

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状態の変化と ノンドープ超伝導のメカニズム

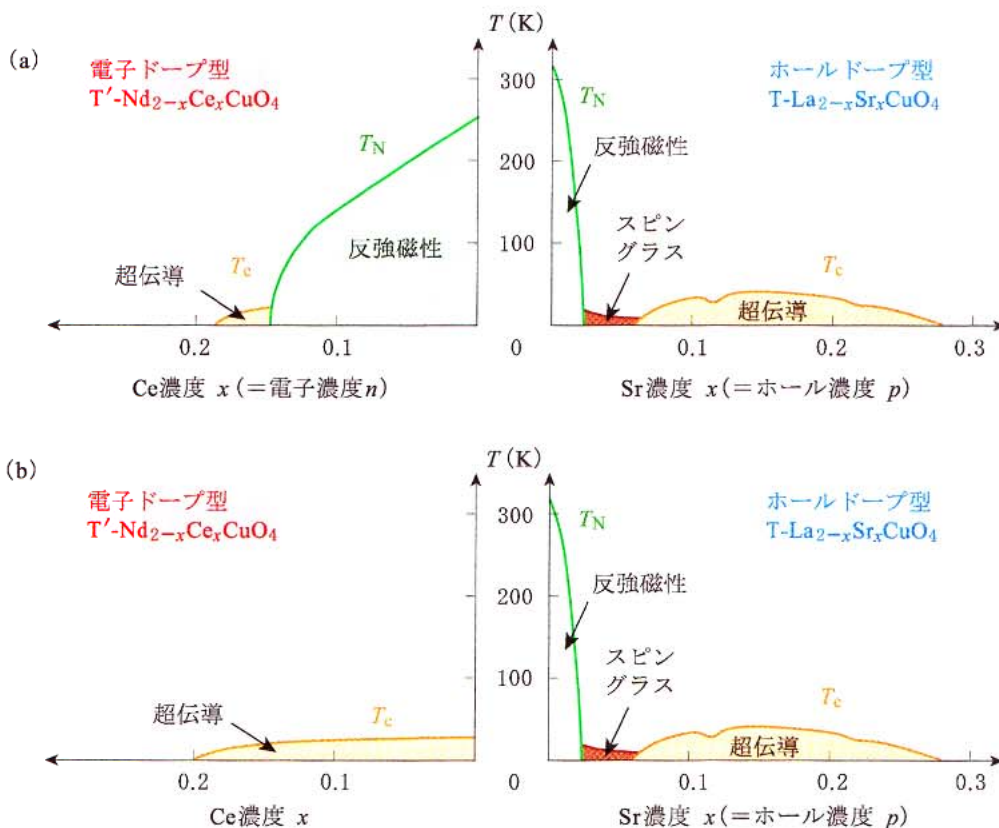
上智大学理工学部 足立 匡
東北大学大学院工学研究科 小池洋二

§1 はじめに

銅酸化物高温超伝導体が発見されて四半世紀が経過した¹⁾。発見当初は爆発的に研究が行われたものの、20年が経過した頃から国内学会での発表件数が徐々に減り始めたことと記憶している。さらに、2008年に鉄系超伝導体²⁾が発見され、高温超伝導の研究者の多くが鉄系の研究にシフトした。近年、国外での変わらぬアクティビティの高さに

刺激され、国内での高温超伝導の研究を再び盛り上げようと「高温超伝導フォーラム³⁾」が発足した。本稿の内容は、そんな国内での研究のアクティビティが下がり始めた頃のセンセーショナルな発見に端を発する。

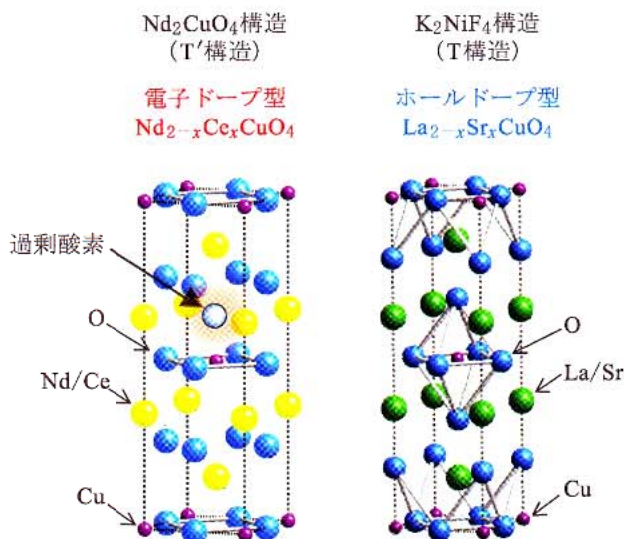
高温超伝導体には、キャリアの種類が異なるホール型と電子型が存在する。ホール型の例として、第1図(a)にLa系超伝導体La_{2-x}Sr_xCuO₄の



第1図
銅酸化物高温超伝導体の物性相図. (a) 従来の相図と (b) 電子型で新しく提案された相図 [文献8)より]. 電子型を見ると, (a)では母物質にCeを置換することで反強磁性が消失した後狭い範囲で超伝導が発現するが, (b)では母物質から幅広いCe濃度領域で超伝導が発現する. これはホール型の物性相図と大きく異なる.

物性相図の概略を示す。ホールをドーブしない母物質は強い電子相関に基づくモット絶縁体で、反強磁性長距離秩序が発達する。母物質にホールをドーブすると反強磁性秩序は急速に減退し、スピングラス相を経て超伝導が発現する。反強磁性が消失するホール濃度やスピングラス相の有無は系によって異なるが、ホール型超伝導体はおおよそこのような相図を示す。

一方、電子型の例として、第1図(a)にNd系超伝導体 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (NCCO) の物性相図の概略を示す。反強磁性領域が高い電子濃度まで広がっているが、反強磁性秩序が消失した後に超伝導が発現する点はホール型と同じである。このような相図が広く利用されてきたこともあって、ホール型と電子型の物性相図は大体同じであると認識されてきた。しかし、実は両者で結晶構造が異なる点を見落としがちである。具体的には、第2図に示すように、高温超伝導の舞台である CuO_2 面に挟まれたブロック層が両者で異なり、ホール型の構造は K_2NiF_4 構造(通称、T構造)で、電子型の構造は Nd_2CuO_4 構造(通称、T'構造)である。この構造の違いが物性相図に大きな違いをもたらすことを後述する。



第2図 電子型超伝導体の結晶構造である Nd_2CuO_4 構造(T'構造)とホール型超伝導体の結晶構造である K_2NiF_4 構造(T構造)。ブロック層を見ると、T構造はNaCl型であるのに対し、T'構造は蛍石型である。このため、Cuの配位数がT構造では6であるのに対し、T'構造では4になっている。また、T'構造ではブロック層に過剰な酸素が入る傾向がある。

