

# 固体化学者のための高温超伝導入門

廣井善二

超伝導は固体が示す最も劇的な現象の一つである。超伝導体の電気抵抗は臨界温度 $T_c$ で急激に変化し、それ以下で完全にゼロとなる。40年前の銅酸化物超伝導発見以降、多くの固体化学者がこの研究分野に参入し、新物質探索および良質な試料合成を通して多大な貢献をしてきた。しかしながら超伝導現象の理解には固体物理学の高度な知識が必要となるため、固体化学者にとってその敷居は高い。本稿では固体物理学の基礎的な概念のみを用いて、固体化学者にも分かりやすい超伝導の直観的な説明を試みる。さらに多くの超伝導体を眺め、それらを様々な超伝導機構に基づいて整理する。特に通常条件で最高の $T_c$ を有する銅酸化物超伝導体について顕著な $T_c$ の物質依存性の原因を考察し、その背後にある、高い $T_c$ を生み出す非従来型の超伝導機構を議論する。銅酸化物超伝導の理解は現在でも混沌とした状況にあると思われるが、枝葉末節を削ぎ落としてしまえば、従来のフォノン機構と同様に意外と単純なストーリーがあると信じる。さらに銅酸化物やその他の超伝導体において、より高い $T_c$ を得るための方策を考えたい。本稿が若い固体化学者にとって超伝導物質に興味をもつきっかけとなり、彼らが近い将来に未踏の室温超伝導体発見に辿り着く手助けになればと願う。

目次	
1. はじめに	
1.1. 超伝導と超伝導物質	
1.2. 固体化学と固体物理学	
1.3. 本稿の目指すもの	
2. 超伝導の基礎	
2.1. 結晶中の「不自由」な電子	
2.1.1. 自由電子	
2.1.2. フェルミ液体不安定性	
2.1.3. 強相関電子系	
2.2. 超伝導物性	
2.2.1. 電気抵抗ゼロ	
2.2.2. その他の実験結果と留意すべき点	
2.3. BCS理論の基礎	
2.3.1. フォノン機構によるクーパーペア形成	
2.3.2. BCS理論の考え方	
2.3.3. $T_c$ の表式	
2.4. 超伝導の重要な概念	
2.4.1. クーパーペアの大きさ:超伝導コヒーレンス長	
2.4.2. BCS-BECクロスオーバー	
2.4.3. クーパーペアの形:超伝導ギャップの対称性	
3. 超伝導物質の一般的な特徴	
3.1. 単体元素	
3.2. 複合化合物	
3.3. 化学修飾と乱れ	
4. 銅酸化物超伝導体	
4.1. 銅酸化物超伝導体の固体化学	
4.1.1. 基本的な化学組成と結晶構造	
4.1.2. ブロック層の構造化学	
4.1.3. キャリアドーピングのための化学修飾	
4.1.4. 複雑な化学組成とホール量の見積もり	
4.2. $\text{CuO}_2$ 面の電子状態	
4.2.1. モット(電荷移動)絶縁体	
4.2.2. $\text{CuO}_2$ 面へのホールドーピング	
4.2.3. ホールドーピングによる超伝導の出現	
4.3. 超伝導機構	
4.3.1. クーパーペア形成の起源	
4.3.2. ドーピング依存性	
4.3.3. クーパーペアの大きさと形	
4.4. $T_c$ の物質依存性に関して注目すべき実験事実	
4.4.1. $T_{co}$ の $\text{CuO}_2$ 面枚数依存性	
4.4.2. 植村プロット	
4.4.3. $T_c$ - $p$ 関係	
4.4.4. $T_{co}$ - $p_0$ 関係	
4.4.5. ホール濃度決定法とその他の $T_{co}$ - $p_0$ データ	
4.5. 何が $T_{co}$ を決めるのか?	
4.5.1. 頂点酸素の役割	
4.5.1.1. 頂点酸素効果の物質依存性	
4.5.1.2. 頂点酸素効果のドーピング依存性	
4.5.1.3. ZRSの不安定化	
4.5.2. ランダムネス問題	
4.5.2.1. ランダムネスの観測	
4.5.2.2. ブロック層の化学修飾に伴うランダムネスの発生	
4.5.2.3. 低ドーピング域における絶縁体-金属転移	
4.5.2.4. ホールトラップとパラボリックな $T_c$ ドーム	
4.5.2.5. ランダムネス効果の物質依存性	
4.6. 物質依存性の理解	
4.6.1. C1からC3まで	
4.6.2. 多層系物質	
4.6.2.1. $\text{CuO}_2$ 面ごとのホール分配	
4.6.2.2. C5における不均等なホール分配	
4.6.2.3. 多層系の $T_{co}$ を決める要因	
4.6.3. 比較的クリーンな $\text{CuO}_2$ 面の $T_c$ - $p$ 相図	
4.6.4. 究極の銅酸化物超伝導体	
4.7. 理想的な $\text{CuO}_2$ 面に予想される電子状態	
4.7.1. 反強磁性金属相の出現	
4.7.2. 本質的な電子相図	
4.7.3. 超伝導機構に関するコメント	
4.8. 銅酸化物超伝導のその他の側面	
4.8.1. 電子ドーピング超伝導	

- 4.8.1.1. 電子・ホール対称性
- 4.8.1.2. 電子ドーピング系におけるランダムネス効果
- 4.8.1.3. 電子クーパーペアの形成
- 4.8.1.4. 電子ドーピング系化合物の固体化学
- 4.8.2. その他の秩序と擬ギャップ現象
  - 4.8.2.1. 競合する準安定秩序
  - 4.8.2.2. 擬ギャップ現象
- 4.9. 銅酸化物超伝導に関して最後に一言
- 5. 様々な超伝導機構と関連する超伝導体
  - 5.1. 秩序、揺らぎと超伝導: 量子臨界点シナリオ
  - 5.2. 構造不安定性とフォノン超伝導
  - 5.3. スピン自由度を利用する超伝導
    - 5.3.1. 反強磁性スピン揺らぎ
    - 5.3.2. 強磁性スピン揺らぎ
    - 5.3.3. スピン液体
  - 5.4. 電荷の自由度を利用する超伝導
    - 5.4.1. 電荷揺らぎ
    - 5.4.2. 価数揺動
    - 5.4.3. バレンススキップ
    - 5.4.4. 希薄電子ガス
    - 5.4.5. エキシトン不安定性
  - 5.5. 軌道または多極子揺らぎと関連する超伝導
  - 5.6. その他の遷移金属化合物超伝導体
- 6. 室温超伝導への道は何処に?
  - 6.1. 糊の種類とエネルギー
  - 6.2. リダクションファクターを大きくする方法: 銅酸化物超伝導体が教えてくれたこと
  - 6.3. 高 $T_c$ 超伝導はBCS-BECクロスオーバー領域にある
  - 6.4. 高温超伝導への適当なモデル
  - 6.5. 物質探索方針: 高温超伝導か、エキゾチック超伝導か、何でもいから新物質か?
  - 6.6. 新たな方向性: ファンデルワールス結晶由来の単原子層
  - 6.7. 室温超伝導と応用
- 7. おわりに
- 謝辞
- 参考文献

## 1. はじめに

物質科学とは、様々な物質が示す現象を観測してその基本原理を明らかとし、新たな物質を生み出す学問である。多くの原子達は電子をやりとりして化学結合することによって繋がり、低温で結晶やガラスなどの固体を形成する。その様々な化学的性質を扱うのが固体化学である。固体物質の性質は原子の種類と電子数、化学結合のタイプ、および原子配列によって変化する。最も高いエネルギーをもつ電子がときには原子近傍に留まり、ときには解き放たれて固体中を動き回ること興味深い物性が現れる。結果として固体は多様な構造物性相関を示すことになり、それが材料として役立つこともある。自由に動ける電子をもつ金属伝導性物質の示す基本的で劇的な物理現象が超伝導である。

### 1.1. 超伝導と超伝導物質

超伝導は魅力的な現象である。物質の電気抵抗がある臨界温度 $T_c$ で劇的に変化し、それ以下の温度で完全にゼロとなる。1911年のカマリングオネスによる発見から1世紀以上を経て、この驚くべき現象は常に科学者の心を捉え、多くの物質開発と基礎的な物性研究を通してその理解が深められてきた[1, 2]。超伝導は多くの電子からなる多体系の示す相転

移現象である。一般に粒子多体系は、例えば $H_2O$ 分子の集合体である水が分子間引力のために不安定となり、凝固点以下で規則配列して氷に変化するよう、粒子間の相互作用に起因する不安定性のためにしばしば相転移して状態を変える。超伝導は電子多体系において、電子間の何らかの相互作用に起因する不安定性を解消するために起こる相転移現象である。それは決して例外的な現象ではなく、金属伝導性を示す多くの物質に共通する特徴的な性質と言える。一方、 $T_c$ 以下のゼロ抵抗状態ではジュール熱の発生がないことから、低損失の送電や大電流を許容するコイルによる強磁場発生が可能となり、超伝導は様々な分野で応用に用いられる。しかし、現時点ではどの物質の $T_c$ も室温以下にあり、液体ヘリウムや窒素などの寒剤または冷凍機を用いた冷却が必須となるのが応用上の障壁となっている。高い $T_c$ をもつ超伝導物質の開発は現代科学の重要なターゲットの一つと言える。

$T_c$ は超伝導の最も重要なパラメータである。図1に示すように、最初に発見されたHgの4.2 K以降、 $T_c$ は徐々に上昇してきたが、1973年の $Nb_3Ge$ の23.2 K以降は伸び悩み、30-40 Kに存在する「BCSの壁」を超えることは難しいと信じられるに至った[3]。しかし、1986年のペドノルツとミュラーによる銅酸化物超伝導の発見が新たな世界への扉を開き[4]、 $T_c$ はその直後に急上昇した。40年前に起こったこの「超伝導フィーバー」の最中に博士号を取得した著者は自然とその流れに飲み込まれることとなり、その後長きに亘り、固体化学と固体物理学の狭間で研究を楽しんできた。銅酸化物の後にも鉄系化合物(2008年)を含む多くの超伝導物質が発見され、最近でもニッケル酸化物(2024年)など興味深い超伝導体が続々と合成されている。また、 $T_c$ は低くとも特徴的な超伝導物質が数多く存在し、固体物理学の重要な研究対象となっている。

### 1.2. 固体化学と固体物理学

超伝導現象自身は圧倒的に固体物理学の研究テーマだが、新超伝導体を生み出すのは固体化学である。超伝導研究はしばしば新物質の発見を契機として飛躍的に進展してきた[5]。特に銅酸化物超伝導体が複雑な結晶構造と不定比化学組成を有し、それらが超伝導特性と密接な構造物性相関を示すことから多くの固体化学者が興味をもって参入し、結果として多様な超伝導体の発見に繋がった。物理が様々な物質を調べて現象を支配する原理を導き出すことを目標とするのに対して、化学はそれぞれの物質に固執してその個性を愛する学問である。物理屋は現象の理解に長けており、化学屋は複雑な物質の理解を得意とする。一般に両者が両輪となって前進するとき、物質科学が大きく発展することになる。超伝導研究の歴史はまさにその典型例となっている。

一方、近年の物性測定装置の進歩により、化学者にも市販の測定装置を用いて比較的容易に超伝導特性評価が可能となってきた。例えば、Quantum Design社の磁性、物性測定装置は広く使用され、各種測定のスタンダードとみなされている。結果として、固体化学者は超伝導現象を身近に感じ、物質合成へのフィードバックを通して、新物質探索や高品質試料の合成を行うに至った。

超伝導の理解は難しい物理の概念を基礎とするが、超伝導現象ではなく超伝導物質を研究するならば、必ずしもその詳細な理解は必要ではない。しかしながら、物理の基本概念をイメージできることが超伝導体のよりよい理解に繋がり、物質探索に役立つ。電子は量子力学の世界の住人であり、ときには粒子(固体中では正確には準粒子)として、ときには波として変幻自在に振る舞う(著者はこれを"protean electrons"と呼んでいる)。前者の状態は実空間の位置座標で、後者は

運動量空間において波長の逆数と伝搬する向きで定義される波数ベクトルを用いて指定される。化学者はシンプルな前者の実空間イメージを好み、物理学者は後者の運動量空間を多用する(化学者は実空間に、物理学者は逆空間に生き、異なる言葉を話す別の生き物かもしれない)。

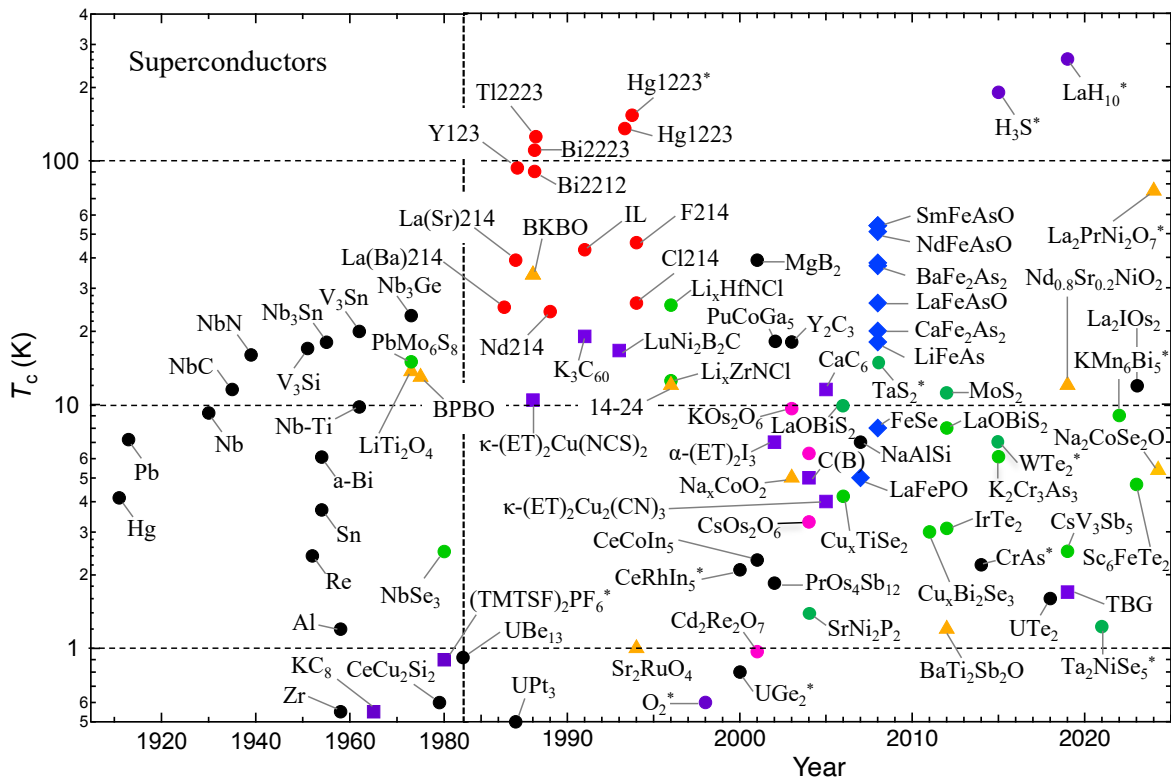
伝統的な化学結合の概念(2中心2電子結合や多中心多電子結合、さらには $sp^n$ 混成軌道など)は、分子の構造や電子状態の直観的な理解において役に立ってきた[6]。しかし実際の多核分子や固体では、そのような単純な化学結合は実現しない。前者では代わって分子軌道法による分子全体に広がる波動関数を、後者では結晶全体に広がった波動関数を考える必要がある。超伝導は明らかに後者の電子の性質であり、電子を粒子とみなす直観的な説明は適当ではない。それでもなお電子の粒子性を強調するイメージを与えることはある程度可能であり、現象の本質を理解するのに役立つ場合が多い。ただし、上記の化学結合概念のように、直観に訴える化学的なイメージは厳密さをある程度犠牲にせざるを得ないことに、いつも注意が必要となる。本稿では $T_c$ が高くなるほど超伝導を担う電子の性質が波から粒子へと変化することを述べる。低温超伝導と比べて、高温超伝導は意外と化学者にも分かりやすいのである。

### 1.3. 本稿の目指すもの

超伝導の理解にはBCS理論が大胆な近似を用いて2.3節

で述べる分かりやすい描像を与えた[1]。その本質は電子のペア(クーバーペアと呼ばれる)の形成にある[7]。負電荷をもつ2つの電子を同符号粒子間のクーロン反発に逆らって結合させるには何らかの付加的な引力、つまり「糊」が必要となる。BCS理論はペアを生み出す糊として、結晶を構成する原子(イオン)の振動であるフォノンを用いた。一方、銅酸化物に代表される非従来型超伝導ではフォノン以外の糊が重要な役割を果たすと信じられている。しかしながら、そのエキゾチックな超伝導機構は現時点でも十分に理解されているとは言い難く、フォノン機構におけるBCS理論に基づくような直観的なイメージは与えられていない。この一見混沌とした状況が、固体化学者が新たに超伝導物質研究に参入することを拒む壁となっている。一般に $T_c$ は糊の生み出す電子間の引力が強くなるほど上昇するので、高い $T_c$ を実現するためには糊の種類を特定し、引力発生機構を理解することが求められる。それにはフォノン機構と同様に分かりやすいイメージが欠かせない。

本稿の目標は、固体物理学の深い理解なしに固体化学者が超伝導物質探索に挑む手助けをすることにある。さらに物理分野の学生が超伝導に興味を持つきっかけになればと思う。最低限の数式と柔らかくした概念で超伝導の直観的な説明を試みる。超伝導の物理に関する教科書[1, 8-10]や超伝導物質全般のレビュー[5, 11-15]には既に多くのものが出版されている。前者はもちろん超伝導の物理現象に注目し、



**Fig. 1.** Evolution of the superconducting transition temperature ( $T_c$ ), from Hg at 4.2 K in 1911 to  $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$  at 75 K in 2024 [17]. The time scale shifts in 1985, before and after the discovery of copper oxide superconductors in 1986 [4]. The figure depicts typical superconductors, and Tables 1 and 2 provide additional information about them. 'a-Bi' denotes amorphous Bi, while 'C(B)' and 'TBG' refer to boron-doped diamond and twisted bilayer graphene, respectively. Compounds marked with an asterisk exhibit superconductivity under high pressure. Several important materials with  $T_c$  lower than 0.5 K are missing: the perovskites  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$  ( $T_c = 0.25$  K) in 1964 [18],  $(\text{SN})_x$  (0.26 K) in 1975 [8, 19],  $\beta\text{-YbAlB}_4$  (0.08 K) in 2008 [5, 20],  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.2 K) in 2007 [21], and the semimetal Bi (0.53 mK) in 2017 [22].

後者は典型的な超伝導体の化学的性質や結晶構造の特徴について記述する。本稿はそれらとは一線を画し、両者の中間的な視点に基づいて超伝導機構の観点から特徴的な超伝導物質を取り上げ、超伝導現象の本質と物質科学の面白さを理解するための例とする。特に銅酸化物がなぜ高い $T_c$ をもつのか、その中で物質ごとに $T_c$ が大きく異なる理由は何かという疑問に答えたい。さらに高い $T_c$ を得るのに必要な一般的条件は何かを議論し、室温超伝導[16]への道を考えよう(そんなものは妄想の域を出ないかもしれないが)。本稿を読んで分かったような気になった固体化学者が新超伝導体探索に挑戦してくれるとしたら幸いである。そのような挑戦を根気よく続けていけば、きっとより高い $T_c$ や未知の機構による新超伝導体に辿り着けるだろう。

本稿では前半の第2章で超伝導の導入を、第3章に超伝導物質の一般的な特徴を記述する。中盤の第4章を銅酸化物超伝導に関する実験結果の整理と考察が占め、後半の第5章でその他の超伝導体を、第6章に今後の超伝導物質探索の展望についてまとめる。超伝導をよくご存じの読者は前半を飛ばしていただきたい。ただし最小限の予備知識で超伝導の面白さを理解できるように分かりやすく記述したつもりなので、教育的見地から眺めてもらうのも一興かと思う。中盤の銅酸化物超伝導に関する議論は詳しい方には違和感を与え、さらには怒り出す人もいるかもしれない。それでもなお、その理解に一石を投じることができたと確信している。最後の展望は具体性を欠き、特筆すべき新規な提案もないが、ここでの整理が少しでも今後の研究の発展に役立つことを願う。なお、お忙しい諸兄には図と、本文とのオーバーラップを気にせずにお読みください。また、できる限り細かい章立てにおいて内容を整理したので、飛ばし読みも可能だろう。本稿が何らかの形で将来の超伝導物質研究に役立てば幸いである。

## 2. 超伝導の基礎

### 2.1. 結晶中の「不自由」な電子

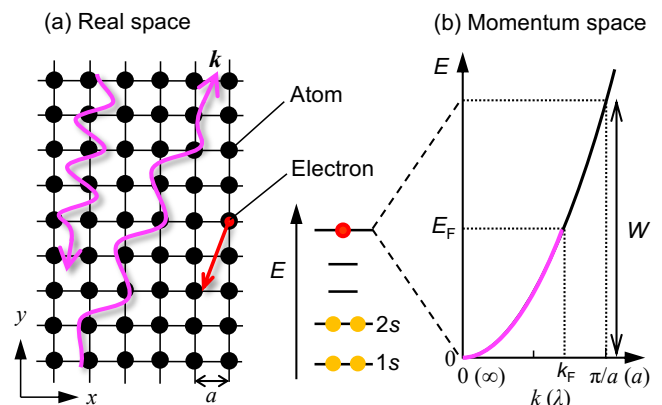
#### 2.1.1. 自由電子

電子は半整数スピン1/2をもちフェルミ統計に従うフェルミ粒子である。1つの量子状態にはスピン自由度を含めて2個までの電子占有が許される。孤立原子に含まれる電子達はパウリの原理にしたがって、原子軌道準位をエネルギーの低い順に2個ずつ埋めていき、最上位のフロンティア軌道は0, 1, または2個の電子に占有される(図2)。N個の原子が集まって結晶を作るとき、最も原子核から離れて広がっているフロンティア軌道が互いに重なり合う。結果として、フロンティア原子軌道準位がエネルギー幅 $W$ をもち、結晶中に広がった電子雲(バンド)が形成される。元の原子軌道が比較的広がったsやp軌道の場合には大きな重なりを反映して幅広いバンドが、原子核近傍に留まりやすいdやf軌道の場合には狭いバンドが形成される。フロンティア軌道の電子占有が0または2のとき、バンドは空または全部埋まって動ける電子は存在しない(バンド絶縁体)。1のときには半分を埋めて電子に動く余地が生じ金属となる。次節以降で強調するように、元の原子軌道の性質を色濃く反映する強相関電子系はこの半分占有状態の近傍に現れる。さらにバンド描像では中途半端な電子占有も可能となり、1つのバンドに2N個以下の電子が収容されることになる。また空のバンドに少数の電子を追加する、または埋まったバンドから電子の一部を引き抜くことにより、それぞれ生成した電子、ホールがキャリアとして電気伝導に寄与する。これが半導体へのドーピングによるキャリア注入であり、多くの電子デバイスにおいて電気伝導の精密制御を実

現する。

固体中を伝播する電子は粒子ではなく空間的に広がった波とみなされ、その状態は運動量空間において波長の逆数の次元をもつ波数ベクトル $k$ を用いて指定される[9]。ある運動量をもつ電子を表す点をエネルギー順に並べると、図2bのような分散関係曲線が得られる(そのエネルギー範囲がバンド幅 $W$ となる)。注目すべき波の波長は無限大から原子間隔 $a$ 程度までに限られるが、波長の長い波を実空間で図示することは困難である。一方、運動量空間では波長無限大は $k$ の大きさがゼロとなって原点に表すことができ、最大2N個の電子状態が $-\pi/a$ から $\pi/a$ の範囲に含まれる(この便利さが運動量空間を多用する理由である)。

運動量空間でもパウリ原理にしたがって、電子は運動エネルギーゼロから順に分散曲線に沿って並び、絶対零度ではフェルミエネルギー $E_F$ 、フェルミ波数 $k_F$ までの状態を占める。実空間の1つの電子は運動量空間の1つの波に対応する。実際の電子数は、実空間で電子密度を空間積分して得られるように、運動量空間では単位エネルギー当りの電子波の状態の数(Density of states: DOS)を $E_F$ までエネルギー積分することで求められる。その最外殻にある、最高エネルギーをもつ電子達が運動量空間のすべての方向に連なってフェルミ面を形成する。s電子からなる等方的な結晶のフェルミ面は図3のように運動量空間で球状となる。実際のフェルミ面は軌道の形と化学結合の異方性、電子数を反映して複雑な形状をもつ。超伝導体を含むすべての金属物質の電気伝導性を支配するのは、このフェルミ面近傍にある電子達である。

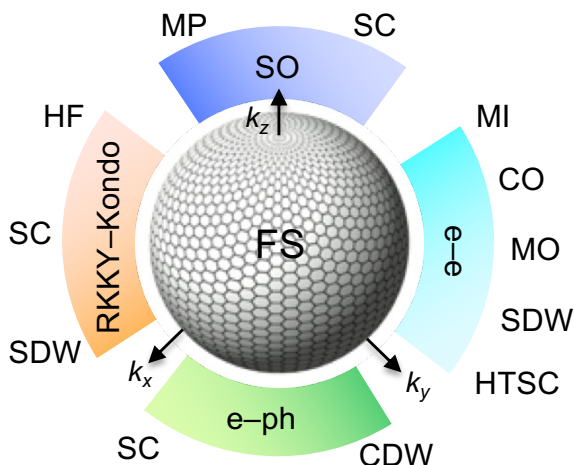


**Fig. 2.** Electrons propagating through a crystal. In real space (a), an electron (red ball) in the highest atomic orbital moves across the crystal, forming a wave (magenta wavy arrow) with wavelength  $\lambda$  and wavevector  $k$ . The kinetic energy increases with the magnitude  $k$ , resulting in the dispersion curve with an energy spread of  $W$ , as depicted in momentum space (b). Electrons in a crystal can have electronic states ranging from zero energy at  $k = 0$  ( $\lambda = \infty$ ) to Fermi energy  $E_F$  at Fermi wavenumber  $k_F$  at absolute zero. Electrons at  $E_F$  propagate in all directions, forming a three-dimensional Fermi surface, as typically illustrated in Fig. 3 for the isotropic case, which governs crystal transport properties.

#### 2.1.2. フェルミ液体不安定性

互いに相互作用しない電子の集団は「フェルミガス」と呼ばれ、そのフェルミ面は絶対零度まで安定に存在する。しかしながら、何らかの相互作用が電子間に働く結果、それ程自由でない電子が集まって「フェルミ液体」になると、フェルミ面はしばしば不安定化する(図3)[9]。例えば負電荷をもつ電

電子と正電荷をもつカチオンとの間にはクーロン引力が働く。このような電子格子相互作用 (e-ph) により電子間に有効的な引力が生じ、フェルミ面を破壊する相転移が起こる。これが超伝導である(どのように破壊するかは2.3節で述べる)。電子格子相互作用が余程小さくない限り超伝導は実験温度範囲内で起こるため、超伝導はユニークな現象となる。一方、電子格子相互作用が強くなりすぎると格子変形が生じ、電子はそこに捕獲されて動けなくなる。低次元系ではフェルミ波数に応じた周期の電荷の空間変調が生じるため、電荷密度波 (charge density wave: CDW) 状態と呼ばれる。結果として、超伝導基底状態に代わって絶縁体状態が現れる。



**Fig. 3.** Fermi liquid instability leading to a variety of phases with long-range orders of specific degrees of freedom. The central sphere depicts the Fermi surface (FS) of isotropic free electrons in the momentum space  $k_x$ - $k_y$ - $k_z$ . Focus interactions include electron-phonon (e-ph), electron-electron (e-e), Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida versus Kondo (RKKY-Kondo), and spin-orbit (SO). These interactions destabilize the Fermi surface, resulting in a variety of symmetry-breaking phases appearing: superconductor (SC) to charge-density-wave (CDW) insulator with increasing e-ph interactions; high-temperature superconductor (HTSC), spin-density-wave (SDW), magnetic order (MO), charge order (CO), and Mott insulator (MI) with increasing e-e interactions; heavy fermion (HF), SC, and SDW with increasing RKKY and decreasing Kondo interactions; itinerant or localized multipole (MP) order and SC for SO interaction. Superconductivity is a common order resulting from various types of Fermi liquid instability. It should be noted that while e-ph interactions occur at all times, other interactions can take precedence in defining the system. The resulting types of superconductivity carry the flavors of the original perturbation.

もう一つの重要なフェルミ面不安定化の要因として、電子間のクーロン反発に起因する電子相関 (e-e) が挙げられる。化学では電子が強く相関するというと電子間の強い引力を意味する場合もあるが、物理では逆に強いクーロン反発により電子が互いに近付けない状況を意味する。電子相関が強すぎると電子は互いに反発して動けなくなって次章で述べるモット絶縁体 (MI) となり、電荷よりもスピンの自由度が頭となって磁性が発生する。各原子に局在するスピンは低温で向きを揃えて長距離秩序 (LRO) を示す。電子相関の低下に応じ

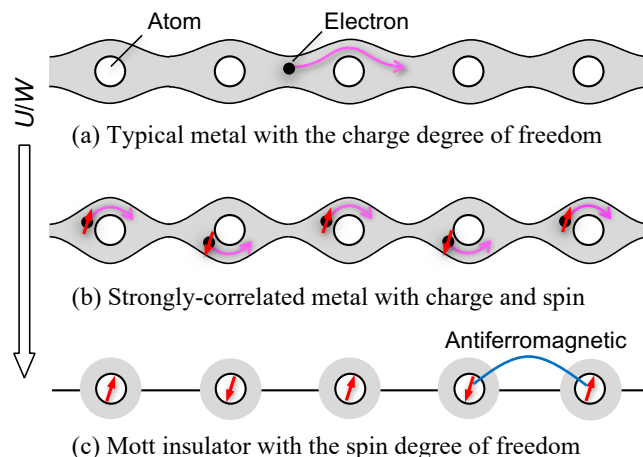
て、電荷秩序 (CO, 弱相関の場合のCDWに対応する), 局在電子スピンの磁気秩序 (MO), 拡張電子スピンのスピン密度波 (SDW) 状態が基底状態となる。さらに電子相関が適度に弱いところでエキゾチックな高温超伝導 (HTSC) が出現するのである。

その他にも伝導電子とf電子スピ間に働くRuderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 相互作用, およびそれと競合する近藤効果 (Kondo) [23] や、電子のスピンと軌道の自由度を混ぜて多極子に変身させるスピン軌道 (SO) 相互作用による不安定化が起こり[24, 25], それぞれ特徴的な秩序状態を生み出す (図3)。前者は「重い電子系 (HF)」と呼ばれる特異な電子状態, およびそれに関連するエキゾチックな超伝導の, 後者は「スピン軌道結合金属」における多極子 (MP) 秩序と超伝導の原因となる。このようにどの不安定性も超伝導を誘起することができる。摂動の種類によらず、金属伝導性物質に共通の基底状態が超伝導と言える。ちなみにどの系にも存在する電子格子相互作用を上回るとき、これらの相互作用が多様な基底状態を生み出すことになる。

これら4種の不安定性に起因する、様々な電子秩序相は固体物理学の重要な研究テーマである。秩序相を研究することは電子系に内在する相互作用の特徴を明らかにすることに、さらには物質を「知る」ことに繋がる。温度変化により起こる秩序相への相転移は、高温で存在していた、ある自由度に関わる等価性 (対称性) が低温で自発的に破れる変化として理解される[26]。超伝導を引き起こす糊にはこれらの対称性の破れに関連する揺らぎ (全体が秩序化する前に秩序領域が空間的、時間的に生成消滅を繰り返す現象) が利用される。第5章で触れるように、基になる摂動と秩序の特徴を反映する様々なタイプの超伝導が生み出されることになる。

### 2.1.3. 強相関電子系

固体中の多数の電子の振る舞いはバンド理論により説明される。バンド理論は平均場近似または一電子近似と呼ばれる単純化に基づいている (多体問題は厳密に解けないので常に近似を必要とする)。着目する1つの電子は、周りの原子や電子との相互作用のすべての影響を平均化した「場」の中を運動するとみなす。平均場の中を動く電子は相互作用の衣をまとった、ほぼ自由な電子として振る舞い、相互作用のない場合と比べて増強された有効質量をもつ。弱い電子格子相互作用や電子相関はこのように繰り返され、相互作用が大きいほど大きな有効質量がもたらされる。



**Fig. 4.** Cartoon illustrating how electron correlations affect the crystal electronic states. As the parameter  $U/W$  increases downward, where  $U$  and  $W$  are the magnitudes of electron

correlation and bandwidth, respectively, a typical metal (a) with nearly free electrons carrying the charge degree of freedom in a broad band made from expanded orbitals, such as the s-orbital, transforms into a Mott insulator (c), with each electron localized and acting as a spin in the narrow half-filled band with one electron per atom. A strongly correlated metal (b) lies between them, allowing an electron with both charge and spin degrees of freedom to move against Coulomb repulsion in a narrow band of unexpanded orbitals, such as the d-orbital. Localized spins in Mott insulators and nearly localized spins in strongly correlated metals typically interact antiferromagnetically with neighboring spins, as observed in the CuO<sub>2</sub> plane of copper oxide superconductors.

図4aのポンチ絵のように、例えばs電子をもつ原子が並んだ結晶において、1原子あたり2個より少ない電子が存在する場合には、バンド理論に従う通常の金属状態が得られる。そこで形成されるsバンドは、s軌道の空間的広がりを反映して幅広のバンドを形成する。ある電子は他の電子がどこにいるかを気にせず、周りからの平均場の中で少々重くなり、運動方程式にしたがって自由に動くことができる。

電子格子相互作用と異なり、電子相関には多体効果が本質的な役割を果たすため、これが強くなるとバンド理論の前提である平均場近似が破綻する[27, 28]。電子相関 $U$ が大きくなる、またはバンド幅 $W$ が小さくなると電子は自由に動けなくなる。1原子あたり1個の電子が存在する場合(1つのバンドが半分埋まるhalf-filledに対応する)には、 $U/W$ が大きい極限においてどの電子も原子上に留まってモット絶縁体となる(図4c)。2つの電子を同じ原子上に置くと大きなエネルギー増大が起こるため、電子は飛び移れない(このオンサイトのエネルギー増加が $U$ に等しい)。電子の性質が運動量空間で指定される波数ベクトル $k$ の波から、実空間において位置 $r$ で指定される粒子に変化したと言える。局在した電子はスピンとなる。この変化は電子のもつ自由度が、弱相関の場合の電荷から強相関の場合のスピンに変化したことを意味する[28]。局在スピン間には強い反強磁性相互作用が働く場合が多く、モット絶縁体は反強磁性を示す。

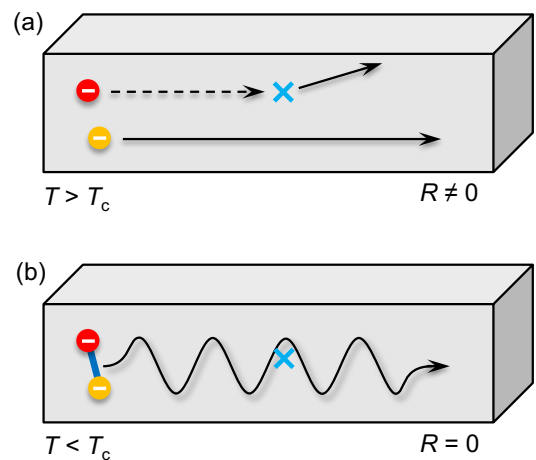
中間領域の電子が辛うじて動ける状況を強相関電子系と呼ぶ。例えばs軌道より広がりの小さいd軌道が連なると、小さな重なりを反映して狭い幅をもつdバンドが作られる(図4b)。そこでは1つの電子が動くとき、互いに強いクーロン相互作用を及ぼし合う周りの電子が何処にいるかを無視できなくなる。つまり平均場近似が破綻する。結果としてすべての電子が押し合いへし合いしながら辛うじて動く強相関金属状態となる。そこでは電子の波動性と粒子性が拮抗し、まさに"protean electrons"となる。また、電子は異常に大きな有効質量をもつようになり、かつ電荷の自由度に加えてスピンの自由度がある程度復活する。強相関電子は電荷とスピンの2つの自由度を併せ持ち、その絡み合いが通常の金属や半導体にはない新奇な物性をもたらす舞台となる。その最たるものが銅酸化物高温超伝導である。

強相関電子系は $U/W$ が大きくなると現れるが、 $U$ が小さい弱相関電子系においても $W$ がより小さくなれば同様の状況となることに注意する。そのとき得られるのはモット絶縁体とは限らない。局在する直前にある電子はより強く電子格子相互作用を感じて自ら格子歪みを生み出し、絶縁体を安定化する傾向にある[29]。結果として絶縁体の起源は電子相関ではなく、常に存在し物質依存する電子格子相互作用となる。特に両者が拮抗する場合に注意が必要となる。

## 2.2. 超伝導物性

### 2.2.1. 電気抵抗ゼロ

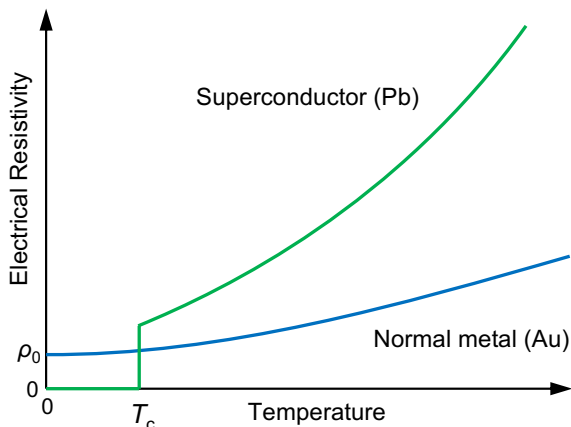
超伝導に特徴的で最も重要な性質は電気抵抗ゼロである(多くの教科書は超伝導現象の本質として磁気的性質を詳述するが、電気抵抗ゼロの分かりやすい説明を与えてくれない)。電気抵抗の起源は外部電場に駆動された電子が何らかの要因により散乱されることにある。例えば現実の結晶は完全ではなく、多かれ少なかれ不純物や欠陥を含む。それらが散乱源となって電子の運動を乱すと電気抵抗が生じる。図5aのように、散乱されなかった電子(オレンジボール)と比べて、散乱された電子(赤ボール)が電圧 $V$ の方向に進む距離は短い。結果として、運ばれる電流 $I$ が小さくなり、オームの法則 $V = RI$ から $R$ が大きくなる。絶対零度ではこの不純物散乱が主な電気抵抗の原因であり、絶対零度への外挿値である残留抵抗率 $\rho_0$ として観測される(図6)。もしこのような散乱源を含まない完全結晶があったとしたら、その電気抵抗は絶対零度に向かって限りなくゼロに近づく予想されるが、超伝導転移なしに真のゼロ抵抗状態にはなりようがない。ちなみに、ある物理量がゼロであることを実証することは困難である。超伝導体の電気抵抗率は $10^{-24} \Omega \text{ cm}$ (室温での銅の値より $10^{-18}$ も小さい)以下と観測されたことから[30]、実質的にゼロであるとされている。一方、原子の振動が顕著となる高温では、原子位置の周期性に生じるずれによって電子が散乱されるため、余分の電気抵抗が生じる。これがフォノンによる電子散乱である。この電子格子相互作用による散乱は、たくさんのフォノンが作られる高温ほど強くなり、大きな電気抵抗をもたらす。



**Fig. 5.** Cartoons depicting how the electrical resistance  $R$  occurs in a solid (a) and how zero resistance is attained (b). In the normal conducting state at high temperatures above  $T_c$ , a single electron is easily scattered by a crystal defect (blue cross), resulting in a finite resistance. At low temperatures below  $T_c$ , a pair of electrons (Cooper pair) is produced in the superconducting state and is not scattered by a defect unless both electrons are scattered simultaneously or the pair is broken by enhanced scattering by defects, both cases of which are unusual, resulting in zero resistance.

図6に超伝導体(例えばPb)と常伝導体(例えばAu)の電気抵抗率を模式的に比較する。高温で電気抵抗が上昇するのは、前述のように温度上昇とともに熱励起されるフォノン数が増えて電子が散乱される確率が増大するためである。Auと

比べてPbの $T_c$ 以上の電気抵抗が大きく、かつ温度とともに急激に増大するのは、電子とフォノン間の相互作用がより大きい証拠である。この大きな電子格子相互作用がPbに比較的高い $T_c = 7.2$  Kの超伝導をもたらし、それが弱いAuは実験限界低温域まで超伝導にならない。PbとAuの低温物性は超伝導転移の有無により劇的に異なり、電気抵抗は両者を明確に区別する(the balance distinguishes not between gold and lead, but resistivity can!).



**Fig. 6.** Electrical resistivity of a superconductor, such as Pb ( $T_c = 7.2$  K), versus a normal metal, such as Au. The former has a higher resistivity that rises faster with heating than the latter, indicating larger electron–phonon interactions that result in a superconducting state with zero resistivity below  $T_c$ . In contrast, the latter's resistivity approaches the residual resistivity  $\rho_0$  at  $T = 0$ , with no drop due to superconducting transition.

超伝導になってクーパーペアが形成されると電子の運動にどのような変化が起こるのだろうか。図5bに漫画で描くように、電子がペアとなって動くと欠陥やフォノンにより散乱され難くなる。一方の電子が散乱されようとしても、他方がペアを守るためにそれを許さない。有限の電気抵抗が生じるためには2つの電子が同時に散乱されなければならないが、その確率はほぼゼロである。結果として図5aのような散乱は起こらず、ゼロ抵抗状態が安定に実現する。ただしペアを壊すほどの強い散乱が起これば超伝導状態は破られる。しかし磁性をもつ不純物などを除いて、通常の結晶欠陥による散乱はそれほど強くないため、現実の物質で超伝導状態は安定に存在できる。図5の単純な描像は、1電子の粒子性よりもペアの波動性が支配的となり散乱が抑制された結果、ゼロ抵抗が生じると解釈することもできる。

### 2.2.2. その他の実験結果と留意すべき点

電気抵抗以外のいくつかの物理量に超伝導転移が観測される[1, 8, 30]。磁化にはマイスナー効果による大きな反磁性が現れる。通常の超伝導体は磁場を嫌うため、外部から印加された弱い磁場を完全に排除する。強磁場においては、一般に低い $T_c$ をもつ第一種超伝導体では一気に磁場が侵入して超伝導が壊れる。高い $T_c$ の第二種超伝導体では一旦磁場が量子化された磁束として侵入したあとに、印加磁場の上昇とともにその数が増加して、上部臨界磁場 $B_{c2}$ で超伝導領域が消えて常伝導状態に移行する。一方、超伝導は電子系の2次相転移なので自由エネルギーの二階微分である比熱に飛びが生じ、飛びの大きさ $\Delta C$ は引力の強さの目安とな

る。弱い引力による弱結合超伝導では $\Delta C/\gamma k_B T_c = 1.43$ となり、強い引力による強結合超伝導ではこれより大きくなる(図9a参照)。ここで $k_B$ はボルツマン定数、 $\gamma$ は電子比熱係数(Sommerfeld constant)であり、フェルミ準位における状態密度に比例する。マイスナー効果による大きな反磁性は超伝導の直接的証拠とみなされるが、比熱の異常は何らかの相転移の存在を示すに留まることに注意する。

過去に報告された $T_c$ 値には不合理な基準によるものも多く見受けられるので、 $T_c$ の実験的な決め方について整理しておこう。良質な(組成および構造が均質で欠陥が少ない)超伝導体試料の転移は温度変化に対して急峻に起こる。このとき、3つの物理量に現れる転移温度、ゼロ電気抵抗になるオフセット温度、反磁性の出始めるオンセット温度、比熱のジャンプの中心点はほぼ一致し、これを $T_c$ と定義するのが妥当である。一方、ある程度不均一な試料において転移幅が広がる場合には、経験的に電気抵抗における転移の中心温度が他の2つの温度と一致する。よって、この温度を試料の不均一性を考慮した平均的な $T_c$ とみなすのが一般的である。

電気抵抗が落ち始めるオンセット温度を $T_c$ とするのは明らかに適切ではない。なぜなら大きな揺らぎをもつ低次元超伝導、例えば銅酸化物の2次元(2D)超伝導においては、 $T_c$ よりかなり高温から超伝導の「芽」ができ、電気抵抗は徐々に減少するからである[1]。このようなオンセット温度はあくまでも超伝導揺らぎが発達する温度の目安であり、実際の相転移はもっと低温で起こる。さらにオンセット温度を実験的に定義することは困難であり、曖昧さを避けられない。銅酸化物超伝導最高の $T_c$ をもつ $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Hg1223)では、高压下で顕著な $T_c$ の上昇が観測され、30 GPaで164 Kになったという報告がなされた[31]。その結果は広く引用されているが、このときの $T_c$ は電気抵抗のオンセットで定義されたため明らかに過大評価である。その後の研究で15 GPaにおいて153 Kにゼロ抵抗が観測され、これが現在知られている銅酸化物の $T_c$ の最高値である[32, 33]。

超伝導相の同定にも注意が必要となる。通常4端子法を用いる電気抵抗測定は超伝導観測のための最も一般的で簡便な手段だが、多結晶試料や単結晶試料の均一性が疑われる場合には問題が生じる。電圧端子間に形成されたフィラメント状の超伝導パスはバルクの性質に拘わらずゼロ抵抗をもたらすことがある。特に大部分が絶縁体の不均一試料では電流が低抵抗部分を選択的に流れ、 $T_c$ 以下で全体の抵抗が下がったように見える。一方、均一な単結晶試料であっても電流端子の配置によって不均一な電流分布が生じ、電圧端子間を流れる電流が減ると、電圧降下が減少して抵抗が下がったように見える場合がある。大きな電気的異方性を有する分子性伝導体研究の初期において、このために誤って超伝導が示唆されたのは有名な逸話である[34]。その根本的な原因は電気抵抗が試料体積に依存するバルクの物理量でないことにある。バルクの超伝導を主張するには、磁化率および比熱などの体積に依存する測定結果が不可欠となる[35]。

磁化率から見積もられる超伝導体積分率には二種類がある。ゼロ磁場で最低温まで冷却した後に弱い磁場中(例えば10 Oe)で昇温時の測定から得られるシールド分率と、その後磁場中で冷却時に測定するマイスナー分率である。前者は試料全体が超伝導になれば100%となるが(反磁場効果によりそれを超える場合もある)、試料の外周のみに超伝導電流が流れるだけでも大きくなりうる。後者はピンギング効果により磁束の排出が抑えられるため、前者より小さくなる。バルクの超伝導体を主張するには、経験的にシールド分率が10%を、マイスナー分率が数%を超える必要がある。

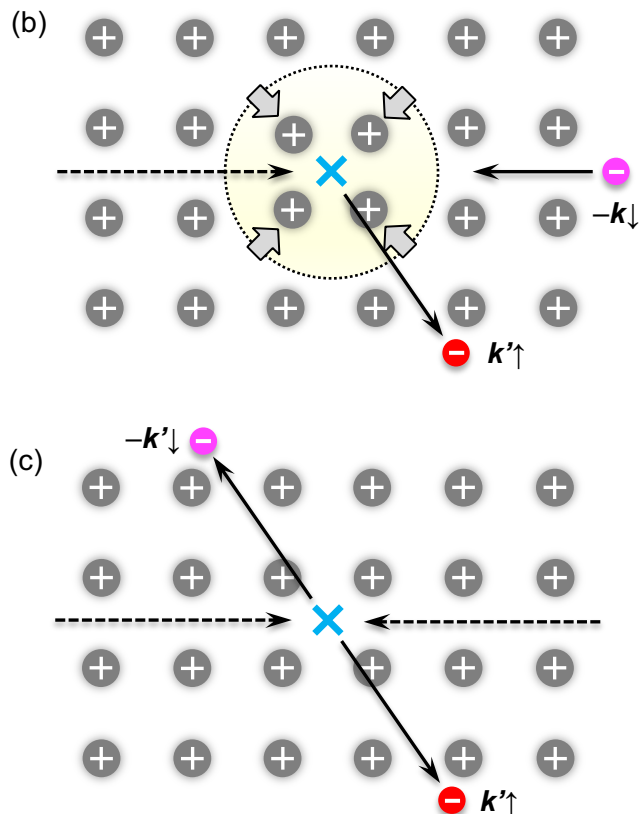
そうでない場合には粉末X線回折で識別された第一相が超伝導体でない可能性が高い。ただし、組成ずれや結晶欠陥などの複雑な化学的要因により、第一相が不均一となってその一部が超伝導を引き起こすことも有りうるため、慎重な検討が求められる。さらに表面や界面に存在する特殊な電子状態に起因する超伝導であるならば、その実験的検証にはバルク測定ではなく、先進的な顕微鏡法や分光法が必要となる。

かつて北澤宏一先生は、それまで報告された「怪しい」高温超伝導体を、Unidentified Superconducting Object (USO)と呼んだ[12, 35] (日本語では「嘘」である)。その多くは電気抵抗測定結果のみによるものであったため、バルク測定を合わせて報告することの重要性が指摘された。その後も変わらずUSOの域を出ない物質の報告が絶えないのは残念である。実際の超伝導物質探索においては、高い $T_c$ を示す試料が得られても超伝導体積分率が小さく、何が超伝導性を示しているのか判断し兼ねる場合も多い。著者を含む多くの研究者がこの問題に直面し、合成実験に苦労を重ねてきた。未知の超伝導体の化学組成と結晶構造を決定し、Identified Superconducting Objectとして世に送り出す努力が続けられている。

### 2.3. BCS理論の基礎

#### 2.3.1. フォノン機構によるクーパーペア形成

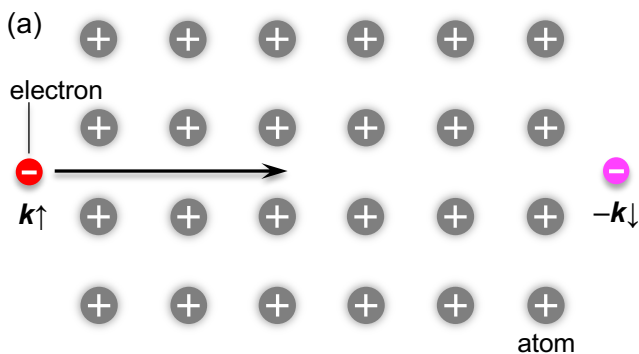
フォノン機構においてどのように電子間引力が発生し、クーパーペアが形成されるかを図7に模式的に示す。正電荷をもつ原子からなる結晶格子中にある2つの電子を考える(カチオンのみからなる結晶は存在しないが、中性原子が伝導電子を放出した後に残される正電荷を想定する)。一方は運動量 $k$ とアップスピンをもち、他方は反対向きの運動量 $-k$ とダウンスピンをもつ。最初に $k\uparrow$ 電子が格子中を動くとき、クーロン引力によりその周りにイオンが引き寄せられ(フォノンが作られ)、これによって電子は別の方向 $k'\uparrow$ に散乱される(図7b)(スピン状態は保たれる)。電子と比べて原子は遙かに(4桁以上)重いので、電子が通り過ぎた後に原子が集まって正電荷過剰な領域が取り残される(遅延効果)。2番目の電子 $-k\downarrow$ はこの余分な正電荷に引き寄せられ、そこで $-k'\downarrow$ に散乱された後に、格子は元の状態に戻る(先に作られたフォノンは吸収されて消える)(図7c)。結果として、2個の電子の状態は $(k\uparrow, -k\downarrow)$ から $(k'\uparrow, -k'\downarrow)$ に変化して全運動量はゼロで保存される。このようなフォノンの仮想的な生成・消滅過程を通して、2つの電子間に有効的な引力が生じたとみなすことができる。この過程は実際に起こることではなく、あくまでも引力発生の起源を説明するための方便であることに注意する。



**Fig. 7.** Schematic representation of Cooper pairing via electron-phonon interactions in BCS superconductivity. (a) Consider two electrons,  $k\uparrow$  and  $-k\downarrow$ , with opposite momenta and spins in the initial state. They conduct in a crystal made up of atoms that are presumed to be positively charged after electron donation. (b) When the first electron  $k\uparrow$  (red ball) passes through the crystal, it attracts the surrounding atoms via Coulomb interaction and scatters to  $k'\uparrow$ . As a result, a positively charged region forms (a phonon is created) and persists for some time due to the retardation effect (the atom is much heavier than the electron). The second electron  $-k\downarrow$  (magenta ball) is then drawn towards the positively charged region. (c) The second electron scatters to  $-k'\downarrow$ , restoring the lattice to its initial state (phonon absorbed). This virtual process of phonon creation and annihilation induces effective coupling between two electrons, resulting in a Cooper pair in superconducting state.

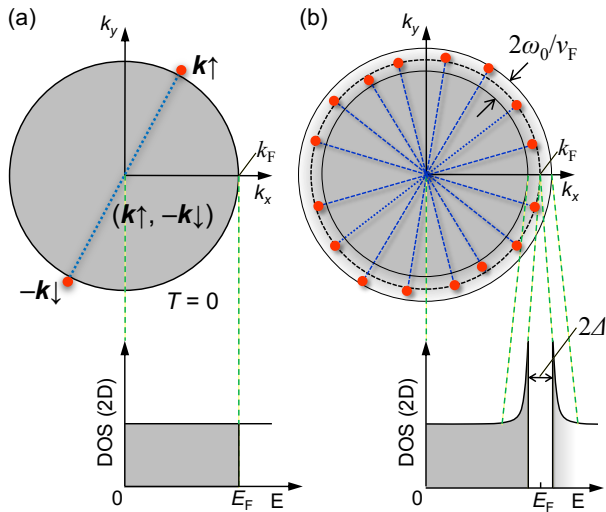
#### 2.3.2. BCS理論の考え方

図8を用いてBCS超伝導機構を簡潔に説明しよう。簡単化のために2次元電子系の円筒状フェルミ面を考える。2.1.1節で述べたように、自由電子のフェルミ面は余分な相互作用が働かない限り安定に存在する。Cooperはそこに $k\uparrow$ と $-k\downarrow$ をもつ2つの電子を付け加えたらどうなるかを考えた(図8a)[7]。パウリ原理より、既に埋まっているフェルミ球内に電子を加えることはできないので、どちらも $E_F$ より少しだけ大きなエネルギーをもつ。さらに2つの電子間のみ電子格子相互作用を介した引力が働くものとする。 $k\uparrow$ と $-k\downarrow$ の電子の組み合わせを選んだのは、このときに最も有効に電子格子相互作用が働くことが分かっていたからである[36]。この問題は二体問題なのでペアのシュレジンガー方程式を厳密に解くことができ、得られるペアのエネルギーは式1で与えられる。



$$E = 2E_F - 2\hbar\omega_0 \exp\left[\frac{-2}{N(E_F)V}\right] \quad \text{式1}$$

ここで $\hbar\omega_0$ はフォノンのエネルギー、 $N(E_F)$ はフェルミ準位での状態密度、 $V$ は2電子間の引力の大きさを表す正の定数である。式1の第2項は必ず負となるため、2つの電子は別々に運動するよりもペアとなって運動する方がより低いエネルギーをもって安定となることが分かる。さらに加えた電子ペアのエネルギーが $2E_F$ より低くなることは、等価な2つの電子がともに $E_F$ より小さいエネルギーをもつことを意味する。しかしこれは奇妙な結論である。フェルミ粒子である電子は既に詰まっているフェルミ球内には入り込めない。この事実は加えた2つの電子がフェルミ統計に従わず、複合ボース粒子として振る舞うことを意味する。この複合ボース粒子を超伝導状態ではクーパーペアと呼ぶ。超伝導の本質はこのような対形成によってフェルミ粒子である電子がボース粒子であるクーパーペアに化けることにある。



**Fig. 8.** Basic concept of the BCS theory. For the sake of simplicity, we consider a two-dimensional electron system with a circular Fermi surface rather than a sphere and an energy-independent DOS profile (Fig. 12). (a) Electrons with  $k\uparrow$  and  $-k\downarrow$  that couple via electron-phonon interactions are added just above the Fermi circle of free electrons (Fermi gas) [7]. The pair transforms into a boson with a lower energy than  $2E_F$ , allowing the two electrons to enter the Fermi circle. (b) In a Fermi liquid, electron-phonon interactions have the potential to destroy the Fermi surface. In the thin surface area between  $E_F - \omega_0/v_F$  and  $E_F + \omega_0/v_F$ , electrons find counterparts and form pairs to lower their energies, similar to (a). The electron pairs are thought to be complex bosons that Bose-Einstein condense into Cooper pairs at temperatures below  $T_c$ , resulting in superconductivity. The bottom figure depicts the energy spectrum of divorced Cooper pairs, which corresponds to the spectrum obtained via tunneling electron spectroscopy measurements. The DOS profile shows a superconducting gap of  $2\Delta$  around  $E_F$ , which represents the energy required for pair breaking.

BCS理論は $E_F$ 近傍の $\pm\omega_0/v_F$  ( $v_F$ はフェルミ速度:  $v_F = \hbar k_F/m$ )の範囲にある多くの電子がCooperの電子対と同じようにペア

を組むと考えた(図8b) [37]. ただし、このような多体問題を扱うシュレンジンガー方程式はもはや厳密に解くことができないため、いくつかの大胆な仮定をおいた。(1)2つの電子が $E_F \pm \omega_0/v_F$ にあるときのみ、その間に引力が働く、(2)引力に $k$ 依存性はない(等方的である)、(3)引力相互作用 $V$ は小さい(弱結合近似)、(4) $E_F$ 近傍の状態密度のエネルギー依存性を無視して $E_F$ での値 $N(E_F)$ に固定する。以上の近似を用いることにより、フェルミ球表面近くの電子がクーパーペアに化けることを示した。ペアが壊れたときに生成する電子(準粒子)のスペクトルを図8b下のDOS図に示す。これはトンネル電子分光実験で得られるDOSに対応する。元のDOSスペクトルと比べて、 $E_F \pm \omega_0/v_F$ にある状態は消え去り、その両側にフェルミ統計に従わないシャープなピークが出現する。結果として、 $2\Delta$ の大きさのエネルギーギャップが形成される。この超伝導ギャップの大きさは以下の式2で与えられる。

$$2\Delta = 4\hbar\omega_0 \exp\left[\frac{-1}{N(E_F)V}\right] \quad \text{式2}$$

電荷を運ぶペアのボソン波動関数は互いに重なり合っって同一位相の波となり(ボース・アインシュタイン凝縮(Bose-Einstein Condensation: BEC), 2.4.2節参照)、クーパーペアとなって図5bのように散乱されずゼロ抵抗に寄与する。この状態を破るには $2\Delta$ の超伝導ギャップを越えるエネルギー注入によりペアを破壊する必要がある。通常の不純物散乱でこれは起こらないため、超伝導は安定に存在することができる。このように弱い電子格子相互作用が摂動として働くと、2.1.2節のフェルミ液体不安定性に関して述べたように、超伝導ギャップが開いて元のフェルミ面は破壊される。

BCS理論は $T_c$ に比例する超伝導ギャップ $2\Delta = 3.5k_B T_c$ を与える。高い $T_c$ は大きな超伝導ギャップを必要とし、式2から高いフォノン周波数、大きなDOS、強い電子格子相互作用が求められる。超伝導ギャップは多体効果を起源とし、通常の半導体の一粒状態ギャップとは本質的に異なることに注意する。 $2\Delta$ は1個のペアを破壊して2個の常伝導電子にするために必要なエネルギーである。さらに超伝導ギャップは温度上昇とともに小さくなり $T_c$ で消える。一方、通常の半導体ギャップは温度変化せず、電気伝導はギャップを超えて熱励起されるキャリアにより支配される。超伝導状態ではクーパーペアがゼロ抵抗電流を運び、 $T_c$ 以上では分離した電子が通常の金属伝導を担う。

BCS理論の成功は、複雑な多体問題を本質を失わない大胆な仮定の導入により二体問題に還元したことにある。結果としてフォノンを介するクーパーペアの形成が超伝導の本質であるという分かりやすいイメージを与えることに成功した。2.2.1節で触れたように、フォノンは電子の運動を邪魔して、高温ほど大きな電気抵抗をもたらす。にもかかわらず、超伝導状態では電子を結び付ける糊として働いてゼロ抵抗を生み出し、相互作用が強いほど高い $T_c$ が得られるのは興味深い。そのトリックは、図7に描いたような、仮想的なフォノンの生成・消滅にある。仮想的なフォノンを介して結び付けられたクーパーペアが実際のフォノンにより散乱される可能性は低い。通常の電子散乱では1個の電子が1個のフォノンと運動量やエネルギーをやり取りし、実際にフォノンが散乱される、もしくは生成または消滅する結果、電気抵抗の原因となる。

### 2.3.3. $T_c$ の表式

$2\Delta = 3.5k_B T_c$ を式2に代入すると $T_c$ を与える式3が得られる。

$$T_c = 1.13\hbar\omega_0 \exp\left[\frac{-1}{N(E_F)V}\right] \propto \omega_0 \exp[-1/\lambda] \quad \text{式3}$$

フォノン機構における $\omega_0$ は引力を生むフォノンの特徴的なエネルギー $\omega_{ph}$ ,  $V$ は電子格子相互作用の大きさである。指数関数項は $\lambda = N(E_F)V$ が大きくなると1に近付き, 小さくなると極端に小さくなる。  $T_c$ は $\lambda$ 無限大で $1.13\hbar\omega_0$ に等しくなり, これを超えることはない。つまり指数関数項はリダクションファクターとみなされる。通常物質の $\omega_{ph}$ は300–400 Kであり, リダクションファクターは, A15化合物に対する研究から, せいぜい0.1であることが分かっている[3]。フォノン機構での $T_c$ の最高値は30–40 Kとなり, これがいわゆるBCSの壁となる。

式3は $V$ が小さい弱結合の場合の表式であり, 強結合の場合には, 修正を加えたMcMillan–Allen–Dynesの式4が用いられる[3, 38]。

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1.2} \exp\left[\frac{-1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right] \quad \text{式4}$$

ここで $\omega_{ln}$ はフォノンエネルギーの対数平均,  $\mu^*$ はクーロン相互作用定数である。前者は引力の元になるフォノンが様々なエネルギーをもって分布することを考慮して導入された平均フォノンエネルギーである。後者は実験・理論のどちらからも見積もることが難しく, ほとんどの場合0.1程度の大きさを仮定する。 $\mu^*$ は $T_c$ の見積りに大きな誤差を与えるが, 最近の洗練された計算手法により適切に取り込まれ精度の高い見積もりが行われている[39]。式4に基づいて多くの従来型超伝導体の $T_c$ がうまく整理されてきた[40]。

2.1節で述べたように, フェルミ液体不安定性の原因は多様であり, 電子格子相互作用に加えて, 二体間では斥力であるクーロン相互作用も, 多体効果によりクーパーペア形成の引力起源となって超伝導を生み出すことがある。例えば銅酸化物で利用されるのは, 電子相関により生じた反強磁性のスピントラップが生み出す引力である。 $T_c$ を与える式3を一般化すると,  $\omega_0$ は引力の基となる何らかの相互作用や素励起のエネルギー,  $\lambda$ はそれを介して生じる電子間相互作用の大きさとなる。フォノン機構を超えて高い $T_c$ をもつ超伝導は強力な糊の発見から生まれる。

## 2.4. 超伝導の重要な概念

超伝導現象を議論するには多くの物理概念を理解する必要があるが, ここでは直観的な説明の鍵となるクーパーペアの大きさや形のみについて触れる。

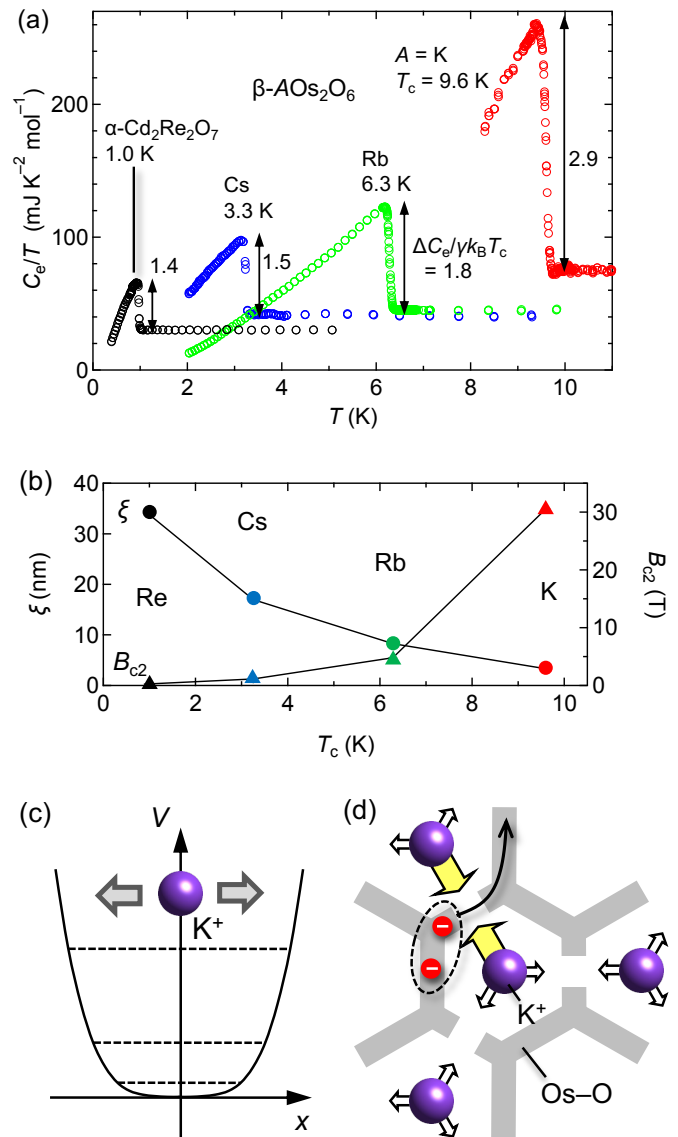
### 2.4.1. クーパーペアの大きさ: 超伝導コヒーレンス長

Ginsburg–Landauのコヒーレンス長 $\xi$ は超伝導の特性長である。第二種超伝導体を磁場中に置くと, 侵入した磁束芯の周り $\xi$ の範囲で超伝導が破れて常伝導状態となる。磁場が大きくなって多くの磁束が入り込み, 芯間の距離が $\xi$ 程度になると超伝導領域が完全に消失する。よって $\xi$ は $B_{c2}$ の値から求められ, 大きい $B_{c2}$ は小さい $\xi$ を意味する。

$\xi$ はクーパーペアの大きさに対応するとみなされる。大きな $\xi$ はサイズの大きいクーパーペアの形成, つまり弱い引力の存在を, 小さな $\xi$ は強い引力による小さいペアの形成を意味する。前者はBCS理論で想定される弱結合超伝導に対応し, 後者は強結合超伝導となる。通常の弱結合フォノン超伝導の $\xi$ は等方的で10–100 nmであり, 強結合の銅酸化物超伝導ではCuO<sub>2</sub>面内では2–3 nm, 面直で0.1 nm以下と極端に小さくなる。クーパーペアの広がり異方的であり, 面内に閉じ込められて2次元的な超伝導が起こる[1]。

弱結合から強結合超伝導への系統的な変化を示す希な物質例として, 図9aに $\beta$ パイロクロア型構造をもつオスmium酸化物 $\beta$ -AOs<sub>2</sub>O<sub>6</sub>における超伝導特性を示す[41, 42]。A = Cs, Rb, Kの順に $T_c$ が3.3, 6.3, 9.6 Kと上昇し,  $T_c$ における比熱の

飛び $\Delta C/\gamma k_B T_c$ は1.49, 1.83, 2.87と大きくなる。Cs化合物, および関連する $\alpha$ パイロクロア酸化物Cd<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ( $T_c = 1.0$  K)の値はBCS理論値1.43に近く, K化合物の値は2倍近い。これはこの順に弱結合から強結合超伝導へと変化することを意味する。 $B_{c2}$ から求めた $\xi$ は順に17, 8.3, 3.3 nmと小さくなる(図9b)。よってこの順に引力が強くなり, より小さなクーパーペアが形成されることが分かる。 $T_c$ の上昇はこの引力増強の結果である。



**Fig. 9.**  $\beta$ -pyrochlore osmium oxide superconductor AOs<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [42]. (a) The electronic heat capacity  $C_e$  divided by  $T$  reveals superconducting transitions at  $T_c = 3.3, 6.3,$  and  $9.6$  K for A = Cs, Rb, and K, respectively. In comparison, Cd<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, an  $\alpha$ -pyrochlore oxide superconductor, has a  $T_c$  of 1.0 K [43]. The two-directional arrow represents the magnitude of the jump at  $T_c$  ( $\Delta C_e/\gamma k_B T_c$ ), which indicates the evolution from weak-coupling for Cd<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and CsOs<sub>2</sub>O<sub>6</sub> to strong-coupling superconductivity for KOs<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. The data for KOs<sub>2</sub>O<sub>6</sub> below 8.2 K have been deleted to conceal a sharp, intense peak caused by the structural transition at 7.65 K, which appears to be linked to an unknown change in K-ion rattling. (b) The superconducting coherence length ( $\xi$ ) and upper critical field ( $B_{c2}$ ) are plotted against  $T_c$ . (c) The small K ion in the Os–O

cage has a distinct anharmonic potential that differs from the nearly harmonic potential of the large Cs and Rb ions, as well as the majority of other atoms in crystals, including  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ . (d) An illustration of strong-coupling superconductivity in the K compound, in which a Cooper pair is generated by a strong electron–phonon interaction caused by large excursions of the rattling K ions in real space. In the strong-coupling limit, a real-space pairing image may be appropriate.

$\text{KOs}_2\text{O}_6$ における引力の増強と高 $T_c$ の原因は、 $\text{Os-O}$ の作るカゴ状構造の中に位置するKイオンが示す「ラットリング」(巨大振幅をもつ非調和局所熱振動)にあるとされている[42]. Csイオンはカゴのサイズと同程度の大きさを持ち、バネで繋がれた通常の調和振動子として超伝導に寄与する。一方、Kイオンはカゴにフィットするには小さすぎ、フラットな底をもつ非調和ポテンシャルを感じて異常に大きな振幅をもってガラガラと動き回る(ラットリング振動)。1つ目の伝導電子が周りのKイオンを著しく引き寄せ、2つ目の電子が集まったKイオンの正電荷に引き寄せられる結果、図9cのような実空間クーパーペアが形成されるとみなされる。このKイオンのラットリング振動を介する強い電子間引力が大きな超伝導ギャップと高い $T_c$ をもたらす。式3ではCs, Rb, Kの順に $\omega_0$ は下がるが、 $\lambda$ の増大がそれを上回る。ただし、通常の調和振動フォノンによる引力が共通に存在し、それがラットリングによって増強されると考えられている[42].

