

# 修士論文

ダイヤモンドにおける電場誘起超伝導

平成 27 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 物理工学専攻

ナノサイエンス・ナノテクノロジー領域

服部 貴大

# 目次

## 第1章 序論

1.1	背景.....	2
1.2	電場誘起超伝導.....	4
1.3	研究の目的.....	5

## 第2章 表面電子状態のサイズ依存性の検討

2.1	はじめに.....	6
2.2	計算モデル.....	6
2.3	計算方法.....	7
2.4	計算結果.....	8
2.4.1	第一原理計算結果との比較.....	8
2.4.2	(110)面におけるサイズ依存性.....	9
2.4.3	(111)面におけるサイズ依存性.....	11
2.4.4	結晶全体にかかる電圧とエネルギー固有値の関係.....	12
2.4.5	結晶全体にかかる電圧と表面ホール密度の関係.....	13
2.5	おわりに.....	14

## 第3章 $T_c$ の評価

3.1	はじめに.....	15
3.2	計算モデル.....	15
3.3	計算方法.....	18
3.4	計算結果.....	21
3.4.1	$\lambda$ の結果.....	21
3.4.2	$\lambda$ のホール濃度依存性の検討.....	32
3.4.3	サイズ依存性の検討.....	36
3.5	おわりに.....	38

## 第4章 結論.....39

参考文献.....	40
謝辞.....	41
付録.....	42

# 第 1 章 序論

## 1.1 背景

1911年、H. K. Onnes が液体ヘリウムを用いて水銀を冷却したところ、4.2Kで電気抵抗がゼロになる現象を発見し初めて超伝導化に成功した。それ以後様々な物質で超伝導が発見され超伝導転移温度が上昇してきた。また超伝導現象を説明する微視的理論として、1957年に J. Bardeen、L. N. Cooper、J. R. Schrieffer らによって BCS 理論が提唱された[1]。

BCS 理論では、電子間にフォノン(格子振動を量子化した粒子)を媒介にした引力が働くことにより、電子のペアが作られることで超伝導状態が発現する。また、電子間の引力相互作用があまり強くないとき、超伝導転移温度 $T_c$ は次の式で表される。

$$T_c = 1.14\theta_D \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right)$$

$$\lambda = N(\epsilon_F)V$$

ここで、 $\theta_D$ はデバイ温度、 $\lambda$ は電子フォノン結合定数、 $N(\epsilon_F)$ はフェルミエネルギー $\epsilon_F$ における状態密度、 $V$ は電子間引力相互作用であり、弱結合 $\lambda \ll 1$ を仮定している。式から分かるように、物質固有の値であるデバイ温度だけでなく、電子フォノン結合定数に関わってくるフェルミエネルギーにおける状態密度が転移温度において重要になってくる。

より高い転移温度を持つ超伝導物質の $T_c$ を記述する理論において、McMillan は $\lambda \approx 1$ の場合について次の式を与えた[2]。

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \exp\left(-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right)$$

ここで $\mu^*$ は電子間のクーロン斥力を表すパラメータである。上式によると $\lambda$ の値が1を超えると $T_c$ の上昇は頭打ちになる。

超伝導の工業的な利用のためには、物質ができるだけ高い転移温度を示すことが望まれる。BCS 理論の枠組みでは、電子フォノン相互作用を強くすれば転移温度の上昇が期待されるが、相互作用が大き過ぎると結晶格子の不安定性が生じる傾向がある。このため、フォノンを媒介とした超伝導の転移温度はたかだか30~40K程度が上限であろうと考えられ、このことは「BCS の壁」と言われてきた。

しかし1986年、従来は絶縁体である銅酸化物にキャリアをドーブすることで超伝導体になることが発見され、その時の転移温度は30Kであり、当時発見されていたどの超伝導物質よりも高かった。そして数ヶ月後には、BCS の壁を大きく超える90K以上で超伝導を示す物質が発見された。

ダイヤモンドは、結晶格子が局所的に振動する光学モードのフォノンが超伝導に寄与しており(図 1.1)、高いフォノン周波数(デ바이温度 $\theta_D = 2230\text{K}$ )を持つ物質である。そのため、絶縁体ではあるが、キャリアドーピングができれば高い超伝導転移温度を示すことが期待されている。実際 2004 年には、ホウ素ドープダイヤモンドで超伝導が発見され[3]、その後ドーピング濃度を高めることで転移温度は10K以上に上昇している。しかし、キャリア密度を高めるためにホウ素濃度を高めていくと、不純物散乱効果により転移温度の上昇が頭打ちになる傾向も見られている[4]。そこで、不純物に依らない別のキャリア供給方法として近年注目されているのが、電界効果を用いる方法である。電界効果を用いることの利点としては、不純物散乱効果がないことの他に、絶縁体－金属転移を電圧によって容易に制御できる点にある。この方法では結晶界面に電場をかけることにより結晶表面近傍にキャリアを誘起できる。

最近注目されているのが、強い電場をかけることができる電気二重層を用いる方法である。電気二重層を用いる方法では、絶縁体である  $\text{SrTiO}_3$  系の結晶表面の超伝導化に成功している[5]。

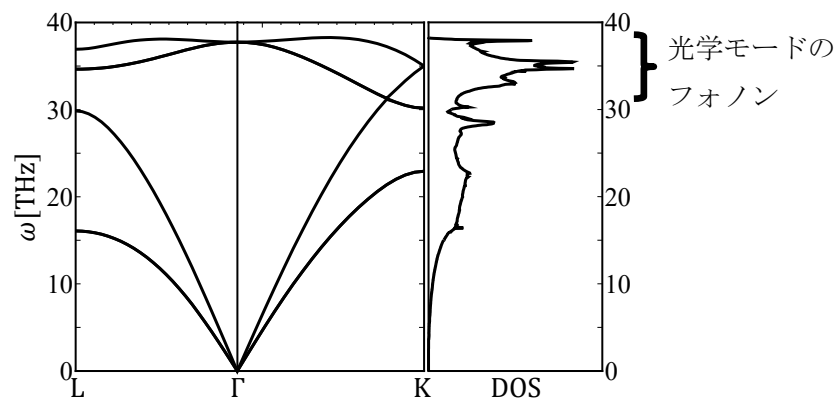


図 1.1 ダイヤモンドにおけるフォノンの分散関係(左図)と状態密度(DOS)(右図)。状態密度が高い光学モードのフォノンが超伝導に寄与する。

## 1.2 電場誘起超伝導

半導体の上に絶縁層、ゲート電極と積層した構造において、ゲート電極と半導体の間に外部から電圧を印加すると、この構造はコンデンサとして働き、半導体表面には電荷が蓄積される。この原理を応用したのが電界効果トランジスタ(FET)である。FETを用いることでキャリアを制御する実験が長年取り組まれてきたが、蓄積可能なキャリア濃度は絶縁層の絶縁破壊によって制限され、超伝導化に必要なキャリアを蓄積させることができず、電場誘起超伝導は実現されていなかった。

そこで、より強い電場をかける方法として新しく考え出されたのが、絶縁層として電解液を用いる電気二重層トランジスタである[5]。図1.2のような構造において、ゲート電圧 $V_G$ を印加すると電解液中の正イオンと負イオンがそれぞれゲート電極(陰極)と半導体(陽極)の界面に近づき、それぞれの界面に対となる電荷が誘起し電気二重層を形成する。そして誘起した電荷がキャリアとなり、ドレイン電圧 $V_D$ によってソースドレイン間に電流が流れるようになる。電気二重層トランジスタでは、個体絶縁層では不可能な強電場( $0.1\text{V}/\text{\AA}$ 以上)まで絶縁破壊を起こさない性質を持っている。その結果、半導体表面にはFETと同様の原理で高濃度のキャリアが誘起し、極低温でゼロ抵抗となり電場誘起超伝導が可能となった。

電気二重層トランジスタを用いてダイヤモンド表面((111)面、(100)面)の超伝導化実験が行われているが、超伝導化には至っていない[6]。また、そのとき表面ホール密度は $\sim 3 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ であった[6]。

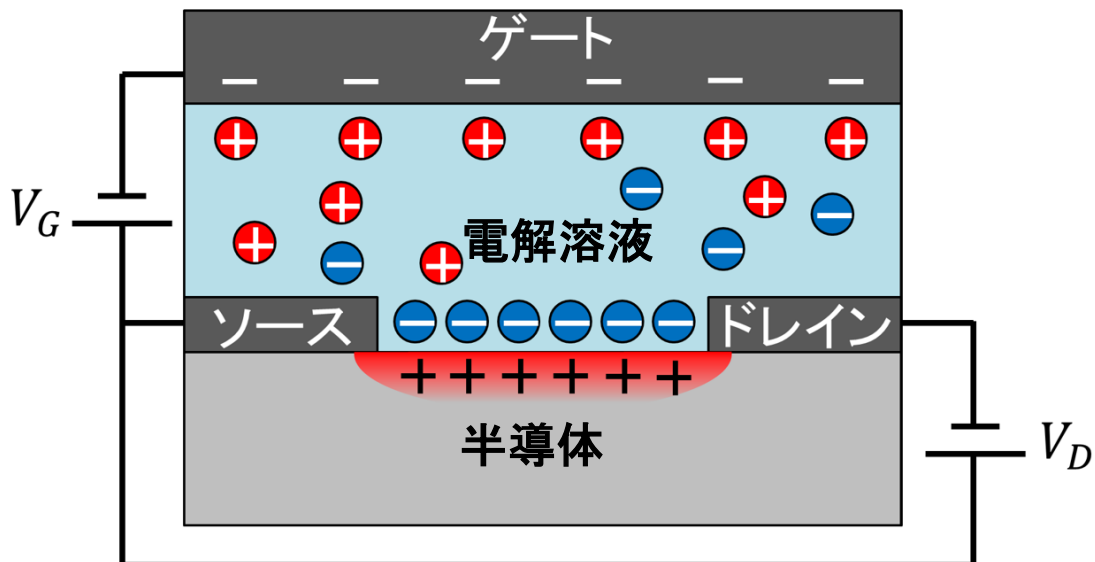


図1.2 電気二重層トランジスタの模式図。 $V_G$ と $V_D$ はそれぞれゲート電圧、ドレイン電圧を表す。 $V_G$ によって半導体表面がチャネルとなり、 $V_D$ によってソースドレイン間に電流を流すことができる。

### 1.3 研究の目的

ホウ素ドープダイヤモンドでの超伝導転移温度 $T_c$ を超える試みとして、電気二重層を用いたダイヤモンド表面の超伝導化実験が試みられているが、未だ成功には至っていない。また、第一原理計算(full-potential)[7]により理論的にも研究が行われている。

上記の理論研究では、電気二重層部分をモデル化して(図 1.3)、ダイヤモンド(110)表面に電場がかかった系についてバンド構造などの電子状態などが調べられているが、表面があるため系のサイズを大きくすることが難しい(炭素層 13 層のスラブ系)。またフォノン効果の計算がされておらず、 $T_c$ は求められてはいない。そこで本研究では、まずは単純な近似モデルである tight-binding model により表面電子状態のサイズ依存性について調べ、次に第一原理計算(pseudo-potential)により電子フォノン結合定数 $\lambda$ を計算し、McMillan の式より $T_c$ を求めることで、ダイヤモンド(110)表面における電場誘起超伝導の可能性について検討することを目的とした。本研究における第一原理計算には QUANTUM ESPRESSO[8]を使用した。

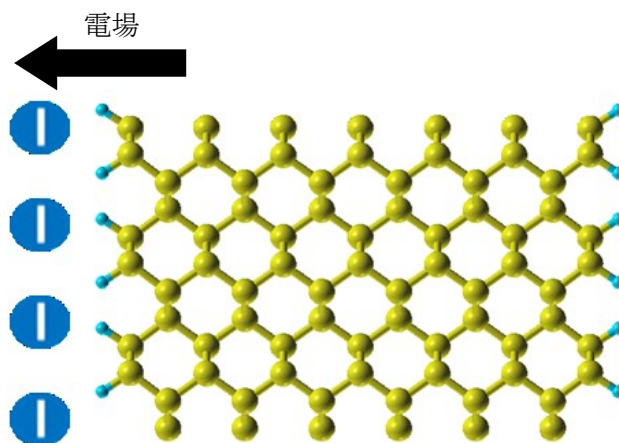


図 1.3 電気二重層部分のモデル化。外部に負電荷を置き、結晶表面にホールを誘起する。

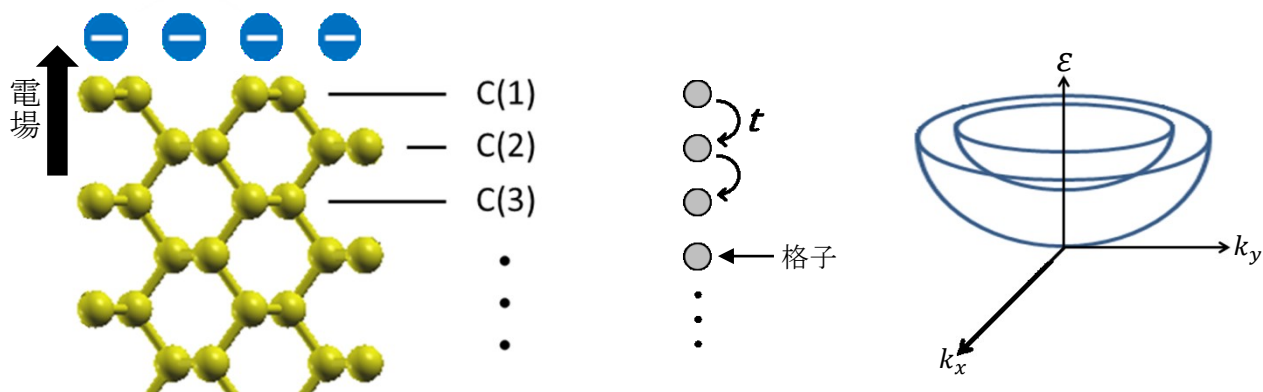
## 第2章 表面電子状態のサイズ依存性の検討

### 2.1 はじめに

一般的な表面電子状態について、より大きいサイズで計算できる **tight-binding model** でエネルギー固有値等を計算し、サイズ依存性を外挿により調べた。ここでは、第一原理計算[7]で扱われた(110)面方向と、実験[6]で扱われた(111)面方向に電場がかかった系について検討した。(111)面についても第一原理計算により電子状態が調べられているので[9]、その結果等も参考にした。

