

1 目的

酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の多結晶試料を作成し、冷却により超伝導相への転移を Meissner 効果の発現や、電気抵抗の測定により調べる。

2 理論

この節では、本実験で現れる現象の理論を述べる。ⁱこの節では [Kit] [Ash] に従い、CGS 単位系を採用している。

2.1 Meissner 効果

超伝導体の中の電流は

$$\mathbf{j} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \mathbf{A} \quad (2.1)$$

で与えられる。ただし、 \mathbf{A} はベクトルポテンシャル、 c は光速、 λ_L は London length といい長さの次元を持つ定数である。Eq.(2.1) を London 方程式という、超伝導の現象論的方程式の一つである。ⁱⁱこのときベクトルポテンシャルの Gauge は超伝導体境界で $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, $\mathbf{A} \cdot \mathbf{n} = 0$ を満たす London Gauge をとる。 \mathbf{n} は超伝導体境界の外向きの法線ベクトルである。Eq.(2.1) の両辺の回転を取ると、

$$\nabla \times \mathbf{j} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \nabla \times \mathbf{A} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \mathbf{B} \quad (2.2)$$

となる。Ampere の法則より、

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \quad (2.3)$$

で、両辺の回転を取って、

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{B}) - \Delta \mathbf{B} \quad (2.4)$$

$$= \frac{4\pi}{c} \nabla \times \mathbf{j} \quad (2.5)$$

$$= \frac{4\pi}{c} \left(-\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \right) \nabla \times \mathbf{A} \quad (2.6)$$

$$= -\frac{\mathbf{B}}{\lambda_L^2} \quad (2.7)$$

となるが、 $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ なので、

$$\Delta \mathbf{B} = \frac{\mathbf{B}}{\lambda_L^2} \quad (2.8)$$

となる。ところがたとえば x 成分は

$$\frac{d^2 B_x}{dx^2} = \frac{B_x}{\lambda_L^2} \quad (2.9)$$

ⁱ ところが、BCS 理論等を本格的に調べようとなると、場の理論が出てきそうで、とても前提知識が足りなかったのが、[Kit] や [Ash] を参考に、よく知られている現象論的理論を中心に議論することにした。

ⁱⁱ これを認めてしまうのは、いささか不服ではある。例えば、[Ash] には超伝導電流を担う電荷を超伝導電子と通常の電荷と区別して、自由エネルギーを構成し、その変分からこの方程式を導けるという議論があった。

ゆえ、

$$B_x = Ce^{-\lambda_L x} \quad (2.10)$$

となる．ここで、 $x \rightarrow \infty$ で $B_x < \infty$ であれという物理的要請から、 $e^{\lambda_L x}$ の解は採用しない．[Ash] によると、 $\lambda_L \sim 10[\text{nm}]$ 程度なので、通常の大さの超伝導体ならば、内部に磁場はほとんど存在しないことになる．ⁱⁱⁱこれが、完全反磁性および Meissner 効果の起源である．

2.2 電気抵抗ゼロ

電気抵抗がゼロになる理由に関しては、調べる余力がなかった．

3 実験

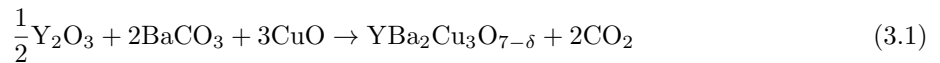
3.1 超伝導体の作成

粉末試料 Y_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO を表 1 に従い混ぜる．試料の総量は $2.4[\text{g}]$ である．

表 1 資料の配分

Y_2O_3	BaCO_3	CuO
$0.363[\text{g}]$	$1.264[\text{g}]$	$0.768[\text{g}]$

これを乳鉢で $40[\text{min}]$ 間混ぜ、超硬ダイスを用いて約 $4 \times 16 \times 4[\text{mm}]$ の直方体 3 つを成型する．各試料の重さは $0.786, 0.785, 0.790[\text{g}]$ とした．また、この操作は TA が行った．成型した試料を電気炉で加熱する．加熱の仕方は 12 時間で $930[^\circ\text{C}]$ まで上げ、48 時間 $930[^\circ\text{C}]$ を維持し、6 時間で $450[^\circ\text{C}]$ まで落とし、48 時間 $450[^\circ\text{C}]$ を維持し、9 時間で室温まで戻すものが一つ、10 時間で $930[^\circ\text{C}]$ まで加熱し、10 時間 $930[^\circ\text{C}]$ を維持し、室温まで下げるものが一つである．前者を試料 A、後者を試料 B と呼ぶことにする．また、この加熱により、



