



## 高温超伝導物質と高熱伝導スピンの系物質を求めて

東北大学大学院工学研究科  
 応用物理学専攻 教授  
**小池 洋二**

### 1. はじめに

2011年は、低温で最も劇的な物理現象であるとも言える「超伝導」が発見されて100年目となる記念すべき年です。超伝導は、低温で電気抵抗がゼロになる現象ですので、超伝導の電線にはジュール熱を発生することなく、すなわち、エネルギーを消費することなく大電流を流すことができます。それゆえ、コイル状に巻いた超伝導線に大電流を流すことによって、強力な磁場を発生することができます。このような超伝導線を使った強力な磁石は超伝導磁石と呼ばれ、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などに利用されています。また、発電所からの送電線に超伝導線を使えば、エネルギーを損失することなく電力を輸送できますので、エネルギーの節約になります。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

います。また、超伝導の特性を利用した高感度の磁場測定素子SQUIDは、実験室では試料の微小な磁化の測定に、病院では心筋の運動に伴う電流を測る心磁計に、食品工場では食品中の異物検査装置など、様々なところで活用されています。しかし、これら超伝導を利用した計測器や装置は、超伝導が発現する低温に冷却する必要があります。そのために、液体ヘリウムを用いなくてはなりません。液体ヘリウムを作るためのヘリウム液化機の運転には電力が必要ですので、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います。そこで、室温で超伝導を示す物質の出現が望まれるわけです。超伝導に転移する温度 $T_c$ の最高値は、図1のように、1911年に発見された水銀の4.2Kから年とともにゆっくり上昇し、1986年のBednorzとMüllerによる銅酸化物高温超伝導体の発見によって急激に上昇し、現在は、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ における134K（高圧下では164K）となっています。縦軸を対数でプロットした図1を見れば、 $T_c$ が300Kを超えるのは時間の問題であるとも思えます。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の解決に大いに役立つでしょう。そして、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でしょう。

我々、低温・超伝導物理学分野の研究室では、1986年の銅酸化物高温超伝導体の発見以来、新しい高温超伝導（high- $T_c$ ）物質の探索的研究を行ってきました。当時high- $T_c$ の研究にこぞって参入した企業も、今ではほとんどが撤退してしまったため、high- $T_c$ 物質の探索は大学の研究者がやるべき重要な研究であると思って、頑張っています。また、結晶構造の中に銅と酸素からなる2次元面（ $\text{CuO}_2$ 面）を含む銅酸化物高温超伝導体のなかでも、 $T_c$ は物質によって異なります。上で述べた $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ の $T_c$ は134Kですが、比較的単純な結晶構造を持つ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の $T_c$ は30K程度です。このような $T_c$ の違いの原因はあまりよく理解されていませんが、それを理解することが、より高い $T_c$ を持つ超伝導物質を探索するためにも重要であると考えています。そのために、我々の研究室では、様々なhigh- $T_c$ 物質、および、その関連物質を作製し、電気抵抗、ホール効果、熱電能、熱伝導、磁化率、ミュオンスピン緩和、比熱などの基礎物性を調べるという地道な研究も行っています。

