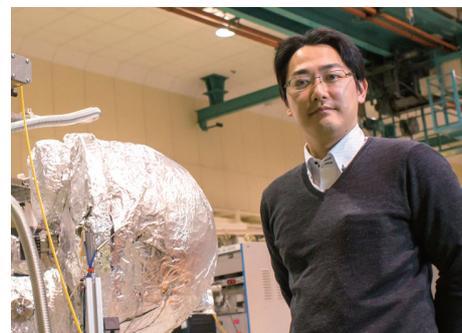


高温超伝導の解明に向けて

田中 清尚 極端紫外光研究施設 准教授

たなか・きよひさ

1976年東京生まれ。2005年東京大学大学院理学系研究科博士後期課程修了。博士(理学)。2005年米国スタンフォード大学及び米国ローレンスバークレー国立研究所博士研究員。2008年大阪大学大学院理学研究科助教。2014年より分子科学研究所准教授。専門は物性物理学、超伝導、放射光科学。



はじめに

1980年代の終わり、私が小学生の頃、21世紀の未来という内容の本を目にした記憶がある。そこには空飛ぶ車や超高速鉄道などが描かれており、子供心にワクワクしたものである。読者の中にも同じような経験を持っている方がおられるのではないだろうか？そのような記憶も薄れて、何事もなく21世紀を迎えた頃、私はちょうど大学院生になり超伝導の研究室に入った。そこで、小学生の頃に描かれていた未来像というものがその直前に起こった高温超伝導体の発見という物性物理学の一大事件に関係していたことを知った。

超伝導というのは1911年にオランダの物理学者オネスが、水銀の電気抵抗が4.2 K以下で消失することを発見したことから歴史がはじまる。その後理論家などにより超伝導の現象は理論的に説明された(BCS理論)。その一方で、BCS理論の枠内であるかぎり、その超伝導転移温度は30 Kを越えないであろうという残念な予測も導き出されていた。その後数十年間は、多くの研究者の努力に関わらず、この予測を越えるような超伝導体は残念ながら見つからなかった。ところが1986年、

ベドノルツとミュラーにより銅を含む酸化物が30 Kという転移温度を示すという驚くべき報告が発表された。そのわずか3か月後には、Y系と呼ばれる銅酸化物において、転移温度はついにBCS理論の壁を打ち破り92 Kまで到達し、超伝導フィーバーと呼ばれる銅酸化物超伝導体の研究が世界中で一斉に始まった。図1を見ても銅酸化物超伝導体の発見がいかに驚くべき発見であり、研究者にどれほどの衝撃を与えたかを想像することができると思う。ベドノルツとミュラーは、超伝導発表からわずか1年でノーベル賞を受賞し、当時、大学、研究機関、企業まで巻き込んだフィーバーとなり、有名な漫画家が漫画に描くほど社会にもインパクトを与えた。おそらく多くの人が、室温での超伝導が実現できると夢を持ったはずである。それが小学生の頃目にした21世紀の未来の図となった。しかし実際は、転移温度の最高記録はHg系の銅酸化物において高圧下で160 Kを超えたところで止まってしまった。超伝導はリニアモーターカー、MRI、電線、物性実験の検出器など実用化されて社会に貢献はしているものの、室温超伝導にはまだほど遠い。

現在の高温超伝導体研究の問題点

室温超伝導を目指すには、最も転移温度が高い銅酸化物超伝導体の高温超伝導がなぜ実現されているのかを明らかにすることが重要である。銅酸化物高温超伝導体ほど多くの物性物理学者に研究対象とされ、あらゆる物性測定が行われた物質はない。しかし、発見から30年以上が経過しているものの、高温超伝導の起源についてはいまだ明らかとなっていない。その一つの理由として、異なる実験手法で測定された実験結果が、異なる物理モデルを導くことが多く見受けられることが挙げられる。時には同じ実験手法でも異なる実験結果となることさえある。もちろん同一の実験手法の結果については、長年の研究で一つの結果に収束してゆくものであるが、異なる実験手法の解釈の違いについては解消することが難しい。

角度分解光電子分光と電子ラマン散乱における解釈の違い

角度分解光電子分光(ARPES)と電子ラマン散乱分光(ERS)は固体の電子状態を運動量空間上で分離して測定することができる数少ない強力な分光手法である。特に超伝導の研究におい

