

令和4年度 博士論文

タングステンブロンズ  $A_xWO_3$  の  
電子状態と超伝導の理論  
－バルク、表面、  
ナノワイヤ、有機ハイブリッド系

新潟大学大学院 自然科学研究科 博士後期課程  
数理物質科学専攻

F20J003C

関川 卓也

# 目次

1	序論	4
1.1	はじめに	4
1.2	先行研究：バルク、固体表面-実験	6
1.2.1	超伝導	6
1.2.2	ARPES(Angle-resolved photoemission spectroscopy, 角度分解光電子分光)	8
1.3	先行研究：バルク-理論	9
1.4	先行研究：有機ハイブリッド系-実験	10
1.5	先行研究：ナノワイヤ-実験	11
1.6	本研究の目的	13
2	バルク [24],[30]	15
2.1	計算手法・理論	15
2.1.1	モデル	15
2.2	RPA-Eliashberg 法	18
2.3	計算結果	20
2.3.1	電子-フォノン相互作用の影響	20
2.3.2	様々な物理量のクーロン相互作用依存性	22
2.3.3	クーロン相互作用を考慮した超伝導ギャップ関数・超伝導相図	24
3	表面 [31]	29
3.1	計算手法・理論	29
3.1.1	第一原理計算	29
3.1.2	スラブ近似	30
3.2	計算結果	32
3.2.1	7層モデル計算	32
3.2.2	14層スラブ近似計算結果	37
4	有機ハイブリッド系 [36]	41
4.1	計算手法・理論	41
4.1.1	第一原理計算	41
4.2	計算結果	41
4.2.1	母物質	41
4.2.2	元素インターカレート系	45
4.2.3	元素置換系	50
4.2.4	超伝導の可能性	53
5	ナノワイヤ	55
5.1	計算手法・理論	55

5.1.1	第一原理計算	55
5.2	計算結果	55
5.2.1	構造	55
5.2.2	バンド分散	57
5.2.3	波動関数	58
5.2.4	3×3 ナノワイヤ系の状態密度	59
5.2.5	超伝導の可能性	61
6	まとめと議論	64
6.1	まとめ	64
6.2	議論	66

# 1 序論

## 1.1 はじめに

約 3 eV のエネルギーギャップをもつバンド絶縁体  $\text{WO}_3$  にアルカリ金属 A を少量ドーピングすると図 1.1 に示すようにブロンズ（青銅）色になることから [1]、 $\text{A}_x\text{WO}_3$  はタングステンブロンズと呼ばれる。 $\text{A}_x\text{WO}_3$  は  $x$  が 0.2~0.4 のとき超伝導を示すが、その超伝導転移温度  $T_c$  が  $x$  の減少とともに指数関数的に急増することから [2]、高温超伝導の候補物質として活発に研究されてきた。理論的には、第一原理計算に基づいて McMillan の式 (BCS フォノン機構) により求められた  $T_c$  は、 $x$  の減少とともに増大する振る舞いは実験と整合するものの、その大きさは実験に比べて過小評価されている [3]。一方、この系はドーピング量  $x$  の変化とともに、Cubic ( $x > 0.4$ )、Tetragonal ( $0.1 < x < 0.4$ )、Orthorhombic ( $0.03 < x < 0.1$ )、Monoclinic ( $x < 0.03$ ) の多様な構造相転移を示し (図 1.1)、 $T_c$  の顕著なドーピング量依存性との関連が議論されてきた [2]。最近の鉄系超伝導体でも、構造相転移近傍で増大する軌道揺らぎに起因する超伝導発現機構が議論されている [4]-[6]。そこで本研究では構造相転移近傍で  $T_c$  に重要な寄与を持つと期待される軌道揺らぎの効果について、鉄系超伝導研究でも用いられた乱雑位相近似 (Random Phase Approximation, RPA) および Eliashberg 方程式を用いて調べる。

バルクの  $\text{A}_x\text{WO}_3$  は、 $x$  の小さな領域ではドーピングされたアルカリ金属 A のランダムネスの効果により非金属となるため [1] (図 1.1)、期待された高温超伝導は実現していないが、希薄 ( $x \sim 0.05$ ) にドーピングされた  $\text{A}_x\text{WO}_3$  の表面では  $T_c$  が 91 K ( $A = \text{Na}$ ) や 120 K ( $A = \text{H}$ ) の 2 次元高温超伝導が報告され注目を集めている [7], [8]。表面においても大部分の領域は非金属となっているが、ランダムネスの効果が排除されたと考えられる直径 20-150 nm 程度の小さな領域において超伝導が発現している。この領域における超伝導は、A がドーピングされていない (ランダムネスが排除された)  $\text{WO}_3$  の表面電子状態において実現していると考えられる。そこで本研究では、第一原理計算を用いて  $\text{WO}_3$  の表面電子状態を調べ、表面における高温超伝導発現の可能性について議論する。

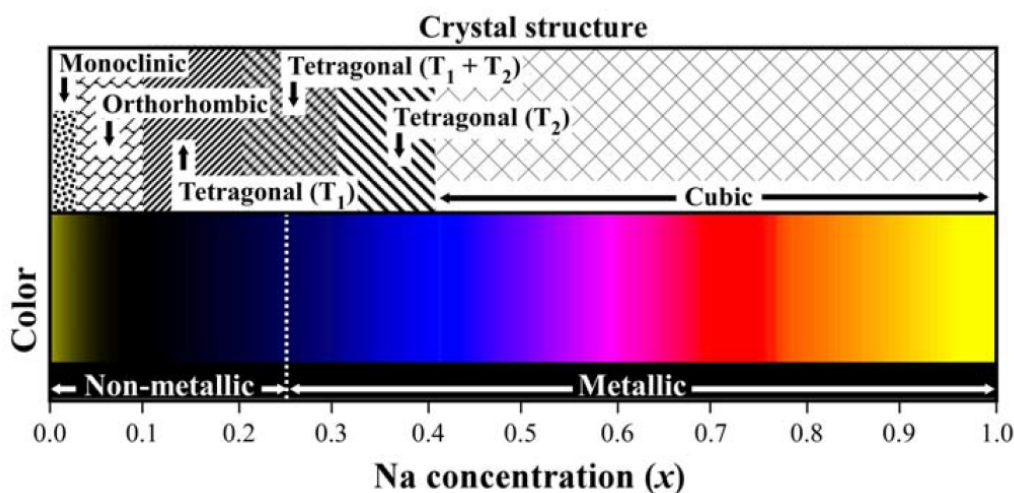


図 1.1  $\text{WO}_3$  のドーピングによる構造相転移 (図上部) と色の变化 (図下部)[1]。

WO<sub>3</sub>における2次元超伝導の新たな候補物質として、2次元WO<sub>3</sub>面と有機物層が交互に積層した有機ハイブリッド系が最近活発に研究されている [9]-[12]。有機物層に隔てられたWO<sub>3</sub>面は、銅酸化物超伝導体におけるブロック層に隔てられたCuO<sub>2</sub>面と同様に、2次元電子系として高温超伝導の発現が期待される。実際、有機ハイブリッド系(WO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyridyl)では、bipyridyl層にアルカリ金属などをドーピングすることによりWO<sub>3</sub>面への電子ドーピングが試みられているが、現在までのところ金属化や超伝導の発現には成功していない [10]-[12]。理論的には、一部の比較的単純な有機ハイブリッド系で第一原理計算が行われているものの、(WO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyridyl)のようにユニットセル当たり100原子以上もの複雑な有機ハイブリッド系の第一原理計算はこれまで行われておらず、この系の実験家からも強い要望が寄せられていた。そこで本研究では、スーパーコンピュータを用いた第一原理計算により(WO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-bipyridyl)の電子状態とドーピングの効果を調べ、金属化や超伝導の可能性について議論する。

WO<sub>3</sub>のバルク(3次元)、WO<sub>3</sub>表面および有機ハイブリッド系(2次元)に加えて、WO<sub>3</sub>ナノワイヤ(1次元)の研究が特に産業応用の観点から最近活発に研究されている [13]-[16]。1次元電子系は朝永ラッティンジャー液体論に基づいて普遍的に記述され、電荷密度波状態(Charge Density Wave, CDW)、スピン密度波状態(Spin Density Wave, SDW)、超伝導などの多様な基底状態が実現することが知られている [17]-[21]。どのような基底状態が実現するかは、フェルミ準位を横切るバンドの本数やバンド分散が重要な役割を果たすため、WO<sub>3</sub>ナノワイヤのバンド構造を調べることは重要であるが、特に直径の大きなWO<sub>3</sub>ナノワイヤではユニットセル当たりの原子数が膨大となるため、これまで第一原理計算による研究は行われていなかった。そこで本研究では、スーパーコンピュータを用いた第一原理計算によりWO<sub>3</sub>ナノワイヤの電子状態やその直径依存性を調べ、朝永ラッティンジャー液体論に基づいて超伝導発現の可能性を議論する。

次節からはWO<sub>3</sub>のバルク、表面、有機ハイブリッド系、ナノワイヤのそれぞれの物質の先行研究について紹介し、この章の最後で各物質ごとに研究の目的について詳細を述べる。

## 1.2 先行研究：バルク、固体表面-実験

### 1.2.1 超伝導

タングステンブロンズ  $A_xWO_3$  (A=アルカリ金属) は超伝導を示すことが知られており、Shanks らはバルクの Tetragonal(I)- $WO_3$  の  $A = Na$  において超伝導転移温度  $T_c$  は  $x$  の減少に伴い 7 K まで急激に上昇 (図 1.2[2]) することを報告した。Shanks らのフィッティングによると、 $T_c$  は  $T_c = 1.14\theta_D \exp(-1/UD(\epsilon_F))(\theta_D$  はデバイ振動数、 $U$  は有効引力相互作用、 $D(\epsilon_F)$  は Fermi 準位近傍の状態密度) の依存性を示しているとされ、かなり激しいドーピング依存性であることが伺える。しかし、 $x < 0.2$  においては少なくともバルクにおいては超伝導が観測されておらず、Na が作る不純物準位が Fermi 準位にちょうど重なる形となってしまう、不純物散乱が起こった結果 Anderson 局在が起こって絶縁化していると考えられる。

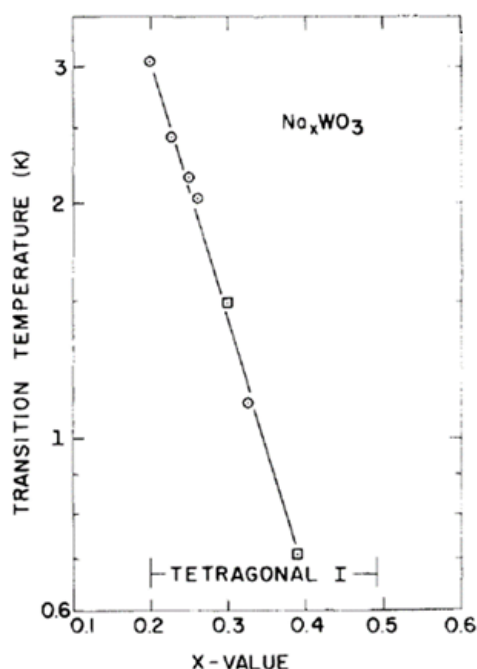


図 1.2 Shanks らによる Tetragonal(I)- $WO_3$  の超伝導転移温度の Na 濃度依存性 [2]。

さらに低いドーピング  $x \sim 0.05$  で固体表面において  $T_c = 91K$  の驚くべき high- $T_c$  超伝導が報告され、図 1.3 に Shengelaya によって計測された  $WO_3$  の ZFC 磁化率を温度の関数として様々な磁場下で測定したグラフを示した。また、挿入図は XPS で測定された Na の割合と表面からの深さである。また、図 1.4 左図には Shengelaya によって計測された  $A = Na$  における I-V 曲線が示されていて、挿入図は  $\Delta = 16$  meV における DOS のフィッティングとなっており、超伝導ギャップが観測されている。また、図 1.4 右図は DOS のギャップが最大になる部分の I-V 曲線で、30 mV のバイアスでの値で正規化された物をプロットしており、かつグラフ間の比較を容易にするためずらしてプロットしている [7]。

また、 $A = H$  で  $T_c = 120$  K を示すことが Reich らによって報告されていて、図 1.5 に Reich らによって報告された  $A = H, W$  に対する比が 0.4 ppm の場合の ZFC と FC の磁化率の温度依存性 (左図)、様々な磁

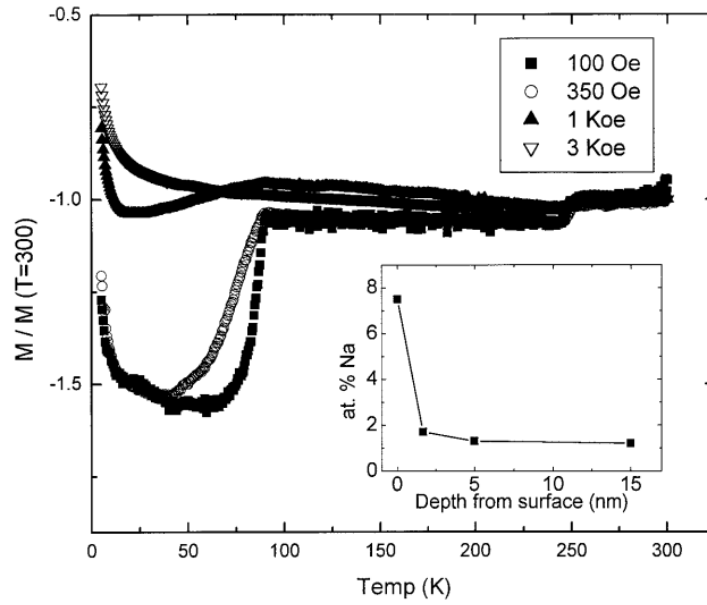


図 1.3 Shengelaya による  $\text{WO}_3$  の ZFC 磁化率を温度の関数として様々な磁場下で測定したグラフ。挿入図は XPS で測定された Na の割合と表面からの深さ [7]。

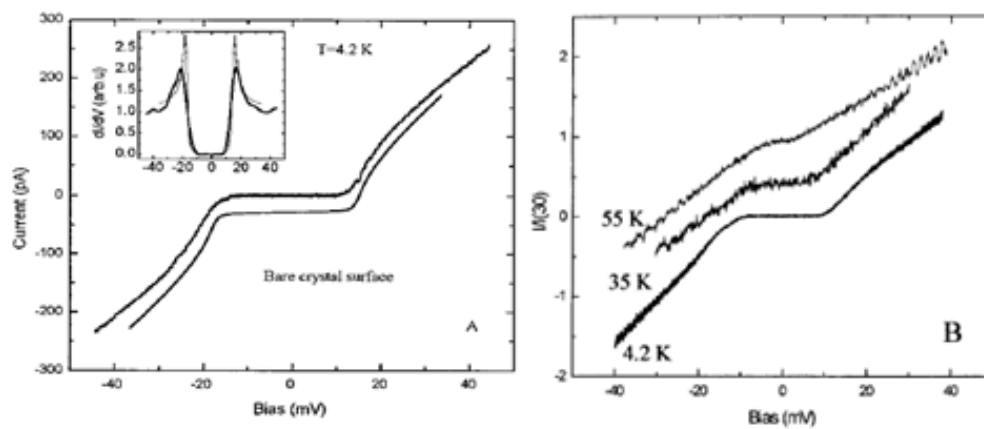


図 1.4 A = Na における I-V 曲線及び挿入図は DOS のフィッティング (左図)。また、右図は DOS のギャップが最大になる部分の I-V 曲線 [7]。

場における ZFC の磁化率の温度依存性 (右図) を示した [8]。この高温超伝導の根拠として、ZFC(Zero Field Cooling) の下で計測した反磁性と FC(Field Cooling) の下で計測した反磁性に大きな差が現れたことを著者らは述べている。その根拠の詳細としては、内部に穴や非超伝導部分が存在する試料において、ZFC 磁化では試料表面に流れる超伝導電流に相当する磁化が現れ、中空部分も超伝導状態となっていると見なした完全反磁性の値と同一となり、磁化の値から試料内の中空部分の有無が区別できない結果となる。一方で、FC 磁化では超伝導状態になった時の磁束量子の値が記憶され、磁束量子の整数倍からのずれの部分に補償するために ZFC 磁化と比較して小さな磁化の値を示すことから、FC 磁化が ZFC 磁化より小さな値を示すことがわかっている [22]。Raj や Shengelaya はこれらを観測したとして高温超伝導の可能性を主張した。ただ、 $\text{WO}_3$  で報告された表面における高温超伝導では超伝導状態になっている 100 nm 程のドメインが表面にまばらに存在する状態になっているため、電気抵抗による超伝導の観測が不可能になってしまうことから、ゼロ抵抗が観測されてはならず、 $A = \text{Na}$  では 55 K 当たりでゼロ抵抗が消えてしまう。しかし、超伝導ギャップは典型的な  $s$  波であることがわかっている (図 1.4)。

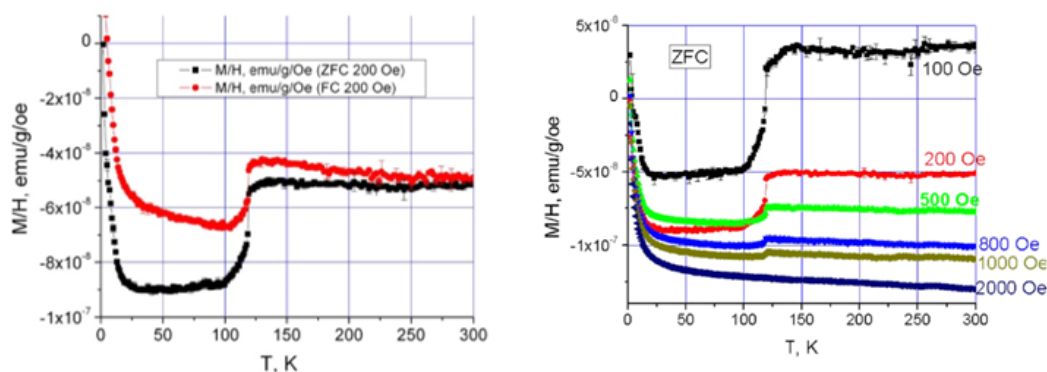


図 1.5 Reich らによって報告された  $A = \text{H}$  の場合の ZFC と FC の磁化率の温度依存性 (左図)、様々な磁場における ZFC の磁化率の温度依存性 (右図)[8]。

### 1.2.2 ARPES(Angle-resolved photoemission spectroscopy, 角度分解光電子分光)

Raj らによって報告されている ARPES(Angle-resolved photoemission spectroscopy) 実験の結果を図 1.6 に示す。図 1.6[a] は Na 濃度を  $x$  とした  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  系の構造相転移相図であり、5 段階の激しい構造変化を持つ系であることが伺えるが、Raj らは様々な  $x$  の領域で ARPES を用いてバンド分散を実験的に計測した。明るい部分が実験的なバンドに対応し、比較のため、 $\text{WO}_3$  のバンド計算も細い実線と破線で示している。(図 1.6[b-1,2])。ARPES の結果は cubic 系のバルクについての第一原理計算と概ね整合しているが、また、 $x=0.025$  において  $W-5d$  軌道に由来する伝導バンドが Fermi 準位を横切るが、[a] の相図の中では絶縁体領域になっている。これは、Na がランダムに結晶内に存在していることによる不純物散乱によるものだと考えられる。また、M 点と  $\Gamma$  点にバンド計算と整合しない分散が現れ、原論文でも不可解な結果として紹介されている [23]。



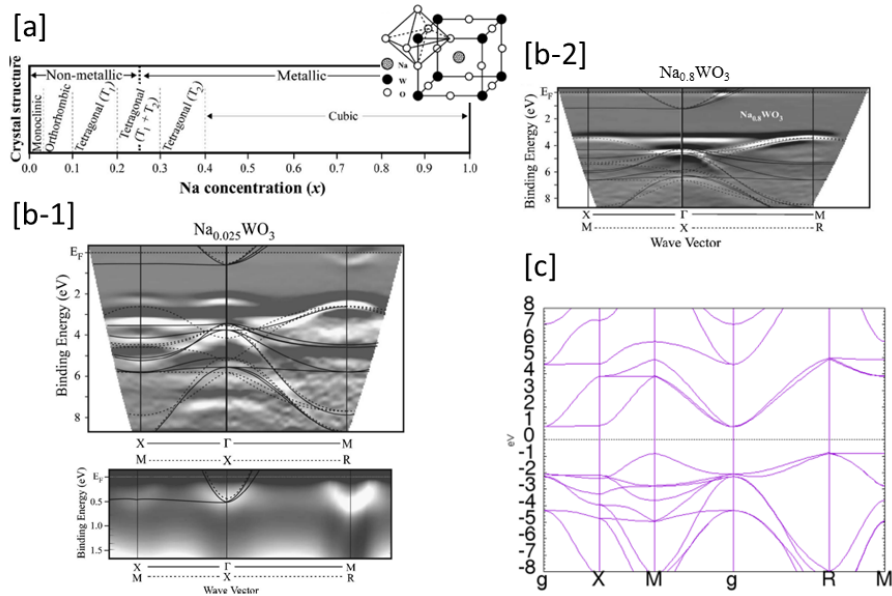


図 1.6 [a]Na 濃度を  $x$  とした  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  系の構造相転移相図。[b-1,2]ARPES 実験から得られた価電子帯の実験的構造 [23]。[c] 筆者が行った第一原理計算ソフトウェア OpenMX による cubic- $\text{WO}_3$  のバンド分散。

### 1.3 先行研究：バルク-理論

バルクにおける超伝導転移温度の  $x$  依存性については佐野らの Quantum Espresso を用いたフォノン効果・プラズモン効果を取り込んだ第一原理計算で定性的に説明することができている。なお、この結果の一部は参考論文 [24] にも記載されている。フォノン振動数  $\omega$  の  $x$  に対してはほぼ一定値を取り、電子-フォノン相互作用結合定数  $\lambda$  は  $x$  の増大と共に下がっていく結果となった。このことから電子数の増大によって電子-フォノン相互作用がスクリーニング効果によって阻害され、超伝導転移温度が下がっていくと説明している [3]。しかし、計算された  $T_c$  は過少評価傾向にあり、固体表面で観測された *High* -  $T_c$  は説明できていない。

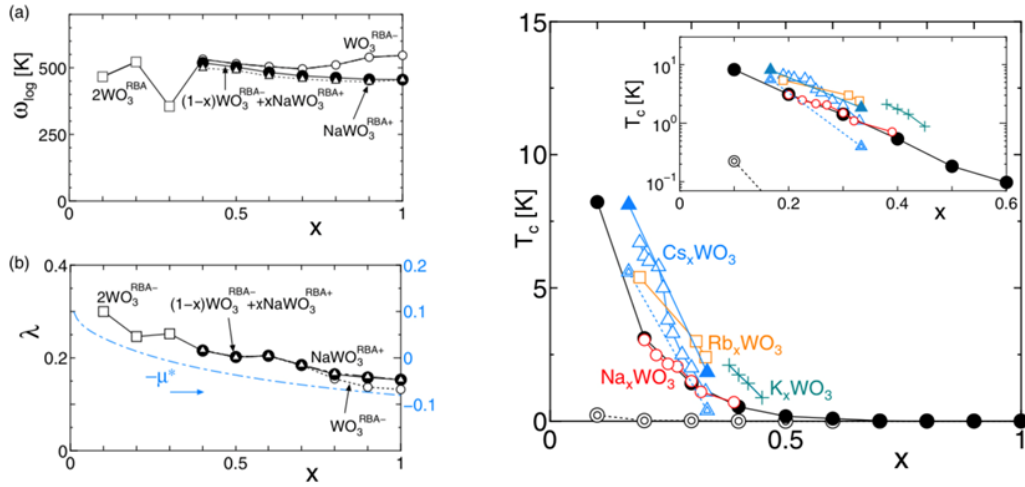


図 1.7 佐野らによって報告されている第一原理計算ソフトウェア Quantum Espresso によって計算された対数平均周波数  $\omega_{\log}$  の  $x$  依存性 (左上)、電子-フォノン相互作用結合定数  $\lambda$  の  $x$  依存性、 $T_c$  の  $x$  依存性 [3]。

#### 1.4 先行研究：有機ハイブリッド系-実験

$\text{WO}_3$  系の新規超伝導体として有望な候補物質の一つに、 $(\text{WO}_3)_2(4, 4'\text{-bipyridyl})$  がある。 $(\text{WO}_3)_2(4, 4'\text{-bipyridyl})$  は最初に Yan らによって合成され [9]、Ishlar らによって単結晶、カチオンドープ系の合成に成功した [12]。 $(\text{WO}_3)_2(4, 4'\text{-bipyridyl})$  は  $\text{WO}_3$  層とピピリジル層が交互に重なっていて、 $\text{WO}_3$  層同士はピピリジルによって十分に離れていて、バルク材料でありながらバルク内部で 2 次元性を実現していると考えられる (図 1.8)。 $\text{WO}_3$  固体表面では 1.2.1 節で説明した通り高温超伝導が観測されていて、 $\text{WO}_3$  の高温超伝導には 2 次元性が重要になると考えられる。しかし、固体表面における高温超伝導を実現することは表面への分子吸着やアンダーソン局在の問題からデバイス応用などには困難が伴うことが容易に想像でき、その問題を解決出来る手段の一つとして有機ハイブリッド系を構築し、バルク内部でありながら二次元性を実現することは有効であると考えられる。また、Ishlar らは  $\text{Ca}^{2+}$  を始めとしたカチオンドープ系の合成に成功しており、通常のバルクのタングステンブロンズ同様にドーピングを行うことで色が変わることが報告されている (図 1.9, [12])。

図 1.10 は、 $(\text{WO}_3)_2(4, 4'\text{-bipyridyl})$  薄膜及びその  $\text{Ca}^{2+}$  ドープ系の電気抵抗の温度依存性を示している。母物質、 $\text{Ca}^{2+}$  ドープ系ともに絶縁体的な電気抵抗の温度変化を示しているが、 $\text{Ca}^{2+}$  を行うことで電気抵抗は半分程度になっている。表面における高温超伝導やバルクにおける急激な  $T_c$  の変化を伴う超伝導はカチオンドープによって実現しているが、 $\text{Ca}^{2+}$  以外のカチオンドープでも  $(\text{WO}_3)_2(4, 4'\text{-bipyridyl})$  において電気抵抗は絶縁体的な振る舞いに留まり、超伝導を実現するには有機ハイブリッド系という系の特殊性を詳細に検討する必要があることが示唆された。

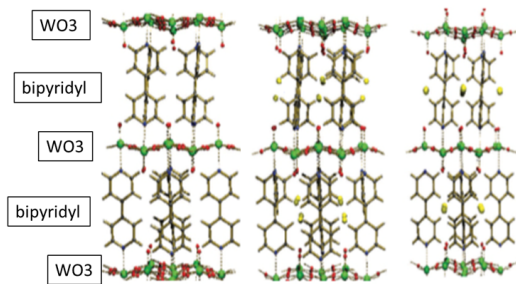


図 1.8 Ishlar らによって合成された  $(\text{WO}_3)_2(4, 4'\text{-bipyridyl})$  の結晶構造 (左)、 $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  ドープ系の結晶構造 (中央)、 $\text{K}^+$  ドープ系の結晶構造 (右)。黄色がイオンの位置 [12]。

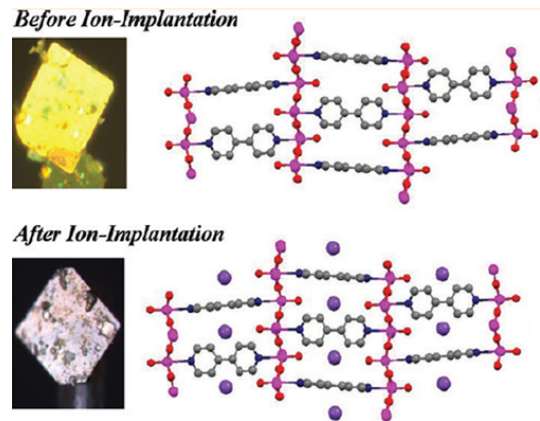


図 1.9 Ishlar らによって合成された  $(\text{WO}_3)_2(4, 4'\text{-bipyridyl})$  母物質の結晶及び結晶構造 (上)、 $\text{Ca}^{2+}$  ドープ系の結晶及び結晶構造 (下)[12]。

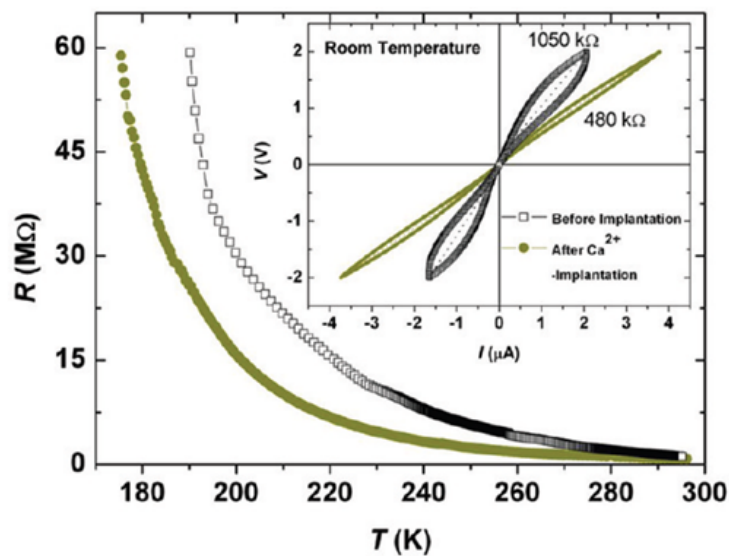


図 1.10  $(\text{WO}_3)_2(4, 4'\text{-bipyridyl})$  母物質薄膜及び  $\text{Ca}^{2+}$  ドープ系薄膜の電気抵抗の温度依存性。挿入図は、室温で測定した対応する V-I 曲線 [10]。

## 1.5 先行研究：ナノワイヤ-実験

$\text{WO}_3$  ナノワイヤは表面状態が不安定なので、表面に有機分子が吸着しやすく生体関連分子群の電気的検出が可能であることから呼吸センサーなどへの応用が注目されてきた [14]-[16]。しかし、長年  $\text{WO}_3$  ナノワイヤの形成メカニズムに対する理解が不十分であり任意形態制御が長年不可能であった。近年、根北らは  $\text{WO}_3$  ナノワイヤの任意形態制御に成功し、W 前駆体濃度  $C_W$  を調整することによって様々な長さ・幅のナノワイヤを合成出来ることを明らかにした (図 1.11, [13])。

