

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成30年6月5日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03696

研究課題名(和文) 超伝導密度汎関数理論の開発と応用

研究課題名(英文) Development of superconducting density functional theory and its application

研究代表者

有田 亮太郎 (Arita, Ryotaro)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・チームリーダー

研究者番号：80332592

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,200,000円

研究成果の概要(和文)：超伝導密度汎関数理論に関わる以下の方法論開発を行った。(1)k-meshのサイズについて収束のよい電子格子相互作用の計算法。(2)スピン軌道相互作用を考慮した電子格子相互作用の評価法。(3)奇パリティの超伝導の不安定性の評価法。これらを使ってBiS<sub>2</sub>系超伝導体、トポロジカル結晶絶縁体SnTeにInをドーピングした場合およびトポロジカル超伝導体Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>にCuをドーピングした場合の超伝導の解析を行った。また、高圧下の硫化水素の超伝導を解析するため、ゼロ点振動、フォノンの非調和性、遅延効果、バーテックス補正を考慮したMigdal-Eliashberg理論に基づく第一原理計算法の開発と応用も行った。

研究成果の概要(英文)：We have developed (1) an efficient method to calculate the electron-phonon coupling constant which gives rapid convergence with respect to the size of the k-mesh, (2) a method to calculate the effect of the spin-orbit coupling on the electron-phonon coupling, and (3) a method to quantify the instability of odd-parity superconductivity. With these methods, we have studied superconductivity in F-doped LaOBiS<sub>2</sub>, In-doped topological crystalline insulator SnTe, Cu-doped topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. We have also developed a first-principles method based on the Migdal-Eliashberg theory considering the effects of zero-point motion, anharmonicity, retardation effect, the vertex correction (going beyond the standard Migdal approximation), and studied high temperature superconductivity in H<sub>3</sub>S under high pressure.

研究分野：物性理論

キーワード：超伝導密度汎関数理論 第一原理計算 高温超伝導 トポロジカル超伝導

## 1. 研究開始当初の背景

超伝導現象を第一原理的に記述する方法として、密度汎関数理論を拡張した超伝導密度汎関数理論と Migdal-Eliashberg 理論に基づくグリーン関数の方法がある。前者については遅延効果を第一原理的に考慮できるという利点がある。2005 年の Gross らの定式化により、単純金属や  $MgB_2$  といった教科書的なフォノン媒介の従来型超伝導への適用が進み、超伝導転移温度や超伝導ギャップ関数の温度依存性といった実験データが定量的に高い精度で再現されることが示された。

一方、2012 年の我々の研究により、キャリアドーピングされた半導体やバンド絶縁体における超伝導において、超伝導密度汎関数理論が超伝導転移温度を著しく過小評価することが示された。一つの原因として、フェルミエネルギーが小さくなるとプラズモン機構が働くようになり、その効果による増強効果が標準的な超伝導密度汎関数理論では正しく考慮されないことが考えられる。

2013 年の我々の研究により、遮蔽されたクーロン相互作用の周波数依存性を考慮することが可能になった。この方法論により、高圧下の Li の超伝導転移温度の増強が正しく再現されるようになった。

ドーピングされた半導体、バンド絶縁体における超伝導において、現在最も興味深い問題として、トポロジカル絶縁体やトポロジカル結晶絶縁体に電荷がドーピングされたときにトポロジカル超伝導が実現するか、という問題がある。

この問題を考える上で、プラズモン効果の他に重要な効果として、スピン軌道相互作用の効果がある。現在知られているトポロジカル絶縁体、トポロジカル結晶絶縁体は重い元素を含むことが多く、スピン軌道相互作用は電子状態に決定的に重要な役割を果たす。一方、スピン軌道相互作用が電子格子相互作用についても大きな効果をもたらすことも知られている。例えば、鉛の場合、スピン軌道相互作用によって電子格子相互作用は 1.5 倍に増強されることが知られている。

トポロジカル超伝導の可能性を議論する上でもう一つのポイントに、奇パリティの超伝導が実現するか、という問題がある。これまで、電子格子相互作用に波数依存性がある場合には奇パリティの超伝導が実現してもよいという理論的提案がなされてきたが、第一原理的にギャップ方程式を解くという計算はなされてこなかった。

