

【隔月連載記事】

高温超電導の謎に迫る (その1)

東京大学
大学院理学系研究科
教授 内田慎一

1. はじめに

高温超電導が Cu 酸化物で発見されたのは、1986 年のことである。すでに 20 年が経過した現在でも、そのメカニズムは解明されておらず、物性物理最大の謎であり続けている。

超電導臨界温度 T_c は 1993 年に 135K (高圧下では 164K) に達したが、その後は上昇を止めてしまっている。 T_c はこれ以上高くなるのか、 T_c を上げるためにはどうすればよいか、手探り状態が続いている。その間 T_c の決定因子、超電導機構解明を目指して、あらゆる物性実験・理論手法が投入され今日に至っている。

2007 年は、 T_c が初めて液体窒素温度 77K を越えた Y 系 Cu 酸化物発見から 20 年目であり、BCS 理論が世に出てから 50 年の節目の年でもある。Kamerlingh Onnes の水銀での超電導発見 (1911 年) から BCS 理論の成立まで 46 年もの歳月を必要としたことを考えると、発見から 20 年しか経っていない高温超電導メカニズムの解明は未だ先のことと思われるかもしれない。しかし、1911 - 1957 と比較すると、高温超電導に対する 20 年間の研究密度は圧倒的に高い。この 20 年間に出版された高温超電導 / Cu 酸化物に関連した論文の数は 100,000 にも達しているという統計もある。¹⁾ 1 日に 10 編もの論文が産み出されている計算になる。研究者の数が桁違いに多いだけでなく、実験手法の多様さ、精度は格段に向上し、今尚進展し続けている。例えば、本稿で度々登場するであろう光電子分光は、BCS 当時実験原理は知られていたものの、物性実験に適用できる程の技術的基盤が無かった。1986 年には、世界各地で軌道放射光施設が稼働していて、物性研究に使われ始めていたが、エネルギー分解能は高々 100meV であった。現在は、その精度は 1meV を切るまでに向上している。この飛躍的進展を後押ししたのは高温超電導研究そのものである。

本連載では、発見当時から、この難問にかかわり、挑戦し続けてきた 1 人として、これまでどのように挑戦が行われてきたか、現在我々の理解がどこまで進んだのか、そしてこれからどのように挑戦を続けていくのかを語り継ぐ。高温超電導は未だエンディングの見えないミステリーシリーズであるともいわれている。その主要な章のタイトルは、1. Cu 酸化物 - 強い斥力 (強電子相関)、2. d 波超電導ギャップ - 巨大なギャップと低い超流動密度、3. 擬ギャップ - 異常な正常状態と正常な超電導状態、4. ストライプ - 超電導の敵か味方か、5. 実空間、運動量空間の役割分担、6. フォノン再燃 - T_c の上限、下限?、となる予定である。

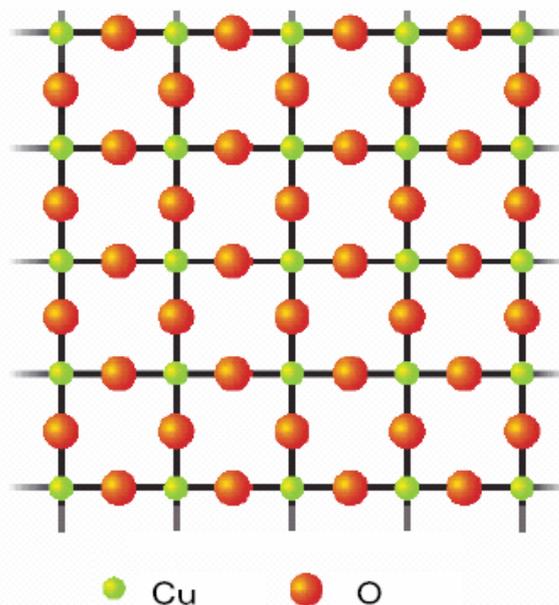
高温超電導の舞台は Cu 原子と酸素原子が作る 2 次元面 (CuO₂ 面、図 1) であり、教科書にあるような正方格子上を電子が運動している。現在では単結晶試料も容易に作製でき、ドーピング量を制御する方法もほぼ確立している。20 年間に蓄積された物性実験データは膨大で、歴史上これ程調べられ、データの集積が行われた物質は他に無い。にも拘らず超電導メカニズムという最も基本的なことが理解できていないというのは科学上の「奇観」とさえいえるであろう。宇宙や生命といった未解明な科学の謎とは対照的に、高温超電導では、我々は対象を手にとることができる。相手は単純な構造を持ち、しかも、煮ようが焼こうが分析にどのような手段も使えるのである。

何故高温超電導機構の解明が難しいのかという質問に対する形式的な答は、Cu 酸化物が 1cm^3 あたり $10^{22} \sim 10^{23}$ という巨大な数の電子を収容しており、それらが強く相互作用しているからということになるであろう。勿論、この世界に存在する物質はすべて同様であり、どのように高度なコンピューターを用いても、電子の振舞いを厳密には理解することができない。しかし、大多数の物質（例えば半導体シリコン）では、電子の運動に対する近似的な扱い（例えば、相互作用が無視できるという）が許されて、それがほぼ完全に物性を説明できるのである。BCS 理論が出るまで低温超電導の解明が難航したのは電子間の引力相互作用の存在と、それが正常な金属状態（フェルミ液体）に壊滅的な打撃を与えることを理解するのに時間がかかったからである。BCS 理論は相互作用を単純化されたモデルで近似的に扱っているにも拘らず、殆どすべての超電導物性を説明してしまうという奇跡的な成功例である。高温超電導研究者あるいは固体物理学者は、この成功例を奇跡とは思わず、物質に対する理解力を過信してきたといえるかもしれない。

BCS 理論の基礎となった実験は同位体効果である。超電導体を構成している元素の1つをその同位体で置換したとき、原子の質量変化に対応して格子振動（フォノン）の周波数が変わり、それに伴って超電導 T_c も変化するという発見である。超電導のフォノンの関与、そして引力の起源にヒントを与えるものであった。その BCS 理論を最終的に証明したのがトンネル接合の実験である。金属/絶縁体/超電導体の接合を流れるトンネル電流の電圧に対する特性 (dI/dV , d^2I/dV^2) に電子間の引力を媒介するフォノンが現われ、そこから電子とフォノンの結合の強さを定量的に決定し、更には T_c までも予測できるのである。「超電導 Web21」2006年10月号で紹介したように、発見後20年目にして、ようやく同様な実験を精度良く行うことができるようになった。そのために原子スケールの空間分解能をもつ走査型トンネル顕微分光 (STM) を必要としたのであるが、低温超電導体におけるトンネル接合特性の場合と同じように、高温超電導体でもフォノンが見えたのである。²⁾

では、これで決まりかということそうはならないのが高温超電導なのである。トンネル特性で見たのがフォノンだという根拠は、そのエネルギー（超電導ギャップから測った位置）が酸素の同位体 (^{18}O) 置換で変化するからである。しかし、フォノンは変化しても、超電導ギャップの大きさや T_c は殆ど変わらない。その意味では低温超電導体の同位体効果と同列のものではない。一方、他の実験から同位体置換で変化するのは超流動密度（単位体積当りのクーパー対の数）であることがわかっている（図2）。確かに同位体置換は超電導特性（超流動密度はロンドン長と呼ばれる磁場侵入長と結びついている）に影響を与えている。では、どのようにフォノンエネルギーの変化と超流動密度の変化が関係しているのであろう？ミクロなプローブである STM は超流動密度に関しては、現在のところ沈黙せざるをえない。

高温超電導は万事この調子である。これまでにいくつか「決定的な実験事実 - smoking gun」と



銅(Cu)と酸素(O)がつくる2次元面

図1 銅と酸素が作る CuO_2 次元面。銅原子が正方格子を形成している。

言われたものがあった。例えば、高温超電導体の T_c が非磁性不純物 Zn の導入によって劇的減少をすること（不純物効果、図2）また「擬ギャップ」に関連していることであるが、正常状態は金属伝導を示しているのにスピン磁気励起にエネルギーギャップ（スピングャップ）が観測されることなどである。前者は「正に d 波クーパ対の形成を示すもので、スピンゆらぎを媒介とする引力でクーパ対が形成されていることを証明する」とされ、後者は「電子の電荷とスピンの分離している証拠」とされたのであるが、実験が進展するにつれ、そんな単純なものではないということが明らかになった。未だに、Zn 不純物効果、擬ギャップに対する明確な説明、イメージは与えられていない。

