

学 位 論 文 題 名

Effect of Pressure on Superconductivity and Structural Phase

Transitions in $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}$)

($\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}$) の超伝導と
構造相転移の圧力効果)

学位論文内容の要旨

§ 1. 序 論

1986年に最初の高温超伝導酸化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ が発見されて以来、数多くの高い超伝導転移温度 T_c を持つ酸化物が見つかった。しかし、これらの物質における超伝導の発現機構は、現在のところまだ明らかになっていない。現在、その発現機構の解明の糸口を得るために、超伝導と結晶構造の関係に興味をもたれている。

$\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ の母結晶である La_2CuO_4 は、高温で正方晶 (THT^{+1} /空間群: $\text{I4}/\text{mmm}$) 系に属する K_2NiF_4 型構造であるが、約 530K で酸素八面体が (110) あるいは $(1\bar{1}0)$ 軸を中心として僅かに傾き、斜方晶 (OMT^{+2} /空間群: Cmca) となる。THT 相から OMT 相への相転移温度 T_0 は、置換量 x の増加と共に減少し、 $x > 0.2$ では THT 相が低温まで安定になる。

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系 (La-Sr 系) の OMT 相と THT 相における超伝導の性質を知ることは、この系の結晶構造と超伝導との関連性を考える上で興味深い。特に、低温まで THT 相が安定となる $x > 0.2$ の領域では、系の振舞いが金属的であるにもかかわらず、超伝導が抑制される傾向にある。この超伝導の抑制は「THT 相は本質的に超伝導にならない」ためであるという主張もあるが、そもそも $x > 0.2$ の試料では相分離や酸素欠損などが起こり易いため、現状ではその超伝導特性を明らかにすることが困難であると思われる。そこで、本研究の目的の 1 つとして、 $x < 0.2$ の良質な試料に圧力を加えて THT 相を低温まで安定化させ、その超伝導特性をマイスナー信号の測定から調べた。

ところで、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 系 (La-Ba 系) の $x \approx 0.11-0.14$ の領域では、低温 ($\leq 60\text{K}$) で酸素八面体が (110) と $(1\bar{1}0)$ 軸のまわりで傾き、OMT 相から低温斜方晶 (OLT^{+3} /空間

群:Pccn) 相へと転移する。超伝導転移温度 T_c は、この構造相転移に伴って著しく低下する。この T_c の低下はOLT相への転移に伴ってフェルミ準位の状態密度が減少するためある。また、圧力を加えてこの構造相転移を抑制すると T_c は著しく上昇する。本研究では、OLT相への構造相転移と超伝導に対する圧力効果について、超伝導特性はマイルスナー信号の測定から、構造相転移については熱膨張率と電気抵抗の測定から詳しく調べた。一方、La-Sr系でも $x=0.115$ 付近で T_c がわずかに低下する現象が見つっているが、La-Ba系と違ってX線回折実験ではOLT相への構造相転移は見つかっていない。そこで、この $x=0.115$ 付近の T_c の低下の原因を調べるために、20kbar下でのLa-Sr系の電気抵抗の測定を行なった。

§ 2. 実験方法

試料は酸素雰囲気中での固相反応法により作製した。焼成は1060-1150℃で24時間行なった。圧力の発生にはピストンとシリンダーを使用し、低温まで一定圧力を保持できるSwenson型のプレスを用いた。電気抵抗は直流四端子法により、熱膨張率は銅を参照物質とした2-ストレーン・ゲージ法により測定した。超伝導転移温度 T_c は、交流法によるマイルスナー信号の測定より決めた。圧力実験を行うにあたり、圧力セル内でのリード線の断線と圧力媒体の漏れという測定技術上の問題があったが、圧力シールの形状とサイズの最適化を行うことにより、圧力実験の成功率を飛躍的に向上させることができた。

