

## 目的

高温超伝導体である  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\sigma}$  を作成して、電気抵抗、磁化率、の温度依存性を測定する。実験を通して、以下の四項目を学ぶ。

1. 固体反応法による試料作成
2. 四端子法、二端子法による電気抵抗測定
3. 熱電対による温度測定や液体窒素の扱い方
4. マイスナー効果の概念

## 原理

### 酸化物超電導体の構造

$\text{ABO}_3$  の組成式で表されるものをペロブスカイト酸化物と呼ぶ。ペロブスカイト構造を持つ酸化物の典型例として強誘電体  $\text{BaTiO}_3$  がある。図 1 の右図がその単位格子を三つ重ねたものである。 $\text{BaTiO}_3$  の Ti を Cu に、Ba の一部を Y に置き換え、さらに一部の酸素を抜くと、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  が得られる。その構造が図 1 の左図である。

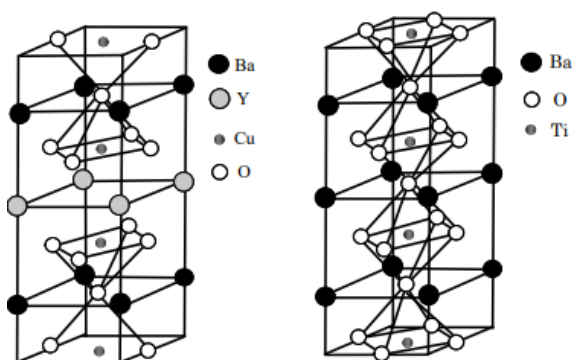


図 1  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  と  $\text{BaTiO}_3$  の結晶構造

### 超電導の原理

超電導は、ある温度  $T_C$  以下で物質が電気抵抗を失う現象である。今回扱った YBCO は、 $T_C$  が液体窒素温度以上であるため、高温超電導体と呼ばれる。ペロブスカイト酸化物の超電導の原理はまだ完全には解明されていないため、ここでは金属の超電導の原理を述べる。その理論は BCS 理論と呼ばれる。低温状況下において、分子の振動が小さくなる。格子中を電子が移動すると格子が歪み、その歪みが近くの電子を引き寄せ、抵抗がなくなる。

