

多バンド少数キャリア系の電子・フォノン状態と超伝導

Electronic and phonon states and superconductivity of multi band low carrier systems

大野 義章
新潟大学理学部

1. 研究目的

多数のエネルギーバンドがフェルミ準位付近で複雑に絡み合った多バンド系では、電子相関効果に起因する磁気揺らぎに加えて、複数のバンドが関与する電荷・軌道・励起子揺らぎやその格子との結合効果が重要となる。本研究課題では、伝導バンドの下端や価電子バンドの上端付近に複数のエネルギーバンドが絡み合った多バンド系において、ドーピングや伝導バンドと価電子バンドとのオーバーラップによって僅かにキャリアが導入されることにより最近多様な超伝導が発見されつつある多バンド少数キャリア系を対象とする。多バンド少数キャリア系に対して第一原理計算および量子多体計算を用いて電子・フォノン状態を調べ、この系に特有の超伝導や磁性を含む新規物性を明らかにすることを目的とする。

2. 研究成果の内容

本研究課題では、以下に示すような多バンド少数キャリア系に対して、第一原理計算および量子多体計算を用いて電子・フォノン状態および超伝導や磁性を調べた。

- ① ペロブスカイト型酸化物 SrTiO_3 は約 3.2eV のエネルギーギャップをもつバンド絶縁体であるが、電子が希薄にドーピングされるとキャリア濃度 $n=10^{18}\sim 10^{21}/\text{cm}^3$ (ユニットセル当たりのドーピング量 $x=0.0001\sim 0.05$) で超伝導を示す。その超伝導転移温度 T_c は $n\sim 10^{20}/\text{cm}^3$ ($x\sim 0.008$) で最高値 0.45K となるドーム状のキャリア濃度依存性を示すが、このような希薄なキャリア濃度で発現する超伝導機構は、発見から半世紀以上たった現在でも未解明である。一方、 SrTiO_3 の比誘電率は 100K 付近から絶対零度に向けて 20000 以上に急増し、さらに ^{16}O を ^{18}O に置換すると強誘電転移を示すことから、超伝導が発現する低温の電子状態は強誘電転移の量子臨界点近傍にあると考えられている。これまで、この量子臨界現象を起源とする超伝導の可能性が議論されてきたが、定量的な理論計算は未だ行われていない。そこで本研究では、第一原理計算 (Quantum ESPRESSO) を用いて電子ドーピングされた SrTiO_3 の電子状態とフォノン状態を計算し、McMillan の式を用いて超伝導転移温度 T_c を求めることにより、強誘電転移近傍の量子臨界現象と超伝導の関係を調べた。第一原理計算の先行研究では、強誘電転移近傍の動的構造不安定性の効果により非物理的なイマジナリーフォノンが現れ T_c が計算できないという問題が起こったが、本研究ではキャリア密度を詳細に調整することにより、強誘電転移の近傍においてイマジナリーフォノンが現れないフォノン分散の導出に成功し、 T_c のキャリ

ア濃度依存性を求めた。その結果、強誘電転移近傍では、量子臨界現象の効果により光学フォノンがソフト化し、 T_c が大きく増強される実験を説明する結果を得た。(5. 成果発表の(1) 学術論文の 2、(2) 学会発表の 2, 5, 17)

- ② 層状遷移金属ダイカルコゲナイドにおいて最高の超伝導転移温度 $T_c=8.8\text{K}$ を示す 2M 構造 WS_2 の超伝導が発見され、そのトポロジカル電子状態との関連からも注目を集めている。2M- WS_2 の T_c は加圧とともに減少し、18GPa 以上で超伝導は観測されなくなるが、20~40GPa で 2M 構造から 3R 構造にブロードな構造相転移が起こり、45~65GPa で 3R 構造 WS_2 は T_c が圧力にほとんど依存しない約 2.5K の超伝導を示す。本研究では、第一原理計算 (Quantum ESPRESSO) に基づいて電子状態とフォノン状態の圧力依存性を計算し、McMillan の式を用いて 2M- WS_2 と 3R- WS_2 における T_c の圧力依存性を調べた。その結果、2M- WS_2 では T_c の理論値は実験値の約 1/3~1/6 であるが、圧力の増加とともに T_c が減少する振舞いは実験とコンシステントであることが分かった。一方、3R- WS_2 の T_c は圧力によらずゼロと見積もられ、従来型の BCS フォノン機構では 3R- WS_2 の超伝導は説明が困難と考えられる。最局在ワニエ関数により 33 バンド有効モデルを導出し、乱雑位相近似 (RPA) を用いて電子系の揺らぎを解析した結果、 Γ 点にあるホールポケットと Γ 点と K 点の中間付近にある 6 個の電子ポケットの間のネスティングの波数に対する電荷の揺らぎを媒介とする新規超伝導の可能性が示された。(5. 成果発表の(1) 学術論文の 3、(2) 学会発表の 1, 3, 6)
- ③ 最近、フッ化リチウム(LiF)と酸化マグネシウム(MgO)を組み合わせたトンネル障壁層を用いた新構造の磁気トンネル接合素子が開発され、次世代の磁気メモリー (MRAM) の有力候補として注目を集めている。Fe と MgO の間にわずか 1~2 原子層の非常に薄い LiF を導入することで、Fe の磁化の向きが膜面垂直方向に安定化される。本研究では、第一原理計算ソフトウェア OpenMX2 を用いて、スラブモデルに基づいて Fe-MgO、Fe-LiF-MgO の界面のノンコリニア計算を行い、電子状態および磁性を議論した。得られた電子状態から、多数のエネルギーバンドがフェルミ準位付近で複雑に絡み合った多バンド小数キャリア系の特徴をもつ。構造最適化の計算を行った結果、LiF の導入によって生じた結晶の歪みの効果により、LiF の挿入が MRAM に重要となる磁気異方性を大きく増強することが分かった。(5. 成果発表の(1) 学術論文の 1)

