

# 1. 目的

今回の実験では既存の銅酸化物高温超伝導体  $\text{LaSrCuO(LSCO)}$  と  $\text{NdCeCuO(NCCO)}$  を作成し、その超伝導性を確認するとともに、各超伝導体の  $\text{CuO}$  サイトに  $\text{B}$  (ホウ素) をドーピングした際、その濃度によって超伝導転移温度  $T_c$  がどのように変化していくのかを調べる。

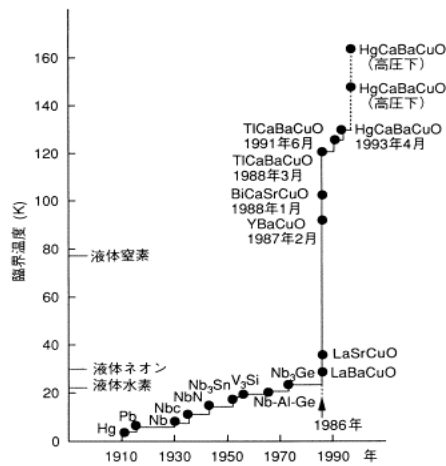
## 2. はじめに

### 2.1. 超伝導の歴史的背景

超伝導の歴史はオランダの物理学者 **カメリン・オネス** (Kamerlingh Onnes) が 1908 年にヘリウム ( $\text{He}$ ) の液化に成功し、1911 年に液化ヘリウムを用いて水銀 ( $\text{Hg}$ ) を冷却して行くと、4.2 K 付近で電気抵抗が突然急激に低下し 0 になることを発見したことから始まる。当時のドルーデ (Drude) による電気抵抗の変化におけるモデルでは、抵抗は絶対温度の 1/2 乗に比例するので温度を下げていくと抵抗値も共に小さくなると考えられた。しかし、ケルビン (Kelvin) らは絶対零度では電気伝導体の電子が流れなくなり、途中から金属の比抵抗が無限大になると考えていた。一方、オネスらは温度の減少とともに電気抵抗は小さくなり、絶対零度で 0 になると考えていた。ところが、実際に測定を行ってみると純度の高い (残留抵抗のない) 水銀において、電気抵抗は 4.2 K 付近で突然 0 になるという結果が得られた。オネスはこのようなある温度で抵抗が急激に減少して 0 になる現象を「**超伝導**」と名付け、超伝導状態となる温度を **転移温度 (臨界温度)  $T_c$**  と定義した。ここから超伝導についての研究がスタートし、その後同様な特性を持つ物質が数多く発見されていく (図 2.1.)。

1933 年には **マイスナー** (Meissner) と **オクセンフェルト** (Ochsenfeld) の錫 ( $\text{Sn}$ ) と鉛 ( $\text{Pb}$ ) の磁気的性質を測定する実験により、超伝導状態では外部磁場をかけても磁場が弱い時は磁場を内部に通さないという性質 (**マイスナー効果**) を発見した。しかし、超伝導のメカニズムに関してはこの当時解明されず、超伝導の発見から半世紀近く経った 1957 年に **バーデン** (Bardeen)、**クーパー** (Cooper)、**シュリーファール** (Schrieffer) の 3 人によって超伝導に関する基本的な理論として **BCS 理論** が提唱された。これにより超伝導に関する諸性質を自然に説明することができるようになった。また、1962 年には **ジョセフソン** (Josephson) が弱く結合した超伝導体間に、トンネル効果による超伝導電流が流れる現象 (**ジョセフソン効果**) を発見した。これにより超伝導量子干渉素子 (SQUID) のような磁束計としても応用されるようになった。

超伝導はその魅力的な特性を持つことから、できるだけ高い温度で超伝導性を示す物質の探索が数多くの金属、有機系物質など精力的に行われてきた。オネスの最初の発見以降、次々と  $T_c$  の高い超伝導体が発見されて行き、1973 年に  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  が 23 K で超伝導となることが発見されたが、その後しばらくはこれを超える  $T_c$  を持つ超伝導体は発見されなかった。しかし、1986 年にスイスの **ベドノルツ** (Bednorz) と **ミュラー** (Muller) が **La 系銅酸化物  $\text{LaBaCuO}$**  という  $T_c=30$  K を持つ当時思いもよらない超伝導体が発見 ( $\text{Ba}$  を  $\text{Sr}$  に置換すると  $T_c$  は 40 K に上昇) し、これによって世界中で一斉に **高温超伝導体** の研究が進むこととなった。このような超伝導体は伝導面の特徴から **銅酸化物超伝導体** と呼ばれた。そして、1987 年にはヒューストン大学の **チュー** (Chu) らによって **Y 系銅酸化物  $\text{YBaCuO}$**  で  $T_c$  が 93 K にも達することが発見され、初めて液体窒素温度 77 K を超えて世間に衝撃を与えた。BCS 理論で予想されていた最高の転移温度 40 K (**BCS の壁**) を見事に打ち破ったのだ。その後も 1988 年には **Bi 系銅酸化物  $\text{BiSrCaCuO}$**  で  $T_c=107$  K を記録し、その少し後には  $T_c=125$  K を持つ **Tl 系銅酸化物  $\text{TlBaCaCuO}$**  が発見された。そしてその後、 $T_c=135$  K を持つ **Hg 系銅酸化物  $\text{HgBaCaCuO}$**  が発見され、2004 年現在の最高記録はこの Hg 系銅酸化物において高圧下での 160 K が最高となっている。また、2001 年には青山学院大学の **秋光教授** らにより金属超伝導体中最高の転移温度を持つ  **$\text{MgB}_2$**  が発見され、2008 年には東工大の **細野教授** らにより鉄を含んだ組成の酸化物が超伝導を示すことが分かり、大きな注目を集めている。このような高温超伝導体のメカニズムは BCS 理論では説明がつかない部分も多く、現在もこのことについての研究が進め



られている。

図 2.1. 超伝導転移温度  $T_c$  の年代推移[1]

## 2.2. 超伝導の特徴

### 2.2.1 電気抵抗ゼロ

一般的に、銅などの金属を冷却していくと、温度と共にその電気抵抗は減少していく。しかし、特定の金属や化合物などの物質を超低温に冷却して行ったとき、ある温度(転移温度  $T_c$ )で電気抵抗が急激に減少して0になり、超伝導状態となる(図 2.2.)。これは超伝導特有の現象で、電気抵抗が 0 なので一度流れ始めた電流は電圧降下なしに永久に流れ続ける(永久電流)。しかし、超伝導体に電流を流した場合、その電流の作る磁場が**臨界磁場**の大きさを超えると超伝導状態は崩れてしまう。このときの電流の強さは**臨界電流**と呼ばれる。この電気抵抗=0 という性質は超伝導ケーブルや超伝導モーター、電力貯蔵など様々なものへの応用が期待され、超伝導最大の魅力である。

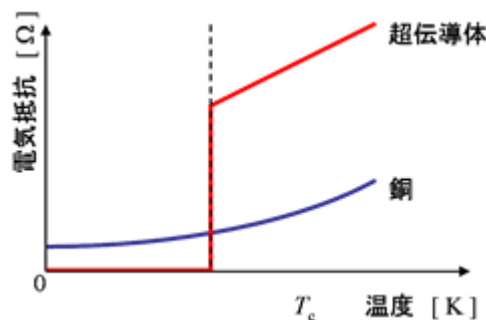


図 2.2. 超伝導体と銅の電気抵抗の温度変化[2]

### 2.2.2 マイスナー効果とピン止め効果

超伝導体は**第 1 種超伝導体**と**第 2 種超伝導体**に分類することができる。第 1 種超伝導体では弱い磁場中に置かれると、超伝導体内部への外部磁場の侵入を完全に排除して内部磁場をゼロにする現象(**マイスナー効果**)が起こる(図 2.3.)。これは、超伝導体に磁場を加えたとき、超伝導体の表面に遮蔽電流(永久電流)が流れ、この電流のつくる磁場が超伝導体の内部でちょうど外部の磁場と打ち消すために内部の正味の磁束密度を 0 にする。ただし、臨界磁場以上の磁場を加えると試料の内部に磁束が入り込み超伝導性は崩れてしまう。

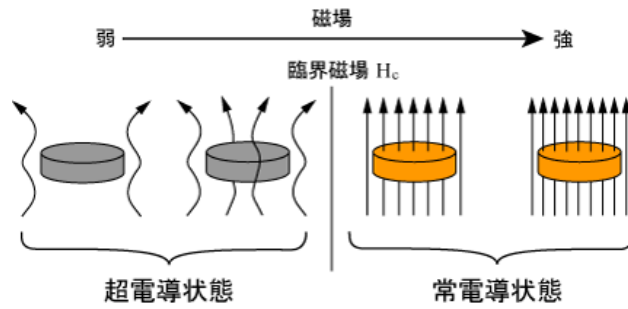


図 2.3. 第 1 種超伝導体におけるマイスナー効果<sup>[3]</sup>

これに対して、第 2 種超伝導体では内部に微小な常伝導部(ピン)が存在している。下部臨界磁場以下では第 1 種超伝導体と同様にマイスナー効果が見られるが、より強い磁場を印加すると常伝導ピンに磁束が侵入し、超伝導状態と常伝導状態が混合した状態になる。この状態でピンに侵入した磁束は周囲の超伝導部分から反磁性の力を受けるため動くことができず、あたかもピンに磁束が捕捉されたような状態になる(ピン止め効果)(図 2.4.)。この場合も上部臨界磁場以上の磁場を加えると完全反磁性は消失する。この効果により高い臨界電流を維持でき、マイスナー効果だけでは得られない大きな反発力を得ることができたため、超伝導の応用においても重要な性質のひとつである。

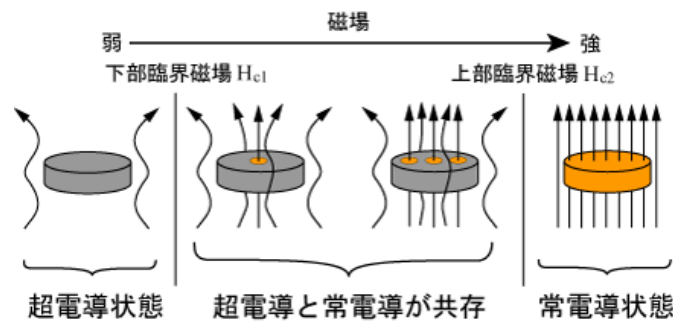


図 2.4. 第 2 種超伝導体におけるピン止め効果<sup>[4]</sup>

### 2.2.3. 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。ところが、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、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、前者のような性質を示す超伝導体を第一種超伝導体と呼ぶのに対し、このような性質を示す超伝導体を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、また、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、今回の実験で用いるLSCO、NCCO のような高温超伝導体も第二種超伝導体に属している。

### 2.3. 結晶構造

3次元結晶において、分子のある特定の位置を示すベクトルを結ぶ格子並進ベクトル  $\mathbf{T}$  が基本並進ベクトル  $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$  それぞれの整数倍の和になっているとすると、このときの結晶は格子並進操作

$$\mathbf{T} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (u, v, w \text{ 整数})$$

に対し不変である。このベクトル  $\mathbf{T}$  で表わされる点を格子点といい、これらを線で結んだ格子(結晶の並進対称

性の特徴付ける空間上の格子)を空間格子という。現実の結晶では、格子点に分子または原子(=単位構造)を並べたもの。すなわち

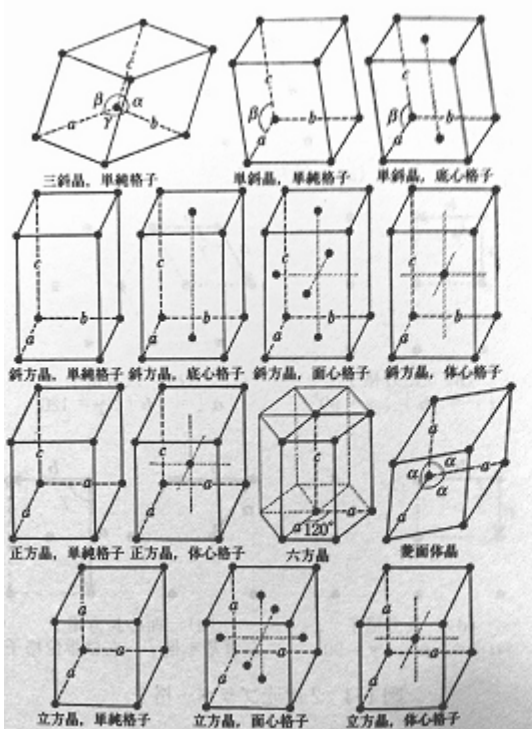
$$(\text{結晶構造}) = (\text{空間格子}) + (\text{単位構造})$$

として表わすことができる。

また、基本並進ベクトルがつくる平行 6 面体で体積が最小となる単位構造(セル)を**基本単位格子**といい、1 セル当たり 1 個の格子点が存在する。この基本単位格子をいくつか組み合わせることにより、より高い対称性を持つ単位構造をつくることができる場合、これを**単位格子**という。すなわち、1 単位格子当たり 1 個以上の格子点を含むこともある。空間格子はこのような単位構造の積み重ねによって表現することができる。

空間格子はその対称性によって分類することができるが、実際には単位格子の対称性を考えればよい。格子が持ちうる対称性は回転対称として、2 回対称( $\pi$ )、3 回対称( $2\pi/3$ )、4 回対称( $\pi/2$ )、6 回対称( $\pi/3$ )がある。5 回対称や 7 回以上の回転対称性は、正 5 角形や正 7 角形で空間を隙間なく満たすことができないことから、このような対称性は持ちえない。この他鏡映対称がある。

3 次元格子はその対称性から図 2.5.の左に示す 14 種類に分類され、これを**ブラベー格子**という。一般形の(最も対称性の低い)格子は三斜晶系である。14 の格子形は通常次の 7 つの晶系、三斜、単斜、斜方、正方、立方、菱面体、六方晶系に便宜上分類することができ、これは単位格子の結晶軸間の関係(図 2.5.右)により分類される。なお、軸長 a、b、c は**格子定数**と呼ばれる。



結晶系	格子の数	単位格子
三斜晶系 triclinic	1	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
単斜晶系 monoclinic	2	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$
斜方晶系 orthorhombic	4	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
正方晶系 tetragonal	2	$(a = b) \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
立方晶系 cubic	3	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
菱面体晶系 trigonal or rhombohedral	1	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
六方晶系 hexagonal	1	$(a = b) \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

図 2.5. (3 次元)ブラベー格子とブラベー格子の性質[5]

## 2.4. 銅酸化物超伝導体

### 2.4.1 結晶構造

銅酸化物超伝導体の結晶構造はペロブスカイト構造を基礎とし、名前の由来でもある銅(Cu)と酸素(O)からなる  $\text{CuO}_2$  面を結晶中に必ず持っている。そしてこの  $\text{CuO}_2$  面とキャリアを供給する役目を果たしているブロック層(LSCO では  $[(\text{La}, \text{Sr})_2\text{O}_2]$  層)と呼ばれる原子層が交互に積み重なった積層ペロブスカイト構造をしている。

また、今回使用する銅酸化物超伝導体 LSCO と NCCO は共に単位格子内に  $\text{CuO}_2$  面をひとつ持っており、こ

のような  $\text{CuO}_2$  1 枚層を持つ系はその  $\text{CuO}_2$  面の形状の違いから図 2.6. に示されているような (a) **T 構造** (b) **T' 構造** (c) **T\* 構造** の 3 種類の構造がある。まず T 構造についてであるが、最初の銅酸化物超伝導体 LSCO や今回使用した LSCO などがこの構造を持っている。T 構造の  $\text{CuO}_2$  面は銅(Cu)と周りの酸素(O)が 8 面体をつくり、それが各頂点を共有して二次元的にシート状に連なった形をもっている。次に T' 構造については、今回使用するエレクトロンドープ型の銅酸化物超伝導体 NCCO などがこれに相当する。T 構造との違いは T 構造で 8 面体だった  $\text{CuO}_2$  面の頂点(上下)部分の酸素(O)がないことで、T' 構造では  $\text{CuO}_2$  面は正方形になっている。このような  $\text{CuO}_2$  面の構造はホールではなく電子を受容しやすくなっている。そして、T\* 構造であるが  $(\text{Nd}, \text{Ce})_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  などがこの構造をとる。これは T 構造と T' 構造が 2 つ合わさったような構造となっており、 $\text{CuO}_2$  面の片側にだけ酸素(O)が配位してピラミッドのような構造の  $\text{CuO}_2$  面を持っている。このような  $\text{CuO}_2$  面を 1 枚持っている系の特徴は、キャリアの量の調節を、元素を一部置換することで行うというものである。

