T'構造銅酸化物超伝導体の電子状態に対する還元アニール効果

浅野 駿, 藤田 全基*

(東北大学大学院理学研究科, 東北大学金属材料研究所)

Reduction Annealing Effects on Electronic States in T'-structured Cuprate Superconductor

Shun Asano and Masaki Fujita*

Graduate School of Science and Institute for Materials Research*, Tohoku University

ABSTRACT

In this article, we introduce recent studies of reduction annealing effects on physical properties in T'-structured cuprate oxide using quantum beam spectroscopy. Our Cu K-edge x-ray absorption near-edge structure (XANES) study on the electronic states of T'-structured $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ clearly shows increase of number of electron at the copper sites due to annealing, similar to the case of Ce substitution. The qualitative analyses, furthermore, suggest the emergence of holes as well as electrons in the heavily Ce-doped $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ due to annealing. The role of annealing procedure, which is necessary for the appearance of superconductivity in T'-structured cuprates, is discussed in connection with recent photoemission spectroscopy and muon spin relaxation/rotation studies.

Keywords: high- T_c superconductor, T'-structured cuprates, Reduction annealing effects

1. はじめに

CuO_2 面を有する層状銅酸化物では, キャリア制御により長距離反強磁性磁気秩序が抑制されて高温超伝導が発現する. キャリアの無い状態は, 強い電子相関により実現した反強磁性モット絶縁体であり, キャリア数の増加により弱相関金属状態へ移り変わるという基本描像が出来上がっている. 磁気秩序が消失するドーピング領域でも, 磁気揺らぎが強固に存在するため, スピン相関が高温超伝導の発現に本質的な役割を担っていると考えられてきた. しかし, 最近, この定説に異を唱える研究結果が示されている.

CuO_4 の平面4配位構造を有する Nd_2CuO_4 (T')構造 RE_2CuO_4 ($\text{RE} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$)は (Fig. 1(a)), 電子ドーピング型超伝導体の母物質であり, K_2NiO_4 (T)構造を持つホールドーピング型超伝導体の母物質 La_2CuO_4 と同様, モット絶縁体であると長年考えられてきた. T'構造の特徴は, 試料が合成できる全電子ドーピング領域で as-grown 試料は超伝導を示さず, 超伝導化には還元熱処理 (アニール処理) が必要なことである[1]. As-grown 試料は, Fig. 1(b)のように高 Ce 置換領域でも反強磁性秩序を示す絶縁体で, 還元アニールを施すと Fig. 1(c)のように磁気秩序が抑制され, 磁気秩序相が消失した高濃度領域では超伝導が出現する. この違いは, as-grown 試料で Cu の上下位置に部分的 (~3%) に

存在する過剰酸素がアニールにより除去されることに起因すると考えられている. この Fig. 1(c)の相図が電子ドーピングによる物性変化の本質として, これまでもホールドーピング系と比較研究が行われ

Fig. 1(a) Crystal structure of T'- $\text{RE}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($\text{RE} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$). Magnetic and superconducting phase diagram for (a) as-grown, (b) annealed, and (c) annealed thin film and low temperature synthesized sample of T'- $\text{RE}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$.

Fig. 2(a) Cu K -absorption near edge spectra and (b) that of difference spectra for as-sintered (AS) $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\alpha-\delta}$ with $x = 0 - 0.20$. In Fig. 2(a), the spectrum of Cu_2O is shown as a reference. The intensity of the difference spectrum for Cu_2O is shown after being multiplied by 0.3 in (b). (c) Cu K -absorption near edge spectra and (d) that of difference spectra for as-sintered, annealed at 900 °C (AN900), and annealed at 940 °C (AN940) $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\alpha-\delta}$.

