

学 位 論 文 題 名

^{139}La NQR Study of The Magnetic Properties of
 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}$) for $0 \leq x \leq 0.05$
 (^{139}La 核四重極共鳴法による $0 \leq x \leq 0.05$ における
 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}$) の磁氣的性質の研究)

学位論文内容の要旨

酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}$) は 1986 年 ベドノルツとミュラーによって発見された。超伝導転移点 T_c は La-Ba 系で約 30K、 La-Sr 系で約 40K である。母物質である La_2CuO_4 は、 Cu サイトに $S=1/2$ の磁気モーメントが局在している反強磁性絶縁体である。 La^{3+} を Ba^{2+} または Sr^{2+} で置換することにより系内にホールがドーピングされる。ホールドーピングとともに反強磁性秩序は急速に壊され、 $x=0.05$ 付近より超伝導が出現する。中性子散乱の測定より、超伝導の出現する濃度領域において、 Cu スピンの反強磁性的揺らぎの存在が確認され、高温超伝導の発現機構の解明には磁氣的相関の理解が重要であることが示された。ドーピングされたホールと Cu スピン間の相関を解明するには、低濃度置換領域からの系の磁氣的性質の変化を調べることが重要である。

核磁気共鳴 (NMR) 及び核四重極共鳴 (NQR) は微視的な立場より物質の電子状態を調べることが出来る有力な手段である。我々は La_2CuO_4 中の ^{139}La ($I=7/2$) の NQR 信号の緩和率の温度変化を測定した。緩和率は高温より単調に減少するが、70K 付近より増大し約 7K で極大を示す。緩和率の酸素濃度依存性を調べた結果、我々は低温側に於ける緩和率の増大は磁氣的な緩和機構によるものであり、70K 以上では電気的な緩和が支配的であると推察した¹⁾。佐々木等は同様な測定より、70K 以上での緩和機構は Cu スピンの揺らぎを反映した磁氣的な緩和機構であることを主張した²⁾。この様に、 La サイトでの緩和機構については解釈が異なっており、議論の余地のある問題として残されていた。

我々は $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.05$) における La -NQR の測定より、緩和率の温度変化が 10K 付近で発散もしくは極大を示すことを発見した。この発散もしくは極大を示す温度

を T_c^* とし、 T_c^* より高温側と低温側との二つの磁気秩序相が存在すること、また、 $x < 0.02$ においては高温磁気相から低温磁気相への逐次転移が起きることを提唱した³⁾。低濃度置換領域での磁気相図のモデルは他の測定手段からも提唱されている。各モデルにおいて、 $0.02 \leq x \leq 0.05$ における低温での磁気秩序状態の存在は認められているが、 $x < 0.02$ における磁気逐次転移の存在は確立されていなかった。また、低温側での磁気秩序状態も明確にされていなかった。本研究の目的は、(1) Laサイトの緩和機構を調べ、低温での緩和率の増大の原因を調べること、(2) 磁気逐次転移の確認とそれに伴う磁気秩序状態の変化を調べることである。 $0 \leq x \leq 0.05$ において $\text{La}_{2-x}\text{MxCuO}_4$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}$) 中の La-NQR信号を観測し、共鳴線と緩和率の温度変化、置換物質の濃度変化を測定した。

Laサイトには反強磁性秩序による内部磁場が存在する。 1.5K での内部磁場は $x=0.02$ までは一定(1K0e)であるが、それより高濃度側では徐々に減少する。 $x=0.08$ では内部磁場は観測されなかった。 $x=0.012$ ($T_N \sim 160\text{K}$) に於ける内部磁場の温度変化を調べたところ、温度を下げると共に T_c^* ($\sim 7\text{K}$) 付近での内部磁場の不連続な増加が観測された。 $T_c^* < T < T_N$ での共鳴線の線幅は常磁性状態の線幅にほぼ等しく、 $T > T_c^*$ ではスピン配列の乱れに伴うLaサイトでの内部磁場の分布が少ないことを示す。

