

銅酸化物における キャリアノンドープ超伝導

足立 匡, 小池洋二

電子ドープ型銅酸化物高温超伝導体において、電子キャリアを注入しない母物質で超伝導が発見された。高温超伝導の母物質はモット絶縁体であるという従来の認識を覆すこの母物質の電子状態と超伝導の発現機構が注目されている。

はじめに

いまから100年ちょっと前に発見された超伝導現象は、物質の電気抵抗がゼロになる、磁石の上に浮くなどのインパクトが大きい特徴をもつ。リニア新幹線や磁気共鳴診断装置 (magnetic resonance imaging, MRI) で使われているし、ロスの少ない送電ケーブルとして世界中を結ぶ計画もある。2年前、水素化硫黄 (H_3S) が150万気圧という超高压のもとで超伝導転移温度 T_c がおよそ200 Kの超伝導を示すという驚きの発見があった¹⁾。これまでの最高の T_c は水銀系銅酸化物が高压力で示す164 Kだったので、十数年ぶりに T_c の記録が更新された。超高压力下なのでただちに応用できるわけではないが、理論研究を中心に活況が続いている。

現在、常圧で高い T_c を示す高温超伝導体は銅酸化物超伝導体と鉄系超伝導体である。銅酸化物超伝導体は、1986年に $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ で発見され²⁾、その後イットリウム系、ビスマス系、タリウム系、水銀系とまたたく間に発見されていった。これらの物質では、ホールキャリアをドープして超伝導が発現するが、電子キャリアをドープして超伝導が発現する $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ も日本で発見された³⁾。鉄系超伝導体は2008年に日本で発見されたもので⁴⁾、最高の T_c は55 Kに達する。これらの高温超伝導体に共通しているのは、超伝導電子対の形成のメカニズムがいわゆる従来型超伝導と異なる点である。銅酸化物ではスピンのゆらぎが、鉄系ではスピンのゆらぎと軌道のゆらぎがそれぞれ重要な役割を担っているとされている。

電子ドープ型銅酸化物の母物質における超伝導の発現

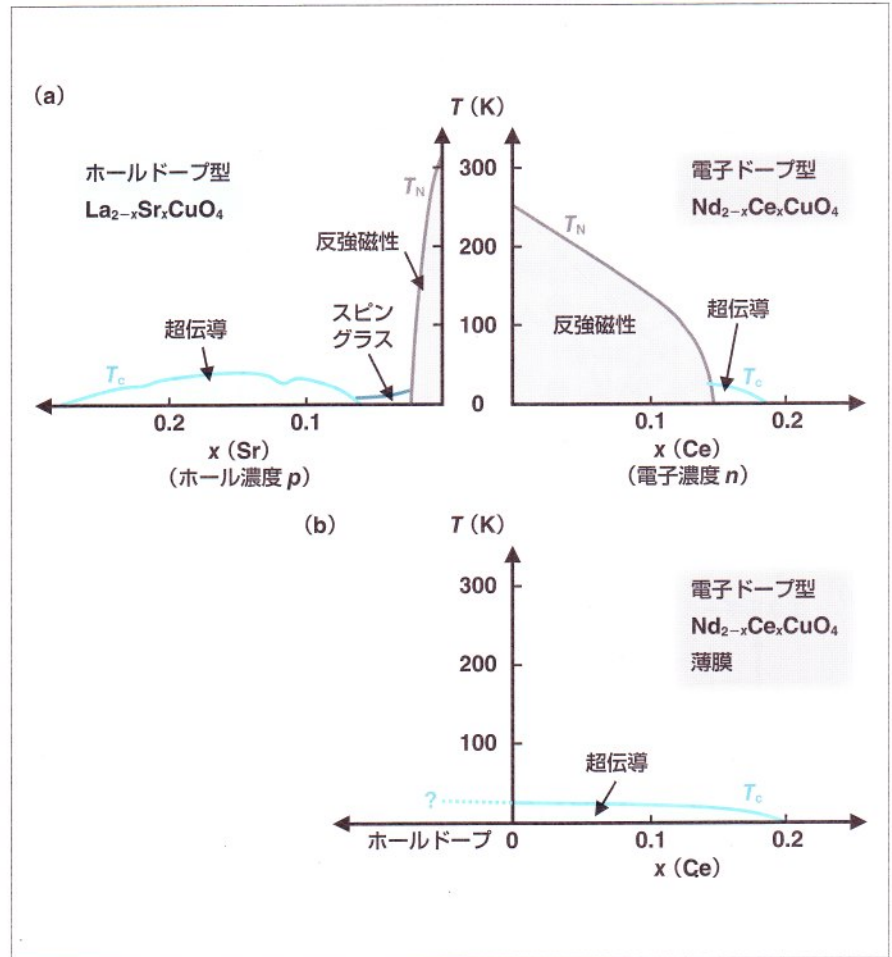
銅酸化物について話を進めよう。〈図1a〉に銅酸化物高温超伝導体の物性相図を示す。ホールドープ型では、母物質である反強磁性モット絶縁体にホールをドープすると、反強磁性秩序が壊れて反強磁性的なスピンのゆらぎのもとで超伝導が発現する。ホールドープとともに T_c が増加し、最高値を示したあとに低下する。電子ドープ型では、母物質に電子をドープするだけでなく、作製した試料に還元処理を行って初めて超伝導が発現する。また、反強磁性秩序が幅広い電子濃度領域で安定なために、電子ドープによって超伝導が発現したときはすでに T_c は最高値を示し、その後は単調に低下する。このように、銅酸化物高温超伝導はホールドープ型も電子ドープ型もだいたい同じような相図を示すので、超伝導の発現メカニズムも同じで、スピンのゆらぎが効いていると信じられてきた。