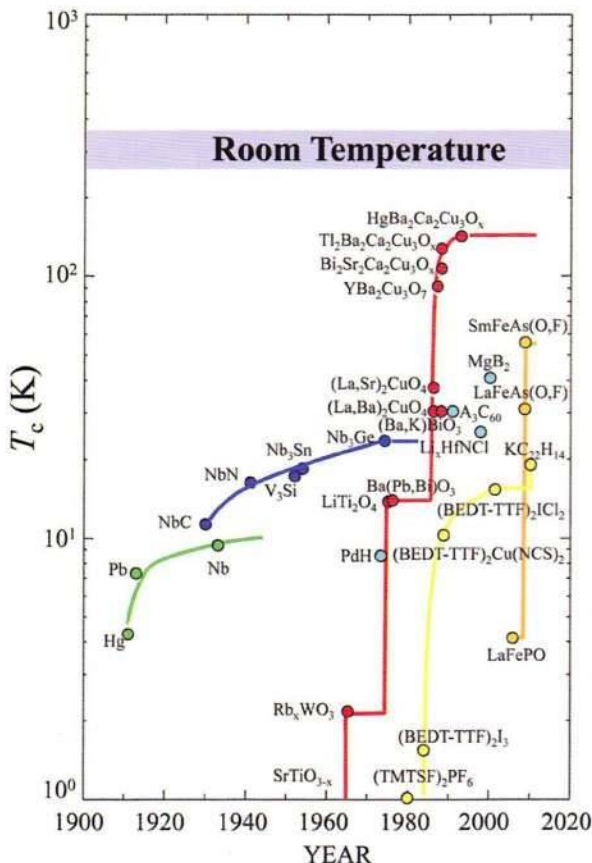


図1. 超伝導転移温度 $T_c$ の時代変遷

high- $T_c$ 物質の探索には夢があります。新しく創り出した物質が超伝導になれば万々歳です。しかし、超伝導にならないればがっかりです。特に、学生さんがhigh- $T_c$ 物質の探索を研究テーマにしてうまくいかないと、学位論文としてまとめるときに苦労します。そこで、超伝導にならなくても何とか論文にまとめられないかと考え、いろいろな物性を測定しているうちに発見したのが、 $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ における異常に大きな熱伝導です。 $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ は、銅と酸素からなる2次元面( $CuO_2$ 面とは少し異なる2次元面)を含む銅酸化物ですが、絶縁体です。これに伝導電子を注入して超伝導化しようと試みていたのですが成功せず、たまたま熱伝導度を測定すると、異常に大きいことが分かったのです。固体物理学の教科書によれば、熱を運ぶキャリアとしては伝導電子とフォノン(結晶を組む原子やイオンの振動の粒子的描像)があり、伝導電子の多い銅のような金属の熱伝導度が高いと記されています。しかし、 $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ は金属ではありません。実は、この物質中の $Cu^{2+}$ イオンがもつスピン(電子の自転によって発生する小さな磁石)が熱伝導に大きく寄与していることが分かりました。その後、 $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ のような、スピン量子数 $S=1/2$ のスピン(スピンの向きが上向きか下向きの2つの自由度しかないスピン)を持ち、スピン間の相互作用が結晶中の特定の方向にのみ強い「低次元量子スピン系」と呼ばれる物質群のなかに、スピンが大量の熱を運んでいるものが多いことが分かりました。これらの物質は電気的には絶縁体ですので、電気的絶縁性の高熱伝導材料としての応用も期待できます。そこで、現在、高熱伝導スピン系物質の探索とその熱伝導メカニズムの解明が、我々の研究室における研究テーマの柱の一つとなっています。

本稿では、まず、我々の研究室で行っている高温超伝導物質の探索的研究について紹介し、次に、高熱伝導スピン系物質の開発を目指した研究について紹介します。

## 2. high- $T_c$ 物質の探索

25年前の銅酸化物高温超伝導体が発見された頃は、酸化銅と適当な金属酸化物や金属炭酸化物を適当な割合で混ぜて固めて焼くという陶芸的手法(固相反応法)でhigh- $T_c$ 物質を探索していました。超伝導の専門家でなくても容易に試料作りができましたので、企業や大学の多くの研究者が探索に参入してきたわけです。実際、このような手法で、多くのhigh- $T_c$ 物質が発見されました。しかし、そのような単純な探索方法には限界があり、1993年の $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ の発見を最後に、 $T_c$ は伸び悩んでいます。そこで、最近、我々の研究室では、電気化学法や水酸化物溶融塩を用いた低温合成法などの化学屋さんの手法を用いて、通常の方法では作製できない物質を合成し、high- $T_c$ 物質を探索しています。また、対象物質も必ずしも銅を含む酸化物に拘らず、全く新規なhigh- $T_c$ 物質の発見も目指しています。ここでは、探索の具体例を3つほど紹介します。

