

超伝導のフロンティア

～ 超伝導発見から100年の軌跡と未来へ～

大阪大学 基礎工学部 物性物理学コース
大阪大学大学院 基礎工学研究科 未来物質領域

梶田 秀和

～超伝導の発見前夜～ 、より低温を目指す激しい研究競争
最後に残された「液化しない気体」→ヘリウム

永久気体 ??? ← He

元素周期表@常温常圧

原子番号	元素記号	元素名	融点(K)	沸点(K)
2	He	ヘリウム	???	???
10	Ne	ネオン	24.5	27.2
18	Ar	アルゴン	84.0	87.25
36	Kr	クリプトン	116.6	119.8
54	Xe	キセノン	161.3	165.1
86	Rn	ラドン	202.2	211.4

気体から液体・固体への凝縮

レナード・ジョーンズ ポテンシャル (凝縮状態をよく近似している現象論的モデル)

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

ε: 凝縮エネルギー
r: 原子(分子)間の距離
σ: ポテンシャルゼロを与える距離

斥力項
原子(分子)同士がぶつかると損

引力項
分子間力による(ファンデルワールスカ)

物質依存性大

→近づき過ぎると斥力(パウリの原理)

→電気的な引力

ポテンシャルの深さ(ε) → 沸点の違いと関連

ヘリウムの液化に成功! ～さらなる低温域の開拓

1908 Kamerlingh Onnes (Leiden Univ.)
ヘリウムの液化に成功 → 4.2 K (-269° C)

液体ヘリウム

オネス(左)とファンデルワールス(右)

レナード・ジョーンズポテンシャル

ヘリウム→とても小さいε!
(浅いポテンシャル最小点)
とても小さい分子間力(引力)
→他の元素よりも低温が必要だった

<当時の物理学の問題>
絶対零度まで温度を下げたら
金属の電気抵抗はどうなるのか?

超伝導の発見

1911 Kamerlingh Onnes

水銀(Hg)をある温度以下に冷やすと突然「電気抵抗がゼロ」になることを発見

超伝導の発見 Hg: T_c=4.2K

Nobel Prize (1913)

なぜ起こるのか?
古典的な物理学の範疇では説明できない
ほぼ半世紀間、謎のままだった*
*1957年にBCS理論により説明される
量子力学の発展なしには説明できなかった

超伝導状態

常伝導状態

超伝導発見の理屈はともかく、

電気抵抗ゼロは いかに素晴らしいか

～超伝導の応用例～

- ① 大電流を流せる → 巨大磁場の発生
- ② 永久電流で電気を貯める → 電力貯蔵
- ③ ジュール熱でのエネルギー損失なし!
→ 送電線や様々な電気製品での電力損失なし

超伝導リニアモーターカー 実現へ一歩



JRマグレブ
MLX01-2

JR東海 より

鉄道として世界最高
581 km/h
東京～大阪間約1時間



リニア中央新幹線のルート図

2014年度に着工。東京-名古屋間で2027年に開業。2045年には大阪まで延伸

2011年4月21日

"超伝導"磁石を搭載



↑ 浮く

超伝導磁石の応用

強磁場実験に



16T

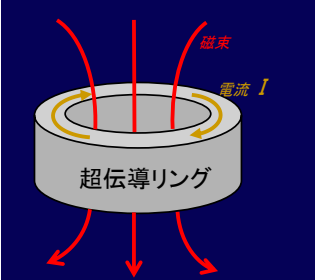
医療の現場に



MRI


MRI (磁気共鳴画像法)
開発者に対し2003年ノーベル賞

超伝導では永久電流



超伝導リング

電磁誘導の法則




誘導電流 ← 磁束の時間変化

抵抗ゼロ → いったん電流が流れ出すと永久に電流が流れ続ける

超伝導電力貯蔵システム

応用例



SMES本体

冷凍機
クライオスタット
電力貯蔵用超伝導コイル
ヘリウム容器

超伝導コイル

技術開発機構 NEDO HPより

電気 (永久電流) を直接超伝導コイルに「磁気エネルギー」として貯蔵

電気抵抗ゼロを利用したロスのない超伝導送電線



350m 超伝導ケーブル



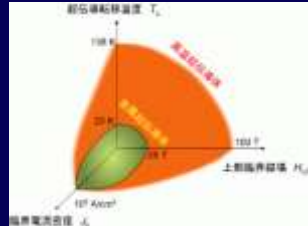
超伝導ケーブル

超伝導体
超伝導シールド
コルゲートABSクライオスタット
PPLP: 絶縁
液体窒素 (非毒)

2006年 世界初の敷設 (住友電工) 本格送電に向けて一歩ずつ、...

