

## 特集号「放射光で解き明かす超伝導」企画説明

木村昭夫 (広島大学大学院理学研究科)

超伝導体は、電気抵抗がゼロとなることから、エネルギー損失のない電気伝導が可能であるため、エネルギー問題を解決するためにとても魅力的な材料であると考えられている。また、超伝導線材を利用して2テスラ以上の強磁場を発生させるいわゆる「超伝導電磁石」も超伝導応用の代表例であると言えよう。医療用MRIでは空間分解能を上げるために超伝導が活躍している。さらに超伝導の巨視的量子効果を利用したSQUID (Superconducting Quantum Interference Device)を知る人は多いだろう。この技術は、高精度磁化測定や微小電流測定で活躍している<sup>1)</sup>。

1986年の銅酸化物高温超伝導体の発見以降現在まで、超伝導研究は、物性研究の中でも最も急速に進展してきた研究分野の一つである。その中でも角度分解光電子分光 (Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy = ARPES)、共鳴非弾性散乱 (Resonant Inelastic X-ray Scattering = RIXS)、X線回折実験など放射光を用いた研究手法は、いつでも重要な位置を占め、実験装置の高度化もこの超伝導研究がきっかけとなる場合も多い。本特集号では、第一線の研究者の方々に、放射光を用いた超伝導体研究の最近の研究成果について執筆いただいた。これらの記事を通して、(私のような)超伝導を専門としない研究者が自身の研究における共通項を見だし、それぞれの研究の発展へとつながれば幸いである。以下、専門外の立場から、まずは超伝導の歴史を簡単に振り返った後、本特集の企画説明をする。

1908年、オランダの実験物理学者カマリン・オンネスがヘリウムの液化に成功し絶対温度4.2 Kを初めて達成した。そして1911年4月8日、液体ヘリウムの温度で水銀の電気抵抗を測定していたところ、電気抵抗がゼロになる超伝導現象を発見した。その後、超伝導は「電気抵抗がゼロ」になる現象だけでなく、完全反磁性 (マイスナー) 効果、ジョセフソン効果が代表的な超伝導現象として捉えられるようになった。

液体ヘリウムが示す超流動がボーズ・アインシュタイン凝縮によって起ることは早くから認識されていた。一方、超伝導が電子対のボーズ・アインシュタイン凝縮によるという認識に至までは長い時間を要したようである<sup>1)</sup>。電子はフェルミ粒子であるため、ボーズ粒子となるためには電子が偶数個結合する必要がある。そもそも本来クーロン斥力によって反発する電子同士がどのようにして対を組むのかという疑問がここで生じる。1950年頃までは現象論を用いて超伝導機構の説明が試みられた。1950年に、電子間の引力の起源が電子と格子振動の相互作用にあるという

指摘がフレリッヒによってなされた。その後、1957年に、バーディーン・クーパー・シュリーファーによって厳密な形で超伝導機構を説明する理論 (BCS理論) が提出されるまで、超伝導の発見からおよそ50年もの月日を要したことになる<sup>2)</sup>。

BCS理論によれば、超伝導転移温度 ( $T_c$ ) は最高でも30~40 Kであるとされてきていたが、1986年に一つの革命が起った。ペドノルツとミュラーによる銅酸化物超伝導体の発見を契機に、液体窒素温度以上の高い  $T_c$  を持つ超伝導体が次々と発見された<sup>3)</sup>。これらの銅酸化物群に共通する銅と酸素で形成された  $\text{CuO}_2$  面が高い超伝導転移温度の鍵を握ると考えられている。また2008年には、それまで超伝導のじゃまをすと考えられてきた磁性元素である鉄を含む  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  が  $T_c = 26 \text{ K}$  を示す超伝導体であることが東京工業大学の細野秀雄らによって発表され、人々に大きな驚きを与えた。これをきっかけに鉄系超伝導体の研究が急速に展開した<sup>4)</sup>。