3. 学際共同利用プログラムが果たした役割と意義

本研究が対象とする複雑な多バンド小数キャリア系では、第一原理計算は物質の複雑な構造を正確に記述するために必須の手法であり、大規模計算が必要不可欠となる。大規模計算機を有しない大学の研究者にとって、学際共同利用はこのような大規模計算を実現するための貴重なプログラムである。特に、プロジェクトメンバーの博士課程 (3 名) および修士課程 (4 名) の大学院生は、学際共同利用による大規模計算を用いて学位論文の主要な内容となる研究成果をあげることができた。

4. 今後の展望

研究成果の内容の①②と同様な計算を別の多バンド小数キャリア系 (V_3Si 、 $HgTe$ 、 Ta_2NiSe_5 など) でも進めつつあり、それらの結果も含めてこの系の超伝導に関する包括的な知見を得られると期待される。また、既に②でも行っている電子間クーロン相互作用および電子フォノン相互作用の効果を量子多体計算 (RPA や DMFT) により考慮して、これらの系において増強される揺らぎを調べ、それらの揺らぎを媒介とする新規超伝導や高温超伝導発現の可能性を議論する。

5. 成果発表

(1) 学術論文

1. Mechanism of magnetization enhancement at the Fe/LiF/MgO interface elucidated through the first-principles calculations of the interface structure, Takuya Sekikawa, Kazuki Takada, Takeshi Kai and Yoshiaki Ōno, *Journal of Applied Physics*, Accepted for publication
2. Carrier density dependence of superconducting transition temperature in electron-doped $SrTiO_3$ based on the first-principles calculations, Riku Ikaida, Kazuhiro Sano, Yoshimi Masuda, Takuya Sekikawa and Yoshiaki Ōno, *Journal of the Physical Society of Japan*, Submitted
3. Pressure dependence of the superconducting transition temperature in 2M- WS_2 and 3R- WS_2 based on the first-principles calculations, Yu Wang, Takuya Sekikawa, Kazuhiro Sano and Yoshiaki Ōno, *Physica C: Superconductivity and its Applications*, Submitted

(2) 学会発表

1. First-principles study of electronic and phonon states and superconductivity in 2M and 3R- WS_2 under pressure, Yu Wang, Takuya Sekikawa and Yoshiaki Ōno, *The 24th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (ASIAN-24)*, 2024.10.30-2024.11.1, Fudan University, Shanghai, China
2. Carrier concentration dependence of superconducting transition temperature in electron-doped $SrTiO_3$ based on the first-principles calculations, Riku. Ikaida, Kazuhiro Sano, Yoshimi Masuda, Takuya Sekikawa and Yoshiaki Ōno, *The 37th International Symposium on Superconductivity (ISS2024)*, 2024.12.3-2024.12.5, KANAZAWA BUNKA HALL, Kanazawa
3. Electronic fluctuation and superconducting mechanism in layered transition-metal dichalcogenide 3R- WS_2 based on first-principles calculations, Yu Wang, Takuya Sekikawa and Yoshiaki Ōno, *The 37th International Symposium on Superconductivity (ISS2024)*, 2024.12.3-2024.12.5, KANAZAWA BUNKA HALL, Kanazawa
4. 第一原理計算による V_3Si の電子・フォノン状態と超伝導転移温度の圧力依存性 II, 伊海田陸, 関川卓也, 大野義章, 佐野和博, 栢田佳美, 日本物理学会 第 79 回年次大会, 2024.9.16-2024.9.19, 北海道大学札幌キャンパス
5. 第一原理計算による電子ドーパされた $SrTiO_3$ の超伝導転移温度のキャリア密度依

