



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	高温超伝導体Ba ₂ EuCu ₃ O _y の ¹⁵¹ Euのメスバウアースペクトルの温度依存性
Author(s)	谷脇, 雅文; 佐々木, 洋幸
Citation	北海道大學工學部研究報告, 142, 53-59
Issue Date	1988-10-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42128
Type	departmental bulletin paper
File Information	142_53-60.pdf



高温超伝導体 $\text{Ba}_2\text{EuCu}_3\text{O}_y$ の ^{151}Eu の メスバウアースペクトルの温度依存性

谷脇 雅文 佐々木洋幸*

(昭和 63 年 6 月 30 日受理)

The temperature dependence of ^{151}Eu Mössbauer effect in the high temperature superconductor $\text{Ba}_2\text{EuCu}_3\text{O}_y$

Masafumi TANIWAKI and Hiroyuki SASAKI

(Received June 30, 1988)

Abstract

^{151}Eu Mössbauer spectra for the superconducting $\text{Ba}_2\text{EuCu}_3\text{O}_y$ were observed at temperatures ranging from 4.2 K to 350 K. The europium in the superconductor was trivalent. The magnetic splitting was not observed at temperatures between 4.2 K and 350 K. The Debye temperature was obtained considering that the Mössbauer effective thickness was 240 K, which was lower than those obtained by other researchers. The temperature dependences of the line intensity and line shift showed a clear deviation from the Debye approximation.

序

90 Kを超える超伝導酸化物の発見以来⁽¹⁾, 酸化物中の構成元素 Cu と O に注目して多くの研究が行なわれてきた。しかしながら希土類の特性に関しては未だ明らかにされておらず, 例えば酸化物超伝導体における希土類の電子状態に関しても不確実さが残っている。このことから本研究では, 酸化物超伝導体中の希土類元素の電子状態と格子振動を Eu のメスバウアー効果を利用することによって明らかにすることを目的とする。ここで研究対象とした超伝導材料は $\text{Ba}_2\text{EuCu}_3\text{O}_y$ であるが, Eu の位置は一般性を失うことなく Y をはじめとする他の多くの希土類元素でおきかえられる。尚本研究計画とほとんど平行して同じ目的を持った研究が国外のいくつかのグループによってすすめられてきた。これらの結果は, 論文^(2,3,4) および 1988 年 2 月 29 日～3 月 4 日スイス・インターラーケンで開催された International Conference on High Temperature Superconductors and Materials and Mechanisms of Superconductivity^(5,6,7) で報告された。

メスバウアースペクトル

1. アイソマーシフト

測定されたピーク位置 δ_m は次式で表わすことができる。

$$\delta_m = \delta_A - \delta_S - \delta_{DS} + \delta_{DS} \quad (1)$$

ここで δ はアイソマーシフト, δ_D は 2 次ドップラーシフトで添字 A, S はそれぞれ吸収体と線源を表わす。アソマーシフト δ の温度変化は低温域 (室温以下) では小さいとして無視し, 線源は一定温度に保たれていることから, δ_{DS} の温度変化も無視できる。したがって δ_m の温度変化は δ_{DA} の温度変化のみとなる。温度 T が十分高い場合には δ_D は

$$\delta_D = 3 \text{ kT} / 2 \text{ mc} \quad (2)$$

と Dulong-Petit の法則に従う。したがってピーク位置の温度変化は(2)式の直線に漸近する。

2. 線強度

無反跳分率 f はメスバウアー核の振動数と温度によって決まり, デバイモデルで近似すると,

$$f = \exp \left[-\frac{3E_R}{2k\Theta_D} \left\{ 1 + 4 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right\} \right] \quad (3)$$

