超伝導機構

前川 禎 通*

1. はじめに

酸化物高温超伝導体が発見されて約4年が経過した現在、理論研究もその本質の解明に向かって着実な発展を示している。ここでは、編集部から頂いた上記のタイトルにしたがって理論研究の現状について報告したい。

高温超伝導体が発見された当初から注目された事実、高温超伝導状態と反強磁性絶縁体状態が近接していること、およびキャリアのドーピングにより超伝導がもたされることがある⁽¹⁾。従来、キャリアのドーピングは半導体の世界で用いられてきた概念であった。このように、高温超伝導体は固体物理学の様々な世界と関わった学際的な物質群であると言える。このことから金属の概念の上に成り立っているBCS理論が高温超伝導体にも適用できるか、ということが常に議論されてきた。

従来の超伝導体はBCS理論では完全に理解できると考えられている。BCS理論は次のような枠組みになっている。(1)電子はお互いに自由に振舞っていると見なせる。そして、必要ならばバンド理論を用いてその振舞いに結晶構造を反映させることができる。このような電子状態をフェルミ液体状態と呼ぶ。(2)フェルミ液体状態にある電子間に十分に弱い引力が働くと状態が不安定になり、(3)その結果として電子対ができる。この電子対はボース粒子として振舞うのでボース凝縮が起きて超伝導状態が出現する。また、(4)この電子対を作るための引力の原因は電子-格子相互作用である。

一方、酸化物高温超伝導体では電子間に強い斥力が存在していると考えられる。このことは反強磁性絶縁体状態が電子間斥力に基づくことから予想される。そのため、斥力を凌駕してどのように電子対を作るか、ということが問題である。この問題を考えていくためには、物質およびその超伝導状態を特徴付けているパラメータを捜していくこ

とが一つの着実な道であろう。その意味でも、BCS理論の証明に同位体効果の果たした役割は教訓的である。

幸い、酸化物高温超伝導体はそれぞれ反強磁性絶縁体、半導体および金属としての側面を兼ね備えている。そのため、それぞれの側面から特徴的なパラメータを抽出することは興味のある問題である。結晶構造に関する研究から、 CuO_2 面が高温超伝導のための基本構造であることが明らかになった。半導体の側面からの研究では超伝導転移温度 T_c に対する CuO_2 面上の最適正孔濃度の決定がある。現在知られている多くの高温超伝導体では CuO_2 面でのCuあたりの最適正孔濃度(p)は0.15~0.2である⁽¹⁾。そして、pがそれ以下では絶縁体的、それ以上では従来型の常伝導金属として振舞うことも明らかになってきた。

次節では、絶縁体としての側面から特徴的なパラメータを考察し、ドーパされた正孔の性質を調べよう。第3節では、正孔キャリアの運動を考える。

2. 静電ポテンシャルと局所一重項

上でも述べたように、正孔をキャリアとする高温超伝導体は次のような特徴を持っている。(1) CuO_2 面を基本構造としており、必ず面の上下または一方に頂点酸素を持っている(図1)。(2) La_2CuO_4 や $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ のような絶縁体の

図1 正孔をキャリアとする高温超伝導体の基本構造、黒丸は銅イオン、白丸は酸素イオンを示す。(a) ピラミッド型、(b) 八面体型。

* 名古屋大学教授；工学部応用物理学科
Mechanism of Superconductivity; Sadamichi Maekawa
(Department of Applied Physics, Faculty of Engineering,
Nagoya University, Nagoya)
Keywords: *oxide superconductor, antiferromagnetism,
mechanism of superconductivity, electron correlation, super-
conducting transition temperature*
1990年6月4日受理

親物質が存在する．そして，それはイオン結晶とみなせる．(3) T_c は物質によるが T_c に対する最適正孔濃度 (p) は物質によらず一定である．以上のことより，絶縁体である親物質がその物質で得られる最高の T_c はいくらか，という情報をすでに持っていると考えられる．また，(4) 様々な実験から，ドーパされた正孔は酸素の上に存在することが知られている⁽²⁾．