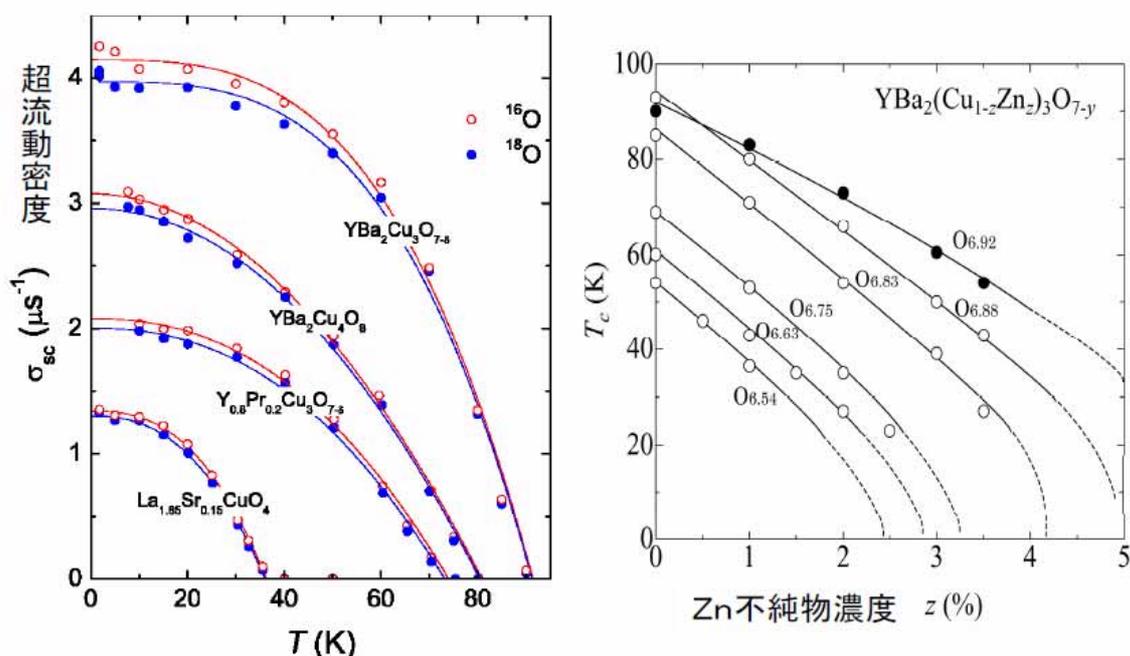


図2 高温超電導体の「同位体効果」。左の図は、 ^{16}O ^{18}O 酸素同位体置換による文字通りの同位体効果。 T_c の高い物質あるいは最適ドーピングの物質では、同位体置換で T_c は変化しないが、超流動密度が減少している。 T_c の低い、アンダードーピング物質では T_c 、超流動密度両者とも減少する。右の図は、Zn 不純物の導入による T_c の著しい減少を示している。これを「高温超電導体の同位体効果」とみるとみる人もいる。

参考文献

- 1) A. Barth and W. Marx, cond-mat / 0609114 (2006).
- 2) J. Lee et al., Nature **442** (2006) 546-550.

【隔月連載記事】

高温超電導の謎に迫る (その2)

東京大学
大学院理学系研究科
教授 内田慎一

2.高温超電導ミステリー

前回、高温超電導研究が「ミステリーシリーズ」と書いたのは、この分野の多くの研究者の実感を一言で表現したものである。1つの謎に迫ろうとすると、そこから新たな謎が浮かび上がってくるからである。高温超電導研究は、常にこの繰り返しであった。

2.1 強い斥力

研究者が最初に遭遇した謎は、電子間の強い斥力相互作用(強電子相関と呼ばれている)であった。Cu 酸化物中の Cu は 2 価のイオン (Cu^{2+}) である。その電子構造はコバルト (Co) や鉄 (Fe) と類似しており、従って強磁性体の仲間である。強磁性あるいは反強磁性という物性は電子間の強い斥力相互作用によって起こる。斥力が弱い場合は、1つの電子軌道に上向き、下向きスピンをもつ2個の電子が入ることができる。多くの物質は、このために電子のスピン磁気モーメントが打ち消され(反)強磁性を示さない。しかし、斥力が強いと1つの電子軌道には1個の電子しか入らず(このことを電子相関という)、孤立した電子によるスピン磁気モーメントが発生し、(反)強磁性を示すことになるのである。反対に、超電導は電子間に働く引力を必要とする。この意味で磁性と超電導は水と油の関係にあり、磁性体の仲間の Cu 酸化物が超電導体になるとは全く予想外のことであった。

研究者は高温超電導発見後間もなくこの事実に気づかされたのであったが、この謎に対する解答として2つのシナリオを考えた。1つは、(反)強磁性状態にはマグノンと呼ばれるスピン磁気励起が存在し、これが結晶のフォノンと同様に、しかも、より強い電子間の引力を媒介するというものである。他方、斥力で超電導を起こすメカニズムも提唱された。RVB 理論と呼ばれているものである。粗っぽく言えば、斥力は電子が持つ電荷の間のクーロン力なので、電子のもつ「電荷をスピンから分離」させてしまえばよいという発想である。実際、 CuO_2 面は上向きスピンの隣には必ず下向きスピンが来るといった反強磁性的環境であり、逆向きのスピン間で先に対を作ってしまうと電荷の方も対を作らざるを得なくなるという考え方である。

高温超電導体の電子相図(図1)でいえば、上記2つのシナリオの前者は、ドーピング x - 正孔ドーピングのみを考える - の大きいところの正常金属(フェルミ液体という)から、後者は $x=0$ の反強磁性絶縁体から出発して超電導

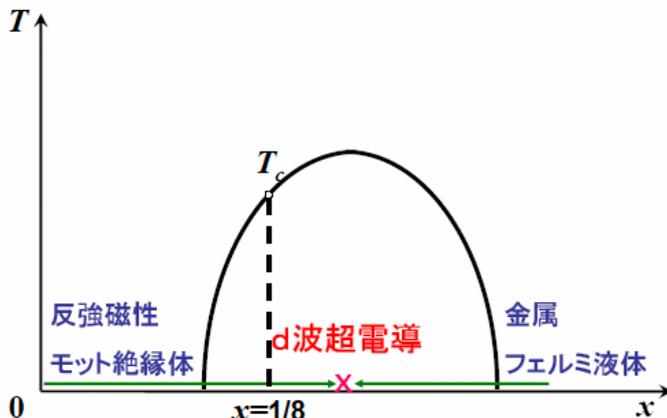


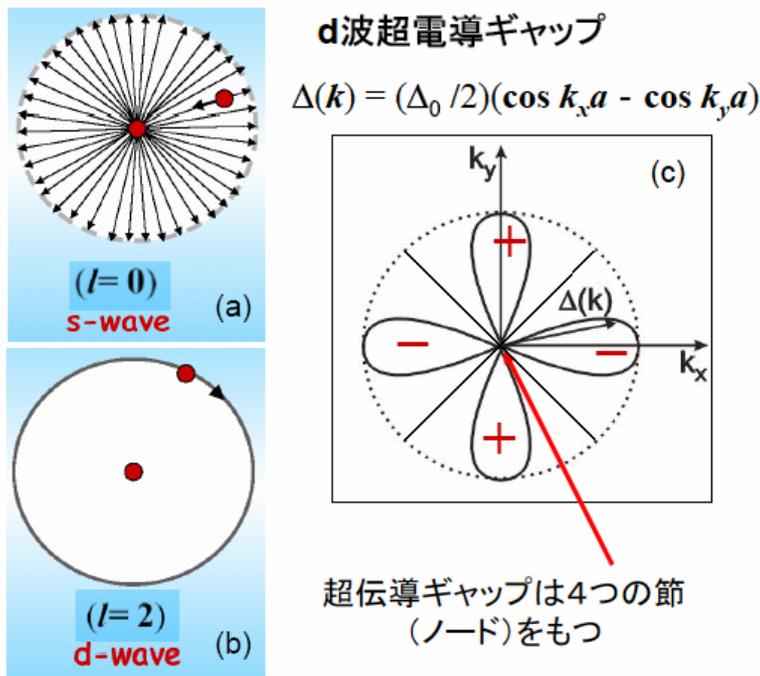
図1 Cu 酸化物高温超電導体の電子相図

相に迫ろうというものである。しかしながら、それぞれが予想する超電導相は本質的に異なったものにならざるを得ない。どちらがより正しいかを決定づける実験結果は無い。そのため論争がいまだに続いている。

2.2 d 波クーパー対

上述の2つのシナリオに共通しているのは、超電導状態のクーパー対がd波だということである。d波というのは、2個の電子が互いに距離をおいて対をつくることを意味する。通常の超電導体におけるクーパー対はs波で、一方の電子を中心においたとき他方が角運動量 $l=0$ でその周りを「回転」している。古典力学では角運動量ゼロの回転はありえず、相手の電子が中心にいる電子に向かって直線的に行き来する運動となる。量子力学の世界では直線の向きが不確定になり、クーパー対は図2(a)に示す「ウニ」のようなイメージになる。2個の電子は、このような断続的な接触を繰り返し微弱の引力を有効に働かせているのである。d波の場合は角運動量 $l=2$ なので、電子が相手の周りをグルグル回っている運動を想像すればよい(図2(b))。地球と月との関係のように、2個の電子は距離を保って運動するため、接触時の強い斥力を避けることができる。

高温超電導体のクーパー対がd波と確定したとき(1993年)、多くの研究者が超電導機構解明に大きく踏み出したと思った。と同時に以下に述べる謎も生まれたのである。d波クーパー対は古典力学描像では図2(b)であるが、実際は量子力学的運動状態である。クーパー対の束縛エネルギー(超電導ギャップ)¹⁾より正確には超電導の秩序パラメーター(Δ)は電子の運動方向(運動量)とともに変化し、正から負、負から正へと符号を変える(図2(c))。このようなクーパー対は必然的に不純物や結晶の欠陥の影響を受けやすい。クーパー対の一方の電子が不純物などに散乱され運動方向を変えると Δ の符号が変わり、散乱前と散乱後の状態が重ね合わさって Δ の打ち消しが起こってしまうのである。これは超電導の破壊・ T_c の低下をもたらす。我々はCu酸化物高温超電導体結晶が不純物や欠陥を数多く含んでいることを知っている。ドーピング操作は異種元素置換や酸素の出し入れで行われる。また、酸化物の結晶構造は金属と違って、原子と原子との間に大きな隙間があり、局所的に結晶変形が起こりやすくできている。何故このような物質でd波超電導が実現し、なおかつ T_c がとてつもなく高いのであろうか？



