

仁科記念講演

高い T_c を持つ新しい超伝導体を求めて

青山学院大学教授

秋光 純

2002年12月

第48回定例 仁科記念講演会は、青山学院大学工学部 秋光 純教授を招いて下記のように行われた。この小冊子はその講演会の記録である。

2011年5月 仁科記念財団

仁科記念講演会

「高い T_c を持つ新しい超伝導体を求めて」

日時 2002年12月13日

場所 青山学院大学ガウチャー記念礼拝堂

講師 秋光 純（青山学院大学工学部教授）

主催 仁科記念財団

Nishina Memorial Lecture

Jun Akimitsu

Pursuing Higher- T_c

Superconductors

Tokyo, December 2002

© 2011 Nishina Memorial Foundation



高い T_c を持つ新しい超伝導体を求めて

§ 1 序にかえて

「仁科講演会」を始めるにあたり、私事ではあるが、筆者の両親と仁科先生とのかかわりを少し述べてみたい。

筆者の実父は瀬戸内海の小島で医者として一生を過ごした男であるが、若い時その博士論文が当時の理研の主任研究員鈴木梅太郎博士（オリザニンの発見者）に認められて理研に行き、仁科先生を始め2-3の人にお会いした（面接を受けた？）ことがあるそうである。残念ながら家庭の事情で父はその道をあきらめざるを得なかったが、晩年になって時々そのことを思い出して筆者に話していた。また、終戦直前軍医として高知県でアメリカ軍の敵前上陸に備えていたが、原爆直後に広島に呼び戻され、そのとき原爆調査に来られていた仁科先生とお会いしたそうである。これらは仁科先生にとってはほとんど覚えておられないようなことであつたらうが父にとっては思い出深い出来事だつたようである。

一方、私の妻の父（木越邦彦）は、もっと仁科先生と深いかかわりがある。義父は仁科先生の研究室で原爆のもとになる6フッ化ウランの精製を理研で行っていた。義父は91歳で現在も矍鑠として研究を続けている。

今日の話の内容は「高い T_c を持つ新しい超伝導体を求めて」という題からもわかるように一般的な物理の解説ではなく、筆者自身の超伝導探索の個人的な格闘の歴史であることをお断りしておきたい。

それではまず最初に「超伝導とは何だろう」という簡単な解説から始めたい。

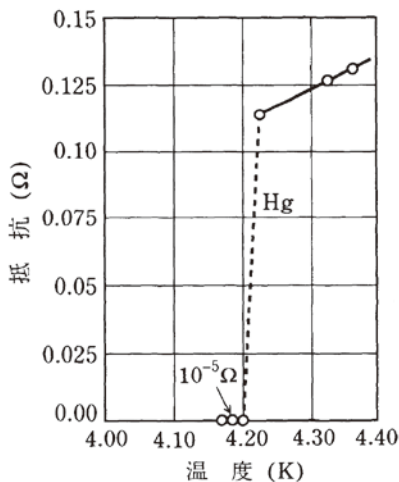
§ 2 超伝導とは何だろう— 21世紀の新技术, 超伝導—

超伝導は1911年にオランダのライデン大学のKamerlingh Onnesによって水銀 (Hg) で発見された。(第1図) 従って今年(2011年)は超伝導発見100年にあたる。

まず最初に、超伝導の大きな特徴を3つばかり挙げ、それらについて簡単に解説をしたい。

超伝導の基本的性質は、大きく分けて次のように3つばかり挙げられる。

- 1、電気抵抗ゼロ。(永久電流の存在)
- 2、マイスナー効果



水銀の電気抵抗

第1図：1911年オランダの物理学者 Heike Kamerlingh-Onnes は水銀が4.2K で超伝導を示すことを発見。(写真は、ノーベル財団 HP より転載)

3、ジョセフソン効果

である。これらについて一つ一つ述べていってみよう。

1、電気抵抗ゼロ

固体の中には多数の電子が存在し、電流はその電子の流れであるということはよく知られている。一般に電子は原子の振動や固体の中に存在する不純物によって散乱される。これがオームの法則と呼ばれているものである。どんな固体でも必ず不純物を含み、原子は振動しているのだから電子が散乱されない、すなわち電気抵抗がないということはありません。しかし超伝導体の中では全く電気抵抗がゼロなのであり、超伝導体の中で電流を流しておく地球が滅びるまで、いや宇宙が消滅するまで永久に流れ続けると言われている。これは全く不思議な現象であり、物理学者の意欲をそそるテーマである。これに対する最終的な解答は3人の物理学者、Bardeen-Cooper-Schriefferによって与えられ、彼らの頭文字をとってBCS理論と呼ばれる。

電気抵抗ゼロの性質は多くの応用が考えられ、超伝導磁石、超伝導送電、電力貯蔵などが考えられる。たとえば砂漠や荒地に風力発電や太陽電池の発電所を作り、作った電気を超伝導ケーブルにより都市に集中するという壮大な（超伝導地球電力ネットワーク）計画もある。（第2図）

また、超伝導磁石によって生じた磁場による反発力を使って車体を浮かせながら走らせるリニアモーターカーも一例である。新聞報道によるとJR東海は、山梨県で実験中のリニアモーターカーを使った中央新幹線について営業開始運転の目標時期を2025年に設定したと報道されている。それだと東京-大阪間を約1時間でつなぐことになる。（第3図）

「超伝導地球電力ネットワーク」



第2図：世界規模の超伝導送電の概念図。風力発電によって発電した電力を超伝導送電ケーブルで送電（画像は、「ニュートン」2001年1月号より転載）

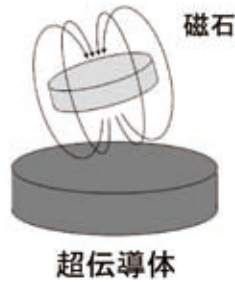


リニア中央新幹線「2025年に開業を目標」
JR東海社長 2007年4月発表

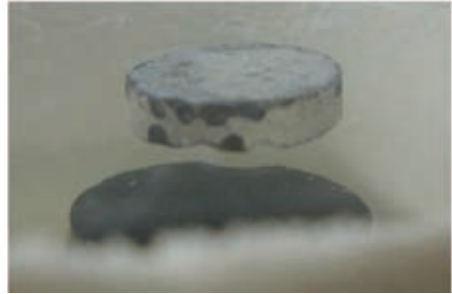
第3図：超伝導の応用（リニアモーターカーの実用化）（写真・画像は、財団法人鉄道総合技術研究所・東海旅客鉄道株式会社・リニア中央エクスプレス建設促進期成同盟会より転載）

超伝導体内部には
磁束は存在しない

$$(B = 0)$$



実験の様子



第4図：マイスナー効果（完全反磁性）1933年に W. Meissner と R. Ochsenfeld によって発見された。

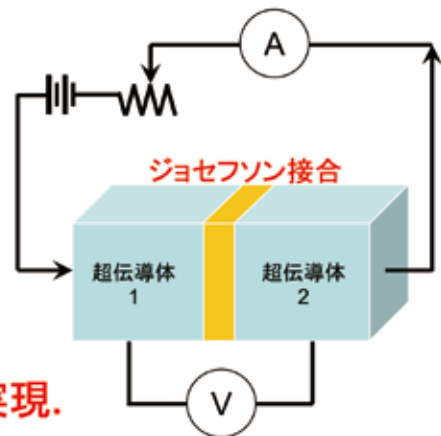
2、マイスナー効果

超伝導には電気抵抗 = 0 という特徴のほかに、超伝導体内では磁力線が存在しない（磁束 = 0）すなわち外からの磁力線を排除するという独特な物理的性質がある。これを発見者の名にちなんでマイスナー効果という。多くの方が磁石の上で浮上する超伝導体をご覧になったことがあるであろう。（第4図）

実際、磁場を排除するという性質を使えば、磁気シールド、磁気浮上、磁気ベアリング等の応用がすぐに思い浮かぶ。



電圧をかけなくても、
薄い障壁で隔てられた
二つの超伝導体の
間で超伝導電子が
飛び移る。



➡ **巨視的に量子力学が実現.**

第5図：ジョセフソン（Josephson）効果. 1962年、当時、ケンブリッジ大学の大学院生であった Brian David Josephson は11年後、ノーベル賞を受賞する（写真は、ノーベル財団 HP より転載）

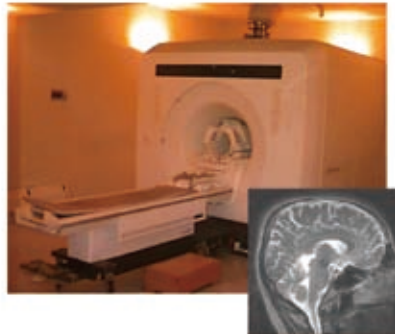
3、ジョセフソン効果

3番目の超伝導の大きな特徴はジョセフソン効果である。（第5図）これは電圧をかけなくても、薄い障壁で隔てられた2つの超伝導体の間で超伝導電子が飛び移るという現象で、電圧をかけなくても超伝導電子が流れるというきわめて特異な現象である。これは巨

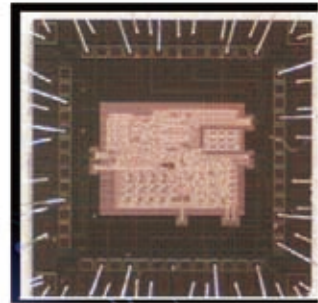
- ・ SQUID:磁場センサ
- ・ MRI
- ・ 超高速コンピュータ



SQUID



MRI



SFQマイクロプロセッサ

第6図：超伝導の応用（ジョセフソン効果）（東北大学未来科学技術共同研究センター山下努教授、名古屋大学藤巻教授のご厚意による）

視的に量子力学が実現しているという超伝導特有の現象であり、1962年、当時ケンブリッジ大学の大学院生であった Josephson によって予言された。このもっとも大きな応用は超伝導量子干渉計（SQUID）である。これは磁場センサーや、将来、超高速コンピュータへの応用が考えられている。（第6図）