電子ドープ型における還元処理の効果については、作製した as-grown 試料^{*1}に含まれる過剰な酸素を除去することと提案されている⁵⁾。電子ドープ型の試料を作製すると、〈図2a〉に示すようにブロック層内に過剰な酸素がとり込まれる。これは、超伝導を担っている CuO_2 面に比べて大きなブロック層のサイズを小さくするためである。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。一方、近年の中性子回折とX線回折の実験から、as-grown 試料のなかに存在する Cu の欠損が電子対を破壊し、還元処理によって Cu の欠損が補われる

という提案⁶⁾もあり、還元処理の効果についての研究が現在も続いている。

本トピックスの核心に入る。2005年、東京農工大学とNTTのグループによって、電子ドープ型の母物質である $\text{La}_{2-y}\text{RE}_y\text{CuO}_4$ (RE: 希土類元素)の薄膜試料が $T_c \sim 20$ Kの超伝導を示すと報告された⁷⁾。続いて、同じグループがCeを置換して電子をドープした $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の薄膜試料で系統的な測定を行った結果、(図1b)に示すように、母物質から幅広いCe濃度領域で超伝導が発現することを突き止めた⁸⁾。「母物質の反強磁性絶縁体にキャリアをドープすると超伝導が発現する」というこれまでの理解を覆す驚きの結果である。物性相図に反強磁性の領域がないので、反強磁性ゆらぎが超伝導電子対の形成に効いているのかわからない。彼らは、薄膜試料は体積に対する表面積が大きいので、過剰酸素をこれまでになく除去したために超伝導が発現したと主張している。いいかえると、これまでの結果は、過剰酸素の除去が不十分だったためとのことである。しかし、当時はこの結果はあまりクローズアップされなかった。それは、これまでの理解とあまりに違うので簡単には受け入れられなかったこと、薄膜試料だったために、過剰酸素がどれくらい除去されたのか、磁性はどうなっているのかなどがわからなかったことに加え、何より、母物質で超伝導を示す薄膜をつくれるグループがほかになく、再現性がチェックできなかったことが理由であった。

