

希土類系および水銀系銅酸化物高温超伝導体
の合成に関する研究

原 裕

2019 年 2 月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

希土類系および水銀系銅酸化物高温超伝導体
の合成に関する研究

原 裕

電子・物理工学専攻

目次

第1章	序論	1
1.1	本論文の概要	1
1.2	超伝導研究の歴史	2
1.3	超伝導現象	3
1.3.1	ゼロ抵抗	4
1.3.2	マイスナー効果	5
1.3.3	ジョセフソン効果	7
1.3.4	磁束の量子化	8
1.4	超伝導のメカニズム (BCS 理論)	10
1.5	銅酸化物高温超伝導体の基礎物性	13
1.5.1	銅酸化物高温超伝導体の結晶構造	13
1.5.2	高温超伝導の舞台	16
1.5.3	キャリアドーピングによる超伝導の発現	17
1.5.4	典型物質における酸素欠損による超伝導の発現	18
1.6	超伝導体の圧力効果	21
1.6.1	物理的圧力効果	21
1.6.2	化学的圧力効果	24
1.6.3	銅酸化物高温超伝導体における圧力効果の理論的考察	26
1.7	REBa ₂ Cu ₄ O ₈ (RE: 希土類) の特徴	29
1.7.1	REBa ₂ Cu ₄ O ₈ の物性	29
1.7.2	REBa ₂ Cu ₄ O ₈ の合成	31
1.8	HgBa ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _{2(n+1)-δ} ($n = 1, 2, 3, \dots$) の特徴	32
1.8.1	HgBa ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _{2(n+1)-δ} の物性	32
1.8.2	HgBa ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _{2(n+1)-δ} の合成	34

1.9 研究目的	38
第2章 実験方法および原理	39
2.1 結晶成長の原理	39
2.2 フラックス法による単結晶合成	40
2.3 物性測定方法および測定原理	42
2.3.1 粉末 X 線回折測定 (XRD)	42
2.3.2 走査型電子顕微鏡 (SEM) / エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX)	46
2.3.3 超伝導量子干渉計 (SQUID)	48
2.3.4 二端子法/四端子法による電気抵抗測定	49
2.4 物性評価式	52
第3章 REBa₂Cu₄O₈ (RE:希土類) 単結晶合成	53
3.1 REBa ₂ Cu ₄ O ₈ 単結晶の合成方法	53
3.2 REBa ₂ Cu ₄ O ₈ 単結晶	55
3.1.1 RE = Y	55
3.1.2 RE = Tm, Yb, Lu	59
3.1.3 RE = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er	62
3.3 (RE, Ca)Ba ₂ Cu ₄ O ₈ 単結晶	68
3.2.1 RE = Y	68
3.2.2 RE = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm	72
3.4 (Lu, RE)Ba ₂ Cu ₄ O ₈ 単結晶	78
3.3.1 RE = Nd	79
3.3.2 RE = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy	85

第4章	HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2(n+1)-δ} (<i>n</i> = 1,2,3)の合成	88
4.1	封管法による合成	88
4.2	フラックス添加法による合成	95
第5章	総括	105
謝辞		107
参考文献		108

第 1 章 序論

1.1 本論文の概要

超伝導体は完全に電気抵抗がゼロであるため、エネルギーを損失することなく大電流を輸送するケーブルや強磁場を発生するマグネットとして応用されており、今日では超伝導の応用は欠かせない重要な技術である。しかし、これまでのところ低温まで冷却しないと超伝導が発現しないため、超伝導を日常的に利用するには室温以上で超伝導を顕す物質を開発する必要がある。数ある超伝導体の中で、液体窒素温度以上で超伝導が発現する銅酸化物高温超伝導体はその候補として挙げられる。銅酸化物高温超伝導体は超伝導が発現する面 (CuO_2 面) と電荷を供給する層が交互に積層した層状化合物であり、 CuO_2 面の数や電荷供給層の組成を変えることで様々な超伝導転移温度 (T_c) を示す物質を幅広く合成することが可能である。さらに、多くの銅酸化物高温超伝導体は圧力を印加すると T_c が上昇する性質を示す。他の圧力下超伝導の研究も鑑みると、圧力は超伝導にとって重要なパラメーターであることがいえる。圧力下における超伝導体の物性を詳細に解明し、データ科学を用いて圧力下超伝導のパラメーターを常圧下の物質で実現できれば、高い T_c を持った超伝導体を常圧下で得られる可能性がある。本論文は圧力効果の大きい銅酸化物高温超伝導体を合成し、その圧力効果を詳細に明らかにすることで圧力下高温超伝導のメカニズムを解明し、今後の高温超伝導体の物質設計に指針を与えることを目指したものである。

希土類系銅酸化物高温超伝導体 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (RE: 希土類; RE123) および水銀系銅酸化物高温超伝導体 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)+\delta}$ ($n=1,2,3$; Hg12 $(n-1)n$, Hg 系) に着目した。RE123 は酸素ストイキオメトリーで超伝導を示し、かつ、その単結晶は双晶を形成しないことから高温超伝導体の性質を解明するのに理想的な物質である。また、化学圧力により T_c が変化する特性を示す。以上から、RE123 の単結晶をシリーズで合成し、その (化学) 圧力効果を調べることで銅酸化物高温超伝導体における圧力下超伝導体の物性解明を目指した。Hg 系は銅酸化物高温超伝導体の中で最高の T_c を示すことから、銅酸化物高温超伝導体のモデル物質として考えられている。しかし、Hg 系は原料の Hg の毒性が強いことや蒸気圧が低いため合成が困難でありあまり研究が進んでいない。そこで、Hg 系を簡便に合成する方法を開発することを目指した。

1.2 超伝導研究の歴史

1911 年にオランダの Kamerlingh Onnes は水銀の電気抵抗を低温まで測定していると、4.2 K で電気抵抗が突然消失する現象を発見した[1]。この現象は電気抵抗を示す通常の電気伝導と区別するために超伝導と呼ばれるようになった。超伝導は水銀以外の他の金属でもそれぞれに固有な温度で観測され、超伝導を示す一連の物質は超伝導体と呼ばれるようになった。この固有な温度は超伝導転移温度 T_c と呼ばれている。図 1.1 にこれまで発見された超伝導体の歴史を示す。単体金属の他に、金属間化合物でも超伝導が観測され単体金属よりも高い T_c を示すことが分かり、次第に高い T_c を示す物質が合成されるようになったが、どの物質も T_c が 30 K を超えることはなかった。様々な超伝導体が合成されている一方で、1957 年に Bardeen、Cooper、Schrieffer により超伝導の微視的な理論が提唱され、それまでに発見された超伝導体における超伝導のメカニズムを説明した[2]。この理論は彼らの頭文字をとって BCS 理論と呼ばれる。彼らの理論によれば” T_c は 40 K を超すことはないだろう”という残念な予測がされた(これを BCS の壁という)。しかしながら、1986 年に Bednorz と Müller により $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ という物質が 40 K を超す T_c を示し、BCS の壁を打ち破った[3]。その発見の僅か 3 ヶ月後には $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ という物質が液体窒素の温度 (77 K) を超える T_c である 93 K を示した[4]。これら高い T_c を示す化合物は銅酸化物高温超伝導体と呼ばれている。銅酸化物高温超伝導体の中では高圧下 (約 15 GPa) における $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ が最高の T_c^{zero} である 153 K を示す[5]。また、2008 年に鉄を含む化合物で銅酸化物高温超伝導体に次ぐ高い T_c を示す超伝導体が発見された[6]。この超伝導体は超伝導に不利である磁性を含んでいるにも関わらず高い T_c を示すことから興味を持たれている。更に、最近では超高圧力下 (約 150 GPa) における水素化合物 H_3S で T_c が 200 K を超えた[7]。さらに同論文によると、 H_3S 中の硫黄の数%をリンに置換して約 250 GPa の圧力を印加すれば 280 K で超伝導が発現すると述べており、現代物理学の夢の一つである室温超伝導の実現は近い。

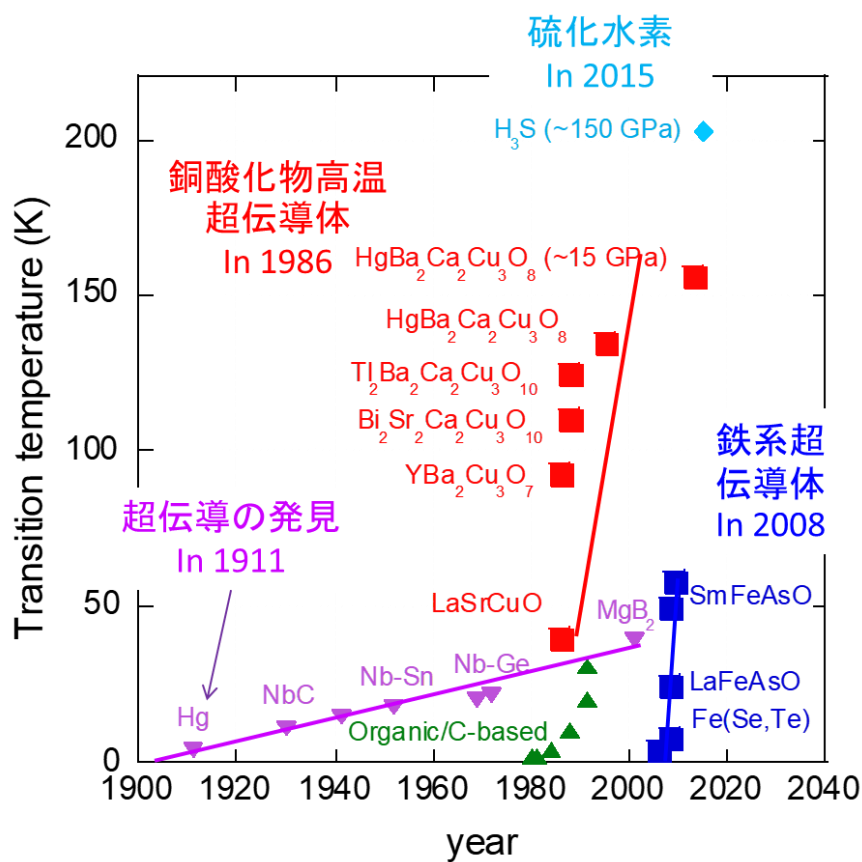


図 1.1 これまで発見された超伝導体の歴史

1.3 超伝導現象

先述のように、超伝導は特定の物質を冷却していくとある温度（超伝導転移温度: T_c ）以下で出現する。超伝導の特有な性質は以下の 4 つがある。

- ・ゼロ抵抗
- ・マイスナー効果
- ・ジョセフソン効果
- ・磁束の量子化

以下、これらの性質について述べる[8]。

1.3.1 ゼロ抵抗

超伝導体は T_c 以下まで冷却すると完全に電気抵抗が消失する。この現象はゼロ抵抗と呼ばれている。電気抵抗に起因するジュール熱によるエネルギーの損失が生じないため大電流を流すことが可能である。例として、図 1.2 にある超伝導体の電気抵抗率の温度依存性を示す。 T_c 以上では電気抵抗率は有限の値を持つが、 T_c 以下まで温度が下がると電気抵抗率が急激に減少しゼロになる。この電気抵抗率が急激に下がり始める温度を T_c^{onset} 、電気抵抗率がゼロになった温度を T_c^{zero} と呼ぶ。

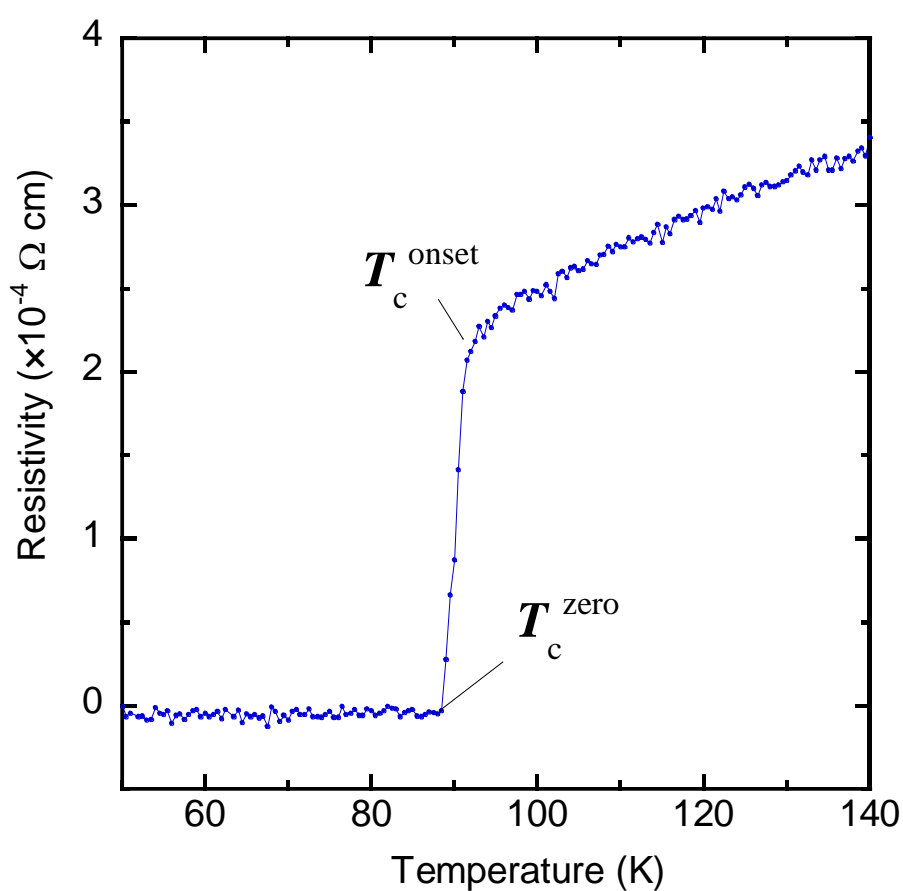


図 1.2 ある超伝導体の電気抵抗率の温度依存性

1.3.2 マイスナー効果

超伝導体を T_c 以下まで冷却すると超伝導体は内部の磁場を完全に排除する。この現象はマイスナー効果と呼ばれ、この現象こそが超伝導の本質である。ここで、電気抵抗がゼロという条件だけでは超伝導体であると言えない理由を述べる。

物質における電流密度 \mathbf{j} と電場 \mathbf{E} には、Ohm の法則

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$$

が成り立つ。また、電気伝導率 σ と電気抵抗率 ρ は

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

の関係がある。ここで、 ρ がゼロであるとする σ が無限大を意味し、 \mathbf{j} が有限の値を持つためには物質内部全体に亘って \mathbf{E} は常にゼロでなければならない。すなわち、

$$\mathbf{E} = \mathbf{0} \text{ (内部)}$$

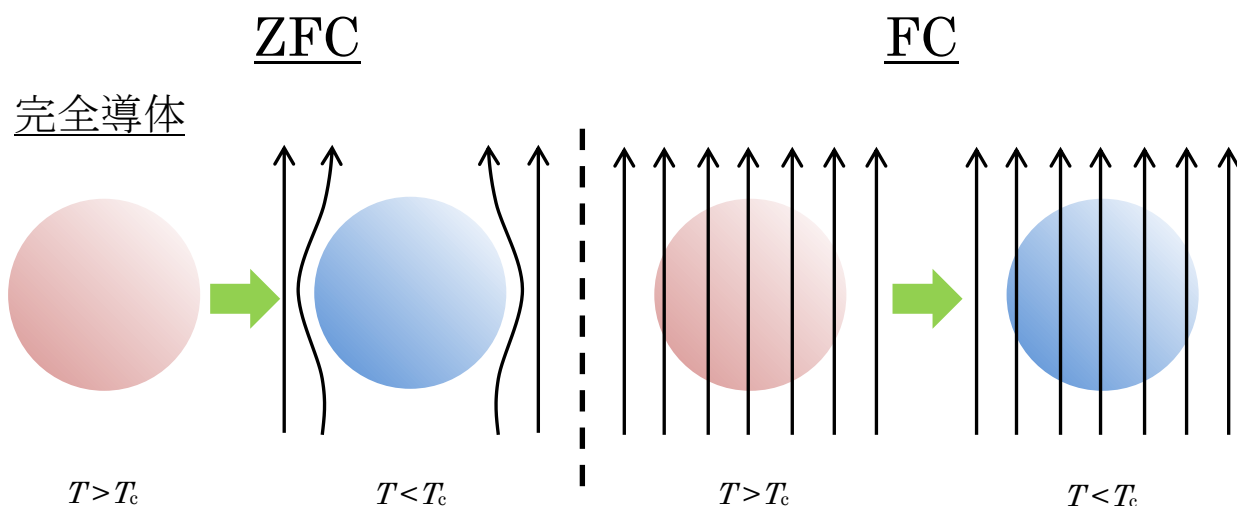
このとき、Maxwell の方程式の一つ

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -c \nabla \times \mathbf{E}$$

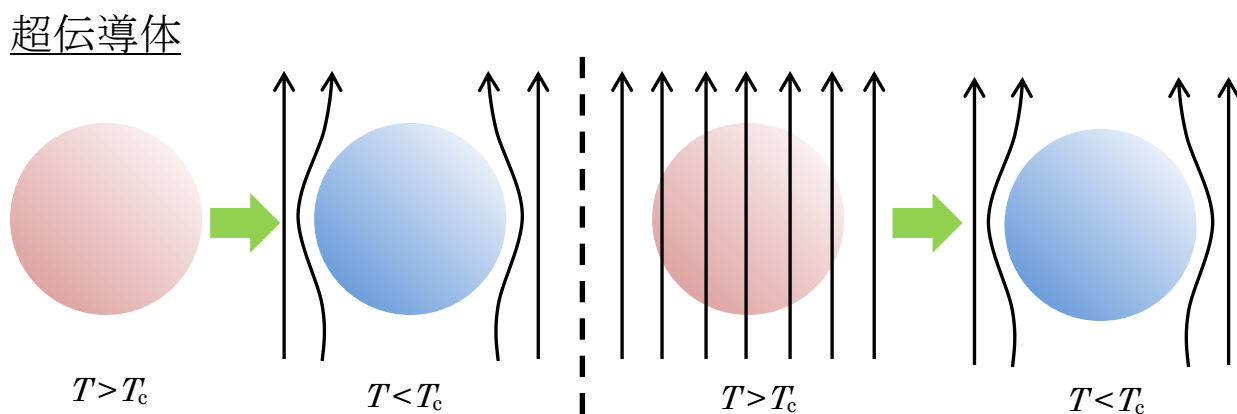
より、

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \mathbf{0} \dots \dots (*)$$

が成り立つ。すなわち、 ρ がゼロになった瞬間の磁束を保つことを意味し、物質中の磁場は冷却した後でも、外部磁場 \mathbf{B}_{ext} を切った後でも一定値に保たれる。ここで、電気抵抗がゼロの完全導体を考える。 \mathbf{B}_{ext} を印加しつつ完全導体を冷却 (FC: field cooling) した後に \mathbf{B}_{ext} を切るとき、物質中に永久電流が流れて内部の磁場を維持するため(*)を満たす。また、磁場のない状態 ($\mathbf{B}_{\text{ext}} = \mathbf{0}$) で完全導体を T_c 以下まで冷却した後に \mathbf{B}_{ext} を印加する (ZFC: zero field cooling) ときも永久電流が誘起されて物質内部の磁場はゼロに保たれるため、(*)を満たす。すなわち、完全導体は $\mathbf{B}_{\text{ext}} = \mathbf{0}$ かつ $T < T_c$ で内部磁場が異なる 2 つの状態をとりうる (図 1.3(a))。一方、超伝導体は途中過程の如何に関わらず、(*)式のみならず、 $\mathbf{B} = \mathbf{0}$ (超伝導体内部) を満たす。従って、超伝導体は図 1.3(b)のように振る舞う。



(a) 完全導体における ZFC と FC の振舞いの違い



(b) 超伝導体における ZFC と FC の振舞いの違い

図 1.3 完全導体と超伝導体の ZFC と FC の磁氣的振舞い

先述のように超伝導体はマイスナー効果により内部の磁場を排除する。この時、印加した外部磁場と反対向きの磁場を内部に作り出すことで内部の磁束線を打ち消すため磁化率を測定すると反磁性を示す。図 1.4 にある超伝導体の磁化率の温度依存性を示す。 T_c 以上では磁場が超伝導体の内部に侵入し正の磁化率を示すのに対し、 T_c 以下では超伝導転移による大きな反磁性を示す。

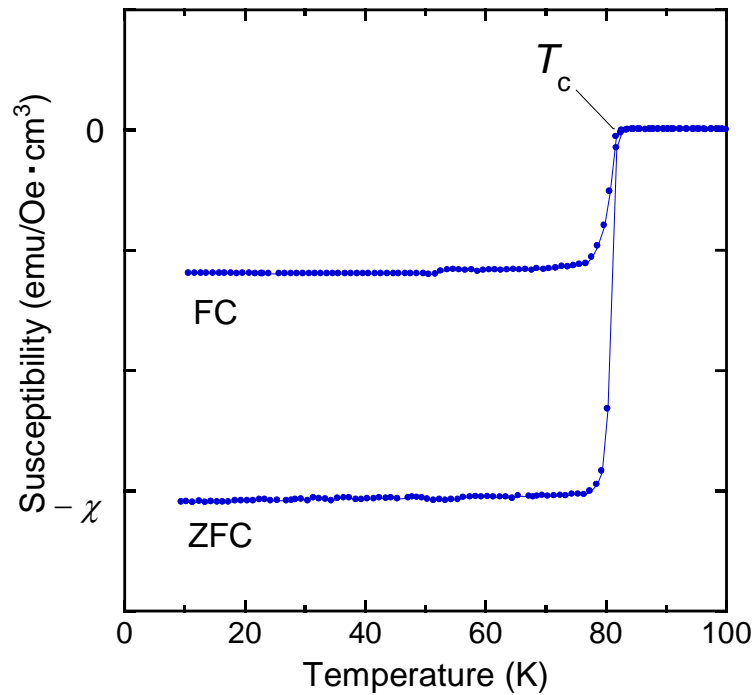


図 1.4 ある超伝導体の磁化率の温度依存性

1.3.3 ジョセフソン効果

まず、二つの金属間に絶縁体 ($\sim 10 \text{ \AA}$) を挟んだ接合を考える (図 1.5 左)。絶縁体は電子にとって障壁として働いている。しかし、絶縁体が十分に薄い場合、電子が絶縁体を通して一方の金属から他方の金属へ通りぬける確率がある。これをトンネル効果という。次に、二つの超伝導体間に絶縁体を挟んだ接合を考える (図 1.5 右)。超伝導電流は超伝導体間の波動関数に位相差があるだけで流れるため、トンネル効果とは異なり、電圧を印加せずとも電流が流れる。これをジョセフソン効果といい、量子効果が巨視的なスケールで現れる特徴的な現象である。このとき、超伝導体 A、B の波動関数の位相差を $\theta = \theta_A - \theta_B$ とおくと、超伝導電流は $I = I_c \sin \theta$ と記述される。 I_c は臨界電流を表す。図 1.6 にトンネル接合およびジョセフソン接合の電流—電圧特性を示す。トンネル接合において、低い電圧では電子が絶縁体のポテンシャルを飛び越える十分なエネルギーがないため電流が流れない。しかし、電圧がある閾値を超えた時に電子が絶縁体のポテンシャルを超え電流が流れ始める。一方、ジョセフソン接合において、電圧を印加しなくても波動関数に位相差があれば電流が流れるため、電圧 0 のところで電流値が観測される。

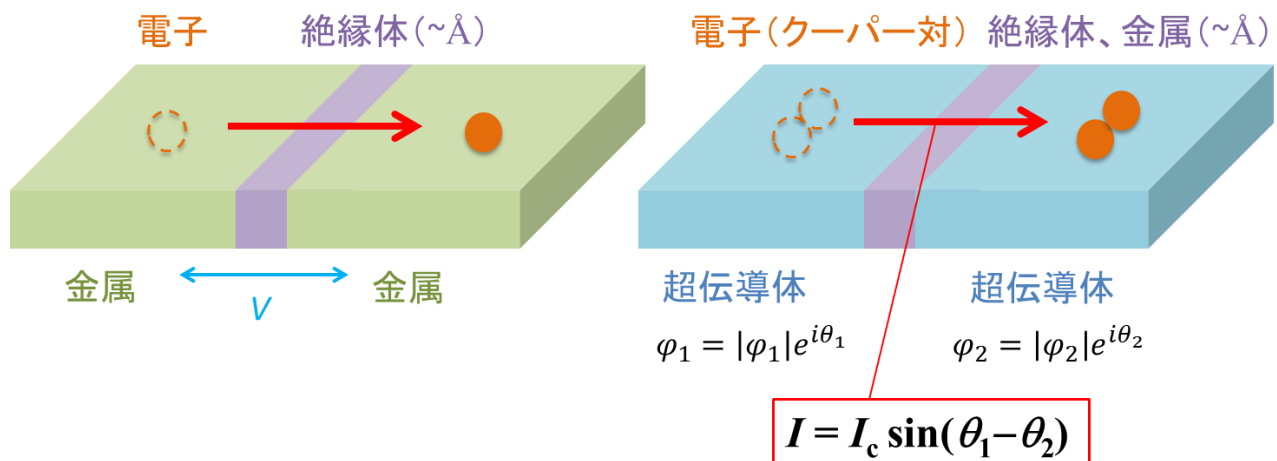


図 1.5 (左) トンネル効果、(右) ジョセフソン接合の概図

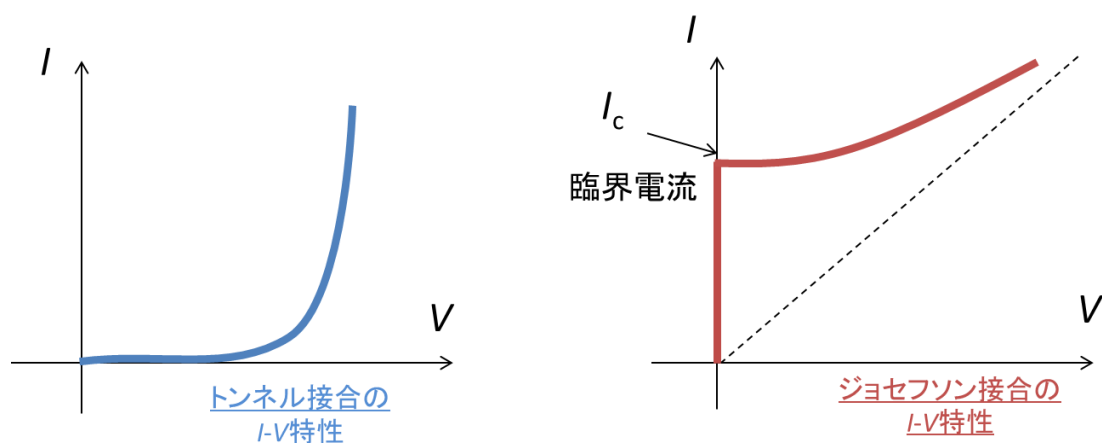


図 1.6 (左) トンネル効果、(右) ジョセフソン接合の電流—電圧特性

1.3.4 磁束の量子化

超伝導体でできたリングを考える (図 1.7)。このリングに磁場を印加すると、マイスナー効果によりリング中の磁場は外部へ排除されるが、リングの中央では磁束が保存される。さらに、これらの磁束は量子化され一本ずつ数えられるようになる。これを磁束の量子化といい、巨視的なスケールで観測できる量子効果の一つである。この現象を式で記述すると、以下のように書ける。

まず、London 方程式と呼ばれるマイスナー効果を現象論的に表した式

$$\nabla \times \mathbf{j} = -\frac{n_s q^2}{mc} \mathbf{B} \quad (1)$$

を \mathbf{j} について解き、

$$\mathbf{j} = -\frac{n_s q}{mc} \left(\hbar \nabla \theta - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right) \quad (2)$$

を得る。ここで、 \mathbf{j} は臨界電流密度、 \mathbf{B} は磁束密度、 n_s は超伝導電子密度、 $q = 2e$ はクーペー対の電荷、 m は電子の質量、 c は光速、 θ は波動関数の位相、 \mathbf{A} は $\mathbf{A} = \text{rot} \mathbf{B}$ を満たすベクトルポテンシャルを表す。マイスナー効果により式(1)から \mathbf{j} はゼロとなるため、

$$\hbar c \nabla \theta = q \mathbf{A} \quad (3)$$

が導かれる。ここで、式(3)をリング一周について線積分し、量子化条件およびストークスの定理、すなわち、

$$\oint_C \nabla \theta \cdot d\mathbf{l} = 2\pi n \quad (4)$$

$$\oint_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \int_S \text{rot} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{S} = \int_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = \Phi \quad (5)$$

を用いて式(3)を整理すると、

$$\Phi = n \left(\frac{2\pi \hbar c}{q} \right) = n \Phi_0 \quad (6)$$

を得る。ここで、 n は正の整数、 $\Phi_0 \approx 2 \times 10^{-7} \text{ G} \cdot \text{cm}^2$ は磁束量子 (fluxoid) である。式(6)から、リングを通る磁束を磁束量子の単位で一本ずつ数えられることが導かれる。

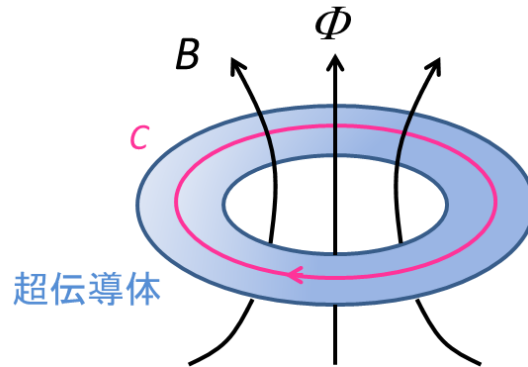


図 1.7 超伝導体でできたリングの中心を通る磁束

1.4 超伝導のメカニズム（BCS 理論）

1957 年頃、Bardeen、Cooper、Schrieffer らにより超伝導の微視的な理論が提唱され、それまで発見された超伝導体における超伝導のメカニズムを説明した。彼らの頭文字をとって BCS 理論と呼ばれる。銅酸化物高温超伝導体の超伝導は BCS 理論で完全には説明できないが、超伝導の本質を理解する助けとなるため以下に簡単に BCS 理論の概要を述べる[9]。

格子（フォノン）を媒介にした引力相互作用により、フェルミ粒子である電子が別の電子と対（クーパー対）を組むことでボース粒子のように振る舞う（図 1.8）。ある種のボースーアインシュタイン凝縮により波動関数の位相の対称性が破れ、クーパー対に参加している全ての電子が基底状態に落ち込むことで超伝導が発現する。

図 1.9 に常伝導体および超伝導体の電子の振る舞いを示す。常伝導体中の電子はフェルミディラック分布関数に従い運動している（左下段）。有限温度においてフェルミエネルギー E_F （化学ポテンシャル）近傍の電子は $k_B T$ の熱的揺らぎを受けて、 E_F よりも上の準位に励起される（左中段）。超伝導状態における（クーパー対に参加している）電子の波動関数は

$$|\psi_{\text{BCS}}\rangle = \prod_k (u_k + v_k c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger) |0\rangle$$

と記述され、BCS 波動関数と呼ばれている。 c_k^\dagger は電子の生成演算子で矢印は電子スピンの向きを表している。 $|0\rangle$ は電子に対する真空、 u_k 、 v_k は超伝導状態を出発としそこからクーパー対を壊した時に生じる準粒子に対して生成・消滅演算子を作る（ボゴリューボフ変換）時に現れる係数である。通常の波動関数が

$$|\psi\rangle = \sum_n C_n |\psi_n\rangle = C_1 |\psi_1\rangle + C_2 |\psi_2\rangle + \cdots + C_n |\psi_n\rangle$$

各々の状態を足し合わせたもので記述されることから分かる通り、BCS 波動関数は一つの状態を掛け合わせたものでできている。すなわち、電子が一つの状態（基底状態）に凝集していることを意味している。この時、フェルミ準位近傍では通常の基底状態と超伝導の基底状態を隔てる超伝導ギャップが開く。超伝導ギャップ Δ は以下のように記述される。

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}')}{2E(\mathbf{k}')} \tanh \left\{ \frac{1}{2} \frac{1}{k_B T} E(\mathbf{k}') \right\}$$

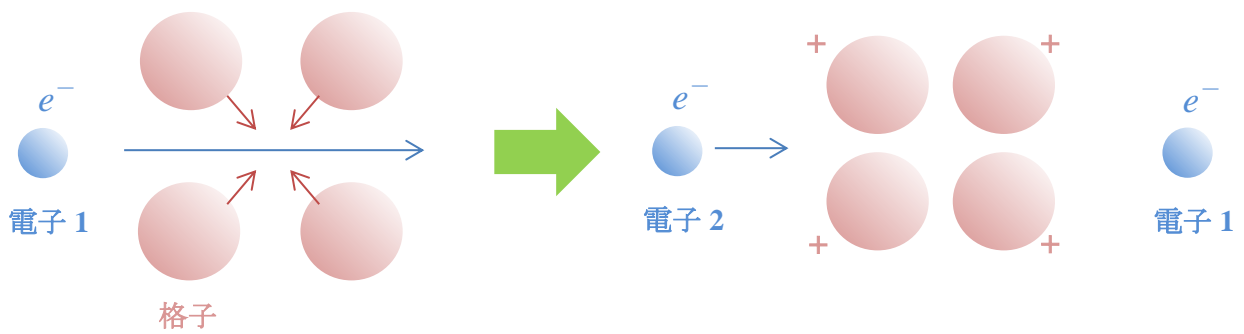


図 1.8 電子－格子相互作用（クーパー対）の図
電子 1 が格子を通過すると格子が+に帯電する。+に帯電した格子に電子 2 が引き寄せられる。

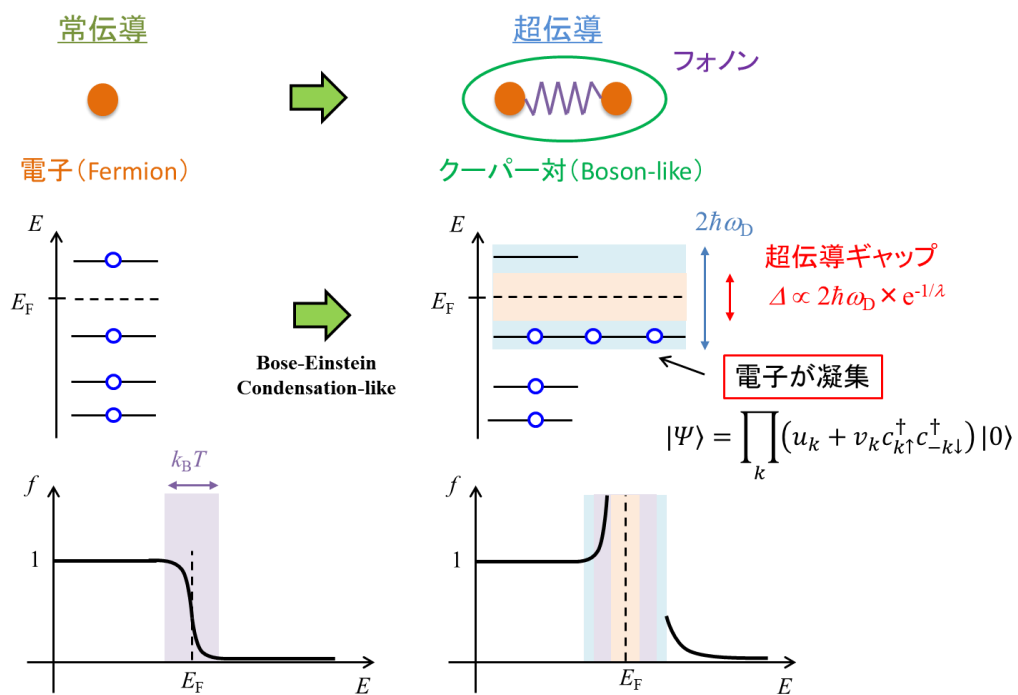


図 1.9 常伝導体および超伝導体における電子の振る舞い

有効的な引力相互作用として $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -V$ とすると、超伝導ギャップは以下のように書ける。

$$\Delta = V \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\Delta}{2E(\mathbf{k}')} \tanh \left\{ \frac{1}{2} \frac{1}{k_B T} E(\mathbf{k}') \right\}$$

両辺を Δ で割り、 $E(\mathbf{k}')$ 中で Δ を 0 の極限までとることで、

$$1 = V \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{2\xi(\mathbf{k}')} \tanh \left\{ \frac{1}{2} \frac{1}{k_B T_c} \xi(\mathbf{k}') \right\}$$

を得る。 $\xi(\mathbf{k})$ は $\xi(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon_F$ でフェルミ準位から測った電子のバンド分散を表している。右辺のシグマはフェルミ準位からデバイ周波数 ω_D 内の状態和を表しているため、

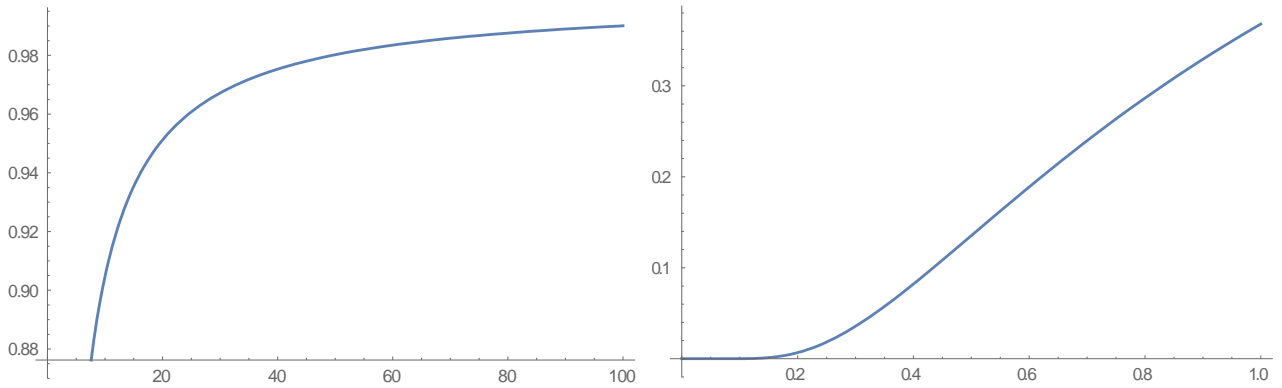
$$1 = VD(\epsilon_F) \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{1}{2\xi} \tanh \left\{ \frac{1}{2} \frac{\xi}{k_B T_c} \right\} d\xi \simeq VD(\epsilon_F) \log \left(\frac{2\gamma\omega_D}{\pi k_B T_c} \right)$$

と書き直せる。ここで、 $\log \gamma \approx 0.58$ であることを用いると、

$$T_c = 1.13\theta_D \exp \left(-\frac{1}{VD(\epsilon_F)} \right)$$

と書け、 T_c を決定する方程式が得られる。

ここで、 $T_c = y$, $VD(\epsilon_F) = x > 0$ として、 $y = \exp(-1/x)$ のグラフを書くと（係数は無視）、



と書ける。左は $0 < x < 100$ 、右は $0 < x < 1$ の範囲のグラフを表している。今、弱い電子－格子相互作用を仮定しているため、 $VD(\epsilon_F) = x \ll 1$ であり、右のグラフから y の値、すなわち T_c は 10 分の 1 以下になることが示される。フォノンの温度スケールである数百 K より、 T_c はおおよそ数十 K と予想され、ちょうど BCS の壁と呼ばれた温度スケールと一致する。ここに例えば Pb のデバイ温度 $\theta_D = 96$ K、 $VD(\epsilon_F) = 0.39$ を代入すると、 $T_c \sim 7.3$ K を得、実際の Pb の T_c に近い値を示す。

1.5 銅酸化物高温超伝導体の基礎物性

1.5.1 結晶構造^[10]

銅酸化物高温超伝導体の構造は ABO_3 型のペロブスカイト構造が基になっている。図 1.10(a)に ABO_3 型のペロブスカイト構造を示す。大きな陽イオン A は酸素と面心立方構造をとり、小さな陽イオン B は面心にある 6 個の酸素に囲まれ八面体を形成している。このペロブスカイト構造を ab 面に水平な面で切ると、(AO)面と(BO_2)面（図 1.10(b)）が交互に積層していることが分かる（ c 軸方向に (AO) – (BO_2) – (AO)）。銅酸化物高温超伝導体における積層ペロブスカイト構造は{(AO) – (BO_2)}の繰り返しに (AO) 面を一枚挟むことで構成されており、組成式で表すと $A_{m+1}B_mC_{m+1}$ ($m = 1, 2, 3, \dots$)と書ける。ここで、(BO_2)面が超伝導電流の流れる CuO_2 面、(AO) 面が CuO_2 面に電荷を供給する絶縁的なブロック層に対応している。(AO) 面の組成を種々の元素で組み合わせることにより様々な T_c を示す物質を作ることができる。例えば、(AO) 面として La および Sr を用いた物質は LSCO であり（図 1.11(a)）、約 40 K の T_c を示す。また、(AO) 面として Y および Ba を用いると、約 90 K の T_c を示す YBCO が出来上がる（図 1.11(b)）。

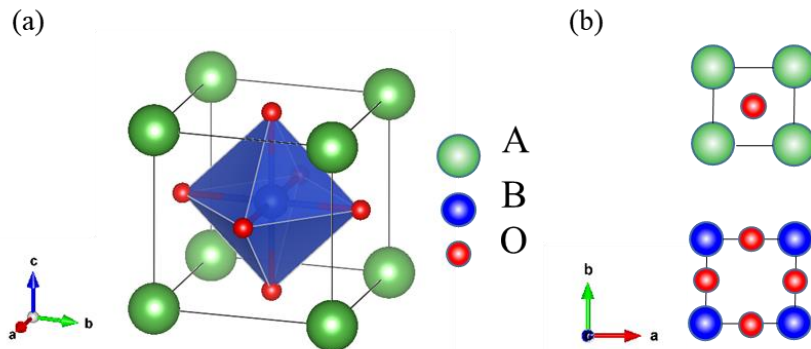


図 1.10 (a) 立方ペロブスカイト構造. (b) 積層する AO 面および BO_2 面.

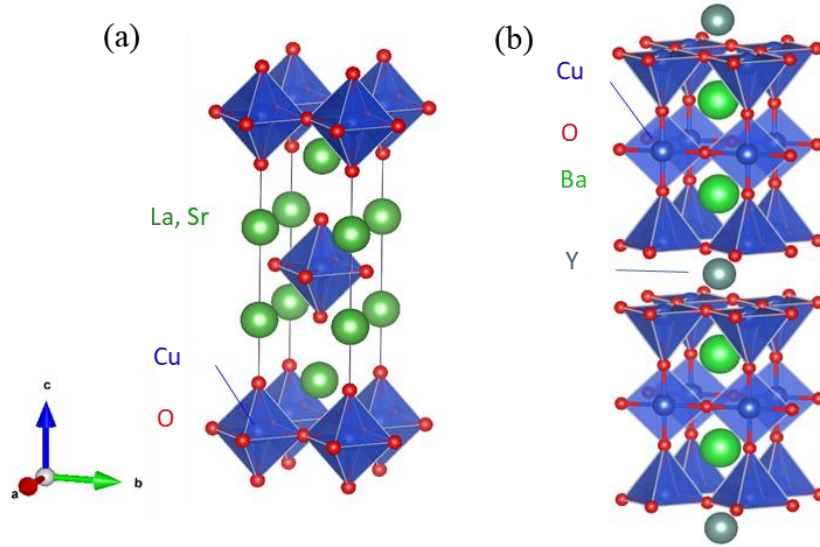


図 1.11 銅酸化物高温超伝導体の結晶構造. (a) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($T_c \sim 40 \text{ K}$),
(b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_c \sim 90 \text{ K}$).