超伝導密度汎関数理論と相補的なアプローチで、第一原理的に Migdal-Eliashberg 方程式を解く、という方法については、遅延効果を高い精度で考慮することが難しいという問題があった。一般に超伝導転移温度とフェルミエネルギーの間には 4 桁、5 桁の開きがあり、遅延効果を考慮しようとする膨大な数の松原周波数が必要になる。このため、Migdal-Eliashberg 理論に従った第一原理計

算では、擬クーロンポテンシャルという経験的パラメータを導入した計算しかなされてこなかった。

一方、本研究がスタートした直後の 2015 年に、高圧下の硫化水素が 200K を越える高温で超伝導転移を示すことが発見された。これは数十年ぶりに銅酸化物高温超伝導体の記録を塗り替える歴史的な出来事といえる。この高圧下の硫化水素においては、フォノンのエネルギースケールは数千度に及び、数千から一万程度の松原周波数を導入すれば遅延効果を第一原理的に考慮することができる。そこで Migdal-Eliashberg 理論の枠内で遅延効果を第一原理的に考慮した計算をフォノン媒介の高温超伝導体に適用することが急務となった。

## 2. 研究の目的

本研究では、まず超伝導密度汎関数理論の適用範囲を広げることが第一の目的とした。特にトポロジカル超伝導の可能性が議論されているトポロジカル半導体やトポロジカル結晶絶縁体にキャリアをドーピングした系における超伝導を第一原理的に調べることを目指した。そのため、スピン軌道相互作用の効果を考慮し、かつ奇パリティ超伝導の不安定性を偶パリティ超伝導の不安定性と独立に調べられる方法論の開発が必要となった。

Migdal-Eliashberg 理論に基づく第一原理計算においては、高圧下下水素の超伝導に対し、遅延効果を第一原理的に考慮した計算を行うことを目標とした。その際、硫化水素が様々な圧力で構造相転移を起こすことからフォノンの非調和性を考慮する必要に迫られた。また、ゼロ点振動の振幅は水素と硫黄の原子間距離の 10% 以上に及ぶため、ゼロ点振動の効果も重要になる。さらに、グリーン関数を使うメリットとして、自己エネルギーを自己無撞着に計算できること、Migdal 近似を越えてパーテックス補正の効果を考えることができること、などがある。このような効果を考慮した post Migdal-Eliashberg 計算を行って高圧下硫化水素の問題を考えることも本研究の重要な目標とした。

## 3. 研究の方法

超伝導密度汎関数理論については、スピン軌道相互作用を考慮した計算を行った。研究対象としては、トポロジカル絶縁体  $Bi_2Se_3$ 、トポロジカル結晶絶縁体  $SnTe$  を選んだ。これらの物質については、キャリアがドーピングされたときにトポロジカル超伝導体になることを示唆する実験があるが、第一原理計算による超伝導の定量的な計算はない。スピン軌道相互作用によって、フォノンの振動数、電子格子相互作用にどのような影響があらわれ、それが超伝導転移温度にどのように影響するかを定量的に調べた。また、偶パリティ超伝導のほか、奇パリティ超伝導の不安定性を調べ、トポロジカルに自明な超伝導と非自明

な超伝導がどのように競合するかを定量的に議論した。

Migdal-Eliashberg 理論に基づく第一原理計算においては、数千から1万の松原周波数を導入して遅延効果を第一原理的に評価すると同時に、フォノンの非調和性、ゼロ点振動を考慮する計算を行った。また、自己エネルギーの計算は自己無撞着に行った(超伝導密度汎関数理論における質量増大の効果は自己無撞着な計算にできないという難点がある)。また、Migdal 理論を越えてパーテックス補正の効果も考慮した計算も行った。

#### 4. 研究成果

(1)超伝導発現機構において、フォノン機構がどの程度の役割を果たしているかを考える上で、電子格子結合定数 $\lambda$ の見積もりは非常に重要である。しかしながら、 $\lambda$ の見積もりはしばしば k-mesh の細かさや smearing width に敏感に依存し、収束がよくない場合が多い。そこで、k-mesh や smearing width に関する収束が早い効率的な計算方法を開発した。

