

銅酸化物高温超伝導体 Bi-2212 と Bi-2223 における
磁場中抵抗率転移から求めた超伝導パラメータと
転移温度との関係

(Relationship between the Superconducting Parameters
and Transition Temperature Determined by Resistive
Transition: Comparison of the Cuprate high- T_c
Superconductor Bi-2212 and Bi-2223)

2015 年 3 月

足立 伸太郎

銅酸化物高温超伝導体 Bi-2212 と Bi-2223 における
磁場中抵抗率転移から求めた超伝導パラメータと
転移温度との関係

(Relationship between the Superconducting Parameters
and Transition Temperature Determined by Resistive
Transition: Comparison of the Cuprate high- T_c
Superconductor Bi-2212 and Bi-2223)

弘前大学大学院理工学研究科

博士後期課程

博士論文

2015 年 3 月

足立 伸太郎

目次

第1章 序論

1.1 本論文の概要	1
1.2 本論文の構成	2

第2章 研究の背景と目的

2.1 超伝導研究の歴史	3
2.1.1 完全電気伝導性と完全反磁性	3
2.1.2 London 方程式と磁場侵入長	5
2.1.3 熱力学的臨界磁場と超伝導凝縮エネルギー	7
2.1.4 第1種超伝導体と第2種超伝導体	8
2.1.5 磁束の量子化	10
2.1.6 超伝導ギャップ、コヒーレンス長、対凝縮エネルギー	11
2.1.7 Ginzburg-Landau 理論	13
2.2 銅酸化物高温超伝導体に関する先行研究	15
2.2.1 CuO_2 面数と転移温度における経験則	15
2.2.2 銅酸化物高温超伝導体の物性相図	16
2.2.3 銅酸化物高温超伝導体の超伝導転移温度	18
2.2.4 多層型(CuO_2 面数 $n \geq 3$) 銅酸化物における先行研究	20
2.2.5 銅酸化物高温超伝導体における超伝導ゆらぎの効果	21
2.2.6 多層型銅酸化物の良質単結晶の必要性	22
2.3 TSFZ 法	23
2.4 本研究の目的	24
第2章の参考文献	25

第3章	研究方法	
3.1	単結晶育成と、熱処理によるドーピング制御	27
3.1.1	Bi-2212 単結晶	27
3.1.2	Bi-2223 単結晶の育成	27
3.1.3	Bi-2223 単結晶の熱処理	31
3.1.4	各試料のラベルについて	31
3.2	理論計算によるフィッティング	32
	第3章の参考文献	37
第4章	研究結果と考察 I	
4.1	ゼロ磁場における ab 面内抵抗率測定結果と解析結果	38
4.2	Bi-2212 の磁場中 ab 面内抵抗率転移曲線と解析結果	40
4.3	Bi-2212 における解析結果の評価と考察	41
4.4	Bi-2223 の磁場中 ab 面内抵抗率転移曲線と解析結果と考察	45
4.5	超伝導パラメータと転移温度 T_c の関係	47
	第4章の参考文献	51
第5章	研究結果と考察 II	
5.1	Bi-2223 単結晶の評価と、育成条件の比較	52
5.2	アンダードーピング Bi-2223 単結晶の作成	66
	第5章の参考文献	71
第6章	結言	
	本研究のまとめ	72
	謝辞	73

第 1 章 序論

1.1 本論文の概要

超伝導物質はかつての常識を覆すような潜在能力を秘めていて、応用が期待される分野は、情報、エネルギー、運輸等、多岐に渡る。現存する物質を超伝導状態にするには冷媒が必須であり、今よりもさらに高い温度で超伝導になる物質の開発が望まれている。

現在、超伝導転移温度(T_c)の上位陣は全て銅酸化物高温超伝導体と呼ばれる物質群であり [Fig. 1.]、1986 年の、Johannes Georg Bednorz と Karl Alexander Müller による発見以来、世界中の研究者によって多種多様な研究がなされてきた。しかしながら、そのメカニズムの全容解明には至っていない。大きな要因として挙げられるのが実験結果の不一致で、試料（特に単結晶）を作製するのが難しいこと、構成元素や構造の異なる物質、そして、多くの異なる実験毎の結果から普遍的な振る舞いを考えていかなければならないという事情がある。

本研究では、構成元素と結晶構造が似通っていて、物質毎の違いを比較するのに最適な 3 層構造銅酸化物高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi-2223) と 2 層構造 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) の良質単結晶を育成した。そして、Bi-2223 が 110K(ケルビン)もの高い超伝導転移温度(T_c)を示す原因を調べるために、ホール濃度を系統的に変化させた Bi-2223 単結晶と Bi-2212 単結晶の磁場中抵抗測定を行った。得られた磁場中面内抵抗率転移の実験データを、超伝導臨界ゆらぎの理論を用いてフィッティングを行い、面内コヒーレンス長 ξ_{ab} および比熱の飛び ΔC 等を見積もった。これらのパラメータを調べることで、銅酸化物高温超伝導体において T_c 決定に関わる超伝導ギャップ Δ_{SG} と、超流動密度 ρ_s のホール濃度および物質依存性が理解できた。得られた超伝導パラメータと T_c の関係から、3 層構造銅酸化物は、これまでに T_c 決定要因と考えられてきた超伝導ギャップや超流動密度の効果とは異なる、付加的な電子対凝縮エネルギーを獲得することによって、 $T_c = 110\text{K}$ もの高温超伝導が発現していると考えられることを述べる。

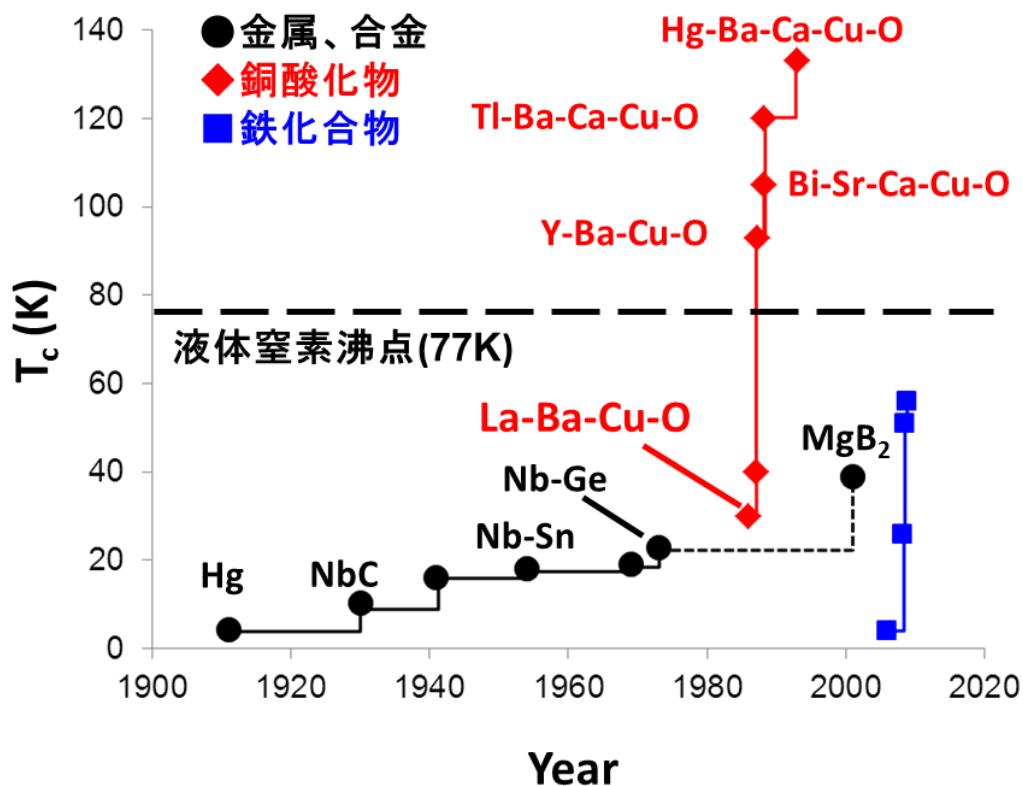


Fig. 1. 超伝導体発見の歴史

1.2 本論文の構成

第1章では、本論文の概要と構成について簡単に説明する。第2章では、超伝導研究の歴史や研究背景を出来るだけ、目で追えるような形に整理した。そして、銅酸化物高温超伝導体の先行研究から得られている T_c 決定要因に関する知見に触れ、第3章では、研究方法について説明する。第4章においては、Bi-2212 と Bi-2223 における磁場中面内抵抗率転移から求めた超伝導パラメータを示し、それらに関する考察をし、転移温度との関係を示す。第5章では、Bi-2223 の大型かつ良質な単結晶の育成した実験結果と、アンダードープ Bi-2223 単結晶の作製について記述する。第6章には、本研究のまとめを述べる。

第2章 研究の背景と目的

2.1 超伝導研究の歴史

超伝導は、1911年、Liden 大学(オランダ)の Heike Kamerlingh Onnes によって発見された。彼は世界ではじめてヘリウム(He)の液化に成功した人物でもある。20世紀の初頭、金属が極低温で示す電気抵抗の(温度依存性などの)振る舞いについては、実験的に観測されておらず、統一された見解は得られていなかった。純度の高い水銀(Hg)を用いた Kamerlingh Onnes の抵抗測定の結果は、温度を下げていくとある特定の温度で突然電気抵抗がゼロになるものだった。この現象は超伝導(superconductivity)と名付けられた。その後、電気抵抗がゼロになる温度は物質固有であることが分かり、この温度は臨界温度(critical temperature)と呼ばれ、頭文字をとって「 T_c 」と表記されるようになった。また、現在では、超伝導は相転移であることが分かっており、 T_c は転移温度(transition temperature)とも呼ばれ、超伝導状態になる前の正常状態(normal state)のことを常伝導状態という。

2.1.1 完全電気伝導性と完全反磁性

古典論において超伝導体の中で、

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (2.1)$$

という Ohm の法則が成り立つと仮定すると、電気伝導率 $\sigma \rightarrow \infty$ のとき、電流密度 \mathbf{j} が有限であるためには、超伝導体中の電場は $\mathbf{E} = \mathbf{0}$ ということになる。この条件を電磁誘導に関する Maxwell 方程式、

$$\text{rot } \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (2.2)$$

に適用すると、 $\partial B/\partial t = 0$ となり、超伝導転移の前後で超伝導体の中の磁束密度は変化しないという結果を得る。ある温度を境に完全電気伝導性が発現する丸い球状の物質の磁場応答のようす[2]を Fig. 2.1 に示した。完全電気伝導性が発現するまで冷やしてから磁場を印加した場合(経路 a)、内部磁束密度ゼロを保つように表面電流が流れ、外部磁場に対しては負の磁場応答を示し、印加磁場を弱めてゼロにすると、元の状態に戻ると考えられる。一方、完全電気伝導発現前に磁場を印加した場合(経路 b)、温度を冷やしても磁束密度は変化しない。さらに、印加磁場をゼロに向かって下げていくと内部の磁束密度を保つような電流が生じると考えられる。

1933 年、Walther Meissner と Robert Ochsenfeld は、完全電気伝導性では説明できない超伝導体特有の磁場応答を発見した[3]。それは、超伝導体の磁束密度が転移前後で常にゼロであるという実験結果[Fig. 2.2]であり、即ち、超伝導体が単なる完全電気伝導体ではないということが見出された。これは、弱磁場において超伝導体を示す完全反磁性効果であり、Meissner 効果と呼ばれている。

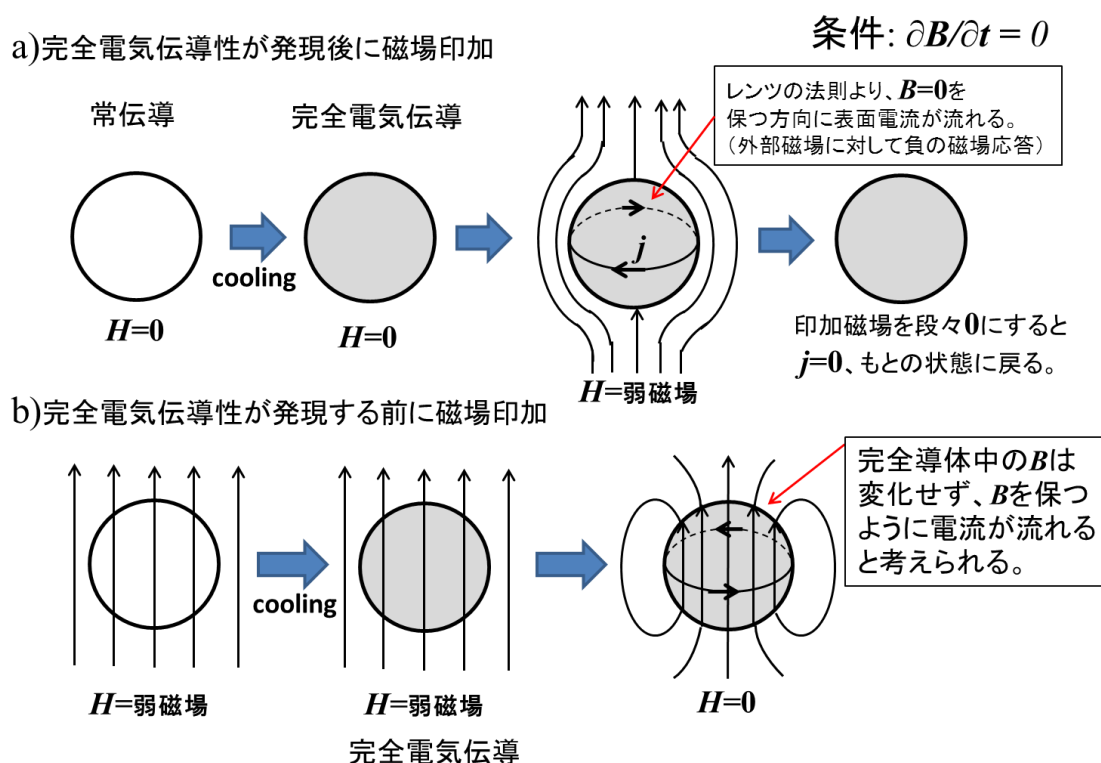
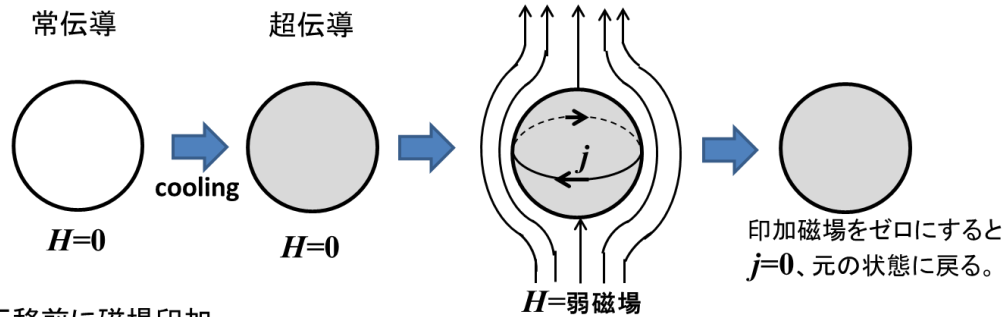


Fig. 2.1. 完全電気伝導体の磁場応答

a) 超伝導転移後に磁場印加



b) 転移前に磁場印加

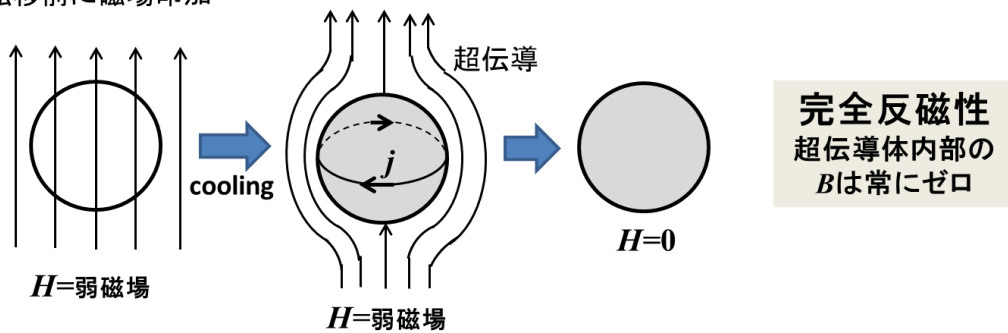


Fig. 2.2. 超伝導体の磁場応答

2.1.2 London 方程式と磁場侵入長

1935 年、London 兄弟(Fritz London と Heinz London)は、Meissner 効果を現象論的に説明できるようにするために London 理論[4]を構築した。

$$\text{rot } \mathbf{j}_s = -\left(\frac{n_s e^{*2}}{m^*}\right) \mathbf{B} \quad (2.3)$$

彼らが提出した、London 方程式と呼ばれる(2.3)式には、超伝導電子数 n_s が含まれていて、その質量を m^* 、電荷を e^* としている。さらに、London 理論では、超伝導体内部に磁束が入り込む長さは、

$$\lambda_L \equiv \left(\frac{m^*}{\mu_0 n_s e^{*2}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

と定義され、これは磁場侵入長あるいは London 侵入長(London penetration depth)と呼ばれる。今、(2.4)式の両辺を 2 乗して(2.3)式に代入すると、

$$\text{rot } \mathbf{j}_s = -\left(\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2}\right) \mathbf{B} \quad (2.3)$$

である。次に、真空中の Maxwell 方程式、

$$\text{rot } \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j} \quad (2.5)$$

の rot をとると、

$$\text{rot rot } \mathbf{B} = \mu_0 \text{rot } \mathbf{j} \quad (2.5)'$$

だから、右辺の \mathbf{j} を \mathbf{j}_s に置き換えて、(2.3)式を代入し、ベクトル公式 $\text{rot rot } \mathbf{B} \equiv \text{grad div } \mathbf{B} - \nabla^2 \mathbf{B}$ と、Maxwell 方程式より $\text{div } \mathbf{B} = 0$ であることを用いると、

$$\lambda_L^2 \nabla^2 \mathbf{B} = \mathbf{B} \quad (2.6)$$

を得る。今、3次元空間において yz 面を表面として x の正方向に広がる超伝導試料を考える(x が負の部分は真空)。 yz 面側から x 方向に磁場を印加すると、磁束密度の z 成分は x のみの関数として[5]、

$$\lambda_L^2 (d^2 B_z(x)/dx^2) = B_z(x) \quad (x > 0) \quad (2.7)$$

$B_z(x) \neq 0$ の解は、特性方程式 $\alpha^2 - 1/\lambda_L^2 = 0$ より、 $\alpha = \pm 1/\lambda_L$ だから、

$$B_z(x) = C e^{-\frac{1}{\lambda_L} x} + D e^{\frac{1}{\lambda_L} x} \quad (C, D \text{ は定数}) \quad (2.8)$$

ここで、 $x \rightarrow \infty$ のとき、磁束密度が発散するような第 2 項は $D = 0$ で消去し

て良いはずである。磁場の連続性を考慮して、定数 C は印加磁場と同等の大きさの試料表面(yz 側)の磁束密度 $B_z(0)$ とおく。これにより求める解、

$$B_z(x) = B_z(0)e^{-\frac{1}{\lambda_L}x} \quad (2.9)$$

を得た。これは即ち、表面から深くなるにつれて磁束密度はゼロに向かって減衰していくようすを表している。実際の試料サイズは、London 侵入長に比べて極めて大きいことから、London 方程式は弱磁場における Meissner 効果を、超伝導電子数 n_s および侵入長 λ_L を導入して記述できていることがわかる。

2.1.3 熱力学的臨界磁場と超伝導凝縮エネルギー

完全反磁性の状態における、超伝導体の磁化 M は、内部磁束密度 $B = 0$ であるから、

$$B = \mu_0 H + M = 0 \quad (2.10)$$

$$M = -\mu_0 H \quad (2.11)$$

となる。ここで、係数 $\chi = -\mu_0$ ($= -1/4\pi$) は、完全反磁性磁化率である。

次に、等温過程における、Gibbs の自由エネルギーを考えると、

$$G(H) = G(0) - \int_0^H M \cdot dH \quad (2.12)$$

が与えられ、多くの超伝導体は常伝導状態において常磁性、つまり、磁化 M が 0 であるから、添字 n をつけて、

$$G_n(H) = G_n(0) \quad (2.13)$$

となる。超伝導状態では完全反磁性であるから、添字 s をつけて、

$$G_s(H) = G_s(0) + \frac{1}{\mu_0} \int_0^H H \cdot dH = G_s(0) + \frac{H^2}{2\mu_0} \quad (2.14)$$

となる。超伝導体に印加する磁場を大きくしていくと、超伝導状態は壊されてしまう。その時の磁場は、熱力学的臨界磁場(critical field) H_c と呼ばれている。今、 H_c のとき、

$$G_n(H_c) = G_s(H_c) \quad (2.15)$$

であると考えられるから、(2.13)式の関係とあわせて、

$$G_n(0) - G_s(0) = \frac{H_c^2}{2\mu_0} \quad (2.16)$$

を得る。これは、絶対零度における、超伝導状態と常伝導状態のエネルギー差であり、超伝導凝縮エネルギー(superconducting condensation energy)という。