電子型超伝導体の特徴は、作製したAs-grown試料に還元処理を行うことで超伝導が発現する点である。第2図に示すように、電子型の試料を作製すると、ブロック層内に過剰な酸素が取り込まれる。これは、 ab 面内方向での CuO_2 面とブロック層のサイズのミスマッチによるものである。 CuO_2 面よりもブロック層の方が大きいため、過剰酸素を取り込んで O^{2-} イオンと Nd^{3+} イオンが引きつけ合うことで CuO_2 面のサイズに近づけることができる。この過剰酸素は CuO_2 面に静電ポテンシャルの乱れを誘起するため、超伝導の電子対を破壊すると提案されている⁴⁾。したがって、電子型超伝導体の本質的な物性を調べるには、還元処理によって過剰酸素を取り除く必要があると言われている。また、 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (PCCO) の単結晶において、ホール係数の値とその振る舞いが還元処理の前後でほとんど変わらないため、過剰酸素の除去は単に電子をドーブする効果ではないことが指摘されている⁵⁾。一方、Kangらは、中性子回折とX線回折の実験から、As-grown試料の中に存在するCuの欠損が還元処理によって補われるために超伝導が発現すると主張している⁶⁾。この場合、Cuの欠損が超伝導の電子対を破壊すると考えられている。このように、電子型超伝導体における還元処理の問題はまだまだ決着がつかない。

次に、センセーショナルな発見について述べたい。2005年、内藤方夫グループの東田らは、Laサイトに等価の希土類元素(RE)を部分置換したT'構造の $\text{La}_{2-y}\text{RE}_y\text{CuO}_4$ の薄膜試料を作製し、適切な還元処理を行った結果、 $T_c \sim 20$ Kの超伝導を見いだした⁷⁾。この試料はCe置換が行われていない母物質なので、ノンドーブで超伝導が発現したのである。その後、同グループの松本らは、適切な還元処理を行ったNCCOの薄膜試料では、第1図(b)に示すように、 $x=0$ 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⁸⁾。松本らは、還元に伴う c 軸長の減少が過去のバルク試料での報告よりも大きいことから、薄膜試料から効率よく過剰酸素が除去できたために超伝導が発現したと主張している。実は、1995年にBrinkmannらに

よって、うまく還元した PCCO 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いだされている⁵⁾。これらは、T'構造の電子型超伝導は 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、銅酸化物高温超伝導における電子-ホール対称性の観点から極めて興味深い。

では、電子型の母物質でのノンドープ超伝導はどのようなメカニズムで現れるのだろうか。電子型超伝導体の発見当初に報告された Massidda らによる局所密度近似(LDA)を用いたバンド計算によると、NCCOでは大きなフェルミ面が得られている⁹⁾。このモデルには電子相関の効果が取り込まれていないため、NCCOはノーマル金属であると考えられている。また、横山らによる電子相関の効果をとり込んだシングルバンドのダブロン-ホロン超伝導モデル¹⁰⁾によれば、オンサイトのクーロン斥力 U と飛び移り積分 t の比 U/t が臨界値よりも小さいところで、ノンドープでも d 波超伝導が出現する。一方、Das らは、T 構造と T'構造の La_2CuO_4 に対して、電子相関の効果をとり込んで LDA で電子構造を計算した結果、T'構造の方が電子の遍歴性がよく、金属的になると主張している¹¹⁾。また、第一原理計算から出発して電子相関の効果をとり込んで導かれた Weber らのモデル¹²⁾では、T'構造の母物質はモット絶縁体ではなく、反強磁性秩序の形成に伴うギャップがフェルミ面上に開くことによるスレーター絶縁体であると主張されている。これは、反強磁性秩序が何らかの原因で壊れれば母物質が金属的になることを示唆している。

現状では、ノンドープ超伝導はコンセンサスが得られた現象とは言い難いように思う。その理由として、(i)薄膜試料であるため、酸素量の同定ができないことや、磁気特性などの物性がわからないなど、不明な点が多いこと、また、(ii)適切に還元して超伝導を発現させることが非常に難しく、追試に成功したグループがないことが挙げられる。このうち、(i)に関しては、ノンドープ超伝導が試料中の酸素の不定比性によるキャリアドープングで実現しているという指摘¹³⁾があることか

ら、酸素量を同定することは重要である。また、電子相関が強いかどうかを調べるために、Cu スピン相関についての知見を得ることも必須である。(ii)に関しては、浅井らが溶融塩法^{14,15)}を用いて T'構造の $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{CuO}_4$ の粉末試料を合成し、ノンドープ超伝導の発現に成功している¹⁶⁾。また、われわれのグループの高松らも、 CaH_2 を用いた低温合成によって T'構造の $\text{La}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{CuO}_4$ の粉末試料を作製し、ノンドープ超伝導の発現に成功している¹⁷⁾。

われわれは、T'型の母物質でのノンドープ超伝導の詳細と還元による電子状態の変化を明らかにするためには、単結晶を用いて調べることが重要と考えている。このため、T'型の $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (PLCCO) の単結晶を育成し、還元方法を工夫することで、 $x=0$ でノンドープ超伝導を発現させることを試みている。本稿では、手始めとして行った $x=0.10$ において、還元による電子・スピン状態の変化を磁場中での電気抵抗率¹⁸⁾とミュオンスピン緩和(μSR)¹⁹⁾ から調べた研究について述べる。また、共同研究として進めている角度分解光電子分光(ARPES)の結果と、関連する研究についても触れる。われわれの結果から考えられるノンドープ超伝導を説明するバンド描画を紹介し、今後の研究の展開についての私見を述べたい。

§2 電気抵抗率から見た還元による電子状態の変化 —強局在、近藤効果、超伝導—

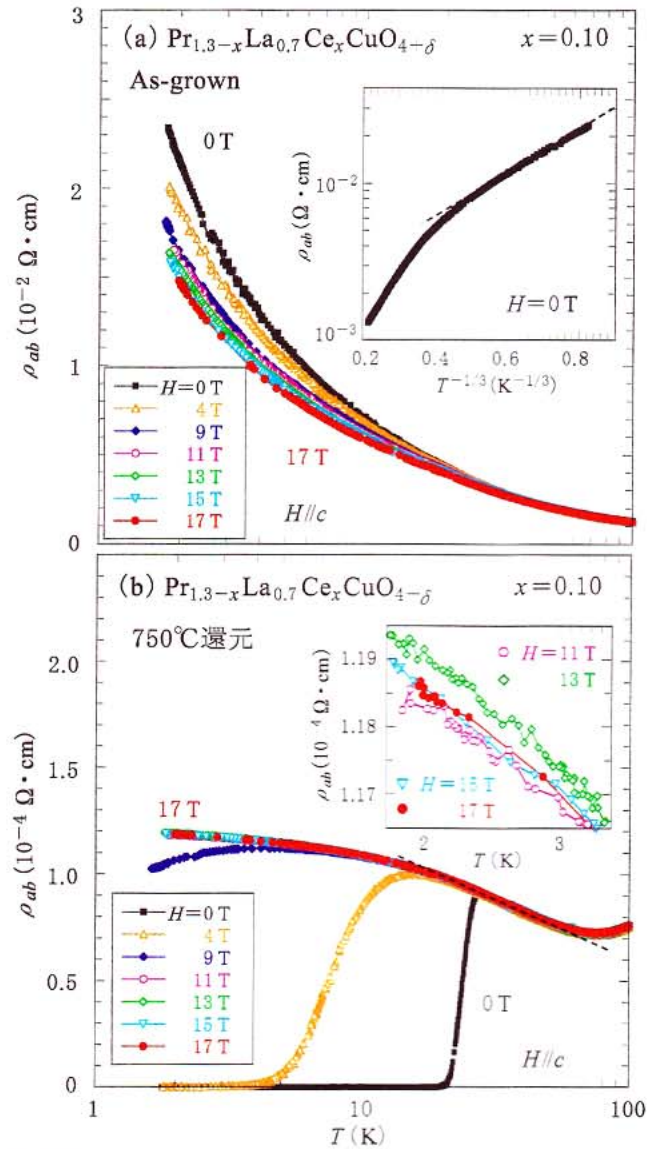
PLCCO ($x=0.10$) の単結晶は、溶媒移動型浮遊帯域(TSFZ)法を用いて空気中で作製した²⁰⁾。この組成は、過去に Sun らが Ar 中で還元した単結晶を用いて輸送特性を調べており、超伝導は出現していない²¹⁾。還元処理は、真空中($\sim 10^{-5}$ Torr)で24時間、さまざまな温度で行った。体積に対する表面積の割合が薄膜試料よりも小さいバルク単結晶から過剰酸素を取り除くためには、長時間のアニールが必要である。しかし、試料を強還元雰囲気中に長時間おくと、酸素の拡散速度が遅いため試料の表面が分解してしまう。Brinkmann ら