#### 2.4.2. BCS–BECクロスオーバー

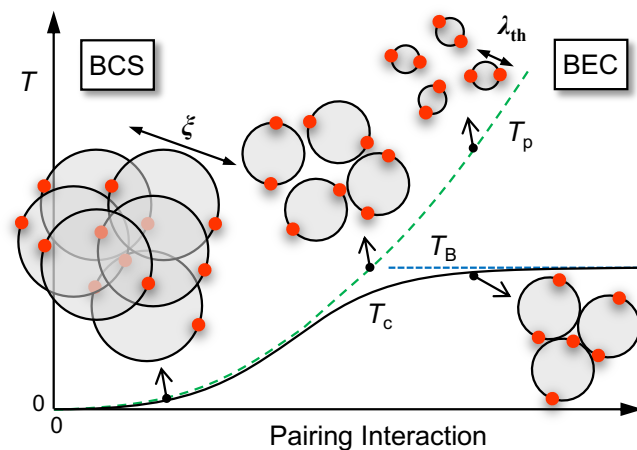
$\text{CsOs}_2\text{O}_6$ の弱結合超伝導は、上で述べた従来型BCS超伝導の運動量空間におけるペアリング描像に対応する。つまり電子間の引力は弱く、空間的に広がったクーパーペアが形成される。一方、 $\text{KOs}_2\text{O}_6$ は強結合領域にあり、その極限ではむしろ実空間で電子のペアが形成されるとみなされる(化学者にとっては後者の方がイメージしやすい)。両者はペア引力の強さ、またはペアの大きさをパラメータとして連続的につながるため、どちらを出発点においても実際の描像に辿り着くことができる。ただし妥当な方を近似の出発点に置く方が理解への早道であることは言うまでもない。

強結合極限の超伝導は一般にボース・アインシュタイン凝縮(BEC)超伝導と呼ばれる。弱結合と強結合超伝導を橋渡しする考え方がBCS–BECクロスオーバーである[44, 45]。このアイデアは20年ほど前に注目された「冷たい原子気体」の研究から生まれた。世の中には電子や $^3\text{He}$ 原子のようなフェルミ統計に従うフェルミ粒子と、 $^4\text{He}$ 原子やフォノンなどのようにボース統計に従うボース粒子が存在する。前者は奇数の、後者は偶数のスピン角運動量を有する。フェルミ粒子は1つの量子状態に1個のみ入ることを許されるが、ボース粒子では数に制限がない。

通常のボソンは熱的ドブロイ波長 $\lambda_{\text{th}} = h/(2\pi mk_{\text{B}}T)^{1/2}$ で与えられる大きさを持ち、温度の低下とともに成長する。BEC温度( $T_{\text{B}}$ )でボソンが互いに重なり合ったとき、バラバラだった波動関数の位相が揃って、1つのマクロな波で記述される量子状態に落ち込む。これがBECである。例えば、ボソンである $^{87}\text{Rb}$ と $^{23}\text{Na}$ の中性原子は極低温(数 $\mu\text{K}$ 以下)でBECを示すことが確かめられた[46]。一方、フェルミオンである $^{40}\text{K}$ 原子は高温での対形成により複合ボソンとなった後に低温でBECを示す[47]。また、ボソンである $^4\text{He}$ 原子は2.17 K以下でBECして超流動状態になり、フェルミオンである $^3\text{He}$ 原子は対形成して複合ボソンとなった後に約1 mKで超流動を示す。ただし、どちらの原子も電荷を持たないため超伝導にはならない。フェルミオンである電子のクーパーペア形成は $^{40}\text{K}$ や $^3\text{He}$ 原子

の場合に対応する。

図10は電子間のペア引力の大きさ(冷たい電子気体では実験的に制御可能)を横軸として描いた超伝導の一般相図である[44, 45, 48]。ペアの形成される温度 $T_{\text{p}}$ は引力とともに単調に上昇する。図右の引力が強い場合には、高温で小さな電子ペアが形成されボソンに化けるが、その波動関数は小さすぎて互いに重ならない。さらに温度が下がるとペアの波動関数が広がり、 $T_{\text{B}}$ で互いに重なり合ってBEC状態に落ち込む。結果として、 $T_{\text{c}} = T_{\text{B}}$ においてBECタイプの超伝導が起こる。2Dの場合の $T_{\text{B}}$ は、1個のボソンの占める面積 $2\pi\lambda_{\text{th}}^2$ がペア密度の逆数( $2/n_{\text{s}}$ )に等しくなったときに対応する(2Dの $n_{\text{s}}$ は単位面積当たりのキャリア数である)。よって、 $k_{\text{B}}T_{\text{B}} = (h^2/m)(n_{\text{s}}/2)$ となり、 $T_{\text{c}}$ は単純にボソン密度に比例し、引力の種類や強さによらない。対照的に図10左側で弱い引力の場合には、低温の $T_{\text{p}}$ で大きなペアが形成されると同時に、その広がった波動関数は重なり合ってBECする。つまりペア形成とBECが $T_{\text{c}} \sim T_{\text{p}}$ でほぼ同時に起こり、これはまさしくBCS超伝導の描像となる。このBCS領域ではBEC領域と異なり、 $T_{\text{c}}$ はペア密度ではなく引力の大きさに依存して式3に従う。



**Fig. 10.** Evolution of electron pairings from the BCS to the BEC regime, with increasing pairing interaction, based on research on the cold fermionic atom gas system [44, 45, 48]. Two red balls on a shaded circle represent an electron pair, with their orientations mimicking wavefunction phase. Increased pairing interaction reduces circle diameter ( $\xi$ ), leading to a smaller pair. In the BCS regime with weak interaction on the left, large bosonic pairs form at  $T_{\text{p}}$  and almost immediately transform into Cooper pairs with phase coherence when they overlap at  $T_{\text{c}} \sim T_{\text{p}}$  in the superconducting state. In the BEC regime with strong interaction on the right, small bosonic pairs form at high temperatures below  $T_{\text{p}}$  and grow upon cooling as the thermal de Broglie wavelength ( $\lambda_{\text{th}}$ ) increases. Superconductivity occurs when wavefunctions overlap and share a phase at  $T_{\text{c}} \sim T_{\text{B}}$ . This evolution, known as the BCS–BEC crossover, is applicable to any system, regardless of pairing interactions, and serves as a general guide to high-temperature superconductivity.

このようにBCS超伝導とBEC超伝導は引力の大きさの関数として連続的に繋がりを、これをBCS–BECクロスオーバーと呼ぶ[45, 48]。両者が連続的に繋がるといことは、運動量空間におけるBCSペアリングと実空間におけるBECペアリングが本質的に同じものであることを意味する。よって実際のクー

パーペアをどちらの見方で捉える方がより現実に近いかという問題となる(実際の超伝導状態は常に中間にある). 後に第4章で述べるように, 銅酸化物超伝導ではこのBCS-BECクロスオーバーがキャリア数をパラメータとして実現しており, その機構を理解する上で核心を成す概念となる. さらに図10から明らかなように, 高い $T_c$ は常にBEC領域にあり, これを実現する鍵はペアリング引力の増強にある(6.3節). BCS-BECクロスオーバー描像は, より高い $T_c$ を目指すための道標となる.

### 2.4.3. クーパーペアの形: 超伝導ギャップの対称性

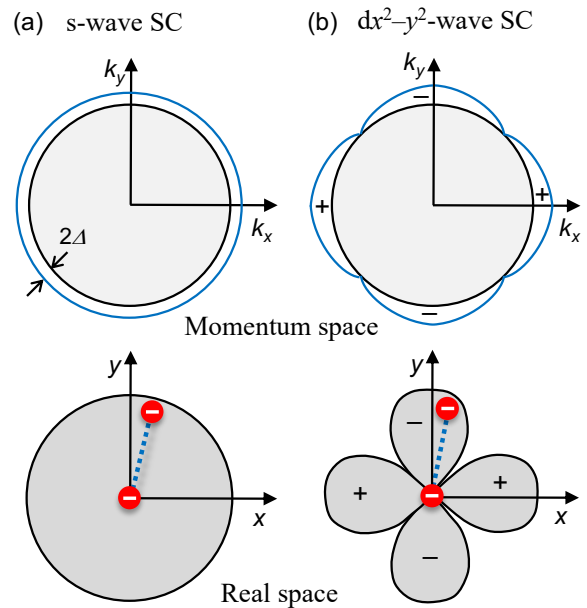
前章で考えたクーパーペアの大きさに対して, 超伝導機構を知る上で重要な鍵となるのはクーパーペアの形である. ペア波動関数の形状は超伝導ギャップの対称性と関係する. フォノン超伝導では, 運動量空間でフェルミ面に一様な超伝導ギャップが開く(図11a上). どの方向にもギャップの大きさが同じということは引力が等方的に作用することを意味する. 図11a下のように, 実空間でクーパーペアの一方の電子を原点において他方の電子の分布を眺めると, 等方的なギャップはどの方向にも同じ長さのボンドをもつクーパーペアの形成を意味することが分かる. この分布は水素の1s原子軌道と同じ確率分布を与えるため, s波超伝導と呼ばれる. s波対称性ではペア電子が互いに近づくほど波動関数の振幅が大きくなり, これは電子間の相互作用が常に引力であることを反映する. s波超伝導ギャップが観測されたならば, その超伝導機構は, 電子格子相互作用のように, 常に引力として働く相互作用によるクーパーペアリングに基づくことになる.

一方, 2電子間のクーロン相互作用は常に斥力であり, これが強い場合にはs波は明らかに不利となる. 代わってp波やd波の形状をもつクーパーペアが選ばれる. これらのペア波動関数は原点にノードをもつため, そこに置かれた電子にもう一方の電子が近づくことは許されず, クーロンエネルギーの損を小さくする. 第4章の銅酸化物超伝導で詳しく述べるように, 2体斥力相互作用であっても多体効果がクーパーペアを生み出す引力をもたらすことがある. 銅酸化物超伝導で観測された $dx^2-y^2$ タイプの超伝導ギャップは,  $\langle 100 \rangle$ 方向に開き,  $\langle 110 \rangle$ 方向にゼロとなる(図11b上, 4.3.3節). 前者の方向にはペアが形成され, 後者では形成されない. 結果として, クーパーペアの形状も $dx^2-y^2$ 型のクローバーとなる(図11b下)[49]. 重い電子系超伝導体 $CeCoIn_5$ でも同じような $dx^2-y^2$ 超伝導が,  $UPt_3$ ではp波クーパーペアが形成される[50].  $Na_{0.35}CoO_2 \cdot 1.3H_2O$ ではf波超伝導の可能性も議論されている[51].

このように超伝導ギャップおよびクーパーペアの形状は, 超伝導機構に直接関係する引力の起源を知る上で重要な情報を与える[52]. 実験的に超伝導ギャップの対称性を決めることは容易ではないが, 角度分解光電子分光 (ARPES) [53-55] やトンネル分光 (STS) 実験[56]の進歩により可能となってきた.

さらに複雑な超伝導ギャップ対称性も議論されている. 上記のs, p, d波などの対称性は, 暗に注目する超伝導体の結晶構造が空間反転対称性を有することを仮定する. 一方, 反転対称性を持たない結晶においては, 例えばs波とp波が混ざったような形状をもつクーパーペアも許される. 実際に多くの反転中心対称性を欠く結晶構造をもつ超伝導体において, そのような複雑なクーパーペア形成が議論されている[57-59]. ただし, この種の対称性の議論は可能性を保証するが, 混合の度合いは未定であり, 実際の超伝導体では一方のタイプが支配的である場合が多い. 一方, 複合化合物は, 基になる複数の原子軌道の重ね合わせから複数のフェルミ面をもつことがある. 例えば2種類のフェルミ面をもつ $MgB_2$ では, 2

つの大きさの異なるs波ギャップが開く[60, 61]. 鉄系超伝導体では2種類の符号の異なるs波ギャップをもつことが示唆されている[62, 63]. さらに複雑なフェルミ面形状を反映して, ノードを持たないが異方性をもつギャップの形成も起こる.



**Fig. 11.** Superconducting gaps in momentum space (above) and Cooper pair wavefunctions in real space (below) for (a) s-wave and (b)  $dx^2-y^2$ -wave superconductivity, respectively. The superconducting gap opens isotropically in the s-wave and reverses sign across the node at  $\langle 110 \rangle$  in the  $dx^2-y^2$ -wave. A Cooper pair in real space is represented by two red balls (electrons) connected by a dashed line (attraction interaction). The distribution shows the probability of finding one electron while leaving the other at the origin.

クーパーペアは上記の軌道の形に加えて, 2つのスピンの向きの組み合わせに応じて2種類の磁気状態を取る. ペア電子のスピンの向きが反平行の1重項(シングレット)と平行の3重項(トリプレット)である. 軌道が偶関数のs波, d波クーパーペアではシングレットが, 奇関数のp波ではトリプレットが選ばれる. ただし, 結晶の表面や界面ではこれ以外の組み合わせも可能と予測されている[64]. シングレット超伝導では磁場がシングレットを不安定化してクーパーペアを壊すのに対して, トリプレット超伝導は逆に磁場により安定化する場合も知られている[65]. シングレット超伝導の機構には反強磁性相互作用やスピンに依存しない電子格子相互作用などが関与するのに対して, トリプレット超伝導の背後には強磁性相互作用の存在があると予想される. スピン成分の同定も超伝導機構を知る上で重要な情報を与える.

特殊な超伝導状態としてFFLO超伝導が知られている[66]. BCS超伝導が重心運動量ゼロのクーパーペア( $k_\uparrow, -k_\downarrow$ )をもつものに対して, FFLO超伝導では有限の運動量 $q$ のクーパーペア( $k_\uparrow + q/2, -k_\downarrow + q/2$ )が実現する. 前者と比べて後者は運動エネルギー分だけ高いエネルギーをもつため不安定だが, 強磁場中でアップ(ダウン)スピン電子のエネルギーが下がり(上がり), そのスピン分極エネルギーが十分大きくなって運動エネルギーの損を上回るときに出現する. 実際に $CeCoIn_5$ などにおいて強磁場中で出現するFFLO超伝導状態が研究されている[67].

### 3. 超伝導物質の一般的な特徴

図1に例示したように、これまでに多くの超伝導物質が発見されてきた。物質探索の歴史に関しては2000年のCavaによるReviewによくまとめられている[12]。表1に銅酸化物超伝導体を、表2にその他の主な超伝導体の特徴をまとめた(全ての超伝導体を網羅することは不可能なのであくまでも著書の好みによる。不記載の超伝導体を研究されている方には申し訳ないが、ご容赦願いたい)。各物質の性質は第4, 5章に記述することとし、この章では超伝導物質の一般的な特徴に触れる。フェルミ準位に典型的な大きさのDOSがあって、フォノンなどの引力の基があればフェルミ面は不安定となり、超伝導は多くの金属伝導性物質の基底状態、つまり絶対零度での最安定状態となる。

本稿では結晶性物質を想定するが、乱れた原子配列をもつ超伝導体も存在する。例えば半金属Biの結晶は0.53 mKで[22]、アモルファスははるかに高い6.1 Kで超伝導を示す[68]。また準結晶の近似結晶である $Au_{64}Ge_{22}Yb_{14}$ は $T_c = 0.68$  Kの超伝導体である[69]。BCS機構で用いられるのは図7のように仮想的なフォノンであり、結晶を想定して運動量空間の一点で指定される伝搬フォノンである必要はない。一方、BEC的な超伝導は、図9のラットリング超伝導現象のように、局所的なフォノンの生成・消滅を通して起こると解釈される。何れにせよ、ペアリングに必要なフォンは作られた瞬間に吸収され消えてしまうので、伝播するか局所的かは問題ではない。結果として結晶における原子の規則配列は超伝導の必要条件ではなく、非周期系においても超伝導は起こる。ただしペアリングを仲介するフォンの種類は電子格子相互作用の大きさを左右するため $T_c$ の高さに影響する。多くの超伝導体は特徴的な結晶構造を有し、それが超伝導機構と密接に関わる場合も多い。さらに高 $T_c$ 超伝導体はすべて結晶である。ここでは結晶に限定して話を進めよう。

超伝導が現れないのは、フェルミ準位でのDOS (BEC超伝導では電子数)が著しく小さい、引力の基と電子との相互作用の大きさ( $I$ )が小さい、または超伝導と競合する別の基底状態がより安定となる場合に限られる(図3)。Bi結晶の $T_c$ が極端に低いのは例外的に小さいDOSまたは電子数のためであり[22]、アモルファスでの高い $T_c$ は結晶構造の乱れによってDOSのエネルギープロファイルが拡がりフェルミ準位での値が大きくなった結果と考えられる。競合する基底状態が問題となるのは、フェルミ液体不安定性がCDWのように格子の不安定性と結合して絶縁体ギャップを開くときや、強い電子相関により長距離磁気秩序を誘起する場合である。競合秩序を圧力印加やキャリアドーピングによって抑え込むことができれば、元の秩序相の名残を残す超伝導が出現する。それらの例も第5章にまとめる。

#### 3.1. 単体元素

多くの単体金属は比較的低い $T_c$ をもつ超伝導体である。その $T_c$ はLiの0.4 mKからNbの9.2 Kまで幅広く分布する[70]。常圧で非超伝導でも高压下で超伝導化する元素も多く、Caが $P = 125$  GPaの超高压下で単体元素中で最高の $T_c = 29$  Kを示す[71]。酸素でさえも125 GPaでは結晶化して0.6 Kの超伝導を示すのは驚きである[72]。最も軽い元素である水素は高压下で固体になれば室温以上の高い $T_c$ をもつ超伝導体になると予測されているが[73]、必要とされる圧力が数百GPaと高すぎることから、いまだに実験的確認は得られていない。

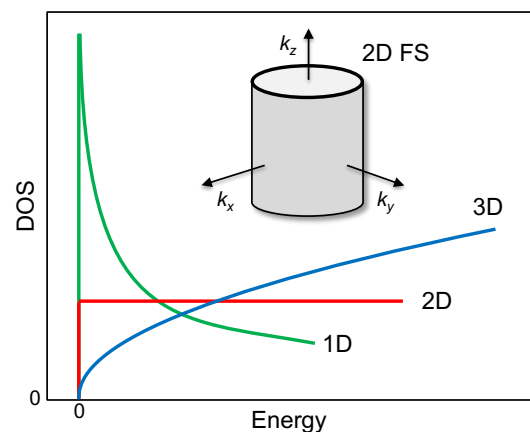
高压下の超伝導は、圧力印加による構造変形またはバンド構造変化の結果として、DOSが上昇または電子格子相互作用が増強されることで起こる。もしくは常圧で安定な競合秩序が抑制された結果である。一方、キャリアドーブも超伝導

化の有効な手段となる。大きなバンドギャップ(5.5 eV)をもつ絶縁体であるダイヤモンドは、炭素をホウ素で置換してホールキャリアをドーピングすることで $T_c = 4-7$  Kの超伝導を示す[74, 75]。圧力印加やキャリアドーピングで非磁性金属状態になれば、低温で超伝導が起こってもなんら不思議ではない。

#### 3.2. 複化合物

元素や合金などの単純な結晶構造と比較して、多くの化合物超伝導体は複雑な結晶構造をとる。その結晶構造において注目すべきは、伝導パスとその隙間を埋めるブロックの棲み分けである。p軌道やd軌道からなる化学結合は、軌道の異方性に応じて様々なネットワークを構築する。これらの軌道からなるバンドがフェルミ準位近傍の電子状態を支配するとき、電気伝導は主にそのネットワークを電子伝導パスとして起こる。軌道のつながり方に応じて伝導パスの次元性が変化し、3次元(3D)の金属間化合物、ペロブスカイト酸化物、パイロクロア酸化物など、2次元(2D)のインターカレートグラファイト、遷移金属ダイカルコゲナイド、銅酸化物、鉄化合物、分子性伝導体など、1次元(1D)のpolymeric sulfur nitride (SN)<sub>x</sub>[19]、NbSe<sub>3</sub>[76]などにおいて超伝導が起こる。ただし、すべての結晶は3次元であり、ここでの低次元性はあくまでも電子構造の大きな異方性による擬似的なものにすぎない。

伝導パスは共有結合性の強い化学結合からなり、ブロックは弱いイオン結合性を有する場合が多い。超伝導自身を担うのは伝導パスだが、物性の理解や制御の観点からむしろブロックが重要となる。そこに含まれる引力の起源となる何らかのトリック、または化学修飾によるキャリアドーピングや化学圧力印加を通して伝導層の電子状態を制御することができる。例えば前述のβパイロクロア酸化物では、Os-Oボンドの共有結合が作るカゴ状構造が3D伝導パスであり、そのカゴ中に存在するAイオンがブロックとして電子を供給するとともに引力機構に関わる。銅酸化物では共有結合性のCuO<sub>2</sub>面が2D伝導パスを担い、その間に挟まれたイオン結合性のブロック層がキャリアドーピングのための化学修飾の場となる。CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>ではSiを大きなGe原子で置換することにより格子が膨らみ、伝導パスへの負の圧力印加が可能となる[77]。



**Fig. 12.** DOS profiles for Fermi gas in 1D, 2D, and 3D. Zero energy is placed at the bottom of the band. The inset depicts a cylindrical Fermi surface (FS) for 2D electrons. The energy dependence of DOS is proportional to  $E^{1/2}$  and  $E^{-1/2}$  for 3D and 1D, respectively, while the 2D DOS is flat.

伝導パスの次元性は電子系の安定性に対して重要な要素となる。図3の丸いフェルミ面は3次元の等方的なパスの場

合であり、2, 1次元のパスはそれぞれ筒状(図12), 平面状のフェルミ面を形成する。低次元フェルミ面は、電子格子やその他の相互作用に対して不安定になりやすく、超伝導を含む新たな電子秩序を誘起する。例えば低次元系に特徴的なパイエルス不安定性では、電子密度によって決まる周期で格子が歪み、電子はその格子変調ポテンシャルにトラップされて動けなくなってCDW絶縁体となる[9]。

さらに $T_c$ の高さに関しても伝導パスの次元性は重要となる。図12のように、3DバンドのDOSはバンド端から $E^{1/2}$ のエネルギー依存性をもってゆっくり立ち上がる。2Dではエネルギー依存性がなく平坦なDOS分布となり、1Dでは $E^{-1/2}$ のエネルギー依存性をもってバンド端で発散し、中央で低くなる。一般に化合物半導体やキャリアドープ系超伝導体では、フェルミエネルギーがバンド端近傍に位置するため、3D, 2D, 1Dの順に $E_F$ でのDOSが大きくなり、その順に高い $T_c$ が期待される(式3)。しかしながら高い $T_c$ をもつ多くの超伝導体は2D構造をとることが知られている。1Dは確かにDOSの大きさとしては有利だが、揺らぎが大きすぎてどの秩序も不安定となりやすく[78]、さらに次節に述べるランダムネスの影響を強く受けてしまうため、その $T_c$ は低くなると考えられる。

強相関電子系において特に重要となるのは伝導パスを構成する原子の配列である。図4に示すように、電子が原子上に局在する間際にある系の電子物性には、元の原子配列の特徴が色濃く現れる。例えば2Dのカゴメ格子(正三角形を頂点で繋いだ配列)をなす原子からの強相関電子が伝導を担うとき、完全に平坦なバンドが形成されて強磁性を示すとともに(flat-band ferromagnetism)、関連する超伝導も予想されている[79]。さらに2Dの三角格子(正三角形を辺で繋いだ配列)、3Dのパイロクロー格子(正四面体を頂点で繋いだ配列)では局在スピンの幾何学的フラストレーション効果により磁気秩序が抑制され[80]、代わって超伝導を含むエキゾチックな電子状態が予想される(5.3.3節)。1Dの梯子格子(複数の鎖を並べた配列)ではスピン液体状態とそれに由来する超伝導の可能性が期待されている[81]。また、弱相関電子系においても、例えばグラフェンにおける炭素の蜂の巣格子では線形分散をもつ、有効質量ゼロのディラック電子が現れる[82]。3Dの結晶構造に含まれるこれらの低次元格子に着目することが新奇な物性を示す物質開発の一つの重要な指針となる。

### 3.3. 化学修飾と乱れ

多くの非従来型超伝導体には「母相」である絶縁体相が隣接する。超伝導を誘起するには母相へのキャリアドープが必須となり、そのために元素置換などの化学修飾が施される。このとき、系にもたらされる乱れが大きな問題となる(同様に母相を抑制する圧力印加は乱れを持ち込まない「クリーン」な制御法である)。一般的な超伝導の教科書や解説において乱れの問題を取り上げることは稀だが、ここでは実際の超伝導体において $T_c$ の物質依存性を考えるとき、この要因がきわめて重要となることを強調する。特に低次元超伝導体では乱れの効果が顕著となる。低次元系の電子は飛び移る周りの原子が少ないことから欠陥を迂回し難い。BiやPbの極薄膜で実現される2次元超伝導(膜厚が超伝導コヒーレンス長と比べて十分小さい)では膜厚を薄くしていくと $T_c$ が低下し、さらに超伝導から絶縁体への変化が観測されるが、これは本質的な現象ではなく2次元化で顕在化する乱れによるとされている[83]。

一般に半導体の電気伝導制御には元素置換が利用される[84]。Si単結晶では、周期表でSiと隣合うAl, P元素置換によりそれぞれホール、電子がドープされる。ランダムに配置

した不純物原子の余分な電荷が作る局所ポテンシャルは、ドープされたキャリアに対して散乱源となる。しかし、このようなバンド絶縁体では移動度の大きな軽いキャリアによるスクリーニング効果が散乱源を効果的に覆い隠してくれる。結果として、1 ppm以下の僅かな不純物ドープ量で大きな移動度と高い電気伝導性を実現し、小数キャリアを自在に制御して様々な半導体デバイスとして機能する。さらに多層膜における変調ドーピング手法を用いて、伝導層と不純物含有層を空間的に分離することで不純物散乱を抑制することが可能となり、超高移動度の半導体素子HEMTが作られる[84]。

弱電子相関の半導体と異なり、強相関電子系の物性制御は1%以上のキャリアドープを必要とする[28]。銅酸化物超伝導体の代表である $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $\text{La}_{214}$ )では2%以上のホールドープでようやく金属伝導状態が現れる(図13)。その主な理由は、狭いバンド幅と強い電子相関効果により電子が動きにくいために移動度が小さいことにある(図4)。その結果としてスクリーニング効果が働きにくく、キャリアが自由に動くために高いキャリア濃度(多くの不純物置換)が必要となる。特に絶縁体と金属の相境界領域において不純物のランダム配置の影響が顕著となる(4.5.2節)。このランダムネス効果の正しい理解が強相関電子系の物性を理解する上で欠かせない。

さらに金属相においても強い散乱をもたらす不純物はクーパーペア破壊の原因となり、超伝導を抑制する[85]。複合化合物において不純物散乱による $T_c$ 低下を抑制するには賢い物質デザインが必要となる。ブロックと伝導パスの棲み分けを利用してブロックにのみ化学置換を施し(HEMTの変調ドーピングのように)、できる限り伝導パスを汚さないことが有効となる。例えば、 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  (BPBO)では、伝導パスであるBi-Oの3DネットワークにPbを置換した結果 $T_c$ が13 Kであるのに対して[14]、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  (BKBO)ではブロックのBaにKを置換することで伝導パスをクリーンに保つ結果、30 Kへの $T_c$ の向上が見られた[86]。

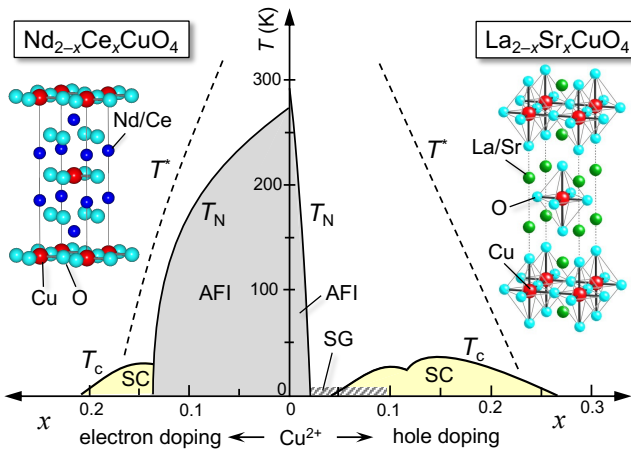
銅酸化物の場合には、ブロック層への元素置換や過剰酸素導入によりキャリアドープが行われる。それでもなお強相関電子系であるがゆえに、ブロック層に導入された不純物原子は $\text{CuO}_2$ 面上を動くキャリアに対して弱くない局所ランダムポテンシャルを与えて超伝導状態を乱し、 $T_c$ の低下をもたらす[87-89]。その効果は結晶構造に強く依存するため物質毎に大きく異なる。次章で述べるように、銅酸化物超伝導体の物質科学を理解し、共通の超伝導機構を導き出すためには、このランダムネス効果を吟味することが鍵となる。逆に言えば、ランダムネス効果の違いを適切に考慮すれば、共通の超伝導機構に辿り着けるはずである。

## 4. 銅酸化物超伝導体

銅酸化物超伝導体の発見は、超伝導研究分野への固体化学者の参入を促し、固体の化学と物理を繋ぐ重要な役割を果たした。1986年のBednorzとMüllerによる第一報「Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system」[4]以来、1993年までの僅か7年間に多くの新超伝導体が合成され、 $T_c$ は135 Kに達した[90]。最初の水銀の4.2 Kから $\text{Nb}_3\text{Ge}$ の22 Kまで62年もの歳月を要したのに比べると、驚くべき速さである(図1)。この超伝導フィーバー当時の興奮を伝える記事[91]や20年後の記事[92]をご覧ください。

銅酸化物超伝導研究には非常に多くの論文、解説、書籍が既に出版されている。例えば固体化学的なレビュー[12, 93-98]、物理視点のもの[28, 53, 99-103]などが挙げられる。図13にここでしばしば用いられる電子相図を示す。母相である $\text{La}_2\text{CuO}_4$ と $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ は2価の銅を含む反強磁性絶縁体であり、それぞれに元素置換を施した $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と $\text{Nd}_2$

$x\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ において超伝導が発現する。それぞれの元素置換とともに銅の価数が上がり(下がり)、ホール(電子)がドーピングされるとみなされる。ホールドーピング系には多くの化合物が知られており、 $T_c$ の最高は135 Kに達するのに対して、電子ドーピング系の化合物は限られ、 $T_c$ もせいぜい40 Kに留まる。結果として前者において盛んに研究が行われ、多くのデータが蓄積されてきた。本稿でも主に前者を議論し、最後に後者に触れる。



**Fig. 13.** Typical phase diagram for copper oxide superconductivity, with  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  on the right and  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  on the left. The Sr and Ce substitutions introduce holes and electrons into the parent insulating phases with  $\text{Cu}^{2+}$ , respectively, resulting in superconductivity at specific doping levels. The terms used are superconductivity (SC), antiferromagnetic insulator (AFI), spin glass (SG), superconducting critical temperature ( $T_c$ ), antiferromagnetic ordering temperature ( $T_N$ ), and pseudogap temperature ( $T^*$ ). At the end of this chapter, the phase diagram will be compared to the ideal in Fig. 40.

銅酸化物の超伝導機構には諸説あり、40年が経った今でも統一的な理解がなされているとは言いがたい。2006年に出版された記事では、著名な12人の理論家たちの主張が短くまとめられている[104]。そこでは、すべての実験事実を矛盾なく説明する包括的な理論(従来型超伝導に対するBCS理論のような)は、銅酸化物超伝導には存在しないと示唆されている(もちろん、多くの理論家は自分が一番正しいと信じている)。確かに観測された膨大な実験結果は一見奇々怪界であり、しばしば互いに矛盾するように見えるものも多いため、すべての辻褄を合わせて説明できるストーリーを構築することは不可能に思える。しかしながらそれらの実験結果がすべて本質とは限らず、副次的な要因により影響されたものも多いと推測される。図13の実験的に得られた相図でさえも、後で触れるように(図40)いくつかの問題を抱えており、その解釈には注意が必要となる。理論家達の主張の中でVojtaは、'Progress will only be made by discerning primary from secondary effects.'と記している[104]。全く同感である。

本稿では固体化学者としての著者の好みと直感により、重要で信頼できると思われる実験結果に着目し、それらを基に直観的で分かりやすい超伝導機構を考察して、特に $T_c$ の物質依存性の合理的な説明を試みる。本稿の議論は物理学者にとってはいい加減に聞こえ、推測の域を出ないと感じるかもしれない。しかしながら、個別の議論に捉われる傾向をもつ物理学者と比べて、化学者は詳細を理解できない分、大

雑把に物事を推察することに慣れており、ときにはより本質的な道筋に近づくことができると信じる。

銅酸化物超伝導体には多くの化合物が存在し(表1)、それぞれに興味深い固体化学的個性をもつ。例えば $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123)(図14b)は、ある意味究極の構造物性相関を示す物質であり[105]、発見当時は著者もその研究に没頭した。電気炉の焼成温度や雰囲気ガスの違いにより、合成された試料の $T_c$ が劇的に変化することに驚かされたことを思い出す。その理由が分かった現在でも、Y123が依然として魅力的な化学物質であることに変わりはない。このような物質の個性を物理屋はややこしいと思うかもしれないが、化学屋は面白いと感じるだろう。しかしながら、そのような各物質の特徴を概観することが本稿の目的ではない。むしろ物理的思考に習って共通する性質を抽出し、もっともらしい高温超伝導機構を導出すること、さらにはより高い $T_c$ へのヒントを得ることに主眼を置く。よってここでは個別の物質論は最小限に留める。興味のある方は他の文献を参照してもらいたい[12, 96]。

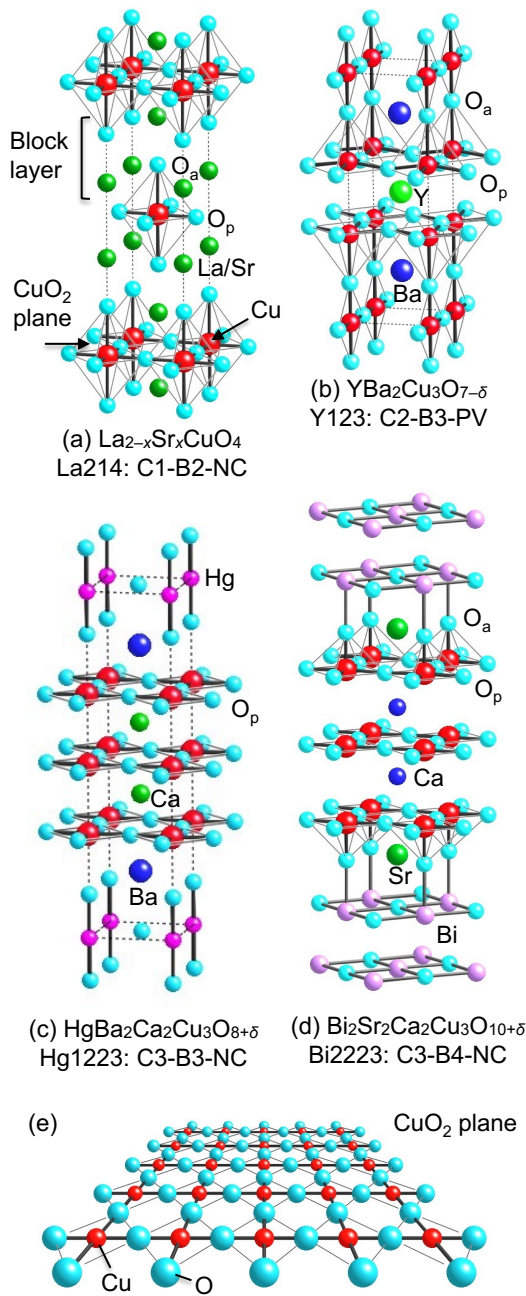
第4章は著者の思い入れが最も強い部分であり、包括的な説明をするために長文となったので、最初に話の流れを整理しておく。4.1節では化学組成および結晶構造の共通点とブロック層に現れる相違点を整理する。4.2節で $\text{CuO}_2$ 面の電子状態とホールドーピングで何が起こるかに触れ、クーパペアを生み出す引力の起源を簡略化して説明した後、4.3節で単純な超伝導機構を議論する。固体化学的見地から $T_c$ の物質依存性を理解するために重要となる実験事実を4.4節にまとめて挙げる。特に $T_c$ と $\text{CuO}_2$ 面にドーピングされたホール量 $p$ の関係を吟味して、これまで信じられてきた一般関係式の妥当性を検証するとともに、真の $T_c$ - $p$ 関係を見出す。また、 $T_c$ が最高値 $T_{c0}$ となる最適ホール量 $p_0$ を整理して両者の相関を調べる。過去の研究において超伝導転移温度を議論する際に、 $p$ に依存する $T_c$ と一意的で物質固有のパラメータである $T_{c0}$ を明確に区別していない例が多く見受けられ、混乱の基になってきたことを考慮して、本稿では両者の使い分けに注意して議論を進める。4.5節ですべての実験事実を整理するために必要となる2つの要因、頂点酸素とランダムネス効果の重要性を指摘する。それに基づいて4.6節で $T_c$ の物質依存性を考察し、特に3枚以上の $\text{CuO}_2$ 面からなる伝導層をもつ多層系物質を用いて行われた重要なNMRおよびARPES実験結果に触れる。4.7節ではすべての考察をまとめて理想的な $\text{CuO}_2$ 面の相図を提案する。最後に4.8節で銅酸化物超伝導体に関するその他の話題として、電子ドーピング系と競合秩序の問題を取り上げ、4.9節を銅酸化物超伝導のまとめとする。

銅酸化物超伝導の特徴と全般的な超伝導体研究における位置付けを知りたい読者には4.1-4.3節を読んでもらえば十分だろう。銅酸化物の構造物性相関の面白さを理解して、さらに高い $T_c$ を得るための方策を求める読者には全節を読んでもらいたい。この分野に深い造詣をもつ物理屋さんにはご意見、感想、叱責などフィードバックをいただければ幸いである。

#### 4.1. 銅酸化物超伝導体の固体化学

固体化学は物質の合成、および得られた多結晶・単結晶試料の化学組成分析、微細構造の観察、結晶構造の決定、物理的性質の測定などの一連の実験研究を通して固体物質を理解する学問である[6]。銅酸化物超伝導体の試料作製には通常の固相反応合成から高压合成、薄膜作製、単結晶育成など様々な手法が用いられるが、それらは物質系に依存するためここでは触れない。本節では構造的化学的側面とキャリアドーピングに必要な化学修飾手法を整理する。最後に議論する $T_c$ の物質依存性の解釈、ひいては超伝導機構

の理解に必要となる情報を与える。



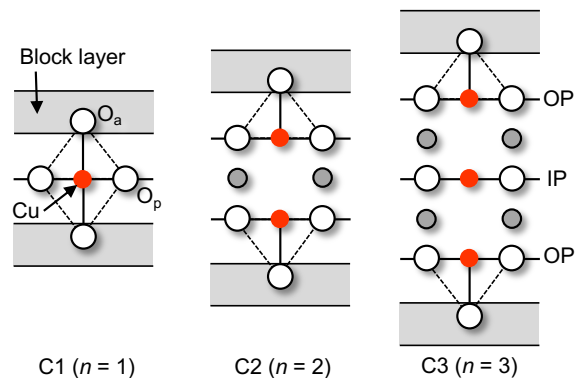
**Fig. 14.** Typical crystal structures of copper oxide superconductors with vertical direction along the  $c$  axis: (a)  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (La214), (b)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y123), (c)  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  (Hg1223), and (d)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  (Bi2223). The common  $\text{CuO}_2$  plane, where superconductivity occurs, is depicted in (e).  $\text{O}_a$  and  $\text{O}_p$  are the apical and in-plane oxide atoms of the  $\text{CuO}_6$  octahedron,  $\text{CuO}_5$  pyramid, or  $\text{CuO}_4$  square (only  $\text{O}_p$  exists). The  $\text{O}_a$  in (c) Hg1223 is rather bonded to Hg to form the  $\text{HgO}_2$  dumbbell, resulting in three  $\text{CuO}_2$  planes stacked and the highest  $T_c$  among copper oxide superconductors.

#### 4.1.1. 基本的な化学組成と結晶構造

銅酸化物超伝導体の化合物名は、特徴的な金属元素記号を先頭に、その他の金属元素と非金属元素をその後につけて表記される(表1)。一般の無機化合物の命名はIUPAC

ルールにしたがって電気陰性度の順に構成元素を並べるが[106]、銅酸化物ではこの慣例に従うこととする。例えば、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ 、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ などの化学式となる。さらに簡素化のため、先頭金属の元素記号の後に金属元素の組成比を並べて表すのが便利である。上記の例は、Y123、Bi2212、Hg1223となる。 $\text{CuO}_2$ 面の銅イオンが2価である相の酸素量 $\delta$ (Y123は0.5、他は0)は、各金属元素の形式電荷と組成比から一意的に決まるので、簡易表記では省略する。ただし、実際には金属原子の欠損や相互置換、酸素の不定比性が生じる場合が多く、理想組成から外れる。以上の命名法の例外として、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ )、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ は慣例に従い、それぞれLa214(ただしSr/Ba置換を区別するときはLa(Sr)214、La(Ba)214)、Nd214と呼ぶ。また、同構造でFやCl元素を特徴的な元素として含む物質はF(Cl)214となる。

代表的な銅酸化物超伝導体の結晶構造を図14に示す。銅酸化物超伝導体の基本構造は、電気伝導を担う1枚または $n$ 枚の $\text{CuO}_2$ 面がCaやYなどの原子を挟んで積み重なる伝導層と、これと交互に積層する様々なタイプのブロック層[107]、もしくは電荷蓄積層[12]からなる(図15)。 $n = 1, 2, 3, \dots$ 枚の $\text{CuO}_2$ 面からなる伝導層をもつ物質群をそれぞれC1, C2, C3, ...で表すことにする(「C」はconducting layerまたは $\text{CuO}_2$ 面を指す)。実際の伝導層は $n$ 枚の $\text{CuO}_2$ 面とその間を繋ぐ( $n - 1$ )枚の原子面の計( $2n - 1$ )枚からなる。これらの伝導層は共通であり、各物質の個性は次節で述べるブロック層に見出される。 $\text{CuO}_2$ 面の銅イオンが2価である物質は母相と呼ばれ、それは4.2節で述べるようにモット(電荷移動)絶縁体である。ブロック層の電荷は元素置換や過剰酸素の導入などの化学修飾を施すことで変化し、組成式あたりの電荷中性条件を満たすように生じた余分の電荷が $\text{CuO}_2$ 面に供給されて超伝導を担うホールや電子キャリアとなる。



**Fig. 15.** Fundamental structure of the conduction layer in copper oxide superconductors. In the  $n = 1$  compound (C1), the copper atom is octahedrally coordinated by six oxide atoms: four  $\text{O}_p$  atoms in the  $\text{CuO}_2$  plane and two apical  $\text{O}_a$  atoms in the block layer. In the  $n = 2$  compound (C2), a pair of pyramidally coordinated Cu atoms are separated by small cations such as Ca or Y atoms, while in the  $n = 3$  compound (C3), an extra  $\text{CuO}_2$  plane (inner plane: IP) without  $\text{O}_a$  is inserted between the outer planes (OPs).

銅酸化物超伝導体の結晶構造の分類に関していくつかの提案がなされている。例えば、十倉らはブロック層の概念を導入して系統的な整理を行い、キャリアドーピング機構との関係に見通しのよい構造物性相関を提示した[107]。本稿では伝導層を $\text{CuO}_2$ 面の数 $n$ で分類したように、ブロック層をそこに含まれる金属原子面の数 $m$ に着目して整理する。 $m$ 枚の金

属または金属・酸素原子面からなるブロック層をBmと表す(「B」はblock layerを指す). CuO<sub>2</sub>面の数nと合わせて, 構造タイプをCn-Bmと分類することができる. 図16に表1の物質をn-mの組み合わせで整理した.

$\frac{m}{n}$	1	2	3	4	5
1	IL La214 Nd214 F214 Cl214	La2126 Ba0212 Sr0212	Hg1201 Tl1201 Sr0201-CO <sub>3</sub>	Bi2201 Tl2201	
2		La2126 Ba0212 Sr0212	Y123 Hg1212 Tl1212 Cu1212 Pb1212	Y124 Bi2212 Tl2212	Pb2213
3		Ba0223 Sr0223	Hg1223 Tl1223 Cu1223	Bi2223 Tl2223	
4		Ba0234	Hg1234 Tl1234 Cu1234	Tl2234	
5		Ba0245	Hg1245 Cu1245		

**Fig. 16.** Structure types composed of a Cn conduction layer containing n CuO<sub>2</sub> planes and a Bm block layer containing m cation sheets. All copper oxide superconductors are classified as Cn-Bm. Multilayer Hg and Ba series compounds with n larger than 5 will be listed below the table.

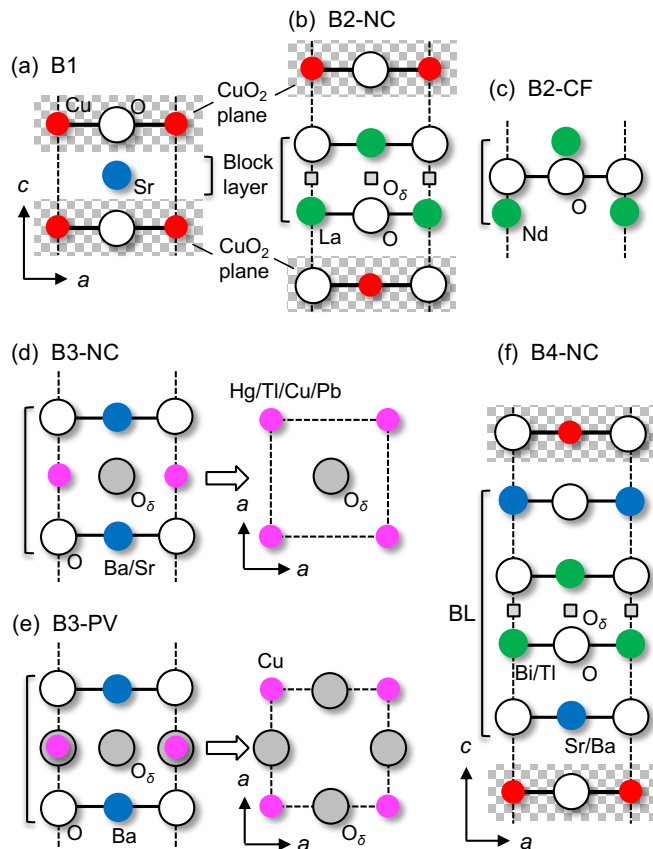
#### 4.1.2. ブロック層の構造化学

銅酸化物の結晶構造を金属原子面の積層とみなすことで気づく重要な共通点は, 伝導層, ブロック層を通して金属原子が常に体心正方格子(BCT)(または少し歪んだ体心直方格子)を組むことである(図17). つまり, 金属原子は面内単位胞四角形(一辺約0.39 nm)の頂点と中心を交互に占めて積層する. 一般に金属酸化物の構造安定性を左右するのはクーロンエネルギーであり, 酸素の充填構造中で金属カチオン間の静電反発を小さくする構造が安定となる[108-110]. 4回回転対称性をもつ化学結合で構成された正方格子配列面が積み重なる構造では, ゆえにBCT積層が必然となる. 結果として積層する金属原子の面内位置は完全に, 積層位置も類似の面間距離からほぼ決まっており, その種類が主に物質の特徴を規定する. この事実がCn-Bm表記の妥当性を保証する. 加えて以下で述べるように, ブロック層において金属原子の空隙を埋める酸素原子の位置と数が構造タイプを完全に指定する.

金属原子M面内に許される酸素位置は, M位置を(0 0 0)として, 正方形の中心(1/2 1/2 0), または各辺の midpoint(1/2 0 0)と(0 1/2 0)の2種類に限られる(図17d, e). 酸素サイトがすべて占有されるとき, それぞれMO, MO<sub>2</sub>シートとなる. 前者はMのイオン半径が比較的大きいとき, 後者は小さいときに得られる. MOシートはBCT積層が可能であり, MO-M'O-MO周期をもつ岩塩型構造(NC)となる(M: (0 0 0), M': (1/2 1/2 1/2)). 一方, MO<sub>2</sub>シートはO原子同士が上下に重なるのを避けられないため積層できない. 代わりにMO<sub>2</sub>とMOシートの交互積層MO<sub>2</sub>-M'O-MO<sub>2</sub>がペロブスカイト型構造(PV)となる. NCはM'がMと比べて同程度か少し小さいとき(例えばM' = HgとM = Baの組み合わせ)に, PVは十分小さいとき(例えばM' = CuとM = Ba)に得られる[109]. ブロック層の構造の違い

を加えて, 構造タイプをCn-Bm-NC/PVと呼ぶことにしよう. ちなみに複数枚のCuO<sub>2</sub>面からなる伝導層の構造は, 例えば本来のペロブスカイト構造のCuO<sub>2</sub>-SrO-CuO<sub>2</sub>積層周期からSr面の酸素をすべて欠いたCuO<sub>2</sub>-Sr-CuO<sub>2</sub>のように(図17a), 常に酸素欠損ペロブスカイト構造をとる. よって伝導層の構造を指定する必要はない. Cn-Bm-NC/PV表記は結晶構造の整理のみならず, 後にT<sub>c</sub>の物質依存性を議論する際に大いに役立つ. 積層するCuO<sub>2</sub>面の数nはT<sub>c0</sub>を決める重要な要因の1つであり, ブロック層の厚さを決めるmとその構造タイプがT-p相図の形状を左右する.

以上の考察を基にすると, ほとんどのブロック層は図17に示す6種類に分類される. 最も単純な構造タイプは図17aの「無限層構造」(IL)である[111, 112]. 例えばSrCuO<sub>2</sub>に見られるCuO<sub>2</sub>面がSr原子を挟んで重なるCuO<sub>2</sub>-Sr-CuO<sub>2</sub>積層周期は, 酸素欠損型ペロブスカイト構造に対応する(伝導層と同じ). このタイプは1枚のCuO<sub>2</sub>面の伝導層(C1)と1枚のSr原子面のブロック層(B1)からなるC1-B1と表せる. しばしば, n = ∞の構造として扱われるが, それはブロック層の概念からは不適當である.



**Fig. 17.** Six distinct types of block layers. (a) The minimum block layer is made up of a single Sr sheet ( $m = 1$ ) sandwiched between CuO<sub>2</sub> planes. This B1 block layer is found in SrCuO<sub>2</sub> (C1-B1), which has a “infinite-layer” (IL) structure. (b) A double-sheet rock-salt block layer (B2-NC) sandwiched between CuO<sub>2</sub> planes, like the La<sub>2</sub>O<sub>2</sub> layer in La<sub>2</sub>14 (C1-B2-NC). The La<sub>2</sub>O<sub>2+δ</sub> layer in oxygenated La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> contains excess oxygen O<sub>δ</sub> at the interstitial position marked by small squares between the sheets, which corresponds to the normal oxygen position in B2-CF in (c). (c) The CaF<sub>2</sub> structure type double-sheet layer (B2-CF) is found in Nd214's Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub> layer. (d) B3-NC, a triple-sheet layer of rock-salt stacking found in

the Hg, Tl1 (single sheet), Cu, and Pb series of compounds. The middle sheet contains varying amounts of excess oxide atoms ( $O_\delta$ ) at (1/2 1/2 1/2). (e) B3-PV is a triple-sheet perovskite layer composed of  $BaO-CuO_\delta-BaO$ , with  $O_\delta$  at (1/2 0 1/2) and (0 1/2 1/2) in  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ . (f) The rock-salt layer,  $Sr(Ba)O-[Bi(Tl)]_2O_2-Sr(Ba)O$ , also known as B4-NC, is a four-sheet block layer that occurs in the Bi and Tl2 (double sheets) series. Excess oxide atoms can be incorporated into the interstitial space between the two Bi(Tl)O sheets, which corresponds to the oxygen position in the  $La_2O_{2+\delta}$  layer in (b). The majority of block layers in copper oxide superconductors are classified into these six types, with the exception of Pb2213, which has a five-sheet B5-NC block layer (Fig. 16).

図17bに示すMO面2枚が岩塩構造型積層をした $m = 2$ のブロック層はB2-NCと表される。代表的な $La_2O_2$ をもつLa214はC1-B2-NCとなる(図14a)。この構造はしばしばT構造と呼ばれるが、ここでは系統性を重視して個別の慣例名は避ける。同形構造にはフッ素や塩素を含む混合アニオン化合物F214やC1214が知られる。B2には加えて、同じ金属配列で酸素位置の異なるM-O<sub>2</sub>-M積層のCaF<sub>2</sub>型構造(CF)がある(B2-CF)。図17cのように、酸素は2枚の金属面内には存在せず、その中間の(1/2 0 z)と(0 1/2 z)に位置してO<sub>2</sub>面を作る。このタイプのNd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>層をもつNd214はC1-B2-CFとなる(T'構造)。さらにNC型とCF型ブロック層が1枚のCuO<sub>2</sub>面を挟んで交互に積層するT\*構造[C1-B2-(NC-CF)]も知られている(Nd, Ce, Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4-δ</sub>。以上のC1に対して、伝導層に複数のCuO<sub>2</sub>面を含むB2-NC化合物として、Ba<sub>2</sub>(O<sub>1-3</sub>F<sub>3</sub>)<sub>2</sub>やSr<sub>2</sub>(O<sub>1-3</sub>F<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ブロック層をもつBa系, Sr系がある。

B3はMO-M'O<sub>2</sub>-MO積層をもち、M'を(0 0 1/2)に置いたとき、中間面で欠損を含む酸素位置に応じて2種類の構造をとる。図17dのB3-NCは(1/2 1/2 1/2)酸素位置をもつ岩塩型構造であり、Hg, Tl1, Cu, Pb系など、例えばHg1223(C3-B3-NC)に見られる(図14c)。図17eのペロブスカイト型のB3-PVは、Y123(C2-B3-PV)に現れ(図14b)、酸素が(1/2 0 1/2)と(0 1/2 1/2)の一部を占有する。Y123の関連物質として、ブロック層内に2枚のCu-O面を含むY124(C2-B4-PV)と、Y123とY124型が交互積層するY123.5(C2-(B3-B4))が知られる。最後の図17fのB4-NCは、Tl2212(C2-B4-NC), Bi2223(C3-B4-NC)(図14d)などに見られるように、La<sub>2</sub>O<sub>2+δ</sub>と同型のBi<sub>2</sub>O<sub>2+δ</sub>, Tl<sub>2</sub>O<sub>2+δ</sub>の上下に余分のSr(Ba)Oシートをもつ、4枚原子面からなる岩塩型構造ブロック層である。Tl(Pb)系には例外的に2種類のブロック層、Tl1201などのB3-NCのTl1系(1枚のTl原子面を含む)およびTl2201などのB4-NCのTl2系(2枚のTl原子面)が存在する。

岩塩型構造が多くは無機化合物において安定であることを考慮すると、4より大きい $m$ をもつ厚いブロック層があっても不思議ではない。実際にPb<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub>(Pb2213: C2-B5-NC)において、岩塩構造型積層をもつSrO-PbO-CuO<sub>δ</sub>-PbO-SrOのB5-NCが報告されている[113]。その他のB5やさらに $m$ 大のブロック層も可能だろう。B6-NCを作るには、例えばB4-NC(図17f)の上下にSrO面を足せばよい。中性の形式電荷をもつSrO面を何枚足してもブロック層全体の正電荷は変わらず、同じ大きさの負電荷をもつ共通の伝導層との組み合わせが可能となる。これを突き詰めると、岩塩型構造を有する厚いSrO結晶中に、例えばホールを供給できるNCの(Bi<sub>2</sub>O<sub>2+δ</sub>)<sup>(2-2δ)+</sup>ブロック層と(Sr<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n</sub>)<sup>(2-2δ)-</sup>伝導層を複数のSrO面を介して交互に周期的に埋め込む構造が考えられる。一方、ブロック層としてPV層を用いることも可能だろう。ペロブスカイト物質群の多様性を考慮すると、Y123のPV型ブロッ

ク層と類似のPV型ブロック層、多重のPV層、さらにPVとNC層との組み合わせによる厚いブロック層(Pb2213のブロック層の中央のCuO<sub>δ</sub>がPV型を取るような場合)があっても不思議ではない。ただし、超伝導の観点から伝導層のCuO<sub>2</sub>面が汚されることは避けたいので、Cu原子が似た性質をもつ他の3d遷移金属元素で置換されるような物質デザインは好ましくない。

今後、どのような新ブロック層をもつ超伝導体が発見されたとしても、ここでの分類にしたがってCn-Bm-(structure type)と記述することで必ず指定できると考えてよい。一方、この命名法は他の遷移金属の正方格子を基本とする層状物質にも適用できる。例えば、Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> [114]はC1-B2-NCであり、La<sub>2</sub>PrNi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [17]はC2-B3-NCとなる(5.6節)。ただし、銅酸化物のNd214とY123を除いてほとんどの物質がNC構造を取るため、Cn-Bm表記のみで十分とも言える。

#### 4.1.3. キャリアドーピングのための化学修飾

CuO<sub>2</sub>面への伝導キャリア供給はブロック層における元素置換や過剰酸素導入などの化学修飾を通して行われる。ホールドーピング系、例えば図17bのLa<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>では、B2-NC型ブロック層La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>のLa<sup>3+</sup>イオンの一部をSr<sup>2+</sup>イオンでランダムに置換したとき、電荷中性条件から生成される正電荷がホールキャリアとしてCuO<sub>2</sub>面に流れ込む。ブロック層のLaとSrはフェルミ準位近傍に電子状態を持たないため、それぞれ3個、2個に完全にイオン化しているとみなされるのに対して、フェルミ準位近傍の状態を支配する共有結合性のCuO<sub>2</sub>面は可変の価数を有する。結果として、CuO<sub>2</sub>面のCuあたりのホール数 $p$ は $x$ に等しくなり、単純なホールドーピング描像が成り立つ。同じ構造タイプC1-B2-NCのCa<sub>2-x</sub>Na<sub>x</sub>CuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>ではCa<sup>2+</sup>をNa<sup>+</sup>で置換して同様のホールドーピングが行われる[115, 116]。一方、Sr系やBa系化合物では、O<sup>2-</sup>の一部をFで置き換えたB2-NC型ブロック層Sr<sub>2</sub>(O, F)<sub>2</sub>やBa<sub>2</sub>(O, F)<sub>2</sub>からCuO<sub>2</sub>面にホールが供給される[117, 118]。

その他のホールドーピング超伝導体では過剰酸素O<sub>δ</sub>がキャリアの供給源となる場合が多い。過剰酸素は $p = 2\delta$ に対応するホールを生成する。過剰酸素原子が格子間位置を占める場合、空間的制約から占有率が制限され、ブロック層のホール供給能力は比較的小さくなる。例えばLa214の母相であるLa<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>は僅かな過剰酸素を吸収してLa<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub>となることが知られている。B2-NC型ブロック層La<sub>2</sub>O<sub>2+δ</sub>の格子間位置(図17bの小さな四角、またはB2-CFの酸素位置に対応する)に追加された過剰酸素がホール供給源となり、La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub>は38 Kで超伝導を示す[119]。興味深いことに、La<sub>2</sub>CuO<sub>4.03</sub>試料は250 K以下でLa<sub>2</sub>CuO<sub>4.01</sub>とLa<sub>2</sub>CuO<sub>4.06</sub>に相分離(その間に非混和組成域が存在する)、後者が33 Kで超伝導を示す[120, 121]。この結果から過剰酸素は容易に格子間位置を移動できることが分かる。高酸素圧処理試料における $\delta$ の最大値は0.13( $T_c = 34$  K)と見積もられた。一方、図17fのB4-NCブロック層では中央のBi<sub>2</sub>O<sub>2+δ</sub>層、Tl<sub>2</sub>O<sub>2+δ</sub>層に過剰酸素が存在し、その位置はLa<sub>2</sub>O<sub>2+δ</sub>のそれに対応する。後述する $T_c-p$ 関係(図25a)における最大ホール量の起源が過剰酸素のみと仮定すると、Bi<sub>2</sub>O<sub>2+δ</sub>(Bi2212(ARPES)), Tl<sub>2</sub>O<sub>2+δ</sub>(Tl2201)の $\delta$ は0.29, 0.20程度と予想される。結果としてB2-NC, B4-NCブロック層の最大ホール供給能力は0.3, 0.4-0.6程度となる。

B3-NC(図17d), B3-PV(図17e)ではHg, Tl, Cu, Pbを含む中央の面内の通常酸素位置に過剰酸素が存在するため、比較的多くの酸素を許容して大きなホール供給能力を実現する。前者のHg系のB3-NC Ba<sub>2</sub>HgO<sub>2+δ</sub>ブロック層では0.4程度の大きな $\delta$ が報告された[122-124]。B2, B4と比べて多くの酸素導入が可能だが、それでも $\delta$ は0.5を超えないようである。

恐らく酸素イオン間のクーロン反発のために制限されるのだろう。B3-NCでは、伝導層全体に最大1個のホールを供給でき、C3ならば平均の $p$ は最大0.33となる。後者のY123のB3-PV  $\text{Ba}_2\text{CuO}_{2+\delta}$ のブロック層では $\delta$ の最大値は1となる(占有率1/2)。伝導層とブロック層に含まれるCuがすべて形式的に2価となるのは $\delta$ 値が0.5のときである。 $\delta$ が1に近付くとき、過剰酸素原子が規則配列してブロック層内にCuO鎖を形成する(図14b)。2種類のCuへのホール分配が過剰酸素の量と鎖形成(鎖のCuの価数に影響する)に依存するため、複雑な $T_c$ - $\delta$ 関係を示す[95, 125]。さらに $\delta = 0.5$ で起こる一列おきの鎖形成が複雑さを助長する。一方、多くの物質系、例えばC1-B4-NC  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  [126]やC2-B3-NC  $\text{Pb}_{12}\text{12}$ の $(\text{Pb,Cu})\text{Sr}_2(\text{Y,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$  [127]において、過剰酸素導入と元素置換の両方を用いて幅広いホール量調整が行われた。

以上のホールドーブ系に対して、図17cのB2-CF型ブロック層では電子ドーブのみ可能となる。例えば、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (Nd214)では、 $\text{Nd}^{3+}$ イオンを $\text{Ce}^{4+}$ イオンで置換することにより電子が生成し、これがCuO<sub>2</sub>面に流れ込んで電子ドーブ超伝導を引き起こす(4.8.1節)。B2-NCとB2-CFブロック層の面内サイズは大きく異なり、小さい前者は積層するCuO<sub>2</sub>面を圧縮し、大きい後者は引っ張る。結果として、それぞれホール、電子ドーブが可能となる。なぜなら注入されたホール(電子)はCuの形式価数を上げる(下げる)ため、Cu-O距離が収縮(伸張)するからである。一方、図17aのB1をもつ $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$  (IL)では、 $\text{Nd}^{3+}$ イオンが $\text{Sr}^{2+}$ イオンを置き換えて電子ドーブとなる。Sr原子のみからなるB1ブロック層には格子整合の制約はない。

#### 4.1.4. 複雑な化学組成とホール量の見積り

多くの物質系で理想的な金属元素の化学量論比組成は実現しない。格子欠陥、2種類の金属サイト間の相互置換、または意図しない元素混入が起こることが知られている。一般にこれらの乱れを完全に排除することは本質的に困難である。1000 K以上の高温の合成温度における熱力学的安定組成が化学量論比からずれるためである。物質の安定性を決めるのは内部エネルギーではなくギブスの自由エネルギーであり、その中のエントロピー項は高温ほど多くの不規則性を導入してランダムネスを増大するように働く。十分低温で合成すれば欠陥は少なくなるが、反応障壁を越えられず、不十分な拡散のため不均一となる(物質合成のジレンマ)。ただし、Cu原子は他の構成原子より遙かに小さいこと、平面4配位という特殊な配位環境を好むことから、CuO<sub>2</sub>面の銅サイトが別の元素(3d遷移金属元素以外)で意図せずに置換されることはほとんどない[109]。これは銅酸化物超伝導にとって幸運なことである。

B3型ブロック層では中央の金属サイトに欠損や他の元素置換が起こることが知られている。Tl系ではTl位置にCuが部分置換する傾向があり[128]、Hg系ではHgの一部をCu、CまたはCO<sub>3</sub>が置換する[129]。完全に炭素原子が占有するとC1-B3-NCの $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$ となる[130]。さらに中央金属サイトをAuやFeで完全に置き換えた物質系も知られている[131, 132]。一方、多元相図において単相試料を得るために、意図的に異種元素導入が行われることがある。例えば合成の難しいBi2223 (C3-B4-NC)試料を単相化するためには、Biの一部をPbで置換することが有効となる[133]。結果として5種類の金属元素(Bi, Sr, Ca, Cu, Pb)が含まれることになり、酸素量を加えて全化学組成を実験から精度よく決定することは不可能に近い。

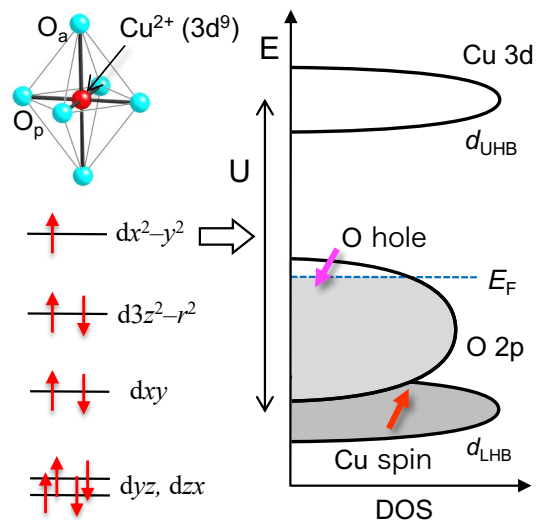
次節以降に述べるように、銅酸化物超伝導の機構を知る

上で最も重要となるのは $T_c$ とホール量 $p$ の関係を知ることである。化学組成式が決まれば電荷中性条件を用いて信頼できる $p$ 値を見積もることができるが、複雑な化学組成と結晶構造がこれを困難とする。化学組成から $p$ の絶対値を見積もることができない場合でも、系統的な元素置換や酸素量の調整により相対的な $p$ 変化量を精密に決定し、対応する $T_c$ 変化を議論することは可能である(4.4.3節, 図24参照)。固体化学者の重要な役割は、合成手法の工夫と経験を駆使して良質な試料を作ること、得られた物質の適確な評価により、できる限り信頼できる $T_c$ - $p$ 関係を明らかにすることにある。一方、4.4.5節で述べるように、Cu NMRやARPES実験を除いてホール係数などの物理量測定から見積もられる $p$ は平均値であり、信頼性が低い場合も多く、データ数も限られる。蓄積されたデータを慎重に吟味して、超伝導機構理解のために活用していくことが求められる。

## 4.2. CuO<sub>2</sub>面の電子状態

### 4.2.1. モット(電荷移動)絶縁体

母相のCu<sup>2+</sup>イオンは3d<sup>9</sup>電子状態にある。6個の酸化物イオンにより八面体状に配位されるとき、強いヤーンテラー効果により八面体が上下に伸びる結果、最上位の非縮退 $dx^2-y^2$ 軌道が1つの不対電子により占められる(図18)。 $dx^2-y^2$ 軌道の波動関数は面内の4つの酸化物イオンO<sub>p</sub>の方向に伸び、その2p軌道と強い $\sigma$ 共有結合を形成する。一方、頂点位置にあるO<sub>a</sub>とは比較的弱くイオン結合するとみなされる。後述のように(4.5.1節)、2種類の異なる化学結合性をもつ酸化物イオンの存在が超伝導機構に重要な意味をもつ。



**Fig. 18.** Basic energy diagram of the CuO<sub>2</sub> plane in copper oxide superconductors. When a Cu<sup>2+</sup> ion with a 3d<sup>9</sup> electron configuration is placed in an elongated oxygen octahedron composed of four in-plane O<sub>p</sub> atoms and two distant apical O<sub>a</sub> atoms, the unpaired electron occupies the highest  $dx^2-y^2$  level, as shown to the left. When the  $dx^2-y^2$  orbitals are connected to O<sub>p</sub>'s 2p orbitals to form a square net in the CuO<sub>2</sub> plane, they form the extended band shown on the right. The electron correlation  $U$  divides the resulting  $dx^2-y^2$  band into two narrow bands: the lower Hubbard d band ( $d_{LHB}$ ) and the upper Hubbard d band ( $d_{UHB}$ ), with the former fully occupied by electrons carrying localized spins (red arrow) and the latter empty. A charge-transfer insulating gap forms between the broad, occupied O<sub>p</sub> 2p band and the empty  $d_{UHB}$ . A doped hole at the

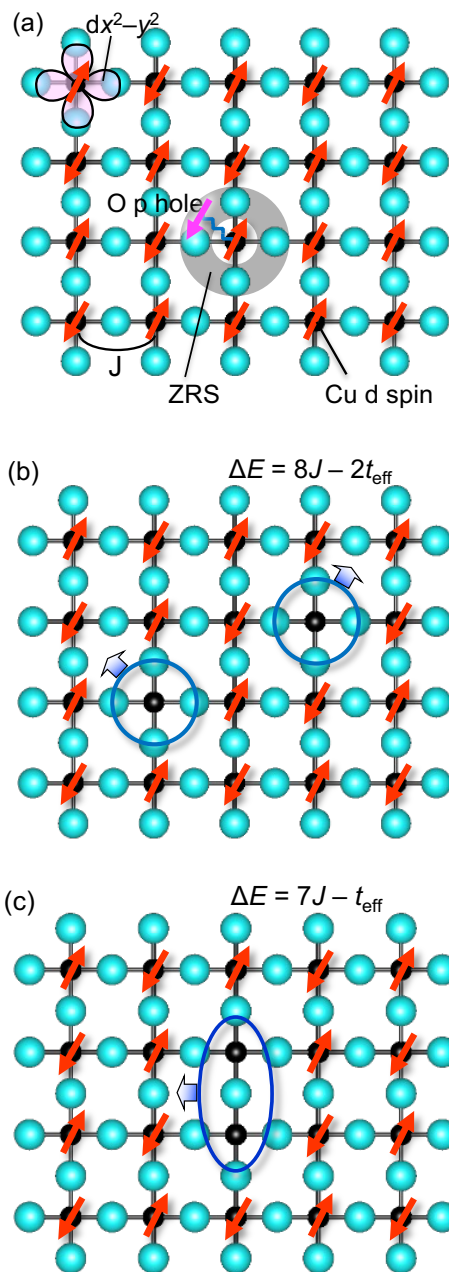
top of the  $O_p$  band has an antiparallel spin (magenta arrow) that is tightly coupled with the Cu spin in  $d_{LHB}$ , resulting in a Zhang–Rice singlet (Fig. 19), which is responsible for superconductivity.