2.3 ストライプ秩序 - 超電導の敵か味方か？

(3)の擬ギャップミステリーは次回にまわして、(4)ストライプのミステリーについて触れる。ストライプ秩序は1995年に発見され

図2 (a) s波クーパー対, (b) d波クーパー対の古典的描像 (c) d波超電導ギャップ(秩序パラメーター)の運動量(k)依存性

たもので、²⁾ La系でのみ、またドーピング量 $x = 1/8$ の近くで特に明確に観測される。図3のように超電導相では均一に分布していた正孔が CuO_2 面上に1次元的に配列するのがストライプ秩序である。 T_c が著しく低下し、超電導秩序が抑えられたところで観測されるという意味でストライプ秩序は超電導と競合する秩序である。La系物質の T_c が最高で40Kにしかならないのもストライプ秩序との競合が原因であると考えられる。

一方、超電導とストライプのどちらかの秩序が勝つかは僅かな「環境の違い」が決めている。ストライプは、ドーピング量 $x = 1/8$ あるいは $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のLaの10%程度を同じ希土類のNdに置換すると優勢になる。いずれの場合も CuO_2 面外の原子がその位置を僅かにずらすこと(格子変形)に便乗してストライプ秩序が安定化する。逆に、これらの条件が微妙に変わると超電導の方が優勢になり、移り変わりの途中では超電導とストライプの共存が見られる。

ストライプ秩序はLa系特有のもので高温超電導にとって本質的ではないという見方もされた。しかし、ストライプ秩序発見の意義は、d波超電導だけがドーピングされた CuO_2 面で実現する秩序ではなく、他に実現可能な秩序が存在し、 CuO_2 面で競合・共存していることを明らかにした点にある。実際、Bi系物質においても、2次元的なチェッカーボード状の「電荷」秩序のようなものがミクロに超電導秩序と共存していることが観測されている。別の言い方をすれば、これは、例えば磁場で、あるいは温度を T_c 以上に上げて超電導秩序を破壊したとき、どのような状態が実現しているかという問題に関わることである。低温超電導体ならば、単に金属状態に戻るにすぎない。高温超電導体の場合は、それと競合する秩序状態が実現することを示唆しているのである。

今回述べた事柄がミステリーである理由は、これらが通常の超電導にとって厳しい状況をしているからである。原子間の隙間の多い、従って原子密度の低い構造であること、そしてドーピングによりキャリアが導入されることで、キャリア密度そして超流動密度(クーパー対密度) s_c が低温超電導体に比べ1桁以上も小さくなっている。 s_c は超電導の位相の硬さを表わす量であるので、¹⁾ s_c の小さい超電導体では必然的に位相のゆらぎが大きくなり、位相が揃う温度 T_c を低くする事になる。競合相の存在も位相を揃える障害となるだけでなく、超電導になることによって得するエネルギー(凝縮エネルギー)を小さくするであろう。更に、 CuO_2 面へのドーピングは多くの場合、 CuO_2 面外の構造に乱れを生じさせる。d波超電導は通常、このような乱れにより対破壊を起こす。このような状況で何故 T_c が100Kを超える程高くなるのだろうか？

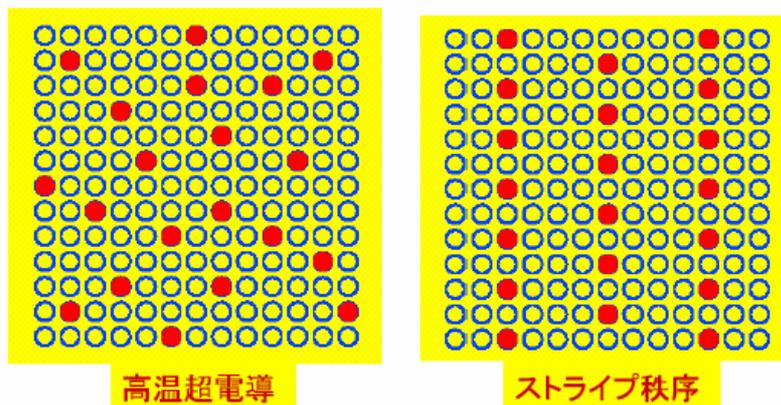


図3 超電導秩序とストライプ秩序におけるドーピングされた正孔の分布

参考文献

- 1) 内田慎一、「超電導 Web21」 連載記事 (2001年)
- 2) J. M. Tranquada *et al.*, Nature 375 (1995) 561-563.

【隔月連載記事】

高温超電導の謎に迫る (その3)

東京大学
大学院理学系研究科
教授 内田慎一

3. 擬ギャップの謎

第3回で、特に擬ギャップを取り上げるのは、その起源が未だ分かっていないことと、多くの研究者が、擬ギャップが異常な正常状態を出現させる要因であるとともに高温超電導ミステリーの中核をなしていると考えているからである。「ギャップ」とは半導体や超電導体でみられる電子のエネルギーギャップのことである。半導体のギャップと超電導ギャップとでは質的に大きな違いがあるが(「超電導 Web21」2001年)、外からの力に抗してその状態を保持・安定化させているエネルギーであるという点では共通である。

高温超電導ミステリーでいう「擬ギャップ」とは、超電導あるいは他の秩序状態に関連した「ギャップ」である。「ギャップ」は結晶全体に及ぶ長距離の秩序形成を支えるエネルギーとなる。「擬」という字は、長距離にわたる秩序形成に至らず、秩序が局所的(短距離)にしか発達してないという意味合いをもたせている。当初、「擬ギャップ」は超電導の前駆的な現象に付随するものという意味で使われていた。超電導の前駆現象は低温超電導体でも観測され「超電導ゆらぎ」と呼ばれている。これは、電子対は形成されているものの、その位相が長距離に亘っては揃っていない状態である。しかし「ゆらぎ」が観測されるのは T_c の極く近くだけで、「擬ギャップ」という言葉が使われることはない。

高温超電導の異常さは、前駆現象と思われる状態が T_c よりかなり高い温度(擬ギャップ温度 T^*)で観測されることにある(図1)。例えば、 $T_c=60K$ のアンダードープYBCOでの T^* は200K以上にもなる。低温超電導体と同じ超電導ゆらぎとすると、高温で観測される理由は、電子対密度(超流動密度) ρ_s が小さいことと電子状態の2次元性に帰することができるであろう(前者は量子力学的ゆらぎ、後者は熱力学的ゆらぎを増長させる)。しかしながら、 T^* はゆらぎにしては高過ぎ、また実際、超電導ゆらぎと考えられる現象、例えば熱磁気現象の1つであるネルンスト(Nernst)効果や反磁性磁化率の増大、が観測されるのは T^* よりもかなり低い温度である。¹⁾

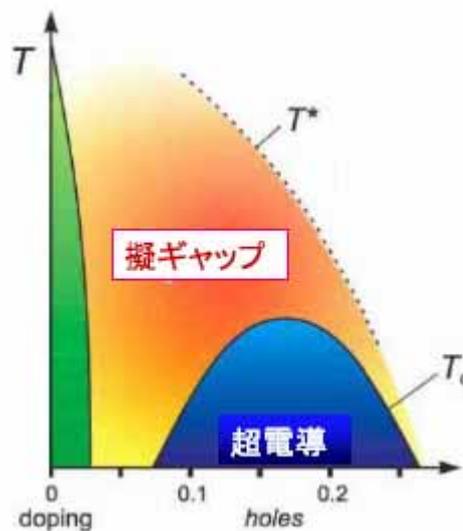


図1 電子相図中の擬ギャップが現われる領域

RVB理論が提唱する前駆現象は、従来の「ゆらぎ」とは違い奇想的である。電子の持つ電荷とスピンのうち、先ずスピンが T^* で対をつくると考えるのである。Cuイオンのスピン間に働く強い反強磁性相互作用 ($J \sim 1500K$) が対形成の仲立ちをするので T^* は高くなる。この対形成によりスピン励起にエネルギーギャップができるので(これがRVB状態と呼ばれるものである)、擬ギャップはスピンギャップということになる。スピン対に先導されて電荷の方も T_c で対をつくり超電導が実現するというシナリオである。

歴史的に、酸化物超電導体で「擬ギャップ」が観測されたのは $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($T_c=12\text{K}$) である。²⁾ この物質の擬ギャップは、超電導と競合する電荷密度波(CDW)の短距離秩序に伴うもので、超電導ギャップとは全くの別物である。Cu 酸化物においても、最近、超電導秩序とは別の秩序に関係することを示唆する実験結果が出てきており、論争が巻き起こっている。これまでに発見された「擬ギャップ」現象の特徴を時系列で並べてみると：

- 1) NMR や中性子散乱においてスピン励起のギャップ(スピンギャップ)がアンダードープ域の高温超電導体で観測された(1989年)。 T_c から T^* までの温度領域で電気伝導は金属的であり、電荷の励起にはギャップがない。RVB 理論の予想に近い結果である。
- 2) CuO_2 面内の電気伝導は金属的であり、電荷の励起にギャップはないが、面間(c軸方向)の電気伝導は半導体的でギャップが観測される(1992年, 図2)。
- 3) 角度分解光電子分光(ARPES)により、「擬ギャップ状態」では、運動量空間の特定の場所(アンチノード)でギャップが開いており、別の場所(ノード)ではギャップがゼロになっていることがわかった(1995年, 図3)。ARPESは電子の励起を見るので、スピンだけでなく電荷にも、運動量空間の限られた領域ではあるが、ギャップが開いていることを意味している。ギャップの運動量依存性から、擬ギャップは超電導ギャップと類似のd波の運動量依存性をもつことがわかる。c軸電気伝導は運動量空間のアンチノード近くの領域で決まるので、2)で述べた電気伝導の対照的な振る舞いが理解できる。

