

低温センターだより

第 8 号

1988 年 12 月

東 京 大 学
低 温 セ ン タ ー

目 次

液体ヘリウム今昔随想	教養学部基礎科学科 眞 隅 泰 三	1
液体ヘリウムからの解放	理学部物理学教室 寿栄松宏仁	3
研究室紹介 工学部物理工学科内野倉研究室	内野倉國光, 前田 京剛	6
有機物伝導体	低温センター 大 嶋 孝 吉	13
簡易純度計の試作	低温センター 高 山 敬 史, 早 坂 洋	19

液体ヘリウム今昔随想

教養学部 基礎科学科 眞 隅 泰 三
(内線 322)

1950年代前半、日本で液体ヘリウム液化機が稼働していたのは東北大学金研だけであった。筆者は大学院時代液体酸素しか使ったことがなかったし“液体ヘリウム”の実物を見たこともなかった。海外留学で米合衆国イリノイ大学の研究室に拾われて、やっと液体ヘリウムを毎日使うようになったが、滞米中に物性研が出来て川村肇教授がホットエレクトロンのサイクロトロン共鳴の実験をして居られるという話を聞き、またその論文を見せていただいて内容にも大いに惹かれたが、一方東京でもやっと液体ヘリウムが使える様になったのかと感慨深かった。

後に帰国して、その物性研にもいろいろとお世話になったが、教養学部へ赴任して至る所ベンベン草が茂っている姿を見てここで液体ヘリウムを用いる実験がやれるかなと一時たじろいだ。しかし、最先端の研究にはどの道丸太小屋精神が大切に研究条件をふくめて何でも他人のせいにするのはよくないので、どこか呑気な自分の長所を利用することにした。最初は物性研、定常的には低温センターから2リットル程度のガラス容器に液体ヘリウムを供給していただき、中型トラックに乗って飛んで帰ってそれが蒸発しない内に実験をしてしまい、風船にガスを回収して返却するという御手玉遊びのような珍妙な研究生活を送った。東京大学の学生にも万卷の書物ではなく自然の姿をとおして物理の実験の面白さを感じる様になってもらいたいと考えたのが始まりであった。

やがて学内各位の御理解で、教養学部にも低温サブセンターが設置され、5T程度の超伝導磁石を購入するため羽田税関へ赴き、免税審査官に特に掃引速度をめぐって核磁気共鳴とサイクロトロン共鳴の相違について講義をしたり、納入品をテストしたりしてやっと実験の体制が出来た頃、“大学紛争”が起こった。

いかついヘルメット姿の学生諸君に 低温サブセンター付近は危険だと説明して了解はとってあったが、液体ヘリウム容器の供給は数ヶ月停止になった。彼等曰わく、“この重大な時機に日常的な研究に埋没するなどは何事であるか!”と我々教官を叱正していたが、小生には余りよく理解出来なかった。“学問の府をよくするのに学問以外のゲバ棒や制度いじりで何が出来るのか?”と云ったら特に返事はなかった。(もっとも筆者はその時でも現在でも学問とは論文の数であるとは考えてい

ないがー。)しかしそれでも研究には大きな支障があり困ったが、一方この時の液体ヘリウム供給停止はこういう際の心構えの育成には大きな教訓になった。液化機を学科創設時に備えていたので、紛争中でも液体窒素だけは使用できた。実際は紛争が一段落してからであるが、小生がかねて関心をもっていた磁性半導体EuOの単結晶を工学部の旧友国府田隆夫氏がもっていることを聞き、キュリー温度 $T_c=69K$ というこの試料を借用してパルス光伝導の実験をやろうと思いついた。その時の大学院生梶田晃示君(現 東邦大学)とこれに熱中した。勿論 磁性ポーラロンやスピン無秩序散乱などの学問的興味が主であったが、液体窒素の注意深い減圧だけでも ある程度実験が出来るというところが 内心痛快であった。60年代末から70年代半ばにかけてのことである。

1983年の秋、超伝導エレクトロニクス研究班のお世話で日中交流シンポジウムがあり国慶節の翌日北京についた。この熱意のこもったシンポジウムそのものももかくとしてその時小生がうけた中国の低温研究には一つの感慨を憶えた。シンポジウムの隙間に訪れた北京大学や物理研究所(物性研のような機関)の低温施設は、欧米流の装置を見慣れている眼には左程立派なものとは見えなかった。しかし物理研究所のヘリウム液化装置、精製装置はすべて自家製であるときいて感銘をうけた。またその後もシンポジウムの際の中国側の若い人達の真剣な眼差しや、北京大学構内の池のほとりでの学生たちの歩き乍らの熱心な質疑討論を見て30年前の日本の姿とその後を回想した。87年京都で開かれた低温物理学国際会議(LT-18)でも数人の中国の旧友の顔を見た。あの際日本側の代表だった中嶋貞雄教授が云われた。“いま中国の高温超伝導の研究をささえているのはあの時の人達ですよ!”と。

さて最近の話題に眼を転じる。日本では高温超伝導ブームとやらであるが、“液体ヘリウムは不要になり低温センターもいつの日か閉鎖されるかもしれない”などという人がいるそうである。冗談ではない。現在液体ヘリウムの供給量は増加している。これは先の話と矛盾している様に受け取る人もいるだろうがそうではない。むしろこの様な冗談が語呂合せではあるまいに出て来る精神構造こそが問題なのである。基礎科学を充実させるために必要なのは直接液体ヘリウムだけではなくて、それが必要だが、自然に対する柔軟な思考力や精神である。ただ、技術面の苦労は技官の方々にも御支持いただいているが、そういう精神を育むためにこそ 液体ヘリウムも、低温技術も、同時に利用者のマナーや節度も必要なのである。現在の若い研究者諸君の研究も筆者の研究も歴史の一コマに生きていくにすぎないのであるが、90年代から2000年にはどの様になっているであろうか?

低温センターの充実と発展を期待している。

液体ヘリウムからの解放

理学部 物理学教室 寿栄松 宏 仁
(内線 4127)

私は、生来の落ち着きの無さのゆえか、京都を振り出しに東工大、物性研、筑波大、そして本理学部と、転々と研究場所を移すことになったが、お蔭でいろいろな大学および研究所の特徴を知る得がたい機会を得たと思っている。おのずから、出入りした低温センターの数も多い。

これらの低温センターに共通して言えることは、大学に設置されている他の研究サービス部門に比べても非常によく運営されている点であり、高く評価されるべきと思うと同時に、利用者として感謝したいと思っている。一つには、よいスタッフに恵まれてきたことであろうが、もう一つには、低温技術のプロフェッショナルとして研究者側から評価され、一方それに対するセンター職員の自負の様なものが支えになっていたのではないかと考えている。東北大学金属材料研究所で初めて液体ヘリウムが作られて以来40年を経ようとしているが、当初の専門職人の名残のようなものがなお、よい意味で伝わっているような気がしている。さて、この稿は、この低温センターの少し先の将来に関わる可能性のことに触れてみたい。