次に開発した手法を BiS<sub>2</sub> 系超伝導体に適用した。BiS<sub>2</sub>系超伝導体は鉄系超伝導体と似た結晶構造をもち、比較的高い超伝導転移温度を持つ系として注目されているが、その超伝導発現機構は明らかになっていない。電荷密度波の不安定性や量子臨界揺らぎといった非従来型超伝導体を思わせる振る舞いも見られる一方、過去の第一原理計算による研究の中にはフォノン媒介超伝導を支持すると結論するものもある。

そこで我々は新しく開発した手法を用いて BiS<sub>2</sub>系超伝導体の転移温度の第一原理計算を行った。その結果、過去の計算の中には、 $\lambda$ の大きさを0.8程度と見積もり、フォノン機構で実験の転移温度が説明できるとしていたものもあるが、それらは必ずしも収束が十分にとれているものではなく、実際には $\lambda$ は0.5よりも小さいことがわかった。この事実は比熱の大きさから見積もられる電子格子相互作用ともよく整合するものである。この計算結果は、BiS<sub>2</sub>系超伝導体の発現機構が従来型ではないことを強く示唆するものである。

(2)ドーピングされた半導体あるいは絶縁体の超伝導で興味深い問題はトポロジカル結晶絶縁体やトポロジカル絶縁体がキャリアのドーピングによりトポロジカル超伝導体になるか、という問題である。本研究では、この問題を In ドーピングしたトポロジカル結晶絶縁体 SnTe と Cu ドーピングしたトポロジカル絶縁体 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> について調べた。その結果、SnTe については、スピン軌道相互作用を考慮すると超伝導転移温度が増強し、計算と実験の間に定量的に非常によい一致がえられることがわかった。この時の超伝導は偶パリティでトポロジカルには自明な構造をもつ。そこで奇パリティ超伝導の不安定性も調べたところ、偶パリテ

ィ超伝導に比べて不安定性が非常に弱いことが判明した。一方、Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> では SnTe と状況が大きく異なり、超伝導転移温度は実験値よりはるかに低い値が得られた。この事実は、Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> における超伝導は BiS<sub>2</sub> 系の超伝導同様、単純な従来型フォノン機構によるものではないことを示唆する。

(3)本研究が始まって間もなく、高圧下の硫化水素において、超伝導転移温度が 200K を越えるという実験的報告がなされた。これは銅酸化物高温超伝導体の記録を 30 年ぶりに塗り替えるという歴史的な出来事であり、第一原理計算による詳細な定量計算が急務となった。転移温度が 200K を越える場合、フォノンのエネルギースケールが大きいこともあり、Migdal-Eliashberg 理論に基づくグリーン関数を使った計算でも遅延効果を第一原理的に取り扱うことができる。そこでフォノンの非調和性やゼロ点振動の効果、パーテックス補正などを考慮し、かつ自己エネルギーを自己無撞着に評価する計算を行った。その結果、通常無視されるこれらの効果が数十 K に及ぶ効果をもたらし、それらの総和ではじめて実験の転移温度が再現されることがわかった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計9件)

M. Corentin, R. Akashi, T. Koretsune, S. S. Saxena and R. Arita, Weak phonon-mediated pairing in BiS<sub>2</sub> superconductor from first principles, Phys. Rev. B 95 180505R/1-5 (2017), DOI: 10.1103/PhysRevB.95.180505 (査読有)

T. Koretsune and R. Arita, Efficient method to calculate the electron-phonon coupling constant and superconducting transition temperature, Computer Physics Communications 220, 239-242 (2017), DOI: 10.1016/j.cpc.2017.07.011 (査読有)

R. Arita, T. Koretsune, S. Sakai, R. Akashi, Y. Nomura, W. Sano, Nonempirical calculation of superconducting transition temperatures in light-element superconductors, Advanced Materials, 20 1602421/1-19 (2017), DOI:10.1002/adma.201602421 (査読有)

S. Sakai, N. Takemori, A. Koga, R. Arita, Superconductivity on a quasiperiodic lattice: Extended-to-localized crossover of Cooper pairs, Phys. Rev. B 95 024509/1-5 (2017),

DOI:10.1103/PhysRevB.95.024509 (査読有)

Y. Nomura, S. Sakai, M. Capone, R. Arita, Exotic s-wave superconductivity in alkali-doped fullerides, Journal of Physics: Condensed Matter, 28 153001/1-16 (2016),

