

氏 名	さい とう たか し 齊 藤 高 志
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2476 号
学位授与の日付	平 成 14 年 3 月 25 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	一次元スピギャップ化合物 (VO) ₂ P ₂ O ₇ 高压相の高压下单結晶作製と物性
論文調査委員	(主 査) 教 授 新 庄 輝 也 教 授 西 嶋 光 昭 教 授 高 野 幹 夫

論 文 内 容 の 要 旨

熱狂的な研究ブームを引き起こした高温超伝導体に次いで、低次元スピギャップ物質(スピン系励起スペクトルにギャップをもつ物質)が注目を集めた。これは、スピギャップを想定しにくい二次元系であるにもかかわらず、超伝導転移温度より高温でスピギャップが開いていることを示唆する実験結果が相次いで報告されたために、スピンと電荷の自由度の分離したエキゾチックな電子状態が高温超伝導を生み出しているのではと期待されたことに起因している。

そして、ギャップをもつことが既に知られていたハルデン物質やスピンパイエルス物質に加えて、新しい擬一次元系である二本脚梯子化合物が初めて合成され、それに400K もの大きなギャップが見出された。これらの物質の基底状態はスピン一重項状態であり、三重項第一励起状態との間にギャップが開く。ところでもう一つ、反強磁性相互作用が大小交互に繰り返される S=1/2 ハイゼンベルグ型反強磁性ボンダ交替鎖化合物もまたスピギャップを持つ事が知られている。

(VO)₂P₂O₇ 常圧相(以下 AP-VOPO)は、PO₄ を介する V-O-P-O-V 相互作用(反強磁性相互作用 J_1)と、辺共有 VO₅ ピラミッド間の V-O-V 相互作用(同、 $J_1/J_2 > 1$)が繰り返される S=1/2 ハイゼンベルグ型反強磁性ボンダ交替鎖化合物である。ここでは J_1 で結ばれた二つのスピン 1/2 が一重項対を組むことでスピギャップが生じている。しかし、この化合物には結晶学的に異なる 2 種類の一次元鎖があるため、データの解釈には不確定さが残っていた。申請者は、この AP-VOPO を 2GPa、700°C 程度の条件で処理すると、より単純な構造を持つ高压相(以下 HP-VOPO 略称)が得られることを見いだした。粉末試料の X 線及び中性子回折データを併用して決定したその構造(空間群 *Pnab*, No. 60)は AP-VOPO とほぼ同じで、V-O-P-O-V と V-O-V の繰り返しから成る鎖が含まれている。ただし、HP-VOPO は対称性がより高く、結晶学的にバナジウムのサイトが一つしかないため、ボンダ交代鎖も 1 種類だけである。このため、S=1/2 反強磁性ボンダ交替鎖のモデル物質としては高压相の方が適当であると予想された。

HP-VOPO の磁化率には、温度が低くなるにつれまず一次元性を示すブロードな極大が約 80K に現れ、続いてスピギャップの存在を反映する指数関数的な減少が見られた。ただし、10K 以下では磁化率が増加するが、これは格子欠陥や過剰酸素、又は常磁性不純物が含まれるために生まれる不純物スピンによるものであり、従って本質的なものではないと考えられた。25K 以下の測定結果を一次元スピギャップ系に共通な磁化率の式 $\chi = AT^{-1/2} \exp(-\Delta/T)$ と常磁性項の和としてフィットしたところ、 Δ は約 26K であった。また、高温部分の解析からは $J_1 = 135\text{K}$ 、 $\alpha = J_1/J_2 = 0.862$ と見積もられた。阪大極限科学研究センターで測定した磁化は、18T 以上で直線的に増加していた。スピギャップの大きさは磁場中では $\Delta(H) = \Delta_0 - g\mu_B H$ で与えられるので、ギャップが 18T で閉じるならば、 Δ は 23K である。同じように、原研改造 3 号炉の 3 軸型回折計 TOPAN を用いた粉末試料の中性子散乱実験でも、2.15meV(25.5K) のスピギャップが一つだけ観測された。

