

# 0-1.題目

## 超伝導

### 0-2.著者名と共同実験者名・実験日時

著者

2320204 大矢恭花

共同実験者

2320216 橋本穂菜美

2320223 皆川千恵

実験日

2025/11/4

2025/11/10

2025/11/17

### 0-3.要旨

本実験では、銅酸化物系高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ を固相反応法により合成し、その電気抵抗の温度依存性を四端子法を用いて測定することで、超伝導転移温度  $T_c$  を決定した。酸素欠損量  $\delta$  を制御しながら試料を焼成・アニール処理することで結晶構造を整え、クライオスタットを用いて降温・昇温過程の抵抗変化を精密に測定した。その結果、抵抗が常伝導状態から減少し始める温度  $T_{c,\text{onset}}$  は約 100 K、抵抗が測定限界以下となる  $T_{c,\text{zero}}$  は約 91 K と決定され、文献値である「90 K 級」の転移温度と一致する値が得られた。また、転移幅が約 10 K 程度観測されたことから、酸素欠損量の不均一性や測定条件に起因する転移の広がりが見られた。さらに、液体窒素冷却下で永久磁石を試料上に配置することで、磁束排除に基づくマイスナー効果と浮上現象を確認し、電気抵抗測定と併せて超伝導状態の実現を実証できた。実験を通して $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ が示す高温領域での超伝導現象を実験的に再現し、その量子論的背景と測定手法の有効性を理解する上で有益な知見が得られた。

## 1. 序論

### 1.1 超伝導現象の歴史的背景

超伝導とは、特定の物質がその臨界温度 ( $T_c$ ) 以下に冷却された際に、電気抵抗が完全にゼロになる現象、および磁場を内部から完全に排除するマイスナー効果を示す現象である。超伝導は 1911 年に水銀で発見されて以来、極低温物理学の重要な研究対象となってきた。1957 年に確立された BCS 理論は、従来の超伝導現象を理論的に解明した。BCS 理論は、電子同士が格子振動（フォノン）を介した引力（クーペー対）によって対を形成することで超伝導状態が発現するという枠組みを提供した。しかし、この BCS 理論の枠組みに基づいた金属系超伝導体における  $T_c$  の最高値は 23 K ( $\text{Nb}_3\text{Ge}$ ) 程度であり、 $T_c$  には低い限界があると考えられていた。

### 1.2. 高温超伝導体の発見と意義（BCS 理論からの逸脱）

本実験の試料である銅酸化物系の超伝導体は、従来の BCS 理論に基づく超伝導体とは一線を画す特性を持つ。超伝導研究におけるブレイクスルーは、1986 年に La-Ba-Cu-O 系物質において 30 K を超える超伝導転移温度が発見されたことである。さらに翌年の 1987 年 2 月には、イットリウム系超伝導体  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  が発見され、その  $T_c$  が 90 K から 120 K に及ぶことが確認された。この発見が特に画期的であったのは、液体窒素（77 K）の沸点を超えて超伝導転移が可能になったという実用的な側面だけでなく、BCS 理論が予測する  $T_c$  の限界を遥かに超えた点にある。この銅酸化物系の高温超伝導体は、 $\text{CuO}_2$  面という複雑な結晶構造を持ち、BCS 理論が前提とするフォノンを介した機構だけでは説明が困難であり、この新しいタイプの超伝導体には、電子間の強い相関など、BCS 理論とは異なる新たな超伝導機構が存在すると考えられている。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  は、液体窒素温度を超える 90 K 級の超伝導体であり、この高い  $T_c$  は、従来の金属系超伝導体が限界とされていた温度を大きく超えるものであり、本実験で確認されるマクロな超伝導効果は、非従来型超伝導の検証に繋がる。

### 1.3. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の構造と特性

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  の超伝導特性は、結晶構造内の酸素欠損量  $\delta$  に強く依存する。 $\delta$  が約 0.1 程度の時に 90 K 級の最も高い  $T_c$  を示すが、 $\delta$  が増加すると構造が変化し、 $T_c$  は低下する。高品質の試料を得るためには、焼成後の冷却過程で酸素分圧を精密に制御し、 $\delta$  を 0.1~0.3 の間 ( $\delta < 0.1$  が最適) に保つことが重要となる。

### 1.4. 実験の目的

本実験は、固相反応法に基づき 90 K 級高温超伝導体  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  を合成し、四端子法を用いた電気抵抗測定により、液体窒素温度を上回る超伝導転移温度  $T_c$  を決定し、この非従来型の高温超伝導体のマクロな現象を実証することを目的とする。

## 2. 原理

### 2.1. 測定原理

本実験の目的は、特定の物質が極低温で示す超伝導現象の原理を理解し、その転移温度である臨界温度を電気抵抗の温度依存性測定によって決定することにある。

### 2.2. 超伝導現象の基礎原理

超伝導とは、金属、合金、化合物などの特定の物質が、物質固有の臨界温度 $T_c$ 以下に冷却された際に、電気抵抗が完全にゼロになる現象である。この $T_c$ を超えた常伝導状態では、物質は通常の導体として有限の電気抵抗を持つ。超伝導状態は、抵抗ゼロという特徴に加え、外部から磁場を印加しても、磁束が超伝導体の内部から完全に排除されるマイスナー効果と呼ばれるマクロな量子効果を伴う。抵抗ゼロとマイスナー効果の成立が、真の超伝導状態の定義を特徴づける重要な要素である。従来の低超伝導現象は、BCS理論によって理論的に説明されている。BCS理論では、電子同士が格子振動（フォノン）を介して引力を生じ、クーパー対を形成し、このクーパー対が散乱を受けずに動くことで、抵抗ゼロが実現するとされる。

