

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K03847

研究課題名（和文）軌道自由度がもたらす銅酸化物高温超伝導体の新展開の理論

研究課題名（英文）Theory of new developments in cuprate high-temperature superconductors induced by orbital degrees of freedom

研究代表者

渡部 洋（Watanabe, Hiroshi）

立命館大学・総合科学技術研究機構・研究員

研究者番号：50571238

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：ある温度以下で電気抵抗が消失する超伝導現象は、物性物理学の中心的テーマとして広く研究されている。特に1986年に発見された銅酸化物高温超伝導体は従来のものをはるかに超える高い転移温度を持ち、基礎・応用の両面で革命的な進展をもたらした。本研究では銅酸化物高温超伝導体の発現機構においてこれまで見逃されがちだった電子の軌道自由度を適切に取り込んだ理論モデルを大規模な数値計算によって解析し、未解明だった複数の事象を説明することに成功した。この成果は銅酸化物高温超伝導体の新展開につながるとともに、新たな超伝導物質の創製や強相関電子系全般のさらなる理解にもつながると期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の理論では銅酸化物高温超伝導体の転移温度の物質依存性や、超伝導の周辺で観測されるストライプ状態を説明することは困難であった。本研究では電子の軌道自由度の効果を詳細に調べ、超伝導を主導する軌道と阻害する軌道を明確にすることで上記の困難を解決することに成功した。これによりさらなる転移温度の向上の指針を示すことが可能になった。また、得られた知見が有機超伝導体など他の超伝導物質の理解にもつながり、より広範な理論体系の構築に貢献できると期待される。

研究成果の概要（英文）：Superconductivity, where electrical resistance vanishes below a certain temperature, is a widely studied central theme in condensed matter physics. Especially, the discovery of cuprate high-temperature superconductors in 1986, which possess significantly higher transition temperatures than conventional superconductors, has brought about revolutionary advancements in both fundamental and applied research. This study analyzes a theoretical model incorporating the often-overlooked orbital degrees of freedom of electrons in the mechanism of cuprate high-temperature superconductors through large-scale numerical calculations. Our findings successfully explain multiple unexplained phenomena. This achievement is expected to lead to new developments in cuprate high-temperature superconductors, as well as to further understanding of strongly correlated electron systems and to the creation of new superconducting materials.

研究分野：強相関電子系における超伝導

キーワード：銅酸化物高温超伝導体 軌道自由度 強相関電子系 変分モンテカルロ法

1. 研究開始当初の背景

1986年に発見された銅酸化物高温超伝導体は、従来の超伝導体に比べてはるかに高い転移温度を示す。その後の研究の進展により様々な組成の銅酸化物が合成され、超伝導転移温度は最高で約150Kまで上昇した。極低温でしか起こらないとされていた超伝導の転移温度が大幅に上昇し、応用への道も大きく開けたことは物性物理学の業界のみならず社会全体にも大きなインパクトをもたらした。また、超伝導のギャップ関数が従来のBCS型とは異なることも分かり、発現機構に関する理解も大きく進展した。さらに、超伝導の周辺で起こるモット金属絶縁体転移・非フェルミ液体・擬ギャップといった新奇現象を通じて従来のフェルミ液体論をも揺るがすようなパラダイムシフトを起こしたと言える。

物質中の電子は複数の電子軌道から成るエネルギーバンドの中を運動しているが、銅酸化物の諸物性に関しては、最も重要と思われる一つのバンドに着目したハバード模型や t - J 模型が精力的に研究され、多くの成果を挙げてきた。その核となったのが、反強磁性相の近傍で増大する**スピン揺らぎ**の理論であり、超伝導やその周辺での物理量の異常な振舞いをよく説明できる。一方、銅酸化物以外の系では近年**電荷揺らぎ**(層状ダイカルコゲナイド物質・有機導体)や**軌道揺らぎ**(鉄系高温超伝導体)の重要性も指摘されるようになってきた。これらは複数の軌道やバンドを考慮して初めて出てくる概念であり、高い超伝導転移温度・ネマティック秩序・エキシトン凝縮などの興味深い現象を誘起すると考えられている。