さらに、銅酸化物高温超伝導体の面白い特徴として、 CuO_2 面の数が増加すると T_c が上昇する傾向があることが知られている。例えば、Hg 系において、Hg 系の詳細な組成式を書くと $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)+\delta}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) であり、 n が CuO_2 面の数に対応する。図 1.12 に幾つかの Hg 系の結晶構造を示す。図 1.13 から、 n の値が増加するに従い T_c が上昇することが分かる[11,12]。しかし、 n が大きければ良いというわけではなく、 n が 4 以上においては T_c が下がる傾向にある。

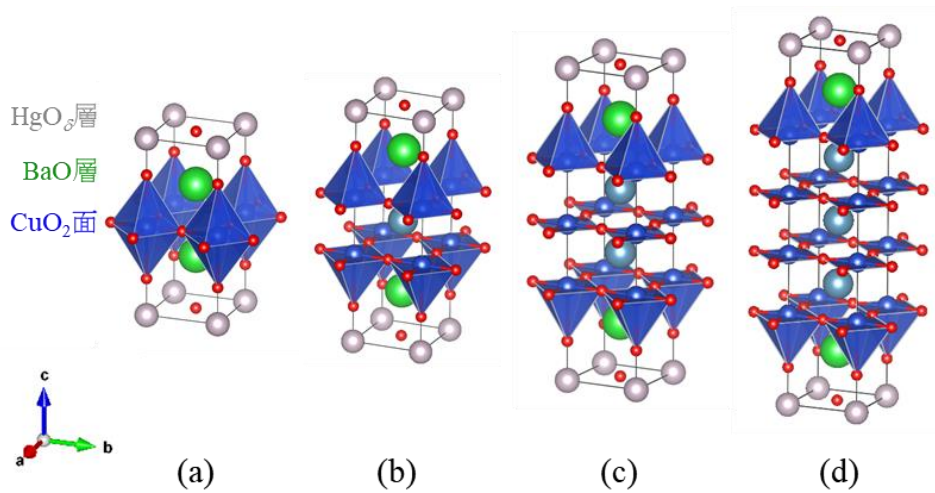


図 1.12 Hg 系銅酸化物高温超伝導体 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)+\delta}$ の結晶構造. (a) $n = 1$, (b) $n = 2$, (c) $n = 3$, (d) $n = 4$.

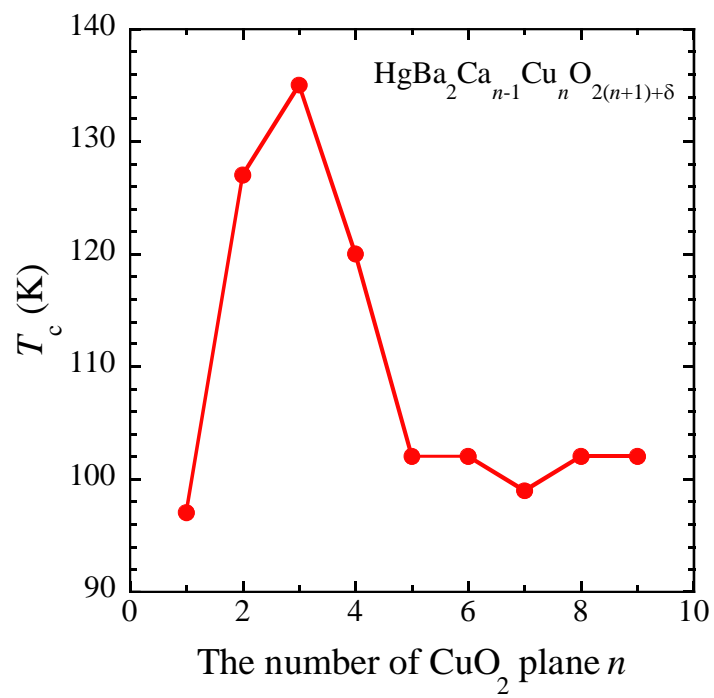


図 1.13 超伝導転移温度と CuO_2 面数の関係[11,12]

1.5.2 高温超伝導の舞台^[9]

銅酸化物高温超伝導体は **Mott 絶縁体** とよばれる絶縁体が出発点となっている。**Mott 絶縁体** では各原子サイトに電子が一個ずつスピンの向きが互いに反対向きに入っている (図 1.14)。このとき、各電子はクーロン相互作用 U により各原子サイトに局在しているため電気伝導が生じず絶縁体になる。銅酸化物高温超伝導体において電気伝導の舞台は CuO_2 面である。 CuO_2 面の電子状態密度を考えると、半分電子で満たされた $\text{Cu-}3d_{x^2-y^2}(\text{O-}2p_\sigma)$ のバンドが、クーロン相互作用により空のバンド (上部ハバード・バンド) と電子で満たされたバンド (下部ハバード・バンド) の二つに分かれる (図 1.15)。このとき、上部ハバード・バンドと下部ハバード・バンドにはハバード・ギャップ U が生じ絶縁体になる。

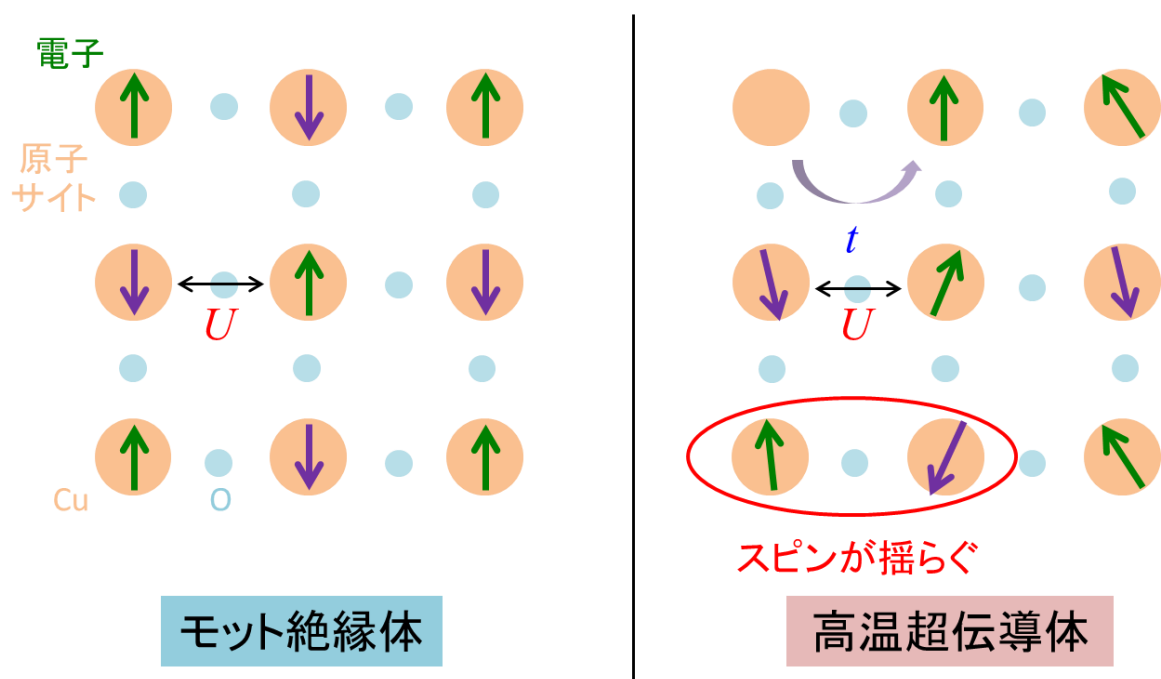


図 1.14 高温超伝導体の舞台. モット絶縁体 (左) およびスピン揺らぎによる超伝導 (右)

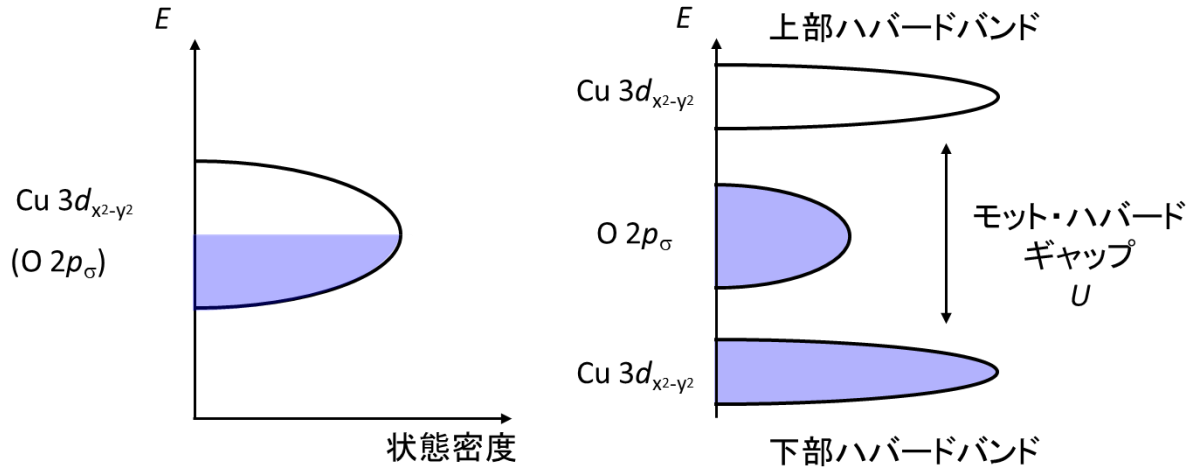


図 1.15 CuO₂ 面の Cu における電子状態密度．電子相関により Cu のバンドが上部・下部に分かれる．

Mott 絶縁体に、例えば、ホールをドーピングすることで電子がある遷移確率 t で隣接原子に飛び移ることができる。この時、飛んだ電子スピンにより隣接原子にいる電子スピンが揺らがされ、そのスピンの揺らぎが全体に伝わる。銅酸化物高温超伝導体では反強磁性的スピン揺らぎを媒介にしてクーパー対を形成しているのではないかと考えられている。以上で述べたモデルは強束縛モデルあるいは Hubbard 模型と呼ばれ、そのハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

と書ける。 i, j は原子の位置、 $c_{i\sigma}^{\dagger} (c_{i\sigma})$ は i 番目の原子にスピン σ を持った電子を生成（消滅）する演算子、 $n_{i\sigma}$ は電子に関する数演算子である。クーロン相互作用 U （と t の比）が大きいと電子は各原子サイトに局在して絶縁体であるが、小さいと電子は動き回れるようになり金属になる。

1.5.3 キャリアドーピングによる超伝導の発現^[9]

銅酸化物高温超伝導体は Cu の形式価数が +2 からずれた状態で超伝導が発現する。例えば、YBa₂Cu₄O₈ では、Y が +3 価、Ba が +2 価、O が -2 価であるため、Cu は +2.25 価となり本来の Cu の形式価数である +2 価から +0.25 価だけ価数が増えている。このとき、電子が本来 2 個飛ぶ状態から 2.25 個飛ぶ状態になっているため、CuO₂ 面では 0.25 個分のホールがドーピングされている。一般的に、銅酸

化物高温超伝導体ではキャリア濃度により大きく特性が変化する（図 1.16）。銅酸化物高温超伝導体の母物質は反強磁性 Mott 絶縁体であり、元素置換や圧力印加によりキャリアをドーピングすることで反強磁性秩序が壊れ、超伝導を示すようになる。キャリア量により T_c がドーム状に変化し、最適ドーピング状態の時に最大の T_c を示す。最適ドーピング状態よりもキャリア量が低い状態を不足ドーピング状態、多い状態を過剰ドーピング状態と呼んでいる。過剰ドーピング状態を超える量のキャリアをドーピングすると超伝導体ではなく金属と同じ振る舞いを示す。

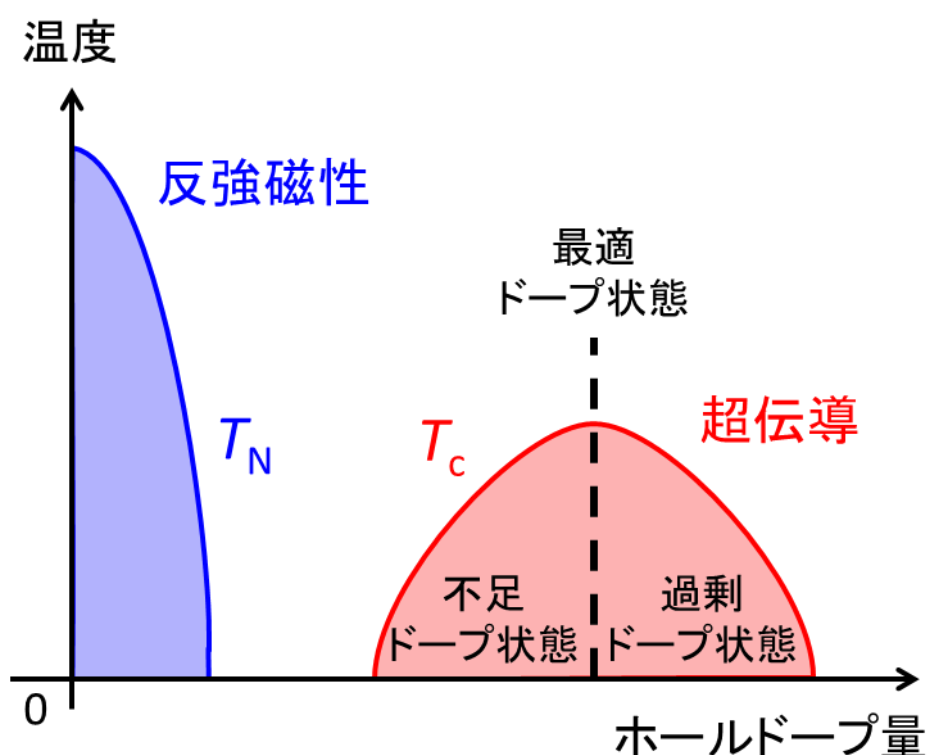


図 1.16 銅酸化物高温超伝導体の電子相図

1.5.4 典型物質における酸素欠損による超伝導の発現^[10]

ここでは銅酸化物高温超伝導体の典型物質である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) を例にとってキャリアドーピングによる超伝導の発現を示す。Y123 は世界で初めて液体窒素温度（約 77 K）を超える $T_c \sim 90$ K を示し世界中で超伝導フィーバーを巻き起こした物質である。

Y123 は酸素欠損がキャリアドープの起源となって超伝導が発現する。図 1.17 に酸素欠損の無い超伝導相の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 、完全に酸素が欠損した非超伝導相の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ の結晶構造を示す。

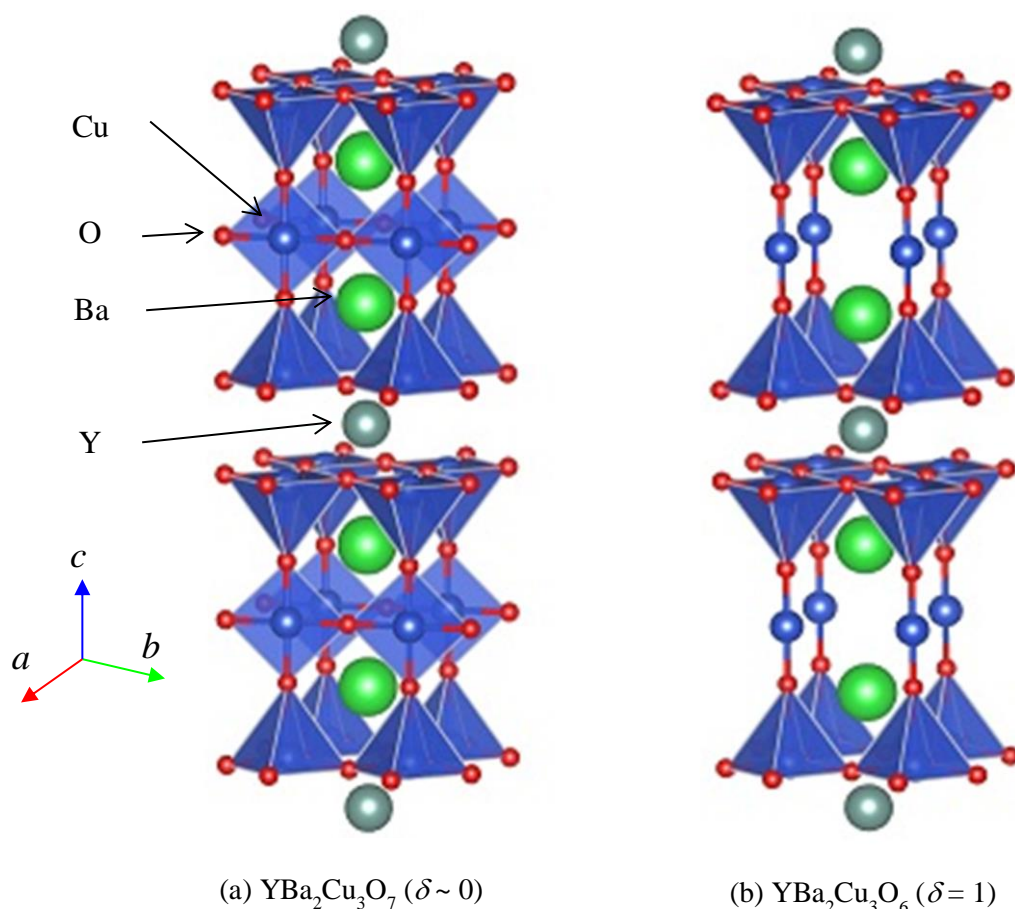


図 1.17 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の結晶構造

これらの構造は鉛直方向にイオン半径の小さい Y^{3+} 、大きい Ba^{2+} が CuO_2 面と配列している。2 枚の CuO_2 面間には酸素が欠損した Y 層があるため CuO_2 面は分離され Y 層の上下に CuO_5 正方錐を形成している。また、 BaO 面間には酸素欠損を示す Cu-O_8 層があり、 $\delta \sim 0$ では図 1.17(a) に示されているように、酸素欠損が b 軸方向に沿って規則的に配列する。この Cu-O_8 層は Cu-O 鎖と呼ばれている。後に示すように、本研究で扱う $\text{REBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (RE: 希土類) は Cu-O 鎖が二重になった構造を有する。一方、 $\delta = 1$ では上述のような Cu-O 鎖がなく正方晶を示す (図 1.17(b))。この時の Cu-O_8 層の Cu は上下の CuO_5 正方錐の頂点酸素と 2 配位しており、+1 価をとる。したがって、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ における CuO_2 面の Cu の形式価数は +2 であり、この物質は超伝導が発現せず反強磁性絶縁体である。

Y123 において酸素欠損によるキャリアドーピングと T_c 、 T_N の関係を表した電子相図を図 1.18 に示す [13]。酸素欠損量 δ が増大するに従い T_c が減少していき、 $\delta \sim 0.6$ 付近で斜方晶－正方晶の構造相転移が生じ超伝導が消失し反強磁性相が現れる。

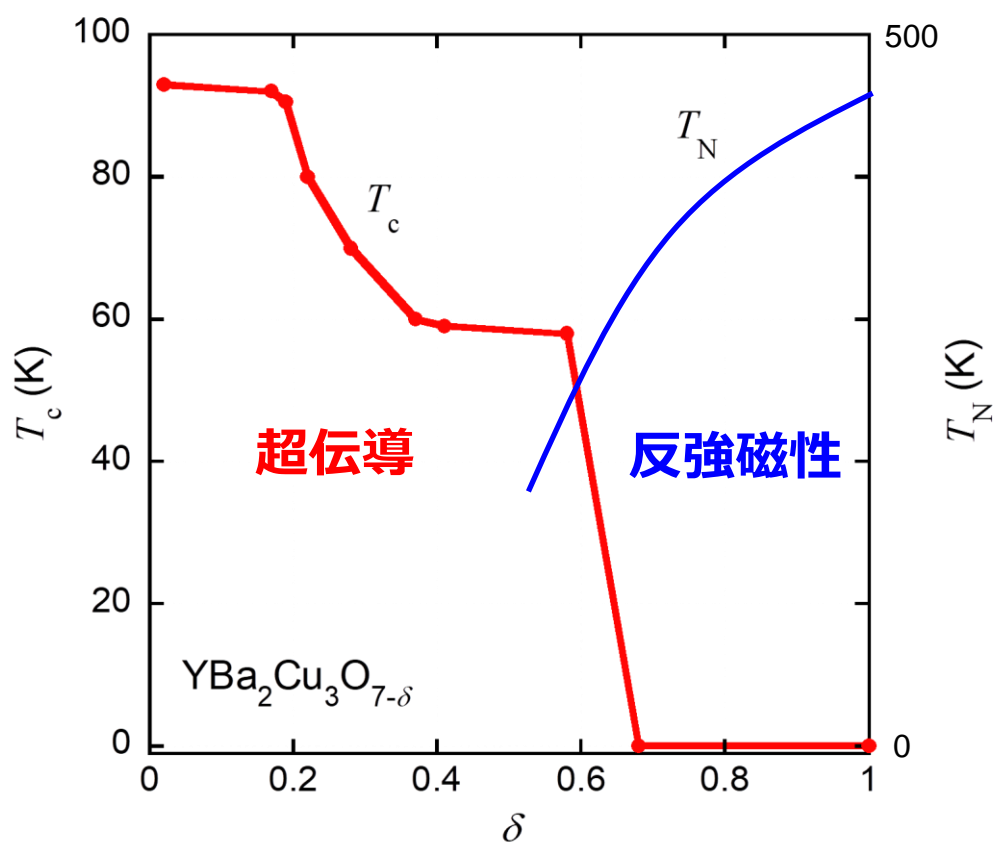


図 1.18 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の電子相図[13]

1.6 超伝導体の圧力効果

圧力を印加すると原子間距離が縮小するため、電子の波動関数の重なりが変化し元の状態とは異なる状態が顕れる。例えば、 BiS_2 系超伝導体 EuFBiS_2 は常圧下では超伝導を示さずバンド絶縁体だが、徐々に圧力を印加することで金属－絶縁体転移が生じ、超伝導状態に移行する[14]。また、銅酸化物高温超伝導体においても、15 GPa の高圧下で $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ が $T_c^{\text{zero}} = 153 \text{ K}$ を示し、同系における最高の T_c を記録した。さらに、最近、約 150 GPa の超高圧下で硫化水素が金属化し T_c が 200 K を超える超伝導体となることが報告され、更に同論文は硫化水素中の硫黄の数%をリンに置換して約 250 GPa の圧力を印加すれば 280 K 付近で超伝導が発現すると述べており話題を呼んでいる。このように圧力というパラメーターは物質の状態を劇的に変化させるため、様々な物質に対して圧力下における物性研究が精力的に行なわれている。

1.6.1 物理的圧力効果

多くの超伝導体、特に銅酸化物高温超伝導体は圧力を印加すると T_c が上昇することが知られている（図 1.19 左）[15]。これは超伝導面である CuO_2 面が電荷供給層に近づきキャリアが CuO_2 面に誘起されるためだと考えられている（図 1.19 右）。

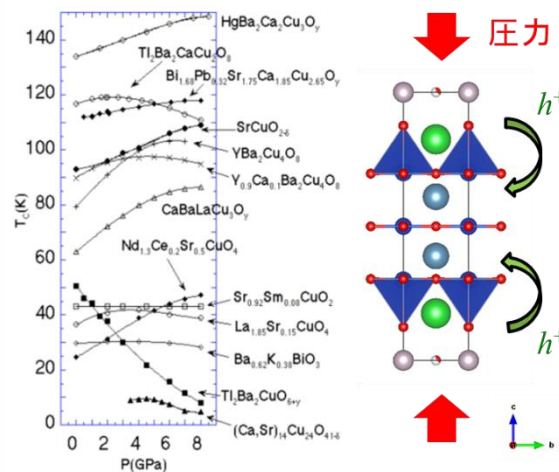


図 1.19 （左）様々な酸化物超伝導体に対する圧力効果[15]。（右）圧力印加により CuO_2 面が電荷供給層に近づくことでキャリアがドーピングされることを表した図。

高圧下における幾つかの銅酸化物高温超伝導体のホール効果測定の結果 [16]、例えば $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ において、圧力によりホール係数が増加することが示されており（図 1.20（左））、電荷供給層の Cu-O 鎖から CuO_2 面にホールがドーピングされていることが示唆されている。それに伴い T_c が圧力の増加に従い増大していくことが電気抵抗率の温度依存性から確認できる（図 1.20（右））。

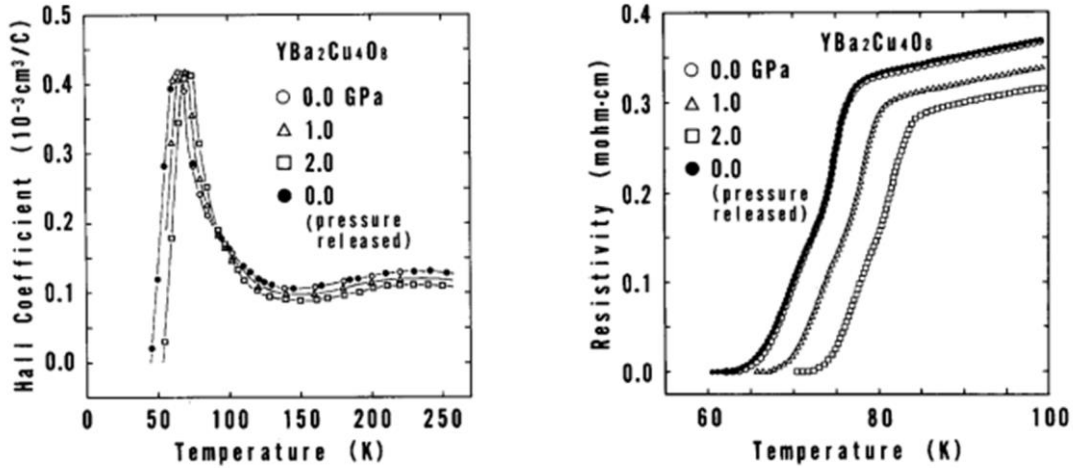


図 1.20 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ における圧力下の（左）ホール係数および（右）電気抵抗率の温度依存性[16].

後に示すように 124 系は構造が非常に安定でありかつ圧力に対して大きく超伝導特性を変化させるため、圧力下の超伝導特性を調べるのに最適な物質である。あるグループは多結晶の Y124 に対して静水圧下で超伝導転移を観測したところ、圧力を印加すると急激に T_c が上昇し 10 GPa 付近で最大 108 K を示し、それ以上の圧力を掛けると T_c は減少に転じ 15 GPa 付近で超伝導が消失することを明らかにした[17]。さらに、近年、共同研究者である Mito らが Y124 単結晶に対して静水圧および $P//c$ 、 $P \perp c$ に一軸を印加して T_c の変化を観測した [18-20]。彼らの実験によると、 T_c の圧力に対する変化は圧力を加える方向により異なり、

$$\frac{dT_c}{dP_{P \perp c}} > \frac{dT_c}{dP_{HP}} \sim \frac{dT_c}{dP_{P//c}}$$

$$6.2 - 6.6 > 5.3 - 5.5 \text{ (K/GPa)}$$

であることが判明した（図 1.21）。また、Mito らは Y を Ca で 2 % 置換した Y124 単結晶に対しても同様の実験を行い、最高 T_c は非置換の Y124 よりも低いものの、先述の相転移を起こさずに Y124 系の圧力効果を明らかにした。すなわち、圧力によりキャリア量を制御し、1.5.3 で述べたような不足ドーピング→最適ドーピング→過剰ドーピングのドーム状の振る舞いを観測した。以上から、圧力印加は銅酸化物高温超伝導体のキャリア量を制御するための有効な手段であることが言える。

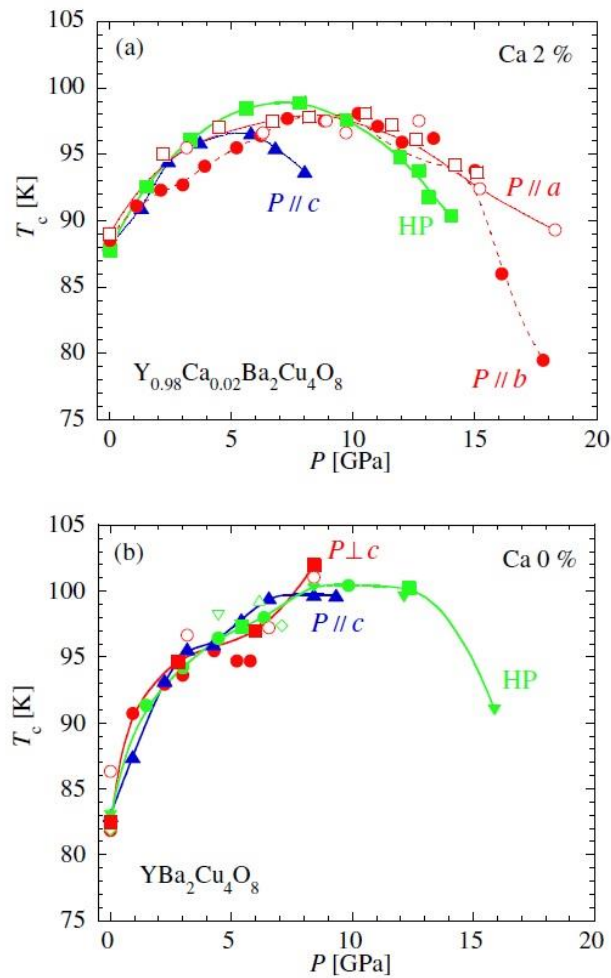


図 1.21 静水圧(HP)および $P \parallel c$ 、 $P \perp c$ に圧力を印加したときの T_c の圧力依存性 (a) $\text{Y}_{0.98}(\text{Ca}_{0.02})\text{-124}$ 、(b) Y-124 [18-20]。各値はそれぞれ独立した実験で得られた。

1.6.2 化学的圧力効果

物理的に圧力を加える方法以外に化学的に格子定数を変化させる方法がある。例えば、 BiS_2 系超伝導体 $\text{RE}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ や鉄系超伝導体 $\text{SmFeAs}(\text{O},\text{F})$ において、幾つかの RE 元素を組み合わせることで RE サイトの平均イオン半径を変化させ、それに伴い格子定数および T_c を変化させることができる (図 1.22-23)[21,22]。

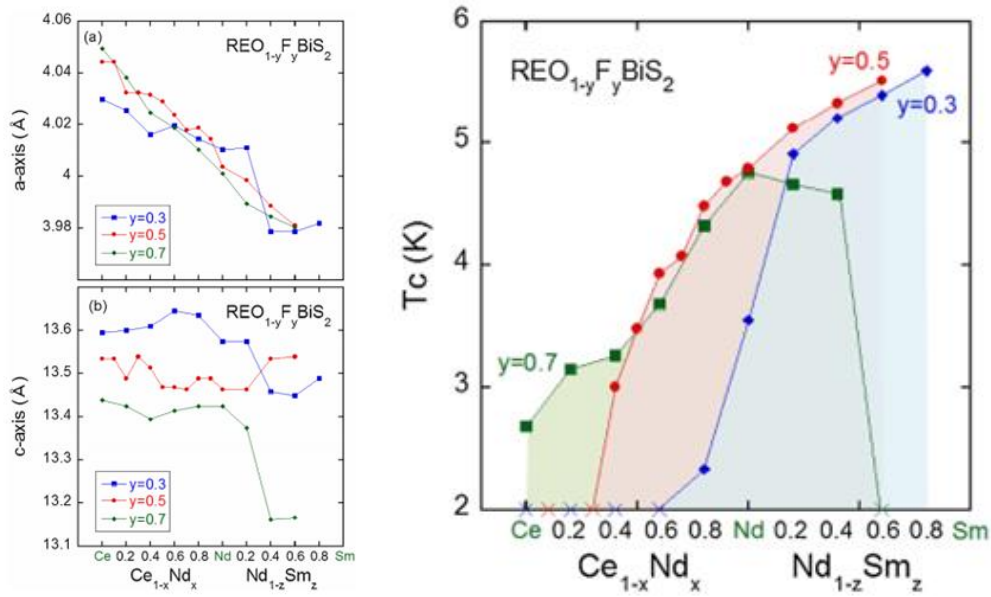


図 1.22 $\text{RE}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ における化学圧力効果[21]. (左) 格子定数の RE 濃度依存性、(右) T_c の RE 濃度依存性.

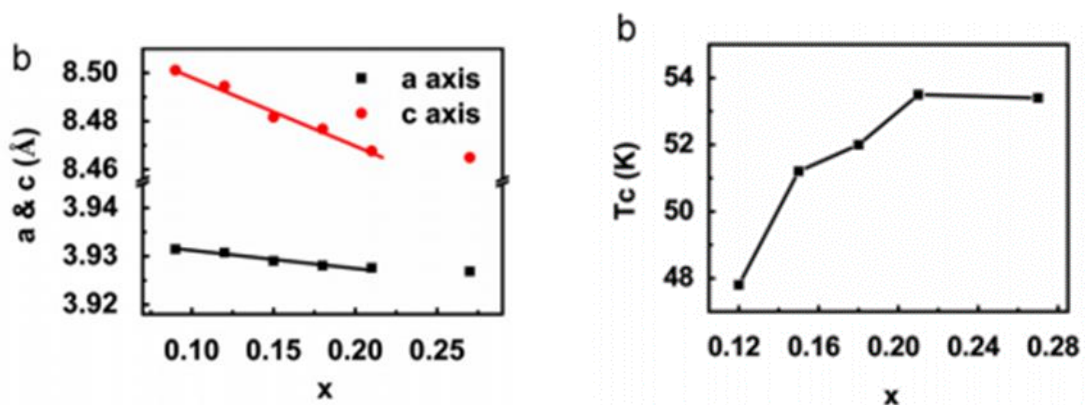


図 1.23 $\text{Sm}_{1-x/3}\text{Sc}_{x/3}\text{FeAsO}$ における化学圧力効果[22]. (左) 格子定数の Sc 濃度依存性、(右) T_c の Sc 濃度依存性.

銅酸化物高温超伝導体でいえば、例えば $\text{REBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (RE124)において、RE124 の RE サイトは様々なランタノイドで完全に置換が可能である。RE124 の T_c は RE124 の格子定数が減少するに従い T_c が 70 K から 80 K へと上昇する (図 1.24) [23,24]。物理的圧力効果を鑑みれば、格子定数、特に c 軸が減少するということは CuO_2 面が電荷供給層に近づくことを意味している。すなわち、電荷供給層から CuO_2 面にキャリアがドーピングされ T_c が上昇すると説明できる。

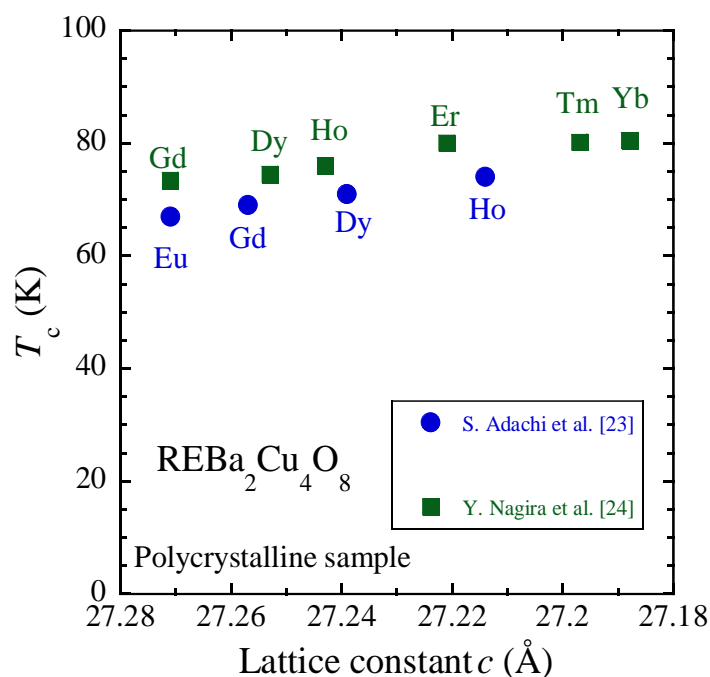


図 1.24 $\text{REBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ における T_c と格子定数の関係[23,24].

1.6.3 銅酸化物高温超伝導体における圧力効果の理論的考察

圧力効果を理論的に調べるモデルとして揺らぎ交換近似 (fluctuation exchange approximation: FLEX) を基にした多軌道ハバード模型が提唱されている[25,26]。このモデルを提唱した梶原らは CuO_2 面の Cu の $3d_{x^2-y^2}$ (以下 $d_{x^2-y^2}$) 軌道と $3d_{3z^2-r^2}$ (以下 d_{z^2}) 軌道の混成具合に着目している。

まず、軌道の混成具合が超伝導転移温度にどのような影響を及ぼすかについて述べる。図 1.25 に La_2CuO_4 および $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ のバンド構造を示す。

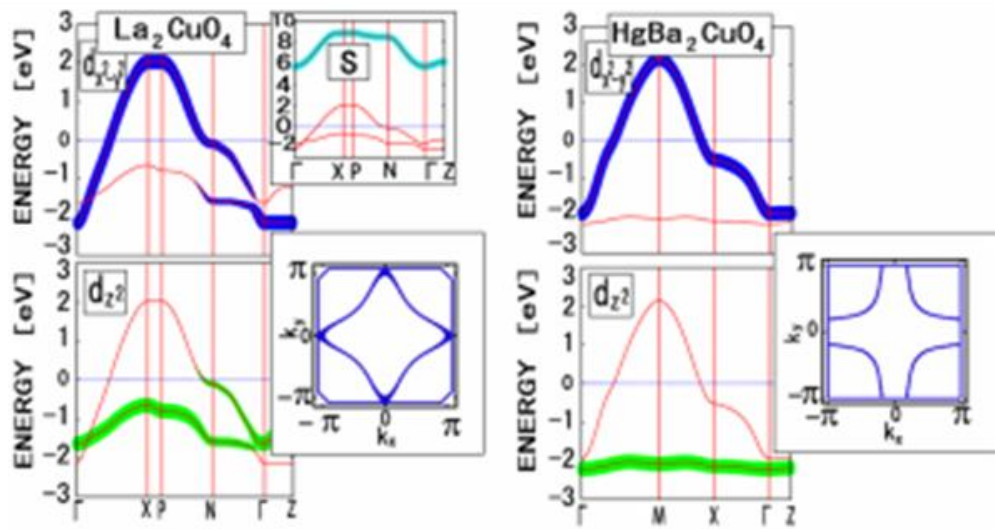


図 1.25 (左) La_2CuO_4 および (右) $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ のバンド構造[25]. 青 (緑) の線の太さは $d_{x^2-y^2}$ (d_{z^2}) 軌道成分を表している. 各バンド構造の右にある図はフェルミ面の形状を表している.

図 1.25 の軌道成分量から分かるように、La 系は $d_{x^2-y^2}$ 軌道と d_{z^2} 軌道が混成しており、Hg 系は $d_{x^2-y^2}$ 軌道と d_{z^2} 軌道が互いに独立している。混成具合の指標として $d_{x^2-y^2}$ 軌道と d_{z^2} 軌道のエネルギー準位差 $\Delta E \equiv E_{x^2-y^2} - E_{z^2}$ を用いると、 ΔE が大きい程軌道の混成具合が小さいことを表す。梶原らによれば、 ΔE の値はそれぞれ、La 系では 0.91 eV、Hg 系では 2.19 eV であり、約 1 eV の差が超伝導転移温度にどのような影響があるかを Eliashberg 方程式により調べられた結果を図 1.26 に示す。縦軸の λ は Eliashberg 方程式の固有値であり超伝導転移温度の定性的な指標を示し、 $\lambda = 1$ の時に超伝導転移が起きたことを表す。温度スケール $T = 0.01 \text{ eV}$ ($\approx 110 \text{ K}$) において、La 系が $\lambda = 0.28$ 、Hg 系が $\lambda = 0.78$ であり、超伝導転移温度に言い直せば、それぞれ La 系が $T_c \sim 40 \text{ K}$ 、Hg 系が $T_c \sim 90 \text{ K}$ と実験値を良く再現している。すなわち、軌道の混成具合が小さ (大き) ければ超伝導転移温度が高い (低い) こと

を表している。どのようなメカニズムで軌道の混成が超伝導転移温度に影響を与えるかは本論文では言及せず、詳しくは文献[xxx]を参照されたい。

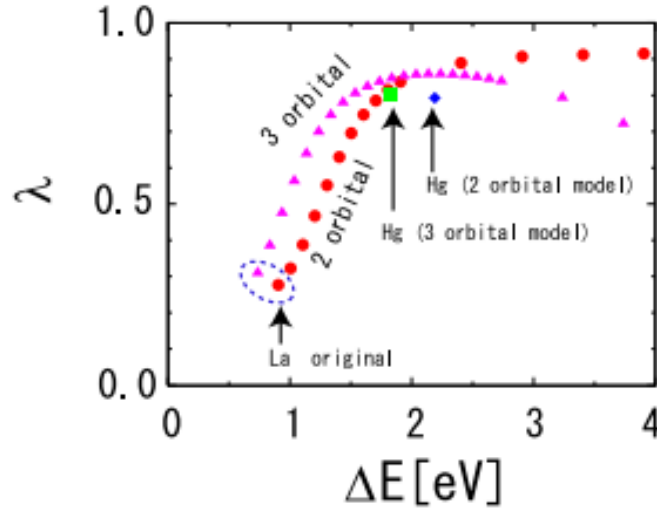


図 1.26 La_2CuO_4 および $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ における Eliashberg 方程式の固有値 λ とエネルギー準位差 $\Delta E = E_{x^2-y^2} - E_{z^2}$ の関係[25].