なる反応が起こり、超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 試料ができる．二つの加熱の方法で右辺の δ に違いがあるので、比較を行う．

3.2 Meissner 効果

試料が超伝導体になっていることを確かめるため、Meissner 効果の発現を確認する．

液体窒素で試料を冷やし、十分に^{iv}冷やし、磁石の上に置き、応答を調べる．超伝導体になっていれば、完全反磁性により浮く．

ⁱⁱⁱ この議論は第 I 種超伝導体で、今回の実験で扱う $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は第 II 種超伝導体という別のクラスに属するので微妙に違う点がある．第 II 種では、超伝導体内部に一部磁場が存在する領域ができ、磁石の上に浮遊するピン止めがおこる．これに対し、第 I 種ではそのような領域はなく、単に超伝導体をはじかれることになる．第 II 種でも低温では完全反磁性になるが、液体窒素による冷却程度では、それには達しない．ゆえに実験で観察するのは、ピン止めの起きている状態である．

^{iv} 液体窒素の蒸発が少なくなるのが目安である．

3.3 電気抵抗測定

まず、試料に端子を取り付ける。

直径 0.10[mm]、長さ 2[cm] ほどの銅線を 4 本用意し、それぞれ両端をはんだごてで熱し被覆をはがし、片端を銀ペーストで試料に接着する。このとき、銅線が直接試料に接し、間に銀ペーストが入らないようにする。^v 試料自体の抵抗を測り、銅線の抵抗を入れないため、4 端子法により測定を行う。また、温度計は抵抗温度計を用いる。装置は次のように配線する。

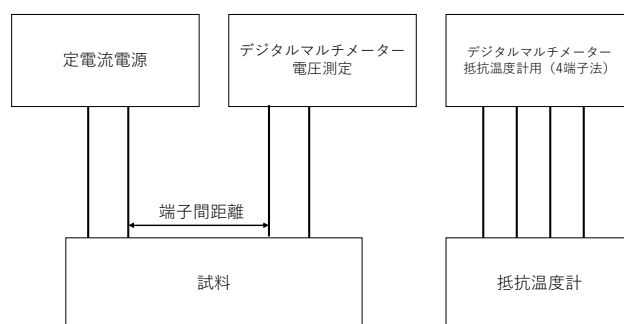


図 1 抵抗測定装置の配線。

試料の冷却には、液体窒素を用い、つるした資料にデュワー瓶にいった液体窒素に液体窒素を徐々に近づけていくことで行う。試料の温度は抵抗温度計により、得た抵抗の値を与えられた表により、温度に変えることにより得る。

10[mA] の大きさの電流を流し、ある温度における電圧を測定する。電圧は電流の向きを変えて流した時の値の平均値を採用し、それを用いて抵抗および抵抗率を求める。

4 結果

4.1 Meissner 効果

試料 A では Meissner 効果およびピン留めを確認できたが試料 B では確認できなかった。

4.2 電気抵抗測定

以下の測定は Meissner 効果が確認できた試料 A に対してのみ行うこととする。

試料の大きさについて、表 2 にまとめる。

^v この作業は我々だけでうまくいかなかったため、担当教員及び TA が行った。銅線が長すぎたのが一つの要因だった。

表 2 試料の断面積. 一边を a , もう一边を b としている.

	$a[\text{mm}]$	$b[\text{mm}]$
	3.25	3.65
	3.35	3.60
	3.30	3.60
平均	3.30	3.62
不偏標準偏差	5.00×10^{-5}	2.89×10^{-5}

これより, 断面積は $S = (1.19 + 0.02) \times 10^{-5} [\text{m}^2]$ と求まる. また, 端子間距離は $l = 4.90 [\text{mm}]$ であった. 以上を用いて, 測定値および, 計算結果を表 3,4 にまとめる. ただし, 表が煩雑になるのを避けるため, 相転移点近傍のみである.

