

~ 2006 年度後期 物理科学課題演習 B4 高温超伝導と巨大磁気抵抗 グループ 1 レポート ~

高温超伝導体 YBCO の合成と 酸素欠損による転移温度の変化の測定

京都大学 理学部
0500-16-1051 前田 陽祐

2007.3.22

概要

この実験では代表的な高温超伝導 YBCO を合成し、その超伝導性を確認するとともに、結晶構造から酸素原子が抜ける酸素欠損の割合をいろいろ変化させて、その超伝導転移温度がどのように変化するのかを調べた。

目次

第 1 章	本レポートについて	3
1.1	課題演習 B4 について	3
1.2	本レポートの流れ	3
第 2 章	理論背景	4
2.1	超伝導の歴史的背景	4
2.2	超伝導の基本的性質	5
2.3	YBCO の結晶構造	7
第 3 章	実験	9
3.1	実験器具, 測定器具等	9
3.2	実験の手順	11
3.2.1	YBCO の合成の基本的な流れ	11
3.2.2	実際の実験の経過	13
3.2.3	抵抗率の測定	15
3.2.4	磁化率の測定	17
3.2.5	アニールによる酸素欠損の違いによる転移温度の変化の測定	22
3.3	測定結果	23
3.3.1	YBCO 合成前の質量の測定結果	23
3.3.2	抵抗率の測定結果	24
3.3.3	磁化率の測定結果	27
第 4 章	実験結果の分析及び考察	32
4.1	酸素欠損 δ の計算	32
4.2	転移温度 T_c の決定	33
4.3	酸素欠損 δ と転移温度 T_c の関係	36
第 5 章	謝辞	40

第1章 本レポートについて

1.1 課題演習 B4 について

このレポートは 2006 年度後期の「物理科学課題演習 B4 高温超伝導と巨大磁気抵抗」に於いて行ったグループ 1 の実験についてのレポートである。本課題演習には 6 人が属し、内 3 人ずつ 2 つのグループに別れ、それぞれのテーマについて実験を行った。先ず両グループとも代表的な高温超伝導体である YBCO を合成を行う。その後、合成した YBCO を高い酸素分圧 (通常約 0.2atm に対して 1atm) の中、高温に長時間曝す (アニール) ことで、その温度に応じて YBCO の結晶構造に於いて酸素原子が幾らか欠損するので、このことを用いている様々な温度でアニールを行って酸素原子の欠損の割合を変えることによってその超伝導転移温度がどのように変化するかを調べるのがグループ 1 の実験のテーマである。本レポートによりこの実験の経過を報告し、実験結果から考えられることをまとめる。

1.2 本レポートの流れ

本レポートでは先ずこの次の第 2 章で超伝導に関して、その発見から基本的な性質を説明し、更に今回実験で用いる YBCO の結晶構造について述べる。YBCO の超伝導性にはその結晶構造が大きく関わっており、このことについて述べることで実験への動機付けとしたい。その次の第 3 章では実験についての報告を行い、実験の手順や結果をまとめる。先ず使用した器具等について、その種類や測定原理についてまとめ、続いて実験の過程を説明し、そして結果をまとめる。最後に第 4 章で結果を分析し、考察を述べる。

第2章 理論背景

2.1 超伝導の歴史的背景

超伝導は始め 1908 年にヘリウム (He) の液化に成功したカマリン・オネス (Kamerlingh Onnes, 蘭) により 1911 年, 温度を下げて行くと比較的純度の良い水銀 (Hg) の電気抵抗が臨界温度 $T_c = 4.2\text{K}$ に於いて急激に低下し, 測定出来ない程小さくなってしまふことから発見された. 当時, 20 世紀の初等頃, 極低温に於ける電気抵抗の変化として, ドルーデ (Drude) は電気抵抗は金属中の自由電子が結晶中の障害物とぶつかるため生じる, という自由電子モデルを作り, その自由電子の速度は古典的なエネルギー等分配則に基づくため抵抗は絶対温度の $1/2$ 乗に比例するので温度の減少とともに抵抗は小さくなると考えていた. 一方, ケルビン (Kelvin) はその自由電子が電子の熱運動により金属原子から引き離されて生じるものと考えていたので, ある程度温度が下がると自由電子は金属原子に引き付けられて動けなくなり, 抵抗はドルーデのモデルのように 0 まで下がるのではなく, 途中から上昇し始めると考えていた. これらに対し, オネスは (通常は温度を下げただけでは超伝導にならない) 白金 (Pt) や金 (Au) について極低温に於ける抵抗を実際に測定し, 抵抗がある温度までは減少し, そこから有限の一定値 (残留抵抗) になるという結果を得た. 図 2.1 にこれらのグラフを示す. この残留抵抗の値は, 金属の純度に依り, 純度の高いもの程小さい. こうした白金や金と同様に, 水銀に対しても極低温で抵抗を測定したところ, 超伝導状態を発見したのである. これは臨界温度を境にそれ以上の温度の時と全く異なった状態になるという相転移の一種であり, 彼はこの電気抵抗が極端に小さくなった状態を「超伝導」と名付けた.

抵抗の測定だけでは, 測定装置自体の抵抗があるため, 実際に 0 になったとは断定することは出来ない. そこでオネスは $T_c = 7.2\text{K}$ で超伝導に転移する鉛 (Pb) について, 試料を線にして真鍮管に巻いて両端を繋ぎ合わせたコイルを作り, コイルに平行に磁場を加えた状態で低温にし, 磁場を切ったときに流れる誘導電流の減衰を測定した. すると, 常温では試料は有限の抵抗を持つため, 生じた電流はすぐに減衰してしまうが, 超伝導状態は測定装置の精度の範囲内で全く減衰しないことを確認した. その後, 数々の実験によっても, 超伝導状態での電気抵抗は厳密に 0 であることが確認されている.

一方, 磁化に関する性質として, 1933 年, マイスナー (Meissner) とオクセンフェルト (Ochsenfeld) の錫 (Sn) と鉛 (Pb) についての磁氣的性質を見る実験で, 超伝導状態では中に磁束は入り込めないというマイスナー効果を発見した. 又, 磁化に関する性質に絡んで, 1937 年, シュブニコフ (Shubnikov) らにより, Pb-Tl 合金系と Pb-In 合金系での超伝導体から, 強い磁場中では一部磁束が超伝導体内に入り込むという, これまでと異なる性質の超伝導体を見つけた. これが第二種超伝導体である.

又, 超伝導転移温度に関しては, 図 2.2 に示すように, 最初の水銀の超伝導の発見以来, 次々と温度の高いものが見つかって行き, 1973 年, Nb_3Ge で $T_c = 23\text{K}$ を記録したが, その後は暫くこれを越えるものは見つからなかった. 1986 年, ベドノルツ (Bednorz) とミュラー (Muller) が, ランタン (La) とバリウム (Ba)

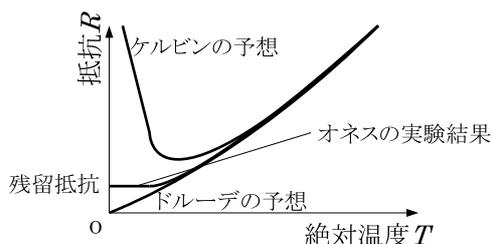


図 2.1: 極低温に於ける金属の電気抵抗の振る舞いの予想と実験結果.

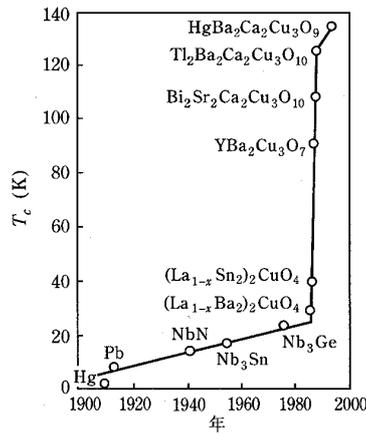


図 2.2: 超伝導転移温度 T_c の最高温度の年代推移．([2] の 39 ページより引用)

の銅酸化物のセラミックスについて電気抵抗が 30K 付近から急激に小さくなることが発見し、やがてその本質が結晶中の酸素欠損に由来することを確認された。これにより高温超伝導体の研究が進み、1987 年、チュー (Chu) らは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) で超伝導転移温度が 90K を超えることを確認し、これが初めて液体窒素の沸点 77K を越える転移温度となった。現在では T_c が 100K を越えるものも見つっている。本実験ではこの歴史的発見ともいえる YBCO について、超伝導に重要な役割を演じている酸素欠損について調べることで、高温超伝導に関する理解を深める。

超伝導のメカニズムに関しては、ロンドン兄弟 (London) やピパード (Pippard)、ギンツブルグ・ランダウ (GL) 等により理論的な考察が進められ、1960 年頃、バーデン (Bardeen)、クーパー (Cooper)、シュリーファー (Schrieffer) により、超伝導の基本的な理論として BCS 理論が築かれた。しかし、YBCO のような高温超伝導体に関しては BCS 理論では説明がつかず、現在もその機構に関する研究が進められている。

2.2 超伝導の基本的性質

2.1 節で述べたように、超伝導の基本的な性質として、電気抵抗が厳密に 0 になること、そしてもう一つの重要な性質としてマイスナー効果が挙げられる。マイスナー効果は完全反磁性とも言われ、超伝導体内の磁束を完全に排除する現象である。(図 2.3) 即ち、磁化率を χ とすれば $\chi = -1$ となる。(M を超伝導体の磁化、 H を外場としたとき、 $M = \chi H$) 例えば、超伝導体に磁石を近づけたとき、磁石から出る磁束が超伝導内に入り込むことが出来ず、その反発力により磁石が浮くという現象が見られる。これは試料が超伝導体になったことを確かめる実験として、簡単であるためよく行われるものであるが、実際はこの現象はマイスナー効果のためだけではなく、後に述べるピン止め効果と呼ばれるものも関わってくる。但し、こうした完全反磁性は外場が比較的弱い場合に限られる。外場の強さがある値 (臨界磁場) H_c を越えると試料の内部に磁束が入り込み、超伝導が壊れてしまう。更に、超伝導体に電流を流した場合、その電流の作る磁場の強さが臨界磁場の大きさを越えると超伝導はやはり壊れてしまうが、このときの電流の強さは臨界電流と呼ばれる。

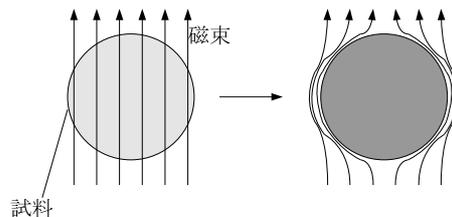


図 2.3: マイスナー効果．左が常伝導，右が超伝導の状態である．

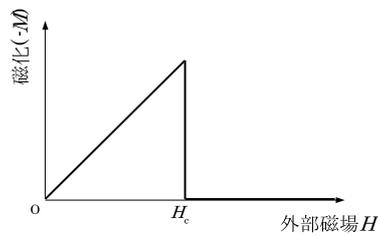


図 2.4: 第一種超伝導体の外部磁場に対する磁化の応答 .

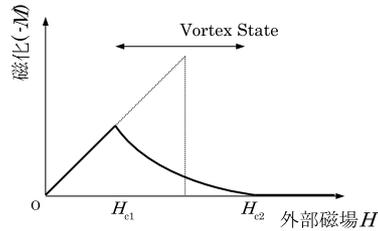


図 2.5: 第二種超伝導体の外部磁場に対する磁化の応答 . H_{c1} を下部臨界磁場 , H_{c2} を上部臨界磁場と呼ぶ .

第一種超伝導体と第二種超伝導体 今述べたように、超伝導体は臨界磁場より強い磁場中に置かれると超伝導が崩れて常伝導体になり、中に磁束が侵入する。即ち、外部磁場に対する磁化の応答をグラフにすると図のようになる。ところが、2.1 節でも述べたように、超伝導によっては、ある強さまでの磁場に関しては完全反磁性を示し、それ以上の強さになると、一気に超伝導が崩れるのではなく、図 2.5 のように一部磁場の侵入を許し、部分的に超伝導が壊れる物質があり、図 2.4 のような磁性を示す超伝導体を第一種超伝導体と呼ぶのに対し、第二種超伝導体と呼ぶ。このように磁束が一部入り込んだ状態は渦糸状態 (vortex state) と呼ばれる。この状態であっても、超伝導である部分は残っているので、超伝導電子がその部分を通ることで電気抵抗が 0 であるという性質は保たれる。又、一般に単体の物質が第一種超伝導体であるのに比べ、合金系の物質は第二種超伝導体であり、本実験で用いる YBCO のような高温超伝導体も第二種超伝導体に属する。

ピン止め効果 第二種超伝導体に於いて、渦糸状態で超伝導体に磁束が侵入するが、この磁束は量子化磁束として侵入し、 $h/2e$ の整数倍の大きさしかとることが出来ない。その周りは超伝導が壊れて常伝導状態になっており、更にその周りを超伝導電流が流れているという構造をとる。この状態で電流を流すと、入り込んだ磁束と電流との相互作用で磁束にローレンツ力が働き、これによって磁束が動く。すると磁束の変化により誘導起電力が生じ、電流を流した時抵抗が生じることになる。これでは超伝導としての役目を果たさなくなるが、磁束のピン止めによって解消される。格子欠陥や不純物を意図的に混入させる等により、超伝導体の中に一部常伝導を示すような部分が存在すれば、磁束がこの部分を通ってももともと常伝導なので、試料全体としては超伝導部分を壊さなくて済み、エネルギー的に損をしなくてすむわけであるが、磁束がその常伝導の部分から超伝導の部分に移動しようとする時、超伝導の部分の一部怖さなければならず、エネルギー的に損をすることになり、磁束は動きにくくなる。一方、このような不均質な部分が無く、全体が超伝導であれば、磁束が移動してもエネルギー的な損は無い。従って、超伝導体に常伝導を示すような部分を混入させることで、磁束が動くことを防ぐことが出来る。これがピン止め効果である。この効果により高い臨界電流を維持でき、又外からの磁束は表面のピン止め点に捕捉されて中に侵入できないため、マイスナー効果だけでは得られない程の大きな反発力を得ることが出来、例えば磁石を近づけ時に超伝導体の上で浮くことが確認出来るし、超伝導の応用に於いて重要な性質である。

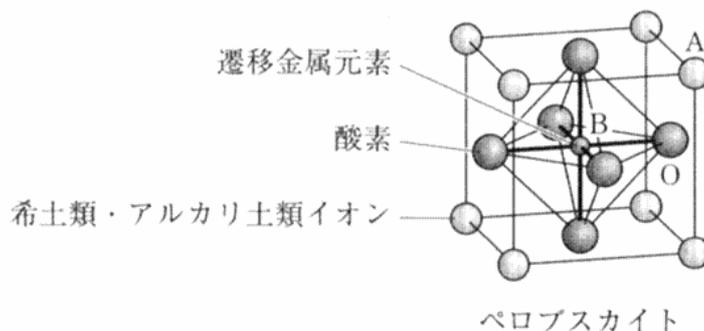


図 2.6: ペロブスカイト構造 . ([1] の 6 ページより引用 .)

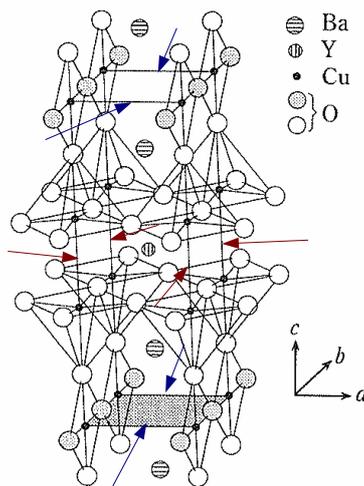


図 2.7: YBCO の構造 . ([2] の 197 ページより引用 .) 図 2.6 では B 原子を中心としているが、この図では A 原子を中心としたペロブスカイト構造を縦に 3 つ並べている . 赤、青矢印で記した部分の O 原子 (各一個分) が基本的に欠ける . 又、O 原子のうちで網のかかった方が酸素欠損 δ に関わるものである .

