

学位論文題名

Hyperfine Field and Electric Field Gradient at Various Cation Sites in $\text{RBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ and $\text{RSr}_2\text{Cu}_2\text{GaO}_7$

($\text{RBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ と $\text{RSr}_2\text{Cu}_2\text{GaO}_7$ における
カチオンサイトの超微細場と電場勾配)

学位論文内容の要旨

銅酸化物高温超伝導体の発見が契機となり「強電子相関係」が新たな視点から見直され精力的な研究が行われている。銅酸化物高温超伝導物質は2次元 CuO_2 面が積層する構造をとる。超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ では伝導を担う $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ 面に加え1次元鎖構造をとる $\text{Cu}(1)\text{O}$ 面が BaO 層間にあり、超伝導発現機構に対する各原子層の役割に興味を持たれてきた。従来の研究では酸素欠損制御や $\text{Cu}(1)$ サイトの部分置換などによる物性パラメータ制御により超伝導特性や磁気状態が議論されてきた。しかし、これらの方法による電子状態の研究では系の disorderness の影響が大きい。本論文では、 $\text{Cu}(1)$ サイトを他の遷移金属元素で全量置換した試料が作製可能であることに着目し $\text{RBa}_2\text{NbCu}_2\text{O}_8$ 、 $\text{RSr}_2\text{GaCu}_2\text{O}_7$ 等の均質な試料を作製した。それらの試料において様々な原子サイトでの核磁気共鳴 (NMR)、核四重極共鳴 (NQR) 測定をおこない、各サイトの電子状態の系統的な知見を得ることが出来た。

核四重極共鳴(NQR)により種々のカチオン(Y^{3+} , La^{3+} , $\text{Cu}(1)^{1+}$, Nb^{5+} , Ga^{3+}) サイトに関する電気四重極共鳴周波数 ν_{NQR} を求め、原子位置での電場勾配(eq)を算出した。Sternheimer 反遮蔽因子 γ_{∞} を考慮した各カチオンサイトの電場勾配 $eq/(1-\gamma_{\infty})$ の値は対応する原子サイト間では良い一致を示した。この結果は、 $\text{Cu}(1)^{1+}$ 、 Nb^{5+} 、 Ga^{3+} と価数やイオン半径大きさが異なるにもかかわらず、各サイトの局所的電場勾配がほぼ同じ値であることを示しており、このことは、各カチオンの最隣の配位酸素により電荷分布が補償されることで説明でき、銅酸化物超伝導体のブロック層による電荷遮蔽効果が大きいことを明らかにした。

さらに、反強磁性秩序状態にある $\text{NdSr}_2\text{GaCu}_2\text{O}_7$ において、ゼロ磁場 Ga-NMR の分裂スペクトルを観測し、磁気構造が母物質の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のそれと異なることを結論した。これは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ に少量の Fe、Co、Ni を置換した時の $\text{Cu}(1)$ のスペクトル分裂幅から求められる $\text{Cu}(1)$ サイトの超微細磁場 H_{int} の値とほぼ同じであり、 GaO_2 面を介在した $\text{Cu}(2)$ 面の Cu モーメント配列が積層面方向に対して $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ の (+-+-) から (++) 構造へと変化していると結論した。

以上、酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の $\text{Cu}(1)$ 鎖層の Cu を種々の遷移金属元素で全量置

換した試料を作製し、各原子サイトでの NMR/NQR 測定により電荷遮蔽効果と磁気秩序構造を明らかにした意義は大きい。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 熊 谷 健 一
副 査 教 授 野 村 一 成
副 査 助 教 授 河 本 充 司
副 査 教 授 村 山 茂 幸 (室蘭工業大学)

学 位 論 文 題 名

Hyperfine Field and Electric Field Gradient at Various Cation Sites in $\text{RBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ and $\text{RSr}_2\text{Cu}_2\text{GaO}_7$

