

学 位 論 文 題 名

Density of States at the Fermi Level in High- T_c Superconductors
Studied by Specific Heat Measurements

(高温超伝導体におけるフェルミ準位での状態密度の比熱測定による研究)

学位論文内容の要旨

約 30 K の超伝導転移温度(T_c)を持つ $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ が発見されて以来、より高い T_c を持つ銅酸化物高温超伝導体が続々と発見されてきている。銅酸化物高温超伝導体はすべて結晶構造上の特徴として銅と酸素からなる二次元面を有している。この銅酸素二次元面が高温超伝導発現の中心的役割を果たしており、発現機構はすべての高温超伝導体について同じであると考えられている。高温超伝導体の母結晶は反強磁性絶縁体であるが、構成元素の一部置換や酸素量を変化させることによってキャリアの導入が行われると、金属化して高温超伝導が発現する。その T_c はキャリア濃度の増加と共に、単調に上昇して最大値を示した後単調に低下する。高温超伝導体のこのような振る舞いはキャリア濃度によって支配される。これら高温超伝導体の研究はさらに高い T_c を持つ物質探索の指針を得るために極めて重要である。高温超伝導体発見以前から、フェルミ準位での状態密度の高いことが、より高い T_c を持つ超伝導体探索のための指針の一つであった。このことが高温超伝導体においても意味を持つかどうかは見極めねばならない重要な問題である。この観点から、著者は高温超伝導体におけるフェルミ準位での状態密度に着目した。しかし、その測定は高温超伝導体の高い T_c と強い臨界磁場のために困難であった。

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ と $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は、その結晶構造が単純であるため、発見当初から詳しく調べられてきた典型的な銅酸化物高温超伝導体である。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の T_c は Sr 量の増加と共に、単調に上昇して最大値を示した後単調に低下する。これに対し $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ では、Ba 濃度 $x=0.125$ を中心とする x の狭い範囲で超伝導が著しく抑制され、 T_c は二つの極大を示す。 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ における超伝導のこの特異な抑制は、高温超伝導の発現機構を明らかにするためのかぎの一つとして注目を集めた。超伝導が抑制される Ba 濃度 $x=0.125$ 付近では、超伝導転移よりも 30 K ほど高い 60 K 付近で構造相転移が起こり、この構造相転移が超伝導の抑制に密接に関係することが明らかにされた。また、この構造相転移に伴って電気抵抗や熱起電力の温度変化に異常が現れることから、構造相転移に伴ってフェルミ準位付近の電子構造が著しく変化していることが予想された。しかし、電子構造がどのように変化しているのか、その詳細は明らかになっていなかった。

本研究は、高温超伝導体の電子比熱係数を実験的に決定する方法を確立し、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 系を対象として電子比熱係数を系統的に調べ、フェルミ準位での状態密度が高温超伝導体においても重要な役割を果たしていることを明確に示したものである。本論文は以下の 7 章から構成される。

第1章は序論であり、本研究の背景、目的および本論文の構成について述べている。銅酸化物高温超伝導体では銅の一部を亜鉛で置換することにより超伝導が急激に抑制され消失する。このことを利用して高温超伝導体の電子比熱係数を見積る方法を提案している。すなわち、超伝導が消失した亜鉛量領域での電子比熱係数の亜鉛濃度依存性を外挿することによって、超伝導体の電子比熱係数を決定する。本研究では典型的な高温超伝導体であり、かつ超伝導の特異な抑制のために T_c が二つの極大を示す $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 系を対象とした。

第2章では本研究で取り上げた $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}$)系の性質、特に構造相転移と T_c の関係について詳しく述べている。

第3章では比熱測定の実験と本研究で用いた測定装置について述べている。本研究では少量の試料で比熱の絶対値を測定できる熱緩和法によって1.5 Kから8 Kの範囲で測定した。測定系を構成する各測定機はG-IBバスを通してコンピュータでコントロールされ、測定はプログラムによって自動化されている。

第4章では本研究で用いた試料の作製方法と評価方法について述べている。試料は固相反応法によって作製した多結晶である。組成は $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, $\text{La}_{1.91}\text{Ba}_{0.09}\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$, $\text{La}_{1.82}\text{Ba}_{0.18}\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ の三つの系列を選んだ。低温比熱測定から電子比熱係数を決定するには測定した試料が単相であること、また、超伝導転移しないことが重要である。このため、結晶構造を室温でのX線回折、電気的性質を電気抵抗率の温度依存性、超伝導性を反磁性磁化率の測定によって調べた。

第5章では、作製した三つの系列毎に、試料評価のための測定の結果を述べ、試料の質を検討し、それを基に低温比熱測定の結果を整理している。X線回折測定から、作製した試料は単相であることがわかった。また、電気抵抗率と反磁性磁化率の測定から、超伝導転移する試料としない試料を明確に判別することができた。超伝導転移しない試料の比熱から温度に比例する電子系の寄与を分離し、電子比熱係数を得た。