イオン結晶で最も大切なエネルギーは静電エネルギー (マデルング・エネルギー) である．そこで，イオン結晶模型で，頂点酸素上の正孔に働くマデルング・ポテンシャルと CuO_2 面の酸素の上の正孔に働くその差 (ΔV_A) を計算で求めた．そして，各物質に正孔が最適濃度ドーパされたときに得られている最高の T_c の実験値を ΔV_A の関数としてプロットしたのが図 2 である⁽³⁾．図から，(1) ΔV_A が大きい物質，すなわち，正孔が頂点酸素上に比べて CuO_2 面内の酸素上で安定である物質で T_c が高い，そして，(2) 有限の T_c を得るためには ΔV_A が約 -0.32 aJ (-2 eV) より大きい必要があることが読み取れる．このように T_c とマデルング・ポテンシャルとの間に明確

な相関があることから，イオン結晶としての側面にも高温超伝導の特徴が反映していると言える．

電子状態をさらに詳しく調べてみよう．ドーパされた正孔は各イオンの分極の影響を受け，周りのイオンからのマデルング・ポテンシャルが $\epsilon(\infty)$ だけ抑えられる．ここで， $\epsilon(\infty)$ は高周波数極限での誘電率である．従って，頂点酸素上に比べて面内の酸素上での正孔の安定化ポテンシャルは $\Delta V_A/\epsilon(\infty)$ と書ける．さらに電子の飛び移り (共有結合) の効果を取り入れよう．簡単のために図 3 のような Cu_2O_{11} クラスターを結晶から取り出し，その中にドーパされた正孔の性質を計算した⁽⁴⁾．図 4 はこのクラスターのエネルギー準位を $\Delta V_A/\epsilon(\infty)$ の関数として示したものである．ここで $\epsilon(\infty) = 3$ とした．このクラスター中には各 Cu イオンにそれぞれ 1 個の正孔がスピン 1/2 を持って局在し，ドーパされた 1 個の正孔が酸素イオン上を動いている．しかし，その運動は Cu イオンのスピンとは独立ではない．また ΔV_A にも強く依存している．

まず， ΔV_A が十分に大きい場合を考えよう．この場合，ドーパされた正孔は面内の酸素上に存在し，図 3 に示したように 1 つの Cu イオンを取り囲む軌道に入り，Cu イ

図 2 T_c と ΔV_A の相関図．

- A : $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6.2}$,
- B : $\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$,
- C : $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$,
- C' : $\text{La}_{1.84}\text{Ba}_{0.16}\text{CuO}_4$,
- D : $\text{Nd}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{CuO}_{4-\delta}$,
- E : $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.11}$,
- E' : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$,
- F : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$,
- G : $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_8$,
- H : $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6-\delta}$,
- I : $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$,
- J : $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$,
- K : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Cu}_2\text{O}_{8.24}$,
- K' : $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$,
- L : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$,
- M : $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$,
- N : $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$,
- P : $(\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x)_2(\text{Nd}_{1-y}\text{Ce}_y)_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+z}$,
- Q : $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, and
- R : $\text{PbBaSrY}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$.

図 3 Cu_2O_{11} クラスター．

図 4 酸素上に 1 個の正孔がドーパされた (Cu_2O_{11})¹⁷⁻ クラスターのエネルギー準位．実線は $S_z=1/2$ 状態，破線は $S_z=3/2$ 状態を示す．

図5 酸素上に1個の正孔がドーピングされた(Cu_2O_{11})¹⁷⁻ クラスターの電子状態. (a) では左側の CuO_6 クラスターに, (b) では右側の CuO_6 クラスターに局所一重項ができている.