2.1.4 第1種超伝導体と第2種超伝導体

これまで、Meissner 効果によって、超伝導体が T_c 以下で完全反磁性を示すことに触れてきた。しかし、物質によってはその磁場応答の仕方が異なり、2種類の振る舞いが知られている。Fig. 2.3 にそれぞれ、(a)第1種(Type I)、(b)第2種(Type II)超伝導体と呼ばれる物質の、 T_c 以下での磁化 M および超伝導体の内部磁束密度 B の外部磁場依存性を示した。第1種超伝導体は、単体金属に多く見られ、磁場を印加していくと表面電流が流れることによって磁化し、磁場応答の程度は磁場に比例して大きくなるが、あまりに大きい磁場の下では超伝導状態が壊れてしまい、同時に磁束も貫通するようになる。この時の臨界磁場 H_c は、

$$H_c(T) \approx H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (2.17)$$

のように、parabolic 則と呼ばれる、温度に関する二次関数でよく近似される[6]。一方、第2種超伝導体は、合金や化合物超伝導体に多く見られ、Fig. 2.3(b)のような振る舞いを示す。第2種超伝導体は、図中の太い方の実線で示したように、下部臨界磁場(lower critical field) $H_{c1}(T)$ で内部に磁束が侵入しはじめ、上部臨界磁場(upper critical field) $H_{c2}(T)$ を超えると常伝導状態になる。第2種超伝導体における上部臨界磁場の低温極限值 $H_{c2}(0)$ は、物質によっては数十 Tesla 以上にもなる。銅酸化物高温超伝導体の中でも、特に T_c の高い物質等では未だ実験的に $H_{c2}(0)$ を確認できていないものもある。 H_{c1} と H_{c2} の間では、部分的に磁束の侵入が起こり、混合状態(mixed state)と呼ばれる常伝導と超伝導状態の両方の領域が混じりあって生じる複雑な磁気構造が現れる。

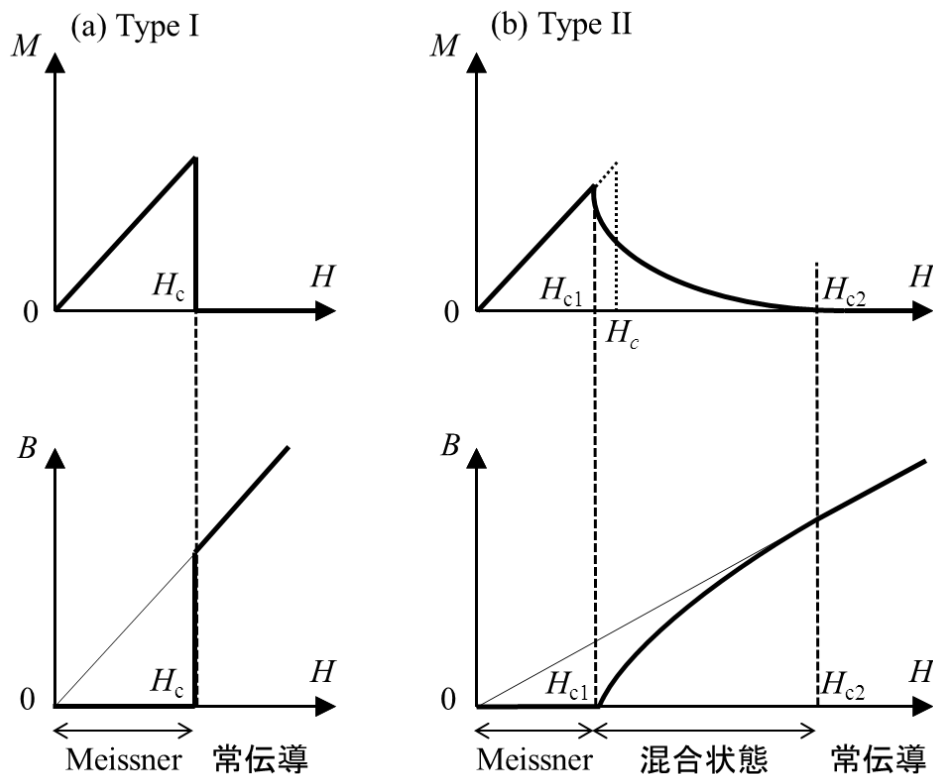


Fig. 2.3. (a)第1種超伝導体、(b)第2種超伝導体の、超伝導状態における磁化および内部磁束密度の印加磁場依存性

2.1.5 磁束の量子化

中空円筒状の超伝導体を磁場中で T_c 以下まで冷却したとき、磁束はその超伝導体内部には侵入せず、中空部分を通ることができる。このとき、中空部分を通る磁束の大きさは、磁束量子(flux quantum)

$$\phi_0 = \frac{h}{2e} \quad (2.18)$$

の整数倍となる(磁束の量子化)ことが知られている。ここで、 h は Planck 定数、 e は素電荷である。また、第 2 種超伝導体においては、 H_{c1} と H_{c2} 間の磁場を印加すると、磁束は Fig. 2.4 のように格子(Abrikosov flux lattice) 状に侵入し、その周りには渦電流が生じる。そして、それぞれの格子に相当する磁束の大きさは量子化された ϕ_0 となる。

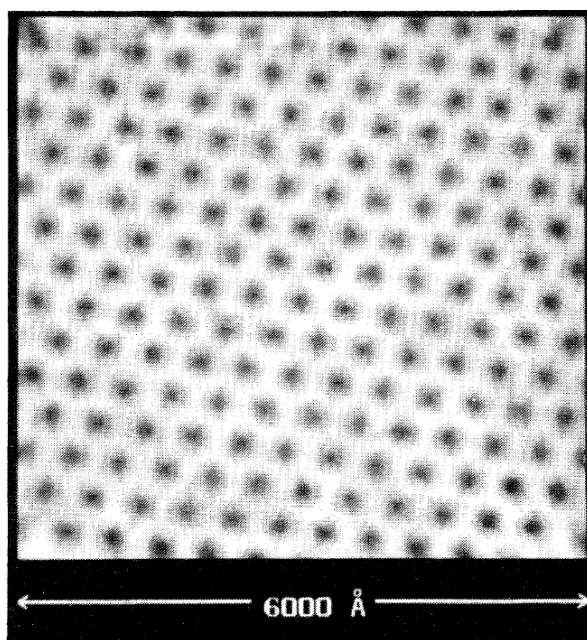


Fig. 2.4. 走査型トンネル顕微鏡(STM: scanning-tunneling microscope)によって観察された、第 2 種超伝導体 NbSe₂ における磁束格子の像[文献 8]。

2.1.6 超伝導ギャップ、コヒーレンス長、対凝縮エネルギー

電子系において熱力学的エネルギー(F_N)が高い常伝導状態から、よりエネルギー(F_S)の低い超伝導状態に相転移するときには、凝縮エネルギー $U(0)$ が存在する [$U(0) = F_N - F_S$]。1957年に発表された、超伝導の微視的理論として最も有名な **BCS**(John Bardeen、Leon Neil Cooper、John Robert Schrieffer)理論[9]の描像では、常伝導では1電子が独立して運動しているのに対して、超伝導では2電子が対となって運動する。電子対を形成することによって、(束縛されていることによって損する以上に)得するエネルギーの大きさは、Fermi エネルギー E_F 近傍の状態が組み換えられることによって生じる超伝導ギャップエネルギー Δ_{SG} に相当する。BCS 理論によると、 Δ_{SG} と T_c の関係は、

$$\frac{2\Delta_{SG}}{K_B T_c} \cong 3.5 \quad (2.19)$$

で記述される。つまり、 Δ_{SG} が大きいほど T_c は高い。単体金属や合金等の従来型超伝導体は、多くの場合、このような関係が成り立つ。

また、BCS 理論では、 Δ_{SG} と電子対の空間的な広がりを表すコヒーレンス長(coherence length) ξ 、そして、Fermi 速度 V_F との関係は、

$$\xi = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta_{SG}} \quad (2.20)$$

が成り立ち、 Δ_{SG} が大きいほど ξ (従来型では： $10^2 \sim 10^3 \text{\AA}$)は短くなる傾向であることを示している。すなわち、電子対形成に寄与するエネルギーが大きい(強結合)ほど、電子対の空間的な広がりが狭くなることを記述している。単体金属等では、電子-フォノン相互作用を媒介に電子が対形成をするということが知られている。一定数(密度)以上のマクロな電子対は、1電子(Fermi 粒子)状態よりも低く、かつ同一のエネルギー準位を占め (BCS-Bose-Einstein 凝縮) ることによって超伝導状態になる。 $U(0)$ は、

$$U(0) \cong \frac{1}{2} N(0) \Delta_{SG}^2 \quad (2.21)$$

となる。ここで、 $N(0)$ は Fermi エネルギー E_F における状態の数である。

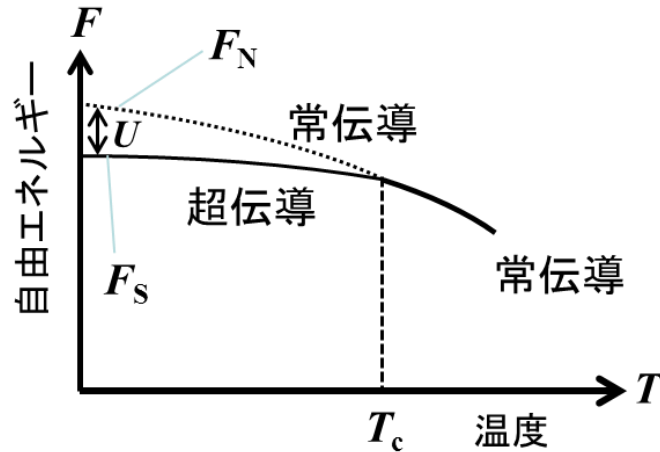


Fig. 2.5. 凝縮エネルギー U

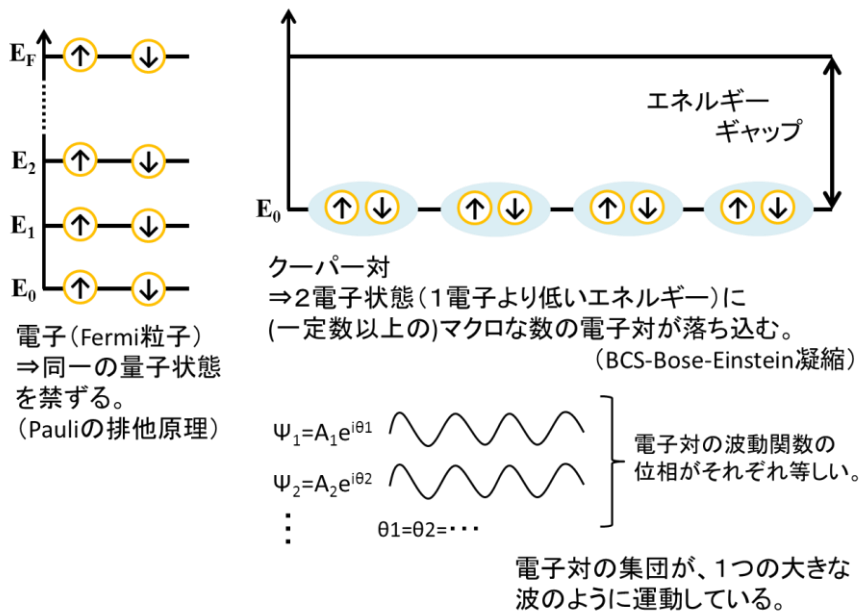


Fig. 2.6. 電子対凝縮のイメージ図

2.1.7 Ginzburg-Landau 理論

BCS 理論が提出されるより 7 年も前の 1950 年、ロシア(旧ソ連)の物理学者 Lev Davidovich Landau と、弟子の Vitaly Lazarevich Ginzburg は、相転移に関する Landau 理論を超伝導現象論に適用させた[10]。この Ginzburg-Landau(GL)理論では、2 次相転移に関する秩序パラメータ(order parameter)として、複素関数 ψ を用いることが特徴である。超伝導状態を表す ψ によって、London モデルに出てくる超伝導電子密度は、

$$n_s = |\Psi|^2 \quad (2.22)$$

と記述される。自由エネルギーを超伝導秩序パラメータ ψ とベクトルポテンシャル \mathbf{A} を用いて[10, 11]、

$$F_{SH} = F_{s0} + \frac{H^2}{8\pi} + \frac{1}{2m} \left| -i\hbar\nabla\psi - \frac{e^*}{c}\mathbf{A}\psi \right|^2 \quad (2.23)$$

$$F_{s0} = F_{n0} + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 \quad (2.24)$$

ここで、 \mathbf{A} は磁場のベクトルポテンシャルで、

$$\text{rot } \mathbf{A} = \mathbf{H} \quad (2.25)$$

であり、 F_{n0} は正常状態の自由エネルギーである。係数 α と β を用いて自由エネルギーを変分計算することで以下の微分方程式が導かれた[10, 11]。

$$\frac{1}{2m} \left(-i\hbar\nabla - \frac{e^*}{c}\mathbf{A} \right)^2 \psi + \alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi = 0 \quad (2.26)$$

また、超伝導電流密度は、

$$\mathbf{j}_s = -\frac{ie^*\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{(e^*)^2}{mc}|\psi|^2\mathbf{A} \quad (2.27)$$

のように記述される。これらは Ginzburg-Landau(GL)方程式と呼ばれており、London モデルでは扱えなかった超伝導波動関数の空間的な広がり (BCS 理論のコヒーレンス長に対応)と、磁場侵入長との大小関係を用いて、第1種超伝導体と第2種超伝導体の異なる振る舞いを説明でき、さらに超伝導と常伝導領域が共存する中間領域をもカバーする。BCS 理論が超伝導の微視的機構を記述するのに対して、GL 理論は超伝導現象のマクロな理解を与えるということが広く認められている[12]。

2.2 銅酸化物高温超伝導体の研究

2.2.1 CuO_2 面数と転移温度における経験則

銅酸化物高温超伝導体は、単位胞内で積層する CuO_2 面数 n の増加に伴い超伝導転移温度 T_c が上昇するという、興味深い経験則が知られている [13,14]。Fig. 2.7 には、銅酸化物超伝導体 homologous シリーズ(M-12(n-1)n 型、M-22(n-1)n 型)の単位胞内における CuO_2 面数 n と T_c の関係を示した。Fig. 2.8 には、 $n=3$ 層構造銅酸化物の結晶構造を示した。Bi 系銅酸化物の場合、 CuO_2 面を 3 枚持つ Bi-2223 が最も高い $T_c \approx 110 \text{ K}$ を示す。しかし、なぜ T_c が高くなるかという、物理的な機構の全容は分かっていない。

また、最近の NMR 実験の結果[25]では、多層型(CuO_2 面数 $n \geq 3$)銅酸化物高温超伝導体において、単一の CuO_2 面における超伝導と反強磁性の共存が示されており、これらの密接な関係が示唆されている。近年、ますます多層型高温超伝導体に注目が集まっている。

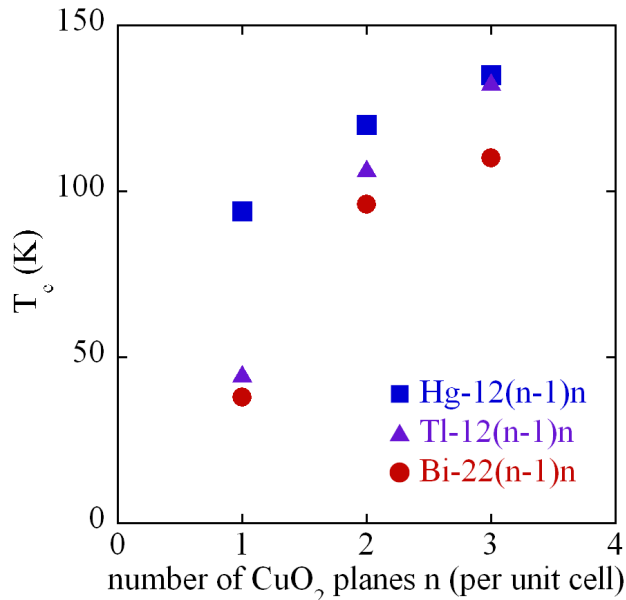


Fig. 2.7. 単位胞内における CuO_2 面数と T_c の関係.

[元論文; Bi-2201: [16]、Bi-2212: [17]、Bi-2223: [18]、Hg-1201: [19]、Hg-1212: [20]、Hg-1223: [21]、Tl-1201: [22]、Tl-1212: [23]、Tl-1223: [24]

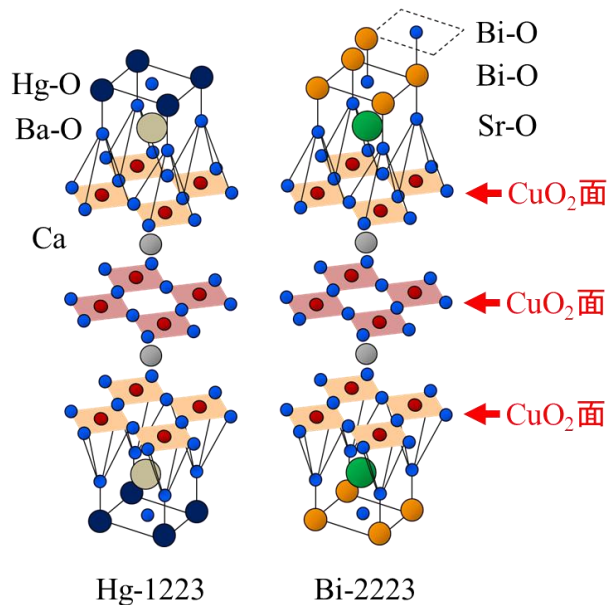


Fig. 2.8. CuO_2 面数 $n=3$ 層構造銅酸化物の結晶構造

2.2.2 銅酸化物高温超伝導体の物性相図

Fig. 2.9 には、現在までに分かっているホールドーピング型銅酸化物高温超伝導体の一般的な物性相図(概略図)を示した。横軸は Cu^{2+} あたりのホール濃度 p 、縦軸は温度 $T(\text{K})$ である。銅酸化物高温超伝導体における超伝導の舞台はほぼ二次元の CuO_2 面[Fig. 2.8]であり、ホール濃度を変化させると CuO_2 面の電子状態が変化し、相図のような物性を示す。 Cu (原子番号:29、電子配置: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$)に注目すると、銅酸化物の結晶内ではイオン化して Cu^{2+} となり、 $3d$ の 9 個の電子は排他原理に従い各軌道に詰まっていくと、最もエネルギーの高い $3dx^2-y^2$ 軌道に 1 つ入った状態で、金属的な性質を示すように考えられるが、ホール濃度ゼロの銅酸化物の CuO_2 面内では電子同士のクーロン相互作用等に起因するバンド分裂等によって、電子が自由に動けない Mott 絶縁体状態となっている。さらに、低温では電子相関効果によって Cu サイトに局在している電子の(\uparrow および \downarrow)スピン相互作用を起源とした反強磁性を示すことが知られている。

Fig. 2.10 には、ホール濃度 p を変化させること「ドーピング」のイメー

図を示した。ドーピング制御は、 CuO_2 面外の主に電荷供給層(Bi系超伝導体の場合、Bi-O二重層[Fig. 2.8])付近における元素置換や、過剰酸素量の調節によって行うことができる。例えば、価数3+のBiサイトをイオン半径の近い Pb^{2+} で置換したり、あるいは過剰酸素 O^{2-} の量を増やすと、電荷中性の条件(すなわち、中性のときに比べて余分に電荷を持つのは、エネルギー的に不安定 = 損)により、 CuO_2 面内の Cu^{2+} あたりのホールの数は増え、これに対して、価数2+のSrサイトを La^{3+} 等で置換したり、過剰酸素 O^{2-} の量を減らすと、ホール濃度は減少する。

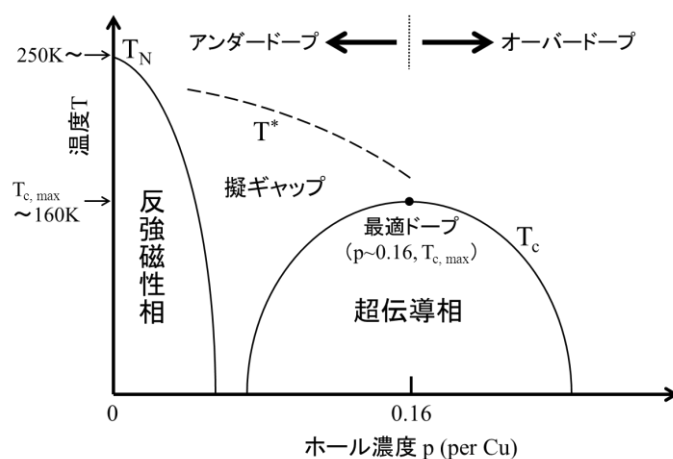
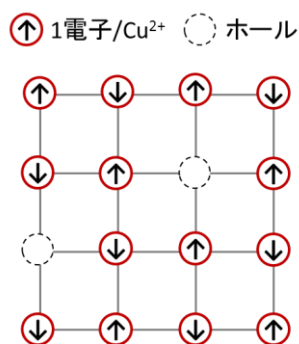


Fig. 2.9. ホールドーピング型銅酸化物高温超伝導体の物性相図



ホールのドーピングをしたとき

- ・電気伝導性が生じる。
 - ・反強磁性相互作用が弱まる。
- ⇒ホール濃度 $p \sim 5\%$ くらいから超伝導相が出現。多くの銅酸化物は $p \sim 16\%$ で最大の T_c を示す。

Fig. 2.10. CuO_2 面へのドーピング

Fig. 2.9 の物性相図のようにホール濃度が増加すると、反強磁性相互作用が弱まっていき、Néel 温度(T_N 、反強磁性転移温度)は低くなっていく。さらにホール濃度を増加させると、0.05 (5%)程度から超伝導体となるが T_c はまだ低く、よりドーピングを進めると、多くの物質の場合、 $p = 0.16$ で T_c の最大値をとる。このときの doping level(ホール濃度)は最適ドーブ (optimally dope)と呼ばれている。超伝導の分野でよく「 $T_c = 110\text{K}$ の銅酸化物高温超伝導体」といった記述があるが、このような場合はドーピング制御を行った、その物質の最大の T_c を併記していることがほとんどである。最適ドーブからドーピングを進めると T_c は徐々に下がっていき、超伝導体ではなくなる。電気伝導度的には、ほぼ金属となる。ホール濃度 p を増加させる過程で電子相関効果が弱まり、徐々に電気伝導度が大きくなっていく。

