



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	酸化物高温超伝導体Ba ₂ EuCu ₃ O ₇ のメスbauer解析
Author(s)	村木, 達哉; 谷脇, 雅文; 白峰, 賢一
Citation	北海道大學工学部研究報告, 153, 121-125
Issue Date	1990-11-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42252
Type	departmental bulletin paper
File Information	153_121-126.pdf



酸化物高温超伝導体 $\text{Ba}_2\text{EuCu}_3\text{O}_7$ のメスバウアー解析

村木 達哉 谷脇 雅文 白峰 賢一

(平成 2 年 8 月 31 日受理)

^{151}Eu Mössbauer Analysis of $\text{Ba}_2\text{EuCu}_3\text{O}_7$

Tatsuya MURAKI, Masafumi TANIWAKI and Ken-ichi SHIRAMINE

(Received August 31, 1990)

Abstract

The lattice vibration and electronic state of Eu in aligned high- T_c superconductor $\text{Ba}_2\text{EuCu}_3\text{O}_7$ was studied by ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy. The lattice vibration was estimated by three methods. The mean square displacement of Eu along c-axis is larger than that of the displacement perpendicular to c-axis. An anomaly was observed in the ^{151}Eu isomer shift at $T > T_c$.

I 序

酸化物高温超伝導の発見以来約 4 年が経過したが、その超伝導機構はいまだに明らかにされていない。その原因のひとつは、この酸化物がアルカリ土類、希土類、銅、酸素等の少なくとも 4 種の元素から構成されているものでありながら、報告されている多くのデータは、試料全体としての物性をとらえたものであり、個々の元素の物性を直接測定したものではないことである。特に超伝導機構を支配しているはずである、格子振動や電子構造に関する確かな情報は少ない。本研究は、メスバウアー効果を利用することによって、構成元素のひとつである希土類元素の格子振動と電子状態を調べることを目的としている。国内外数グループの希土類メスバウアー研究は¹⁻⁵⁾希土類元素の価数 (3 価) や格子振動 ($\Theta_D = 240 - 300\text{K}$) を明らかにして、メスバウアー分光の有効性を示した。本研究では、特に結晶方位の配向した試料を用いることによって、希土類元素の格子振動の異方性と電子状態を明らかにすることをめざした。

II メスバウアー分光とその解析法

メスバウアー分光は、原子核による γ 線の無反跳共鳴吸収を利用して、原子の格子振動やその原子サイトの電子状態を調べる手法である。格子振動は、メスバウアー効果の起きる確率 (無反跳分率) すなわち線強度に反映され、また電子構造は、線位置に反映される。原子核の周りに非対称性があつたり、わずかに電子状態が異なつたりしている場合には線幅の広がりが見られる。本研究では、温度変化法・半値幅法・面積強度法の 3 つの方法で、無反跳分率ないしデバイ温度を求めている。後二者はスペクトルパラメータのメスバウアー有効厚み (T_A) 依存から、無反跳

分率 (f) を求めるものである。温度変化法は、線強度（線面積）の温度依存データにデバイ近似を適用することによってデバイ温度 Θ_D を求めるものである⁶⁾。

III 実験方法

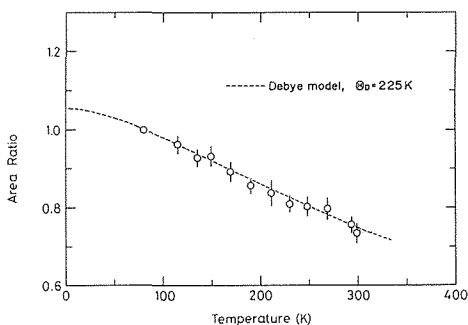
原料の Eu_2O_3 , BaCO_3 , CuO を化学量論的組成比、即ち $\text{Eu}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$ となるように秤量し、十分に混合する。1193K の空气中で 24h 焼成し、1h に 100K の割合で冷却する。冷却後、さらに粉碎する。この過程を三回繰り返す。次に 873K で 24h 酸素中でアニールを行った後、徐冷して $\text{Ba}_2\text{EuCu}_3\text{O}_7$ 粉末試料を得た。これをよく粉碎し、エポキシ中で約 2T の磁場中で固め、c 軸の揃った配向試料を得た⁷⁾。配向性は X 線回折によって評価した。メスバウアー測定時、 γ 線を c 軸に平行に入射させる試料を試料 C、c 軸に垂直に入射させる試料を試料 AB とした。100mCi の SmF_3 を線源として、透過法を用いて ^{151}Eu メスバウアースペクトルを測定した。室温で、試料 C、AB のそれぞれ $\sigma n=1, 2, 3, 4, 5$ の測定を行った。温度依存性の実験では、メスバウアー断面積とメスバウアー核種濃度の積 $\sigma n=3$ の試料を用いて 4.2K–320K の温度範囲で行った。得られたスペクトルの速度軸は、 EuF_3 のピーク位置を基準とし自然鉄で校正した。スペクトルは、最小自乗法近似より、単一ローレンツ曲線に近似して、そこから各スペクトルパラメータを得た。

