

氏名	やま だ み よ こ 山田美代子
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成11年3月25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	超伝導性結晶の精密構造解析とダイナミクス
指導教官	東北大学教授 梶谷 剛
論文審査員	主査 東北大学教授 梶谷 剛 東北大学教授 渡邊 誠 東北大学教授 小池洋二 東北大学助教授 社本真一

論文内容要旨

第1章 序論

本章では、本研究の背景と目的を述べている。

本研究の対象物質である銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は、親物質である La_2CuO_4 の+3価のLaサイトに+2価のSrを置換することによってできる。 $x=0$ ではネール温度 $T_N \sim 270\text{K}$ の反強磁性絶縁体であるが、Sr置換によりホールがドーブされ、その増加に伴い、急激に反強磁性秩序が乱れ、低温領域に超伝導転移が出現する。 $x=0.15$ で超伝導転移温度 T_c の最大値約36Kをもつ。

本研究では、最大エントロピー法を用いた $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の精密電子密度分布解析、さらに冷中性子散乱による $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の結晶格子の動力学に注目した研究から、高温超伝導機構に対する新たな知見を得ることを目的とした。

第2章 最大エントロピー法を用いた $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の電子密度分布

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は高温で正方晶構造をもち、温度低下に伴い構造が歪み、斜方晶構造になる。

本章では、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.08, 0.12, 0.15, 0.21$)単結晶の正方晶相における電子密度分布を、最大エントロピー法を用いて精密に決定することにより、結晶構造の揺らぎと超伝導性との相関を調べた。ここで最大エントロピー法とは、「実験的に得られる有限個の構造因子とその誤差のみを用い、統計的に最も確からしい結晶内の電子密度分布を推定する方法」である。

また、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の最大エントロピー法による電子密度分布に対して、単結晶試料を用いた場合と粉末試料を用いた場合との比較を行い、粉末法による最大エントロピー法の有用性も詳しく検討した。

本章で得られた結果は、次のように要約できる。

(1) 4軸型回折計により収集した回折強度データを使った精密構造解析の結果、構造解析の精度を評価するR値がどの試料に対しても約4%という小さい値が得られた(表1)。

試料	La _{1.92} Sr _{0.08} CuO ₄			La _{1.88} Sr _{0.12} CuO ₄			La _{1.85} Sr _{0.15} CuO ₄			La _{1.79} Sr _{0.21} CuO ₄		
	測定温度	RT	RT	260K	RT	260K	210K	RT	260K	210K		
La/Sr	z=0.36106(7)	0.36079(6)	0.36081(6)	0.36072(6)	0.36076(7)	0.36074(6)	0.36032(6)	0.36032(6)	0.36032(6)			
4e (0 0 z)	B=0.51(5)	0.58(5)	0.57(5)	0.43(5)	0.42(5)	0.38(5)	0.47(5)	0.46(5)	0.45(4)			
Cu												
2a (0 0 0)	B=0.52(7)	0.61(6)	0.60(7)	0.46(7)	0.46(7)	0.41(7)	0.35(6)	0.50(6)	0.49(6)			
O1												
4c (0 1/2 0)	B=0.58(22)	0.66(19)	0.60(19)	0.44(19)	0.41(20)	0.35(19)	0.41(18)	0.55(17)	0.50(18)			
O2	z=0.1835(12)	0.1848(11)	0.1850(11)	0.1848(11)	0.1842(12)	0.1841(11)	0.1825(10)	0.1829(9)	0.1825(10)			
4e (0 0 z)	B=1.03(28)	1.29(26)	1.26(26)	1.18(28)	1.13(29)	1.09(27)	0.85(24)	0.95(23)	0.89(23)			
格子定数												
a [Å]	3.7811(7)	3.7755(6)	3.7746(5)	3.7709(9)	3.7704(9)	3.7692(8)	3.7640(17)	3.7630(18)	3.7626(19)			
c [Å]	13.1817(21)	13.2079(18)	13.2027(20)	13.2117(28)	13.2051(26)	13.1984(26)	13.2312(70)	13.2240(72)	13.2183(77)			
R _F (%)	4.43	3.65	3.74	3.90	4.17	3.95	3.91	3.89	3.89			