### 2.3. 高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の特性

本実験で測定対象とする $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ は、1987年に発見された銅酸化物系の化合物であり、液体窒素の沸点（77 K）を上回る約 90 K 級の高い $T_c$ を示す高温超伝導体に分類される。高温超伝導体の構造的特徴として、結晶構造中に存在する $\text{CuO}_2$ （銅酸化物）平面が超伝導の発現に不可欠な役割を担っていると考えられている。高温超伝導体における超伝導発現のメカニズムは複雑であり、BCS理論で用いられるフォノン媒介ではなく、電子-電子相互作用（例えば、磁氣的相関）によるクーパー対の形成が有力な候補とされている。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の $T_c$ は、その組成における酸素欠損量  $\delta$  に強く依存し、 $\delta \approx 0.1$  のとき、最も高い 90 K を超える転移温度を示す。

### 2.4 臨界温度の決定と電気抵抗測定

超伝導転移温度  $T_c$  を決定するために、試料の電気抵抗  $R$  の温度  $T$  依存性（ $R-T$  曲線）を測定する。温度を降下させるに従い、常伝導状態における電気抵抗が急激に減少し始め、最終的に測定限界以下のゼロ値に達する温度範囲が超伝導転移域である。 $T_c$  の定義にはいくつかの方法が存在し、実験結果を評価する際に用いられる主な温度基準は以下の通りである。

$T_{c,onset}$  : 抵抗が常伝導状態の値から減少し始める温度。

$T_{c,mid}$  : 抵抗値が常伝導状態とゼロの中間値をとる温度。

$T_{c,zero}$  : 抵抗が完全にゼロ（または測定限界以下）となる温度。

電気抵抗測定においては、試料と測定回路を繋ぐリード線や電極との間の接触抵抗や、測定回路自体の配線抵抗が、特に超伝導転移直前や転移後の微小な抵抗値を測定する際の誤差要因となる。この誤差を排除し、試料自体の電気抵抗を正確に測定するために、四端子法が用いられる。四端子法では、試料に定電流

$I$ を流すための電流端子と、試料両端の電圧降下  $V$ を測定するための電圧端子を分離して配置し、オームの法則 $R = V/I$ に基づいて試料の抵抗を計算する。これにより、電流経路と電圧測定経路を分離することで、電流端子周辺で発生する接触抵抗が電圧測定に影響を与えることを防ぐ。

## 2.5 二端子法と四端子法の測定原理の違い

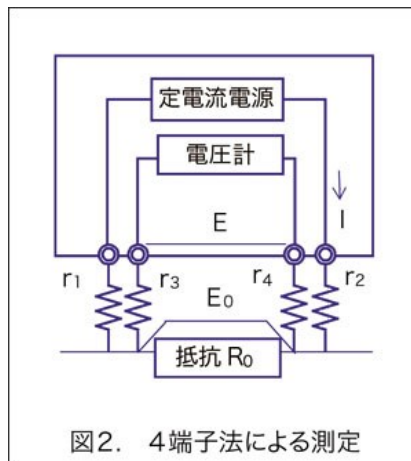
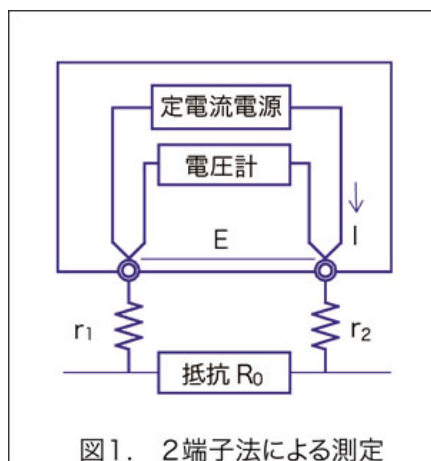


図1: 二端子法による抵抗測定の回路図 図2: 二端子法による抵抗測定の回路図(参照:[4])

電流  $I$  は試料抵抗 $R_0$ とリード線の抵抗 $r_1, r_2$ を通して流れ、電圧計で測定される電圧  $E$  には試料とリード線・電極接続部の両方の電圧降下が含まれる。その結果、実際に測定される抵抗値 $R_{\text{測定}}$ はオームの法則

$$R = V/I \quad (1)$$

により

$$R_{\text{測定}} = R_0 + r_1 + r_2 \quad (2)$$

と表され、試料抵抗にリード線抵抗や接触抵抗が加算された値になってしまう。特に試料の真の抵抗値 $R_0$ が小さい場合には、 $r_1, r_2$ の寄与が無視できず測定誤差が大きくなる。電流端子（電流源側）のリード線から電流  $I$  を供給し、電圧検出用のリード線（電圧計側、抵抗）は高インピーダンスの電圧計に接続する。電圧計の入力インピーダンスが極めて高いため $r_3, r_4$ 側の回路にはほとんど電流が流れず、測定される電圧は試料抵抗両端の電圧降下そのものとなる。したがって図2では

$$E_0 = R_0 I \quad (3)$$

となり、リード線抵抗 $r_1 \sim r_4$ や試料・電極間の接触抵抗の影響を受けずに試料抵抗のみを精密に測定できる。このように四端子法（ケルビン測定とも呼ばれる）では電流用端子と電圧測定用端子を分離することで、測定誤差の原因となるリード線抵抗や接触抵抗を回避できる。特に測定対象の抵抗値が比較的小さい場合や、超伝導体のように抵抗が限りなくゼロに近づく場合には四端子法が有効な測定手段となる。