2.3 YBCO の結晶構造

YBCO のような酸化物高温超伝導体は全て図 2.6 に示すようなペロブスカイト構造が基本的な構造になっている . ペロブスカイト構造は、化学式 ABO_3 で表されるような化合物に対し、B 原子 (遷移金属元素) を中心とした立方体の頂点に A 原子 (希土類、アルカリ土類金属元素) が位置し、その立方体の各面の中心に O 原子が来るとい構造である . YBCO ではこのペロブスカイト構造が 3 つ重なったものが基本的な単位構造をなしており、A 原子には Y と Ba が、B 原子には Cu が相当し、A 原子は Ba, Y, Ba の順で並んでいる . 図 2.7 にその構造を示す . ここで、そのままペロブスカイトが 3 つ並んだ構造であれば、この中には O 原子が 9 つ含まれることになるが、9 つのうち図 2.7 で Y 原子を通り、 ab 平面に平行な面にある O 原子 1 個分と、Ba 原子を中心とした 2 つの立方体に挟まれた面の、 a 軸に平行な辺上にある O 原子が 1 個分で計 2 個の O 原子が抜けることで、 $YBa_2Cu_3O_7$ の組成をとる . こうした構造をとることにより、Y 原子と Ba 原子をそれぞれ中心とする立方体の境界面で CuO_2 面が形成されるが、この構造は YBCO に限らず、他の高温超伝導にも共通して見られる構造であり、この面が超伝導に重要な役割を果たしていることがわかっている . 又、Cu 原子の周りに O 原子がピラミッド型に配位した構造と長方形型に配位した構造が c 軸に沿って繰り返され、特に長形状の構造が b 軸に沿って続く酸素原子鎖を形成し、この鎖上で酸素欠損が生じ、銅原子の形式価数を変化することで超伝導転移温度が変化する等、性質が変わってくる . 酸素欠損の度合いはアニールによって変えることが出来る . 従って、YBCO の酸素欠損のいろいろな値に対してその性質がどのように変わるのかを調べるのがこの実験の目的である .

酸素欠損と銅原子の形式価数 酸素欠損 δ の値はおよそ $0 \sim 1$ の範囲で変化し、[4] によれば、通常の酸素分圧下で合成した YBCO の酸素欠損の値は $\delta \approx 0.14$ である。(図 4.1) YBCO に於いて、Y 原子は +3 価、Ba 原子は +2 価、O 原子は -2 価である。これより、酸素欠損が無い場合 ($\delta = 0$) の Cu 原子の形式価数 x は、

$$3 + 2 \times 2 + 3x = 14$$

$$x = \frac{7}{3} = 2.333 \dots$$

となる。即ち、大雑把に言って +2 価の Cu 原子と +3 価の Cu 原子が混在することになる。+2 価の Cu 原子の電子配置は $3d^9$ であり、一方 +3 価の Cu 原子は $3d^{10}$ の電子配置をとり、d 軌道が丁度満たされているので安定な電子配置になっている。従って +2 価の Cu 原子が存在することで、正孔 (ホール) が存在することになる。この正孔が超伝導を始め、電気伝導を担うのであるが、この正孔はあたかも正の電荷を持つ粒子のように振舞うので、正孔同士に強いクーロン反発力が働くため、正孔の数が増えてくると互いに反発しあうことを避け、正孔は Cu 原子に局在しやすくなる。例えば酸素欠損 δ の値が $\delta = 0.5$ であれば Cu 原子の形式価数は先と同様に計算して $x = 2$ となり、単純に見れば全ての Cu 原子に 1 個ずつ正孔が存在し、互いにクーロン反発力によって Cu 原子に局在して、電気伝導を担う正孔が無くなり、モット絶縁体となって電気伝導性がなくなってしまう。このことより、正孔の数が増えると電気伝導に関わる正孔の数が少なくなるので、超伝導により転移しにくくなり、転移温度が下がることが予想される。このことを本実験に於いて確かめようというのであるが、この正孔の数、つまり Cu 原子の形式価数は酸素欠損 δ の値に依る。先にも述べたようにこの値は試料をいろいろな温度でアニールすることによって変えることができる。従ってアニールによって酸素欠損 δ の値を変化させ、その時の超伝導転移温度がどのように変化するかを見ればよいというわけである。

第3章 実験

3.1 実験器具，測定器具等

先ず，今回の実験で使用した主な器具や測定装置について，その概要や測定原理，型名等について述べる．

電子天秤

試料の質量を測定するのに用いる．秤の上と周りが囲まれていて，横から扉を開けて試料を入れ，扉を閉じて測定するようになっており，風等の影響を無くすることができる． $10^{-4}g$ の位まで測定することが出来るが，測定中に水分を吸収するためか，最後の桁は一定しないことがある．今回用いたものは分析用天秤 AG285 (下の写真) であるが，炉の故障により別の実験室で実験していた間 (後述) は別の電子天秤を用いていた．



マッフル炉

試料の水抜きや試料を焼くのに用いる．タイマー機能がついており，保持する温度と時間を段階ごとに設定出来る．使用したものはいすゞ製 電気炉 EPTR-13R (下の写真) であるが，途中で故障したため，以降は別のものを用いている．



液体窒素

寒剤として，試料の冷却に用いる．下の左側の写真のようなデュワー瓶に入れて保管・持ち運びし，使用する時は下の写真右側のような小型のデュワー瓶 (品名:サーモカット D-500) にその都度移して用いる．沸点は 77K である．



端子が24個ある。電源や測定装置に繋ぐ。
番号は右上から1, 2, …となっており、
本実験では上半分の12番までを用いる。

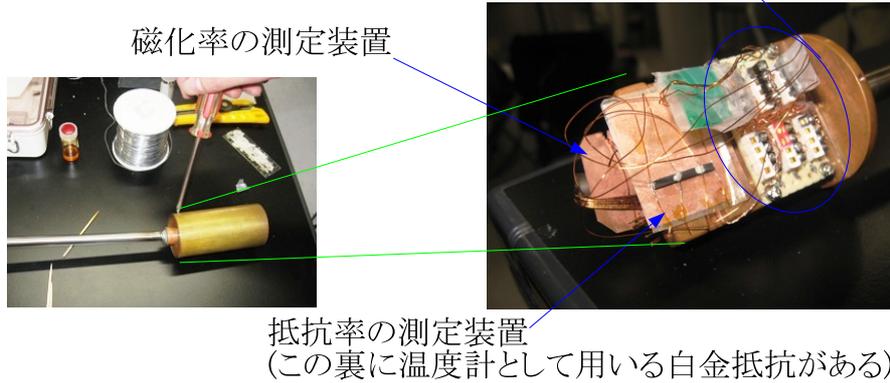


図 3.1: プローブの下部の様子。測定する時は左の写真のようにカバーを被せておく。

ダイヤモンドカッター

合成した YBCO について、抵抗や磁化測定のため、コイン状の試料を直方体に切断するのに用いる。今回使用したものは 米国ビュラー社製 精密低速切断機 アイソメット (ISOMET) である。下にその写真を示す。



プローブ

抵抗や磁化を測定する試料とロックインアンプ等の測定装置を繋ぐ、長さ約 1m 程の棒状の装置である。24 の端子があり、上部にロックインアンプや電源、電圧計等を接続し、下部には図 3.1 のように抵抗測定用の試料、温度計、コイルを取り付ける。温度の測定には白金抵抗を利用し、白金に電流を流して抵抗を測定することでその抵抗の温度依存性から温度を知るという仕組みになっている。本実験では抵抗については四端子法により測定するので、抵抗測定に 4 つ (1 番から 4 番)、温度計に 4 つ (5 番から 8 番)、又磁化測定用のコイルについても、2 種類のコイルを用いるので 4 つ (9 番から 12 番)、即ち計 12 個の端子を用いる。詳しい測定原理や測定方法は後の節で改めて述べることにする。

ロックインアンプ

交流電圧の測定に用いる。ロックインアンプで応答電圧を測定すると、複素数の形で実部、虚部の 2 つの値が得られる。これは交流電圧に対する応答として、その振幅の比と位相のずれという 2 つの成分があるからである。ロックインアンプでは応答の波に対してある時間にわたって (この時間を時定数 T と呼ぶ。) $\sin(\omega t + \delta)$, $\sin(\omega t + \Delta + \pi/2) = \cos(\omega t + \Delta)$ を掛けて積分して平均値をとることにより 2 つの成分を得る。但し、 $T \gg 2\pi/\omega$ である。ここで Δ というのは、浮遊容量等回路そのものから生じるの位相のずれであり、これは予め回路に繋いだ標準抵抗 (26.1Ω) に対する交流電圧に対する応答をみて、実部 ($\sin(\omega t + \Delta)$ を掛ける方) が最大になり、虚部 ($\cos(\omega t + \Delta)$ を掛ける方) が 0 になるように決める。(位相あわせ) 三角関数の一周期に亘っての積分について、 $\omega \neq \omega'$ であれば、

$$\int \sin \omega t \sin \omega' t dt = 0$$

$$\int \cos \omega t \cos \omega' t dt = 0$$

$$\int \sin \omega t \cos \omega' t dt = 0$$

であるから、測りたい周波数と違う周波数の波は除去され、ノイズに強い測定を行うことが可能である。

電气管状炉

YBCO のアニール用の炉である。マッフル炉と異なり、管が左右に貫く形になっていて、焼いている間は一方から酸素ガスを送り続け、もう一方をゴム管で水中に繋げ、ガスの流れの逆流を防ぐとともに、発生する泡の量から送り出す酸素の量を調節する。下に写真を示す。



液体ヘリウム

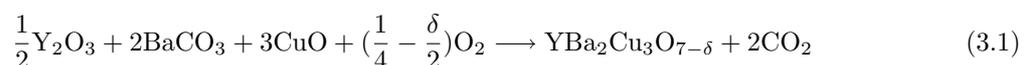
アニール温度を上げると、超伝導転移温度が下がり、液体窒素では超伝導転移するまで冷却することが出来ないため、沸点 4.2K の液体ヘリウムを用いる。液体ヘリウムは高価であるので、先ず液体窒素で下げられるだけ温度を下げ、その後液体窒素を注入する。超伝導に転移し、ある程度まで (20K 程度) 温度が下がったことを確認したら、注入をやめ、更に残った液体ヘリウムをポンプで回収する。下に液体ヘリウムを入れておく装置の写真を示す。これは測定装置に液体ヘリウムを注入しているところの写真である。尚、持ち運ぶ際は、液体窒素の場合でも同じであるが、窒息の虞があるため、エレベータ等の密閉された空間と一緒に入らない注意しなければならない。



3.2 実験の手順

3.2.1 YBCO の合成の基本的な流れ

原料の計量 原料として酸化イットリウム Y_2O_3 、炭酸バリウム $BaCO_2$ 、酸化銅 CuO を用いる。それぞれ粉末である。このとき、YBCO(化学式 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) が合成される化学反応式は、



より、表 3.1 原子量から計算すると、 $\delta = 0$ の $YBa_2Cu_3O_7$ を 20g 合成するのに必要な原料は、酸化イットリウム Y_2O_3 が 3.3894g、炭酸バリウム $BaCO_2$ が 11.849g、酸化銅 CuO が 7.1639g である。

水抜き 先ず、原料には幾らか水分が含まれているため、水抜きを最初に行う。各原料を上で計算した量より少し多めに取り、それぞれを坩堝に入れて、炉の中で 550 で 2 時間熱する。その後、原料を常温に暫く置いて冷まし、電子天秤で計算した量を正確に量り取る。

表 3.1: YBCO 合成に關与する各元素の原子量 . (理科年表 2002 年版より)

原子	原子量
C	12.0107
O	15.9994
Cu	63.546
Y	88.90585
Ba	137.327

原料の混合 次に量り取った原料を乳鉢に入れ、その乳鉢ごと窒素ガスで充填したビニール袋に入れて原料を混合する。ここでは各原料が先に求めた割合で均一に混ざることが重要である。従って、特に混ぜる始めの方で特定の原料だけが飛び散ってしまうことの無いよう、注意が必要である。(実際に一度まだ十分に混ざっていない段階で原料を飛散させてしまい、やり原料の水抜きからやり直した。) 混合の作業はおよそ1時間から2時間行う。また窒素ガスの充填は、次のように行う。まず乳鉢を入れたビニール袋から空気を抜いて、窒素ガスを注入するホースをなるべく奥まで差込み、手で口を塞いで窒素ガスを入れる。ある程度袋の中がガスで満たされたら一旦袋の中の気体を抜き、再び袋の口を塞いで窒素ガスで中が満たされるまで待つ。これを2, 3回繰り返すことで、なるべく袋の中の窒素ガスだけで満たされているようにする。混合の際は袋の口をテープで止めてかき混ぜる。あまりガスを入れすぎると混ぜにくいので、一杯になるまでには窒素ガスを入れない。

プレス成型 原料が均一に混ざったら、次はその試料をプレス成型する。円筒状の型に混合した試料を入れ、ジャッキで上から約 150kgf/cm^2 の圧力を約5分間加え、試料を形作る。こうしてコイン状の試料を作れるだけ作る。各試料の直径およそ1.9cmであり、厚さはおよそ1~2mm程度とする。下に成型用の型の写真を示す。作った試料は坩堝の中に重ねて入れていく。この坩堝を炉に入れて高温で長時間熱するのであるが、坩堝の一番下に入れた試料は、高温で坩堝と反応してしまうことがあるため、この試料は実験には使用しない。この試料をベットと呼び、他の試料(ペレットと呼ぶ)を区別しなければならない。



仮焼きと本焼き プレス成型した試料を今述べたようにマッフル炉の中で加熱するのであるが、1回焼いただけでは反応は完全には進まず、超伝導体の合成は完成しないので、まずは仮焼きとして焼くことになる。仮焼きでは900 で24時間以上加熱し、その後500 で保温して試料を取り出す。仮焼きした試料を取り出す時は、まず炉から坩堝を出し、蓋を開けて窒素ガスを噴きかけながら常温まで冷却する。これを窒素ガス中で粉碎して粉末状にし、再びプレス成型してもう一度焼く(本焼き)ことで、超伝導の合成が完成する。本焼きでは920 で24時間以上加熱し、同様に500 で保温して取り出す。この際、仮焼きのベットは粉碎せず、そのまま坩堝の一番下に入れたままにしておき、本焼きの際もベットとして再び利用する。本焼きを終え、炉に入れた試料を取り出すときは、まず坩堝を炉から取り出し、坩堝からピンセット等で試料を液体窒素に入れ急冷する。このまま取り出して空気に触れると、試料に霜が付いてしまうので、液体窒素ごと試料をビニール袋に入れて、過剰な液体窒素を取り除いた後手で口を縛り、試料が空気に直接触れないようにして袋の中でゆっくり常温に近づける。また、試料を炉で焼く際には、炉に入れる前後でのペレットの質