E_R 反跳エネルギー

k ボルツマン定数

T 温度

Θ_D 有効デバイ温度

上式で Θ_D , T 以外は定数だから温度による無反跳分率の変化を測定して有効デバイ温度 Θ_D を求められるはずであるが, 実際には無反跳分率を直接とらえることが困難である。実際の測定で得られるピーク強度 ε は,

$$\varepsilon = \frac{N_\infty}{N_\infty + B} \varepsilon_r = \frac{N_\infty}{N_\infty + B} f_s \{ 1 - \exp(-T_A/2) J_0(iT_A/2) \} \quad (4)$$

$$T_A = \sigma n f \quad (5)$$

N_∞ メスバウアー γ 線のバックグラウンドレベル

B メスバウアー γ 線以外の計数

ε_r 真のピーク強度

f_s 線源の無反跳分率

T_A 吸収体の有効厚み

σ メスバウアー断面積

f 吸収体の無反跳分率

n 吸収体の単位面積あたりのメスバウアー核の個数

$J_0(iT_A/2)$ 0 次ベッセル関数

(3)式を(5)式へ, さらに(4)式に代入すると実際のピーク強度は

$$\varepsilon = \frac{N_\infty f_s}{N_\infty + B} g(\Theta_D, T) \quad (6)$$

$g(\Theta_D, T)$ は数値計算でき, 吸収体実験では f_s は一定とみなせるし $N_\infty/(N_\infty + B)$ は実験条件を変えなければ一定であるから, 窒素温度 T_0 のときのピーク強度を ε_0 としてこの温度で(6)式を規格化すると,

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} = \frac{g(\Theta_D, T_0)}{g(\Theta_D, T)} \quad (7)$$

この式は Θ_D を決めて数値計算すると $T - \varepsilon/\varepsilon_0$ のグラフとして表わされるので, 実験から求めた $T - \varepsilon/\varepsilon_0$ のグラフにもっとも合う Θ_D をさがすことによって有効デバイ温度 Θ_D を決定する。

3. 線幅

観測される線幅は, 吸収体のメスバウアー核の状態が単一である線源の Γ_s , 理想幅 Γ , メスバ

ウェア有効厚み T_A から

$$\Gamma_{\text{exp}} = \Gamma_s + \Gamma + 0.27 \Gamma T_A \quad (8)$$

と表わされる。 T_A は無反跳分率 f に比例し、 f は上で求めた Θ_D を用いて(3)式より T の関数として得られるから、そのデバイ温度における線幅の温度変化の理論曲線を得ることもできる。

方 法

試料である $\text{Ba}_2\text{EuCu}_3\text{O}_Y$ は、原子比が $\text{Ba} : \text{Eu} : \text{Cu} = 2 : 1 : 3$ になる様に BaCO_3 、 Eu_2O_3 、 CuO を混合し、試料 1 は 1193 K の酸素気流中で 12 時間焼鈍後、1 時間に 100 K の割合で冷却した。試料 2 は試料 1 の手続き後さらに 6 時間焼鈍し、同じ割合で冷却した。電気抵抗測定用の試料 1 を圧縮して成形し試料 2 作製の手続きをとった。メスバウアー測定用試料は、試料 1、2 をそれぞれ 5×10^{18} 個/ cm^2 のメスバウアー核 ^{151}Eu が存在する様に計量し、なるべく薄い円板状にエポキシで固定した。これらのことは、得られるスペクトルの線幅を余り大きくせず、分解能を高め、尚かつ十分な S-N 比を得るために行われた。 γ 線源には 100 mCi $^{151}\text{SmF}_3$ を用いて三角波による等加速度法で測定を行なった。速度軸は室温の Eu_2O_3 を基準とし自然鉄で検量した。試料の温度制御は液体ヘリウム用クライオスタットおよび液体窒素用クライオスタットで寒剤とヒーター加熱によって行なった。メスバウアー効果は試料 1 が 4.2 K, 80 K, 293 K, 試料 2 が 80 K, 123 K, 170 K, 220 K, 250 K, 293 K, 350 K で測定した。電気抵抗測定は通常の方法によった。

結果及び考察

試料が 0 抵抗を示す温度は電流密度が 60 A/ cm^2 では 89 K, 600 A/ cm^2 では 82 K であった。図 1 は電流密度 600 A/ cm^2 の場合の温度-電気抵抗の関係である。

観測されたメスバウアースペクトルはすべて図 2, 3 に示すような単一のローレンツ曲線で良く近似されるものであった。スペクトルパラメータを表 1 に示す。室温の Eu_2O_3 に対するピーク位置と温度変化を図 4 に示した。図 4 より観測された線幅の温度変化は理論曲線に近いことがわかる。この事と観測されたスペクトルがすべて単一のローレンツ曲線で良く近似されるという事から、試料中の Eu は化学的に単一であると考えられる。