### 3. 実験手順

本実験は、高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の合成、四端子電極の作製、およびクライオスタットを用いた電気抵抗の温度依存性測定の三段階に分けて実施する。

#### 3.1 試料の作成（合成前準備）

1. 原料として、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{BaCO}_3$ をモル比 1:6:4 で、出来上り重量が 1.2g になるようそれぞれ 0.182, 0.385, 0.635g で用意し、必要な重量を正確に電子天秤で秤量する。秤量時は天秤に「0.000 g」が表示されていることを確認し、薬品をこぼさないよう注意する。
2. 秤量した 3 種類の原料全てを乳鉢に入れ、アルコールを浸したキムワイプで乳鉢内を拭いた後、1 時間かけて乳鉢と乳棒で入念にすりつぶし、混合する。この際、化学反応を促進するため、途中でステンレス製の匙を用いて試料を掻き混ぜる。
3. 混合粉末を二等分し、ペレット作製のシリンダー状部品の穴に粉末を注ぎ込む。ピストンを差し込み、強く押し込んで試料を固形ペレットに成形する。成形されたペレットが割れていないことを確認する。

#### 3.2 試料の焼成（仮焼成および酸素アニール）

1. 初日に、電気炉前面の電源と温度コントローラーの電源をONにする。温度コントローラーのパネルが  $0^\circ\text{C}$  を示していることを確認し、炉前面の扉を開けて、アルミナボートに載せたペレット状の試料 2 個を炉内に入れる。
2. 酸素流量を 140 ml/min に設定し、供給を開始する。この際、流量調節器を適切に操作し、正確な流量を確保する。
3. 電気炉の温度設定を  $900^\circ\text{C}$  にセットし、昇温を開始し、目標温度に達したら一定時間保持する。
4. 翌日、電気炉の設定温度を  $350^\circ\text{C}$  にセットし、降温を開始する。
5. 降温開始から約 4.5 時間経過し、温度が  $350^\circ\text{C}$  以下になったことを確認した後、酸素供給を停止する。その後、電気炉の電源をOFFにし、第 2 回実験開始時に試料を取り出す。（しかし、今回の実験では一連の動作を 4.5h 後に行うことを忘れたため、一晩後に行った。）

#### 3.3 測定用試料の準備（四端子電極の作製と配線）

1. 焼成済みのペレットの片面を、#400（粗い）および#1000（細かい）紙やすりを用いて平滑になるまで研磨する。研磨後、表面をアルコールを浸したキムワイプで拭き、汚れを取り除く。
2. 試料をミニルーターに挿入し、超音波ハンダーや溝切りミニルーターを用いて、ペレット表面に電極を配置するための溝を 2 本入れる。これにより、試料は二等分された状態となる。
3. 用意した細い銅線をクリップに挟み、ハンダを用いて、溝を入れた試料の端に接続する。電流を流すための端子（電流端子）と電圧を測定するための端子（電圧端子）の計 4 本の銅線を取り付

ける。この際、中央の電圧端子と端の電流端子は、互いに反対方向へ引っ張るように配線する。



図 3：作成した測定用試料

### 3.4 電気抵抗測定（クライオスタット操作）

1. 作製した試料をクライオスタットの試料ホルダー（長い金属柱）の先端に、電圧測定端子を上側にして取り付ける。図 7 に示された回路図に従い、定電流源、マイクロボルトメーター、熱電対、試料加熱用ヒーターを正しく配線し、電源をONにする。
2. マイクロボルトメーターの電位レンジをはじめ $100\mu\text{V}$ にセットし、試料に流す定電流を $10\text{mA}$ に設定する。電圧が $9.9\mu\text{V}$ を超えたとき、電流を $50\mu\text{V}$ に調した。
3. 試料の冷却効率を高めるため、クライオスタットの試料部に窒素ガスを熱伝導媒体として封入する。ゴム管とハサミを用いて試料部を一時的に密閉した後、真空ポンプとNチャージバルブを操作し、試料部を真空引きしてから窒素ガスを送り込む操作を 3～5 回繰り返す。
4. 10 L 容器から $\text{L-N}_2$ を 2 L ステンレス容器に移し、クライオスタットの $\text{L-N}_2$ 注入口に慎重に注入する。冷却中は、Nチャージバルブ（NPV）の開放度を調整し、約 $-5^\circ\text{C}/\text{min}$ の冷却速度になるように調整する。
5. 温度が $-100^\circ\text{C}$ に達したら、レコーダーの記録を開始する。その後、 $5^\circ\text{C}$ ごとに
6. 時刻、マイクロボルトメーターの電圧、レコーダーの表示電圧、温度をノートに記録する。 $\text{L-N}_2$ の気化温度付近まで冷却し、電気抵抗がゼロとなる超伝導転移を観測する。
7. 冷却完了後、試料加熱用ヒーター電圧 $N$ を  $30\text{V}$  にセットし、レコーダーの自動記録を開始する。その後、 $N$ を $10\text{V}$ にセットすることで、昇温速度を約 $+1^\circ\text{C}/\text{min}$ に調整し、超伝導転移を精度良く測定する。抵抗が再び常伝導状態に戻り、 $-170^\circ\text{C}$ に達するまで測定を継続し、記録を停止する。
8. 再冷却および再昇温:  $N$ を調整して再び最低温度まで冷却する。その後、再び昇温測定（手順 6 と同様）を実施し、 $-170^\circ\text{C}$ に達したら $N = 0\text{V}$ とし、機器の電源をOFFにする。最後にNPVバルブを全開にして実験を終了する。
9. データ処理: 記録したデータファイル（SD カード）を回収し、PC にエクセル用ファイルに変換して保存する。