応募者はこのような**軌道自由度の効果**を取り入れることが、未だに不明な点も多い**銅酸化物高温超伝導体の統一的理解と新展開**につながると考え、本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究の目的は、銅酸化物高温超伝導体の未解決問題を**軌道自由度**という観点から統一的に理解し、新展開につなげることである。これまで銅酸化物の理論は軌道自由度を無視した単一バンド模型を軸に展開され、多くの成果を挙げてきた。しかしこの単純化によって失われた多軌道効果や物質の個性を適切に取り扱うことが今後の新展開には不可欠な状況である。本研究ではこれまであまり考慮されてこなかった銅の d 軌道間のスピンを揃える**フント結合**に着目する。また、酸素の p 軌道も取り入れることでより詳細な理論の構築を目指す。本研究の成果は銅酸化物のみに留まらず、新たな強磁性体やより高い転移温度を持つ超伝導体の創製にもつながると期待される。具体的な研究テーマは

- (1) 超伝導転移温度の物質依存性の解明
- (2) 超伝導の周辺で見られるストライプ秩序・揺らぎの解析
- (3) 超過剰ドープ領域における強磁性揺らぎの解析

である。

3. 研究の方法

銅の $d_{x^2-y^2}$ 軌道に加えて d_{z^2} 軌道、さらに酸素の p_x 、 p_y 軌道を取り入れた4バンド d - p 模型を解析し、銅酸化物における超伝導・強磁性・反強磁性・ストライプ秩序の各相の発現メカニズムや相互関係を明らかにする。特に d 軌道間のフント結合の役割を詳細に調べ、マンガン酸化物などとの比較を通じて統一的な理解を目指す。対象として転移温度の低い La_2CuO_4 と高い $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ を取り上げ、第一原理計算から得られた両者のバンド構造を再現する4バンド d - p 模型を構築し、変分モンテカルロ法を用いて基底状態の様々な物理量を計算する。

4. 研究成果

- (1) 超伝導転移温度の物質依存性の解明(引用文献[1][3])

まずは局所密度近似(LDA)に基づいて第一原理計算を行い、 La_2CuO_4 と $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ のバンド構造を得た。両者を比較すると La_2CuO_4 では d_{z^2} 軌道の成分が0eV(フェルミエネルギー)から-2eV付近まで広がっているのに対し、 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ ではほぼ-2eV付近に局在していることが分かった。 La_2CuO_4 では d_{z^2} 軌道が p 軌道と強く混成して遍歴性を獲得したためと考えられる。その結果、 La_2CuO_4 ではフェルミエネルギー付近にも d_{z^2} 軌道の成分がかなり寄与していることが分かる。また、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道と p 軌道のエネルギー準位差 Δ_{dp} は La_2CuO_4 の方が $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ より大きいことが分かった。さらに、LDAの不十分な点を改良したQSGWという方法でも La_2CuO_4 のバンド構造(以下、「補正後」と呼ぶ)を計算し、計3つのバンド構造に対して以下のような解析を行った。

図1は3つのバンド構造に対して超伝導相関関数のホールドープ量依存性を示したものである。いずれも実験で見られるドーム型の依存性を再現していることが分かる。 $x=0$ では系は電子相関の効果によって絶縁体になっており超伝導を示さないが、 x が有限になるとクーパー対が動けるようになって超伝導を示すようになる。一方、 x の増大によって電子相関の効果は弱まり、クーパー対の強度も弱められる。これら二つの要素のバランスによってドーム型の依存性をもたらされると考えられる。物質依存性を見ると La_2CuO_4 、 La_2CuO_4 (補正後)、 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ の

順に大きくなっていき、実験結果とも整合する。これはフェルミエネルギー付近での d_{z^2} 軌道成分の寄与の強弱によって説明できる。実際、第一 Brillouin zone の X 点 $(\pi, 0)$ における d_{z^2} 軌道成分の寄与は La_2CuO_4 La_2CuO_4 (補正後) $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ の順に小さくなっている。X 点は超伝導ギャップが最大となるいわゆるホットスポットに対応するため、ここに局在性の強い d_{z^2} 軌道成分があると超伝導が抑制されるのである。 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ では d_{z^2} 軌道成分の寄与がほぼ無く、超伝導にとって理想的な状況にあるため転移温度も高いと考えられる。

また、 Δ_{dp} が小さいほど d - p 軌道間の混成が強くなるため、有効的な電子相関の効果は La_2CuO_4 より $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ の方が弱くなる。超伝導相関関数のクーロン相互作用 U 依存性を解析した結果、 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ は電子相関の強さに関しても超伝導にとって理想的な状況にあることが分かった。

