

超伝導研究の隆盛と今後

黒木和彦 (大阪大学大学院理学研究科 kuroki@phys.sci.osaka-u.ac.jp)

はじめに

超伝導現象は、1911年のその発見以来、物理学者たちを魅了し続けてきた。とりわけ、我々が日常生活している環境における超伝導の実現、いわゆる「室温超伝導」は、物性物理学にかかわる多くの研究者にとって、1つの大きな夢ではないだろうか。平成の時代は、その室温超伝導が、もしかしたら現実になるかもしれない、という期待をときには抱かせつつ、しかしそれはまだまだ遠い道のりなのだろうか、との現実にも直面させられた時代だったように思う。それとともに、高い超伝導転移温度（以下 T_c ）以外の様々な新しい面白さの方向性が提示された貴重な時代でもあったといえる。

銅酸化物高温超伝導

室温に迫る可能性への最初の希望の光は、銅酸化物高温超伝導の発見であろう。(La, Ba)₂CuO₄の $T_c \sim 30$ Kの発見は1986年なので、昭和の終わりのことである。それまでの最高の T_c が20 K程度であったのに対して、この後、あっという間に100 K超になり、発見の翌年にはノーベル物理学賞を受賞したことを考えると、いかにこの発見が衝撃的なものであったかがわかるであろう。平成の歴史を振り返っても、銅酸化物高温超伝導のインパクトが、その後の物性研究に与えた影響は計り知れない。

銅酸化物は、 T_c の高さもさることながら、超伝導発現の舞台にこそ面白さがある。「母物質」La₂CuO₄は、銅の3d_{x²-y²}軌道が各原子あたり平均1つずつの電子で埋められた状態にある。この状態はバンド理論では金属になるはずだが、銅酸化物では、電子がクーロン力で互いに避けあう効果、「電子相関」、が強いことに起因して絶縁体化し、かつ、電子のスピンは反強磁性的に整列している。この「反強磁性モット絶縁体」という、当時としては、あまり超伝導（ましてや高温超伝導）とは縁のなさそうな物質に、Laの一部をBaやSrで置換して、ホールをドーブすると系は金属化し、超伝導が出現したのである。さらに、様々な元素組成、電子ドーブ型、あるいは梯子型構造を持つ銅酸化物も発見され、研究は世界的活況を呈して爆発的な勢いで進められた。実際、平成の初め、筆者が大学院生の時代、日本物理学会に高温超伝導関連で講演申し込みをしても、研究者の数が多すぎて、容易には口頭発表をすることはできなかった。銅酸化物研究が今日まで長きにわたって続けられている要因の1つは、 T_c よりも高温の正常状態において、電子相関効果が通常のフェルミ液体では見られない

様々な異常を引き起こすという特徴にあるといえよう。

クーパー対はどんなカタチ？

従来型超伝導では電子のクーパー対形成の仲介役はフォノンが担う。これに対して広い意味での電子相関が起源となる超伝導を非従来型と呼ぶ。従来型の場合、超伝導秩序パラメータはフェルミ面上で定符号であり、これをs波超伝導と呼ぶ。これに対して、例えば、銅酸化物高温超伝導体においては、超伝導秩序パラメータはフェルミ面上を+, -, +, -と符号を変える。これをd波ペアリングという。銅酸化物のペアリング機構の議論は依然として続いているが、反強磁性的なスピン相関が超伝導の起源であるとする立場にたつ場合、d波超伝導が最も有利になる。その意味で、d波超伝導は、反強磁性的なスピン相互作用と超伝導発現機構の関係を示唆する傍証ともみなせる。

このようにペアリング対称性を決めることは、超伝導機構を決める判断材料になりうる。平成の時代には、高温超伝導以外にも重い電子系、BEDT-TTF系、TMTSF系などの有機超伝導体、Sr₂RuO₄、Na_xCoO₂などにおいて、非従来型超伝導の可能性が指摘された。また、通常のクーパー対がスピン三重項であるのに対して、Sr₂RuO₄や強磁性超伝導体（超伝導と強磁性が微視的に共存する物質）などにおいてスピン三重項超伝導の可能性も指摘された。ペアリング対称性の決定手法も多岐にわたるようになり、核磁気共鳴、光電子分光、中性子散乱、トンネル分光、ミュオンスピン回転など活発に行われてきた。理論的には、後で述べる鉄系超伝導の後押しもあって、スピンだけではなく、電荷、軌道、エキシトニック揺らぎなどをクーパー対形成の仲介役とした非従来型機構の研究が進められてきている。

エネルギースケール

高温超伝導の研究はひとこと言ってしまうと華やかであるが、いうまでもなく、必ずしも T_c の上下で物理の本質の重要性が左右されるわけではない。上記の有機超伝導体や重い電子系において T_c が一般に低い傾向にあるのは、電子系が持っているエネルギースケール（フェルミエネルギー）が低いからと考えることができ、超伝導機構やペアリング対称性の研究など、物理としては、銅酸化物の高温超伝導の研究と同等以上の重要性を秘めていると言える。

フェルミエネルギーという観点から申し添えると、銅酸化物はキャリアのドーブによる超伝導発現という側面からも、その後の研究に大きな貢献があった。平成の時代には

化学的手法の他、電界効果なども用いられ、半導体や絶縁体、伝導性の悪い金属にキャリアドーピングして多くの興味深い超伝導が発見された。ホウ素をドーピングしたダイヤモンド、電子ドーピングされた $M\text{NCl}$ ($M=\text{Zr, Hf}$ 等), $\text{Ln}(\text{O, F})\text{BiS}_2$ ($\text{Ln}=\text{La, Nd}$ 等) などが例である。このような場合、フェルミエネルギーは小さくなる傾向にあるが、意外に高い T_c も見つまっている。次に述べる鉄系超伝導などもその好例といえ、これらの超伝導発現機構は高い関心の的である。

