

高温超伝導体の2つの顔

—磁場によって明らかになった超伝導と電荷秩序の競合—

要旨

理化学研究所（理研）創発物性科学研究センター創発物性計測研究チームの町田理特別研究員、花栗哲郎チームリーダー、東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻の為ヶ井強准教授らの共同研究チーム^{*}は、銅酸化物高温超伝導体^[1]における電子が持つ超伝導と電荷秩序^[2]の二面性が、磁場中で2種類の電子の模様となって現れることを発見しました。

銅酸化物高温超伝導体は他の超伝導体に比べ高い温度で超伝導を示す物質で、送電ケーブルや強力な磁場を発生させる電磁石への応用が始まっています。しかし、超伝導が発現するメカニズムは未だ分かっておらず、物性物理学最大の謎とされています。これまでの研究で、銅酸化物高温超伝導体の中の電子は超伝導になったり、特徴的な空間パターンを持つ電荷秩序を示したりすることが分かっています。しかし、その電子状態の全体像はおろか、超伝導と電荷秩序の関係も明らかになっていませんでした。

今回、共同研究チームは、銅酸化物超伝導体「 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 」（Bi：ビスマス、Sr：ストロンチウム、Ca：カルシウム、Cu：銅、O：酸素）に強い磁場を加えて「渦糸（うずいと）^[3]」と呼ばれる局所的に超伝導が抑制された領域を導入し、そこでの電子状態の空間構造を走査型トンネル顕微鏡法／分光法（STM/STS）^[4]を用いて、直接観察することに成功しました。渦糸内部では、超伝導状態が壊れたときにできる電子の波が干渉して作る模様^[5]と、電荷秩序に起因する電子の模様が、同じ場所で異なるエネルギーに現れていました。電荷秩序の模様は渦糸がないときにも存在していましたが、渦糸の導入でより明瞭になることが分かりました。これは、「超伝導の抑制が電荷秩序を増強している」ことを意味し、両者が競合関係にあることを示しています。この結果は、銅酸化物超伝導体の電子状態の全体像の理解、さらには超伝導発現機構の解明へ向けた重要な知見になります。

本研究は、国際科学雑誌『*Nature Communications*』（5月27日付）に掲載されます。

※共同研究チーム

理化学研究所 創発物性科学研究センター

創発物性計測研究チーム

特別研究員	町田 理	(まちだ ただし)
上級研究員	幸坂 祐生	(こうさか ゆうき)
研修生 (東京大学大学院生)	松岡 賢祐	(まつおか けんすけ)
上級研究員	岩谷 克也	(いわや かつや)
チームリーダー	花栗 哲郎	(はなぐり てつお)

東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻

准教授	為ヶ井 強	(ためがい つよし)
-----	-------	------------

1. 背景

金属の電気抵抗が完全に消失する超伝導現象は、固体内の電子が示す最も劇的な物理現象の1つであり、エネルギー損失のない送電などへの応用が考えられます。しかし、絶対零度 ($-273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$) に近い極低温でしか発現しないことが大きな問題となっていました。1986年にスイスのJ. G. ベドノルツとK. A. ミューラーが発見した銅酸化物超伝導体の中には、安価な液体窒素の沸点である77ケルビン (K , $77\text{ K} = \text{約}-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) 以上まで超伝導状態を保持できるものがあり、超伝導の応用範囲が大きく広がると期待されています。銅酸化物超伝導体の応用を加速し、さらに高い温度で超伝導を示す物質を見つけるには、超伝導が発現するメカニズムを理解することが重要です。しかし、その発見から30年を経た今日でも、銅酸化物超伝導体におけるそのメカニズムは明らかになっていません。

一般に超伝導が発現するには、固体内の電子間に引力が働き、2つの電子が「対」を作る必要があります。電子間に働く相互作用が弱い通常の金属では、物質の結晶格子^[6]の歪みを媒介とした引力が超伝導発現の引き金になることが分かっています。しかし、銅酸化物超伝導体では、もともと電子間に働く電氣的、磁氣的相互作用が非常に強く、電子状態が極めて複雑です。そのため、電子間引力の起源の特定は容易ではありません。複雑な電子状態が持つ特徴が明らかになれば、超伝導発現メカニズムの解明につながると考えられます。

電子間の強い相互作用は、超伝導以外にも、さまざまな電子の秩序状態を引き起こす可能性があります。最近、銅酸化物超伝導体には、結晶格子とは異なる周期で電子が規則的に配列する電荷秩序状態が存在することが明らかにされ、注目を集めています。しかし、この電荷秩序と超伝導がどのような関係にあるのか、これまで分かっていませんでした。

