

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) 開拓研究本部 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

歴史上、最初に見つかった銅酸化物高温超伝導体は  $n=1$  の Ruddlesden-popper 構造(組成一般式  $\text{La}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{3n+1}$ )をとり、その関連物質の研究も長年行われてきた。特に、銅元素とニッケル元素は周期表上で隣接するため、ニッケル酸化物の Ruddlesden-popper 構造(組成式  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ )にも長年興味を持たれてきた。特に近年では、 $n=2$  の構造( $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ )がにわかに関心を集めている。2023 年時点での報告によれば、約 10~20GPa 程度の静水圧力印加によって  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  は構造相転移を起こし、転移後に  $T_c = 80\text{K}$  程度の高温で超伝導を示す、とされる[H. Sun et al., Nature **621**, 492 (2023)]。この物質は2枚の  $\text{NiO}_2$  平面が結合した、所謂2層型(バイレイヤー型)の結晶構造を持っているが、2層間で  $d_{3z^2-r^2}$  軌道(以下、 $d_{z^2}$  軌道と表記)が  $c$  軸方向に強く結合することによって、面内よりも面間の結合が強くなっている。理論物理の観点からは、バイレイヤーのハバード模型は古くから研究されており、特に Maier たちの動的クラスター近似に基づく多体計算によれば、銅酸化物高温超伝導体よりも高い  $T_c$  を持ち得る事が示唆されていた[T. A. Maier and D. J. Scalapino, Phys. Rev. B **84**, 180513 (2011)]。  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  ではバイレイヤー模型を形成する  $d_{z^2}$  軌道に加え、 $d_{x^2-y^2}$  軌道もフェルミ面を形成しているため、両者の軌道混成によって純粋なバイレイヤー模型とはやや異なった電子状態が実現している。本研究では、この混成効果が多体効果及び超伝導転移にどのように影響しているかを調べた。

また、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  という  $n=3$  の構造(三層系)の物質も存在する。本研究では  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の超伝導転移の理論的可能性を第一原理バンド計算に基づいて考察した。結論としては  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  も 20~40GPa 程度の圧力で構造相転移

し、その際に超伝導に成り得るとのことである。理論計算の結果を検討している際、コラボレーションを行っている実験系グループ(NIMS 高野教授らのグループ)の報告により、電気抵抗の磁場依存性から、超伝導らしき兆候がでているという報告があったため、理論計算の結果を実験測定の内容を含めた合同論文として公開した[H. Sakakibara et al., arXiv: 2309.09462 (2023)]。その後、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の超伝導を強く示唆する結果(ゼロ抵抗の直接観測など)が中国の H. H. Wen などのグループなどによって公開されている。

## 2. 具体的な利用内容、計算方法

第一原理バンド計算法を用いて  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  及び  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  における電子のバンド構造を計算した(前者は Quantum Espresso, 後者は VASP のパッケージを用いた)。さらに、最局在ワニエ軌道法[N. Marzari and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **56**, 12847 (1997)]を用いて、フェルミ面を再現する4軌道強束縛模型を構築した(1層あたり  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  軌道の2軌道を含む、2軌道×2層模型)。得られた4軌道模型にハバード型のオンサイト相互作用を考慮することで、4軌道ハバード模型を得た。この模型に対し、揺らぎ交換近似[N. E. Bickers et al., Phys. Rev. Lett. **62**, 961 (1989)]を適用することで、電子のスピ及び電荷の揺らぎによる自己エネルギーを含んだ、グリーン関数を得た。グリーン関数を線形エリアシェベルグ方程式に代入することで、超伝導ギャップ関数及び方程式の固有値  $\lambda$  を求めた。 $T = T_c$  の場合に  $\lambda=1$  が成り立ち、 $\lambda$  は温度低下(冷却)に対して単調増加関数であるため、同一温度条件での  $\lambda$  の物質比較は  $T_c$  と大小関係が一致するため、以下の議論では  $\lambda$  を  $T_c$  の理論指標として用いている。なお、圧力下の結晶構造は、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  では実験論文[H. Sun et al., Nature **621**, 492 (2023)]の値を用いており、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  で

は自分たちのグループが第一原理バンドから導いた値を用いている[H. Sakakibara et al., arXiv: 2309.09462 (2023)].