低温センターが支援する低温研究を整理すると、液体窒素領域の低温(LT)実験、液体ヘリウムを用いるVLT実験(ここでは $T > 4\text{ K}$ としておく)、およびULT実験($T < 4\text{ K}$)からなっていると考えるよい。LT部門は、現在、既に製造部門はもたず中継業務だけであり、純粹な経済原理にしたがって運営することも可能な領域である。問題は、VLTおよびULT部門である。この領域は、取り扱う技術の特殊性からか、低温科学および技術者の比較的せまい社会に属する集団によって従来占有されてきた領域でもある。一昔まえには一種のギルドの感があったといつてよい。

低温実験の専門家にとっては意識しないほどに慣らされてしまっているかも知れないが、液体ヘリウム(LHe)を運搬し、サイフォンをクライオスタットに挿入し、LHeを転送し、実験装置に貯めることは、多くの細かいノウハウの蓄積であり、不慣れな者にとって大きな障害であり制約であるに違いない。何より、あの重いLHeストレージを遠くから廊下を引き回してくる光景は、遠い小川から水運びをしている図と重

複し、どうしても時代遅れの感を禁じ得ない。

この部門は、さらに、技術上の問題に加え多くの困難を潜在的に持っている点にも注目したい。すなわち、

- (1) 液体ヘリウムの運搬及び輸送のコスト、
 - (2) LHeの実験装置への転送の煩雑さ、
 - (3) 実験時間及び場所にたいする制約、
 - (4) HeガスおよびLHe製造のコスト、
 - (5) (1) - (3) に不可分なHeガスの回収と回収精製のコスト、
- などである。

LHeの(4)(5)の問題は、純粹に経済の問題を越えて、Heガス資源の地球規模での著しい逼在という国際的戦略の問題にもつながっている(1970年代に、米国が資源保護の目的で輸出規制を検討し始めたと言われたことがある)。

VLTが今後、より広い分野で利用されるためにも、また専門家にとってより効率的に研究を行うにも、この様な「水汲み」からの解放を検討すべき時期にきているのではなかろうかというのが主旨である。JLT領域は、3Heおよび4Heの使用が不可避であり、従来からのスペシャリストの領域であり、現状変更は困難であろう。

より大きな市場を持つVLT領域を、ここでは考えたい。結論から言えば、この領域は最近のHe-Gas Closed-Cycle 冷凍機の進歩によって、技術的にはほぼ解決した部門ではなかろうかと考えている。この種の冷凍機は、もともとメーザーなどの通信設備の検出器冷却のため開発されたものであるが、現在では通信ばかりでなくJosephsonデバイスの冷却や超伝導磁石の冷却、高真空用のクライオポンプなどとして広く使われている。利点は、LHeおよびLN₂を必要とせず長時間の自動運転が可能なことであり、欠点は少々振動を伴うことである。小型のものでは10Kで1W程度の能力があり、またJoule-Thomson 弁を備えたものでは4.5Kで2.5Wの冷却能力を持っている。これは、毎時約2リットルのLHe再液化能力に相当し、小型の超伝導磁石や低温実験装置の冷却には十分な能力を持っていると言える。

我々の物性実験の分野では、X線回折、中性子回折、光学・分光測定など冷却能力は小さくてもよいが長時間の自動運転が必要な実験から、超伝導磁石の予冷及び蒸発Heの再液化などある程度の冷却能力も要求されるものまで、徐々に広がりつつある。

クライオスタットへの応用の技術と実績が蓄積されれば遥かに多くの実験室で用いられるように思われる。

唯一の問題は、設備の価格である。小型の冷凍器で300万円程度である*。当低温センターのLHe価格で換算すると1000リットル/年×7年で償却することになる。この価格には運転経費は含まれていないが、それは低温センターの設備、運転、人件費等の種々のコストに比べれば遥かに低額である。さらに、今後超伝導材料を利用した装置、超高真空装置、医療用および分析用NMR装置などの増加にしたがってこの種の冷凍器の生産コストは大いに低減することが期待される。また、冷凍能力の低い20Kから4Kへの低温域では、磁気冷凍法を併用することにより、能力はさらに改善されるであろう。

この様に、経済原則から考えれば、低温センターの負担するかなりの割合を、この種の冷凍器で置き換えことが可能な勘定になる。勿論、低温センターには予算措置が認められるが各研究室の冷凍器には認められない、あるいは逆といった別種の経済問題のあることは知っている。しかし、研究の効率と経済効率に合わないことが、そう長く続くとは思えない。また、他大学の低温センターの将来計画などに大型He液化施設の更新が盛り込まれるケースを何度か見てきているが、科研費による研究設備の増加の後始末を低温センターが肩代りしていることもある。

以上のような傾向は、いわば液体ヘリウムからの解放なのであるが、低温センターの伝統とは相入れないものであるかもしれない。しかし、もし将来期待されるなら、これら小型冷凍器を用いた種々のクライオスタット設計のソフトがもっと開発されなければならないであろう。低温センターはこの方向を支援すべきか、その役割を視野に入れて検討すべき時期が遠くないように思っている。

* 20Kで2Wの冷却能力をもつもの。3W/4.3Kでは1000万円程度になる。

研究室紹介

工学部物理工学科内野倉研究室

内野倉 國光・前田 京剛
(内線 6846)(内線 6848)

工学部物理工学科に内野倉研究室が誕生してから丸三年が過ぎた。我々の研究室は、田中昭二研究室時代から、いつも液体ヘリウム・液体窒素を大量に使用して仕事をさせていただいており、何かに付けて、低温センターにはご面倒をおかけしている。そこで、この機会に我々の研究内容の概略を知っていただくことで、低温センター並びに関連緒氏への感謝・お詫びとしたい。

我々の研究室は、固体の物性・応用物性を研究しており、従って一年半前のいわゆる”HIGH- T_c 騒動”は、当時酸化物超伝導体の研究に携わっていなかった我々のグループにとっても一つの転回点と呼ぶべき出来事であり、以下でも研究内容からいくつかの話題をピックアップして、それらを”HIGH- T_c 以前”と”HIGH- T_c 以後”という風に分けてお話ししよう。

(1) HIGH- T_c 以前

このころは主に二つの研究課題を扱っていた。一つは電荷密度波の示す特異な集団運動の性質を調べる事であり、もう一つはアルミニウム製分子線エピタキシャル成長装置を用いた超伝導薄膜の研究である。

①電荷密度波のダイナミクス(K_0, MoO_3 が低温で示すスイッチング現象)

電荷密度波(CDW)状態は、超伝導状態の様に、物質が低温で示す量子凝縮相の一つであるが、この現象は電子系の次元性が低い時に頻繁に現われる。CDWができた状態は普通は半導体(絶縁体)であるが、一次元的な電子帯構造を持った物質では、CDWが集団で電気伝導に参加することが可能であることが理論的にも示されていたが(30年前にはこの機構が超伝導の理論の一つであった)、人工的に一次元的な物質が合成され始めると、どうもCDWの集団運動であるらしい現象が次々と発見されてきた。CDWの運動(スライディング)による超伝導の可能性は、初期の段階で、実験的にも理論的にも否定されたが、この現象が物理現象として非常に多彩な側面を持っていた為に、多くの研究者の注目を集めた。超伝導理論の創始者の一人であるBardeenが、この現象を、一種の巨視的量子トンネリングであると強く主張したことも、研究者の興味を煽るのに一役買っていたものと思われる。我々も、電気伝導度測定や雑音測定を中心にこの問題に取り組んでいたが、