磁気的相互作用により各スピンのエネルギー準位が分裂している状態の緩和曲線を、 $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ (LF) と $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ (MF) の共鳴線について計算したところ、緩和機構が電気的な場合には HF と MF の緩和曲線がほぼ一致し、磁気的である場合には MF が HF に比べ約 2 倍程早く緩和することが解った。 La_2CuO_4 において、HF と MF の緩和率を測定したところ、約 50K 以上で両者の緩和曲線は一致し、 30K 以下では MF が早く緩和した。これは緩和機構が 50K 以上では電気的であり、 30K 以下では磁気的であることを示す。 50K 以上では、Laサイトに内部磁場が存在するにも拘らず、Cuスピンの揺らぎの効果が殆ど無い。 La_2CuO_4 ではCuスピン間に強い二次元的反強磁性相関 ($J \sim 1000\text{K}$) が存在するため、 50K 近傍ではスピンの揺らぎが十分に抑えられていると思われる。 30K 以下での磁気緩和による緩和率の増大は、 T_c^* 付近において磁気不安定状態が生じ、Cuスピンの揺らぎの効果が大きくなることを示す。

我々は、 T_c^* での不連続な内部磁場の変化を、Laサイトに於ける CuO_6 八面体の頂点酸素を媒介とする超微細場の変化に帰着させることを試みた。磁気秩序状態においてCuスピンが上向きに偏極しているとする、Cu原子内の交換相互作用を反映して、 $\text{Cu}-3d_{3/2}^2$

$-r^2$ 軌道から頂点酸素 $2p_z$ 軌道へ下向きホールスピンの移動する。このため $2p_z$ 軌道に下向きスピン偏極が生じる。フント則に従い $\text{La-}6s$ 軌道からは上向きスピンが頂点酸素へ移動する。この結果 $\text{La-}6s$ 軌道には下向きスピン偏極が生じ、 $6s$ 軌道のフェルミ接触相互作用によって La 核位置に超微細場が作られる⁴⁾。ホールがドーピングされると、ある程度頂点酸素にホールが分配される。このホールは Cu サイトより移動するホールとフント則により反強磁性的に結合し、頂点酸素位置でのスピン偏極を打ち消す。このため、 $\text{La-}6s$ 軌道のスピン偏極が失われ超微細場は減少する。頂点酸素位置でのホールの存在確率が T_c^* より高温では有限であるが、低温では殆ど零になるという T_c^* における酸素間の電荷の再分配を仮定すれば、内部磁場の不連続な変化が説明できる。

T_c^* 付近での磁気不安定状態の出現と内部磁場の不連続な変化は、 T_c^* より低温側での磁気状態が高温側とは異なり、高温磁気相から低温磁気相への逐次転移が存在することを示している。

高温磁気相ではスピン配列の乱れが少ないことから、 La_2CuO_4 と同様な反強磁性的スピン構造が現れる。磁気逐次転移の存在する $x < 0.02$ においては、低温相での La サイトの内部磁場の大きさが La_2CuO_4 の場合にはほぼ等しく、この濃度領域におけるスピン構造が La_2CuO_4 からは殆ど変化していないことを示す。また、 $x = 0.05$ まで La サイトに内部磁場が存在していることから、低温磁気相において、反強磁性秩序状態は $x = 0.05$ まで維持される。 T_c^* においては、スピン構造は大きく変化することはない。

以上、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($M = \text{Ba, Sr}$) における ^{139}La -NQR 測定より、 $0 \leq x \leq 0.05$ において T_c^* より高温側と低温側の二つの磁気相が存在することが明らかになった。 $x < 0.02$ では高温側磁気相より低温側磁気相への磁気逐次転移が存在することが解った。

参考文献

- 1) I. Watanabe et al., Physica C152 (1988) 262.
- 2) S. Sasaki et al., J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 1151.
- 3) I. Watanabe et al., J. Phys. Soc. Jpn. 59 (1990) 1932.
- 4) M. Takahashi et al., J. Phys. Soc. Jpn. 60 (1991) 1365.

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 島 春 雄
副 査 教 授 宮 台 朝 直
副 査 教 授 伊 土 政 幸
副 査 助 教 授 大 川 房 義
副 査 助 教 授 熊 谷 健 一

学 位 論 文 題 名

^{139}La NQR Study of The Magnetic Properties of $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$

($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}$) for $0 \leq x \leq 0.05$

(^{139}La 核四重極共鳴法による $0 \leq x \leq 0.05$ における $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}$) の磁氣的性質の研究)