「鉄」の時代

話を高温超伝導に戻すと、アルカリ金属をドーピングした「フラーレン」 C_{60} や、 MgB_2 においても 40 K 近い T_c が発見され、注目を集めた。これらの超伝導は大枠においては従来型に分類されることが多いと理解しているが、多バンド性など独自の面白さを有しており、特にフラーレンにおいては電子相関の重要性を指摘する研究もある。

一方、非従来型高温超伝導研究における平成後半の「大事件」は、なんとといっても鉄系超伝導体の発見であろう。 $\text{LaFeAs}(\text{O, F})$ における $T_c=29$ K の発見を報じた論文出版からまもなくして、連日 arXiv 上に新物質の論文があがり、すぐに T_c は 50 K 超になった。また、理論研究もしのぎを削って行われ、arXiv 上に論文が次々と上がる中、筆者らも大急ぎで論文を書き上げた記憶が鮮明に残っている。その後も、銅酸化物研究で培った研究のノウハウが発揮され、鉄系超伝導の研究は、実験、理論ともに猛烈な勢いで進められた。理論研究においては、物質の個性を忠実に反映したりアリストティックなモデルを使用することが標準的になり、他の超伝導体の研究にも大きな影響を及ぼした。

鉄系超伝導体は、その多くの物質において超伝導相が反強磁性相に隣接し、元素置換によるキャリアドーピングや構造制御、圧力印加によって超伝導が出現する。この点においては銅酸化物と似ている面がある。ただし、鉄系超伝導体の場合には、1つの鉄原子あたり、複数の 3d 軌道がフェルミエネルギー近傍の電子状態に関与する多軌道系である点が異なる。多くの軌道が複雑に絡み合う系における非従来型超伝導という意味では、重い電子系のほうが歴史的には「先輩」であったといえるが、多軌道系において高温超伝導が見つかり、新たな光があたったといえる。この多軌道性がどこまで本質的に高温超伝導の起源と関係しているか、これは、鉄系超伝導と銅酸化物の「距離」にもかかわる問題であり、活発な議論が続いている。

近年の新展開と今後の展望

近年、超伝導研究はスピン軌道相互作用が強い系やトポロジカル超伝導など、様々な方向で新展開がみられている。特に近年の物性物理におけるトポロジー研究の進展は、これまでトポロジーの観点から考察されてこなかった超伝導

体にも新たな光を当て、さらにマヨラナフェルミオンなど、素粒子物理学との新しい接点にもつながっている。また、実験技術の進歩は様々の特異な環境下における超伝導をもたらしている。大きな出来事としては 100 GPa 級の超高压下における硫化水素の 200 K 超の T_c の実現がある。ランタンの水素化合物では 260 K 超との報告もなされた。水素が固化すれば、その高いフォノン振動数により高温超伝導になる可能性は古くから言われてきたが、その方向性が具現化されたといえる。レーザー照射による非平衡状態の実現もホットな話題が多く、ヒッグスモードの観測や、銅酸化物や K_3C_{60} における T_c の大幅な増強の示唆などがあげられる。また、より最近ではグラフェンでも画期的な実験がなされた。二層のグラフェンをわずかに回転させた「マジックアングル」と呼ばれる角度で重ねると長周期モアレパターンが出現し、平坦な電子バンドが実現して電子相関の強い系とみなし得るが、そこで超伝導が現れたのである。

一方、銅酸化物や鉄系に替わるような、通常環境下における新高温超伝導はしばらく発見されていない。歴史を振り返ると、これまでの超伝導フィールドの爆発的な盛り上がりは、思わぬ実験の発見がきっかけであった。筆者のような理論研究者としては、近い将来、理論研究がなんらかのヒントを与えた高温超伝導の発見とそれによる業界の盛り上がりを期待したい。従来型超伝導に関しては、近年の T_c の計算精度の向上はめざましく、実際、硫化水素の超伝導については理論予測が事前にあった。一方、非従来型超伝導についていえば、電子相関の問題を正確に取り扱うことはまだまだ容易なことではない。令和の時代も、たゆまぬ研究の努力を続けることが不可欠だと考える。

おわりに

本稿を書いていて、あらためて、平成の超伝導はあまりにも盛りだくさんで、2ページにまとめるのは至難の技であると痛感した。いろいろと至らぬ点もあるかと思うが、どうかご容赦いただきたい。また、文献を公平に引用していると、それだけで多くのスペースを使ってしまうので、1つ1つの業績の引用はできなかった。比較的最近のよいレビュー集として、文献1, 2などがあるので、ぜひご参照いただきたい。これらのレビューをみても明らかであるが、平成の超伝導研究における日本の研究者の貢献は計り知れないものがあつた。令和の時代においても、この分野における日本の研究者のさらなる活躍を期待したい。

参考文献

- 1) *Superconducting Materials: Conventional, Unconventional, and Undetermined*, ed. by J. E. Hirsch, M. B. Maple, and F. Marsiglio, *Physica C* **514** (2015).
- 2) 「超伝導の新しい潮流」*固体物理特集号* **51** (2016).

(2018年9月30日原稿受付)