

反強磁性の影響がない高温超伝導状態を観測

1. 発表者

堀尾真史（東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 大学院生）

足立 匡（上智大学工学部機能創造理工学科 准教授）

小池洋二（東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻 教授）

藤森 淳（東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 教授）

2. 発表のポイント

- ◆ 反強磁性（注1）の影響が強く残ることで知られる電子ドーピング型銅酸化物高温超伝導体（注2）で、反強磁性の影響が排除された超伝導状態を初めて観測。
- ◆ 反強磁性秩序を排除することにより、超伝導臨界温度の上昇とともに、超伝導が実現される電子濃度領域が大きく広がることを観測。
- ◆ 高温超伝導の物理の根幹をなす超伝導と反強磁性の関係に再検討の必要性をもたらす。

3. 発表概要

銅酸化物高温超伝導体では反強磁性絶縁体である母物質に電子あるいは正孔をドーピングすることで超伝導が発現しますが、電子をドーピングした場合には反強磁性の影響が強く、超伝導状態でも反強磁性が共存しているものと考えられてきました。

今回、東京大学大学院理学系研究科物理学専攻の堀尾真史大学院生、藤森淳教授、上智大学工学部機能創造理工学科の足立匡准教授、東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻の小池洋二教授らの研究グループは、高エネルギー加速器研究機構（KEK）及び広島大学との共同研究で、放射光施設 Photon Factory と広島大学放射光科学研究センター（HiSOR）を用いることによって、反強磁性の影響のない高温超伝導状態を世界で初めて観測し、その超伝導状態が従来考えられていたよりも広い電子濃度領域で、しかもより高温まで実現されていることを明らかにしました。本研究は、超伝導と反強磁性の関係を最重要視してきたこれまでの高温超伝導の物理の根幹部分に見直しを迫る重要な成果です。

本成果の詳細は、2016年2月4日に英国科学誌「Nature Communications」でオンライン公開されます。

4. 発表内容

① 研究背景

1911年に水銀で超伝導が実現されて以来さまざまな物質で超伝導が報告されてきましたが、その観測には液体ヘリウムを要するほど転移温度が低く、それが応用上の障

壁となっていました。しかし 1986 年に銅酸化物で超伝導が発見され、物質によっては液体窒素温度（ -196°C ）以上でも超伝導が実現できるようになりました。低損失の送電線や超伝導磁石など応用面の開発が進む一方、その高温超伝導の機構解明に向けて精力的に研究が続けられています。

銅酸化物では、反強磁性絶縁体の構成元素の一部を別の元素に置き換え、電子または正孔をドーピングすることで超伝導が発現します。正孔ドーピング型ではごく少量の元素置換で反強磁性秩序が消え、広い正孔濃度で超伝導が発現しますが、電子ドーピング型では反強磁性秩序が根強く残り、非常に狭い電子濃度領域でしか超伝導が実現されません。この両者の違いの原因を理解することが、銅酸化物での高温超伝導の機構を解明するためには不可欠であると言えます。

電子ドーピング型の銅酸化物超伝導体では、結晶成長時に不純物酸素が取り込まれやすく、それが反強磁性秩序を安定させ、超伝導を阻害すると考えられています。不純物酸素を取り除くために結晶成長後に還元アニール（注 3、図 1(a)）が行われますが、それでも超伝導が発現する領域は狭い範囲に限られ、反強磁性が超伝導状態にあっても生き残り、超伝導と共存するとされてきました。一方、電子ドーピング型、正孔ドーピング型高温超伝導体ともに反強磁性の効果は超伝導発現に重要とも考えられてきており、反強磁性揺らぎが超伝導を引き起こす原因として長年最有力視されてきました。

② 最近の研究動向

2013 年に上智大学の足立匡准教授、東北大学の小池洋二教授らの研究グループにより、“プロテクト・アニール”という、より効果的に不純物酸素を取り除くことのできる新たなアニール方法（図 1(b)）が開発されました。この手法では、試料を同じ化学組成の粉末試料で包み込んだ状態でアニールが行われます。従来のアニール方法では、試料の表面が分解されやすく十分にアニールができないという問題がありましたが、プロテクト・アニール法では、粉末試料で試料表面を守ることにより表面の分解を防ぎながら、強力なアニールを施すことができるようになりました。その結果、これまでは反強磁性絶縁体であり超伝導が発現しないとされていた電子ドーピング量の少ない試料でも超伝導が実現できるようになってきており、その電子状態の解明が切望されていました。