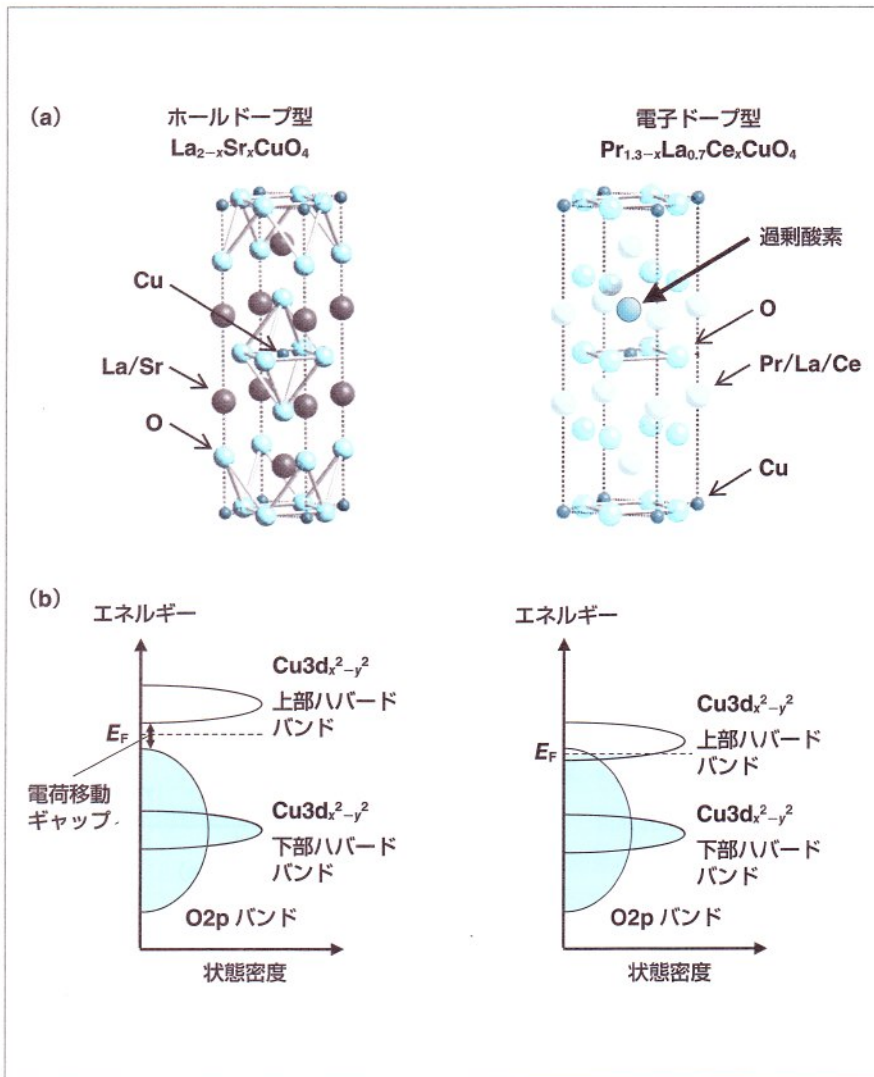
その後、いまから5、6年ほど前、東京農工大の同じグループと東北大学のグループが母物質の多結晶試料を用いて超伝導を発現させることに成功し



た^{9),10)}。この頃から電子ドープ型銅酸化物の母物質での超伝導(ノンドープ超伝導)が徐々にクローズアップされてきたように思う。われわれのグループは、母物質から幅広い電子濃度領域で発現する「新しい超伝導」のメカニズムに迫るために、単結晶試料で超伝導を発現させることを試みている。単結晶は精密な物性測定に不可欠なバルク試料なので、単結晶で超伝導が発現すればそのメカニズムの研究は一気に加速するだろう。本稿では、セリウム(Ce)を置換した電子ドープ型超伝導体 $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の単結晶において、過剰酸素を除去するための還元処理を工夫した結果、これまでは反強磁性絶縁体とされていた低いCe濃度の試料で超伝導が発現することと、これらの単結晶とノンドープ超伝導体 $\text{La}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{CuO}_4$ の多結晶試料において、還元処理による電子状態の変化を電気抵抗率とミュオンスピン緩和(μSR)の測定を中心に調べた結果について紹介