### 2.2 計算モデル

**tight-binding model** は原子に強く束縛された電子の状態を記述するモデルであり、格子間をキャリアが飛び移っていく。図 2.1(a)のように、3 次元的には電場方向に炭素層が並んだモデルであるが、ここでは図 2.1(b)のように 1 つの炭素層を 1 つの格子点で代表させて電場方向は 1 次元 **tight-binding model** で考えた。電場方向の飛び移りの値であるトランスファーエネルギーを  $t$  で表す。また電場に対して垂直方向は 2 次元自由電子系として扱った。2 次元自由電子系ではバンド構造は図 2.1(c)に示すようなパラボリックな形となる。第一原理計算では(110)面方向には炭素層 13 層、(111)面方向には炭素層 11 層であったが、ここでは 2 方向とも最大 180 層のモデルで計算した。ただし第一原理計算のモデルでは結晶表面は水素終端化しているがここでは取り入れず、また、電子の軌道について考慮していない。



(a)ダイヤモンド(110)面の構造

(b)1次元 **tight-binding model**。  
(a)の炭素層を格子点で代表させている。

(c)2次元自由電子系のバンド構造(模式図)

図 2.1 計算モデル

## 2.3 計算方法

概略化した計算モデルを図 2.2 に示す。図中の $d$ は層間隔、 $i$ は層番号、 $N$ は層数を表す。電荷の遮蔽効果によりポテンシャル $V$ は、図中のように表面で急に立ち上がり表面から離れると一定となる。

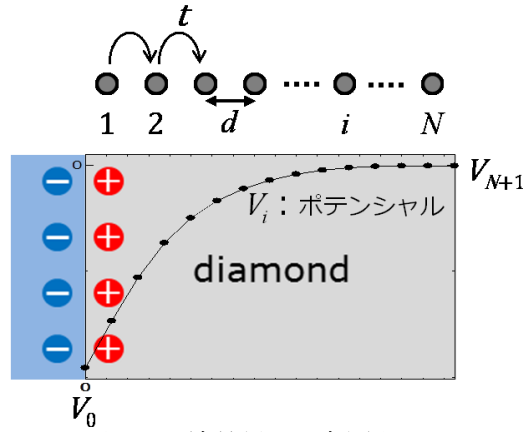


図 2.2 結晶界面の概略図

1次元 tight-binding model における $t$ は、第一原理計算によるバンド構造において[7][9]、 $\Gamma$ 点のバンドのエネルギー差と、tight-binding model による結果のエネルギー固有値の差が等しくなるように決めた。ここで、(110)面では $t = 1.30$ 、(111)面では $t = 1.22$ とした。

また2次元自由電子系における有効質量 $m^*$ は、第一原理計算によるバンドの底の形を $\varepsilon = (\hbar^2 k^2)/(2m^*)$ で近似し、フェルミエネルギー $\varepsilon_F$ と、フェルミ面から見積もったフェルミ波数 $k_F$ で決めた。ここで電子の質量を $m_e (= 9.1094 \times 10^{-31} \text{kg})$ として、(110)面では、基底状態においては $m^* = 0.38m_e$ 、第一励起状態においては2重に縮退しており、2つのバンドから $m_1^* = 0.38m_e$ 、 $m_2^* = 0.10m_e$ とした。(111)面では、基底状態が2重に縮退しており、2つのバンドから $m_1^* = 1.01m_e$ 、 $m_2^* = 0.35m_e$ とした。

ハミルトニアン $\mathcal{H}$ は生成消滅演算子 $a_i^\dagger$ 、 $a_i$ を用いて

$$\mathcal{H} = -t \sum_{i=1}^{N-1} (a_{i+1}^\dagger a_i + h.c.) + \sum_{i=1}^N V_i a_i^\dagger a_i$$

と表すことができる。また、Poisson 方程式を差分で

$$\frac{V_{i+1} - 2V_i + V_{i-1}}{d^2} = \frac{\rho_i}{\varepsilon_r \varepsilon_0}$$

と表す。ここで $\varepsilon_0$ は真空の誘電率、また $\varepsilon_r$ は比誘電率でありダイヤモンドでは5.68である。数値対角化を用いて電荷密度を計算し、Poisson 方程式と連立させてセルフコンシステントに解く。ここで、境界条件として結晶の端のポテンシャルを $V_0$ 、 $V_{N+1}$ と固定し、結晶全体にかかる電圧を $V_m (\equiv V_{N+1} - V_0)$ とした。また $V_0$ 、 $V_{N+1}$ の位置はそれぞれ1番目、 $N$ 番目の層から外側に $d$ だけ離れた所と設定した。



## 2.4 計算結果

### 2.4.1 第一原理計算結果との比較

tight-binding model を用いた近似計算の正当性の確認のため、第一原理計算によるホール密度  $\rho_{\text{hole}}$  の計算結果[7][9]と比較したものを図 2.3 に示す。ここで、第一原理計算結果との比較のため、表面電場の強さが  $1.0\text{V}/\text{\AA}$  (表面ホール密度は  $5.5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$  に対応) となるように、結晶全体にかかる電圧  $V_m$  を決めた。また、層間隔  $d$  は (110) 面では  $d = 1.26\text{\AA}$ 、(111) 面では  $d = 1.54\text{\AA}$  であり、第一原理計算で扱われた (110) 面、(111) 面モデルの原子位置 (※付録 A の表 A.1) において電場方向 ( $z$  方向) の層間隔と一致するように決めた [9]。そして図中の黒点は、第一原理計算における炭素層部分に合うように配置させている (※表 A.2)。図 2.3 より、図中の黒点は実線をならしたものと大体合っているように見える。

この結果から、tight-binding model により近似できるものとして、電子状態のサイズ依存性を検討した。

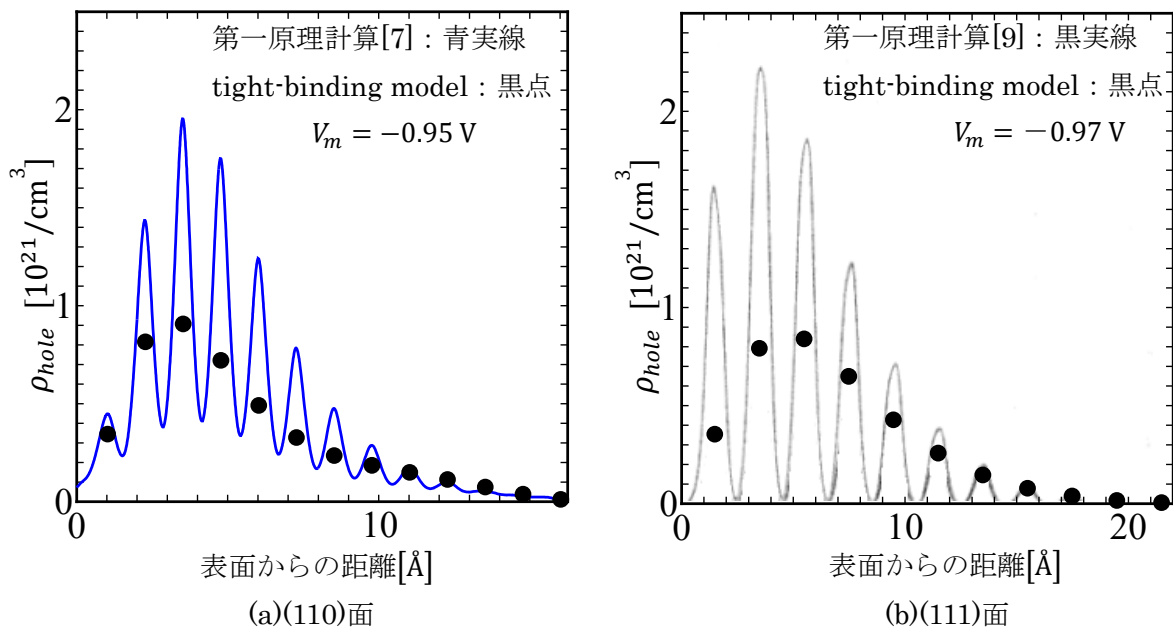


図 2.3 表面電場が  $1.0\text{V}/\text{\AA}$  のときの、第一原理計算[7][9]と tight-binding model による 3 次元ホール密度の結果の比較。第一原理計算結果を実線、tight-binding model の結果を黒点で示す。炭素層 13 層の (110) 面、11 層の (111) 面における電場  $1.0\text{V}/\text{\AA}$  のときの  $V_m$  はそれぞれ  $-0.95\text{ V}$ 、 $-0.97\text{ V}$  であった。

## 2.4.2 (110)面におけるサイズ依存性

(110)面方向に電場がかかった系において、 $V_m (= -0.05V)$ を固定し層数 $N$ を大きくしていったときの結果を図 2.4 に示す。図 2.4(a)において点線枠部分を拡大したものを図 2.4(b)に示す。図 2.4(b)より、基底状態のエネルギー固有値 $\varepsilon_0$ を基準として $N \rightarrow \infty$ では、フェルミエネルギー $\varepsilon_F$ が $\Delta\varepsilon_1 = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$ の間にあるとき、 $\Delta\varepsilon_1$ は有限の値に留まった。また $\varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$ は $\varepsilon_1$ に収束していった。このときの基底状態と第一励起状態の波動関数 $\psi$ を図 2.4(c)に示す。図 2.4(c)より、基底状態の $\psi$ は表面に束縛された形となっており、第一励起状態の $\psi$ は系全体に広がった形となっている。

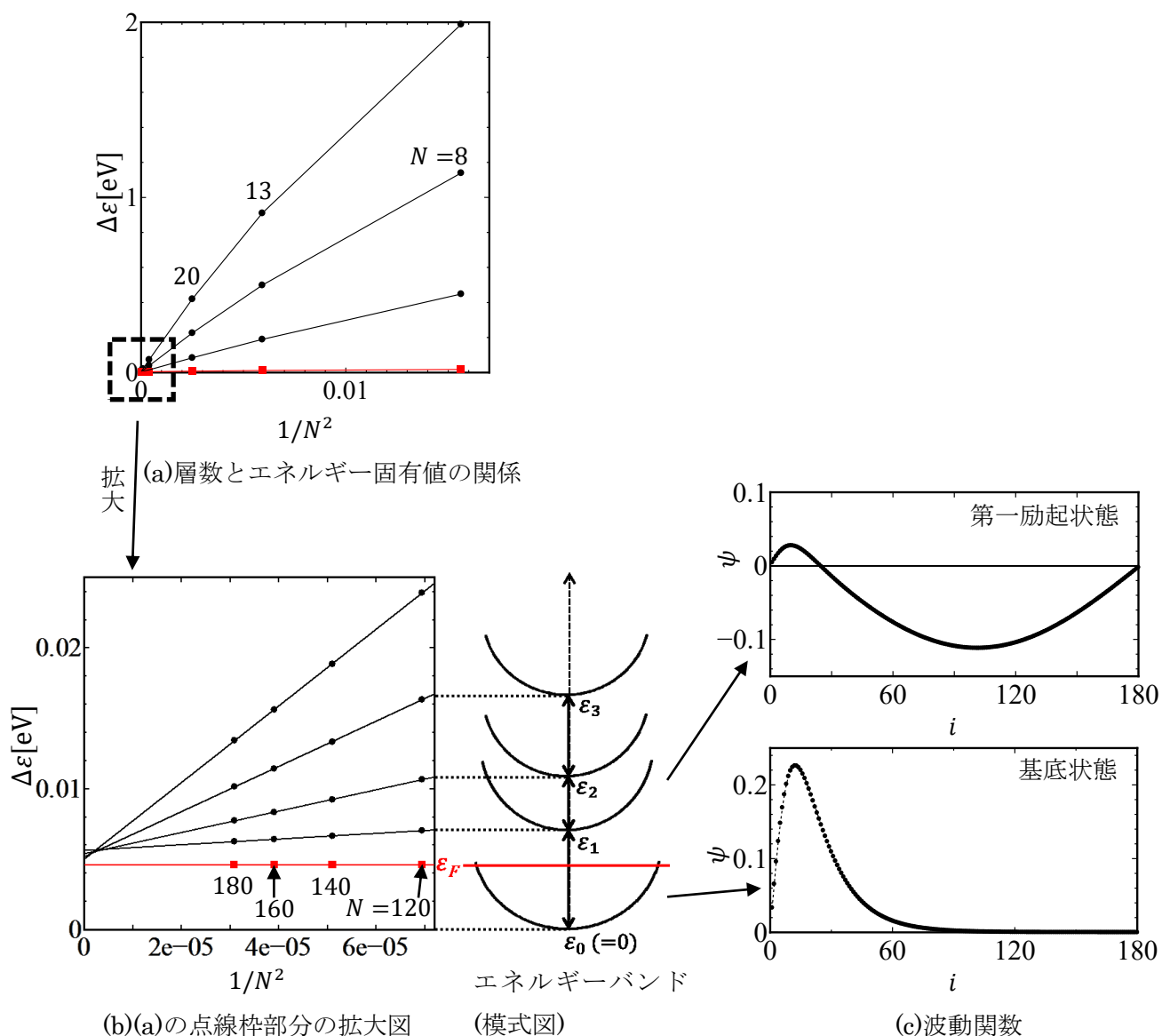


図 2.4 (110)面における $V_m = -0.05V$ のときの電子状態

次に $V_m$ を大きくしたときの結果( $V_m = -0.4V$ )を図 2.5 に示す。 $V_m$ が大きくなるといずれ $\varepsilon_F$ は基底状態だけでなく第一励起状態のバンドも切るようになる。図 2.5(a)より、 $N \rightarrow \infty$ では、 $\varepsilon_F$ が $\Delta\varepsilon_2 = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ の間にあるとき、 $\Delta\varepsilon_1 = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$ 、 $\Delta\varepsilon_2 = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ は有限の値に留まった。また、 $\varepsilon_3$ 、 $\varepsilon_4$ 、 $\dots$ は $\varepsilon_2$ に収束していった。このときの基底状態と第一励起状態の $\psi$ を図 2.5(b)に示す。図 2.5(b)より、基底状態と第一励起状態の $\psi$ はどちらも表面に束縛された形となっている。ここで(110)面では、第一原理計算結果を受けて第二励起状態に $\varepsilon_F$ がかかる辺りの $V_m$ まで計算した[7][9]。

