

各 報道機関 御中
(計5枚)

新たに発見された層状ニッケル酸化物超伝導体の電子状態を数値シミュレーションにより解明！
高温超伝導を示す新物質探索のヒントになる可能性も！

概要

鳥取大学学術研究院工学部門の榊原寛史助教，小谷岳生教授らの研究グループは，大阪大学大学院理学研究科の黒木和彦教授らの研究グループとの共同研究により，近年発見された新超伝導体・層状ニッケル酸化物(Nd,Sr)NiO₂の超伝導発現機構を第一原理バンド計算と呼ばれる手法に基づいたシミュレーションにより解明しました(図1)。

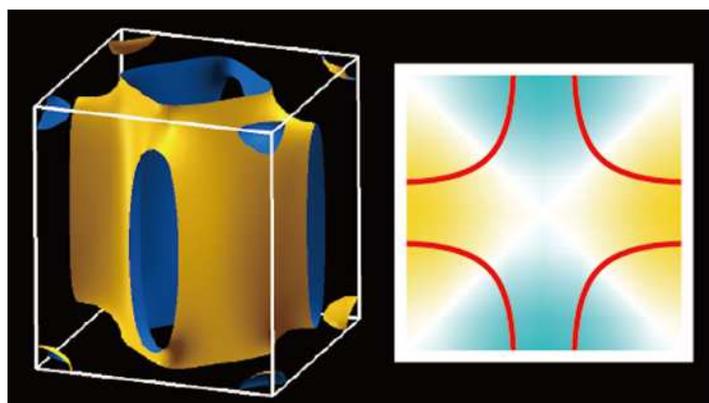


図1. 本研究の概念図.

左側がニッケル酸化物(Nd,Sr)NiO₂のフェルミ面．中央の筒状の大きい面と四つ角の小さい面が有る．
右側がクーパー対の「構造」を示す図で，赤線はフェルミ面の断面を示している．

銅酸化物超伝導体*1は大気圧下では全物質中最も高い温度で超伝導状態*2に転移する物質グループであり，高温での超伝導発現は銅酸化物特有の電子の状態に起因すると考えられています．そのため，銅酸化物超伝導体と似た電子状態を持つ物質が新たに発見された場合，高温で超伝導状態へ転移するかどうかには長らく興味を持たれてきました。ごく最近，銅酸化物超伝導体と似た電子状態が実現すると期待されていた(Nd,Sr)NiO₂というニッケル酸化物が超伝導転移することが報告されましたが，その超伝導転移温度は銅酸化物よりもかなり低い事が分かりました[D. Li *et al.*, Nature **572**, 624(2019)]．

そこで本研究では，(Nd,Sr)NiO₂の電子状態を第一原理バンド計算と呼ばれる手法によって理論計算しました．その結果，銅酸化物超伝導体では電子の間に働く相互作用の強さが超伝導発現にとってほぼ理想的な大きさであるのに対し，(Nd,Sr)NiO₂では相互作用が強すぎて超伝導状態への転移が抑制されていることがわかりました．この研究成果はニッケル酸化物超伝導体という新しい物質グループの基礎的な理解を与えただけでなく，高温超伝導現象の一般的性質を理解する上でも重要な情報を与えています．また，用いた計算手法は結晶構造データ以外を必要としないため，(Nd,Sr)NiO₂

に限らない数多くの候補物質についても適用することが出来ます。それゆえ、新しい超伝導物質の理論設計のヒントになる可能性もあります。

本研究成果は上記の榊原助教、小谷教授、黒木教授の他に、島根大学大学院自然科学研究科の臼井秀知助教、大阪大学大学院工学研究科の鈴木雄大特任助教（常勤）、産業技術総合研究所の青木秀夫東京大学名誉教授との共同研究です。また、研究遂行に際し日本学術振興会科学研究費助成事業（17K05499,18H01860）の支援を受けました。発表論文は2020年8月13日にアメリカ物理学会が発行する「Physical Review Letters」（インパクトファクター＝8.385）に掲載され、Editors' Suggestionに選定されました。

（参考資料）

ポイント

- ・最近発見された層状ニッケル酸化物(Nd,Sr)NiO₂の超伝導状態をシミュレーションによって解析した。
- ・(Nd,Sr)NiO₂では銅酸化物高温超伝導体と似た電子状態が実現しているが、電子間に働く相互作用が相対的に強く、それが超伝導転移を抑制している事が分かった。
- ・得られた結果は銅酸化物以外の新しい高温超伝導物質を探索・設計する上で重要なヒントとなる情報を与えている。