ては、超伝導ギャップの運動量空間依存性の観測は、超伝導の特性を決定づけるため非常に重要である。実際に銅酸化物超伝導体において、超伝導ギャップの対称性がd波であることの直接証拠を最初に報告したのがARPESとERSであった^[1-2]。ARPESは任意の運動量空間における電子状態を測定できるものの、表面敏感という問題があるのに対し、ERSではバルク敏感ではあるが、ARPESほど運動量空間分解能はなく、ある程度の範囲の運動量空間における電子遷移の積分を測定しているという違いがある。近年、それぞれの実験手法では試料のホール濃度依存性から、超伝導ギャップ構造について図2で示すような異なるモデルが提案されている。ARPESではフェルミ面に沿って観測したエネルギーギャップが、d波の超伝導ギャップだけでなく、もう一つの異なるエネルギーギャップにより形成されているという「two gap」^[3]を主張しているのに対し、ERSでは「one gap」^[4]であるという主張がなされ決着していない。ARPESでは超伝導

ギャップの他に、超伝導ギャップが最大となる運動量空間のアンチノード付近において、擬ギャップと呼ばれる他の秩序を起源とするエネルギーギャップが存在すると考えられている。一方、ERSでは超伝導ギャップが唯一のエネルギーギャップであり電子状態密度強度の特殊な分布を仮定したシミュレーションによりERSの結果を解釈できると主張している。ここで利用されているシミュレーションは、現在高温超伝導体のERSスペクトルを説明する唯一のモデルであるkinetic theoryと呼ばれるものである(図3 a))。このモデルでは、フェルミ面に沿ってd波の超伝導ギャップを示すデルタ関数の状態密度を占有状態として仮定する。超伝導状態での占有状態と非占有状態での対称性から、占有側と非占有側の2つの状態間の電子遷移を、実験条件により決定されるRaman vertexの重みをかけて運動量空間で積分している。しかし、この方法ではあまりに単純な状態密度を仮定していることに加えて、フェルミ面の領域しか考慮されていないと

いう問題点がある。定性的な議論は可能でも、詳細な議論は困難と考えられる。この問題を解決するために、私のグループでは同一の試料に対して、ARPESとERSの実験を行い、新たな計算方法でARPESスペクトルからERSスペクトルを計算することで、異なる実験手法の結果を直接比較することを試みたので紹介する^[5]。

ARPESスペクトルを用いたERSスペクトルの再現

ARPESのスペクトルは

$$I_{k,\omega} = I_0 \cdot M_k \cdot f_\omega \cdot A_{k,\omega} \dots (1)$$

と書けることが広く知られている。ここで I_0 は係数、 $A_{k,\omega}$ は1粒子スペクトル関数、 M_k はmatrix element、 f_ω はフェルミディラック分布関数である。一方、超伝導状態におけるERSスペクトルは (ある仮定のもとで)、

$$\chi''_{\gamma\Gamma} = \frac{2}{\pi V} \sum_k \gamma_k \Gamma_k \times \int_{-\infty}^{\infty} (f_\omega - f_{\omega+\Omega}) \times G''_{k,\omega} G''_{k,\omega+\Omega} \left(1 - \frac{\Delta_k^2}{(\omega+\zeta_k)(\omega+\Omega+\zeta_k)} \right) d\omega \dots (2)$$