電子対 (クーパー対) の結合の強さを反映して、超伝導状態ではエネルギーギャップ (超伝導ギャップ) が開く。BCS理論の枠組みでは、クーパー対はフォノン (格子振動) を媒介としており、超伝導ギャップは角運動量  $l=0$  に相当する  $s$  波の対称性を持つ。この場合、超伝導ギャップは運動量空間では等方的に開いている。一方、銅酸化物超伝導体の超伝導ギャップは角運動量  $l=2$  に相当する  $d$  波の対称性を持っていることが信じられており、フェルミ面上でその符号を変え、運動量空間でギャップがゼロとなるノード (節) 構造が現れる。

このように、銅酸化物超伝導体の超伝導ギャップが異方的であるということは、様々な実験手法から指摘はされてきたが、放射光を用いたARPES実験によってより共通認識として捉えられる様になったと言えよう<sup>5)</sup>。それこそ、25年前のARPESのエネルギー分解能 ( $\Delta E$ ) はせいぜい100 meV程度であったため、フェルミエネルギー付近の詳細な電子構造を解明するには不十分で、超伝導ギャップの観測はもちろん、一般的に物質のマクロ物性と電子状態との関わりを議論することが困難な状況であった。1990年を過ぎたあたりから、光電子分光分析器に技術革新があり、多チャンネル検出器を備えた静電半球型電子エネルギー分析器が開発され<sup>6)</sup>、エネルギー分解能  $\Delta E < 5 \text{ meV}$ 、角度分解能  $\Delta\theta < 0.2^\circ$  と分解能が桁違いに向上した。これをきっかけに、銅酸化物超伝導体において異方的な  $d$  波超伝導ギャップの存在が明確になり、共通認識として得られるようになったようだ。さて、鉄系超伝導体の

超伝導ギャップは果たしてどのような対称性を持つのであろうか？これがわかれば、鉄系超伝導体におけるクーパー対の「のり」の手がかりがつかめるはずである。本特集記事では、吉田鉄平氏・出田真一郎氏・藤森淳氏により、鉄系超伝導体の研究背景とともに、放射光 ARPES を用いたキャリアドーピング効果とギャップの対称性の決定について詳しく解説いただいた。

超伝導の研究をさらに難しくさせているのが、 $T_c$  より高い常伝導領域での異常であろう。銅酸化物系では光学スペクトルや ARPES の研究から  $T_c$  より高い温度領域でもエネルギーギャップが開いていることがわかっており、それを専門家は「擬ギャップ」と呼んでいる<sup>7)</sup>。しかしながら、その起源は未だに解明されていないようだ。その擬ギャップの存在する温度領域では、正方格子を組む  $\text{CuO}_2$  面においてその4回対称性が破れていることが、マクロ物性測定からわかっている。参考文献の言葉を借りれば、局所的な並進対称性を保ったまま回転対称性が破れたこの状態は、液晶相との類似性から「ネマティック相」と呼ばれる<sup>8)</sup>。このような自発的対称性の破れと、擬ギャップが関連しているという意見もあるようだ。ごく最近、鉄系超伝導体でも「ネマティック状態」が磁気トルクと精密放射光 X 線回折の両面から観測され、本特集号では、その研究成果について笠原成氏に解説いただいている。今後、鉄系超伝導体にもネマティック相と関連した「擬ギャップ」の有無が注目される。

上記の様に、銅酸化物系の超伝導ギャップの対称性についてはおおそ共通認識がもたれているようであるが、これでクーパー対の「のり」の正体が分かったわけではない。クーパー対の「のり」の正体を解明することは、超伝導機構解明にとって大変重要であり、現在でも中心課題になっている。1950年にはフレーリッヒによって、電子格子相互作用が「のり」の役割をすることが提唱され、BCS 理論の基礎固めをした。1つ目の電子が周囲のプラスイオンを引き寄せ、局所的に正に極化した場所を作りだす。そこに2つ目の電子が引きつけられる結果、2つの電子の間に実効的な引力相互作用が働くといいからくりだ。このフォノン（格子振動）を媒介とした機構は、従来型の金属における超伝導をうまく説明する。

