

超伝導体の作成と特性の評価

060302208 樋掛雅則

2005年1月30日

概要

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ を作成し、電気抵抗率および交流磁化率を温度を変えて測定することによってその相転移温度の測定を試みた。電気抵抗率を測る実験では、相転移温度は 90.5K、交流磁化率を求める実験では、90.1K と測定された。これは、本来期待される相転移温度より 3K 程度低いものであった。

目次

1	序論	3
1.1	超伝導	3
1.2	第一種超伝導体と第二種超伝導体	3
2	超伝導の原理	5
2.1	完全導体・完全反磁性体	5
2.2	ロンドン方程式と完全反磁性	5
2.3	臨界磁場の概算	7
2.4	フェルミエネルギー	7
2.5	電子比熱	8
2.6	超伝導ギャップの測定方法	9
2.7	電気抵抗	10
2.8	その他の超伝導体	11
3	前工程	13
3.1	$YBa_2Cu_3O_7$ 試料の作成	13
3.2	熱電対	13
4	電気抵抗率の測定	14
4.1	超伝導体の電気抵抗の測定	14
4.2	金線の電気抵抗率の測定	19
4.3	抵抗率測定のまとめ	21
5	交流磁化率の測定	23
5.1	交流磁化率の測定原理	23
5.2	超伝導体の交流磁化率測定	24
6	まとめ	27

1 序論

今回の超伝導実験を行う上で重要な事項について簡単にまとめておく。

1.1 超伝導

金属や合金の電気抵抗は、多くの場合試料を十分低い温度¹ に冷却すると突如消失する。この現象は超伝導とよばれ、1911年、H. K. Onnes によって水銀の冷却実験中に発見された。この発見以降、多くの超伝導を示す元素、物質が発見され、今日では超伝導は金属が低温でとりうる安定相のひとつとして理解されている。

現在、超伝導の技術はリニアモーターカー等に应用されているほか、将来的には超伝導ケーブル、あるいは核融合発電等での利用が検討されている。

1.2 第一種超伝導体と第二種超伝導体

きわめて小さい抵抗と並んで、超伝導状態での物質の重要な性質のひとつに、マイスナー効果がある。

Meissner と Ochsenheld は 1933 年、超伝導体を磁場中で相転移温度以下に冷却すると、転移点で磁束密度 B の側線が物質の外に排除されることを発見した。この効果によって生じる反発力によって、超伝導状態にある物質を磁石の上に浮き上がらせる実験は、誰もが一度は目にしたことがあるであろう有名なものである。

外部磁場の大きさがあまり強くなければ、マイスナー効果により磁場を排除する。しかし、ある程度以上磁場が大きくなると、磁場の強さによって超伝導状態が破壊される。超伝導が壊れて常伝導状態に転移する磁場の強さを臨界磁場と呼ぶ。さて、この破壊のされ方には二種類ある。その概要を図 1 に示した。つまり、ひとつは臨界磁場に達したときに突如全領域が常伝導状態となり、磁場の侵入を許す物質で、これは第一種超伝導物質とよばれる。多くの金属単体は第一種超伝導体に分類される。もうひとつは、周囲の磁場がある磁場強度に達したときに、内部に磁束の侵入をゆるすものの、超伝導状態の破壊は部分的なものにとどまり、超伝導状態と常伝導状態が並存する物質で、第二種超伝導体と呼ばれる。今回実験で用いた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は、第二種超伝導体に分類される。

なお、図 2 に示されているように、一般的に第一種超伝導体の場合、臨界磁場は H_c と表記される一方、第二種超伝導体の場合は、超伝導が破れ始める磁場強度を下部臨界磁場と呼び、 H_{c1} と表記、試料全体が常伝導状態となる磁場強度を上部臨界磁場と呼び、 H_{c2} と表記する²。このレポートも、以降はこの表記に従うことにする。

¹相転移温度と呼ばれ、しばしば T_c と記述される。物質や環境によって異なる値をとる。

²それぞれの値は温度 T に依存する。

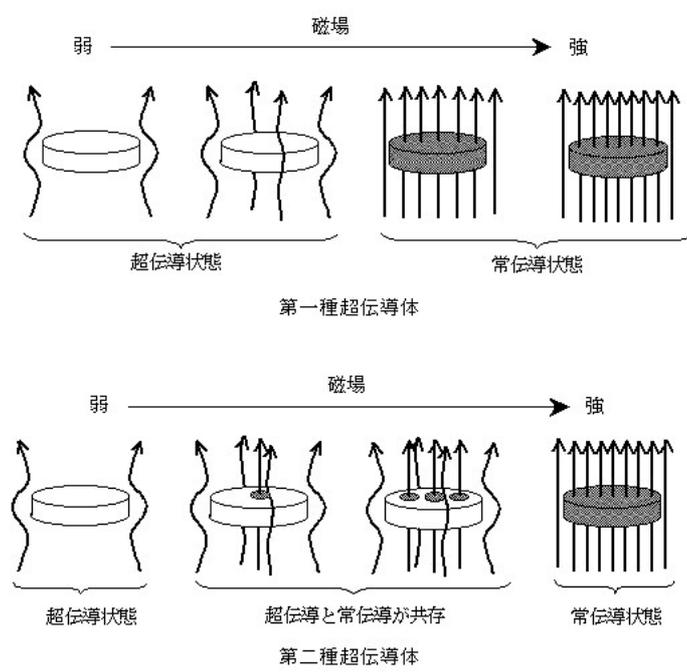


図 1: 第一種および第二種超伝導体

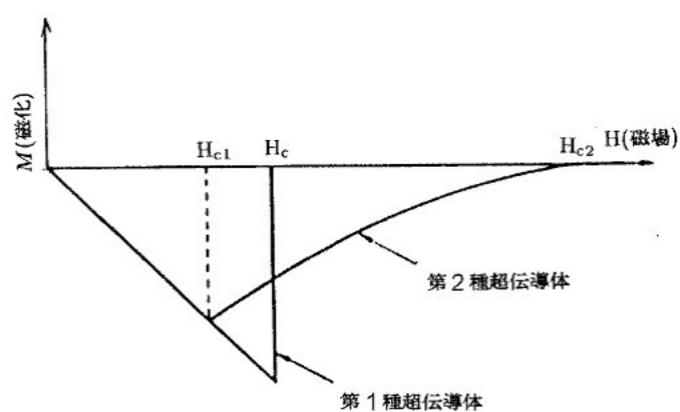


図 2: 第一種および第二種超伝導体の臨界磁場

2 超伝導の原理

2.1 完全導体・完全反磁性体

「完全導体」と「完全反磁性体」の違いを磁氣的性質の観点から考察する。物体、あるいは空間中を電流が流れるとき、電場 \mathbf{E} と電流密度 \mathbf{i} の間に、次の関係がある³。

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{i} \quad (1)$$

ρ は抵抗率である。完全導体では抵抗率は 0 であり、電流密度を有限と考えれば、電場 $\mathbf{E} = 0$ となり、完全導体中に電場は存在しない。

ここで、ファラデー・マクスウェル方程式の微分形を鑑みると、

$$-\text{rot} \mathbf{E} = \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

となり、 \mathbf{B} が一定値をとることが分かる。(=0 である必要はない。)

一方で完全反磁性体の場合、 $\mathbf{B} = 0$ である。この点で、完全導体と完全反磁性体は異なる。

2.2 ロンドン方程式と完全反磁性

電場 \mathbf{E} 中を運動する電子には、素電荷を e とすると、 $-e\mathbf{E}$ だけ力が働く。したがって、電子の質量を m 、速度を \mathbf{v} とすれば、運動方程式は、