### 3.5 実験条件

2025/11/4 天気曇り、気温  $18.8^\circ\text{C}$ 、湿度 48%、気圧  $1032\text{hPa}$

11/10 曇り、 $19.1^\circ\text{C}$ 、54%、 $1011\text{hPa}$

11/17 晴れ、18.7°C、52%、1016hPa

### 3.6 装置

#### 3.6.1 試料合成および焼成に使用される装置

- 電子天秤
- 乳鉢
- ペレット成形用シリンダー状部品およびピストン
- アルミナボート
- 電気炉（温度コントローラー付き）
- 酸素供給装置
  - ・ ストップバルブ (STV),
  - ・ 流量メーター (FLM)},
  - ・ 減圧バルブ (PRV),
  - ・ 流量調節バルブ (PFRV),
  - ・ ホース

#### 3.6.2 試料加工および電極作製に使用される装置

- 紙やすり（#400 および#1000）
- ミニルーター（溝切り用）
- ハンダ付け関連機器
  - ・ ハンダ
  - ・ 超音波ハンダ
- 細い銅線（4 本）
- クリップ

#### 3.6.3 電気抵抗測定に使用される装置

- 温度可変クライオスタット
- 試料ホルダー（長い金属柱）
- 熱電対
- 氷水（熱電対基準接点 0 °C）
- 定電流源
- マイクロボルトメーター（試料電圧測定）
- レコーダー（データ記録装置）
- 試料加熱用ヒーター
- 真空ポンプ
- チャージバルブ (HPV) およびNPV（窒素パージバルブ）
- 液体窒素(L-N<sub>2</sub>)
- ステンレス容器（2 L）

- ゴム管とハサミ

### 3.7 データ解析手順

実験で得られた電気抵抗測定の結果（レコーダーによる電圧および温度の時系列データ）から、超伝導転移温度決定するために、以下の手順でデータを処理および解析する。

#### 3.7.1 データの変換と準備

1. レコーダー（測定装置）に記録されたデータファイルを回収し、PCにて「ファイル CSV ファイル変換」を実行し、Excelで読み込み可能な形式に変換する。変換されたファイルには、時刻、電圧（ch1）、温度（ch2）のデータが含まれていることを確認する。
2. レコーダーに記録された電圧データ（ch1）は、実際の試料電圧を測定したマイクロボルトメーターが示す値 $V_s$ とは異なる可能性がある。測定ノートに記録したレコーダー表示電圧 $V_R$ とマイクロボルトメーターの値 $V_s$ の関係から比例係数を求め、 $V_R$ の値を実際の試料電位 $V_s$ に変換する。
3. レコーダーに記録された温度データ ch2（摂氏温度は熱電対による測定値であるため、これを絶対温度に変換する。変換には、熱電対の基準接点温度  $0^{\circ}\text{C}$  ( $273.15\text{K}$ ) を用いる。

#### 3.7.2 電気抵抗 R の算出と測定限界の評価

1. 四端子法に基づき、算出した実電圧 $V_s$ と、実験中に試料に流した定電流 $I = 10\text{ mA}$ を用い、オームの法則(1)により、各温度における試料の電気抵抗 $R\ (\Omega)$ を算出する。
2. 測定レンジに基づく限界抵抗の評価: 今回設定されたマイクロボルトメーターのレンジは昇温時 ch1 が $\sim 9.9\mu\text{V}$  のとき  $100\mu\text{V}$ 、 $9.9\sim\mu\text{V}$  のとき  $50\mu\text{V}$ 、降温時は常時  $50\mu\text{V}$  であり、定電流 $I = 10\text{ mA}$ の条件下では、測定可能な抵抗値の上限が厳しく制限される。例えば、

$$R_{\text{limit}} = V_{\text{max}}/I \quad (4)$$

$V_{\text{max}} = 100\mu\text{V}$  の場合、 $R_{\text{limit}} = 10.0\text{ m}\Omega$  である。常伝導状態 ( $T > T_c$ ) における  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  の抵抗は通常これよりも遥かに高いため、測定電圧が  $100\mu\text{V}$  を超える高温領域では、データが飽和し、正確な常伝導抵抗 $R_N$ は測定不能である（オーバーレンジ）。

#### 3.7.3 R-T 曲線の作成と $T_c$ の決定

1. 算出した電気抵抗 $R\ (\Omega)$ を縦軸に、絶対温度 $T\ (\text{K})$ を横軸にとり、R-T 曲線を作成する。特に昇温測定では、抵抗がゼロから立ち上がり常伝導抵抗に達する転移領域に焦点を当てる。
2. R-T 曲線に基づき、超伝導転移温度 $T_c$ を上述の基準で決定し、表にまとめる。
3.  $T_c$ の決定結果を、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の文献値（90K 級）と比較する。また、設定された $I = 10\text{ mA}$ という高い電流値が、転移幅の拡大や $T_c$ の低下などの影響（電流密度効果）を与えていないか、考察で検討する必要がある。



