

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 23 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22340093

研究課題名（和文）元素選択戦略とバンド構造制御指針に基づく新規高温超伝導体の設計と合成

研究課題名（英文）Materials design and fabrication of new superconductors based on choice of elements and band structure control

研究代表者

青木 秀夫（AOKI HIDEO）

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号：50114351

研究成果の概要（和文）：一層系銅酸化物のファミリー内で超伝導転移温度 T_c が大きく異なるという長年の物質依存性の謎を、通常の常識である銅酸化物は1バンド系であるという概念を脱し、銅の dx^2-y^2 と dz^2 の二つの軌道間のエネルギー差が超伝導転移温度を支配しているという新たな知見で解決した。これに基づき、銅酸化物の転移温度に対する圧力効果の起源を明らかにした。ここで得られた描像は「軌道純化効果」であり、物理的な圧力のみならず、元素選択に基づく手法により T_c を上げる物質設計指針ともなる。さらに、単位胞に複数枚の CuO_2 面を有する多層銅酸化物高温超伝導体において、層間のペアー・トンネリングが T_c を高めることを見出した。実験サイドからは、新規モット絶縁体 Ba_2IrO_4 の合成、Fe系超伝導体 $FeSe$ の圧力下物性の測定、擬 AlB_2 型構造を有する新超伝導体 $Ba(TM,Si)_2$ における超伝導の発見、Sbによる四面体配位構造を有する新超伝導体 $SrPt_2Sb_2$ の発見などの成果を得た。それらの物質において、理論計算による構造最適化や電子構造の観点からの解析を組み合わせることにより、超伝導特性の向上や物質開発への指針を得た。

研究成果の概要（英文）：We first theoretically resolved a long-standing puzzle that there is a strong material-dependence even within the single-layer family of high- T_c cuprates by going beyond the conventional belief that the cuprates are single-band systems. The energy difference between Cu d orbitals has turned out to be a key quantity governing T_c . Based on this, the pressure effect on T_c has also been explained. These are summarised into an "orbital distillation effect", which can also be applied to chemical pressure, thereby providing a guiding principle for materials design. For multi-layer cuprates, the inter-layer pair tunnelling is revealed to enhance T_c . Experimentally, a new Mott insulator Ba_2IrO_4 is fabricated, a pressure effect on $FeSe$ is measured, superconductivity is discovered for $Ba(TM,Si)_2$ with a pseudo AlB_2 structure, and a new superconductor $SrPt_2Sb_2$ having Sb tetrahedra is discovered. In these materials, theoretical structure optimisation and electronic structure calculation are combined to obtain guides for higher T_c and fabrication of new materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
2011年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
2012年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：高温超電導、物質設計、元素選択戦略、バンド構造制御

1. 研究開始当初の背景

銅酸化物高温超電導の発見以来、20年近い年月が過ぎた。この間、精力的な実験・理論研究により電子相関の理解は長足の進歩をとげたものの、 T_c は更新されていない。一方、鉄ニクタイト系超電導体も発見され、 T_c では銅酸化物を超えていないが、その超電導発現メカニズムの理解を通じて、「バンド構造、フェルミ面形状が超電導に対して重要な役割を果たし得る」という強い認識を与えた。高温超電導をめざすにはクーパー対を媒介する強い「糊付け」が必要である。従来型の超電導体がフォノンを糊として使ってきたのに対して、この糊の役割を電子系自身に求め、そのエネルギースケールの大きさを利用するのが超電導の電子メカニズムである。但し、糊付けの強さは電子のバンド構造とフェルミ面の形状に強く依存する。

2. 研究の目的

銅酸化物や鉄系超電導から培われた「バンド構造、フェルミ面形状が超電導に対して重要な役割を果たす」という**設計戦略**を軸にして、**理論家と実験家のコラボレーション**により、(a)既存の高温超電導体(主に銅酸化物)の高い T_c の起源を整理する。特に、銅酸化物でも多バンド構造の考察が必須、という観点からの、非銅系で理想に近づく設計を行う。(b)それを基に新しい高温超電導体を理論的に設計して、(c)実際にその物質を合成する。

