

高温超伝導体格子振動の メスバウアー解析

高知工科大学 工学部

物質・環境システム工学科

根笹大知

2001 年

【目次】

第 章	序論	- 1 -
- 1	高温超伝導物質までの道のり	- 1 -
- 2	超伝導現象の特徴とその機構	- 2 -
- 3	目的	- 3 -
第 章	メスバウアー分光	- 5 -
- 1	メスバウアー効果の発見	- 5 -
- 2	メスバウアー分光の原理	- 6 -
- 2-1	無反跳分率	- 6 -
- 2-2	アイソマーシフト	- 9 -
- 2-3	二次ドップラーシフト	- 10 -
- 2-4	磁気分裂	- 10 -
- 2-5	四極分裂	- 11 -
- 3	メスバウアー分光から得られる情報	- 12 -
- 4	メスバウアースペクトルの形状	- 13 -
- 5	メスバウアースペクトルの測定装置	- 16 -
- 6	線源	- 18 -
- 7	測定系	- 18 -
- 8	速度軸の検量	- 21 -
第 章	実験 ($\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ のメスバウアー解析)	- 23 -
- 1	序	- 23 -
- 2	メスバウアーパラメータの解析	- 23 -
- 3	線幅法・面積法	- 24 -
- 4	実験方法	- 27 -
- 4-1	試料の作製	- 32 -
- 4-2	メスバウアー線源	- 32 -
- 4-3	スペクトルの測定	- 33 -

第 章	結果及び考察	-33-
-1	結果	-33-
-2	考察	-42-
第 章	結論	-44-
参考文献		-45-
謝辞		-46-

第 章

序論

-1 高温超伝導物質までの道のり

高温超伝導物質の発見にいたるまでには超伝導現象の発見から約 80 年にのぼる歴史があった。

超伝導現象の発見は、1911 年 Kammerling-Onnes が Hg の低温における電気抵抗が 4.2K で急激に低下する事を見出す事に始まる。

Onnes が Hg を用いた理由は、Hg は融点が非常に低く (-38.87)、高純度化しやすいためである。

その当時金属を絶対零度まで冷やしていくと、その電気抵抗の動きには相反する二つの予想が建てられていた。すでに、電気抵抗の原因は格子振動及び不純物による散乱であるらしい事がわかっており、温度の低下と共に格子振動は小さくなる為、高純度の金属を用いれば電子の不純物による散乱が排除されるため絶対零度に向かって電気抵抗も徐々にゼロに向かうという予想と、もう一つは絶対零度では総てのものが動けなくなるため、電子といえども例外ではなくその動きは止まり金属の電気抵抗は無限大になるだろうという予想であった。しかし、Onnes による実験によってこれらの予想は覆され驚くべき結果を示したので、Onnes 自ら超伝導現象と名づけた。

それ以来、比較的低温度である Pb や Nb といった金属、酸化物、窒化物の超伝導物質が発見されゆるやかに臨界温度 T_c は上昇していった。続いて V_3Si 、 Nb_3Ge などの合金系が発見され、高温超伝導物質が発見されるまでの 1970 年から 1986 年の初頭まで Nb_3Ge と言う合金が $T_c=23K$ と最も高くそれ以上の T_c を持つ物質は無いと多くの研究者が考えていた。

しかし、1986 年春 IBM チューリッヒ研究所の Bednors と Müller が BCS 理

論では、説明できない高い T_c である 30K を超える新しい超伝導物質 BaLaCuO を発見した。それは、同年秋 Zeitschrift für Physik 誌で論文として発表された。これを皮切りに多くの研究者は合成法を改善し、臨界温度 T_c をさらに上昇させていった。1987 年 2 月には臨界温度 T_c が 90K の Yba₂Cu₃O₇ が発見され、ついに液体窒素の沸点温度を大きく超える物質が誕生した。このことは、無尽蔵に存在する N₂ を有効利用でき、実用まであと少しという可能性を示唆している。現在、最も高い臨界温度 T_c はタリウム系酸化物超伝導物質の 120K である。

-2 超伝導現象の特徴とその機構

Onnes の超伝導現象の発見により、超伝導現象は電気抵抗がゼロ、すなわち完全な導電性をもつことを第一の特徴として示され、この超伝導状態を維持するには臨界温度 (T_c)、臨界磁場 (H_c)、臨界電流 (J_c) のパラメーターの存在が現在では確認されている。

電気抵抗がゼロという特徴の他にも超伝導状態においては、多くの特徴を持っている。

それは、マイスナー効果という現象で超伝導物質を臨界温度 T_c 以下まで冷やし、物質を磁場の中に入れようとしても物質は磁場の外に出ようとする。磁場から離れようとする性質を反磁性というが、これは超伝導物質が磁場を自分の中から完全に排除しようとする完全反磁性状態になる。この発見は Onnes の実験から遅れること 20 年の月日を得た 1933 年 W.Meissner と R.Ochsenfeld によって発見された。このマイスナー効果によって、大きな磁場の中では超伝導状態が破れてしまう事が確認され、臨界磁場 (H_c) の存在や比熱と臨界温度 (T_c) の関係により熱力学的な秩序状態も表された。

量子力学的な立場からも特異な特徴を持っており、それは磁束の量子化である。超伝導物質をループ状に加工し電流を流しながら臨界温度 (T_c) 以下まで冷やし超伝導状態にすると、電気抵抗がゼロのため物質には永久電流が流れる。このような安定した電流が流れつづけるとそれに伴って磁場が生まれるため、

磁場が捕らえられた状態になりそこに磁束ができる。その磁束の大きさが $\Phi_0 = hc/2e$ (h : プランク定数、 c : 光速、 e : 電子の電荷) の整数倍となる。

もう一つ重要な特徴としてジョセフソン効果という現象がある。この現象は超伝導物質でごく薄い絶縁体膜を挟み込んで接合したときに絶縁膜を量子力学的にトンネルして超電流が流れる現象であり 1962 年 Josephson によって発見された。

ここまで幾つかの実験や現象を述べてきたが微視的な理論の完成には、さらに二つの実験事実が必要とされた。一つは 1950 年 Maxwell および Reynolds らによって独立に見つけられた同位元素効果である。これにより臨界温度 (T_c) は元素の質量 M に依存している事が示され、これは超伝導が格子振動と関係していることを意味している。もう一つの重要な実験事実は、1954 年 Corak らが示した比熱実験である。これは、超伝導状態のエネルギーギャップの電子比熱 C_e は温度に依存しており、これから数 $k_B T_c$ 程度のエネルギーギャップが存在することが示された。これらを経て 1957 年に Badeen、Cooper、Schrieffer によって作られた理論 BCS 理論が誕生した。BCS とは Badeen、Cooper、Schrieffer の三人の頭文字を取ってつけられたものである。この理論の最も特筆すべきところは、クーパーペアと呼ばれる電子対の形成である。そもそも電流の流れる機構は、電子の移動である。超伝導状態ではない通常の状態において電子は、電気抵抗と呼ばれる格子振動や散乱によって電子の動きは阻害されてしまうが、超伝導状態においては阻害がなく動くことが可能である。そのため、電子対は自由電子を剥ぎ取られた格子の正イオンの働きで作られる。電子がある方向に移動するとしよう。そうすると上下の + のイオンは - の電子にひきつけられるが、イオンの質量は大きいため、正電荷密度の増加は電子の通り過ぎた後に起こる。この正電荷に離れた電子が引きつけられる。このように間接的ではあるが二つの電子には引力が働き対を形成する。もう一つの特徴として電子対の運動量がすべて等しいことである。

この BCS 理論により、低温超伝導物質におけるすべての現象と実験事実の説明がされた。そして、高い臨界温度 (T_c) を得るための指針が与えられた。

-3 本研究の目的

前節において、超伝導状態における発現機構である BCS 理論の一部述べてきたが、これはあくまでも低温超伝導物質 (T_c が 30K 以下) のものでしか証明されていないことであり、高温超伝導物質の発現機構は高温超伝導物質の発見から 15 年を迎えようとするが、いまだ説明されておらず現在も研究中である。これまで高温超伝導物質について解っていることは、高温超伝導物質の結晶構造や巨視的物性などはかなり説明されてきている。しかし、巨視的物性は、目で見てわかることである。未だ説明されていない高温超伝導物質の発現機構を探るには、別のアプローチが必要である。そして、高温超伝導物質は低温超伝導物質と比べて遥かにその構造は複雑になっており、従来の BCS 理論を用いた方法では高温超伝導物質の発現機構の説明は無理であると考えられる。そのためより新たな実験的アプローチが必要とされている。前節で述べた磁束の量子化やジョセフソン効果は、量子力学的なアプローチであり、これはいわば微視的な物性を研究することである。

本研究においては、より複雑になっている高温超伝導物質の特定の元素の微視的性質である格子振動を明らかにする事である。その方法として、メスバウアー分光を主たる実験方法として、本研究に用いる $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の ^{151}Eu に ^{151}Sm を用いてメスバウアー効果を解析した。

第 章

メスバウアー分光法

-1 メスバウアー効果の発見

1957年、Max-Planck 研究所において、当時 27 歳の大学院生であった R.L. Mössbauer は、Meier-Leibnitz 教授のもとで ^{191}Ir の放出する 129keV の線の“反跳を伴う”核による共鳴の研究に従事していた。Mössbauer は低温ではイリジウム原子の熱運動によるドップラー効果の寄与の現象により、共鳴も減少すると予想されたのにもかかわらず、急激に増大する共鳴現象を再現性よく見出したのである。

そして Mössbauer は、低温において原子核が結晶格子に束縛されていれば、反跳できないので、すなわち反跳エネルギーを失うことなく、核線共鳴の起こる確率のあることの説明にも成功したのである。そこまでの線共鳴が核の反跳エネルギー損失を補っておこなうものであったのに対し、反跳をしない条件での線共鳴という意味で、Mössbauer はこれを無反跳核線共鳴 (recoilless nuclear γ -ray resonance) と報告した。だが、現在ではほとんどの場合に、メスバウアー効果あるいはメスバウアー共鳴と呼ばれている。

このように、メスバウアー効果とは共鳴現象の一つであることがわかる。それでは、これまでの共鳴現象の歴史を振り返り Mössbauer が、メスバウアー効果を発見した背景をこれから示す。

その歴史の始まりは原子分光法に始まる。原子共鳴現象は 1894 年 Rayleigh によって示唆され、1904 年 Wood がナトリウム D 線を使ってそれを発見して以来、この手法は実験物理学の主流となった。その後 Bohr らによる量子力学

の構築によって解明され、更に原子核がとり得るエネルギーも離散的であることが示され、原子共鳴と同様な現象が原子核の場合に起こっても不思議ではないという指摘が 1929 年 Kuhn によってなされた。その後 20 数年あまり発見は無かったが、1950 年 Moon の実験により ^{198}Au を 0 ~ 800m/s の高速度まで振動させた共鳴現象を発見したのである。彼は、反跳エネルギーの損失を線源を高速で振動させたり、高温に保って熱振動を激しくすることによって補おうとしたのである。その意味でこの発見は有反跳核 線共鳴と呼べる。そして、原子核における低い励起状態の存在など、その理論根拠は 1951 年 Mayer、Jensen によって与えられた殻模型である。このような背景を持って Mössbauer は ^{191}Ir を用いて低温程共鳴現象が強く起こることを発見した。

現在までに 70 種以上の核種についてメスバウアー効果が見つけられており、まだ増える一方である。メスバウアー効果によって特定の核種のみ電子状態や格子振動などの検出が可能になった。

-2 メスバウアー分光の原理

-2-1 無反跳分率

メスバウアー分光法は、メスバウアー効果を用いた実験方法なのでここではメスバウアー効果の説明を行う。

メスバウアー効果とは原子核による 線の放出・吸収という核物理的な現象である。メスバウアー効果の起こる確率（無反跳分率）は固体の格子振動によって決まり、核と周囲の電子との相互作用によりスペクトルの電子構造が反映されるため固体物性の研究手段として広く利用されている。原子核は原子と同じように基底状態の上に励起状態を持っている。したがってそのエネルギー間隔に相当する 線を原子核にあてると、線は原子核を励起して共鳴吸収されることは原子に光をあてたときの類推から期待できる。