〈図1〉ホールドープ型と電子ドープ型銅酸化物高温超伝導体の物性相図

(a)これまでの物性相図と(b)電子ドープ型で新しく提案された物性相図。 T_N は反強磁性転移温度。新しい電子ドープ型の相図では、反強磁性秩序領域がなく、超伝導領域が母物質($x=0$)から幅広いCe濃度領域でみられる。



〈図2〉214系銅酸化物高温超伝導体の結晶構造と電子構造モデル

(a)ホールドーブ型と電子ドーブ型における結晶構造と(b)母物質の電子構造モデル。 E_F はフェルミエネルギー。ホールドーブ型はCuのまわりに6つの酸素が配位した8面体構造を有するのに対し、電子ドーブ型はCuと酸素の平面4配位構造を有する。ホールドーブ型では、 $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ の上部/ハバードバンドと酸素の2pバンドのあいだに電荷移動ギャップが開いて絶縁体であるが、電子ドーブ型ではギャップが閉じて金属になる。

する^{11)~13)}。また、電子ドーブ型における新しい超伝導を、強い電子相関に基づく電子構造モデルで理解できることについて説明し、最後に今後の研究の展開について述べたい。

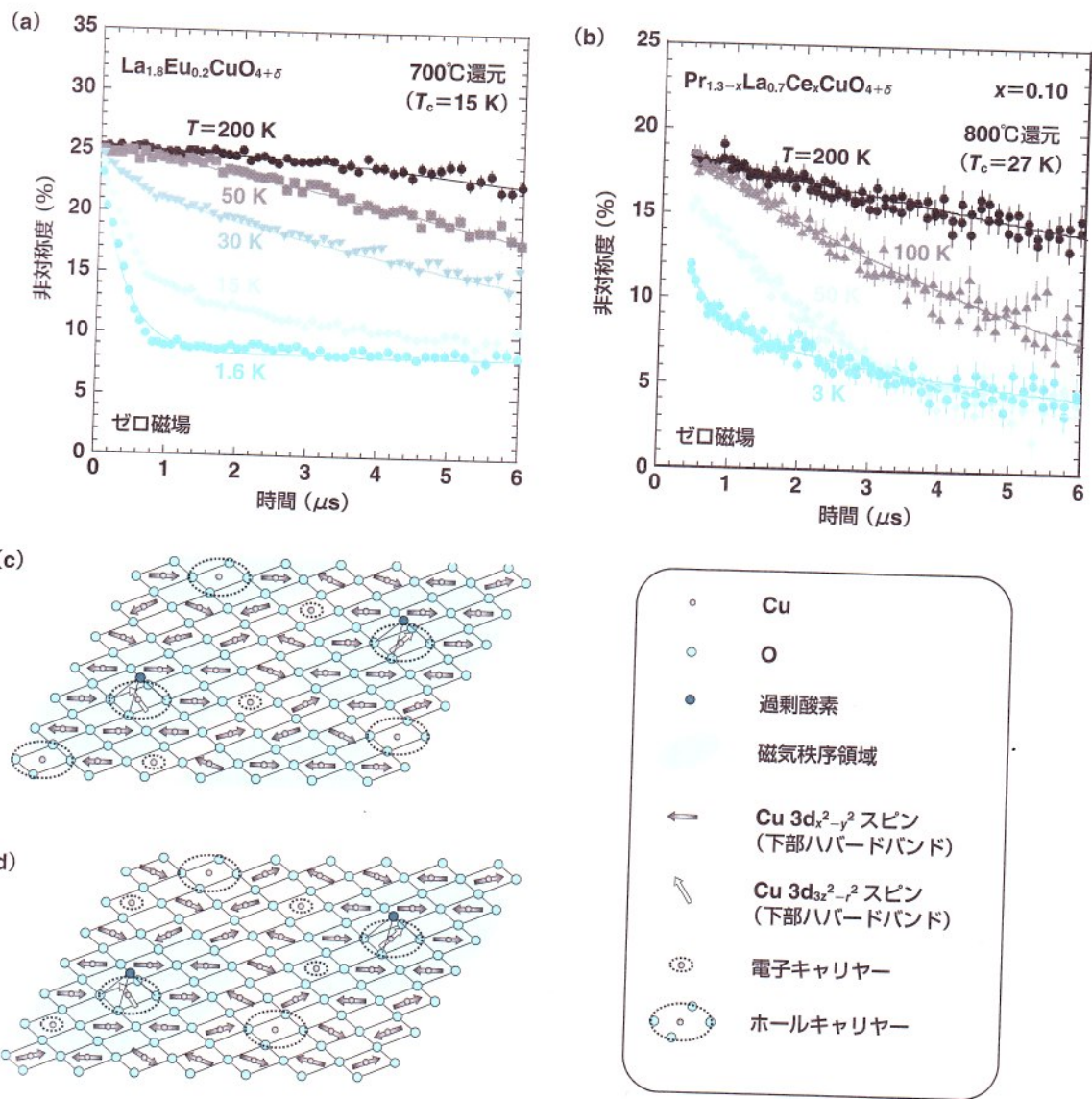
バルク試料でノンドープ超伝導の正体を探る

$\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の単結晶試料は、溶媒移動型浮遊帯域法を用いて作製した。体積に対する表面積の割合が薄膜よりも小さい単結晶から過剰酸素をとり除くためには、長時間の還元処理が必要になる。しかし、単結晶を強い還元雰囲気長時間さらすと、酸素の拡散速度が遅いため、試料の内部から過剰酸素が抜ける前に表面から必要以上に酸素が抜けて、試料が分解してしまう。そこで、われわれは、過去に行われていた還元方法¹⁴⁾を改良して、単

結晶を同じ組成の粉末試料で覆って還元処理を行い、単結晶の表面を保護しながら内部の過剰酸素を除去することを試みた。また、従来の還元処理は、不活性ガス中において約950°Cで短時間で行うのが主流だったが、過剰酸素の除去をより促すために、およそ 10^{-4} Paの真空中、低温、長時間で行った。