3. 研究の方法

理論においては、第一原理バンド計算から構築する低エネルギー有効模型と電子相関計算、合成においては高温高圧も含む様々な合成法、具体的に提案する新物質は d¹系(V, Nb 化合物)、銅以外の d⁹系(Ni 化合物)、層状構造を有する Cr₂AlC 型構造、擬 AIB₂ 型二珪素化合物 AESi₂、Sb による四面体構造を有する結晶構造など。

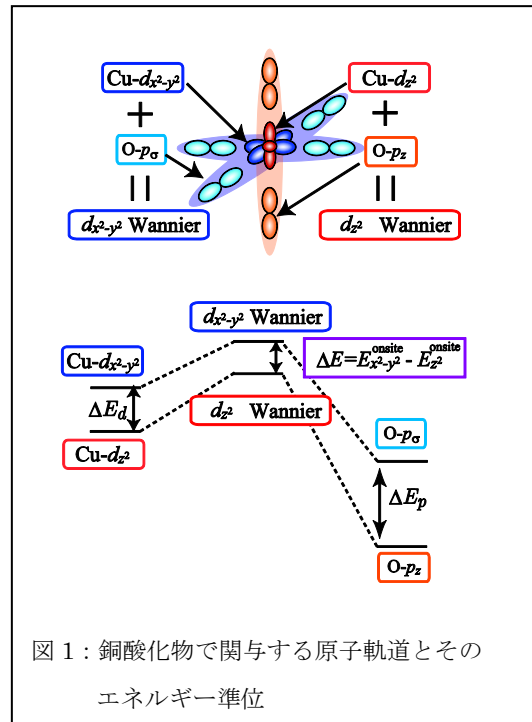
4. 研究成果

(理論)

一層系銅酸化物 La₂CuO₄ と Hg₂BaCuO₄ において超電導転移温度が大きく異なることの起源を理解するために、第一原理バンド計算から構築した 2 軌道模型を導入した。La₂CuO₄ などの転移温度の低い物質においては、dx²-y² と dz² の二つの軌道間のエネルギー差が小さくなるためにフェルミ面の湾曲の度合いが減る一方、フェルミ面における dz² 軌道混成が強くなることで超電導を抑制する

ことがわかった。これによって、従来理解が難しかったフェルミ面形状と超電導転移温度の相関関係に対して微視的な立場からの理解を与えることに成功した。

次に、上記の dx²-y² と dz² 軌道を考慮する二軌道模型をもとに、銅酸化物における転移温度の物質依存性の起源をミクロな視点から調べた。dx²-y² と dz² の二つの軌道間のエネルギー差は、結晶構造のうち特に CuO₂ 平面から測った頂点酸素の高さと、隣接する CuO₂ 平面間の距離によって決まることがわかった。この視点により Hg 系、Tl 系、Bi 系、La 系の一層系銅酸化物を分類することで、その転移温度の物質依存性を理解することに成功した。



さらに、上記のような複数軌道模型の視点から、銅酸化物の転移温度に対する圧力効果の起源を調べた。その結果、上記の dx²-y² と dz² 軌道のエネルギー差のほかに、dx²-y² 軌道と銅の 4s 軌道のエネルギー差、およびバンド幅も圧力によって影響をうけることがわかり、これらの総合的な効果で転移温度の圧力依存性が生じることがわかった。特に、4s や dz² 軌道混成が弱められる効果を「軌道純化効果」と呼ぶことにすると、軌道純化効果は物理的な圧力のみならず、元素選択に基づく手法により T_c を上げる指針ともなる。