核の基底状態と励起状態のエネルギー間隔を E 、核の質量を m として、静止している 1 個の原子核が 線を放出または吸収するとき（図 2-1）のエネルギー

—保存則と運動量保存則にしたがって、線のエネルギーを E として表すと、

$$E = E_0 \pm \frac{1}{2}mv^2 \quad (2-1)$$

$$\frac{E}{c} = mv = P \quad (2-2)$$

となる。 $\pm 1/2mv^2$ の値は原子核が線を放出または吸収する際に受ける力であり、 $+1/2mv^2$ は線の放出、 $-1/2mv^2$ は線の吸収の場合である。また(2-2)式は相対性理論から与えられた質量とエネルギーの等価から導いた関係式である。

これら式(2-1)、(2-2)から次式が求められる。

$$E = E_0 \pm \frac{1}{2m} \left(\frac{E}{c}\right)^2 \quad (2-3)$$

と表され、 $1/2m(E/c)^2$ の値を E_R と置くと E には、 $E_R = (E/c)^2/2m$ 分だけのずれが生じる。この E_R を反跳エネルギーと呼び、普通は励起準位のエネルギー幅よりはるかに大きいため共鳴吸収は起こらないが、光の共鳴吸収では E_R がエネルギー準位の幅より小さいため共鳴吸収が起こる。式(2-1)、(2-2)では1個の原子核を考え、それが自由に運動できる場合であるが、原子核が個体の中に存在する場合には、核は格子位置に固定され、その周囲での熱振動以外自由な運動は出来ない。もし、核が完全に格子点に固定されていれば、式(2-2)の運動量保存則は固体全体の重心運動によって満たされることになる。従って、固体中に n 個の原子が含まれていれば反跳エネルギー E_R は、

$$E_R = \frac{1}{2nm} \left(\frac{E}{c}\right)^2 \quad (2-4)$$

となり、 n が極めて大きいため $E_R \rightarrow 0$ とみなすことができ、この時、共鳴吸収が起こる。これを発見者の名前を取ってメスバウアー効果と呼ぶ。固体中の原子は実際には熱振動をしており、線の放出・吸収にともなって熱振動を励起する過程も生じ、この場合には、 $E_R \rightarrow 0$ となる。線の放出・吸収が $E_R = 0$ で生じる確率を無反跳分率という。このことを X 線の弾性散乱の結果を用いて無反跳分率の説明を行う。ある温度 TK における X 線回折像は $0K$ のものに比べてぼやけてくることが知られている。すなわち、不確定性原理に基づく零点振

動を無視すれば、0K ではすべての原子は静止していると考えてよいが、TK において原子は熱振動して位置ははっきりとしていないためである。回折像の両温度における強度因子をそれぞれ F_0 および F_T とすると、次の関係式が知られている。

$$\frac{F_T}{F_0} = \exp \left\{ -2B \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \right\} \quad (2-5)$$

ただし $B = 8 \pi^2 \langle u_z^2 \rangle$

ここで、 θ はブラッグの反射角、 λ は X 線の波長、 $\langle u_z^2 \rangle$ は X 線の反射面に垂直な z 軸方向へ X 線の散乱原子の振動振幅の自乗の平均、すなわち平均自乗変位である。

入射 X 線の運動量 P_x は式 (2-2) から求められ、

$$E = h \nu_x$$

$$P_x = \frac{h \nu_x}{c} = \frac{h}{\lambda_x} \quad (2-6)$$

と表される。散乱原子に与えられる z 方向に運動量成分

$$2h \frac{\sin \theta}{\lambda_x} \quad (2-7)$$

を用いて式 (2-5) を書き直すと次式の結果が得られる。

$$\frac{F_T}{F_0} = \exp \left\{ -4 \pi^2 \langle u_z^2 \rangle \frac{P_x^2}{h^2} \right\} \quad (2-8)$$

これを原子核による X 線の共鳴吸収を対比させ、X 線の波長 λ 、X 線入射方向の原子 (核) の受ける運動量 $P = h/\lambda$ 、およびその方向の原子 (核) の平均 2 乗変位 $\langle u^2 \rangle$ でそれぞれ置き換えて

$$\exp \left\{ -4 \pi^2 \langle u^2 \rangle \frac{P^2}{h^2} \right\} = f \quad (2-9)$$

の関係式が得られる。 $\langle u^2 \rangle$ がゼロになるすなわち原子 (核) の変位が許されない条件ではこの関係式 f は 1 となるはずであるが、0K でも原子には零点振動があるので $\langle u^2 \rangle$ はゼロにならず f も 1 にはなり得ない。式 (2-9) が無反跳分率に相当するのであるが、X 線の波長が長いほど、言い換えれば X 線のエネルギーが小さいほど、また原子が動きにくいほど、従って一般に温度の低いほど無反跳分率は大きいことになる。次に式 (2-9) の格子振動の式にデバイモデルを適用して平均自乗変位を表すと。

$$\frac{\langle u^2 \rangle}{3} = \frac{\eta}{M} \int_0^D \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\eta/kT} - 1} \right) \frac{1}{a} a^2 da \quad (2-10)$$

として表され、これを解くと

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3\eta^2}{4mk_D} \left\{ 1 + 4 \left(\frac{T}{D} \right) \int_0^D \frac{u}{e^u - 1} du \right\} \quad (2-11)$$

になりこれを式(2-9)に代入することによりデバイモデルに近似した無反跳分率 f が次式に表すことができ、

$$f = \exp \left[- \frac{3E_R}{2k_D} \left\{ 1 + 4 \left[\frac{T}{D} \right]^2 \int_0^D \frac{u}{e^u - 1} du \right\} \right] \quad (2-12)$$

E_R : 無反跳エネルギー

k : ボルツマン定数

D : 吸収体(試料)のデバイ温度

T : 吸収体の温度

となる。メスバウアー効果によるメスバウアースペクトルの測定では $E_R = 0$ の線を用いるため共鳴吸収によるピーク幅は核の励起準位エネルギー幅となり、これは例えば ^{119}Sn のメスバウアースペクトルの場合、 $2.48 \times 10^{-8} \text{eV}$ と極めて小さいので、スペクトルには核と周囲の電子との相互作用による微小なエネルギーが現れる。実際のメスバウアースペクトル測定では、線源と吸収体の間に相対速度を与え、ドップラー効果によって線のエネルギーに微小な幅をもたせ、吸収体を透過して来る線の強度を線のエネルギーの関数として測定し、吸収ピークを得る。

-2-2 アイソマーシフト

ピーク位置は一般にアイソマーシフト I と二次ドップラーシフト D の和として求められる。アイソマーシフト I は核と核外電子とのクーロン相互作用によるものなので同一の核であってもその原子の化学状態が異なればピーク位置も異なる。そのため、アイソマーシフトは次式で表される。

$$I = \left(\frac{4}{5} \right) z e^2 R^2 \left(\frac{R}{R'} \right) \left\{ |\Phi(0)|_a^2 - |\Phi(0)|_s^2 \right\} \quad (2-13)$$

Z は原子番号、 R は核の半径、 R' は励起準位での R の増加量、 $\Phi(0)$ は

および ρ_s^2 は吸収体及び線源における核位置での電子密度である。

-2-3 二次ドップラーシフト

二次ドップラーシフトは相対論的な効果によるものである。固体中の原子は一般にその平行位置を中心として 10^{-13} 秒程度の振動周期で熱振動している。メスバウアー共鳴に關与する原子核の励起状態の寿命はこの振動周期よりはるかに長く、 $10^{-8} \sim 10^{-7}$ 秒程度のため、その励起状態の間に原子核の熱振動は完全に平均されていて、動いていないように見える。しかし、時間の遅れを考慮に入れた相対論を用いると、線のエネルギーは次式で示されるドップラー効果 E_D を受けていて、完全には無視できずメスバウアー遷移エネルギーを E として

$$E + E_D = E \frac{(1 + v/c)}{[1 - (v/c)^2]^{1/2}} \quad (2-14)$$

表され、原子の振動運動の速度 v は光速度 c に比べて非常に小さく、この式を展開すると

$$E + E_D = E \left[1 + \left(\frac{v}{c}\right) + \left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{v}{c}\right)^2 + \dots \right] \quad (2-15)$$

となり、 (v/c) の一次の項は正負の速度が励起核の寿命の間に平均化されていてゼロになるが、二次の項 $(v/c)^2$ はゼロにならないさらに偶数の高次の項は極めて小さく無視される。この二次の項に相当するエネルギーシフトを二次ドップラーシフト E_D と呼び次式で表される。

$$E_D = \frac{E}{2c^2} \langle v^2 \rangle \quad (2-16)$$

$\langle v^2 \rangle$ は核の平均自乗変位である。

-2-4 磁気分裂

原子核の核スピン I が $1/2$ またはそれ以上の場合には、原子核は小さい核磁石に相当する核磁気モーメント μ をもつ。同じ核でもそのエネルギー状態が異

なれば一般に異なる核スピンをもち、それぞれに応じた核磁気モーメントをもつ。核外に不対電子が存在すると、様々な過程により核位置に非常に強い磁場が作られ、ピークは核スピンの許容遷移にしたがって幾つかに分裂する。これが磁気分裂である。核スピン量子数 $I = 1/2$ の場合、磁気モーメントをもち、核位置に磁場があればゼーマン効果によってエネルギー準位が分裂する。磁場 H 、核スピン I 、磁気量子数 M 、核磁気モーメントを μ_N とすれば、エネルギー準位 E_{IM} は、

$$E_{IM} = -\mu_N H M / I \quad (2-17)$$

と示され、分裂の間隔 E は核磁子 μ_N と呼ばれる単位と g_N の核の g 因子と呼ばれる係数で表すと、

$$E = g_N \mu_N H \quad (2-18)$$

と表せる。

-2-5 四極分裂

核スピン量子数 $I = 1$ の場合には核の正電荷の分布が球対称ではなく、乱れた結晶場中では核位置に電場勾配が作られるため励起準位の縮退が解けて二つの準位となるために、二本のピークが観測されることがある。これが四極分裂である。この場合には、核は四極子モーメント Q をもち、電場勾配 eq との相互作用によってエネルギー準位が

$$Q.S. = (1/2) e^2 q Q \quad (2-19)$$

だけ分裂する。ここで、 $eq = V_{zz}$ は z 軸を最大の電気勾配の方向にとったときの電気勾配とし、非対称定数 η と x および y 軸方向の電気勾配を V_{xx} 、 V_{yy} として表すと、

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz} \quad (2-20)$$

となる。

-3 メスバウアー分光から得られる情報

前節においてメスバウアー分光の原理やパラメータの説明を行ったがここでは、それぞれのパラメータが何を表すかを示していく。

1. アイソマーシフトと二次ドップラーシフトによるピーク位置... 電子状態、熱振動の速さ
2. ピーク強度... 熱振動の振幅
3. 面積強度... 熱振動の振幅
4. 半知幅... 熱振動の振幅、拡散定数、原子の配列状態
5. 磁気分裂や四重極分裂などによるピークの分裂... 原子配列の対称性、配位数、磁気的狀態
6. 無反跳分率、二次ドップラーシフト... 格子振動

以上のようなことがメスバウアー分光により明らかになる。上記の情報の内特に重要なパラメータは、格子振動や電子状態が核位置という限定された位置で表されることである。結晶全体での格子振動に関しては、中性子散乱が優れている。だが、固体中のある特定の原子の、すなわち局所的な熱振動状態と電子状態を知るためにはメスバウアー分光の様な、ある原子核をプローブとする測定法がより直接的であり、格子振動と電子状態を同時に知ることが出来るという点で重要である。

メスバウアースペクトルを利用する場合、最大の欠点は、利用できる核種が少くないことである。メスバウアー効果が生じるためには無反跳分率 f が大きくならなければならない。式(2-12)から明らかになるように f が大きくなるには、 E_R が小さくならない。現在、メスバウアー効果を起こすことができる核種のほとんどは、 E_R が大きいため、極低温でなければメスバウアースペクトルを得られない。また E_R が小さくともピーク幅が適当でないと、分解能が悪くなったり、あるいは逆に幅が狭すぎて測定が困難になったりする。比較的容易に測定でき、よく用いられる核種として ^{57}Fe 、 ^{119}Sn 、 ^{151}Eu などがある。