これまでの議論で軌道の混成が超伝導転移温度に影響を与えることが判明した。次に、圧力印加がどのように軌道の混成具合ひいては超伝導転移温度に影響を及ぼすかを述べる[27]。結晶構造の観点から、 a 軸 (c 軸) 方向に平行に圧力を印加すれば CuO_2 面内の O が面内 Cu に対して近づく (遠くなる) ため結晶場が強く (弱く) なる。その結果、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道と d_{z^2} 軌道の混成が弱く (強く) なるため (図 1.27 左)、 T_c が増大 (減少) する。また、静水圧によって T_c が上昇することは良く知られており、これは $d_{x^2-y^2}$ 軌道と $\text{Cu } 4s$ 軌道の混成を考えることで説明される。静水圧を印加すると平面および頂点酸素は Cu に接近するが、 $4s$ 軌道は $d_{x^2-y^2}$ 軌道よりも主量子数が大きく軌道が広がっているため酸素と $4s$ 軌道の反発は $d_{x^2-y^2}$ 軌道のそれよりも大きくなる。その結果、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道と $\text{Cu } 4s$ 軌道の混成が弱まりフェルミ面の湾曲具合が小さくなってネスティングが良くなり T_c が増大するとされている (図 1.27 右)。

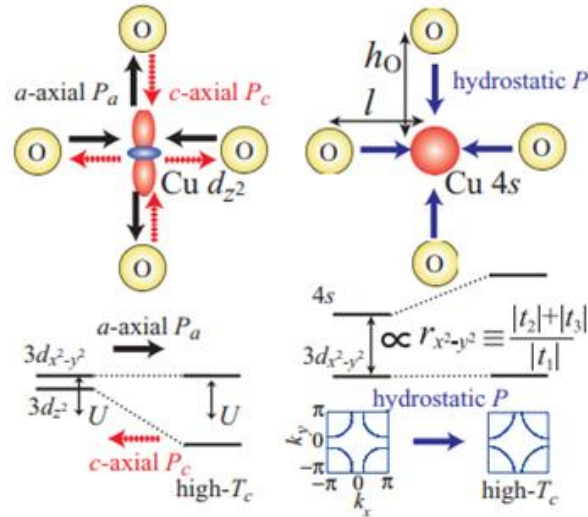


図 1.27 (左) 一軸性圧力を印加した時の $d_{x^2-y^2}$ 軌道と d_{z^2} 軌道の混成を表した図、(右) 静水圧を印加した時の $d_{x^2-y^2}$ 軌道と $4s$ 軌道の混成を表した図[27].

これらのモデルを基に 1.6.2 節で述べた Y124 単結晶における物理的圧力効果を考えると、 c 軸に垂直 (a 軸に平行) に圧力を印加した時の方が、 c 軸に平行 (a 軸に垂直) に圧力を印加した時よりも圧力効果が大きいことが分かる。Y124 において静水圧の効果が c 軸に平行の圧力印加と同等なのは、モデルとして考えられている単層系の La_2CuO_4 や $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ よりも電荷供給層が厚いため、静水圧性が出てないためだと考えられる。

1.7 REBa₂Cu₄O₈ (RE: 希土類)

1.7.1 REBa₂Cu₄O₈ の物性

REBa₂Cu₄O₈ (RE124)は REBa₂Cu₃O_{7- δ} (RE123)の積層欠陥中に発見され RE123 と類似の構造を有する。図 1.28 に表すように、RE124 の構造は RE123 の CuO 鎖にもう一組の CuO 鎖を加えた型である。この物質は CuO 二重鎖の結合が非常に強いことから酸素欠損を生じない。RE123 とは異なり、RE124 は酸素欠損による構造相転移が生じないため双晶を形成しない。さらに、RE124 の Cu の形式価数は+2.25 であるゆえ、RE124 は化学量論組成の状態でも超伝導が発現する珍しい超伝導体である。RE124は 80 K の T_c を示すが元素置換や圧力印加によりキャリアをドーピングすることで T_c が上昇する。RE³⁺サイトの一部を Ca²⁺で置換するとホールがドーピングされ T_c が最大 90 K まで上昇し RE123 級の値を示すようになる (図 1.29 左) [28]。また、Y124 において圧力を印加すると 100 K 以上の T_c を示し (図 1.29 右) [18-20]、1.6 節で述べたように CuO₂ 面が電荷供給層に近づきホールがドーピングされたためだと考えられる。

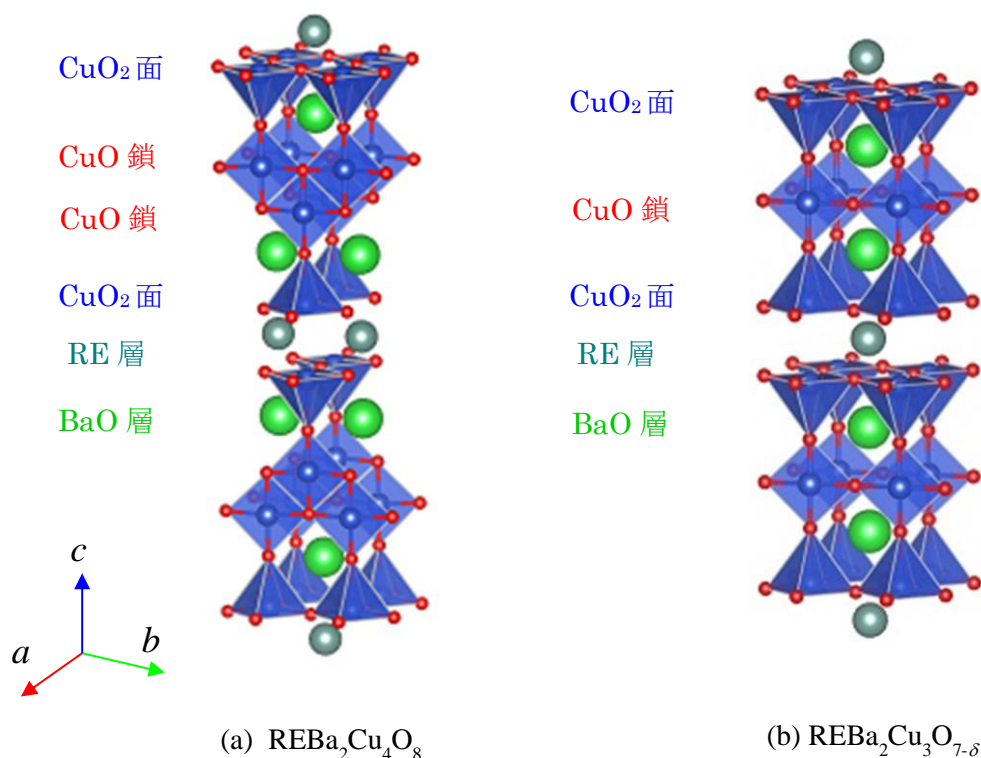


図 1.28 REBa₂Cu₄O₈ および REBa₂Cu₃O_{7- δ} の結晶構造

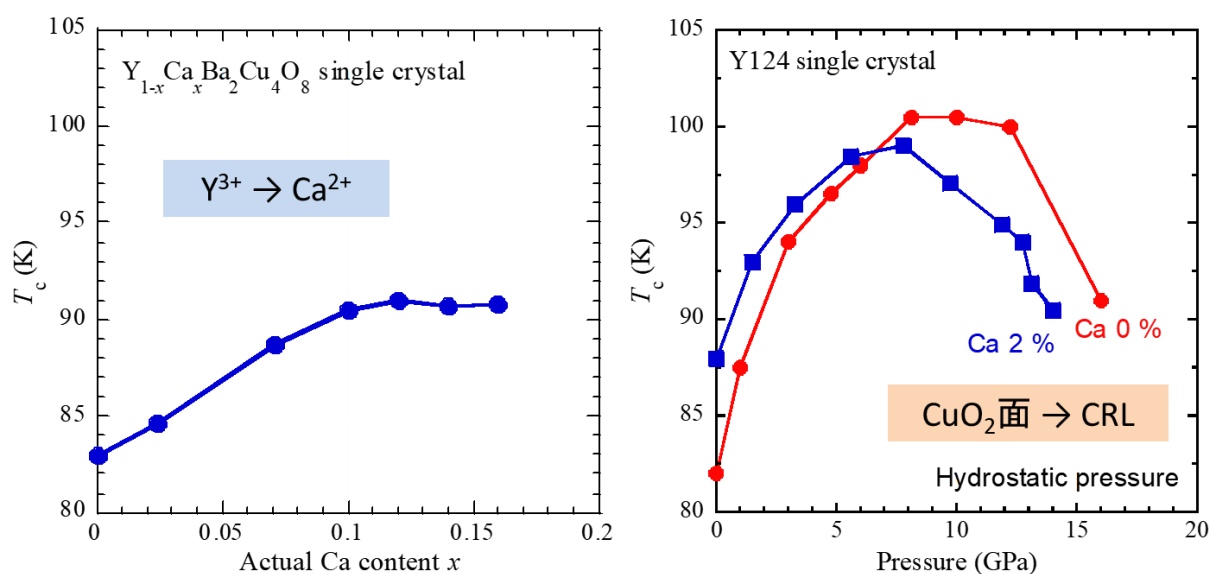


図 1.29 (左) $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_8$ 単結晶の T_c の Ca 置換量依存性[28]. (右) $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_4O_8$ 単結晶の T_c の圧力依存性[18-20].

1.6 で述べたように RE124 は圧力に対して T_c が大きく変化する物質である。特に、化学圧力により T_c を大きく変えられるのが RE124 系の特徴であり (図 1.24)、単結晶を用いた高圧力下物性測定が困難な中、元素置換 (化学圧力) により T_c を大きく変えられるのは銅酸化物高温超伝導体の圧力効果を詳細に明らかにするのに最適な物質である。しかし、これまでのデータのほとんどは多結晶体で得られたものであるため、RE124 の圧力効果ひいては銅酸化物高温超伝導体の圧力効果を明らかにするためには単結晶体で得られたデータをもとに物性を考察する必要がある。

1.7.2 REBa₂Cu₄O₈ の合成

このように RE124 は数々の興味深い物性を示す物質だが、RE123 とは対照的に、RE124 の合成は熱処理時の雰囲気および温度に制限が課される。その制限の中で合成を試みるための様々な手法が模索されてきた。

RE124 を大気中で合成を試みると 800 °C 以上の温度で RE123 と CuO に分解するため、それよりも低温で焼成しなければならない。原料の炭酸塩は 800 °C 以下では脱炭反応が遅いため RE124 相の形成に非常に長い時間を要する。Na₂CO₃ や Ag₂O 等を触媒として用いて反応を促進させる方法があるが、触媒が不純物として混入し単相の RE124 が得られない[29,30]。最近では HIP (Hot isothermal press) 技術により高酸素圧下で焼成するか、酢酸塩などの金属有機酸塩を用いたゾル-ゲル法で合成を行うことで単相試料を得ている[31,32]。

このように RE124 の焼結体を合成するだけでも難しいため、単結晶の合成は更に困難を極めることが予想される。実際、RE124 の単結晶は高酸素圧・高温の極端な条件下で一般的に合成されており、危険が伴う上特殊な装置を必要とする[33]。しかし、近年、Song らは KOH をフラックスに用いることでソフト化学的に Y124 単結晶を合成する手法を開発した[34,35]。この方法は出発原料、原料とフラックスの割合、焼成温度・時間、徐冷速度など合成に関わるパラメーターが多岐に亘り合成条件の最適化に苦勞を要するが、大気圧下で簡便に RE124 単結晶を得るのに有効である。表 1.1 に RE124 相を得る様々な手法をまとめたものを記す。

表 1.1 様々な手法による RE124 の合成。*は単結晶合成を表す。

出発原料	触媒/融剤	温度(°C)	圧力(bar)	雰囲気	文献
硝酸塩水和物	Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	800	1	O ₂	[29]
Y ₂ O ₃ , Ba(NO ₃) ₂ , CuO	Ag ₂ O	800	1	O ₂	[30]
RE ₂ O ₃ , 酢酸 Ba/Cu	酢酸、酒石酸	700-780	1	O ₂	[31]
Y123, BaCuO ₂ , CuO	Self-flux	1060-1170	400-2800	O ₂	[33]*
Y123, CuO	KOH	550-790	1	O ₂ , air	[34,35]*

1.8 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)+\delta}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$)

1.8.1 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)+\delta}$ の物性

Hg 系は銅酸化物高温超伝導体の中で最も高い T_c を示す。組成式は $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)+\delta}$ [$\text{Hg}12(n-1)n$; $n = 1, 2, 3, \dots$] と書かれ、Hg1223 は常圧下の超伝導体において最高の T_c を示す ($T_c = 135 \text{ K}$)。Hg 系も Bi 系と同様に CuO_2 面の数が増加するに従い T_c が上昇する傾向を示すが、 n が 4 以上になると T_c が減少する (図 1.13)。

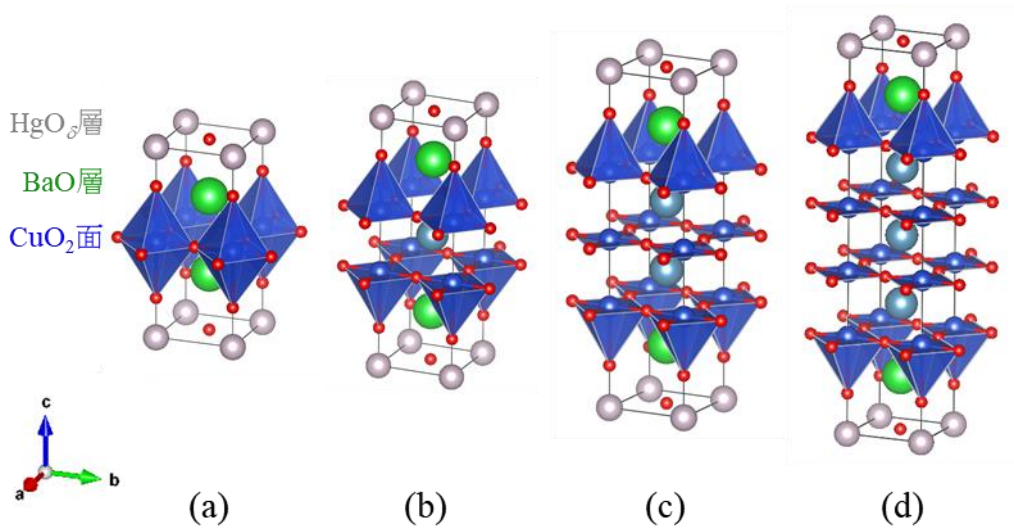


図 1.30 Hg 系銅酸化物高温超伝導体 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)+\delta}$ の結晶構造. (図 1.12 再掲)

(a) $n = 1$, (b) $n = 2$, (c) $n = 3$, (d) $n = 4$.

Hg 系の結晶構造を図 1.30 に示す。Hg 系の結晶構造の特徴はブロック層内の ab 面に垂直な方向に頂点酸素と直線二配位する $(\text{O} - \text{Hg} - \text{O})^2$ 分子にある。Hg - O 距離の 1.97 \AA に比べて、隣接する CuO_2 面内の Cu と頂点酸素との距離は約 2.75 \AA であり、 CuO_2 面と頂点酸素が非常に離れている。その結果、Cu - O - Cu 角は約 180° の範囲にあり、Hg 系の CuO_2 面は極めて平坦である。 CuO_2 面の平坦性と T_c とは相関があると言われており、例えば 90 K の T_c を示す Y123 の Cu - O - Cu 角は 165° 、 110 K の T_c を示す Bi2223 の Cu - O - Cu 角は 170° である (図 1.31)。

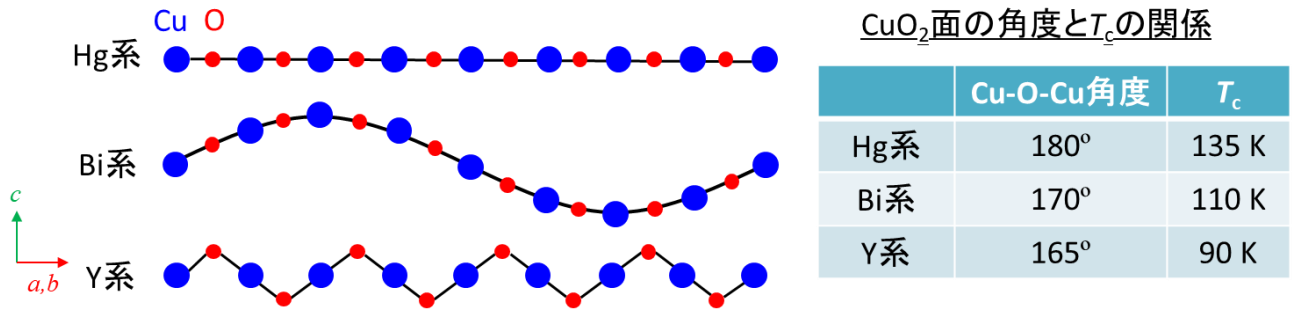


図 1.31 CuO₂面の平坦性と T_c の関係。左は CuO₂面の断面図、
右は CuO₂面の Cu-O-Cu の角度と T_c の関係をまとめた表[10]。

1.6.1 節の図 1.19 にあるように、Hg 系は圧力を印加すると T_c が大幅に上昇する。1994 年に C.W. Chu らにより約 20-30 GPa 下の Hg1223 の電気抵抗率において、 $T_c^{\text{onset}}=164$ K を記録した (図 1.32 左) [36]。その後、2013 年に竹下らにより約 15 GPa 下の Hg1223 の電気抵抗率において、 $T_c^{\text{zero}}=153$ K を記録した (図 1.32 右)。

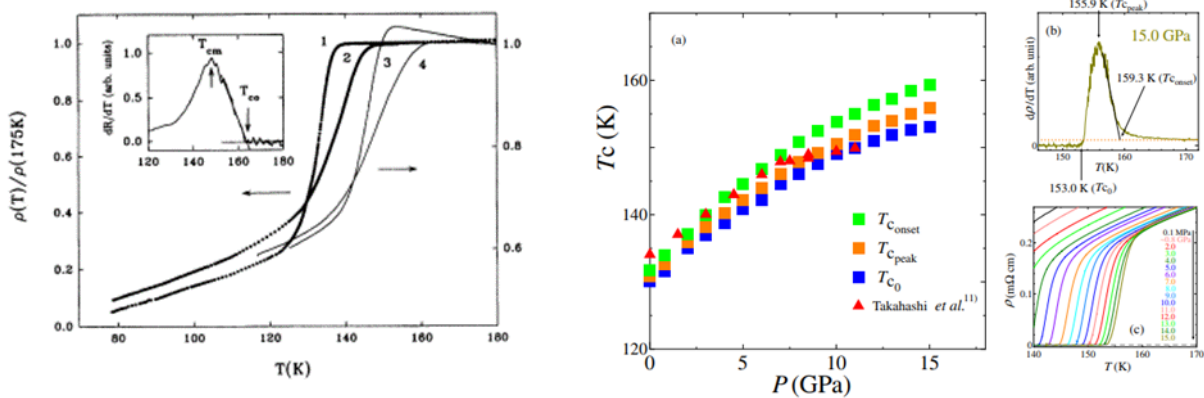


図 1.32 Hg1223 の高圧下電気抵抗率測定結果[5,36]。(左) C.W. Chu らにより報告された $T_c^{\text{onset}} = 164$ K の結果。(右) 竹下らにより報告された $T_c^{\text{zero}} = 153$ K の結果。

電気抵抗率測定のみならず、最近、共同研究者の九州工業大学的美藤らにより Re をドーブした Hg1223 の単結晶に対して高圧下磁化率測定が行われた[37]。美藤らは結晶の CuO₂ 面に対して平行・垂直および静水圧を印加して T_c の変化を観測し、静水圧を印加した時が最も T_c が上昇する結果を得た (図 1.33)。

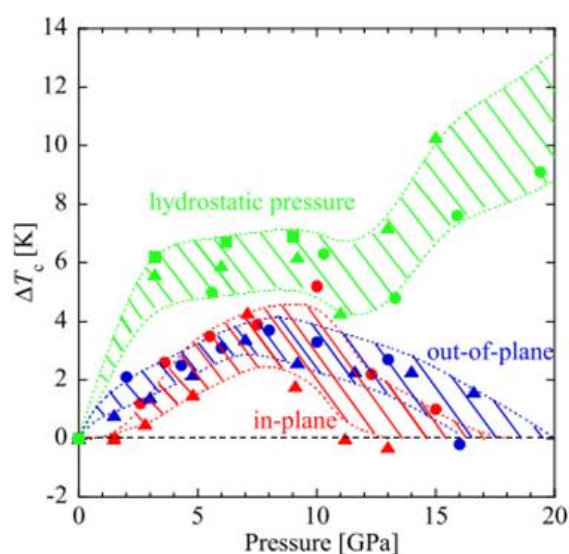


図 1.33 Re-doped Hg1223 に対して CuO_2 面に平行・垂直および静水圧を印加した時の磁化率測定から見積もられた T_c の推移[37].

また、美藤らは高压下の Re ドープした Hg1223 のバンド計算を行っており、電荷供給層の Hg-O 層および CuO_2 面の電子数を調べ、圧力印加により電子数がどのように変化するかを明らかにした。その結果によれば、圧力を印加することにより CuO_2 面の電子が Hg-O 層に移動することが分かり、電子の移動は CuO_2 面に平行・垂直に圧力を印加する場合よりも静水圧を印加する場合の方が最も大きいことが分かり、図 1.32 に示されている関係と一致した。

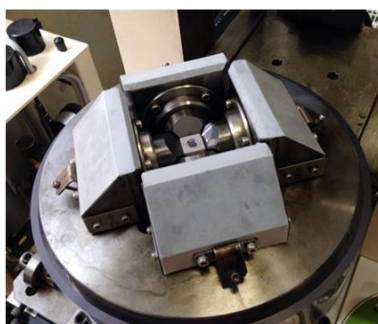
1.8.2 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)+\delta}$ の合成

これまでに述べたように Hg 系は銅酸化物高温超伝導体の中でも特に魅力的な物性を示す物質であるが、Hg 系の合成は原料の Hg の毒性および蒸気圧が高いため困難を極め、Hg 系の研究はあまり進んでいない。Hg 系の研究を促進するために Hg 系の合成を簡便に行う手法を開発することが必要である。

現在、Hg 系の合成は高压合成法[38-41]と真空封管中で行う方法[42-58]の二種類が知られている(図 1.34)。高压合成法を用いると、容易に単相試料を合成することが可能で合成条件もほぼ画一されているが、少量の試料しか得られないのが欠点である。一方、封管法においては、水銀を除いた原

料の金属酸化物や炭酸塩を仮焼により前駆体を合成し、その後、その前駆体と HgO を混ぜて本焼成するか、金属酸化物と HgO を直接混ぜて焼成する方法が用いられている。封管法では大量の試料を一度に合成可能だが、焼成中に爆発する可能性があることや管内の合成条件を適宜細かく調整しないと単相試料が得られないという難しさがある。

高圧合成法



- 単相試料の合成が容易
- 再現性が高い
- 得られる量が少ない
- 大規模な装置が必要

封管法



- 合成の準備が容易
- 多量の試料を合成可能
- 複数の合成パラメーター
- 単相試料を得にくい

図 1.34 高圧合成法および封管法による Hg 系の合成をまとめた図。

封管法による合成は管内の水銀圧および酸素圧が重要であることが示唆されており、 Hg_{1201} における水銀圧、酸素圧、焼成温度をまとめた図を図 1.35 に示す[57,58]。この図によれば、二つの曲面の間にある領域で Hg_{1201} が合成可能であることを意味しており、それ以外の領域では不純物相が形成されることを表している。すなわち、封管法による Hg 系の合成は水銀圧および酸素圧を調整しながら行うことが必須であることが分かる。本研究も Hg 系の合成は封管法により行っており、後に示すように、本研究で Hg 系が合成される水銀圧・酸素圧の条件を探索し、後の実験の足掛かりとした。

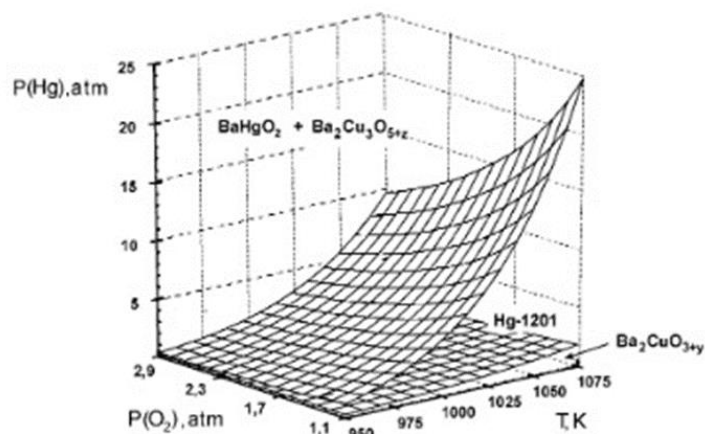


図 1.35 Hg1201 の合成に関する管内の水銀圧、酸素圧、焼成温度の関係[57,58].

さらに、Hg 系の合成は幾つかの工夫を施すことで容易になることが知られている。例えば、Hg サイトの一部を金属元素で置換することで結晶構造が安定化し Hg 系を容易に合成することが報告されている[54,59-62]。特に、Re で置換すると再現良く質の高い Hg 系が容易に得られる (図 1.36 左)。図 1.36 右に示すように、Hg-O_h面に ReO₆八面体が導入されることで Hg-O_h面に酸素を多く呼び込み構造を安定化させる[54]。

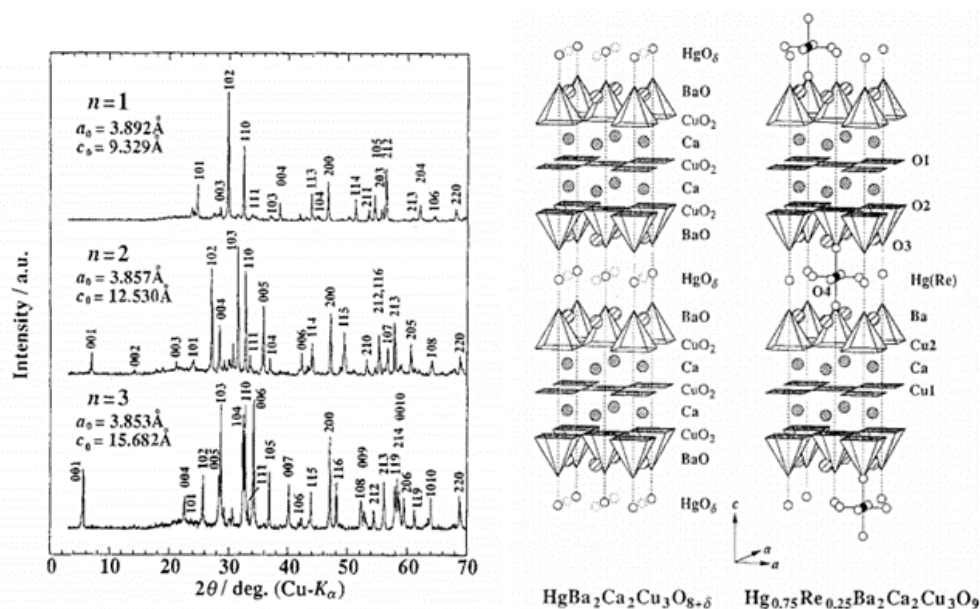


図 1.36 (左) Re をドーブした Hg1201, Hg1212, Hg1223 の粉末 X 線回折パターン
(右) Hg1223 および Re-doped Hg1223 の結晶構造[54].

また、出発原料にハロゲン化水銀を混ぜると反応が促進される報告もある（図 1.37） [63]。メカニズムは不明であるが面白い結果であり、本研究は CsCl を用いて Hg 系を容易に合成することに成功しているため、ハロゲン化物は Hg 系の合成に有効であることが言える。

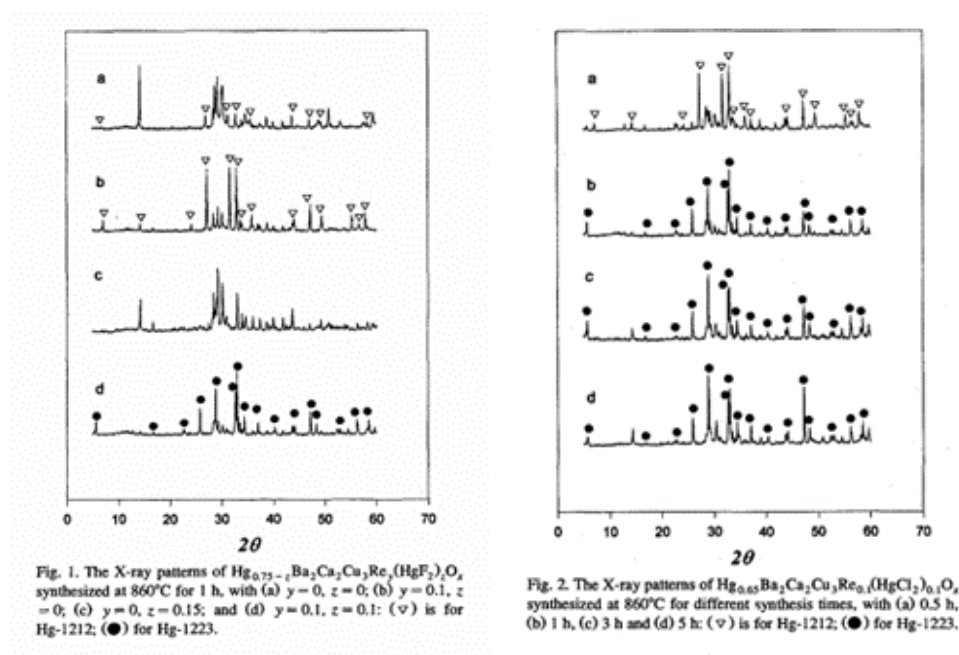


図 1.37 ハロゲン化水銀を用いて合成した Hg1223 の粉末 X 線回折パターン[63].

ある物質の物性を明らかにするために単結晶が必須であるが、多結晶の合成だけでも困難であることから分かる通り、Hg 系の単結晶合成は非常に困難を極める。これまでに幾つかの Hg 系の単結晶合成が報告されているが[64-71]、いずれも再現性が良くない。Hg 系の物性を詳細に明らかにするために簡便に Hg 系の単結晶を合成する方法を探索することが大きな課題である。

1.9 研究目的

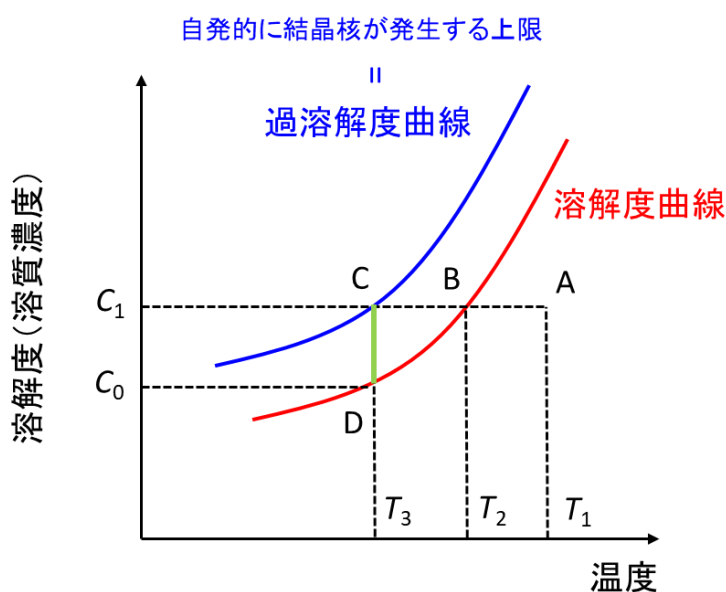
まず、RE124 について述べると、その単結晶は双晶を形成しないこと、化学量論組成のままで超伝導が発現すること、元素置換や圧力効果により超伝導特性が向上することから高温超伝導体の性質を解明するのに理想的な物質である。また、KOH を用いたフラックス法により RE124 単結晶をソフト化学的に簡便に得られる。本研究は KOH フラックス法を用いて様々な希土類元素で置換した RE124 単結晶試料を合成し T_c と化学圧力効果の関係から銅酸化物高温超伝導体の性質を明らかにすることを目的とした。

次に、Hg 系について述べる。Hg 系は銅酸化物高温超伝導体の中で最も高い T_c を示すことから、銅酸化物高温超伝導体の中でも特に興味を持たれている物質である。しかし、合成をする上で原料の Hg の毒性が強いことや蒸気圧が高いことから克服しなければならない課題が多い。本研究は Hg 系を簡便に合成する手法の開発を目的に研究を行った。

第2章 実験方法および原理

2.1 結晶成長の原理

一般的に単結晶は液相から成長させることが多い。ここで、ある物質における温度と溶解度の関係を考える（図 2.1）。ある溶解度 C_1 上の状態を考えた時、ある温度 T_1 では（点 A）、点 A は溶解度曲線上に乗らないためこの溶液は未飽和状態である。温度 T_1 から T_2 へ冷却して点 B の状態に移ったとする。この時、点 B は溶解度曲線上に乗っているためこの溶液は飽和状態である。さらにここから温度を T_2 から T_3 へ徐々に冷却することで溶液が過飽和状態になる（点 C）。このときの溶液は温度 T_3 において本来の溶解度 C_0 よりも高い溶解度を持っているため、過飽和状態を解消するために結晶を析出させ飽和溶液の状態（点 D）に戻る。すなわち、結晶化の駆動力は過飽和状態であり、過飽和状態にするために温度を徐々に下げていく手法が多く用いられる。



- 温度 T_1 → 未飽和溶液 (点 A)
↓ T_1 から T_2 まで冷却
- 温度 T_2 → 飽和溶液 (点 B)
↓ T_2 から T_3 まで冷却
- 温度 T_3 → 過飽和溶液 (点 C)

温度 T_3 において **本来の溶解度** (C_0 : 点 D) よりも **高い溶解度** (C_1 : 点 C) を示す



過飽和状態を解消するために
結晶を析出させる

$$\text{過飽和度} = \frac{C_1 - C_0}{C_0}$$

結晶化の駆動力

図 2.1 結晶成長の原理

2.2 フラックス法による単結晶合成

液相からの結晶育成は大きく分けると、目的の物質を融点以上の温度で融かしその成分の一部を溶媒とするセルフフラックス法、ハロゲン化アルカリや水酸化物塩など比較的融点の低い塩を溶媒とするフラックス法の2種類がある。

セルフフラックス法は結晶の主成分と溶媒が化学的に同一なため、溶媒からの汚染が少ないきれいな結晶が得られる。しかし、溶媒と結晶の化学的性質が似ているため、結晶を溶媒から分離するのが困難である場合が多い。融液が固化する直前で結晶を融液から取り出すなどの工夫が必要である。一方、フラックス法は目的の物質の融点よりも遥かに低い温度で目的の結晶を成長させられ、さらに、適当な溶媒を用いて容易に結晶とフラックスを分離することが可能である。しかし、育成した結晶にフラックスが不純物として混入することがしばしば生じる。

いずれの方法も化学組成と温度との関係を表した状態図を用いて結晶育成を行う。銅酸化物高温超伝導体は多元系であるためその状態図は複雑である。ここでは結晶成長メカニズムの理解のために単純な2成分系を考える(図2.2)。結晶AとフラックスBの2成分が混合した状態を考えると、Aの融点 T_A は共晶組成 C_E の範囲内で下がる。ある組成 C の混合物を温度 T_1 まで加熱するとAとBの両方が融けた液相になる(点a)。その状態からフラックスを蒸発させてAの濃度に近づけると点bで結晶Aが成長し始め、蒸発が進むに従い結晶は大きくなっていく。また、点aの状態から徐冷し温度 T_2 に達すると(点c)、そこから結晶Aが成長し始める。その後は液相-固相曲線に従い共晶点 T_E まで結晶が成長し続ける。

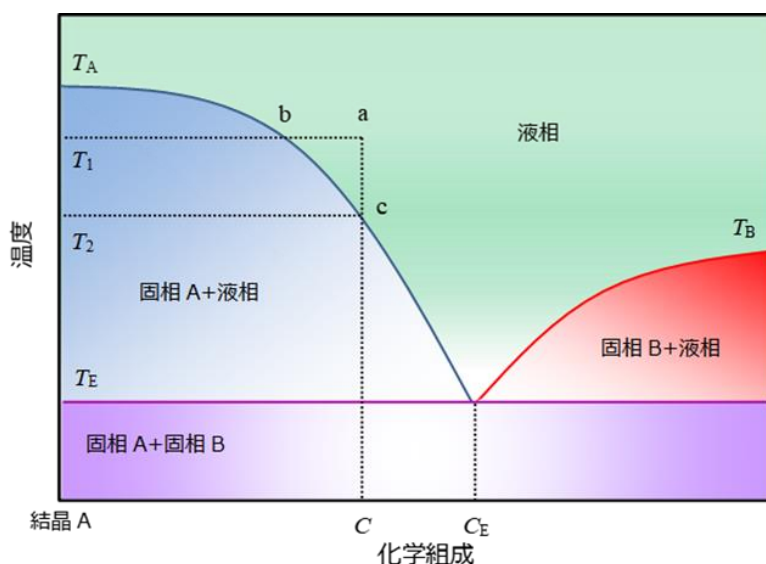


図 2.2 結晶 A-フラックス B の 2 成分状態図

二つの相を混合すると本来の融点よりも下がるのは、簡単にいえば自由エネルギーが下がるからである。図 2.3 に温度と組成の関係および特定の温度域での自由エネルギーと組成の関係を示す。ここで、物質 A の融点 T_A は物質 B の融点 T_B よりも高いものとする。

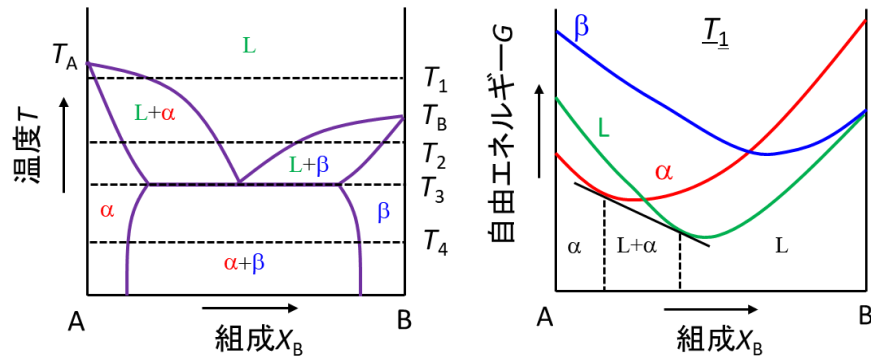


図 2.3 (左) 温度と組成の関係、(右) 温度 T_1 における自由エネルギーと組成の関係

ある温度 T_1 の状態を考える。組成が 100% 物質 A の時、物質 A の自由エネルギー曲線 α は液相の自由エネルギー曲線 L および物質 B の自由エネルギー曲線 β よりも低いため、固体の物質 A が安定である。物質 B の組成 X_B が増加するにつれて液相が増加していき ($\because T_1 > T_B$)、組成が 100% 物質 B の時、自由エネルギー曲線 $\beta(L)$ は物質 A の自由エネルギー曲線 α よりも低いため、液体の物質 B (L) が安定である。その途中において、曲線 α と曲線 L に共通接線が引ける領域が存在し、その接線と各々の曲線の接点でそれぞれ固体 A、固体 A+液相 L 、液相 L の領域に分かれる。自由エネルギー曲線から明らかなように、各々の曲線は純物質の状態よりも混合物質の状態の方が低くなる時がある。自由エネルギーが低くなるということは、より低い温度でその物質が安定になることを意味しており、そのため本来の融点よりも低い温度でその物質が固体で存在できるのだと考えられる。

2.3 物性測定方法および測定原理

2.3.1 粉末 X 線回折測定 (XRD)

原子または分子が規則正しく周期的に配列した状態は結晶と呼ばれる。結晶はある面指数(hkl)をもった平行な格子面が無数にありそれらは面間隔 d で並んでいると考えられる。 d は一般的に Å 単位で測られる大きさであり X 線の波長と同等のオーダーであるため、X 線を結晶に入射し回折点を読むことで物質の構造を調べることができる。図 2.4 に示すように X 線の干渉により波が強められる条件は

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

で表され、この関係式を **Bragg の法則** と呼ぶ。 n は整数、 d は面間隔、 λ は X 線の波長、 θ は X 線の格子面に対する入射角・反射角である。Bragg の法則を満足しない波は互いに干渉により打ち消しあい観測されない。この関係式は行路差 $2d\sin\theta$ が波長 λ の整数倍の時に回折が生じることを表している。

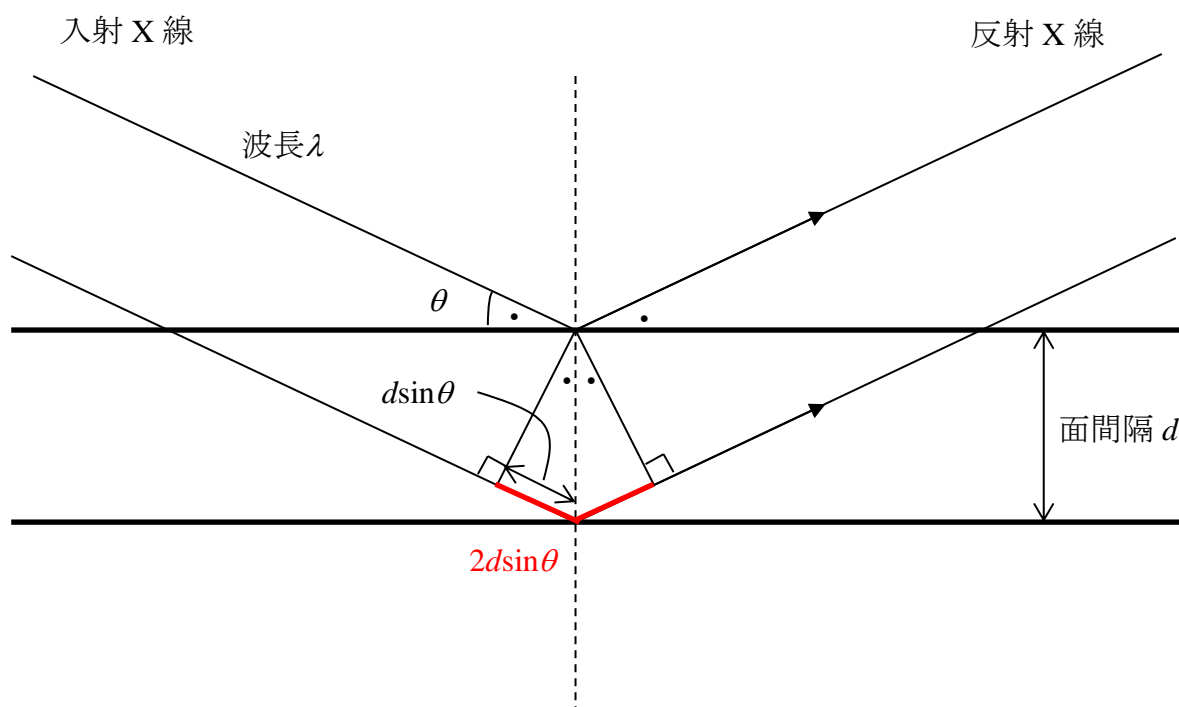


図 2.4 Bragg の法則を表す図
黒点は角度が等しいことを示している

先述のように、結晶は原子または分子が周期的に配列した状態である。この周期的な配列は格子を形成する。格子の最小単位は単位格子と呼ばれ、単位格子を規定するベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ は基本並進ベクトルという。X線構造解析において実格子空間の逆次元をもつ逆格子空間を考えると有用なことが多い。そこで、逆格子の基本ベクトル $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ を次のように定義する。

$$\mathbf{a}^* \equiv \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V}, \mathbf{b}^* \equiv \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V}, \mathbf{c}^* \equiv \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V}$$

