

ニッケル酸化物における高温超伝導の起源解明 —電荷とスピンの協力を発見、新規物質開発の新機軸に—

【本研究のポイント】

- ・ニッケル酸化物高温超伝導体^{注1)}では超伝導相付近で電荷・スピン秩序の共存が観測される。
- ・電荷・スピン秩序が共存する微視的な起源と、高温超伝導^{注2)}発現機構を理論的に解明。
- ・欠陥原子を利用した、超伝導対称性や発現機構を解明する実験手法を理論的に提案。

【研究概要】

名古屋大学大学院理学研究科の井上 大輔 博士後期課程学生、山川 洋一 講師、大成 誠一郎 准教授、紺谷 浩 教授は、2023年に発見された二層ニッケル酸化物高温超伝導体で観測される電荷密度波(CDW)^{注3)}とスピン密度波(SDW)^{注4)}が共存する微視的な起源を理論的に解明しました。さらに、電荷とスピンの量子揺らぎ^{注5)}が協力することで高温超伝導が発現する機構を発見しました。

二層ニッケル酸化物(La₃Ni₂O₇)は、銅酸化物^{注6)}、鉄系高温超伝導体^{注7)}に続く新しい高温超伝導体として、現在世界中で非常に注目されています。二層ニッケル酸化物では、圧力下で超伝導転移温度(T_c)が最大 80K の超伝導が発現し、常圧では CDW と SDW の共存相が観測されています。電荷とスピンの秩序形成は銅酸化物、鉄系超伝導体でも観測されることから、CDW・SDW 共存相は高温超伝導の発現に重要な役割を果たすと考えられていました。しかし、二層ニッケル酸化物における CDW・SDW 共存相の起源や高温超伝導発現機構との関係は理論的に未解明でした。

本研究では、スピン揺らぎ間の量子干渉により電荷秩序が生まれる「パラマグノン干渉機構」^{注8)}に着目し、これまで無視されていた電子相関を考慮した理論解析を行いました。その結果、実験で観測される CDW・SDW 共存相の理論的な再現に成功しました。さらに、CDW と SDW に由来する量子揺らぎが協力してクーパー対^{注9)}を形成することで、高温超伝導が実現することを発見しました。本研究は、二層ニッケル酸化物における密度波秩序と高温超伝導の起源を統一的に説明する成果であり、高温超伝導発現機構の完全解明や新規高温超伝導体の開拓に繋がると期待されます。

本成果は 2026 年 2 月 23 日付の英国科学誌「Communications Physics」オンラインで早期公開されました。

【研究背景と内容】

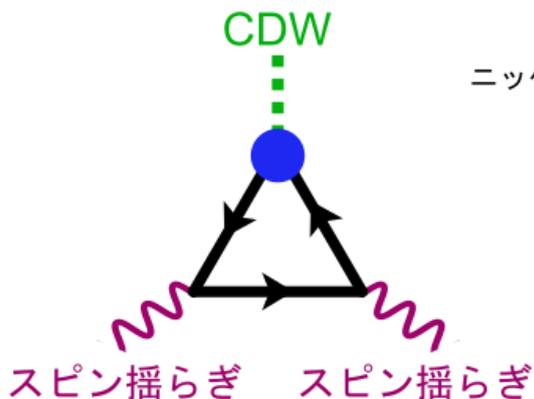
強相関電子系^{注 10)}と呼ばれる物質群では、無数の電子が互いに強く相互作用することで、多彩な量子相が実現します。中でも、高温超伝導体は他の超伝導体と比較して高い転移温度で超伝導が起こる物質群で、その発現機構は物性物理学における最重要課題の一つです。2023 年に銅酸化物、鉄系高温超伝導体に続く新しい高温超伝導体として二層ニッケル酸化物($\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$)が発見され、世界的に注目を集めています。

