

従来の常識を覆す、新たな高温超伝導物質の可能性

高橋 博樹

高温超伝導研究フィーバー再燃の兆しが広がっている。それをリードするのが、東京工業大学フロンティア研究センターの細野秀雄教授、日本大学文理学部の高橋博樹教授らのグループだ。約 20 年前に高温超伝導フィーバーを巻き起こした銅酸化物系超伝導物質に代わる、新規の超伝導物質（オキシニクタイト化合物など）を発見。その臨界温度が、4 万気圧の超高圧下において 43K まで上昇することを確認した。銅酸化物以外では最も高い温度で、成果は *Nature* 2008 年 5 月 15 日号に発表された¹。高橋教授に研究の経緯、将来展望などについて聞いた。

新たな高温超伝導研究フィーバー

Nature Digest — 高温超伝導研究の現状を教えてください。

高橋 — 超伝導現象の発見は、1911 年までさかのぼります。オランダの物理学者カメリン・オネスが水銀を極低温にすると、約 4K で電気抵抗がゼロになること（臨界温度）を発見しました。その後、より高い臨界温度の金属材料も見つかりましたが、23K で足踏みしていました。そこに登場したのが、ドイツのペドノルツとミュラーが発見したランタン、バリウムを含む銅酸化物系の超伝導物質（La-Ba-Cu-O）です。1986 年のことでした。絶縁材料のセラミックスであること、発見当初から臨界温度が 30K という高温であったことなどから、高温超伝導研究フィーバーが起こり、室温超伝導の実現という夢が語られました。La を Y（イットリウム）、Bi（ビスマス）に、Ba を Sr（ストロンチウム）などに置き換えることで臨界温度は上昇しましたが、1933 年に、水銀、カルシウム、バリウムを含む銅酸化物（Hg-Ca-Ba-Cu-O）が常圧で 130K、高圧下 160K で臨界温度になるという成果が発表されたのを最後に記録更新が止まっていました。

ND — そこで、新規の高温超伝導物質に記録更新の期待がかかるわけですね。

高橋 — 細野教授らは 2006 年、鉄を含むオキシニクタイト化合物（LaFePO）が超伝導物質になることを見つけました²。金属系、銅酸化物系に代わるまったく新しいものです。ランタン、鉄、リン、酸素の化合物で、磁性元素の鉄を含みますが、これは磁性元素を含む物質は超伝導にならないとい

う常識を覆すものです。6K で電気抵抗がゼロになりました。我々は、銅酸化物系超伝導物質に高い圧力をかけると臨界温度が上昇する圧力効果の研究をしてきましたが、細野教授らの成果を聞いて、同じ層状構造であるオキシニクタイト化合物でも同様の現象がみられるはずだと踏んだわけです。そこで、細野教授に 2006 年暮れ、高圧実験の提案をし、共同研究が始まりました。今年に入って、オキシニクタイト化合物のリンをヒ素に換えて、酸素イオンをフッ素イオン（原子数の比で 11%）で置き換える（ドーピングする）と臨界温度 26K（一部臨界が始まる温度 32K）まで上がることも確認しました³。

圧力実験は、ダイヤモンドを使った「ダイヤモンドアンビルセル」という箱型の圧力装置を使います。装置は、わずか直径が 0.1mm の超伝導物質の試料に、電気抵抗を測定する電極を付けます。顕微鏡下の手作業で行いますが、これは非常に熟練を要します。試料に圧力を均等にかけるため圧力伝達物質として塩化ナトリウムを使い、圧力は 30 気圧までかけました（図 1）。圧力をかけるとオキシニクタイト化合物（LaFeAsO_{1-x}F_x^注）の臨界温度が上昇、4 万気圧でピークの 43K を記録しました。しかし 4 万気圧を超えると臨界温度は、圧力に比例して下がっていくことがわかりました。オキシニクタイト化合物の特徴は、加圧による臨界温度の上昇が、銅酸化物に比べて非常に大きいことです。銅酸化物と異なるメカニズムで超伝導が起きていることを示すもので、今後、さらに高い臨界温度が期待できると思います。

