

なぜ？「室温」での超伝導材料の開発は難しいのか？

“Why is the development of a room-temperature superconductor hard?”

小池 洋二 東北大学 大学院工学研究科応用物理学専攻 教授

〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05, Tel: 022-795-7974, Fax: 022-795-7975

E-mail: koike@teion.apph.tohoku.ac.jp

1 はじめに

高校生に将来何を研究したいかと聞くと、「超伝導」と答える学生が少なくない。超伝導を利用した強力な磁石は、身近なところでは、人間の体の内部を撮影して画像化するMRIやリニアモーターカーに利用されている。また、発電所からの送電線に電気抵抗ゼロの超伝導線を使えば、エネルギーを損失することなく電力を輸送できるので、エネルギーの節約に役立つ。実際、停電の多いニューヨークでは、数百メートルに亘って超伝導の送電線がテスト運用されているし、最近、日本でもテストが始まった。しかし、超伝導を利用するためには、超伝導が発現する低温に冷却する必要があるため、液体ヘリウムや液体窒素を用いなくてはならない。液体ヘリウムや液体窒素を作るためには電力が必要なため、せっかくエネルギー損失ゼロの超伝導を使っても、その御利益は半減してしまう。そこで、室温で超伝導を示す物質の出現が望まれている。室温で超伝導を示す物質が見つければ、かなりのものが超伝導物質に置き換わる第3次産業革命が起こり、21世紀の課題であるエネルギー問題や環境問題は解決に向けて大きく前進するだろうし、室温超伝導物質の発見者は間違いなくノーベル賞を獲得するだろう。それゆえ、超伝導の研究は、高校生でなくとも魅力的なテーマであると言える。しかし、室温で超伝導を示す物質を開発することは簡単なことではない。本稿では、超伝導に転移する温度 T_c を決めている要因を整理し、室温超伝導を実現するための方策について検討したい。

2 T_c は何で決まっているか

超伝導は、フェルミ粒子である電子が2個ずつペアを組むことによってクーパーペアと呼ばれるボース粒子になり、低温でボース-アインシュタイン凝縮することによって実現する。 T_c は、BCS理論¹⁾に基づいて、おおよそ

$$T_c \sim (E_0/k_B) \exp[-1 / \{N(E_F)V\}]$$

と表すことができる。ここで、 E_0 はクーパーペアの形成を仲介する準粒子(2個の電子がキャッチボールをする時のボールのようなもので、素励起とも呼ぶ)のエネルギーであり、 k_B はボルツマン定数、 $N(E_F)$ は電子のフェルミエネルギー E_F における状態密度、 V は2電子間の引力の大きさを表すパラメータである。したがって、 E_0 も $N(E_F)$ も V も、大きければ大きいほど T_c が高くなる。具体的には、フォノンがクーパーペアの形成を仲介している場合は、 E_0/k_B はデバイ温度程度の数百Kである。そして、電子とフォノンがエネルギーをやり取りする必要があるため、電子-フォノン相互作用が強いほど V は大きい。さらに、フォノンとエネルギーをやり取りできる電子は、フェルミ面付近の $E_F - E_0 \leq E \leq E_F + E_0$ のエネルギー E を持つ電子であるから、クーパーペアの形成に関与することができる電子数 $\sim N(E_F) E_0$ が大きいことも重要である。現在、フォノンを介したペアリングで実現している超伝導の一番高い T_c は、 MgB_2 の39Kであり²⁾、これより低い T_c を持つ超伝導体におけるペアリングは、重い電子系や有機物の超伝導体など、特殊なものを除いては、フォノンを介したものであると理解されている。

一方、現在、最も高い $T_c = 134\text{K}$ (高圧下で 164K) を持つ $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ³⁾ (図1) に代表される銅酸化物高温超伝導体においては、 T_c を上式で表すことは必ずしも適当ではないが、 E_0 に相当するものは磁気的なエネルギーであり、磁気的エネルギーが V にも効いていると考えられている。実際、銅酸化物における酸素を介した Cu^{2+} スピン間の超交換相互作用のエネルギーは 1500K 程度と大きい。また、銅酸化物は電子相関の強い $3d$ 電子系であり、そのためにスピンのゆらぎが大きく、スピンのゆらぎのエネルギーの広がりには 1000K を超えている。このようにフォノンのエネルギーに比べて大きな磁気的エネルギーが銅酸化物高温超伝導体の T_c を高くしていると理解されている。