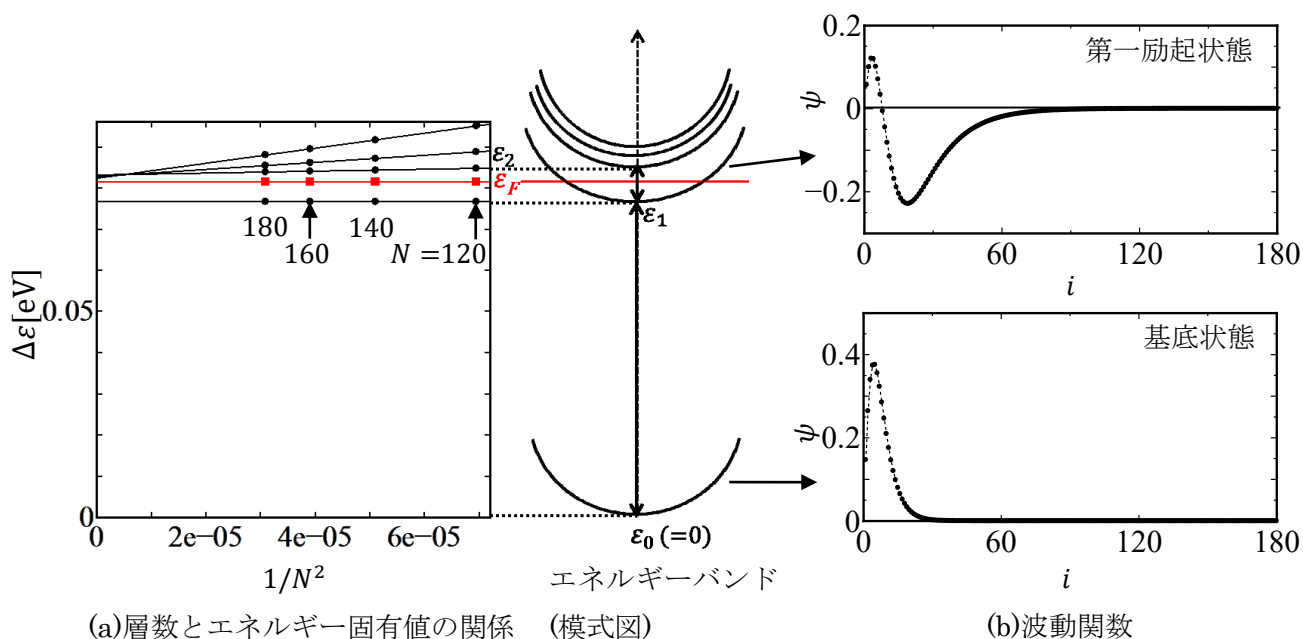


図 2.5 (110)面における $V_m = -0.4V$ のときの電子状態

### 2.4.3 (111)面におけるサイズ依存性

(111)面方向に電場がかかった系において、 $V_m (= -0.5V)$ を固定し層数 $N$ を大きくしていったときの結果を図2.6に示す。図2.6(a)の点線枠部分を拡大したものを図2.6(b)に示す。図2.6(b)より、 $N \rightarrow \infty$ では、 $\varepsilon_F$ が $\Delta\varepsilon_1 = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$ の間にあるとき、 $\Delta\varepsilon_1$ は有限の値に留まった。また $\varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$ は $\varepsilon_1$ に収束していった。このときの基底状態と第一励起状態の波動関数 $\psi$ を図2.6(c)に示す。図2.6(c)より、基底状態の $\psi$ は表面に束縛された形となっており、第一励起状態の $\psi$ は系全体に広がった形となっている。また、(111)面では、第一原理計算結果を受けて第一励起状態に $\varepsilon_F$ が掛かる辺りの $V_m$ まで計算した[9]。

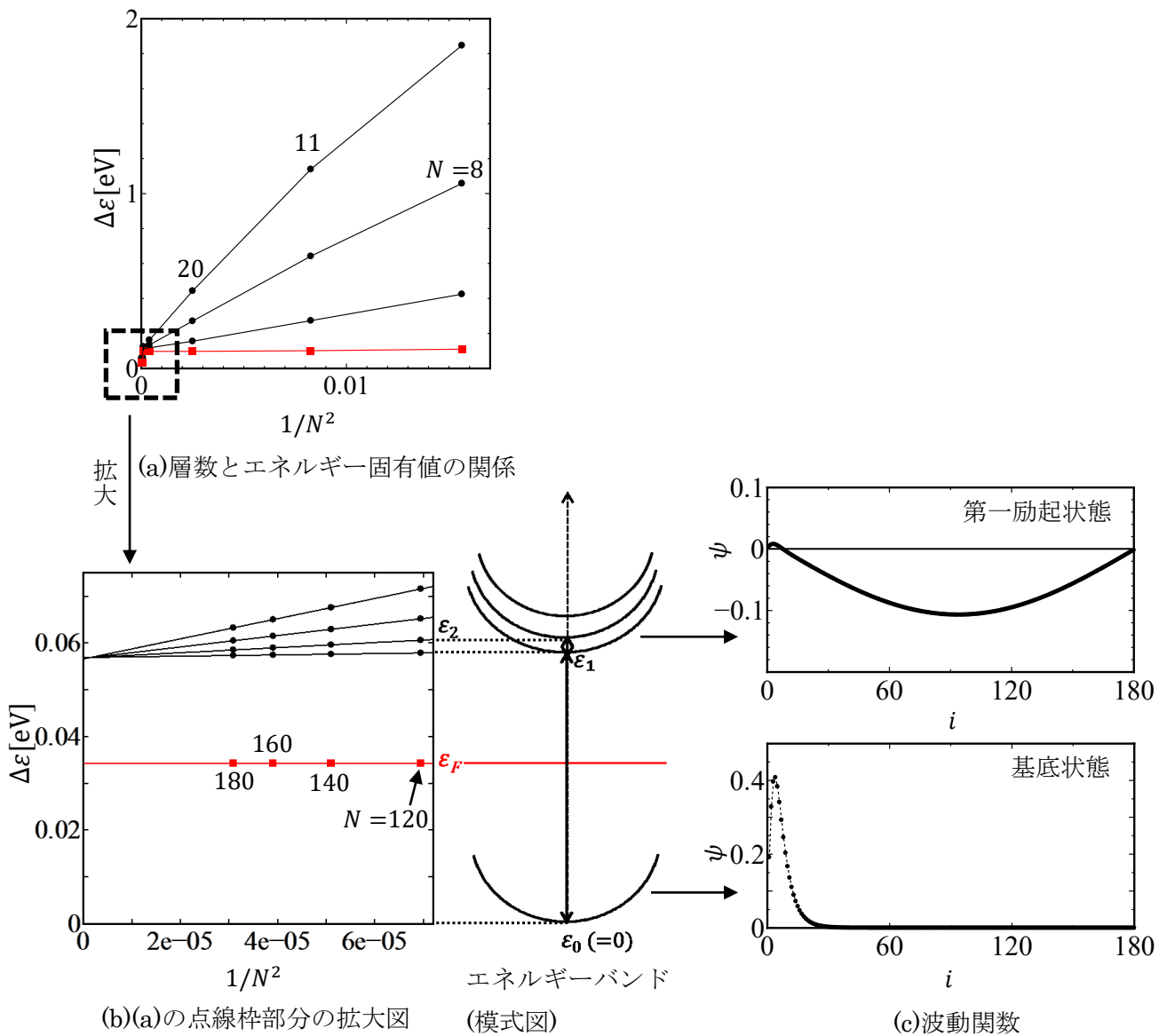
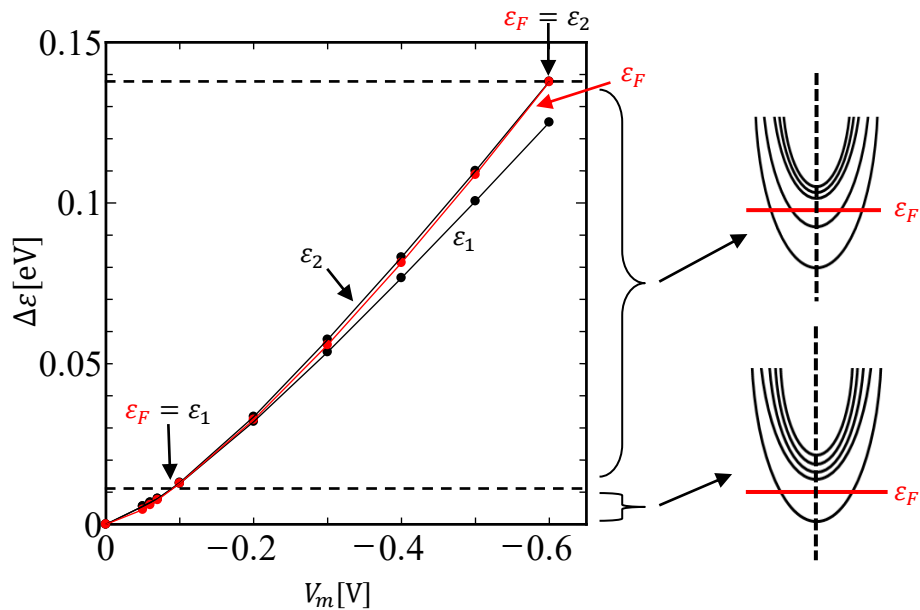


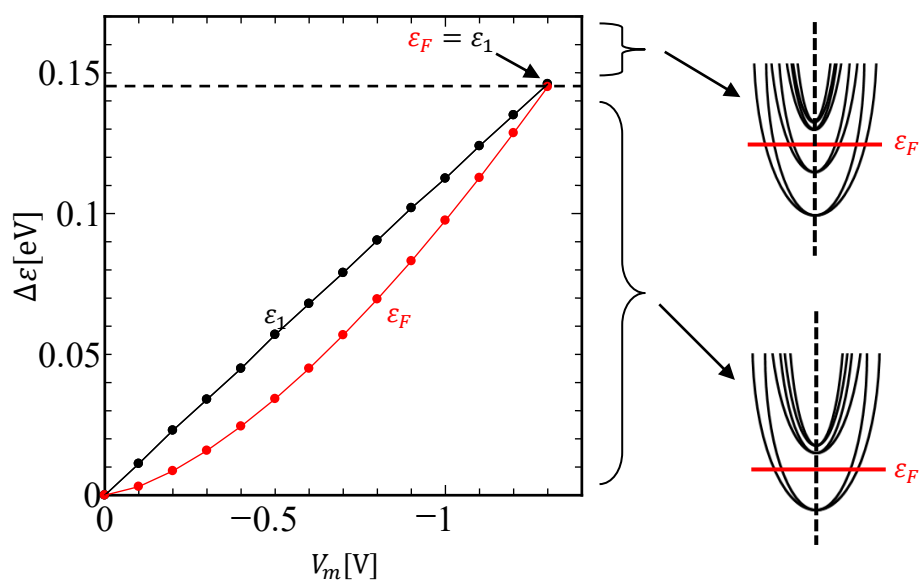
図 2.6 (111)面における $V_m = -0.5V$ のときの電子状態

### 2.4.4 結晶全体にかかる電圧とエネルギー固有値の関係

(110)面と(111)面における $V_m$ と基底状態のエネルギー固有値を基準とした $\Delta\varepsilon$ の関係を図2.7(a)と図2.7(b)にそれぞれ示す。 $V_m$ が大きくなるとともに $\Delta\varepsilon_1$ や $\Delta\varepsilon_F$ も大きくなる。(110)面では(111)面に比べて、早い段階で $\varepsilon_F$ が第一励起状態を切り始めた。これは、(111)面では基底状態が2重に縮退し状態密度が高いが、それに比べて(110)は基底状態の状態密度が低いからである。



(a)(110)面



(b)(111)面

図 2.7  $V_m$ と $\Delta\varepsilon$ の関係。右側はホールのバンド(模式図)。

## 2.4.5 結晶全体にかかる電圧と表面ホール密度の関係

結晶表面に誘起したホールは 2 次元的に分布している。この表面ホール密度 $\sigma_{hole}$ と $V_m$ の関係を図 2.8 に示す。図 2.8(a)と(b)より、(110)面と(111)面のどちらも、 $\sigma_{hole}$ と $V_m$ はほぼ比例している。また、(111)面については実験結果[6]とも比較した。図 2.8(b)より、実験でのゲート電圧 $V_G$ と $V_m$ の関係を $V_G \cong 2.2V_m$ と仮定すると、実験結果とよく合う結果となった。

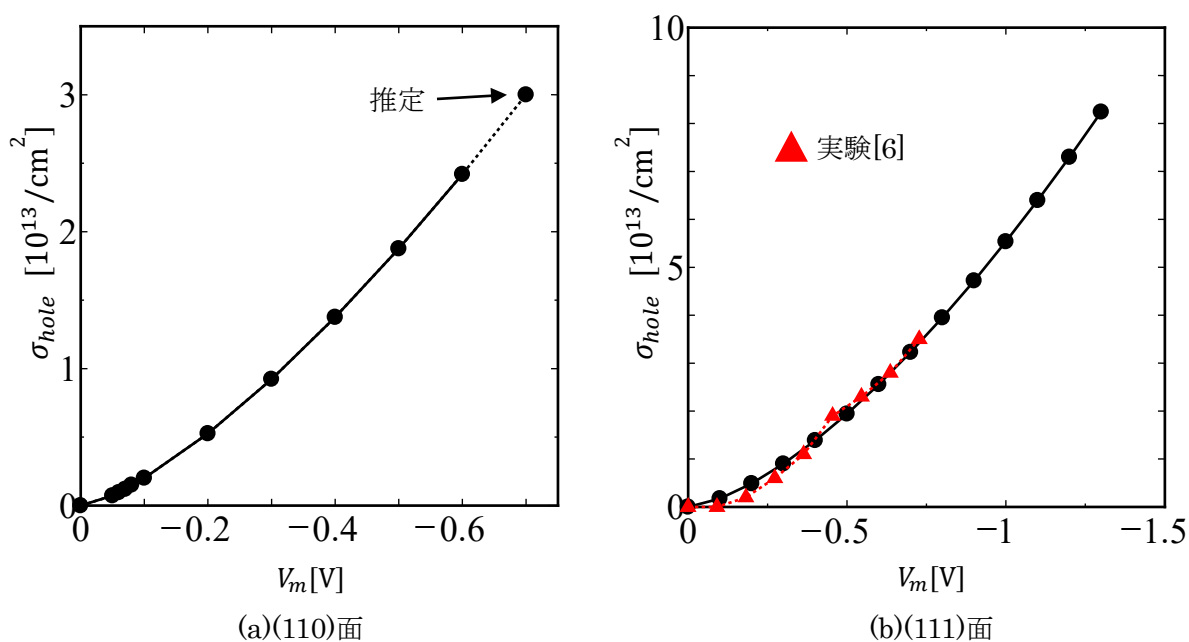


図 2.8  $V_m$ と $\sigma_{hole}$ の関係。(a)(110)面では $V_m = -0.6\text{V}$ 以上は推定した値、(b)(111)面では▲は実験結果[6]を表している。