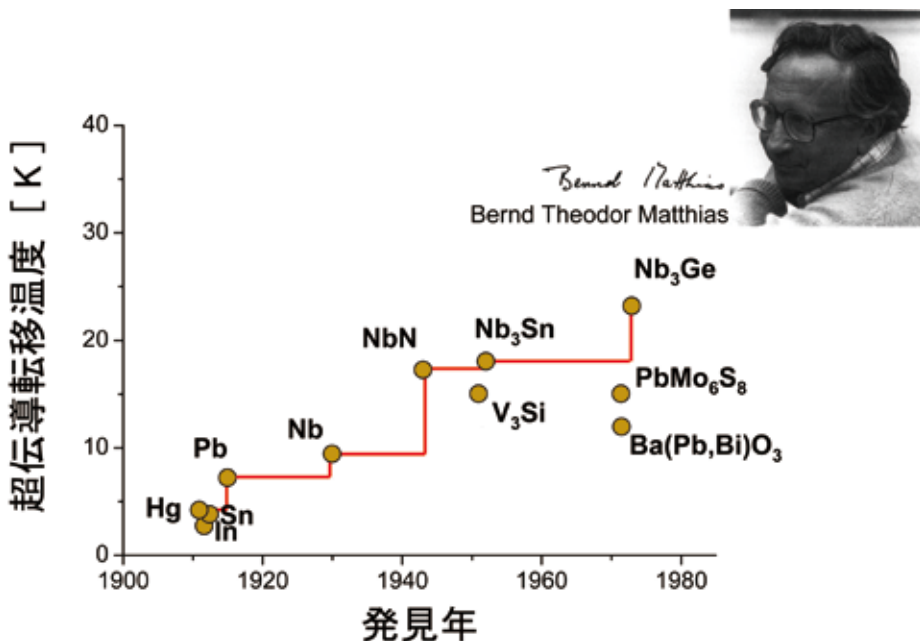
このように超伝導は学問として広く深いのみではなく、応用面でも極めて重要で、エネルギー問題の切り札として期待されている。第1表に超伝導分野の種々の応用例を示す。まさに 21世紀は超伝導の世紀 であるといっても過言ではないであろう。

§ 3 超伝導探索の過去を振り返って（1）

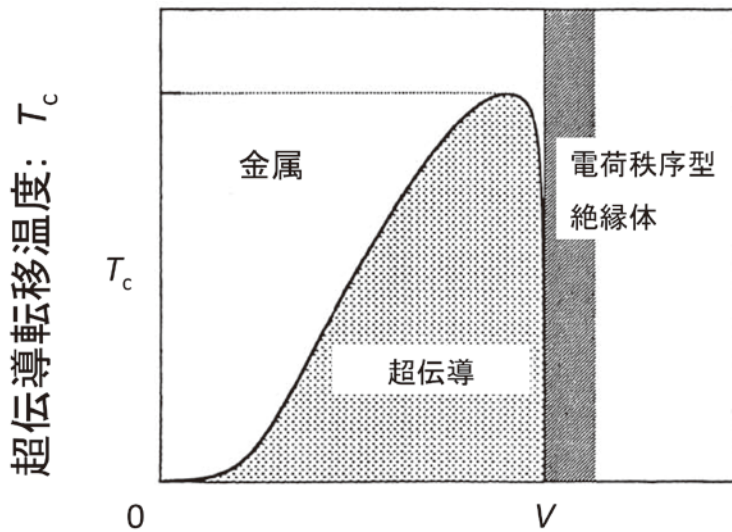
さて、このように学問的にも大変興味深く、多くの応用が考えられる超伝導であるが、ただ一つの欠点はある温度以下でなければ超伝導状態にならず、その臨界温度 T_c が低いということである。第7図に1980年までの超伝導転移温度と、発見年のグラフを示す。1980年までに得られた最高の臨界温度をもつ物質は Nb_3Ge の22Kであり、「室温超伝導などは単なる science fiction に過ぎない（B.T.Matthiasの言葉）」と思われていた。しかしその当時から少しでも高い T_c を持つ超伝導体を探すという試みは脈々と続けられており、筆者もその一人であった。それでは T_c を上げるためにはどのような指導原理でやっ

第1表：超伝導の特性とその応用分野

特性	応用分野
完全導電性 電気抵抗=0 低交流損失 永久電流 高臨界磁場	超伝導送電 高周波空洞、交流マグネット、交流送電 超伝導電力貯蔵 超伝導磁石： 核融合、MHD発電、発電機、磁気浮上列車、電磁推進船舶、 磁気選別、磁場中製鉄、医療用NMR、 π 中間子治療、カテーテル案内、 高エネルギー物理(加速器、泡箱)、シンクロトロン放射、分析用NMR、 電子顕微鏡、科学実験用高磁界
完全反磁性	磁気シールド、磁気浮上、ジャイロ、磁気ベアリング、重力測定器
磁束量子化	フラクソデバイス、SQUID
ジョセフソン効果	電圧標準、放射線センサ、電磁波センサ、ミキサ、発信器、 SQUID: 磁場センサ、心磁計、磁気脳波計 スイッチング素子: 超高速コンピュータ
エネルギーギャップ	超伝導体・半導体ハイブリット素子、各種3端子素子、 クイトロン(準粒子注入トンネル素子)、赤外線センサ



第7図：超伝導転移温度の歴史 (1985年以前) (写真は、National Academy of Sciences HP より転載)



電子格子相互作用の強さ: V

第8図：電子格子相互作用 V と T_c の関係の模式的な関係図

ていったら良いのであろうか。そのときの唯一の手掛かりになるのがBCS理論による超伝導転移温度の式である。最も素朴なBCS理論によると

$$T_c \cong \Theta_D \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right) \quad (1)$$

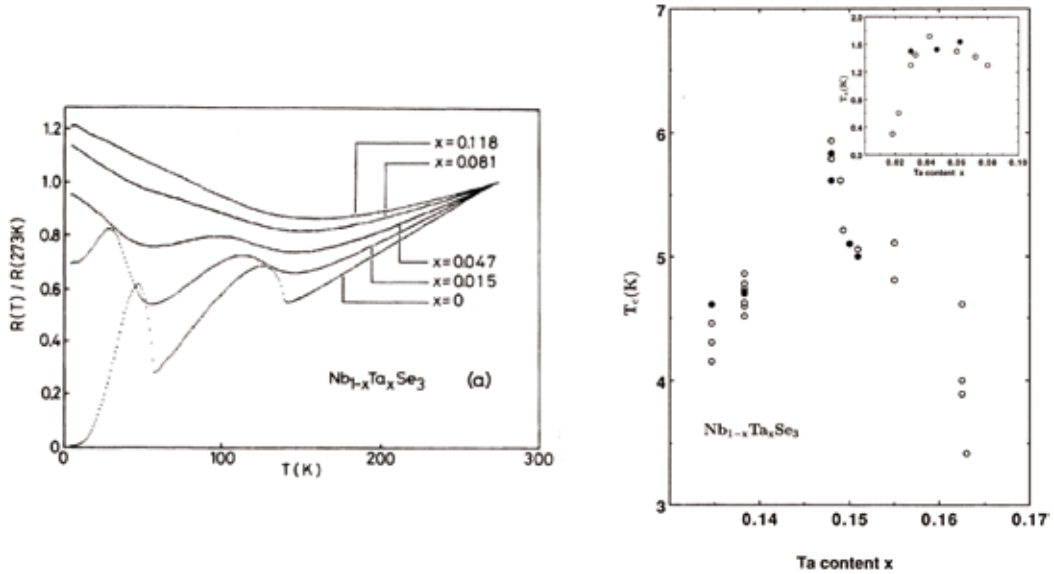
$$\lambda = N(0) \cdot V$$

ここで、 Θ_D はデバイ温度、 $N(0)$ は常伝導状態でのフェルミ面の状態密度、 V は電子-格子相互作用の大きさである。

ここで最も制御しやすいパラメーターは、デバイ温度 Θ と $N(0)$ である。この $N(0)$ の大きな物質に注目したのがMatthiasである。(Matthiasの法則)

このようにして得られた高い T_c を持つ物質が第7図である。しかしこの方法による物質探索にも限度がある。それでは他の方法によって高い T_c をもつ物質は得られないのであろうか。そこで筆者らは電子-格子相互作用の大きさ V の大きい物質に注目した。しかし電子-格子相互作用をどんどん大きくしていくと、電子は実空間で結合してペアを作ってしまう、動かなくなってしまうと絶縁体になる。これを電荷密度波 (charge density wave 略してCDW) 型絶縁体と呼ぶ。この様子を示したのが第8図である。それでは逆に電荷密度波型絶縁体の電子-格子結合定数 V を弱くすることにより、高い T_c を持つ超伝導体を得られないだろうか。このような発想のもとに見つけられた物質が、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (BKBO) や $\text{BaPb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_3$ (BPBO) である。筆者らも NbSe_3 という電荷密