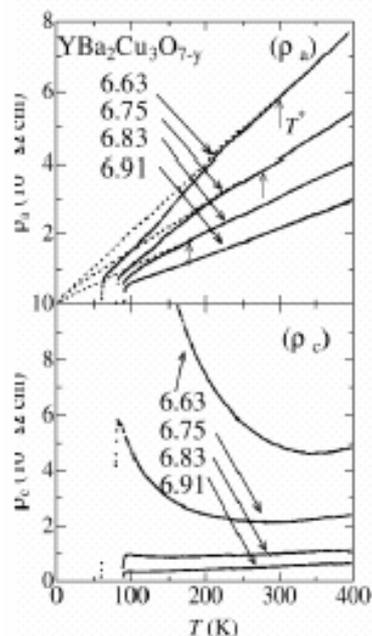


図2 面内(ρ_a)、c軸電気抵抗率(ρ_c)の温度依存性

- 4) STM/STS では、 T_c の上の正常状態だけではなく、 T_c 以下の超電導状態でも、 CuO_2 面の一部(ナノメートルスケールの領域)に擬ギャップが観測された(2002年, 図4)。³⁾ 超電導秩序が局部的に壊れた磁束の芯近くでも擬ギャップが出現する。これらの擬ギャップ領域では、チェッカーボード状の「電荷秩序」が観測される(2005年)。⁴⁾ 同様な「電荷秩序」は超電導を外れた稀薄ドーピング域(スピンガラス相と呼ばれる)でも観測されるので(図1)。STM 観測結果からは、超電導とは別の秩序を表わして

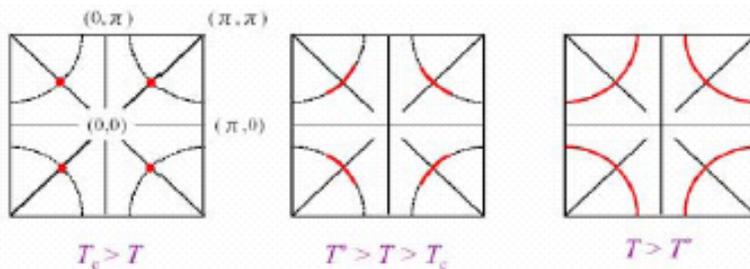


図3 擬ギャップ及びd波超電導状態でギャップが観測される運動量空間の場所(黒い破線)、赤で示した線上、あるいは点でギャップはゼロになっている。

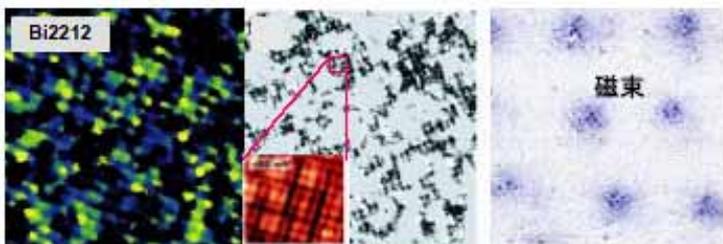


図4 CuO_2 面上の一部で擬ギャップがSTM/STSで観測される(左図、暗い領域) その領域ではチェッカーボード状の「電荷」パターンが見られる(中図)、磁場をかけたとき、磁束の近くで似たようなパターンが見える(右図)。

るように見える。擬ギャップの大きさも、超電導ギャップの大きさに比べかなり大きいということもわかってきた。STM や ARPES は試料表面の電子状態を調べるプローブであり、実験は殆んどの場合 Bi 系超電導体 (Bi2212) に対して行われているので、3)、4)の結果が結晶表面だけに現われる特殊な状態を見たもので、擬ギャップ状態の真の姿を捉えているのかという疑問があった。しかし、現在では、この疑問はほぼ解消している。擬ギャップは、ドーパされた CuO_2 面で実現する複数の状態のうちの1つであり、「擬ギャップ相」と呼ぶべきものとなる。その正体として、空間的にゆらいだストライプ秩序 (電子液晶とも呼ばれている) 電子対が整列して結晶化したもの (電子対結晶) など様々な候補があげられているが決め手となる証拠が未だにない。

「擬ギャップ相」は超電導秩序が形成される前、あるいは超電導秩序が弱められた場所に出現していることがわかった。この意味では、La 系物質のストライプ秩序と同様、超電導秩序と敵対する電子秩序であり、またその電荷秩序のパターンからストライプ秩序と「擬ギャップ相」とは密接な関係にあると想像できる。一方、ストライプ秩序に比べると「擬ギャップ」は超電導秩序との相性がはるかに良い。上述のように、超電導ギャップと同じ d 波ギャップである。また、磁束芯の近くやドーピング量の少ない (アンダードーピング) 領域の超電導状態で CuO_2 面に「擬ギャップ相」が顔を出す。超電導にとっては必ずしも破壊的な存在ではなく、両者は共存して高い T_c を保持しているように見える。 CuO_2 面を3枚以上もつ多層系 (例えば $\text{HgBaCa}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$) では、内側の CuO_2 面は正孔濃度が低く「擬ギャップ相」になっていると考えられる (図5)。外側の超電導 CuO_2 面との共存状況が 100K を越える T_c を可能にしているという考え方もある。

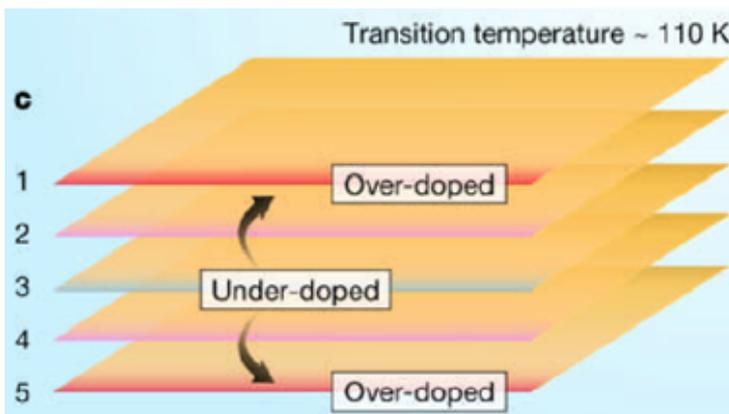


図5 多層系においては、外側の2枚の CuO_2 面で超電導秩序が発達し、内側に行く程、「擬ギャップ相」が優勢になる。

超電導とストライプが「水と油」の関係にあるとすれば、超電導と「擬ギャップ相」は「水と蒸気」の関係といえるかもしれない。しかし、 CuO_2 面で超電導領域と擬ギャップ領域とがミクロに相分離しているわけでもなさそうである。極く最近の STM や ARPES の実験から、両者は CuO_2 面上に均一に分布し共存しているのではないかと考えられるようになってきた。「水と蒸気」というより「超臨界水」と呼ばれる状態に近いように見える。超臨界水という工業的に注目されている「水」は、374 °C、220 気圧 (臨界点という) 以上の高温高压で実現する液体とも気体とも区別つかない状態である。臨界点近くの超臨界水は、僅かな圧力変化で水にも水蒸気にも変化させることができる。あたかも、磁場 (磁束) によって「擬ギャップ相」が誘起されるようにである。超臨界水は高温の熱力学状態であるが、超電導は量子力学が支配する状態である。2つの異なった相が均一に共存するなどということは熱力学的にありえないが、量子力学の世界では、例えば電子が粒子と波の2面性をもつように、可能であると考えられている。このような「量子臨界現象」として超電導を捉える考え方は、最近発見された Co 酸化物や p 波クーパー対が形成されている Ru 酸化物、そして「重い電子系」と呼ばれる一連の強相関電子系が示す超電導に適用されている。では、何故 Cu 酸化物が圧倒的に高い T_c をもつのであろうか? これについて次回触れてみようと思う。

参考文献

- 1) Z. A. Xu *et al.*, Nature 406 (2000) 486-488. 及び
Yayu Wang *et al.*, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 247002.
- 2) S. Tajima *et al.*, Phys. Rev. B 32 (1985) 6302-6311.
- 3) K. M. Lang *et al.*, Nature 415 (2002) 412-416.
- 4) K. McElroy *et al.*, Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 197005.

【隔月連載記事】

高温超電導の謎に迫る (その4)

東京大学
大学院理学系研究科
教授 内田慎一

前回まで、高温超電導にかかわる基本的な謎について記してきた。(その3)で「擬ギャップ」について長く述べたのは、これまでに様々な、最高水準の実験手法が適用され、日々新しいデータが発表されているにもかかわらず、その正体がわからないからである。その1つの理由は、実験結果が「不安定」なことである。同じ実験手段を使っても異なる研究者間で結果が微妙に違うこと、同じグループの同じ実験でも結果が時間とともに変化する、結果が試料の状態(La系、Y系、Bi系などの違い、結晶の乱れやドーピング量)に対して過敏である等々、従来の固体物理学研究では経験しなかったような事態が起こっている。これが障害となっていて高温超電導の本質の理解への歩みを遅らせているのである。

勿論、高温超電導の最大の謎は「何故Cu酸化物の T_c が高いのか？」であり、これまで述べてきた様々な謎と密接に関係していると考えられるのであるが、誰もそれらの関係を明解に説明することはできない。今回は、「安定」な実験事実、状況証拠を基にCu酸化物の T_c が高い理由を考えてみたい。

4. 高温超電導体の舞台と俳優達

舞台

高温超電導の舞台の骨組みは CuO_2 面である。1986年以来、Cu酸化物も含めて様々な物質で従来の T_c の記録($T_c=23\text{K}$, Nb_3Ge)を破る30K級の超電導体が見つかった(図1)。これらの物質(系)の共通点は、B, C, N, Oという軽元素を含んでいることと、軽元素同士あるいは軽元素と金属元素が強く化学結合して基本構造を作っていることであるが、それ以外には共通性を見出すことができ