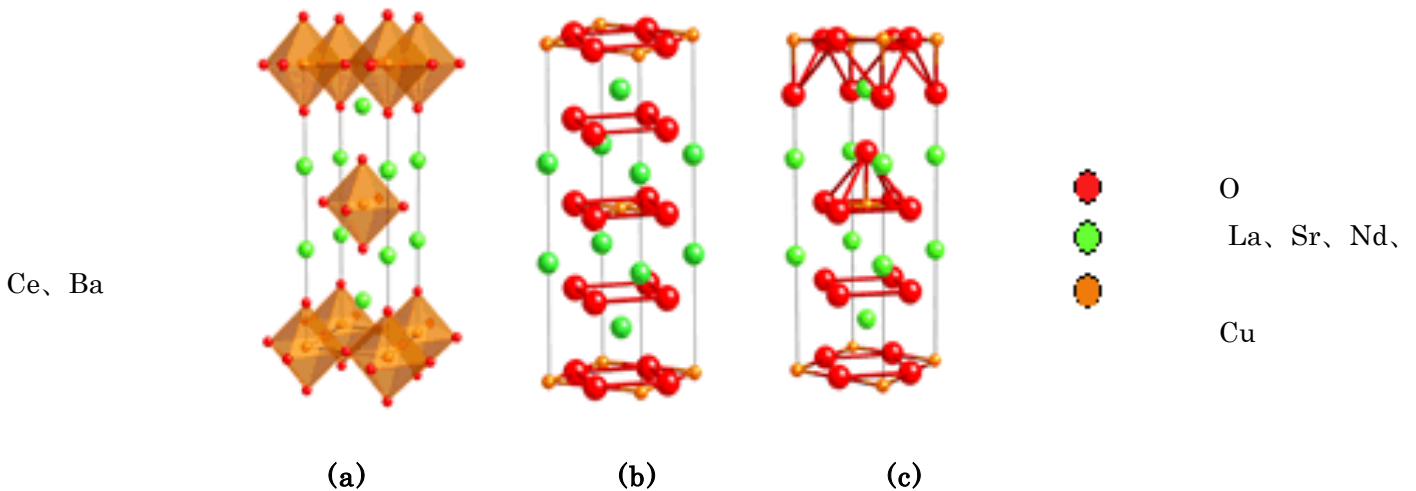


図 2.6. 単位格子内に  $\text{CuO}_2$  面を 1 枚持つ系の結晶構造 (a) **T 構造(LSCO)** (b) **T' 構造(NCCO)** (c) **T\* 構造(NSCCO)** [6]

### 2.4.2. キャリアドープと超伝導の発現

銅酸化物超伝導体は反強磁性絶縁体の母物質にキャリアをドープすることで超伝導を発現する特徴を持っている。今回実験で使用する試料のひとつ、銅酸化物超伝導体 LSCO は母物質である反強磁性絶縁体  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の  $\text{La}^{3+}$  を  $\text{Sr}^{2+}$  で置換することで  $\text{CuO}_2$  面内から電子を取り去り、正孔(ホール)がドープされ超伝導を発現する **ホールドープ型** の銅酸化物超伝導体である。  $\text{La}^{3+}$  を  $\text{Sr}^{2+}$  で置換することで  $(\text{LaO})_2$  層の電荷が +2 価から減ってしまうため、-2 価に保っていた  $\text{CuO}_2$  面から電子を取り去ることで系全体の電荷を中性に保とうとする。その結果、本来絶縁体的なバンド状態(図 2.8.(a))であった  $\text{CuO}_2$  面のバンド構造が、電子が取り去られる(ホールが注入される)ことで図 2.8.(b) のような金属的なバンド状態に変化すると考えられている。

もうひとつの試料 NCCO の方では  $\text{Nd}^{3+}$  が  $\text{Ce}^{4+}$  に置換されることにより  $\text{CuO}_2$  面内にさらに電子を注入することで、電子(エレクトロン)がドープされ超伝導を発現する **エレクトロンドープ型** の銅酸化物超伝導体である。  $\text{Nd}^{3+}$  が  $\text{Ce}^{4+}$  に置換されると  $(\text{NdO})_2$  層の電荷が +2 価から増加する。そのため  $\text{CuO}_2$  面の電荷は -2 価から -3 価の方に变化し、  $\text{CuO}_2$  面内にさらに電子を入れることで系全体を中性に保つ。この結果、バンド構造は図 2.8.(a) の絶縁体的な構造から図 2.8.(c) のような  $\text{Cu}3d$  の上部ハバードバンドに電子が入った状態になると考えられている。

また、銅酸化物超伝導体はドープするキャリアの濃度によって性質が変化していくという特徴も持っている。図 2.7. は銅酸化物超伝導体のキャリア濃度に対する相図である。横軸の右方向が LSCO や Y 系銅酸化物超伝導体 YBCO、Bi 系銅酸化物超伝導体 BSCCO のようなキャリアがホールの場合、左方向は NCCO のようなエレクト

トロンの場合である。ホールドーピングの場合はホール濃度が小さい領域では母物質の性質が強く出ていて反強磁性絶縁体的な性質を示すが、濃度が増加するにしたがって超伝導が発現している。超伝導相にはキャリアドーピングの増加に伴い  $T_C$  が上昇していく領域(アンダードーピング領域)、 $T_C$  が最高値となるドーピング量(オプティマムドーピング)、そして逆にキャリア濃度が増加しても  $T_C$  が減少してしまう領域(オーバードーピング領域)がある。キャリアをドーピングすることで超伝導が発現するからといって、キャリアをドーピングし過ぎてしまってもかえって  $T_C$  を下げてしまうのである。そして、さらにキャリアをドーピングしていくと超伝導を示さなくなり、金属的な性質を持つようになる。また、超伝導領域ではない領域で擬ギャップと呼ばれる超伝導ギャップ構造のようなものが  $T_C$  以上でも見える領域がある。今回の実験ではこの超伝導相内で最も  $T_C$  が高く、上昇が期待できると考えられるオプティマムドーピング(LSCO では Sr15%)時のものを用い、そこにホウ素(B)をドーピングして行くことにした。

エレクトロンドーピングの場合もキャリアのドーピング量により反強磁性から超伝導、常金属というように性質が変化していく。ホールドーピングの場合との違いは、反強磁性相が急激に減少しているのに対して、高濃度領域まで広がり、キャリア濃度の増加に伴い緩やかに減少している。そして、反強磁性相がなくなるのと同時に超伝導相が現れ、狭い領域のみで超伝導が発現する特徴がある点である。今回の実験では LSCO のときと同様に  $T_C$  が最も高くなるオプティマムドーピング(NCCO では Ce15%)時の試料にドーピングしていくことにした。

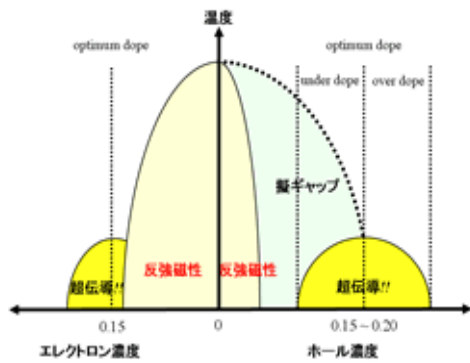


図 2.7. 銅酸化物超伝導体の相図[7]

縁体

ドーピング[8]

## 2.5. ホウ素(B)ドーピングによる可能性

今回 LSCO、NCCO にドーピングするホウ素(B)は原子番号 5 の半金属元素で、周期表でも上部に位置しており、他の元素と比較してもイオン半径が非常に小さく、質量も軽い元素である。また、非常に硬く単体元素としてはダイヤモンドに次ぐ硬度を持ち、半導体的な性質も持っている元素である。2001 年に発見された  $MgB_2$  が示した高い  $T_C$  にも、ホウ素(B)のハニカム格子や電子と格子の相互作用が重要な役割を果たしていると考えられている。BCS 理論からは「格子のデバイ振動数が高い金属元素で、電子と格子の相互作用が強く、またフェルミ準位付近の電子状態密度が高いこと」がより高い  $T_C$  を目指す上で重要であるということがいわれている(図 2.9.①)。今回のホウ素(B)置換実験はこの BCS 理論における図 2.9.の 2 式から  $T_C$  の上昇が期待される。①式によるとデバイ振動数を大きくすれば  $T_C$  も高くなることが予想され、また②式からはデバイ振動数は質量の小さい、軽い元素ほどデバイ振動数が大きくなるということが分かる。すなわち、軽い元素ほど  $T_C$  は高くなると考えられ、今回はホウ素(B)を既存の銅酸化物超伝導体 LSCO と NCCO に組み込むことで  $T_C$  の変化を見ることにした。

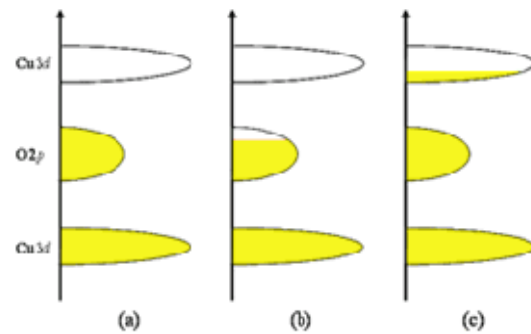


図 2.8.  $CuO_2$  面のバンド構造(a)モット絶

(b)ホールドーピング(c)エレクトロン

・BCS理論の $T_c$ 決定方程式

①  $k_B T_c = 1.13 \omega_D \exp\left(-\frac{1}{N(0)V}\right)$

②  $\omega_D \propto 1/M^\alpha$

$\omega_D$ : デバイ振動数  
 $N(0)$ : フェルミ面の状態密度  
 $V$ : 電子間相互作用  
 $M$ : 原子の質量

図 2.9. BCS 理論における  $T_c$  決定方程式<sup>[9]</sup>

## 2.6. エネルギーギャップ

超伝導の電子状態を見ると、フェルミエネルギー  $E_F$  付近に電子が存在できないエネルギーギャップ(超伝導ギャップ)持つという特徴がある(図 2.10.(b))。

通常の金属は自由電子を持ち、固体中を自由に電子が動き回っている状態にあるが、この電子運動には規則が存在し、その運動を制限される。また、電子自身にもスピンの方向で 2 つの状態に区別され、パウリの排他律による制限を受ける。これによりそれぞれの電子が別々の状態に識別されることになり、基底状態(絶対零度)においてエネルギー(運動量)も小さい状態のものから順番にエネルギー準位を占有していき、最終的にあるエネルギー(フェルミエネルギー  $E_F$ )以下に全ての電子が詰まった状態となる(図 2.10.(a))。このとき  $E_F$  にある電子の準位をフェルミ準位と呼び、このように様々な制限を受けながらフェルミ準位を形成する粒子をフェルミ粒子(Fermion)と呼ばれている。これとは逆にあまり制限を受けることなく、同じ状態(最低エネルギーの準位)にいくつでも占有することができる粒子をボーズ粒子(Boson)という(図 2.11.)。

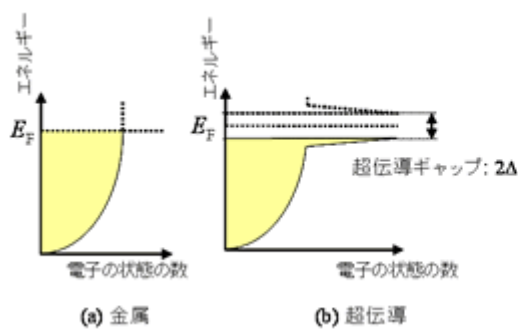


図 2.10. 状態密度(a)金属(b)超伝導<sup>[10]</sup>

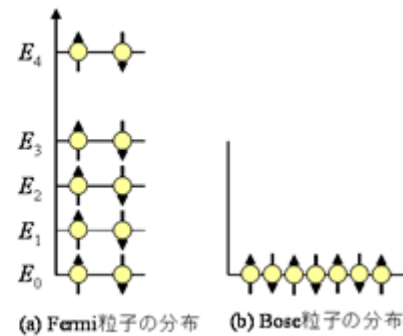


図 2.11. Fermi 粒子と Bose 粒子<sup>[11]</sup>

粒子<sup>[11]</sup>

## 2.7. BCS 理論

金属などの常伝導状態において、絶対零度以上の温度では系全体に熱エネルギーが与えられ、 $E_F$  付近にある電子が  $E_F$  以上の占有されていない状態に熱励起される。これに対して、超伝導状態では  $E_F$  付近の電子がフェルミ面より下の準位に凝縮することで、新しい基底状態を形成している状態であると言われている。このような超伝導の電子状態については BCS 理論により説明が可能になった。

この理論によると、超伝導は 2 つの電子が電子・格子相互作用によってクーパーペアという電子対を形成すること、ペアを組んだ電子がボーズ・アインシュタイン凝縮(同種の種類の粒子の集団を冷却するとある温度以下で同一の最低エネルギー状態に落ち込んで凝縮する状態)することが重要である。

電子・格子相互作用は、格子振動をしている正電荷を帯びたイオンの中に負電荷を帯びた電子が飛んでくると

(図 2.12.(a))、正電荷を帯びたイオンは飛んできた負電荷を帯びた電子の方に少し引き付けられる(図 2.12.(b))。これにより、部分的に正電荷の密度が濃い部分ができ(図 2.12.(c))、この部分に先程とは別の負電荷を帯びた電子が引き寄せられてくる(図 2.12.(d))。この過程において、格子振動と負電荷を帯びた電子の運動の早さを比較すると、後者の方が早く、結果として 2 つの電子が対をなして動いているように見える(クーパーペアの形成)というものである。この電子-格子相互作用によるクーパーペアの形成によって、本来フェルミ粒子である電子はボーズ・アインシュタイン凝縮することが可能な状態となることができる。

BCS 理論では、 $E_F$  より少し上のエネルギーにある互いに逆向きにスピンを持つ 2 電子間にわずかでも引力的な相互作用が働くと、電子対は  $E_F$  より  $\Delta$  だけ低い位置にボーズ・アインシュタイン凝縮することで落ち着く、つまり、1 つの電子でいるよりも格子振動を媒介としてクーパーペアを形成した方がエネルギー的に安定となる。このとき、 $E_F$  近傍には電子が全て凝縮してしまうため、有限のギャップが形成され、これが超伝導状態に見られるエネルギーギャップとなる(図 2.13.)。

したがって、超伝導とは  $E_F$  近傍の電子がクーパーペアを形成し  $E_F$  より下の新しい基底状態に落ち込んでボーズ・アインシュタイン凝縮したときに見られる現象ということである。

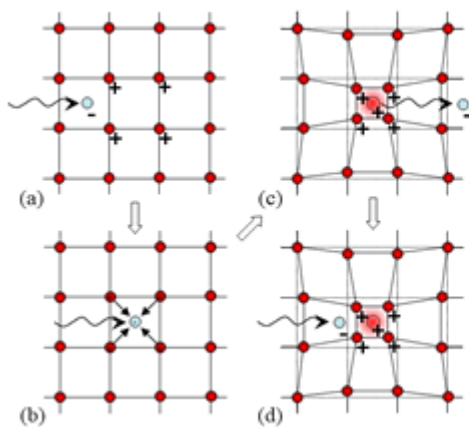


図 2.12. 電子-格子相互作用の様子[12]

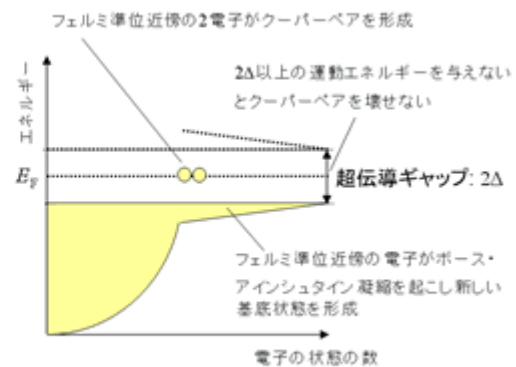


図 2.13. 超伝導の電子状態[13]