### マイスナー効果

超電導体は、永久電流により反磁場を作り出し、磁束を排除する。これをマイスナー効果と呼ぶ。

## 実験

### 実験器具

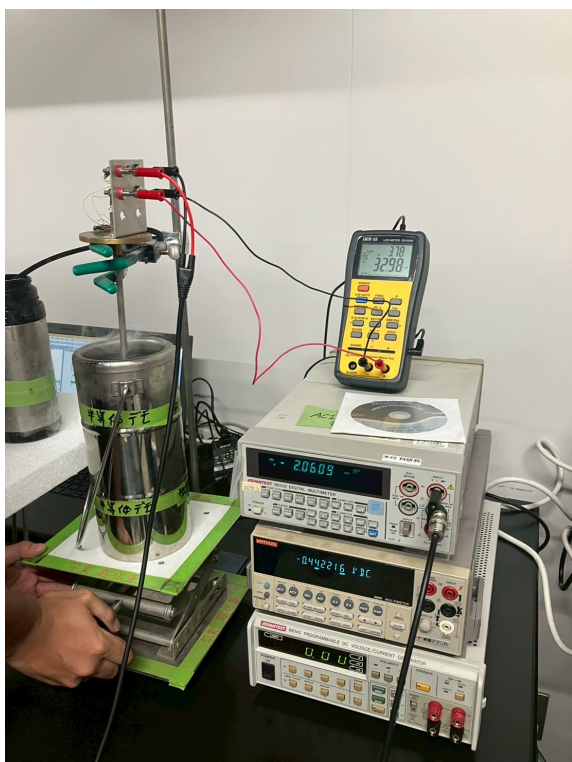


図 2 実験器具の写真

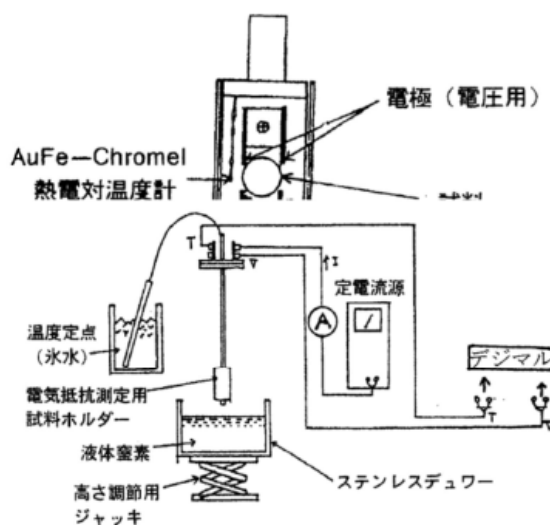


図 3 実験器具の模式図

写真はインダクタンス測定時のものである。右の機器は上から、インダクタンス測定器、熱電対の電圧計、電圧計、電流計である。

本実験では温度の測定に熱電対を用いた。

### 熱電対

金属体の両端に温度差があると、温度差に対応した電位差が生じる。これをゼーベック効果という。電位差が温度差に比例するとすると、その比例係数をゼーベック係数と呼ぶ。この係数は金属の種類に依存する。したがって、金属体の両端の電位差を測定すると、温度差を測定することができる。電位差を知るためには電圧計の両端に線をつながなければならない。しかし、行きと帰りの同線の金属が同じだと、電位差がゼロになってしまう。そこで、異なる金属を用いる。二つの金属のゼーベック係数がわかっている、接点の一端の温度もわかっているれば、もう一端の温度が測定できる。今回の測定では、基準点として氷点 (氷水) を用いた。

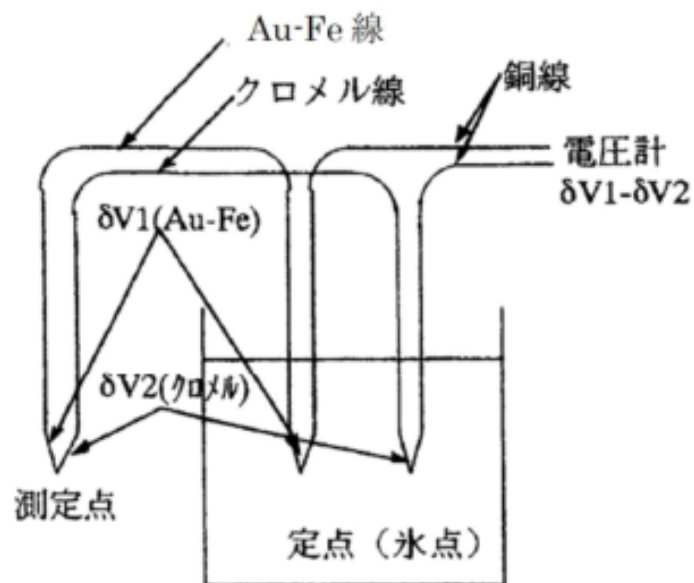
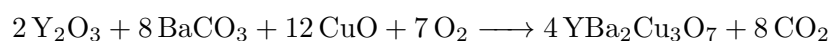


図 4 熱電対の接続図

## 試料作製

### 反応式



を用いて、酸化イットリウム  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、炭酸バリウム  $\text{BaCO}_3$ 、銅  $\text{Cu}$  をもちいて高温超電導体  $\text{YBCOYBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  を作成する。

### 1. 原料の秤量

分子量や純度から必要な量を計算し、原料を秤量した。計算の結果、実際の量を以下に示す。

原料	計算量	実際の量
$\text{Y}_2\text{O}_3$	1.774 g	1.7753 g
$\text{BaCO}_3$	6.3 g	6.2993 g
$\text{CuO}$	3.0 g	2.9989 g

