# T'型銅酸化物超伝導体 Pr<sub>1.3-x</sub>La<sub>0.7</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4+</sub>がにおける 磁場中面内電気抵抗率と電子・スピン状態

In-plane electrical resistivity in magnetic fields and electronic  $\cdot$  spin states in Pr<sub>1.3-x</sub>La<sub>0.7</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4+ $\delta$ </sub> high- $T_c$  superconductor with the T' structure

足立 匡<sup>1</sup>,森 陽介<sup>1</sup>,加藤 雅恒<sup>1</sup>,西嵜 照和<sup>2</sup>,佐々木 孝彦<sup>2</sup>,小林 典男<sup>2</sup>,小池 洋二<sup>1</sup> <sup>1</sup>東北大・工,<sup>2</sup>東北大・金研

T. Adachi<sup>1</sup>, Y. Mori<sup>1</sup>, M. Kato<sup>1</sup>, T. Nishizaki<sup>2</sup>, T. Sasaki<sup>2</sup>, N. Kobayashi<sup>2</sup> and Y. Koike<sup>1</sup> <sup>1</sup> Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Tohoku University <sup>2</sup> Institute for Materials Research, Tohoku University

## 1. はじめに

高温超伝導の発現機構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。所謂 T'構造 をもつ電子型超伝導体 Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>の従来の相図に よれば、x < 0.14 のアンダードープ領域で反強磁性秩 序が現れる[1]。しかし、T'構造の試料は作製の段階 で過剰酸素を含む。この過剰酸素は伝導電子を散乱 し、超伝導の電子対を破壊するため、電子型超伝導 体の本質的な物性を調べるには、過剰酸素を還元処 理によって取り除く必要がある。

 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ のx = 0.086の薄膜試料を用いた磁場 中での ab 面内電気抵抗率 $\rho_{ab}$ の測定では、低温で log Tに比例した $\rho_{ab}$ の増大と負の磁気抵抗効果が見出さ れており、近藤効果が起こっていると指摘されてい る[2]。一方、c 軸方向の電気抵抗率 $\rho_c$ の測定から、x< 0.14 において、反強磁性の揺らぎに起因した擬 ギャップの形成とともに、温度の低下に伴う $\rho_c$ の増 大が抑えられていると報告されている[3]。しかし、 これら $\rho_{ab}$  と $\rho_c$ の振る舞いと、試料中に残留する過剰 酸素の関係は明らかになっていない。

近年、Nd<sub>2x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>の薄膜試料に適切な還元処理 を施すことで、x=0の母物質から幅広い電子濃度で 超伝導が発現するという従来の相図と異なる結果が 報告された[4]。これが正しければ、アンダードープ 領域での反強磁性は試料中に残留する過剰酸素が原 因であると予想されるが、詳細は明らかではない。 また、近藤効果と擬ギャップとの関連もわかってい ない。そこで、本研究では、T'型超伝導体 Pr<sub>1.3-x</sub>La<sub>0.7</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4+8</sub>の as-grown の単結晶試料と様々 な還元処理を施した単結晶試料について、磁場中で  $\rho_{ab}$ を、また、ゼロ磁場下で $\rho_e$ をそれぞれ測定し、還 元処理による電子、スピン状態の変化を明らかにす ることを目的とした。

## 2. 実験方法

測定に用いた  $Pr_{1.3-x}La_{0.7}Ce_xCuO_{4+\delta}$  (x = 0.10)の単 結晶試料は、溶媒移動型浮遊帯域溶融法によって育 成した。結晶中の Ce 量は、高周波誘導結合プラズ マ分析を用いて評価した。また、還元処理は、単結 晶試料を同組成の粉末試料で覆った状態で、真空中、 24 時間行った。

磁場中でのρ<sub>ab</sub>の測定は、東北大金研附属強磁場超 伝導材料研究センターの 20 T 高均一マグネット (20T-SM)を用いて、一定磁場中で冷却しながら 行った。磁場は試料のc軸に平行に印加した。また、 ゼロ磁場でのρ<sub>c</sub>の測定は物理特性測定システム (PPMS)を用いて行った。

