

様 式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19（共通）

科学研究費助成事業

研究成果報告書



令和 5 年 5 月 16 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K03716

研究課題名（和文）第一原理計算による表面・界面系での高温超伝導

研究課題名（英文）High-temperature superconductivity in surface/interface systems by first-principles calculations

研究代表者

佐野 和博（Sano, Kazuhiro）

三重大学・工学研究科・教授

研究者番号：40201537

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的はタングステンブロンズ表面系や鉄系超伝導体の界面系などで報告されている高温超伝導のメカニズムを解明することにある。これらの系は常圧下でありながら超伝導転移温度 T_c は100K前後となっており、よく知られた銅酸化物系で観測されている転移温度に近く大変興味深い。これらの系はバルク状態でも超伝導を示すが、その T_c は10K以下であり表面や界面の効果により T_c が大幅に上昇した可能性が高いと言える。そこでこれらの超伝導機構の本質はフォノンと電子相関の両者が助け合って発現しているものではないかという仮説を立て第一原理計算により検討を加えた。これらの成果は論文としてまとめ公表済みである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

巨視的な量子現象である超伝導は学術的に興味深いだけでなく、高い超伝導転移温度を持つ物質が発見されれば、それを用いた電子デバイスや強力な電磁石への応用等が期待され大きな社会的意義を持つ。本研究では第一原理計算を用いて超伝導機構として従来から知られていたフォノンに加え電子相関の効果を加えたメカニズムが、新しい高温超伝導メカニズムの候補になりえるかどうかを検討した。常圧下ではフォノンメカニズムだけでは高い転移温度を実現することは難しいものと考えられるが、これに電子相関の効果を加えれば相乗的に高い転移温度が期待される訳である。本研究はこの新しい高温超伝導メカニズム研究の礎となったと考えられる。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to elucidate the mechanism of high-temperature superconductivity reported in tungsten bronze surface systems and interface systems in iron-based superconductors. These systems have a superconducting transition temperature T_c of around 100K even under normal pressure, which is very interesting because it is close to the transition temperature observed in the well-known copper oxide system. These systems show superconductivity even in the bulk state, but their T_c is less than 10K, and it is highly possible that the T_c is greatly increased by the surface and interface effects. Therefore, we hypothesized that the essence of these superconducting mechanisms might be expressed by the mutual cooperation of phonons and electron correlations, and examined them by first-principles calculations. These results have been compiled and published as a paper.

研究分野：物性理論

キーワード：超伝導 第一原理計算

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1．研究開始当初の背景

バルクのタングステンブロンズ (A_xWO_3) が超伝導体になることは古くから知られ多くの研究がなされてきた[1～7]。ここで A はアルカリ金属原子で Na, K, Rb 及び Cs 等で超伝導体が得られている。その結晶構造は図 1 に示すように Na 原子をドーブした系では cubic 構造 (x の値が小さいと少し歪み tetragonal 構造等になる) となる。ここで WO_3 の原子団に注目すると図 1 の中心に見られるように 8 面体構造 (以下これを WO_6 と称する) とみなすことができる。なお Na 以外の原子をドーブした系では WO_6 が 6 ユニット繋がって六角形の hexagonal 構造を取ることが知られており、この場合ドーブした原子は六角形の中心に位置することになる。これは Na 原子より原子半径が大きくなると、その原子が入る隙間が大きい hexagonal 構造が安定化するためと言える。ただしドーブした原子は六角形の中心に位置するため、ドーブした原子は $x=0.33$ までしか入らないことになる。