-4 メスバウアースペクトルの形状

原子核の励起準位には、固有の寿命 τ が定まっており、これと不確定性原理に基づき

$$\Gamma = \hbar / 2\tau \quad (2-21)$$

という関係がある。これより励起準位の半値幅 Γ が定まる（自然幅）。一般に E_0 の励起準位にある完全に固定された標的（核）に、エネルギー E の γ 線を与えた時の共鳴断面積 $\sigma(E)$ ：即ちエネルギースペクトルは次式の形で表される。

$$\sigma(E) = \frac{\sigma_0 \left(\frac{\Gamma}{2} \right)^2}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2} \right)^2} \quad (2-22)$$

これはいわゆるローレンツ形あるいはブライト＝ウィグナー形と呼ばれる形で、 $E = E_0$ の時の断面積、即ちこの相互作用の共鳴断面積 σ_0 に比べて、 $E = E_0 \pm \Gamma/2$ における断面積は半分になっている。

メスバウアースペクトルの測定では、式(2-22)のようなエネルギー分布をもつ γ 線を、やはり式(2-22)のようなエネルギー分布をした吸収体で吸収するので、メスバウアースペクトルの形状は、基本的に2つのローレンツ形スペクトルの合成積となる。しかし、実際の測定したメスバウアースペクトルはさらに複雑である。

ある厚みをもつ線源のエネルギースペクトルは次のように表される。

$$S(E) = \int_0^{t_s} dx f_s n L(E) \exp\{-L(E) f_s n_s x\} \quad (2-23)$$

f_s ：線源での無反跳分率

n_s ：線源内でのメスバウアー核の面積強度

t_s ：線源の厚さ

ここで $L(E)$ は次のように表せる。

$$L(E) = \frac{\left(\frac{\Gamma}{2} \right)^2}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2} \right)^2} \quad (2-24)$$

この $S(E)$ は厳密にはローレンツ形とはならない。

有効厚み T_s を

$$T_s = f_s n_s t_s \quad (2-25)$$

で表した時、式(2-23)の積分は

$$S(E) = \frac{f_s \cdot n \cdot t_s}{T_s} [1 - \exp\{-T_s \cdot L(E)\}] \quad (2-26)$$

となる。T_sが非常に小さい時は指数関数を展開し高次の項を切り捨て

$$S(E) = f_s n_s t_s L(E) \quad (2-27)$$

となり、無反跳線のエネルギーは、ローレンツ形となる。この他、線源内での放射線同位元素のおかれている環境などによりわずかにスペクトルは変化する。実際にはT_sはかなり小さく、S(E)はローレンツ形関数でよく近似することができるが、その場合でも、半値幅は自然幅よりも大きいことが多い。

エネルギースペクトルがS(E)で与えられるような線源を用い、有効厚みTa=f_an_a (f_a:無反跳分率 n_a:メスバウアー核の面積濃度)で与えられるような吸収体を用いた場合、測定されるメスバウアースペクトルは、

$$M(d) = \int_{-\infty}^{+\infty} dES(d-E) \exp\{-Ta \cdot L(E)\} \quad (2-28)$$

と表される。ここでdは測定されたスペクトルのピークを中心からのエネルギーの差である。Taが非常に小さい時、指数関数を展開し高次の項を切り捨てることができ、またS(E)がローレンツ形関数式(2-22)のように表され、その半値幅がΓである時、引き出されるメスバウアースペクトルは、

$$M(d) = C - C' \frac{(\Gamma/2)^2}{d^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2-29)$$

(Γ = Γ₀ + Γ₁)

となり、半値幅Γのローレンツ形関数となる。

実際にはTaはあまり小さくないので式(2-29)では表すことができない時もあるが、多くの場合、スペクトルはローレンツ関数で近似でき、半値幅だけがΓより増加した形になる。

ピークの強度は、(2-28)式でd=0とした場合が中心であるので、この時の強度で表す。この式では無反跳線のみを扱っているが、強度を考える時には反跳を受けた線も考慮に入れなければならない。反跳線をも含めた線源からの線スペクトルを改めてS(E)と表し、次式のように規格化しておく、

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dE \cdot S(E) = 1 \quad (2-30)$$

となり、式(2-28)に反跳線の強度を加えると、

$$M(\mathbf{d}) = (1 - f_s) + f_s \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dE \cdot S(\mathbf{d} - E) \cdot \exp\{-Ta \cdot L(E)\} \quad (2-31)$$

= 0 として、Ta が小さい時、指数関数を展開し、積分を実行すると

$$M(0) = (1 - f_s) + f_s \cdot \left\{ \exp(-Ta/2) \right\} J_0(i \cdot Ta/2) \quad (2-32)$$

となる。ここで $J_0(x)$ はベッセル関数であり、

$$J_0(x) = 1 - (x/2)^2 + (1/2!)^2 (x/2)^4 - (1/3!)^2 (x/2)^6 + \dots \quad (2-33)$$

というものであり、ピーク強度 I は

$$I = \frac{M(\infty) - M(0)}{M(\infty)} = \frac{(1 - f_s) + f_s + f_s \cdot \left\{ \exp(-Ta/2) \right\} J_0(i \cdot Ta/2)}{(1 - f_s) + f_s} \\ = f_s \cdot \left[1 - \left\{ \exp(-Ta/2) \right\} J_0(i \cdot Ta/2) \right] \quad (2-34)$$

なる。Ta が小さければベッセル関数の高次を切り捨て、

$$I = f_s \cdot \left[1 - \left\{ \exp(-Ta/2) \right\} \right] \quad (2-35)$$

さらに Ta が小さい時には指数関数を展開し、高次の項を切り捨て

$$I = (1/2) f_s \cdot Ta \quad (2-36)$$

となる。この時、 $Ta < 0.5$ で式(2-35)が、 $Ta < 0.01$ で式(2-36)が良い近似となる。

なお、半値幅の異なるピーク強度を比較する場合には、ピーク強度ではなく、スペクトルの面積(面積強度)を用いる必要がある。ピークがローレンツ形関数で表される時面積強度 A は

$$A = (1/2) \cdot \exp \cdot I \quad (2-37)$$

となる。

半値幅については、O'Connor はにより $S(E)$ を半値幅が自然幅に等しいローレンツ形関数として、種々の Ta について(2-28)式を数値計算し $M(\)$ をローレンツ形関数とみなしたときの見かけの半値幅 \exp が次のように表せることを報告している。

$$\exp = 2 + 0.27 Ta \quad (0 < Ta \leq 5) \\ \exp = 2.02 + 0.29 Ta - 0.005 Ta^2 \quad (4 \leq Ta \leq 10) \quad (2-38)$$

-5 メスバウアースペクトルの測定装置

メスバウアースペクトルの測定では、線源と吸収体の間に線源を駆動することによって相対速度を与え、ドップラー効果によって線源から放出される線にある程度のエネルギーを与え幅を持たせることにより、吸収体を透過してくる線の強度を線のエネルギーの関数として測定し、吸収ピークを得る。この方法を透過法と呼ぶ。(図 2-2 を参照)

吸収体の原子核が線を吸収した後、線を再放出して基底状態に遷移する。この時等方的に線が放出されるので、検出器で検出される計数は、共鳴吸収された部分が減少する。この様にして、共鳴吸収が測定される。本研究では、すべて透過法を用いている。

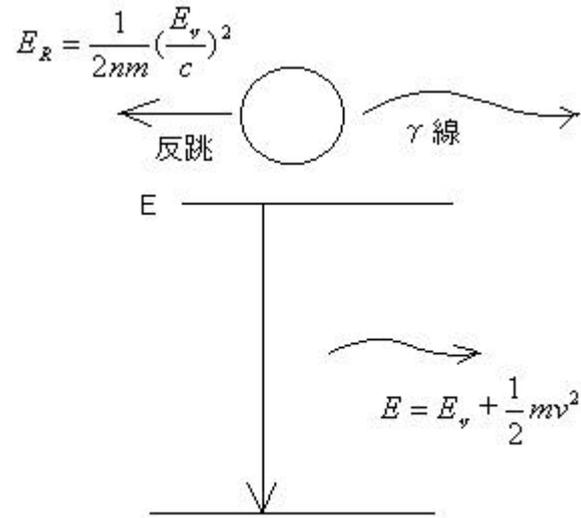


図 2-1 反跳を伴う 線の放出

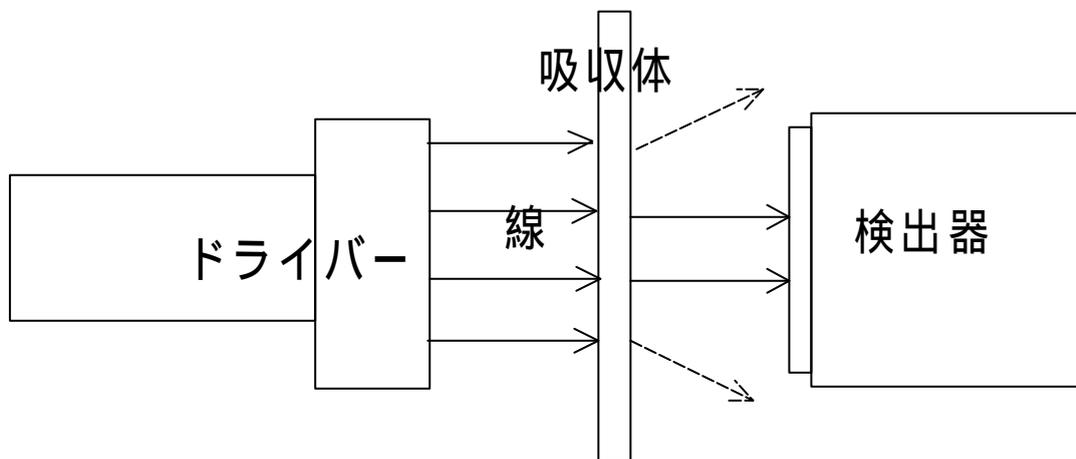


図 2-2 メスバウアー測定装置

-6 線源

線源としては、室温においてなるべく大きい無反跳分率をもち、シングルピークで四極子相互作用、時期的相互作用または化学的不均一性などによる線源のひろがりのないものが良く、親核種からメスバウアー核が生成する際の核変換にともなう化学的効果（ホットアトム効果）の影響のないものを選ぶ必要がある。そのため、本研究では ^{151}Eu の核種を用いて実験を試みた。

-7 測定系

メスバウアースペクトルを得るには 線のエネルギーを適当な範囲にわたって変化させなければならない。そのため、線源と吸収体の間に相対速度を与えて、ドップラー効果によるエネルギー変化を利用する。速度 v の時、ドップラー効果によるエネルギー変化 E は

$$E = \frac{v}{c} \cdot E \quad (c: \text{光速}) \quad (2-39)$$

である。

ここで、装置の説明を行う。

- ・ FUNCTION GENERATOR (FG-351 HALDER 製)

ここではパルス波及び三角波を作る。パルス波は、マルチチャンネルアナライザーのタイムモードスイッチを開くための極性及び適合したものとする。ここでのパルス波は、MÖSSBAUER DRIVING UNIT におくられ、この信号をもとに共鳴吸収の測定を行う。

- ・ MÖSSBAUER DRIVING UNIT (M R -250 HALDER)

ここでは三角波を積分回路により放物線波として電力の増幅を行う。

- ・ MÖSSBAUER VELOCITY TRANSDUCER

DRIVING UNIT で電力増幅された信号に従って線源に速度 v を与える。

- ・ DETECTOR

シンチレーションカウンターを使用している。シンチレーションカウンターとは高エネルギーの線の観測に適しており、NaI結晶をシンチレーターとして使用して光電子増倍管により信号を増幅するものである。

- ・ マルチチャンネルアナライザー (CANBERRA)

FUNCTION GENERATOR でおくられた信号をもとに試料に吸収された線の量の測定数値を図として表す。

- ・ ビン電源 (E-591 NAIG)

いろいろな直流電流を安定して供給する電源。

- ・ H.V.POWER SUPPLY (MODEL 3002 CANBERRA)

高圧電圧を供給するもの。

- ・ AMPLIFIER (2012 CANBERRA)