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e\mathbf{E} \quad (3)$$

ここで、関係式 $\mathbf{i} = (-e)n\mathbf{v}$ から、

$$\text{rot} \left(\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m}{ne^2} \mathbf{i} \right) \right) = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (4)$$

つまり、

$$\text{rot} \left(\frac{m}{ne^2} \mathbf{i} \right) + \mathbf{B} = \text{const} \quad (5)$$

となり、電気抵抗ゼロからたどってみても、 $\text{const} = 0$ には至らないことが分かる。(const = 0 の条件が不足している。)

London 方程式

$$\mathbf{j} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda^2} \mathbf{A} \quad (6)$$

³オームの法則と呼ばれる。

式の両辺の rot をとって,

$$\text{rot}(\mu_0\lambda^2\mathbf{i}) + \mathbf{B} = 0 \quad (7)$$

ここで,(5) 式と (7) 式を比較すると,

$$\mu_0\lambda^2 = \frac{m}{ne^2} \quad (8)$$

よって,

$$\lambda = \sqrt{\frac{m}{\mu_0ne^2}} = \sqrt{\frac{m\epsilon_0c^2}{ne^2}} \quad (9)$$

となる。

アンペール-マクスウェルの式

$$\text{rot}\mathbf{H} - \frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t} = \mathbf{i} \quad (10)$$

の定常状態を考え、両辺回転をとると、関係式

$$\text{rotrot}\mathbf{B} = -\nabla^2\mu_0\text{rot}\mathbf{i} \quad (11)$$

を得る. これと,(7) 式を一緒にすると、超伝導体に対しては,

$$\nabla^2\mathbf{B} = \mathbf{B}/\lambda^2 \quad (12)$$

の関係があることがわかる. この式は、空間的一様な解を許さない⁴ため、超伝導体内部には一様磁場は存在しないことになる. これが、マイスナー効果である.

超伝導状態で許される唯一の磁場は、超伝導体の表面から内部に入るとつれて指数関数的に減衰する. たとえば、一次元空間の $x > 0$ の部分を半無限長の超伝導体が占有しているとき、 $B(0)$ を境界面での磁場とすると、超伝導体内部の磁場は (12) 式より、

$$B(x) = B(0)\exp(-x/\lambda) \quad (13)$$

で表記される. つまり、磁場は超伝導体内部に λ^5 の程度侵入することがわかる.

⁴ $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0$ (一定) の解を考えると、左辺 $\nabla^2\mathbf{B}_0$ は常にゼロである. 一方、右辺 \mathbf{B}/λ^2 は $\mathbf{B}_0 = 0$ でない限り、ゼロとはならない. つまり、一定磁場 $\mathbf{B}_0 = 0$ 以外 $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0$ (一定) の解になりえないことが分かる.

⁵この長さ λ はロンドンの進入の深さと呼ばれる. この値と、コヒーレンスの長さの大小で、第一種、第二種の別が決定される.

2.3 臨界磁場の概算

ここで、第二種超伝導体における臨界磁場 H_{c1}, H_{c2} を、磁束量子 Φ_0 、ロンドン侵入の深さ λ 、コヒーレンス長⁶ ξ で見積もることを考える。超伝導がやぶれ、磁束が超伝導体内部に侵入をはじめめる磁場 H_{c1} において、超伝導体内部に侵入した磁場の大きさを H_{c1} とすれば、前節の考察からその芯からロンドン侵入の深さ分だけ常伝導部分が広がっていると考えられる。ひとつの芯に付随する磁束は $\pi\lambda^2 H_{c1}$ であり、これが磁束量子 Φ_0 と等しいとすれば、 H_{c1} は、

$$H_{c1} \sim \frac{\Phi_0}{\pi\lambda^2} \quad (14)$$

と見積もることが出来る。

同様に H_{c2} について考える。 H_{c2} では、単位磁束は超伝導を維持する範囲内で、互いになるべく密に詰まると考えられる。つまり、コヒーレンスの長さ ξ が許す範囲内に可能な限り侵入する。このとき、それぞれの芯は、 $\pi\xi^2 H_{c2}$ 程度受け持ち、これが Φ_0 に量子化されていると考えれば、

$$H_{c2} \sim \frac{\Phi_0}{\pi\xi^2} \quad (15)$$

と見積もることが出来る、つまり、比 λ/ϵ_0 が大きいほど、 H_{c2} と H_{c1} の比が大きくなる事が分かる。

2.4 フェルミエネルギー

単位体積あたりの状態密度 $D(\epsilon)$ は、粒子の質量を m とし、スピン自由度 2 を考慮すると、

$$D(\epsilon) = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} \quad (16)$$

$T = 0$ において、電子数密度 n は、 $D(\epsilon)$ から、フェルミ分布関数 $f(\epsilon)$ を微妙に用いて、

$$\begin{aligned} n &= \int_0^\infty f(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon \\ &= \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{1/2} d\epsilon \\ &= \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{3} (2m)^{3/2} \epsilon_F^{3/2} \end{aligned} \quad (17)$$

これを ϵ_F について整理することで、フェルミエネルギー ϵ_F について、

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \quad (18)$$

を得る。

⁶超伝導から常伝導への移行に要する距離。

2.5 電子比熱

$T = 0K$ において, フェルミポテンシャルを μ_0 とすると, 粒子数 N は,

$$N = \int_0^{\mu_0} D(\epsilon) d\epsilon \quad (19)$$

$T = TK$ においては,

$$N = \int_0^{\infty} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (20)$$

と表記できる. ここで, Sommerfeld の公式を使うことで上の式は

$$N = \int_0^{\mu} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_b T)^2 \left. \frac{d(\epsilon D(\epsilon))}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=\mu} + \dots \quad (21)$$

と書き直される, この式から式 (19) を引くと,

$$\int_0^{\mu} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_b T)^2 \left. \frac{d(D(\epsilon))}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=\mu} + \dots = 0 \quad (22)$$

となる. 十分低温では, $\mu - \mu_0 \ll \mu, \mu_0$ であるため, 上式の左辺は,

$$(\mu - \mu_0) D(\mu_0) + \frac{\pi^2}{6} (k_b T)^2 \left. \frac{d(D(\epsilon))}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=\mu_0} \quad (23)$$

と近似することができる. この式を=0として解くことで,

$$\mu \sim \mu_0 - \frac{\pi^2}{6} (k_b T)^2 \left(\frac{1}{D(\epsilon)} \frac{dD(\epsilon)}{d\epsilon} \right)_{\epsilon=\mu_0} \quad (24)$$

の関係式を得る.

