

銅酸化物高温超伝導体が示す特異物性 —超伝導機構解明の手がかり—

安 藤 陽 一*

1. は じ め に

層状ペロブスカイト構造を持つ銅酸化物系で高温超伝導が発見⁽¹⁾されて一躍「超伝導ブーム」が巻き起こったのは1986年である。それからもう20年以上が経つが、高温超伝導が起こる具体的な機構、つまり、液体窒素温度(77 K)を超えるような比較的高い温度でなぜ超伝導現象が起こるのか、は未だに解明されていない。その理由を一言で言えば、「高温超伝導体の物理は複雑極まるから」ということに尽きる。本稿では、高温超伝導体の物理はなにがどう複雑なのか、それを筆者がこれまでに研究してきた興味深い実例を中心に紹介しながら、わかりやすく説明したい。これを読んで専門外の方が「それなら自分が知っているこんな方法を使えば糸口が開けるのではないか」とアイデアを膨らませ、新たに高温超伝導の研究に参入していただく契機となれば幸いである。

先に結論を述べてしまう形になるが、以下に紹介する特異物性の例から浮かび上がってくるのは、銅酸化物高温超伝導体の中では「電荷」、「スピン」および「結晶格子」が複雑に絡み合っており、これら三者の揺らぎがどれも重要、という事情である。このため、高温超伝導体に対しては有効な低エネルギー領域での近似理論を作ることが非常に難しくなっている。有効ハミルトニアンを書き下してその固有状態を求める、というのが物性物理学の常道なので、正しい有効ハミルトニアンがわからない以上、超伝導現象も解けない、というのが現状である。

比較のため、BCS(Bardeen-Cooper-Schrieffer)理論で記述される通常の超伝導体の場合を思い出してみよう。BCS理論は、「電荷>結晶格子>スピン」という明確なエネルギー

階層を踏まえており、超伝導発現の鍵を握るのは結晶格子(より正確には量子化された格子振動であるフォノン)である。フォノンが媒介となって本来マイナスの電荷同士で反発するはずの2つの電子が対をつくり、スピンはその際に従属的に反平行配置を取ってシングレットとなる。これがBCS理論のクーパー対であり、その量子凝縮相がBCS超伝導状態である。これに対して銅酸化物高温超伝導体では、電荷、スピン、格子の役割を明確に階層化することが出来ない、というところに本質的な困難がある。

それでは具体的に、高温超伝導体の興味深い特異物性を紹介していこう。

2. 磁場で超伝導を壊すと現れる絶縁体状態

超伝導状態の特徴の一つはマイスナー効果と呼ばれる完全反磁性であり、超伝導体は磁場を排斥する。しかし磁場を強くしていくと、どこかで磁場を排斥することによる自由エネルギーの上昇に耐え切れなくなり、超伝導状態は壊れる。通常の超伝導体では、このように超伝導を磁場で壊したときの抵抗を測定すると、観測されるのは温度に依らない残留抵抗である。しかし高温超伝導体では事情が全く異なることが、1995年に筆者らが行った実験⁽²⁾で明らかになった。

高温超伝導体においては超伝導転移温度 T_c が高いのに呼応して、超伝導を壊すのに必要な磁場(これを上部臨界磁場 H_{c2} と呼ぶ)も大きい。そのため、実際に磁場で超伝導を壊すのは容易ではないが、筆者らは60テスラのパルス強磁場を用いて高温超伝導体の典型物質である $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (以下LSCOと呼ぶ)の超伝導を壊し、絶対温度0.7 Kの極低温までの常伝導抵抗率を測定した⁽²⁾。その結果、60テスラ下の常伝導状態での抵抗率は温度を下げるに従って増大し、図1

* 大阪大学教授; 産業科学研究所(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘8-1)

Peculiar Physical Properties of Copper-Oxide High-Temperature Superconductors—Clues for Elucidating the Superconductivity Mechanism—; Yoichi Ando(Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Ibaraki)

Keywords: *high-temperature superconductivity, magnetic shape memory effect, spin-lattice coupling, spin-charge coupling, charge fluctuations*