$Cu(O_p)_4$ 四角形をモチーフとして、これを頂点共有により繋いで正方格子状に並べたものが $CuO_2$ 面である(図14e, 図19). そこではCuの $3dx^2-y^2$ 軌道と $O_p$ の $2p$ 軌道の強い混成によって波動関数が面内に広がり、幅の狭い $d$ バンドを形成する. その半分を電子が占有するため(half-filled), 通常の間平均場バンド描像は金属状態を予想する. しかし, 狭い軌道空間に閉じ込められた $3d$ 電子の強い電子相関 $U$ , つまり同じサイトに2つ目の電子を入れると $U$ だけエネルギーが上がるという制約のため, 電子は互いに反発して動けなくなり, 各サイトに留まって絶縁体となる(モット絶縁体, 図4c).  $d$ バンドは $U$ (数eVの大きさをもつ)だけ分裂して, 幅狭の下部ハップバンド $d_{LHB}$ と上部バンド $d_{UHB}$ となり,  $d_{LHB}$ のみが電子に完全に占有されてギャップが開く[28]. ただし $CuO_2$ 面は実際にはモット絶縁体ではなく, 電荷移動絶縁体に分類される.  $d_{LHB}$ と $d_{UHB}$ の隙間に酸素の $2p$ バンドが位置し, エネルギーギャップは $O\ 2p$ と $d_{UHB}$ の間に開くため, 電子励起は酸素から銅への電荷移動を伴う.

完全に占有された $d_{LHB}$ には1個の局在スピン $1/2$ が存在し,  $CuO_2$ 面はスピンが正方格子点上に並んだ2次元磁性体となる(図19a). 隣り合うCuスピン間には, その間の酸素を介する $\sigma$ 共有結合による強い超交換反強磁性相互作用 $J$ が働き, その大きさは1500 Kに及ぶ[134, 135]. 隣り合うスピンはアップ・ダウンに並びたがり, 強い反強磁性相関が生じる. 純粋な2次元系では揺らぎのために磁気秩序は起こらないが,  $CuO_2$ 面が積層した実際の擬2次元物質では, 面内の反強磁性相関が大きく発達する低温において, 僅かな面間相互作用を借りて反強磁性長距離秩序が生じる. その磁気転移温度 $T_N$ は300 K程度であり[136],  $J$ の2割程度の温度となってようやく磁気秩序を示すことになる. この転移温度の低下は低次元系に特有の揺らぎのために他ならない.

#### 4.2.2. $CuO_2$ 面へのホールドーピング

$CuO_2$ 面にホールを導入し穴を空けると, 電子相関で止められていた電子達がぞろぞろと動き出す. ドープされたホールはCu  $3d$ ではなくO  $2p$ バンドの上端を占める(図18)[137]. 実空間で模式的に示すように(図19a), 酸素ホールは1つの銅スピンを取り囲んで環状に分布すると予想される. 酸素ホールもスピン $1/2$ をもち, それが銅スピンと磁気的に強く結合することになる. Cu  $3d$ とO  $2p$ 軌道は非常に大きな重なりをもつため, その直接交換相互作用は反強磁性的であり, 銅スピン間の超交換相互作用より遙かに強い. 結果として, 室温以下の注目する温度領域において, この逆向きスピンのペアは分離不可能なシングレット状態にあるとみなしてよい. これを2人の理論家F. C. ZhangとT. M. Riceに因んで, Zhang–Rice singlet (ZRS)と呼ぶ[138, 139]. 低ドープ域で銅酸化物の電気伝導性を支配するのは通常の半導体における電子やホールキャリアではなく, 図4で述べたような強相関電子系に特有の, 電荷とスピンの自由度を合わせもつZRSである.



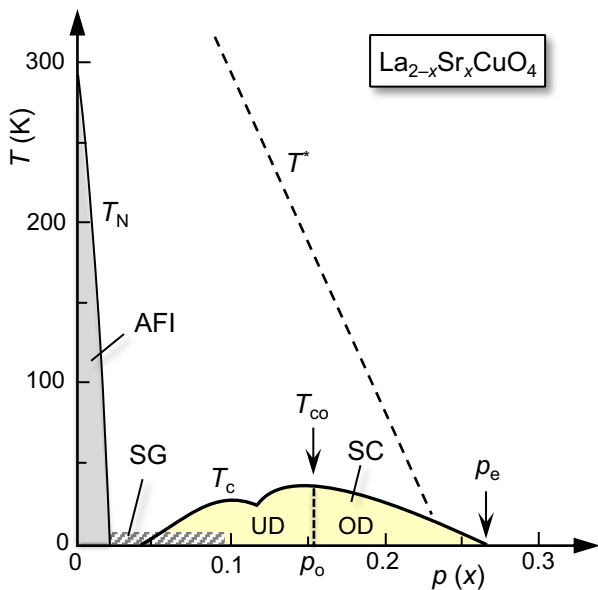
**Fig. 19.** Schematic representations of the  $CuO_2$  plane with Cu spins in the  $dx^2-y^2$  orbital that are coupled together by the antiferromagnetic interaction  $J$  and arranged in antiferromagnetic order, as well as what happens when holes are introduced. (a) A doped hole on the O  $2p$  orbital encircles a Cu spin. The O hole spin (magenta arrow) has a stronger antiferromagnetic interaction with the Cu  $3d$  spin (red arrow) to form a Zhang–Rice singlet (ZRS). (b) Two ZRSs (blue circles) move independently in a metallic state, each losing  $4J$  bonds and gaining kinetic energy  $t_{eff}$  in comparison to the insulating magnetic state. The total energy change ( $\Delta E$ ) is  $8J - 2t_{eff}$ . (c) When two ZRSs are paired at nearby sites (blue oval), the magnetic energy loss is reduced to  $7J$ , and the kinetic energy gain is reduced to  $t_{eff}$ . Thus, when  $J$  is greater than  $t_{eff}$ , the energy gain induces an effective attractive interaction between ZRSs, resulting in the formation of a ZRS pair, which then transforms into a Cooper pair in the superconducting state.

ZRSの形成により銅の電子スピンは周りの酸素のホール

スピンによって覆い隠され、あたかも消失したかのように見える。スピン1/2の正方格子に空いたこの「穴」を通して、図19bのように電子(ホール)がホップできるようになる。このようにCuO<sub>2</sub>面にドーピングされたホールはZRSとしてCuO<sub>2</sub>面内を動き回り、金属伝導をもたらす。さらに4.3.1節で述べるように、ZRSはペアとなって超伝導を引き起こすのである(図19c)。ZRSは第一近似としては単なる穴とみなされるが、超伝導機構を考える上では、酸素のpホールと銅のd電子のペアであることが重要となる。

#### 4.2.3. ホールドーピングによる超伝導の出現

図20に銅酸化物超伝導体を代表するLa<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>の電子相図を示す[140]。ホール濃度 $p$ (Sr置換量 $x$ に等しいと仮定)を横軸として出現する相や状態の特性温度をプロットした母相のLa<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>は $T_N \sim 300$  Kの反強磁性絶縁体(AFI)であり、これにSr-for-La置換によりホールドーピングすると $T_N$ は急激に低下する[140-143]。AFI相は約0.02あたりで消失し、代わりにスピンの向きがガラス状にランダムな方向に凍結したスピングラス相(SG)が現れる[144]。さらにドーピングすると、0.05で超伝導相(SC)が出現し、 $T_c$ は一旦上昇するが最適ホール量 $p_0 = 0.16$ あたりで $T_{co} = 39$  Kの最高値に達した後、 $p_e = 0.26$ で消える。 $p_0$ の左側をアンダードーピング(UD)域、右側をオーバードーピング(OD)域と呼ぶ。UD域に見られる $T_c$ ドームのディップは $p = 1/8$ で安定化するストライプ型電荷秩序の影響による(4.8.2節)。その後は0.40まで非超伝導(超伝導になるとしても $T_c$ は実験温度範囲より低い)の常伝導金属状態が現れる[145]。



**Fig. 20.**  $T$ - $p$  phase diagram for La214, assuming  $p = x$  [140]. At  $p = 0.02-0.05$ , an antiferromagnetic insulator (AFI) phase is converted into a superconducting (SC) phase via a spin glass (SG) phase.  $T_c$  reaches its highest point at  $T_{co} = 39$  K and  $p_0 = 0.16$  before vanishing at  $p_e = 0.26$ . The  $T_c$  dome's left and right sides are referred to as the underdoped (UD) and overdoped (OD) regimes, respectively. The  $T_c$  dome dip is caused by an electronic instability at  $p = 1/8$  (see Section 4.8.2).  $T^*$  represents the temperature at which various measurements detect anomalies, also known as the pseudogap phenomenon.

このようなベル型の $T_c$ ドームの形成は、物質毎の $T_{co}$ の違いを考慮すれば、すべての銅酸化物に共通すると広く信じられている[143]。この点に関しては4.4.3節で詳しく議論する。

$T_c$ - $p$ 関係を正しく理解すること、その物質依存性を説明することが固体化学の重要課題である。ただし、La214以外の多くの物質において実験的に得られるのは $T_c$ ドームの一部に過ぎないことに注意する。その原因はブロック層のホール供給能力( $p_B$ )がB3-NC, B4-NC, B2-NCの順に小さくなり、ドーピング量の制御範囲が限られることにある(4.1.3節)。一方、比較的高い $T_c$ をもつC2, C3の伝導層の複数のCuO<sub>2</sub>面に同じ $p$ を実現するためにはそれぞれ2, 3倍のホール供給能力が必要となる。結果として同じブロック層でも $n$ の増加とともにホール濃度範囲が狭くなるとともにUD側に移動する。幸いわれわれには多くの物質とそれらに関する実験結果の蓄積があり、総合的な検討を通して正しい $T_c$ - $p$ 関係に辿り着けると信じる。

#### 4.3. 超伝導機構

これまでに様々な超伝導機構が提案され議論されてきたが、いまだに誰もが納得する説明は得られていない[104]。その方針には図20の相図の $T_c$ の山を左から登るか[101, 139, 146]、右から登るか[147-149]の2通りがある。前者はCuO<sub>2</sub>面がモット絶縁体であることに重きをおき、そこにホールドーピングした結果の超伝導とみなす。一方後者では、高ドーピング域の常伝導金属から出発して、左向きに反強磁性秩序に近づくことで増大するスピン揺らぎによって誘起された超伝導とみなす。物理学の常として、近似の出発点をどこに置くかという問題となる。しかしながら、真実はいつも中間にあり、登ってしまえば同じ山頂に辿り着く。本稿では化学者にとって理解しやすい実空間描像をとる、ドーピングされたモット絶縁体を出発点として左から頂上にアタックしよう。

##### 4.3.1. クーパー対形成の起源

ドーピング前のCuO<sub>2</sub>面には、図19aのような銅スピンの反強磁性秩序が存在する。つまり隣り合うスピンの向きは反平行に揃い、各スピンはその長距離配列を壊さない程度に有限温度で熱的に、あるいは絶対零度で量子力学的に揺らいている。そこにドーピングされた1個のホールは、前述のように酸素の上において銅スピンを取り囲み、1個のZRSを作る。このときCuスピンのマスクされるため、周りにもともと存在した4つの反強磁性ボンドが失われる。つまり $4J$ の磁気エネルギーを損することになる。代わりにZRSが隣接サイトに飛び移ることが可能となり、運動エネルギーを得る。さらにもう1個のZRSを導入すると、磁気エネルギーの損は計 $8J$ となる(図19b)。しかしながら、もし2つのZRSが隣に並んで一緒に動くならば、磁気エネルギーの損失は $7J$ で済む(図19c)。よってZRSが実空間でペアとなることにより、差し引き $J$ のエネルギーを得ることになる。ただしZRSの運動エネルギーは2倍にならず、1つ分に留まるため損となる。よって、磁気エネルギーの利得が運動エネルギーの損を上回るなら、このような実空間ペアリングが実現することになる。

$J$ の大きさは前述のように1500 Kであるのに対して、ZRSの運動エネルギーを見積もることは容易ではない。銅酸化物超伝導の基本的な理論モデルである $t$ - $J$ モデルでは、4500 K程度の移動積分 $t$ を用いる[139]。平均場近似ではこれにボンド数をかけた $4t$ が運動エネルギー(バンド幅)の目安となるが、それは $J$ よりはるかに大きい。しかしながら多体効果により電子が動きにくい強相関電子系では、このような単純な運動エネルギーの見積もりは適用できないだろう。さらに運動エネルギーはホール数、つまり飛び移れる穴の数に依存すると予想され、特に低ドーピング域での有効的な運動エネルギー $t_{eff}$ は小さくなるに違いない。一方、運動エネルギーを無視すると、 $J$ の利得を得るためにドーピングしたすべてのホールが凝集し、ホールのいる・いない2つのマクロな領域に分離することにな

る。有限の運動エネルギー項がこのマクロな相分離を抑えてホールをペアに留めるのである[150, 151] (3量体以上の大きなクラスターができないのは、より安定なペアの重ね合わせを好む量子力学の常であろう)。 $t$ - $J$ モデルは $J/t = 1500/4500 = 1/3$ のパラメータ領域で相分離は起こらないと予想するが[139], 実際に多くの物質で電子相分離の傾向が見られる(4.5.2節)ことを考えると,  $t_{\text{eff}}$ はより遙かに小さいかもしれない。 $t_{\text{eff}}$ がより小さいときに超伝導が起こり, さらに小さくなると相分離に至ると予想される。ただし4.8.2節で述べるように, 相境界領域で観測される「電子相分離」は常に系のランダムネスと関係しており, クリーンなCuO<sub>2</sub>面は相分離を示さない可能性も高い。

図19のペアリング描像はリジッドな反強磁性秩序を基に説明されているが, 実際にはホールドープにより長距離秩序は破壊され,  $T_N$ 線より高温または高ホール濃度域において銅スピンはなんとなく反対向きに並んで揺らいている[152]. 結果として, 反強磁性的に揺らぐ銅スピンのバックグラウンドがあり, その「海」の中をZRS(酸素ホール)が強固なペア(複合ボソン)となって泳ぎ回り, 低温でBECしてクーパーペアに化けた結果, 超伝導が起こると考えられる[153]. この単純な超伝導描像は, いくつかの教科書や解説に記述されているが, そのルーツがどこにあるのか筆者には定かではない[154]. ただし, 5.3.3節で述べるスピンラダーの超伝導でも同様の機構がDagottoらにより提案されており(図44), 両者には明らかな関連がある[155, 156]. 恐らく彼らの研究の流れにおいて銅酸化物超伝導の理解にも適用されてきたのだろう(このような直観的な描像が果たしてどこまで真実を表すかは不明だが, 少なくとも分かったような気にさせてくれる)。

強結合極限の超伝導に弱結合の $T_c$ を与える表式3を適用できる保証はどこにもないが, 仮に $\omega_0$ を $J$ に置き換えると,

$$T_c = J \exp(-1/\lambda) \quad \text{式5}$$

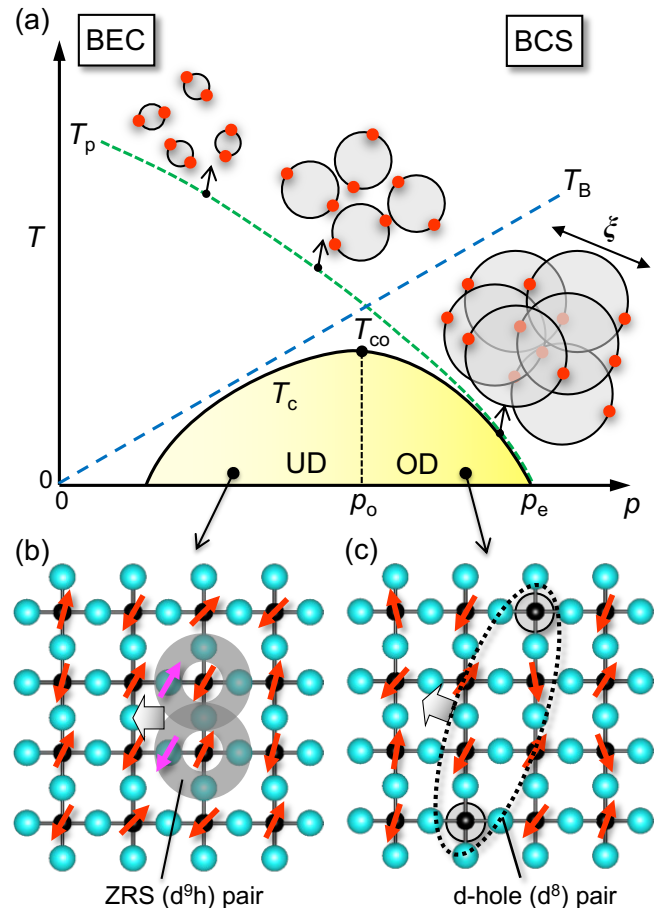
となる。 $J$ を1500 Kとすると, 現在の最高の $T_c$ の135 Kは, 指数関数項が0.09であることを意味する。一方, 高压下で得られた153 Kの $T_c$ は0.10に対応する[32, 33]. これらの値は奇しくも強結合BCS理論でA15化合物に対して考察された指数関数項の最大値0.1と一致する[3]. 乱暴な議論ではあるが, 経験的に糊のエネルギースケールの10%を得られる $T_c$ の最高値とするのは妥当かもしれない。期待される最高値が150 Kだとすると,  $T_{c0}$ の物質依存性を議論する際に問うべき本質的な疑問は, ある物質の $T_{c0}$ がなぜ高いかではなく, なぜ低いのか, 何が $T_{c0}$ を下げるのかということになる。これが銅酸化物の $T_{c0}$ を議論する出発点であり, 4.5節で詳細に議論しよう。

#### 4.3.2. ドーピング依存性

以上の考察はUD域での話である。そこでは $T_c$ より高温に, 強い引力によるZRSペアの形成が起こるクロスオーバーが存在する。その温度が図21の $T_p$ である。これに対応する実験データの異常として図20の擬ギャップ形成温度 $T^*$ が観測されている[157] (4.8.2.2節)。 $T_p$ において小さなpreformed pairsが形成され, 温度低下とともにその波動関数が拡がり,  $T_c$ において互いに重なり合って位相を揃える結果として超伝導が起こる。よってZRSペアがBECした超伝導とみなされる[45]. 2DのBEC温度 $T_B$ は粒子数, ここではZRSペアの数 $p/2$ に比例するので(2.4.2節),  $T_c$ は $p$ に比例して上昇するはずである。確かに実験で得られた $T_c$ は $p$ とともに上昇するが線形関係ではなく, さらに $p$ がある程度以上にならないと超伝導は観測されないように見える(図20のLa214におけるように)。後に4.5.2節で詳細に議論するように, このずれは現実物質のランダムネス

に由来すると考えられる[87, 89].

さらにドーピングが進むと $T_c$ は減少に転じる。反強磁性スピンバックグラウンドの崩壊が進む結果, ZRSペアを作る有効的な引力相互作用が弱くなるため $T_p$ が低下して,  $p_0$ 以上で $T_B$ より低くなる。よってOD域では $T_B$ ではなく $T_p$ が $T_c$ とスケールすることになる。この事実はLa214のOD試料を用いた中性子非弾性散乱実験により明らかにされた。観測された動的スピン帯磁率( $T_p$ を決定する)が $T_c$ と比例関係にある[152]. この関係はもちろんUD域には適用されない。



**Fig. 21.** (a)  $T$ - $p$  phase diagram and Cooper pairing for copper oxide superconductivity based on the BCS-BEC crossover in cold atom gas systems, as shown in Fig. 10. In the underdoped (UD) regime, to the left of the optimum hole concentration  $p_0$ , a large pairing interaction caused by a fluctuating but relatively rigid antiferromagnetic spin background keeps  $T_p$  elevated. Preformed pairs form at  $T_p$  during cooling, followed by BEC at  $T_B$ ; a preformed pair is represented by a circle with two electrons (red balls); they are out of phase above  $T_B$ , as indicated by their random orientation, but in phase below it. BEC superconductivity occurs in real space below  $T_c \sim T_B$ . A small ZRS ( $d^9h$ ) pair is expected just below  $T_p$ , as depicted in (b), but an actual Cooper pair below  $T_c$  can be longer, measuring around 5–7 unit-cell length ( $\xi = 2$ –3 nm) in the plane. In the overdoped (OD) regime to the right of  $p_0$ , the antiferromagnetic spin background becomes weaker and diluted, making pairing interactions less effective and decreasing  $T_p$ . BCS superconductivity occurs in momentum space when larger d-hole ( $d^8$ ) pairs, as illustrated in (c), form below  $T_p$  and immediately overlap to one another to be in phase

below  $T_c \sim T_p$ , producing Cooper pairs. Higher doping above the end  $p_c$  suppresses superconductivity, leaving a normal metal state (Fermi liquid) with unpaired  $d$  holes moving in a paramagnetic background.

UD域の小さなZRSペアと異なり, OD域では弱い引力を反映して大きなペアが $T_p$ 以下で形成される. それとほぼ同時に波動関数が重なり合って $T_c$ で一気に超伝導状態に落ち込む. これはまさにBCS超伝導の描像である. このBCS超伝導では, 図19のような実空間ペアリングではなく, 図7のフォノン機構と同様の運動量空間ペアリングが想定される. 1つ目のホールが, 常磁性のspinバックグラウンドの中に反強磁性的な銅spin配列をもつ領域を瞬間的に誘起し, そこに反強磁性相互作用を好む2つ目のホールが引き寄せられる. この仮想過程を通して生じる有効的な弱い引力が大きなクーパーペアを生み出す.

このように銅酸化物超伝導の $T$ - $p$ 相図は,  $p$ の増加とともに引力が低下することを考慮すれば, BCS-BECクロスオーバーの図10を左右反転させたものとなっていることに気づく[45]. ただし重要な違いとして, 冷たい原子気体のように粒子数一定ではなく, ホール数が相互作用の大きさと連動して変化することに注意する. ホールドープとともに上昇する $T_B$  (UD域で $T_c$ を決める)と低下する $T_p$  (OD域で $T_c$ を決める)の兼ね合いにより, 図21のような $p_0$ で最大値 $T_{c0}$ をもつ $T_c$ ドームが出現することになる.

常伝導金属相に近付くにつれ, 伝導キャリアの実体は実空間でイメージされるZRSから, 運動量空間でよく記述されるバンド的な $d$ ホールへと変化するだろう. 最終的に $p_c$ を超えると,  $d$ ホールが独立に伝導を担うフェルミ液体の常伝導金属となる. 図18のバンド図を見ると, ホール数が増えてフェルミ準位が下がると, ホールキャリアの波動関数における $Cu-d_{LHB}$ 状態の寄与が増加することが分かる(ホールが $d$ 軌道にも入ってspinをもつ $d$ 電子が減る). 加えて4.5.1節で述べる頂点酸素が $CuO_2$ 面に近づく効果により $d_{LHB}$ バンドが相対的に上昇するため,  $d$ - $p$ 混成がさらに増大する. 結果として高ドープ域では, ZRSのようなspin自由度をもたず, より広がった $d$ ホール(本質的には $d$ - $p$ ホールだが, 相対的に $d$ 軌道の寄与が増した)が伝導を担うことになる. このようなホールキャラクターの変化は, 常伝導状態のARPES実験で観測されている[53]. 低ドープ域で粒子として振る舞っていたホール( $k$ 空間に小さなフェルミ面を作る)は, 高ドープ域で波となって広がったバンドホール(大きなフェルミ面をもつ)に変化する. 結果としてクーパーペアの性質もドーピングとともにZRS ( $d^9h$ ) ペア(図21b)から $d$ ホール ( $d^8$ ) ペア(図21c)へと徐々に変化していくだろう.

#### 4.3.3. クーパーペアの大きさ成形

最後に銅酸化物超伝導の一般的な特徴として, 2.4節で述べたクーパーペアの大きさ成形に触れる. BEC領域では $T_p$ で図21bのような強結合極限の最小ペアが形成されるが, 低温ではその波動関数が広がって $T_B$ で重なり合う. その時にペアが占める面積( $\xi^2$ )は  $(2/p)a^2$  ( $a = 0.39$  nm)で与えられ, 例えば $p = 0.08$ で $\xi = 5a \sim 2$  nmとなる. 最適ドープ域近傍における実験から面内の $\xi$ は2-3 nmとされており, 確かにBEC超伝導が実現している. よって実際のクーパーペアは, 図21bのように極端に小さくはなく, ある程度の広がりをもつが, それでも強い引力を反映して他の超伝導と比べて1-2桁小さい. 一方, OD域のBCS超伝導では弱結合の大きなクーパーペアができると思われる(図21c). 結果としてクーパーペアはホールドープとともに大きくなる.

クーパーペアの形に関しては, 図19から明らかのように,  $dx^2-y^2$ 軌道の重なりから実空間クーパーペアリングは $[1\ 0\ 0]$ と $[0\ 1\ 0]$ 方向に起こりやすく, その中間の $[1\ 1\ 0]$ ,  $[1\ -1\ 0]$ 方向には起こらない. 同位相で並べた $dx^2-y^2$ 軌道間の重なり積分は, 前者で最大, 後者ではゼロとなる. 運動量空間での超伝導ギャップは, 前者では強い引力が働くため最大となり, 後者ではゼロとなる[158]. 結果として, クーパーペアおよび超伝導ギャップはともに, 図11bのような $dx^2-y^2$ 波のクローバー形状をもつことになる[159]. 一方, クーパーペアのspin成分は, 背後にある反強磁性相互作用から期待されるように,  $s$ 波と同じシングレットである. 隣り合う銅spinはアップ・ダウンと並ぶため, それとZRSを作る酸素ホールはそれぞれダウン・アップのspinをもつペアとなる. spinシングレットは $d$ 波超伝導と整合する.

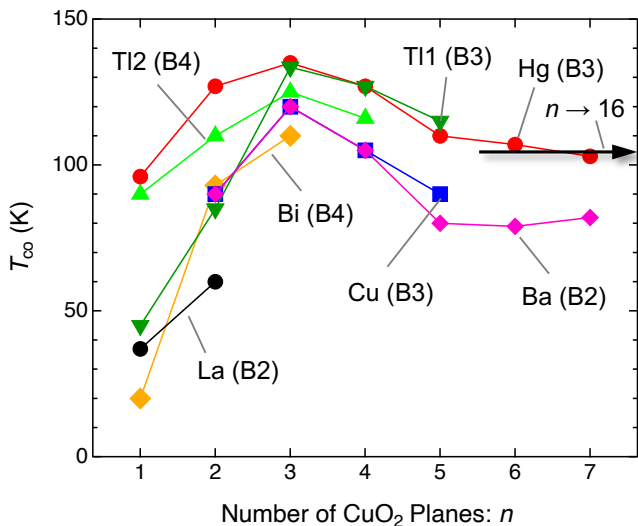
クーパーペアが $d$ 波であることは, 2.4.3節で述べたように, 電子間の相互作用が基本的に電子相関による斥力であることを反映する. 斥力であるため原点でノードをもつ対波動関数が選ばれる. 電子相関が電子をspinとして局在させて反強磁性秩序を生み出し, ホールドープの結果として反強磁性spin揺らぎがもたらされる. 一方で斥力である電子相関がそこを動きまわるホールには逆に有効的な引力を与える結果, 銅酸化物超伝導が起こるのである. 多体効果の妙と言えよう. 同様の斥力起源のペアリング機構は希薄電子ガスにおける電荷揺らぎ超伝導でも見られる(5.4.4節, 図45c).

#### 4.4. $T_c$ の物質依存性に関して注目すべき実験結果

4.3節の超伝導機構に基づき,  $T_c$ の物質依存性を議論しよう. 仮に $(T_c/T_{c0})$ - $p$ 相図がすべての銅酸化物超伝導体に共通であったとしても,  $T_{c0}$ は物質毎に大きく異なる. 固体化学者にとって最も知りたいことはその理由である. ここでは最初に $T_c$ の物質依存性を議論する上で注目すべき4つの実験事実を挙げる. 4.4.1節で $T_{c0}$ の $CuO_2$ 面枚数 $n$ 依存性を, 4.4.2節で $\mu$ SR実験から導き出された植村プロットを, 4.4.3節で $T_c$ - $p$ 関係を, 4.4.4節で $T_{c0}$ - $p_0$ 関係を議論する.  $T_{c0}$ の $n$ 依存性は広く知られているが, 適当な解釈は与えられていない. 植村プロットもその重要性は広く認識されているものの, 超伝導機構にうまく取り込まれているとは言い難い. 4.4.3節, 4.4.4節ではこれまですべての物質に共通して成り立つと広く信じられてきた,  $p = 0.16$ を中心とするパラボリックな $T_c$ - $p$ の関係式が, 実はLa214以外のほとんどの物質に適用できないことを明らかにするとともに, 真の $T_c$ - $p$ 関係を見出す. これらの実験事実を基に, 4.5節で何が $T_c$ を決めるのかを議論しよう.

##### 4.4.1. $T_{c0}$ の $CuO_2$ 面枚数依存性

注目すべき化学トレンドの1つ目は, 図22に示すように,  $T_{c0}$ が $CuO_2$ 面の枚数 $n$ に対して物質系を問わず同じように変化して, 常にC3で最高となることである[96, 117, 160]. 最高の $T_{c0}$ をもつHg系ではC1からC3まで順に $T_{c0}$ が97, 127, 135 Kと上昇し, その後C7まで127, 110, 107, 103 Kと徐々に低下する. さらに $n = 16$ まで $T_{c0}$ は105 Kでほぼ一定となる[160]. T12系列ではC1からC4で90, 110, 125, 116 Kと変化し, T11系列ではC1からC5で45, 85, 133.5, 127, 115 Kと変化して, ともにC3が最高の $T_{c0}$ をもつ. また, Cu1212などのCu系化合物でもC2からC5で90, 119, 105, 90 Kと変化し, やはりC3で最高となる. 結果として, C3で $T_{c0}$ が最高となる共通の理由が求められる. もしくは4.3.1節の最後に述べたように, なぜC1, C2で $T_{c0}$ が下がるのか, C5以上でC3より少し低い一定値に近づくのかを説明しなければならぬ.



**Fig. 22.**  $T_{co}$  versus  $n$  plots for various compound series (Table 1) [96, 160, 161]. 'Hg', 'Bi', 'Cu', 'Ba', and 'La' refer to a group of compounds that typically contain Hg1201, Bi2201, Cu1212, Ba0212, and La214, respectively. 'T11' and 'T12' are T1 series with single (B3-NC) and double T1O sheets (B4-NC) in the block layers, such as T11201 and T12201, respectively. The  $T_{co}$  for the Hg series remains nearly constant at around 105 K until a large number of  $n = 16$  [160], as indicated by the arrow.

一方、同じ $n$ でも $T_{co}$ にばらつきがある。特にC1では、Hg, TI2, La, Biの順に97, 90, 39, 25 Kと大きく低下し、 $T_{co}$ を下げる何らかの要因がこの順に大きくなることを意味する。C2ではばらつきが小さくなり、C3ではHg, TI2, Cu, Biの順に135, 125, 120, 110 Kとさらに差が縮まる。 $T_{co}$ を下げる要因の物質依存性はC1, C2, C3の順に小さくなり、さらに $n$ 大でC3と同程度に留まる。われわれはなぜC3で $T_c$ が最高になるのか、Hg1223が最高の $T_c$ をもつのか、C1で $T_{co}$ が大きくばらつくのかを理解したい。

図22の化学トレンドを物理的な視点から説明する試みもある。例えば3つの効果として、クーパーペアのCuO<sub>2</sub>面間量子トンネリング、CuO<sub>2</sub>面毎の不均等なホール分配、超伝導と競合する秩序の寄与を合わせて説明できるとされている[162]。しかしながら、このように複数の寄与を持ち出せば大概の化学傾向は説明できてしまうだろう。さらに同じ $n$ での $T_{co}$ のばらつきは考慮されていない。本稿では固体化学的な見地から、より単純で合理的な理解を試みる。

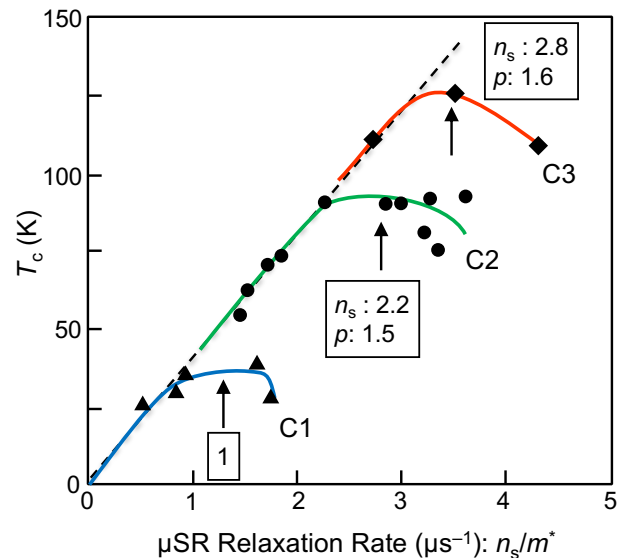
#### 4.4.2. 植村プロット

$T_c$ と $p$ の関係について重要な実験結果が植村らによる $\mu$ SR実験から得られた[163-165]。図23は植村プロットと呼ばれる、その結果を再現したものである。C1, C2, C3の様々な物質系に対して、横軸に $\mu$ SR実験から決定された緩和率の絶対零度外挿値を、縦軸に $T_c$ をプロットする。この緩和率は超伝導に寄与するキャリア密度 $n_s$ を有効質量 $m^*$ で割った量に比例するとされている[163]。伝導層が共通のCuO<sub>2</sub>面からなり面間の結合が十分弱い(4.6.2節)[166]ことから、面内バンドの $m^*$ の物質依存性を無視するのは合理的であり、 $T_c$ は $n_s$ に比例することになる。同様の比例関係は銅酸化物以外の超伝導体にも見出されており、超伝導の一般的な性質と言える[164]。

植村プロットは、C1, C2, C3の $T_c$ が低ドーピング域では $n_s = 0$ から共通の直線に沿って上昇し、高ドーピング域では異なる $n_s$ で飽和した後に低下することを示す。つまり $T_{co}$ が高くなる理由

は、より多くのホールをドーピングできたからということになる。逆に言えば、C1, C2ではより小さい $n_s$ で $T_c$ が頭打ちする理由があることを意味する。この事実を説明する鍵は、後に4.5.1節で述べる頂点酸素の効果[167]と、4.7.2節で議論する超伝導層の厚さにあると考えられる。

$T_{co}$ となる $n_s$ はC1, C2, C3の順に大きくなる。C1を基準にとると、C2, C3の値は2.2倍, 2.8倍となる。 $n_s$ は単位体積当たりのキャリア数なのでCuO<sub>2</sub>面当たりのキャリア数 $p$ には比例しない。 $n$ が大きくなると、CuO<sub>2</sub>面が高密度に積層してブロック層に対するその体積分率が上がるためである。Hg系の結晶構造データを基に見積ると、 $T_{co}$ となる $p_0$ の比は、C1:C2:C3 = 1:1.5:1.6になる。C1の $p_0$ を0.16とすると、C2, C3の $p_0$ はそれぞれ0.24, 0.26となる。よって確かにCuO<sub>2</sub>面の枚数とともに $p_0$ が大きくなって高い $T_{co}$ が得られる傾向が見て取れる。



**Fig. 23.** Uemura's plot of the relationship between  $T_c$  and  $\mu$ SR relaxation rates extrapolated to zero temperatures. The latter scales to  $n_s/m^*$ , where  $n_s$  and  $m^*$  are superconducting carrier density per unit volume and effective carrier mass, respectively [163]. The arrows represent the estimated  $T_c$  maximum positions for compounds C1 (triangle), C2 (circle), and C3 (diamond). The boxes show how the  $n_s$  values at the peak maximum differ from that of C1 for the same  $m^*$ . The corresponding  $p$  values per Cu in the CuO<sub>2</sub> plane are also provided, calculated based on the crystal structures of the Hg series C1, C2, and C3 compounds, with uniform hole distributions across the CuO<sub>2</sub> planes.

#### 4.4.3. Tc-p関係

植村プロットは $p_0$ が一定ではなく、 $n$ とともに変化する可能性を示した。しかしながら現在広く受け入れられているのは、La214系に対して得られた $p_0 = 0.15 \sim 0.16$ がすべての系で共通という見方である[143, 168, 169]。例えば、しばしば引用されるPreslandらの論文では、Bi, Tl系において金属元素置換を施してホール量を系統的に調整した固溶体のデータをLa214のカーブに追加して、一般的な $T_c$ - $p$ 関係式

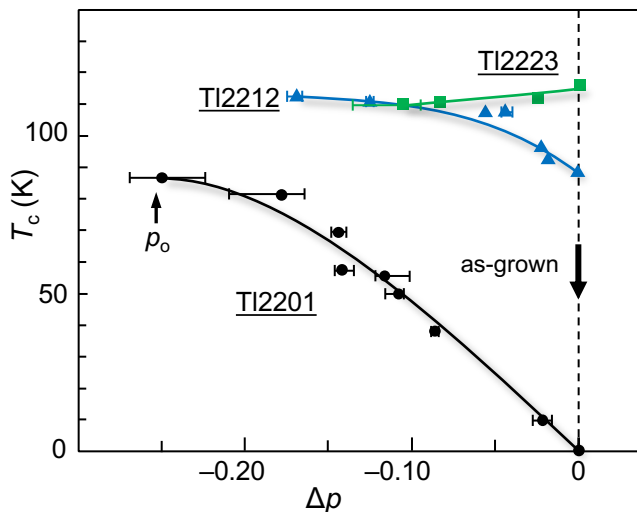
$$T_c/T_{co} = 1 - 82.6(p - 0.16)^2 \quad \text{式6}$$

が導かれ、このパラボリックな関係式が現在広く用いられている[143]。さらに $p$ の絶対値を見積もるのが困難な場合には、逆に $T_c$ から $p$ を推定するために用いられることも多い。その $p$ を用いて物理量のホール濃度依存性が議論される場合も見受けられる。

しかしながら、この関係式が常に成立するかには疑問の余地がある。論文で用いられたBi, Tl系固溶体の $p$ は相対値であり、その絶対値はLa214の $T_c$ - $p$ 関係に合うように決めたとされている。よって式6の関係が一般的であるとする強い実験根拠はないと言ってよい。かつてはパラボリックでない $T_c$ - $p$ 関係があるとの主張もあった[167]。そこでは $0.12 < p < 0.25$ に幅広いプラトーが見られ、 $0.20$ を越えるところで $T_{c0}$ を取る物質の存在を示唆する。以下ではこれまで蓄積されてきたデータを眺め、真の $T_c$ - $p$ 関係を明らかにしよう。

La214を除くほとんどすべての銅酸化物超伝導体では、化学組成から形式電荷を見積もり、CuO<sub>2</sub>面のホール量を決定することは容易でない。なぜなら4.1.4節で触れたように、複雑な結晶構造と組成および非化学量論性、さらには予期せぬ元素置換が起こるからである。4.4.5節でまとめるように $p$ の決定法として、化学滴定法、中性子回折による結晶構造解析、NMR、ARPES、ホール係数、ゼーベック係数測定などが用いられてきたが、どの手法にも信頼性および汎用性の点から限界がある。結果として、 $T_c$ ドームのトップを含む明確な $T_c$ - $p$ 関係を与えるデータの数は限られる。

一方、同一試料の酸素量を調整する、または系統的に元素置換を行うことで $p$ の相対値 $\Delta p$ を精度良く決めることが可能となる。島川らは、Tl2系のC1, C2, C3試料を用いて系統的な低温還元実験を行った[170]。as-grown試料から始めて、還元処理による試料の重量減少から酸素量変化を見積もり、その2倍をホール数変化として信頼できる $\Delta p$ を決定した。図24に彼らが得た $T_c$ と $\Delta p$ の関係を示す。C1のTl2201のas-grown試料は非超伝導であり、還元により酸素を抜くとホールが減って $T_c$ が上昇し、 $\Delta p = -0.25$ において90 Kあたりで飽和する。一方、C2のTl2212のas-grown試料は $T_c = 87$  Kの超伝導体であり、還元によりTl2201と同様に $T_c$ は上昇するが、その変化は小さい。C3のTl2223のas-grown試料は $T_c = 115$  Kの超伝導体であり、ホールが減ると $T_c$ が僅かに低下する。よって、それぞれの試料の $\Delta p = 0$ は、この順に $T_c$ ドームの右端、頂点の少し右(OD)、頂点の少し左(UD)にあることになる。このようにTl2系で観測されるのは、 $T_c$ ドームの一部に過ぎない。as-grown試料のブロック層のホール供給能力が同じならば、 $n$ の増加により低ドーピング側に移動するのは自然である。



**Fig. 24.**  $T_c$  variations with decreasing  $p$  in the Tl2 series of compounds [170]. For each compound,  $\Delta p$  represents the hole concentration in comparison to the as-grown sample prepared at 880–890 °C in an oxygen atmosphere. To determine  $p$  changes, oxygen loss was measured in weight during annealing at 350–600 °C in an argon atmosphere. Tl2201, Tl2212, and Tl2223 have partially visible  $T_c$  domes, with  $\Delta p = 0$  at the right end, slightly right of the apex (OD), and slightly left of the apex (UD), respectively. Tl2201's half- $T_c$  dome is more than twice as large as La214's.

図24が示す最も重要な事実はTl2201のデータがOD域にある $T_c$ ドームのほぼ半分を観測しており、その $p_0$ が $\Delta p = -0.25$ にあることだ。この値はLa214の $T_c$ ドームの対応する値0.1と比べて2倍以上大きい。これまでユニヴァーサルと考えられてきた式6の $T_c$ - $p$ 関係は少なくともTl2201では成り立たない。もし一般的な関係があるとすれば、 $p$ の規格化も必要となる。図25aにTl2201とLa214の $T_c$ - $p$ 関係を比較した。ただし上記のTl2201データは $p$ の絶対値が不明のため、Cu NMR実験から得られた値( $(T_c/K, p) = (72, 0.27), (42, 0.30), (0, 0.41)$ ) [171]、図25a中の黒色の白抜き丸データと整合するように、 $\Delta p = 0$ を $p = 0.41$ に置いた。La214と比べてTl2201の $T_c$ ドームは明らかに高ドーピング域に広がっている。

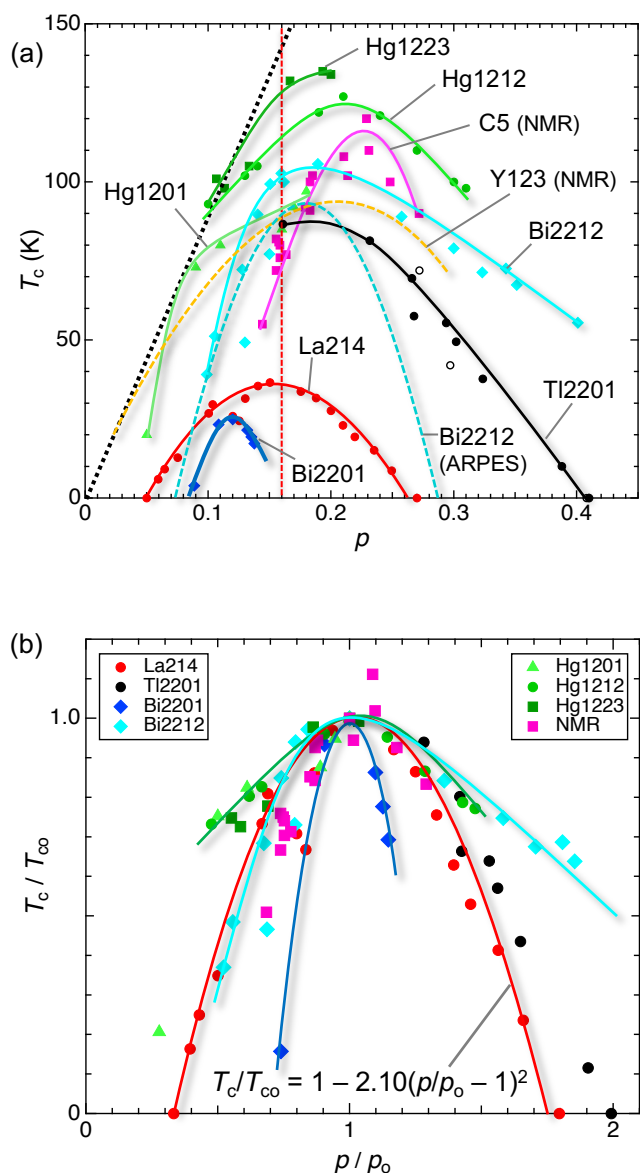
さらに代表的な物質系において、化学滴定やNMRおよびARPES実験から見積もられた $T_c$ - $p$ 関係を図25aに示す。これらの手法は比較的信頼できる $p$ の絶対値を与えると思われる(4.4.5節, 4.6.2節)。化学滴定から求めたHg1212の $T_c$ ドームは明らかに $0.20$ を超えてピークを示す[129]。Bi2212のドームはLa214の $0.16$ より若干大きい値にピークをもつ[126] (高ドーピング側に伸びる非対称な形状はBiの混合原子価の影響かもしれない)。同じくBi2212のARPES実験において、同一結晶のその場アニリングを利用して描かれた $T_c$ ドームはLa214と相似形で明確に $0.02$ だけ高ドーピング側にシフトする[172]。後述する多層系のCu NMRのナイトシフトから見積もられた $T_c$ - $p$ 関係は、 $p = 0.23$ にピークを示す(4.6.2節)[166]。さらにNMR実験によるY123およびその元素置換系の $T_c$ ドームトップは $0.21$ あたりに位置する[173]。一方、どれよりも低い $T_{c0} = 25$  KをもつBi2201試料( $(\text{Bi}, \text{Pb})_2(\text{Sr}, \text{La})_2\text{CuO}_6$ )において化学滴定から決定された $T_c$ ドームは $0.12$ に中心をもち、明らかに幅が狭い[174]。結果として、La214の $0.16$ を中心とするパラボラは共通ではなく、 $T_{c0}$ が高いほどドームは高ドーピング側にシフトすることが明確に読み取れる。植村プロットから示唆されたように、 $p_0$ が大きい程 $T_{c0}$ が高いという傾向は確かに成り立つ。

図25aの結果を $T_{c0}$ と $p_0$ で規格化した関係を図25bに示す。La214に対する実験データ[140]はパラボリックな関係

$$T_c/T_{c0} = 1 - 2.10(p/p_0 - 1)^2 \quad \text{式7}$$

で記述できる(Preslandの式と等価)。ほとんどの物質はこのカーブに近い分布を示し、 $T_{c0}$ と $p_0$ で規格化した共通のパラボリックな関係が存在するようになる。しかしながら、Hg系のドームはより低ドーピング域に広がっている。またBi2201のドーム幅は明らかに狭い。つまり、超伝導が現れるのに、より多くのホールを必要とし、より少ないホール量で超伝導が消える。これらの違いの原因は、Hg系が比較的「クリーン」な系であること、およびBi2201が銅酸化物超伝導体中で最も「汚い」系であることに関係すると思われる。 $T_{c0}$ と $p_0$ で規格化した共通な $T_c$ と $p$ の関係が存在するとは言えず、ホール量以外の物質依存

する要因が $T_c$ に影響していることになる。それは4.5.2節で述べるランダムネス効果と思われる。

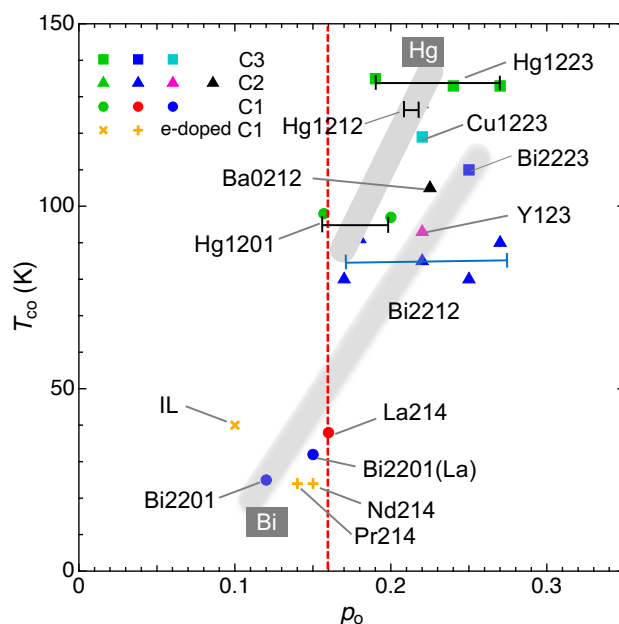


**Fig. 25.** (a)  $T_c$  versus  $p$  plot for selected compounds: La(Sr)214 with  $p = x$  [140]; Bi2201 [174], Bi2212 [174], Hg1201 [175], Hg1212 [176], and Hg1223 [176] with  $p$  determined by chemical titration; TI2201 [170], assuming that  $\Delta p = 0$  in Fig. 24 corresponds to  $p = 0.41$  based on NMR experiments that show  $(T_c/\text{K}, p) = (72, 0.27)$ ,  $(42, 0.30)$ , and  $(0, 0.41)$  (open circles) [171]. The ‘C5 (NMR)’ plot depicts the  $T_c$ - $p$  relationship derived from Cu NMR measurements for each  $\text{CuO}_2$  plane in the C5 multilayered systems of the Hg and Ba series of compounds (Section 4.6.2; Fig. 34) [166]. The ‘Y123 (NMR)’ plot is also based on Cu NMR measurements, which selectively observed Cu in the  $\text{CuO}_2$  plane [173]. The ‘Bi2212 (ARPES)’ plot uses the ARPES dataset [172]. The dotted line on the left side depicts a possible  $T_B$  line with an 850 K slope (Fig. 37). (b) A normalized plot containing the majority of the data from (a). The red parabola fits the La214 data, disregarding the three points near the dip at around  $p = 0.125$ :  $T_c/T_{c0} = 1 - 2.10(p/p_0 - 1)^2$ , which corresponds to Presland's relation (Equation 6). Other  $T_c$  dome curves are displayed for

Bi2212, Hg1212, and Bi2201.

#### 4.4.4. $T_{c0}$ - $p_0$ 関係

前節で述べたように $T_c$ - $p$ 関係を示すデータ数は限られるのに対して、ある系の最高の $T_c$ 近傍の試料のみを用いて行われたピンポイント研究は数多い。結果として $T_{c0}$ - $p_0$ の関係には多くのデータが蓄積されている。ただし報告されたデータの信頼性に加えて、ドームの頂点近傍の $T_c$ - $p$ 関係の観測なしに $p_0$ を決定するには大きな誤差が伴うことに注意が必要となる。 $T_c$ ドームの頂点付近では $T_c$ の $p$ 依存性が小さく、さらに $p$ が $p_0$ からUDとOD側へ同量だけずれることでほぼ同じ $T_c$ 値が得られることから、 $p_0$ 実験値のばらつきは避けられない。さらに多くの論文で式6を仮定して $T_c$ から $p$ の評価が行われており、数値の引用には注意が必要となる。ここではできる限り信頼できるデータを抜粋して、それらしい化学傾向を見出そう。



**Fig. 26.**  $T_{c0}$  versus  $p_0$  plot. The data is presented in Table 1. The marks' shapes distinguish C1 (circle), C2 (triangle), and C3 (square), while the colors distinguish the material series. The plus and cross signs represent electron-doped C1 compounds. The error bar shows the variability in  $p_0$  between studies. The thick grey lines highlight chemical trends in the Hg and Bi systems.

図26に様々な物質系に対して得られた $T_{c0}$ と $p_0$ の関係をまとめた。 $p_0$ の決定における実験的な不確かさから、例えばBi2212では0.17から0.27の広い範囲に分布する。それでもなおBi系、Hg系では、 $n$ の増加とともに $p_0$ と $T_{c0}$ がともに増える傾向が明確に見てとれる。他のデータも全体として、 $T_{c0}$ が高いほど $p_0$ が大きく、特に $T_{c0}$ が100 Kを超える場合の $p_0$ は0.20を超える。この傾向は植村プロットの示唆と整合し、そこでC1に $p_0 = 0.16$ を仮定して見積もったC2, C3の $p_0 = 0.24, 0.26$ とも符合する(図23)。結果として、 $T_{c0}$ と $p_0$ が正の相関をもつことは明らかであり、La214に対する $T_c/T_{c0} = 1 - 82.6(p - 0.16)^2$ の関係はユニヴァーサルなものではないと結論される。

#### 4.4.5. ホール濃度決定法とその他の $T_{c0}$ - $p_0$ データ

ここではホール濃度を定めるための実験手法の特徴と信頼性を整理するとともに、 $p_0$ が物質に依存することを示すた

めに前節で用いたデータの詳細と追加のデータを示す。若干、細かい議論になるので、興味のない読者は読み飛ばして次章に進んでもらいたい。

酸化還元反応を用いる化学滴定 (Chemical titration: CT) によるCuの価数分析は $p$ の決定法として有用である[174, 177]。銅酸化物の単相試料を酸に溶解し、過剰のヨウ化カリウム溶液を加えると、ヨウ化物イオン $I^-$ が酸化されてCuIが沈殿し、同時にヨウ素 $I_2$ が遊離する。生じたヨウ素をチオ硫酸ナトリウム標準溶液により滴定することで、元の銅イオンの価数 ( $2 + p$ ) を決めることができる。La<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>の化学滴定で見積もられた銅の価数は2.140であり、ミナルな $x$ とよく一致する[178]。特筆すべき結果は、前節で示したように、低い $T_{co} = 25$  KをもつLa置換Bi2201の $p_0$ が0.12であり、La214より有意に低いことである[126, 174]。Raoらはこれを基に $T_{co}$ が高い系ほど大きい $p_0$ をもつ傾向を見出した[174]。CTはその他にもBi2212, Bi2223, Hg1201, Hg1212, Hg1223に適用された(表1, 図25)。ただし、CTは万能ではなく、CuO<sub>2</sub>面以外に銅が含まれる場合(例えばY123)には平均の価数しか得られないため使えない。また、BiやTlなどの価数が変化しうるaliovalent元素の存在下では、Cuの価数を見積もるのに注意が必要となる[177, 178]。

全化学組成決定法として粉末中性子回折実験のリートベルト解析による構造解析がしばしば用いられた[97, 123, 179-181]。中性子回折実験は、軽い原子に鈍感なX線回折と比べて、HgやTlなどの比較的重い元素の存在下でも軽い酸素の位置や占有率を精度よく決めることを可能とする。また、一般的に単結晶試料は粉末試料より高品質と信じられているが、銅酸化物ではその合成の困難さと多成分であることから粉末試料の方が良質で精密構造解析に適している場合が多い。粉末中性子回折実験は特にHg系において $p$ 決定に利用された(表1)。特筆すべき成果の一つとして、山本らは注意深い試料合成を行って組成を制御し、化学分析と中性子回折実験を駆使して $p$ を決定した結果、 $T_c$ - $p$ のパラボリックな関係を導いた[129, 176]。さらに比較的高い $T_{co}$ をもつC1, C2, C3に対して、 $p_0 \sim 0.20$ - $0.22$ であることを見出した。特にHg1201では、最高 $T_c = 98.0$  Kの試料の化学組成をHg<sub>0.97</sub>Ba<sub>2</sub>CuO<sub>4.059</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.0088</sub>と決定し、 $p = 0.20$ を得た[129]。この例のようにHg系ではC原子(またはCO<sub>3</sub>分子)のHgサイト置換が避け難く、それを考慮すれば構造解析とCTからの $p$ 値はよく一致する[182]。このような高精度の構造決定はほとんど行われおらず、 $p$ の決定例は限られる。

徳永らはCuO<sub>2</sub>面内磁場での<sup>63</sup>Cu NMR実験から得られたナイトシフトのスピンの室温での値 $K_s^{ab}$ (RT)が $p$ と線形関係にあることを見出し、 $p$ を決定するための関係式

$$p = 0.502K_s^{ab}(\text{RT}) + 0.0462 \quad \text{式8}$$

を導いた[122, 166, 183-185]。椋田らによるレビュー論文ではPreslandの式6を仮定して補正した関係式( $p = 0.492K_s^{ab}(\text{RT}) - 0.023$ )が用いられたが[166]、本論文では式8を用いる[122]。この $p$ 決定手法は非常に有用だが、式8が常に成り立つわけではないことに注意する。高ドープ域では $T_c$ 以上の $K_s^{ab}$ は温度変化せず、確かに $K_s^{ab}(\text{RT})$ はよい指標とみなされる。一方、低ドープ域では反強磁性相関の発達や擬ギャップ形成(4.8.2.2節)の影響のため、 $K_s^{ab}$ は顕著に温度変化して低温で減少する。結果として便宜的に室温での値が用いられるが、そこでの式8の信頼性は高ドープ域と比べて低いと考えられる[122]。

NMR実験からC1のTl2201 ( $T_c = 80$  K), C2のBi2212に対

して得られた $p_0$ は、それぞれ0.278, 0.25であり、どれも0.16よりはるかに大きい。さらにNMR実験が結晶学的に異なるCuサイトを区別して観測できることを利用して、Y123のCuO<sub>2</sub>面の $p$ を選択的に評価することが可能となり、 $p_0 = 0.22$ が得られた(図26)[122]。図25aにはNMR実験から決定された、多層系超伝導体の $p_0 = 0.23$ に山をもつ $T_c$ - $p$ 関係が示されている(4.6.2節)。

ARPES実験は観測されたフェルミ面の大きさから正確な電子数を見積もる[172, 186]。Bi2212では測定チャンバー内のその場アニールにより系統的に $p$ を変化させる実験が行われた。得られた $T_c$ ドームはPreslandのパラボラに相似であり、0.02だけ高ドープ側にシフトしたものであった(図25a)[172]。APRES実験はよい $p$ 決定手法であるが、実験に清浄表面を必要とするため適用できる系は限られる[53]。さらに、小さなホールポケットが観測される低ドープ域では高い信頼性を有するが、大きなフェルミ面の一部が不明瞭となる高ドープ域ではそうではない。結果として、ARPESは低ドープ域で、NMRは高ドープ域で信頼性の高い $p$ 決定手法となる。

ホール係数 $R_H$ やゼーベック係数測定などの輸送現象測定からも $p$ が見積もられた[140, 187-191]。しかし、これらの物理量が妥当な $p$ を与えるかは必ずしも自明ではなく、さらにしばしば無視できない温度依存性を示すことが問題となる。 $R_H$ から求めた $p$ はUD域ではそれらしい値を与えるが、OD域ではそうではない。La214において $R_H$ から求めた $p$ はUD域では確かに $x$ に一致するが、OD域では大きく外れて、さらに符号反転してしまい、明らかに正しい見積もりを与えない[140, 187]。Bi2212のUD試料では、 $R_H$ がもっともらしい $p$ 値を与える[126]。またLa置換により $T_c$ が32 Kに上昇したBi2201 (Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>CuO<sub>7</sub> ( $x = 0.4$ )) では、 $R_H$ から $p_0 = 0.15$ が得られ、これは $T_{co}$ の近いLa214の値に近い[192]。一方、Tl2201のOD試料で $R_H$ から見積もった $p$ の変化は、4.4.3節の図24で述べた酸素量変化から求めた $\Delta p$ と矛盾する[188]。このように $R_H$ がUD域でのみ $p$ のよい指標を与えることは、4.3.2節で述べたように、ドーピングとともにホールの性質がUD域の粒子からOD域のバンド描像へと変化することに対応すると考えられる。結果として、ホール係数データのみから $T_c$ - $p$ 関係の全容を得ることは困難であり、解釈には注意が必要となる。

以上のように、 $p$ 決定には様々な実験的困難が付きまとうが、各手法の適用範囲と信頼性を注意深く吟味することにより、前節で議論した $T_c$ と $p$ の間の化学傾向が見てとれた。次章では、4.4節でまとめた注目すべき実験事実を矛盾なく説明するために、 $T_{co}$ および $p_0$ の化学傾向を決定する要因を考察する。これが物質開発を行う固体化学者にとって最も知りたいことである。

#### 4.5. 何が $T_{co}$ を決めるのか?

$T_{co}$ と $p_0$ の化学傾向を支配する2つの要因として、頂点酸素の役割とそれに基づくZRSの安定性(4.5.1節, 主にOD域で効く)、およびランダムネス効果(4.5.2節, UD域で決定的な役割を果たす)に着目しよう。どちらもこれまでの研究において指摘されてきた要因であるが、ここでは両者を合わせて総合的に議論し、 $T_{co}$ および $p_0$ の物質依存性に合理的な説明を与える。加えて $T_{co}$ を左右する第3の要因として、超伝導層の厚さが挙げられる。この効果はホールドーピングに対する3次元超伝導秩序の安定性と関係し、頂点酸素効果と同様の影響をもたらす。この点に関しては多層系物質の実験結果と合わせて、4.7.2節の理想的な電子相図の考察において議論する。

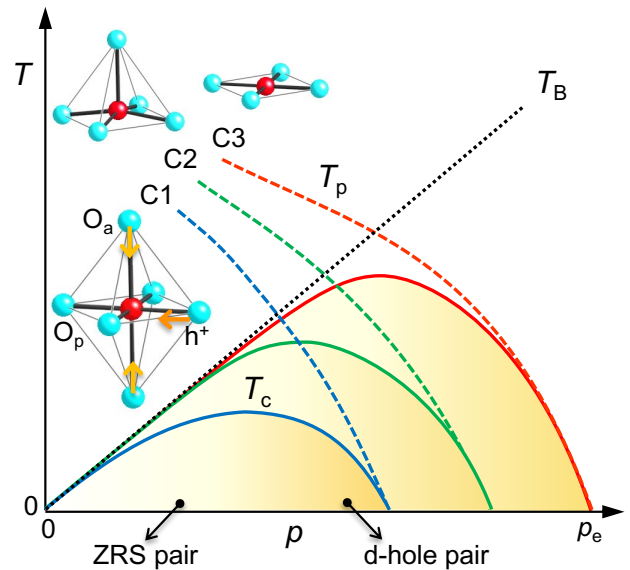
##### 4.5.1. 頂点酸素の役割

図21の電子相図で想定したように、ドーピングとともに $T_c$ は物質依存せず $p$ に比例する $T_B$ 線に沿って上昇するはずである。一方、反強磁性バックグラウンドの崩壊とともに引力が小さくなって $T_p$ が下がり、 $p_0$ 以上になると $T_c$ は減少に転じる。4.4節でまとめた植村プロット(図23)と $T_{co}$ - $p_0$ 関係(図26)は、高い $T_{co}$ がより多くのホール導入で得られることを明確に示す。つまり高い $T_{co}$ をもつ物質ほど、 $T_p$ の下がり方がゆっくりとなる。さらに $T_{co}$ の $n$ 依存性(図22)から常にC3で最高の $T_{co}$ が得られるという事実は、 $n$ とともに $T_p$ の下がり方がゆっくりとなり $p_0$ が大きくなり、C3を越えると傾向が逆転することを意味する。これらに関する重要な要因は、太田・遠山・前川によって提案された頂点酸素の役割であろう[193]。彼らは頂点酸素 $O_a$ と面内酸素 $O_p$ サイトにあるホールに対する静電ポテンシャルを算出し、その差が大きい物質ほど高い $T_{co}$ をもつという化学傾向を見出した。つまりホールが $O_p$ サイトを好むほど、 $T_{co}$ と $p_0$ が高くなる傾向がある。逆に $O_a$ が $CuO_2$ 面の電子状態に影響を及ぼし、その効果が強いほど $T_{co}$ と $p_0$ は下がる。

#### 4.5.1.1. 頂点酸素効果の物質依存性

図15のように、C1のCu原子は上下に2つの $O_a$ を、C2では一方のみ、C3ではOPが1つ、IPは $O_a$ を持たない。よって $CuO_2$ 面に対する $O_a$ の影響はこの順に小さくなるはずである。もし頂点酸素が $T_p$ の下がりを助長して $T_{co}$ を下げる効果をもつならば、図27に模式的に示すように、 $O_a$ の影響を受けにくいC1、C2、C3の順に、高い $T_{co}$ が得られるのは自然と言える。一方、同じC $n$ でもCu- $O_a$ 距離( $d(Cu-O_a)$ )に応じてその影響は変化するだろう。C1のTl2201とHg1201の $d(Cu-O_a)$ はそれぞれ2.722 Å[128]、2.79 Å[194]であり、La214の2.4 Å[195]と比べてはるかに長い(図28)。よってTl2201とHg1201は小さい頂点酸素効果のため、より高い $T_{co}$ をもつことになる。両者の $T_c$ ドームはむしろ図27のC2、C3のドームのように、より高ドーピング域まで広がっていると予想される。この差が図22で見たC1における大きな $T_{co}$ のばらつきの一因だろう。一方、頂点酸素を1つしか持たないC2では $d(Cu-O_a)$ のばらつきの影響も小さく、C3では共通のIPの存在がさらに小さなばらつきをもたらす。ちなみにHg1223のOPの $d(Cu-O_a)$ は2.82 Åと大きい[123, 196]。

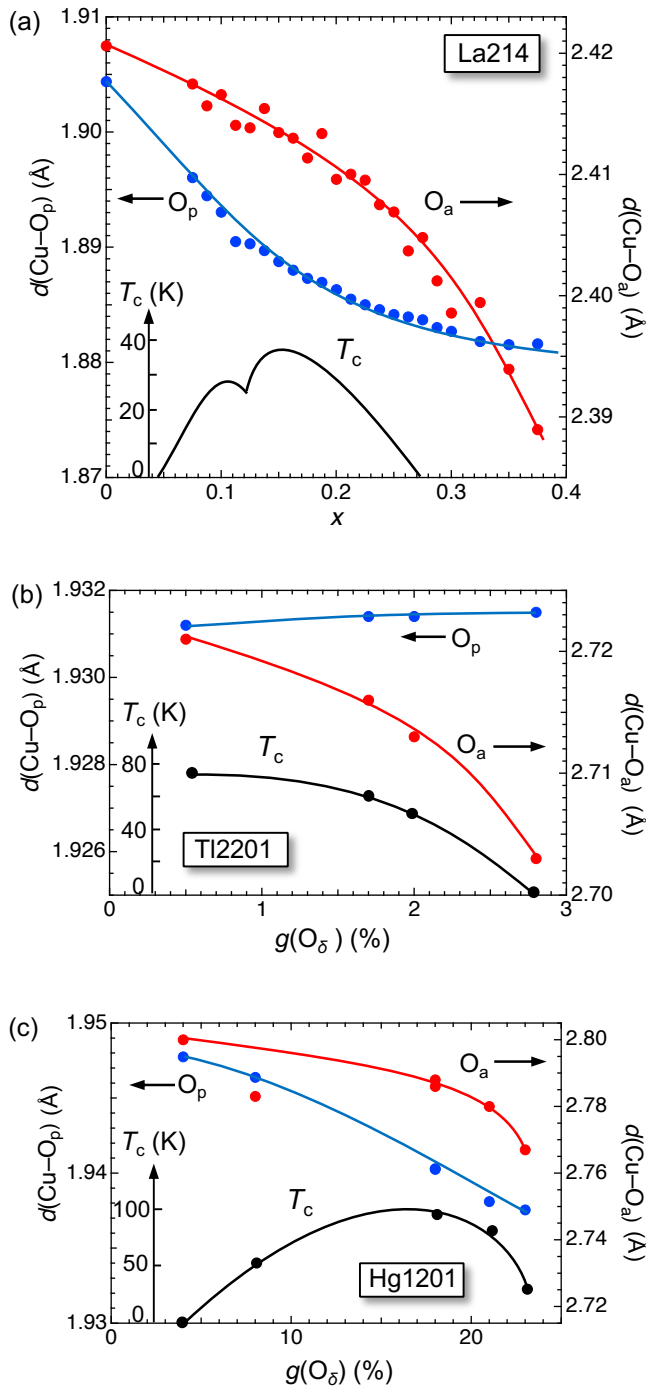
頂点酸素効果に関して興味深い物質系は、八面体の頂点サイトにそれぞれFやClイオンをもつC1の $Sr_2CuO_2F_{2+\delta}$ (F214;  $T_c = 46$  K)[197]、 $Ca_{2-x}Na_xCuO_2Cl_2$ (Cl214;  $T_c = 26$  K)[115, 116, 198]である。頂点原子がどちらも1価の陰イオンであることから、La214の場合の2価の酸化銅イオンと比べて、 $CuO_2$ 面に対する静電的影響は小さいはずである。結果として、確かにF214はLa214より高い $T_{co}$ をもつ。しかしCl214の $T_{co}$ は低く、頂点イオン効果のみですべての $T_{co}$ の物質依存性を説明することはできない。次の4.5.2節に述べるように、これらの物質が位置する低ドーピング域で顕著となるランダムネス効果が支配的と思われる。確かにCl214のSTM実験において、明瞭な不均一性が観測される[199]。



**Fig. 27.** Schematic representation of the  $T_c$ - $p$  relationship for the C1, C2, and C3 compounds in the absence of randomness effects, demonstrating the apical oxygen effect. The  $T_B$  line, proportional to  $p$ , represents the BEC temperature in two dimensions. The  $T_p$  curve, which generates hole pairs, shifts to the right as the apical oxygen effect decreases from C1 to C3. The  $Cu-O$  octahedron in the inset illustrates what happens as  $p$  increases, particularly above  $p_0$ : as  $O_a$  approaches the  $CuO_2$  plane, a hole at  $O_p$  ( $h^+$ ) moves to  $Cu$ , causing Cooper pairs' characters to change from ZRS to d-hole pairs. The change occurs at higher  $p$  levels in the order of C1, C2, and C3, resulting in a higher  $T_{co}$  at a larger  $p_0$ .

#### 4.5.1.2. 頂点酸素効果のドーピング依存性

頂点酸素効果がドーピングによりどう変化するかを検証しよう。C1のLa214 [195, 200]、Tl2201 [128]、Hg1201 [194]におけるCuと $O_p$ および $O_a$ 間距離のドーピング依存性を図28に示す。どのデータも系統的な組成をもつ一連の試料を用いて行われた粉末中性子回折実験結果に基づく(C2、C3に関しては、残念ながら同様のデータが見当たらない)。 $p$ の絶対値が不明なTl、Hg系ではホール量変化の目安として、過剰酸素サイト $O_\delta$ の占有率 $g(O_\delta)$ を用いた。他のサイトの占有率が1であり、異なる価数の原子による置換がなければ、 $p = 2g(O_\delta)$ となる。実際にはそうでないためにずれが生じるが、ホール量変化の目安となるだろう。



**Fig. 28.** Doping dependence of the Cu–O distances,  $d(\text{Cu}-\text{O}_p)$  (left axis) and  $d(\text{Cu}-\text{O}_a)$  (right axis), as determined by powder neutron diffraction experiments for (a) La214 [195, 200], (b) Tl2201 [128], and (c) Hg1201 [194]. In Tl2201 and Hg1201, the occupancy at the excess oxygen site  $\text{O}_\delta$  [ $g(\text{O}_\delta)$ ] replaces  $p$ , which may scale with  $2p$ . Each figure's lower inset depicts the corresponding  $T_c$  variation.