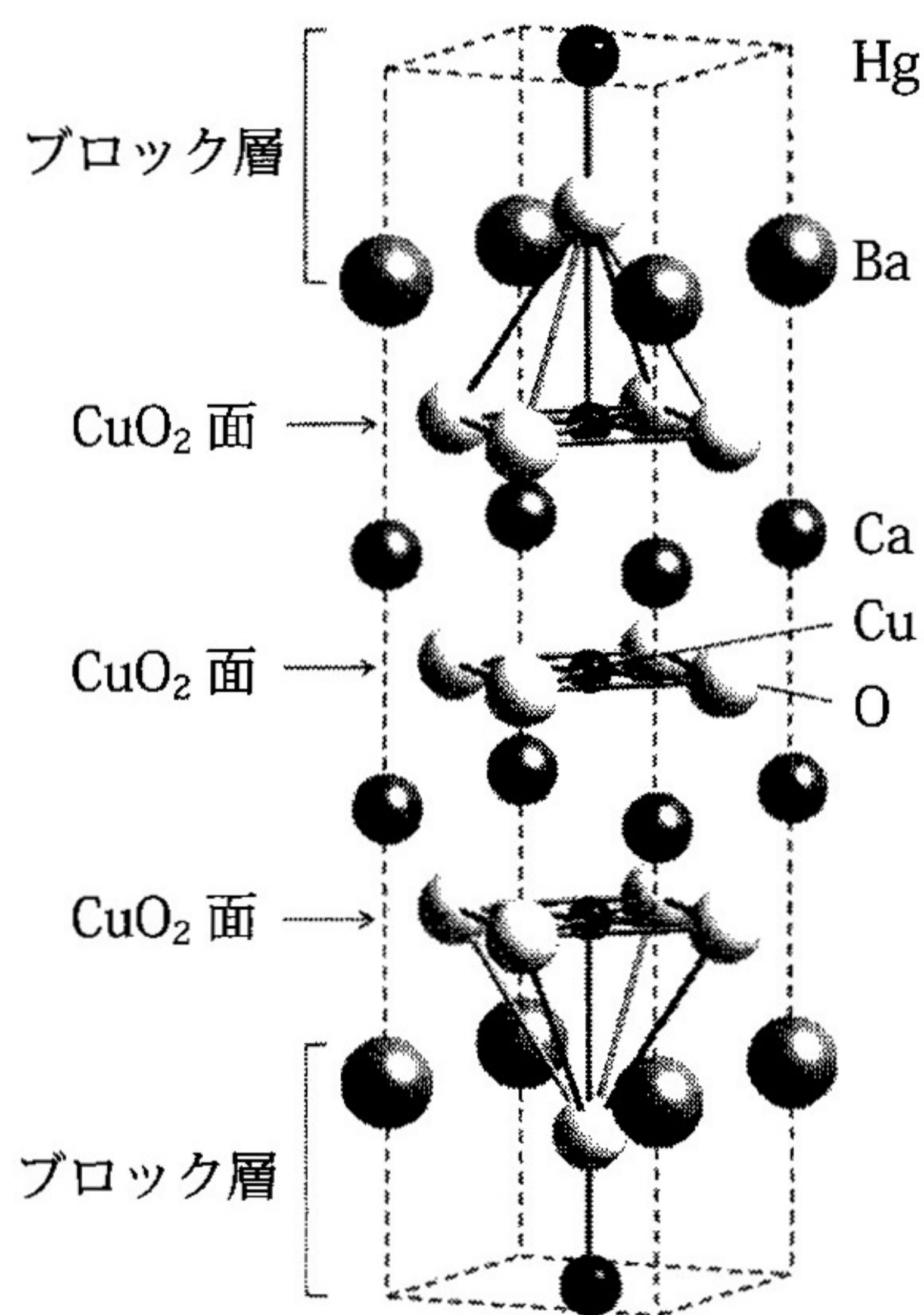


図1 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ の結晶構造

また、最近発見された鉄系超伝導体では、 $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ において最高の $T_c = 56\text{K}$ が記録されている⁴⁾。 MgB_2 の T_c に比べて高いので、単純なフォノンを介したペアリング以外の機構が検討されている。具体的には、鉄系超伝導体も電子相関の強い $3d$ 電子系であり、その母物質ではスピン密度波 (SDW) が観測されているので、スピンのゆらぎを介したペアリング機構が考えられている。また、鉄系超伝導体では、複数の $3d$ 電子の軌道がフェルミ面に関与しており、遷移金属化合物の中には強い電子相関に起因した軌道の秩序が観

