

高温超伝導の理解はどこまで進んだか？

—その1 高温超伝導のやさしい理解—

小池 洋 二*

1. はじめに

銅酸化物における高温超伝導が発見されてから20年が経過した⁽¹⁾。超伝導転移温度 T_c の上昇は、1993年に $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg-1223) で 134 K⁽²⁾ (高圧下で 164 K⁽³⁾) を記録して以来、この10年余り足踏み状態である。銅酸化物ではこれ以上の T_c は期待できそうもないと考え、他の物質系で高温超伝導を探索する研究も水面下で行われているようである。果たしてそうであろうか。幸い編集部から上記の題目をいただいたので、この機会に、銅酸化物の高温超伝導に対する理解の現状をできるだけ客観的に整理し、超伝導が専門でない方や大学院生向けにできるだけ直感的に解説してみたい。

銅酸化物における高温超伝導はもう理解できたと言う人もいるし、まだまだ理解できていないと言う人もいる。どこまで理解できればよしとするかは人による。まず、(i)電子は対(Cooper 対)を形成しているのか？ 電子対が形成されていることは、磁束の量子化や Shapiro ステップの観測によって、早い時期に実証された。したがって、高温超伝導も従来型の超伝導と同じく、電子対の Bose-Einstein 凝縮(BEC)と理解できる。しかし、これで満足する人は少ない。次に、(ii)電子対を形成する引力の起源は何か？ 従来型の超伝導で主役を演じた電子-格子相互作用、あるいは、電荷のゆらぎも引力に寄与しているかもしれないが、銅スピン間の超交換相互作用に基づく反強磁性的スピンのゆらぎが引力の主たる起源であることはほぼ間違いないと言える。この理解で満足する人もいるが、多くの物性研究者は、さらに、以下のことを理解したいと考える。(iii)高温超伝導体に特徴的な T_c のホール濃度依存性はどのように理解できるのか？ (iv)銅酸化物でも物質系によって異なる T_c の最高値を決めているものは何

か？ (v)電子ドープ系の銅酸化物における超伝導の発現機構もホールドープ系と同様に理解できるのか？ (vi)電荷とスピンのストライプ秩序や電子-格子相互作用は超伝導の発現に効いているのか？ これらの問題の理解については、十分なコンセンサスが得られているとは言い難い。また、(iv)は銅酸化物の今後の発展を占う上で非常に重要な問題である。

本稿では、まず、銅酸化物高温超伝導体の特徴を挙げ、次に、高温超伝導の舞台である CuO_2 面の電子状態と電子対を形成する引力の起源、および、電子対の対称性について、一般的な理解を紹介する。それから、上記の(iii)-(v)についての現状を整理する。また、(vi)を含む最近の気になるトピックスについては次号(その2)で紹介したい。

2. 銅酸化物高温超伝導体の特徴

銅酸化物高温超伝導体の結晶構造は層状ペロブスカイト構造と呼ばれるものであり、いずれの銅酸化物も図1に示すような銅と酸素から成る2次元的な CuO_2 面を有している。Cu の価数が +2 である高温超伝導体の母物質では、強い電子相関(単純な平均場で置き換えられない電子間のクーロン斥力)のために絶縁体となり、 Cu^{2+} のスピン(スピン量子数: $S=1/2$)が低温(約 250–500 K 以下)で3次元的な反強磁性長距離秩序を示す。この母物質の CuO_2 面にホールあるいは

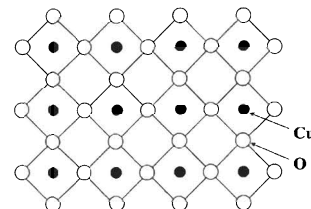


図1 CuO_2 面。

* 東北大学教授；大学院工学研究科応用物理学専攻(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-05)
How Much Is the High- T_c Superconductivity Understood? Chapter 1—Simple Understanding of High- T_c Superconductivity—; Yoji Koike
(Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)
Keywords: high- T_c superconductivity, electron correlation, d-p model, t-J model, pseudo gap
2005年12月24日受理

は電子がドーピングされると、CuO₂面の電気伝導性がよくなり、反強磁性長距離秩序は壊れ、やがて超伝導が出現する。図2に示すように、超伝導が出現する様子はホールドーピング系と電子ドーピング系で若干異なるが、その違いについては後で述べる。ここで注目すべきことはキャリア濃度が高くなりすぎると超伝導が消滅することである。したがって、反強磁性の長距離秩序が壊れてもなお反強磁性的なスピンのゆらぎが残っている領域で超伝導が発現しているわけで、このスピンのゆらぎが超伝導の発現に効いていることは容易に推測できる。

銅酸化物高温超伝導体の超伝導状態における最も大きな特徴は、(i) T_c が極端に高いこと、(ii) 2次元の異方性が強いこと、(iii) 少なくともホールドーピング系の最適ホール濃度(最も T_c の高いホール濃度)では、電子対の対称性は d 波 ($d_{x^2-y^2}$) であり、超伝導のエネルギーギャップが図3のように波数空間 (k 空間) において異方的で、ゼロギャップの節を持つことである。これらを認めれば、超伝導のコヒーレンス長が非常に短いことをはじめとして、超伝導状態における種々の振舞いを比較的素直に理解することができる¹¹。

一方、銅酸化物高温超伝導体のノーマル状態における振舞いは、通常の金属超伝導体と比較すると、かなり異常である。データがたくさん蓄積されているホールドーピング系で言えば、まず、(i) 電気抵抗の温度依存性が異常である。最適ホール濃度では低温から 1000 K 以上の高温まで温度 T の 1 乗に比例する温度依存性が観測されており、さらにホール濃度が増して T_c が低下したオーバードープ領域では、 T^2 に比

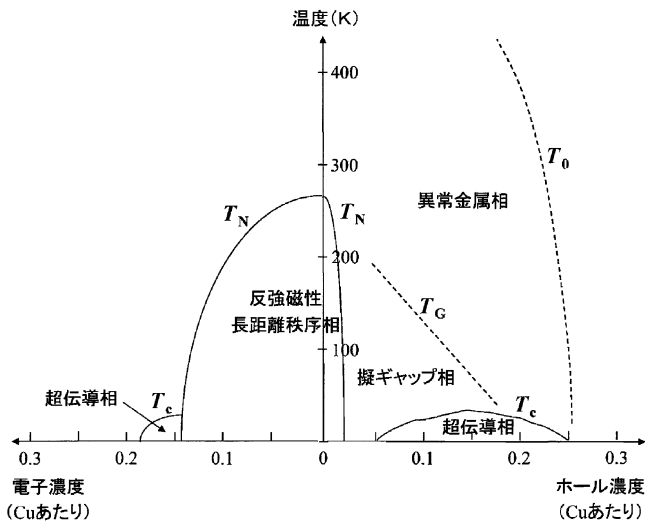


図2 銅酸化物高温超伝導体の一般的な物性相図。 T_c : 超伝導転移温度, T_N : 反強磁性転移温度, T_G : 擬ギャップ形成温度, T_0 : 異常金属相形成温度。

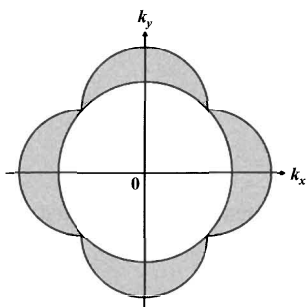


図3 d波 ($d_{x^2-y^2}$) 超伝導体のエネルギーギャップ。フェルミ面は円と仮定している。

例した温度依存性が観測されている。(ii) ドープされたホールの増加につれて減少するホール係数も異常に強い温度依存性を示す。(iii) NMRで測定されるスピン-格子緩和時間 T_1 と T の積が一定であるという Korringa 則が成り立たず、高温では $1/T_1 T$ が $1/T$ に比例する温度依存性を示す。(iv) 図2に示すように、最適ホール濃度よりもホール濃度が少なく T_c の低いアンダードープ領域では、 T_G より低温で、フェルミ面の状態密度が減少しているような、いわゆる擬ギャップ¹²が開いていることを示唆する現象が、NMR、中性子散乱、光電子分光、輸送現象、トンネルスペクトル等で観測されている。これらのノーマル状態における異常な振舞いを理解して初めて高温超伝導の「舞台」を理解したと言えるわけで、この理解のために実験家も理論家もかなりの時間と労力を費やしてきた。

3. CuO₂面の電子状態

それでは、高温超伝導の鍵を握っている2次元CuO₂面の電子状態の一般的な理解を紹介しよう。La₂CuO₄のような高温超伝導体の母物質では、Cuの価数は+2であり、3d電子の数はCuあたり9個である。図4(a)のように、周りのO²⁻の作る結晶場とJahn-Teller効果のために分裂した3d軌道に9個の電子を詰めると、一番エネルギーの高い $d_{x^2-y^2}$ 軌道の作るバンドは半分だけ詰まった状態になり、通常は金属になる。しかし、強い電子相関(同じサイトの $d_{x^2-y^2}$ 軌道に入った↑スピンと↓スピンをもつ2個の電子間に働くクーロンエネルギー: $U \sim 8$ eV)のために、このバンドは上部Hubbardバンドと下部Hubbardバンドに分裂し、下部Hubbardバンドが完全に埋まった状態になり、Mott-Hubbard型絶縁体と呼ばれる絶縁体になってしまう。実際には、図4(b)のように、両Hubbardバンドの間に酸素の2pバンドが存在しており、電子の励起には酸素から銅への電荷の移動を伴うので、電荷移動型絶縁体(電荷移動エネルギー: $\Delta \sim 2$ eV)と分類されている。また、各Cu²⁺イオンサイトに局在した $d_{x^2-y^2}$ 軌道の電子のスピンの間には、図5(a)のように、酸素を介した強い超交換相互作用 ($J \sim 0.1$ eV) が働いて、2次元の強い反強磁性的相関が生じ、低温ではCuO₂面間のスピン間の相互作用も効いて、3次元的反強磁性長距離秩序を示すと理解されている。

次に、このような2次元強相関電子系にホールがドーピングされた場合を考えてみよう。図4(b)から分かるように、ホールは酸素に入るの、酸素はO²⁻からO⁻になり、スピンを持つようになる。図5(b)のように、O⁻のスピンはCu²⁺のスピン間に入って強いフラストレーションを生じるので、Cu²⁺スピンの反強磁性秩序を著しく破壊する。一方、2次元電子系に電子がドーピングされた場合は、電子はCu3d _{x^2-y^2}

