

氏 名	花 栗 哲 郎		
授 与 学 位	博 士 (工 学)		
学位授与年月日	平成 5 年 3 月 25 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻		
学 位 論 文 題 目	酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (M=Sr, Ba) の超音波による研究		
指 導 教 官	東北大学教授 深瀬 哲郎		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 深瀬 哲郎	東北大学教授 渡邊 剛	
	東北大学教授 齋藤 好民	東北大学助教授 小池 洋二	
	東北大学助教授 豊田 直樹		

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

1986年に $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ が 30 K を越える超伝導転移温度 T_c をもつことが発見されて以来, 酸化物に対して超伝導探索が行われ, いくつかの銅を含む複合酸化物が数 10 K から 100 K 程度にもおよぶ高い T_c をもつことが明らかにされた。これらの高い T_c をもつ物質群を総称して, 酸化物高温超伝導体と呼ぶ。

すべての酸化物高温超伝導体は電気伝導を担う CuO_2 二次元面とキャリアを供給するブロック層とが積層した層状構造をもち, 各種物性は異方的である。また, キャリア濃度の増加に伴う物性変化は系によらず普遍的であり, T_c は CuO_2 面あたりのキャリア濃度が 0.2 程度の時に最高になる。このように酸化物高温超伝導体には, 構造, 及び物性に多くの共通点があることから, 超伝導の発現機構も同一のものと考えられているが, 具体的にどのような自由度が超伝導発現に関与しているのか明らかではない。従来の超伝導体では電子格子相互作用が重要であり, 酸化物高温超伝導体においても格子の役割に興味をもたれる。一方, 酸化物高温超伝導体はコヒーレンス長が短いために磁束のピン止めエネルギーが小さく, 熱的な励起によって磁束が動き, 散逸を生じやすい。このため, 異方性を含めた有効なピン止め中心の探索は, 超伝導材料としての応用を考える上で重要である。

酸化物高温超伝導体の中で $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ は比較的単純な結晶構造をもつことなどから研究対

象として有利である。この系の特徴として構成要素である CuO_6 八面体が傾くことによって逐次構造相転移をおこすことがあげられる。すなわち、高温では正方晶 (THT) であるが、ある温度 T_{d1} で斜方晶 (OMT) に転移し、 $M=\text{Ba}$ の $x=0.125$ 付近では更に低温の T_{d2} で THT とは異なる別の正方晶 (TLT) へ転移する。これら二つの構造相転移の中で、OMT-TLT 転移は輸送現象に大きな影響を与え T_c を低下させる。 $M=\text{Sr}$ の場合も $x=0.12$ 付近で T_c の x 依存性に小さな落込みが存在するが、この原因が OMT-TLT 転移かどうかは解っていない。結晶格子と電子状態の関係を知る上で $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ の逐次構造相転移の研究は興味深い。

本研究では以上のような酸化物高温超伝導体、特に $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ の結晶格子と関係する物性を超音波実験によって明らかにすることを目的とした。超音波実験では、様々な偏波ベクトル、波数ベクトルを持つ音波を用いて結晶格子の歪応答を調べることによって、結晶格子と結合する電子系、スピン系、磁束格子等、様々な自由度の変化を異方性、対称性を含めて評価できる。具体的には $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ の構造相転移、 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ の単結晶の弾性的性質と磁場効果、特に磁束のピン止めの異方性に関して知見を得た。

第2章 超音波実験法

実際に超音波実験において測定される物理量は、音速 V_s と超音波減衰係数 α であり、それぞれ弾性定数テンソルの特定の成分の実部と虚部に対応する。本研究では平行平面に研磨した試料の端面に接着した圧電素子によって超音波パルスを試料内に励起し、発生したエコー列の中の二つのエコーの強度を比較することで α を求め (パルスエコー法)、エコーの間隔と試料の長さから V_s を求めた。

音速の測定には、パルス重畳法と位相比較法を適宜用いた。パルス重畳法では2つの超音波パルスを励起し、はじめのパルスによるエコーと2番目のパルスによるエコーの和が最大になるように2つのパルス間隔を調節する。この時のパルス間隔はエコー間隔と等しくなるから、直ちに V_s の絶対値が求められる。一方、位相比較法は、参照信号に対するエコーする位相の変化から V_s の相対変化を求める方法である。位相比較法は 10^{-7} に及ぶ高い相対精度を持つが、 V_s の絶対値を求めることはできない。