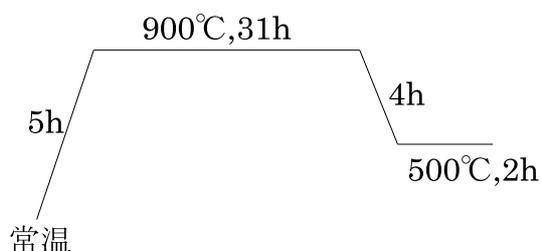


図 3.2: 仮焼きの温度設定の予定図

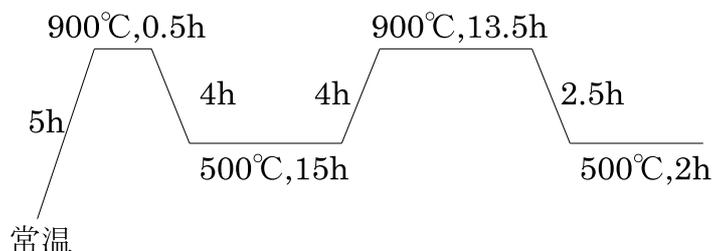


図 3.3: 実際の仮焼きの温度設定

量を測定しておく．これによって炉で焼いたことによる反応で，酸素原子の欠損 δ を計算する．アニールした試料を取り出す場合も同様の方法で取り出す．

超伝導であることの確認 前節で説明したように合成した YBCO の超伝導転移温度は 82K であり，液体窒素で冷却すれば容易に超伝導状態を作ることが可能である．超伝導になっているかどうかを確認する最も簡単な方法は，小さな磁石を超伝導体に近づけた時，マイスナー効果とピン止め効果により，磁石が試料の上で浮くことを見ることである．(あまり重い磁石では重力が勝り浮いているのがはっきり見えにくい．) シャーレの中に試料を置き，液体窒素をかけて，磁石を上から近づけたとき磁石が浮けば，超伝導に転移したということが出来る．

3.2.2 実際の実験の経過

YBCO の合成について，今回行った実験では幾らか失敗した点があり，前節で述べたようにスムーズに行かなかった点があるので，実際の実験の経過を，失敗した点も含めてまとめる．

炉の故障 初めての仮焼きの途中で，マッフル炉が故障したらしく，500 で取り出すはずが 32 になってしまっていた．取り出した試料は全体的に緑がかっており，YBCO が合成されたのではなく，別の銅酸化物が生成したと考えられ，更に割ってみると中まで緑色になっていたので，一からやり直すことにした．以降，YBCO の合成が完了し，超伝導転移を確認するまでは別の実験室 (理学部 5 号館) のものを借りて実験を行ったため，装置等，3.1 節で述べたものとは異なったものを使用している．

仮焼き-時間の設定ミス 改めて原料の水抜き，計量，混合を行い，図 3.2 のような温度設定で仮焼きを行う予定であったが，900 で 31 時間焼くところを 31 分と誤って設定してしまい，途中で設定し直した図 3.3 のような設定で焼いたことになる．取り出した試料は前回のように表面が若干緑がかったものが一部あったが，紙鑪で削ったところ中まではそうになっていなかったため，ペレットの表面を削って粉碎，混合，プレス成型を行い再び図 3.4 に示すような設定で試料を焼いた．

本焼き-温度の設定ミス 上で焼いた試料を取り出し (炉から出した試料は液体窒素で急冷)，液体窒素をかけて磁石を近づけた時浮くかどうか試してみたが浮かなかった．1 回目の仮焼きが不十分であったためと判

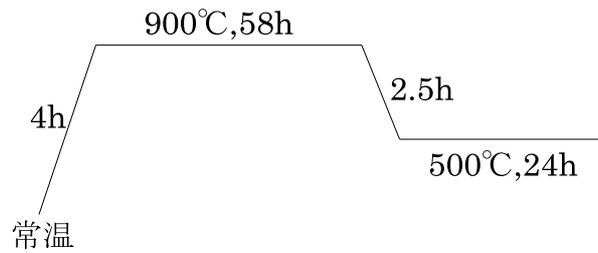


図 3.4: 本焼き 1 回目の温度設定

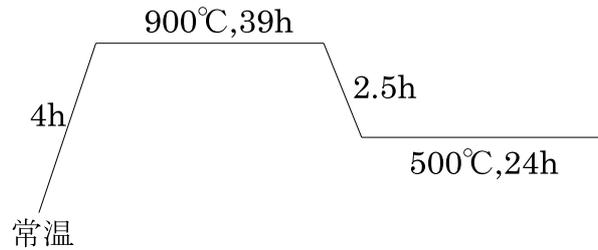


図 3.5: 本焼き 2 回目の温度設定

断し、これまでと同様に粉碎，混合，プレス成型を行ってもう一度焼いてみることにした．この時の温度設定は図 3.5 のようなものである．ところが今度は本焼きの温度設定を間違っており，本来 900 より少し高めの温度で焼かなければならないところを，仮焼きと同じ 900 で焼いていたため（図 3.4，3.5），液体窒素をかけて磁石を近づけても磁石が浮くことを確認出来なかった．従ってもう一度試料の粉碎，混合，プレス成型を行い，今度は温度，時間設定に気をつけつつ本焼きを行い（930 ），液体窒素をかけて磁石が浮くことを確認し，超伝導の合成に成功した．尚，最後の 3 回目の本焼きに関しては，炉の温度設定の記録をつけ忘れていたため，図 3.2～3.5 のような図を載せることが出来ない．磁石が浮いているところの写真を図 3.6 に示す．

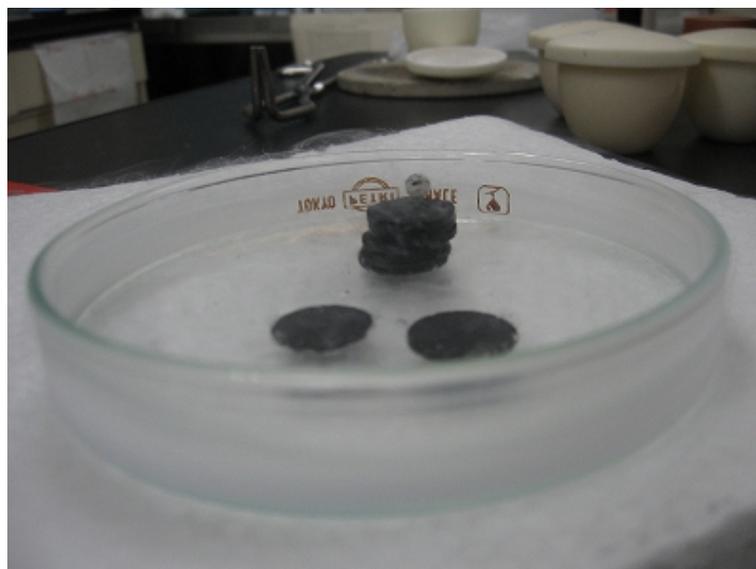


図 3.6: 合成した YBCO で磁石が浮いているところ

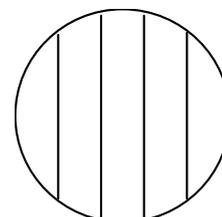
3.2.3 抵抗率の測定

合成した試料が超伝導になることを確認したら、次は試料の超伝導転移温度を測定する。ここでは超伝導の基本的な性質である電気抵抗が0になること、磁束が排除されることを用いて測定を行う。即ち、温度を下げて行き、試料の抵抗と磁化率を測定し、その変化を見ることによって転移温度を知るのである。

先ず、この節では抵抗の測定方法について述べ、次節で磁化率の測定方法と冷却の方法について述べる。

試料の切断 抵抗は試料の形状に依存するため、異なる試料との間で比較する場合は試料の形状に依らない、抵抗率に直さなければならない。一般に、試料の抵抗率を ρ 、電流の流れる断面積を S 、長さを l とした時、抵抗 R は、

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (3.2)$$



と表されるので、この式より、断面積と長さのわかっている試料の抵抗を測定し、その測定値から抵抗率を求めることが出来る。断面積と長さを求めるためには試料は直方体であることが望ましい。従って、先ず右上図のようにダイヤモンドカッターでコイン状の試料を切断し、真ん中の試料を紙鑢で削って、直方体になるようにする。その後各辺の長さを記録し、測定を行い、得られた抵抗の値と試料の各辺の長さの測定結果から抵抗率を計算する。尚、磁化率の測定に関しても試料の形状が直方体であるのが望ましいが、磁化率より抵抗率の測定のほうが精度を要するので、ダイヤモンドカッターで切断した試料の断片のうち、より直方体に加工しやすいものを抵抗率測定用に用いることにする。又、辺の長さの測定は0.05mmまで測定できるノギスを用いて行った。

四端子法 抵抗の測定は四端子法により行う。本実験に於いては、電源として常に一定の電流 I を供給する定電流源を用いるので、試料を回路に組み込んだ時、試料にかかる電圧を測定出来ればオームの法則により試料の抵抗を求めることが出来、これより3.2式から抵抗率がわかる。試料の電圧の測定は通常は図3.7のように行えばよいが、超伝導状態では抵抗の値は0、即ち非常に小さい電圧を測定することになる。試料と導線を接続する際には、これらの間に接触抵抗が生じてしまうが、図3.2のように測定してしまうと、測定される電圧 V について、

$$V + 2ri = (r_0 + 2r)i = (R + 2r')(I - i)$$

となるが、試料の抵抗 R が特別に大きくない場合は、電圧計の内部抵抗 r_0 が非常に大きいことより $r_0 \gg r$ 、 $I \gg i$ であるから、 $r_0 + 2r \approx r_0$ 、 $I - i \approx I$ と近似出来て、

$$V = r_0 i \approx (R + 2r')I$$

となり、 R の値が小さく、接触抵抗が無視出来ないような状況では正しく試料の抵抗を測定することが出来ない。特に今回のように、超伝導状態に於ける試料の抵抗を測定するとなれば、図3.2のような測定では接触抵抗を測定していることになってしまい、全く無意味である。そこで図3.8のような回路を用いて測定を行う。これは直方体状の試料に対し、両端と真ん中の2箇所に導線を取り付け、計4つの端子を作り、両端の2つは電流を流すためだけに使用し、実際の測定は残る2つの端子間で行うものである。このように測定することで、回路に試料を組み込んだ時の導線と試料との間の接触抵抗(図3.8)を排除して測定が行える。3番と4番の端子と試料を繋いだことによる接触抵抗は電圧計の方にしかかからないので、

$$V + 2ri = (r_0 + 2r)i = RI - i$$

より、先と同様に、 $r_0 + 2r \approx r_0$ 、 $I - i \approx I$ であるから、

$$V = r_0 i \approx RI$$

となり、 R が小さい場合でも正しく試料の抵抗を求めることが出来る。更に試料の断面積とこの端子間の距離を測定しておけば、これより抵抗率がわかる。

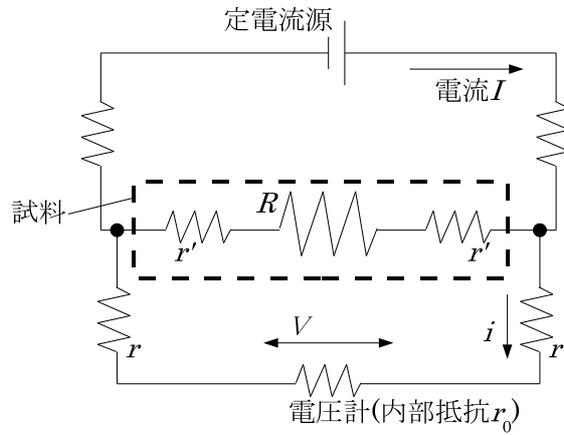


図 3.7: 通常の二端子による電圧の測定法. V が測定される電圧, R が試料の抵抗, r' は導線と試料を接続した時の接触抵抗, r や記号の無い抵抗は導線の抵抗を示している.

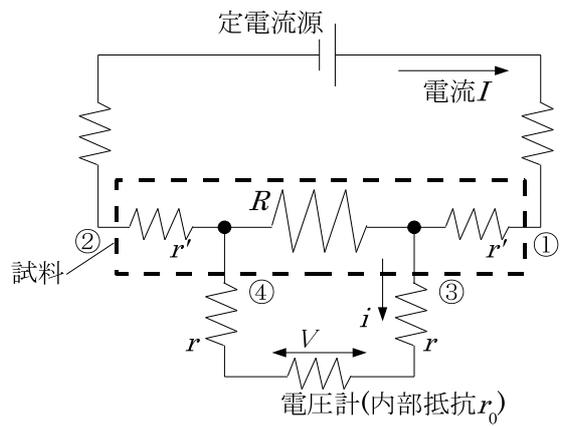


図 3.8: 四端子法の概念図. 番号はそれぞれ本実験に於いて対応する端子の番号を示す. V が測定される電圧, R が端子間の試料の抵抗, r' が導線と試料を繋いだ際の接触抵抗 (1 番と 2 番) と端子間より外側の部分の抵抗, r が 3 番と 4 番の端子による接触抵抗や導線の抵抗を表す.

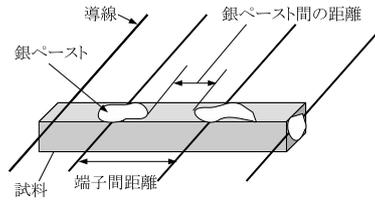


図 3.9: 実際の実験装置の導線のつなぎ方を示す模式図。

実際の実験装置は図 3.10 の写真の示すようになっている。銅板を適当な大きさに切ってワニス (トルエンとエタノール 1:1 の割合で混ぜ合わせた溶剤で溶かしたもの) で薬包紙を貼り付け、その上に直方体に切った試料をワニスで接着する。試料との熱のやり取りはこの銅板を通じて行われるので、あまりワニスを付けすぎないように注意する。試料には貼り付けた直方体の左右の面と上の面に 2 箇所計 4 箇所、導線を取り付ける。導線はそれぞれ端から 5mm 程度ともう一方の端から数 cm のところを 5mm 程度、予めカッターナイフで被覆を剥ぎ、導通を良くするためその部分にハンダを塗りつけておく。端の被覆を剥いだ部分は図 3.11 の写真の示すようにそれぞれ端子にハンダ付けする。この端子はプローブの抵抗測定用の端子 (1 番から 4 番) に差し込む。尚、1 番と 2 番が試料に電流源に繋がっており、3 番と 4 番が電圧計に繋がっているため、試料に繋いだ端子との対応関係に注意する。(1 番と 2 番を試料の両端に、3 番と 4 番を真ん中に繋がるようにする。図 3.10 の番号を参照。) そしてもう一方の被覆を剥いだ部分を銀ペーストを酢酸ブチルで溶かした物で試料と接着する。酢酸ブチルは揮発性なので、時間が経つと銀ペーストが固まり、導線と試料が接着される。この際、試料の中を電流がなるべく一様に流れるようにするため、左右の面に関してはなるべく導線が面の中心を通るようにし、上の面に導線付ける際にも、銀ペーストが不必要に広がり過ぎないようにすることが大切である。この時、抵抗率を後で求めるため試料の長さ、断面積、真ん中の 2 つの端子間の距離と、接着剤として用いている銀ペーストにも電流が流れるので、銀ペーストの間の距離も測定しておく。図 3.9 に試料への導線の繋ぎ方を模式図で示す。

熱起電力の除去 電圧を測定する際、実際の試料にかかる電圧に加え、熱起電力も一緒に測定してしまい、誤差の原因となる。ところが、熱起電力は電流の流れる向きには寄らないので、電流を逆向きに流して電圧を測定することにより、熱起電力を V_{th} 、真の電圧を V 、正の向き、負の向きに電流を流した時に観測される電圧をそれぞれ V_+ 、 V_- とすると、 $V_+ = V + V_{th}$ 、 $V_- = -V + V_{th}$ であるから、

$$V = \frac{V_+ - V_-}{2} \quad (3.3)$$

のように、熱起電力を除去することが出来る。本実験に於いては、実験装置が自動的に電流を反転させて電圧を測定し、熱起電力を (3.3) 式に従って除去した値を記録するなプログラムを使って測定、記録を行うので、得られた値は既に熱起電力を除いた値である。

オームの法則の確認 液体窒素を入れて測定する前に、装置が正しく測定できることを確かめるために、試料がオームの法則を満たしていること確認する。定電流源からの電流の値をいろいろ変えて、それぞれ正負の場合の電圧を測定し、(3.3) 式より電圧を求め、グラフにプロットしてオームの法則が成り立つかどうかを確認する。一例として、アニールをしていない試料に対する結果を図 3.12 に示す。又、この結果より、試料に流す電流として適切な値を選ぶ。今回は 1mA とした。

