

学 位 論 文 題 名

NMR Study of Spin Ladder Compound of $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (A=Ca, La)

(核磁気共鳴法をもちいたスピン梯子物質 $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$
(A=Ca, La) に関する研究)

学位論文内容の要旨

近年発見された梯子格子は、次元として一次元と二次元の中間に位置する。一次元反強磁性ハイゼンベルグモデルでは、基底状態は大きな量子揺らぎのためネール状態は不安定になり、スピンは常に揺らいだ状態になっている。またスピン励起は連続的で、基底状態と励起状態との間にギャップが開かない。一方、ここで取り上げる梯子格子では、一次元系とは異なり、基底状態はスピンスングレット状態であり、励起状態のトリプレット状態とは有限のスピンギャップが開いていると予測された。また、電子系のキャリアー数の変化により超伝導になると予測され、梯子格子でのキャリアー数の変化における電子物性に興味を持たれた。また、二次元格子が基盤となっている銅酸化物高温超伝導体のメカニズムを解明する上でも、梯子格子の理解は重要であると思われる。

本研究では、 $^{63/65}\text{Cu}$ 核スピンをプローブとした核磁気共鳴法をもちい、一次元鎖格子（鎖層）とスピン梯子格子（梯子層）を有する複合物質 $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (A=Ca, La) について、ミクロな電子物性を調べた。

鎖層については、帯磁率測定から、基底状態はスピンスングレット状態にあり磁気励起には有限のスピンギャップが開いている事が示唆されていた。この研究では、緩和時間測定からこのスピンギャップを確認し、更に磁性イオンの Cu が Cu^{2+} ($S=1/2$) と Cu^{3+} ($S=0$) に区別され、配列において Cu^{2+} がダイマー化している結果を得た。このダイマー化の原因は、Sr 層と鎖層の配列の周期が不整合であり、Sr イオンが鎖層に非周期的な電荷ポテンシャルを作る事によるものと考えた。

梯子層について、Cu の電子状態がおよそハーフフィルドである $x=0$ の試料で、ナイトシフトや核スピン格子緩和率の観測から、低温に向けての指数間数的な減少を確認した。このことは、基底状態はスピンスングレット状態にあり、スピン励起に有限のギャップが開いている事を示している。ナイトシフトの温度依存性の結果では、梯子格子のハイゼンベルグモデルで予測される関数でフィットされた。これから系の反強磁性交換相互作用とスピンギャップを、鎖方向 $J_{\parallel}=1300\text{K}$ 、その垂直方向 $J_{\perp}=1000\text{K}$ 、 $\Delta=410\text{K}$ と評価した。又、ガウス型核スピン間緩和が観測され、磁気相関長を $\xi=3$ と評価した。この結果は、鎖

で見たようなダイマー系($\xi < 1$)とは異なり、長距離的なシングレットペアが可能で、系として RVB 状態にあることを示唆している。

Sr を Ca で置換した試料では、核四重極振動数 ν_Q 観測結果から、置換量 x の増加とともに Cu サイトのホール濃度が増大していく傾向を得た。さらにこのホールドープ効果で梯子層のスピギャップが抑制されることがわかった。しかし励起状態での緩和率の測定結果をみると、系の交換相互作用は Ca 置換では変化していないことがわかる。この抑制は、ホールがペアを形成し、第一磁気励起はトリプレット状態ではなく、このホールペアが散乱されシングルホールとなった状態であること、から導かれると考えられる。

一方 Sr を La で置換した系では、梯子層において、局所的にスタガートモーメントが発生していることが明らかになった。一様な部分では、Ca 置換系同様スピギャップが開き基底状態でスピinlessの状態になっている。これは、ホールが Sr-La 層のランダムな電荷ポテンシャルなどの効果で局在化され、シングレットペアの相手が制限される効果でホールの周りでのみ局所的に帯磁率がエンハンスされたものと考えられる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 熊 谷 健 一
副 査 教 授 大 川 房 義
副 査 教 授 榊 原 俊 郎
副 査 助 教 授 河 本 充 司

学 位 論 文 題 名

NMR Study of Spin Ladder Compound of $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (A=Ca, La)

(核磁気共鳴法をもちいたスピン梯子物質 $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$
(A=Ca, La) に関する研究)

