

氏 名	いり ざわ あき のり 入 澤 明 典
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2312 号
学位授与の日付	平 成 13 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	強相関電子化合物の異常金属相における電子状態 ～ BaNiS ₂ 構造化合物および Y ₂ Ba ₄ Cu ₇ O _{15-δ} 化合物について～
論文調査委員	(主 査) 教 授 小 菅 皓 二 教 授 西 嶋 光 昭 教 授 高 野 幹 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は「BaNiS₂ 型構造を有する化合物における金属絶縁体転移」と「Y₂Ba₄Cu₇O_{15-y} (y=0~1) における異常金属相」に関する研究である。両者とも 2 次元性を有し、それぞれ Ni₂S₂ 面, CuO₂ 面を持つことが特徴である。

前者は 2 次元 Ni₂S₂ 面を持つ BaNiS₂ および BaCoS₂ が代表的な化合物で、固溶系 BaCo_{0.93}Ni_{0.07}S_{1.95} が金属絶縁体転移を示す。ただし Mott 転移とは逆で高温から低温に向けて絶縁体反強磁性から金属常磁性に構造相転移をともなった変化をする。この系で見られる構造相転移では低温金属相の構造が今日まで決められずにいたが、その理由は低温相が計測のたびに違ってくるということにあった。これは本構造相転移が大きなヒステリシスを持ち、温度を下げる速度によって低温で安定な構造に十分に变化することができないからだとされる。そのため低温基底状態を調べるのが困難とされてきた。本論文では斜方晶の BaCo_{0.93}Ni_{0.07}S_{1.95} および、同様の構造、キャリアドープ量を持つ化合物として (Ba, Bi) CoS₂ を新たに合成することに成功し、その両方で構造相転移の抑さえられた絶縁体 - 金属転移が低温で起こることを確認したことについて述べている。(Ba, Bi)CoS₂ においては単結晶が得られ、SEM, EDS により結晶の低対称性および組成が確認できた。これらに共通な結論として、キャリア数の制御のみで連続的な絶縁体 - 金属転移を示し、低温ではキャリアの少ない半金属的状态になることが分かった。また、BaNiS₂ 型構造をとる定比化合物は BaNiS₂ および BaCoS₂ しかなく、研究における比較対象が極端に少ないことも問題点であった。本論文では、新たに固溶系として Ba(Co, Cu)S₂ および Ba(Ni, Fe)S₂ を合成し、それぞれで混晶系、希釈系といった異なったタイプのスピングラス現象を観測した結果について述べている。

後者は YBCO 系化合物で Y123 と Y124 の単位ブロックを交互に積み重ねた構造を持つ化合物である。本化合物は状態図においても Y123 と Y124 に接しており合成法によっては積層構造に粉末 X 線で判別できないほどの偏りが起きる。つまり Y123 や Y124 のブロックがコヒーレンス長程度のレベルで現れることでマイクロなレベルの測定においても Y123 や Y124 の足し合わせととれる結果が得られ、合成段階での精度が非常に重要視されるべき化合物なのである。しかし現在まで NMR を含む多くの研究が積層の乱れがあるサンプルにおいて行われてきた。本論文では、TEM 観察によっても直接確認された積層乱れのほとんど無い純良な試料を合成することに成功し、本物質の大きな特徴である異常金属相の低温基底状態を NQR により観察することができたことについて述べている。Y₂Ba₄Cu₇O₁₄ は、high-T_c 系銅酸化物では唯一アンダードープ領域で低温まで超伝導転移を示さずかつ金属状態を保つ非常にユニークな物質であることがわかった。これは本論文で記述されるサンプルにおいてのみ酸素欠損量を 0 から 1 まで完全に変化させることによって得られた状態である。電気抵抗率において、温度 T₀ でアンダードープ CuO₂ 面特有の T-linear から S カーブを描く変化が見られた。この温度 T₀ は擬ギャップ温度との関連も示唆され、電気抵抗率の規格化の一つの目安とされる。NQR 測定から (1) chain サイトはコリンハ則が成り立ち (2) plane サイトは T₁ 一定といった結果が得られた。注目される点は ν_Q の値および帯磁率、比熱からも反強磁性秩序状態ではなく、また plane サイトの縦緩和の絶対値から局在状態ではなくむしろ遍歴磁性近傍の状態であることが分かったことである。近年 high-T_c 系のキャリアに対する相図において、反強磁性絶縁体相と超伝導相の中間に位置す

るアンダードープ金属相が注目されているが、反強磁性が観測されずかつ超伝導転移を示さない CuO_2 面の低温基底状態を、磁場によってもしくは不純物添加により超伝導状態を壊すといったことなく観測したのは、本論文における記述が初めてである。