## 2.8. BCS 理論における $T_c$ 上昇の因子

BCS 理論によってデバイ振動数の大きい(=質量の軽い)元素は高い  $T_c$  に有利に働くことが示されている(図 2.9. 参照)。質量の軽い元素(軽元素)は周期表上で水素(H)からカルシウム(Ca)がそれに相当しているとされる。格子振動を担っている元素は結晶中でイオン化しており、クーパーペアを形成する電子-格子相互作用は、このイオンと伝導電子間に働く相互作用である(2.6.参照)。イオンが重い元素では(図 2.14.(a))格子中に伝導電子が流れてくると、強く引き付けられ、その引き付けられた格子が元に戻るのにも時間がかかってしまう。一方、軽い元素の場合(図 2.14.(b))は引き付けられる力も弱く、格子は適度にひずみ、元に戻るのにも時間はかからない。そのため重い元素の場合と比較してより短い間隔でクーパーペアを形成することができ、軽い元素は  $T_c$  に有利に働くということはこのことに起因している。

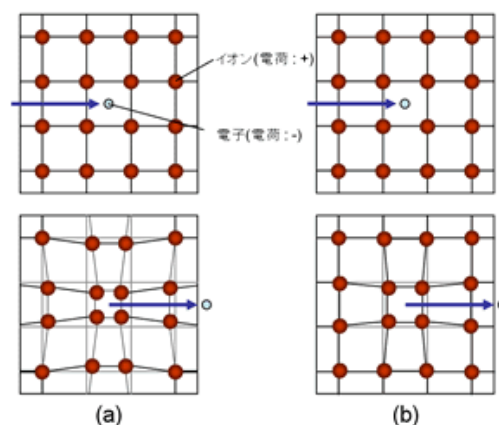




図 2.14. 電子-格子相互作用 (a)質量が重い元素の場合(b)質量が軽い元素の場合<sup>[14]</sup>

また、高い  $T_c$  を目指す上で重要な因子のひとつとしてフェルミ面付近の電子状態密度が高いことが重要であった。絶対零度において常伝導状態ではフェルミ面より下は電子で満たされており、上は電子がない状態になっている(図 2.15.)。しかし、超伝導状態になるとフェルミ準位より下の電子がクーパーペアという多体の束縛状態をつくり、クーパーペアをボーズ粒子としてクーパーペアのボーズ・アインシュタイン凝縮が起こり、同じ状態にクーパーペアが密集してしまう(2.6.参照)。つまり、クーパーペアを形成できるのはフェルミ面付近でのみということである。したがって、フェルミ面付近の状態密度が高いということは、超伝導電子になることができる電子の数が多く、より多くの電子が超伝導発現に寄与できる状態であるということである。

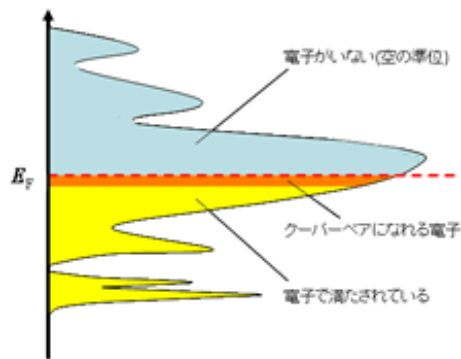


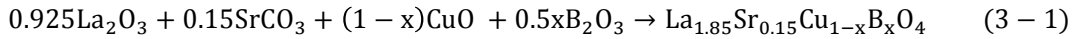
図 2.15. 常伝導状態の状態密度<sup>[15]</sup>

### 3. 実験方法

#### 3.1. 原料の混合比の計算

##### [ LSCO ]

今回使用する一つ目の試料  $L_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-x}B_xO_4$  は 4 つの粉末の原料、酸化ランタン  $La_2O_3$  [LotNo:KWJ3730 (Wako)]、炭酸ストロンチウム  $SrCO_3$  [不明]、酸化銅  $CuO$  [LotNo:KWK1891(Wako)]、酸化ホウ素  $B_2O_3$  [不明]を用いて合成した。 $L_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-x}B_xO_4$  を合成するための化学反応式は



より、下の表を用いて  $L_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$  が 3.0[g] できるように、各原料の分量を算出した。なお、上式の右辺で発生すると考えられる気体は省略した。

表 3.1 本実験に関与する各元素の原子量

原子	原子量
La	138.9055
Sr	87.62
Cu	63.546
O	15.9994
Nd	144.24
Ce	140.116
B	10.811

$x=0$  の場合の試料  $L_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$  を 3[g] 合成するのに必要な原料を計算すると、まず、 $L_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$  が 3.0[g] のときのモル数は

$$\begin{aligned} & \frac{3[\text{g}]}{(138.9055 \times 1.85 + 87.62 \times 0.15 + 63.546 + 15.9994 \times 4)[\text{g/mol}]} \\ &= \frac{3[\text{g}]}{397.7[\text{g/mol}]} \\ &= 7.544 \times 10^{-3}[\text{mol}] \end{aligned}$$

であった。これを用いて、必要な  $La_2O_3$  の分量を求めると

$$\begin{aligned} & (138.9055 \times 2 + 15.999 \times 3)[\text{g/mol}] \times 7.544 \times 10^{-3}[\text{mol}] \times 0.925 \\ &= 325.793[\text{g/mol}] \times 7.544 \times 10^{-3}[\text{mol}] \times 0.925 \\ &= 2.2735[\text{g}] \end{aligned}$$

というように算出された。同様にして、 $SrCO_3$ 、 $CuO$  の必要な量を算出すると以下のようになった。

$$SrCO_3 \rightarrow 0.1671[\text{g}]$$

$$CuO \rightarrow 0.6001[\text{g}]$$

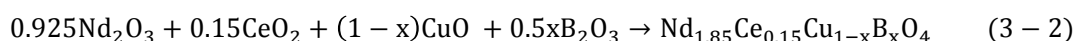
その他の場合も同様にして必要な原料を計算し表 3.2. に示す。

表 3.2  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$  の B 濃度における必要な原料

B 濃度 x	$\text{La}_2\text{O}_3$ [g]	$\text{SrCO}_3$ [g]	$\text{CuO}$ [g]	$\text{B}_2\text{O}_3$ [g]
0.00	2.2735	0.1671	0.6001	-
0.01	2.2765	0.1673	0.5949	0.0026
0.03	2.2826	0.1678	0.5844	0.0079
0.05	2.2887	0.1682	0.5739	0.0132
0.10	2.3040	0.1693	0.5473	0.0267
0.15	2.3196	0.1704	0.5204	0.401

## [ NCCO ]

今回実験で用いるもうひとつの試料  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$  は原料として酸化ネオジム  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  [LotNo:EWM1879(Wako)]、酸化セリウム  $\text{CeO}$ [不明]、酸化銅  $\text{CuO}$ [同上]、酸化ホウ素  $\text{B}_2\text{O}_3$ [同上]を用いて作成する。これらの原料も LSCO と同様に粉末状である。 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$  を合成するための化学反応式は



となるので、表 3.1 の原子量を用いて計算すると、 $x=0$  の場合  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$  を 3[g]合成するのに必要な原料は LSCO のときと同様にして計算すると(3.1.[LSCO]参照)以下のようにになる。

$$\text{Nd}_2\text{O}_3 \rightarrow 2.2478[\text{g}]$$

$$\text{CeO} \rightarrow 0.1691[\text{g}]$$

$$\text{CuO} \rightarrow 0.5745[\text{g}]$$

## 3.2. 秤量

電子天秤(下図)を用いて 0.0001[g]の精度で粉末原料の秤量を行う(各原料の分量は前項の通り)。秤の周りについている囲いがきちんと密閉されていることを確認し、風等の影響がないようにする。また、秤に試料を置く位置がずれても質量が変わってしまうので慎重に作業を行う。なお、酸化物原料は空気中の水分を取り込んでいる可能性があるため所定の温度で熱処理をしておく。熱処理の時間と温度を下の方表 3.3.に示す。 $\text{B}_2\text{O}_3$ については既に熱処理されたものを用いたため、下表には示していない。

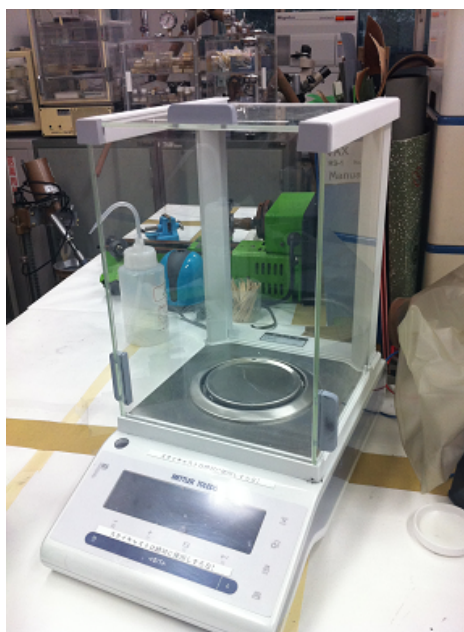


図 3.1. 電子天秤 [Type:NewClassic MF Model:MS104S /02 (Mettler Toledo)]

表 3.3. 原料の熱処理の温度と時間

原料	熱処理温度(°C)	熱処理時間(h)
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900	2
SrCO <sub>3</sub>	400	2
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900	2
CeO	900	2
CuO	600	3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-

### 3.3. 原料の混合

秤量した各粉末原料をエタノールで洗浄しためのも乳鉢に入れ、混合する。このとき注意する点は、原料の粒径をできるだけ小さくすることと 3.1.1.で求めた割合で均一になるようによく混ぜ合わせることである。十分に混ざっていない状態で(特に 1 回目のとき)原料をこぼしてしまうと組成比が変わってしまい、超伝導性がうまく見られないなどの可能性もあるので、混合の際は十分な注意が必要である。混合する際はエタノールを入れ、原料が完全に粉末状になるまで混合を続ける(1 時間弱程)。

### 3.4. プレス成型

原料が完全に粉末状になったら、粉末原料を薬包紙に集め、円筒状の型(下図左)に入れる。プレス器(下図右)で約 20[MPa](=200[kgf/cm<sup>2</sup>])の圧力で約 20 分押し固め、コイン状に試料を形作る。試料のサイズは直径 12.7[mm]で、厚さが 5[mm]前後になる。



図 3.2. 試料成型用の型  
SerialNo:71008

SEIKI]



図 3.3. プレス器 [Type:P-16B

(RIKEN

### 3.5. 試料の焼成

#### [ LSCO ]

成型した試料を蓋付きのアルミナ坩堝に入れ、電気炉(下図左は今回主に用いた電気炉)を用いて焼成する。電気炉の温度調節はプログラムで行うことができるので、プログラムをセットして、まず1回目は900[°C]で12[時間]焼成し、取り出すまでの間200[°C]で保温しておく。これを室温近くまで自然冷却して、取り出せる温度になったら試料をめのう乳鉢で粉碎混合し、前項の3.3.、3.4.と同様の作業を行う。粉碎の際は試料が飛び散らないように薬包紙を乳鉢にかぶせて行う。それをまた電気炉で焼成する、という作業を試料完成まで3回行う(固相反応法)。電気炉の設定温度は、2回目は1150[°C]で24[時間]焼成後200[°C]キープ。3回目は1150[°C]で24[時間]焼いた後、900[°C]で48[時間]焼成し、200[°C]で保温して取り出す。

#### [ NCCO ]

NCCO 試料についても成型後アルミナ坩堝に入れて上の図にある電気炉を用いて焼成をする。1回目の焼成では900[°C]で12[時間]焼成し200[°C]で保温して取り出す。これをめのう乳鉢を用いて粉碎混合し、3.3.、3.4.と同様の工程を行い、2回目は1100[°C]で16[時間]焼成し、200[°C]で保温して取り出す。ここでできた試料を、表面積を増やすためダイヤモンドカッターを用いて半分カットし、3回目はこれを試料の酸素の出入りをなくするため、シリコニット電気炉(下図右)を用いて窒素下で900[°C]、20[時間]焼成する。下図の右の白い筒状の部分の中心に試料を置き、その筒の両端にチューブの着いたゴム栓をして、筒の中に窒素を流しながら焼成を行う。その後、液体窒素に入れて急冷する。冷却後、試料を液体窒素から取り出すと表面に霜がついてしまうのでドライヤーを使い室温付近まで戻すとよい。

今回の実験では、NCCO(B0%ドープ)試料を初めて作成した際、準備不足により3回目の、窒素下で焼成を行うためのシリコニット電気炉を使用することができなかった。そのため3回目の焼成は、2回目と同様の温度1100[°C]で24[時間]焼成した後、液体窒素に入れて急冷した。このとき電気炉内は非常に高温になっているため気をつけて取り扱う必要があるとともに、炉を傷めてしまう危険もあるので作業はできるだけ短時間で行う。



図 3.4. マッフル炉 [Model:FP22/32/42

[Type:2416-A

LotNo:33100264 (YAMATO SCIENTIFIC)]

(高熱工業)]

図 3.5. シリコニット電気炉

Model: TSH-550

### 3.6. 試料の切り出し

3 回の焼成の後、出来上がったコイン状の試料を、ダイヤモンドカッター(下図)を用いて電気抵抗を測定するために適当な大きさに切り出す。試料をセットし、ダイヤモンドカッターの刃を回転させるときはゆっくりと徐々に回転数を上げていく。上げ過ぎたり、急に上げたりすると試料が割れてしまう恐れがある。また、このとき試料のサイズが大きすぎると、試料の形状に依存する抵抗値にばらつきが見られてしまい、グラフから超伝導転移温度  $T_C$  の決定が難しくなるので注意する。



図 3.6. ダイヤモンドカッター [Model:11-1280-170

SerialNo:591-TSF-02882 (BUEHLER)]

### 3.7. 電極付け、セッティング

**直流四端子法** 今回の実験では、この四端子法を用いて、超伝導体の電気抵抗の温度依存性を測定する。電気抵抗を測定する際、通常二端子法を用いて測定を行うが、抵抗が低い場合に二端子法では測定端子として用いるリード線やリード線と試料の接続部分における熱起電力が測定に大きな影響を与えてしまう。これらの影響を受けずに測定を行う方法として四端子法を用いて測定を行う。これは、4本の接触子(プローブ)を直線状に配置し、外側の2本の端子間に一定電流  $I$  を流したとき、内側の2本の端子間に生じる電圧  $V$  を電圧計により測定し、内側の2本の端子間の抵抗  $R$  をオームの法則から算出する方法である。

$35\mu\text{m}$  のホルマル被覆銅線を適当な長さに切り、剥離剤[フクゾール(広栄商会)]を用いて綿棒できれいに被覆を取り除く。被覆が取れたかどうかはテスターを使い、導通をみることで確認を行う。これを図 3.7.のように試料をガラス板に固定させる形で仮どめをし、銅線と試料を銀ペーストでつけて、乾いてしっかりと固定されまで待つ。このとき銀ペースト同士が接触しないように慎重に作業を行う。銀ペースト同士が接触してしまった場合、銀ペーストをふき取りアセトン洗浄や紙やすりで削り、つけ直す。また、試料と銅線を直接接触させずに、試料と銅線の間には銀ペーストが入った状態で固めてしまわないように注意する。これは銀ペーストが残留抵抗となり

はっきりとゼロ抵抗となった超伝導状態が観測できない場合があるためである。次に顕微鏡についているスケール又はノギスを用いて、後で抵抗率を算出するために切り出した試料の断面積と端子間距離を 0.05[mm]の精度で測定し、記録しておく。端子間距離について、測定するのは銅線間の距離ではなく、銀ペースト間の距離であることに注意する。それをコネクタにはんだ付けし、テスターで端子間抵抗をすべての組み合わせ(①～④)について測定を行い、抵抗値が適当であることを確認しておく(図 3.8.)。