また、この分野の専門用語として、最適ドーブより低ドーブ側をアンダードーブ (under dope 領域)、最適ドーブより高ドーブ側をオーバードープ (over dope 領域)と呼ぶことが通例になっており、本稿でも、アンダードーブ、最適ドーブ、オーバードープという用語を用いていく。

2.2.3 銅酸化物高温超伝導体の超伝導転移温度

現在までに、相図のような超伝導転移温度 T_c のホール濃度依存性は、多くの実験結果や、銅酸化物発見後に提案された新しい理論によって少しずつ理解できるようになってきている。ホールドーブ型銅酸化物のオーバードープ領域では、超伝導ギャップ Δ_{SG} を直接的に観測できる実験(面間トンネルスペクトル測定(ITS)[26]、角度分解光電子分光(ARPES)測定[27]等)によって、 Δ_{SG} が大きい程 T_c が高いという結果が多い。しかし、ホール濃度が小さいアンダードーブ領域では、ギャップ Δ_{SG} ではなく、超流動密度 (superfluid density) ρ_s に関して T_c が決定する ($T_c \propto \rho_s$) という先駆的な実験結果[28, 29](Uemura プロット[Fig. 2.11])がある。さらに、この Uemura プロットは CuO_2 面数 n が 1 から 3 に増えても、そして、物質の種類が違って、特にアンダードーブにおける ρ_s と T_c がスケールするという結果である。これまでに盛んに研究されてきた CuO_2 面数 $n=1$ 層あるいは 2 層

構造型の銅酸化物における、このような実験結果を上手く説明する、位相ゆらぎ(phase fluctuation)を重要視した理論[30]が知られている。銅酸化物高温超伝導体は、従来型超伝導体に比べて明らかに大きな超伝導ギャップを有する物質で、それに起因して対形成相互作用も大きく、コヒーレンス長 ξ は明らかに短い($10^0 \sim 10^2 \text{\AA}$ の範囲)。文献30における模式的な相図(Fig. 2.12)に示されている T^{MF} は、対形成相互作用の大きさから考えられる平均場(mean field)転移温度で、アンダードープからドーピングを進めるほど小さくなる。Uemura プロット発表の数年後に、銅酸化物のように電子密度が小さい場合では、対凝縮する温度、すなわち、電子対の波動関数の位相が揃う(coherent な状態)は T^{MF} より低くなってしまおうという理論的な指摘が Emery と Kivelson によってなされたという経緯がある。

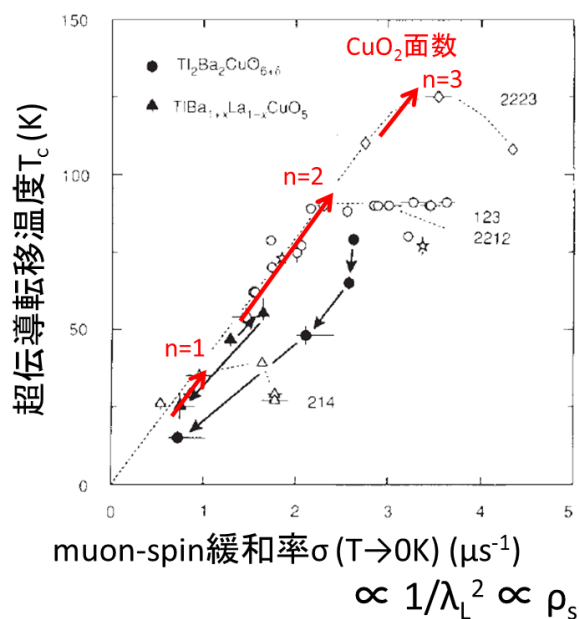


Fig. 2.11. Uemura プロット[文献 29]

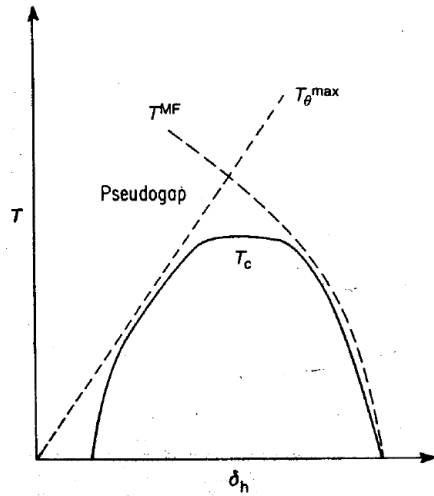


Fig. 2.12. 位相ゆらぎを考慮した相図[文献 30]

2.2.4 多層型(CuO_2 面数 $n \geq 3$) 銅酸化物における先行研究

2.2.1 節に記述したように、銅酸化物超伝導体は結晶中に積層する CuO_2 面数 n が増加するに伴い T_c が上昇し、 $n=3$ の時、最大の T_c を示す。この原因を調べるために、良質な単結晶を育成することができる [31]、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi-2223) は絶好の物質である。

これまでに、それぞれ最適ドープの $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi-2201: $n = 1$)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212: $n = 2$)、Bi-2223 ($n = 3$) の超伝導ギャップ Δ_{SG} が、ARPES (角度分解光電子分光) 測定 [32-35] や ITS (面間トンネルスペクトル) 測定 [36] によって求められている。これらの結果は、3 層構造の Bi-2223 が 1 層構造 Bi-2201 や 2 層構造 Bi-2212 よりも Δ_{SG} が大きいという結果である。Sato らの結果 [32, 33] は、これら 3 種類の物質の最適ドープにおける Δ_{SG} と T_c の関係が、ほぼ一直線の比例関係 ($\Delta_{SG} \propto T_c$) にあるというものである。この結果は、Bi-2223 の高い T_c が強いペアリング相互作用に起因すると考えることができる。一方、Feng ら [35] は超伝導ギャップ Δ_{SG} に加えて、超伝導密度 ρ_s に関係あると考えられるコヒーレンスピークの大きさを見積もっており [37]、両方の値が T_c とほぼスケールするという結果である。これは、Uemura プロットや Emery-Kivelson の理論と整合すると考えることができる。このような事を、異なる実験手法によって調べることが重

要であることはもちろんであるが、最適ドーピング以外のドーピングレベルにおいても同様の関係が成り立つかどうかを調べることで、銅酸化物高温超伝導体における普遍的な T_c 決定要因の理解につながると考えられる。

2.2.5 銅酸化物高温超伝導体における超伝導揺らぎの効果

単体金属等における超伝導現象は、Ginzburg-Landau 理論によって良く説明できることが知られている。背景要因の1つとして、コヒーレンス長が結晶格子の長さに比べて極めて長く、かつ等方的な広がりを持っていたことが挙げられる。従来型超伝導体では、超伝導状態において GL 理論における平均場近似が成り立つ程の多くの電子対が重なりあっている。直感的には、結晶格子空間の広い範囲に渡って一様な超伝導状態が生まれやすい状況であると考えられる。しかし、銅酸化物高温超伝導体のコヒーレンス長は従来型に比べて極めて短く、電子対は結晶格子数個分をまたぐ程度の広がりしかない。このことによって、超伝導揺らぎ(superconductive fluctuation)の影響が大きく現れる。超伝導揺らぎとは、 T_c 以上の温度域における、常伝導状態の超伝導体内部で電子対の凝縮核があちこちで現れたり消えたりする現象である。銅酸化物高温超伝導体における ab 面内抵抗の場合、超伝導揺らぎのない正常状態よりも抵抗率が減少する。 T_c に近い程、生成・消滅の頻度が大きくなるため、その影響が顕著に現れる。また、銅酸化物高温超伝導体は、従来型に比べて転移温度が極めて高いことから、必然的に熱ゆらぎの効果も大きい。さらに、超伝導に関わる電子は、ほぼ 2次元の CuO_2 面に局在している状態であり、これらのことが揺らぎを増大させる主要因となっている。

従来型超伝導体の場合は、超伝導秩序パラメータ ψ の 2 次の項までを考慮すれば良い近似を得られたが、超伝導揺らぎの効果大きい銅酸化物高温超伝導体の場合は、GL 理論におけるより高次の ψ を考慮した計算が必要になる。本研究では、Bi 系銅酸化物の磁場中抵抗率転移に対して、GL 理論に基づいて 4 次の項までを考慮した、Ikeda-Ohmi-Tsuneto が開発した超伝導臨界揺らぎの理論[38]を用いてフィッティングを行った。

2.2.6 多層型銅酸化物の良質単結晶の必要性

物性研究では、単結晶を用いた実験が必須である。銅酸化物高温超伝導体が発見されてから現在までに、Flux 法や TSFZ (traveling solvent floating-zone) 法による単結晶育成技術の進歩によって、ランタン系 LSCO (214 型)銅酸化物や、イットリウム系 YBCO (123 型)、ビスマス系 Bi-2201 および Bi-2212 に関しては、単結晶を用いた研究が盛んに行われてきた。しかしながら、それらと比較すると、超伝導発現の場となる CuO_2 面を単位胞あたり 3 層持ち、最も高い超伝導転移温度(T_c)を有する多層型高温超伝導体の単結晶を用いた研究例は非常に少ない。多層型高温超伝導体の代表的な物質である Bi-2223 ($T_c = 110\text{K}$) の研究は、TSFZ 法による単結晶育成の成功例[31]を元にして徐々に進んではいるが、(通常一カ月以上の)長時間育成をしなければ良質な単結晶を得ることは難しい上、結晶が小さく、不純物相の混入(2層構造 Bi-2212 の intergrowth)が多くあるなどの課題がある。本論文では、Bi-2223 の良質単結晶を得るために行った TSFZ 法による育成実験と、そこから得られた結晶の評価結果についても記述する。

2.3 TSFZ 法

銅酸化物高温超伝導体の多くは、熔融前に相分解し、不一致熔融して他相が生じるため、Bridgman 法や Czochralski 法によって育成できない。そのため、結晶化させる物質の構成元素を適切な溶媒で溶かし、溶液が過飽和状態になるようにして結晶化させる必要がある。銅酸化物高温超伝導体の分野で、人気が高い結晶育成方法としては、Flux 法と TSFZ 法がある。

Flux 法は単純で安価であるが、出来上がった結晶にるつぼからの汚染(混入・反応)などがあり、結晶を大型化するのも難しい。一方の TSFZ 法は、装置が大掛かりで、多少なりとも経験が必要であるものの、るつぼからの汚染が無いいため高品質な単結晶を作ることができる。Fig. 2.13 に装置の概略図を示す。

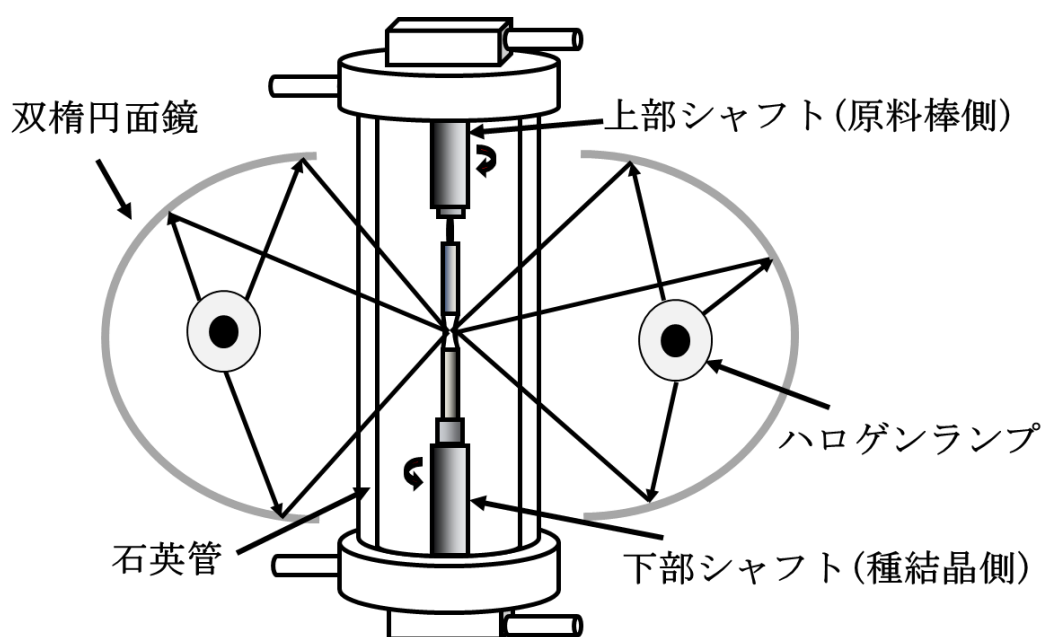


Fig. 2.13. TSFZ 法による単結晶育成装置の概略図

育成装置は双楕円面鏡を持つ赤外線集中加熱炉を用いた。装置は floating zone (FZ) 法のものと同種だが、FZ 法が融液の過冷却を利用しているのに対し、こちらは過飽和を利用している。TSFZ 法では、溶液を目的組成に近づけるために特別な溶媒(solvent)を用いることもあるが、ビスマス系超伝導体の場合は育成中に自己調節されるため必須ではない。

2.4 本研究の目的

本研究では、 CuO_2 面が 2 層構造の Bi-2212 と 3 層構造 Bi-2223 の良質単結晶におけるホール濃度を様々に変化させ、それらを用いて磁場中面内抵抗率測定を行った。そして、 T_c 以下で見られる特徴的なブロードな抵抗率転移について、Ikeda、Ohmi、Tsuneto が開発した超伝導臨界ゆらぎの理論 [38] を用いて、実験データを再現できるようなパラメータを調べた。それらのパラメータの中には、面内コヒーレンス長 ξ_{ab} と比熱の飛び ΔC が含まれており、ab 面内抵抗率転移のデータに対するフィッティングによって、それらの値を見積もることができる [39,40]。これらのパラメータから、超伝導ギャップ Δ_{SG} や超流動密度 ρ_s のホール濃度依存性や、 CuO_2 面数依存性理解できることが期待できる。Bi-2212 と Bi-2223 の各超伝導パラメータを比較し、 CuO_2 面数 $n=3$ の時に何故 T_c が高くなるのかを議論する。

第2章の参考文献

- [1] H. Kamerlingh Onnes, Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden **120b** (1911).
- [2] M. Niwa, Fundamentals of Superconductivity, 3rd Edition, Tokyo
Denki University Press, Tokyo (2002) (in Japanese).
- [3] W. Meissner and R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften **21**, 787 (1933).
- [4] F. London and H. London, Proc. R. Soc. London Ser. A **149**, 71 (1935).
;Physica **2**, 341 (1935).
- [5] 中嶋貞雄, 超伝導入門, 培風館, pp.65-66 (1971).
- [6] 家泰弘, 超伝導, 朝倉書店, 第1章 (2005).
- [7] 恒藤敏彦, 超伝導・超流動, 岩波書店, pp.5-6 (1993).
- [8] H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles, Jr., and J. V. Waszczak,
Phys. Rev. Lett. **62**, 214 (1989).
- [9] J. Bardeen, L. Cooper and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [10] V. L. Ginzburg, L. D. Zh. Landau, Eksp. Teor. Fiz. **20**, 1064 (1950).
- [11] V. L. Ginzburg, Physics—Uspekhi **43** (6), 573 (2000).
- [12] M. Tinkham, Introduction to Superconductivity (2nd edition),
Dover Publications, pp.9-11 (2004).
- [13] J. G. Bednorz and K. A. Muller, Z. Physik, B **64**, 189 (1986).
- [14] B. A. Scott et al., Physica C **230**, 239 (1994).
- [15] M. Karppinen and H. Yamauchi, Mater. Sci. Eng. **26**, 51 (1999).
- [16] S. Ono et al., Phys. Rev. Lett. **85**, 638 (2000).
- [17] H. Eisaki et al., Phys. Rev. B **69**, 064512 (2004).
- [18] T. Fujii et al., Phys. Rev. B **66**, 024507 (2002).
- [19] V. A. Alyoshin et al., Physica C **255**, 173 (1995).
- [20] R. L. Meng et al., Physica C **216**, 21 (1993).
- [21] N. Takeshita et al., J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 023711 (2013).
- [22] T. Manako and Y. Kubo, Phys. Rev. B **50**, 6402 (1994).
- [23] C. Bernhard et al., Phys. Rev. Lett. **86**, 1614 (2001).
- [24] A. Iyo et al., Physica C **357**, 324 (2001).
- [25] H. Mukuda et al., J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 011008 (2012).
- [26] M. Suzuki et al., Phys. Rev. B **85**, 214529 (2012).

- [27] H. Anzai et al., Nat. Commun. **4**, 1815 (2013).
- [28] Y. J. Uemura et al., Phys. Rev. Lett. **62**, 2317 (1989).
- [29] Y. J. Uemura et al., Nature **364**, 605 (1993).
- [30] V. J. Emery and S. A. Kivelson, Nature **374**, 434 (1995).
- [31] T. Fujii, T. Watanabe, and A. Matsuda, J. Cryst. Growth **223**, 175 (2001).
- [32] T. Sato et al., Phys. Rev. Lett. **89**, 067005 (2002).
- [33] H. Matsui et al., Phys. Rev. B **67**, 060501(R) (2003).
- [34] S. Ideta et al., Phys. Rev. Lett. **104**, 227001 (2010).
- [35] D. L. Feng et al., Phys. Rev. Lett. **88**, 107001 (2002).
- [36] Y. Yamada et al., Phys. Rev. B **68**, 054533 (2003).
- [37] D. L. Feng et al., Science **289**, 277 (2000).
- [38] R. Ikeda, T. Ohmi, and T. Tsuneto, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 1051 (1991).
- [39] K. Semba, A. Matsuda, and T. Ishii, Phys. Rev. B **49**, 10043(R) (1994).
- [40] T. Watanabe and A. Matsuda, Phys. Rev. B **54**, 6881(R) (1996).

第3章 研究方法

3.1 単結晶育成と、熱処理によるドーピング制御

全てのサンプルの単結晶育成は溶媒移動型浮遊帯域法(TSFZ 法)によって行った。

3.1.1 Bi-2212 単結晶

Bi-2212 単結晶の(仕込)組成はそれぞれ、 $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Sample A, B)、 $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Sample C, D)、 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Sample E)である。育成雰囲気は、空气中、育成速度は約 0.5 mm/h において結晶成長させた。Sample A-E は、適切な酸素分圧と温度においてアニールした[41, 42]。3つの異なる組成比の結晶の T_c^{MAX} は、それぞれ、順に、83、89、93 K [42]であり、ホール濃度 p は Tallon の経験式[$T_c / T_c^{\text{max}} = 1 - 82.6 (p - 0.16)^2$] [43]によって見積もった。

3.1.2 Bi-2223 単結晶の育成

Bi-2223 単結晶の育成条件は、過去の研究[18, 31]や、その後に発表されている文献の条件とは異なる。実験方法の詳細とともに、以下に示す。

本研究で用いた焼結体(多結晶)原料棒は、仕込組成比が $\text{Bi} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = \text{X} : 1.9 : 2 : 3$ ($\text{X} = 2.1$ 、あるいは 2.2)となるように、電子天秤を用いて、乾燥粉末原料(Bi_2O_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO)を秤量した。定比組成 $2 : 2 : 2 : 3$ としていないのは、 Sr^{2+} のイオン半径が小さいために結晶構造中の SrO 格子に隙間が多く、 Sr^{2+} サイトに Bi^{3+} が入り込みやすく、stoichiometric では化学的に不安定になり、育成が困難になるためである。また、Bi-2223 は育成速度が非常に遅く、原料原子が溶融帯に留まる時間が長いため、低

融点の Bi は育成中に蒸発する可能性がある。そのため、Bi = 2.1 の他に、Bi=2.2 というように、さらに Bi を多めに仕込んだものも用意した。秤量後、原料をライカイ機によって 1 時間混合させた。そして、原料に含まれている炭酸を脱離させ、粗反応させた酸化物を得るために、本焼成より若干低い温度で仮焼きをおこなう。混合物をアルミナ製の皿に乗せマッフル炉を用いて 770°C、12 時間、空気雰囲気中で焼成を行った。そして、再びメノウ棒を用いて粉碎し、ライカイ機で 1 時間混合し、2 回目の仮焼きを行った。仮焼後の粉末は、漏斗を用いてゴム風船に入れ、プレス成形後の棒が硬く、太さが均一になっているように形を整えた。その後、形が整えられた仮焼き粉入りゴム風船を紙で包み、水が入った金属製の筒の中に入れ、余分な空気を十分に出した後、手動油圧ポンプを用いて圧力およそ 30MPa でプレス成形した。プレス成形後、棒の端の一方にピンバイスを用いて穴を開け、白金線でつるし、830°C、24 時間、空気雰囲気中で焼成を行った。TSFZ 法による単結晶育成では、用いる試料棒の密度が不十分であると、熔融帯中の気泡の発生や試料棒への融液の浸透が起り、安定して結晶育成を続けることが困難になる。棒状の焼結体では、密度としては不十分であるため、そのまま試料棒に用いることは良策ではない。そのため、多結晶原料棒をいったん溶かし、密にして固める pre-melting という作業を行なった。シャフト速度は、20 ~ 80 mm/h で、ガス雰囲気は育成時と同等の酸素濃度で行った。