## 2.5 おわりに

**tight-binding model** を用いて電場下でのダイヤモンド界面の電子状態を調べた。フェルミエネルギーが切っている状態のエネルギー固有値と、その上の状態のエネルギー固有値の差は無限系においても有限の値に留まることが分かった。また、表面に誘起した電荷による電場の遮蔽がある場合は、フェルミエネルギーが切っている状態は表面における束縛状態、それより上の状態は系全体に広がった状態になることが分かった。

(111)面については、**tight-binding model** で上手く近似できた結果となった。

## 第3章 $T_c$ の評価

### 3.1 はじめに

ダイヤモンド(110)面のスラブ系について第一原理計算[8]により電子フォノン結合定数 $\lambda$ を計算し、超伝導転移温度 $T_c$ を求めた。

### 3.2 計算モデル

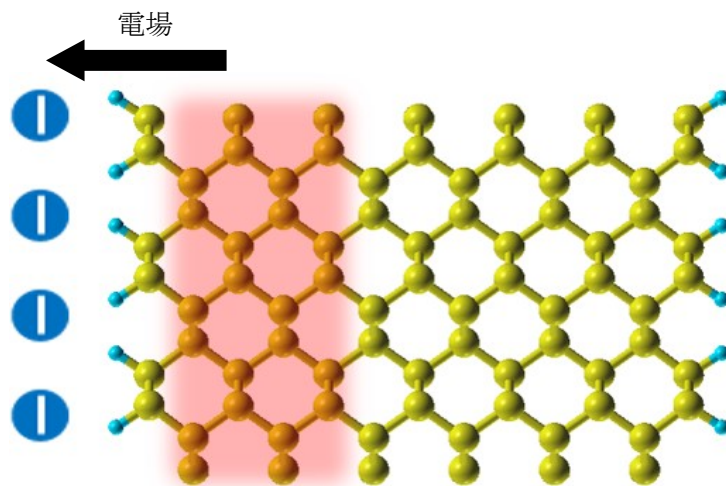
本来は電場がかかった 13 層系を取り扱いたいですが、電子フォノン結合定数 $\lambda$ の計算量は膨大であるため、まずは電場がかかっていない薄い層に仮想的にホールをドーピングした系を考えた。これについては以下のように考えた。

まず、図 3.1(a)のようにダイヤモンド(110)表面に電場がかかったときの、ホール密度分布[7]を図 3.1(b)に示す。図 3.1(b)より、表面に電場がかかっているとき、ホールが表面近傍の非常に薄い層に誘起していることが分かる。ここで、超伝導化には多量のキャリアが必要であることを考慮すると、多量に誘起したホールの存在する層が超伝導状態になるものと考えられる。よって図 3.1(b)より、表面近傍のホール密度が高い層部分が超伝導に寄与すると考えられる。また、ダイヤモンドの超伝導には結晶格子が局所的に振動する光学モードのフォノンが寄与する。そこで、超伝導に寄与する局所的な部分のみを扱えるものとして、ホール密度が高い炭素層 4 層部分を切り出したようなモデルを考えることにした。切り出したモデルとして水素終端化した炭素層 4 層のスラブ系を図 3.1(c)に示す。また計算では電場をかけておらず仮想的にホールをドーピングしたが、そのときのホール密度分布の仕方は図 3.1(d)のようになる。

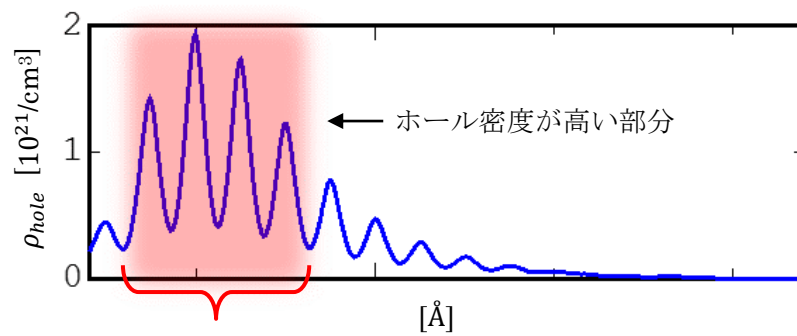
比較のため、図 3.2 に示す炭素層 2 層、3 層のスラブ系と、仮想的にホールをドーピングしたバルク系についても計算した。ここでユニットセル内の原子数であるが、スラブ系では表面の水素原子 4 個に加えて 2 層系は炭素原子 4 個、3 層系は炭素原子 6 個、4 層系は炭素原子 8 個となっており、バルク系では炭素原子 2 個となっている。また、スラブ系の原子位置(※付録 A の表 A.3)は、第一原理計算で用いられた原子位置 (※表 A.1)を基に決めた[9]。

ここで、電場はゼロで、ユニットセルあたりに同数のホール(0.02個)をドーピングした 4 層系と 13 層系のバンド構造を図 3.3 に示す。フェルミエネルギー(0eV)付近ではバンドの形はよく似ている。

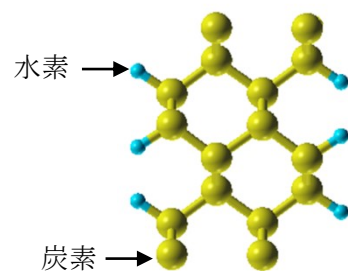




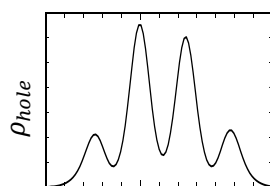
(a)ダイヤモンド(110)面のスラブ系。外部に負電荷を置いたとき、赤色の領域はホールが多く誘起する部分。



(b)表面に電場がかかったときのホール密度分布図



(c)炭素層4層のスラブ系。水素原子は青色、炭素原子は黄色で表している。



(d)仮想的にホールをドーピングした4層系におけるホール密度分布の仕方

図 3.1 計算モデルの考え方

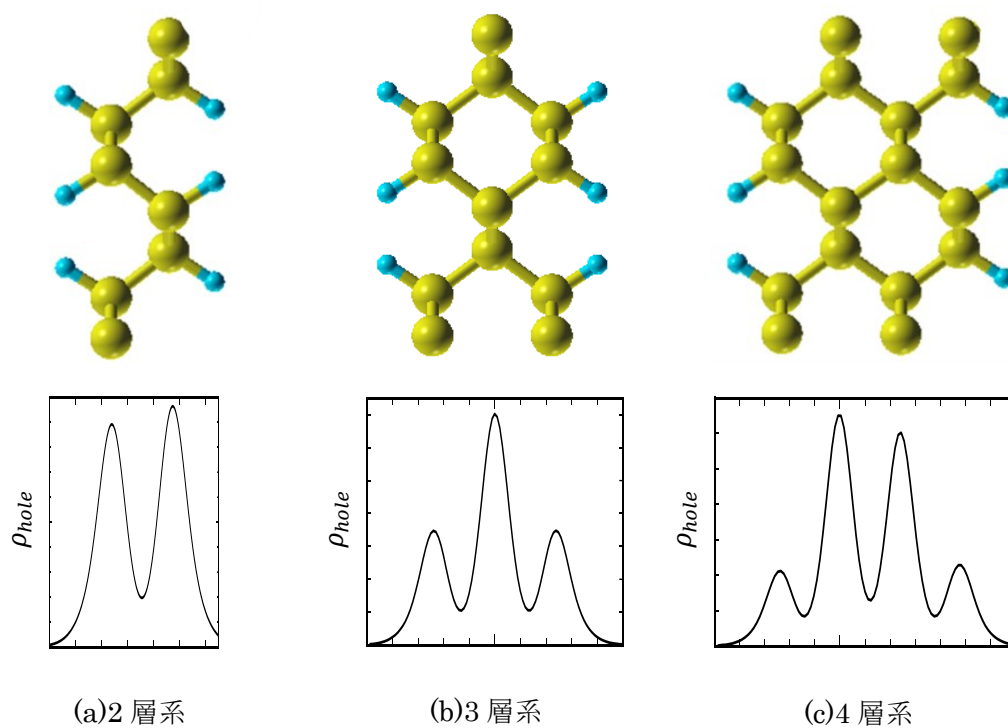


図 3.2 スラブ系の計算モデルとホール密度分布の仕方

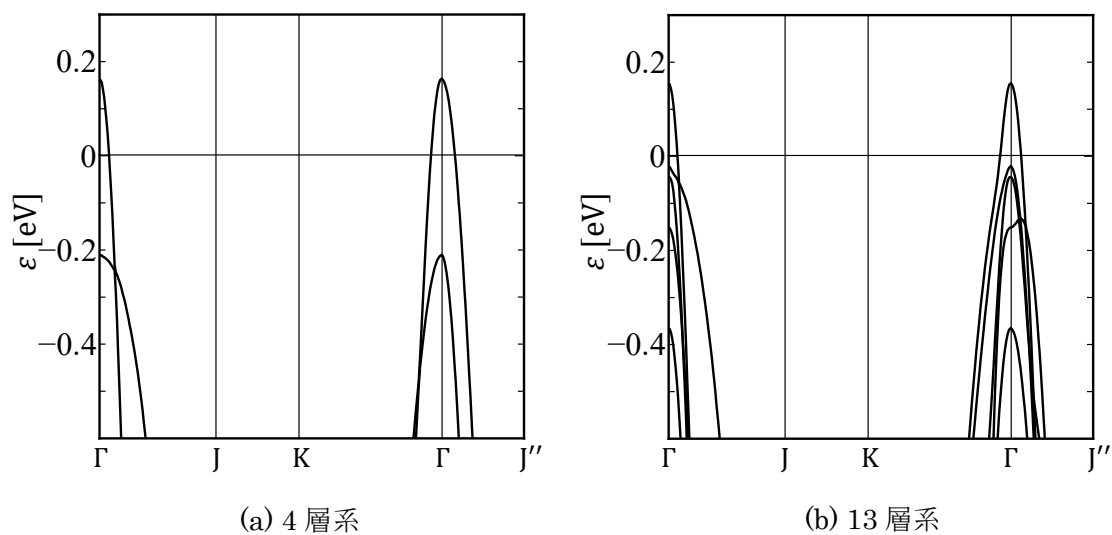


図 3.3 4層系と13層系のバンド構造。電場はゼロで、ユニットセルあたりにホールを0.02個ドーピングした場合を表している。またフェルミエネルギーを0eVとしている。

### 3.3 計算方法

第一原理計算では図 3.4 のように、逆格子空間(第 1 ブリルアンゾーン)を波数 $k$ のメッシュをとって、系の電子状態を計算する。このとき、 $k$ のメッシュが細かいほど厳密な結果が得られる。電子フォノン結合定数 $\lambda$ においては、電子の波数 $k$ のメッシュをとる計算に加えて、フォノン波数 $q$ のメッシュをとって計算する。以下に、 $\lambda$ の計算で用いられる式について、簡単に説明する[10]。

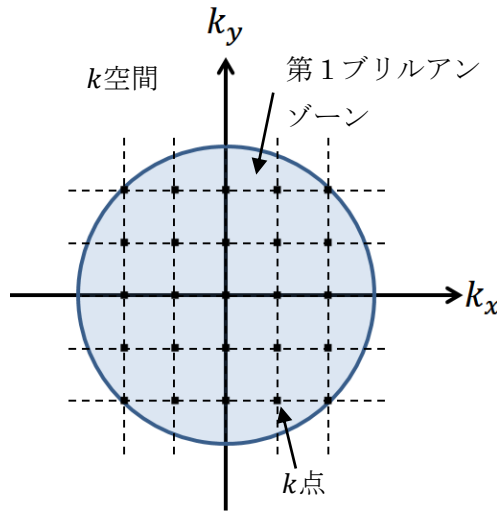


図 3.4 メッシュのとり方

電子とフォノン間の相互作用は Eliashberg のスペクトル関数 $\alpha^2F(\omega)$ によって、

$$\alpha^2F(\omega) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \nu, i, j} \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}, i} - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, j} - \varepsilon_F)}{N(\varepsilon_F)} |g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}i}^{\mathbf{q}\nu}| \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{\mathbf{q}\nu})$$

と表される。ここで $N(\varepsilon_F)$ はフェルミエネルギー $\varepsilon_F$ における電子状態密度、 $\omega_{\mathbf{q}\nu}$ は波数ベクトル $\mathbf{q}$ 、モード $\nu$ におけるフォノン周波数である。 $g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}i}^{\mathbf{q}\nu}$ はフェルミ面で平均化される電子フォノン行列要素で、

$$g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}i}^{\mathbf{q}\nu} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{q}\nu}}} \langle \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}j} | \mathbf{e}_{\mathbf{q}\nu} \cdot \delta V_{\mathbf{q}}^{\text{SCF}} | \psi_{\mathbf{k}i} \rangle$$

と表される。ここで $M$ は原子の質量、 $\langle \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}j} |$ と $|\psi_{\mathbf{k}i} \rangle$ は電子の状態、 $\mathbf{e}_{\mathbf{q}\nu}$ はフォノンモード $\mathbf{q}\nu$ の固有ベクトル、 $\delta V_{\mathbf{q}}^{\text{SCF}}$ は $\mathbf{q}$ のフォノンによって原子が動かされたときの力を表す。この $g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}i}^{\mathbf{q}\nu}$ を $\mathbf{k}$ 、 $\mathbf{q}$ に関して離散的に和をとることにより $\alpha^2F(\omega)$ が求まる。そして $\alpha^2F(\omega)$ により、 $\lambda$ は

$$\lambda = 2 \int \frac{\alpha^2F(\omega)}{\omega} d\omega$$

と表される。

$\lambda$ の計算は膨大な量でありメッシュを多くとることが難しい。そこで簡単な複数のメッシュを用いて、図 3.5 のように外挿により $\lambda$ を計算した。