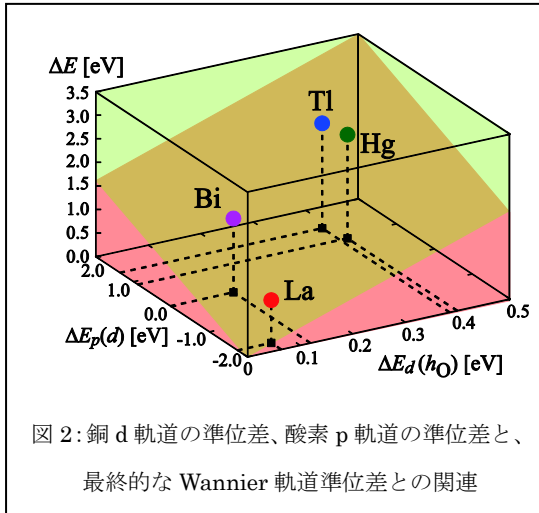


図 2: 銅 d 軌道の準位差、酸素 p 軌道の準位差と、最終的な Wannier 軌道準位差との関連

上記の銅酸化物に対する研究で得た知見をもとに、新しい超伝導体の理論的物質設計を目指して現在も研究を進めている。一つは銅酸化物のブロック層における元素置換をすることによって 4s 軌道混成を弱めることができる可能性について、第一原理バンド計算を用いて詳細な検討を行っている。また、銅酸化物以外でも、例えば、Ni 酸化物において、銅系類似の単一軌道ハーフフィルド系を実現するための方法について理論的な検討を行っている。

さらに、単位胞に複数枚の CuO₂ 面を有する多層銅酸化物高温超伝導体が、CuO₂ 面の枚数 n を $n=1, 2, 3$ と増加させると実験的に T_c が上昇し、 $n=3$ で現在最高の転移温度 $T_c=135\text{K}$ を持つことを理論的に理解するため、密度汎関数法に基づく第一原理計算およびそれに基づくダウンフォールディングをモデルとして、自己エネルギーを考慮した FLEX によって Eliashberg 方程式を解き、1-3 層系の超伝導性を調べた。特に、多層系における Cooper ペアが層間をホップする過程を取り入れ、この過程が T_c を増大させる、という重要な結果を得た。層間のペア・トンネリングは、P. W. Anderson 等により (Anderson の直交定理の発想から) 一体の層間トンネリングの 2 次過程として考えられていたが、我々のアイデアは、電子間の多体相互作用の行列要素として存在するペア散乱を考え、また、d 波超伝導を扱っているので、隣り合うサイトのペアの層間散乱を考えた。

(実験)

新規モット絶縁体 Ba₂IrO₄

純良試料合成に成功し、圧力下の電気抵抗測定から、圧力印加によって金属絶縁体転移が誘起されることを明らかにした。更に、金属的な振る舞いを示す圧力領域での反強磁性的な揺らぎに起因した非フェルミ液体的挙動や、金属絶縁体転移近傍での 2 次元モッ

ト絶縁体であることを反映した異常な振る舞いを観測し、Ba₂IrO₄ の電子状態が marginal quantum critical point 近傍に位置することを示唆する結果を得た。

Fe系超伝導体FeSe の圧力下物性

純良試料合成に成功し、圧力下の電気抵抗測定から、Fe-Se四面体構造と物性との関連性を調べた。高圧力下での電気抵抗測定と構造パラメータから、Fe-(P,As,Se,Te) 四面体内のアニオンの高さによって一連の鉄系超伝導体の T_c が関連付けられることを明らかにした。