試料 2 は室温におけるピーク位置は -0.259 mm/s で、 Eu_2O_3 のそれよりもわずかに低い。Eu の 3 価の化合物のアイソマーシフトが $-1.0 \sim -0.5$ mm/s, 2 価の化合物中の Eu が $-11.0 \sim -15.0$ mm/s⁽⁷⁾であることを考えると、試料中の Eu は 3 価であると考えられる。ピーク位置の温度変化は図 4 に示す様に Dulong-Petit の法則からずれている。このことは Eu の格子振動が単純なデバイモデルでは近似できないことを示している。図 5 に 80 K で規格化した線面積の温度変化を示した。測定値にもっとも良く合うデバイ温度は 240 K である。

最近中性子線散乱を利用して高温超伝導体の格子振動スペクトル (phonon density of states) が求められている^(8,9,10,11)。図 6 に J. J. Rhyne⁽⁸⁾ らの結果を示す。20 meV 近傍に分散したピークが存在し、さらに高エネルギー側に (~ 70 meV) ピークが存在する。この大体の傾向は他研究者の報告と一致している。本研究でもとめた Eu のデバイ温度 240 K は単位を換算すると約 21 meV となる。希土類元素の振動は主として低エネルギー側のピークに関係したものであると考えられる。

試料 1 の線面積の温度変化を見ると室温では理論曲線とはほぼ一致するが、液体ヘリウム温度では大きくずれている。ピーク位置の理論値からのずれ同様このことから Eu の格子振動は単純なデバイモデルでは近似することができないことが示唆される。

