

圧力下高温超伝導体層状ニッケル酸化物の常圧における電子密度波状態をマイクロに観測

[1] 要旨

転移温度約 80 K の圧力下高温超伝導が二層型ペロブスカイト構造のニッケル酸化物 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ において発見されたことにより、遷移金属酸化物における高温超伝導探索の歴史は新たな転換点を迎えた。本研究では、核磁気共鳴(NMR)法を用いて $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ および類似の三層型 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の常圧における電荷やスピンの自由度が絡むマイクロ電子状態を調べた。その結果、これらの物質は共通して電荷が空間分布した密度波転移を伴う金属的な電子状態を有していることを見出した。今後の圧力下高温超伝導現象との関係の解明へ向けた一歩となる成果である。

[2] 本文

銅酸化物における高温超伝導の発見以来、他の遷移金属酸化物についても高温超伝導が期待されながら、銅酸化物の超伝導転移温度(T_c)に迫るような物質は長らく発見されなかった。転機となったのは 2019 年の無限層ニッケル酸化物における $T_c \sim 15$ K (圧力下で 30 K) の超伝導の実現である。銅酸化物の高温超伝導はほぼ半分が電子で満たされた $\text{Cu-}3d_{x^2-y^2}$ 軌道の強い電子相関が起源であると考えられているが、ニッケル酸化物でも同様の電子状態を実現することで達成された。そのような中、昨年 2023 年 5 月に高圧下の層状ニッケル酸化物 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ において銅酸化物にも匹敵する $T_c \sim 80$ K の驚くべき高温超伝導が報告された(図 1)。先行する理論によると、 $\text{Ni-}3d_{x^2-y^2}$ 軌道(ほぼ 1/4 の電子)と $3d_{3z^2-r^2}$ 軌道(ほぼ半分の電子)からフェルミ面は構成され、典型的な銅酸化物高温超伝導とは大きく異なる特徴をもつとされる。そのため、これまでになかったような機構による超伝導が発現していると推測され、高温超伝導相の近傍にはどのような電子秩序相や揺らぎがあるのか、圧力印加と共にどのように超伝導相へ至るのか解明が急がれる。また、この $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ は Ruddlesden-Popper(RP)相と呼ばれる結晶構造系($\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$)に属しており、単位胞内の層数(n)の異なる類似物質の存在が知られている。層数の異なる RP 相ニッケル酸化物における電子状態の違いや、超伝導との関係にも注目が集まっている。

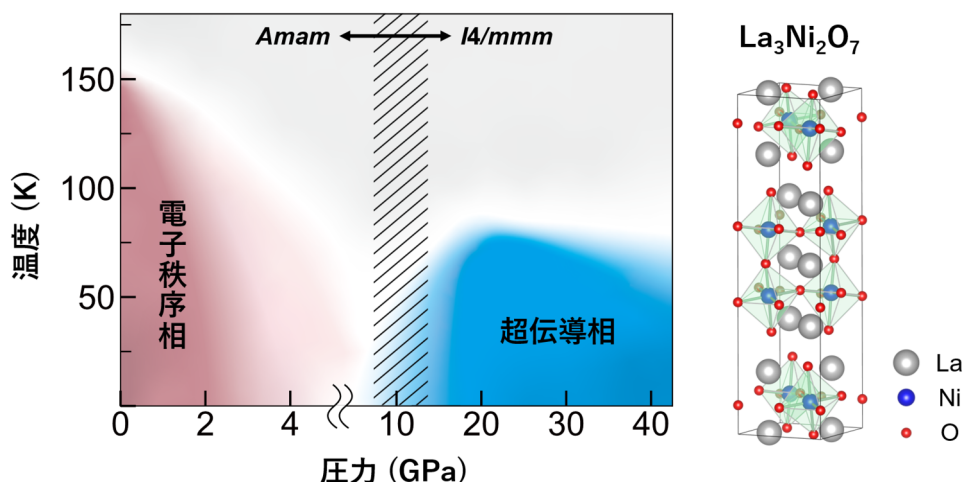


図 1. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ の圧力超伝導相図と常圧の結晶構造 (VESTA で作成)