本研究で用いた装置は、NEC Machinery 製の SC-M15HD 単結晶育成装置である。加熱光源であるハロゲンランプは、500W のものを用いた。

本稿では、6 つの条件下における Bi-2223 単結晶育成の結果について記述する。育成条件を Table 2 に示す。

Table 2 単結晶育成条件

条件	仕込組成	育成速度 [mm/h]	育成雰囲気 [O ₂ /(O ₂ +Ar)]	上/下回転 [rpm]
I	Bi _{2.1} Sr _{1.9} Ca ₂ Cu ₃ O _y	0.03	O ₂ 20%	11/10
II	Bi _{2.1} Sr _{1.9} Ca ₂ Cu ₃ O _y	0.05	O ₂ 10%	11/10
III	Bi _{2.1} Sr _{1.9} Ca ₂ Cu ₃ O _y	0.03	O ₂ 10%	11/10
IV	Bi _{2.1} Sr _{1.9} Ca ₂ Cu ₃ O _y	0.03	O ₂ 10%	11/10
V	Bi _{2.2} Sr _{1.9} Ca ₂ Cu ₃ O _y	0.03	O ₂ 10%	11/10
VI ^{*1}	Bi _{2.2} Sr _{1.9} Ca ₂ Cu ₃ O _y	0.05	O ₂ 10%	11/10

Bi-2223 は、結晶の成長する速度(\propto 駆動力)が極めて小さいため、育成速度を遅く設定しなければならない。文献[31]では、従来行われていた Bi 系超伝導体の結晶育成に比べて、大幅に遅い育成速度(0.05mm/h)に条件設定したことが決め手になり、世界初の Bi-2223 バルク単結晶を得ることに成功した。本研究はこの研究の条件を基にしている。

TSFZ 法による結晶育成では、原理的に、原料棒径や装置系が重要な育成条件となる。例えば、原料棒径を縮めることにより、熔融帯の温度勾配は大きくなり、結晶の成長速度が上がるのが期待されるが、縮めすぎると成長方向とは垂直軸方向の成長が制限させることになる。また、装置毎に赤外線集光炉のミラーの形やランプの出力が違うため、同じ径の原料棒で、同等の結晶が育成できる訳ではないことに注意が必要である。実際、NEC Machinery 製の SC-M15HD を用いた場合は、原料棒径 $\phi = 4 \sim 6.5$ mm の範囲で Bi-2223 の単結晶育成が可能であったが、Canon Machinery 社製の卓上型単結晶育成装置で、同程度の径の原料棒を用いた育成実験では、Bi-2223 単結晶は得られなかった。ミラーやランプが小さい卓上型育成装置では、原料棒の直径を従来よりも小さく(4~6 mm \rightarrow 約 3mm)したり、育成中の蒸発を想定して、仕込み段階で Bi を多めにすることで、Bi-2223 単結晶を作ることができた。卓上型単結晶育成装置における Bi-2223 単結

晶育成に関しては本稿でこれ以上記述せず、NEC Machinery 製 SC-M15HD を用いて行った育成実験(条件 I ~VI)の結果について、第 5 章にて述べる。

※1 条件VIは、熔融帯の温度勾配を高めるため、赤外線集光炉内で上下シャフトとサンプルを囲んでいる石英管の上下を、アルミ箔およびアルミテープで覆い、上下の光を部分的にカットした。

※2 本研究で、磁場中抵抗率測定で用いた Bi-2223 単結晶は、Sample F と H が、Table 2 における条件 I から得られたものである。Sample I は条件 II、そして、Sample G と J と K は、条件 V から得られた単結晶を使用した。第 5 章に記述したように、条件 I、II、そして条件 V から得られた結晶は、非常に高純度の Bi-2223 でだった。Bi-2223 は ab 面方向に平板状に成長するので、本研究で得られた ab 面内抵抗測定結果は、信頼に足りるデータだと考えられる。

3.1.3 Bi-2223 単結晶の熱処理

Sample I および J は as-grown(育成後、未処理)の sample で、最適ドーピングよりもややアンダードーピングの試料である。Sample G は、酸素圧約 2 Pa、温度 600 °C でアニールを行った。Sample F は、さらに過剰酸素 δ が少なくなるような条件でアニールを行ったアンダードーピング Bi-2223 の試料である。Sample J は、 O_2 約 1 atm、温度 500 °C でアニールを行い、 $T_c = 107K$ となった。文献 18 に記されているように、Bi-2223 は、アンダードーピング領域からドーピングを進めると、 T_c の最大値約 110 K 程を示すが、そこから少しドーピングを進めても、1 あるいは 2 層構造銅酸化物のような T_c のはっきりした減少は見られないということが知られている。そのため、本研究では、最適ドーピングの定義をアンダードーピングからドーピングをして、はじめて T_c が最大値を示すところとし、Sample J を最適ドーピング Bi-2223 の試料とした。Sample K は、酸素分圧 1000 atm かつ 400 °C でアニールし、 $T_c = 104 K$ となったややオーバードーピングの試料である。Bi-2223 は内側の CuO_2 面 (IP) - 1 層と外側の CuO_2 面 (OP) - 2 層のホール濃度 p が異なる[44]ため、単純に Tallon の経験式[43]を使えない。

3.1.4 各試料のラベルについて

各試料には、英文字による区別の他に、 CuO_2 面数 n 、ドーピングレベル、そして、 T_c に基づくラベルを付けた。ドーピングレベルの略称は、アンダードーピングであれば、UD、最適ドーピングであれば、OPT、オーバードーピングであれば、OD とした。例えば、Sample F は、 CuO_2 面数 $n=3$ 層構造 Bi-2223 の、アンダードーピング(UD)試料で、 $T_c = 83 K$ を示すことから、ラベルは 3UD83 とした。

これらのサンプルを用いて、一般的な直流四端子法によって、 ab 面内抵抗率 ρ_{ab} を測定した。その際、 ab 面に対して垂直に、定常磁場 $B = 0, 1, 6, 17.5 T$ を印加して測定した。得られた実験データを理論計算によってフィッティングした。

3.2 理論計算によるフィッティング

理論計算によるフィッティングは、2つのステップによって行った。まずはじめに、ゼロ磁場の ab 面内抵抗率 ρ_{ab} の、超伝導ゆらぎの影響が大きい T_c^{onset} 近傍の領域における実験データを二次元系の Aslamazov-Larkin(AL)項[45]を導入し、再現できるかを調べた。超伝導ゆらぎの影響を除いた抵抗率 ρ_n を、

$$\rho_n(T) = aT + b \quad a, b \text{は定数} \quad (3.1)$$

と仮定すると、ゆらぎの効果を除いた伝導度は、逆数をとって、

$$\sigma_n = \rho_n^{-1} \quad (3.2)$$

となる。2次元の AL 項は、

$$\sigma_{2D-AL} = \frac{e^2}{16\hbar d} \epsilon^{-1} \quad (3.3)$$

で与えられる[45]。ここで、

$$\epsilon^{-1} = \ln\left(\frac{T}{T_{c0}}\right) \approx \frac{T - T_{c0}}{T_{c0}} \quad (3.4)$$

であり、(3.3)式は $T \rightarrow T_c$ で ∞ に発散する。 T_{c0} は平均場転移温度である。また、 d は CuO_2 面間の間隔として、XRD 実験から見積もることができ、Bi-2212 の場合は 15.4 \AA 、Bi-2223 の場合は 18.5 \AA という値を適用した。

2次元の AL 項 σ_{2D-AL} を考慮したゼロ磁場の ρ_{ab} の理論値は、

$$\rho_{ab,Th-0T} = \frac{1}{\rho_n^{-1} + \sigma_{2D-AL}} \quad (3.5)$$

として求めることができる。各試料毎のゼロ磁場の実験値に対して、この式を用いてフィッティングを行い、平均場転移温度 T_{c0} と、超伝導ゆらぎの効果を除いた常伝導の「裸の抵抗率 ρ_n 」を見積もった。これらのパラメータは、磁場中抵抗の実験データに対するフィッティングでも使用する。

2つ目のステップでは、Ikeda らが導いた理論式[38]を用いて、磁場中 ab 面内抵抗率転移における T_c^{onset} 近傍の実験データを再現するような超伝導パラメータ(面内コヒーレンス長 ξ_{ab} と比熱の飛び ΔC)を調べた。その他の2つのパラメータについて、理論中の C-factor は、現実の結晶において不純物等の影響で実験値がずれる(大きくなる)場合に、伝導度の値を割り算する(実験値/C)形で用いるパラメータ[46]であるが、本論文中では全て 1 という値でフィッティングできた。これはすなわち、本研究で用いた単結晶が、不純物の影響のない極めて高品質なものだったためと考えられる。また、面間コヒーレンス長 ξ_c ($\ll d$)は、全て 0.1 \AA という値にした。これは実験的に見積もられるオーダー[47]に近く、また、多少変化させてもフィッティング結果に影響しなかった。以下に使用した式を記述した。

CuO_2 面に対して垂直に磁場を印加したときのゆらぎ伝導度は、

$$\sigma^{fl} = \sigma_0^{fl} + \delta\sigma^{fl} \quad (3.6)$$

で与えられる。本研究で扱う磁場中抵抗率転移(T_c 付近)の温度域では、非 Gaussian 項と呼ばれる(3.6)式の第二項($\delta\sigma^{fl}$)の、ゆらぎ伝導度全体(σ^{fl})への相対的な寄与は薄弱であることが分かっており[38]、計算する際には無視した。また、

$$\sigma_0^{fl} = \frac{e^2}{2\hbar\xi_c} h^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n+1}{(\mu_{n+1R} - \mu_{nR})^2} \left(f_n + f_{n+1} - 2f_{n+\frac{1}{2}} \right) \quad (3.7)$$

$$f_n = \frac{1}{\sqrt{\mu_{nR} \left(1 + \frac{d^2}{4\xi_c^2} \mu_{nR} \right)}} \quad (3.8)$$

$$f_{n+\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2}(\mu_{nR} + \mu_{n+1R}) \left(1 + \frac{d^2}{4\xi_c^2} \frac{1}{2}(\mu_{nR} + \mu_{n+1R})\right)}} \quad (3.9)$$

である。ここで、 h は、電子対の CuO_2 面内における広がり (面内コヒーレンス長) ξ_{ab} と、電子対のサイクロトロン半径 r_0 (3.10 式)

$$r_0 = \sqrt{\frac{\phi_0}{2\pi B}} \quad (3.10)$$

との関係から、

$$h = \left(\frac{\xi_{ab}^2}{r_0}\right)^2 \quad (3.11)$$

と与えられる。また、 μ_{nR} は、 n 番目の Landau 準位におけるくりこみ質量である。これは、より下の Landau 準位のくりこみ質量 μ_{0R} を用いると、近似的に記述することができる。

$$\mu_{nR} \approx \mu_{0R} + 2nh \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} \mu_{0R} = \mu_0 &+ \frac{g_3}{\sqrt{\lambda(\beta_0^2 - 1)}} + \frac{\lambda\sqrt{\beta_0^2 - 1}}{8\beta_0} \\ &\times \left[\ln \frac{\gamma_+}{\alpha_+} + \frac{\alpha - \beta_0}{\sqrt{\beta_0^2 - 1}} \right. \\ &\left. \times \ln \left(\frac{\beta_0\gamma + \sqrt{(\beta_0^2 - 1)(\gamma^2 - 1)} - 1}{\beta_0\alpha + \sqrt{(\beta_0^2 - 1)(\alpha^2 - 1)} - 1} \right) \right] \quad (3.13) \end{aligned}$$

ここで、 μ_0 は、(3.4)式を用いて、

$$\mu_0 = \epsilon + h \quad (3.14)$$

であり、 α 、 γ 、 α_+ 、 γ_+ 、 β_0 、 λ 、 g_3 はそれぞれ、

$$\alpha = 2\beta_0^2 - 1 \quad (3.15)$$

$$\gamma = \alpha + \frac{8g_3\beta_0}{\sqrt{\lambda^3(\beta_0^2 - 1)}} \quad (3.16)$$

$$\alpha_+ = \alpha + \sqrt{\alpha^2 - 1} \quad (3.17)$$

$$\gamma_+ = \gamma + \sqrt{\gamma^2 - 1} \quad (3.18)$$

$$\beta_0 = 1 + \frac{2}{\lambda}\mu_{0R} \quad (3.19)$$

$$\lambda = \left(\frac{2\xi_c}{d}\right)^2 \quad (3.20)$$

$$g_3 = \frac{k_B}{\Delta C} \frac{B}{\phi_0 \xi_c} \quad (3.21)$$

である。以上により、磁場中における ρ_{ab} の理論値を、

$$\rho_{ab,Th-H\perp ab} = \frac{1}{\rho_n^{-1} + \sigma fl} \quad (3.22)$$

として求めることができる。

フィッティングをする際、特に ΔC の値がどうなるかが重要であることが分かった。比熱の飛び ΔC はフェルミエネルギー E_F 近傍の状態数 $N(0)$ と密接に関係しており、超伝導転移に伴い増大する伝導度の全体的な大きさを決めるパラメータである。よって、 ΔC の大小は T_c^{onset} 近傍の実験値に大きく影響する。フィッティングでは、まず ΔC の大体の傾向を見積もった。そして、実験値を良く再現するような ξ_{ab} の様々な値の場合を計算することで、これらのパラメータの組み合わせ調べた。以上のプロセスを経て、Bi-2212 と Bi-2223 において広くホール濃度を変化させた時の、 ΔC と ξ_{ab} の変化を系統的に評価した。これらの超伝導パラメータのホール濃度 p 依存性、 CuO_2 面数 n との関係、 T_c との関係を議論する。

第3章の参考文献

- [41] T. Watanabe, T. Fujii, and A. Matsuda, Phys. Rev. Lett. **79**, 2113 (1997).
- [42] T. Usui et al., J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 064713 (2014).
- [43] S. D. Obertelli, J. R. Cooper, and J. L. Tallon, Phys. Rev. B **46**, 14928(R) (1992).
- [44] S. Iwai et al., JPS Conf. Proc. **1**, 012105 (2014).
- [45] L. G. Aslamazov and A. I. Larkin, Phys. Lett. A **26**, 238 (1968).
- [46] B. Oh et al., Phys. Rev. B **37**, 7861 (1988).
- [47] M. J. Naughton et al., Phys. Rev. B **38**, 9280 (1988).

第4章 研究結果と考察 I

4.1 ゼロ磁場における ab 面内抵抗率測定結果と解析結果

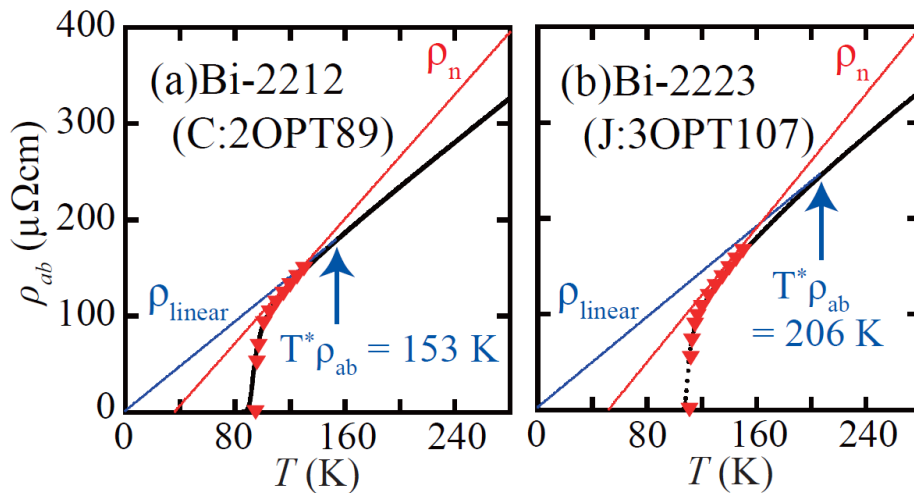


Fig. 4.1 それぞれ最適ドープにおける、(a) Bi-2212、(b) Bi-2223 の ab 面内抵抗率の温度依存性。実線 ρ_{linear} は、常伝導抵抗率の高温側から続く直接的な振る舞いの延長線。矢印が示しているのは、擬ギャップが開きはじめる温度 $T^* \rho_{\text{ab}}$ 。図中の逆三角形(▼)のプロットは、フィッティングによって求めた面内抵抗率の理論値。そして、実線 ρ_n はフィッティングによって求めた、超伝導ゆらぎの効果を除いた裸の抵抗率の直線。

Fig. 4.1 には、最適ドープ Bi-2212 と Bi-2223 の 0T における面内抵抗率 ρ_{ab} の温度依存性を示した。図中の逆三角形(▼)のプロットは、式(3.5)を用いて計算した値であり、 T_c^{onset} 近傍の実験データを非常に良く再現できていることが分かる。図中には、常伝導抵抗率において、高温側から続く直線的な振る舞い ρ_{linear} とフィッティングにより見積もった裸の抵抗率 ρ_n を示した。また、銅酸化物超伝導体の面内抵抗では、擬ギャップが温度 T^* から開くことによって抵抗率が減少することが知られており、その温度 $T^* \rho_{\text{ab}}$ 以下で ρ_{linear} から離れる[41, 42]。ここでは、 ρ_{ab} が ρ_{linear} から 1% 以上減

少しした温度を $T^*\rho_{ab}$ として見積もった。 ρ_n の傾きは ρ_{linear} の傾きより大きくすると、 T_c^{onset} 近傍の実験値を、理論式によって良く再現できた。この傾向はアンダードープ領域で顕著である。 T_c^{onset} 近傍の面内抵抗率の減少の振る舞いは、超伝導ゆらぎの効果に加えて擬ギャップが開くことで面内抵抗率が減少する効果も関係しているためと考えられる。Bi-2223 は、特にアンダードープになり易い内側の CuO_2 面(IP)を持つ[44]ため、この影響が目立つのかもしれない。Table 1 には、今回使用したサンプルの T_c (B~0T におけるゼロ抵抗温度)、擬ギャップが開きはじめる温度 $T^*\rho_{ab}$ 、常伝導抵抗率の高温側から続く直接的な振る舞い ρ_{linear} 、超伝導ゆらぎの効果を除いた裸の抵抗率 ρ_n 、平均場転移温度 T_{c0} 、ホール濃度 p を、それぞれ示した。Bi-2212、Bi-2223 のそれぞれの試料において、過去の研究[18,41,42] 同様、系統的な変化があった。Sample H と I は as-grown のサンプルであるため、 ρ_{linear} の不規則な振る舞いは、結晶内の酸素の不均一さが原因であると考えられる。Bi-2212(A-E) のホール濃度は、関係式 $T_c/T_c^{\max}=1-82.6(p-0.16)^2$ [43]より、それぞれ、 $p=0.11$ 、0.116、0.16、0.2、0.22 と見積もった。Bi-2223 は IP と外側の CuO_2 面(OP)のホール濃度が異なるため[44]、この式は使えない。それでも、 $T^*\rho_{ab}$ や T_c の系統的な変化から、F から K に向かうほどドーピングが進んでいると考えられる。

Table 1. Sample A-E (Bi-2212)、Sample F-K (Bi-2223)の各試料における特性。 T_c (B~0T におけるゼロ抵抗温度)。擬ギャップが開きはじめる温度 $T^*\rho_{ab}$ 。常伝導抵抗率の高温側から続く直接的な振る舞い ρ_{linear} 。超伝導ゆらぎの効果を除いた裸の抵抗率 ρ_n 。平均場転移温度 T_{c0} 。Bi-2212 におけるホール濃度 p 。

Sample Label	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
$T_c(K)$	65.9	69.5	89	79	65	83	90	99	103	107	104
$T^*\rho_{ab}(K)$	209	193	153	-	-	-	226	210	206	206	168
$\rho_{linear}(\mu\Omega cm)$	2.28T	1.6T	1.16T	-	-	-	1.5T	1.75T	0.7T	1.18T	1.18T
	+252	+117	+2	-	-	-	+45	-18	+20	+3	-3
$\rho_n(\mu\Omega cm)$	3.75T	2.4T	1.615T	1.03T	1.12T	2.00T	2.20T	2.35T	1.15T	1.75T	1.25T
	+35	+5	-57	-27	+15	+60	-90	-115	-50	-90	-10
$T_{c0}(K)$	74	76.5	95	83.5	68	90.5	96.2	108.2	109.5	111	107.8
$p(perCu)$	0.11	0.116	0.16	0.2	0.22	-	-	-	-	-	-

4.2 Bi-2212 の磁場中 ab 面内抵抗率転移曲線と解析結果

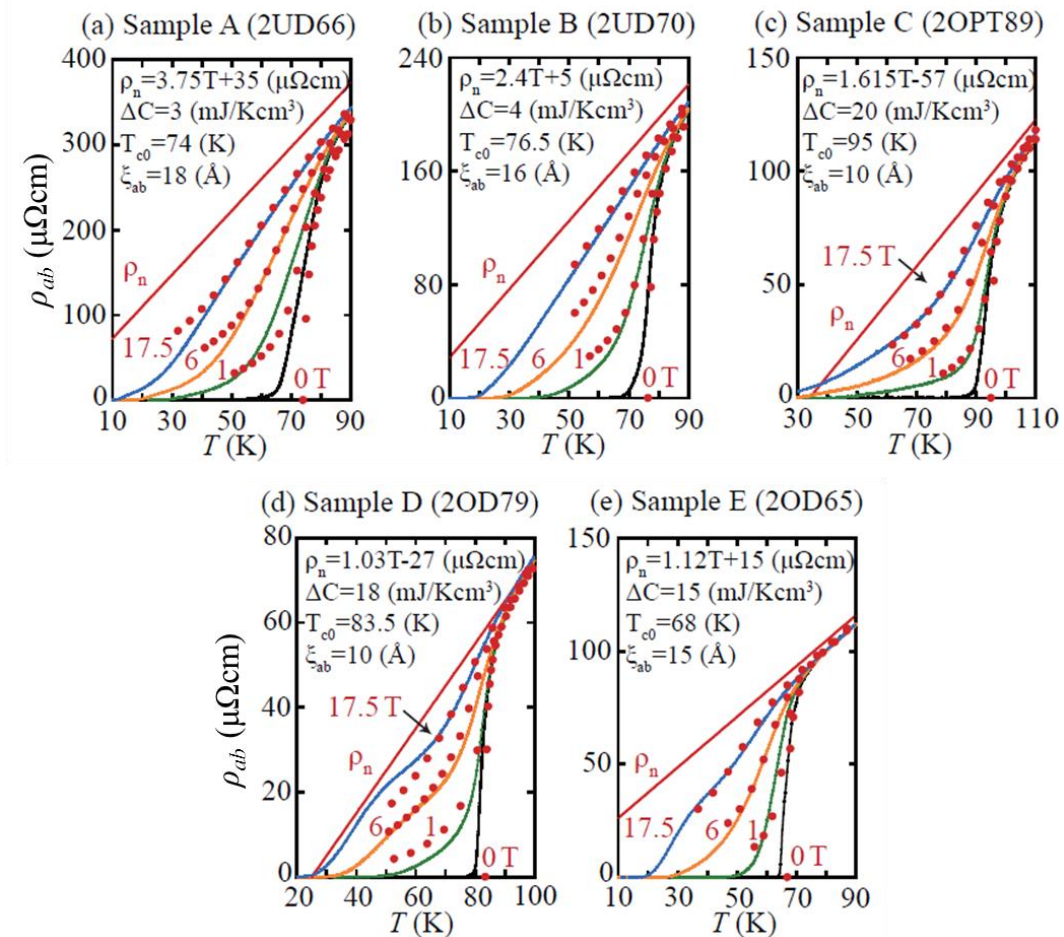


Fig. 4.2 Bi-2212 単結晶における磁場中 ab 面内抵抗率転移曲線、それぞれ、(a) Sample A、(b) B、(c) C、(d) D、(e) E。磁場は、ab 面に垂直に、0T、1T、6T、17.5T 印加した。実験値はそれぞれ実線で示して、理論計算による結果は、円状のドット(●)で示した。図中には、解析に用いたそれぞれのパラメータの値も示した。

