

氏名	藤原明比古
授与学位	博士（工学）
学位授与年月日	平成7年3月24日
学位授与の根拠法規	学位規則第4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	高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ における ハロゲンインターカレーション効果の研究
指導教官	東北大学教授 齋藤 好民
論文審査委員	東北大学教授 齋藤 好民 東北大学教授 高中 健二 東北大学教授 深瀬 哲郎 東北大学助教授 宮寄 博司 東北大学助教授 小池 洋二

論文内容要旨

第1章 序 論

二次元的な層状構造を有する銅酸化物高温超伝導体では、超伝導転移温度 T_c が高いだけでなく、電子物性がキャリア濃度の変化によって大きく変化し、様々な奇妙な振る舞いを見せる。これらは、高温超伝導体が、キャリア濃度の変化に敏感な二次元的強相関電子系であることに由来していると考えられる。このため、高温超伝導の発現機構を解明するには、超伝導の発現に対して二次元性とキャリア濃度が担う役割を理解する必要がある。

高温超伝導体の発見以前より、グラファイトや遷移金属ダイカルコゲナイド等の層状物質では、多くの場合、結合の弱い層間に異種化学種（インターカラント）を取り込み、インターカレーション化合物を形成することが知られている。一般に、インターカレーションによって、層間距離が変化するために異方性が変化する。また、インターカラントと母結晶である層状物質との間で電荷移動が起これば、母結晶のキャリア濃度に変化する。

インターカレーションを、高温超伝導体に適用出来れば、キャリア濃度の制御が出来るだけでなく、超伝導体の二次元性をも変えられる。このため、高温超伝導と二次元性の関係についての情報が得られ、高温超伝導の発現機構の解明に貢献できると考えられる。

本研究では、高温超伝導体の中でも特に異方性の強い Bi 系超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212相) において、超伝導および常伝導状態の電子物性に対するハロゲンインターカレーションと過剰酸素注入の効果を調べることによって、銅酸化物高温超伝導体における「キャリア濃度」と「二次元性」の役割に関する知見を得ることを目的とする。

第 2 章 実験方法

母結晶およびインターカレーション化合物の結晶構造を調べるために x 線回折実験および電子線回折実験を行った。フェルミエネルギー付近の電子状態の情報を得、電子構造に関する知見を得るために、常伝導状態の電気抵抗および熱電能を通常の直流法によって測定した。電気抵抗測定では、超伝導転移温度 T_C も決定した。また、スプリット型超伝導磁石や水冷式電磁石を用い、単結晶試料において、単結晶の結晶軸と磁場方向を変化させながら磁場中での抵抗測定を行うことによって超伝導の磁場応答の方向依存性を調べた。キャリア濃度を見積もるためにホール効果測定、SQUID 磁束計を用いた直流帯磁率測定を行った。バルク超伝導であることの確認とその T_C を調べるために、相互誘導法により交流帯磁率を測定した。

第 3 章 試料作製

多結晶試料は、通常の固相反応法によって作製した。単結晶試料は、TSFZ 法によって作製されたものを使用した。インターカレーションは、試料をハロゲン蒸気中で熱処理する蒸気反応法を用いた。臭素インターカレーションでは試料温度を、ヨウ素と臭化ヨウ素インターカレーションではハロゲン部分の温度を制御することによって、結晶中に挿入されるインターカレント量が異なるインターカレーション化合物の合成に成功した。しかし、塩化ヨウ素インターカレーションの試みでは、ヨウ素と塩素が解離して、ヨウ素はインターカレーション化合物を形成し、塩素は塩化物を形成してしまい、塩化ヨウ素インターカレーション化合物は合成できなかった。インターカレーション化合物 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}(\text{Hal})_y$ (Hal: ハロゲン) は、 $0 \leq x \leq 1$ で良質な試料が得られ、 $x=0$ では母結晶試料 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の単相、 $x=1$ ではステージ 1 インターカレーション化合物 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}(\text{Hal})$ の単相であり、 $0 < x < 1$ では、それらの二相が共存する混相となった。

第 4 章 実験結果および考察

ハロゲンを少量インターカレートした試料は、 T_C が低下するものの、ほぼ母結晶の x 線回折像を示し、バルク的には母結晶の構造を保っている。この時のインターカレーションの効果は、主に電荷移動によるキャリア濃度の変化である。キャリア濃度の変化で T_C が低下していることから、インターカレーションによって母結晶とハロゲン間で電荷移動が起こり、母結晶のホールキャリアが増加していると理解できた。

