

電子相関とバンド構造の協奏

～高温超伝導の理解と物性予測をめざして～



研究室紹介

黒木和彦*

Cooperation of electron correlation and band structure
～towards understanding and predicting high temperature superconductivity～

Key Words : superconductivity, electron correlation, band structure

1. はじめに

我々の研究室では「電子相関とバンド構造の協力効果」を一つのキーワードにして、物性物理学の理論研究を行っている。物理現象で分類すると、超伝導と熱電（ゼーベック）効果が主たるテーマである。物性理論研究においては既存の実験結果の起源を解明することが重要なテーマとなるが、一方で、実験に先んじて新奇物性を理論予測し、それが実験的に検証されれば、理論研究者としてはこの上ない喜びである。本稿では、このような観点も含めつつ、主に超伝導に焦点を当てて、これまでの研究室活動の概要と今後の展望を述べたい。

2. 超伝導とクーパー対形成

超伝導はカマリン・オンネスによって1911年に水銀において発見され、以来、より高い超伝導転移温度 (T_c) を持つ物質の探索が続けられてきた。理論的には1957年の、バーディーン、クーパー、シュリーファーらによるBCS理論によって、二つの電子間にフォノンを仲介役とする引力が働き、クーパー対が形成されて凝縮することが超伝導の起源であることが解明されて、ひとまず決着をみた。この理論によれば、超伝導状態ではフェルミ面上に超伝導ギャップ $|\Delta(k)|$ が開く。逆格子空間におけるペアリング相互作用（クーパー対を形成する電子間相

互作用) を $V(q)$ とすると、フェルミ面上近傍にある電子対が $V(k-k')$ によって $(k, -k) \rightarrow (k', -k')$ と散乱される。このとき、 $V(k-k') \Delta(k) \Delta(k') < 0$ を満たす k, k' が多いと $\Delta(k)$ が低温で有限になる。 $\Delta(k)$ が k によらない定数の場合、 $V(q) < 0$ 、すなわち引力相互作用でなければならないことがわかる。フォノンが媒介するペアリング相互作用は引力であり、この条件を満足する。

3. 銅酸化物とハバード模型

フォノン媒介機構はその後、詳細に研究され、その T_c は数10K程度が上限であろうとの予測もあった。実際、1985年までの T_c の世界記録は20K程度にとどまっていた。ところが1986年に銅酸化物高温超伝導体 (図1左) が発見され [1]、ブレークスルーを迎えた。 T_c は瞬く間に100Kを超え、以来長らく世界記録を保ってきた。フォノン媒介型のペアリング機構の限界と考えられてきた T_c をはるかに凌駕したことから、電子相関を起源とする非フォノン型、あるいは「非従来型」のペアリング機構の可能性が考えられるようになった。

銅酸化物では銅が正方格子上に並び、二次元性が強い。母物質では3d軌道に9つの電子が存在するが、銅を取り囲む酸素が作り出す結晶場分裂によって、5つのd軌道準位は分裂し、エネルギーの低い4つの軌道に8つの電子が収容され、最もエネルギーの高い dx^2-y^2 軌道に一つの電子が入る。この状態では反強磁性秩序の絶縁体であるが、La(3+)の一部をSr(2+)で置換することにより、3d軌道（正確には、 dx^2-y^2 軌道とそれと混成する酸素の軌道）から電子が抜かれ（ホールがドーピングされ）ると、反強磁性が壊れて金属的になり、温度を下げると超伝導が出現する。主たる銅の軌道が dx^2-y^2 の一つのみであることから、これまでもしばしば単一軌道ハバ



* Kazuhiko KUROKI

1965年6月生
東京大学大学院 理学系研究科物理学専攻博士課程退学 (1992年)
現在、大阪大学 大学院理学研究科 物理学専攻 教授 博士(理学) 物性理論
TEL : 06-6850-5738
E-mail : kuroki@phys.sci.osaka-u.ac.jp