#### 実験結果と考察

Fig. 1に、x = 0.10の as-grown と 750°Cで還元した試料における $\rho_{ab}$ の温度依存性を示す。as-grown の試料では、ゼロ磁場における $\rho_{ab}$ が半導体的な温度依存性を示している。挿入図に示すように、log  $\rho_{ab}$ が低温で $T^{-1/3}$ に比例することから、2次元可変ホッピング伝導が実現していることがわかる。一方、磁場の増加とともに、およそ 30 K以下の低温で $\rho_{ab}$ の増大が抑制されている。すなわち、負の磁気抵抗効果が現れている。これも、2 次元可変ホッピング伝導状態における磁場効果として理解できる[5]。

750℃で還元した試料では、ゼロ磁場において 20 K 付近で超伝導転移を示す。Sun らの報告[6]では、x = 0.10 は超伝導を示さないが、本研究で用いた同組 成の粉末試料で覆った真空アニールが有効であった ために超伝導が発現したと思われる。磁場の増加と ともに超伝導転移温度は低下し、11 T 以上の磁場で 超伝導が消失している。一方、20-50 K 付近を見る と、 $\rho_{ab}$ が log T に比例して増大することがわかる。 また、挿入図に示すように、13 T よりも高磁場側で



Fig. 1. Temperature dependence of the ab-plane electrical resistivity,  $\rho_{ab}$ , in magnetic fields of  $Pr_{1.3-x}La_{0.7}Ce_xCuO_{4+\delta}$  with x = 0.10. (a) An as-grown sample. (b) A sample reduced at 750°C in vacuum. The inset of (a) is the log  $\rho_{ab}$  vs.  $T^{-1/3}$  plot in zero field. The inset of (b) is the magnified plot of  $\rho_{ab}$  above 11 T at low temperatures.

負の磁気抵抗効果が観測された。これらは、近藤効 果に特徴的な振る舞いである。

Fig. 2 に、x = 0.10の as-grown と 650°C、750°Cで それぞれ還元した試料における $\rho_e$ の温度依存性を示 す。as-grown と 650°Cで還元した試料では、210 K 付 近で $\rho_e$ の極大が見られる。これは、擬ギャップの形



Fig. 2. Temperature dependence of the c-axis electrical resistivity,  $\rho_c$ , in zero field of  $Pr_{1.3-x}La_{0.7}Ce_xCuO_{4+\delta}$  with x = 0.10. The data of an as-grown sample and samples reduced at 650°C and 750°C are shown.

成に対応すると思われる。一方、750℃の試料では極 大は見られず、低温まで金属的な温度依存性を示し ている。すなわち、擬ギャップの形成が抑えられて いる可能性がある。

これらの結果をまとめると、過剰酸素が多く含ま れている as-grown の試料では、 $\rho_{ab}$ から 2 次元可変 ホッピング伝導と負の磁気抵抗効果が観測された。 また、 $\rho_c$ の温度依存性から擬ギャップの形成による 極大が観測された。これらのことから、中間温度域 で擬ギャップが形成され、低温で強局在状態が実現 していると考えられる。一方、過剰酸素が少ない 750°Cで還元した試料では、低温で log *T* に比例した  $\rho_{ab}$ の増大と負の磁気抵抗効果が観測された。また、  $\rho_c$ の温度依存性からは極大が観測されなかった。こ れらのことから、擬ギャップは形成されず、低温で 近藤効果が実現していると考えられる。

以上のことから、還元に伴う電子、スピン状態の 変化について考察する。過剰酸素を除去すると、x= 0の母物質から幅広い電子濃度で超伝導が発現する こと[4]を踏まえると、過剰酸素がない場合は、ホー ル型超伝導体のT構造と比較して、T'型では平面4 配位構造を反映してCuの3d軌道のエネルギーレベ ルが低下しており、Cu3d<sub>x2-y2</sub>の上部ハバードバンド とO2pのバンドが混成した状態が実現しており、Fig. 3(a)に示すように、CuO2面ではホールと電子の2種



Fig. 3. Schematic drawings of electron or hole carriers and Cu spins in the CuO<sub>2</sub> plane in (a) fully reduced and (b) as-grown  $Pr_{1.3-x}La_{0.7}Ce_xCuO_{4+\delta}$  with x = 0.10.

