

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24340079

研究課題名(和文)フェルミ面トポロジーが生み出す非従来型超伝導の最適化に関する理論研究

研究課題名(英文)Optimization of unconventional superconductivity through Fermi surface topology

研究代表者

黒木 和彦 (Kuroki, Kazuhiko)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10242091

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,500,000円

研究成果の概要(和文)：鉄系超伝導体においては第二隣接サイト間ホッピングが支配的になると、フェルミ面ネスティングがある程度悪くなくても、超伝導が増強されることがわかった。銅酸化物の場合は、第一隣接サイト間のホッピング積分が最も大きく、最隣接サイト間でクーバー対の形成が起こるd波超伝導が実現する。それに対して、鉄系超伝導体では第二隣接サイト間のホッピング積分が大きいいため、 $s_{\pm}$ 波超伝導となる。両物質群とも、これらの実空間ペアリング状をフーリエ変換して得られる波数空間のギャップ関数がフェルミ面やバンド構造とよくマッチングしており、波数空間と実空間のマッチングがよいことが高温超伝導に重要であることが一般論として帰結された。

研究成果の概要(英文)：In the iron-based superconductors, the second neighbor hopping can dominate over the nearest one. It is found that the  $s_{\pm}$  superconductivity, which is a second neighbor pairing state, can be enhanced even when the Fermi surface nesting is partially degraded. This explains why superconductivity is even enhanced when large amount of electrons are doped in the hydrogen doped 1111 iron-based superconductors. The comparison with the cuprates is interesting in this context. In the cuprates, the nearest neighbor hopping always dominates, and hence d-wave pairing, a nearest neighbor pairing state, is most favorable. In both of these high  $T_c$  families, there is a good matching between real space and momentum space. Namely, when these real space pairing states are Fourier transformed, the obtained gap functions in momentum space have large amplitude on places where the density of states is large. This gives a general guiding principle of enhancing superconductivity.

研究分野：物性理論

キーワード：フェルミ面トポロジー スピン揺らぎ 鉄系超伝導 バンド構造

### 1. 研究開始当初の背景

高い臨界温度( $T_c$ )を持つ超伝導体を発見することは、物性物理学における最大の目標のひとつであるといえる。超伝導体の発見はこれまで実験主導で行われ、理論が先行して新物質を予言することはほとんどなかったといえよう。本研究課題の研究代表者である黒木はこれまで10年以上にわたって、バンド構造と電子相関効果が協力することによって、特異なペアリング状態にある超伝導や高温超伝導を実現する可能性について研究してきた。特に、2001年、2002年には「非連結フェルミ面を持つ系における高温超伝導の発現」を提唱した。すなわち、スピンの揺らぎのような斥力的なペアリング相互作用を媒介として生じる超伝導の場合、超伝導ギャップ(秩序変数)がd波ペアリングのように符号反転をすることが不可欠となり、通常はフェルミ面上にギャップがゼロとなる箇所、すなわち「ノード」が生じ、臨界温度を抑制する一つの原因となりうる。これを回避するための黒木らのアイデアは、特異なフェルミ面トポロジー、すなわち「非連結性」を利用すれば、フェルミ面間ではギャップは符号反転をするものの、フェルミ面上はいたるところでギャップを開くことができ、高温超伝導を実現し得るというものである。2001、2002年においては、非連結フェルミ面系として、単位胞内に複数のサイトを有する単一軌道系(各サイトに軌道一つ)の模型を考え、多体計算を行うことによって、スピン揺らぎを媒介とした高い $T_c$ を持つ超伝導が実現する可能性を示した。

その後、2008年に鉄ニクタイト系(以下、鉄系)高温超伝導体が細野らによって発見され、最高 $T_c$ は50Kを超える。黒木らは発見直後からこの物質の第一原理バンド計算を行い、フェルミ面が複数の非連結なシリンダー状のものになっていることを見出した。そして、5軌道模型を世界ではじめて構築し、多体理論を適用して、フェルミ面間で超伝導ギャップが符号反転した $s_{\pm}$ ペアリング状態が実現し得ることを示した。非連結フェルミ面を有する点においては、黒木が2002年に研究した二層系模型と類似するが、鉄系超伝導体は多軌道系である点が大きく異なる。そのため、なぜこのような高温で超伝導が起こるのか、その原因については諸説あり、議論が収束していない。銅酸化物との類似点と相違点を洗い出し、新たな高温超伝導体発見に向けた指針を得ることが重要な課題となる。