送られてきた信号を増幅するもの。

これらの測定に使われる装置を簡単な図 2-3 で表す

ここに描かれているコンピュータは、得たデータの情報処理に利用される。

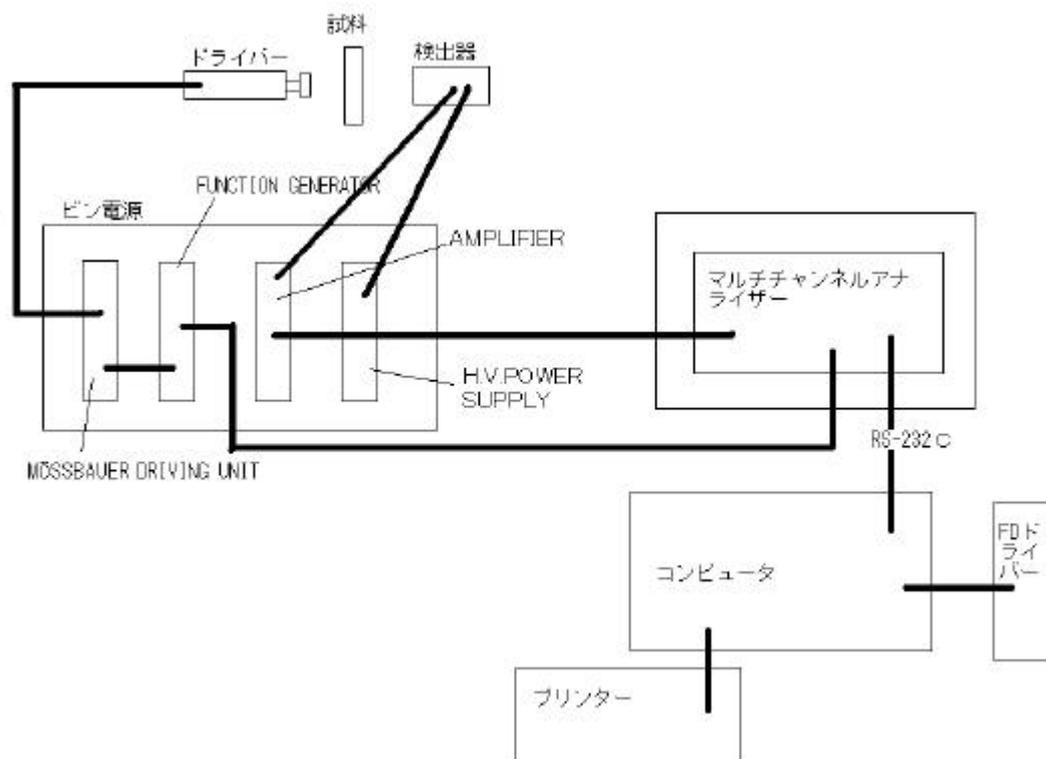


図 2-3 メスbauer測定系

-8 速度軸の検量

データは、チャンネルとカウント数という形で得られる。しかし、チャンネルと速度のとの対応は、装置の設定条件によって変化するので、一般性に欠ける。したがって、マルチチャンネルアナライザーによって得られるスペクトルの速度軸は、通常適当な方法によってその速度軸の検量を行わなければならない。この場合、既にピーク位置のよくわかっている標準試料のスペクトルを測定して、ピーク位置とチャンネルの対応から速度とチャンネルの関係を調べるのが最も容易である。この目的で広く用いられるのが、 ^{57}Co 線源による純鉄箔の磁気的分裂線の室温における測定である。このメスバウアースペクトルの6本のピーク間隔は図 2-4 のようになることが NMR による測定との比較によりわかっておりこれを利用して、1チャンネルが何 mm/s に対応するかを求める。

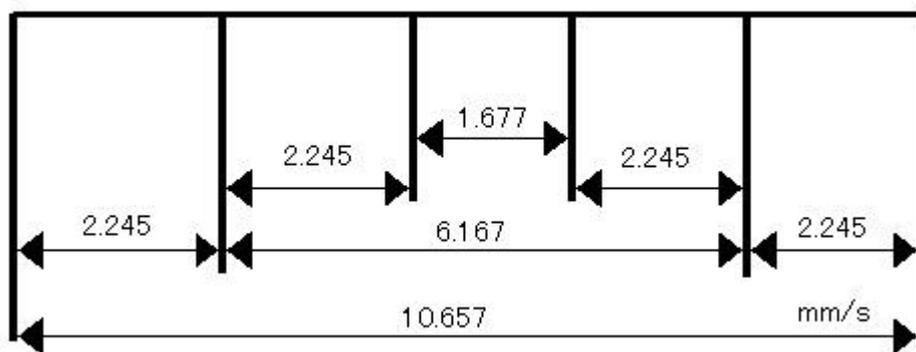


図 2-4 純鉄の磁気分裂

第 章

実験($\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ のメスバウアー解析)

-1 序

本研究で使用する酸化物高温超伝導物質である $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ は、 x の値を 0 と 1 の値を用いて $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ と $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ の二つの試料を使う。この二つの試料の化学式からの違いは、O(酸素)の数が一つ多いか少ないかの違いであるが、これによってこの二つの物質の間では物性が大きく変わっており、 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ では臨界温度 (T_c) 以下であれば超伝導状態になるのに対して、 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ではいくら温度を下げても超伝導状態を示さない。本研究の目的は、この二つの物性の違う二つの試料の異なる電子状態における Eu の格子振動の測定をして、酸化物高温超伝導物質の発現機構の解明を行う基礎研究である。

-2 メスバウアーパラメータの解析

メスバウアースペクトルは、一本のローレンツ曲線、あるいは数本のローレンツ曲線の重ねあわせで近似することができる。重ね合わせた一本の曲線から、独立な三つの値である、ピーク位置、ピーク強度、振幅が得られる。ピーク強度と線幅から線面積が得られる。これらの数値と試料の有効厚みから、諸量を計算していく。

本研究では線幅法(半値幅法)と線面積法の二つの方法を用いて無反跳分率やデバイ温度を求めることによって格子振動を測定する。

まずここで、メスバウアースペクトルの解析に重要なパラメータであるメスバウアー有効厚さについての説明を行う。メスバウアー共鳴吸収の大きさ（ピーク強度及び線幅）は試料の有効厚さに依存しており、ここでの厚さは物理的な厚みことではなく、メスバウアー核種の面積濃度と無反跳分率の積によって定まる。

メスバウアー有効厚み Ta は、

$$Ta = nf \quad (3-1)$$

n : メスバウアー断面積 (cm^2)

n : メスバウアー核種の面積濃度 (cm^{-2})

f : 無反跳分率

で表すことができる。 f は核種固有の値であり、本研究で扱う核種は ^{151}Eu でその値は $f = 23.41 \times 10^{-20} \text{cm}^2$ である。

-3 線幅法・面積法

無反跳分率 f は第 2 章の (2-12) 式によって温度変化し、 Γ_D が温度によらず一定ならば、温度 T のみの関数として扱うことができ、 T 依存性が Γ_D によって変化する。 Γ_D をパラメータとして温度 T の関数としてピーク強度と無反跳分率の関係を次式の (3-2) に示す。

$$I = f_s \cdot \left[1 - \left\{ \exp\left(-\frac{Ta}{2}\right) \right\} J_0\left(i \cdot \frac{Ta}{2}\right) \right] \quad (3-2)$$

これより計算し、これと実測されたピーク強度の温度変化に対する比較より、最もよく一致する Γ_D を選べば、この Γ_D から無反跳分率が得られる。この時、温度変化による幅の広がりを考慮して、ピーク強度の代わりに線面積を用いる方が良い。

ここで新たに $\Gamma_0 = I$ とおく

実際に得られるピーク郷土は、ピーク位置から非常に遠い吸収のないところで係数 N_X とピークの頂点における計数 N_0 を用いて

$$\Gamma_0 = \frac{N_X - N_0}{N_X} \quad (3-3)$$

と表される。

実際には N_X の計数はメスバウアー線以外の線か、X線などによる計数、及び線源内や、吸収体内でのメスバウアー的自己吸収などの影響が、含まれているので、これを補正すると

$$I_0 = \frac{N_X - N_0}{N_X - B} \quad (3-4)$$

となる。補正項 B の見積もりは困難な点があり、あいまいさが残ることがある。したがって (3-3)、(3-4) 式から

$$I_0 = \frac{N_X - B}{N_X} \cdot g(D, T) \quad (3-5)$$

I_0 は有効厚さ $Ta (= \mu f)$ の関数であり、さらに μ 一定の時のデバイモデルを用いると f は D と T の関数のため

$$I_0 = I(n, f) = g(D, T) \quad (3-6)$$

と表され、(3-5) 式は

$$I_0 = \frac{N_X - B}{N_X} \cdot g(D, T) \quad (3-7)$$

線幅については (2-38) 式から

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{exp}} &= \Delta_s + \Delta_a + 0.27 \Delta_a Ta \quad (0 < Ta \leq 5) \\ &= \Delta_s + 1.02 \Delta_a + 0.29 \Delta_a + 0.005 \Delta_a Ta^2 \quad (4 \leq Ta \leq 10) \end{aligned} \quad (3-8)$$

Δ_{exp} : 実験的に得られる線幅

Δ_s : 線源の線幅

Δ_a : 吸収体の線源

Ta : 吸収体の有効メスバウアー厚さ

Δ_s : 自然幅

であり、自然幅は 0.668(mm/s)である。

線面積 A は、観測されたピーク強度と線幅 Δ_{exp} より

$$A = \left(\frac{1}{2}\right) \cdot I_0 \cdot \Delta_{\text{exp}} \quad (3-9)$$

と表され、(3-7) を代入すると

$$A = \sqrt{2} \cdot \left\{ \frac{(N_X - B)}{N_X} \right\} \exp \cdot \{g(\theta_D, T)\} \quad (3-10)$$

となるが、 $g(\theta_D, T)$ は数値計算でき、吸収体実験では f_s は一定とみなすことができる。また $(N_X - B)/N_X$ は、実験条件を変えなければ一定であるから、ある温度 T_0 の時の線面積を A_0 として、この温度で (3-10) を規格化し、規格化した数値(面積比)を A_r とおくと、

$$A_r = \frac{\exp \cdot g(\theta_D, T)}{g(\theta_D, T_0)} \quad (3-11)$$

となるため、不確定な要素 $(N_X - B)/N_X$ を打ち消すことができる。この式において θ_D を適当に決めて数値計算すると $T-A_r$ のグラフとして表され、実験値と比較して有効デバイ温度 θ_D が決定できる。

線幅の式 (3-8) によって一定温度の下では無反跳分率 f も一定であり、また (3-1) 式と併せることによって $\exp - n$ のグラフが得られ、その線の傾きより、無反跳分率 f を求めることができる。

面積 A の式 (3-10) について、ピーク強度をまず無反跳分率 f の関数をおいた (3-6) 式を使い表すと、

$$A = \sqrt{2} \cdot \left\{ \frac{(N_X - B)}{N_X} \right\} \exp \cdot \{I(n, T)\} \quad (3-12)$$