3.2.4 磁化率の測定

磁化率の測定は、相互インダクタンスの原理を用いて測定する。即ち、内側と外側の 2 重になったコイルの中に試料を入れて、外側のコイル (一次コイル) に交流電圧をかけた時の内側のコイル (二次コイル) の応答を見ることで測定する。コイルの概念図を図 3.13 に示す。二次コイルは同じ長さ、同じ巻き数で、巻

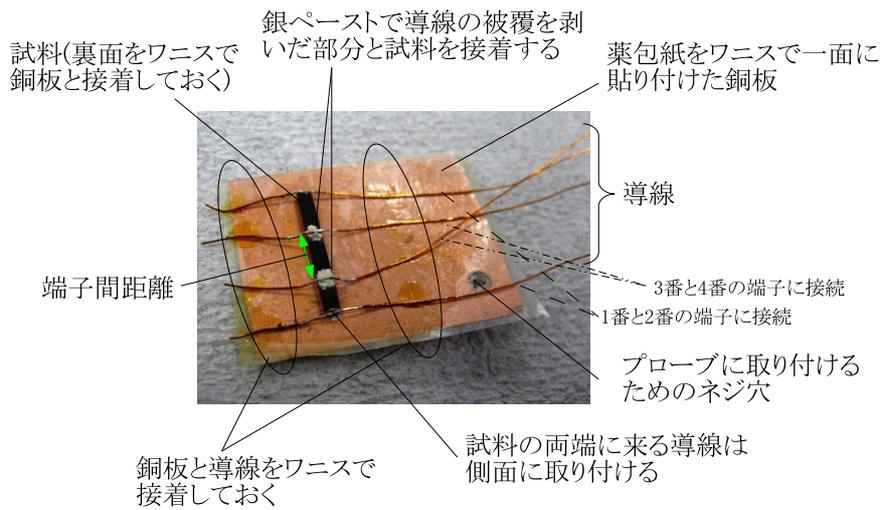


図 3.10: 抵抗の測定装置 . (試料側)

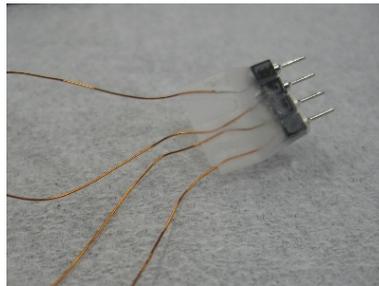


図 3.11: 抵抗の測定装置 (端子側) 端子の根元で導線が折れないように、テープを巻いておく。上から順に1番, ..., 4番の端子に対応している。

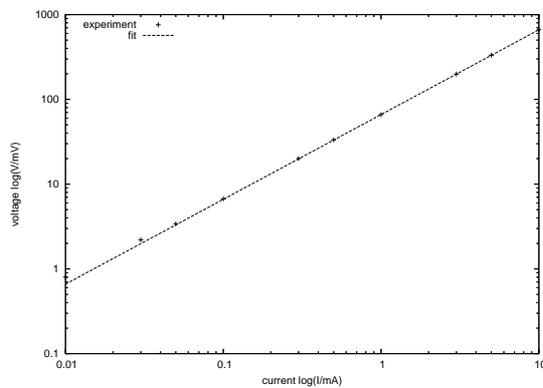


図 3.12: オームの法則が成り立つことの確認 . fit した曲線の傾きは 1 であり, オームの法則が成り立っていることがわかる .

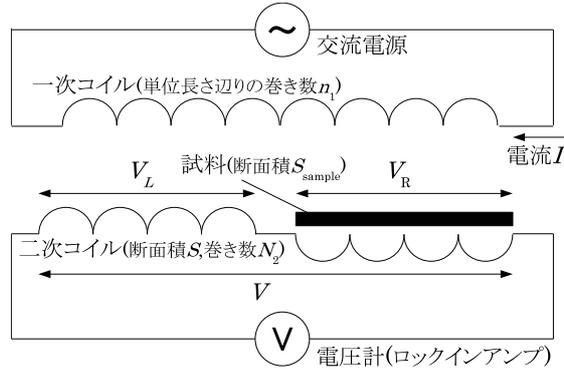


図 3.13: 磁化率測定概念図．2 つある二次コイルについては，両方断面積が S ，巻き数が N_2 である．

く向きの異なる 2 つのコイルからなり，その一方に試料を入れる．一次コイルを流れる電流を I と，その単位長さ辺りの巻き数を n_1 とすると，その中に生じる磁場 H は，

$$H = n_1 I \quad (3.4)$$

一般に，コイルの断面積を s ，内部の磁場，磁束をそれぞれ h ， ϕ とすると，透磁率が μ であれば，生じる誘導起電力 v は，

$$v = -\frac{d\phi}{dt} = -s\mu\frac{dh}{dt} = -s\mu\frac{dh}{dt} \quad (3.5)$$

であるから，二次コイルに生じる誘導起電力 V は，その巻き数を N_2 ，二次コイル，試料の断面積をそれぞれ S ， S_{sample} ，真空の透磁率を μ_0 とすると，

$$\begin{aligned} V &= V_L + V_R \\ &= -\frac{d}{dt}(\Phi_L - \Phi_R) \\ &= \mu_0 \frac{d}{dt}(-N_2 S H + N_2((S - S_{\text{sample}})H + S_{\text{sample}}(H + M))) \end{aligned}$$

磁化率 χ を用いて， $M = \chi H$ として，更に (3.4) 式を代入して，

$$V = n_1 N_2 S_{\text{sample}} \chi \mu_0 \frac{d}{dt} I \quad (3.6)$$

$I = I_0 e^{i\omega t}$ とすれば，

$$V = n_1 N_2 S_{\text{sample}} \chi I_0 \mu_0 i \omega e^{i\omega t} \quad (3.7)$$

ここで，ロックインアンプではこの V を実部と虚部の複素数の形で観測する．そこで， $V = V_{\text{Re}} + iV_{\text{Im}}$ ，磁化率 χ に対しても同様に $\chi = \chi_{\text{Re}} + i\chi_{\text{Im}}$ とすると，時間平均を取ることで $e^{i\omega t} \rightarrow \frac{1}{2}$ となることより，実部，虚部についてそれぞれ

$$V_{\text{Re}} = -\frac{\mu_0 n_1 N_2 S_{\text{sample}} I_0}{2} \omega \chi_{\text{Im}} \quad (3.8)$$

$$V_{\text{Im}} = \frac{\mu_0 n_1 N_2 S_{\text{sample}} I_0}{2} \omega \chi_{\text{Re}} \quad (3.9)$$

従って，ロックインアンプで電圧の実部，虚部を測定すればそれぞれ磁化率の虚部，実部を知ることが出来る．

コイルについて 実験で用いたコイルは，一次コイルが，幅 33.6mm で，巻き数が 306 巻きを 1 往復で 612 巻であるから，単位長さ辺りの巻き数 n_1 は，

$$n_1 = 612 / (33.6\text{mm}) = 18.2\text{mm}^{-1}$$

二次コイルについては，各幅 4.9mm で巻き数は 45 巻を 3 往復しているので，総巻き数 N_2 は，

$$N_2 = 45 \times 6 = 270$$

又，コイルを巻きつけるポピンについて，その概要を図 3.14 に示す．

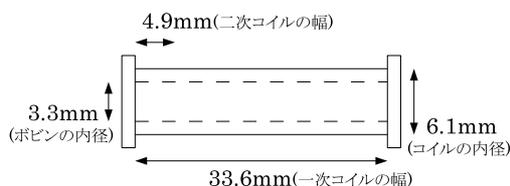


図 3.14: ボビンの概要 .

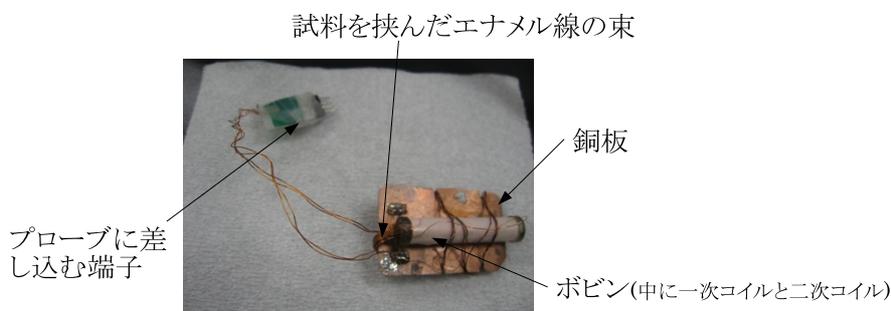


図 3.15: 磁化の測定装置全体 .

測定装置 磁化率の測定装置の写真を図 3.15 に示す．磁化率の測定に於いては，試料はコイルの中に入れるため，抵抗の測定の際のように銅板に直接接触させることは出来ないため，エナメル線 4 本をワニスで接着して束ねたもの 2 つで試料を挟み，この線を通して試料と熱のやり取りを行う．(図 3.16) コイルの先は，内側のコイル(二次コイル)は 9 番と 10 番に，外側のコイル(一次コイル)は 11 番と 12 番の端子に繋ぐ．それぞれロックインアンプ，交流電圧源に繋がっている．回路図を図 3.17 に示す．測定前にテスターで 9 番と 10 番，11 番と 12 番で導通があるか，9 番，10 番と 11 番，12 番の間で導通していないことを確認し，更に，待ち針のような鉄の針をコイルに入れた時，ロックインアンプの虚部の値が大きくなることを確認する．これは，鉄のような強磁性体に関しては χ_{Re} が非常に大きな正の値を持つので，(3.9) 式より，電圧の虚部が大きくなるからである．最後にコイルを標準抵抗に繋ぎ替えてロックインアンプの位相を合わせ，測定の準備が完了する．この時の位相は 2.16deg，電圧の周波数は 887.0Hz，電圧の実効値は 1V である．これはどの測定を通じても同じであった．更に，標準抵抗 26.1 Ω に繋いだ時の電圧の実部の値が 23.69mV であったことから，流れている電流は，

$$23.69\text{mV}/26.1\Omega = 0.9077\text{mA}$$

これは実効値であるから，振幅 I_0 に直すと，

$$I_0 = 0.9077\text{mA} \times \sqrt{2} = 1.284\text{mA}$$

となる．以上の値と，測定に用いた各試料の形状から， V_{Re} と V_{Im} を測定すれば，(3.8) 式と (3.9) 式から磁化率 χ を求めることが出来る．

冷却とデータの取得の方法 抵抗，磁化率の測定装置全体は図 3.18 の写真のようになっている．これを模式的に示したものが図 3.19 である．試料の入ったプローブを 2 つの円筒状のデュワーが囲んでいる形になっている．液体窒素は外側のデュワーに入れ，冷却は輻射によって行う．液体窒素を入れた後は雑巾等を外側の円筒の上に被せておく．一方，液体ヘリウムはすぐに蒸発してしまうので，試料に直接接するように，内側の円筒に入れる．データの取得はコンピュータによって行い，温度と抵抗率測定用の試料について，電流の向きを正負で変えた時の四端子法による端子間の電圧とこれらより (3.3) 式から計算される熱起電力を除去した端子間の電圧 (以下の結果ではこの値を用いる．) と，磁化率の測定について，ロックインアンプによる二次コイルの生じる誘導起電力の実部と虚部を記録して行く．測定は始め常温から測定用のプログラムをスタートさせ，すぐに液体窒素を入れる．量はデュワーの八分目程度を目安とする．液体窒素を入れ終

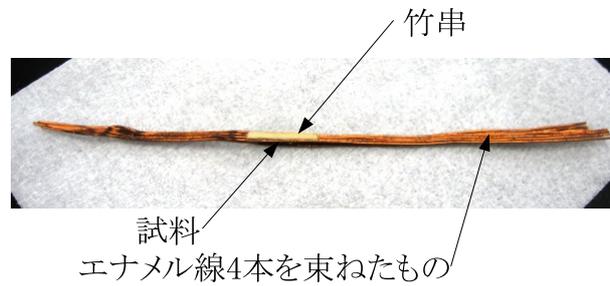


図 3.16: 束ねたエナメル線で挟んだ試料．これを試料がコイルの中に入るように通し，残った部分で銅版に巻きつける．コイルのボビンに入れたとき，試料がぐらつかないように竹串を適当な大きさに切って試料のところに接着しておく．

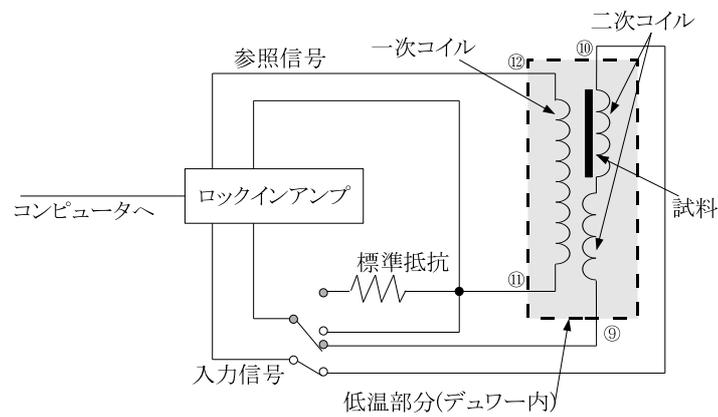


図 3.17: 磁化率測定回路図．丸で囲んだ番号はプローブに繋ぐ端子の番号を示す．



図 3.18: 測定装置全体の様子 .

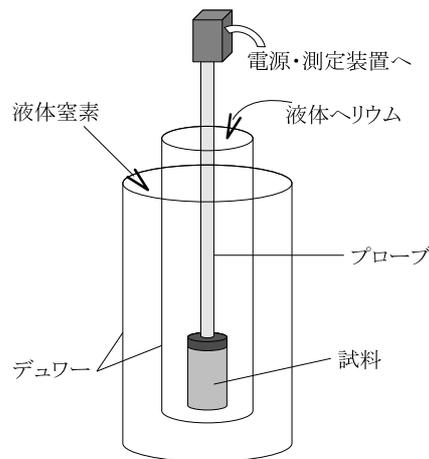


図 3.19: 測定装置の模式図 .