表 3 冷却過程での相転移点近傍の測定値と, それをもとに計算した電気抵抗率及びその誤差. 表に乗っていない温度については, 一次関数で近似した値を採用した.

温度 $T[\text{K}]$	抵抗温度計 $V_{\text{temp}}[\Omega]$	電圧の平均値 $V[\text{mV}]$	抵抗率 $\rho \times 10^{-5} [\Omega\text{m}]$	抵抗率の誤差 $\sigma_{\rho} \times 10^{-7} [\Omega\text{m}]$
130	160.38	0.102	2.481	4.248
125	166.21	0.102	2.477	4.242
120	172.50	0.102	2.482	4.250
115	179.30	0.101	2.467	4.225
110	186.69	0.101	2.456	4.207
105	194.73	0.100	2.437	4.173
100	203.52	0.099	2.406	4.121
95	213.14	0.096	2.346	4.017
91.4	220.72	0.058	1.404	2.405
91.1	221.31	0.049	1.193	2.044
90.5	222.50	0.041	1.008	1.727
90	223.70	0.034	0.8196	1.404
80	248.13	0.002	0.0536	0.092

表 4 加熱過程での測定値と, それをもとに計算した電気抵抗率およびその誤差.

温度 $T[\text{K}]$	抵抗温度計 $V_{\text{temp}}[\Omega]$	電圧の平均値 $V[\text{mV}]$	抵抗率 $\rho \times 10^{-5} [\Omega\text{m}]$	抵抗率の誤差 $\sigma_{\rho} \times 10^{-7} [\Omega\text{m}]$
78.1	253.32	0.0027	0.0658	0.1126
88.2	277.78	0.0170	0.4141	0.7091
89.6	224.02	0.0331	0.8062	1.3807
90.1	223.49	0.0400	0.9743	1.6685
91	221.52	0.0566	1.3774	2.3588
91.3	220.94	0.0741	1.8049	3.0909
91.6	220.18	0.0871	2.1203	3.6311
92.3	218.69	0.0937	2.2810	3.9064

図 2 にすべてのデータをまとめる.

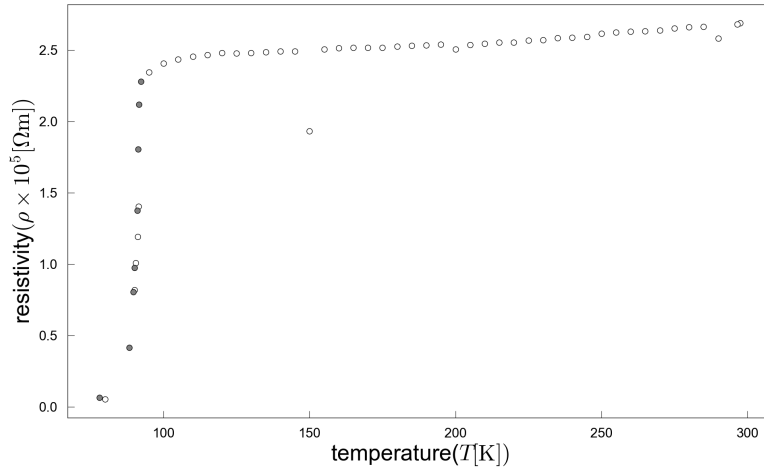


図2 温度 T と電気抵抗率 ρ の測定結果. 白色は温度を下げたときのデータで, グレーのものは温度をあげたときの結果である. 100[K] 近傍で飛んでいる値があるが, 電流反転したときに読み取りが早すぎ十分抵抗が変化していなかったことによると考えるので, この点は考慮しなくてよい.

4.3 課題

1. 図2のとおりである. 抵抗の急激な減少がみられたのは 85[K] から 95[K] で, 85[K] ではほぼ抵抗がゼロになっている. [Kit]p.280 によると $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ の超伝導相転移温度は 90[K] ということなので, 文献値ともよく合っている. また, 温度を下げる過程でも上げる過程でも, 振る舞いは変わらないこともわかる.
2. 試料に温度差が生じているとき, ^{vi}熱起電力 V_{thermo} により試料内部で電圧が生じることがあるので一方だけの測定で得られる電圧 V^+ は, 本来知りたい試料における電圧降下を V_0 とすると,