一方, 電子のエネルギー E は, Sommerfeld の公式を使うと,

$$E = \int_0^{\infty} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon \quad (25)$$

$$\sim \int_0^{\mu} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_b T)^2 \left. \frac{d(\epsilon D(\epsilon))}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=\mu} + \dots \quad (26)$$

低温の場合, 第一項は $\mu - \mu_0 \ll \mu_0$ から, 式 (23) の関係を用いて,

$$\int_0^{\mu} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon = \int_0^{\mu_0} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon + \int_{\mu_0}^{\mu} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon \quad (27)$$

$$\begin{aligned} &\sim \int_0^{\mu_0} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon + (\mu - \mu_0) \mu_0 D(\mu_0) \\ &= \int_0^{\mu_0} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon - \frac{\pi^2}{6} (k_b T)^2 \left(\epsilon \frac{d(D(\epsilon))}{d\epsilon} \right)_{\epsilon=\mu_0} \end{aligned} \quad (28)$$

第二項は、合成関数の微分であるから、

$$\frac{\pi^2}{6}(k_b T)^2 \left. \frac{d(\epsilon D(\epsilon))}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=\mu} = \frac{\pi^2}{6}(k_b T)^2 (D(\epsilon))_{\epsilon=\mu} + \frac{\pi^2}{6}(k_b T)^2 \left(\epsilon \frac{dD(\epsilon)}{d\epsilon} \right)_{\epsilon=\mu} \quad (29)$$

式 (26), 式 (29) から、エネルギー E は、

$$E \sim \int_0^{\mu_0} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_b T)^2 D(\mu_0) \quad (30)$$

したがって、比熱 C は、

$$C = \frac{dE}{dT} \quad (31)$$

$$= \frac{\pi^2}{3} k_b^2 T D(\mu_0) \quad (32)$$

となる。

エネルギー等分配則から見積もられる値よりも小さな値となっているのは、Sommerfeld モデルは、電子が強く縮退している場合を考えているため、フェルミ面近傍の一部の電子のみが励起に影響する状況を設定しているためである。

2.6 超伝導ギャップの測定方法

超伝導ギャップを感得する方法のひとつとして、相転移前後での比熱のギャップを測定する方法が考えられる。図 3 に、ガリウムの場合の例を示す。

グラフに直線⁷で示されているのが常伝導状態での比熱の値であり、曲線で示されているのが超伝導状態での比熱である。これを見ると、相転移温度で比熱は大きく値が飛んでいることが分かる。この比熱値のとびは、時に物体が超伝導体であるか否かの判断にもつかわれる、超伝導体の特徴のひとつでもあり、このギャップを測定することで、間接的にエネルギーギャップの測定が可能であると考えられる。(ただし、実際にはエネルギーギャップは電子トンネリングや光学的手法で測定されることが多く、そこで算出されたギャップの値から、比熱のギャップとエネルギーギャップの関係式を修正している節がある。確かにエネルギーギャップの存在の表れではあるものの、測定手段かと問われれば、疑問を感じる部分がある。)

(追記) エネルギーギャップ ΔE と比熱のとび ΔC を結びつける式を探したところ、関係式

$$\Delta C = D(\mu_0) \left(-\frac{d\Delta E^2}{dt} \right) \Big|_{T=T_c} \quad (33)$$

に行き着いた。ただしこの導出は著者にはいささか難解であった。

⁷先に導出した式 (32) に従う

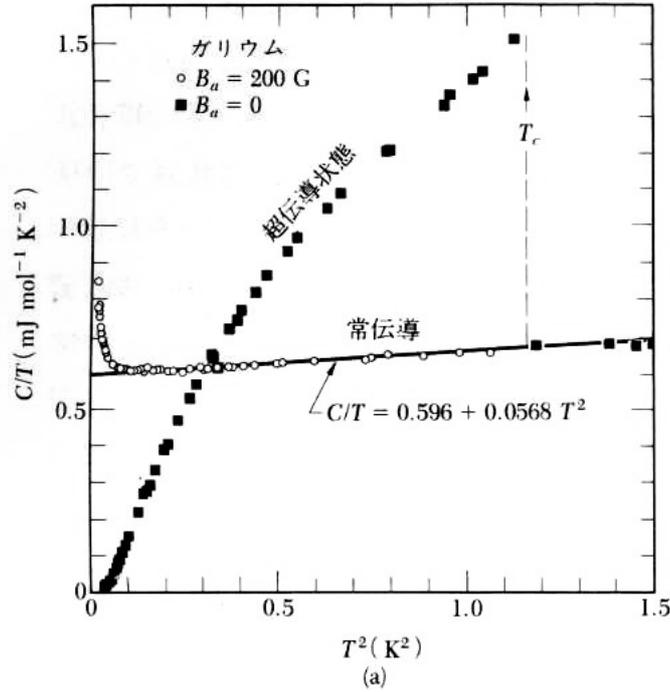


図 3: 比熱のギャップ (ガリウムの例)

また, 比熱が低温で $C(T) = \exp(-\Delta E/kT)$ に従うことを利用すれば, 図 3 の低温部の振る舞いからもエネルギーギャップを見積もることができる.

その他の方法としては, 超伝導伝送の副次的な効果から見積もることができるようである. 高周波成分を持った信号を超伝導体の伝送路を通すことを考えたときに, 超伝導状態はエネルギーギャップ ΔE に相当する周波数 f_c まで維持される. なお, f_c はエネルギーギャップを用いて

$$\Delta E = hf_c/2 \quad (34)$$

と表記される.

2.7 電気抵抗

Sommerfeld モデルでは, 電気伝導度 σ は

$$\sigma = \frac{1}{3}(ev_F)^2\tau(T)D(\epsilon_F) \quad (35)$$

と表記される. ここで, フェルミ面が等方的であると仮定すると,

$$v_F^2 = \frac{2}{m}\epsilon_F \quad (36)$$

が成り立ち, 上式と式 (16), 式 (18) を式 (35) に代入して整理することで, 電気伝導度 σ について,

$$\sigma = \frac{ne^2\tau(T)}{m} \quad (37)$$

の関係が導かれる. これは, Drude モデルのものと同じである.

2.8 その他の超伝導体

物質 La-Ba-Cu-O 系酸化物

論文 Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System

著者 J.G. Bednorz and K.A. Müller

雑誌 Zeitschrift für Physik B

日付 April 17 1986

頁 189-193

この論文が発表される前の段階で, 最高の転移温度を示す物質は Nb_3Ge の 23.2K であり, 1911 年に超伝導が発見されて以降, 75 年を要して 20K 足らずしか相転移温度を上昇させることが出来ていない状況であり, 低い相転移温度が枷となって, 超伝導物質の利用は限られた範囲にとどまっていた.

相転移温度の高温化は悲願であり, その研究は各国, 各機関で盛んに行われた. ただ, 期待の大きさをゆえに誤報も多かったようである.

1985 年, Bednorz は La-Ba-Cu-O 系酸化物試料を作成. 冷却し, 実験を行ったところ, 30K 付近から抵抗が減少し, 10K 以下でゼロ抵抗になる事を見つけた. ただ, 先に述べた事情も手伝ってか, 彼が会議でこのことを公表しても, 評価されることはなかった.

その後, とある研究所に真偽の鑑定を依頼するも, 結果は比熱のとびが確認されず, 超伝導ではない, というものであった.

この結果を受けた Bednorz, Müller は 1986 年 4 月, とりあえずドイツの雑誌に論文を掲載する. 先に記したのは, その論文である.

論文の公表を受けて, 世界各地で追試が行われた. 結果, 東京大学の研究グループが同物質の結晶構造の特定とマイスナー効果の確認を行い, 超伝導物質であることが確認された.

また, さらに一年後には同物質の相転移温度が高圧下で上昇することに目をつけたヒューストン大学の C.W. Chu の研究グループが, La を Y で置換した Y-Ba-Cu-O 系酸化物がより高い相転移温度を示すことを見つけた. その温度が (液体ヘリウムより安価である) 液体窒素温度を超えていたことから, 銅酸化物系超伝導体は一躍脚光を浴びることとなった.

その後の研究により, 現在では圧力下で 150K を超えるような相転移温度を持つ物質物質 (Hg 系銅酸化物) も見つかっている.

このように, 高温超伝導研究のさきがけとなったという意味で, 重要な論文と考え, 取り上げた.