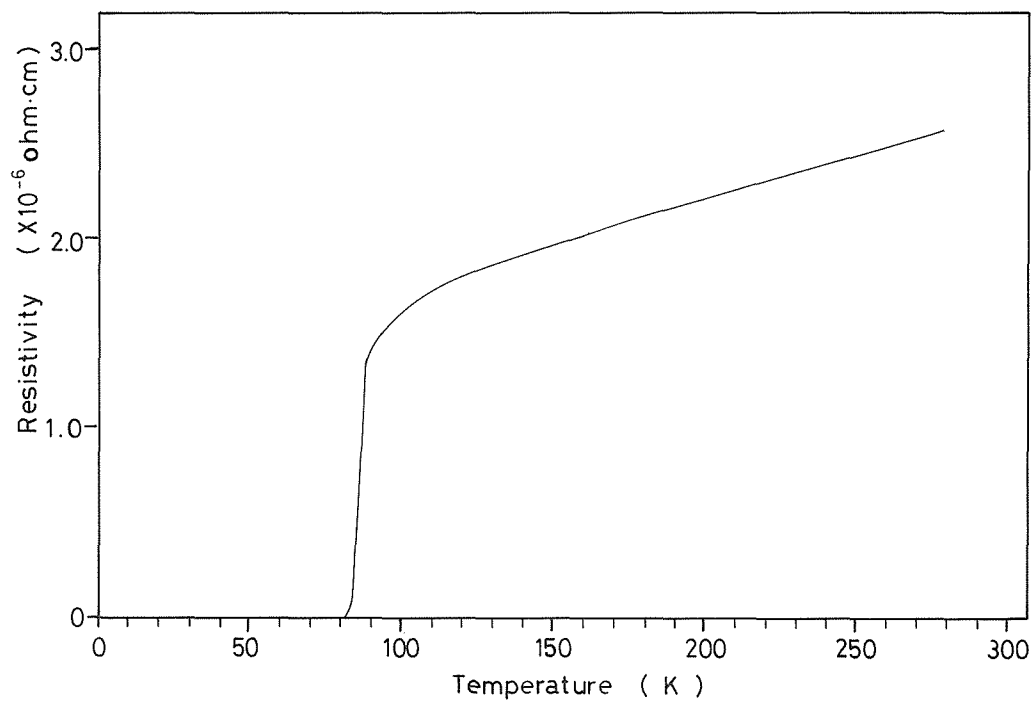


図1 Ba₂EuCu₃O_y (試料2) の電気抵抗の温度依存。電流密度は 600 A/cm² である。

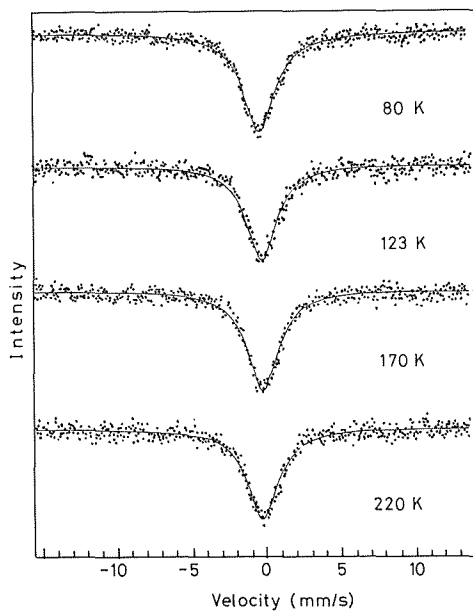


図2 Ba₂EuCu₃O_y (試料2) の¹⁵Euのメスバウアースペクトルの温度依存。速度0は室温のEu₂O₃である

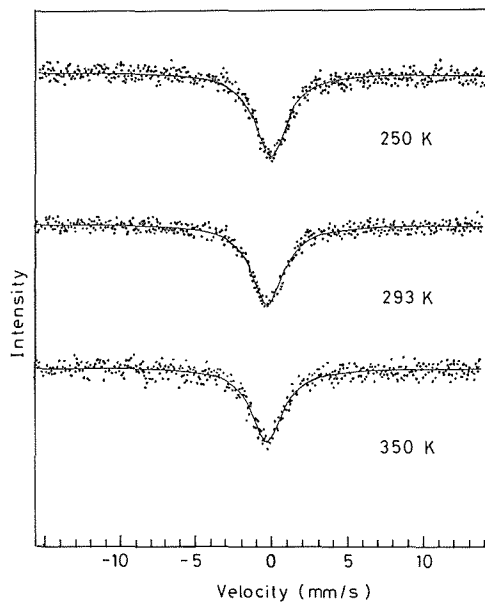


図3 同左

表 1. 得られたメスバウアースペクトルのパラメーター

Temperature (K)	Line position (mm/s)	Line width (mm/s)	Line intensity (%)	Line area (mm/s)
SAMPLE 1				
4.2	-0.025 ± 0.027	3.672 ± 0.096	4.15 ± 0.062	0.2394 ± 0.0099
293	-0.001 ± 0.006	2.577 ± 0.031	3.56 ± 0.026	0.1400 ± 0.0028
80	-0.210 ± 0.0067	2.643 ± 0.026	3.55 ± 0.019	0.1472 ± 0.0022
293	-0.259 ± 0.0081	2.632 ± 0.031	2.81 ± 0.019	0.1115 ± 0.0021
SAMPLE 2				
80	-0.219 ± 0.0077	2.632 ± 0.030	3.77 ± 0.023	0.1555 ± 0.0027
123	-0.221 ± 0.0076	2.634 ± 0.029	3.58 ± 0.022	0.1449 ± 0.0025
80	-0.227 ± 0.0077	2.549 ± 0.029	3.71 ± 0.023	0.1485 ± 0.0027
170	-0.197 ± 0.0099	2.575 ± 0.034	3.37 ± 0.025	0.1305 ± 0.0028
220	-0.200 ± 0.0090	2.668 ± 0.035	3.18 ± 0.023	0.1275 ± 0.0027
80	-0.184 ± 0.0080	2.495 ± 0.031	3.64 ± 0.024	0.1425 ± 0.0027
250	-0.243 ± 0.0096	2.628 ± 0.037	2.90 ± 0.023	0.1146 ± 0.0026
350	-0.261 ± 0.0090	2.655 ± 0.049	2.50 ± 0.042	0.0999 ± 0.0029

