

# 最古の銅酸化物で新しい超伝導状態が実現

～反強磁性と超伝導の二面性を併せ持つ銅酸化物高温超伝導の新展開に期待～

## ポイント

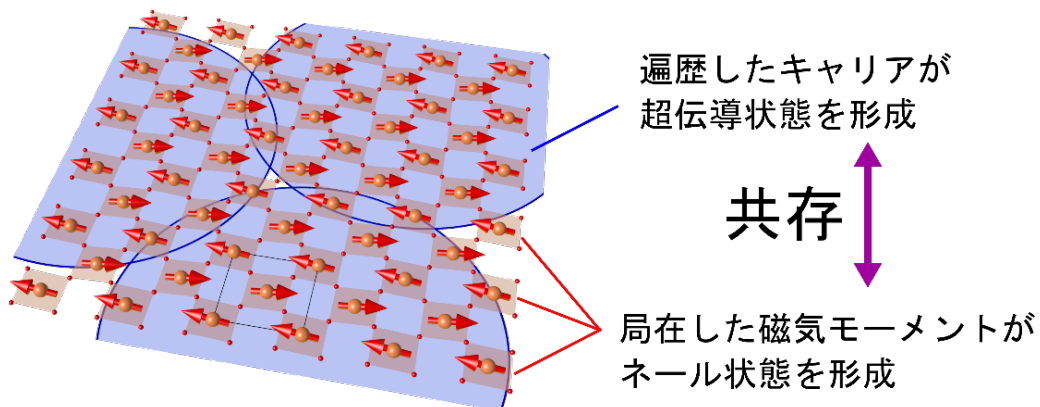
- ・銅酸化物の母物質へ微量の酸素をドーピングすることで超伝導を発現させることに成功。
- ・巨大な磁気モーメントが整列するネール状態中での超伝導状態を観測。
- ・反強磁性秩序と共存する超伝導状態の理解の進展に期待。

## 概要

北海道大学大学院理学研究院の井原慶彦講師、小田 研招へい教員、京都大学大学院理学研究科の石田憲二教授らの研究グループは、銅酸化物高温超伝導体の母物質として最も古くから知られている反強磁性絶縁体<sup>\*1</sup> $\text{La}_2\text{CuO}_4$ に対して、微量の酸素をドーピング<sup>\*2</sup>することで、超伝導転移温度が 32 ケルビンに達する超伝導状態を発現させることに成功しました。これまでの銅酸化物高温超伝導体では、La を Sr や Ba に元素置換することで反強磁性秩序を抑制し、超伝導を発現させていました。ところが、本研究で実現した微量酸素ドーピングでは反強磁性秩序がほとんど抑制されず、低温で超伝導状態と共存することが明らかになりました。反強磁性と共存する超伝導状態は、多層型銅酸化物超伝導体や鉄系超伝導体<sup>\*3</sup>などで報告されていますが、伝導キャリア<sup>\*4</sup>のほぼすべてが反強磁性に寄与するネール状態<sup>\*5</sup>での超伝導はこれまで報告例はありませんでした。反強磁性と超伝導という二つの状態を同時に実現する銅酸化物高温超伝導の「二面性」が明らかになり、新たな研究展開の可能性が期待されます。

なお、本研究成果は、2025 年 8 月 27 日（水）公開の Scientific Reports 誌に掲載されました。

## 単層型銅酸化物 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ の $\text{CuO}_2$ 伝導層



わずかに酸素をドーピングした単層型銅酸化物  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  で、ネール状態と超伝導状態の共存状態が見つかった。CuO<sub>2</sub> 層上で広がりを持つ伝導キャリア（青丸）が作る超伝導状態と、Cu に局在する磁気モーメント（赤矢印）が作るネール状態は、本来は水と油のように相容れない状態である。対立する性質が融和した斬新な共存状態が、最古の銅酸化物で実現していたことが分かった。

## 【背景】

1986年にヨハネス・ゲオルグ・ベドノルツとカール・アレクサンダー・ミュラーにより発見された銅酸化物高温超伝導体は、非常に高い超伝導転移温度を持つことから、超伝導発現機構の解明を目指す基礎研究だけでなく、応用面からも精力的な研究が行われてきました。現在でも損失のない電力輸送を可能にする超伝導線材の開発に向けた研究が進んでいるほか、磁場に強いという特性を利用した強磁場超伝導電磁石線材への応用も進んでいます。

銅酸化物高温超伝導体は、反強磁性絶縁体である  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  などの母物質に様々な元素置換を施すことで材料開発が進められてきました。しかし、元素置換に伴う結晶構造の乱れは空間的に不均一な電子状態を生み出し、超伝導の発現には不利に働きます。実際、銅酸化物の中で最も高い超伝導転移温度を示す  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  では3層の  $\text{CuO}_2$  伝導層<sup>\*6</sup>のうち、乱れの効果が最も小さい中間  $\text{CuO}_2$  層が超伝導性を担っていると考えられています。また、1層の  $\text{CuO}_2$  伝導層を持つ単層型銅酸化物では、乱れの効果により伝導キャリア濃度が小さい領域でスピングラスや電荷/スピン密度波状態<sup>\*7</sup>などが出現するため、本質的な銅酸化物超伝導の特性が覆い隠されている可能性が指摘されていました。この問題を解決するため、単一の  $\text{CuO}_2$  伝導層を持ち、低キャリア濃度でも乱れの影響がない銅酸化物材料の実現が求められていました。