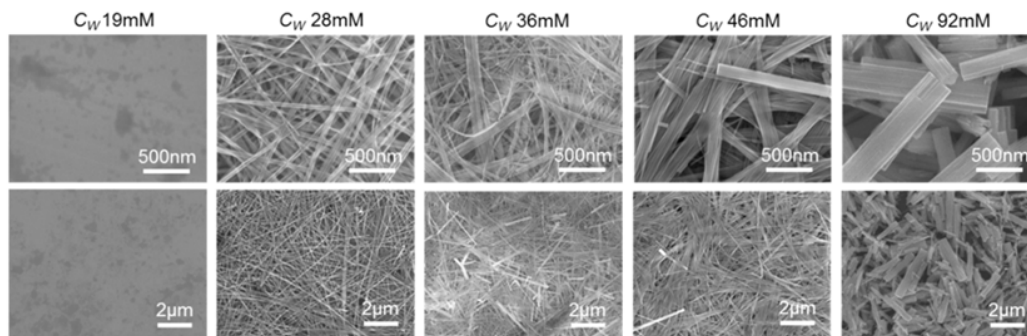


図 1.11 根北らによって合成された  $\text{WO}_3$  ナノワイヤの SEM 画像。  $C_W$  は W 前駆体濃度 [13]。

このようにタングステンブロンズナノワイヤの技術開発は目覚ましく進んでいるが、超伝導については理論的にも実験的にも未解明であり、報告されていない。今回、特にこの研究成果を受けてナノワイヤのサイズや構造によっては超伝導が実現するのではないかと考え研究を行った。

## 1.6 本研究の目的

前節までで紹介した様々なタングステンブロンズに関する報告を受けて、タングステンブロンズ  $A_x\text{WO}_3$  のバルクで観測された  $x$  の減少に伴って  $T_c$  の急増を伴う超伝導及び表面で観測された高温超伝導の機構を解明し、近年新規に合成された固体表面同様に 2 次元性が強い  $\text{WO}_3$  の電子状態を実現すると考えられる有機ハイブリッド系、表面状態が重要となり、かつ 1 次元性が強い  $\text{WO}_3$  の電子状態を実現すると考えられるナノワイヤ系における新規超伝導の可能性を探索する。

バルクに関しては Tetragonal(I)- $\text{WO}_3$  において  $x$  の減少に伴って  $T_c$  の急増を伴う超伝導が報告されており、バルクで観測された超伝導転移温度のドーピング依存性に関しては佐野らによる第一原理計算ソフトウェア Quantum Espresso を用いた計算によって定性的に説明された。しかし、絶対値は過少評価傾向にありかつ表面で観測された高温超伝導は再現されておらず、バルクに関しては  $\text{WO}_3$  の第一原理計算 (WIEN2k) と再局在 Wannier 関数 (wien2wannier) に基づいて構築した  $t_{2g}$ -3 軌道有効モデルに対して RPA-Eliashberg 法を用いて構造相転移に起因するヤーンテラーフォノン及び on-site のクーロン相互作用の効果を取り込んでバルクにおける超伝導の起源を議論する。

また、固体表面については希薄にドーピングされた  $\text{WO}_3$  の表面における高温超伝導の起源を軌道揺らぎの観点だけではなく、表面の電子状態の観点からも調べるためにバルクの tetragonal- $\text{WO}_3$  の結晶構造のユニットセルを 14 層重ね、10 Å の真空を c 軸方向に挟んだスラブモデルを構築し、ヘルマン・ファインマン力に対する最急降下法を用いた構造最適化を行い、真空の効果を擬似的に取り込んだ系を構成した。その系に対して第一原理計算ソフトウェア OpenMX を用いて真空の効果を取り込んだ電子状態を計算し、バンド分散、波動関数、裸の感受率を求め、希薄なドーピング領域でどのような電子状態になるかを議論し、高温超伝導の起源との関わりを議論する。

有機ハイブリッド系については、有機分子によって  $\text{WO}_3$  層が十分に分離されていることで 2 次元系が実現していることが期待されるため、表面における分子吸着のしやすさやアンダーソン局在の問題を考慮すると、タングステンブロンズ固体表面と同様の機構でかつタングステンブロンズ固体表面より容易に高温超伝導が実現できることが期待されたが、実際に合成されたカチオンドーピングを行った  $(\text{WO}_3)_2(4, 4'\text{-bipyridyl})$  系では電気抵抗の温度依存性は絶縁体的な振る舞いのままで留まった。そのため、有機ハイブリッド系という結晶構造に起因する電子状態の特殊性が原因で超伝導の発現条件がバルクや固体表面のタングステンブロンズから大きく変わっていることが予想される。そこで実際に合成された  $(\text{WO}_3)_2(4, 4'\text{-bipyridyl})$  の結晶構造に対して第一原理計算ソフトウェア OpenMX を用いて計算し、 $\text{WO}_3$  が有機分子と組み合わさった効果が電子状態に与える影響及び実現しうる超伝導機構を議論する。また、金属化・超伝導を実現する具体的な手順・条件まで今回は具体的に議論する。

ナノワイヤに関しては、試料の大部分が表面で占められているのでタングステンブロンズ固体表面同様に表面の電子状態が導く高温超伝導やナノワイヤという形態による一次元性に起因する低次元電子系の揺らぎに起因する超伝導が期待される。これらを議論するためにはバルク、固体表面とは大きく異なる  $\text{WO}_3$  ナノワイヤの形状が電子状態に与える影響を議論する必要がある。具体的には、実験的な合成が成功している hexagonal- $\text{WO}_3$  ナノワイヤの構造を再現するため、バルクの hexagonal- $\text{WO}_3$  の結晶構造のユニットセルを a, b 軸方向に  $3\times 3$ ,  $5\times 5$ ,  $7\times 7$  層重ねた系を構築し、10 Å の真空を a, b 軸方向に挟み、c 軸方向にはバルクと同様の周期境界条件を課したスラブモデルを構築し、タングステンブロンズ固体表面と同様にヘルマン・ファインマン力に対する最急降下法を用いた構造最適化を行い、真空の効果を擬似的に取り込んだ系を構成し

た。その系の構造に対して第一原理計算ソフトウェア OpenMX を用いてナノワイヤの形状による効果を議論し、また今回は特に次元性に注目して朝永-Luttinger 液体論を用いてバンドのトポロジーから次元電子系の電荷揺らぎによる超伝導の実現条件を議論する。

## 2 バルク [24],[30]

この章では、バルク系についての計算結果を記す。2.1 節では、バルクについて構造相転移に起因するヤーンテラーフォノン及びクーロン相互作用の効果を取り込むために用いたモデル・RPA-Eliashberg 法について述べる。2.3 節では、ヤーンテラーフォノン及びクーロン相互作用が超伝導に対してどのような影響を与えるかを RPA-Eliashberg 法で計算した計算結果について述べる。

### 2.1 計算手法・理論

#### 2.1.1 モデル

今回、乱雑位相近似の範囲でヤーンテラーフォノンの効果やクーロン相互作用の効果を検討するが、その基礎になる相互作用のない系のハミルトニアンとして

$$\hat{H}_0 = \sum_m \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \hat{c}_{im\sigma}^\dagger \hat{c}_{jm\sigma} \quad (2.1)$$

というホッピング積分の和で表わされる運動エネルギー項を定義する。ここで、 $\hat{c}_{im\sigma}^\dagger$ , ( $\hat{c}_{im\sigma}$ ) はサイト  $i$ 、軌道  $m = d_{xy}(1)$ ,  $d_{yz}(2)$ ,  $d_{zx}(3)$ , およびスピン  $\sigma$  の生成消滅演算子である。具体的な  $t_{ij}$  のパラメータは第一原理計算ソフトウェア WIEN2k を用いてバルクの cubic-WO<sub>3</sub> のバンド分散を計算し、wien2wannier を用いて再局在 Wannier 関数によって WIEN2k で計算したバンド分散を再現する  $t_{2g}$ -3 軌道有効モデルを構築することによって得た (図 2.12, [27], [24])。また、これらの軌道は図 2.13 に示すように  $x = 0.2$  で [a],  $x = 0.05$  で [b] のような Fermi 面を作る。

$t_{2g}$  電子、ヤーン・テラー・フォノン-電子間の電子-フォノン相互作用および以下のハミルトニアンで与えられるクーロン相互作用を考察する。

$$\hat{H}_{\text{el-ph}} = \sum_{i,s} \sum_{m,m'} \sum_{\sigma} g_s^{mm'} \hat{c}_{im\sigma}^\dagger \hat{c}_{im'\sigma} (\hat{b}_{is}^\dagger + \hat{b}_{is}), \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{el-el}} &= \frac{1}{2} U \sum_i \sum_m \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} \hat{c}_{im\sigma}^\dagger \hat{c}_{im\bar{\sigma}}^\dagger \hat{c}_{im\bar{\sigma}} \hat{c}_{im\sigma} \\ &+ \frac{1}{2} U' \sum_i \sum_{m \neq \bar{m}} \sum_{\sigma, \sigma'} \hat{c}_{im\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\bar{m}\sigma'}^\dagger \hat{c}_{i\bar{m}\sigma'} \hat{c}_{im\sigma} \\ &+ \frac{1}{2} J \sum_i \sum_{m \neq \bar{m}} \sum_{\sigma, \sigma'} \hat{c}_{im\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\bar{m}\sigma'}^\dagger \hat{c}_{im\sigma'} \hat{c}_{i\bar{m}\sigma} \\ &+ \frac{1}{2} J' \sum_i \sum_{m \neq \bar{m}} \sum_{\sigma \neq \bar{\sigma}} \hat{c}_{im\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\bar{m}\bar{\sigma}}^\dagger \hat{c}_{i\bar{m}\bar{\sigma}} \hat{c}_{im\sigma} \end{aligned} \quad (2.3)$$

$\hat{b}_{is}^\dagger$ , ( $\hat{b}_{is}$ ) はサイト  $i$ 、モード  $s$  のフォノンの生成 (消滅) 演算子である。また、 $U$  及び  $U'$  はそれぞれ軌道内および軌道間直接項、 $J$  及び  $J'$  はそれぞれフントカップリングおよびペアトランスファーである。ハミルトニアン式 2.2 は、断熱近似内で構造遷移のドーピング依存性を再現し、実験と一致することがわかっている [23]。

今回の計算では以下の式で与えられる tetragonal モードのみを考慮する。

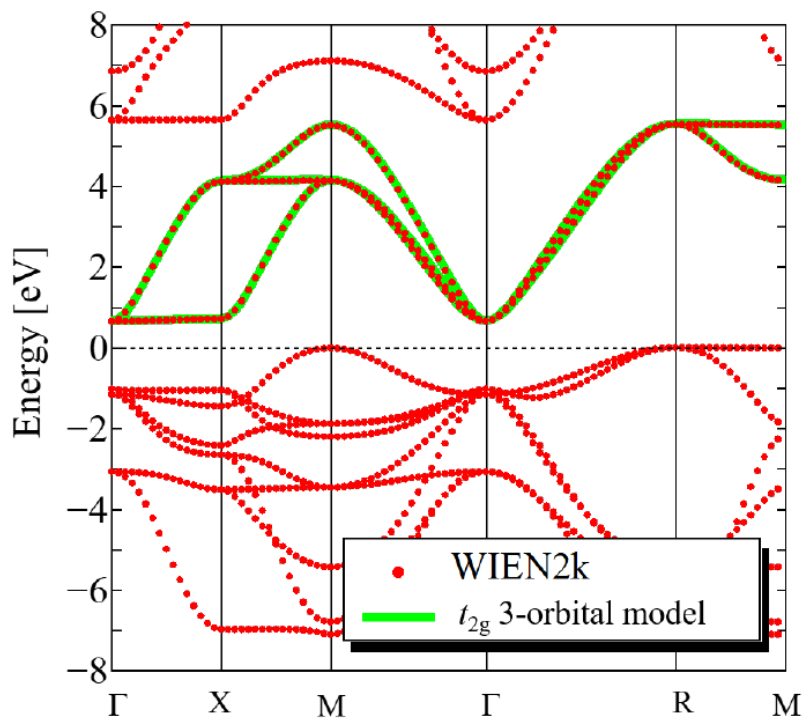


図 2.12 第一原理計算ソフトウェア WIEN2k によって計算した cubi-WO<sub>3</sub> のバンド分散と wien2wannier によって構成された W-5d 軌道の  $t_{2g}$ -3 軌道有効模型のバンド分散 [27], [24]。

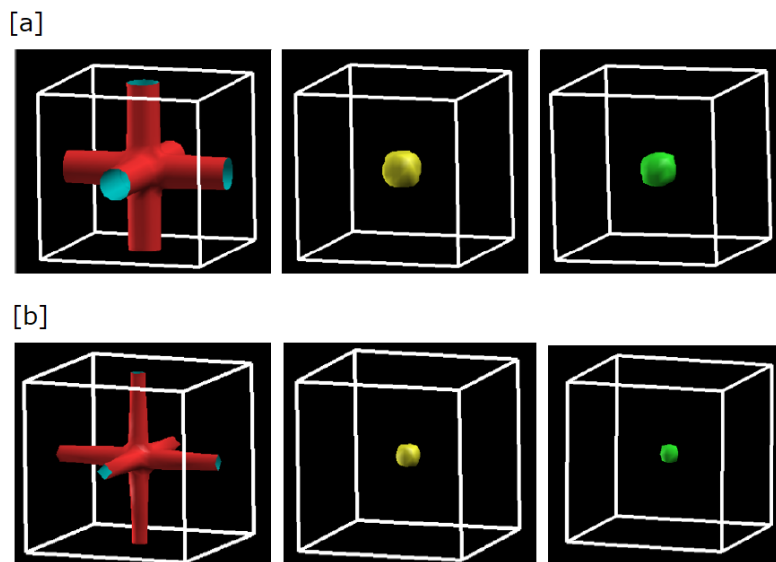


図 2.13 第一原理計算ソフトウェア WIEN2k によって計算した cubi-WO<sub>3</sub> の  $t_{2g}$  軌道が作る Fermi 面 ([a] :  $x = 0.2$ , [b] :  $x = 0.05$ ) [29]。



$$\frac{2}{\sqrt{3}}g_{\text{tetra}}^{11} = -\frac{1}{\sqrt{3}}g_{\text{tetra}}^{22} = -\frac{1}{\sqrt{3}}g_{\text{tetra}}^{33} = g, \quad (2.4)$$

また、Filho らの  $\text{WO}_3$  微結晶に対するラマン分光の実験結果 [25]、Sagar らの  $\text{K}_{0.33}\text{WO}_3$  に対するラマン分

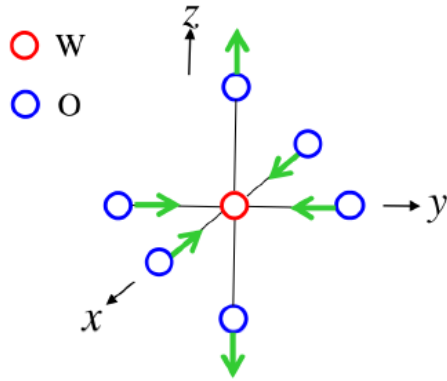


図 2.14 今回の計算で考慮した tetragonal モードの様式図 [27], [24]。

光の実験結果 [26] と、原 [27] による cubic-tetra 構造相転移の理論計算の結果から簡単のため 2 章ではフォノン振動数を  $\omega = 0.02$  [eV] として計算した。

## 2.2 RPA-Eliashberg 法

最初に、RPA-Eliashberg 方程式を導出するために以下の Green 関数を定義する。

$$\hat{G}(k) = [(i\varepsilon_n + \mu)\hat{1} - \hat{H}_0(k)]^{-1}, \quad (2.5)$$

ここで、 $k = (\mathbf{k}, i\varepsilon_n)$ ,  $\varepsilon_n = (2n + 1)\pi T$  はフェルミオン松原振動数であり、 $\hat{H}_0(k)$  は式 2.1 で与えられる有効モデルから得られるパラメータを用いる。この Green 関数を用いて、裸の帯磁率は

$$\hat{\chi}^0(q) = -(T/N) \sum_k \hat{G}(k+q)\hat{G}(k), \quad (2.6)$$

と表記される。ここで、 $q = (\mathbf{q}, i\omega_m)$ ,  $\nu_m = 2m\pi T$  はボソン松原振動数である。

電子-フォノン相互作用・クーロン相互作用に起因する電子相関の効果を議論するために、式 2.2 の電子-フォノン相互作用と式 2.3 のクーロン相互作用に乱雑位相近似 (Random Phase Approximation, RPA) 法を採用した。RPA 法による電荷・軌道帯磁率  $\chi^c(q)$  とスピン帯磁率  $\chi^s(q)$  は式 2.6 で表わされる裸の感受率を用いて次式で与えられる。

$$\hat{\chi}^c(q) = \hat{\chi}^0(q) \left[ \hat{1} + \hat{\Gamma}^c(i\omega_m)\hat{\chi}^0(q) \right]^{-1}, \quad (2.7)$$

$$\hat{\chi}^s(q) = \hat{\chi}^0(q) \left[ \hat{1} - \hat{\Gamma}^s(i\omega_m)\hat{\chi}^0(q) \right]^{-1}, \quad (2.8)$$

式 2.7 において、 $\hat{\Gamma}^c$  は電荷・軌道バーテックスを表し、式 2.8 において、 $\hat{\Gamma}^s$  はスピンバーテックスを表し、次式で与えられる。

$$\hat{\Gamma}^c(i\omega_m) = \hat{\Gamma}^{(c,0)} - 2 \sum_s g_s^{m_2 m_1} g_s^{m_3 m_4} D_s(i\omega), \quad (2.9)$$

$$\hat{\Gamma}^s(i\omega_m) = \hat{\Gamma}^{(s,0)}, \quad (2.10)$$

$$\hat{\Gamma}^{(c,0)} = \begin{cases} U & (l_1 l_2 l_3 l_4) = (llll) \\ -U' + 2J & (l_1 l_3 l_2 l_4) = (l' l l l') \\ 2U' - J & (l_1 l_2 l_3 l_4) = (lll'l') \\ J' & (l_1 l_4 l_2 l_3) = (l'l'l'l) \end{cases} \quad (2.11)$$

$$\hat{\Gamma}^{(s,0)} = \begin{cases} U \\ U' \\ J \\ J' \end{cases} \quad (2.12)$$

ここで、 $D_s(i\omega_m) = 2\omega_s / (\omega_m^2 + \omega_s^2)$  はモード  $s$  に対する局所フォノンのグリーン関数である。なお、電荷軌道不安定性は  $i\omega = 0$  での  $\Gamma^c(i\omega_m)\hat{\chi}^0(q)$  の最大固有値  $\alpha_c$  が 1 になったときに起こることが分かっている。また、上記の線形化 Eliashberg 方程式を解いて超伝導を調べ、超伝導ギャップ関数  $\Delta$  と固有ベクトルに比例する固有値  $\lambda$  を求める。線形化されたエリアッシュベルグ方程式は

$$\lambda \Delta_{mm'}(k) = -\frac{T}{N} \sum_{k'} \sum_{\{m_i\}} V_{mm_1, m_2 m'}(k - k') G_{m_3 m_1}(-k') G_{m_4 m_2}(k') \Delta_{m_3 m_4}(k') \quad (2.13)$$

ここで、有効引力相互作用の  $\hat{V}(q)$  ( $q = \mathbf{q}, \omega$  に注意) は

$$\hat{V}(q) = \frac{3}{2} \hat{\Gamma}^s(i\omega_m) \hat{\chi}^s(q) \hat{\Gamma}^s(i\omega_m) - \frac{1}{2} \hat{\Gamma}^c(i\omega_m) \hat{\chi}^c(q) \hat{\Gamma}^c(i\omega_m) + \frac{1}{2} (\hat{\Gamma}^{(s,0)} - \hat{\Gamma}^{(c,0)}) \quad (2.14)$$

の表式で与えられる [28]。

## 2.3 計算結果

### 2.3.1 電子-フォノン相互作用の影響

二体的な相互作用を議論するために、裸の感受率の波数依存性を計算し cubic のブリルアンゾーンの対称点に沿って図 2.15 に示した。結果  $\Gamma$  点近傍にピークを持ち、基本的には電子-フォノン相互作用に起因する超伝導が起こることが期待される。また、高ドーピングでは  $\Gamma$  点近傍のピークが広がる結果となるが、これは Fermi 面が拡大することによることが理由であると考えられる [29]。

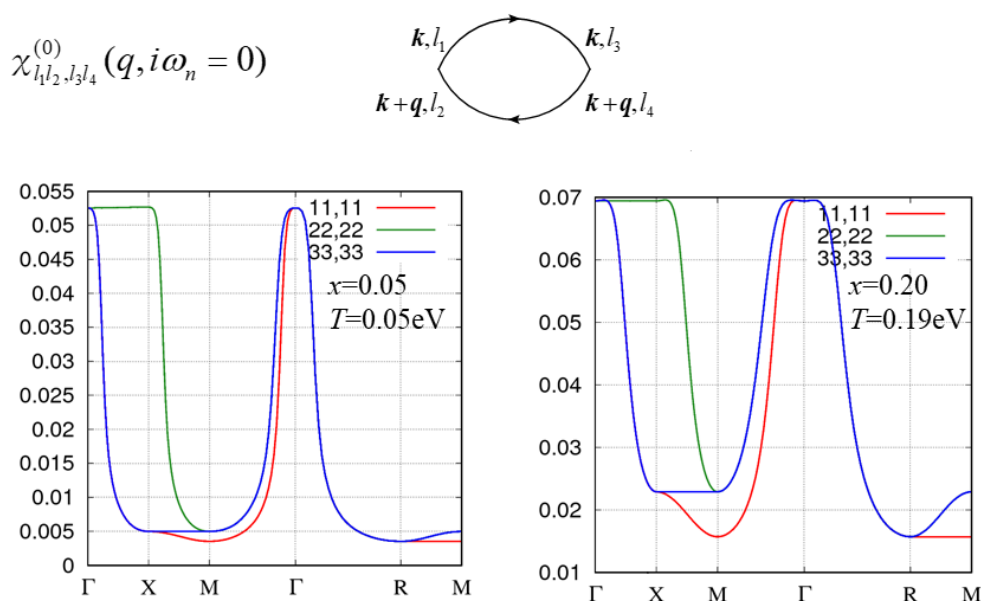


図 2.15 裸の感受率の波数依存性 [29]。

また、式 2.2 で表わされる電子-ヤーンテラーフォノン相互作用を取り込んだ電荷-軌道感受率と同様にを図 2.16 に裸の感受率同様に示した。結果、今回式 2.4 で示した tetragonal 歪みのヤーンテラーフォノンに対応する (11, 11) 軌道が大きく発達していることがわかる [29]。また、式 2.14 で表わされる有効引力相互作用を図 2.17 に様々な感受率同様の波数依存性で示した。結果、今回式 2.4 で示した tetragonal 歪みのヤーンテラーフォノンに対応する (11, 11) 軌道に由来する成分が大きな引力相互作用を生み出していることがわかる [29]。

上記の有効引力相互作用を用いて Eliashberg 方程式を計算した結果を図 2.18 に示す。結果、 $\alpha_c = 1$  となり、軌道秩序が実現する近傍で Eliashberg 方程式の固有値  $\lambda$  が 1 を超え、軌道秩序と超伝導の関係が深いことが伺える。しかし、超伝導転移温度  $T_c$  が  $T_c \sim 0.05$  eV となり、実験からかけ離れた超伝導転移温度となっている。これはクーロン相互作用を全く考慮していないこと、本来 tetragonal-orthohombic 間の転移を議論すべきであるところを cubic-tetragonal 間の揺らぎやモデルを使って議論していること、モード間相互作用を考慮できていないことが原因と考えられる。本論文では、クーロン相互作用について次節で考慮する。また、超伝導ギャップ関数は等方的な拡張  $s$  波の対称性を示していて、軌道揺らぎが重要な超伝導であることが伺える。軸に沿うノードは Fermi 面の形状を反映していると考えられる。

$$\hat{\chi}^{(c)}(q)$$

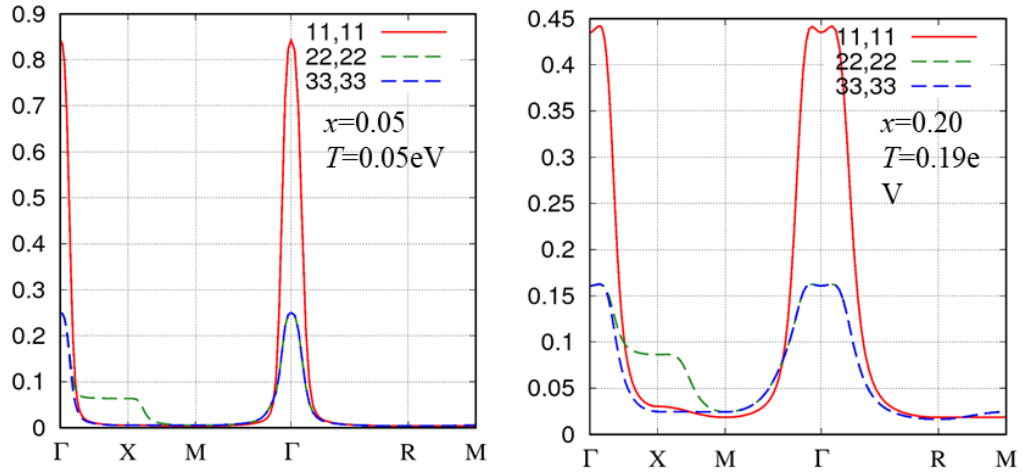


図 2.16 電荷-軌道感受率の波数依存性 [29]。

$$\hat{V}(q,0) \quad U = U' = J = J' = 0$$

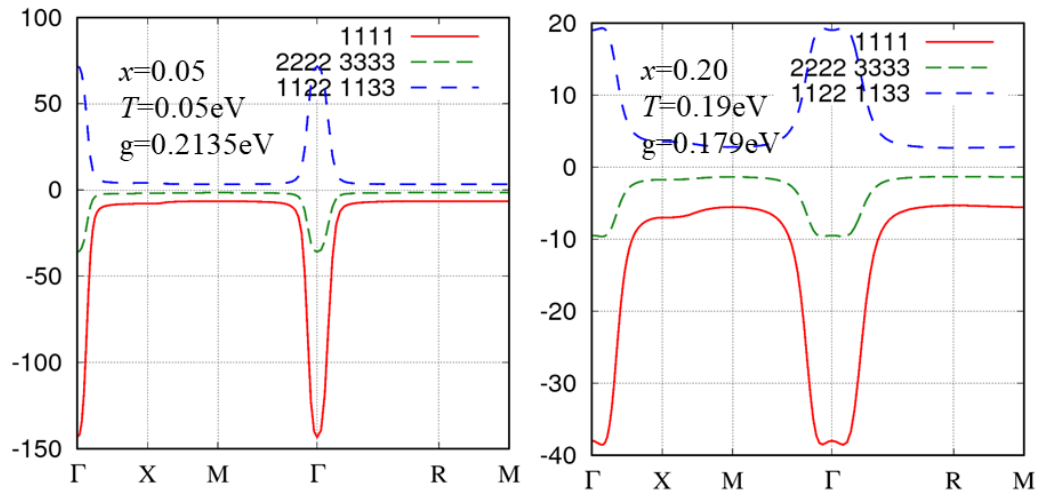


図 2.17 有効引力相互作用の波数依存性 [29]。

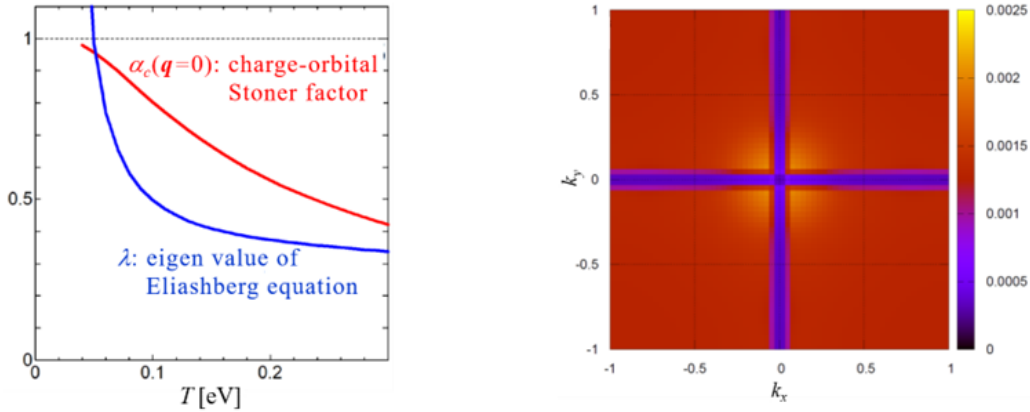


図 2.18 電荷-軌道ストーナー因子  $\alpha_c$ 、Eliashberg 方程式の固有値  $\lambda$  の温度依存性 (左)、 $k_x, k_y$  平面でプロットした超伝導ギャップ関数 (右)[24]。

### 2.3.2 様々な物理量のクーロン相互作用依存性

前節ではフォノンに関してのみ考慮したため、超伝導転移温度を過大評価する結果が得られていると考えられたので、電子-ヤーンテラーフォノン相互作用に加えて、on-site のクーロン相互作用を RPA の範囲で考慮した計算結果を述べる。通常、on-site のクーロン相互作用は磁性的な寄与を系にもたらし超伝導の発現が不利になるような働きをする。ここで、パラメータが 1 つ増えた結果、比較が困難になったのでフォノンの効果のみ考慮した計算結果から (11,11) 成分が主に超伝導転移温度に大きく関わってくると考えられるので、簡単のために感受率及び有効引力相互作用については (11,11) 成分を取り出して比較する。

図 2.19-2.21 にかけて  $U$  を 0 から 0.75 eV 刻みで変化させた感受率の比較を示した。ここで、グラフの形状から裸の感受率とスピン感受率の比較が見づらくなったので挿入図で示した。結果、 $U$  が大きくなるにつれスピン感受率は増大していくがそれを遥かに上回る勢いで電荷-軌道感受率が大きく発達していることが明らかになっている。スピン感受率の上昇をもたらす軌道内クーロン相互作用  $U$  に比例して電荷-軌道感受率の上昇をもたらす軌道間クーロン相互作用  $U'$  も増大していくわけだが、 $U'$  の寄与が  $U$  の寄与を結果的に追い越した形となった。

図 2.22 に上記の感受率を用いて計算した有効引力相互作用の波数依存性を示した。スピン感受率の上昇をもたらす軌道内クーロン相互作用  $U$  に比例して電荷-軌道感受率の上昇をもたらす軌道間クーロン相互作用  $U'$  も増大していくわけだが、 $U'$  の寄与が  $U$  の寄与を結果的に追い越した形となった結果及び式 2.14 から予想できるように有効引力相互作用も  $U$  の増加と共に増加する結果となった。そこで、エリュアシュベルク方程式の固有値及びストーナー固有値のクーロン相互依存性を図 2.23 に示した。通常、クーロン相互作用は磁性的な寄与をするので超伝導と競合し  $T_c$  を下げる方向に働く。しかし、今回の結果を見ると  $U$  が超伝導の発現を助ける方向に働いている。この不可解な結果を各種パラメータを元に検討していく。

図 2.24 に電荷-軌道ストーナー因子  $\alpha_c$ 、スピンストーナー因子  $\alpha_s$ 、エリュアシュベルク方程式の固有値  $\lambda$  のクーロン相互作用依存性を示した。 $\alpha_c$ 、 $\alpha_s$  は共に  $U$  に対して線形に増加していったが、 $\alpha_s$  は  $\alpha_c$  と比べて 1 桁小さい値を取った。このことから、スピン感受率に起因する磁性的 (=超伝導の発現を阻害、 $T_c$  を下げる) 寄与が電荷感受率に起因する軌道秩序的な寄与 (=超伝導の発現を促進、 $T_c$  を上げる) に比べ大幅に小さ