3. 結果

まず  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  の結果を示す。図等はプレプリントサーバ上で公開した論文の引用である[H. Sakakibara et al., arXiv: 2306.06039 (2023)]. 図1では  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  の結晶構造(a)と、軌道相関図(b)、及び電子のバンド構造(c)を示している。ピンクの線は最局在ワニエ軌道法で構築した4軌道模型のバンド構造であり、第一原理バンド計算の結果(黒線)を精度良く再現していることが分かる。また、軌道相関図(b)上で定義された変数である  $\Delta E$  及び  $t_{\perp}$  はそれぞれ異種軌道間のオンサイトエネルギーの差、及び面間の  $d_{z^2}$  軌道ホッピングの積分を表している。第一原理計算から得られた値は  $t_{\perp} = -0.66\text{eV}$  であり、( $d_{z^2}$  軌道の)面内のホッピング積分は  $t = -0.12\text{eV}$  であるから、Maier たちの論文で主に議論されている  $t_{\perp} \sim 2t$  の状況よりも  $t_{\perp}$  が強いことが判明している。

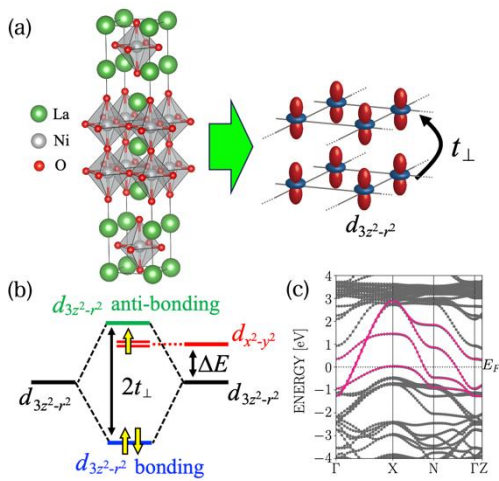


図1 : (a) 2層系ニッケル酸化物の結晶構造及びバイレイヤー模型の模式図、(b) 4軌道模型の軌道相関図、(c) 第一原理バンド計算の結果及び4軌道模型のバンド構造を重ね描きしたもの。

図2(a)では  $\lambda$  の電子数  $n$  依存性を示しており、ドーピングされたキャリア数が多いほど  $T_c$  が高いという傾向を示している。理由としては、Stoichiometric な物質は  $d_{z^2}$  軌道が half-filled から遠いため、超伝導を有利にするスピンの揺らぎの発達が不十分であるためである。Half-filled からズレている理由は、 $d_{x^2-y^2}$  軌道が図 1(b)の模式図よりも多め

に電子を保有しているからである。また、図中の(i)-(iii)の凡例で示されたデータ点はそれぞれ軌道間相互作用(クーロン相互作用  $U'$  やフント結合  $J$  など)、1体の軌道混成、及び両方を排除した場合の  $\lambda$  であり、元の値(凡例=original model)との比較から軌道混成及び相互作用のどちらも超伝導には有利でないことが理解される。また、黄色の背景色は同一温度 ( $T = 0.01\text{eV}$ ) 及び同一計算手法で銅酸化物高温超伝導体について求めた  $\lambda$  の値の範囲であり、銅酸化物が  $T_c = 40 - 135\text{K}$  であることから、 $\lambda$  の値の大きさによって実験の  $T_c \sim 80\text{K}$  を説明可能であると解釈される。図(b), (d)はそれぞれ、4軌道模型の軌道成分、及びそれを超伝導ギャップ関数の値に線の太さでマップしたものであり、 $d_{z^2}$  軌道成分のギャップが大きいことが分かる(なお、ここでいう超伝導ギャップ関数とは、線形エリアシュベルグ方程式の固有状態のうち、最低松原周波数の成分としている)。また、 $d_{z^2}$  軌道由来のバンドについて、面間結合による結合バンド(青)及び反結合バンド(緑)をそれぞれ色分けしているが、両者の間でギャップ関数の符号が反転しているため、これはバンド間符号反転のある  $s_{\pm}$  波超伝導であると考えられる。図 2(c), (e)は軌道間の一体問題レベルでの混成を人工的に取り除いたバンド構造及び超伝導ギャップ関数であるが、見ての通りきれいな、 $d_{z^2}$  軌道バンド間で符号反転する  $s_{\pm}$  波超伝導になっている。

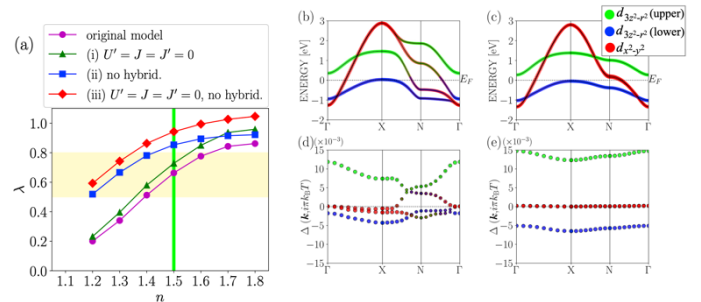


図2 : (a)揺らぎ交換近似で求めたエリアシュベルグ方程式の固有値  $\lambda(T = 0.01\text{eV})$ 、(b)(c) 4軌道模型のバンド構造(後者は軌道混成なし)、(d)(e)超伝導ギャップ関数(それぞれ(b)(c)のバンド構造に対応)。軌道成分量はカラーコードされた線の太さで表現されている。