測されているものがあるので、軌道のゆらぎを介したペアリング機構、あるいは、軌道のゆらぎとフォノンの両方を介したペアリング機構も検討されている。

3 室温超伝導を実現するために

3.1 フォノンを介したペアリングによる超伝導

さて、室温超伝導 (high- T_c) を実現するための方策を考えてみよう。まず、(1) クーパーペア形成を仲介する準粒子 (素励起) のエネルギー E_0 が大きいものがよい。フォノンの場合、フォノンのエネルギーは物質を構成している原子の質量が軽いほど高くなるので、軽元素を含む化合物には高いエネルギーのフォノンが存在し、high- T_c が期待できる。実際、 $T_c = 39\text{K}$ の MgB_2 には軽いホウ素が含まれており、 $T_c = 33\text{K}$ のフラーレン $\text{RbCs}_2\text{C}_{60}$ には軽い炭素が含まれている⁵⁾。究極の軽元素は水素であり、水素化合物では室温超伝導が期待できる。しかし、水素の取り扱いの難しさのためか、水素化合物における high- T_c の探索的研究はあまり進んでいない。我々の研究室では、最近、ペロブスカイト型構造を有する $\text{CaPdH}_{3-\delta}$ (図2) の合成に成功したが、残念ながら、 2K 以上では超伝導は観測されなかった⁶⁾。その比熱を測定した結果、 800K を超える高エネルギーのフォノンの存在を確認することができたが、電子比熱と電子のエネルギーバンドの計算結果を比較したところ、電子-フォノン相互作用がそれほど強くないことが分かった。それゆえ、high- T_c を実現するためには、(2) 電子-フォノン相互作用を強くすることが大事で