電荷密度波(絶縁体)  超伝導



第9図：Ba_{1-x}Pb_xBiO₃, Ba_{1-x}Pb_xBiO₃, Nb_{1-x}Ta_xSe₃の超伝導

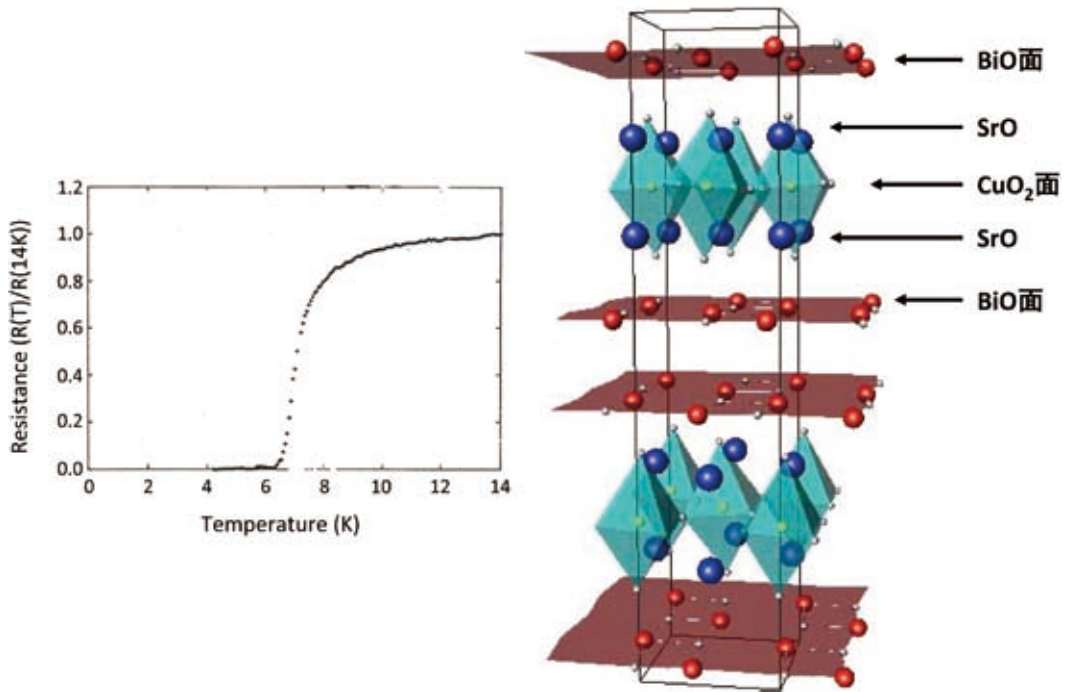
度波物質に Ta をドーピングすることにより Nb_{1-x}Ta_xSe₃ が $T_c = 6 K$ の超伝導体になることを発見した。(第9図)

このようなことをしているうちに Bednorz-Müller により銅酸化物超伝導体が発見された。彼らのもとの発想も Cu²⁺ はヤーン・テラーイオンであるため結晶が歪んでしまうが、この静的な歪みを動的な電荷揺らぎに変えることにより高い T_c が得られるのではないかと推量したことからはまったと言われている。これは我々の発想と大変よく似ている。多くのグループによりその後この物質が2次元系であることが突き止められ2~3年のうちに T_c があれよあれよという間に 160K まで上昇した。これらのドラマチックな歴史は他書に譲るが、この中で筆者がやっていたことを少し述べてみたい。よく知られているようにベドノルツ・ミュラーの銅酸化物の発見の後に Paul.Chu のグループにより YBa₂Cu₃O_y (YBCO) が見つけられたが、そのころから筆者はこの物質に本格的に参入した。そのとき筆者らが考えたのはイオン半径である。第2表を見ていただければわかるようにそれまで得られた超伝導体を構成する元素のイオン半径はみな 1 Å 近辺にある。他に 1 Å 近辺のイオン半径を持つ元素はないであろうか。調べてみるとこのような元素は第2表にあるように Bi³⁺, Tl³⁺, Hg²⁺, Cd²⁺ の4つしかない。実際、驚くべきことにこれらの元素は Cd を除き Bi 系、Tl 系、Hg 系という、より高い T_c をもつ超伝導体の構成元素になっている。

ここで我々の失敗談について述べてみたい。その当時、筆者らがこの組み合わせで始めたのが、Bi-Sr-Cu-O であり、 $T_c = 6K$ の超伝導体を得た。その結晶構造と電気抵抗の図

第2表：イオン半径の表

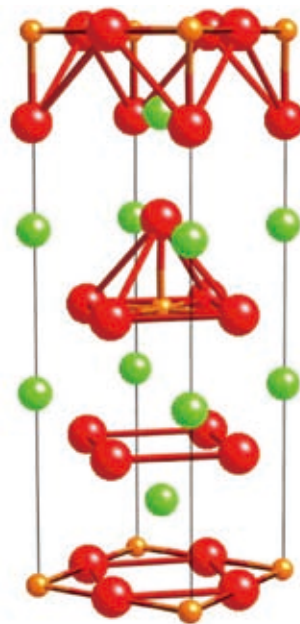
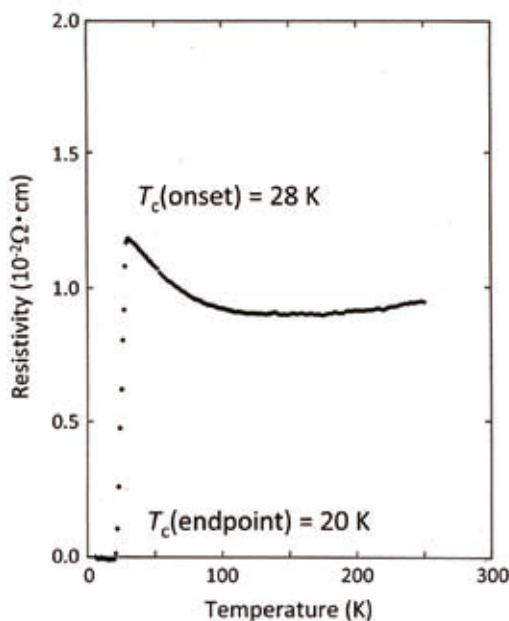
Ca^{2+} 1.02 Å	
Sr^{2+} 1.18 Å	Y^{3+} 0.91 Å
Ba^{2+} 1.38 Å	La^{3+} 1.08 Å
↓	
Bi^{3+} 1.04 Å	Hg^{2+} 1.04 Å
Tl^{3+} 1.08 Å	Cd^{2+} 0.97 Å



第10図： $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ の電気抵抗と結晶構造

を第10図に示す。

筆者らはより高い T_c をもつ超伝導体を求めて Sr^{2+} のサイトに価数の異なる Nd^{3+} などを置換していた。そのとき $T_c=50\text{K}$ の超伝導体の兆候を見つけてわくわくしながらその物質の単相化を行っていたが、そのとき突然出現したのが前田氏による、 $T_c=77\text{K}$ と、 $T_c=105\text{K}$ の、Bi-Sr-Ca-Cu-O の発見である。この発見を聞いて筆者は驚愕した。それは



$(\text{Nd,Sr,Ce})_2\text{CuO}_4$ T*構造

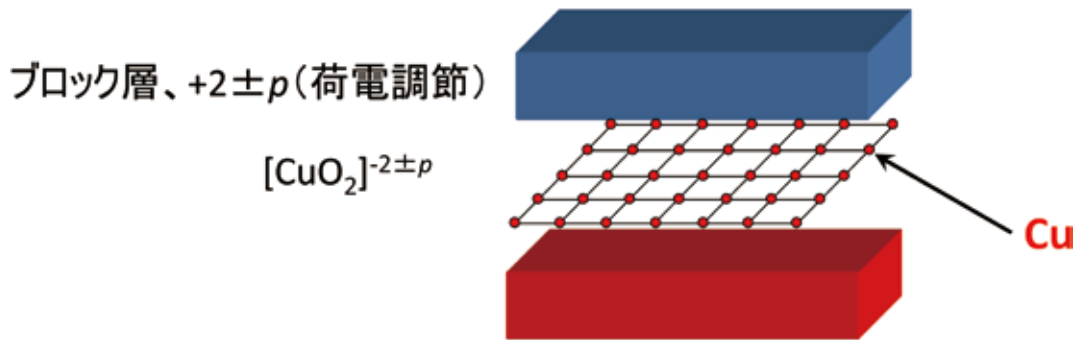
第11図： $(\text{Nd}_{1.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ce}_{0.2})\text{CuO}_4$ の電気抵抗と結晶構造

筆者の学生の一人が Sr の代わりに Ca を置換しようとしたとき、筆者がそんなことは意味がないと否定したからである。その理由は Sr^{2+} も Ca^{2+} も 2 価の元素であり、Sr と Ca が固溶するだけで化学的には何も面白いことはないであろうと思ったからである。しかし、実際混ぜてみると Sr と Ca はイオン半径の違いにより入るサイトは全く異なっており、違う結晶構造になることが判明したのである。

もうひとつ、残念な例を示す。そのころ知られていた構造で $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ という物質がある。これは、 La_2CuO_4 とは異なり、銅の上下に酸素がない構造をしている。この物質に Ce^{4+} を Nd^{3+} と置換すると金属的になることは我々も突き止めていた。そのとき学生の一人が、「先生、 Ce^{4+} だけではなく、 Sr^{2+} を混ぜてみましょう。」と言った。しかし筆者は「 Sr^{2+} に Ce^{4+} を混ぜることはキャリアの数をキャンセルしてしまうのではないか。」と言って反対したが、前の例もあるのでやってみたところ、全く新しい構造の超伝導体が見られたのである。その結晶構造（それは T* 構造とよばれている）の図と電気抵抗の図を第 11 図に示す。