第3章 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (M: Sr, Ba) の構造相転移

この章では $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ の構造相転移と超伝導に関して超音波実験によって調べた結果について述べた。試料は固相反応法で作製した焼結体である。充填率を上げ、試料内部の圧力分布をなくすため、ボールミルによる粉碎とラバープレスによる静水圧プレスを採用し、超音波実験に耐え得る充填率80%を超える試料が作製できた。音速 V_s 、超音波減衰係数 α は7 MHzの縦波を用いてパルス重畳法とパルスエコー法でそれぞれ測定した。

図1に典型的な結果として $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CuO}_4$ の V_s 、 α の温度変化をX線回折ピークの半値全幅とともに示した。THT-OMT 転移温度 T_{d1} では V_s の大きな減少と α のピークが、OMT-TLT 転移温度 T_{d2} では V_s の増大と α のピークが観測された。これらの結果は、弾性定数テンソルのいくつか

の成分が軟化、及び硬化していることを意味する。単結晶に対する実験から、異常を示す弾性定数は c_{66} 、及び c_{11} であることが明らかとなった。

次に、ドーパントの量、種類を変えて実験を行った。その結果、Sr をドーブした系でも OMT-TLT 転移で観測されたものと類似した V_s の増加と α のピークが $x=0.12$ 付近で観測された。これが実際に OMT-TLT 転移によるものであることを確認するために、ドーブ量を $x=0.125$ に固定し、Ba と Sr を同時にドーブした系に対して超音波実験を行った。その結果、図 2 に示したように Ba をドーブした系の T_{d2} での異常は、なめらかに Sr をドーブした系の異常につながっており、両者の系での異常は同じ原因、すなわち OMT-TLT 転移に関係したものであることが明らかとなった。但し、X線回折実験の結果等と考えあわせると、Sr をドーブした系での異常は OMT-TLT 転移の揺らぎをとらえていると考えられる。

また、構造相転移に伴う物性異常を CuO_6 八面体の傾きに注目して考察し、 T_{d2} における大きな物性変化の原因として、TLT 相において CuO_2 面内の酸素サイトが非等価な 2 サイトに分裂することであると提案した。

第 4 章 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ の単結晶の磁場中における超音波実験

この章で述べる実験の目的は、次の 3 つである。1) 超伝導に影響を及ぼす歪のモードを明らかにする。2) 磁束格子とそのピン止めに関して超音波実験から情報を得る。3) 強磁場中で超伝導を抑制した時の弾性的性質に関して情報を得る。

試料は、山梨大学工学部で TSFZ 法によって作製された単結晶である。音速は位相比較法で測定した。

図 3 に各弾性モードでの V_s の温度変化を示す。 T_c において c_{33} モードでは跳びが、 c_{11} 、 $(c_{11}-c_{12})/2$ モードではキックが現れ、 CuO_2 面間距離を変える歪、 CuO_2 面内の酸素サイトを非等価にする歪が超伝導と結合していることが解った。熱力学的な Ehrenfest 関係式を適用すると V_s の跳びは T_c の歪微係数の自乗に比例していることが示され、 c_{33} モードの跳びから $|\partial T_c / \partial \epsilon_{zz}| = 810$ (K) と見積もられた。これらの結果は、 CuO_2 面内の電子状態だけでなく、 CuO_2 面間の結合も T_c 決定に重要であることを示している。

次に磁束格子のピン止めに関して研究した。超伝導内部を伝播する音波は、その偏波ベクトル u が磁場 H と垂直な場合、磁束格子とピン止めを介して結合するため、超音波実験でピン止めに関する情報が得られる。この方法の利点は磁束格子が持つ 3 種類の弾性定数を測定できること、磁束のピン止めエネルギーの異方性が取り出せる点にある。酸化物高温超伝導体のように一軸性の異方性をもつ系における磁束の運動には、(a) c 軸に平行な磁束が c 面内で動く CA motion, (b) c 面内の磁束が c 軸方向に動く AC motion, (c) c 面内の磁束がそれと直行する c 面内で動く AB motion の 3 種類がある。音波は超伝導とも結合するため、磁束格子の寄与だけを抽出するためには結晶格子の弾性モードは同じで $u \perp H$ と $u \parallel H$ の 2 つの配置で実験して、両者の結果を比較する必要がある。 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ の場合にこのような比較が可能な弾性モードを検討し、CA motion と AC motion では c_{44} モード、AB motion では c_{11} モードで測定することによって磁束格子の寄与だけを分