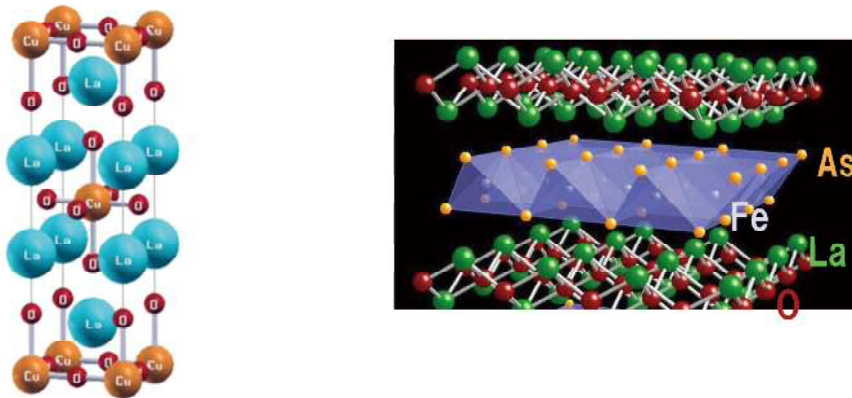


図1 左：銅酸化物 (La₂CuO₄)、右：鉄系超伝導体 (LaFeAsO) の結晶構造

ード模型を採用する研究が行われてきた。この模型では正方格子上的各サイトに一つの軌道を配置し、電子はサイト間を飛び移ることができる。この飛び移りやすさはタイト・バインディング近似のホッピング積分で与えられ、最隣接サイト間の t 、第二隣接の t' 、などがある。これらのホッピング積分は、第一原理計算で得られるバンド構造を再現するように決めることができる。一方、第一原理計算においては十分に取り込まれない電子相関効果を取り込むために、ハバード模型では改めて電子間相互作用を考慮する。その最も単純な形は、一つのサイトに上向きと下向きスピンの電子が来た時にエネルギーが U だけ上がる (オン・サイト斥力)、とする。

ハバード模型では電子間斥力のみを考慮し、フォノンによる電子間引力を無視する。この場合、単純にオン・サイト斥力 U をフーリエ変換しても $V(q)$ は正の定数となってしまい、これでは超伝導ギャップは有限にならない。しかし、電子間相互作用を別の電子が媒介する「有効相互作用」を考えると、 $V(q)$ がある特定の波数 $q=Q$ 近傍で正の大きな量になることを示すことができる。物理的には、これはスピン揺らぎ媒介によるペアリング相互作用と呼ばれ、磁気的な秩序相の近傍で強くなることが多い。波数 Q はスピン秩序が起こる波数であり、銅酸化物の場合は格子定数を1とする単位で $Q=(\pi, \pi)$ である。一般に Q はバンド構造によって強く支配され、フェルミ面のネステイングがよい場合、そのネステイング・ベクトル近傍で強くなることが多い。(フェルミ面をあるベクトルだけずらすと、元のフェルミ面と重なりが大きいとき、ネステイングがよいという)。

このような、特定の波数近傍で大きくなる斥力的有効ペアリング相互作用がある場合は、図2に示すように、その波数ベクトル (今の場合は $Q=(\pi, \pi)$) の始点と終点間で $\Delta(k)$ のギャップを反転させることで、 $V(k-k') \Delta(k) \Delta(k') < 0$ を満たすことが可能となる。今の場合、超伝導ギャップは $k_x = \pm k_y$ 上で 0 (ノード) となり、 90° 回転に対して符号反転する。このような超伝導ギャップを dx^2-y^2 波対称性という。実際、銅酸化物においては dx^2-y^2 波が実現していることが実験的に検証されている。そして、ハバード模型に対するいくつかの理論計算からは、ホッピング積分 t の $1/100$ オーダーの T_c を持つ dx^2-y^2 波超伝導が実現することが示されている。 t は $1\text{eV} \sim 10000\text{K}$ の程度なので、これは $T_c \sim 100\text{K}$ に相当する。