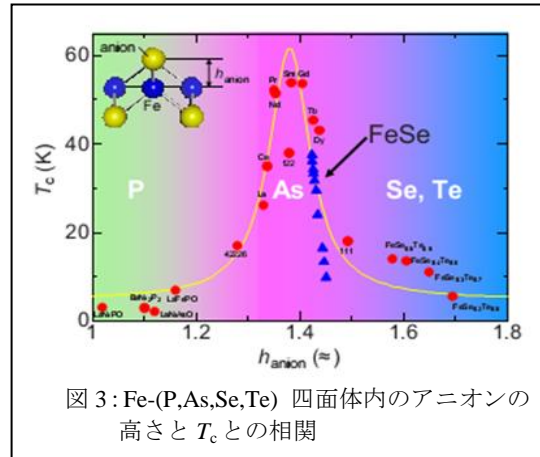


図 3: Fe-(P,As,Se,Te) 四面体内のアニオンの高さ と T_c との相関

・ 擬 AIB₂ 型構造を有する新超伝導体 Ba(TM,Si)₂

アルカリ土類金属二珪素化合物 AESi₂ は、様々な格子を形することが知られており、特に Si サイトへの遷移金属置換によって擬 AIB₂ 型構造をとる領域が存在する。この系におけるこのような格子不安定性に着目した新超伝導体探索を行ったところ、新規三元素系化合物 Ba(TM,Si)₂ (TM=Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt) の合成に成功し、これらが $T_c \sim 3\text{K}$ の新規超伝導体であることを発見した。更に、遷移金属元素の置換量を大きくすることによって、 T_c が消失する振る舞いを見出した。

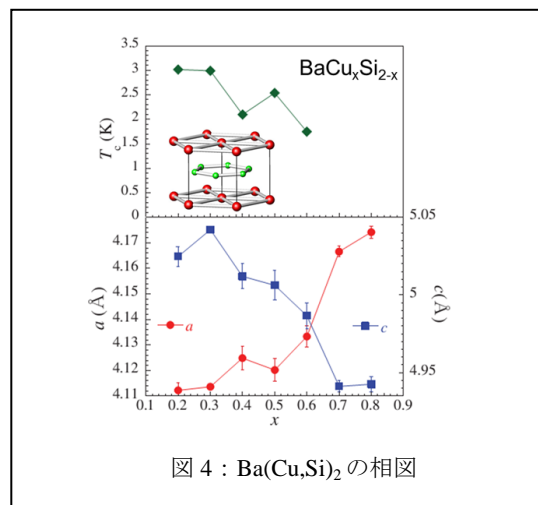


図 4: Ba(Cu,Si)₂ の相図

・層状構造を有するCr₂AlC型新超伝導体 Lu₂SnC

理論計算による構造最適化の観点から、合成の可能性が否定されていた新規三元素系炭化物Lu₂SnCの合成に成功し、T_c=5Kの新規超伝導体であることを発見した。更に、バンド計算による状態密度の評価から、フェルミ面近傍ではC元素の寄与が大きいため、この系における超伝導発現にはCが重要な役割を担っていることを明らかにした。また、同様のCr₂AlC型構造の化合物M₂SnC(M=Ti, Zr, Hf, Nb)と構造パラメータ、物性、状態密度の観点から比較を行うことによって、これらの系における超伝導の誘起や超伝導特性の向上への指針を得た。

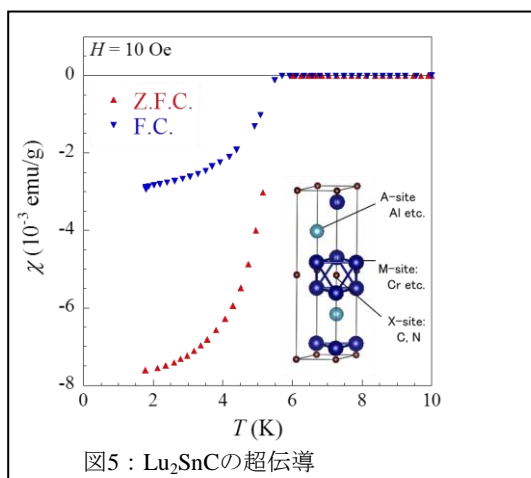


図5 : Lu₂SnCの超伝導

・Sbによる四面体配位構造を有する新超伝導体SrPt₂Sb₂

多バンド系超伝導体であるFeAs系化合物との比較物質として、Sbによる四面体配位構造を有するCaBe₂Ge₂型構造化合物に着目した新超伝導体探索を行ったところ、SrPt₂Sb₂(T_c=2.1K)の発見に至った。電気抵抗の温度変化や構造解析の結果から、構造相転移の存在を明らかにした。

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 11 件)

- (1) H. Sakakibara, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita, H. Aoki: Origin of the material dependence of T_c in the single-layered cuprates, *Physical Review B* **85** (2012) 064501(1-12) 、査読あり.
- (2) H. Sakakibara, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita, D.J. Scalapino, H. Aoki: Multiorbital analysis of the effects of uniaxial

and hydrostatic pressure on T_c in the single-layered cuprate superconductors, *Phys. Rev. B* **86**, 134520(1-6) (2012)、査読あり。

