

量子物質としての多層型銅酸化物超伝導体

東京理科大学 先進工学部 電子システム工学科 教授 ときわ 常盤 かずやす 和靖

はじめに

銅酸化物高温超伝導体は、強相関電子系を舞台とする「量子物質」の代表例です。量子物質とは、電子自由度が量子力学的に絡み合い、巨視的性質を規定する物質群を指します。重い電子系、鉄系超伝導体、トポロジカル物質、量子スピン液体など多彩な例がある中で、銅酸化物の特異性は、二次元的な CuO_2 面で、反強磁性・擬ギャップ・高温超伝導・フェルミ液体的金属といった電子相が連続的に現れ、その境界付近で多様な量子臨界的挙動が観測される点です。母物質は Mott 絶縁体で、少量のキャリア導入で反強磁性は急速に弱まり、アンダードープ領域には擬ギャップと呼ばれる異常な電子状態が広い温度域に広がります。さらにドープを進めると超伝導が出現し、最適ドープ付近で転移温度 T_c は極大となり、過剰ドープ側ではフェルミ液体的金属的な性質が支配的となって T_c は低下します【図 1】。しかし、実際の結晶では欠陥や化学的不均一といった「乱れ」が避けがたく、相図の細部（擬ギャップの起源、電荷密度波やスピン秩序との関係、量子臨界点の有無や位置など）の統一的理解を難しくしてきました。特に、La-214 系や Y-123 系などの単位胞中に CuO_2 面が単層・二層の系では、導電層である CuO_2 面が電荷供給層に近接するため、外乱や無秩序の影響を受けやすく、測定法や試料によって観測結果がばらつき、系統的な議論が難しいという問題があります。

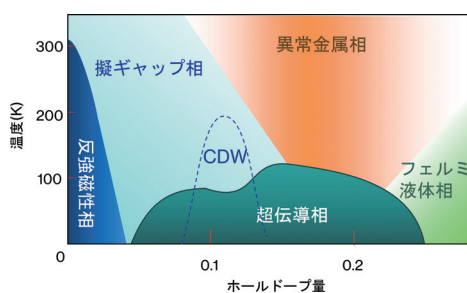
ここで注目されるのが、多層型銅酸化物超伝導体（多層型超伝導体）です。単位胞内に三層以上の CuO_2 面を持つこれらの化合物では、外側 CuO_2 面（outer plane, OP）と内側 CuO_2 面（inner plane, IP）が結晶学的に非等価であり、酸素配置や結晶場の違いにより層ごとのキャリア濃度が自然に異なります。多くの場合、OP は相対的にオーバードープ、IP はアンダードープになり、IP は OP やブロック層に挟まれることで外界からの乱れや不純物散乱を受けにくく、構造的にクリーンな状態を保ちます。多層系は「乱れない CuO_2 面の本来の性質」を検証できる舞台といえます。

多層型超伝導体の研究においては、配向した多結晶を利用した核磁気共鳴（NMR）の研究が先行的に重要な役割を果たしてきました¹⁾。Knight シフトやスピン緩和測定により、OP と IP のキャリア濃度や電子相の違いが定量化され、乱れの少ない IP の性質が明らかになりました。近年では、高压合成によって得られた高品質単結晶を用いた角度分解光電子分光（ARPES）や量子振動測定などが進展し、NMR で示唆された層別の電子構造やフェルミ面形状が直接的に観測されました。これにより、単層・二層系では困難だった“乱れ除去後”の相図の理解が進みつつあります。

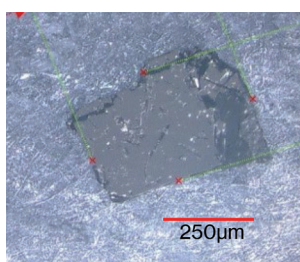
本稿では、高压合成によって得られた頂点フッ素型多層銅酸化物単結晶を用いた研究を紹介します。単結晶を利用した角度分解光電子分光（ARPES）の進展により、従来の多結晶試料や表面状態の影響では捉えられなかった、乱れの少ない内側 CuO_2 面（IP）の電子状態が初めて明瞭に観測されました。その結果、理論的に予測されながら長らく実証されなかったフェルミポケットの存在や、外側層と内側層で異なる超伝導特性が可視化され、多層型超伝導体の新しい物理像が明らかになりつつあります。さらに、かつて多結晶 Cu-1234 の NMR 実験で示唆されたように²⁾、外側層と内側層がそれぞれ異なる超伝導秩序を持ち、弱くとも有限な層間相互作用が働くことによって、多バンド型・多成分超伝導という特異な現象が現れる可能性が示されています。本稿では、こうした知見をもとに、多層型超伝導体の理解がどのように深まりつつあるかを概観します。