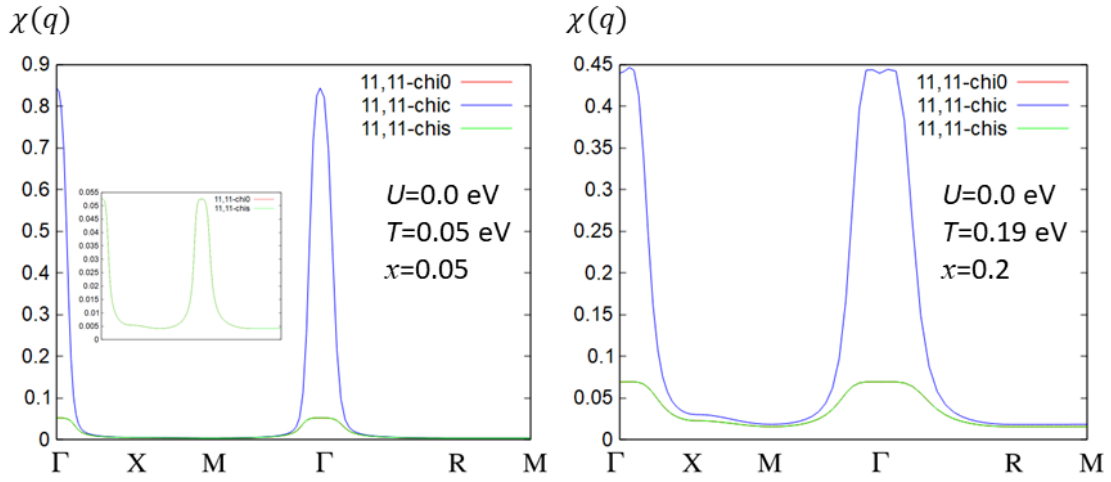


図 2.19  $U = 0.0$  eV の裸の感受率、電荷-軌道感受率、スピン感受率の (11,11) 成分の波数依存性。

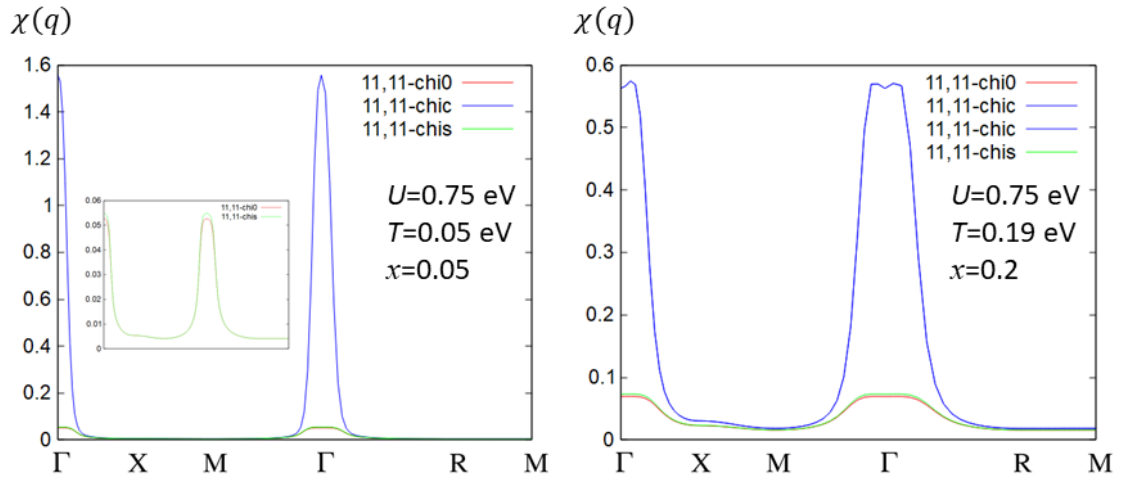


図 2.20  $U = 0.75$  eV の裸の感受率、電荷-軌道感受率、スピン感受率の (11,11) 成分の波数依存性。

いと考えられる。通常、4つの金森パラメータのうち電荷秩序に主に寄与する軌道間クーロン相互作用  $U'$  は、磁気秩序に主に寄与する軌道内クーロン相互作用  $U$  と比べて小さいが、クーロン相互作用の効果はキャリアが希薄な系では弱くなり、超伝導転移温度が  $U$  によって上昇する結果とコンシステントだと考えられる。図 2.25 に電荷-軌道ストーナー因子  $\alpha_c$ 、エリュアシュベルク方程式の固有値  $\lambda$  の温度依存性を示した。図の中にそれぞれ 2 本グラフがあるが、それぞれ白抜きが  $U=0$  eV、 $U=0.34$  eV のグラフである。 $\alpha_c$ 、 $\lambda$  共に低温に行くにつれて上がって行くが、特に  $\lambda$  においては  $U$  によって上がり幅が大きくなっていることが明らかである。

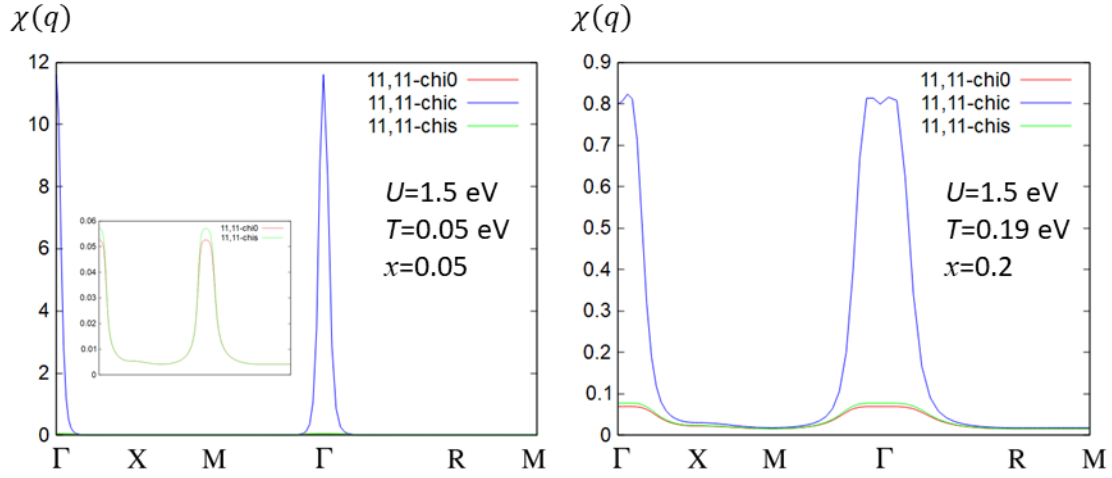


図 2.21  $U = 1.5$  eV の裸の感受率、電荷-軌道感受率、スピン感受率の (11,11) 成分の波数依存性。

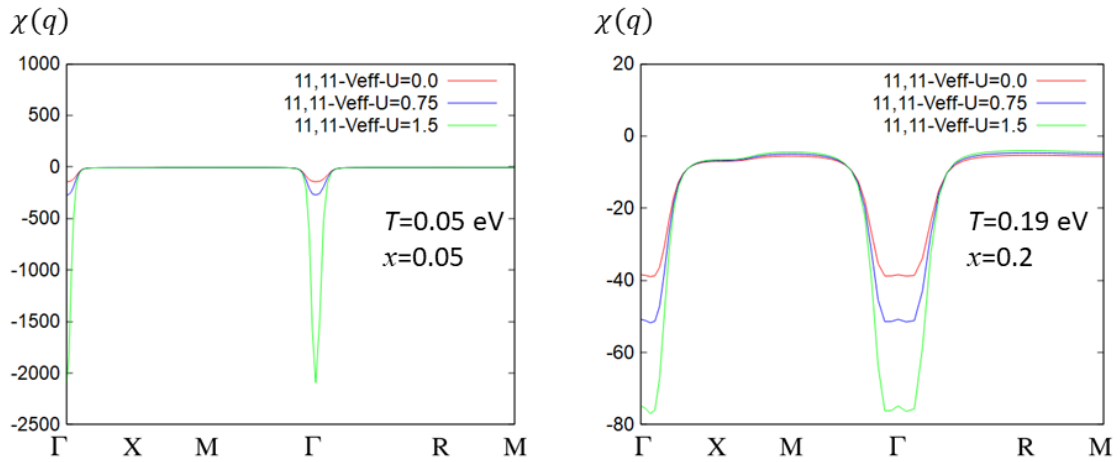


図 2.22  $U = 0 \sim 1.5$  eV の有効引力相互作用の波数依存性。

### 2.3.3 クーロン相互作用を考慮した超伝導ギャップ関数・超伝導相図

Eliashberg 方程式においては  $T$  が減少するにつれて、固有値  $\lambda$  が増加し、 $T = T_c$  で最終的に 1 となる。固有値  $\lambda$  に対応するギャップ関数  $\Delta_{xy}$  は図 2.26 となり、on-site のクーロン相互作用  $U$  が徐々に加わっても、対の対称性は異方的な  $s$  波となっている。また、超伝導ギャップのノードに相当する部分は図 2.13 で示される Fermi 面の形状を反映していると考えられる。有効引力相互作用を構成する感受率の  $d_{xy}$  軌道成分は Jahn-Teller フォノンで最も支配的であることがわかった。最終的に、 $x = 0.05$  で得られた  $T_c$  の値は、標準的な BCS 理論からの値より有意に改善され、低キャリア領域で高い  $T_c$  の超伝導を持つことを意味する結果が得られた。

また、on-site のクーロン相互作用  $U$  と電子-Jahn-Teller フォノン相互作用  $g$  の平面における相図を得た。



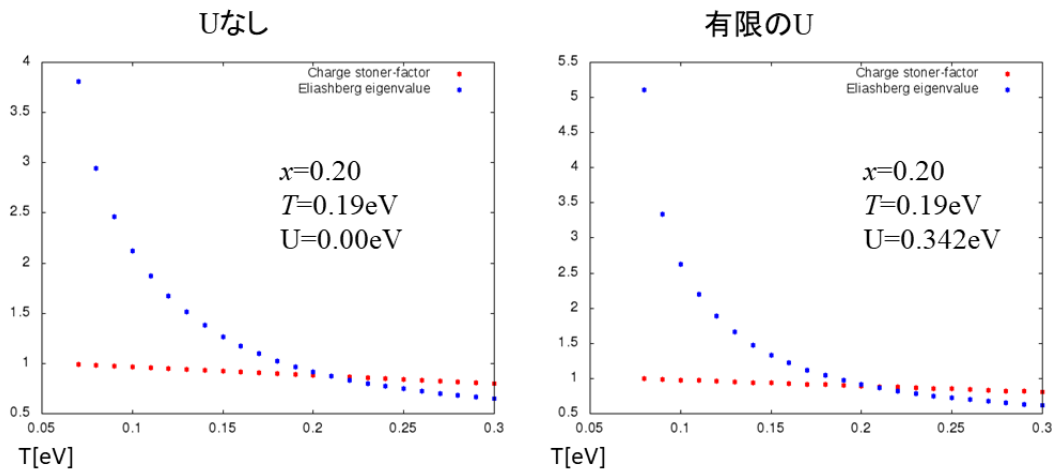


図 2.23 エリュアシュベルク方程式の固有値  $\lambda$ 、ストーナー固有値のクーロン相互作用依存性。

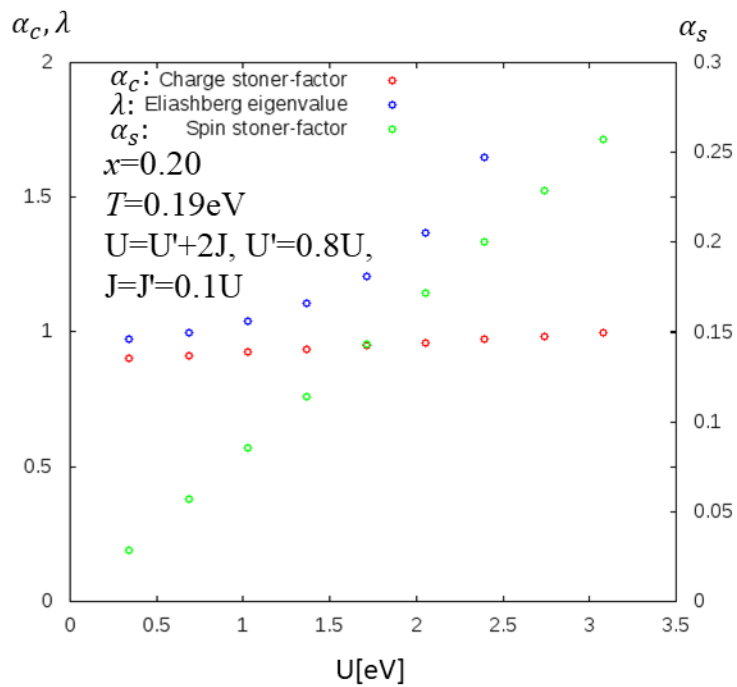


図 2.24 電荷ストーナー因子  $\alpha_c$ 、スピンスター因子  $\alpha_s$ 、Eliashberg 方程式の固有値  $\lambda$  のクーロン相互作用依存性。

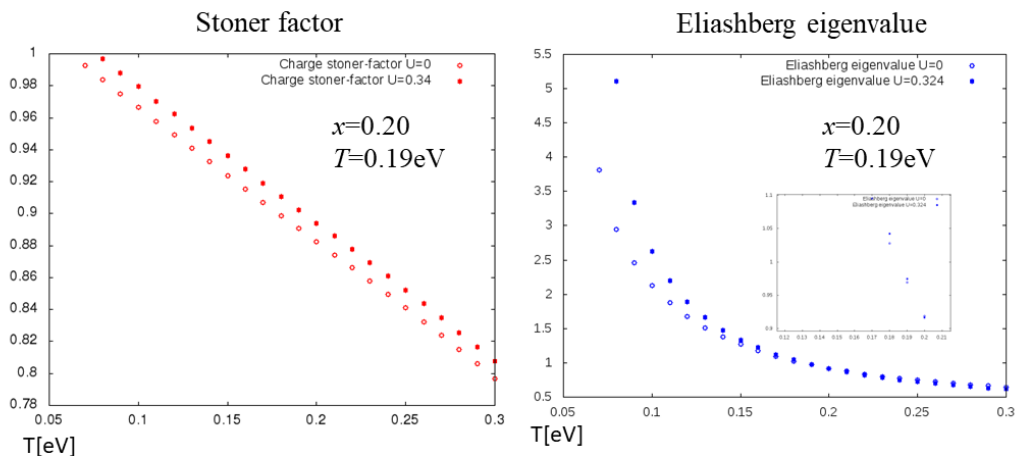


図 2.25 電荷ストナー因子  $\alpha_c$ 、エリヤシュベルク方程式の固有値  $\lambda$  の温度依存性

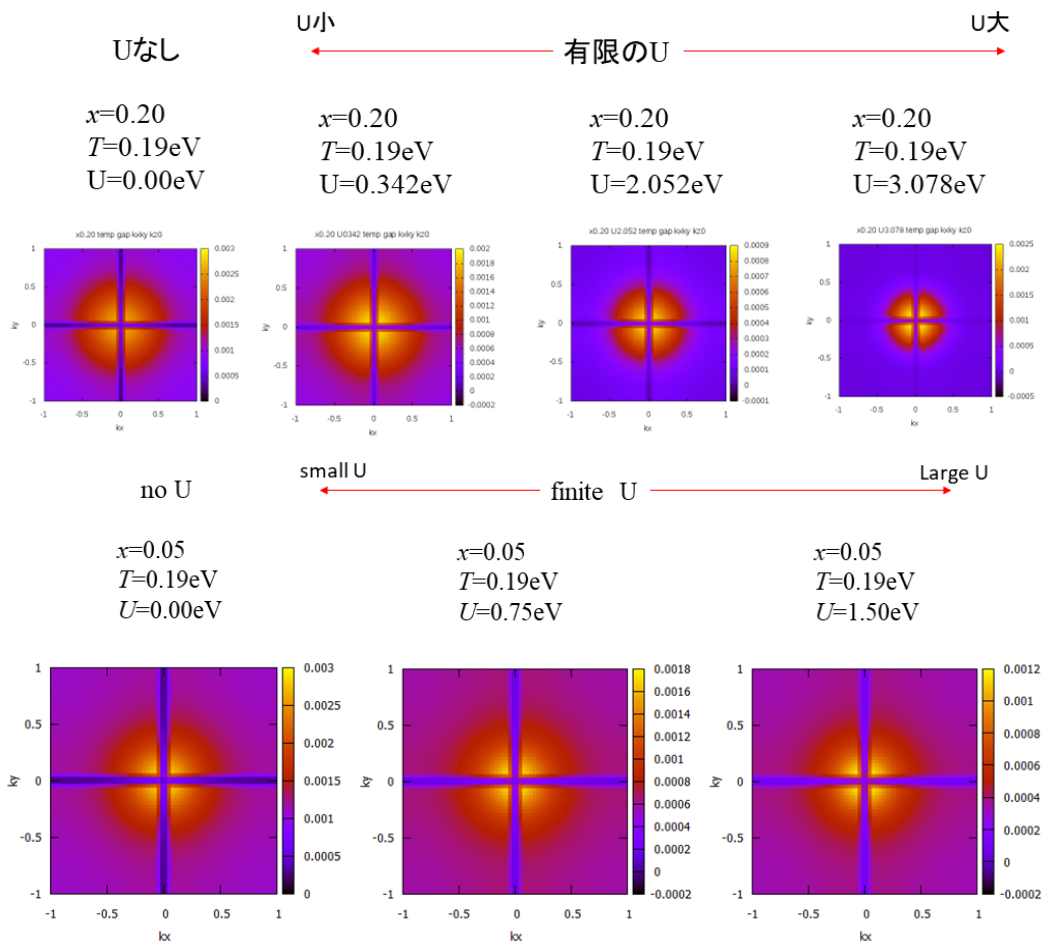


図 2.26 ギャップ関数のクーロン相互作用依存性。

結果、 $x=0.05$ ,  $T=0.19$  eV においては図 2.27[a] に示すように、 $g$  にほとんど依存しない巨大な値  $U \sim 28$  eV では磁気秩序に向かう不安定性が観測される一方、 $U$  に依存する現実的な値  $g = 0.21 \sim 0.28$  eV では cubic-tetragonal 構造相転移を伴う強的な軌道秩序への不安定性が観測されている。一方で、温度を下げた  $T = 0.05$  eV においては図 2.27[b] に示すように、 $U$ - $g$  平面上の相図が得られ、 $g$  にほとんど依存しない巨大な値  $U \sim 16$  eV では磁気秩序に向かう不安定性が観測される一方、 $U$  に依存する現実的な値  $g = 0.17 \sim 0.219$  eV では cubic-tetragonal 構造相転移を伴う強的な軌道秩序への不安定性が観測されている。超伝導相は軌道秩序のラインに張り付くように存在しているが大幅に小さくなっており、温度が下がることによって超伝導秩序の発達を軌道秩序の発達が追い越したと考えられる。このことからこの系の軌道揺らぎの強さが伺える。基本的なフォノンの議論としては、プラズモン効果によるクーロン擬ポテンシャルの  $x$  依存性を考慮した McMillan 方程式から等方的  $s$  波対称性の場合の  $T_c$  が 7 K までの実験的  $x$  依存性を再現するのに比べ [3]、異方的  $s$  波対称性の場合には軌道秩序近傍の軌道揺らぎにより大きく向上する（構造相転移）[24] ことがわかった。クーロン相互作用の効果については、4つの金森パラメータのうち電荷秩序に主に寄与する軌道間クーロン相互作用  $U'$  は、磁気秩序に主に寄与する軌道内クーロン相互作用  $U$  と比べて小さいが、キャリアが希薄な系のため磁気秩序に対する影響が弱くなり、結果的に超伝導転移温度を上昇させると考えられる。

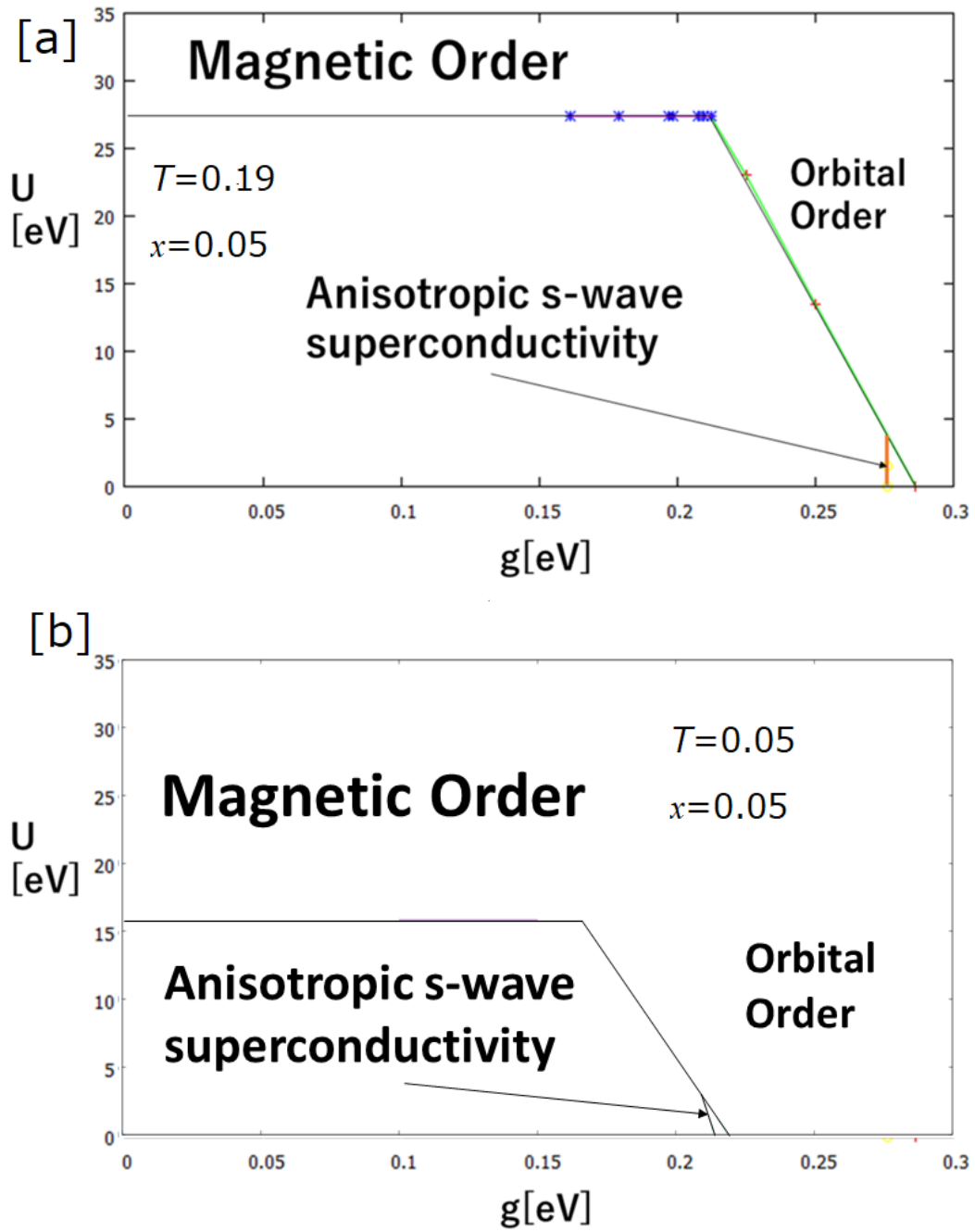


図 2.27  $U$ - $g$  平面における超伝導相図の温度依存性 ([a] :  $T = 0.19$ , [b] :  $T = 0.05$ )。

## 3 表面 [31]

この章では、表面の電子状態についての計算結果及び超伝導との関係についての議論を記す。3.1 節では、第一原理計算、スラブ近似、裸の感受率といった表面の電子状態を求めたり、超伝導を議論するために用いた計算手法・理論について述べる。3.2 節では、計算結果について 7 層の予備的なモデル計算及び 14 層スラブモデルの第一原理計算の結果について述べ、表面の電子状態と超伝導の関係性について述べる。

### 3.1 計算手法・理論

#### 3.1.1 第一原理計算

ここで報告する第一原理電子状態計算は、第一原理計算ソフトウェア OpenMX[32] を用いて行った。本論文では第一原理計算ソフトウェアとして WIEN2k, Quantum Espresso, OpenMX の結果を紹介しているが、それぞれのソフトのについて以下に説明する。

- WIEN2k：平面波基底・フルポテンシャル法を採用している第一原理計算ソフトウェアで、計算精度が第一原理計算ソフトウェアの中で圧倒的に高く、かつハイブリッド汎関数を含めた様々な汎関数を扱うことができる。フルポテンシャル法を用いているため、電場勾配のようなポテンシャルに敏感な物理量の計算も行うことができる。大規模計算には不向きであり、通常バルク系の計算を行う際には基本的に WIEN2k を用いるべきであると考えられる。有償。
- Quantum Espresso：平面波基底・擬ポテンシャル法を採用している第一原理計算ソフトウェアで通常の第一原理計算も行うことができるが、主にフォノン計算を精度よく行うことができる。フォノン計算については対数フォノン周波数や電子-フォノン相互作用を計算することができ、BCS 理論の範囲での超伝導転移温度を求めることもできる。無償。
- OpenMX：数値局在基底・擬ポテンシャル法を採用している第一原理計算ソフトウェアでラップトップ PC でもある程度の第一原理計算を行うことができるほど計算コストを削減することができていて、大規模第一原理計算に特化したソフトウェアとなっている。富嶽規模のスーパーコンピュータを用いれば最大で 1 万原子の第一原理計算を行うことができる。またネックとなると考えられる計算精度についてだが、WIEN2k の結果を再現するように擬ポテンシャルを作成しているため多くの場合は定性的に整合するが不自然な結果がたまに出ることがある (バンドギャップは過小評価気味な印象はある)。無償。

今回は 7 層、14 層のスラブ系の計算を行うので計算量が膨大になるため、大規模計算に適している OpenMX を用いて計算を行った。交換相関汎関数には GGA-PBE[33] を使用し、内殻電子はノルム保存擬ポテンシャル [34] の完全非局所定式化 [35] によって置き換えられた。実空間での積分には、平面波カットオフ 200 Ry の一様メッシュを使用し、使用した基底の組み合わせは、有限範囲の数値原子軌道できており、以下に説明する。

電荷密度は 200 Ry のエネルギーカットオフで、W は  $5p$ ,  $5d$ ,  $6s$  状態、H は  $1s$ 、O は  $2s$  と  $2p$  を含むノルム保存の擬ポテンシャルをバルクと表面の両方で採用した。バルクは  $7 \times 7 \times 7$ 、表面は  $7 \times 7 \times 1$  の  $k$  点メッシュを使用した。W と O のカットオフ半径は Bohr の単位でそれぞれ 7.0 と 7.0 である。数値的な擬似

原子軌道は以下の通りである。 $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$  軌道の数はいずれも、W では 3, 2, 2, 1、O では 2, 2, 1, 0 とした。W と O のカットオフ半径は Bohr 単位で 7.0 と 7.0 であった。計算のための基底セットは、有限範囲の数値原子軌道で作られた。各元素の原子軌道のカットオフ半径は、50 meV のエネルギーシフトに対して得られたものである。

### 3.1.2 スラブ近似

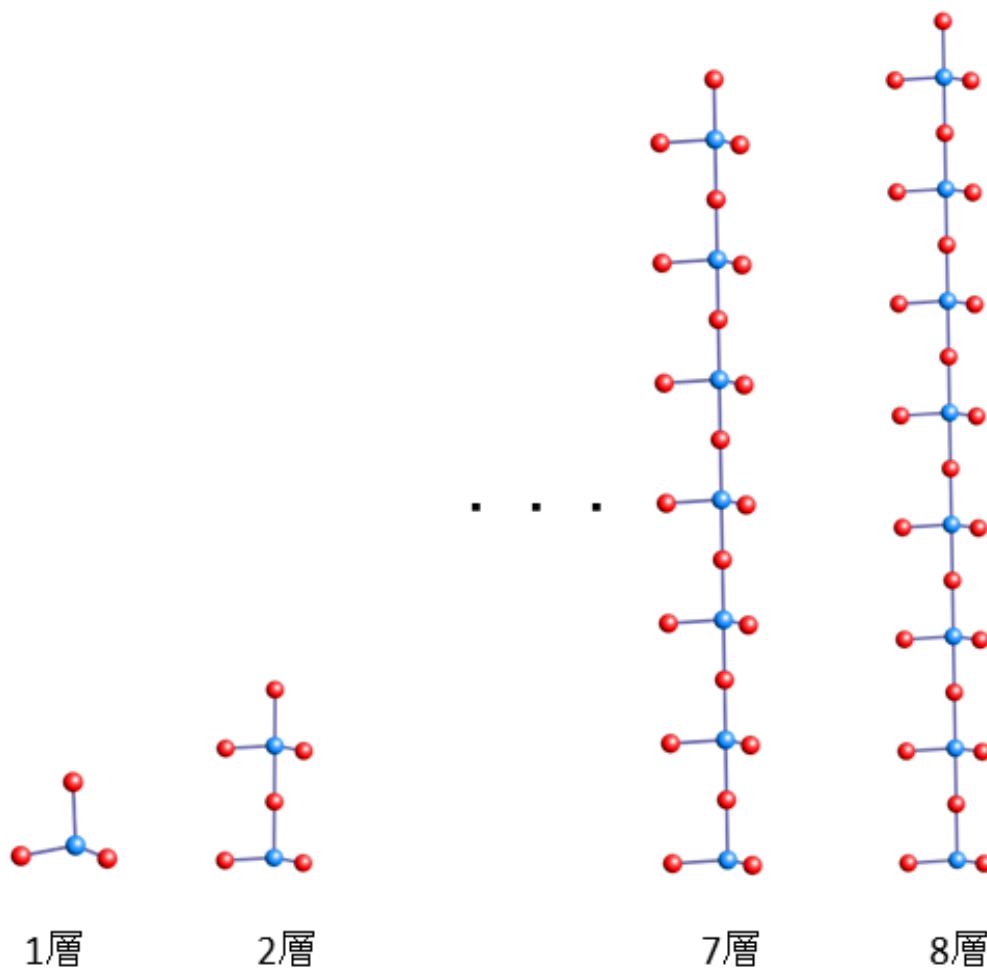


図 3.28 スラブ近似のイメージ図。

この章では  $\text{WO}_3$  表面の電子状態の計算結果について報告するが、表面状態の計算は単純な第一原理計算では不可能である。そこで、今回用いたスラブ近似の手順について詳細に説明していく。まず、図 3.28 のように原子層を重ねていき、切り出す軸方向に  $10 \text{ \AA}$  の真空を挟む系を作る。次にそれぞれの層数について電子状態を求める。特に表面部分の原子の部分状態密度は層間の比較に使うので絶対に計算しておく。直感的には表面の電子状態 (=部分状態密度) は原子層を追加していくと図 3.29 のように変化していく。しかし、層の厚みが増していくにつれ表面の部分状態密度の変化は緩やかになっていく。その変化がほとんど無くなった時点で