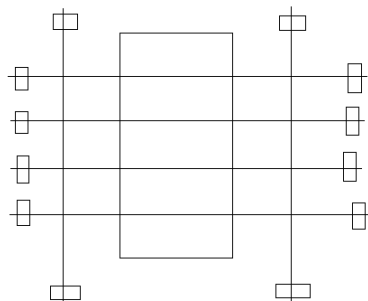


図 3.7. 銅線の配置

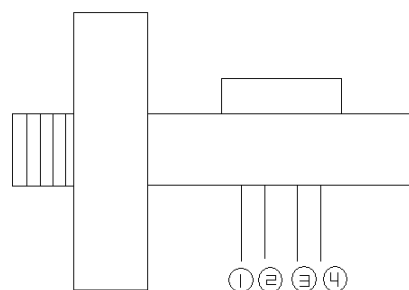


図 3.8. ソケットの端子図

### 3.8. 電気抵抗の温度変化測定

前項で作成した試料を 4K 冷凍機(下図)にセットし、コンプレッサーを背面、表面の順でスイッチを入れたら、真空ポンプ[41-20022(HITACHI)]を用いて、冷凍機内の真空にする作業を行う。30 分程で内部が真空状態になるのでポンプを止め、パソコンの測定ソフト(WMDS)を起動して、冷却の開始と同時に測定も開始する。このとき入口横の水道を開け、冷却用水を流す。冷却水が流れているか、ホースに水漏れがないかを必ず確認する。Setpoint は 3[K]、Ramp-rate を 100[K/min]に設定し、測定時に流す電流は 0.1[mA]と 1.0[mA]の 2 種類を用いる。1 時間ほど待機して温度が下がり切ったら(最低到達温度約 4.4K)、Setpoint を 300[K]、Ramp-rate を 0.3[K/min]、Heater Rnge を [high]に設定して、16 時間程かけて温度を室温付近までゆっくりと上昇させていく。

測定終了後、温度が 290K 以上になっていることを確認する。これ以下で取り出すと、冷凍機に霜が付着してしまうため、次の測定に時間が掛り、最低到達温度も上がってしまう。冷凍機は表面スイッチ、背面スイッチの順に電源を切り、冷凍機にセットした試料を取り出す。最後に、試料を取り出した後はコネクタを元に戻し、黒い蓋を付け、再度真空引きを行う。4K 冷凍機のスイッチを切ってもしばらく間、冷却水は流したままにする(止め忘れに注意)。また、酸化物は空気中の水分を吸収しやすいためデシケータ中で保管した。

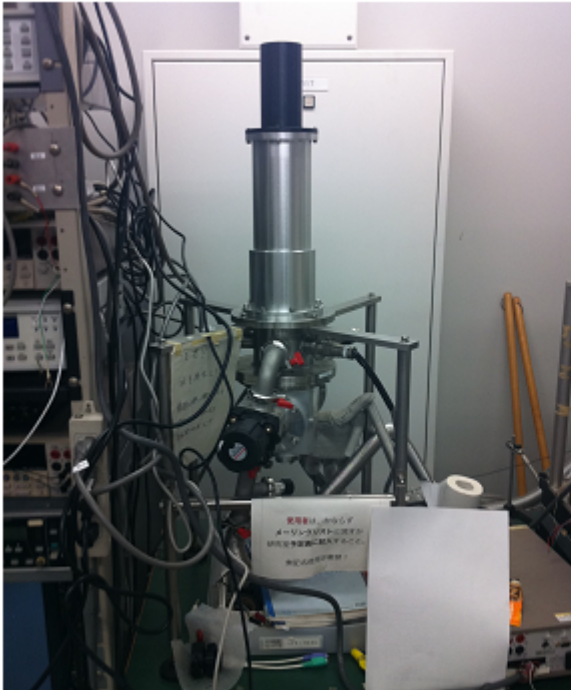


図 3.9. 4K 冷凍機 [Type:103H89331-0265  
[CKW-21



図 3.10. コンプレッサー

LotNo:06423 (SANYO DENKI)

(Sumitomo)]

### 3.9. X 線回折による解析

測定する試料を粉碎し、ガラス試料板  $50 \times 35 \times 2$  [mm] の凹部 (0.5 [mm] 程) に 5 分程押しつけ、逆さまにしても落ちてこないことを確認したら、X 線装置 (下図) 内にセットし、X 線装置、冷却機のスイッチを入れる。パソコンで [Rigaku] → [右測定] → [標準測定] を開き、位置初期化にチェック、X 線終了条件「X 線停止状態にする」を選択。そして、測定条件でウィンドウを No.2 に変更し、以下の測定条件を入力する。

使用

角度 [3° ~90° ]

サンプリング幅 [0.02]

スキャンスピード [3]

電圧 [30]

電流 [15]

発散スリット [1.25]

散乱スリット [1.25]

受光スリット [0.3]

入力が終了したら [実行] を押し測定を開始する。測定が 90° まで終了したら、測定結果は自動保存されるので測定ソフトを終了する。その後、X 線装置の電源を切り、冷却機は 5 分ほど動作させたままにしておく (止め忘れに注意)。なお今回の測定では、X 線の線源は  $\text{CuK}_\alpha$  線 ( $\lambda = 1.5418$  [Å]) を使用している。

そして、この測定結果を用いてそれぞれの試料の格子定数を算出する。測定結果には各ピーク位置の角度  $2\theta$  [deg] と結晶面の間隔  $d$  [Å] が既に算出されているので (ブラッグの条件  $2d \sin \theta = \lambda$ ) その測定値を用いて指数付けの表から各ピークのミラー指数  $h, k, l$  を求めて、格子定数決定ソフト CellCalc により格子定数の算出を行った。





図 3.11. X 線装置 [Model:MiniFlex II SerialNo:HD307710 (Rigaku)]

## 4. 結果、考察

### 4.1. 各原料の質量の測定結果

水飛ばしを行った原料の質量を表 3.2.と 3.1.[NCCO]に示した質量をもとに計量を行った。必要量と実際に量り取った量の差は $\pm 3.0 \times 10^{-4}$ [g]以下になるように行ったため、この精度で正しい割合で合成出来るものであると考えられる。しかし、今回使用した電子天秤は秤の周りの囲いを閉めて計量を行っても、一番下の位の変動が激しく、幾らかの誤差を含んでいると思われる。

### 4.2. 抵抗測定用の各試料の形状

電気抵抗測定時の各試料のサイズをノギスを用いて測定した結果を表 4.1.、4.2.に示す。断面積は試料の高さと幅を測りその積をとったものであり。端子間距離は、四端子法で試料に付けた真ん中の 2 本の銅線につけた銀ペースト間の最短距離である。

表 4.1.  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$  の各試料サイズ

B 濃度 x	断面積( $\text{cm}^2$ )	端子間距離(cm)
0.00	( $0.38 \times 0.16 =$ )0.0608	0.140
0.01	( $0.26 \times 0.095 =$ )0.0247	0.320
0.03	( $0.37 \times 0.11 =$ )0.0407	0.230
0.05	( $0.405 \times 0.12 =$ )0.0486	0.275

0.10	(0.415×0.14=)0.0581	0.125
0.15	(0.27×0.11=)0.0297	0.120

表 4.2. Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>Cu<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>O<sub>4</sub> の各試料サイズ

B 濃度 x	断面積(cm <sup>2</sup> )	端子間距離(cm)
0.00	(0.31×0.115=)0.0357	0.090

### 4.3. 抵抗率の測定

今回の実験で実際に測定したのは電気抵抗の温度変化であるが、抵抗は試料の形状に依存してしまい、今回のように形状の異なる複数の試料を比較することはできない。そこで、試料の形状に依存しない電気抵抗率に直し、異なる大きさの試料データの比較を行う必要がある。一般的に抵抗率を  $\rho$  [ $\Omega$ cm]、測定された抵抗値を  $R$  [ $\Omega$ ]、試料の断面積を  $A$  [cm<sup>2</sup>]、端子間距離を  $L$  [cm] とすると抵抗率  $\rho$  は以下の関係式により求められる。

$$\rho = R \frac{A}{L} [\Omega\text{cm}] \quad (4.1)$$

ここに各試料の測定した抵抗と表 4.1. に示した断面積と端子間距離の値を用いて、各測定温度での抵抗率の計算を行った。ここで、 $A$  [cm<sup>2</sup>]、 $L$  [cm] は温度によらず一定であるので、上式の  $A/L$  を係数として算出しておく。算出法を表 4.1. の L<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>Cu<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>O<sub>4</sub>(x=0) 場合の測定値を用いて示すと、表 4.1. より

$$\begin{aligned} A &= 0.38[\text{cm}] \times 0.16[\text{cm}] \\ &= 0.0608[\text{cm}^2] \\ L &= 0.140[\text{cm}] \end{aligned}$$

であるので、

$$\begin{aligned} \frac{A}{L} &= \frac{0.0608[\text{cm}^2]}{0.14[\text{cm}]} \\ &= 0.434[\text{cm}] \end{aligned}$$

と算出される。よって、 $x=0$  の場合、各測定温度における電気抵抗率は

$$\rho = 0.434[\text{cm}] \times R[\Omega]$$

となる。このときの係数は 0.434 [cm] とし、同様にして、各試料について測定した抵抗値から抵抗率を得るための係数を算出した結果を以下の表 4.3.、4.4. に示した。

表 4.3. L<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub> の各試料の抵抗率算出用の係数

B 濃度 x	係数(cm)
0.00	0.434
0.01	0.0772
0.03	0.177
0.05	0.177
0.10	0.465
0.15	0.248

表 4.4.  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$  の各試料の抵抗率算出用の係数

B 濃度 x	係数(cm)
0.00	0.397

これまでの計算結果より、LSCO、NCCO の各試料ごとの抵抗の測定値から抵抗率を算出した結果を図 4.1.、4.3.に示す。今回の測定では温度上昇と温度下降時の 2 種類のデータがあるが、温度下降時に得られたデータは温度変化の速度が速すぎるため臨界温度( $T_c$ )付近の抵抗の変化の様子を正確に見ることができない。一方、温度上昇時は温度の変化が緩やかであるので、 $T_c$ 付近の測定値を細かく見ることができる。したがって、利用するデータは温度上昇過程の時のもののみを用いることにする。また、今回は 2 種類の測定電流( $I=1.0$ 、 $0.1$ [mA])を用いて測定を行っている。これは試料に電流を流すと発生する磁場の大きさの違いによって測定値がどのように変化するかを確認するためである。原理の項にも記述してあるが、試料に流れる電流が大きければ加わる磁場も大きくなり、超伝導性は弱まっていく。そのため、超伝導転移温度  $T_c$ も試料に加わる磁場が大きくなるにつれて低くなっていくので、測定電流が大きい  $1.0$ [mA]の場合に  $0.1$ [mA]の場合と比較して低い転移温度  $T_c$ を示すものと考えられる。しかし、 $I=0.1$ [mA]を用いて測定したデータは測定電流が小さかったことと測定時の試料サイズが大きすぎたこともあり、測定値のばらつきが大きくなってしまい、測定電流による変化を比較するのが難しくなってしまった。このこともあり、複数の試料の測定値での比較には  $I=1.0$ [mA]で測定した結果を使用する。

## [ LSCO ]

図 4.1.を見ると、 $x=0.15$  のときの抵抗率が他のものと比較して非常に大きくなっているため、 $x=0.00\sim 0.05$  のときのデータが見えなくなっている。そのため  $x=0.00\sim 0.05$  のデータを拡大させたものを図 4.2.に示す。

今回の測定で用いた LSCO( $\text{L}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ )は  $T_c$ =約 38 [K]で超伝導に転移する既存の銅酸化物超伝導体である。そのためまず、この LSCO( $\text{L}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$  の  $x=0.00$  の場合)が超伝導状態になることを確認しなければならない。図 4.2.の  $x=0.00$  の場合のグラフを見ると、温度が下がると共に抵抗も減少していき、40 [K]手前付近( $T_c$ に関しては 4.4 参照)で急激に抵抗が現象して 0 になっている。これは超伝導状態でのみ見られる特徴的な現象であり、LSCO が超伝導性を示したことが確認されたと考えられる。

これらのグラフを見ると、 $x=0.00\sim 0.05$  までのグラフではホウ素(B)の置換濃度の変化による抵抗率の変化はバラバラになってしまっていた。だが、全体的な変化を見てみると、ホウ素(B)をドーピングする濃度を増加させていくと抵抗率の値も大きくなっていくものと思われる。また、抵抗率の変化の様子(グラフの形)についてはホウ素(B)のドーピング量を増加させていくと、 $x=0.00\sim 0.05$  では抵抗率は温度が下がるのと共に減少していき、転移温度  $T_c$ で急激に減少しゼロになっているが、 $x=0.10$  のときでは抵抗率は徐々に増加している。そして、 $T_c$ をむかえて、超伝導状態に転移している。さらにホウ素(B)をドーピングした  $x=0.15$  のときでは、ほとんど半導体的な振る舞いを見せ、 $T_c$ 付近で急激に抵抗が落ち込んでいるのが分かる。しかし抵抗は完全にゼロにはならず、急激な抵抗の減少は  $0.02$ [ $\Omega\text{m}$ ]付近で終わってしまっている。つまり、ホウ素(B)の置換濃度が増加するに従って LSCO の超伝導性が崩れていくような変化を見せている。

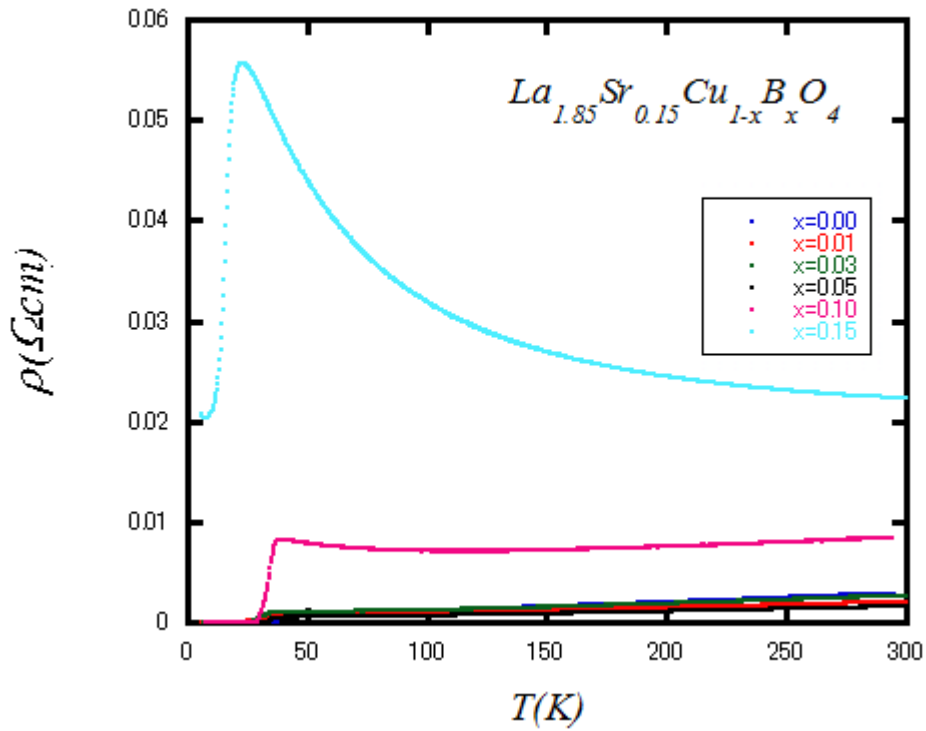


図 4.1.  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$  の抵抗率-絶対温度特性のグラフ ( $I=1.0\text{mA}$ )

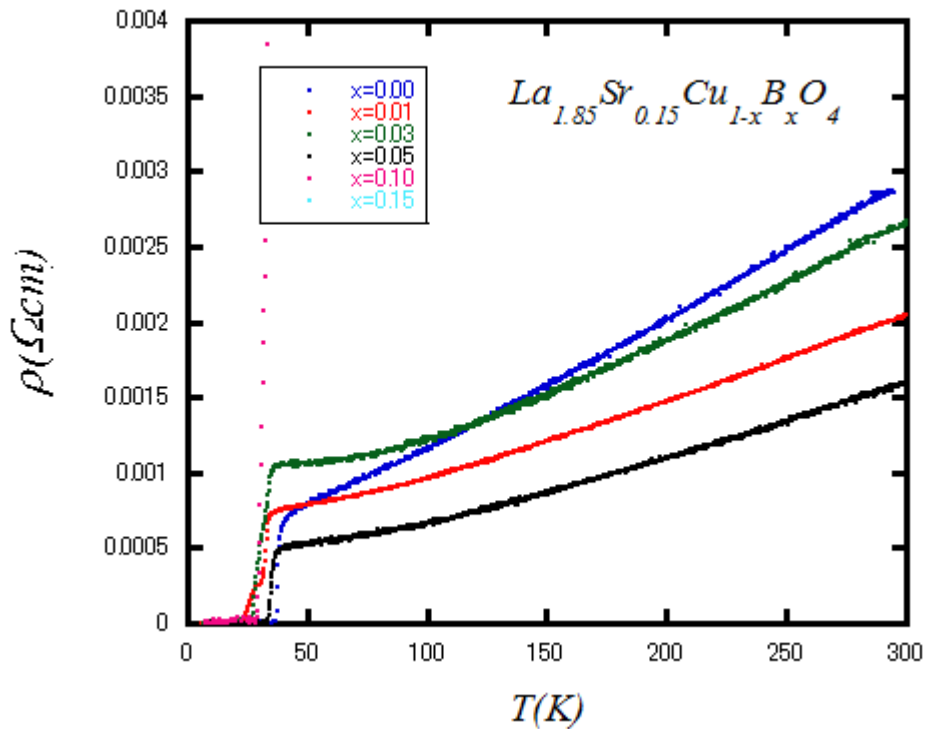


図 4.2.  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$  の抵抗率-絶対温度特性のグラフ ( $I=1.0\text{mA}$ ) ( $x=0.00\sim 0.05$  部分拡大)