3 前工程

3.1 $YBa_2Cu_3O_7$ 試料の作成

さて、今回の実験では、超電導物質「 $YBa_2Cu_3O_7$ 」を製作し、その特性を評価する。「 $YBa_2Cu_3O_7$ 」は、先にも述べたとおり、1987年に発見された超電導物質であり、その相転移温度は約 90K と高く、液体窒素による冷却で超伝導に達し得る事が特徴である。

今回の実験では、酸化イットリウム、炭酸バリウム、酸化銅をそれぞれ混合し、電気釜で数回にわたって焼結、”固相反応法”で試料を作成する。



混ぜ合わせた後の合計量がだいたい 5g 程度となるように、式 (38) に基づき、それぞれの物質について次の量を電子秤ではかりとり、一時間混合、電気釜の設定 1⁸で焼結。翌週、さらに一時間混ぜ合わせた後設定 2⁹で焼いた。

そして翌日には焼きあがった試料を再び粉碎し、試料成形シリンダーに試料を詰め、上下から圧力をかけることでペレットに成形し、設定 3¹⁰で焼結した。

薬剤	分量 (グラム)
Y_2O_3	0.8474 ±0.0003
$BaCO_3$	2.9621 ±0.0003
CuO	1.7910 ±0.0003

一連の作業終了後、焼きあがったペレットを液体窒素で冷却、磁石に近づけると、(浮き上がりはしなかったものの、) マイスナー効果が確認できた。よって、以降の実験はこの試料をもちいて行うこととした。

3.2 熱電対

今回の実験での温度測定はすべて熱電対を使って行われている。熱電対は熱電能の異なる二種の金属を接合して、二つの接合点を異なる温度にすると熱起電力が生じる現象¹¹を利用し、その熱電力を測定することで間接的に温度を測定できるある種の温度計である。今回用いたのは、銅とコンスタンタン¹²を用いたもので、大

⁸摂氏 900 度で 2 時間焼結。

⁹詳細不明。設定 2 と大きくは変わらないらしい。

¹⁰摂氏 930 度で 2 時間焼成。450 度で数時間の焼きなましが行われている。 $YBa_2Cu_3O_7$ の酸素の結合数はしばしば $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ と表記されるように、6.9 程度の値をとる。6.6 程度から超伝導物質としての性質を示し、値が大きいと相転移温度が高いことが知られていることから、酸素と十分に結合させるべくこのような手法をとっている。

¹¹ゼーベック効果とよばれる。

¹²銅 55 % Ni45 % の組成からなる合金らしい。

体 70K から 570K の範囲の温度測定に用いられる。理想的には、熱起電力は両端の温度差に比例する。しかし、実際に温度測定に利用する際には、接点の経時変化や品質等の影響を受けることが考えられるため、更正を行う必要がある。そのため今回、実験に先立って氷の融点 (273.15K) と、液体窒素の沸点 (77.35K) で更正を行った。

4 電気抵抗率の測定

常伝導から超伝導への相転移によって大きく変化する物理量のひとつに、電気抵抗率がある。ここでは、試料の温度を相転移温度をまたいで変化させ、それによる抵抗率の変化を測定し、その振る舞いを見る。また、比較対象として金線の抵抗率も測定することにする。

4.1 超伝導体の電気抵抗の測定

抵抗率は冷媒に液体窒素を用い、4端子法¹³と呼ばれる方法で測定する。先に作成しておいたペレットのうち薄く作ったものを選び、紙やすりで削ることで、下図のような細長く薄い直方体の形に成形する。



図 4: 抵抗率測定用の試料

なお、試料のサイズはそれぞれの部位について次の通りであった。

部位	長さ (mm)
端子間の長さ	3.20 ±0.05
短幅	0.54 ±0.05
厚さ	1.90 ±0.05

その後、図でグレーに描写されている部分にハンダ付けを施し、実験装置に組み込んだ。なお、接続には金線を用いた。

実験装置の概要は図 5 の通りである。

¹³電流を流す端子と電圧を測定する端子を別にする方法で、接触抵抗の寄与を小さくすることが可能である。特に今回は測定する抵抗値が接触抵抗に比べて小さいとは言えない為、2端子法は適さず、4端子法の利用が必須といえる。なお、実験では試料の両端を電源につなぎ、内側の2端子を用いて電圧の測定を行った。

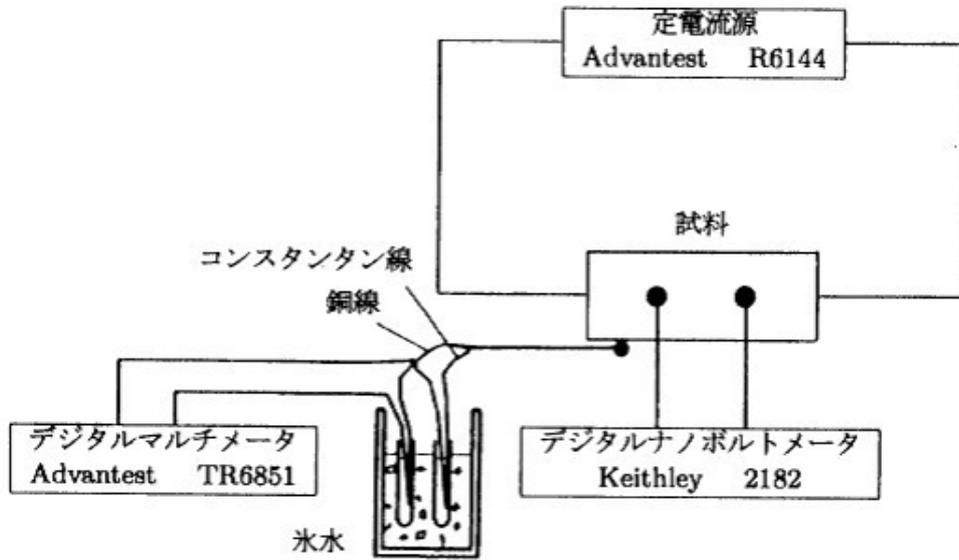


図 5: 抵抗率測定用実験装置の概要

まず, $YBa_2Cu_3O_7$ 試料を室温から液体窒素温度まで変化させ, 抵抗率を測定した. その後, 今回は逆に液体窒素温度から室温まで変化させ, 同じく抵抗率を測定する. なお, 流す電流の値は 10mA とした. 結果を図 6, 図 7 に示す.

図 6 で分かるように, 試料の温度がある値まで下がると, 抵抗率が大きく低下することが分かる. その時の温度を相転移温度と判断すると, 相転移温度は昇温の場合で 90.5K, 降温の場合で 94.3K であった. 降温の場合と昇温の場合で測定された相転移温度に差があるのは, 熱電対で測定される温度と実際の試料の温度の間に差があり, 降温の場合は表示温度より温度が低く, 昇温の場合は若干温度が高い事が予想され, そのことが影響しているのだと考えられる.

以降の実験では, 相転移温度付近の温度の上昇を十分にゆっくりとさせることが容易であることから, 基本的に昇温で測定を行うことにする.

次に, 試料に流す電流を変化させ, それぞれの電流値について先の実験と同様の測定を行い, 相転移温度付近の抵抗率を測定した. 結果は, 図 8 のようになった.

図 8 で見る限り, 電流値を変えても, 温度と抵抗率の関係に大きな変化は見られず, 相転移温度は 90.1K であった. これは, 文献値の 93K から比べて低い値となっているが, 原因としては熱電対の校正の不正確さ, 先に述べた熱電対と試料温度の不一致, さらには焼結, 混合に問題があり, 結晶に不完全な部分があること等の可能性が考えられる.