($\text{RBa}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_8$ と $\text{RSr}_2\text{Cu}_2\text{GaO}_7$ における
カチオンサイトの超微細場と電場勾配)

銅酸化物高温超伝導体の発見が契機となり「強電子相関系」が新たな視点から見直され精力的な研究が行われている。銅酸化物高温超伝導物質は2次元 CuO_2 面が積層する構造をとる。超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ では伝導を担う $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ 面に加え1次元鎖構造をとる $\text{Cu}(1)\text{O}$ 面が BaO 層間にあり、超伝導発現機構に対してその原子層の役割に興味を持たれてきた。従来の研究では、酸素欠損制御や $\text{Cu}(1)$ サイトの部分置換などによる物性パラメータ制御により超伝導特性や磁気状態が議論されてきた。しかし、これらの方法による電子状態の研究では系の *disorderness* の影響が大きい。申請者は $\text{Cu}(1)$ サイトを他の遷移金属元素で全量置換した試料の作製が可能であることに着目して、 $\text{RBa}_2\text{NbCu}_2\text{O}_8$ 、 $\text{RSr}_2\text{GaCu}_2\text{O}_7$ 等の均質な試料を作製し、様々なサイトでの NMR を測定をおこない各サイトの電子状態の系統的な知見を得ることが出来た。

申請者は、まず核四重極共鳴をおこない、種々のカチオン (Y^{3+} , La^{3+} , $\text{Cu}(1)^{1+}$, Nb^{5+} , Ga^{3+}) サイトに関する電気四重極共鳴周波数 ν_{NQR} を求め原子位置での電場勾配 (eq) を算出した。Sternheimer 反遮蔽因子 γ_∞ を考慮した各カチオンサイトの電場勾配 $eq/(1-\gamma_\infty)$ の値は対応する原子サイト間では良い一致を示した。この結果は、 $\text{Cu}(1)^{1+}$ 、 Nb^{5+} 、 Ga^{3+} と価数やイオン半径大きさ、およびカチオンに対する酸素原子の配位数が異なるにもかかわらず、各サイトの局所的電場勾配がほぼ同じ値であることを示している。このことは、各カチオンの最隣の配位酸素により電荷分布が補償されることで説明でき、銅酸化物超伝導体、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 系ではブロック層による電荷遮蔽効果が大きいことを実験的に示した。

さらに申請者は、反強磁性秩序状態にある $\text{NdSr}_2\text{GaCu}_2\text{O}_7$ において、ゼロ磁場 Ga-NMR の分裂スペクトルを観測し、磁気構造が母物質の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のそれと異なることを結論した。これは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ に少量の Fe、Co、Ni を置換した時の $\text{Cu}(1)$ のスペクトル分裂幅から求められる $\text{Cu}(1)$ サイトの超微細磁場 H_{int} の値とほぼ同じであり、 GaO_2 面を介在した $\text{Cu}(2)$ 面の Cu モーメント配列が積層面方向に対して、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ に見られる磁気配列 (+ - + -) から (+ + - -) 構造へ変化していると結論した。

これを要するに、申請者は酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の $\text{Cu}(1)$ 鎖層の Cu を種々の遷移金属元素で全置換した試料を作製し各原子サイトの NMR 測定により電荷遮蔽効果と磁気秩序構造を明らかにした功績は大である。最近、 $\text{Cu}(1)$ の全置換試料 $\text{RBa}_2\text{RuCu}_2\text{O}_8$ において強磁性秩序と超伝導の共存が発見さ

れるなど、申請者の研究成果は酸化物超伝導体における磁性と超伝導の共存機構の解明に寄与する微視的観点からの先駆的な研究であるといえる。その学術的評価は高く、強相関電子系としての酸化物超伝導体の研究に貢献することが極めて大である。

よって審査員一同は本論文の申請者山中厚君は北海道大学博士(理学)の学位を受けるに十分な資格があるものと認定した。