続いて、更に研究を深めるため、単結晶試料の育成に取り組んだ。まずは高压下における示差熱分析を行い、融点が高圧相の 1100°C 付近であることと、800°C 付近で何らかの状態変化が起こっている事を見出した。次に SPring-8 の BL14B1 に設置

された高圧発生装置 SMAP-180を用い、エネルギー分散法で高温高圧下の粉末 X 線回折実験を行ない、常圧相から高圧相への転移が約 500°C で起こり、1150°C でその高圧相が一致熔融することを見出した。また示差熱分析に見られた 800°C での変異が、僅かな構造変化によるものである事も判明した。これらのデータを基に、大型高圧合成装置を用いた 3GPa で 1180°C から 680°C までを 60 時間かけて試料を徐冷する実験を行い、一辺 1mm 程度の単結晶を得ることに成功した。

これにより、帯磁率や ESR, NMR の測定の意義が格段に向上した。ESR から g テンソルを決定し、それを用いて磁化率の全温度範囲におけるフィッティングを行ったところ、 $J_1=131.6\text{K}$, $\alpha=J_2/J_1=0.8709$, $\Delta=33.4\text{K}$ が得られた。また、NMR シフトや緩和率からスピンギャップの値が約 35K と見積もられた。測定手段によるギャップの大きさの不一致の問題は残るが、HP-VOPO がほぼ理想的な $S=1/2$ ハイゼンベルグ型反強磁性ボンダ交替鎖化合物であることが明らかになった。

論文審査の結果の要旨

高圧合成法は新物質探索の有力な手段であり、近年特に、数多くの銅酸化物超伝導体や低次元磁性体がこの方法で合成された。物性を精度よく解明するには単結晶が必要であるが、試料容積の制限や状態図的研究の難しさから、高圧下での単結晶育成は、ダイヤモンドなどのごく単純な物質を除けば報告例が非常に少ない。しかも、産業として成り立っているダイヤモンド単結晶の育成であっても、その合成条件は試行錯誤的に決定されているのが現状である。

本研究では、以前申請者自ら圧力誘起構造相転移を示すことを発見した $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ について、さらに研究を進めて、高圧下での示差熱分析と放射光を用いた高圧下粉末 X 線回折実験により構造相転移と融解を直接観測することに成功し、その結果に基づいて物性研究に十分なミリメートルサイズの単結晶育成を行っている。また、得られた単結晶について帯磁率や ESR, NMR, 強磁場磁化過程の測定を行い、粉末試料について行った中性子非弾性散乱の結果と併せて、この物質がスピン $1/2$ ハイゼンベルグ型反強磁性ボンダ交替鎖として取り扱えることを明らかにしている。常圧相 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ も同様に反強磁性ボンダ交替鎖であるが、高圧相に比べると構造の対称性が低くて結晶学的に異なる 2 種類のスピン鎖が含まれるために、実験結果の解析に複雑さがあつた。高圧相の構造の単純さと単結晶育成の成功は、スピン $1/2$ ハイゼンベルグ型反強磁性ボンダ交替鎖の磁性研究の進展に大いに貢献したと言える。特に、2K から 400K までの広い温度範囲にわたって帯磁率の理論計算と実験値が良い一致を示したことは、この試料の素性の良さと計算の正しさの両方を実証している。

この磁性の研究は優れたものであるが、より高く評価されたのは高圧下における単結晶育成の手法を確立したことである。実際、この研究に続き、放射光 X 線回折実験の結果に基づく圧力下のフラックス法で、異常高原子価である Fe^{4+} を含む CaFeO_3 と SrFeO_3 、劈開性高温超伝導体 $(\text{Ca},\text{Na})_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 、金属絶縁体転移を示すパイロクロア型酸化物 $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 、軌道秩序によると思われる金属絶縁体転移を示す PrNiO_3 など、いずれも強相関電子系の研究上重要な遷移金属酸化物の単結晶を次々と得ることに成功している。

このように本論文の学問的意義は大きく、本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものとして認められた。さらに、論文内容とそれに関連した口頭試問を行った結果、合格と認めた。