どの物質においても $d(\text{Cu}-\text{O}_a)$ はホールドーピングとともに顕著に減少する。これは $\text{CuO}_2$ 面のホール量が増えるとその正電荷に負電荷をもつ $\text{O}_a$ が引き寄せられるためである。La214では $x = 0.38$ までに1.3%減少する。このとき $d(\text{Cu}-\text{O}_p)$ も同程度の1.1%だけ減少するが、両者のドーピング依存性は明らかに異なる。 $d(\text{Cu}-\text{O}_p)$ は $x$ とともに最初に大きく減少した後、飽和する傾向を示すのに対して、 $d(\text{Cu}-\text{O}_a)$ は最初ゆっくりと

その後急激に減少する。どちらのドーピング依存性の変化も $p_0$ あたりで起こるように見える。一方、Tl2201では $g = 0.005$ で既に最適ホール量以上であり、0.028で超伝導が消える。この狭いOD域( $\Delta p \sim 0.046$ に対応する)において $d(\text{Cu}-\text{O}_p)$ はほとんど変化しないが、 $d(\text{Cu}-\text{O}_a)$ は $T_c$ の低下とともに小さくなる。Hg1201では $g$ が0.04–0.23と大きく変化し、これは $\Delta p \sim 0.38$ に対応して $T_c$ ドームのほぼ全域をカバーする。ここでも $d(\text{Cu}-\text{O}_p)$ 、 $d(\text{Cu}-\text{O}_a)$ ともに単調減少し、 $d(\text{Cu}-\text{O}_a)$ は特に $p_0$ 以上で急激に下がる。よってどの物質でも $p_0$ を越えると $\text{O}_a$ がCu原子に急速に近付く傾向が見てとれる。以上の実験事実は、 $\text{O}_a$ のCuへの接近が $T_c$ 低下の引き金となることを示唆する。

#### 4.5.1.3. ZRSの不安定化

頂点酸素が $T_c$ に影響する理由はZRSの安定性に関係すると考えられる[193]。単純化すると、 $\text{O}_a$ が離れている低ドーピング域ではホール $h^+$ は $\text{O}_p$ 上にいてZRSを作るが、高ドーピング域で負電荷をもつイオニックな $\text{O}_a$ がCuに近付くにつれて、図27の挿入図のように $\text{O}_p$ からCuに引き寄せられる。図18のエネルギーダイヤグラムでは接近する $\text{O}_a$ からの静電反発により、相対的に $d_{\text{LHB}}$ バンドが上がり、 $\text{O}_p$ の $2p$ バンドが下がる。結果として、 $d$ - $p$ 混成が強まってホール状態への $d$ 軌道の寄与が大きくなり、電子状態キャラクターが $p$ ホールから $d$ ホールのへと徐々に変化する。つまり、酸素の $p$ ホールを含むZRS( $d^9h$ )は不安定化し、 $d$ 軌道に不対電子スピンを持たない $d$ ホール( $d^8$ )へと変化する。図28のように $p_0$ を超えて $\text{O}_a$ が急速にCuに近付くのは、 $p$ ホールよりも近い位置にある $d$ ホールに引き寄せられるためだろう。ドーピングに伴うZRSから $d$ ホールへの特性変化はZhengらおよびRybickiらによる核四重極共鳴(NQR)およびNMR実験でも観測されている[201, 202]。

以上の考察を基に図27の理想的な相図を眺めてみよう。ドーピング初期において $T_c$ は、原点から $p$ に比例して増加する共通のBEC温度 $T_B$ 線に沿って上昇する。 $\text{O}_a$ を2つ持つC1では、強い頂点酸素効果のために、ZRSから $d$ ホールへの移行が少ないホール量で起こる。 $d$ ホールはCuスピン自身を消してしまうため、そうでないZRSと比べて反強磁性スピンバックグラウンドを著しく弱め、引力の起源が急速に失われるに違いない。結果として $T_p$ が下がり、 $T_c$ はこれに頭打ちされて低下すると考えられる。一方、 $\text{O}_a$ を1つしか持たないC2とC3のOPでは、より大きな $p$ でこの移行が起こるため、 $T_p$ 線が高ドーピング側に移動し、大きな $p_0$ で高い $T_{co}$ が得られることになる。

$\text{O}_a$ を持たないC3のIPでは、このような頂点酸素によるZRS不安定化が起こらないため、 $T_B$ 線に沿って $T_c$ は上昇し続けるだろう。しかしながら4.3.2節および図21に関して述べたように、 $\text{CuO}_2$ 面のホール量が増えるとフェルミ準位が低下して $d$ - $p$ 混成が増大し、最終的にはZRSから $d$ ホールへの移行は避けられない。加えて希釈効果により、有効的な磁気相互作用 $J_{\text{eff}}$ が小さくなるかもしれない。結果として、 $\text{O}_a$ ありの場合と同様に、 $T_p$ および $T_c$ は減少に転じるはずである。頂点酸素の影響は、この最終的な移行をより小さなホール濃度で起こす効果だと言える。その後、 $T_c$ ドームの右側では $d$ ホールペア(どちらかという)の超伝導が起こる。さらに引力が弱まると $T_p$ がゼロとなりクーパーペアは形成されず、多くの $d$ ホールが別個に動き回る状態となり、これは通常のフェルミ液体とみなされる。C3における高 $T_{co}$ は、 $T_p$ 線が最も高ドーピング域まで広がることで多くのホールペアを生成できた結果である。

以上のように物質ごとの $T_{co}$ 、 $p_0$ の差、および高ドーピング域における $T_c$ の違いは、頂点酸素の寄与という結晶構造の特徴に依存するZRSの安定性、つまり引力を生み出す反強磁性バックグラウンドの安定性の差にあると言える。C1からC3へと頂点酸素効果が小さくなることにより $T_{co}$ 、 $p_0$ が増大する。注意

すべきことは、ZRSペアもdホールペアも図19の基本的なペアリング機構に従うことは共通であり、どちらもクーパーペアとなりうる。その違いはdホールが銅スピンを消すのに対して、ZRSは銅スピンを隠すだけで消さないために反強磁性バックグラウンドをより強固に保ち、引力が大きなホール量まで弱められないことにある。T<sub>c</sub>が基本的にはpに比例することから、この要因が高T<sub>c</sub>物質探索の鍵となる。

#### 4.5.2. ランダムネス問題

T<sub>c</sub>を決めるもう一つの重要な要因は、ブロック層の化学修飾に由来するランダムネス効果である。もちろんこれはCuO<sub>2</sub>面に固有の性質ではなく物質に依存するため、共通の理論モデルやハミルトニアンに取り込むことは困難である。しかしながら3.3節で触れたように、どのような現実の物質にも常に付きまとい、かつての2D超伝導研究[83]において示されたように、しばしば実際に観測される物性を理解する上で避けて通れない問題となる。モット絶縁体にドーピングして金属状態を実現するには、理論モデルでは1個のキャリアがあれば十分だが、実際の物質ではある量以上のキャリア数を必要とする[27, 28]。銅酸化物超伝導体のように強い局所クーロン相互作用が働いており、絶縁体状態に隣接するような系では特にその境界領域においてランダムネス効果が顕著になると予想される[203]。

銅酸化物超伝導におけるT<sub>c</sub>とランダムネスの関係は、これまでも多くの研究者により指摘されてきた。AttfieldらはLa214系のLaサイト置換効果を様々な元素について調べ、T<sub>c</sub>がランダムネスパラメータ(置換原子のサイズミスマッチに由来する)に比例して下がることを見出した[87]。永崎、内田らはLa214, Bi2201, Bi2212系において同様の実験を行い、元素置換に伴うランダムネスを減らすことによりT<sub>c</sub>が顕著に上昇することを示した[88, 89]。よってブロック層の乱れがT<sub>c</sub>を左右する重要な要因であることは間違いない。ただし、これらの実験における不純物効果は前段落で触れた金属-絶縁体境界領域よりもむしろ最適ドーピング域において観測されることに注意する。

本章では最初にランダムネスの観測結果に触れた後(4.5.2.1節)、ランダムネスがどのようにCuO<sub>2</sub>面の電子状態に影響を与えるかについて、簡単なモデルを用いて具体的なイメージを与える(4.5.2.2節)。それを基に低ドーピング域での絶縁体から金属への変化を考察し(4.5.2.3節)、そのT<sub>c</sub>-p関係への影響を論じる(4.5.2.4節)。最後にランダムネス効果の物質依存性を考察しよう(4.5.2.5節)。一般の超伝導体におけるランダムネス効果とは、不純物散乱によるクーパー対破壊と関係するが、ここではそれ以上に不純物ポテンシャルによるキャリアトラップの結果、有効な伝導ホール数が減少するという効果が重要であることを指摘する。

##### 4.5.2.1. ランダムネスの観測

多くの銅酸化物超伝導体の低ドーピング域ではランダムネスによる不均一性や様々で複雑な現象が観測される。ミクロなプローブである走査トンネル顕微鏡(scanning tunneling microscopy: STM)実験は電子状態の不均一さを可視化することに成功した。例えばBi2212の低ドーピング域では、約3 nm径の超伝導領域が非超伝導のマトリックス中に埋まっている[204-206]。同様の不均一性がCl214でも観測される[199]。一方、La214における<sup>63</sup>Cu NQR実験では、置換原子サイトに近い・遠い2種類の銅原子が明確に区別して観測される[207, 208]。さらに低ドーピング域で反強磁性と超伝導の共存が見られた[209]。比較的高いT<sub>c</sub>をもち、クリーンと思われるHg1201においてさえも、<sup>63</sup>Cu NMR実験は不均一性の存在を明らかに

した[210]。

Cu NQRスペクトルの共鳴周波数は銅原子核周りの電場勾配(Electric-field gradient: EFG)の大きさによって決まるため、局所構造の僅かな違いを識別できる。実験で得られるスペクトルは、試料中のすべての銅原子核からの信号の足し合わせとなり、その線幅は各銅原子核が感じるEFGの大きさの違いを反映して広がるため不均一性のよい指標となるのである。La214におけるEFG分布の2つ原因は、銅原子核とブロック層のSr置換サイトとの距離のばらつきと、ランダム置換の結果として生じるCuO<sub>2</sub>面内のホール濃度の不均一な分布とされているが、後者の寄与が支配的であることが示された[208, 211]。ホールの濃淡は3 nm程度の大きさのパッチ状になっており、このサイズはBi2212のSTM実験から得られたホール濃淡のスケールに一致する[204, 205]。系によらず、電子状態に3 nm程度のスケールの不均一性が存在し、これはUD域におけるCuO<sub>2</sub>面に共通の特徴であると考えられる。

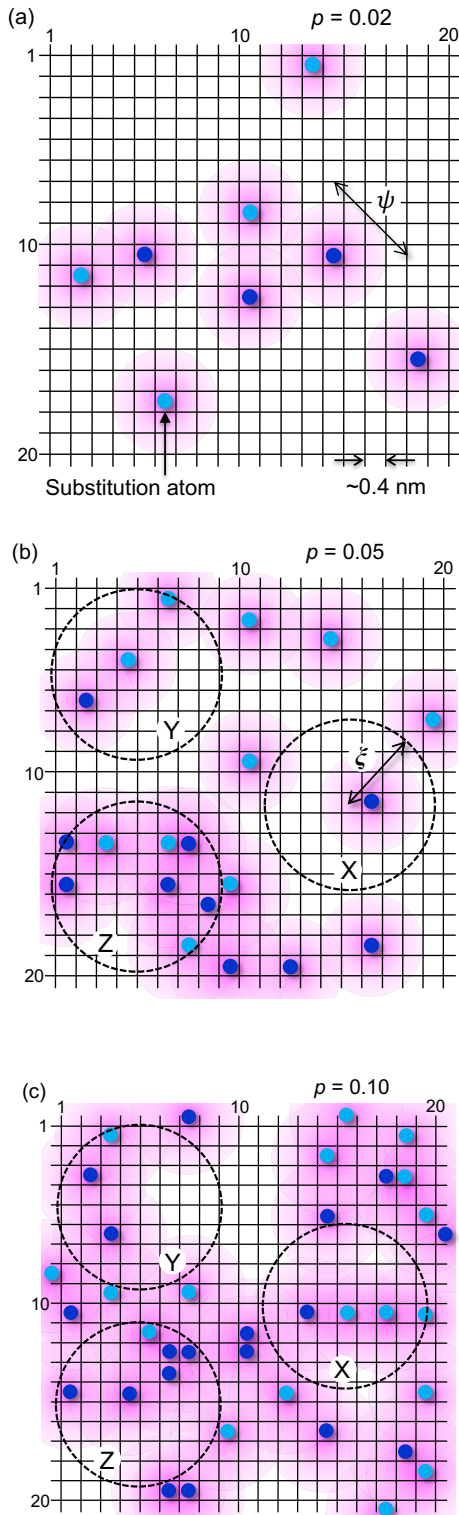
いくつかの系でバルク測定である磁化率から見積もられた超伝導体積分率はUDでは小さく、p<sub>0</sub>以上ではほぼ100%になる傾向が見られる[116, 140, 188]。これらの実験事実はUD試料が部分的にしか超伝導になっていないことを示唆する。一方、UD域で反強磁性秩序および超伝導と競合するその他の秩序が観測されるが、その出現にもランダムネスが関係すると考えられる。La214においてAFIとSCの間に見られるスピングラス(SG)(図20)は明らかに乱れによってスピンの向きがばらばらに凍結した結果である。競合秩序に関しては最後の4.8.2節にまとめる。

##### 4.5.2.2. ブロック層の化学修飾に伴うランダムネスの発生

銅酸化物では上下のブロック層のイオン結合性が強いいため、例えばLa214でLa<sup>3+</sup>原子を置き換えたSr<sup>2+</sup>原子は、大きな静電的不純物ポテンシャルを伝導層のCuO<sub>2</sub>面に印加することになる。このような元素置換において置換原子は、ある結晶学的サイトに「ランダム」に分布するとみなされる。物質の合成温度は十分高温であり、ギブスの自由エネルギーから期待される、エントロピー的に有利なランダム配置が実現される。合成後の通常温度ではその配置がクエンチされて維持される。さて、このランダム配置というものが曲者である。ランダム配置が均一な分布を与えるとの誤解が見受けられるが、それは注目する物理量が観測する領域の大きさ(特性長)に依存する。特性長が十分大きければ系はならされて均一とみなされ、小さい場合には不均一となる。後者の場合に均一分布とみなされるのは置換原子が秩序配列したときのみである。超伝導の特性長はクーパーペアの大きさに相当するコヒーレンス長 $\xi$ であり、銅酸化物のそれは比較的短い(2.4.1節)。さらにキャリアの移動度も通常の半導体と比べてはるかに小さいため平均化は起こりにくい。一方、コヒーレンス長が短いということは狭い領域でも超伝導状態が安定に存在できることを意味する。これは超伝導とその他の秩序のミクロな混在を可能とするだろう。

La214を想定して具体的にどのような置換原子のランダム配置が生じるかを眺めてみよう。図29では20×20の格子点をもつ正方格子(CuO<sub>2</sub>面)を考え、その上下のブロック層のどちらにも1%, 2.5%, 5%の置換原子を乱数発生により配置した。計8, 20, 40個の置換原子(ただし一部は上下に重なる)がCuO<sub>2</sub>面に近接して位置する。LaO-CuO<sub>2</sub>-LaOの積層単位から、それぞれp = 0.02(図20の相図では絶縁体と金属の境界), 0.05(超伝導の出現領域), 0.10(超伝導領域)に対応する。一見してこのランダムな分布は均一とはほど遠い。特に2.5%(p = 0.05)では左下の領域に置換原子が多く集まり、右上では疎になっている。もちろんランダム分布は用いる乱数

に依存して変化するが、このような不均一性は常に現れる。



**Fig. 29.** Cartoons illustrating how random chemical substitution in the block layers causes uneven distributions of substitution atoms, resulting in inhomogeneous electronic states in the  $\text{CuO}_2$  plane. The La214 stacking unit,  $(\text{La, Sr})\text{O}-\text{CuO}_2-(\text{La, Sr})\text{O}$ , randomly arranges Sr atoms in block layers above (sky blue balls) and below (blue balls) a  $20 \times 20$  square  $\text{CuO}_2$  sheet. 1.0%, 2.5%, and 5% Sr substitutions are assumed in (a), (b), and (c), yielding  $p$  values of 0.02 (AFI termination),

0.05 (SC edge), and 0.10 (SC), respectively (Fig. 20); there are 8, 20, and 40 substitution atoms near the  $\text{CuO}_2$  plane, with some overlapping. The magenta circle depicts the spread of a hole wavefunction  $\psi$  around a substitution atom, which may correspond to the localization length in Anderson localization. The broken circle displays the area covered by a 2 nm superconducting coherence length ( $\xi$ ). At  $p = 0.02$  in (a), the substitution atom is sparse. At  $p = 0.05$  in (b), the substitution atom is sparse in circle X, medium in circle Y, and dense in circle Z, illustrating an uneven distribution. These three typical areas can support antiferromagnetic insulators, competing secondary orders, and superconducting states, respectively. The difference in (c) at  $p = 0.10$  is less significant, suggesting a more uniform distribution. Extended hole wavefunctions eventually overlap, creating a uniform metallic and superconducting state.

#### 4.5.2.3. 低ドーピング域における絶縁体-金属転移

銅酸化物超伝導の母相は電子相関により開いたギャップをもつモット絶縁体である(図18). 温度変化による高温金属から低温絶縁体へのモット転移の例として例外的に $\text{V}_2\text{O}_3$ が知られているが、その他のほとんどの物質、例えば $\text{VO}_2$ が示す金属-絶縁体転移には電子相関と構造不安定性がともに重要と考えられている[27, 28].  $\text{VO}_2$ と同様に2量体やさらに大きなクラスター形成を伴う相転移を示す結晶、または温度によらずその特徴を有する結晶をまとめて、著者は「分子軌道結晶」と呼んだ(その起源は固体内分子形成による化学結合エネルギーの獲得にあり、フェルミ面不安定性とは関係しない)[212]. 銅酸化物では高温に金属相は観測されない. モット転移があったとしてもその転移温度は約 $1000^\circ\text{C}$ の融点を超えるだろう. 一方、ドーピングによる金属への変化を電子フィリングコントロールによるモット転移とする見方もあるが、ドーピングには常にランダムネスが付きまとうことを考慮しなければならない[28]. 現実の物質において純粋なフィリングコントロールによるモット転移を見出すことは困難だろう. ただし、クリーンドーピング手法である電気二重層(EDL)電界効果などによる場合には可能かもしれない[213].

Andersonは結晶中に拡がった1電子波動関数が不規則場中で局在することを示した[214]. 乱れの大きい半導体中にドーピングされた少数のキャリアは不規則場にトラップされて動けず、その数が増えて、あるエネルギーの「移動度端」を超えてはじめて金属伝導に寄与する. このような絶縁体から金属への転移をMottはAnderson転移と呼び、銅酸化物のフィリングコントロールによる金属化もAnderson転移であることを指摘した[27].

銅酸化物のような強相関電子系の金属化は通常の半導体より遙かに多くのドーピングを必要とする. La214では母相のAFIがドーピングとともに消滅し、2%のホール量で金属に移行する(図20)のはAnderson転移と考えられる. 絶縁体領域における高温電気抵抗の温度依存性は、確かにランダムネスによって局在する電子に期待されるVariable-range hopping伝導機構に従う[140]. 不純物周りに局在した波動関数は局在長程度の拡がりを持ち、その間を電子はホップしながら伝播するが、絶対零度ではすべての電子が局在して絶縁体となる. ドーピングとともに局在長が増大して発散するとき、波動関数が重なり合っ金属伝導性を生じ、Anderson転移が起こる.

La214における2%の臨界ホール濃度は、置換原子のランダムポテンシャルにトラップされた電子の波動関数の拡がり $\psi$ がかなり小さいことを意味する.  $p = 0.02$ の図29aでは、例えば

2 nmの広がりをもつ波動関数は互いに重ならず、面内に繋がる金属伝導パスは生じない。高温では波動関数間のホッピング伝導が起こり、低温ではすべてのホールがトラップされて局在する。結果として母相と同じくAFIが安定な基底状態となる。ここでの $p$ はノミナルな量であり、実際に動けるホール量 $p^*$ はゼロであることに注意する。一方4.6.2節で触れる多層系のクリーンなCuO<sub>2</sub>面のNMRおよびARPES実験は、超伝導相に隣接するのはAFIではなく反強磁性金属 (AFM) 相であることを明確に示した。母相のAFIがホールドーピングでしぶとく生き残るように見えるのは、ランダムネスによるホールトラップのためにほかならない。クリーンなCuO<sub>2</sub>面のホールは自由に動きまわり、僅かなドーピングでAFMに移行するものと予想される(図38a)。

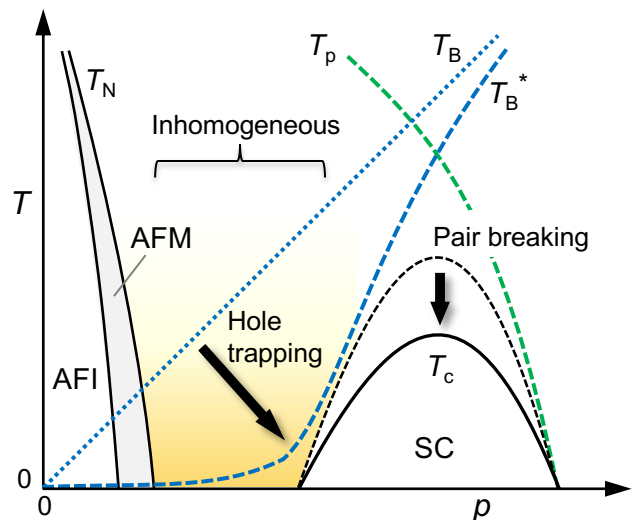
ドーピングが進んで $p = 0.05$  (図29b)になると、置換原子分布の不均一性が目立ってくる。前述のように系が不均一かどうかは注目する物性の特性長に依存する。超伝導コヒーレンス長 $\xi = 2$  nmの半径の円内に存在するホールを考えよう。場所によって $\xi$ 円に含まれる置換原子数(ホール数)が顕著に異なる。領域Xでは少なく、Zでは多い。前者では $p = 0.02$ と同様にホールがトラップされてAFIが選ばれるだろう。後者では波動関数が十分重なり合ってホールは比較的自由に動き回ることができ、局所的にAFMまたはSCが実現するに違いない。これら2つの状態と競合する第3の準安定秩序が存在するならば、それは中間的な領域Yに現れることになる。

一方、 $p = 0.10$ では $\xi$ 円をどこに置いても大差はなくなる(図29c)。加えて、増加した伝導ホールによる遮蔽効果が波動関数を膨らませる。結果として伝導領域がパーコレーション的に繋がって結晶全体に広がる金属伝導パスが形成される。このようにドーピングが進むと不純物ポテンシャルの分布は平均化され、どのCuも同じ環境にあるとみなすことができ、系は均一な金属およびバルクの超伝導状態に移行する。以上のように、2 nmの超伝導コヒーレンス長を特性長としてランダム配列を考慮すれば、La214の低ドーピング域の特徴を矛盾なく説明できる。図29b( $p = 0.05$ )はまさにSTM観察された不均一分布を再現する[204-206]。ここで起こる絶縁体から金属への変化はフィリングコントロールによるモット転移ではなく、ランダムネスによるAnderson転移である。

#### 4.5.2.4. ホールトラップとパラボリックな $T_c$ ドーム

La214相図のAFI領域ではすべてのホールが不純物ポテンシャルにトラップされて動けず、絶縁体状態にある。さらにホールが導入されて図29bのような不均一な電子状態になると、一部のホール(領域Zに含まれる)が動けるようになって金属伝導および超伝導に寄与する。さらにドーピングが進んで超伝導領域に入っても、乱れを多く含む物質系では、不純物ポテンシャルにトラップされたままで超伝導に寄与しないホールが存在するかもしれない[87]。例えばBi2212では、ホール係数測定による $R_H$ から、もっともらしい $p$ 値が見積られるのに対して、より大きな乱れをもつBi2201では明らかに小さい $p$ 値が得られる[126]。一方、Fujitaらは、よりクリーンなLa置換Bi2201(通常のBi2201と比べて高い $T_c = 35$  Kをもつ)、およびLa214の最適ドーピング近傍の試料に元素置換を施してdisorderを導入した一連の試料を用いて、ノミナルなドーピング量と実際に動けるキャリア量の関係を調べた結果、すべてのホールが伝導に寄与すると結論した[89]。恐らく十分な量のホールが存在すれば、低ドーピング域でトラップされていたホールも解き放たれ、超伝導に寄与するものと考えられる(ただし乱れの大きい系ではそうでないかもしれない)。結果として、ランダムネスによるホールトラップは低ドーピング域において考慮すべき問題となる。

以上の考察は、 $T_c$ ドーム左側のパラボリック形状が本質的ではなく、乱れによるホールトラップの結果であることを強く示唆する。ランダムネス効果のもと、低ドーピング域では動けるホールの密度 $p^*$ はノミナルな $p$ より小さくなる。小さい $p$ ほどその差は大きい。 $p^*$ に比例する $T_B^*$ を $p$ の関数として描くと、図30の相図に模式的に示すような複雑なカーブとなるだろう。 $T_B^*$ 曲線は最初ゼロ近くに留まり、超伝導相に近付くにつれて急激に立ち上がって理想的な $T_B$ 線に漸近する。もちろんこれは見せかけに過ぎず、 $p^*$ を横軸に取れば、比例関係が見えるはずである。低ホールドーピング域では $T_B$ が十分高く、 $T_c$ は $T_B^*$ に一致するので、この複雑な $T_B^*$ 線が実際に観測される $T_c$ ドームの左側のパラボリックな形状をもたらすことになる。植村プロットに見られる $T_c$ と超伝導キャリア密度 $n_s$ の間の比例関係は、 $\mu$ SR実験が動いているホールのみを見ていることに由来する[163]。図27cの乱れの小さいHg1201における $T_c$ ドームは、図27aのLa214と比べて直線的に立ち上がり、ドームが非対称になっている。同様の非対称な $T_c$ ドームはクリーンな多層系でも観測される(図34)。以上のように、実際の実験データを理解するにはランダムネス効果を考慮することがポイントとなる。繰り返しになるが、これまでユニバーサルと信じられてきたパラボリックな $T_c$ ドームはその頂点位置、形状ともに本質ではない。



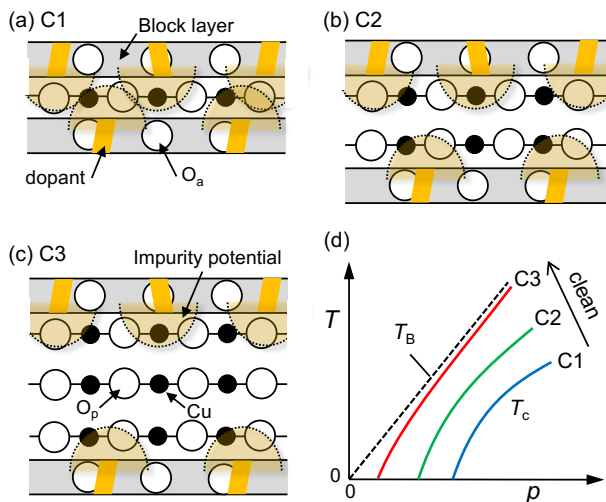
**Fig. 30.** Schematic phase diagram demonstrating how randomness alters its appearance. Nominal  $p$  does not equal  $p^*$  which represents the actual mobile hole concentration;  $p^*$  is less than  $p$ , especially at lower doping levels, due to increased hole entrapment caused by random potential from the block layer. When plotted against  $p$ ,  $T_B^*$ , which is proportional to  $p^*$ , appears to be zero at first before rapidly rising with  $p$ , approaching the  $T_B$  line. AFI survives as  $p$  increases initially, even if  $p$  is finite, because  $p^* = 0$  when  $T = 0$ . After AFI is replaced by AFM but before SC appears, a window with an inhomogeneous hole distribution emerges, as depicted in Fig. 29b, in which various secondary phases or phenomena like "phase separation" may occur. Then,  $T_c$  develops along the  $T_B^*$  line, eventually resembling a parabolic shape as observed in La214 (Fig. 20). Furthermore, randomness effects cause conventional pair breaking effects to lower the  $T_c$  dome top, as indicated by the vertical thick arrow.

通常の超伝導体における不純物効果は、クーパー対を

破壊することによる超伝導抑制を意味する。CuO<sub>2</sub>面のCuサイトへのZn置換による*T<sub>c</sub>*低下はこの対破壊効果による[89]。La214 (*x* = 0.15)の*T<sub>c</sub>*は、1%、2%のZn置換で20%、50%低下し、4%置換で超伝導は完全に消失する[215, 216]。Znは伝導層に存在して、明らかにペアを壊すほどの強い散乱をもたらす。これと比べて、ブロック層のランダムネスに由来する*T<sub>c</sub>*抑制効果は弱い。前述のように、それは低ドープ域でホールトラップを引き起こし、間接的に*T<sub>c</sub>*を下げる。一方、多くの研究で試料合成法の工夫や系統的な元素置換により系のランダムネスを調整したときに、ホールトラップの影響を受けにくい最適ドープ近傍の*T<sub>c</sub>*が顕著に変化することが示された[87-89]。よって確かにランダムネスに由来する対破壊が起こっていると考えられる。その結果として、図30の垂直下向き矢印のように、ホールトラップによる有効キャリア数の減少を考慮した*T<sub>B</sub>*\*線と、ドープとともに低下する*T<sub>p</sub>*線から予想される上限曲線(黒破線)から、*T<sub>c</sub>*ドームはさらに収縮することになる。

#### 4.5.2.5. ランダムネス効果の物質依存性

図29の状況はどの銅酸化物超伝導体でも多かれ少なかれ起こることであるが、その詳細は物質毎に異なるに違いない。ランダムネス効果の結晶構造および化学修飾パターンによる違いは永崎らによって整理されている[88]。ランダムネス効果はブロック層構造と置換元素の種類、位置、CuO<sub>2</sub>面との距離に依存する。さらに頂点酸素効果と同様に、*n*に大きく依存するだろう。図31に模式的に示すように、C1のCuO<sub>2</sub>面は上下に位置するブロック層からの不純物ポテンシャルの影響を顕著に受ける。C2では一方のブロック層のみから影響され、C3では同様のOPに挟まれるIPが影響を受けにくい。IPはOPsを挟んでブロック層から離れていること、さらにOPsに存在するキャリアによる遮蔽効果により有効的にランダムポテンシャルから保護される。結果としてこの順に、ランダムネス効果は弱まり、キャリアトラップは起こり難くなり、図31dのように、見かけの*T<sub>c</sub>*ドームは左に広がるだろう。



**Fig. 31.** Schematic drawings of how substituents or excess oxygen in block layers affect the CuO<sub>2</sub> plane for (a) C1, (b) C2, and (c) C3 compounds. The dotted half dome represents the random potential generated by them. (d) *T<sub>c</sub>* curve evolution in the low-doping regime, where CuO<sub>2</sub> planes become clean from C1 to C3. As randomness decreases, the initial *T<sub>c</sub>* curve may shift to the left and eventually converge to the *p*-proportional *T<sub>B</sub>* line in the ideal case.

ランダムネスの影響はドーピングの初期から超伝導が出現するホール量までに強く現れる。AFI/AFM相と超伝導相の間に不均一な電子状態が生じやすくなり、SGや準安定競合相が出現する(4.8.2節)、または電子相分離などの様々な副次的でややこしい現象を引き起こす。4.3.1節で述べたように、CuO<sub>2</sub>面は電子の相分離を起こしやすいパラメータ領域にあり、ランダムネスがその傾向を助長するかもしれない。ただし本来の電子相分離とは、異なるホール組成をもつ2種類のドメインが自発的に生じて明瞭な境界をもって接する場合は意味することに注意する。ランダムネスの存在下では本質的な電子相分離と、図29bのような、不明瞭な境界をもつ不均一分布を実験的に区別することは困難である。

NMRやSTMを除く多くの物理測定が平均化された情報を与えることから、乱れの影響を受ける低ドープ域での実験結果の解釈には注意が必要となる。特に*T-p*相図など、物理量の*p*依存性を調べた結果の解釈には要注意である。超伝導機構の本質を調べるには、比較的小さいランダムネス効果で均一な電子状態を実現する物質に含まれるクリーンなCuO<sub>2</sub>面に注目することが重要だろう。その意味で、これまでスタンダードとされてきたLa214は明らかに適切な系ではない。

#### 4.6. 物質依存性の理解

##### 4.6.1. C1からC3まで

前章で述べた頂点酸素効果とランダムネス効果を考慮して、まずC1からC3に見られる*T<sub>co</sub>*の物質依存性(図22-25)を考察しよう。C1のCuO<sub>2</sub>面は図15や図31のように2つの頂点酸素をもち2つのブロック層に挟まれるため、どちらの影響も強く比較的低い*p<sub>0</sub>*と*T<sub>co</sub>*を示す。図22の*T<sub>co</sub>*と*n*の関係に見られるように、同じC1でも*T<sub>co</sub>*が7-90 Kとばらつくのは、結晶構造に起因する2つの効果の違いによる。比較的高い*T<sub>co</sub>*のHg1201とTl2201の頂点酸素距離*d*(Cu-O<sub>a</sub>)は2.7 Å、2.8 ÅとLa214の2.4 Åよりはるかに大きい。両者のB3、B4ブロック層は厚く、その中央に過剰酸素が導入されるため、薄いB2ブロック層に元素置換が施されるLa214と比べて小さい不純物ポテンシャルをもつ(図17, 4.5.1.1節)。一方、B4ブロック層のBi2201の*T<sub>co</sub>*が7-25 Kと低いのは、前述のように化学修飾以外にも大きなdisorder要因をもつためである。その結果、Bi2201の*T<sub>c</sub>*ドームはさらに縮小して、La214のドーム内の左側に入り込む(図25a)。

C2の*T<sub>co</sub>*が高いのは主に頂点酸素を1つしか持たないCuO<sub>2</sub>面のためであり、90-125 Kと変化するのはC1と同様に、頂点酸素とランダムネス効果の違いによるのだろう。C3で*T<sub>co</sub>*の物質依存性が小さいのは、どちらの効果も弱いOPと、共通するIPがブロック層の影響を受けにくいためである。特にHg1223では、図14cのように、O<sub>a</sub>はHgと強く共有結合してHgO<sub>2</sub>ダンベルになっており、O<sub>a</sub>とCuの化学結合はどの系よりも弱い(*d*(Cu-O<sub>a</sub>) = 2.82 Å[123, 196])。その結果、OPにおいてさえも頂点酸素による*T<sub>c</sub>*抑制が働きにくく、ZRSがより多くのホール量まで安定に存在して*p<sub>0</sub>*が高くなることが高*T<sub>co</sub>*の原因の一つである。さらにHg1223が最高の*T<sub>co</sub>*をもつ要因として、4.6.3節で述べるように、3枚のCuO<sub>2</sub>面が同時に超伝導転移することによる安定化も重要と考えられる[166]。この超伝導層の厚さの効果については次節において、*n*が3より大きい場合の化学傾向と合わせて考察しよう。

図22の*T<sub>co</sub>*-*n*相関を見ると、同じTI系でもB3-NCのTl1とB4-NCのTl2では大きな相違があることに気づく。前者のC1とC2はより低い*T<sub>co</sub>*をもち、大きなランダムネス効果の寄与が示唆される。B4と比べてB3の過剰酸素サイトが伝導層に近いためだろう(図17)。にもかかわらず、C3、C4ではB3 Tl1の方がB4 Tl2より高い*T<sub>co</sub>*を示す。そこでは乱れの効果よりも、B3

がより多くの過剰酸素を受容して複数のCuO<sub>2</sub>面に十分なホール量を供給できることが重要と思われる(4.1.3節). この例のように $n$ 大ではブロック層のホール供給能力も合わせて考慮する必要がある.

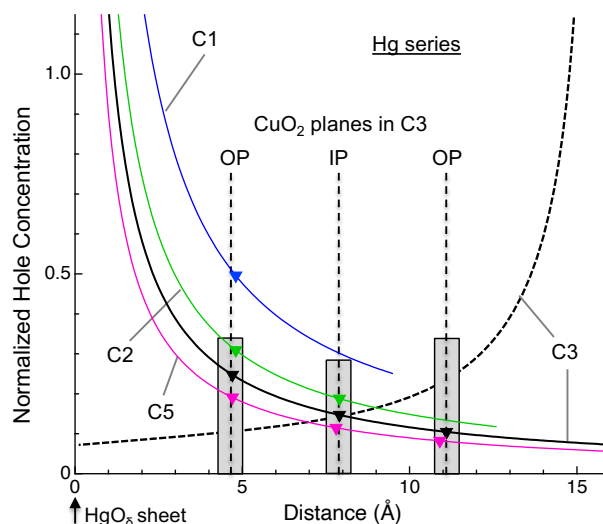
$T_{co}$ の $n$ 依存性に関して, 全く異なる説明もなされている. 例えば, 物質依存するのは図27のように $T_p$ ではなく $T_B$ であり, CuO<sub>2</sub>面間相互作用が強くなり $T_B$ 線の傾きが大きくなる結果(なぜ?),  $T_{co}$ が高くなるとの主張がある[217]. しかし, そのシナリオでは $T_{co}$ が高い物質ほど大きな $p_0$ をもつ必要はなく, 実験で見られた傾向と相容れない. 超伝導機構における面間相互作用の重要性はしばしば指摘されてきたが, 次節で強調するように銅酸化物超伝導の本質は2DのCuO<sub>2</sub>面において, 1枚のCuO<sub>2</sub>面が $T_B$ 線の傾きを決定し, 面間相互作用は揺らぎを抑えて3次元長距離秩序を安定化するのに必要とされるに過ぎない. その他にも数多くのシナリオが提案されてきたと推測するが, どの場合でもここで整理した化学傾向を矛盾なく説明することは容易ではないだろう.

#### 4.6.2. 多層系物質

引き続き $n > 3$ の多層系の $T_{co}$ の化学傾向を議論する. 銅酸化物超伝導の本質を理解する上で重要な多層系試料を用いたNMRおよびARPES実験結果に触れ, その意味するところを議論しよう. 多層系物質では, 頂点酸素を持たない( $n - 2$ )枚のIPが上下のOPによってブロック層から守られ, 頂点酸素およびランダムネス効果のどちらの $T_c$ 抑制要因も効きにくいクリーンなCuO<sub>2</sub>面を与える.  $T_{co}$ - $n$ 図(図22)に見られるように,  $n > 3$ のHg多層系物質の $T_{co}$ はC3より少し低下した後ほとんど $n$ に依存しなくなり, 7から16まで105 Kでほぼ一定となる[160]. この事実はCuO<sub>2</sub>面ごとに異なるホール濃度に関係すると考えられる[166]. 一方 $T_{co}$ のばらつきも $n$ に依存しなくなるが, これはほぼ同じ環境にあるOPで超伝導が起こるためである.

##### 4.6.2.1. CuO<sub>2</sub>面ごとのホール分配

まず見通しをよくするために単純な静電ポテンシャルモデルを用いて, C1, C2, C3, C5においてどのようなホール分配が実現されるかを予測してみよう(図32). ブロック層からの全ホール供給量 $p_B$ がブロック層間の $n$ 枚のCuO<sub>2</sub>面のどれかに供給されるとする. さらにホール供給後に残される大きさ $p_B$ の負電荷で帯電したブロック層からのクーロンポテンシャルが, 単純に積層方向の距離 $d$ に反比例してホール分配を決めると仮定する.  $d$ だけ離れたCuO<sub>2</sub>面位置におけるポテンシャルは $A/d$ となり,  $A$ の値は $n$ と $p_B$ により一意的に決まる(図32脚注). 計算ではHg系の結晶構造データを用いた. ちなみに過去の研究においてOPの頂点酸素からの静電ポテンシャル[183], マーデルングエネルギー[218], グラファイトへのインターカーレーションとの類似性[219]などを考慮したホール分配の見積もりが行われている.



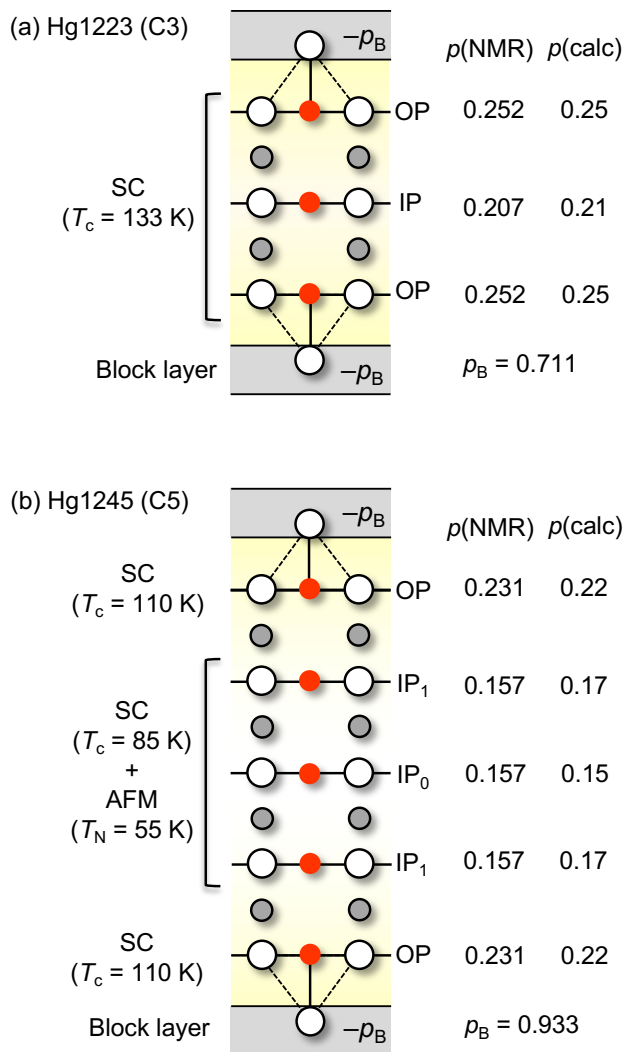
**Fig. 32.** Calculated hole concentration, normalized to  $p_B$ , for each CuO<sub>2</sub> plane of various Hg compounds. The horizontal axis represents the distance  $d$  along the  $c$  axis from the block layer center at the HgO <sub>$\delta$</sub>  sheet in the B3-NC block layer (Fig. 17d) for C1 (blue line) [194], C2 (green line) [181], C3 (black line) [123], and C5 (magenta line) [220]. Each curve is calculated using the formula  $A/d$ , with  $A$  set so that the sum of  $p$  values across all planes equals  $p_B$ :  $A = 2.3822$  (C1), 1.4856 (C2), 1.1637 (C3), and 0.8983 (C5). Each curve's inverse triangles represent CuO<sub>2</sub> plane positions. In C3, the broken black curve represents the counter block layer's contribution, while the height of rectangles at the OPs and IP positions represents the combined  $p$  values provided by the two block layers ( $0.35p_B$  and  $0.30p_B$ , respectively).

C1の1枚のCuO<sub>2</sub>面には, 上下のブロック層からそれぞれ $p_B/2$ のホールが供給されて $p = p_B$ となる. C2では各CuO<sub>2</sub>面に $p_B/2$ がドーピングされ, その内訳は隣接するブロック層から $(A/d_1)p_B = 0.31p_B$ , 反対側のブロック層から $[A/(d_1 + d_2)]p_B = 0.19p_B$ となる.  $d_1$ はブロック層の中心からOPまでの距離(4.76 Å),  $d_2$ はOP-OP(C3の場合はOP-IP)間の距離(3.14 Å)である. 同様にC3の場合を計算すると, 各OPに $0.35p_B$ , IPに $0.30p_B$ のホールが分配されて小さな差が生じる. 一方, C5ではブロック層から近い順にOP:  $0.24p_B$ , IP<sub>1</sub>:  $0.18p_B$ , IP<sub>0</sub>:  $0.16p_B$ となる. よって,  $n$ が3より大きくなると, OPとIPのホール量の差が顕著となり, ブロック層に近いほど多くのホールを有することになる. 一般に議論される $p$ はCuO<sub>2</sub>面あたりの平均値であり,  $n > 3$ の $T_c$ - $p$ 関係やその他の物理量の $p$ 依存性を議論するときに注意が必要となる.

徳永, 小手川, 椋田, 清水らはOPとIPのCu原子を識別できるCu NMR実験を用いて, 4.4.5節で述べた $K_s^{ab}(RT)$ と $p$ の関係式8から, それぞれのCuO<sub>2</sub>面のホール量を直接的に見積もるとともに, 面毎の電子状態の違いを明らかにした[122, 166, 183-185]. C3のHg1223試料( $T_{co}$ に近い $T_c = 133$  K)のNMR実験からOP, IPにはそれぞれ0.252, 0.207のホールが存在する(図33a)[122]. 全ホール量 $p_B = 0.711$ を用いて静電ポテンシャルモデルから予想される分配値は0.25, 0.21となり, 簡単なモデルにも関わらず, 驚くほどよく実験値を再現する. よってホール分配はブロック層の静電ポテンシャルでほぼ決まると考えてよい. ホールの起源が過剰酸素のみならば $\delta = 0.36$ となり, 最適ドーピングに近い試料を用いて行われた中

性子回折実験から決められた値0.29 [221], 0.41 [124], 0.44 [123]と大きく違わない。さらにNMR実験は, Hg1223のUD試料( $T_c = 115$  K)が $p(\text{OP}) = 0.196$ ,  $p(\text{IP}) = 0.182$ ,  $p_B = 0.574$ をもち, ほぼ均一なホール分配が実現することを示した[122]. C3において $T_c$ - $p$ 関係を考えるのに面毎のホール分配は大きな問題とはならない。

OPの $p = 0.25$ は恐らく最適ホール量に近い。一方, IPは少しUD( $p = 0.21$ )にあり本来なら $T_{co}$ より低い $T_c$ をもつはずだが, サイト選択NMR実験はどちらも同じ温度(133 K)で超伝導転移することを明らかにした。OPが超伝導になる温度において, 既に十分発達した超伝導相関をもつIPも, 近接効果[1, 8]により同時に転移すると解釈される。ただしOPは頂点酸素効果とランダムネス効果を感じて理想より低い $T_{co}$ を持つはずであり, クリーンなIPとの差は縮まっていると期待される。結果として3枚のCuO<sub>2</sub>面が $T_{co}$ で超伝導層を形成することになる。このような厚い超伝導層がホールドーピングに対して3D秩序を安定に維持し, 高い $T_{co}$ の一因となる。次節で触れるように, C4以上のIPはより低い $T_c$ をもつか反強磁性金属状態にあり, Hg1223のときのようにOPと一体化して超伝導になることはない。



**Fig. 33.** Distribution of holes across the CuO<sub>2</sub> planes of (a) Hg1223 and (b) Hg1245, as revealed by NMR experiments on samples with  $T_c = 133$  K [122] and 110 K [166], respectively.

The total hole supply ( $p_B$ ) from the block layer with  $-p_B$  charge is determined by adding the NMR values,  $p(\text{NMR})$ , and then used in the electrostatic potential calculation. In both cases, the calculated hole distribution,  $p(\text{calc})$ , is consistent with  $p(\text{NMR})$ . The yellow shading illustrates the nearly even and uneven distributions of holes in C3 and C5, respectively. The NMR experiments also determined the electronic states of each plane, as shown on the left: simultaneous superconducting transitions at 133 K in the OPs and IP in Hg1223; a superconducting transition at 110 K in the OP in Hg1245; and a superconducting transition at 85 K, followed by a transition to AFM at 55 K in Hg1245's IPs (IP<sub>1</sub> and IP<sub>0</sub>).

#### 4.6.2.2. C5における不均等なホール分配

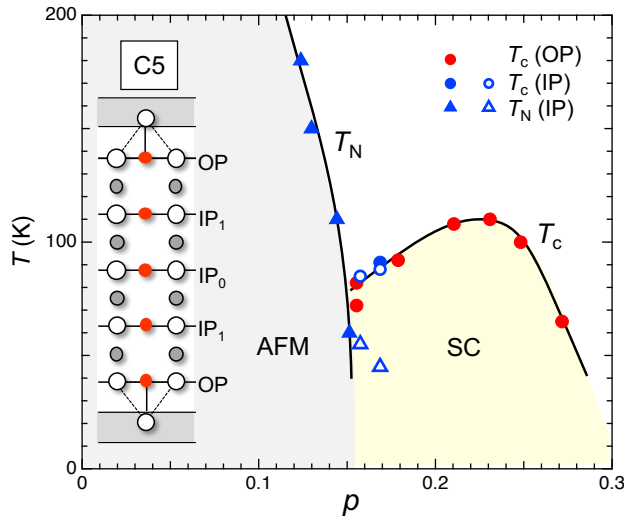
C3までは比較的均一なホール分配となるのに対して, C5のHg1245は明らかに不均等なホール分配を示す。 $T_c = 110$  Kの試料のCu NMR実験から, 2枚のOP, 3枚のIPの $p$ はそれぞれ0.231, 0.157と見積もられた(図33b) [166, 222]. ただし, 2種類のIPs (IP<sub>1</sub>とIP<sub>0</sub>)は識別されていない(後の段落で述べるARPES実験はその違いを明らかにした). よって, OPは最適ドーピングに近く, IPはかなりのUD状態にある。全ホール量 $p_B$ は0.933となり, Hg1223試料の0.711よりかなり大きい。この $p_B$ 値を用いて計算すると, OP, 外側のIP<sub>1</sub>, 内側のIP<sub>0</sub>での $p$ はそれぞれ0.22, 0.17, 0.15と見積もられる。よって, ここでもNMR実験と計算結果の一致はよい。同様の不均等なホール量分配はC4 Ba0234, C5 Ba0245のNMR実験においても観測される[166].

図34は様々なドーピング量をもつ7つのC5試料(Hg系, TI系, Cu系)において, OP, IPを区別して見積もられた転移温度とホール量の関係を1つの相図にまとめたものである( $T_N$ はIPから,  $T_c$ はOPとIPからのデータ) [166, 184]. このように異なる系の複数試料からのデータがスムーズに連なることは, これらの比較的クリーンな系ではホール量のみが支配的なパラメータであることを強く示唆する。低ドーピング域にあるIPsでは温度低下とともにAFMへの転移のみが観測され, その $T_N$ は $p$ とともに急激に低下する。 $p = 0.15$ 以上ではその変化が小さくなり, 0.17を越えると観測されない。

$p = 0.15$ –0.17をもつIPsでは加えて高温に超伝導転移が観測される。例えば $p = 0.17$ のIPsでは, 温度低下により $T_c = 90$  Kで超伝導が観測された後,  $T_N = 45$  K以下に反強磁性金属が現れる。これは相図上の本質的な2段転移かもしれないが, 図34の $T_N$ 線がほぼ垂直に下がることからその可能性は低い。むしろ相境界近傍における面内ホール分布の不均一性によるのかもしれない(図30)。しかしながら後述するARPES実験が明らかにしたIP<sub>1</sub>とIP<sub>0</sub>の違いを考慮すると,  $p$ 大のIP<sub>1</sub>が超伝導を,  $p$ 小のIP<sub>0</sub>が反強磁性を担っていると解釈する方が妥当だろう。どちらの場合においても, この範囲の $p$ は平均値に過ぎないことに注意する。逆にその他の $p$ 値は平均値ではなく, 各CuO<sub>2</sub>面に対する実測値である。相境界領域の2相共存は $p$ の平均値を用いたことによる見せかけにすぎない。

0.15から0.28の $p$ をもつOPでは超伝導のみが観測される。その $T_c$ は $p_0 = 0.23$ において $T_{co} = 110$  Kの $T_c$ ドームをなし, 相境界でのIPの $T_c$ とスムーズに接続する。興味深いことに観測された $T_c$ ドームは明らかに非対称な形状を有する。低ドーピング側は原点に直線的に向かうように見え, 高ドーピング側は急激に低下する。この $T_c$ ドームがクリーンで, かつ小さい面間結合を

有するCuO<sub>2</sub>面の典型と考えられる。



**Fig. 34.** Phase diagram derived from NMR experiments on seven C5 samples (Hg, Ba, and Cu systems) with varying doping levels [166]. The experiments distinguished between OP and IPs (not IP<sub>1</sub> and IP<sub>0</sub>) and determined their hole concentration and ordering temperatures:  $T_N$  for antiferromagnetic metal (AFM) and  $T_c$  for superconductivity (SC). The data is combined into a single phase diagram as a function of  $p$  in each plane. The red and blue circles represent the OP's and IPs'  $T_c$  values, respectively, and the triangles represent the IPs'  $T_N$  value. The open circle and triangle at  $p = 0.157$  and  $0.169$  represent the SC and subsequent AFM transitions, respectively. They may occur in more doped IP<sub>1</sub> and less doped IP<sub>0</sub>, respectively (see text). It's worth noting that their  $p$  values are the averages for IP<sub>1</sub> and IP<sub>0</sub>. Because of the thick conduction layer, the AFM order extends to the hole range, reaching a higher  $p$  value (0.15) than in C1 La214 (0.02). The  $T_c$  dome determined for OP and IP (IP<sub>1</sub>) appears to be asymmetric, with nearly linear expansion to the origin on the left and a relatively rapid drop on the right.

国定, 近藤らはC5のBa0245 (Ba<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>10</sub>(O<sub>1→Fy</sub>)<sub>2</sub>) のUD試料 ( $T_c = 65$  K)を用いて, ARPESと量子振動実験を行い, NMRと同様のCuO<sub>2</sub>面の差異を明らかにした[186]. Ba系の  $n = 3$ ,  $n > 5$ はそれぞれ120 K, 80 Kの  $T_{co}$ をもち[117], どちらもHg系と比べて低い(図22). これは主にブロック層の比較的に大きいランダムネス(過剰酸素ではなく, B2-NC Ba<sub>2</sub>O<sub>2</sub>ブロック層の酸素サイトをフッ素置換することによるホール生成)がOPの  $T_{co}$ を下げるためと考えられる. ARPES実験は, Brillouin zoneの( $\pi/2$ ,  $\pi/2$ )を中心として半径の異なる2つの小さなホールポケットと, より大きい1つのフェルミアーク(一部が消えているように見えるフェルミ面[53])を観測した. 前者はIP<sub>0</sub>とIP<sub>1</sub>に, 後者はOPにおける金属状態に由来する. フェルミ面がIP<sub>0</sub>, IP<sub>1</sub>, OPの順に大きくなることは, ブロック層に近いほど多くのキャリアをもつことを意味し, 静電ポテンシャルモデルの予想と合致する. ホールポケットの面積からIP<sub>0</sub>, IP<sub>1</sub>のホール量はそれぞれ0.02, 0.045と見積もられた(OPのホール量をフェルミアークから見積もることは困難). 同じ試料を用いたde Haas-van Alphen (dHvA)効果実験は明瞭な量子振動を観測し, 振動数から見積もられたIP<sub>0</sub>, IP<sub>1</sub>のホール量はARPES結果とほぼ一致する. 表面敏感なARPESと異なりバ

ルク敏感であるdHvA効果の観測は明確な金属相の証拠である[186].

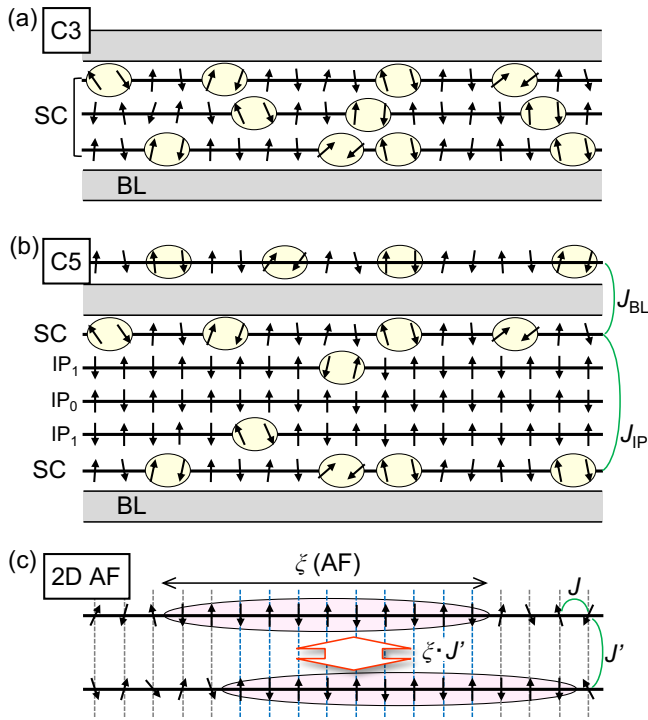
さらにARPESスペクトルの温度変化は, 超伝導ギャップがIP<sub>0</sub>では開かないが, IP<sub>1</sub>, OPでは開くことを示した. IP<sub>0</sub>は僅かなホール( $p = 0.02$ )をもつ常伝導反強磁性金属に留まる. 興味深いことに, 多くのホールをもつOPよりも, ホールの少ないIP<sub>1</sub>がより大きな超伝導ギャップ, つまり高い  $T_c$ を示す. この結果は単純な  $T_c$ - $p$ 関係からは説明できない. OPでは比較的大きなランダムネスと頂点酸素効果により  $T_c$ が下がるためと解釈される. OPのフェルミ面がリングではなくアークとなるのもランダムネス効果のためだろう. 結果として, Ba0245試料のバルク超伝導 ( $T_c = 65$  K)は, Hg1245のようにOPではなく, IP<sub>1</sub> ( $p = 0.045$ )で起こる.

#### 4.6.2.3. 多層系の $T_{co}$ を決める要因

NMR実験によると, Hg1245のOPが最適ホール量に近い  $p = 0.23$ で  $T_c = 110$  Kの超伝導を示すのに対して, 平均  $p$ が0.16とかなりUD側にあるIPはより低い  $T_c = 85$  Kで超伝導となる. 3枚のCuO<sub>2</sub>面が同時に超伝導転移するHg1223の場合(図35a)と異なり, OPが超伝導になる温度でIPは常伝導金属状態に留まる(図35b). OPの  $T_c$ においてIPの超伝導相関が十分に発達していないためだろう. 結果としてバルクの  $T_{co}$ は, ブロック層の乱れが小さければ, 超伝導的に分断されたOPによって決まる(ARPES実験に用いられたBa系は乱れが大きく例外である). この状況は  $n > 3$ に対して常に成り立つと考えてよい.

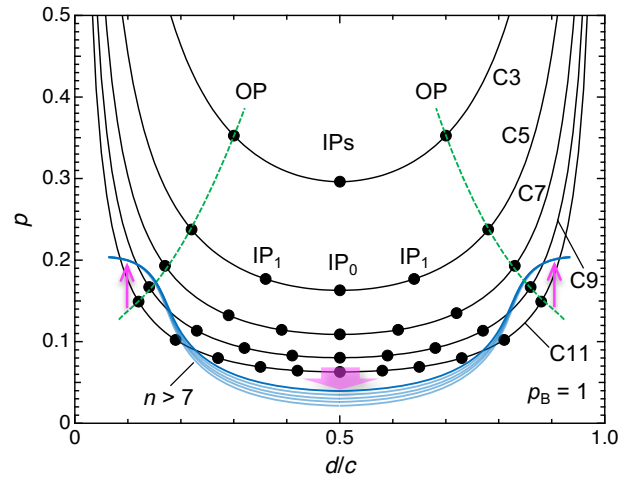
一般的に, 弱い2次元性をもつ系の3次元秩序温度は面間相互作用に依存して, その大きさに対応する高さとなる. 一方, 2次元性が極端に強い擬2次元系では状況異なる. 面間相互作用に対応する温度は極端に低くなるが, 実際の擬2次元物質はそれほど低くない温度で相転移する. 温度低下とともに面内の相関長が十分発達する温度において, 最小限の面間相互作用を借りて3次元秩序が起こるためである[223, 224]. 例えば図35cのように, 大きな面内相互作用  $J$ をもつ擬2次元反強磁性スピン系が秩序化するとき, 面内スピンの向きが反強磁性相関長  $\xi$ に渡ってほとんど揃っているため, 弱い面間相互作用  $J'$ が足し合わされてマクロな面間結合  $J \cdot J'$ が生じる結果, 3次元秩序がもたらされる.  $J'$ が極端に小さくても, 臨界温度に近づくにつれて  $J$ が発散的に大きくなるため決定的な効果を及ぼすのである. 結果として  $T_N$ は  $J'$ に依存せず, 1つの面の特性 ( $J$ と2次元揺らぎの大きさ)で決まる.

多層系超伝導では図35bのように, 多くのホールをドープされて強い超伝導相関を有するOPが, 少量のホールで弱い超伝導相関を有する厚いIP層を介する結合 ( $J_{IP}$ ), およびブロック層を介する結合 ( $J_{BL}$ )により繋がって擬2次元系を構成する. その3次元超伝導秩序温度も図35cの反強磁性秩序と同様に, どれだけOPが離れて  $J_{IP}$ が弱いかわけではなく, 1枚のOPにおいて超伝導相関が発達する温度によって決まるのである. 結果として,  $n$ 大での105 Kへの  $T_{co}$ 収束は当然の帰結と言える.  $T_{co}$ のばらつきが  $n$ に依存しなくなるという結果もほぼ同じ環境にあるOPが  $T_{co}$ を決めるためである.



**Fig. 35.** Schematic representations of the electronic states at optimum doping for (a) C3 and (b) C5, as shown in Fig. 33. A pair of encircled arrows represents a BEC Copper pair made up of ZRSs, while other arrows depict Cu spins that are almost antiferromagnetically ordered (straight up and down) or fluctuating (inclined). At  $T_c = 133$  K in (a), three  $\text{CuO}_2$  planes form a thick superconducting layer. When C5 is cooled to  $T_c = 110$  K in (b), the OP superconducts, but three IPs with fewer holes remain in the paramagnetic metal state, separating the superconducting OPs.  $J_{IP}$  and  $J_{BL}$  are couplings between them via IPs and a block layer, respectively. When cooled further,  $\text{IP}_1$  becomes superconducting below 85 K, while  $\text{IP}_0$  transitions to an AFM at 55 K (Fig. 33). (c) A quasi-2D antiferromagnet with a large in-plane coupling  $J$  and a negligible interplane coupling  $J'$ . When cooled to a critical temperature that scales with  $J$  and is reduced by 2D fluctuations, a plane's magnetic correlation diverges, resulting in elongated coherence length  $\xi(\text{AF})$ . Minor  $J'$  interactions can result in significant coupling ( $\xi \cdot J'$ ) between nearly ordered spins within  $\xi$ , leading to 3D long-range order at the critical temperature.

単純な静電モデルでは $n$ が大きくなるにつれて、各 $\text{CuO}_2$ 面の $p$ は徐々に減少する。図36に $p_B = 1$ を仮定して、簡単な構造モデル( $d_1 = 4.7$  Å,  $d_2 = 3.2$  Å)からC11までのホール分配を計算した結果を示す。例えばC9の $A$ は0.6879となり、OPの $p$ は0.17でC5の0.23から大幅に減少する結果、100 Kに達する $T_c$ は期待できない。7枚あるIPのそれぞれの $p$ も小さいが、多くのIPへの分配の結果としてOPのホール量は減少する。クーロン相互作用は長距離力のため、さらに $n$ が大きくなっても中央のポテンシャルはそれほど下がらない。これではOPが支配する $T_c$ が $n > 7$ において、ほぼ105 Kで一定になるという実験事実(図22)[160]を説明できない。このホール減少分を $p_B$ の限りない増大が偶然補填した結果、OPの $p$ が0.2あたりで変化せず、一定の $T_c$ になるとは考え難い。



**Fig. 36.** Calculated hole distributions over OPs and IPs for C3, C5, C7, C9, and C11, with  $p_B = 1$  and a simple structural model with stacking distances of  $d_1 = 4.7$  Å (between the block layer center and OP) and  $d_2 = 3.2$  Å [between OP (IP) and IP]. The circle on each curve represents the plane's position, which is normalized by the  $c$ -axis length. The calculation predicts that  $p$  at OP will continue to decrease as  $n$  increases, as shown by the green dotted line, which contradicts the observed convergence of  $T_{c0}$  to 105 K in Hg compounds (Fig. 22). For large  $n$  cases, the blue lines depict the most likely hole distributions across the planes as a result of modifications caused by carrier screening effects near the block layer. The magenta arrows represent possible changes after corrections that reduce holes in IPs while keeping the OP's  $p$  constant at around 0.2, resulting in a constant  $T_{c0}$  value.

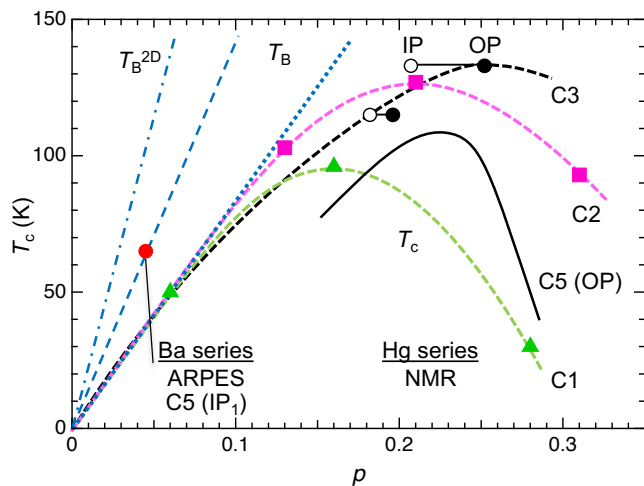
$n$ が大きくなると単純な静電ポテンシャルモデルは破綻するに違いない。ブロック層近傍のOPに含まれるホールによる遮蔽効果が無視できなくなり、本来、長距離力である静電相互作用は弱められるだろう。結果として、中央のIPにホールが入り難くなり、その分OPのホール量が増え、図36の青色曲線群で示すようなホール分布を実現すると予想される(ただし、遮蔽効果を指数関数項で取り込んだ単純なモデルでこれを再現することは困難であり、洗練されたモデルが必要となる)。 $n$ 大の極限ではブロック層に隣接する1-2枚の $\text{CuO}_2$ 面に大部分のホールが供給され、最も外側のOPが最大の $p$ で最高 $T_c$ の超伝導を示すことになる。この超伝導層が、ほとんどホールを持たない多くのIPからなる厚いスペーサー(AFM状態にある)を挟んで積層する(図35b)。分断された超伝導層のOPが常に0.2程度の $p$ をもつならば、 $T_{c0}$ が105 Kで一定となるだろう。

$n \geq 4$ でもさらに $p_B$ を増やしてOPのホール量を増やすことが可能ならば、105 Kを超えて135 Kに達する $T_c$ が得られるかもしれない。しかしながら孤立したOPの強い2次元性のため揺らぎが大きくなり、超伝導秩序がドーピングに対して弱くなることを考慮すると(4.7.1節)、その可能性は低いだろう。それでもなお注意すべき点は、どのブロック層においても構造的制約から $p_B$ 値に上限があり、そのホール供給能力は必ず限界をもつことである。例えば4.1.3節で触れたように、比較的大きなホール供給能力をもつHg系のB3-NCの $p_B$ は1を超えないように見えるし、B4-NCやB2-NCの上限はさらに低い。もしブロック層の $p_B$ の上限が小さければ、 $n$ 大で $T_{c0}$ はさらに低い値に収束することになる。実際に図22のBa系、Cu系はそう

なっている。ただし、ランダムネスによるホールトラップや対破壊効果も $T_c$ 低下に効いているに違いない。

#### 4.6.3. 比較的クリーンなCuO<sub>2</sub>面の $T_c$ - $p$ 相図

図37にNMRおよびARPES実験から見積もられた $T_c$ と $p$ の関係をまとめて示す。NMR実験からHg系C1, C2, C3の $T_c$ ドームは類似の形状をもって順に高ドーピング側に移動し、 $p_0$ が0.16, 0.21, 0.25あたりで $T_{c0}$ を示す[166, 225]。これは図23の植村プロットと符合する。これに対して図34からのC5のOPの $T_c$ ドームは、C1とC2の中間の $T_{c0}$ をもち、 $p_0$ を超えると急激に低下してC1カーブに近づくように見える。これはC2やC3のように結合したCuO<sub>2</sub>面ではなく、C1と同様に分断された1枚のOPが超伝導秩序を担うことから、ドーピングにより急速に不安定するためと考えられる(4.7.1節で述べるAFMの場合と同様である)。逆にC3の高い $T_{c0}$ は3枚のCuO<sub>2</sub>面の一体化によって2次元揺らぎが抑えられ、超伝導秩序が高ドーピング域まで安定になる結果と言える。このように超伝導層の厚さは高い $T_{c0}$ を実現するための重要な要素となる。



**Fig. 37.**  $T_c$ - $p$  plot based on ARPES data for the C5 Ba compound [186] and NMR data for the Hg series of C1 and C2 [225], as well as C3 and C5 (OP) (Fig. 34) [166]. The NMR data points show an initial rise of 850 K (blue dotted line), while the ARPES data point for C5 Ba IP<sub>1</sub> yields a larger slope of 1400 K (blue dashed line). The initial slope may become steeper as it approaches the clean limit, which corresponds to the ideal  $T_B^{2D}$  line predicted for 2D BEC superconductivity at a slope of 2300 K (blue dot-dash line) [226, 227].

