

氏 名	やま だ いく や 山 田 幾 也
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 3035 号
学位授与の日付	平 成 18 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	オキシクロライド高温超伝導体の高圧合成とその物性

論文調査委員	(主 査) 教 授 高 野 幹 夫	教 授 島 川 祐 一	教 授 吉 村 一 良
--------	----------------------	-------------	-------------

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、大きく二つの内容から構成される。

1. オキシクロライド高温超伝導体 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ($x=0\sim0.2$) を対象として、キャリアドーピングによって反強磁性体から超伝導体に至るまでの磁気基底状態を、 μSR 法によって調べた。その結果、母物質 ($x=0$) において $T_N=250\text{K}$ 以下で、反強磁性長距離秩序に起因する振動スペクトルが得られた。キャリアドーピングに伴い T_N は急速に減少し、 $x=0.05$ 以上では長距離秩序が完全に消失した。さらに、 $x=0.05\sim0.12$ の試料では、極低温 ($2\sim10\text{K}$) においてスピングラスと思われる静的な短距離秩序が発達することが縦磁場 μSR 測定によって分かった。これらの結果をもとに、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の組成に対する磁気・超伝導相図を作成したところ、 La,Sr-214 や $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ のそれと同様であり、こうした振る舞いが p 型高温超伝導体に共通であることを確認した。

2. $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ に対して高温高圧処理を行って、Ca の部分欠損を導入することで、 $T_c=38\text{K}$ を持つ新しい高温超伝導体 $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の合成に成功した。超伝導相の結晶構造や、キャリアの起源を明らかにするために、KEK-KENS の VEGA で測定した粉末中性子回折パターンと、SPRING-8BL02B2 の大型デバイ・シェラーカメラで測定した放射光 X 線回折パターンに基づいて結晶構造決定した。その結果、過剰酸素・塩素の導入や、頂点塩素の酸素による置換の可能性は否定され、A サイトイオン (Ca) に欠損が生じていることが確認された。仕込み組成の異なるいくつかの試料について解析を行ったところ、実際に導入された Ca 欠損量 x_r は、仕込み Ca 欠損量 x_n の約半分であることが分かった。磁化率の温度依存性で、 x_r の増加に伴い T_c が上昇し、 $x_r=0.074$ 以上の試料では、十分に大きな超伝導体積分率 ($\sim 50\%$) に達していることから、Ca 欠損がホールキャリアの源となっていることが明らかになった。以上の結果をもとに、キャリア濃度 $n_c=2x_r$ として超伝導相図を作成した。最も注目すべき点は、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ と $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の間には、全ての超伝導領域にわたり T_c に約 10K の差があるということである。現時点では、その原因は明らかではないが、Cu-Cl 結合長の違い ($\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2 < \text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2 < \text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$) や、A サイト disorder の数の半減などが、 T_c を上げる要因であると考えられる。 $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ と $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ は、同一で、しかも単純な結晶構造をしているため、両者についてさらなる実験的評価を行うことで、高温超伝導体における T_c と結晶構造の関係を明らかにできる可能性があり、本研究ではその端緒となる重要な結果を得ることが出来た。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

ベドノルツとミュラーによる発見から20年が過ぎても、銅酸化物における高温超伝導は固体化学者、物理学者を魅了し続けている。銅酸化物超伝導体は、超伝導の舞台である CuO_2 面と、そこに電子、ホールのキャリアを供給するブロック層からなる積層構造を持つ。ブロック層の種類、 CuO_2 面の枚数という結晶構造の自由度が固体化学としての面白さだが、同時に、その結晶構造の多彩さがともすると物理的な測定データの発散の原因となる。このため、高温超伝導の発現機構は完

全に理解されたとは言い難い。

そうした中で近年脚光を浴びているのがオキシクロライドと呼ばれる超伝導体、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ である。この物質は、代表的な銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ や $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, Bi2212 で問題となる、 CuO_2 面の折れ曲がりや CuO 鎖の存在、格子不整合といった、構造上の余計な因子を含まない。さらに、 CuO_2 面に沿って劈開性が高いため、分光学的な測定が容易で、高温超伝導発現機構を解明するための基礎的な物理研究に適していると期待される。合成に数 GPa の高圧力が必要なことが問題なのだが、合成技術の発展によって単結晶の育成が可能となり、事実、角度分解光電子分光や STM/STS の研究が盛んに行われている。

申請者はまず、この高圧下单結晶育成手法を洗練させ、これまで得られていなかった最適ドーピング組成の結晶を得ることに成功した。さらに、上記の分光学的手法では明らかになっていなかった、反強磁性絶縁体から超伝導体へと移り変わるアンダードーピング領域の磁性の変化に着目し、 μSR 研究を展開した。磁気秩序をもっとも敏感に検出する手法である μSR の測定により、ホールドーピングに伴う反強磁性転移温度の低下とスピングラス相の出現、超伝導の発現を記述した、この物質の磁気・超伝導相図を作製した。

さらに、固体化学としての高温超伝導体の多彩さを実証すべく、 $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ を基本構造としながら、Ca の Na 置換ではなく、別の方法でホールドーピングを行うという試みにも挑戦した。その結果得られた新超伝導体を、放射光 X 線と中性子線を用いた粉末回折によって結晶構造を決定し、Ca が一部欠損することでホールキャリアが生じた、 $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ という組成を持つものであることを確かめた。上記の $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の超伝導転移温度が最高で 28K であるのに対し、この新超伝導体 $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の T_c は合成直後で 38K で、さらに熱処理によって、43K にまで上昇する。申請者は両者の微細な結晶構造の違いから、 T_c を決定する因子を導こうと試みている。

包括的な研究が展開されつつある $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の、研究の指針となる磁気・超伝導相図の作成、そして、陽イオン欠損がキャリアの起源である新しい超伝導体 $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の発見のどちらも、高温超伝導研究の発展に寄与する、重大な成果である。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。