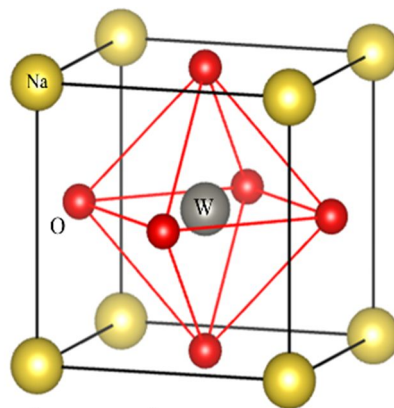


図 1: $NaWO_3$ の結晶構造

Na 原子では Cubic の角に位置するので x の値を 0 から 1 まで変えることが出来るが、超伝導は大まかに言って $0.2 < x < 0.4$ の範囲内で観測されている。超伝導転移温度 T_c は数 K 程度で、その x 依存性は x の減少と共に T_c が増大する傾向となっている。なお $x < 0.2$ のとき、系の超伝導は消え絶縁体となるが、これはアンダーソン局在によって金属 絶縁体転移が生じたということで説明されている。Na 原子以外をドーブした系でも T_c は数 K 程度であり x 依存性も Na の場合と似ている。バンド計算から得られた状態密度の様子はフェルミ面近傍でドーブした原子にあまりよらず似ており、バルク系では 8 面体 (WO_6) のユニットが超伝導発現に重要で、それらの連結の仕方はあまり重要ではないと考えられる。

これに対し近年 Na_xWO_3 [8] (x の値は 0.05 程度) の表面系で 91K の T_c や H_xWO_3 [9] (x は不明だが 0.1 程度以下と思われる) の表面系で 120K の T_c が観測されたとの実験結果が報告されている。さらに W/ WO_3 界面系[10]で電気抵抗の測定から 60K 程度の T_c の兆候が観測されたとの報告もある。バルク系のデバイ温度は 500K 程度と見積もられることから考えて T_c が 100K 前後となる高温超伝導の発現機構はフォノン機構だけでは説明できず、何らかの非フォノンの機構が期待されていた。バルク系のデバイ温度は 500K 程度 (申請者による計算) と見積もられることから考えて T_c が 100K 前後となる高温超伝導の発現機構はフォノン機構だけでは説明できず、何らかの非フォノンの機構を考えるべきと思われる。もちろんいずれの実験も表面・界面上での超伝導であるため資料の作成や測定はかなり難しく微妙な点があるものと推測される。そのため WO_3 系の高温超伝導に関しては懐疑的な見方があることにも留意する必要がある。

2．研究の目的

本研究の目的はタングステンブロンズ類 A_xWO_3 (ここで A はアルカリ金属類) の表面や界面系などで報告されている高温超伝導のメカニズムを解明することにある。これらの系は常圧下でありながら超伝導転移温度 T_c は 100K 前後となっておりよく知られた高温超伝導体である銅酸化物系で観測されている T_c に匹敵している。 A_xWO_3 はバルク状態でも超伝

導を示すが、その T_c は 10K 程度以下であり表面や界面の効果により T_c が大幅に上昇した可能性が高いと言える。この系の高温超伝導は実験的な検討が進んでおらずまだはっきりしていない。

そこで本研究では、これらの超伝導機構の本質はフォノンと電子相関の両者が助け合って高い T_c が実現しているものではないかという仮説を立て今までに知られていない新しい超伝導機構を探ることが大きな目標となる。

3．研究の方法

本研究では第一原理計算を用いて電子状態を調べ、 WO_3 系のバルク系と表面系を比較検討しながら考察するという方法を取り、より幅広い観点から超伝導増強メカニズムを検討する。具体的には状態密度や電子密度分布などを計算し、さらに電子格子相互作用定数 λ を求めフォノン機構の寄与をバルク系と比較しながら検討する。また第一原理計算の結果をもとにタイトバインディングモデルを構成し、それをランダム位相近似などの手法を使って解析し電子相関の寄与を見積もることにする。

バルクの WO_3 系の電子格子相互作用定数 λ の値は 0.3 程度であるが、我々はこれに電子相関による寄与がプラスされる事により高温超伝導が実現しているものと想定して研究を進める。