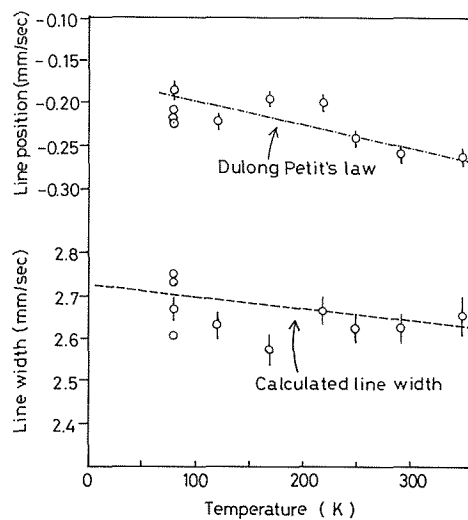


図 4 メスバウアーパラメーター、ピーク位置とピーク幅の温度依存。ピーク位置は Dulong-Petit の法則から大きくくずれている。ピーク幅は小さく、理想幅に近い。

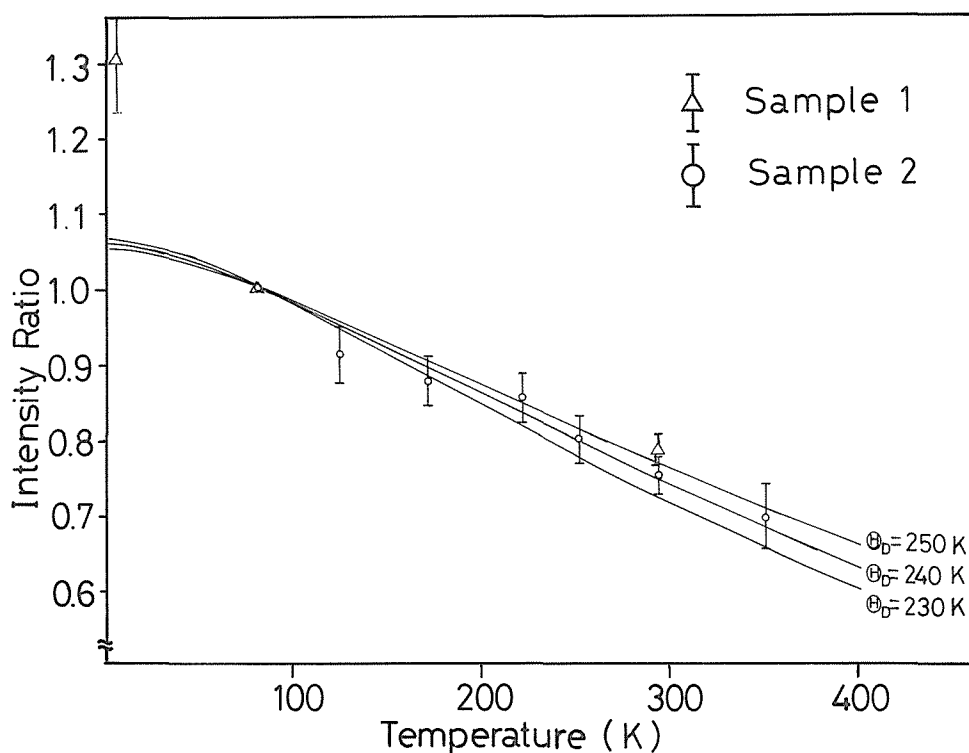


図5 ピーク面積の温度依存を示す。実線はデバイ近似によって求められた理論曲線である。もっとも良くあう温度は 240 K であるが、理論曲線と実験値のずれが大きい。