2009年10月5日受理

に示すように $\log(1/T)$ でよくフィットできる温度依存性を示すことが発見された。この温度依存性は $T \rightarrow 0$ で発散する関数形なので、このような試料は「絶縁体」と考えることが出来る。つまりこの結果は「高温超伝導を磁場で壊すと絶縁体状態が現れる」ことを意味している。金属の基底状態として発現する超伝導を磁場で壊せばもとの金属に戻る、というのが固体物理学の常識なので、この結果は超伝導研究者の間で驚きをもって迎えられた。

この予想外の発見を受けて、筆者らはさらに LSCO において正孔濃度を広く変化させて極低温の常伝導抵抗率の振舞いを調べる実験を行った⁽³⁾。銅酸化物の高温超伝導は「母物質」と呼ばれる絶縁体に電荷キャリアをドーピングすると現れる。LSCO の場合キャリアは正孔であり、図 2 に示すように正孔濃度約 5% から 27% の領域で超伝導が出現する。そこで我々は、強磁場下で絶縁体状態が出現する正孔濃度の範囲を決めることを試みたわけである。その結果、強磁場下での絶縁体

状態が消えるのは、ちょうど T_c が最高になる「最適ドーピング」の付近であることが明らかになった⁽³⁾(図 3)。高温超伝導体においては正孔濃度が最適ドーピングよりも少ない状態を不足ドーピング、逆に最適ドーピングよりも多い状態を過剰ドーピングと呼ぶが、上記の結果は、不足ドーピング領域にある LSCO は強磁場下で絶縁体になることを意味している。

筆者らによるこの一連の実験の後、強磁場下での中性子散乱実験が LSCO に対して行われ、絶縁体状態が現れる不足ドーピング領域では非整合反強磁性スピン秩序状態が磁場で誘起されることが明らかになった⁽⁴⁾。つまり、電荷が動けなくなる原因はスピンの秩序化にあったわけである。このことは、高温超伝導体では電荷の動きやすさとスピンの揺らぎが密接に関係していることを示唆する。これを裏付けるように、筆者らは 2001 年に LSCO における電荷の移動度(=動きやすさ)の逆数がスピン秩序の発達度合いを表すスピン相関長と