住友電工 HPより
<http://www.sei.co.jp/super/>

超伝導には無限に巨大な電流が流せるか？



超伝導転移温度 T_c

100 K

0 K

臨界電流密度 J_c

100 A/cm²

0 A/cm²

超伝導体

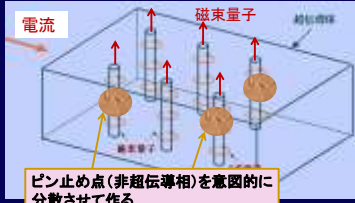
上製超伝導線 J_c

超伝導電流密度 J_c

→ NO!
(臨界電流あり)

超伝導で強い磁場が作れる、、、しかし

電流が流れることで発生する磁場による
磁束が電流と作用(ローレンツ力)して運動
→ 超伝導を壊す!



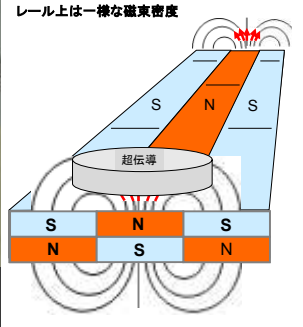
ピン止め点(非超伝導相)を意図的に
分散させて作る

磁束が動かないように
「ピン止め」するとよい → 臨界電流値をより
高めることができる

磁石のレールの上を滑る超伝導体



黒く見える点:ピン止め点となる
微細分散した非超伝導相(211相)



→ 大電流を流すための基盤技術

こんなにすばらしい性質があるのに、、、

応用上の最大の障害

- ・低温寒剤が必須
→ コストがかかる
→ 装置が大きくなる
(寒剤のスペース)

* 銅酸化物高温超伝導は寒剤は液体窒素のみでよいが、セラミクスであるため、線材と使用するには高度な技術が必要

なぜ超伝導になるのか？

超伝導発見(1911)



Onnes
Nobel Prize (1913)

・超流動の発見
・ボーズ・アインシュタイン凝縮
・量子力学の発展

「BCS理論」により解明(1957)



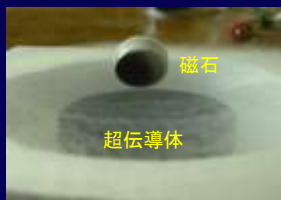
Bardeen Cooper Schrieffer
Nobel Prize (1972)

半世紀近い
悩み

古典的な物理学
では説明できな
かった

巨視的スケールに現れる量子力学の世界

超伝導 **低温物理学の華!** 超流動



電気抵抗ゼロ

多くの金属、酸化物など

電荷を持つ(-2e) → 電気を運ぶ



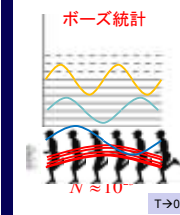
粘性ゼロ

ヘリウム4、ヘリウム3など

電気的には中性 → 質量を運ぶ

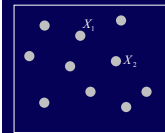
2つの粒子の従う統計性の違い(量子統計)

ボーズ粒子



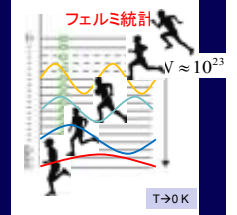
1状態に何個でも
入れる

箱の中には N 個の粒子



- 箱の中に一様に分布 (粒子の波動性)
- エネルギーがとびとびの値

フェルミ粒子



1状態に1個
(パウリの原理)

ボーズ・アインシュタイン凝縮(BEC) ← A. Einsteinの予言(1925)
(=低温でほとんどの粒子が最低エネルギーの同じ状態をしめる)



ヘリウム4の超流動: ボーズアインシュタイン凝縮

^4He (ボーズ粒子)

1937 超流動の発見 $T_{SF}=2.17\text{K}$
P. L. Kapitza
(Nobel prize in 1978)

1938 ボーズアインシュタイン凝縮 (BEC) として説明
F. London

ド・ブロイ $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$ h : プランク定数 $=6.63 \times 10^{-34}\text{Js}$

ヘリウム原子 \rightarrow 軽い!