研究背景

銅酸化物超伝導体は1986年に発見されて以来、常圧下では全物質中最高の超伝導転移温度(T_c)を持ちます。超伝導状態とは2つの電子の間に引力が生じ、低温で電子が対になって運動する状態（クーパ対形成）を指します。銅酸化物超伝導体では「磁氣的揺らぎ」が引力の起源であるという説が有力です。これは格子の振動（フォノン）を起源とした引力で生じる一般的な超伝導現象とは一線を画します。例えば銅酸化物超伝導体の場合は、図1の右側に描かれたタイプの特徴的な構造を持つクーパ対が観測されます。しかし、磁氣的揺らぎが超伝導を引き起こすには特殊な電子状態が必要です。実際、銅酸化物は層状構造を持ち、且つ d 電子*3と呼ばれる種類の電子の数が銅原子数平均で約9個程度になった場合にのみ高温で超伝導状態になります。そのため、銅酸化物以外の物質で電子が同様の状態になった場合に、高い T_c での超伝導が実現するかどうかには長年興味を持たれていました。

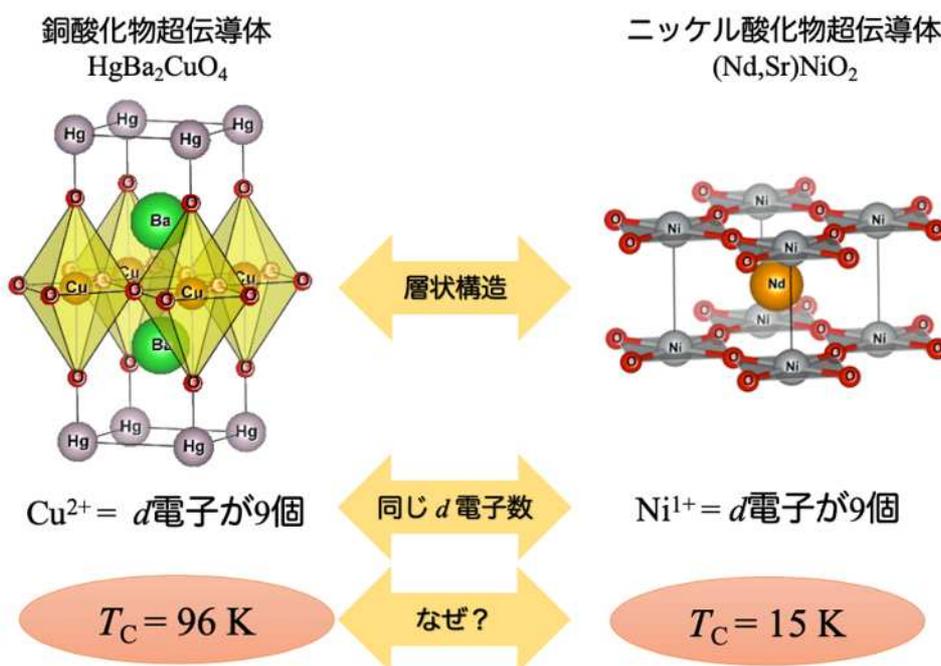


図2. 銅酸化物超伝導体の例(左)とニッケル酸化物超伝導体(右)

こうした背景の下、2019年8月にスタンフォード大学のHwang教授らのグループが層状ニッケル酸化物NdNiO₂にSrをドーブした(Nd,Sr)NiO₂という物質において超伝導状態が観測された事をNature誌にて報告しました。ニッケル元素は周期表で銅元素の隣に位置するため保持する電子が一つ少なく、価数1+の場合に銅酸化物超伝導体(価数2+)とd電子が等しくなります。(Nd,Sr)NiO₂を始めとした層状ニッケル酸化物は価数が1+に近いので、銅酸化物と同様の高温超伝導の実現が待たれていました。(Nd,Sr)NiO₂の原型であるLaNiO₂の発見依頼、ニッケル酸化物の超伝導化の研究が数々の研究者により行われましたが、実際に観測されるまで20年の月日を要しました。また、超伝導に転移する温度はT_c=15 K(摂氏-258度)であり、多くの銅酸化物超伝導体が液体窒素での冷却が可能になる77 K(摂氏-196度)以上での超伝導転移を示す事と比較すると、(Nd,Sr)NiO₂のT_cはかなり低いこととなります(図2)。