Fig. 4.2 (a)-(e)には、Bi-2212 の磁場中抵抗率転移の実験値と、フィッティングデータを重ねて示した。それぞれのグラフ内には、計算に用いた値を示した。それぞれ実線で示した実験値を、理論計算による円状のドット(●)は良く再現できていることが分かる。次に、得られたパラメータを、他の研究から得られた値と比較し、考察していく。

4.3 Bi-2212 における解析結果の評価と考察

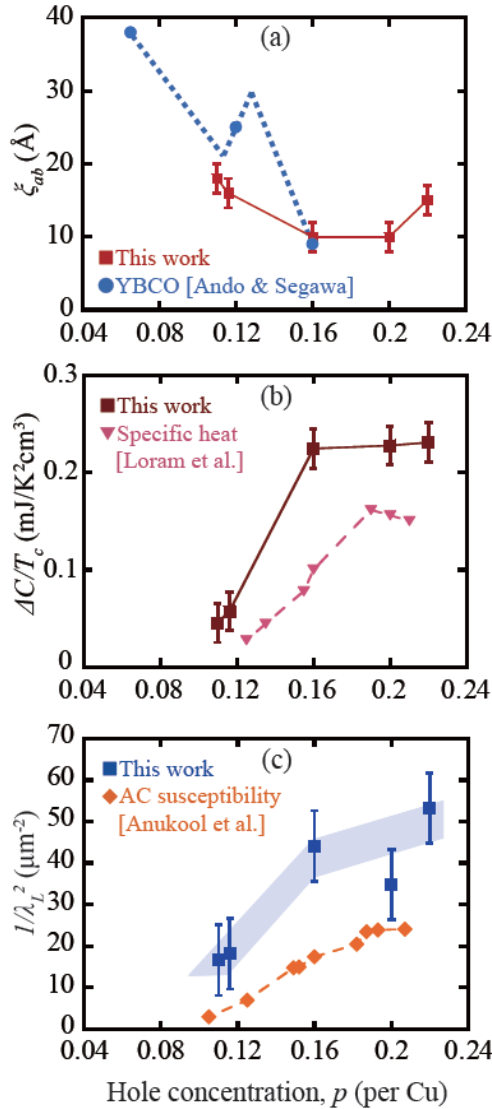


Fig. 4.3 (a) Bi-2212 における ξ_{ab} の結果を、ホール濃度 p 毎にプロットした図。破線及び円状のドット(●)は、イットリウム系超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 単結晶の磁気抵抗の解析から得られたデータ[48]。 (b) Bi-2212 における $\Delta C/T_c$ の結果を、各 p 毎にプロットした図。破線及び逆三角形のドット(▼)は、Bi-2212 多結晶の比熱測定から得られたデータ[49]。 (c) Bi-2212 における $1/\lambda_L^2$ の結果を、各 p 毎にプロットした図。破線及び四角形のドット(■)は、Bi-2212 多結晶の交流磁化率測定から得られたデータ[50]。

Fig. 4.3(a)には、本研究で得られた Bi-2212 における ξ_{ab} の結果を、それぞれホール濃度 p 毎にプロットしたグラフを示した。また、破線及び円状のドット(●)は、Ando-Segawa の研究において、イットリウム系超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 単結晶の磁気抵抗の解析から得られたデータ[48]である。 ξ_{ab} は、アンダードープからドーピングを進めると短くなっていき、最適ドープ付近で最も短くなり、オーバードープになると伸びていくという結果だった。本研究と文献 48 のデータを比べると、異なる物質、手法であるが、最適ドープ付近における値およびアンダードープにおける傾向に非常に良い一致が見られた。

Fig. 4.3(b)には、本研究の Bi-2212 における $\Delta C/T_c$ の結果を、各 p 毎にプロットしたグラフを示した。破線及び逆三角形のドット(▼)は、Loram らの研究において、Bi-2212 多結晶の比熱測定から得られたデータ[49]である。 $\Delta C/T_c$ は、アンダードープから最適ドープ付近までホール濃度の増大に伴い増加し、オーバードープ領域ではほぼ一定だった。文献 49 のデータも似たような傾向が見られるが、ドーピングに伴う顕著な増加が見られなくなるホール濃度 p は、本研究の場合が最適ドープ $p = 0.16$ 、Loram らの結果がややオーバードープの $p = 0.19$ という結果だった。さらに、Bi-2212 の単結晶と多結晶という違い、手法の違いはあるが、データの値は同程度であることが良く分かる。

Fig. 4.3(c)には、本研究で得られた Bi-2212 のパラメータから計算した $1/\lambda_L^2$ の結果を、各 p 毎にプロットしたグラフを示した。 λ_L は、磁場侵入長(London 侵入長)と呼ばれる物理量で、London 理論によると、その 2 乗の逆数は超流動密度 ρ_s に比例するということが知られている。本研究で用いた Ikeda らの理論は、London モデルよりさらに一般化された Ginzburg-Landau(GL)理論に基いており、フィッティングから求めたパラメータを用いて、

$$\lambda_L = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{ab}\sqrt{8\pi T_{c0}\Delta C}} \quad (4.1)$$

という関係から求めることができる。ここで、 ϕ_0 は磁束量子である。(4.1)式に、本研究で得られた面内コヒーレンス長 ξ_{ab} 、平均場転移温度 T_{c0} 、そして、比熱の飛び ΔC の値を代入して、ロンドン侵入長 λ_L を直接計算した。

Fig. 4.3(c)における、破線及び四角形のドット(■)は、Anukoolらの研究において、Bi-2212多結晶の交流磁化率から得られたデータ[50]である。 $1/\lambda_L^2$ は、アンダードーブから最適ドーブ付近までドーピングが進むほど明らかに増大傾向である。オーバードーブの $p = 0.2$ (Sample D、2OD79)の試料は、最適ドーブと同等からやや小さめだが、さらにドーピングが進んだSample Eのデータは、明らかに最適ドーブよりも大きかった。文献50のデータと比較すると、大体似た傾向がみてとれた。以上のように、本研究で得られたパラメータと、他の研究結果のデータとは非常に良い一致が見られることから、これらの超伝導パラメータは非常に信頼できるものであると考えられる。

以下では、得られた結果について考察する。BCS理論ではコヒーレンス長 ξ は定量的に超伝導ギャップと関係している[(2.20)式]。ホールドーブ型銅酸化物では、フェルミ面が異方的で複雑な状態であるが、ここでは、 ξ_{ab} の逆数(ξ_{ab}^{-1})が超伝導ギャップの大きさを反映していると考えていく。オーバードーブでは、 ξ_{ab} はドーピングに伴い増加していて、これは実験で得られた超伝導ギャップの傾向と整合している[26, 27, 51]。一方、アンダードーブ領域では、 ξ_{ab} はアンダードーブにいくほど長くなっており、一見すると実験で得られた超伝導ギャップの傾向(アンダードーブほど Δ_{SG} が大きくなる)と矛盾する。しかしながら、アンダードーブにおけるこれらの振る舞いは、「擬ギャップ」現象を考慮することで理解できるかもしれない。ホールドーブ型銅酸化物の、特にアンダードーブにおいては、 $(\pi/a, 0)$ および $(0, \pi/a)$ 付近から擬ギャップが発達し、アンチノード方向のフェルミ面が欠けた「フェルミアーク」と呼ばれる状態になっている[52]。そのため、d波超伝導ギャップは主にフェルミアークの部分に限定して開いていて、ギャップの大きさはアークの端において最大になる。そのため、フェルミアークの長さ L_a 、d波ギャップの最大値 Δ_0 、そして、「実効的な」超伝導ギャップ $\Delta_{SG,eff}$ の関係は、 $\Delta_{SG,eff} \propto L_a \Delta_0$ [53]で与えられる。フェル

ミアーケ長 L_a はアンダードープにいくほど短くなる[54]ため、実効的な超伝導ギャップは、Oda ら[53]が指摘しているように小さくなっている可能性がある。そのため、 ξ_{ab} はアンダードープにいくほど長くなっていると考えられる。一般に、超流動密度 $\rho_s (\propto 1/\lambda_L^2)$ は、フェルミ準位における電子の状態密度(DOS)と関係している。アンダードープでは、擬ギャップが開くことによって DOS が消耗され、 $1/\lambda_L^2$ は減少することが予想される。実際、Fig. 4.3(c)のデータでは、そのような結果が得られている。

以上のように、本研究で得られた超伝導パラメータのホール濃度 p 依存性は、フェルミアーケの描像[54]によって定性的に説明することができる。

4.4 Bi-2223 の磁場中 ab 面内抵抗率転移曲線と解析結果と考察

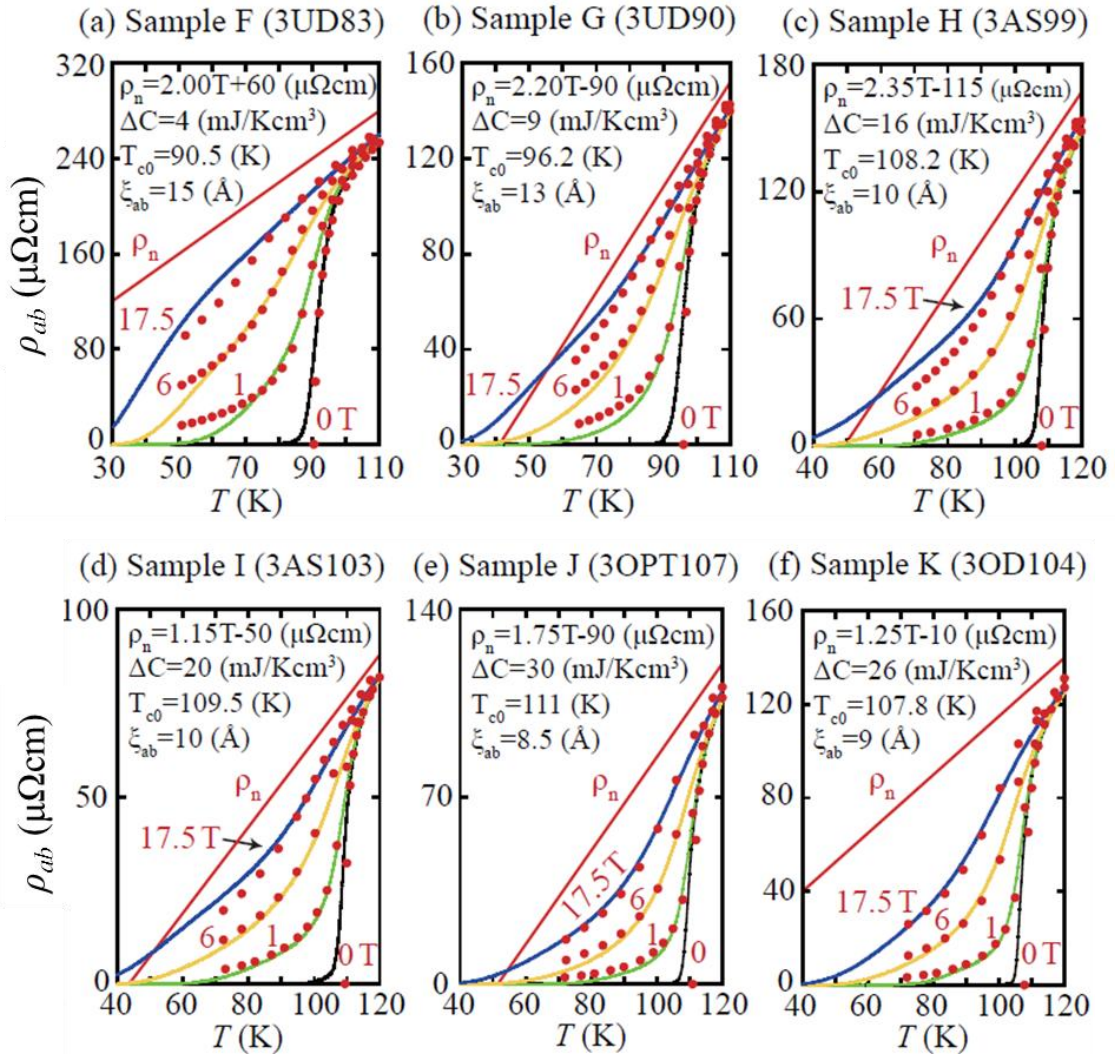


Fig. 4.4 Bi-2223 単結晶における磁場中 ab 面内抵抗率転移曲線、それぞれ、(a) Sample F、(b) G、(c) H、(d) I、(e) J、(f) K。磁場は、ab 面に垂直に、0T、1T、6T、17.5T 印加した。実験値はそれぞれ実線で示して、理論計算による結果は、円状のドット(●)で示した。図中には、解析に用いたそれぞれのパラメータの値も示した。

Fig. 4.4 (a)-(f)には、Bi-2223 の磁場中抵抗率転移の実験値と、フィッティングデータを重ねて示した。それぞれのグラフ内には、計算に用いた値を示した。それぞれ実線で示した実験値を、理論計算による円状のドット(●)は良く再現できていることが分かる。最もアンダードーピングの Sample F から、最適ドーピングの Sample J まで、比熱の飛び ΔC は単調増加傾向であることがはっきりと見て取れる。オーバードーピングの Sample K は、最適ドーピングよりやや小さかった。一方、面内コヒーレンス長 ξ_{ab} は、アンダードーピングからドーピングが進むほど短くなり、最適ドーピング付近で最も短い値となった。これらの傾向は全て、Bi-2212 のドーピング依存性と定性的に一致していることが良く分かる。

4.5 超伝導パラメータと転移温度 T_c の関係

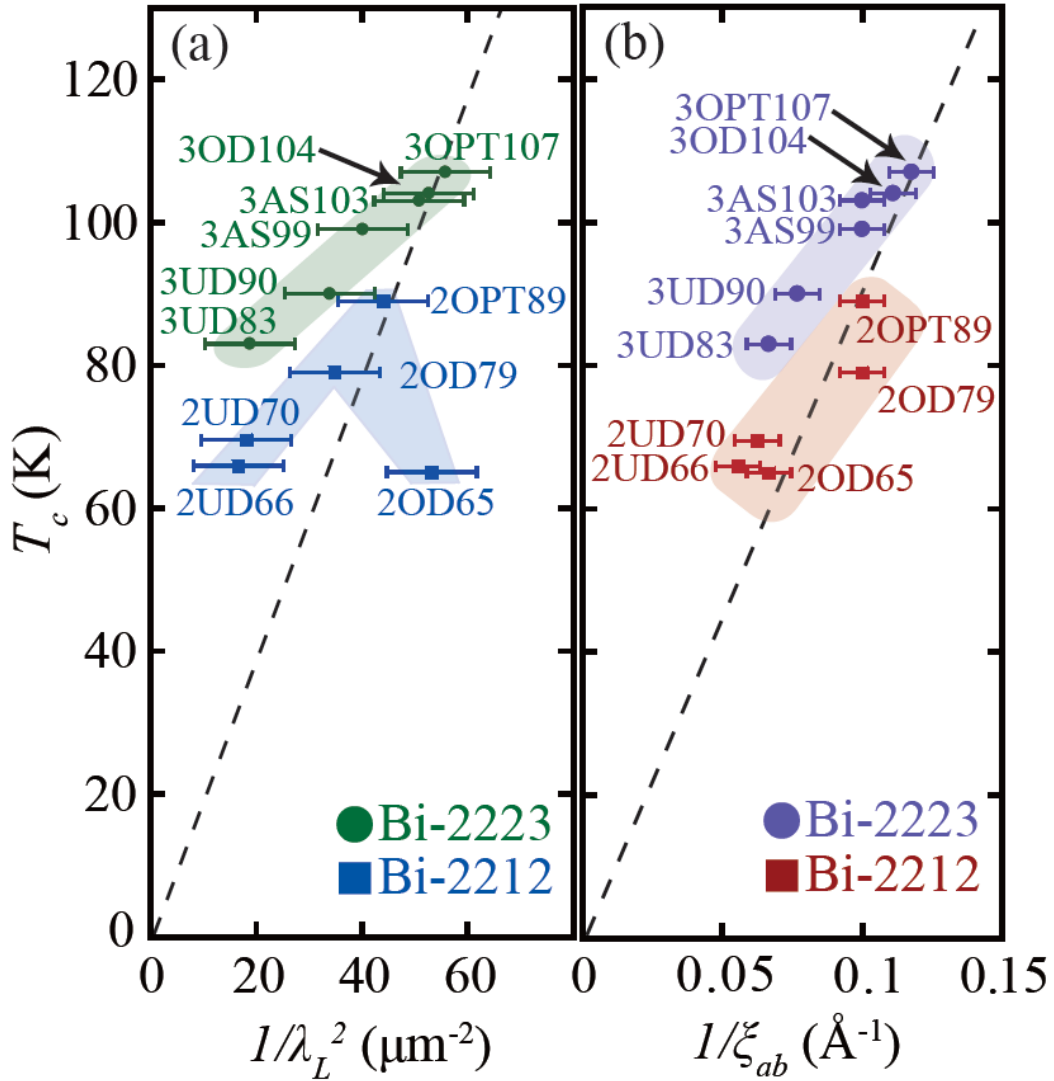


Fig. 4.5 Bi-2212 と Bi-2223 における、超伝導パラメータと転移温度 T_c の関係。
 (a) $1/\lambda_L^2$ ($\propto \rho_s$) と T_c のプロット。(b) $1/\xi_{ab}$ ($\propto \Delta_{SG}$) と T_c のプロット。
 破線は、Bi-2212 と Bi-2223 の最適ドーピングにおける各超伝導パラメータの値と T_c の関係が、原点を通る直線上にあることを示している。

この節では、本研究においてここまで得られた超伝導パラメータと転移温度 T_c との関係をもとめる。Fig. 4.5a には、超流動密度 ρ_s に関係している $1/\lambda_L^2$ と、超伝導転移温度 T_c の関係を、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ および、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ について合わせてプロットした。Fig. 4.5b には、超伝導ギャップ Δ_{SG} に関係している $1/\xi_{ab}$ と、 T_c の関係を、Bi-2212 および、Bi-2223 について合わせてプロットした。

まず、最適ドープの $1/\lambda_L^2$ の値を見ると、Bi-2223 は 55.8、そして Bi-2212 では $44.1 \mu\text{m}^{-2}$ である。これらの値の比 ($55.8/44.1 = 1.27$) は、最適ドープ Bi-2223 と Bi-2212 の T_c の比 ($107/89 = 1.20$) とほぼ同じである。つまり、最適ドープにおいては $\rho_s \propto T_c$ の関係となっていて、Feng らの ARPES による研究結果[35]と整合する。一方、 ξ_{ab} の得られた値の比 ($10/8.5 = 1.18$) もまた T_c の比と良い一致があった。すなわち、 $1/\xi_{ab}$ は T_c と正比例の関係になっている。 $1/\xi_{ab}$ が超伝導ギャップ Δ_{SG} と比例関係であるならば、この結果は ARPES[32-35]の結果と整合していると言える。

次に、最適ドープ以外のドープ領域におけるそれぞれの値の比較をする。 $1/\lambda_L^2$ と T_c の関係(Fig. 4.5a)については、 CuO_2 面数 $n=2$ 層構造 Bi-2212 と 3 層構造 Bi-2223 のデータは、明らかに同一直線上にない。特にアンダードープ領域における傾向は、原点に外挿しておらず、これらは Uemura プロットの関係が成り立っていないことを示す結果である。Uemura プロットのような、単純な $\rho_s \propto T_c$ の関係が銅酸化物において普遍的なものでないという指摘は、Tallon らによってもなされている[56]。これらの結果から、アンダードープ領域においても、超伝導転移温度 T_c は ρ_s のみで決定しているのではないと考えられるため、位相ゆらぎを考慮したモデル[30]では、銅酸化物における T_c を説明できないかもしれない。続いて Fig. 4.5b の結果を見ると、Bi-2212 における $1/\xi_{ab}$ と T_c の関係は、大雑把には相関関係があるようも見える。Bi-2223 の場合は、より T_c との相関が見て取れるが、これらの関係は明らかに Bi-2212 の関係よりも、上方に位置していることが分かる。この結果からは、これら 2 物質の転移温度 T_c は対形成相互作用の強さのみによって決定しているのではないと考えられる。