運動エネルギー $E = \frac{1}{2}mv^2$ $\xrightarrow{\text{熱平衡のとき}}$ $E = \frac{3}{2}k_B T$ \rightarrow 熱エネルギー

高温 \rightarrow 粒子的に扱える

\rightarrow 熱的ド・ブロイ波長 $\lambda_D = \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}} \left(= \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \right)$

低温 \rightarrow 波動性が無視できない

「軽いもの + 低温」で特に波動性が顕著

ヘリウム4の超流動: ボーズアインシュタイン凝縮

^4He (ボーズ粒子)

1937 超流動の発見 $T_{SF}=2.17\text{K}$
P. L. Kapitza
(Nobel prize in 1978)

1938 ボーズアインシュタイン凝縮 (BEC) として説明
F. London

\rightarrow 熱的ド・ブロイ波長 $\lambda_D = \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}}$

$\lambda_D < a_0$
 $\lambda_D > a_0$
 $\lambda_D \gg a_0$

a_0 : 平均粒子間距離 (He: $\approx 0.3\text{nm}$ 程度)

干渉

低温 \leftarrow 高温

$T_{SF}=2.17\text{K}$

BEC

超流動

常流動

ヘリウムは絶対零度でも固体にもならない! @1気圧

で、どうやって固体よりも安定な液体状態が出来るの? (秩序の形成をみる?)

運動量ゼロへの凝縮(秩序)

固体よりもお徳な、「秩序ある液体」(超流動状態)
 \rightarrow 運動量空間での秩序

^4He の圧力-温度相図

Pressure [bar]

30
25
20
10

固体

液体 (超流動)

液体 (常流動)

気体

temperature [K]

1 2 2.17 K

\rightarrow アボガドロ数個の粒子が一気に同じ量子状態(運動量ゼロ)へ凝縮

超伝導発見から半世紀のなぞ

1911 Kamerlingh Onnes

Nobel Prize (1913)

電気抵抗

温度

なぜ?

古典的な物理学の範疇ではとうてい説明できない

ほぼ半世紀間、謎のままだった*

超伝導状態

電子

電子はフェルミ粒子!

電子は「ボーズ凝縮」を起こせるのか?

^4He (ボーズ粒子) \rightarrow **電子 (フェルミ粒子)**

ボーズ粒子

1状態に何個でも入れる

フェルミ粒子

1状態に1個 (パウリの原理)

Cooper (1956)

フェルミ粒子2つが対(クーパー対)をつくれればボーズ粒子として振る舞う

クーパー対 (電子対)

ボーズアインシュタイン凝縮 (BEC)

超伝導50年の謎を解く -BCS理論

1957 Bardeen, Cooper, Schrieffer (BCS) 理論

電子2個が対をつくって運動 (クーパー対を形成)

クーパー対

Bardeen Cooper Schrieffer

Nobel Prize (1972)

結晶の音波(フォノン)を交換して得る電子間引力 (電子-格子相互作用)

それまでに知られていた超伝導の実験結果を見事に説明した!

人類が半世紀要した理由 \rightarrow 量子力学の発展なしには説明できなかったため

超流動 ^4He と ^3He 中性子1個の差が、、、、

^4He 安定同位体

陽子 --- 2
中性子 --- 2
電子 --- 2

全フェルミ粒子数 → 6

フェルミ粒子が偶数個集まるとボーズ粒子として振る舞う

^4He 原子 = ボーズ粒子
→ ボーズ統計

液化温度 $T = 4.2\text{K}$
超流動転移温度 $T_{SF} = 2.17\text{K}$

^3He

陽子 --- 2
中性子 --- 1
電子 --- 2

全フェルミ粒子数 → 5

^3He 原子 = フェルミ粒子
→ フェルミ統計

液化温度 $T = 3.0\text{K}$
Q. 超流動転移するのか???