¹¹ 磁場中における磁束に関しては、 T_c が高いこと、2次元性が強いこと、コヒーレンス長が短いことを反映して、従来の金属超伝導体では見られなかった多様な振舞いが観測されており、新しい物理が発展するとともに、応用上でも重要な問題となっている。

¹² 研究の初期の頃は、スピンの一重項ペアリング状態の形成によるスピン励起エネルギーのギャップに注目して、スピニングャップと呼ばれていた。

の上部 Hubbard バンドに入るので、 Cu^{2+} は Cu^+ となってスピンの消えてしまう。電子ドーピングによってフラストレーションが生じるわけではなく、図 5(c) のように、単にスピン濃度が希釈されるだけなので、反強磁性秩序を破壊する効果はホールほど大きくはない。このようにして、図 2 に示した、ホールドーピング系と電子ドーピング系でキャリアドーピングに

よる 3 次元反強磁性長距離秩序の抑制の様子が異なることを直感的に理解することができる¹³。

CuO_2 面の電子状態をきちんと取り扱うモデルは d-p モデルと呼ばれ、ハミルトニアンは、式(1)のように、 $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ 電子と $\text{O}2p_\sigma$ 電子のエネルギー準位 ϵ_d と ϵ_p 、 $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ 電子と $\text{O}2p_\sigma$ 電子の間の移動エネルギー t_{pd} 、および、 $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ 電子間のクーロンエネルギー U の和で表現される。

$$H = \sum_{i,\sigma} \epsilon_d d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + \sum_{j,\sigma} \epsilon_p p_{j\sigma}^\dagger p_{j\sigma} + t_{pd} \sum_{i,j,\sigma} (d_{i\sigma}^\dagger p_{j\sigma} + p_{j\sigma}^\dagger d_{i\sigma}) + U \sum_i n_{di\uparrow} n_{di\downarrow} \quad (1)$$

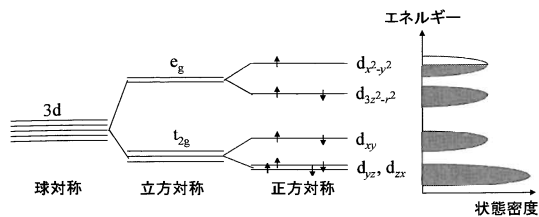
ここで、 $d_{i\sigma}^\dagger$ と $d_{i\sigma}$ は $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ 電子の生成・消滅演算子、 $p_{j\sigma}^\dagger$ と $p_{j\sigma}$ は $\text{O}2p_\sigma$ 電子の生成・消滅演算子、 $n_{di\uparrow}$ と $n_{di\downarrow}$ はそれぞれ \uparrow スピンと \downarrow スピンをもつ $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ 電子の数演算子である。演算子の添字の i と j はサイト、 σ はスピンを表す。このハミルトニアンを解くことによって、ノーマル状態における異常な振舞いから高温超伝導の発現まで理解できるはずであるが、これを厳密に解くことはできない。そこで、種々の近似を使った計算がなされ、その結果に基づいて様々な振舞いが説明されてきたが、常にその近似の正当性が議論されてきたのも事実である。

d-p モデルより簡単でかつ低エネルギー励起の本質を捉えたモデルとして提唱されているのが t - J モデルである。このモデルでは、まず、酸素サイトにドーピングされたホールのスピンは図 5(b) に破線で示したように Cu^{2+} スピンと反強磁性的に結合してスピン一重項 (Zhang-Rice 一重項と呼ぶ) 状態を形成すると考える。したがって、この一重項状態はスピンをもたず電荷の自由度のみをもっている準粒子 (ホロンと呼ぶ) と見なすことができ、ホールの運動に対応して CuO_2 面を運動する。一方、Zhang-Rice 一重項を組まない Cu^{2+} スピンは、電荷の自由度をもたずスピンの自由度のみをもつ準粒子 (スピノンと呼ぶ) と見なすことができるので、 CuO_2 面には、図 5(d) に示すように、ホロンとスピノンのみが存在することになる。したがって、 i サイトと j サイトの間のホロンの移動エネルギー t_{ij} とスピノン間の超交換相互作用 J_{ij} のみを考慮したハミルトニアン

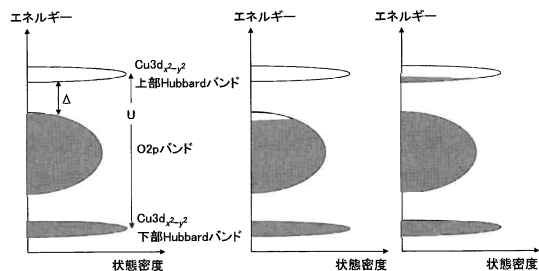
$$H = \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij} \tilde{a}_{i\sigma}^\dagger \tilde{a}_{j\sigma} + \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} s_i \cdot s_j \quad (2)$$

で CuO_2 面の電子の低エネルギー励起を表現している。このハミルトニアンは、電子がドーピングされた場合うまく表現できる。なぜなら、電子が $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ の上部 Hubbard バンドに入ると Cu^{2+} は Cu^+ となってスピンが消され、他のサイトに比べて余分の電荷の自由度だけが残るため、ドーピングされた電子をホロンに対応した電荷の自由度のみをもつ準粒子と見なせるからである。しかしながら、この単純化された t - J モデルにも問題がないわけではない。というのは、 t - J モデルでは、ひとつのサイトにホロンが 2 個同時に入ることはなく、また、ホールドーピング系の場合にひとつの Cu サイトの $3d_{x^2-y^2}$ 軌道に電子が 2 個同時に入ることは禁じられているの

¹³ Zhang-Rice 一重項状態から出発する t - J モデルでは、反強磁性相関を破壊しない第 2 最隣接サイトへのホッピングエネルギー (図 5(d) における t') の得が電子ドーピング系で大きいことによって理解されている⁽⁴⁾。

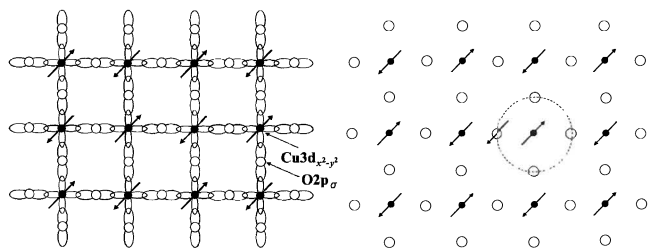


(a)



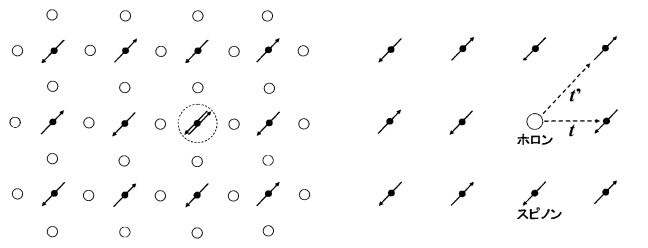
(b)

図 4 (a) 周りの O^{2-} の結晶場の対称性によって分裂した 3d 軌道とそのエネルギーバンドに詰まった Cu^{2+} の 3d 電子。(b) $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ の Hubbard バンドと $\text{O}2p$ のバンド。(i) 母物質の場合。(ii) ホールドーピング系の場合。(iii) 電子ドーピング系の場合。



(a)

(b)



(c)

(d)

図 5 (a) $\text{O}2p_\sigma$ を介した超交換相互作用による $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ のスピンの反強磁性秩序。(b) 反強磁性相関をもつ CuO_2 面にホール ($\text{O}2p$ スピン) がドーピングされた場合。破線は O^- スピンと Cu^{2+} スピンが反強磁性的に結合した Zhang-Rice 一重項を表す。(c) 反強磁性相関をもつ CuO_2 面に電子 ($\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ スピン) がドーピングされた場合。(d) CuO_2 面のホロンとスピノン。 t : 最隣接サイトへのホロンのホッピングエネルギー、 t' : 第 2 最隣接サイトへのホロンのホッピングエネルギー。

で、この仮定が十分に満足されない場合への適用には注意しなければならないからである¹⁴。

4. 電子対を形成する引力の起源と電子対の対称性

いよいよ、超伝導の発現に必要な電子対を形成する引力について述べよう。反強磁性相関の強い系にホールがドーパされた場合、ホールは隣り合って対を組んだ方がよいことは、**図6**によって簡単に理解できる。すなわち、ホールが1個ドーパされると、ホールの周りで磁気相関が壊れ、 $4J$ の磁気エネルギーを損する。したがって、2個のホールがバラバラに入ると $8J$ のエネルギーを損することになる。ところが、2個のホールが隣り合って入るとエネルギーの損は $7J$ で済む。この $1J$ の差がホール間に引力を生じさせていると理解できる。実は、この磁気エネルギーの損得勘定だけを考えると、 CuO_2 面にドーパされたすべてのホールが集まった状態、すなわち、ホールの領域とスピンの領域に相分離した状態が最もエネルギーが低いということになる。しかし、実際には、ホール(ホロン)の移動エネルギー t も考慮しなくてはならない。2次元 t - J モデルでの計算によれば、ホール濃度が低く J/t が大きい場合は相分離が起こり、ホール濃度が高く J/t が小さい場合は超伝導が起こるといった結果が得られている⁶⁾。

ともかく、電子対を形成する引力の源は Cu^{2+} スピン間の超交換相互作用 J であると言えるが、ここで、電子対の対称性について触れておこう。対をなす2電子の相対運動は、軌道角運動量 l で分類される。電子相関が弱い場合は、2電子が同じ位置にくる確率が最も高い $l=0$ (s波)の状態が可能であるが、電子相関が強い場合には2電子は少し離れて対をなす方がよく、 $l=1$ (p波)や $l=2$ (d波)や $l=3$ (f波)の状態が実現しやすい。このとき、フェルミ粒子の波動関数は同種粒子の交換に対して反対称でなければならないという制約があるため、電子対のスピンは、 l が奇数の場合は三重項状態(電子対の $S=1$)になり、 l が偶数の場合は一重項状態(電子対の $S=0$)になる。また、2電子の相対運動は引力の種類にも依存する。格子振動や誘電体における分極のゆらぎ等の「電荷のゆらぎ」を電子が静電相互作用によって感じて引き合う場合は、静電相互作用が等方的であるがゆえに等方的なs波が実現しやすい。一方、電子が「スピンのゆらぎ」をス