1986年に発見された酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ は、BCS理論とは異なる新たな超伝導発現機構の可能性のみならず、強相関電子系の基本的理解に新たな問題を投げかけた。これまで発見された酸化物高温超伝導体は全て銅元素を含み、酸素元素と面状に連なる CuO_2 面を形成しており、二次元性の強い物質である。強い電子相関のために絶縁相では反強磁性となるが、 CuO_2 面にキャリアが注入されると、この反強磁性秩序は急速に壊され、あるキャリア濃度で超伝導が出現する。超伝導相に隣接する磁気相の存在は、磁気相の重要性を示唆している。実際、多くの実験で超伝導状態における Cu スピンの揺らぎの効果が観測され、磁気相の理解が高温超伝導発現機構を解明する上で重要である。

学位申請者は、 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}$) において、 ^{139}La 核の緩和時間を測定し、低温 ($T_c \sim 10 \text{ K}$) で緩和異常を発見した。当初知られたいた $0 \leq x \leq 0.02$ における反強磁性秩序相 (AF-1相) と、 $x \geq 0.05$ での超伝導相との間に新たな磁気相 (AF-2相) が存在することを最初に報告した (1987年)。しかし、AF-2相は、ドーブされたホールがつくる局所的強磁性結合と反強磁性結合との磁氣的フラストレーションによる、スピングラス相であるとの理論的指摘もあったが、磁気相図を含め磁気秩序状態の性質は殆ど明らかにされていなかった。

申請者は、これに対し ^{139}La 核の核四重極共鳴を観測し、磁気相互作用と電気四重極相互作用を取り入れた共鳴線の温度変化・濃度変化を測定することにより、AF-1相からAF-2相への転移においてLaサイトの内部磁場が不連続的に変化するこ

とを実験的に示し、磁気秩序相での磁気逐次転移の存在を明確にした。内部磁場のキャリア濃度依存性の実験結果とあわせて、AF-2相での磁気秩序状態はスピングラス的乱雑なスピン配列ではなく、基本的にはAF-1相と同じ反強磁性秩序状態であることを明らかにした。申請者は、 T_c での内部磁場の不連続な変化はスピン配列の変化に起因するものではなく、Cuモーメントの作る超微細場の変化として説明した。超微細場はCuO₆八面体の頂点酸素を通じてLaサイトに作られる。理論的にこの超微細場は約250 Oeと見積られていて、本研究で明らかにされた内部磁場の不連続な変化量に等しい。申請者は、系にドーブされたホールは主に面内の酸素に入るが、ある程度頂点酸素に分配されることに注目し、 T_c より高温では頂点酸素におけるホールの存在確率が有限であるが、 T_c より低温ではほぼ零になるような、頂点酸素と面内酸素間の電荷の再分配が生じることで、内部磁場の不連続な変化が説明できることを指摘した。

さらに、申請者は、La₂CuO₄中の¹³⁹La ($I=7/2$)核四重極共鳴信号の緩和曲線を広範囲な温度で測定し、高温超伝導体の母材料である絶縁体反強磁性相での緩和機構を考察した。一般に、Cuスピンの揺らぎはLaサイトに揺動磁場を作り、この揺動磁場とLa核の磁気モーメントが結合して磁気緩和を引き起こす。また、Laサイトの電場勾配の揺らぎと核四重極モーメントが結合する電気緩和も主要な緩和機構として存在する。常磁性状態ではLaの核スピンのエネルギーレベルは電気四重極相互作用で分裂するが、各レベルには二重の($\pm m$)縮退が残る。申請者は、磁気秩序状態での内部磁場によってこの縮退が解かれている場合における緩和曲線を計算し、磁気緩和の場合には、 $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ の遷移が $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ の遷移より約2倍早く緩和し、電気四重極緩和の場合は両者がほぼ同時に緩和することを理論的考察によって明らかにした。これに基づき実験結果を解析し、La₂CuO₄中のLa核では約50 K以上で電気四重極緩和が支配的であることを初めて明らかにした。この結果は、CuO₂面内の強い反強磁性相関のためにCuスピンの揺らぎが強く抑えられ、磁気転移温度における核緩和率の発散が抑制されていることを示している。高温で主要になる電気四重極緩和の起源として、その特徴的溫度変化の考察から、格子振動と電気四重極モーメントとの結合によって引き起こされるラマン過程による可能性を示唆した。

以上のように、酸化物超伝導体La_{2-x}MxCuO₄ (M=Ba, Sr)における核四重極共鳴の研究で、超伝導相に隣接する磁気秩序相の存在と、その性質を明らかにし、この系における特異な緩和機構を明らかにしたことは、国内外で大きな注目を集め、高く評価されている。審査員一同は、本論文の研究成果と申請者の研究能力を高く評価し、申請者が博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認定した。