③ 本研究の内容と成果

本研究では、プロテクト・アニールされた電子ドーピング型銅酸化物高温超伝導体（化学組成 $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.10$)) の示す超伝導と反強磁性の性質を調べるため、東京大学を中心とする研究グループが角度分解光電子分光（ARPES、注 4）測定を行いました。ARPES 測定によって固体中の電子が形成するバンド構造を直接的に観測することができ、反強磁性の強さを調べることができます。図 2(a)に示すように、アニ

ールを施していない試料では、運動量空間の一部でバンドギャップが開き、フェルミ面（注 5）が一部消失していることがわかります。これは反強磁性秩序の存在による効果で、今まで全ての電子ドーパ型銅酸化物高温超伝導体で観測されてきました。しかし、プロテクト・アニールを施した試料では、そのギャップが完全に消失していることがわかります（図 2(b)）。このことから、プロテクト・アニールされた試料では高温超伝導が発現するとともに、反強磁性が排除されていることがわかりました。

また、ARPES で測定したフェルミ面の大きさから電子濃度を見積もると、プロテクト・アニールされた試料はどれも従来の試料と同程度あるいはそれを凌ぐ高い超伝導転移温度を持っており、電子濃度は広い範囲に分布しているということがわかりました（図 3）。これは、電子ドーパ型銅酸化物高温超伝導体では狭い電子濃度領域でしか超伝導が発現しない、という従来の認識とは全く異なる結果です。

本研究により、プロテクト・アニールした試料では反強磁性の排除された、より安定した高温超伝導状態が広い電子濃度領域に渡って実現されていることがわかりました。

④ 今後の展開

本研究は、ARPES 測定による電子状態の直接観測により、電子ドーパ型銅酸化物高温超伝導体では反強磁性の排除された高温超伝導状態が広い電子濃度領域で実現されることを明らかにしました。本研究成果は従来の認識を覆し、超伝導と反強磁性の関係という、高温超伝導の物理の根幹部分について実験的・理論的な再検討を促すもので、発見以来 30 年以上経っても未解決の高温超伝導発現機構の解明に新しい方向から大きく貢献することが期待されます。今後はさらに電子ドーパ量の少ない、従来は完全な反強磁性絶縁体と考えられていた試料での超伝導の研究を進め、超伝導と反強磁性の関係をより深く詳細に明らかにすることが期待されます。

なお、本研究は、以下の研究課題の一環として行われました。

- ・文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究「超低速ミュオン顕微鏡が拓く物質・生命・素粒子科学のフロンティア」（課題番号：23108004）
- ・文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究「コンピューティクスによる物質デザイン：複合相関と非平衡ダイナミクス」（課題番号：22104010）
- ・日本学術振興会科学研究費補助金 基盤研究 A （課題番号：15H02109）

*本成果の参加者は、他に

森陽介（東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻 大学院生）

高橋晶（東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻 大学院生）

吉田鉄平（東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 助教）

鈴木博人（東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 大学院生）

Leo Cristobal C Ambolode II（東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 大学院生）

岡崎浩三（東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 助教）
小野寛太（高エネルギー加速器研究機構 構造物性研究センター 准教授）
組頭広志（高エネルギー加速器研究機構 構造物性研究センター 教授）
安齋太陽（広島大学放射光科学研究センター 特任研究員）
有田将司（広島大学放射光科学研究センター 技術員）
生天目博文（広島大学放射光科学研究センター 教授）
谷口雅樹（広島大学放射光科学研究センター 教授）
大槻大毅（東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 大学院生）
澤田慶（東京大学大学院新領域創成科学研究科複雑理工学専攻 大学院生）
高橋雅也（東京大学大学院新領域創成科学研究科複雑理工学専攻 大学院生）
溝川貴司（東京大学大学院新領域創成科学研究科複雑理工学専攻 准教授）
によって構成されています。

5. 発表雑誌

雑誌名：「Nature Communications」（2016年2月4日オンライン公開）
論文タイトル：Suppression of the antiferromagnetic pseudogap in the
electron-doped high-temperature superconductor by protect annealing
著者：M. Horio, T. Adachi, Y. Mori, A. Takahashi, T. Yoshida, H. Suzuki,
L. C. C. Ambolode II, K. Okazaki, K. Ono, H. Kumigashira, H. Anzai, M. Arita,
H. Namatame, M. Taniguchi, D. Ootsuki, K. Sawada, M. Takahashi, T. Mizokawa,
Y. Koike, and A. Fujimori

