



Title	First-principles calculation for design of superconductor
Author(s)	Nakanishi, Akitaka
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1298">https://hdl.handle.net/11094/1298</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	中 西 章 尊
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学 位 記 番 号	第 24636 号
学 位 授 与 年 月 日	平成23年3月25日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学 位 論 文 名	First-principles calculation for design of superconductor (超伝導体デザインのための第一原理計算)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教授 吉田 博 (副査) 教授 北岡 良雄 教授 宮坂 博 教授 清水 克哉

### 論 文 内 容 の 要 旨

超伝導体をデザインするための指針を得る為、三種類の第一原理計算を行い、既存物質をベースに電子格子相互作用による超伝導転移温度の定量的予測と実験事実を比較することにより、超伝導機構についての知見と高い超伝導転移温度を可能にするデザイン指針を確立し、電子格子相互作用を起源とする高い超伝導転移温度を持つ新物質のデザインをおこなった。

まず、第一番目には、既に超伝導体として知られている物質 $\text{CaSi}_2$ やリンを基に、それらに圧力を加えることで超伝導転移温度がどのように変化するのかを計算し、実験事実と定量的に比較した。 $\text{CaSi}_2$ は圧力によって構造相転移し、共有結合とフォノンの振動方向が平行になることで超伝導転移温度が増加する。リンは単純立方構造から変調構造に相転移することで、電子状態密度が減少し、超伝導転移温度が減少する。

第二番目には、新規超伝導体として注目されている物質 $\text{NaFeAs}$ を基に、そのFe原子をCoやNiに置き換えて、超伝導転移温度がどのように変化するのかを計算した。フォノン型の超伝導とした場合、超伝導転移温度はNi, Co, Feの順に高くなる。 $\text{NaFeAs}$ の $T_c=0.034\text{K}$ は実験値 $T_c=12\text{K}$ に比べて非常に低いので、 $\text{NaFeAs}$ は電子格子相互作用を起源とするフォノン型の超伝導体ではないことを示した。また、 $\text{NaFeAs}$ ではFeの3dバンドがフェルミレベル上にあるのに対し、 $\text{NaNiAs}$ ではNiとAsの混成バンドがフェルミレベル上にある。

第三番目には、超伝導体になると報告されていない物質 $\text{CuAlO}_2$ を基に、圧力やドーピングによって、超伝導体に転移するのかどうかを明らかにする計算をおこなった。圧力をかけた場合、エネルギーギャップは一旦増加した後に減少し、60GPaで構造相転移し、結晶が斜めになる。転移後もエネルギーギャップは一旦増加した後に減少していく。しかし、100GPaでもエネルギーギャップは0にならず、金属化はしなかった。局所密度近似の場合、エネルギーギャップを実験値(2.96eV)よりも過小評価(1.86eV)するが、自己相互作用補正を入れることで $E_g=3.16\text{eV}$ になり、実験値を再現できた。ホールドーピングにより電子数を0.2~0.3ほど減らして、フォノン型の超伝導とした場合、共有結合とフォノンの振動方向が平行になることで転移温度は、電子格子相互作用機構としては高く、40K以上になることを示した。さらに電子数を0.6以上減らすと、共有結合をつくってフォノンと大きな相互作用をもっていた電子が減るので、超伝導転移温度は10Kほどに減少する。

以上のことから、電子格子相互作用によるフォノン媒介型の超伝導体をデザインする上で、次の2つの指針を得た。

1. フォノンの振動方向と、結合の方向をそろっていること。
2. 共有結合バンドがフェルミレベル上にあること。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文では、超伝導体を非経験的に第一原理からデザインするための指針を得る為、三種類の第一原理計算を行い、既存物質をベースに電子格子相互作用による超伝導転移温度の定量的予測と実験事実を比較することにより、超伝導機構についての知見と高い超伝導転移温度を可能にするデザイン指針を確立した。さらには、電子格子相互作用を起源とする高い超伝導転移温度を持つ新物質のデザインをおこなった。まず、第一番目には、既に超伝導体として知られている物質 $\text{CaSi}_2$ やリンを基に、それらに圧力を加えることで超伝導転移温度がどのように変化するのかを計算し、実験事実と定量的に比較した。 $\text{CaSi}_2$ は圧力によって構造相転移し、共有結合とフォノンの振動方向が平行になることで超伝導転移温度が増加することを明らかにした。リンは単純立方構造から変調構造に相転移することで、電子状態密度が減少し、超伝導転移温度が減少する。第二番目には、新規超伝導体として注目されている物質 $\text{NaFeAs}$ を基に、そのFe原子をCoやNiに置き換えて、超伝導転移温度がどのように変化するのかを計算した。フォノン型の超伝導とした場合、超伝導転移温度はNi, Co, Feの順に高くなる。 $\text{NaFeAs}$ の $T_c=0.034\text{K}$ は実験値 $T_c=12\text{K}$ に比べて非常に低いので、 $\text{NaFeAs}$ は電子格子相互作用を起源とするフォノン型の超伝導体ではないことを示した。第三番目には、超伝導体になると報告されていない物質 $\text{CuAlO}_2$ を基に、圧力やドーピングによって、超伝導体に転移するのかどうかを明らかにする計算をおこなった。圧力をかけた場合、エネルギーギャップは一旦増加した後に減少し、60GPaで構造相転移し、結晶が斜めになる。転移後もエネルギーギャップは一旦増加した後に減少していく。しかし、100GPaでもエネルギーギャップは0にならず、金属化はしなかった。局所密度近似の場合、エネルギーギャップを実験値(2.96eV)よりも過小評価(1.86eV)するが、自己相互作用補正を入れることで $E_g=3.16\text{eV}$ になり、実験値を再現した。ホールドーピングにより電子数を0.2~0.3ほど減らして、フォノン型の超伝導とした場合、共有結合とフォノンの振動方向が平行になることで転移温度は、電子格子相互作用機構としては高く、40K以上になることを示した。さらに電子数を0.6以上減らすと、共有結合をつくってフォノンと大きな相互作用をもっていた電子が減るので、超伝導転移温度は10Kほどに減少する。以上のことから、電子格子相互作用によるフォノン媒介型の超伝導体をデザインする上で、フォノンの振動方向と、結合の方向をそろっていること、および、共有結合バンドがフェルミレベル上にあることが高い超伝導デザインのために重要であるという指針を得た。

本研究は、第一原理計算に立脚して、高い超伝導転移温度をもつ超伝導体を非経験的に第一原理からデザインするための指針を明らかにし、具体的にも40Kを超える高い超伝導転移温度をもつ $\text{CuAlO}_2$ をデザインしており、博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。