表面状態が収束し、表面の電子状態が得られたと判定する。表面の電子状態が得られたと判定した原子層を固体表面の電子状態を再現する系として採用する。通常、層状物質では端の原子を何が占めるかはユニットセルから明らかとなるが  $\text{WO}_3$  のような非層状物質では図 3.30 左のように下端と上端で原子種が異なってしまうことがある。これは物理的に不自然であるので A. 熱力学的に判断する方法、B. 実験や先行研究との整合性を元に判断する方法によって端の原子種を揃える。 $\text{WO}_3$  に関してはこの決定が困難で、熱力学的に判断する方法である A で判断するために 7 層スラブ系で表面に対して酸素が吸着する場合のエネルギー変化を計算すると、

$$\begin{aligned}\Delta U &= U(W_7O_{23}) - (U(W_7O_{21}) + U(O_2)) \\ &= -20038.9 - (-19156.6 + (-922.368)) \\ &= 39.98801[eV]\end{aligned}\tag{3.15}$$

となり、酸素吸着は吸熱反応となり表面の端は W になると考えられる。このセクションでは W 末端のモデルを計算しているが、I. W 末端の結果バンドがフェルミ面を横切っているためギャップが開いている状態より不安定と考えられる、II. 先行研究では慣習的に交互に W 末端と O 末端を繰り返していることから結果のセクションでは交互に W 末端、O 末端を繰り返すモデルを採用している。最終的な結果は先行研究の慣習に従いこの章はモデル計算として 7 層スラブ近似の結果を含めて説明するが、実験的な直接比較が必要だと考えている。

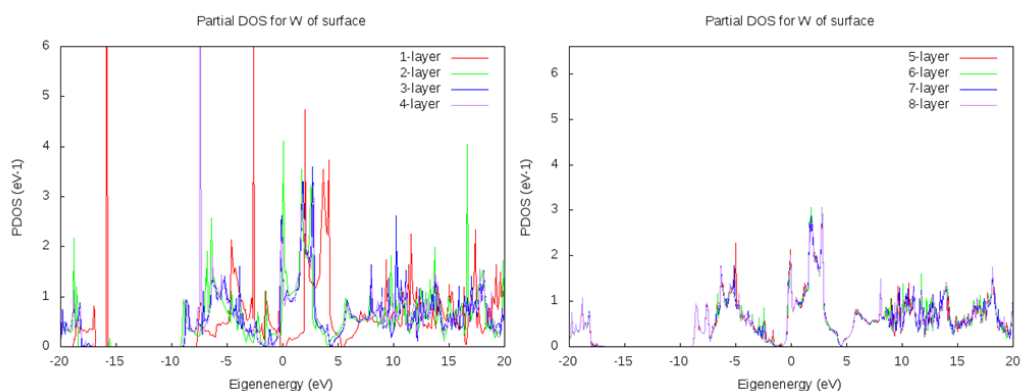


図 3.29 表面 W 原子の部分状態密度の層数依存性。

この手順によって得られた表面の電子状態は厳密にはバルクの表面ではないが、十分な数の原子層を重ねれば表面の電子状態とバルクの電子状態が競合する様子を見ることができ。図 3.29~3.30 は  $\text{WO}_3$  を例にしたスラブ近似の手順。8 層までスラブ系の計算を行ったが、おおよそ 6~7 層で収束した。

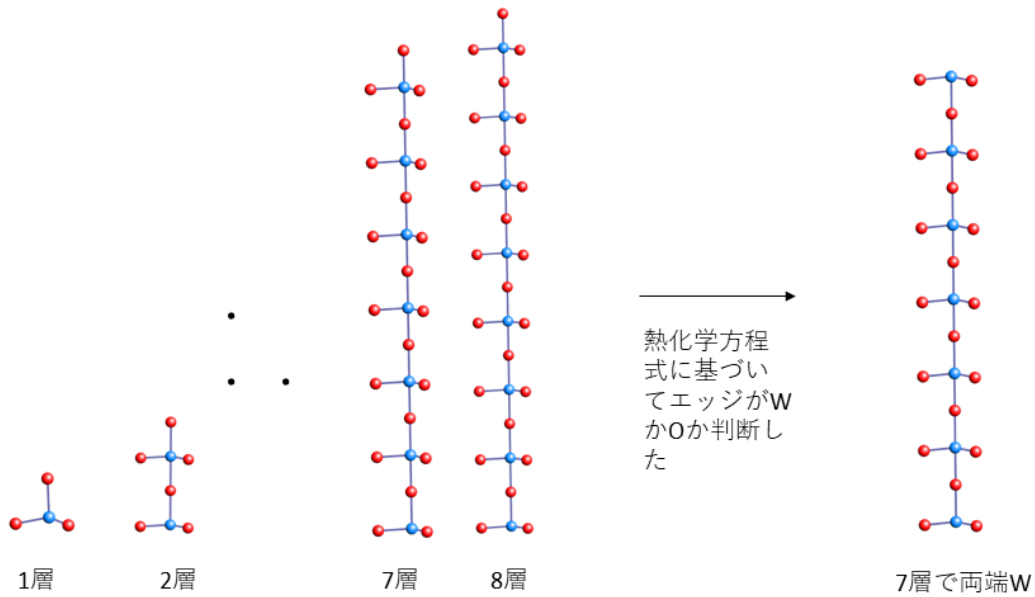


図 3.30 熱化学方程式に基づいて判断した  $\text{WO}_3$  表面状態。

## 3.2 計算結果

### 3.2.1 7層モデル計算

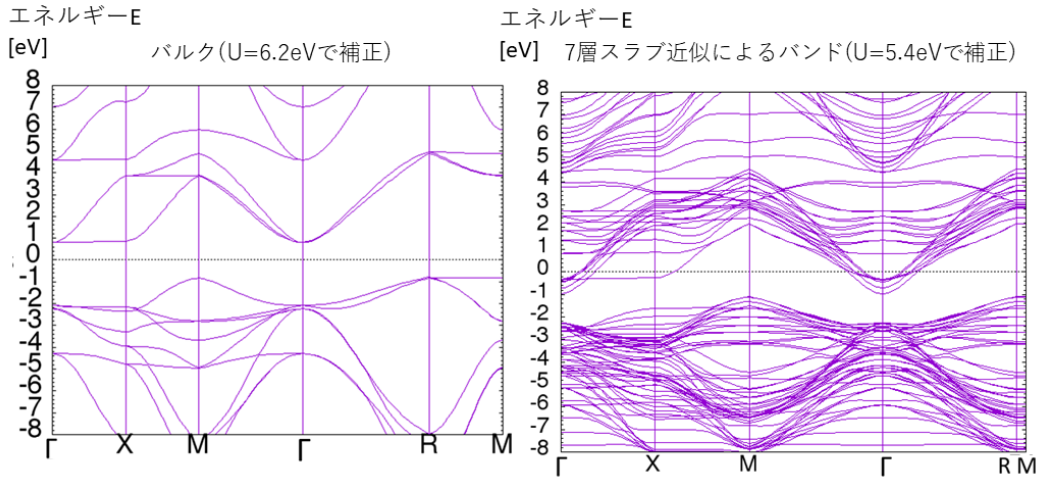


図 3.31 cubic- $\text{WO}_3$  系のバルク、7層スラブモデルのエネルギーバンドを比較した結果。

ここから電子状態の議論に移る。cubic- $\text{WO}_3$  系のバルク、7層スラブモデルのエネルギーバンドを比較した(図 3.31 参照)。結果、スラブ系のバンド分散にもバルク由来と考えられるバンドの形状が現れている。しかし、スラブ系のバンド分散はバルク系のバンド分散よりもぼやける形となり、バルクのバンドギャップに当



たる部分に状態が出来ている。WO<sub>3</sub>における高温超伝導は固体表面で起こっており、表面に由来する状態と表面における高温超伝導の関連について議論することが必要である。通常、BCS理論での表式から

$$T_c \sim \exp(1 / -D(\epsilon_{E_F})) \quad (3.16)$$

と、超伝導転移温度はフェルミ準位近傍の状態密度に対して指数関数的に増大していく。これはBCS理論から得られる結論だが、非従来型超伝導でもこの関係式に従うと考えられる。そこで、バルク-7層スラブ系の状態密度を比較する。

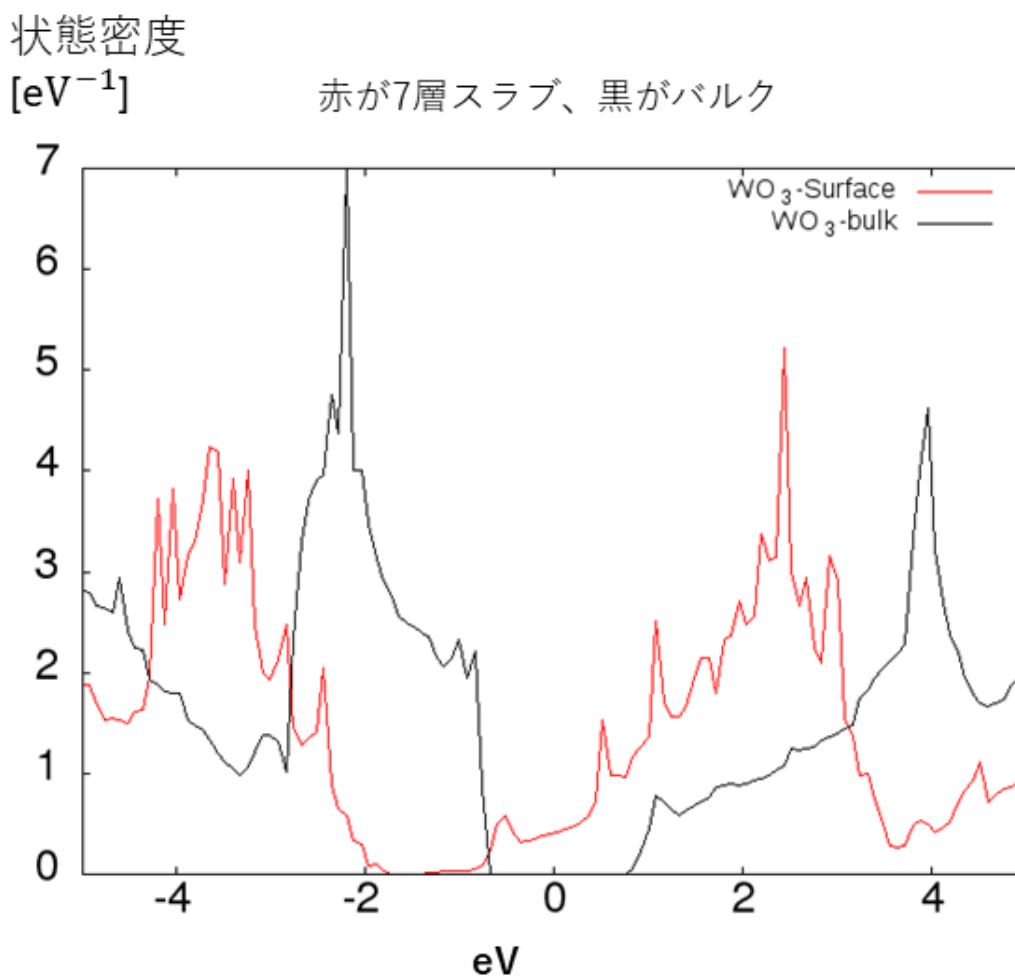


図 3.32 バルク-7層スラブ系の状態密度の計算結果の比較を示した。赤線が7層スラブ系の状態密度を7層の状態密度/7=ユニットセル1つ当たりに焼き直したもので、黒線は1ユニットセルで計算したバルクの状態密度。

図 3.32 にバルク-7層スラブ系の状態密度の計算結果の比較を示した。赤線が7層スラブ系の状態密度を7層の状態密度/7=ユニットセル1つ当たりに焼き直したもので、黒線は1ユニットセルで計算したバルクの状態密度であり直接比較が可能となっている。結果、バルクにおいてバンドギャップに当たるエネルギー領域に有限の状態密度が存在することが明らかになった。また、フェルミ準位の前後にスパイク状の状態密度が現

れていることも見て取れる。これらの状態がどの部分の寄与であるかを以下議論する。

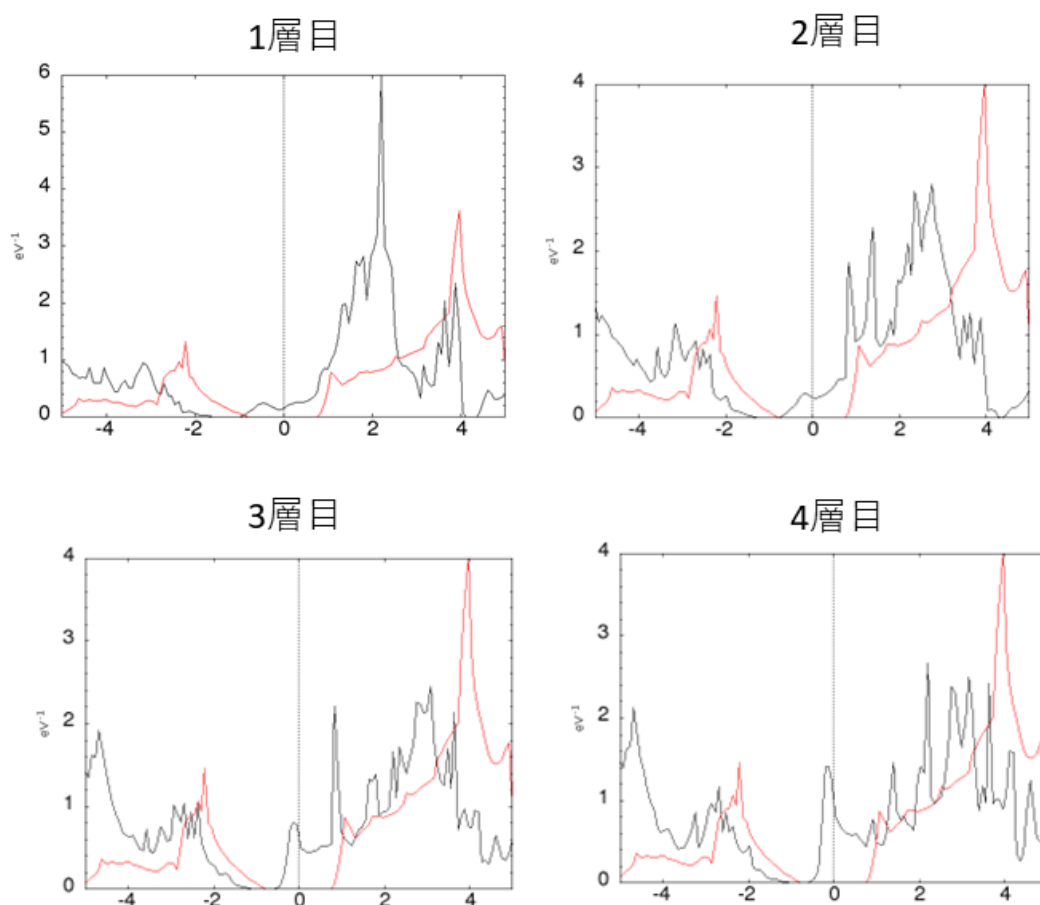


図 3.33 7 層スラブ系の 1~4 層の W の状態密度とバルク系の W の状態密度を比較した。赤線がバルク系の W の状態密度であり、黒線がスラブ系の W の状態密度。

図 3.33 で 7 層スラブ系の 1~4 層の W の状態密度とバルク系の W の状態密度を比較した。赤線がバルク系の W の状態密度であり、黒線がスラブ系の W の状態密度である。結果、フェルミ準位近傍の状態密度が 4 層目に近づくにつれて増加する結果となった。また、スラブの中心に位置する 4 層目の W の PDOS(黒) がバルクの W の PDOS(赤) と一致しておらず、表面状態とバルクの混合及び表面が W になるか O になるかの議論をするには十分と考えられるが、表面超伝導を議論するために表面とバルクの寄与を切り離すにはまだ層の厚みが足りないことが分かった。ただ、この結果は  $\text{WO}_3$  薄膜についての物性に重要な洞察を与えることが考えられ、詳細な解析を行った。

図 3.34 に 1 層目の W の状態密度、W の  $d_{xy}$  軌道の状態密度を示した。結果、フェルミ準位近傍の状態密度は W の  $d_{xy}$  軌道によって占められていることが明らかになった。真空と直で触れている層なため、W の  $d_{xy}$  軌道が安定になると考えられる。また、図 3.35 に 2 層目の W の状態密度、左図に W の  $d_{xy}$  軌道の状態密度との比較、中央図に W の  $d_{xz}$  軌道の状態密度との比較、右図に W の  $d_{yz}$  軌道の状態密度との比較を示した。結果、フェルミ準位近傍の状態密度は W の  $d_{xy}$  軌道に加えて  $d_{xz}$  軌道、 $d_{yz}$  軌道の寄与が 1 層目に比

べて出てきていることが明らかになった。真空と直接触れ合っていない層なため、W の  $d_{xy}$  軌道以外も安定になってきたと考えられる。また、図 3.36 に 3-4 層目の W の状態密度、左図に W の  $d_{xy}$  軌道の状態密度との比較、中央図に W の  $d_{xz}$  軌道の状態密度との比較、右図に W の  $d_{yz}$  軌道の状態密度との比較を示した。結果、フェルミ準位近傍の状態密度は W の  $d_{xy}$  軌道に加えて  $d_{xz}$  軌道、 $d_{yz}$  軌道の寄与が 2 層目よりも顕著に出てきていることが明らかになった。真空と直接触れ合っていない層なため、W の  $d_{xy}$  軌道以外も安定になってきたと考えられる。以上から PDOS を軌道ごとに出力したところ層が深くなるにつれて  $t_{2g}$  の in-gap への寄与が軌道の xyz で等方的になったためと考えられる。また、以上のモデル計算は cubic 系で行ったが超伝導が起こっているのは tetragonal 系であるので計算結果では tetragonal 系の結果について示す。

黒は1層目のW,赤はWのdxy

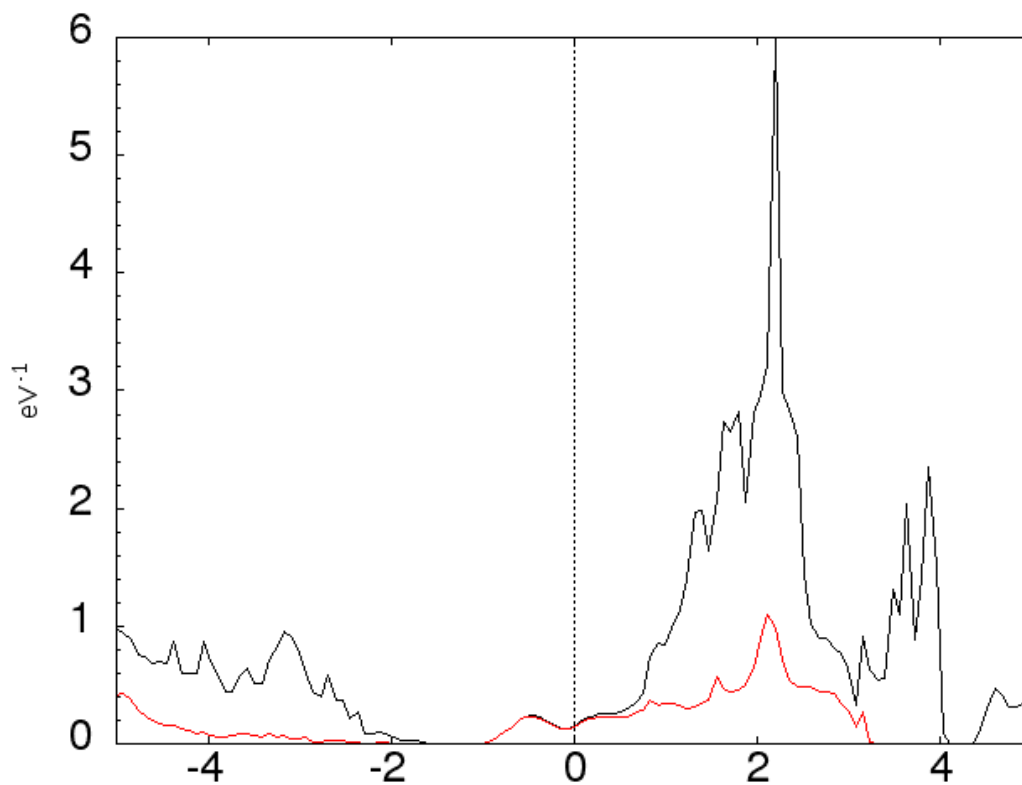


図 3.34 1 層目の W の状態密度、W の  $d_{xy}$  軌道の状態密度。

黒は2層目のW,赤はWのdxy    黒は2層目のW,赤はWのdxz    黒は2層目のW,赤はWのdyz

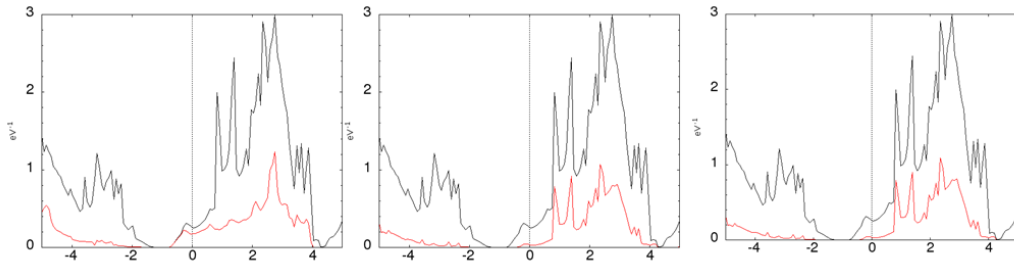
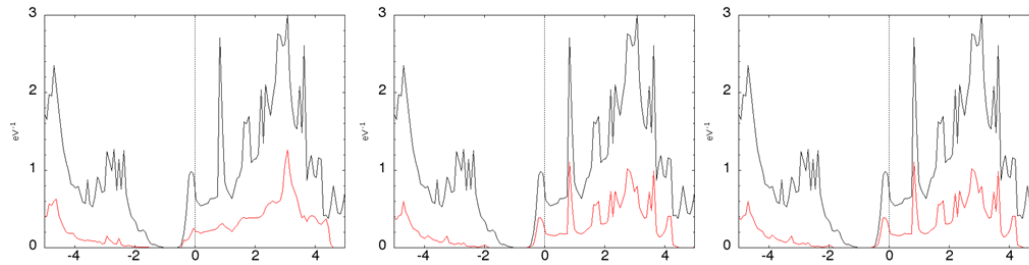


図 3.35 2層目の W の状態密度、左図に W の  $d_{xy}$  軌道の状態密度との比較、中央図に W の  $d_{xz}$  軌道の状態密度との比較、右図に W の  $d_{yz}$  軌道の状態密度との比較。

黒は3層目のW,赤はWのdxy    黒は3層目のW,赤はWのdxz    黒は3層目のW,赤はWのdyz



黒は4層目のW,赤はWのdxy    黒は4層目のW,赤はWのdxz    黒は4層目のW,赤はWのdyz

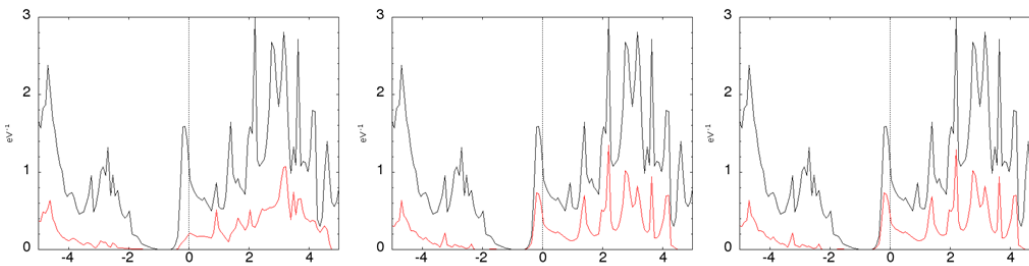


図 3.36 3-4層目の W の状態密度、左図に W の  $d_{xy}$  軌道の状態密度との比較、中央図に W の  $d_{xz}$  軌道の状態密度との比較、右図に W の  $d_{yz}$  軌道の状態密度との比較。

### 3.2.2 14 層スラブ近似計算結果

図 3.37 に示すように、タングステンと酸化物が交互に終端した  $\text{WO}_3$  表面を (001) 方向に、c 軸方向に tetragonal- $\text{WO}_3$  のユニットセルを 14 層重ね、 $10 \text{ \AA}$  の真空層を挟んでスラブモデルを構築した。平坦方向の格子定数は、バルクの tetragonal- $\text{WO}_3$  ( $4/nmm$ ) を用いた。ヘルマン・フラインマン力に対して最急降下法を適用し最安定な構造を求め、真空の効果を取り込んだスラブ系の構造を得た。この構造を擬似的な固体表面と見立て、電子状態を議論する。

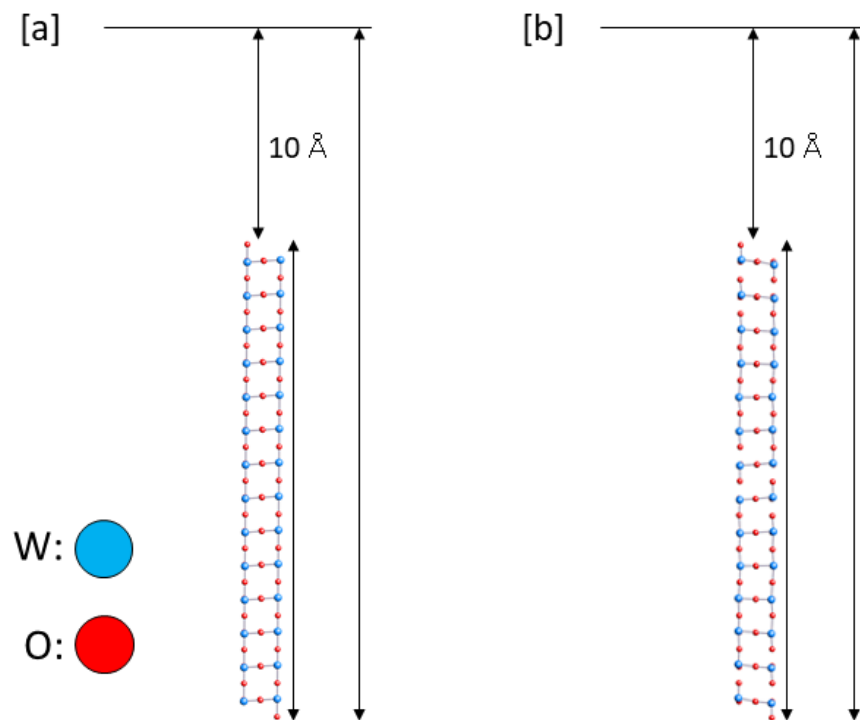


図 3.37 tetragonal- $\text{WO}_3$  の 14 層スラブモデル。[a] が構造最適化前、[b] が構造最適化後。

### 3.2.2.1 14 層スラブ近似のバンド分散・波動関数

図 3.38(a)、(b) は tetragonal- $\text{WO}_3$  のバンド分散をバルク系と 14 層スラブ系の場合でそれぞれ示したものである。14 層スラブ系の場合、伝導帯の  $\sim 1$  eV 下に顕著な狭い in-gap バンドが現れている。このバンドの波動関数の詳細な解析の結果、この in-gap バンドは主に表面の第 1 層と第 2 層の LUMO と LUMO+1 の軌道から構成されていることが明らかになった (図 3.39 参照)。これらの軌道は、スラブ系が  $c$  軸に沿った対称性を持つため、LUMO と LUMO+1 の両方で二重に縮退している。

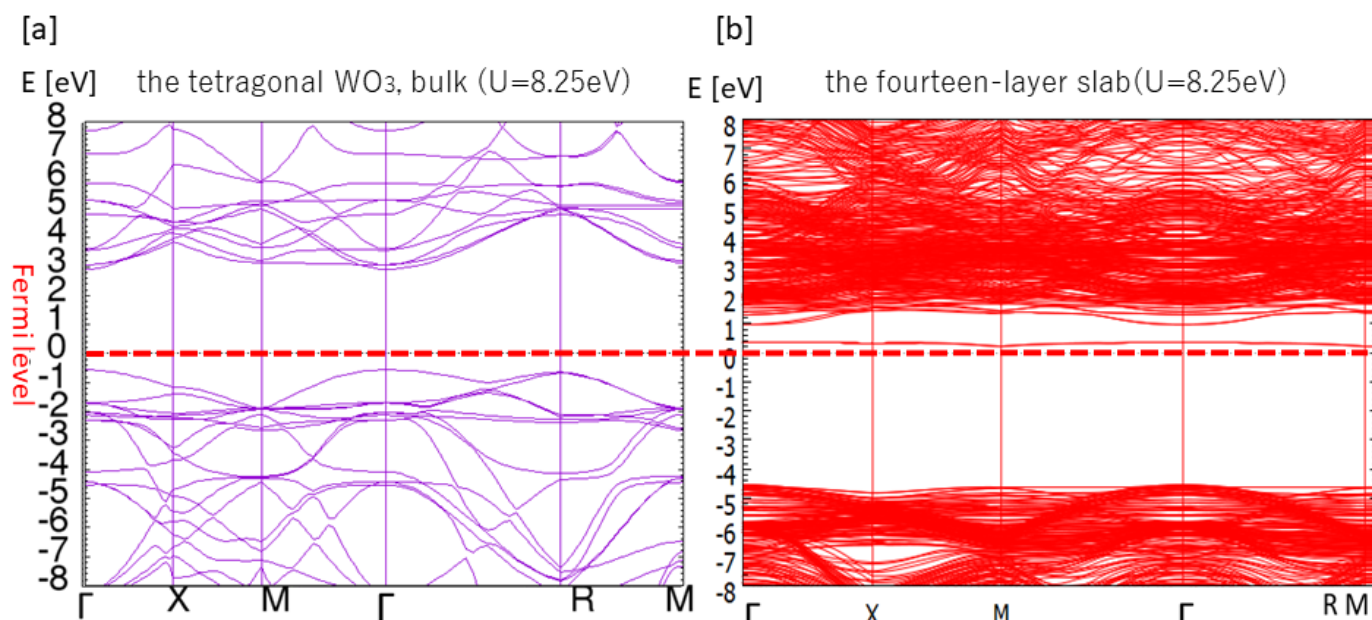


図 3.38 tetragonal- $\text{WO}_3$  のバルク (a) と 14 層スラブ (b) のバンド分散。

バンド分散だが、tetragonal-バルク系では LUMO バンドが  $\Gamma$  点に底を持つが、表面系では LUMO バンドが M 点に底を持つことが明らかになった。この結果から、 $\text{WO}_3$  の表面超伝導は in-gap バンドが少量の電子ドーピングによって占有され、rigid-band-shift の範囲では重要な役割を果たすと予想される。フラットバンドは状態密度の値を上げ、電子ドーピング状態での High- $T_c$  超伝導を引き起こす原因になっている可能性が高い。この計算結果は、LUMO にフラットバンドを持つことにより、表面に由来するバンドが High- $T_c$  超伝導を導くことが期待され、表面における High- $T_c$  超伝導の実験とコンシステントとなっている [7],[8]。