6. 注意事項

日本時間2月4日（木）午後7時（現地イギリス時間2月4日午前10時）以前の公
開は禁止されております。

7. 問い合わせ先

（研究に関すること）

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻
大学院生 堀尾 眞史（ほりお まさふみ）

TEL: 03-5841-7621 E-mail: horio@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻
教授 藤森 淳（ふじもり あつし）

TEL: 03-5841-4126 E-mail: fujimori@phys.s.u-tokyo.ac.jp

※自室に不在の場合は、こちらにご連絡ください。 携帯: 080-3709-6994

上智大学理工学部機能創造理工学科

准教授 足立 匡 (あだち ただし)

TEL: 03-3238-3402 E-mail: t-adachi@sophia.ac.jp

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻

教授 小池 洋二 (こいけ ようじ)

TEL: 022-795-7974 E-mail: koike@teion.apph.tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東京大学 大学院理学系研究科・理学部

特任専門職員 武田加奈子、准教授・広報室副室長 横山広美

TEL : 03-5841-8856 E-mail: kouhou@adm.s.u-tokyo.ac.jp

上智大学広報グループ

TEL : 03-3238-3179 E-mail: sophiapr@cl.sophia.ac.jp

東北大学大学院工学研究科 情報広報室

TEL : 022-795-5898 E-mail: eng-pr@eng.tohoku.ac.jp

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構

広報室長 岡田 小枝子 (おかだ さえこ)

TEL: 029-879-6046 E-mail: press@kek.jp

8. 用語解説

(注 1) 反強磁性

電子には自転に喩えられるスピンという内部自由度があり、上向きと下向きの 2 通りの状態をとる。隣り合った電子のスピンが互いに逆向きを向いて整列した状態を反強磁性状態という。

(注 2) 銅酸化物高温超伝導体

高温超伝導を発現する、銅を含んだ酸化物の総称。反強磁性絶縁体に電子または正孔を注入することで高温超伝導が発現する。物質によっては液体窒素温度以上で超伝導が発現するため、循環型冷凍機と組み合わせた無冷媒超伝導磁石が実用化・商品化され、超伝導を利用した低損失の送電線などの実用化も近い。

(注 3) 還元アニール

試料から酸素を取り除く目的で行われる加熱処理。窒素ガスやアルゴンガスを流したり真空引きをするなどして酸素濃度を低くした管状炉内で、試料を加熱する。

(注4) 角度分解光電子分光 (ARPES)

アインシュタインの発見した光電効果を用いた実験手法。真空紫外光を試料に照射した際に放出される電子の運動を分析することによって、結晶中の電子のエネルギーと運動量の関係 (バンド分散) を決定できる。

(注5) フェルミ面

結晶中では電子がエネルギーの低い順に状態を占有していく。全ての電子を敷き詰め終えたとき、結晶中で最大のエネルギーを持つ電子状態は、運動量空間上で曲面 (等エネルギー面) を形成する。この曲面のことをフェルミ面と呼ぶ。ARPES でフェルミ面を観測することで結晶中の電子量を見積もることもでき、フェルミ面の体積から電子濃度・正孔濃度を見積もることができる。

9. 添付資料

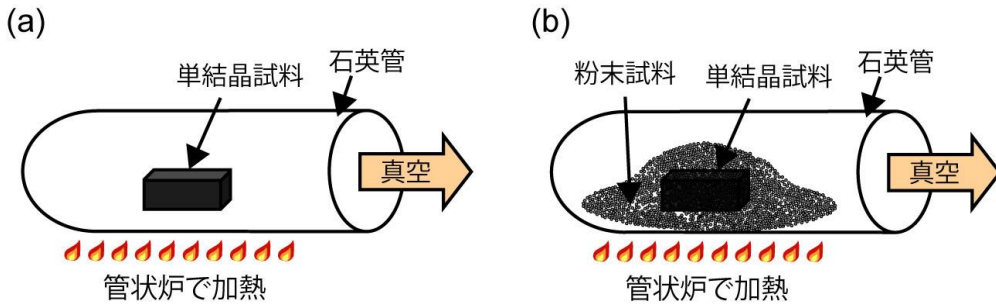


図1. (a) 従来のアニール方法の概念図。(b) プロテクト・アニール法の概念図 (T. Adachi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 82, 063713 (2013).).

