-zag 一次元鎖  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  のスピンおよび電荷のダイナミクスを調べるために NMR 法による研究を行ったが、両方の物質系において電荷揺らぎのガラス的な遅延現象を観測した。これらの現象は低温における短距離的電荷秩序を意味しているが、こういった現象を実験的に明らかにした研究はほとんど無い。本論文で取り扱った物質の他の実験手法による測定や、NMR 周波数程度の小さなエネルギースケールを定量的に調べる理論的な研究を行うことにより、擬一次元伝導体の電子状態の研究がなされることが期待される。