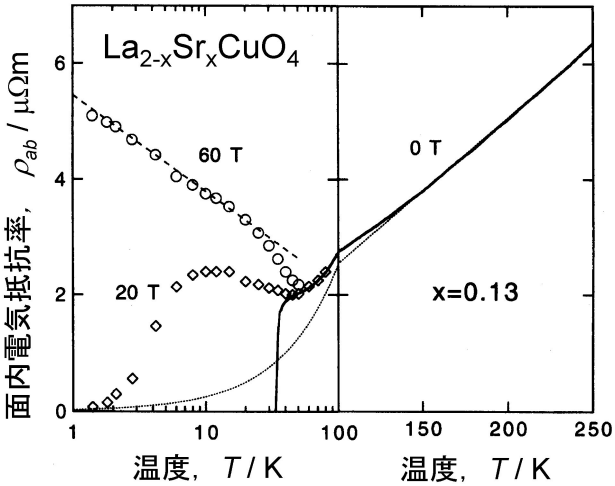


図 1 強磁場で超伝導を壊したときに観測された LSCO 単結晶 ($x=0.13$) の面内方向の常伝導電気抵抗率⁽²⁾。

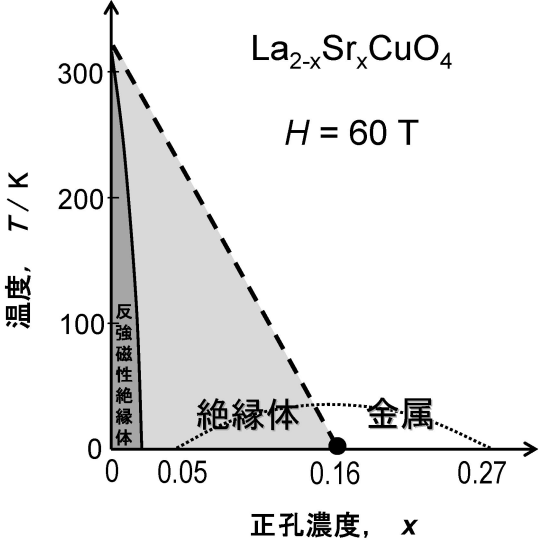


図 3 60 テスラの強磁場で超伝導を壊したときに現れる LSCO の電子相図。

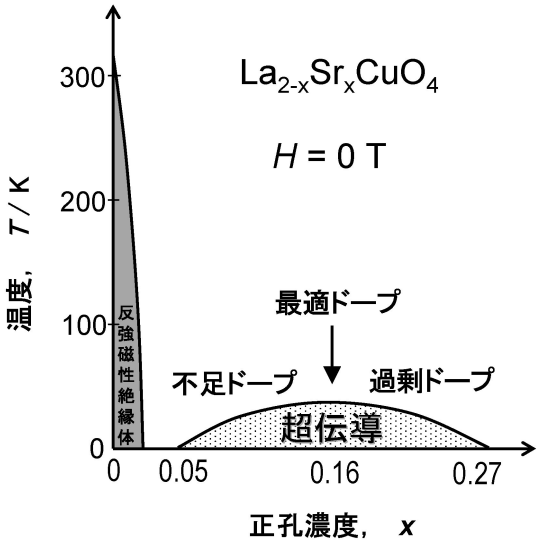


図 2 LSCO の電子相図。

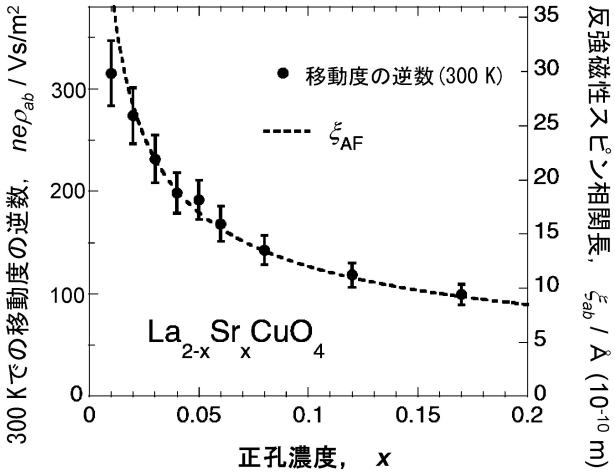


図 4 300 K における正孔の移動度の逆数(左軸)および反強磁性スピン相関長(右軸)の正孔濃度依存性⁽⁵⁾。

全く同じ正孔濃度依存性を示す(図4)ことを見出している⁽⁵⁾。

このように、高温超伝導体中の電気伝導におけるスピンの揺らぎの重要性が抵抗率の振舞いから明らかになった。反強磁性的なスピンの揺らぎによって超伝導が起こる、という理論もいろいろ提案されており⁽⁶⁾、スピンの振舞い次第で超伝導にもなれば絶縁体にもなる、というのは銅酸化物高温超伝導体の非常に特徴的なところである。

3. 反強磁性 LSCO における巨大磁気抵抗

図2に示した LSCO の電子相図の左端には「反強磁性絶縁体」の相があるが、この領域(正孔濃度2%以下)では

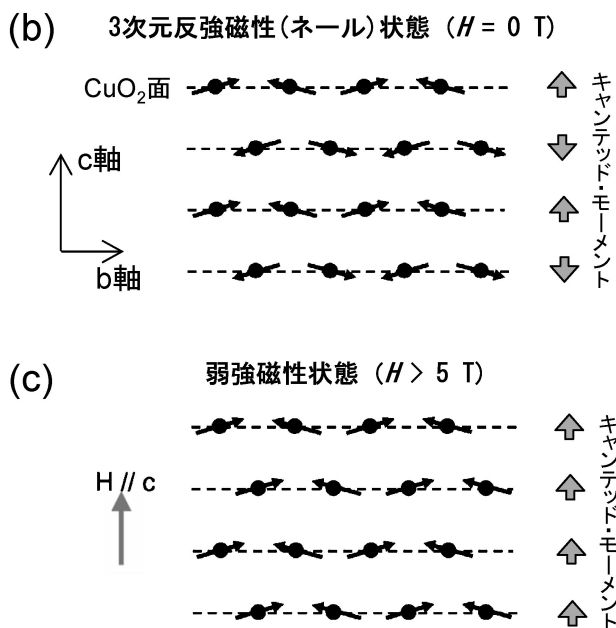
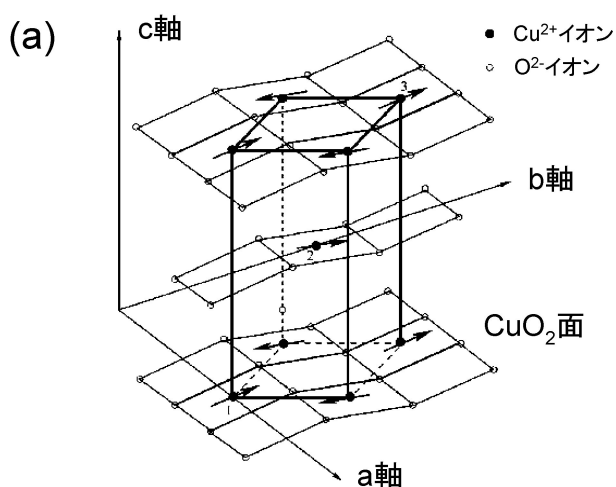