多層型銅酸化物超伝導体の試料合成の現状

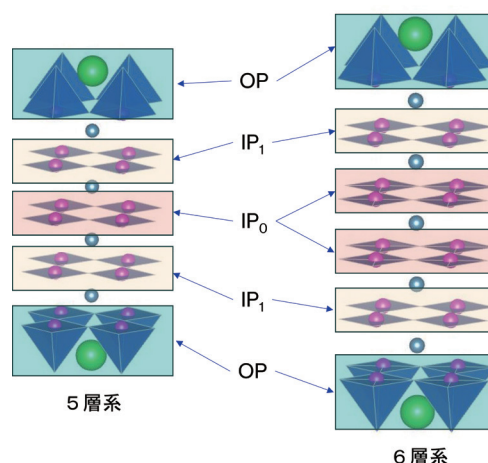
多層型超伝導体の物性研究には、 CuO_2 面の枚数やキャリア濃度を精密に制御した高品質試料が不可欠です。3 枚系以上の試料作製では高压合成法が広く利用されており、とくに CuO_2 面が 5 枚以上の系は常圧下での合成例がほとんど報告されていません。我々のグループでは、高压合成ではキュービックアンビル型装置を用い、4~5 万気圧の圧力と 1000~1300℃ の高



【図1】銅酸化物超伝導体の電子相図



【図2】Cu-1245の単結晶試料



【図3】多層型銅酸化物超伝導体5層系および6層系の結晶構造図

温を同時に印加することで多層型超伝導体の試料を作製してきました。昇温には、カーボンヒーターによる通電加熱を利用するため、試料は強い還元状態にさらされます。この影響を避けるため、原料は白金や金のカプセルに封入されます。このカプセルの利用は、仕込みの原料組成比を保った試料合成ができるという利点があります。酸素分圧は酸化剤や出発原料の酸素不定比性を利用して調整することができます。また、HgやTlなど毒性が強く、揮発性の高い元素を利用しなければならない際にも組成のコントロールがしやすく、安全に合成することができます。多層型超伝導体の初期の研究では、Hg系、Tl系、頂点フッ素系などのホモログスシリーズについて、目的とする層数の単一相に近い多結晶試料の合成を試みてきました。これらはわずかな組成変化や焼成条件の違いで隣接層数相が混入しやすく、狙った相を得るには原料粉末の作製条件、組成の微調整、焼成温度や時間の最適化を繰り返す必要があります。

近年は、多結晶試料合成の延長として、結晶粒径を大きくすることで物性測定に耐えるサイズの単結晶試料の作製にも取り組んでいます。へき開性の高い頂点フッ素系では、板状で面内1 mm程度(3~7枚層)の結晶を得ることに成功しています。一方、(Cu, C)系はへき開性がほとんどないものの、より高ドーピング領域の物性を調査できる利点があります。現在では、500 μm程度の単結晶(5枚層)を得られるようになってきました【図2】。これらはいずれもARPES測定に耐える品質を備えており、IPの電子状態を直接測定できる条件が整いつつあります。これらの単結晶を用いた最近の成果を紹介させていただきたいと思います。

クリーンなCuO₂面で明らかになった新しい電子状態³⁾

高温超伝導体の母物質は、強い電子相関によって電気を流さないモット絶縁体です。そこにごく少量の正

孔(ホールキャリア)を注入すると金属的になり、やがて超伝導が現れます。この低ドーピングの段階では、反強磁性秩序が残る中でノード($\pi/2, \pi/2$)付近に小さな閉じたフェルミ面=フェルミポケットが現れることが理論的に予想されてきました。これは、擬ギャップやフェルミアークとは異なり、反強磁性によるバンド折り返しが作り出す特徴的な構造です。