二層ニッケル酸化物では、圧力下($P \sim 10\text{GPa}$)で銅酸化物高温超伝導体に次ぐ高い超伝導転移温度 $T_c = 80\text{K}$ の超伝導が実現し、常圧では CDW と SDW が共存した秩序相がさまざまな実験で観測されています。中でも X 線散乱実験では、SDW よりも高い転移温度で CDW 転移が起こることが報告されていました。電荷やスピンの秩序相は銅酸化物、鉄系高温超伝導体でも観測されており、それらの秩序相の周りで発達する量子揺らぎ(電荷揺らぎ, スピン揺らぎ)が高温超伝導の発現機構に重要な役割を果たすことが予想されてきました。そのため、二層ニッケル酸化物における超伝導発現機構を明らかにするために、CDW と SDW の共存相の起源解明は重要な課題となっていました。しかし、従来の平均場近似等の理論では、CDW 秩序を説明できないという問題がありました。本研究グループは、平均場近似を超えた高次多体効果を考慮した理論を構築することで、スピン揺らぎ間の量子干渉である「パラマグノン干渉」(図 1(左))によって CDW・SDW 共存相が理論的に再現されることを見出しました。さらに本研究グループは、電荷揺らぎとスピン揺らぎが媒介する超伝導機構について解析を行いました。従来のミグダル近似^{注 11)}による超伝導理論では、電荷揺らぎによるクーパ対形成への寄与が大幅に過小評価されてしまうという問題点がありました。本研究では、高次の多体効果を無限次まで考慮することで、電荷とスピンの揺らぎを正確に取り込んだ、超伝導の新しい理論解析手法(ベーテ・サルペータ法)^{注 12)}を開発して計算を行いました。その結果、二層ニッケル酸化物において電荷揺らぎとスピン揺らぎが協力することで高い T_c が実現していることを発見しました。

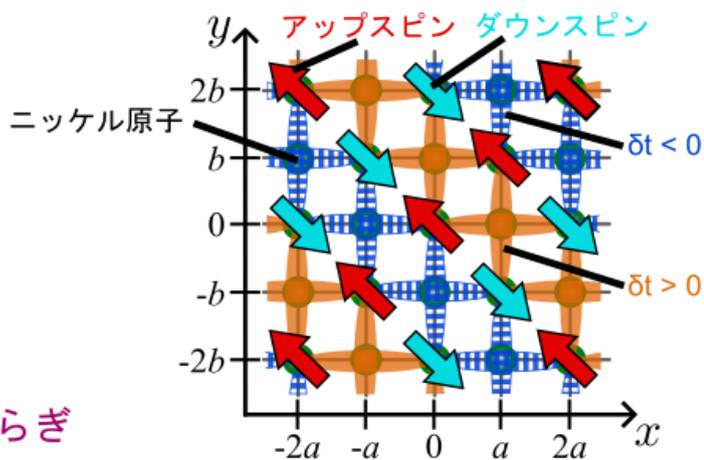
本研究では、二層ニッケル酸化物高温超伝導体で観測される CDW・SDW 共存相の微視的な起源を理論的に説明することに成功しました。図1(右)に本研究で得られた CDW と SDW の共存状態の模式図を示します。本理論で得られた CDW は、飛び移り積分が自発的に変調する「ボンド秩序」であることが分かりました。本研究では、ボンド秩序^{注 13)}と SDW が共に 4 倍周期で変調する結果が得られ、これは X 線散乱実験等の多くの実験により観測されています。

次に、ベーテ・サルペータ法に基づき、電荷(ボンド)揺らぎとスピン揺らぎを正確に取り込み、超伝導固有値^{注 14)}(超伝導転移温度 T_c の指標)を計算しました。その結果、電荷揺らぎの存在により、 T_c が大幅に増大することが分かりました。これは従来のミグダル近似を超えた計算を行うことで明らかになった結果です。図2(左)に得られた s 波の超伝導ギャップ関数^{注 15)}を示します。多くの場合、2 つの電子に対して電荷揺らぎは引力として、スピン揺らぎは斥力として働くため、両者が同時に存在すると互いに打ち消し合い、 T_c は減少します。しかし二層ニッケル酸化物では、電荷揺らぎによる引力とスピン揺らぎによる斥力が異なる超伝導ギャップへ寄与しており、電荷とスピンの揺らぎが協力することで T_c が劇的に増大することが分かりました。本研究により、電荷・スピン揺らぎの協力機構が二層ニッケル酸化物における高い T_c の起源であることが明らかになりました。