図5 (a) 斜方晶の結晶構造に伴う CuO_2 面の歪とスピンの向き⁽⁷⁾。(b) 3次元反強磁性状態におけるスピンの向きを CuO_2 面に対して横方向(a 軸方向)から見たところ、各 CuO_2 面が持つキャンテッド・モーメント。(c) c 軸方向から強磁場をかけたときに現れる弱強磁性状態。

Cu^{2+} イオンが持つ $S=1/2$ のスピンの反強磁性ネール秩序を示し、正孔は低温で局在する。このときスピンは、銅酸化物高温超伝導体に共通の基本ユニットとなっている CuO_2 面に対しておおむね平行な方向を向いているが、斜方晶の結晶構造に伴うわずかな歪のために少しだけ面と垂直な方向に傾いている⁽⁷⁾(これをスピン・キャンティングという；図5参照)。この状態で磁場を CuO_2 面に垂直な方向からかけると、スピン・キャンティングによって生じているキャンテッド・モーメントが強磁性的に揃う「弱強磁性転移」が起こり、磁場の方向にわずかな強磁性的磁化が誘起される⁽⁸⁾[図5(c)]。反強磁性 LSCO では約5テスラの磁場でこの弱強磁性転移が起こるが、これに伴って抵抗率が約半分になってしまうほどの巨大磁気抵抗(磁場による抵抗の大きな変化)が観測される⁽⁹⁾(図6)。しかもこの巨大磁気抵抗は、電流を CuO_2 面に垂直に流しても平行に流してもどちらでも観測される⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

図5から容易に推察されるように、 CuO_2 面の間を飛び移るような電荷の運動の際にはスピン・バルブ効果と同じような原理で弱強磁性転移に伴って電荷の移動度が変化することが期待できる⁽¹⁰⁾。これに対して CuO_2 面内方向の電荷の運動においても移動度が大きく変化する⁽⁹⁾のは大変不思議な現象である(弱強磁性転移の際に一枚おきに CuO_2 面内の全スピンの反転することになるが、各面内での物理に変化はないから)。現在でも、この面内巨大磁気抵抗の原因ははっきりとはわかっていない。しかしこのことは、高温超伝導体において電荷とスピンの予想を超えて複雑に絡み合っていることを示すものである。

4. 異常な磁気形状記憶効果

磁気形状記憶効果とは、外部磁場によって材料の形状が「不可逆的に」変化する現象である⁽¹¹⁾。形状が可逆的に変化する現象である磁歪とは本質的に区別される。磁気形状記憶

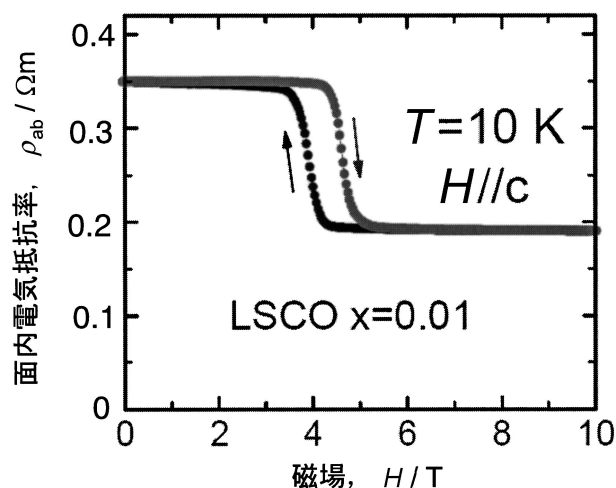


図6 弱強磁性転移に伴う面内電気抵抗率の巨大磁気抵抗。

効果においては磁歪の場合の歪率(通常は 10^{-5} 以下で、大きくても0.1%程度まで)よりもずっと巨大な、最高で数%に及ぶ歪率が得られるため、磁場で駆動するアクチュエータなどの応用を視野に入れた研究が活発に行われている⁽¹²⁾。