てきた。

ところが近年、元素置換をしない母物質であっても、適切な還元アニールを施した薄膜試料や低温合成された粉末試料において超伝導の発現が確認された[2-4]。この報告により提案された新しい超伝導相図が Fig. 1(d)である。従来の相図と比べると Ce 置換量がゼロの領域まで超伝導相が拡張している。これまでの相図で見られた反強磁性絶縁体相 (Fig. 1(b), 1(c)) は、頂点酸素や Cu 欠損といった完全に取り除けない局所的な構造の乱れにより誘起されたものであり、頂点酸素がない完全な T' 構造 RE_2CuO_4 は常磁性金属であると提案されている[5]。つまり、Ce 置換していない母物質はモット絶縁体ではないことを意味している。このことは同時に、母物質の基底状態が CuO_2 面周辺の局所構造により劇的に変化することを示しており、 T' 構造銅酸化物における超伝導は、モット絶縁体にキャリアドーピングして生じる、という基本描像の再考を促している。しかし、アニールによる構造変化に関しては、未だ十分な情報が得られておらず、化学分析から見積もられる僅か数%の酸素量変化が、如何にして超伝導発現に繋がるかは明らかとなっていない。

一方、我々が行った母物質 $\text{Pr}_{1.4}\text{La}_{0.6}\text{CuO}_4$ の非弾性中性子散乱実験で、アニールによって全磁気モーメントが劇的に減少することを見いだしている。ごく僅かな酸素量変化とこの磁性における変化がいかに関係するのか、また変化の原因を突き止めることは、超伝導発現に対する磁性の役割という観点からも重要である。そこで我々は、アニール効果の本質を理解するために、中性子ビームのみ

ならず、複数の量子ビームを活用した研究を展開している。

本特集記事では、これまでに著者らが行った T' 構造 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\alpha-\delta}$ に対する X 線吸収分光の研究について解説する[6]。さらに、国内外の他の研究グループで得られた最近の研究成果も紹介し、量子ビームのマルチプローブ利用によって進められている T' 構造銅酸化物超伝導体の研究について解説する。

2. $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\alpha-\delta}$ に対する X 線吸収分光研究

Ce 置換、および、還元アニールによる電子状態の変化を明らかにし、両者を比較するために、 T' 構造 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\alpha-\delta}$ (PCCO) に対する透過法 X 線吸収端近傍構造 (X-ray absorption near-edge structure; XANES) 実験を行った。ここで、as-sintered 試料に含まれる過剰酸素量は α 、還元アニールにより欠損した酸素量は δ である。測定に用いた粉末試料は固相反応法により作成し、Ar フロー下で 900 °C、もしくは、940 °C で還元アニール処理を行った。また、酸素欠損量 δ は、還元アニール前後の試料の重量変化から見積もった。

XANES 実験は、Spring-8 の BL01B1 と BL14B1 において行った。Cu の吸収分光測定には、 K 端と L 端を利用する 2 種類の測定がある。 K 端の吸収スペクトルは $1s-4p$ の双極子遷移の過程を観測することから、 $2p-3d$ の双極子遷移を観測する L 端に比べて $3d$ 軌道の電子状態を直接的に観測できない。しかし、 K 端はエネルギーが高く、バルクの情報を得るため、比較的簡易に吸収スペクトルが測定できるという利点がある。そのため、系統

Fig. 3 (a) Ce concentration (x) dependence of increased intensity of the Cu^+ $1s-4p\pi$ dipole transitions due to Ce substitution I_{Ce} (left vertical axis) and that of electrons per Cu due to Ce substitution n_{Ce} (right vertical axis) for as-sintered $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\alpha}$. The solid line is a linear function with $I_{\text{Ce}} = 0$ at $x = 0$. (b) Increased intensity of the Cu^+ $1s-4p\pi$ dipole transitions due to annealing I_{AN} (left vertical axis) and that of the electrons per Cu due to annealing n_{AN} (right vertical axis) as a function of oxygen loss δ for annealed at 900 °C (AN900), annealed at 940 °C (AN940) $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\alpha-\delta}$. The solid line represents a relation of $n_{\text{AN}} = 2\delta$. The solid and dashed curves are guides to the eye for AN900 and AN940 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\alpha-\delta}$ with $x = 0, 0.08, 0.12$, and 0.16 , respectively.