しかし、これまでの実験ではその存在を直接確認することはできませんでした。たとえば単層Bi2201では小さなポケットが報告されたものの、結晶構造の不整合によって生じたARPESの偽信号と解釈されました。またY123やHg1201では量子振動実験によって小さなポケットが検出されたものの、そのキャリアは電子型であり、理論が予言する正孔ポケットは確認されないままでした。

まず、ここで取り上げるのは、五層構造Ba₂Ca₄Cu₅O₁₀(F,O)₂単結晶を用いた研究です【図3】。極めて高品質な五層構造Ba₂Ca₄Cu₅O₁₀(F,O)₂単結晶を用いることで状況が一変しました。この物質では外側CuO₂面(OP)に比べ、内側CuO₂面(IP)が構造的に平坦で不純物が少なく、しかも低ドーピング状態を保っています。角度分解光電子分光(ARPES)と量子振動測定(dHvA, SdH)を組み合わせることで、長年予想されながら観測されなかったフェルミポケットを、直接かつ明瞭に捉えることに成功しました【図4】。ポケットはノード($\pi/2, \pi/2$)近傍に位置し、その輪郭は運動量空間で小さく閉じた形をとっています。

興味深いのは、このポケットを担うIPが非常にクリーンで、散乱が少なくキャリア寿命が長いことです。通常、低ドーピングでは電子相関が強まりスペクトルは広がりますが、IPでは反強磁性揺らぎが抑えられ

ており、極めてシャープな ARPES ピークが得られました。さらに、外側面との対比も鮮明です。OP はアンチノード ($\pi, 0$) までバンドが伸び、擬ギャップや電荷密度波 (CDW) が形成される条件を満たしています。一方 IP はアンチノードに電子が存在せず、CDW や擬ギャップが発達できない構造になっており、結果として他の秩序との競合を免れた状態で超低ドーピング ($p \approx 0.04$) でも超伝導が成立していると考えられます。

高分解能レーザー ARPES で測定した結果、最も小さなポケット (IP_0) では超伝導ギャップはほとんど見えず、一方で少し大きなポケット (IP_1) では明確な d 波型のギャップが確認されました。いずれの場合も、反強磁性秩序の背景と共存していることが示されています。これは、理論的に予想されていた「反強磁性と超伝導の微視的共存」の直接的証拠であり、単層・二層系での従来研究とは異なる新たな視点を提供しました。フェルミアーケや超伝導の起源に関する長年の謎を解く重要な手掛かりを与える可能性があります。

乱れない内側 CuO_2 面が明らかにした モット境界近傍の金属状態⁴⁾

五層系では、クリーンな IP の特異な電子状態が明らかになり、予想されながら未確認だったフェルミポケットを初めて確認しました。これにより、低ドーピング領域の電子構造が明らかとなり、多層型超伝導体研究に新たな展開がもたらされました。

この流れをさらに進めたのが、六層構造 $Ba_2Ca_5Cu_6O_{12}(F,O)_2$ 単結晶を用いた研究です【図 3】³⁾。本物質では最も内側に位置する CuO_2 面 (IP_0) がほぼ理想的なクリーン状態を保ち、キャリア濃度はわずか 0.7% という超低ドーピング領域にあります。それにもかかわらず、最適ドーピングに匹敵、あるいはそれ以上にシャープな準粒子ピークが観測され、きわめて良質な金属状態が実現していました。これは、モット絶縁体の直近でも、わずかなキャリアによって非常に良質な金属状態が実現することを示す結果です。

この研究でも ARPES と量子振動測定を組み合わせ、六層系の内層がほぼ電子的に独立し、異なる大きさのフェルミポケットを形成していることを明らかにしました。特に IP_0 では反強磁性揺らぎや不純物散乱が極めて小さく、通常の低ドーピング系では見られないほどシャープな ARPES ピークが観測されました。さらにカリウム蒸着によってドーピング量を精密に調整し、超伝導ギャップや準粒子ピークの変化を追跡することで、