本研究で得られた超伝導パラメータと転移温度 T_c との関係から、さらに理解を深めるために、最適ドーピング Bi-2212(Sample C、2OPT89)とアンダードーピング Bi-2223(Sample G、3UD90)の実験データを見比べてみる。Fig. 4.6 には、どちらも $T_c =$ 約 90 K の、Sample C と Sample G の磁場中抵抗率転移曲線のデータを並べて示した。

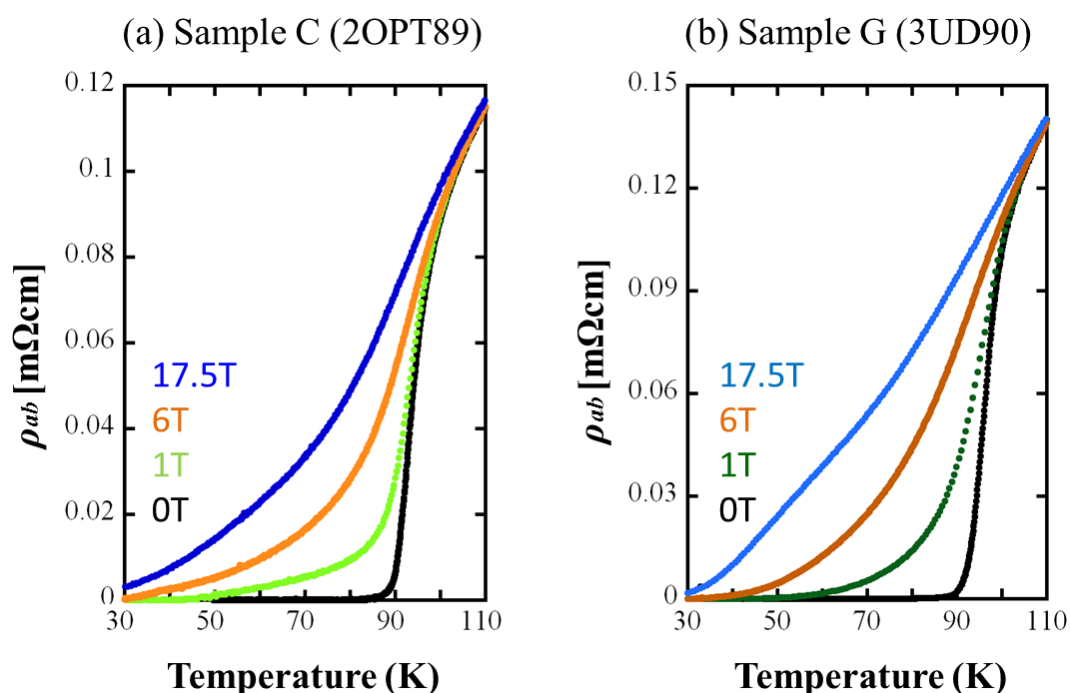


Fig. 4.6 超伝導転移温度 T_c が、およそ 90 K のサンプル、(a) 最適ドーピング Bi-2212(Sample C)と、(b) アンダードーピング Bi-2223(Sample G)の磁場中抵抗率転移曲線のデータを並べて示した。

Fig. 4.6 のアンダードーピング Bi-2223 のデータは、最適ドーピング Bi-2212 に比べて明らかにブロードな抵抗率転移を示しており、超伝導転移に伴い増加する伝導度の大きさを決める ΔC がより小さいという今回の解析結果と整合している。データの信頼性は、Bi-2212 は Fig. 4.2、Bi-2223 は Fig. 4.4 に示したように、磁場中抵抗率転移の鋭さ(鋭い方が ΔC が大きい)と ΔC の解析結果における系統性の一致によって得られている。さらに、Fig. 4.5a

から見て取れるように、 $1/\lambda_L^2$ に関しては、Sample C(2OPT89)の方が Sample G(3UD90)よりもやや大きい。すなわち、これら2つのサンプルの比較では、最適ドーピング Bi-2212の方が超流動密度 ρ_s が大きく、同一磁場中の電気伝導で有利であることから、よりシャープな磁場中抵抗率転移を示していると考えられる。一方、Fig. 4.5b から見て取れるように、 $1/\xi_{ab}$ に関しては、Sample Cの方がはっきり大きい。このように、定量的に明らかな違いがある2つの試料において、超伝導転移温度はほぼ同等の 90 K を示していることは大変興味深い結果である。これらは、銅酸化物高温超伝導体において、 T_c を決定づけると考えられている、超流動密度 ρ_s および超伝導ギャップ Δ_{SG} が、不利な状況であっても、3層構造 Bi-2223 は2層構造 Bi-2212 と同等あるいはそれ以上の転移温度が発現し得ることを示唆している。つまり、Bi-2223 は Bi-2212 に比べて CuO_2 面が1層多く持っていることで、 ρ_s や Δ_{SG} の直接の効果とは別に、何か付加的な電子対凝縮エネルギーを得ている可能性が示唆させる。実際にそのような超伝導発現機構が存在するかどうかは謎であるが、1つの可能性として、Chakravarty 等や Anderson によって提唱されている面数トンネル機構[57, 58]がある。常伝導状態の電子は CuO_2 面に閉じ込められていることで、特に垂直方向の運動エネルギー(高い運動エネルギー)を損している。しかし、面間 Josephson 接合に起因する三次元的な超伝導状態では、運動エネルギーの損を回復できる状態になり、電子対形成が促される可能性があることをこのモデルは指摘している。

本研究の結果から、高温超伝導は広く研究されている超伝導ギャップ Δ_{SG} や超流動密度 ρ_s などの T_c 決定因子(候補)だけでは説明することができないことが示唆される。さらなる詳細を理解するためには、今後の様々な研究が必要である。

第4章の参考文献

- [48] Y. Ando and K. Segawa, Phys. Rev. Lett. **88**, 167005 (2002).
- [49] J. W. Loram et al., J. Phys. Chem. Solids **62**, 59 (2001).
- [50] W. Anukool et al., Phys. Rev. B **80**, 024516 (2009).
- [51] H. Ding et al., Phys. Rev. Lett. **87**, 227001 (2001).
- [52] M. R. Norman et al., Nature **392**, 157 (1998).
- [53] M. Oda et al., J. Phys. Conf. Ser. **108**, 012008 (2008).
- [54] K. Tanaka et al., Science **314**, 1910 (2006).
- [55] T. Yoshida et al., J. Phys. Condens. Matter **19**, 125209 (2007).
- [56] J. L. Tallon et al., Phys. Rev. B **68**, 180501(R) (2003).
- [57] S. Chakravarty, H.-Y. Kee, and K. Volker, Nature **428**, 53 (2004).
- [58] P. W. Anderson, Science **268**, 1154 (1995).

第 5 章 研究結果と考察 II

5.1 Bi-2223 単結晶の評価と、育成条件の比較

この節では、TSFZ 法によって Table 2[第 3 章、3.1.2]に示した条件で育成して得られた単結晶について説明する。

Fig. 5.1 と Fig. 5.2 には、各条件における、育成後の結晶棒の写真を示した。それぞれ、様々な様相であるが、全ての育成で、2 ~ 3mm 以上に渡って(定常的にきれいな結晶成長が認められたという意味で)安定して育成できた領域があり、その条件において出来得る最高の品質の単結晶が得られたと考えられる。中でも条件 VI[Fig. 5.2(b)]の育成では、育成終了前の約 20 mm の部分は、ハロゲンランプの出力等、一切操作せずに安定して育成できた。よって、結晶が順調に成長し続け、Fig. 5.2(b)のように、育成直後のロッドの状態であっても、平板状の結晶が配向性が良くできているようすが観察できる。このような場合は、へき開作業も容易になるので、良質な単結晶を多く取り出し易い。

Fig. 5.3 には条件 I ~ III の、Fig. 5.4 には条件 IV ~ VI の育成から得られた単結晶の X 線回折パターン ($K\alpha 2$ 除去後) をそれぞれ示した。それぞれの条件の育成から得られた、へき開後の結晶の XRD パターンは、どれも Bi-2223 の(0 0 2n)面の回折パターンが選択的に得られたため、結晶は、主相 Bi-2223 の単結晶であったといえる。また、それぞれ(0 0 10)面ピークの半値幅(FWHM)の評価もした。Bi-2223 の(0 0 10)面ピークと Bi-2212(0 0 8)面ピークの位置は、1 degree 程しか違わず、主相が Bi-2223 の結晶内に Bi-2212 の混入があると、Bi-2223(0 0 10)面ピークはやや低角度側にシフトすると同時に相対的に Intensity が小さくなり、半値幅が大きくなるようである。Bi-2223 においては、(0 0 14)面ピークも逆方向に似通った依存性を示す(Bi-2212 の混入があるとやや高角度側にシフト)。すなわち、結晶内の Bi-2223 の割合が減って、その分 Bi-2212 の割合が増えると、隣合う回折ピークの合成が起こる。特にこのことに起因して、半値幅の値は Bi-2212 の混入具合を評価するのに適していると考えられる。半値幅の値をその物

質系の純度評価のみに用いる場合は注意が必要であるが、本研究の場合、へき開された清浄な単結晶（c 軸方向の厚みは平均数十 μm ）に ab 面とは垂直方向から X 線を照射するという測定を徹底しているため、結晶内の Bi-2212 相の混入に対して高精度の評価ができていると考えられる。得られた Bi-2223 単結晶の(0 0 10)面ピークの半値幅の値は、条件 I、III、IV、V、そして、VIの場合においては約 0.16 degree であったのに対して、条件 II では、約 0.19 degree であった。これらの値は、後述する Meissner 磁化率の結果と相関関係が認められることから、この評価方法の有効性が分かる。文献 31 に記されているように、(0 0 10)面ピークの半値幅が 0.16 degree 程であるなら、かなり品質の高い Bi-2223 単結晶であると考えられる。また、条件 II の結晶のように、0.2 degree 前後であっても、抵抗率測定によって Bi-2223 単結晶の(少なくとも第 4 章で扱ったドーピングレベルの範囲における)特性を調べることができると考えられる。経験的には、0.25 degree 近くになってくると、品質的に厳しいかもしれない。

次に、通常の帯磁率測定によって、Meissner 磁化率の温度依存性を測ることによる評価について述べる。超伝導状態になると弱磁場では完全反磁性が現れる。試料に弱磁場を印加してから、常伝導状態から温度を低下させていくと、まず、Bi-2223 の T_c から超伝導転移にともなう Meissner 磁化率の急激な増大、すなわち、負の磁場応答が観測されるが、さらに温度を低下させると減少率はゆるやかになっていく。しかし、結晶中に Bi-2212 相が含まれていると Bi-2212 の T_c (80K~90K) 付近から、再び Meissner 磁化率の増大が観測され、2 段転移の温度依存性が見られる。この完全反磁性(Meissner)磁化率 χ は超伝導体積分率とほぼ比例すると考えられるので、Bi-2212 の転移による負の磁化率の増大の程度(つまり、縦軸の幅)が大きいと、きちんとした物性研究を行うことはできないと判断せざるを得ない。

つづいて、各条件の評価結果に関して述べる。Bi-2223 は、結晶が得られる温度と、組成の範囲が極めて狭く、結晶成長の駆動力である過飽和度 σ を獲得し難い。よって、早い速度で単結晶を育成できない。現在までに、TSFZ 法あるいは FZ 法によって単結晶育成がなされている物質の中でも、Bi-2223 における従来の条件[31]、育成速度 0.05 mm/h は最も遅い速度[59]

であることが知られている。条件 I は、さらに、育成速度を $0.05 \rightarrow 0.03$ mm/h と、遅くした条件である。条件 I の育成から得られた単結晶の Meissner 磁化率の温度依存性結果[Fig. 5.6. (a)]では、 $T_c = 110$ K からシャープな転移が見られ、85 K 付近に少し段が見られるが、結晶のほとんどは Bi-2223 であると考えられる。結晶成長速度の本質的な遅さ(し難さ)を考慮して、育成速度をさらに遅くした条件 I では、結果的に高純度な単結晶を得ることができた。

条件 II は、従来の条件[31]に比べて、育成雰囲気は O_2 20 % \rightarrow 10 % と、酸素濃度を低くした条件である。この効果に関して、現在、はっきり言えることは、Bi、Sr、Ca、Cu、O からなる多結晶体原料棒を育成に用いる Bi 系超伝導体(Bi-2223 の育成の場合、原料棒の主相は Bi-2212 多結晶体である)は、育成中の酸素濃度が低いほど溶けやすいということである。このことは、例えば、ほぼ均一な原料棒を用いて、 O_2 10 % でぎりぎり溶けるくらいのランプパワーにし、そのまま雰囲気を O_2 20% にすると全く溶けなくなるというようなことを確認することで容易に見出すことができた。条件 II の育成から得られた単結晶の Meissner 磁化率[Fig. 5.6. (b)]では、先ほどの条件 I の結果に比べて、80 K 付近での 2 段転移が少し目立つが、それでも規格化された縦軸幅 0 から -0.8 (80 %) 以上の範囲は Bi-2223 相による転移なので高純度結晶といえて、ab 面内抵抗測定から単結晶の特性を得ることができる水準であると考えられる。この条件で、 O_2 20 % \rightarrow 10 % としたことで、原料棒が溶けやすく、熔融帯も維持しやすくなり、Bi-2223 の単結晶育成でありがちな、温度超過を防ぎやすくなったのではないかと考えている。

つづいて条件 III であるが、これは、条件 I で試した育成速度 0.03mm/h と、条件 II で試した育成雰囲気 O_2 10% をあわせて条件設定した。得られた結晶棒[Fig. 5.1(c)]の短さをみてわかるように、育成期間は Bi-2223 の育成実験にしては短い方で、1 ヶ月未満であった。Meissner 磁化率[Fig. 5.7. (a)]の結果、 $T_c = 101$ K からきれいな 1 段転移を示していて、得られた単結晶はほぼ単相の Bi-2223 であると考えられる。つまり、条件 I と条件 II よりも高純度の単結晶が得られたため、育成速度 0.03mm/h および育成雰囲気 O_2 10% にしたことが効果的であったことが示唆される結果である。し

かし、当然ながら再現性に関して検証する必要がある。

次に条件IVは、IIIと同じ条件設定の元で単結晶育成を行った。つまり、条件IIIの再現性が問われる育成条件である。結果的に、条件IIIと同じく、1ヶ月未満の育成で単結晶成長が確認でき、Meissner 磁化率[Fig. 5.7. (b)]の結果、 $T_c = 101\text{K}$ からきれいな1段転移を示す、ほぼ単相とってよいBi-2223 単結晶を得ることができた。この結果から、条件IV(III)は高純度のBi-2223 を得るのに効果的であると考えられる。しかしながら、課題として、育成中に結晶成長が不安定になる時が、必ずといってよい程あった。このことは、原料棒組成と析出している単結晶の組成にずれがあるためではないかと考えており、大型の単結晶を得るには長時間安定して育成する必要があることから、原料組成を再検討した。

条件III、IVとは別に、さらにもう一度同じ条件で行った育成から得られた結晶の組成分析を行ったところ、仕込組成に比べてややBiが多かった。また、単結晶育成後に装置の上部シャフトを掃除すると、たまに汚れとして黄色粉末が付着していることがあり、育成中の溶融帯あるいは原料棒先端からのBiの蒸発・飛散が想定される事象もあった。そのため、原料棒の仕込組成の段階でBiの比率を高めることが有効なのではないかと考えた。

条件Vは、条件I～IVの結果から、効果的であると考えられる育成速度0.03mm/h および育成雰囲気 O_2 10%を採用し、さらに、仕込組成におけるBiの比率を2.1 → 2.2 と増やした条件である。この条件から得られた結晶棒からへき開によって取り出した結晶の写真をFig. 5.10に示した。真っ黒な部分はへき開面、すなわちab面(// CuO_2 面)である。成長方向およびその垂直方向(原料棒の経に対応する方向)に広がっているようすがはっきり見て取れる。このようすがどれほどの水準か評価するには、他のグループが公開しているBi-2223 単結晶の写真と比較するのが良い。多くの研究者達は、最もきれいな結晶の写真を用いるはずである。これまでに公開されている論文におけるBi-2223 単結晶の面の写真[60-63]と、Fig. 5.10を比較すると、本研究の条件Vから得られた単結晶の方が明らかに大きかった。また、Meissner 磁化率[Fig. 5.8. (a)]でも1段転移に近い結果を得た。よって、高純度かつ従来に比べて明らかに大きなBi-2223 単結晶を育成するこ

とができたといえる。

条件VIは、条件Vと基本部分は同じであるが、さらに、石英管の上下をアルミ箔で囲い、集光する反射光の上下をカットすることで、育成中の熔融帯下部(固-液界面部分)の温度勾配を大きくして育成した。結晶の写真を Fig. 5.11 に示した。結晶棒[Fig. 5.2(b)]の見た目から予想できたが、極めて配向性が良く、容易にへき開でき、清浄な表面を持った大型単結晶を多数取り出せた。得られた Bi-2223 単結晶の Meissner 磁化率では ab 面に対して垂直に磁場を印加した場合[Fig. 5.9. (a)], 2 段転移はほとんど見られなかった。

条件Vおよび条件VIで得られた単結晶は非常に高品質でかつ明らかに大型な単結晶であったため、これらの条件は Bi-2223 単結晶を育成する上で非常に有効であると考えられる。

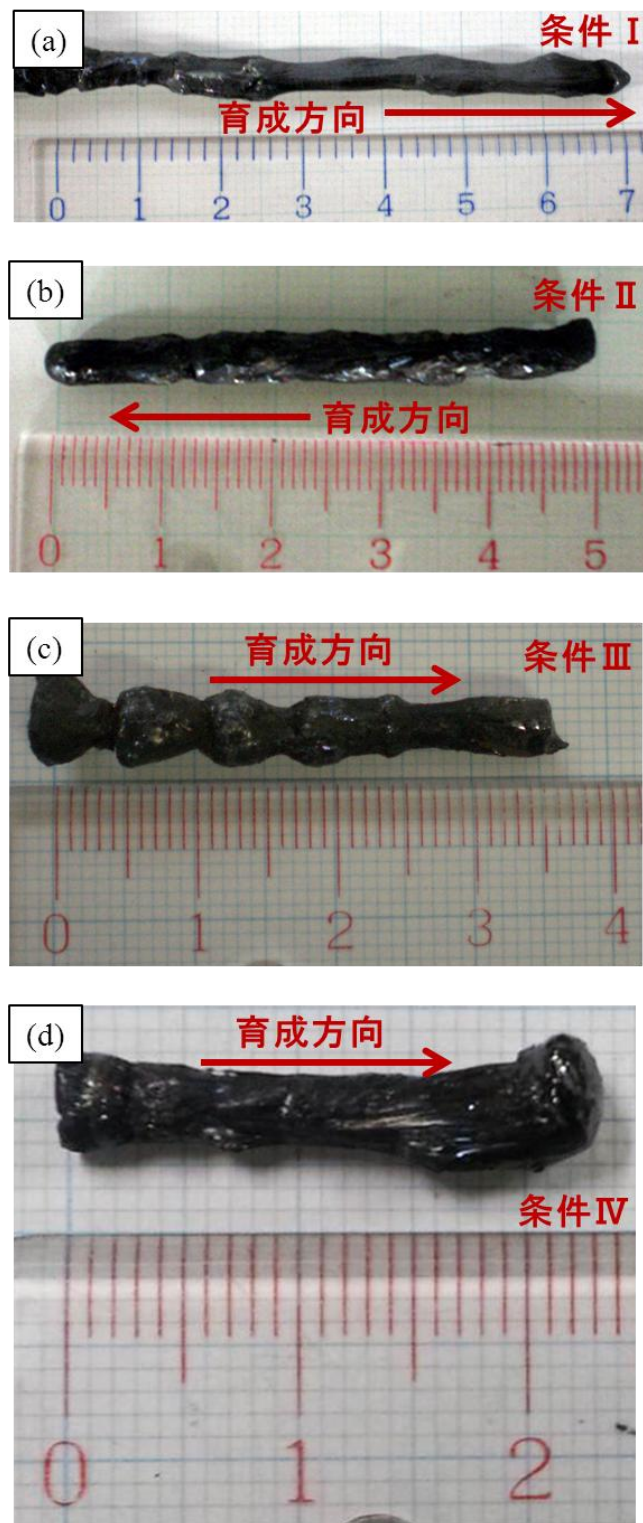


Fig. 5.1. それぞれ、(a)条件 I、(b)条件 II、(c)条件 III、そして、(d)条件 IV の育成から得られた結晶棒。矢印は育成の方向を示す。定規の数字の単位は cm。