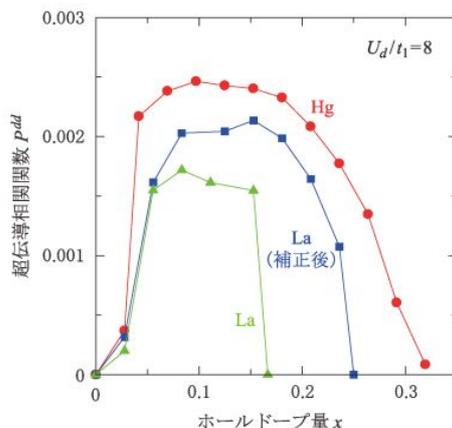


図 1：超伝導相関関数のホールドーピング量・物質依存性 [3]

(2) 超伝導の周辺で見られるストライプ秩序・揺らぎの解析 (引用文献[2][3])

電荷密度が周期的に変調して縞模様を形成している状態はストライプと呼ばれ、銅酸化物高温超伝導体で広く観測されている。ストライプはホールドーピング量や物質に依存して様々な様相を示す。大まかには La 系では格子歪みを伴った静的な長距離秩序として現れ、非 La 系では動的な揺らぎとして現れることが多い。ストライプの起源や性質を明らかにすることは、超伝導の発現機構の理解にも関わってくる重要な課題である。

まずはストライプが最も強く現れる $x=1/8$ のホールドーピング量に対してクーロン相互作用パラメータを変化させた際のストライプ構造を調べた。その結果、有効的な相互作用が強い領域で s' -wave、弱い領域で d -wave と呼ばれるパターンが得られた (図 2)。前者では p_x , p_y 軌道の電荷密度の変調が同位相となり、後者では逆位相となる。この傾向は La 系で s' -wave、非 La 系で d -wave が多く見られるという実験結果とも整合しており、現実の物質をよく再現していると考えられる。また、スピン密度の変調は主に $d_{x^2-y^2}$ 軌道、電荷密度の変調は主に p_x , p_y 軌道が担うという棲み分けがなされている点も実験結果と一致している。

次にストライプ構造のホールドーピング量 x 依存性を調べた。その結果、 La_2CuO_4 ではストライプの周期 λ_c と x の間に $x=1/2\lambda_c$ という関係が成り立つことを見出した。スピン秩序まで考慮するとこの関係は相互作用を最も得するような配置に対応しており、電子相関がストライプの起源となっていることを示唆している。これは La 系で格子歪みを伴った静的なストライプが観測されることと整合している。一方、 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ では $x=1/2\lambda_c$ の関係が成り立たない領域が広く、ストライプの安定性も弱いことが分かった。非 La 系ではストライプが強固ではなく動的な揺らぎとして観測されることと矛盾しない結果が得られたと言える。

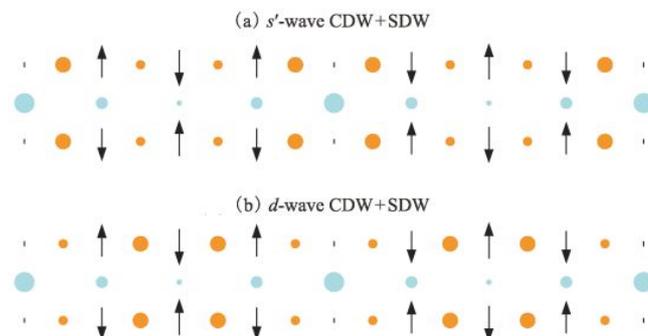


図 2： $x=1/8$ におけるストライプのパターン[2]。(a) s' -wave, (b) d -wave

(3) 超過剰ドーブ領域における強磁性揺らぎの解析 (引用文献[2][3])