低ドーピング領域における電子状態の変化を詳細に調べました。その結果、単層・二層系では反強磁性の性質を持つ領域と超伝導が現れる領域がほとんど分かれて現れるのに対し、多層型超伝導体では両者が同じ領域で共存していることが明らかになりました。

高キャリア隣接層による内側 CuO_2 面の コヒーレンス強化⁵⁾

この研究では、まず五層構造 $(Cu,C)Ba_2Ca_4Cu_5O_7$ ($Cu-1245$) 単結晶を用いて、OP が高キャリア密度を持つ一方、IP が低ドーピング状態を保つという極端な層間キャリア濃度差を実現しました。これにより、層間ハイブリダイゼーション (波動関数の混合) が非常に弱くなり、OP と IP がほぼ電子的に独立して振る舞うことが確認されました。

さらに、この知見を発展させる形で、三層構造 $Ba_2Ca_2Cu_3O_6(F,O)_2$ ($F0223$) 単結晶を使い、表面ドーピングで OP のキャリア濃度を意図的に高める実験が行われました。これにより、OP は金属的で高キャリア密度を持ち、内部の IP は元の低ドーピング状態を保ちながら、外側層からの電荷不均一や不純物ポテンシャルをより強く遮蔽できる環境が実現されました。

表面ドーピング後の IP では、ほぼ孤立したクリーンな超伝導層としての性質が現れ、大きな超伝導ギャップと鋭いコヒーレンスピークが確認されました。特に注目すべきは、通常は擬ギャップによりスペクトル強度が著しく弱まる ($\pi, 0$) 付近においても、明瞭なコヒーレンスピークと広がった平坦なバンド (フラットバンド) が観測された点です【図 5】。これは、この波数領域でも電子が長寿命に存在できることを意味し、結果として超流動密度や超伝導の秩序性 (= 位相剛性) の増大につながります。

これらの特徴は、無秩序の影響をほとんど受けない CuO_2 面が本来持つ超伝導特性を直接反映していると考えられます。五層系 $Cu-1245$ と三層系 $F0223$ という異なる構造の系を使い分けることで、層間のキャリア濃度差や遮蔽効果、ハイブリダイゼーションの強弱が超伝導特性に与える影響を体系的に捉えることができました。その結果、ペアリング強度 (ギャップサイズ) が大きく変化しなくても、隣接する高キャリア密度層が不純物ポテンシャルや電荷揺らぎを効果的に遮蔽することで、内側 CuO_2 面のコヒーレンスピークが鋭くなり、長寿命の準粒子が安定に存在できることが明らかとなりました。言い換えれば、高キャリア密度を持つ層の存在は、ペアリング機構とは独立に、超

伝導状態の位相剛性を強化し得ることが具体的に示されたのです。

層間位相差自由度が 拓く多成分超伝導⁶⁾

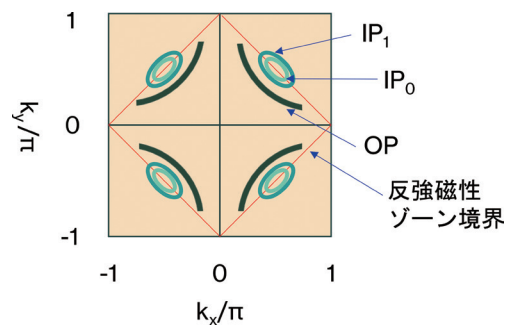
多層型超伝導体では、各層がほとんど独立して超伝導秩序を持ち得るほど層間結合が弱いことが

ARPES 実験によって示されています。外側と内側の CuO₂ 面は、ドーピングレベルや電子状態が大きく異なりながら、それぞれ独自に秩序を形成できるという事実は、この系ならではの特徴です。ただし、その間に本当に相互作用が存在するのか、あるいは完全に独立なのかについては、いまだ議論が続いています。

