

# 銅酸化物高温超伝導体のバンド構造と電荷ドープ機構の 統一的理解

## 背景

銅酸化物高温超伝導体が発見されてからすでに20年以上が経つが、未だに高温超伝導の発現機構の解明に至っていない。当所ではこれまで高温超伝導の発現機構の解明を目指し、銅酸化物高温超伝導体の高純度単結晶を作製し、物質内のキャリア（自由な電子または電子が抜けた正孔）を変化させたときの、キャリアの移動（電荷輸送現象）に注目してきた。電荷輸送現象を決める最も基本的な物理量の一つにホール係数<sup>\*1</sup>がある。しかし、銅酸化物高温超伝導体のホール係数は、従来の金属や半導体の枠組みでは理解できないと盲目的に信じられており、バンド構造や電荷ドープ機構との定量的関係が確立されていなかった。

## 目的

銅酸化物高温超伝導体の抵抗率及びホール係数を1000Kまで精密に測定し、キャリアの輸送現象を詳細に吟味することで、バンド構造の大枠と電荷ドープ機構の描像を確立し、超伝導発現との関係について理解する。

## 主な成果

フローティングゾーン法を用いて、典型的な銅酸化物高温超伝導体である $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) のSr置換量 $x=0$ （母物質絶縁体）から $x=0.21$ （超伝導）までの11組成の高純度単結晶を作製し、ホール効果測定によってバンド構造の大枠を決定すると共に電荷ドープ機構を以下のように明らかにした。

- 1) Sr置換量 $x=0$ の母物質絶縁体LSCOは、従来から酸素2pバンドからCu 3d状態の間に電荷移動ギャップ $\Delta_{CT}$ をもつ電荷移動絶縁体であることが知られていたが（図1）、今回初めて得られた500Kから1000Kまでのホール係数の温度依存性のデータから、初めて電荷移動ギャップに相当する熱励起型のギャップを確認することが出来た。その結果、ホール係数測定を通して観測されるバンド構造を極めて定量的に決定する事が可能になり、低温側に見えるもう一つの熱活性型ギャップ（不純物準位とのギャップ）とあわせて、母物質絶縁体のバンド構造を従来にない精度で決定した（図2）。
- 2) Sr置換した場合のホール係数においても高温に熱励起型ギャップが見られ、母物質からの連続性により、その起源が電荷移動ギャップであることが決定できた（図3）。
- 3) 電荷移動ギャップ $\Delta_{CT}$ のSr置換量 $x$ （ホール量に相当）依存性を見ると、超伝導が発現する臨界組成でも特に異常が現れず、連続的に減少していくことが分かった（図4）。この事より超伝導発現機構は1)、2)で決定したバンド構造の範囲内で考えればよいことを意味し、これにより従前から数多く提案されている、人為的で異常な状態の仮定を要求するような理論を排除することができる。

## 今後の展開

本研究により銅酸化物高温超伝導体におけるバンド構造や電荷ドープ機構との関係に関して基礎的な理解が確立できた。今後はこの基礎の上に立って、高温超伝導の発現機構の解明に迫り、室温超伝導体を探索するための指針を得る事を目指す。

主担当者 材料科学研究所 材料物性・創製領域 主任研究員 小野 新平、主任研究員 小宮 世紀

関連報告書 Shimpei Ono, Seiki Komiya, and Yoichi Ando 「Strong Charge Fluctuations Manifested in the High-Temperature Hall Coefficient of High-Tc cuprates」 Physical Review B 75 (2007) 024515.

\*1：金属や半導体に電流を流し、電流に対して直角方向から磁界を作用させると、電流と磁界の方向を含む面に対して垂直に発生する起電力の事。従来単純金属では、ホール係数は物質中のキャリア濃度に反比例する量であり、殆ど温度依存性を示さない。

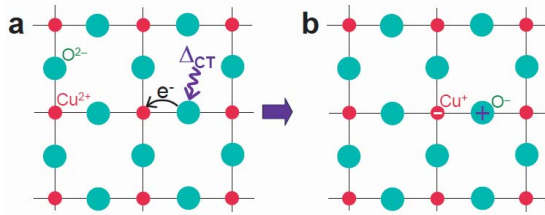


図1 CuO<sub>2</sub>面における電荷移動励起

- (a) 電荷励起ギャップDCTにより、電子がO<sup>2-</sup>からCu<sup>2+</sup>へ移動する。
- (b) 電荷移動によりOサイトに正孔、Cuサイトに電子が生成される。

