

プロジェクト名(タイトル):

## 第一原理有効模型を用いた銅及びニッケル酸化物超伝導体の研究

利用者氏名:

○榊原寛史(1)

理研における所属研究室名:

(1) 柚木計算物性物理研究室

### 1. 本プロジェクトの研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

銅酸化物高温超伝導体は大気圧下において超伝導転移温度( $T_c$ )が最高の値( $T_c = 135\text{K}$ )を持つ物質グループであるが、その学術的魅力は  $T_c$  だけに留まらない。例えば超伝導相近傍の反強磁性モット絶縁体相やストライプ相は超伝導発見以来注目されてきた。近年でも電荷秩序相や過剰ドープ領域で強磁性揺らぎが発見されるなど、超伝導相周辺の情報が継続的に更新されている。これらの特異性は銅酸化物特有の強相関効果に由来すると考えられている。

銅酸化物の類似物質の候補として、無限層構造を持つニッケル酸化物が長年検討されてきた。無限層ニッケル酸化物では Ni が  $\text{Ni}^{1+}$  になるために銅酸化物の  $\text{Cu}^{2+}$  と  $3d$  電子数が等しくなるなど、複数の共通点を持つ。だが、バルク焼結体は超伝導転移を示さず、理由は未だに不明である。一方、近年分子線エピタキシーの薄膜成長法で合成された試料が超伝導転移したため、注目度が更に上昇している。

薄膜無限層ニッケル酸化物の派生物質の  $T_c$  は最大 20K 程度であり、100K に迫る派生物質も多い銅酸化物と比べると有意に低い。申請者自身による先行研究では、電子間相互作用の大きさが  $T_c$  に影響する可能性が示唆されていた。すなわち、無限層ニッケル酸化物では遷移金属原子の  $3d$  軌道と酸素の  $2p$  軌道の混成効果が銅酸化物のそれに比べてかなり弱いため、電子間相互作用に対する遮蔽効果が弱まり、電子相関効果が強くなる。この効果が超伝導対形成を阻害するため  $T_c$  が銅酸化物に比べ低下する[H. Sakakibara et al., Phys. Rev. Lett. 125, 077003 (2020)]。

ごく最近、派生物質である  $\text{PrNiO}_2$  に 12.1GPa の静水圧力を印加することで 17K から 31K まで  $T_c$  が上昇したと報告された[N. N. Wang et al., Nat. Commun. 13, 4368 (2022)]。その後の理論研究によれば、圧力印加による  $U$  の変化では  $T_c$  の上昇を説明できないとされている[V. Christiansson et al., Phys. Rev. B 107, 045144 (2023)]。これを受けて、自らの先行理論と実験結果の整合性の確認の必要性に迫られており、続く実験報告次第では理論の更新・補強が要

求される。そこで本研究では、改めてニッケル酸化物の相互作用と結晶構造の関係性を調べた。

また、第一原理バンド計算から導出した有効模型では電子多体効果の二重カウントが生じるという原理的問題も予てより存在する。特に申請者が頻繁用いる揺らぎ交換近似(FLEX 近似, N. E. Bickers and D.J Scalapino, Phys. Rev. Lett. 62, 961 (1989))では一意の解決方法が示されていない。そこで本研究ではこの二重カウントを抑える改善手法を提案し、ベンチマーク計算を行った。

### 2. 具体的な利用内容、計算方法

#### ① 第一原理バンド計算を用いた圧力下の構造推定

まず、Quantum Espresso パッケージ(以下 QE [P. Gianozzi et al., J. Phys. Condens. 21, 395502 (2009)])を用いた最小エネルギー構造の探索により、無限層ニッケル酸化物の圧力下構造を求めた。QE は擬ポテンシャル法(PP 法)であるため LAPW 法などの全電子計算手法に比べるとコア電子の計算精度は低下するが、本研究では HOKUSAI の計算速度を利用してノルム保存型の stringent な擬ポテンシャルを採用しつつ 100Ry ほどの大きな平面波カットオフで計算し、実験との格子定数誤差を 1%程度に収めている。また、本研究では PP 法の利点を活かし、全電子計算法では不可能な La の Sr 置換(20%)による仮想結晶で構造を決定した。