表 1 原料の秤量

### 2. 原料の混合

秤量した原料を乳鉢に入れ、粒の大きさが均一になるように、乳棒でよくすりつぶした。40 分ほどすりつぶした。

### 3. 仮焼き

すりつぶした原料をボートにいれ、電気炉で室温から 930 °C まで 8 時間かけて加熱し、930°C を 8 時間維持し、930 °C から室温まで 8 時間かけて冷却した。

#### 4. 粉碎

仮焼きした試料を乳鉢に入れ、粒が十分小さくなるまで乳棒でよくすりつぶした。

#### 5. 加圧成型

すりつぶした試料を加圧して次の三種類の試料を作成した。

(a) 直径 7 mm, 厚さ 0.7 ~2 mm の円盤

(b) 直径 7 mm, 高さ 10 mm の円柱

(c) 直径 30 mm, 厚さ 10 mm の円盤

(a) は電気抵抗測定用, (b) はインダクタンス測定用, (c) は磁気浮上観察用である。加圧はまず 1ton/ $0.35\pi\text{cm}^2$  の圧力で加圧し、その後 2ton/ $0.35\pi\text{cm}^2$  の圧力で加圧した。



図 5 加圧成型の様子

#### 6. 本焼き

加圧成型した試料をボートに入れ、仮焼きのときと同様に、電気炉で室温から 930 °C まで 8 時間かけて加熱し、930°C を 8 時間維持し、930 °C から室温まで 8 時間かけて冷却した。



図 6 完成後の試料

## 測定手順

### 電気抵抗測定

四端子法を用いて、電気抵抗を測定した。

1. 試料をホルダーにセットし、ねじを締めて端子を試料に密着させ、電圧端子や電流端子間の

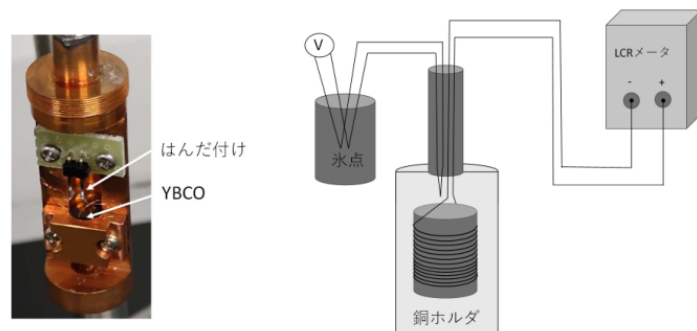


図7 (左) 銅ホルダの写真 (右) インダクタンス測定の模式図

抵抗を測定し、数 $\Omega$ 程度であることを確認した。

2. タンブラーに水と氷を入れたものを温度定点として用意し、熱電対の一端を入れた。
3. 図3のように配線した。
4. 電流を増やしていった。具体的には1 mA から始め、10 mA まで1 mA 刻みで増やし、100 mA まで10 mA 刻みで増やした。電圧が電流に比例すること、つまりオームの法則を確認した。
5. 液体窒素をステンレスデュワーに入れ、プログラムを動かしながらジャッキを操作して試料を液面に近づけていき、試料全体が液体窒素に浸るようにした。こうして降温過程を記録した。
6. プログラムを切り替えたのち、ジャッキ操作によって試料を液体窒素から取り出していき、十分温まるまで昇温過程を記録した。
7. 試料の厚みを測定した。

## インダクタンス測定

作成した円柱型の試料に銅線を巻き付け、インダクタンスを測定した。

1. 円柱ペレットにカプトンテープを巻き、銅線を84回巻き付けたのち、カプトンテープを外から巻きつけた。コイルの長さを測定した。
2. 巻いたペレットを図7のように銅ホルダにねじで固定し、銅線をピンヘッドにはんだ付けた。
3. 図3のように配線し、LCRメータを10 kHzに設定した。
4. 抵抗測定のとときと同様に、降温、昇温のときをそれぞれ記録した。

## 磁気浮上観察

作成した円盤型の試料を液体窒素に浸し、磁気浮上を観察した。

1. 円盤ペレットを液体窒素に浸した.
2. ペレットの上に磁石を置き, ペレットが浮くかどうか観察した.