そのような解析手法の一つとして揺らぎ交換近似という手法がある [2]。この手法を用いて、三角格子など様々な格子上的ハバード模型を解析してみる

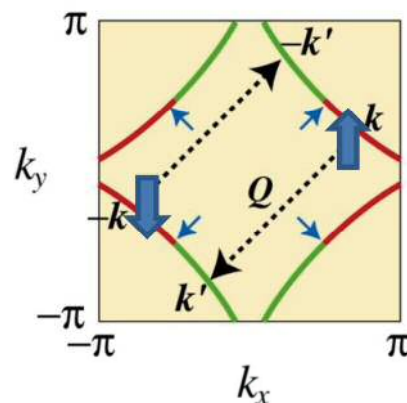


図2：フェルミ面上のクーバー対の散乱。波数 $Q=(\pi, \pi)$ のスピン揺らぎによる散乱によって4つ小矢印の位置でギャップにノードが生じる dx^2-y^2 波のギャップとなる。

と、正方格子の場合以外は $0.001t$ 程度以下となる
ことがわかった [3]。 $T_c=0.01t$ というのは、電子の
元来のエネルギースケール t に比べると非常に低い
温度であるが、スピン揺らぎ機構の中では、正方格
子においてようやく到達できる「高温超伝導」であ
るといえる。

4. 非連結フェルミ面を持つ系における高温超伝導

我々はその後、 $T_c \sim 0.01t$ を超えることは本当に
できないのか検討した。正方格子では超伝導ギャ
ップが符号反転することが必須であるが、それに伴
って生じるノードは、超伝導の T_c を下げる。そこで、
複数のネスティングのよい非連結フェルミ面がある
系を考えて、そのネスティング・ベクトル近傍でス
ピン揺らぎが発達すれば、フェルミ面間では超伝導
ギャップが符号変化するものの、フェルミ面内では
定符号になり、高い T_c が得られる可能性がある
と考えた。実際、そのようなフェルミ面を実現する模
型として、図3のような二層ハバード模型を考えて
前述の揺らぎ交換近似を適用すると、 T_c は最大で
 $0.1t$ 近くになることがわかった [4]。これは、もし
 $t \sim 1\text{eV}$ であれば、室温かそれ以上の高い T_c に相当

する。ただし、実際にこのようなバンド構造やフェ
ルミ面を実現するなんらかの物質が念頭にあったわ
けではなく、この段階ではいわば「おもちゃ」のよ
うな模型であった。

5. 鉄系超伝導

銅酸化物が発見されて20年以上経った2008年、
東京工業大学の細野らによって、鉄とヒ素を含む化
合物 $\text{LaFeAs}(\text{O},\text{F})$ (図1右) において、 $T_c=26\text{K}$ の
超伝導が報告された [5]。この物質も銅酸化物と同
様層状の構造を有しており、 FeAs 層と $\text{La}(\text{O},\text{F})$ 層
が交互に積層される。このいわゆる鉄系超伝導に関
する研究は瞬く間に世界中の研究者たちを巻き込み、
論文発表から数か月のうちに最高 T_c は 50K を超えた。
その後、共通の鉄ヒ素面を持ちながら結晶構造の異
なる様々なバリエーションが発見された。理論研究
も爆発的な勢いで行われるようになり、我々も $\text{La-FeAs}(\text{O},\text{F})$ の論文発表を受けてすぐにバンド計算を
してみたところ、驚いたことに、ネスティングのよ
い複数の非連結フェルミ面があることがわかった。
ただし、バンド構造は複雑であり、銅酸化物の場合
とは異なって、鉄の5つの3d軌道すべてがフェル
ミ面形成に影響する (図4)。この5軌道を取り込