ところがすぐその後十倉氏らにより、 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CuO}_4$ の酸素を還元することにより電子型超伝導という新しいタイプの超伝導が発見されたのは皆様よく御存知であろう。

このようなことを繰り返しているうちに銅酸化物超伝導体の本質がはっきりしてきた。



第12図：銅酸化物におけるブロック層の概念（東京大学十倉好紀教授による）

それは

1、Cu と O からなる CuO_2 面が超伝導の本質であり、その母物質は反強磁性体であると同時に絶縁体である。これを Mott 絶縁体 と呼ぶ。

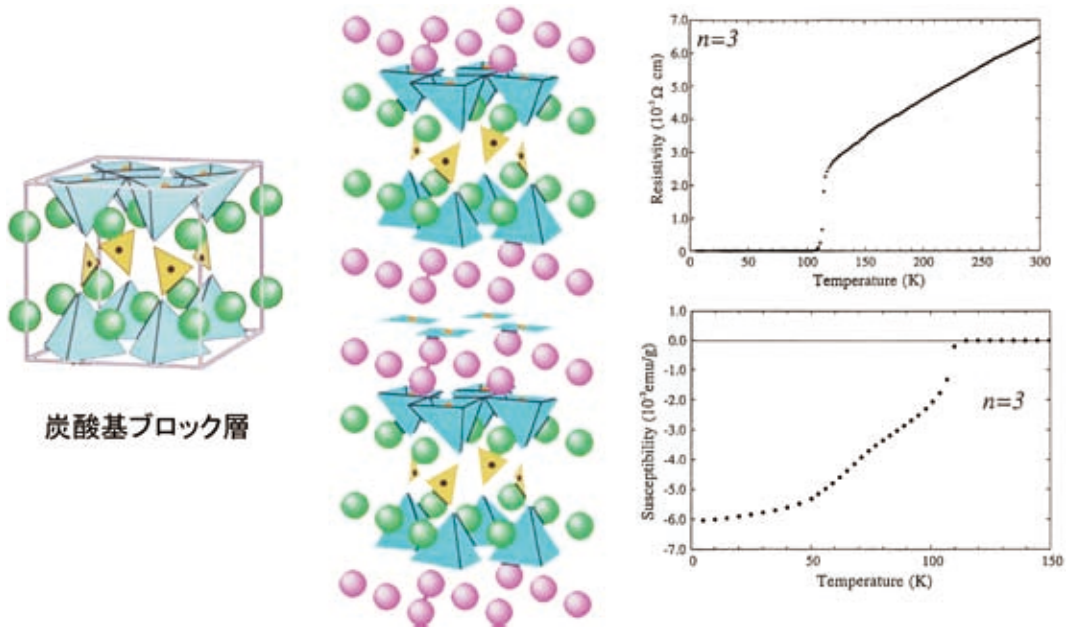
2、この Mott 絶縁体に穴ぼこ（ホールと呼ぶ）や電子を導入することにより、電気が流れ出し超伝導が出現する。その CuO_2 面の上下の糊づけをしているものを ブロック層 と呼び、電荷の調節をする役割をはたしている。このブロック層の模式図を第 12 図に示す。

つまりこのブロック層を換えることにより T_c の異なる超伝導体が生成される。

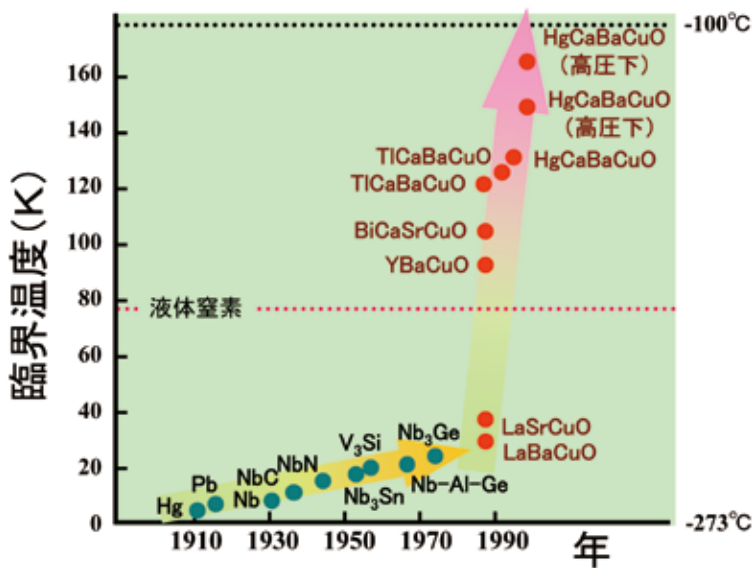
そこで次に思いつくのは、ブロック層による新しい超伝導体の組み立てである。特に新しいブロックを見つけ出し、既存のブロックと組み合わせることにより、新しい超伝導体を作製しようとするアイデアである。一例を示すと $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ という結晶構造の物質がある。これは炭酸基から成り立つ新しい銅酸化物であるがこれ自身は超伝導体ではない。それではこれにキャリアをドーピングするにはどうしたら良いであろうか。これに対して、その当時ドクターの学生であった上原智政君（現横浜国大准教授）が面白い方法を考案した。それは CO_3^{-2} の代わりに、 BO_3^- を置換し実効的にキャリアを注入しようという方法である。これによって新しい超伝導体 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)_{1-x}(\text{BO}_3)_x$ を生成することができた。しかしそれだけでは面白くない。この超伝導体は炭酸基から成り立つ新しい銅酸化物であるが、これと従来の超伝導体の結晶構造を組み合わせることにより新しい超伝導体が出来ないであろうか。このようなことは口で言うほど簡単ではないが、大変な苦勞をして高圧下で新しい超伝導体を合成することができた。このような超伝導体の例を第 13 図に示す。これにより、 $T_c=115\text{K}$ という新しい超伝導体を合成することに成功した。

このように、当時大学、研究機関、企業まで巻き込んだ銅酸化物フィーバーが起こったことを考えると、これが如何に衝撃的な出来事があったかわかりいただけるであろう。

前述したように、Bednorz-Müller の $(\text{LaBa})_2\text{CuO}_4$ 発見後わずか一年後には $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ や $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ などの 100K を超える超伝導体が続々発見された。現在では $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の圧力下で示す $T_c=164\text{K}$ が最高の T_c の記録となっている（第 14 図）。

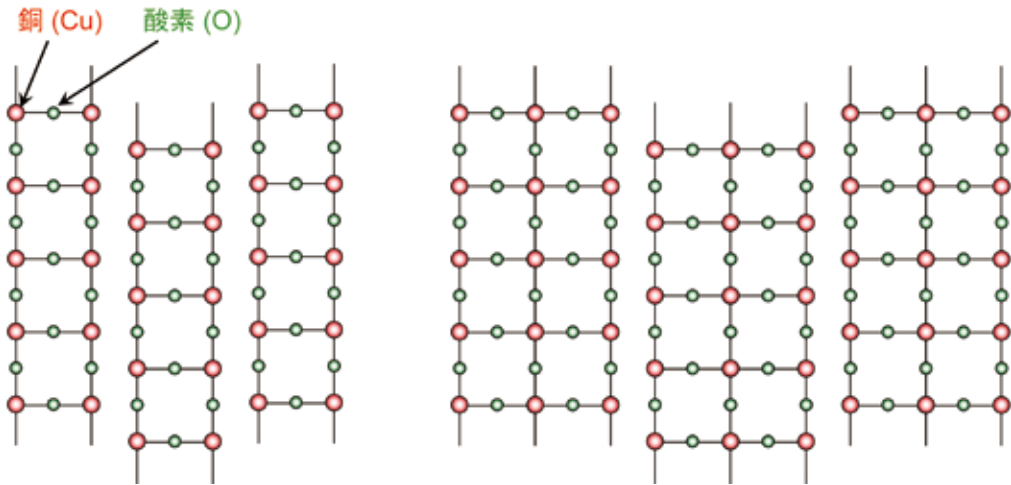


第13図：炭酸基のブロック層と $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ $(\text{CO}_3)_{1-x}(\text{BO}_3)_x$ の超伝導



第14図：臨界温度の変遷（東京理科大学福山秀敏教授のご厚意による）

しかし、このような超伝導体の共通の特徴は CuO_2 面を持つということであり、本質的に新しい物理をもたらさない。なんとか新しいカテゴリーに属する超伝導体を発見できないであろうか。そのとき、我々が注目したのが梯子格子である。梯子格子とは第 15 図に示すような構造を持つ物質であり、京都大学化学研究所の高野グループによって、2本足