は、薄い単結晶を同じ組成の多結晶ペレットで挟んで還元アニールを行った⁵⁾。われわれは、さまざまな形状の単結晶試料に用いることができるように、Brinkmann らが行った還元方法を少し改良して、単結晶試料を同組成の粉末多結晶で覆って還元アニールを行った¹⁸⁾。

As-grown 試料を ICP 分析した結果、Cu の欠損は 1% の精度の範囲で見られなかった。また、還元して超伝導を示す試料を SEM-EDX 分析した結果、Cu や希土類酸化物の析出は認められなかった。さらに、熊井らによる予備的な放射光 X 線回折実験²²⁾からも、希土類酸化物の析出は見られなかった。前述の Kang ら⁶⁾によると、還元処理を行うことで As-grown 試料の中に存在する Cu の欠損が補われ、代わりに希土類酸化物がインターグロスするとのことである。SEM-EDX と予備的な放射光 X 線回折実験からはインターグロスの有無を判別することはできなかったが、PLCCO において還元の前後で重量変化が見られることを考慮すると、少なくともわれわれの結晶では Kang らが提案するメカニズムは当てはまらなさそうである。

第 3 図に、As-grown 試料と 750°C で還元した試料における c 軸に平行な磁場中での ab 面内電気抵抗率 ρ_{ab} の温度依存性を示す。ゼロ磁場のデータを見ると、As-grown 試料は半導体的な温度依存性を示し、超伝導は発現しない。挿入図に示すように、低温では 2 次元の variable-range ホッピング伝導を示す。一方、750°C で還元した試料では、高温では金属的な温度依存性を示し、75 K 付近以下で上昇に転じた後、20 K 付近で超伝導によるゼロ抵抗を示す。実際、反磁性磁化率の実験からも明瞭なバルクの超伝導転移が見られている。したがって、今回用いた還元手法によって、今までになく効果的に過剰酸素が除去できたと思われる。

磁場中のデータを見ると、As-grown 試料では、磁場の増加とともにおよそ 30 K 以下の低温で ρ_{ab} の増大が抑制される負の磁気抵抗が観測されている。一方、750°C で還元した試料では、磁場の増加とともに T_c が低下し、11 T 以上の磁場で超伝導が消失する。20–50 K 付近では ρ_{ab} が $\log T$ に



第 3 図

$\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ の $x=0.10$ における c 軸に平行な磁場中での ab 面内電気抵抗率 ρ_{ab} の温度依存性 [文献 18) より]。

(a) は As-grown 試料、(b) は 750°C で還元処理を行った超伝導を示す試料で、磁場中冷却での測定結果。

(a) の挿入図は、As-grown 試料におけるゼロ磁場の ρ_{ab} を温度の $-1/3$ 乗に対して対数プロットしたものの。

(b) の挿入図は、超伝導を示す試料における 11 T 以上の磁場中での ρ_{ab} の低温部分を拡大したもの。

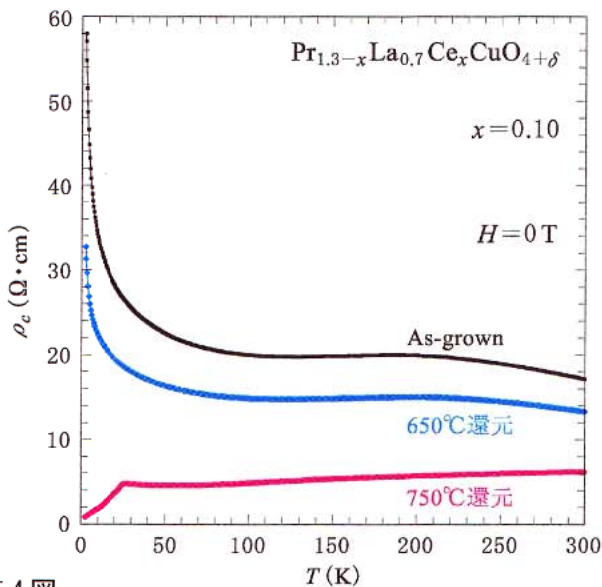
As-grown 試料ではゼロ磁場の低温で 2 次元の variable-range ホッピング伝導が見られ、キャリアが強く局在した振る舞いが見られるのに対し、超伝導を示す試料では磁場中で近藤効果特有の金属的な振る舞いが見られる。

比例して増大し、最低温付近では飽和する傾向が見られる。また、挿入図に示すように、13 T 以上の高磁場側で負の磁気抵抗が観測されている。これらは、近藤効果に特徴的な振る舞いである。過去に、関谷らは、還元処理を行った NCCO、PCCO、 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜のアンダードープ領

域の試料において、低温で $\log T$ に比例した ρ_{ab} の増大と負の磁気抵抗効果を観測しており、近藤効果が起こっていると提案している²³⁾。以上のことから、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り変わることがわかった。

§3 電気抵抗率と μ SR から見た還元によるスピン状態の変化—短距離磁気秩序と揺らいだ Cu スピンの共存—

それでは、還元によってスピン状態はどのように変化するのだろうか。小野瀬らは、NCCO における c 軸方向の電気抵抗率 ρ_c の測定から、 $x < 0.14$ では ρ_c が 150–400 K の温度域で極大を示すことを発見した²⁴⁾。また、光学伝導度の測定から、 ρ_c が極大を示す温度域で反強磁性秩序由来の擬ギャップを観測した。小野瀬らは、反強磁性秩序の揺らぎに起因した擬ギャップが k 空間の $(\pi, 0)$ と $(\pi/2, \pi/2)$ の間の波数領域(いわゆるホットスポット)で開くために、温度の低下に伴う ρ_c の増大