研究内容

低いT_cの原因を理解するため、(Nd,Sr)NiO₂に対して第一原理バンド計算という手法を適用しました。第一原理バンド計算は、結晶構造のデータのみをインプットパラメータとし、クーロンの法則などの物理法則のみから物質の電子状態を「原理的に」計算する手法で、高い計算精度を持つことが知られています。計算の結果、大きなフェルミ面*4と小さなフェルミ面が得られました(図1左側)。一般的に、固体中の電子の運動はフェルミ面の有無、形状、個数に支配されています。得られた大きなフェルミ面はd電子に由来し、銅酸化物と良く似た構造になっています。一方、小さなフェルミ面は一般的な銅酸化物超伝導体には存在しません。そこで、比較のために小さなフェルミ面を無視し、大きなフェルミ面の再現だけに必要な電子運動を考えた有効模型を構築しました。得られた有効模型に基づいてT_cの相対的指標を数値シミュレーションすると、代表的な銅酸化物超伝導体であるHgBa₂CuO₄(T_c=96 K, 摂氏-177度)と同程度の値が得られてしまい、実験結果であるT_c=15 Kを再現できず、実験的事実を理解する事ができません。

次に、大小両方のフェルミ面を再現する、詳細な有効模型を構築しました。また、構築した模型を用いて制限RPA法*5と呼ばれるアルゴリズムによって電子間相互作用を計算した結果、d電子間に働く相互作用が銅酸化物超伝導体の場合よりもかなり強くなる事が分かりました。その詳細な有効模型に基づいて同様の計算を行うと、実験結果を再現するように、相対的に低いT_cを意味する結果を得ました(図3)。また、クーパ対は一般的な銅酸化物超伝導と同じ構造を取る事も分かりました(図1右側)。より詳しい解析の結果、この強い相互作用こそが超伝導T_cを抑制している主な原因で

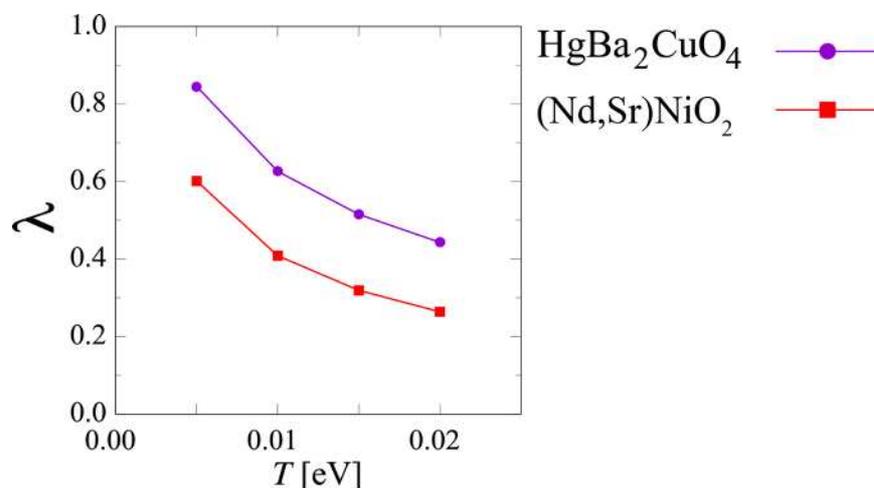


図3:超伝導T_cの相対的指標λの温度依存性。
同一温度で比較したλの値が大きい程T_cが高い。

あることが分かりました。相互作用が強くなるほどクーパー対を作る引力は強くなりますが、あまりにも相互作用が強すぎる場合は電子の運動自体が阻害されるため、総合的には超伝導発現にとって有利ではなくなり、 T_c が低下します。この事を概念的に表したものが図4です。多くの銅酸化物超伝導体では相互作用の強さが T_c をおよそ最大化する領域にあると考えられており、今回のニッケル酸化物とは大きく状況が異なっている事が分かります。

相互作用の強度の大きな差は、主に銅元素(2+)とニッケル元素(1+)の価数の差に起因すると考えられます。銅酸化物超伝導体では銅の d 電子と酸素の p 電子*3 の軌道が強く混成しています。一般に d 電子は原子からのポテンシャルに強く束縛され、それ故電子同士の有効的な相互作用が元来強いですが、酸素の p 電子の軌道と混ざって「薄まることで」有効的な相互作用の値はかなり小さくなります。しかし、ニッケル酸化物ではニッケル元素が 1+価である故に d 電子と p 電子のエネルギーポテンシャルが大きく異なるため混成が弱く、薄まる効果が弱いので相互作用は大きくなります。この効果が1価のニッケル酸化物では高温では超伝導になりにくい原因であると考えられます。

