

|             |                                                                                                                                                                                                                                        |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名         | ちゅう どう ひろ ゆき<br>中 堂 博 之                                                                                                                                                                                                                |
| 学位(専攻分野)    | 博 士 (理 学)                                                                                                                                                                                                                              |
| 学 位 記 番 号   | 理 博 第 3152 号                                                                                                                                                                                                                           |
| 学位授与の日付     | 平 成 19 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 | $^{125}\text{Te}$ NMR study of misfit CDW states in rare earth tellurides $R\text{Te}_3$<br>( $R=\text{La}, \text{Ce}$ )<br>(希土類テルル化合物 $R\text{Te}_3$ ( $R=\text{La}, \text{Ce}$ ) におけるミスフィット電荷密度波<br>状態の $^{125}\text{Te}$ NMR による研究) |
| 論文調査委員      | (主 査)<br>教 授 吉 村 一 良      教 授 有 賀 哲 也      教 授 花 田 禎 一                                                                                                                                                                                 |

### 論 文 内 容 の 要 旨

二次元正方格子希土類カルコゲナイド層状化合物  $R\text{Te}_3$  ( $R$ =希土類元素) は、絶縁層  $R\text{Te}(2)$  と金属伝導層  $\text{Te}(1)$  が交互に積層した物質である。 $R\text{Te}_3$  では面内の長周期構造の起源について  $\text{Te}(1)$  面内の電荷密度波 (CDW) がミスフィットか議論されている。この長周期構造の起源を明らかにすることを目的として、 $R\text{Te}_3$  ( $R=\text{La}, \text{Ce}$ ) の高純度の単結晶試料をフラックス法を用いて育成し、自然存在比の希薄な  $^{125}\text{Te}$  NMR 信号を観測し、層ごとのサイト選択的 NMR スペクトルや核スピン緩和の温度変化と異方性を詳細に測定した。

磁性イオンを含まない  $\text{LaTe}_3$  において  $^{139}\text{La}$ ,  $^{125}\text{Te}$  NMR を 10~307K, 面内磁場方向で行い、2つの  $\text{Te}$  サイト  $\text{Te}(1)$ ,  $\text{Te}(2)$  の信号を分離して観測するのに成功した。シャープな  $^{139}\text{La}$ ,  $^{125}\text{Te}(2)$  の信号から  $\text{LaTe}(2)$  が長周期の変調を受けていないことがわかった。正のシフトをうけたブロードな  $^{125}\text{Te}(1)$  の信号から金属伝導層  $\text{Te}(1)$  が長周期構造による変調を受けていることがわかった。 $^{125}\text{Te}(1)$  の核スピン格子緩和率の温度依存性はコリンハ則に従い、CDW 状態に期待される擬ギャップ的な振舞はみられなかった。本実験の結果から、 $\text{LaTe}_3$  が CDW によるギャップが開いた系ではなく小さいフェルミ面を持つ物質であることがわかった。