的な測定に向いていると期待され、 x と δ の異なる多数の試料を測定対象とする本研究では、Cu K 端を用いた XANES 実験を行った。入射 X 線と透過 X 線の強度をイオンチャンバーにより測定し、吸収係数を算出した。

PCCO ($x = 0-0.2$)の as-sintered 試料の吸収スペクトルを Fig. 2(a)に示す。A と B は、 Cu^{2+} の $1s-4p\pi$ の双極子遷移であり、C と D は Cu^{2+} の $1s-4p\sigma$ の双極子遷移である。また、A と C は、well-screened state で、B と D は poorly-screened state である。さらに、 Cu^+ の参照試料として Cu_2O のスペクトルを測定した。Fig. 2 では黒丸で結果を示しており、8980 eV のピークは Cu^+ の $1s-4p\pi$ 双極子遷移に対応する。Ce 置換量の増加に伴う吸収スペクトルの変化を見ると、 $1s-4p\pi$ の遷移強度が増加し、 $1s-4p\sigma$ の遷移強度が減少する特徴がわかる。そこでこの変化を浮きだたせるために、 $x = 0$ を基準として作成した差分スペクトルを Fig. 2(b)に示す。差分スペクトルでは、その形状を保ちながら、Ce 置換により振幅が増大していることが明瞭に見て取れる。ここで、差分スペクトルの 8980 eV におけるピークのエネルギー位置は、参照試料 Cu_2O で見た Cu^+ の $1s-4p\pi$ 遷移に対応する。従って、このピークは、 RE^{3+} が Ce^{4+} に置換され、電子がドープされたことにより Cu^+ ($3d^{10}$)のサイトが形成されたことを示唆している。さらに、 x の増加に伴い 8980 eV のピーク強度、すなわち Cu^+ のサイト数が単調に増加していることもわかった。

次に、 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\alpha-\delta}$ の還元アニールによる結果を示す。Fig. 2(c)の吸収スペクトルの変化に見られるように、還元アニールでも $1s-4p\pi$ 遷移強度が増加し、 $1s-4p\sigma$ 遷移強度が減少した。この変化を明瞭にするために、上述した方法と同様に、 $x = 0$ の

as-sintered 試料を基準とした差分スペクトルを作成した。その結果が Fig. 2(d)である。Ce 置換効果を示す Fig. 2(b)と比較すると、還元アニールによる差分スペクトルの形状は類似していることが分かる。従って、還元アニールは、Ce 置換と同様に電子ドープの効果があると言える。

これらの結果を基に、8976 eV から 8983 eV のエネルギー領域にある Cu^+ の $1s-4p\pi$ 遷移の積分強度に着目して、試料中の Cu^+ の割合、即ち、電子量の定量評価を行った。As-sintered 試料において、Ce 置換により増加した強度 I_{Ce} を Fig. 3(a)に示す。 I_{Ce} は置換量に比例して増大している。ここで、as-sintered 試料の Cu サイトあたりの電子キャリア増加量 n_{Ce} が Ce 置換量 x に等しいと仮定することで[7]、 $n_{\text{Ce}} = I_{\text{Ce}}/1.116$ の関係を得た。

この関係式を用いて、次に、アニールより増加した Cu あたりの電子量 n_{AN} の酸素欠損量 δ 依存性を評価した。Fig. 3(b)に結果を示している。図中の細い実線は $n_{\text{AN}} = 2\delta$ の関係を示しており、試料の電気的中性条件により酸素欠損で導入された電子がすべて Cu^+ サイトの形成に寄与した場合には、この実線に従う。実験結果は、おおよそ $n_{\text{AN}} = 2\delta$ に沿っているが、詳細を見ると Ce 置換量によって振る舞いが異なっていることがわかった。つまり、 $x = 0$ では $\delta < 0.04$ の比較的広い δ 領域で $n_{\text{AN}} = 2\delta$ に近い関係にあるのに対し、 x が大きくなると直線関係から外れた上凸の関係に変化する。このことは、Ce 置換による電子ドープとは異なる現象が、アニールで生じていることを示唆する。

ここで、Fig. 3(b)の結果を基に、アニールによる変化の物理的解釈を考察する。Cu K 端 XANES では、Cu サイトの電子状態、特に、 Cu^+ のサイト数に関する情報の取得に有効であり、O サイトに関

Fig. 4 Fermi surface of superconducting thin film Pr_2CuO_4 measured by angle-resolved photoemission spectroscopy [17].