様々なキャリア濃度を有する $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) を母結晶として、それぞれの試料にステージ 1 ヨウ素インターカレーションを行った結果、 T_C 対 x 曲線は図 1 に示すよ

うに、左斜め下に変化した。この結果、ステージ1ヨウ素インターカレーションの効果は、「1. キャリア濃度がCuあたり0.04増加することによる T_C の変化(曲線のX軸方向への0.08のシフト)」と「2. 結晶構造の二次元性の変化による T_C の10Kの低下(曲線のY軸方向への-10Kのシフト)」の足しあわせであると理解できる。このことは、二次元性が超伝導の発現に重要な働きをしていると考えられている高温超伝導体においても、過度の二次元性は、 T_C を低下させることを示している。結局、高温超伝導体においても、超伝導の発現には、二次元的な超伝導層である CuO_2 面どうしが面間で結合することによる三次元性も必要であるといえる。

単結晶試料において、抵抗率および熱電能を層状構造の層に垂直な方向と平行な方向で調べた結果、キャリア濃度の増加の結果と結晶構造の二次元性の変化の効果は、以下のように理解できた。インターカレーションと酸素注入によって、常伝導状態における電気抵抗率、熱電能の電子物性が三次元的振る舞いをするようになることから、インターカレーションと酸素注入は、Bi系超伝導体の電子構造を三次元的に変化させる効果があることが明らかになった。

また、磁場中での電気抵抗測定から超伝導状態の異方性がわかる。酸素を注入した試料では上部臨界磁場の異方性が小さくなり、超伝導の異方性が小さくなったことが明らかになった。また、低次元性に起因する超伝導揺らぎも小さくなり、磁場中の超伝導転移のブロードニングは小さくなった(図2)。これは、高温超伝導において、キャリア濃度の増加が、異方性のかなり大きい二次元的電子構造から、異方性の大きい三次元的電子構造に変化させる効果があることを示している。一方、ヨウ素をステージ1インターカレートした試料では、異方性は小さくなる傾向にあるものの超伝導揺らぎによる磁場中の超伝導転移のブロードニングは依然観測された(図2)。