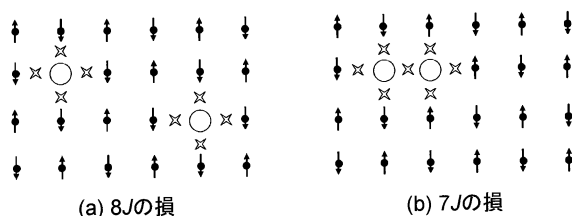


図6 反強磁性相関の強い CuO_2 面にドーパされた2個のホールによる磁気エネルギーの損。 (a) 2個のホールが離れている場合。 (b) 2個のホールが隣り合う場合。

¹⁴ 最近の t - J モデルでは、このような2重占有の効果は J の値に繰り込まれて、 t - J モデルの適用範囲が広がられている⁶⁾。

ピン間相互作用によって感じて引き合う場合は、スピン間相互作用の異方性に応じた異方的な電子対が実現しやすい。たとえば、**図7(a)**のように、強磁性相関をもって大きくゆらいでいる局在スピン系に \uparrow スピンを持ったキャリアがやってきて、局在スピンと強磁性的に結合すると、隣接した局在スピンも \uparrow になり、そこに \uparrow スピンを持った第2のキャリアが引き寄せられる。こうして、スピン三重項状態で、p波かf波のキャリア対(電子対)が形成される。実際、 Sr_2RuO_4 ⁽⁷⁾や液体 ^3He ⁽⁸⁾ではp波超伝導(超流動)が、 UPt_3 ⁽⁹⁾ではp波超伝導またはf波超伝導が実現している。では、 Cu^{2+} スピンの反強磁性相関をもって大きくゆらいでいる CuO_2 面を見てみよう。**図7(b)**のように、 \downarrow スピンを持って酸素サイトに入ったホールが \uparrow スピンを持った Cu^{2+} スピンと反強磁性的に結合(Zhang-Rice一重項状態を形成)して、周りの等価な4個の酸素サイトをぐるぐる回っているとしよう。すると、Zhang-Rice一重項状態を形成した Cu^{2+} スピンとその周りの4個の \downarrow スピンを持った Cu^{2+} スピンとの間で $4J$ の磁気エネルギーを損することになり、上で述べたように磁気エネルギーの損を少なくするために第2のホールは最初のホールに引き寄せられる。それゆえ、第2のホールは、周りの \downarrow スピンを持った Cu^{2+} スピンの周りの酸素サイトに入ってZhang-Rice一重項状態を形成することになる。周りの \downarrow スピンを持った4個の Cu^{2+} スピンは等価であるので、 \uparrow スピンを持った第2のホールは等価な4個の Cu^{2+} スピンの周りの16個の酸素サイトをぐるぐる回るわけで、最初のホールと第2のホールとの相対運動はまさにd波的であり、そのスピン間の結合は一重項状態になっている¹⁵⁾。このように、 CuO_2 面ではd波超伝導が実現し、反強磁性相関をもつ Cu^{2+} スピンのゆらぎが引力の主たる起源であることが直感的に理解できる。

d波超伝導の場合、フェルミ面上に等方的なエネルギーギャップを開くs波超伝導とは異なり、**図3**のような異方的なギャップを開く。その効果は、NMRの $1/T_1$ の温度依存性や、トンネルスペクトル、角度分解光電子分光(ARPES)等で観測され、さらにd波に特徴的なギャップの位相の変化も確認されており、現在では、少なくともホールドーパ系の最適ホール濃度では、d波超伝導が実現していると結論され

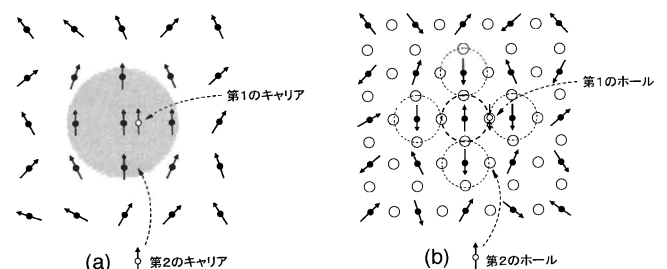


図7 (a) 強磁性相関の強い局在スピン系に導入されたスピンをもつキャリア間に引力が働く場合。 (b) 反強磁性相関の強い CuO_2 面に導入されたホール間に引力が働く場合。

¹⁵ この説明では拡張s波超伝導の可能性を排除できないが、実際には、第1のホールと第2のホールが同じサイトにくる確率は小さいので、d波超伝導が実現しているものと思われる。

ている。

5. T_c のホール濃度依存性とノーマル状態における異常物性

ここまでは一般的なコンセンサスの得られている事柄を述べたが、これから紹介する事柄については、人によって見解が異なる。まず、図2に示した T_c のホール濃度依存性とノーマル状態における異常な物性を理解する理論的な試みを紹介しよう。それは、(i)電子相関を重視した t - J モデルに基づくアンダードープ領域からのアプローチと、(ii)反強磁性的スピンゆらぎを考慮したフェルミ液体論に基づくオーバードープ領域からのアプローチに大別できる。

(i)のアンダードープ領域からのアプローチ⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾では、母物質付近の電子相関の強い状態(非フェルミ液体状態)を記述するのに適した t - J モデルを採用する。まず、スピノン(フェルミ粒子)の生成・消滅演算子 $f_{i\sigma}^+$ と $f_{i\sigma}$ 、および、ホロン(ボーズ粒子)の生成・消滅演算子 b_i^+ と b_i を導入して、電子の生成・消滅演算子 $a_{i\sigma}^+$ と $a_{i\sigma}$ をそれぞれ $a_{i\sigma}^+ = f_{i\sigma}^+ b_i$ 、 $a_{i\sigma} = f_{i\sigma} b_i^+$ と表現(スレーブボゾン表示)し、式(2)のハミルトニアンを書き直す。そして、各サイトには↑スピンをもつスピノンか↓スピンをもつスピノンかホロンのいずれかが居るという局所的束縛条件のもとで、ハミルトニアンに平均場近似を適用し、種々の秩序変数を計算する。こうして得られた相図を図8に示す。 T_{RVB} はスピノンが一重項対を組んで凝縮する温度であり、 T_B はホロンが凝縮する温度である。電子対の BEC 状態である超伝導はスピノン対の凝縮とホロンの凝縮が共に起こっている状態と見なすことができるので、 T_c のホール濃度依存性をおおよそ再現できる。そして、アンダードープ領域における T_c は T_B で決定される BEC 的相転移温度であり、オーバードープ領域における T_c は従来の金属超伝導体と同様の BCS 的相転移温度であると推論できる。さらに、ノーマル状態における異常な振舞いは、 T_D 以下で顕著になるスピン・電荷分離に起因するものであるとして、 $1/T_1 T$ の温度依存性等も説明できるし、図2に示した擬ギャップ形成温度 T_G はまさに T_{RVB} であると解釈できる。また、平均場近似では無視したゆらぎ(スピノンとホロンの相互作用)を考慮したゲージ場理論⁽¹¹⁾によって、 T^1 に

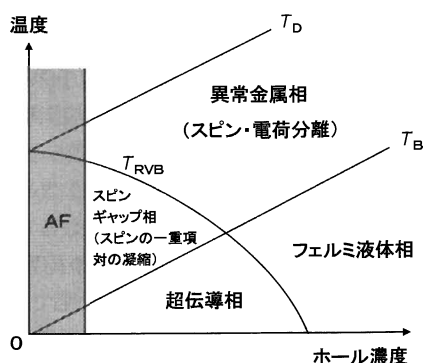


図8 t - J モデルのスレーブボゾン平均場近似で得られた相図。AF: 反強磁性長距離秩序相, T_{RVB} : スピノン対の凝縮温度, T_B : ホロンの凝縮温度, T_D : スピン・電荷分離が顕著になる温度。

比例した電気抵抗の温度依存性やホール係数の異常な温度依存性も説明できる。しかし、この t - J モデルを用いたアプローチに対する批判がないわけではない。というのは、 t - J モデルの平均場近似では、スピノンとホロンはそれぞれお互いに独立な粒子として振舞うと仮定しているが、このスピン・電荷分離が確認されているのは電子相関の効果が強大な1次元電子系のみであり、 CuO_2 面のような2次元電子系でも成り立つかどうかは微妙であるからである。また、3でも述べたが、 t - J モデルでは、ひとつのサイトにホロンが2個同時に入ったり、ひとつのCuサイトの $3d_{x^2-y^2}$ 軌道に電子が2個同時に入ったりすることは禁じられているので、電子相関がかなり弱くなっていると思われるオーバードープ領域まで適用することは無理かもしれないからである¹⁴。

(ii)のアプローチ⁽¹²⁾⁽¹³⁾は、キャリア濃度が高く超伝導が消滅した領域は通常の金属(フェルミ液体状態)と変わらないとして、フェルミ液体論を基礎に、ホール濃度の減少につれて増加する電子相関の効果、すなわち、反強磁性的スピンゆらぎの効果を取り入れて理解しようとするものである。先駆的な研究として、 CuO_2 面の電子状態は電子のエネルギーバンド幅 W と U の比が減少してフェルミ液体状態から長距離磁気秩序状態に移り変わる量子臨界領域にあると考えて、遷移金属の磁性を記述するのに成功していた自己無撞着なスピンゆらぎの理論(SCR理論)を適用したものがあつた。SCR理論に基づいた量子臨界指数の計算から、2次元系で反強磁性的スピンゆらぎが増大していくと、電子間相互作用による電気抵抗は T^2 から T^1 に比例するようになり、 $1/T_1 T$ は一定値から $1/T$ に比例するようになるという結果が得られており、まさに銅酸化物のノーマル状態における異常な振舞いは反強磁性的スピンゆらぎを考慮したフェルミ液体論で理解できると主張された。さらに、現象論ではあつたが、動的帯磁率の計算から求めた電子間相互作用を使って Eliashberg 方程式を解くことによって超伝導が導かれ、 T_c は反強磁性的スピンゆらぎのエネルギーの広がり(BCS理論におけるデバイ温度に相当するもので、図2に示した異常金属相が出現する温度 T_0 に比例すると見なしてよい)に比例して上昇することが示された。これは、図2に示したオーバードープ領域における T_c と T_0 の振舞いをうまく説明できたが、アンダードープ領域における T_c の低下や擬ギャップの形成までは説明できなかった。その後、現象論ではなく、ハミルトニアン(d - p モデルやHubbardモデル)から出発して、fluctuation-exchange近似(FLEX近似)と T 行列近似を使って、 $1/T_1 T$ や輸送現象の温度依存性等に現れる擬ギャップ的振舞いがうまく説明された⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。要するに、アンダードープ領域では、大きな反強磁性的スピンゆらぎにより電子対が形成され、超伝導ゆらぎが増強されることによって擬ギャップ的振舞いが現れたものと理解された。フェルミ液体論に基づいた相図を図9に示す。 T_p は電子対を組み始める温度であり、 T_F は有効フェルミ温度(電子相関による有効質量の増加と反強磁性的スピンゆらぎによる準粒子の寿命の減少を考慮したフェルミ温度)である。オーバードープ領域では、従来の金属超伝導体と同様のBCS的弱結合超伝導が実現している。一方、アンダードープ領域では、 T_p と T_F の間に電子対は形成されるが位相のゆらぎが大きいために超伝導を示さ