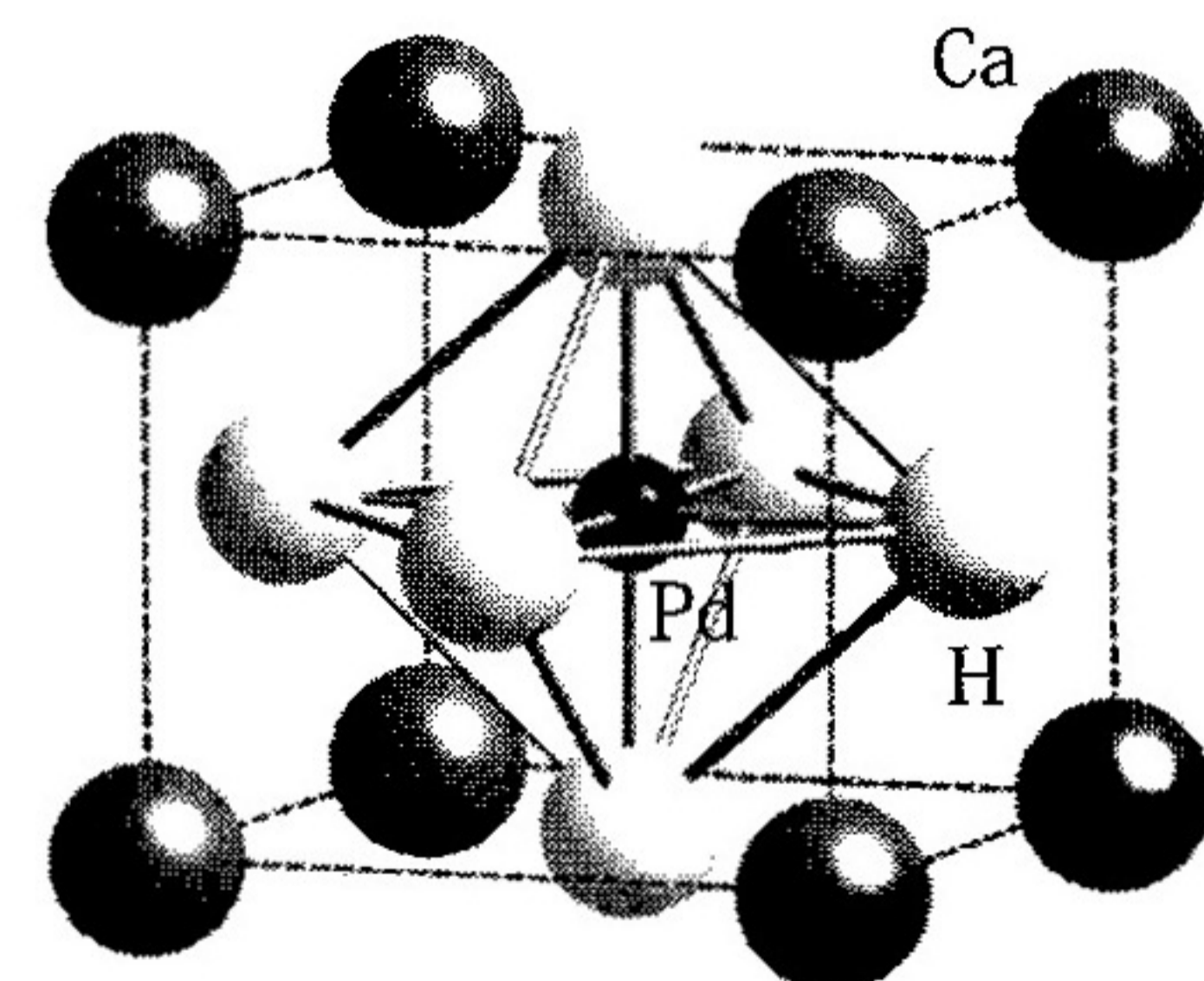


図2 ペロブスカイト型水素化合物 CaPdH_3 の結晶構造

ある。そのためには、(3) 共有結合性が強く、軽元素の電子軌道がフェルミ面に関与している水素化合物にキャリアを注入するとよいかもしれない。その意味で、軽元素の炭素から成る共有結合結晶であるダイヤモンドにホウ素を無理やり注入し、多量のホールキャリアをドーピングした系の超伝導は興味深い。今のところ、 T_c は10K前後である⁷⁾。(4) クーパーペアの伝導面をクリーンにすることも大事であるので、 $\text{CaPdH}_{3-\delta}$ における水素の欠損や、ホウ素の注入によるダイヤモンド結晶の乱れが超伝導を抑制しているのかもしれない。

また、(5) $N(E_F)$ は大きい方がよい。一般に、結晶中の原子間隔を広げれば $N(E_F)$ は大きくなる。しかし、広げ過ぎると伝導電子の波動関数の重なりがなくなり、絶縁体になってしまう。あるいは、電子系のエネルギーを下げるために、結晶が歪んで、構造相転移を起こし、 $N(E_F)$ が低下してしまう。したがって、 T_c を上げるためには、(6) 原子間隔を適度に広げることが大事である。

3.2 磁気的エネルギーを介したペアリングによる超伝導

銅酸化物高温超伝導体では、最隣接 Cu^{2+} スピン間の超交換相互作用のエネルギーは1500K程度と大きい。これほど大きなスピン間の交換エネルギーをもつ物質は見当たらない。仮にあったとしても、そのような物質は室温以上で強磁性か反強磁性に秩序化してしまっていて、超伝導にはならないだろう。銅酸化物高温超伝導体のよいところは、母物質はモット絶縁体であり、室温付近で反強磁性長距離秩序を示すが、少量のキャリアドーピングで長距離秩序が壊れてしまうことである。スピン間の相互作用が CuO_2 面と呼ばれる2次元面では強いが、面間のスピン間相互作用が極めて弱いため、さらには、スピン量子数 $S = 1/2$ の Cu^{2+} スピンの量子力学的ゆらぎが大きいためである。したがって、理論上、有限温度では長距離秩序を示さないとされている2次元スピン系や1次元スピン系、また、 $S = 1/2$ のスピン系はスピンのゆらぎが大きく、超伝導には好都合であると言える。しかし、低次元系がよいと言っても、キャリアの伝導路が1

次元であると、伝導路の乱れによってキャリアが容易に局在してしまうため、超伝導にはよくない。結局、(7) 2次元伝導面を持ち、スピン間の交換相互作用の大きな $S = 1/2$ の低次元スピン系が超伝導には最も都合がよい、そのような状況が銅酸化物高温超伝導体で実現しているのである。また、銅酸化物高温超伝導体は電子相関が強く、しかも、2次元的なフェルミ面におけるネスティングが極めてよいために、スピンのゆらぎのエネルギーの広がり1000Kを超えるほど大きいことがhigh- T_c の原因であるという見方もある。したがって、今後、銅酸化物を超える低次元スピン系物質、あるいは、(8) 低次元強相関電子系物質の開発が望まれる。たとえば、 LaNiO_2 は、 Ni^{2+} が $S = 1/2$ のスピンを持った2次元スピン系と考えられているが、良質な結晶を作製することが難しく、超伝導をはじめとする物性の詳細は明らかになっていない⁸⁾。