4. 結果

4.1 R-T 曲線

測定により得られた R-T 曲線を図 4,5 に示す。

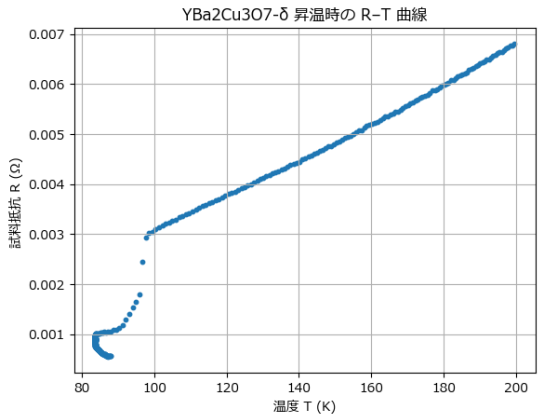


図 4: 昇温時の R-T 曲線

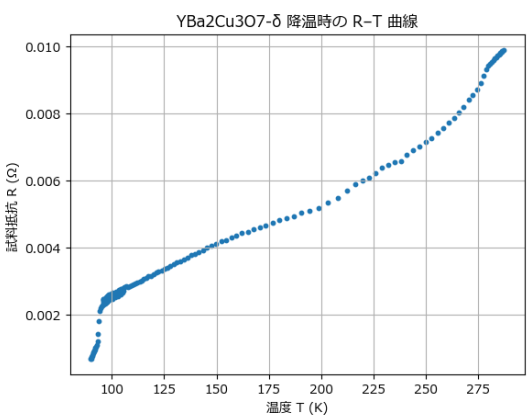


図 5: 降温時の R-T 曲線

4.2 転移温度の決定

図 6,7 の R-T 曲線の拡大図に基づき、超伝導転移温度を以下の通り決定した。(表 1,2)

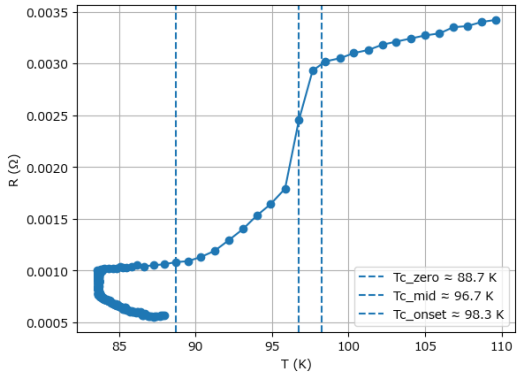


図 6: 昇温時の R-T 曲線拡大図と各  $T_c$  の決定

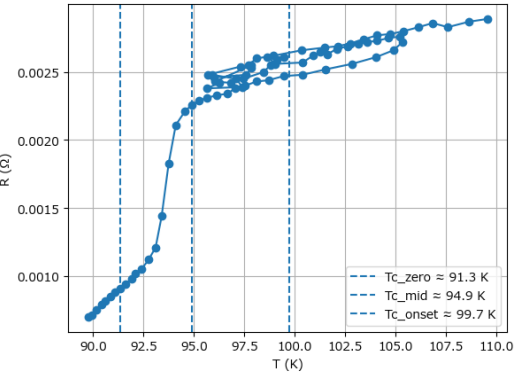


図 7: 降温時の R-T 曲線拡大図と各  $T_c$  の決定

表 1: 昇温時の各  $T_c$

$T_c$ の定義	温度 (K)
$T_{c,onset}$	98.3
$T_{c,mid}$	96.7
$T_{c,zero}$	88.7

表 2: 降温時の各  $T_c$

$T_c$ の定義	温度 (K)
$T_{c,onset}$	99.7
$T_{c,mid}$	94.9
$T_{c,zero}$	91.3

## 5. 考察

### 5.1 超伝導転移温度の測定結果と解釈

本実験では $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 試料の電気抵抗を温度変化させながら測定し、超伝導転移温度を評価した。得られた結果によれば、試料は約 90 K 付近で超伝導転移を示し、抵抗が急減少してゼロになることが確認された。なお、冷却に伴って試料両端の電圧降下 ( $V_s$ ) も減少し、超伝導状態では 0 V となった。これは温度低下により試料抵抗が減少したためであり、オームの法則  $V = IR$  の関係から当然の結果である。具体的には、昇温時の転移温度は  $T_{c,\text{onset}} = 98.3$  K,  $T_{c,\text{mid}} = 96.7$  K,  $T_{c,\text{zero}} = 88.7$  K であり、降温時には  $T_{c,\text{onset}} = 99.7$  K,  $T_{c,\text{mid}} = 94.9$  K,  $T_{c,\text{zero}} = 91.3$  K と決定された。これらの数値から、試料は約 100 K 付近で超伝導状態へ移行し始め、約 90 K 前後で完全超伝導状態（抵抗ゼロ）に到達することが分かる。文献において $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の転移温度は「90 K 級」で報告されており[1]、本測定結果もその範囲内にあり妥当な値と言える。また、昇温時と降温時でわずかな差異が見られるものの（例えば  $T_{c,\text{onset}}$  は昇温時 98.3 K に対し降温時 99.7 K）、超伝導転移自体はおおむね再現性良く観測されている。両者の差は測定系の温度制御や熱的平衡の取り方によるヒステリシス効果（ある系の状態が、現在加えられている力だけでなく過去に加わった力に依存して変化すること[2]）や測定誤差の範囲に起因すると思われる。理想的には超伝導転移温度は熱力学的な相転移として昇温・降温で一致するはずだが、実験的には温度センサの校正誤差や試料内部の温度勾配などにより数 K 程度のずれが生じうる。したがって、今回観測された昇温・降温間での転移温度の差は許容できる範囲であり、試料が約 90 K で超伝導化するという結論に影響はない。注目すべきは、抵抗が減少し始めてからゼロに達するまで約 9~10 K 程度の幅を持つ点である。転移の幅（転移領域の広がり）が比較的大きいことは、試料の均一性や測定条件に関する情報が得られる。理想的な高品質試料では転移は非常に鋭く起こり数 K 以内の幅に収まるが、本試料では約 10 K の幅を持つため、わずかな組成ばらつき（酸素欠損量  $\delta$  の不均一など）や外部要因による転移温度の広がりが存在する可能性がある。例えば、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ において酸素欠損量  $\delta$  が領域によって異なると各部分の  $T_c$  が異なり、全体として段階的な転移となることが考えられる。また、本測定では後述するように比較的高い電流（10 mA）を流して抵抗を測定しており、この大電流が臨界電流値に近づくことで転移を広げたり  $T_c$  を低下させたりする効果が生じていないか検討する必要がある。実際、超伝導体に流す電流が大きすぎる場合、自己磁場の影響で有効な臨界温度が下がったり、部分的に常伝導状態が混在して抵抗がわずかに生じたりすることが知られている。また試料に流れる電流によるジュール熱が局所的な温度上昇を招き、転移を不鮮明にする可能性もある。しかし、本実験で得られた  $T_{c,\text{zero}}$  が文献値に近い約 90 K であることから、10 mA 程度の電流による顕著な  $T_c$  低下は生じていないと考えられる。むしろ、転移幅の拡大に関しては試料内部の不均一性や温度測定の分解能といった要因の寄与が大きいであろう。