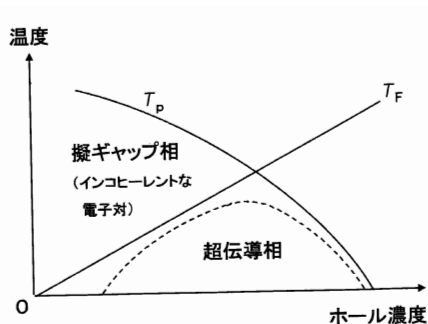


図9 フェルミ液体論に基づく相図. T_P : 電子対の形成温度, T_F : 有効フェルミ温度.

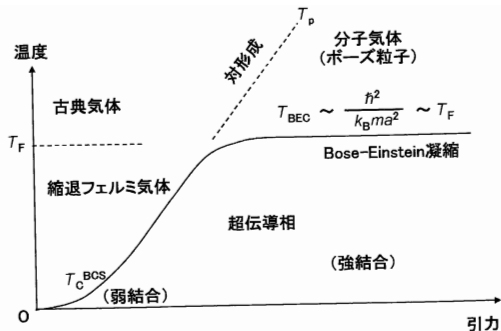


図10 引力の働くフェルミ粒子系の相図. T_F : フェルミ温度, T_{BEC} : BEC 温度, T_P : 対形成温度, T_C^{BCS} : BCS 理論による超伝導転移温度, m : 有効質量, a : 平均粒子間距離, h : プランク定数, k_B : Boltzmann 定数.

ない温度領域(超伝導ゆらぎの領域)が存在し, T_F 以下で電子対が凝縮して超伝導を示すいわゆる強結合超伝導が実現していると理解される. したがって, 図2に示した擬ギャップ形成温度 T_G は T_P に対応し, 擬ギャップの起源は電子対形成に基づく超伝導ギャップであると解釈される¹⁶. 実際, 擬ギャップ領域で観測されている大きなネルンスト効果は, 電子対の存在によって生じる量子化磁束の寄与に起因している可能性が高く, この結論を支持するものである⁽¹⁷⁾. しかしながら, フェルミ液体論に基づいたアプローチに対する批判がないわけではない. というのは, フェルミ液体論では, Mott-Hubbard 型絶縁体(正確には電荷移動型絶縁体)の領域を扱うことは所詮無理なことなので, アンダードープ領域のどのくらい低キャリア濃度まで記述できるかは微妙な問題であるからである. また, FLEX 近似や T 行列近似の正当性についても, 議論の余地があるかもしれない.

以上, 二つの理論的アプローチを紹介したが, スピンの自由度と電荷の自由度を分離して考えた(i)のアプローチと分離しない(ii)のアプローチを比べると, アプローチの方法や強調の程度が異なるだけで, 結果はそれほど変わらないように筆者には見える. はじめに述べたように, 高温超伝導も結局は電子対の BEC と理解できるが, 図10に示すように, 一般に超伝導は電子間に働く引力が強くなるにつれて弱結合超伝導から強結合超伝導へ連続的に変化する⁽¹⁸⁾. 銅酸化物の場合, 引力は反強磁性的スピンゆらぎの大きな低ホール濃度ほど強い. 一方, BEC 温度はボーズ粒子濃度の増加(ホール濃度の増加)とともに高くなる. したがって, アンダードープ領域では, 高温で電子対が形成され, 低温で BEC が起こって超伝導を示す強結合超伝導が実現し, オーバードープ領域では, 電子対の形成と同時に BEC が起こって超伝導を示す弱結合超伝導が実現しているものと思われる. 強結合超伝導では, 電子が実空間でタイトに結合されるためにコヒーレンス長が極端に短くなり, そのため超伝導のゆらぎが非常に大きくなることが期待されるが, 実際, アンダードープ領域ではそのような特徴が現れている.

¹⁶ 擬ギャップ領域で超伝導のゆらぎが大きいにもかかわらず電気抵抗がそれほど小さくならないのは, コヒーレンス長が短い場合はゆらいでいる電子対の速度が遅くなって, 2次元系では超伝導ゆらぎが大きくなる効果を打ち消してしまうためであると説明されている⁽¹⁶⁾.

6. 物質系によって異なる T_c の最高値を決めているものは何か?

ここまでの理解によれば, 銅酸化物の T_c が高い理由は, (i)電子対を形成する引力の源である Cu^{2+} スピン間の超交換相互作用 J が非常に大きいこと, (ii)それにもかかわらず反強磁性長距離秩序が著しく抑えられていること, さらに, (iii)ドープされたホールが局在しないことであると言えよう⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾. $J \sim t_{pd}^4/\Delta^3$ であるので, (i)に挙げた大きな J には, CuO_2 面における大きな t_{pd} ($\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ 軌道と $\text{O}2p_\sigma$ 軌道の大きな重なりによる)と小さな Δ が効いている. また, (ii)には, 構造の2次元性や Cu^{2+} スピンの小さな量子数 ($S=1/2$) ためにスピンのゆらぎが大きいことが効いている. J が大きくかつスピンのゆらぎが大きいという意味では, 1次元系銅酸化物や1次元と2次元の間接的なスピン梯子格子系銅酸化物がよさそうであるが, 次元が低下するとドープされたキャリアは局在しやすくなるので, (iii)を満たす2次元系がほどよいものと思われる. したがって, 銅酸化物でも物質系によって T_c の最高値が異なるのは, これら(i)(ii)(iii)が物質系によって微妙に異なるためであると理解できる.

具体的に, T_c と相関のある物理量を各物質系で求め, T_c を整理した例がいくつかある. 5で述べた SCR 理論によれば, 最適ホール濃度における T_c の違いはスピンゆらぎのエネルギーの広がりの違いによるものであると解釈される⁽¹²⁾. 図11に示すように, これはスピンゆらぎが電子対の形成に効いていると見なされている重い電子系の T_c の延長線上に位置しており, まさに, 銅酸化物の超伝導にもスピンゆらぎが効いていることを示唆するものである⁽¹⁹⁾. 一方, ミュオンスピン緩和の実験から磁場侵入長を求め, それから超伝導凝縮電子密度(電子対の密度)を見積もると図12のようになるので, T_c を決めているのは超伝導凝縮電子密度であるという主張もある⁽²⁰⁾. これは, BEC 温度で T_c が決まる強結合超伝導の場合は当然であり, むしろ, アンダードープ領域から最適ホール濃度まで強結合超伝導が実現していることを裏付けるものである¹⁷. このように, T_c と相関のある物理量が他にもいくつかあるが, これらの物理量が物質系によって異なる原因を明らかにしなければ真に理解したとは言

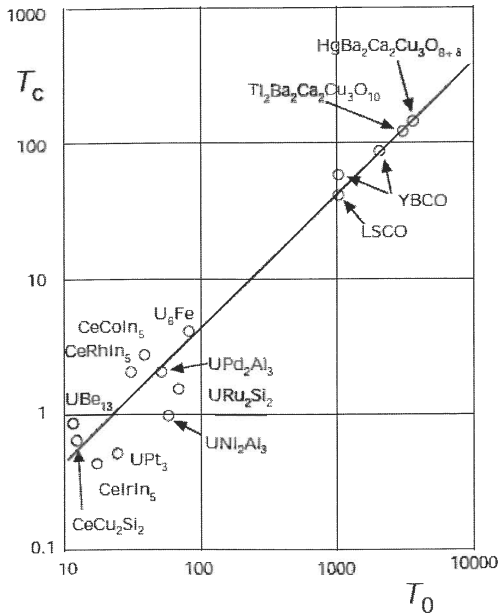


図11 銅酸化物高温超伝導体と重い電子系超伝導体の T_c とスピンゆらぎのエネルギーの広がり T_0 の関係⁽¹⁹⁾.

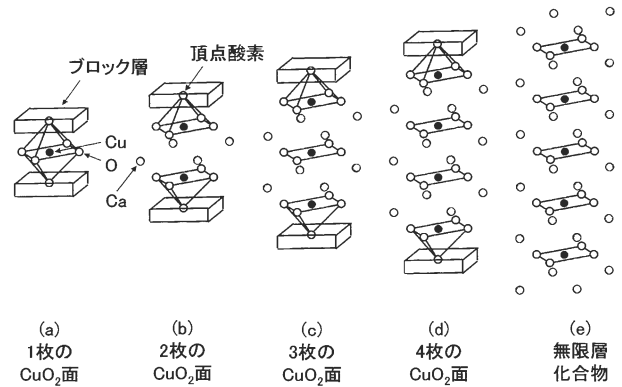


図13 銅酸化物高温超伝導体の結晶構造.