量子統計性の違いから来る超流動状態の違い

^4He (ボーズ粒子)

1937 超流動の発見
P. L. Kapitza $T_{SF} = 2.17\text{K}$
(Nobel prize in 1978)

1938 ボーズ・アインシュタイン凝縮 (BEC) と説明
F. London

1状態に何個でも入れる
ボーズ粒子

^3He (フェルミ粒子)

1972 超流動の発見 $T_{SF} = 0.001\text{K}$
D. Osheroff et al. (Nobel prize in 1996)

フェルミ粒子が対 (^3He 原子のクーバー対) をつってボーズ粒子として振る舞う

ボーズ・アインシュタイン凝縮 (BEC)

フェルミ粒子

クーバー対および対形成機構の多様性

超伝導のクーバー対 (BCS機構)

(a) s-wave

s波一重項

クーバー対

→ 格子振動(フォノン)を媒介した引力(BCS機構)

^3He 超流動のクーバー対

(c) p-wave

p波三重項

→ スピン揺らぎ (スピンを同じ方向揃えようとする揺らぎ)

→ クーバー対形成機構の多様性

強磁性スピン揺らぎによる引力の描像

強磁性スピン揺らぎを媒介

スピン揺らぎに媒介される多体力の直観的描像

↑ スピンをもち粒子1が離れた際に、その近りに↑成分をもつスピンのみが生じる。粒子の再遷に付けたられた矢印は粒子1の影響による変化を示す。↑(↓)スピンをもち粒子2が近くを通りかかるとこの状態に引き込まれる遷移がみられる。

格子振動を媒介

BCS機構

「BCSの壁」を越えた超伝導の発見

超伝導転移温度の最高記録は1985年当時、24K (Nb_3Ge)

理論家は、、、

超伝導転移温度は高くても30~40K程度まで

→ 「BCSの壁」

限界と思われていたが、

1910 1930 1950 1970 1990 年

液体窒素

銅酸化物

鉄系高温超伝導物質群

重い電子系

銅酸化物高温超伝導体の発見 (1986)

1986 Bednorz & Müller

銅酸化物 ($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$)で超伝導 $T_c \sim 30\text{K}$

Nobel Prize (1987)

Müllerらの探索指針
Jahn-Teller型の強い電子-格子間相互作用を持つ系として CuO_6 八面体を含む物質を探索した。
(→BCS機構を最大限に生かした超伝導)

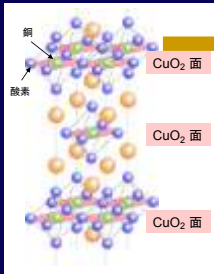
電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)

温度 (K)

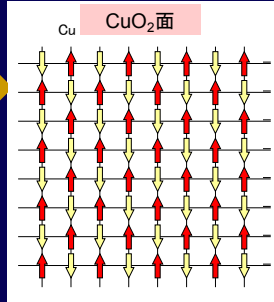
J.G. Bednorz and K.A. Müller, Z. Physik B64, 189 (1986)

銅酸化物高温超伝導体の特徴

層状ペロブスカイト構造
La_{2-x}Ba_xCuO₄

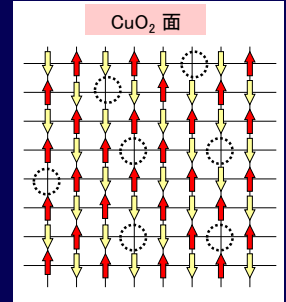
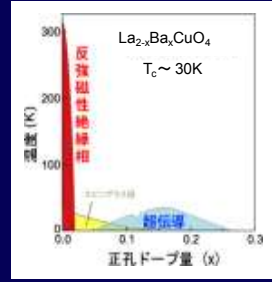


・2次元層状構造 (CuO₂面)



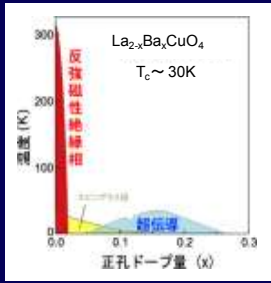
・もともと反強磁性絶縁体

銅酸化物高温超伝導体の特徴



・もともと反強磁性絶縁体
・キャリアドーピングで超伝導

銅酸化物の発見がもたらしたもの



従来の超伝導の常識を覆す発見!