する情報、あるいは、ホールに関する情報はほぼ得られていない。実際、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ におけるホールドーピングによる XANES の変化量は、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の電子ドーピングによるそれよりも小さい[12, 13]。この実験上の特徴を考慮した場合、 $n_{\text{AN}} = 2\delta$ を境界とした 2 つの領域に関して、以下のような考察ができる。i) $n_{\text{AN}} < 2\delta$ の領域では、 n_{AN} は酸素欠損量から期待される電子量よりも少なく、 CuO_2 面に入っていない電子が存在する。ii) $n_{\text{AN}} > 2\delta$ の領域では、電気的中性を考慮すると、過剰な電子とともに、ホールも生成されている。

ここで実際の試料について定量的に考えてみる。例えば、PCCO ($x = 0.12$) の 940 °C annealed 試料では、 n_{AN} は 0.059/Cu で δ は 0.023 である。酸素欠損から期待される電子量は $2\delta = 0.046/\text{Cu}$ であるので、過剰にドーピングされた電子 ($n_{\text{AN}} - 2\delta$) は 0.013/Cu と見積もられる。電気的中性を補償するために、0.013/Cu のホールキャリアが存在することになる。このように、 $n_{\text{AN}} = 2\delta$ を境にしてキャリアの素性が異なる可能性があり、多量の酸素を除去することで電子とホールの 2 キャリアが生成されるという、アニール効果の新しい側面を本実験では示した。キャリアの符号を反映するホール抵抗測定からは、これまでも、2 キャリアの存在を示唆する結果が報告されている[14, 15]。しかし、酸素量との系統性が示されておらず、統一的な理解には至っていなかった。Ce 置換量と酸素量によって、2 キャリアの生成が規定される可能性を我々は示した。さらに、この考えに基づけば、Ce 置換を施さない超伝導試料（ノンドーピング超伝導体）では、本実験結果の $x = 0.16$ のように、ほんのわずかな酸素欠損量で 2 キャリアが生成される状況にあると想像できる。この状況が構造に由来するかどうか興味を持たれるところであるが、まずは低 δ 領域で高濃度電子キャリアが生成されるか否かを解明するため、現在、我々のグループではノンドー

ピング超伝導体に対する XANES 実験を進行している。

3. T'構造 $\text{RE}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ に対する最近の実験結果

この節では、T'構造 $\text{RE}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ に対して行われた他の量子ビーム研究を紹介し、我々の X 線吸収分光の結果と比較する。

フェルミ準位近傍の微細電子構造を直接観測できる光電子分光法は、電子状態に対する還元アニール効果を調べる強力な手法である。東京大学の藤森グループでは、ノンドーピング薄膜試料について行った光電子分光と軟 X 線吸収分光、及び、角度分解光電子分光 (ARPES) 実験を行い、アニールによる電子量の増大を指摘した[16, 17]。Fig. 4 に、ARPES により観測された、 Pr_2CuO_4 のノンドーピング超伝導薄膜試料のフェルミ面を示す。フェルミ面から見積もられた電子量は 17% にも及び、多量に Ce 置換して超伝導が発現するバルク試料の結果と類似した電子構造であることが示されている。彼らは、フェルミ面の存在は酸素欠損による電子ドーピングが要因であると結論付けているが、筆者の XANES 測定から予測するとホールも生成されているはずである。今後、その整合性が確認される必要がある。

磁性に関しては、局所磁性を観測できるミュオンスピン回転・緩和 (μSR) 法が強力な研究手法となり、過剰酸素などの局所的な構造乱れが磁性に与える影響がわかると期待される。上智大学の足立グループは、様々な還元アニール試料による μSR 時間スペクトルを測定した結果、アニールにより反強磁性転移温度が大きく抑制されるが、ノンドーピング超伝導試料においても反強磁性ゆらぎ、あるいは、短距離磁気秩序が存在していると主張している[18]。つまり、T'構造銅酸化物における超伝導発現には、スピンゆらぎが重要であることを意味している。また、超伝導相においても反強磁性ゆらぎが大きいことは、核磁気共鳴実験によっても示されている[19, 20]。XANES 測定の結果からは、これら変化はキャリアドーピングされた事が要因であると考えられる。

一方、キャリアドーピングだけでは説明できないアニール効果が、我々が最近行った μSR 実験で明らかになっている。詳細は割愛するが、as-sintered 試料では Ce 置換量に寄らず、200 K 程度の温度で磁気秩序状態が試料に部分的に存在するのにに対し、annealed 試料ではその秩序が明瞭には観測されないという特徴がある。この磁性の違いは、アニールによる電子ドーピングだけでは説明できず、局所構造の変化に関係していると考えている。また、最初に紹介した母物質 $\text{Pr}_{1.4}\text{La}_{0.6}\text{CuO}_4$ の磁気励起のアニールに対する変化も、Ce 置換による磁気励起の変化とは異なることがわかりつつある[21]。アニール効果の多面性とその詳細が明らかになりつつある現在、超伝導発現に関与するアニール効果の本質を注意深く抽出することが最重要課題である。