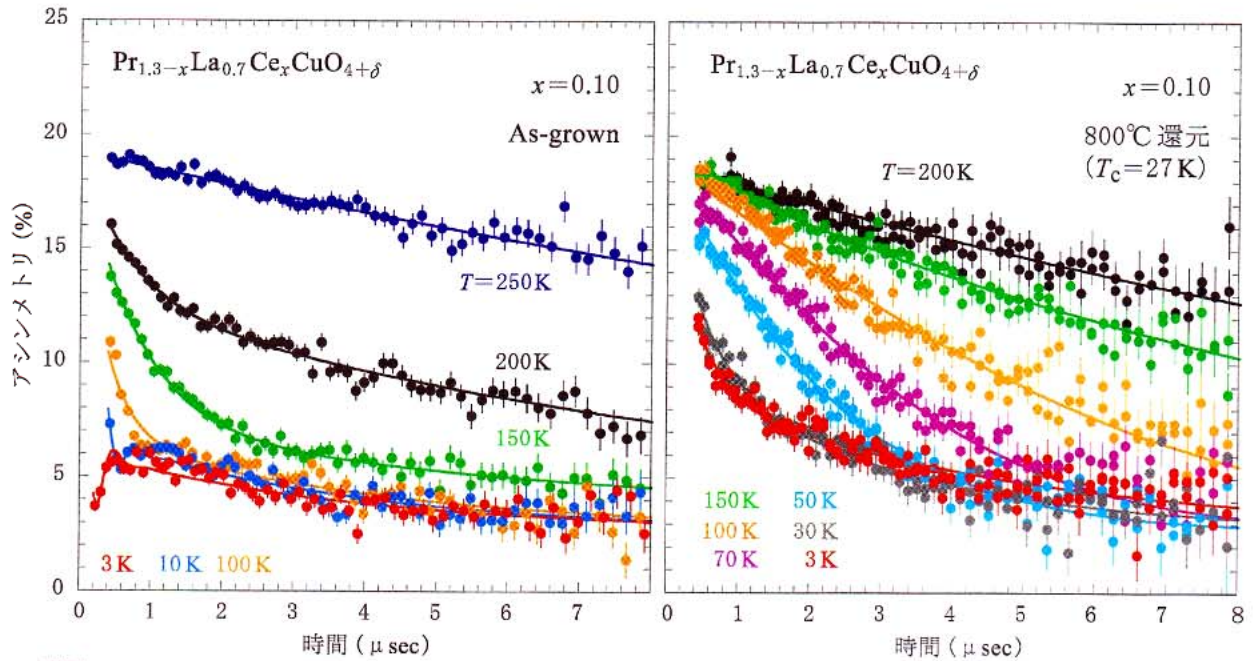
第4図 $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ の $x=0.10$ におけるゼロ磁場中での c 軸方向の電気抵抗率 ρ_c の温度依存性 [文献18)より]。As-grown 試料と 650°C で還元処理を行った試料では、200 K 付近で極大を示す振る舞いが見られ、反強磁性秩序由来の擬ギャップが開いたことを示唆するが、750°C で還元処理を行った超伝導を示す試料ではそのような振る舞いは見られず、擬ギャップが消失した可能性がある。

が抑えられて極大を示すと主張している。したがって、 ρ_c の温度依存性から間接的に反強磁性秩序の有無を見ることができると主張している。

第4図に、PLCCO の $x=0.10$ の As-grown 試料と 650°C、750°C でそれぞれ還元した試料におけるゼロ磁場での ρ_c の温度依存性を示す。As-grown 試料と 650°C で還元した試料では、 ρ_c が 200 K 付近でわずかに極大を示す。これは、NCCO の $x < 0.14$ ²⁴⁾、PLCCO の $x=0.01-0.03$ ²¹⁾ の結果と同様であり、200 K 付近で擬ギャップが形成されている可能性がある。一方、750°C で還元した試料では、室温以下で金属的な温度依存性を示し、極大は示さない。この振る舞いは NCCO の $x=0.15$ ²⁴⁾ と同様であり、超伝導を示す試料では擬ギャップが形成されていないことを示唆している。

擬ギャップに関して詳しく調べるために、堀尾らは、われわれの 800°C で還元した超伝導を示す試料 ($T_c = 27$ K) を用いて ARPES の測定を行った²⁵⁾。その結果、擬ギャップがフェルミ面上のホットスポットにおいて見られないことを突き止めた。過去の NCCO における ARPES の結果^{26,27)} では、As-grown 試料で見られる明確な反強磁性ギャップ構造が還元して超伝導を示す試料でも残っている。したがって、過剰酸素を効果的に除去した試料では反強磁性秩序の揺らぎに起因した擬ギャップは消失しているものと思われる。

より直接的にスピン状態を調べるために、ごく最近、 μ SR 測定を行った。 μ SR は、試料中の局所的な内部磁場を調べることができる高感度の磁気プローブである。また、磁性の体積分率の情報も得られることから、短距離磁気秩序や不均一な磁性について調べることができる。測定は、茨城県東海村の J-PARC/MLF にあるパルスミュオン施設 MUSE で行った。第5図に、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 試料のスペクトルを見ると、高温の 250 K では非対称度(アシンメトリ)が時間とともに緩やかに減少している。これは、試料中の核スピンによるガウス分布したランダムで小さい双極子磁場によるもので、Cu スピンはミュオンが感じることができる磁場の揺らぎの周波数の上限 ($\sim 10^{11}$



第5図

$\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ の $x=0.10$ におけるゼロ磁場中でのミュオンスピン緩和スペクトル [文献19] より]. As-grown 試料では低温でアシンメトリの振動が見られ, 試料中で長距離磁気秩序が形成されていることを示す. 一方, 800°C で還元処理を行った超伝導を示す試料では, 低温でアシンメトリが指数関数に減少し, 短距離の磁気秩序を示す静的な Cu スピンと揺らいだ Cu スピンが共存していることを示唆している.

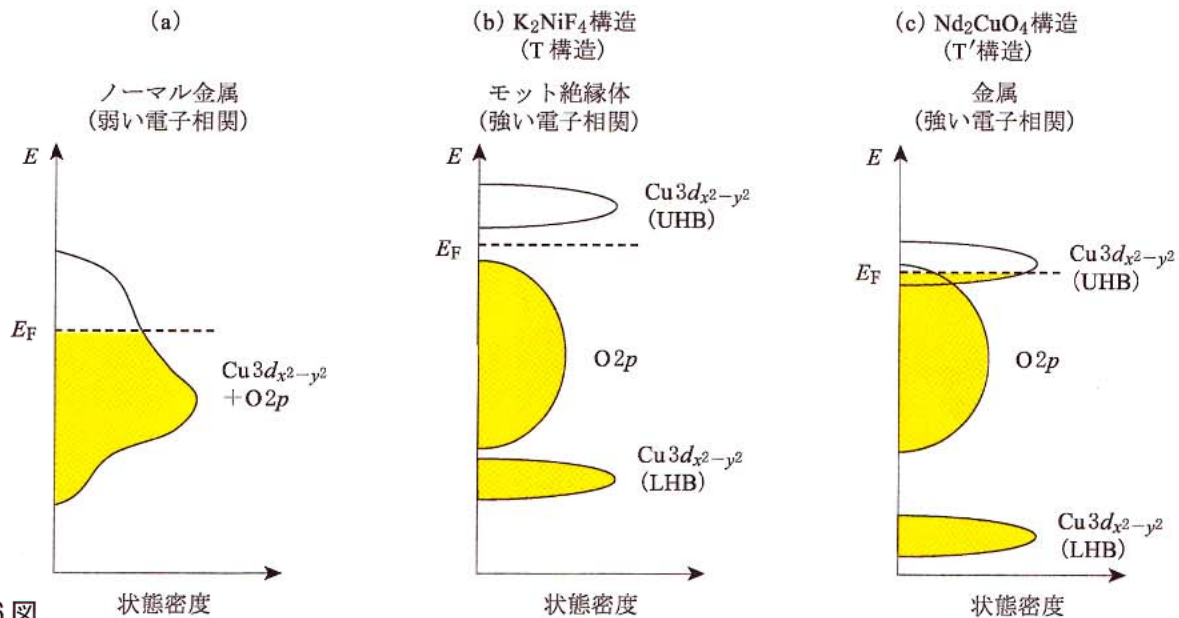
Hz) よりも速く揺らいでいることがわかる. すなわち, Cu スピン相関はそれほど発達していない. 一方, 温度の低下とともにアシンメトリの減少が速くなって, 指数関数型の変化を示す. これは, Cu スピン相関が発達し, Cu スピンの揺らぎの周波数が低くなり, ミュオンが Cu スピンによる大きい双極子磁場を感じて緩和していることを意味する. 最低温の 3 K では, ミュオンスピン回転によるアシンメトリの振動がわずかに観測された. これは, 試料中で長距離磁気秩序が形成されたことを意味する. 振動の振幅の減衰が大きいのは, 試料中でミュオンが止まった位置での内部磁場の分布幅が大きいため, T'型銅酸化物の反強磁性秩序状態で広く見られる現象である²⁸⁾.

