

学 位 論 文 題 名

メスバウアー分光法による高温超伝導酸化物の格子振動と
電子状態に関する研究

学位論文内容の要旨

1986年 Bednorz と Muller により, 臨界温度 (T_c) が30 Kを越える La 系銅酸化物超伝導体が発見され, その翌年90 K以上の T_c を有する $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ が発見された。その後の物質探索の結果, T_c が100 Kを越す Bi 系と Tl 系銅酸化物が見つけた。これらの発見以前に知られていた超伝導体は, その臨界温度は高々23 K程度であり, 限られた領域での応用しか考えられなかった。新超伝導体は, ほとんど無尽蔵の液体窒素を冷却剤として使用できるので, 電気・電子工学の広範囲の領域でのその応用が, 必ずしも空想ではない段階に来ている。

超伝導は1911年, はじめて Onnes が Hg で発見したが, 以来, 高い臨界温度, 臨界磁場, 臨界電流を有する材料の探索が続けられてきた。一般的により良い超伝導特性は, 純金属から, 合金, そして金属間化合物へと, 組成あるいは結晶構造が複雑な物質で見いだされていった。一方, 同位体効果, エネルギーギャップの観測等の重要な実験成果が得られ, 1957年 Bardeen, Cooper, Shrieffer による微視理論(BCS 理論)によって, 超伝導が電子-格子相互作用によって発現していることが明らかにされた。この理論では超伝導体を等方的純金属として取り扱っているが, ごく最近にいたるまで, 超伝導体の応用においても同じような扱いがなされてきた。

高温超伝導酸化物は, 臨界温度を従来の物質の5倍にまで上げたが, その発見以前の超伝導物質に較べて複雑な結晶構造をしており, 最低4種類の元素から構成されている。この物質は CuO_2 ネットワークを中心とした強い二次元性を有する層状ペロブスカイト構造をしており, 多くの巨視的物性が強い異方性を示す。このような物質を従来と同じように等方的な純金属として取り扱うことは, 物性研究においても応用研究の面においても不可能である。特に, 高温超伝導体の合成やデバイス設計は, すでに原子レベルで制御されつつあり, 各元素間の結合に関する知識が必要とされている。

このような視点にたつて, 著者は, 高温超伝導体の各構成元素の微視的な性質を明らかにしておくことが, この新物質に関する物性および応用研究において必要であると考えた。本研究では,

代表的な高温超伝導体の一つである $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ を c 軸配向させ、これを試料としてメスbauer分光によって高温超伝導体中の各原子サイトの格子振動と電子状態を明らかにするとともに、その異方性を調べることを主たる目的としている。

本論文は全6章から構成されており、以下にその概要を示す。

第1章では本研究の背景、目的および論文の構成について述べている。

第2章では、メスbauer分光の原理と本研究で用いたシステムについて述べている。

第3章では希土類サイトに関する ^{151}Eu メスbauer解析について述べている。通常の固相反応と酸素中アニールによって作製した $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 粉末をエポキシ樹脂と混合し、磁場中で固化することによって c 軸配向させ、これをメスbauer試料とした。格子振動の評価においては4通りの解析法を用いている。うち2通りでは、メスbauerスペクトルの線面積と線位置の温度依存を測定し、結果をデバイモデルを用いて解析し格子振動を評価した。あとの2つでは、一定温度（室温）で線面積と線幅のメスbauer核面積密度依存性を測定し、これから希土類原子の無反跳分率を直接評価した。この解析方法では、格子振動モデルを特に仮定することなく、無反跳分率の絶対値を求め、これより直接格子振動の平均自乗変位を評価することができる。以上の4通りの方法で求められた Eu のデバイ温度 Θ_D の異方性はすべて定性的に一致し、うち3通りは定量的にもよく一致している。c 軸方向の Θ_D は 200–230 K、これに垂直な方向すなわち ab 面内の Θ_D は 270–280 K で c 軸方向の格子振動が ab 面内よりソフトである。さらにこれらの結果から、Eu 平均自乗変位の温度依存を方位別に導いている。観察された線位置の温度依存データに 100 K 付近で異常が観察された。格子振動を反映している線面積の温度依存には、これに対応する現象は観察されていないので、この異常は Eu の電子状態の変化によるものと考えられる。超伝導転移したとき、Eu の s 電子密度は転移前より増大しており、Eu-O 原子間距離の減少を示唆している。