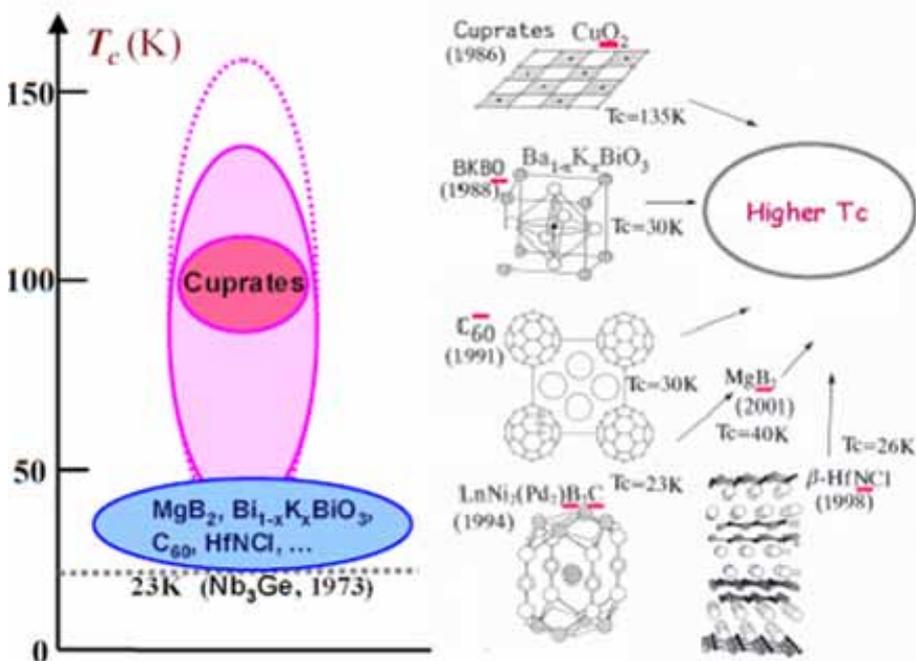


図1 様々な高温超電導体と T_c の分布

ない。Cu 酸化物はそれらの中でも唯一 T_c が 100K を越す物質であり、しかも超電導を示す Cu と同じ遷移金属酸化物（例えば、現在 Ti, V, Co 酸化物で超電導が実現している）と比べても T_c の高さは際立っている。従って、CuO₂ 面に特有な電子構造上の特徴を出現させるための必要条件となっていると考えてよいであろう。それは、これまでの研究の歴史と経験から、次の 3 条件であるとほぼ特定できる：

(1) 2 次元、(2) Cu3d と O2p との強い混成（化学結合）(3) スピン 1/2。(1) と (3) の意味はそれぞれ熱力学的、量子力学的ゆらぎを大きくして磁気秩序の形成を妨げていることであろう。(2) は CuO₂ 面で Cu の 3d 準位と O の 2p 準位が偶然接近するために生じたもので、Cu 酸化物を特別なものにしていく条件と考えられる（図 2）。同時に、(2) の条件が様々な物理量のエネルギースケールを巨大なものにしていく。磁気的な相互作用の強さを表わすスピン交換相互作用 ($J \sim 0.15\text{eV}$) は他の磁性物質の数倍、そして Cu と O との強い共有結合のために酸素の振動にかかわるフォノンエネルギーが (0.1eV 程度) 大きくなっている。

これら 3 条件を同時に満たす物質は、今のところ Cu 酸化物以外には知られていない。例えば、同じ Cu 酸化物でも、1 次元的な Sr₂CuO₃ と 3 次元ペロブスカイト構造の LaCuO₃ は、2) と 3) の条件を満たしているが、超電導は実現していない。また La₂CuO₄ と同じ結晶構造のバナジウム酸化物 Sr₂VO₄ は 1) と 3) の条件を満たすが、V3d 準位と O2p 準位のエネルギー差が大きく 2) を満たさない。

舞台の骨組みの特殊さはこのように特定することが可能である。しかし、真の舞台は CuO₂ 面で実現する相（秩序）である。すでに述べたように超電導相だけが舞台ではない。反強磁性相、フェルミ液体相、ストライプ相そして未解明であるが「擬ギャップ相」も CuO₂ 面上で実現する舞台であり、更にそれら以外の未知の舞台も存在するかもしれない。これらの舞台は互いに競争し合っているが、どちらが勝つかは骨組みの微妙な変化によって決まり、ある場合には際どく共存している。その理解は一筋縄ではいかない。

俳優達

低温超電導でもそうであったように高温超電導の主役は電子である。しかし、CuO₂ 面上を動き回る電子（正孔）は、互いに複雑に絡み合った電子であり、多くは化学結合に参加している。残りは金属や半導体中の電子のように、ほぼ自由に CuO₂ 面を動き回る。しかし、絡み合いの影響（強電子相関）として、2 種類の異なった粒子（準粒子）として測定に現われる。同時に、それらが動くときフォノンなど様々な励起を引きずることになる。通常の超電導体では電子が引きずる励起（フォノン）が接着剤となって電子対をつくる。

1) スピン励起（反強磁性ゆらぎ）

Cu²⁺ に付随する $S=1/2$ のスピン励起は量子効果と超交換相互作用 J の巨大さから、高いエネルギーに広がった砂時計状の特異な分散を示す¹⁾（図 3(a)）。特に、分散のくびれの部分に相当するスピン励起モード（ $\sim 40\text{meV}$ ）は、超電導状態で中性子を共鳴的に散乱させるので、超電導秩序形成に

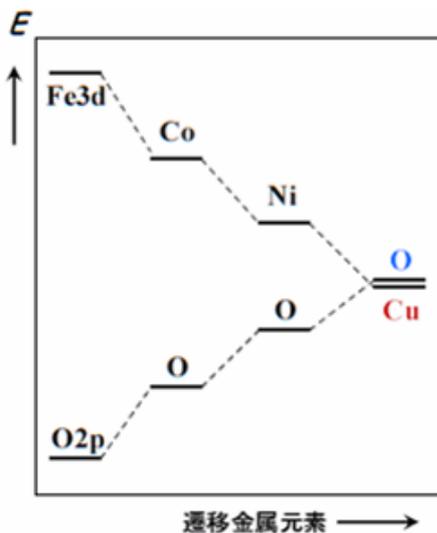


図2 遷移金属酸化物中の 3d 準位と酸素 2p 準位。周期表で右に行く程両者のエネルギー差が小さくなる

重要な役割を担っていると主張されている。

2) 電荷ゆらぎ

絡み合いの効果によって電荷を運ぶ電子は、質量の軽いノード準粒子と、質量の重いアンチノード準粒子の性質の異なる2種類の準粒子としてCuO₂面中を動き回る(図3(b))。それに伴う電荷密度のゆらぎはプラズマ振動(プラズモン)であるが、そのエネルギースケールは1.0eV程度になっている。

3) フォノン

長い間、高温超電導にはフォノンが関与していないというのが多数意見であった。しかし、最近、この考えが見直されつつある。現実には、O¹⁶ O¹⁸の同位体置換に対しT_c及び超流動密度ρ_sが大きく減少する(アンダードープ域)。また、光電子分光(ARPES)で測定された準粒子の分散関係にフォノンとの結合を示していると考えられる折れ曲がり(キंक)が観測される(図3(c))。最近では、STMでもフォノンが見えてきた(「超電導 Web21」2006年10月号)。クーパー対を準粒子に分解すると、それに伴ってフォノンが飛び出してくるのが観測されたのである。

4) 乱れ

CuO₂面内の結晶乱れは、Zn置換で代表されるように超電導の強力な破壊者である。面内の乱れは、故意に導入しない限り、通常は問題にならない。しかし、多くの物質では面外の元素置換や過剰酸素の導入によってドーピングが行われているため、面外は必然的に乱れを含んでいる(図3(d))。フォノンと同様、この乱れは高温超電導に影響を殆んど与えていないと考えられてきたが、STM観測で結晶の乱れがCuO₂面の超電導状態に局所的に影響を与えることがわかってきて、この考えも見直しを迫られている。

面外の乱れは2つの側面をもっている。1つは文字通り超電導状態を擾乱させてT_cを下げ、高温超電導体の真の性質を覆い隠す効果である。最近、CuO₂面に隣接する頂点酸素を含む原子層の乱れがある程度T_cを減少させていることがわかってきた。³⁾特に、CuO₂面を一枚もつ物質、例えばBi₂Sr₂CuO_{6+x}のT_cが低いのはそのせいである。しかし、一

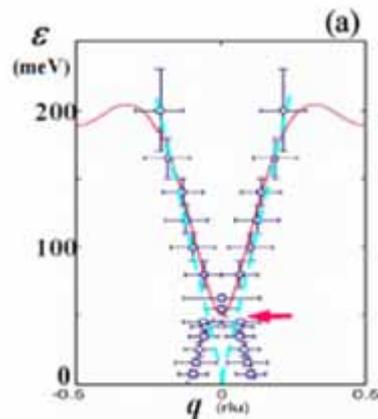
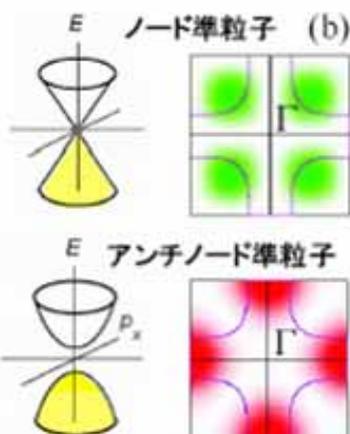
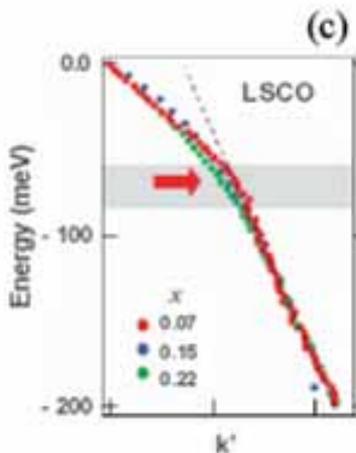