2. 研究手法と成果

共同研究チームは超伝導を抑制し、その際に電荷秩序がどのような影響を受けるのかを調べることで、両者が互いに無関係なのか、それとも競合関係にあるのか調べました。超伝導を抑制するには温度を上げたり、わざと欠陥を含む

試料を合成したりするなど、さまざまな方法がありますが共同研究チームは磁場を加える方法を選びました。超伝導体には一般に磁場をはじく性質がありますが、多くの超伝導体では強い磁場を加えると内部に磁場が侵入します。この際、磁場は「渦糸（うずいと）」と呼ばれる細長い形状となって侵入し、磁場の増加とともに、渦糸の本数が増えていきます。渦糸の近傍では超伝導が抑制されるので、この領域に着目して電子状態を調べることができれば、超伝導と電荷秩序の関係の解明に役立ちます。この方法は、温度を上げる必要がないため、温度上昇に伴うさまざまな乱れの効果を避けられる利点があります。また、磁場を加えたりゼロにしたりすることで、渦糸の有無を制御し、同じ場所における超伝導の強さを変化させることができる点でも優れています。

渦糸に着目して実験を行うには、高い空間分解能を持つ実験手法を使わなければなりません。また、銅酸化物超伝導体において、超伝導と電荷秩序を特徴づけるエネルギーが異なるので、さまざまなエネルギーを持つ電子を区別して捉えることも必要です。これらの要件を満たす手法が、「走査型トンネル顕微鏡法／分光法（STM/STS）」です。本研究では、理研で開発した極めて高い安定度を持つ走査型トンネル顕微鏡を 4.6 K（約-268.6 °C）まで冷却し、最大 11 テスラ（T、1 T は地球が持つ磁気の約 2 万倍）までの強磁場を加えて実験を行いました。試料には、東京大学が作製した「 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 」（Bi：ビスマス、Sr：ストロンチウム、Ca：カルシウム、Cu：銅、O：酸素）の単結晶を用いました。

超伝導状態では、電子対の結合の強さに相当する超伝導ギャップ^[7]以下の低エネルギー領域には電子がほとんど存在しません。しかし、渦糸の近くで超伝導が抑制されると、低エネルギー領域にも電子が現れます。このため、低エネルギー領域における電子の分布を観察することで、渦糸を可視化できます。STM/STS を使った観察の結果、渦糸近傍の低エネルギー領域の電子分布には、結晶格子の周期とは異なる格子状の模様が観察されました（図 1）。この模様の存在自体は既に知られており、電荷秩序との関連が盛んに議論されてきました。しかし今回、詳しいエネルギー依存性の測定と解析を行ったところ、この模様は超伝導状態が壊れたときにできる電子の波が干渉して作る模様と同じような特徴を持つことが分かりました。すなわち、低エネルギー領域の電子の模様は超伝導そのものの特徴を反映しており、電荷秩序とは直接関係がないことになります。

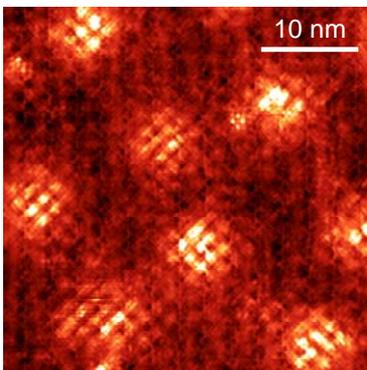


図 1 STM/STS で観察した渦糸の画像

超伝導ギャップ以下の低エネルギー領域における電子の分布を表している。磁場を観察している試料の表面に垂直に加えており、渦糸の水平断面が観察できる配置になっている。明るく見える部分に渦糸が通っている。渦糸の近くでは、格子状の模様が観察されるが、これは、渦糸で散乱された電子の波が干渉して作る定在波（波の進行が止まり、振動が同じ場所で繰り返されているように観測できる現象）と考えられる。1 nm（ナノメートル）は 10 億分の 1 m。

磁場がない場合、銅酸化物超伝導体における電荷秩序を特徴づけるエネルギーは、超伝導ギャップ以上の高いエネルギーにあります。したがって、電荷秩序と超伝導の関係を直接捉えるためには、このエネルギー領域での電子分布が渦糸の導入でどのように変化するかを調べる必要があります。そこで、電荷秩序が最も著しく現れるエネルギー領域での電子の分布を、磁場を加える前と磁場中の 2 つの条件で観察し比較しました。その結果、渦糸の近くで、電荷秩序に伴う模様コントラストが増大することが分かりました (図 2)。これは、超伝導の抑制が電荷秩序を増強していることを意味し、両者が競合関係にあることを示しています。