スピン揺らぎ間干渉によるCDW秩序



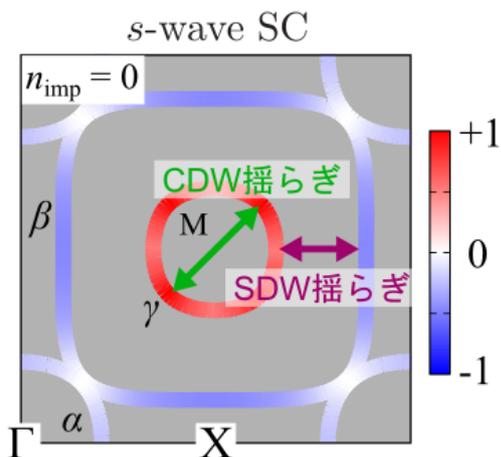
CDWとSDWの共存状態



観測された4倍周期CDW+SDWを再現

図 1 (左)パラマグノン干渉機構を表すファインマン図。2つの波線はスピン揺らぎを表し、これらが干渉することで CDW 秩序が生じる(点線)。(右)本理論で得られた CDW(ボンド秩序)と SDW が共存した状態(層内)。ニッケル原子間の飛び移り積分の増減 (δt) が変調するボンド秩序とスピンのアップ・ダウンが変調する SDW が共に 4 倍周期で実現し、この CDW-SDW 共存状態は実験と整合する。

s波超伝導ギャップ構造



層間酸素欠損による超伝導固有値の変化

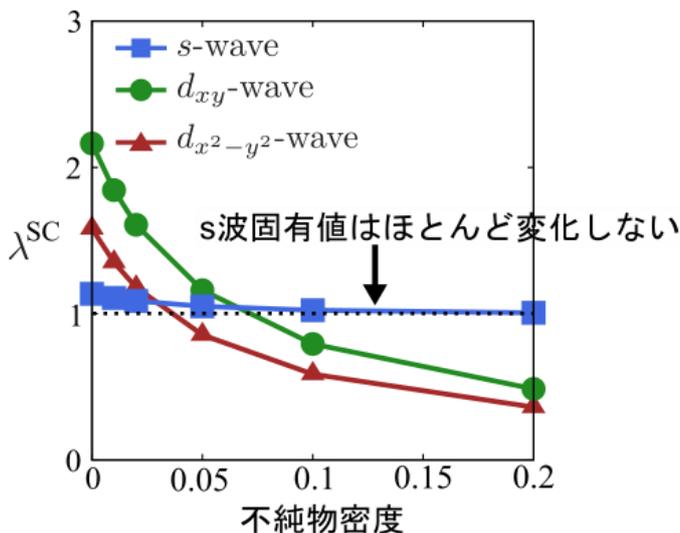


図2 (左)本理論で予測される s 波超伝導ギャップ構造。電荷揺らぎ(緑の矢印)とスピン揺らぎ(紫の矢印)が異なる超伝導ギャップに対して寄与し、両揺らぎが協力することで T_c が増大する。(右)不純物密度に対する超伝導固有値 λ^{SC} の依存性。d波固有値(緑、茶線)は不純物の導入で固有値が大きく減少するのに対して、左図の s 波固有値(青線)はほとんど変化しないことが明らかになった。

超伝導状態に対する不純物効果は、不純物を加えた際の T_c の変化の違いから実現する超伝導ギャップの対称性等を推測できるため、非常に重要だと考えられています。二層ニッケル酸化物では、層間の酸素原子が頻繁に欠損することが報告されています。層間酸素欠損による不純物効果を計算した結果、d 波の超伝導固有値は強く抑制されますが、本理論で予測される s 波の超伝導固有値はほとんど変化しないことが分かりました。一方、層内のニッケル原子が欠損した場合、d 波、s 波固有値が共に強く抑制されました。したがって、二層ニッケル酸化物では、欠陥となる原子の違いによって超伝導に対する不純物効果が異なることを本研究で発見しました。この成果は、実験で二層ニッケル酸化物の超伝導対称性を決定するための重要な指針を与えることが期待されます。

【成果の意義】

新規高温超伝導体である二層ニッケル酸化物($\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$)では、高圧下で $T_c=80\text{K}$ を超える超伝導が実現し、常圧下で CDW と SDW の共存秩序が観測されます。CDW や SDW は他の高温超伝導体でも観測されることから、高温超伝導の発現機構と密接な関係が予想されますが、その起源は未解明でした。本研究では、スピン揺らぎ間の干渉機構によって観測される CDW と SDW の共存相の理論的再現に成功すると同時に、電荷とスピンの揺らぎの協力機構により高温超伝導が実現していることを明らかにしました。本研究で見出した電荷とスピン自由度の協力による高温超伝導発現機構は、より高い超伝導転移温度を持つ物質開拓に繋がると期待されます。

本研究は、2025年度から始まった文部科学省 学術変革領域研究(A)「相関設計で挑む量子創発」の支援のもとで行われたものです。

【用語説明】

注 1) 二層ニッケル酸化物高温超伝導体:

2023 年に新しく発見された、世界で3例目となる高温超伝導物質。(圧力下で超伝導転移温度 $T_c=80\text{K}$)。2024 年には薄膜試料において常圧でも超伝導 ($T_c=40\text{K}$)となることが発見され、今後の進展に非常に注目が集まっている。

注 2) 高温超伝導

金属中の電子がクーパー対を組むことで電気抵抗が完全に無くなる量子相転移は、超伝導と呼ばれる。中でも、転移温度が高い超伝導体(約 60K 以上)は高温超伝導体と呼ばれる。

注 3) 電荷密度波(CDW):

電荷の粗密が周期的に変調する秩序は電荷密度波と呼ばれる。電荷密度の変調だけでなく、電子の飛び移りやすさが周期的に変調する「ボンド秩序」も CDW に含まれる。

注 4) スピン密度波(SDW):

電子は「スピン」と呼ばれるミクロな量子力学的自由度を持っている。スピンは向きを持ち、主に上向きのアップ、下向きのダウンという状態をとる。スピンのアップ・ダウンが周期的に変調する秩序は SDW と呼ばれる。

注 5) 量子揺らぎ:

量子力学的な不確定性原理によって、電荷の粗密やスピンの向き等が絶対零度においても一つの状態に定まらず、変動した状態。秩序相近傍では、特に揺らぎが大きくなるため、重要となる。

注 6)銅酸化物:

1986年にベドノルツ・ミュラーにより発見された高温超伝導体。磁気秩序相や電荷秩序相に隣接して高温超伝導相(d波)が実現する。

注 7)鉄系高温超伝導体:

2008年に細野・神原により発見された鉄化合物の高温超伝導体。回転対称性が自発的に破れた電子ネマティック相に隣接して高温超伝導(s波)が実現する。電子ネマティック秩序の起源として、Feの3d電子の軌道秩序が有力視されている。

注 8)パラマグノン干渉機構:

2種類の量子揺らぎが干渉することで、第3の種類の量子揺らぎや秩序状態が誘起される機構。鉄系高温超伝導体における軌道秩序やカゴメ金属超伝導体におけるCDWがパラマグノン干渉機構による理論で説明されてきた。

注 9)クーパー対:

超伝導は、金属中の多数の電子がクーパー対と呼ばれる電子対を組むことで起こる。クーパー対の形成機構が電子格子相互作用であるものを従来型超伝導、電子間相互作用であるものを非従来型超伝導と呼ぶ。非従来型超伝導体には、高温超伝導体も含まれる。

注 10)強相関電子系:

金属中には無数の電子が存在し、それらは互いにクーロン斥力によって反発しながら運動している。電子間のクーロン相互作用が強い物質群は強相関電子系と呼ばれ、超伝導、強磁性をはじめとした多様な量子相が実現する。

注 11)ミグダル近似:

高次の電子相関(バーテックス補正)を無視した超伝導の解析理論。これまで多くの先行研究で採用されてきたが、近年、ミグダル近似を超えた解析の必要性が議論されている。

注 12)ベーテ・サルペータ法:

高次の電子相関(バーテックス補正)を無限次まで足し上げることで、電荷とスピンの揺らぎを定量的に正しく取り込んだ有効相互作用を構築する手法。

注 13)ボンド秩序

電子の原子間(ボンド)の飛び移りやすさが周期的に変調する秩序はボンド秩序と呼ばれ、電荷秩序の一種である。

注 14)超伝導固有値:

超伝導転移温度(T_c)の指標となる理論的な量。超伝導固有値(λ^{SC})が大きいほど、高い T_c であることを示す。

注 15)s波の超伝導ギャップ関数:

超伝導状態では、超伝導ギャップと呼ばれるエネルギーバンドにおけるギャップが生じる。等方的なギャップは「s波ギャップ」、90度回転させると超伝導ギャップの符号が反転するものは「d波ギャップ」と呼ばれる。

【論文情報】

雑誌名:Communications Physics

論文タイトル:Unified mechanism of charge-density-wave and high- T_c superconductivity protected from oxygen vacancies in bilayer

Press Release

nickelates

著者: 井上大輔(名古屋大学)、山川洋一(名古屋大学)、大成誠一郎(名古屋大学)、紺谷浩(名古屋大学)

DOI: 10.1038/s42005-026-02511-z

URL: <https://www.nature.com/articles/s42005-026-02511-z>



東海国立大学機構は、岐阜大学と名古屋大学を運営する国立大学法人です。
国際的な競争力向上と地域創生への貢献を両輪とした発展を目指します。

東海国立大学機構 HP <https://www.thers.ac.jp/>