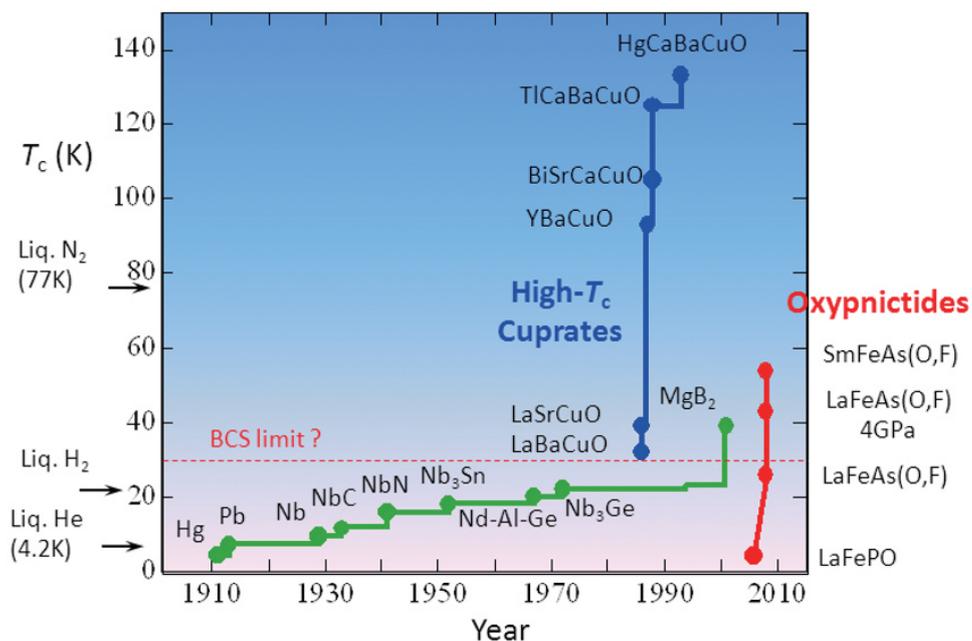


図1 超伝導転移温度の推移。

と書ける。ここで γ_k や Γ_k は Raman vertices、 ζ_k は bare band エネルギー、 Δ_k は超伝導ギャップである。

ここで重要なのは

$$G''_{k,\omega} = -\pi A_{k,\omega}$$

であることから ARPES からの $A_{k,\omega}$ 情報を引き出すことができれば、原理的には ERS スペクトルを再現できるということである。(1) 式から f_ω を考慮すると、測定で得られる ARPES スペクトルの形状は $A_{k,\omega}$ そのものであり、その絶対強度のみに不確かさが残っていることがわかる。そこで、まずはフェルミ面に沿って超伝導ピーク強度が一定となるようにすべての ARPES スペクトルを規格化し、得られたスペクトルを $A_{k,\omega}$ として ERS スペクトルを計算してみた。つまり図 3a) のデルタ関数の状態密度の代わりに、図 3b) に示すように ARPES スペクトルの形状の状態密度を仮定し、さらに kinetic theory では行っていなかった全運動量空間にわたる計算を行った。計算結果を図 4 d) ~ i) に示す (図 4a) ~ c) の強度分布を仮定した結果のみ示す)。比較するまでもなく、新しい計算方法 (緑線) は kinetic theory (青色点線) よりも実際の ERS スペクトル (赤線) をよりよく再現できていることがわかる。さらにフェルミ面に沿って任意のピーク強度分布を仮定すると、図 4a) ~ c) で示す分布にお

いて最も良く ERS スペクトルを再現できることがわかった。ここで得られた強度分布のホール濃度依存性は、ホール濃度の減少とともにアンチノードで擬ギャップが安定化し、超伝導の信号を弱めるという two gap の主張とも一致する。一方、ERS のグループが one gap を説明する際に仮定していた電子状態の分布とは異なるものである。この結果は ERS の結果を two gap の描像で説明できることを示したばかりでなく、通常導出することが非常に困難とされていた光電子分光の絶対強度を、ERS と比較することではじめて得ることができたことを示している。

まとめと今後の展望

今回は我々のグループで行っている研究の一部をご紹介した。ERS スペクトルの再現に成功したことで、ERS スペクトルの理解が大きく深まったばかり

りでなく、光電子分光の強度に対して新しい知見を得ることができた。また本編では紹介しなかったが、超伝導と擬ギャップに対する感度が、測定手法により異なることも判明し、ARPES や ERS だけでなく走査トンネル顕微鏡 (STM) の結果にも新たな解釈を与えることに成功している。

超伝導物質の光電子分光測定には、試料の低温冷却と高エネルギー分解能測定が必須であり、これまで UVSOR のビームラインでそのための実験装置を整備してきた。現在、幾つかの異なる超伝導物質の測定を実施しており、今後高温超伝導を説明するモデルを提案したいと考えている。