ちょうど三年半ほど前に、やはりCDWのスライディングが観測される物質の一つであるブルーブロンズ $Ko_{0.3}MoO_3$ が、低温で10 V程度の電圧をかけるとドラスティックなスイッチング現象を示す事を発見した[1]。スイッチングによって、伝導度は4-6桁増大する。もちろんこの現象はCDWのスライディングによるものである[2]。我々自身、当初は、伝導度の増大は大きいので、現象その物はドラスティックであるが、他の物質でも類似現象がすでに観測されており、物理として本質的に新しいものは余りないのではという気もしたが、せっかく自分達で発見した現象であるので、しばらくこの現象を追掛てみることにした。世界の他の研究グループでも（理論家も含めて）この現象に注目したところは4-5箇所あり、これらの多くの研究グループの努力によって、（詳しいことは、専門的になるので省略するが）ごく最近になって、この現象はCDWのスライディングの持つある側面が初めて観測されたものであることが解ってきた[例えば3,4]。

更に、 $Ko_{0.3}MoO_3$ の低温のスイッチング状態では、電流応答の変化がドラスティックな為に、これまで他の物質では、それぞれ部分的にしか見えていなかった現象が一遍に全て観測され、従ってそれらの相互関係もよく理解できるようになった[5,6]。CDWのスライディングに関する最も重要な問である、スライディングが荷電物体の古典的運動か、あるいは巨視的量子トンネル現象かという問については、現在では、ほとんどの人が前者に軍配を上げており[7]、その意味でCDWのスライディングの問題は大方研究が終わったと言えないこともない。しかし、その間に、実に多くの現象が発見され、新たな概念が生まれてきた。これまでは、それらの相互関係をコンシステントに理解するという点で一つすっきりした理解がなされていなかった様に思う。それが、 $Ko_{0.3}MoO_3$ の低温のスイッチングでは、同じ物質の同じ温度で色々な現象が現われてきており、どの様な時にどの様な応答が現われるかを調べる事によって、CDWのスライディング運動に対するより具体的なイメージを描く事ができるようになった。この現象の発見の意義はその様なところにも有るのであろう。

②MBE法による薄膜作成

今ではすっかり影が薄くなってしまったが、“HIGH- T_c ”以前の“HIGH- T_c ”狙いのお決まりのコースとも言うべきものの一つが、“励起子超伝導”と呼ばれているものであった。即ち、半導体と金属の極薄膜を作成すると、半導体中の励起子が媒介となって金属中の電子間に引力が働き、非常に高温で超伝導が実現するという理論的予測をより所に、多くの実験家

がその様な状況を実現させようと努力を重ねていた。我々も、半導体技術を応用して良質の薄膜を作成することにより、この問題に取り組もうとしていた。そこで導入されたのが分子線エピタキシャル成長装置(MBE)であったが、何しろ予算のない大学の研究室のことであるので、国産のアルミニウム製第一号機であった。それでも、当時のスタッフや大学院生の努力によって、 T_c は低いが高質の薄膜が作成できるようになってきた[8]。又超伝導多層膜を作成することによって、薄膜における超伝導現象に対するセンスも研究室に蓄積されつつあった[9]。そこに降って沸いたのが”HIGH- T_c ”事件であり、バルクで液体窒素超伝導がいとも簡単に実現してしまい固体物理関係者全体が一種異様な興奮状態にあった中で、誰もがもはや励起子超伝導という言葉に全く魅力を感じられなくなり、これらの方向の研究は、そこで、ぶつりと絶ち切られてしまった。

(2) ”HIGH- T_c ”以後

酸化物超伝導対における窒素温度超伝導の実現は魔性を秘めているかに見えた。田中研究室時代から酸化物超伝導体を手掛け、高温超伝導体の研究でもリーダー的役割を果たした北沢・内田グループの仕事を側で見ていただけではつまらないので、一度は魔性に引きずりこまれてみようという事で、我々のグループも、昨年四月から大方向転換して、慣れない酸化物の研究を始めることにした。

① $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の試料作成条件の検討

当時、応用的に非常に注目されていたのが、歴史的90 K超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と同じ、酸素欠損三重ペロブスカイト構造を持つ $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ であった。即ち、La-Ba-Cu-O系は、初め、 K_2NiF_4 型の30-40 K超伝導体としてデビューしたが、同じ元素の組み合わせでもLa:Ba:Cu=1:2:3として試料を作成すると80 K程度から抵抗が下がり初め60 K付近で抵抗がゼロになるというものである。どういう訳かこの物質は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と違って、超伝導特性の良い物がなかなか得られないのであった。何故この物質が応用的に注目されるかと言うと、材料のコストが Y_2O_3 よりも La_2O_3 の方が1/4から、時には1/7程度であったからである。従って、La-Ba-Cu-O系でもY-Ba-Cu-O系と同程度の試料ができれば工業的な価値は非常に高いと思われる。そこで、酸化物入門用の課題として、手始めにこの系で良質な試料を作成する事を試みた。その結果、二ヶ月半後には、初めて、80 Kで抵抗ゼロになる試料の作成に成功した[10]。それと同時に、それまで、この系では正方晶で90 K超伝導が実現しているのではないかと言われているのも誤りである事も解った。しかし、そこから先が難物で、全く

特性の改善が見られない。世界的にも、80 Kでゼロ抵抗を実現したという報告が、我々の報告の後幾つか続いたが、その後記録は足踏み状態であった。そこで、X線・中性子回折による構造解析・直流および交流帯磁率測定、そして、電気抵抗の測定や化学分析などを併用して、作成条件と試料の構造や超伝導特性の関係をよりきちんと調べた結果、かなり制御性が改善されてきて[11]、現在では、92 Kでゼロ抵抗になる試料ができるようになり[12]、一応所期の目的は達せられたことになる。この結果は、La系ではもう良質の試料の作成は無理だろうと言う大方の予想を見事に裏切るものであり、我々も満足出来るものであった。しかし、一方、予想外に多くの時間を、非常に狭い問題に費やしてしまったという反省もあり、(決して応用物理を卑下するわけではないが)もともと基礎物性を研究していた研究室としては、今年は、応用物理ではなく基礎物理の仕事を何かして、高温超伝導機構説明に対して何か寄与できたらと思う次第である。その取り掛かりとして、現在新超伝導体Bi-Sr-Ca-Cu-O系のCuサイトの不純物置換効果を研究中である。