- (3) H. Usui, K. Suzuki, and K. Kuroki: Minimal electronic models for superconducting BiS₂ layers, *Phys. Rev. B* **86** (2012) 220501(R)(1-4) 、査読あり.
- (4) K. Inoue, T. Muranaka *et al.*,) 0.6) with AlB₂-type structure, *Physics Procedia* **27**, 52-55 (2012).
- (5) H. Okabe, N. Takeshita, M. Isobe, E. Takayama- Muromachi, T. Muranaka, and J. Akimitsu, Pressure-induced metal-insulator transition in the spin-orbit Mott insulator Ba₂IrO₄, *Phys. Rev. B* **84**, 115127/1-6 (2011) 、査読あり.
- (6) Takahiro Muranaka and Jun Akimitsu, Superconductivity in MgB₂, *Z. Kristallogr.* **226** (2011) 385-394、査読あり.
- (7) Takahiro Muranaka , Koji Kobashi, Hirotaka Okabe, Takeshi Tachibana, Yoshihiro Yokota, Kazushi Hayashi, Nobuyuki Kawakami, Jun Akimitsu, Superconductivity in heavily B-doped diamond layers deposited on highly oriented diamond films, *Diamond & Related Materials.* **20(9)**, 1282-1286 (2011).
- (8) H. Okabe, N. Takeshita, K. Horigane, T. Muranaka, and J. Akimitsu, Pressure-induced high-T_c superconducting phase in FeSe: Correlation between anion height and T_c, *Phys. Rev. B* **81**, 205119/1-6 (2010) 、査読あり.
- (9) M. Kriener, T. Muranaka, Y. Kikuchi, J. Akimitsu and Y. Maeno, Specific heat of aluminium-doped superconducting silicon carbide, *J. Phys.: Conf. Ser.* **200** (2010) 012096/1-4.
- (10) M. Kriener, T. Muranaka, J. Akimitsu, and Y. Maeno, AC susceptibility study of superconducting aluminum-doped silicon carbide, *Physica C* **470** (2010) S602-S603.