日本大学 高橋博樹



図 1 超高圧下で電気抵抗の有無を測定するダイヤモンドアンビルセルの断面写真。中央の超伝導物質の試料の周りに、圧力媒体の塩化ナトリウムを置き、4 つのプラチナ電極で電気抵抗を測定する。

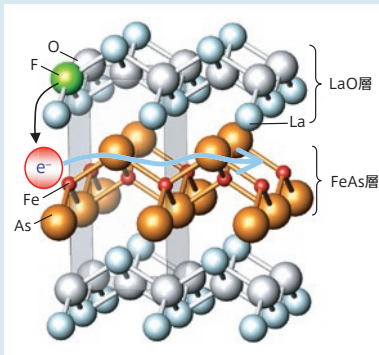
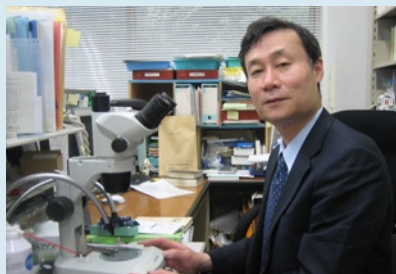


図 2 超伝導物質（オキシニクタイト化合物、LaFeAsO_{1-x}F_x）の構造。ランタン-酸素（LaO）層と鉄-ヒ素（FeAs）層が交互に積み重なる層状構造をしている。酸素イオン（O²⁻）の一部をフッ素イオン（F⁻）にドーピングすることで、余分な電子が、FeAs 層に注入され、その面で超伝導現象が起きていると考えられる。超高圧をかけると LaO 層と FeAs 層の距離が縮められ、余った電子が注入されやすくなる。

Takahashi H. et al. *Nature* 453, 376-378 (2008)



高橋 博樹 (たかはし・ひろき) / 日本大学文理学部物理学教授。理学博士。1958年生まれ。1981年、北海道大学理学部物理学卒業。1986年、北海道大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程修了。同年、東京大学物性研究所極限物性部門超高压 助手。1991年から1年間文部科学省在外研究員として米国アルゴンヌ国立研究所客員研究員併任。1996年、日本大学文理学部物理学科専任講師、1998年同助教授、2006年より現職。

大学卒業後、高压下の磁性体の物性を研究、1986年に東京大学物性研究所に移ってからは、高温超伝導フィーバーが起こる超伝導物質の圧力効果をテーマに研究。銅酸化物系の超伝導物質の圧力効果の知見から、2006年より鉄系高温超伝導物質の研究を始める。超高压の物性実験では、国内有数の技術を誇る。周期表などを見つめながら、室温超伝導体の探索をめざしている。

高压下で物性が変化する超伝導物質

ND — 高压になると臨界温度が上昇するのは、なぜでしょうか？

高橋 — 超伝導は、何の抵抗もなく、ある方向に電子が流れていることをいいます。このとき、本来反発し合う電子がペアを作り、あたかも1つの粒子のようにふるまっているのです。物質の格子の間を1つの電子が移動するとき、奪われたエネルギーを、もう1つの電子が奪い返すことで、全体のエネルギーを保つわけです。これが超伝導の仕組み（理論）です。

オキシニクタイト化合物は、ランタン-酸素 (LaO) 層と鉄-ヒ素 (FeAs) 層が交互に積み重なる層状構造をしています。この鉄-ヒ素の層が、超伝導を担っていると考えられています。この層を電子が流れているのです (図2)。この現象は、同じ層状構造の銅酸化物系で超伝導を担う銅-酸素平面に相当します。超伝導になるには、FeAs層に多くの電子が集まらなくてはなりません。そのため酸素の一部をフッ素イオンで置き換えることで電子を注入しているのです。圧力をかけるということは、物理的な原子間距離を縮めることです。つまりLaO層とFeAs層の距離が縮まり、電子がFeAs層に移動し、臨界温度が高くなると考えられます。逆に圧力を上げ過ぎると、電子のペアができにくくなり臨界温度が下がりますが、詳細はわかりません。