### 2-1 $Li_xSr_2CuO_2Br_2$ の超伝導発見

$Sr_2CuO_2Br_2$ は、図2のように、上で述べた銅酸化物高温超伝導体 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ と同じ層状構造( $K_2NiF_4$ 型構造)をとる物質ですが、絶縁体です。 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ では、 $CuO_2$ 面に注入されたホール(電子がぎっしり詰まっているところに空いた孔)が電気伝導を担い、超伝導が発現しているのですが、我々は、 $Sr_2CuO_2Br_2$ の $CuO_2$ 面に電子キャリアを注入することを試み、超伝導化を目指しました。実際には、 $Sr_2CuO_2Br_2$ を固相反応法で作製し、それに電気化学法でリチウムをインターカレートする(結合の弱い層間に異種の原子やイオンを挿入する)ことによって、 $CuO_2$ 面に電子キャリアを注入しました。その結果、 $T_c=8K$ の超伝導体を得ることに成功しました。なぜ $Sr_2CuO_2Br_2$ にホールキャリアではなく電子キャリアの注入を試みたかという点、 $Sr_2CuO_2Br_2$ は負に帯電したBr-Br二重層を有するので、その層間に正に帯電した $Li^+$ イオンが挿入されやすいだろうと考え、さらに、この物質では負に帯電した酸素イオンがCuから比較的離れているので、Cuの場所に電子キャリアを受け入れやすいだろうと考えたからです。この超伝導体の $T_c$ はそれほど高くはありませんが、電子キャリア型の銅酸化物超伝導体の種類は極めて少ないので、銅酸化物高温超伝導体における超伝導発現機構の研究に寄与できるものと期待しています。

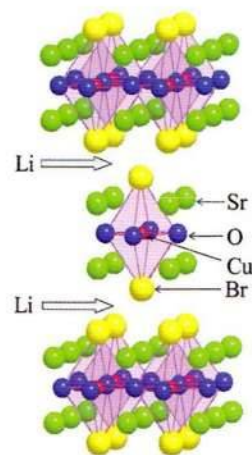


図2.  $Sr_2CuO_2Br_2$ の結晶構造。LiはBr-Br二重層間に入っていると思われる。

### 2-2 $Mg_xZrNCl$ の超伝導発見

リチウムのインターカレーションによって電子キャリアを注入し、超伝導を発現させた例は、上の例の他にもいくつかありますが、マグネシウムのインターカレーションによって超伝導を発現させた例はありません。マグネシウムは物質中では2価の正イオンになりやすいので、1価の正イオンになるリチウムに比べて2倍の電子キャリアを母物質に供給することができます。そこで、我々は、手始めとして、代表的なリチウム・インターカレーション超伝導体 $Li_xZrNCl$ の母物質である $ZrNCl$ (図3)に対して、電気化学法を用いて、マグネシウムのインターカレーションを試みました。その結果、 $T_c=15K$ を持つマグネシウム・イ

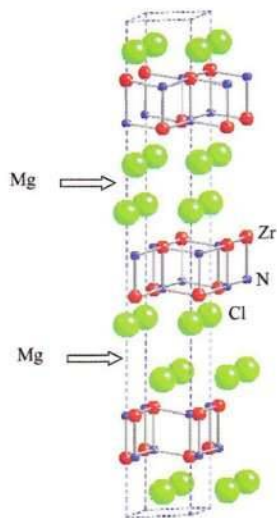


図3. ZrNClの結晶構造。MgはCl-Cl-二重層間に入っていると思われる。

インターカレーション超伝導体 $Mg_xZrNCl$ を得ることに成功しました。実は、この $T_c$ は $Li_xZrNCl$ の $T_c$ とほぼ同じですが、マグネシウムのインターカレーションによって電子キャリアをドーピングして超伝導化した世界初の例であり、high- $T_c$ 物質の探索にマグネシウムのインターカレーションが有用であることを示した結果であると言えますので、今後の研究に活かされることを期待しています。

