

# 高温超伝導ルネサンス — ノンドープ超伝導体の発見と新しい電子相図



内藤 方夫

東京農工大学大学院工学研究院  
minaito@cc.tuat.ac.jp



山本 秀樹

NTT 物性科学基礎研究所  
yamamoto.hideki@lab.ntt.co.jp

銅酸化物高温超伝導体の発見(1986年)から30年余りが経過するが、その超伝導発現機構に関して皆が納得するような理解は得られていない。そのような状況にあっても、「超伝導は反強磁性絶縁体母物質へのキャリアドーピングにより発現する」というフレーズは多くの研究者の認めるところであった。例えば、BednorzとMüllerにより最初に発見された $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ は、母物質の $\text{K}_2\text{NiF}_4$ 構造(略称T構造) $\text{La}_2\text{CuO}_4$ の $\text{La}^{3+}$ を $\text{Ba}^{2+}$ で置換した「正孔ドープ超伝導体」( $T_c \sim 30$  K)である。逆に、 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ は、母物質の $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ 構造(略称T'構造) $\text{La}_2\text{CuO}_4$ の $\text{La}^{3+}$ を $\text{Ce}^{4+}$ で置換した「電子ドープ超伝導体」( $T_c \sim 30$  K)である。

現在、教科書的に信じられている高温超伝導体の電子相図(超伝導転移温度( $T_c$ )やネール温度( $T_N$ )などの特性温度のドーピング量 $x$ 依存性)からは、超伝導が正孔・電子ドーピングいずれによっても発現し、およそ「正孔・電子対称性」が成立しているように見てとれる。この相図に基づいて、「キャリアをドーピングしていない母物質は反強磁性モット絶縁体であり、適量のキャリアドーピングにより超伝導が発現する」という「ドーピングされたモット絶縁体」描像が提唱された。そして、強い電子相関描像から超伝導発現機構にアプローチする流れができてあがっていった。

これに対し、我々のグループでは、2003年以降、T'構造を持ち、少なくとも化学式上は母物質のままの「ノンドープ超伝導

体」を次々と合成した。分子線エピタキシー(MBE)法をはじめとする高度な薄膜成長手法を物質合成に適用して得られた成果である。ノンドープ超伝導体が薄膜の形で合成・発見されたのには、「銅-酸素の化学結合が弱い」という銅酸化物超伝導体の物質科学的な特徴が大きく関係している。

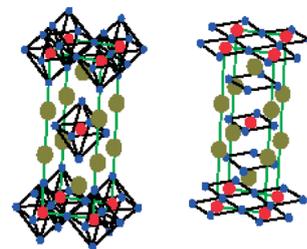
さらに2009-2010年になると、電子相関を顕わに扱える動的平均場理論(DMFT)と、第一原理計算の局所密度近似(LDA)を組み合わせた計算手法により、銅に酸素が八面体六配位したT構造と、同じく平面四配位したT'構造の「配位の差による電子構造の違い」を予測できるようになった。Rutgers大のグループは、T- $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ とT'- $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ に対してDMFT計算を行い、母物質T- $\text{La}_2\text{CuO}_4$ とT'- $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ の基底状態が異なることを示した。反強磁性秩序を起こさず常磁性状態が維持されると仮定したとき、T構造の母物質T- $\text{La}_2\text{CuO}_4$ は電荷移動型絶縁体、T'構造の母物質 $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ は常磁性金属になるという結論である。T'構造の母物質が超伝導性を示すという我々の実験結果と基本的には整合する。

これらの結果の解釈に関しては、未だ論争が続いているが、将来のさらなる研究によってノンドープ状態での超伝導発現が確立すれば、高温超伝導の発現機構と物理を理解する流れの一つのターニングポイントとなるであろう。本表題中の「ルネサンス」は、銅酸化物超伝導研究における原点回帰と多様性の復興を意図したものである。

## —Keywords—

**$\text{K}_2\text{NiF}_4$ 構造(略称T構造)と $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ 構造(略称T'構造):**

T構造(図左)とT'構造(図右)は化学式 $\text{RE}_2\text{CuO}_4$ (RE:希土類元素)を持つ銅酸化物の結晶構造の略称。銅のまわりの酸素配位が八面体六配位・平面四配位と異なる。T構造は古くから知られるが、T'構造は高温超伝導体発見の10年余り前に同定された。 $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ 構造の名称が示すように銅酸化物と一部の遷移金属酸化物のみで見られる。



**局所密度近似(LDA: Local Density Approximation):**

密度汎関数理論に基づき第一原理計算を実施する際に広く用いられる近似。計算では、多電子波動関数に対するSchrödinger方程式の代わりに、見かけ上の1電子方程式(Kohn-Sham方程式)を解く。式中の交換相関エネルギーの項は、電子密度の非局所的な汎関数となるが、これを空間の各点での局所密度だけで決まるとする近似である。

**動的平均場理論(DMFT: Dynamical Mean Field Theory):**

通常の分子場理論では、1つのスピンのみに着目し、まわりのスピンとの交換相互作用を有効分子場として取り入れる。DMFTでは、ハバードモデルのような格子模型の中の1サイトに着目し、まわりからの寄与を動的な分子場として取り入れ、着目サイトと周囲のd軌道のグリーン関数の自己エネルギーを無撞着にする。無限次元では厳密に正しい。