## 【研究手法】

本研究では、母物質である  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  に、ごく少量の酸素ドーピングを施すことで、結晶構造の乱れの効果が非常に小さい単層型  $\text{CuO}_2$  伝導層において超伝導が発現することを見出しました。酸素ドーピングによる超伝導の発現は、1987年にはすでに報告されていましたが、これまでは酸素濃度が結晶中で分布することにより、空間的に不均一な電子状態が実現すると考えられていました。これに対し、本研究では純良な母物質単結晶に酸素をわずかにドーピングすることで、酸素の濃度分布を含めた乱れの効果を最小限に抑えることに成功しました。

本研究で超伝導を実現した酸素ドーピング量では、母物質  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の反強磁性秩序への影響も小さく、母物質では室温付近である反強磁性秩序温度が266ケルビン（ $-7^\circ\text{C}$ ）まで低下するのみで、秩序モーメント<sup>\*8</sup>の大きさはほとんど変化しません。堅牢な反強磁性秩序状態（ネール状態）で実現する超伝導特性を観測するため、本研究では結晶中のLa核を磁気プローブとして用いる核四重極共鳴(NQR)測定<sup>\*9</sup>を行いました。NQR測定は電子状態を微視的視点から調べる強力な実験手法であり、これまでも反強磁性状態と共存する超伝導状態の同定に大きく貢献してきました。

## 【研究成果】

酸素をわずかにドーピングした  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  単結晶について NQR 測定を行い、ネール状態中では単結晶試料全体にわたって一様な内部磁場が発生していることを明らかにしました（図1）。この結果は、酸素ドーピングが均一に行われており、これまでの研究で課題となっていた酸素濃度の空間的不均一が観測されないほど小さいことを示しています。さらに、ネール状態中で秩序モーメントの影響を受けた NQR スペクトルを利用して核スピン - 格子緩和率  $1/T_1$ <sup>\*10</sup> を測定し、超伝導転移温度において  $1/T_1$  に異常が見られることを明らかにしました（図1）。これにより、ネール秩序を示す伝導キャリアが、同時に超伝導秩序も示すという、特異な二面性を持つことが明らかになりました。二種類の秩序が共存する量子状態は、鉄系超伝導体などでも報告されていましたが、巨大な磁気モーメントが秩序化するネール状態での観測は本研究が初めての成果です。また、本研究で超伝導が観測されたキャリア濃度領域は元素置換試料では乱れた電子状態が実現するキャリア濃度に対応しますが、乱れの効果を抑

えることで発現する超伝導を捉えた本研究成果は、今後の超伝導探索やさらに高い超伝導転移温度を実現する材料開発の設計指針としても有用です。

【今後への期待】

反強磁性秩序と共存する超伝導状態はこれまでも多くの超伝導体で報告されていましたが、堅牢なネール状態にドーピングされたごくわずかの伝導キャリアによる超伝導状態の形成を実証した本研究は驚異的と言えます。これまでは乱れの影響を強く受けていた低キャリア濃度領域において、磁性と深い相関を持つ銅酸化物超伝導の特徴的な性質が観測されたことで、高温超伝導の本質に迫る研究の進展が期待されます。

【謝辞】

本研究は JSPS 科研費 JP22H04458、JP22H00104、JP22H00263、JP22H04933、JP24K06950 の助成を受けたものです。

論文情報

論文名	Superconductivity emerging from the Neel state in infinite-stage single-layer cuprate $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (無限ステージ $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ におけるネール秩序状態中で発現する超伝導)
著者名	井原慶彦 <sup>1</sup> 、Ramender Kumar <sup>1</sup> (研究当時)、宮腰宏太 <sup>2</sup> (研究当時)、小田 研 <sup>1</sup> 、石田憲二 <sup>3</sup> 、( <sup>1</sup> 北海道大学大学院理学研究院、 <sup>2</sup> 北海道大学大学院理学院、 <sup>3</sup> 京都大学大学院理学研究科)
雑誌名	Scientific Reports (自然科学の専門誌)
DOI	10.1038/s41598-025-11950-7
公表日	日本時間 2025 年 8 月 27 日 (水) 午後 6 時 (英国夏時間 2025 年 8 月 27 日 (水) 午前 10 時) (オンライン公開)