- ① セラミクス (電気を通さない絶縁体) を母体とした物質で超伝導が出たことの驚き
- ② 従来超伝導を壊すと理解されていた磁性 (反強磁性) に近いところでのみ超伝導が発現することの驚き

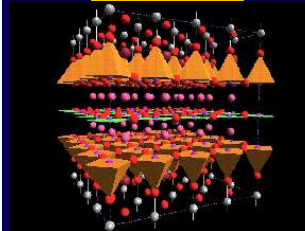
→ 強相関電子系物質群での超伝導探索へ

発見から25年経たが未だに謎!

なぜこんなに高い温度で超伝導??

Hg系 (高温超伝導の世界記録)

T_c ~ 130K 高压下で「153K」まで上昇 (現在世界最高記録)



金属の超伝導を解明したBCS理論では、高温超伝導を説明できない。発見後、25年以上経た現在も、まだ万人が納得する決定的な理論は現れていない。

高い温度でも超伝導状態を保つにはより強いクーパ対形成の引力機構が必要!

メカニズム解明に向けて ~状況証拠

- ① BCS理論と同じくクーパ対は形成される
*ただし対の空間対称性が異なる

BCS理論で理解される通常の超伝導

銅酸化物

s波一重項クーパ対

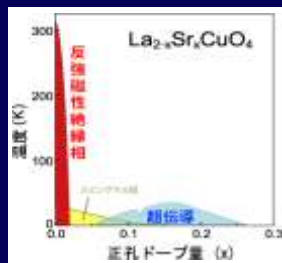


d波一重項クーパ対



同じところに来ない(原点で振幅ゼロ)のが安定
← 強い電子間の斥力による

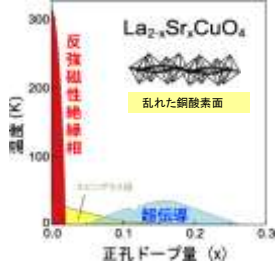
- ② 傍らに反強磁性相がある
強い電子間の斥力がある



ヒント ~超伝導と磁性の出会い~

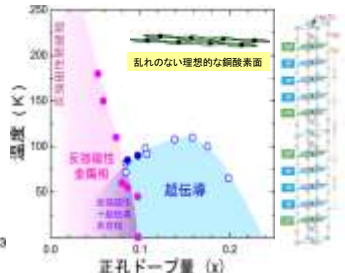
発見から25年間の「謎」への挑戦

多くの人が信じている 実験的に明らかになった相図



しかし、理論で誰も再現できていない

多層型銅酸化物から得た相図(2008)



再現する理論がある!

→ 反強磁性相互作用から生まれる超伝導!
(反強磁性と超伝導はどちらも同じ起源!)

反強磁性スピン揺らぎによる対形成の描像

格子振動を媒介

BCS 描像

強磁性スピン揺らぎを媒介

³He 描像

反強磁性スピン揺らぎを媒介

高温超伝導

超伝導発現機構の多様性！

重い電子系超伝導

1979 重い電子系物質CeCu₂Si₂で初めて超伝導の発見 (T_c = 0.6 K)

反強磁性 RKKY相互作用 4f電子 Kondo効果 (近藤 淳)

局在 遷移

Steglich (ドイツ)

「反強磁性」相から離れると超伝導は消える！
→「磁性」を担っていた電子がなんと「超伝導」も担う！

電子同士がにらみ合って動きにくい電子系 (=強相関電子系) で共通して起こる「けったい」な超伝導 (=非BCS機構)