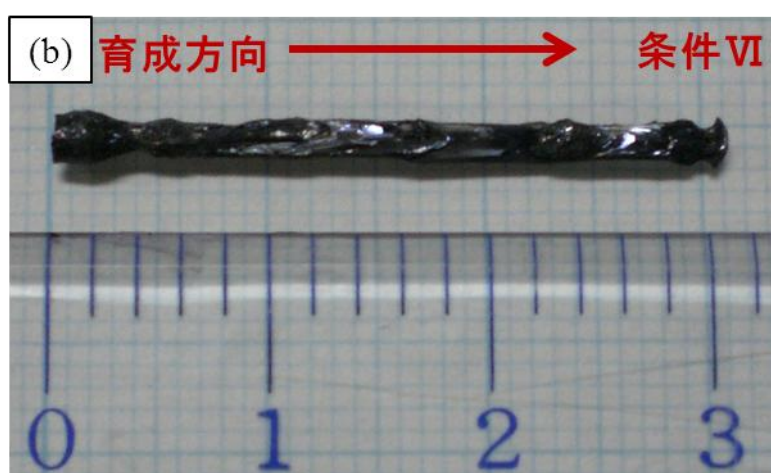


Fig. 5.2. それぞれ、(a)条件V、(b)条件VIの育成から得られた結晶棒。矢印は育成の方向を示す。定規の数字の単位は cm。

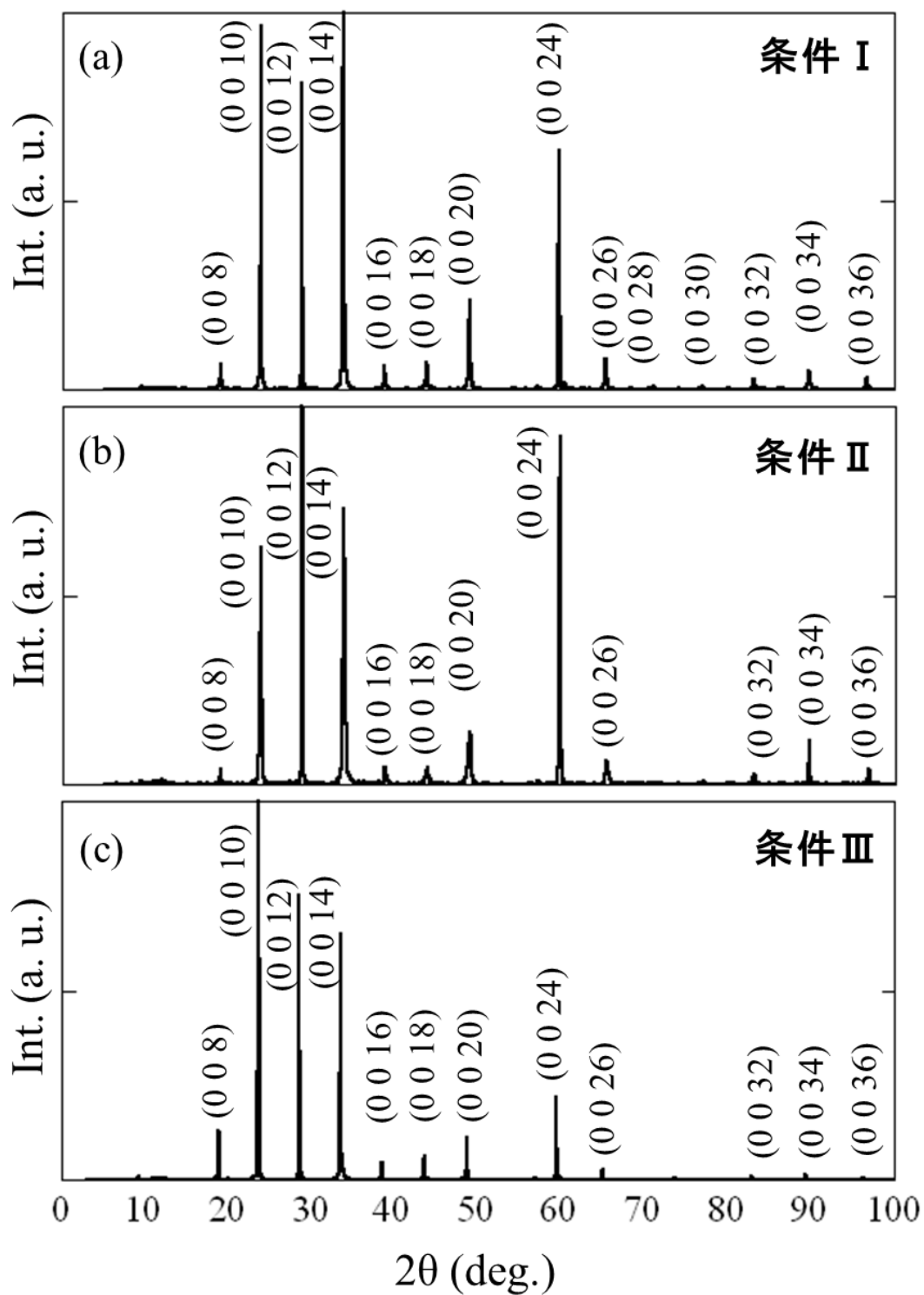


Fig. 5.3. それぞれ、(a)条件 I、(b)条件 II、そして、(c)条件 III の育成から得られた、へき開後の結晶の XRD パターン。括弧内の数字は面指数(002n)。

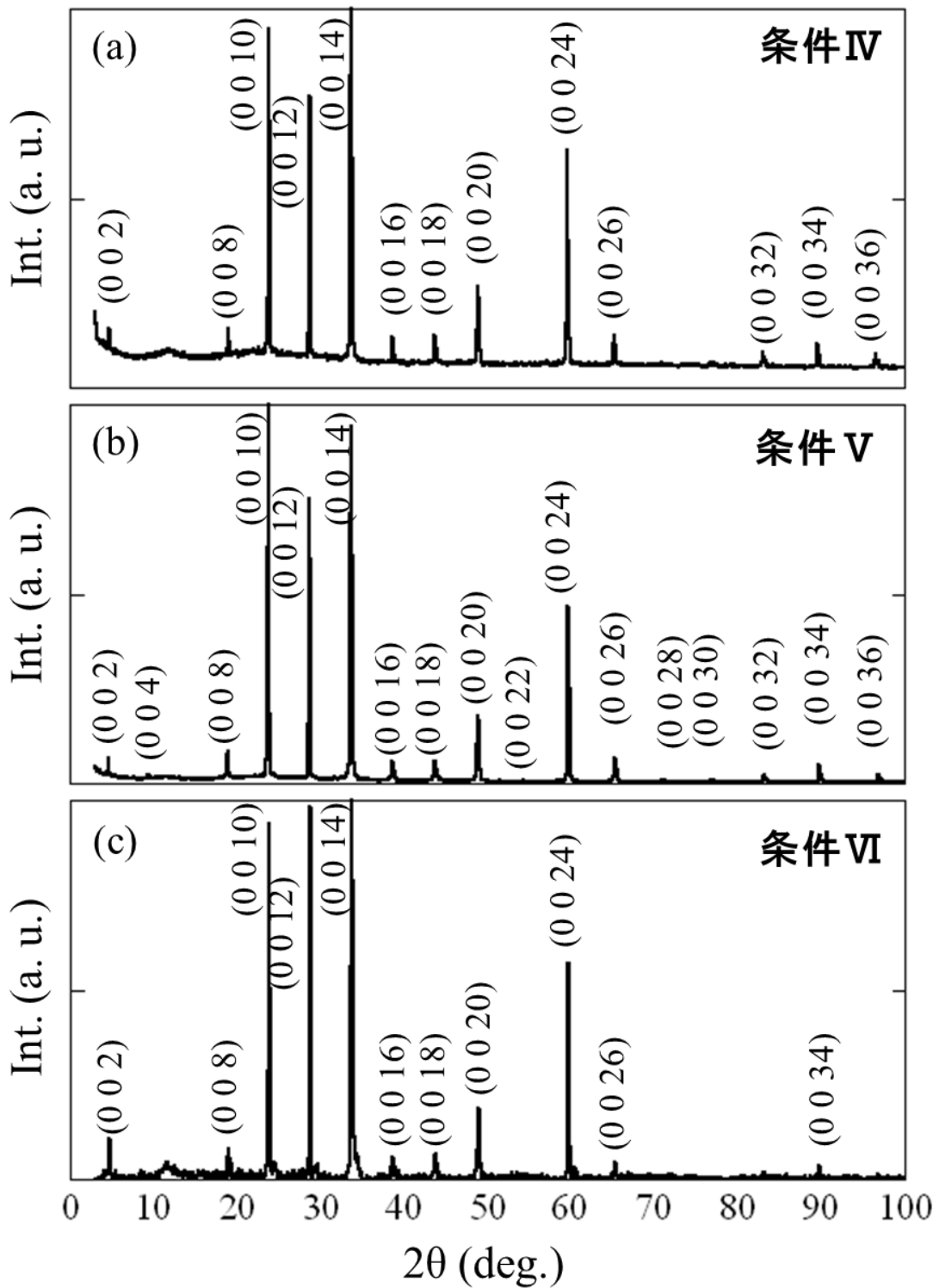


Fig. 5.4. それぞれ、(a)条件IV、(b)条件V、そして、(c)条件VIの育成から得られた、へき開後の結晶の XRD パターン。括弧内の数字は面指数(002n)。

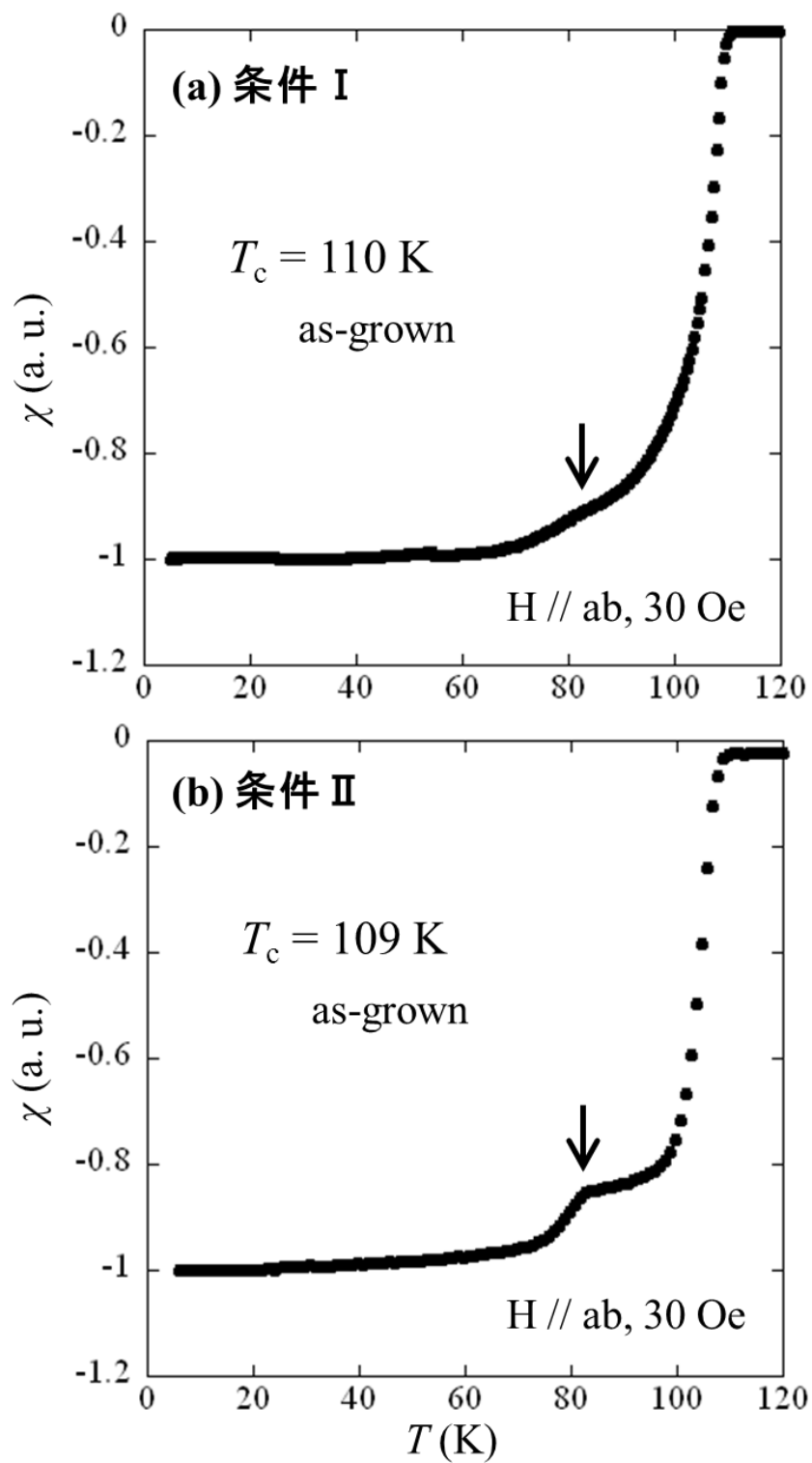


Fig. 5.6. (a)条件 I、そして、(b)条件 II の育成から得られた、へき開後の結晶の Meissner 磁化率。矢印付近の温度域では、Bi-2212 による転移が示唆される。

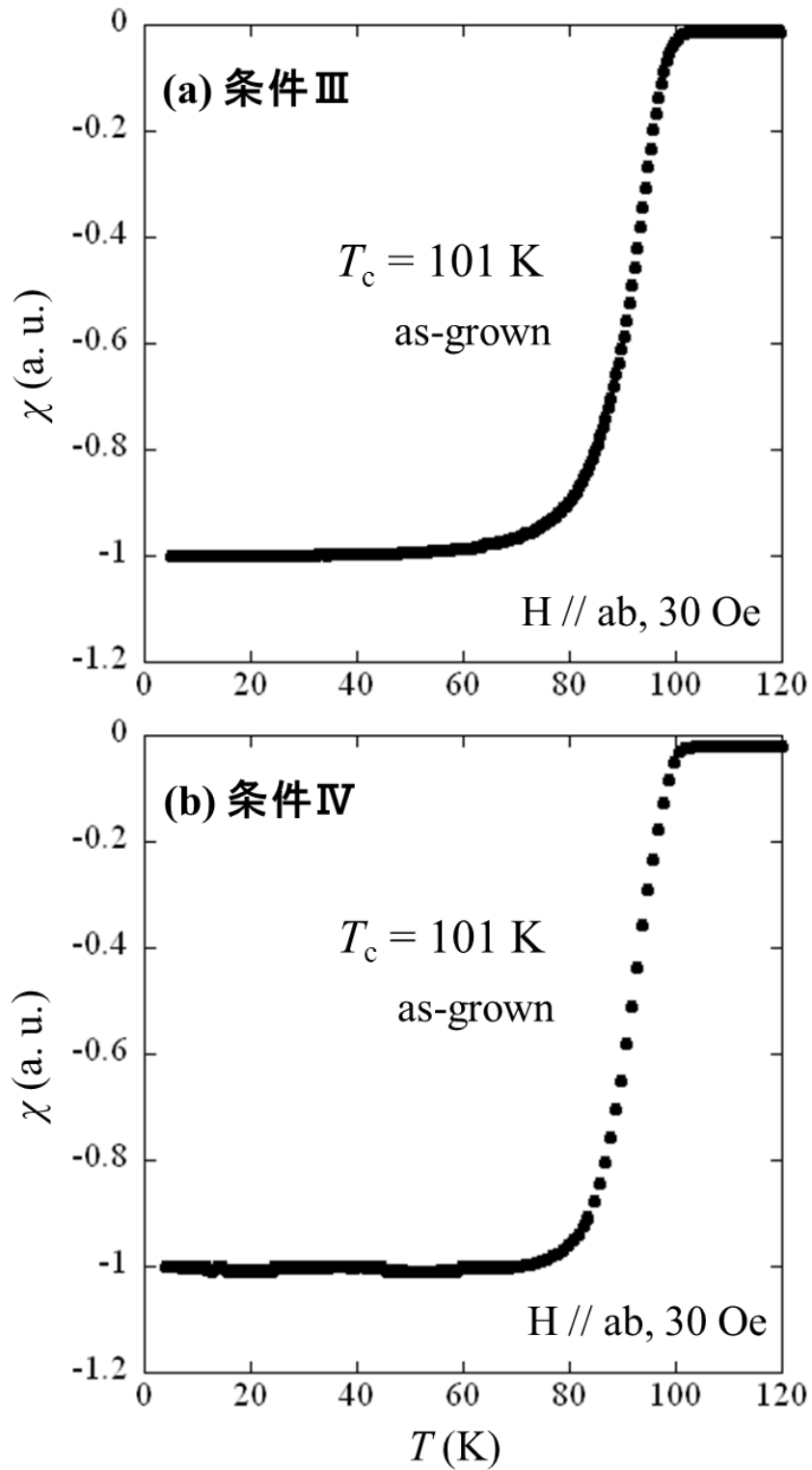


Fig. 5.7. (a)条件Ⅲ、そして、(b)条件Ⅳの育成から得られた、へき開後の結晶の Meissner 磁化率。どちらもシャープな1段転移を示してる。

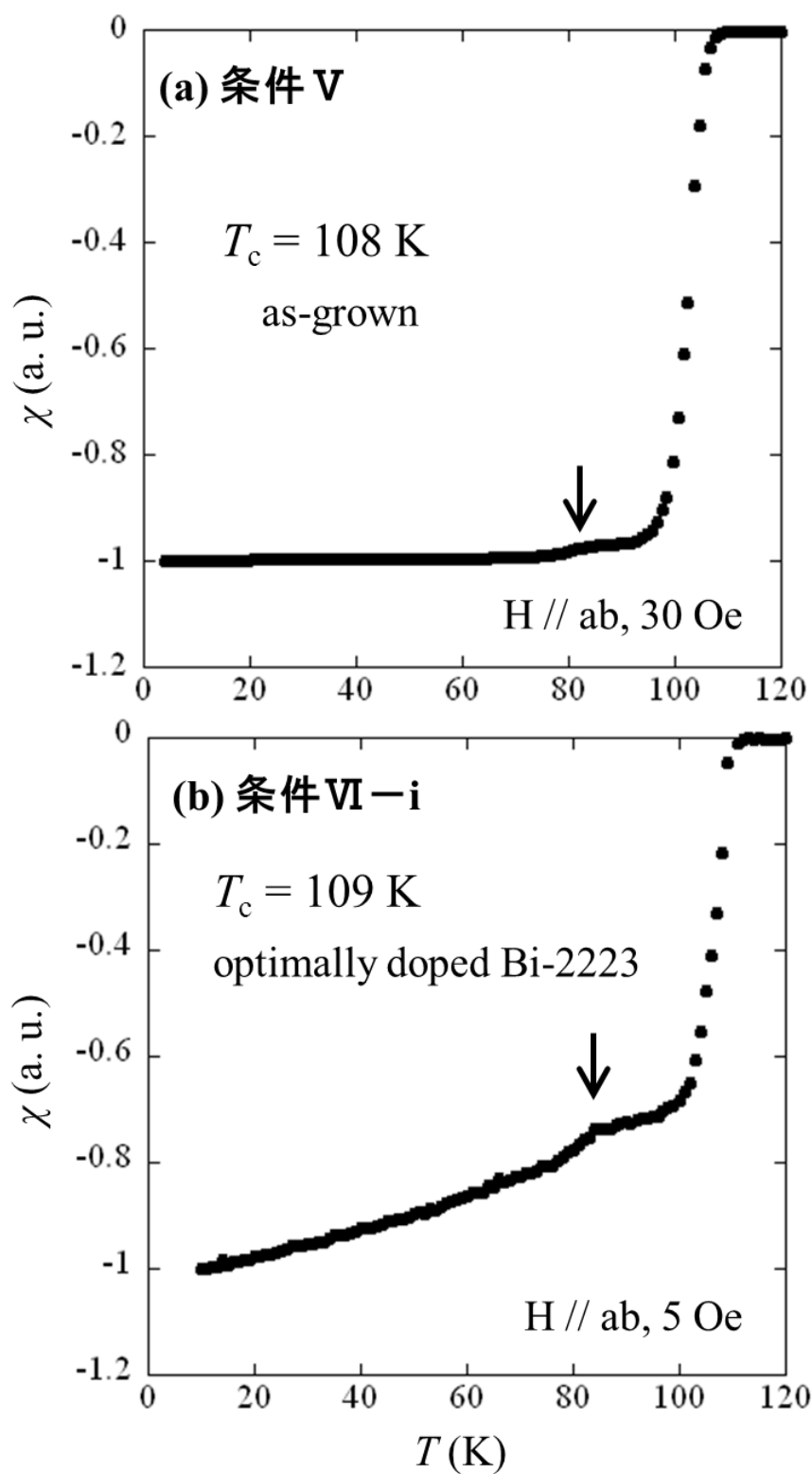


Fig. 5.8. (a)条件V、そして、(b)条件VI(ab面に平行な印加磁場中のデータ)の育成から得られた、へき開後の結晶の Meissner 磁化率。矢印付近の温度域では、Bi-2212 による転移が示唆される。

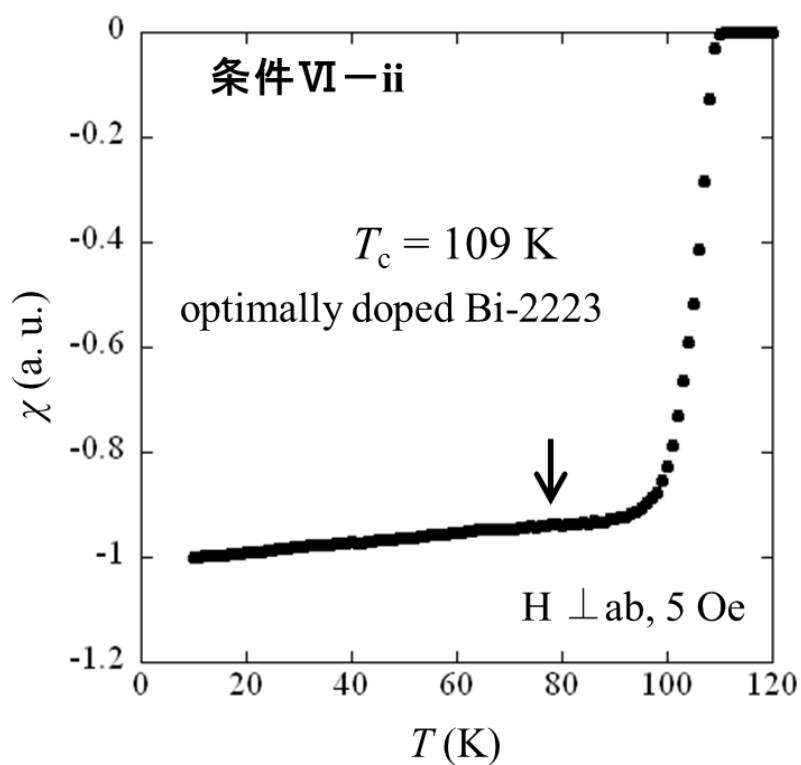


Fig. 5.9. 条件VIの育成から得られた、へき開後の結晶の Meissner 磁化率(ab面に垂直な印加磁場中のデータ)。矢印付近の温度域では、Bi-2212による転移が示唆される。