オンのスピンと一重項を作る. これを局所一重項と呼ぶ⁽⁵⁾. そして, この局所一重項が隣の Cu イオンのスピンと場所を交換する運動がドーピングされた正孔の運動である. 図4の基底状態はこのような局所一重項の2つの Cu イオン間での結合状態, 第1励起状態は反結合状態になっている(図5). 一方, $\Delta V_A/e(\infty) \sim -0.11 \text{ aJ} (-0.7 \text{ eV})$ 以下になると, ドーピングされた正孔は頂点酸素上にも十分な確率で存在するようになり, 正孔はもはや各 Cu スピンと局所一重項を作らなくなる. 従って, ΔV_A が大きい物質で高い T_c が得られることから, 高温超伝導はこのような局所一重項の安定性と関係があることが結論される.

しかし, 超伝導を考えるには, この局所一重項がどのように運動するかを知る必要があろう. 次にこの問題を調べよう.

3. t - J 模型

上で述べたパラメータ ΔV_A が十分大きい場合を考える. この場合, ドーピングされた正孔は1つの Cu イオンのスピンと局所一重項を作り, その一重項が Cu イオンのスピンと場所を交換しながら運動していると見なせる. 今, CuO_2 面で Cu イオンの作る正方格子を考えると, 各格子点には大きさ $1/2$ のスピンが存在し, お互いに反強磁性相互作用している(図6). そして, ドーピングされた正孔が存在する場所では Cu イオンのスピンが正孔のスピンで打ち

図6 2次元正方格子. 矢印は Cu スピンを示し白丸は局所一重項を示す.

消され, そこには, 正の電荷のみが存在している. そのため, このような正孔が隣のスピンと場所を交換するエネルギーを t と表わし, Cu スピン間に働く反強磁性交換相互作用の大きさを J と表わすことから, この模型を t - J 模型と呼んでいる. t は電荷の運動を示すパラメータ, J はスピンの運動を示すパラメータである. 高温超伝導体では t と J が同程度であることから ($t \sim 0.035 \text{ aJ} (0.22 \text{ eV})$, $J \sim 0.024 \text{ aJ} (0.15 \text{ eV})$), 電荷とスピンの運動が強く結合していることが特徴であると言えよう. t - J 模型は高温超伝導体に対する最も簡単な模型である. そこでは, ドーピングされた正孔は電荷のみを持ち, 反強磁性スピンの海に漂っている.

正孔はスピンをかき分けながら運動する. そのため, 正孔の周りのスピン状態は正孔の運動に強く依存していることが予想される. ちょうど, 水面上を動く水澄ましのようなものである. 図7は, 正孔の周りのスピン相関を理論的に調べることで求められたスピン構造である⁽⁶⁾. 中性子散乱の実験において, 反強磁性体である親物質に正孔をドーピングするとドーピング量に依存した磁気散乱が見られることが知られているが⁽⁷⁾, これはスピンと正孔の運動の相関を示す一例である.

このように正孔の運動とその周りのスピンは強く結合しており, その結果として正孔とスピンの複合粒子が現われる. しかし, このような複合粒子が多数集まったときにみられる性質についてはまだ十分な理解が得られていない. 複合粒子の周りのスピンの波が2つの正孔間の引力の原因であるとする考えがある⁽⁸⁾. また, 少し違った考え方として, 正孔がドーピングされたためにスピンの渦が現れ, 結果として正孔がフェルミ粒子でもボーズ粒子でもない状態に変化する. そして, このような新しい粒子の出現する状態が高温超伝導状態である, とする提案も出されている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾. これらの斬新な考えが, 今後高温超伝導の機構

図7 正孔の周りのスピン構造. 白丸で示した正孔が破線の矢印の方向に動いている. 実線の矢印は周りの Cu イオン上のスピンを示す.