ND — 今後の研究の展望はどうですか？

高橋 — 超高压の実験から、 La^{3+} をイオン半径の小さい元素に置き換えると、圧力をかけなくても臨界温度が上昇する可能性があります。実際に中国の研究チームは、イオン半径の小さいプラセオジウム (Pr^{3+}) やサマリウム (Sm^{3+}) を含む物質で、50Kを超える物質合成に成功したとの報告があります。世界的な競争は激化しており、今後の発展が楽しみですといえます。

みえない性質を引き出すおもしろさ

ND — その中で、超高压実験は大きな役割を果たしますね。

高橋 — 超伝導物質の性質を調べるのはいくつか方法がありますが、通常は構成する元素を一部置き換え、臨界温度などの性質がどのように変化するかをみます。超伝導メカニズムの解明、新たな超伝導物質の開発に役立つわけです。一方、超高压下の実験は、単純に体積が減少し原子間の距離が縮むだけで、元素の置き換えのように結晶の乱雑さを増やす効果を考慮せずに物質を調べることができます。今回、新たに

合成された物質を、いち早く超高压下で測定したことで、銅酸化物系に次ぐ高い臨界温度を記録し、物質開発の新たな指針を示すことができました。常圧では半導体だった銅酸化物系が、圧力下で金属、超伝導物質になるものもあり、オキシニクタイト化合物でも同様の現象が起こりうると考えられます。圧力実験は、非常に有力な手段になると思います。

ND — なぜ高压下の研究に興味をもたれたのですか？

高橋 — 圧力をかけて物質の性質を調べる方法は、単純そうできて、技術的には大変です。圧力発生領域をなるべく小さくすればするほど、高い圧力が得られますが、反面、物理測定の方法は極めてむずかしくなります。このように高い圧力を発生させる技術と、精密な物理測定を行う技術を自分で工夫して研究を進めるところが大変おもしろい。常圧では考えられない物質の特性を高压で見つけるのは、大きな喜びがありますね。大学に入学する前はテレビやラジオの仕組みに関心があり、大学で物理学科を選びましたが、大学で高压下の物性に興味をもったのが始まりです。もともと高压下の磁性体の研究をしていましたが、1986年から銅酸化物系超伝導物質の研究に移行し、未知の分野に挑んだわけです。

ND — 超伝導物質の実用化はどうですか？

高橋 — 超伝導物質は、金属系のニオブ系超伝導材料などはすでに電磁石の線材として実用化され、リニアモーターカーやMRIなどで使用されています。科学的には未知のフロンティアが多く、超低損失送電など省エネ、環境問題にも貢献する可能性は広がっています。大げさにいえば、人類の生き残りのかぎを握るかも知れません。金属系の超伝導物質の最も高い臨界温度は、青山学院大学の秋光純教授らが2001年に発見した2ホウ化マグネシウムです⁴。日本人は、こうした材料科学の研究では世界の最先端を走っています。高温超伝導に関する日本発の画期的な成果を出せたらと思います。

ND — ありがとうございます。 ■

聞き手は、長谷川聖治 (読売新聞科学部記者)。

(注) *Nature* 掲載時、オキシニクタイト化合物の表記は、「 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 」としていましたが、高橋教授らは、国際純正応用化学連合 (IUPAC) の基準に従い「 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 」に改めました。

1. Takahashi H. et al. *Nature* **453**, 376-378 (2008)
2. Kamihara Y. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10012-10013 (2006)
3. Kamihara Y. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296-3297 (2008)
4. Nagamatsu J. et al. *Nature* **410**, 63-64 (2001)