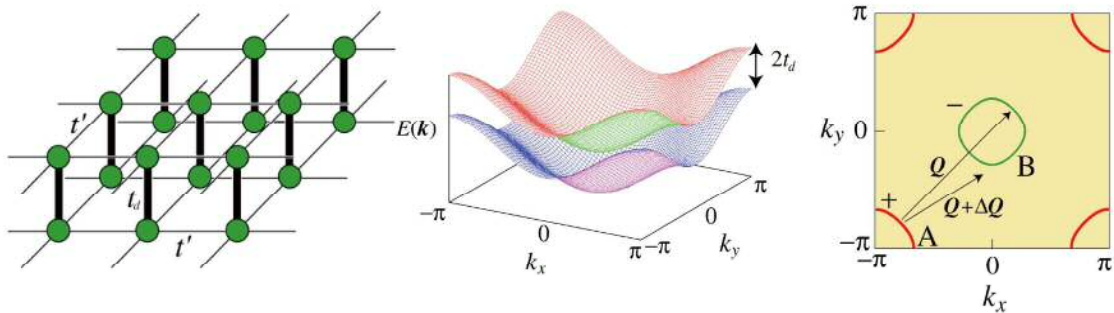


図3 左：二層系模型、中央：バンド構造、右：フェルミ面 Q はネスティングベクトル

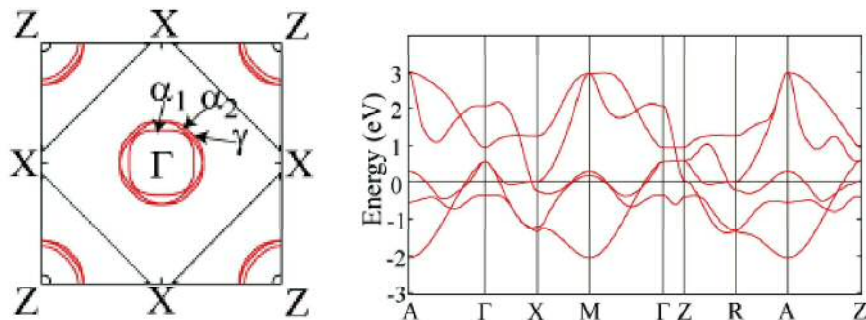


図4 鉄系超伝導体のフェルミ面とバンド構造

んだ模型に対してスピン感受率を計算すると、確かにフェルミ面をさし渡すベクトルの近傍でスピン揺らぎが発達することがわかった [6]。実際、実験的にも LaFeAsO は反強磁性状態にあり、酸素の一部をフッ素で置換することで FeAs 層に電子がドーピングされ、反強磁性状態が消失して超伝導となる。スピン揺らぎが超伝導の起源であれば、フェルミ面間で超伝導ギャップの符号が反転する超伝導が期待される。中性子散乱など、様々な実験結果が超伝導ギャップの符号反転を示唆する。ただし、このような超伝導ギャップでは理解できないとする実験結果とその解釈もあり、完全な決着には至っていない。

ところで、鉄系超伝導の T_c は物質ごとに大きく変化する。例えばフッ素の代わりに水素を用いた LaFeAs(O,H) では大量の電子ドーピングが可能となるが、 T_c はドーピング量の関数として一度減少した後、再上昇して二山を描くという不思議な振舞いをみせる。ところが SmFeAs(O,H) では T_c は全体的に高くなり、ドーピング量の関数として大きな一山を描く [7]。我々はこの起源を二つの物質の 5 軌道模型に対する揺らぎ交換近似を用いて検討し、上記の実験事実を説明することに成功した [8]。詳細は省略するが、 T_c の物質依存性は銅酸化物においても存在し、それについても物質ごとのバンド構造の違いを取り込んだ揺らぎ交換近似で説明することができた [9]。このように、既存高温超伝導体の T_c の物質依存性については、「電子相関とバンド構造の協力」という観点からよく説明できることがわかってきた。

では鉄系超伝導と銅酸化物を理論的に比べるとどうだろうか。揺らぎ交換近似で比較する限り、銅酸化物のほうが高い T_c を与える。実際、鉄系超伝導の T_c は発見から 8 年が経過した現在までのところ、銅酸化物を超えるには至っておらず、この点は実験と理論計算は整合しているように見える。一方、前述のように、鉄系超伝導と似た非連結フェルミ面を持つ二層系ハバード模型は、理論上は銅酸化物をも超える T_c を与える。鉄系超伝導のペアリングの起源がスピン揺らぎであれば、フェルミ面の非連結性が高温超伝導発現に有利に効いていることは確かだと思われるが、二層系ハバード模型ほどの高い T_c が実現されないのは、バンド構造の複雑性が関係しているものと考えている。