IV 結果及び考察

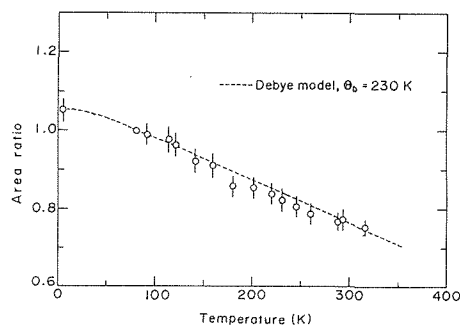
IV-1 格子振動の評価

まず、固体中のユーロピウムの無反跳分率、さらにデバイ温度の算出について、1)線強度－温度 2)線強度－核種濃度 3)線幅－核種濃度依存性の結果を、それぞれ Fig. 1-3 に示す。

線強度－温度依存性以外は、試料 AB, C に対する測定結果を重ね合わせて示す。1), 2), 3) のそれぞれの理論曲線のフィッティングによって評価したデバイ温度 Θ_D をまとめて Table 1 に示す。これらの値は 180K–230K と比較的小さく、中性子回折実験より求められた $\text{Ba}_2\text{EuCu}_3\text{O}_7$ 格子振動状態密度⁸⁾ と対応させてみると、Eu の振動は酸化物全体の格子振動の低エネルギー部分に寄与していることがわかる。2) と 3) の結果は、ユーロピウムの格子振動は異方性があることを示している。すなわち c 軸に沿った方向の格子振動は、c 軸に垂直な方向のそれよりも軟らかい。M. K. Crawford 達は $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ のラマンスペクトルを測定し、Y の c 軸方向の振動ピークが 192cm^{-1} であり、これに垂直方向の振動ピークは 218cm^{-1} であると報告している⁹⁾。これは、今回の研究結果