②Bi-Sr-Ca-Cu-O系のトンネル効果

昨年度は応用物理ばかりやっていたと書いたばかりだが、実は、我々も少しは基礎物理もやっている。我々は"HIGH-T_c"以前から、余り前例のない、一次元物質のCDWギャップや状態密度をトンネル効果によって見ようという試みを行っており、K_{0.3}MoO₃では、CDW状態の非常に特徴的な側面が現われていると思われる結果が得られている[13]。高温超伝導体に対しても(我々がスタートする時点で既に多くの報告例があったが)トンネル分光を適用してみようというのは、自然の成り行きであった。その結果、一年近くかけて、YBa₂Cu₃O_yについて、少なくともギャップ構造の大きさについては再現性の良い結果が得られるようになり、酸化物におけるトンネル接合の作り方にも慣れてきて、混沌としている高温超伝導体のトンネル分光に関する他のグループの結果を判断する基準の様なものが自分達のところに生まれかけたところでもあった[14]。そこに、新たな高温超伝導体Bi-Sr-Ca-Cu-O系が出現した。まず単一相化から始め、次に早速トンネル分光測定に取り掛かった。YBa₂Cu₃O_y系でトンネル測定を始めた時は、正直なところ、今から焼結体でトンネル測定を初めて何か新しいことが解るだろうかという不安もあったが、そのお陰で、比較的早い時期にBi系のトンネル効果の測定一番乗りができた。その結果、この系でもギャップ構造が非常に大きいという事や[15]、それが余り温度変化をしないという事も解った[16]。これらの結果が、現在問題になっている超伝導機構との関係でどの様な意味を持って来る

かという事については、話が専門的になるし、スペースの都合も有るので、詳細は文献[16,17]に譲ることにする。現在は単結晶試料を用いた測定やSTMをもちいた測定を計画中である。

③ MBE法による酸化物超伝導体の薄膜作成

励起子超伝導や多層膜の研究を中止した薄膜グループは、当然の成り行きとして、酸化物超伝導体の単結晶薄膜をMBE法で作成し物理測定を行なうというテーマを選択する事になる。MBEは原子層オーダーで構造を制御出来る非常に制御性の良い製膜装置であるので、今までの経験を生かせば、かなり良質の高温超伝導薄膜が作成出来るであろうと、誰もが考えた。しかし、一方、MBEはもともと酸素を極端に嫌って設計された製膜装置であるので、酸素が結晶化の為に必要な酸化物超伝導体をMBEで作成するということ自体根本的な矛盾を抱えていた。が、始めはデメリットの方は余り気にせずに、やればなんとかなると軽く考えて研究をスタートさせた。しかし、結果的には、この根本的矛盾点の障壁は大きく、もともと酸化物向きで無い装置を抱える我々は、現在に至っても、ゼロ抵抗50 K程度の薄膜が出来たのがベストデータで[18]、装置を酸化物向きに一つ一つ改良しているのが現状である。我々の装置の抱える特殊事情の他にも、MBE法で酸化物の薄膜を作成するというこれまでは考えた事も無い試み自体の持つ問題点も少なくない。MBEなら良い膜が出来たであろうというのは、どうもGaAsの場合の特殊事情による様であり、組成の制御、酸素分圧の問題、電子銃の制御性の問題等、酸化物超伝導体の出現は、MBE法による薄膜作成に大きな挑戦をしているかの様である。それだけに、とりくみがいのあるテーマではある。

一方、MBEの様な複雑な製膜装置を用いずとも、焼結体ベレットと一個の電子銃だけを用いた非常に簡単な方法で酸化物超伝導体の薄膜を得るという試みも行なっていたが、こちらの方はそこそこの超伝導薄膜を得る事に成功している[19]。一般にも、スパッタリングによる方法ではかなり良質の薄膜が得られる事が、早い時期から多くのグループによっても示されて居る。しかし、残念なのは、薄膜作成の主目的は、臨界電流の向上であり、バルクで解らなかつた物理現象に薄膜化によって手掛かりが与えられたと言う事はまだほとんど無いという事である。それ故、人工的に構造を制御出来るMBEへの期待は、最近ますます高まって来ている。従って、我々も、MBEによる酸化物超伝導体の薄膜作成を一つの看板とすべく、現在も努力を重ねているところである。そして、行く行くは、超伝導に

本質的であると言われているCu-O₂の層の数を人工的に制御する試みなど、MBEでしか出来ない事を将来の研究課題としてぜひ選びたいものである。

[参考文献]

- [1] A. Maeda, T. Furuyama and S. Tanaka; Solid State Commun. 55 (1985) 951.
- [2] A. Maeda, M. Notomi, K. Uchinokura and S. Tanaka; Phys. Rev. B36 (1987) 7709.
- [3] M. Notomi, A. Maeda, K. Uchinokura and S. Tanaka; Synthetic Metals, to be published.
- [4] P. B. Littlewood; Solid State Commun. 65 (1988) 1347.
- [5] A. Maeda, T. Furuyama, K. Uchinokura and S. Tanaka; Solid State Commun. 58 (1986) 25.
- [6] A. Maeda, T. Furuyama, K. Uchinokura and S. Tanaka; Physica 143B (1986) 123.
- [7] 例えばH. Matsukawa and H. Takayama; J. Phys. Soc. Jpn. 56 (1987) 1507, and H. Matsukawa; J. Phys. Soc. Jpn. 56 (1987) 1522, and references cited in these papers.
- [8] 中山佳美; 東京大学工学部修士論文(1987).
- [9] H. Obara, K. Uchinokura and S. Tanaka; Jpn. J. Appl. Phys. 26 (Suppl. 3) (1987) 1437, and Physica C, submitted.
- [10] A. Maeda, T. Yabe, K. Uchinokura and S. Tanaka; Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1368.
- [11] A. Maeda, T. Noda, H. Matsumoto, T. Wada, M. Izumi, T. Yabe, K. Uchinokura and S. Tanaka; To be published in J. Appl. Phys. Oct. 15 (1988).
- [12] T. Wada, N. Suzuki, T. Maeda, A. Maeda, S. Uchida, K. Uchinokura and S. Tanaka; Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 1989.
- [13] H. Ikuta, A. Maeda, K. Uchinokura and S. Tanaka; Jpn. J. Appl. Phys. 26 (Suppl. 3) (1987) 621.
- [14] 生田博志; 東京大学工学部修士論文(1988).

- [15] A. Maeda, T. Yabe, H. Ikuta, Y. Nakayama, T. Wada, S. Okuda, T. Itoh, M. Izumi, K. Uchinokura, S. Uchida and S. Tanaka; Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L661.
- [16] H. Ikuta, A. Maeda, K. Uchinokura and S. Tanaka; Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1038.
- [17] 内野倉国光; パリティー 3 (1988) No. 9 に掲載予定。
- [18] 中山佳美, 寺崎一郎, 篠田裕之, 清水貴志, 内野倉国光, 田中昭二;
日本物理学会第43回年会予稿集第三分冊 p.249 (1988).
- [19] I. Terasaki, Y. Nakayama, K. Uchinokura, A. Maeda, T. Hasegawa and S. Tanaka; To be published in Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) No. 8.