鉄系超伝導発見後、二層系ハバード模型の研究も

進み、極めて高い T_c が実現することがより確からしくなってきた [10]。そのため我々は最近、この二層系模型を実現する現実物質の理論探索に力を入れはじめている。二層系だけであれば、例えば銅酸化物でも CuO₂ 面二枚を単位胞内に含む物質は多く存在する。しかし難しいのは、面間のホッピング積分が面内よりも大きくなければならないということである。一般に、既存の物質の第一原理バンド計算を行って有効模型を構築することは容易にできるが、その逆問題、すなわち、ある有効模型を実現するための物質を理論的に探索することは難しい。物質データベースなどと連動した取り組みが必要と考えている。

6. 今後の展望

物性理論研究の重要な使命は、実験事実を理論的に説明することであるが、その一方で、物性を予測するという側面も重要性を増してきており、我々の研究室でもこの方向性に高い関心を持っている。冒頭に述べたように、我々の研究室では熱電効果の研究も行っており、第一原理バンド計算に基づいたゼーベック係数の計算などを行っている。経験的に、このような計算はしばしば実験と定量的によい一致を示し、物性予測能力が高い。実際、最近、我々は PtAs₂ という物質において、極めて高い熱電性能を理論予測し [11]、実験的に検証されている [12]。

一方、本稿で概説した超伝導については、まだまだ理論予測は難しいと一般的に考えられてきた。しかし、その考えを覆す大きな出来事として、昨年、H₂S (あるいは H₃S) に 200 GPa 超の高圧をかけることによって、ついに 200 K を超える T_c が達成された [13]。驚くべきことに、この結果は一昨年、第一原理計算を駆使した理論計算によって定量的に予測されていた [14]。超高圧下の結晶構造までも予測してしまう近年の理論研究の進展は目覚ましいものがあるといえる。ただし、この超伝導はフォノン媒介型クーパー対形成によるものである。フォノン媒介でここまでの T_c が出るのは、一つには、水素という最も軽い原子の振動のため、フォノンのエネルギースケールが大きくなるということがある。また、フォノン媒介型超伝導の T_c 計算には通常、 μ^* (電子間に働くクーロン斥力が超伝導を阻害する度合い) という経験的パラメーターが必要であり、理論が実

験を定量的に予測したのは、この値を「偶然」適切な値にとっていたという見方もできる。しかし、最近では μ^* を導入せずにフォノン媒介型超伝導の T_c を第一原理的に計算できる手法が確立されてきている。実験結果が出た後ではあるが、複数のグループが H_3S に対してそのような非経験的第一原理計算を行った結果、超高圧下における高温超伝導をほぼ定量的に再現することに成功している [15]。こうした結果を見ると、超伝導の理論研究はすごい時代に突入したと感じる。

このようなフォノン媒介型超伝導に比べると、電子相関を起源とする非従来型超伝導の理論研究はまだ難しい面が多く残されている。超伝導を論じる以前に、多電子系における電子相関の問題を正確に取り扱うことは非常に難しいからである。だからこそ研究のし甲斐もある。近い将来、我々の理論研究が、新しい非従来型高温超伝導の発見に一役買うことを夢見て、日々研究にいそしんでいる。

参考文献

- [1] J.G.Bednorz and K.A. Muller, *Z. Phys. B :Cond. Matt.* **64**, 189 (1986).
- [2] N. E. Bickers et al., *Phys. Rev. Lett.* **62**, 961 (1989).
- [3] R. Arita et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1181 (2000).
- [4] K. Kuroki et al., *Phys. Rev. B* **66**, 184508 (2002).
- [5] Y. Kamihara et al., *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [6] K. Kuroki et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 087004 (2008).
- [7] S. Iimura et al., *Nat. Comm.* **3**, 943 (2012).
- [8] K. Suzuki et al., *Phys. Rev. Lett.* **113**, 027002 (2014).
- [9] H. Sakakibara et al., *Phys. Rev. Lett.* **105**, 057003 (2010).
- [10] T. Maier and D.J. Scalapino, *Phys. Rev. B* **84**, 180513(R) (2011).
- [11] K. Mori et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 023706 (2013).
- [12] K. Kudo et al., *Appl. Phys. Lett.* **103**, 092107 (2013).
- [13] A.P. Drozdov et al., *Nature* **525**, 73 (2015).
- [14] D. Duan et al., *Sci. Rep.* **4**, 6968 (2014).
- [15] R. Akashi et al., *Phys. Rev. B* **91**, 224513 (2015).

