

d^1 正方格子をもつ新超伝導体 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$

銅酸化物における高温超伝導の発見は、その高い転移温度 T_c によって多くの研究者を魅了し、さらなる高い T_c を持つ新規超伝導の探索へと駆り立ててきた。しかし、1986 年の発見から 30 年が経とうとする現在でも、銅酸化物超伝導の発現機構は解明されておらず、高温超伝導探索の明確な指針は立っていない。銅酸化物超伝導体の特徴としては、① 層状物質であり CuO_2 正方格子を有する、② $3d$ 軌道にホールが 1 つ入った $3d^9$ 電子状態、③ ヤーン-テラー歪に由来する電子のハーフフィリング状態が挙げられる。これらの特徴を有する、あるいは対比となる特徴をもつ超伝導物質の発見は重要である。

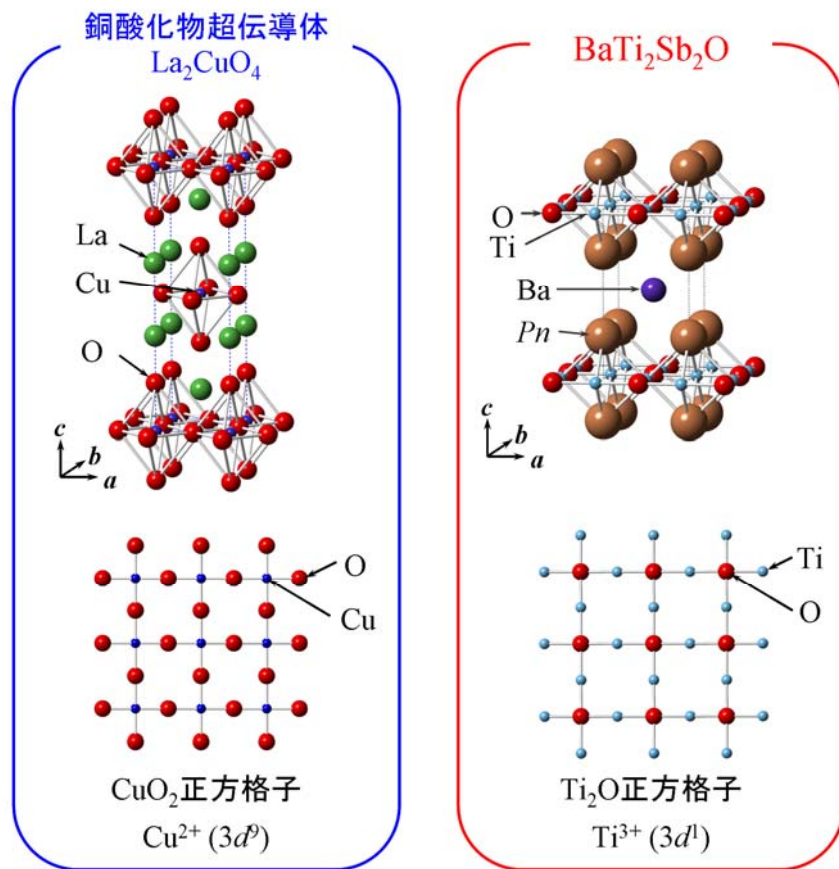


図 1. 銅酸化物超伝導体 La_2CuO_4 の結晶構造 (左)、新超伝導体 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ の結晶構造 (右)。

La_2CuO_4 は $3d^9$ の CuO_2 正方格子、 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ は $3d^1$ の Ti_2O 正方格子を有する。

②に関連して、 $3d$ 軌道に電子が 1 つ入る系は、 $3d$ 軌道にホールが 1 つ入る銅酸化物とは対称的な電子状態をとるため、以前より理論的に興味をもたれていた。例えば、銅酸化物 $\text{La}_2\text{Cu}^{2+}\text{O}_4$ (図 1 左) と同じ構造をとる $\text{AE}_2\text{V}^{4+}\text{O}_4$ ($\text{AE} = \text{Ba}, \text{Sr}$) などの V^{4+} や Ti^{3+} を含む酸化物が有力な候補物質として挙げられる。しかしながら、銅酸化物ではヤーン-テラー効果により e_g 軌道の縮退が解けるのに対し (特徴③)、これらの酸化物では VO_6 、 TiO_6 八面体の t_{2g} 軌道の縮退を解くのが困難であるため (解けたとしてもエネルギー差は小さいため) ハーフフィリングが実現していない。よって、銅酸化物と対称的な電子状態をとる超伝導体を実現することは困難とされていた。

京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻の矢島健、中野晃佑、陰山洋らは、単純な酸化物ではなく、混合アニオン系となるニクタイト酸化物では t_{2g} 軌道の縮退が解け、ハーフフィリングの d^1 電子状態が実現可能であると考え、超伝導体の探索を行った。その結果、新物質 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ の合成に成功し、同物質が 1.2 K において超伝導転移を示すことを明らかにした。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 2012 年 10 月号に掲載された。

新超伝導体 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ は図 1 右に示すように、銅酸化物類似の層状構造をとり、銅酸化物が CuO_2 正方格子を有するのに対し、 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ は Ti_2O 正方格子を有する。また、 Ti^{3+} には 2 個の O^{2-} と 4 個の Sb^{3-} が配位するという特異な配位状態をとることから、これにより軌道の縮退が解け、 $3d^1$ のハーフフィリング状態が実現する。本研究の成果は、銅酸化物高温超伝導体と対称的な電子状態をもつ超伝導体の初めての例を提示したことになる。今回の発見は、銅酸化物高温超伝導の発現機構の解明に役立つと同グループは指摘する。本論文のオンライン出版のわずか一週間後に、米国グループによって類似物質の超伝導の報告がなされるなど、既に、本物質系での超伝導探索の熾烈な競争が始まっている。今後の研究で超伝導転移温度のさらなる上昇が期待される。

原論文

[Superconductivity in \$\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}\$ with a \$d^1\$ Square Lattice](#)

[Takeshi Yajima, Kousuke Nakano, Fumitaka Takeiri, Toshio Ono, Yuko Hosokoshi, Yoshitaka Matsushita, James Hester, Yoji Kobayashi, and Hiroshi Kageyama: J. Phys. Soc. Jpn. 81 \(2012\) 103706](#)

情報提供

矢島 健（京都大学大学院工学研究科）

陰山 洋（京都大学大学院工学研究科）