- (11) H. Sakakibara, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita, H. Aoki: Two-Orbital Model Explains the Higher Transition Temperature of the Single-Layer Hg-Cuprate Superconductor Compared to That of the La-Cuprate Superconductor, Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 057003(1-4)、査読あり。
- [学会発表] (計 34 件)
- (1) 黒木和彦: 鉄系、銅系超伝導の理論 (シンポジウム招待講演)、日本物理学会第 68 回年次大会、2013 年 3 月 26-29 日、広島大学。
- (2) 榊原寛史, 鈴木雄大, 臼井秀知, 黒木和彦, 有田亮太郎, J. Scalapino, 青木秀夫: 銅酸化物における軌道純化作用に対する銅 4s 軌道の効果、日本物理学会第 68 回年次大会、2013 年 3 月 26-29 日、広島大学。
- (3) 臼井秀知, 鈴木雄大, 黒木和彦: BiS₂ 層を持つ新規超伝導体の第一原理バンド計算による有効模型構築、日本物理学会第 68 回年次大会、2013 年 3 月 26-29 日、広島大学。
- (4) H. Sakakibara, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita, D.J. Scalapino, H. Aoki: Three-orbital study on the orbital distillation effect in the high T_c cuprates, The 25th International Symposium on Superconductivity, 2012 年 12 月 5 日、タワーホール船堀(東京都)。
- (5) T. Muranaka, Superconductivity in intermetallic compounds with light elements, 25th International Symposium on Superconductivity (ISS2012) (invited), December 4, 2012 タワーホール船堀(東京都)。
- (6) H. Sakakibara, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita, D.J. Scalapino, H. Aoki: First principles band structure +FLEX approach to the pressure effect on T_c of the cuprate superconductors, Conference on Computational Physics, October 14-18, 2012, ニチイ学館神戸ポートアイランドセンター。
- (7) H. Sakakibara, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita, D.J. Scalapino, H. Aoki: Pressure effects on T_c of the cuprates from a multi-orbital control viewpoint IUMRS-ICEM, September 26, 2012, Pacifico 横浜。
- (8) 口田沙織, 村中隆弘, 井上溪吾, 川島健司, 秋光純, M-A-X 化合物 (M: 希土類元素、A: IIB, IVB 族元素、X: C, N) の超伝導特性、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年 9 月 21 日 横浜国立大学。
- (9) 小林夏野, 児玉英之, 河野省三, 村中隆弘, 澤辺厚仁, 秋光純, ポロンドープダイヤモンドを用いたキャリア制御と物性探索、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年 9 月 19 日 横浜国立大学。
- (10) 榊原寛史, 鈴木雄大, 臼井秀知, 黒木和彦, 有田亮太郎, J. Scalapino, 青木秀夫: 銅酸化物における圧力効果による軌道純化作用と転移温度の関係、日本物理学会、2012 年秋季大会、2012 年 9 月 18-21 日、横浜国立大学。
- (11) 今井基晴, 江村聡, 西尾満章, 松下能孝, 井深壮史, 江口直哉, 石川文洋, 山田裕, 村中隆弘, 秋光純, 122 系ニクタイトにおける新超伝導物質探索、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年 9 月 18 日 横浜国立大学。
- (12) K. Kuroki: Optimizing T_c in Cuprates and Iron Pnictides (invited), M2S 2012 Materials and Mechanisms of Superconductivity, August 2, 2012, Washington D.C, USA.
- (13) H. Sakakibara, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita, H. Aoki: Origin of the lattice-structure dependence of T_c in the cuprates: a two-orbital study, M2S 2012 Materials and Mechanisms of Superconductivity, July 29-August 3, 2012, Washington D.C, USA.
- (14) T. Muranaka, Superconductivity in Ga-clathrate compounds, International Conference on topological quantum phenomena (TQP2012), May 17, 2012 Nagoya University, Japan
- (15) 岡部博孝, 竹下直, 磯部雅朗, 室町英治, 村中隆弘, 秋光純, スピン軌道モット絶縁体 Ba₉IrO₄ の高圧下電気抵抗測定、日本物理学会 第 67 回年次大会、2012 年 3 月 27 日、広島大学。
- (16) 榊原寛史, 臼井秀知, 黒木和彦, 有田亮太郎, 青木秀夫: 銅酸化物における d_{z²}