超伝導転移温度が最大値をとった後、ホールドーブ量 x に対して減少していく領域を過剰ドーブ領域、さらに超伝導が消失した後の領域を超過剰ドーブ領域と呼ぶ。これらの領域は母物質のモット絶縁体から遠く離れているため、従来のフェルミ液体論で記述できると考えられてきた。しかし低温での磁化率や電気抵抗は非自明な振舞いを示し、近年では超過剰ドーブ領域で強磁性揺らぎが発達することも報告されている。本研究ではこの強磁性揺らぎの起源が多軌道効果にあると考え、4 バンド $d-p$ 模型による解析を行った。その結果、 La_2CuO_4 では超過剰ドーブ領域において d_{z^2} 軌道のホール密度 n_{z^2} と局在磁気モーメントが増大することを見出した。これは n_{z^2} を大きくすることでフント結合の利得を増やそうとするからである。その結果、 $d_{x^2-y^2}$ - d_{z^2} 軌道間のスピンの揃いやすくなって局在磁気モーメントが増大し、これが強磁性揺らぎの起源になると期待される。一方、このような増大は $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ では見られなかった。これは $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ においては d_{z^2} 軌道のエネルギー準位がフェルミエネルギーよりかなり低い位置に存在し、多軌道効果が効きにくい状況にあるからだと考えられる。

以上の結果より、本研究で用いた 4 バンド $d-p$ 模型によって銅酸化物高温超伝導体における複数の未解決問題を説明できることが分かった。これは従来の 1 バンドハバード模型や 3 バンド $d-p$ 模型では得られなかった結果であり、本研究の主要な成果である。また、クーロン相互作用の効果を正しく見積もるための二重カウント補正を 4 バンド $d-p$ 模型に拡張し、妥当と思われる結果が得られたのも大きな成果である[2]。さらに、変分モンテカルロ法を用いて大規模な数値計算を可能にする手法の開発・改良にも成功した。