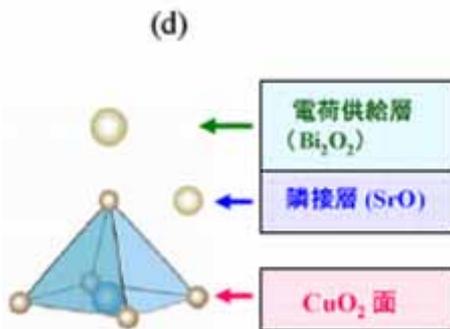
図3(a)スピン励起の分散(エネルギー対運動量)関係



(b)CuO₂面上の2種類の電子(準粒子)



(c)ノード準粒子の分散にみられる折れ曲がり(キंक)



(d)CuO₂面外の結晶乱れが存在する場所

方で、乱れが最も少ない物質とされている Y 系 (例えば、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ は結晶の乱れを含まない) の T_c (=93K) は「乱れた物質の代表」である Bi 系 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ - Bi2212) の T_c (=98K) よりむしろ低いという事実がある。また、乱れに弱いはずの d 波超電導がこれまでにない高い T_c の超電導を支えていることから、乱れの影響を無効化する作用が CuO_2 面に存在することも確かである。あるいは、乱れを積極的に活用して高い T_c を実現するための舞台設定、演出ができていているという見方もできる。

現在のところ、これらのどれが主役であると言い切れる実験結果はない。むしろ、それぞれが確実に高温超電導発現に何らかの役割を果たしているようにみえる。磁気励起やフォノンのエネルギーが大きいのは、これらが電子対をつくるための強力な接着剤となっている可能性を示唆する (単純に BCS 理論で考えると、 $T_c \sim \omega_0 e^{-1/\lambda}$ であり、励起のエネルギー ω_0 が大きいと T_c は高くなる)。しかし、このような接着剤 (引力) がクーパー対を形成しているという考え方に対して、斥力だけでも超電導は起こり、むしろ、この方が T_c が高くなりうるという説もあり、両者は鋭く対立している。実験結果は「みかけ上」前者を支持しているが、擬ギャップ等多くの未解決の問題とも関連し、容易には決着をみない。

参考文献

- 1) J. M. Tranquada *et al.*, Nature 429, 534 (2004).
- 2) A. Lanzara *et al.*, Nature 412, 510 (2001).
- 3) K. Fujita *et al.*, Phys. Rev. Lett. 95, 097006 (2005).

【隔月連載記事】

高温超電導の謎に迫る (その5)

東京大学
大学院理学系研究科
教授 内田慎一

5 回目は、これまで掲げた高温超電導の謎に対して、我々の理解はどこまで進んでいるのか、謎相互の関連、解明へ向けてのポイントは何かについて述べる。

5.1 斥力が引力か？

この問いに対する最終決着は多分、最後の最後になると思われる。他のすべての謎が矛盾なく、皆が納得する形で解明されて、初めて理解されることになるであろう。現在、我々は斥力だけでもクーパー対が形成されるメカニズムが(理論的に)存在することを知っている(RVB理論と一般的に呼ばれている)。前回(その4)述べたCuO₂面の特殊な舞台が、通常、反強磁性(AF)秩序の形成をもたらす斥力を対形成に向くよう働かせる。斥力が強い対形成はT_cのかなり上(T*)から始まり、超電導ギャップの前触れとして「擬ギャップ」をもつ状態を用意する。T_cがT*に比べ低いのは、対の位相を揃えるのに必要な超流動密度がアンダードープ域では不足しているからと考える。

一方、CuO₂面で躍動する俳優達を見ると、引力の起源となる接着剤(ボソン)の役割を果たす存在にも事欠かない。スピン・電荷・フォノン等多くの自由度が「引力源」となりうる。特に、複数の秩序が競合しているため、その境界でスピン・電荷・フォノンが複合した強力な接着剤(ゆらぎ)が生じる可能性がある。理論的に想定されているのは、「擬ギャップ相」と呼ばれる相と正常金属(フェルミ液体)相との境界である(量子臨界点と呼ばれ、T_cが最高値を示すドーピング量x=0.16~0.20にあるのではないかと考えられている)。d波超電導は、この相境界近傍に発生するとされる。

5.2 d波クーパー対と乱れ

s波のBCS超電導が磁性不純物に弱いものに対して、d波超電導は格子欠陥や非磁性不純物により容易に破壊される。現実のCu酸化物は、乱れだらけの結晶であるのに、何故d波超電導が高い温度まで安定なのかという謎である。この問題に対する理解は現在かなり進んでいる。

まず、乱れの場所が重要である。Cu酸化物結晶は乱れているとはいえ、乱れはCuO₂面外に存在している。従って、面内のキャリアがこの乱れから受ける影響は比較的弱いと考えられる。キャリアは乱れにより散乱されて、その運動量を変化させる。乱れの影響が弱い場合は、運動量変化が小さくなるため、d波超電導秩序パラメータの符号の変化による対破壊が起こり難くなるのである(図1、その4参照)。

超電導の発生に重大な役割を果たしていると考えられる擬ギャップ状態(相)においては、面間(c軸方向)の電気伝導が著しく抑制されている(その3)。擬ギャップの存在によりキャリアがCuO₂面内に強く閉じ込められていることを意味している。従って、面外の乱れの影響を増々受け難い状況が実現しているのである。

d波クーパー対と乱れとのパラドックスは以上のように理解されている。しかし、高温超電導は、

いつも一筋縄ではゆかないのが常であり、この問題にも別の側面がある。乱れが CuO_2 面に隣接する頂点酸素を含む面にあるときは、やや複雑な事態が起こり、 T_c を減少させるのである。この T_c に関連した問題は最終回（その6）で議論する。

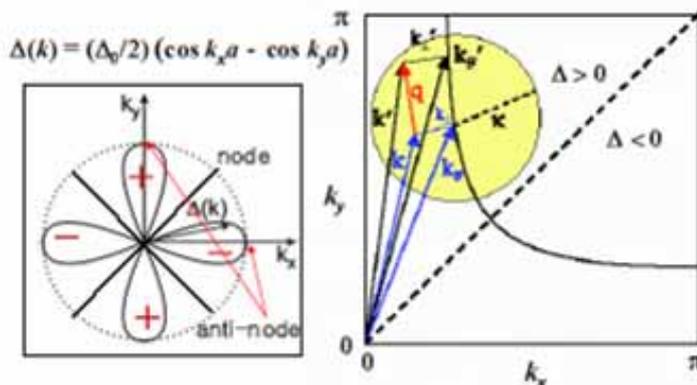


図1 d波超電導ギャップの運動量依存性。弱い散乱の場合、ギャップの符号が変わり難い。

5.3 競合相（秩序）と電子相図

正孔をドーピングされた CuO_2 面で実現するのは d 波超電導相だけではない。最初に見つかった La 系におけるストライプ相は、超電導が出現する前の稀薄ドーピング域 ($0.02 < x < 0.08$) そして $x=1/8$ の近傍で超電導相に打ち勝っている。La 系以外でも、稀薄ドーピング域、アンダードーピング域の、 T_c と T^* との間の温度領域、そして $T=0$ K 近くでも超電導相と共存する形で、超電導とは異なる「状態」の存在が確認された。この正体は未だわからないものの、一括して「擬ギャップ相」と呼んでいる。未だ論争はあるが、ストライプ相は La 系における特殊事情、例えば結晶格子の変形、により「擬ギャップ相」が形を変えたものであると見ることができる。

擬ギャップと超電導とのかかわりを理解するためのポイントは、高温超電導体の電子相図を決定、理解することである。本連載で2度（その2及びその3の図1）相図を示した。前者は擬ギャップの存在を、後者は正常金属の存在を無視している。現状では完全な相図の決定に至っていない。その困難さは、相図の横軸がドーピング量であることから来る。物質によりドーピングの化学プロセスが異なり、局所的なドーピング量の多少が熱力学的に存在する。また、多くの場合、ドーピングにより結晶の乱れが導入され、相競合・共存状態を微妙に変化させてしまう可能性がある。物質によっては、ドーピング可能な範囲が限られており、すべての領域をカバーできない場合もある。

特に、論争の的となっているのは、擬ギャップの $T^*(x)$ と超電導の $T_c(x)$ との関係である。(a) 高ドーピング域で両者が漸近するのか、(b) T^* が T_c の曲線と交差し貫いているのが問題になっている(図2)。前者の場合は、

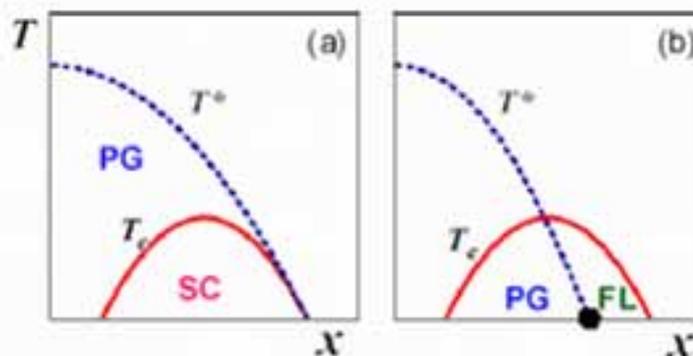


図2 2つの有力な電子相図。SC、PG、FL は、それぞれ、超電導相、擬ギャップ相、正常金属相を表す。

5.1 で述べた量子臨界点の存在を示唆しており、引力起源のクーパー対を支持する。また、擬ギャップ相は超電導相とは異なる相ととらえることができるであろう。後者の場合は、擬ギャップは超電導の前駆的なもので、斥力起源のクーパー対形成説を利することになる。