### LUMO orbitals

### 2<sup>nd</sup> LUMO orbitals

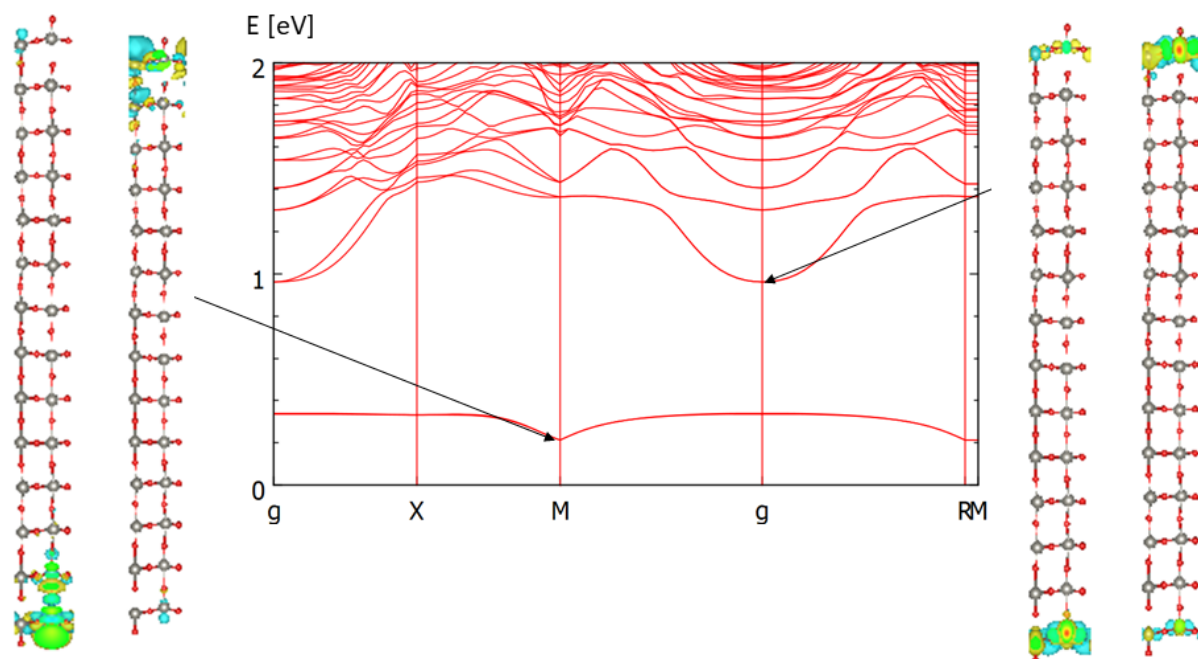


図 3.39 波動関数を詳細に解析した結果、in-gap バンドは主に表面の第 1 層と第 2 層の軌道で構成されていることが明らかになった。

#### 3.2.2.2 裸の感受率及び超伝導の議論

序章でも述べた通り、酸化タングステン系では、バルク系での超伝導と表面系での高温超伝導が議論されている。今回の tetragonal 系の計算結果と高温超伝導の関係について議論する。そこで、超伝導の起源となるペアリング相互作用の性質に関するヒントを得るためにバンド分散を元にして裸の感受率を計算した。

裸の感受率  $\chi_s^0(q, 0)$  はバンド計算から求めたエネルギー  $\epsilon_{k,s}$  を用いて

$$\chi_s^0(q, 0) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{f(\epsilon_{k,s}) - f(\epsilon_{k+q,s})}{\epsilon_{k+q,s} - \epsilon_{k,s}} \quad (3.17)$$

と表すことができる。 $k$  は波数、 $s$  はバンドのインデックスを表している。この式を元にフラットバンドの感受率を計算した。

図 3.40 にフラットバンドのバンド分散 (左)、裸の感受率 (右) を示した。フラットバンドはほぼ 2 重に縮退していた。一方で裸の感受率は X 点でピークを持った。実際にどのような超伝導の起源かはモデル計算を行って検討するべきだが、今回の計算では原子数が非常に多くモデルを組むのは大変困難であり、この段階の計算・考察に留まった。また、バルクのセクションで計算した時にバルク超伝導において軌道揺らぎが重要なことが明らかになっている。超伝導の起源はフラットバンドの形状のみから考察するとスピン揺らぎの可能性が高いが、元々構造相転移に起因する軌道揺らぎが重要なことに加えて、2 次元的な高温超伝導となることが予想されるため軌道揺らぎとのモード間相互作用が重要になってくることが考えられ、スピン揺らぎ-軌道揺らぎ間のモード間相互作用を取り込んだパーテックス補正を取り込んだ多体計算を行って超伝導の起源を議論

する必要があると考えられる。そのため、表面についてのモデル構築が当面の課題である。

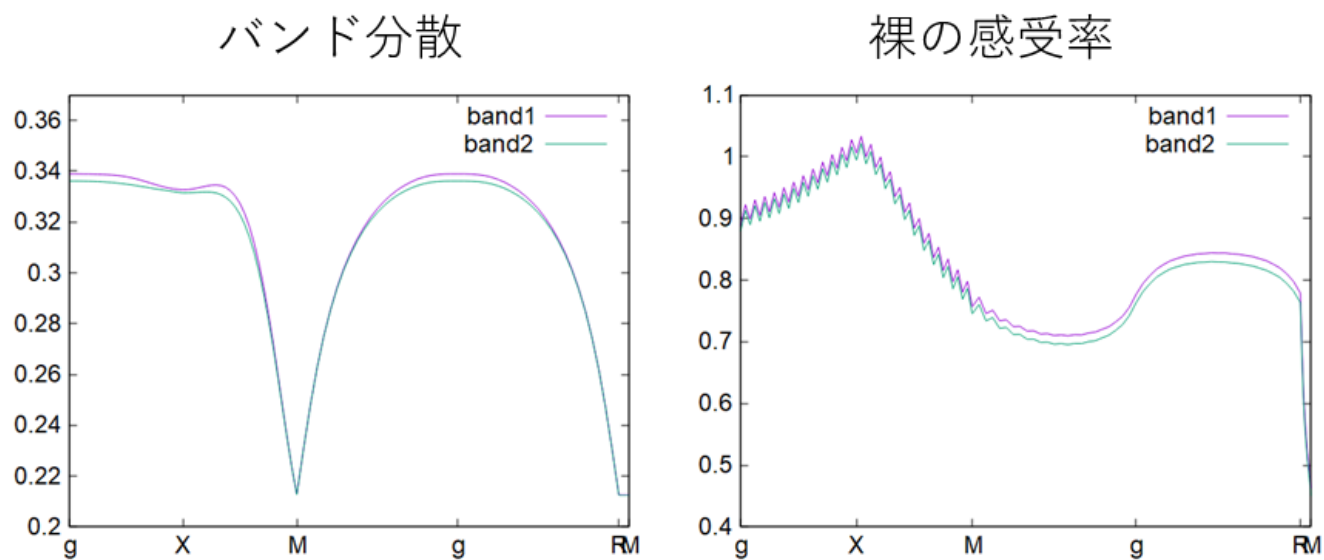


図 3.40 フラットバンドのバンド分散 (左)、裸の感受率 (右) を示した。



## 4 有機ハイブリッド系 [36]

この章では、有機ハイブリッド系について記す。4.1 節では、有機ハイブリッド系を計算する際に用いた第一原理計算の詳細について述べる。4.2 節では、 $(\text{WO}_3)_2(4\text{-}4'\text{-bipyridyl})$  母物質、元素インターカレート系、元素置換系について第一原理計算を行った結果及びこの系で期待される超伝導及びその発現条件の議論について述べる。

### 4.1 計算手法・理論

#### 4.1.1 第一原理計算

第一原理計算ソフトウェア OpenMX を用いて第一原理電子状態計算を  $(\text{WO}_3)_2(4\text{-}4'\text{-bipyridyl})$  に対して行った。計算を行う際に結晶構造や格子定数は実験で得られた格子定数を採用した [10]。交換相関汎関数には GGA-PBE (Generalized Gradient Approximation by Perdew, Burke, and Ernzerhof) 法 [33] を用い、内殻電子は完全非局所定式化 [35] されたノルム保存擬ポテンシャル [34] で置換している。s-, p-, d-, f 特性軌道の数  $W$  が 3, 2, 2, 1,  $O$  が 2, 2, 1, 0,  $N$  が 2, 2, 1, 0,  $C$  が 2, 2, 1, 0,  $H$  が 2, 1, 0,  $\text{Na}$  が 3, 2, 1, 0,  $F$  が 2, 2, 1, 0,  $\text{Cl}$  が 2, 2, 1, 0,  $\text{Ta}$  が 3, 2, 2, 1 である)  $7 \times 7 \times 7$  k 点メッシュと有限範囲の数値原子軌道からなる基底集合を使用した。 $W, O, N, C, H, \text{Na}, F, \text{Cl}, \text{Ta}$  のカットオフ半径はそれぞれ 7.0, 6.0, 6.0, 6.0, 9.0, 6.0, 7.0, 7.0 (Bohr 単位) である。GGA-PBE 汎関数はバンドギャップを実験より過小評価することが知られているため、GGA+ $U$  法を用いて  $W$ -5d 軌道のオンサイトクーロン相互作用を追加で考慮した。 $(\text{WO}_3)_2(4\text{-}4'\text{-bipyridyl})$  の場合、バンドギャップが実験的に決定されていないため、本論文では  $U$  を未知パラメータとした。

### 4.2 計算結果

#### 4.2.1 母物質

図 4.41 は  $(\text{WO}_3)_2(4\text{-}4'\text{-bipyridyl})$  の結晶構造で、 $W, O, N, C, H$  原子をそれぞれ赤、緑、青、茶、ピンクで示し、ユニットセルは 2 つの  $\text{WO}_3$  層、2 つのピピリジル層で構成されている。ユニットセルにはタングステン原子が 8 個、酸素原子が 24 個、窒素原子が 8 個、炭素原子が 40 個、水素原子が 32 個含まれている。 $\text{WO}_3$  層と隣接するピピリジル層は連結部分の  $O$  を  $N$  にすることで結合している。計算で用いるユニットセル内の配置、格子定数については Chong らの実験で得られたパラメータ [10] を採用した。この系は計 112 原子を含み、計算量が軌道の数  $N$  に対して  $O(N^2) \sim O(N^3)$  となる第一原理計算の計算量が膨大になることが明確である。そのため、擬ポテンシャル法・数値局在基底を採用し大規模計算に適している第一原理計算ソフトウェア OpenMX を用いて計算を行った。

バルクの  $\text{WO}_3$  は約 3 eV のバンドギャップを持つバンド絶縁体であり、OpenMX による GGA+ $U$  法でタングステン原子の 5d 軌道に  $U=8.25$  eV の on-site クーロン相互作用を考慮することでバンドギャップを再現できる。このことから、タングステン原子の 5d 軌道における on-site のクーロン相互作用を考えることは重要であることが考えられる。今回の系ではピピリジルとのハイブリッド系ではあるが、タングステン原子における on-site のクーロン相互作用は共通して重要だと考えられる。しかし、この物質では、バンドギャップを見積もる実験が未だ行われておらず  $U$  を決める指針が立っていないため本論文では  $U$  を未知パラメータとしてバンドギャップの  $U$  依存性を計算し、 $U$  を現象論的に見積もった。

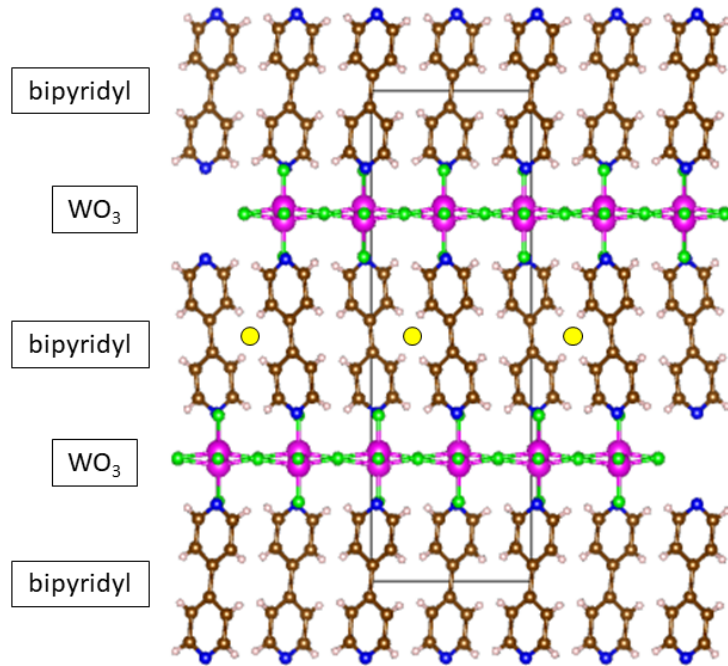


図 4.41  $(\text{WO}_3)_2(4,4'\text{-bipyridyl})$  の結晶構造。四角はユニットセルを表している。黄色の点はドーピングした場合の Na (F) 原子のサイトを表している。

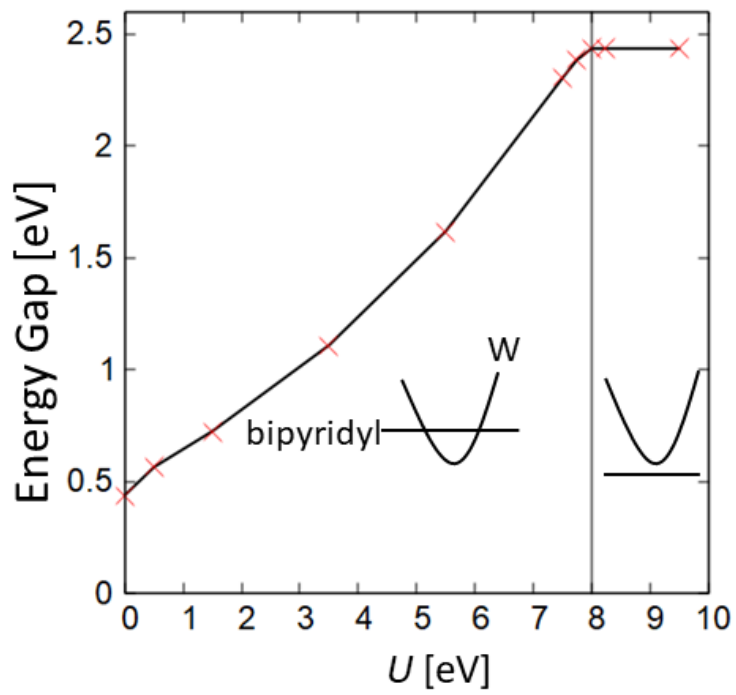


図 4.42 バンドギャップのクーロン相互作用依存性

結果、バンドギャップは図 4.42 に示すように  $U = 0$  で 0.44 eV から  $U = 8$  eV で 2.44 eV まで増加していき、 $U > 8.0$  eV ではほぼ 2.44 eV で一定となった。これは、 $U = 8$  eV までは図 4.43 (a) のように W-5d 伝導帯がピピリジルの LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, 最低非占有分子軌道) バンドより低い位置にあり、 $U > 8.0$  eV からはその関係が図 4.43 (c) のように逆転する。正方晶  $\text{WO}_3$  バルクの 3.4 eV と比較して、同じ  $U = 8.25$  eV の場合  $(\text{WO}_3)_2(4\text{-}4'\text{-bipyridyl})$  のバンドギャップは 2.44 eV となり、正方晶  $\text{WO}_3$  バルクと比較してクーロン相互作用のバンドギャップに対する影響は小さくなることがわかった。4.2.2 節で詳細に述べるが、実験的にはカチオンドープの  $(\text{WO}_3)_2(4\text{-}4'\text{-bipyridyl})$  は絶縁体となっており、 $U > 8.0$  eV の場合と整合すると考えられる。そのため、以降の計算では正方晶  $\text{WO}_3$  バルク系と同様の  $U = 8.25$  eV を採用し、計算を行った。

実験では  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  のカチオンドープ系が実現しているため、バルク・表面でも実験が行われていてかつ超伝導が報告されている  $\text{Na}^+$  のインターカレート系のドープ効果について計算を行った [10]-[12]。予め設定した第一原理計算では、図 4.41 に示すように、実験 [11], [12] で決定したサイトの各ユニットセル内に Na 原子を配置すると仮定する。本論文の計算では周期的に Na 原子が配置されているが、実験の状況ではランダムに配置されていると考えられ、実験結果とバンド計算の結果を対応させる時にこの点についての議論が必要なので 4.2.2 節でこれも詳細に検討する。

図 4.43 に  $U = 1.5$  eV の  $(\text{WO}_3)_2(4\text{-}4'\text{-bipyridyl})$  のバンド分散と状態密度 (DOS) を、図 4.43 (c), (d) は  $U = 8.25$  eV の場合を示した。図 4.43(b), (d) では、軌道成分の PDOS は明示されていないが、ピピリジル由来のフラットバンドは、主に W-5d 軌道から生じる広い伝導バンドと主に O-2p 軌道から生じる広い価電子帯と重なり合い混成していることがわかる。図 4.43 (a) および (c) のスケールでは見えにくいですが、図 4.43 (b) および (d) に示すように、ピピリジルバンドが伝導バンドまたは価電子バンドと重なるエネルギー領域では、かなりの混成効果が存在する。これに対応して、ピピリジルバンドと伝導バンドまたは価電子バンドが交差する箇所には、小さいが有限の混成ギャップが存在する様子をエネルギースケールを拡大した図 4.44 (a) および (c) と図 4.45 (a) および (c) で見る事ができる。

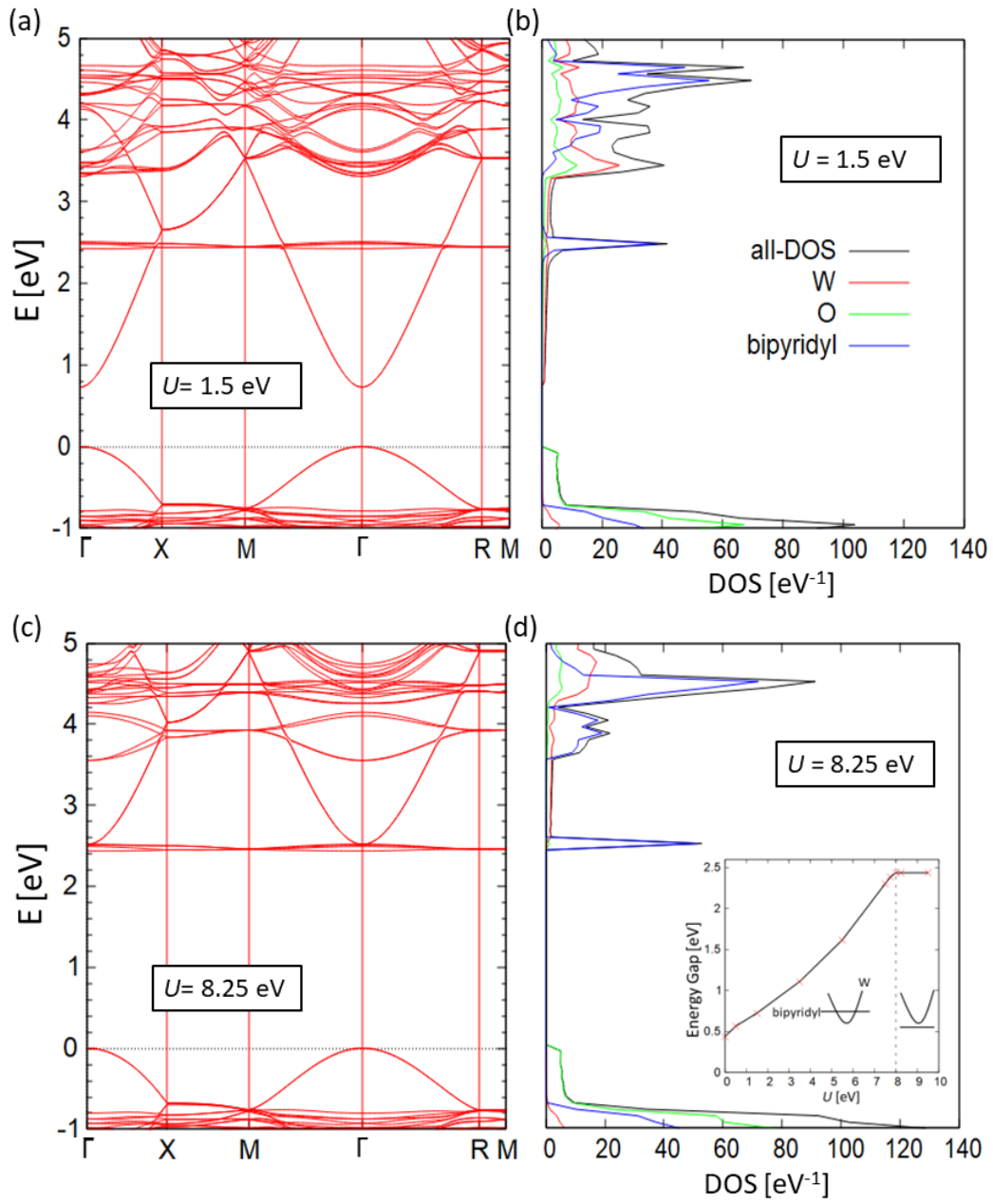


図 4.43 OpenMX による第一原理バンド計算の結果。ブリルアンゾーン内の対称点を通る対称線に沿った波数ベクトルの関数としてのエネルギーバンド分散 (a) と (c)、全体の DOS (黒線) と W 原子 (赤線)、O 原子 (緑線)、ビピリジル全原子 (青線) の全軌道中の部分 DOS をエネルギーの関数として (b)、(d)  $U = 1.5, 8.25$  eV の場合をプロットした。

#### 4.2.2 元素インターカレート系

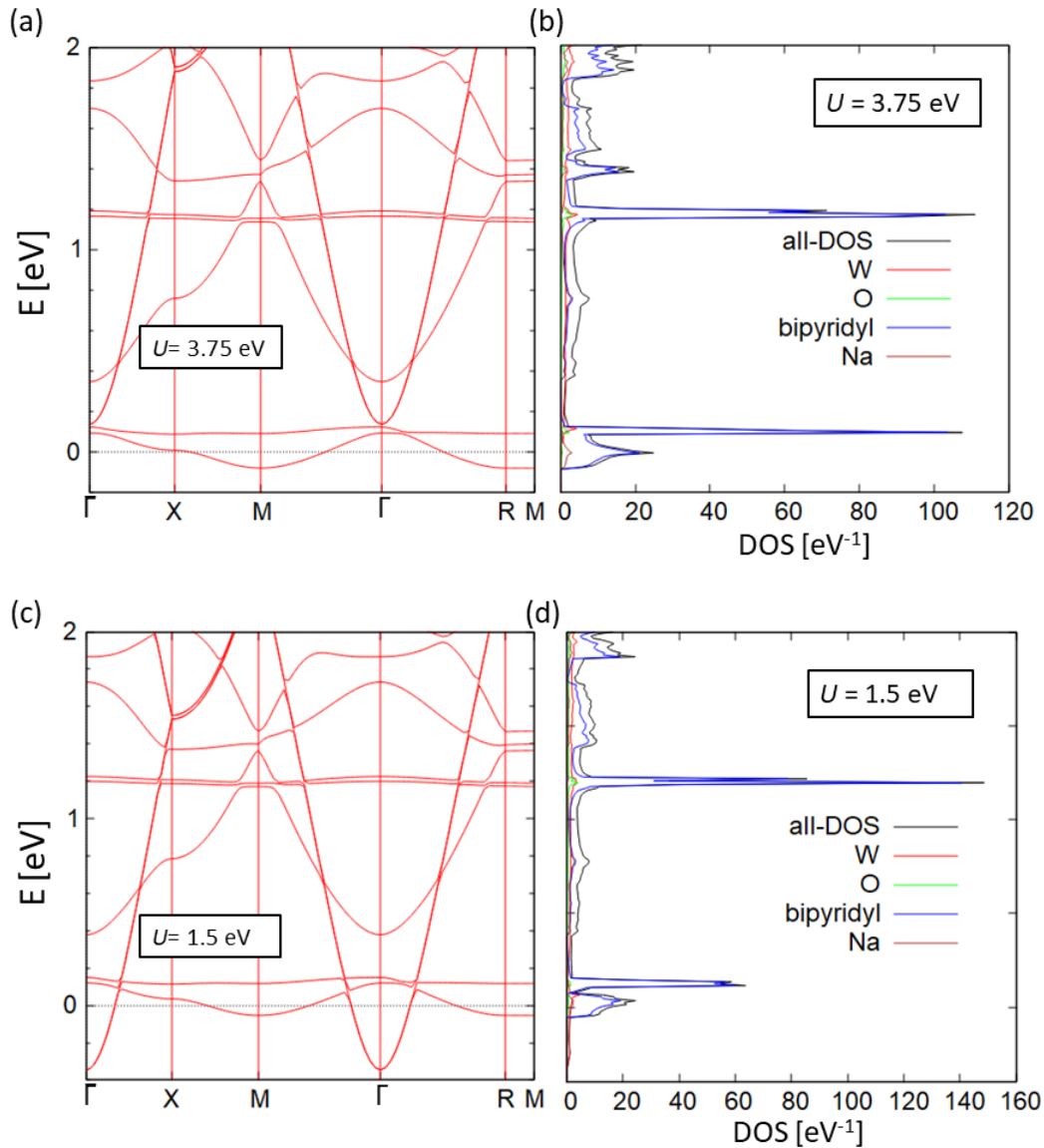


図 4.44 Na ドープ  $(\text{WO}_3)_2(4-4'\text{-bipyridyl})$  の第一原理バンド計算の結果。フェルミ準位  $\epsilon_F=0$  付近のバンド分散 [(a) は  $U = 1.5 \text{ eV}$ 、(c) は  $U = 8.25 \text{ eV}$ ]。また、右に状態密度及びその成分を示した [(b) は  $U = 1.5 \text{ eV}$ 、(d) は  $U = 8.25 \text{ eV}$ ]。

図 4.44 に Na ドープ  $(\text{WO}_3)_2(4-4'\text{-bipyridyl})$  のエネルギーバンド分散と DOS を示した。ここで、 $U = 1.5 \text{ eV}$  の場合を (a) と (b) に、 $U = 8.25 \text{ eV}$  の場合を (c) と (d) にそれぞれ示した。結果、ドープされた Na-3s 軌道はどちらの場合でもピピリジルが作るフラットバンドと混成し、Fermi 準位を横切ることが明らかになった。 $U < 3.0 \text{ eV}$  のケースでは Na とほとんど混成しない W-5d 軌道が作る伝導バンドもフェルミ準位を横切り、希薄なドーピングでは金属化することが期待されるが、実験と整合しない結果となる。一方で  $U >$

3.0 eV では Na と混成したピピリジルのフラットバンドが Fermi 準位を横切り、不純物散乱がアンダーソン局在を引き起こし絶縁体となることが予想され、実験と整合すると考えられる。

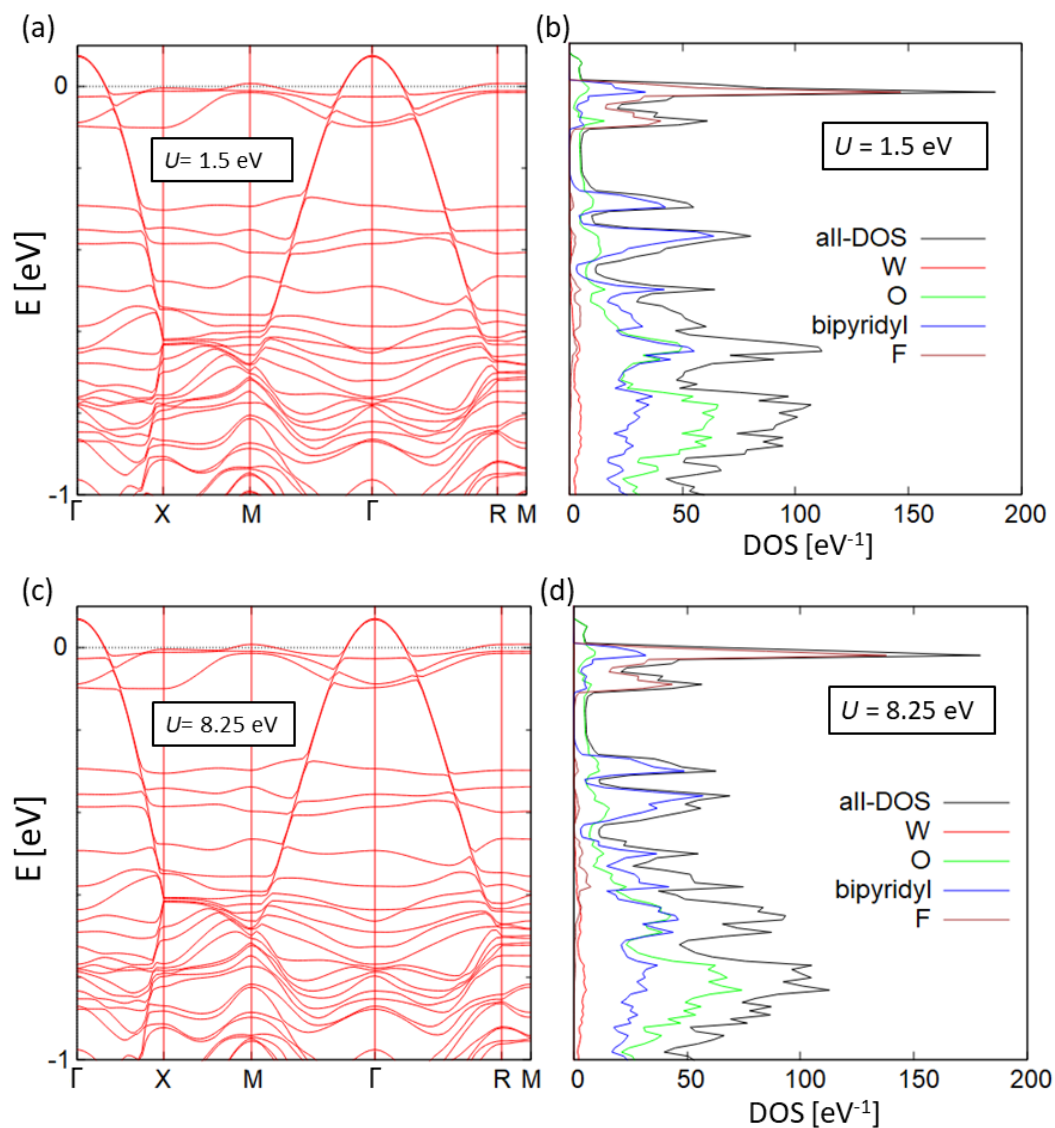


図 4.45 F ドープ  $(\text{WO}_3)_2(4-4'\text{-bipyridyl})$  の第一原理バンド計算の結果。フェルミ準位  $\epsilon_F=0$  付近のバンド分散 [(a) は  $U = 1.5$  eV、(c) は  $U = 8.25$  eV]。また、右に状態密度及びその成分を示した [(b) は  $U = 1.5$  eV、(d) は  $U = 8.25$  eV]。