有機物伝導体

低温センター 大嶋孝吉
(現：岡山大学理学部)

§はじめに

1987年は高温超伝導元年として世界中が大騒ぎをしたことは記憶に新しいことと思います。このセンター便りの中でもすでに話題の一つとなっています。この大騒ぎに隠されてはいますが、有機物の超伝導体にも最近新しい進展がありました[1]。詳しい内容はこれらの解説を見ていただくとして、この文ではこの分野で東大低温センターに関係のあった研究について私的な話題を交えて述べてみたいと思います。

§なぜ有機物か

有機物の最初の超伝導が報告されたのは1980年ですが、実際にはその前の年にフランスで発見され、多分秋の物理学会で、センターの専門委員をされている教養学部の鹿見島先生が緊張した面持ちで特別に報告されたことを記憶しています。私はその当時はまったくの門外漢でしたので、現在のようにこの分野に深く関わることになろうとは思ってもみませんでした。Bardeen, Cooper, SchriefferによるBCS理論で良く知られているように、通常超伝導現象は電子間に結晶格子の歪みを媒介として引力が働くこととおきると考えられています。この様な機構で得られる超伝導転移温度は、せいぜい数十K止まりであると考えられています。セラミックスが騒がれるようになったずっと以前から、室温まで超伝導を起こすことが出来ないだろうかという考えはありました。格子振動を媒介としないで高温超伝導を得る可能性を最初にいいだしたのはLittleという人で、一次元的な有機物の伝導系を考え、この系の途中に電子分極の起きやすいたとえば色素のような側鎖をつけるというモデルを使って、電子分極を媒介としておこる超伝導の可能性を議論しました(励起子超伝導機構と呼ばれる)。そして、常温どころか1000Kの転移温度も可能と言い出したため、有機物を用いた超伝導の探求が盛んになったという経緯があります。この事を知っておられて実験の最初の報告を聞かれた方達の中には、これは大変だと思われた方もおられたのではないかと思います。報告された物質は確かに一次元的ではありましたが、転移温度(T_c)は低く(0.9 K)、圧力をかける必要がありました。しかしその後発見された、圧力をかけなくても超伝導になる同系統の物質では、 T_c よりずっと高い温度に(30 K)超伝導ゆらぎが存在していると報告されたため、この分

野の研究は、さらに騒がしい状態となりました。実際にはその後の研究で否定されることにはなりませんが、この報告が世界の有機物超伝導体の研究を刺激した状況は現在のセラミックスの最初の研究の与えたインパクトと似ていたといえましょう。現在のセラミックス系との違いは、物質の合成が難しく、だれもが研究をすぐスタートできたわけではないという点でしょう。低温センターにおける研究は、実はこの様な世界の状況をふまえたうえで始まったというわけではありませんでした。

§ 低温センターと有機物超伝導のかかわり

この頃、東大の中での液体ヘリウムを使った低い温度における研究は、物理系の研究室では当たり前のことでしたが、化学系の研究室ではまだ経験が浅く、低温センターで研究開始のお手伝いをする機会がありました。

この当時大学院生であった森 健彦さん（現分子研）、この分野では、おしどり研究者として有名な小林夫妻（東邦大、東大理）らが液体ヘリウム温度の実験のためセンターにやってこられました。この方たちは現在物性研におられる斉藤先生らとともにこの系の合成、結晶構造解析などで、日本の中心的役割を果たされていた方たちでした。この当時、圧力をかけなくても超伝導状態になる系が発見されたばかりで、東邦大の小林先生の勧めで磁気抵抗効果を測定することになりました。この時センターに在籍していた大学院生であった阪東 寛さん（現電総研）とともに測定を始めたのが出発点でした。ここで念の為注意しておきたいことがあります。この当時物理教室にはSasaki, Kobayashi研があり、低温センターと深いつながりのある研究室でした。一方化学教室にもSasaki研があり、小林夫人は助手を勤めておられました。このため共著論文を出版したときに、外部の方から共同研究者について誤解をうけることがままありました。さらにややこしいことは、物理教室の佐々木先生は退官後東邦大に移られ、この分野で小林先生と共同研究されるようになったことです。加えて、最近物理教室の小林先生も有機物の系にかかわられるようになられたという事情もあって、論文を読まれる方はFirst nameも忘れずに確認されるようお勧めします。

この研究がきっかけとなり、その後分子研より物性研に赴任された斉藤先生との共同研究が始まりました。斉藤先生は物性研で若い人達の勉強会を組織され、参加された人達の中からこの分野での重要な研究が生まれて来たことは、特筆に値すると思われれます。

§ 超伝導マグネットと有機超伝導体

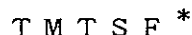
我々の研究ではセンターの共同利用装置である13.5Tの超伝導マグネッ

トが重要な役割を果たしました。超伝導コイルについてのトラブルの記事もセンター便りにあるように、実際に使ったことのある方はご存じとは思いますが、超伝導マグネットにはトラブルがつきもので、特に高い磁場を出すために用いられる Nb₃Sn系のマグネットでは、あたりはずれがあって、仕様どりの性能をだせるとはかぎらないようです。この点では低温センターのマグネットは優秀で、リード線のとりつけ不良等でクエンチがあった程度で、現在はまったく問題なく動作しています。最近では常伝導と組み合わせたハイブリッドマグネットが東北大にできあがり20T以上の定常磁場で実験することも可能になりましたが、液体ヘリウムの消費量やランニングコストを考えると、15T以下のマグネットの重要性は当分減らないと思われまます。実際強磁場の実験が必要な物質でも基本的に重要なデータはこの程度のマグネットによって得られることがままあります。有機物の系が現在得られている定常磁場の範囲で興味深い物性を示しているのはおもしろいことです。NbTi系のマグネットで得られる8T程度の磁場ではやや物足りなく、ちょうど高い磁場の研究設備の出せる磁場範囲とマッチしていたことが研究を刺激したという点も否定できないと思われまます。

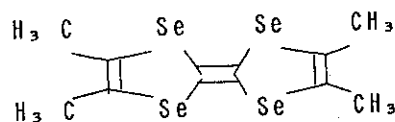
§ 有機物超伝導体の物理と低温センターでの研究

有機物超伝導体のもたらしたものは超伝導現象だけではなく、他にも物理的に興味深い新しい現象が観測されおり、この中からセンターに関係したいいくつかの例を示すことにしましょう。

TMTSF塩あるいは、発見者の名前でBechgaard塩と呼ばれる物質群があります。これは図に示す構造をもった分子の積み重なりからなる一次元的物質で、



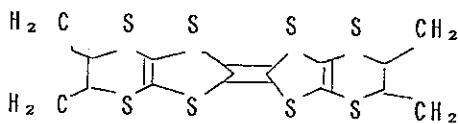
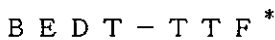
伝導の機構は炭素やセレンのもつ原子波動関数が分子間で重なることにより分子内に限られていた電子が分子間に渡り歩くことができるようになったと考えると良く、最初に超伝導になった物質はこの系列に属



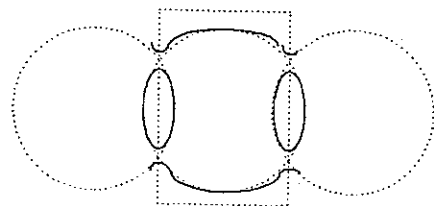
します。一般に一次元伝導系は不安定で低温では電荷密度波という状態か、スピン密度波という状態になって絶縁体化することが知られています。これは文字どおり伝導電子の電荷あるいはスピンのような密度分布をもって局在する現象です。この現象は結晶構造と関連していて、超伝導になる系はこのような状態変化をおこさない構造をもっています。しかしこのような系も磁場をかけることによってスピン密度波状態が現れるように