えたら暫く測定装置をそのまま放置し、温度を下げていく。液体窒素だけで超伝導転移温度まで試料を冷却出来れば、そのまま液体窒素が全て蒸発して、試料の温度がこれ以上下がらなくなって、やがて上昇し、最終的に常温に戻るまでデータの取得を続ける。液体窒素で冷却出来る限界の温度 (80K 程度) まで試料の温度を下げてても超伝導に転移しない場合は、液体ヘリウムを内側のデュワーに入れ、超伝導に転移してから尚ある程度温度まで温度を下げた後 (20K 程度まで) 液体ヘリウムの供給をやめ、先の場合と同様に、試料の温度が上昇し始め、常温に達するまで測定を続ける。

3.2.5 アニールによる酸素欠損の違いによる転移温度の変化の測定

合成した YBCO をそれぞれ 500 , 550 , 600 , 650 , 700 でアニールして、3.2.3, 3.2.4 節のようにそれぞれ抵抗率と磁化率を測定する。アニールには 3.1 節で述べた電气管状炉を用いる。長細い容器に試料を入れ、容器ごと電气管状炉の中に入れる。焼き始めてから半時間程度で指定した温度に達した後、2, 3 日の間その温度を保って、その温度で試料を取り出す。取り出す際は YBCO の合成の本焼きの時と同様に液体窒素で急冷して取り出す。

抵抗率・磁化率の測定で超伝導転移が液体窒素による冷却では達成できない場合は、液体ヘリウムを用いるが、3.1 節で説明したように液体ヘリウムを用いる場合でも液体窒素で予め冷却できるところまでは冷却するので、液体窒素での冷却を取り敢えず行い、冷却できる限界の温度 (80K 程度) になっても超伝導に転移しない場合に液体ヘリウムを用いればよい。

3.3 測定結果

3.3.1 YBCO 合成前の質量の測定結果

水抜き後とった原料の質量を表 3.3.1 にまとめる．酸化銅の測定値の小数の桁が一桁少ないのは使用した電子天秤が異なるからである．しかし，酸化イットリウム Y₂O₃ の測定に於いて，一番下の位 (10⁻⁵ g の位) は変動が激しく，幾らか誤差を含んでいると見られるので，有効数字を 5 桁までとするのが妥当である．この時，必要量と実際量り取った量の差は ±10⁻⁴g 程であり，この精度で正しい割合で合成出来るものと考えられる．

原料	必要量 [g]	とった量 [g]
酸化イットリウム Y ₂ O ₃	3.3894	3.38952
炭酸バリウム BaCO ₃	11.849	11.84850
酸化銅 CuO	7.1639	7.1640

仮焼き前後の質量 蓋無し，蓋ありはそれぞれ坩堝の蓋を付けず量った場合，蓋を付けて量った場合を指す．尚，仮焼き後は蓋を付けての測定は行っていない．

	蓋無し [g]	蓋あり [g]
仮焼き前・坩堝のみ	84.298	129.625
仮焼き前・坩堝+ベット	85.675	130.998
仮焼き前・坩堝+ベット+ペレット	106.453	151.777
仮焼き後・坩堝+ベット	85.632	-
仮焼き後・坩堝+ベット+ペレット	104.935	-

この表より，仮焼き前について，ペレットの質量は蓋無しで計算すると 106.453g-85.675g=20.778g，蓋ありで計算すると 151.777g-130.998g=20.779g であり，一方仮焼き後は 104.935g-85.632g=19.303g である．ベットも含めると，仮焼き前は蓋無しの時の測定値で計算すると 106.453g-84.298g=22.155g，蓋ありでは 151.777g-129.625g=22.152g，仮焼き後は坩堝のみの質量が焼く前後で変わっていないとすると，104.935g-84.298g=20.637g となる．仮焼き前については，蓋の有無により 2 つの測定値があるので，その平均値を用いることにする．即ち，ペレットだけは 20.779g，ベットも含めたものは 22.154g とする．(但し，小数第四位は四捨五入している．) ベットも含めた時の値は始めにとった値 22.4020g より小さいが，これは混合の過程で乳鉢にこびりついてしまった分等であり，先に測定した質量比で混合がしっかり行われて入れれば問題はない．

本焼き 1 回目前後の質量 取り出した後は，ペレットを液体窒素に入れて急冷しているため，質量の測定はシャーレに入れて行った．又，仮焼きの時と同様に，坩堝に関しては蓋を付けての測定は行っていない．

	蓋無し [g]	蓋あり [g]
前・坩堝+ベット	85.632	-
前・坩堝+ベット+ペレット	104.458	149.781
後・シャーレのみ	61.251	-
後・シャーレ+ペレット	78.494	-
後・坩堝+ベット+破片	86.576	-
後・ベット+破片	2.278	-

焼く前の坩堝+ベットの質量は先の仮焼き後のものと同じである．破片というのは，焼いたことによって一部粉々になってしまった試料のことで，液体窒素に入れて冷却できないので，坩堝に入れたままにしておいた．以上より，焼く前のペレットの質量は 104.458g-85.632g=18.826g，後の質量は 78.494g-61.251g=17.243g である．又，ベットや焼いたことで崩れてしまった破片も含めた場合は，最初に量った坩堝のみの質量を用い

て、焼く前は蓋なしの時の測定値より計算すると $104.458\text{g}-84.298\text{g}=20.158\text{g}$ ，同様に蓋を付けた時の測定値より， $149.781\text{g}-129.625\text{g}=20.156\text{g}$ ，焼いた後は，全体の質量は量っていないので，ペレットの質量と坩堝+ベット+破片の質量を足して全体の質量として， $17.243\text{g}+86.576\text{g}-84.298\text{g}=19.521\text{g}$ となる。

本焼き 2 回目前後の質量

	蓋無し [g]	蓋あり [g]
前・坩堝+ベット	86.576	-
前・坩堝+ベット+ペレット	103.705	149.027
後・シャーレのみ	57.285	-
後・シャーレ+ペレット	73.500	-
後・坩堝+ベット+破片	87.233	132.556
後・坩堝+ベット	85.486	-

表の一番下の 坩堝+ベット は，その上の 坩堝+ベット+破片 の状態から粉末状になってしまっている試料を除いたものである。これより，焼く前のペレットの質量は $103.705\text{g}-86.576\text{g}=17.129\text{g}$ ，焼いた後は $73.500\text{g}-57.285\text{g}=16.215\text{g}$ となる。ベットや破片も含めた試料全体の質量は，焼く前について，蓋無しで測定した値より， $103.705\text{g}-84.298\text{g}=19.407\text{g}$ ，蓋ありの値より， $149.027\text{g}-129.625\text{g}=19.395\text{g}$ ，焼いた後について，蓋無しの測定値より，1 回目の本焼き時と同様に $16.215\text{g}+87.233\text{g}-84.298\text{g}=19.150\text{g}$ ，蓋を付けた時の測定値では， $16.215\text{g}+132.556\text{g}-129.625\text{g}=19.146\text{g}$ である。それぞれ平均値を取って，焼く前は 19.401g ，焼いた後は 19.148g となる。

本焼き 3 回目前後の質量

	蓋無し [g]	蓋あり [g]
前・坩堝+ベット	-	-
後・シャーレのみ	61.251	-
後・シャーレ+ペレット	76.698	-

最後の本焼きについては，焼く前に質量を測定するのを忘れており，データがない。この問題については考察の章で考えることにする。

3.3.2 抵抗率の測定結果

アニール前後の質量 各温度でのアニール前後での試料の質量の変化を下の表に示す。抵抗，及び磁化率の測定については，試料の形状を直方体にすることが望ましいが，コイン状の試料をダイヤモンドカッターで切断するに当たって，予め切っておき，切った試料ごとに質量を量り，一斉にアニールするか，先にアニールを行い，その後で切断をするか，二通りの方法が考えられる。本実験に於いては，始めは先に試料をアニールし，後から切断していたが，時間の都合もあり，600 以上でのアニールでは先に試料を切断し，それぞれ質量を量った上でアニールを行った。このようにすることで，測定に使用できない断片（右図の両端のもの等）をアニールする容器のそこに置き，ベットの役割をさせ，測定に用いる物をその上においてアニールすることで，高温でアニールしても容器と測定に用いる試料が反応しないように出来る。従ってアニール温度が 600 以上の場合に関しては抵抗率測定に用いたものと，磁化率測定に用いたもので分けて質量変化を示す。

アニール温度	アニール前 [g]	アニール後 [g]
500	1.50815	1.50696
550	1.8048	1.8029
600 (抵抗用)	0.1571	0.1558
600 (磁化用)	0.1350	0.1340
650 (抵抗用)	0.1809	0.1796
650 (磁化用)	0.1206	0.1198
700 (抵抗用)	0.2510	0.2648
700 (磁化用)	0.2387	0.2388

抵抗測定用の各試料の形状 測定した時の試料の形状を次の表に示す．端子間距離は，四端子法で試料の真ん中に付けた 2 つの導線の間距離である．但し，アニールしていないものと 500 でアニールしたものに關しては，切断の技術上，形が特殊になってしまったので，後に記すことにする．又，導線を試料に取り付けるため，その表面に塗った銀ペーストの間最短距離も一緒に示す．(図 3.9 を参照．)

アニール温度	断面積 [mm ²]	長さ [mm]	端子間距離 [mm]	銀ペースト間の距離 [mm]
アニール無し	*	15.1	5.50	4.1
500	*	15.35	6.80	5.4
550	(1.60×1.70=)2.72	12.10	4.25	3.1
600	(1.20×1.80=)2.16	14.35	3.95	1.9
650	(1.45×1.90=)2.76	15.25	5.60	3.9
700	(1.90×1.75=)3.33	15.55	8.00	5.9

これらより，測定した抵抗より抵抗率を得るには，(3.2) 式を用いればよい．即ち，試料の ρ は，測定した抵抗が R であれば，上の表の断面積を S ，端子間距離を l として，

$$\rho = R \frac{S}{l} \quad (3.10)$$

となり，測定値に S/l を掛ければ抵抗率を求められる．アニール無しのもとの 500 でアニールしたものの試料については，底面積が左右両方で異なっている．抵抗測定用の試料に關しては，一方の底面からの距離と，その断面に於ける断面積がわかれば抵抗率を求めることができるので，以下のように考える．面積の小さい方から，一定の割合で断面が大きくなっていくと仮定する．その面積を S_1 ，もう一方の底面の面積を S_2 ，面積 S_1 の底面からの距離を x ，試料の長さを l とする．この時の x に於ける面積は，今断面はどの x に対しても相似であるので，その面積 $S(x)$ は x^2 で増加して行く．よって

$$S(x) = S_1 + (S_2 - S_1) \left(\frac{x}{l}\right)^2 \quad (3.11)$$

となる．この $S(x)$ を用いると，試料の抵抗 R は，抵抗率を ρ とすれば， $\alpha = l \sqrt{\frac{S_2 - S_1}{S_1}}$ として， $x = \alpha \tan \theta$ の置換積分を行えば，

$$\begin{aligned} R &= \int_0^l \rho \frac{dx}{S(x)} \\ &= \int_0^l \rho \frac{dx}{S_1 + (S_2 - S_1) \left(\frac{x}{l}\right)^2} \\ &= \frac{\rho l^2}{S_2 - S_1} \int_0^l \frac{dx}{\frac{S_1}{S_2 - S_1} l^2 + x^2} \\ &= \frac{\rho l^2}{S_2 - S_1} \frac{1}{\alpha} \int_0^{\tan^{-1}(\frac{l}{\alpha})} d\theta \\ &= \frac{\rho l}{\sqrt{S_1(S_2 - S_1)}} \tan^{-1} \left(\sqrt{\frac{S_2 - S_1}{S_1}} \right) \end{aligned} \quad (3.12)$$

のように求まる．アニールを行っていない試料は，図 3.20 のような形をしている．欠けて部分まではノギスで測れないので，右側が高さ 1/3，左側が 1/2 だけ欠けていているのものとし，その形は直角二等辺三角形であるとする．すると，図 3.20 の手前側の底面の面積は，

$$2.20\text{mm} \times 1.25\text{mm} - \frac{1}{2} \left(\left(\frac{1}{2} \times 1.25\text{mm} \right)^2 + \left(\frac{1}{3} \times 1.25\text{mm} \right)^2 \right) = 2.47\text{mm}^2$$

奥側は，

$$2.00\text{mm} \times 1.20\text{mm} - \frac{1}{2} \left(\left(\frac{1}{2} \times 1.20\text{mm} \right)^2 + \left(\frac{1}{3} \times 1.20\text{mm} \right)^2 \right) = 2.14\text{mm}^2$$

この時の端子間距離は 5.50mm，試料全体の長さは 15.10mm，面積の小さいほうから測って端子は 4.30mm のところにあるので，導線のところの断面積は，(3.11) 式で， $S_1 = 2.14$ ， $S_2 = 2.47$ として，面積の小さい方は，

$$S(4.30\text{mm}) = 2.14\text{mm}^2 + (2.47\text{mm}^2 - 2.14\text{mm}^2) \times \left(\frac{4.30\text{mm}}{15.10\text{mm}} \right)^2 = 2.17\text{mm}^2$$

大きいほうは，

$$S(4.30\text{mm} + 5.50\text{mm}) = S(9.80\text{mm}) = 2.14\text{mm}^2 + (2.47\text{mm}^2 - 2.14\text{mm}^2) \times \left(\frac{9.80\text{mm}}{15.10\text{mm}} \right)^2 = 2.28\text{mm}^2$$

となる．測定した抵抗値 R より，試料の抵抗率 ρ は，(3.12) 式で， $S_1 = 2.17\text{mm}^2$ ， $S_2 = 2.28\text{mm}^2$ ， $l = 5.50\text{mm}$ とおいて，

$$\begin{aligned} \rho &= R \frac{\sqrt{S_1(S_2 - S_1)}}{l \tan^{-1} \left(\sqrt{\frac{S_2 - S_1}{S_1}} \right)} \\ &= R \times 0.414\text{mm} \end{aligned}$$

と求まる．500 でアニールしたのもも同様に，底面の一方が 1.45mm×1.50mm，もう一方が 1.45mm×2.10mm の長方形になっているので，試料の長さは 15.35mm，端子間距離は 6.80mm，面積の小さい断面から導線までの距離は 3.75mm だから，(3.11) 式より，

$$S_1 = S(3.75\text{mm}) = 2.18\text{mm}^2 + (3.05\text{mm}^2 - 2.18\text{mm}^2) \times \left(\frac{3.75\text{mm}}{15.35\text{mm}} \right)^2 = 2.23\text{mm}^2$$

$$S_2 = S(3.75\text{mm} + 6.80\text{mm}) = S(10.55\text{mm}) = 2.18\text{mm}^2 + (3.05\text{mm}^2 - 2.18\text{mm}^2) \times \left(\frac{10.55\text{mm}}{15.35\text{mm}} \right)^2 = 2.59\text{mm}^2$$

$l = 6.80\text{mm}$ として，(3.12) 式より，この試料の抵抗率 ρ は，

$$\rho = R \times 0.345\text{mm}$$

となる．以上より，計算がやや長くなってしまったが，各試料について測定した抵抗値より抵抗率を得るための係数は次の表のようになる．

アニール温度 []	係数 [mm]
アニール無し	0.414
500	0.345
550	0.640
600	0.547
650	0.493
700	0.416

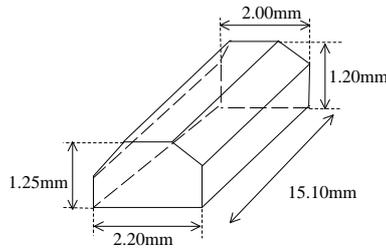


図 3.20: アニールなしの抵抗測定用試料の形状 .

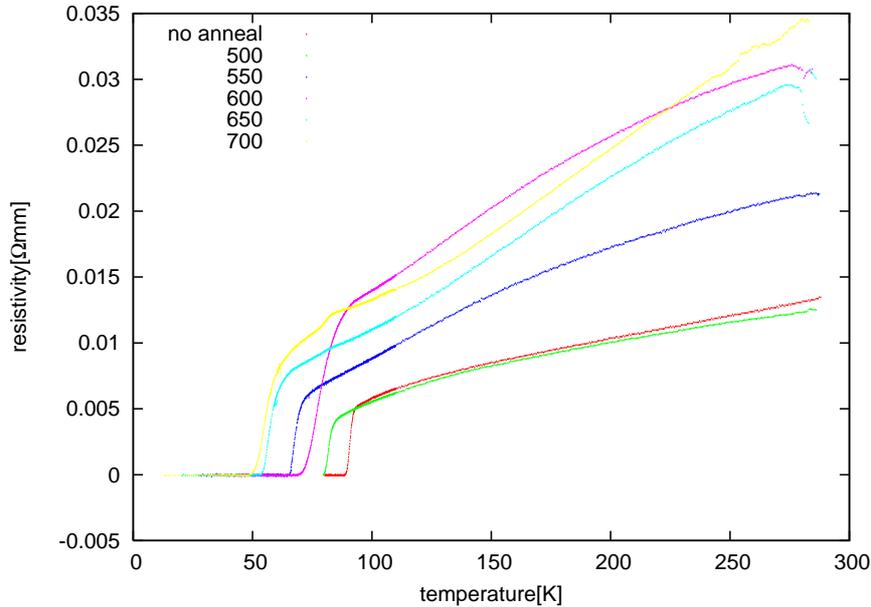


図 3.21: 抵抗率の測定結果 . 左上の凡例の数字はアニールした温度を示す .