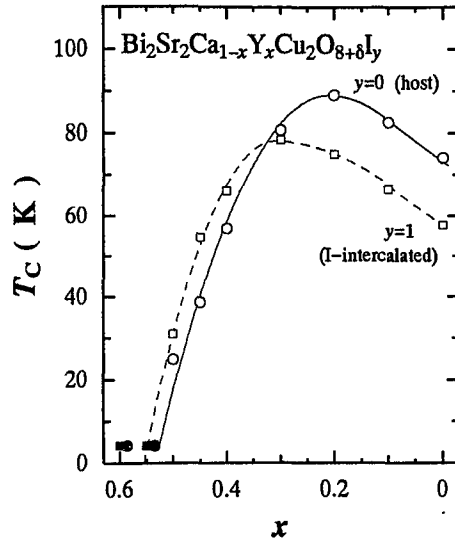


図1. T_C のY濃度 x 依存性

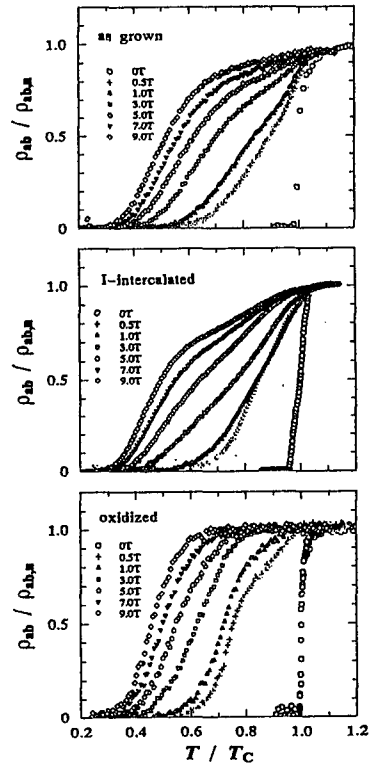


図2. 磁場を層に垂直に印加した場合の磁場中での電気抵抗率の温度依存性

以上の結果より、キャリア濃度の増加が電子構造を三次元的に変化させ、結晶構造の二次元性は電子構造を二次元的に変化させる効果があると理解できる。

第5章 多層膜モデルによる解析

近接効果を取り入れた多層膜モデルでは、キャリアが超伝導層に注入されれば有効キャリア濃度が増加し、 T_C は上昇する。一方、常伝導層にキャリアが注入されれば近接効果によって T_C が低下する。また、常伝導層が厚くなり二次元的な構造へ変化すると、近接効果が強くなり T_C は低下する。このモデルでは、超伝導層および常伝導層のキャリア濃度 (N_S , N_N)、引力ポテンシャル (V_S , V_N)、層の厚さ (d_S , d_N) を用いて

$$T_C \propto \exp \left(-1 / \left(\frac{N_S V_S d_S}{(N_N / N_S) (d_N + d_S)} \right) \right)$$

と T_C を表すことができる。このモデルにおいて、注入されたキャリアの超伝導層と常伝導層への分配率を仮定することによって、キャリア濃度 (N_S , N_N) や d_N と d_S によってきまる結晶構造の二次元性の T_C への寄与が半定量的に理解できた。さらに、結晶構造の二次元性の変化によって起こる常伝導状態や超伝導状態の異方性、さらに、磁束の運動の異方性の変化についても実験結果をよく説明できた。この多層膜モデルは、高温超伝導体において、キャリアが過剰のオーバードープ領域で超伝導が消失することや、さまざまな高温超伝導体で得られる T_C の最高値が異なることが説明可能であり、高温超伝導体の性質を理解するモデルとして有効である。

この多層膜モデルでは、多層膜の構成要素である超伝導層の本質的な二次元性の役割についての知見は得られなかった。しかし、オーバードープ領域での超伝導の消失を説明しようとした場合、クーパー対は、フォノンを介した引力によって対を形成しているのではなく、2000K程度の高いエネルギーを持つ「何か」と相互作用することによって対を形成している新しい機構による超伝導体である可能性を示唆する結果が得られた。

第6章 結 論

本研究では、銅酸化物高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ におけるハロゲンインターカレーションと過剰酸素注入の効果の実験的研究を行い、高温超伝導体を持つ二次元性と電子構造の超伝導特性を含む電子物性における役割に関して新たな知見を得た。

審査結果の要旨

酸化物超伝導体は超伝導転移温度 T_C が高いことから、エレクトロニクスや電力エネルギーの分野での応用が期待されている。高温超伝導の実用化のためには、利用に適した物質設計が必要であるが、现阶段では、物質設計のための指針はおろか、高温超伝導の発現機構すら明らかにされていない。本論文は、高温超伝導体の大きな特徴である二次元性とキャリア濃度という側面に着目して、高温超伝導の発現機構に関して研究した成果をまとめたものであり、全編6章よりなる。

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、本研究で行われた実験について、その実験内容と意義について述べている。

第3章では、ハロゲンインターカレーション化合物の合成法とその結晶学的性質について述べている。

第4章は、母結晶試料 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ と、それに酸素注入やハロゲンインターカレーションを施した試料の電子物性測定の実験結果である。多結晶試料へのハロゲンインターカレーションの結果から、インターカレーションによる T_C の変化を評価している。単結晶試料を用いた実験では、母結晶試料と酸素を注入した試料、ヨウ素をステージ1インターカレートした試料の電子物性の異方性を測定している。その結果、異方性のかなり強い二次元的な母結晶の電子構造が、酸素注入やヨウ素インターカレーションによって異方性の強い三次元的な電子構造に変化したことを明らかにした。

第5章では、前章の実験結果を、従来型の超伝導体に適用されていたモデルを高温超伝導体に適用し、解析を行っている。近接効果を取り入れた多層膜モデルの解析により、実験結果を半定量的に理解できることを明らかにした。また、解析結果から、高温超伝導体は電子格子相互作用ではないエネルギーの高い「何か」によってクーパー対が形成されている新奇な超伝導体である可能性を示している。また、高温超伝導体において、結晶構造が異なれば、得られる T_C の最高値が異なることも定性的に理解できることを示している。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ においてハロゲンインターカレーションの効果を研究し、高温超伝導体の超伝導転移温度とキャリア濃度と結晶構造の二次元性の相関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。