となる。ここで、試料密度 n を変数として一定温度下では変数が n, f の2つになるため、

$$A = h(f, n) \quad (3-13)$$

とすることができ、ここで、ある基準とすべき試料密度を n_0 とおき (3-13) を規格化すると

$$A_r = \frac{h(f, n)}{h(f, n_0)} \quad (3-14)$$

となり、不確定要素を消去できる。ここで、適当な f を定めて数値計算すると、

$n-A_r$ のグラフから最も適当な f を得ることができ、さらにデバイモデルを用いて f を θ_D に換算することができる。

-4 実験方法

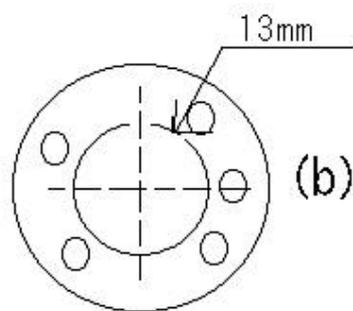
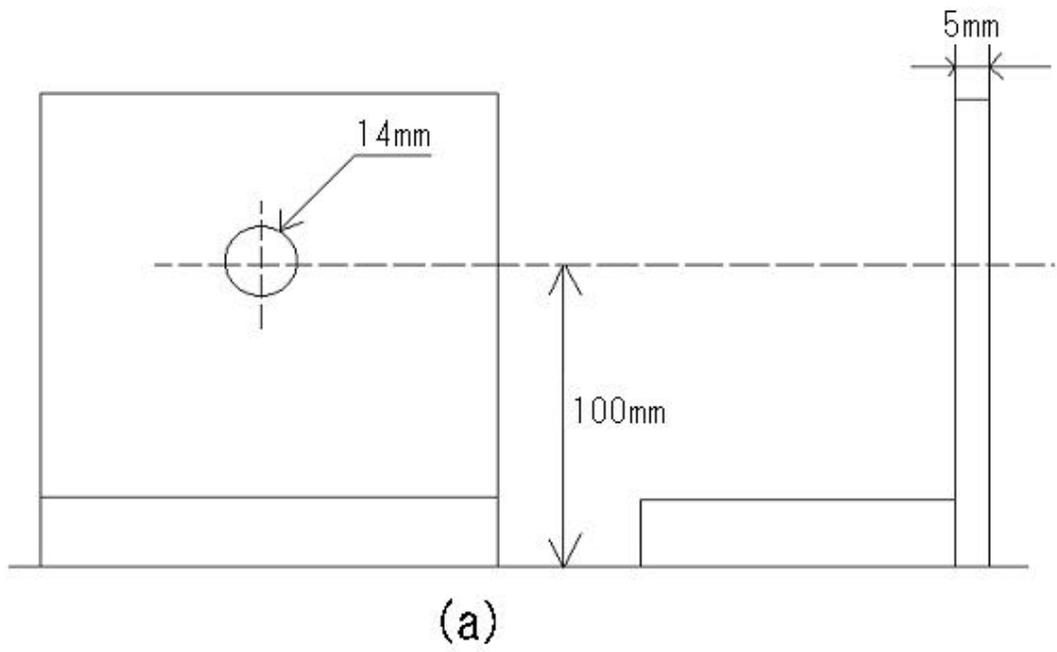
-4-1 試料の作製

本研究では二つの試料を自ら作製しその測定を行ったため、最初に超伝導物質である $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の作製方法を示す。

酸化物超伝導体である $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は、通常の固相法によって作製した。 Eu_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO の粉末試薬を $\text{Eu} : \text{Ba} : \text{Cu}$ のモル比が $1 : 2 : 3$ になるように乳鉢を用いて混合し、電気炉（シリコニットプログラム炉、シリコニットプログラム炉制御盤（坂本鉄工所製））を用いて石英管中で 24 時間、 920°C 、空气中で焼結し、その後室温まで自然冷却した後、十分に粉碎する。この過程を三回繰り返した後、石英管中で 500°C 、 O_2 気流中で 12 時間アニールし、室温まで徐冷し、粉碎した。こうして得られた粉末状の試料をエポキシ樹脂（一般に市販されている。CIBA-GEIGY 製、アラルダイト）と混合し、室温で 24 時間かけて硬化させた。試料は図 3-1（b）の様なりん銅製の板に直径およそ 13mm ほどの穴を開け、裏からアルミホイルをあてがい。このアルミホイル上に薄い円盤状になるように作製した。室温での測定を行うので室温用のスタンド（図 3-1（a））を使用する。

次に $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ の作製方法を示す。 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ は、 Eu_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO の粉末試薬を $\text{Eu} : \text{Ba} : \text{Cu}$ のモル比が $1 : 2 : 3$ になるように乳鉢を用いて混合し、石英管中で 24 時間、 920°C 、空气中で焼結し、その後室温まで自然冷却した後、十分に粉碎する。この過程を三回繰り返した後、石英管中で 500°C 、 O_2 気流中で 12 時間アニールし、その後、液体窒素に試料ポートと共に放り込み急冷し、粉碎した。こうして得られた粉末状の試料をエポキシ樹脂（一般に市販されている。CIBA-GEIGY 製、アラルダイト）と混合し、室温で 24 時間かけて硬化させた。

作製した試料を X 線回折を用いてその構造を調べた（図 3-2）。図 3-3、3-4 には $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ と $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ の構造の模式図を示す。



**図 3-1 (a)室温用のスタンド
(b)専用試料ホルダー**

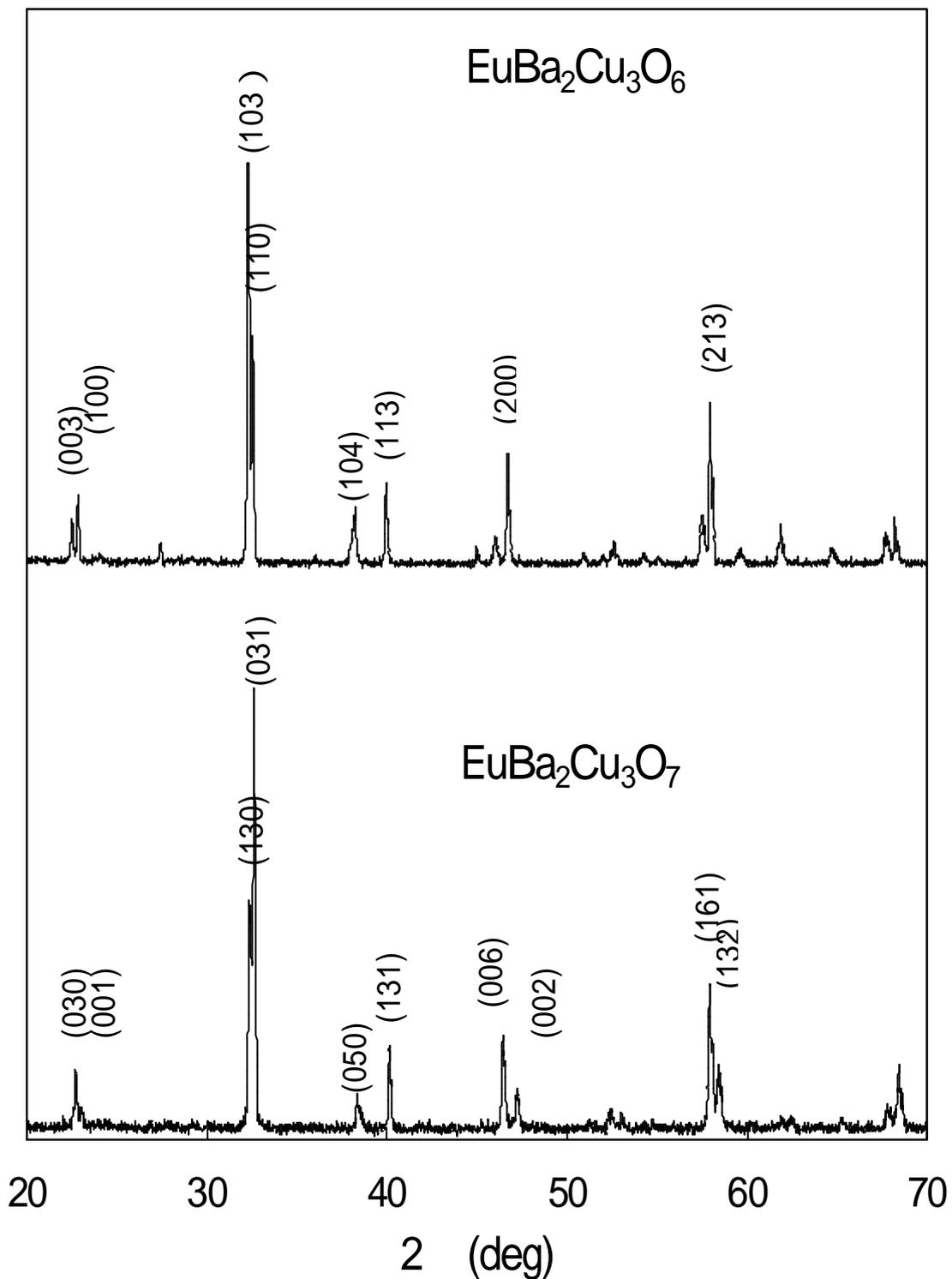
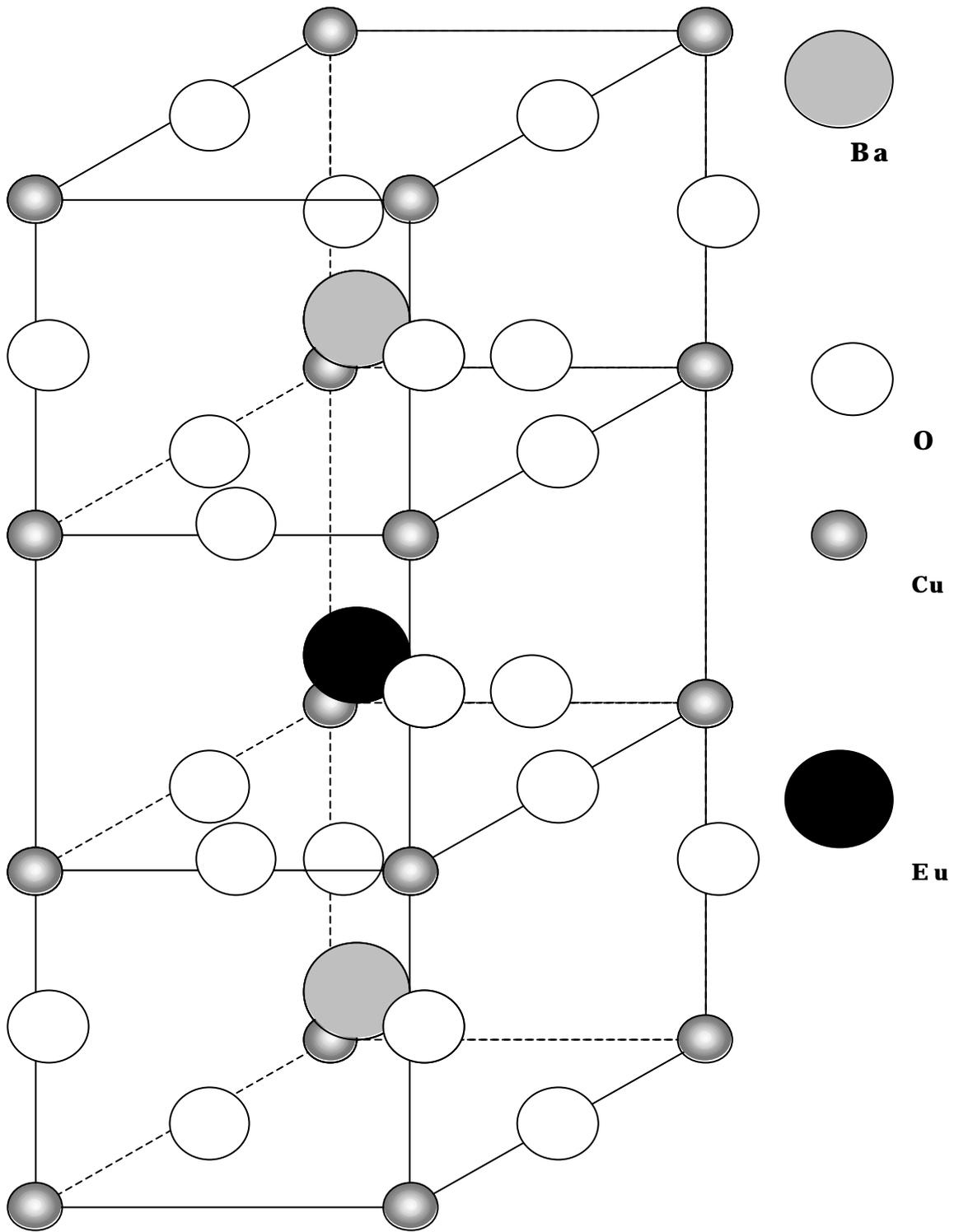