< 引用文献 >

- [1] [H. Watanabe et al.](#), Phys. Rev. Research **3**, 033157 (2021).
- [2] [H. Watanabe et al.](#), J. Phys.: Condens. Matter **35**, 195601 (2023).
- [3] [渡部洋, 池田浩章, 柚木清司](#), 固体物理 **58**, 261 (2023).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 渡部洋, 池田浩章, 柚木清司	4. 巻 58
2. 論文標題 軌道自由度から導かれる銅酸化物高温超伝導体の統一的理解	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 固体物理	6. 最初と最後の頁 261-272
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Watanabe Hiroshi, Shirakawa Tomonori, Seki Kazuhiro, Sakakibara Hirofumi, Kotani Takao, Ikeda Hiroaki, Yunoki Seiji	4. 巻 35
2. 論文標題 Monte Carlo study of cuprate superconductors in a four-band d-p model: role of orbital degrees of freedom	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 195601-1, -15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/acc0bf	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Watanabe Hiroshi, Shirakawa Tomonori, Seki Kazuhiro, Sakakibara Hirofumi, Kotani Takao, Ikeda Hiroaki, Yunoki Seiji	4. 巻 3
2. 論文標題 Unified description of cuprate superconductors using a four-band d-p model	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 003157-1, -12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.3.033157	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 渡部 洋, 妹尾仁嗣, 柚木清司	4. 巻 75
2. 論文標題 二次元有機導体の超伝導発現機構	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本物理学会誌	6. 最初と最後の頁 625-630
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11316/butsuri.75.10_625	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計20件(うち招待講演 1件/うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Hiroshi Watanabe, Hiroaki Ikeda
2. 発表標題 Theory of BCS-BEC Crossover in Strongly-Correlated Electron Systems: Organic Superconductors and Cuprates
3. 学会等名 The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiroshi Watanabe, Hiroaki Ikeda
2. 発表標題 Possibility of BCS-BEC crossover in unconventional superconductors
3. 学会等名 International Conference on Quantum Liquid Crystals (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡部 洋, 池田浩章
2. 発表標題 強相関電子系におけるBCS-BECクロスオーバーの可能性: 有機超伝導体と銅酸化物高温超伝導体
3. 学会等名 強相関電子系のフロンティア
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡部 洋, 池田浩章
2. 発表標題 -ET系超伝導体におけるBCS-BECクロスオーバーの可能性: 幾何学的フラストレーションの効果
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡部 洋, 池田浩章
2. 発表標題 Possibility of BCS-BEC crossover in d -type molecular superconductors
3. 学会等名 新学術領域研究「量子液晶の物性科学」令和5年度領域研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡部 洋, 池田浩章
2. 発表標題 -ET系有機超伝導体におけるBCS-BECクロスオーバーの可能性
3. 学会等名 京大基研研究会「超伝導研究の発展と広がり」
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiroshi Watanabe, Tomonori Shirakawa, Kazuhiro Seki, Hirofumi Sakakibara, Takao Kotani, Hiroaki Ikeda, and Seiji Yunoki
2. 発表標題 Unified Description of Cuprate Superconductors Using a 4-band d-p Model
3. 学会等名 13th International Conference on Materials and Mechanism of Superconductivity & High Temperature Superconductors (M2S2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroshi Watanabe, Tomonori Shirakawa, Kazuhiro Seki, Hirofumi Sakakibara, Takao Kotani, Hiroaki Ikeda, and Seiji Yunoki
2. 発表標題 Multiorbital Effects in Cuprate Superconductors Studied with a Four-band d-p Model
3. 学会等名 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡部 洋
2. 発表標題 銅酸化物高温超伝導体の統一的理解に向けて - 軌道自由度の重要性 -
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡部 洋
2. 発表標題 軌道自由度に立脚した銅酸化物高温超伝導体の理論
3. 学会等名 基研研究会「非自明な電子状態で発現する超伝導現象の新しい潮流」
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡部 洋, 池田浩章
2. 発表標題 -ET系有機超伝導体におけるBCS-BECクロスオーバーの理論
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiroshi Watanabe, Tomonori Shirakawa, Kazuhiro Seki, Hirofumi Sakakibara, Takao Kotani, Hiroaki Ikeda, and Seiji Yunoki
2. 発表標題 Unified description of cuprate superconductors using four-band d-p model.
3. 学会等名 International Conference on Quantum Liquid Crystals 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡部 洋, 白川知功, 関 和弘, 榊原寛史, 小谷岳生, 池田浩章, 柚木清司
2. 発表標題 4バンドd-p模型による銅酸化物高温超伝導体の統一記述
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡部 洋, 妹尾仁嗣, 柚木清司
2. 発表標題 ダイマー型分子性導体 $-(\text{ET})_2\text{X}$ の超伝導発現機構
3. 学会等名 物性研短期研究会「分子性固体の拡がり：新物質と新現象」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡部 洋, 白川知功, 関 和弘, 榊原寛史, 小谷岳生, 池田浩章, 柚木清司
2. 発表標題 銅酸化物高温超伝導体における多軌道効果の重要性：4バンドd-p模型による解析
3. 学会等名 基研研究会「非自明な電子状態が生み出す超伝導現象の最前線：新たな挑戦と展望」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroshi Watanabe, Tomonori Shirakawa, Kazuhiro Seki, Hirofumi Sakakibara, Takao Kotani, Hiroaki Ikeda, and Seiji Yunoki
2. 発表標題 Multiorbital effects in cuprate superconductors: study of a four-band d-p model
3. 学会等名 新学術領域研究「量子液晶の物性科学」領域研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡部 洋, 白川知功, 関和弘, 榊原寛史, 柚木清司, 池田浩章
2. 発表標題 銅酸化物高温超伝導体のストライプ秩序と超伝導：多軌道効果の重要性
3. 学会等名 新学術領域研究「量子液晶の物性科学」C01班キックオフミーティング
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡部 洋, 白川知功, 関和弘, 榊原寛史, 柚木清司, 池田浩章
2. 発表標題 4バンドd-p模型を用いた銅酸化物高温超伝導体の磁性・ストライプ・超伝導の解析
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡部 洋, 白川知功, 関和弘, 榊原寛史, 柚木清司, 池田浩章
2. 発表標題 銅酸化物高温超伝導体におけるストライプと超伝導の理論
3. 学会等名 京大基研短期研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroshi Watanabe, Tomonori Shirakawa, Kazuhiro Seki, Hirofumi Sakakibara, Seiji Yunoki, Hiroaki Ikeda
2. 発表標題 Importance of orbital degree of freedom in high-Tc cuprate superconductors
3. 学会等名 FYR02 QLC meeting
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	池田 浩章 (Ikeda Hiroaki)	立命館大学 (34315)	
研究協力者	白川 知功 (Shirakawa Tomonori)	国立研究開発法人理化学研究所 (82401)	
研究協力者	関 和弘 (Sekki Kazuhiro)	国立研究開発法人理化学研究所 (82401)	
研究協力者	榊原 寛史 (Sakakibara Hirofumi)	鳥取大学 (15101)	
研究協力者	小谷 岳生 (Kotani Takao)	鳥取大学 (15101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------