

Nd₂CuO₄構造 (T' 構造) を有する電子型銅酸化物における還元処理による電子・スピン状態の変化とノンドープ超伝導のメカニズム

足立匡・上智大学 / 小池洋二・東北大学

発見から四半世紀以上が経過した銅酸化物高温超伝導の研究において、物性相図の見直しを迫るようなホットなトピックスがある。事の発端は、本新学術領域A03班に所属する内藤グループによる2005年の報告[1]で、Nd₂CuO₄構造 (T' 構造) を有する電子型超伝導体において、薄膜試料を適切に還元すると、キャリアをドープしなくても超伝導が発現する (ノンドープ超伝導) というものである。その後、内藤グループは、適切な還元処理を行った電子型Nd_{2-x}Ce_xCuO₄の薄膜試料では、 $x=0$ の母物質から幅広いCe濃度領域で超伝導が発現するという従来の相図とは異なる結果を報告した[2]。実は、1995年にBrinkmannらによって、うまく還元したPr_{2-x}Ce_xCuO₄の単結晶では超伝導領域が $x \geq 0.04$ のアンダードープ領域まで拡大することが見出されている[3]。これらは、T' 構造の電子型超伝導はK₂NiF₄構造 (T 構造) のホール型超伝導のようなモット絶縁体へのキャリアドープでは理解できないことを示しており、極めて興味深い。

最近、我々のグループの高松らは、CaH₂を用いた低温合成によってT' 構造のLa_{1.8}Eu_{0.2}CuO₄の粉末試料を作製し、ノンドープ超伝導の発現に成功した[4]。そこで、T' 型銅酸化物の超伝導のメカニズムを明らかにするために、我々は、T' 型のPr_{1.3-x}La_{0.7}Ce_xCuO₄ (PLCCO) の単結晶を育成し、還元による電子・スピン状態の変化を調べている。最初に、 $x=0.10$ において磁場中での電気抵抗率測定を行った結果、還元とともにキャリアが強く局在した状態から近藤効果を伴う超伝導状態、すなわち金属的な状態へと移行変わることがわかった[5]。そこで、Cuスピン状態を明らかにすることを目的として、ミュオンスピン緩和 (μ SR) 測定をJ-PARC/MLFにあるパルスミュオン施設 MUSE で行った[6]。

図1に、As-grown試料と800°Cで還元して超伝導を示す

試料 ($T_c=27$ K) におけるゼロ磁場 μ SR スペクトルを示す。As-grown試料では、高温の250 Kではミュオンスピンの緩和は遅いが、温度の低下とともにスペクトルが指数関数型の緩和を示し、最低温の3 Kではミュオンスピン回転が見られる。これは、試料中で長距離磁気秩序が形成されたことを意味する。一方、超伝導を示す試料では、高温の200 Kでは緩和は遅いが、温度の低下とともに緩和が速くなり、最低温の3 Kでは指数関数型に変化する。長時間領域のスペクトルをよく見ると、50 Kよりも3 Kの方がアシンメトリが大きくなっている。これは、試料中で磁気秩序が形成されている領域があることを意味する。しかし、3 Kでミュオンスピン回転は見られないことから、この試料では長距離磁気秩序は形成されていないことがわかる。低温で縦磁場を印加した測定を行ったところ、Cu スピンの静的な秩序と動的に揺らいだCu スピンが共存していることがわかった。

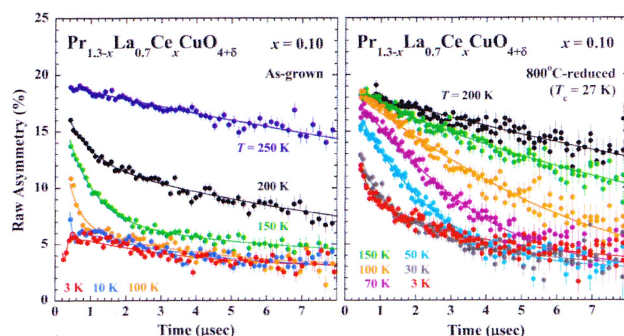


図1. Pr_{1.3-x}La_{0.7}Ce_xCuO₄の $x=0.10$ におけるAs-grown試料 (左) と800°Cで還元処理を行った超伝導を示す試料 (右) のゼロ磁場 μ SR スペクトル[6]。