CuO_2 面は平坦で、かつ、 Cu 直上の頂点酸素がない。 CuO_2 面の平坦さが超伝導に有利であることは、 t_{pd} が大きくなることによって J が大きくなること、さらに、 CuO_2 面にドーピングされたホールが局在しにくいことから理解できる。実際、Hg-1223 の中央にある CuO_2 面に属する Cu^{2+} スピンのゆらぎのエネルギーの広がり頂点酸素をもつ Cu^{2+} スピンに比べて大きいことを示唆する NMR の実験結果もある⁽²¹⁾。また、構造相転移によって CuO_2 面のバックリングが大きくなる $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) の T_c は高温超伝導体のなかでは低い。頂点酸素については、 CuO_2 面のホールに対するマデルングポテンシャルを下げて CuO_2 面へのホールドーピングを助長する役割を担っているが、一方、母物質において CuO_2 面内の酸素のサイトと頂点酸素のサイトのホールに対するマデルングポテンシャルの差が大きいほど T_c が高いという経験則がある⁽²²⁾。すなわち、頂点酸素にホールが入りにくいほど T_c が高いということである。頂点酸素にホールが入ることによって生じる局在スピンの超伝導にはよくないのかもしれない。あるいは、頂点酸素が CuO_2 面から離れるほど第 2 最隣接サイトへのホッピングが容易になる(図 5(d)における t' の絶対値が大きくなる)ため CuO_2 面内でより 2 次元的な伝導が実現しているとの指摘があり、それが T_c に効いているのかもしれない⁽²³⁾。ともかく、 CuO_2 面にある程度の量のホールが供給されている限り、頂点酸素はない方がよいし、あってもなるべく CuO_2 面から離れていることが望ましいようである。これが、ブロック層間に 3 枚の CuO_2 面を有する物質系の T_c が高い理由かもしれない。実際、Hg-1223 では、外側の CuO_2 面の頂点酸素と Cu との距離が他の系と比べて最も長くなっている。また、ブロック層間に CuO_2 面を 4 枚以上含む銅酸化物も存在するが、その場合、面によるホール濃度の違いが顕著になり、より平坦な面をもつと思われる内側の CuO_2 面のホール濃度が低下し、 T_c は高くないようである。ならば、図 13(e) に示した無限層化合物 ($(\text{Ca}, \text{Sr})_{1-x}\text{CuO}_2$ 等) ではキャリアが均一に分布してよさそうである。実際、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_{1-x}\text{CuO}_2$ では 110 K の T_c が得られている⁽²⁴⁾。しかし、最適のキャリア濃度を得るために、 CuO_2 面間にある元素の部分置換や欠損の導入が必要となり、 CuO_2 面の平坦さをある程度犠牲にせざるを得ない。結局、銅酸化物において高い T_c を得るための経験則は、「 CuO_2 面がなるべく平坦な物質にホールをドーピングすること、そのため

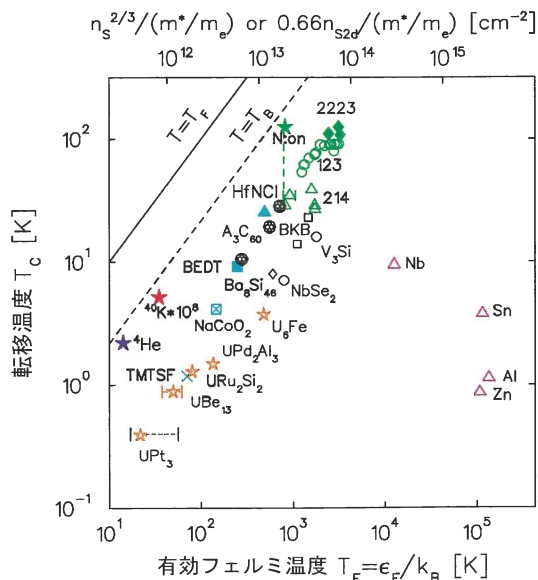


図12 銅酸化物高温超伝導体および他の超伝導体の T_c と有効フェルミ温度 T_F (超伝導凝縮電子密度) の関係⁽²⁰⁾。 T_B : BEC 温度。

えない。

図13に銅酸化物高温超伝導体の結晶構造のいくつかを模式的に示したが、物質系による違いの主なものは、(i) CuO_2 面を挟むブロック層の種類、(ii) ブロック層間にある CuO_2 面の枚数、(iii) Cu 直上の酸素(頂点酸素と呼ばれる)の有無と Cu -頂点酸素間の距離、(iv) CuO_2 面のバックリングの程度である。経験的に言えば、現在最高の T_c をもつ Hg-1223 のようにブロック層間に 3 枚の CuO_2 面を有する物質系が高温超伝導に有利なようである。3 枚の CuO_2 面のうち中央にある

^{†7} 最近、植村泰朋は、 T_c が BEC 温度より低いことに関して、液体 ^4He におけるロトンのような低エネルギーの集団励起が T_c を下げていると説明している。

には、ブロック層間に3枚のCuO₂面を有し、頂点酸素がCuO₂面からなるべく離れている物質を探すこと」であろう。

以上、T_cの最高値の物質依存性を結晶構造の違いから考察したが、最近では、電子のバンド構造(フェルミ面)の違いからの理解も進んでいる。また、電荷とスピンのストライプ秩序や電子-格子相互作用の物質依存性やT_cに対する影響については、まさに議論が白熱しているところであり、次号(その2)で触れることにする。

7. 電子ドープ系もホールドープ系と同様に理解できるのか?

電子ドープ系の銅酸化物はホールドープ系ほど種類が多くなく、ブロック層間に1枚のCuO₂面を含み、かつ、頂点酸素をもたないいわゆるT'構造のLn_{2-x}Ce_xCuO₄(Ln:希土類元素)、図13(e)に示した無限層化合物Sr_{1-x}Ln_xCuO₂、そして、最近我々が発見した図13(a)の頂点酸素がハロゲン元素に置き換わったLi_xSr_{2-x}CuO₂Br₂²⁵⁾の3種類に大別される。良質な試料の作製が困難なこともあって、電子ドープ系の物性研究はホールドープ系ほど進んでいないが、図2に示されたような相図が一般的のものであると理解されている。3で述べたように、反強磁性長距離秩序が電子ドープに対しては強靱であるため、超伝導が出現する電子濃度範囲は狭い。あたかもホールドープ系のオーバードープ領域における超伝導のみが電子ドープ系で実現しているように見える。実際、ホールドープ系のオーバードープ領域の特徴である電気抵抗のT²依存性が電子ドープ系のノーマル状態でも観測されている。

電子ドープ系においても、図7(b)と同様の機構で電子対を形成することが可能であり、CuO₂面の電子の低エネルギー励起もホールドープ系と同様にt-Jモデルで記述できることを考えれば、反強磁性的なスピンのゆらぎを介した電子対形成によるd波超伝導が実現している可能性が高いと推察される。実際、フェルミ液体論に基づいて電子ドープ系のハミルトニアンを考えると、d-pモデルより単純なHubbardモデルで表現できる。すなわち、式(3)のように、Cu3d_{x²-y²}電子の移動エネルギーt_{ij}とCu3d_{x²-y²}電子間のクーロンエネルギーUの和で表現される。

$$H = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} d_{i\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma} + U \sum_i n_{di} \uparrow n_{di} \downarrow \quad (3)$$

そして、このハミルトニアンから出発して、反強磁性的なスピンのゆらぎによるd波超伝導が導かれている⁽¹⁶⁾。さらに、フェルミ面がホールドープ系に比べて大きいので、van Hove特異点(ホールドープ系において特徴的であったブリルアンゾーンの(±π, 0) (0, ±π)あたりのフェルミ面近傍の状態密度の大きなフラットなバンド)がフェルミ面よりかなり低くなり、そのため、ホールドープ系に比べて電子相関が弱くなり、スピンのゆらぎが弱くなり、結果として、T_cが

^{†8} 反強磁性相関の発達に伴うフェルミ面の(π/2, π/2)付近に現れる大きな擬ギャップは観測されているが、ホールドープ系のT_G以下で出現する擬ギャップに相当するものは観測されていない。

低く、ホールドープ系のオーバードープ領域に似た弱結合超伝導が実現していると説明されている。したがって、ホールドープ系のアンダードープ領域で観測されている擬ギャップも電子ドープ系では見られない^{†8}。要するに、電子ドープ系もホールドープ系も超伝導の起源は同じで、電子数の違いや頂点酸素の有無によるフェルミ面の大きさや形状の違いから、ホールドープ系と電子ドープ系のT_cの違いやノーマル状態の性質を理解することができる⁽⁴⁾。

実験的には、初期の頃はs波超伝導を支持するものやd波超伝導を支持するものが錯綜していたが、最近、NMRの1/T₁の温度依存性やトンネルスペクトル、ARPESでd波を強力に支持する結果が出ており、電子ドープ系の超伝導もd波と結論してよさそうである。

(つづく)

文 献

- (1) J. G. Bednorz and K. A. Müller: Z. Phys., B **64**(1986), 189.
- (2) A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott: Nature, **363**(1993), 56.
- (3) L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert and H. K. Mao: Phys. Rev., B **50**(1994), 4260.
- (4) T. Tohyama and S. Maekawa: Phys. Rev., B **49**(1994), 3596.
- (5) 小形正男: 日本物理学会誌, **59**(2004), 796.
- (6) 日本物理学会編: 電子と物性 量子力学的粒子のふるまい, 丸善, (1998), 67-80.
- (7) 前野悦輝, 出口和彦: 日本物理学会誌, **56**(2001), 817.
- (8) A. J. Leggett: 物性研究, **22**(1974), 275, 339.
- (9) 上田和夫, 大貫惇陸: 重い電子系の物理, 裳華房, (1998).
- (10) 伊達宗行監修, 福山秀敏, 山田耕作, 安藤恒也編: 大学院物性物理2—強相関電子系—, 講談社サイエンティフィク, (1997), 113-268.
- (11) 永長直人: 固体物理, **25**(1990), 577; **29**(1994), 731.
- (12) 守谷 亨, 上田和夫: 日本物理学会誌, **52**(1997), 422.
- (13) 山田耕作: 固体物理, **32**(1997), 569.
- (14) 小林晃人, 鶴田篤史, 松浦民房, 黒田義浩: 日本物理学会誌, **58**(2003), 103.
- (15) 紺谷 浩: 日本物理学会誌, **58**(2003), 524.
- (16) Y. Yanase, T. Jujo, T. Nomura, H. Ikeda, T. Hotta and K. Yamada: Phys. Rep., **387**(2003), 1.
- (17) Z. A. Xu, N. P. Ong, Y. Wang, T. Kakeshita and S. Uchida: Nature, **406**(2000), 486.
- (18) 長岡洋介: 固体物理, **24**(1989), 503.
- (19) T. Moriya and K. Ueda: Rep. Prog. Phys., **66**(2003), 1299.
- (20) Y. J. Uemura: J. Phys.: Condens. Matter, **16**(2004), S4515.
- (21) K. Magishi, Y. Kitaoka, G. Zheng, K. Asayama, K. Tokiwa, A. Iyo and H. Ihara: J. Phys. Soc. Jpn., **64**(1995), 4561.
- (22) 前川禎通: 固体物理, **25**(1990), 659.
- (23) E. Pavarini, I. Dasgupta, T. Saha-Dasgupta, O. Jepsen and O. K. Anderson: Phys. Rev. Lett., **87**(2001), 047003.
- (24) M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, Y. Bando and Y. Takeda: Nature, **356**(1992), 775.
- (25) T. Kajita, M. Kato, T. Suzuki, T. Itoh, T. Noji and Y. Koike: Jpn. J. Appl. Phys., **43**(2004), L1480.