通常の磁気形状記憶効果は、強い結晶磁気異方性を持つ強磁性体中の磁気モーメントが外部磁場によるトルクを受けて回転する際に結晶軸も一緒に動き、これによって双晶界面が現れたり消えたりすることによって生じる⁽¹¹⁾。従って巨視的な磁気モーメントを持たない反強磁性体では磁気形状記憶効果は起こらない、というのが常識だった。しかしこの常識

に反して、筆者らは2002年に反強磁性 LSCO 単結晶が磁気形状記憶効果を示すことを発見した⁽¹³⁾。

前節でも述べたように LSCO の反強磁性状態ではスピンは基本的に CuO_2 面内方向を向いており、スピン容易軸の方向はほぼ結晶の b 軸方向である⁽⁷⁾。筆者らが見つけたのは、 CuO_2 面と平行な方向から外部磁場をかけると結晶の b 軸が磁場と同じ方向に向こうとする作用が生じ、これによって磁気形状記憶効果が起こる、という予想外の現象である⁽¹³⁾(図7)。反強磁性 LSCO では巨視的な磁気モーメントが存在しないのになぜ b 軸を磁場の方向に向けるような作用が生じるのかは未だに理解されていないが、この不思議な現象は、高温超伝導体においてスピンと結晶格子が複雑に絡み合っていることを示している。

5. 温度で変化する正孔濃度

比較的単純な構造を持つ LSCO のフェルミレベルには単一のバンドしかなく、キャリアは正孔のみである⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。初歩的な固体物理学の知識に従うと、この場合ホール係数はほぼ温度によらない定数になることが期待される。しかし実際には高温超伝導体のホール係数は顕著な温度依存性を示す。比較的最近まで、このホール係数が示す温度依存性の起源は主としてフェルミ面上での散乱時間の異方性にあると考えられてきた⁽¹⁶⁾。(直感的に言うと、バンドは一つしかなくても正孔の運動する方向によって散乱のされ方が違えば実効的に異なるキャリアがいるように見えるため、多種キャリア系と同じ原理でホール係数が温度変化する、ということである。)