### [ NCCO ]

今回の実験で用いたもうひとつの試料 NCCO ( $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ ) も  $T_c = \text{約 } 25 \text{ [K]}$  で超伝導に転移する既存の銅酸化物超伝導体である。しかし図 4.3.を見ると、電気抵抗は温度の減少と共に増加しており、半導体的な変化を

見せている。本来ならば超伝導を示すはずだが、今回の実験ではその超伝導性を確認することができなかった。この原因は、実験方法にあったと思われる。この NCCO は図 2.5.にあるように  $\text{CuO}_2$  面の構造が LSCO のような 8 面体構造から酸素が欠損した構造(T構造)を持っており、それにより電子を受け取りやすい状態となっている。そのため、酸素欠損の量によってキャリアの濃度が増加することができるようになっている。本来ならば、3 回目の焼成時にその酸素欠損量を増やすために窒素中で焼成するはずであったが、今回は窒素中での焼成を行うことができず、少し高い温度の炉で焼いた後に液体窒素で急冷するという方法をとっている。これは、試料には酸素の出入りが激しい温度があるが、その温度領域が特定できていないため、少しでもその領域から離れた温度から急冷することで酸素欠損量を増やそうとしたためである。しかし、図 4.3.の結果として表れているようにその作業だけでは酸素欠損の量が足りず、キャリア濃度が減少してしまい、その結果このような反強磁性的な振る舞いを見せてしまったものと考えられる。

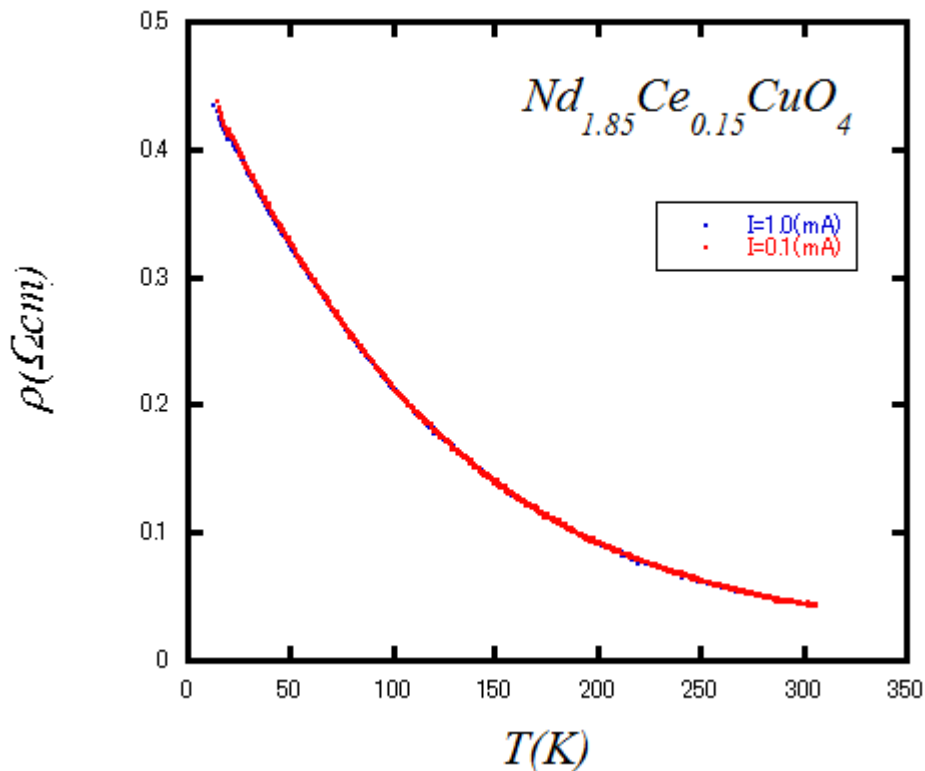


図 4.3.  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$  ( $x=0.00$ ) の抵抗率-絶対温度特性のグラフ

#### 4.4. 転移温度 $T_c$ の決定

超伝導転移温  $T_c$  は前項にある抵抗率の測定結果を示したグラフから抵抗率  $\rho$  が 0 となる温度を求めればよい。下の図 4.4. は  $\text{L}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$  試料の  $x=0$  の場合についての抵抗率の測定結果を転移温度付近で示したものである。このグラフから転移温度  $T_c$  [K] を決定するが、見ても分かる通り抵抗率が 0 へ下がり始め、0 で一定になるまでには温度の幅がある。そこで抵抗率が急激に下がり始める温度(**onset**)と 0 で一定になる温度(**offset**)の 2 種類の温度を考える。図 4.4.にあるように抵抗率が急激に下がる数十 K 前から KaleidaGraph を用いて回帰直線を引く。また、抵抗率が急激に減少している範囲にも同様に直線を引き、この 2 直線の交点の温度を  $T_c$  (**onset**) とする。同様にして抵抗率が 0 ( $\rho=0$ ) の直線と前述した抵抗率が急激に減少している温度範囲の直線との交点を求め、このときの温度を  $T_c$  (**offset**) とした。これを測定した試料の測定値すべてに対して行い、それぞれの試料の超伝導転移温度  $T_c$  (**onset**) と  $T_c$  (**offset**) を求めた。

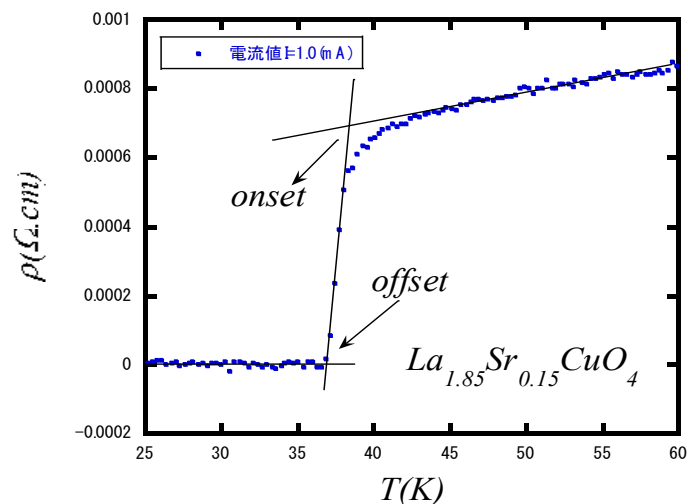


図 4.4. 転移温度  $T_c$  の決定方法

### [ LSCO ]

以下の図 4.5. から図 4.7. は転移温度  $T_c$  を決定するため、図 4.1. のグラフにおけるそれぞれの試料の超伝導転移の様子がよくわかる転移温度付近を拡大して表示した図である。今回の測定結果はホウ素(B)のドーピング濃度ごとに抵抗率の値に大きな違いが見られた。そのため、転移温度付近の様子を下の図 4.5. から図 4.7. の 3 つに分けて表示することにした。

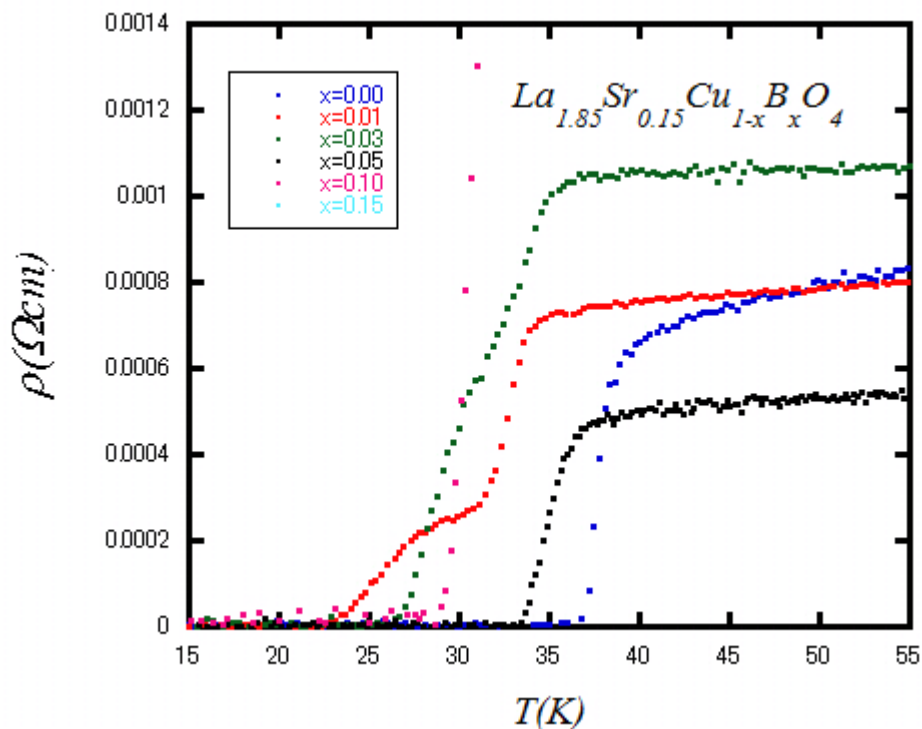


図 4.5.  $La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-x}B_xO_4$  の抵抗率-絶対温度特性のグラフ ( $I=1.0\text{mA}$ ) ( $x=0.00\sim 0.05$  転移温度付近拡大)

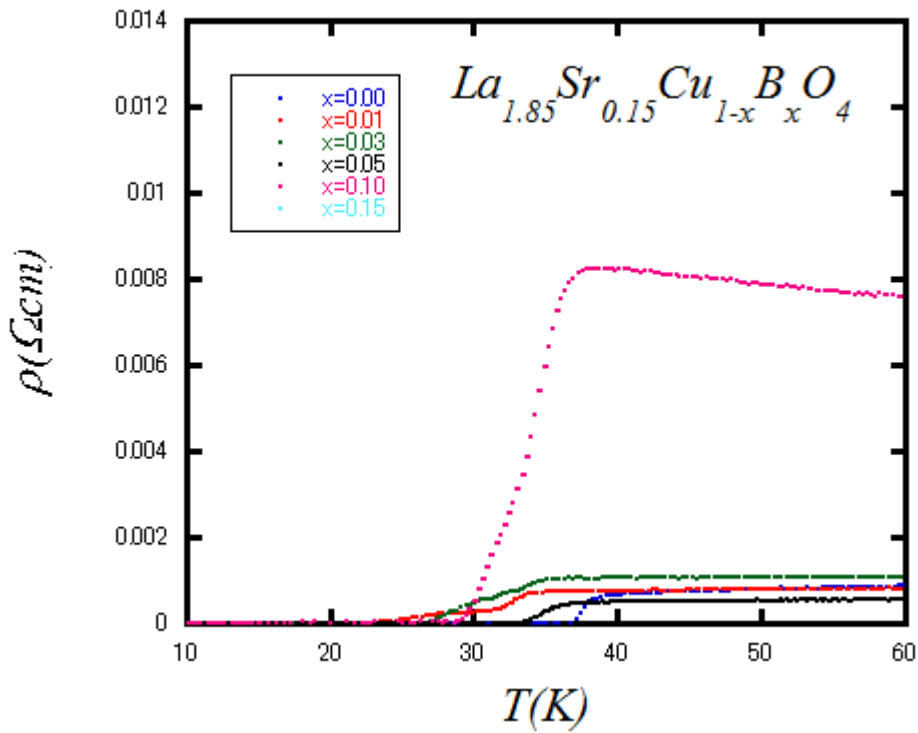


図 4.6.  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$  の抵抗率-絶対温度特性のグラフ ( $I=1.0\text{mA}$ ) ( $x=0.10$  転移温度付近拡大)

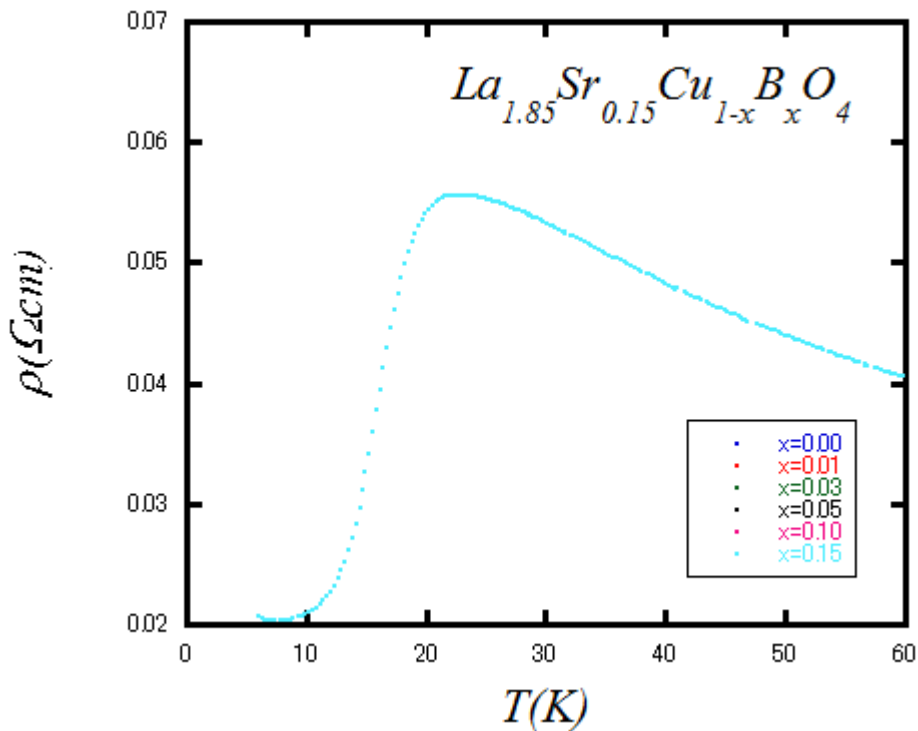


図 4.7.  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$  の抵抗率-絶対温度特性のグラフ ( $I=1.0\text{mA}$ ) ( $x=0.15$  転移温度付近拡大)

これらのグラフを用いて前述した方法でそれぞれの試料の転移温度  $T_c$  (onset)、(offset)を決定した結果を下の表 4.5.に示した。そして、このホウ素(B)のドーブ濃度ごとの転移温度  $T_c$ の変化の様子が分かりやすいようにグラフに表したものを図 4.8.に示した。

図 4.8.を見ると、onset では  $x=0.01$ 、 $0.03$  と  $T_c$ は減少していき、 $x=0.05$  のときは増加している。そして、そ

の後はホウ素(B)濃度が増加するごとに  $T_c$ も減少している。図 4.5.を見ると、 $x=0.01$ 、 $x=0.03$  の転移温度付近での抵抗の減少の様子が 2 段階に分かれているように見える。これは、試料の混合が十分ではなく、試料の一部に転移温度の異なる相があったためであると思われる。そのため onset と offset の差が非常に大きくなっており、この 2 つの試料に関しては転移温度のデータは正確なものかどうか怪しいとみられる。詳細は X 線回折による解析を行なってみないと分からないが、この 2 つのデータを無視して全体的な変化を見てみると、ホウ素(B)をドープしていくに従って、 $T_c$ は減少していく結果となると考えられる。通常、転移温度が低くなると、抵抗は大きくなって行く。これは前項で見られた、抵抗率の変化と共に照らし合わせると合致した結果となる。しかし、ひとつひとつの試料の出来があまり良くないためか、細かい部分で見て行くとおかしい点も多くある。