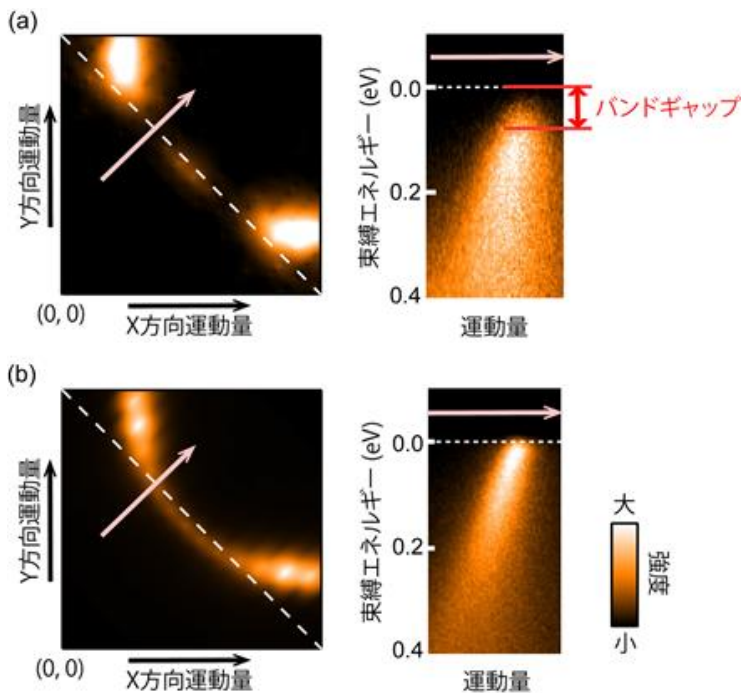


図 2. (a) アニールしていない試料のフェルミ面 (左) と矢印に沿ったバンド分散 (右)。反強磁性によるバンドギャップが開いている。
 (b) プロテクト・アニールした試料のフェルミ面 (左) と矢印に沿ったバンド分 (右)。ギャップが消失しており、反強磁性の消失を示している。

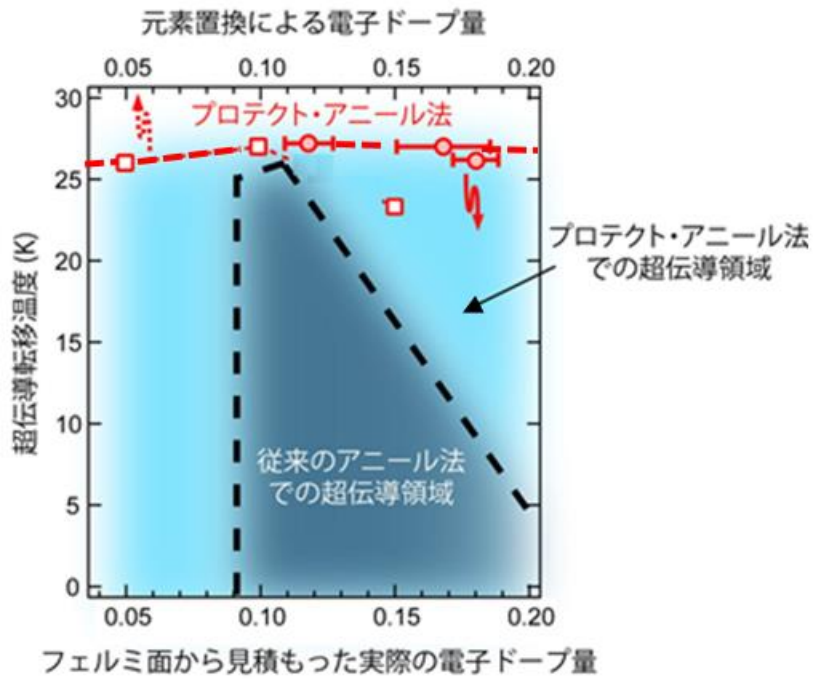


図 3. プロテクト・アニールした試料の超伝導転移温度を、フェルミ面の面積から見積もった実際の電子ドーピング量 (丸のデータ点) と元素置換による電子ドーピング量 (四角のデータ点) に対してプロットしたもの。プロテクト・アニールした試料の超伝導領域が、従来のアニール法を用いた場合と比べて広い電子濃度領域に広がり、高温になっていることがわかる。