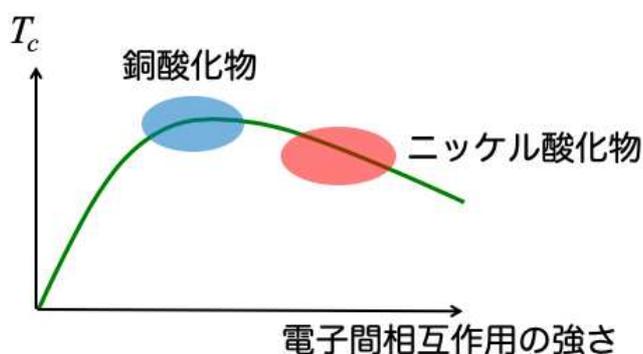


図4. 電子間相互作用と T_c の関係の概念図

今後の展開

今回の研究で得られた知見は、ニッケル酸化物の T_c を向上させる目的に利用できます。例えば、i) 超伝導にとって最適な有効的相互作用の大きさを得るためにニッケルと酸素の混成度合いが大きくなる結晶構造を考案する ii)ニッケル酸化物の結晶に圧力をかける事で電子がより自由に動き回れるように仕向ける、などの改善案が考えられます。

また、本研究で用いた手法は結晶構造のデータ以外の実験的パラメータが不要であるため、超伝導が観測されていない物質の超伝導発現の可能性をシミュレーションで評価することもできます。例えば、今回の計算手法を結晶構造のデータベース上にある物質に系統的に適用するシステムを開発することで、新たな超伝導物質を予言することも期待できます。

用語の解説

1) 銅酸化物超伝導体

1986年にベドノルツとミュラーによって発見された層状構造を持つ銅酸化物の総称。普通に合成すると磁性絶縁体になるが、元素置換や酸素欠損等によりキャリアをドーピングすると高温(最大 135 K=摂氏-138 度)で超伝導現象が発現する。磁気的な性質が高温超伝導発現の起源であると一般に考えられている。

2) 超伝導状態

金属中の電子は常温では互いに自由に運動するが、低温になると電子同士が連動

して動く方が有利になるため、電子が対として運動する状態が実現する事がある。この対を発見者にちなんでクーパー対と呼ぶ。クーパー対が形成されると物質の電気抵抗が0になり、強力な電磁石になる等の様々な特殊な性質が現れる。超伝導状態になる温度は物質に強く依存し、低温でも超伝導状態にならない物質も多い。

3) p 電子, d 電子

結晶固体の電子は原子からの静電ポテンシャルを受けて運動するが、運動の状態はいくつかの種類に分かれる。原子を中心として球対称な運動をする電子を *s* 電子、ダンベル型の軌道を描く電子を *p* 電子等と呼び、*d* 電子は *s, p* 電子よりも複雑な軌道を描く。*d* 電子はポテンシャルに束縛される傾向も強く、電子の間の相関が生まれやすいため、その結果磁性や超伝導などの特殊な性質を持つことが多い。

4) フェルミ面

電子の運動量空間において、フェルミ準位と等しいエネルギーを持つ運動状態が形成する平面のこと。量子統計力学の帰結として、基本的にフェルミ準位近傍の電子のみが伝導する。それ故フェルミ準位近傍の状態が物性を支配する。

5) 制限 RPA 法

電子間に働く有効的な相互作用は電子の運動により遮蔽されると小さくなる。この遮蔽の度合いを RPA と呼ばれる近似の範囲で計算し、特定の電子同士に働く本来の相互作用の強さを逆算する方法を制限 RPA 法と呼ぶ。

論文情報

タイトル : Model Construction and a Possibility of Cupratelike Pairing in a New Nickelate Superconductor (Nd,Sr)NiO₂

著者名 : Hirofumi Sakakibara *, Hidetomo Usui, Katsuhiro Suzuki, Takao Kotani, Hideo Aoki, Kazuhiko Kuroki †

掲載誌 : Physical Review Letters **125**, 077003 (2020) (Selected for an Editors' Suggestion)
<https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.125.077003>

DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.125.077003>

以上

【本件に関する問合せ先】

◆取材に関すること

国立大学法人鳥取大学 総務企画部総務企画課広報企画室

TEL : 0857-31-5006 E-mail : toridai-kouhou@ml.adm.tottori-u.ac.jp

国立大学法人大阪大学 理学研究科庶務係

TEL : 06-6850-5280 E-mail : ri-syomu@office.osaka-u.ac.jp

◆研究内容に関すること

鳥取大学 学術研究院工学系部門 (工学部機械物理系学科)

助教 榊原寛史* E-mail : sakakibara@tottori-u.ac.jp TEL : 0857-31-5725

大阪大学 大学院理学研究科物理学専攻

教授 黒木和彦† E-mail : kuroki@phys.sci.osaka-u.ac.jp TEL : 06-6850-5738