

氏名(国籍) フランチェスコ コルデロ (イタリア)
 学位の種類 博士(工学)
 学位記番号 博乙第2163号
 学位授与年月日 平成17年12月31日
 学位授与の要件 学位規則第4条第2項該当
 審査研究科 数理工学科学研究科
 学位論文題目 **Anelastic spectroscopy studies of high-Tc superconductors**
 (高温超伝導体の擬弾性スペクトロスコピーに関する研究)

| | | | |
|----|---------|------|------|
| 主査 | 筑波大学教授 | 理学博士 | 門脇和男 |
| 副査 | 筑波大学教授 | 理学博士 | 小島誠治 |
| 副査 | 筑波大学教授 | 工学博士 | 瀧田宏樹 |
| 副査 | 筑波大学教授 | 工学博士 | 水林博 |
| 副査 | 筑波大学助教授 | 工学博士 | 谷本久典 |

論文の内容の要旨

この博士論文は、銅酸化物高温超伝導体の擬弾性効果によるエネルギー損失の測定を、液体ヘリウム温度から800Kという、極めて広範囲の温度領域に渡り行い、観測されたスペクトルを高温超伝導体の結晶構造、酸素の空孔の移動などに伴うダイナミクス、さらには高温超伝導体のストライプなど、電子状態と関連づけて議論した。この研究は過去18年間に渡るCordero氏の高温超伝導体に関する擬弾性効果の結果の集大成である。取り扱った物質は多結晶焼結体である $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ (LSCO) ($x=0 \sim 0.25$), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO), $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Ru-1212) の3種類である。重要なことは、これらの物質では酸素の欠陥やそのダイナミクスが擬弾性効果に顕著に表れ、結晶粒界などの効果は測定している振動周波数が試料のサイズによる共振モードであり、低いため問題にならないことである。実験的に得られた結果を結晶構造、あるいは酸素欠陥の静的、動的振る舞いによって解釈した。

LSCOにおいては擬弾性効果によるスペクトルを、ドーピングを細かく変えて測定した。その結果、ドーピングに伴う構造相転移に起因するそれぞれの結晶状態での酸素の欠陥、過剰酸素の振る舞いを明らかにした。例えば、典型的なドーピング量である $x=0.019$ の試料では高温側から格子間にある単一酸素の飛び移りによるピーク、ペアの酸素の飛び移りピーク、頂点酸素の傾き運動によるピーク、トンネル効果によって起こる局所的な運動によるピーク、電荷ストライプの運動によるピーク、熱励起による電荷ストライプのデピニングによるピークなどを同定することができた。さらに、ドーピング量が小さい領域で10K以下の極低温で現れる幅広いピークはスピングラス層の出現によるものと解釈した。

YBCOにおいては、酸素欠陥は超伝導の本質を左右する重要な役割を果たしている。酸素量が7に近い領域で最も高い超伝導転移温度(～92K)を示し、欠陥量が増大するとともに超伝導転移温度は減少し、酸素量が約6.4付近で超伝導が消失する。この間で、酸素は徐々に欠損していくが、その過程で様々な秩序状態を形成することが知られている。YBCOにおける擬弾性によるエネルギー損失のピークはこのような秩序状態に対応する酸素の移動で良く理解できることを明らかにした。すなわち、酸素欠陥が少ない領域で現れる

O-I (斜方晶 I) 相の酸素欠陥の運動に対応するピーク, さらに低酸素濃度領域で現れる O-II (斜方晶 II) 相で酸素空孔の鎖を形成する過程に対応するピーク, さらに酸素濃度が薄い領域の非超伝導体での多数の酸素の格子欠陥内での運動に対応するピークなどを明確に分離することができ, モデル計算と比較検討した。また, これらの酸素の移動度が極めて早いこともわかった。

Ru-1212 系は Ru 原子が 160K 付近で強磁性を示し, 35K 付近で超伝導と共存する特異な強磁性超伝導体であり, 最近特に注目を集めている物質である。しかしながら, 単結晶の合成が困難で研究が進んでいない。この物質の強磁性の起源に関しては様々な議論があり, 確定していない。Ru 原子の価数も Ru^{4+} と Ru^{5+} が混在していると言われており, このため結晶ひずみがあり, 基本構造を形成しているペロフスカイト型結晶中の 8 面体構造が傾いたり回転したりしているという報告もある。Cordero 氏はこの物質の擬弾性を測定し, 酸素空孔によるエネルギー損失のピークを約 700K に観測した。酸素の出入りが無いといわれているがこの実験からは $\delta \sim 0.02-0.03$ と評価された。八面体構造の傾きやサイズの変化に対応する励起は観測されなかった。この点, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ の場合と大きく異なることがわかった。

審 査 の 結 果 の 要 旨

以上のように, 著者は典型的な高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の 3 種類の系において試料の共振固有振動数を求める方法を用いて擬弾性効果を, 酸素濃度を変えた多くの試料で広範な温度範囲で測定した。その結果を, 主に酸素空孔の秩序化とその運動形態と関連させ議論を展開し, 活性化エネルギーなどを求め, 一部, モデル計算するなど比較検討した。高温超伝導体の超伝導機構は, 最近, 電子-格子相互作用にあるとの考えが復活してきており, 超伝導体の酸素空孔の問題が顕在化してきている中, このような徹底した擬弾性に関する研究はこれまで成されてこなかった。この論文はこの間に得られた擬弾性に関する結果を纏めたものであり, この業績は高く評価される。なお, Cordero 氏はこれまで 18 年間にもわたりこの問題に取り組み, 関連する論文を 50 編以上発表している。

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。