## 結果

### 電気抵抗測定

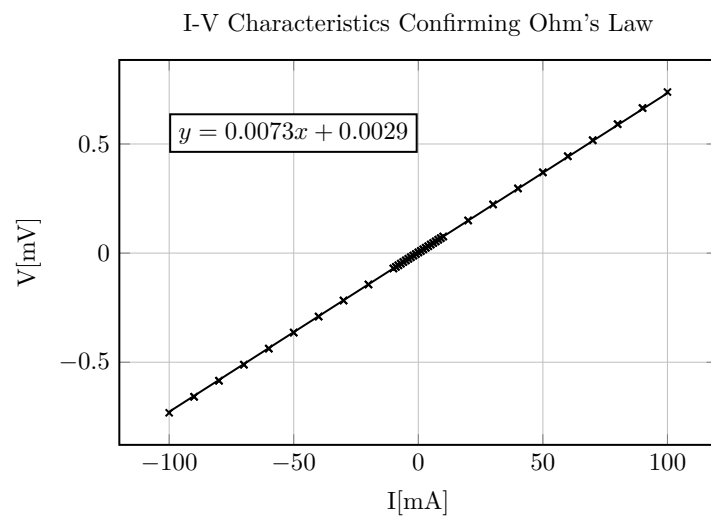


図 8 試料のオームの法則の確認

図 8 に示すように, 電流と電圧の関係は直線的であり, オームの法則が成り立つことを確認した.

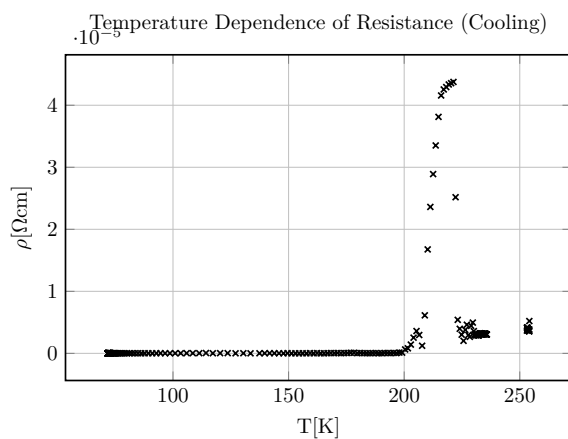


図 9 電気抵抗の温度依存性 (降温過程)

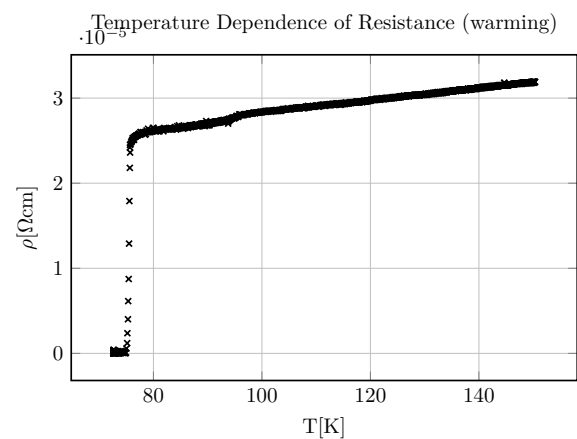


図 10 電気抵抗の温度依存性 (昇温過程)

図 9 と図 10 に示すように, 降温過程では有意なデータは得られなかった. これは, 試料が接点にきちんと接していなかったことが原因と考えられる. 昇温過程では低温側で抵抗がほぼゼロになり, 温度を上げていくと急激に増加し, その後徐々に増加していく様子が観察された.