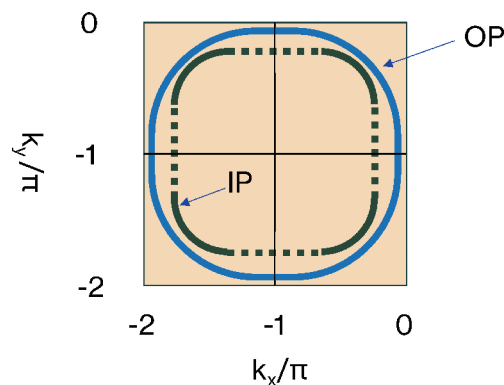
もし結合が完全にゼロであれば、各層は独立した超伝導転移を示すだけでですが、実際には Cu-1234 の NMR 測定から、二段階的な超伝導ギャップ開口が確認されています。すなわち、外側 CuO₂ 面の固有の転移温度 (T_{c2}) 付近までは、超伝導ギャップが緩やかに成長し、その後に通常の BCS 型の挙動に移行する様子が観測されています。この現象は、弱いながらも有限の層間結合が、互いに異なる固有 T_c を持つ層同士の秩序を引き込み合い、新しい温度依存性を生み出していることを示す直接的な証拠です。言い換えれば、「ほとんど独立だが弱く結合している」という絶妙な状況を、NMR が初めて可視化したのです。

この有限の結合は、層間の秩序パラメータの位相差を新しい内部自由度として解放し、単一バンド超伝導では現れない多成分的な性質を導入します。その代表例が Leggett モードと呼ばれる、層間 (= バンド間) の位相差の振動 (ゆらぎ) です。これは複数の超伝導成分が弱く結合することで生じる集団励起であり、³He や p 波三重項超伝導のように内部自由度をもつ系でも同様な励起があります。位相差の揺らぎは、多バンド超伝導体においても重要な概念となります。Cu-1234 においては、外側と内側の層に由来するバンド間で位相差の自由度が解放されることで、まさに多バンド型多成分超伝導の舞台が実現しているのです。

さらに、この層間位相差の自由度はソリトンや分数磁束渦といった新奇なトポロジカル励起とも関係します。位相差が 360° 回転するバンド間位相差ソリトンは、分数磁束量子の生成や渦分子の形成に結びつき、時間反転対称性の破れなど多様な現象を引き起こす可



【図4】 5層系もしくは6層系のフェルミ面の模式図
文献3と4を参考に描かれている。



【図5】 Cu-1245 および F-223 のフェルミ面の模式図
文献5を参考に描かれている。Cu-1245 は2種類の IP が存在すると考えられるが区別せずに描かれている。

能性があります。実際、多層型超伝導体においてその存在を示唆する実験結果も報告されており、これらは将来的に量子素子の新しい動作原理を提供すると期待されています。

このように、Cu-1234 の NMR 測定では弱いながらも有限の層間結合によって異なる層同士の秩序が引き込み合う様子が捉えられ、ARPES 実験では各層がほぼ独立して秩序を形成し得るほど結合が極めて弱いかが直接的に示されました。すなわち、多層型銅酸化物は「ほとんど独立だが無視できない程度には結合している」という絶妙な状況にあり、このことが多成分超伝導の本質を形作っています。これにより、多層型超伝導体は単なる積層構造を超えて、位相差の自由度を持つ超伝導体として議論されるようになってきます。こうした枠組みは MgB₂ や鉄系超伝導体にも広げて議論されています。多層型超伝導体の研究は、銅酸化物超伝導体にとどまらず、多成分超伝導の新しい物理を切り拓く重要な出発点となると期待されます。

謝辞

本稿は、東京大学物性研究所の近藤猛先生のグループ、産総研 (現 東京理科大学) の田中康資先生をはじめとする多くの共同研究者の方々と進めてきた研究を紹介させていただいたものです。ここに感謝いたします。

【参考文献】

- 1) H. Mukuda, et al., J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 011008 (2012)
- 2) Y. Tokunaga, et al., Phys. Rev. **B61**, 9707 (2000)
- 3) So Kunisada, et al., Science **369**, 83 (2020)
- 4) K. Kurokawa, et al., Nature Communications **14**, 4064 (2023)
- 5) J. Jeong, et al., arXiv:2507.23260v1, Jul (2025)
- 6) Y. Tanaka, et al., Supercond. Sci. Technol. **28**, 034002 (2015)