

令和元年5月15日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05168

研究課題名(和文) 第一原理計算による表面・界面系の超伝導転移温度

研究課題名(英文) First principle calculation of the superconductivity on surface or interface system

研究代表者

佐野 和博 (Sano, Kazuhiro)

三重大学・工学研究科・教授

研究者番号：40201537

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：表面・界面系は外部から電場を掛けて電荷を運ぶキャリアを導入したり、異種の結晶が会合することによりキャリアが自発的に誘導されたりしてバルク系では見られない電子状態や超伝導状態が期待される。

本研究では第一原理計算手法を用いてダイヤモンド表面を例にとり超伝導がどのような条件の場合に発現するのかを解明することを目的として研究を進めた。また特に電場を掛けない場合であっても表面や界面を作ることによる効果が電子状態に与える影響の検討も行った。得られた結果は学会発表や論文等で発表を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

表面・界面系の超伝導は従来からよく研究されていたバルク系の超伝導とは異なった要素があり、超伝導を引き起こす新たな仕組みや、次元性の効果が効いた特有の興味深い現象が期待できる。本研究では特にダイヤモンド表面を例にとり超伝導がどのような条件の場合に発現するのかを現実的なモデルを扱うことができる第一原理計算を用いて解明したが、この研究は今後の表面・界面系の超伝導現象解明にも役立つものと思われる。

研究成果の概要(英文)：In surface or interface systems, interesting phenomena such as superconductivity are expected, because an external electric field induces carriers or carriers are spontaneously induced by the association of different types of crystals.

In this study, we have studied on the surface of diamond under strong electronic field using the first-principles calculation method to clarify under what conditions superconductivity can be produced. In addition, even when no electric field was applied, the effect of a surface or interface on the electronic state was also examined. The obtained results were presented in academic conference presentations and papers.

研究分野：物性理論

キーワード：第一原理計算 超伝導 表面系

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 絶縁体や半導体に電気伝導を担うキャリアを導入するには、通常価数の異なる不純物を微量注入する方法がとられるが、キャリアを不純物によらず外部からの電界により注入することができれば、不純物による電子散乱が生じないので大変好ましい。電界を用いてキャリアを注入する方法自体は、電界効果トランジスタですでに実現しているが、残念ながらそのキャリア密度は高々 $10^{-13} \text{ cm}^{-2}$ 程度であり、超伝導発現までには至っていなかった。しかし近年電気2重層の方法(図1)により絶縁体である $\text{SrTiO}_3$ や $\text{ZrNCl}$ などの結晶に電場を掛けキャリア数を $\sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 程度まで増やすことに成功し、電場誘起超伝導の発現が可能となり注目を浴びていた[1]。電場誘起超伝導では、電場によりキャリア数を変化させることにより超伝導状態を制御することが出来る上、ドーピングによる結晶中の乱れも避けられるので、新たな超伝導物質の発見や、既存超伝導体での転移温度上昇などが期待されている。

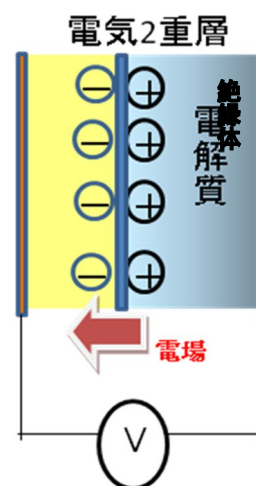


図1

(2) ダイヤモンドは高いデバイ温度を持つので、そこに多くのキャリアをドーピング出来れば、高い超伝導転移温度が期待でき大変興味深い。バルクのダイヤモンド系では、すでにホウ素をドーピングすることにより超伝導が実現しているが[2]、ドーピングを増すと結晶中の乱れが増し高い転移温度は得られないことがわかっていった。そこで、原理的に乱れを引き起こすことがない電気2重層の方法は有望と考えられており実験が試みられていた。[3,4]

### 2. 研究の目的

本研究では上記のような状況を踏まえ、ダイヤモンドの結晶表面に外部から電場をかけたとして、どのようにキャリアが注入されるのか、またキャリアが注入された結晶がどのような電気的性質を示すのか、さらにはダイヤモンド系で本当に電場誘起超伝導が可能となるかどうかを、理論的に明らかにすることを研究の目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では現実に即したモデルを扱うことが出来る第一原理計算を用いた。使用したモデルは現実のダイヤモンド結晶表面を忠実に再現したもので図2に示してある[5]。結晶面は(110)方向とし炭素原子層の端には水素原子が吸着したモデルとなっているが、現実の系でも水素原子がダイヤモンド表面に吸着しやすいことが知られており、現実に即したものになっている。なお第一原理計算では扱える系が原子層として20層程度以内のものに限定され、現実の系と比較するとかなりサイズが小さくなる