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V}, b^* = \frac{ca \sin \beta}{V}, c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V} \quad (1)$$

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}, \cos \beta^* = \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \gamma \sin \alpha}, \cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta} \quad (2)$$

ここで、 V は単位格子の体積であり、 $V = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \mathbf{b} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) = \mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b})$ 、 $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ はそれぞれ、 \mathbf{b}^* と \mathbf{c}^* のなす角、 \mathbf{c}^* と \mathbf{a}^* のなす角、 \mathbf{a}^* と \mathbf{b}^* のなす角を表す。逆格子点を表す逆格子ベクトル \mathbf{G} は、

$$\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

$$|\mathbf{G}| = (h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2hlc^*a^* \cos \beta^* + 2hka^*b^* \cos \gamma^*)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

で与えられる。定義より、逆格子は以下の性質をもつ。

- 1) $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1$ 、 $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0$
- 2) 1)の性質から、 \mathbf{G} は格子面 $(h k l)$ に垂直かつ $|\mathbf{G}| = 1/d$
- 3) 結晶が回転すると逆格子も回転する

X線構造解析を行う場合、図 2.5 に示す Ewald 球を考えると便利である。逆空間における入射 X 線のベクトルを \mathbf{k}_0 、回折線のベクトルを \mathbf{k}_1 とし、それらのなす角を 2θ とする。このとき、PQ の長さは

$$\overline{PQ} = 2 \sin \theta |\mathbf{k}_0| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

で表される。PQ = $|\mathbf{G}|$ であるから、 $2d \sin \theta = \lambda$ となり、Bragg の法則が導かれる。すなわち、P を原点とした逆格子ベクトル \mathbf{G} が Ewald 球上にのった時に \mathbf{k}_1 の向きに回折が生じることを表している。

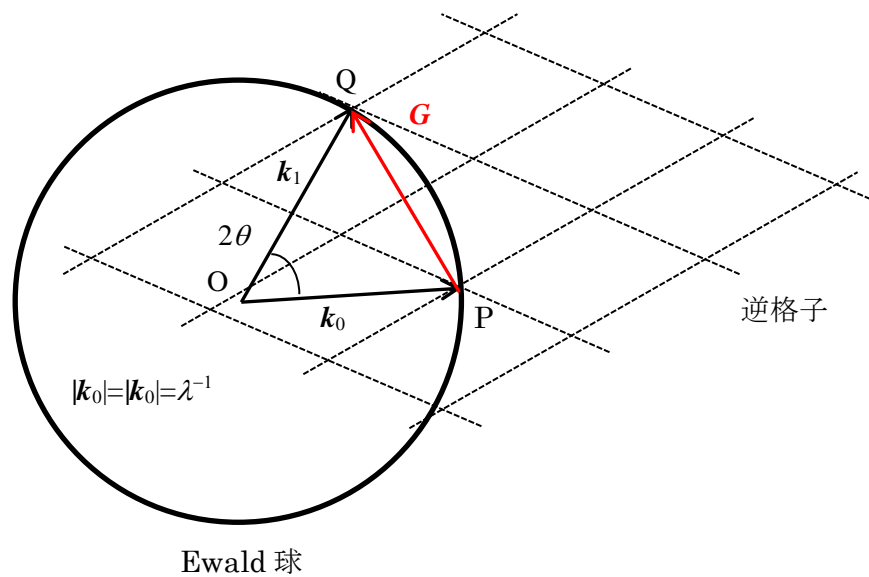


図 2.5 Ewald 球と入射 X 線および回折線

粉末試料は様々な方向を向いた結晶の集まりであると考えられている。X 線を入射すると、それぞれの粒子からの反射波は Bragg の法則を満たし全体として Ewald 球面上に入射線に対して円を描く。反射方向に X 線感光フィルムを置けば、入射 X 線を中心とする同心円状にそれぞれの面指数に対応する回折線が観測される（図 2.6）。これは Debye-Scherrer 環と呼ばれている。

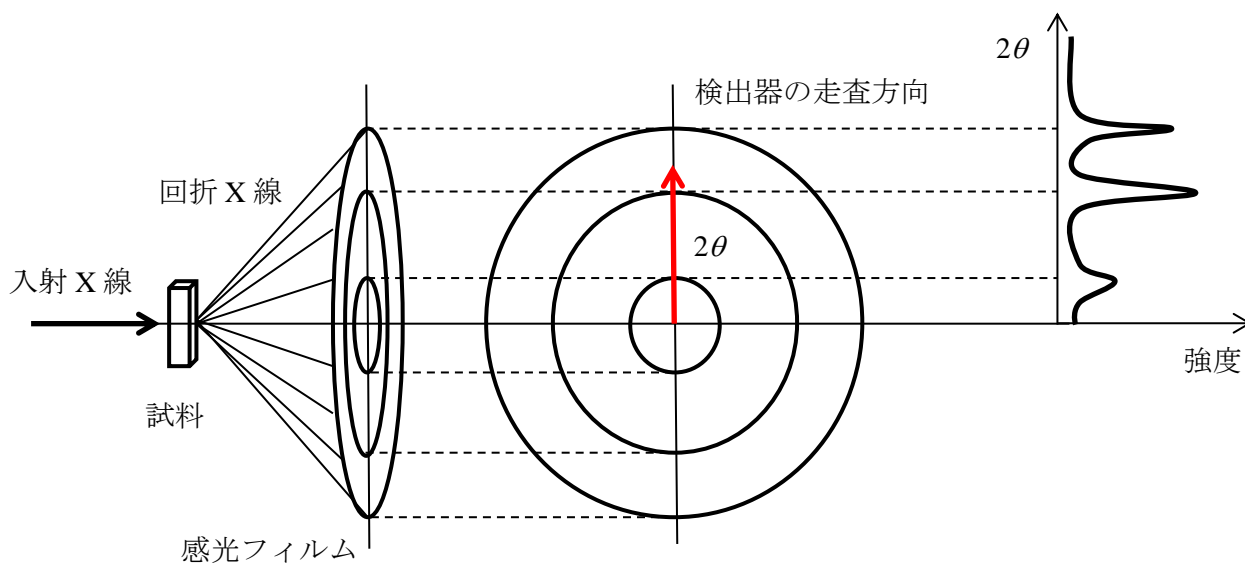


図 2.6 Debye-Scherrer 環と X 線回折パターン

試料の結晶系、面間隔および面指数を指定すればその物質の格子定数を見積もることができる。そのためには各結晶系における面間隔と格子定数の関係を調べる必要がある。例として、斜方晶系の面間隔と格子定数の関係を導く。

斜方晶の特徴を表す結晶パラメーターは

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

である。式(1)、(2)より、

$$a^* = bc, b^* = ca, c^* = ab$$

$$\cos a^* = \cos b^* = \cos c^* = 0$$

これらを式(3)に代入し二乗すると、

$$|\mathbf{G}|^2 = h^2 b^2 c^2 + k^2 c^2 a^2 + l^2 a^2 b^2 = \frac{1}{d^2}$$

両辺を $(abc)^2 = V^2 = 1$ で割ることにより以下の関係式を得る。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

表 2.1 に代表的な結晶系の面間隔と格子定数の関係を示す。

表 2.1 各結晶系の面間隔と格子定数の関係

結晶系	面間隔と格子定数の関係	結晶パラメーター
立方晶 (Cubic)	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
正方晶 (Tetragonal)	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
斜方晶 (Orthorhombic)	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
六方晶 (Hexagonal)	$\frac{1}{d^2} = \frac{4h^2 + hk + k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

2.3.2 走査型電子顕微鏡 (SEM) / エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX)

走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope : SEM) は電子線を入射して試料の表面を観察し、エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy dispersive X-ray spectroscopy : EDX) により化学組成を分析する装置である。SEM は図 2.7 に示すように、電子線を発生させる電子銃、電子線を調整する各種レンズ・コイル、二次電子や特性 X 線を検出する検出器などで構成されている。電子が気体中の分子に散乱されるのを防ぐために SEM の内部は 10^{-2} ~ 10^{-4} Pa の真空中で保たれている。

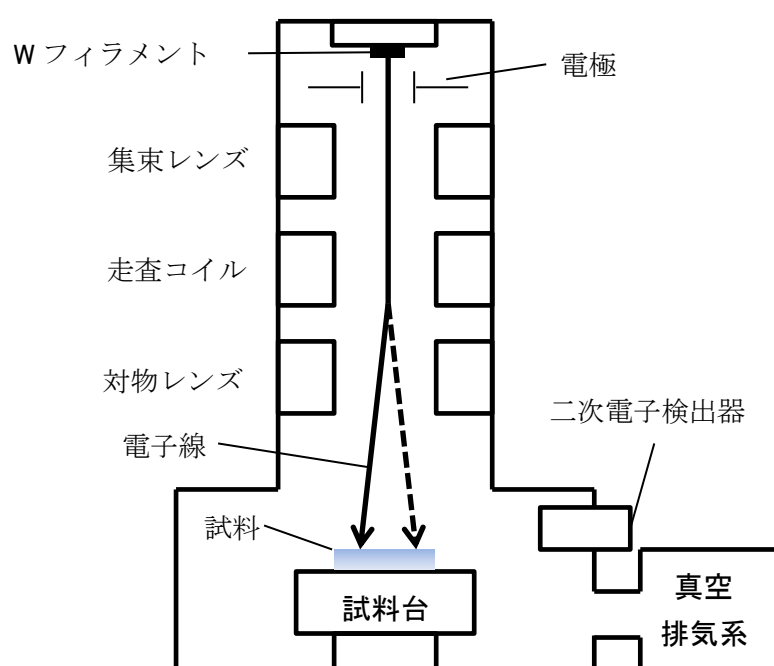


図 2.7 SEM の構造

電子銃はタングステンフィラメントを加熱することで放出される熱電子を利用している。フィラメント（陰極）に負の電圧を掛け、対向する金属板（陽極）に正の電圧を掛けることで陰極表面から熱電子が放出し電場により加速され、陽極に向かって電子線を形成する。その際、陽極の中央を空けておくと電子線はその隙間から流れ出す。電子銃の先には集束レンズがあり、直後に置かれた絞りを利用して電子線の太さ、電流量を調節する。その先に設置されている走査コイルで電子線を走査させ、対物レンズで試料に焦点を合わせている。試料から放出された二次電子は二次電子検出器の

先端に印加された電圧により加速され検出器に入射する。検出器には蛍光物質が塗られており、加速された二次電子はそこに衝突し発光する。その光を光電子増倍管で再び電子に変換増幅し電気信号にして出力する。このとき、試料に段差や凹凸があると表面からだけでなく端面からも二次電子が放出されるため段差や凹凸の端が明るく見える現象が生じる。したがって、検出される二次電子の量は画面上に輝度の違いとして表示され、試料の表面を観察することができる。

試料に電子線を入射すると二次電子の他に、反射電子、電子の軌道間遷移による各元素固有のエネルギーをもった X 線（特性 X 線）やそのエネルギーを得た電子（Auger 電子）が放出される（図 2.8）。EDX は特性 X 線を検出することでどの元素か判別でき、またスペクトルの高さから試料の組成比を算出することができる。

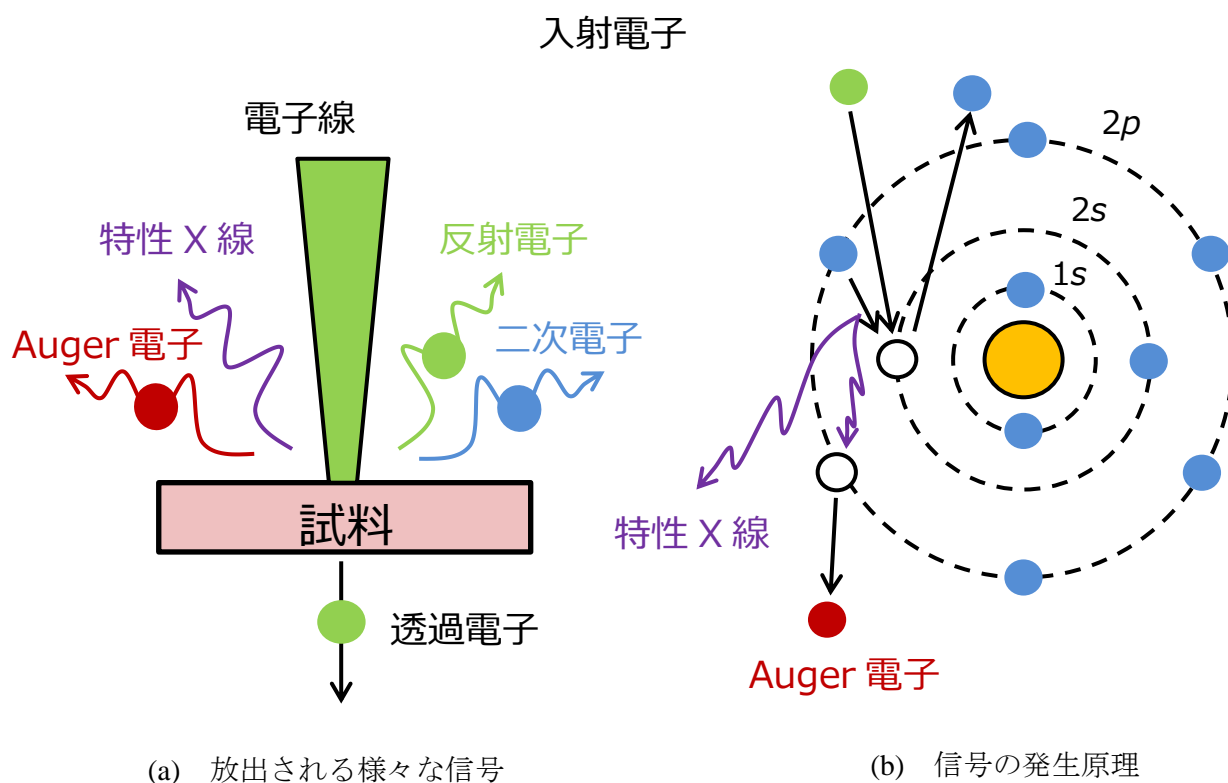


図 2.8 電子線を入射したときに生じる現象

2.3.3 超伝導量子干渉計 (SQUID)

超伝導体はマイスナー効果により完全反磁性を示すため、試料の磁化を測定し大きな反磁性を観測することで超伝導転移を確認することができる (図 1.4)。試料の磁化はよく超伝導量子干渉計 (Superconducting QUantum Interference Device : SQUID) を用いて測定される。SQUID は超伝導体をリング状に巻いたもので作られており、リングを貫く磁束は 1 本 1 本に量子化され (磁束の量子化)、

$$\Phi = n\Phi_0 \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

$$\Phi_0 = 2 \times 10^{-7} \text{ (G} \cdot \text{cm}^2)$$

磁束量子 Φ_0 の単位で観測されるため、感度良く試料の磁化を測定できる。SQUID はジョセフソン接合が 2 個の dc-SQUID (direct current SQUID) および 1 個の rf-SQUID (radio frequency SQUID) あり、本論文では dc-SQUID の原理を述べる。

dc-SQUID の模式図を図 2.9 に示す。接合 1、2 の臨界電流をそれぞれ I_{c1} 、 I_{c2} 、位相差をそれぞれ θ_1 、 θ_2 とすると、超伝導リングを流れる電流は

$$I = I_{c1} \sin \theta_1 + I_{c2} \sin \theta_2 \quad (1)$$

で与えられ、 θ_1 と θ_2 は量子化条件を考えると、

$$\theta_1 - \theta_2 = 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} + 2n\pi \quad (2)$$

の関係がある。 Φ はリング内の磁束である。

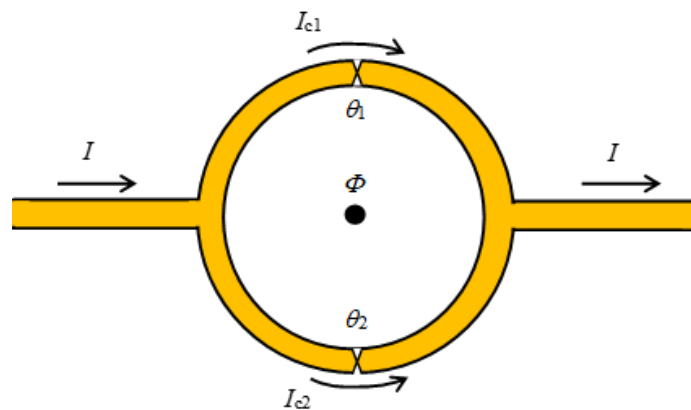


図 2.9 dc-SQUID の構造

ここで $I_{c1}=I_{c2}=I_c$ の場合を考えると、式(1)、(2)より、

$$I = 2I_c \sin \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \cos \frac{\theta_1 - \theta_2}{2} = 2I_c \cos \frac{\pi\Phi}{\Phi_0} \sin \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \quad (3)$$

が得られる。全電流の最大値 I_{\max} は、

$$I_{\max} = 2I_c \left| \cos \frac{\pi\Phi}{\Phi_0} \right| \quad (4)$$

で与えられ、リング内の磁束 Φ に対して周期的に変化することが分かる。実際の測定では磁化の変化は電圧に変換されて取り出される。そのために全体の電流は I_{\max} よりも少し高い電流にバイアスされており、常伝導体である接合部分に電位差が生じる。このとき、接合部分の電位差は

$$V = \frac{R}{2} (I^2 - I_{\max}^2)^{\frac{1}{2}} = \frac{R}{2} \left\{ I^2 - \left(2I_c \cos \frac{\pi\Phi}{\Phi_0} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

で表される。ここで、 R は接合の抵抗を表し、 $R/2$ は接合の並列接続に起因する。式(5)から分かるように、電圧は磁束 Φ に対して周期的に変化する。

2.3.4 二端子法/四端子法による電気抵抗測定

物質の電気抵抗はその物質が絶縁体、半導体あるいは金属なのかを特徴づける重要なパラメータである。超伝導体は T_c 以下でゼロ抵抗を示すため、電気抵抗測定によって試料が超伝導転移を示すかを調べることができる (図 1.2)。また、マイスナー効果とゼロ抵抗の二つが観測されて初めてその物質は超伝導体であると認められる。

試料の電気抵抗は二端子法および四端子法により測定される。電気抵抗が大きいときは二端子法、小さいときは四端子法がよく用いられる。それぞれの方法について以下に述べる。

図 2.9 に二端子法および四端子法の等価回路を示す。 R_s は試料の抵抗、 R_i ($i = 1 \sim 4$) は導線の抵抗 (接触抵抗、リード抵抗)、 R_v は電圧計の内部抵抗を表す。どちらの手法も Ohm の法則 $V=RI$ に従うものとする。まず二端子法の場合を考える(図 2.10(a))。Kirchhoff の第一法則より

$$i = i_s + i_v = I \quad (1)$$

である。ここで、 I は電流計で表示される値である。

また、Kirchhoff の第二法則を橙色の点線の閉回路に適用すると、上の閉回路から

$$(R_1 + R_2 + R_S)i_S - R_V i_V = 0 \quad (2)$$

および、下の閉回路から

$$R_V i_V = V \quad (3)$$

V は電圧計に表示される値である。式(1)、(2)、(3)から測定される電気抵抗 R を求めると、

$$\begin{aligned} R &= \frac{V}{I} = (R_1 + R_2 + R_S) \left(\frac{i_S}{i_S + i_V} \right) \\ &= (R_1 + R_2 + R_S) \left(1 - \frac{i_V}{i_S + i_V} \right) = (R_1 + R_2 + R_S) \left(1 - \frac{i_V}{I} \right) \\ &= R_S + R_1 + R_2 - (R_1 + R_2 + R_S) \frac{i_V}{I} \quad (4) \end{aligned}$$

と書ける。式(4)から明らかなように測定したい試料の抵抗の他に、導線の抵抗および誤差の項が含まれている。また、式(3)、(4)から

$$\frac{i_V}{I} = \frac{R_1 + R_2 + R_S}{R_1 + R_2 + R_S + R_V} \quad (5)$$

が導かれ、式(5)より、 R_S が R_V よりも十分に小さいときに式(4)の誤差項が消去される。しかし、導線の抵抗は観測に掛かることが分かる。試料の抵抗が大きい場合導線の抵抗が無視できる。

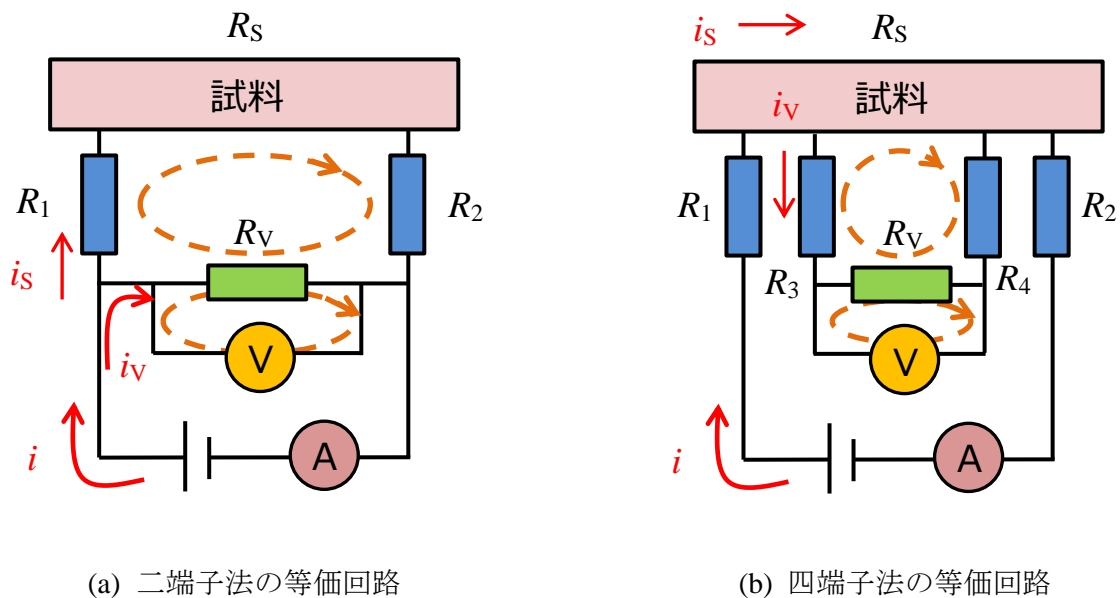


図 2.10 電気抵抗測定の方法

次に、四端子法について考える（図 2.10(b)）。Kirchhoff の第一法則より

$$i = i_S + i_V = I \quad (6)$$

である。ここで、 I は電流計で表示される値である。また、Kirchhoff の第二法則を橙色の点線の閉回路に適用すると、上の閉回路から

$$R_S i_S - (R_3 + R_4 + R_V) i_V = 0 \quad (7)$$

および、下の閉回路から

$$R_V i_V = V \quad (8)$$

V は電圧計に表示される値である。式(7)、(8)から明らかのように四端子回路を考えたとき、抵抗 R_1 および R_2 は観測に掛からないことが分かる。式(6)、(7)、(8)から測定される電気抵抗 R を求めると、

$$\begin{aligned} R &= \frac{V}{I} = R_S \left(\frac{i_S}{i_S + i_V} \right) - (R_3 + R_4) \left(\frac{i_V}{i_S + i_V} \right) \\ &= R_S \left(1 - \frac{i_V}{i_S + i_V} \right) - (R_3 + R_4) \left(\frac{i_V}{i_S + i_V} \right) \\ &= R_S - (R_3 + R_4 + R_S) \frac{i_V}{I} \quad (9) \end{aligned}$$

と書ける。式(9)の第一項は測定したい試料の抵抗であり、第二項は誤差を表している。式(8)、(9)から、

$$\frac{i_V}{I} = \frac{R_S}{R_3 + R_4 + R_S + R_V} \quad (10)$$

が導かれ、式(10)より試料の抵抗が小さいとき、式(9)の誤差項が消去され、試料の抵抗のみが測定されることが分かる。したがって、試料の抵抗が大きい場合は二端子法、小さい場合は四端子法が適しているといえる。

2.4 物性評価式

磁化率 χ および超伝導体積分率 V_{sc} は体積磁化率を用いて評価した。

$$\chi = \frac{M}{H} \frac{1}{V} \text{ (emu} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}, \quad V_{sc} = -4\pi\chi$$

ここで、 M は試料の磁化 (emu)、 H は外部磁場の強さ (Oe)、 V は試料の体積 (cm^3) を表す。

電気抵抗率 ρ は以下の式を用いて算出した。

$$\rho = \frac{RS}{l} \text{ (}\Omega \cdot \text{cm)}$$

ここで、 R は試料の抵抗 (Ω)、 S は試料の長さ方向の断面積 (cm^2)、 l は V^+ - V^- 端子間の長さ (cm) を表す。

格子定数は XRD パターンにおいて強いピークを数本選び、表 2.1 の斜方晶系の面間隔と格子定数の関係を用いて見積もった。

第 3 章 REBa₂Cu₄O₈ 単結晶合成 (RE:希土類)

Ca 置換をしてない RE124 (non-dope RE124) 単結晶、Ca 置換をした RE124 (Ca-doped RE124) 単結晶および(Lu,RE)124 単結晶の合成を試みた。まず、non-dope RE124 の結果を 3.2 で示し、KOH フラックス法による RE124 の合成条件および物性を調べた。その結果をふまえて Ca-doped RE124 の合成および物性測定をした結果を 3.3 に示す。いずれの実験もまずは RE = Y の試料を合成し、実験の出発点とした。

3.1 REBa₂Cu₄O₈ 単結晶の合成方法

RE124 の単結晶を KOH フラックス法により合成した。合成ルートは

- ① 出発原料の RE₂O₃、Ba(OH)₂、CuO を 1 : 2 : 4 に混合する
- ② RE123 前駆体を合成し、RE123 と CuO を 1 : 1 に混合する

の二通りある。①のルートで(Lu,RE)の単結晶合成を、②のルートで RE124 単結晶合成を試みた。

図 3.1 に試料合成の流れ図を示す。まず初めに前駆体の RE123 を合成した。出発原料の RE₂O₃、CaCO₃、BaCO₃、CuO を化学量論比で 1- x : x : 2 : 3 ($x = 0, 0.1$) に混合し 900 °C で 12 時間大気中にて焼成した。得られた RE123 前駆体と CuO を化学量論比で 1 : 1 に混合し、その混合粉末 3 g (30 wt%) と KOH 7 g (70 wt%) をふた付きの Al₂O₃ るつぼに充填し図 3.1(b)に示すパターンで大気中にて焼成した。KOH により電気炉が汚染されるのを防ぐために、るつぼを二重にして電気炉に入れた。得られた試料の残存するフラックスを除去するためにイオン交換水または蒸留水で十分に洗浄した後、超音波洗浄を行い、フラックスを完全に取り除いた。以上の洗浄処理が終了したら試料が含まれている液体を濾過し、110 °C に設定したホットプレート上にその濾紙を置いて 30 分間乾燥させた。

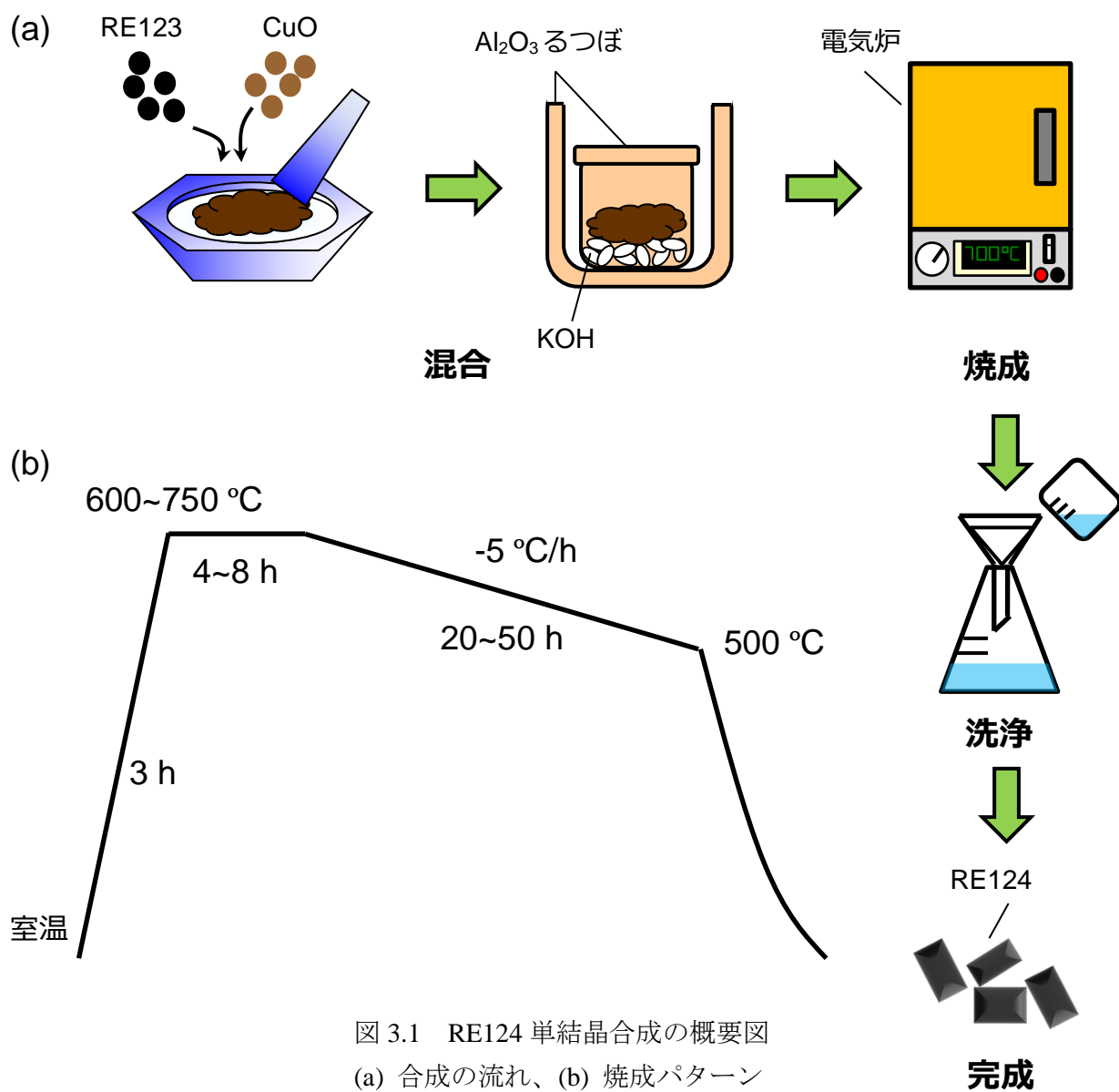


図 3.1 RE124 単結晶合成の概要図
(a) 合成の流れ、(b) 焼成パターン

3.2 REBa₂Cu₄O₈ 単結晶

3.2.1 RE = Y

まず、どの温度で焼成をすれば単相の RE124 が得られるか確認するために焼成温度 T_{\max} を 600 ~ 750°C に設定して合成した試料の XRD パターンを図 3.2(a)に示す。どの温度域においても RE124 相が確認され、720°C 以上の温度では不純物相が出現した。特に $T_{\max}=700^\circ\text{C}$ の試料は不純物のない単相の RE124 相を示しかつ鋭い X 線のピークが観察された。以降の実験は $T_{\max}=700^\circ\text{C}$ を基準に試料合成を行った。 $T_{\max}=700^\circ\text{C}$ の試料において、強いピークから順に 5 本選び格子定数を計算すると、それぞれ、 $a = 3.8526(5) \text{ \AA}$ 、 $b = 3.8667(6) \text{ \AA}$ 、 $c = 27.252(0) \text{ \AA}$ であり、先行文献の値とよく一致した [34,35]。

さらに、単結晶の XRD パターンから(00*l*)面からの鋭いピークのみが観察された (図 3.2(b))。また、SEM の結果から、合成された単結晶は直方体状で平滑なファセットを示しており (図 3.3)、EDX によると結晶の化学組成は Y124 と一致した (表 3.1)。但し、EDX では軽元素は検出しにくいいため酸素の値は正確に定量できていない。以上の結果は不純物のない単相の Y124 単結晶試料が得られたことを示唆している。

図 3.4 に得られた単結晶試料 1 個の磁化率および電気抵抗率の温度依存性を示す。約 80 K にて鋭い超伝導転移を観測した。磁化率の温度依存性から ZFC における反磁界効果を引いた超伝導体積分率を見積もると 100 %を示し、試料全体が超伝導状態に遷移していることが分かった。

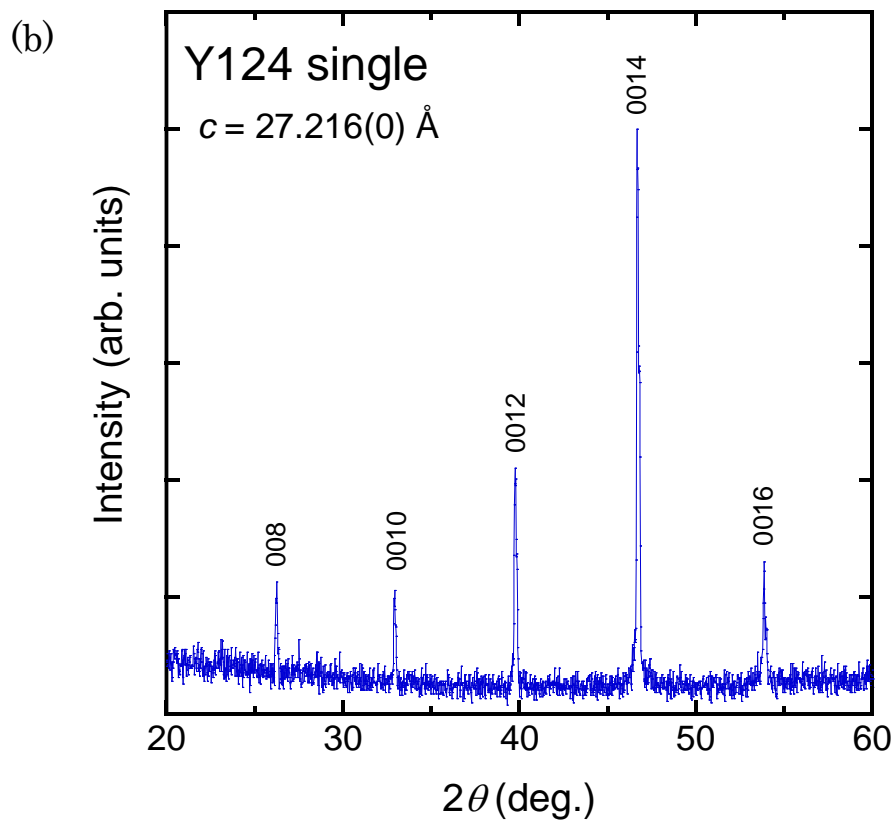
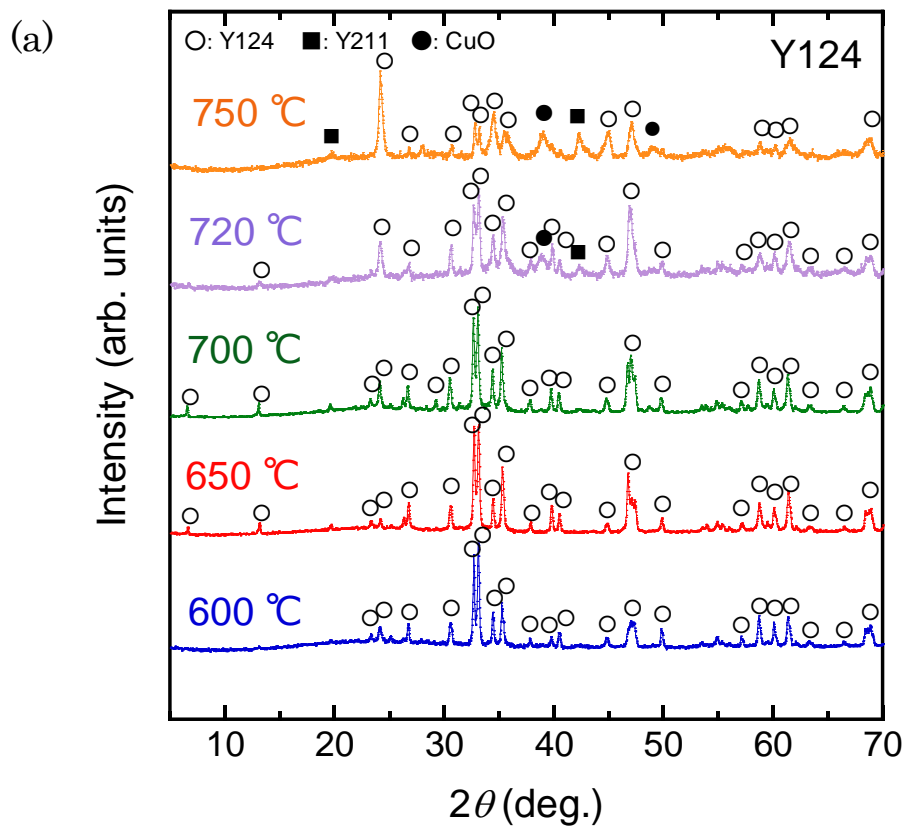


図 3.2 Y124 粉末および単結晶の XRD パターン

(a) 焼成温度を変えて合成した Y124 粉末試料、(b) Y124 単結晶試料

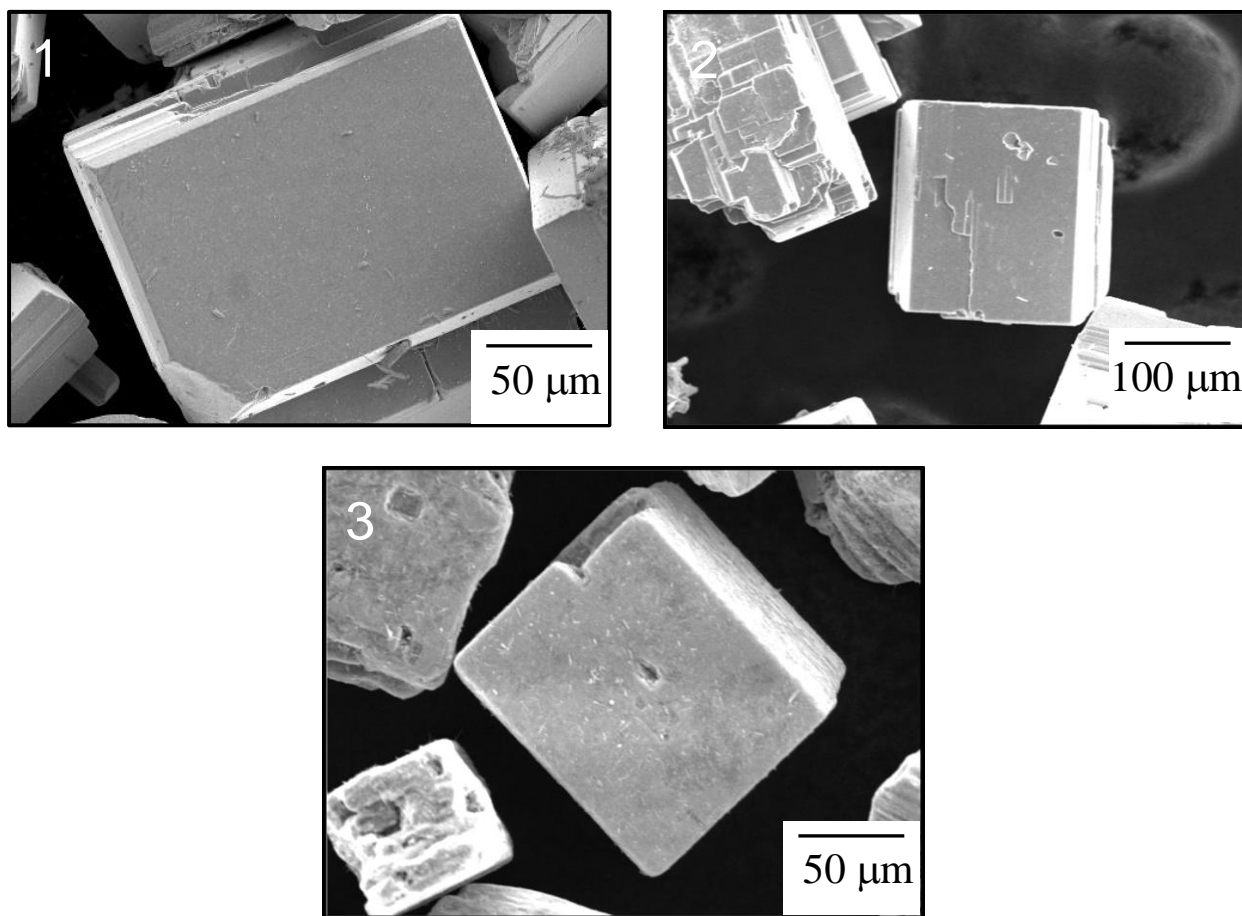


図 3.3 Y124 単結晶の SEM 像

図中左上の数字は表 3.1 の EDX の結果と対応している。

表 3.1 Y124 単結晶の組成分析結果 (Cu で規格化している)

結晶	Y (%)	Ba (%)	Cu (%)	O (%)	化学組成
1	7.71	15.21	29.72	47.36	$\text{Y}_{1.0}\text{Ba}_{2.0}\text{Cu}_4\text{O}_{6.4}$
2	7.24	15.38	29.97	47.41	$\text{Y}_{1.0}\text{Ba}_{2.0}\text{Cu}_4\text{O}_{6.3}$
3	7.85	12.02	27.64	52.49	$\text{Y}_{1.1}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_4\text{O}_{7.6}$