本編で紹介した研究は、大阪大学の田島節子教授、宮坂茂樹准教授、東京工業大学の笹川崇男准教授らとの共同研究の成果である。関係者一同に感謝申し上げる。

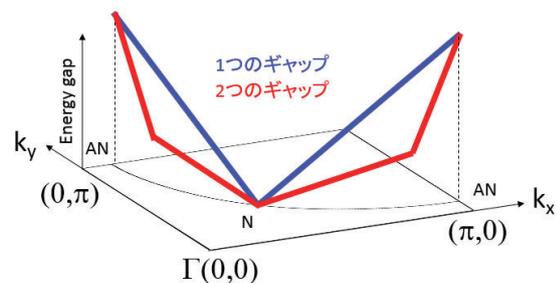


図2 運動量空間におけるフェルミ面に沿ったエネルギーギャップの模式図。

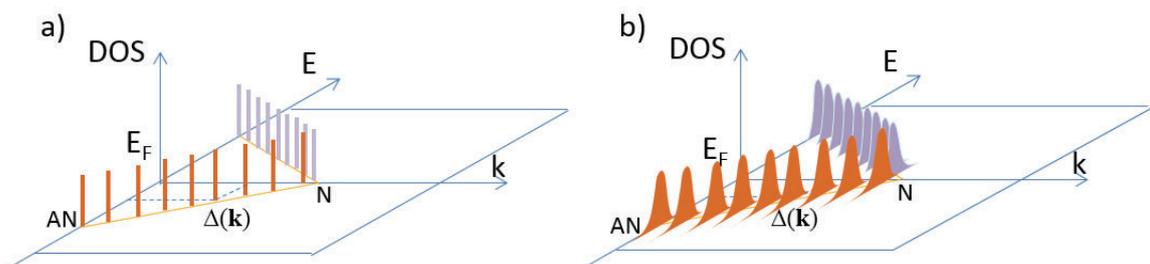


図3 a) Kinetic theory で仮定している状態密度と、b) 今回の計算で用いた状態密度のイメージ図。

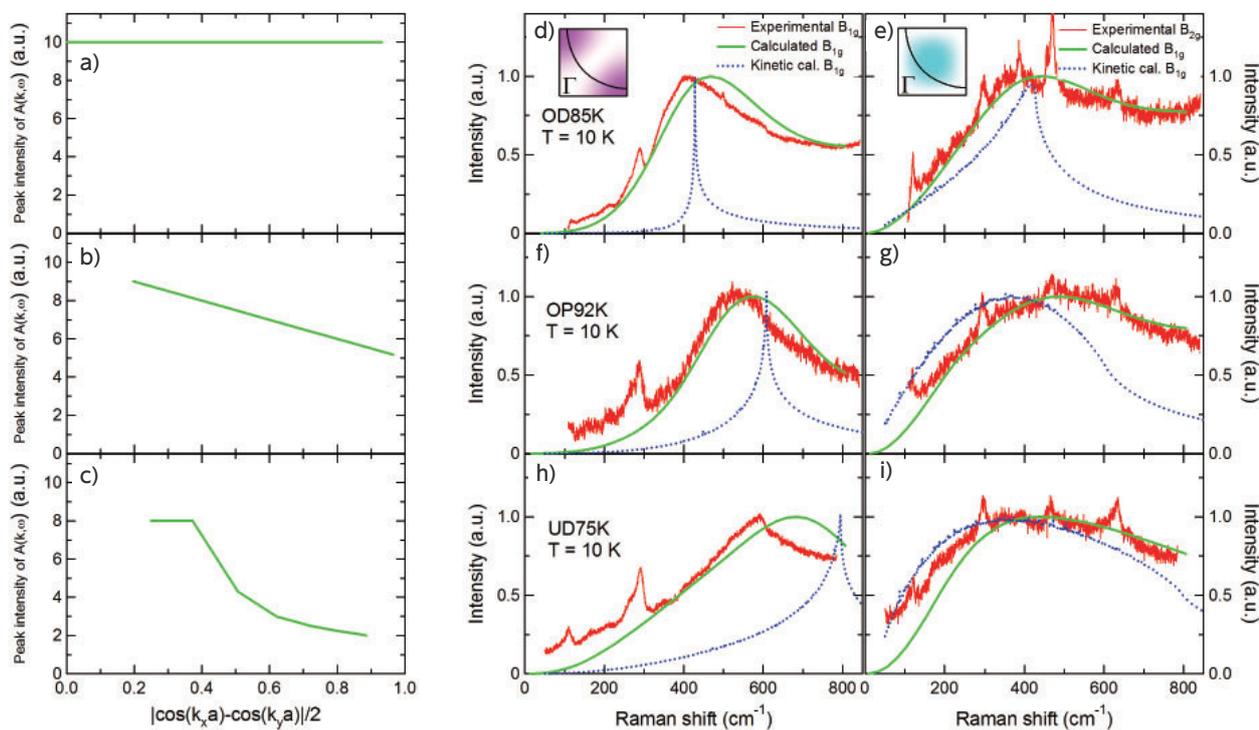


図4 d) ~ i) フェルミ面に沿って状態密度の強度分布 a) ~ c) を仮定したときの ERS スペクトルの計算結果 (緑線) と、kinetic theory から計算された ERS スペクトル (青色点線)、ERS の実験結果 (赤線) の比較。上段から下段に向かって試料のホール濃度が減少している。中央列と右列はそれぞれ d) と e) の挿入図に示されている運動量空間における電子状態に対応する。

参考文献

- [1] D. A. Wollman et al., *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2134 (1993).
- [2] Z.-X. Shen et al., *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1553 (1993).
- [3] K. Tanaka et al., *Science* **314**, 1910 (2006).
- [4] M. Le Tacon et al., *Nat. Phys.* **2**, 537 (2006).
- [5] K. Tanaka et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 044710 (2019).