図 3-2 X線回折パターン



3-3 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

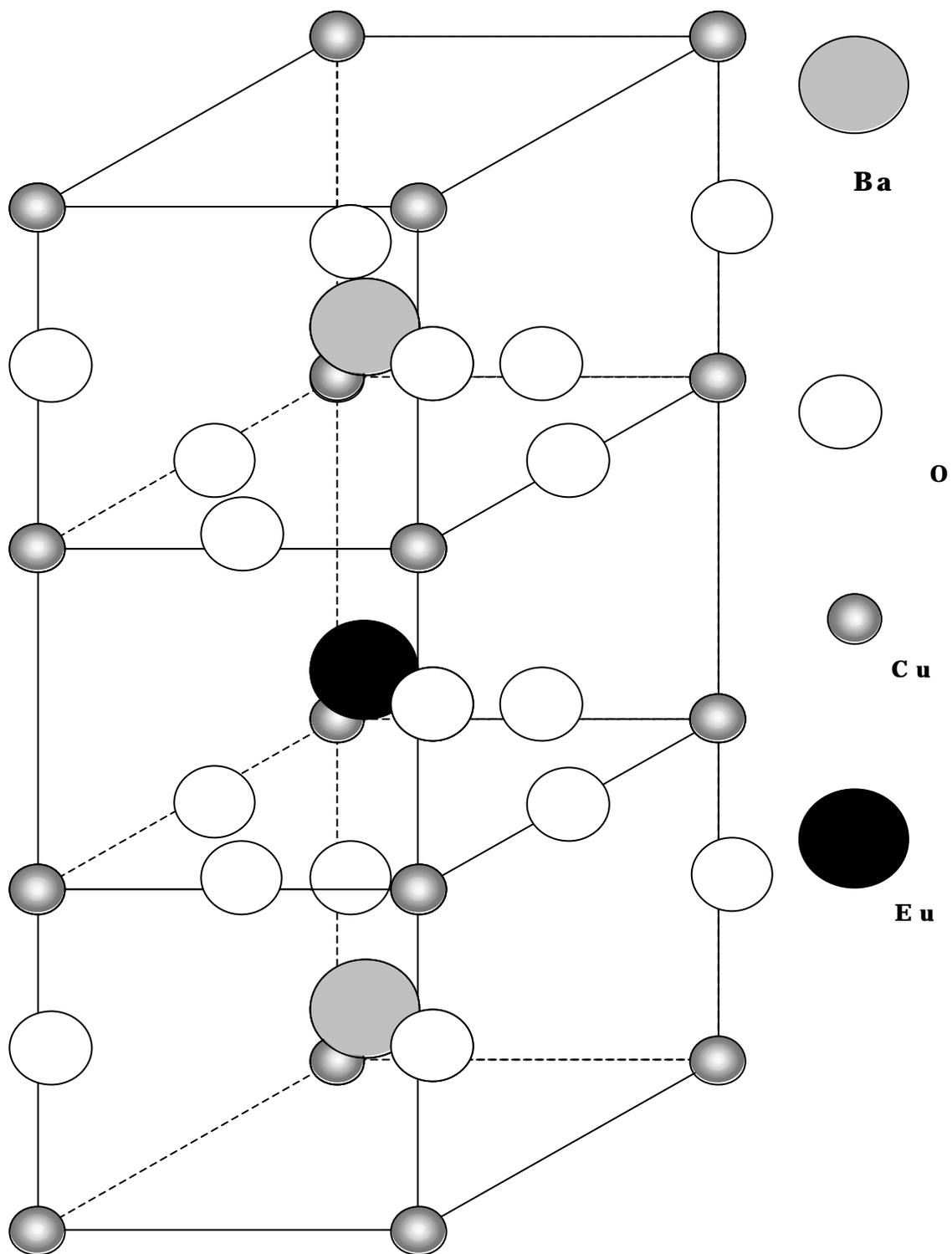


図 3-4 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$

-4-2 メスバウアー線源

^{151}Eu 及び ^{153}Eu のメスバウアー核種があるが、励起準位の低い (21.6eV) ^{151}Eu の方が多くの場合室温でも測定できるという利点があり、線幅も狭くて有効である。 ^{151}Sm と ^{151}Gd の両親核種があり、 $^{151}\text{Sm}_2\text{O}_3$ 及び $^{151}\text{Gd}_2\text{O}_3$ の形でどちらも線源として用いられるが、 ^{151}Sm の方が長寿命である。本研究で使用した線源は ^{151}Sm で崩壊する放射性同位元素である。崩壊とは、原子核が電子と反ニュートリノを放出した崩壊する現象であり、この時質量数は一定で、原子番号は1だけ増加する。したがって崩壊により、 ^{151}Sm ^{151}Eu となる。崩壊した原子核の98%は ^{151}Eu の基底準位に落ちるが、2%は第一励起準位に落ちる。第一励起準位の ^{151}Eu は半減期 9.7ns で基底準位に遷移し、21.5eV の線を放出する。この線を用いて、メスバウアースペクトルを測定する。その崩壊図式を図 3-5 に示す。

-4-3 スペクトルの測定

試料の測定は、室温で測定する時には専用のホルダー(図 2-1 (b))を用いてそれに試料を取り付けて測定を行った。

試料 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は、それぞれ $n=1, 3, 5, 7, 9$ の測定を行い、試料 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ は、 $n=1, 5, 7, 9$ の測定を行った。

第 章

結果及び考察

-1 結果

試料である $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ と $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ の n (核種濃度依存性) に対するメスバウアースペクトルを図 4-1、4-2 にそれぞれ示し、そのメスバウアースペクトルのパラメータを表 4-1、4-2 に示す。さらにメスバウアースペクトルパラメータと n (核種濃度依存性) の値を用いて位置、半値幅、線面積の核種濃度に対する図をそれぞれ図 4-3、4-4、4-5 に示す。ただし、図に示してあるは $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ であり、は $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ のパラメータである。本研究において失敗に終わった温度制御の実験結果を図 4-6 に示しておく。

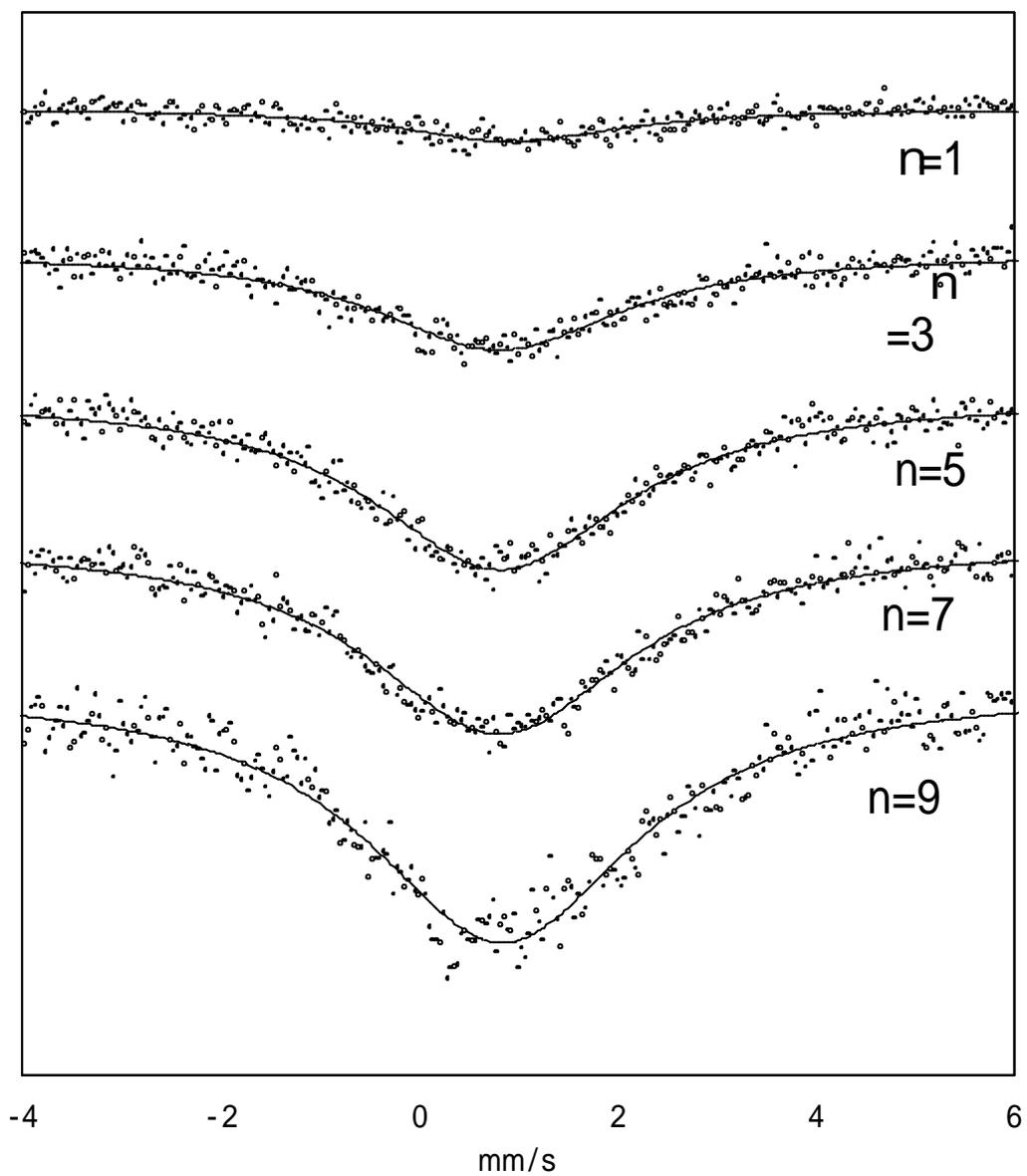


図 4-1 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のメスバウアースペクトル

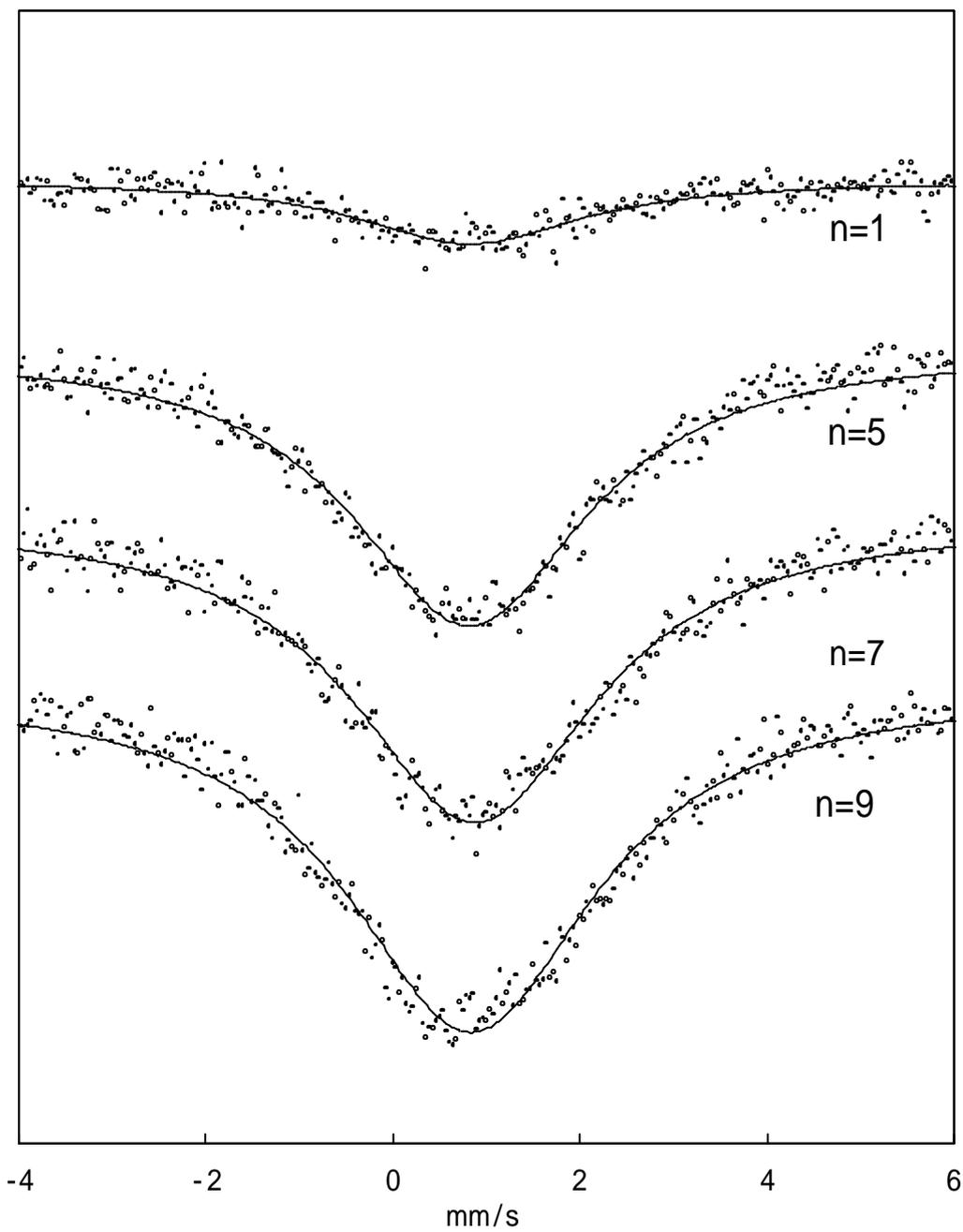


図 4-2 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ のメスバウアースペクトル

n	位置 (mm/s)	半値幅 (mm/s)	面積 (%mm/s)
1	1.001097578	2.705221932	2.84092754
3	0.877580097	3.020433615	9.412763959
5	0.886931296	3.155970484	17.47210064
7	0.879377992	3.248221797	20.04970888
9	0.905605042	3.337579288	27.47093493

