

電子キャリア注入型(T'構造)銅酸化物超伝導体の還元処理による電子・スピン状態の変化 –ノンドープ超伝導の発現メカニズムを提案–

銅酸化物高温超伝導体の超伝導のメカニズムを理解するためには、物性相図を明らかにすることが重要である。T'構造を有する電子キャリア注入型銅酸化物の薄膜試料において、過剰な酸素を効果的に取り除くことで、電子キャリアを注入しなくても超伝導が発現する、所謂ノンドープ超伝導が報告された。これが真実であれば、所謂T構造をもつホールキャリア注入型銅酸化物で見られるような、モット絶縁体にキャリアを注入して超伝導が発現するという物性相図とは異なるため、電子型の電子対形成のメカニズムがホール型とは異なるかもしれない。しかし、薄膜試料であるため、酸素量の同定や磁気特性など、不明な点が多く、詳細は明らかではない。したがって、単結晶を用いた詳細な物性測定が望まれていた。

最近、東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻のメンバーを中心とする研究グループは、T'構造を持つ電子型銅酸化物における過剰酸素の新しい除去手法（還元手法）を開発し、今までは絶縁体と思われていた電子型 $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の $x = 0.10$ の単結晶試料で超伝導を発現させることに成功した。また、磁場中での電気抵抗率の測定結果に基づいて、ノンドープ超伝導が強い電子相関に基づく電子エネルギーバンド構造（図1）で理解できることを提案した。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 *Journal of the Physical Society of Japan* (JPSJ) の 2013 年 6 月号に掲載された。

T構造をもつホール型銅酸化物は、強い電子相関に基づく反強磁性モット絶縁体にホールを注入することで反強磁性長距離秩序が壊れて超伝導が発現することから、反強磁性的なスピンのゆらぎが電子対の形成に効いていると考えられている。一方、T'構造をもつ電子型銅酸化物においてノンドープ超伝導が観測されたことから、電子型では電子相関が弱く、基底状態は金属的であると提案された。しかし、ホール型と電子型で異なる基底状態を示す理由は明らかではなかった。

一方、本研究において、磁場中で電気抵抗率を測定した結果、還元とともにキャリアが強局在状態から近藤効果を示す金属状態へと移り変わり、また、反強磁性のゆらぎに起因する擬ギャップが還元とともに消失することがわかった。これらの結果とノンドープ超伝導を同時に説明するものとして、本研究では、図1に示す強い電子相関に基づくバンド構造が提案された。これによると、T'構造特有のCuの平面4配位構造のため、Cuの3d軌道のエネルギーが低下し、 $3d_{x^2-y^2}$ の上部ハバードバンド(UHB)と酸素の2pバンドが混成することで、フェルミ面に有限の状態密度が現れ、ノンドープでも超伝導が発現してもよいことがわかる。一方、過剰な酸素が取り込まれると、過剰酸素の直下のCuに $3d_{3z^2-r^2}$ の下部ハバードバンド(LHB)に起因する局在スピンの現れ、近藤効果が観測される。過剰な酸素がさらに増えると、静電ポテンシャルの乱れのためにキャリアが強局在するというものである。本研究成果は、ノンドープ超伝導と還元による電子・スピン状態の変化を同時に説明するバンド構造を提案したことで、多くの研究者の注目を集めている。今後は、 $x = 0$ の単結晶でノンドープ超伝導を発現させ、詳細な物性を調べていくことで、電子型の超伝導の発現メカニズムが解明されることが期待される。

原論文

[Evolution of the Electronic State through the Reduction Annealing in Electron-Doped \$\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}\$ \(\$x = 0.10\$ \) Single Crystals: Antiferromagnetism, Kondo Effect and Superconductivity](#)

[Tadashi Adachi, Yosuke Mori, Akira Takahashi, Masatsune Kato, Terukazu Nishizaki, Takahiko Sasaki, Norio Kobayashi, and Yoji Koike: J. Phys. Soc. Jpn. 82 \(2013\) 063713](#)