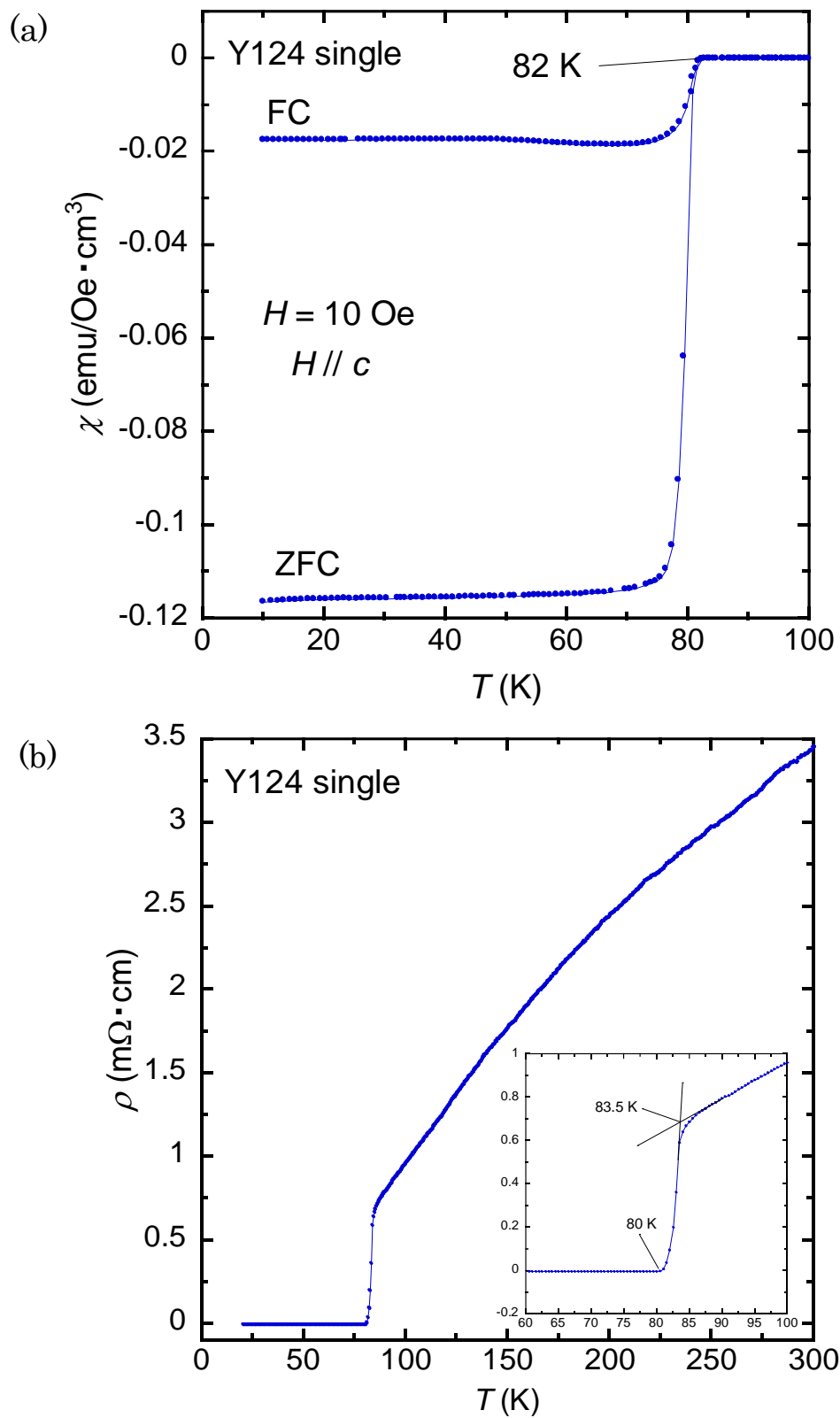


図 3.4 Y124 単結晶の超伝導特性

(a) 磁化率の温度依存性、(b) 電気抵抗率の温度依存性

3.2.2 RE = Tm, Yb, Lu

図 1.16 の Ln124 相の T_c と Ln のイオン半径との関係から、イオン半径を小さくすれば T_c が上昇することが期待できる。そこで、Y よりもイオン半径の小さい Tm、Yb、Lu を用いた RE124 単結晶の合成を試みた。

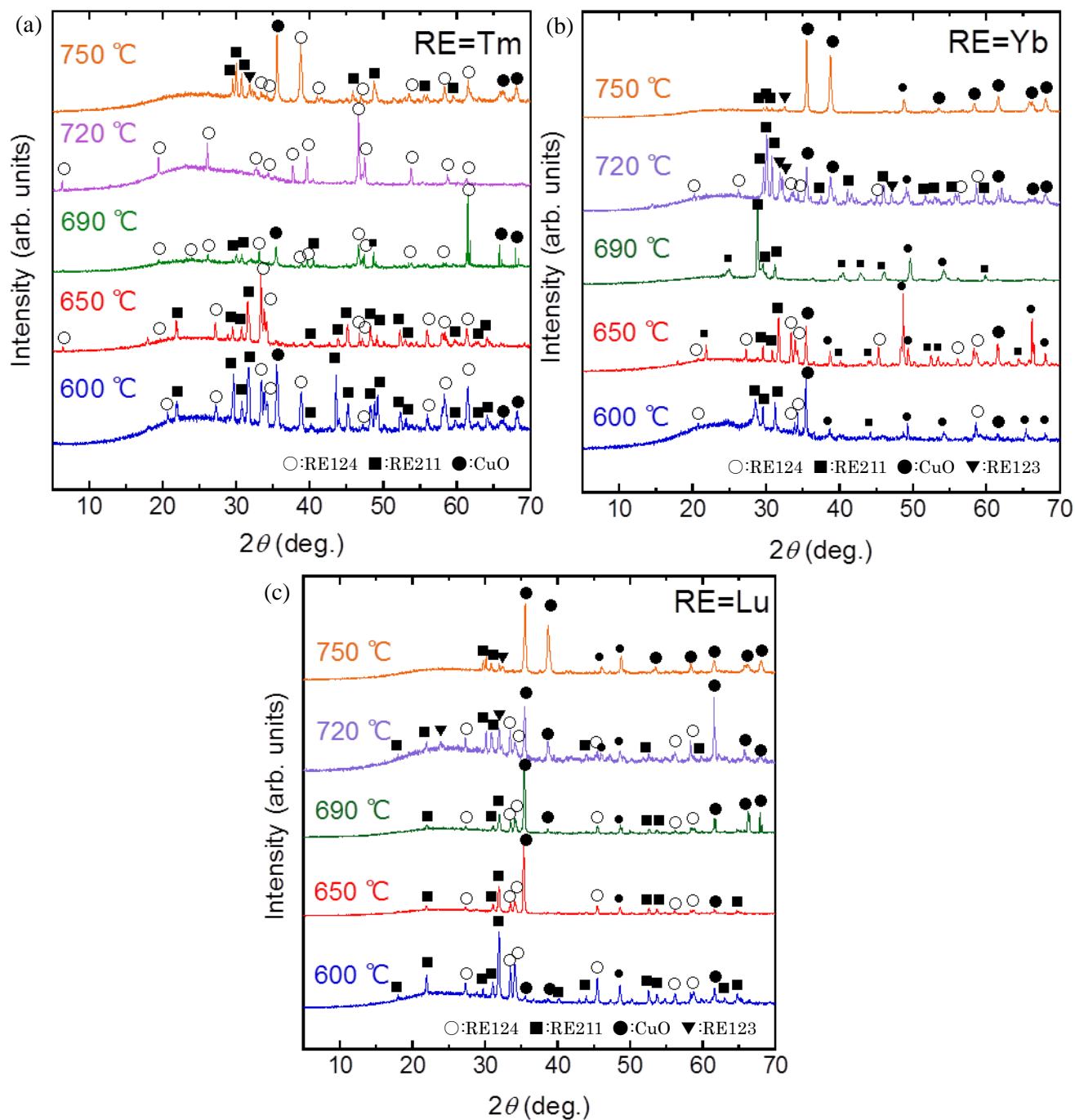
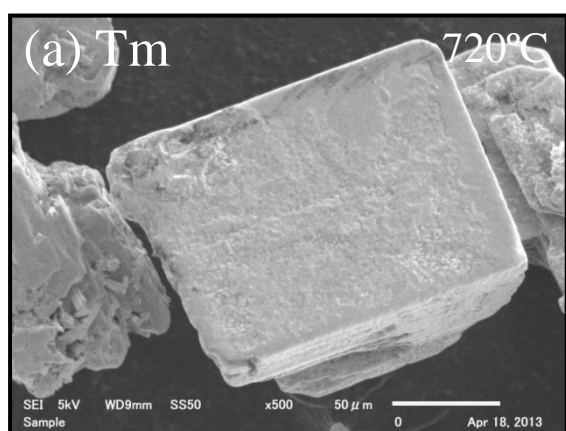


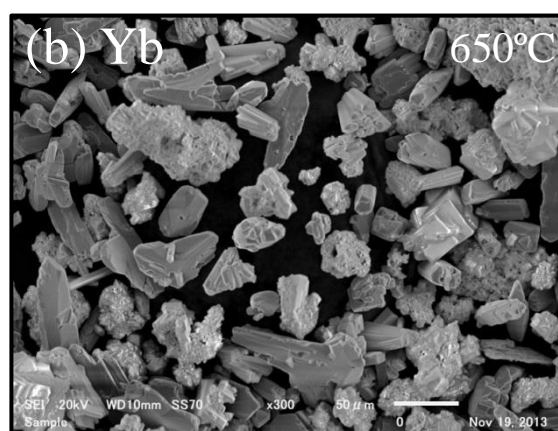
図 3.5 焼成温度を変えて合成した RE124 粉末 XRD パターン

(a) RE = Tm、(b) RE = Yb、(c) RE = Lu

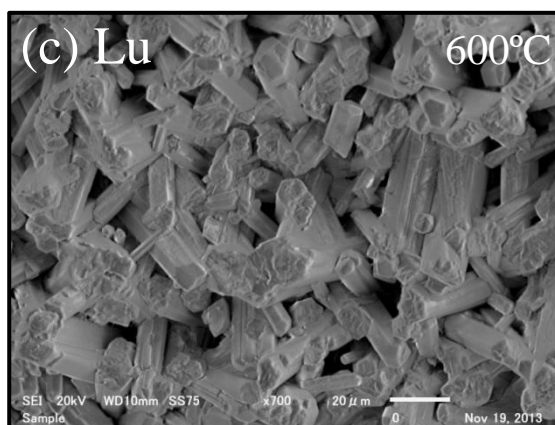
図 3.5 に $T_{\max}=600 \sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ で合成した $\text{RE} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ の RE124 試料の XRD パターンを示す。
 $\text{RE} = \text{Tm}$ において、 600°C から温度が上昇するにつれて不純物相が減少および Tm124 相が増大し、
 $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ で単相の Tm124 相が得られた。 $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ よりも高い温度では Tm124 相が減少し再び不純物相
が増大した。 $\text{RE} = \text{Tm}$ において、 $\text{RE} = \text{Tm}$ の結果と同様に 600°C から温度が上昇するにつれて不純
物相が減少し、RE124 相が増大したが不純物との混相であった。 690°C 以上で合成した試料において
主相は不純物相であった。 720°C で再び RE124 相が出現する理由は不明である。 $\text{RE} = \text{Lu}$ において、
どの温度域も主相は不純物相であるが、これらの中で 600°C の試料が最も強い RE124 相を示した。



$\text{TmBa}_{1.96}\text{Cu}_4\text{O}$



$\text{Yb}_2\text{BaCuO}_5, \text{CuO}, \text{BaCuO}_2$



$\text{Lu}_2\text{BaCuO}_5, \text{CuO}$

図 3.6 $\text{RE} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ の試料の SEM 像および EDX 分析

(a) $\text{RE} = \text{Tm}$ 、(b) $\text{RE} = \text{Yb}$ 、(c) $\text{RE} = \text{Lu}$ 、組成は Cu で規格化している

図 3.6 に XRD パターンで最も強い RE124 相が観察された試料の SEM/EDX の結果を示す。EDX の結果は各 SEM 像の下に示している。RE = Tm (720°C) の結晶は直方体状の形を示し、大きさは $\sim 100 \times 50 \mu\text{m}^2$ であった。また、EDX による組成分析によると結晶の化学組成は Tm124 と一致した。RE = Yb (650°C) および Lu (600°C) の試料は形が不揃いの結晶が多く観察された。また、それらの結晶は EDX による組成分析によると RE124 相とは一致せず $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$ (RE211) や CuO であり、XRD の結果からも不純物相として RE211 と CuO が多く観察されたため、RE = Yb、Lu の試料のほとんどは不純物相で形成されていると考えられる。しかし、XRD パターンに少量の RE124 相が含まれているため、焼成条件を最適化すれば Yb124、Lu124 の単結晶を得られる可能性がある。

RE = Tm (720°C)、Yb (650°C)、Lu (600°C) の試料に対する磁化率の温度依存性の結果を図 3.7 に示す。Tm124 は約 82 K で鋭い超伝導転移を示し、超伝導体積分率は反磁界効果を引くと 100 % であった。RE = Yb (650°C) の試料は超伝導を顕さずに常磁性的な挙動を示した。RE = Lu (600°C) の試料は約 19 K で特異な挙動を示し、先行文献によると [72,73]、Lu211 で同様の振る舞いが観測されているため、19 K の異常は Lu211 によるものだと考えられる。

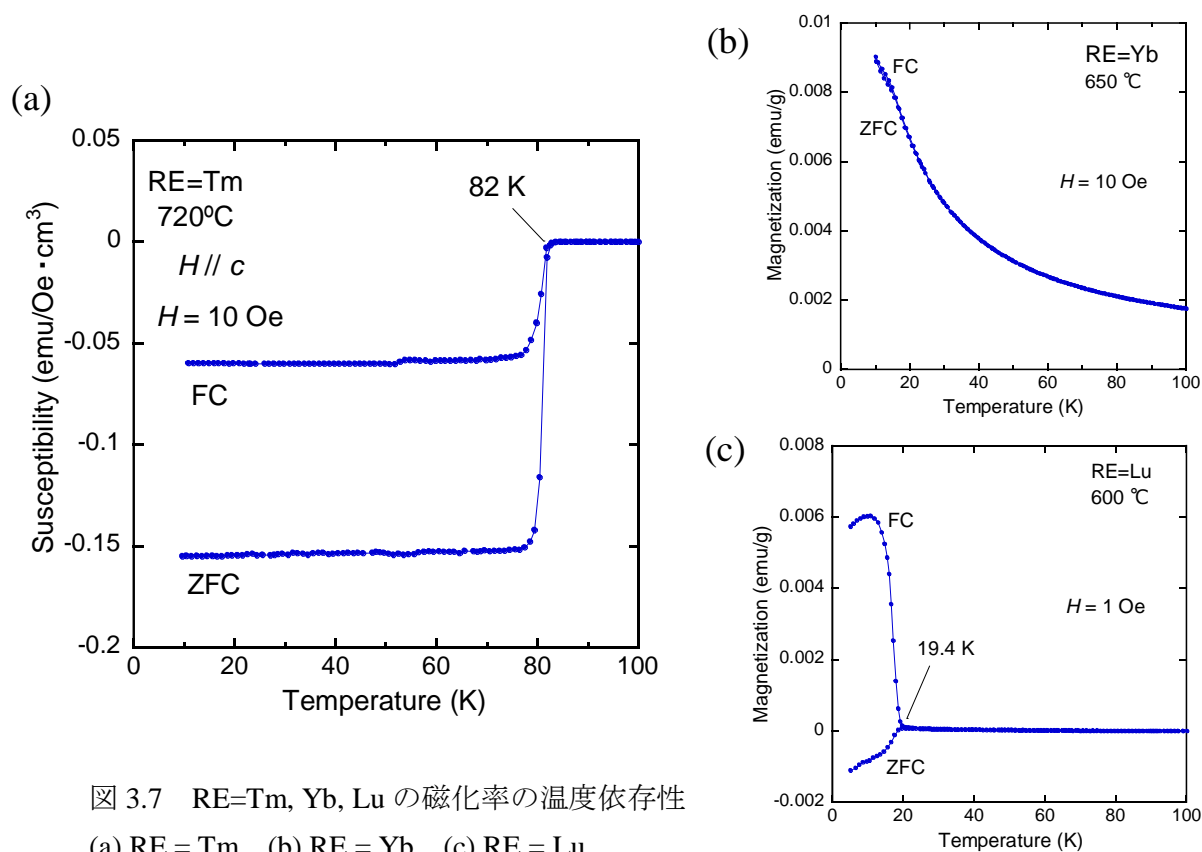


図 3.7 RE=Tm, Yb, Lu の磁化率の温度依存性
(a) RE = Tm、(b) RE = Yb、(c) RE = Lu

3.2.3 RE = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er

図 3.8 に RE = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er を用いて 700°C で合成した RE124 試料の XRD パターンを示す。一番下の Y124 は RE124 相の参照パターンとして示しており、Tm124 の結果を便宜上載せている。また、下からイオン半径の小さい希土類元素順にデータを並べている。RE = Gd, Dy, Ho, Er, Tm の試料はほぼ単相の RE124 相が観察され、RE = Nd, Sm, Eu の試料は不純物相の RE123、CuO のピークが現れた。

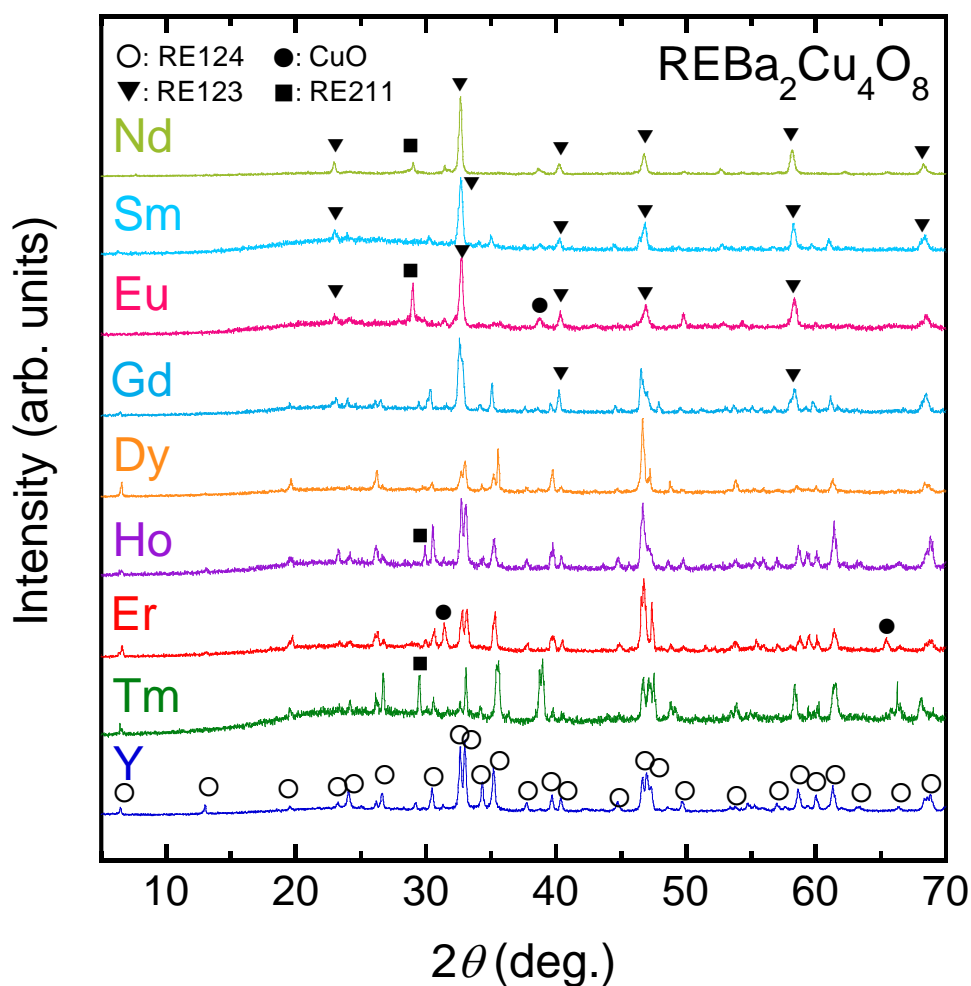


図 3.8 RE = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er を用いて合成した RE124 試料の XRD パターン

XRD パターンの結果から、RE124 相のピークが観察された RE = Gd, Dy, Ho, Er, Tm における RE124 の格子定数を図 3.9 に示す。イオン半径が小さくなるに従い格子定数が減少する傾向が観察された。また、 c 軸の減少率は a 、 b 軸よりも大きく、この傾向は先行研究の結果とよく一致している[74]。

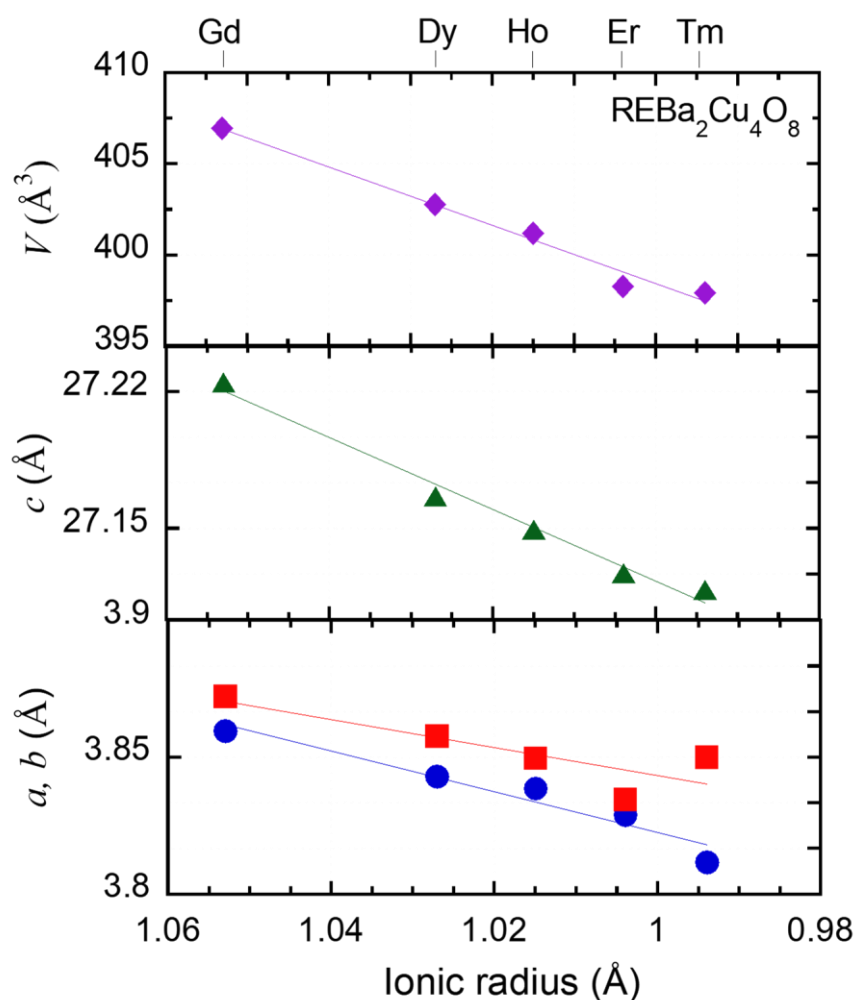


図 3.9 RE = Gd, Dy, Ho, Er, Tm における RE124 の格子定数

図 3.10 に RE = Gd, Dy, Ho, Er, Tm における RE124 単結晶の SEM 像および EDX の結果を示す。EDX の結果は各 SEM 像の下に記してある。また、Yb124 の単結晶を LaAlO_3 基板上に成長させることに成功したため、その SEM 像および EDX の結果も示す。全ての結晶は平滑な結晶面を持ち且つ平板上の形を成しており、組成はほぼ RE124 と一致した。

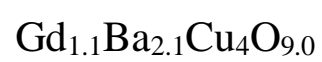
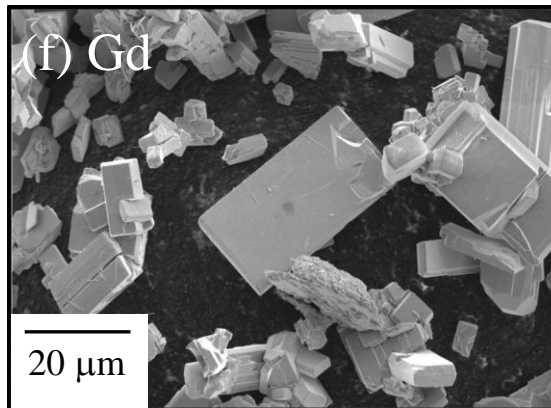
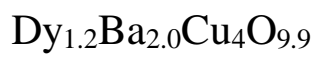
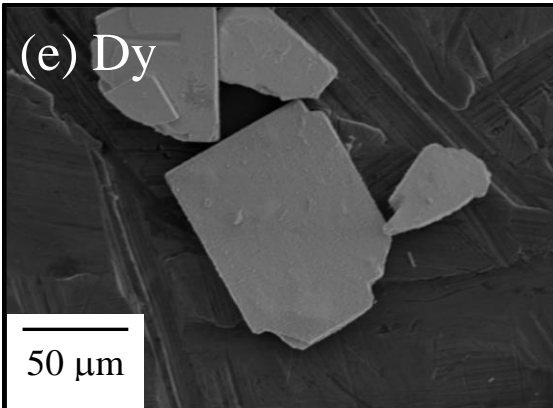
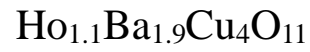
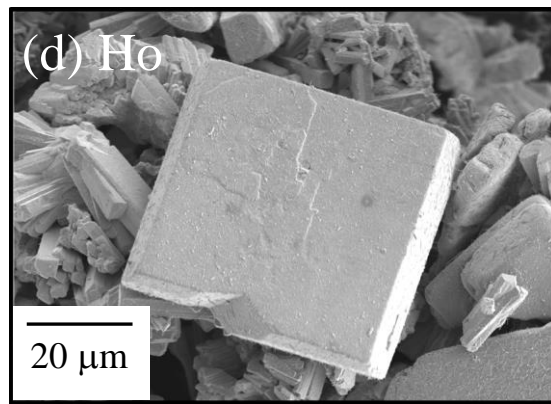
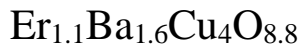
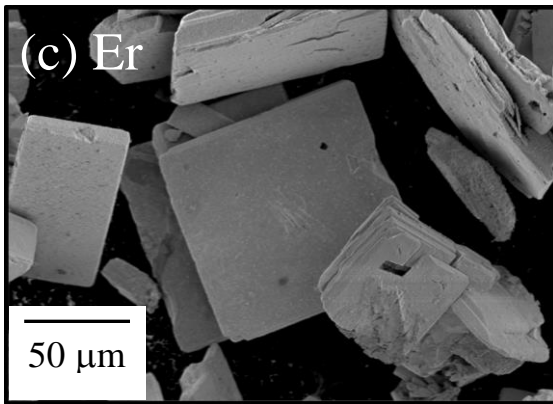
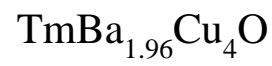
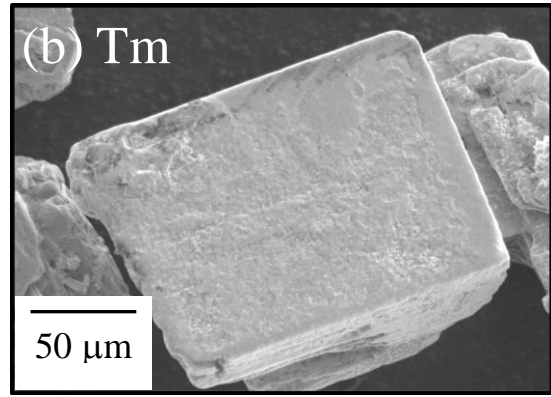
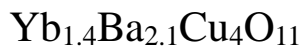
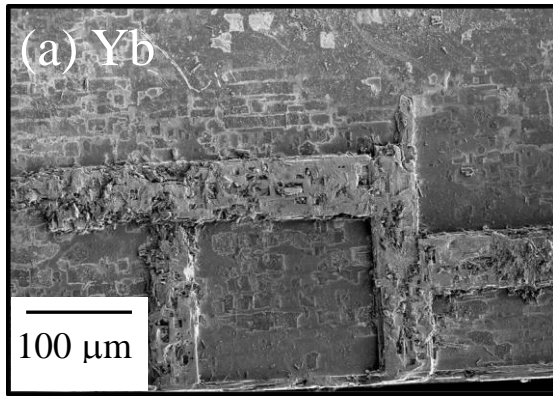


図 3.10 RE = Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb における RE124 単結晶の SEM 像および EDX 分析
(a) Yb124, (b) Tm124, (c) Er124, (d) Ho124, (e) Dy124, (f) Gd124 組成は Cu で規格化している

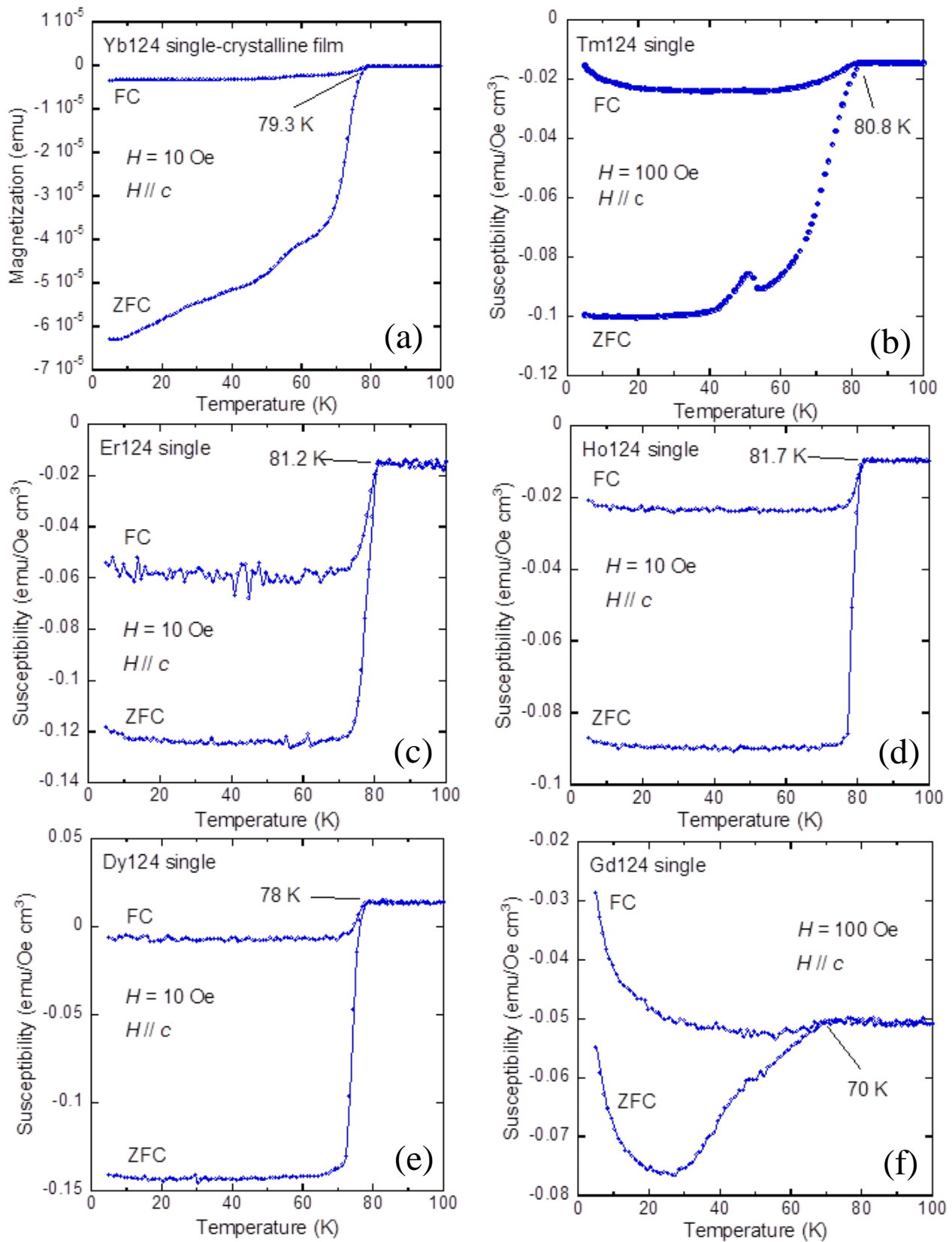


図 3.11 RE = Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb における RE124 単結晶の磁化率の温度依存性
(a) Yb124, (b) Tm124, (c) Er124, (d) Ho124, (e) Dy124, (f) Gd124

図 3.11 に RE = Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb における RE124 単結晶の SQUID を用いた磁化率の温度依存性の結果を示す。Gd124 を除いたいずれの試料も約 80 K で超伝導に転移しており、その超伝導体積分率は 100 % を示している (Yb124 は体積磁化率に換算できないため除く)。Gd124 の T_c が低い理由は後述する。図 3.10 の結果から見積もった T_c と希土類元素のイオン半径との関係を図 3.12 に示す。イオン半径が減少するにつれて T_c が上昇する傾向が観察され、Ho124 で T_c の最大値 81.7 K を示した。この傾向は多結晶で得られたものと一致する[23,24]。

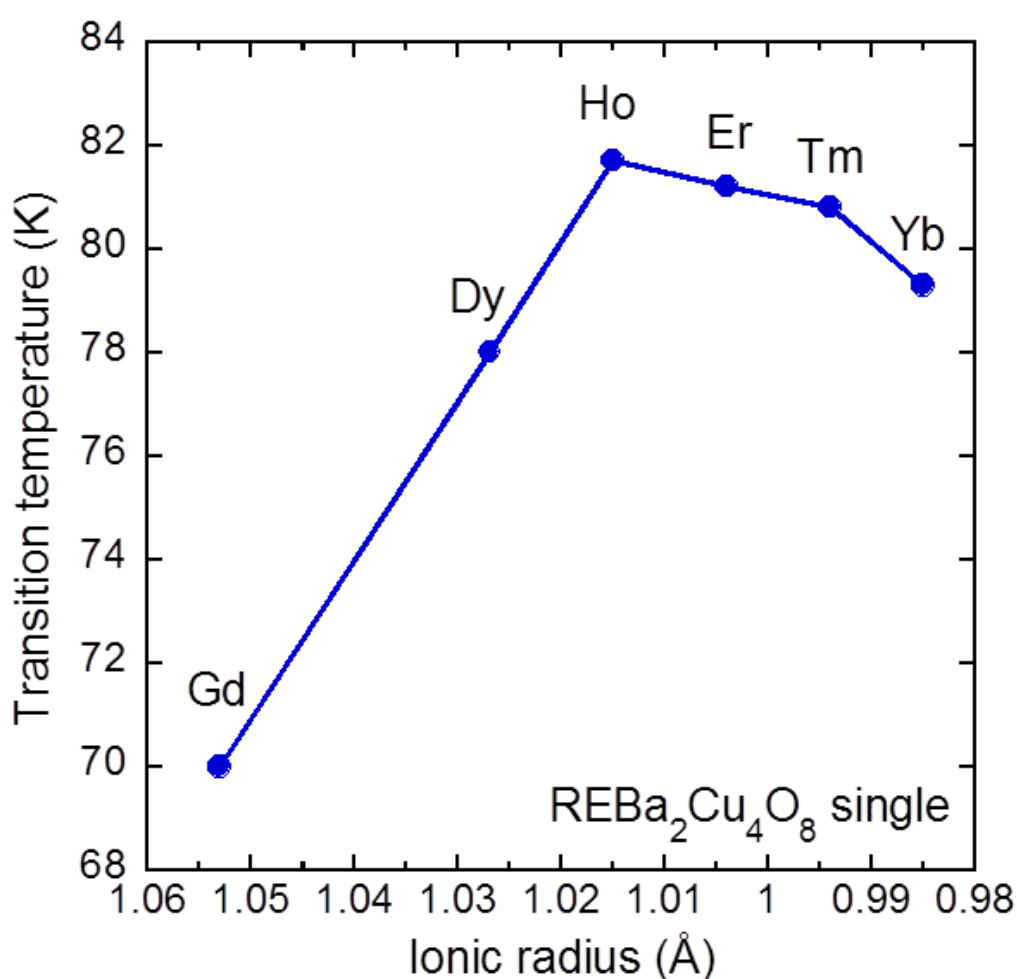


図 3.12 RE124 単結晶の超伝導転移温度と希土類元素のイオン半径の関係

Gd124 から Ho124 の T_c の変化を考察するために、格子体積の減少と Y124 単結晶の（物理）圧力効果を鑑みて、化学圧力を仮定し T_c の圧力に対する変化率を見積もる。図 3.9 の格子体積とイオン半径の関係から Gd124 と Ho124 の格子体積差 ΔV を求めると、 $\Delta V = 5.7 (\text{\AA}^3)$ である。Y124 の格子体積と圧力の関係から[17]、格子体積の圧力に対する変化率を求めると、 $dV/dP = 3.56 (\text{\AA}^3/\text{GPa})$ である。両値から化学圧力を計算すると $\Delta P = 1.6 \text{ GPa}$ に相当する。また、図 3.12 から Gd124 と Ho124 の T_c の差を計算すると、 $\Delta T_c = 8.5 (\text{K})$ である。したがって、この値を上述で求めた化学圧力の値で割ると、

$$\frac{\Delta T_c}{\Delta P} = \frac{8.5}{1.6} = 5.3 (\text{K} \cdot \text{GPa}^{-1})$$

と計算される。この値と Y124 単結晶の静水圧における T_c の圧力に対する変化率[xxx]、

$$\frac{dT_c}{dP} = 5.5 (\text{K} \cdot \text{GPa}^{-1})$$

とを比較すると、よい一致が確かめられた。また、実験的に求められた RE124 における T_c の化学圧力に対する変化率の妥当性を検証するために、Murnaghan の状態方程式

$$P(V) = \frac{K_0}{K'_0} \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{K'_0} - 1 \right\} \quad (*)$$

を用いて化学圧力を見積もる。ここで、 K_0 は体積弾性率 (GPa)、 K'_0 は K_0 の 1 次導関数、 V_0 は圧縮前の体積、 V は圧縮後の体積を表す。Y124 において、 $K_0 = 108.344 \text{ GPa}$ 、 $K'_0 = 7.141$ を用いて、 $V_0 = 406.95 \text{\AA}^3$ (Gd124)、 $V = 401.21 \text{\AA}^3$ (Ho124) を式(*)に代入すると、 $P = 1.62 \text{ GPa}$ を得る。したがって、Gd124 と Ho124 の T_c の差をこの値で割ることにより、

$$\frac{\Delta T_c}{\Delta P} = \frac{8.5}{1.62} = 5.25 (\text{K} \cdot \text{GPa}^{-1})$$

が得られ、計算で RE124 における T_c の化学圧力に対する変化率の妥当性が示された。

以上の考察から、Gd124 から Ho124 の T_c の変化は化学圧力によるものだと考えられる。

3.3 (RE, Ca)Ba₂Cu₄O₈ 単結晶

3.3.1 RE = Y

non-dope RE124 と同様に Ca-doped RE124 ((RE, Ca)124) の土台として、まず(Y, Ca)124 単結晶の合成に取り組んだ。図 3.13(a)に様々な Ca 量で置換した(Y, Ca)124 試料の XRD パターンを示す。 $x = 0 \sim 0.3$ の試料はほぼ単相の Y124 相が観察され、 $x = 0.4$ では Y124 相はほとんどなく、Y211 と CuO を示した。また、Y_{0.9}Ca_{0.1}124 単結晶の XRD パターンから(0 0 *l*)面からの鋭いピークのみが観察された (図 3.13(b))。XRD パターンの結果から格子定数を見積もった結果を表 3.2 に示す。*a*, *b* 軸は系統的な変化を示さなかったが、*c* 軸は Ca 量が増加するに従い単調に増加していく傾向が観察された。これはイオン半径の小さい Y³⁺ (1.02 Å)が大きい Ca²⁺ (1.12 Å)に置換されていることを表している。図 3.14 および表 3.3 に SEM および EDX の結果を示す。いずれの結晶も直方体状の外形を示し、大きさは 100 μm 四方であった。さらに、Ca 量が増加するにつれて結晶外形が崩れていく様子が観察され、これは Ca がドーピングされた結果だと考えられる。また、これらの結晶の化学組成は Y124 相を示し、Ca の置換量は仕込みの量よりも低いことが分かった。以上の結果より、(RE, Ca)124 単結晶を $x=0.1$ で合成を試みた。

表 3.2 Y_{1-x}Ca_x124 ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$)の格子定数

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
$x = 0$	3.837	3.885	27.189
$x = 0.1$	3.845	3.897	27.281
$x = 0.2$	3.831	3.889	27.371
$x = 0.3$	3.839	3.893	27.421

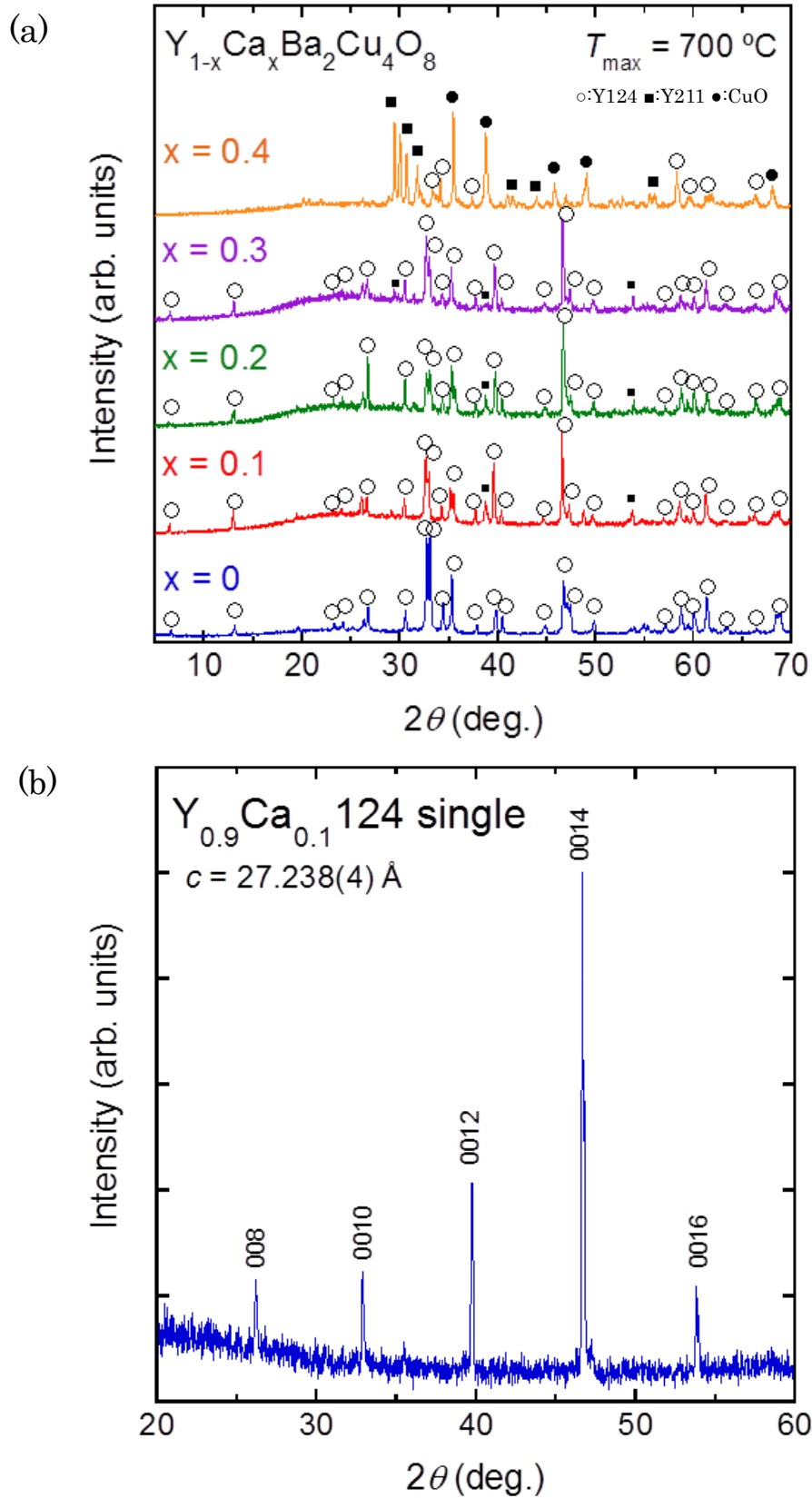


図 3.13 (Y,Ca)124 粉末および単結晶の XRD パターン
 (a) Ca 量を変えて合成した(Y,Ca)124 粉末試料、(b) $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{124}$ 単結晶試料