### 2-3 水素化合物におけるhigh- $T_c$ 物質の探索

「金属水素が室温で超伝導を示す可能性がある。」と約40年前にAshcroftらによって提唱され、その直後に、PdHが比較的高い $T_c=9K$ の超伝導を示すことが報告されたため、水素化合物の超伝導が注目されてきました。Ashcroftらが提唱した理由は単純です。超伝導を示すためには、2つの伝導電子がクーロン斥力に打ち勝ってペアを組む必要があるのですが、そのペアリングを媒介する粒子(ここではフォノン)のエネルギーが高いほどペアは強く結ばれ、 $T_c$ は高くなると考えられます。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りますので、最も軽い元素である水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、それを介した電子間のペアリングは強く、高い $T_c$ が期待できるというわけです。実際、最近発見されている超伝導体は、表1のように、いずれも、酸素( $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ ,  $SmFeAsO_{1-x}F_x$ )、窒素( $Li_xHfNCl$ )、炭素( $RbCs_2C_{60}$ )、ホウ素( $MgB_2$ ,  $YPd_2B_2C$ )などの軽元素を含んでいますので、あながち嘘とは言えません。しかしながら、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- $T_c$ 物質の探索はあまり進んでいませんでした。ところが、最近、水素吸蔵や電池、触媒などに利用するために、水素化合物の研究が盛んになってきました。そこで、我々の研究室では、水素化合物の研究をhigh- $T_c$ 物質の探索に利用することを考えはじめました。

最初に注目した物質は、銅酸化物高温超伝導体の基本構造であるペロブスカイト型構造を有する $CaPdH_{3-\delta}$ (図4)

表1. 軽元素を含む超伝導物質の $T_c$ 。

| 軽元素 | 超伝導物質                              | $T_c$ (K) |
|-----|------------------------------------|-----------|
| O   | $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$       | 134       |
|     | $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ (高压下) | 164       |
|     | $SmFeAsO_{1-x}F_x$                 | 55        |
| N   | $Li_xHfNCl$                        | 26        |
| C   | $RbCs_2C_{60}$                     | 33        |
|     | $Cs_3C_{60}$ (高压下)                 | 38        |
| B   | $MgB_2$                            | 39        |
|     | $YPd_2B_2C$                        | 23        |

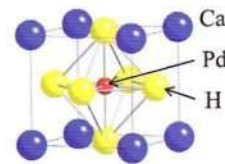


図4.  $CaPdH_{3-\delta}$ の結晶構造。

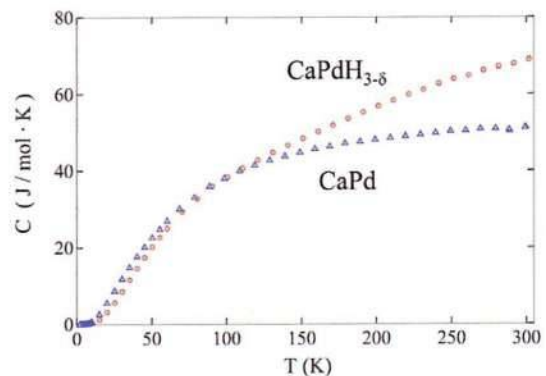


図5. CaPdと $CaPdH_{3-\delta}$ の比熱の温度依存性。

です。この物質の合成には苦労しました。まず、原料であるCaとPdを高周波溶解して、CsCl型のCaPdを得ました。その後、室温で水素圧下に保つことにより $CaPdH_{3-\delta}$ を作製し、これを500℃で真空アニールすることにより脱水素化し、結晶性の優れたCaPdを得ました。水素化・脱水素化によって結晶が微粉化し、均質化が進んだのです。次に、再度、室温で水素圧下に保つことにより、結晶性の優れた $CaPdH_{3-\delta}$ を得ることができました。しかし、残念ながら、2K以上では超伝導を観測することはできませんでした。そこで、 $CaPdH_{3-\delta}$ に期待されるエネルギーの高いフォノンが実際に存在するか否かを調べるために、比熱を測定しました。その結果、図5のように、CaPdの比熱は室温でほぼ飽和するのに対し、 $CaPdH_{3-\delta}$ の比熱は120Kあたりから高温でCaPdのそれより大きくなり、温度の上昇とともに増加することが分かりました。これにより、水素原子に起因したエネルギーの高いフォノン(そのエネルギーは860K)の存在を確認することができました。しかしながら、低温における比熱の実験結果と電子のエネルギーバンドの