類のキャリアが存在していると考えられる。また、 これらのキャリアが動き回るために Cu3d<sub>x<sup>2</sup>,y<sup>2</sup></sub>のスピ ンによる反強磁性秩序が壊されて、超伝導が発現し ているものと思われる。

一方、as-grown の試料では、試料中に残留する過 剰酸素が CuO<sub>2</sub> 面にホールを供給するが、過剰酸素 の周りでは静電ポテンシャルの乱れが生じ、ホール は局在する。この局在したホールは O2p のバンドと Cu3d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>のバンドに入るために、Fig. 3(b)のように、 Cu3d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>のスピンが生じる。この Cu3d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>のスピン は、O2p 軌道との混成がよくないために、フリース ピンとして振る舞うと考えられる。一方、元々存在 する電子とホールは過剰酸素によるポテンシャルの 乱れによって局在し、Cu3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>のスピンによる反強 磁性秩序が形成される。したがって、強局在状態が 実現し、同時に反強磁性秩序が出現しているものと 思われる。

また、過剰酸素が少ない試料では、元々存在する 電子とホールの遍歴性は増すが、Cu3d<sub>32</sub>2,2のフリー スピンによって散乱されるため、低温で近藤効果が 現れているものと理解できる。

以上のことから、T<sup>\*</sup>型超伝導体における還元に伴う超伝導の発現は、過剰酸素の除去とともにキャリ

アの遍歴性が増大し、それに伴って反強磁性秩序が 壊れるためと理解できる。このことから、T<sup>\*</sup>型超伝 導体では、過剰酸素を完全に除去すれば、x=0の母 物質から幅広い電子濃度領域で超伝導が発現する可 能性が高いと言える。

### 4. まとめ

as-grown と様々な還元処理を施した T'型超伝導体  $Pr_{1,3-x}La_{0,7}Ce_{x}CuO_{4+\delta}$  (x = 0.10) の単結晶試料を用い て、磁場中でのρ<sub>ab</sub>の測定を行った。その結果、過剰 酸素を多く含む試料において、低温で 2 次元可変 ホッピング伝導と負の磁気抵抗効果を観測した。一 方、過剰酸素をわずかに含む試料では、log T に依存 した振る舞いと負の磁気抵抗効果を観測した。また、 ゼロ磁場でのpcからは、過剰酸素を多く含む試料で 見られた擬ギャップの形成に伴う中間温度域での極 大が、過剰酸素の少ない試料では消失することがわ かった。これらのことから、過剰酸素を多く含む場 合は、静電ポテンシャルの乱れによってキャリアが 強局在状態になり、同時に反強磁性秩序が形成され る、一方、過剰酸素をわずかに含む場合は、キャリ アが遍歴的になることで反強磁性が壊れ、過剰酸素 によって誘起されたCu3d322,2のフリースピンによる 近藤効果が現れていると結論した。

以上のことから、T<sup>\*</sup>型超伝導体における還元に伴 う超伝導の発現は、過剰酸素の除去とともにキャリ アの遍歴性が増大し、それに伴って反強磁性秩序が 壊れるためと考えられる。このことから、T<sup>\*</sup>型超伝 導体では、過剰酸素を完全に除去すれば、x=0の母 物質から幅広い電子濃度領域で超伝導が発現する可 能性が高いと結論した。

#### 参考文献

- [1] G. M. Luke et al., Phys. Rev. B 42, 7981 (1990).
- [2] T. Sekitani et al., Phys. Rev. B 67, 174503 (2003).
- [3] Y. Onose et al., Phys. Rev. B 69, 024504 (2004).
- [4] O. Matsumoto *et al.*, Physica C **469**, 924 (2009).
- [5] H. Fukuyama and K. Yosida, J. Phys. Soc, Jpn. 46, 102 (1979).
- [6] X. F. Sun et al., Phys. Rev. Lett. 92, 047001 (2004).