話を銅酸化物高温超伝導体に限れば、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ が有する最高の $T_c = 134\text{K}$ をさらに上げることは可能だろうか。銅酸化物高温超伝導体の T_c は結晶構造によって様々だが、 CuO_2 面がフラットであればあるほど高い傾向にある。これは、フラットであれば、 CuO_2 面の $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ 軌道と $\text{O}2p_z$ 軌道の重なりが大きくなり、 E_0 に重要な超交換相互作用が強くなるし、キャリアも局在しにくいためと考えられる。また、Cuの直上（または直下）に位置する酸素（通称、頂点酸素）と CuO_2 面の距離が離れるほど T_c は高い傾向にある。これは、頂点酸素が CuO_2 面に近づくと、Cuが頂点酸素に引き寄せられるため、 CuO_2 面がフラットでなくなるためとも言えるが、頂点酸素の電子軌道と CuO_2 面の電子軌道が混成し、超伝導にはよくないためと考えられる。実際、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ は、図1のように、2次元的なブロック層の間に CuO_2 面を3枚持っており、内側の CuO_2 面はフラットである。また、外側の CuO_2 面は頂点酸素を持っているが、頂点酸素は CuO_2 面からかなり離れているので、外側の CuO_2 面は比較的フラットであり、頂点酸素の電子軌道の混成も少ないと思われる。高圧の印加により T_c が164Kまで上昇したのは⁹⁾、頂点酸素が CuO_2 面からさらに離れたことにより、 CuO_2 面がよりフラットになり、また、頂点酸素の電子

軌道の混成がさらに少なくなったためかもしれない。それゆえ、 CuO_2 面のフラットさと頂点酸素のことだけを考えれば、ブロック層の間の CuO_2 面の枚数を多くし、究極的には、図3のような、いわゆる無限層銅酸化物 ACuO_2 (A:アルカリ土類金属)がよさそうである。しかし、 CuO_2 面の枚数が増えると内側の CuO_2 面にキャリアが供給されにくくなるし、無限層銅酸化物では、 CuO_2 面にキャリアを供給する厚いブロック層がないため、キャリアの供給はA元素の置換や格子欠陥に頼るしかなく、 A^{2+} イオンに近い CuO_2 面に乱れが導入されてしまう。また、頂点酸素のない、平面四配位の CuO_4 を持つ Nd_2CuO_4 構造(通称, T' 構造)の銅酸化物(図4)では、 CuO_2 面は理想的にはフラットであるが、実際は、不純物として入る頂点酸素の除去が難しい¹⁰⁾。結局、(9) ブロック層の間に CuO_2 面を3, 4枚持ち、外側の