4. 今後の展望

本稿では、 T' 構造 $RE_{2-x}Ce_xCuO_4$ に対する XANES 実験について主に紹介した。アニールによる結晶構造の変化に関しては、未だ決定的な結果が得られていないが、量子ビームの活用により電子状態や磁性を多元的に調べることで、アニールの微視的役割と超伝導発現との関係が解明されつつある。また、大型単結晶が得られず実験が限られてきたノンドーブ超伝導についても、そのベールが徐々にはがされてきている。さらに、ごく最近、磁気抵抗の精密測定から、 T' 構造 $RE_{2-x}Ce_xCuO_4$ の超伝導体では 2 キャリアが普遍的に存在し、さらに、超伝導転移温度がホールによる超流動密度とスケールすることが報告された。ホールドーブ型 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ におけるスケール則との一致も指摘されている[22]。従来、ホールドーブ型と電子ドーブ型に分類されてきた銅酸化物超伝導体であるが、ホールが駆動する統一的な超伝導発現機構が明らかになれば 30 年来の研究に新たな進展がもたらされることは間違いない。

謝辞

本研究は石井賢司，松村大樹，辻卓也，伊奈稔哲，鈴木謙介各氏との共同研究として行われました。 T' 構造銅酸化物超伝導体の還元アニール効果については、足立匡氏に普段より議論を頂きました。また、X 線吸収分光の解析では、木村優作氏にご支援いただきました。ここに、感謝の意を表します。SPring-8 における X 線吸収分光実験は、2016A1603 と 2017B3611 により行われました。

参考文献

- [1] H. Takagi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **62**, 1197 (1989).
- [2] M. Naito *et al.*, Supercond. Sci. Technol. **15**, 1663 (2002).
- [3] O. Matsumoto *et al.*, Physica C **469**, 924 (2009).
- [4] T. Takamatsu *et al.*, Appl. Phys. Express **5**, 073101 (2012).
- [5] T. Adachi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 063713 (2013).
- [6] S. Asano *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 094710 (2018).
- [7] この仮定は、過去に報告されているふたつの実験結果を根拠としている。1 つ目は、我々の試料同様に固相反応法で作成した $x=0$ の as-sintered 試料では、光学伝導度スペクトルに明瞭な電荷移動ギャップが存在しており、キャリアの存在は確認できないことである[8, 9]。従って、 $x=0$ では $n_{Ce}=0$ と考えてよい。2 つ目は、as-sintered 試料における反強磁性転移温度や磁気モーメントの Ce 置換量依存性が、spin dilution model でよく理解できることである[10, 11]。従って、as-sintered 試料では n_{Ce} が x に等しいと考えられる。
- [8] T. Arima *et al.*, Phys. Rev. B **48**, 6597 (1993).
- [9] Y. Onose *et al.*, Phys. Rev. B **69**, 024504 (2004).
- [10] B. Keimer *et al.*, Phys. Rev. B **46**, 14034 (1992).
- [11] P. K. Mang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 027002 (2004).
- [12] N. Kosugi *et al.*, Phys. Rev. B **41**, 131 (1990).
- [13] H. Oyanagi *et al.*, Phys. Rev. B **42**, 10136 (1990).
- [14] Y. Dagan *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92**, 167001 (2004).
- [15] J. Gauthier *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 024424 (2007).
- [16] M. Horio *et al.*, Phys. Rev. Lett. **120**, 257001 (2018).
- [17] M. Horio *et al.*, Phys. Rev. B **98**, 020505(R) (2018).
- [18] T. Adachi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 114716 (2016).
- [19] M. Yamamoto *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 024708 (2016).
- [20] H. Fukazawa *et al.*, Physica C **541**, 30 (2017).
- [21] K. Ishii *et al.*, Nature Commun. **5**, 3714 (2014).
- [22] Y. Li *et al.*, arXiv:1810.04634.