### 5.2 測定手法と精度の評価

本測定では、超伝導体の微小な抵抗を正確に測定するために四端子法が採用されている。四端子法では、電流を流す端子と電圧を測定する端子を分離して配置することで、リード線や電極の接触抵抗、配線自体の抵抗などの影響を排除し、純粋に試料内部を流れる電流に対する電圧降下から抵抗を求めることが

可能である。この方法により、特に超伝導転移直前のように抵抗値がごく小さくなる状況でも、試料そのものの抵抗値を正確に測定することができる。実際、本実験でも抵抗が  $10^{-5} \sim 10^{-4} \Omega$  オーダーという微小な値まで低下したが、四端子配置により安定した測定が行われている。一方、二端子法は配線が簡単で試料へのリード線本数も少ないという利点があるものの、上記のようなリード線抵抗や接触抵抗に起因する誤差を含んでしまうため、超伝導体のように抵抗が極めて小さくなる系の測定には適していない。加えて、本実験の測定系では十分な増幅度を持つ検出回路を用いることで、 $\mu V$  オーダーの微小な電圧信号も捉えている。例えば、本実験では常伝導状態での試料電圧が概ね  $100 \mu V$  程度に達した温を  $T_{c,onset}$  の目安とする手法をとった。これは、測定系がそのオーダーの電圧で飽和し始めて  $R_N$  を正確に測定できなくなるためであり、 $R_N$  を直接求められない状況下で暫定的に用いた基準である。一方、 $T_{c,zero}$  に関しては、電圧降下が検出限界以下になった点を精密に読み取ることで決定しており、最も信頼できる値となっている。このように、本実験の測定手法自体は適切であり、接触抵抗の影響除去や高感度検出により信頼性の高い  $T_c$  測定が実現できていると言える。それでも残る測定誤差要因としては、温度測定の精度や試料の温度均一性が挙げられる。温度センサーの校正誤差や試料内の温度勾配により、試料が実際に超伝導に転移した温度と計測上の温度表示にずれが生じる可能性がある。また、昇温・降温の速度が速すぎると試料内部が十分に熱的平衡に達しないまま測定され、見かけ上転移が広がったり温度がずれたりすることもあると考えられる。本実験では比較的ゆるやかに温度を変化させているが、測定点間隔をさらに細かくし温度変化速度を一層緩慢にすることで、転移のより鋭い観測や  $T_c$  決定精度の向上が期待できる。最後に、試料の品質（結晶粒界や不純物の存在）も転移特性の形状に影響を与える。試料は多結晶体であり、微視的には粒子間のジョセフソン接合などが存在して電流経路が完全な単結晶の場合と比べて複雑である。このような要因も、抵抗がゼロに落ちきるまでの過程を緩慢にして転移幅を広げる一因となり得る。以上の観点から本実験の測定手法と精度を評価すると、基本的には妥当で高い再現性と信頼性を有していたものの、さらなる精度向上の余地として温度制御の厳密化や試料品質の改善が考えられる。

### 5.3 マイスナー効果（磁石浮上現象）の確認

超伝導状態の決定的な証拠の一つにマイスナー効果がある。マイスナー効果とは、物質が超伝導相に入った際に内部の磁場を完全に排除する現象であり、超伝導体は完全反磁性（マグネティックサスぺンシビティ  $\chi = -1$ ）を示す[3]。換言すれば、超伝導体内部では磁束密度が零となるよう振る舞う。この効果は1933年にマイスナーとオクセンフェルトによって発見され、零抵抗と並ぶ超伝導の二大特徴とされる。マイスナー効果をわかりやすく観察できる実験として、有名な磁石が浮く現象がある。実際に、本試料  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  を液体窒素で冷却して超伝導状態にし、小型の永久磁石を近づけると、磁石が宙に浮き上がる様子が観察できた。これは磁石から出る磁力線が超伝導体内部に侵入できず、その反発力で磁石を押し上げるためである[3]。ただし、磁石が安定して浮遊するためには単なる反発力だけでなく、ピン止め効果と呼ばれるメカニズムも寄与している。ピン止め効果とは、超伝導体中に入り込んだわずかな磁束が試料中の不純物や結晶格子欠陥によって固定される現象であり、タイプII超伝導体で顕著である。 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  はタイプII超伝導体であり臨界磁場  $H_{c2}$  が高いため、一部磁束が侵入しても超導状態を維持することができる。その際、侵入した磁束がピン止めされることで磁石が特定の位置に安定して留まる。このように、本試料でも磁石浮上実験を通じてマイスナー効果（およびピン止め効果）を確認でき