- 軌道混成による超伝導抑制メカニズム、日本物理学会第 67 回年次大会、2012 年 3 月 25 日、関西学院大学。
- (17) 西口和孝, 黒木和彦, 有田亮太郎, 岡隆史, 青木秀夫: 多層銅酸化物高温超伝導体の層間ペアホッピングと超伝導、日本物理学会秋季大会、2012 年 3 月 25 日、関西学院大学。
- (18) K. Kuroki: Material specific Hamiltonian approach to high Tc superconductors (invited), Novel Quantum States in Condensed Matter, 2011 年 12 月 1 日、京都大学基礎物理学研究所。
- (19) K. Kuroki: Material specific Hamiltonian approach to high Tc pnictide and cuprate superconductors (invited), Conf. on Computational Physics, November 2, 2011, Gatlinburg, Tennessee, USA.
- (20) K. Inoue, Superconductivity in Ba(TM, Si)₂ with AlB₂-type structure, 24th International Symposium on Superconductivity (ISS2011), October 25, 2011 タワーホール船堀(東京都)。
- (21) K. Kuroki: Material specific Hamiltonian approach to high Tc superconductors (invited), Korean Physical Society Meeting, October 20, 2011, Busan, Korea.
- (22) 榊原寛史, 臼井秀知, 黒木和彦, 有田亮太郎, 青木秀夫: 銅酸化物における超伝導転移温度の一軸性圧力効果の第一原理計算による解析、日本物理学会秋季大会、2011 年 9 月 24 日、富山大学。
- (23) 西口和孝, 黒木和彦, 有田亮太郎, 青木秀夫: 多層銅酸化物高温超伝導体の層数効果と超伝導、日本物理学会秋季大会、2011 年 9 月 24 日、富山大学。
- (24) K. Kuroki: Origin of the material dependence of the superconductivity in cuprates and iron pnictides (invited), Electronic Structure of Novel Materials, September 13, 2011, Max Planck, Schloss Ringberg, Germany.
- (25) 榊原寛史, 臼井秀知, 黒木和彦, 青木秀夫: ペロブスカイト超格子酸化物 LaAlO₃/LaNiO₃ における結晶場チューニングによる超伝導発現の可能性、日本物理学会第 66 回年次大会、2011 年 3 月 25 日-28 日、新潟大学。
- (26) 村中 隆弘, 秋光 純, 希土類硼化物・炭化物の超伝導、日本物理学会 第 66 回年次大会、2011 年 3 月 25 日-28 日、新潟大学。
- (27) 堀金和正, 村中隆弘, 秋光純, 山田和芳, 中性子核変換ドープによる新規材料の探索日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 24 日、横浜国立大学。
- (28) 榊原寛史, 臼井秀知, 黒木和彦, 有田亮太郎, 青木秀夫: 銅酸化物超伝導におけるフェルミ面への dz₂ 軌道混成の効果と結晶構造の関係、日本物理学会秋季大会、2010 年 9 月 23 日-26 日、大阪府立大学。
- (29) 佐々木浩長, 速水洋輝, 加瀬直樹, 菊池善剛, 村中隆弘, 秋光純, 三元系 Y 化合物の超伝導、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 23 日、大阪府立大学。
- (30) 村中隆弘, 奥村隆央, 秋光純, ワイドバンドギャップ半導体の超伝導、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 23 日、大阪府立大学。
- (31) K. Kuroki: The origin of the lattice structure sensitivity of the superconductivity in the cuprates and the iron pnictides (invited), Recent Progress on Spectroscopies and High-Tc Superconductors, August 9-11, 2010, Tohoku University.
- (32) K. Kuroki: Anion height as an origin of the material dependence of Tc in iron pnictides and cuprates (invited), International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials, May 30-June 5, 2010, Osaka University.
- (33) K. Kuroki: Anion height as a controlling parameter for the superconductivity in iron pnictides and cuprates (invited), Int. Conf. Spectroscopies of Novel Superconductors, May 23-29, 2010, Shang-hai, China.
- (34) H. Sakakibara, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita, H. Aoki: A key parameter of the

material dependence of T_c in the cuprates, Int. Conf. Spectroscopies of Novel Superconductors, May 23-29, 2010, Shang-hai, China.

[図書] (計 3 件)

- (1) 秋光純、村中隆弘, 超伝導現象と高温超伝導体, エヌ・ティー・エス (2013) ページ数 13
- (2) Takahiro Muranaka, Superconductivity in boron-doped SiC, Carbon-based Superconductors: Towards High- T_c Superconductivity, Junji Haruyama (eds.), Pan Stanford Publishing (December, 2011).
- (3) Takahiro Muranaka and Jun Akimitsu, Superconductivity in MgB_2 , pp.265-271, Materials, 100 Years of Superconductivity, Horst Rogalla and Peter H. Kes (eds.), CRC publication (November, 2011).

6. 研究組織

(1) 研究代表者:

青木 秀夫 (AOKI HIDEO)
東京大学・大学院理学系研究科・教授
研究者番号: 50114351

(2) 研究分担者:

村中 隆弘 (MURANAKA TAKAHIRO)
電気通信大学・大学院情報理工学研究科・准教授
研究者番号: 70398577

黒木 和彦 (KUROKI KAZUHIKO)
電気通信大学・大学院情報理工学研究科・教授
研究者番号: 10242091

(3) 連携研究者:

秋光 純 (AKIMITU JUN)
青山学院大学・理工学部・教授
研究者番号: 80013522

有田 亮太郎 (ARITA RYOTARO)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号: 80332592