なることが知られるようになりました。これを普通、磁場誘起スピン密度波状態 (FISDW) と呼んでいます。この状態の非常に興味深い点として抵抗や比熱、磁化という基本的な物理量に磁場の逆数についてほぼ周期的な振動が現れるド・ハース効果的現象があらわれることがあります。さらに興味深い点は、von Klitzing がノーベル賞をもらって有名となった量子ホール効果をおもわせるような階段状のホール効果が現れたことにあります (普通のホール効果は磁場に比例する)。結局は、この現象は量子ホール効果ではなく磁場によってひき起こされるスピン密度波状態がいくつかあって、その間を移り変わる時に起こる現象である事が明らかにされました。この様な FISDW は有機物で初めて見出だされた現象です。この物質系で低温センターでなされた仕事は、磁気抵抗に現れるド・ハース的振動には2種類ある事、ホール効果の変化が相転移によるものであることなどを明らかにした点などがあります。この現象の原理的な理解は超伝導状態を記述する方程式で有名な Gor'kov によってなされました。この物質は一次元系とはいっても低温ではある程度2次元性をおびており電子の運動は外部磁場が小さい場合、進行方向に垂直に振動します。磁場が強くなると横方向の振動が制限されて、一次元性が強くなったと同じ効果がありスピン密度波状態に転移し易くなります。この相転移を起こす条件は磁場の強さと共に変化するので幾つもの異なるスピン密度波状態が生じます。最近の研究では非常に高磁場ではさらに新しい相転移がみつかり、この系は高い磁場で再び金属状態にもどるといわれています。

有機物で興味深いもう一つの物質は BEDT系と呼ばれる物質群です。これらは TMTSF系にならえば Saito塩という呼び方もできます。残念ながらこの系の最初の超伝導体は国産ではありませんでした。しかし最近日本で発見された超伝導体は、有機物では世界で最も転移温度が高く (11K) その伝導特性は低温センターで測定されました。この物質系の特徴は2次元性が強い事にあります。励起子機構を2次元系に発展させた



フェルミ面



高温超伝導体モデルにGinzburgモデルがあります。このモデルは2次元の伝導層の間に分極性の絶縁層を挟んだサンドイッチ構造をしており、非常にこの物質系の構造に類似しています。実際の物質の構造は対になったBEDT-TTF分子が井桁状に組み合わされて2次元的な構造を作り、 $\text{Cu}(\text{NCS})_2$ 分子がつくる2次元面がこれをはさんでいます(下図)。

励起子機構がこの系で働いている証拠はまだありませんが、実現の可能性を探るには、今の所最も適した系ではないかと考えられます。もうひとつの特徴は陰イオンは銅を含んだ集合体であることで、この場合は陰イオン層は伝導性はありませんが1次元的なネットワークを作っており、セラミックスで実現されているような銅と酸素からなる2次元的構造を有機物にとりこむ可能性を示したものとして注目に値するといえましょう。またこの系では

フェルミ面の構造に由来する磁気抵抗の振動(シュブニコフ・ド・ハース効果)が有機物では初めて観測され、様々な物理的性質がミクロスコピックに議論できるようになってきました。このフェルミ面の構造は、ちょうど有名なKittelの固体物理の教科書に出てくるmagnetic breakdown効果を説明するモデルフェルミ面のような形をしており(第6版、前ページ図右)教育的な、単純化された議論をする場合の裏付けとなる具体的モデル系としての役割をはたす可能性もあります。

この他にも興味深い点は数多く在りますが、冗長になるので興味のある方はしかるべき解説等を御覧いただくようお願いいたします。

§おわりに

自分のかかわった系についてのみ述べてきましたが、もちろんこれが有機物伝導系のすべてではありません。これら人間の作り出したいわゆる合成金属系にとっては、超伝導という際だった性質さえその特性の一つのものにすぎないと思われまふ。これが標題を有機物超伝導体としなかったひとつの理由です。超伝導体以外の物質については記述する余裕がありませんでしたが、有機物の系は単に今まである物質と同じ性質を実現するという以上の可能性を秘めているように思われまふ。それは例えていうならば、実用の回路にたいするテストボード的存在といえるかもしれま

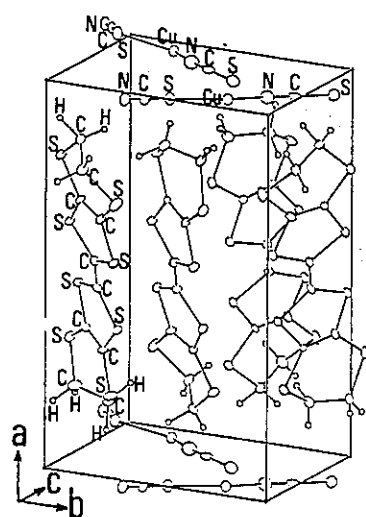


FIGURE
The crystal structure of $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$

せん。その研究と開発の過程で予期せぬ新しい発見に導く可能性があり、実際そのようなことが起こって来ました。それはひとえに有機物質系の持つ設計可能性という特徴によっています。この特徴はこれからも大きな力となってゆくとおもわれます。

§ 謝辞

最近筆者は十年以上にわたる低温センター勤務に終止符を打ち、新しい場所で(岡山大学)研究を再開することになりました。センター便りに寄稿することは反省と整理の良い機会となりました。ここで述べました研究にかかわる事柄以外にも、多くの思い出深い事があります。転出に当たり、この場を借りて多くのお世話になった方々、センター長を始めとする職員の皆様方にお礼申し上げたいと思います。

- [1] 斉藤軍治・井口洋夫、別冊 サイエンス 84 応用超伝導、
鹿見島誠一・野上由夫、パリティ vol.3, No.05 (1988)

* THTSF はテトラメチルテトラセレナフルバレンの略。

* BEDT-TTF ビスエチレンジチオロ・テトラチアフルバレンの略。

ET と呼ぶグループもある。

簡易純度計の試作

低温センター 高山 敬史・早坂 洋
(内線 2853)

1. はじめに

我々のセンターでは、年間約2万ℓの液体ヘリウムを各研究室へ供給しているが、そのうち回収されるガスは供給量の約80%である。すなわちガスに換算すると、約2700 m³のヘリウムガス損失がある。このようなガスの管理を行う上で重要になるのが回収ガスの純度である。

最近、液体ヘリウムの需要は年々約2割程度増加してきており、また利用する研究室の数も増えた。その結果、新たに液体ヘリウムを利用する研究室には簡単な回収装置の設置を必要とする場合が出てきている。しかし、回収装置（フローア、ガスバック、純度計一式を含む）の価格は大変高く、研究室の負担が大きくなってしまふ。なかでも純度計がその費用の約半分を占めていることがわかった。