相転移温度付近を局所的に見てみると (図 9), 120mA, 150mA で, ほかの電流値に比べて低い温度で超伝導状態が壊れていることが分かる. おそらく, 試料の一部が超伝導状態から常伝導状態へ転移したものと思われる. 原因としては, 電流によ

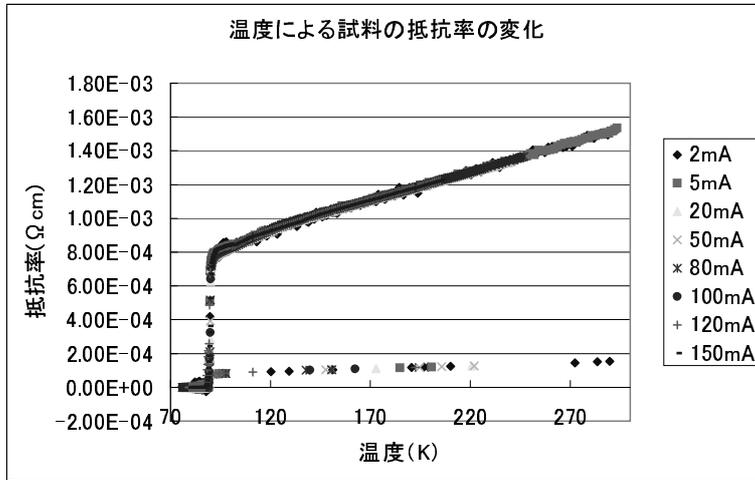


図 8: さまざまな電流値を用いた ρ - T の測定

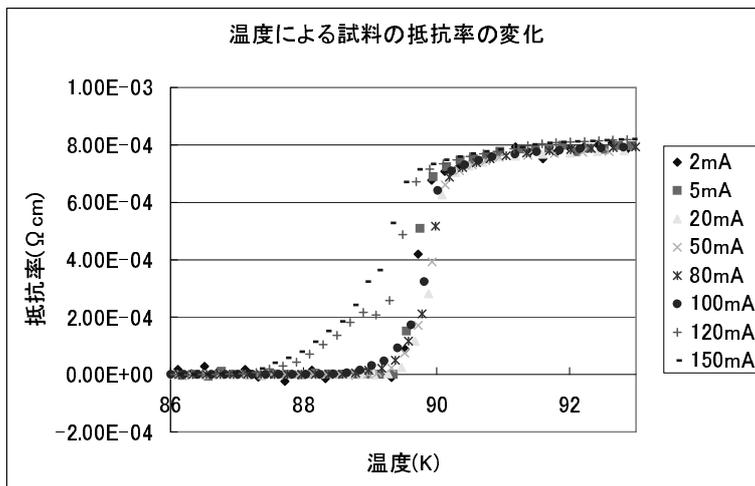


図 9: さまざまな電流値を用いた ρ - T の測定

て発生した磁場の影響¹⁴ 等が考えられる¹⁵.

次に、温度を固定し、電流を変化させたときの、電流値と抵抗率の値の関係を調べた。温度は、比較的固定しやすい液体窒素温度 (77.4K) と、室温 (293K) を選び、それぞれの電流値について十回程度測定し、その平均値を値とした。結果を、図 10, 図 11 にそれぞれ示す。

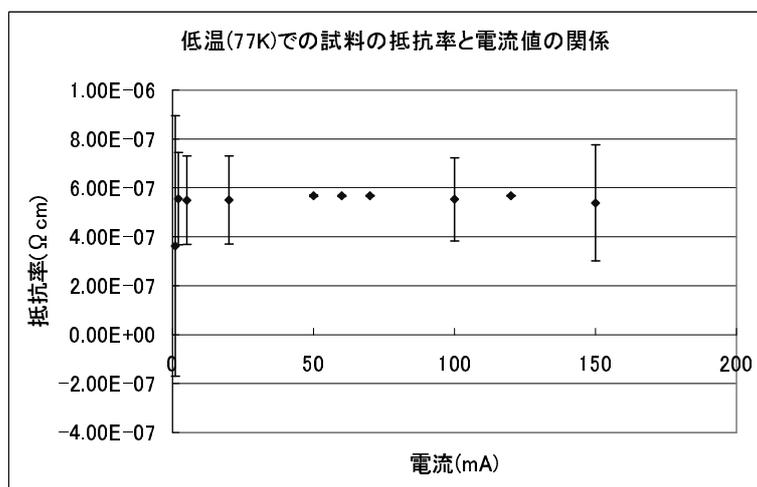


図 10: 低温での電流値と抵抗率の関係 (超伝導体)

グラフから読み取れるように、それぞれの温度で抵抗率は電流によらず誤差の範囲で一定となっている、温度一定の下では、抵抗値は一定となることが言え、オームの法則を満たしている。誤差は測定値の標準誤差をとったが、電流値によってばらつきがある。データを見返してみると、オーダーがひとつずれているようなデータ (たとえば、 1.38×10^{-3} が妥当であると考えるところに、 1.38×10^{-4} が値となっているデータ) がまれに混在している事が分かった。そのデータは 1mA 程度の低い電流値での測定には比較的多く含まれ、20mA や 100mA といった領域ではほぼランダムに含まれている。そのため、そういったデータが混入した電流値では、誤差が大きくなる、平均値が低い値となる等の影響が出ている。

¹⁴ (追記) $B = \mu_0 I / 2\pi r$ から、 $r = 1.0 \times 10^{-3}$, $I = 0.15$ として、試料に電流を流すことで発生する外部磁場を見積もると、 $B = 3.0 \times 10^{-5} (T)$ 程度となる。他の超電導物質を見ると、相転移温度から 1 割程度温度が下がると、 H_{c2} が数テスラ程度に上昇するケースが多い。YBCO について、 $\lambda/\xi \sim 100$ とすれば、1 割程度温度が下がった状況下での H_{c1} は 10^{-4} テスラの程度となる。この見積もりが妥当であった場合、今回の実験のように相転移温度から 3 % 程度低い温度で試料が部分的に常伝導を示しているようなデータが得られることも十分想定される。

¹⁵ (追記) 印加される電圧によって格子の動きに偏りが生じ、クーパー対生成の阻害をする、というモデルも想像できるが、印加電圧による電場の寄与は微視的に見た場合には内部の自由電子によるものに比べて十分小さく、それによる影響とは考えにくい。

また、 $I = vneS$ に立ち返って見た場合に、電流値を大きくした際には電子の速さ v が大きくなることの寄与が大きいと考えられことから、格子の動きに対して電子の動きがある程度以上早くなると、格子の動きに対する寄与を受けにくくなる、というモデルも考えられなくはないが、これについて著者は検証に足るデータを持ち合わせておらず、推測の域を出るものではない。

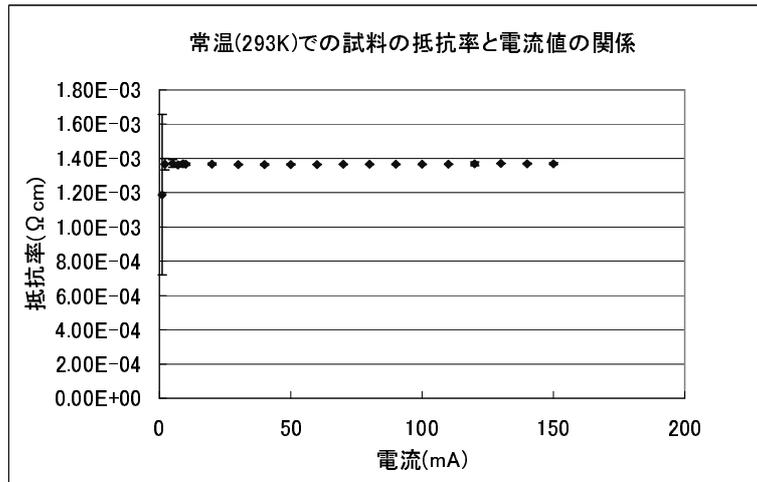


図 11: 常温での電流値と抵抗率の関係 (超伝導体)

仮にすべてのそういったデータを 10 倍してグラフを描写してみると, 各電流値における抵抗率の平均値はきわめて良い精度で一致し, 誤差も無視できるくらい小さなものとなる. そういった事情もあるため, このデータをどう判断するかは意見が分かれるところであろうが, データの改竄であるかどうかのグレーゾーンに踏み込むことを避ける, という意味で, このレポートではそういったデータの修正は行わないこととした.