DOI:10.1088/0953-8984/28/15/153001 (査読有)

R. Akashi, W. Sano, R. Arita and S. Tsuneyuki, Possible "Magneli" phases and self-alloying in the superconducting sulfur hydride, Phys. Rev. Lett. 117 075503/1-5 (2016), DOI:10.1103/PhysRevLett.117.075503 (査読有)

M-T. Suzuki, R. Arita, H. Ikeda, First-principles study of magnetic properties in Fe-ladder compound BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Phys. Rev. B 92 085116/1-6 (2016),

DOI:10.1103/PhysRevB.92.085116 (査読有)

R. Arita, H. Ikeda, S. Sakai, M-T. Suzuki, Ab initio downfolding study of the iron-based ladder superconductor BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Phys. Rev. B 92 054515/1-6 (2016),

DOI:10.1103/PhysRevB.92.054515 (査読有)

W. Sano, T. Koretsune, T. Tadano, R. Akashi and R. Arita, Effect of Van Hove singularities on high T<sub>c</sub> superconductivity in H<sub>3</sub>S, Phys. Rev. B 93 094525/1-16 (2016),

DOI:10.1103/PhysRevB.93.094525 (査読有)

[学会発表(招待講演)](計 11 件)

R. Arita, Superconductivity in topological materials: Insights from superconducting density functional theory, CEMS Symposium on Trends in Condensed Matter Physics, Saitama, Japan, 2017 年 11 月 8 日

R. Arita, Pairing mechanism of BiS<sub>2</sub> superconductor: A first-principles study, International Union of Materials Research Societies: The 15th International Conference on Advanced Materials, Kyoto, Japan, 2017 年 9 月 1 日

R. Arita, First-principles study on high-T<sub>c</sub> superconductivity in sulfur hydrides under high pressure, International workshop on superconductivity and related functional materials 2016, Tsukuba, Japan, 2016 年 12 月 20 日

R. Arita, First-principles study on

high-T<sub>c</sub> superconductivity in sulfur hydrides under high pressure, EU-Japan workshop on computational materials design and realization for spintronics, Mottronics, quantronics, superconductivity and topotronics, Juelich, Germany, 2016 年 9 月 18 日

R. Arita, Fully non-empirical study on superconductivity in sulfur hydrides under high pressures, International conference Superstripes 2016, Ischia, Italy, 2016 年 6 月 29 日

R. Arita, Non-empirical post-Eliashberg study on high-temperature superconductivity in H<sub>3</sub>S, International workshop Superhydrides-towards room temperature superconductivity: hydrides and more, Rome, Italy, 2016 年 5 月 9 日

R. Arita, Effect of van Hove singularities on high T<sub>c</sub> superconductivity in H<sub>3</sub>S under high pressures, 5<sup>th</sup> international conference on superconductivity and magnetism, Fethiye, Turkey, 2016 年 4 月 29 日

R. Arita, First-principles post-Eliashberg study on high T<sub>c</sub> superconductivity in H<sub>3</sub>S, Quantum Materials Symposium 2016, Muii-do, Seoul, Korea, 2016 年 2 月 25 日

R. Arita, Frontiers in nonempirical calculation of superconducting T<sub>c</sub>, 日本物理学会招待講演、関西大学、大阪、2015 年 9 月 17 日

R. Arita, First-principles study on high-T<sub>c</sub> superconductivity in sulfur hydrides under high pressure, International Conference Superstripes 2015, Ischia, Italy, 2015 年 6 月 17 日  
R. Arita, Superconductivity in compressed sulfur hydrides, Electronic Structure Approaches & Applications to Quantum Matter, Santa Fe, USA, 2015 年 5 月 19 日

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]  
該当なし

6. 研究組織  
(1) 研究代表者

有田亮太郎 (ARITA Ryotaro)  
国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学  
学研究センター・チームリーダー  
研究者番号：80332592

(2)研究分担者  
是常隆 (KORETSUNE Takashi)  
東北大学・理学(系)研究科(研究院)・准  
教授  
研究者番号：90391953

(3)連携研究者  
明石 遼介 (AKASHI Ryosuke)  
東京大学・理学(系)研究科(研究院)・助  
教  
研究者番号：40734356