測定結果 これまでの計算結果より、試料毎に測定値から抵抗率を計算した結果を図 3.21 のグラフに示す。ここで、測定は始め常温から測定し、温度の下がる過程と上がる過程の両方で行っているが、温度を下げる過程では、特に液体ヘリウムを入れた直後等、冷却は急激に起こり、一つの温度について測定にある程度時間がかかるため、その時間の温度変化が無視出来ず、正確な測定が出来ない。又温度を上げる過程のほうが変化が緩やかであるので、測定で得た値について、温度が上がる過程のデータのみを正しい値として利用することにする。これは磁化率の測定に関しても同じである。

測定結果のグラフを見ると、一部転移温度と抵抗の順位が入れ替わっている、つまり通常は転移温度が低い方が抵抗は高いと考えられるが、抵抗が小さいにもかかわらず、転移温度が低くなっているものが見られる。これは測定値を抵抗率に換算する際の端子間距離に原因があると思われる。試料の寸法の表で、端子間距離と銀ペースト間の距離を比べて見ると、大きいもので倍近く違っているものまであることがわかる。このように銀ペーストが広がりすぎていると、試料でなく、銀ペーストに電流が流れ、実際に試料を流れる距離が短くなるため、有効な端子間距離が小さくなることが考えられる。従ってグラフの示す値より実際の抵抗率は、特に端子間距離と銀ペースト間の距離の差が大きいもの程大きくなる。しかし、試料間の抵抗率の相対的な大きさは若干不正確さを含んでいるかもしれないが、測定値から抵抗率への換算は定数を掛けているだけなので、転移温度の決定にはこのことは影響しない。

3.3.3 磁化率の測定結果

磁化率測定用の各試料の形状 測定した時の試料の形状を次の表に示す。但し、抵抗の時と同様、アニールしていないものと 500 でアニールしたものに関しては、切断の技術上、形が特殊になってしまったので、表の次に別に記す。

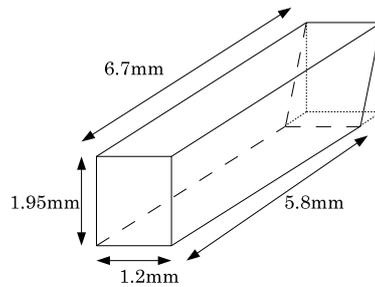


図 3.22: アニールなしの磁化率測定用試料の形状 .

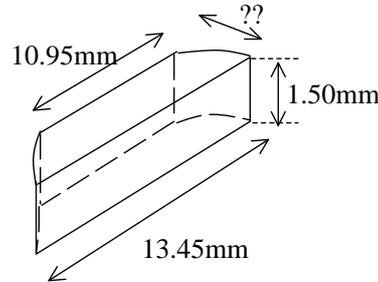


図 3.23: 500 でアニールしたときの磁化率測定用の試料の形状 .

アニール温度 []	断面積 [mm ²]	長さ [mm]
550	(1.60×1.70=)2.72	11.35
600	(1.10×1.95=)2.15	12.15
650	(1.10×1.25=)1.38	7.45
700	(1.75×1.75=)3.06	15.90

一方、アニールをしていない試料に関しては、その形状は図 3.22 のように直方体から三角柱が一部欠けた形になっているが、二次コイルの幅が 4.9mm に比べ、欠けている側の高さは長く、この部分は無視して、断面積が

$$1.95\text{mm} \times 1.20\text{mm} = 2.34\text{mm}^2$$

の直方体であると考えて計算を進めることにする。又、500 でアニールしたものに関しては、大体は直方体であるが、図 3.23 のように底面が少し丸まったままになっている。これに関しても、丸まった部分を除いた長さは 1cm を越えており、コイルの幅に比べて十分長いので両端は無視して、単純に角柱であるとみて計算することにする。しかし、図 3.23 の ?? となっているところの寸法がわからないので、断面のもう一方の辺の長さと同じとして 1.5mm であるとして計算を進める。この値は他の断面の長方形の辺の長さがおおよそ 1mm ~ 2mm であるから、その中間の値であるという意味でも妥当と考えられる。断面積を計算しておくとして、

$$1.5\text{mm} \times 1.5\text{mm} = 2.25\text{mm}^2$$

となる。(3.8), (3.9) 式より、磁化率 χ を求めるには、測定した電圧の値に、 $\pm 2/\mu_0 n_1 N_2 I_0 \omega S_{\text{sample}}$ を掛ければよい。この係数を各アニール温度毎に計算した値 (但し正のもののみ) を次の表に示す。

アニール温度 []	係数 [V ⁻¹]
アニール無し	1.93×10^4
500	2.01×10^4
550	1.66×10^4
600	2.11×10^4
650	3.29×10^4
700	1.48×10^4

測定結果のグラフ 以上の計算から、測定値を磁化率に変換した結果を次の図 3.24, 3.25 のグラフに示す。

バックグラウンドの除去 図 3.24, 3.25 のグラフで χ_{Re} の値を見てみると、どのデータを開いても超伝導に転移する前で 0 より大きな値を持っており、超伝導に転移した後も -1 にはなっていないことがわかる。これは磁化率の測定に関して、試料の有無に関わらずバックグラウンドが存在して、測定値が変化してしまっているためと考えられる。従ってこの問題は、バックグラウンドの値は温度に依らないと仮定して、各測定結果について測定値から適当な値を一律で引いて、なるべくグラフが理論と一致するように操作することで解決する。測定結果を見てみると、どのデータも常温から転移温度に向かってかなり小さな傾きで上昇し、転移温度で一気に値が小さくなっている。本実験に於いては転移温度付近のみが重要であるので、転移温度より少し温度の高いところでの磁化率 χ_{Re} の値が 0 になるようにバックグラウンドの補正を行うことにする。測定値から引く値バックグラウンドの値を $B[mV]$ とし、超伝導に転移するより少し高い温度に於ける磁化率が 0 になるように B の値を決めるが、全ての測定値からこの値を引いて再び磁化率を得るが、測定値から磁化率を得るには係数を掛けるだけなので、その温度での磁化率の値を全ての磁化率から引けばよいである。即ち、図 3.24 で、各データを適当に縦に平行移動すればよいことになる。これによりバックグラウンドを除去したグラフを図 3.26 に示す。又、磁化率の虚部 χ_{Im} に関しては、これは実部と同時に測定されている量なので、実部 χ_{Re} のように、同じ値を全測定値から引いて補正を行う。虚部 χ_{Im} について補正を行ったグラフを図 3.27 に示す。

超伝導転移後の磁化率の実部 χ_{Re} の値について 図 3.26 を見ると、どのデータもある温度で χ_{Re} の値が急に小さくなっているが、2.2 節で述べたマイスナー効果を考えると、この値は -1 にならなければならないが、測定結果ではせいぜい -0.8 程度までしか下がっていない。これは測定値を磁化率に換算する際、試料全体が超伝導になっていると仮定して計算していたが、実際は試料にはところどころに小さな隙間があるため、有効な断面積の大きさが試料の寸法から計算した値より小さいためと考えられる。しかし、冷却に液体ヘリウムを用いていないものは値が -0.5 までも下がっていない。これは 500 でアニールしたもののデータを見ればわかるように、冷却が足りていないためである。後に述べるように、磁化率の転移は抵抗率の転移に比べて転移温度が低くなるため、抵抗率が転移しても尚冷却が必要である。(実際の実験においては、測定と同時に測定値がグラフにプロットされていくが、磁化率の変化は小さすぎてグラフはコンピュータのモニターでは確認が難しかったため、抵抗の値の変化だけで超伝導転移が起こったとしてしまい、磁化率の値が十分減少していないことを見過ごしてしまったという経緯がある。) それにしても、アニールしていないものは -0.5 付近で値が収束しているようにも見受けられるが、これは二次コイルの幅 4.9mm に対し、試料が 6mm 程度(図 3.22)で、試料が十分二次コイルを貫いていなかったためと考えられる。実際 650 でアニールした試料も、他の温度でアニールした試料に比べ長さが短い、超伝導転移後の χ_{Re} の値は他のものより若干小さいことから、十分ありうる原因であると考えられる。又、500 でアニールしたものも、ミスにより寸法が一部測れていないため、数割程度の誤差があることも忘れてはならない。以上の議論より、磁化率 χ_{Re} が -1 まで下がっていないことは、次章で議論する転移温度の決定には影響は無く、値が急に小さくなるということだけに着目すればよい。

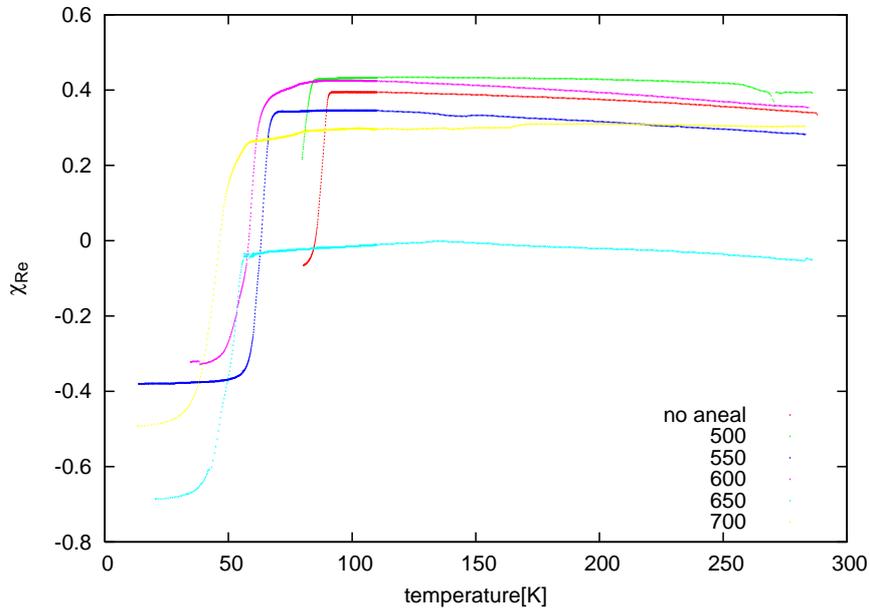


図 3.24: 磁化率の実部 χ_{Re} の測定結果．左上の凡例の数字はアニールした温度を示す．データによっては回路の繋ぎ間違いから途中で値が下がるのではなく上がっているものがあったので，そのようなデータに関しては (-1) を掛けて他のデータと同じような挙動になるように補正している．

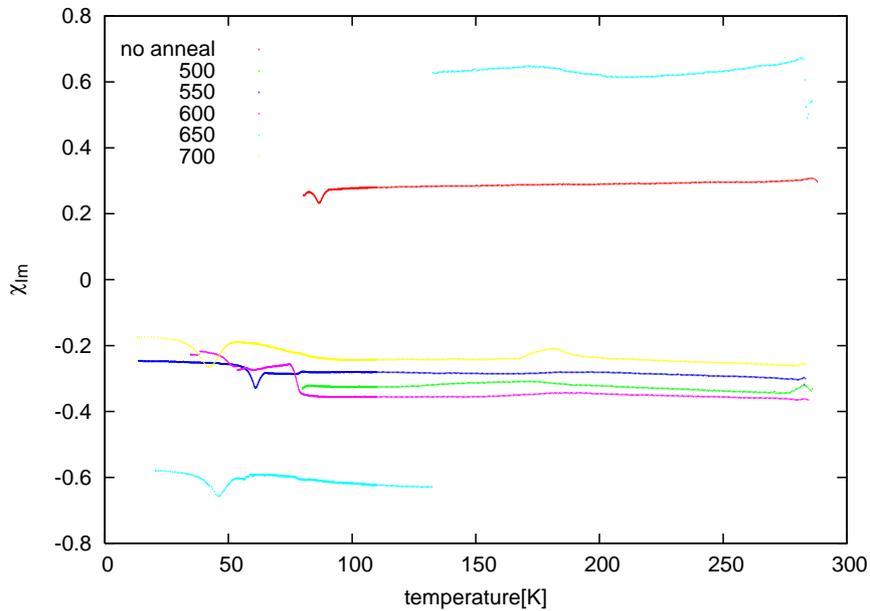


図 3.25: 磁化率の虚部 χ_{Im} の測定結果．

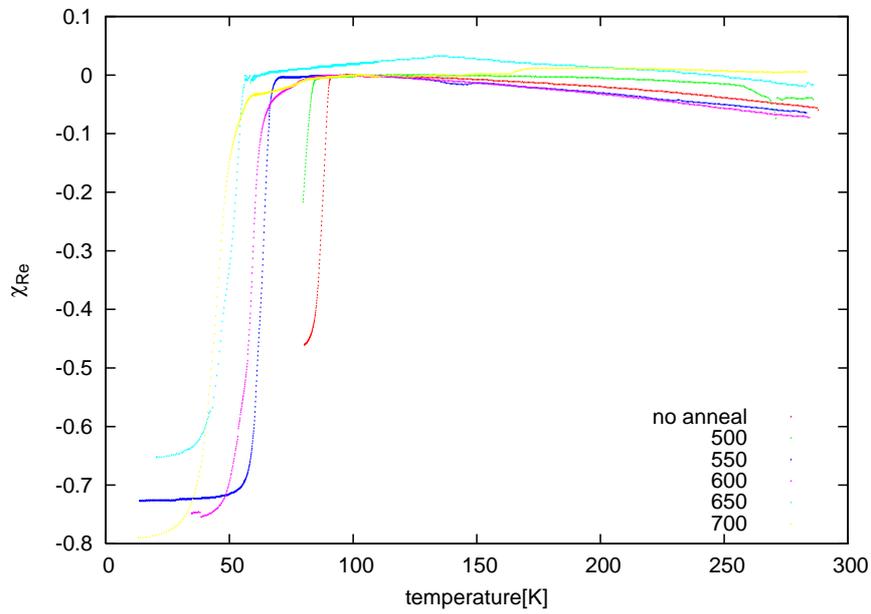


図 3.26: バックグラウンドの補正を行った磁化率の実部 χ_{Re} の測定結果 .

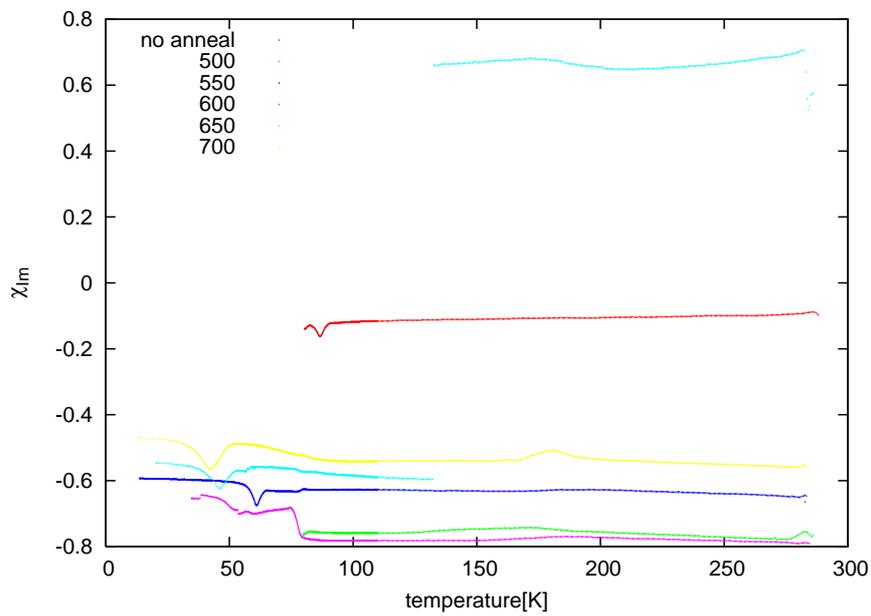


図 3.27: バックグラウンドの補正を行った磁化率の虚部 χ_{Im} の測定結果 .