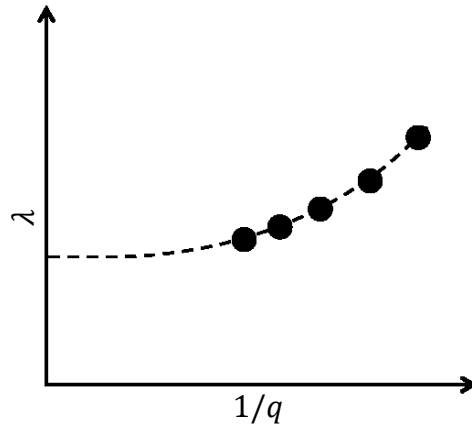


図 3.5  $\lambda$ の $q$ 依存性

$\lambda$ の計算では、細かい $k$ メッシュと粗い $k$ メッシュによる SCF(Self-consistent field)計算、そして $q$ メッシュによるフォノン分散計算を行う。本研究では、スラブ系での 2 次元的なメッシュのとり方は、 $q$ メッシュを $q \times q \times 1$  ( $q = 4, 5, 6, 7, 8$ )として、SCF 計算では細かい $k$ メッシュを $2q \times 2q \times 1$ の Monkhorst-Pack(MP)格子、粗い $k$ メッシュを $q \times q \times 1$ の MP 格子とした。ここで、ブリルアンゾーン内で $k$ 点、 $q$ 点について和をとるときは Gaussian 関数により幅を与えるが、その幅の値を $k$ 点については $0.04\text{Ry}$ 、 $q$ 点については $0.02, 0.03, 0.04, 0.05\text{Ry}$ で計算した。また、バルク系では 3 次元的なメッシュであるので、フォノン分散計算における $q$ メッシュを $q \times q \times q$  ( $q = 4, 5, 6, \dots, 12$ )とし、スラブ系と同様な設定で計算した。

超伝導転移温度 $T_c$ の計算は、McMillan の式[2]

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \exp\left(-\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)}\right)$$

を用いた。ここで、 $\mu^*$ (電子間のクーロン斥力の強さを表すパラメータ)の値は 0.1 と仮定した。また、デバイ温度 $\theta_D$ はダイヤモンドでの値  $2230\text{K}$ を用いた。ここで $\theta_D$ の値は 3 次元系の場合であるが、ダイヤモンドの超伝導に寄与する格子振動が局所的であることを踏まえて、狭い範囲である 2 次元系でもあまり変わらないと考えた。

ここで、図 3.6 にバルク系とスラブ系それぞれの、 $\omega$ に対するフォノンの状態密度(DOS、青線)と $\alpha^2F(\omega)$ (赤線)の関係を示す。まず図 3.6(a)に示すバルク系では、フォノンの状態密度が高い周波数領域において、 $\alpha^2F(\omega)$ が高い数値をとるスペクトル関数となっている。一方、図 3.6(b)、(c)、(d)に示すスラブ系では、フォノンの状態密度は層数に応じて分裂しているように見られる。また $\alpha^2F(\omega)$ も分裂しているが、フォノンの状態密度が高く、高周波数領域で高い数値をとっている。

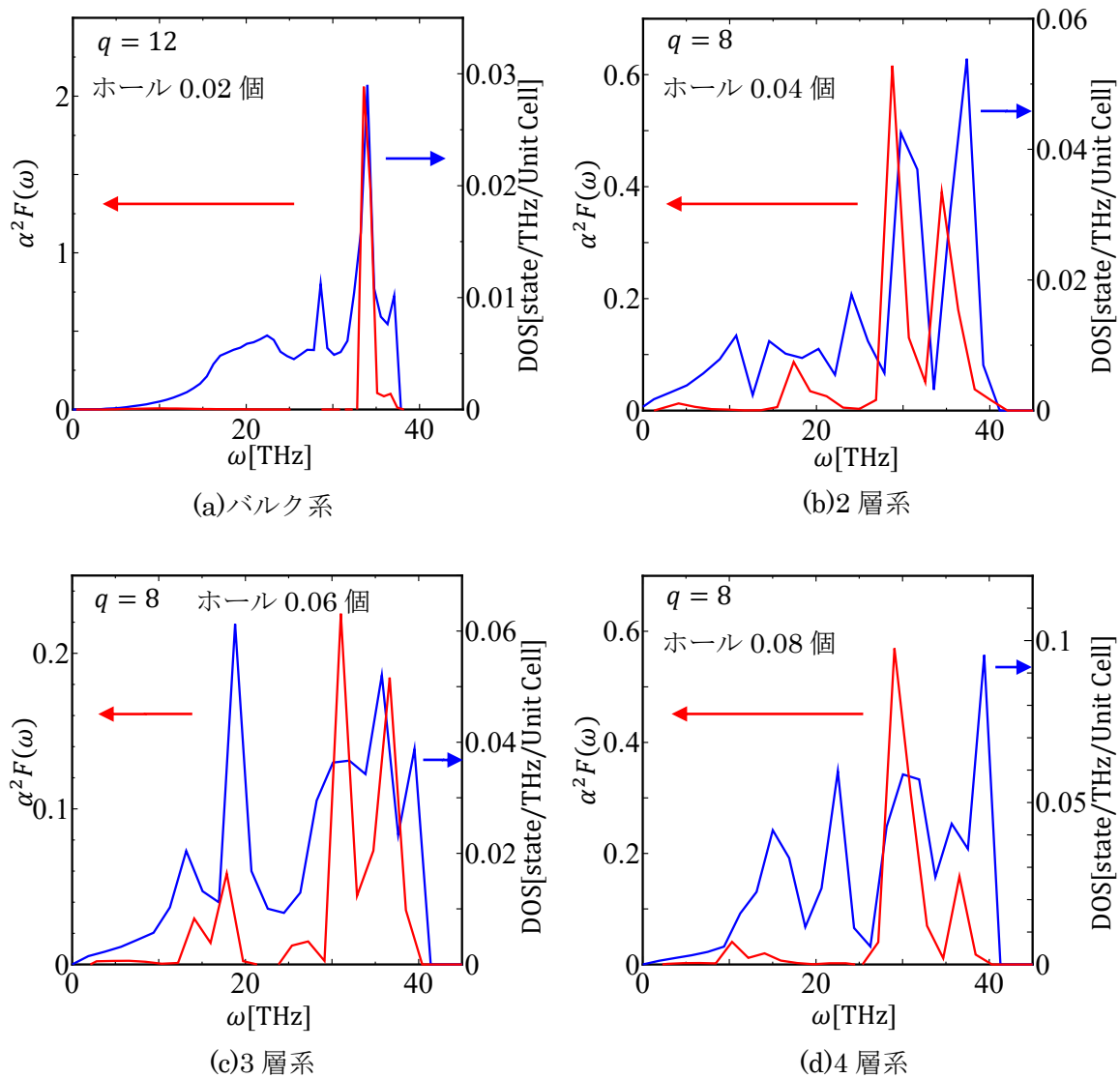


図 3.6  $\alpha^2 F(\omega)$  とフォノンの状態密度(DOS)。バルク系についてはホールが0.02個で  $q = 12$  のメッシュの場合、スラブ系については2層、3層、4層系にそれぞれホールが0.04、0.06、0.08個で  $q = 8$  のメッシュの場合であり、 $q$ 点についての Gaussian 幅がバルク、スラブ系両方で0.03Ryの場合である。

## 3.4 計算結果

### 3.4.1 $\lambda$ の結果

フォノン計算によって得られる電子フォノン結合定数 $\lambda$ をパラメータ $q$ によるものとして $\lambda_q$ とし、4層系の $\lambda_q$ の結果を図3.7示す。また2層、3層系の $\lambda_q$ の結果を図3.8、バルク系の $\lambda_q$ の結果を図3.9に示す。図中の4本の点線は、 $k$ 点の Gaussian 幅が0.04Ryで、上からそれぞれ $q$ 点の Gaussian 幅が0.02、0.03、0.04、0.05Ryの場合の $\lambda_q$ を表している。また、図中の数字はメッシュに用いた $q$ の値である。結果より、 $q$ のメッシュを細かくしてことで収束していくように見られるが、バラつきも見られるため収束性はあまり良くない。

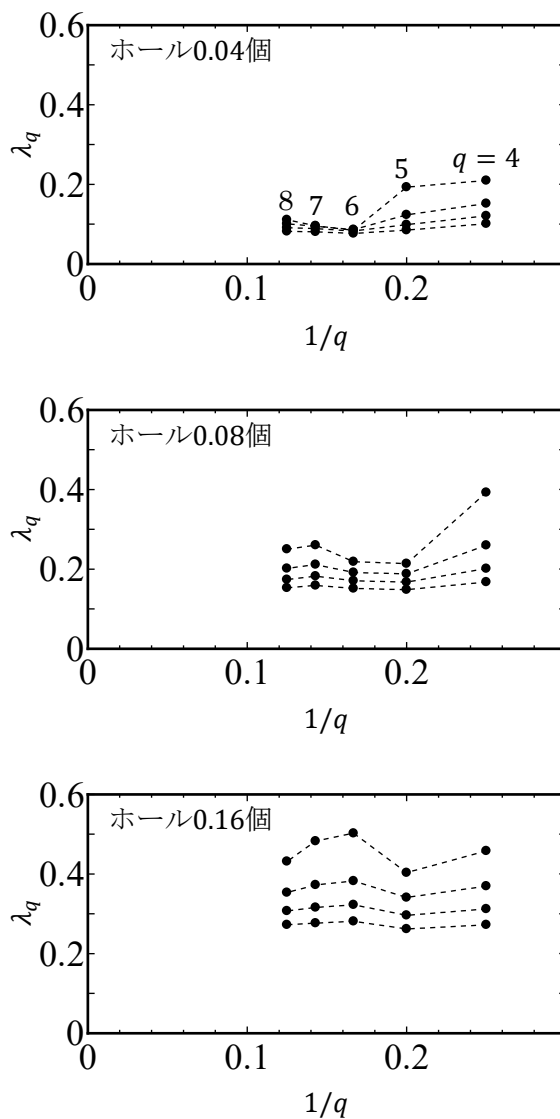


図 3.7 4層系の $\lambda_q$ の $q$ 依存性。上からそれぞれホールを0.04個、0.08個、0.16個ドーピングした場合を表している。

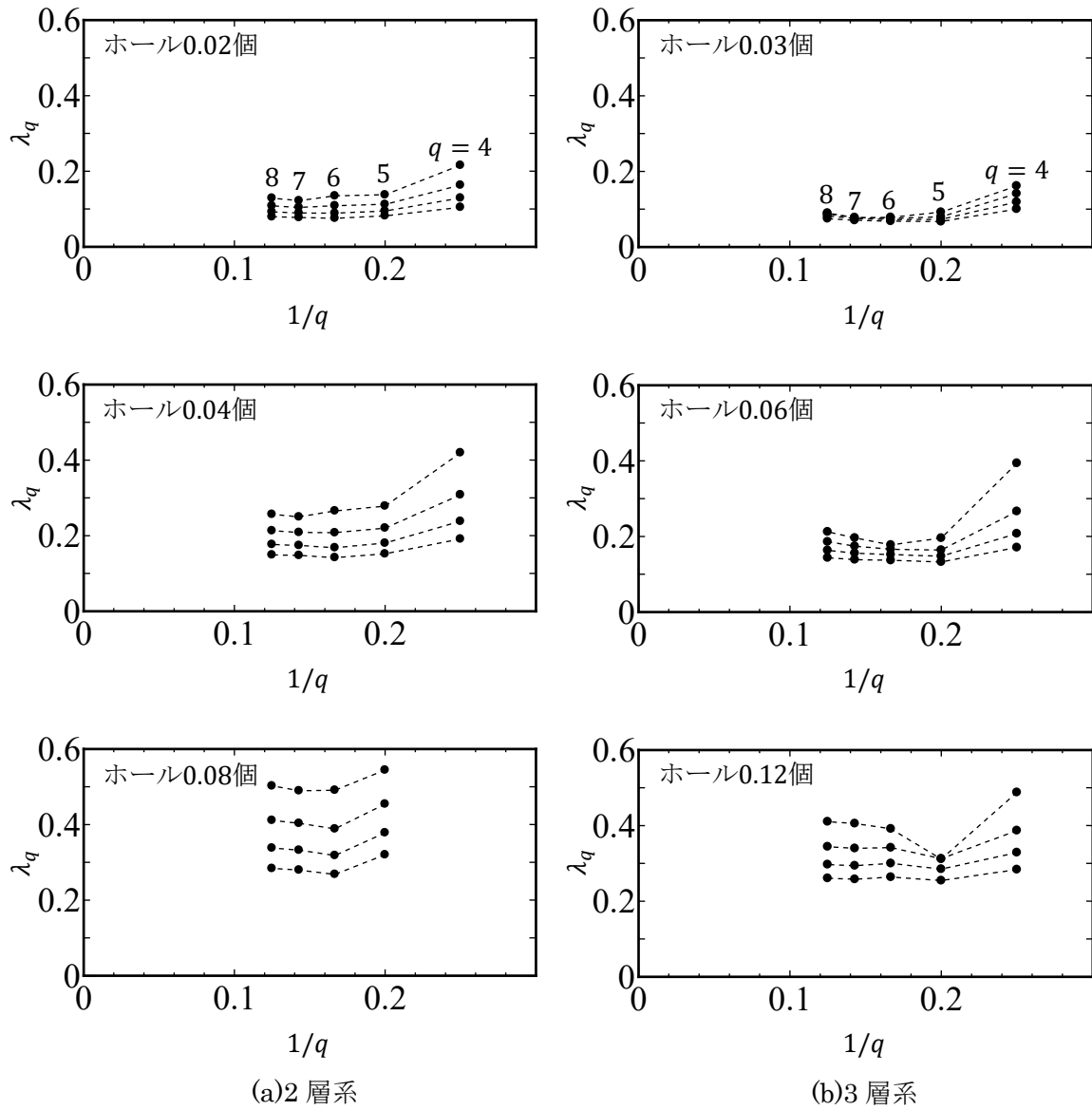


図 3.8 (a)2 層と (b)3 層系の  $\lambda_q$  の  $q$  依存性。2 層系では上からそれぞれホールを 0.02 個、0.04 個、0.08 個ドーピングした場合、3 層系では上からそれぞれホールを 0.03 個、0.06 個、0.12 個ドーピングした場合を表している。