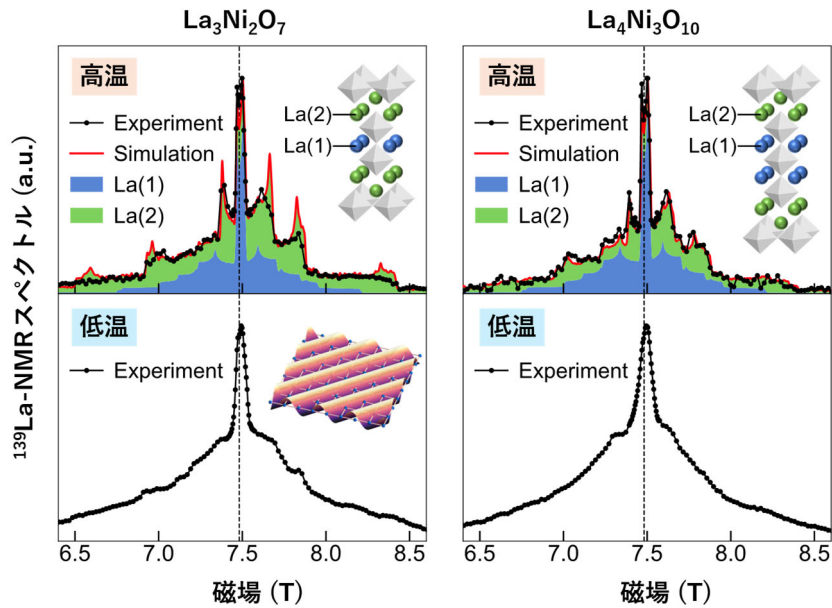


図 2. ^{139}La -NMR スペクトルによる高温(上)での La サイトの特定と低温(下)での密度波転移

最近、大阪大学大学院理学研究科と基礎工学研究科のメンバーを中心とする研究グループは、電荷やスピンの秩序や揺らぎをマイクロに観測できる核磁気共鳴(NMR)実験により、二層型 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ および三層型 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の常圧における電子状態を調べた。高温スペクトル測定からは結晶学的に異なる 2 つの La サイトを特定し、低温では両脇のピークの顕著な広がりから主に電荷の空間分布を伴う密度波相転移が生じていることがわかった(図 2)。核スピン緩和率($1/T_1$)は転移に伴う急激な減少に加え、より低温で有限に残ることが観測され、電子の密度波転移を伴った金属状態が基底状態であることが示唆された。これらの成果は、JPSJ の 2024 年 5 月号に掲載された。

本研究で観測された低温の振舞いは、 $3d_{x^2-y^2}$ 軌道と $3d_{3z^2-r^2}$ 軌道からなる複数のバンドの異なる特徴を反映しているものと考えられる。この振る舞いが $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ と $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ の両方で共通して観測されたことは重要である。実際、三層型の $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ においても圧力下で $T_c \sim 25$ K の超伝導が最近発見され、これら層状ニッケル酸化物に共通する多バンド性や常圧の電子密度波相の存在と高圧下の超伝導相の出現とのつながりを予感させる。電荷密度波と共存する可能性のある磁気秩序については議論の残るところであり、電荷やスピンの自由度が高圧下の超伝導相へむけてどのように変化していくのか、今後の解明が待たれる。遷移金属酸化物で起こる高温超伝導現象の普遍性および多様性の探究は、超伝導物質探索の新たなルートの開拓につながると大いに期待される。

原論文 (2024 年 4 月 22 日公開済)

Multiband Metallic Ground State in Multilayered Nickelates $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ Probed by ^{139}La -NMR at Ambient Pressure

M. Kakoi, T. Oi, Y. Ohshita, M. Yashima, K. Kuroki, T. Kato, H. Takahashi, S. Ishiwata, Y. Adachi, N. Hatada, T. Uda, and H. Mukuda, J. Phys. Soc. Jpn. **93**, 053702 (2024).

<情報提供：梶 昌孝（大阪大学 大学院理学研究科 物理学専攻）
椋田 秀和（大阪大学 大学院基礎工学研究科 物質創成専攻 物性物理工学領域）>