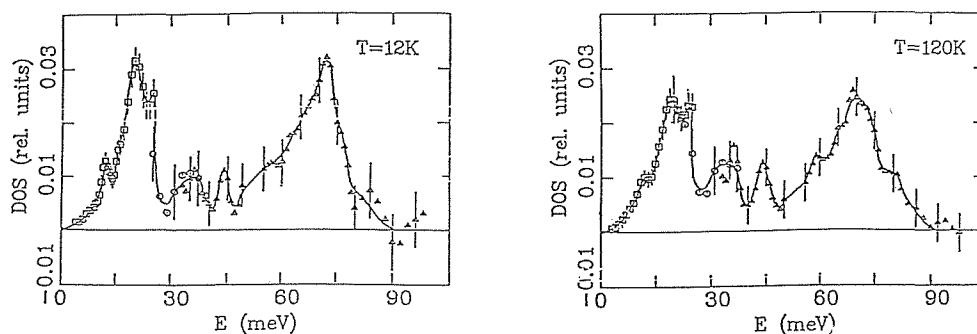


図6 Rhyne ら⁽⁶⁾によって求められたフォノン状態密度。上図は 12 K (超伝導状態) における結果と 120 K (常伝導状態) における結果である。

本研究結果は、他の高温超伝導体の Eu のメスバウアー効果に基本的に良く合致しているが、いくつかの点で無視し得ない違いもある。その 1 つはもとめられたデバイ温度の違いである。Wor-tmann らによって求められたデバイ温度は 300 K, Coey と Donally⁽³⁾ による値は 285 K, そして Dalmas de Réotier らによる値は 270 K であり、本研究で求められた値 240 K よりかなり大きい。しかし、これはおそらく他研究者によって測定された試料のメスバウアー有効厚みが著者らのものの 2 ~ 4 倍あって、そのためスペクトルの飽和現象が生じたため高い Θ_D を与えたのであろうと考えられる。

結 論

高温超伝導酸化物 $\text{Ba}_2\text{EuCu}_3\text{O}_Y$ の Eu のメスバウアー効果を測定して次の結論を得た。

1. Eu の化学状態は単一であり、原子価は +3 価である。
2. 4.2 K ~ 350 K において磁気分裂は存在しない。
3. 80 K ~ 350 K における線強度の温度依存から求めた Eu のデバイ温度は 240 K であったが、その格子振動は単純なデバイモデルでは良く近似できない。

参 考 文 献

- (1) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett **58**, (1987) 908
- (2) M. Eibschütz, D. W. Murphy, S. Sunshine, L. G. Van Uiter, S. M. Zahurak and W. H. Grodkiewicz, Phys. Rev. **B35**, (1987) 8714
- (3) J. M. D. Coey and K. Donnelly, Z-Phys. **B67**, (1987) 513
- (4) G. Wortmann, S. Blumenröder, A. Freimuth, Physics Lett. **A126**, (1988) 18
- (5) M. Taniwaki and H. Sasaki, Proceeding of International Conference on High Temperature Superconductors and Materials and Mechanisms of Superconductivity (1988)
- (6) S. Harris, O. Hartmann, L. Häggstrom, E. Karlsson, B. Lindgren, A. Mayer, T. Sundqvist and R. Wäppling, Proceedings of International Conference on High-Temperature Superconductors and Materials and Mechanisms of Superconductivity (1988)
- (7) P. Dolmas de Réotier, P. Vulliet, A. Yaounac, O. Hartmann, E. Karlsson, R. Wäppling, P. Chaudouet, S. Garçon, J. P. Senateur, F. Weiss and T. O. Niinikoski, Proceedings of International Conference on High Temperature Superconductors and Materials and Mechanisms of Superconductivity (1988)
- (8) J. J. Rhyne, D. A. Neumann, J. A. Gotaas, F. Beech, Phys. Rev. **B36**, (1987) 2294
- (9) L. Mihály, L. Rosta, G. Coddens, F. Mezei, Gy. Hutiray, G. Kriza, B. Keszei, Phys. Rev. **B36**, (1987) 7137
- (10) N. García, S. Vieira, A. M. Baro, J. Tornero, M. Pazos, L. Vázquez, J. Gómez, A. Aguiló, S. Bourgeat, A. Buendia, M. Hortal, M. A. López de la Torrè, M. A. Ramos, R. Villar, K. V. Rao, D. -X. Chen, Josep Nogues, N. Karpe, Z. Phys. **B70**, (1988)
- (11) P. Strobel, P. Monceau, J. L. Tholence, R. Currat, A. J. Dianoux, J. J. Capponi and J. G. Bednorz, Proceedings of International Conference on High-Temperature Superconductors and Materials and Mechanisms of Superconductivity (1988)