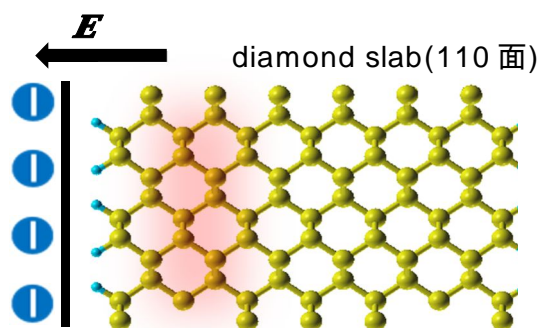


図2

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

ことが懸念される(図2は炭素原子13層となる系)。そこで、その弱点を補うため各原子を大きさのない格子点として取扱い、その格子点上を電子が飛び移るといように単純化したモデルであるタイトバインディングモデルも扱い、原子層として数百層に相当する系の計算も行った。タイトバインディングモデルは単純すぎて現実の系とかけ離れてしまう可能性があるが、同一サイズの系の第一原理計算の結果と比較することにより、特に問題ないことを確認している。

4. 研究成果

第一原理計算により得られた計算結果を図3に示す。これは炭素の原子層が4層のものを描いているが、20層を超える系のものと比較しても、バンド構造の特徴はほとんど変わらない。なお電気2重層が作る電場は実験で実現しているものに近い値として  $1V/$  としてある。図2の縦軸は電子のエネルギー  $E$  を表し、横軸は波数空間上の主要な軸方向を表す。また  $E = 0$  の所がフェルミ面に対応し、今の場合フェルミ面を切ったバンド(点付近のバンド)が電場によって誘起されたキャリア(ホール)のバンドであることが見て取れる。

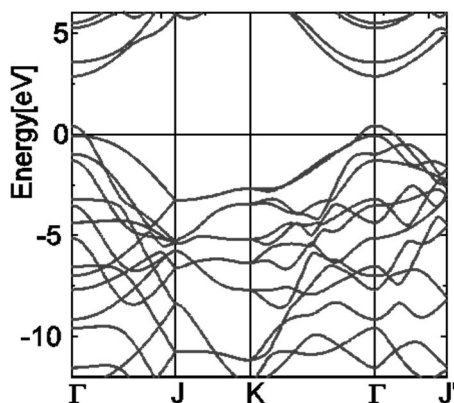


図3

図3では2つのバンドがフェルミ面を切っているが、電場が弱い時は1つのバンドだけがフェルミ面を切ることになることになる。このことをわかりやすく説明するため点付近のバンドを拡大した模式図を図4に示す。外部電場の強さに応じてフェルミ面  $E_F$  を表すラインが上下することになる。図では実線で表されたフェルミ面が上から2番目のバンドを切っている図になっているが、電場が弱い場合は  $E_F$  のラインが上方に移動して点線で示したように1番上のバンドを切るようになる。

原子層が20層程度の薄い系では特徴がはっきりしなかったが、原子層が100層以上の十分厚い系ではこの模式図に示すように2つの離散的な独立したバンドと、その下に密集した連続的なバンドの2種類のバンド構造が形成されることがわかった。さらに前者の2つの独立したバンドはダイヤモンド結晶表面に束縛された2次元的なバンドという性格を持つものであるのに対し後者は3次元的なバンド(結晶全体に広がったバンドで、連続的なスペクトルをもつバルク系の通常のバンド)という性格を持つことが分かった。

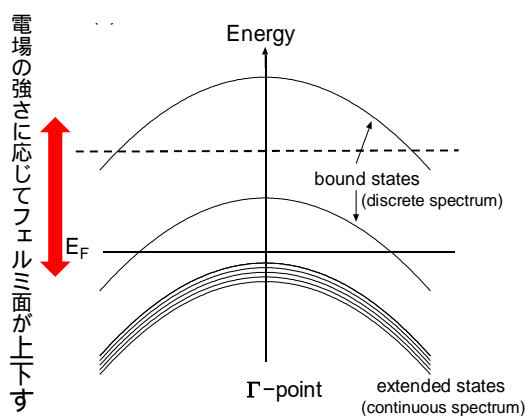


図4

2つの独立したバンドは2次元的なバンドであるため、フェルミ面がそのバンドを切っている限り状態密度はキャリア数に依存せず一定値となる。今の系ではキャリア数を増加(電場を増加)

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

させた時、フェルミ面が下の位置から上方に移動し上下2つのバンドを同時に切る状態が生じうる。この時状態密度は状態の変化に応じて階段関数的に増大することになる。

このような様子は炭素の原子層を増やしても基本的に同様になっていることを、第一原理計算及びタイトバインディングモデルの計算で確認できた。さらに外挿法を使って現実の系に対応する原子層数無限大の極限を調べたところ、フェルミ面が上下2つのバンドを切る点の電場の強さは0.4V/Å程度(表面電荷密度は $2 \times 10^{13} [\text{cm}^{-2}]$ 程度に対応)であり、これを超えると状態密度は急激に増えることがわかった。一般的に電子フォノン結合定数は状態密度の大きさに比例することが知ら