表1 La_{2-x}Sr_xCuO₄単結晶構造解析結果

(2) 頂点酸素近傍の電子密度分布の”かた”の存在を見出した。さらに、T_cが高い試料では、
 ①”かた”とCuサイト間の距離は短くなる、②”かた”に含まれる電子数の割合が多くなる、
 という傾向にあることを明らかにした(図1,図2)。

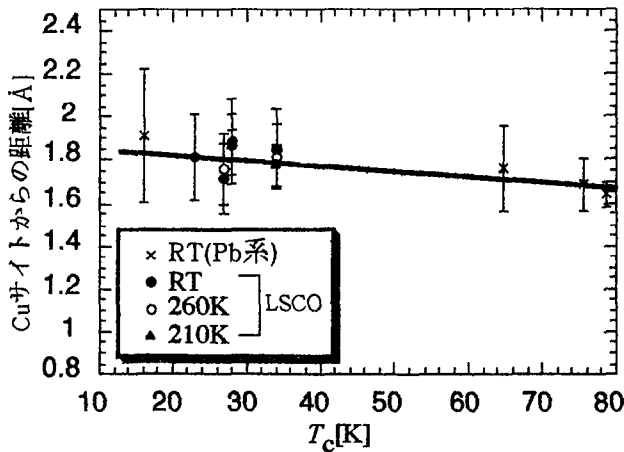


図1 Cuサイトからの距離[Å]

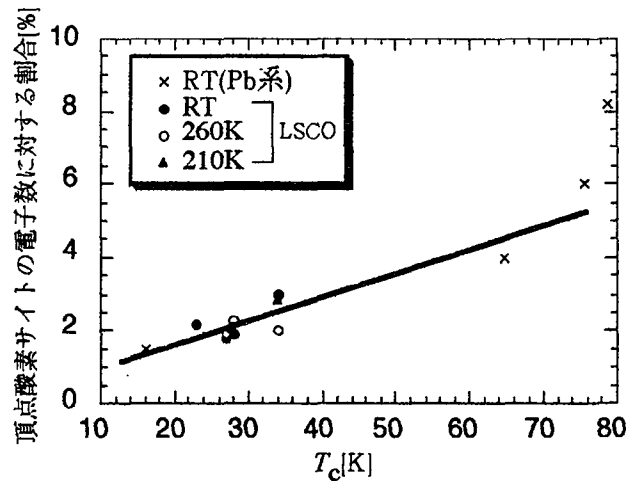


図2 ”かた”に含まれる電子数の割合[%]

このような頂点酸素近傍の”かた”と呼んだ余分なサイトの電子数がT_cと相関しているという結果は、”反強磁性スピン領域内におけるCu_{d2z2}軌道を含めたホールの³B_{1g}多重項状態の増加がT_cの増加と関係している”と主張する最近の理論研究の結果と対応している。

(3) 電子密度分布の位置の分解能は、測定された回折ピークの領域に依存し、通常の粉末X線回折測定の場合、電子密度分布の位置の分解能は十分でないことを確認した。

第3章 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の冷中性子散乱による研究

本章では、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.0, 0.08, 0.12, 0.15, 0.21$) 多結晶試料を用いて、TOF型冷中性子パルス分光器AGNESによる冷中性子非弾性散乱実験を行い、これまでに行われたフォノン状態密度の測定では見出されなかった比較的低エネルギー領域の精密なフォノン状態密度の組成および温度依存性を調べた。特に、理論計算において電子系と強くカップルしていることが予想される12meV付近のエネルギーをもつフォノンを注意深く観測し、新たな知見を得ることを目的とした。

本章で得られた結果を要約すると、次のようになる。

- (1) 室温におけるフォノン状態密度において、 $\Delta E \approx 12\text{meV}$ にピークが観測された。このフォノンのSr濃度依存性は、 $x=0.15$ で極大をとるような傾向にあることが分かった。この変化は、超伝導転移温度のSr濃度依存性と良く似ている。
- (2) $x=0.15$ の試料において、このフォノンが正方晶-斜方晶構造相転移温度に近づくにつれ、ソフニングすることを観測した(図3)。このソフトフォノンは、これまでに報告されているソフトフォノンとエネルギー的に対応せず、異なる波数をもつ新たなソフトフォノンである可能性が高い。