また、前述したように超伝導の転移が 2 段階に分かれているものがあった。図 4.9.にその中のひとつである  $x=0.01$  のときのグラフの転移温度付近の様子を拡大したものを示す。この図のように、今回の onset、offset の決定は図中の矢印の場所の温度を求めた。そのため、onset と offset に大きな差が見られてしまった。そして、最初に抵抗が急激に落ちる温度を onset、とすると 2 番目に抵抗が落ちる温度を second onset と定義してみる。この second onset は  $x=0.01$ 、 $0.03$ 、 $0.10$  の試料でも見られ、算出の方法は onset、offset を求めたときとほぼ同じやり方で求まる。この second onset が見られた試料について、今回は図 4.9.で定義した onset と offset で比較を行っているが、この second onset の温度も以下に示しておく。

$$x=0.01 \rightarrow T_c(\text{second onset})=27.67 \text{ [K]}$$

$$x=0.03 \rightarrow T_c(\text{second onset})=29.44 \text{ [K]}$$

$$x=0.10 \rightarrow T_c(\text{second onset})=33.20 \text{ [K]}$$

表 4.5. B ドープ濃度による  $T_c$  の変化

B ドープ濃度 $x$	転移温度 $T_c$ (K)	
	onset	offset
0.00	38.65	36.75
0.01	35.38	22.90
0.03	35.24	26.88
0.05	37.77	33.43
0.10	36.49	29.39
0.15	19.61	12.75



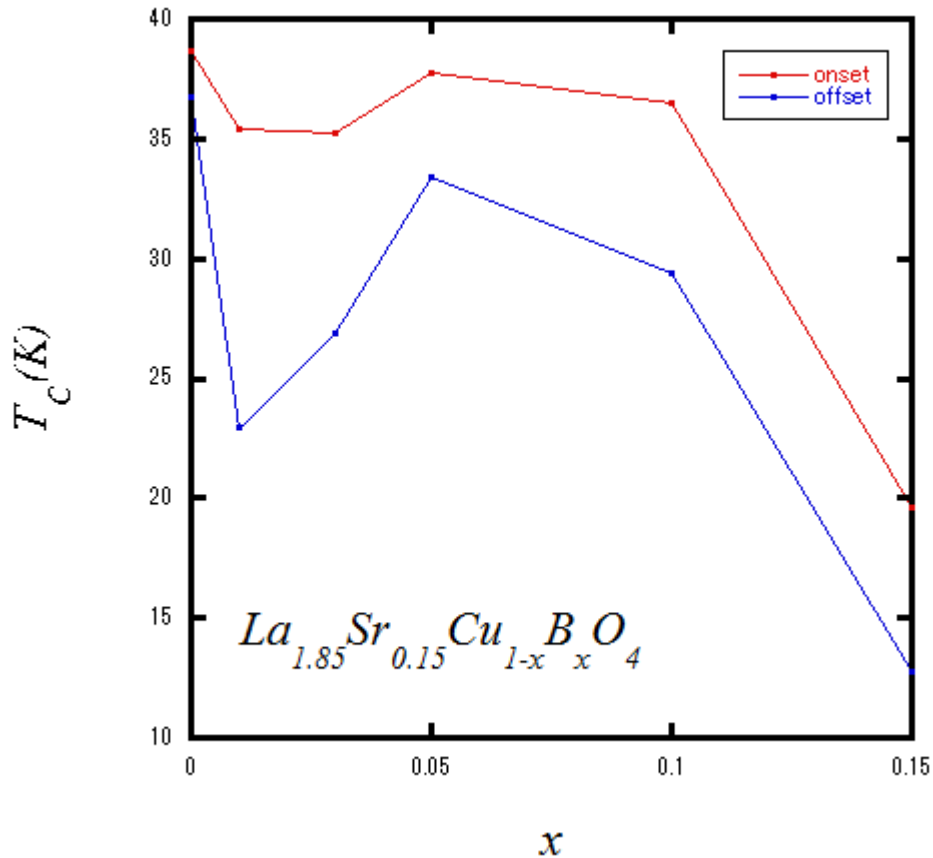


図 4.8.  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$  の B 濃度による転移温度  $T_c$  の変化のグラフ

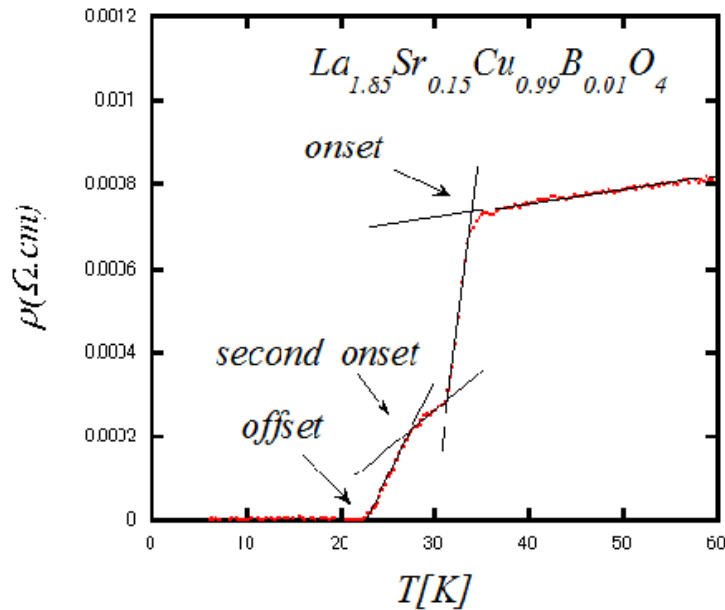


図 4.9  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$  ( $x=0.01$ ) の抵抗率-絶対温度特性のグラフ ( $I=1.0\text{mA}$ ) (転移温度付近拡大)

## [ NCCO ]

図 4.3. の 0~40 [K] 付近を拡大したグラフを図 4.10. に示す。図 4.3. にあるように今回の実験では NCCO の超伝導性を確認することはできなかった。しかし、図 4.10. を見ると、20 [K] 付近で電気抵抗が少し落ちているように見える。これは、前述した実験方法で酸素欠損を十分に与えることができなかったが、完全に反強磁性領域に入ったのではなく、結晶内に超伝導となる相が少しできていたためと思われる。そのため、LSCO のような形のグラフ(図 4.2.)にはならなかったものの電気抵抗は非常に少しではあるが落ちているように見え、超伝導になりかけていると考えられる。しかしながら、本来ならばこの試料は  $T_c$ =約 25 K で超伝導性を示すはずである。

したがって、やはり酸素欠損量を増加させるには今回のような作業(3.5.)だけでは不十分であり、論文に記載されていた通り窒素中で焼成を行い、その後液体窒素を用いて急冷することが重要であると考えられる。

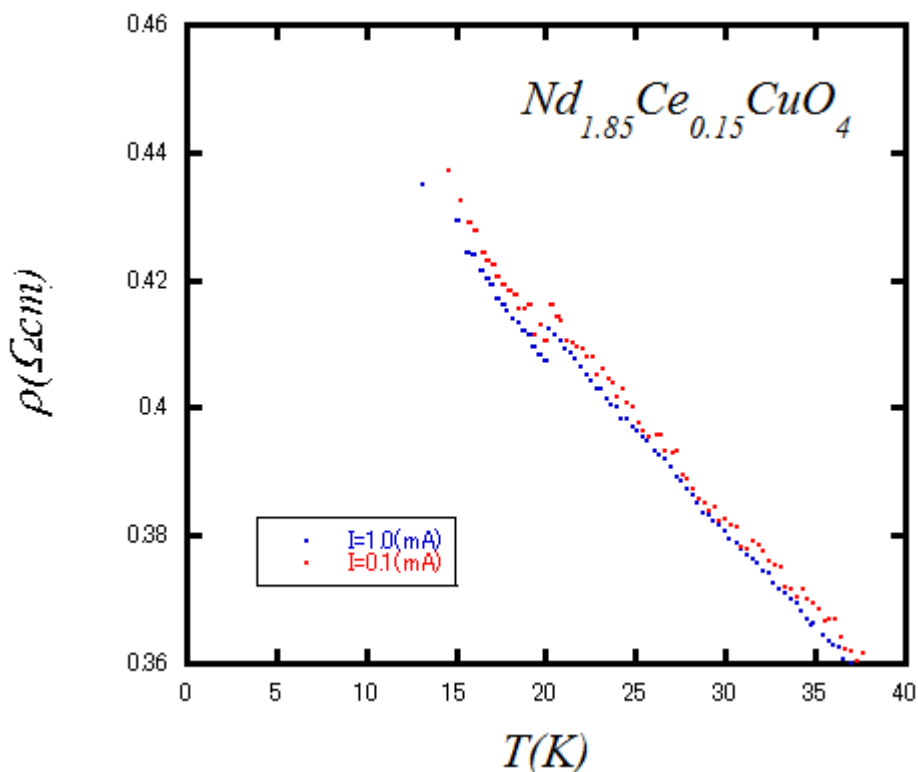


図 4.10.  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}Cu_{1-x}B_xO_4(x=0.00)$  の抵抗率-絶対温度特性のグラフ(転移温度付近拡大)

#### 4.5. X 線回折による解析

##### [ LSCO ]

各試料について X 線回折を行った結果を以下の図 4.11.から図 4.16.に示す。なお、図 4.12.から図 4.16.は各試料の測定結果の表示と共に  $L_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-x}B_xO_4$  試料の  $x=0$  の場合との比較も同時に行っている。

まず、図 4.11.は  $L_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-x}B_xO_4$  の  $x=0$  の試料の X 線回折の結果である。この試料については既に X 線回折による解析が数多くなされており、文献値との比較を行った。その結果、不可解なピークなどもなくピーク位置、強度比ともにはほぼ一致しており、今回作成した  $L_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-x}B_xO_4(x=0)$  試料は文献に示されていた通りのものが完成したと思われる。そして、その後の比較にはこの試料の X 線回折の測定結果を用いることにする。

そのほかのグラフについて見てみると、 $L_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-x}B_xO_4(x=0)$  試料と比較した際、まず図 4.12.( $x=0.01$ )と図 4.13.( $x=0.03$ )には共通の違いが見られた。 $x=0.01$  と  $0.03$  の時の測定結果を見ると、 $25^\circ$ 、 $40^\circ$ 、 $50^\circ$  付近(図中の丸印)に  $x=0.00$  の時には見られなかったピークが見られた。ホウ素(B)置換濃度によるピークの強度の違いは、 $25^\circ$ 、 $40^\circ$  付近のピークは小さくなり、 $50^\circ$  付近のピークは大きくなっていた。ドーピングしようとしたホウ素(B)が銅(Cu)に対してドーピングされず、他の場所に入り込み、入りきれなかった分が析出している可能性もあったが、この時点ではドーピングした濃度が低いのでこのようなピークは現れないと思われる。そこで Findit を用いて、今回見られた不可解なピーク位置付近にピークを持つ物質を、今回使用した試料の組み合わせで可能性のあるものから探した。すると、水酸化ストロンチウム( $Sr(OH)_2$ )が  $25^\circ$   $30^\circ$   $40^\circ$   $50^\circ$  付近に主だったピークを持つことがわかった。これは図 4.12.( $x=0.01$ )と図 4.13.( $x=0.03$ )に見られたピークの場所と一致する( $30^\circ$  付近のピークは LSCO のピークと重なり見えなくなっていると思われる)ことから、今回作成した試料内に  $Sr(OH)_2$  が存在していると思われる。ストロンチウム(Sr)は単体では安定しないため、試料内では周りの水分と反応して  $Sr(OH)_2$  として存在する。そのため、ランタン(La)に対してドーピングするはずであったストロンチウム(Sr)が水和物として析出してしまっているため、ランタン(La)に対するストロンチウム(Sr)の置換濃度が目的のもの(Sr15%)より下がっ

てしまう。図 2.6.によるとストロンチウム(Sr)濃度を下げていくと  $T_C$ も減少して行くことから、今回の  $x=0.01$ 、 $0.03$  の場合の図 4.8.においてホウ素(B)のドーピング量が少ないのにも関わらず、他の試料に比べ  $T_C$ がより下がっている原因もホウ素(B)ドーピングによる効果とこのストロンチウム(Sr)濃度の減少が合わさっているために起こったものと考えられる。

次に図 4.14.( $x=0.05$ )の場合を見ると、 $x=0.00$  の測定結果と比較しても不可解なピークは見られなかった。よって、この結果を見る限り、今回ドーピングしたホウ素(B)は目的の場所である結晶中の銅(Cu)の場所に入り込んでいるものと思われる。しかし、結果は図 4.8.にあるように  $T_C$ は減少しており、ホウ素(B)の置換効果によってやはり  $T_C$ は減少して行くのではないかという可能性が出てきた。

そして、図 4.15、図 4.16 を見るとこの 2 つの測定結果においても共通に、不可解なピークが見られた。このグラフをみると、 $25^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $40^\circ$ 、 $45^\circ$ 、 $50^\circ$  付近(図中の丸印の位置)に  $x=0.00$  のときには見られなかったピークが見られることがわかる。濃度の違いによる強度の変化はなかった。ここで見られたピークについても Findit を用いて、今回使用した原料の中で可能性のあるものから今回見られたピーク位置付近にピークを持つものを探した。すると、ここで見られたピーク位置と近い位置にピークを持つ物質が酸化ランタン( $\text{La}_2\text{O}_3$ )であるということが分かった。 $\text{La}_2\text{O}_3$ は  $25^\circ$  付近、 $30^\circ$  付近に 2 つのピーク、 $40^\circ$ 、 $45^\circ$  過ぎ、 $50^\circ$  過ぎ付近に主だったピークを持っており、これは図 4.14、図 4.16 に見られる不可解なピーク位置と一致している。このことから、今回作成された試料内部に  $\text{La}_2\text{O}_3$ が存在していると考えられる。

今回  $\text{L}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$  の  $x=0.01$ 、 $0.03$ 、 $0.10$ 、 $0.15$  の試料において見られた不純物のピークはどれも今回の実験で用いた原料がそのままピークとして出てしまっている。この原因はどれも原料の混合に原因があると考えられる。まず、混合の時間である。今回は 1 時間を目安にして、エタノールがなくなり、混合中の試料が粉末になった時点で次の工程に進んでいた。しかし、今回の結果を見ると完全に混ざりきっていないと思われる原料が不純物として析出してしまっていた。したがって、混合の時間はエタノールがなくなり試料が粉末状になっても、必ず 1 時間以上は混合を行う必要があると思われる。

次に混合中に試料をこぼしてしまうミスが少しあったことである。まだ原料が混ざりきっていない時点で試料をこぼしてしまうと原料の比率が変化してしまうことが考えられる。そのため、本来反応するはずの相手がこぼれて、いなくなってしまうので、そこで反応できなかった分が不純物として析出している可能性もある。

最後に、電子天秤による秤量の時点で原料の質量に誤差が生じてしまっている可能性がある。今回使用した電子天秤は試料を乗せていない状態でも最後の桁の変動が激しく、誤差が含まれていることが考えられる点。そして、原料を量り取る際、できるだけ秤の中心に試料を乗せていく必要があるが、何らかの理由で位置がずれてしまい必要な量から少しずれた値を量り取ってしまうかもしれないという点。この 2 つから表量の際に誤差を含んでしまっており、誤差の分だけ反応できなかった原料が出てしまう可能性がある。