計算結果から、電子とフォノンの相互作用はそれほど強くないことが分かりました。この物質系にはエネルギーの高いフォノンが存在することは確かですので、high- $T_c$ の実現のために、電子とフォノンの相互作用を強くし、さらに、水素の欠損量  $\delta$  も減らす努力を続けているところです。

### 3. 高熱伝導スピノ系物質の研究

「スピノが熱を伝える」ということは、図6(a)のような強磁性相関（隣同士のスピノが同じ方向を向こうとする性質）をもつ  $S=1/2$  のスピノ鎖における熱励起を考えれば、容易に理解できます。まず、図6(b)のようにスピノを一つ反転したとすると、反転した部分は隣のスピノと反対方向を向くため、周りよりもエネルギーの高い状態になります。そして、図6(c)のように、反転した部分が隣と入れ替わることによって、エネルギーの高い部分が移動していきます。このようにして、エネルギー、つまり、熱が伝わっていくのです。一般に、熱伝導度は、熱を運ぶ粒子の比熱と平均速度と平均自由行程（粒子が一度何かに衝突し、次に衝突するまでに自由に走る距離の平均値）の積で表されます。スピノが熱を運ぶ場合には、比熱と平均速度はスピノの励起状態によりますが、隣のスピノとの相互作用が強いほど、平均速度は大きく、熱伝導度が大きくなります。これは、原子間の結合が強い、すなわち、硬いダイヤモンドやサファイアにおいて、フォノンによる熱伝導度が大きいことと同じです。さらに、平均速度は、強磁性相関をもつスピノ系よりも反強磁性相関（隣同士のスピノが反対方向を向こうとする性質）をもつスピノ系の方が大きくなります。また、