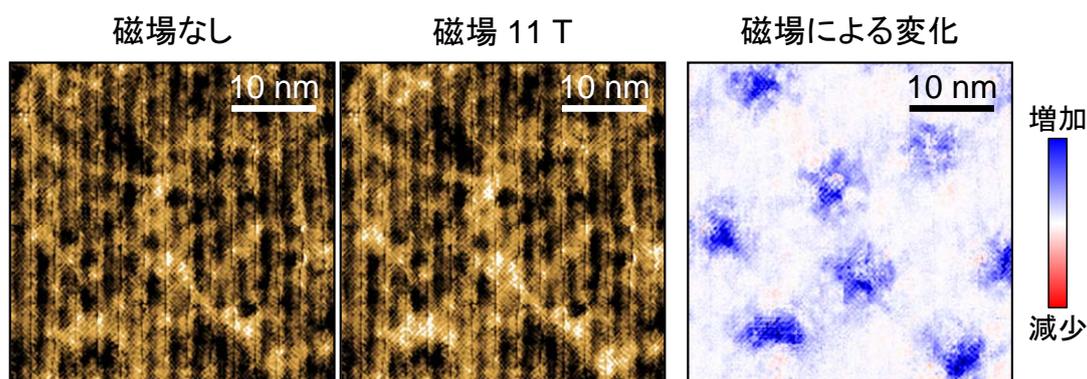


図 2 電荷秩序に伴う電子の模様の磁場変化

図 1 と全く同じ場所で、電荷秩序が最も著しいエネルギー領域における電子の分布を、磁場を加える前(左)と磁場中(中央)で比較した結果。右図は、磁場による電子の分布の変化をコントラストで示したもの。超伝導が抑制されている渦糸の近くで、選択的にコントラストが増加していることが分かる。これは、超伝導と電荷秩序が競合関係にあることを示している。

3. 今後の期待

本研究により銅酸化物超伝導体の持つ超伝導と電荷秩序の二面性の特徴が渦糸に現れることが明らかになりました (図 3)。両者が競合関係にあることが示されたことは、銅酸化物超伝導体の電子状態を表すモデルを構築する上で重要です。

一方、超伝導の発現メカニズムを解明するには更なる努力が必要です。銅酸化物超伝導体のさまざまな性質は、超伝導を担う電子の密度に強く依存することが分かっています。今後、さまざまな電子密度を持つ試料を用いて、渦糸近傍の電子状態を観察することで、銅酸化物超伝導体の電子状態の全体像を実験的に明らかにすれば、超伝導の発現メカニズムが解明できる可能性があります。

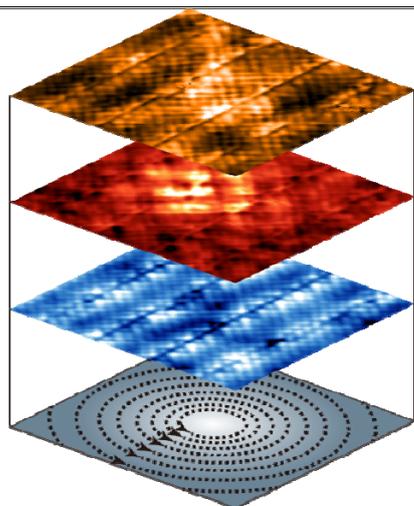


図 3 銅酸化物超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の渦糸の電子状態

1 本の渦糸を含む全く同じ領域で観察した電子状態の二面性。最下段の図の点線は、渦糸の近くを流れる超伝導電流を表す。渦の中心では超伝導が完全に抑制されている。下から 2 番目の画像は、STM/STS で観察した試料表面の原子レベルの凹凸像。輝点の 1 つ 1 つが最表面の Bi 原子に相当する。上から 2 番目の画像は、超伝導と関係する電子の定在波像 (図 1 に相当)。1 番上の画像は、電荷秩序に関係した電子の模様 (図 2 に相当)。

4. 論文情報

<タイトル>

Bipartite electronic superstructures in the vortex core of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

<著者名>

T. Machida, Y. Kohsaka, K. Matsuoka, K. Iwaya, T. Hanaguri and T. Tamegai

<雑誌>

Nature Communications

<DOI>

10.1038/ncomms11747

5. 補足説明

[1] 銅酸化物高温超伝導体

銅原子と酸素原子から構成される二次元銅酸素シートを基本構造として、これを層状に積み重ねた構造を持つ複合銅酸化物超伝導体の総称。さまざまなバリエーションが存在するが、中には超伝導への転移温度が液体窒素の沸点を超える物質も存在する。1986 年に スイスの J. G. ベドノルツと K. A. ミューラーによって発見されたランタン系銅酸化物「 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 」が、最初の銅酸化物超伝導体である。ごく最近、常温常圧では気体である硫化水素に 150 万気圧という超高压をかけて固化させると、200 K (約 -73°C) 以上の高温で超伝導になることが発見されて大きな話題になっているが、常圧での超伝導転移温度は、1993 年に発見された水銀系銅酸化物超伝導体「 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 」の 135 K (約 -138°C) が最高である。