(a) 試料 C



(b) 試料 AB

Fig. 1. 線強度の温度依存性

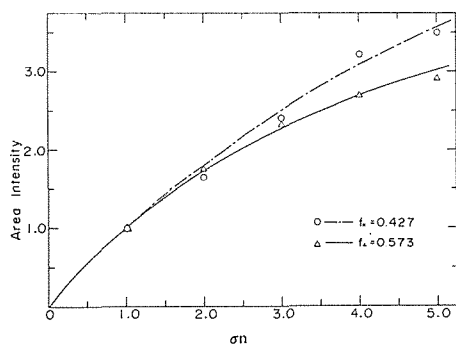


Fig. 2. 線強度のメスbauer核種密度依存性

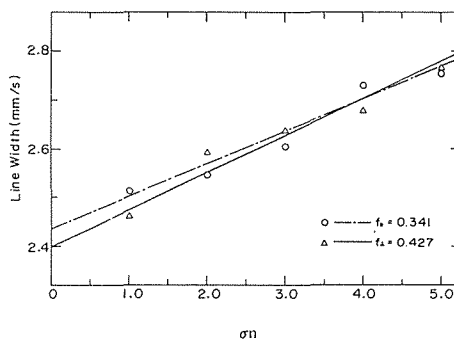


Fig. 3. 線幅のメスbauer核種密度依存性

Table 1. 種々の方法により得られたデバイ温度
1) 線強度—温度, 2) 線強度—核種濃度
3) 線幅—核種濃度依存性

	1)	2)	3)
$\Theta_{D\parallel}$ (K)	230	199	177
$\Theta_{D\perp}$ (K)	225	246	199

$\Theta_{D\parallel}$: 試料C $\Theta_{D\perp}$: 試料AB

と定性的に一致している。

2), 3)の方法で求めたデバイ温度の値には差がある。著者は解析2)の結果がより信頼性が高いと考える。解析法3)で利用した T_A の増加による線幅の広がりはきわめて小さく、また見かけ上単一ピークであるスペクトルが、実際には四極子分裂などによる幾つかの分離できないほど近い位置にあるピークを含んでいることが考えられ、従って得られる無反跳分率 f の値には大きな誤差が含まれている。一方解析法2)で利用した線面積の飽和現象はかなり大きく、得られた f の信頼性は高い。

解析法1)の結果は、2), 3)の結果と逆に c 軸に沿った格子振動が ab 面内のそれより硬いことを示しているように見える。しかしながらこれは、解析法の不適切さによるもの（デバイモデルを仮定して無反跳分率 f の温度変化データにフィットさせている）と考えられる。すでに無配向試料に対する同様な解析より⁴⁾ $\Theta_D = 255\text{K}$ を得ており、また c 軸方向の解析も先に行われていた⁵⁾。それらの結果より、 ab 軸方向のデバイ温度はおおよそ 270K と想定していた。これは、2), 3)の手法による結果と定性的一致をみる。

今回得られた1)と2)の実験結果から、Eu 原子核の平均自乗変位の温度依存性を算出することができる。その結果を Fig. 4 に示す。温度低下と共に、振幅も小さくなっている。 c 軸方向の振幅は

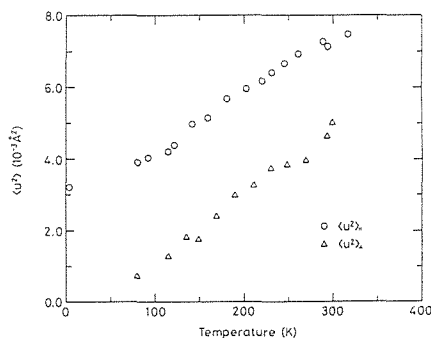
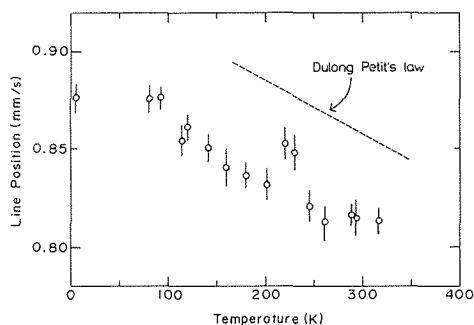


Fig. 4 Eu 原子核の平均自乗変位の温度依存性

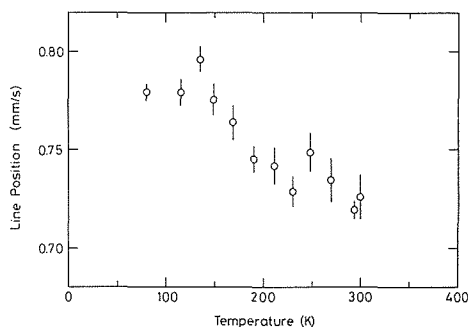
全温度領域で a-b 面内のそれより大きい。

IV-2 線位置の温度依存性

結果を Fig. 5 に示す。温度の低下とともに、線位置は高速度側にシフトする。線位置は、温度依存性の余りないアイソマーシフト (s 電子密度を反映) と、温度依存性のある二次ドップラーシフト (格子振動の平均自乗速度を反映) の和である。従って通常、線位置の温度依存項は、二次ドップラーシフトとみなすことができる。二次ドップラーシフトは高温で Dulong-Petit の法則にしたがう。しかしながら実験データは超伝導転移温度付近から約 180K 付近までの間で Dulong-Petit の傾きより急である。この差はアイソマーシフト、すなわち s 電子密度の変化によるものと考えられる。 T_c 以下での線位置の挙動は、二次ドップラーシフトの寄与のみによるものであろう。