★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 小池洋二
 1980年 東京大学大学院理学系研究科物理学専門課程
 博士課程修了
 1980年 東北大学金属材料研究所助手
 1989年 東北大学工学部応用物理学科助教授
 1996年4月-現職
 専門分野: 低温固体物性
 高温超伝導の発現機構の解明を目指した高温超伝導物
 質および関連物質の物性研究と新しい高温超伝導物質
 の探索的研究に従事。最近は、低次元量子スピン系に
 おけるスピンの運ぶ熱伝導の研究も行っている。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★

高温超伝導の理解はどこまで進んだか？

—その2 高温超伝導の最近のトピックス—

小 池 洋 二*

1. (その2)のはじめに

前回の(その1)⁽¹⁾では、銅酸化物高温超伝導体におけるCuO₂面の電子状態とノーマル状態の異常な物性の理解、さらに、超伝導電子対を形成する引力と超伝導転移温度 T_c の理解について、やさしく紹介した。しかし、高温超伝導が十分に理解されたかという点、そうでもなく、高温超伝導の真の理解を目指した研究は現在でも脈々と行われている。今回は、その最近の研究の中から気になるトピックスをいくつか取り上げて紹介したい。

2. 最近の気になるトピックス

(1) CuO₂面内の不均一な電子状態と擬ギャップ

2001年に Davis ら⁽²⁾⁽³⁾によって発表された Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} (Bi-2212) の *ab* 面の走査型トンネル顕微鏡・分光 (STM・STS) 像は衝撃的であった。図1のように、超伝導状態において、超伝導ギャップや擬ギャップを反映したフェルミ面近傍の電子状態密度がナノスケールで空間的に不均一であることが示された。コヒーレンス長がナノスケール程度に短くなっている強結合超伝導体では超伝導のゆらぎが非常に大きい。したがって、空間的にも時間的にもゆらいでいる不均一な電子状態がアンダードープ領域で生じ易いことは理解できる^{†1}。しかし、STM・STSで観測されるほどの静的で激しい不均一が生じていることは簡単には理解しがたい。しかも、比熱やNMRのようなバルクの性質を反映する実験手段で見ると、超伝導状態は均一であるという反論もあ

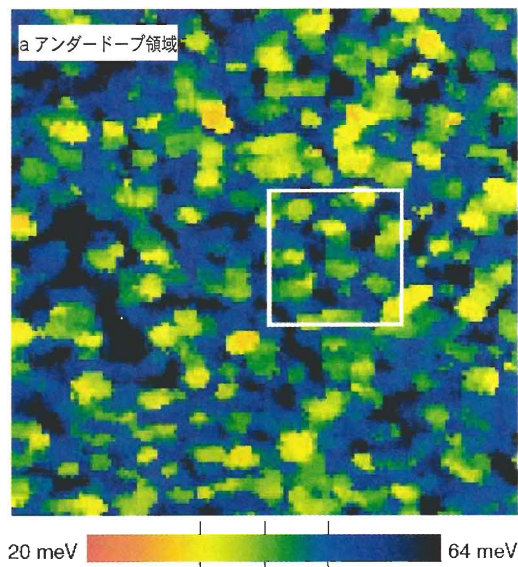


図1 Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}のアンダードープ領域の試料の *ab* 面内の走査型トンネル顕微鏡観察で得られたギャップの分布⁽³⁾。走査範囲は 56 nm × 56 nm である。

る⁽⁵⁾。きれいな劈開面が得られる Ca_{2-x}Na_xCuO₂Cl₂ (CNCOC) においてもナノスケールで不均一な STM 像が観測されているが⁽⁶⁾、STM・STSで観測された不均一については、表面の特殊な電子状態、あるいは、試料内部では動的であるものが表面にピンされて静的になったものを見ているだけかもしれないという疑問を拭いきれない。したがって、バルクの性質を反映する実験手段による不均一性の確認が望

* 東北大学教授；大学院工学研究科応用物理学専攻(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-05) How Much is the High- T_c Superconductivity Understood? Chapter 2—Recent Topics on High- T_c Superconductivity—; Yoji Koike (Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: *high- T_c superconductivity, pseudo gap, phase separation, quantum critical point, stripe, electron-phonon interaction*

†1 (その1)で紹介したフェルミ液体論に基づいた理論によれば、 T_P で一齐に電子対が形成されるのではなく、 $T_P < T < T_P$ の温度域では電子対そのものが生成と消滅を繰り返しており、 $T_P < T < T_P$ の温度域で電子状態が不均一であるのは当然と言える⁽⁴⁾。

2005年12月24日受理

まれる。また、Bi-2212については、アンダードープ領域の均一な試料を作製することはかなり難しい。したがって、STM・STSに関しては、上記の2つ以外の系での測定が急務であると思われる。

擬ギャップに関しては、(3)で述べるような超伝導に関係のない秩序相の形成によるものとする見方もあるが、個人的には次のように感じている。擬ギャップには大きな擬ギャップと小さな擬ギャップの2種類があり、大きな擬ギャップは反強磁性相関の発達に伴って形成される J のオーダーの擬ギャップであり、ホール系にも電子系にも存在する。一方、小さな擬ギャップは電子対形成に伴って(その1)の図8、図9に示した T_{RVB} や T_P で形成される T_c のオーダーの擬ギャップであり、ホールドープ系のアンダードープ領域のみに存在する。この小さな擬ギャップは、電子対が局在したりその寿命が短かったりする場合は T_c 以下の低温になってもコヒーレントピークをもつ超伝導ギャップには成長しないで、大きな擬ギャップとマージして、あたかも大きな擬ギャップが開いているように見えているのではないかと思っている。

(2) オーバードープ領域における相分離と量子臨界点

オーバードープ領域では相分離が起こっているのではないかという指摘がある。発端は、 $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ (Tl-2201)のオーバードープ領域において、(その1)の図12に示した超伝導凝縮電子密度がホール濃度の増加にもかかわらず減少するという結果であり、オーバードープ領域では超伝導領域とノーマル金属領域に相分離している可能性があるという指摘された⁽⁷⁾⁽⁸⁾。その後、 $Tl_{0.5-y}Pb_{0.5+y}Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_7$ や $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2(Cu_{1-z}Zn_z)_3O_y$ (Y/Ca-123)のオーバードープ領域でも同様の結果が得られた⁽⁹⁾。実際、我々が $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (LSCO)のオーバードープ領域で、磁場中冷却磁化率の測定から超伝導の体積分率を見積もってみると、確かに、オーバードープ領域では100%ではなく、ホール濃度の増加とともに減少している⁽¹⁰⁾。昔報告された比熱⁽¹¹⁾やNMRのナイトシフト⁽¹²⁾の結果も、LSCOのオーバードープ領域でのノーマル金属相の存在を示唆している。また、Y/Ca-123やBi-2212のオーバードープ領域におけるラマン散乱実験で見られたs波超伝導成分の混入も⁽¹³⁾、相分離のように空間的に不均一な状況が考えれば、理解できそうである。したがって、オーバードープ領域で相分離が起こっている可能性は極めて高いと思う。

オーバードープ領域における相分離の起源としては2つ考えられる。第1は、ホール濃度の増大につれて反強磁性のスピンのゆらぎが小さくなるために低下する超伝導の凝縮エネルギーの得と、電子相関が弱くなるために低下するノーマル金属状態のエネルギーの損のバランスによるものである。すなわち、オーバードープ領域では、ホール濃度が最適ホール濃度あたりの超伝導相とホール濃度が高いノーマル金属相に相分離した方がエネルギーの利得が大きくなるというものである。第2は、オーバードープ領域では、ホールが $O2p_\sigma$ 軌道だけでなく $Cu3d_{x^2-y^2}$ 軌道の下部Hubbardバンドにも入

り、非磁性のZnでCuサイトを置換した場合のように Cu^{2+} スピン間の相関が切れ、超伝導の局所的な破壊が起こる、あるいは、ホールが $Cu3d_{3z^2-r^2}$ 軌道にも入り、 $Cu3d_{3z^2-r^2}$ の局在スピンによる超伝導の局所的な破壊が起こるというものである。実際、LSCOのオーバードープ領域では、磁化率の測定から局在スピンの存在が指摘されており⁽¹⁴⁾、ホールが $Cu3d_{x^2-y^2}$ 軌道か $Cu3d_{3z^2-r^2}$ 軌道に入っていると考えるのもよさそうである。

(その1)の5で述べたように、高温超伝導はフェルミ液体状態から長距離磁気秩序状態に移る量子臨界領域で出現したと見ることができるが、さらに進んで、低ホール濃度の擬ギャップ相と高ホール濃度のフェルミ液体相を分ける量子臨界点の存在が議論されている。図2(a)あるいは(b)のような相図が提案されている。(その1)の図8、図9の理解に基づけば、擬ギャップ相の境界は図2(a)のように超伝導が消滅する点であると言いたいところであるが、そこがフェルミ液体相の境界であるとは認めがたい。磁化率、比熱、NMR、光電子分光、電気抵抗等による擬ギャップのエネルギーの見積もりから、図2(b)を妥当とする主張がある⁽¹⁵⁾。また、超伝導を強磁場で破壊した後のノーマル状態の基底状態は、LSCOでは最適ホール濃度の $x=0.16$ 付近で絶縁体-金属転移を示すという図2(b)を支持する結果もある⁽¹⁶⁾。図2(b)が正しければ、擬ギャップと超伝導は無関係であるか、あるいは、アンダードープ領域とオーバードープ領域で超伝導の起源が異なることになる。それゆえ、オーバードープ領域における擬ギャップの有無を調べるのが重要である。実際、最近、オーバードープ領域でも最適ホール濃度と変わらぬ T_G を有する擬ギャップが存在するという実験結果をいくつか目にする。しかし、上で述べたように、オーバードープ領域では相分離が起こっている可能性が高く、相分離していればこのような結果は当然のことである。したがって、量子臨界点の存在を議論する前に、オーバードープ領域の電子状態をきちんと理解することが大事であると思われる。