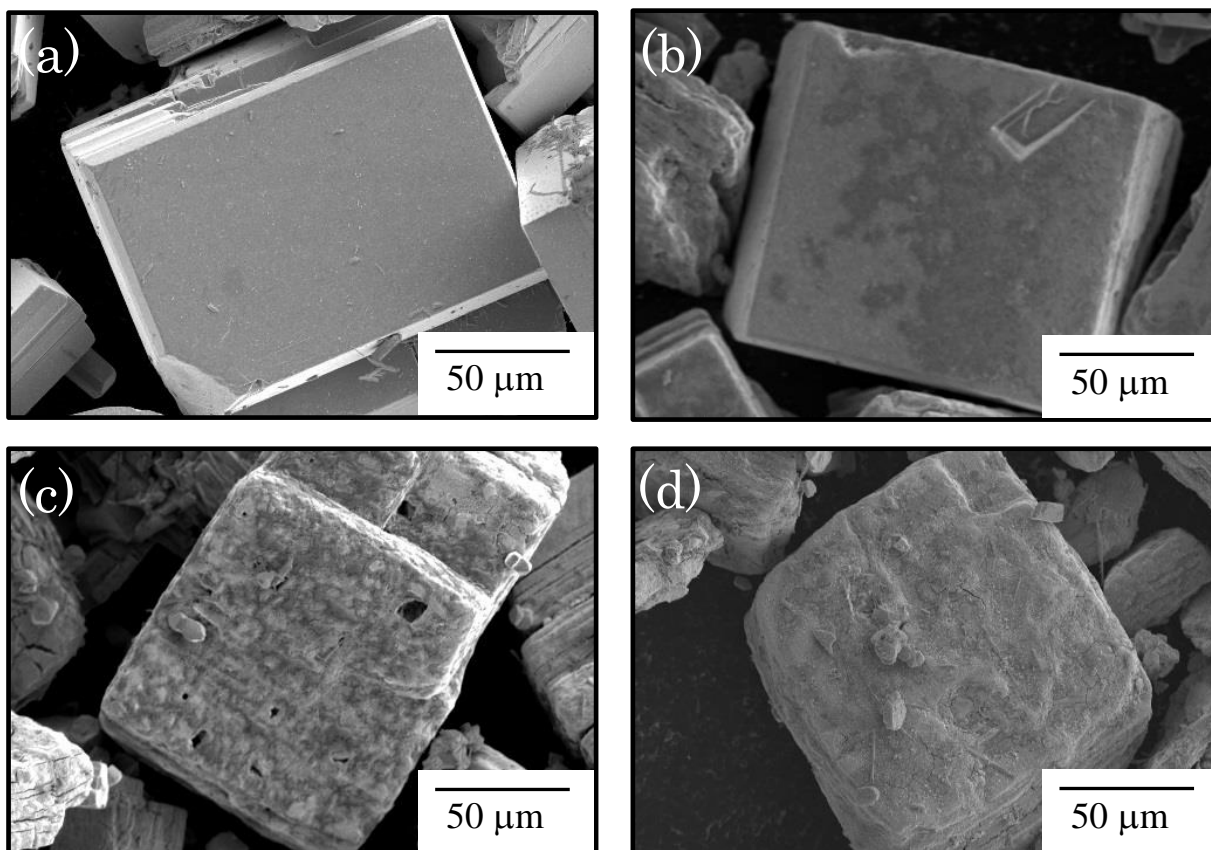


図 3.14 $Y_{1-x}Ca_x124$ 単結晶の SEM 像
(a) $x = 0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.2$, (d) $x = 0.3$

表 3.3 $Y_{1-x}Ca_x124$ 単結晶の EDX 分析

Nominal Ca content x	Chemical composition
0	$YBa_2Cu_4O_{6.1}$
0.1	$Y_{1.2}Ca_{0.013}Ba_{2.0}Cu_4O_{8.6}$
0.2	$Y_{1.4}Ca_{0.016}Ba_{1.9}Cu_4O_{12}$
0.3	$Y_{1.6}Ca_{0.021}Ba_{1.9}Cu_4O_{10}$

図 3.15(a)に $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-x}$ 単結晶の磁化率の温度依存性を示す。いずれの試料も鋭い超伝導転移を示し、 T_c は ~ 82 K から ~ 92 K へと上昇した。また、 T_c と Ca 量の関係をプロットした図を図 3.15(b)に示す。 T_c の Ca 量に対する変化率は先行文献とよい一致がみられた[34]。また、先行文献は Ca 量に対して T_c が飽和している様子がみられるが、本研究の試料は Ca 量に対して増加し続けている傾向がみられる。図 3.13(a)の XRD パターンから $x = 0.4$ 以上は Y124 相が形成されず主相は不純物相であるが、Y124 相を形成しつつ高い濃度で Ca をドーピングする方法がみつければより高い T_c をもつ Y124 を得られる可能性がある。

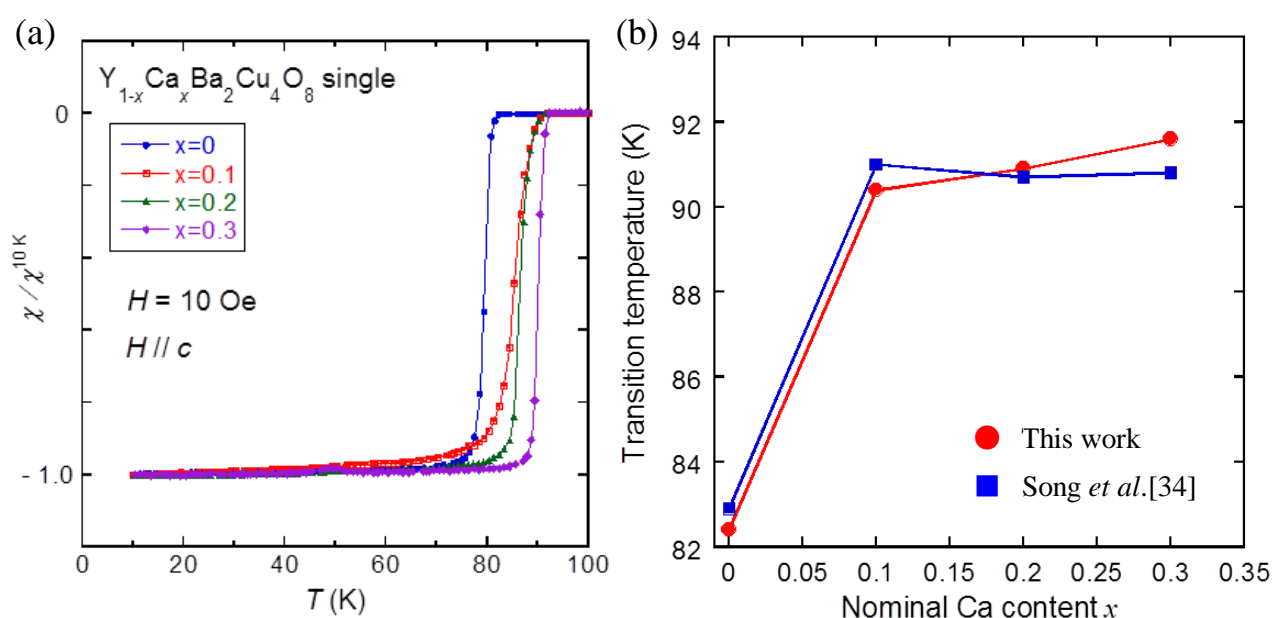


図 3.15 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-x}$ 単結晶の超伝導特性

(a) 磁化率の温度依存性、(b) T_c と Ca 量（仕込み値）の関

3.3.2 RE = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm

図 3.16 に RE = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm を用いて 700°C で合成した (RE, Ca)124 試料の XRD パターンを示す。一番下の (Y, Ca)124 は (RE, Ca)124 相の参照パターンとして示しており、下からイオン半径の小さい希土類元素順にデータを並べている。RE = Gd, Dy, Ho, Er, Tm の試料はほぼ単相の (RE, Ca)124 相が観察され、RE = Nd, Sm, Eu の試料は不純物相の RE123、CuO のピークが現れた。以上の結果は non-dope RE124 の結果とほぼ同様の振る舞いを示した。

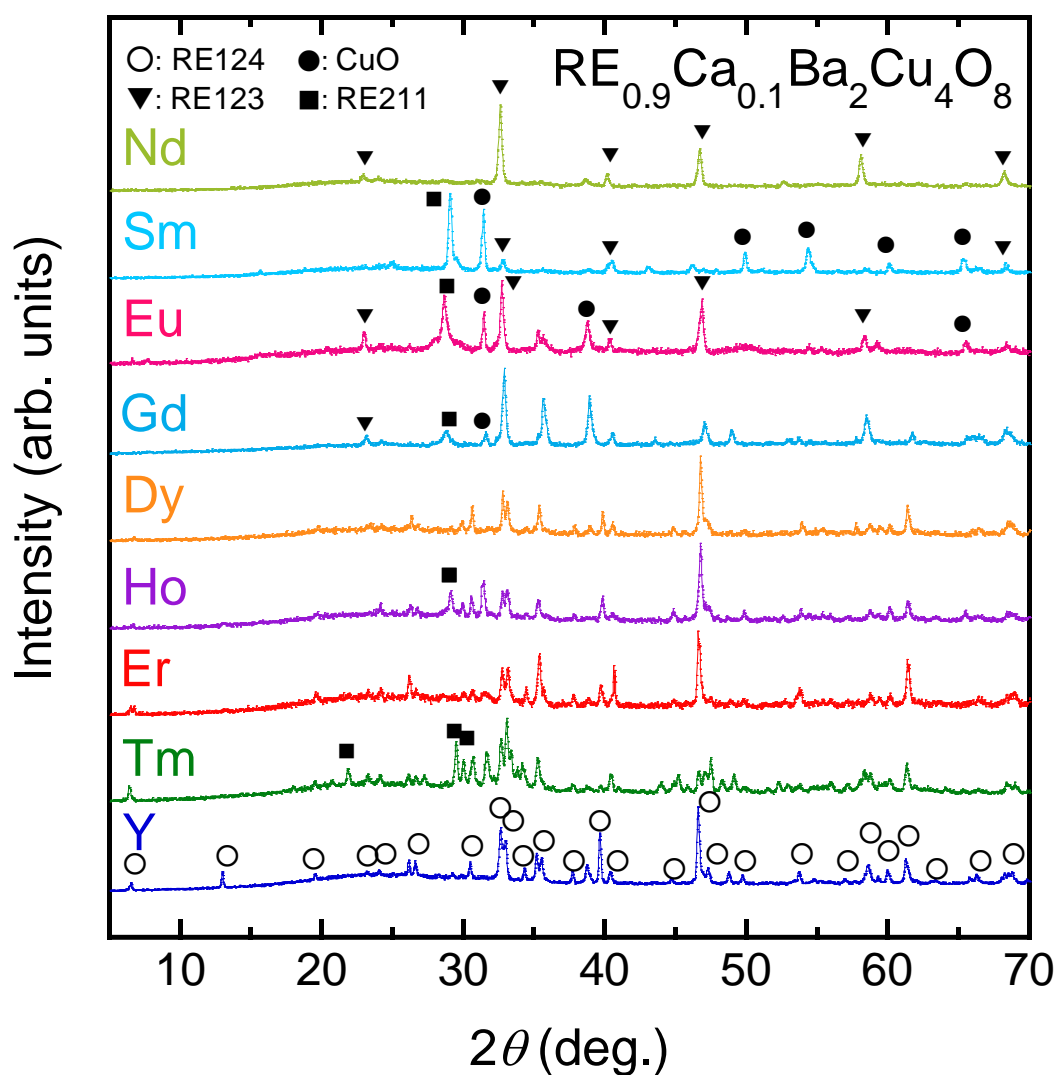


図 3.16 RE = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er を用いて合成した (RE, Ca)124 試料の XRD パターン

XRD パターンの結果から、RE124 相のピークが観察された RE = Gd, Dy, Ho, Er, Tm における (RE, Ca)124 の格子定数を図 3.17 に示す。non-dope RE124 の結果と同様に (図 3.9)、イオン半径が小さくなるに従い格子定数が減少する傾向が観察された。格子定数の減少率は non-dope RE124 の場合と異なり、ほぼ同等の割合で a, b, c 軸は減少した。また、Ca-doped RE124 の格子定数は non-dope RE124 のものよりも長く、これは Ca がドーピングされた結果だと考えられる。

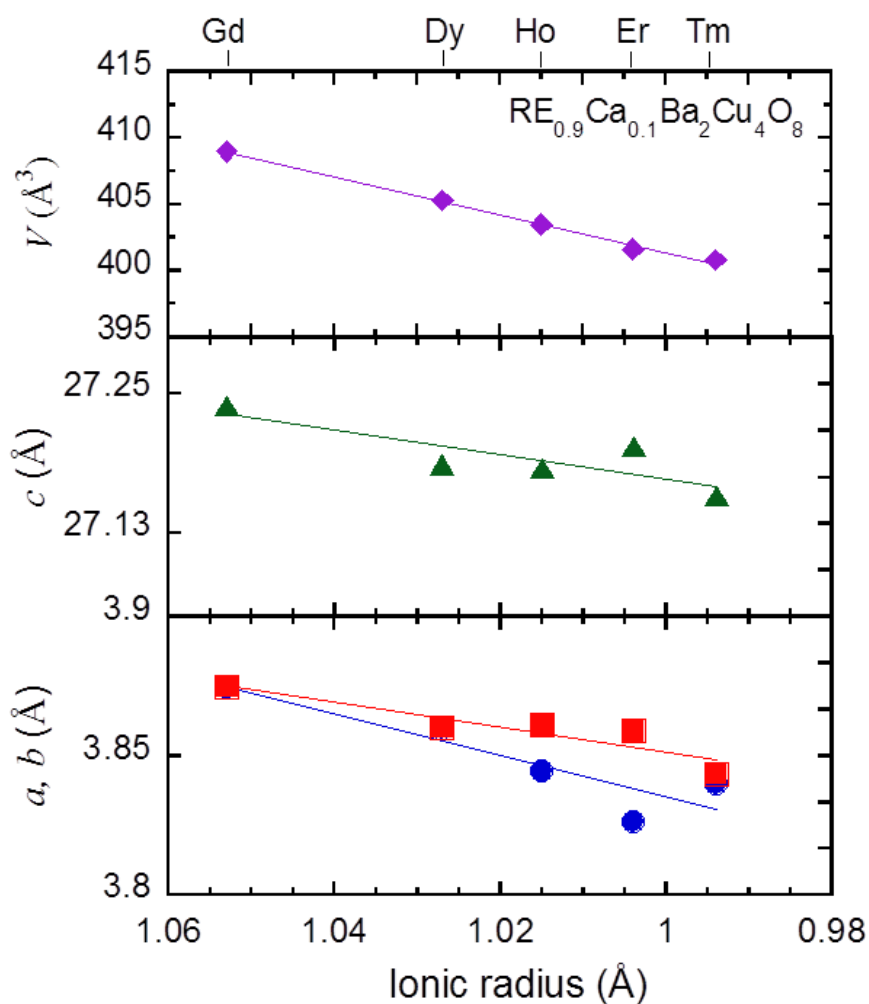


図 3.17 RE = Gd, Dy, Ho, Er, Tm における (RE, Ca)124 の格子定数

図 3.18 に RE = Gd, Dy, Ho, Er, Tm における (RE, Ca)124 単結晶の SEM 像および EDX の結果を示す。EDX の結果は各 SEM 像の下に記してある。全ての結晶は平滑な結晶面を持ち且つ平板上の形を成しており、組成はほぼ RE124 と一致した。

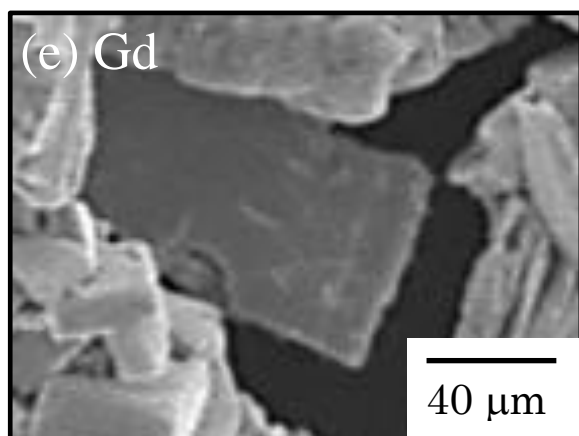
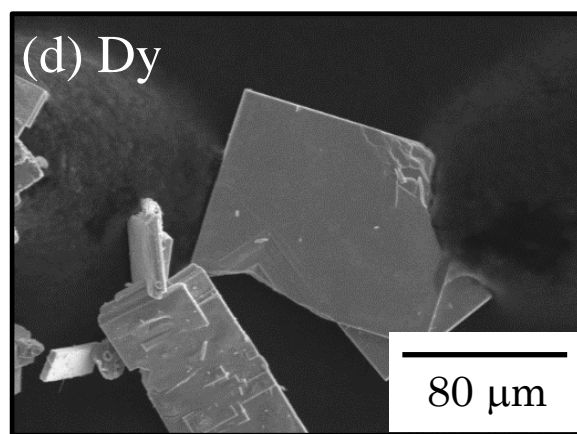
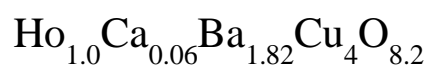
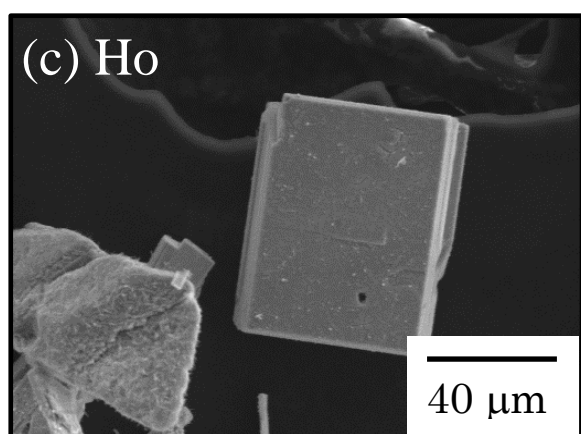
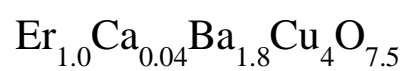
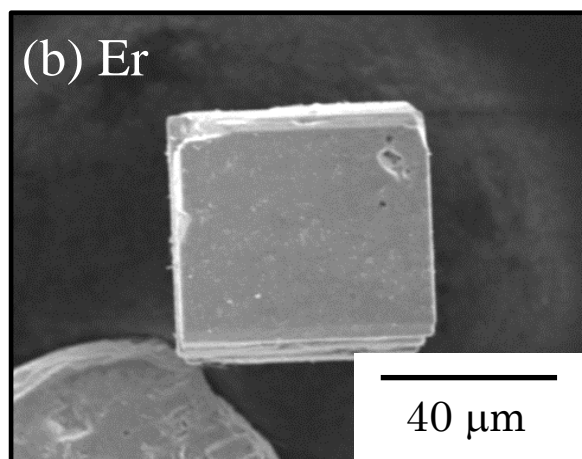
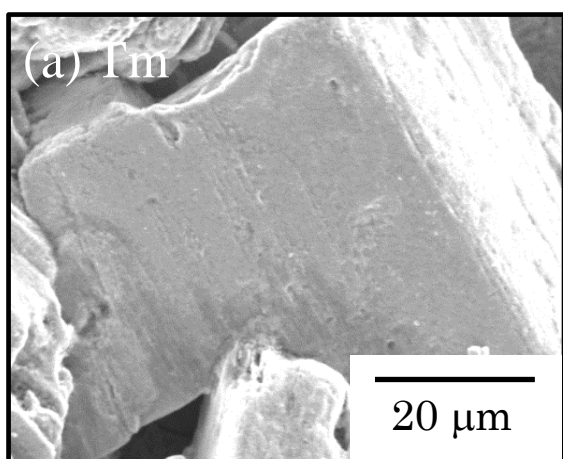


図 3.18 RE = Gd, Dy, Ho, Er, Tm における (RE, Ca)124 単結晶の SEM 像および EDX 分析
(a)Tm124, (b) Er124, (c) Ho124, (d) Dy124, (e) Gd124 組成は Cu で規格化している

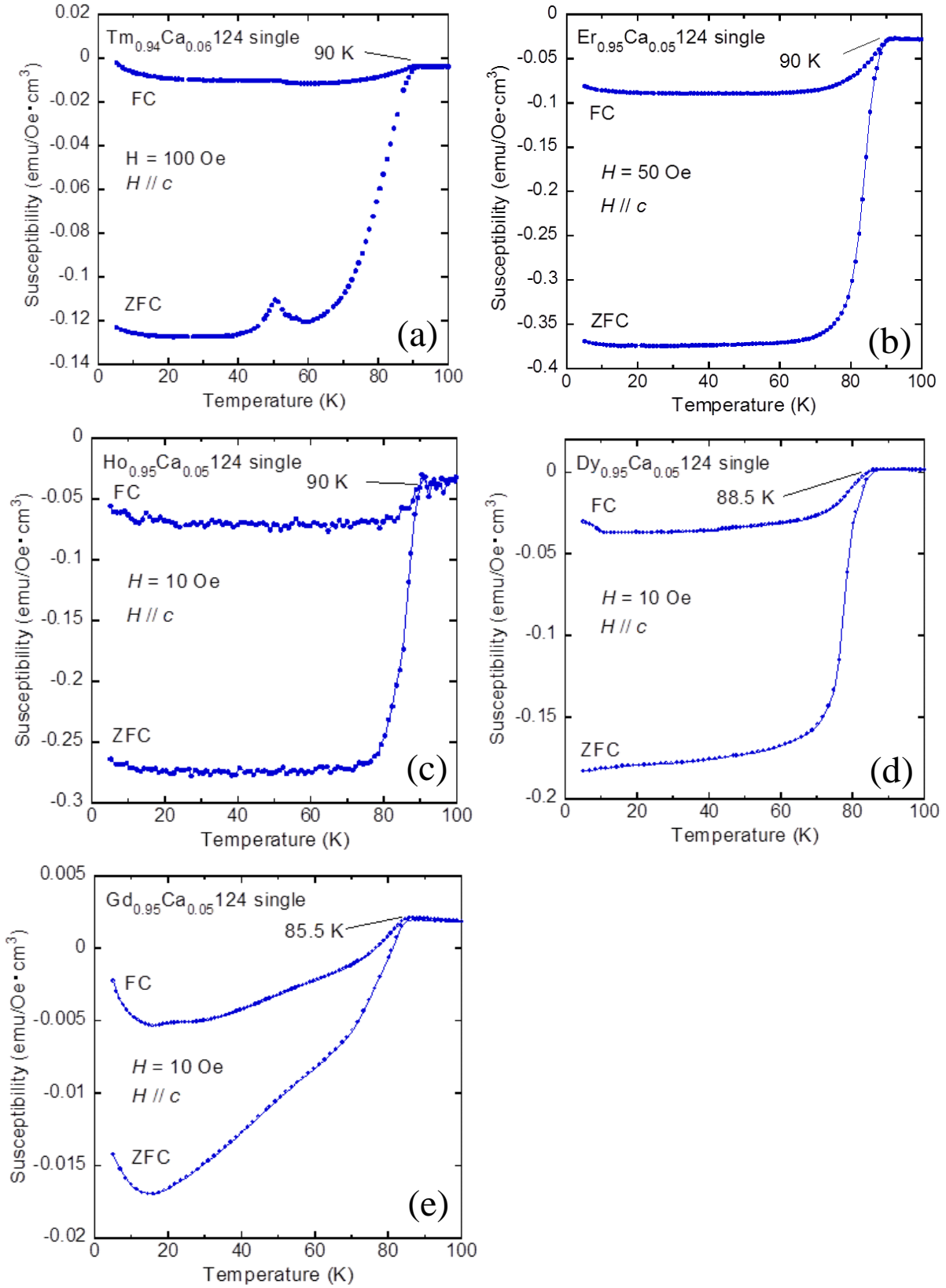


図 3.19 RE = Gd, Dy, Ho, Er, Tm における (RE, Ca)124 単結晶の磁化率の温度依存性
 (a) (Tm,Ca)124, (b) (Er,Ca)124, (c) (Ho,Ca)124, (d) (Dy,Ca)124, (e) (Gd,Ca)124

図 3.19 に RE = Gd, Dy, Ho, Er, Tm における (RE, Ca)124 単結晶の SQUID を用いた磁化率の温度依存性の結果を示す。(Gd, Ca)124 を除いたいずれの試料も約 90 K で超伝導に転移しており、その超伝導体積分率は 100 % を示している。(Gd, Ca)124 の T_c が低い理由は non-dope RE124 と同様の理由が考えられる。図 3.19 の結果から見積もった T_c と希土類元素のイオン半径との関係を図 3.20 に示す。イオン半径が減少するにつれて T_c が上昇する傾向が観察され、Ho124 で T_c の最大値 90 K を示した。この傾向は non-dope RE124 単結晶で得られたものと一致する。

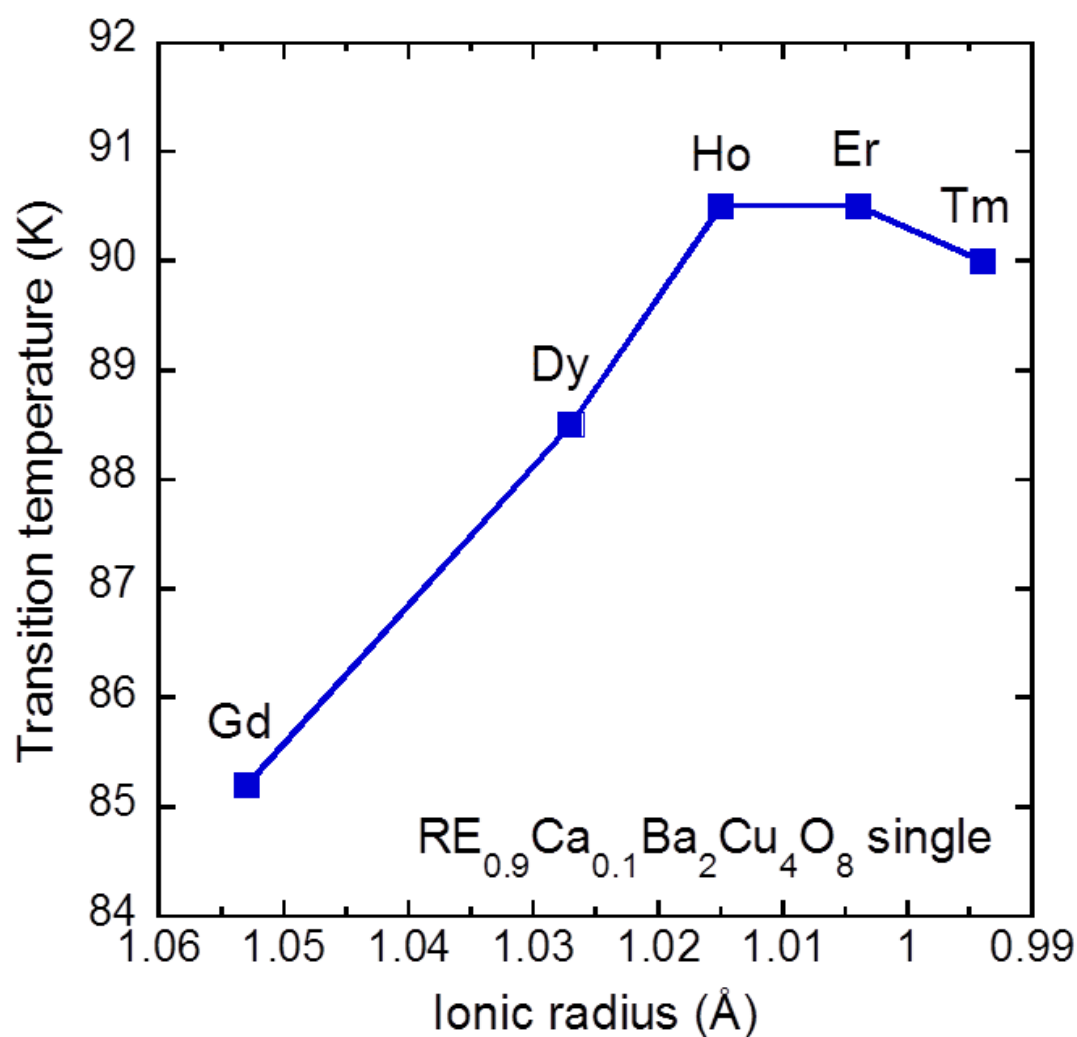


図 3.20 (RE,Ca)124 単結晶の超伝導転移温度と希土類元素のイオン半径の関係

non-dope RE124 と同様に、(Gd,Ca)124 から(Ho,Ca)124 の T_c の変化を考察するために、格子体積の減少と Y124 単結晶の（物理）圧力効果を鑑みて、化学圧力を仮定し T_c の圧力に対する変化率を見積もる。図 3.17 の格子体積とイオン半径の関係から(Gd,Ca)124 と(Ho,Ca)124 の格子体積差 ΔV を求めると、 $\Delta V = 5.56 \text{ (\AA}^3\text{)}$ である。Y124 の格子体積と圧力の関係から[17]、格子体積の圧力に対する変化率を求めると、 $dV/dP = 3.56 \text{ (\AA}^3/\text{GPa)}$ である。両値から化学圧力を計算すると $\Delta P = 1.56 \text{ GPa}$ に相当する。また、図 3.20 から(Gd,Ca)124 と(Ho,Ca)124 の T_c の差を計算すると、 $\Delta T_c = 5.3 \text{ (K)}$ である。したがって、この値を上述で求めた化学圧力の値で割ると、

$$\frac{\Delta T_c}{\Delta P} = \frac{5.3}{1.56} = 3.4 \text{ (K} \cdot \text{GPa}^{-1}\text{)}$$

と計算される。この値と Y124 単結晶の静水圧における T_c の圧力に対する変化率[xxx]、

$$\frac{dT_c}{dP} = 3.33 \text{ (K} \cdot \text{GPa}^{-1}\text{)}$$

とを比較すると、よい一致が確かめられる。また、実験的に求められた(RE,Ca)124 における T_c の化学圧力に対する変化率の妥当性を検証するために、Murnaghan の状態方程式

$$P(V) = \frac{K_0}{K'_0} \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{K'_0} - 1 \right\} \quad (*)$$

を用いて化学圧力を見積もる。ここで、 K_0 は体積弾性率 (GPa)、 K'_0 は K_0 の 1 次導関数、 V_0 は圧縮前の体積、 V は圧縮後の体積を表す。Y124 において、 $K_0 = 108.344 \text{ GPa}$ 、 $K'_0 = 7.141$ を用いて、 $V_0 = 409 \text{ \AA}^3$ ((Gd,Ca) 124)、 $V = 403.46 \text{ \AA}^3$ ((Ho,Ca)124) を式(*)に代入すると、 $P = 1.55 \text{ GPa}$ を得る。したがって、(Gd,Ca)124 と(Ho,Ca)124 の T_c の差をこの値で割ることにより、

$$\frac{\Delta T_c}{\Delta P} = \frac{5.3}{1.55} = 3.42 \text{ (K} \cdot \text{GPa}^{-1}\text{)}$$

が得られ、計算で(RE,Ca)124 における T_c の化学圧力に対する変化率の妥当性が示された。

以上の考察から、(Gd,Ca)124 から(Ho,Ca)124 の T_c の変化は化学圧力によるものだと考えられる。

3.4 (Lu,RE)Ba₂Cu₄O₈ [(Lu,RE)124]単結晶

RE124 の中で RE が Lu のもの、すなわち、Lu124 という物質はこれまで合成されていない。Lu123 に対する考察から推察すると[75]、Lu³⁺のイオン半径が小さ過ぎて 124 構造に対する格子のミスマッチが大きいためだと考えられる。故に、何からの方法を用いて格子のミスマッチを解消することができれば Lu124 を得られる可能性がある。ある先行文献は RE サイトを部分置換により RE イオンの平均イオン半径を調整可能であることを示している[76]。本研究はその考えを踏襲し、Lu よりも大きいイオン半径の RE を用いて Lu サイトの平均イオン半径を増大することで格子のミスマッチを減少させ Lu124 の合成を KOH フラックス法により試みた。

ここで、格子のミスマッチについて述べる。格子のミスマッチ(shear degree of lattice constant)は以下の式で定義される。

$$S \equiv \frac{|a_1 - a_2|}{a_1} \times 100 (\%)$$

ここで、 a_1 、 a_2 は基準の格子定数、対象の格子定数を表している。上式を用いてミスマッチを Y124 の格子定数を基にして算出する。まず、Y124 および Lu124 (cal.)の格子定数はそれぞれ、

$$\begin{cases} a = 3.841 \\ b = 3.872 \text{ (Å)} \\ c = 27.23 \end{cases} \text{ in Y124, } \begin{cases} a = 3.727 \\ b = 3.828 \text{ (Å)} \\ c = 26.29 \end{cases} \text{ in Lu124 (cal.)}$$

である[xxx]。これらの値を用いると、

$$S_a^{\text{Lu124}} = \frac{|3.841 - 3.727|}{3.841} \times 100 = 2.97\%$$

$$S_b^{\text{Lu124}} = \frac{|3.872 - 3.828|}{3.872} \times 100 = 1.14\%$$

$$S_c^{\text{Lu124}} = \frac{|27.23 - 26.29|}{27.23} \times 100 = 3.45\%$$

と見積もられる。 b 軸には Cu-O 鎖があるために他の軸よりかは変化が少ないと考えられる。ここで、Lu123 の Y123 に対する格子のミスマッチを計算すると、 $S_a^{\text{Lu123}} = 0.45\%$ 、 $S_b^{\text{Lu123}} = 0.36\%$ 、 $S_c^{\text{Lu123}} = 0.34\%$ であるため、Lu124 の Y124 に対する格子のミスマッチは非常に大きいことが分かる。Lu123 の合成も格子のミスマッチが原因で困難であることも考慮に入れると、Lu124 の合成はさらに困難であると言える。

3.4.1 RE = Nd

Lu サイトを部分置換する RE として Nd を選択した。Nd³⁺のイオン半径（8 配位: 1.109 Å）は Lu³⁺のイオン半径（8 配位: 0.977 Å）よりも遥かに大きいため、効率よく平均イオン半径を増大させ格子のミスマッチを減少させられることが期待できる。また、KOH フラックス法を用いた Nd124 の合成は Nd124 よりも Nd123 が優先的に形成されるためうまくいっていない、つまり、Nd124 が試料に混入して(Lu,Nd)124 と区別がつかなく恐れがない。

図 3.21 に $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ で合成した(Lu,Nd)124 の粉末 X 線回折結果を示す。 $x = 0.2$ において、ほぼ全ての回折パターンは空間群 *Ammm* の RE124 構造で指数付けされた。すなわち、(Lu,Nd)124 の単相が得られたことを意味する。X 線のパターンに僅かに不純物が含まれているが、これは単結晶が小さいため完全に結晶と不純物を分けられなかったことに起因する。回折パターンから格子定数を計算すると、それぞれ、 $a = 3.835(3)$, $b = 3.879(2)$, $c = 27.195(6)$ であった。 $x = 0$ において、非超伝導体の Lu に関連した化合物、Lu₂Cu₂O₅、Lu₂BaCuO₅ および CuO が形成され、Lu124 相は得られなかった。 $x = 0.1$ において、LuBa₂Cu₃O₇、Lu₂BaCuO₅ が主に形成された。ここで、 $x = 0.1$ において、EDX の結果から僅かに(Lu,Nd)124 の結晶が検出されたが、磁化率の温度依存性からは(Lu,Nd)124 の T_c では超伝導転移が生じず、88 K（Lu123 相）にて超伝導転移することが分かっている。 $x = 0.3$ において、Nd123 が形成された。これは反応物中の Nd イオンの量が他の試料に比べて多いため、(Lu,Nd)124 よりも Nd123 相が優先的に形成されたと考えられる。

ここで、(Lu,Nd)124 の格子定数を用いて Y124 に対する格子のミスマッチを見積もると、

$$S_a^{(\text{Lu,Nd})124} = \frac{|3.841 - 3.835|}{3.841} \times 100 = 0.16\%$$
$$S_b^{(\text{Lu,Nd})124} = \frac{|3.872 - 3.879|}{3.872} \times 100 = 0.18\%$$
$$S_c^{(\text{Lu,Nd})124} = \frac{|27.23 - 27.2|}{27.23} \times 100 = 0.11\%$$

である。すなわち、Nd³⁺イオンにより Lu³⁺サイトが部分置換されることで格子のミスマッチを大幅に解消されたことを意味しており、同時にそのために(Lu,Nd)124 が得られたと考えられる。

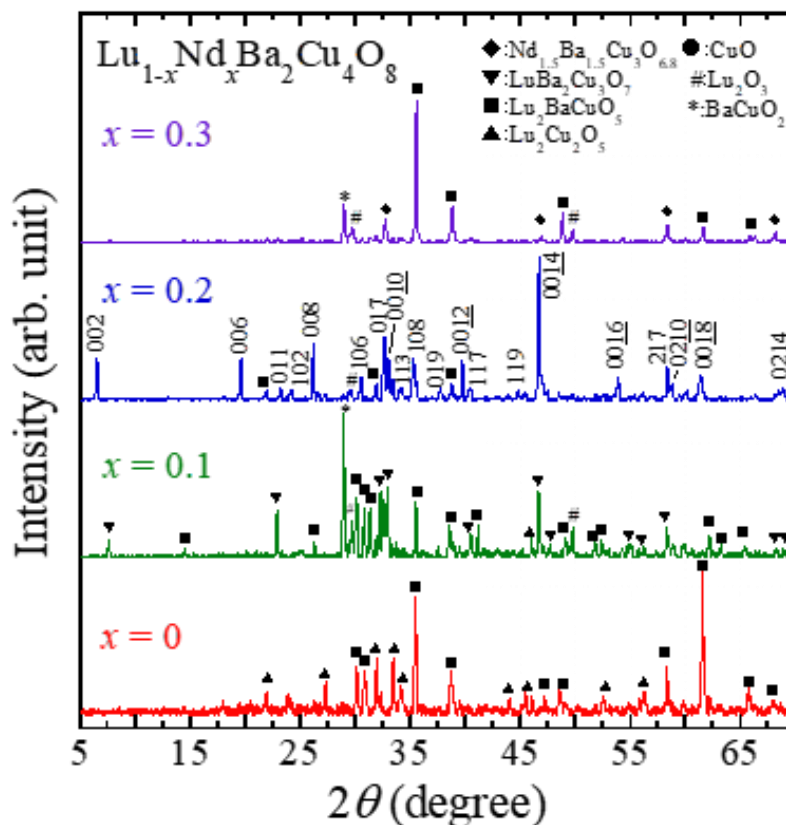


図 3.21 $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ で合成した(Lu,Nd)124 の粉末 X 線回折結果

図 3.22 に $x = 0.2$ で得られた(Lu,Nd)124 単結晶の SEM 像および単結晶の面に対する X 線回折測定の結果を示す。(Lu,Nd)124 単結晶の大きさは約 40-120 μm 四方であり、フラットな面を持つ。このフラットな面に対する X 回折の結果、(0 0 2 l)面のみの回折パターンが観測された。これは得られた単結晶は ab 面に垂直方向に良く成長していることを意味しており、他の銅酸化物高温超伝導体で見られる特徴と一致している。また、EDX による組成分析の結果、酸素を除いた Cu で規格化した実際の組成比は Lu:Nd:Ba:Cu = 0.89(6):0.14(3):1.98(2):4 であり、仕込みの組成である Lu:Nd:Ba:Cu = 0.8:0.2:2:4 と誤差の範囲内で一致した。

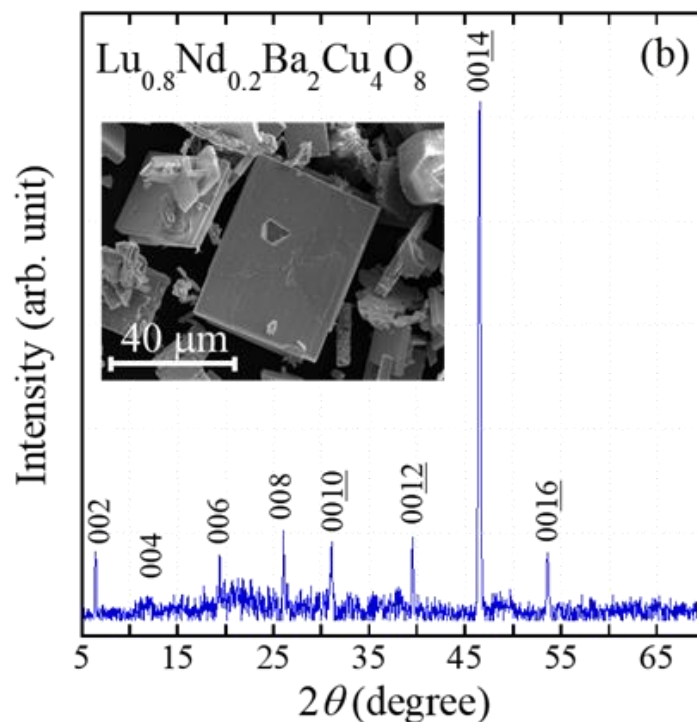


図 3.22 $x = 0.2$ で合成した(Lu,Nd)124 単結晶の SEM 像および X 線回折結果

次に、得られた(Lu,Nd)124 単結晶の超伝導特性について述べる。図 3.23 に 1 個の(Lu,Nd)124 単結晶に対する磁化率の温度依存性の測定結果を示す。約 75 K にて超伝導転移に伴う大きな反磁性シグナルが観測され、十分な ZFC におけるシールドイング効果および FC におけるマイスナー効果が観測された。反磁界効果を除いた超伝導体積分率を計算すると、ほぼ 100%を示していた。また、図 3.24 に(Lu,Nd)124 単結晶のクラスターに対する率の温度依存性の測定結果を示す。温度が下降するにつれて電気抵抗率が減少し、約 75 K にて急激に電気抵抗率が減少し、約 65 K にて完全に電気抵抗率がゼロを示した。電気抵抗率の落ち始めの温度 T_c^{onset} は磁化率で決めた T_c と一致した。電気抵抗率における超伝導転移がブロードなのは結晶粒同士の接続が良くないことが考えられる。もし、1 個の単結晶に対して電気抵抗率を測定すればシャープな超伝導転移を観測でき、抵抗ゼロを示す温度 T_c^{zero} と磁化率で決めた T_c が良く一致することが期待できる。