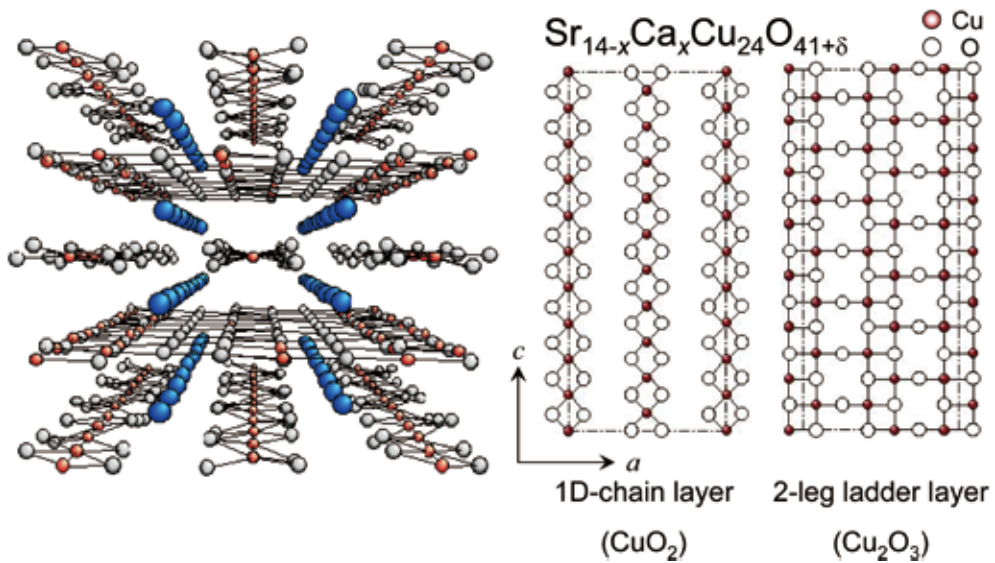


第15図：2本足梯子格子（左）と3本足梯子格子（右）

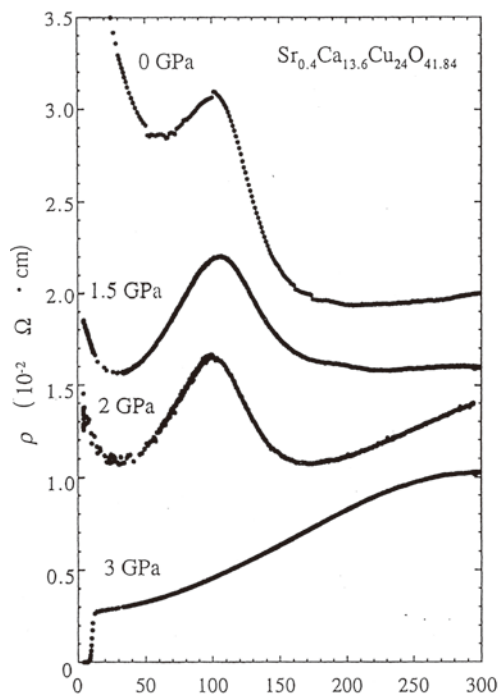
梯子格子を持つ SrCuO_2 、3本足梯子格子を持つ Sr_2CuO_3 という物質が発見され、この系が2本足の梯子格子のときは、スピンギャップを持ち、3本足梯子格子ではスピンギャップがないことが実験的に明らかにされた。

その後、梯子格子系物質において超伝導の理論的可能性が、T.M.Rice や、E.Dagotto らによって指摘された。彼らによると偶数本の梯子格子では超伝導が発現しスピンギャップが生き残るとされた。さらに青木らにより奇数本の梯子格子でも超伝導の可能性があると指摘された。

それではこのような都合の良い梯子格子物質があるであろうか？自然は大変うまくできており、実はこのような物質は現実に存在したのである。その物質は、 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ と呼ばれ、その 14-24-41 という不思議な番号から、telephone number compound と呼ばれている。この物質の結晶構造は第16図に示すように、 CuO_2 面の1次元鎖層と、 Cu_2O_3 面の2本足梯子層から成り立っている積層構造をもっている。この物質は $\text{Cu}^{2.25+}$ という価数からわかるように沢山のホールが既に存在しているが、そのホールは主に1次元鎖層に局在しており、電気伝導は半導体的である。この鎖層のホールを梯子層に移動させるにはどのようにしたら良いであろうか。一番簡単な方法は層間を短くすることである。そのためには Sr サイトを Ca で置換すればよい。実際 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ において Ca で置換することにより電気抵抗は減少していく。実際の実験では $x=8.4$ までしか Ca を置換することはできないが、より酸素高圧下で作成することにより、 $x=13.6$ まで Ca を置換することに成功した。しかし残念ながら超伝導は出現しなかった。最後の手段として、我々は東大物性研究所毛利研究室と共同で圧力下で電気抵抗を測定することにより 3 GPa で $T_c=12\text{K}$ の超伝導の発現に成功した（第17図）。個人的なことを言わせていただければ、筆者はこの業績により仁科記念賞を戴くことができた。



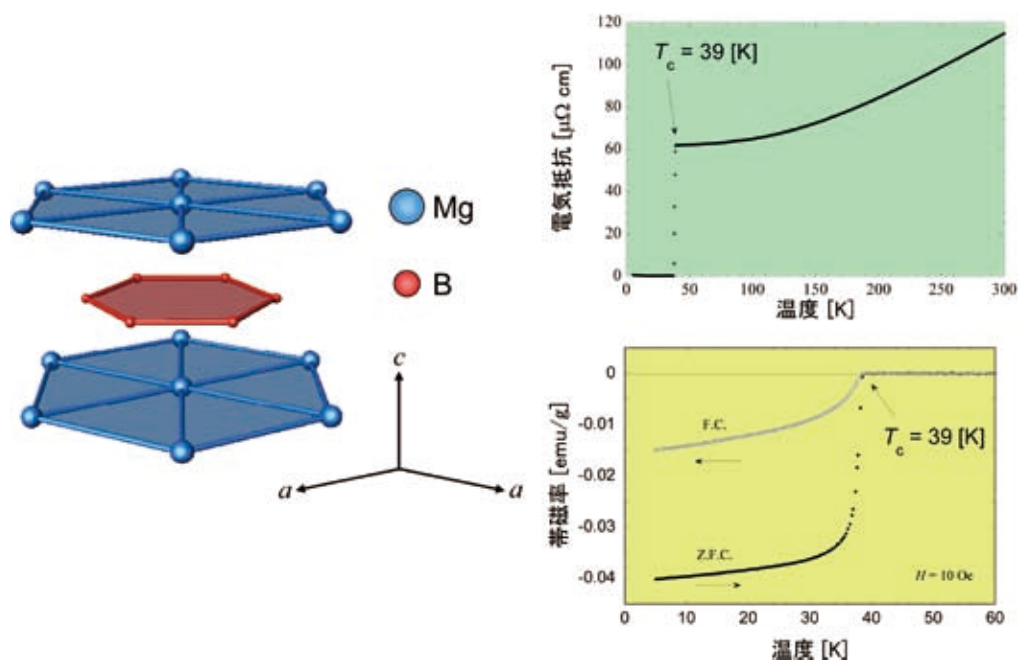
第16図： $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+d}$ の結晶構造 (Telephone number compound 14-24-41)



第17図：高圧による超伝導 (M. Uehara *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 2764.)

§ 4 超伝導探索の過去を振り返って (2)

このような探索を続けているうちに酸化物超伝導体での行き詰まりを感じ、金属系超伝導体の探索を行うことにした。そのときの指導原理はやはりBCS理論である。式(1)を見ていただければわかるように、 T_c はデバイ温度に比例している。一般的にデバイ温度の値は軽い元素ほど高いので、軽い元素を含む超伝導体ほど高い T_c を持つことが期待される。それで、そのとき目を付けたのが、ボロン(B)である。筆者はその当時学部4年生であった永松純君にMgとTiとBの化合物で探索を行うことをテーマとして与えた。Tiを含めたのは磁性イオンが何らかの意味で本質的な役割を果たすであろうと考えたからであり、Bを含めたのは軽い元素だからである。この研究を始めてすぐ、永松君は超伝導の前兆である磁化の減少をみつけたが、それを单相化することに大変苦労した。その理由は、超伝導体の体積分率が小さい場合Bに含まれているC等により新しい超伝導体が出現している可能性があるからである。永松君は大変苦労した後、この超伝導にはTiは不要であり、この超伝導の本質は MgB_2 という大変簡単な構造を持つ物質であることを突き止めた。その電気抵抗と磁化率の結果およびその結晶構造の図を第18図に示す。ここでこのような物質が見つかってみて、筆者が驚いたことが2つある。第1番目は、 MgB_2 は市販されている試薬であったということである。このようにすでに試薬として市



第18図： MgB_2 の結晶構造と超伝導

第3表：金属二ホウ化物（写真は、National Academy of Sciences HP より転載）

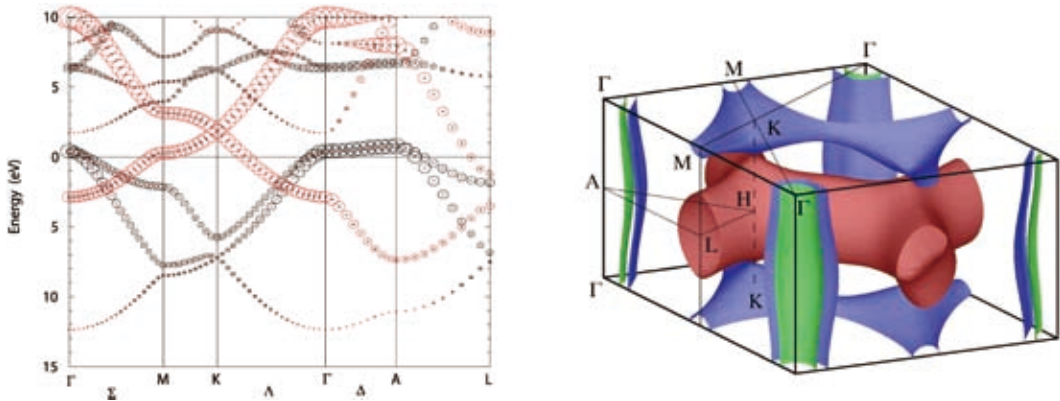
	BeB ₂	 <i>Bernd Matthias</i> Bernd Theodor Matthias										AlB ₂
	MgB ₂											
			YB ₂	ZrB ₂	NbB ₂	MoB ₂	TcB ₂	RuB ₂				
	BaB ₂		HfB ₂	TaB ₂	WB ₂	ReB ₂	OsB ₂					
LuB ₂												
UB ₂	PuB ₂											