$$V^+ = V_0 + V_{\text{thermo}} \quad (4.1)$$

である. 逆向きの電圧 V^- に対しては, V_{thermo} はマイナスで寄与するが, 試料の電圧降下は試料固有の量なので,

$$V^- = V_0 - V_{\text{thermo}} \quad (4.2)$$

となり, 興味のある試料での電圧降下は

$$V_0 = \frac{1}{2}(V^+ + V^-) \quad (4.3)$$

と V^+ , V^- の平均値により得ることが出来る. 他にも, 電圧計のゼロ点がずれているとき, の寄与に関しても同様の議論で解消することが出来る. ^{vii}低温で電気抵抗が非常に小さくなることを知りたいので, 小さいノイズも取り除いておかないと抵抗ゼロということが上手く確認できないことにある.

3. 電気抵抗の古典論として, Drude model がある. この理論では, 伝導電子とイオンの散乱が抵抗であるとしている. 室温領域ではよく記述できるが, 超伝導は低温かつ量子効果なので, このモデルの適応外

^{vi} 液体窒素により冷却するが, その冷却が均一でないということは十分考えられそうである.

^{vii} この例は [Ond] による.

であると考えられる。金属中の電気伝導は自由電子 Fermi 気体モデルなどでよく説明できる^{viii}が、電気抵抗の主要な要因は、格子欠陥や不純物による格子の周期性の乱れであると考えられる。区間 $[0, L]$ で bound されている電子を考えて、周期的境界条件を入れると、波動関数 (の一つのエネルギー固有状態) は e^{ikx} の形をしている。これが無限に続いているのが完全に純粋な金属中の電子であると考えられる。ところが、例えば、ある格子点が欠陥して、ポテンシャル区間が幅 $2L$ になると波動関数は $e^{ikx/2}$ の形になる。これらが干渉することを考えると確率振幅はもとより小さくなり、電子が存在しにくい領域ができる。これが電気抵抗の起源であると考えられる。

4. 以下の議論は詳細は理解する能力がなかったもので、文献に書いてあった事実の羅列となる。Cooper 問題と呼ばれる、Fermi 面上の 2 電子の Schrödinger 方程式を解くと、^{ix}わずかでも引力が働くと bound state が形成されることが分かる。これが、Cooper 対である。この引力相互作用は phonon が媒介する。^xこの Cooper 対をもとにした微視的超伝導理論が BCS 理論であり、これからは Eq.(2.1) が導ける。すなわち Meissner 効果が導ける。さらに、BCS 理論以前の現象論的な超伝導理論に Ginzburg-Landau 理論というものがあり、その free energy の order parameter が実は Cooper 対の波動関数であったり、質量や電荷に対応するパラメータが電子の質量 m や電荷 e ではなく $2m$ や $2e$ として現れることも Cooper 対を考えるとうまくいっていることが分かる。ところで、Cooper 対形成に関してはたくさんの文献が見つかったが、今回の実験のメインである電気抵抗ゼロが Cooper 対からどのように導けるのかに関する文献を見つけることが出来なかった。また、今回の実験で扱った銅酸化物高温超電導体のクラスは、BCS 理論では記述できないらしく、一つの候補としては弱結合の BCS ではなく、強結合極限として BEC とみなせる BCS-BEC クロスオーバーがあるそうである。

参考文献

- [Kit] Kittel. 宇野良清他訳. “キッテル固体物理学入門” 第 8 版. 丸善.
[Ash] Ashcroft, Mermin, Wei. “Solid State Physics” Revised edition. Cengage Learning.
[Tin] Tinkham. 小林俊一訳. “超伝導現象” 産業図書.
[Ond] 小野田雅重さんの Web 記事 <https://www.px.tsukuba.ac.jp/~onoda/tokubetu/node14.html>^{xi}
[Ktt] 北孝文. ”SGC167 統計力学から理解する超伝導理論 [第二版]” サイエンス社.
[U-T] 東京大学 Physics Lab 2021 物性班の記事 <https://event.phys.s.u-tokyo.ac.jp/physlab2021/condensed-matter/>^{xii}

^{viii} そうである

^{ix} 解けません.

^x ところで、微少な引力相互作用の下での Cooper 対の大きさは、電子の「大きさ」に比べて非常に大きいそうである.

^{xi} 2021/05/30 閲覧

^{xii} 2021/06/06 閲覧.