

論文審査の結果の要旨

氏名 藤山 茂樹

高温超伝導の発見とそれに続く研究の進展により銅酸化物系におけるスピンと電荷のダイナミクスに関心が持たれ、多くの研究が活発に行われている。量子スピン系にキャリア・ドーピングを施した系の磁性と伝導、さらには超伝導は今日の物性科学の重要課題の一つと位置づけられる。本論文は、擬1次元銅酸化物系におけるスピンと電荷のふるまいを核磁気共鳴（NMR）の手法を用いて研究したものである。本論文で採り上げられた2種類の物質、すなわちスピン梯子物質 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ と $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 、はいずれも銅と酸素からなる1次元鎖を有し、それらの1次元鎖がスピンドイナミクスと密接に絡んだ電荷ダイナミクスの場となっている。

本論文は全6章からなる。第1章は序論で、本研究の対象となったスピン梯子物質および $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ に関するこれまでの研究が概観されるとともに、NMRから得られる情報について述べられている。第2章では、試料作製およびNMR測定の方法が述べられている。第3章から第5章までが実験結果とその考察に当てられている。第3章では、スピン梯子物質のスピンのダイナミクス、第4章では $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の銅酸素鎖における電荷のダイナミクス、第5章ではスピン梯子物質における電荷のダイナミクスがそれぞれ議論されている。第6章は全体のまとめに当てられている。以下、それぞれの物質系に関して得られた主な成果を述べる。

[1] 2本足スピン梯子系 ($\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$)

スピン梯子物質 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ は Cu_2O_3 2本足梯子格子面と CuO_2 鎖面とが Sr 面を隔てて交互に積層した構造を持つ。 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の Sr^{2+} サイトの一部を La^{3+} または Ca^{2+} で置換することによって Cu_2O_3 面内の正孔ドーピング量を制御し、絶縁相である $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ から金属相の $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ までをカバーすることができる。金属相では超伝導発現の可能性が理論的に予測され、実際に高圧下で超伝導が観測されたことで注目を集めている。NMRの核スピン縦緩和率 $1/T_1$ はその核の周囲の電子スピンのゆらぎを反映するが、 Cu_2O_3 の Cu サイト、0(1) サイト、0(2) サイトのそれぞれの幾何学的因子を反映して、スピン相関関数 $S(q, \omega)$ の q 空間の異なる部分を選択的にプローブすることができる。また、核四重極共鳴（NQR）の $1/T_1$ およびNMRの核スピン横緩和率 $1/T_2$ の温度依存性から、緩和機構を支配する電場勾配のゆらぎに関する情報が得られる。各ドーピング領域の試料について得られた主な結果は次のとおりである。

- (1) 絶縁相 $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ では、中性子非弾性散乱から求められたスピンギャップに較べて十分低温の領域でもスピン波の熱的ダンピングが大きいことが見出された。
- (2) 低ドーピング領域の $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ は、電荷秩序があると考えられる低温域では絶縁相 $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ のそれと大差ないふるまいを示すのに対して、200K 以上で正孔の運動

が活発化するのに伴ってスピン波のダンピングが強くなることを見出された。

(3) 高ドープ領域の $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_24\text{O}_{41}$ は、60K 以上で梯子方向の抵抗が金属的な温度依存性を示し、200K 以上では梯子間方向も金属的伝導に転ずる。スピンダイナミクスに関してまず Cu サイトの $1/T_1$ の温度依存性から、比較的低温から $S(\pi, \pi)$ が大きく成長し、スピン波が強いダンピングを受けていることが明らかとなった。また、0(1) サイトと 0(2) サイトで $1/T_1$ の温度依存性が 50K 以上では大きく異なり、 $S(\pi, 0)$ が $S(0, \pi)$ に較べて強い温度依存性をもって成長するという結果が得られた。すなわち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り、2 本足梯子がデカップルして 2 つの 1 次元鎖に分離したように見える。

Cu 核の NMR $1/T_2$ は 50K 付近に鋭いピークを示す。このことは、この温度域で電場勾配のゆらぎの特徴的時間スケールが数百 KHz にまで遅くなっていることを意味する。一方 Cu 核の NQR $1/T_1$ は 150K 付近にピークがあり、この温度域での電荷ゆらぎの時間スケールが 20MHz 程度になっていることがわかった。これらの結果から、この系における電荷のゆらぎが温度の低下とともに徐々に slowing down を起こして、ガラス的な短距離電荷秩序に向かっていることを示唆する。

この系に関して、低温において正孔がペアを形成するという可能性が理論的に示されているが、上記の観測はこの描像と矛盾しない結果と考えられる。

[2] 1 次元ジグザグ鎖系 ($\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$)

$\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ は CuO_2 面と Cu_2O_4 ジグザグ鎖が層状に並んだ構造を持っている。 CuO_2 面はネール温度 $T_N=220\text{K}$ で反強磁性長距離秩序を示し、絶縁体的である。伝導を担う Cu_2O_4 ジグザグ鎖の Cu の価数は +2.5 であり quarter-filled の状況にある。この物質の Cu 核の NQR の $1/T_1$, $1/T_2$ の温度依存性を調べ、 $1/T_1$ が 100K 付近、 $1/T_2$ が 50K 付近にそれぞれピークをもつことを見出した。このことは 100K 付近では 20MHz の時間スケールをもっていた電荷ゆらぎが 50K では数百 kHz にまで徐々に slowing down を起こしていることを意味するものである。これは電荷ゆらぎの凍結がガラス的に起こっていることを示唆する。一方、50K 以下では NQR スペクトルの幅が広がる現象が見出され、それが電荷ゆらぎの振幅を反映したものであることが明らかにされた。その解析によれば、電荷ゆらぎの振幅は最低温度でもたかだか 0.02e 程度に過ぎず、電荷秩序が短距離かつ小振幅のものであることを示している。このことは、この物質の抵抗が低温でも金属的溫度依存性を示していることと関連しているものと考えられる。

本研究は核磁気共鳴という実験手段の特性を生かして銅酸素 1 次元鎖物質におけるスピンと電荷のダイナミクスの特徴的ふるまいをとらえたもので、これら興味深い物質の電子状態に関して重要な知見を得たものと認められる。本論文の中核をなす研究内容は指導教官らとの共著論文として学術誌に印刷公表されているが、実験の遂行および結果の解析の大部分は論文提出者が主体となって行なったものと判断される。

以上のことから、本論文は博士(理学)の学位授与に値するものと認める。