CrB ₂	$T_N = 86 \text{ K}$ (J.Castaing <i>et al.</i> , <i>J.Phys.Chem.Solids</i> (1972) Vol.33 533)
MnB ₂	$T_C = 143 \text{ K}$ (L.Andersson <i>et al.</i> , <i>Solid State Communications</i> Vol.4 77 (1966))
TiB ₂ , VB ₂ , CrB ₂ , MnB ₂ , ZrB ₂ , MoB ₂ , HfB ₂ , TaB ₂	$T_c = 0.42 \text{ K}$
NbB ₂	$T_c = 0.62 \text{ K}$ (L.Leyarovska <i>et al.</i> , <i>J.Less-common Metals</i> 67 (1979) 249)

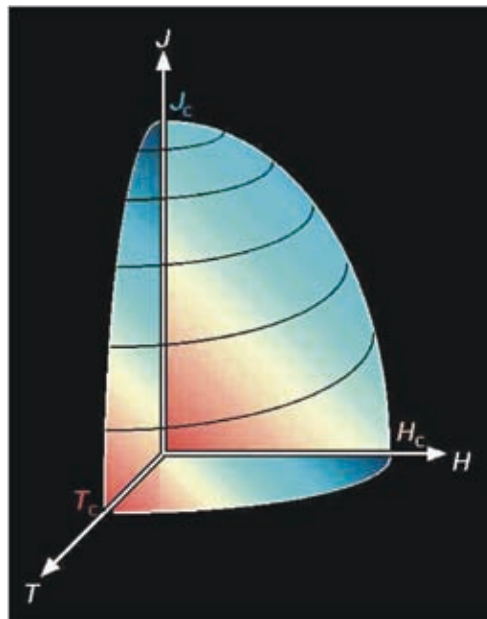
販されている物質が高い T_c を持つ超伝導体であったということは驚くべきことである。このことは Nature の News and View で、「Genie in a bottle（瓶の中から魔人が!）」という題で取り上げられた。2 番目の興味あるニュースとしては MgB₂ の結晶構造は、AlB₂ 構造と呼ばれており、B により形成されるハチの巣構造と Mg から形成される 3 角格子から成り立っており、これが層状に並んだ特徴的な 2 次元格子を形成している。このような AlB₂ タイプの構造は現実には多数存在しており（第3表）これらの物質はほとんど B.T.Matthias によって合成されていた。しかし不思議なことに Matthias は MgB₂ のみ合成しなかったのである。Matthias は、若くして亡くなったがもし彼が生きていれば大変悔しがったことは間違いない。MgB₂ 自身は B の強い格子振動とカップルした電子格子相互作用によって高い T_c が得られており、電子格子相互作用で記述できる典型的な（教科書的な）超伝導であると信じられている。MgB₂ で面白いのは、B 面のバンド（ σ バンドと呼ばれる）と Mg イオンの間を繋ぐバンド（ π バンドと呼ばれる）が両方とも超伝導に寄与しているということであり、これを 2 バンド超伝導 と呼ぶ。このバンド構造とフェルミ面の図を第 19 図に示す。

このように MgB₂ は電子格子相互作用でほぼ説明される典型的な BCS タイプの超伝導であるがそのもっとも興味ある点は応用面にある。

応用化のために考慮しなければならない点は、臨界温度（ T_c ）だけではない。一般に強い磁場をかけると超伝導は壊れてしまう。これを臨界磁場（ H_c ）という。また、電流



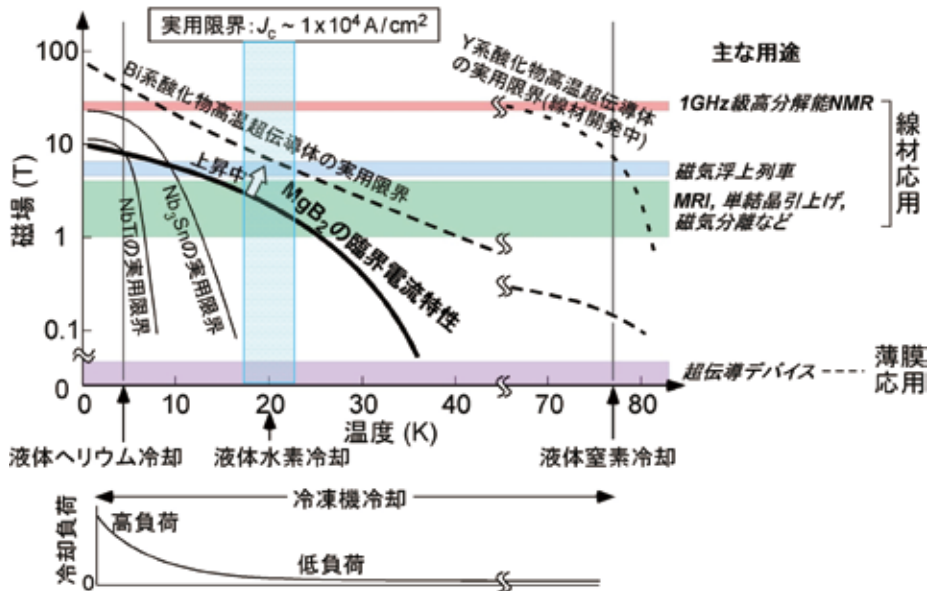
第19図：MgB₂のバンド構造とフェルミ面



第20図：臨界電流—臨界温度—臨界磁場相図

を多く流すとやはり超伝導がこわれてしまう。これを臨界電流 (J_c) という。つまり超伝導は第 20 図に示すように、ある臨界温度、臨界磁場、臨界電流の中で存在している。応用の観点から言えば高い T_c 、 H_c 、 J_c を持つ超伝導体が必要な訳である。ここで重要な点は T_c とは異なり、 H_c 、 J_c は種々の工夫により改善できる点である。例えば、少量の不純物を混入することにより、 J_c や H_c が劇的に改善される。

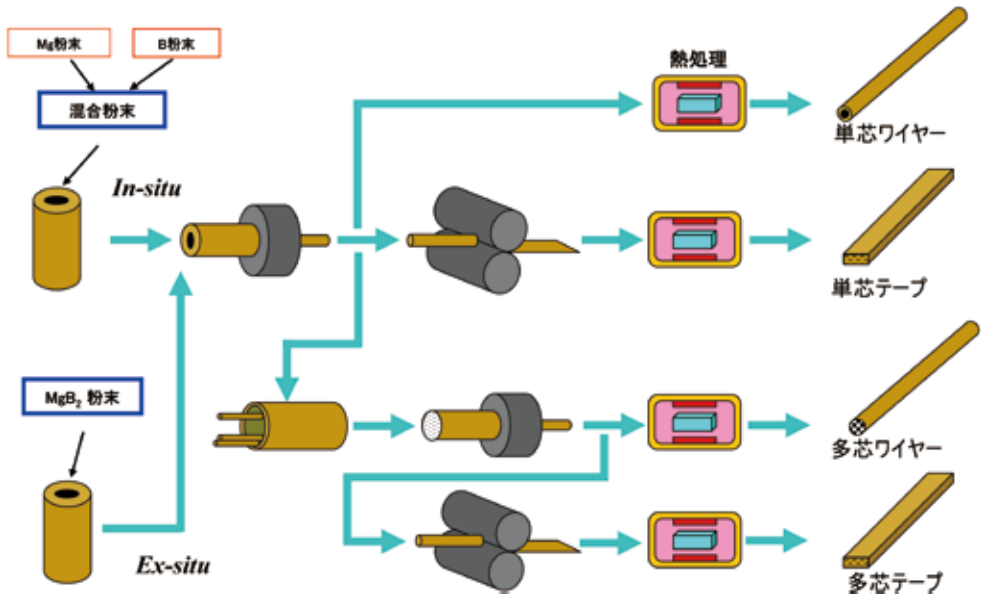
超伝導マグネットや送電ケーブルとしての応用において必要となる線材化という点からの MgB₂ の利点は、従来の金属系超伝導材料では不可能な 20K 程度の高い温度での使用が期待されること（第 21 図中の点線の領域）、結晶粒間の結合が強く一つの結晶粒から隣



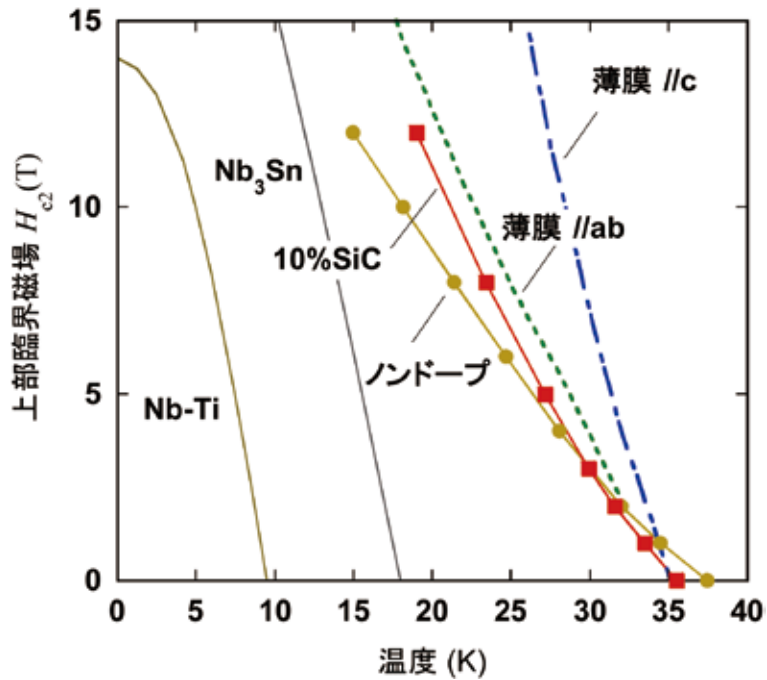
第21図：MgB₂の材料応用が期待されている領域（東京大学下山淳一准教授のご厚意による）