論文審査の結果の要旨

本研究は「 BaNiS_2 型構造を有する化合物における金属絶縁体転移」と「 $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-y}$ ($y=0\sim 1$) における異常金属相」に関して行った。両者とも 2 次元性を有し、それぞれ Ni_2S_2 面、 CuO_2 面を持つことが特徴である。

前者は 2 次元 Ni_2S_2 面を持つ BaNiS_2 および BaCoS_2 が代表的な化合物で、固溶系 $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_{1.95}$ が金属絶縁体転移を示す。ただし Mott 転移とは逆で高温から低温に向けて絶縁体反強磁性から金属常磁性に構造相転移をともなった変化をする。この系で見られる構造相転移では低温金属相の構造が今日まで決められずにいたが、その理由は低温相が計測のたびに違ってくるということにあった。これは本構造相転移が大きなヒステリシスを持ち、温度を下げる速度によって低温で安定な構造に十分に変わることができないからだとされる。そのため低温基底状態を調べることが困難とされてきた。本研究では斜方晶の $\text{BaCo}_{0.93}\text{Ni}_{0.07}\text{S}_{1.95}$ および、同様の構造、キャリアドープ量を持つ化合物として $(\text{Ba}, \text{Bi})\text{CoS}_2$ を新たに合成することに成功し、その両方で構造相転移の押さえられた絶縁体 - 金属転移が低温で起こることを確認した。 $(\text{Ba}, \text{Bi})\text{CoS}_2$ においては単結晶が得られ、SEM, EDS により結晶の低対称性および組成が確認できた。これらに共通な結論として、キャリア数の制御のみで連続的な絶縁体 - 金属転移を示し、低温ではキャリアの少ない半金属的状态になることが分かった。また、 BaNiS_2 型構造をとる定比化合物は BaNiS_2 および BaCoS_2 しかなく、研究における比較対象が極端に少ないことも問題点であった。我々は新たに固溶系として $\text{Ba}(\text{Co}, \text{Cu})\text{S}_2$ および $\text{Ba}(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}_2$ を合成し、それぞれで混晶系、希釈系といった異なったタイプのスピングラス現象を観測した。

後者は YBCO 系化合物で Y123 と Y124 の単位ブロックを交互に積み重ねた構造を持つ化合物である。本化合物は状態図においても Y123 と Y124 に接しており合成法によっては積層構造に粉末 X 線で判別できないほどの偏りが起きる。つまり Y123 や Y124 のブロックがコヒーレンス長程度のレベルで現れることでミクロなレベルの測定においても Y123 や Y124 の足し合わせととれる結果が得られ、合成段階での精度が非常に重要視されるべき化合物なのである。しかし現在まで NMR を含む多くの研究が積層の乱れがあるサンプルにおいて行われてきた。我々は本研究で、TEM 観察によっても直接確認された積層乱れのほとんど無い純良な試料を合成することに成功し、本物質の大きな特徴である異常金属相の低温基底状態を NQR により観察することができた。 $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14}$ は、high-Tc 系銅酸化物では唯一アンダードープ領域で低温まで超伝導転移を示さずかつ金属状態を保つ非常にユニークな物質であることがわかった。これは我々のサンプルにおいてのみ酸素欠損量を 0 から 1 まで完全に変化させることによって得られた状態である。電気抵抗率において、温度 T_0 でアンダードープ CuO_2 面特有の T-linear から S カーブを描く変化が見られた。この温度 T_0 は擬ギャップ温度との関連も示唆され、電気抵抗率の規格化の一つの目安とされる。NQR 測定から (1) chain サイトはコリンハ則が成り立ち (2) plane サイトは T_1 一定といった結果が得られた。注目される点は ν_Q の値および帯磁率、比熱からも反強磁性秩序状態ではなく、また plane サイトの縦緩和の絶対値から局在状態ではなくむしろ遍歴磁性近傍の状態であることが分かったことである。近年 high-Tc 系のキャリアに対する相図において、反強磁性絶縁体相と超伝導相の中間に位置するアンダードープ金属相が注目されているが、反強磁性が観測されずかつ超伝導転移を示さない CuO_2 面の低温基底状態を、磁場によってもしくは不純物添加により超伝導状態を壊すといったことなく観測したのは、本研究が初めてである。

以上、本申請論文は、強相関電子化合物の異常金属相に電子状態について巨視的、微視的な実験手法を用いて明らかにしたものであり、その業績は高く評価される。よって、博士（理学）の学位論文として充分価値あるものと認められた。

なお、主論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連する研究分野について諮問した結果、合格と判定した。