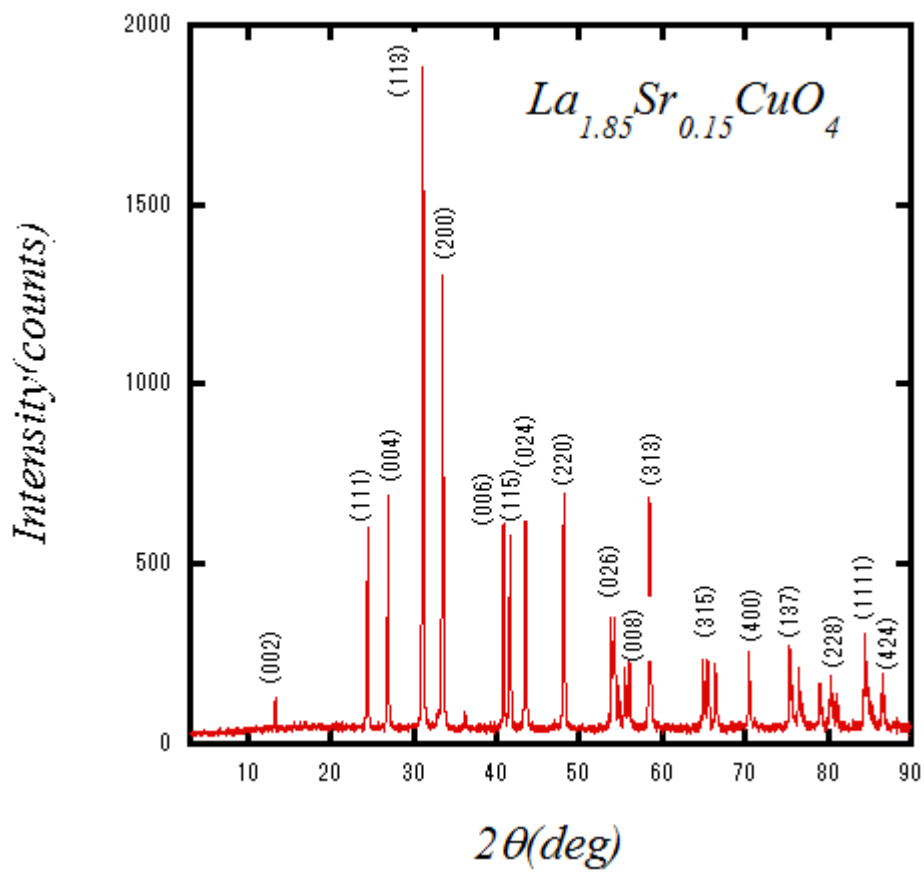


図 4.11.  $La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-x}B_xO_4$ ( $x=0.00$ )の X 線回折のパターン

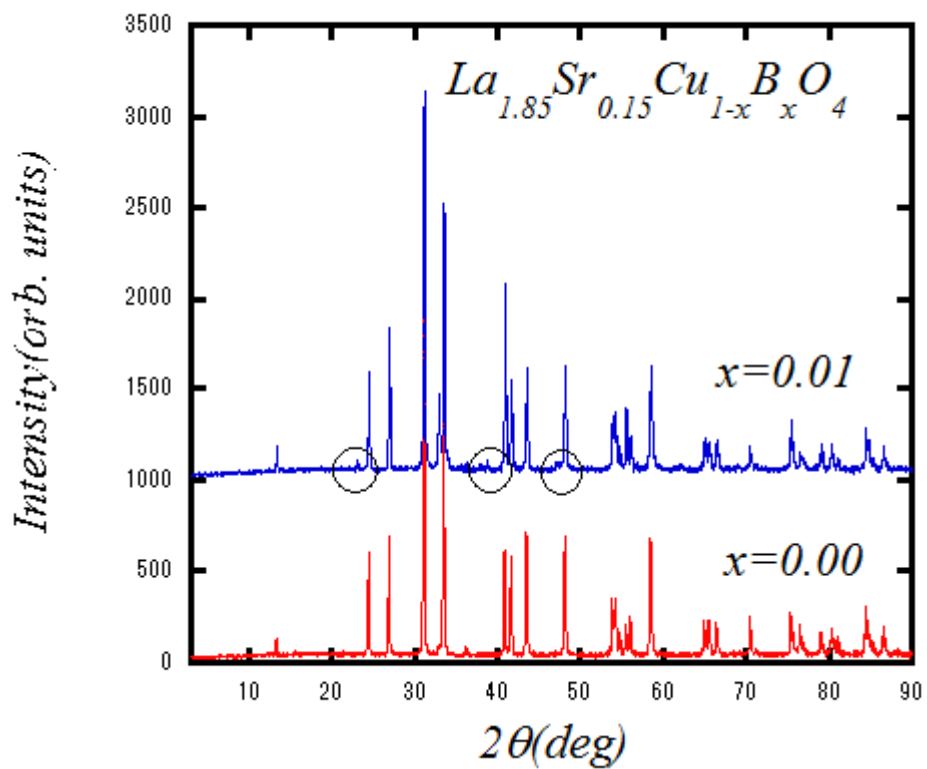


図 4.12.  $La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-x}B_xO_4$ ( $x=0.01$ )の X 線回折のパターン

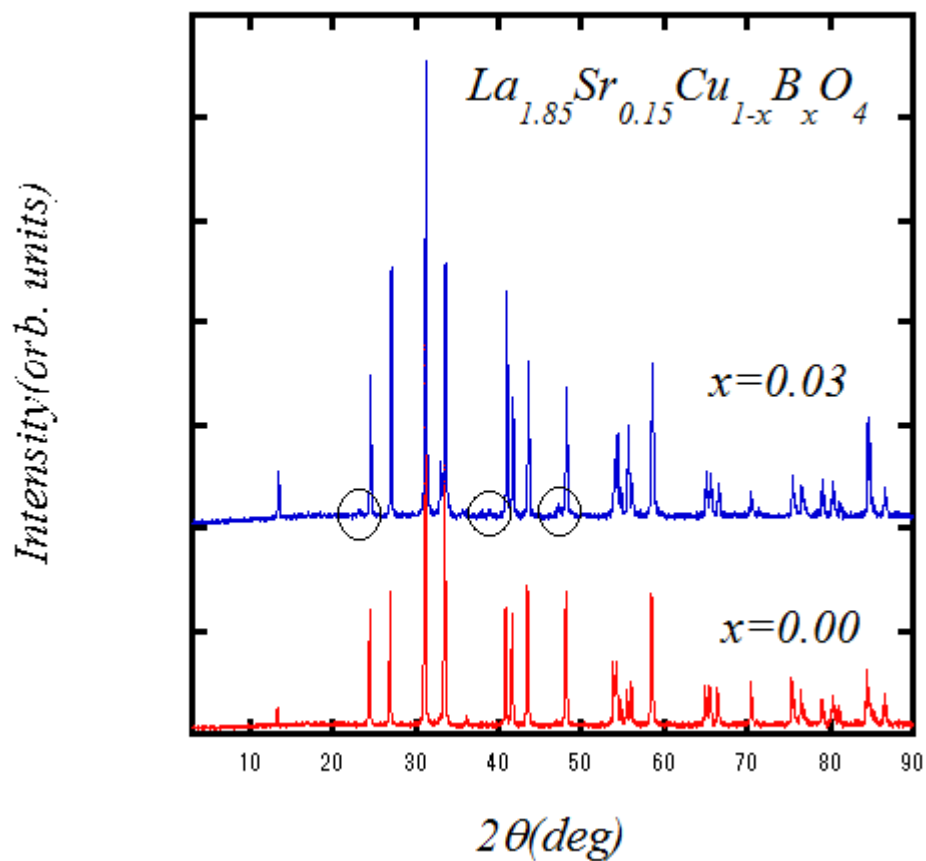


図 4.13.  $La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-x}B_xO_4$ ( $x=0.03$ )の X 線回折のパターン

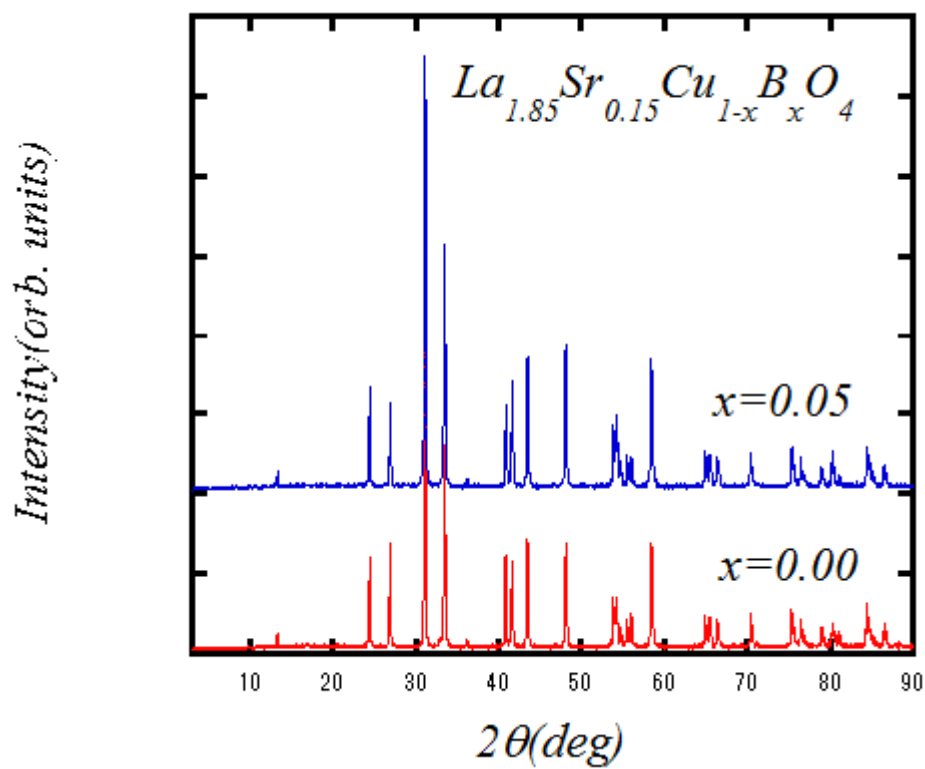


図 4.14.  $La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-x}B_xO_4$ ( $x=0.05$ )の X 線回折のパターン

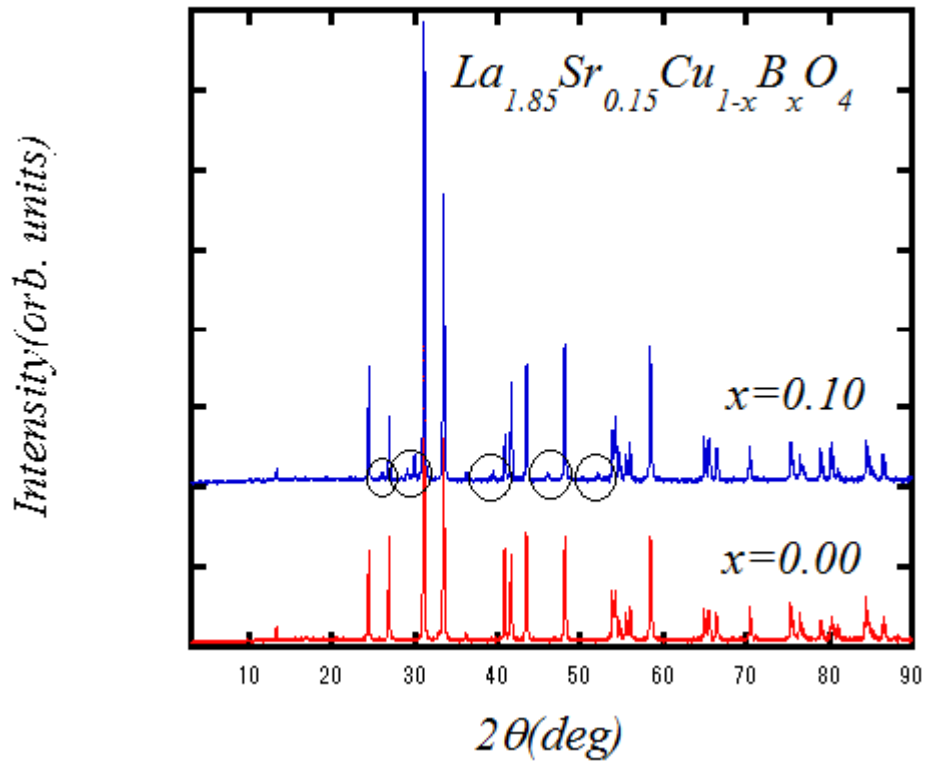


図 4.15.  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$  ( $x=0.10$ ) の X 線回折のパターン

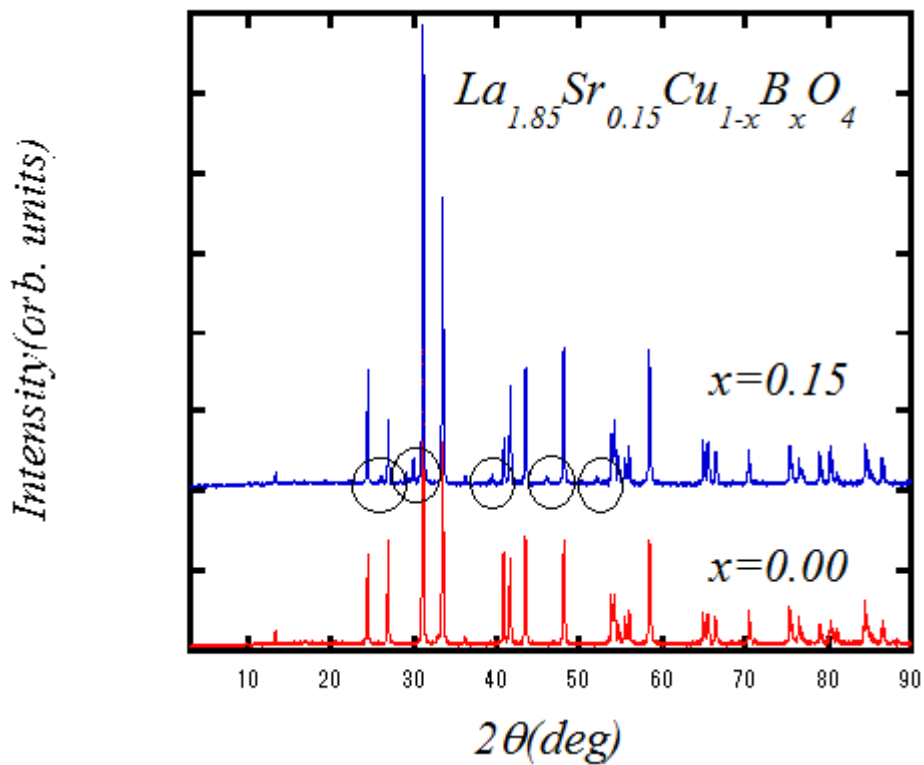


図 4.16.  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$  ( $x=0.15$ ) の X 線回折のパターン

### [ NCCO ]

$\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$  ( $x=0.00$ ) 試料の X 線回折の測定結果を図 4.17. に示す。この試料も LSCO と同様に既存の超伝導体であるので、測定結果について文献との比較を行った。その結果、X 線回折のピーク位置や強度の比

もほぼ一致しており、今回作成した  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4(x=0.00)$  試料はこの測定結果を見る限りは文献に示されていた通りの試料が完成したと考えられる。しかし、今回作成したこの試料は超伝導性を示さなかった。これはやはり LSCO の試料自体は完成しているが、前述したように今回の実験方法では酸素欠損の量が少なくなってしまう、超伝導に転移するだけのキャリアが  $\text{CuO}_2$  面に入らなかったためだと考えられる。

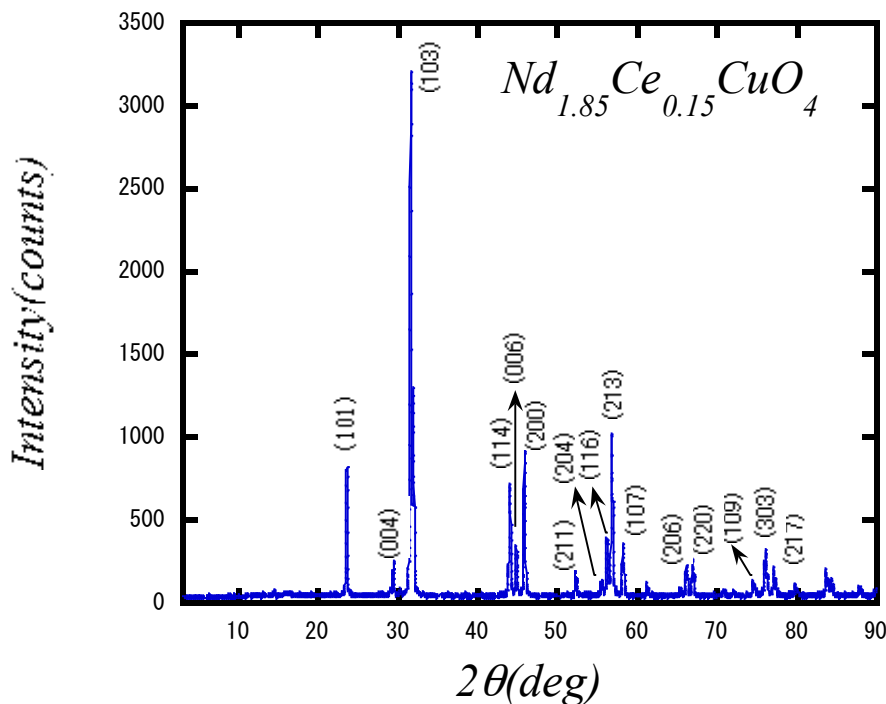


図 4.17.  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4(x=0.00)$  の X 線回折のパターン