§ 3. 実験結果と考察

(i) La-Sr系におけるTHT相の超伝導について

THT相からOMT相への構造相転移に伴い熱膨張率には大きな異常が現れ、その異常が現れる温度は圧力を加えることにより大きく低下した。高圧下での熱膨張率の測定から、Sr濃度が0.17と0.19の試料では、それぞれ12kbar、6kbarでOMT相は抑制され(少なくとも)20K以下までTHT相が安定となることが分かった。高圧下でのマイルスナー信号の測定より、 $x<0.206$ の試料の T_c は低圧領域では圧力と共に上昇するが、ある圧力以上では殆ど圧力依存性を示さなくなることが分かった。この T_c が殆ど圧力依存性を示さなくなる臨界圧力 P_c は、熱膨張率から調べたOMT相が抑制される圧力とよく一

致する。また、 P_c の前後で、マイスナー信号の大きさに変化は見られない。これらのことから、高圧下で低温まで安定化されたTHT相($P > P_c$)はOMT相($P < P_c$)と同様にバルクの超伝導を示すことが明らかになった。このことは、La-Sr系における「THT相は、バルクの超伝導を示すか否か」という問題に対して重要な手掛かりを与えるものと思われる。また、 P_c 以下のOMT相では圧力を加えることにより T_c が上昇するのに対し、 P_c 以上のTHT相になると T_c が殆ど圧力依存性を示さなくなることから、OMT相では超伝導が抑制されていることが分かる。OMT相では T_o と T_c が逆の圧力依存性を示すことから、OMT相での超伝導の抑制は酸素八面体が傾くことと関連しているものと思われる。

(ii) OLT相と超伝導について

a. La-Ba系($x \approx 0.125$)の超伝導と結晶構造

Ba濃度が0.11から0.14の試料の T_c は、OLT相への転移により著しく抑制されている。これらの試料に圧力を加えてOLT相への転移を抑制すると $x=0.125$ の試料を除いて T_c が30K以上まで大きく上昇した。一方、 $x=0.125$ の試料の T_c は、OLT相への構造相転移が14kbar以上で消失するにもかかわらず、20kbarにおいても他のBa濃度の試料の T_c に比べて著しく低い($T_c \sim 10K$)ことが分かった。また、この試料の14kbar以上での電気抵抗の温度変化は、他のBa濃度の試料に比べて、低温($\leq 100K$)で弱くなる。このことは、電子系になんらかの強い散乱がはたらいていることを意味しており、 $x=0.125$ の試料では、OLT相への構造相転移に加えて、この散乱も超伝導を抑制しているものと思われる。

b. La-Sr系($x \approx 0.115$)の超伝導と結晶構造

La-Sr系の $x=0.115$ 付近における T_c の低下はLa-Ba系に比べて小さいが、その原因がこれまで予想されてきたようにLa-Ba系と同様な構造相転移によるものとすれば、圧力を加えることでその構造相転移を抑制し、 T_c の低下を取り除くことができるものと期待される。しかし、La-Sr系の $x=0.115$ 付近の T_c の低下は圧力に殆ど依存しないことが分かった。 T_c が低下する試料は、高圧下におけるLa-Ba系の $x=0.125$ の試料と同様に低温での電気抵抗の温度変化が弱いことから、La-Ba系の $x=0.125$ の試料と同様な電子系に対する散乱機構により T_c が抑制されている可能性が考えられる。

*1: Tetragonal of High Temperature, *2: Orthorhombic of Middle Temperature

*3: Orthorhombic of Low Temperature-

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 伊 土 政 幸

副 査 教 授 塩 崎 洋 一

副 査 助 教 授 熊 谷 健 一

学 位 論 文 題 名

Effect of Pressure on Superconductivity and Structural Phase

Transitions in $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}$)

($\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}$)の超伝導と構造相転移の圧力効果)