最後に, 図 6 のグラフのうち, 相転移前の直線に見える部分, 具体的には昇温, 110K ~ 300K を 1 次関数¹⁶で近似することで, 抵抗率 $\rho(\Omega \cdot cm)$ と温度 $T(K)$ に関して, 次の関係式を得た.

$$\rho_{\text{試料}} = 5.16 \times 10^{-4} + 3.42 \times 10^{-6}T \quad (39)$$

4.2 金線の電気抵抗率の測定

試料に引き続き, 金線の抵抗率を測定した. 試料の場合と同様, 4 端子法で測定するべく四点にハンダ付けを施し, 金線を用いて結線, 実験装置に金線を組み込んだ.

部位	長さ (mm)
端子間の長さ	3.28 ± 0.05
直径	0.05

¹⁶通常, 抵抗率 ρ は $\rho = \rho_0(1 + \alpha T + \beta T^2)$ といった具合に温度の 2 次以上の関数として表される. ただ, たとえば白金の場合は $\alpha = 0.0039, \beta = -0.00000058$ というように, たいていの物質で 1 次の係数に比べて 2 次以降の係数が非常に小さいため, $\rho = \rho_0(1 + \alpha T)$ という 1 次の近似で十分な評価が可能と考えた.

電流値を 10mA に設定して昇温, 降温双方測定を行ったところ, 結果は図 12 のようになった。

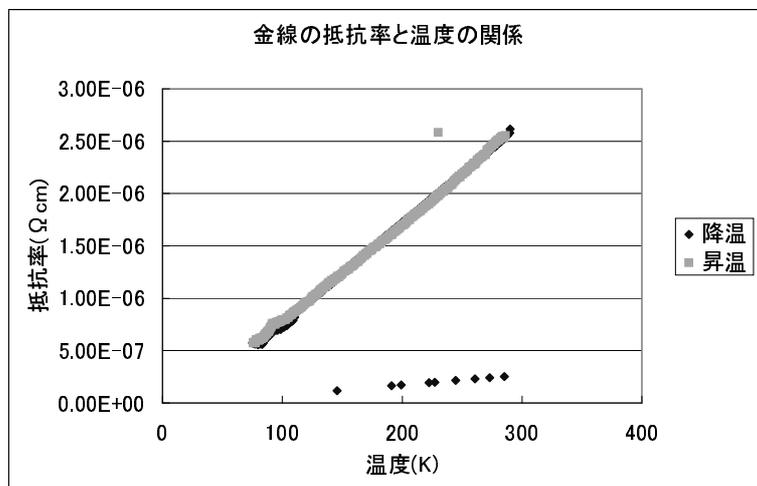


図 12: 金線の ρ -T の測定 (電流値 10mA)

この結果を見ると, 抵抗値は温度が上昇するにしたがってほぼ直線的に増加し, 273K で $2.45 \times 10^{-6} \Omega \cdot cm$ となっている. 文献的には, 金の抵抗率は摂氏 0 度で $2.05 \times 10^{-6} \Omega \cdot cm$ となるはずであり, 実験結果は妥当といえる.

次に, 温度を常温 (291K) に固定し, 流す電流の値を変えて抵抗率の変化を測定した. 結果は図 13 のようになった.

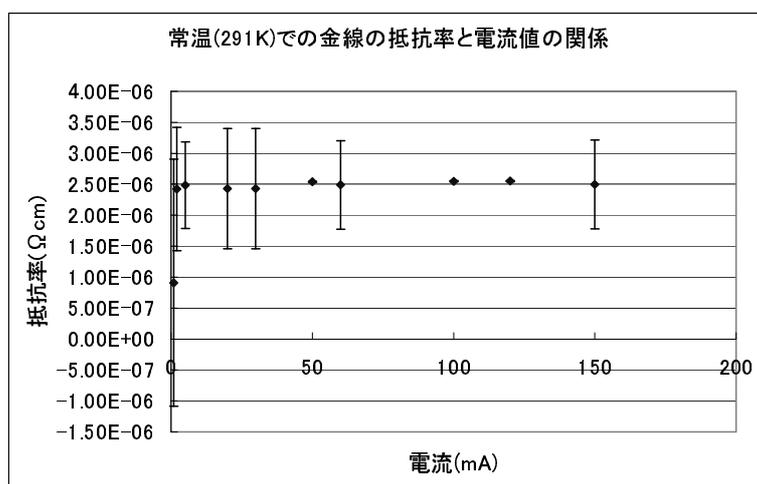


図 13: 常温での電流値と抵抗値の関係 (金線)

超伝導体試料の場合と同様, 電流値を変えても, 抵抗率は誤差の範囲で一定であり, 温度一定の場合には, 抵抗率は電流によらず一定値であるといえる. 金線は常

温でオームの法則に従うことがわかった。

最後に、超伝導体試料の場合と同様に、図 12 のグラフの昇温のデータを 1 次関数で近似することで、抵抗率 $\rho(\Omega \cdot cm)$ と温度 $T(K)$ に関して、次の関係式を得た。

$$\rho_{\text{金線}} = -1.51 \times 10^{-7} + 9.37 \times 10^{-9}T \quad (40)$$

4.3 抵抗率測定のとめ

これまでの実験で、金線、試料について、つぎの式が得られた。

$$\rho_{\text{試料}} = 5.16 \times 10^{-4} + 3.42 \times 10^{-6}T \quad (41)$$

$$\rho_{\text{金線}} = -1.51 \times 10^{-7} + 9.37 \times 10^{-9}T \quad (42)$$

ここで、一度 Drude のモデルに立ち返る。Drude モデルでは、抵抗率は有効質量 m^* を用いて、

$$\rho = \frac{m^*}{ne^2\tau(T)} \quad (43)$$

と表される。いま、YBCO、金の電子密度 n をそれぞれ n_1, n_2 、有効質量比を m_1, m_2 、抵抗率を ρ_1, ρ_2 、そして、散乱時間 τ を τ_1, τ_2 とする。それぞれ式 (41) に代入し、共通な文字を消去することで、

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{n_2\tau_2m_1}{n_1\tau_1m_2} \quad (44)$$

今、式 (41) と式 (42) を比較しても分かる通り、 ρ_1 は ρ_2 に比べて 500 倍程度大きい。

次に、電子密度 n について考察すると金のものは文献より $n_2 = 5.9 \times 10^{28}/m^3$ である。YBCO に関しては、その単位格子のサイズを、 $a = 0.388nm, b = 0.384nm, c = 1.163nm$ の直方体として計算すると、体積は $0.173nm^3$ と見積もれる。さらに、その単位格子中に負のキャリアをひとつ持つと考えると、電子密度 n_1 については、

$$n_1 = 5.77 \times 10^{27}/m^3 \quad (45)$$

となる。つまり、 n_1 は n_2 に比べて 10 分の 1 程度しかない。加えて、金の有効質量比 $m_2 = 1.1$ を考慮すると、散乱時間 τ について、 τ_1 が $m_1\tau_2$ の 50 分の 1 程度であると見積もることが出来る。

もう少し細部まで計算すると、実験結果である式 (42)、そして理論式 (43) にそれぞれの値を代入して得られる式を連立方程式として解くことによって、 τ と温度の概算式として、

$$\tau_2 = \frac{4.39 \times 10^{-13}}{6.21 \times 10^{-2}T + 1} \quad (46)$$

を得ることができる。また、 T がある程度高温であるときには、

$$\tau_2 \sim 7.1 \times 10^{-12}T^{-1} + 1.6 \times 10^{-10}T^{-2} \quad (47)$$

と展開できる.