[2] 電荷秩序

電子は負の電荷を持つので、複数の電子が存在すると互いに斥力を及ぼすが、固体内では正の電荷を持つ原子核の影響と相殺し、電子間相互作用は無視できることも多い。しかし、なんらかの理由で電子間相互作用が重要になると、集団としての電子は秩序立って振る舞い、個々の電子からは想像できないような奇妙な性質を示すことがある。このような電子集団の秩序状態は、電子間相互作用の種類や大きさによって様々な種

類があり、磁石の基になる強磁性状態はその代表的な例である。超伝導状態も電子集団の秩序状態の1例である。また、電子の密度が周期的に空間変調する秩序状態も知られており、電荷秩序と呼ばれている。銅酸化物超伝導体では、超伝導秩序と電荷秩序の両方が観測されるので、両者の関係に注目が集まっていた。

[3] 渦糸（うずいと）

電気抵抗ゼロと並ぶ超伝導体の重要な性質が完全反磁性（超伝導体内部の磁束密度がゼロとなる現象）であり、このため、超伝導体の内部には磁場が侵入しない。しかし、銅酸化物超伝導体を含むほとんど全ての化合物超伝導体は、第二種超伝導体と呼ばれ、一定以上の磁場を印加すると、その内部に磁場が侵入する。このとき磁場は、磁束量子と呼ばれる一定の磁束を作り出すような、電流の細長い渦の形で侵入する。磁場を増加させると、この渦の数が増加することになる。この1本1本の超伝導電流の渦を渦糸と呼ぶ。渦糸の内部と外部では電子状態が異なり、渦糸の中心では、超伝導が完全に抑制されている。

[4] 走査型トンネル顕微鏡法／分光法（STM/STS）

先端を尖がらせた金属の針（探針）で物質の表面をなぞるように走査し、探針の高さをマッピングすることで、物質表面の凹凸を原子スケールで観察する顕微鏡を走査型トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscope）といい、それをを用いた表面観察法を走査型トンネル顕微鏡法（Scanning Tunneling Microscopy）と呼ぶ。どちらもSTMと略されることが多い。走査の途中で探針の位置を固定し、電流-電圧特性を測定すると、その位置において、どのようなエネルギーを持った電子がどのくらい存在するか測定することができる。この手法を走査型トンネル分光法（Scanning Tunneling Spectroscopy）といい、STSと略される。

[5] 電子の波が干渉して作る模様

量子力学によると、電子は粒子であると同時に波としての性質を持ち、多くの場合、固体中の電子は波となって結晶全体に広がっている。このような電子の波が散乱を受けると、波の干渉によって、散乱源の近くに定在波（波の進行が止まり、振動が同じ場所で繰り返されているように観測できる現象）が形成される。本研究で観測した、低エネルギー領域における電子の模様は、渦糸に散乱された電子が形成する定在波であると考えられる。

[6] 結晶格子

ガラスのような特殊な例を除いて、物質中では原子が規則正しく周期的に配列している。これを結晶格子と呼ぶ。金属では電子が結晶格子の中を自由に動き回ることができるが、電子は負の電荷を持つので、正の電荷を持つ原子核をごくわずかに引きつけ、結晶格子を歪ませる。この歪は周囲よりわずかに正の電荷が大きな領域を作ることになる。原子核は電子よりはるかに重いので、電子が別の場所に動いてしまった後でも歪、すなわち正の電荷が残る。この残った正の電荷が別の電子を引きつけることによって、電子間に実効的な引力が働き、電子の対が作られる。

[7] 超伝導ギャップ

超伝導状態で電子は2つずつ対になり、電子間に働く実効的な引力が電子対を安定化させている。一般に固体の中には様々なエネルギーを持った電子が存在するが、超伝導体の中では、電子対を破壊するのに必要なエネルギー以下のエネルギーを持つ電子は全て対を組んでおり、個別の電子としては存在しない。そのため、エネルギー毎に個別の電子の数を調べると、低エネルギーに個別の電子が存在しない領域(ギャップ)が生じることになる。このギャップを超伝導ギャップと呼ぶ。

6. 発表者・機関窓口

<発表者> ※研究内容については発表者にお問い合わせ下さい
理化学研究所 創発物性科学研究センター 創発物性研究チーム
特別研究員 町田 理(まちだ ただし)
チームリーダー 花栗 哲郎(はなぐり てつお)



町田 理

東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻
准教授 為ヶ井 強(ためが い つよし)

<機関窓口>
理化学研究所 広報室 報道担当

東京大学 工学系研究科 広報室