第4章では、Fe を用いたメスbauer分光結果について述べている。Cu の 1 % を ^{57}Fe で置き換えた $\text{EuBa}_2(\text{CuFe})_3\text{O}_{7-y}$ を作製し、前章と同じ方法で配向させてメスbauer試料とした。高温超伝導体では、 CuO_2 面は超伝導電流の流れる面、CuO 鎖はキャリア供給源の役割をするとされており、Cu-O は銅酸化物超伝導体で重要な役割を果たしている。観察された ^{57}Fe メスbauerスペクトルは、核位置での電場勾配のため四極子分裂した3組のダブレット A, B, C からなっている。分裂の最も小さいダブレット B は、 CuO_2 面内の Cu と置換した Fe によるものであり、他の2つは CuO 鎖の Cu と置換した Fe によるものである。これらのサイト周辺の酸素配位は異なっており、四極子分裂の最も大きい A は 4 配位、そして C が 5 あるいは 6 配位

のものと考えられている。線面積、線位置の温度依存性の測定から、これら3つの状態のFeの格子振動がc軸方向とab面内について調べられた。ダブレットAのFeでは、c軸方向のデバイ温度はab面内より大きい。逆にダブレットBではab面内のデバイ温度がc軸方向よりも大きく、ダブレットCのデバイ温度はA、Bより大きく、その異方性も大きい。これらのことは、求められた各デバイ温度の値とあわせて、先に述べたFeの周りの酸素配位が妥当であることを示している。

第5章では第4章と同じCuサイトの研究を報告している。ここでは ^{57}Fe と違って非磁性元素である ^{119}Sn を用いている。従来CuとSnの置換は疑問視されてきたが、しかしその一方で、CuとSnを置換した系を用いた研究報告が、メスバウアー分光以外でも幾つもなされている。そこでまず、Cu-OマトリクスへのSnの固溶問題について検討し、Snを含む系について熱処理条件を変え、不純物の同定、定量と超伝導相の構造、超伝導特性の変化をX線回折とマイスナー効果の測定によって調べ、この系の熱処理条件を決定した。その結果、通常の固相法では、211相の現れない程度の960°C程度の温度で焼成しても、最大1%程度しか置換しないことが明らかになった。さらにその結果に基づいて合成した試料に対して ^{119}Sn メスバウアー分光を行った。 ^{119}Sn のスペクトルは四極子分裂の大きいダブレットと小さいダブレットの2つのダブレットに分解できる。ドーピング量が極端に小さくない限り線面積は後者が前者より大きい。線面積の濃度依存性とX線回折の結果より、SnはCu(1)サイトのみを占有し、酸素配位の異なる2つの状態があると考えられる。

第6章では本研究の総括を行っている。さらに本章ではこの研究で得られたデバイ温度より、EuおよびCuの力定数が求められ、結合の強さについて論じられている。

以上、本研究によって高温超伝導体中のEu、Cuの格子振動とその異方性および電子状態に関する知見を得た。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	武 笠 幸 一
副 査	教 授	三 島 瑛 人
副 査	教 授	大 橋 弘 士
副 査	講 師	谷 脇 雅 文

1986年 Bednorz と Müller により、転移温度が30 Kを越える La 系銅酸化物超伝導体が発見され、以来この数年間に一連の銅酸化物超伝導体が見いだされた。これら新超伝導体の多くは、超伝導転移温度が液体窒素の沸点 (77 K) を越え、電気・電子工学の広範囲の領域で、その応用が期待されている。

従来、超伝導は、BCS 理論に示されるように、等方的な純金属中の現象として取り扱われてきた。しかし、高い転移温度をもつ超伝導体は、純金属から合金、そして金属間化合物へと、組成あるいは結晶構造が、より複雑な物質で見いだされてきた。