つづいて、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  について報告する[H. Sakakibara et al., arXiv: 2309.09462 (2023)]. バンド構造及びギャップ構造を図 3 に示す。3層系の場合は所謂非結合バンド(non-bonding band)が存在するため、それと結合・反結合バンドは図中で色分けされている。意外なことに、結合・反

結合のバンドのみならず、非結合のバンドでもギャップ関数が発達しており、これが  $\lambda$  の増大を助けている。図4ではキャリアドーピング量  $\Delta n$  に対する  $\lambda$  の依存性を、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  と  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  の間で比較しており、 $\lambda$  の非単調性はまさに非結合バンドの存在によって生み出されていると解釈できる。また、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  では  $d_{z^2}$  軌道が殆ど half-filled であるのに対し、 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  では 1/3 filled に近い。Maier らの論文では half-filled 近傍で  $T_c$  が最大になるため、1/3 filled であることは決して超伝導に有利ではないが、それでも超伝導になる可能性がある。原因は、フェルミ面に接近した状態（いわゆる、incipient band に近い状態）のバンドが複数存在することで、超伝導に有利に働いているからだと解釈できる。また、 $\lambda$  の値がちょうど銅酸化物高温超伝導体の値 ( $T_c=40\text{-}135\text{K}$ ) の下限程度にあたり、実験結果の  $T_c \sim 23\text{K}$  とも概ね整合する。

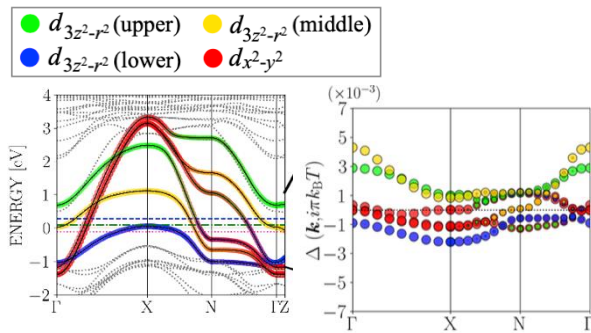


図 3:  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  における(左)4軌道模型のバンド構造(後者は軌道混成なし)、(右)超伝導ギャップ関数。

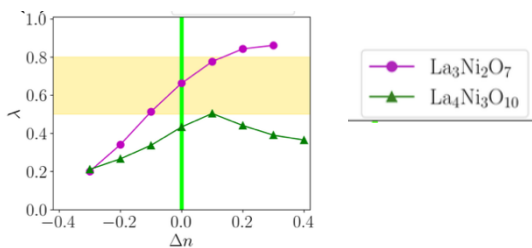


図 4:  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  における固有値  $\lambda$  のキャリアドーピング量  $\Delta n$  の依存性。

#### 4. まとめ

第一原理バンド計算及び多体電子理論に基づく電子相関シミュレーションを用いて、Ruddlesden-popper 構造を持つ 2 種類のニッケル酸化物( $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  と  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ )について理論研究を行った。これらはバンド間で超伝導ギャッ

プ関数の符号が反転する、 $s_{\pm}$  波対称性を持つ超伝導であると解釈される。また、固有値  $\lambda$  から推定される  $T_c$  の定性的な高さも、それぞれの物質における実験結果と良く整合しているため、4 軌道模型の妥当性が示唆される。

#### 5. 今後の計画・展望

今回調べた 2 つの物質において、超伝導は共に構造相転移の後に生じていると考えられている。常圧下では電荷秩序または電荷密度波などの秩序が生じることで超伝導が妨げられていると考えられる。今後は構造相転移と電荷秩序/密度波の関係性、及びこれらと超伝導の関係性について理解を深める。その成果から、常圧のニッケル酸化物における高温超伝導実現の糸口を探り出す。さらに、他のバイレイヤー構造を持つ酸化物における高温超伝導の可能性も検討し、理論物質設計を目指す。

2023 年度 利用研究成果リスト

**【口頭発表】**

榊原寛史「銅およびニッケルの層状酸化物における電子間相互作用の第一原理計算」、2023 年度 応用物理・物理系学会 中国四国支部 合同学術`講演会、2023 年 7 月 29 日、島根大学

榊原寛史、北峯尚也、越智正之、黒木和彦、「2 層系ニッケル酸化物  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  の高圧相における s 波超伝導の理論的可能性」高温超伝導フォーラム、2023 年 9 月 15 日、東北大学

榊原寛史、北峯尚也、越智正之、黒木和彦、「高圧相  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  における面間ペアリング超伝導の可能性に対する理論的考察」、日本物理学会、2023 年 9 月 16 日、東北大学

榊原寛史、「二層及び三層ニッケル酸化物の有効モデルと超伝導の理論解析」、京都大学基礎物理学研究所研究会「超伝導研究の発展と広がり」、2023 年 12 月、京都大学基礎物理学研究所

**【ポスター発表】**

榊原寛史「ニッケル酸化物超伝導体の圧力効果の第一原理バンド計算」、CCMS 研究会「計算の時代における物性科学」  
2023 年 4 月 3 日