また、これまで実験が行われていないアニオンドープを理論的に検討するために、ピピリジル層への F 原子のドープ効果についても検討した。F 原子は Na ドープと同じ部位で各ユニットセルに位置していると仮定した (図 4.41)。F をドープした  $(\text{WO}_3)_2(4-4'\text{-bipyridyl})$  のエネルギーバンド分散と DOS をそれぞれ  $U = 1.5$  eV に対する図 4.45 (a) と (b) と  $U = 8.25$  eV に対する図 4.45 (c) と (d) に示した。結果、図 4.45 (a)-(d) から O-2p が作る価電子バンドは F が作る不純物準位とはほとんど混成せず、価電子バンドの頂点からある程度の幅を持って不純物準位が存在することがわかる。このことから、希薄なホールドープでは幅のある程度持

つ酸素の O-2p バンドが Fermi 準位を横切り、系が金属化すると考えられる。

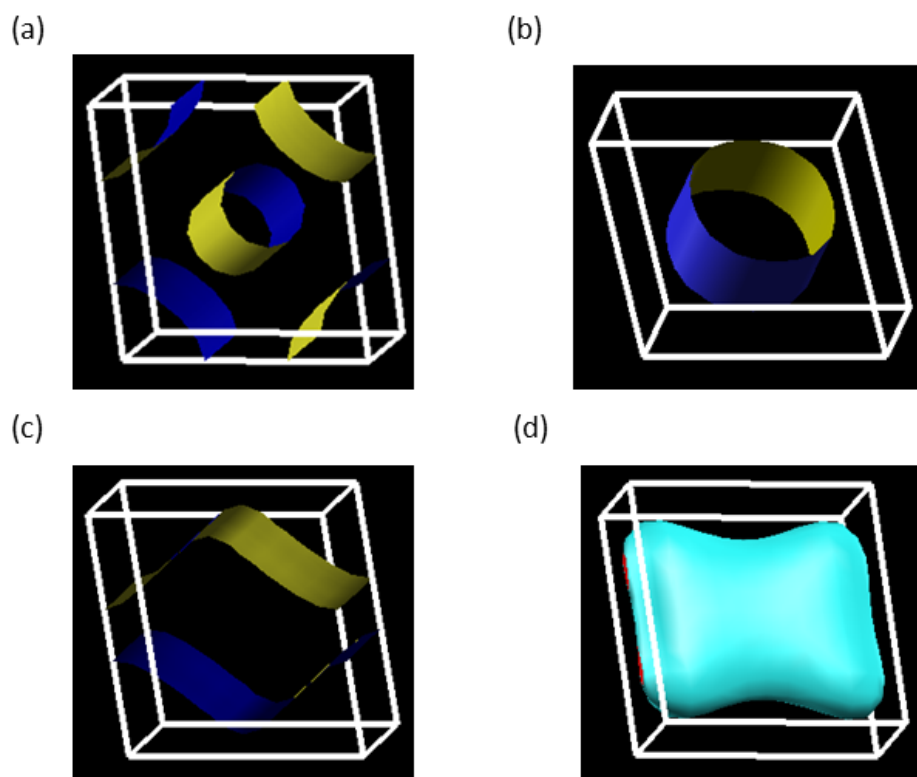


図 4.46 図 4.47 前半

また、Fermi 面の計算結果について図 4.47 に示す。Na-12.5% インターカレート系  $U = 1.5$  eV (a),  $U = 8.25$  (c)、rigid-band-shift で計算した電子-12.5% ドープ系  $U = 1.5$  eV (b),  $U = 8.25$  eV (d)、F-12.5% インターカレート系  $U = 1.5$  eV (e),  $U = 8.25$  eV (g)、rigid-band-shift で計算した正孔-12.5% ドープ系  $U = 1.5$  eV (f),  $U = 8.25$  eV (h) の Fermi 面を示した。rigid-band-shift での計算では元素置換による効果が入っておらず、(a), (c) と (b), (d)、(e), (g) と (f), (h) を比較すると Fermi 面の形状が大幅に変化していることがわかり、元素置換効果が強く効いてくることが伺える。バルク  $\text{WO}_3$  では Na ドーピング効果が rigid-band-shift によって説明されるが、有機ハイブリッド系が構築されたことによって 2 次元的な電子状態が実現した結果、元素置換効果の影響が大きくなったと考えられる。

また、(a), (c) に見られる Na の寄与、(e), (g) に見られる F の寄与は 1 次元的な板状の Fermi 面となって現れている。これはユニットセル当たり 1 つの Na もしくは F のインターカレートを行ったため一次的に Na, F が配列する形になっているためと考えられる。しかし、実際の物質ではランダムに Na, F がインターカレートされていると考えるのが自然であり、周期的に Na, F がインターカレートされている状況は実験的に非現実的なため、この 1 次元的な Fermi 面の形状は物性を議論する上で意味を持たず、不純物準位が形成されると考えられる。Na をドープした場合、ドープされた正孔はビビリジルバンドに存在し、本計算では Na-3s 軌道と大きく混成しており、実際の材料ではランダムに置かれた Na 原子により強く散乱されると考えられる。一方で、O-2p 価電子帯は今回の計算ではドープされた F 軌道とほとんど混成を示さず、実際の物質では金属状態を担っていることが予想される。F をドープした場合の金属状態では、フェルミ面は 2 次元電子ガスの場

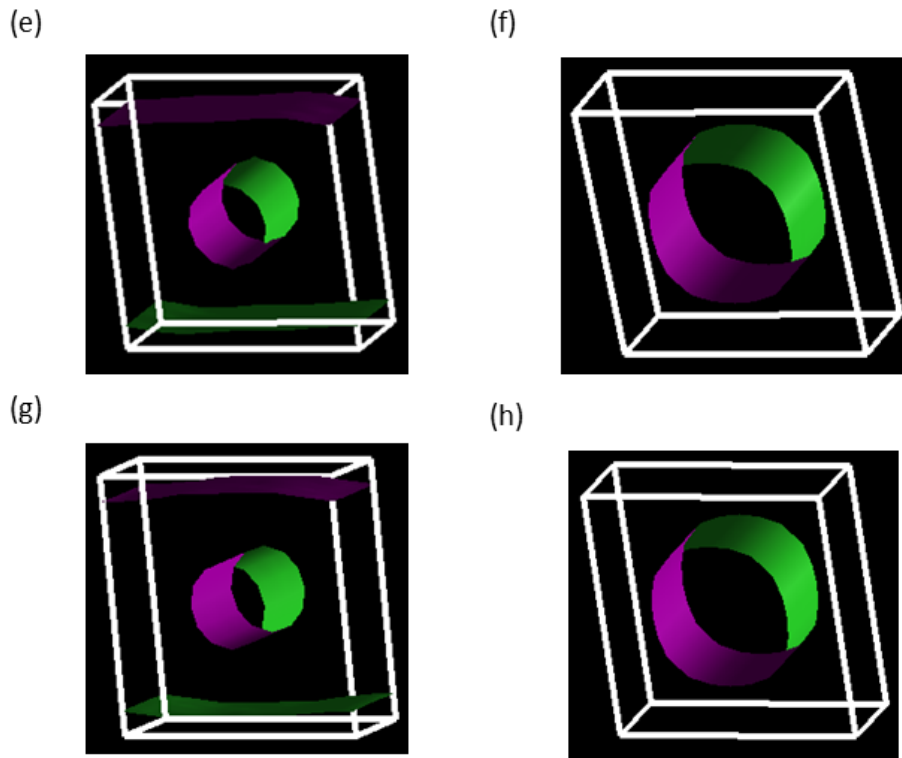


図 4.47 Na-12.5% インターカレート系  $U = 1.5$  eV (a),  $U = 8.25$  (c)、rigid-band-shift で計算した電子-12.5% ドープ系  $U = 1.5$  eV (b),  $U = 8.25$  eV (d)、F-12.5% インターカレート系  $U = 1.5$  eV (e),  $U = 8.25$  eV (g)、rigid-band-shift で計算した正孔-12.5% ドープ系  $U = 1.5$  eV (f),  $U = 8.25$  eV (h) の Fermi 面。

合と同様に、ほぼ完全な円柱構造を示す。しかし、孤立した 2 次元電子ガスとは対照的に、価電子帯の近傍には狭くて密なビブリジルバンドの分布が存在する。

F インターカレートによるホールドープ系に対する第一原理計算の結果を示し希薄なドーピングによって金属化が実現することが期待されたが、ホールドープ系の候補として Cl インターカレートも検討したためその結果を示す。Cl は周期表で F の下に位置するため、ホールドープとしては F と同様になる。Cl インターカレートとして図 4.48 右のような系について第一原理計算を行った。W、O、N、C、H 原子をそれぞれ水色、赤、青、灰色、白で示し、緑色は、Cl 原子のサイトを表している。

図 4.49 に母物質 (左) と Cl インターカレート (右) のバンド分散の比較を示した。結果、母物質から Fermi 準位が大きく下がり、その近傍に Cl 由来のバンドが形成されていることが容易に読み取れる。状態密度を解析してみたところ、Cl 由来のバンドと思われるバンドが占めるエネルギー領域周辺に Ta が状態密度で大きな寄与をしていることが明らかになった (図 4.50 参照)。バンド計算においてはランダム系を計算することが出来ないため周期的に Cl がインターカレートされているが、実験的にはこの Cl バンドは不純物準位を作ると考えられる。結果的に Cl インターカレートでも Fermi 準位近傍に Cl 由来のバンドが横たわっているのがわかるが、同時にその Cl バンドが O-2p 軌道のかなりの部分に位置していることがわかる。Cl の場合では希薄なドーピングでも Fermi 準位直上に不純物準位が位置してしまうことが考えられ、不純物散乱によって絶



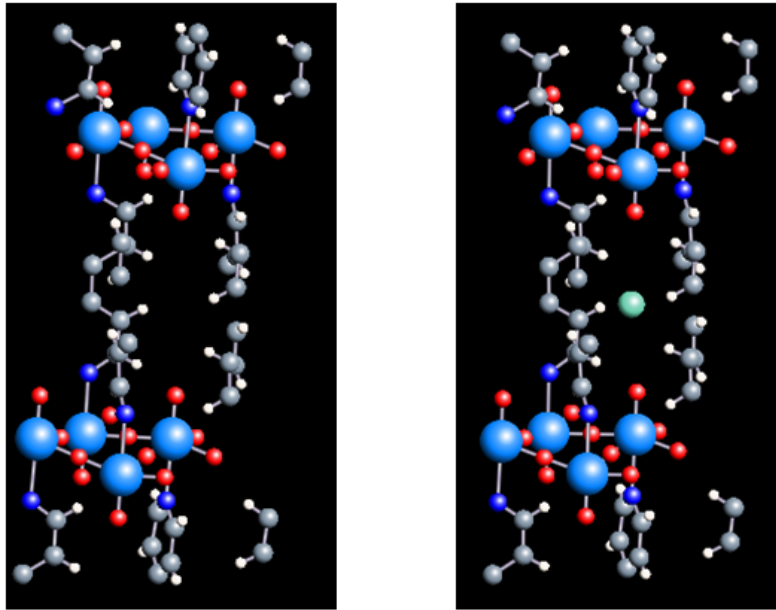


図 4.48 Cl インターカレート ( $(\text{WO}_3)_2(4\text{-}4'\text{-bipyridyl})$ ) の結晶構造 (右)。左は母物質。W、O、N、C、H 原子をそれぞれ水色、赤、青、灰色、白で示し、緑色は、Cl 原子のサイトを表している。

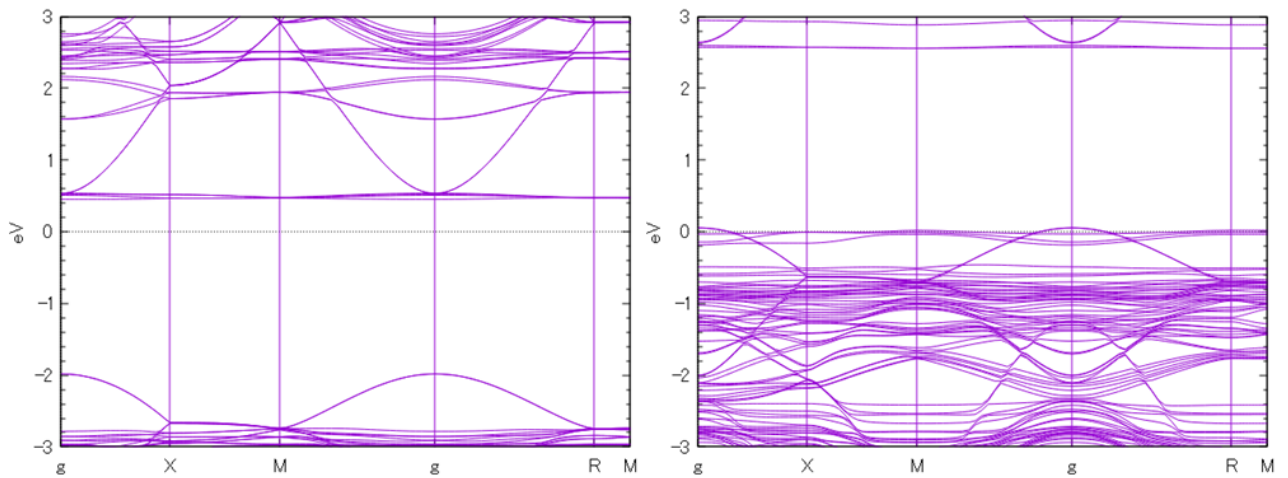


図 4.49 母物質 (左) と Cl インターカレート (右) のバンド分散。

縁体となってしまう事態を避けるためには実験的に F よりもドーピングの繊細なコントロールが必要であり、実験的に Cl インターカレートは金属化の実現の方針として第一候補とならないことが明らかになった。

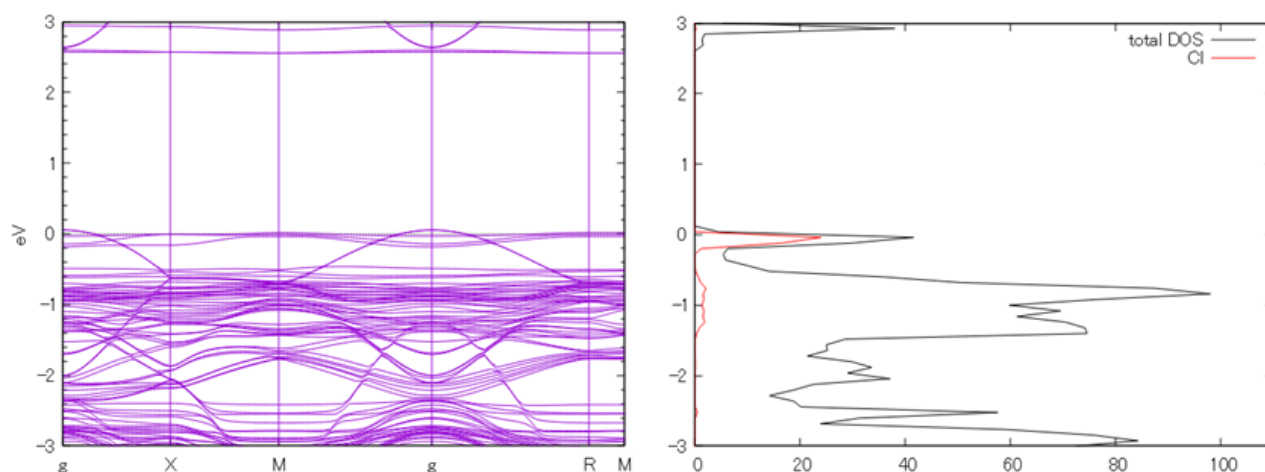


図 4.50 Cl インターカレート系におけるバンド分散 (左) と状態密度 (右)。Cl 由来のバンドと思われるバンドが占めるエネルギー領域周辺に Cl が状態密度で大きな寄与をしている。

### 4.2.3 元素置換系

ここまで、実験的に有機ピリジル層への元素インターカレート系が実現していることから金属化・超伝導を実現する方針を探るために Na, F, Cl インターカレート系 (F, Cl インターカレートは未実現) について議論してきたが、それに加えて W に対する置換を議論する。今回はホールドープによる金属化が実現することが期待されるため、ホールドープ系の候補として Ta 置換を検討したためその結果を示す。Ta は周期表で W の左隣に位置するため、Ta に 1 つ置換すると系の電子が 1 つ減るホールドープとなる。W に対しての Ta 置換として図 4.51 右のような系について第一原理計算を行った。W、O、N、C、H 原子をそれぞれ水色、赤、青、灰色、白で示し、緑色は、Ta 原子のサイトを表している。

図 4.52 に母物質 (左) と Ta 置換 (右) のバンド分散の比較を示した。結果、母物質から Fermi 準位が大きく下がり、その近傍に Ta 由来のバンドが形成されていることが容易に読み取れる。状態密度を解析してみたところ、Ta 由来のバンドと思われるバンドが占めるエネルギー領域周辺に Ta が状態密度で大きな寄与をしていることが明らかになった (図 4.53 参照)。Fermi 面も O-Ta 間の混成の強さが伺える形状となっている (図 4.54 参照)。バンド計算においてはランダム系を計算することが出来ないため周期的に Ta が置換されているが、実験的にはこの Ta バンドは不純物準位を作ると考えられる。

ホールドープによる金属化を実現するには O-2p 軌道由来の HOMO バンドに Fermi 準位が掛かる必要があるが、そのような状況を実現する上での困難として Fermi 準位直上に不純物準位が位置してしまい、不純物散乱によって絶縁体になってしまうケースがある。そのケースを検討するために不純物準位と O-2p の位置関係を求めることが必要となってくるが、位置関係を調べるにはバンド計算が有効である。結果的に Ta 置換でも Fermi 準位近傍に Ta 由来のバンドが横たわっているのがわかるが、同時にその Ta バンドが O-2p 軌道のかなり下の部分に位置していることがわかる。通常、バンドのエネルギー準位は原子種に主に依存し、不純物濃度に依存しないと考えられる。これ以上希薄な Ta 置換系の計算を行うことは計算コストの関係で困難であるが、Ta の W に対する比を 12.5 % よりも小さくすることで Fermi 準位を Ta バンドから離れた上で O-2p バンドを横切らせることが出来ると考えられ、Fermi 準位直上に不純物準位が位置してしまい、不純物散乱に

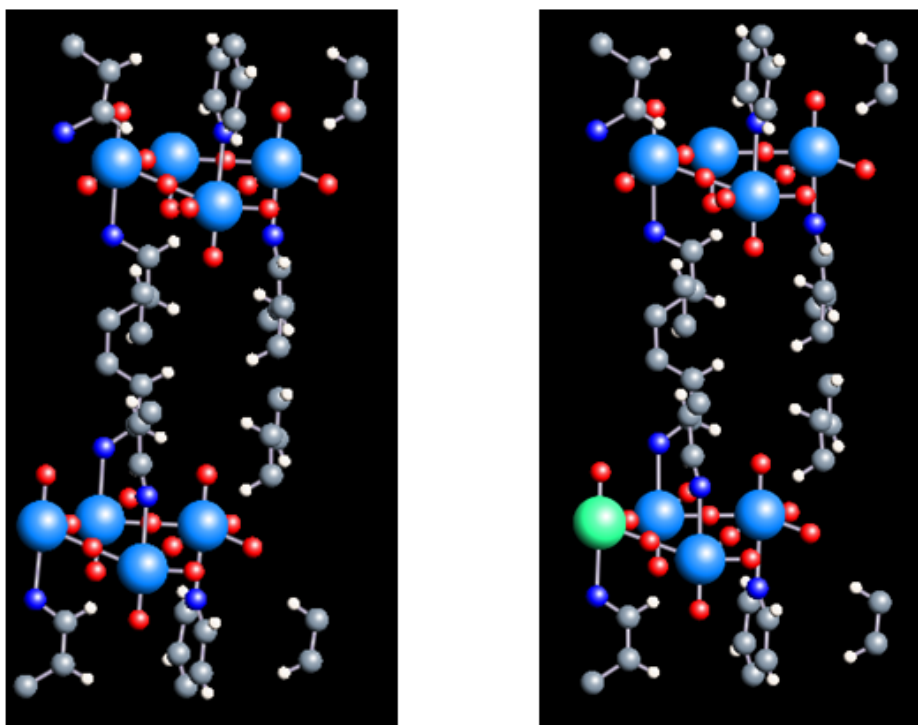


図 4.51 Ta 置換  $(\text{WO}_3)_2(4-4'\text{-bipyridyl})$  の結晶構造 (右)。左は母物質。W、O、N、C、H 原子をそれぞれ水色、赤、青、灰色、白で示し、緑色は、Ta 原子のサイトを表している。

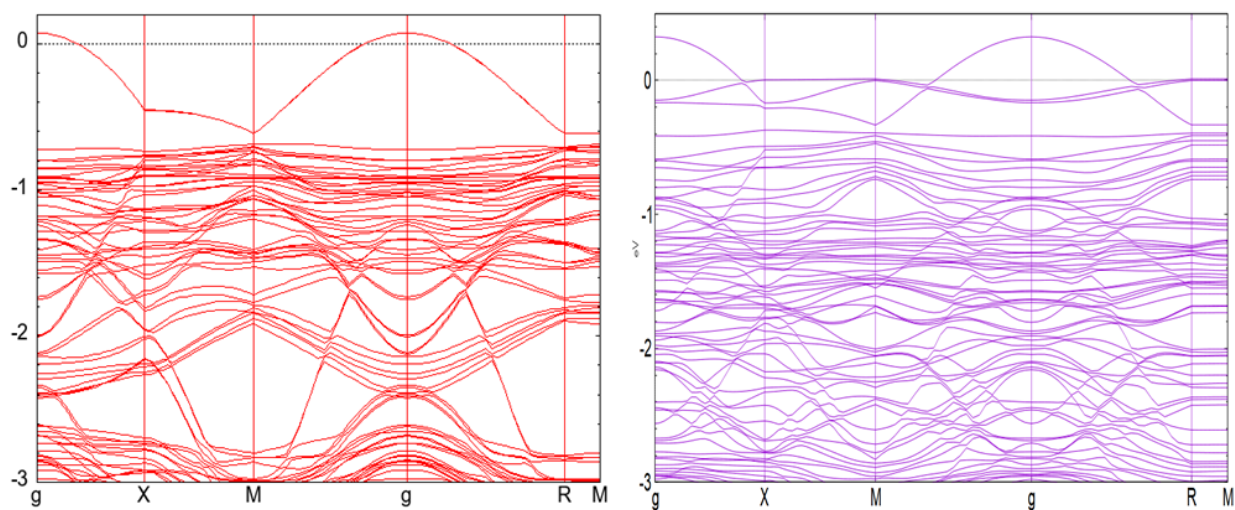


図 4.52 母物質 (左) と Ta 置換 (右) のバンド分散の比較。

よって絶縁体になってしまう事態を避けることが期待できることが明らかになった。一見  $W \rightarrow Ta$  置換は不純物効果で  $W-O$  平面の周期性を乱すと考えられ、金属化に不利になると考えられる。しかし、結果的に希薄な  $Ta$  ドープでは Fermi 準位から不純物準位を作ると考えられるバンドが大きく離れることが予想された。

元素インターカレートによるホールドープは  $W-O$  平面の周期性を乱さないので超伝導に有利だと考えられるが、実験的に実現していないことに加えてハロゲン系列は  $O-2p$  軌道の上部にバンドを作るので現実的に超伝導が実現すると考えられるのは  $F$  インターカレート系のみと考えられる。ただ、不純物準位を作ると考えられるバンドと  $O-2p$  軌道が作るバンドの位置関係を考えると、 $F$  インターカレート系も  $W \rightarrow Ta$  置換系よりも  $O-2p$  軌道の上部にバンドを作るので驚くべきことに  $W \rightarrow Ta$  置換系は  $F$  インターカレート系よりも金属化に有利であると考えられる。実験的にはまだホールドープは実現していないが、今後実験の進展と合わせて更なる解析を行っていくつもりである。

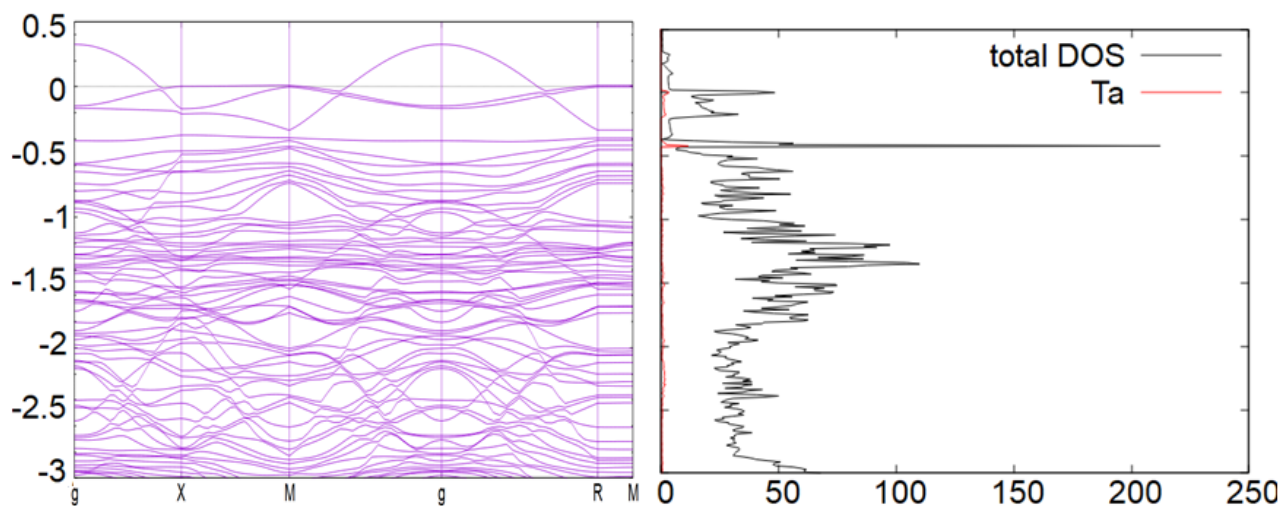


図 4.53  $Ta$  置換系におけるバンド分散 (左) と状態密度 (右)。

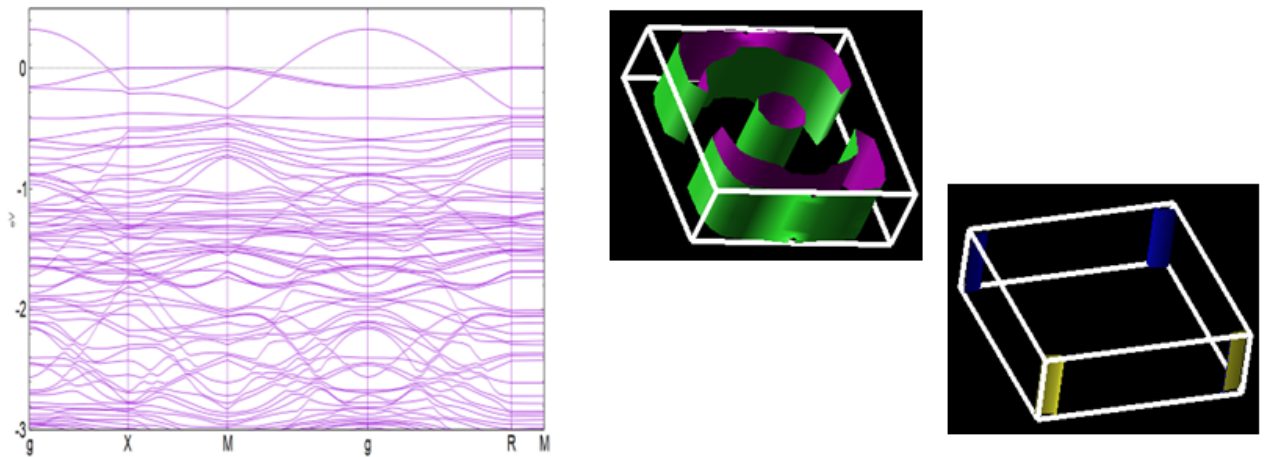


図 4.54 Ta 置換系におけるバンド分散 (左) と Fermi 面 (右)。

#### 4.2.4 超伝導の可能性

ここまでの計算結果から、Little の高温超伝導メカニズム [37] が起源となる高温超伝導が期待される。Little のメカニズムは伝導を担うスパイン (背骨) 分子と、スパイン分子に存在する電子間の有効引力相互作用の起源となる電荷の仮想振動を担う側鎖分子が組み合わさった系を対象にしている、スパイン分子と側鎖分子を適切に選ぶことによって大きな有効引力相互作用を実現でき、高温超伝導の実現が可能であるという機構である。また、高温超伝導が期待される理由は従来型の BCS 理論と比較することでわかりやすく考えることができ、そのために超伝導転移温度  $T_c$  を求める現象論的な式として  $k_B T_c = 1.14 \hbar \omega \exp[-1/N(0)V]$  を用いて考えるが、これは従来型の BCS 理論、Little のメカニズム共に適用できる式である。従来型の BCS 理論では  $\omega$  がデバイ振動数となり超伝導転移温度の上限を決めていて、有効引力相互作用  $V$  は電子-格子相互作用が起源となっているが、Little のメカニズムでは  $\omega$  が側鎖分子の電荷の仮想振動の振動数であり、デバイ振動数による超伝導転移温度の上限は当てはまらず、有効引力相互作用  $V$  はスパイン分子上にある電子-電荷の仮想振動間の相互作用が起源となる電子結合型超伝導となるため、従来型の BCS 理論を超えた  $T_c$  の超伝導が実現すると考えることができる [37]。Little のメカニズムを考える上で、高温超伝導を期待して選択したスパイン分子上の電子と側鎖分子の電荷の振動の相互作用が現実的に成立するかが重要なポイントとなる。具体的にバンド分散を用いて考えてみると、スパイン分子上の電子のバンドと側鎖分子上の電子が作るバンドが大きく離れているとスパイン分子上の電子と側鎖分子の電荷の振動の相互作用が成立しない。しかし、逆に言えばこれは高温超伝導を期待して選択した対象とする系に対するバンド計算を行い、相対的なバンドの位置を考えることでスパイン分子上の電子と側鎖分子の電荷の振動の相互作用が現実的に成立するかどうかを検討することができると思われる。

また、超伝導を具体的に議論するために、価電子バンドにあるホールが  $s$  波対称性の超伝導を引き起こす可能性について議論していく。一つは、Morel と Anderson [38] が議論した Fermi 準位近傍からデバイエネルギーより高いエネルギーを持つ状態への対散乱がフォノン媒介型の有効引力相互作用を阻害するクーロン斥力を減少させる機構。(WO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4-4'-bipyridyl) 系では O-2p が作る価電子バンドとフラットで密なピピリジルバンド間の交換項  $U_{vb}$  による対散乱がクーロン斥力を減少させることが期待される。もう一つはピピリジルが

作る多数のフラットバンド同士の間で起こる複数の電子-正孔励起が大きな分極率を実現することが期待され、その電荷の仮想振動が前の段落で説明した Little の高温超伝導メカニズム [37] と同様に direct term である  $U_{vb}$  を通じて大きな有効引力相互作用を引き起こすと期待される。以上から、 $(\text{WO}_3)_2(4\text{-}4'\text{-bipyridyl})$  系ではキャリアドーピング、特にカチオンの有機ピリジル層に対するインターカレートや W を Ta で置換することで実現されると考えられるホールドーピングによって高温超伝導が実現することが期待される。