そこで我々のセンターでは、安価であること、簡単に製作できること、%のオーダーで信頼できることを指針として純度計を試作したので、ここに報告する。

2. 原理

一般にHeの濃度によって変化する物理量があれば、それを測定することによってHeガスの純度Xがわかるはずである。実際にはこれに加え変化が単調で大きいこと、純度以外の要因による変化が小さいこと、測定が簡単であること等が必要である。

現在一般によく用いられているガス分析計では熱伝導率を通してXを求めている。原理は真空度の測定に広く使われているピラニ真空計と同じであり、過熱した白金線の周囲に測定ガスを導き、白金線からの熱損失がガスの成分によって異なることを利用して、抵抗値の変化に置き換えて測定する。

今回我々は、別の量、つまり音速を用いてXを決定する方法を採用した。気体中の音速Cは次の式で与えられる。

$$C = \sqrt{\frac{\gamma RT}{m}}$$

R: 気体定数 $\gamma = C_p / C_v$
T: 絶対温度 m: (平均) 分子量

このうちRとTはガスの種類には関係しないが、 γ とmはヘリウムと空気では次のように違っている。

$$\text{He: } m = 4, \gamma = 1.67$$

$$\text{空気: } m = 29, \gamma = 1.40$$

この式を使ってヘリウムと空気の混合ガスのCを計算したものが図1のグラフである。空気中での音速が約330 m/sであるのに対して、ヘリウムガス中での音速は実におよそ3倍の970 m/sにもなる。従ってこれを利用することにより、高感度な純度計ができるはずである。

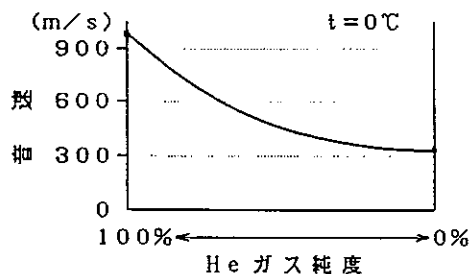


図1 音速の違い

この方法による誤差の原因として考えられるのはまず温度変化であるが、室温付近で

10℃の温度変化による音速の変化を計算すると約1%程度であるから、これを純度に置き変えると±0.5%の誤差でしかない。測定方法によってはガスの流れが誤差を生み出すが、流量を適当に制限すれば問題ない。また、式から明らかなように圧力変化は大きな誤差の原因にはならない。

3. 方法と結果

次の2つの方法を試みた。

①直接測定法 図2のように一定の距離 l を置いて超音波の送信器・受信器を互いに向き合わせ、その間のパルス状超音波の伝はん時間を測る。

音速は定義から”音速= $l \div$ 伝はん時間”として求まる。

距離計用に市販されている超音波の送/受信器

〈MA40A3S/R〉を使ってテストしてみたが、空気中では良好に動作するのに反し、ヘリウムガス中では、受信信号強度が著しく弱くなってしまった。このため、ノイズからこの信号を分離することが困難であった。原因は、振動子とガスとの機械的インピーダンス不整合ではないかと考えられる。この場合送、受信器の構造に立入って改善を加えなければならない。

②共鳴器を用いた方法 笛のような長い管を用意し、その近くに音源を置く。音源の周波数を変化させると、適当な条件の下で、管の中に共鳴が起こる。共鳴の周波数は、管の長さ L と管中の気体の音速で決まり、たとえば図3のように一端が開放された管の場合の基本共鳴周波数 f は” $f = \text{音速} \div 4 \cdot L$ ”となる。従って管長を一定にしておけば共鳴周波数から音速を知ることができる。

測定のプロック図を図4に示す。測定室の構造はいたって簡単なもので、図のように銅管(長さ200mm、直径25mm)を共鳴管とし、その中にマイクロフォン〈SD製〉を入れ、他端に管からわずかに離してスピーカー〈66P08、8Ω、0.3W〉を取り付ける。これに電気回路を取り付けて作動させる。アンプのゲインを上げるとマイクとスピーカーの間でハウリングが起きるが、共鳴管のQ値が大きい時には、ハウリングの周波

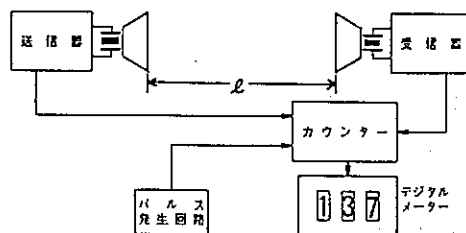


図2 距離計

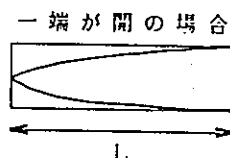


図3 音の共鳴

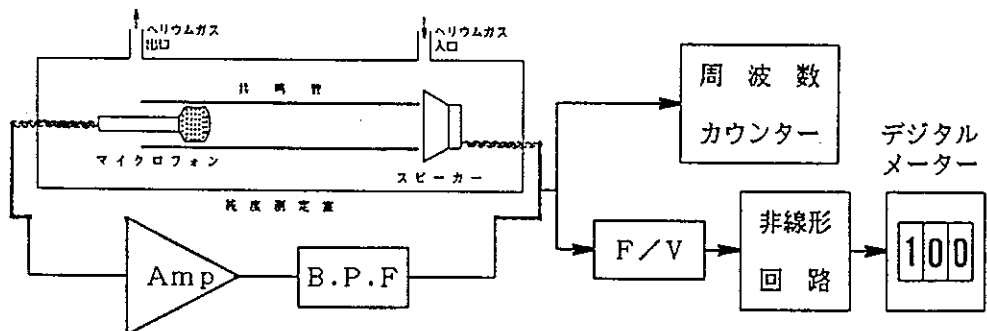


図4 測定のプロック図

数は管の共鳴周波数と一致する。バンドパスフィルタ（B. P. F）は、基本モードにロックさせるため、つまり高次のモードの共鳴や共鳴管以外による共鳴を除くために、必要である。

ヘリウム純度による発振周波数の変化を測定した結果を図5に示す。（He純度は現有の熱伝導式純度計〈ZAF6EP12-1〉を使って測定した。）周波数カウンターを使って周波数を測り、このグラフから換算すれば純度計として完成であるが、今回は更に発展させ純度を%表示することにした。このため周波数-電圧（F/V）コンバータによって発振周波数に比例した電圧を得たのち、折線回路にいれて純度に比例した電圧を得ている（100%=1V）。図6はF/Vコンバータの出力電圧の変化である。非線形回路ではこの曲線を3本の折線で近似し、50%~100%の純度に対しリニアな出力特性を持たせている。（図7）