の結晶粒に大きな超伝導電流を流すことができるために銅酸化物高温超伝導体のような結晶粒の向きを揃えることが不必要であり線材作製法が比較的簡単であること、資源的にMg、B共に原料が豊富で比較的安価で安定に供給できることなどが挙げられる。MgB₂のH_cやJ_cに関しても上述のように加工プロセスによって値が改善される。このため、MgB₂超伝導の発見以来線材化の研究が世界的に活発に行われており、1 kmを超す線材の試作も行われている。

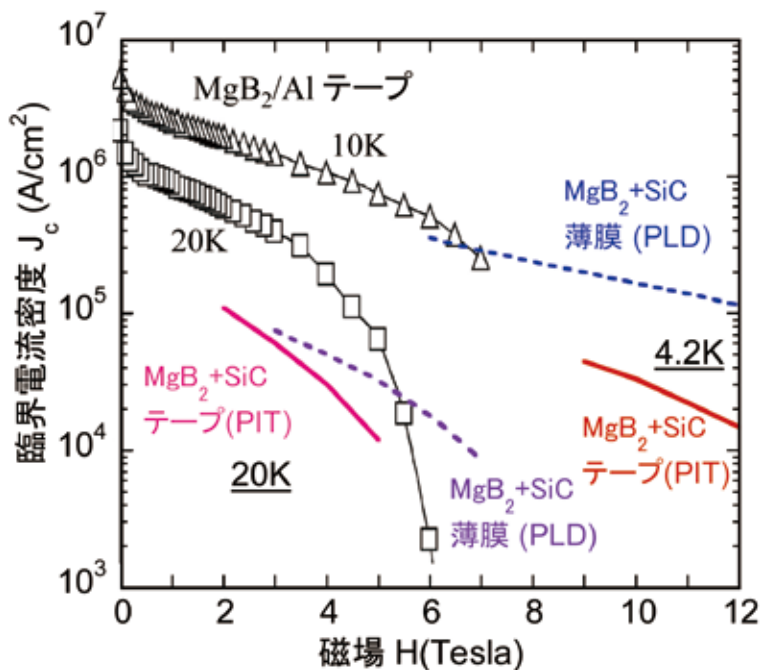
MgB₂の線材化法に関しては、これまでのノウハウが生かされたいくつかの作製方法が提案されたが、最近では粉末を金属管に詰め込んで加工するいわゆる Powder-In-Tube (PIT) 法が最も一般的となっている（第22図）。PIT法には二つの方法があり、一つはMgB₂粉末をステンレス鋼等の金属管に詰めて加工する“ex-situ”法、もう一つは、MgとBの粉末を詰めて加工・熱処理をする“in-situ”法である。“ex-situ”法では熱処理のプロセスを省いてもかなり高いJ_cが得られるという点が最大の利点であるが、さらに熱処理（焼鈍）を施すと結晶粒間の結合が改善され、より高いJ_cが得られている。“in-situ”法では、熱処理によってMgとBの反応性が高まると同時に“ex-situ”法の場合とは異なり、結晶粒の配向化はほとんどないという利点がある。また、出発原料に何を使用するかということも重要である。最近では、MgとBの混合粉末に微細な不純物を微量添加し、J_c特性が向上したという報告が相次いでいる。現在最も効果があるのは、微細なナノメートルサイズのSiC粒子添加である。第23図に、無添加並びにSiCを添加したMgB₂テープのH_cの温度依存性を示す。SiCを添加した線材では、4.2KでのH_cは～30Tに達し、この値はNb₃Sn線材のH_cと同等以上の値である。また、20KでのH_cは～11Tと



第22図： Powder-In-Tube (PIT) 法による MgB₂ワイヤーとテープの加工（物質材料研究機構熊倉浩明氏のご厚意による）



第23図： SiC を添加した MgB₂テープの上部臨界磁場 (H_{c2}) の温度依存性（物質材料研究機構熊倉浩明氏のご厚意による）



第24図：SiCを添加したMgB₂テープとAlテープ上にMgB₂を蒸着したテープの上部臨界磁場 (H_{c2}) の磁場依存性 (物質材料研究機構熊倉浩明氏のご厚意による)

なり、第21図を参照すると現在の実用線材をMgB₂に置き換えられる可能性を示している。

また、マグネット線材としての利用では J_c の磁場依存性も重要な要素となる。第24図に4.2Kと20Kにおける J_c の磁場依存性を示す。SiCを添加したテープでは、20K、2Tで実用レベルの目安値とされる 10^5 A/cm²を越える値が得られている。しかし、残念ながら J_c は磁場の増加とともに急激に低下し、20K、5Tでは 1.2×10^4 A/cm²にまで低下してしまうため、実用レベルには届かない。しかし、最近ではAlテープにMgB₂薄膜を蒸着すると、これまでの J_c の値より10倍ほど高い J_c が得られるなどの飛躍的な進歩も得られており将来が期待できる。

以上、超伝導体MgB₂の発展と応用の現状を簡単に述べた。発見からすでに10年が経過し、加工プロセスの最適化によって J_c 特性が向上するとともに、km級の線材の開発や各種マグネットの試作など、わずかの期間でこれほどまでに研究開発が進んでいることは驚くべきことである。確かにMgB₂は大きな可能性を含んでいる超伝導材料であるが、しかしながら、MgB₂の利用が期待される20K付近の温度では、高磁場では J_c の現状値と実用値との間にかなりの差があり実用化までには多くの課題が残されている。Alテープ上の蒸着薄膜法などは今後が期待される新しい技術であろう。MgB₂の魅力の一つである低コストを最大限に発揮できるような方向への研究開発の発展が望まれる。

§ 5. 室温超伝導を目指して

以上、§ 4までは筆者の超伝導探索の歴史について述べてきた。このセクションでは、筆者が目指している“より高い T_c をもつ超伝導体”の話に移ろう。筆者が目指していることを一言で言えば、“銅酸化物を超えるような新しい超伝導体を発見したい”ということである。前述のように超伝導体は超伝導が現れるメカニズムによって大きく二つに分けられる。ひとつは、電子—格子相互作用によって超伝導が現れると考えられている、BCS理論によって説明づけられる従来の超伝導体（BCS型と呼ばれる）で、 MgB_2 がその典型例である。もう一つは、BCS型超伝導体とは異なる機構によって実現する超伝導体で、銅酸化物、有機超伝導体、f電子系、 Sr_2RuO_4 、また最近多くの人の注目を集めている鉄系超伝導体など種々あり、超伝導発生のメカニズムは電子—格子相互作用だけではなくスピナー電子相互作用等が働いていると考えられている。我々はこれらの超伝導体をエキゾチック超伝導体と呼んでいる。第4表に2009年に日本で開催された第9回超伝導国際会議（M²S）における超伝導体の分類を示す。第4表を見ると、多くの種類の超伝導体が枚挙に暇がない多彩さで発見されていることがおわかり頂けるであろう。（ここで特筆すべきは、これらの超伝導体の多くは日本で発見されているということである。）

現在銅酸化物以外で高い T_c を持つものとしては、 MgB_2 ($T_c=39K$)、また最近多くの注目を集めているFe-As系 ($T_c=54K$) などがあるが、銅酸化物に比べれば依然として

第4表：第9回超伝導国際会議（M²S2009）における超伝導体の分類

1) 銅酸化物超伝導体 $La_{1-x}Sr_xCuO_4$, $YBa_2Cu_3O_y$
2) 鉄系超伝導体 $LaFeAsO_{1-x}F_x$, $BaFe_2As_2$
3) 非銅系超伝導体 Sr_2RuO_4 , $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$
4) 重い電子系超伝導体 $CeCu_2Si_2$, UGe_2
5) 有機物超伝導体 $(TMTSF)_2X$ ($X=PF_6, AsF_6, ClO_4$)
6) 軽い元素を含む超伝導体 MgB_2 , ダイヤモンド
7) 表面・界面で現れる超伝導

低い。

筆者は良く冗談で T_c が 160K 以上のものを“松”、 $160K < T_c < 77K$ （液体窒素の沸点）を“竹”、77K 以下のものを“梅”と名付けている。現在のところ“松”の超伝導体はなく、“竹”は銅酸化物のみであり、その他の超伝導体はみな“梅”に属する。筆者の近未来の目標としては非銅系で“竹”の超伝導体を発見することである。このことは銅酸化物が発見される以前と同じ原点に立っていると言っても過言ではない。しかし今は Bednorz-Müller が立っていた地点とは大きな違いがある。それは超伝導機構が単に電子-格子相互作用のみではなく、他の機構によっても生ずることが明らかになり、現在の銅酸化物における最高の T_c である 160K が上限であるという理由も、BCS の壁と言われてきた 40K が上限であるという理由も無くなってしまったからである。もしかしたら室温超伝導も夢ではないかもしれない。