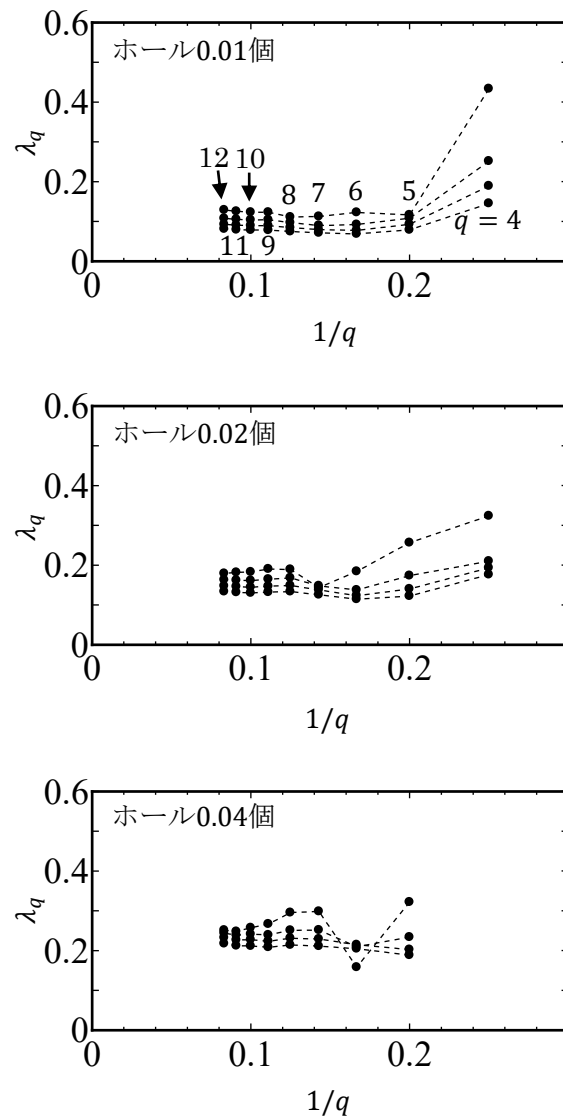


図 3.9 バルク系の  $\lambda_q$  の  $q$  依存性。上からそれぞれホールを 0.01 個、0.02 個、0.04 個ドーピングした場合を表している。



ここで、BCS 理論より電子格子相互作用 $V$ は、電子フォノン結合定数 $\lambda$ とフェルミエネルギー $\varepsilon_F$ における状態密度 $N(\varepsilon_F)$ により $\lambda/N(\varepsilon_F)$ で表すことができる。そこで、 $q$ 点の各 Gaussian 幅における $\lambda_q$ を、同じくフォノン計算で算出した各 Gaussian 幅におけるユニットセルあたりの $N_q(\varepsilon_F)$ [state/spin/eV/Unit Cell]でそれぞれ割った値である $V = \lambda_q/N_q(\varepsilon_F)$ の $q$ 依存性を確認した。まず 4 層系の $V$ の結果を図 3.10 に示す。図 3.10 から、ほぼ 1 点に収束しており、 $\lambda_q$ の結果よりも収束性が良いことが分かる[11]。また、2 層、3 層系の $V$ の結果を図 3.11、バルク系の $V$ の結果を図 3.12 に示す。

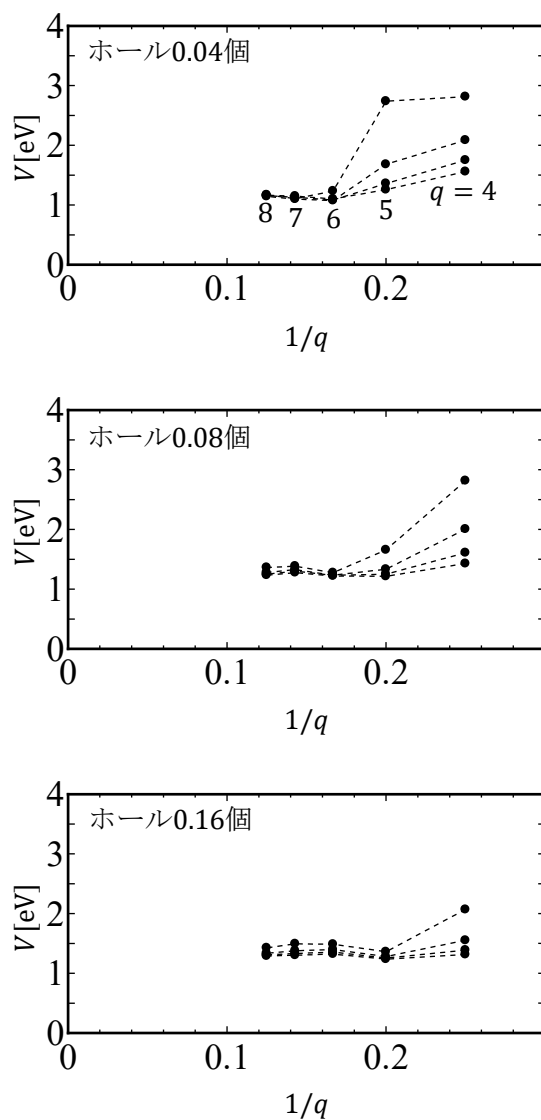


図 3.10 4 層系の $V$ の $q$ 依存性。上からそれぞれホールを 0.04個、0.08個、0.16個ドーピングした場合を表している。

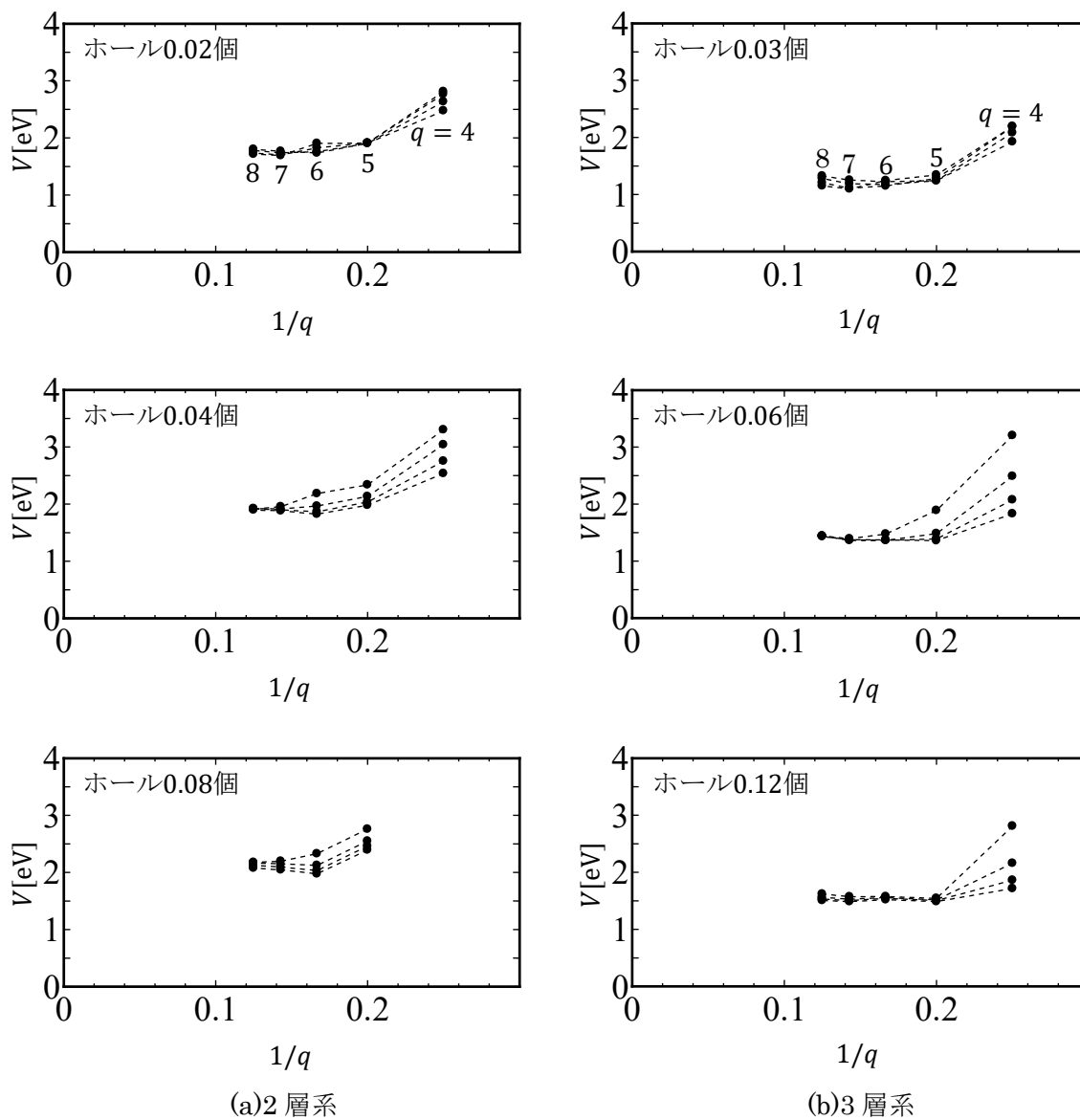


図 3.11 (a)2 層、(b)3 層系の  $V$  の  $q$  依存性。2 層系では上からそれぞれホールを 0.02 個、0.04 個、0.08 個ドーピングした場合、3 層系では上からそれぞれホールを 0.03 個、0.06 個、0.12 個ドーピングした場合を表している。

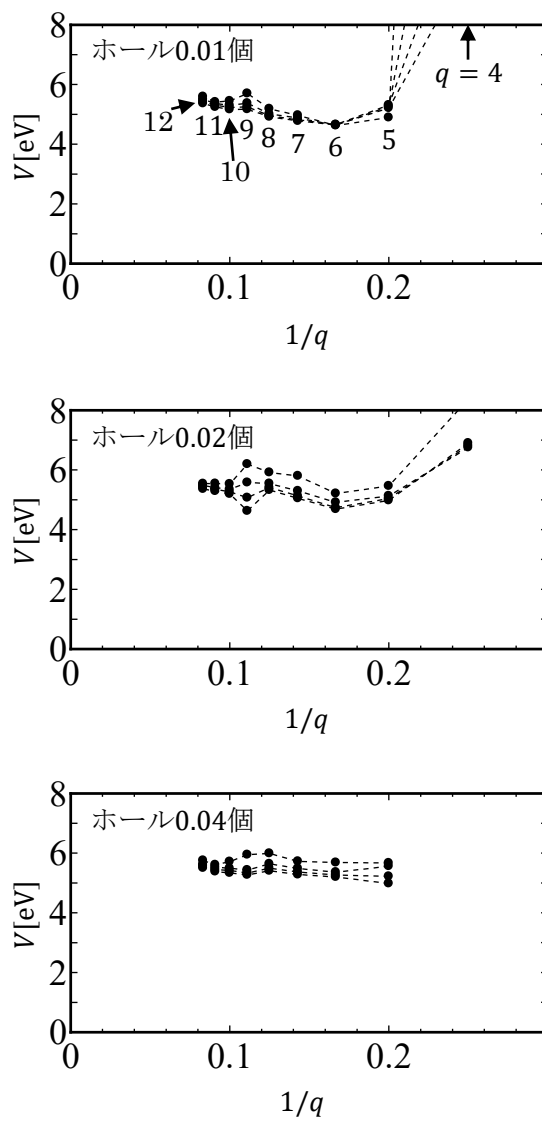


図 3.12 バルク系の  $V$  の  $q$  依存性。上からそれぞれホールを 0.01 個、0.02 個、0.04 個ドーブした場合を表している。

状態密度 $N(\varepsilon)$ を十分細かい $k$ 点メッシュ(スラブ系: $k \times k \times 1$ 、バルク系: $k \times k \times k$ )の下で計算し直した結果を図 3.13 に示す。バルク系ではなだらかに増加していることに対して、スラブ系では階段状に増加している。この状態密度の結果から、各ホール数での $N(\varepsilon_F)$ を求直し、 $V = \lambda_q/N_q(\varepsilon_F)$ の結果と掛け合わせることによって $\lambda = N(\varepsilon_F)V$ を推定した。

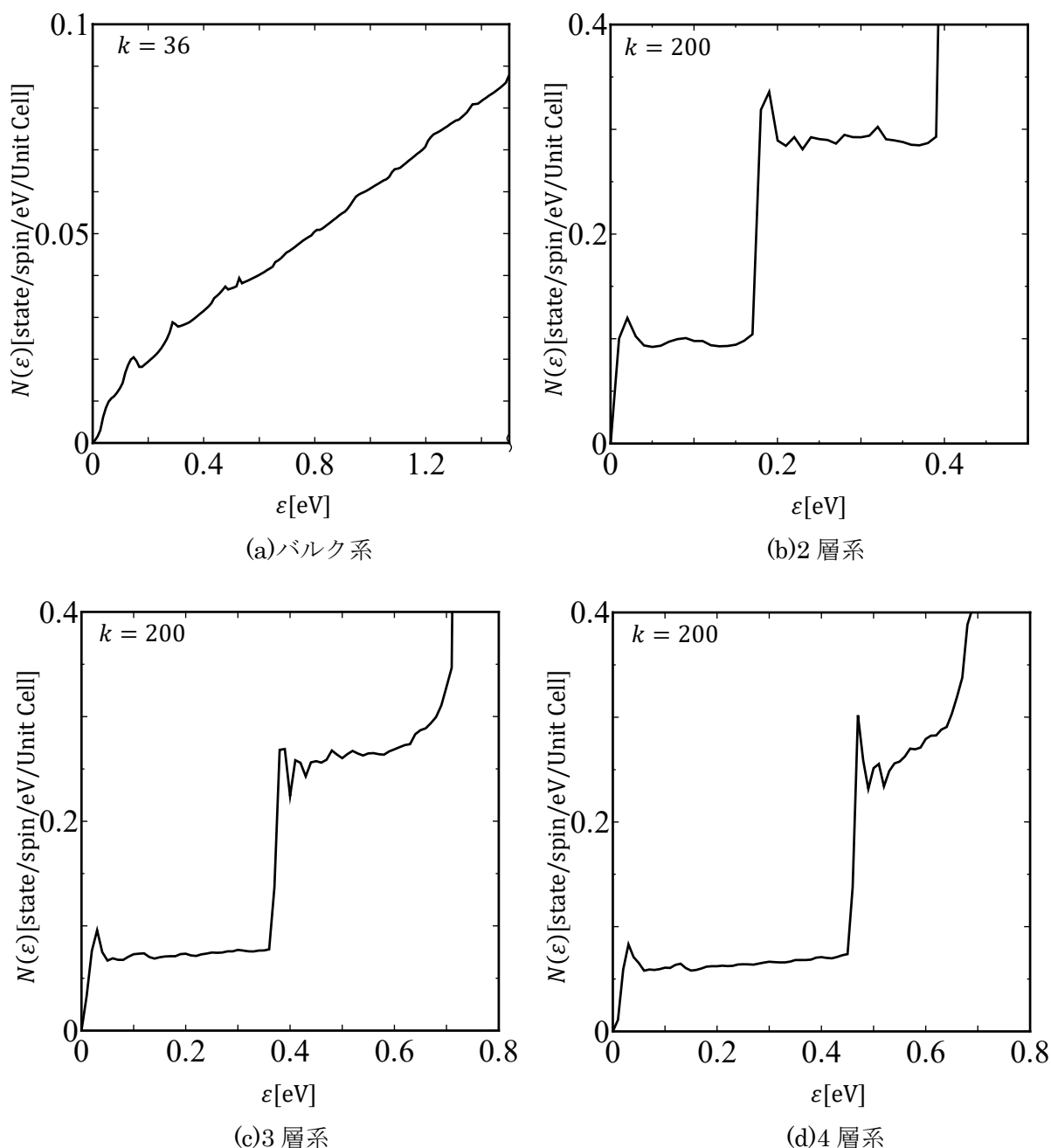


図 3.13 スラブ系とバルク系の状態密度。バルク系は $k = 36$ 、スラブ系は $k = 200$ のメッシュで計算した場合を表している。またこれらは、バルク系ではホールを 0.02 個、スラブ系では 2 層、3 層、4 層系にそれぞれホールを 0.04 個、0.06 個、0.08 個ドーピングした系で計算した場合の結果である。