同様に, τ_1 を見積もってみる.ただし,有効質量比 m_1 が定まらないため, m_1/τ_1 の比として計算すると.

$$\frac{m_1}{\tau_1} = 8.38 \times 10^{14}(1 + 6.63 \times 10^{-3}T) \quad (48)$$

T がある程度大きいとして展開すると,

$$\frac{\tau_1}{m_1} \sim 1.80 \times 10^{-13}T^{-1} - 2.71 \times 10^{-11}T^{-2} \quad (49)$$

となる.

追記

また,YBCO 単位格子ひとつ当たり 0.3 個のキャリアを持つとすれば,電子密度 n_1 については,

$$n_1 = 1.73 \times 10^{27}m^3 \quad (50)$$

と見積もることが出来る.この場合, n_1 は n_2 に比べて30分の1程度であり,室温でYBCOと金について,電子の有効質量 m_1, m_2 に差が無いとすれば, τ_1 は τ_2 に比べて25分の1程度と見積もられる.つまり,電子密度と散乱時間双方が抵抗率の差に同じ程度寄与していると言うことが出来る.

さらに,一般に抵抗率を温度の一次関数で近似した場合に,温度依存の項の係数は格子振動,あるいはスピン揺らぎによって増減するとされている.今回の実験によってその値はYBCOの方が金に比べて 10^3 程度大きいことが測定されたが,これはYBCOがその分だけクーパ対を形成する際に有利であり,(くだけた表現をつかえば) ”相転移しやすい”ことを示唆しているといえる.

5 交流磁化率の測定

ここでは、抵抗率の変化と並んで超伝導状態において重要な現象であるマイスナー効果を磁化率を測定することで定量的に測定する事を試みる。

5.1 交流磁化率の測定原理

今、図のような相互誘導回路を考える。二次コイルは中央まで順方向、中央からはそれとは逆方向に巻かれている。二次コイルの巻き数を単位長さあたり n 、コイル

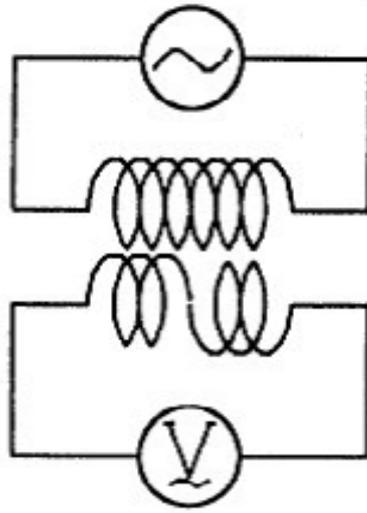


図 14: 相互誘導回路

の全長を l 、断面積を S とする。この状態で一次コイルに電流 $i_0 e^{i\omega t}$ を流した場合、二次コイルに生じる誘導起電力を考える。二次コイルを貫く磁場を B 単位法線ベクトルを \mathbf{n} とすると、

$$\phi = \phi_1 + \phi_2 = \frac{ln}{2} \int \mathbf{B} \cdot \mathbf{n} dS + \frac{ln}{2} \int \mathbf{B} \cdot (-\mathbf{n}) dS = 0 \quad (51)$$

つまり、この状態では誘導起電力は発生しない。

次に、コイルの左側半分が磁化率 χ の物質で満たされている状況を考える。

一次側で $H = H_0 e^{i\omega t}$ の磁場が誘起されると、左半分のコイルに誘起される電圧 V_a は、

$$\begin{aligned} V_a &= -\frac{d\phi_A}{dt} \\ &= -\frac{l}{2} \mu_0 (1 + \chi) S \frac{dH}{dt} \end{aligned} \quad (52)$$

$$= -\frac{l}{2}\mu_0 S \frac{dH}{dt} - \frac{l}{2}\mu_0 \chi S \frac{dH}{dt}$$

右半分のコイルに誘起される電圧 V_b は,

$$V_b = -\frac{d\phi_B}{dt} \quad (53)$$

$$= +\frac{l}{2}\mu_0 S \frac{dH}{dt} \quad (54)$$

二次側に誘起される電圧は和をとって,

$$V_2 = V_a + V_b \quad (55)$$

$$= -\frac{l}{2}\mu_0 \chi S \frac{dH}{dt} - i\frac{l}{2}\mu_0 S H_0 \omega \chi e^{i\omega t}$$

となる。ここで、 $\frac{l}{2}\mu_0 S H_0 \omega = C$, $\chi = \chi' + i\chi''$ をそれぞれ代入すると,

$$V_2 = -iC(\chi' + i\chi'')(\cos \omega t + i \sin \omega t) \quad (56)$$

つまり、一次側の電流の位相と比べて、 χ' は $\frac{\pi}{2}$, χ'' は π だけ遅れている。

5.2 超伝導体の交流磁化率測定

測定には、先に作成したペレットのうち、最も厚く作ったもの (10mm 程度) を用いた。測定装置のコイルの部分に超伝導体を挿入し、ちょうど前節の問いのような状態にした。さらに、液体窒素温度で χ'' が 0 となるように実験装置を調節¹⁷し、液体窒素温度から徐々に試料の温度を上げ、ロックインアンプの表示を読み取った。なお、パルサーから一次側コイルに流す電流の周波数は 10kHz とし、同じ周波数、位相で信号を参照信号としてロックインアンプに入れた。

ロックインアンプ結果は図 16 のようになった。なお、ラベルを便宜上 χ' , χ'' としたが、直接の値を示すものではない。

$X(\chi')$ は液体窒素温度で最も低く、その後徐々に傾きを急にしながら 0 に近づいていき、90.5K で出力電圧が 6.8mV となった後は、ほとんど変動が見られなくなった。この挙動は、試料の中に徐々に磁束が進入し、相転移温度を超えたところで完全に超伝導が破れ常伝導に転移、マイスナー効果が確認されなくなる様子を示していると考えられる。

$Y(\chi'')$ については、82.0K あたりから顕著な増加がみられ、87.1K で最大値 46.2mV を記録した後低下、90.3K で 8.5mV の値を示した後は、ほとんど変化が無かった。こ