表 4-1 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のメスバウアースペクトルのパラメータ

n	位置 (mm/s)	半値幅 (mm/s)	面積 (%mm/s)
1	0.820978663	2.93109045	5.134738328
5	0.812923954	3.089319466	23.60215704
7	0.872426373	3.191942694	26.77270678
9	0.833735833	3.249396516	30.8534587

表 4-2 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ のメスバウアースペクトルのパラメータ

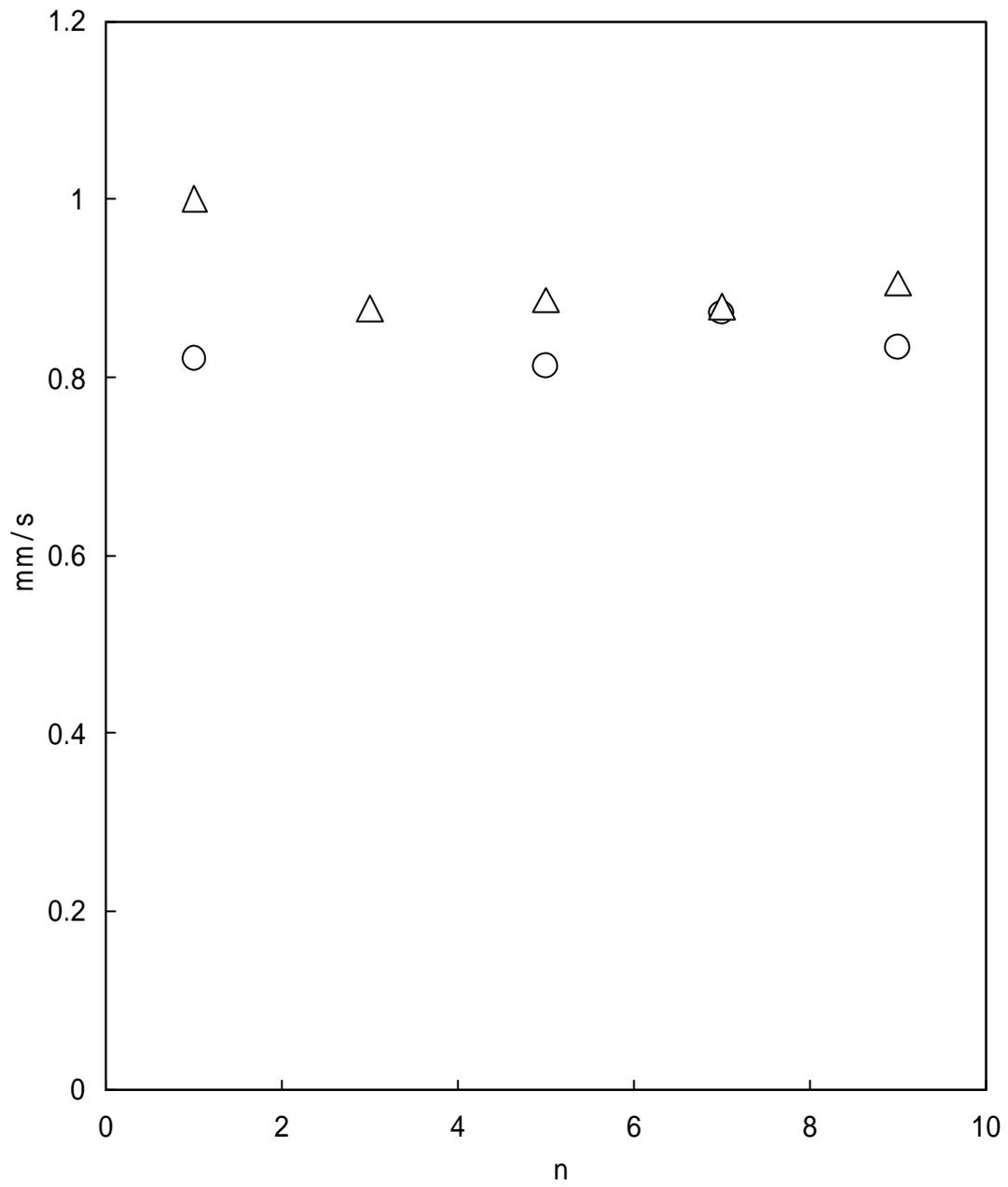


図 4-3 位置と核種濃度依存性

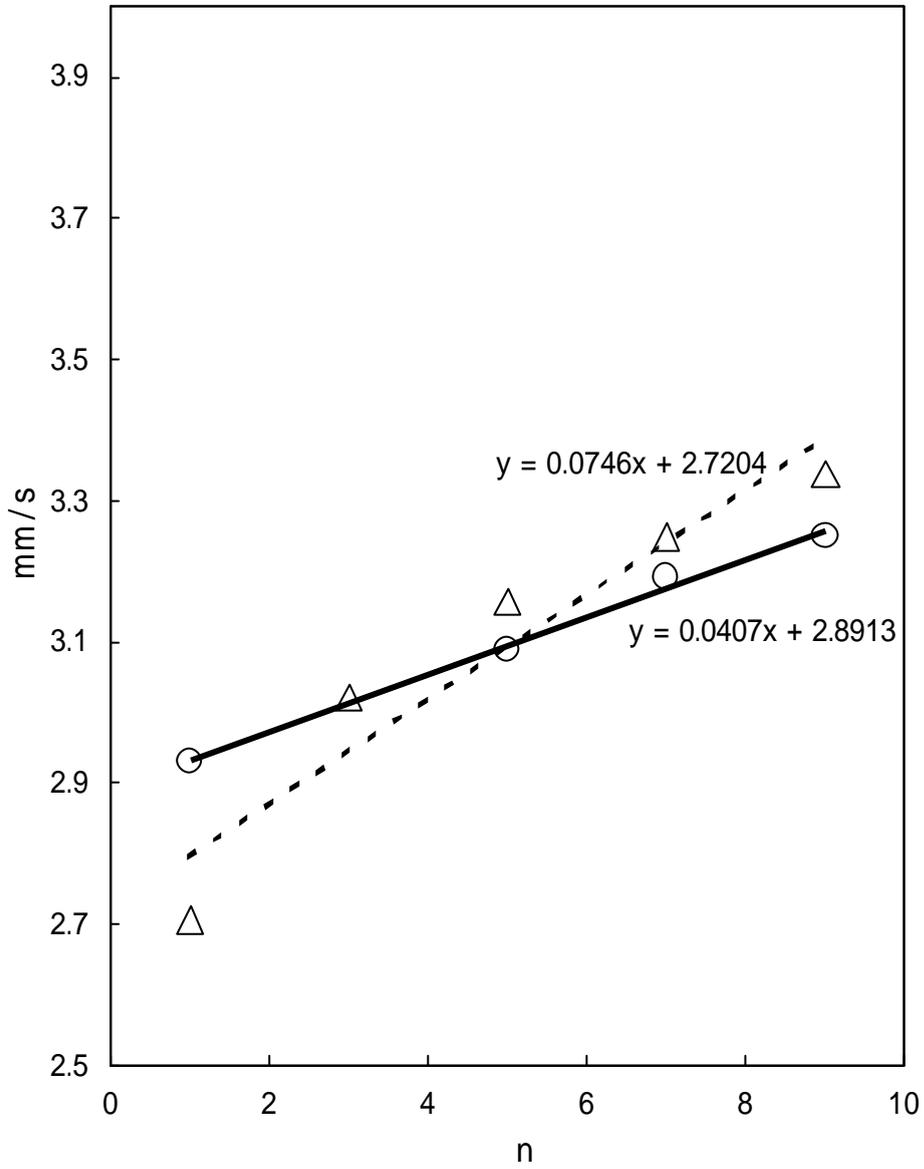


図 4-4 半値幅と核種濃度依存性

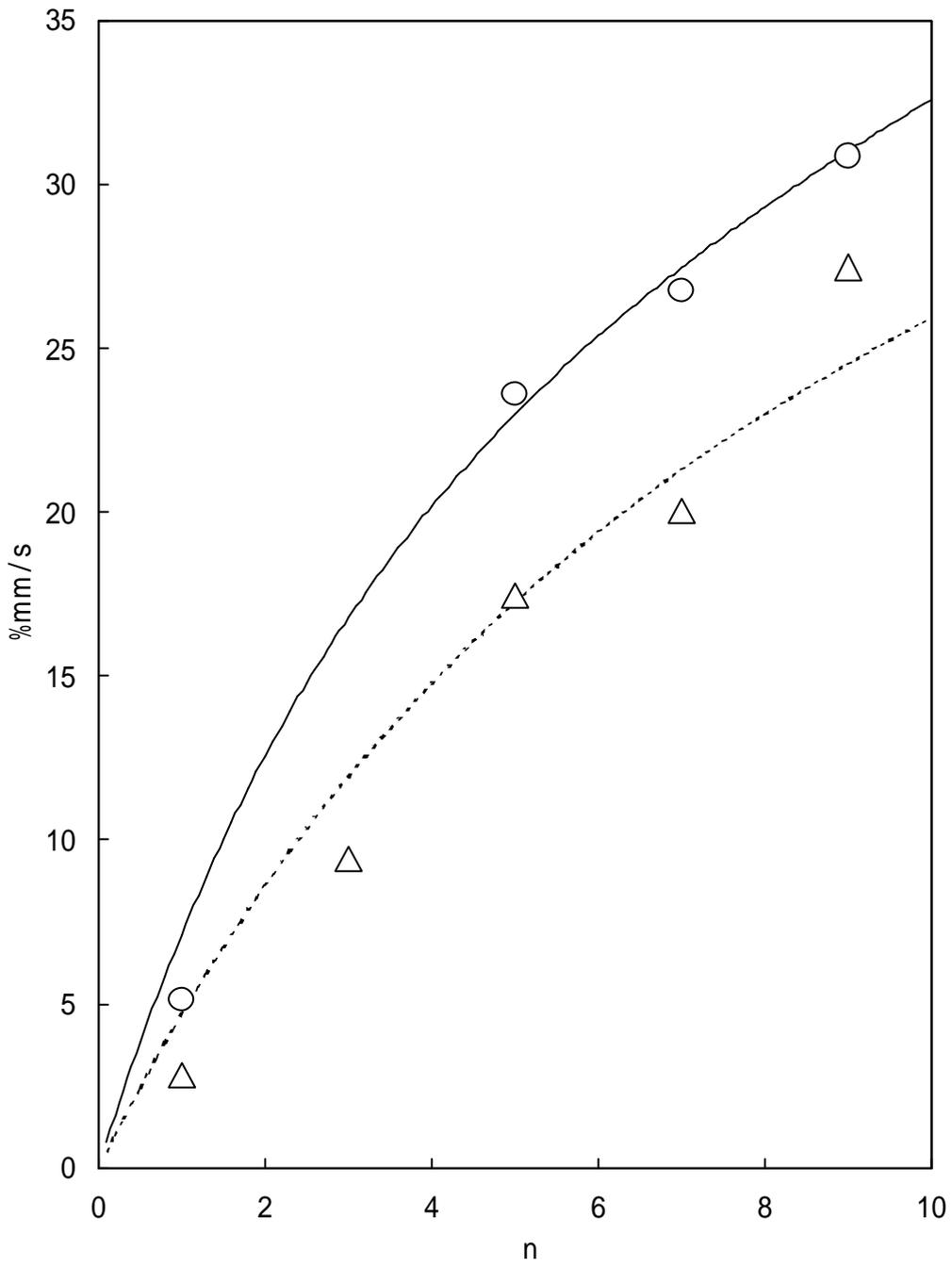


図 4-5 線面積と核種濃度依存性

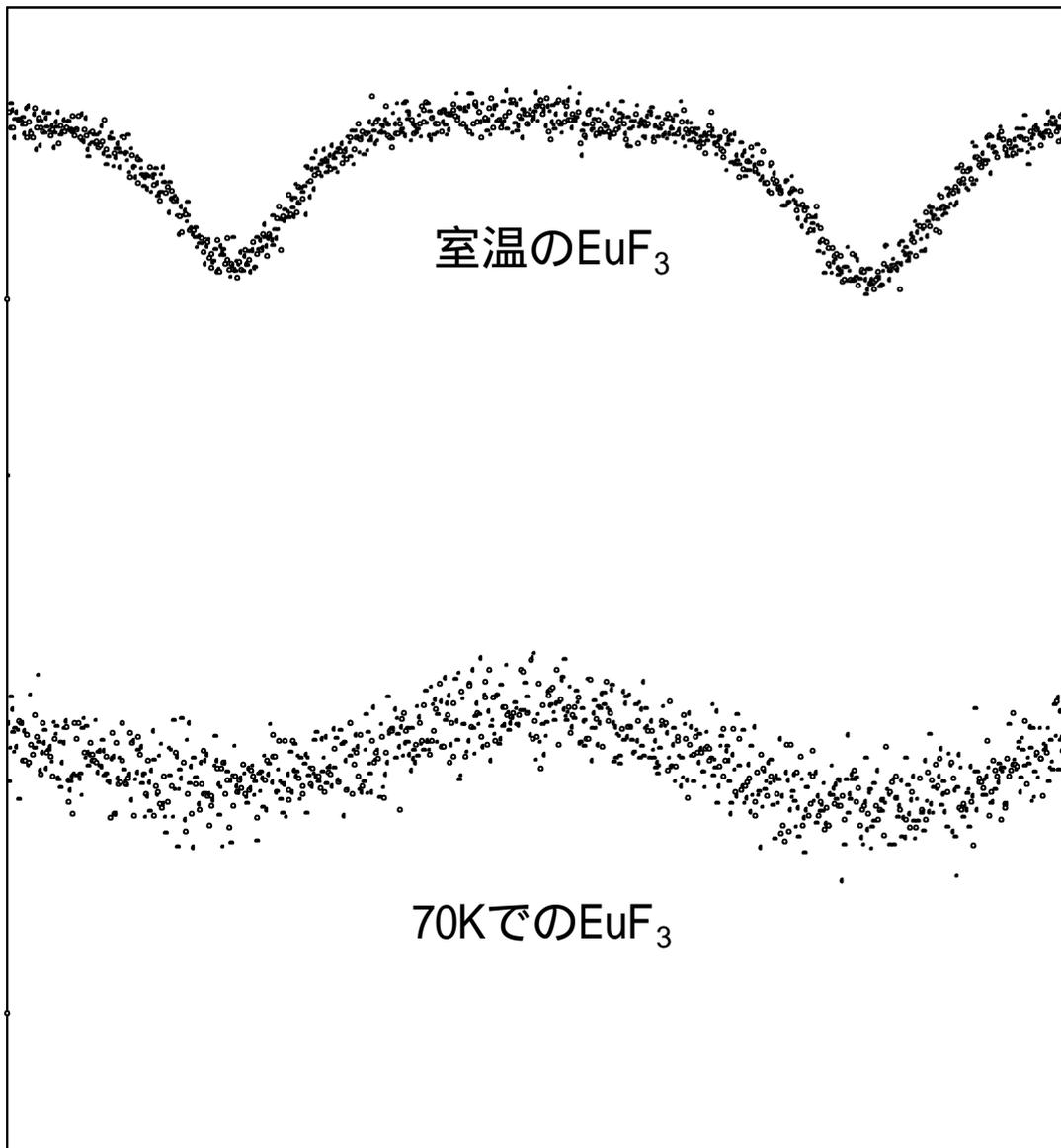


図 4-6 室温と 70K における EuF_3 のメスバウアー
スペクトル

上記の図や表から格子振動の評価を行うために、無反跳分率やデバイ温度の計算を行う。まず始めに線幅法によって無反跳分率を計算し、その値からデバイ温度の換算を行った。その計算方法は、上記の半値幅の値と式(3-8)と図4-3の位置と核種濃度依存性のグラフの傾きを用いて計算を行った。その結果、EuBa₂Cu₃O₇の無反跳分率 $f = 0.4136$ であり、EuBa₂Cu₃O₆の無反跳分率 $f = 0.2256$ であった。図4-7に無反跳分率とデバイ温度の関係のグラフを示す。この図4-7に上記で求めた無反跳分率を代入すると、デバイ温度が求められる。その結果、EuBa₂Cu₃O₇は $T_D = 197\text{K}$ 、EuBa₂Cu₃O₆は $T_D = 150\text{K}$ であった。

続いて線面積法により無反跳分率とデバイ温度の測定をする。この方法を行うにあたっては式(2-35)、(2-36)を用いて計算を行った。その結果、EuBa₂Cu₃O₇のデバイ温度 $T_D = 168\text{K}$ 無反跳分率 $f = 0.299913$ であり、EuBa₂Cu₃O₆のデバイ温度 $T_D = 216\text{K}$ 無反跳分率 $f = 0.480574$ という結果を得た。

結果を以下にまとめると

・線幅法

	無反跳分率 f	デバイ温度 T_D (K)
EuBa ₂ Cu ₃ O ₇	0.4136	197
EuBa ₂ Cu ₃ O ₆	0.2256	150

・線面積法

	無反跳分率 f	デバイ温度 T_D (K)
EuBa ₂ Cu ₃ O ₇	0.299913	168
EuBa ₂ Cu ₃ O ₆	0.480574	216

1. 線幅法による無反跳分率・デバイ温度の測定では、EuBa₂Cu₃O₇の方がEuBa₂Cu₃O₆と比べてEuとOの結合が弱い。
2. 線面積法による無反跳分率・デバイ温度の測定では、EuBa₂Cu₃O₇の方

が $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ と比べて Eu と O の結合が弱い。
という結果があらわされ、以下の考察が考え出される。

-2 考察