磁性イオン ( $\text{Ce}^{3+}4f^1$ ) を含む  $\text{CeTe}_3$  において  $^{125}\text{Te}$  NMR を 10~307K, 磁場方向  $H//a$ ,  $H//b$ ,  $H//c$  で行い、2つの  $\text{Te}$  サイト  $\text{Te}(1)$ ,  $\text{Te}(2)$  の信号を分離して観測するのに成功した。 $H//a$ ,  $H//b$  では  $^{125}\text{Te}(1)$  NMR スペクトルの形状は長周期変調構造に特徴的な2つのピークをもつ「ダブルホーン型」を示し、線幅は  $\text{LaTe}_3$  の  $^{125}\text{Te}(1)$  NMR の線幅よりも著しく広く、また、バルクの帯磁率にスケールしていることから、 $\text{Te}(1)$  層の伝導電子は  $\text{Ce}^{3+}$  の局在モーメントからの磁気的な分極を受けていることがわかった。また面内の  $^{125}\text{Te}(1)$  の超微細結合定数は外部磁場方向に依存して符号が反転することがわかった。 $^{125}\text{Te}(1)$  NMR の面内の異方性は、CDW 状態に RKKY による伝導電子の磁気分極が付加された描像では説明できない異常な結果である。 $^{125}\text{Te}(2)$  の超微細結合定数とバルクの帯磁率は面内で等方的であることから  $^{125}\text{Te}(1)$  NMR の面内の異方性は  $\text{Te}(1)$  層の異常であることがわかった。 $\text{Te}(1)5p_{xy}$  軌道が  $\text{Te}(1)$  面内で1軸方向に配列した場合、 $^{125}\text{Te}(1)$  NMR の面内の異方性は、 $\text{Ce}$  の磁気モーメントによってスピン分極した  $\text{Te}5p_{xy}$  原子軌道関数のスピン双極子磁場による超微細磁場の異方性で説明が可能である。 $\text{Te}(1)5p_{xy}$  原子波動関数が配列する起源は、 $\text{CeTe}(2)$  層と  $\text{Te}(1)$  層のミスフィットのために  $\text{Te}(1)$  層の  $\text{Te}$  原子が1軸方向の長周期構造をもつことによって、 $\text{Te}(1)5p_x$ ,  $\text{Te}(1)5p_y$ , 軌道の縮退がとけた結果と考えられる。これらの実験結果は、 $R\text{Te}_3$  ( $R=\text{La}, \text{Ce}$ ) の長周期構造の起源を CDW とするよりもミスフィットととらえる方が自然であることを示している。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

二次元正方格子における電子状態の研究は、銅酸化物高温超伝導体の  $\text{CuO}_2$  面の電子状態の研究を契機に高い関心が寄せられるようになってきた現代固体物性の大きなテーマのひとつである。遷移金属カルコゲナイド化合物における三角格子の

電荷密度状態 (CDW) の研究は過去に活発に行われてきたが、二次元正方格子を形成する化合物における CDW の研究はこれまでほとんど行われていなく未開拓の分野であった。近年、二次元正方格子を形成する希土類カルコゲナイド層状化合物  $R\text{Te}_3$  において面内の長周期構造が発見され、その起源について Te(1) 面内の CDW によるものか、 $R\text{Te}_2$  層と Te(1) 層のミスフィットによるものか大きな論争をよんできた。その起源を明らかにすることは二次元正方格子の電子状態を理解する上で重要である。またこれらの化合物は希土類イオンを含む絶縁層と高い伝導度をもったテルル正方格子の積層構造をもった複合物質としても興味深い。

学位申請者は、 $\text{LaTe}_3$  の  $^{125}\text{Te}(1)\text{NMR}$  の結果から Te(1) 層上に長周期構造があることを明らかにし、 $^{125}\text{Te}(1)$  の核スピン格子緩和率の結果から Te(1) 層にギャップ的振舞は見られないことを示した。また、 $\text{CeTe}_3$  の  $^{125}\text{Te}(1)\text{NMR}$  から、Te(1) 層が Ce からの磁気的な分極を受けていることを明らかにした。さらに  $\text{CeTe}_3$  の  $^{125}\text{Te}(1)\text{NMR}$  が面内の異方性を示すことを発見し、単純な CDW 説では説明困難であることを指摘し、 $\text{Te}5p_{xy}$  原子軌道関数が Te(1) 面内で1軸方向に配列するモデルを提案した。本研究は Ce の磁気モーメントによる磁気的な分極をうけた Te 核をもちいて長周期構造の電子状態を研究し、長周期構造の起源がミスフィットであることを示唆した初めての研究であるという意義を持つ。

この研究の成功の鍵は良質な単結晶試料の育成と自然存在比の希薄な元素である  $^{125}\text{Te}$  NMR の観測の成功にある。微弱な NMR 信号の詳細を粘り強く測定し、電子状態の解明に十分な精度の実験データを得たことは高く評価できる。

以上のことから、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと判定される。また、申請論文に報告されている研究業績とそれに関連する事項について試問を行った結果、合格と認めた。