ところが、銅酸化物高温超伝導体の発見により  $T_c$  が BCS 理論で予測されていた限界を一気に破り、数倍高くなったのをきっかけに、電子格子相互作用だけでなく、他の対形成機構も可能性として挙げられるようになってきた。その中の一つが、「スピンの揺らぎ」を媒介とした機構である。ここでは「のり」に相当するのが「反強磁性相関」と言われるものである。また吉田鉄平氏らの記事にあるように、鉄系超伝導体では「軌道の揺らぎ」というものも「のり」の候補として上がってきた。

さらに最近では、ARPES を用いて、電子の多体相互作用が明確に観測できるようになった。井野明洋氏の銅酸化物超伝導体の ARPES に関する記事、岩澤英明氏・相

浦義弘氏によるルテニウム酸化物の ARPES に関する記事にあるように、裸の電子がフォノンやマグノン(磁気励起)といった「衣」をまとうことにより電子が重くなったり(有効質量の増大)、平均自由行程が長くなったりする。この「衣を着た電子」のことを記事の中では「準粒子」と表現されている。これらの記事から、電子の側から多体相互作用を「みる」ことによって、超伝導の「のり」の正体を暴く上で重要な知見が得られることが期待できる。

一方、フォノンやマグノンといった素励起の側から「のり」の正体に迫ることも必要である。それらを直接観測できる手法として、軟 X 線放射光を用いた RIXS 実験が登場した。硬 X 線 RIXS を用いた銅酸化物高温超伝導体の研究については、これまで放射光学会誌にすでにいくつかの記事が掲載されている<sup>9-11)</sup>。これらの記事では、Cu K 吸収端を利用した RIXS 測定を用いた電荷励起についての研究が紹介されている。第3世代放射光の出現と、高分解能分光器が組み合わさって、最近では軟 X 線領域における RIXS の高分解能測定が可能になってきた。本特集号では、五十嵐潤一氏・長尾辰哉氏に Cu  $L_{23}$  吸収端における RIXS についての理論的解説と実験の現状について執筆いただいている。ここでは、Cu  $L_{23}$  吸収端での RIXS を通して、硬 X 線 RIXS では観測出来ない奇数回のスピン反転を伴うマグノン(1 マグノンや3 マグノン)も観測可能となる。このことは、クーパー対の「のり」の正体解明に大きく貢献するものと思われる。

超伝導研究の究極の目標は室温超伝導体の発見あるいは開発であり、これこそがエネルギー問題の解決につながるはずである。これまで発見されてきた超伝導体の機構解明が室温超伝導体開発への設計指針となることが期待される中、やはり放射光の役割はこれからも重要になることは間違いない<sup>12)</sup>。本特集号を通じて、基礎研究から応用分野において、将来を担う若手研究者や大学院生が育つひとつのきっかけになれば幸いである。企画立案にあたって日本原子力研究開発機構の藤森伸一氏にご協力頂いた。

## 参考文献

- 1) 内藤方夫:「超伝導現象と高温超伝導体」(エヌ・ティー・エス, 2013) p. 1.
- 2) J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer: *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- 3) J. G. Bednorz and K. A. Müller: *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- 4) Y. Kamihara *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3926 (2008).
- 5) A. Damascelli, Z. Hussain and Z.-X. Shen: *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
- 6) G. Beamson *et al.*: *Surf. Interface Anal.* **15**, 541 (1990).
- 7) 内田慎一:「超伝導現象と高温超伝導体」(エヌ・ティー・エス, 2013) p. 59.
- 8) 田島節子: *パリティー* **26**, 14 (2011).
- 9) 小谷章雄: *放射光* **18**, 223 (2005).
- 10) 石井賢治: *放射光* **18**, 347 (2005).
- 11) 野村拓司, 五十嵐潤一, 高橋 学: *放射光* **20**, 171 (2007).
- 12) 水木純一郎:「放射光が解き明かす脅威のナノの世界」ブルーバックス(講談社, 2011) p. 163.