Ceを置換した $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の $x=0.10$ の単結晶においてab面内電気抵抗率を測定した。その結果、as-grown試料では超伝導は発現しないが、還元した試料では金属的な温度依存性を示し、約28 Kで電気抵抗率がゼロになって超伝導を示した。 $x=0.10$ という組成は、従来の還元方法では超伝導を示さなかった¹⁵⁾、今回用いた還元方法が効果的に働いて、いままでになく過剰酸素が除去できたために超伝導が発現したと思われる。最近では、さらにCe濃度が低い $x=0.05$ でも超伝導を発現させることに成功している。残念ながら、母物質である $x=0$ ではまだ超伝導は発現していない。これは、Ce濃度が低くなるとともに、作製した試料のなかに含まれる過剰酸素の量が多くなり、除去するのが難しくなっていくためである。

還元処理による電子状態の変化を調べるために、東京大学の藤森グループに単結晶試料を提供し、角度分解光電子分光の測定を行ってもらった。 $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.10$)の単結晶を用いた測定の結果、as-grown試料では反強磁性秩序の形成に由来する反強磁性ギャップがフェルミ面上で形成されるが、還元した超伝導試料では反強磁性ギャップが消えることが明らかになった¹⁶⁾。これは、過剰酸素がいままでになく除去されて、反強磁性



〈図3〉電子ドーピング型銅酸化物高温超伝導体のミュオンスピン緩和スペクトルとCuO₂面の電子状態

(a) ノンドープ超伝導体La_{1.8}Eu_{0.2}CuO_{4+δ}と(b)Ceを置換したPr_{1.3-x}La_{0.7}Ce_xCuO₄(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¹³⁾。どちらも低温でミュオンスピンの速い緩和がみられ、短距離の磁気秩序が形成されていることがわかる。(c)La_{1.8}Eu_{0.2}CuO₄と(d)Pr_{1.3-x}La_{0.7}Ce_xCuO₄(x=0.10)における基底状態でのCuO₂面の電子状態モデル。(c)では過剰酸素が多いので、短距離磁気秩序領域が大きくて常磁性(超伝導)領域が少ないが、(d)では過剰酸素が少ないので、超伝導領域が大きくなっている。