スペクトルの解析から得られた初期アシンメトリの温度依存性を見ると、磁気転移温度はAs-grown試料では200 K程度であるが、超伝導を示す試料では40 K程度にまで低下することがわかった。また、超伝導を示す試料の3 Kでの初

期アシンメトリの減少の大きさは、As-grown試料のそれと比べて8割程度であった。As-grown試料では100%の磁性体積分率で長距離磁気秩序が形成されていると思われるので、超伝導を示す試料では80%程度の磁性体積分率で短距離の磁気秩序が形成されており、残りの20%程度の体積分率でCuスピンのゆっくりと揺らいだ領域が形成されているようである。一方、低温での電子比熱から見積もった超伝導の体積分率は少なくとも60%はあるので、Cuスピンの揺らいでいる領域だけでなく、短距離磁気秩序の領域でも超伝導が起こっているのかもしれない。

電気抵抗率と μ SRの結果を解釈するために、我々は、図2に示すような強い電子相関に基づくバンド描像を提案している。よく知られているように、T構造を有するホール型超伝導体の母物質は、強い電子相関に基づくモットハバード絶縁体で、 $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ 軌道の上部ハバードバンド(UHB)と $\text{O}2p$ バンドの間に電荷移動ギャップが開いている。一方、 T' 構造では、Cuの配位数がT構造よりも小さく、また CuO_2 面内のCuとOの距離が長いので、Cuのd軌道のエネルギー準位はT構造に比べて低くなる。図2(b)に示すように、 $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ 軌道のUHBのエネルギーが低下して $\text{O}2p$ バンドと重なったとすると、電荷移動ギャップがつぶれた状態になり、母物質でも電子キャリアとホールキャリアが同時に生成し、ノンドープ超伝導が発現すると考えられる[7]。したがって、PLCCOの $x=0.10$ で超伝導を示す試料では、図2(b)にCe置換によって電子が少しドーピングされた状態が実現していると思えることができる。 CuO_2 面での電子・スピン状態について考えると、図2(a)に示すように、 CuO_2 面には電子キャリアとホールキャリアが存在する。また、 $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ の下部ハバードバンド(LHB)にあるCuスピンの反強磁性的に揺らいだ状態になっている。

ここで、過剰酸素が存在すると、過剰酸素の直下の CuO_2 面ではCuのエネルギーが局所的に上昇しており、図2(d)に示すように電荷移動ギャップが局所的に開いていると考えられる。ここで、導入された過剰酸素1個につき2個のホールが CuO_2 面にドーピングされるとすると、過剰酸素に

よって直下のCuの静電ポテンシャルが乱れるため、ドーピングされたホールは過剰酸素の直下のCu付近に局在し、伝導には寄与しない。また、ドーピングされた2個のホールは、強いクーロン斥力とZhang-Rice一重項の形成を考慮すると、図2(d)のような軌道に入ると考えられ、過剰酸素の直下のCuサイトに $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ のLHBのスピンの誘起される。このスピンは、周りの $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ のLHBのスピンとの反強磁性相関がほとんどなく、フリースピンと見なせるだろう。これらの状況を示したのが図2(c)である。したがって、遍歴するキャリアは $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ のLHBのスピンによってスピン反転を伴う散乱を受け、近藤効果が現れる。一方、静電ポテン