## 【参考図】

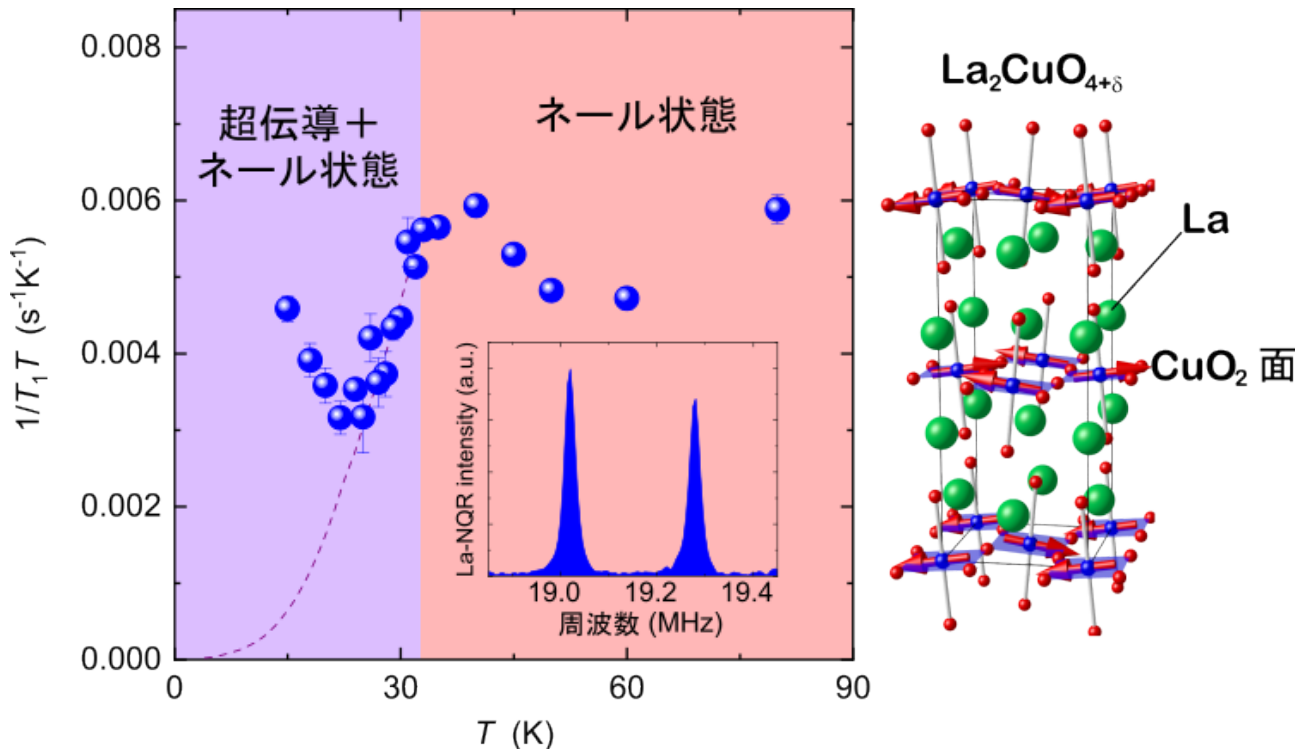


図 1. 核スピン-格子緩和率の温度依存性。超伝導転移温度 32 ケルビンにおいてネール状態から超伝導と共存するネール状態への転移に伴う異常が観測された。内挿図は、本測定に使用した試料の NQR スペクトルを示す。非常に鋭い 2 本のピークは測定試料が均一であり、一様なネール状態が試料全体で実現していることを示す。右図は  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  の結晶構造。 $\text{CuO}_2$  面に磁気モーメント（赤矢印）が局在し、ネール状態を形成しているが、低温では同時に超伝導も発現する。本研究では La 核をプローブとして微視的測定を行った。

## 【用語解説】

- \*1 反強磁性絶縁体 … 磁化を打ち消す配置で電子が局在化し、伝導性を失った物質のこと。
- \*2 酸素をドーブ … 熱処理等により余分な酸素を結晶中に追加すること。
- \*3 鉄系超伝導体 … 2006 年に発見された  $\text{LaFePO}$  をはじめとする、組成に鉄を含む超伝導体のこと。
- \*4 伝導キャリア … 金属中で電気伝導を担う粒子のこと。電子またはホールに分類される。
- \*5 ネール状態 … 電子の磁気モーメントが上向きと下向きに交互に整列した反強磁性状態のこと。
- \*6  $\text{CuO}_2$  伝導層 … 銅酸化物において伝導を担う二次元面のこと。
- \*7 スピングラスや電荷/スピン密度波状態 … 伝導キャリアの電荷や磁気モーメントの一部が秩序した状態のこと。
- \*8 秩序モーメント … 反強磁性状態において Cu サイトに局在し、整列する磁気モーメントのこと。
- \*9 核四重極共鳴測定 … 原子が持つ核四重極モーメントの電氣的相互作用により観測される共鳴現象を用いた測定手法。核磁気共鳴（NMR）と類似しているが、磁場を必要としない。
- \*10 核スピン-格子緩和率  $1/T_1$  … 原子核スピンが熱平衡状態に達する時間のこと。 $1/T_1$  の温度依存性を測ることで、超伝導転移を検出することができる。