BCS型超伝導と明確に異なる電子状態

他の強相関電子系超伝導でも

反強磁性 超伝導

圧力で磁性体が超伝導へ変貌！

「反強磁性」を起源とした新しいタイプ(非BCS機構)の超伝導
クーパ対の引力源が異なる！

- 潮流 - 今、私たちの研究フロンティア

磁性 超伝導

スピン三重項超伝導体

高温超伝導体と同一構造(Cu→Ru)

p波三重項クーパ対

電子

T_c = 1.5 K

東京大 前野悦輝教授

T_c = 0.001 K

CS 超伝導 (山本 義弘)

* 三宅先生作成の図表を元に更新

クーパ対の対称性: その多様性の不思議

クーパ対

2つの電子の
・相対軌道運動
・相対スピン状態
に関する多様性
がわかってきた

超伝導の発現機構に深く関係！

s波一重項	d波一重項	p波三重項
(a) s-wave 	(b) d-wave 	(c) p-wave
金属系超伝導 従来型(BCS)	銅酸化物 高温超伝導 強相関物質で起こる 超伝導体の多数	³ He超流動 極希に超伝導体でも Sr ₂ RuO ₄ (1998) UPt ₃ (1996) など数例知られる

- 潮流 - 今、私たちの研究フロンティア

磁性 超伝導

強磁性体から生まれる超伝導

強磁性1 超伝導

強磁性2

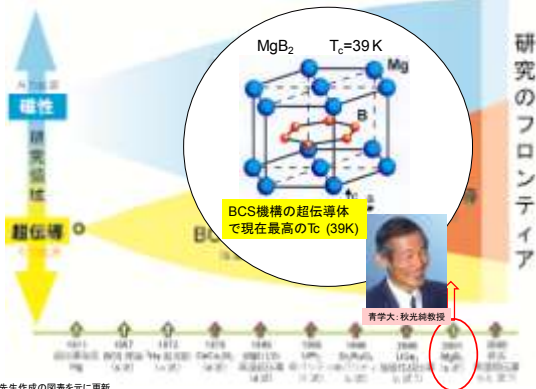
T_c = 0.75 K

Savona (Cambridge, UK)

研究のフロンティア

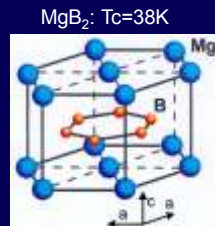
* 三宅先生作成の図表を元に更新

- 潮流 - 今、私たちの研究フロンティア



* 三宅先生作成の図表を元に更新

BCS超伝導機構を最大限に生かす

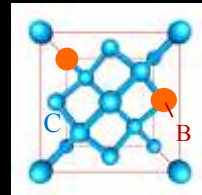


軽元素(B)からなるsp₂混成軌道

$$\omega_D \sim \frac{1}{M^2}$$

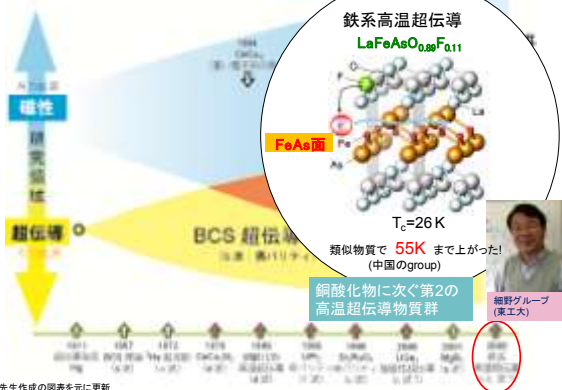
高いデバイ周波数 → 強い電子-格子相互作用
→ BCS機構での 室温超伝導 の期待も...?

B-doped diamond: Tc~10K



ダイヤモンド構造 (sp₃混成軌道)
→ 強い電子-格子相互作用
ホウ素置換でホールドープ

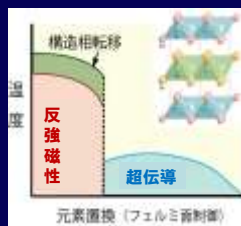
- 潮流 - 今、私たちの研究フロンティア



* 三宅先生作成の図表を元に更新

鉄系高温超伝導の謎 (2008-)

鉄系超伝導体 はなぜこれほどTc(最高55K)が高いのか?!