Hg系の低ドーピング域の $T_c$ の立ち上がりは約850 Kの傾きをもち、これは $T_B$ 線の目安となるだろう(図37)。同じ傾きの線を様々な物質の $T_c$ - $p$ 相図(図25a)に描くと、すべての系の最大の傾きとなる。しかしながら、比較的クリーンなHg系といえどもランダムネス効果によるホールトラップは無視できず、特に極低ドーピング域で顕著となることを考えると、実際の $T_B$ 線はさらに大きな傾きを有するに違いない。一方、ARPES実験から期待される $T_c$ - $p$ 関係は遙かに大きな傾きを示唆する。C5 Ba系のIP<sub>1</sub>( $T_c = 65$  K,  $p = 0.045$ )から、1400 Kを超える傾きとなる。低ドーピング域における $p$ の見積もりに関してARPESがNMRより高い信頼性を与えること(4.4.5節)、さらにARPESが見ているIP<sub>1</sub>はNMRのOPよりクリーンと思われることから、実際の $T_B$ 線の傾きはかなり大きいに違いない。この重要な点に関しては

高 $T_c$ への方策の議論(6.2節)においてさらに考察する。

#### 4.6.4. 究極の銅酸化物超伝導体

以上の実験結果と考察から、 $T_{c0}$ - $n$ 関係や $T_c$ - $p$ 関係の物質依存性はほぼ説明できたと思う。様々な物質を眺めて分かったことはHg1223の例外的に優れた特徴である。ここでは最も小さい頂点酸素効果とランダムネス効果を及ぼすブロック層が比較的大きなホール供給能力を有し、最適ホールドーピングされたOPと、そのOPによってランダムネスから守られた理想的な一枚のIPが同じ温度で超伝導転移して厚い超伝導層を形成する。結果として、ホールドーピングに対して強い超伝導長距離秩序が形成され、大きな $p_0$ で高い $T_{c0}$ を実現する。さらに $n$ が増えると、IPからなるスペーサー層により分断された一枚のOPが $T_{c0}$ を決める。Hg1223において最高の $T_{c0} = 135$  Kが実現するのは必然であり、Hg1223を究極の銅酸化物超伝導体と呼んでも過言ではないだろう。4.3.1節で述べたように期待される $T_c$ の最高値が150 Kだとすると、それでも1割の低下があり、圧力印加以外の何らかの化学的手法による若干の高 $T_c$ 化は可能かもしれない。

### 4.7. 理想的なCuO<sub>2</sub>面に予想される電子状態

#### 4.7.1. 反強磁性金属相の出現

前述のBa0245試料( $T_c = 65$  K)のARPESと量子振動実験は、IP<sub>0</sub>( $p = 0.02$ )が小さなホールフェルミ面を有する非超伝導金属状態にあることを明確に示した[186]。一方、磁性に敏感なNMR実験はHg1245試料( $T_c = 110$  K)のIP( $p = 0.157$ )が $T_N = 55$  Kで反強磁性状態へ転移することを明らかにした(図33b)。そこでの磁気モーメントの大きさは $0.10\mu_B$ ( $\mu_B$ はボーア磁子)と見積もられ[166]、母相のAFIの値、例えばLa<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の $0.40\mu_B$ ( $T_N = 325$  K)[136]と比べて顕著に減少している。これは強い2次元揺らぎを有する遍歴磁性体の特徴である[147]。同様の結果は、Cu系、Ba系のNMR実験でも得られており、多層系超伝導体のIPに共通する特徴と言える[166, 228]。

これらの結果から乱れの効果が弱ければ、2%以下の僅かなドーピングで母相のAFIはAFMに移行し、超伝導相の左に接するのは、La214の相図におけるAFIではなく(図20)、図38aのようにAFMとなる。AFIが局在Cuスピンの単純な反強磁性秩序であるのに対して、AFMはCuスピンの反強磁性秩序配列を保ったまま、酸素ホール(ZRS)がその間を動き回る金属状態とみなされる。このような電荷とスピンの共存は強相関電子系ならではの特徴である。

NMR実験は、AFM相が消えるホール濃度が隣接するCuO<sub>2</sub>面の数によって劇的に変化することを明らかにした[166]。図34のC5 Hg1245では、 $p = 0.15$ までAFM相が張り出しているのに比べて、C4, C3, C2の臨界ホール量は0.12, 0.11, 0.08と減少する。C1 La214では0.02でAFIが消える。このように $n$ の増加とともに反強磁性相がホールドーピングに対してしぶとく生き残るようになる。少数のホールしかもたず、強い反強磁性相関を有するCuO<sub>2</sub>面が複数枚重なるとき、これらの面は面間磁気相互作用によって一体の反強磁性層となり、それは $n$ とともに厚くなる(図35bにおいてホールを減らした状況を想定する)。結果として、2次元揺らぎが抑制されて層内の磁気相関は安定となるだろう。これらの反強磁性層がブロック層を介する最小限の層間磁気相互作用 $J_{BL}$ (これは $n$ によらない)により結合するとき起こる3次元長距離秩序はドーピングに対して強固となり、その領域は厚さとともに高ドーピング

側に広がる。この効果は3次元性の増大によると示唆されている[166]が、3次元性の増大とは本来、層間相互作用の増大による3次元秩序の安定化を意味する場合が多いことに注意する。ここでは層間相互作用は変化せず1つの層内の磁気相関がドーピングに対して強固となることが重要である。

#### 4.7.2. 本質的な電子相図

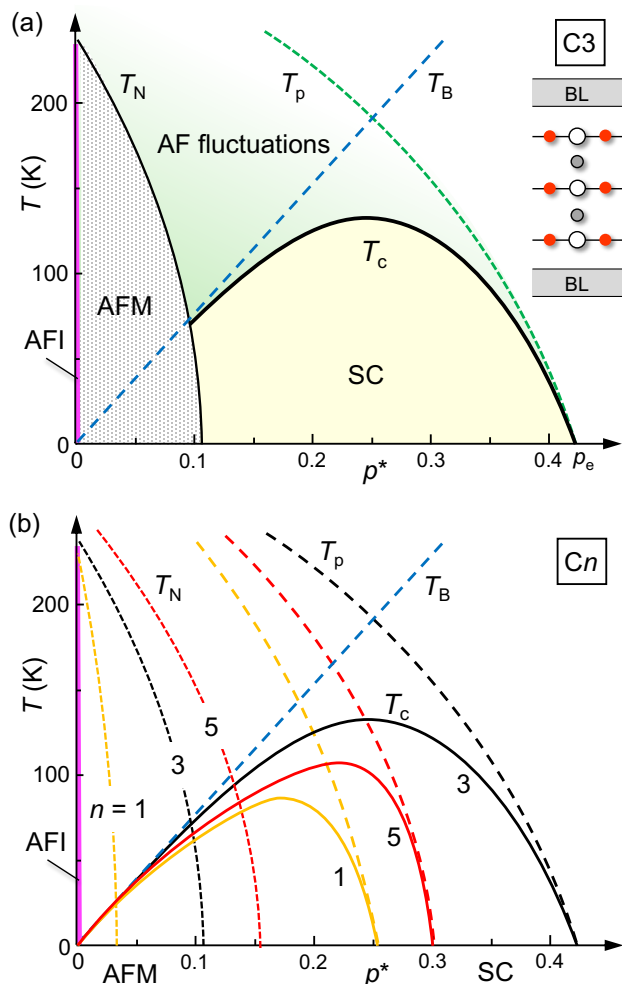
多層系におけるNMRとARPES実験から明らかとなったクリーンなCuO<sub>2</sub>面の特徴を基に、理想的な銅氧化物超伝導に期待される電子相図を描いてみよう。図38aは3枚のCuO<sub>2</sub>面からなる伝導層(OPの頂点酸素無し)が、クリーンなブロック層を介して最小限の層間相互作用で結合したC3を想定し、ノミナルな $p$ ではなく動けるホール量 $p^*$ を横軸にとった相図である。 $p^* = 0$ に存在するAFI相(モット絶縁体)は、僅かなドーピング(恐らく1個のホール)によりAFMに移行する。一方、AFMの $T_N$ はドーピングとともに徐々に低下して消える。その臨界ホール濃度はNMR実験から見積もられたC5の0.15(図34)より小さく、C3に対する0.08[166]より、ホールトラップを考慮して少し大きいはずである(図38aでは0.1程度とした)。

minimal interlayer interactions across a clean block layer (BL) to maintain 3D long-range order. As  $p^*$  increases, the antiferromagnetic insulator (AFI) vanishes immediately with one hole or after phase separation due to small  $t_{\text{eff}}$ , the antiferromagnetic metal (AFM) disappears around 0.1, and the superconducting (SC) phases emerge, peaking at  $p^* = 0.25$  and disappearing around  $p_e = 0.4$ . The green area to the right of the  $T_N$  line represents an antiferromagnetic fluctuation region that causes ZRS or d-hole pairing below  $T_p$ , followed by Cooper pairing to BEC superconductivity below  $T_c \sim T_B$  in the UD regime and BCS superconductivity below  $T_c \sim T_p$  in the OD regime. All copper oxide superconductors share the same  $T_B$  line, which is assumed to have an 850 K slope based on Fig. 37 or a steeper slope in the clean limit, but the  $T_p$  curve varies by material.  $n$  alters the phase diagram in (b). Because of the robust 3D order in thick conduction layers, the AFM region simply expands with  $n$ . The SC dome, on the other hand, reaches its maximum at  $n = 3$  and shrinks at  $n = 5$  as  $n$  increases, because only isolated OPs superconduct. No more changes occur for  $n > 5$ . It should be noted that for  $n$  greater than three and with uneven hole division,  $p^*$  represents hole concentration in IPs for AFM and OP for SC.

AFM相の右側には強い反強磁性スピン揺らぎを伴う領域が存在し、揺らぎが十分発達する $T_p$ 以下において、反強磁性スピンバックグラウンドによる引力がZRSペアを生み出す。ホールドーピングが進んでAFMの3次元秩序が弱くなって $T_N$ が低下し、 $p^*$ に比例して上昇する $T_B$ (850 Kの傾きを仮定)が $T_N$ を上回るとき、ZRSペアが $T_B$ で位相を揃えBECしてクーパーペアに化け、AFMに代わってBEC超伝導相が出現する。ただし4.3.1節で述べたように、 $t_{\text{eff}}$ が小さい、または $p^* = 0$ に向かって小さくなるならば、AFMとSCの間に2相共存領域が現れるかもしれない(現実の物質ではこれを検証することは困難である)。さらに $p^*$ が増えると、反強磁性スピンバックグラウンドの崩壊による引力減少で低下する $T_p$ 線に頭打ちされて $T_c$ は最大値をとる。このときのホール量は図25, 26, 37から0.25程度と予想される。その後 $T_c$ は減少に転じて、dホールがクーパーペアとなるBCS超伝導へクロスオーバーし、 $p_e$ で消える。その値は不明だが、図25, 37から0.4程度とした。

図38aではC3を想定したが、図38bに描くように、C2, C1では薄い超伝導層のために長距離秩序がドーピングに対してより早く不安定化し、AFM相、SC相ともに低ホール濃度域に収縮することになる。例えばC1では図20のLa214や図28cのHg2201のように、 $p_e = 0.25$ あたりでSC相は消える。 $p_e$ はブロック層の性質によらないように見える。一方、C4以上で十分なホール量の均一な分配が実現したと仮定すると、どちらの相も高ホール濃度域に拡大し、 $T_B$ に沿って $T_{c0}$ も上昇するだろう。しかし実際には不均等なホール分配となり、OPとIPのホール量に無視できない差が生じる。図34を参考にして描いた図38bのC5相図では、厚いAFM層のLROが0.15まで生き残るのに対して、分断されたOPで起こる超伝導(図35b)の $T_c$ ドームはC3より収縮し、 $p_e$ を超えると $T_c$ は急激に低下して0.3あたりで消える。さらに $n$ が増えてもこの状況はほとんど変わらず、C5と同様な相図に落ち着くだろう。結果として伝導層厚みの効果を考慮することにより、図22の $T_{c0}$ の $n$ 依存性をうまく説明することができる。

4.6.1節において、頂点酸素効果とランダムネス効果を用いてC1からC3までの $T_{c0}$ の化学傾向を説明したが、前者の影響



**Fig. 38.** Hypothetical phase diagram for ideal copper oxide superconductivity. The horizontal axis represents the mobile hole concentration ( $p^*$ ), not the nominal  $p$ . (a) assumes C3 with conduction layers made up of three CuO<sub>2</sub> planes (no apical oxygen even in OP), evenly doped with holes, and coupled via

響はここで強調した超伝導層の厚み効果とほぼ重なる。頂点酸素効果はC1における $T_{co}$ のばらつきの一因であることからその寄与はあるだろう。一方、C5以上での $T_{co}$ の低下と一定値への収束を説明するには頂点酸素効果とランダムネス効果では不十分であり、超伝導層の厚み効果が必須となる。結果として、 $T_{co}$ の化学傾向にはこれら3つの効果がともに重要な役割を果たすと考えられる。

C4以上では均一なホール分配は実現しないが、もしIPにホールを追加供給できればC3より厚い超伝導層を実現して $T_{co}$ 向上に繋がるかもしれない。例えばC5 Hg1245のIPに挟まれるCaサイトに一価の金属(Na<sup>+</sup>など)を置換して、3枚のIPがOPと同時に超伝導転移するならば、より多くのホール量でより高い $T_{co}$ が得られるだろう。ただしCaサイト置換に伴うランダムネス効果により $T_{co}$ が低下してしまう可能性も高い。このような物質デザインは通常の熱力学的合成手法では困難かもしれないが、layer-by-layer成長を利用した薄膜作製ならば可能と思われる。

実際に観測される相図では $T_B$ 線が物質によらず一意的に決まるが、 $T_p$ 線と $p_c$ 、および $T_c$ ドームの形状はブロック層の性質に依存する。高ドープ域では頂点酸素効果に起因するZRSの不安定化により、 $T_p$ が低ドープ側にシフトする結果、 $T_c$ ドームの右側が削られてトップが低く抑えられる(図27)。低ドープ域ではランダムネス効果が特に相境界で顕著となり、二相共存またはそれに類する混合状態を生み出す。加えてAFMとSC相の間に、スピングラス相やその他の準安定秩序が出現して、 $T_c$ ドームの左端を削る(図41)。横軸をマナルな $p$ とすれば、ホールトラップによる伝導キャリア減少のためにAFI相やその他の競合絶縁体相が高ドープ域に拡がり、 $T_c$ ドームの左端を削るように見える(図30)。結果として、実験的に観測される $T_c$ ドームは、図38aの理想形と比べて、左下に収縮してパラボリックな見かけの形状をもつことになる(図25)。

#### 4.7.3. 超伝導機構に関するコメント

Baskaran, Andersonらは銅酸化物超伝導発見直後から、 $T_c$ ドームを左から登るアプローチの一つとして、Resonating Valence Bond (RVB)理論を提案した[229, 230]。図38aの電子相図は、 $T_p$ をRVB状態へのクロスオーバー温度 $T_{RVB}$ に置き換えれば、RVB理論からの予想と概ね一致する[139, 231]。しかしながらこの理論は著者の理解を遙かに超えており、これまでの考察との関連を議論することはできない。一方、 $T_c$ ドームを右から登る、スピン揺らぎを起源とする超伝導機構に基づく一般相図には、超伝導相の左隣にAFIではなくAFM相が期待される[148]。本質的な相図が図38aのようであるならば、AFIから出発して左から山を登るよりも右からの方がよいアプローチかもしれない。ただし低ドープ域のBEC超伝導は、スピン揺らぎ理論が想定する運動量空間ではなく、実空間ペアリングであることを考えると、スピン揺らぎ理論が全領域をカバーできるとは言い難い。いずれにせよ、銅スピン間の反強磁性相互作用が引力機構の基であることは両者に共通と思われる。本稿で用いたBCS-BECクロスオーバー描像は、引力機構を特定しない、高温超伝導に通じる一般的なアイデアであることを強調しておく。

最後に超伝導機構の一般的な議論においてしばしば用いられる量子臨界点(Quantum Critical Point: QCP)シナリオ(5.1節)と銅酸化物超伝導の関係についてコメントしておく

[62, 232]。超伝導に隣接する何らかの秩序の転移温度がゼロとなる量子臨界点において関連する揺らぎが最大となるため、そこを頂点とする $T_c$ ドームが期待される(図42)。銅酸化物超伝導に関しても $p_0$ がQCPであるとの主張が広く受け入れられているようだ[102, 233]。しかしながら隣接するAFM相のQCPは $p_0$ よりはるかに低いホール量に位置する(図38)。その近傍では確かに大きな揺らぎが存在して強いペアリングが期待されるが、ホール数(ボソン数)が小さいため $T_B$ が低く、高い $T_c$ は得られない。最高の $T_c$ は $T_B$ の増大と $T_p$ の低下のトレードオフにより、QCPより高ドープ域の $p_0$ に現れる。結果として銅酸化物超伝導相図は一般的なQCPシナリオの図42とは随分異なる形状となる。通常のBCS超伝導を基にするQCPシナリオは揺らぎの大きさの変化に着目し、BEC超伝導で重要となる粒子数変化を考慮していないことに注意する。 $p_0$ にQCPをもつ別の隠れた秩序があるとの主張も見受けられるが(4.8.2.1節)、すべての物質系に共通するものではない、様々なタイプの秩序や揺らぎが、ここで導かれた図38のような共通の電子相図を与えるとは考えられない。QCPを強調する議論は避ける方が賢明だろう。

#### 4.8. 銅酸化物超伝導のその他の側面

本節では銅酸化物超伝導のその他の重要な側面として、電子ドープ系と競合秩序の問題を取り上げる。どちらもこれまで多くの議論がなされてきたが、その解釈の収束にはほど遠いように思える。以下に問題点を整理して理解を深めたい。

##### 4.8.1. 電子ドープ超伝導

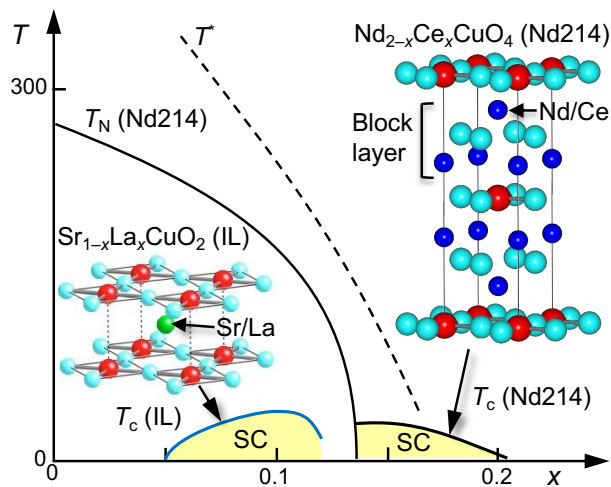
銅酸化物超伝導体には、Nd<sub>2-x</sub>CeCuO<sub>4</sub> (Nd214) や Sr<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>CuO<sub>2</sub> (IL(Nd)) などのように、ホールではなく電子ドープにより超伝導になるものがある[234, 235]。詳しくはレビューを参照してほしい[103, 236]。例えばNd214はNd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>ブロック層をもつC1-B2-CFであり(図17c, 図39)、Nd<sup>3+</sup>の一部をCe<sup>4+</sup>で置換することにより、電荷中性条件から生成された電子がCuO<sub>2</sub>面に流れ込んで超伝導をもたらす。Nd214はしばしばホールドープ系C1-B2-NC La214と対比され、両者の物性の差がホール系と電子系の違いとして強調されてきた(図13)。

##### 4.8.1.1. 電子・ホール対称性

同じくC1のホールドープ系La214と比べて注目すべき差異は、Nd214の $T_{co}$ が24 KとLa214の39 Kより低いこと、電子ドープによってAFI相はホール系の0.02よりはるかに大きなドープ量0.14まで生き残り、その後現れる超伝導の $T_c$ がドーピングとともに単調に低下することである(図13, 図39)[235]。特に二番目の広いAFI領域の存在がLa214との重要な違いとして強調されてきた[103]。この電子・ホール間の非対称性は2つの超伝導機構が異なる証拠、またはCuO<sub>2</sub>面に対する長距離の電子トランスファーパラメータを取り込んだ拡張 $t$ - $J$ モデルにおいて、電子とホールドープでパラメータの値が異なるためと解釈された。

しかしながらホール系と比べて電子系の超伝導物質は数が少なく、従来の推論の妥当性には検討の余地が残る。例えば図39にあるように、比較的高い $T_{co} = 40$  KのC1-B1 Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>CuO<sub>2</sub> (IL(La)) では、ホール系と同じようなドープ量0.05から超伝導が出現し、その後0.1あたりに $T_c$ ドームが観測される[237, 238]。また、Nd214と同型のPr<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-δ</sub> (Pr214) では、還元処理により過剰酸素を取り除くことで $x = 0.04-0.17$ に超伝導が観測された[239]。さらにPrの一部をLaに置換した試料を用いて行われた系統的な研究は、実際の電子量( $n_e$ )

が0.09–0.20の範囲に $T_c$ ドームが広がっていることを明らかにした[240–242]. よってホールドーブ系と比べてAFI相がより広い電子ドーブ域に存在するという主張は当たらない. むしろ両者はよく似ているように見える.



**Fig. 39.** Phase diagram for electron-doped copper oxide superconductors. For C1-B2-CF Nd214, an AFI phase exists up to  $x = 0.14$ , followed by a portion of the  $T_c$  dome with  $T_{c0} = 24$  K [235]. In contrast, C1-B1 IL(La) exhibits a  $T_c$  dome with a higher  $T_{c0}$  of 40 K at a lower doping range of  $x = 0.05$ – $0.12$  [237, 238], which is similar to hole-doped La214.

#### 4.8.1.2. 電子ドーブ系におけるランダムネス効果

電子系の $T_{c0}$ を左右する要因として、ホール系に対して4.5.2節で議論したランダムネス効果を考慮するのは自然であろう(電子系では頂点酸素は存在しない). Nd214の低い $T_{c0}$ と広いAFI領域の原因は、元素置換に伴うランダムネス効果が大きいと解釈される. Nd214とLa214の違いはブロック層の結晶構造の差(それぞれ $\text{CaF}_2$ 型と岩塩型)にある(図17). 前者では、図39にも示すように、酸素原子を含まないNd面が $\text{CuO}_2$ 面に接するため、Nd位置に置換されたCeによる大きなランダムポテンシャルが $\text{CuO}_2$ 面に印加されると予想される. La214ではLa(Sr)O層の酸素原子が局所的な分極や構造緩和を通して不純物ポテンシャルをある程度弱めるかもしれない.

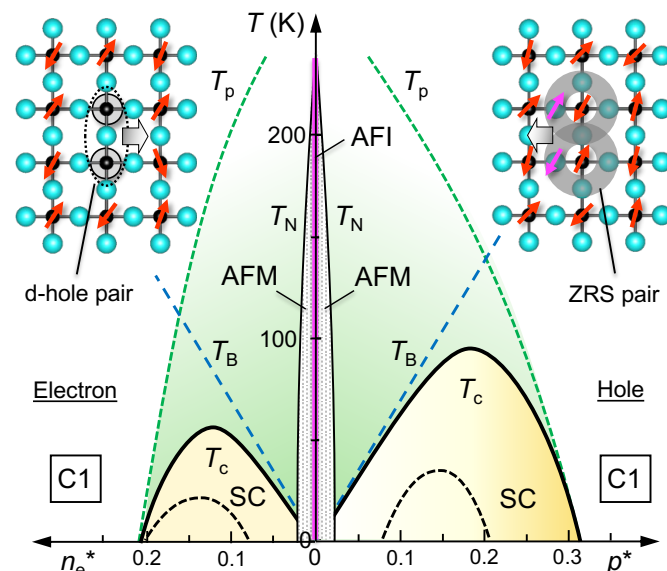
Pr214のCu NMRスペクトルは比較的シャープな成分とその裾に広がる幅広い成分に明確に分離する[243, 244]. シャープな成分は低Ce濃度のAFI領域に、ブロードな成分は高濃度のSC領域に対応するとされている. よってその超伝導は不均一な試料の乱れの大きい領域で発現する. C1-B2-CFにおける強いランダムネス効果が $T_{c0}$ 低下の一つの要因に違いない. さらに強いランダムネスにより多くのキャリアが捕獲されて動ける電子数が減るため、La214と比べて見かけ上のAFI領域が広がることになる. 4.7.1節では磁性層の厚さとともに反強磁性相領域が拡大することに触れたが、ともに1枚の $\text{CuO}_2$ 面を含むNd214とLa214に差があるはずはない.

同じく電子ドーブ系のIL(Nd)では、どの $\text{CuO}_2$ 面も置換原子サイトに晒されるが、 $T_{c0}$ が43 KとNd214より高い. この結果は相対的にランダムネス効果が弱いこと、もしくは面間相互作用による長距離秩序の安定化を示唆する. さらにIL(La)は $x = 0.04$ – $0.13$ あたりに $T_c$ ドームをもち(図39)、AFIの抑制はNd214と比べて遙かに低ドーブで起こる[237]. これは弱い電子トラップを意味する. 結果として、ランダムネス効果を考慮すれば、電子ドーブ系とホール系超伝導体に本質的な差異

はないと言えるだろう.

#### 4.8.1.3. 電子クーパーペアの形成

$\text{CuO}_2$ 面に余分の電子が入る場合、ホールドーブ系で見られたZRSは形成されない. 余分の電子はCu  $3dx^2-y^2$ 軌道に収容されて $d^{10}$ 電子状態となり、既に存在する電子と対をなしてCuスピンを消す(図18)[103, 238, 244]. このスピン欠陥はホール系の高ドーブ域に現れる、 $3dx^2-y^2$ 軌道が空になったdホール( $d^8$ )と類似する.  $\text{CuO}_2$ 面のスピン1/2正方格子においてスピン欠損が生じたという意味においては同じである. よってこのスピン欠陥もdホールと呼ぼう. 結果としてホール系と電子系に全く同じ説明はあり得ないが、超伝導機構に本質的な違いがあるとは思えない. C1-B2-CF物質では電子ドーブなしで金属状態や超伝導が実現するとの主張もあるが[245, 246], 実験的に確立されたとは言い難い. クリーンな $\text{CuO}_2$ 面の相図(図38, 40)では、僅かなドーピング(Nd214では恐らく僅かな酸素欠損による電子注入)がAFIをAFMに変換することに注意すべきだろう.



**Fig. 40.** Combined ideal phase diagrams for hole- and electron-doped C1 compounds. Their  $T_c$ s commonly rise first along  $T_B$  lines following AFI/AFM suppression with doping. The  $T_B$  lines share the same slope and are proportional to the number of mobile electrons ( $n_e^*$ ) on the left and mobile holes ( $p^*$ ) on the right. As previously mentioned for hole doping, the  $T_p$  line on the right gradually decreases as ZRSs increase, then rapidly when transitioning to d-holes ( $d^8$ ). In contrast, on the left for electron doping, the  $T_p$  line decreases faster because the antiferromagnetic spin background is simply diluted by d-holes ( $d^{10}$ ) as  $n_e^*$  increases, causing  $T_c$  to fall faster. At low doping levels, random carrier trapping shrinks the apparent  $T_c$  dome of Nd214 to the bottom left (broken curves), similar to hole doping in La214 and Bi2201. When randomness effects are properly taken into account, nearly complete electron-hole symmetry arises. This ideal phase diagram will be compared to the experimental one in Fig. 13, which has been widely used in previous textbooks and should be replaced.

ホール・電子系の違いは低ドーブ域においてクーパーペアを組むのがZRSかdホール(スピン欠陥)かにある. 図19の

描像に基づくと、どちらの場合でもペアの形成によって $J$ のエネルギー利得があり、BEC超伝導が起こることに変わりはない。ホール系と電子系のC1に期待される理想的な相図を図40に比較する。ホール系ではZRSから高ドープ域でdホール( $d^8$ )に移行するときに反強磁性スピンのバックグラウンドが弱くなって引力が小さくなり、低下する $T_p$ に頭打ちされて $T_c$ が下がった(図27)。一方、電子系では最初からdホール( $d^{10}$ )がペアとなって超伝導が起こり、反強磁性スピンバックグラウンドは単純に薄められるため、ホール系よりも早く $T_p$ が下がり、最適電子量と $T_{co}$ が小さくなると考えられる。どちらの超伝導でもキャリア数に比例する $T_B$ 線は同じ傾きをもつが、この $T_p$ の下がり方の差のため電子ドープでホール系に匹敵する高い $T_{co}$ を実現することはできない。よって、クーパーペアの実体には微妙な違いはあるものの、反強磁性スピンバックグラウンドが生み出す引力機構の本質は同じと考えてよいだろう。結果として、ランダムネス効果と反強磁性バックグラウンドへのドーピングの影響を考慮すれば、ホール系と電子系の相図は図40のように同等のものとなり、電子・ホール対称性はほぼ完全に成り立つと言ってよい。

#### 4.8.1.4. 電子ドープ系化合物の固体化学

電子ドープ系物質の種類は限られる。その結晶化学的理由は $\text{CuO}_2$ 面とブロック層のサイズマッチングの困難さにある。4.1.3節で触れたように、ホールドープでは $\text{Cu}-\text{O}_p$ 距離が縮んで $\text{CuO}_2$ 面のサイズが小さくなるが、電子ドープでは逆に大きくなる。 $\text{CuO}_2$ 面と格子整合できる小さなブロック層は数多く存在するが、大きなブロック層は限られる。Nd214の $\text{CaF}_2$ 型構造の $\text{Nd}_2\text{O}_2$ 層( $a = 0.395 \text{ nm}$ )は、La214の $\text{NaCl}$ 型 $\text{La}_2\text{O}_2$ 層( $0.381 \text{ nm}$ )に比べてかなり大きな面内サイズをもち(図17)、ブロック層がSr原子のみからなるC1-B1のILでは、サイズマッチングの制約がない。

電子ドープ系にC2以上の物質は知られていない。C2以上の構造の伝導層を構築するには、 $\text{CuO}_2$ 面を繋ぐスペーサーとしてCa, Sr, Yなどの小さい金属原子が必要となる。例えば、C2-B2-NCの $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaCu}_2\text{O}_6$ に対応する、 $\text{Nd}_2\text{O}_2$ ブロック層を持つC2-B2-CFの" $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CaCu}_2\text{O}_6$ "を作ろうとすると、NdサイトへのCa置換が避けられない(NdとSr/Ca原子はイオン半径が近く、同じような結晶学的環境を好む。2種類の原子に対するサイトポテンシャルに大きな差がなければ、それらは高温の合成温度でエントロピーを稼ぐために必ず混ざる)。この置換の結果として得られるブロック( $\text{Nd, Ce, Ca}$ ) $_2\text{O}_2$ 層は小さな平均金属イオン半径を有し、 $\text{CaF}_2$ 構造ではなく $\text{NaCl}$ 構造となって収縮してしまう。つまりC2-B2-CFではなくC2-B2-NCとなる(自然はなかなか思い通りにはいかないものである)。ちなみにCaの代わりに大きなBaを使うとB2-CFブロック層は得られるかもしれないが、伝導層となるはずの $\text{BaCuO}_2$ は $\text{SrCuO}_2$ のように酸素欠損ペロブスカイト層を組めず $\text{CuO}_2$ 面が失われる。

ランダムネス効果の小さいC1電子ドープ系が合成されれば、 $T_{co}$ に向上が見られるかもしれない。無限層構造のC1-B1 $\text{SrCuO}_2$ や、薄膜界面のエピタキシャル歪みを用いて負の圧力をかけて引き伸ばした $\text{CuO}_2$ 面に、乱れを生まない手法(電気二重層電界効果ドーピングなど)によって電子キャリアを注入することが想定される。ただし通常の電界効果によりドープできる最大キャリア量は最適ドープ量より1桁以上小さい[213]。クリーンドーピングの結果、図40の左側において、実際の $T_c$ ドーム(点線)が理想的な実線ドームに拡大して $T_{co}$ が上昇するかもしれない。しかしながら、 $T_p$ の急速な低下は、ZRSではなく最初からdホールがペアとなる電子ドープに本質的なものであり、ホール系に匹敵する高い $T_c$ を得ることは

困難と予想される。

#### 4.8.2. その他の秩序と擬ギャップ現象

銅酸化物超伝導の電子相図はLa214の研究を通して蓄積されてきた膨大な実験データを基として、他の物質のデータを追加することによりまとめられてきた[247]。結果として、例えば2015年のKeimerらによるレビュー論文で提案されたように、多くの相または状態が複雑に絡み合う相図に辿り着いた[102]。しかしながら、図38aの理想相図に現れる反強磁性絶縁体および金属相、超伝導相、常伝導金属相以外の状態や関連する揺らぎは本質的なものではないと筆者は考える。これまで述べてきたようにLa214は比較的「汚い」系であり、その他の系にも多かれ少なかれランダムネスが存在する。 $\text{CuO}_2$ 面に特有の隠れていた準安定秩序や各物質に固有の電子・構造不安定性が乱れにより顕在化した結果とみなすべきであろう。このような複雑さは様々な基底状態が競合する強相関電子系では必然と言える。ここでは付加的に現れる競合秩序について簡単に触れよう。

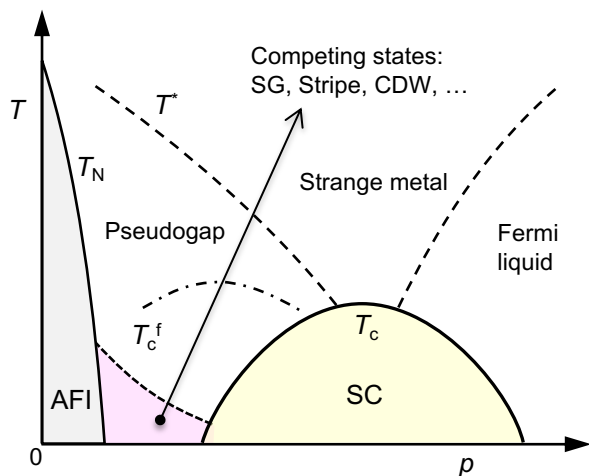
##### 4.8.2.1. 競合する準安定秩序

現実物質の相図(図41)はAFI(AFM)とSC相の間に様々な準安定秩序を含む[248]。電子相関が強い銅酸化物とはいえ、電子格子相互作用を無視できるわけではない[249]。図3に示したように、どちらの摂動もフェルミ液体不安定性をもたらし、その大きさに応じてこれを解消する多様な秩序化を引き起こす。もし両者が拮抗するならば、僅かな物質パラメータの違いや温度・ドーピング・圧力によりエネルギーバランスが変化して異なる基底状態が選ばれる、または両方の不安定性を取り込んだ新奇な秩序が生じることになる。銅酸化物の場合には、電子相関に起因する反強磁性相と超伝導相が、電子格子相互作用により格子歪みを伴うCDWなどの別の秩序相と競合する。例えばLa214で議論される1/8問題( $x = 0.125$ における超伝導の抑制、図20の $T_c$ ドームに見られるディップ)は、そのホール量でのみ安定となるストライプ秩序と呼ばれるCDW相と関係する[250, 251]。そこでは $4a$ 周期の電荷とスピンの波が形成される。通常のCDWには見られないスピンの同時秩序化は強相関電子系の特徴である。

Bi2212に見られるチェッカーボード型CDW[252]またはストライプ揺らぎ[253-255]や、Y123のUD域に現れるCDW[256]、さらには超伝導を強磁場で抑制したときに観測されるCDW的な電子秩序も、電子格子相互作用と関連する物質固有の潜在的不安定性の結果だろう[257, 258]。加えてY123の磁気トルク測定実験では擬ギャップ温度においてネマティック相転移が報告された[259]。また、マイクロX線回折イメージングにより"CDW puddles"と呼ばれる不均一な電子状態が観察される[260]。これらの準安定秩序の多様性は、物質の電子・結晶構造に強く依存する電子格子相互作用によると捉えるのが妥当である。共通する電子相関が反強磁性と超伝導秩序を、物質依存する電子格子相互作用がその他の格子・スピン複合秩序を生み出す。

多くの準安定相は不均一な状態において観測されることに注意する。そこにはホールトラップが効いているに違いない。ドーパントが少ない少数キャリア領域(図29bの領域X)では弱いスクリーニング効果のためにホールが不純物ポテンシャルにトラップされてAFI相が、多くのドーパントを含む多数キャリア領域Zでは短いコヒーレンス長をもつSC相が、中間的な領域Yでは準安定相が選ばれる。これらが数nmの領域に住み分けて混在することになる(4.5.2.2節)。ただし、この混合状態は明瞭な相境界をもつ真の電子相分離ではなく、不均一性の裏返しにすぎない。結果として、図41においてAFI

とSCが競合するホール濃度域で複数の「相」が共存するように見える。これは横軸の $p$ が単なる平均ホール濃度であることによる見せかけであることに注意する。ある $p$ の試料に観測された異なる状態のドメインはそれぞれ平均値からずれた異なる $p$ をもつ。



**Fig. 41.** Schematic phase diagram for dirty copper oxide superconductors [102, 254]. A few nanometer-scale mixtures between the antiferromagnetic insulator (AFI) (AFM is usually hidden) and the superconducting  $T_c$  dome (SC) can appear, along with competing states such as spin glass (SG), stripe order, and various CDW phases accompanied by lattice-spin order. The two broken lines represent crossover temperatures: the pseudogap temperature  $T^*$  on the left side of the  $T_c$  dome and the one between strange metal, which has  $T$ -linear resistivity across a wide temperature range, and Fermi liquid on the right. The dash-dotted line represents  $T_c^f$ , which is the temperature at which superconducting fluctuations develop with existing pairs starting to share their wavefunction phase.

これらの様々な競合秩序が $p_0$ にQCPをもち、本質的に超伝導の起源と関係するとの主張もあるが[217, 254, 261], 筆者には到底受け入れられない。4.7.3節で述べたように、真のQCPはAFMが消える低ドープ域にある。競合秩序のエネルギースケールは様々であり、その詳細は物質に大きく依存する。よって、共通のホール量のみを用いて見出される一般的な化学トレンドを説明することは困難だろう。そのような個別の特殊な「エキゾチック」超伝導機構を持ち出さなくとも、銅酸化物超伝導はドープした $\text{CuO}_2$ 面における反強磁性スピン揺らぎが生み出す引力によるクーパーペア形成と一般的なBCS-BECクロスオーバー描像を用いて十分説明可能である。

#### 4.8.2.2. 擬ギャップ現象

低ドープ域で $T_c$ 以上の $T^*$ において、様々な物理量に観測される異常は擬ギャップ現象と呼ばれ、preformed pair形成が起こる $T_p$ に対応すると考えられる(図41)[45, 157, 262]。例えば、La214, Nd214相図における $T^*$ (図13, 図20), Y123などでCu NMRに見られるスピニングギャップ[263, 264], Bi2201やBi2212のARPESに見られる部分ギャップ形成[265, 266], enhanced Nernst signal領域の出現[267]などが挙げられる。ただし、それらの観測温度には有意なばらつきがあり、共通の原因をもつかに関しては議論がある。しかしながら、 $T_p$ が相転移ではなくクロスオーバー温度であることを考えると、実験プローブの種類や観測時間窓に応じて、異常の現れる温度

が異なる可能性も高い。そうだとすれば、高温で見られる多くの異常はすべて $T_p$ に関係するとみなしてよいだろう。一方、擬ギャップ現象には超伝導よりも競合秩序と関係するよう見えるものもある[157, 266]。超伝導と競合秩序のエネルギースケールの近さが議論を混乱させる原因となっている。いずれにせよ、 $T_p$ の存在は実験的に十分確立していると言ってよいだろう。

$T_p$ はペアがではじめる温度であり、超伝導相関が発達する温度ではないことに注意する。後者を $T_c^f$ とすると、 $T_c^f$ はBEC超伝導転移温度より高温ですでに存在するペアの位相が揃いはじめる温度であり、 $T_p$ より有意に低いと思われる(図41)。 $T_p$ ではペア形成による磁化率の減少などが観測され[263, 264],  $T_c^f$ ではエネルギースペクトルに超伝導ギャップへと繋がるギャップ的な兆候が観測される[266]。これらのクロスオーバー温度を適切に区別して議論することが重要となる。

#### 4.9. 銅酸化物超伝導に関して最後に一言

これまで多くの銅酸化物超伝導体が発見され、様々な観点から研究されてきたが、いくつかの理由により最初に見つかったLa214が集中的に研究され、「標準物質」とみなされてきた。その第一の理由として、ホール量が実験的に決めやすいSr組成 $x$ に等しいことが挙げられる。他の系は酸素量や金属元素の非化学量論組成、複雑なホール供給機構、ホールの不均等分配などの結果、 $p$ の絶対値を見積もるのが容易でない。第二に、0-0.4の広い範囲でホール量を連続的に変えることが可能であり、電子相図のほぼ全域をカバーできる。他の系はより狭い一部の範囲しかカバーできない(例えば、図24のTl2系)。第三の要因として、実はこれが最も重要かもしれないが、試料合成が比較的容易であるため多くの研究者が参画し、各自が得意とする様々な種類の実験が集中的に行われたことが挙げられる。特に大型単結晶育成が可能であることから、磁性やスピン揺らぎについて重要な知見をもたらす中性子散乱実験が $x(p)$ を制御して系統的に行われた[153]。

発見後39年を経ても銅酸化物超伝導機構に関する議論が収束しない理由の一つは、現実の物質におけるランダムネスの影響をうまく整理できなかったことにあると思う。Vojtaが指摘した'secondary effects'とはまさにこのランダムネス効果であろう[104]。標準物質と見做されてきたLa214が、実は最も汚い系の一つであったことは、銅酸化物超伝導研究にとって悲劇であった。さらに良質な結晶表面が得られるBi2212を用いて重要な情報をもたらすSTMやARPES実験が行われたが、これもHg系と比較するとランダムネスを多く含む系である。しかしながら、この事実が十分に認識されているとは言い難い。超伝導の本質を見極めるためには、クリーンで高い $T_c$ をもつ系を調べるべきだが、試料作製の問題やカバーできるキャリア数の範囲が限られるなど課題も多い。植村プロットはそれをうまく回避して得られた重要な成果である[163]。比較的最近になって行われた多層系のNMRやARPES実験は、ランダムネス効果の異なる $\text{CuO}_2$ 面を区別して、クリーンなIPで本質的な物性を導き出すことに成功した[166, 186]。銅酸化物超伝導の真の理解には、それらの本質的なデータを重視し、他の汚い、 $T_{c0}$ の低い系での結果を慎重に検討して、総合的な解釈をすることが求められる。

著者は本質的な $T-p$ 相図が図38のように単純であると信じる。BCS理論が従来型超伝導における複雑な多体問題を単純化して二体問題に還元した結果、フォノンが生み出す引力によるクーパーペア形成という簡単な描像(図7)を与えることに成功したように、強相関電子系の超伝導にも同様に単純な描像があるはずである(図19)。包括的な機構がない

[104]とは到底信じられない。自然は一見複雑であるが、枝葉末節をそぎ落としてしまえば、実は単純な原理に基づくことが見えてくるものである。

Hg1223が現時点でベストな銅酸化物超伝導体であることは疑いようがない。他のどんなブロック層を用いても、Hg1223のOPやIPより、頂点酸素効果とランダムネス効果を受けにくいCuO<sub>2</sub>面を用意して、その3枚のCuO<sub>2</sub>面からなる伝導層に最適ホール量をドープすることは困難である。この帰結は逆に、銅酸化物ではもうこれ以上に高いT<sub>c</sub>は望めないことを意味する。図38においてp<sub>0</sub>を大きくしてT<sub>co</sub>を上げるには、ホールドープによるT<sub>p</sub>の低下を抑制するトリックが必要となる。T<sub>p</sub>領域の拡大が可能かどうかについては第6章で考察しよう。

1世紀以上前にHgで始まった超伝導T<sub>c</sub>レースが、奇しくも同じ元素を含むHg1223で終わったと考える人もいるかもしれない。本稿では、これまでに合成された銅酸化物超伝導体のT<sub>c</sub>の物質依存性を整理して、Hg1223が最高のT<sub>c</sub>をもつという実験事実を説明するためのストーリーを構築してきた。しかしながらそこで見落とされている重要な要因がないとも限らない。個人的な思いとしては、ここでの考察のどこかに致命的な欠陥があり、銅酸化物のT<sub>c</sub>を上げる方策が残されていると信じていたい。

第4章では銅酸化物超伝導について、著者がこれまで難しい物理の話の横目に勝手に膨らませてきた個人的イメージを基に言いたい放題をまとめた。未整理の実験結果や著者が永久に理解できそうにない理論考察が山のようにあり、それらをどのように統一的に説明できるのかは分からない。むしろ各研究者が自らの過去の結果を振り返り、その解釈や示唆するものを再考する契機に本稿がなれば幸いである。一方もっと深い物理を知りたい、またはより正しい理解があるはずだと考える読者は、他の優れた解説やレビューをご覧ください。ただし、そこで述べられる物理は固体化学者にとって難解であることを覚悟の上で。

## 5. 様々な超伝導機構と関連する超伝導体

本章は銅酸化物超伝導以外の超伝導機構とそれを実現する、または実現すると期待されている物質に関する短いレビューを与える。それぞれの詳細を述べることは困難なので網羅的に留まることをご容赦願いたい。表2に銅酸化物以外の超伝導体をまとめた。そこにはそれぞれの超伝導体のT<sub>c</sub>に加えて、関係すると思われる秩序、揺らぎ、糊の種類とそれらの特性温度がまとめられている。

超伝導機構はクーパーペアを生み出す糊の基となる何らかの自由度とその秩序および揺らぎの種類により分類される。自由度の種類が大分類を、秩序のタイプが中分類を、さらには物質の種類を小分類として与えることにより、すべての超伝導体は整理される(表3)。どの場合でも用いられる糊が強い引力をもたらせば、高いT<sub>c</sub>が得られる。BCS機構は電子系を受容する格子を構築する原子の振動の自由度を電子格子相互作用引力として利用した。さらに使える自由度には電子自身の基本的な特性である、スピン・電荷・軌道の3つが挙げられる[268]。

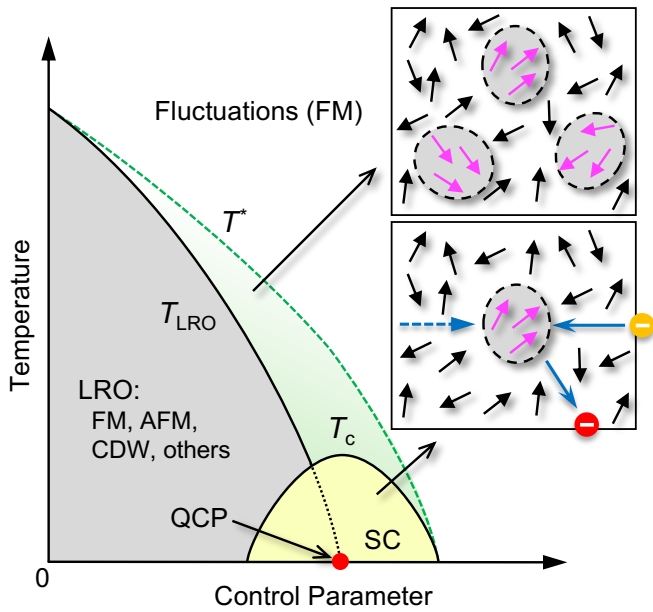
スピンの秩序とその揺らぎを糊として利用する超伝導には、前章の銅酸化物を筆頭に多くの物質が知られている。一方、電荷の自由度は、一般にクーロン相互作用がeVオーダー(10,000 K以上)の大きなエネルギーを持ち得ることから、高T<sub>c</sub>化のための糊として古くから注目されてきた[269, 270]。軌道自由度に関しては、典型元素を含む化合物ではp軌道、遷移金属化合物ではd軌道の縮退に関する自由度が低温まで生き残る場合があり、その秩序と関連する揺らぎが糊として期待される。

**Table 3.** Classification of various superconductors based on the Cooper pairing mechanisms, whose characteristics are summarized in Tables 1 and 2. Some of the compounds listed may be relevant to the mechanisms, while others are uncertain.

Degrees of freedom	Relevant order and fluctuations	Potentially related superconductors
Phonon	Normal phonons	Al, Pb, MgB <sub>2</sub> , C(B), H <sub>3</sub> S
	Structural instability	Nb <sub>3</sub> Sn, V <sub>3</sub> Si, β-KOs <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
	CDW	NbSe <sub>3</sub> , 1T-TaS <sub>2</sub> , Cu <sub>x</sub> TiSe <sub>2</sub> , IrTe <sub>2</sub> , LuPt <sub>2</sub> In, CsV <sub>3</sub> Sb <sub>5</sub>
Spin	Antiferromagnetic order	Copper oxides (Table 1), CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> , CeIn <sub>3</sub> , CeRhIn <sub>5</sub> , UPt <sub>3</sub> , (TMTSF) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> , CrAs, MnP, LaFeAs(O, F), LaFeAs(O, H), (Ba, K)Fe <sub>2</sub> As <sub>2</sub>
	Ferromagnetic order	UGe <sub>2</sub> , UTe <sub>2</sub> , URhGe, UCoGe
	Spin liquid	κ-(BEDT-TTF) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub> , (Sr, Ca) <sub>14</sub> Cu <sub>24</sub> O <sub>41</sub>
Charge	Charge order	(BEDT-TTF) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>
	Valence fluctuations	CeCu <sub>2</sub> (Si, Ge) <sub>2</sub> , β-YbAlB <sub>4</sub>
	Valence skipping	BaBi <sub>1-x</sub> Pb <sub>x</sub> O <sub>3</sub> , Ba <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> BiO <sub>3</sub> , (Pb, Tl)Te
	Dilute electron gas	Li <sub>x</sub> ZrNCl, Li <sub>x</sub> HfNCl
	Exciton insulator	Ta <sub>2</sub> NiSe <sub>5</sub> , NaAlGe
Orbital		α-FeSe
Multipole		PrOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub> , α-CdRe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , La <sub>2</sub> IOs <sub>2</sub>
Unidentified		Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> , BaTi <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Na <sub>0.35</sub> CoO <sub>2</sub> •1.3H <sub>2</sub> O, La <sub>2</sub> PrNi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

### 5.1. 秩序、揺らぎと超伝導: 量子臨界点シナリオ

ある自由度がクーパーペア引力を生み出す一般的な原因について最初に触れよう。銅酸化物のような高いT<sub>c</sub>やエキゾチックな機構による超伝導の近傍にはしばしば1つまたは複数の秩序相が存在する[271]。クーパーペアリングの基になる相互作用は電子系を不安定化して常伝導金属相を抑制し、しばしば超伝導相を誘起する。しかし、それが強すぎる場合には(強くないと高温超伝導は起こらない)、超伝導に代わって関連する自由度の長距離秩序(long-range order: LRO)や量子絡み合い状態にある母相が現れる。図3に示すように、電子格子相互作用が強すぎれば構造転移やCDW秩序が、電子相関が強すぎれば様々なタイプの磁気秩序やスピン液体などの量子状態が生じる。キャリア数や圧力などのコントロールパラメータを調整してこれらの状態を抑制することができれば、その揺らぎを媒介として元の自由度と秩序の名残を残す超伝導が出現することになる(図42)。もちろん、どのような物質にも電子格子相互作用があつて引力の基になりうるが、ここではそれを上回る特徴的な糊が重要な役割を果たす場合を考える。



**Fig. 42.** General phase diagram for superconductivity derived from a relevant long-range order (LRO). LROs in ferromagnetic metal (FM), antiferromagnetic metal (AFM), charge-density wave (CDW) insulators, and others can be suppressed by increasing a control parameter, such as carrier number or pressure, with the ordering temperature  $T_{LRO}$  vanishing at a quantum critical point (QCP). Above  $T_{LRO}$ , there is a crossover temperature  $T^*$ , below which a short-range order emerges. Fluctuations within the temperature window can cause electron pairing, which results in Cooper pairing below  $T_c$ . Superconductivity occurs near the QCP, where the dome's  $T_c$  is highest due to the most intense fluctuations. The top inset cartoon depicts ferromagnetic fluctuations that cause spatially and temporally variable regions of nearly parallel spin alignment in a matrix of randomly oriented spins. The bottom inset illustrates how Cooper pairing works with ferromagnetic fluctuations: the first electron (red ball) creates a ferromagnetically spin-aligned region that immediately attracts the second electron (orange ball) before disappearing. Note that the QCP scenario assumes variable fluctuations in BCS superconductivity rather than BEC type.

クーパーペア引力の起源は秩序相の転移温度  $T_{LRO}$  以上に現れる揺らぎにある。一般の2次相転移では、 $T_{LRO}$  近傍の高温側に部分的に秩序化した領域が出現し、それが時間的・空間的に生成消滅を繰り返す。この熱揺らぎの大きさが  $T_{LRO}$  で発散して秩序領域が結晶全体に広がる結果として相転移が起こる。 $T^*$  を熱揺らぎが発達を始めるクロスオーバー温度としよう。例えば強磁性秩序の場合には、図42のポンチ絵のように、スピンの向きがバラバラに向いた高温の常磁性状態（正味の磁化ゼロ）から、 $T^*$  以下の  $T_{LRO}$  までの温度範囲においてスピンの向きがある程度揃った局所領域（正味の磁化が有限）ができたり消えたりする。

この局所秩序領域の生成・消滅を通して電子間に誘起される有効的な引力が対形成の原因となり得る。図7のフォノンの場合と同様に、1つ目の電子が通るとき、周りの電子のスピンの向きがある程度揃った局所領域が一瞬作られ、それが緩和して消える前に2つ目の強磁性を好む電子を引き寄せる（図

42右下挿入図）。このような仮想的な強磁性ドメインの生成・消滅を通して電子間に有効的な引力が生じ、強磁性揺らぎを媒介とするクーパーペア形成が可能となる。反強磁性や他の秩序の場合も同様に関連する秩序の揺らぎが引力をもたらす。

揺らぎは必ずしも熱的なものとは限らない。秩序がスピンなどの量子力学的自由度に由来する場合には、絶対零度でもゼロ点振動による量子揺らぎが生き残る[272]。コントロールパラメータの変化に伴い量子揺らぎが増大するとき、秩序相が2次相転移的に消える。そこは転移温度がゼロになる点であり、量子臨界点 (Quantum Critical Point: QCP) と呼ばれる[232]。絶対零度で起こるため、通常の熱揺らぎによる相転移ではなく、量子揺らぎが発散して起こるとみなされる。例えば圧力は、原子間距離を縮めるためバンド幅の増大をもたらして電子相関を抑え、磁性を弱めて磁気転移温度を低下させる。このとき図42において、揺らぎ領域は相転移線の上方のみならず、右方向にも広がる。結果としてQCPで最大の揺らぎが生じることになる。もし、この揺らぎがクーパーペアの糊として働けば、QCPに最高の  $T_c$  をもつ超伝導ドームが生じる。

高  $T_c$  を得るにはLROが適度に弱いことが重要である。安定すぎる秩序は抑制することが難しく、かつ付随する揺らぎが小さくて有効な糊としては使えない。一方、弱すぎるLROは小さな相互作用を意味し、高い  $T_c$  には結びつかない。QCP超伝導の  $T_c$  ドームの位置と形状は揺らぎの種類や系によって若干変化するだろう[62, 272]。QCPシナリオはBCS的な超伝導において変化する揺らぎの大きさと  $T_c$  の関係を表すものであり、 $T_c$  がペア密度に比例するBEC超伝導には辿り着けないことに注意する。4.7.3節で述べたように、銅酸化物超伝導の低ドーブ域はBEC超伝導領域にあり、AFMのQCPではその低いペア密度のために  $T_c$  が低く、ドームトップは高ドーブ域の  $p_0$  に現れる。

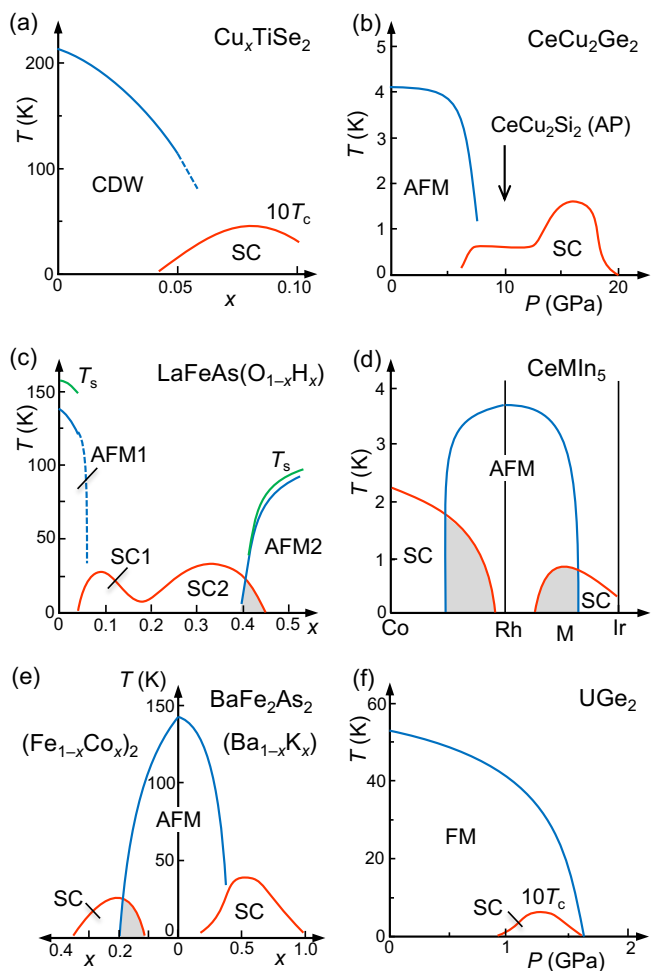
## 5.2. 構造不安定性とフォノン超伝導

通常のフォノン超伝導においても、関連する構造歪みを有する秩序相が隣接してそれが抑制されるとき、そのQCP近傍で比較的高い  $T_c$  が得られる。これは構造転移を引き起こすフォノンのエネルギーが下がり、そのソフトフォノンと電子の結合が強くなるためである。フォノンのエネルギー低下を補う電子格子相互作用の増強が  $T_c$  向上に働く。古くから研究されてきた  $Nb_3Sn$  ( $T_c = 18.1$  K) や  $V_3Si$  ( $T_c = 17.1$  K) などのA15型化合物では、その比較的高い  $T_c$  の原因がマルテンサイト変態による立方晶-正方晶構造転移に関係する構造不安定性に起因する電子格子相互作用の増強にあると考えられている[273]。

低次元電子系にはフェルミ面のネスティングに由来する電子不安定性があり、結晶格子の変形を伴う電荷の変調波 (CDW) 秩序がしばしば形成される。これを母相とする超伝導が遷移金属カルコゲナイドを典型例として数多く見つかっている。擬1次元伝導体である  $NbSe_3$  は59 KにCDW転移を示すが、これが0.7 GPaの圧力で抑制されて2.5 Kの超伝導体になる[76]。擬2次元系にも同様の例が多い。1T-TaS<sub>2</sub>のCDW相は圧力により抑制され、5 Kの超伝導に繋がる[274]。Cu<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>では220 Kの  $T_{CDW}$  を有する母相のCDW相がCuインターカーレーションによる電子ドーブで抑制され、 $x = 0.08$  で最高の  $T_c = 4.2$  Kをもつ超伝導相に取って代わられる(図43a)[275]。IrTe<sub>2</sub>は250 KにCDW転移を示し、3.5%のPt-for-Ir置換により生じるQCPで  $T_c = 3.1$  Kの超伝導が出現する[276]。β-Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>では135 K以下のCDW(またはCO)相が圧力で抑えられ、 $P = 8$  GPaで  $T_c = 2.3$  Kの超伝導が観測される[277]。その他にも多くの金属間化合物に例が見られる。例えば、比

較的高い490 KのCDW転移温度をもつLuPtInでは、Ptの60%をPdで置換することでQCPに達し、そこで $T_c$ の顕著な増大(1.10 K)が見られる[278].

V原子の三角形が頂点共有で繋がるカゴメ格子を内包する超伝導体 $AV_3Sb_5$  (A = K, Rb, Cs)は2019年に発見された興味深い系である[279, 280]. 例えばCs化合物の場合、94 KでCDWを、2.5 Kで超伝導を示す. より軽いアルカリ金属元素を含むRbとK化合物(恐らくより高いフォノンエネルギーをもつ)の $T_c$ は約0.9 Kと低く、 $T_c$ の化学傾向を単純な電子格子相互作用シナリオで説明することは難しい. フェルミ面のネスティングによる特異なCDW不安定性と超伝導が競合し、そこではカイラル超伝導状態(複雑なペア波動関数 $dx^2-y^2 + idxy$ をもつ)が実現すると考えられている[281]. さらに興味深いことに圧力印加により $T_c$ は一旦低下した後上昇して二番目のドームを示す[282]. この複雑な超伝導現象にはCDW秩序に関係する揺らぎと電子構造のトポロジカルな特徴が重要な役割を果たすと考えられている[280].



**Fig. 43.** Collection of phase diagrams for various types of superconductors. (a) Cu intercalation suppresses the CDW phase of  $TiSe_2$ , resulting in superconductivity at 4.2 K [275]. The figure shows the  $T_c$  values multiplied by ten. (b)  $P$ - $T$  phase diagram for  $CeCu_2Ge_2$  [286, 287]. The first SC next to AFM at ambient pressure is caused by antiferromagnetic spin fluctuations, while the second  $T_c$  dome may be due to charge fluctuations [284]. Because the smaller Si adds chemical pressure, the  $CeCu_2Si_2$  at ambient pressure (AP) is approximately located at 10 GPa in the Ge compound [288]. (c)

Double  $T_c$  domes form in  $LaFeAsO_{1-x}H_x$  when antiferromagnetic metal phases of  $LaFeAsO$  (AFM1) and  $LaFeAsO_{0.5}H_{0.5}$  (AFM2) are doped with electrons and holes, respectively [285].  $T_s$  is slightly higher than  $T_N$  and represents the tetragonal-orthorhombic structural transition temperature, which can cause orbital fluctuations in addition to antiferromagnetic ones. (d)  $T_c$  domes appear in the  $CeMIn_5$  (M = Co, Rh, Ir) solid solutions around the AFM  $CeRhIn_5$  on both sides of  $CeCoIn_5$  and  $CeIrIn_5$  [289]. (e) A typical phase diagram of Fe-based superconductors, starting from AFM  $BaFe_2As_2$  [62, 290]: hole doping in  $(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$  on the right and electron doping in  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  on the left cause superconductivity at  $T_c = 38$  K and 22 K, respectively. The original figures used SDW instead of AFM. The shaded area around the SC-AFM border in (c), (d), and (e) represents a phase mixture; however, the author believes it is the result of elemental substitution-induced randomness rather than intrinsic. In the  $BaFe_2As_2$  systems in (e), only the Co-for-Fe substitution causes a mixture, but the K-for-Ba does not, which could be attributed to the former's greater randomness. (f) Ferromagnetic spin fluctuations induce SC in  $UGe_2$  [291]. The  $T_c$  values are multiplied by ten.

同様の2つ山の $T_c$ ドームをもつ電子相図は、圧力の関数として $CeCu_2Ge_2$ において(図43b) [283, 284], 水素量の関数として $LaFeAs(O_{1-x}H_x)$ にも見られる(図43c) [285]. これらは図42の相図の右に左右反転させたものを付け加えた複合相図と理解される. つまり、超伝導相の左右に異なる母相が存在し、コントロールパラメータの変化により入れ替わる2種類の引力機構が1つの系に存在する場合の一般相図とみなされる. その一方が従来型のフォノン機構であれば、他方はそれ以外の自由度に基づくエキジチックな機構である可能性が高い. フォノン超伝導はどの物質にも起こりうるので、それ以外の機構が匹敵する $T_c$ をもたらすならば、ダブル $T_c$ ドーム相図は自然な形態と言える.

### 5.3. スピン自由度を利用する超伝導

#### 5.3.1. 反強磁性スピン揺らぎ

反強磁性スピン系のQCPシナリオに沿う超伝導には多くの物質例が知られている[271]. 例えば、CeやUなどの重元素を含む重い電子系超伝導体が集中的に研究されてきた[77, 292, 293]. そこでは局在する傾向をもつ重元素のf電子が、それと化合物を形成する軽元素由来の広がったs・p電子を介してRKKY相互作用により結びつく. 両者の混成が小さいときにはf電子が各原子に完全に局在して通常の局在磁気秩序を示し、大きいときには磁性を担う電子が広がって波となり変調するスピン密度波 (spin density wave: SDW) 状態に変化する. さらに混成が大きくなると、伝導電子が局在スピンを覆い隠して磁気モーメントを消し去る近藤効果が顕著となる(図3). この近藤スクリーニングが強くなるにつれて磁気秩序は消えていきQCPに達した後、非磁性金属状態に移行する(Doniach相図[294]). このとき、f電子もs・p電子と一緒に遍歴して伝導に寄与するが、局在性の強いf電子を引きずるために動きにくくなり、その有効質量は自由電子の1000倍にもなる. 重い電子系と呼ばれる所以である. 重い電子系におけるQCP近傍では、SDW秩序の反強磁性揺らぎを介してエキジチックな超伝導が見られる[293].

1979年に最初に発見された重い電子系超伝導体 $CeCu_2Si_2$ は非磁性の遍歴金属状態にあり、0.7 Kで超伝導を示す[295]. しかしながらGe-for-Si置換による体積膨張(負の

化学圧力)の結果, 隠れていた反強磁性金属相が超伝導相に隣接して0.8–2 K以下に現れる[77]. 一方CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>では,  $T_N = 4$  KのAFMを圧力により抑制した後に $T_c = 0.6$  Kの超伝導が現れる(図43b)[286, 287]. これらの事実は超伝導機構における反強磁性スピン揺らぎの重要性を強く示唆する. さらに興味深いことに両者ともさらなる圧力印加により2番目の $T_c$ ドームを示し, これは5.4.2節で触れる価数揺動起源の超伝導に関係すると考えられている[284].

CeIn<sub>3</sub>は常圧で $T_N = 10.2$  Kの反強磁性金属だが, 圧力印加とともに $T_N$ は減少して $P = 2.65$  GPaでQCPに達し, その近傍に0.19 Kの超伝導ドームが出現する[296]. CeRhIn<sub>5</sub>では常圧の反強磁性金属相( $T_N = 3.8$  K)が1.7 GPaの圧力近傍で2.1 Kの超伝導相に取って代わられる[297]. 関連するCeMIn<sub>3</sub>(M = Co, Rh, Ir)固溶体は, Rh化合物を中心に広がる反強磁性相の両側に超伝導相が現れる(図43d)[77, 289]. 2.4.3節で触れたように, CeCoIn<sub>5</sub>は $dx^2-y^2$ 波のクーパーペアをもち, 電子相関と関係する反強磁性揺らぎ超伝導体に違いない[50]. よって単純にはAFMのQCP超伝導と思われる. しかしながら図34dの相図は別の解釈も可能だろう. つまりどの物質にも反強磁性揺らぎ超伝導があり, その $T_c$ は右に向かって下がるが, Rh化合物では何らかの理由により反強磁性相関が優勢となって競合秩序であるAFMが超伝導相を置き換えたとも解釈できる. 一方, U系のUPt<sub>3</sub>では反強磁性金属相( $T_N = 5$  K)が低温で超伝導相( $T_c = 0.54$  K)に変化する. そこではp波のクーパーペアが形成される[50].

これらの重い電子系超伝導体は興味深い物理を内包するが, 残念ながらその $T_c$ は低い. その理由は糊の基となる反強磁性相互作用が弱いことにある. d電子と違ってf電子は原子核の周りに集中して存在するため直接相互作用できず, s・p伝導電子に媒介されるRKKY磁気相互作用は比較的弱い. 結果として $T_N$ ,  $T_c$ とも低く, 高温超伝導の舞台には向かない. しかしながら, 低いエネルギースケールと温度領域は逆に様々な量子現象を研究するのに有利となる.

その他の反強磁性スピン揺らぎ超伝導体には分子性伝導体やd電子化合物がある. 前者では擬1次元分子性伝導体の(TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>が12 KでSDW相への転移を示し, この母相が圧力により抑制されて0.9 GPaで $T_c = 1.2$  Kの超伝導相が現れる[298, 299]. 後者ではCrAsが常圧265 K以下で反強磁性金属となり, 0.7 GPaの加圧で $T_c = 2.2$  Kの超伝導を示す[300, 301]. 常圧, 290 Kで強磁性転移を示すMnPは, 2 GPa以上の圧力印加でヘリカルなスピン配列をもつ反強磁性状態に移行し, 磁気秩序が消失する8 GPaのQCP近傍に1 Kの超伝導を示す[302, 303]. これらの高い磁気転移温度はd電子系の大きな反強磁性相互作用を反映するが,  $T_c$ が遙かに低いのは反強磁性スピン揺らぎと電子の結合が弱いと解釈される.

2006年に発見され[304], それ以降多くの物質が見出されてきたFe系超伝導体は比較的高い $T_c$ をもち, 銅酸化物と同様に特徴的な $T_c$ の物質依存性を示す. 例えば母相のLaFeAsOとBaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>はそれぞれ $T_N = 150$  K, 135 Kの反強磁性金属である[62, 63, 290, 305]. 前者に化学修飾を施したLaFeAs(O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>)やLaFeAs(O<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub>)では, O<sup>2-</sup>をF<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>イオンで置換する電子ドーピングにより反強磁性秩序が抑えられ, 代わって $T_c = 26$  K, 36 Kの超伝導が現れる[285, 306, 307]. 特に後者では2つの超伝導ドームが観測され, 高ドーピング側の $x = 0.5$ 近傍に母相(AFMI)と異なるスピン配列を有する, もう一つの反強磁性金属相(AFMI2)が存在する(図43c)[285]. 一方, BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>では, (Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>におけるホールドーピングによってAFM(SDW)秩序が抑制され, 50%ドーピングで $T_c = 38$  Kの超伝導が出現する(図43e)[308]. さらにBa(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>にお

ける電子ドーピングにより, 20%ドーピングに $T_c = 22$  Kの $T_c$ ドームが現れる[309]. よって銅酸化物超伝導と同様に, 母相への電子またはホールドーピングにより超伝導が出現する. 銅酸化物との重要な違いは母相がAFIではなくAFMであることにあり, これは比較的弱い電子相関のためと考えられる.

これら鉄化合物の超伝導機構にも反強磁性スピン揺らぎが重要と考えられている[62, 305]. しかしながら, 多軌道・多バンドに由来する軌道揺らぎの重要性も指摘されている[63, 310, 311]. そこでは鉄原子の $dx_{xy}$ 軌道および互いに縮退する $dyz \cdot dzx$ 軌道がフェルミ準位近傍に位置し, 銅酸化物の単純な $dx^2-y^2$ 軌道由来の単バンドと比べて複雑な電子状態にある. $dyz$ 軌道と $dzx$ 軌道の縮退を解こうとする電子系の不安定性が存在し, 自発的に面内の4重回転対称性を破る直方晶相への転移が起こる. 図43cにおいて $T_N$ の少し上にある $T_c$ がその転移温度を示す. これは単純な構造不安定性によるものではなく, 電子系の不安定性が主因であるため電子ネマティック転移と呼ばれる[62]. この相転移に関係する揺らぎも超伝導に重要と考えられる.

確かに通常条件で8 Kの超伝導を示す $\alpha$ -FeSeの近傍に反強磁性相は見つからず[312, 313], 軌道の自由度に関する揺らぎの寄与が示唆される[314, 315]. ただし, より高い $T_c$ の鉄系超伝導体では常に反強磁性相が隣接し, 磁性が $T_c$ の高さに重要な役割を果たすことは間違いない[62]. 軌道揺らぎと反強磁性スピン揺らぎがそれぞれ弱い, 強い糊として働いているのだろう. もしくは両者が合わさって生み出される特異な揺らぎが本質かもしれない. この二重性がLaFeAs(O<sub>1-x</sub>H<sub>x</sub>)に見られるダブル $T_c$ ドームなどの複雑な振る舞いに関連すると考えられる[285]. ちなみにどちらの機構もd波超伝導を誘起するため共存することができ[316], 協働する場合もあるだろう. 一方, 反強磁性とフォノン機構はそれぞれd波, s波超伝導となるため相入れず, 両者由来の超伝導は常に競合秩序となる.

鉄系超伝導の最高の $T_c$ はSmFeAs(O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>)の55 Kである[317, 318]. 式5でリダクションファクターを0.1とすると, 糊の基になる相互作用はせいぜい550 Kとなる. 確かに, LaFeAsOに対する電子状態計算から最大の反強磁性相互作用は550 Kとされている[319]. またBaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>の中性子散乱実験はこれを700 Kと見積もった[320]. 今後の研究により超伝導機構が明らかになり,  $T_c$ の物質依存性の理解が進めば, さらに高い $T_c$ を得るための方策が見つかるかもしれない.