- 存性-テトラヘドロン法を用いた解析-, 米山拓希, 川井弘之, 大野義章, 日本物理学会 第 79 回年次大会, 2024.9.16-2024.9.19, 北海道大学札幌キャンパス
6. 第一原理計算に基づく 3R-WS_2 における電子系の揺らぎと超伝導機構, 王宇, 関川卓也, 大野義章, 日本物理学会 第 79 回年次大会, 2024.9.16-2024.9.19, 北海道大学札幌キャンパス
 7. 動的平均場理論による 2 バンド・ハバード模型のスピン-重項と三重項の超伝導感受率 IV, 猪熊祐輔, 大野義章, 日本物理学会 第 79 回年次大会, 2024.9.16-2024.9.19, 北海道大学札幌キャンパス
 8. 動的平均場理論による電子-正孔 2 バンドハバード模型の励起子感受率と励起子相関 III, 増澤翔大, 猪熊祐輔, 佐々木健人, 大野義章, 日本物理学会 第 79 回年次大会, 2024.9.16-2024.9.19, 北海道大学札幌キャンパス
 9. 第一原理計算に基づくホールドーピングされた DNA における重い電子状態の可能性, 関川卓也, 猪熊祐輔 A, 大野義章, 徳永陽, 甲斐健師, 日本物理学会 第 79 回年次大会, 2024.9.16-2024.9.19, 北海道大学札幌キャンパス
 10. 機械学習による第一原理擬ポテンシャルおよび数値原子軌道の開発とその精度評価, 川井弘之, 関川卓也, 中村良幸, 尾崎泰助, 大野義章, 日本物理学会 第 79 回年次大会, 2024.9.16-2024.9.19, 北海道大学札幌キャンパス
 11. 第一原理分子動力学計算に基づくホール生成された TODGA の波動関数と分解生成物の対応関係, 伊海田陸, 関川卓也, 樋川智洋, 大野義章, 甲斐健師, 日本物理学会 2025 年春季大会, 2025.3.18-2025.3.21, オンライン
 12. 第一原理分子動力学計算に基づくホール生成されたヌクレオチド分子の電子状態計算, 王宇, 関川卓也, 大野義章, 甲斐健師, 日本物理学会 2025 年春季大会, 2025.3.18-2025.3.21, オンライン
 13. 第一原理計算と朝永-ラッティンジャー液体論に基づく無限鎖銅酸化物 SrCuO_2 の超伝導, 和田共生, 川井弘之, 大野義章, 日本物理学会 2025 年春季大会, 2025.3.18-2025.3.21, オンライン
 14. 動的平均場理論による電子-正孔 2 バンドハバード模型における結合励起子相に対するドーピング効果, 秋山雅志, 増澤翔大, 猪熊祐輔, 大野義章, 日本物理学会 2025 年春季大会, 2025.3.18-2025.3.21, オンライン
 15. 動的平均場理論による電子-正孔 2 バンドハバード模型の励起子相と超伝導, 増澤翔大, 猪熊祐輔, 大野義章, 日本物理学会 2025 年春季大会, 2025.3.18-2025.3.21, オンライン
 16. 動的平均場理論による 2 バンド・ハバード模型のスピン-重項偶振動数と三重項奇振動数ペアの超伝導相関, 猪熊祐輔, 大野義章, 日本物理学会 2025 年春季大会, 2025.3.18-2025.3.21, オンライン
 17. 第一原理計算による電子ドーピングされた SrTiO_3 の超伝導転移温度のキャリア密度

依存性－テトラヘドロン法を用いた解析－Ⅱ，伊海田陸，関川卓也，大野義章，佐野和博，柘田佳美，日本物理学会 2025 年春季大会，2025.3.18-2025.3.21，オンライン

18. 大規模データによる内殻励起擬ポテンシャルの開発と精度評価，川井弘之，安碩奎，尾崎泰助，関川卓也，大野義章，日本物理学会 2025 年春季大会，2025.3.18-2025.3.21，オンライン

(3) その他

使用計算機	使用計算機に ○	配分リソース※		
		当初配分	移行*	追加配分
Cygnus				
Pegasus	○	9000		
Wisteria/BDEC-01	○	36000		
※配分リソースについてはノード時間積をご記入ください。 *バジェット移行を行った場合、「+2000」「-1000」のように記入				