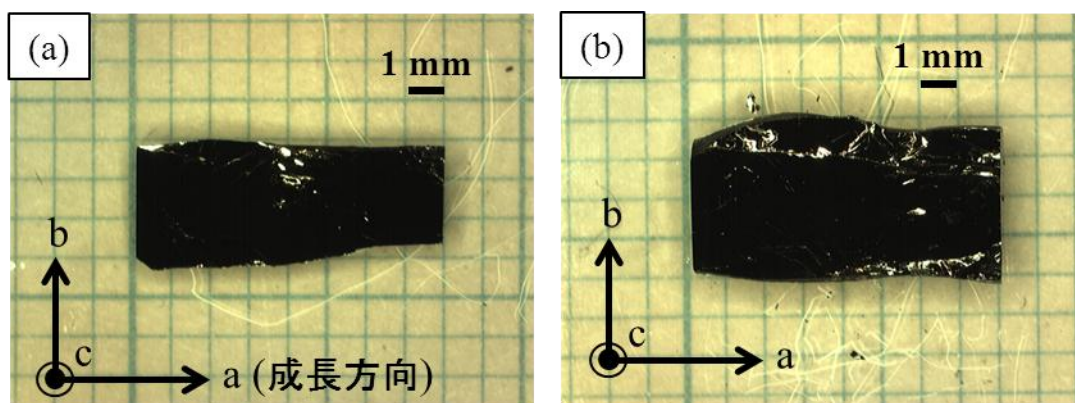


Fig. 5.10. (a)-(b)条件Vの育成から得られた単結晶の、へき開した、ab面側の写真。一様に黒い部分がへき開面(ab面)。

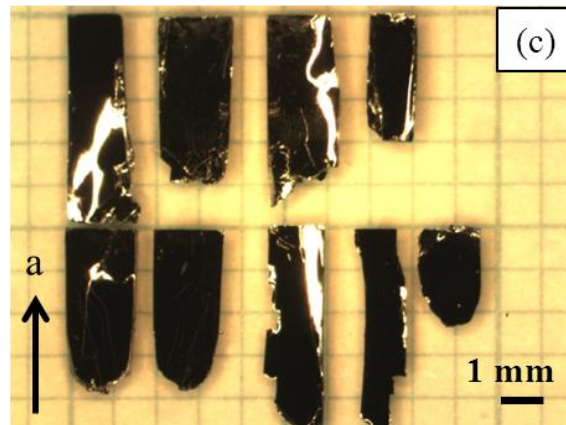
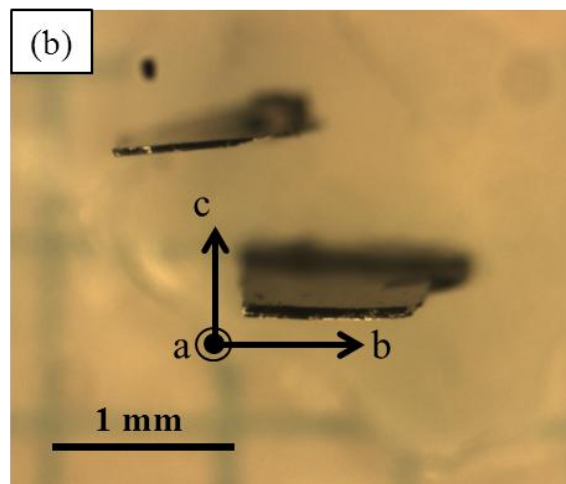
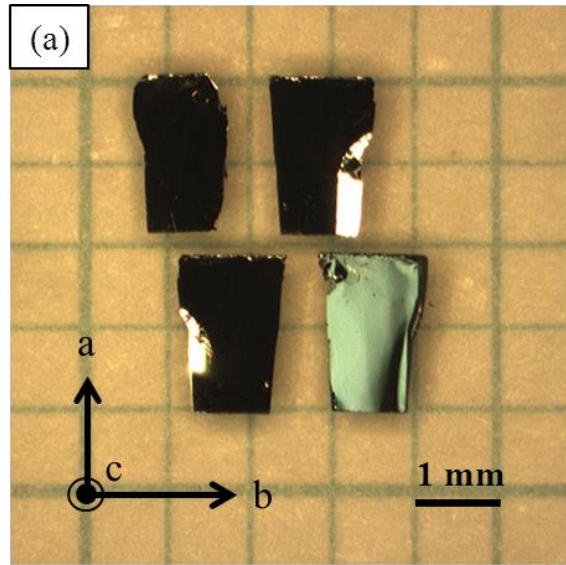


Fig. 5.11. (a)及び(b)条件VIの育成から得られた単結晶の、へき開した、 ab 面側の写真。一様に黒い部分がへき開面($\parallel ab$ 面)。(b)画像(a)の結晶の厚みを見ている。 c 軸方向に $50 \mu\text{m}$ 以上の厚みを持った単結晶。

5.2 アンダードーピング Bi-2223 単結晶の作成

この節では、熱処理(アニール)によって、より広いホール濃度範囲における Bi-2223 単結晶を用いた、これからの研究に関して、経過等を述べる。

本研究において、Fig. 4.4[4.4 節]に示した磁場中抵抗測定に用いた Bi-2223 単結晶は、 $T_c \approx 83$ K のアンダードーピング試料(Sample F)から、ホール濃度が大きい方へ最適ドーピング(Sample J)まで 5 つ、さらに、少しオーバードーピングの Sample K まで、ドーピングレベルが異なる 6 個である。現在までに、ホール濃度 p の決定ができていないが、ドーピングレベルを模式的に書くと、Fig. 5.12 のようになる。見てすぐに分かる通り、Sample K よりオーバードーピング、そして、Sample F よりアンダードーピングの Bi-2223 単結晶を用いた物性研究が、今後の課題である。特に、最近の NMR 実験の結果[文献 25, 64-65: 3 層構造 $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_6\text{F}_2$ ((0233F(2.0))の多結晶粉末による実験結果)]では、 CuO_2 面数 $n \geq 3$ の多層型の銅酸化物高温超伝導体の、アンダードーピング領域において、単一の CuO_2 面における超伝導と反強磁性の共存関係が示されており、3 層構造銅酸化物の単結晶で、よりアンダードーピング領域でどのような物性を示すのか、大変注目される。Shimizu らによる、0233F(2.0)多結晶を用いた先行研究では、3 層構造銅酸化物の場合、内側の CuO_2 面(IP)のホール濃度が、およそ $p < 0.075$ (7.5 %)で、IP で超伝導と反強磁性の共存が現れると予想されている[66]。

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi-2223)の場合、外側の 2 層の CuO_2 面(OPs)と IP のホール濃度は差がつきやすく、特に、IP 側はホール濃度が低くアンダードーピングになりやすいことが指摘されている[44]。Bi-2223 は、TSFZ 法によって良質な単結晶が得られる[31]なので、このようなことを調べていくために絶好の物質である。しかし、アンダードーピング Bi-2223 単結晶を用いた物性研究は十分に進んでいない。背景には、本質的に単結晶が成長し難く、育成実験の難度が高いという点があると考えられる。それでも本研究では、非常に良質な単結晶を得た。さらに、よりアンダードーピングの Bi-2223 を獲得し、その物性研究を目的としたアニール実験を行ったので、そのことについて少し記述する。

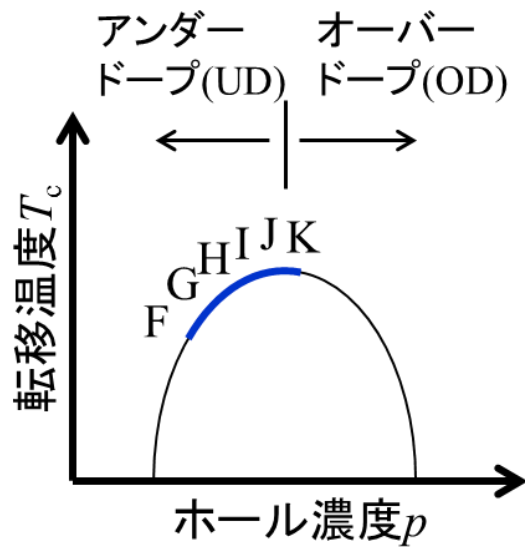


Fig. 5.12. 本研究にて、磁場中抵抗に用いた Bi-2223 単結晶の doping level の模式図。さらにアンダードーピング(細線部分)、そして、さらにオーバードーピングの物性は、今後、目的のホール濃度にある単結晶を準備し、調べることとなる。

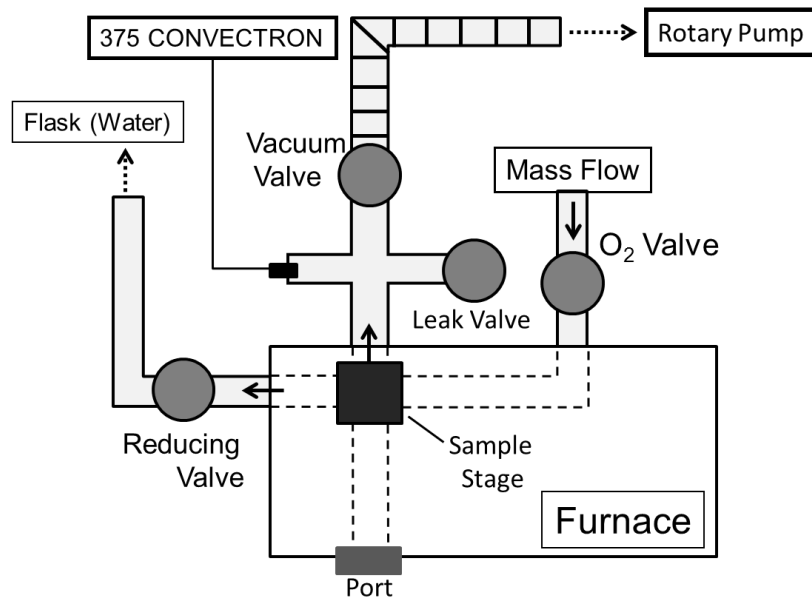


Fig. 5.13. アニールシステムの概略図。375 CONVECTRON が真空計。

アニールシステムの概略図を Fig. 5.13 に示した。試料をサンプルステージにのせてから、マスフローによって酸素ガスの流量を、真空バルブの開閉具合によってロータリーポンプ側の排気量を調節することによって、炉内の酸素圧を調節することができる。そして、試料が壊れない程度の高温（約 400 ~ 600°C の範囲）で熱処理することで $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi-2223) の構造中における Bi-O 二重層間の過剰酸素 δ の量を減らすことができれば、電荷中性の条件[2.2.2 節]により CuO_2 面のホール濃度が減少することが期待できる。2 層構造 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) では、このような、酸素圧と温度を調節するアニール方法によって、広いホール濃度範囲にわたって単結晶試料を得ることができることを見出されている[41]。Bi-2223 の熱処理に関して、最近の論文で、Wei らが、温度 500°C、酸素圧約 1×10^{-2} Pa で、長時間(100 時間以上)アニールすると $T_c = 60$ K をも下回るアンダードープ Bi-2223 を得ることができたと報告している[67]。しかしながら、似たような熱処理を行なったところ、Bi-2223 単結晶の表面が化学的に分解してしまうなどして、電気抵抗測定も十分に行えないという状況だった。

このような問題を解決するために新たに研究を進め、現在までに得られた知見は、主に 2 つあり、

- ① 2 段階の熱処理によって、迅速かつ確実に、 $T_c < 80$ K のアンダードープ Bi-2223 を得ることができる。
- ② Bi-rich Bi-2223 単結晶を用いることとで、よりアンダードープの試料を得ることができる。

ということである。Table 3 に熱処理条件を示した。実際にこの条件を用いて、本研究における条件VIから得られた単結晶を熱処理したものの X 線回折測定結果を Fig. 5.14 に示した。さらに、熱処理の過剰アンダードープ Bi-2223 単結晶にける、磁化率の温度依存性と、その結晶を最適ドープにアニールしたものの磁化率の温度依存性を Fig. 5.15 に示した。

Table 3 2段階熱処理条件

Step	1st	2 nd
酸素圧	2.0 ~ 15.0 Pa	0.5 ~ 1.0 Pa
温度	600 °C	500 °C
熱処理時間	1 ~ 12 h	30 min ~ 12h

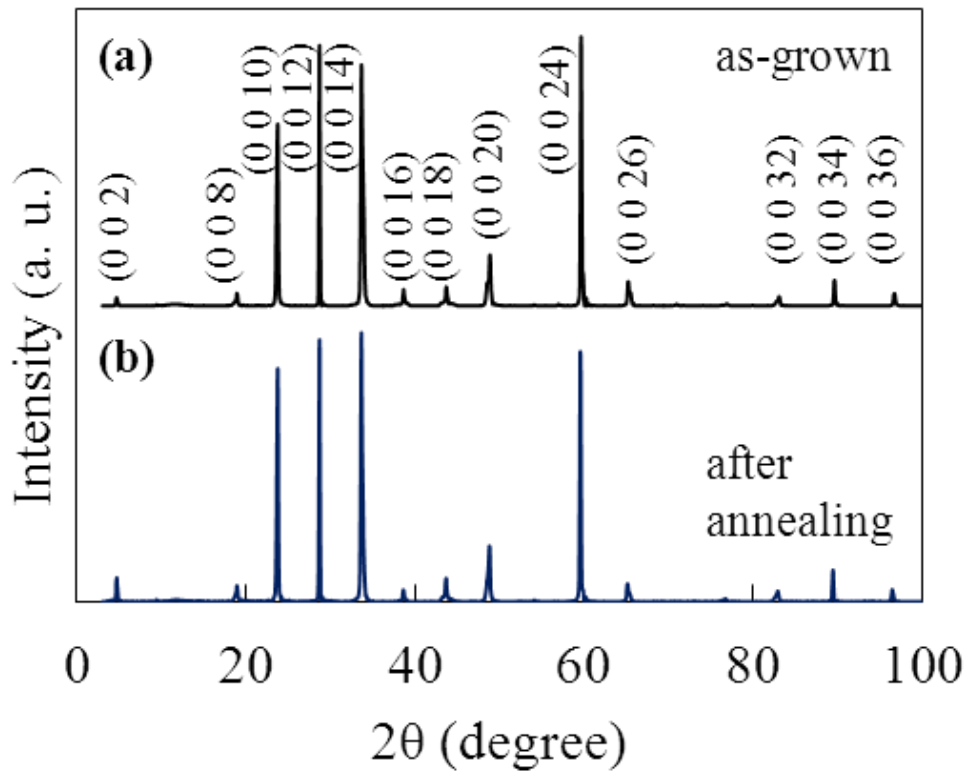


Fig. 5.14. Bi-2223 を、さらにアンダードープにするための熱処理の、(a)前 (as-grown)と、(b)(2nd step の条件で約半日後)における単結晶の XRD パターン。

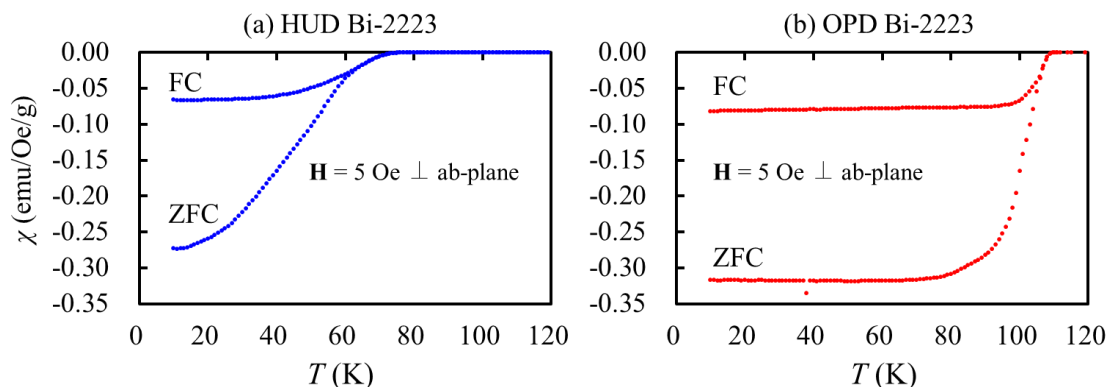


Fig. 5.15. (a) Fig. 5.13 の XRD 結果に用いたアニール後の結晶と同一のバッチの過剰アンダードーピング(HUD)Bi-2223 単結晶の磁化率の温度依存性と、(b)その結晶を、酸素アニールによって最適ドーピング($T_c = 109$ K)にした場合の磁化率の温度依存性。

Fig. 5.14 に示したどちらのデータも、Bi-2223 単結晶における典型的な回折パターンを表していて、アニールによって結晶構造が変わったり、分解して不純物ピークが出る等といったことは無かった。

Fig. 5.15(a)は、アニール後の単結晶における磁化率の温度依存性である。 $T_c(\text{onset})$ は約 74K まで下がって、従来より明らかにアンダードーピングになっていることが分かる。また、同一サンプルを酸素アニールによって最適ドーピングまでドーピング制御し、帯磁率測定を行った結果を Fig. 5.15(b)に示した。(a)、(b)どちらも、反磁性磁化率の絶対値に大きな違いはないことから、超伝導体積分率は同程度であると考えられる。

これらことから、本研究により、結晶にダメージを与えることなく、良質な過剰アンダードーピング Bi-2223 を得られるようになったといえる。

第5章の参考文献

- [59] S. M. Koochpayeh et al., *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **54**, 121 (2008).
- [60] B. Liang et al., *Physica C* **383**, 75 (2002).
- [61] E. Giannini et al., *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 220 (2004).
- [62] K. Kadowaki et al., *Physica C* **460**, 60 (2007).
- [63] E. Giannini et al., *Current Applied Physics* **8**, 115 (2008).
- [64] H. Mukuda et al., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 087001 (2006).
- [65] S. Shimizu et al., *Phys. Rev. B* **79**, 064505 (2009).
- [66] S. Shimizu et al., *Phys. Rev. B* **83**, 214514 (2011).
- [67] J. Wei et al., *Physica C* **470**, 12 (2010).

第 6 章 結言

本研究のまとめ

本研究では、さまざまなホール濃度の Bi-2212 および Bi-2223 単結晶を用いた磁場中面内抵抗率測定を行った。そして、超伝導臨界ゆらぎの理論を用いて T_c^{onset} 近傍の実験データを良く再現するような超伝導パラメータを系統的に求めた。見積もったパラメータは、実験値を良く再現し、文献値と良い一致があった。得られた超伝導パラメータと転移温度 T_c の関係から、3 層構造銅酸化物は、これまでに T_c 決定要因と考えられてきた超伝導ギャップや超流動密度の効果とは異なる、付加的な電子対凝縮エネルギーを獲得することによって、 $T_c = 110\text{K}$ もの高温超伝導が発現していることが示唆された。

単結晶育成に関しては、条件 V および条件 VI によって非常に高品質でかつ明らかに大型な Bi-2223 単結晶が得られるようになった。このことは、今後、多層型の銅酸化物高温超伝導体の研究を進めていくために非常に有用な成果である。

また、今後、3 層構造 Bi-2223 の単結晶を用いて、さらにアンダードープ領域の物性研究を行うために、新たなアニールによって、従来に比べて明らかに過剰アンダードープの単結晶を得ることができるようになった。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、助けていただいた多くの皆様に心から感謝の気持ちと御礼を申し上げたく、謝辞にかえさせていただきます。

学部4年生の頃から今日まで、ご指導ご鞭撻をいただくとともに、多くのご心配やご迷惑をお掛けしました、指導教官の渡辺孝夫教授に深く感謝申し上げます。また、御多忙の身ながら副査を務めてくださった理工学研究科の宮永崇史教授、小豆畑敬准教授、御領潤准教授、任皓駿助教に厚く感謝申し上げます。そして、研究の手助けをしてくださり、日頃から勇気づけてもいただきました中澤日出樹准教授にも感謝申し上げます。

共同研究者の皆様にも厚く感謝申し上げます。磁場中抵抗実験等で大変お世話になりました、九州産業大学の西寄照和准教授、岡山大学の工藤一貴准教授、東北大学の小林典男名誉教授、木村尚次郎准教授、金属材料研究所の教職員の皆様に感謝申し上げます。磁化率測定等でお助けいただいた東北大学の佐藤研太郎氏、藤田全基教授、東京大学の藤井武則助教に感謝申し上げます。試料の熱処理などを行なっていただいた、東北大学の野地尚助教、小池洋二教授に感謝申し上げます。そして、Bi-2223の単結晶育成をご支援してくださった、KEK・物質構造科学研究所の山田和芳所長に感謝申し上げます。

日頃からお世話になりました弘前大学の教職員の皆様、理工学部2号館8階の皆様にも感謝いたします。特に、研究室OBの櫛引治樹氏、村田康介氏、伊藤康仁氏、工藤広信氏には、研究の面で多大なるご尽力をいただき、深く感謝申し上げます。また、苦楽をともにした先輩や後輩の皆様にも厚く御礼申し上げます。そして、長期に渡って研究生活をともにした同期の臼井友洋氏には、適切な言葉が見当たらないくらいですが、この場を借りて心より感謝と敬意の意を申し上げたいと思います。

最後に、多くの心配や迷惑をかけながらも、いつも見守り、支えてくれた両親に心から感謝します。