一方, 800°C で還元して超伝導を示す試料のスペクトルを見ると, 高温の 200 K ではアシンメトリの減少は緩やかであるが, 温度の低下とともに徐々に速くなり, 最低温の 3 K では指数関数型の変化を示している. 長時間領域のスペクトルをよく見ると, 30 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. As-grown 試料と比べると, 100 K でのアシンメトリ

の減少は緩やかであることから, Cu スピン相関が発達する温度は As-grown 試料よりも低いことがわかる. また, 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. スペクトルを解析した結果, As-grown 試料では 100% の磁性体積分率で長距離の磁気秩序が形成されているが, 800°C で還元した試料では 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 スピンがゆっくりと揺らいだ領域が形成されていることがわかった. 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 60% 以上あるので, Cu スピンが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¹⁹⁾.

§4 還元による電子・スピン状態の変化を強い電子相関に基づくバンド描像で理解する

ノンドープ超伝導を踏まえてこれらの結果を理解するために, われわれはこの系で電子相関が強いかどうかを最初に考えた. 電子相関が弱いノー



第6図

(a) T'構造の母物質において弱い電子相関のもとでのノンドープ超伝導を説明するバンド描像。
 (b) T構造の母物質において従来から考えられているバンド描像。
 (c) T'構造の母物質において強い電子相関のもとでのノンドープ超伝導を説明するバンド描像。
 (b)のT構造では、モット-ハバードギャップが開いた電荷移動型絶縁体のバンド描像となっているのに対し、(c)のT'構造では、Cu $3d_{x^2-y^2}$ バンドのエネルギーが下がって、Cu $3d_{x^2-y^2}$ の上部ハバードバンド(UHB)とO $2p$ バンドと重なることでフェルミエネルギーに有限の状態密度が生成している。

マル金属であるとする、第6図(a)に示すようなバンド描像になり、As-grown 試料では過剰酸素が散乱体として働くためにキャリアは局在するが、超伝導を示す試料ではキャリアは遍歴しており、また局在Cu スピンも存在しないと考えられる²⁹⁾。一方、T構造のホール型超伝導は強い電子相関のもとで発現しており、母物質では第6図(b)に示すようにいわゆるモット-ハバードギャップが開いている。したがって、T構造と似ているT'構造においても、電子相関が強く、モット-ハバードギャップが開いていると考えるのは自然であろう。実際、第5図に示したように、超伝導を示す試料でもCu スピン相関は発達している。

では、モット-ハバードギャップが開いた状態で、どのようにノンドープ超伝導が出現するのだろうか。ここで注目すべきは、T'構造におけるCuの配位数である。第2図に示したように、ホール型のT構造ではCuは6配位である。一方、過剰酸素がない電子型のT'構造ではCuは4配位である。さらに、T'構造はT構造よりもa軸長が長いので、CuO₂面内のCuとOの距離が長い。したがって、Cuサイトの周りのO²⁻イオンの数が少なく、距離も長いので、Cuのd軌道の

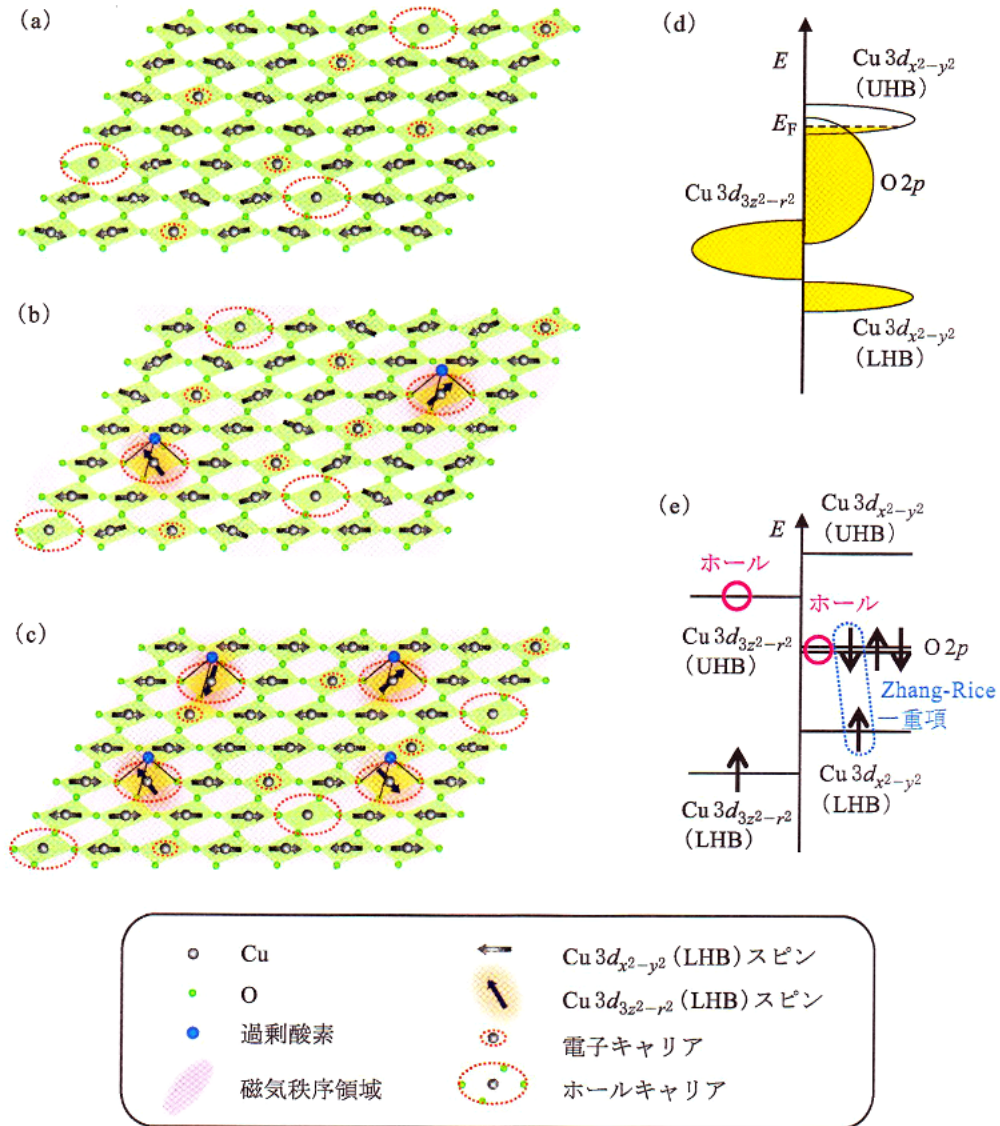
エネルギー準位はT構造に比べて低くなる。第6図(c)に示すように、Cu $3d_{x^2-y^2}$ 軌道の上部ハバードバンド(UHB)のエネルギーが低下してO $2p$ バンドと重なったとすると、母物質においてもフェルミエネルギーに有限の状態密度が生成することになる。すなわち、Cu $3d_{x^2-y^2}$ のUHBとO $2p$ バンドの間の電荷移動ギャップがつぶれた状態になり、電子キャリアとホールキャリアが同時に生成する。このキャリアが超伝導を担うと考えると、Ceを置換しなくても低温で超伝導が発現してもいいことになる³⁰⁾。このような考え方は東田らも指摘している³¹⁾。したがって、PLCCOのx=0.10で超伝導を示す試料では、第6図(c)にCe置換によって電子が少しドープされた状態が実現していると見なすことができる。