### 2. 研究の目的

フェルミ面の特異なトポロジー、とりわけ非連結性に起因して生じる超伝導について、理論的に研究する。大きな目標としては、(i)鉄系超伝導体および関連物質において、超伝導臨界温度を上げるための指針を理論的に提案する。(ii)鉄系超伝導を離れ、より一般的に非連結フェルミ面を持つ物質における高

温超伝導を理論的に予言する。特に鉄系超伝導体が多軌道であるのに対して、一つのサイトに一つの軌道が割り当てられる単一軌道非連結フェルミ面系における高温超伝導の可能性を探る。(iii)新しい結晶構造の鉄系超伝導体 $\text{CaFeAs}_2$ についての研究も行う。この物質ではAsの一部をSbに置換することTcが47Kまで上昇するため興味深い物質である。Sbが置換されるAsサイトの特定とフォノン構造の特異性を調べる。

### 3. 研究の方法

出発点として、物質の構成元素と結晶構造を基に第一原理バンド計算を行う。元素の部分置換効果は仮想結晶近似によって取り込む。必要に応じて最局在ワニエ関数を構成して多軌道模型を構築する。得られた多軌道模型に対して多体理論を適用し、スピン揺らぎと超伝導に関する研究を行う。

また、鉄系超伝導体の模型や、以下に述べる二層系模型に対して、動的スピン磁化率を実振動数に対して求め、超伝導と有限エネルギーのスピン揺らぎの相関関係を調べる。

### 4. 研究成果

水素ドープ型鉄系超伝導体 $\text{LnFeAs}(\text{O},\text{H})$ においては、酸素を水素に置換することにより、多くの電子ドープを行うことができる。電子量が多い領域で、超伝導転移温度の再上昇や、反強磁性秩序が発見され、関心を集めた。多量の電子ドープはフェルミ面のネスティング条件を壊すため、超伝導がスピン揺らぎを媒介とし、スピン揺らぎの起源がフェルミ面のネスティングであると考え、実験事実はこれに反しているように見える。我々は、この問題について取り組み、電子ドープに伴って、実空間のホッピング積分の関係が大幅に変化することが重要であることをつきとめた。電子ドープにより $dx_y$ 軌道内の最隣接サイト間ホッピングが量子干渉効果により急激に減少し、第二隣接サイト間ホッピングが相対的に支配的になる。これにより、第二隣接サイト間でのペアリングである $s_{\pm}$ 波超伝導に有利となり、フェルミ面ネスティングが悪くなくても、超伝導が増強されることがわかった。

この知見は、銅酸化物との対比を行うと興味深い。銅酸化物の場合は、第一隣接サイト間のホッピング積分が最も大きく、それにとともに、最隣接サイト間でクーパー対の形成が起こるd波超伝導が実現する。それに対して、鉄系超伝導体では第二隣接サイト間のホッピング積分が大きいと、 $s_{\pm}$ 波超伝導となる。両物質群とも、これらの実空間のペアリング状態をフーリエ変換して得られる波数空間のギャップ関数がフェルミ面やバンド構造とよくマッチングしており、このように、波数空間と実空間のマッチングがよいことが高温超伝導に重要であることが一般論として帰結された(図1)。

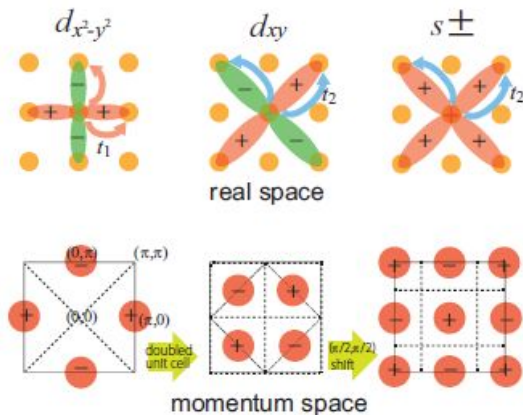


図1 各ペアリング対称性における実空間と波数空間の対応関係。

ヒ素・リン混晶系  $\text{LaFe}(\text{As}, \text{P})(\text{O}, \text{F})$  においても、リンの比を増加させると超伝導転移温度の再上昇が発見され、水素ドーピング系との関係に興味を持たれる。ただし、この場合は、ヒ素・リン比を買えても電子数は変化しない。我々は今年度、この問題にも取り組み、この場合には、リンの増加に伴って  $d_{xy}$  軌道起源のホールフェルミ面が消失し、このこと自体は超伝導に不利にはたらくが、さらにリン量を増やすと、残った  $d_{xz}/y_z$  軌道起源のホールフェルミ面と電子面とのネスティングが非常によくすることで、再度、スピン揺らぎと超伝導が増強されることがわかった。電子ドーピングによってネスティングが悪くなる場合と、リンドーピングによってフェルミ面のネスティングがよくなる場合の双方において超伝導の増強がみられることは、多軌道系であるがゆえの鉄系超伝導の特殊性である。上記の解析により、ヒ素リン系と水素ドーピング系の両方を一つの相図上にまとめることができた(図2)。