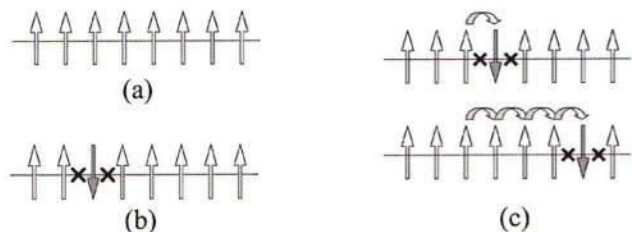


図6. 強磁性相関をもつ  $S=1/2$  のスピノ鎖において、スピノが熱を伝える様子。

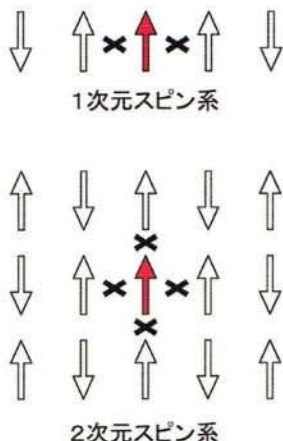


図7. 反強磁性相関をもつ  $S=1/2$  の1次元スピノ系と2次元スピノ系におけるスピノの反転。

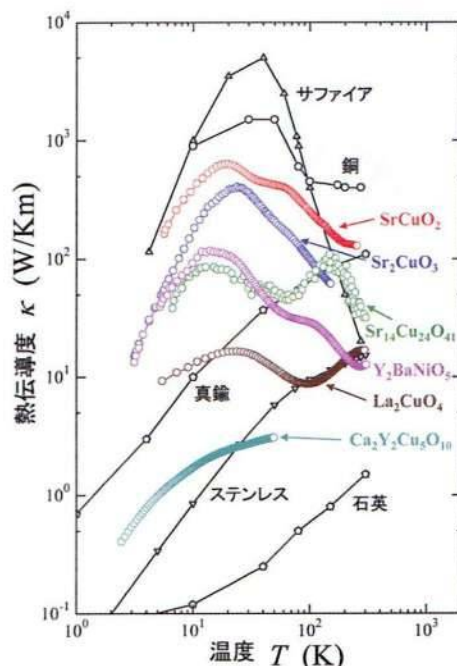


図8.  $SrCuO_2$  ( $S=1/2$  の1次元反強磁性系)、 $Sr_2CuO_3$  ( $S=1/2$  の1次元反強磁性系)、 $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$  ( $S=1/2$  の擬1次元反強磁性系)、 $Y_2BaNiO_5$  ( $S=1$  の1次元反強磁性系)、 $La_2CuO_4$  ( $S=1/2$  の2次元反強磁性系)、 $Ca_2Y_2Cu_5O_{10}$  ( $S=1/2$  の1次元強磁性系)と各種材料の熱伝導度の温度依存性。

スピノ間の相互作用が結晶中の特定の方向にのみ強い1次元スピノ系の方が、相互作用がより等方的な2次元スピノ系や3次元スピノ系よりも熱をよく伝えるのですが、それも、図7のように、次元が高くなるとスピノの反転に伴うエネルギーの増加が大きくなり、反転しづらくなるためと理解できます。したがって、スピノ間の反強磁性相互作用が大きい1次元スピノ系において、スピノによる大きな熱伝導が期待されます。図8に、各種材料の熱伝導度を載せましたが、実際、 $S=1/2$  の1次元反強磁性スピノ系と見なされる  $SrCuO_2$  や  $Sr_2CuO_3$  において、銅に匹敵しそうな大きな熱伝導度が観測されています。

実は、 $S=1/2$  の1次元反強磁性スピノ系では、ある条件が整えば、スピノン（スピノの励起状態の粒子的描像）による熱輸送がバリスティックになるという理論があります。バリスティックということは、スピノン同士の衝突がないことを意味し、それが真実であれば、スピノ鎖が途中で切れていない限り、スピノンによる熱伝導度は無限大になります。実際、我々は、 $Sr_2CuO_3$  の単結晶試料を作製し、スピノンの平均自由行程が、スピノの欠陥間の距離の平均値と一致していることを実験的に示し、スピノンによる熱輸送がバリスティックであることを実証しました。さらに、 $S=1/2$  の1次元反強磁性スピノ鎖を二重に持つ  $SrCuO_2$  も、 $Sr_2CuO_3$  と同様に、スピノンによる熱輸送がバリスティックであると予想されますので、我々は、スピノの欠陥を極力抑えた単結晶試料を作製し、熱伝導度の向上を目指しました。具体的には、単結晶試料の原料の純度を99.9% (3N) から99.99% (4N) に上げ、単結晶を育成した後に酸素中でアニールを施しました。その結果を図9に示します。一

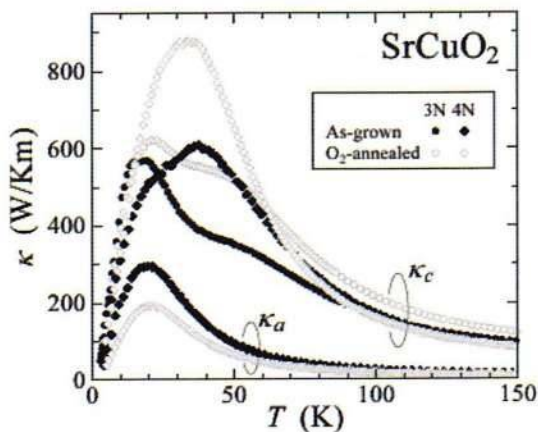


図9. SrCuO<sub>2</sub>におけるスピン鎖方向の熱伝導度  $\kappa_c$  とそれに垂直方向の熱伝導度  $\kappa_a$  の温度依存性。3Nと4Nは原料の純度を表す。