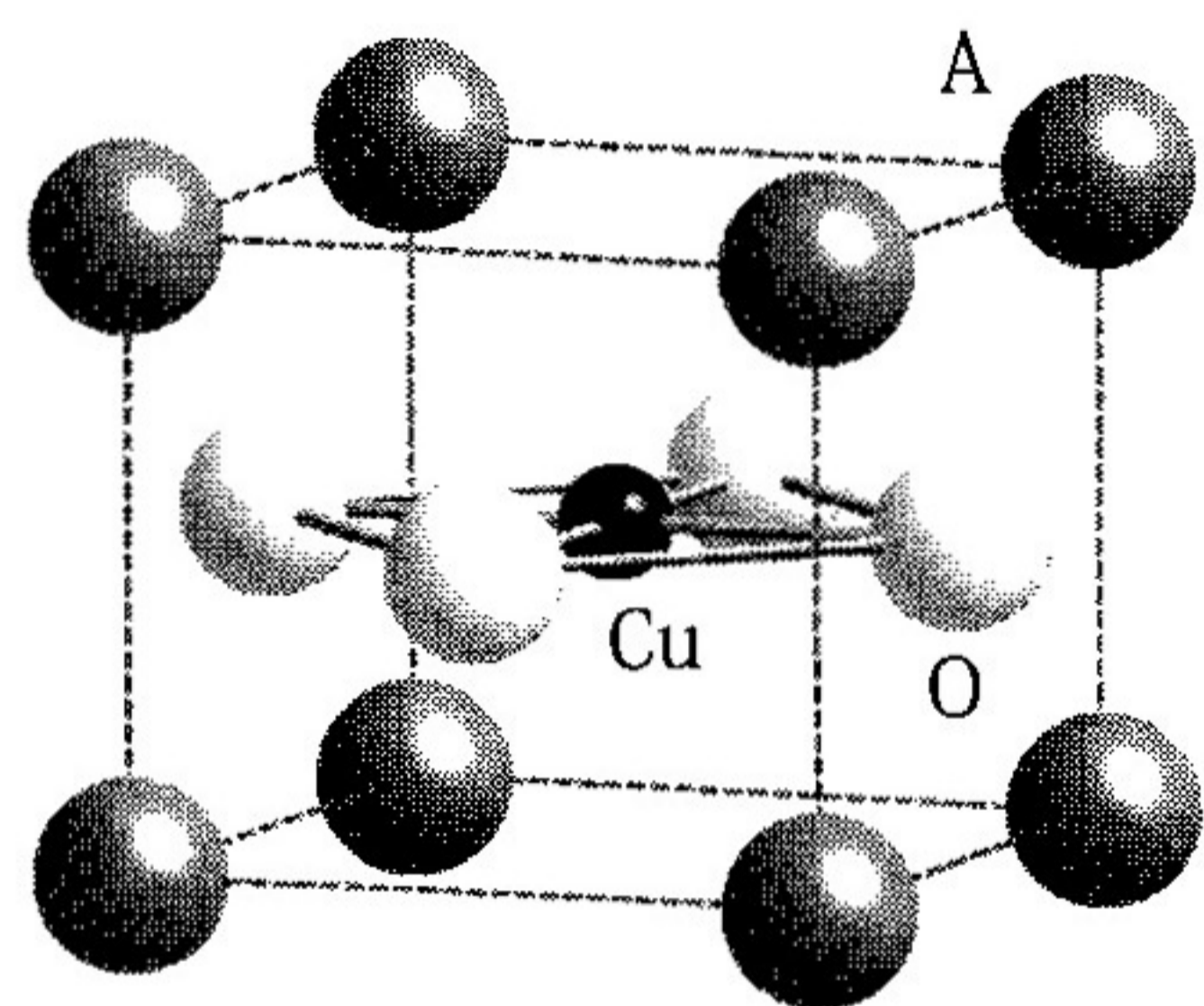


図3 無限層銅酸化物 ACuO_2 (A:アルカリ土類金属)の結晶構造

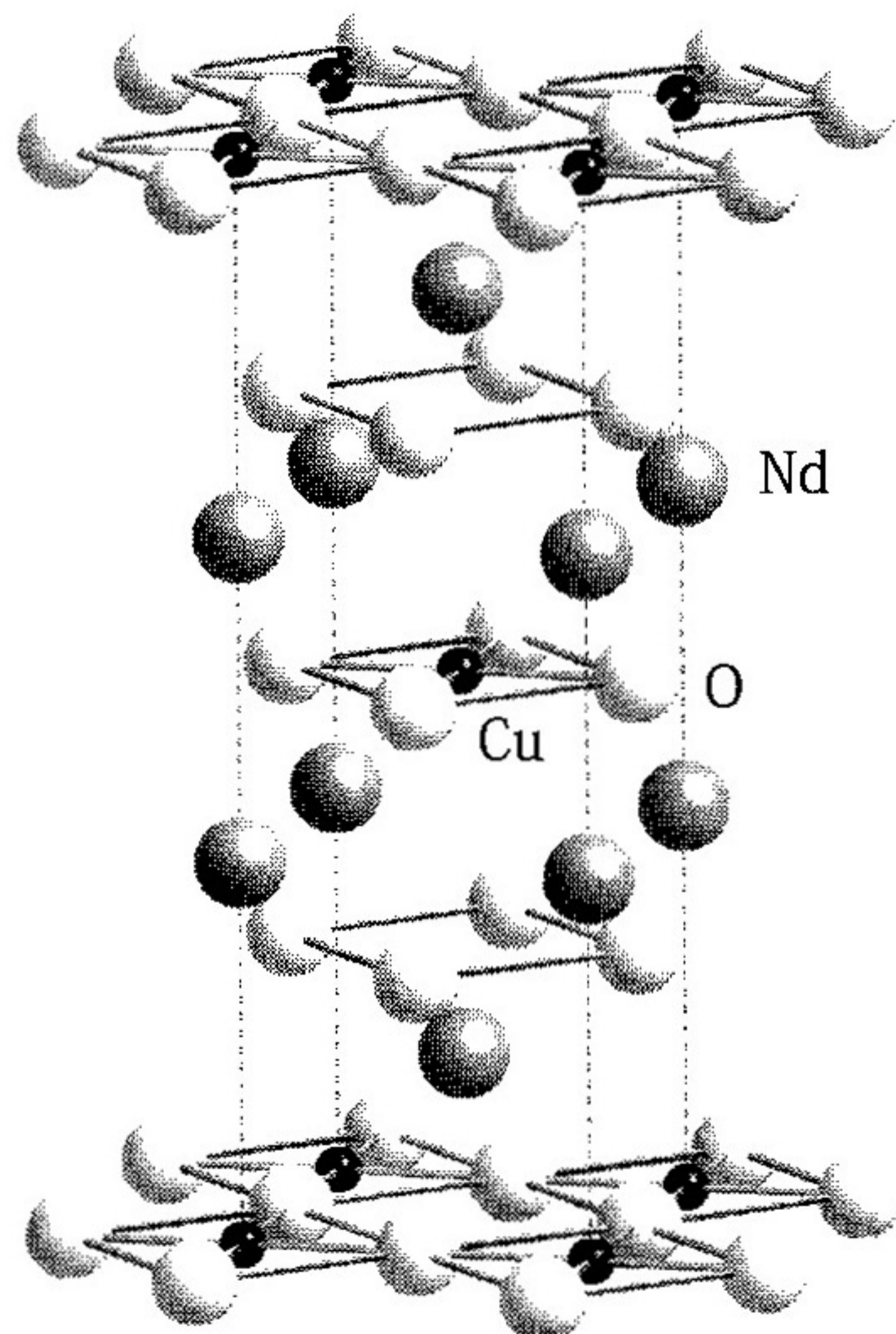


図4 T' 構造銅酸化物 Nd_2CuO_4 の結晶構造

CuO_5 ピラミッドを形成する頂点酸素が CuO_2 面からできるだけ離れている銅酸化物を発見するか作製できれば、 T_c の上昇が期待できる。

3.3 量子臨界点近傍の超伝導

図5に示すような量子臨界点の近傍では、相Iと相IIが不安定になり、超伝導が発現しやすい。実際、銅酸化物高温超伝導体や鉄系超伝導体では、それぞれ、反強磁性秩序相やSDW相がキャリアドーピングで消滅したあたりで超伝導が出現しており、スピンのゆらぎを介したペアリング機構が検討されている。これらの相の他にも、電荷密度波(CDW)相や軌道秩序相などを元素置換や圧力で壊せば、電荷のゆらぎや軌道のゆらぎを介したペアリングが期待できる。そして、室温超伝導を狙うのであれば、(1)で示したように、 E_0 が大きいことが大事であるので、(10) 秩序相が室温以上で実現している物質を探索し、その長距離秩序を元素置換や圧力等で壊し、電荷のゆらぎ(エキシトン)、スピンのゆらぎ(マグノン)、あるいは、軌道のゆらぎ(オービトン)の大きなエネルギーを利用することだろう。さらに、 V を大きくするために、(11) これらの準粒子(素励起)と電子の相互作用を強くすることも忘れてはならない。 E_0 が大きいという意味では、プラズマ振動を量子化したプラズモンのエネルギーは 10^5K 程度に大きい。プラズモンを介したペアリングによる超伝導は未だ報告されていない。