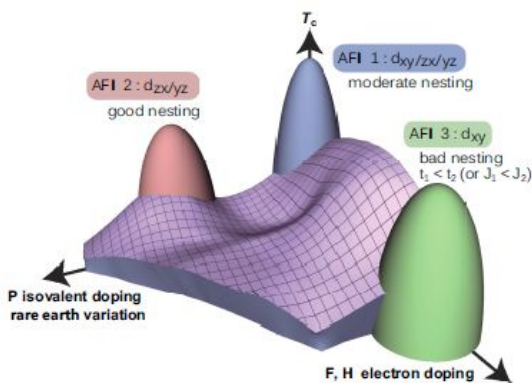


図2 水素ドーピング系とヒ素リン系の超伝導と反強磁性をまとめた相図。

$\text{CaFeAs}_2$  は Sb ドープによってより高い  $T_c$  を持つため、Sb ドープした  $\text{CaFeAs}_2$  の電子状態を第一原理計算で調べ、Sb 置換サイトの特定と結晶構造の変化を調べた。また、不純物効果と多軌道性との関係を知るため、空間反転超伝導体、二次元トポロジカル超伝導体、スピン軌道相互作用の強い多軌道超伝導体  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 、の三種類の超伝導体の不純物効果を詳細に調べた。その結果、波数空間上での軌道のキャラクターの変化が不純物効果に強い影響を与えることを明らかにし、特に、特定の状況下では非従来型超伝導体にも関わらず不純物に強い事がわかった。これらの結果は、多軌道非従来型超伝導体においては、フェルミ面の形状よりも多軌道性そのものが不純物効果には重要であることを示唆している。

2002 年に研究を行った二層系ハバード模型も再訪した。この系は、ホールの、及び電子的な非連結フェルミ面を持つ点において、鉄系超伝導と類似している。今回の研究により、鉄系超伝導と二層系に共通の性質として、スピン揺らぎが有限エネルギーにおいて大きな重みを持つ状況が超伝導に最も有利であることがわかった。これはフェルミ面のネスティング条件が良すぎず悪すぎず、中庸な状況になっているときに実現されることがわかった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 35 件)

H. Usui, K. Suzuki, K. Kuroki  
Least momentum space frustration as a condition for a 'high  $T_c$  sweet spot' in iron-based superconductors  
Supercond. Sci. Technol. **25** (2012) 084004(1-8).

K. Kuroki  
Theoretical study on the origin of the lattice structure variation of  $T_c$  in the iron based superconductors  
Solid State Commun. **152** (2012) 711-717

H. Usui, K. Suzuki, K. Kuroki  
Minimal electronic models for superconducting  $\text{BiS}_2$  layers  
Phys. Rev. B **86** (2012) 220501(R).

Y. Nagai, K. Kuroki  
Q-scan analysis of the neutron scattering in iron-based superconductors  
Phys. Rev. B **85** (2012) 134521(1-7).

H. Usui, K. Suzuki, K. Kuroki, N. Takeshita, P.M. Shirage, H. Eisaki, A. Iyo  
Understanding the re-entrant superconducting phase diagram of an ironpnictide  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$   
Phys. Rev. B **87** (2013) 174528(1-9).

K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, S. Iimura, Y. Sato, S. Matsuishi, H. Hosono  
Robust spin fluctuations and  $s_{\pm}$  pairing in the heavily electron doped iron based superconductors  
J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 083702(1-4)

H. Sakakibara, K. Suzuki, H. Usui, S. Miyao, I. Maruyama, K. Kusakabe, R. Arita, H. Aoki, K. Kuroki  
Orbital mixture effect on the Fermi surface- $T_c$  correlation in the cuprate superconductors ? bilayer vs single layer  
Phys. Rev. B **89** (2014) 224505 (1-6).

K. Suzuki, H. Usui, S. Iimura, Y. Sato, S. Matsuishi, H. Hosono, K. Kuroki  
Model of the Electronic Structure of Electron-Doped Iron-Based Superconductors: Evidence for Enhanced Spin Fluctuations by Diagonal Electron Hopping  
Phys. Rev. Lett. **113** (2014) 027002 (1-5).