### 5.3.2. 強磁性スピン揺らぎ

強磁性スピン揺らぎに媒介される超伝導はいくつかのウラン化合物において報告されている[77, 321]. 強磁性と超伝導の共存は古くからPbMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>[322]やErRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub>[323]のPb, Erサイトを磁性希土類元素に置換した物質で報告されてきた. また, (Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)Ru<sub>2</sub>[324]やGdSr<sub>2</sub>RuCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (C2-B3-PV: Y123のブロック層のCuをRuで, YをGdに置換)[325, 326]にも見られる. 前者ではGdの局在4f電子が, 後者ではRuO<sub>2</sub>面の遍歴d電子が強磁性を担い, 超伝導はそれぞれRu, CuO<sub>2</sub>面で起こる. これらの物質では超伝導と強磁性が空間的に住み分けて独立して振る舞うように見え, 強磁性スピン揺らぎの超伝導への寄与は不明である.

2000年に報告されたUGe<sub>2</sub>は常圧52 Kで強磁性金属になるが, この相は圧力で抑制されて1.6 GPaで消える[291]. その温度圧力相図では, 臨界圧力の手前の強磁性金属相内に0.8 Kを最高とする $T_c$ ドームが現れる(図43f). また, UTe<sub>2</sub>は隣接する強磁性相をもたないが, 隠れた強磁性秩序に関係する揺らぎが $T_c = 1.6$  Kの超伝導を誘起すると示唆されている[321, 327]. その他にも常圧で超伝導を示すURhGe ( $T_c =$

0.25 K) [328]とUCoGe ( $T_c = 0.8$  K) [329]が見出された。これらのウラン系化合物では遍歴的なUの5f電子が主役であり、その強磁性スピン揺らぎが超伝導機構に関与すると考えられている。他のf電子系と同様に、これらの $T_c$ はf電子間の小さな強磁性相互作用を反映して低く留まる。確かに $T_c$ は低いが、ウラン系超伝導体にはユニークな物理があり、物性物理学の興味深い研究対象となっている[65]。

強磁性超伝導では反強磁性と異なり、ペアのスピンの同じ方向を向かしたがる結果として、スピン1重項ではなく、 $^3\text{He}$ 超流動と同様のスピン3重項状態にある超伝導が実現する。その大きな特徴は磁場により超伝導が抑制され難く、むしろ安定化することである(2.4.3節で触れたFFLO超伝導と似ている)。URhGeではゼロ磁場近傍の超伝導が2 Tの磁場で抑制された後、9–13.5 Tに再び0.4 Kにピークをもつ $T_c$ ドームが出現する[330]。このリエントラント超伝導は他の系には見られない現象であり、強磁性揺らぎによるスピン3重項超伝導の特徴である。

### 5.3.3. スピン液体

超伝導相に隣接する相はLROとは限らない。反強磁性相互作用するスピン多体系は単純なアップダウンのネール秩序を好むが、そうでない場合もある。三角形をモチーフとする格子の格子点にスピンを置いたとき、隣り合うスピン間の反強磁性相互作用を同時に満たすことはできない。このような幾何学的フラストレーションを有する系は複雑なスピン配列をもつLROやエキゾチックなスピン多体系基底状態を好む[80]。特にスピン量子数が1/2の量子スピン系では大きな量子揺らぎも加わり、絶対零度でもスピンの向きが揃わず液体のように揺らぐ「スピン液体」状態が期待される。

スピン液体を基にする超伝導は様々な物質系に期待される。例えば分子性化合物においてスピン液体と超伝導の関係が議論されてきた。擬2次元物質 $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ は比較的大きな $J = 250$  Kをもつ磁性体だが、三角格子における幾何学的フラストレーションによりスピンは32 mKまで秩序化せず、スピン液体状態に留まるとされる[331]。これに0.4 GPaの圧力を印加すると $T_c = 4$  Kの超伝導が現れるが、その超伝導機構とスピン液体の関係はよく分かっていない[332]。

スピン液体の一つの描像が、銅酸化物超伝導機構に関して触れたResonating Valence Bond (RVB)状態である[333]。RVB状態はスピンシングレットペアの重ね合わせからなる動的な状態と解釈され、そこに導入された2個のホールはシングレットペアを置き換えるホールペアとなってシングレットの海を泳ぎ回り、BECクーパーペアとなって超伝導を実現すると信じられている。スピンシングレットペアの形成はエネルギーギャップの存在を意味する。スピン液体状態を壊すにはどれか1つのシングレットペアの一方のスピンをひっくり返して平行なトリプレットにする必要があり、それはギャップ(スピンギャップ)を越えるエネルギー注入を必要とする。スピンギャップの大きさはペアのサイズが小さい(引力が強い)ほど大きくなる。スピンギャップはドーピングによりそのまま超伝導ギャップに移行すると期待されるため、高い $T_c$ は大きなスピンギャップから生み出されることになる。

スピン1/2カゴメ格子の基底状態はスピン液体とされ[80]、ドーピングによる超伝導が期待される。しかしながら、そこで形成されるスピンシングレットペアは大きく、スピンギャップは非常に小さいかゼロとなる(long-range RVB state)。必然的に超伝導ギャップも小さくなり、実現したとしても高温超伝導には結びつかないだろう。5.2節で触れたAV $_3$ Sb $_5$ の超伝導はVのカゴメ格子磁性よりもCDW不安定性が主役であった。

比較的大きなスピンギャップを有するスピン液体から出発する超伝導として詳細に研究されてきたのが梯子格子を持つスピンラダーである[156, 334]。2本のスピン1/2反強磁性鎖を梯子状に並べると、その基底状態は図44aのように隣り合う小さなスピンシングレットペアの重ね合わせとなる(short-range RVB state)。よってフラストレーション系と同様にスピン液体が期待され、スピンギャップは反強磁性相互作用 $J$ の大きさとする。実際に図44dのCu $_2$ O $_3$ 面をもつ銅酸化物SrCu $_2$ O $_3$ において[335]、予想通りの大きなスピンギャップが観測され、スピンラダーを実現することが確かめられた[336]。

スピンラダーへのホールドーピングで何が起こるかを考えてみよう[156]。1個のホール導入は3本の $J$ ボンドを消すが、2個のホールが隣に並んでペアになると $6J$ ではなく $5J$ の損失で済む(図44b, c)。この $J$ のエネルギー利得によってペアが作られ、クーパーペアとして梯子に沿って動けばBEC超伝導を実現する[156]。このDagottoらによる描像は図19のCuO $_2$ 面でのペアリングと本質的に同じである。CuO $_2$ 面との違いは母相が反強磁性秩序ではなくスピン液体状態にあることだ。ただし、ドーピングされたCuO $_2$ 面の $T_p$ 以下の状態はペアの重ね合わせからなるRVBスピン液体とみなすこともできる[337]。スピンラダー超伝導ではもともと小さなシングレットスピンペアから構成されていたスピン液体状態において、ホールペアがスピンペアを置き換えるという単純な描像が成り立ち、直観的に分かりやすい(著者が興味をもった理由である)。

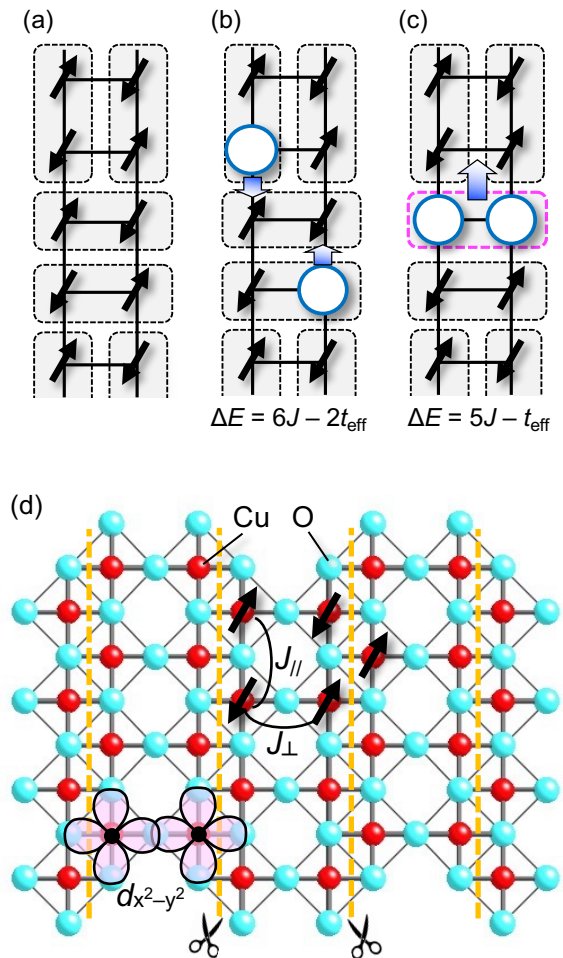


Fig. 44. Superconductivity on the spin ladder [156]. (a) A snapshot of singlet spin pairs captures the spin liquid (short-range RVB) state of a spin-1/2 ladder. Pairs form primarily on neighboring spins, resulting in a large spin gap on the order of

the antiferromagnetic interaction  $J$ . (b) Two separate holes lose six  $J$  bonds and gain kinetic energy of two  $t_{\text{eff}}$ . (c) When a hole pair forms nearby, the loss is reduced to five  $J$  bonds, resulting in a  $J$  energy gain and one  $t_{\text{eff}}$  loss. At temperatures below  $T_c$ , the resulting hole pair is assumed to be a BEC Cooper pair, yielding spin liquid-induced superconductivity. (d) The spin ladder in the  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  plane is found in  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  [336] and  $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  [156, 338]. The antiferromagnetic interactions parallel and perpendicular to the ladder were estimated at  $J_{\parallel} \sim 2000$  K and  $J_{\perp} \sim 1000$  K, respectively. When an antiferromagnetic correlation develops along the ladder leg at temperatures much lower than  $J_{\parallel}$ , the magnetic coupling between ladders in the zigzag Cu arrangement at the interface is effectively cancelled out, resulting in the plane being divided into a series of independent spin ladders. Thus, the quasi-1D spin ladder emerges from the 2D  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  plane as a result of dimensional reduction by frustration [339, 340].

この機構に基づく超伝導とされているのが擬2次元銅酸化物  $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  である [156, 338]. この物質は  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  と同様の  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  面を持つ (図44d).  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  面は銅酸化物超伝導体の  $\text{CuO}_2$  面を2本足梯子に切り刻み, それらを足方向に半位相ずらしてつなぎ合わせ再構築した2次元格子である. 面白いことに構造化学的には明らかに2次元原子配列であるにもかかわらず, 磁気的には1次元のスピンの系として振る舞う. 梯子の足方向の  $J_{\parallel}$  に対応する温度 (2000 K) と比べて十分低温において, 足方向の反強磁性相関が十分長い距離に渡って発達するとき, 梯子間のジグザグ結合における磁気相互作用は有効的に打ち消し合う. 結果として梯子間の結合が切れて1次元のスピラダダーの特徴を示すようになる [335]. このように実際の結晶格子よりも低い次元のスピンの系が幾何学的フラストレーション効果により出現することをフラストレーションによる次元低下 (dimensional reduction by frustration) と呼び, 様々な物質系において低次元スピンの系を生み出す構造物性相関の起源となる [339, 340].

$(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  面はスピングャップをもつスピン液体状態にあり, 確かにスピラダダー系であることが確かめられた [156]. しかし, ホールドープにより金属化しても超伝導を示さなかった. 上原, 秋光らはさらに圧力を印加することにより 12 K の超伝導を発見した [338]. その後の集中的な研究にも関わらず, 上記の超伝導機構による梯子超伝導である確証は得られていない. 母相は確かにスピン液体状態にあるが, ドーピングや圧力印加により電子系の異方性は小さくなり, 1次元性が失われるからである [156]. 前述のように  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  面におけるスピラダダーは, 鎖方向の反強磁性相関が十分発達することで生じるが, ホールは反強磁性鎖を分断して磁気相関長の発達を抑えるため, ドーピングによって1次元性が弱められて梯子の特徴は失われてしまう. その意味において  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  面で梯子の超伝導を実現するのは本質的に困難かもしれない.  $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の超伝導には弱い1次元性を内包する  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  面に特有の磁気揺らぎ, またはフォノン機構が働いていると予想される.

その他にも  $\text{LaCuO}_{2.5}$  がスピラダダーの特徴を有するが, ホールドープにより金属化しても超伝導は観測されなかった [341]. 原因の一つとして, 1次元系に強く現れるランダムネス効果が挙げられる. 1次元では2, 3次元のように回避するすべがないため, 1個の欠陥でも伝導パスを遮断して致命的なランダムネス効果をもたらすだろう. 1次元系には大きな  $J$ , 理論的に扱いやすいなど有利な点もあるが, 実際に適当なモデル物質を見出すことは容易ではない.

スピラダダーには2本以上の足を持つ物質も知られている [342].  $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$  は  $\text{CuO}_2$  面を3本鎖毎に切断して再構築した  $\text{Cu}_3\text{O}_5$  面からなり, 3本足スピラダダーとなる [335]. さらに多くの足を持つ梯子も結晶欠陥として観測され, 合成法の工夫によりホモログスシリーズ  $\text{Sr}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n-1}$  を得ることができると期待される. 興味深いことにスピラダダーの基底状態は足の本数の偶奇に応じて変化する. 偶数のときはスピングャップが開き (スピングャップの大きさは足の数の増加とともに減少する), 奇数では閉じてギャップレスとなる [155]. 上記の2本足梯子における超伝導機構は4本足梯子などにも適用できる [343]. スピングャップの大きさは2本足より小さいためペア引力は弱まり, その  $T_c$  は低いかもしれないが, 1次元系に特有の強いランダムネス効果による  $T_c$  抑制は緩和されるだろう. 足の本数を増やした極限は高い  $T_c$  をもつ  $\text{CuO}_2$  面である.  $\text{CuO}_2$  面に至る途中で, 現実の2本足梯子物質より高い  $T_c$  が実現する可能性はある. スピラダダー超伝導を明確に示す物質は知られていないが, その単純な BEC 超伝導機構は魅力的であり, 高  $T_c$  を実現するかもしれない. これを実現する銅酸化物やその他の系における物質探索が望まれる.

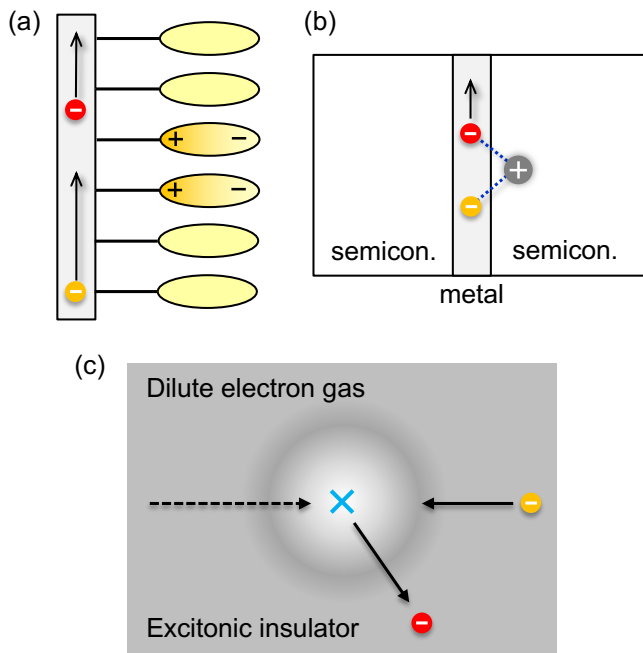
その他のスピングャップ系として, スピン量子数1の1次元系であるハルデン鎖が挙げられる [344]. もし, ハルデン鎖をもつ擬1次元物質をドーピングにより金属化できれば, スピラダダー系と同様にハルデンギャップが超伝導ギャップに代わる新奇な超伝導が得られるかもしれない. 代表的なハルデン物質である  $\text{Ni}^{2+}$  を含む  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  [345] やその他の有機化合物系における検証が待たれる.

## 5.4. 電荷の自由度を利用する超伝導

### 5.4.1. 電荷揺らぎ

電荷揺らぎは古くから高温超伝導のための新奇な糊として期待されてきた. 電荷間のクーロン相互作用を基とする電荷揺らぎのエネルギースケールは 10,000 K にも及ぶ [270]. Little は 1次元伝導パスに側鎖として分極しやすい分子を繋いだモデル (図45a) を考え, 側鎖分子の分極を利用するペアリング機構を提案した [269]. 分子性伝導体には1次元電子系が多数存在し, これに分極しやすい側鎖を繋げる物質デザインにより実現可能と期待されたが, 残念ながらそのような物質は未だに得られていない. Ginzburg は半導体 (誘電体) と金属の界面や半導体で挟まれた金属層を考え (図45b), 金属層の電子により半導体側の界面近傍に誘起されるホールが, 金属層にクーパーペアを生み出す引力の基になる可能性を考えた [270]. さらに低キャリア密度を有する半導体中に生じる電子-ホールペア (エキシトン) が寄与する超伝導機構を議論した. これらの魅力的な提案についても, 明確な実験的証拠を与える物質は知られていない. Little や Ginzburg のモデルは, 銅酸化物発見以前に高温超伝導へのアプローチとして注目されたものであるが, 銅酸化物やその後の超伝導体研究を通して洗練された知見をもって, 再びこの難問に挑むのも一興であろう.

電荷揺らぎに関連するとされている物質に擬2次元分子性伝導体  $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  がある. 135 K で CDW 的な電荷の秩序化が起こって絶縁体となるが, 0.2 GPa の一軸性圧力の印加により 7 K の超伝導が現れる [331, 346]. その起源には電荷秩序の抑制に伴う電荷揺らぎの寄与が示唆されている [347]. しかしながら分子性固体は柔らかく歪みやすいため, 圧力による電子格子相互作用の増強やランダムネス効果による電子相関の見かけの増大も考慮する必要があるだろう.



**Fig. 45.** (a) Little's superconductivity model based on charge fluctuations [269]. The polarization of molecules attached to a 1D conduction path causes two electrons to pair: the first electron (red ball) polarizes the side molecules while passing, then the second electron (orange ball) is drawn to the induced plus charge. Cooper pairing occurs when a polar region is formed and absorbed. (b) Ginzburg's 2D model of a metal–semiconductor interface for the charge fluctuation mechanism [270]. Similar to Little's model, a hole created in a semiconductor near the interface can cause two electrons in the metal layer to couple. (c) A pairing mechanism for dilute electron gases and excitonic insulators. The shading represents the distribution of electrons or excitons (electron–hole pairs). In the dilute electron gas case, near the image's center, the first electron scatters by pushing surrounding electrons away via unscreened Coulomb repulsion, creating a region of lower carrier concentration that attracts the second electron and causes an effective coupling between them. When it comes to excitons, the first electron breaks them and scatters, leaving a region with fewer excitons to attract the second electron, resulting in virtual coupling. These simplified interpretations are similar to those given for the phonon mechanism in Fig. 7.

#### 5.4.2. 価数揺動

f電子系化合物においては $\text{Eu}^{2+}\text{--Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}\text{--Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}\text{--Ce}^{4+}$ のように2種類の安定な価数のイオンが近いエネルギーをもつ場合があり、そこでは電荷揺らぎ(価数揺動)起源の超伝導が期待される[77]. 例えば図43bの $\text{CeCu}_2\text{Ge}_2$ では、常圧の反強磁性金属相が圧力で抑えられて最初に現れる超伝導相がCeのf電子の反強磁性スピン揺らぎに起因するのに対して、さらに高压に現れる2番目の $T_c$ ドームがCeの価数揺動に由来すると考えられている[284]. また、 $\beta\text{-YbAlB}_4$ の80 mK超伝導[20]もYbの価数揺動に関係することが示唆されている[348].

#### 5.4.3. バレンススキップ

BiやTIを含む化合物に期待されるバレンススキップ現象は電荷揺らぎの一例として研究されてきた[14]. Bi (TI) は、化合物中でそれぞれ3 (1) または5 (3) 価の陽イオンとなりや

すく、それぞれ $6s^2$ と $6s^0$ の電子配置をもつ. その中間の電子状態 $6s^1$ は不安定で現れないため、価数揺動ではなくバレンススキップと呼ばれる.  $6s^2$ は2つのs電子の究極のペアとみなされ、もしこれが結晶内を動きまわればBECしてクーパーペアになるかもしれない.

ペロブスカイト構造をもつ $\text{BaBiO}_3$ ではBiが4価の形式価数をもつが、実際には安定な $\text{Bi}^{3+}$ と $\text{Bi}^{5+}$ に分離する. このような大きな差をもつ電荷の不均化は格子と強く結合して結晶構造に歪みをもたらし、それぞれ大小の $\text{BiO}_6$ 八面体となって3次的に交互にパッキングされる. 結果として、 $6s^2$ 電子ペアは大きな $\text{Bi}^{3+}\text{O}_6$ 八面体に局在して動けなくなり、 $\text{BaBiO}_3$ は絶縁体となる.  $6s$ 電子を持たない $\text{Pb}^{4+}$ でBiを部分置換すると( $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_3$ ), 穴ができて $6s$ 電子が動けるようになり、構造歪みが消えて $T_c = 13 \text{ K}$ の超伝導が出現する[14]. また、同様の $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ では伝導パスであるBi–Oネットワークに乱れを持ち込まないため、より高い $T_c = 30 \text{ K}$ の超伝導を実現する[86, 349].

これらの物質ではバレンススキップに伴う電荷揺らぎが超伝導機構に関与する可能性が考えられる. しかしながら、構造歪みを引き起こすフォノン(八面体の大小を生み出すのでbreathing phononと呼ばれる)が、ドーピングによりソフト化してエネルギーを下げるため、その構造揺らぎによる電子格子相互作用の増強も起こり、それが超伝導の主な誘因であるとも考えられる. これらの比較的高い $T_c$ は、低いフォノンエネルギーを大きな $\lambda$ が補った結果であろう. この例のように、電子系の不安定性が強くなると、それとカップルするフォノンの不安定性も増大するため、両者の寄与を切り分けることは困難な場合が多い(いつも鶏が先か卵が先かという問題となる[29]).

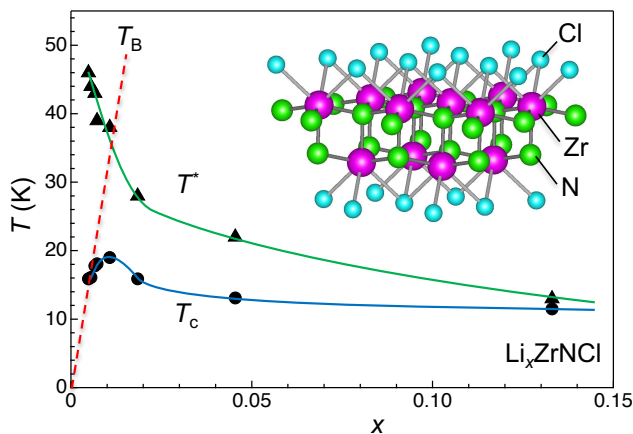
一方、narrow gap半導体の $\text{PbTe}$ において、Pbを0.5–1.5%のTIで置換することにより出現する超伝導( $T_c < 1.5 \text{ K}$ )は、TIのバレンススキップに関係する電荷揺らぎによるかもしれない[350]. 興味深いことに、常伝導状態の電気抵抗には低温でアップターンする振る舞いが見られる. これは電荷の近藤効果(5.3.1で触れた近藤効果は局在磁気モーメントを覆い隠したが、ここでは局所電荷を遮蔽する)によるスクリーニングに関係するとされており、電荷の自由度が電子状態に強く影響することが窺える. しかしながら、これらのBiおよびTIのバレンススキップ系において、電荷揺らぎ超伝導が実現していることを明確に示す証拠は得られていない.

#### 5.4.4. 希薄電子ガス

希薄な電子ガスにおける電荷揺らぎは古くから超伝導を生み出す糊として知られている[351]. 高田らの理論研究はその $T_c$ が200 Kを越える可能性を指摘した[352]. 一般的に電子間クーロン相互作用は伝導電子によって遮蔽されるため、その効果は弱く摂動的だが、キャリア密度が小さくなるとスクリーニングが十分に働かず、決定的な影響を及ぼす. 均一で希薄な電子分布において一旦電子疎な領域が生じると、そこでは斥力が強まり電子は互いに離れようとするため、さらに密度が下がる. 同時にその周辺には電子密な領域が生じる. 結果として、強いクーロン相互作用をもつ電子疎な領域と弱い密な領域に分離しやすくなる. このような電子分布の不均化が空間的、時間的に変化して起こる電荷揺らぎがクーパーペア引力の起源となりうる. 図45cのように、1つ目の電子のクーロン反発が電子疎な領域を一瞬誘起し、そこに2つ目の電子が引き寄せられる. 二体間では常に斥力である電子間クーロン相互作用から、このように多体効果によって引力が生じるのは興味深い[352].

希薄電子ガスの超伝導を実現するとされる擬2次元物質

として,  $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$ と $\text{Li}_x\text{HfNCl}$ が知られる[226, 353-356]. ここでは図46のように, Zr (Hf)とN原子が蜂の巣格子を組む2枚の面とその上下にCl面を加えてZr(Hf)NCl層が形成され, Zr 4dとN 2p軌道からなる幅広いバンドが伝導を担う. van der Waals力により積層する層間にインターカレートされた $\text{Li}^+$ イオンが伝導層に電子を供給する結果, バンド絶縁体である母相が超伝導体に化ける.  $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$ においてLi(電子)を減らしていくと,  $T_c$ が11.5 K ( $x = 0.13$ )から15.2 K ( $x = 0.06$ )に上昇する[355]. さらに1.1%ドーピングで $T_c$ は19.0 Kに達した後, 徐々に低下する[226]. 結果として図46のような $T_c$ ドームが形成される. さらに高温の $T^*$ において, 銅酸化物と同様な擬ギャップの形成が観測され,  $T^*$ はドーピングとともに低下して $T_c$ に漸近する.



**Fig. 46.** Phase diagram of  $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$ , an electron-doped superconductor studied using the EDL technique [226], which may exhibit charge-fluctuation-induced 2D superconductivity in a dilute electron gas system.  $T^*$  denotes the pseudogap-opening temperature, and the BEC temperature ( $T_B$ ) has a slope of 3300 K. The inset depicts the crystal structure of pristine ZrNCl, which is made up of double honeycomb ZrN sheets, where transport occurs, and Cl sheets above and below. Electron carriers are generated by  $\text{Li}^+$  ions intercalated between the ZrNCl layers, so  $x$  simply equals the electron carrier density which agrees with those calculated from Hall measurements.

母相に向かって低下する $T_c$ は2D BEC超伝導の特徴であり,  $T^*$ は $T_B$ に対応すると考えられる. 最低ドーピングの0.48%での $T_c = 15.9$  Kから予想される $T_B$ 線の傾きは3300 Kとなり, 銅酸化物の850 K(図37)の4倍近い. この差は主にランダムネス効果の違いによると考えられる. 幅広いバンドを有する弱相関電子系である $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$ はランダムネスの影響を受け難く, さらに大きな層間距離の積層構造から弱い不純物ポテンシャルが予想される. ゆえに, よりクリーンな伝導層において理想に近いBEC超伝導が, さらにドーピングによるBCS超伝導へのクロスオーバーが実現しているのだろう[226].

$\text{Li}_x\text{ZrNCl}$ の超伝導は明らかに磁性と関係せず, 希薄電子ガスの電荷揺らぎを媒介とするクーパーペア形成による可能性が高い. 電荷揺らぎは銅酸化物の $J$ より大きなエネルギースケールをもつと期待されるが, 観測された $T^*$ は銅酸化物の $T_p$ より低い. ただし, ゼロドーピングでの $T^*$ は遙かに高い可能性もある. キャリア数の増加に伴うスクリーニングの増大が直接的に電荷揺らぎを弱めるため, ドーピングとともに $T^*$ が急激に低下するのかもしれない. 結果として $T_c$ は1%の低ドーピングで頭打ちしてしまう. 高ドーピング域まで $T^*$ の低下を抑えるトリックが見つ

ければ $T_c$ は劇的に上昇するに違いない(4.5%で銅酸化物を超え, 9%で300 Kに達する). 以上の結果は高い $T_c$ を実現するために重要な示唆を与え, 第6章でさらに詳しく考察する.

#### 5.4.5. エキソン不安定性

図3のフェルミ液体不安定性では触れなかったが, バンドギャップの小さい半導体または僅かなバンドの重なりをもつ半金属において, 電子ホール相互作用が重要な摂動となり, 電子とホールのペアであるエキソンが形成されBECする状態(エキソン絶縁体)があると信じられている[357]. ただクーパーペアと違って, 電子・ホールペアは正味の電荷を持たないため電流を運ばず, BECしても超伝導性を示さない. このために超伝導と違ってその存在を実証することは難しい. さらにエキソン絶縁体を通常のCDW絶縁体と区別するのも容易ではない.

エキソン絶縁体の近傍にはエキソン揺らぎによる超伝導があっても不思議ではない. エキソン絶縁体に余分の1個の電子を加えると, それはエキソンを構成する電子には斥力を, ホールには引力を働かせるため, エキソン絶縁体を不安定化すると予想される(ホールを加える場合も同様である). 図45cの希薄電子ガスの場合と同様に, 追加された最初の電子がエキソンを壊して疎な領域を作り, そこにエキソンに嫌われる2番目の電子が引き寄せられるなら, 有効的な引力が生じるかもしれない. このようにエキソン絶縁体中の密度揺らぎがクーパーペアの糊として働けば, エキソン揺らぎ超伝導が実現するだろう.

エキソン絶縁体の候補物質として, 1T-TiSe<sub>2</sub> [358, 359], Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub> [360, 361], ZrSiS [362], NaAlGe [363]などが研究されている. もし, これらの物質において, エキソン絶縁体相を抑制できれば, エキソン揺らぎ機構の超伝導となるかもしれない. 絶縁体であるTa<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub>は圧力印加で金属化し, 8 GPaで $T_c = 1.2$  Kの超伝導を示す[364]. しかしながら, 高压の超伝導相は常圧のエキソン相と異なる結晶構造を有するため, 単純な量子臨界点シナリオを適用することは困難である. ZrSiSは非超伝導金属であり, NaAlGeはZn-for-Al置換に由来するホールドーピングにより, 100 Kの擬ギャップが抑えられて $T_c = 2$  Kの超伝導を示す[365]. 果たしてエキソン揺らぎがその超伝導に効いているのかは分かっていない. さらなる物性制御実験やその他の物質開発が望まれる.

#### 5.5. 軌道または多極子揺らぎと関連する超伝導体

典型元素ではp軌道, 遷移金属元素ではd軌道の縮退に関する自由度に関連する揺らぎによる超伝導があっても不思議ではない[310, 366]. しかし通常の化合物では局所結晶構造の低対称性から生じる結晶場により, p, d軌道の縮退は解けてしまう場合が多い[367]. さらに軌道自由度は周りの配位原子と結合して格子を歪め(Jahn-Teller効果), その縮退は自発的に失われる. 例外的に軌道が液体状態に留まるとされる物質には $\text{LiNiO}_2$  [368, 369]や $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  [370]などが知られているが, どちらもキャリア注入が困難であり絶縁体に留まる. 5.3.1節で触れた $\alpha$ -FeSeの超伝導は軌道揺らぎによると示唆されているが[310, 314], その研究は進行中であり, 現時点では不明な点も多い.

図3で触れた電子系の不安定性をもたらす最後の相互作用にスピン軌道相互作用(SOI)がある. 重い元素において強く働くSOIは, スピンと軌道の自由度を結合させ, 新たに四極子, 八極子のような高次の多極子自由度を生み出す. この多極子自由度も超伝導の糊に使えるかもしれない[366]. 多極子の物理はf電子系化合物において多くの研究が行われてきた. スクッテルダイト化合物 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ は1.85 Kで超伝

導を示し[371], 磁場により超伝導を抑制すると, Prのf電子多極子の一つである電気四極子の秩序が現れるため, その超伝導は四極子揺らぎによると期待されている[372].

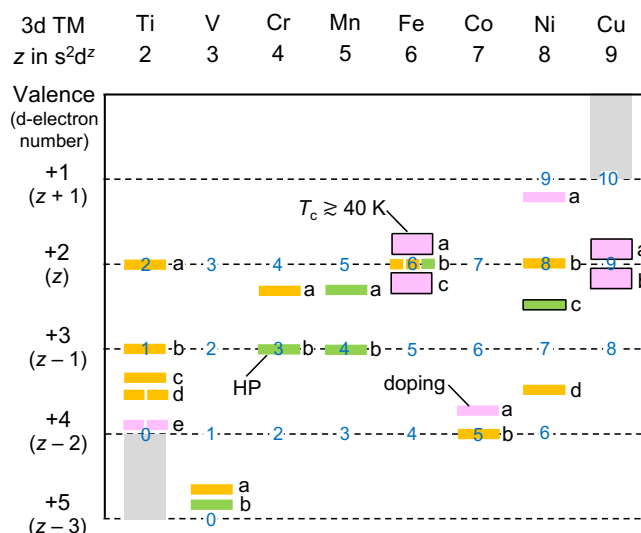
最近ではf電子よりも小さく3d電子よりも大きなSOIをもつ5d電子の化合物において, 多極子揺らぎに関する超伝導が議論されている[373]. 筆者が長年研究を行ってきた5dパイクロア酸化物 $\alpha$ - $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  [42]は, 200 Kの電子相転移により空間反転対称性を失って, 奇パリティ遍歴多極子である電気トロイダル四極子の秩序に移行した後[374], 0.97 Kで超伝導を示す(図9)[25, 43]. そこではs波とp波が混ざったクーパーペア形成が理論的に予想されるが[375], 実験的にはs波が支配的な超伝導である(2.4.3節で触れたように, 対称性の議論は可能性を保証するが, 混合の度合いについては何も教えてくれない). 2023年に見つかった超伝導体 $\text{La}_2\text{IOs}_2$  ( $T_c = 12$  K)においても, その超伝導機構に5d多極子が重要な役割を果たすと期待されている[376].

以上の軌道や多極子揺らぎのエネルギースケールは定かではないが, 強い揺らぎが電子と効果的に相互作用する物質があれば高 $T_c$ に繋がるかもしれない. しかし他の電子不安定性のときよりも強い電子格子相互作用の寄与が予想され, 純粋に電子的な軌道・多極子揺らぎ超伝導を実現することは容易ではないだろう(何れにせよ,  $T_c$ が上げれば文句はないのだが).

これまでの物質を概観すると, 高いエネルギーを有する電子起源の糊はしばしば電子格子相互作用により緩和されてしまい, 両者が競合する場合も多いことがわかる. 5.3.1節で $\alpha$ - $\text{FeSe}$ に関して述べたように, 2つの引力起源が異なる対称性のクーパーペアを生み出すならば両者は競合し, 同じ対称性ならば協力し得る. 反強磁性とフォノン機構はそれぞれd波, s波超伝導となるため相入れず, とともにd波となる反強磁性と軌道揺らぎ機構は共存できる. 果たして互いに協働して強め合う組み合わせはあるだろうか. 複数のペアリングソースが合わさって強い糊を生み出せるとしたら興味深い. さらに両者が結合することで新たな種類の揺らぎを生み出し, それが強力な糊として働けば面白い.

## 5.6. その他の遷移金属化合物超伝導体

以上の超伝導機構に基づく物質整理に対して, ここでは自明のフォノン機構, または明確には分類できないが面白そうな遷移金属化合物超伝導体を紹介する. 特に3d遷移金属系では銅酸化物を筆頭に強い電子相関のために磁性と競合するエキゾチックな超伝導体が数多く見つかった. 重要となるd電子数をパラメータとして超伝導が現れる領域を整理しよう.  $s^2d^x$ 電子配置を有する遷移金属元素は固体中で $s^2$ 電子を失い, 価数 $v$ に応じて $(z - v + 2)$ 個のd電子を持つとみなされる. 図47に横軸を $z$ , 縦軸を $v$ として描いた超伝導体マップを示す(固体化学者には超伝導機構に基づく分類よりも, この手のマップの方が役立つ). 例えばCuは $s^2d^9$ であり,  $\text{Cu}^{2+}$ は9個のd電子をもって母相の反強磁性絶縁体を生み出し, その上下に電子・ホールドーピング超伝導が出現する. また, 鉄系化合物は $\text{Fe}^{2+}$  ( $d^6$ )の母相が反強磁性金属または超伝導体であり, その上下にドーピング誘起超伝導が出現する. ただしSbやBiのような重い陰イオンの実際の価数は形式価数( $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ )から外れる傾向にあり, これらを含む物質の遷移金属の価数はあくまでも目安であることに注意する.



**Fig. 47.** Superconductor map with 3d transition metal (TM) elements as the key ingredient. The 3d TM has a  $4s^23d^x$  electron configuration that acquires +2 valence after losing  $4s^2$  electrons in a solid. The d-electron number varies with valence ( $z - v + 2$ ), as shown on the left of the figure, with the actual number indicated in blue on the horizontal broken line for each element. The bars represent superconductors found at ambient conditions (orange), under high pressures (green), and induced by intentional carrier doping (lavender). They are a (TiO), b ( $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ ), c ( $\alpha$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ), d ( $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ), and e ( $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ ) for Ti; a ( $\text{CsV}_3\text{Sb}_5$ ) and b ( $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ) for V; a ( $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{As}_3$ ) and b ( $\text{CrAs}$ ) for Cr; a ( $\text{KMn}_6\text{Bi}_5$ ) and b ( $\text{MnP}$ ) for Mn; a ( $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ), b ( $\text{LaOFeP}$ ,  $\alpha$ - $\text{FeSe}$ ,  $\text{BaFe}_2\text{S}_3$ ), and c ( $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ) for Fe; a ( $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ) and b ( $\text{Na}_2\text{CoSe}_2\text{O}$ ) for Co; a ( $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ ), b ( $\text{SrNi}_2\text{P}_2$ ), c ( $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ ), and d ( $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ) for Ni; a (Nd214) and b (La214) typically for Cu. Table 2 details the compounds. The high-temperature superconductors with  $T_c$  near or higher than 40 K are marked by square frames, which appear in late TM compounds with enhanced electron correlation and moderate antiferromagnetic order.

最少電子数のTi化合物において多くの超伝導体が見つかった. 代表的なペロブスカイト構造の $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ は $\text{Ti}^{4+}$  ( $d^0$ ;  $z = 2$ ,  $v = 4$ )のバンド絶縁体に電子ドーピングした超伝導体 ( $T_c = 1.2$  K)である[18].  $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ は $\text{Ti}^{3+}$  ( $d^1$ ) 正方格子をもつ擬2次元系であり, その舞台設定は銅酸化物に類似するが,  $T_c$ は1.2 Kとはるかに低い[377]. 一方, V系では $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  [277]と $\text{CsV}_3\text{Sb}_5$  [279]がそれぞれ $\text{V}^{4.835+}$  ( $d^{0.165}$ ),  $\text{V}^{4.66+}$  ( $d^{0.33}$ )の超伝導体である.

CrとMnはそれぞれ $d^3$ と $d^5$ の電子配置を好む. 複数のd軌道が占有されるためフント則から高スピン状態が選ばれて大きなスピン量子数をもつ. 結果としてこれらの化合物では磁性が強くなりすぎ超伝導は起こりにくい. 圧力印加によりバンド幅を広げて電子相関を弱め, 磁気秩序を抑制することで超伝導が現れる( $\text{CrAs}$  [300]や $\text{MnP}$  [302]など).  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ )はさらに強い磁性を示すが, 同様に安定な $\text{Fe}^{2+}$  ( $d^6$ )では酸素より重いp電子元素による結晶場分裂の大きさがフント結合と拮抗し, 非磁性の低スピン状態のエネルギーを下げる傾向にある. 鉄系超伝導体ではこれに近い状況が実現されて, 程よい強さの反強磁性秩序をもつ金属状態へのドーピングの結果, その上下に比較的高い $T_c$ の超伝導が得られた.

Co系では $\text{Co}^{4+}$  ( $d^5$ ;  $z = 7$ ,  $\nu = 4$ ) 近傍に超伝導体が現れる。 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ は三角格子を組む $\text{Co}^{3.65+}$  ( $d^{5.35}$ ) 原子からなる $\text{CoO}_2$ 面が伝導を担う擬2次元超伝導体 ( $T_c = 4 \text{ K}$ ) である [378, 379]. 熱電材料として期待される $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  [380] の層間に水分子をインターカレートして2次元性を増すことで超伝導が出現するのは興味深い (ソフト化学の専門家により発見された). その超伝導機構は不明だが, 理論的にはエキゾチックなf波スピント重項状態が示唆されている [51]. ちなみに軌道と格子の相性が重要となる強相関電子系では, 銅酸化物のような立方格子系はd波超伝導を, 三角形ベースの格子系はf波超伝導を好むと予想される. 2024年に報告された $\text{Na}_2\text{CoSe}_2\text{O}$ では $\text{Na}_2\text{O}$ と $\text{CoSe}_2$ 層からなる層状構造において, 三角格子を成す $\text{Co}^{4+}$ を含む $\text{CoSe}_2$ 層が超伝導 ( $T_c = 5.4 \text{ K}$ ) を担う [381].

現時点で最も注目されているNi酸化物超伝導体には不明な点も多いが, 今後の超伝導研究において重要な物質系となるかもしれない. 2019年に報告された $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜は無層構造 (C1-B1) を有し, 12 K で超伝導転移を示す [382]. そこでは $\text{Ni}^{2+}$  ( $d^8$ ) に20%のホールドーピングを行ったことになり, 銅酸化物に近い電子状態にある. 一方, 2023年に“ $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ”が20 GPa以上の高圧下で70–80 Kの $T_c$ をもつ超伝導体であることが報告された [383]. この新超伝導体はRuddlesden–Popper (R–P) シリーズ酸化物に分類され, その構造は銅酸化物の構造分類に従ってC2-B2-NCと表される. しかしながら用いられた単結晶試料には他のR–P酸化物である $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (C1-B2-NC) や $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  (C3-B2-NC) が積層欠陥として混入することが問題であった. さらに両者の交互積層による超構造 (C1-B2–C3-B2) も確認されている ( $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ と同じ化学組成を有する) [384]. 2024年には, Laの一部をPrで置換した $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ が均一なC2-B2-NC構造を有し, 20 GPaで $T_c = 75 \text{ K}$ のバルク超伝導体であることが確かめられた [17].

$\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ の形式価数は $\text{Ni}^{2.5+}$  ( $d^{7.5}$ ;  $z = 8$ ,  $\nu = 2.5$ ) で1.5個の電子が $dx^2-y^2$ と $d3z^2-r^2$ 軌道に収容され,  $3d^9$ 近傍にある銅酸化物超伝導 (図18) とは異なる舞台設定に見える. しかしながら, 2枚の $\text{NiO}_2$ 面間結合により $d3z^2-r^2$ バンドが大きく分裂し, その隙間に分裂しない $dx^2-y^2$ バンドが位置する結果, 下位の $d3z^2-r^2$ 結合性バンドのみが占有されるため, フェルミ準位近傍の電子状態はhalf-filledとなる $dx^2-y^2$ バンドに支配されると予想されている [385]. とすると, 銅酸化物と同じような状況で超伝導が起こっているのかもしれない. 果たしてどのようなクーパーペアが超伝導を担っているのか興味深く, 今後の研究により明らかにされるだろう. ただし, 現時点では超伝導発現に必要な圧力が高すぎる. 圧力効果の意味を明らかとし, 常圧または低圧で実験可能なニッケル酸化物超伝導体の作製が望まれる.

4d遷移金属化合物で特筆すべきは $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ である.  $\text{La}_{214}$ と同型C1-B2-NC構造において $\text{Cu}^{2+}$ を $\text{Ru}^{4+}$  (図47ではFe系列の $4d^4$ ) で置き換えた $\text{RuO}_2$ 面が2次元的な伝導を担う. 1994年に前野らにより0.93 Kの超伝導が報告され [114], スピント重項p波として注目されたが, その後の研究において, より複雑なクーパーペア対称性が議論されている [386]. さらに高品質単結晶の $T_c$ が1.5 Kに上昇し, 一軸圧力印加により3.5 Kに上昇することが示された. その近傍には磁気状態はなく, 単純なs波でない. 発見から30年が経過した今でもどのような糊によりどのようなクーパーペアが作られているのか議論が続けられている.

図47は~40 K以上の $T_c$ をもつ超伝導体 (四角枠) が3d遷移金属の後半に現れることを示す. 考えられる理由の一つは強い電子相関と適度な強さの反強磁性秩序である. 3d遷移

金属前半では複数の縮退軌道からなる多バンドのため, 電子相関が最も強くなる半分占有の単バンドとは程遠い電子状態となる. これが $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ の低い $T_c$ の一因だろう. 一方, d軌道全体で半分占有となる中央近傍では磁性が強くなりすぎる. 結果としてどちらの領域でも強い糊は得られない. ただし, 中央の強すぎる磁性は物質の特徴や環境次第で弱まる可能性もある.

もう一つの理由は, d軌道と化合物を作る対元素のp軌道のエネルギー差であろう. 例えばTiのdバンドは酸素のpバンドより高いエネルギーにあるが, 周期表を右に行くほど核電荷の増大とともにdレベルが下がり, Cuあたりでちょうど重なる [28]. 一方, 重い対元素を用いればそのバランスは左に移動するように見える. Fe系超伝導はAsを対元素として高い $T_c$ を生み出す.  $\text{Cu}^{2+}$ ならO,  $\text{Fe}^{2+}$ ならAsという組み合わせが重要ということになる. さらに $\text{Ni}^{2.5+}$ レベルは $\text{Ni}^{2+}$ より少し下がってO 2pレベルに近いだろう. 結果として, 主に磁性を担うd電子と伝導を支配するp電子が強く結合する強相関電子系特有の舞台が実現し, これが強い糊を生み出して高温超伝導に有利に働くと考えられる.

糊の種類に応じて物質探索フィールドも変わってくる. 電荷揺らぎ超伝導には $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$ における $\text{Zr}^{4+}$  ( $4d^0$ ) とNからなるバンドへの電子ドーピングのように, 幅広いバンドの弱相関電子系が向いている. よって3dよりも4d, 5d電子系がターゲットとなるだろう. また軌道・多極子揺らぎにも重い元素が必要となる.

本節以前に述べてきた超伝導機構に基づく物質探索は賢いやり方と思えるが, 機構 (物理) に囚われすぎると思わぬ物に遭遇する機会が減ることも確かである. 超伝導に拘らず, 図47を眺めて未知の物質に妄想を膨らませてみるのも一興だろう. まだ例のない電子配置をとる遷移金属化合物を探すのもよし, 既存物質の近辺を発掘するのも楽しい. また, 既にある超伝導体における $T_c$ 抑制要因を取り除く物質デザインを考えるのも結構である. 以上の情報を基に, 急速に進化している生成AIに頼めば, 膨大なネット情報と合わせて思わぬ物質を推奨してくれるかもしれない (著者は懐疑的だが). 第4章で述べた銅酸化物の優位性, つまり強い電子相関, 大きな磁気相互作用と適度に安定な磁気秩序, 弱い格子との結合 (これについては余り触れなかったが, せっかくの高エネルギー電子励起が低エネルギーフォノンと結合して緩和してしまわないことも重要) という牙城を崩すのは容易ではない. しかしながら不可能ではないと信じる.

## 6. 室温超伝導への道は何処に?

前章ではクーパーペアを生み出す糊の種類に基づいて超伝導機構と超伝導体を分類した. ここではそれらの糊を使って高い $T_c$ を実現する方策を考えよう.  $T_c = \omega_0 \exp(-1/\lambda)$  (式3) で $T_c$ が与えられるとするならば, 糊の基になる素励起のエネルギーの大きさ $\omega_0$ と, それと電子との結合の強さに依存する $\lambda$  ( $\lambda = N(E_F)V$ ) を含む指数関数項 (リダクションファクター) の大きさが問題となる. さらに, 銅酸化物高温超伝導から学んだことを教訓として, 一般的なBCS–BECクロスオーバー描像を基に室温超伝導実現の可能性を考察する. また, 超伝導物質探索のstrategyに関する個人的な思い入れを合わせて記す.

### 6.1. 糊の種類とエネルギー

最初に5章で述べた糊とそのエネルギースケールについてまとめる. フォノンのエネルギースケールはデバイ温度程度であり, 大方の物質では400 K程度に留まる. リダクションファクターを10%とすると,  $T_c$ の最高値40 Kが得られる. 確かにフォノン系の最高の $T_c$ は $\text{MgB}_2$ の39 Kである [387].  $T_c$ がこ

れ以上に上がらない主な理由は、式3において $\omega_0$  ( $\omega_{ph}$ )を大きくすると、電子格子結合定数 $V$ が下がって $\lambda$ が小さくなることにある。フォノンのエネルギーが大きくなると、電子との相互作用が弱まり、小さな $\lambda$ のために $T_c$ の高さが制限される。例えば、ボロンドープダイヤモンドで観測される $T_c$ は4–7 Kであり[74, 75], ダイヤモンドの大きな $\omega_{ph}$  (2250 K)の10%に遠く及ばない。これは弱い電子格子相互作用のために、フォノンの高いエネルギーを有効に利用できないことを意味する。一方、 $Nb_3Sn$ の超伝導に寄与するフォノンエネルギーは176 Kと低いが、リダクションファクターが0.1を越えて0.13となるため、比較的高い $T_c = 23.2$  Kが得られる。低エネルギーフォノン、つまりゆっくりした原子の動きは電子と強く相互作用できる。一方、 $\lambda$ が大きくなりすぎると結晶構造が不安定となり、格子が自発的に静的に歪んでしまう。結果として電子格子相互作用増強の要因が失われる。さらに構造対称性の低下はしばしばフェルミ準位でのDOSの減少を通して $\lambda$ を小さくする。このように $\omega_{ph}$ と $\lambda$ はトレードオフの関係にある結果として、 $T_c$ に上限が生じるのである。

100 GPa以上の超高压下で $T_c = 200$  Kに達する $H_3S$ や $LaH_{10}$ などの超伝導は、無理矢理封じ込めた高密度水素原子の高エネルギーフォノンを有効に使うことができた結果と考えられる[388, 389]。かつて理論的に予測された固体水素の超伝導に近いのかもしれない[73]。一連の超高压安定相における高 $T_c$ の発見は、確かに室温超伝導実現の可能性を示した。しかしながら、これらをクエンチして通常環境に取り出すことはできない。このように「手に持てない」超高压安定相を化学の立場から物質とは呼びにくい。その超伝導も従来型のフォノン機構によると考えられ、新たな糊に繋がりにくい。

スピンの秩序と隣接する揺らぎを糊として利用する超伝導は、銅酸化物を筆頭に多くの物質系において観測されている。知られた磁性体の中で最も大きな反強磁性相互作用由来の揺らぎを実現するのは恐らく銅酸化物であり、 $J = 1500$  Kが150 Kの $T_c$ を生み出す。よって、リダクションファクターを0.1より大きくできなければ、反強磁性揺らぎ由来でさらに高い $T_c$ を実現するのは困難かもしれない。逆にリダクションファクターを大きくするトリックがあれば、世界が変わる(これに関しては次節で議論する)。ただし、擬1次元銅酸化物は鎖方向に3000 Kに及ぶ $J$ をもつ場合があり[390]、そこでは300 Kの $T_c$ が得られても不思議ではない。しかし、1次元鎖を持つ銅酸化物 $Sr_2CuO_3$ や $SrCuO_2$ などでドーピングによる金属化は観測されておらず、足方向に2000 Kの $J$ をもつスピン梯子物質の $T_c$ は12 Kと低い(5.3.3節)[338]。残念ながらせつかくの大きな $J$ を超伝導に有効に活用できていない。前述のように1次元の顕著なランダムネス効果が主な原因と思われる。今後の物質探索において、ランダムネス効果を受けにくい伝導パスを有する擬一次元の銅酸化物やその他の超伝導体の発見が望まれる。一方、1Dの大きすぎる揺らぎが超伝導を含むどの秩序も不安定化することを考えると、適度に弱い1次元性を有する系がよいターゲットとなるかもしれない。ランダムネス効果抑制の観点からも程よく結合した鎖をもつ物質デザインが望まれる。

強磁性揺らぎではエキゾチックな超伝導機構が予想されるが、そのエネルギースケールが反強磁性と比べて著しく小さいため高 $T_c$ は期待できない。実際にこれまでに見つかった強磁性超伝導体のウラン化合物の $T_c$ は1 K以下と低い。高い磁気転移温度をもつ強磁性体も存在するが、それらは大きなスピン量子数の古典スピンからなり、その秩序を抑制して必要な揺らぎを得るのは困難である。一方、反強磁性と強磁性、短・長距離に作用する複数の相互作用が拮抗する

系や幾何学的フラストレーションをもつ系では、らせん磁性など複雑なスピン配列の磁気秩序が安定化され、それに隣接する超伝導も観測される(例えば、 $MnP$ や $CrAs$ )。しかし基本的には磁気相互作用の大きさが $T_c$ を制限することになる。スピンラダーのようなスピン液体から出発する超伝導も同様に $J$ が $T_c$ の上限を決める。

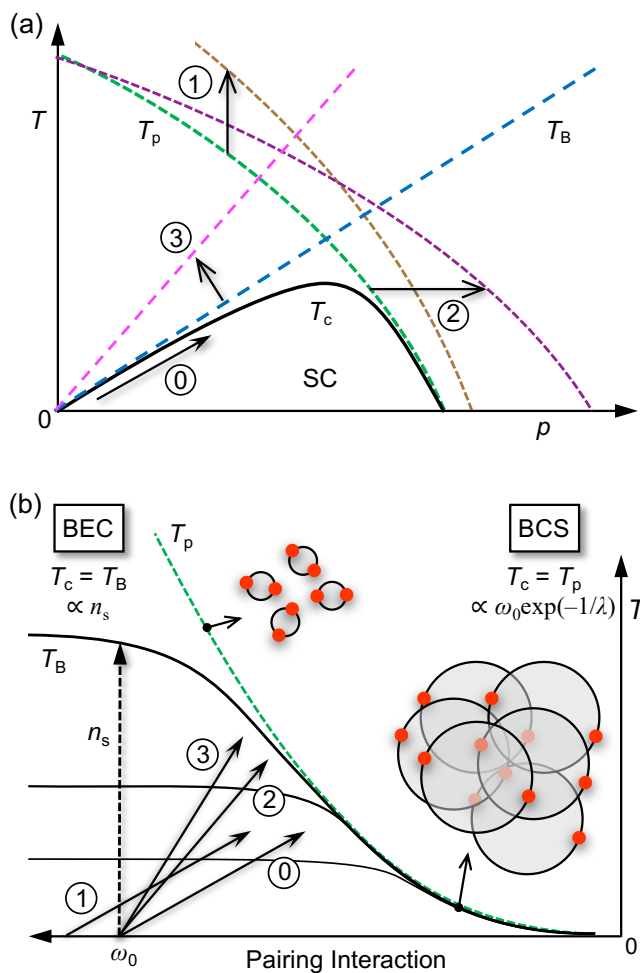
大きなエネルギーを有する電荷自由度に関連する揺らぎを用いたとされる超伝導体の $T_c$ も高くない。フォノン機構の場合と同様に、糊のエネルギーが大きいほど電子との強い結合を維持するのは困難となる。さらに軌道・多極子自由度に関する揺らぎによるとされている物質の $T_c$ も低い。高温超伝導実現にはある程度の大きさのエネルギーをもつ揺らぎを準備して、いかに大きなリダクションファクターを実現するかが鍵となる。

## 6.2 リダクションファクターを大きくする方法: 銅酸化物超伝導が教えてくれたこと

高いエネルギーの揺らぎと、それと電子との強い相互作用が揃って初めて強力な糊により極小のクーパーペアが形成され、室温超伝導という目標にも到達できる。しかしながら両者を両立させる一般的な指針は知られていない。状況は糊の種類と系の詳細によって異なるだろう。銅酸化物超伝導で $T_c$ が式5のように $J \exp(-1/\lambda)$ で与えられるならば、同じ $J$ でも $\lambda$ の僅かな増大で $T_c$ は大きく上昇する。もし $\lambda$ が1.4倍、つまりリダクションファクターが0.2になれば、 $T_c$ は300 Kに達する。

BCS超伝導を基にする式5の議論では、 $\lambda$ に含まれるDOS ( $N(E_F)$ )の変化を頭で考慮してこなかった。これまで念頭に置いてきた2次元電子系のDOSはエネルギー依存性を持たないため(図12)、DOS変化を考慮する必要がない。2次元バンドにゼロから電子ドーピングする場合には最初から有限のDOSがあり、それがドーピングで変化しないため $T_c$ に影響しない。これに対して銅酸化物や希薄電子ガス系のようにキャリアドーピングで現れる2次元BEC超伝導の $T_c$ はキャリア数に比例するため、特にドーピング初期においてBCS超伝導との明確な差が生じる。よって運動量空間ペアリングを想定するBCSの表式で $T_c$ を議論することはできないが、敢えて焼き直すとしたら、リダクションファクターがキャリア数に強く依存するということになる。ここでは銅酸化物が教えてくれたことを概観し、それを一般化して高 $T_c$ への道を考えよう。

図38aの銅酸化物超伝導体の理想相図の超伝導部分(図48a、簡単のためにAFI/AFMは無視)と、図10の一般的なBCS-BECクロスオーバー図の左右を引っ繰り返した図48bを比較して眺め、 $T_c$ を上げるための方策を考察する。銅酸化物超伝導相図の低ドーピング域では反強磁性スピン揺らぎが大きく、強い引力が働くためにBEC領域にある(図48の左側)。もし引力が $n_s(p)$ に依存しなければ、 $T_c = T_B = (\hbar^2/m)(n_s/2)$ となり、 $T_c$ は単純に $n_s$ に比例する。この関係は図48bにおいて、最大引力( $\omega_0$ )において $n_s$ を増やす場合の垂直波線矢印に対応する。銅酸化物の場合には $p$ の増加とともに反強磁性スピンバックグラウンドが弱まり引力が低下するため、この垂直矢印は右に傾く(矢印0)。希薄電子ガス系の場合も同様と思われる。重要なことは、このUD領域では引力が十分大きく $T_0$ が高いため、 $T_c$ が引力の変化に鈍感であり、 $p$ のみに依存してほぼ線形に上昇することである。ZRSペアのサイズが小さいため、それらがBECする温度はペアの大きさではなく間隔、つまり密度で決まる(2.4.2節)。さらに $p$ が増加すると引力が弱まって $T_0$ が下がってくるので、上昇は頭打ちして $T_c$ ドームができる。それ以降のODのBCS領域における $T_c$ は、BCSの表式に従って、ペアの密度ではなくサイズ(引力の強さ)により決定される。



**Fig. 48.** (a) Ideal phase diagram of copper oxide superconductivity (Fig. 38a), with the AFI and AFM phases omitted for clarity. (b) The BCS–BEC crossover image, which is a left–right inversion of Fig. 10.  $T_c$  nearly equals  $T_B$  in the BEC regime on the left due to a strong pairing interaction, where  $T_p$  is much higher than  $T_B$ . The vertical broken arrow at the maximum pairing interaction  $\omega_0$  in (b) indicates that  $T_c$  ( $T_B$ ) increases proportionally to carrier density  $n_s$ . The actual  $T_c$  in copper oxide superconductors rises along the inclined arrow 0, as the pairing interaction decreases with increasing  $p$ . The  $T_p$  line falls as the BCS regime approaches, and  $T_c$  is suppressed below  $T_p$ , resulting in a  $T_c$  dome in (a). To increase the maximum  $T_c$  ( $T_{co}$ ), move the  $T_p$  line upward in (a) (operation 1), which corresponds to an increase in  $J$  and moving arrow 0 to the left (arrow 1) in (b). Alternatively, move the  $T_p$  line to the right in (a) (operation 2) and increase the slope of arrow 0 to arrow 2 in (b). This means that the pairing interaction becomes less reduced as  $p$  increases. The third option is to increase the  $T_B$  line’s slope following operation 3 in (a) and arrow 3 in (b). The left-wing BEC regime can achieve high  $T_c$  values, and the majority of high- $T_c$  superconductors are found in the BCS–BEC crossover regime. Large pairing interactions and high carrier density could be combined to achieve room-temperature superconductivity in or near the BEC regime.

以上の考察から $T_c$ ドームトップでの $T_{co}$ を上げるには3つの方策が考えられる。1つ目は母相のペア引力を大きくすることだ。この操作は図48aでは $T_p$ 線を上に移動すること(操作1)に、

横軸にペア相互作用の大きさをとる図48bでは矢印0を左に平行移動して、より大きな相互作用から立ち上がる矢印1に移すことに対応する。銅酸化物においては、これは既に高圧印加により実現していると考えられ、その結果 $T_c$ は153 Kまで上昇した[32]。ドーピングに伴う低下を考慮すると、母相の $T_p$ が室温と比べて十分高くなければ最適ドーピングでの室温超伝導は得られない。一般的には引力の基になる相互作用を大きくして、強い揺らぎがクーパーペアの糊として働く状況設定が重要となる。

2つ目はホールドーピングによる引力低下を極力抑え、図48aでは $T_p$ 線を右に動かす(操作2)、図48bでは矢印0の傾きを大きくすることである(矢印2)。つまり引力をある程度の大きさ以上に保ったまま、より多くのホールをドーピングすることにより、 $T_{co}$ はさらに上昇することになる。このためには引力機構がドーピングに対して鈍感であることが必要となる。4.7節で議論したように、銅酸化物超伝導ではドーピングに伴う反強磁性スピンバックグラウンドの崩壊によりZRSが不安定化して $T_p$ が下がる結果、C3では25%ドーピングで $T_{co}$ となった(図38a)。ただし4.7.2節で考察したように、 $n > 3$ で均一で十分なホール量の分配を実現して厚い超伝導層を作ることができれば、 $T_p$ はさらに右に移動して $T_c$ 向上につながる。ペア引力を生み出す背景のドーピングに対する応答は、基になる相互作用とキャリアの性質(例えば4.8.1.3節のZRSとdホール)に応じて異なるだろう。ドーピングに対して強固に生き残る引力機構の実現が望まれる。6.4節で取り上げるように、伝導と引力起源を空間的に分離することは一つの方策かもしれない。

3つ目のシナリオとして、もし図48aの $T_B$ 線の傾きを大きくすることができれば(操作3)、 $T_{co}$ 上昇に繋がる。2つ目と同様に図48bの矢印の傾きを大きくして矢印3にする。2DフェルミガスのBCS–BEC理論から、単純なシングルバンドならば $T_B$ の最大値はフェルミ温度 $T_F$ の1/8となり[226, 227]、これは $T_B$ 線の傾き2300 Kに対応する。銅酸化物の実験結果から予想された $T_B$ 線の傾きは850 Kまたは1400 K程度であり(図37)、若干小さい。ただしランダムネスが無く低ドーピング極限では理論値に近いと推測される。5.4.4節で触れた希薄電子ガス系の $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$ においては、1.1%(0.48%)電子ドーピングで19.0(15.9) Kの $T_c$ が実現しており[226]、これは $T_B$ 線の傾き1730(3300) Kに対応する。実験精度を考慮すれば理論値に一致すると言えるだろう。もしくは比較的軽いキャリアの有効質量を反映して、実際に有効質量に反比例する $T_B$ 線の傾きが大きくなっているのかもしれない。 $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$ が $T_B$ 線の大きな傾きにもかかわらず $T_{co}$ が低く留まる理由は、引力をもたらす電荷揺らぎのドーピングに対する弱さ、つまり $T_p$ 線の急激な低下にある(図46)。ここでもやはり $T_p$ 線の低下を抑制することが $T_{co}$ 向上に欠かせない。

$T_B$ 線の傾きをさらに大きくすることが可能かどうかは不明だが、大きなバンド幅をもつ異常に軽い電子系ならば少数キャリアでも $T_F$ が大きくなり、実現できるかもしれない。ちなみに3D電子系の $T_B$ は $T_F$ の0.218倍となり[44, 48, 227]、通常の電子系の $T_F$ が10,000 Kを超えることから、2,000 Kを超える $T_c$ が実現しても驚くにはあたらない。ただし、BEC領域に達するほどの強い対形成引力があればという条件付きである(3Dでは揺らぎが小さく、有効な糊を得るのは容易ではないと思われるが、...)。

### 6.3. 高 $T_c$ 超伝導はBCS–BECクロスオーバー領域にある

一般の超伝導機構においてBCS–BECクロスオーバー描像は糊の種類によらず常に成り立つと考えてよい[44, 164, 226, 391, 392]。高 $T_c$ はBEC領域かその近傍に現れる。もしBEC領域に達する強い引力があれば、単にクーパーペア密

度の増大が高い $T_c$ を生み出す。BEC領域をもつ銅酸化物や希薄電子ガス系ではキャリアドーピングにより引力が単調に低下するため、高 $T_c$ は引力低下とクーパーペア密度増加がバランスするBCS-BECクロスオーバー領域で得られる(自然はいつもトレードオフを好む)。一般的に電子が感じる相互作用(電子格子相互作用やクーロン相互作用など)は、周りの伝導電子による遮蔽効果のために、キャリア数の増加とともに小さくなる。よって高い $T_c$ を実現するには、遮蔽効果で抑制され難い特別な糊が求められる(それは何だろう?)。

一方、圧力による秩序相の抑制の結果として現れるQCP超伝導(図42)の場合には、もともと金属伝導性を有する母相に存在する多数のキャリアを高濃度のクーパーペアとして利用できるかもしれない。反強磁性秩序を圧力で抑えて得られるQCP超伝導の場合を考えてみよう。そこでは圧力が原子間距離を縮めバンド幅を拡げて反強磁性相互作用を弱める。結果として反強磁性秩序が抑制され、磁気揺らぎが大きくなって引力が増し、 $T_c$ は一旦上昇する。さらなる圧力印加でバンド幅が拡がってQCPを越えると、磁気揺らぎが小さくなって $T_c$ は減少に転じる。圧力によるキャリア数変化は無視できるとして、この $T_c$ と圧力の関係を図48bに当てはめてみよう。常圧では磁気秩序があり揺らぎは小さくペア引力は弱い。よって相図の右側に位置する。圧力を印加すると引力が強まり超伝導相が安定となり、 $T_c$ はある $n_s$ 一定の曲線、例えば一番上の黒太曲線に沿って左に移動し上昇する。QCPを越えると引力が低下し、右に移動して $T_c$ は減少に転じる。結果として、圧力パラメータの場合の $T_c$ ドームは図48bの丘を右から登るが途中で諦めて引き返すことで生じると解釈される。実際の圧力誘起超伝導の $T_c$ が比較的低いことから、BEC領域に達する前に戻ってしまうと考えられる。BEC領域に到達できなければせっかくの多数のキャリアを有効に使えず高 $T_c$ に繋がらない。前述のドーピングの場合と同様に高電子密度でも有効に働く糊が必要となる。

CDWなどの絶縁体相に隣接する圧力誘起超伝導の場合は、より高い圧力での通常金属が図48b相図の右側に位置する。圧力低下とともに絶縁体に近づくとその揺らぎの助けを借りて引力が大きくなり、左に移動して超伝導が出現して $T_c$ は上昇する。しかしながら絶縁体相は超伝導相と連続的に繋がらず、相図上の $T_c$ 線は途中で途絶えてしまう。絶縁化する直前の引力が十分大きく、BEC領域に達することができれば高い $T_c$ が得られることになる。以上のように、十分大きなキャリア密度を有する圧力誘起超伝導における高 $T_c$ には、BEC領域に達する対形成引力の発見が鍵となる。

#### 6.4 高温超伝導への適当なモデル

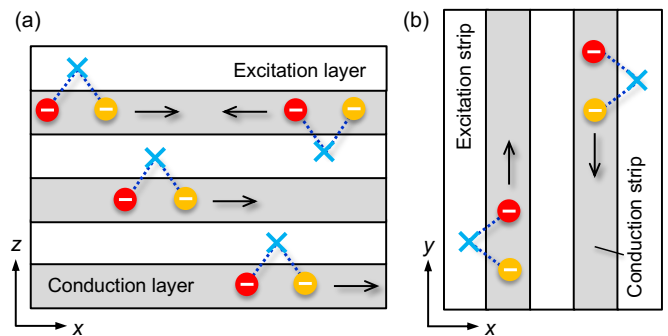
高温超伝導への鍵は強い引力と高いクーパーペア密度を両立する舞台設定にある。キャリア数と引力機構が強く相関する場合には、ドーピングによる引力低下は避けられそうにないが、例えばLittleの電荷揺らぎモデルのように(図45a)、電子の自由度ではない側鎖分子の電荷自由度を使えば、キャリア密度と引力機構の独立性が保たれ、多数のクーパーペアによる高 $T_c$ を実現できるかもしれない。ただし、分子の電荷揺らぎと電子の間に十分な結合が得られるか、それが強いBECペアリング引力として働くかは自明でない。

次元性という観点から高温超伝導体を実現するには、超伝導と競合する長距離秩序が安定すぎる、関連する揺らぎが小さいことから3次元系は不向きとなる。1次元系には大きな相互作用やDOSが期待されるが、揺らぎが強すぎて超伝導を含むどの3次元秩序も実現し難い。さらに現実の擬1次元物質では強いランダムネス効果が問題となる。高い $T_c$ を達成するには、適度な揺らぎと3次元より大きなDOS、1次元

より小さいランダムネス効果をもつ2次元系が好ましいということになる。結果として、未知の高温超伝導を擬2次元物質に求めるのは自然であろう。

無機構造化学に基づく物質デザインの観点からも2次元系は都合がよい。結晶構造に柔軟性が高く、多様な物質デザインが可能となるからである。しばしば構成単位となる八面体や四面体などの原子団をカウンター原子と組み合わせる3次元にパッキングする方法は限られるのに対して、原子団からなる伝導層をカウンター原子からなるブロック層と積層するのは比較的容易である。例えば、柔軟性の低い小さなSiO<sub>4</sub>四面体は層状構造でのみ安定となる[109]。さらにドーピングに伴うユニットサイズ変化にも層状化合物は柔軟に対応できる。

図49に2つのモデルを考える。まず図49aのように、引力機構を生み出す励起層が起る層と高いキャリア密度をもつ伝導層(どちらも数原子面からなる)が周期的に積層する結晶を考えよう。図45bのGinzburgモデルのように、励起層におけるスピン・電荷・軌道の高エネルギー励起の揺らぎを通して、それと強く結合する伝導層内の電子間に十分強い引力が働けば、高 $T_c$ 超伝導が3次元秩序として生じて不思議ではない。銅酸化物のようにブロック層を単なるキャリア供給源とせず、引力機構発生のもととして利用するのである。



**Fig. 49.** Cartoon illustrating possible quasi-2D crystal models for high- $T_c$  superconductors. (a) Conducting layers with high light carrier density alternate along the  $z$  axis with excitation layers with specific pairing sources (blue cross), such as charge and spin fluctuations, resulting in dense and tiny Cooper pairs in the conduction layer. (b) A quasi-2D crystal's component layer, consisting of conduction and excitation strips. The former can contain carbon chains, other atom chains, or linked TM-ligand octahedra, while the latter has 1D spin chains, ladders, and so on. Topological insulators with conducting surface and edge states can serve as the conduction layer in (a) and strip in (b), respectively.