$\lambda(=N(\varepsilon_F)V)$ について、4層系における結果を図 3.14 に示す。また 2層、3層系における結果を図 3.15、バルク系における結果を図 3.16 に示す。

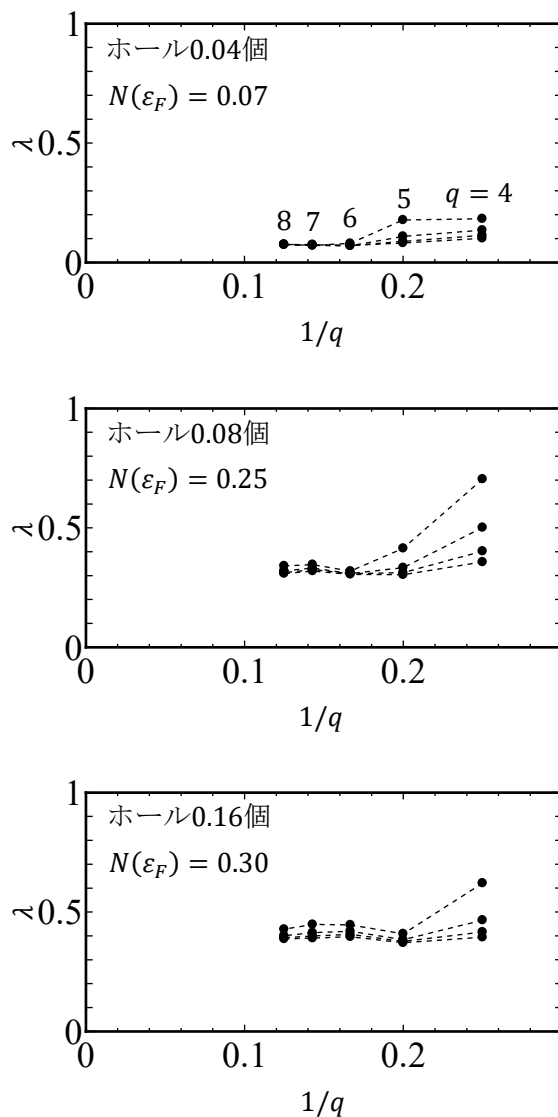


図 3.14 4層系の $\lambda$ の $q$ 依存性。上からそれぞれ、ドーピングしたホールが0.04個、0.08個、0.16個のときの状態密度 $N(\varepsilon_F)$ の値である0.07、0.25、0.30[state/spin/eV/Unit Cell]の場合を表している。

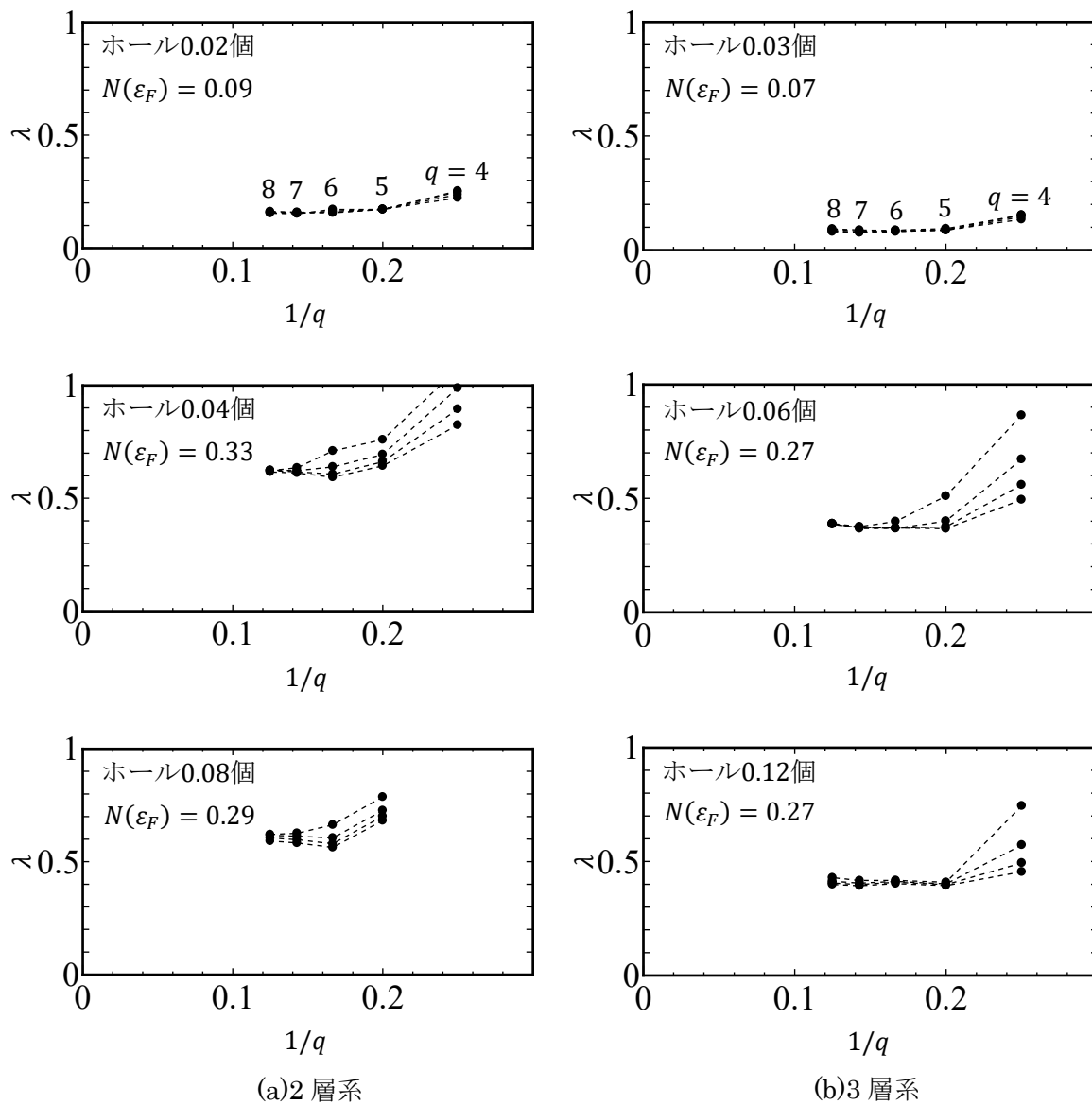


図 3.15 (a)2 層、(b)3 層系の  $\lambda$  の  $q$  依存性。2 層系では上からそれぞれ、ドープしたホールが 0.02 個、0.04 個、0.08 個のときの状態密度  $N(\epsilon_F)$  の値である 0.09、0.33、0.29 [state/spin/eV/Unit Cell] の場合、3 層系では上からそれぞれ、ドープしたホールが 0.03 個、0.06 個、0.12 個のときの状態密度  $N(\epsilon_F)$  の値である 0.07、0.27、0.27 [state/spin/eV/Unit Cell] の場合を表している。

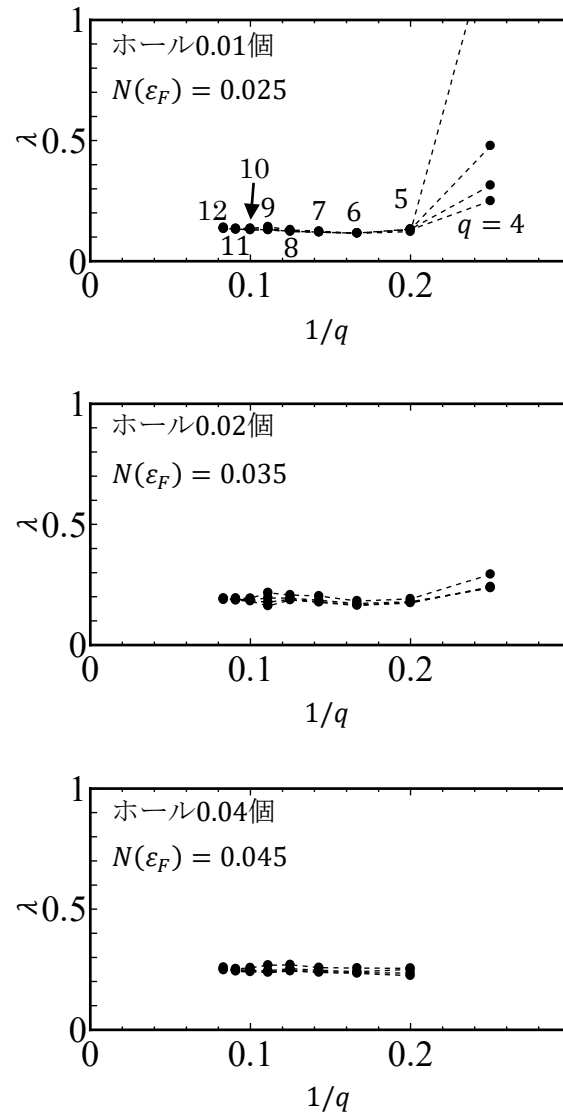


図 3.16 バルク系の $\lambda$ の $q$ 依存性。上からそれぞれ、ドープしたホールが0.01個、0.02個、0.04個のときの状態密度 $N(\epsilon_F)$ の値である0.025、0.035、0.045[state/spin/eV/Unit Cell]の場合を表している。

ここで、各計算モデルにおいてドーピングしたホール数を、ユニットセル内の炭素原子数に対する割合としてホール濃度(%)で表せば、各モデルでのホール濃度は0.5、1、2%で表すことができる。そして、スラブ系におけるホール濃度に対する $\lambda$ の結果をまとめたものを図3.17(a)に示す。図3.17(a)より2層、3層、4層系においてホール濃度が0.5%のとき $\lambda$ の値は0.1程度であり、超伝導転移温度 $T_C$ は出なかった。また3層、4層系は $\lambda$ の値はほぼ同じであり、ホール濃度が1%以上のとき、 $\lambda$ の値は0.4程度となり10K程度の $T_C$ が出た。

図3.17(a)より、 $\lambda$ のホール濃度依存性は2、3、4層系でよく似ている。また、図3.17(b)より、フェルミエネルギーにおける状態密度 $N(\epsilon_F)$ のホール濃度依存性は $\lambda$ の結果と似た形となっている。そこで、 $\lambda$ のホール濃度依存性は、どのように決まるのかを検討した。

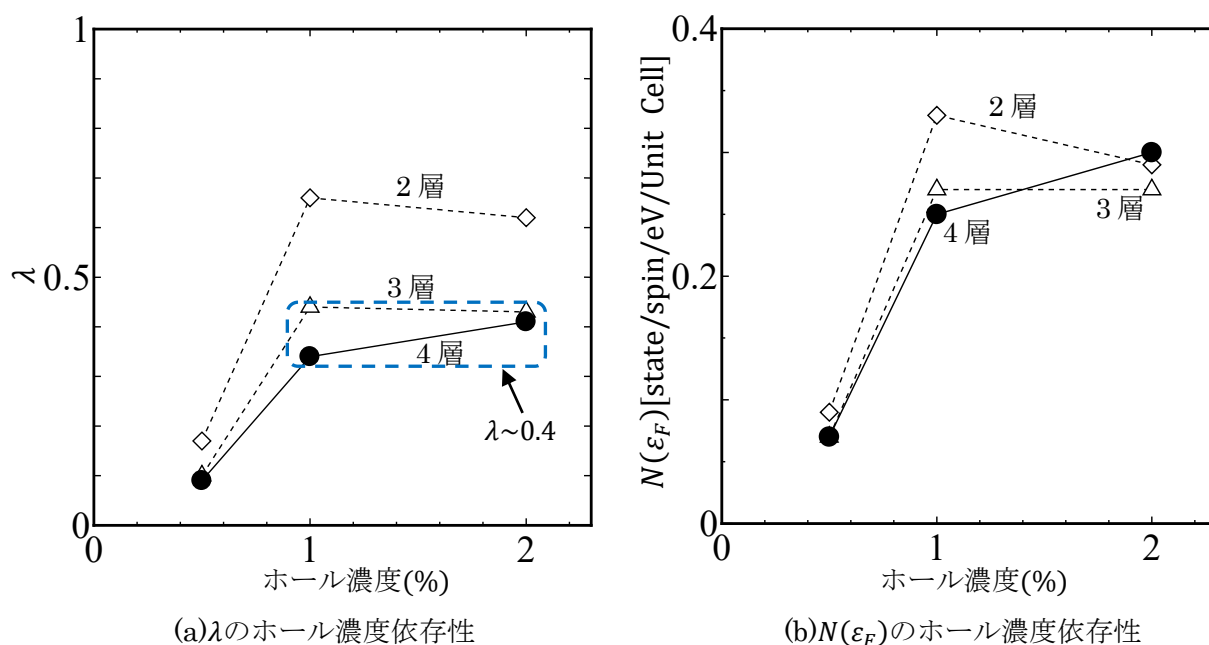


図3.17 スラブ系の $\lambda$ と $N(\epsilon_F)$ のホール濃度に対する結果。◇が2層系、△が3層系、●が4層系の結果を表している。



### 3.4.2 $\lambda$ のホール濃度依存性の検討

BCS 理論では、電子フォノン結合定数 $\lambda$ はフェルミエネルギー $\varepsilon_F$ における状態密度 $N(\varepsilon_F)$ と電子格子相互作用 $V$ の積によって表される。

$$\lambda = N(\varepsilon_F)V$$

まず、3次元であるバルク系では、状態密度 $N(\varepsilon)$ は、

$$N(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2}m^{*3/2}L^3\sqrt{\varepsilon}}{\pi^2\hbar^3}$$