5.4 1つのギャップか2つのギャップか？

相図が(a)か(b)かという問題の解決のヒントになると考えられているのが、擬ギャップ、超電導ギャップの大きさである。両者の大きさ、ドーピング依存性が決定的に異なれば、それぞれが別の状態(相)を表していることになるであろう。この問題に焦点をあてた分光実験が最近行われている。光電子分光(ARPES)¹⁾、STM/STS、そしてラマン散乱²⁾、いずれの実験も2つの大きさの異なるギャップ(Δ_1 、 Δ_2)を検知している。 T^* と T_c との大きさの違いをなぞって、大きなギャップ Δ_1 は擬ギャップ、小さなギャップ Δ_2 は超電導ギャップと解釈されている。事実、両者はそれぞれ、 $T^*(x)$ 、 $T_c(x)$ と似たドーピング依存性を示す。また、 Δ_1 と Δ_2 は高ドーピング域で1つに収束する(図3)。この意味では、相図(a)を支持しているように見えるが、どの実験も「ギャップに焦点をあてている」ことに注意が必要である。ギャップを持たない正常金属(フェルミ液体)の存在は無視されている。実際の物質では、高ドーピング域で正常金属相が混在してくるのである(相図(b)を支持するように)。

注意しなければならないのは、両者とも運動量に依存するd波的なギャップであり、ギャップの大きさは、最小値0から最大値 Δ_0 まで分布していることである(図1)。観測された Δ_1 と Δ_2 が、どの運動量でのギャップ値であるかが問題である。 Δ_1 はアンチノードの運動量に対応する最大値であることは疑いないが、 Δ_2 に関しては解釈が分かれる。d波超電導ギャップの最大値であるという解釈(ARPES)に対して、STM/STSとラマンはノード近くの運動量での値であると解釈している(図4)。前者は、2つの異なった相に付随した2つのギャップという説を支持している。後者は、基本的に1つのd波ギャップが存在しているが(電子対形成のための

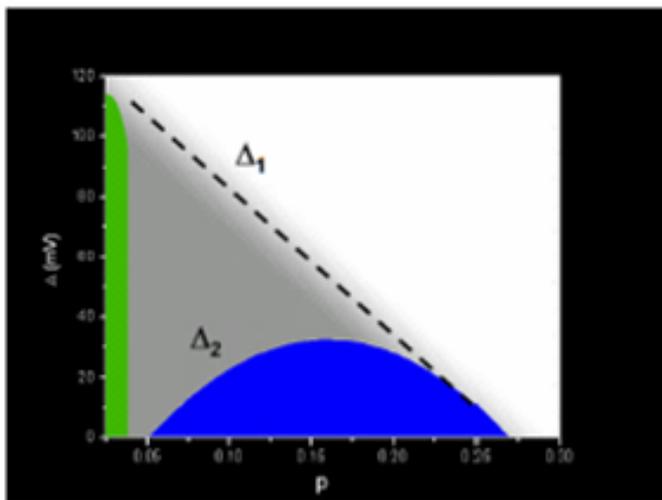


図3 最近の分光実験で観測された2つのギャップ(Δ_1 、 Δ_2)のドーピング依存性。

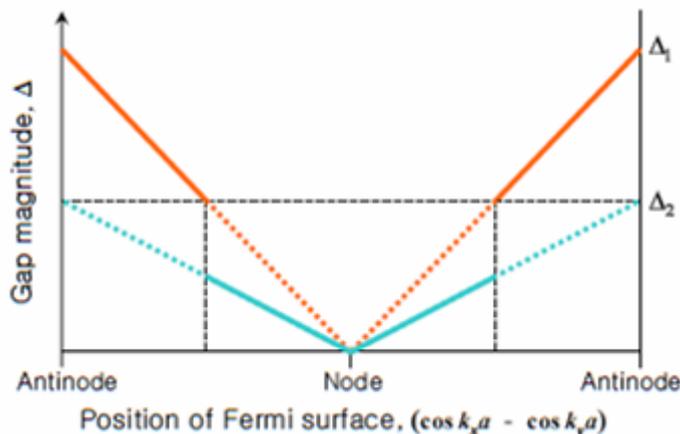


図4 ギャップの運動量依存性と2つのギャップ(Δ_1 、 Δ_2)の解釈。ARPESは橙色と水色の実線部分を観測していると主張。STM/STSとラマンは、橙色の線上の2点のギャップ値と解釈している。

ギャップ) その位相が揃ってクーパー対として振舞うのは、ノードを中心とした限られた運動量領域であるとの説を支持する。データ、解釈が収束するまでに多少の時間が必要であるが、その時には、擬ギャップに対する理解が大きく進展することになるであろう。

5.5 まとめ

「擬ギャップ相」は影のように「超電導相」につきまとっている。ドーピング不足で超電導相形成に至らないとき、温度を上げて T_c で超電導秩序を壊したとき、また磁場をかけて、磁束芯の近くの超電導秩序を弱めたとき、更には、 CuO_2 面を 3 枚以上もつ多層系の内側の CuO_2 面で、必ず「擬ギャップ相」が顔を出し、場合によっては超電導相と入れ替わる。この「擬ギャップ相」の起源と「超電導相」とのかかわりを理解しなければ高温超電導のメカニズムの解明には至らないということと多くの研究者の意見は一致している。

参考文献

- 1) K. Tanaka *et al.*, Science 314, 1910 (2007).
- 2) M. Le Tacon *et al.*, Nature Physics 2, 537 (2006).

[超電導 Web21 トップページ](#)

【隔月連載記事】

高温超電導の謎に迫る (その6)

東京大学
大学院理学系研究科
教授 内田慎一

連載の最後は、超電導臨界温度 T_c の話で締めくくろうと思う。これまで高温超電導のメカニズムの謎について述べてきた。メカニズムが未解明なのに T_c を議論できるのかという疑問は当然ある。高温超電導の舞台は CuO_2 面であり、 CuO_2 面は、La系であろうとY系であろうと殆ど同じなので、 T_c は各ドーピング量に対して唯一つに決まっているはずである。しかし、現実の銅酸化物の T_c は、物質により大きく異なり、各物質の T_c の最大値は 20 K から 135 K の間に分布している。明らかに、 CuO_2 面の外の環境が T_c に大きな影響を与えているのである。幸いにも、メカニズムに比べ、 T_c がどのような因子で決定されているのか、かなりわかってきている。従って、 T_c を決める因子が CuO_2 面の電子状態にどのような影響を与えているのかを探ることは、メカニズムの解明に有効な方法でありうる。更に、 T_c 決定因子を理解することは、 T_c を向上させるための方策にもつながるであろう。

6.1 T_c の決定因子

BCS 超電導機構の T_c を決める主なパラメーターは、フォノン周波数 (ω_0)、電子-フォノン結合の強さ (λ) である。フォノンとの結合が弱い場合、 $T_c \sim \omega_0 e^{-1/\lambda}$ と書け、電子-フォノン結合が強い場合も含めた、より精密な関係式 (McMillan-Rowell) も知られている。現実の物質の T_c を理論的に予測することは難しいが、原理的には可能である。 T_c は超電導ギャップの大きさと直接結びついている。

高温超電導においては、これまで知られている T_c の決定因子は極めて多数にのぼる。 CuO_2 面に直接関係あるものとしては、(1)ドーピング量、(2)超流動密度 (J_s) (3) CuO_2 面の枚数、(4) 面内の乱れ (Zn 置換) (5) 相競合 (ストライプ秩序) がある。しかし、実は (4) の面内乱れを除くと、これらの因子は面外の状況変化によりもたらされている。面外の状況を決めるのは、(6) CuO_2 面外の乱れ、(7) 頂点酸素の位置、(8) La や Sr 等の金属のイオン半径など、結晶化学に関連した因子であることがわかっている。

フォノン BCS 超電導体の場合との大きな違いは、超電導ギャップよりも超流動密度が T_c を支配するパラメーターになっていくことである。同位体効果は T_c ではなく、 J_s に現れ (その1)、アンダードープ領域では、 T_c はギャップの大きさとは無関係に、 J_s に比例して増大する (Uemura 関係式として知られる、図1)。

J_s はクーパー対の密度なのでドーピング量とは密接な関係にある。ドーピングは CuO_2 面外の原子への化学操作により行われるが、特に CuO_2 面に隣接する頂点酸素を含む原子層 (頂点酸素ブロック) へのドーピング等による乱れの導入が J_s として CuO_2 面の電子状態に大きな影響を与えることがわかってきた。この乱れは不純物として CuO_2 面の電子 (正孔) の運動を乱す。しかし、(その5) で述べたように、不純物散乱としての効果は T_c に影響を与える程強くはない。STM の観測から、超電導と他の相 (擬ギャップ相) との競合状況がこの乱れによって変化していることがわかってきた。La系において、Laの一部を同じ希土類元素の Nd に置き換えると、ストライプ相が誘

起されることが知られている（その2）。La系以外でも、頂点酸素ブロックの乱れが競合相の勢を強めているのである。Nd³⁺のようにイオン半径の小さな元素がLaの位置を占めると、頂点酸素の位置を局所的にずらし、CuO₂面の電子状態を変化させると推定されている。