酸化物高温超伝導の発現には CuO_2 の2次元面の存在と適当な濃度のキャリアの注入が必要である。このことは、高温超伝導の発現が反強磁性絶縁体にキャリアドーピングされたCuスピン2次元Heisenberg量子スピンの強い相関効果に密接に関わっていることを示唆している。このため、スピンの揺らぎに起因する様々な異常金属状態を解明するため、低次元量子スピン系における基底状態の研究の重要性が認識され集中的に研究がなされている。特に最近、偶数本の鎖で構成される梯子格子系で低エネルギースピン励起にスピングャップが形成され、梯子格子へ適当量のホールをドーピングすることによるd波超伝導対形成の可能性が理論的に指摘され興味をもたれている。

本研究では、一次元鎖格子とスピン梯子格子を有しキャリアドーピングが可能な複合物質 $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (A=Ca, La)について Cu-NMRの研究をおこなった。4 槽円鏡面浮遊帯炉をもちいて作製された種々のホール濃度の単結晶試料について、Cu-NMR のスピン-格子緩和時間およびナイトシフトの温度変化等を詳細に測定した。これにより、鎖(chain)サイトと梯子(ladder)サイトを分離して、系の特異な磁氣的、電子的性質を微視的観点から明らかにした。

鎖サイトについて、緩和時間測定から Cu サイトでのスピングャップを確認し、基底状態はスピンスングレット状態にあり磁気励起に有限のスピングャップが開いていることを示した。低温では、磁性イオンの Cu が $\text{Cu}^{2+}(S=1/2)$ と $\text{Cu}^{3+}(S=0)$ の電荷整列がおこり、その配列において Cu^{2+} がダイマー(dimer)を形成していると結果した。この dimer 化は、Sr 層と鎖層の配列の周期の不整合により、Sr イオンが鎖層に非周期的な電荷ポテンシャルを作ることによると考えた。

次に、梯子層に関する成果をまとめている。 $x=0$ の試料における Cu 核のナイトシフトや核スピン格子緩和率の観測から、系のスピンの基底状態はスピンスングレット状態にあり、スピン励起に有限のギャップが開いていることを示した。梯子格子に対する Heisenberg モデルから反強磁性交換相互作用の鎖方向成分を $J_{\parallel}=1300\text{K}$ 、その垂直方向成分を $J_{\perp}=1000\text{K}$ 、およびスピングャップを $\Delta=410\text{K}$ と

評価した。又、ガウス型核スピン間緩和の実験的結果から、磁気相関長を $\xi=3$ と評価した。この結果から、鎖層でのダイマー系($\xi<1$)とは異なり、長距離的なシングレットペアが可能で、系として RVB 状態にあることを指摘した。

Sr を Ca で置換することによりホールドーブ依存性を議論した。置換量 x の増加とともに梯子サイトの Cu 核の核四重極振動数 ν_Q が増加し、Cu サイトのホール濃度が増大することを示し、さらに、梯子格子でのスピングャップが注入されたホールにより大きく減少することを明らかにした。しかし、励起状態での緩和率の測定結果をみると、系の交換相互作用は Ca 置換では変化していないことから、この抑制は、注入されたホールがペアを形成し、磁気励起はトリプレット状態ではなく、このホールペアが散乱されシングルホールに乖離するホール対破壊効果によるものであると結論した。

さらに、本研究において、ホール濃度を減少させた $\text{Sr}_{14-x}\text{La}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ において磁気秩序を見いだし、鎖サイトの Cu が鎖内で強磁性、鎖間で反強磁性に配列した磁気構造であることを示した。一方、梯子サイトの Cu 核において磁場誘起超微細磁場を発見し、梯子層の Cu に誘起された *staggered moment* によるものであることを示した。梯子格子系において量子スピン位相のコヒーレンスが破れたとき、基底状態として反強磁性磁気秩序が形成されると結論した。これは、ホールが Sr-La 層のランダムな電荷ポテンシャルなどの効果で局在化され、*singlet-pair* の相手が制限される効果でホールの周りで局所的に帯磁率が増大されたものと考えられる。

このように、低次元量子スピン系としてのスピン梯子格子系の特異な磁気性質を微視的実験手法によって明らかにした本研究は高く評価される。よって審査員一同は、本論文の申請者が北海道大学博士(理学)の学位を受けるに十分な資格があるものと認める。