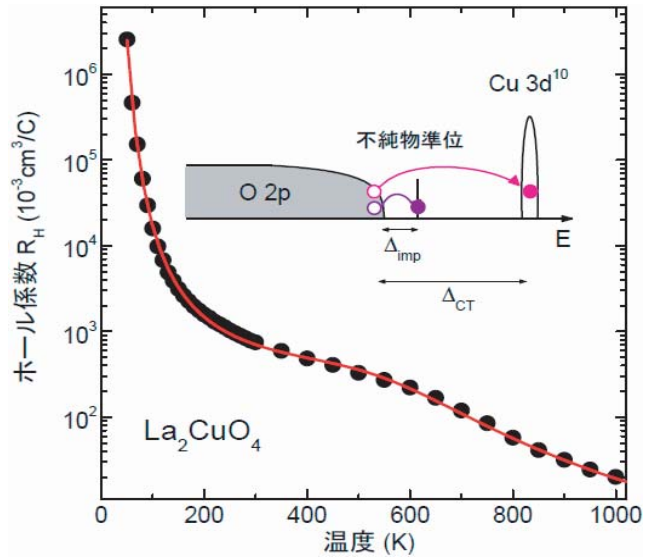


図2 La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の1000 Kまでのホール係数の温度依存性

低温は不純物ギャップD<sub>imp</sub> (O 2pから不純物準位の間) を越えて熱励起されるキャリア (紫) を、高温は電荷移動ギャップΔ<sub>CT</sub> (O 2pからCu 3d<sup>10</sup>の間) を越えて熱励起されるキャリア (ピンク) を仮定して、バンド描像で用いられる熱励起型の式でフィッティング (赤線) を行ったところ、ホール係数を低温から高温まで定量的に説明することができる。

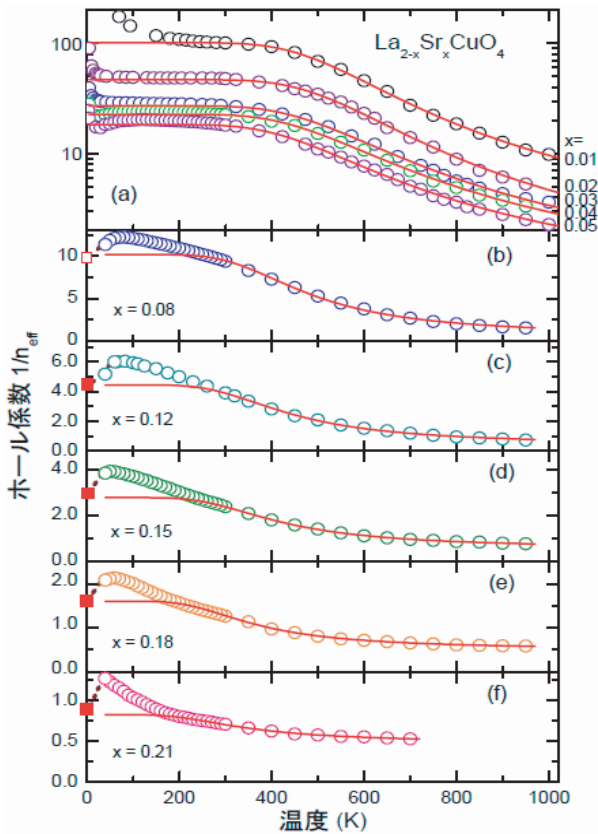


図3 幅広くキャリア濃度を変化させたLa<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>のホール係数の温度依存性

全てのキャリア濃度で高温におけるホール係数は、電荷移動ギャップΔ<sub>CT</sub>を越えて熱励起されたキャリアを仮定する (赤線) と定量的に理解出来る。

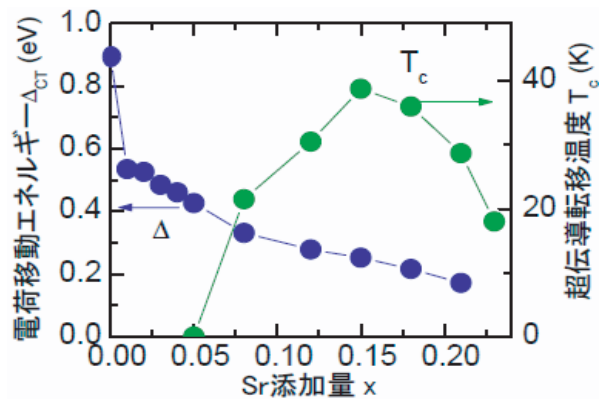


図4 La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>における電荷移動ギャップΔ<sub>CT</sub>と超伝導転移温度T<sub>c</sub>のSr添加量x依存性

電荷移動ギャップΔ<sub>CT</sub>を青で、超伝導転移温度T<sub>c</sub>を緑で示す。超伝導転移を示すSr置換量でも明らかに電荷移動ギャップを越えて熱励起されたキャリアが存在する。