新しさ: 超伝導の傍には
磁気相転移と共に
構造相転移のあること

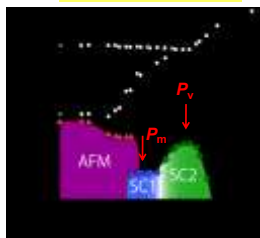
「スピンの自由度」
+「軌道の自由度」
の新しい物理があるか?

→ 銅酸化物高温超伝導に似ている!?
→ 拡張s波クーバー対?

これまででない超伝導機構の可能性

価数揺動超伝導機構

重い電子系
CeCu₂Si₂ (Tc=1~2 K)



SC1 Ce³⁺ SC2 Ce³⁺ ↔ Ce⁴⁺
反強磁性揺らぎ機構
価数揺らぎ機構 (Miyake et al.)

原子価スキップ元素

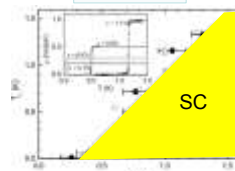
	B ³⁺	C ⁴⁺	N ⁵⁺	O ⁶⁺	F ⁷⁺
m=2	Al ³⁺	Si ⁴⁺	P ⁵⁺	S ⁶⁺	Cl ⁷⁺
m=1	Ga ³⁺	Ge ⁴⁺	As ⁵⁺	Se ⁶⁺	Br ⁷⁺
m=0	In ³⁺	Sn ⁴⁺	Sb ⁵⁺	Te ⁶⁺	I ⁷⁺
	Tl ³⁺	Pb ⁴⁺	Bi ⁵⁺	Po ⁶⁺	At ⁷⁺

Pb_{1-x}Tl_xTe

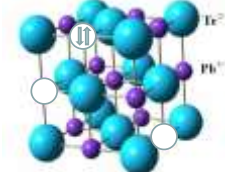
物産化学入門 遠藤忠 他 講談社サイエンティフィク

電荷移動揺らぎ機構

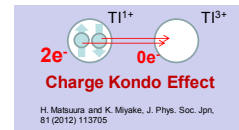
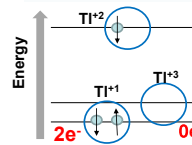
Pb_{1-x}Tl_xTe



Y. Matsushita et al., Phys. Rev. Lett. 94, 157002(2005)



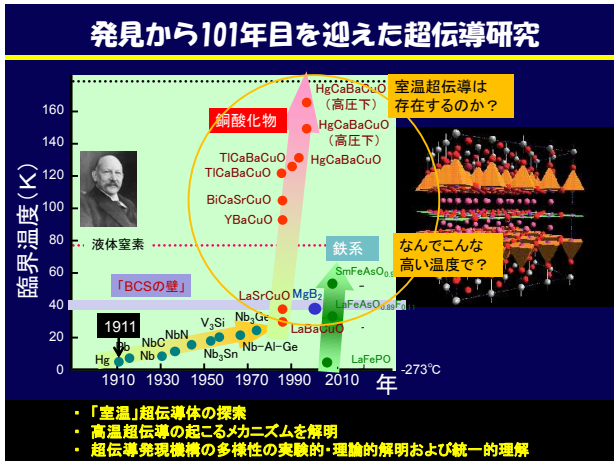
Tl¹⁺ < Tl³⁺ << Tl²⁺



H. Matsuura and K. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 113705

Negative U model (on-site attractive interaction)

新しい超伝導機構の可能性?



元素の組み合わせは無限！

導電材料、絶縁素材、磁性材料、半導体素子、特殊素材、..... etc.

世界最高性能 高温超伝導材料

物性科学は21世紀の錬金術！

HgBa₂Ca₂Cu₃O_{6-y}
(高温超伝導の世界記録 T_c ~ 160K)

物性(物質)科学はその組み合わせ「協奏」を楽しむ



「超伝導のフロンティア」まとめ

~絶対零度は「無の世界」か？

↓ 絶対零度への挑戦!

超伝導・超流動の発見へ
- 静かに華やかな量子力学の世界の発見 -

↓ 高温への挑戦!?

どこまで高温で起きるか？
・新しい超伝導材料、新しい超伝導機構の発見へ