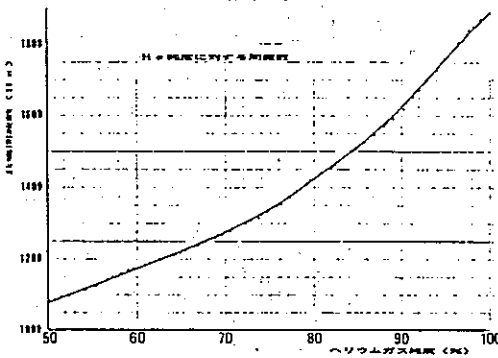


図5 周波数の変化

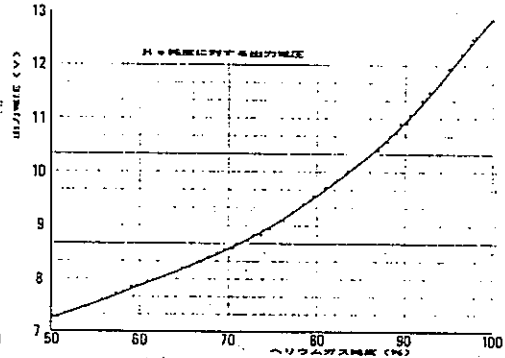


図6 出力電圧の変化

4. まとめ

当初の目的であった誰もが簡単に製作でき、コストが安く、%のオーダーで信頼できる純度計ができた。ただ一つ不都合なことは、いつも音が聞こえることである。共鳴音が1~2 KHzの可聴音であるため常に音が鳴っている。この音をどうするかということが今後の対策で考えなければいけないところである。

なお、くわしい電気回路は図8にまとめて掲載した。

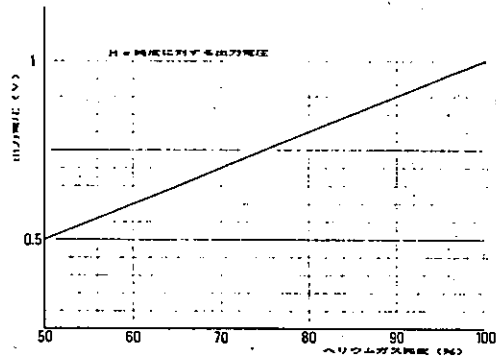


図7 純度計の出力特性

5. 謝辞

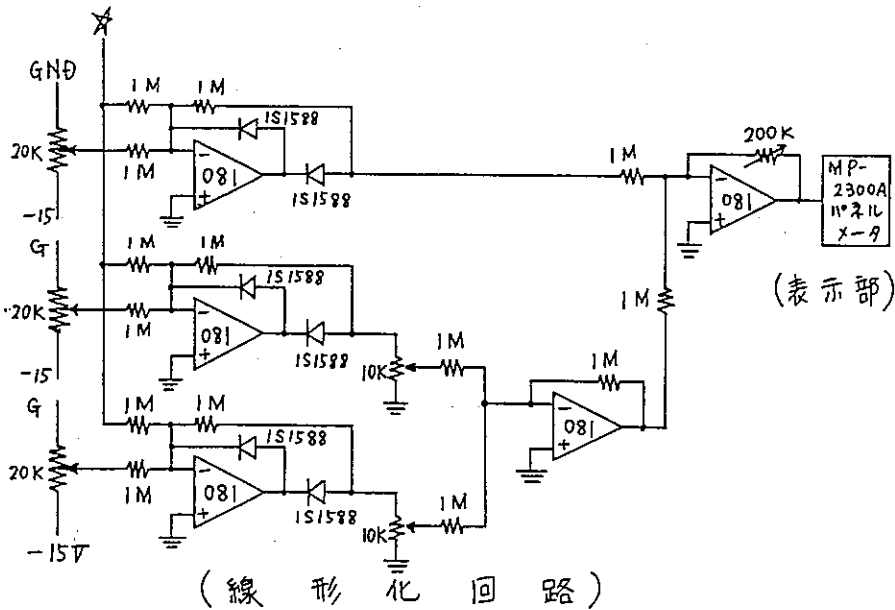
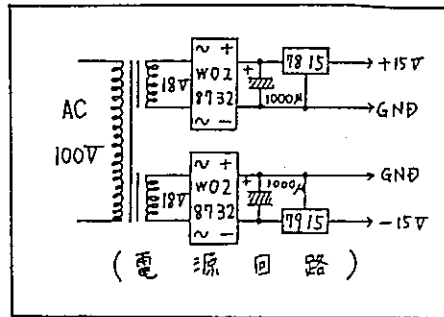
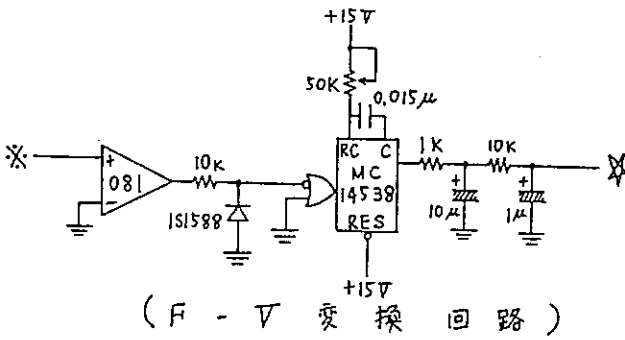
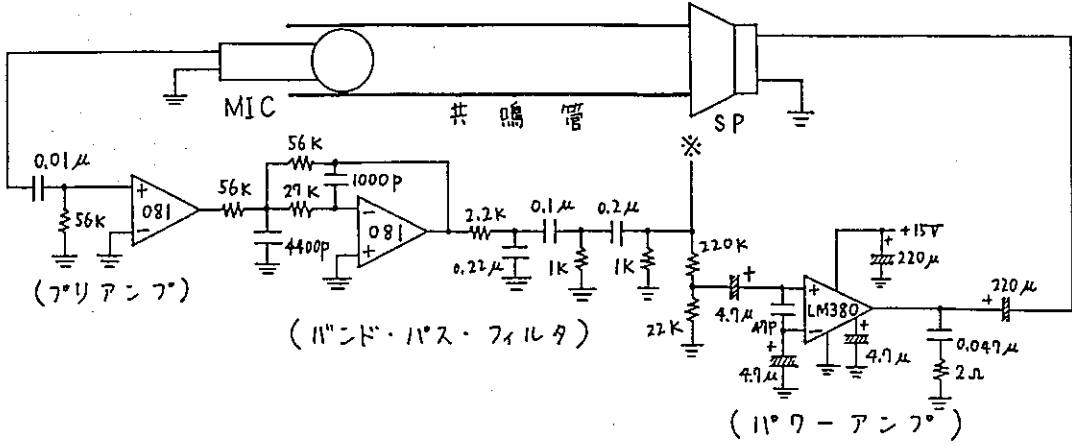
本研究において東大低温センター助教授大塚洋一氏の御指導に心から感謝いたします。

6. 参考文献

トランジスタ技術 1987/9、1984/7、1981/8、1980/3、実用電子回路ハンドブック〈1〉

図8 電気回路と部品一覧

共鳴発振回路



低温センターだより編集委員会

編集委員長

田隅三生 センター長 理・化学 (4327)

編集委員

池 畑 誠一郎 理・物理 (4161)

坪 野 公 夫 理・物理 (4142)

北 沢 宏 一 工・工業化学 (7202)

前 田 京 剛 工・物工 (6848)

柴 田 浩 司 工・金属材料 (7147)

鹿児島 誠 一 教養・基礎科 (93-329)

大 野 公 一 教養・化学 (93-255)

西 沢 直 子 農・農芸化学 (5107)

大 塚 洋 一 低温センター (2860)