4．研究成果

本研究では、 WO_3 系の超伝導機構の本質はフォノンと電子相関の両者が助け合って高い T_c が実現しているものではないかという仮説を立て研究を進めたので、まずは第一原理計算によりバルク系における電子格子相互作用定数 λ を求め、フォノン機構だけを考えたとき、それが T_c に対してどれだけ寄与するのかを検討した。その結果、A の原子として Na を使った Na_xWO_3 のバルク系では、Na のドーピング量 x が小さくなることに応じてフォノンの引力を表すパラメータである $-\mu^*$ が増大することがわかった。(図 2)

これにより転移温度 T_c も高くなることが期待されるが、この電子格子相互作用 λ は図 2 からわかるように 0.3 程度以下であり比較的小さな値となることがわかった。しかしながらこの値から見積もる事が出来る T_c の値は小さすぎて、実験で得られて T_c の値を再現することができない。そこで電子相関の一種であるプラズマ振動による引力($-\mu^*$)の効果をランダム

位相近似による結果を用いて評価してみると、図 2 に示すようドーピング量 x が小さくなることに応じて $-\mu^*$ の値は増大し電子格子相互作用と同等程度の大きさになることがわかった。言い換えると電子相関の一種であるプラズマ振動による電子間引力の効果はフォノンによ

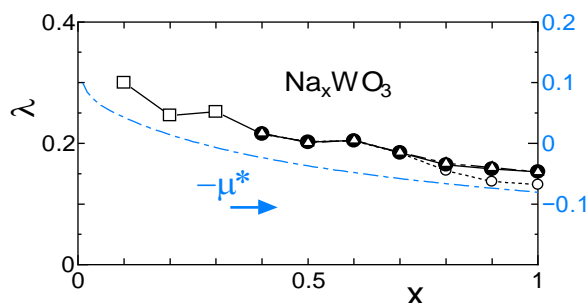


図 2： λ 及び μ^* の x 依存性

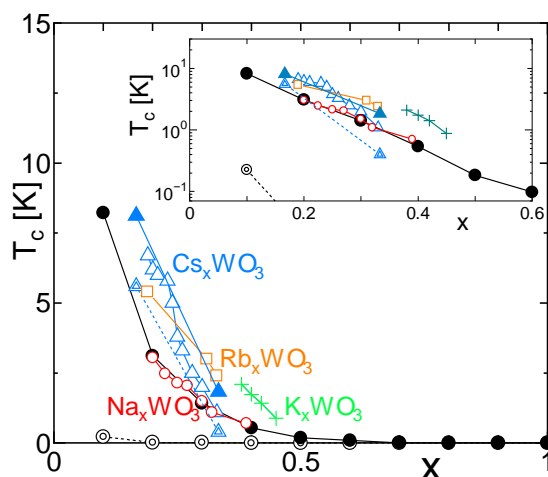


図 3： A_xWO_3 系における T_c の x 依存性

る引力効果と同程度に超伝導に寄与しており、さらにこの2つの効果は似たようなドーパ依存性があることがわかった。そのうえこの2つの効果をきちんと取り入れることにより、はじめて実験で得られている T_c のドーパ依存性（図3）が理論的に再現できることも分かった。これらの成果は論文としてまとめすでに公表済みである。

本研究により電子間相互作用効果の一種であるプラズマ振動による引力がフォノンに匹敵する引力となりうるということが明らかになったことは大きな成果と言える。同様な効果が表面・界面系でも生じより高い転移温度を生み出す可能性が期待されるが、これは現在検討中である。

またこの研究に関連してソーダライト構造を持つ炭素系 XC_6 の研究も進めた。この系はフォノンの効果のみで高い T_c を持つ系として知られている水素化合物系と同じ結晶構造を持っており、大変興味深く今後、さらなる研究の進展が望まれる系である。第一原理計算によりこの系の T_c の圧力依存性を系統的に調べた成果（図4）が得られているが、これはすでに論文としてまとめ公表済みである。

