

氏名(本籍)	井上聡 (福岡県)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第989号
学位授与年月日	平成4年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
審査研究科	工学研究科
学位論文題目	$Ba_{1-x}Rb_xBiO_3$ の格子振動と超伝導
主査	筑波大学教授 理学博士 植 寛 素
副査	筑波大学教授 理学博士 作 道 恒 太 郎
副査	筑波大学教授 理学博士 大 成 誠 之 助
副査	工業技術院主任研究官 理学博士 徳 本 圓

論 文 の 要 旨

$Ba_{1-x}Rb_xBiO_3$ (BRB) は $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ (BKB) と同様に $X=0.35$ にて半導体から金属に移転し $X=0.4$ で約30Kの超伝導転移温度 T_c を持つ。この半導体-金属相転移及び、金属相での超伝導転移現象は同じく $BaBiO_3$ (BB) を母体とする $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ (BPB) に於いて初めて報告され、今まで盛んに研究されて来た。しかしBPBはBKB, BRBと異なりPbがBiサイトに置換される為にキャリアの流れる部分に不規則性が導入される。そのため T_c が13Kと低く、またキャリアと半導体-金属相転移の関係を調べる妨げにもなっていると考えられる。従ってBKB, BRBを用いてBPBにて行われた研究を行いBPBと比較することはBBやBKB, BRBの機構を解明し、さらにまた高温超伝導体の機構を解明するために有力な手がかりを得ることが出来る。

BRBの試料は、研究室に於いて開発された雰囲気切り替え法を用いて作製した。この手法はRbをBa位置に置換させるため窒素雰囲気中で焼成しその後、相分離を防ぐために、比較的低温で雰囲気を酸素に切り替えるものである。作製した試料はセラミクスでありX線回析で格子定数をもとめRbが目的量だけ充分置換している事を確認した。その後、表面を鏡面処理してから赤外反射スペクトル測定とラマン散乱測定に用いた。

赤外反射スペクトルとフーリエ分光法を用い室温に於いて測定した。測定データからK-K変換を用い、誘電率の虚数部 ($Im(\epsilon)$) と誘電率の逆数の虚数部 ($Im(-1/\epsilon)$) のスペクトルを求めた。 $Im(\epsilon)$ のスペクトルのピークからは横光学 (TO) フォノンの振動数が、また ($Im(-1/\epsilon)$) のスペクトルのピークからは縦光学 (LO) フォノンの振動数がわかる。ここでは、4組の赤外活性

フォノンの存在が、測定した全ての試料で確認された。これら、4組の赤外活性LOおよびTOフォノンのRb置換による周波数の変化は小さい。また、BPBと異なり4組以外に新たなフォノンは見れない。これは格子振動の性質が、BPBよりもBRBが単純な系であるという事を示している。

$\text{Im}(\epsilon)$ のスペクトルに於いて、振動数が上から3番目のフォノン(Ω_3)のピーク強度が、他のフォノンのピーク強度に比べ、Rb濃度の増加に伴い急激に減少していた。そこで赤外反射率スペクトルを調和振動子モデルを用いて計算し、測定値に合わせた。これに依って求めた Ω_3 の振動子強度は他のフォノンの振動子強度と比べRb濃度の増加に伴い急激に減少している。赤外反射で観測された4個のフォノンは立方晶に於いての赤外活性モード(Γ_{15} モード)3個と、Bi-Bi伸縮モード(R_{25}' モード)であるとされ、 Ω_3 モードは、 R_{25}' モードであるとされている。このモードが赤外活性になる為には結晶の倍周期構造ができてR点が Γ 点に折り畳まれ、さらにBi-Bi伸縮運動に伴ってダイポールの振動が生じなければならない。BBでは酸素八面体のブリージングモードの凍結が観測され倍周期構造があるとされている。その原因として、Biイオンの電価不均化に依る電価密度波(CDW)の存在が言われている。CDWの存在はBi-Bi間にダイポールを生む。しかしBiイオンの電価不均化に対してはX線吸収などの実験結果からは積極的に肯定する実験結果は得られていない。また、ブリージングモードの凍結が起こることに依り隣合うBiイオンの振幅の大きさが相異なり、ダイポールの振動が生じるとも考えられる。Rbをドーブすると、BiサイトにホールがドーブされCDWのコヒーレンス長が短くなるか、もしくは酸素八面体のブリージングモードの凍結がとけていく事により、Bi振動振幅が試料全体で均一となり Ω_3 モードが消えて行くと考えられる。

室温でのラマン散乱を後方散乱にて測定した。約 580cm^{-1} と 300cm^{-1} にフォノンのピークが見られ、振動数のRb濃度依存性はほとんど無かった。ただし、これらのフォノンピークはRb濃度の増加に伴い減少する傾向にある。また、振動数が赤外活性LOフォノンと同じ振動数である為、これらのフォノンは赤外活性かつラマン活性であるという事になる。しかし、この系は中心対称性を持つ為本来ならば赤外活性フォノンがラマン散乱で観測される事はない。この原因として試料の表面層に依る効果か、CDWのコヒーレンス長が測定で用いた入射光 5145\AA より短い為か、もしくは測定で用いた入射光 5145\AA のエネルギーがCDWギャップの大きさに近い為 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ の場合と同様にFröhlich相互作用に依ってラマン散乱に於いてLOフォノンが観測されたのではないかと考えられる。

審 査 の 要 旨

BaBiO₃系酸化物超伝導体の格子振動を解析し、赤外反射スペクトルを解析するのに成功し、振動数、減衰定数、振動子強度を全て求めることができた。とくに、半導体金属相転移にさいしてのBi-Biの伸縮モードの振動子強度に、前駆現象的变化を見いだしているのは興味深い。

よって、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。