問合せ先：足立 匡（上智大学理工学部機能創造理工学科）

小池 洋二（東北大学大学院工学研究科）

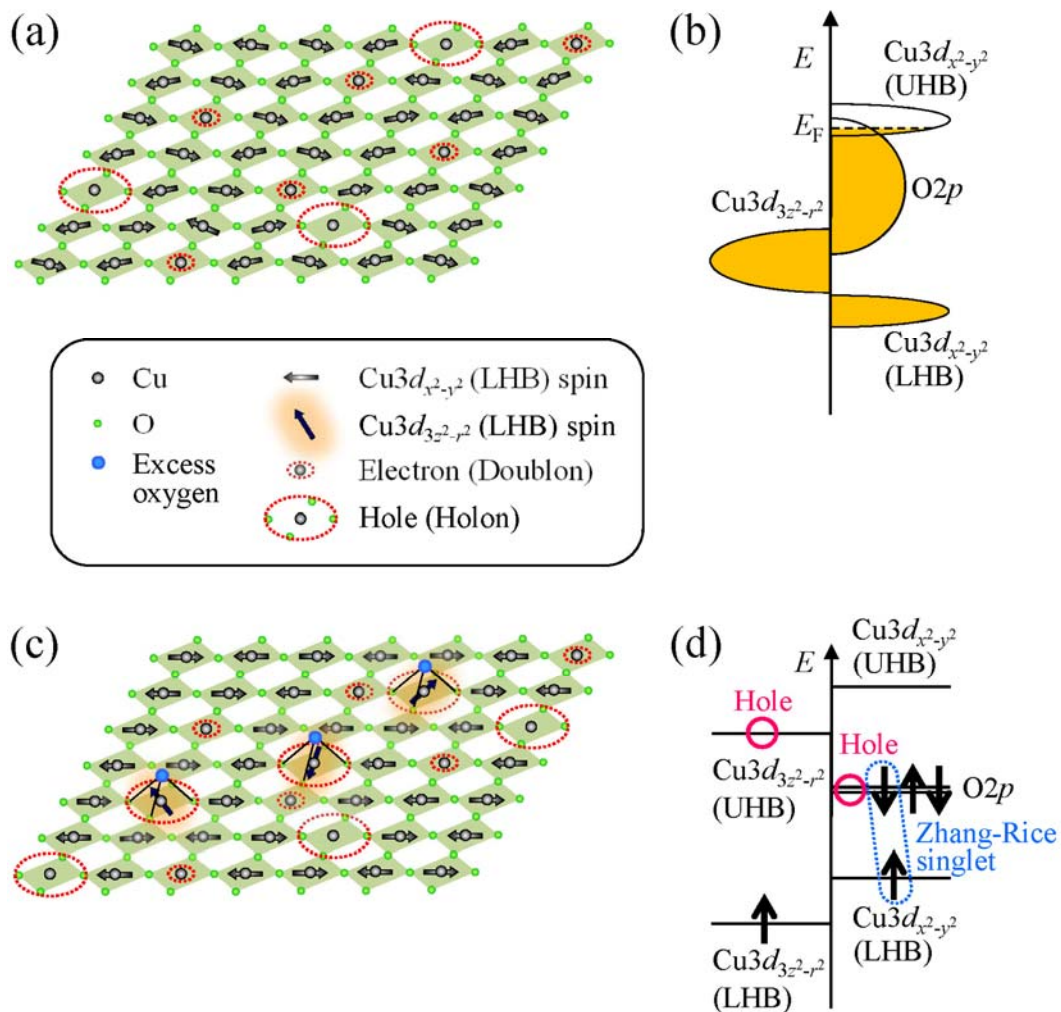


図 1. T' 構造をもつ電子キャリア注入型銅酸化物超伝導体の母物質における(a) CuO_2 面内の電子・スピン状態と(b)電子エネルギーバンド構造. Cu の平面 4 配位構造に由来する Cu の $3d$ バンドのエネルギーの低下により、Cu の $3d_{x^2-y^2}$ の上部ハバードバンド (UHB) と O の $2p$ バンドが混成してフェルミ面に有限の状態密度が現れ、 CuO_2 面内に電子キャリアとホールキャリアが生成されている. (c) Cu の直上に過剰酸素が取り込まれた場合の CuO_2 面内の電子・スピン状態と(d)過剰酸素の直下の Cu と O の電子エネルギーレベル. 過剰酸素が直下の Cu と O にホールを 2 個供給する. 1 つは O の $2p$ バンドに入り、Cu の $3d_{x^2-y^2}$ の下部ハバードバンド (LHB) のスピンと Zhang-Rice 一重項を形成する. もう 1 つは $3d_{3z^2-r^2}$ の UHB に入り、 $3d_{3z^2-r^2}$ の下部ハバードバンド (LHB) のフリースピンが CuO_2 面上に誘起される.