Y. Nagai, H. Nakamura, M. Machida, K. Kuroki  
First-principle study of antimony doping effects on the iron-based superconductor  $\text{CaFe}(\text{SbxAs}_{1-x})_2$   
J. Phys. Soc. Jpn. **84** (2015) 093702(1-4)

D. Ogura and K. Kuroki  
Asymmetry of superconductivity in hole- and electron-doped cuprates: explanation within two-particle self-consistent analysis for the three-band Model  
Phys. Rev. B **92** (2015) 144511(1-5)

H. Usui, K. Suzuki, and K. Kuroki  
Origin of the non-monotonic variance of  $T_c$  in the 1111 iron based superconductors with isovalent doping  
Scientific Reports **5** (2015) 11399(1-8)

H. Hosono and K. Kuroki  
Iron-Based Superconductors: current status of materials and pairing mechanism  
Physica C **514** (2015) 399-422 (invited review)

[学会発表](計 65 件)

K. Kuroki  
Optimizing  $T_c$  in Cuprates and Iron Pnictides  
Materials and Mechanisms of Superconductivity 2012, Washington D.C., USA, July  
29- Aug. 3, 2012 (invited)

Y. Nagai  
Andreev bound-states of vortices and surfaces in topological superconductor,  
Int. Conf. Dubna-Nano2012, Dubna, Russia (invited)

K. Kuroki  
Competition between multiple spin fluctuation modes in the iron-based superconductors  
Asia Pacific Physics Conference, Makuhari, July 14- 19, 2013 (invited)

K. Kuroki  
Overview of the current theoretical status on the iron-based superconductors : electronic structure and spin fluctuations  
Superconductivity, the second century, Stockholm, Sweden, Aug 5- 30, 2013 (invited)

K. Kuroki  
Competition of multiple spin fluctuations modes in the iron-based superconductors,  
Long Island, USA, Sept. 2-6, 2013 (invited)

K. Kuroki  
Optimization of Spin Fluctuation Mediated Pairing: What We Can Learn from Existing High  $T_c$  Materials  
MRS Spring Meeting & Exhibit, San Francisco, USA, April 21-25, 2014 (invited)

K. Kuroki  
What existing high  $T_c$  materials tells us to optimize spin fluctuation mediated pairing  
Magnetism, Bad Metals and Superconductivity: Iron Pnictides and Beyond,  
Santa Barbara, USA, Sep. 12, 2014 (invited)

K. Kuroki  
Realistic band structure approaches to unconventional superconductors  
Research frontier of transition-metal

compounds opened by advanced spectroscopies, Sendai, Sep.30-Oct.2, 2014 (invited)

K. Kuroki

Realistic band structure approaches to unconventional superconductors  
The Second International Conference of Young Researches on Advanced Materials, Haikou, China, Oct.24-29, 2014 (invited)

K. Kuroki

Understanding the  $T_c$  trends in high temperature superconductors  
Novel Quantum States in Condensed Matter 2014, Kyoto, Nov.24-28, 2014 (invited)

黒木和彦

鉄系超伝導体の多軌道性が生み出す複数のスピン揺らぎ起源  
日本物理学会・第 69 回年次大会・領域 8 シンポジウム 東海大学 (招待講演)

K. Kuroki

Enhanced  $s_{\pm}$  pairing due to prioritized diagonal motion of electrons in the iron-based superconductors  
APS March meeting, San Antonio, USA, March 2-6, 2015 (invited)

K. Kuroki

Electronic structure and pairing mechanism of BiS<sub>2</sub> superconductors  
Study on Matters at Extreme Conditions, Florida, USA, March 8-15, 2015 (invited)

K. Kuroki

Realistic band structure approaches to unconventional superconductivity  
9th international Conference on Magnetic and Superconducting Materials, Antalya, Turkey, Apr.29-May 3, 2015 (invited)

〔図書〕(計 1 件)

K. Kuroki

Material specific model Hamiltonian and analysis on the pairing mechanism in “ Iron-based superconductors ” Pan Stanford Publishing, 2012 (75 ページ)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究代表者

黒木 和彦 (KUROKI, Kazuhiko)  
大阪大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号 : 10242091

(2)研究分担者

町田 昌彦 (MACHIDA, Masahiko)  
独立行政法人日本原子力研究開発機構・システム計算科学センター 研究主幹  
研究者番号 : 60360434

永井 佑紀 (NAGAI, Yuki)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・システム計算科学センター 研究員  
研究者番号 : 20587026