#### 4.6. 格子定数の導出

##### [ LSCO ]

今回作成したそれぞれの試料について格子定数を算出した結果を下の表 4.6. に示す。また、この表 4.6. を変化が分かりやすいようにグラフ化したものが図 4.18.~図 4.20. である。今回ドーピングするホウ素(B)はイオン半径が他の金属元素と比較して非常に小さい元素である。そのため LSCO にドーピングしていった際、格子定数は体積  $V$  が小さくなるように  $a$ 、 $c$  (LSCO は正方晶であるので  $a=b$ ) が変化していくことが予測された。これらを見ると、どの結果もばらついていてホウ素(B)をドーピングすることで格子定数がどのように変化していくのかを確認することができなかった。

しかし、 $x=0.01$ 、 $0.03$  のときのみをしてみると格子定数は、ホウ素(B)のドーピング濃度が増加すると、 $a(=b)$ 軸が増加し、 $c$ 軸は減少する結果となっている。前項の X 線回折の結果、ランタン(La)に対するストロンチウム(Sr)の濃度が減少しているということを示す結果が得られた。文献によるとストロンチウム(Sr)の濃度が減少すると格子定数は  $a(=b)$ 軸が増加し、 $c$ 軸は減少するということが分かっているの、この範囲での格子定数の変化はこれが原因ではないかと思われる。

また、その後  $x=0.05$  では  $a(=b)$ 軸は減少、 $c$ 軸は増加、体積  $V$  は減少する結果となった。 $a(=b)$ 軸、体積  $V$  については  $x=0.00$  のときの結果より小さい値になっている。これは前項の X 線回折の結果から推測されたように  $x=0.05$  のときの試料はホウ素(B)が完全に結晶中に組み込まれていると考えられる。そのため、銅(Cu)をよりイ

オン半径の小さいホウ素(B)で置換しているために、最初の予測通り、格子定数は小さくなったと考えられる。

その後の不規則な変化については、うまく試料が完成しておらず、試料内に  $\text{La}_2\text{O}_3$  が析出されたことが関連し、再び、 $x=0.01$ 、 $0.03$  の時のような変化を見せたものと思われる。

表 4.6. LSCO のホウ素(B)ドーピング量による格子定数の変化

Bドーピング濃度 $x$	格子定数		
	a, b(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )
0.00(文献値)	3.7770	13.246	188.95
0.00	3.7804	13.172	188.25
0.01	3.7913	13.114	188.50
0.03	3.8031	13.111	189.63
0.05	3.7735	13.139	187.09
0.10	3.7843	13.148	188.29
0.15	3.7822	13.126	187.76

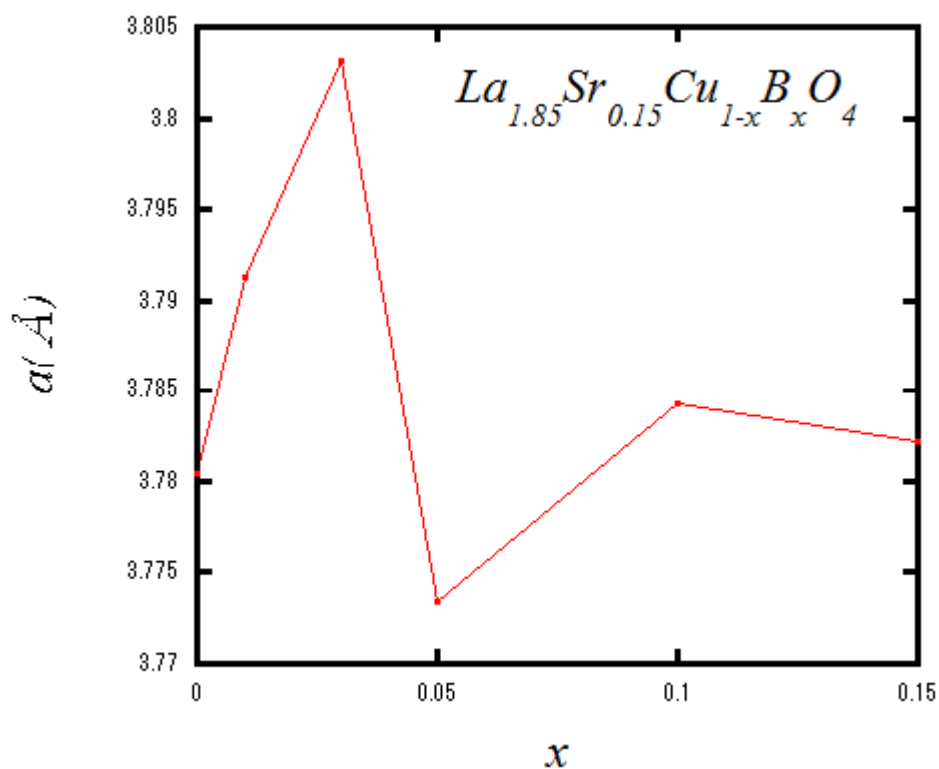


図 4.18.  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$  の B ドーピング濃度による格子定数の変化(a(=b)[Å])



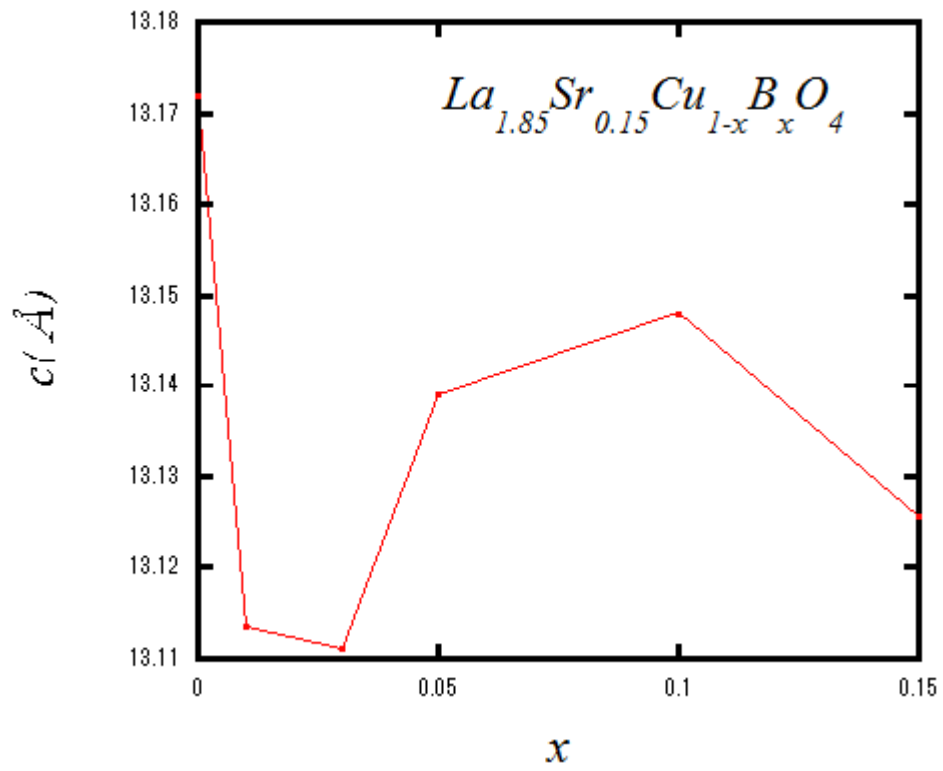


図 4.19.  $La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-x}B_xO_4$  の B ドープ濃度による格子定数の変化(c[Å])

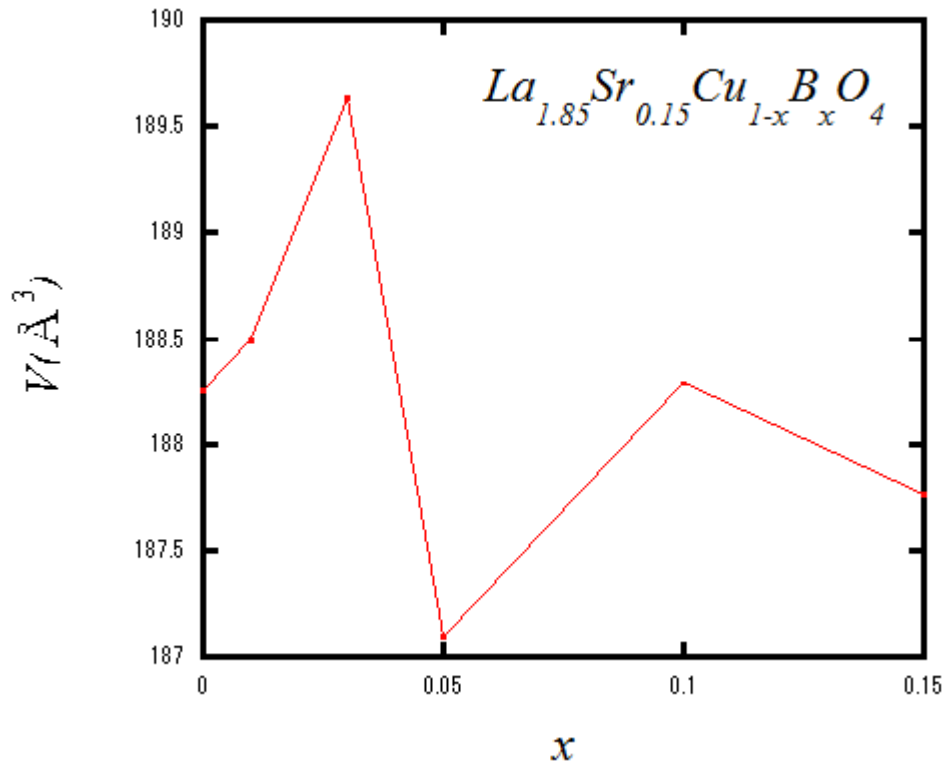


図 4.20.  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$  の B ドープ濃度による格子定数の変化( $V[\text{\AA}^3]$ )

## [NCCO]

以下の表に NCCO の格子定数の算出結果を示す。これを見ると文献値と比較して、ほぼ一致した値となっていた。X線回折のパターンの結果からも見られるように、これらの結果を見る限り試料は完成しているものと思われる。しかし、図 4.3.にあるように電気抵抗の温度依存性をみると半導体的な振る舞いを見せていた。これはやはり酸素欠損の量が十分ではなく、超伝導になるまでのキャリアを注入することが出来なかったためであると思われる。

表 4.7. NCCO の格子定数の算出結果

B 濃度 x	格子定数		
	a(Å)	c(Å)	V(Å³)
0.00(文献値)	3.9422	12.060	187.43
0.00	3.9441	12.090	188.06

## 5.まとめ

### [ LSCO ]

- ・今回の実験で作成した既存の銅酸化物超伝導体  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  は転移温度  $T_c=38.65 \text{ K}(\text{onset})$ 、 $36.75 \text{ K}(\text{offset})$  で電気抵抗が 0 となり、超伝導状態に転移することが確認された。
- ・ $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  の CuO サイトに B をドープしていくと ( $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$  ( $x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15$ ))、電気抵抗は B 濃度によってばらつきが見られたものの、B ドープ量が 10% から急激に増加して、15% ではほとんど半導体的な振る舞いを見せる結果となった。このことから、B をドープしていくことで徐々にその超伝導

性が崩されていき、Bの置換量が15%より多いある濃度で完全に超伝導性は崩れてしまうと考えられる。

- ・B置換濃度による転移温度  $T_c$  の変化については、全体的な変化を見るとBをドーピングしていくことで  $T_c$  は低くなっていくような結果となった。これはやはり伝導に寄与している  $\text{CuO}_2$  面にBをドーピングしたことで、面の構造に乱れを与えてしまったことが原因であると考えられる。
- ・格子定数は、今回ドーピングするBのイオン半径が他の金属元素と比較しても非常に小さいことから、体積が小さくなるように各軸が変化していくと考えていた。しかし、結果はB置換量を増加させていくと不規則な変化が見られた。これはX線回折により結晶内に不純物が混ざっている試料があることが分かり、この影響を受けているものと考えられる。

#### [ NCCO ]

- ・今回作成した銅酸化物超伝導体  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  は既存の超伝導体であり、 $T_c$ =約25 Kで超伝導状態転移するはずであるが、今回の実験ではその超伝導性を確認することはできなかった。この原因としては、窒素中で焼成することができず、酸素欠損量が不十分となり、 $\text{CuO}_2$  面に十分なキャリア(電子)を供給することができなかったためであると考えられる。

## 6. 今後の展望

#### [ LSCO ]

LSCOについては、今回の結果を見るかぎり  $\text{CuO}$  サイトにBをドーピングしていくと、その超伝導性は失われて、 $T_c$  も減少していくことがわかった。そこで今後はBを他の元素に対して(La、Sr)についてドーピングすることによる  $T_c$  の変化について見てみることも検証したい点である。また、今回の実験を通して試料の完成度に不可解な結果の原因があるものが多かった。そのため、今後の実験においては試料の混合時、1時間以上攪拌することや攪拌開始の最初は特にこぼさないように気をつけることなど、試料の混合には注意が必要である。

#### [ NCCO ]

NCCOについては、今回の実験で超伝導性が見られなかった原因として酸素欠損量が考えられた。そのため、やはり試料焼成のときに窒素中で焼成を行い、その後急冷することが大切であるということがわかった。今後の実験では窒素中での焼成を行うことでNCCOの超伝導性を確認したい。

## 7. 謝辞

1年間、高橋研究室での活動を通して、まだまだ今後の発展が期待される「超伝導」というキーワードのもと様々なことについて学ぶことができました。実験を行う中でも、もっと時間があれば、と自然と思うような興味深い内容となり、非常に有意義な時間を過ごすことができました。そして、以上に述べてきた卒業研究では、興味のある分野について各々の目的に向かって実験に取り組むことで、他では感じることでできないやりがいや、今後の自信にもつながっていくと思っております。

最後になりましたが、お世話になった4年生のみんな、ご指導して頂いた研究室の院生の皆様、富田さん、そして高橋先生にこの場を借りてお礼申し上げます。ありがとうございました。

## 8. 参考文献

図の引用

[1] <http://nmr.mp.es.osaka-u.ac.jp/p3.html>

- [2],[10],[11],[12],[13] [http://www.cc.aoyama.ac.jp/~akimitsu-lab/achievements/study\\_sc\\_chara.html](http://www.cc.aoyama.ac.jp/~akimitsu-lab/achievements/study_sc_chara.html)  
[3],[4] <http://www.ecei.tohoku.ac.jp/hamajima/superconductor3.html>  
[5] 志賀 正幸：材料科学者のための固体物理学入門，内田老鶴圃(2008) p6,7  
[6],[7],[8][http://www.cc.aoyama.ac.jp/~akimitsu-lab/achievements/study\\_sc\\_type\\_copper.html](http://www.cc.aoyama.ac.jp/~akimitsu-lab/achievements/study_sc_type_copper.html)  
[9],[14],[15] [http://www.cc.aoyama.ac.jp/~akimitsu-lab/achievements/study\\_sc\\_type\\_metal.html](http://www.cc.aoyama.ac.jp/~akimitsu-lab/achievements/study_sc_type_metal.html)

#### 参考文献

- ・青山学院大学理工学部 物理・数理学科 秋光研究室 Homepage：「超伝導探索」
- ・東北大学工学研究科 電気・通信工学専攻 応用電力システム講座 濱島・津田研究室 Homepage：「superconductor」
- ・志賀 正幸：材料科学者のための固体物理学入門，内田老鶴圃(2008)
- ・北澤 宏一：超伝導これからの100年，応用物理 第80巻 第5号 p371-382(2011)
- ・柴田 智司：La系酸化物超伝導体のNi置換効果，日本大学文理学部卒業論文(2004)
- ・斉藤 義宗：電子ドーピング型超伝導体  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$  におけるCuのAg置換，日本大学文理学部卒業論文(2001)
- ・前田 陽祐：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，京都大学理学部卒業論文(2007)
- ・Y.KOIKE, A.KAKIMOTO, M.YOSHIDA, T.INUZUKA, T.NOJI and Y.SAITO：Effects of Oxygen Deficiency and Substitution for Copper in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ , Physica B 165 & 166 (1990) 1665-1666