次に、CuO₂面での電子・スピン状態について考える。第7図の(a)と(d)に、過剰酸素が存在しない理想的な状態におけるT'構造をもつ母物質のCuO₂面とバンド描像の模式図をそれぞれ示す。(d)のようなバンド描像では、フェルミ面にCu $3d_{x^2-y^2}$ のUHBの電子キャリアとO $2p$ のホールキャリアが存在する半金属のような状態のため、CuO₂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) にある電子スピンは反強磁性秩序を形成しようとするが、電子キャリアは Cu スピンを消し、ホールキャリアはホール型超伝導体で見られるように Cu スピン間の反強磁性相互作用に

フラストレーションを与えるため、反強磁性秩序が破壊されて Cu スピンが反強磁性的に揺らいだ状態になっている。

では、過剰酸素が存在する場合はどうなるだろうか。第 7 図 (e) に、過剰酸素の直下の CuO_2 面



第 7 図

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。

(b) 750°C と 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。

(c) As-grown 試料のように過剰酸素が多く存在する場合。

(d) 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。

(e) 過剰酸素の直下の CuO_2 面の Cu と O の軌道のエネルギー単位の模式図。

(d) では、 $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$ バンドのエネルギーが下がって、 $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$ の上部ハバードバンド (UHB) と O $2p$ バンドと重なることでフェルミエネルギーに電子キャリアとホールキャリアが生成することから、(a) では電子キャリアとホールキャリアが同時に存在する。また、これらが動き回ることによって $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$ の下部ハバードバンド (LHB) のスピンは反強磁性相関を持って揺らいだ状態になる。過剰酸素が入ると (e) のような状況が実現し、(b) のように CuO_2 面に $\text{Cu } 3d_{3z^2-r^2}$ の LHB のフリースピンが誘起され、近藤散乱を起こす。また、過剰酸素が CuO_2 面の静電ポテンシャルを乱すことから、過剰酸素の周りの CuO_2 面でキャリアが局在する傾向があり、Cu スピンの反強磁性相関が強まって短距離磁気秩序が形成される。過剰酸素が多くなると、キャリアの局在はさらに強まり、(c) のように Cu スピンの反強磁性長距離秩序が形成される。

にある Cu と O の軌道のエネルギー準位を模式的に示す. 過剰酸素のイオン化により, Cu のエネルギーが局所的に上昇しており, 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*1. このとき, 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, 強いクーロン斥力のために同じ軌道に入ることはないと思われるため, O $2p$ 軌道と Cu $3d$ 軌道に 1 個ずつ入ると考える. Cu $3d$ 軌道に入るホールは, Cu $3d_{3z^2-r^2}$ の UHB に入ると考えられる. なぜなら, Cu $3d_{x^2-y^2}$ の LHB に入ると O $2p$ ホールとの Zhang-Rice 一重項の形成によって得するエネルギーを失うためである. 実際, Cu $3d_{x^2-y^2}$ と Cu $3d_{3z^2-r^2}$ の結晶場による分裂の大きさは, モット-ハバードギャップ(およそ 8 eV)よりも小さいと考えられるため, このような考え方は妥当であろう. 以上のことから, 過剰酸素の直下の Cu サイトに 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 Cu $3d_{x^2-y^2}$ の LHB のスピン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第 7 図(b)である. したがって, 遍歴するキャリアは 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 CuO_2 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, 第 7 図(c)に示すように Cu $3d_{x^2-y^2}$ 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 試料では強局在状態による ρ_{ab} の増

大が観測され, また, 反強磁性秩序の揺らぎによる擬ギャップが開いて ρ_c に極大が見られたと理解することができる. さらに, 第 5 図に示したように μSR からミュオンスピン回転が見られたことともコンシステントである.

§5 強い電子相関に基づくバンド描像と他の実験との整合性

ここでは, 強い電子相関に基づくバンド描像と他の実験との整合性について考える.

堀尾らは, われわれの PLCCO ($x=0.10$) の超伝導を示す試料 ($T_c=27$ K) を用いて ARPES の測定を行ったが, 今のところ電荷移動ギャップがつぶれている様子は見られていない²⁵⁾. この結果は, 第 6 図(c)に示すバンド描像とは一致しないが, もしかすると, Cu $3d_{x^2-y^2}$ の UHB と O $2p$ バンドが近づいて混成するのではなく, 両者のバンドの間に Zhang-Rice 一重項バンドのようなギャップ内構造が生成され, そのバンドと Cu $3d_{x^2-y^2}$ の UHB が重なるのかもしれない. この場合, もとの O $2p$ バンドとフェルミエネルギーの間には有限の電荷移動ギャップが残るように見えると思われる. 今後, ノンドープ超伝導試料での測定が肝要である.

第 7 図に示したように, われわれのバンド描像では CuO_2 面内にホールキャリアと電子キャリアが共存する. Maryland 大のグループは, PCCO の薄膜試料におけるホール係数³²⁾とゼーベック係数³³⁾の測定から, 母物質に Ce を置換していくと低温でのホール係数とゼーベック係数の符号が負から正に変わることを示している. 彼らは, 符号が反転する Ce 濃度付近で反強磁性秩序が消失し, 反強磁性秩序の形成に伴うバンドの折り返しがなくなるため, 支配的なキャリアが変化すると主張している. なお, われわれも $x=0.10$ の超伝導試料における 9 T までの予備的なホール係数の測定から, 負のホール係数を得ている. 一方, Krockenberger らは, ノンドープ超伝導の薄膜試料におけるホール係数の測定から, 低

*1 過剰酸素の結合状態によっては, 導入された過剰酸素 1 個につきホールが 1 個だけ CuO_2 面にドーピングされるケースもあるかもしれない. この場合, Cu $3d_{3z^2-r^2}$ の UHB にホールが入ると, Cu $3d_{x^2-y^2}$ の LHB のフリースピンが生成して近藤効果を引き起こすと考えられる.