しかし筆者らは最近、LSCO 単結晶が示すホール係数の温度依存性を広い組成範囲にわたって 1000 K の高温まで測定

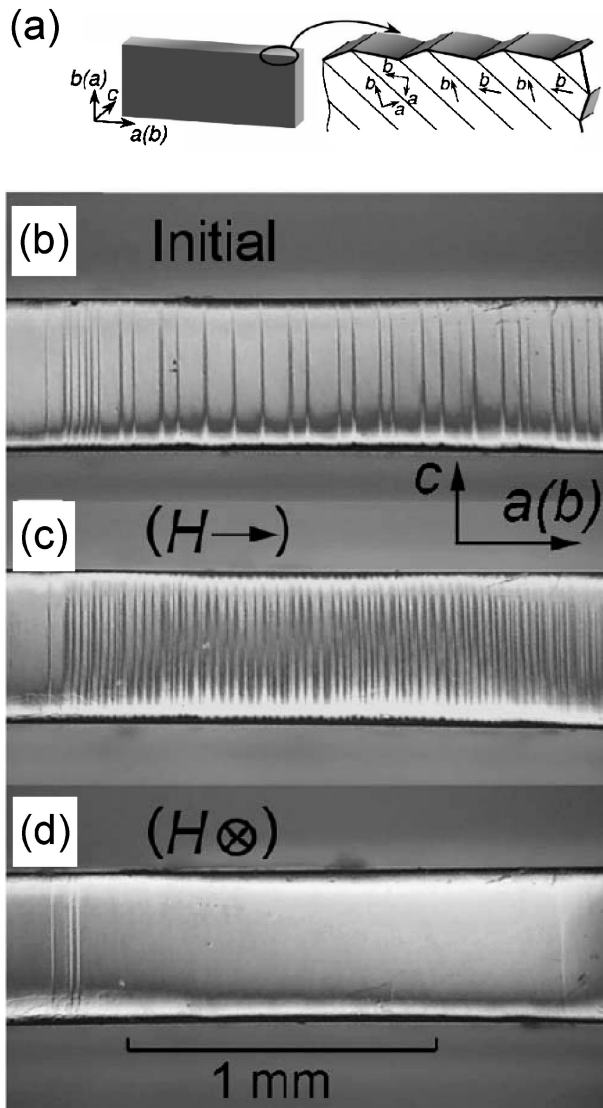


図7 (a) LSCO 単結晶は斜方晶なので ac/bc 面には双晶境界が洗濯板状の構造を作り、これを光学顕微鏡で観察できる。(b)–(c) LSCO ($x=0.01$) で観測された磁気形状記憶効果の写真⁽¹³⁾。初め(b)のように少数の双晶境界のみ見えていたところに室温で14テスラの磁場を(c)中の矢印の方向からかけると沢山の双晶境界が発生した。次に磁場を(d)のように表面に垂直な方向からかけると、ほとんどの双晶境界が消失し、結晶の b 軸がかけた磁場の方向にほぼ揃った。

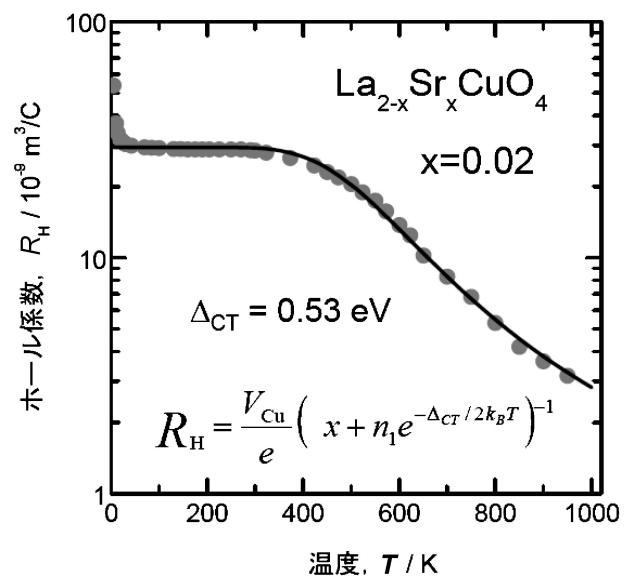


図8 1000 K の高温まで測定した LSCO 単結晶 ($x=0.02$) のホール係数。灰色の丸が測定データで、実線は図中に示す熱活性化型の温度依存性によるフィッティング。

することにより、顕著な温度依存性の起源は本質的にキャリアの熱活性にあることを見出した⁽¹⁷⁾(図8)。それ以前には、高温超伝導体における価電子帯と伝導帯の間のバンドギャップは2 eV以上あってキャリアの熱励起は無視してよいと信じられていた。しかし1000 Kまでのホール係数の温度依存性の精密な解析の結果、正孔ドーピングによってギャップは0.5 eV以下まで小さくなり、かなりの低温までキャリアの熱励起が無視できないことが明らかになった⁽¹⁷⁾(図8に示した $x=0.02$ ではギャップは0.53 eVだが、例えば $x=0.15$ では0.25 eVまで小さくなる⁽¹⁷⁾)。通常の半導体ではドーピングによってバンドギャップが大きく変化することはないので、これは驚くべき結果である。しかしこの事実、超伝導が起こるようなドーピング域では室温程度でも正孔濃度が温度によって変化し、これがホール係数に反映されている、ということを意味する。

銅酸化物高温超伝導体の場合、キャリアの熱励起は CuO_2 面内における銅イオンと酸素イオンの間での電荷移動に対応している⁽¹⁷⁾。理論的には、この電荷移動励起⁽¹⁸⁾⁻⁽²⁰⁾やその他の電荷揺らぎ⁽²¹⁾⁽²²⁾が超伝導を引き起こすという提案がいろいろあるので、低温まで続く顕著なホール係数の温度依存性は超伝導発現における電荷ゆらぎの重要性を示唆しているのかもしれない。