2種類の励起層を考える。あるフェルミエネルギーにおいて励起層が非常に小さいキャリア数、または狭いバンドギャップを有し、伝導層に十分大きな密度をもつ軽いキャリアが存在するとき、励起層での電荷揺らぎ(5.4.4節)やエキシトン揺らぎ(5.4.5節)を利用する強固なペアリングが伝導層で起こるかもしれない。ペア引力がキャリア密度に依存せず高い $T_p$ を保つとともに、軽いキャリアが大きな $T_b$ 線の傾きを実現する。ちなみに励起層でも電荷揺らぎ超伝導が起こりうるが、その $T_b$ は低キャリア密度のために低く抑えられる。このような多層系の物質デザインには2種類の層の電子状態のマッチングが重要であり、それぞれ元の化学ポテンシャルまたは仕事関数に応じた物質の選択が求められる。また接合の結果として適当な電荷移動が起こり、上記の状況が実現されてもよい。

最新のデータ科学を利用すれば、ある程度の予測も可能だろう。

一方、強い磁気揺らぎをもつスピン系が励起層にあり、伝導層が化学修飾なしに十分なキャリア数をもつ場合には、銅酸化物を超える超伝導が可能かもしれない。例えば、スピンギャップをもつスピン液体や強い磁気揺らぎを有するフラストレート磁性体を想定する。銅酸化物と異なり、キャリア数大と強い引力機構が独立して、さらにランダムネスによる $T_c$ 抑制も起こらない。5.2節で触れたカゴメ格子超伝導体 $AV_3Sb_5$ はこれに近い状況を実現しているかもしれない[279, 280]。ただしそこでは電子不安定性が格子と結合してCDW転移を誘起するようにみえる。高エネルギーの電子不安定性があったとしても、低エネルギーの格子揺らぎとの結合により緩和されてしまえば有効な糊としては使えない。この例は格子の自由度が表に出てこない物質デザインが重要となることを教えてくれる。

第2のモデルでは図49bのように、比較的強く結合した短冊ユニットからなる層を積み重ねてみよう。それぞれ伝導と励起を担う短冊(ストリップ)を交互に並べた面または層を積み重ねた結晶が想定される。伝導ストリップには炭素やその他の元素の鎖、または遷移金属・配位子多面体を連ねた鎖などが、励起ストリップには1Dスピン鎖や梯子などの豊富なオプションが考えられる。両者がうまく結合すれば、1次元と2次元の利点を合わせもつ、高温超伝導に有利な物質を実現できるかもしれない。さらにこれらの積層には方位の自由度が生じる。90°捻って積層することにより、何か面白いことが起こるかもしれない。このような物質を実際に作るには熱力学頼りの従来の合成法では不十分であり、革新的な「力技」が必要となるだろう。

図49の2つのモデルの伝導パスとしてトポロジカル絶縁体(Topological Insulator: TI)の表面・エッジ状態を利用できるかもしれない。近年、ある種の絶縁体の結晶表面やエッジがバンド構造のトポロジーに起因する金属伝導状態を有することが発見された[393]。図49aの伝導層にTIを用いると、励起層との界面にのみ存在する伝導キャリアがクーパーペアとなるかもしれない。図49bではTIストリップのエッジで超伝導が起こっても不思議ではない。TIの表面・エッジ状態で高 $T_c$ をもたらすほどのクーパーペア密度を実現できるかは疑問だが、これらの斬新な物質デザインに挑戦する価値は十分あるだろう。ちなみにTI(HgTe)と超伝導体(Nb)の界面において実現する特異な超伝導状態が注目されている[394]。

以上のモデルにおいて懸念されるのはLittleのモデルで問題となったように、空間的に住み分けた励起と伝導電子の間に十分大きな相互作用を得られるかである。銅酸化物超伝導の例外的に高い $T_c$ は、伝導を担う酸素ホール(ZRS)と引力を生み出す、強く反強磁性相互作用する銅スピンが絶妙なバランスで1枚の $CuO_2$ 面に住み分けて共存する強相関電子系において実現された。ここまで膨らませてきた室温超伝導の実現可能性を想うとき、自然が用意してくれた銅酸化物超伝導の舞台設定の見事さに感服するばかりである。乗り越えるべき壁は高いが不可能ではないと信じたい。どんなことでもやってみなければ分からないものである(それこそ化学者の信条)。

## 6.5 物質探索方針:高温超伝導か、エキゾチック超伝導か、何でもいから新物質か?

高 $T_c$ をもたらす未知の糊や引力機構がどこにあるのか、さらに上記の強い引力と高いクーパーペア密度の両立という難問に答えることは、残念ながら筆者の能力不足と想像力の貧困さにより困難である。ここまで辛抱強くお付き合いいただ

いた読者には大変申し訳ないが、その回答は無責任に次世代の研究者の手に委ねたい。しかしながら物質探索の立場から言わせてもらえば、余りに高 $T_c$ に拘りすぎると研究が辛くなるので勧められない。むしろ固体化学者は気楽に遊び心をもって新物質探索に取り組むべきだろう。合成への熱意や物質の珍しさに対する興味、さらには結晶構造の美しさ(著者の場合はこれが動機であった)に惹かれて研究に取り組んだ結果、たとえ $T_c$ は低くても、未知の機構や面白い特徴をもつ超伝導体に辿り着くかもしれない(図9のラットリング超伝導体の発見は全く予期せぬものであった。別の物質を作ろうとした学生が偶然発見した)。新超伝導体の発見は、銅酸化物のときのように物質科学を飛躍的に発展させ、固体物理学者を喜ばせるとともに、固体化学者の遊び場を大きく広げることに繋がる。運が良ければその先に室温超伝導が見つかるかもしれない(楽観的であることが人生の最も重要な戦略である)。

## 6.6. 新たな方向性:ファンデルワールス結晶由来の単原子層

本稿ではバルク結晶を想定して超伝導物質探索を考察してきたが、近年の物質科学研究全般の大きな流れとして、ファンデルワールス相互作用で弱く積層した層状化合物を剥離することにより得られる単原子層やそれを用いた接合が注目されている[82, 395-397]。単原子層超伝導は転移温度の高さや大電流輸送という点では不利だが、ナノスケールデバイスでのゼロ抵抗やジョセフソン接合などの超伝導応用には大きな可能性があり、今後も益々重要となるだろう。

純粋な2次元では超伝導の長距離秩序は起こらず、代わりにBerezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT)転移が起こる[398, 399]。銅酸化物超伝導で触れたように、2次元 $CuO_2$ 面内で超伝導相関が十分発達する温度において、バルク結晶は最低限の面間相互作用を借りて3次元超伝導秩序を誘起する(図35b)。一方、単独面の場合にはその $T_c$ に近い温度 $T_{BKT}$ でBKT転移が起こり、超伝導と同様にゼロ抵抗状態を実現する。3次元秩序には至っていないが、面内では既に電子ペアが形成され位相を揃えてBECしているため、ゼロ電流が流れることは不思議ではない。BKT状態の本質は、超伝導の渦電流であるボルテックスとその逆向き渦のアンチボルテックスが対を形成する、トポロジカルな準長距離秩序とされている(筆者はこれを分かりやすく説明する能力を持ち合わせていない)。実際に1単位胞厚さのY123超薄膜(非超伝導のPr123膜にサンドイッチされた)において30 Kでゼロ抵抗が観測され、BKT転移によるものとされた[400]。

2次元超伝導はかつてバルク物質の薄膜化により研究されたが、膜厚の減少とともに乱れの効果により絶縁化が起こり、超伝導は消失してしまった[83]。しかしながらファンデルワールス結晶から取り出した単原子層は高い結晶性を保持して金属または超伝導状態を維持し[396, 397]、様々な新奇物理現象の舞台となる(ファンデルワールス結晶は積層欠陥が入りやすいため、むしろバルクの良質な結晶を作る方が難しい)。典型例であるグラファイトをバラバラにした炭素の蜂の巣単原子層であるグラフェンでは、有効質量ゼロのディラック電子が異常に大きな移動度をもたらす、新たな電子デバイスへの応用が期待されている[82, 395]。さらに2枚のグラフェンシートを捻って積み重ねた系(Twisted Bilayer Graphene: TBG)では、捻りの角度に応じて変化する周期を有するモアレ構造において、モット絶縁体状態とその両端に現れる超伝導( $T_c = T_{BKT} = 1.7$  K)が見つかった[401]。

NbSe<sub>2</sub>単原子層ではCDW転移温度がバルクの33.5 Kから145 Kに上昇し(ただし長距離秩序ではない)、 $T_c(T_{BKT})$ は

7.2 Kから3 Kに低下する[402]. Bi2212結晶から剥離して得られた半単位胞層(1つのC2-B4積層のみを含む)はバルクに匹敵する $T_c = 88$  Kの超伝導を示す[403]. 一方, FeSe単原子層のゼロ抵抗温度は23 K[404], または $\sim 100$  K [405]とバルクの $T_c = 8$  Kより遙かに高くなるが, その理由は分かっていない. また, 結晶表面へのドーピング手法である電気二重層トランジスタを用いた電界効果超伝導ではSrTiO<sub>3</sub> ( $T_c = 0.4$  K) [213], MoS<sub>2</sub> ( $T_c = 11$  K) [406], ZrNCl ( $T_c = 19$  K) [226]などが見つかっている. 以上の例のように多くの系で2次元超伝導が観測されており, 今後も物質の拡がりと応用研究への展開が期待される.

### 6.7. 室温超伝導と応用

「室温超伝導」というお題目は魅力的に響くが, 現実的な応用を考えると,  $T_c = 300$  Kの物質を室温で材料として使うことはできない.  $T_c$ 直下では超伝導の臨界電流密度や臨界磁場が小さいため超伝導状態は不安定であり, 実際にゼロ抵抗を維持することは困難となる. 室温での実用に耐える超伝導体には少なくとも400 Kを超える $T_c$ が必要となるだろう. それでもなお, 室温で材料として機能するかには疑問が残る[407]. 一般に利用される第II種超伝導体では, 下部臨界磁場以上で導入される磁束が結晶中を動きまわる結果,  $T_c$ 以下でも電圧が発生して実質的にゼロ抵抗状態は破れてしまう[9, 408]. 特に高温ほど熱揺らぎによる磁束の運動が活発となり, その影響は無視できない. これを抑えるためには, 磁束をピンニングする欠陥や不純物などの超伝導的に弱い部分を周期的に結晶中に導入する材料化が必要となる[407, 408]. このように材料特性はバルク物性のみでは決まらない場合が多い.

NbTi ( $T_c = 9.8$  K)やNb<sub>3</sub>Sn ( $T_c = 18.1$  K)などの低温超伝導体の実用化には, 物質発見から何十年もの歳月を要した. 医療用MRIや磁気浮上列車に利用される超伝導磁石には高い安定性と信頼性が要求される. これらの材料は液体ヘリウムや冷凍機を用いる冷却コストを考慮しても十分実用レベルに達している. さらにY123関連物質やBi系の超伝導線材開発が進められており, 液体窒素温度での実用化が現実のものとなってきた[409]. また, MgB<sub>2</sub>線材の無冷媒磁石への応用も行われている[410]. 超伝導材料の応用という観点から, われわれは既に十分な特性をもつ物質を持っていると言える. それらを材料として洗練し, 実用へと着実に結びつけていくことが重要であろう. しかし, それでもなお新超伝導体の発見が新しい材料開発につながる可能性は高く, 今後の更なる物質開発の展開に期待したい.

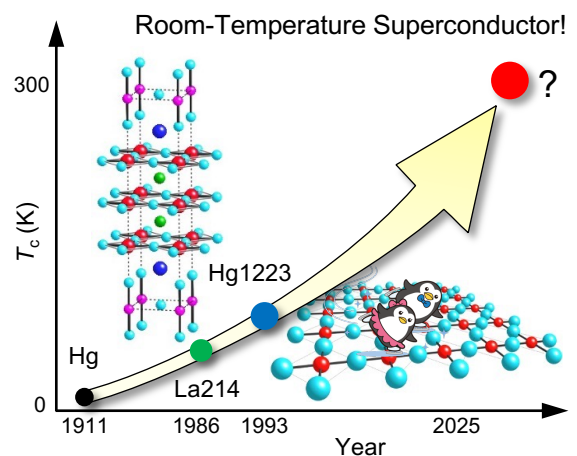
### 7. おわりに

本稿では固体化学者や初学者向けに超伝導を分かりやすく説明することを試みてきたが, 果たして読者の感想はいかがであろうか? 特に最高の $T_c$ をもつ銅酸化物超伝導体の特徴を概観し,  $T_c$ の物質依存性がどのように理解できるかについて, 単純なストーリーを用いて議論した. さらにその他の超伝導機構を眺め, それらを実現する, またはするかもしれない物質達を紹介した. これまでに多くの超伝導体が発見され, クーパーペアリングの基になる引力にも様々な種類のあることが分かってきたが, 共通する超伝導の本質が単純な描像, つまり電子またはホールペア形成とそのBEC, にあることを分かってもらえたと信じる. 超伝導物質における構造・物性相関の面白さに触れて, もし新たに物質開発に挑んでみようと思う若い研究者が出てくるとしたら, 本稿の目論見は成功したと言える. 超伝導研究へのハードルが少しでも下がって一旦参入すれば, 化学者にとって難しい物理の話にも

徐々に耳が慣れてくるものである(筆者が経験してきたように).

物質科学の歴史における大きなジャンプは, 常に新物質の発見によってもたらされてきた. 固体化学者がややこしい物理など考えずに思いもよらない物質を発見すると, 固体物理学者が飛びついて集中的に研究を行い, 両者が両輪となって情報交換しながら物質科学が大きく進展する. さらには工学系の研究者が参入して「不可能」を可能とする応用材料研究にまで発展する(対比する理学は「未知」を既知にする, つまり謎自体の存在を明らかにする学問であると誰かが言った). 最初の一步は, 重要な物質ほどセレンディピティによる偶然の発見であった. 真に革新的な物質は狙って得られるものではなく, 思わぬところから出てくるものである. 誰もクラゲの研究がノーベル化学賞に結びつくとは思わない[411].

真に革新的な超伝導体もここで書いたことの延長線上にはない可能性が高い. 今さら何だが, すべてを忘れて頭をリセットし, 無心で物質合成に取り組むべきかもしれない. 超伝導体を目指す方針ではなく, 物質に対する様々な興味からの「遊び」の中こそ発見されるべき面白い物質が眠っているに違いない. そのような冒険は, 過去の(小さな)成功体験に囚われ, 情報を吸収し過ぎて頭の硬くなった年寄りには無理であり, 是非若い人にチャレンジしてもらいたい. このレビューを読んで研究を始め, 10年後, 20年後, あるいは100年後に室温超伝導に辿り着いた人がいたら最高の喜びである. 銅酸化物超伝導体, または別の舞台において, 図50のように室温に達する $T_c$ が得られる日がきっと訪れると楽観的に信じる.



**Fig. 50.** Room-temperature superconductivity can be achieved in a clean CuO<sub>2</sub> plane doped with a higher number of holes with minimal loss of the AF spin background, or in an entirely unknown platform with an efficient pairing interaction and a sufficiently high carrier density to enter the BEC superconductivity regime.

### 謝辞

本稿の執筆にあたり, 椋田, 岡本, 道岡, 小池, Poeppelmeierの各氏には丁寧に査読していただき有益なコメントをいただいた. さらに小形, 常次, 瀧川, 近藤, 石田, 山浦, 八木, 高木の各氏にも貴重なコメントを頂いたことに感謝する. 銅酸化物超伝導の謎解きに決定的な役割を果たす実験を行った多くのNMRおよびARPES研究者に敬意を表す. 特に椋田らによるレビュー論文は本稿を執筆する際におお

いに役立った。

銅酸化物超伝導に関して何らかのまとめをしておきたいと思いはじめたのは20年以上前のことになる。当初の超伝導フィーバーが終わってから研究は細分化され、ややこしい物理の話が多くなってきたこともあり、著者も別の物質系や研究テーマに移っていた。しかしながら定年退職予定の2026年3月が近づくにつれ、後世に少しでも有益なものを残せたらという想いが強くなってきた。果たして著者のような固体化学者が超伝導というテーマでこのようなものを記すことにどれほどの意味があるのか自問自答しながら時が経ち、最初に筆を執ったのは5年前のことである。長いブランクのため、過去の実験結果や論点を思い出すのに予想した以上に時間がかかった。著者の能力不足のため、多くの重要な結果や論文が取り込まれていないことは間違いなく、関係する方々には深くお詫びする。

実験結果を整理し論文を書き進めていくうちに当初の目論見とはかなり異なる方向にストーリーが進んでいった。文章としてまとめるために熟考を重ねるうちに疑問が増え、全体の辻褄を合わせるために更なる推論が必要となった。最終的にはそれまで自分の中でモヤモヤとしていた空が晴れ渡ったと感じる。さらに構想を練る段階で、高温超伝導を議論するに

は超伝導全般の分かりやすい導入が不可欠であることに気づき、これを加えて現在の形に拡張した。結果としてこのような長文となったことがよかったのか疑問も残るが、少しでも超伝導物質に興味をもつ固体化学者の役に立つことを願う。本稿およびその英語版は東京大学物性研究所のホームページにある'ISSP Note Collection'から自由にダウンロード可能である[412]。英語版は固体化学分野で長い歴史を有し、多くの優れたレビュー論文を掲載してきたProgress in Solid State Chemistryに投稿予定である。

この原稿の執筆中の2024年7月に、銅酸化物超伝導を含む広範な物理学を理論の立場から長年に亘り先導してこられたMaurice Rice教授の訃報が届いた。銅酸化物超伝導の担い手であるZhang-Rice singletの生みの親である先生のご冥福を祈る。

最後になるが、本稿の執筆にあたり陰から支えてくれた妻の貴代美と2人の子供達に感謝する。また、本稿の推敲をしばしば東京大学柏キャンパスの寿司屋「はま」にて行った(時折見られるくだけた表現は必ずしも酔っ払ったせいではない)。はまのご主人と奥様に深く感謝する。



**Table 1.** Copper oxide superconductors.

Compound	Ideal Composition	$n$	Block Layer	$m$	St. Type	$T_{co}$ (K)	$p_o$	Comments	Reference
IL	$Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$	1	$Sr_{1-x}Nd_x$	1	C1-B1	43	$x = 0.14$	e-doping	[112]
IL	$Sr_{1-x}La_xCuO_2$	1	$Sr_{1-x}La_x$	1	C1-B1	40	$x = 0.10$	e-doping; thin film	[237]
La(Sr)214	$La_{2-x}Sr_xCuO_4$	1	$La_{2-x}Sr_xO_2$	2	C1-B2-NC	36 39 36	0.15 0.15–0.24	$x = 0.20$ ; T structure $T_c$ dome Synthesis at HP $O_2$	[414] [140] [145]
La(Ba)214	$La_{2-x}Ba_xCuO_4$	1	$La_{2-x}Ba_xO_2$	2	C1-B2-NC	25	0.15		[415]
La214	$La_2CuO_{4+\delta}$	1	$La_2O_{2+\delta}$	2	C1-B2-NC	38		High-oxygen pressure synthesis	[119]
(Nd-Ce-Sr)214	$(Nd, Ce, Sr)_2CuO_{4-\delta}$	1	(Nd, Ce, Sr) $_2O_2$	2	C1-B2-(NC-CF)	28		T* structure; alternating stack of NC and CF	[416]
La2126	$La_{2-x}Sr_xCaCu_2O_6$	2	$La_{2-x}Sr_xO_2$	2	C2-B2-NC	60			[417]
F214	$Sr_2CuO_2F_{2+\delta}$	1	$Sr_2F_{2+\delta}$	2	C1-B2-NC	46	0.2–0.3	$p_o$ from the nominal composition	[197]
Cl214	$Ca_{2-x}Na_xCuO_2Cl_2$	1	$Ca_{2-x}Na_xCl_2$	2	C1-B2-NC	26			[115, 116]
Ba0212	$Ba_2CaCu_2O_4(O_{1-y}F_y)_2$	2	$Ba_2(O_{1-y}F_y)_2$	2	C2-B2-NC	90 105	0.225	HP synthesis NMR	[117] [418]
Ba0223	$Ba_2Ca_2Cu_3O_6(O_{1-y}F_y)_2$	3	$Ba_2(O_{1-y}F_y)_2$	2	C3-B2-NC	120		HP synthesis	[117]
Ba0234	$Ba_2Ca_3Cu_4O_8(O_{1-y}F_y)_2$	4	$Ba_2(O_{1-y}F_y)_2$	2	C4-B2-NC	105		HP synthesis	[117]
Ba0245	$Ba_2Ca_4Cu_5O_{10}(O_{1-y}F_y)_2$	5	$Ba_2(O_{1-y}F_y)_2$	2	C5-B2-NC	90		HP synthesis	[117]
Sr0212	$Sr_2CaCu_2O_4(O_{1-y}F_y)_2$	2	$Sr_2(O_{1-y}F_y)_2$	2	C2-B2-NC	99		HP synthesis	[118]
Sr0223	$Sr_2Ca_2Cu_3O_6(O_{1-y}F_y)_2$	3	$Sr_2(O_{1-y}F_y)_2$	2	C3-B2-NC	111		HP synthesis	[118]
Nd214	$Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$	1	$Nd_{2-x}Ce_xO_2$	2	C1-B2-CF	24	$x = 0.15$	T' structure; e-doping	[234, 235]
Pr214	$Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$	1	$Pr_{2-x}Ce_xO_2$	2	C1-B2-CF	22 20 24	$x = 0.10$ 0.14	T' structure; e-doping NMR	[234] [239] [243, 244]
Y123	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	2	$Ba_2CuO_{3-\delta}$	3	C2-B3-PV	93 30	0.22 0.25	NMR Even $p$ for the two Cu sites One-unit-cell thick film	[125] [122] [419] [400]
Gd123(Ru)	$GdSr_2RuCu_2O_8$	2	$Sr_2RuO_4$	3	C2-B3-PV	16		Ferromagnetic order in the $RuO_2$ sheets below 133 K	[325, 326]
Y124	$YBa_2Cu_4O_8$	2	$Ba_2Cu_2O_4$	4	C2-B4-PV	82.5		Block layer with double Cu-O chains	[420-422]
Y123.5	$YBa_2Cu_{3.5}O_{8-\delta}$	2	$Ba_2CuO_{3-\delta}/Ba_2Cu_2O_4$	3 / 4	C2-(B3-B4)	95		Alternating block layers of Y123 and Y124	[423]
Hg1201	$HgBa_2CuO_{4+\delta}$	1	$Ba_2HgO_{2+\delta}$	3	C1-B3-NC	97.0 97 95 95 98	0.20 0.18 0.18 0.18 0.16	$Hg_{0.97}Ba_2Cu_{4.059}(CO_3)_{0.0088}$ CT <sup>a</sup> ND <sup>b</sup> ND $S^c$	[129] [175] [424] [194] [190]
Hg1212	$HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$	2	$Ba_2HgO_{2+\delta}$	3	C2-B3-NC	127 128	0.21 0.22	CT ND	[176] [181]
Hg1223	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	3	$Ba_2HgO_{2+\delta}$	3	C3-B3-NC	135 133 133	0.19 0.27 0.252, 0.207	CT ND $p(OP)$ , $p(IP)$ ; NMR	[176] [123] [122]
Hg1234	$HgBa_2Ca_3Cu_4O_{10+\delta}$	4	$Ba_2HgO_{2+\delta}$	3	C4-B3-NC	127 123	0.222, 0.157	$p(OP)$ , $p(IP)$ ; NMR	[425] [122]
Hg1245	$HgBa_2Ca_4Cu_5O_{12+\delta}$	5	$Ba_2HgO_{2+\delta}$	3	C5-B3-NC	110	0.23	$p(OP)$ ; NMR	[166]
Hg1256	$HgBa_2Ca_5Cu_6O_{14+\delta}$	6	$Ba_2HgO_{2+\delta}$	3	C6-B3-NC	107			[425]
Tl1201	$TlBa_2CuO_{5-\delta}$	1	$Ba_2TlO_{3-\delta}$	3	C1-B3-NC	45		$TlBa_{2-x}La_xCuO_{5-\delta}$	[426]
Tl1212	$TlBa_2CaCu_2O_{7-\delta}$	2	$Ba_2TlO_{3-\delta}$	3	C2-B3-NC	65–85			[427]
Tl1212	$TlSr_2CaCu_2O_{7-\delta}$	2	$Sr_2TlO_{3-\delta}$	3	C2-B3-NC	85 68		Lu-for-Ca substitution	[428] [429]
Tl1223	$TlBa_2Ca_2Cu_3O_{9-\delta}$	3	$Ba_2TlO_{3-\delta}$	3	C3-B3-NC	133.5 132		ND	[430] [431]
Tl1234	$TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11-\delta}$	4	$Ba_2TlO_{3-\delta}$	3	C4-B3-NC	122 127			[432] [430]
Cu1212	$CuBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$	2	$Ba_2CuO_{2+\delta}$	3	C2-B3-NC	90			
Cu1223	$CuBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	3	$Ba_2CuO_{2+\delta}$	3	C3-B3-NC	119	0.22	Average $p$ ; NMR	[183]
Cu1234	$CuBa_2Ca_3Cu_4O_{10+\delta}$	4	$Ba_2CuO_{2+\delta}$	3	C4-B3-NC	105 117	0.313, 0.192	$p(OP)$ , $p(IP)$ ; NMR	[433] [122]
Cu1245	$CuBa_2Ca_4Cu_5O_{12+\delta}$	5	$Ba_2CuO_{2+\delta}$	3	C5-B3-NC	90			[433]
Pb1212	$PbSr_2YCu_2O_{7-\delta}$	2	$Sr_2PbO_{3-\delta}$	3	C2-B3-NC	52		(Pb, Cu) $Sr_2(Y, Ca)Cu_2O_{7-\delta}$	[127]
Sr0201-CO <sub>3</sub>	$Sr_2CuO_2CO_3$	1	$Sr_2CO_3$	3	C1-B3-NC	~40		$(Ba_{1-x}Sr_x)_2CuO_2(CuO_\delta)_{0.1}(CO_3)_{0.9}$ ( $x = 0.4-0.65$ )	[130]
Bi2201	$Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$	1	$Sr_2Bi_2O_{4+\delta}$	4	C1-B4-NC	7 15 25 25 32	0.13 0.12 0.12 0.15	$Bi_{2+x}Sr_{2-x}CuO_{6+\delta}$ CT; $Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$ CT; $BiPbSr_{2-x}La_xCuO_{6+\delta}$ CT; $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_{6+\delta}$ $R_H^d$ ; $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_{6+\delta}$ ( $x = 0.4$ )	[434, 435] [436] [174] [126] [192]
Bi2212	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$	2	$Sr_2Bi_2O_{4+\delta}$	4	C2-B4-NC	80 85 80	0.26 0.17	$R_H$ ; $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Lu_xCu_2O_y$ CT; $Bi_2Sr_{1.8}(Ca_{1-x}Y_x)_{1.2}Cu_2O_y$	[437] [438] [126]

						85 80 91 88	0.22 0.25 0.18	CT; BiPbSr <sub>2</sub> Ca <sub>1-x</sub> Y <sub>x</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>y</sub> NMR ARPES Monolayer	[174] [122] [172] [403]
Bi2223	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10+δ</sub>	3	Sr <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>4+δ</sub>	4	C3-B4-NC	105 110	0.25	CT	[437] [174]
Tl2201	Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> CuO <sub>6+δ</sub>	1	Ba <sub>2</sub> Tl <sub>2</sub> O <sub>4+δ</sub>	4	C1-B4-NC	90 87 80	0.1/0.2 ~0.25 0.28	δ ~ 0, 5% Cu-for-Tl sub. Δp = -0.25 NMR; overdoped	[128] [170] [122]
Tl2212	Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8+δ</sub>	2	Ba <sub>2</sub> Tl <sub>2</sub> O <sub>4+δ</sub>	4	C2-B4-NC	110		ND; δ = 0.3	[439]
Tl2223	Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10+δ</sub>	3	Ba <sub>2</sub> Tl <sub>2</sub> O <sub>4+δ</sub>	4	C3-B4-NC	125			[427, 440-442]
Tl2234	Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>12+δ</sub>	4	Ba <sub>2</sub> Tl <sub>2</sub> O <sub>4+δ</sub>	4	C4-B4-NC	116		Tl <sub>2-x</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>3+x</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>12+δ</sub>	[443, 444]
Pb2213	Pb <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> YCu <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub>	2	Sr <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> CuO <sub>4+δ</sub>	5	C2-B5-NC	68		Pb <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Y <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8</sub> with the SrO-PbO-CuO <sub>δ</sub> - PbO-SrO block layer	[113]

<sup>a</sup>Chemical titration; <sup>b</sup>Hall coefficient; <sup>c</sup>Neutron diffraction; <sup>d</sup>Seebeck coefficient.

**Table 2.** Typical superconductors other than cuprates.

Compound	$T_c$ (K)	Related order (fluctuation) or possible glue	$T_{LRO}$ or $\hbar\omega_0$ (K)	Comment	Reference
<b>Elements</b>					
Al	1.2	Phonon	296 <sup>a</sup>	Weak-coupling BCS type	[445]
Pb	7.2	Phonon	56 <sup>a</sup>	Strong-coupling BCS type	[445]
Nb	9.2	Phonon	150 <sup>a</sup>	Strong-coupling BCS type	[445]
Li	0.0004	Phonon	344 <sup>b</sup>	Weak-coupling BCS type	[70]
Bi	0.00053	Phonon	120 <sup>b</sup>	Semimetal with a low carrier density	[22]
a-Bi	6.1	Phonon		Amorphous prepared by quenching	[68]
Ca	29	Phonon	229 <sup>b</sup>	$P = 125$ GPa	[71]
O <sub>2</sub>	0.6	Phonon		$P = 125$ GPa	[72]
Nb-Ti	9.8	Phonon		Alloy for commercial superconducting magnets	
<b>Carbon-based</b>					
KC <sub>8</sub>	0.55	Phonon	235 <sup>b</sup>	K-intercalated graphite	[446]
K <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	19.5	Phonon		Fulleride; intramolecular H <sub>g</sub> phonons	[447]
Cs <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	35	Phonon		Fulleride	[448]
C(B)	4-7	Phonon	2250 <sup>b</sup>	Boron-doped diamond; High-pressure synthesis or thin films	[74, 75]
TBG	1.7			Twisted bilayer graphene; adjacent to a Mott-like insulator	[401]
YNi <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C	12	Phonon		Ni <sup>3.5+</sup> (3d <sup>6.5</sup> )	[449]
LuNi <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C	16.6	Phonon		Ni <sup>3.5+</sup> (3d <sup>6.5</sup> )	[450]
<b>Intermetallics</b>					
Nb <sub>3</sub> Sn	18.1	Phonon	124 <sup>a</sup>	Strong-coupling BCS type; Martensite transformation at 43 K	[445]
V <sub>3</sub> Si	17.1	Phonon	245 <sup>a</sup>	Strong-coupling BCS type; Martensite transformation at 21 K	[445]
Nb <sub>3</sub> Ge	23.2	Phonon	176 <sup>a</sup>	Strong-coupling BCS type	[445]
MgB <sub>2</sub>	39	High-energy B phonons	700 <sup>a</sup>	Two superconducting gaps	[61, 387]
ErRh <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	8.7			$T_c = 11.8$ K for LuRh <sub>4</sub> B <sub>4</sub>	[323]
LuPt <sub>2</sub> In	1.10	CDW	480	QCP at 60% Pd-for-Pt substitution	[278]
Au <sub>64</sub> Ge <sub>22</sub> Yb <sub>14</sub>	0.68			Tsai-type crystalline approximants of quasicrystals	[69]
NaAlGe	2.8		100 <sup>c</sup>	Zn-for-Al substitution	[365]
<b>f-electron systems</b>					
CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	0.7	AFM	0.8-2	SDW stabilized in CeCu <sub>2</sub> (Si, Ge) <sub>2</sub>	[295]
CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	2.5	Valence fluctuations		$P = 4$ GPa	[284]
CeCu <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	0.6, 1.5	AFM, Valence fluctuations	4	$P = 8$ GPa, $P = 16$ GPa	[286, 287]
CeIn <sub>3</sub>	0.19	AFM	10.2	$P = 2.65$ GPa	[296]
CeRhIn <sub>5</sub>	2.1	AFM	3.8	$P = 1.7$ GPa	[297]
CeCoIn <sub>5</sub>	2.3	AFM			[50, 451]
UPt <sub>3</sub>	0.54	AFM	5	$P = 2.5$ GPa	[452]
UBe <sub>13</sub>	0.85				[453]
UGe <sub>2</sub>	0.8	FM	52	$P = 1.6$ GPa	[291]
UTe <sub>2</sub>	1.6	F fluctuation			[65, 321, 327]
URhGe	0.25	FM	9.5		[328, 330]
UCoGe	0.8	FM	2.5		[329]
$\beta$ -YbAlB <sub>4</sub>	0.080	Valence fluctuation?			[20]
PrOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	1.85	AF quadrupole order	1.3	$B = 4-14$ T	[371, 372]
PuCoGa <sub>5</sub>	18.5	AF spin fluctuations			[454]
<b>Oxides</b>					
TiO	2.3	Phonon		NaCl structure; Ti <sup>2+</sup> (3d <sup>2</sup> )	[455]
BaTi <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O	1.2	CDW/SDW	50	Ti <sup>3+</sup> (3d <sup>1</sup> ); a square lattice of Ti	[377]
$\alpha$ -Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	7.1	Phonon		Magnéli phase; Ti <sup>3.3+</sup> (3d <sup>0.7</sup> ); thin film	[456]
Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	3.5	Phonon		Magnéli phase; Ti <sup>3.5+</sup> (3d <sup>0.5</sup> ); thin film	[456]
LiTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13.7	Phonon	630 <sup>b</sup>	Li <sub>1-x</sub> Ti <sub>2-x</sub> O <sub>4</sub> ; near Ti <sup>3.5+</sup> (3d <sup>0.5</sup> )	[457]
SrTiO <sub>3-<math>\delta</math></sub>	0.25	Phonon		Perovskite structure; near Ti <sup>4+</sup> (3d <sup>0</sup> )	[18]
$\beta$ -Na <sub>0.33</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8	CDW	135	$T_c = 0.4$ K by EDL doping	[213]
Na <sub>0.35</sub> CoO <sub>2</sub> ·1.3H <sub>2</sub> O	4			$P = 8$ GPa; V <sup>4.66+</sup> (3d <sup>0.33</sup> )	[277]
				2D SC; Co <sup>3.65+</sup> (3d <sup>5.35</sup> )	[378, 379]
Nd <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> NiO <sub>2</sub>	12	Mott insulator	200	Thin film; Ni <sup>1.2+</sup> (3d <sup>8.8</sup> )	[382]
La <sub>2</sub> PrNi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	75			$P = 20$ GPa; Ni <sup>2.5+</sup> (3d <sup>7.5</sup> ); C2-B2-NC type structure; Orthorhombic-to-tetragonal transition at 11 GPa	[383] [17]
Ba(Pb <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> )O <sub>3</sub>	13	Breathing phonon / Valence fluctuation	195 <sup>b</sup>	BPBO	[14]
(Ba <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> )BiO <sub>3</sub>	30	Breathing phonon / Valence fluctuation	210 <sup>b</sup>	BKBO; $x = 0.4$	[86, 349]

Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub>	1.0			Ru <sup>4+</sup> (4d <sup>4</sup> )	[114, 386]
K <sub>x</sub> WO <sub>3</sub>	1.7		242 <sup>b</sup>		[458, 459]
(Sr, Ca) <sub>14</sub> Cu <sub>24</sub> O <sub>41</sub>	12			$P = 3$ GPa; spin ladder	[338]
$\alpha$ -Cd <sub>2</sub> Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.97	Electric troidal quadrupole order	200	Noncentrosymmetric SC; spin-orbit-coupled metal	[43]
$\beta$ -KOs <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	9.6	Rattling phonons	57 <sup>a</sup>	Rattling-induced SC	[41]
12CaO·7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	Phonon			[21]
Iron-based compounds					
LaOFeP	5			Fe <sup>2+</sup> (3d <sup>6</sup> )	[304]
LaFeAs(O <sub>1-x</sub> F <sub>x</sub> )	26	AFM	150	$x = 0.1-0.2$ ; $T_c = 43$ K at $P = 4$ GPa	[306, 307]
SmFeAs(O <sub>1-x</sub> F <sub>x</sub> )	55	AFM	130	$x \sim 0.2$	[317, 318]
LaFeAs(O <sub>1-x</sub> H <sub>x</sub> )	36	AFM	160	Double $T_c$ domes at $x = 0.1$ and $0.4$	[285]
(Ba <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> )Fe <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	38	AFM	135	$x = 0.5$ ; hole doping	[308]
Ba(Fe <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	22	AFM	135	$x = 0.2$ ; electron doping	[309]
$\alpha$ -FeSe	8	Orbital fluctuation?		Fe <sup>2+</sup> (3d <sup>6</sup> ) $T_c = 27$ K at $P = 1.5$ GPa $T_{BKT} = 23$ or $100$ K in a one-unit-cell thick film on a SrTiO <sub>3</sub> substrate	[312] [313] [404, 405]
(Ca <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> )FeAs <sub>2</sub>	34			$x = 0.10$ $T_c = 47$ K in (Ca <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> )Fe(As <sub>1-y</sub> Sb <sub>y</sub> ) <sub>2</sub>	[460] [461]
Organics					
(SN) <sub>x</sub>	0.26			Quasi-1D SC	[19]
(TMTSF) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	1.2	AFM	12	$P = 0.9$ GPa	[298, 299]
(BEDT-TTF) <sub>2</sub> Cu(SCN) <sub>2</sub>	10.4				[462]
$\kappa$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub>	4	Spin liquid	250 <sup>d</sup>	$P = 0.4$ GPa	[332]
$\alpha$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	7	Charge order	135	Uniaxial pressure of $0.2$ GPa	[346]
Chalcogenides					
PbMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	15	Phonon	140 <sup>a</sup>	Strong-coupling BCS type	[49, 322]
1T-TaS <sub>2</sub>	5	CDW	350	$P = 5$ GPa	[274]
LaOBiS <sub>2</sub>	10			HP synthesis	[463]
Bi <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	4.5				[464]
BaFe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	14			$P = 11$ GPa; Fe <sup>2+</sup> (3d <sup>6</sup> )	[465]
MoS <sub>2</sub>	11			EDL doping	[406]
NbSe <sub>2</sub>	7.2	CDW	33.5 145	Bulk $T_c = 3$ K in a monolayer	[466] [402]
NbSe <sub>3</sub>	2.5	CDW	59	$P = 0.7$ GPa; quasi-1D	[76]
Cu <sub>x</sub> TiSe <sub>2</sub>	4.2	CDW	220	$x = 0.08$ ; Ti <sup>3.92+</sup> (3d <sup>0.08</sup> )	[275]
Ta <sub>2</sub> NiSe <sub>5</sub>	1.2	Excitonic fluctuation?	328	$P = 8$ GPa	[364]
Cu <sub>x</sub> Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	3.8			$0.12 \leq x \leq 0.15$	[467]
(Pb <sub>1-x</sub> Tl <sub>x</sub> )Te	1.5	Valence fluctuation?		Tl-for-Pb substitution; $x = 0.015$	[350]
IrTe <sub>2</sub>	3.1	CDW	250	QCP at 3.5% Pt-for-Ir substitution	[276]
WTe <sub>2</sub>	7			$P = 17$ GPa $T_{BKT} \sim 0.5$ K in a monolayer	[468, 469] [470]
MoTe <sub>2</sub>	8.2			$T_c = 0.10$ K at AP and $8.2$ K at $P = 11.7$ GPa	[471]
Sc <sub>6</sub> FeTe <sub>2</sub>	4.7				[472]
Pnictides					
MnP	1	FM/Helical AFM	290	$P = 8$ GPa; Mn <sup>3+</sup> (3d <sup>4</sup> )	[302, 303]
SrNi <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	1.4				[473]
CrAs	2.2	Helical AFM	265	$P = 0.7$ GPa; Cr <sup>3+</sup> (3d <sup>3</sup> )	[300, 301]
K <sub>2</sub> Cr <sub>3</sub> As <sub>3</sub>	6.1			Cr <sup>2.33+</sup> (3d <sup>3.66</sup> ); Quasi-1D; Strong electron correlations	[474, 475]
CsV <sub>3</sub> Sb <sub>5</sub>	2.5	CDW	94	V <sup>4.66+</sup> (3d <sup>0.33</sup> ); double $T_c$ domes at $P = 0.6$ and $2$ GPa; $T_c \sim 0.9$ K for the K and Rb analogues	[279, 280, 282]
KMn <sub>6</sub> Bi <sub>5</sub>	9	AFM	75	Mn <sup>2.33+</sup> (3d <sup>4.66</sup> ); $P = 14$ GPa	[476]
Mixed anions					
Li <sub>x</sub> ZrNCl	19.0	Charge fluctuation?		$T_c = 11.5$ K ( $x = 0.3$ ) and $15.2$ K ( $x = 0.06$ ) with Li intercalation; $19.0$ K ( $p = 0.011$ ) by EDL doping	[226, 353, 355]
Li <sub>x</sub> HfNCl	25.5	Charge fluctuation?			[354]
La <sub>2</sub> IOs <sub>2</sub>	12			5d electrons of La and anionic Os; La <sub>2</sub> IRu <sub>2</sub> with $T_c = 4.8$ K	[376]
Na <sub>2</sub> CoSe <sub>2</sub> O	5.4				[381]
Ultrahigh pressure					
H <sub>3</sub> S	$\sim 200$	Hydrgen phonons		$P = 150$ GPa	[388]
LaH <sub>10</sub>	$\sim 240$	Hydrgen phonons		$P = 150$ GPa	[389]

<sup>a</sup>logarithmically averaged phonon frequency; <sup>b</sup>Debye temperature; <sup>c</sup>Pseudogap energy; <sup>d</sup>Antiferromagnetic interaction.



## References

- [1] Tinkham M. Introduction to superconductivity. New York: Dover Publications, inc.; 1996.
- [2] van Delft D, Kes P. The discovery of superconductivity. *Physics Today*. 2010;63:38-43.
- [3] McMillan WL. Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors. *Phys Rev*. 1968;167:331.
- [4] Bednorz JG, Müller KA. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z Phys B*. 1986;64:189-93.
- [5] Matthias BT, Geballe TH, Compton VB. Superconductivity. *Rev Mod Phys*. 1963;35:1-22.
- [6] West AR. Basic Solid State Chemistry, Second Edition. Chichester: John Wiley & Sons, LTD; 1999.
- [7] Cooper LN. Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas. *Phys Rev*. 1956;104:1189-90.
- [8] Parks RD. Superconductivity. New York: CRC Press; 1969.
- [9] Kittel C. Introduction to solid state physics. New York: John Wiley & Sons; 1976.
- [10] Narlikar AV. *Frontiers in Superconducting Materials*. 2005.
- [11] Goodenough JB, Manthiram A. Crystal chemistry and superconductivity in the copper oxides. In: Rao CNR, editor. *Chemistry of high temperature superconductors*. Singapore: World Scientific; 1991. p. 1-56.
- [12] Cava RJ. Oxide Superconductors. *J Am Ceram Soc*. 2000;83:5-28.
- [13] Hott R, Kleiner R, Wolf T, Zwirnagl G. Superconducting Materials — A Topical Overview. In: Narlikar AV, editor. *Frontiers in Superconducting Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2005. p. 1-69.
- [14] Sleight AW. Valency, valence degeneracy, ferroelectricity, and superconductivity. *Prog Solid State Chem*. 2009;37:251-61.
- [15] Gui X, Lv B, Xie W. *Chemistry in Superconductors*. *Chemical Reviews*. 2021;121:2966-91.
- [16] Pickett WE. Colloquium: Room temperature superconductivity: The roles of theory and materials design. *Rev Mod Phys*. 2023;95:021001.
- [17] Wang N, Wang G, Shen X, Hou J, Luo J, Ma X, et al. Bulk high-temperature superconductivity in pressurized tetragonal  $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ . *Nature*. 2024;634:579-84.
- [18] Schooley JE, Hosler WR, Cohen ML. Superconductivity in Semiconducting  $\text{SrTiO}_3$ . *Phys Rev Lett*. 1964;12:474-5.
- [19] Greene RL, Street GB, Suter LJ. Superconductivity in Polysulfur Nitride  $\text{SN}_x$ . *Phys Rev Lett*. 1975;34:577-9.
- [20] Nakatsuji S, Kuga K, Machida Y, Tayama T, Sakakibara T, Karki Y, et al. Superconductivity and quantum criticality in the heavy-fermion system  $\beta\text{-YbAlB}_4$ . *Nat Phys*. 2008;4:603-7.
- [21] Miyakawa M, Kim SW, Hirano M, Kohama Y, Kawaji H, Atake T, et al. Superconductivity in an Inorganic Electride  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ :e. *Journal of the American Chemical Society*. 2007;129:7270-1.
- [22] Prakash O, Kumar A, Thamizhavel A, Ramakrishnan S. Evidence for bulk superconductivity in pure bismuth single crystals at ambient pressure. *Science*. 2017;355:52-5.
- [23] Kondo J. Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys. *Prog Theor Phys*. 1964;32:37-49.
- [24] Kuramoto Y, Kusunose H, Kiss A. Multipole Orders and Fluctuations in Strongly Correlated Electron Systems. *J Phys Soc Jpn*. 2009;78:072001.
- [25] Fu L. Parity-Breaking Phases of Spin-Orbit-Coupled Metals with Gyrotropic, Ferroelectric, and Multipolar Orders. *Phys Rev Lett*. 2015;115:026401.
- [26] Nambu Y. Quasi-Particles and Gauge Invariance in the Theory of Superconductivity. *Phys Rev*. 1960;117:648-63.
- [27] Mott NF. Metal-insulator transitions. London, New York: Taylor & Francis; 1990.
- [28] Imada M, Fujimori A, Tokura Y. Metal-insulator transitions. *Rev Mod Phys*. 1998;70:1039-263.
- [29] Tsuda N, Nasu K, Fujimori A, Shiratori K. *Electronic Conduction in Oxides*. Heidelberg: Springer-Verlag; 1991.
- [30] Rose-Innes AC, Rhoderick EH. *Introduction to Superconductivity*: Pergamon Press; 1978.
- [31] Gao L, Xue YY, Chen F, Xiong Q, Meng RL, Ramirez D, et al. Superconductivity up to 164 K in  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$  ( $m = 1, 2,$  and 3) under quasihydrostatic pressures. *Phys Rev B*. 1994;50:4260-3.
- [32] Takeshita N, Yamamoto A, Iyo A, Eisaki H. Zero Resistivity above 150 K in  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  at High Pressure. *J Phys Soc Jpn*. 2013;82:023711.
- [33] Yamamoto A, Takeshita N, Terakura C, Tokura Y. High pressure effects revisited for the cuprate superconductor family with highest critical temperature. *Nat Commun*. 2015;6:8990.
- [34] Jérôme D. Organic Conductors: From Charge Density Wave TTF–TCNQ to Superconducting  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ . *Chemical Reviews*. 2004;104:5565-92.
- [35] Kitazawa K. Physical properties of the high temperature superconductor: the mysterious goddess. *Physica C*. 2000;341-348:19-24.
- [36] Fröhlich H. Theory of the Superconducting State. I. The Ground State at the Absolute Zero of Temperature. *Phys Rev*. 1950;79:845-56.
- [37] Bardeen J, Cooper LN, Schrieffer JR. Theory of Superconductivity. *Phys Rev*. 1957;108:1175-204.
- [38] Allen PB, Pickett WE, Ho KM, Cohen ML. Anomalous Resistivities of A15 Metals—Insights from Band Theory. *Phys Rev Lett*. 1978;40:1532-4.
- [39] Wang T, Nomoto T, Koretsune T, Arita R. Importance of self-consistency in first-principles Eliashberg calculation for superconducting transition temperature. *J Phys Chem Solids*. 2023;178:111348.
- [40] Marsiglio F, Carbotte JP. Strong-coupling corrections to BCS ratios. *Phys Rev B*. 1986;33:6141-6.
- [41] Nagao Y, Yamaura J, Ogusu H, Okamoto Y, Hiroi Z. Rattling-induced superconductivity in the  $\beta$ -pyrochlore oxides  $\text{AOs}_2\text{O}_6$ . *J Phys Soc Jpn*. 2009;78:064702.
- [42] Hiroi Z, Yamaura J, Hattori K. Rattling Good Superconductor: the  $\beta$ -Pyrochlore Oxide  $\text{AOs}_2\text{O}_6$ . *J Phys Soc Jpn*. 2012;81:011012.
- [43] Hiroi Z, Yamaura J, Kobayashi TC, Matsubayashi Y, Hirai D. Pyrochlore Oxide Superconductor  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  Revisited. *J Phys Soc Jpn*. 2018;87:024702.
- [44] Ohashi Y, Tajima H, van Wyk P. BCS–BEC crossover in cold atomic and in nuclear systems. *Progress in Particle and Nuclear Physics*. 2020;111:103739.
- [45] Chen Q, Stajic J, Tan S, Levin K. BCS–BEC crossover: From high temperature superconductors to ultracold superfluids. *Physics Reports*. 2005;412:1-88.
- [46] Anderson MH, Ensher JR, Matthews MR, Wieman CE, Cornell EA. Observation of Bose-Einstein Condensation in a Dilute Atomic Vapor. *Science*. 1995;269:198-201.
- [47] Davis KB, Mewes MO, Andrews MR, van Druten NJ, Durfee

- DS, Kurn DM, et al. Bose-Einstein Condensation in a Gas of Sodium Atoms. *Phys Rev Lett*. 1995;75:3969-73.
- [48] Randeria M, Taylor E. Crossover from Bardeen-Cooper-Schrieffer to Bose-Einstein Condensation and the Unitary Fermi Gas. *Annu Rev Condens Matter Phys*. 2014;5:209-32.
- [49] Chen J, Millis AJ, Reichman DR. Intermolecular coupling and superconductivity in  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  and other Chevrel phase compounds. *Phys Rev Mater*. 2018;2:114801.
- [50] Thalmeier P, Zwirgagl G, Stockert O, Sparn G, Steglich F. Superconductivity in Heavy Fermion Compounds. In: Narlikar AV, editor. *Frontiers in Superconducting Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2005. p. 109-82.
- [51] Ikeda H, Nisikawa Y, Yamada K. Possibility of f-Wave Spin-Triplet Superconductivity in the  $\text{CoO}_2$  Superconductor: A Case Study on a 2D Triangular Lattice in the Repulsive Hubbard Model. *J Phys Soc Jpn*. 2004;73:17-20.
- [52] Sigrist M, Ueda K. Phenomenological theory of unconventional superconductivity. *Rev Mod Phys*. 1991;63:239.
- [53] Damascelli A, Hussain Z, Shen Z-X. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. *Rev Mod Phys*. 2003;75:473-541.
- [54] Zhou XJ, Cuk T, Devereaux T, Nagaosa N, Shen Z-X. Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy on Electronic Structure and Electron-Phonon Coupling in Cuprate Superconductors. In: Schrieffer JR, Brooks JS, editors. *Handbook of High-Temperature Superconductivity Theory and Experiment*: Springer Nature; 2007. p. 87-144.
- [55] Kiss T, Shimojima T, Ishizaka K, Chainani A, Togashi T, Kanai T, et al. A versatile system for ultrahigh resolution, low temperature, and polarization dependent Laser-angle-resolved photoemission spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*. 2008;79.
- [56] Fischer Ø, Kugler M, Maggio-Aprile I, Berthod C, Renner C. Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors. *Rev Mod Phys*. 2007;79:353-419.
- [57] Bauer E, Hilscher G, Michor H, Paul C, Scheidt EW, Griбанov A, et al. Heavy Fermion Superconductivity and Magnetic Order in Noncentrosymmetric  $\text{CePt}_3\text{Si}$ . *Phys Rev Lett*. 2004;92:027003.
- [58] Sigrist M, Agterberg DF, Frigeri PA, Hayashi N, Kaur RP, Koga A, et al. Superconductivity in non-centrosymmetric materials. *J Magn Magn Mater*. 2007;310:536-40.
- [59] Smidman M, Salamon MB, Yuan HQ, Agterberg DF. Superconductivity and spin-orbit coupling in non-centrosymmetric materials: a review. *Rep Prog Phys*. 2017;80:036501.
- [60] Bouquet F, Wang Y, Fisher RA, Hinks DG, Jorgensen JD, Junod A, et al. Phenomenological two-gap model for the specific heat of  $\text{MgB}_2$ . *Europhys Lett*. 2001;56:856-62.
- [61] Kortus J, Mazin II, Belashchenko KD, Antropov VP, Boyer LL. Superconductivity of Metallic Boron in  $\text{MgB}_2$ . *Phys Rev Lett*. 2001;86:4656-9.
- [62] Shibauchi T, Carrington A, Matsuda Y. A Quantum Critical Point Lying Beneath the Superconducting Dome in Iron Pnictides. *Annu Rev Condens Matter Phys*. 2014;5:113-35.
- [63] Fernandes RM, Coldea AI, Ding H, Fisher IR, Hirschfeld PJ, Kotliar G. Iron pnictides and chalcogenides: a new paradigm for superconductivity. *Nature*. 2022;601:35-44.
- [64] Berezinskii VL. New model of anisotropic phase of the superfluid  $\text{He}_3$ . *JETP LETTERS*. 1974;20:628-31.
- [65] Aoki D, Nakamura A, Honda F, Li D, Homma Y, Shimizu Y, et al. Unconventional Superconductivity in Heavy Fermion  $\text{UTe}_2$ . *J Phys Soc Jpn*. 2019;88:043702.
- [66] Casalbuoni R, Nardulli G. Inhomogeneous superconductivity in condensed matter and QCD. *Rev Mod Phys*. 2004;76:263-320.
- [67] Matsuda Y, Shimahara H. Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov State in Heavy Fermion Superconductors. *J Phys Soc Jpn*. 2007;76:051005.
- [68] Bergmann G. Amorphous metals and their superconductivity. *Physics Reports*. 1976;27:159-85.
- [69] Deguchi K, Nakayama M, Matsukawa S, Imura K, Tanaka K, Ishimasa T, et al. Superconductivity of Au-Ge-Yb Approximants with Tsai-Type Clusters. *J Phys Soc Jpn*. 2015;84:023705.
- [70] Hamlin JJ. Superconductivity in the metallic elements at high pressures. *Physica C*. 2015;514:59-76.
- [71] Sakata M, Nakamoto Y, Shimizu K, Matsuoka T, Ohishi Y. Superconducting state of Ca-VII below a critical temperature of 29 K at a pressure of 216 GPa. *Phys Rev B*. 2011;83:220512.
- [72] Shimizu K, Sahara K, Ikumo M, Eremets MI, Amaya K. Superconductivity in oxygen. *Nature*. 1998;393:767-9.
- [73] Ashcroft NW. Metallic Hydrogen: A High-Temperature Superconductor? *Phys Rev Lett*. 1968;21:1748-9.
- [74] Ekimov EA, Sidorov VA, Bauer ED, Mel'nik NN, Curro NJ, Thompson JD, et al. Superconductivity in diamond. *Nature*. 2004;428:542-5.
- [75] Takano Y, Nagao M, Sakaguchi I, Tachiki M, Hatano T, Kobayashi K, et al. Superconductivity in diamond thin films well above liquid helium temperature. *Appl Phys Lett*. 2004;85:2851-3.
- [76] Briggs A, Monceau P, Nunez-Regueiro M, Peyrard J, Ribault M, Richard J. Charge density wave formation, superconductivity and Fermi surface determination in  $\text{NbSe}_3$ : a pressure study. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1980;13:2117.
- [77] Pfleiderer C. Superconducting phases of *f*-electron compounds. *Rev Mod Phys*. 2009;81:1551-624.
- [78] Kawakami N. Asymptotic Bethe-ansatz solution of multicomponent quantum systems with  $1/r^2$  long-range interaction. *Phys Rev B*. 1992;46:1005-14.
- [79] Tasaki H. From Nagaoka's Ferromagnetism to Flat-Band Ferromagnetism and Beyond: An Introduction to Ferromagnetism in the Hubbard Model. *Prog Theor Phys*. 1998;99:489-548.
- [80] C. Lacroix, Mendels P, Mila F. *Introduction to Frustrated Magnetism: Materials, Experiments, Theory*. Berlin: Springer; 2011.
- [81] Dagotto E. Experiments on ladders reveal a complex interplay between a spin-gapped normal state and superconductivity. *Rep Prog Phys*. 1999;62:1525.
- [82] Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nat Mater*. 2007;6:183-91.
- [83] Haviland DB, Liu Y, Goldman AM. Onset of superconductivity in the two-dimensional limit. *Phys Rev Lett*. 1989;62:2180-3.
- [84] Sze SM, Lee M-K. *Semiconductor Devices: Physics and Technology*: Wiley; 2012.
- [85] Gupta A, Awana VPS, Samanta SB, Kishan H, Narlikar AV. Disordered Superconductors. In: Narlikar AV, editor. *Frontiers in Superconducting Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2005. p. 499-554.
- [86] Cava RJ, Batlogg B, Krajewski JJ, Farrow R, Rupp LW, White AE, et al. Superconductivity near 30 K without copper: the  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$  perovskite. *Nature*. 1988;332:814-6.
- [87] Attfield JP, Kharlanov AL, McAllister JA. Cation effects in doped  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  superconductors. *Nature*. 1998;394:157-9.
- [88] Eisaki H, Kaneko N, Feng DL, Damascelli A, Mang PK, Shen KM, et al. Effect of chemical inhomogeneity in bismuth-based copper oxide superconductors. *Phys Rev B*. 2004;69:064512.

- [89] Fujita K, Noda T, Kojima KM, Eisaki H, Uchida S. Effect of Disorder Outside the CuO<sub>2</sub> Planes on  $T_c$  of Copper Oxide Superconductors. *Phys Rev Lett*. 2005;95:097006.
- [90] Schilling A, Cantoni M, Guo JD, Ott HR. Superconductivity above 130 K in the Hg–Ba–Ca–Cu–O system. *Nature*. 1993;363:56-8.
- [91] Steven Dickman DS, David Lindley, Roland Pease. Towards room-temperature superconductivity. *Nature*. 1987;326:432-3.
- [92] Brumfiel G. Superconductivity two decades on. *Nature*. 2007;446:120-.
- [93] Sleight AW. Chemistry of High-Temperature Superconductors. *Science*. 1988;242:1519-27.
- [94] Goodenough JB, Manthiram A. Crystal chemistry and superconductivity of the copper oxides. *J Solid State Chem*. 1990;88:115-39.
- [95] Cava RJ. Structural Chemistry and the Local Charge Picture of Copper Oxide Superconductors. *Science*. 1990;247:656-62.
- [96] Raveau B, Michel C, Hervieu M, Groult D. Crystal Chemistry of High- $T_c$  Superconducting Copper Oxides. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin; 1991.
- [97] Jorgensen JD. Defects and Superconductivity in the Copper Oxides. *Physics Today*. 1991;44:34-40.
- [98] Chu CW. High-temperature superconducting materials: a decade of impressive advancement of  $T_c$ . *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 1997;7:80-9.
- [99] Dagotto E. Correlated electrons in high-temperature superconductors. *Rev Mod Phys*. 1994;66:763-840.
- [100] Kastner MA, Birgeneau RJ, Shirane G, Endoh Y. Magnetic, transport, and optical properties of monolayer copper oxides. *Rev Mod Phys*. 1998;70:897-928.
- [101] Lee PA, Nagaosa N, Wen X-G. Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. *Rev Mod Phys*. 2006;78:17-85.
- [102] Keimer B, Kivelson SA, Norman MR, Uchida S, Zaanen J. From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides. *Nature*. 2015;518:179-86.
- [103] Armitage NP, Fournier P, Greene RL. Progress and perspectives on electron-doped cuprates. *Rev Mod Phys*. 2010;82:2421-87.
- [104] Towards a complete theory of high  $T_c$ . *Nat Phys*. 2006;2:138-43.
- [105] Cava RJ, Hewat AW, Hewat EA, Batlogg B, Marezio M, Rabe KM, et al. Structural anomalies, oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>. *Physica C*. 1990;165:419-33.
- [106] Connelly NG, Damhus T, Hartshorn RM, Hutton AT. Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations 2005: The Royal Society of Chemistry; 2005.
- [107] Tokura Y, Koshihara S, Arima T, Takagi H, Ishibashi S, Ido T, et al. Cu-O network dependence of optical charge-transfer gaps and spin-pair excitations in single-CuO<sub>2</sub>-layer compounds. *Phys Rev B*. 1990;41:11657-60.
- [108] Wells AF. Structural Inorganic Chemistry. Oxford: Clarendon Press; 1984.
- [109] Müller U. Inorganic Structural Chemistry: John Wiley & Sons, Ltd.; 2007.
- [110] Hiroi Z. Inorganic Structural Chemistry of Titanium Dioxide Polymorphs. *Inorg Chem*. 2022;61:8393-401.
- [111] Siegrist T, Zahurac SM, Murphy DW, Roth RS. The parent structure of the layered high-temperature superconductors. *Nature*. 1988;334:231-2.
- [112] Smith MG, Manthiram A, Zhou J, Goodenough JB, Market JT. Electron-doped superconductivity at 40 K in the infinite-layer compound Sr<sub>1-y</sub>Nd<sub>y</sub>CuO<sub>2</sub>. *Nature*. 1991;351:549-51.
- [113] Cava RJ, Batlogg B, Krajewski JJ, Rupp LW, Schneemeyer LF, Siegrist T, et al. Superconductivity near 70 K in a new family of layered copper oxides. *Nature*. 1988;336:211-4.
- [114] Maeno Y, Hashimoto H, Yoshida K, Nishizaki S, Fujita T, Bednorz JG, et al. Superconductivity in a layered perovskite without copper. *Nature*. 1994;372:532-4.
- [115] Hiroi Z, Kobayashi N, Takano M. Probable hole-doped superconductivity without apical oxygens in (Ca,Na)<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. *Nature*. 1994;371:139.
- [116] Hiroi Z, Kobayashi N, Takano M. Synthesis, structure, and superconductivity of Ca<sub>2-x</sub>Na<sub>x</sub>CuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. *Physica C*. 1996;266:191-202.
- [117] Iyo A, Tanaka Y, Tokumoto M, Ihara H. High-pressure synthesis and properties of Ba<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n</sub>(O,F)<sub>2</sub> ( $n = 2-5$ ) superconductors. *Physica C*. 2001;366:43-50.
- [118] Kawashima T, Takayama-Muromachi E. Superconductivity in the series of compounds Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>y</sub> ( $n = 1 \sim 4$ ) prepared under high pressure. *Physica C*. 1996;267:106-12.
- [119] Jorgensen JD, Dabrowski B, Pei S, Hinks DG, Soderholm L, Morosin B, et al. Superconducting phase of La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub>: A superconducting composition resulting from phase separation. *Phys Rev B*. 1988;38:11337-45.
- [120] Reyes AP, Hammel PC, Ahrens ET, Thompson JD, Canfield PC, Fisk Z, et al. Phase separation and superconductivity in La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub>: Effects of oxygen diffusion. *J Phys Chem Solids*. 1993;54:1393-402.
- [121] Radaelli PG, Jorgensen JD, Kleb R, Hunter BA, Chou FC, Johnston DC. Miscibility gap in electrochemically oxygenated La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub>. *Phys Rev B*. 1994;49:6239-45.
- [122] Tokunaga Y, Kotegawa H, Ishida K, Zheng Gq, Kitaoka Y, Tokiwa K, et al. Carrier distribution and superconductivity in multilayer high- $T_c$  cuprates probed by <sup>63</sup>Cu NMR. *J Low Temp Phys*. 1999;117:473-7.
- [123] Chmaissem O, Huang Q, Antipov EV, Putilin SN, Marezio M, Loureiro SM, et al. Neutron powder diffraction study at room temperature and at 10 K of the crystal structure of the 133 K superconductor HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub>. *Physica C*. 1993;217:265-72.
- [124] Capponi JJ, Tholence JL, Chaillout C, Marezio M, Bordet P, Chenavas J, et al. High pressure synthesis and properties of the HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+2+δ</sub> ( $n = 1-6$ ) superconductors. *Physica C*. 1994;235-240:146-9.
- [125] Cava RJ, Batlogg B, van Dover RB, Murphy DW, Sunshine S, Siegrist T, et al. Bulk superconductivity at 91 K in single-phase oxygen-deficient perovskite Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>9-δ</sub>. *Phys Rev Lett*. 1987;58:1676-9.
- [126] Maeda A, Hase M, Tsukada I, Noda K, Takebayashi S, Uchinokura K. Physical properties of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>y</sub> ( $n = 1,2,3$ ). *Phys Rev B*. 1990;41:6418-34.
- [127] Maeda T, Sakuyama K, Koriyama S-i, Yamauchi H, Tanaka S. Synthesis and characterization of the superconducting cuprates (Pb,Cu)Sr<sub>2</sub>(Y,Ca)Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub>. *Phys Rev B*. 1991;43:7866-70.
- [128] Shimakawa Y, Kubo Y, Manako T, Igarashi H, Izumi F, Asano H. Neutron-diffraction study of Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CuO<sub>6+δ</sub> with various  $T_c$ 's from 0 to 73 K. *Phys Rev B*. 1990;42:10165-71.
- [129] Yamamoto A, Hu W-Z, Izumi F, Tajima S. Superconducting and structural properties of nearly carbonate-free HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub>.

Physica C. 2001;351:329-40.

[130] Kinoshita K, Yamada T. A new copper oxide superconductor containing carbon. *Nature*. 1992;357:313-5.

[131] Bordet P, Chaillout C, Gautier E, Gorius MF, Le Floch S, Perroux M, et al. Au-1212: A new superconducting gold cuprate with  $T_c$  above 80 K. *Physica C*. 1997;282-287:951-2.

[132] Shimoyama J, Otszchi K, Hinouchi T, Kishio K. Discovery of superconductivity in Fe-based cuprates. *Physica C*. 2000;341-348:563-4.

[133] Takano M, Takada J, Oda K, Kitaguchi H, Miura Y, Ikeda Y, et al. High- $T_c$  Phase Promoted and Stabilized in the Bi, Pb-Sr-Ca-Cu-O System. *Jpn J Appl Phys*. 1988;27:L1041.

[134] Lyons KB, Fleury PA, Schneemeyer LF, Waszczak JV. Spin fluctuations and superconductivity in  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6+\delta}$ . *Phys Rev Lett*. 1988;60:732-5.

[135] Ohta Y, Tohyama T, Maekawa S. Charge-transfer gap and superexchange interaction in insulating cuprates. *Phys Rev Lett*. 1991;66:1228-31.

[136] Birgeneau RJ, Greven M, Kastner MA, Lee YS, Wells BO, Endoh Y, et al. Instantaneous spin correlations in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . *Phys Rev B*. 1999;59:13788-94.

[137] Emery VJ. Theory of high- $T_c$  superconductivity in oxides. *Phys Rev Lett*. 1987;58:2794-7.

[138] Zhang FC, Rice TM. Effective Hamiltonian for superconducting Cu oxides. *Phys Rev B*. 1988;37:3759-61.

[139] Ogata M, Fukuyama H. The  $t$ - $J$  model for the oxide high- $T_c$  superconductors. *Rep Prog Phys*. 2008;71:036501.

[140] Takagi H, Ido T, Ishibashi S, Uota M, Uchida S, Tokura Y. Superconductor-to-nonsuperconductor transition in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  as investigated by transport and magnetic measurements. *Phys Rev B*. 1989;40:2254-61.

[141] Tarascon JM, Greene LH, McKinnon WR, Hull GW, Geballe TH. Superconductivity at 40 K in the Oxygen-Defect Perovskites  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ . *Science*. 1987;235:1373-6.

[142] Torrance JB, Bezing A, Nazzari AI, Huang TC, Parkin SS, Keane DK, et al. Properties that change as superconductivity disappears at high-doping concentrations in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Phys Rev B*. 1989;40:8872-7.

[143] Presland MR, Tallon JL, Buckley RG, Liu RS, Flower NE. General trends in oxygen stoichiometry effects on  $T_c$  in Bi and Tl superconductors. *Physica C*. 1991;176:95-105.

[144] Julien MH, Borsa F, Carretta P, Horvatić M, Berthier C, Lin CT. Charge Segregation, Cluster Spin Glass, and Superconductivity in  $\text{La}_{1.94}\text{Sr}_{0.06}\text{CuO}_4$ . *Phys Rev Lett*. 1999;83:604-7.

[145] Torrance JB, Tokura Y, Nazzari AI, Bezing A, Huang TC, Parkin SSP. Anomalous disappearance of high- $T_c$  superconductivity at high hole concentration in metallic  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Phys Rev Lett*. 1988;61:1127-30.

[146] Anderson PW. *The Theory of Superconductivity in the High- $T_c$  Cuprate Superconductors*: Princeton University Press; 1997.

[147] Moriya T, Takahashi Y, Ueda K. Antiferromagnetic Spin Fluctuations and Superconductivity in Two-Dimensional Metals -A Possible Model for High  $T_c$  Oxides. *J Phys Soc Jpn*. 1990;59:2905-15.

[148] Moriya Tr, Ueda K. Antiferromagnetic spin fluctuation and superconductivity. *Rep Prog Phys*. 2003;66:1299-341.

[149] Pines D. Finding New Superconductors: The Spin-Fluctuation Gateway to High  $T_c$  and Possible Room Temperature Superconductivity. *J Phys Chem B*. 2013;117:13145-53.

[150] Dagotto E, Riera J. Indications of  $dx^2-y^2$  superconductivity in

the two dimensional  $t$ - $J$  model. *Phys Rev Lett*. 1993;70:682-5.

[151] Ogata M, Luchini MU, Sorella S, Assaad FF. Phase diagram of the one-dimensional  $t$ - $J$  model. *Phys Rev Lett*. 1991;66:2388-91.

[152] Wakimoto S, Zhang H, Yamada K, Swainson I, Kim H, Birgeneau RJ. Direct Relation between the Low-Energy Spin Excitations and Superconductivity of Overdoped High- $T_c$  Superconductors. *Phys Rev Lett*. 2004;92:217004.

[153] Yamada K, Lee CH, Kurahashi K, Wada J, Wakimoto S, Ueki S, et al. Doping dependence of the spatially modulated dynamical spin correlations and the superconducting-transition temperature in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Phys Rev B*. 1998;57:6165-72.

[154] Hirsch JE. Antiferromagnetic singlet pairs, high-frequency phonons, and superconductivity. *Phys Rev B*. 1987;35:8726-9.

[155] Dagotto E, Rice TM. Surprises on the way from one- to two-dimensional quantum magnets: the ladder materials. *Science*. 1996;271:618-23.