解明に重要な寄与をするかどうかは分からない。しかし、新しい考え方は我々の視野を広げる一助となっていると言える。

4. お わ り に

高温超伝導体は物質として様々な側面を持っている。ここでは、イオン結晶としての側面からこの物質群を眺め、高温超伝導の舞台になっている電子状態についての新しい発展について述べた。しかし、そこで演じられている超伝導の機構の解明については、まだこれからの研究に待たなければならない。当然、高温超伝導体を金属としての側面から追求していくことも考えられる。そして、そのような立場からの研究も多くなされている⁽¹¹⁾。どちらが近道かは今のところ分からない。しかし、どちら側からの研究にも従来の概念を大きく拡張することが必要であると言える。

高温超伝導体は全く新しいタイプの物質群である。新しい物質は常に新しい物理を内在している。高温超伝導機構解明の旗のもとに次々に新しい知識が生まれている⁽¹²⁾。

最後に、この小文は研究室の諸氏、特に井上順一郎、

太田幸則、小栗 章、遠山貴己の各氏との議論に基づいている。ここに謝意を表わします。

文 献

- (1) 十倉好紀：日本金属学会会報，**29**(1990)，702.
- (2) 藤森 淳：日本金属学会会報，**29**(1990)，706.
- (3) Y. Ohta, T. Tohyama and S. Maekawa: *Physica C*, **166**(1990)，385.
- (4) T. Tohyama and S. Maekawa: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59**(1990)，1760.
- (5) F. C. Zhang and T. M. Rice: *Phys. Rev. B*, **37**(1988)，3759.
- (6) J. Inoue and S. Maekawa: to be published in *Physica B*.
- (7) R. J. Birgeneau, Y. Endoh, K. Sakurai, Y. Hidaka, T. Murakami, T. R. Thurston, G. Shirane and K. Yamada: *Phys. Rev. B*, **39**(1989)，2868.
- (8) P. B. Wiegmann: *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988)，821.
- (9) R. B. Laughlin: *Mechanisms of High Temperature Superconductivity*, eds. H. Kamimura and A. Oshiyama, Springer Series in Materials Sciences, **11**(1989)，p. 76.
- (10) X. G. Wen, F. Wilczek and A. Zee: *Phys. Rev. B*, **39**(1989)，11413.
- (11) 黒田義浩：バリティ，**5**(1990)，No. 3, 40.
- (12) 例えば，*Strong Correlation and Superconductivity*, eds. H. Fukuyama, S. Maekawa and A. P. Malozemoff, Springer Series in Solid-State Sciences 89, (1989).

<新 刊 案 内>

X 線 で何がわかるか

加藤誠軌 著

今日、X線あるいはレントゲンという言葉は小学生以上の日本人なら知らない人はいないだろう。X線は、医療診断、文化財保護、考古学、宇宙天文学、理工学研究、品質管理等、様々な分野で利用され医学、歴史、科学、芸術等の文化活動や資源、技術開発、産業等の生産活動に広汎に導入されている。

X線は1895年ドイツの物理学者レントゲンにより発見された。本書は、このX線が人間社会にどれほど貢献し、どこまで寄与できるか、一般読者を始めX線初学者、X線関連機器取扱従事者、開発メーカー、学術研究者等々、普く人々に豊富な資料と平易な解説で紹介したものである。

まず、X線とは何か？に始まり、X線発見以来のX線特性研究の歴史、X線発生、測定、障害防止等X線に関する基礎と常識、さらにX線の測定法別に透過性、分光法、回折法等の実際の生きた応用研究例とその成果が広くかつ簡潔明瞭に著わされている。

各種機器装置やデータが写真、図解、イラスト等、具体的資料によって呈示されており、X線が一層身近な存在として実感せられ、現代社会にとって大きな財産であることを認識させられる。

本書はタイトルの示す通り、X線利用のマニュアルであり、新しいX線活用法の開発の基礎資料とも言えるが、同時にまた資料提供者であるX線関連機器メーカーにとっては絶好のPRの書であると言える。本書は、A5版百数十頁の軽装のX線科学読本とも言わべく、X線にまつわるエピソードも随所に見られ、多彩な資料を駆使した的確な表現と相俟って、X線学入門書としては数少ない好著と言えよう。高度な機能を備えたX線機器や複雑な解析に没頭するプロフェッショナルあるいは研究者にも是非一読を薦めたい一冊であり、X線利用に新たな視点と展望を抱かせるX線讃美の一書でもある。(T.K.)

[A5判 153頁 1990年 1,854円 内田老鶴園]