(3) 他秩序相との競合・共存

超伝導のゆらぎが大きいアンダードープ領域においては、超伝導と競合あるいは共存する他の秩序相が出現しやすいことは容易に推測できる。実際、低ホール濃度では反強磁性長距離秩序相が安定で、超伝導とは競合関係にある。さらにホール濃度が増加した領域ではスピングラス相が現れるが、そ

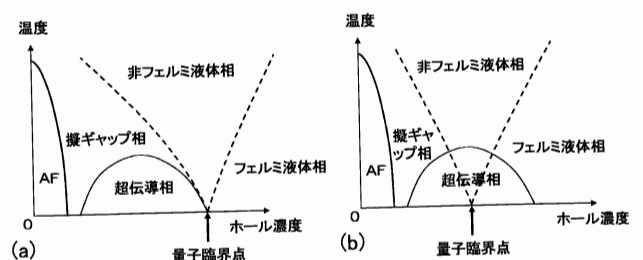


図2 量子臨界点のモデル。

れが超伝導と空間的に一様に共存している(フェルミ面の異なる部分でスピングラス相と超伝導相に寄与している)のか、または、スピングラス相と超伝導相がマイクロに、あるいは、マクロに相分離しているのか、よく分かっていない。La_{2-x}Ba_xCuO₄ (LBCO) や La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO₄ (LNSCO) の $x=1/8$ (Cu あたりのホール濃度: $p=1/8$) あたりでは、1/8 異常と呼ばれる現象が起き、図 3(a) に示すようなホールとスピンの静的なストライプ秩序が出現し、超伝導は抑制されている。

重い電子系の超伝導や有機化合物の超伝導のように、高温超伝導が量子臨界点近傍の不安定な領域に現れたと見れば⁽¹⁷⁾、超伝導と競合あるいは共存する他の秩序相が隠れているかもしれない。その隠れた相が超伝導の発現に関わっている可能性もあるので、磁場や不純物置換によって超伝導を局所的に破壊し、そこで他の秩序相を検出する試みも行われている。実際、TI-2201 の最適ホール濃度付近の試料において、磁場の印加によってできた磁束芯のまわりに反強磁性秩序が誘起されていることが NMR によって示された⁽¹⁸⁾。LSCO の $x=0.10$ では、磁場によって静的なストライプ秩序が発達することが中性子弾性散乱実験から報告されたが⁽¹⁹⁾、これは、(4) で詳しく述べるが、 $p=1/8$ 付近で安定化傾向にあるストライプ秩序の安定化を磁束芯がサポートしたものと解釈するのがよさそうである⁽²⁰⁾。また、Bi-2212 の STM では、磁束芯のまわりに Cu-Cu 間距離の 4 倍の周期をもつチェッカーボードパターンが観測されている⁽²¹⁾。よく似たパターンは、図 4 のように、Bi-2212 や CNCOC の擬ギャップ状態での STM でも観測されている⁽²²⁾。変調周期がエネルギー分散を示すものは準粒子の散乱の干渉効果として理解されるが、これらの秩序の周期はエネルギー分散を示さないので、何らかの秩序相が形成されているものと思われる。(その 1) の図 9 に示したフェルミ液体論に基づいた相図から推測すれば、電子対のウィグナー結晶相の形成と見るのがもっともらしく思えるが、他の電荷秩序相(たとえば、図 3(b) のような液晶のネマティック相に似たストライプ相)や staggered flux state 相(別称: d-density wave 相)⁽²³⁾ 等も提案されており、今後明らかにすべき問題である。

(4) 電荷とスピンのストライプ秩序

ストライプも一種の不均一である⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾。反強磁性相が強いバックグラウンドのなかで、ホールが、ホール間の引力を利用して、反強磁性相をなるべく破壊しないように(J を大きく保ったまま)、ホールの運動エネルギーを損ないように、ホール間の長距離クーロンエネルギーを損ないように自己組織化した状態であると言える。実際、LSCO において、わずか 1% のホールドーピングで電気抵抗の値が大きいにも関わらず高温で金属的な温度変化を示す現象や、YBa₂Cu₃O_y (Y-123) において、わずかなホールドーピングで CuO₂ 面内の電気抵抗や磁気抵抗効果に特異な異方性が現れる現象は、ホールがストライプ状に自己組織化し、2次元絶縁体中に1次元金属鎖を形成していることを強く示唆する⁽¹⁶⁾。STM で観測されているナノスケールで不均一な像もストライプが表面にピンされたものを見ているのかもしれない。

ストライプの効果が最も顕著に現れたものは、(3) でも紹介した 1/8 異常と呼ばれる現象である。 $p=1/8$ では、図 3(a) のようにホールドメインの間隔が CuO₂ 面の格子周期とうまく整合するため、ストライプが静的秩序として安定化されやすい。さらに、LBCO や LNSCO の $x=1/8$ あたりでは、特殊な結晶構造(空間群 $P4_2/n$ の低温正方晶構造)による CuO₂ 面のバックリングも静的ストライプ秩序の安定化に役立ち、1/8 異常が現れたものと理解されている。静的ストライプ

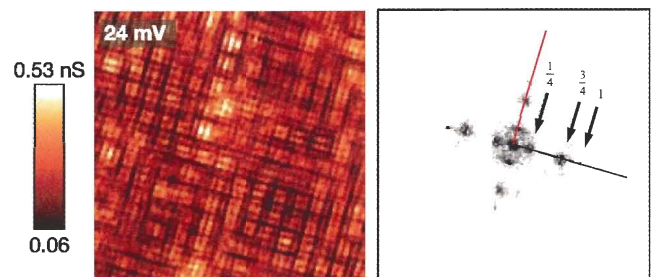


図 4 Ca_{1.90}Na_{0.10}CuO₂Cl₂ の走査型トンネル顕微鏡観測で得られた微分電気伝導度のチェッカーボードパターン(左)とそのフーリエ変換像(右)⁽²²⁾。

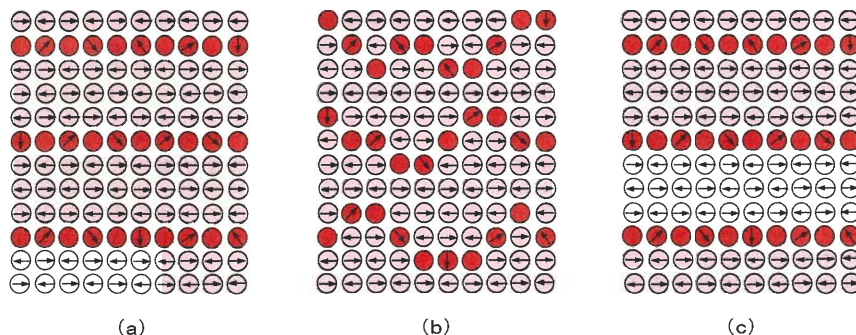


図 3 電荷(ホール)とスピンのストライプ秩序。ホールドメイン(赤丸)のホール濃度は Cu あたり 0.5 個である。(a) ホールドメインを挟んだスピンの逆位相で配列している場合。(b) ホールドメインがゆらいている場合。(c) ホールドメインを挟んだスピンの同位相で配列している場合。

イブ秩序が形成されると、ホール運動が1次元に制限されてしまうため超伝導には不利であるが、時間的空間的にゆらいでいる図3(b)のような動的ストライプが超伝導の発現に寄与しているとする考え方がある⁽²⁶⁾。実際、LSCOの中性子非弾性散乱の実験では、超伝導が出現する全ホール濃度領域で動的ストライプの存在を示唆する結果が得られている⁽²⁷⁾。もし、動的ストライプが高温超伝導の発現に効いているとすれば、他の系においても動的ストライプが存在し、適当なピン止め中心を導入してやれば、1/8異常が現れるはずである。実際、銅サイトに置換されたZnはストライプのピン止め中心として役立ち、LSCOやBi-2212、Y-123では、少量のZn置換で1/8異常が顕著になっている⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。また、最近、LBCOの $x=1/8$ とY-123の $y=6.6$ の中性子非弾性散乱実験で得られた高エネルギー領域のスピンの励起の分散関係は、2本足スピン梯子格子系¹²のものと酷似しており、動的ストライプの存在を支持している⁽³⁰⁾⁽³¹⁾。中性子散乱で観測されるスピン励起のスペクトルを準粒子の寿命を考慮したフェルミ面のネスティング効果で説明する試み⁽³²⁾もあるが、動的ストライプに関しては、実空間で見るとか k 空間で見るとかの違いにすぎないのではないかと個人的には思っている。動的ストライプの電荷に注目した実験は少ないが、高エネルギーのX線回折実験による電荷ストライプの検証も行われており⁽³³⁾、今後の進展を期待したい。また、最近、LBCOの $x=1/8$ やY-123の中性子非弾性散乱実験で得られたフォノンの分散関係によると、銅と酸素の結合長が伸縮する酸素の振動(half-breathingモードと呼ばれる縦光学的フォノンモード)の分散関係において、電荷ストライプの周期に対応した波数のところで異常なソフトニングが観測されており、電荷の動的ストライプを裏付けるものとして注目されている⁽³⁴⁾。

このように、動的ストライプは銅酸化物高温超伝導体に共通に存在しているように見えるが、動的ストライプが T_c の上昇にどれほど役立っているかについては明らかでない。今後、 $p=1/8$ 近傍だけでなく、最適ドープからオーバードープ領域において、動的ストライプの有無を検証すること、さらに、(その1)の図2に示した相図の上で、動的ストライプがどの温度あたりで形成され、擬ギャップの形成にどのように繋がっていくかを実験的に明らかにすることが望まれる。