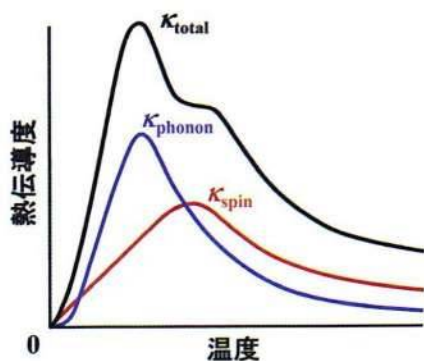


図10. スピン鎖方向の熱伝導度  $\kappa_{total}$  の温度依存性。フォノンによる熱伝導度  $\kappa_{phonon}$  とスピンによる熱伝導度  $\kappa_{spin}$  の和で表すことができる。

般に、絶縁体における熱伝導度の温度依存性は、図10のように、フォノンによる熱伝導度とスピンによる熱伝導度の和で表せますので、スピン鎖に平行な方向の熱伝導度の温度依存性には2つのピークが観測され、スピン鎖に垂直な方向の熱伝導度の温度依存性にはフォノンによる1つのピークのみが観測されます。そこで、図9を見れば、3Nの原料を用いて作製したas-grownの単結晶のスピン鎖方向の熱伝導度に現れた50K付近のブロードなピークが、スピンによる熱伝導度のピークであると判断できます。このピークは、4Nの原料を用いたり、酸素アニールを施したりすることによって増大していることが分かります。そして、4Nの原料で作製した単結晶に酸素アニールを施した試料において、800W/Kmを超える熱伝導度を記録しました。この値は、スピンによる熱伝導度としては世界一の値です。さらにスピンの欠陥を少なくすれば、熱伝導度のさらなる上昇が期待できますし、高熱伝導材料としての応用も大いに期待できる結果です。

#### 4. おわりに

high-T<sub>c</sub>物質の探索は難しく、超伝導を狙って作った物質のT<sub>c</sub>はそれほど高くないのが通例です。画期的な超伝導の発見は、意外なところから起こっています。通常、電気をあまり通さないと考えられていた酸化物がhigh-T<sub>c</sub>の超

伝導になると、25年前に誰が想像していたでしょうか。最近では、東工大の細野秀雄氏が発見した鉄を含んだ化合物のT<sub>c</sub>が、SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>で55Kまで上昇しています。強磁性（磁石の性質）と超伝導はお互いに競合する性質ですので、磁石になる鉄を含んだ化合物が超伝導になると、誰が想像したでしょうか。もはや、何が超伝導になっても驚きません。読者の中で、新しい物質を合成し、それが少しでも電気を通すことを確認された方がいらっしゃいましたら、是非ともお知らせください。超伝導の有無を調べさせていただければ幸いです。

一方、低次元スピン系物質における熱伝導の研究の歴史は浅く、研究しているグループもそれほど多くはありません。S=1/2のスピンをもつ物質の熱伝導については比較的よく分かってきましたが、S=1, 3/2, 2, 5/2などの大きなスピンをもつ物質の熱伝導についてはほとんど研究されていません。今後の研究課題です。また、低次元スピン系物質における熱伝導には大きな異方性がありますので、伝熱性と断熱性を兼ね備えた材料としての応用も考えられます。今後の研究の進展を大いに期待しています。



低温・超伝導物理学分野のスタッフ

#### 著者略歴

こいけ ようじ  
小池 洋二

- 昭和50年3月 東京大学理学部物理学科卒業
- 昭和52年3月 東京大学大学院理学系研究科物理学専門課程修士課程修了
- 昭和55年3月 東京大学大学院理学系研究科物理学専門課程博士課程修了 (理学博士)
- 昭和55年4月 日本学術振興会奨励研究員
- 昭和55年6月 東北大学金属材料研究所助手
- 平成元年5月 東北大学工学部応用物理学科助教授
- 平成5年5月～10月 ドイツ・ダルムシュタット工科大学客員研究員
- 平成8年4月 東北大学工学部応用物理学科教授
- 平成9年4月 東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻教授 (大学院重点化による)