高温超伝導酸化物は多元素からなり、 CuO_2 ネットワークを中心とした強い二次元性を有する複雑な結晶構造をしており、多くの巨視的物性が強い異方性を示す。このような物質を従来と同じように等方的な純金属として取り扱うことは、物性研究においても応用研究の面においても不可能である。特に、高温超伝導体の合成やデバイス設計は、すでに原子レベルで制御されつつあり、各元素間の結合に関する知識が必要とされている。

このような視野にたって、著者は、高温超伝導体の各構成元素の微視的な性質を明らかにしておくことが、この新物質に関する物性および応用研究において必要であると考え、代表的な高温超伝導体の一つである $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の各原子サイトの格子振動、電子状態及びその異方性を、主としてメスバウアー分光法によって研究した。本論文はこれらの研究成果をもとめたものであり、全6章から構成されている。

第1章では研究の背景、目的および論文の構成について述べている。

第2章ではメスバウアー分光の原理と本研究で用いたシステムについて述べている。

第3章では希土類サイトに関する ^{151}Eu メスバウアー解析について述べている。 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の c 軸配向試料を用い、4通りの解析法により格子振動を評価した。うち2通りでは、スペクトルパラメータをデバイモデルを用いて解析し、あとの2つでは、モデルを仮定せずに解析し、希土類原子の無反跳分率を直接評価している。これらの4通りの方法で求められた

Eu のデバイ温度 Θ_D の異方性はすべて定性的に一致し、うち 3 通りは定量的にもよく一致している。c 軸方向の Θ_D は 200–230 K、ab 面内の Θ_D は 270–180 K で、c 軸方向の格子振動が ab 面内よりソフトである。さらにこれらの結果から、Eu の平均自乗変位の温度依存を結晶方位別に導いている。また、Eu 核位置の s 電子密度に 100 K 付近で異常が起きることを観察している。この結果から Eu-O 原子間距離は超伝導転移に先だって減少するものと推論している。

第 4 章では、Cu サイトに関する ^{57}Fe メスバウアー解析について述べている。Cu の 1 % を ^{57}Fe で置き換えて c 軸配向試料を作製し、前章同様、格子振動を評価した。高温超伝導体では、 CuO_2 面は超伝導電流の流れる面 (Cu (2) サイト)、CuO 鎖はキャリア供給源の役割をするとされており (Cu (1) サイト)、Cu-O は銅酸化物超伝導体で重要な役割を果たしている。両サイトの格子振動の評価の結果、Cu (2) と置換した Fe の格子振動には異方性があり、c 軸方向に平行なデバイ温度は約 380 K、これに垂直な面内のデバイ温度は 420 K で、Eu と同様 c 軸方向がソフトである。一方 CuO 鎖の Cu (1) と置換した Fe の二つのデバイ温度にはほとんど差がないことを示している。

第 5 章では第 4 章と同じ Cu サイトの研究を、非磁性元素である ^{119}Sn を用いて行っている。Sn を含む系について熱処理条件を変え、不純物の同定、定量と超伝導相の構造、超伝導特性の変化を、X 線回折とマイスナー効果の測定によって調べ、Sn 固溶度を温度の関数として求め、これまで曖昧であった Sn の固溶問題を解決している。さらに ^{119}Sn メスバウアー解析の結果、 ^{119}Sn スペクトルは四極子分裂の大きいダブレットと小さいダブレットの 2 つのダブレットに分解でき、ほとんどの Sn が、Cu (1) サイトを占有し、ごく微量の Sn が Cu (2) と置換することを明確にしている。

第 6 章では本研究の総括を行っている。さらに、得られたデバイ温度から Eu、Cu (1)、Cu (2) サイトの c 軸方向と、これに垂直な方向別の力定数の値を相対的に評価し、その異方性について、論じている。

以上のように本論文は銅酸化物高温超伝導体の希土類サイトと銅サイトの格子振動とその異方性、及び電子状態に関して新たな知見を示したものであり、電気・電子材料物性工学に寄与するところが多い。よって著者は、博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。