以上の点をふまえて、筆者の T_c を上げるための個人的な戦略を述べてみたい。本論に入る前に、一つだけコメントしておきたいことは、界面や表面で発生する超伝導や、有機物で出現する超伝導などは、筆者の視野に入っていないということである。ここでは、無機物でバルクの超伝導に限ることをお断りしておく。

さて、高い T_c をもつ物質（“松・竹”）が実現するためには、次のような三つのアプローチがあると考えている。

- (1) 従来の超伝導体を基本にした物質開発。（酸化物）
- (2) 従来の超伝導体を基本にした物質開発。（金属間化合物）
- (3) 第三の道。

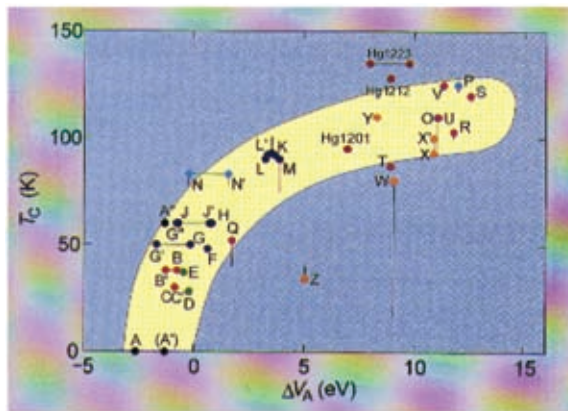
まず、(1) から述べてみよう。

- (1) 従来の超伝導体を基本にした物質開発。（酸化物）
- (1) も大きく分けて、次の3つに分けられる。

① 銅酸化物超伝導体の延長線上で探す方法。

理論家の方に高い T_c を出すにはどうしたら良いかと聞くと、99%の人が銅酸化物がベストの条件をそろえた物質ですと答えるであろう。それほど現在の銅酸化物は高い T_c を出すためのベストの条件がそろっているように思われる。超伝導発見当初から T_c の値をいろいろなパラメーターで整理することが多くの理論家によって試みられてきた。その一例を第25図に示す。これは前川グループによって得られた銅酸化物における頂点酸素と T_c の相関図であるが、荒っぽい言い方をすると頂点酸素が CuO_2 面から離れているほど T_c は上昇している。したがって、頂点酸素が無いホールドーピング型超伝導を実現できればより高い T_c が期待できよう。これはその一例であるが、多くの人によって銅酸化物の高い T_c の実現が指摘されている。

② 従来の銅と酸素の組み合わせを用いるが、構造が異なる物質を合成することである。



- A : $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6.2}$
- A' : $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Cu}_2\text{O}_6$ (Aと異なるデータ)
- B : $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$
- B' : $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (Bと異なるデータ)
- C : $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$
- C' : $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$ (Cと異なるデータ)
- D : $\text{Nd}_{0.66}\text{Sr}_{0.205}\text{Ce}_{0.135}\text{CuO}_4$
- E : $\text{SmLa}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuO}_{3.95}$
- F : $(\text{Ba}_{0.67}\text{Eu}_{0.33})_2(\text{Eu}_{0.67}\text{Ce}_{0.33})_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+z}$

- G : $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.11}$
- G' : $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.11}$ (Gと異なるデータ)
- G'' : $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.11}$ (Gと異なるデータ)
- H : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$
- I : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
- J : $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.53}$
- J' : $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.53}$ (Jと異なるデータ)
- K : $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
- L : $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$
- L' : $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ (加圧下(1GPa)のデータ)
- M : $(\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Ba}_{1.25}\text{La}_{0.75})\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$
- N : $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_8$
- N' : $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_8$ (Nと異なるデータ)
- O : $\text{Pb}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$
- P : $\text{Pb}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$
- Q : $\text{Tl}(\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4})_2\text{CuO}_{5-\delta}$
- R : $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7.5}$
- S : $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$
- T : $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_6$
- U : $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$
- V : $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$
- W : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaO}_{6+\delta}$
- X : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Cu}_2\text{O}_{8.24}$
- X' : $\text{Bi}_{2+y}\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_{1-z}\text{Cu}_2\text{O}_{8-\delta}$ ($x+y+z=0.1$)
- Y : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$
- Z : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Gd}_{0.82}\text{Ce}_{0.18})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10.24}$

第25図：酸素上の正孔に働く他のイオンからの静電ポテンシャル (ΔV_A) と T_c の相関図 (Y. Ohta, T. Tohyama and S. Maekawa, Phys. Rev. B **43** (1991) 2968.)

その典型が梯子系物質である。典型的梯子系物質を作製できれば理論的には高い T_c が期待されているが現実の物質では $T_c = 12\text{K}$ の超伝導体しか得られていない。2005年度に黒木らによって電子キャリアドープ型梯子系物質が実現できればより高い T_c を持つ超伝導体が得られるとの示唆があるが、残念ながらこの系における電子ドープの試みには成功していない。

③ 3番目として銅酸化物超伝導体の超伝導発現機構を研究し、その類似性から新元素を含む系で新超伝導体を探す試みである。その最も単純な例として Ni^{1+} がある。誰でもお分かり頂けるように Ni^{1+} は $(3d)^9$ の電子状態をもつので結晶構造内に NiO_2 面を含む構造を実現できれば銅酸化物超伝導体の Cu^{2+} イオンと同様の電子状態が実現できる可能性がある。他にも多くの例があるかもしれないがこのようにして理論家と共同歩調をとりながら新しい物質を見つけられる可能性がある。

(2) 従来の超伝導体を基本にした物質開発。(金属間化合物)

この系は無数の組み合わせがあり、例えば MgB_2 や、細野氏により発見された Fe-As 系など多くの物質が含まれる。ここでは軽元素を含む超伝導体開発について述べてみよう。

式(1)で明らかかなように高いデバイ振動数と T_c は直接比例関係にあり、高いデバイ振動数をもつ物質で超伝導化に成功すれば高い T_c が得られることが予想される。高いデ

バイ振動数をもつ典型的な例はダイヤモンドである。ダイヤモンドのデバイ温度 Θ_D は2500K 近くもありこの系に十分なキャリアを注入できれば室温超伝導の可能性が十分期待できる。実際ダイヤモンドにボロン (B) をドーブし、ホールを注入することにより超伝導化することに成功し現在まで $T_c = 12\text{K}$ の超伝導体が得られている。それではなぜこのようにデバイ温度が高いにも関わらず T_c が10K 程度なのであろうか。一つにはボロンがダイヤモンドのCと置換できる量が限られており、それ以上のホールが入らないためであろうと思われる。他の原因はホールを導入するためのボロンがダイヤモンド中に無秩序に置換されていることにより T_c が上がらないのであろうと思われる。この無秩序性とキャリアの注入は矛盾した要請であるがこれを解決する方法として電界効果トランジスタ (FET) 法などが提案されているが、現在までこの方法は成功していない。

(3) 第三の道

第三の道は予想外 (unknown) の道である。実際、銅酸化物や MgB_2 、鉄系超伝導は過去の延長線上で見つけられた物質ではない。これらは突然現れた超伝導物質である。科学は往々にこのように不連続な発展をすることはよく知られていることである。江崎玲於奈氏の「将来は現在の延長線上にあるのではない。」という言葉がある。例えば真空管をいくら改良してもトランジスタは生まれなかつただろうし A15 型の超伝導体の近辺をいくら探しても銅酸化物は発見できなかつたであろう。これだけをみると偶然を待つしかないように思われるし、実際大きな発見は偶然によることも多い。いわゆるセレンディピティによって発見されたことも事実である。しかしこれだけ科学が発達した以上、「理論家のいうことを信じてはいけない」(Matthias の言葉) という言葉を乗り越えて、理論家と実験家が共同して高い T_c を持つ超伝導体が現れることを祈りたい。

最後に、銅酸化物が現れてすでに四半世紀が経過した。筆者の常々言っている言葉として「Night is the darkest just before a dawn. (夜明け前が一番暗い)」という言葉がある (26 図)。近いうちに夜明けが来ることを祈るばかりである (27 図)。



第26図：夜明け前が一番暗い



第27図：夜明け

謝 辞

本文はもともと仁科記念講演が基になっている。講演の後しばらくたって理事長の山崎敏光先生から「秋光さんこれを原稿にしてもらえませんか？」と依頼を受けた。気軽に承諾したが、山崎先生が厳しく請求されないことを良いことにして、なんとなくのびのびになってしまった。何回目かの山崎先生の催促の後、さすがの小生も発憤して「先生、○月○日まで書き終わらないと、それ以後 2^n （ n ：遅れた日数）円で罰金を払います」と大見得を切った。しかし、それ以後も他の厳しい締め切りの原稿でズルズル日が経ち、恐らく罰金は一億円以上になっているであろう。ある会合で山崎先生からやんわりと何回目かの催促を受け、それを聞いていた妻が「私が口述筆記をしますからどこかにこもって仕上げましょう」とハッパをかけられ、講演を基にしてその大筋が出来上がりその後またグダグダと手をいれて出来上がったのが本文である。その点では本文はほとんど書きおろしに近いものである。最後に山崎先生には本当に申し訳なく深くお詫び申し上げます。その他口述筆記をしてくれた妻正子、何回も書き直しをするたびに根気よくつきあってくれた秘書の大河原京子さん、図について手伝ってくれた助教の村中隆弘氏に深く感謝いたします。

今回は一般読者を対象にしているので、参考文献を一切省略しました。もし読みたい論文が見つからなければ是非筆者までご連絡をいただければ幸いです。

最後に私が最も尊敬する義父木越邦彦に本文を献げたいと思います。