## 5 ナノワイヤ

この章では、計算結果を記す。5.1 節では、ナノワイヤについて用いた計算手法・理論について述べる。5.2 節では、計算結果について述べる。

### 5.1 計算手法・理論

#### 5.1.1 第一原理計算

WO<sub>3</sub> ナノワイヤの電子構造を調べるため、OpenMX 法 [32] を用いて密度汎関数理論 (DFT) に基づく計算を実施した。交換相関汎関数には、Perdew-Burke-Ernzenhof の一般化勾配近似 (GGA-PBE) [33] を用いた。WO<sub>3</sub> ナノワイヤの構造として、6/mmm, a,b=7.51 Å, c=3.86 Å をモデル化した [39]。本研究では、a 軸と b 軸に沿って拡張した 3×3 層、5×5 層、7×7 層からなる 3 つのモデルを検討した。WO<sub>3</sub> ナノワイヤの表面はタングステンと酸素で交互に終端されており、タングステンと酸素原子の比率が保たれていることが確認された。内殻電子は、ノルム保存擬ポテンシャル [34] の完全非局所定式化 [35] によって置換している。W は 5*p*-, 5*d*, 6*s* 軌道、O は 2*s* と 2*p* 軌道の電荷密度に対して、エネルギーカットオフ 200 Ry のノルム保存型擬ポテンシャルを採用した。数値的な擬原子軌道は以下の通りである。*s*-, *p*-, *d*, *f* 軌道の数はそれぞれ、W では 3, 2, 2, 1、O では 2, 2, 1, 0 とした。W と O のカットオフ半径は Bohr 単位で 7.0 と 7.0 であった。計算に用いた基底集合は、有限範囲の数値原子軌道で作られた。すべての原子位置は、ヘルマン・ファイル力に対する最急降下法によって最適化されている。

一次元電子系の朝永ラッティンジャー液体論によると、様々な相関関数が非整数のべき乗依存性を示す。弱結合極限では、電荷密度波 (CDW)、スピン密度波 (SDW)、超伝導相関関数のうち最も発散する相関関数は、N 鎖ハバードモデルのようにフェルミレベルを横切るエネルギーバンドの数あるいはフェルミ点の数で決まる [17], [18]。フェルミ準位を横切るバンドが 1 つ、あるいはフェルミ点がある系では、CDW や SDW の相関関数が最も発散し、有限温度で絶縁体的な振る舞いを示すようになる。また、弱いランダムネスが存在する場合、アンダーソン局在を示す [19]。一方、2 つのバンドがフェルミレベルを横切る場合、あるいはフェルミ点がある場合、超伝導相関関数が最も発散し、有限温度で金属的な振る舞いを示すようになる。この場合では、弱い無秩序の場合にはアンダーソン局在は起こらない [20]。弱結合理論 [17]-[21] に基づいて、WO<sub>3</sub> ナノワイヤの電子構造と擬一次元超伝導状態の可能性について議論していく。

### 5.2 計算結果

#### 5.2.1 構造

通常、根北らの手法で合成された WO<sub>3</sub> ナノワイヤは hexagonal-WO<sub>3</sub> (6/mmm) によって構成される [13]。Hexagonal の WO<sub>3</sub> において、primitive cell は図 5.55 左のようになる。a,b 軸方向に 2×2 層拡張した時点から実験的に得られている六角形の構造が得られる。3×3 層、5×5 層、7×7 層ナノワイヤ系でも同様に行い、六角形構造からはみ出す部分の原子は取り除いた。

また、ナノワイヤでもモデルとなる構造を作る際に端部分がどの原子種によって占められるかが重要となってくる。通常は熱化学方程式によって決定する方法もしくは実験と物理的に整合するかどうかを元に決定する方法がある。WO<sub>3</sub> ナノワイヤは実験的な合成に成功していることから以下のように端を占める原子種について判断した。表面が O で占

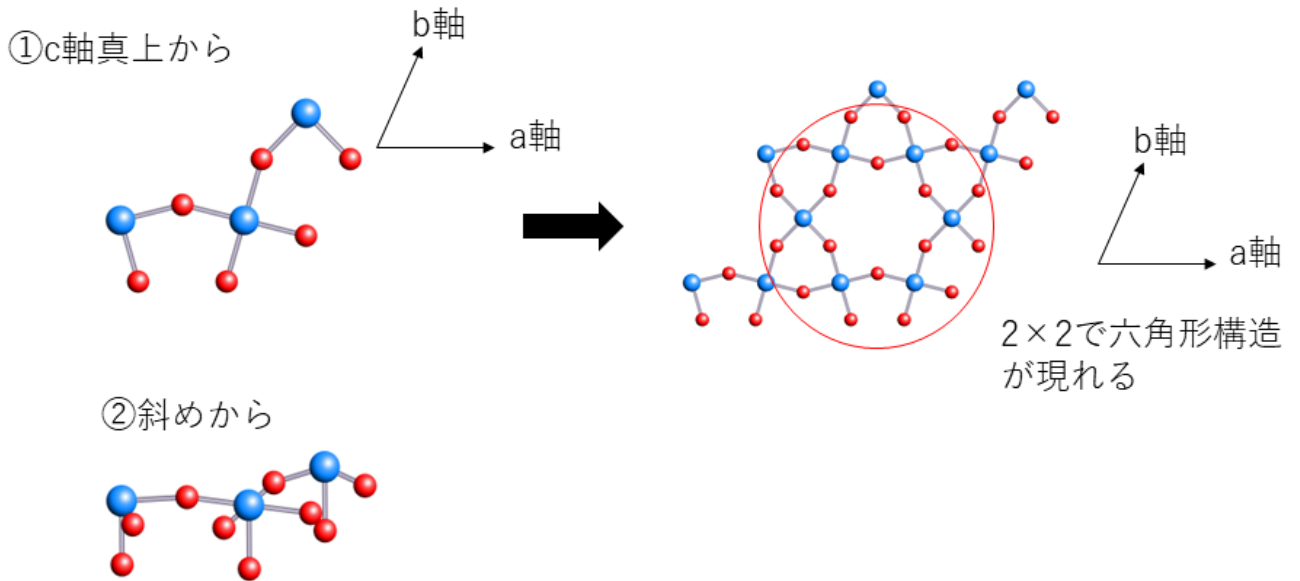


図 5.55 Hexagonal の  $\text{WO}_3$  の primitive cell(左) 及びナノワイヤに見られる六角形構造が形成される手順 (右)

められている場合は  $\text{W}_{30}\text{O}_{102}$  となり、O が過多になり結果、ホールドープとなり金属化する (図 5.56[a])、表面が W で占められている場合は  $\text{W}_{30}\text{O}_{78}$  となり結果、W が多く電子ドープとなり、金属化する (図 5.56[b])、表面が W, O 交互に占められている場合、 $\text{W}_{30}\text{O}_{90}$  となり、電気的に中性になり結果、絶縁化する (図 5.56[c])。ノンドープ  $\text{WO}_3$  ナノワイヤは実験的には絶縁体となっているので、実験的には図 5.56[c] の構造が正しいと考えられこの構造を元に計算を行った。

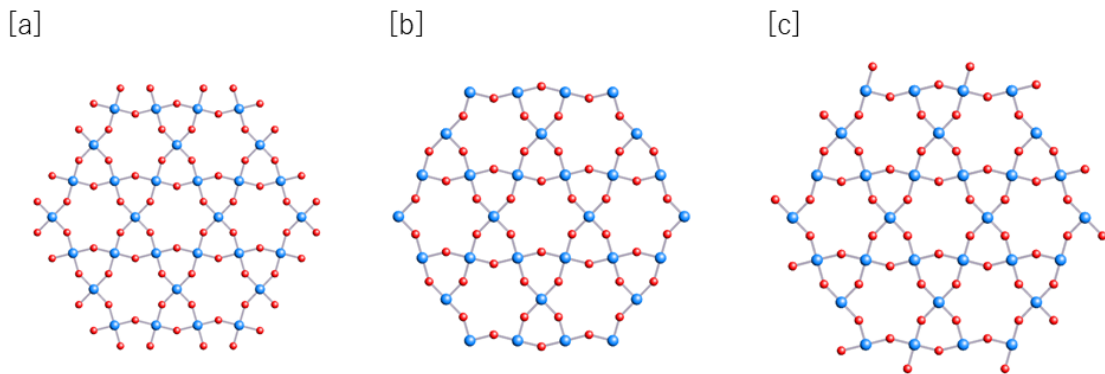


図 5.56 様々な原子で端が占められる  $\text{WO}_3$  ナノワイヤの構造 ([a] : O, [b] : W, [c] : W, O 交互)。

図 5.57 に示すように、hexagonal- $\text{WO}_3$  ナノワイヤを、(a)3×3 層、(b)5×5 層、(c)7×7 層を a 軸、b 軸方向に拡張して計算モデルを作った。紙面に垂直な方向は [0001] である。モデルの格子定数は、バルクの hexagonal- $\text{WO}_3$  (6/mmm) で計算されたものから取った。モデルの直径は、3 層が 22.5 Å、5 層が 37.1 Å、7 層が 52.5 Å であった。これらの  $\text{WO}_3$  ナノワイヤーやタングステンブロンズナノワイヤーの半径の実現可



能性は、先行研究 [14]-[13] で実験的に確認されている。このように、3つのモデルを用いて、 $\text{WO}_3$  ナノワイヤの電子構造を調べた。

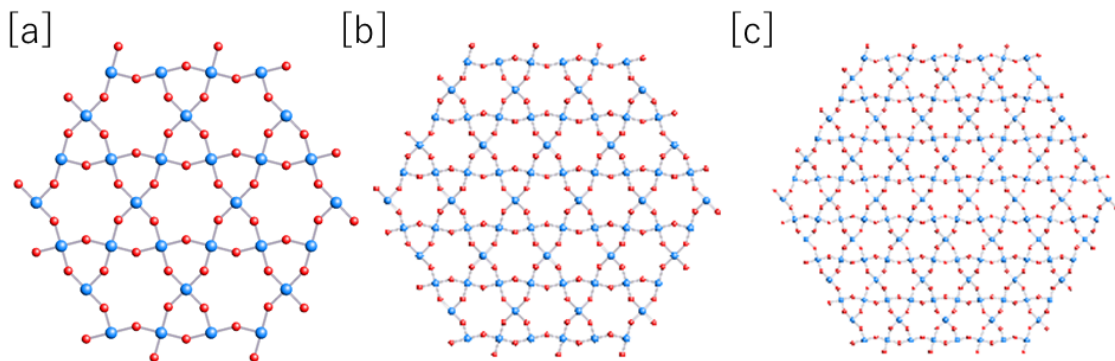


図 5.57 タングステンと酸素が交互に終端した [0001] 方向に伸びていて、a, b 軸方向に  $3 \times 3$  [a],  $5 \times 5$  [b],  $7 \times 7$  [c] 層を重ねた  $\text{WO}_3$  ナノワイヤの構造。

## 5.2.2 バンド分散

バルクの hexagonal- $\text{WO}_3$  において半導体に対して定量的に計算できるハイブリッド汎関数である HSE06 汎関数による計算が行われていて、バンドギャップは 1.64 eV となっている [40]。一方で本研究では  $3 \times 3$  ナノワイヤ系は 120 原子、 $5 \times 5$  ナノワイヤ系は 288 原子、 $7 \times 7$  ナノワイヤ系は 528 原子で構成され、計算コストなどの観点から GGA-PBE 汎関数を用いて計算を行った。結果、バンドギャップはそれぞれ 0.41, 1.03, 0.67 eV となっていてバルクの HSE06 汎関数によって行われた先行研究よりはるかに小さくなっている。一般的に GGA-PBE 汎関数はバンドギャップを過少評価する傾向があるので実験的なバンドギャップを定量的に再現する傾向がある HSE06 汎関数との比較は困難だが、ナノワイヤのバンドは表面効果で広がっていてここまでバンドギャップが縮まった要因の 1 つと考えられる。また、 $3 \times 3$  ナノワイヤ系、 $5 \times 5$  ナノワイヤ系、 $7 \times 7$  ナノワイヤ系で  $5 \times 5$  ナノワイヤ系のバンドギャップがいったん大きくなり  $7 \times 7$  ナノワイヤ系でまた小さくなっているが、これは  $7 \times 7$  ナノワイヤ系では表面が大きくなり表面効果で LUMO が下に下がったと考えられる (図 5.58 参照)。また、バルクの hexagonal- $\text{WO}_3$  においてバンド構造から間接遷移型のバンドギャップとなっている。バルクの先行研究において LUMO は  $\Gamma$  点で、HOMO は A 点に存在する形となっているが、ナノワイヤのバンド構造も LUMO は  $\Gamma$  点で、HOMO は A 点に存在する間接遷移型のバンドギャップとなっているためバルクとの対応が取れていると考えられる。

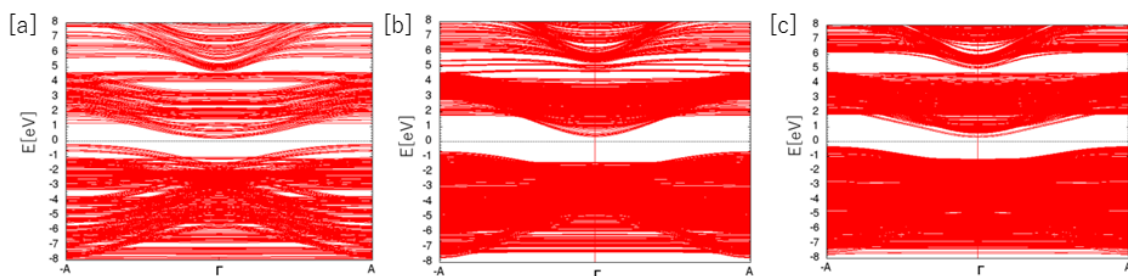


図 5.58 hexagonal- $\text{WO}_3$  の [a] $3 \times 3$  層ナノワイヤ, [b] $5 \times 5$  層ナノワイヤ, [c] $7 \times 7$  層ナノワイヤのバンド分散。

### 5.2.3 波動関数

3×3, 5×5, 7×7 ナノワイヤ系のバンドの傾きが大きく変化しているため、有効質量と軌道の形状から原因を考察していく。バンドの有効質量は原子間のトランスファーと反比例の関係にあるので原子間のトランスファーを主に調べていく。3×3, 5×5, 7×7 ナノワイヤ系では徐々にバンドの傾きが大きくなっているが、共通して主に *d-p* 混成軌道が LUMO バンドを支配している。しかし 3×3 ナノワイヤ系から 7×7 ナノワイヤ系にかけて *d-p* 混成軌道以外に LUMO を構成している単独の W-*d* 軌道、O-*p* 軌道の割合が下がっていくのが見て取れた。*d-p* 混成軌道はチェーン方向に軌道が大きく広がっていてトランスファーが大きくなる要因と考えられるが、単独の W-*d* 軌道、O-*p* 軌道はほとんど広がっておらずトランスファーを減らす要因になると考えられる (図 5.59 参照)。

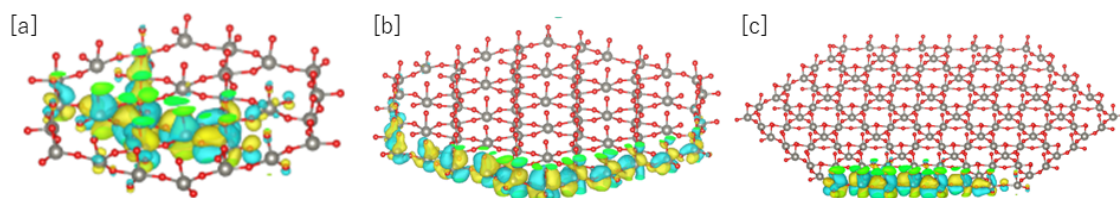


図 5.59 hexagonal WO<sub>3</sub> の [a] 3×3 layers, [b] 5×5 layers, and [c] 7×7 layers の LUMO 軌道の計算結果。

HOMO 軌道については 3×3, 5×5, 7×7 ナノワイヤ系全てについて共通して O-*p* 軌道によって構成されている。3×3 ナノワイヤ系から 5×5, 7×7 ナノワイヤ系にかけてバンドの傾きが大きくなっているが、3×3-HOMO はチェーン方向に大きく広がっている *p* 軌道とほとんど広がっていない *p* 軌道が混在し、トランスファーが比較的小さくなっていると考えられるが、5×5, 7×7 な-HOMO はチェーン方向に大きく広がっている *p* 軌道がほとんどになっているため LUMO とは異なる振る舞いとなっている (図 5.60 参照)。

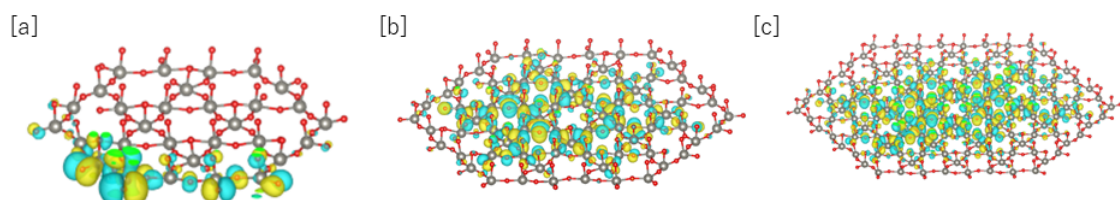


図 5.60 hexagonal WO<sub>3</sub> の [a] 3×3 layers, [b] 5×5 layers, and [c] 7×7 layers の HOMO 軌道の計算結果。

また、全体的な軌道の形としても 3×3, 5×5, 7×7 ナノワイヤ系にかけて平面方向に広がっていた軌道がチェーン方向に広がっていくように変化していった。今回は a, b 軸方向に 10 Å の真空を挟んでいるため波数空間がチェーン方向に対応する-A-Γ-A 方向以外にはほとんど広がらず、物性に有効な波数点として-A, Γ, A のみを今回は計算として考慮した。また、LUMO 近傍のバンドの本数に関してナノワイヤの径依存性も特徴的である。3×3, 5×5 では LUMO 近傍でほとんどバンドが重なっていないが、7×7 では多くのバンドが LUMO 近傍に重なっている。そこで、軌道の形状とバンドの本数の関係を検討した。3×3 については LUMO がナノワイヤ内部全体をカバーするような形状となっていて LUMO+1 に関してはナノワイヤ内部の 3/4 の領域をカバーする形状となっている。一方で 5×5 では LUMO がナノワイヤ表面の右側 4 辺をカバーして、LUMO+1 がナノワイヤ表面の左側 4 辺をカバーして 5×5 系ではナノワイヤ表面を LUMO、LUMO+1 で二

分する結果となった。問題の  $7 \times 7$  では LUMO がナノワイヤ表面の右下 1 辺をカバーして、LUMO+1 がナノワイヤ表面の上側 1 辺をカバーしている。ここで  $7 \times 7$  系における LUMO~LUMO+5 の 6 つの軌道を計算した結果、これらの総和で  $7 \times 7$  系ナノワイヤ表面をカバーするという結果になった。 $5 \times 5$  系の結果と合わせて考えると、ナノワイヤ径が大きくなるにつれて LUMO 軌道は小さくなり、複数の LUMO によって表面を分割することがわかった。

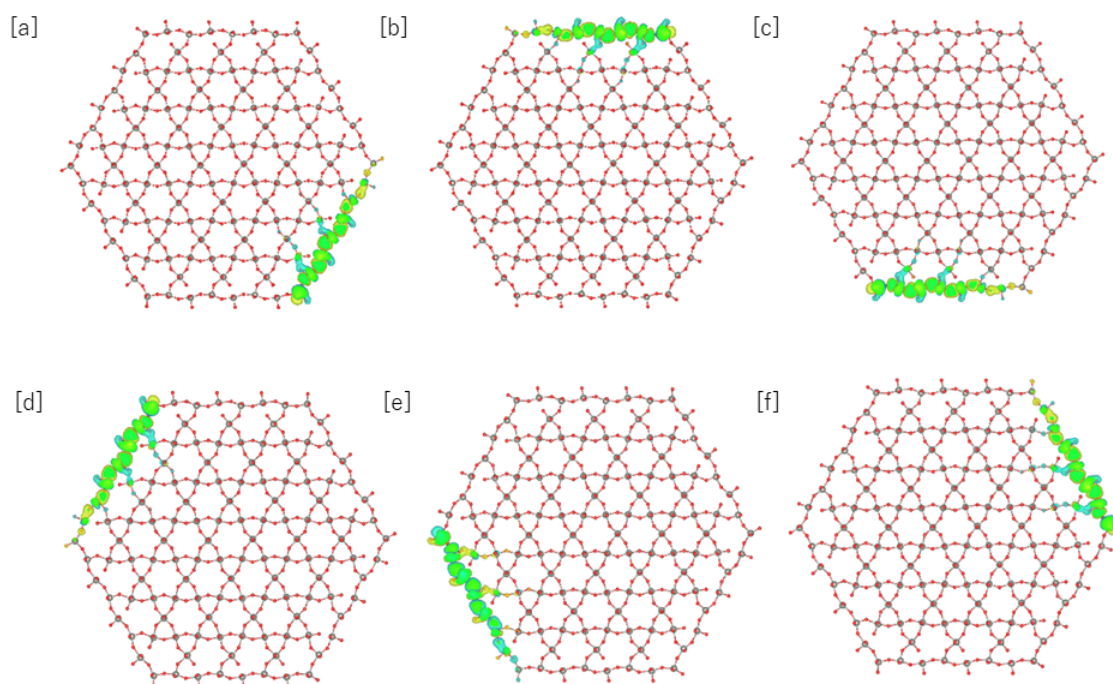


図 5.61 hexagonal  $\text{WO}_3$  の  $7 \times 7$  layers の LUMO 軌道の計算結果。

#### 5.2.4 $3 \times 3$ ナノワイヤ系の状態密度

この章では  $3 \times 3$  ナノワイヤ系の状態密度及びその詳細な解析について主に述べる。状態密度は拡張テトラヘドロン法で計算を行った。拡張テトラヘドロン法は原子数が大きくなると計算が困難になるので  $5 \times 5$ 、 $7 \times 7$  ナノワイヤ系の状態密度については今後の課題となる。 $3 \times 3$  ナノワイヤ系のバンド分散を図 5.62(左) 及び状態密度を図 5.62(右) の計算結果で示した。まず、ギャップが開き、バンド絶縁体となっていてこれは実験と定性的な傾向が合致している。また、状態密度の解析を行ったところ、Fermi 準位より上は主に W 由来、下は O 由来ということが明らかになった。

また、W の部分状態密度を解析した図 5.63-5.65 に示した。赤丸で囲んだ最外部、中心部、最奥部の W の部分状態密度を表示していて、モデル図中の番号とグラフの番号が対応している。まず、最外部の W の部分状態密度に関しては LUMO を始めとしたバンドギャップ周辺に集中している図 5.63。通常、ペロブスカイト酸化物は金属が LUMO を、酸素が HOMO を占めることが多いがナノワイヤ系に関しては LUMO 周辺にも W の状態密度が一部存在していて O バンドと混成していることが明らかになっている。これに関しては後述する波動関数のセクションでも記述するが、基本的に LUMO は  $d-p$  混成軌道、HOMO は結果的にほとんど  $p$  軌道で占められている。計算コストの問題で今回は酸素の部分状態密度は解析出来なかったが、W に対して

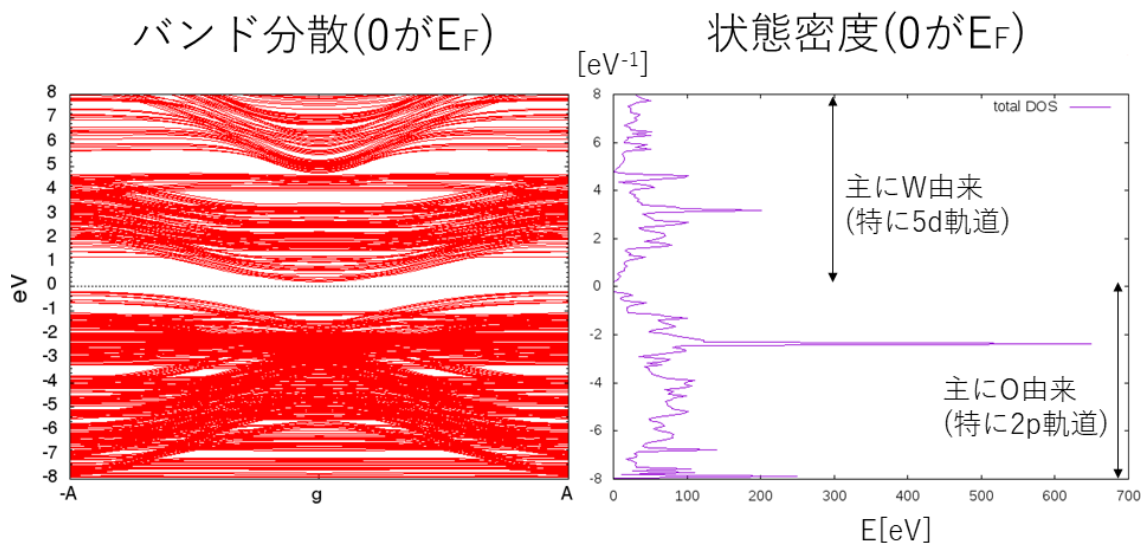
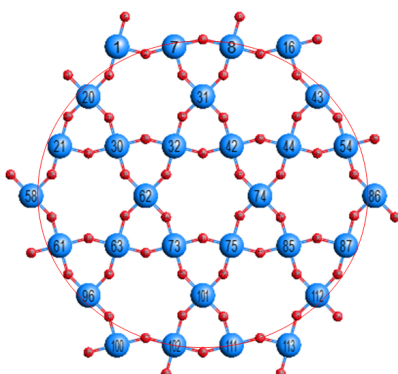


図 5.62 3×3 ナノワイヤ系のバンド分散 (左) 及び状態密度 (右) の計算結果。

O は 3 倍の原子数が系の中に存在しているので HOMO の中に W の状態密度が存在していても微々たるものでほとんど寄与がなかったのではないかと考えられる。



また、最外部の W の部分状態密度に関しては LUMO を始めとしたバンドギャップ周辺に集中していたが、図 5.64, 5.65 に示した中心部・最奥部の W の部分状態密度はバンドギャップから離れていく傾向が見られた。WO<sub>3</sub> 表面のセクションでもスラブ系表面の原子が Fermi 準位近傍にバンドを作り、スラブ系内部のバンドは Fermi 準位近傍から離れる結果となっていてコンシステントな結果となっている。これは様々な形態を持つ WO<sub>3</sub> の普遍的な性質として、表面の原子構造がバルク内部より安定な構造に移り Fermi 準位近傍に表面の原子が作る軌道が現れ、バンドギャップを縮めることがあることを意味する結果だと考えている。

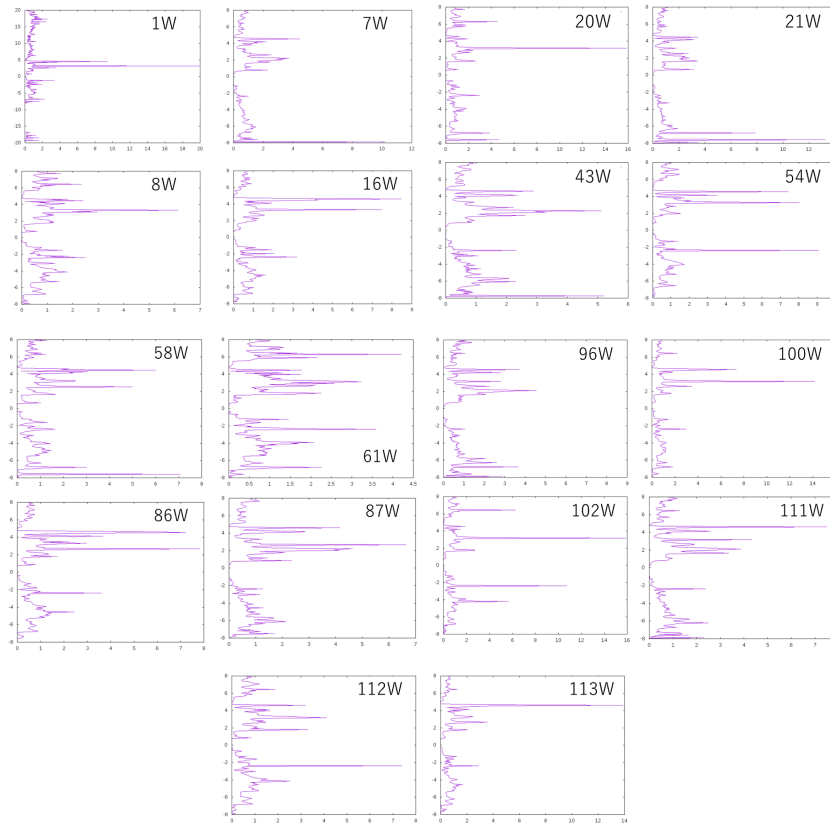


図 5.63 赤い丸に沿った  $\text{WO}_3$  ナノワイヤの最外部の W の部分状態密度。モデルの図中の番号はグラフの番号と対応している。

### 5.2.5 超伝導の可能性

図 5.66 は、hexagonal- $\text{WO}_3$  ナノワイヤの最低非占有分子軌道 (LUMO) 付近のバンド構造を、(a)  $3 \times 3$  層、(b)  $5 \times 5$  層、(c)  $7 \times 7$  層ナノワイヤ系で計算したものである。挿入図は、LUMO と LUMO+1 状態に寄与する分子軌道を示す。LUMO と LUMO+1 状態は主に W-5d 軌道で構成されている。W-5d 軌道は 3 層ナノワイヤ系では内側に、5 層、7 層ナノワイヤ系では表面に存在することがわかった。朝永-ラッティンジャー液体論に基づくと、2つのバンドがフェルミレベルを横切るか、系が4つのフェルミ点を持つ場合に、擬一次元超伝導が期待される [17]-[18]。このような状況では、電子ドーピングによってフェルミレベルを制御することで実現する可能性がある。ここでは、4つのフェルミ点を形成するための電子ドーピング濃度を計算した。その結果、 $3 \times 3$  層、 $5 \times 5$  層、 $7 \times 7$  層ナノワイヤ系で超伝導を実現するためには、タングステン原子 1 個あたり 0.75%、0.22%、0.062% の割合で電子ドーピングすることで Fermi 点を 4 つ持ち超伝導相関の発達が期待される Lin らの 2 鎖モデルと対応する状況に当てはまると考えられる。これらの系は具体的には LUMO と LUMO+1 軌道による二重鎖電子系であり、Lin らの提案した超伝導の出現が期待される [18]。また、さらにドーピングを行うことで 3 鎖、4 鎖モデルに対応する状況を実現することができると考えられるが、2 鎖モデル以外では超伝導相関が狭くなるため [18]、超伝導を実験的に実現するためには前述のドーピング量で 2 鎖モデルの状況を再現することが最も現実的だと考えられる。 $\text{WO}_3$  へのアルカリ金属ドーピングにより電子ドーピン