ば、抵抗測定による転移検出と併せて超伝導状態の成立をより確実に実証できる。

#### 5.4 超伝導の量子論的背景

超伝導現象の背景には、電子の量子的な凝縮とその集団挙動がある。超伝導状態では、物質中の伝導電子がクーパー対と呼ばれる2つ一組のペアを形成し、一種のボース凝縮のように巨視的な量子的コヒーレンス状態を実現している。クーパー対を形成するメカニズムとして、従来型の超伝導体ではBCS理論で説明されるフォノン媒介型の引力が重要である。BCS理論は、結晶中の格子振動が電子間に間接的な引力をもたらし、それによってスピンの反対な電子対（クーパー対）が生まれるというモデルである。クーパー対はボース粒子のように振る舞い、低温ではこれらが一斉に同じ量子状態に凝縮するため、電子が格子に散乱されることなく協調して動くことが可能になる。その結果、電気抵抗が完全に消失する（散乱によるエネルギー散逸がない）ことが理解できる。また、このペア凝縮状態にはエネルギーギャップ（超伝導ギャップ）が開いており、電子が一对を破壊されない限り低エネルギーでは励起されないため、外部からわずかなエネルギーを与えても抵抗なく電流が流れる。さらに量子論的視点では、超伝導状態は巨視的な波動関数で記述され、その位相と振幅によって様々な現象が説明される。例えば、マイスナー効果はロンドン方程式で記述できるようにクーパー対凝縮系の応答として理解でき、磁場を排除する性質は超伝導状態のエネルギーが外部磁場のない状態で最小になる（磁場を内部に入れるとエネルギーが高くなる）という量子論的エネルギー原理で説明できる。また、超伝導体中では磁束が量子化される（磁束量子 $\Phi_0 = h/2e$ 単位で存在する）ことやジョセフソン効果など、クーパー対凝縮を仮定することで初めて理解できる現象が数多く存在する。以上のように、超伝導の理論的背景には量子力学に基づく描像が必要不可欠であり、クーパー対の形成とボース凝縮、エネルギーギャップの存在が超伝導の本質を支えていると言える。

### 6. 補遺

解析に用いたソースコードをGitHub上に公開した。[5]以下では、Jupyter Notebookを用いて行った処理と考察の概要を述べる。

#### 6.1 実電圧及び抵抗の換算

本実験で取得された生データは、レコーダに記録された電圧信号（CH1）および温度信号であり、これらは試料に実際に生じた電圧や抵抗値を直接表すものではない。そのため、解析に先立ち、レコーダ表示電圧から試料両端の実電圧 $V_s$ を求める換算処理を行った。測定時には、マイクロボルトメータの電圧レンジが100  $\mu\text{V}$  および 50  $\mu\text{V}$  の2段階で使用されており、レコーダ出力電圧と実電圧 $V_s$ との間には、それぞれ異なる比例関係が存在する。Jupyter Notebook上では、レンジ切替が行われた時点を境に、対応する比例係数を適用することで、レコーダ電圧を実電圧へと変換した。(図 8,9)

得られた実電圧 $V_s$ と、測定中一定に保たれた電流 $I = 10 \text{ mA}$ を用い、オームの法則(1)により、各温度における試料の電気抵抗 $R$ を算出した。