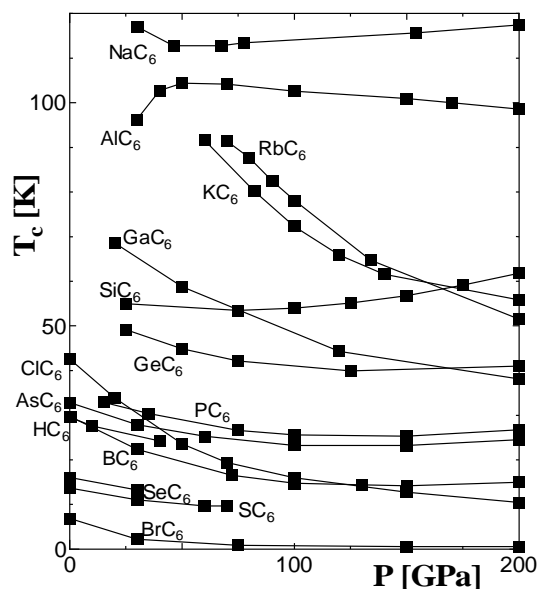


図4: XC_6 系における T_c の P 依存性

[文献]

- [1] J. Raub *et al.*: Phys. Rev. Lett., 13, p746(1964).
- [2] H. R. Shanks: Solid State Commun., 15, p753(1974).
- [3] D. Bloom *et al.*: J. Low. Temp. Phys. 23, p743(1976)
- [4] K. L Ngai *et al.*, Phys. Rev., B13, p1032 (1976).
- [5] L. H. Cadwell *et al.*, Phys. Rev., B23, p2219 (1981).
- [6] S. Raj *et al.*, Phys. Rev., B75, 155116 (2007).
- [7] Ingham *et al.*, Phys. Rev., B72, 075109 (2005).
- [8] Y. Levi *et al.*: Europhys. Lett., 51, p564 (2000).
- [9] S. Reich *et al.*: J. Supercond. Nov. Magn. 22, p343 (2009).
- [10] A.V. Palnichenko *et al.*: Physica C534, p61 (2017).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sekikawa Takuya and Ono Yoshiaki	4. 巻 2164
2. 論文標題 Phase diagram of the three-orbital Hubbard-Holstein model simulating Superconducting Tungsten Bronze AxW03	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 012012 ~ 012012
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1742-6596/2164/1/012012	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 Inokuma Yusuke, and Ono Yoshiaki	4. 巻 2164
2. 論文標題 Temperature and doping dependence of the singlet and triplet pair susceptibilities in the one-band Hubbard model based on the dynamical mean-field theory	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 012017 ~ 012017
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1742-6596/2164/1/012017	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 Sano Kazuhiro, Nitta Yoshihiro, Ono Yoshiaki	4. 巻 89
2. 論文標題 Transition Temperature of Superconductivity in Sodium Tungsten Bronze - Theoretical Study Based on First-principles Calculations -	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 113704 ~ 113704
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.89.113704	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 Saito Masaki, Sekikawa Takuya, Ono Yoshiaki	4. 巻 257
2. 論文標題 Electronic States of AlMgZn Quasicrystal and Its Approximant Based on First Principles Calculations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 2000108 ~ 2000108
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/pssb.202000108	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 Arifin Muhammad、Matsumoto Takahiro、Pradipto Abdul-Muizz、Akiyama Toru、Ito Tomonori、Nakamura Kohji	4. 巻 18
2. 論文標題 First Principles Calculation of Optical Properties of Transition Metals for Surface Plasmon Resonance Application	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 133 ~ 138
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/ejssnt.2020.133	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 Sano Kazuhiro、Seo Mithuki、Nakamura Kohji	4. 巻 88
2. 論文標題 Plasmon Effect on the Coulomb Pseudopotential μ^* in the McMillan Equation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 093703 ~ 093703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.88.093703	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 Pradipto Abdul-Muizz、Yakushiji Kay、Ham Woo Seung、Kim Sanghoon、Shiota Yoichi、Moriyama Takahiro、Kim Kyoung-Whan、Lee Hyun-Woo、Nakamura Kohji、Lee Kyung-Jin、Ono Teruo	4. 巻 99
2. 論文標題 Enhanced perpendicular magnetocrystalline anisotropy energy in an artificial magnetic material with bulk spin-momentum coupling	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 180410;1 ~ 6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.99.180410	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17件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 王宇、関川卓也、大野義章、佐野和博
2. 発表標題 第一原理計算に基づく遷移金属硫化物WS ₂ の電子状態と超伝導性研究
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 伊海田陸, 関川卓也, 大野義章, 佐野和博, 枅田佳美
2. 発表標題 第一原理計算を用いたSrTiO ₃ の電子状態と超伝導
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 長谷川巧, 関川卓也, 中村康晴, 大野義章
2. 発表標題 第一原理計算に基づく単層1T'-WTe ₂ の電子状態
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 齋藤雅樹, 関川卓也, 大野義章
2. 発表標題 第一原理計算によるAl-Zn-Mg近似結晶の電子状態と輸送係数II
3. 学会等名 日本物理学会2022年第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 関川卓也, 川井弘之, 大野義章
2. 発表標題 第一原理計算に基づく表面高温超伝導の候補物質AxWO ₃ 表面の電子状態
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松下和寛, 名和憲嗣, 佐野和博, 中村浩次
2. 発表標題 NV中心ダイヤモンドにおける電子配置とNV構造の関係
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Matsumoto, K. Nawa, K. Nakamura
2. 発表標題 Machine learning for effective on-site Coulomb interaction parameters in transition metal oxides in DFT+U method
3. 学会等名 Asian Physics Symposium 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐野和博, 関川卓也, 大野義章
2. 発表標題 第一原理計算によるNa _x WO ₃ 系の超伝導転移温度
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 齋藤雅樹, 関川卓也, 大野義章
2. 発表標題 第一原理計算によるAl-Zn-Mg近似結晶の電子状態と輸送係数
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 猪熊祐輔，山田武見，大野義章
2．発表標題 動的平均場理論によるハバード模型のスピンー重項と三重項の超伝導感受率
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 M. Arifin, K. Nakamura
2．発表標題 Transverse Magneto-Optical Kerr Effect of FexCux Superlattices for Surface Plasmon Resonance Application: First Principle Study
3．学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4．発表年 2020年