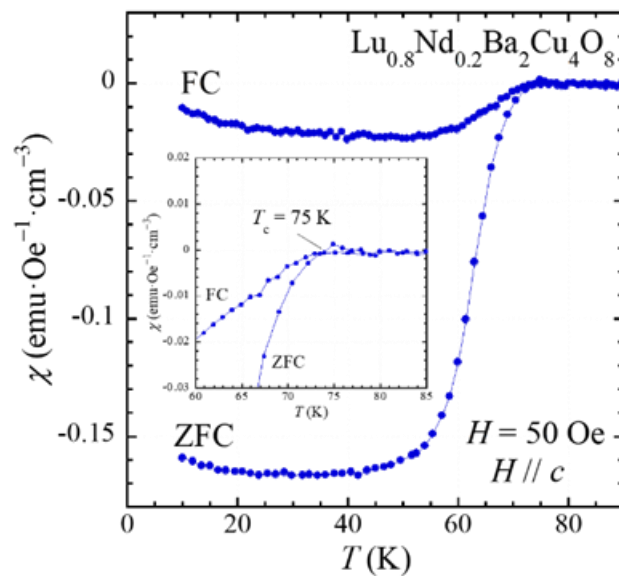


図 3.23 $x = 0.2$ で合成した(Lu,Nd)124 単結晶 1 個の磁化率の温度依存性。

挿入図は超伝導転移温度付近の拡大図を示している。

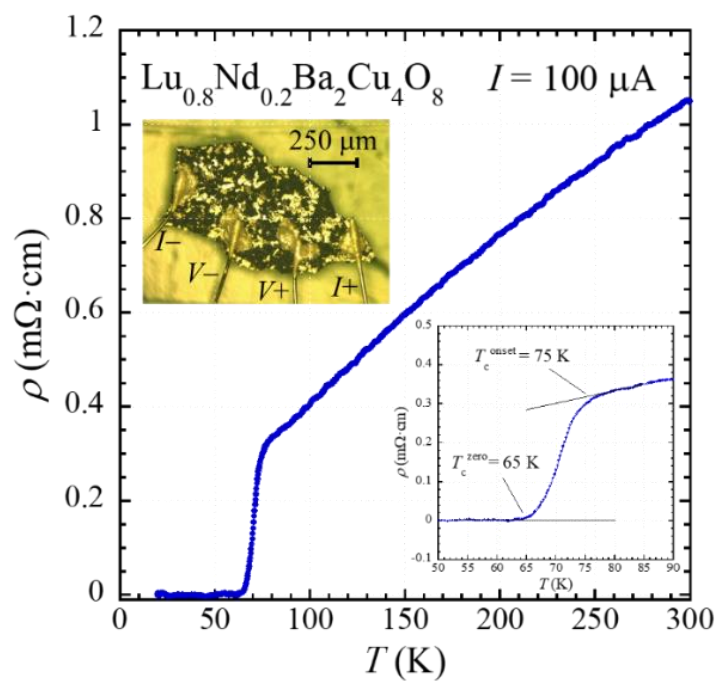


図 3.24 $x = 0.2$ で合成した(Lu,Nd)124 単結晶クラスターの電気抵抗率の温度依存性。左上図は測定に用いたクラスターを表している。右下図は超伝導転移温度付近の拡大図を示している。

最後に、 $x = 0.2$ において得られた(Lu,Nd)124 単結晶の単結晶構造解析の結果について述べる。表 3.4, 3.5 に構造解析結果、図 3.25 に構造解析で決定した(Lu,Nd)124 の結晶構造を示す。構造計算結果は最終的に $I > 2\sigma(I)$ の反射データに対して、それぞれ $R_1 = 8.18\%$ 、 $wR_2 = 19.3\%$ 、 $GOF = 0.958$ の値に収束した。これらの値は統計的に妥当な範囲内であるため、実験で見積もられる構造と計算で推測される構造は良く一致することが言える。(Lu,Nd)124 は空間群 *Ammm* の斜方晶系に属しており、格子定数はそれぞれ $a = 3.857(3)$ 、 $b = 3.862(2)$ 、 $c = 27.27(2)$ と見積もられた。また、構造計算は RE サイトにおける Lu の占有率と Nd の占有率がそれぞれ 0.91(7)、0.09(7) ($\text{Occ.}(\text{Lu}) + \text{Occ.}(\text{Nd}) = 1$) の時のみ収束し、EDX の結果を考慮すると、Lu の数%から十数%が Nd に置換されていることが判明した。

表 3.4 $x = 0.2$ で合成した(Lu,Nd)124 単結晶の構造解析結果

Structural formula	$\text{Lu}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$
Formula weight (g/mol)	825.68
Crystal dimensions (mm)	$0.08 \times 0.08 \times 0.02$
Space group	<i>Ammm</i> (No. 65)
a (Å)	3.857(3)
b (Å)	3.862(4)
c (Å)	27.27(2)
V (Å ³)	406.2(6)
Z	2
d_{cal} (g/cm ³)	6.7531
Temperature (K)	293
λ (Å)	0.71073 (MoK α)
μ (mm ⁻¹)	31.846
θ_{max} (°)	27.478
Index ranges	$-5 < h < 5$, $-34 < k < 34$, $-5 < l < 5$
Total reflections	1821
Unique reflections	300
Observed [$I > 2\sigma(I)$]	229
R_{int} for all reflections	0.2092
R_1 / wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0818 / 0.193
Goodness of fit	0.958

表 3.5 (Lu,Nd)124 単結晶の原子位置、席占有率、原子変位パラメーター(\AA^2)。 U_{12} , U_{13} , U_{23} はゼロ、等価等方性原子変位パラメーター U_{eq} は直行化した U テンソルの跡の 1/3 で定義される。O2 と O4 の U テンソルは固定した値を用いた。

Atom	Wyck.	Occ.	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{eq}
Lu/Nd	2c	0.91(7)/0.09(7)	0.5	0.5	0.0	0.006(2)	0.004(2)	0.0122(15)	0.0072(9)
Ba	4j	1.0	0.5	0.0	0.36534(9)	0.008(2)	0.0041(19)	0.0142(15)	0.0088(9)
Cu1	4i	1.0	0.0	0.0	0.0613(2)	0.002(4)	0.006(4)	0.014(2)	0.0075(12)
Cu2	4i	1.0	0.0	0.0	0.2127(2)	0.011(4)	0.005(4)	0.011(2)	0.0088(12)
O1	4i	1.0	0.0	0.0	0.4475(14)	0.009(16)	0.005(9)	0.037(17)	0.017(6)
O2	4j	1.0	0.5	0.0	0.0520(13)	0.009	0.005	0.025	0.013
O3	4i	1.0	0.0	0.0	0.1455(13)	0.01(3)	0.06(4)	0.014(7)	0.029(12)
O4	4i	1.0	0.0	0.0	0.2818(10)	0.001	0.003	0.012	0.005

Note: 熱散乱による原子の変位について

有限温度において、原子は熱散乱により平衡点よりずれた位置にいる。このずれを表す量を原子変位因子と呼ぶ。原子変位因子 T_j は以下の式で書き表される。

$$T_j^{\text{iso}} = \exp\left(-\frac{8\pi^2 U_j \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

$$T_j^{\text{ani}} = \exp\{-2\pi^2 (U_{jxx} k_x^2 + U_{jyy} k_y^2 + U_{jzz} k_z^2 + 2U_{jxy} k_x k_y + 2U_{jyz} k_y k_z + 2U_{jzx} k_z k_x)\}$$

ただし、iso および ani はそれぞれ等方性、異方性を意味し、 $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ は散乱ベクトルを表している。上式において、 U_j (U_{ij}) を原子変位パラメーター又は平均二乗変位パラメーターと呼び、単位は \AA^2 である。

原子変位因子は結晶構造因子 $F(\mathbf{k})$ の式中に現れる、すなわち、

$$F(\mathbf{k}) = \sum_j f_j T_j \exp(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)$$

ここで、 f_j は原子散乱因子、 \mathbf{r}_j は単位格子中の原子の位置を表している。構造解析において、必ず熱振動の効果が含まれ、その振動の効果を U_j (U_{ij}) という形で表している。

3.4.2 RE = Pr, Sm, Eu, Gd

Lu サイトを部分置換する RE 元素の候補は Nd 以外にも考えられる。そこで、その他の RE 元素として、La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy を用いた。置換する量は前節の結果から $x = 0.2$ で固定した。

図 3.25 に RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy の RE 元素を用いた $\text{Lu}_{0.8}\text{RE}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Lu,RE)124 の粉末 X 線回折測定の結果を示す。RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd の範囲で合成した (Lu,RE)124 はほぼ全てのピークは 124 構造と一致し、RE = La, Ce, Dy を用いて合成した試料は不純物ピークのみが出現した。すなわち、RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd において (Lu,RE)124 の合成に成功したと言える。粉末 X 線回折測定から見積もられた格子定数を図 3.26 に示す。基本的に RE 元素のイオン半径が小さくなるに従い格子定数が小さくなる傾向がみられる。特に、格子体積については RE 元素のイオン半径が小さくなるに従い単調に減少していく。

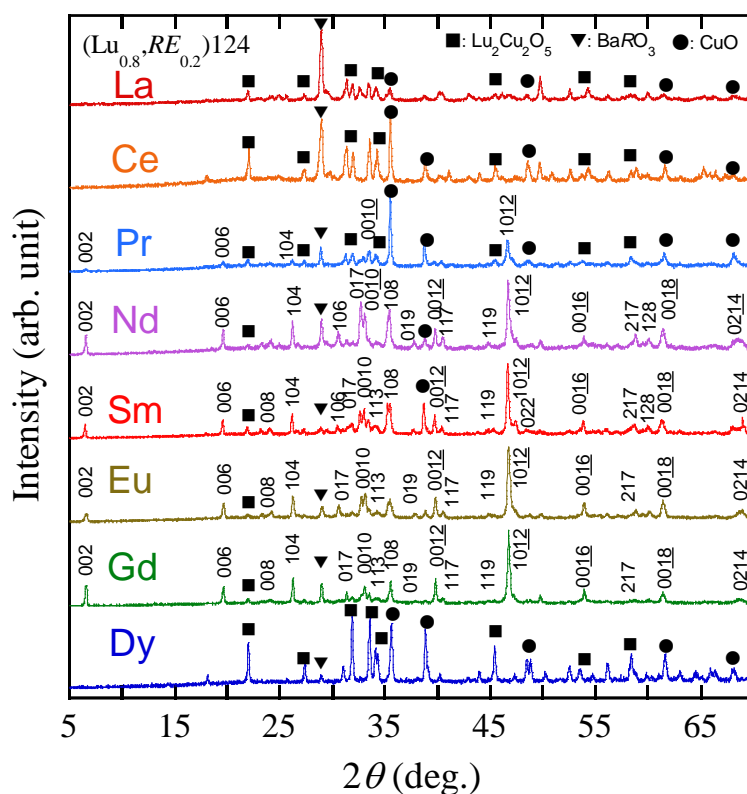


図 3.25 RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy の $\text{Lu}_{0.8}\text{RE}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の粉末 X 線回折測定結果

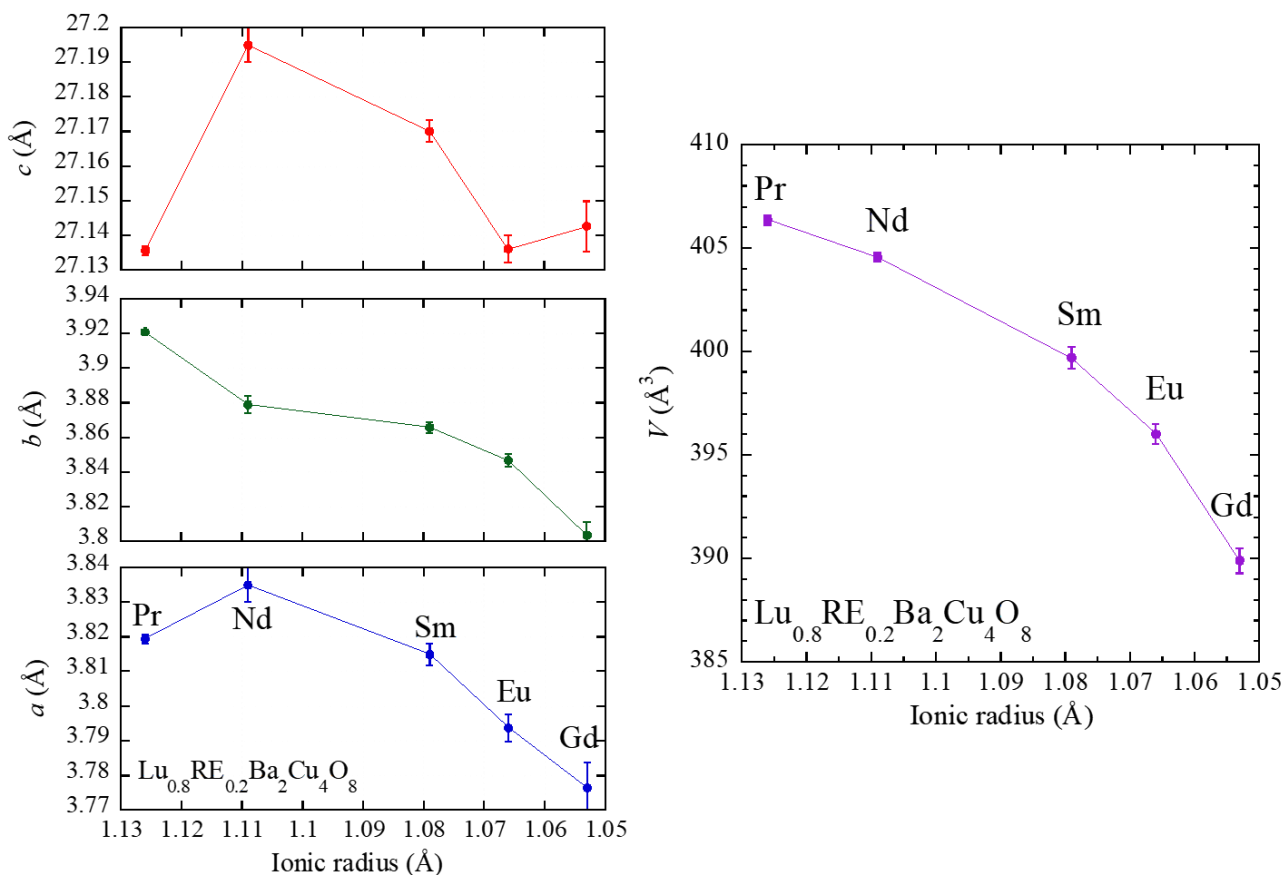


図 3.26 粉末 X 線回折測定から見積もられた $\text{Lu}_{0.8}\text{RE}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)

の格子定数。左：軸長、右：格子体積

次に、 $\text{Lu}_{0.8}\text{RE}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)の超伝導特性について述べる。図 3.27 に $\text{Lu}_{0.8}\text{RE}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)の磁化率の温度依存性を示す。いずれの試料も十分なシーレーディング効果を示しており、また、マイスナー効果を同時に示している。磁化率の温度依存性から見積もられる T_c と格子体積の関係を図 3.28 に示す。格子体積が減少するに従い T_c が上昇する傾向が見られる。(Lu,Pr)124 の T_c が他と比べて低い理由は Pr を用いているからだと考えられる。一般に、Pr を含んだ超伝導体は T_c が低くなる傾向があることが知られている [77]。これは Pr の 4f 軌道が他の RE の 4f 軌道よりも大きいために、伝導電子が Pr の 4f 軌道にトラップされ超伝導に関わる電子数が減るためだと考えられている。

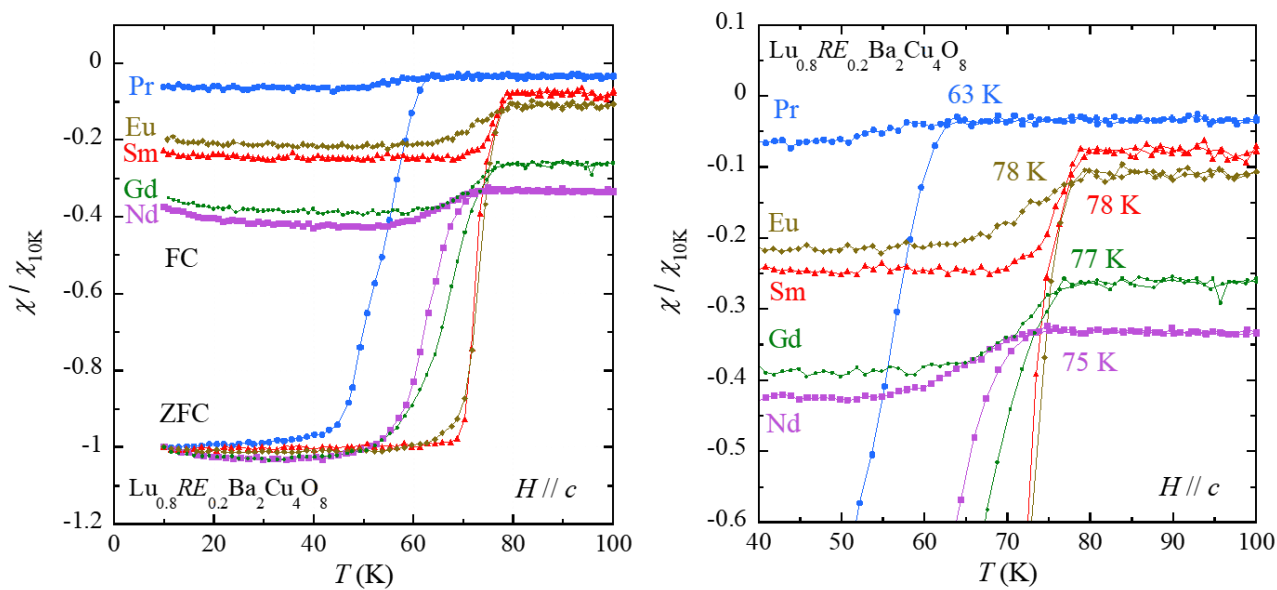


図 3.27 $\text{Lu}_{0.8}\text{RE}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)の磁化率の温度依存性。

右図は超伝導転移温度付近の拡大図。

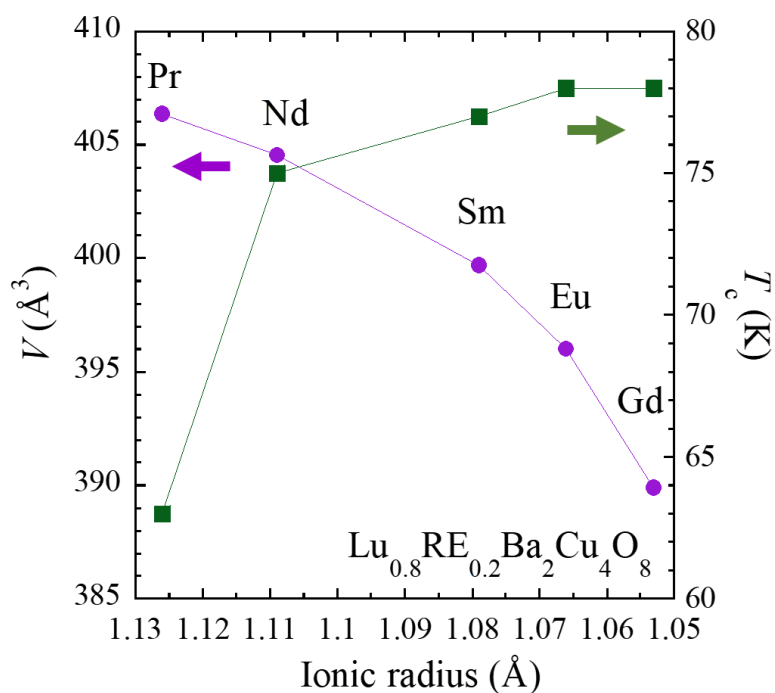


図 3.28 $\text{Lu}_{0.8}\text{RE}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)の T_c と格子体積の関係

第 4 章 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)+\delta}$ の合成

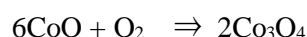
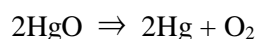
Hg 系の合成は原料の HgO の蒸気圧が合成温度域で非常に高いため困難を極める。故に、Hg 系の合成は閉鎖系で行う必要があり、真空封管法と高压合成法の二種類が知られている。封管法においては、水銀を除いた原料の金属酸化物や炭酸塩を仮焼により前駆体を合成し、その後、その前駆体と HgO を混ぜて本焼成するか、金属酸化物と HgO を直接混ぜて焼成する方法が用いられている。封管法では大量の試料を一度に合成可能だが、焼成中に爆発する可能性があることや管内の合成条件を適宜細かく調整しないと単相試料が得られないという難しさがある。一方、高压合成法を用いると、容易に単相試料を合成することが可能で合成条件もほぼ画一されているが、少量の試料しか得られないのが欠点である。本研究は Hg 系を簡便に得られる条件の探索を目的としている。

4.1 封管法による合成

石英封管法において、管内の酸素圧・水銀圧を制御することで単相試料を合成可能なことが知られている[57,58]。そこで、まず単相試料を得るための適切な酸素圧・水銀圧を実験的に決めた。管内の酸素圧・水銀圧は理想気体の状態方程式を用いておおよそその値を見積もった。

$$P = \frac{nRT}{V}$$

ここで、 P は酸素および水銀の圧力(Pa, atm)、 V は石英管の体積(= 5 cm³)、 R は気体定数(8.31 J/mol·K)、 T は焼成温度(K)を表している。酸素および水銀は原料の HgO が分解することで生じ、放出される酸素を CoO に吸収することで酸素圧を調整した。化学反応式を用いて表すと、



となる。表 4.1 に HgO の物質質量と放出される水銀および酸素の圧力をまとめたものを示す。

表 4.1 HgO の物質質量と放出される水銀および酸素の圧力

n_{HgO} (mmol)	P_{Hg} (atm)	P_{O_2} (atm)
0.6	12	6
1.2	25	12
2.4	45	23

但し、表に記載してある圧力は気体が試料と反応する前の値である。実際には気体と試料は逐次反応しているため、表示上の圧力より低い。そうでなければ、石英管が気体の圧力に耐えきれず容易に爆発することが予想される。

Hg 系の合成の概要図を図 4.1 に示す。まず、前駆体である複合酸化物 ($\text{ReO}_3+\text{Ba}_2\text{CuO}_3+\text{Ca}_2\text{CuO}_3$) を出発原料である ReO_3 、 BaCO_3 、 CaCO_3 、 CuO の粉末を用いて組成比が $\text{Re}:\text{Ba}:\text{Ca}:\text{Cu}=0.2:2:n-1:n$ になるように秤量・混合した。混合した粉末を大気中 900°C , 20 h で複数回焼成を行った。次に、得られた酸化物 (0.3 g) を HgO (0.15 - 0.45 g) と混合し錠剤化し、真空にした石英管中に封じた。同石英管に管内の酸素圧を調整するために CoO (0 - 0.6 g)を入れた。試料と CoO の接触を防ぐために CoO を Al_2O_3 管に入れた。試料を焼成温度 $750\text{-}840^\circ\text{C}$ 、焼成時間 10-60 h の下で焼成した。粉末 X 線回折測定により試料の結晶相を同定し、走査型電子顕微鏡を用いて試料観察およびエネルギー分散型 X 線分光による化学組成の同定、超伝導量子干渉計を用いた磁化率の温度依存性の測定および四端子法を用いた電気抵抗率の温度依存性の測定により試料の超伝導特性を評価した。

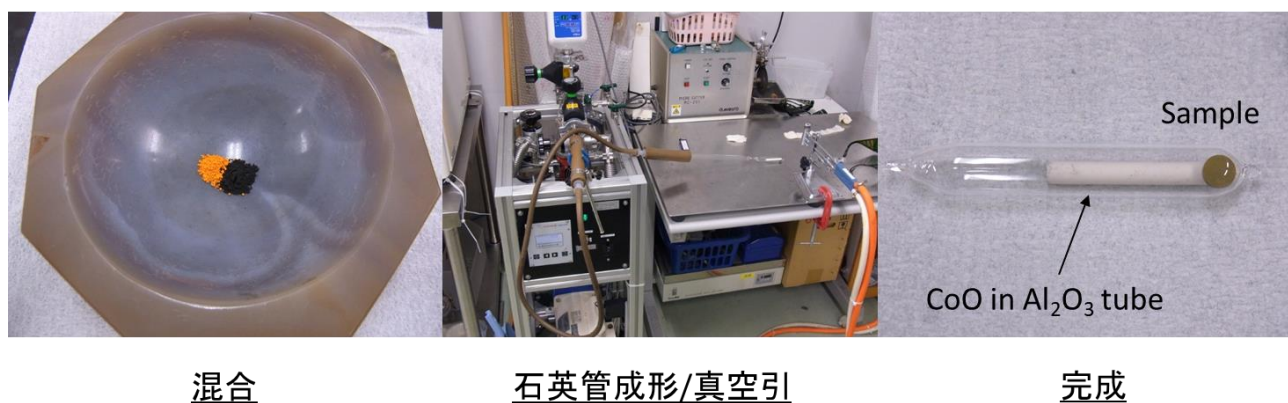
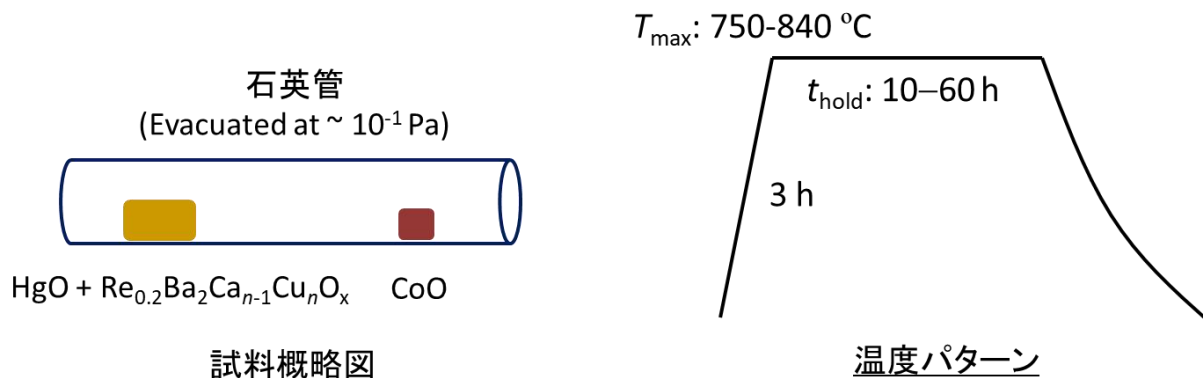


図 4.1 Hg 系銅酸化物高温超伝導体の合成の概要図

図 4.2 に管内の酸素圧を調整して合成した Hg1212 の粉末 X 線回折測定の結果を示す。ここで、焼成温度は 780°C、焼成時間は 20 h、水銀圧は 12 atm で固定している。酸素圧が約 1 atm の時に、酸素圧が高い又は十分に低いときよりも大きい Hg1212 のピークが出現することが判明した。次に、酸素圧を 1 atm、焼成温度を 780°C、焼成時間を 20 h で固定して水銀圧を調整して合成した Hg1212 の粉末 X 線回折測定の結果を図 4.3 に示す。水銀圧に依らず、どの試料も大きい Hg1212 のピークを示している。しかし、図 4.3 右に示す光学顕微鏡の写真から、水銀圧が高いと黒色の試料が出来ることが分かる。試料の色は合成の成否を判断する重要な指標の一つであり、試料が黒色を示すということは合成条件が適当であることを意味している。以上の結果から、Hg 系を合成するのに適した酸素圧は 1 atm、水銀圧は 25 atm であることが言える。

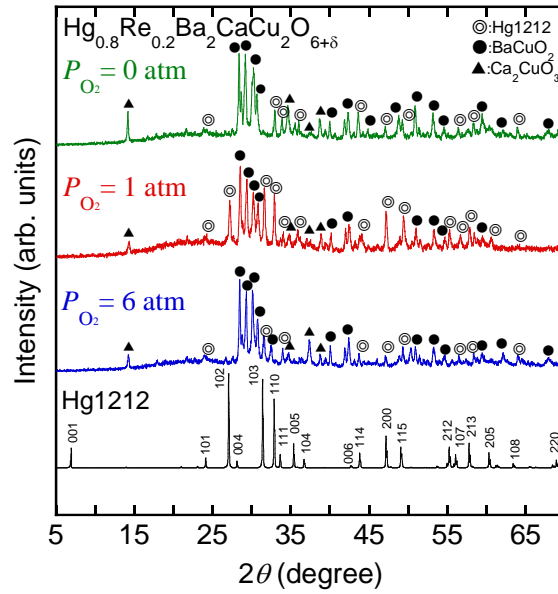


図 4.2 管内の酸素圧を調整して合成した Hg1212 の粉末 X 線回折測定の結果。

焼成温度は 780°C、焼成時間は 20 h、酸素圧は 1 atm で固定。

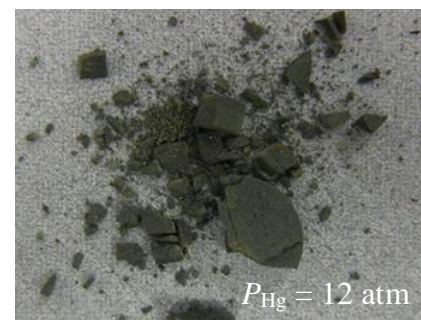
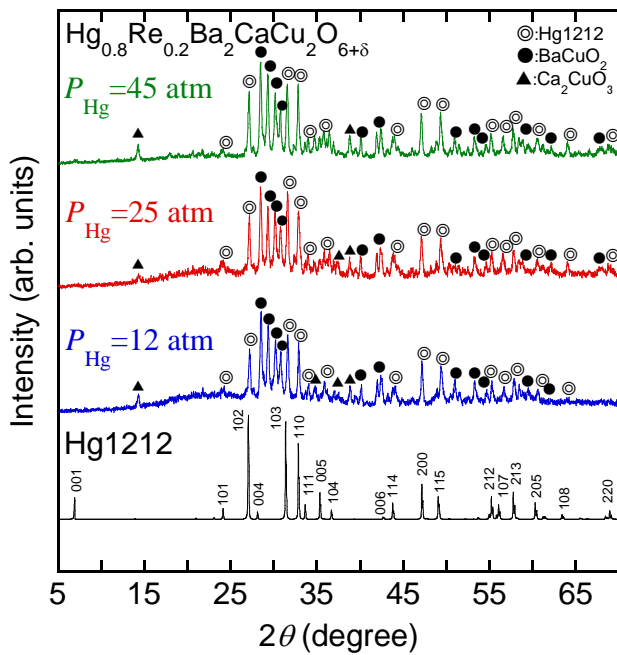


図 4.3 (左) 管内の水銀圧を調整して合成した Hg1212 の粉末 X 線回折測定の結果。焼成温度は 780°C、焼成時間は 20 h、酸素圧は 1 atm で固定。(右) 試料の光学顕微鏡の写真。

次に、酸素圧を 1 atm、水銀圧を 25 atm で固定して Hg1223 相を合成した結果について述べる。図 4.4 に焼成時間を 820°C で固定して、焼成時間を変えて合成した Hg1223 の粉末 X 線回折測定の結果を示す。焼成時間が 12 h の試料において主相は Hg1212 で Hg1223 は副相であった。焼成時間が 60 h の試料において、Hg1212 相は減少し未反応の BaCuO₂ を含むがほぼ単相の Hg1223 の試料が得られた。以上の結果から、Hg1223 を得るには長時間の焼成が必要なが分かる。また、焼成時間が 60 h の試料の SEM 像から（図 4.5）、試料には平板状の結晶が確認され、EDX を用いてそれらの結晶の Ba で規格化した組成を分析すると、Hg:Re:Ba:Ca:Cu:O = 0.82(8):0.16(2):2:1.7(1):3.0(1):9.2(1.5)であり、理想的な組成である Hg:Re:Ba:Ca:Cu:O = 0.8:0.2:2:2:3:8 とほぼ一致した（表 4.2）。

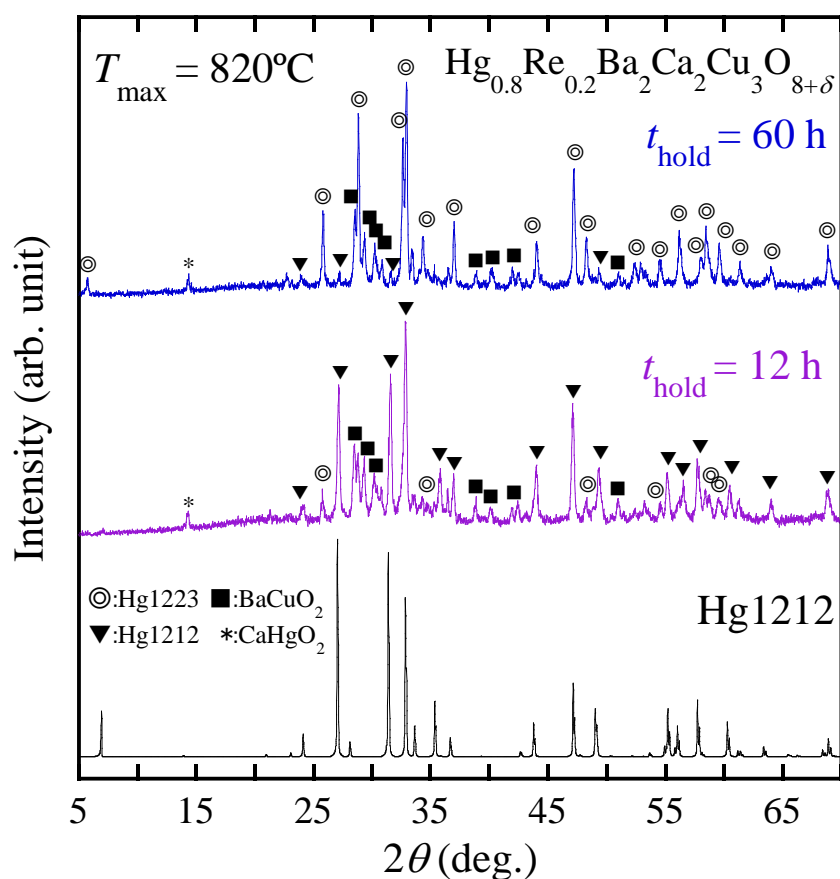


図 4.4 （左）管内の水銀圧を調整して合成した Hg1212 の粉末 X 線回折測定の結果。

焼成温度は 820°C、酸素圧は 1 atm、水銀圧は 25 atm で固定。

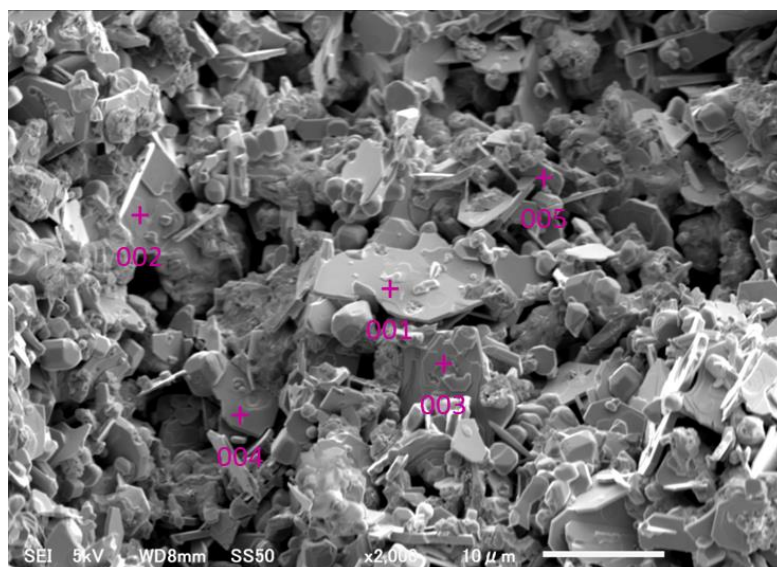


図 4.5 焼成時間 60 h の試料の SEM 像。図中の数字は表 xxx の Point の数字に対応している。

表 4.2 焼成時間 60 h の試料の EDX 分析結果。

Point	Hg	Re	Ba	Ca	Cu	O	Composition (normalized by Ba)
001	5.37	0.98	9.16	9.22	12.84	62.44	$\text{Hg}_{1.2}\text{Re}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{14}$
002	5.66	1.01	17.32	12.42	28.33	35.27	$\text{Hg}_{0.7}\text{Re}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Ca}_{1.4}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_4$
003	4.98	1.31	13.32	9.93	18.42	52.05	$\text{Hg}_{0.7}\text{Re}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_{2.8}\text{O}_{7.8}$
004	4.2	0.98	8.85	10.2	15.94	59.82	$\text{Hg}_{0.9}\text{Re}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Cu}_{3.6}\text{O}_{14}$
005	4.5	0.57	15.4	9.7	20.48	49.34	$\text{Hg}_{0.6}\text{Re}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Ca}_{1.3}\text{Cu}_{2.7}\text{O}_{6.4}$

焼成時間 60 h の試料の超伝導特性について述べる。磁化率の温度依存性の結果から (図 4.6)、約 131 K で超伝導転移を示すことが確認された。一般的に常圧下における Hg1223 の T_c は 135 K であることが知られており、得られた試料の T_c はそれよりも低い値を示したが、これは Re をドーピングしているためだと考えられる。しかし、封管法で安定的に Hg 系を合成するには Re ドーピングによる結晶相の安定化がほぼ必須であるため、 T_c の低下は免れない。FC と ZFC における磁化率の値の差が小さいことから、磁場のピンニング力はそれほど大きくないことが伺える。また、ZFC における超伝導体積分率を見積もると、34%であった。純粋な物質であればその超伝導体積分率は 100%を示すはずなため、得られた試料は質が良くないことが言える。封管法の原理を考えれば、通常の固相反応とは異なり、気相—固相反応であるため試料の表面に近い部分は反応し、内部は反応が進行しづらいことが考えられる。したがって、低い超伝導体積分率は妥当であると考えている。

電気抵抗率の温度依存性の結果から (図 4.7)、電気抵抗率が約 132 K で落ち始め、約 125 K でゼロを示すことが確認された。電気抵抗率が落ち始める温度 (132 K) と磁化率の温度依存性から決定した T_c (131 K) は良く一致した。

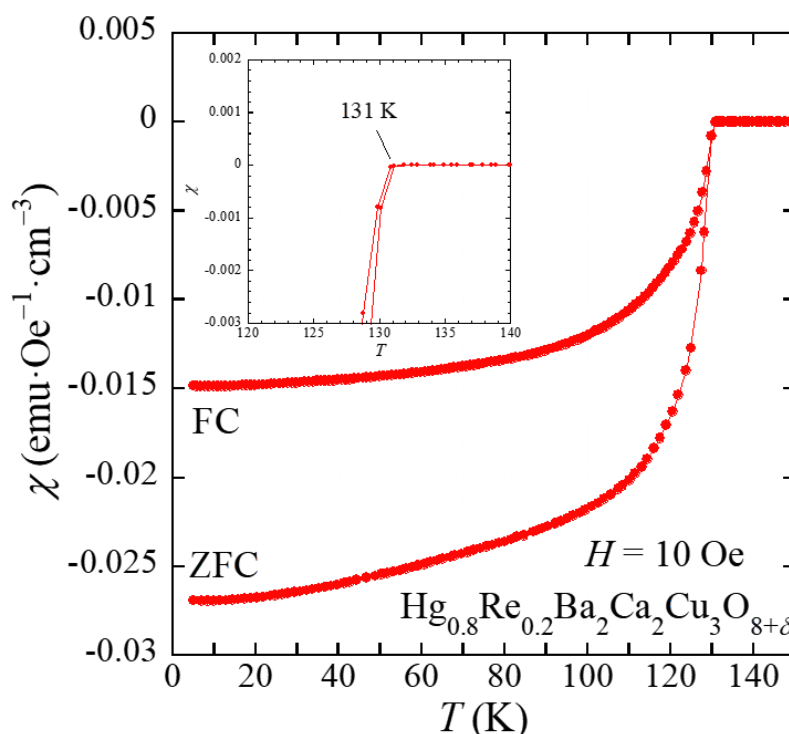


図 4.6 焼成時間 60 h の試料における磁化率の温度依存性。左上図は超伝導転移付近の拡大図。

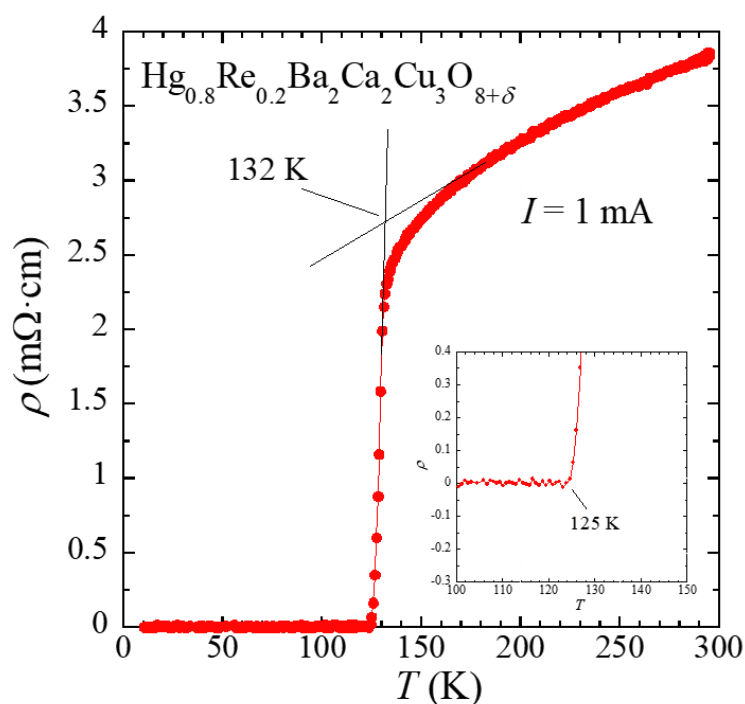
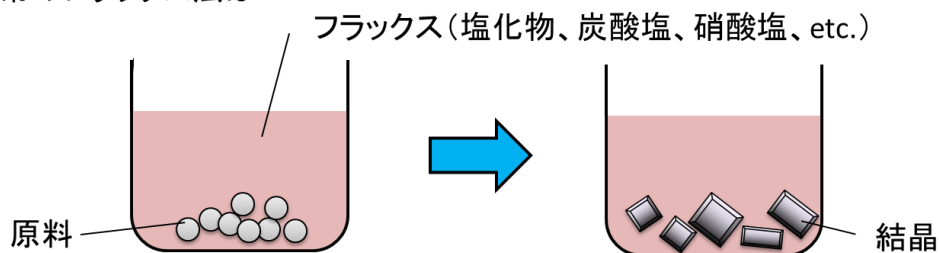


図 4.7 焼成時間 60 h の試料における電気抵抗率の温度依存性。右下図は超伝導転移付近の拡大図。また、常伝導部分と転移部分から直線を外挿し、交点から抵抗率の落ち始めの温度を見積もった。