6. 格子と電荷の絡み合い

前節で述べたホール係数の結果は、 T_c 程度の温度においても格子振動が引き起こす電荷の揺らぎが無視できないことを示唆するので、この意味で結晶格子と電荷の絡み合いを反映している、ということも出来る。しかし高温超伝導体における結晶格子と電荷の絡み合いは、もっと他のところで顕著に現れている。それはNdをドーピングしたLSCOにおける電荷ストライプの安定化である。

LSCOの物性を考える際の基本ユニットは CuO_2 面だが、層状ペロブスカイトとして構造を考えると、 CuO_2 面の上下の酸素イオンまで入れた「 CuO_6 八面体」が面内方向に頂点共有でつながっている、と見る方が一般的である。高温ではこの CuO_6 八面体は正立していて結晶構造は正方晶であるが、温度を下げると CuO_6 八面体が少し傾くことによって斜方晶に転移する⁽¹⁴⁾[例えば最適ドーピング($x=0.16$)のときの構造相転移温度は約200 K]。しかしNdでLaサイトを40%置換した $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ においては、さらに低温で CuO_6 八面体の傾き方がわずかに変化し a 軸と b 軸が区別できないような傾き方のパターンになって、低温正方晶(LTT)と呼ばれる構造をとる。このLTT相への転移によって電気抵抗率が増大し、超伝導が抑制されることは比較的初期の頃から知られていた。1995年になってTranquadaらは、この系ではLTT相への転移に伴って電荷が縞状に整列した「電荷ストライプ」が現れ、さらにこの電荷ストライプが引金になってスピンも非整合反強磁性秩序を示すことを発見した⁽²³⁾。(詳しくは発見者の1人である内田による解

説⁽²⁴⁾を参照されたい。)結晶格子のわずかな変化が電荷系の顕著な反応を引き起こす、という意味で、電荷ストライプはまさに結晶格子と電荷の複雑な絡み合いの現れである。

7. ま と め

これまで見てきたように、銅酸化物高温超伝導体の典型物質であるLSCOは様々な予想外の特異物性を示す。反強磁性LSCOで観測される巨大磁気抵抗は「電荷とスピンの絡み合い」の顕著な現れであり、同じく反強磁性LSCOで発見された新奇な磁気形状記憶効果は「スピンと結晶格子の絡み合い」を印象的な形で物語っている。さらにLTT相での電荷ストライプの出現は「結晶格子と電荷の絡み合い」の結果である。結局、高温超伝導体においては電荷・スピン・結晶格子の3者が独特な形で複雑に絡み合っており、このために固体物理学の常識に反する現象が次々と観測されてきたと考えられる。従って、銅酸化物高温超伝導体を正しく理解するためには、電荷・スピン・結晶格子の三者を平等に扱ってそれぞれの間の相互作用をすべて取り込んだ理論を構築しなければならないだろう。残念ながら、これは現代の理論物理学の道具立てを駆使してもまだ難しいようである。

本稿で述べたように、超伝導を壊したときに現れる絶縁体状態は「スピンの揺らぎ」の重要性を示しており、一方でホール係数の顕著な温度依存性は「電荷のゆらぎ」の重要性を示唆する。通常の超伝導体では「格子の揺らぎ」によって超伝導が発現するが、高温超伝導体ではこれに加えて電荷とスピンの揺らぎも超伝導発現に関与している、と推測するのもあながち間違いではないだろう。実際、超伝導の理論としては、結晶格子の振動が電子対形成の鍵を握るBCS理論の他にも、スピン揺らぎによる電子対形成⁽⁶⁾や、電荷揺らぎによる電子対形成⁽¹⁸⁾⁻⁽²²⁾などもこれまでに提案されてきている。つまり、銅酸化物高温超伝導体の複雑さの元になっている電荷・スピン・結晶格子はそれぞれ単独で超伝導を起こし得るわけである。それなら、その三者が複雑に絡み合ったとき、互いに超伝導発現を強め合う効果が働いて高温超伝導に至っている、と考えれば、当たらずといえども遠からず、なのではないだろうか。

