

BEDNORZ and MÜLLER のノーベル賞講演を読んで

1522068 西原翔

2024 年 7 月 29 日

1 研究の背景

チューリッヒにある IBM の研究所ではおよそ 20 年間にわたりペブスカイト型酸化物絶縁体の研究が行われていた。この結晶構造は塩化セシウム型の結晶構造の隙間に酸素が入ったような構造をしていて、例として SrTiO_3 や LaAlO_3 といった物質があげられる。こういった物質は酸素が作る正八面体構造が変わることで生じる強誘電体の相転移や、構造の相転移について注目されていた。この受賞者の 1 人の K. Alex Müller (KAM) と M. Berlinger は電子スピン共鳴を用いて TiO_6 という遷移金属中に不純物が入った系における対称性について調べていた。

KAM が酸化物による高温超伝導の可能性に気づいたのは T. Schneider と E. Stoll がした金属水素についての計算を知ったときであった。この計算によると、金属水素は 2-3 Mbar の高圧にあるということが推定された。そうした金属水素の物性を実現するにはとても SrTiO_3 のような高誘電材料に十分な水素を取り入れるとよいのではないかという議論が KAM と T. Schneider の間であったようである。そのような金属水素の物性として原子核が最も軽い陽子 1 つであるのあてでデバイ振動数が高い点がある。BCS 理論によると、デバイ振動数が高いと超伝導の臨界温度が高くなるというのが知られている。そのため、金属水素の超伝導臨界温度は高いと予想される。ただ、高誘電材料に十分な水素を取り入れるというアイデアは (水素) 密度を高くできないという点でうまく行かないという結論にいたった。しかしこの指針は当たっていて、近年は水素化合物超伝導による高圧化の高温超伝導が確認されている。

そして、もう 1 人の受賞者である J. George Bednorz (JGB) はチューリッヒにある ETH 研究所で Ph.D. の論文を書いている間にある実験結果を得た。ペロブスカイト構造をとる SrTiO_3 を還元することで酸素を取り除くと 0.3 K で超伝導体へ相転移をすることを見つけた。このことは温度が低いので始めは注目されなかったが、NbO に比べキャリアが非常に少ないという点が興味深いことであった。

JGB は 1978 年に Heinrich Rohrer からの電話がきっかけで、 SrTi_3 に不純物を加えることでキャリア密度が増え、超伝導転移温度が上昇していくことに気付いた。これにより 0.3 K から 1.2 K まで上げることができた。

当時、超伝導は BCS 理論から説明される合金の転移温度の限界は 30 K 程度であるとわかって

いた。しかし一方で、BCS 理論の説明する機構でない超伝導物質である Li-Ti-O という酸化物系というのもあって、酸化物による超伝導というのが当たるのではないかという話はあった。

2 Jahn-Teller ポーラロン

この酸化物による高温超伝導の理論的な話 Jahn-Teller ポーラロンモデルと関連づけられている。Höck らによによって 1983 年に狭いバンド内の Jahn-Teller ポーラロンについて定式化の研究が行われていた [1]。その論文の中を追ってみる。

この論文では、軌道が縮退した基底状態を持つイオン、いわゆる Jahn-Teller イオンを含むような結晶中における電子フォノン結合について考える。Jahn-Teller の定理によると、格子の振動があるような系では縮退した基底状態が不安定となる。この Jahn-Teller 不安定性は絶縁体結晶だけではなく、いくつかの金属化合物の構造相転移を引き起こしているのがわかった。もっとも目立つ結果としては、Nb₃Sn と V₃Sn の相転移はいわゆるバンド Jahn-Teller 効果によって引き起こされているというものである。そこでは、Jahn-Teller 相互作用は縮退したバンドの変形ポテンシャルと弾性変形との変形ポテンシャルのカップリングを引き起こし、高い対称性を持った層を不安定にする可能性がある。このバンド Jahn-Teller 機構は LaAg_xIn_{1-x} と La_{1-x}Yb_xAg_{1-y}In_y といった金属間化合物の構造相転移を引き起こすと予想されていた。この論文が出たころの実験との矛盾があるため、この説明では不十分である。さらに、この系の Jahn-Teller 安定化エネルギー E_{JT} は電子のバンド幅よりも広がっていた。なのでバンド幅が狭い遍歴電子系におけるより適切な Jahn-Teller 効果の取扱の方法についての疑問が生じる。

まず第一に Jahn-Teller 効果と結晶中における単一電子の相互作用 (Jahn-Teller ポーラロン問題) を調べていく。各単胞で電子の軌道縮退がある分子結晶の項とホッピングがあるような系を記述を示す。ただ、ここでのモデルは遍歴電子系ではあるものの、Holstein の他距離力によるハミルトニアンで表されるスモールポーラロンを使って結晶内の強い電子フォノン相互作用を記述していく。

各単位胞内では正四面体対称性を持つような錯体を考える。それぞれの錯体の最も低い基底状態は二重縮退した ψ_1, ψ_2 であり、 E_g 軌道ともいわれる。この 2 つの基底状態のダブレットが局在しているとして強束縛近似のもと、バンド内を動く電子を考える。ホッピングと Jahn-Teller を考慮したハミルトニアンは ψ_1, ψ_2 を基底として次のようになる。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{el}} + \mathcal{H}_{\text{latt}} + \mathcal{H}_{\text{JT}} \quad (1)$$

$$\mathcal{H}_{\text{el}} = \epsilon_0 \sum_l (c_{l1}^\dagger c_{l1} + c_{l1}^\dagger c_{l1}) - \frac{1}{2} \sum_{l', \gamma} t_\gamma(l, l') c_{l\gamma}^\dagger c_{l'\gamma} \quad (2)$$

$$\mathcal{H}_{\text{latt}} = \sum_l \left[\frac{P_l^2}{2M} + \frac{1}{2} M \Omega_s Q_l^2 \right] - \frac{1}{2} \sum_{ll'} V_{ll'} Q_l Q_{l'} \quad (3)$$

$$\mathcal{H}_{\text{JT}} = -A \sum_l Q_l (c_{l1}^\dagger c_{l1} - c_{l2}^\dagger c_{l2}) \quad (4)$$