(a) 試料 C



(b) 試料 AB

Fig. 5 線位置の温度依存性

IV-3 線幅の温度依存性

結果を Fig. 6 に示す。線幅には、 T_c 近傍での異常は存在しない。試料 AB に対して 270K 付近で、C に対して 240K 付近で大きな異常がみられる。これは残留銅酸化物不純物相による効果の可能性がある。線幅 Γ_{exp} は $0 < T_A \leq 5$ では、 $\Gamma_{\text{exp}} = \Gamma_s + \Gamma_a + 0.27\Gamma_0 \text{nf}$ (ここで Γ_s : 線源の線幅, Γ_a : 吸収体の線幅, Γ : 自然幅) で表される。即ち f の関数で表すことが出来る。デバイ温度 Θ_D を決めてやれば温度 T の関数である。 f は温度の下降と共に増大し、そのため、線幅も増大する。 $\Gamma_s +$

Γ_a は、先の実験の $\Gamma_{\text{exp}} - \sigma n$ の特性より得られているので、 Γ_{exp} の理論曲線を計算することが出来る。 $\Gamma_s + \Gamma_a$ の絶対値は不確かなので、ここでは、線幅の温度に依存する変化のみに注目する。それぞれの温度変化法によって得られたデバイ温度を代入し計算する。試料 AB に対しては、今回の測定領域内では、よく一致している。試料 C に対しては、180K を中心として、大きく逸脱しており、線位置の異常と関連があるとみられるが、詳しい検討は今後の課題としたい。

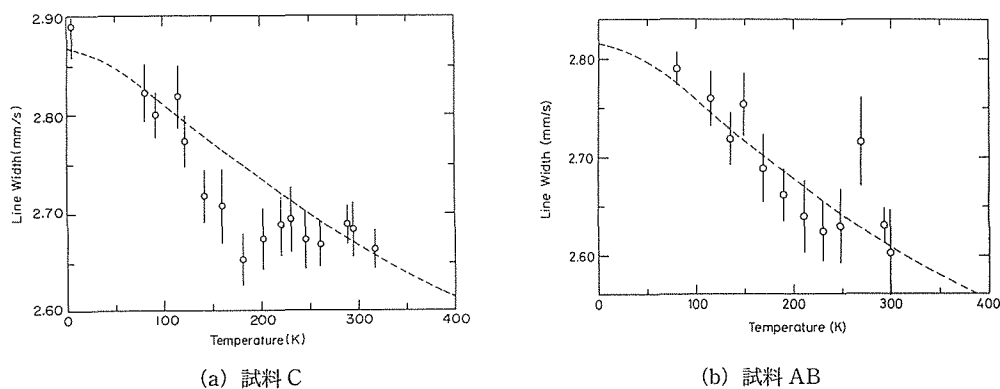


Fig. 6 線幅の温度依存性

V 結 論

メスバウアー効果により $\text{Ba}_2\text{EuCu}_3\text{O}_7$ 中の Eu の格子振動の異方性を、定量的に評価した。a-b 面における格子振動より c 軸方向の格子振動の平均自乗変位が大きいことが示された。

また超伝導転移温度近傍で、s 電子密度の異常が観察された。

References

1. G. Wortmann, S. Blumenröder and A. Freimuth, Phys. Lett. A126 (1988)18
2. J. M. D. Coey and K. Donnelly, Z. Phys. B67 (1987)513
3. M. Eibschutz, D. W. Murphy, S. Sunshine, L. G. Van Uitert, S. M. Zahurak and W. H. Grodkiewicz, Phys. Rev. B35 (1987)8714
4. M. Taniwaki and H. Sasaki, Physica C 153-155 (1988)1549
5. M. Taniwaki, T. Muraki and K. Shiramine, Physica C 162-164 (1989)568-569
6. T. Muraki, M. Taniwaki and K. Shiramine, Advances in Superconductivity II ed. by T. Ishiguro and K. Kajimura, (Springer-Verlag, Tokyo, 1990)563-566
7. D. E. Farrell, B. S. Chandrasekher, M. R. De Guire, M. M. Fang, V. G. Kogan, J. R. Clem and D. K. Finnemore, Phys. Rev. B36 (1987)4025
8. J. J. Rhyne, D. A. Neumann, J. A. Gotaas and F. Beech, Phys. Rev. B36 (1987)2294
9. M. K. Crawford, W. E. Farneth, E. M. McCarron III and R. K. Bordia, Phys. Rev. B38 (1988)11382