秩序が抑制されたためと考えられる。

還元処理による銅(Cu)スピン状態の変化を調べるために、Pr_{1.3-x}La_{0.7}Ce_xCuO₄(x=0.10)の単結晶とLa_{1.8}Eu_{0.2}CuO₄の多結晶を用いてμSR測定を行った。測定は、茨城県東海村のJ-PARC物質生命科学研究所と、スイスのポールシェラー研究所で実施した。その結果、as-grown試料

では長距離の反強磁性秩序の形成によるミュオンスピン回転が観測されたが、還元して超伝導を示す試料では、〈図3a, b〉に示すように短距離の反強磁性秩序の形成を示すスペクトルが観測された。また、試料中の磁性体積分率を見積もった結果、短距離秩序が形成される領域はLa_{1.8}Eu_{0.2}CuO₄のほうが大きいこともわかった。これらの

試料では、磁化率と比熱の測定からバルク超伝導が発現していることがわかっている。したがって、試料中で短距離秩序と超伝導が共存していることが明らかになった。この短距離秩序は、試料中にわずかに残留する過剰酸素が原因で形成されると考えられる。〈図3c, d〉にCuO₂面におけるキャリアとCuスピンの状態のモデルを示

す。過剰酸素は直下のCuO₂面の静電ポテンシャルの乱れを誘起する。これが伝導キャリアの局在をもたらし、Cuスピンの反強磁性秩序が形成される。静電ポテンシャルの乱れは過剰酸素のまわりに限定されるため、磁気秩序が短距離になり、過剰酸素から遠い領域で超伝導が発現する。このように過剰酸素によって反強磁性秩序が誘起されるのは、Cuスピンのゆらぎが存在するためである。実際、千葉大学の小堀グループが、還元したわれわれのPr_{1.3-x}La_{0.7}Ce_xCuO₄の単結晶を用いて測定した核磁気共鳴分光法(NMR)の結果から、 $x = 0.10$ と 0.15 で反強磁性的なCuスピンゆらぎが存在することを明らかにしている¹⁷⁾。したがって、電子ドープ型銅酸化物の新しい超伝導が、強い電子相関によるCuスピンゆらぎのもとで発現している可能性が高い。

われわれは、これらの実験結果をもとに、ノンドープ超伝導を説明する電子構造モデルを提案している。〈図2b〉のように、ホールドープ型の母物質では、強い電子相関のためにCuの3d_{x²-y²}軌道のバンドが上部ハバードバンドと下部ハバードバンドの2つに分裂している。そのあいだに酸素の2pバンドの上端が位置して、Cuの3d_{x²-y²}軌道の上部ハバードバンドと酸素の2pバンドのあいだにエネルギーギャップ(電荷移動ギャップ)が開いている。これまでは電子ドープ型の母物質も同様の電子構造モデルが成り立つと考えられてきたが、これは絶縁体のモデルなので超伝導は発現しそうもない。