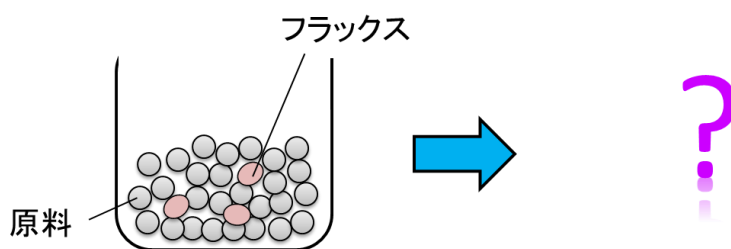
4.2 フラックス添加法による合成

前節の結果から、特に Hg1223 を合成するには長時間の焼成が必要ながことが判明している。また、得られた試料の質はそこまで良くないため、封管法で良質な Hg 系を短時間で合成する方法を探索する必要がある。例えば、触媒を用いて反応を促進させる方法が考えられる。触媒の候補は幾つも考えられるが、本研究はフラックスに着目した。通常、フラックスは単結晶成長に良く用いられる材料であるが、結晶を成長させるためにはその結晶相の成長を促進させる必要があるため、フラックスは触媒の効果を併せ持っている。まず通常のフラックス法と同じように、Hg 系を合成するための原料をフラックス中に混ぜ合成を試みたが Hg 系の試料は得られなかった。そこで、原料中に少量のフラックスを混合して焼成する方法を考案し実験を行った（図 4.8）。

通常のフラックス法は・・・



大量の**フラックス**中(90%↑)で少量の**原料**(10%↓)を溶かし、結晶成長



大量の**原料**中(90%↑)で少量の**フラックス**(10%↓)を溶かすと？

図 4.8 通常のフラックス法とフラックス添加法の違い

フラックス添加法による Hg 系の合成について詳細に述べる。出発点として Hg1223 の合成方法について言及する。まず、通常の封管法により一次焼成の試料を合成する。前駆体の複合酸化物 ($\text{ReO}_3 + \text{Ba}_2\text{CuO}_3 + \text{Ca}_2\text{CuO}_3$) を前節で述べた通りに合成し、前駆体および酸化水銀を混合し、780-820°C-12 h で一次焼成する。一次焼成後の試料は図 4.4 に示してあるように Hg1212 である。次に、約 0.45 g の一次焼成の試料、約 0.3 g の HgO およびフラックス添加材として約 0.03 g の CsCl を混合し Al_2O_3 管に充填し石英管に封じた。さらに、約 0.28 g の CoO を管内の酸素圧を調整するための材料として同石英管中に封入した。試料を焼成温度 840°C、焼成時間 4 h の下で焼成した。粉末 X 線回折測定により試料の結晶相を同定し、走査型電子顕微鏡を用いて試料観察およびエネルギー分散型 X 線分光による化学組成の同定、超伝導量子干渉計を用いた磁化率の温度依存性の測定により試料の超伝導特性を評価した。

図 4.9 に CsCl を用いて 840°C-4 h で焼成した試料および CsCl を用いずに 840°C-4 h, 60 h で焼成した試料の粉末 X 線回折測定の結果を示す。CsCl を用いて焼成した試料は 4 h で Hg1223 の単相試料が得られていることが分かった。一方、CsCl を用いずに焼成した試料は Hg1223 の単相試料を得るのに 60 h の焼成が必要である。Hg1223 を得るのに長時間の焼成が必要なことは前節で述べた結果と一致する。4 h の焼成では反応があまり進行せず Hg1212, BaCuO₂ が主相であった。以上の結果から、CsCl は触媒として機能しており、短時間で良質な Hg1223 の合成に成功したと言える。同様の結果は先行研究でも得られている[63]。その研究はハロゲン化水銀を用いて Hg 系を短時間で合成することに成功している。すなわち、原理は不明であるがハロゲン化合物は Hg 系の成長を促進する役割を担っていることが示唆される。

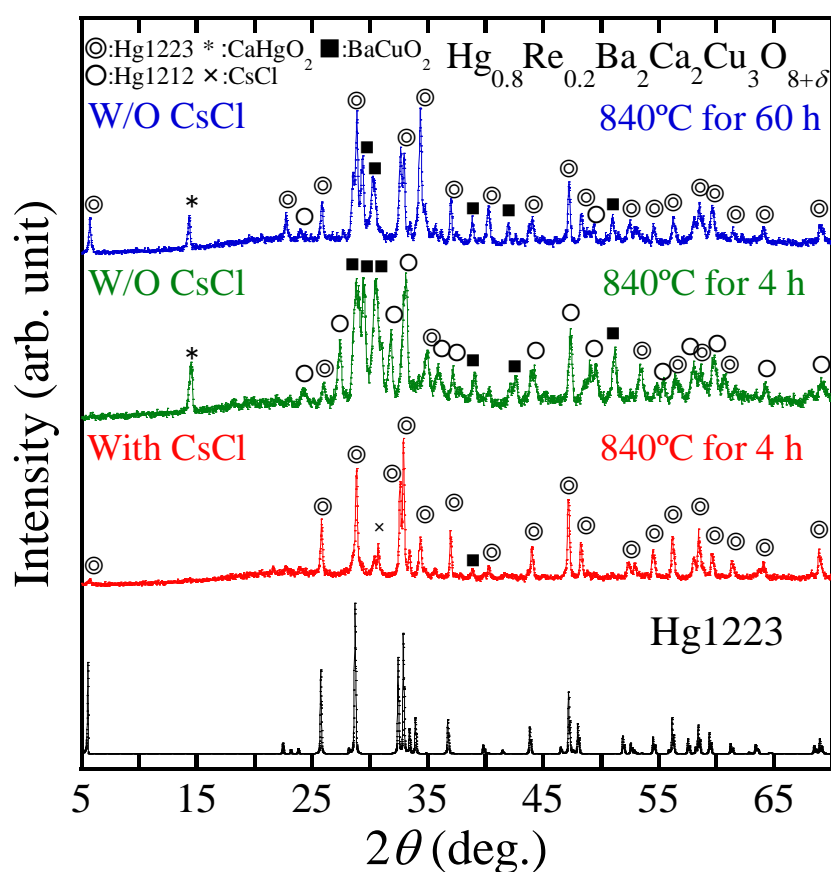


図 4.9 CsCl を用いて 840°C-4 h で焼成した試料および CsCl を用いずに 840°C-4 h, 60 h で焼成した試料の粉末 X 線回折測定の結果

CsCl を用いて 840°C-4 h で焼成した試料と CsCl を用いずに 840°C-60 h で焼成した試料の SEM 像を比較すると（図 4.10）、CsCl を用いて焼成した試料は四角い平板状の結晶が多く観察されたのに対し、CsCl を用いずに焼成した試料は形が不揃いの平板状の結晶が観察された。いずれの結晶も EDX 分析により $\text{Hg:Re:Ba:Ca:Cu:O} = 0.8:0.2:2:2:3:8$ に近い組成を示した。

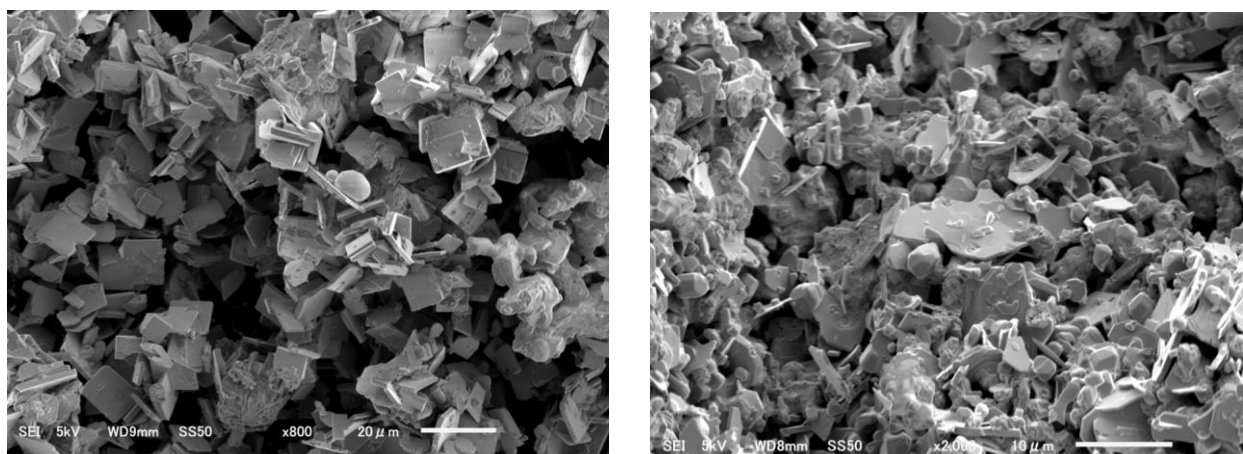


図 4.10 （左）CsCl を用いて 840°C-4 h で焼成した試料と（右）CsCl を用いずに 840°C-60 h で焼成した試料の SEM 像

次に、CsCl を用いて 840°C-4 h で焼成した試料と CsCl を用いずに 840°C-60 h で焼成した試料の磁化率の温度依存性の測定結果を図 4.11 に示す。CsCl を用いずに焼成した試料は前節で述べた通りの結果を示した。一方、CsCl を用いて焼成した試料は CsCl を用いずに焼成した試料に比べて 2 倍以上の磁化率の値を示した。ZFC における超伝導体積分率を見積もると約 100%を示した。また、CsCl を用いて焼成した試料は CsCl を用いずに焼成した試料に比べて 2 K 程高い $T_c (=133 \text{ K})$ を示し、この値は Re ドープされた Hg1223 の中で最高の T_c である。以上の結果から、**CsCl を用いて焼成を行えば、結晶性と超伝導特性の共に良好な試料を短時間で合成できることが判明した。**

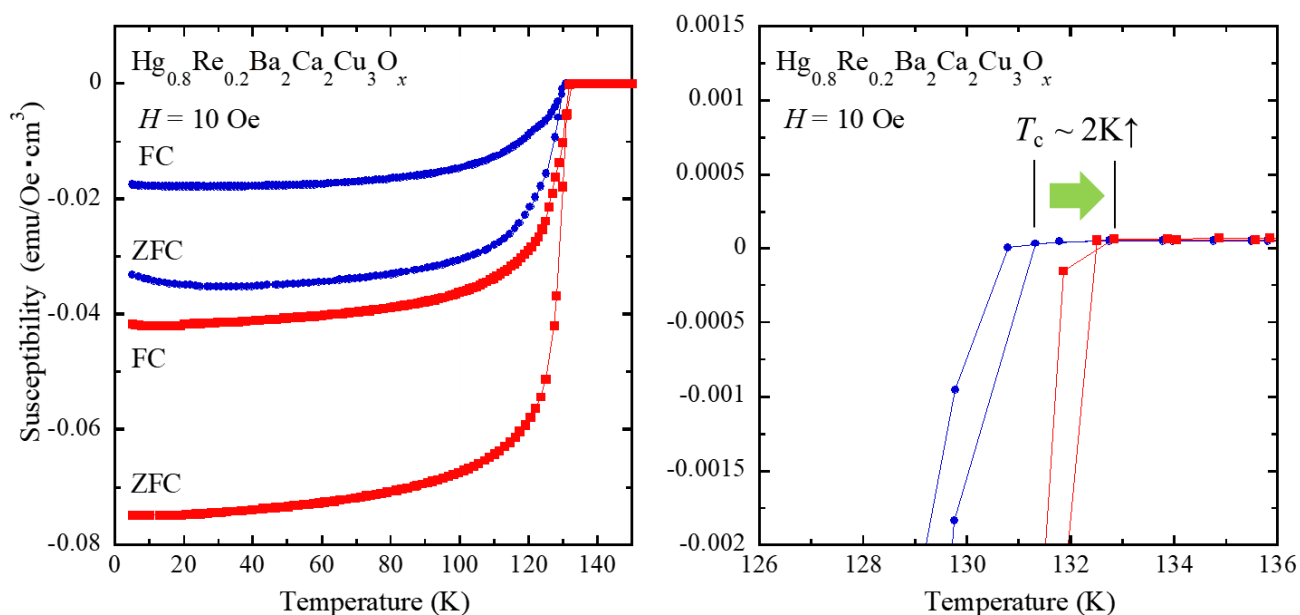


図 4.11 CsCl を用いて 840°C-4 h で焼成した試料および CsCl を用いずに 840°C-4 h, 60 h で焼成した試料の磁化率の温度依存性 (左) 全体、(右) 超伝導転移温度付近の拡大図

また、この方法は Hg1223 の合成に限らず、Hg1201 および Hg1212 の合成にも用いることが出来る。図 4.12 に CsCl を用いて合成した $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)+\delta}$ ($n=1, 2, 3$) の粉末 X 線回折測定の結果を示す。図に示しであるように、Hg1201 ($n=1$) および Hg1212 ($n=2$) に対してもほぼ単相の試料を合成することが可能である。また、SEM による試料観察の結果より (図 4.13)、四角い平板状の結晶が多く観察され、それらの結晶の化学組成は $\text{Hg}:\text{Re}:\text{Ba}:\text{Ca}:\text{Cu}:\text{O} = 0.8:0.2:n-1:n:2(n+1)$ に近い組成を示した。

磁化率の温度依存性の結果から (図 4.14)、Hg1223 は前述のように 133 K、Hg1212 は 122 K、Hg1201 は 25 K で超伝導転移を示した。 T_c の値から Hg1223 および Hg1212 は最適ドープ状態にあると考えられる。一方、Hg1201 の最高 T_c は 97 K であることから、得られた Hg1201 は最適ドープ状態ではなく、不足ドープあるいは過剰ドープ状態にあると考えられる。

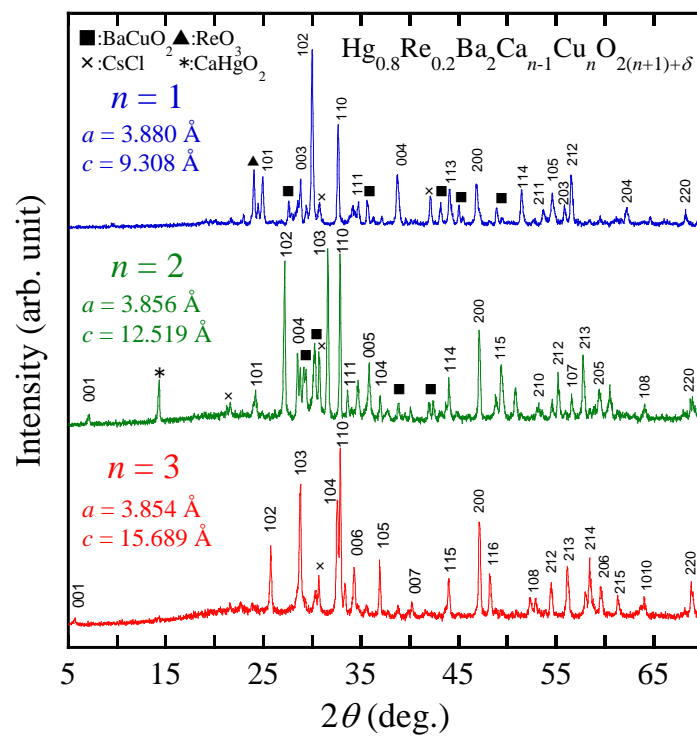


図 4.12 CsCl を用いて合成した $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)+\delta}$ ($n=1, 2, 3$) の粉末 X 線回折測定の結果

Hg1201
 $n=1$

Hg1212
 $n=2$

Hg1223
 $n=3$

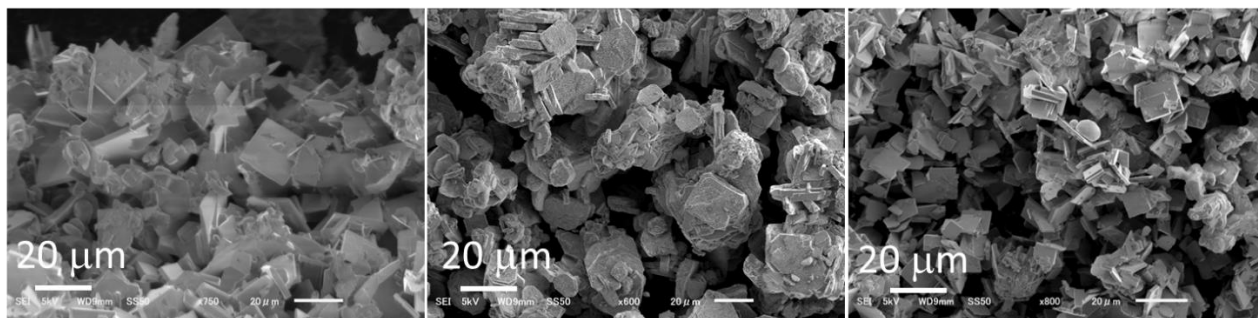


図 4.13 CsCl を用いて合成した $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)+\delta}$ ($n=1, 2, 3$) の SEM 像

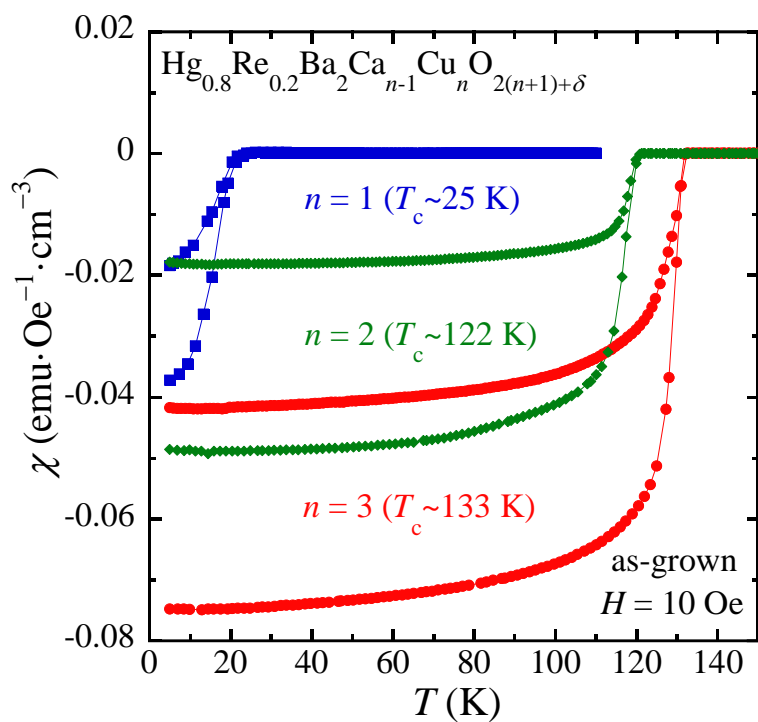


図 4.14 CsCl を用いて合成した $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)+\delta}$ ($n=1, 2, 3$) の磁化率の温度依存性

そこで、得られた Hg1201 に対して酸素アニールおよび真空アニールを施すことで最適ドーパ状態にし、 T_c が 97K を示すようになるかどうか試みた。図 4.15 に as-grown、酸素アニール後および真空アニール後の Hg1201 の磁化率の温度依存性の結果を示す。酸素アニールや真空アニールを施しても T_c は上昇せずに下降し、また、超伝導体積分率も低下した。すなわち、アニール処理は効果がないことが判明した。

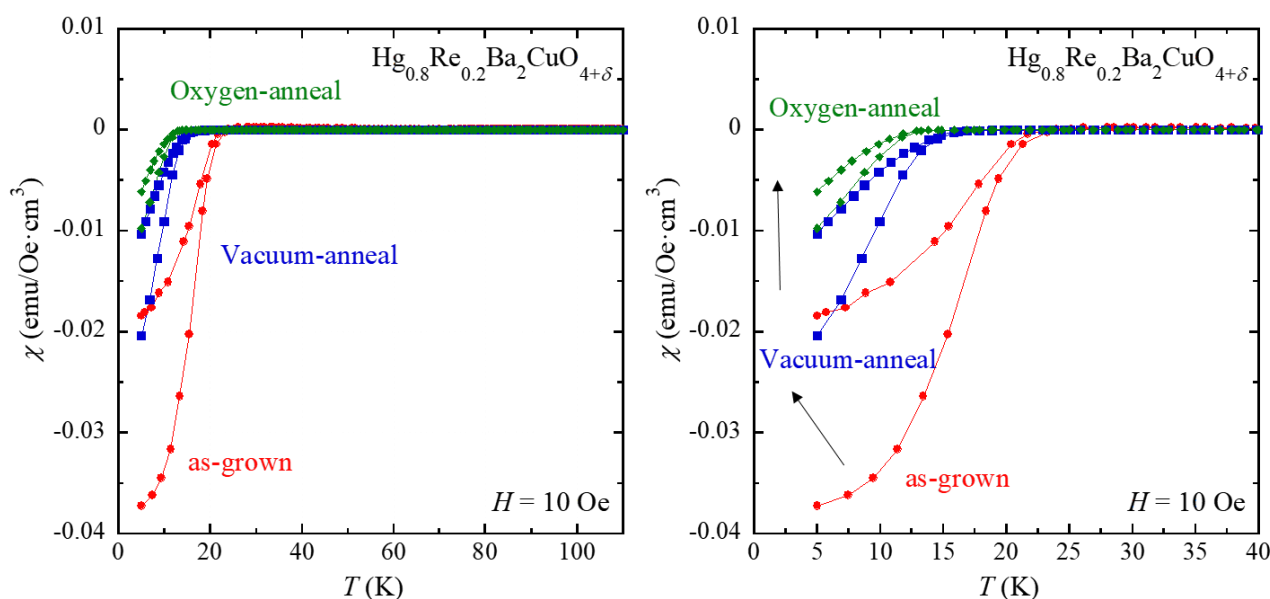


図 4.15 as-grown、酸素アニール後および真空アニール後の Hg1201 の磁化率の温度依存性。

(左) 全体図、(右) 超伝導転移温度付近の拡大図

先行文献によれば、Re ドープされた Hg1201 は Re の量で決まることが示唆されている[78,79]。Re は Hg サイトに Re-O 八面体としてドーパされ、Hg-O_h面の酸素を補うことで構造を安定化させている。すなわち Re の量が多くなればなるほど酸素がより多くドーパされることを意味している。そこで、Re の量を減らした Hg1201 を合成した。図 4.16 に as-grown および酸素アニール後の Hg1201 (Re = 0.05)の磁化の温度依存性の結果を示す。As-grown の状態においても Re=0.2 の時よりも高い T_c を示すことが分かり、さらに真空アニールを施すことで T_c は上昇し、最高で 85 K の値を示した。先行文献の通り、Hg1201 の T_c は Re の量で決まっており、目的の T_c を持った Hg1201 を

合成するには **Re** の量も合成パラメーターとして考慮しなければならないことが言える。しかし、**Re** の量が少ない又は全く無い状態だと **Hg** 系の相を安定化させることが困難になるため、 T_c と相の安定化はトレードオフの関係にある。

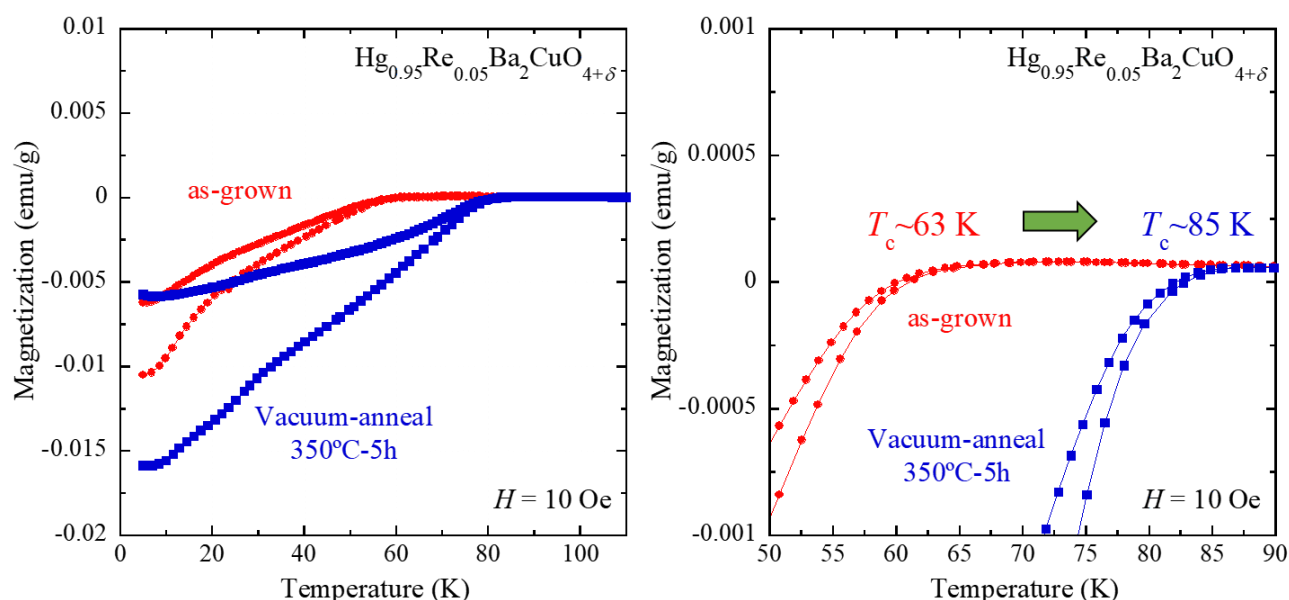


図 4.16 as-grown よび真空アニール後の $\text{Hg}_{1201}(\text{Re}=0.05)$ の磁化率の温度依存性。(左) 全体図、(右) 超伝導転移温度付近の拡大図

最後に、**CsCl** が触媒効果を示すことを確かめた他の結果を示す。まず、図 4.17 に **CsCl** を用いずに様々な温度で焼成した Hg_{1212} の粉末 X 線回折測定を示す。焼成温度が低いと Hg_{1201} が主相で Hg_{1212} 相は副相であるが、焼成温度が高くなるにつれて Hg_{1201} 相は減少していき Hg_{1212} 相が増大する結果が得られた。一方、**CsCl** を用いて Hg_{1212} を合成すると、短時間かつ焼成温度が低い段階ですでに Hg_{1212} 相が出現し、焼成温度が高くなるにつれて Hg_{1212} ピークが増大する傾向が得られた。さらに、仕込みの組成が Hg_{1212} で合成しているのにも関わらず、 Hg_{1223} 相が高温で出現した。以上の結果から、**CsCl** は有効的に触媒として機能していることが確かめられ、その効果は強力で最終的に Hg_{1223} まで試料の相が到達し得ることが判明した。

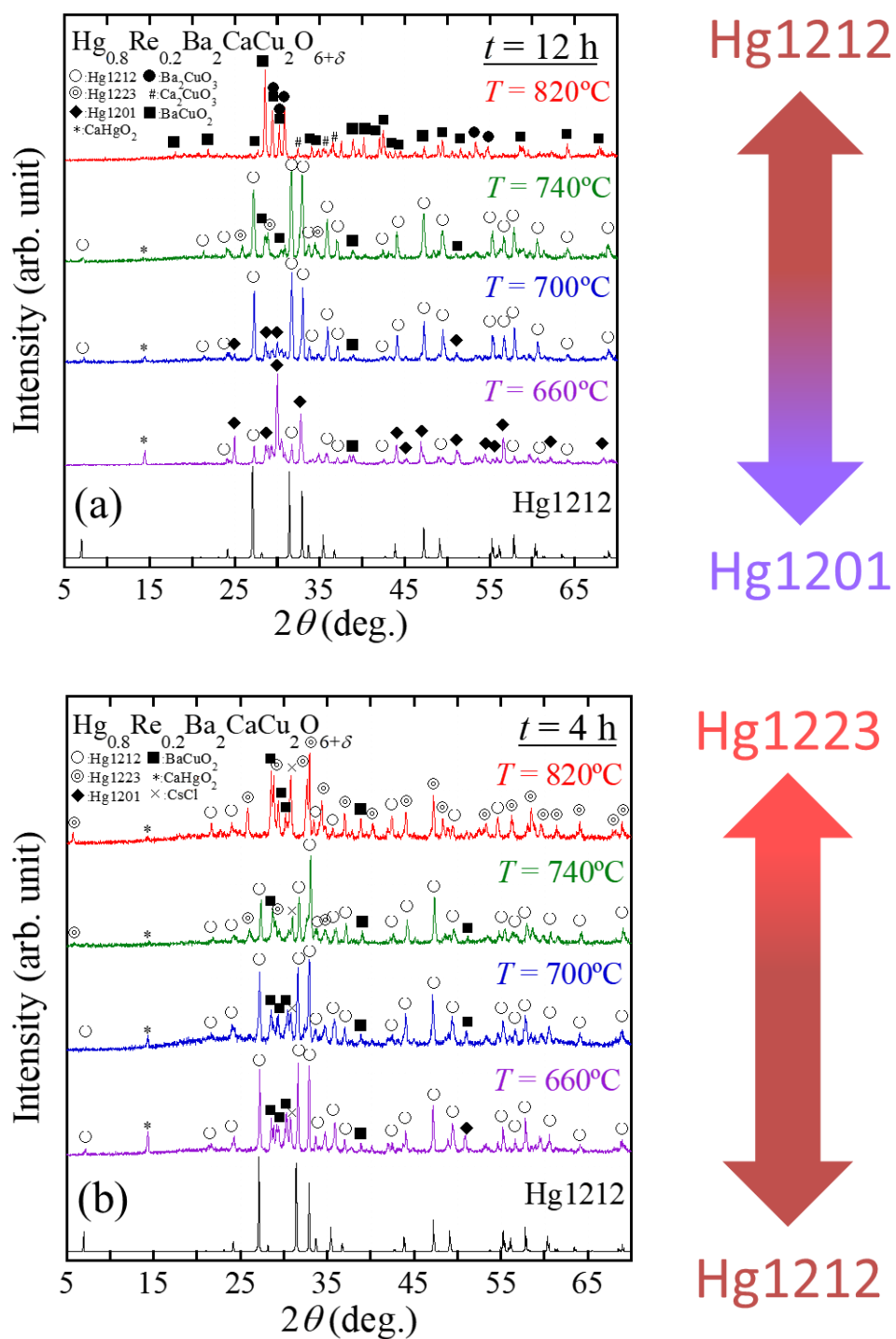


図 4.17 (a)CsCl を用いずに様々な温度で焼成した Hg1212 の粉末 X 線回折測定の結果。

(b) CsCl を用いて様々な温度で焼成した Hg1212 の粉末 X 線回折測定の結果。

第 5 章 総括

より高い超伝導転移温度 T_c を持つ超伝導体を開発するためには、その結晶構造や超伝導特性を明らかにし普遍的な知見を得る必要がある。特に、銅酸化物高温超伝導体は多くの物質が液体窒素温度を超える T_c を示すため、その超伝導発現機構を解明することで室温以上の T_c を持つ超伝導体の開発に繋がるのが期待できる。また、銅酸化物高温超伝導体の多くは圧力により T_c が上昇する性質を持つ。最近の圧力下超伝導の発展は目覚ましく、超高圧力下においてほぼ室温超伝導が実現したことは圧力が超伝導にとって重要なパラメーターであることを意味している。圧力下における銅酸化物高温超伝導体の物性を解明することで、常圧でより高い T_c を持った超伝導体を設計する指針を与えることに繋がる。こうした状況の中で、本研究は圧力に対して T_c の変化が大きい希土類系銅酸化物高温超伝導体 $\text{REBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (RE: 希土類; RE124) および水銀系銅酸化物高温超伝導体 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)+\delta}$ ($n=1,2,3,\dots$) に着目した。

希土類系銅酸化物高温超伝導体 RE124 は酸素欠損がなく化学量論比のまま超伝導を発現する物質である。また、RE124 の T_c は用いる RE イオンによって（化学圧力により）大きく変化させることが可能である。さらに、RE124 の単結晶は双晶を形成しないため銅酸化物高温超伝導体の物性、特に圧力下における高温超伝導の物性を明らかにするのに適した物質である。また、水銀系銅酸化物高温超伝導体 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)+\delta}$ ($n=1,2,3,\dots$; Hg 系) は、銅酸化物高温超伝導体の中で最高の T_c を示し、その高い T_c や結晶構造、圧力効果の観点から銅酸化物高温超伝導体のモデル物質として考えられている。

希土類系銅酸化物高温超伝導体 $\text{REBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ について、KOH フラックス法により RE = Y, Gd, Dy, Ho, Er, Tm において RE124 単結晶の合成に成功した。特に Ca をドーブした RE124 単結晶は世界で初めて合成に成功した。磁化率の温度依存性から T_c を見積もると、pure RE124 は最高で ~80 K、Ca-doped RE124 は最高で ~90 K の値を示した。さらに、希土類元素のイオン半径に依存して T_c が変化する性質が明らかになった。格子体積の変化から化学圧力を仮定することで、格子体積の増減に対して T_c が変化する性質を見出した。以上より、銅酸化物高温超伝導体はキャリアドーブにより T_c を変化させることが可能であり、

1. 元素置換によりキャリア（ホール）をドーピングする
2. 圧力印加により CuO_2 面を電荷供給層に近づけることでキャリアをドーピングする

の2つの方法は銅酸化物高温超伝導体の T_c を変化させるのに有効であることが示された。

また、 Lu124 に関して、 Lu の一部を希土類元素で部分置換することで初めて Lu124 単結晶の合成に成功した。 $\text{RE} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ において $(\text{Lu,RE})124$ の単結晶が得られた。これらの格子定数と T_c の値は一つの希土類元素でできている RE124 の値を再現した。例えば、 $(\text{Lu,Nd})124$ の格子定数と T_c は Tm124 のものと同等の値を示した。すなわち、二つの希土類元素を組み合わせることによって一つの希土類元素でできている RE124 に匹敵するものを合成することが可能であることを意味している。この成果により、より詳細に RE124 系における化学圧力効果を明らかにする可能性を示唆した。

水銀系銅酸化物高温超伝導体 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)+\delta}$ ($n=1,2,3,\dots$) について、封管法により Hg 系の合成を試みた。酸素吸収剤をもちいて管内の酸素圧を調整することで、 Hg 系の多結晶体を合成することに成功した。しかし、試料の質および超伝導特性はあまり良くなく、さらに、ほぼ単相の試料を得るのに長時間の焼成が必要であることが問題である。そこで、微量の CsCl フラックスを原料に混合し焼成することで、短時間で単相試料が得られることが判明した。得られた試料は微小ではあるが Hg 系の単結晶を多く含んでいることが分かった。以上から、本研究は Hg 系の単結晶を簡便に合成することに成功したと考えている。

謝辞

筑波大学大学院数理物質科学研究科電子・物理工学専攻博士後期課程在学中に国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS）のナノフロンティア超伝導材料グループの高野研究室で得られた研究成果を本論文にまとめました。

本論文を執筆するにあたり、数多くの御提案や御助言を賜りました指導教員の高野義彦グループリーダー（筑波大学連携大学院教授）に誠に感謝を申し上げます。試料の合成や物性の測定方法をご教授頂きました高野研究室の竹屋浩幸博士、NIMS ポストドクターの足立伸太郎博士に深くお礼申し上げます。高野研究室のメンバーである山下愛智氏、松本凌氏、齋藤嘉人氏、Song Peng 氏には学生生活や研究生活を送る上で大変お世話になりました。研究やそれに関わる分野を議論しあえる日々は非常に刺激的で多くの発見があり非常に勉強になりました。この経験は何事にもとって代えられない貴重なものです。また、高野研究室の事務員であられる石山智子氏、原田沙央理氏、阿部真由子氏、大石美穂氏には研究環境のサポート面で非常にお世話になりました。誠に感謝を申し上げます。

また、九州工業大学の美藤正樹教授ならびに共同研究者の方々に深くお礼申し上げます。美藤先生の Y124 単結晶および Hg1223 単結晶に対する圧力下測定の結果は本論文の中核を担っています。重ねて深くお礼を申し上げます。

学生生活を送る上で様々なサポートをしてくれた両親には言葉では表せないほどお世話になりました。誠に心から感謝を申し上げます。

最後に、私に関わりましたすべての皆様に深くお礼を申し上げます。これからも在学中の経験を活かして精進していきたいと思います。

参考文献

- [1] H. K. Onnes, Leiden communication (1911) 1206.
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrierfer, Phys. Rev. **108** (1957) 1175.
- [3] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B **64** (1986) 189.
- [4] M. K. Wu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 908.
- [5] N. Takeshita, A. Yamamoto, A. Iyo and H. Eisaki, J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 023711.
- [6] Y. Kamihara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 3296.
- [7] A. P. Drozdov *et al.*, Nature **525** (2015) 73.
- [8] 丹羽雅昭,『超伝導の基礎 (第3版)』東京電機大学出版局 (2009).
- [9] 青木秀夫,『超伝導入門』裳華房 (20010).
- [10] 立木昌, 藤田敏三,『高温超伝導の科学』裳華房 (1999).
- [11] O. Chamissem *et al.*, Physica C **230** (1994) 231.
- [12] A. Iyo *et al.*, Physica C **445-448** (2006) 17.
- [13] R.J. Cava *et al.*, Physica C **165** (1990) 419.
- [14] K. Suzuki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **84** (2015) 115003.
- [15] H.Takahashi and N.Môri, Studies of High Temperature Superconductors Vol. 16, (Nova Science Publishers Inc. 1996) pp.1-64.
- [16] C. Murayama *et al.*, Physica C **183** (1991) 277.
- [17] A. Nakayama *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **83** (2014) 093601.
- [18] M. Mito, T. Imakyurei, H. Deguchi, K. Matsumoto, T. Tajiri, H. Hara, T. Ozaki, H. Takeya and Y. Takano, J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 113709.
- [19] M. Mito, T. Imakyurei, H. Deguchi, K. Matsumoto, H. Hara, T. Ozaki, H. Takeya and Y. Takano, J. Phys. Soc. Jpn. **83** (2014) 023705.

- [20] M. Mito, H. Goto, H. Matsui, H. Deguchi, K. Matsumoto, H. Hara, T. Ozaki, H. Takeya and Y. Takano, J. Phys. Soc. Jpn. **85** (2016) 024711.
- [21] J. Kajitani *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **84** (2015) 044712.
- [22] H. Chen *et al.*, J. Solid State Chem. **194** (2012) 59.
- [23] S. Adachi *et al.*, Physica C **175** (1991) 523.
- [24] Y. Nagira *et al.*, Trans. Res. Soc. Jpn. **35**[1] (2010) 11.
- [25] H. Sakakibara *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105** (2010) 057003.
- [26] H. Sakakibara *et al.*, Phys. Rev. B **85** (2012) 064501.
- [27] H. Sakakibara *et al.*, Phys. Rev. B **86** (2012) 134520.
- [28] Y.T. Song *et al.*, J. Cryst. Growth **300** (2007) 263.
- [29] R. J. Cava *et al.* Nature **338** (1989) 328.
- [30] S. Ohara, M. Matsuda, Y. Watanabe and M. Takata, Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 603.
- [31] T. Baubonyte, A. Beganskiene and A. Kareiva, CHEMIJA **18** (2007) 17.
- [32] J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek, S. Rusiecki and B. Bucher, Nature **336** (1988) 660.
- [33] C. A. Hajar *et al.* Physica **C252** (1995) 13.
- [34] Y. T. Song *et al.*, J. Cryst. Growth **300** (2007) 263.
- [35] G. L. Sun, Y. T. Song and C. T. Lin, Supercond. Sci. Technol. **21** (2008) 125001.
- [36] L. Gao *et al.*, Phys. Rev. B **50** (1994) 4260.
- [37] M. Mito, K. Ogata, H. Goto, K. Tsuruta, K. Nakamura, H. Deguchi, T. Horide, K. Matsumoto, T. Tajiri, H. Hara, T. Ozaki, H. Takeya and Y. Takano, Phys. Rev. B **95** (2017) 064503.
- [38] S.M. Loureiro *et al.*, *Study of High Temperature Superconductors* vol 25 ed A V Narlikar (Nova Science Publisher) (1997) p229.
- [39] H. Schwer and J. Karpinski, *Study of High Temperature Superconductors* vol 24 ed A V Narlikar (Nova Science Publisher) (1997) p49.
- [40] K. A. Lokshin *et al.*, Physica C **279** (1997) 11.

- [41] K. A. Lokshin *et al.*, Physica C **300** (1998) 71.
- [42] K. Isawa, A. Yamamoto *et al.* Physica C **217** (1993) 11.
- [43] L.W. Finger *et al.* Physica C **226** (1994) 216.
- [44] O. Chmaissem *et al.* Physica C **230** (1994) 231.
- [45] S.I. Lee *et al.* Physica C **235-240** (1994) 895.
- [46] I. Kirschner *et al.* Zeitschrift für Physik **99** (1996) 501.
- [47] H.M. Shao *et al.* Physica C **232** (1994) 5.
- [48] J. Li *et al.* Physica C **232** (1994) 10.
- [49] S. Lee *et al.* Supercond. Sci. Technol. **8** (1995) 60.
- [50] I. Bryntse and A. Kareiva, Mater. Res. Bull. **30** (1995) 1207.
- [51] M. Paranthaman, Physica C **222** (1994) 7.
- [52] K. Isawa, A. Yamamoto *et al.* Physica C **222** (1994) 33.
- [53] G.B. Peacock *et al.* Adv. Mater. **7** (1995) 925.
- [54] K. Kishio *et al.* J. Low Temp. Phys. **105** (1996) 1359.
- [55] P.V.P.S.S. Sastry *et al.* Physica C **297** (1998) 223.
- [56] P.V.P.S.S. Sastry *et al.* Physica C **300** (1998) 125.
- [57] V.A. Alyoshin *et al.* Physica C **383** (2002) 59.
- [58] V.A. Alyoshin *et al.* Physica C **255** (1995) 173.
- [59] J. Shimoyama *et al.* Physica C **224** (1994) 1.
- [60] S. Hahakura *et al.* Physica C **233** (1994) 1.
- [61] K. Yamaura *et al.* Physica C **246** (1995) 351.
- [62] J. Shimoyama *et al.* Adv. in Superconductivity VII (1994) 287.
- [63] R.L. Meng *et al.* Physica C **260** (1996) 1.
- [64] D. Colson *et al.* Physica C **233** (1994) 231.
- [65] J. Karpinski *et al.* Nature **371** (1994) 661.

- [66] J. Karpinski *et al.* Physica C **282-287** (1997) 77.
- [67] J. Karpinski *et al.* Supercond. Sci. Technol. **12** (1999) R153.
- [68] D. Pelloquin *et al.* Phys. Rev. B **54** (1996) 54.
- [69] C.T. Lin *et al.* Physica C **300** (1998) 141.
- [70] S. Ueda *et al.* Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **689** (2002) 101.
- [71] S. Ueda *et al.* Physica C **452** (2007) 35.
- [72] R.Z. Levitin *et al.*, J. Magne. Magne. Mater. **90/91** (1990) 536.
- [73] I.V. Paukov and M.N. Popova, Phys. Lett. **A169** (1992) 301.
- [74] Y. Yamada *et al.* J. Phys.: Conference Series **234** (2010) 012050.
- [75] E. Hodorowicz, S. A. Hodorowicz and H. A. Eick, J. Alloys Compd. **181** (1992) 445.
- [76] P. Berastegui *et al.* Physica C **252** (1997) 76.
- [77] K. I. Gnanasekar *et al.* Phys. Rev. B **52** (1995) 52.
- [78] A. Serquis *et al.* Physica C **349** (2001) 305.
- [79] Q. Xiong *et al.* Phys. Rev. B **50** (1994) 50.