1．発表者名 Y. Nagato, A.M. Pradipto, K. Nakamura
2．発表標題 First-principles study of angular dependent magnetoresistance in Co/5d metallic bilayers
3．学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4．発表年 2020年

1．発表者名 佐野和博，伊藤大起，枘田佳美
2．発表標題 ソーダライト構造を持つ炭素化合物系の超伝導
3．学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4．発表年 2019年

1 . 発表者名 伊藤大起, 榊田佳美, 南慶紀, 立松航, 小林優一, 佐野和博
2 . 発表標題 ソーダライト構造結晶の超伝導転移温度
3 . 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 K. Nakamura, A.-M. Pradipto, T. Akiyama, T. Ito
2 . 発表標題 Electronic configuration and magnetism in organometallic molecules
3 . 学会等名 International Congress on Pure and Applied Chemistry (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 K. Miyamae, A.-M. Pradipto, T. Akiyama, T. Ito, K. Nakamura
2 . 発表標題 First principles calculations of magnetocrystalline anisotropy of doped antiferromagnetic transition metal oxide
3 . 学会等名 The 22nd Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 M. Arifin, A.-M. Pradipto, T. Akiyama, T. Ito, K. Nakamura
2 . 発表標題 Ab initio calculated optical and magneto-optical properties of M/Fe (M=Cu, Ag, Au) superlattices
3 . 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4 . 発表年 2019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 分担者	大野 義章 (Ono Yoshiaki) (40221832)	新潟大学・自然科学系・教授 (13101)	
	中村 浩次 (Nakamura Kohji) (70281847)	三重大学・工学研究科・教授 (14101)	

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
---------	---------