ここで重要なのが結晶中のCuの配位数である。〈図2a〉に示すように、ホールドープ型の結晶中ではCuは酸

素が6配位した8面体構造をとる。一方、電子ドープ型のCuは酸素が4配位した平面構造をとる。つまり、電子ドープ型のほうがCuに電子が入りやすい環境にある。これを電子構造モデルで考えると、Cuの3d_{x²-y²}軌道のエネルギーが下がることに相当する。Cuの3d_{x²-y²}軌道のエネルギーが下がって酸素の2pバンドと重なったら、電荷移動ギャップが閉じて重なり合ったバンド間で電子の再分配が起こり、Cuの3d_{x²-y²}バンドには電子が、酸素の2pバンドにはホールがそれぞれ入る。すなわち、フェルミ準位に有限の状態密度が生成するので、金属的な伝導と超伝導が実現することを説明できる。一方、過剰酸素が入ると、過剰酸素の直下のCuの配位数が4から5に増加するので、Cuの3d_{x²-y²}軌道のエネルギーは上がって電荷移動ギャップが開く。したがって、過剰酸素が多く入ったas-grown試料は絶縁体になる。このモデルでは、電子ドープ型にはホールキャリアと電子キャリアが存在することになるが、われわれは、Pr_{1.3-x}La_{0.7}Ce_xCuO₄の単結晶を用いたホール抵抗率の測定において、マルチキャリアの存在を示唆する結果を得ている。

ノンドープ超伝導の意義と今後の展望

これまで、銅酸化物では母物質の反強磁性絶縁体にキャリアをドープすると超伝導が発現すると考えられてきた。鉄系超伝導体でも母物質の反強磁性体にキャリアをドープすると超伝導が発現するものが多い。一方、電子ドープ型銅酸化物における超伝導は、結晶構造に由来する特異な電子構造の

ために、意図的にキャリアをドープしなくても超伝導が発現する可能性が高い。これは、新しい超伝導物質を創製する1つの道筋を与えるかもしれない。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る必要がないからである。また、過剰酸素を導入することで超伝導が壊れて絶縁体になる。これは、わずかな量の酸素の出し入れによって電気伝導性が劇的に変わることを意味する。この「酸素エンジニアリング」とでもいうべき手法が、今後、さまざまな機能性物質の開発に用いられていくかもしれない。

電子ドープ型銅酸化物の母物質にホールをドープするアイデアも生まれている^{10),18)}。〈図1b〉に示す新しい相図のように、母物質に電子をドープするとT_cは単調に低下していく。では、母物質にホールをドープするとT_cはどうか。もし単調に増加したら母物質という概念はなくなるし、より高いT_cをもつ超伝導体の合成につながるかもしれない。

ノンドープ超伝導に関する現状の問題点は、還元処理によって試料のどこからどれくらいの酸素が抜けているのかがわかっていないことである。過剰酸素が抜けているのは間違いのないと思われるが、超伝導の舞台であるCuO₂面の酸素は抜けていないのか、試料の表面と内部で酸素が抜ける量が違うのかなど、不明な点が多い。結晶内の各位置での酸素量は中性子回折で調べることができるが、還元処理によって変化する酸素量がわずかなので簡単ではないようである。過剰酸素は必ずしもCuO₂面にホールを供給していないことがわかっているが、結晶中の酸素量を確定させればキャリア濃

量子の匠

実験量子力学入門



勝本信吾 著

A5・292頁

定価(本体2,000円+税)

ISBN 978-4-621-08401-4

まるで『見える』かのような
量子力学の教科書。

最近可能となった微細加工を利用した実験などで、量子力学の世界を視覚的・感覚的に理解しやすく解説する入門教科書。最新のビジュアルな実験結果をふんだんに使用し、人工量子系を用いて量子力学の論理を簡潔に浮き彫りにします。また、不必要な数学的煩雑さを避けるために、コンピュータ・グラフィックをふんだんに使用して数式の内容をできる限り視覚的に表現し、直感的な把握から理解を促す工夫がなされているのも本書の大きな特色です。

目次

- 第1章 量子の世界への招待
- 第2章 「波」について
- 第3章 波動力学
- 第4章 1次元の量子力学
- 第5章 さまざまなポテンシャル
- 第6章 粒子の統計
- 第7章 細いすき間を通過する電子
- 第8章 角運動量
- 第9章 スピン
- 第10章 3次元中心力ポテンシャル
- 付録A 量子力学と近似
- 付録B 数学公式・他

丸善出版株式会社

〒101-0051 東京都千代田区神田神保町2-17
TEL (03) 3512-3256 FAX (03) 3512-3270
<http://pub.maruzen.co.jp/>