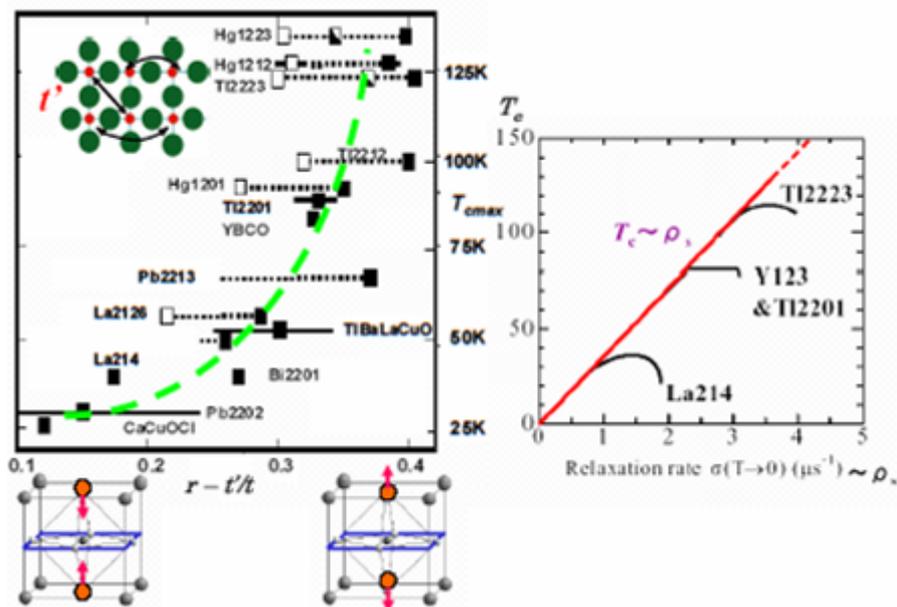


図1 高温超電導体の T_c と電子パラメーター t 及び ρ_s との間に見られる相関。 t は電子が CuO₂ 面上の隣りあう Cu 原子間を飛び移る確率を表わすパラメーターで、頂点酸素の距離が増大する程、負の大きな値となる。

CuO₂面の枚数を増やすこと（多層系）は、イオン半径の小さなCaやYの導入によって行われる。一般に、CuO₂面の枚数 n が増えると $n=3$ までは T_c が増大するが、 n が4以上になると減少を始める（図2）。減少の理由は、内側のCuO₂面が頂点酸素から離れているため正孔が入り難く、ドーピング不足、従って ρ_s が小さくなるからである。この傾向は T_c が最大になる $n=3$ でもみられる。更に、 $n=3$ においても T_c には物質間で差が見られる。次に述べるように、この差もCuO₂面外の頂点酸素の位置に関係しているのである。

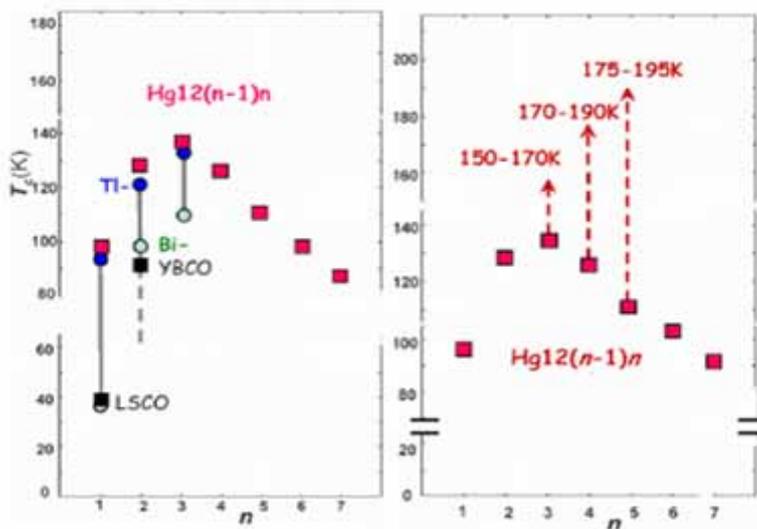


図2 多層系の T_c と CuO₂ 面の枚数 n との関係。他の多層系の T_c は Hg系よりも下に来る（左）。右は、内側と外側の CuO₂ 面のドーピング量のアンバランスを縮小させ、頂点酸素の距離を増大させたときに推定される T_c の上昇。

6.2 T_c を向上させるには？

上に述べたことに、 T_c を向上させるためのヒントが2つ含まれている。1つは、結晶乱れを少なくすることである。典型例としてBi系物質($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$)を挙げると、 CuO_2 面外で乱れを含んでいる原子層(ブロック)は3種類ある(図3)。BiOブロックには過剰酸素($\delta \sim 0.2$)が存在し、 CuO_2 面に正孔を供給するドーパントであると同時に、BiOブロックの結晶格子を乱している。CaブロックもCaが欠損したり、他の元素と置き換わったりして、乱れている。しかし、両ブロックの乱れが T_c に与える影響は微小であることがわかっている。

CuO_2 面の電子状態と T_c に目に見える影響を与えるのは、頂点酸素ブロック(SrOブロック)である。この乱れの主因は Sr^{2+} のイオン半径が小さいことにある。SrO格子にすき間が多く、 Bi^{3+} イオンを呼び込み易いのである。分析では、Srサイトの5%程がBiイオンに置き換わっているという結果が出ている。これがBi系物質の T_c に影響を与えていることは疑いなく、実際、 CuO_2 面一枚の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{6+\delta}$ (Bi2201)の T_c が異常に低い($T_c < 40\text{ K}$)理由はここにある。従って、物性実験の試料や線材等の材料として用いられている2層(Bi2212)、3層(Bi2223)のBi系物質の T_c は、本来の T_c よりも低くなっていると考えられる。

では、どうすればSrサイトのBiを追い出すことができ、 T_c をどこまで上げることができるのであろうか？Bi2212、Bi2223に対しては有効な方法が見つかった。CaブロックのCaの一部をYに置き換え、更にBiOブロックのBiをできるだけPbに置き換えれば良いのである。このような操作を施すと、通常 $T_c=90\text{ K}$ のBi2212の T_c を100 K近くまで上昇させることができる。Bi2223に対しても同様な操作が有効で、 T_c を125 K近くまで向上させることができると予測される。

同じ多層系である、Tl系やHg系物質では、このような乱れの影響は小さいか、殆ど存在しない。イオン半径の大きな Ba^{2+} を含むBaOが頂点酸素ブロックになっているからである。一層($n=1$)物質の T_c を比較すると、この事がわかる。Bi系(Bi2201)の T_c は最高でも40 Kにしかならないのに、Tl系やHg系の $n=1$ 物質の T_c は何もしなくても90 Kを越えている。

一方、頂点酸素ブロックの乱れを極力減らしたBi2212の T_c の値は、同じ二層のHg系物質の $T_c=128\text{ K}$ に比べかなり低い。乱れ以外に、 T_c に影響を与えている因子があることは明らかである。その有力な候補として頂点酸素の CuO_2 面からの距離が挙げられている。よく知られているようにHg系では、頂点酸素の位置が CuO_2 面から最も遠くに離れている。更なる事実として、Hg系の T_c は圧力を加えると著しく上昇することが知られている。例えば、 $n=3$ の物質の T_c が圧力下で164 Kまで上昇するという実験結果がある。圧力で頂点酸素の距離が伸びることが T_c 上昇の一因と考えられている。

多層化そのものが T_c を向上させる方法の1つであるが、その T_c を更に上げる方策も見えている。1つは、頂点酸素の位置を CuO_2 面からできるだけ離すこと、2番目は内側の CuO_2 面のドーピング不足をできるだけ解消することである。今のところ、具体的な方法は見つからないが、実現すれば180-190 Kまで T_c が上昇すると筆者のグループは予測している。(図2)

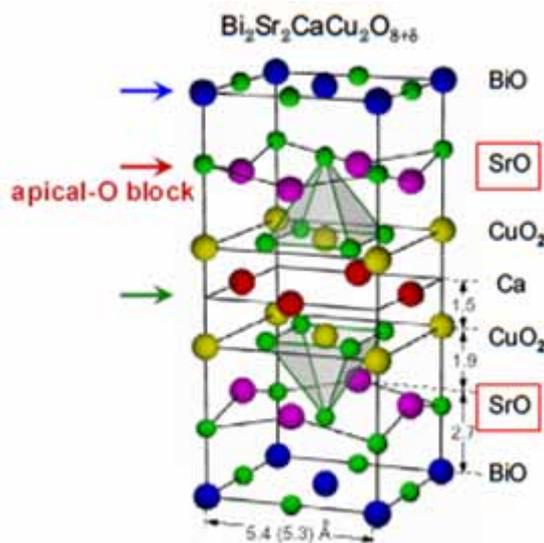


図3 典型的な銅酸化物(Bi2212)で結晶乱れが入り易い3種の原子ブロック。

6.3 おわりに

高温超電導の謎を解くということは、クーパー対形成のメカニズムと何故 100 K を越える高温まで超電導状態が安定なのかを理解することである。残念ながら、発見後 21 年たった現在、我々研究者が巡り着いたのは本連載で記したところまでである。 T_c が何故高いかについては、「電子のスピン、電荷そしてフォノンのエネルギースケールが大きいからであろう」という域を未だ脱け出していない(その 4)。電子間に働く強い斥力を利用して「擬ギャップ相」をつくり、超電導相とうまく競合・共存させて、超電導状態を安定化させているのだろうということは想像できるのだが(その 5)。

超電導物質開発の最終目標が常温超電導の実現だとすれば、銅酸化物がその先頭にいることは確かである。観測される超電導ギャップの大きさ (~ 50 meV) は既に室温超電導スケールであり、 $T_c=135$ K (あるいは 164 K) が銅酸化物の T_c の上限であるという理由も無い。謎の先に常温超電導が見えてくることを夢想せずにはいられない。

[超電導 Web21 トップページ](#)