



Title	Crystal Structure and Properties of Electron-doped Superconductor $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$
Author(s)	鄂, 剛
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/38869">https://hdl.handle.net/11094/38869</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	がく 鄂 剛
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 1 2 0 8 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 6 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科無機及び物理化学専攻
学 位 論 文 名	Crystal Structure and Properties of Electron-doped Superconductor $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ (電子ドーピング系超伝導体 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の結晶構造と物性)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 金 丸 文 一  (副査) 教 授 河 合 七 雄    教 授 松 尾 隆 祐

### 論 文 内 容 の 要 旨

高温超伝導体の結晶構造はいずれも導電面  $\text{CuO}_2$  層とそれらの間に挟まれているブロック層によって構成される。ブロック層は  $\text{CuO}_2$  面へキャリアを供給することによって、反強磁性的な絶縁体の銅酸化物が超伝導体に転移する。これらの究極の構造、最も簡単なブロック層をもつ無限層構造は  $\text{ACuO}_2$  ( $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}$ ) で、 $\text{CuO}_2$  面間にわずか一層の  $\text{Sr}$  ( $\text{Ca}$ ) イオンしか入っていない。高压下で  $\text{SrCuO}_2$  も無限層に相転移すると報告されていたが、超伝導化にはまだ成功していなかった。この系にキャリアが有効にドーピングできれば、他の銅系高温超伝導体と同じように超伝導化することが期待される。一方、理想的な無限層構造については、バンド計算によると、半金属的になり、一般に銅系酸化物超伝導体のノン・ドーピングの母体に見られたような反強磁性的にはならないと言われていた。本研究では、 $\text{SrCuO}_2$  を高压相転移させて無限層構造にする際に、還元雰囲気下で、 $\text{Sr}^{2+}$  の一部を  $\text{La}^{3+}$  で置換して無限層構造をもつ電子ドーピング系  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  を合成した。生成物の結晶構造と物性を調べることによって電気、磁気性質ならびに局所構造の歪みに与える  $\text{La}^{3+}$  の添加効果を解明することを目的とした。

強還元性雰囲気下で高压合成を行った結果、無限層構造をもつ新超伝導体  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  ( $0 < x \leq 0.12$ ) が得られた。 $T_c$  (onset) は  $\text{La}^{3+}$  の添加量に依存せず 42-43K であった。室温での酸素量分析結果は 2 に近い値を示した。中性子回折結果による構造解析は、ブロック層  $\text{Sr}$  ( $\text{La}$ ) には過剰な酸素も入っていないし、 $\text{CuO}_2$  面上酸素及び陽イオンのサイトに欠損も生じていないと示唆している。このことから、室温での平均構造は  $\text{La}^{3+}$  を固溶しても無限層構造を保っていると考えられる。一方、正方相の格子定数は  $c$  軸長が  $\text{La}^{3+}$  のイオン半径が  $\text{Sr}^{2+}$  より小さいために縮んでいるが、 $a$  軸長が逆に  $x$  が増えるとともに伸びている。熱起電力は負の値を示し、X線吸収スペクトルも  $\text{O}2p$  軌道に正孔が見られず、 $\text{Cu}3d^{10}$  状態が  $x$  の増加につれて増加した事を示唆している。これらの結果を併せて考えると、無限層固溶体  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  は電子ドーピング系超伝導体であると考えられる。

この系の局所構造について XAFS の測定を行った結果、 $x=0$  及び  $x=0.1$  のいずれのスペクトルも無限層として説明できた。ところが、 $x=0.1$  の場合に、 $\text{Cu-O}$  距離が温度が下がるにつれて特に 43K 以下では顕著に伸びていた。 $\text{Cu-Sr}$ 、 $\text{Cu-Cu}$  の距離については XAFS の精度の範囲内で温度変化している様子は見られなかった。一方、理想な無限層構造はラマン不活性であると言われているが、 $\text{La}^{3+}$  のドーピングした試料では、酸素の面外変角及び面内伸縮振動などのモードがラマン散乱測定で観測された。これらの実験結果から、 $\text{La}^{3+}$  のドーピング及び低温、特に 43K 以下への温度変化によって、酸素が  $\text{CuO}_2$  平面から局所的に変位しているのではないかと推定できた。この変形した導電面に電子

ドーピングされて超伝導化しているのではないかと考えられた。

### 論文審査の結果の要旨

鄂剛君は、現存する高温超伝導体のうちで最も単純な結晶構造である無限層構造の超伝導体  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  を、高圧合成法を巧みに利用して合成することに成功した。本超伝導体が電子ドーピング系であり、超伝導体の発現と関連する構造化学的に重要な種々の特性づけを行って局所構造の歪みも見出しており高温超伝導体の研究に大きく貢献した。従って博士（理学）の学位論文として十分価値のあるものと認める。