(5) 電子-格子相互作用

電子対を形成する引力の主たる起源は反強磁性的スピンゆらぎであり、しかも、高 T_c の物質ほど T_c の同位体効果が小さい傾向にあることから、電子-格子相互作用は超伝導の発現にはあまり効いていないと考えられていた。しかし、最近、銅酸化物では電子-格子相互作用が意外と大きく、d波超伝導を助けている可能性があるとの指摘がなされた⁽³⁵⁾。そのきっかけは、LSCOやBi-2212等のARPESの実験に

¹² 図3(a)に示したストライプ秩序において、ホールドメインの幅が2倍に広がれば、スピンドメインは2本足梯子格子系と見なすことができる。

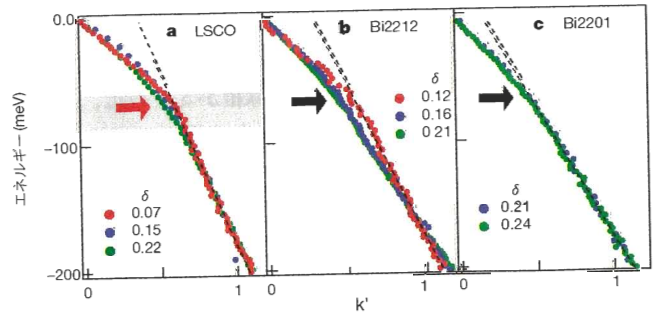


図5 (a) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO), (b) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212), (c) Pbドープの $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ (Bi-2201)の角度分解光電子分光で得られた電子のエネルギーバンド分散⁽³⁶⁾。波数 k' は(0, 0)から (π, π) 方向。 δ : Cuあたりのホール濃度。矢印はキングの位置を示す。

において、図5のように、フェルミ面から50-80 meV低いエネルギーあたりで電子のバンド分散の折れ曲がりが見測されたことである⁽³⁶⁾。このエネルギーが(4)で述べた縦光学的フォノンモードのエネルギーに対応していることから、バンド分散の折れ曲がりには電子-格子相互作用によるものであり、相互作用はかなり強いと指摘された。しかし、一方で、この折れ曲がりには電子と磁気励起との結合によるものであるという主張もあり、この論争の決着はついていない。

(6) 電子ドープ系

(その1)の7において、電子ドープ系はホールドープ系のオーバードープ領域に似ていると説明したが、ならば、電子ドープ系においても上で述べたような相分離が起こっているのだろうか。また、動的ストライプ相関は存在するのだろうか。興味深い問題である。中性子非弾性散乱の実験結果を見れば、図3(a)のようなストライプ相関はなさそうであるが、図3(c)のようなストライプ相関はあるかもしれない⁽³⁷⁾。非超伝導のアンダードープ領域の電気抵抗や熱伝導の振舞いを見ると、ホールドープ系のアンダードープ領域と同様に動的ストライプはありそうに思える⁽³⁸⁾。

電子ドープ系に関連して、最近内藤らによって発見されたT'構造のノンドープ薄膜 $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_4$ (Ln: Y, Sm, Eu, Tb, Lu)の超伝導は、電子-ホール対称性を否定するものであり、大変興味深い⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾。彼らは、イオン半径の小さなLnの部分置換と薄膜化によってT'構造の安定化と電子ドープ系で害となっている過剰酸素の除去に成功した結果、きれいなT'構造の母物質を得たと主張している。そして、(その1)の7で述べた通常のT'構造の超伝導体 $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ に比べてa軸長が大きいので銅のマーデルングポテンシャルが低下し、(その1)の図4(b)に示した電荷移動エネルギーギャップが潰れ、単純な金属となって超伝導化したと解釈している。しかし、薄膜試料における酸素量の同定が困難であるため、酸素欠損によって電子がドープされて超伝導化した可能性は否定できていない。詳細な物性測定のためにもバルク

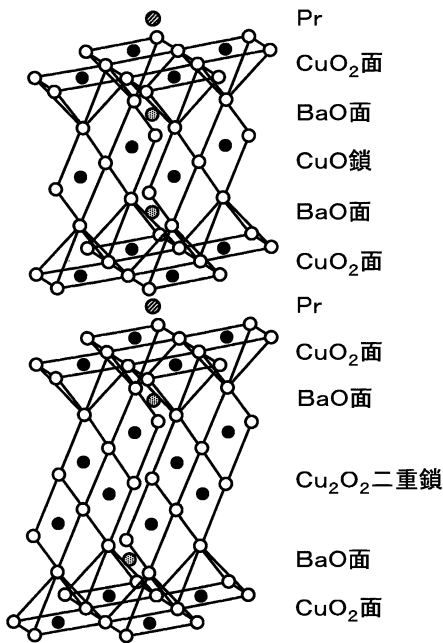


図6 $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ の結晶構造.

試料の作製が望まれている。

また、松川らによって発見された $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ の超伝導 ($T_c = 16 \text{ K}$) も興味深い⁽⁴¹⁾。この物質は、図6のように、 CuO_2 面の他に1次元的な CuO 鎖と Cu_2O_2 二重鎖を有する層状ペロブスカイトであり、還元処理によって超伝導が発現する。NQRの実験から、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ と同様に CuO_2 面は超伝導を担っておらず、 Cu_2O_2 二重鎖が超伝導を担っている電子ドーピング型超伝導体であると推測されている。これが真実であれば、 CuO_2 面以外で超伝導を示す銅酸化物としては、 Cu_2O_3 面(通称: 2本足スピン梯子格子面)で超伝導を示す $(\text{Ca}, \text{Sr})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ に次ぐ第2の物質であり、詳細な研究のために単結晶試料の作製が望まれている。

3. おわりに

前回の(その1)の話で、銅酸化物で発現した高温超伝導が、銅スピン間の超交換相互作用に基づく反強磁性的スピンゆらぎを媒介としたd波の対称性をもった電子対の凝縮によるものであることはご理解いただけたと思うが、物質系によって異なる T_c を決定しているパラメータについては、(その1)の6で述べたような大まかな経験則は得られているものの、まだ十分に理解されているとは言い難い。しかし、最近、ARPESの実験精度が著しく向上し、 T_c の物質依存性を電子バンド構造(フェルミ面)の違いから理解する研究が進んできた⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾。 k 空間の $(\pm\pi, 0)$ ($0, \pm\pi$) 付近で発達している擬ギャップの同定や、(5)で述べたような電子バンド分散の折れ曲がりの発見は、まさに、ARPESの実験精度の向上のお陰である。今後、実験がLSCOやBi-2212以外の系にも及ぶことによって、 T_c の物質依存性の理解が進むことが期待される。ARPESが k 空間の情報を提供してくれるのに

対して、実空間の情報を提供してくれるSTM・STSの技術も近年著しく発展した。STM・STSには常に表面の特殊な状態を見ているのではないかという疑惑が付きまとうが、実験する物質系のバラエティを増すことによって、より信頼性の高い情報が得られるものと期待される。また、電子対形成の主角を演じているスピンの基底状態の詳細とともに、(4)で述べたような高エネルギー領域におけるスピンの励起状態を理解することも T_c の物質依存性を理解するひとつの鍵であると思われる。幸い、東海村に建設中の大強度陽子加速器施設(J-PARC)が2008年度から稼働する予定であるので、国内で高精度のミュオンスピン緩和実験や高エネルギー領域の中性子非弾性散乱実験が可能になり、研究の進捗が大いに期待される。これらの実験には良質な単結晶試料が不可欠であるが、そこは日本の研究者の得意なところでもあり、高温超伝導の本当の理解に到達するのはそれほど先のことではないように思われる。その暁には、高温超伝導物質の探索あるいは設計の指針が確立し、より高い T_c をもつ物質(究極には室温超伝導物質)が得られることを期待している。

本稿(その1, その2)では、総合的で直感的な理解を目指したため、原著論文を正確には引用していないことをお許しいただきたい。また、今回の2の記述には筆者の主観(偏見)がかなり入っており、間違っただけを記しているかもしれない。そこは、最近出版された解説論文⁽⁴⁴⁾⁻⁽⁴⁸⁾や単行本⁽⁴⁹⁾⁻⁽⁵⁴⁾で補っていただくとともに、ご指摘いただければ幸いです。

最後に、日頃から理論的研究についてご教示いただいている遠山貴巳、小形正男、土浦宏紀、柳瀬陽一の各氏に、この場を借りて感謝申し上げます。

文 献

- (1) 小池洋二: あたりあ, **45**(2006), 527-534.
- (2) S. H. Pan, J. P. O'Neal, R. L. Badzey, C. Chanmon, H. Ding, J. R. Engelbrecht, Z. Wang, H. Eisaki, S. Uchida, A. K. Gupta, K.-W. Ng, E. W. Hudson, K. M. Lang and J. C. Davis: Nature, **413**(2001), 282.
- (3) K. M. Lang, V. Madhavan, J. E. Hoffman, E. W. Hudson, H. Eisaki, S. Uchida and J. C. Davis: Nature, **415**(2002), 412.
- (4) Y. Yanase, T. Jujo, T. Nomura, H. Ikeda, T. Hotta and K. Yamada: Phys. Rep., **387**(2003), 1.
- (5) J. W. Loram, J. L. Tallon and W. Y. Liang: Phys. Rev. B, **69**(2004), 060502(R).
- (6) Y. Kohsaka, K. Iwaya, S. Satow, T. Hanaguri, M. Azuma, M. Takano and H. Takagi: Phys. Rev. Lett., **93**(2004), 097004.
- (7) Ch. Niedermayer, C. Bernhard, U. Binniger, H. Glöckler, J. L. Tallon, E. J. Ansaldo and J. I. Budnick: Phys. Rev. Lett., **71**(1993), 1764.
- (8) Y. J. Uemura, A. Keren, L. P. Le, G. M. Luke, W. D. Wu, Y. Kubo, T. Manako, Y. Shimakawa, M. Subramanian, J. L. Cobb and J. T. Markert: Nature, **364**(1993), 605.
- (9) C. Bernhard, J. L. Tallon, Th. Blasius, A. Golnik and Ch. Niedermayer: Phys. Rev. Lett., **86**(2001), 1614.
- (10) Y. Tanabe, T. Adachi, T. Noji and Y. Koike: J. Phys. Soc. Jpn., **74**(2005), 2893.
- (11) J. W. Loram, K. A. Mirza, W. Y. Liang and J. Osborne: Physi-