## インダクタンス測定

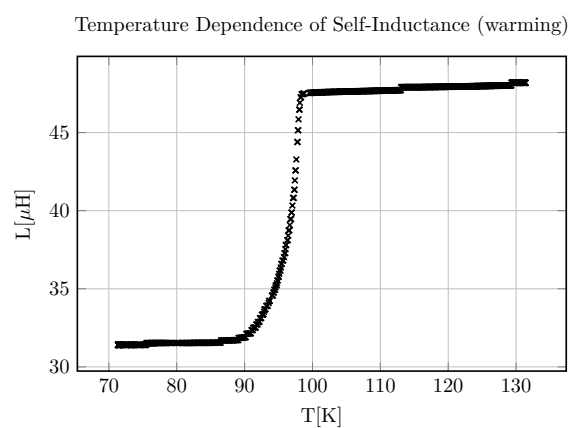
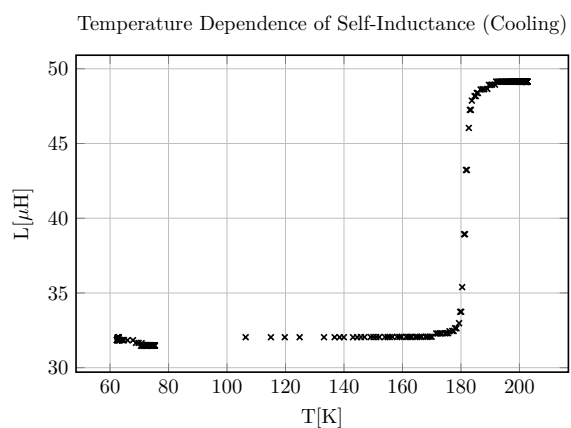


図 11 インダクタンスの温度依存性 (降温過程)

図 12 インダクタンスの温度依存性 (昇温過程)

図 11 と図 12 に示すように、降温過程では遷移温度がかなり高くなった。また、80-100K のデータが不具合によって消えてしまった。昇温かていでは、低温でインダクタンスが低く、温度が上がるにつれてインダクタンスが急激に上昇し、その後徐々に上昇した。

## 磁気浮上観察



図 13 磁気浮上の様子

図 13 に示すように、冷却した円盤型の試料を磁石の上に置くと、試料が浮上した。

## 課題

### 設問 1

$2\text{Y}_2\text{O}_3 + 8\text{BaCO}_3 + 12\text{CuO} + 7\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 + 8\text{CO}_2$  計算結果は以下のようになった。

原料	計算量
$\text{Y}_2\text{O}_3$	1.774 g
$\text{BaCO}_3$	6.3 g
$\text{CuO}$	3.0 g

### 設問 2

計算した密度は  $3.116 \text{ g/cm}^3$  であった。また計算結果は  $6.36 \text{ g/cm}^3$  であった。

### 設問 3

1. 四端子法では,  $R = \frac{R_{\text{sample}} I_2}{I_1 + I_2}$  となり, 二端子法では  $R = 2R_{\text{contact}} + 2R_{\text{lead}} + R_{\text{sample}}$  となる。
2. 電圧計の抵抗は, なるべく低い方がよい。その理由は電圧計の抵抗が低いと試料に流れる電流と電流計の値が異なってしまうためである。四端子法では, 試料と導線の接触抵抗を無視できることが利点である。
3. 四端子法は接触抵抗や銅線の抵抗の影響を受けず, 二端子法はそれらを無視できるという利点がある。

### 設問 4

1.  $21.54 \mu\text{F}$  となった。
2. 上で描いた
3. 透磁率が 0 にならない理由としては, 超伝導体と銅線の上にすきまがあったこと, 超伝導体の内部に超電導でない点があったことなどから磁束をとおしてしまったからだと考えられる。



## 考察

$T_C^{ON} = 75.5$  K,  $T_C^{mid} = 75.16$  K,  $T_C^0 = 75.02$  K となった. 液体窒素より温度が低く出た原因として, 熱電対の金属の変容や, 熱電対と試料の比熱の差により温度が違った可能性などが考えられる. また, 降温過程で遷移温度が高くなった原因として, 熱電対が試料より上にあったことにより, 試料は液体窒素に触れているのに, 熱電対はまだ液体窒素に触れていないといった可能性が考えられる. 密度がかなり違ったのは, 空隙があることや, 圧縮が不十分だったことなどが考えられる.

## まとめ

今回の実験では, 高温超伝導体 YBCO を作成し, 電気抵抗, インダクタンス, 磁気浮上を観察することができた.

## 参考文献

固体物性テキスト