$\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}$)は最初に発見された銅酸化物高温超伝導体で、その母結晶である La_2CuO_4 は、約530KでCu原子を囲む酸素八面体が(110)あるいは(1 $\bar{1}$ 0)軸の回りにわずかに傾くことによって正方晶から斜方晶へと構造変化する。この構造相転移の転移温度 T_0 は x の増加と共に減少し、 $x > 0.2$ では正方晶相が低温まで安定となる。 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ では $x > 0.06$ で超伝導が現れるが、 $x > 0.2$ の正方晶相で再び超伝導が消失するとの報告があり、高温超伝導の発現と結晶構造との関連性を考える上で大きな興味を持たれてきた。しかし、低温まで正方晶相となる $x > 0.2$ の領域では、試料に相分離や酸素欠損が起こり易くなるため”正方晶相の超伝導がバルク的か否か”さえ未解明というのが現状である。一方、La-Ba系 ($\text{M}=\text{Ba}$) の $0.1 < x < 0.14$ では、低温($\sim 60\text{K}$)で酸素八面体が(110)と(1 $\bar{1}$ 0)軸の回りに同時に傾き超伝導転移温度 T_c が著しく低下する。この結果は、格子系と電子系との間に強い結合が存在することを示しており、多くの研究者の関心を集めてきた。また、La-Sr系の $x=0.115$ 付近でも、La-Ba系ほど顕著でないが、 T_c の低下が見られることが知られている。

申請者は、正方晶相の超伝導特性に関する信頼性の高い結果を得るため、La-Sr系の $x < 0.2$ の試料に高圧を加えて低温まで正方晶相を安定化させ、その超伝導特性を調

べた。この高圧実験では、 $x < 0.2$ の良質の試料を用いることができるため信頼性の高いデータが期待できる。また、La-Ba系の低温構造相転移に関して、高圧実験から構造相転移と超伝導との間に競合関係を明かにし、詳細な研究を行った。

高圧実験は、ピストン・シリンダーとスウェンソン型プレスを組み合わせた定荷重方式の圧力装置で行った。高圧下の超伝導と構造相転移の様子はそれぞれ交流磁化率とストレイン・ゲージ法による熱膨張率の測定から調べられた。その結果、 $x < 0.2$ の T_c は低圧域では圧力と共に上昇するが、ある臨界圧力 P_c 以上で殆ど圧力依存を示さなくなることを見つけた。 P_c 以上では斜方晶相は完全に抑制され低温まで正方晶相が安定になること、 P_c の前後でマイスナー信号の大きさに変化が見られないことを示し、高圧下の正方晶相はバルクの超伝導を示すことを結論した。この結果は、これまで論争となっていた正方晶相の超伝導に関する問題に決着をつけるものと高く評価できる。また、 P_c 以下では圧力により T_c が低下すると逆に T_c が上昇することから、斜方晶相では酸素八面体が傾くことにより T_c が低下すると結論した。

一方、La-Ba系の $0.1 < x < 0.14$ の領域に対する高圧実験から、高圧下で低温の構造相転移を抑制すると、 $x=0.125$ の試料を除くと T_c が30Kまで上昇することを確認した。しかし、 $x=0.125$ の試料では2GPaの圧力を加えて構造相転移を完全に抑制しても、 T_c が他のBa濃度の試料に比べて20Kも低いことを明らかにした。さらに、構造相転移を抑制した場合の電気抵抗の温度依存性から $x=0.125$ の試料では電子系に強い散乱機構が存在することを見つけ、この散乱が超伝導の抑制にかかわっていると結論した。この結果は $x \sim 0.125$ では構造相転移以外にも超伝導を抑制する原因が存在することを示したもので、この分野の今後の研究を方向づける上で重要な発見と言える。一方、La-Sr系における T_c の低下は、La-Ba系と異なり、圧力に依存しない。また、電気抵抗の温度変化が高圧下におけるLa-Ba系の $x=0.125$ の試料と類似していることから、La-Sr系の T_c の低下も電子系に対する強い散乱による可能性が強いことを指摘した。

以上のように、申請者の研究は $\text{La}_{2-x}\text{MxCuO}_4$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$)系における構造相転移と超伝導に関する問題にいくつかの新しい知見を与えたものである。参考論文6編はいずれも本研究に関連するもので国際学術誌に発表されている。

よって、審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を受けるに十分な資格があるものと認めた。