¹⁷位相差は 93 度であった。

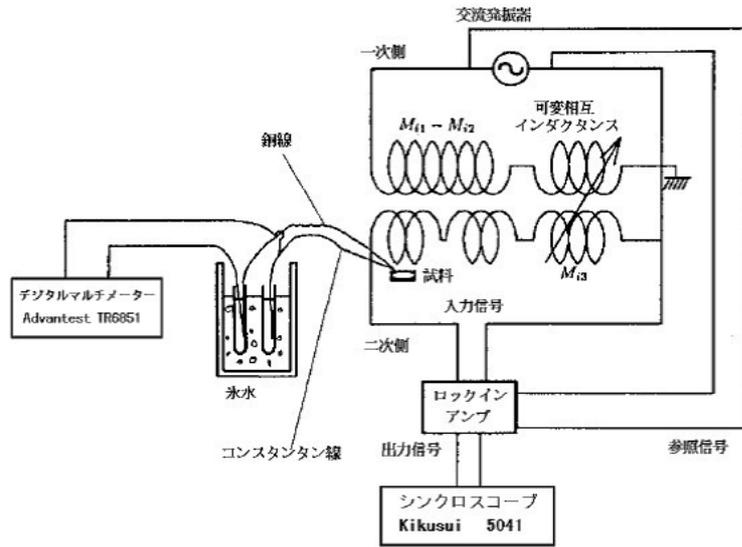


図 15: 交流磁化率測定用実験装置の概要

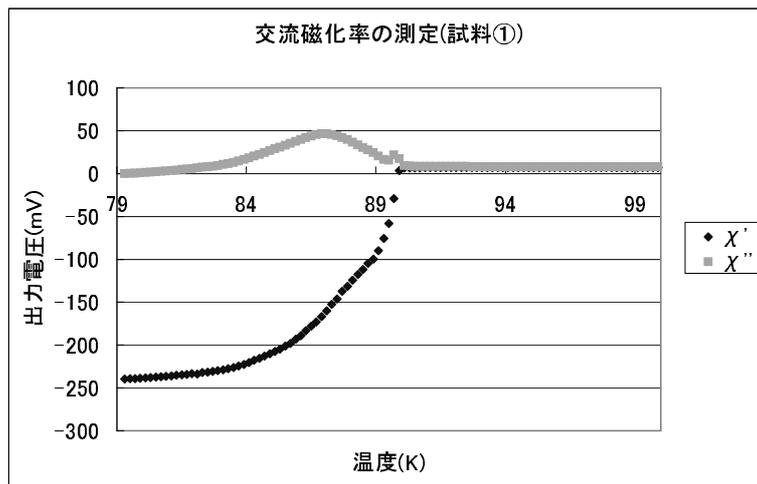


図 16: 超伝導体試料の交流磁化率測定

れらことから、考慮すると、この実験によって測定された相転移温度は90.5Kであったといえる。

(追記)大雑把に捉えれば、ここまでの議論で事足りる。しかし、相転移温度付近で Y が若干上昇していることは見逃せない事実である。当初、自分はこのデータを誤差によるもの、あるいは計器類等の特性の影響で現れる実際の値を反映しないものと捉え、議論を省いた。だが、他班のデータ(図17)を見てもこの現象は寧ろ顕著に現れており、この現象は誤差ではなく実際に起きているものである可能性が高い。

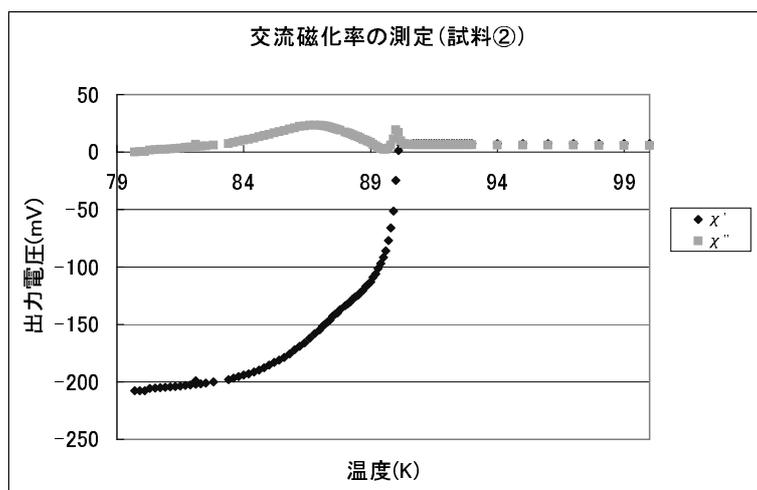


図 17: 超伝導体試料の交流磁化率測定

Y の値は前節で議論したとおり、 χ'' に比例する。 χ'' といえば、仕事に比例する。この仕事というのは、降温で考えたときに、マイスナー効果によって徐々に磁場が排除されるが、そのときに磁場を排除するのに必要な仕事であり、 Y に大きな値が現れているときは、盛んに外部に磁場が排除されていることを意味している。つまり今回の実験データは、試料の温度を徐々に下げた場合、相転移温度付近である一定量の磁場が排除され、その後より低い温度で残りの磁場が排除されることを表している。

この挙動は、相転移温度 T_c が2つ存在していた、つまり、試料が2種の超伝導体を含んでいたことを示唆していると考えられる。すなわち、90K付近でより相転移温度が高く、体積比の少ない超伝導体 A が相転移し、89K で主物質である超伝導体 B が相転移したというものである。

混合した異物質については、YBCO の構造や、それぞれ近い温度で相転移していること等から、主物質より若干酸素結合量の多い物質であると見るのが妥当ではないか。言い換えれば、今回作成した YBCO の大部分で酸素の結合量が理想値より低い可能性があり、相転移温度がその理想的な値 93K に達しないのも、それに起因していることが大いに考えられる。

6 まとめ

今回作成した YBCO の相転移温度は、抵抗率の測定実験において 90.1K、交流磁化率の測定実験においては 90.5K であった。両者には 0.4K の差がある。また、文献に記載されている YBCO の相転移温度は 93K であり、実験結果とは 3K 程度の開きがある。

一般的に考えれば、93K という値は理想値であり、焼結、混合とう試料作成手順のまずさから内部に不純物を取り込まれていたり、酸素欠損が生じたりすることで、相転移温度は容易に下がりうることから、その品位を問題視すべきであろう。

ただ、先に述べたように、熱電対が示す温度と試料の温度には違いがある。また、交流磁化率測定ではかなり大きな試料を用いたため、試料中に温度勾配があっても不思議ではない。そういった具合に、この実験にとって最重要ともいえる温度の測定に、どの程度の信頼が置けるのかがかなり疑問である以上、今回の実験で相転移温度が本来のものより何度ずれていた、あるいは交流磁化率測定で測定された相転移温度と、電気伝導度の測定で測定された相転移温度が異なっていたからといって、超伝導物質試料の品位が悪い、と決めるのは尚早であるとも考えられることは、注記しておかなければならないだろう。

以降、若干実験に関する感想。

今回の実験においては、なかなかうまく動作してくれない実験装置に何度もくじけそうになった。これまで4つのテーマをこなしてきたが、過去にないくらいの苦戦を強いられ、さながら装置にもてあそばれつつ三顧の礼を尽くすような日々であった。ただ、「実験装置がうまく動作しない」ということは今後頻繁に起こりうると考えられるため、そういう意味では大変勉強になった。また、MSDOS、BASIC というこれまであまり触れて事のないツールに触れられたことは貴重な経験になった。

超伝導というテーマに関しては、やはり難解な部分が多かった。いまだに随所定量的な理解が出来ていないことがある位であるため、実験期間中はなおさら何も分からぬまま装置を動かしがちであったことは反省すべきである。もうあと少しだけでも同時平行で理論を追っていたら、”交流磁化率測定でバックグラウンド測定を怠る”といったミスもなかったのではないかと等思うにつけて、後悔の念に苛まれる。

再々提出もやむなし、というのが正直なところだ。

参考文献

- [1] 物理学実験 2005 年度版 名古屋大学理学部
- [2] キッテル固体物理学入門下
- [3] 理科年表 2003 丸善
- [4] 実験法入門 ピアソン. エデュケーション
- [5] ライ麦畑で捕まえて