最後に、長年一緒に高温超伝導の研究をしてきた財電力中央研究所の小宮世紀、小野新平、塚田一郎の各氏、および大阪大学産業科学研究所の瀬川耕司氏に、この場を借りて感謝したい。また本研究は科研費(19674002, 20030004)の助成を受けたものである。

文 献

- (1) J. G. Bednorz and K. A. Müller: Z. Phys. B, **64**(1986), 189-193.
- (2) Y. Ando, G. S. Boebinger, A. Passner, T. Kimura and K. Kishio: Phys. Rev. Lett., **75**(1995), 4662-4665.
- (3) G. S. Boebinger, Y. Ando, A. Passner, T. Kimura, M. Okuya, J.

- (4) Shimoyama, K. Kishio, K. Tamasaku, N. Ichikawa and S. Uchida: Phys. Rev. Lett., **77**(1996), 5417-5420.
 - (5) B. Lake, H. M. Ronnow, N. B. Christensen, G. Aeppli, K. Lefmann, D. F. McMorrow, P. Vorderwisch, P. Smeibidl, N. Mangorkntong, T. Sasagawa, M. Nohara, H. Takagi and T. E. Mason: Nature, **415**(2002), 299-302.
 - (6) Y. Ando, A. N. Lavrov, S. Komiya, K. Segawa and X. F. Sun: Phys. Rev. Lett., **87**(2001), 017001-(1-4).
 - (7) 最近のレビューとして, P. Monthoux, D. Pines and G. G. Lonzarich: Nature, **450**(2007), 1177-1183.
 - (8) LSCO におけるスピン容易軸の向きについての決定版的な仕事として, L. Benfatto, M. B. Silva Neto, A. Gozar, B. S. Dennis, G. Blumbers, L. L. Miller, S. Komiya and Y. Ando: Phys. Rev. B, **74**(2006), 024416-(1-13).
 - (9) 弱 ferromagnetic 転移のメカニズムに関する最新の報告として, A. Gozar, B. S. Dennis, G. Blumberg, S. Komiya and Y. Ando: Phys. Rev. Lett., **93**(2004), 027001-(1-4).
 - (10) Y. Ando, A. N. Lavrov and S. Komiya: Phys. Rev. Lett., **90**(2003), 247003-(1-4).
 - (11) T. Thio, C. Y. Chen, B. S. Freer, D. R. Grabbe, H. P. Jenssen, M. A. Kastner, P. J. Picone, N. W. Preyer and R. J. Birgeneau: Phys. Rev. B, **41**(1990), 231-239.
 - (12) R. C. O'Handley, S. J. Murray, M. Marioni, H. Nembach and S. M. Allen: J. Appl. Phys., **87**(2000), 4712-4717.
 - (13) 福田隆, 掛下知行: まぐね, **2**(2007), 226-231.
 - (14) A. N. Lavrov, S. Komiya and Y. Ando: Nature, **418**(2002), 385-386.
 - (15) LSCO に関するレビューとして, M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, G. Shirane and Y. Endoh: Rev. Mod. Phys., **70**(1998), 897-928.
 - (16) 高温超伝導体に関する基礎的なレビューとして, 小池洋二: まてりあ, **45**(2006), 527-534.
 - (17) 日本語の解説として, 安藤陽一: 固体物理, **38**(2003), 1-11.
 - (18) S. Ono, S. Komiya and Y. Ando: Phys. Rev. B, **75**(2007), 024515-(1-8).
 - (19) C. M. Varma, S. Schmitt-Rink and E. Abrahams: Solid State Commun., **62**(1987), 681-685.
 - (20) A. R. Bishop, R. L. Martin, K. A. Muller and Z. Tسانovic: Z. Phys. B, **76**(1989), 17-24.
 - (21) P. B. Littlewood: Phys. Rev. B, **42**(1990), 10075-10089.
 - (22) M. Jarrell, H. R. Krishnamurthy and D. L. Cox: Phys. Rev. B, **38**(1988), 4584-4587.
 - (23) M. Tachiki and S. Takahashi: Phys. Rev. B, **39**(1989), 293-299.
 - (24) J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura and S. Uchida: Nature, **375**(1995), 561-563.
 - (25) 内田慎一: 固体物理, **34**(1999), 873-883.