#### ② 制限 RPA 法を用いた圧力下構造の相互作用の推定

本研究では、有効モデルとして自身の先行研究と同じ 7 軌道模型を仮定した。この模型では 5 種類の Ni- $3d$  軌道及び La- $5d_{xy}$ ,  $5d_{z^2}$  軌道が原子基底として考慮されている。計算プロセスとして、まず最局在ワニエ軌道法を用いてモデル空間の内外の区分けを最適化し、その区分けに基づいてモデル空間外部からの電子間相互作用に対する遮蔽効果を用いて決定した(いわゆる制限 RPA 法)。制限 RPA 法の計算コードは RESPACK [K. Nakamura et al., Comput. Phys. Commun. 261, 107781 (2021).]を用いた。

#### ③ 多体効果の 2 重カウントを避ける手法の開発

銅酸化物では遷移金属の  $3d$  軌道と酸素の  $2p$  軌道をモデ

ルの自由度として頭に取り込んだ、いわゆる  $dp$  模型の計算もしばし行われる。3d 及び 2p 軌道のネットの準位差は多体効果を含むが、多体効果の一部は第一原理バンドにも含まれているので2重カウントの要因になる。そのため、既存の改善手法では FLEX 近似で計算される自己エネルギー  $\Sigma$  のうち最低松原周波数の項をある種の Static な効果とみなして取り除くという処方箋が取られる[H. Ikeda et al., Phys. Rev. B 81, 054502 (2010)]。だが、この既存手法では最低松原周波数における  $\Sigma$  の波数依存性は考慮されなくなり、多体効果によるフェルミ面の変形などが追跡できなくなる。そこで本研究では、2重カウント項を波数空間平均値から求めることで電子数の変化だけを抑え込む新手法を構築した。これを  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$  と呼ばれる銅酸化物から導出した  $dp$  模型に適用し既存手法と比較した。

### 3. 結果

① 図1に無限層ニッケル酸化物の代表例である  $\text{LaNiO}_2$  の結晶構造、及び圧力で変化する構造パラメータである格子定数  $a, c$  の定義を示す。大気圧下の安定構造は  $a(0\text{GPa})=3.94\text{\AA}$ ,  $c(0\text{GPa})=3.44\text{\AA}$  であったのに対し、20GPa では  $a(20\text{GPa})=3.82\text{\AA}$ ,  $c(20\text{GPa})=3.27\text{\AA}$  となり、それぞれ 3%、5%ずつ収縮した。更に、実験結果と比較できるように  $\text{SrTiO}_3$  基板の値( $a=3.905\text{\AA}$ )に格子定数を固定した状態で圧力シミュレーションを行った。その結果安定構造は  $c(0\text{GPa})=3.45\text{\AA}$ ,  $c(20\text{GPa})=3.20\text{\AA}$  となり、単純計算では  $dc/dP=0.012\text{\AA}/\text{GPa}$  と言える。

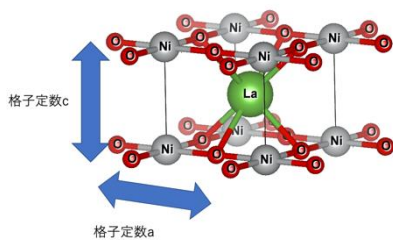


図1:  $\text{LaNiO}_2$  の結晶構造及び格子定数の定義

② 制限 RPA 法では模型に含まれる全ての軌道で働く相互作用が決まるが、FLEX 近似の結果から  $\text{Ni-}3d_{x^2-y^2}$  軌道の軌道内で働く相互作用  $U$  が最も  $T_c$  を左右することが分かっているため、 $U$  についてのみ記述する。静水圧力の結果から、 $U(0\text{GPa})=5.03\text{eV}$ 、 $U(20\text{GPa})=5.11\text{eV}$  となり、2%未満の変化率ではあるが意外にも上昇した。これは遮蔽効果を生み出す  $\text{La-}5d$  軌道や  $\text{O-}2p$  軌道などとの準位差が圧力効果で広がり、遮蔽効果が低下した結果だと考えられる。一方、バンド