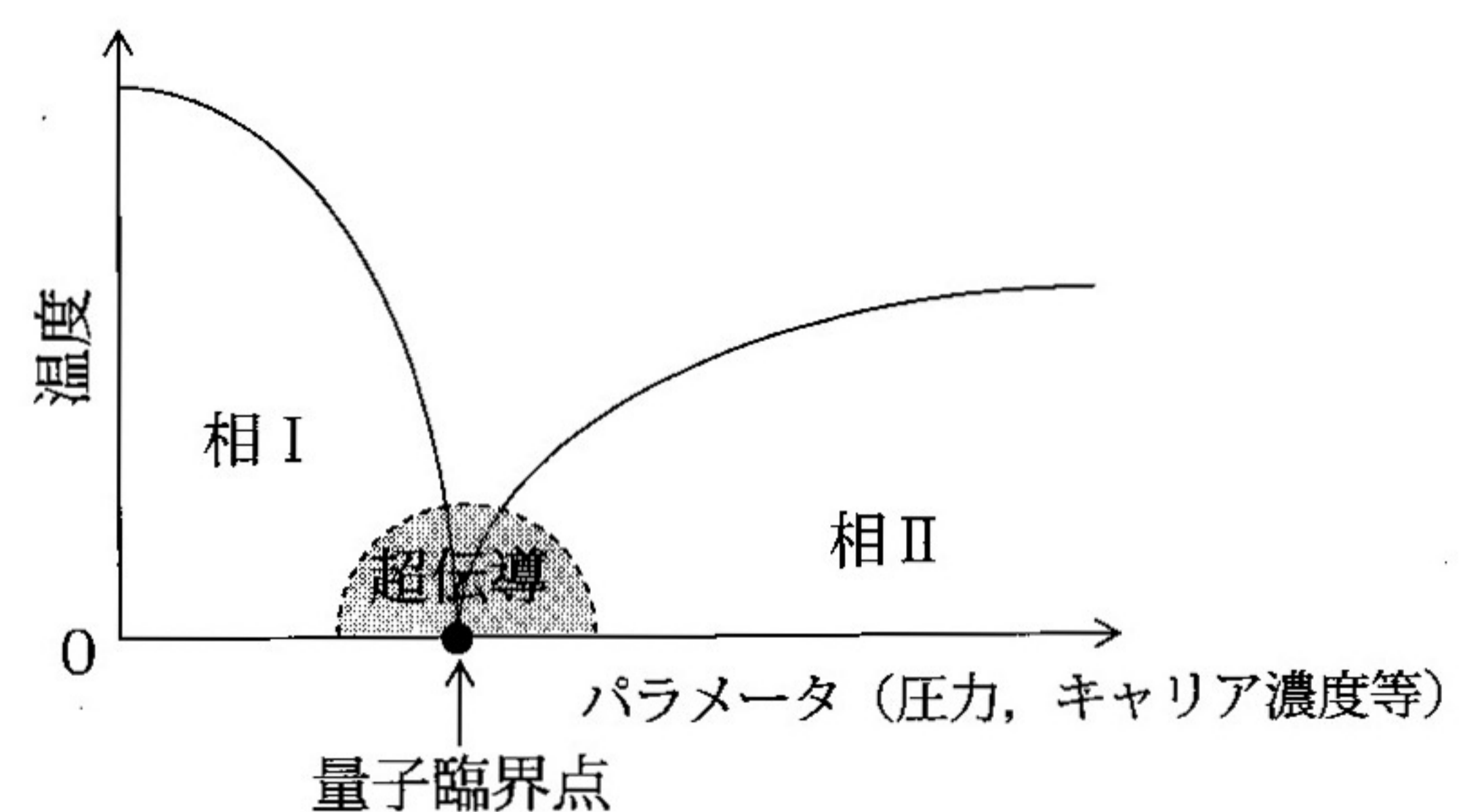


図5 量子臨界点近傍の相図

4 おわりに

室温超伝導を実現するための方策について検討してきたが、いずれも難しそうなことばかりである。しかし、我々人間が頭で考えることは必ずしも当たっていない。これまで、画期的な超伝導の発見は、意外なところから起こっている。電気をあまり通さないと考えられていた酸化物が high- T_c の超伝導を示すと、40 年前に誰が想像しただろうか。強磁性を示す鉄を含んだ化合物が 50K を超える T_c を持つと誰が想像しただろうか。自然の中には、我々の知らないことがまだまだたくさんあるということだろう。1986 年に銅酸化物高温超伝導体が発見された当時の「超伝導フィーバー」を知る者にとっては、当時、超伝導の研究に参入してきた企業の多くが超伝導の研究から撤退してしまった現在の状況を淋しく感じるが、室温超伝導の探索は、せめて大学の研究者がやるべき、重要で、かつ夢のある研究であると思っている。我々人間が諦めたら、室温超伝導材料が手に入らないことだけは確かだから。

最後に、原稿に目を通し、貴重なご意見をいただいた遠山貴巳氏、小形正男氏、土浦宏紀氏、加藤雅恒氏に深く感謝したい。

参考文献

- 1) J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957)
- 2) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu, Nature **410**, 63 (2001)
- 3) A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott, Nature **363**, 56 (1993)
- 4) C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, X. Xu, G. Cao and Z. Xu, Europhys. Lett. **83**, 67006 (2008)
- 5) K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kondo and S. Kuroshima, Nature **352**, 146 (1991)
- 6) S. Ayukawa, K. Ikeda, M. Kato, T. Noji, S. Orimo and Y. Koike, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 034704 (2012)
- 7) Y. Takano, T. Takenouchi, S. Ishii, S. Uchida, T. Okutsu, I. Sakaguchi, H. Umezawa, H. Kawarada and M. Tachiki, Diamond Relat. Mater.

16, 911 (2007)

8) T. Takamatsu, M. Kato, T. Noji and Y. Koike, Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 093101 (2010)9) ごく最近、高圧の印加により、153K でゼロ抵抗が実現した。N. Takeshita, A. Yamamoto, A. Iyo and H. Eisaki, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 023711 (2013)10) T. Takamatsu, M. Kato, T. Noji and Y. Koike, Appl. Phys. Express **5**, 073101 (2012)