

氏 名	さか い ひろ のり 酒 井 宏 典
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2477 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	4d, 5d 遷移金属を含むパイロクロア型酸化物の合成と物性

論文調査委員	(主 査) 教 授 齊 藤 軍 治	教 授 西 嶋 光 昭	助教授 吉 村 一 良
--------	----------------------	-------------	-------------

論 文 内 容 の 要 旨

パイロクロア型酸化物は、一般式 $A_2B_2O_7$ で表される。 $(A, B)=(3+, 4+)$ または $(2+, 4+)$ の形式価数の組み合わせで、多くの化合物がこのパイロクロア型酸化物として分類される。この化合物の大きな特徴は、A または B カチオンが三次元正四面体ネットワーク（いわゆるパイロクロア格子）を形成していることである。B カチオンのみが磁気モーメントをもち、かつ、そのモーメント間に反強磁性的な相互作用が働いているとき、系には、強いフラストレーションが生じることになる。このような系は、幾何学的フラストレーション系と呼ばれ、三角格子、カゴメ格子等とともに、非常に研究が盛んになっている。本研究では、 $A_2Ru_2O_{7-\delta}$ ($A=Bi, Pb, Tl, Y, \text{Rare Earth}$) の Ru 系と、 $Cd_2Re_2O_7$ の Re 系について、その化学的・物理的性質と幾何学的フラストレーションとの関連を調べるために、研究を行った。

$Y_2Ru_2O_7$ は Mott 絶縁体として知られ、 $Ru^{4+}(S=1)$ カチオンは、局在磁気モーメントを有し、約 80K においてスピンフラストレーションに起因して、複雑な反強磁性的磁気秩序を示すことが知られている。 $Bi_2Ru_2O_7$, $Pb_2Ru_2O_{7-\delta}$ は、パウリ常磁性を示す金属であり、その遍歴電子系であると考えられる。核磁気緩和率 $1/T_1$ の測定から、 $1/T_1$ の温度依存性は Korringa 的である。その絶対値を RPA 近似で見積もった。電子相関係数は反強磁性的なスピン揺らぎが増強されていることを示している。非常に遍歴性の良く電子相関効果の小さいと考えられる $Pb_2Ru_2O_7$ や $Bi_2Ru_2O_7$ の系においても反強磁性的なスピン揺らぎが発達していることが本研究により明らかにされた。

$Tl_2Ru_2O_7$ の金属絶縁体転移について、高圧合成法により作成した試料について $^{203}, ^{205}Tl$ 核 NMR 実験を行った。 Tl 核の NMR スペクトルは低温絶縁相でのみ観測され、そのシフトは $K \sim 0$ の位置にあつて、転移温度直下において、スピン格子緩和率 $1/T_1$ はギャップ関数的に振る舞っており、低温相の基底状態は Ru サイトに局在モーメントの発生しない非磁性状態にあり、この基底状態は磁気励起状態とエネルギーギャップをもっていることが明らかになった。高温金属相は静帯磁率測定から Curie-Weiss 則を示すが、このことはやはり反強磁性的なスピン揺らぎが増強された電子相関の強い金属状態であることが示唆される。

$Cd_2Re_2O_7$ においては、低温 $T_C \sim 1.1K$ において超伝導転移を示すことが本研究により明らかになった。この超伝導状態は、パイロクロア酸化物で初めて観測されたものであり意義深い。 T_C の磁場依存性の測定から、 H_{C2} が 0.8T であり、超伝導状態の $H_{C2}-T$ 相図における T_C 直下における $H_{C2}(T)$ 曲線の傾きは、通常の超伝導体よりも大きく、Cooper 対が有効質量が多少重い準粒子によって構成されることがわかった。低温における常伝導状態の電気抵抗率 ρ は T^2 依存性を示し、電子比熱係数 $\gamma=14.7mJ \cdot K^{-2}/Re \text{ mol}$ と交換増強されていて、この系は低温では Fermi 液体的に振る舞っていると考えられる。 $Cd_2Re_2O_7$ は、 $T^*=200K$ において、2 次の構造相転移を示すが、この構造相転移とともに、Re 5d の電子状態が急激に変化していることが、 ^{111}Cd -NMR 測定等から明らかになった。 ^{111}Cd 核の NMR スペクトルは、 T^* において形状・位置に大きな変化は見られず、長距離磁気秩序を伴わない。いわゆる $K-\chi$ プロットを行った結果、 T^* において超微細結合定数が変化していること、電子スピンによる帯磁率が減少すること、軌道角運動量による帯磁率、いわゆる Van Vleck

帯磁率の増加が起こっていることが明らかになった。また、 ^{111}Cd 核の緩和率 $1/T_1$ が T^* 以下で指数関数的なギャップタイプの温度依存性を示すことが見いだされた。室温での $1/T_1$ 値は局在モーメントを仮定して試算した値よりもずっと小さく、この系が全温度域で遍歴電子モデルの範疇にあることを示している。従って、高温において観測される静帯磁率の Curie-Weiss 則は、負の Weiss 温度を示すことから、反強磁性的スピン揺らぎを起源とするものと考えられる。さらに低温での $1/T_1 T$ の絶対値を用いて RPA 近似により電子相関係数を見積もったところ、低温において強磁性的なスピン揺らぎが増強されていることがわかった。この系の動的帯磁率の波数依存性も T^* において変化していることが予想される。このような振舞いがこの系での超伝導発現と密接に関係していると考えられる。

論文審査の結果の要旨

本研究は、パイロクロア型酸化物の中でも、金属的な挙動を示す遷移金属化合物について合成を行い、微視的な研究手段である核磁気共鳴法 (NMR) を用いてその物性を明らかにしたものである。4d, 5d 遷移金属酸化物として、一連のパイロクロア酸化物を取り上げて、強相関電子系として興味深い物性を示すことを明らかにしており意義深い。また、局在モーメント系において盛んに研究が行われていたスピンプラストレーションの効果が、金属的な遍歴電子系においても重要であるということを示した点でも意義深い研究である。

具体的には、金属-絶縁体転移を示す $\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ において、Ti 核 NMR 実験を行い、低温絶縁相の基底状態が Ru サイトに磁気モーメントを発生させない非磁性状態にあるということを明らかにしている。通常、絶縁相においては局在モーメントが発生するが、 $\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ における基底状態は、系のスピンプラストレーションを解消するためにスピン 1 重項状態が実現していることを示しており、スピンプラストレーションにおける新奇な現象であると考えられる。

金属的な挙動を示し遍歴性が強く温度依存のないパウリ常磁性を示すようなパイロクロア型酸化物 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ において、NMR のスピン-格子緩和率 $1/T_1$ の測定から、反強磁性的スピン揺らぎが増大していることが明らかになった。このことは、金属的なパイロクロア型酸化物に特有の現象であると考えられる。

また本研究によって、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ がパイロクロア酸化物関連化合物において、初めて超伝導を発現することが明らかになった。本研究によって、スピンプラストレーションと超伝導との関連が注目された。超伝導発現機構は、未だ明らかにされてはいないが、200K における 2 次の構造相転移や、Cd 核 NMR 実験から、本化合物がパイロクロア酸化物の中でもユニークな電子状態にあるということを示唆している点で意義深い。

以上、本研究によって、パイロクロア酸化物が超伝導性をも含む幅広い物性を有することが明らかになり、この分野における先駆的役割を果たしている点でも評価でき、博士(理学)の学位論文として十分に価値のあるものと認められた。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。