ここで、 l や γ は各格子を表し、1, 2 の数字は E_g の二重縮退したそれぞれの状態を表す。そして

Ω_s はデバイ振動数、 M は有効質量で Q_l は JT-active 座標、 $V_{ll'}$ は格子振動間の相互作用で光学フォノンが生じる。最後の項が Jahn-Teller 結合を表していて、サイト l にあるフォノンと電子の相互作用となる。この項の注目すべき特徴として、 Q_l の対称性を破る働きがある。普通の電子格子結合は完全に対称的な格子のひずみだけと相互作用をする。通常の Jahn-Teller 安定化エネルギー $E_{JT} = -A^2/2m\Omega_s^2$ は分極のない物質では電子格子間相互作用に比べ二桁大きい、半導体中では同じぐらいのオーダーのエネルギーである。今知りたいのはバンド幅 t と E_{JT} が同じぐらいの大きさの時である。Jahn-Teller 結合によって電子の周囲にある格子がひずむ。このひずみのパターン $\{Q_l\}$ により、Jahn-Teller 項は電子にとっての有効ポテンシャルとなり、自己無頓着にこの項は決まる。結合が十分強いときには、電子はこの自己無頓着なポテンシャルに捕まり、電子と周囲の格子ひずみからなる複合体である Jahn-Teller ポーラロンのみが結晶全体を動き回ることができる。これは、従来の完全に対照的なひずみパターンからなるポーラロンと対称的に、Jahn-Teller ポーラロンは反転対称性のみある。

波数 k における基底状態をを評価するため、変分の試行関数を

$$\begin{aligned}
 |\psi_{k\gamma}\rangle &= -c \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} \prod_{l'} \exp\left[a_{ll'}^{(k\gamma)}(b_{l'}^\dagger - b_l)\right] \sum_{l''} a_{ll''}^{(k\gamma)} c_{l''\gamma} |0\rangle \\
 Q_l &= \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega_s}} (b_l^\dagger + b_l) \\
 P_l &= i\sqrt{\frac{M\hbar\Omega}{2}} (b_l^\dagger - b_l)
 \end{aligned} \tag{5}$$

とする。ここで、 $\prod_{l'} \exp\left[a_{ll'}^{(k\gamma)}(b_{l'}^\dagger - b_l)\right]$ の演算子は l' にある錯体によって周囲にあるサイト l の変形が生じるのを表している。その変形の形は変分パラメータ $a_{ll''}^{(k\gamma)}$ によって決まる。 $\sum_{l''} a_{ll''}^{(k\gamma)} c_{l''\gamma}^\dagger$ はサイト l に電子を生成する演算子である。

こうしたモデルは KAM, JGB の専門である酸素が入った系でも使えるであろうとわかったため、 E_g バンドが部分的に埋まっていて、強い Jahn-Teller 効果があるような Ni^{3+} , Fe^{4+} , Cu^{2+} といったものを持つものに使えるのではないかとした。

3 試料の探索

1983 年に高温超伝導を示す物質の探索として、 La-Ni-O を使った系から始めた。 LaNiO_3 は Jahn-Teller 効果をひこ起こす e_g の移動エネルギーの方が、Jahn-Teller 安定化エネルギーより大きいような金属導体であった。これより は Jahn-Teller 効果によるひずみは小さくなる。先ほどのモデルであったように金属バンドの幅を減らして、Jahn-Teller 安定化エネルギーと同じような大きさにするため Al^{3+} を導入していけばよいと Ni を Al で置換していくという方針で進めた。最終的には低温で電子が局在するような半導体特性が見られた。それでも超伝導は見られなかったので、さらに金属バンドの幅を減らすため、 La^{3+} より小さな Y^{3+} に置き換えることで原子間距離を広げた。

それでもうまくいかなかったが 1985 年に C.Michael, L. Er-Rakho そして B. Raveau が出し

た Ba-La-Cu 系の触媒作用の温度特性についての論文を読んだ際に、この系が高温超伝導に提起していることに気付いた。実際このサンプルを作って抵抗率を調べると、従来の超伝導のように急激に下がらないものの確かに $\rho = 0$ というようになった。ただ、この振る舞いは超伝導によるものとみられなかったが、後に認められた。これは第二種超伝導体と呼ばれる超伝導の特徴で、第一種超伝導体とはでコヒーレンス長がロンドン侵入長の長さの大小で分類できる。第二種超伝導体は完全に磁場を排除せず、超伝導体内部に磁場が侵入するようになる。これにより、超伝導体ギャップによるエネルギー利得を磁場の排除に使う量を大幅に減らすことができる。なのでたいていの高温超伝導体は第二種超伝導体といわれる。

参考文献

- [1] K. H. Höck, N. Nickisch, and H. Thomas. Jahn-teller effect in itinerant electron systems : The jahn-teller polaron. *Helvetica Physica Acta*, Vol. 56, pp. 237–243, 1983.