第4章 実験結果の分析及び考察

4.1 酸素欠損 δ の計算

合成した YBCO の酸素欠損 先ず,最初に合成した YBCO について酸素欠損 δ_0 の値を求める. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の式量を δ の関数として $f(\delta)$ とおく. 表 3.1 より, $f(\delta)$ の具体的な形は,

$$f(\delta) = (666.22 - 15.999 \times \delta) \text{g/mol} \quad (4.1)$$

となる. 又, (3.1) 式の右辺の原料 ($\frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{BaCO}_3 + 3\text{CuO}$) の式量は同様に 746.24 g/mol である. これを A とおく. 本実験では仮焼き, 本焼き合わせて 4 回試料を焼いている. それぞれ, 焼く前後での試料の質量を m_{ibef}, m_{iaft} ($i = 1, 2, 3, 4$) とする. ここで, これらの質量の値として, ペレットだけの質量でなく, ベッドも含めた試料の質量を採用する. これは, 試料を焼く過程でその一部が砕けてしまい, そうして粉々になってしまったものは, ベッドから剥がれ落ちたのか, ペレットから剥がれ落ちたのか判断できず, 従って試料を焼いた後ペレットのみの質量を正確に測定出来ないためである. すると, 3.3.1 節の結果より,

$$\begin{aligned} m_{1bef} &= 22.154\text{g} & m_{1aft} &= 20.637\text{g} \\ m_{2bef} &= 20.158\text{g} & m_{2aft} &= 19.521\text{g} \\ m_{3bef} &= 19.401\text{g} & m_{3aft} &= 19.148\text{g} \end{aligned}$$

又, これらの質量に関して, 試料を焼いた時に生成する YBCO の酸素欠損はいつも同じで δ_0 あると仮定すると, 次の関係が成り立つ.

$$\frac{m_{1aft}}{m_{1bef}} \cdot \frac{m_{2aft}}{m_{2bef}} \cdot \frac{m_{3aft}}{m_{3bef}} \cdot \frac{m_{4aft}}{m_{4bef}} = \frac{f(\delta_0)}{A} \quad (4.2)$$

但し, 3.3.1 節で述べたように, 4 回目の焼く前の質量測定を忘れていたため, この式の左辺の 4 番目の因子は 1 として扱うこととする. 測定値が無いので仕方が無いが, 実際, 3 回目に焼いた時点で, 質量の減少は $1 - m_{3aft}/m_{3bef} = 1.3\%$ であり, 1 回目 (6.8%), 2 回目 (3.2%) と小さくなっているため, 4 回目では殆ど質量は減少しないと考え, (4.2) 式で $m_{4aft}/m_{4bef} = 1$ として,

$$\frac{m_{1aft}}{m_{1bef}} \cdot \frac{m_{2aft}}{m_{2bef}} \cdot \frac{m_{3aft}}{m_{3bef}} = \frac{f(\delta_0)}{A} \quad (4.3)$$

が成り立つと考えることが出来る. 又, 各測定量に関して, 誤差が 10^{-3} g あるとして誤差も計算すると, δ_0 の値は

$$\delta_0 = 0.114 \pm 0.005$$

となる. 図 4.1 の文献による値を参照すると, この実験では酸素分圧は 0.2atm, 温度は 500 °C であるから, $\delta_0 = 0.14$ 程度の値が期待出来るが, 大きく離れているわけでもなく, 妥当な値であると考えられる. しかし, 3 回目までは超伝導転移が起きておらず, 4 回目で今までより少し温度を上げて焼いたことで大きな変化が起こって, そのため磁石によって超伝導転移を確認出来た, という経緯を考えると, 4 回目で無視出来ないくらい大きな質量減少, 即ち酸素欠損が起きたと考えても不思議ではない. 従ってこの可能性も否定しないで以下の考察を進めて行くことにする.

アニールした試料の酸素欠損 アニール前の試料の酸素欠損を δ_0 , 試料の質量を m_{bef} とし, 同様にアニール後の酸素欠損を δ , 質量を m_{aft} とする. アニールによる質量の変化と YBCO の式量の変化は等しいので, 次の式が成り立つ.

$$\frac{m_{aft}}{m_{bef}} = \frac{f(\delta)}{f(\delta_0)} \quad (4.4)$$

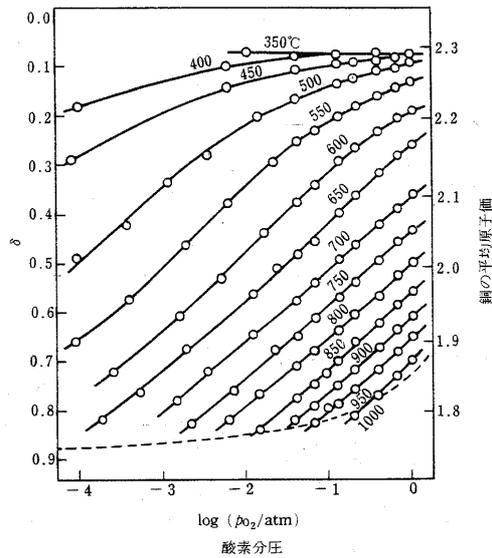


図 4.1: いろいろな酸素分圧, 温度の変化による, アニールでの酸素欠損 δ の値. ([4] の 68 ページより引用.)

表 4.1: いろいろな温度でアニールした試料の酸素欠損 δ の値.

アニール温度	m_{aft}/m_{bef} の値	δ の値	$\delta_0 = 0.14$ の時の δ
500	0.99921 ± 0.00009	0.147 ± 0.006	0.17
550	0.99895 ± 0.00008	0.158 ± 0.006	0.18
600 (抵抗用)	0.9917 ± 0.0009	0.46 ± 0.04	0.48
600 (磁化用)	0.993 ± 0.001	0.42 ± 0.04	0.45
650 (抵抗用)	0.9928 ± 0.0008	0.41 ± 0.03	0.44
650 (磁化用)	0.993 ± 0.001	0.39 ± 0.04	0.42
700 (抵抗用)	1.0550 ± 0.0006	-2.17 ± 0.02	-2.14
700 (磁化用)	1.0004 ± 0.0006	0.10 ± 0.03	0.12

この式より, 3.3.2 節のアニール前後の質量の変化より各温度でのアニール後の試料の酸素欠損 δ を先に求めた δ_0 の値を使って計算すると表 4.1 のようになる. 誤差に関しては, それぞれ測定値に $10^{-4}g$ の誤差があるとして計算した. 又, δ_0 が 4 回目で焼いたことで少し大きくなったかもしれないことに対応して, 図 4.1 から読み取った文献による $\delta_0 = 0.14$ である場合の δ の値も併せて載せておく. 500, 550 でアニールしたものに関しては質量の測定値がアニール前に切ってしまったものに比べ大きいので, その分誤差も小さくなっていることがわかる. 又, 700 でアニールしたものに関しては 3.3.2 節の表の質量の変化からわかるように, 酸素が欠損している筈なのに質量が増えており, 上の表でも δ が異常な値を示している. これは何らかの測定ミスがあったと思われる.

4.2 転移温度 T_c の決定

図 4.2 のグラフはアニールをしていない試料に関する抵抗率と磁化率の測定結果を超伝導転移温度付近で示したものである. 超伝導転移温度 T_c の値はこのグラフより, 抵抗率が有限の値から 0 に変化し, 磁化率の実部 χ_{Re} が -1 に転じる温度から決めればよい. しかし, このグラフからわかるように, 抵抗率が有限の値から 0 まで変化する間や磁化率の実部の値が減少し始めて一定の値になるまでの間には幾らか温度に幅がある. 転移温度を決める際にはこのことに留意して決める必要がある.

転移温度の決め方は幾つか考えられる.

先ず抵抗率の変化を見た場合, 0 へと下がり始める温度と抵抗が 0 で一定になる直前の温度が考えられる. これらの温度を決定するため図 4.3 に示すように抵抗率が 0 へと下がる前の直前の数十 K に亘って最

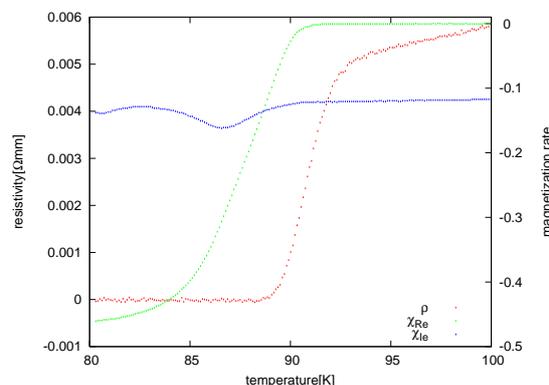


図 4.2: アニールしていない試料の超伝導転移温度付近の抵抗率と磁化率 .

表 4.2: 測定値からいろいろな方法で求めた T_c の値 . T_{cp} , T_{cx} はそれぞれ T_{cp1} と T_{cp2} , T_{cx1} と T_{cx2} の平均値である . 又 , * で示した値は fitting から求めたものでなく , 予測値である . 詳しくは本文で述べる .

アニール温度 []	T_{cp1} [K]	T_{cp2} [K]	T_{cp} [K]	T_{cx1} [K]	T_{cx2} [K]	T_{cx} [K]	T_{cx0} [K]
アニール無し	92.5	89.3	90.9	90.4	84.5	87.4	86.6
500	84.1	80.1	82.1	83.9	*77.2	*80.5	*78.7
550	70.5	65.5	68.0	67.1	58.6	62.8	60.2
600	85.1	71.8	78.4	63.5	53.7	58.6	53.7
650	60.6	54.3	57.4	57.0	42.0	49.5	45.9
700	59.5	51.3	55.4	52.5	36.9	44.7	42.1

小二乗法により回帰曲線 (直線) を引き , 同様に抵抗率が 0 へ向かって下がっている間の数 K の温度範囲に亘って直線を引き , これらの直線の交点の温度を超伝導に転移し始める温度 T_{cp1} とする . 同様に , 後者の直線と ρ (抵抗率) = 0 の直線の交点の温度を超伝導に転移し終えた温度 T_{cp2} とする .

更に , 磁化率の実部 χ_{Re} に関しても , 抵抗率の変化と同様に値が急に小さくなって一定に値達するまでにはある程度幅があるので , 同様に fitting することが出来る . 磁化率が磁化率が下がり始める温度を T_{cx1} , 下がり終えた時の温度を T_{cx2} とする . 一例として , 図 4.4 に 550 でアニールした試料に対する磁化率の測定結果のグラフでの fitting の様子を示す .

又 , 磁化率の虚部 χ_{Im} に着目すると , 図 4.2 , 4.4 等のように , 転移温度付近で極小値を持つことを多くのデータに対して確認出来る . 磁化率の虚部は試料のエネルギー散逸がある場合に变化するが , 超伝導に転移することで試料がいくらがエネルギー的に安定になるので余分なエネルギーが解放され , 従って磁化率の虚部を測定すると , 小さなピークが現れる . このピークの値も転移温度の目安の一つと考えられる . この温度を T_{cx0} とする . この値は測定データが極小値を取る温度の値を以って決定することにする . 尚 , 同じ極小値の測定値が複数ある場合は , それらの温度の平均をとった .

以上 , 5 種類の T_c を考えたが , 測定データ毎に fitting を行い , 求めた転移温度を表 4.2 に示す .

500 でアニールしたのものに関しては , 抵抗率の変化を見ると 0 まで減少していることが確認できるが , 磁化率に関しては実部 , 虚部共に図 4.5 のグラフのように変化の途中でデータが途切れてしまっている . 従って磁化率の変化から fitting によって転移温度を決めるのはこの場合には不可能である . そこで , 次のような方法で予測値を求めることにする . 先ず T_{cx2} については , 他のデータより $T_{cp1} - T_{cp2}$ と $T_{cx1} - T_{cx2}$ の比を求め , その平均値 a_1 を用いて , T_{cx1} の値はわかっているので ,

$$T_{cx2}^{500} = T_{cx1}^{500} - a_1(T_{cp1}^{500} - T_{cp2}^{500})$$

として求める . 次に T_{cx0} は , 今と同じように , 今度は $(T_{cx0} - T_{cx2}) / (T_{cx1} - T_{cx2})$ の平均値 a_2 を求め , T_{cx2}^{500} の値を用いて ,

$$T_{cx0}^{500} = T_{cx2}^{500} + a_2(T_{cx1}^{500} - T_{cx2}^{500})$$

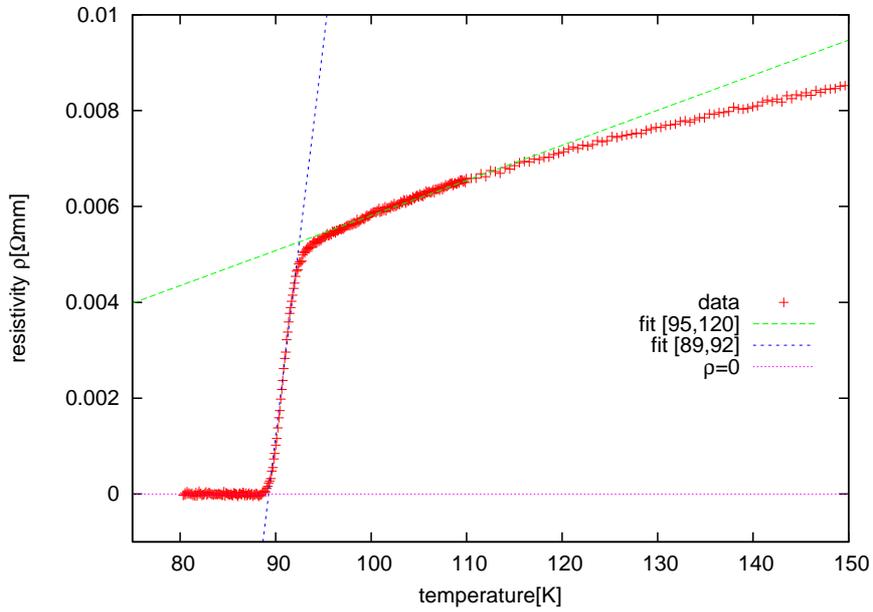


図 4.3: アニールしていない試料に対する抵抗率のグラフでの fitting . 凡例にある '[']' で囲まれた数値はその回帰直線の fitting の範囲を示す . fitting の範囲はグラフを拡大して適当な値を読み取ることで決めた .

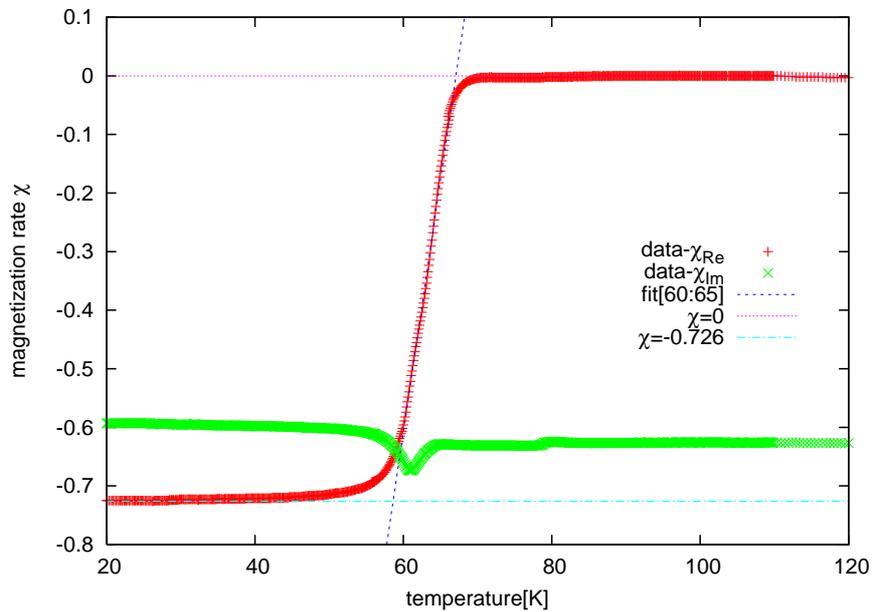


図 4.4: 550 K でアニールした試料に対する磁化率の実部 χ_{Re} のグラフでの fitting . グラフには磁化率の虚部 χ_{Im} も一緒にプロットした .