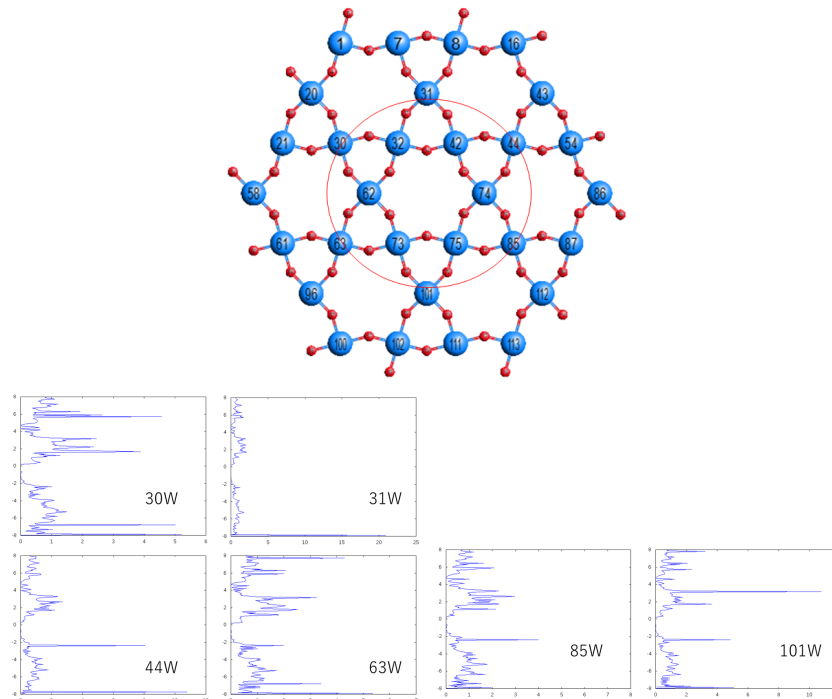


図 5.64 赤い丸に沿った  $\text{WO}_3$  ナノワイヤの中層部の W の部分状態密度。モデルの図中の番号はグラフの番号と対応している。

グが可能であることから [14]-[23]、タングステンブロンズナノワイヤへのドーピング比率を精密に制御することにより、擬一次元超伝導が期待される。

図 5.67 は、hexagonal- $\text{WO}_3$  ナノワイヤの最高被占有分子軌道 (HOMO) 付近のバンド構造を、(a)  $3 \times 3$  層、(b)  $5 \times 5$  層、(c)  $7 \times 7$  層で計算したものである。挿入図は、HOMO と HOMO-1 状態に寄与する分子軌道を示す。HOMO と HOMO-1 状態は主に O-2p 軌道で構成されている。O-2p 軌道は、3 層ではナノワイヤ表面に、5 層と 7 層ではナノワイヤ内部に位置している。その結果、 $3 \times 3$  層、 $5 \times 5$  層、 $7 \times 7$  層ナノワイヤ系では、タングステン原子 1 個あたり 1.02%、0.19%、0.017% 以上の割合でホールをドーピングすると 4 つのフェルミ点を実現することがわかった。結果、Fermi 点を 4 つ持ち超伝導関連の発達が期待される Lin らの 2 鎖モデル [18] と対応する状況に当てはまると考えられる。これらの系は HOMO と HOMO-1 軌道による二重鎖電子系を構成しており、超伝導の出現を示唆している。また、電子ドーピング同様にさらにドーピングを行うことで 3 鎖、4 鎖モデルに対応する状況を実現することができると考えられるが、2 鎖モデル以外では超伝導相図が狭くなるため [18]、超伝導を実験的に実現するためには前述のドーピング量で 2 鎖モデルの状況を再現することが最も現実的だと考えられる。一般に、 $\text{WO}_3$  は n 型の挙動を示し、p 型の挙動を示すのは、例えば、 $\alpha\text{-SnWO}_4$  などの少数の関連化合物のみである [41]。したがって、 $\text{WO}_3$  ナノワイヤにホールをドーピングして一次元超伝導を実現するためには、合理的な方法を探る必要がある。

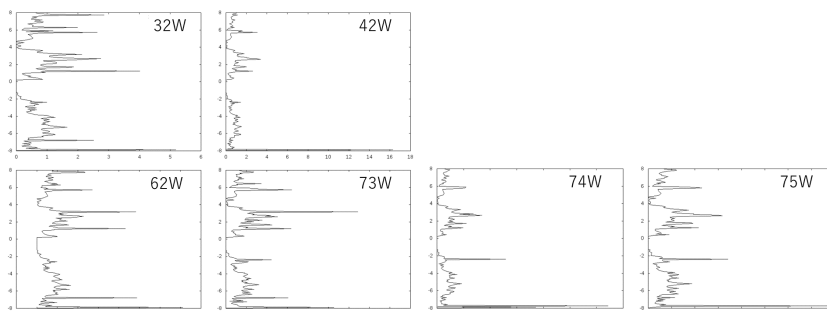
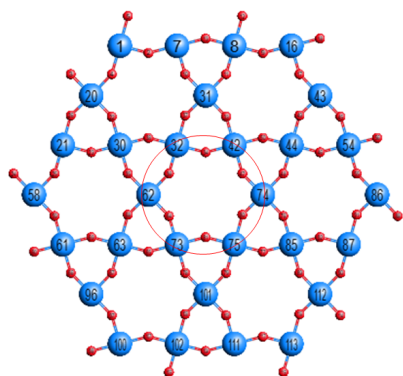


図 5.65 赤い丸に沿った  $\text{WO}_3$  ナノワイヤの最奥部の W の部分状態密度。モデルの図中の番号はグラフの番号と対応している。

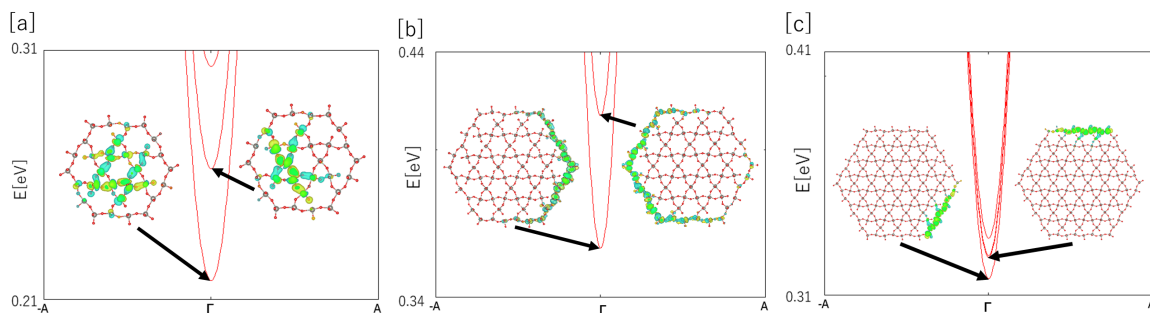


図 5.66 [a]  $3 \times 3$  層、[b]  $5 \times 5$  層、[c]  $7 \times 7$  層の hexagonal- $\text{WO}_3$  ナノワイヤの LUMO 及びバンド構造の計算結果。挿入図は、LUMO 状態および LUMO+1 状態に寄与する分子軌道を示す。

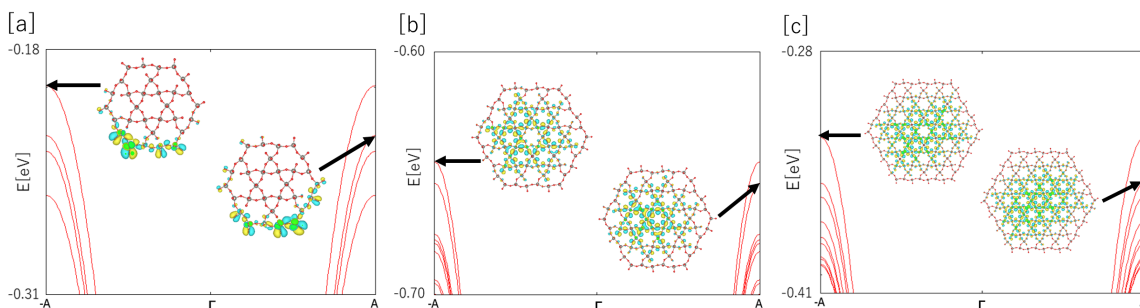


図 5.67 [a]  $3 \times 3$  層、[b]  $5 \times 5$  層、[c]  $7 \times 7$  層の hexagonal- $\text{WO}_3$  ナノワイヤの HOMO 及びバンド構造の計算結果。挿入図は、HOMO 状態および HOMO-1 状態に寄与する分子軌道を示す。

## 6 まとめと議論

### 6.1 まとめ

本論文では、様々な形態のタングステン酸化物  $\text{WO}_3$ 、タングステンブロンズ  $\text{A}_x\text{WO}_3$  について計算を行い、電子状態及び超伝導を議論した。

バルク超伝導においてはタングステンブロンズ  $\text{A}_x\text{WO}_3$  の構造相転移に伴い起こる軌道揺らぎを Jahn-Teller フォノンと電子との相互作用及び 4 種類の Kanamori パラメータ、軌道内直接項  $U$ 、軌道間直接項  $U'$ 、フロント結合  $J$ 、ペアトランスファー  $J'$  の値で記述されるクーロン相互作用を持つ  $t_{2g}$  の 3 次元 3 軌道有効模型により調べた。結果、構造相転移点の近傍で増大する軌道揺らぎにより  $T_c$  が大きく増大することが確認され、Kanamori パラメータで記述されるクーロン相互作用の効果を RPA で取り込んだところ、 $T_s$  に比べて非常に高い  $T_c$  が得られたので、 $T_c$  をクーロン相互作用の効果を考慮して議論したところ、電子密度が希薄な系のためスピン秩序が発達せず、結果的に軌道揺らぎが増幅される結果が得られた。また、以上のデータを元に  $U$ - $g$  相図を計算し、軌道秩序の近傍が超伝導になることを解明した。

また、表面における高温超伝導については  $\text{WO}_3$  の表面における高温超伝導の可能性を議論するために  $\text{WO}_3$  表面の電子状態を第一原理計算 (スラブ近似) で調べた。結果、バルク由来の伝導帯の約 0.6 eV 下に 0.13 eV の狭いバンド幅を持つ顕著な in-gap バンドが生じることが明らかになった。また、そのバンドの LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, 最低非占有軌道) 波動関数を解析したところ、スラブの第一層、第二層付近の原子によって LUMO 波動関数が構成されることが明らかになった。固体表面における高温超伝導では  $x \sim 0.05$  付近と希薄なドーピング領域で起こっていることから、希薄な電子ドーピングを行った場合は LUMO バンドの一部を占めることになる。今回のバンド計算の結果、希薄なドーピングによって注入された電子はスラブの第一層、第二層付近の原子に由来する in-gap バンドを部分的に占有し、表面における高温超伝導に重要な役割を果たすことを明らかにした。また、in-gap バンドのデータから裸の感受率を計算し、X 点でピークを持つことを明らかにした。このバンドがどのような機構で高温超伝導を実現するかはバルクで行ったようなモデル計算を行わなければならないが、裸の感受率の結果は重要な示唆を含んでいると考えられる。

有機ハイブリッド系における電子状態及び超伝導について、第一原理計算に基づいて  $(\text{WO}_3)_2(4\text{-}4'\text{-bipyridyl})$  の電子構造を調べ、Na, F ドーピングの効果を検討し、カチオンドーピング  $(\text{WO}_3)_2(4\text{-}4'\text{-bipyridyl})$  の電子状態及び絶縁体から金属への転移と超伝導の可能性を議論した。結果、母物質では Fermi 準位近傍にピピリジルがフラットな LUMO バンドを作り、Na ドーピングを行った場合では Na-3s 軌道とピピリジルが作るフラットバンドが大きく混成し Fermi 準位がそのバンドを横切ることが分かった。一見ピピリジルバンドがフェルミ面を作ると考えられるが、現実の物質では Na 原子はランダムに結晶中に存在していると考えられ、Na 原子による不純物散乱がアンダーソン局在を引き起こし系が絶縁体となると考えられる。この結果はカチオンドーピング系の実験結果と整合している。一方で、実験的には未実現ではある F ドーピング系については F 原子と  $\text{WO}_3$  層の O-2p 軌道が作る価電子バンドがほとんど混成せず、希薄なドーピングでは Fermi 準位から F が作るバンドが離れ、O-2p 軌道が作る比較的幅の広い価電子バンドに正孔が注入され、二次元電子ガス状の円筒状の Fermi 面が形成され、金属化が実現すると考えられる。また、これについてはモデル計算を行って詳細な検討を行うことが必要だが、O-2p 軌道が作る比較的幅の広い価電子バンドの近傍にはピピリジルが作る多数のフラットバンドが存在し、Little の提案した高温超伝導メカニズムに必要な分極分子の役割をピピリジル、伝導は  $\text{WO}_3$  層が担うことが予想される結果となった。



ナノワイヤ系における電子状態及び超伝導については、根北らが形態制御に成功した  $\text{WO}_3$  ナノワイヤに対していち早く第一原理計算を行い、電子状態を明らかにした。ナノワイヤは試料の大部分が表面で占められているので表面の電子状態が導く高温超伝導やナノワイヤという形態による一次元性に起因する低次元揺らぎの超伝導が期待されることから、計算を行った。結果、電子ドーピングにおいて  $3 \times 3$  層、 $5 \times 5$  層、 $7 \times 7$  層ナノワイヤ系で超伝導を実現するためには、タングステン原子 1 個あたり 0.75%、0.22%、0.062% の割合でドーピングが必要であることを明らかにした。ホールドーピングにおいては  $3 \times 3$  層、 $5 \times 5$  層、 $7 \times 7$  層ナノワイヤ系では、タングステン原子 1 個あたり 1.02%、0.19%、0.017% 以上の割合でホールをドーピングすると 4 つのフェルミ点を実現することがわかった。これらの系は HOMO と HOMO-1 軌道による二重鎖電子系を構成しており、超伝導の出現を示唆している。 $\text{WO}_3$  へのアルカリ金属ドーピングにより電子ドーピングが可能であることから、タングステンブロンズナノワイヤへのドーピング比率を精密に制御することにより、擬一次元超伝導が期待される結果となった。ナノワイヤという形態による一次元性に起因する低次元揺らぎの超伝導についての予言を行うことが出来たが、表面の電子状態が導く高温超伝導に関する議論は今回行えなかったが、今後の課題として議論していくつもりだ。

## 6.2 議論

**バルク超伝導：** オンサイトのクーロン相互作用  $U$  とヤーンテラー電子フォノン結合  $g$  の効果を乱雑位相近似 (RPA) の範囲内で考慮した。結果、 $T = 0.19\text{eV}$  においては  $U$ - $g$  平面上の相図が得られ、 $g$  にほとんど依存しない巨大な値  $U \sim 28\text{eV}$  では磁気秩序に向かう不安定性が観測される一方、 $U$  に依存する現実的な値  $g = 0.21 \sim 0.28\text{eV}$  では cubic-tetragonal 構造相転移を伴う強的な軌道秩序への不安定性が観測されている。また、 $T = 0.05\text{eV}$  においても  $U$ - $g$  平面上の相図が得られ、 $g$  にほとんど依存しない巨大な値  $U \sim 16\text{eV}$  では磁気秩序に向かう不安定性が観測される一方、 $U$  に依存する現実的な値  $g = 0.17 \sim 0.219\text{eV}$  では cubic-tetragonal 構造相転移を伴う強的な軌道秩序への不安定性が観測されている。超伝導相は軌道秩序のラインに張り付くように存在しているが大幅に小さくなっており、温度が下がることによって超伝導秩序の発達を軌道秩序の発達が追い越したと考えられる。このことからこの系の軌道揺らぎの強さが伺える。

超伝導は、RPA によって得られたペアリング相互作用を元に線形化エリアッシュベルグ方程式を解くことによって調べた。そして、プラズモン効果によるクーロン擬ポテンシャルの  $x$  依存性を考慮した McMillan 方程式から等方的  $s$  波対称性の場合の  $T_c$  が 7 K までの実験的  $x$  依存性を再現するのに比べ [3], [24]、異方的  $s$  波対称性の場合には強軌道秩序近傍の強軌道揺らぎにより大きく向上する (構造相転移) ことがわかった [24], [30]。この研究では  $\text{WO}_3$  のバルクにおいては軌道揺らぎの効果が主に重要になり、相図上で超伝導相が構造相転移のラインに沿うように存在することが明らかになったが、超伝導転移温度は大幅に過大評価している。これはより適切なモデルやモード間相互作用を取り入れることが必要だと考えている。

**表面における高温超伝導：** バンド分散を考えると、tetragonal-バルク系では LUMO バンドが  $\Gamma$  点に底を持つが、表面系では LUMO バンドが M 点に底を持つことが明らかになった。この結果から、 $\text{WO}_3$  の表面超伝導は in-gap バンドが少量の電子ドーピングによって占有され、rigid-band-shift の範囲では重要な役割を果たすと予想される。フラットバンドは状態密度の値を上げ、電子ドーピング状態での High- $T_c$  超伝導を引き起こす原因になっている可能性が高い。この計算結果は、LUMO にフラットバンドを持つことにより、表面に由来するバンドが High- $T_c$  超伝導を導くことが期待され、表面における High- $T_c$  超伝導の実験とコンシステントとなっている [7], [8]。また、波動関数の詳細な解析の結果、このギャップ内バンドは主に表面の第 1 層と第 2 層の LUMO と LUMO+1 の軌道から構成されていることが明らかになった。これらの軌道は、スラブ系が  $c$  軸に沿った対称性を持つため、LUMO と LUMO+1 の両方で二重に縮退している [31]。

また、超伝導の起源となるペアリング相互作用の性質に関するヒントを得るためにバンド分散を元にして裸の感受率を計算した。一方で裸の感受率は X 点でピークを持った。このことは銅酸化物高温超伝導体同様に  $(0, 0, 0) \rightarrow (\pi/2, 0, 0)$  スピン揺らぎが発達することが予想される。実際にどのような超伝導の起源かはモデル計算を行って検討するべきだが、今回の計算では原子数が非常に多くモデルを組むのは大変困難であり、この段階の計算・考察に留まった。

また、バルクのセクションで計算した時にバルク超伝導において軌道揺らぎが重要なことが明らかになっている。超伝導の起源はフラットバンドの形状のみから考察するとスピン揺らぎの可能性が高いが、元々構造相転移に起因する軌道揺らぎが重要なことに加えて、2 次元的な高温超伝導となることが予想されるため軌道揺らぎとのモード間相互作用が重要になってくることが考えられ、スピン揺らぎ-軌道揺らぎ間のモード間相互作用を取り込んだバーテックス補正を取り込んだ多体計算を行って超伝導の起源を議論する必要があると考えられる。

**有機ハイブリッド系における電子状態及び超伝導の予言：**  $U > 3.0\text{eV}$  で Na をドーピングした場合、ドーピング

された正孔はビピリジルバンドに存在し、本計算では Na-3s 軌道と大きく混成しており、実際の材料ではランダムに置かれた Na 原子により強く散乱されると考えられる。したがって、カチオンをドーブした系で観測される半導体の挙動と一致するように、ランダム性による局在効果に対して金属状態を得ることは困難であると考えられている [10]-[12]。U < 3.0 eV で Na をドーブした場合、ドーブされた正孔は W-5d 伝導帯にも存在し、本計算ではドーブされた Na 軌道とほとんど混成せず、実際の物質では金属状態を引き起こすと予想される。しかし、実際の材料ではこのような金属的な振る舞いは観測されていない [10]-[12]。F をドーブした場合、ドーブされた正孔は、本計算では U に依存しない F 不純物バンドを除き、ほとんどが O-2p 価電子帯にある。F 不純物バンドは本計算における F 原子の周期性によるアーチファクトであり、ブロッホ状態ではなく局在不純物 F-2p 状態が O-2p 価電子帯の頂点より下の同じエネルギー領域に現れると考えられる実際の物質では金属状態は担われない。一方、O-2p 価電子帯は今回の計算ではドーブされた F 軌道とほとんど混成を示さず、実際の物質では金属状態を担っていることが予想される。F をドーブした場合の金属状態では、フェルミ面は 2 次元電子ガスの場合と同様に、ほぼ完全な円柱構造を示す。しかし、孤立した 2 次元電子ガスとは対照的に、価電子帯の近傍には狭くて密なビピリジルバンドが存在し、このビピリジルは Little の超伝導メカニズム [37] に従って WO<sub>3</sub> 面内のホール間のペアリング相互作用を強化するのに適した分極性分子であると予想される。今後の課題として、今回は第一原理計算の結果からどのような超伝導が期待されるかを述べたのに過ぎないため、バルクで行ったようなモデル計算を行い超伝導を具体的に議論することが考えられる。また、現在実験的にホールドーブされた系を合成する実験が進行中なのでホールドーブ系が実現次第その解析及び超伝導の議論を行うつもりである。

**ナノワイヤ系における電子状態及び超伝導の予言：**LUMO と LUMO+1 状態は主に W-5d 軌道で構成されていて、W-5d 軌道は 3 層ナノワイヤ系では内側に、5 層、7 層ナノワイヤ系では表面に存在することがわかった。朝永-ラッティンジャー液体論に基づくと、2 つのバンドがフェルミレベルを横切るか、系が 4 つのフェルミ点を持つ場合に、擬一次元超伝導が期待される [17]-[18]。このような状況では、電子ドーピングによってフェルミレベルを制御することで実現する可能性がある。ここでは、4 つのフェルミ点を形成するための電子ドーピング濃度を計算した。その結果、3×3 層、5×5 層、7×7 層ナノワイヤ系で超伝導を実現するためには、タングステン原子 1 個あたり 0.75%、0.22%、0.062% の割合で電子ドーピングすることが必要であることを明らかにした。これらの系は LUMO と LUMO+1 軌道による二重鎖電子系であり、超伝導の出現が期待されることを意味する。WO<sub>3</sub> へのアルカリ金属ドーピングにより電子ドーピングが可能であることから [1], [2], [7]、タングステンブロンズナノワイヤへのドーピング比率を精密に制御することにより、擬一次元超伝導が期待される。O-2p 軌道は、3 層ではナノワイヤ表面に、5 層と 7 層ではナノワイヤ内部に位置していて、その結果、3×3 層、5×5 層、7×7 層ナノワイヤ系では、タングステン原子 1 個あたり 1.02%、0.19%、0.017% 以上の割合でホールをドーブすると 4 つのフェルミ点を実現することがわかった。これらの系は HOMO と HOMO-1 軌道による二重鎖電子系を構成しており、超伝導の出現を示唆している。一般に、WO<sub>3</sub> は n 型の挙動を示し、p 型の挙動を示すのは、例えば、 $\alpha$ -SnWO<sub>4</sub> などの少数の関連化合物のみに限られる [41]。したがって、WO<sub>3</sub> ナノワイヤにホールをドーピングして一次元超伝導を実現するためには、合理的な方法を探る必要がある。

ナノワイヤ系ではドーピングそのものは実験的に成功しているが、今回理論的に提案したドーブ量を実現出来るようなドーブ量のコントロールは現在実験的に実現していない。そのため、ナノワイヤ系の超伝導については理論的な予言のみに留まった。今回はナノワイヤ系の電子状態をいち早く解明し擬一次元超伝導が起こることを主張したに過ぎないので、今後の課題として具体的な超伝導転移温度の見積もりや超伝導相図の作成などを行うつもりである。また、表面が重要になるサイズのナノワイヤの電子状態についても今後計算を行って

いく。バルク、表面、有機ハイブリッド系に加えて、ナノワイヤ系においても希薄なドーピングによって超伝導が期待されるのはこの系に共通する性質を表していると考えられる。

## 謝辞

本論文の作成及び研究の遂行にあたり、数多くの方々からご協力を頂きました。ここに謹んで感謝申し上げます。

指導教員の大野義章教授にはこの研究を行う機会、Green 関数法・乱雑位相近似・朝永-Luttinger 液体論を始めとする電子物性や強相関電子系についての指導をしていただき感謝しております。共同研究者の川井弘之氏には Linux の使い方から OpenMX(第一原理計算ソフトウェア) の使い方、第一原理計算に関する知識の数々を教えていただきました。大野先生と同様に指導教員として仰いで感謝申し上げます。原向日葵氏には一番最初に  $WO_3$  について紹介して頂き、この物質に興味を持つきっかけを頂きました。渡部来氏には乱雑位相近似のプログラムの使い方や  $WO_3$  の超伝導に関しての議論を数多くさせて頂きました。石塚淳助教にも乱雑位相近似のプログラムに関する議論や使い方のサポートをして頂きました。徳山高専の中村康晴氏には超伝導や Green 関数法に関しての様々な知識を授けていただきました。吉森明教授には物理学会の学会員の推薦をしていただいてから、研究に置いて様々なことを教えて頂きました。奥西巧一准教授には統計力学 I の授業で統計力学への興味を持たせて頂き、物性理論に進むきっかけの一つを作ってください、この博士論文の特に固体表面や擬次元電子系の内容についても議論を重ねて頂きました。工学部機能材料工学科瀧本哲也教授には理論面での貴重な議論をさせて頂きました。特に電子相関に関する理論や固体表面の内容について議論して頂きました。工学部機能材料工学科佐々木進准教授には様々な電子物性や実験物理の観点から議論をしていただきました。佐藤晴耕氏・伊海田陸氏には僕があまり得意ではないフォノン物性の議論を数多くして頂きました。お陰で理解に繋がりました。

また、スーパーコンピューターの共同利用として東京大学情報基盤センター Reedbush-U システム、東京大学物性研究所、筑波大学計算科学研究センター Oakforest-PACS、東北大学金属材料研究所 MASAMUNE を利用させて頂きました。

また、本研究は日本学術振興会特別研究員、JSPS 科研費 21J15788 の助成を受けたものです。

最後に、ここに書ききれなかった方々、家族の方々、Twitter 社、Mr. Children の皆様に感謝を示して謝辞を締めくくろうと思います。

## 参考文献

- [1] S. Raj, T. Sato, S. Souma and T. Takahashi, *Mod. Phys. Lett. B*, **23**, 24 2819 (2009).
- [2] H. R. Shanks, *Solid State Commun.* **15**, 753 (1974).
- [3] K. Sano, Y. Nitta, and Y. Ōno, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 113704 (2020).
- [4] Y. Yanagi, Y. Yamakawa and Y. Ōno, *Phys. Rev. B*, **81**, 054518 (2010).
- [5] Y. Yanagi, Y. Yamakawa N. Adachi and Y. Ōno, *Phys. Rev. B* **82**, 064518 (2010).
- [6] Y. Yanagi, Y. Yamakawa N. Adachi and Y. Ōno, *Phys. J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 123707 (2010).
- [7] A. Shengelaya, S. Reich, Y. Tssaba, and K. Müller, *Eur. Phys. J. B* **12**, 13 (1999).
- [8] S. Reich, G. Leitus, R. Popovitz -Biro, A. Goldbourt and S. Vega, *J. Supercond. Nov. Magn.* **22**, 343 (2009).
- [9] B. Yan, Y. Xu, N. K. Goh and L. S. Chia, *Chem. Commun.*, 2169 (2000).
- [10] S. V. Chong and J. L. Tallon, *J. Phys. Chem. Solids*, **71**, 303 (2010).
- [11] Islah-u-din, M. R. Fox, H. Martin, G. J. Gainsford, J. Kennedy, A. Markwitz, S. G. Telfer, G. B. Jamesona and J. L. Tallon, *Chem. Commun.* **46**, 4261 (2010).
- [12] Islah-u-din, S. V. Chong, S. G. Telfer, J. Kennedy, G. B. Jameson, M. R. Waterland and J. L. Tallon, *J. Phys. Chem. C* **116**, 3787 (2012).
- [13] S. Nekita, K. Nagashima, G. Zhang, Q. Wang, M. Kanai, T. Takahashi, T. Hosomi, K. Nakamura, T. Okuyama, and T. Yanagida, *ACS Appl. Nano Mater.* **3** 10252 (2020).
- [14] K. Thummavichai, L. A. Thi, S. Y. Pung, O. Ola, M. Z. Hussain, Y. Chen, F. Xu, W. Chen, N. Wang, and Y. Zhu, *Energies* **14**, 1322 (2021).
- [15] C. Guo, S. Yin, M. Yan, T. Sato, *J. Matter. Chem.* **21** 5099 (2011).
- [16] S. Zhang, Y. Shi, T. He, B. Ni, C. Li, and X. Wang, *Chem. Mater.* **30**, 8727 (2018).
- [17] L. Balents and M. P. A. Fisher: *Phys. Rev. B* **53**, 12133 (1996).
- [18] H. H. Lin, L. Balents and M. P. A. Fisher, *Phys. Rev. B* **56**, 6569 (1997).
- [19] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello, and T. V. Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 673 (1979).
- [20] T. Giamarchi, *HJ Schulz, PRB* **37**, 325 (1988).
- [21] Y. Lee et al, *J. Phys. Chem. C* **122**, 21644 (2018).
- [22] 永田正一, 熱測定, **22** (3), p. 151, (1995)
- [23] S. Raj, H. Matsui, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, A. Chakraborty, D. D. Sarma, P. Mahadevan, S. Oishi, W. H. McCarroll, and M. Greenblatt., *Phys. Rev. B* **75**, 155116 (2007).
- [24] T. Sekikawa, R. Watabe, J. Ishizuka, Y. Nitta, K. Sano and Y. Ōno, *JPS Conf. Proc.* **30**, 011043 (2020).
- [25] A. G. S. Filho J. Mendes Filho, V. N. Freire, A. P. Ayala, J. M. Sasaki, P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, J. F. Julia and U. U. Gomes, *Phys. Rev. B* **62**, 3699 (2000).
- [26] D. M. Sagar, D. Fausti, S. van Smaalen, and P. H. M. van Loosdrecht, *Phys. Rev. B* **81**, 045124 (2010).
- [27] 原向日葵 『タングステンブロンズ  $A_xWO_3$  の軌道秩序と構造相転移の理論』 新潟大学大学院自然科

- 学研究科修士論文 (2018).
- [28] 柳有起 『鉄化合物高温超伝導体の電子状態と超伝導の理論』 新潟大学大学院自然科学研究科博士論文 (2010).
- [29] 渡部来 『タングステンブロンズ  $A_xWO_3$  の軌道揺らぎと超伝導の理論』 新潟大学大学院自然科学研究科修士論文 (2019).
- [30] T. Sekikawa, Y. Ōno, J. Phys.: Conf. Ser. **2164**, 012012 (2022).
- [31] T. Sekikawa, H. Kawai, Y. Ōno, J. Phys.: Conf. Ser. **2323**, 012006 (2022).
- [32] Open source package for Material eXplorer, <http://www.openmx-square.org>.
- [33] J. P. Perdew and K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3685 (1996).
- [34] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [35] I. Morrion, D. M. Bylander, and L. Kleinman, Phys. Rev. B **47**, 6728 (1993).
- [36] T. Sekikawa, J. L. Tallon, S. V. Chong, Y. Ōno, J. Phys. Soc. Jpn. **92**, 023702 (2023).
- [37] W. A. Little, Phys. Rev. **134**, A1416 (1964).
- [38] P. Morel and P. W. Anderson, Phys. Rev. **125**, 1263 (1962).
- [39] Materialsproject : ID mp-545665
- [40] Y. Lee et al, J. Phys. Chem. C **122**, 21644 (2018).
- [41] M. Minohara, Y. Dobashi, N. Kikuchi, A. Samizo, K. Tsukuda, K. Nishio, K. Mibu, H. Kumigashira, I. Hase, Y. Yoshida, and Y. Aiura, Inorg. Chem. **60**, 8035 (2021).