離できることを見出した。

図4にそれぞれの運動方向に対して抽出した磁束格子の弾性定数の寄与 $\Delta c'$ を示す。ステップの高さから磁束格子の弾性定数が、温度依存性からピン止めエネルギーが求められる。これらの配置で求められる磁束格子の弾性定数は、傾き弾性定数 c_{44} と圧縮弾性定数 c_{11} であり、いずれも $H^2/4\pi$ であることが期待される。しかし、AC motion と AB motion, すなわち、 CuO_2 面内に磁場が印加された時に磁束格子が約25%軟化していることが見出された。

次に $\Delta c'$ の温度依存性を Thermally Assisted Flux Flow モデルによって解析し、各運動方向に対する絶対零度での磁束格子のピン止めエネルギーを93K (CA motion, 6T), 1140K (AC motion, 6T), 201K (AB motion, 14T) と評価した。得られた異方性から、結晶の積層構造に由来した本質的ピン止めが重要であることが示された。また、超音波実験で評価したピン止めエネルギーは電気抵抗測定で評価した値よりも小さく、両者に働くピン止め機構が異なることを指摘した。

強磁場中での実験においては、20T以上の磁場を c 軸方向に印加すると、約10Kにおいて $(c_{11} - c_{12})/2$ モード、 c_{33} モードの音速が特徴的なディップを示すことを発見した。この現象の原因の可能性として Fermi 準位近傍に歪に敏感な狭いバンドを仮定したモデルを考案し、その確認のための実験手段としては比熱測定、磁化測定等が有効であることを提案した。

第5章 結 論

本研究では、酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ を超音波実験の手法で研究し、構造相転移、超伝導と相互作用する歪の種類、磁束格子の弾性的性質とそのピン止め、強磁場下での弾性的性質に関して新たな知見を得た。

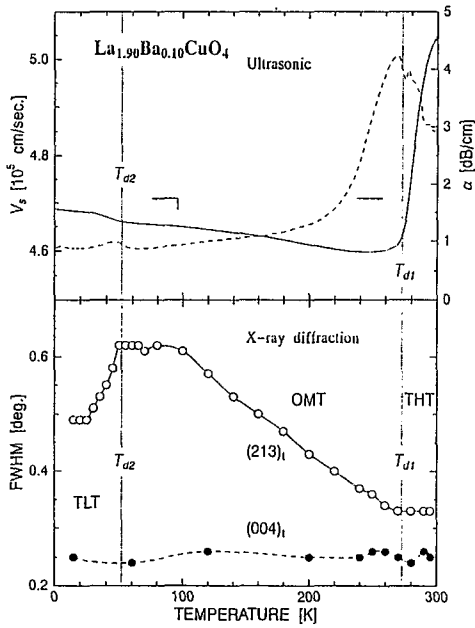


図1 超音波実験とX線回折実験でみた $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CuO}_4$ の構造相転移