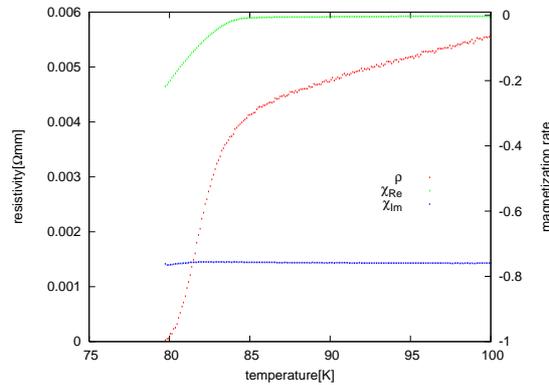


図 4.5: 500 K でアニールした試料の超伝導転移温度付近の抵抗率と磁化率 .

のように計算する .

4.3 酸素欠損 δ と転移温度 T_c の関係

表 4.2 に示した T_c の値はばらつきがあり, 特に抵抗率から求めた T_{cp} は, 磁化率から求めた T_{cx} や T_{cx0} に比べて値が大きい傾向にある . このことは次のように説明出来る . 即ち, 酸素欠損 δ の値に応じて超伝導転移温度 T_c が決まってくるが, この δ の値が試料全体に亘って一定の値をとっているわけではなく, δ がある範囲で分布を持っているため試料の部分部分で超伝導転移温度が異なるのである . そのため, 抵抗等を測定しても, ある決まった一つの温度で転移が起きず, ある温度幅を持って転移していくのである . そして 4.1 節で求めた値はその平均値であると考えられる . 又, 抵抗率の測定に関しては, 試料の中に少しでも超伝導に転移した部分があれば電流はそこを流れることで抵抗は小さくなるので, 測定結果は比較的高い温度から抵抗率の著しい減少が始まるが, 一方磁化率の実部 χ_{Re} に関しては, 試料の大部分が超伝導に転移しないと測定値は減少しないと考えられるので, 抵抗率より低い温度にならないと超伝導に転移しないように見える .

酸素欠損 δ の値の分布が正規分布のようになっていると仮定する . この様子を図 4.6 に示す . 中心の δ の値はその平均値である . δ と T_c の関係を求めるには, 4.2 節で求めたいいろいろな T_c の値より, その δ の平均値に対応しているものを選ばなければならない . 第 2 章で述べたように, δ の値が大きくなると T_c の値は小さくなると考えられるので, 横軸を δ から T_c に焼きなおすと, δ の小さい方 (左側) が T_c が大きいということになる . 但し, δ と T_c の関係が線形で無い場合は, 正規分布曲線の形は歪むことになる . この図に於いて, 縦軸はその δ の値を持つ割合を表しているので, ある転移温度 T に対応する酸素欠損の値を $\delta(T)$ と表すと, 縦軸に平行な直線 $\delta = \delta(T)$ と正規分布曲線で囲まれた部分の左側の面積がその温度で超伝導に転移した部分の割合を表すことになる . (正規分布曲線は規格化されているものとする .) すると, 抵抗率が 0 へと減少し始める温度 T_{cp1} は超伝導に転移した部分が少なくてもいいので, 正規分布曲線の左側の端の方に来ると考えられる . 逆に磁化率の実部 χ_{Re} が減少し終える温度 T_{cx2} に於いては試料の大部分が超伝導に転移していなければならないので右端に来ると考えられる . T_{cp2} や T_{cx1} の値については, どれくらいの割合が超伝導に転移すれば抵抗率が 0 になるのか, 或いは磁化率の実部 χ_{Re} が減少し始めるのかわからないので, δ の分布の図でどのあたりに来るかはわからない .

ここで文献 [4] によると, 酸素欠損 δ と超伝導転移温度 T_c の関係は図 4.7 のようになっている . 第 2 章で述べたように, δ の値が大きくなると T_c の値は小さくなっているが, その変化の仕方は必ずしも線形とは言えない . 従って, T_{cp1} と T_{cx2} の値の平均をとってもそれが δ の平均値に対する T_c に対応しているとは断言出来ない .

そこで, 磁化率の虚部 χ_{Im} に着目してみる . この値にはピークが一つだけ存在するが, このピークは試料が最も劇的に変化する場所を表してると考えられる . 従って, 磁化率の虚部 χ_{Im} から求めた超伝導転移温度 T_{cx0} を酸素欠損 δ と超伝導転移温度 T_c の関係を求めるにあたって採用することにする .

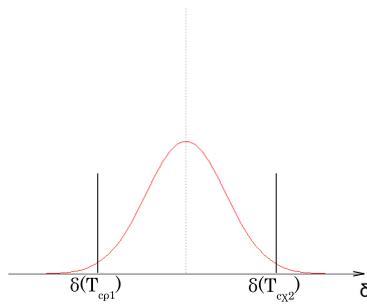


図 4.6: 酸素欠損 δ の値が正規分布を持っているとした時の分布の様子 .

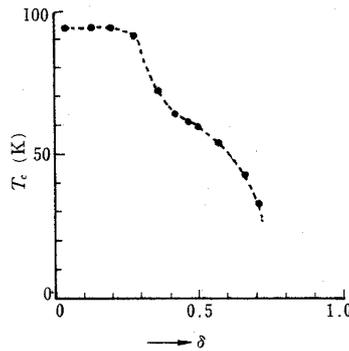
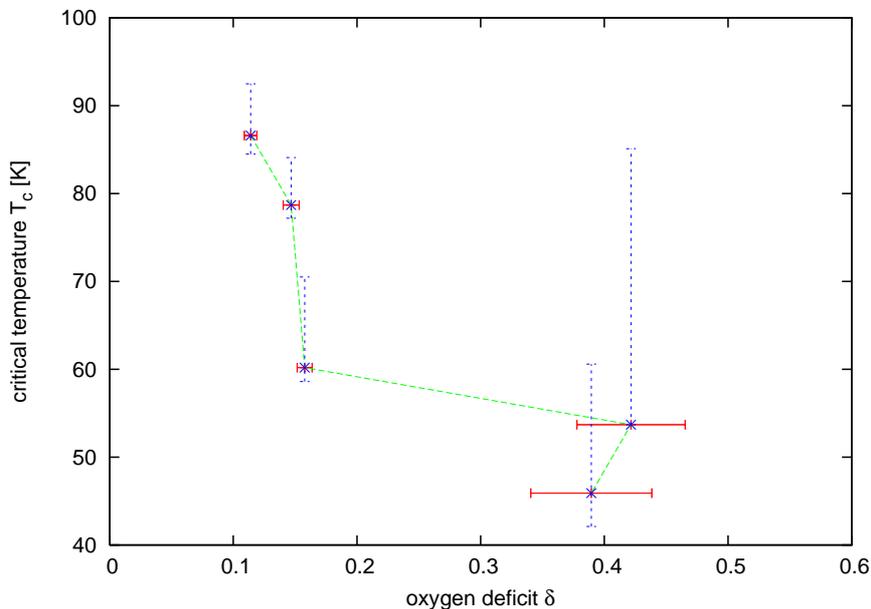


図 4.7: 文献による, 酸素欠損 δ と超伝導転移温度 T_c の関係 . ([4] の 76 ページより引用 .)

以上より, 4.1 節で求めた酸素欠損 δ の値と, 4.1 節で求めた転移温度 T_c の値, 及び本節のこれまでの議論から, 酸素欠損 δ の値に対して転移温度 T_c をプロットすると, 以下のようなグラフになる .



600 以上でアニールした試料の酸素欠損 δ の値に関しては, 転移温度の決定で磁化率の測定より得たものを使用しているため, 磁化率測定に用いた試料から得た値を使用している . 尚, 700 でアニールした試料に関しては, δ の値が明らかにおかしいので除外してある . 又, 横軸のエラーバーは酸素欠損を計算するための, 質量の測定誤差から来る誤差であり, 縦軸のエラーバーは 4.1 節で計算したいろいろな T_c について, 一般に最も温度の高い T_{cp1} と最も温度の低い T_{cx2} を示したものである .

グラフよりわかることを以下にまとめる .

表 4.3: いろいろな T_c の値の間の差．* のついたものは予測値である．(表 4.2 参照)

アニール温度 []	$T_{c\rho1} - T_{c\chi2}$ [K]	$T_{c\rho1} - T_{c\rho2}$ [K]	$T_{c\chi1} - T_{c\chi2}$ [K]
アニール無し	7.98	3.21	5.88
500	*6.90	4.03	*6.74
550	11.9	4.93	8.45
600	31.3	13.2	9.74
650	18.5	6.26	14.9
700	22.6	8.23	15.6

まず，左上の 2 点に着目すると，これらは T_c の高い方がアニールしていない試料，低い方が 500 でアニールした試料のデータであるが，アニールしていない試料は始めの YBCO の合成に於いて，温度を 900 より高めにして試料を焼いた後，500 で保温しているため，条件としてはその試料周辺の酸素分圧が異なるだけと考えられるので，酸素分圧，即ち酸素濃度の高いところにある場合のほうが酸素欠損が大きくなるということがわかる．更にこの点とこれより T_c の低い点を比べれば，アニール温度が高いほうがより酸素が多く欠損するということが確かめられる．

次に δ の変化に対する T_c の応答について考えてみたい．グラフを見ると， δ が 1.5 付近で変化している領域 (左側の 3 つの点) と 4 付近で変化している領域 (右側の 2 つの点) があることがわかる．700 でアニールした試料については，表 4.2 より $T_{c\chi0}$ の値は 42.1K であり，又文献による値を参照すると δ の値は図 4.1 より 0.4 程度と読み取れるので，後者の領域に属することになると思われる．これらの領域の間に位置するような δ の値が無いが， T_c の値は δ の増加に伴って減少していくと考えるのが自然であるので， $\delta = 0.15$ 付近で T_c は急激に減少し，2~4 くらいまではかなり緩やかに変化し，再び 4 付近で大きく減少すると考えられる．前者の急激な減少は， δ が 0.1 付近から第 2 章で述べたように正孔同士にクーロン反発力が働き出し，Cu 原子への正孔の局在が始まるために起こると考えられる．

又，全ての Cu 原子の電荷が +2 価になると第 2 章で述べたように試料は絶縁体となるが，形式価数が丁度 +2 価になる $\delta = 0.5$ になっても，図 4.7 の文献による結果や本実験から得た結果を誤差を含めて考えると，電気伝導性を保っている．これは結晶構造に於いて，全ての Cu 原子が +2 価になっていないことを示しており，+1 価や +3 価の Cu 原子が出現しているということになる．実際に酸素欠損が起こって図 2.7 で，単位胞の直方体の頂点にある Cu 原子が ab 平面内で接する O 原子が無くなり， c 軸方向のみで 2 つの O 原子に接するようになると Cu 原子の価数は +1 価になることが知られている．YBCO の基本構造であるペロプスカイト構造には元々ある程度歪みがあり，この歪みも電気伝導性などの性質を大きく左右するが，こうしていろいろな価数の Cu イオンが混在するようになることで，歪みが更に増し，電気伝導性が小さくなって絶縁体に近づくため， $\delta = 0.4$ 付近から超伝導転移温度 T_c が著しく下がると考えられる．

ここで，文献による図 4.7 と比較すると，このグラフは上のグラフを少し右に平行移動したようになっている．ここで，始め合成した YBCO の酸素欠損 δ_0 が文献値に比べ少し小さかったことを思い出してみる．表 4.1 の右端の $\delta_0 = 0.14$ とした時の値は，大体どれも 0.3 程度大きくなっており，この酸素欠損の値を用いて T_c との相関をプロットするとグラフが少し右に平行移動することになる．即ち，このことより 4 回目に焼いたことで，無視出来ないくらいの質量変化が起こっていたのではないかと考えることが出来る．

最後に，幾つかのやり方で T_c を決めしたが，それらのばらつきや試料中の δ の値の分布，更には実験に於いて試料の切断をアニールの前に行ったことについて考えたい．表 4.3 は 4.2 節で表 4.2 のように計算したいろいろな T_c の値に関して，重要と思われるものの差を計算したものである．この表を見ると，アニール前に試料を切断した場合のアニール温度が 600 ，650 ，700 の時の値が試料の切断をアニール後に行った時に比べ，特に抵抗率と磁化率の転移する温度差が大きいことがわかる．先に試料を切断してアニールを行うことで，表面積が大きくなり，より試料が周りの酸素と反応しやすくなるため，酸素欠損が進むであろうということは考えられる．実験結果から求めた T_c と δ 相関で，550 でアニールした試料に比べて 600 でアニールした試料の δ の値が急に大きくなっている (図 4.1 から読み取れる，文献値による δ の値と比べても) ことがこのことを裏付けていると思われる．試料をアニール前に切断したことによる影響かどうかをよりはっきりさせるには，実際に切断していない試料も一緒にアニールして実験を行わなければな

らないが、残念ながら本実験ではそこまでは行ってない。ともあれ、先に切断することで、表 4.1 からわかるように、量り取る質量が小さくなり相対的に誤差が大きくなるため、実験を通じて条件を同じにするという観点からも、時間がかかっても切断はアニール後に行うのが望ましいと思われる。

又、アニール温度が 600 以上のものに関して、抵抗率と磁化率で転移温度の差が大きいのは、 δ と T_c の相関から考えることが出来る。即ち、実験で得た δ と T_c のグラフより、転移温度の高い領域、つまり切断をアニール後に行った試料のデータより、アニール前に切断を行った試料の転移温度の低いデータの方が、 T_c の変化が急であることがわかるが、これより δ の分布の形が同じであっても、 T_c の分布に焼きな直した時、その幅が前者の領域に比べ広くなるため、完全に超伝導に転移する温度差が大きくなると考えられる。

第5章 謝辞

この実験を通して、これまでの物理の学習で触れることの少なかった固体物理に関して、そして物理の最先端の分野の一つである超伝導という分野に関して、理解を深めることが出来たと思います。実験に関しては、TAの中井さんと久我さんには、失敗を何度も繰り返したにも関わらず、お忙しい中その都度実験に付き添って下さり、きめ細かな指導をして頂きました。又、石田さんと矢口さん、前野さんには、セミナー等に於いて超伝導体等の理論に関する指導をして下さったと共に、実験に関していろいろと助言を賜り、発表会では大変教育的な質問や発現をして下さり、まだまだ自分がよく理解できていなかった部分を知ることが出来、大変勉強になりました。そして最後に、半年間一緒に実験をしてきたB4のメンバー、特に同じグループの加藤君と北川君とは、最後まで協力して楽しく実験を行え、更にわからないところを教えてもらったり議論することが出来た等、一緒に物理をすることが出来、有意義な時間を過ごすことが出来ました。本実験に関わってくださった皆さんに心から感謝申し上げます。

関連図書

- [1] 十倉 好紀 『強相関電子と酸化物』 岩波書店
ISBN 4-00-011132-9
- [2] 御子柴 宣夫・鈴木 克生 『超伝導物理入門』 培風館
ISBN 4-563-02215-2
- [3] H. Ibach・H.Luth 石井 力・木村 忠正訳 『固体物理学 新世紀物質化学への基礎』 Springer-Verlag
ISBN 4-431-70760-3
- [4] 恒藤 敏彦 他 『超伝導体の化学と物理』 三共出版
ISBN 4-7827-0250-7