温ではホールが支配的であると報告している³⁴⁾。

このように、実験結果はさまざまであるが、T'型銅酸化物ではホールの側面と電子的側面が拮抗していることは間違いなさそうである。今後は、より高磁場までの測定から電子とホールのそれぞれの特性を調べ、どちらのキャリアが超伝導に寄与しているかを明らかにすることが重要である。

最後に、母物質での Cu スピン相関について述べたい。最近、小嶋らはノンドープ超伝導を示す $\text{La}_{2-y}\text{Y}_y\text{CuO}_4$ の薄膜試料を用いて μSR 測定を行った³⁵⁾。その結果、試料中で超伝導がバルクに実現していることを突き止めた。また、試料の表面付近にスピン相関が発達した領域が見られるものの、試料内部の大方の領域は非磁性であることを報告している。これは、第5図に示した PLCCO ($x=0.10$) で超伝導を示す試料の結果と異なる。物質も Ce 濃度も異なるので直接は比べられないが、ミュオンが感じることができる磁場の揺らぎの周波数よりも速く揺らいだ Cu スピンが母物質でも存在する可能性は捨てきれない。一方、最近、藤田らは $\text{Pr}_{1.4}\text{La}_{0.6}\text{CuO}_4$ の単結晶を用いて中性子散乱の測定を行った³⁶⁾。その結果、還元とともに磁気励起の強度が著しく抑制されることを見いだした。これは、同じ程度の磁気転移温度を有する Ce を置換した $\text{Pr}_{1.4-x}\text{La}_{0.6}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ における磁気励起の強度よりも弱く、電子ドーピングと還元による過剰酸素の除去が電子系に与える影響が異なる点で大変興味深い。どちらに関しても今後の展開が待たれる。

§6 まとめと今後の展望

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磁場中での電気抵抗率と μSR の測定から明らかになったことは、(i) 過剰酸素の除去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遍歴的な状態に移り変わり、低温で超伝導を示すことと、(ii) 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である。この結果とノンドープ超伝導を合わせ

て理解するために、強い電子相関に基づくバンド描像を提案した。

ノンドープ超伝導が抱える大きな問題は、どのようなメカニズムで超伝導が発現しているかである。弱い電子相関のもとで実現している従来型の超伝導、すなわちフォノンを介して電子対が形成されるのか、あるいは強い電子相関のもとで実現しているホール型と同様の超伝導、すなわち反強磁性的なスピンの揺らぎを介して電子対が形成されるのか、あるいはまったく別のメカニズムなのか、に興味を持たれている。本研究では、バルクの単結晶で超伝導を発現させた試料を用いた μSR 測定から、超伝導が発現している試料でも Cu スピン相関がかなり発達していることが明らかになった。このことから、ホール型と同じくスピン揺らぎによる電子対の形成というのが自然な解釈であると思われる。もちろん、本稿の内容は、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。

ここで、本稿で説明したバンド描像は、話を簡単にするために理想化したものであることを付け加えたい。と言うのも、現実の T'構造の物質では、還元とともに過剰酸素が除去されるが、同時に CuO_2 面内の酸素も少し欠損すると言われている。したがって、ノンドープ超伝導が発現する試料では、過剰酸素が多少残っていて CuO_2 面内の酸素が多少欠損した状態になっていると予想されている。 CuO_2 面内の酸素の欠損は電気伝導に影響するが、それ以上に過剰酸素が作り出す静電ポテンシャルの乱れの方が超伝導に悪いようである。ノンドープ超伝導を示す試料での過剰酸素と CuO_2 面内の酸素欠損の量が中性子回折などでわかれば、還元による電子状態の変化の理解がより進むであろう。

T'構造の電子型銅酸化物の超伝導が強い電子相関に基づくバンド描像で説明できたことには、どんな意義があるだろうか。ひとつは、電子型銅酸化物の超伝導の発現メカニズムにスピン揺らぎが関わっていることを示した点が挙げられるが、これを確定させるには、T'構造以外の電子型銅

酸化物超伝導体，すなわち，いわゆる無限層構造を有する $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ ³⁷⁾ と T 構造を有する $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ ³⁸⁾ での超伝導について調べる必要がある． $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ の Cu は平面 4 配位である．一方， $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ の Cu は 6 配位であるが，八面体の頂点がマイナス 1 価の Br^- であり，また a 軸の格子定数が大きいので，Cu $3d_{x^2-y^2}$ 軌道のエネルギー準位が低くなって O $2p$ 軌道と重なるかもしれない．したがって，これらの物質でも同じメカニズムでノンドープ超伝導が発現する可能性がある．もう一つ挙げられるのは，他の遷移金属酸化物で超伝導を発現させるために， d 軌道のエネルギー準位をコントロールすることでフェルミ面に有限の状態密度を生み出す方法を示した点である．この方法であれば，いろいろと制約が多い元素置換によるキャリアドープに頼らずに，新たなルートで超伝導を発現させられるかもしれない．

T 構造を有する電子型超伝導体は，1989年に十倉らによって発見された，いわば国産の高温超伝導物質である³⁹⁾．その後，多くの研究が成されてきたが，還元処理の難しさと物質のバラエティの少なさもあって，ホール型ほどに研究は進んでこなかった．そんな中，日本でノンドープ超伝導が発見された⁷⁾．そして，高品質の薄膜や大型の単結晶を作製できる技術を有するわが国である．高温超伝導の研究が再び脚光を浴びる一因となり得るテーマであると思う．多くの研究者によってこの現象が深く掘り進められ，高温超伝導の物理がより深く理解されるとともに，高温超伝導の研究が盛り上がっていくことを願っている．

謝辞

本稿の内容は，東北大学大学院工学研究科の森陽介，高橋晶，鈴木謙介，M. A. Baqiya の各氏，東北大学金属材料研究所の西寄照和(現九州産業大学)，佐々木孝彦，小林典男の各氏，理化学研究所仁科加速器研究センターの渡邊功雄氏，高エネルギー加速器研究機構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研究です．東京農工大の内藤方夫氏，東京大学の堀尾眞史，吉田鉄平(現京都大学)，藤森淳，

小形正男の各氏，京都大学の遠山貴己氏，高エネルギー加速器研究機構の山田和芳氏，東北大学の藤田全基，土浦宏紀，横山寿敏，加藤雅恒の各氏には適切なアドバイスと議論を頂戴しました．深く感謝申し上げます．本研究の一部は，文部科学省科学研究費補助金(23540399)の助成を受けて行われました．