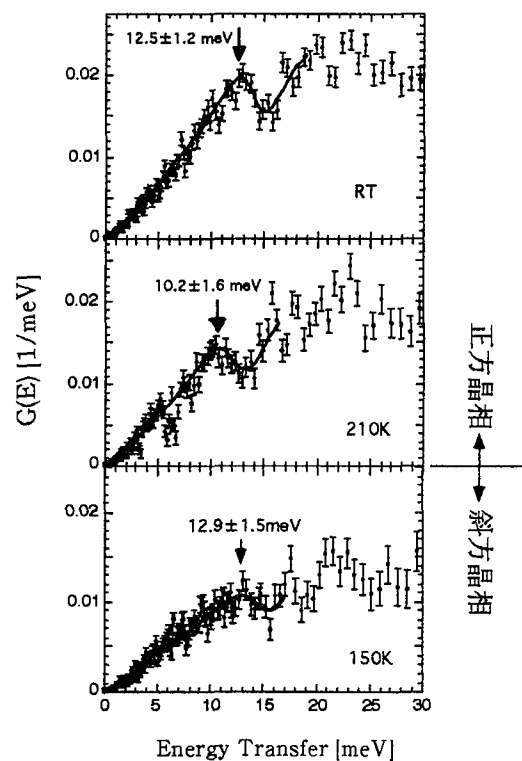


図3 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ のフォノン状態密度の温度変化

第4章 総括

本研究で明らかにした結果を総括した。

論文審査の結果の要旨

銅酸化物高温超伝導体における格子異常と超伝導性との相関について、理論的研究に新しい展開があったことから、最近改めて注目されている。本論文は、銅酸化物高温超伝導体の中では最も単純な結晶構造を持ち、超伝導性を有した純度の良い単結晶試料を得ることの出来る $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 銅酸化物高温超伝導体を選び、温度と組成をパラメータとした電子密度分布を解析し、さらに冷中性子散乱測定によって格子振動スペクトルの変化も観測するなど、従来の研究手法では得られなかった高い精度のデータを得ることで、超伝導性の発現機構に関連した知見を得ようとしたもので、全4章からなる。

第1章は序論である。

第2章では、精密な電子密度分布を求める方法として、その有効性が認められはじめた最大エントロピー法(Maximum Entropy Method, MEM)を利用し、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.08, 0.12, 0.15, 0.21$)単結晶の化学組成と温度をパラメータとした電子密度分布を求めている。その結果、 CuO_6 八面体の頂点酸素周辺に付加的な電子密度分布があり、その部分の電子数と超伝導転移温度 T_c とに密接な相関があることを見出している。また、 CuO_2 面内のCu-O間は共有結合的であり、それ以外の原子間はイオン結合的であることを電子密度分布から視覚的に示すことにも成功している。さらに、通常の粉末X線回折強度分布の解析にも最大エントロピー法を適用し、精密な電子密度分布の決定を試みた。しかし、粉末回折強度測定から得られる情報は単結晶を用いた回折測定から得られる情報よりも、かなり少なく、得られた電子密度分布の位置的な分解能が十分でないことを確認した。

第3章では、日本原子力研究所の改造3号炉に設置されているTOF型冷中性子パルス分光器”AGNES”を用いて、冷中性子非弾性散乱実験を行い、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.0, 0.08, 0.12, 0.15, 0.21$)のフォノン状態密度の測定を行っている。その結果、12meV付近に、大きく温度変化するフォノンを見出している。この領域は、d波超伝導体におけるフォノンの役割を示唆した最近の理論計算において、頂点酸素の縦振動を含む格子振動に強い電子-格子相互作用が起きると予測されたエネルギー領域と一致している。この領域では CuO_6 八面体の回転に関連した2種類の格子振動モードにも共鳴が起きることが知られており、興味深い。

第4章は総括である。

以上要するに、本論文は、従来の方法では得られなかった $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の精密な電子密度分布を系統的に求めた結果、頂点酸素付近に付加的な電子密度分布が存在し、その電子数と T_c とに相関があることを示し、さらに、新たなソフトフォノンの観測から、格子異常が超伝導と直接的な相関をもつ可能性を示したもので、銅酸化物高温超伝導体の超伝導性発現機構の解明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。