幅を表すパラメータである最隣接サイト間ホッピングは  $t(0\text{GPa})=-0.382\text{eV}$  から  $t(20\text{GPa})=-0.425\text{eV}$  に変化した。バンド幅が 11%増大していることになり、相対的な  $U$  の値は圧力効果で減少している。自身の先行研究で行った FLEX 近似計算を踏まえると、静水圧力によって電子相関効果が低下し  $T_c$  が上昇すると予想される。対照的に、 $a$  を一定にした場合の  $t$  の変化率は 0.5% であり、静水圧力の場合と同様に  $U$  の値もほぼ一定であるため、 $U/t$  の値から実験の  $T_c$  上昇を理解することは現時点では難しいと思われる。

③ FLEX 近似に対する新旧手法の比較を図2及び図3に示す。図2は超伝導の定性的指標  $\lambda$  を示しており、値が大きいほど  $T_c$  が高い。青線が新手法の結果であり、Cu の軌道内相互作用  $U_d$  がどの値でも旧手法よりも  $\lambda$  が大きい。この原因は、図3で示されているように自己エネルギー  $\Sigma$  の効果でバンド幅が伸びたことであり、これが波数依存性の考慮

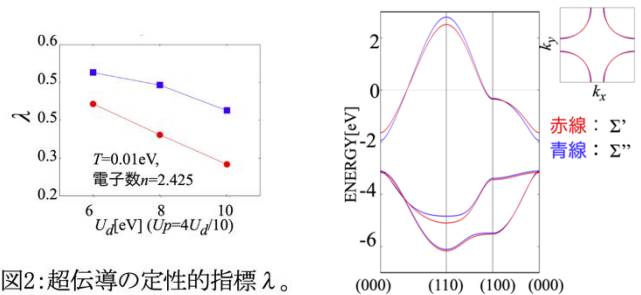


図2: 超伝導の定性的指標  $\lambda$ 。横軸はCuの軌道内相互作用  $U_d$  である。赤線は既存手法、青線は新手法を表す。

による一番大きな違いである。

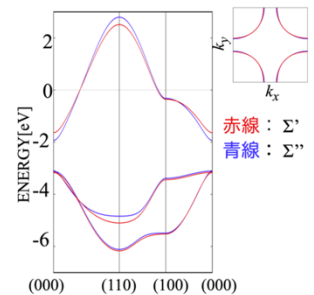


図3: (左)電子相関効果を取り込んだバンド形状の変化。赤線は既存手法、青線は新手法を表す。(右)同じく、フェルミ面の変化。

### 4. まとめ

第一原理バンド計算を用いて  $\text{LaNiO}_2$  の圧力下構造を決定した。有効模型構造も行い、相互作用の強さと圧力効果の関係性について理解を深めた。また、第一原理計算と FLEX 近似を組み合わせるために必要な、多体相関効果を扱うための手法開発も行った。

### 5. 今後の計画・展望

$\text{LaNiO}_2$  や  $\text{PrNiO}_2$  などの  $dp$  モデルを第一原理バンド計算により具体的に導出する。これらのモデルに対し、改善された FLEX 計算を適用し銅酸化物と比較する。それによって  $T_c$  の定量性にも踏み込んだ議論を目指す。また、バルクのニッケル超伝導体の物質設計も目標の一つと位置づけ、さしあたり Ruddlesden=Popper 構造(つまり  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  構造やそ

## 2022年度 利用報告書

の多層系)を取るニッケル酸化物について第一原理バンド  
計算から  $U$  を求め、超伝導実現の可能性を議論する。

2022 年度 利用研究成果リスト

**【口頭発表】**

H. Sakakibara, “Model construction of the infinite layered nickelate superconductor from first-principles”, 41<sup>st</sup> Computational Materials Design (CMD) Workshop, 9<sup>th</sup> Sept. 2022 (Webinar).

**【ポスター発表】**

榊原寛史「多軌道有効模型の自己エネルギー計算方法の考察」日本物理学会 2022 秋季大会

榊原寛史「第一原理バンド計算を用いた層状ニッケル酸化物の相互作用の理論研究」日本物理学会 2023 春季大会