[156] Dagotto E. Experiments on ladders reveal a complex interplay between a spin-gapped normal state and superconductivity. *Rep Prog Phys*. 1999;62:1525-71.

[157] Timusk T, Statt B. The pseudogap in high-temperature superconductors: an experimental survey. *Rep Prog Phys*. 1999;62:61-122.

[158] Wollman DA, Van Harlingen DJ, Lee WC, Ginsberg DM, Leggett AJ. Experimental determination of the superconducting pairing state in YBCO from the phase coherence of YBCO-Pb dc SQUIDS. *Phys Rev Lett*. 1993;71:2134-7.

[159] Tsuei CC, Kirtley JR. Pairing symmetry in cuprate superconductors. *Rev Mod Phys*. 2000;72:969-1016.

[160] Iyo A, Tanaka Y, Kito H, Kodama Y, M. Shirage P, D. Shivagan D, et al.  $T_c$  vs  $n$  Relationship for Multilayered High- $T_c$  Superconductors. *J Phys Soc Jpn*. 2007;76:094711.

[161] Iyo A, Tanaka Y, Kodama Y, Kito H, Tokiwa K, Watanabe T. Synthesis and physical properties of multilayered cuprates. *Physica C*. 2006;445-448:17-22.

[162] Chakravarty S, Kee H-Y, Völker K. An explanation for a universality of transition temperatures in families of copper oxide superconductors. *Nature*. 2004;428:53-5.

[163] Uemura YJ, Luke GM, Sternlieb BJ, Brewer JH, Carolan JF, Hardy WN, et al. Universal Correlations between  $T_c$  and  $n_s/m^*$  (Carrier Density over Effective Mass) in High- $T_c$  Cuprate Superconductors. *Phys Rev Lett*. 1989;62:2317-20.

[164] Uemura YJ. Condensation, excitation, pairing, and superfluid density in high- $T_c$  superconductors: the magnetic resonance mode as a roton analogue and a possible spin-mediated pairing. *J Phys: Condens Matter*. 2004;16:S4515.

[165] Tallon JL, Loram JW, Cooper JR, Panagopoulos C, Bernhard C. Superfluid density in cuprate high- $T_c$  superconductors: A new paradigm. *Phys Rev B*. 2003;68:180501.

[166] Mukuda H, Shimizu S, Iyo A, Kitaoka Y. High- $T_c$  Superconductivity and Antiferromagnetism in Multilayered Copper Oxides -A New Paradigm of Superconducting Mechanism-. *J Phys Soc Jpn*. 2012;81:011008.

[167] Zhang H, Sato H. Universal relationship between  $T_c$  and the hole content in p-type cuprate superconductors. *Phys Rev Lett*. 1993;70:1697-9.

[168] Whangbo MH, Torardi CC. Hole Density Dependence of the Critical Temperature and Coupling Constant in the Cuprate Superconductors. *Science*. 1990;249:1143-6.

[169] Tallon JL, Bernhard C, Shaked H, Hitterman RL, Jorgensen JD. Generic superconducting phase behavior in high- $T_c$  cuprates:  $T_c$

- variation with hole concentration in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . *Phys Rev B*. 1995;51:12911-4.
- [170] Shimakawa Y, Kubo Y, Manako T, Igarashi H. Variation in  $T_c$  and carrier concentration in TI-based superconductors. *Phys Rev B*. 1989;40:11400-2.
- [171] Kitaoka Y, Fujiwara K, Ishida K, Asayama K, Shimakawa Y, Manako T, et al. Spin dynamics in heavily-doped high- $T_c$  superconductors  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+y}$  with a single  $\text{CuO}_2$  layer studied by  $^{63}\text{Cu}$  and  $^{205}\text{Tl}$  NMR. *Physica C*. 1991;179:107-18.
- [172] Drozdov IK, Pletikosić I, Kim CK, Fujita K, Gu GD, Davis JCS, et al. Phase diagram of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  revisited. *Nat Commun*. 2018;9:5210.
- [173] Matsumura M, Sakamoto Y, Fushihara T, Itoh Y, Yamagata H. Doping Level Dependence of Spin-Gap Behavior in  $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  Studied by Cu-NQR. *J Phys Soc Jpn*. 1995;64:721-4.
- [174] Rao CNR, Gopalakrishnan J, Santra AK, Manivannan V. Relation between  $T_c$  and hole concentration in superconducting cuprates. *Physica C*. 1991;174:11-3.
- [175] Fukuoka A, Tokiwa-Yamamoto A, Itoh M, Usami R, Adachi S, Yamauchi H, et al. Dependence of superconducting properties on the Cu-valence determined by iodometry in  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . *Physica C*. 1996;265:13-8.
- [176] Fukuoka A, Tokiwa-Yamamoto A, Itoh M, Usami R, Adachi S, Tanabe K. Dependence of  $T_c$  and transport properties on the Cu valence in  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)+\delta}$  ( $n = 2,3$ ) superconductors. *Phys Rev B*. 1997;55:6612-20.
- [177] Karppinen M, Fukuoka A, Niinistö L, Yamauchi H. Determination of oxygen content and metal valences in oxide superconductors by chemical methods. *Superconductor Science and Technology*. 1996;9:121-35.
- [178] Gopalakrishnan J, Vijayaraghavan R, Nagarajan R, Shivakumara C. Determination of hole concentration in superconducting thallium cuprates. *J Solid State Chem*. 1991;93:272-5.
- [179] Izumi F, Asano H, Ishigaki T, Takayama-Muromachi E, Uchida Y, Watanabe N, et al. Rietveld Refinement of the Structure of  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$  with Neutron Powder Diffraction Data. *Jpn J Appl Phys*. 1987;26:649-51.
- [180] Hewat AW, Bordet P, Capponi JJ, Chailout C, Chenavas J, Godinho M, et al. Preparation and neutron diffraction of superconducting “tetragonal” and non-superconducting orthorhombic  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_1\text{O}_6$ . *Physica C*. 1988;156:369-74.
- [181] Radaelli PG, Wagner JL, Hunter BA, Beno MA, Knapp GS, Jorgensen JD, et al. Structure, doping and superconductivity in  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$  ( $T_c \leq 128$  K). *Physica C*. 1993;216:29-35.
- [182] Loureiro SM, Alexandre ET, Antipov EV, Capponi JJ, de Brion S, Souletie B, et al. Suppression of superconductivity and the overdoped region in  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . *Physica C*. 1995;243:1-9.
- [183] Kotegawa H, Tokunaga Y, Ishida K, Zheng Gq, Kitaoka Y, Kito H, et al. Unusual magnetic and superconducting characteristics in multilayered high- $T_c$  cuprates:  $^{63}\text{Cu}$  NMR study. *Phys Rev B*. 2001;64:064515.
- [184] Mukuda H, Abe M, Araki Y, Kitaoka Y, Tokiwa K, Watanabe T, et al. Uniform Mixing of High- $T_c$  Superconductivity and Antiferromagnetism on a Single  $\text{CuO}_2$  Plane of a Hg-Based Five-Layered Cuprate. *Phys Rev Lett*. 2006;96:087001.
- [185] Shimizu S, Iwai S, Tabata S-i, Mukuda H, Kitaoka Y, Shirage PM, et al. Planar  $\text{CuO}_2$  hole density in high- $T_c$  cuprates determined by NMR Knight shift:  $^{63}\text{Cu}$ NMR on bilayered  $\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_4(\text{F},\text{O})_2$  and three-layered  $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_6(\text{F},\text{O})_2$ . *Phys Rev B*. 2011;83:144523.
- [186] Kunisada S, Isono S, Kohama Y, Sakai S, Bareille C, Sakuragi S, et al. Observation of small Fermi pockets protected by clean  $\text{CuO}_2$  sheets of a high- $T_c$  superconductor. *Science*. 2020;369:833-8.
- [187] Ong NP, Wang ZZ, Clayhold J, Tarascon JM, Greene LH, McKinnon WR. Hall effect of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ : Implications for the electronic structure in the normal state. *Phys Rev B*. 1987;35:8807-10.
- [188] Kubo Y, Shimakawa Y, Manako T, Igarashi H. Transport and magnetic properties of  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  showing a  $\delta$ -dependent gradual transition from an 85-K superconductor to a nonsuperconducting metal. *Phys Rev B*. 1991;43:7875-82.
- [189] Zhou JS, Goodenough JB. Thermoelectric power in single-layer copper oxides. *Phys Rev B*. 1995;51:3104-15.
- [190] Yamamoto A, Hu W-Z, Tajima S. Thermoelectric power and resistivity of  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  over a wide doping range. *Phys Rev B*. 2000;63:024504.
- [191] Tallon JL, Bernhard C, Niedermayer C, Shimoyama J, Hahakura S, Yamaura K, et al. A new approach to the design of high- $T_c$  superconductors: Metallised interlayers. *J Low Temp Phys*. 1996;105:1379-84.
- [192] Ono S, Ando Y, Murayama T, Balakirev FF, Betts JB, Boebinger GS. Metal-to-Insulator Crossover in the Low-Temperature Normal State of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ . *Phys Rev Lett*. 2000;85:638-41.
- [193] Ohta Y, Tohyama T, Maekawa S. Apex oxygen and critical temperature in copper oxide superconductors: Universal correlation with the stability of local singlets. *Phys Rev B*. 1991;43:2968-80.
- [194] Huang Q, Lynn JW, Xiong Q, Chu CW. Oxygen dependence of the crystal structure of  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  and its relation to superconductivity. *Phys Rev B*. 1995;52:462-70.
- [195] Radaelli PG, Hinks DG, Mitchell AW, Hunter BA, Wagner JL, Dabrowski B, et al. Structural and superconducting properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  as a function of Sr content. *Phys Rev B*. 1994;49:4163-75.
- [196] Wagner JL, Hunter BA, Hinks DG, Jorgensen JD. Structure and superconductivity of  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ . *Phys Rev B*. 1995;51:15407-14.
- [197] Ai-Mamouri M, Edwards PP, Greaves C, Slaski M. Synthesis and superconducting properties of the strontium copper oxy-fluoride  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ . *Nature*. 1994;369:382-4.
- [198] Argyriou DN, Jorgensen JD, Hitterman RL, Hiroi Z, Kobayashi N, Takano M. Structure and superconductivity without apical oxygens in  $(\text{Ca},\text{Na})_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ . *Phys Rev B*. 1995;51:8434-7.
- [199] Ronning F, Sasagawa T, Kohsaka Y, Shen KM, Damascelli A, Kim C, et al. Evolution of a metal to insulator transition in  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  as seen by angle-resolved photoemission. *Phys Rev B*. 2003;67:165101.
- [200] Katano S, Fernandez-Baca JA, Funahashi S, Mōri N, Ueda Y, Koga K. Crystal structure and superconductivity of  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  ( $0.03 \leq x \leq 0.24$ ). *Physica C*. 1993;214:64-72.
- [201] Zheng G-q, Kitaoka Y, Ishida K, Asayama K. Local Hole Distribution in the  $\text{CuO}_2$  Plane of High- $T_c$  Cu-Oxides Studied by Cu and Oxygen NQR/NMR. *J Phys Soc Jpn*. 1995;64:2524-32.
- [202] Rybicki D, Jurkutat M, Reichardt S, Kapusta C, Haase J. Perspective on the phase diagram of cuprate high-temperature superconductors. *Nat Commun*. 2016;7:11413.
- [203] Alloul H, Bobroff J, Gabay M, Hirschfeld PJ. Defects in correlated metals and superconductors. *Rev Mod Phys*. 2009;81:45-108.
- [204] Pan SH, O'Neal JP, Badzey RL, Chamon C, Ding H,

- Engelbrecht JR, et al. Microscopic electronic inhomogeneity in the high- $T_c$  superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ . *Nature*. 2001;413:282-5.
- [205] McElroy K, Lee J, Slezak JA, Lee DH, Eisaki H, Uchida S, et al. Atomic-Scale Sources and Mechanism of Nanoscale Electronic Disorder in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . *Science*. 2005;309:1048-52.
- [206] Lang KM, Madhavan V, Hoffman JE, Hudson EW, Eisaki H, Uchida S, et al. Imaging the granular structure of high- $T_c$  superconductivity in underdoped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . *Nature*. 2002;415:412-6.
- [207] Yoshimura K, Imai T, Shimizu T, Ueda Y, Kosuge K, Yasuoka H. Copper NMR and NQR in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  –No Evidence for Coexistence of Magnetic Ordering and Superconductivity down to 1.3 K. *J Phys Soc Jpn*. 1989;58:3057-60.
- [208] Singer PM, Hunt AW, Imai T.  $^{63}\text{Cu}$  NQR Evidence for Spatial Variation of Hole Concentration in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Phys Rev Lett*. 2002;88:047602.
- [209] Kumagai K, Nakamura Y. Evidence of magnetic order of Cu moments in the superconducting and normal region of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ : Observation of Cu-NQR for  $0.12 \leq x \leq 0.40$ . *Physica C*. 1989;157:307-14.
- [210] Rybicki D, Haase J, Greven M, Yu G, Li Y, Cho Y, et al. Spatial Inhomogeneities in Single-Crystal  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  from  $^{63}\text{Cu}$  NMR Spin and Quadrupole Shifts. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2009;22:179-83.
- [211] Itoh Y, Machi T, Koshizuka N, Murakami M, Yamagata H, Matsumura M. Pseudo-spin-gap and slow spin fluctuation in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.13$  and  $0.18$ ) via  $^{63}\text{Cu}$  and  $^{139}\text{La}$  nuclear quadrupole resonance. *Phys Rev B*. 2004;69:184503.
- [212] Hiroi Z. Structural instability of the rutile compounds and its relevance to the metal–insulator transition of  $\text{VO}_2$ . *Prog Solid State Chem*. 2015;43:47-69.
- [213] Ueno K, Nakamura S, Shimotani H, Ohtomo A, Kimura N, Nojima T, et al. Electric-field-induced superconductivity in an insulator. *Nat Mater*. 2008;7:855-8.
- [214] Anderson PW. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. *Phys Rev*. 1958;109:1492-505.
- [215] Cieplak MZ, Xiao G, Guha S, Doatch D, Kojima H, Lindenfeld P. Superconductivity and metal-insulator transition in zinc-substituted  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ . *Physica B*. 1990;165-166:1527-8.
- [216] Fukuzumi Y, Mizuhashi K, Takenaka K, Uchida S. Universal Superconductor-Insulator Transition and  $T_c$  Depression in Zn-Substituted High- $T_c$  Cuprates in the Underdoped Regime. *Phys Rev Lett*. 1996;76:684-7.
- [217] Kivelson SA, Fradkin E. How Optimal Inhomogeneity Produces High Temperature Superconductivity. In: Schrieffer JR, Brooks JS, editors. *Handbook of High-Temperature Superconductivity Theory and Experiment*: Springer Nature; 2007. p. 570-96.
- [218] Piskunov YV, Mikhalev KN, Zhdanov YI, Gerashenko AP, Verkhovskii SV, Okulova KA, et al. Influence of the doping level on the charge distribution among the inequivalent  $\text{CuO}_2$  layers in  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$ : a NMR study. *Physica C*. 1998;300:225-38.
- [219] Di Stasio M, Müller KA, Pietronero L. Nonhomogeneous charge distribution in layered high- $T_c$  superconductors. *Phys Rev Lett*. 1990;64:2827-30.
- [220] Huang Q, Chmaissem O, Capponi JJ, Chaillout C, Marezio M, Tholence JL, et al. Neutron powder diffraction study of the crystal structure of  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{12+\delta}$  at room temperature and at 10 K. *Physica C*. 1994;227:1-9.
- [221] Yamamoto A, Itoh M, Fukuoka A, Adachi S, Yamauchi H, Tanabe K. Temperature and time dependence of phase formation of  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)+\delta}$  superconductors. *Journal of Materials Research*. 1999;14:644-51.
- [222] Kotegawa H, Tokunaga Y, Araki Y, Zheng Gq, Kitaoka Y, Tokiwa K, et al. Coexistence of superconductivity and antiferromagnetism in multilayered high- $T_c$  superconductor  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_y$ : Cu-NMR study. *Phys Rev B*. 2004;69:014501.
- [223] Sengupta P, Sandvik AW, Singh RRP. Specific heat of quasi-two-dimensional antiferromagnetic Heisenberg models with varying interplanar couplings. *Phys Rev B*. 2003;68:094423.
- [224] Liu SH. Critical temperature of pseudo-one- and -two-dimensional magnetic systems. *J Magn Magn Mater*. 1989;82:294-6.
- [225] Itoh Y. Knight Shift vs Hole Concentration in  $\text{Hg}1201$  and  $\text{Hg}1212$ . *Physics Procedia*. 2015;65:41-4.
- [226] Nakagawa Y, Kasahara Y, Nomoto T, Arita R, Nojima T, Iwasa Y. Gate-controlled BCS-BEC crossover in a two-dimensional superconductor. *Science*. 2021;372:190-5.
- [227] Hazra T, Verma N, Randeria M. Bounds on the Superconducting Transition Temperature: Applications to Twisted Bilayer Graphene and Cold Atoms. *Phys Rev X*. 2019;9:031049.
- [228] Shimizu S, Tabata S-i, Iwai S, Mukuda H, Kitaoka Y, Shirage PM, et al. High-temperature superconductivity and antiferromagnetism in multilayer cuprates:  $^{63}\text{Cu}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR on five-layer  $\text{Ba}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{10}(\text{F},\text{O})_2$ . *Phys Rev B*. 2012;85:024528.
- [229] Baskaran G, Zou Z, Anderson PW. The resonating valence bond state and high- $T_c$  superconductivity — A mean field theory. *Solid State Commun*. 1987;63:973-6.
- [230] Anderson PW. The resonating valence bond state in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and superconductivity. *Science*. 1987;235:1196-8.
- [231] Tanamoto T, Kohno H, Fukuyama H. Magnetic Properties of Extended  $t$ - $J$  Model. I. Static Properties. *J Phys Soc Jpn*. 1993;62:717-30.
- [232] Coleman P, Marston JB, Schofield AJ. Transport anomalies in a simplified model for a heavy-electron quantum critical point. *Phys Rev B*. 2005;72:245111.
- [233] Sachdev S. Quantum criticality and the phase diagram of the cuprates. *Physica C*. 2010;470:S4-S6.
- [234] Takagi H, Uchida S, Tokura Y. Superconductivity produced by electron doping in  $\text{CuO}_2$ -layered compounds. *Phys Rev Lett*. 1989;62:1197-200.
- [235] Tokura Y, Takagi H, Uchida S. A superconducting copper oxide compound with electrons as the charge carriers. *Nature*. 1989;337:345-7.
- [236] Adachi T, Kawamata T, Koike Y. Novel Electronic State and Superconductivity in the Electron-Doped High- $T_c$   $T'$ -Superconductors. *Condensed Matter*2017.
- [237] Karimoto S-i, Naito M. Electron-doped infinite-layer thin films with  $T_c$  over 40 K grown on  $\text{DyScO}_3$  substrates. *Appl Phys Lett*. 2004;84:2136-8.
- [238] Mikhalev K, Kumagai K, Furukawa Y, Bobrovskii V, D'Yachkova T, Kad'irova N, et al.  $^{63}\text{Cu}$  NMR study of infinite-layer compound  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ . *Physica C*. 1998;304:165-71.
- [239] Brinkmann M, Rex T, Bach H, Westerholt K. Extended Superconducting Concentration Range Observed in  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ . *Phys Rev Lett*. 1995;74:4927-30.
- [240] Koike Y, Kakimoto A, Mochida M, Sato H, Noji T, Masatsune Kato MK, et al. Superconductivity and Electrical Resistivity in the  $T'$ -Phase  $\text{Pr}_{2-y}\text{La}_{y-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ . *Jpn J Appl Phys*. 1992;31:2721.
- [241] Fujita M, Kubo T, Kuroshima S, Uefuji T, Kawashima K,

- Yamada K, et al. Magnetic and superconducting phase diagram of electron-doped  $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . *Phys Rev B*. 2003;67:014514.
- [242] Kang HJ, Dai P, Campbell BJ, Chupas PJ, Rosenkranz S, Lee PL, et al. Microscopic annealing process and its impact on superconductivity in T'-structure electron-doped copper oxides. *Nat Mater*. 2007;6:224-9.
- [243] Kumagai K-i, Abe M, Tanaka S, Kishino T. Cu-NMR study of local electronic state and the microscopic phase separation in the electron-doped  $\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (R = Nd, Pr, Sm, Eu and Gd). *Physica C*. 1991;185-189:1073-4.
- [244] Jurkutat M, Haase J, Erb A. Charge Inhomogeneity in Electron-Doped  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  Determined with  $^{63}\text{Cu}$  NMR. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2013;26:2685-8.
- [245] Naito M, Krockenberger Y, Ikeda A, Yamamoto H. Reassessment of the electronic state, magnetism, and superconductivity in high- $T_c$  cuprates with the  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  structure. *Physica C*. 2016;523:28-54.
- [246] Guguchia Z, Adachi T, Shermadini Z, Ohgi T, Chang J, Bozin ES, et al. Pressure tuning of structure, superconductivity, and novel magnetic order in the Ce-underdoped electron-doped cuprate T'- $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.1$ ). *Phys Rev B*. 2017;96:094515.
- [247] Proust C, Taillefer L. The Remarkable Underlying Ground States of Cuprate Superconductors. *Annu Rev Condens Matter Phys*. 2019;10:409-29.
- [248] Fradkin E, Kivelson SA, Tranquada JM. Colloquium: Theory of intertwined orders in high temperature superconductors. *Rev Mod Phys*. 2015;87:457-82.
- [249] Lanzara A, Bogdanov PV, Zhou XJ, Kellar SA, Feng DL, Lu ED, et al. Evidence for ubiquitous strong electron-phonon coupling in high-temperature superconductors. *Nature*. 2001;412:510-4.
- [250] Tranquada JM, Sternlieb BJ, Axe JD, Nakamura Y, Uchida S. Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors. *Nature*. 1995;375:561-3.
- [251] Imai T, Takahashi SK, Arsenault A, Acton AW, Lee D, He W, et al. Revisiting  $^{63}\text{Cu}$  NMR evidence for charge order in superconducting  $\text{La}_{1.885}\text{Sr}_{0.115}\text{CuO}_4$ . *Phys Rev B*. 2017;96:224508.
- [252] Hoffman JE, Hudson EW, Lang KM, Madhavan V, Eisaki H, Uchida S, et al. A Four Unit Cell Periodic Pattern of Quasi-Particle States Surrounding Vortex Cores in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . *Science*. 2002;295:466-9.
- [253] Bianconi A, Bianconi G, Caprara S, Castro DD, Oyanagi H, Saini NL. The stripe critical point for cuprates. *J Phys: Condens Matter*. 2000;12:10655.
- [254] Orenstein J, Millis AJ. Advances in the Physics of High-Temperature Superconductivity. *Science*. 2000;288:468-74.
- [255] Parker CV, Pushp A, Pasupathy AN, Gomes KK, Wen J, Xu Z, et al. Nanoscale Proximity Effect in the High-Temperature Superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  Using a Scanning Tunneling Microscope. *Phys Rev Lett*. 2010;104:117001.
- [256] Chang J, Blackburn E, Holmes AT, Christensen NB, Larsen J, Mesot J, et al. Direct observation of competition between superconductivity and charge density wave order in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ . *Nat Phys*. 2012;8:871-6.
- [257] Ghiringhelli G, Le Tacon M, Minola M, Blanco-Canosa S, Mazzoli C, Brookes NB, et al. Long-Range Incommensurate Charge Fluctuations in  $(\text{Y,Nd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . *Science*. 2012;337:821-5.
- [258] Gerber S, Jang H, Nojiri H, Matsuzawa S, Yasumura H, Bonn DA, et al. Three-dimensional charge density wave order in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$  at high magnetic fields. *Science*. 2015;350:949-52.
- [259] Sato Y, Kasahara S, Murayama H, Kasahara Y, Moon EG, Nishizaki T, et al. Thermodynamic evidence for a nematic phase transition at the onset of the pseudogap in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *Nat Phys*. 2017;13:1074-8.
- [260] Campi G, Bianconi A, Poccia N, Bianconi G, Barba L, Arrighetti G, et al. Inhomogeneity of charge-density-wave order and quenched disorder in a high- $T_c$  superconductor. *Nature*. 2015;525:359-62.
- [261] Zaanen J, Gunnarsson O. Charged magnetic domain lines and the magnetism of high- $T_c$  oxides. *Phys Rev B*. 1989;40:7391-4.
- [262] Mishra V, Chatterjee U, Campuzano JC, Norman MR. Effect of the pseudogap on the transition temperature in the cuprates and implications for its origin. *Nat Phys*. 2014;10:357-60.
- [263] Yasuoka H, Imai T, Shimizu T. NMR and NQR in Highly Correlated Metallic and Superconducting Cu Oxides. In: Fukuyama H, Maekawa S, Malozemoff AP, editors. *Strong Correlation and Superconductivity*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1989. p. 254-61.
- [264] Warren WW, Walstedt RE, Brennert GF, Cava RJ, Tycko R, Bell RF, et al. Cu spin dynamics and superconducting precursor effects in planes above  $T_c$  in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ . *Phys Rev Lett*. 1989;62:1193-6.
- [265] Kondo T, Khasanov R, Takeuchi T, Schmalian J, Kaminski A. Competition between the pseudogap and superconductivity in the high- $T_c$  copper oxides. *Nature*. 2009;457:296-300.
- [266] Kondo T, Malaeb W, Ishida Y, Sasagawa T, Sakamoto H, Takeuchi T, et al. Point nodes persisting far beyond  $T_c$  in  $\text{Bi}2212$ . *Nat Commun*. 2015;6:7699.
- [267] Wang Y, Li L, Ong NP. Nernst effect in high- $T_c$  superconductors. *Phys Rev B*. 2006;73:024510.
- [268] Monthoux P, Pines D, Lonzarich GG. Superconductivity without phonons. *Nature*. 2007;450:1177-83.
- [269] Little WA. Possibility of Synthesizing an Organic Superconductor. *Phys Rev*. 1964;134:A1416-A24.
- [270] Ginzburg VL. The problem of high temperature superconductivity. *Contemporary Physics*. 1968;9:355-74.
- [271] Pugh E, Saxena S, Lonzarich G. Superconducting States on the Border of Itinerant Electron Magnetism. In: Schrieffer JR, Brooks JS, editors. *Handbook of High-Temperature Superconductivity Theory and Experiment*: Springer Nature; 2007. p. 597-614.
- [272] Gegenwart P, Si Q, Steglich F. Quantum criticality in heavy-fermion metals. *Nat Phys*. 2008;4:186-97.
- [273] Testardi LR. Structural instability and superconductivity in A-15 compounds. *Rev Mod Phys*. 1975;47:637-48.
- [274] Sipos B, Kusmartseva AF, Akrap A, Berger H, Forró L, Tutiš E. From Mott state to superconductivity in 1T-TaS<sub>2</sub>. *Nat Mater*. 2008;7:960-5.
- [275] Morosan E, Zandbergen HW, Dennis BS, Bos JWG, Onose Y, Klimczuk T, et al. Superconductivity in  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ . *Nat Phys*. 2006;2:544-50.
- [276] Pyon S, Kudo K, Nohara M. Superconductivity Induced by Bond Breaking in the Triangular Lattice of  $\text{IrTe}_2$ . *J Phys Soc Jpn*. 2012;81:053701.
- [277] Yamauchi T, Ueda Y, Mōri N. Pressure-Induced Superconductivity in  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  beyond Charge Ordering. *Phys Rev Lett*. 2002;89:057002.
- [278] Gruner T, Jang D, Huesges Z, Cardoso-Gil R, Fecher GH, Koza MM, et al. Charge density wave quantum critical point with strong enhancement of superconductivity. *Nat Phys*. 2017;13:967-

- [279] Ortiz BR, Gomes LC, Morey JR, Winiarski M, Bordelon M, Mangum JS, et al. New kagome prototype materials: discovery of  $KV_3Sb_5$ ,  $RbV_3Sb_5$ , and  $CsV_3Sb_5$ . *Phys Rev Mater.* 2019;3:094407.
- [280] Neupert T, Denner MM, Yin J-X, Thomale R, Hasan MZ. Charge order and superconductivity in kagome materials. *Nat Phys.* 2022;18:137-43.
- [281] Yu FH, Wu T, Wang ZY, Lei B, Zhuo WZ, Ying JJ, et al. Concurrence of anomalous Hall effect and charge density wave in a superconducting topological kagome metal. *Phys Rev B.* 2021;104:L041103.
- [282] Chen KY, Wang NN, Yin QW, Gu YH, Jiang K, Tu ZJ, et al. Double Superconducting Dome and Triple Enhancement of  $T_c$  in the Kagome Superconductor  $CsV_3Sb_5$  under High Pressure. *Phys Rev Lett.* 2021;126:247001.
- [283] Kobayashi TC, Miyazu T, Takeshita N, Shimizu K, Amaya K, Kitaoka Y, et al. Enhancement of Superconducting Transition Temperature in  $CeCu_2Ge_2$  under High Pressures. *J Phys Soc Jpn.* 1998;67:996-9.
- [284] Holmes AT, Jaccard D, Miyake K. Valence Instability and Superconductivity in Heavy Fermion Systems. *J Phys Soc Jpn.* 2007;76:051002.
- [285] Iimura S, Matsuiishi S, Sato H, Hanna T, Muraba Y, Kim SW, et al. Two-dome structure in electron-doped iron arsenide superconductors. *Nat Commun.* 2012;3:943.
- [286] Jaccard D, Behnia K, Sierro J. Pressure induced heavy fermion superconductivity of  $CeCu_2Ge_2$ . *Physics Letters A.* 1992;163:475-80.
- [287] C. Kobayashi T, Miyazu T, Takeshita N, Shimizu K, Amaya K, Kitaoka Y, et al. Enhancement of Superconducting Transition Temperature in  $CeCu_2Ge_2$  under High Pressures. *J Phys Soc Jpn.* 1998;67:996-9.
- [288] Holmes AT, Jaccard D, Miyake K. Signatures of valence fluctuations in  $CeCu_2Si_2$  under high pressure. *Phys Rev B.* 2004;69:024508.
- [289] L. Sarrao J, D. Thompson J. Superconductivity in Cerium- and Plutonium-Based '115' Materials. *J Phys Soc Jpn.* 2007;76:051013.
- [290] Ishida K, Nakai Y, Hosono H. To What Extent Iron-Pnictide New Superconductors Have Been Clarified: A Progress Report. *J Phys Soc Jpn.* 2009;78:062001.
- [291] Saxena SS, Agarwal P, Ahilan K, Grosche FM, Haselwimmer RKW, Steiner MJ, et al. Superconductivity on the border of itinerant-electron ferromagnetism in  $UGe_2$ . *Nature.* 2000;406:587-92.
- [292] Mathur ND, Grosche FM, Julian SR, Walker IR, Freye DM, Haselwimmer RKW, et al. Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds. *Nature.* 1998;394:39-43.
- [293] White BD, Thompson JD, Maple MB. Unconventional superconductivity in heavy-fermion compounds. *Physica C.* 2015;514:246-78.
- [294] Doniach S. The Kondo lattice and weak antiferromagnetism. *Physica B+C.* 1977;91:231-4.
- [295] Steglich F, Aarts J, Bredl CD, Lieke W, Meschede D, Franz W, et al. Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism:  $CeCu_2Si_2$ . *Phys Rev Lett.* 1979;43:1892-6.
- [296] Knebel G, Braithwaite D, Canfield PC, Lapertot G, Flouquet J. Electronic properties of  $CeIn_3$  under high pressure near the quantum critical point. *Phys Rev B.* 2001;65:024425.
- [297] Hegger H, Petrovic C, Moshopoulou EG, Hundley MF, Sarrao JL, Fisk Z, et al. Pressure-Induced Superconductivity in Quasi-2D  $CeRhIn_5$ . *Phys Rev Lett.* 2000;84:4986-9.
- [298] Jérôme D, Mazaud A, Ribault M, Bechgaard K. Superconductivity in a synthetic organic conductor  $(TMTSF)_2PF_6$ . *Journal de Physique Lettres.* 1980;41:L95-L8.
- [299] Jérôme D. Organic Conductors: From Charge Density Wave TTF–TCNQ to Superconducting  $(TMTSF)_2PF_6$ . *Chemical Reviews.* 2004;104:5565-92.
- [300] Wu W, Cheng J, Matsubayashi K, Kong P, Lin F, Jin C, et al. Superconductivity in the vicinity of antiferromagnetic order in CrAs. *Nat Commun.* 2014;5:5508.
- [301] Kotegawa H, Nakahara S, Tou H, Sugawara H. Superconductivity of 2.2 K under Pressure in Helimagnet CrAs. *J Phys Soc Jpn.* 2014;83:093702.
- [302] Cheng JG, Matsubayashi K, Wu W, Sun JP, Lin FK, Luo JL, et al. Pressure Induced Superconductivity on the border of Magnetic Order in MnP. *Phys Rev Lett.* 2015;114:117001.
- [303] Dissanayake SE, Matsuda M, Yoshimi K, Kasamatsu S, Ye F, Chi S, et al. Helical magnetic state in the vicinity of the pressure-induced superconducting phase in MnP. *Phys Rev Res.* 2023;5:043026.
- [304] Kamihara Y, Hiramatsu H, Hirano M, Kawamura R, Yanagi H, Kamiya T, et al. Iron-Based Layered Superconductor:  $LaOFeP$ . *Journal of the American Chemical Society.* 2006;128:10012-3.
- [305] de la Cruz C, Huang Q, Lynn JW, Li J, Ii WR, Zarestky JL, et al. Magnetic order close to superconductivity in the iron-based layered  $LaO_{1-x}F_xFeAs$  systems. *Nature.* 2008;453:899-902.
- [306] Takahashi H, Igawa K, Arii K, Kamihara Y, Hirano M, Hosono H. Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound  $LaO_{1-x}F_xFeAs$ . *Nature.* 2008;453:376-8.
- [307] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H. Iron-based layered superconductor  $La[O_{1-x}F_x]FeAs$  ( $x = 0.05-0.12$ ) with  $T_c = 26$  K. *J Am Chem Soc.* 2008;130:3296-7.
- [308] Chen H, Ren Y, Qiu Y, Bao W, Liu RH, Wu G, et al. Coexistence of the spin-density wave and superconductivity in  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ . *Europhysics Letters.* 2009;85:17006.
- [309] Sefat AS, McGuire MA, Sales BC, Jin R, Howe JY, Mandrus D. Electronic correlations in the superconductor  $LaFeAsO_{0.89}F_{0.11}$  with low carrier density. *Phys Rev B.* 2008;77:174503.
- [310] Kontani H, Onari S. Orbital-Fluctuation-Mediated Superconductivity in Iron Pnictides: Analysis of the Five-Orbital Hubbard-Holstein Model. *Phys Rev Lett.* 2010;104:157001.
- [311] Chu J-H, Kuo H-H, Analytis JG, Fisher IR. Divergent Nematic Susceptibility in an Iron Arsenide Superconductor. *Science.* 2012;337:710.
- [312] Hsu F-C, Luo J-Y, Yeh K-W, Chen T-K, Huang T-W, Wu PM, et al. Superconductivity in the PbO-type structure  $\alpha$ -FeSe. *PNAS.* 2008;105:14262-4.
- [313] Mizuguchi Y, Tomioka F, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y. Superconductivity at 27K in tetragonal FeSe under high pressure. *Appl Phys Lett.* 2008;93:152505.
- [314] Baek SH, Efremov DV, Ok JM, Kim JS, van den Brink J, Büchner B. Orbital-driven nematicity in FeSe. *Nat Mater.* 2015;14:210-4.
- [315] Hosoi S, Matsuura K, Ishida K, Wang H, Mizukami Y, Watashige T, et al. Nematic quantum critical point without magnetism in  $FeSe_{1-x}S_x$  superconductors. *PNAS.* 2016;113:8139.
- [316] Nica EM, Si Q. Multiorbital singlet pairing and  $d+d$  superconductivity. *npj Quantum Materials.* 2021;6:3.
- [317] Ren Z-A, Lu W, Yang J, Yi W, Shen X-L, Zheng C, et al. Superconductivity at 55 K in Iron-Based F-Doped Layered

- Quaternary Compound  $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ . *Chinese Physics Letters*. 2008;25:2215.
- [318] Martinelli A, Palenzona A, Tropeano M, Putti M, Ferdeghini C, Profeta G, et al. Retention of the Tetragonal to Orthorhombic Structural Transition in F-Substituted  $\text{SmFeAsO}$ : A New Phase Diagram for  $\text{SmFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ . *Phys Rev Lett*. 2011;106:227001.
- [319] Yin ZP, Lebègue S, Han MJ, Neal BP, Savrasov SY, Pickett WE. Electron-Hole Symmetry and Magnetic Coupling in Antiferromagnetic  $\text{LaFeAsO}$ . *Phys Rev Lett*. 2008;101:047001.
- [320] Harriger LW, Luo HQ, Liu MS, Frost C, Hu JP, Norman MR, et al. Nematic spin fluid in the tetragonal phase of  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ . *Phys Rev B*. 2011;84:054544.
- [321] Aoki D, Flouquet J. Ferromagnetism and Superconductivity in Uranium Compounds. *J Phys Soc Jpn*. 2011;81:011003.
- [322] Marezio M, Dernier PD, Remeika JP, Corenzwit E, Matthias BT. Superconductivity of ternary sulfides and the structure of  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ . *Materials Research Bulletin*. 1973;8:657-68.
- [323] Fertig WA, Johnston DC, DeLong LE, McCallum RW, Maple MB, Matthias BT. Destruction of Superconductivity at the Onset of Long-Range Magnetic Order in the Compound  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$ . *Phys Rev Lett*. 1977;38:987-90.
- [324] Kitaoka Y, Chang N-S, Ebisu T, Matsumura M, Asayama K, Kumagai K-i. The Coexistence of Superconductivity and Ferromagnetism in  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Ru}_2$  –Self-Induced Vortex State–. *J Phys Soc Jpn*. 1985;54:1543-51.
- [325] Bernhard C, Tallon JL, Niedermayer C, Blasius T, Golnik A, Brücher E, et al. Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in the hybrid ruthenate-cuprate compound  $\text{GdSr}_2\text{RuCu}_3\text{O}_8$  studied by muon spin rotation and dc magnetization. *Phys Rev B*. 1999;59:14099-107.
- [326] Tokunaga Y, Kotegawa H, Ishida K, Kitaoka Y, Takagiwa H, Akimitsu J. Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in magnetic superconductor  $\text{RuSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_8$  revealed by  $^{63}\text{Cu}$ -NMR. *Physica C*. 2001;364-365:379-82.
- [327] Ran S, Eckberg C, Ding Q-P, Furukawa Y, Metz T, Saha SR, et al. Nearly ferromagnetic spin-triplet superconductivity. *Science*. 2019;365:684-7.
- [328] Aoki D, Huxley A, Ressouche E, Braithwaite D, Flouquet J, Brison J-P, et al. Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in  $\text{URhGe}$ . *Nature*. 2001;413:613-6.
- [329] Huy NT, Gasparini A, de Nijs DE, Huang Y, Klaasse JCP, Gortemulder T, et al. Superconductivity on the Border of Weak Itinerant Ferromagnetism in  $\text{UCoGe}$ . *Phys Rev Lett*. 2007;99:067006.
- [330] Lévy F, Sheikin I, Grenier B, Huxley AD. Magnetic Field-Induced Superconductivity in the Ferromagnet  $\text{URhGe}$ . *Science*. 2005;309:1343-6.
- [331] Kanoda K. Metal-insulator transition in  $\kappa$ -( $\text{ET}$ ) $_2\text{X}$  and ( $\text{DCNQI}$ ) $_2\text{M}$ : Two contrasting manifestations of electron correlation. *J Phys Soc Jpn*. 2006;75:51007.
- [332] Kurosaki Y, Shimizu Y, Miyagawa K, Kanoda K, Saito G. Mott Transition from a Spin Liquid to a Fermi Liquid in the Spin-Frustrated Organic Conductor  $\kappa$ -( $\text{ET}$ ) $_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ . *Phys Rev Lett*. 2005;95:177001.
- [333] Anderson PW. Resonating valence bonds: A new kind of insulator? *Mater Res Bull*. 1973;8:153-60.
- [334] Rice TM, Gopalan S, Sigrist M. Superconductivity, Spin Gaps and Luttinger Liquids in a Class of Cuprates. *Europhysics Letters*. 1993;23:445.
- [335] Hiroi Z, Azuma M, Takano M, Bando Y. A new homologous series  $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$  found in the  $\text{SrO-CuO}$  system treated under high pressure. *J Solid State Chem*. 1991;95:230.
- [336] Azuma M, Hiroi Z, Takano M, Ishida K, Kitaoka Y. Observation of a spin gap in  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  comprising spin-1/2 quasi-1D 2-leg ladders. *Phys Rev Lett*. 1994;73:3463.
- [337] Dagotto E. Reviewing some current theories for high-temperature superconductors. *JOM*. 1997;49:18-23.
- [338] Uehara M, Nagata T, Akimitsu J, Takahashi H, Mori N, Kinoshita K. Superconductivity in the ladder material  $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41.84}$ . *J Phys Soc Jpn*. 1996;65:2764-7.
- [339] Hayashi Y, Ogata M. Possibility of Gapless Spin Liquid State by One-Dimensionalization. *J Phys Soc Jpn*. 2007;76:053705.
- [340] Okuma R, Kofu M, Asai S, Avdeev M, Koda A, Okabe H, et al. Dimensional reduction by geometrical frustration in a cubic antiferromagnet composed of tetrahedral clusters. *Nat Commun*. 2021;12:4382.
- [341] Hiroi Z, Takano M. Absence of superconductivity in the doped antiferromagnetic spin ladder system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5}$ . *Nature*. 1995;377:41.
- [342] Dagotto E, Riera J, Scalapino D. Superconductivity in ladders and coupled planes. *Phys Rev B*. 1992;45:5744-7.
- [343] Konik RM, Rice TM, Tsvelik AM. Superconductivity generated by coupling to a cooperon in a two-dimensional array of four-leg Hubbard ladders. *Phys Rev B*. 2010;82:054501.
- [344] Haldane FDM. Nonlinear Field Theory of Large-Spin Heisenberg Antiferromagnets: Semiclassically Quantized Solitons of the One-Dimensional Easy-Axis Neel State. *Phys Rev Lett*. 1983;50:1153-6.
- [345] Darriet J, Regnault LP. The compound  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ : A new example of a haldane gap in a  $S = 1$  magnetic chain. *Solid State Commun*. 1993;86:409-12.
- [346] Tajima N, Ebina-Tajima A, Tamura M, Nishio Y, Kajita K. Effects of Uniaxial Strain on Transport Properties of Organic Conductor  $\alpha$ -( $\text{BEDT-TTF}$ ) $_2\text{I}_3$  and Discovery of Superconductivity. *J Phys Soc Jpn*. 2002;71:1832-5.
- [347] Ardavan A, Brown S, Kagoshima S, Kanoda K, Kuroki K, Mori H, et al. Recent Topics of Organic Superconductors. *J Phys Soc Jpn*. 2011;81:011004.
- [348] Watanabe S, Miyake K. Quantum Valence Criticality as an Origin of Unconventional Critical Phenomena. *Phys Rev Lett*. 2010;105:186403.
- [349] Mattheiss LF, Gyorgy EM, Johnson DW. Superconductivity above 20 K in the Ba-K-Bi-O system. *Phys Rev B*. 1988;37:3745-6.
- [350] Matsushita Y, Bluhm H, Geballe TH, Fisher IR. Evidence for Charge Kondo Effect in Superconducting TI-Doped  $\text{PbTe}$ . *Phys Rev Lett*. 2005;94:157002.
- [351] Kohn W, Luttinger JM. New Mechanism for Superconductivity. *Phys Rev Lett*. 1965;15:524-6.
- [352] Takada Y. Superconductivity originating from a repulsive potential: Proposal of a new exciton mechanism of high- $T_c$  superconductivity in the dilute electron gas. *Phys Rev B*. 1989;39:11575-86.
- [353] Yamanaka S, Kawaji H, Hotehama K-i, Ohashi M. A new layer-structured nitride superconductor. Lithium-intercalated  $\beta$ -zirconium nitride chloride,  $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$ . *Advanced Materials*. 1996;8:771-4.
- [354] Yamanaka S, Hotehama K-i, Kawaji H. Superconductivity at 25.5 K in electron-doped layered hafnium nitride. *Nature*. 1998;392:580-2.
- [355] Taguchi Y, Kitora A, Iwasa Y. Increase in  $T_c$  upon Reduction

- of Doping in  $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$  Superconductors. *Phys Rev Lett*. 2006;97:107001.
- [356] Bill A, Morawitz H, Kresin VZ. Dynamical screening and superconducting state in intercalated layered metallochloronitrides. *Phys Rev B*. 2002;66:100501.
- [357] Jérôme D, Rice TM, Kohn W. Excitonic Insulator. *Phys Rev*. 1967;158:462-75.
- [358] Di Salvo FJ, Moncton DE, Waszczak JV. Electronic properties and superlattice formation in the semimetal  $\{\text{TiSe}\}_2$ . *Phys Rev B*. 1976;14:4321-8.
- [359] Cercellier H, Monney C, Clerc F, Battaglia C, Despont L, Garnier MG, et al. Evidence for an Excitonic Insulator Phase in 1T-TiSe<sub>2</sub>. *Phys Rev Lett*. 2007;99:146403.
- [360] Wakisaka Y, Sudayama T, Takubo K, Mizokawa T, Arita M, Namatame H, et al. Excitonic Insulator State in TaNiSe<sub>5</sub> Probed by Photoemission Spectroscopy. *Phys Rev Lett*. 2009;103:026402.
- [361] Kim K, Kim H, Kim J, Kwon C, Kim JS, Kim BJ. Direct observation of excitonic instability in Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub>. *Nat Commun*. 2021;12:1969.
- [362] Scherer MM, Honerkamp C, Rudenko AN, Stepanov EA, Lichtenstein AI, Katsnelson MI. Excitonic instability and unconventional pairing in the nodal-line materials ZrSiS and ZrSiSe. *Phys Rev B*. 2018;98:241112.
- [363] Yamada T, Hirai D, Oguchi T, Yamane H, Hiroi Z. Pseudogap Formation in the Nodal-Line Semimetal NaAlGe. *J Phys Soc Jpn*. 2022;91:074801.
- [364] Matsubayashi K, Okamura H, Mizokawa T, Katayama N, Nakano A, Sawa H, et al. Hybridization-Gap Formation and Superconductivity in the Pressure-Induced Semimetallic Phase of the Excitonic Insulator Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub>. *J Phys Soc Jpn*. 2021;90:074706.
- [365] Ikenobe T, Yamada T, Hirai D, Yamane H, Hiroi Z. Superconductivity induced by doping holes in the nodal-line semimetal NaAlGe. *Phys Rev Mater*. 2023;7:104801.
- [366] Nomoto T, Hattori K, Ikeda H. Classification of “multipole” superconductivity in multiorbital systems and its implications. *Phys Rev B*. 2016;94:174513.
- [367] Cox PA. *Transition Metal Oxides: An Introduction to Their Electronic Structure and Properties*. Oxford: Oxford University Press; 1992.
- [368] Kitaoka Y, Kobayashi T, Koda A, Wakabayashi H, Niino Y, Yamakage H, et al. Orbital frustration and resonating valence bond state in the spin-1/2 triangular lattice LiNiO<sub>2</sub>. *J Phys Soc Jpn*. 1998;67:3703-6.
- [369] Vernay F, Penc K, Fazekas P, Mila F. Orbital degeneracy as a source of frustration in LiNiO<sub>2</sub>. *Phys Rev B*. 2004;70:014428.
- [370] Fichtl R, Tsurkan V, Lunkenheimer P, Hemberger J, Fritsch V, von Nidda HAK, et al. Orbital Freezing and Orbital Glass State in FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. *Phys Rev Lett*. 2005;94:027601.
- [371] Bauer ED, Frederick NA, Ho PC, Zapf VS, Maple MB. Superconductivity and heavy fermion behavior in PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. *Phys Rev B*. 2002;65:100506.
- [372] Aoki Y, Tayama T, Sakakibara T, Kuwahara K, Iwasa K, Kohgi M, et al. The Unconventional Superconductivity of Skutterudite PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>: Time-Reversal Symmetry Breaking and Adjacent Field-Induced Quadrupole Ordering. *J Phys Soc Jpn*. 2007;76:051006.
- [373] Kozii V, Fu L. Odd-Parity Superconductivity in the Vicinity of Inversion Symmetry Breaking in Spin-Orbit-Coupled Systems. *Phys Rev Lett*. 2015;115:207002.
- [374] Hayami S, Yanagi Y, Kusunose H, Motome Y. Electric Toroidal Quadrupoles in the Spin-Orbit-Coupled Metal Cd<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Phys Rev Lett*. 2019;122:147602.
- [375] Wang Y, Cho GY, Hughes TL, Fradkin E. Topological superconducting phases from inversion symmetry breaking order in spin-orbit-coupled systems. *Phys Rev B*. 2016;93:134512.
- [376] Ishikawa H, Yajima T, Nishio-Hamane D, Imajo S, Kindo K, Kawamura M. Superconductivity at 12 K in La<sub>2</sub>Os<sub>2</sub>: A 5d metal with osmium honeycomb layer. *Phys Rev Mater*. 2023;7:054804.
- [377] Yajima T, Nakano K, Takeiri F, Ono T, Hosokoshi Y, Matsushita Y, et al. Superconductivity in BaTi<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O with a d<sup>1</sup> Square Lattice. *J Phys Soc Jpn*. 2012;81:103706.
- [378] Takada K, Sakurai H, Takayama-Muromachi E, Izumi F, Dilanian RA, Sasaki T. Superconductivity in two-dimensional CoO<sub>2</sub> layers. *Nature*. 2003;422:53-5.
- [379] Schaak RE, Klimczuk T, Foo ML, Cava RJ. Superconductivity phase diagram of Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>·1.3H<sub>2</sub>O. *Nature*. 2003;424:527-9.
- [380] Terasaki I, Sasago Y, Uchinokura K. Large thermoelectric power in NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystals. *Phys Rev B*. 1997;56:R12685-R7.
- [381] Cheng J, Bai J, Ruan B, Liu P, Huang Y, Dong Q, et al. Superconductivity in a Layered Cobalt Oxychalcogenide Na<sub>2</sub>CoSe<sub>2</sub>O with a Triangular Lattice. *Journal of the American Chemical Society*. 2024;146:5908-15.
- [382] Li D, Lee K, Wang BY, Osada M, Crossley S, Lee HR, et al. Superconductivity in an infinite-layer nickelate. *Nature*. 2019;572:624-7.
- [383] Sun H, Huo M, Hu X, Li J, Liu Z, Han Y, et al. Signatures of superconductivity near 80 K in a nickelate under high pressure. *Nature*. 2023;621:493-8.
- [384] Chen X, Zhang J, Thind AS, Sharma S, LaBollita H, Peterson G, et al. Polymorphism in the Ruddlesden–Popper Nickelate La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Discovery of a Hidden Phase with Distinctive Layer Stacking. *Journal of the American Chemical Society*. 2024;146:3640-5.
- [385] Sakakibara H, Kitamine N, Ochi M, Kuroki K. Possible High T<sub>c</sub> Superconductivity in La<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub> under High Pressure through Manifestation of a Nearly Half-Filled Bilayer Hubbard Model. *Phys Rev Lett*. 2024;132:106002.
- [386] Maeno Y, Ikeda A, Mattoni G. Thirty years of puzzling superconductivity in Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>. *Nat Phys*. 2024;20:1712-8.
- [387] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, Zenitani Y, Akimitsu J. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature*. 2001;410:63 - 4.
- [388] Drozdov AP, Erements MI, Troyan IA, Ksenofontov V, Shylin SI. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature*. 2015;525:73-6.
- [389] Drozdov AP, Kong PP, Minkov VS, Besedin SP, Kuzovnikov MA, Mozaffari S, et al. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures. *Nature*. 2019;569:528-31.
- [390] Motoyama N, Eisaki H, Uchida S. Magnetic Susceptibility of Ideal Spin 1/2 Heisenberg Antiferromagnetic Chain Systems, Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> and SrCuO<sub>2</sub>. *Phys Rev Lett*. 1996;76:3212.
- [391] Kasahara S, Yamashita T, Shi A, Kobayashi R, Shimoyama Y, Watashige T, et al. Giant superconducting fluctuations in the compensated semimetal FeSe at the BCS–BEC crossover. *Nat Commun*. 2016;7:12843.
- [392] Hashimoto T, Ota Y, Tsuzuki A, Nagashima T, Fukushima A, Kasahara S, et al. Bose-Einstein condensation superconductivity induced by disappearance of the nematic state. *Sci Adv*. 2020;6:eabb9052.
- [393] Hasan MZ, Kane CL. Colloquium: Topological insulators. *Rev Mod Phys*. 2010;82:3045-67.

- [394] Wiedenmann J, Bocquillon E, Deacon RS, Hartinger S, Herrmann O, Klapwijk TM, et al.  $4\pi$ -periodic Josephson supercurrent in HgTe-based topological Josephson junctions. *Nat Commun.* 2016;7:10303.
- [395] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science.* 2004;306:666-9.
- [396] Saito Y, Nojima T, Iwasa Y. Highly crystalline 2D superconductors. *Nat Rev Mater.* 2016;2:16094.
- [397] Zhou J, Lin J, Huang X, Zhou Y, Chen Y, Xia J, et al. A library of atomically thin metal chalcogenides. *Nature.* 2018;556:355-9.
- [398] Berezinskii VL. Destruction of long-range order in one-dimensional and 2-dimensional systems having a continuous symmetry group 1 - classical systems. *SOVIET PHYSICS JETP.* 1971;32:493.
- [399] Kosterlitz JM, Thouless DJ. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. *Journal of Physics C: Solid State Physics.* 1973;6:1181.
- [400] Terashima T, Shimura K, Bando Y, Matsuda Y, Fujiyama A, Komiyama S. Superconductivity of one-unit-cell thick  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  thin film. *Phys Rev Lett.* 1991;67:1362-5.
- [401] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature.* 2018;556:43-50.
- [402] Xi X, Zhao L, Wang Z, Berger H, Forró L, Shan J, et al. Strongly enhanced charge-density-wave order in monolayer  $\text{NbSe}_2$ . *Nature Nanotechnology.* 2015;10:765-9.
- [403] Yu Y, Ma L, Cai P, Zhong R, Ye C, Shen J, et al. High-temperature superconductivity in monolayer  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . *Nature.* 2019;575:156-63.
- [404] Wen-Hao Z, Yi S, Jin-Song Z, Fang-Sen L, Ming-Hua G, Yan-Fei Z, et al. Direct Observation of High-Temperature Superconductivity in One-Unit-Cell FeSe Films *Chin Phys Lett* 2014;31:017401.
- [405] Ge J-F, Liu Z-L, Liu C, Gao C-L, Qian D, Xue Q-K, et al. Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped  $\text{SrTiO}_3$ . *Nat Mater.* 2015;14:285-9.
- [406] Ye JT, Zhang YJ, Akashi R, Bahramy MS, Arita R, Iwasa Y. Superconducting Dome in a Gate-Tuned Band Insulator. *Science.* 2012;338:1193-6.
- [407] Shimoyama J-i, Motoki T. Current Status of High Temperature Superconducting Materials and their Various Applications. *IEEE Transactions on Electrical and Electronic Engineering.* 2024;19:292-304.
- [408] Sharma RG. The Phenomenon of Superconductivity. In: Sharma RG, editor. *Superconductivity: Basics and Applications to Magnets.* Cham: Springer International Publishing; 2015. p. 13-48.
- [409] Larbalestier D, Gurevich A, Feldmann DM, Polyanskii A. High-Tc superconducting materials for electric power applications. *Nature.* 2001;414:368-77.
- [410] Flükiger R. *MgB<sub>2</sub> Superconducting Wires: Basics and Applications.* World Scientific; 2016.
- [411] Shimomura O: The Nobel Prize in Chemistry 2008. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2008/summary/>.
- [412] ISSP Note Collection. <https://www.issp.u-tokyo.ac.jp/labs/tosyo/note/>.
- [413] Cava RJ, van Dover RB, Batlogg B, Rietman EA. Bulk superconductivity at 36 K in  $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ . *Phys Rev Lett.* 1987;58:408-10.
- [414] Moodenbaugh AR, Xu Y, Suenaga M, Folkerts TJ, Shelton RN. Superconducting properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ . *Phys Rev B.* 1988;38:4596-600.
- [415] Akimitsu J, Suzuki S, Watanabe M, Sawa H. Superconductivity in the Nd-Sr-Ce-Cu-O System. *Jpn J Appl Phys.* 1988;27:L1859.
- [416] Cava RJ, Batlogg B, van Dover RB, Krajewski JJ, Waszczak JV, Fleming RM, et al. Superconductivity at 60 K in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaCu}_2\text{O}_6$ : the simplest double-layer cuprate. *Nature.* 1990;345:602-4.
- [417] Shimizu S, Sakaguchi T, Mukuda H, Kitaoka Y, Shirage PM, Kodama Y, et al. Uniform mixing of antiferromagnetism and high- $T_c$  superconductivity in multilayer copper oxides  $\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n}\text{F}_2$  ( $n = 2,3,4$ ) with apical fluorines:  $^{63}\text{Cu}$ -NMR/NQR and  $^{19}\text{F}$ -NMR studies. *Phys Rev B.* 2009;79:064505.
- [418] Tokura Y, Torrance JB, Huang TC, Nazzari AI. Broader perspective on the high-temperature superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  system: The real role of the oxygen content. *Phys Rev B.* 1988;38:7156-9.
- [419] Zandbergen HW, Gronsky R, Wang K, Thomas G. Structure of  $(\text{CuO})_2$  double layers in superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . *Nature.* 1988;331:596-9.
- [420] Marsh P, Fleming RM, Mandich ML, DeSantolo AM, Kwo J, Hong M, et al. Crystal structure of the 80 K superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ . *Nature.* 1988;334:141-3.
- [421] Miyatake T, Yamaguchi K, Takata T, Gotoh S, Koshizuka N, Tanaka S. Preparation and superconducting properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ . *Physica C.* 1989;160:541-4.
- [422] Genoud JY, Graf T, Junod A, Triscone G, Muller J. Preparation and magnetic properties of the 95 K superconductor  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ . *Physica C.* 1991;185-189:597-8.
- [423] Wagner JL, Radaelli PG, Hinks DG, Jorgensen JD, Mitchell JF, Dabrowski B, et al. Structure and superconductivity of  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . *Physica C.* 1993;210:447-54.
- [424] Antipov EV, Abakumov AM, Putilin SN. Chemistry and structure of Hg-based superconducting Cu mixed oxides. *Superconductor Science and Technology.* 2002;15:R31-R49.
- [425] Ku HC, Tai MF, Shi JB, Shieh MJ, Hsu SW, Hwang GH, et al. The Occurrence of Superconductivity in the  $\text{TlBa}_2\text{CuO}_{5-\delta}$ -Type (1021) System. *Jpn J Appl Phys.* 1989;28:L923.
- [426] Parkin SSP, Lee VY, Nazzari AI, Savoy R, Huang TC, Gorman G, et al. Model family of high-temperature superconductors:  $\text{Tl}_m\text{Ca}_{n-1}\text{Ba}_2\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)+m}$  ( $m = 1,2; n = 1,2,3$ ). *Phys Rev B.* 1988;38:6531-7.
- [427] Kondo T, Kubo Y, Shimakawa Y, Manako T. Normal-state magnetic susceptibility in  $\text{TlSr}_2(\text{Lu}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$  from the underdoped to the overdoped regime. *Phys Rev B.* 1994;50:1244-52.
- [428] Kubo Y, Kondo T, Shimakawa Y, Manako T, Igarashi H. Superconductor-to-metal transition caused by oxygen nonstoichiometry in  $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7-\delta}$  having a Cu-O pyramidal layer. *Phys Rev B.* 1992;45:5553-7.
- [429] Iyo A, Aizawa Y, Tanaka Y, Tokumoto M, Tokiwa K, Watanabe T, et al. High-pressure synthesis of  $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  ( $n = 3$  and  $4$ ) with  $T_c = 133.5$  K ( $n = 3$ ) and  $127$  K ( $n = 4$ ). *Physica C.* 2001;357-360:324-8.
- [430] Mikusu S, Takami S, Tokiwa K, Takeuchi K, Iyo A, Tanaka Y, et al. Neutron powder diffraction of the superconductor  $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  with different maximum  $T_c$  values ( $T_c = 120$ – $132$  K). *Superconductor Science and Technology.* 2008;21:085014.
- [431] Haldar P, Chen K, Maheswaran B, Roig-Janicki A, Jaggi NK, Markiewicz RS, et al. Bulk Superconductivity at 122 K in

- Tl(Ba,Ca)<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>10.5+δ</sub> with Four Consecutive Copper Layers. *Science*. 1988;241:1198-200.
- [432] Wu XJ, Adachi S, Jin CQ, Yamauchi H, Tanaka S. Novel homologous series of superconducting copper oxides, Cu-12(n-1)n. *Physica C*. 1994;223:243-8.
- [433] Michel C, Hervieu M, Borel MM, Grandin A, Deslandes F, Provost J, et al. Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. 1987;68:421-3.
- [434] Akimitsu J, Yamazaki A, Sawa H, Fujiki H. Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O System. *Jpn J Appl Phys*. 1987;26:L2080.
- [435] Kato M, Yoshimura K, Kosuge K. Evidence for Antiferromagnetic Order in Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Phase with Stoichiometric Cation Composition. *J Solid State Chem*. 1997;133:372-8.
- [436] Maeda H, Tanaka Y, Fukutomi M, Asano T. A New High-*T<sub>c</sub>* Oxide Superconductor without a Rare Earth Element. *Jpn J Appl Phys*. 1988;27:L209.
- [437] Koike Y, Iwabuchi Y, Hosoya S, Kobayashi N, Fukase T. Correlation between *T<sub>c</sub>* and hole concentration in the cation-substituted Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub> system. *Physica C*. 1989;159:105-10.
- [438] Johansson L-G, Ström C, Eriksson S, Bryntse I. A new procedure for the preparation of Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8-δ</sub> characterization by neutron diffraction, electron diffraction and HREM. *Physica C*. 1994;220:295-302.
- [439] Parkin SSP, Lee VY, Engler EM, Nazzari AI, Huang TC, Gorman G, et al. Bulk Superconductivity at 125 K in Tl<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>. *Phys Rev Lett*. 1988;60:2539-42.
- [440] Sheng ZZ, Hermann AM. Bulk superconductivity at 120 K in the Tl-Ca/Ba-Cu-O system. *Nature*. 1988;332:138-9.
- [441] Maignan A, Martin C, Hardy V, Simon C, Hervieu M, Raveau B. A crystal study of the 128 K superconductor Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10-δ</sub> synthesis and anisotropic magnetic properties. *Physica C*. 1994;219:407-12.
- [442] Presland MR, Tallon JL, Gilberd PW, Liu RS. Bulk single-superconducting-phase thallium “2234” superconductor - Tl<sub>2-x</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>3+x</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>12-δ</sub>. *Physica C*. 1992;191:307-15.
- [443] Kaneko T, Hamada K, Adachi S, Yamauchi H, Tanaka S. Synthesis of Tl-based “2234” superconductors. *J Appl Phys*. 1992;71:2347-50.
- [444] Marsiglio F, Coombes JM, Carbotte JP. Toxen relation for the energy gap. *Phys Rev B*. 1987;35:3219 - 25.
- [445] Hannay NB, Geballe TH, Matthias BT, Andres K, Schmidt P, MacNair D. Superconductivity in Graphitic Compounds. *Phys Rev Lett*. 1965;14:225-6.
- [446] Gunnarsson O. Superconductivity in fullerides. *Rev Mod Phys*. 1997;69:575-606.
- [447] Ganin AY, Takabayashi Y, Jeglič P, Arčon D, Potočnik A, Baker PJ, et al. Polymorphism control of superconductivity and magnetism in Cs<sub>3</sub>C<sub>60</sub> close to the Mott transition. *Nature*. 2010;466:221-5.
- [448] Mazumdar C, Nagarajan R, Godart C, Gupta LC, Latroche M, Dhar SK, et al. Superconductivity at 12 K in Y-Ni-B system. *Solid State Commun*. 1993;87:413-6.
- [449] Cava RJ, Takagi H, Zandbergen HW, Krajewski JJ, Peck WF, Siegrist T, et al. Superconductivity in the quaternary intermetallic compounds LnNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C. *Nature*. 1994;367:252-3.
- [450] Petrovic C, Pagliuso PG, Hundley MF, Movshovich R, Sarrao JL, Thompson JD, et al. Heavy-fermion superconductivity in CeCoIn<sub>5</sub> at 2.3 K. *J Phys: Condens Matter*. 2001;13:L337.
- [451] Joynt R, Taillefer L. The superconducting phases of UPt<sub>3</sub>. *Rev Mod Phys*. 2002;74:235-94.
- [452] Ott HR, Rudigier H, Fisk Z, Smith JL. UBe<sub>13</sub>: An Unconventional Actinide Superconductor. *Phys Rev Lett*. 1983;50:1595-8.
- [453] Sarrao JL, Morales LA, Thompson JD, Scott BL, Stewart GR, Wastin F, et al. Plutonium-based superconductivity with a transition temperature above 18 K. *Nature*. 2002;420:297-9.
- [454] Doyle NJ, Hulm JK, Jones CK, Miller RC, Taylor A. Vacancies and superconductivity in titanium monoxide. *Physics Letters A*. 1968;26:604-5.
- [455] Yoshimatsu K, Sakata O, Ohtomo A. Superconductivity in Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and γ-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> films. *Sci Rep*. 2017;7:12544.
- [456] Johnston DC, Prakash H, Zachariasen WH, Viswanathan R. High temperature superconductivity in the Li-Ti-O ternary system. *Materials Research Bulletin*. 1973;8:777-84.
- [457] Sweedler AR, Raub CJ, Matthias BT. Superconductivity of the alkali tungsten bronzes. *Physics Letters*. 1965;15:108-9.
- [458] Haldolaarachchige N, Gibson Q, Krizan J, Cava RJ. Superconducting properties of the K<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> tetragonal tungsten bronze and the superconducting phase diagram of the tungsten bronze family. *Phys Rev B*. 2014;89:104520.
- [459] Katayama N, Kudo K, Onari S, Mizukami T, Sugawara K, Sugiyama Y, et al. Superconductivity in Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FeAs<sub>2</sub>: A Novel 112-Type Iron Pnictide with Arsenic Zigzag Bonds. *J Phys Soc Jpn*. 2013;82:123702.
- [460] Kudo K, Kitahama Y, Fujimura K, Mizukami T, Ota H, Nohara M. Superconducting Transition Temperatures of up to 47 K from Simultaneous Rare-Earth Element and Antimony Doping of 112-Type CaFeAs<sub>2</sub>. *J Phys Soc Jpn*. 2014;83:093705.
- [461] Urayama H, Yamochi H, Saito G, Nozawa K, Sugano T, Kinoshita M, et al. A New Ambient Pressure Organic Superconductor Based on BEDT-TTF with *T<sub>c</sub>* Higher than 10 K (*T<sub>c</sub>* = 10.4 K). *Chemistry Letters*. 1988;17:55-8.
- [462] Mizuguchi Y, Demura S, Deguchi K, Takano Y, Fujihisa H, Gotoh Y, et al. Superconductivity in Novel BiS<sub>2</sub>-Based Layered Superconductor LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>BiS<sub>2</sub>. *J Phys Soc Jpn*. 2012;81:114725.
- [463] Mizuguchi Y, Fujihisa H, Gotoh Y, Suzuki K, Usui H, Kuroki K, et al. BiS<sub>2</sub>-based layered superconductor Bi<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>. *Phys Rev B*. 2012;86:220510.
- [464] Takahashi H, Sugimoto A, Nambu Y, Yamauchi T, Hirata Y, Kawakami T, et al. Pressure-induced superconductivity in the iron-based ladder material BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Nat Mater*. 2015;14:1008-12.
- [465] Soto F, Berger H, Cabo L, Carballeira C, Mosqueira J, Pavuna D, et al. Electric and magnetic characterization of NbSe<sub>2</sub> single crystals: Anisotropic superconducting fluctuations above *T<sub>c</sub>*. *Physica C*. 2007;460-462:789-90.
- [466] Hor YS, Williams AJ, Checkelsky JG, Roushan P, Seo J, Xu Q, et al. Superconductivity in Cu<sub>x</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and its Implications for Pairing in the Undoped Topological Insulator. *Phys Rev Lett*. 2010;104:057001.
- [467] Kang D, Zhou Y, Yi W, Yang C, Guo J, Shi Y, et al. Superconductivity emerging from a suppressed large magnetoresistant state in tungsten ditelluride. *Nat Commun*. 2015;6:7804.
- [468] Pan X-C, Chen X, Liu H, Feng Y, Wei Z, Zhou Y, et al. Pressure-driven dome-shaped superconductivity and electronic structural evolution in tungsten ditelluride. *Nat Commun*. 2015;6:7805.
- [469] Fatemi V, Wu S, Cao Y, Bretheau L, Gibson QD, Watanabe K, et al. Electrically tunable low-density superconductivity in a monolayer topological insulator. *Science*. 2018;362:926-9.

- [470] Qi Y, Naumov PG, Ali MN, Rajamathi CR, Schnelle W, Barkalov O, et al. Superconductivity in Weyl semimetal candidate  $\text{MoTe}_2$ . *Nat Commun.* 2016;7:11038.
- [471] Shinoda Y, Okamoto Y, Yamakawa Y, Matsumoto H, Hirai D, Takenaka K. Superconductivity in Ternary Scandium Telluride  $\text{Sc}_6\text{MTe}_2$  with 3d, 4d, and 5d Transition Metals. *J Phys Soc Jpn.* 2023;92:103701.
- [472] Ronning F, Bauer ED, Park T, Baek SH, Sakai H, Thompson JD. Superconductivity and the effects of pressure and structure in single-crystalline  $\text{SrNi}_2\text{P}_2$ . *Phys Rev B.* 2009;79:134507.
- [473] Bao J-K, Liu J-Y, Ma C-W, Meng Z-H, Tang Z-T, Sun Y-L, et al. Superconductivity in Quasi-One-Dimensional  $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{As}_3$  with Significant Electron Correlations. *Phys Rev X.* 2015;5:011013.
- [474] Yang J, Luo J, Yi C, Shi Y, Zhou Y, Zheng G-q. Spin-triplet superconductivity in  $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{As}_3$ . *Sci Adv.* 7:eabl4432.
- [475] Liu ZY, Dong QX, Yang PT, Shan PF, Wang BS, Sun JP, et al. Pressure-Induced Superconductivity up to 9 K in the Quasi-One-Dimensional  $\text{KMn}_6\text{Bi}_5$ . *Phys Rev Lett.* 2022;128:187001.