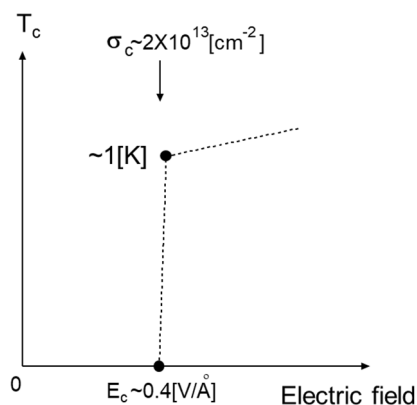


図5

れているが、この系においてもは状態密度と共に電場が0.4V/Å程度以上の所で急激に大きくなり超伝導状態が得られることがわかった。この値から超伝導転移温度 $T_c$ としては1K程度(図5)と評価され、今後ダイヤモンド系において実際に超伝導状態が観測されるものと期待される。

これらの結果は第一原理計算の結果とタイトバインディングモデルの計算結果を組み合わせるという従来の研究には見られないユニークな手法により得られたもので、本研究での大きな成果と言える。

### <引用文献>

- [1] J. T. Ye et al., Nat. Mater. **9**, 125, (2010).
- [2] E. A. Ekimov et al., Nature **428**, 542 (2004).
- [3] T. Yamaguchi et al., J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 074718 (2013).
- [4] Y. Takahide et al., Phys. Rev. B **89**, 235304 (2014).
- [5] K. Nakamura et al., Phys. Rev. B **87**, 214506 (2013).

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 7件)

Kohei Hayashi, Abdul-Muizz Pradipto, Kohei Nozaki, Toru Akiyama, Tomonori Ito, Tamio Oguchi, and Kohji Nakamura,

Machine learning approach for data analysis of magnetic orbital moments and magnetocrystalline anisotropy in transition-metal thin films on MgO(001).

Journal of Electronic Materials 査読有、**48**, 2019, pp. 1319-1323.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6808-2>

Abdul-Muizz Pradipto, Toru Akiyama, Tomonori Ito, Kohji Nakamura,

External electric field driven modification of the anomalous and spin Hall conductivities in Fe thin films on MgO(001), Phys. Rev. B 査読有 **97**, 2018, 論文番号 024401(8 pages).

DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.024401>

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

Kazuhiro Sano, Takahiro Hattori, and Kohji Nakamura,  
Role of surface-bound hole states in electric-field-driven superconductivity at the  
(110)-surface of diamond, Phys. Rev. B 査読有、96, 2017、論文番号 155144(7 pages).  
DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.155144>

Kazuhiro Sano, and Yosiaki Ono  
Anomalous Oscillations due to Aharonov-Bohm and Aharonov-Casher Effects of the  
One-Dimensional Hubbard Ring in the Strong Coupling Limit, J. Phys. Soc. Jpn. 査読  
有、85, 2016, 論文番号 124716(6 pages).  
DOI:<https://doi.org/10.7566/JPSJ.85.124716>

Kazuhiro Sano, Ken'ichi Takano  
Ferromagnetic Clouds Caused by Hole Motion in a One-Dimensional t-J Model, J. Phys.  
Soc. Jpn. 査読有、85, 2016, 論文番号 094714 (8 pages).  
DOI:<https://doi.org/10.7566/JPSJ.85.094714>

[学会発表](計 14 件)

大野義章, 渡部来, 関川卓也, 石塚淳, 川井弘之, 新田祥大, 佐野和博  
第一原理計算と軌道揺らぎ理論によるタングステンブロンズ  $AxW03$  のバルクと表面における  
超伝導, 日本物理学会第 74 回年次大会(2019).

K. Hayashi, A.-M. Pradipto, T. Akiyama, T. Ito, T. Oguchi, K. Nakamura  
Atomic-layer alignment dependence of the electric-field-induced modification of  
magnetocrystalline anisotropy, 2018 年秋季第 79 回応用物理学会学術講演会(2018).

築瀬司, 佐野和博  
数値計算による水素吸蔵パラジウムの超伝導性, 日本物理学会 2018 年秋季大会(2018).

A.-M. Pradipto, T. Akiyama, T. Ito, K. Nakamura  
First principles calculations of electric field effects to magnetocrystalline  
anisotropy, exchange interaction, and Dzyaloshinskii-Moriya interaction, The 3rd  
International Conference of Materials Research Society of Indonesia, (2018).

K. Nakamura, A.-M. Pradipto, T. Akiyama, T. Ito, T. Oguchi  
Atomic-layer alignment tuning of metal thin-film multilayer for perpendicular  
magnetocrystalline anisotropy and its electric field modification, International  
Conference on Electronic Materials 2018, (2018).

佐野和博, 中村浩次  
ダイヤモンドにおける電場誘起超伝導の電子状態, 日本物理学会 2017 年秋季大会  
(2017).

水谷元春, 瀬尾洗貴, 佐野和博  
不純物をドーブした半導体の超伝導転移温度, 日本物理学会 2017 年秋季大会(2017).

瀬尾洗貴, 中村浩次, 佐野和博  
第一原理計算を用いたホウ素ドーブダイヤモンドの超伝導転移温度, 日本物理学会 2016 年  
秋季大会(2016)

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

6 . 研究組織

( 1 ) 研究分担者

研究分担者氏名： 中村 浩次

ローマ字氏名 :( NAKAMURA, kohji )

所属研究機関名：三重大学

部局名：大学院工学研究科

職名：教授

研究者番号：70281847