線幅法においては、Eu の四極分裂が起きている可能性があり、値としては信憑性が薄い。そして、格子定数も $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は $a=3.8856$ 、 $b=3.8185$ 、 $c=11.6804$ であるのに対して $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ は $a=b=3.8578$ 、 $c=11.8391$ となっている。このように、a 軸では $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の方が広がっており、c 軸に関していえば $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ の方が広い。そのため、a 軸に関していえば、格子定数の縮まりによって $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ に対して $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の方が Eu と O の結合が弱い事は自然と説明できる。一方 c 軸に関していえば、もし、 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ が $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ に対して Eu と O の結合が弱いと仮定すれば、c 軸の広がり、Ba が O の影響から開放されたため広がったと考え、Eu と O の結合には影響を及ぼさないと考える事によって説明が出来る。

Debye temperature-recoilless fraction

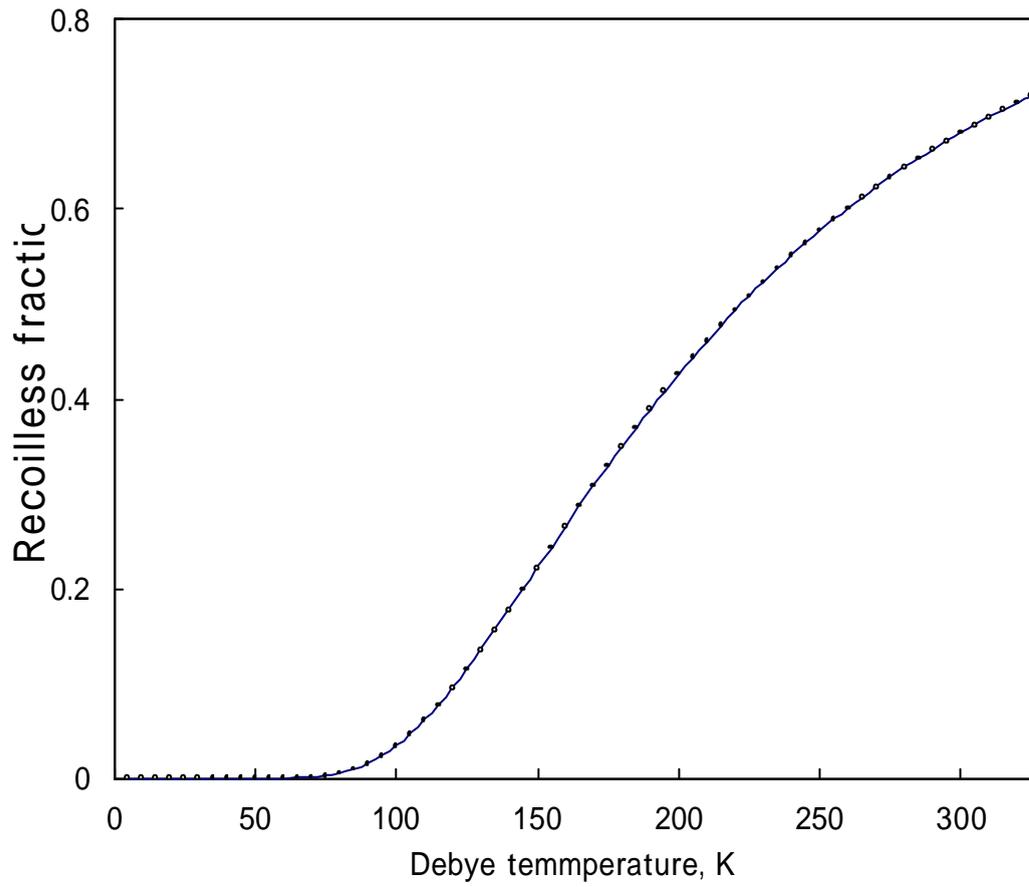


図 4-7 デバイ温度と無反跳分率

第 章 結論

$\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の方が $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ と比べてEuとOの結合が弱いと考えられる。

失敗に終わったが温度制御の実験では、室温においてはコンプレッサーを動かさないためサンプルホルダーが振動しないが、温度制御を行う実験ではコンプレッサーを動かすためサンプルホルダーが振動してしまい、メスバウアースペクトルの測定が正確に行う事が出来ない。

今後の課題としては、温度制御時のサンプルホルダーの固定方法を考えるべきである。

参考文献

1. メスバウアー分光学 基礎と応用 佐野博敏・片田元巳著学会出版センター
2. セミナー高温超伝導 福山秀俊・石川正靖・武居文彦著 丸善株式会社
3. 超伝導体の化学と物理 恒藤俊彦・小菅皓二・上田寛・坂東尚周・斉藤軍治・岡田隆夫著 三共出版
4. 村木達哉 “メスバウアー分光法による高温超伝導酸化物の格子振動と電子状態に関する研究” 学位論文
5. 小沢孝好 “メスバウアー効果による金属結晶粒界の研究” 博士論文 (1977)
6. 梅山伸二 “メスバウアー効果による Al 合金中の Sn 空孔の相互作用の研究” 学位論文

謝辞

本研究を行うに当たり、御指導・御鞭撻を頂きました谷脇雅文教授ならびに藤原弘助手に心から感謝いたします。特に谷脇雅文教授には、お忙しい中メスバウアー効果の知識、測定方法、装置の設置、計算機での実験結果の処理や他の実験器具の使用方法等のご指導を頂きました。その事をこの場を借りて深く御礼を申し上げます。また、実験の事やいろいろな話題等の情報を提供して頂いた同研究室の皆様や門馬研究室の皆様に深く感謝いたします。

私用により、研究発表の辞退によって御迷惑をおかけする皆様に対してこのような場で失礼であると思いますがお詫びを申し上げます。

最後にこの卒業研究・論文を手伝って下さった皆様に改めて感謝の気持ちを表します。