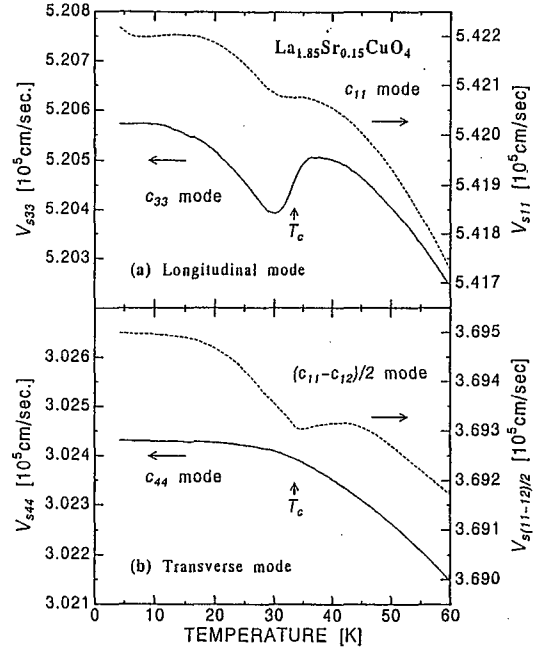


図3 $\text{La}_{1.875}\text{Sr}_{0.125}\text{CuO}_4$ の T_c 近傍での音速

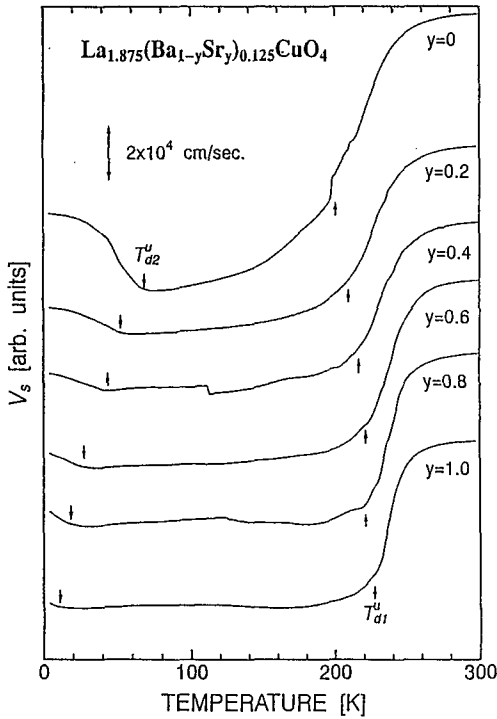


図2 $\text{La}_{1.875}(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.125}\text{CuO}_4$ の音速の温度変化

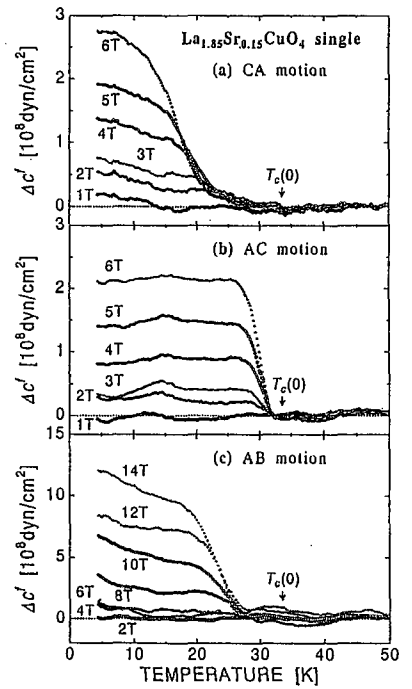


図4 各運動方向で抽出した弾性定数に対する磁束格子の寄与

審査結果の要旨

酸化物高温超伝導体は2次元的異方性が強く、特にc軸方向の超伝導コヒーレンス長が極端に短いため、超伝導ゆらぎの効果が大きく、従来の超伝導体と異なった磁束状態が示唆されている。したがって、その特異な磁束状態と異方的な磁束ピン止め機構に関する知見を得ることは酸化物高温超伝導体の基礎的理解のみならず応用上からも極めて重要である。また、 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M}=\text{Ba}$, Sr) では低温における構造相転移が超伝導を阻害していると考えられているがその機構は明らかでない。本論文は、種々のモードの超音波伝播実験を行い、 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ の構造相転移、超伝導および磁束状態と異方的ピン止めについて研究した成果をまとめたもので、全編5章からなる。

第1章は序論で、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、本研究で用いた超音波減衰係数測定装置および本研究のために作製した2種類の高分解能音速測定装置を用いた超音波測定法について述べている。

第3章では、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ および $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の逐次構造相転移を研究したもので、高温正方晶から斜方晶への転移温度での音速の急激な減少と斜方晶から低温斜方晶への転移に伴う音速の増加を観測し、斜方晶から低温斜方晶への転移は $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ばかりでなく $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ においても前駆的なゆらぎとして存在すること、相転移に対して CuO_2 面のOサイトを非等価にする歪みの重要性を明らかにした。

第4章では、 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 単結晶について、磁場、波数ベクトル、偏波ベクトルの方向を変えて超音波実験を行い、磁束ピン止めを介した磁束格子による音速の増大を観測し、その解析から3種の磁束運動に対するピン止めエネルギーを評価した。この結果は、超伝導材料としての応用上からも重要な知見である。また、超伝導転移温度 T_c における音速の変化から、種々の格子歪みに対する T_c の変化を考察し、 CuO_2 面のOサイトを非等価にする歪みばかりでなく、 CuO_2 面間距離を変える歪みの重要性を指摘した。

第5章は結論である。

以上要するに、本論文は、超音波を用いて、La系酸化物高温超伝導体を研究し、超伝導と低温構造相転移についていくつかの重要な知見を得たもので、応用物理学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。