この処理により、超伝導転移に伴う抵抗の急激な変化を、定量的に評価することが可能となった。

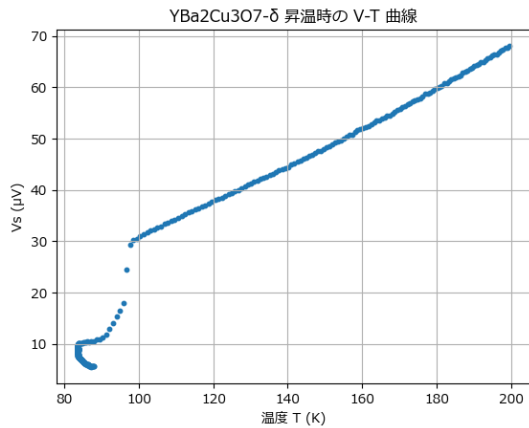


図 8: 昇温時の V-T 曲線

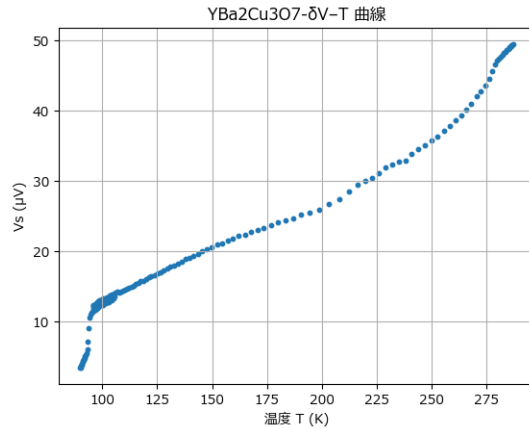


図 9: 降温時の V-T 曲線

## 6.2 使用データの選定(降温)

本解析では、超伝導転移温度  $T_c$  の決定に際し、降温過程のデータを用いたが、取得された降温データをそのまま全て使用したわけではなく、解析に先立ちデータの選定および外れ値の除去を行った。降温過程のデータには、試料温度や電圧信号の読み取り誤差、液体窒素注入時の揺らぎ、あるいは測定系の応答遅れなどに起因すると考えられる不連続な点が一部含まれていた。(図 10)これらの点は、抵抗-温度 (R-T) 曲線において物理的に連続な挙動を示さず、超伝導転移の評価に用いると  $T_c$  の決定に誤差を生じさせる可能性がある。そのため、Jupyter Notebook 上では、温度変化に対して抵抗が不自然に跳ね上がる点/近傍のデータ点と比べて明らかに乖離している点を数値的・視覚的に確認し、物理的に妥当な連続性を持たないデータ点を解析対象から除外した。この処理により、降温過程における抵抗の単調減少および超伝導転移付近での急激な変化が明瞭となり、R-T 曲線の形状をより正確に評価することが可能となった。最終的に選定された降温データを用いて抵抗-温度 (R-T) 曲線を作成し、これを基に超伝導転移温度  $T_c$  の算出を行った。

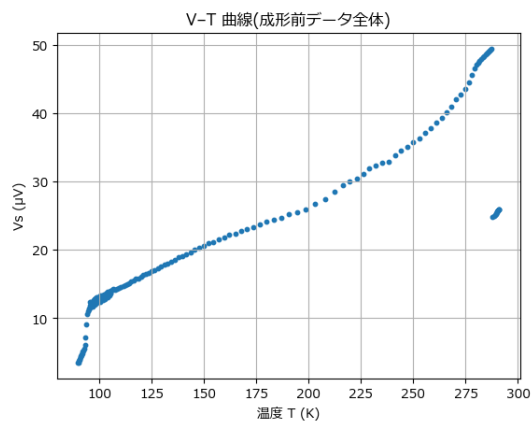


図 10: 成形前降温時の V-T 曲線

## 6.3 超伝導転移温度の算出方法

超伝導転移温度  $T_c$  は、前節で選定した降温過程の抵抗-温度 (R-T) データを用い、Jupyter Notebook

上で数値的に算出した。解析では、測定ノイズや外れ値処理後のデータに対して、抵抗の温度依存性を直接評価することで  $T_c$  を決定した。本実験では、測定系の電圧レンジ制限により高温側の常伝導抵抗  $R_N$  を正確に測定できなかったため、high- $T_c$  実験テキストに示されている考え方にに基づき、以下の 3 種類の定義を用いて転移温度を評価した。

- $T_{c,onset}$   
抵抗が常伝導状態から減少し始める温度と定義した。Notebook 解析では、降温過程において抵抗がほぼ一定値を保っていた領域から、明確な減少傾向を示し始める点を数値的に抽出し、その温度を  $T_{c,onset}$  とした。実際には、抵抗の温度微分が有意に変化し始める領域を確認することで、抵抗低下の開始点を決定している。
- $T_{c,mid}$   
抵抗が転移領域の中間値をとる温度と定義した。本測定では常伝導抵抗  $R_N$  が直接求められないため、Notebook 上では、転移領域における抵抗の最大値と最小値（ゼロ抵抗近傍）を基準とし、その中間値に最も近い抵抗を示す温度を数値的に求め、 $T_{c,mid}$  とした。
- $T_{c,zero}$   
抵抗が測定限界以下となり、実質的にゼロとなる温度と定義した。四端子法を用いているため、接触抵抗やリード線抵抗の影響を受けず、Notebook 解析では、抵抗値が最小値に到達した点、またはそれ以降ほぼ一定となる温度を  $T_{c,zero}$  として決定した。

これらの転移温度は、R-T 曲線を可視化した上で数値的に抽出しており、同一の処理を再度実行することで再現可能である。

[1] お茶の水女子大学理学部物理学科物理学実験テキスト「超伝導」

[2] <https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%92%E3%82%B9%E3%83%86%E3%83%AA%E3%82%B7%E3%82%B9>  
(2025/12/06 閲覧)

[3] [https://www.phys.chs.nihon-u.ac.jp/takahashi/information/members/B4\\_2006b.pdf#:~:text=2,%E8%87%A8%E7%95%8C%E7%A3%81%E5%A0%B4%29Hc%20%E3%82%92%E8%B6%8A%E3%81%88%E3%82%8B%E3%81%A8%E8%A9%A6%E6%96%99%E3%81%AE%E5%86%85%E9%83%A8](https://www.phys.chs.nihon-u.ac.jp/takahashi/information/members/B4_2006b.pdf#:~:text=2,%E8%87%A8%E7%95%8C%E7%A3%81%E5%A0%B4%29Hc%20%E3%82%92%E8%B6%8A%E3%81%88%E3%82%8B%E3%81%A8%E8%A9%A6%E6%96%99%E3%81%AE%E5%86%85%E9%83%A8)  
(2025/12/06 閲覧)

[4] [hiokisupport.zendesk.com](https://hiokisupport.zendesk.com) (2025/12/06 閲覧)

[5] <https://github.com/kyoka1013/superconductivity>