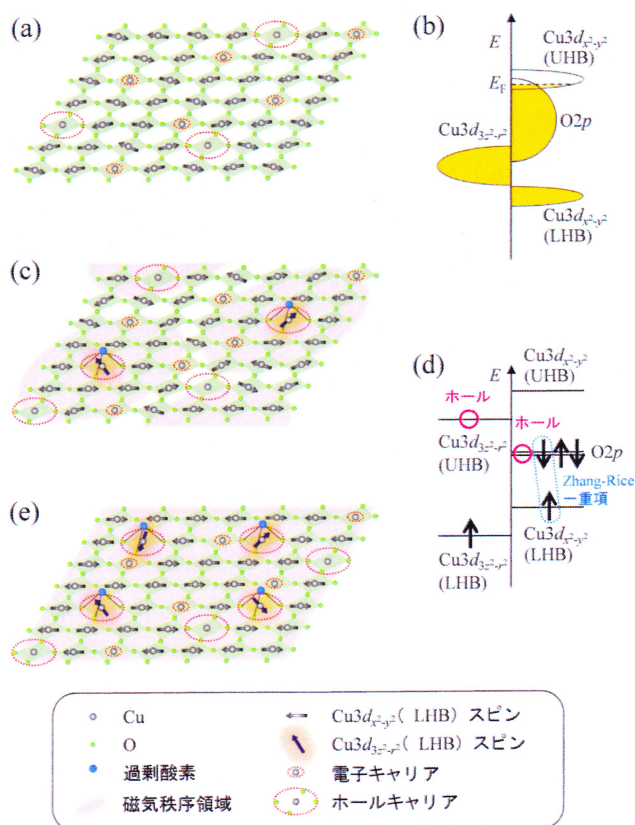


図2. CuO_2 面における電子キャリア、ホールキャリア、Cuスピンの模式図。(a)過剰酸素が存在しない理想的な場合。(c)800°Cで還元処理を行った超伝導を示す試料のように過剰酸素がわずかに存在する場合。(e)As-grown試料のように過剰酸素が多く存在する場合。(b)過剰酸素が存在しない理想的な場合((a)に対応)のバンド描像。(d)過剰酸素の直下の CuO_2 面のCuとOの軌道のエネルギー準位の模式図。

シャルの乱れによってキャリアは局在する傾向があるため、過剰酸素の周りのCuO₂面ではCuスピン相関が強くなって短距離磁気秩序が形成される。As-grown試料のようにさらに過剰酸素が多くなると、キャリアの局在はさらに強くなり、図2 (e) に示すようにCu₃d_{x₂-y₂}のLHBのスピンによる反強磁性長距離秩序が形成される。したがって、As-grown 試料ではミュオンスピン回転が見られる。

以上をまとめると、T'構造を有する電子型超伝導体PLCCO ($x=0.10$) の単結晶試料を用いた μ SRの測定から、還元とともにCuスピンの反強磁性長距離秩序が消失し、短距離秩序を示す静的なCuスピンとゆっくり揺らいでいるCuスピンが共存する状態に移り変わることが明らかになった。この結果は、ノンドープ超伝導を説明できる強い電子相関に基づくバンド描像で理解できることを提案した。もちろん、これらはCeが置換された試料での結果からの類推に過ぎないので、今後は $x=0$ の母物質の単結晶でノンドープ超伝導を発現させ、そのメカニズムを解明していくことが大事である。最近、A03班の小嶋らは、ノンドープ超伝導を示す薄膜試料を用いて低速 μ SR実験を進めている。また、東北大の藤田らは、Pr_{1.4}La_{0.6}CuO₄の単結晶を用いた中性子散乱実験を進めている。これらの研究とも連携して、T'型銅酸化物の超伝導の理解を目指したい。

この研究は、東北大学大学院工学研究科の高橋晶、森陽介、鈴木謙介、M. A. Baqiya の各氏、理研仁科加速器研究センターの渡邊功雄氏、KEK 物質構造科学研究所の幸田章宏、宮崎正範、門野良典の各氏とともに行ったものです。

- [1] A. Tsukada, Y. Krockenberger, M. Noda, H. Yamamoto, D. Manske, L. Alff, and M. Naito: Solid State Commun. 133 (2005) 427.
- [2] O. Matsumoto, A. Utsuki, A. Tsukada, H. Yamamoto, T. Manabe, and M. Naito: Physica C 469 (2009) 924.
- [3] M. Brinkmann, T. Rex, H. Bach, and K. Westerholt: Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 4927.
- [4] T. Takamatsu, M. Kato, T. Noji, and Y. Koike: Appl. Phys. Express 5 (2012) 073101.
- [5] T. Adachi, Y. Mori, A. Takahashi, M. Kato, T. Nishizaki, T. Sasaki, N. Kobayashi, and Y. Koike: J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 063713.
- [6] A. Takahashi, T. Adachi, K. M. Suzuki, M. A. Baqiya, I. Watanabe, A. Koda, M. Miyazaki, R. Kadono, and Y. Koike: in preparation.
- [7] M. Naito, O. Matsumoto, A. Utsuki, A. Tsukada, H. Yamamoto, and T. Manabe: J. Phys.: Conf. Ser. 108 (2008) 012037.