第6章では、第5章で得た結果を基に、銅の亜鉛による一部置換に伴う電子比熱係数の振る舞い、Ba濃度 $x=0.125$ 付近での構造相転移に伴うフェルミ準位での状態密度の振る舞い、及びそれらと T_c の関係について議論している。Ba濃度を $x=0.09$ 及び $x=0.18$ に固定して銅の一部を亜鉛で置換したとき、電子比熱係数は亜鉛量の増加と共に直線的に増加した。そこで、超伝導が消失した亜鉛量領域での電子比熱係数の亜鉛量依存性を直線的に外挿することによって、超伝導体 $\text{La}_{1.91}\text{Ba}_{0.09}\text{CuO}_4$ 及び $\text{La}_{1.82}\text{Ba}_{0.18}\text{CuO}_4$ の電子比熱係数を決定した。亜鉛置換に伴う電子比熱係数の直線的増加は、超伝導を示さない $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_4$ での電子比熱係数の亜鉛量依存性の報告や、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ についてのバンド計算によるフェルミ準位での状態密度の亜鉛量依存性の報告と一致する。以上により、高温超伝導体における電子比熱係数を実験的に決定する方法が確立された。次に、この方法で求めた超伝導体の電子比熱係数と超伝導を示さない $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ の電子比熱係数の比較から、Ba濃度 $x=0.125$ 付近では、電子比熱係数が約4分の1にまで減少していることを明らかにした。すなわち、 $x=0.125$ 付近で起きる構造相転移がフェルミ準位での状態密度の著しい減少を伴い、その結果として超伝導の抑制が起きる。このようなフェルミ準位での状態密度の減少はバンド計算によっても再現されている。一方、銅の一部を亜鉛で置換したとき電子比熱係数は増加するが T_c は急激に低下する。従ってこの T_c の減少は、フェルミ準位での状態密度の減少ではなく、銅の一部を亜鉛で置換したことによる乱れの影響によることが明らかになった。

第7章は結論であり、本研究で得られた結果を総括し、今後の課題に言及している。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 阿 部 寛

副 査 教 授 中 山 恒 義

副 査 教 授 山 谷 和 彦

副 査 教 授 伊 土 政 幸 (北海道大学大学院理学研究科)

学 位 論 文 題 名

Density of States at the Fermi Level in High- T_c Superconductors Studied by Specific Heat Measurements

(高温超伝導体におけるフェルミ準位での状態密度の比熱測定による研究)

近年、銅酸化物において高温超伝導発現機構を解明する研究が盛んに行われている。高温超伝導体発見以前の従来型超伝導体ではフェルミ準位での状態密度は超伝導遷移温度 T_c の大きさを決定する重要な因子であった。それが高温超伝導体においても意味があるか否か、高温超伝導発現機構解明上、重要視されている。しかし、高温超伝導体では、その特徴である高い T_c と強い臨界磁場のため、フェルミ準位での状態密度を決定することは困難であった。本研究は、典型的な高温超伝導体である $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ の銅の一部を亜鉛で置換することにより、超伝導の急激な抑制から常伝導相を出現させ、低温比熱の測定から高温超伝導体におけるフェルミ準位での状態密度を実験的に決定する方法を確立した。その手法を用いることによって、この系特有の低温構造相転移による超伝導の特異な抑制・消滅の機構を解明し、同時に、亜鉛置換による超伝導抑制を解明した。

固相反応法により、結晶特性、及び電氣的・磁氣的特性の優れた $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 高温超伝導焼結体を作製した。銅サイトの亜鉛置換により常伝導相を出現させ、電子比熱係数の亜鉛量依存性の詳細な解析から、高温超伝導体のフェルミ準位での状態密度を決定する実験手法を確立した。

Ba濃度 $x=0.125$ 付近で出現する低温構造相転移による超伝導の特異な抑制・消滅はフェルミ準位での状態密度の急激な減少によることを、微視的立場から実証した。

銅サイトの亜鉛置換による超伝導抑制はフェルミ準位での状態密度の増加を伴っていること、又、低温での電気伝導がバリアブル・レンジ・ホッピング伝導を示すことから、乱れによる電子の局在が原因であることを実証した。

以上の結果に基づいて、高温超伝導出現には、フェルミ準位での状態密度が大きく、且つ、電子の波動関数が広がっている物質の探索を提言した。

これを要するに著者は、高温超伝導発現機構におけるフェルミ準位での状態密度の重要性を実証したもので、超伝導物理工学および応用物理学の進歩に寄与するところ大である。

よって、著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。