〔参考文献〕

- 1) 発見から25年が経過した銅酸化物高温超伝導の研究の現状に関するレビューが出版されている．永崎洋，遠山貴己：固体物理 **46** No. 9 (2011) 439.
- 2) Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono: *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3296.
- 3) ホームページの URL は <http://www.htsf.jp/>
- 4) X. Q. Xu, S. N. Mao, W. Jiang, J. L. Peng, and R. L. Greene: *Phys. Rev. B* **53** (1996) 871.
- 5) M. Brinkmann, T. Rex, H. Bach, and K. Westerholt: *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 4927.
- 6) H. J. Kang, P. Dai, B. J. Campbell, P. J. Chupas, S. Rosenkranz, P. L. Lee, Q. Huang, S. Li, S. Komiya, and Y. Ando: *Nat. Mater.* **6** (2007) 224.
- 7) A. Tsukada, Y. Krockenberger, M. Noda, H. Yamamoto, D. Manske, L. Alff, and M. Naito: *Solid State Commun.* **133** (2005) 427.
- 8) O. Matsumoto, A. Utsuki, A. Tsukada, H. Yamamoto, T. Manabe, and M. Naito: *Physica C* **469** (2009) 924.
- 9) S. Massidda, N. Hamada, J. Yu, and A. J. Freeman: *Physica C* **157** (1989) 571.
- 10) H. Yokoyama, M. Ogata, and Y. Tanaka: *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 114706.
- 11) H. Das and T. Saha-Dasgupta: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 134522.
- 12) C. Weber, K. Haule, and G. Kotliar: *Nat. Phys.* **6** (2010) 574.
- 13) W. Yu, B. Liang, P. Li, S. Fujino, T. Murakami, I. Takeuchi, and R. L. Greene: *Phys. Rev. B* **75** (2007) 020503 (R).
- 14) 今井良宗，加藤雅恒，小池洋二：固体物理 **43** No. 8 (2008) 507.
- 15) Y. Imai, M. Kato, Y. Takarabe, T. Noji, and Y. Koike: *Chem. Mater.* **19** (2007) 3584.
- 16) S. Asai, S. Ueda, and M. Naito: *Physica C* **471** (2011) 682.
- 17) T. Takamatsu, M. Kato, T. Noji, and Y. Koike: *Appl. Phys. Express* **5** (2012) 073101.
- 18) T. Adachi, Y. Mori, A. Takahashi, M. Kato, T. Nishizaki, T. Sasaki, N. Kobayashi, and Y. Koike: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 063713.
- 19) A. Takahashi, T. Adachi, K. M. Suzuki, M. A. Baqiya, I. Watanabe, A. Koda, M. Miyazaki, R. Kadono, and Y. Koike: in preparation.
- 20) M. Fujita, T. Kubo, S. Kuroshima, T. Uefuji, K. Kawashima, K. Yamada, I. Watanabe, and K. Nagamine:

- Phys. Rev. B **67** (2003) 014514.
- 21) X. F. Sun, Y. Kurita, T. Suzuki, S. Komiya, and Y. Ando: Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 047001.
- 22) R. Kumai *et al.*: unpublished.
- 23) T. Sekitani, M. Naito, and N. Miura: Phys. Rev. B **67** (2003) 174503.
- 24) Y. Onose, Y. Taguchi, K. Ishizaka, and Y. Tokura: Phys. Rev. B **69** (2004) 024504.
- 25) M. Horio, T. Yoshida, T. Adachi, Y. Koike, A. Fujimori *et al.*: in preparation.
- 26) N. P. Armitage, F. Ronning, D. H. Lu, C. Kim, A. Damascelli, K. M. Shen, D. L. Feng, H. Eisaki, Z.-X. Shen, P. K. Mang, N. Kaneko, M. Greven, Y. Onose, Y. Taguchi, and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 257001.
- 27) H. Matsui, K. Terashima, T. Sato, T. Takahashi, S.-C. Wang, H.-B. Yang, H. Ding, T. Uefuji, and K. Yamada: Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 047005.
- 28) G. M. Luke, L. P. Le, B. J. Sternlieb, Y. J. Uemura, J. H. Brewer, R. Kadono, R. F. Kiefl, S. R. Kreitzman, T. M. Riseman, C. E. Stronach, M. R. Davis, S. Uchida, H. Takagi, Y. Tokura, Y. Hidaka, T. Murakami, J. Gopalakrishnan, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, E. A. Early, J. T. Markert, M. B. Maple, and C. L. Seaman: Phys. Rev. B **42** (1990) 7981.
- 29) M. Naito, O. Matsumoto, A. Utsuki, A. Tsukada, H. Yamamoto, and T. Manabe: J. Phys.: Conf. Ser. **108** (2008) 012037.
- 30) 今井良宗, 加藤雅恒, 財部裕一郎, 皆川武史, 野地尚, 小池洋二: 日本物理学会2005年秋季大会 (2005) 20pXD-5.
- 31) A. Tsukada, H. Shibata, M. Noda, H. Yamamoto, and M. Naito: Physica C **445-448** (2006) 94.
- 32) Y. Dagan, M. M. Qazilbash, C. P. Hill, V. N. Kulkarni, and R. L. Greene: Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 167001.
- 33) P. Li, K. Behnia, and R. L. Greene: Phys. Rev. B **75** (2007) 020506(R).
- 34) Y. Krockenberger, H. Irie, O. Matsumoto, K. Yamagami, M. Mitsuhashi, A. Tsukada, M. Naito, and H. Yamamoto: Sci. Rep. **3** (2013) 2235.
- 35) 小嶋健児, 門野良典, 平石雅俊, 宮崎正範, 幸田章宏, A. Suter, H. Luetkens, Y. Krockenberger, 山本秀樹, 池田愛, 内藤方夫: 日本物理学会講演概要集 **68** No. 1号第3分冊 (2013) 654.
- 36) 藤田全基, 佐々木隆了, 堤健之, 松田雅昌, 山田和芳: 日本物理学会講演概要集 **68** No. 1第3分冊 (2013) 655.
- 37) M. G. Smith, A. Manthiram, J. Zhou, J. B. Goodenough, and J. T. Markert: Nature **351** (1991) 549.
- 38) T. Kajita, M. Kato, T. Suzuki, T. Itoh, T. Noji, and Y. Koike: Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L1480.
- 39) Y. Tokura, H. Takagi, and S. Uchida: Nature **337** (1989) 345.

量子分光化学 — 分光分析の基礎を学ぶ —

アグネ技術センター 発行

河合 潤 著 A5判 126頁 定価(本体2,400円+税)

分光分析のための分光学に現れる量子力学を理解するための教科書。分子軌道計算のような量子力学プログラムや分光器を実際に扱うためのさまざまな量子分光法の基礎を「教養」としての観点から記述した。各章に参考書・参考文献+読書案内もあり、本格的な量子力学に取り組むためのガイドとして活用できる。

- 第1章 X線のブラッグ回折とボーア-ゾンマーフェルトの量子化条件
ボーア-ゾンマーフェルトの量子化条件 / 単振動の例 / 結晶によるX線の反射—ブラッグの式の例
- 第2章 最小作用の原理と屈折
デカルトの粒子説による光の屈折の説明 / フェルマーの波動説による屈折の説明 / 量子論の屈折 / 群速度, 波束, ハイゼンベルクの不確定性原理 / Appendix 光子の質量, 運動量, スピン
- 第3章 シュレディンガー方程式・ハイゼンベルクの行列力学・流体力学
- 第4章 摂動論とイオン結晶
- 第5章 黒体放射と時間を含む摂動: レーザー, 光学遷移
- 第6章 調和振動子: WKB近似, 場の量子化
調和振動子 / 生成・消滅演算子による調和振動子の扱い / 調和振動子のWKB近似による取り扱い / 電磁場の量子化
- 第7章 遷移金属化合物の電子分光
- 第8章 対称性: 分子の対称性と有限群
- 第9章 赤外分光, スメカルーラマン分光, 電子と電磁波の相互作用
- 第10章 対称性: スペクトルの多重項構造と無限群, 角運動量