度に関する情報が得られ、ノンドープ超伝導の詳細が明らかになるだろう。なお、平均のキャリア濃度は角度分解光電子分光から得られるフェルミ面の大きさからも見積もられており、 $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の単結晶では T_c が電子濃度にほとんど依存しないという興味深い結果が得られている¹⁶⁾。また、試料の表面と内部のCuスピン状態の違いに関しては、J-PARC物質生命科学研究施設に建設中の「超低速ミュオンビーム」を用いて調べることができるだろう。今後も、日本発の銅酸化物高温超伝導のトピックスについて、世界を先導するような精力的な研究が続いていくことを願っている。

★ ★ ★

本稿の内容は、森陽介、高橋晶、今野巧也、扇太郎、M. A. Baqiya、鈴木謙介、倉嶋晃士、川股隆行、加藤雅恒、高松智寿、渡邊功雄、幸田章宏、宮崎正範、門野良典、小黒英俊、淡路智の諸氏との共同研究によるものです。この研究は、科学研究費補助金23540399、23108004、上智大学学術研究特別推進費(重点領域研究費)の援助のもとに実施されました。

参考文献

- 1) A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov and S. I. Shylin: *Nature* **525**, 73(2015).
- 2) J. G. Bednorz and K. A. Müller: *Z. Phys.* **64**, 189(1986).
- 3) Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida: *Nature* **337**, 345(1989).
- 4) Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono: *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296(2008).
- 5) P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, A. J. Schultz, J. L. Peng and R. L. Greene: *Phys. Rev. B* **49**, 15322(1994).
- 6) P. K. Mang, S. Laroche, A. Mehta, O. P. Vajk, A. S. Erickson, L. Lu, W. J. L. Buyers, A. F. Marchall, K. Prokes and M. Greven: *Phys. Rev. B* **70**, 094507(2004).
- 7) A. Tsukada, Y. Krockenberger, M. Noda, H. Yamamoto, D. Manske, L. Alff and M. Naito: *Solid State Commun.* **133**, 427(2005).
- 8) O. Matsumoto, A. Utsuki, A. Tsukada, H. Yamamoto, T. Manabe and M. Naito: *Physica C* **469**, 924(2009).
- 9) S. Asai, S. Ueda and M. Naito: *Physica C* **471**, 682(2011).
- 10) T. Takamatsu, M. Kato, T. Noji and Y. Koike: *Appl. Phys. Express* **5**, 073101(2012).
- 11) T. Adachi, Y. Mori, A. Takahashi, M. Kato, T. Nishizaki, T. Sasaki, N. Kobayashi and Y. Koike: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 063713(2013).
- 12) 足立匡, 小池洋二: *固体物理* **49**, 333(2014).
- 13) T. Adachi, A. Takahashi, K. M. Suzuki, M. A. Baqiya, T. Konno, T. Takamatsu, M. Kato, I. Watanabe, A. Koda, M. Miyazaki, R. Kadono and Y. Koike: *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 114716(2016).
- 14) M. Brinkmann, T. Rex, H. Bach and K. Westerholt: *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4927(1995).
- 15) X. F. Sun, Y. Kurita, T. Suzuki, S. Komiya and Y. Ando: *Phys. Rev. Lett.* **92**, 047001(2004).
- 16) M. Horio, T. Adachi, Y. Mori, A. Takahashi, T. Yoshida, H. Suzuki, L. C. C. Ambolode II, K. Okazaki, K. Ono, H. Kumigashira, H. Anzaki, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, D. Ootsuki, K. Sawada, M. Takahashi, T. Mizokawa, Y. Koike and A. Fujimori: *Nat. Commun.* **7**, 10567(2016).
- 17) M. Yamamoto, Y. Kohori, H. Fukazawa, A. Takahashi, T. Ohgi, T. Adachi and Y. Koike: *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 024708(2016).
- 18) T. Takamatsu, M. Kato, T. Noji and Y. Koike: *Phys. Procedia* **58**, 46(2014).