と表される。ここで、 $m^*$ は有効質量、 $L^3$ は系の体積である。上式より、3次元系の状態密度は、ホール濃度の増加に対して、図 3.18 のようになだらかに( $\sqrt{\varepsilon}$ 的)に増加する。また、バルク系の $V$ の結果を図 3.19 に示す。図 3.19 より、 $V$ はホール濃度に依存せずほぼ一定の値となった。よって、バルク系の $\lambda$ は、 $N(\varepsilon_F)$ のホール濃度依存性により決まることが分かった。また $V$ は、ホウ素を仮想的にドーピングしたダイヤモンドにおける仮想結晶近似(VCA)による計算結果[12]と大きくは変わらなかった。

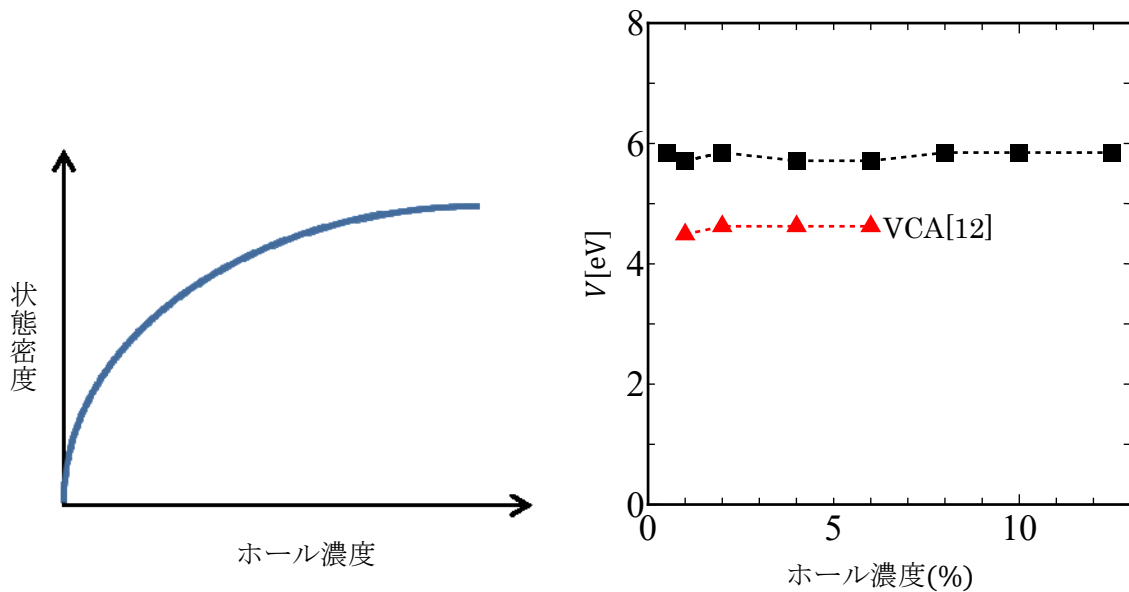


図 3.18 3次元系の状態密度のホール濃度依存性(模式図)。ホール濃度の増加に対してなだらかに増加する。

図 3.19 バルク系の $V$ のホール濃度依存性。■はバルク系の結果、▲はVCAによる結果[12]を表している。またバルク系については、ホール濃度12.5%(ホール0.25個)まで計算した。

次に、2次元であるスラブ系について検討する。2次元系での状態密度 $N(\varepsilon)$ は、

$$N(\varepsilon) = \frac{m^* L^2}{\pi \hbar^2}$$

と表される。ここで $L^2$ は系の面積である。また、2次元自由電子系のホール描像のバンド構造の模式図を図 3.20 に示す。これは、図 3.21 に示すスラブ系の電子描像のバンド構造を上下逆にしたものに対応している。スラブ系では表面電場によりホールを誘起するが、電場の強さとホール数は比例している。よって電場の強さによりホール濃度が増加し、フェルミエネルギー $\varepsilon_F$ のバンド図における位置も変化する。まず、基底状態のバンドと第一励起状態のバンドの間に $\varepsilon_F$ がある場合は、状態密度 $N(\varepsilon_F)$ は基底状態のバンドにおける有効質量 $m^*$ により決まる。次に、電場を強くしていくとホール濃度は増加し、やがて $\varepsilon_F$ は第一励起状態と第二励起状態のバンドの間に来る。このときの $N(\varepsilon_F)$ は基底状態のバンドと第一励起状態のバンドの、それぞれの $m^*$ の和によって決まる。よって、2次元系の状態密度は図 3.22 のように、ホール濃度の増加に対して階段状に増加する。このことから、図 3.13 のスラブ系の状態密度は図 3.22 のように階段状に増加する結果となっている。

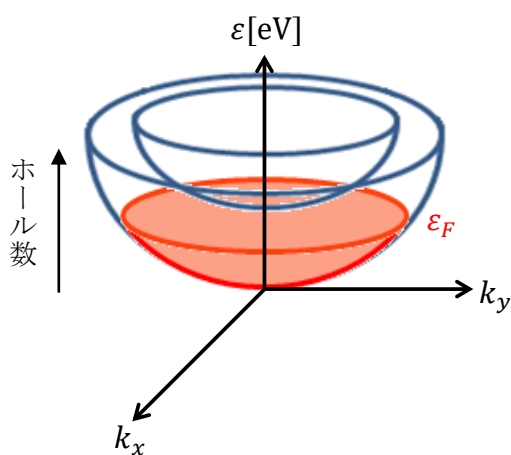


図 3.20 2次元系のホール描像のバンド(模式図)

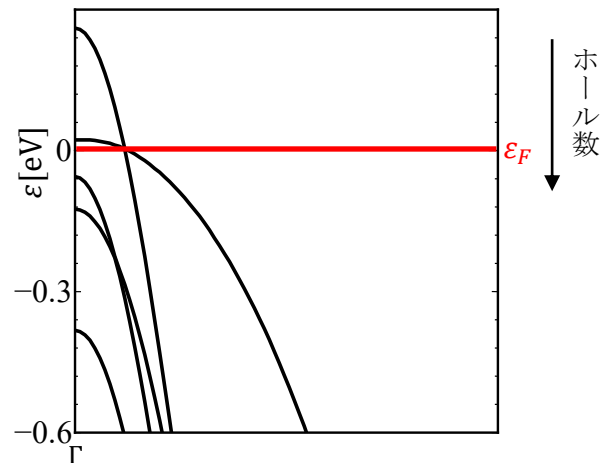


図 3.21 スラブ系の電子描像のバンド。電場が $1.0\text{V}/\text{\AA}$ のときの13層系の場合を示す。

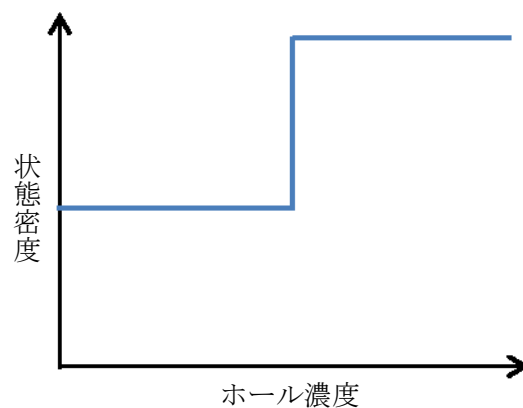


図 3.22 2次元系の状態密度のホール濃度依存性(模式図)。ホール濃度の増加に対して階段状に増加する。

スラブ系での電子格子相互作用 $V$ の結果を図 3.23(a)に示す。図 3.23(a)より、 $V$ の値はホール濃度に対してほぼ一定となっている。よってバルク系と同様に、スラブ系の電子フォノン結合定数 $\lambda$ は、フェルミエネルギー $\varepsilon_F$ における状態密度 $N(\varepsilon_F)$ のホール濃度依存性により決まるので、ホール濃度に対して階段状に増加する。よって図 3.23(b)に示すスラブ系の $\lambda$ のホール濃度依存性は、データ点を多く取りプロットすれば、階段状に変化するグラフ(青破線)となると予想でき、 $\lambda$ が2段目の値をとれば超伝導転移温度 $T_C$ が出ると考えられる。

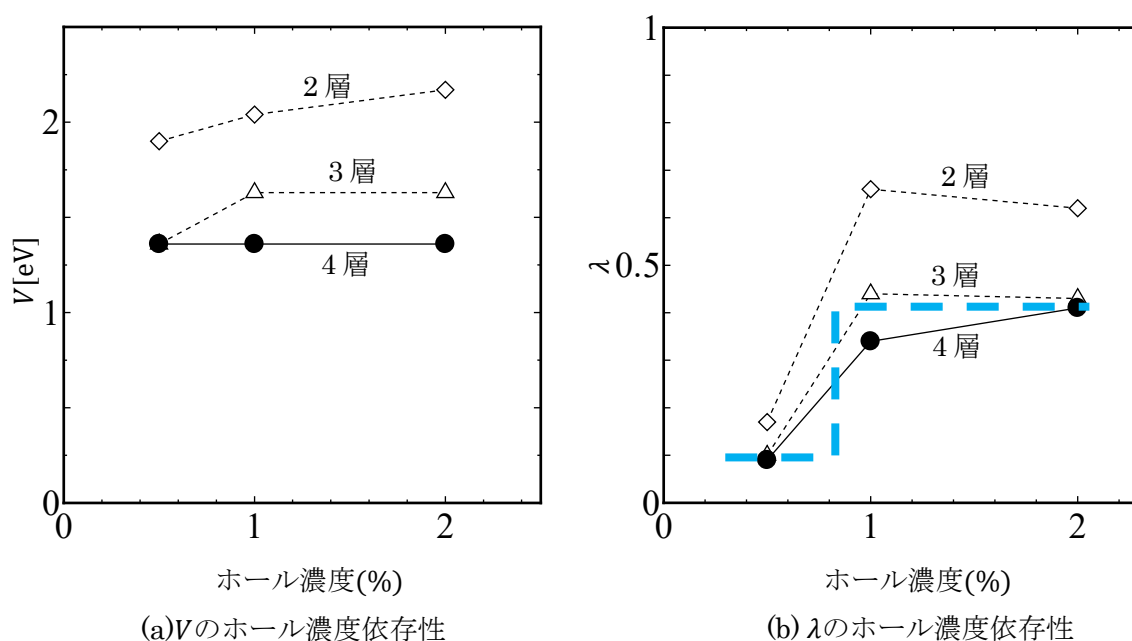


図 3.23 スラブ系の(a) $V$ と(b) $\lambda$ のホール濃度依存性。◇が2層系、△が3層系、●が4層系の結果を表している。青破線は予想図である。

また2層系では、図 3.2(a)のホール密度分布図より各原子にほぼ均等にホールが入っていると考えられ、バルク系の状況と似ている。そこで、2層系とバルク系の、1炭素原子あたりの状態密度 $N(\varepsilon_F)$ [state/spin/eV/atom]で表した $V$ の値を比較した。その結果を図 3.24に示す。図 3.24より、2層系の $V$ の値はバルク系と大きくは変わらなかった。これは、ダイヤモンドの超伝導に寄与する格子振動が光学モードであることに起因し、局所的な振動であるので $V$ は非常に薄い層でもバルク系とたいして変わらないためだと考えられる。

このことから、層数に対して $V$ の値はたいして変化しないと考えられるので、より大きいサイズにおける $V$ は、4層系の $V$ とあまり変わらないことが期待される。よって、より大きいサイズでの $\lambda$ を得るためには、 $N(\varepsilon_F)$ のみを調べれば良いと考えられる。

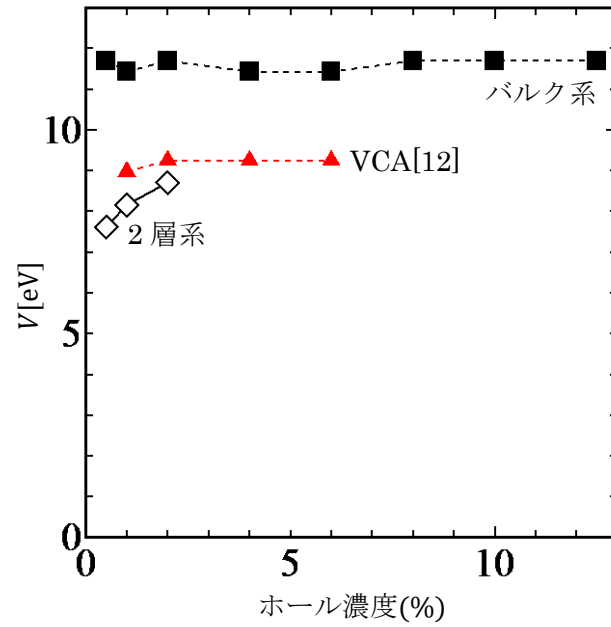


図 3.24 2層系とバルク系における $V$ の比較。■はバルク系、▲はVCA[12]、◇は2層系の結果を表し、ここでの $V$ は1炭素原子あたりの状態密度 $N(\epsilon_F)$ により求めた値である。

### 3.4.3 サイズ依存性の検討

現実的なスラブ系のサイズは13層よりもずっと厚い。そこで無限系では、表面電場と電子フォノン結合定数 $\lambda$ の関係がどのようになるかを、バンド構造と状態密度の関係から検討した。ここで電場とホール数は比例関係にあり、電場 $E$ と表面ホール密度 $\sigma$ の関係は

$$E = \frac{q\sigma}{\epsilon_0}$$

で表され、 $q$ は電気素量、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率である。また、電場 $1.0\text{V}/\text{\AA}$ は表面ホール密度 $5.5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ に対応している。まず、表面電場が $0.4\text{V}/\text{\AA}$ と $1.0\text{V}/\text{\AA}$ において、炭素層を9層、13層、17層と増やしたときのバンド構造の変化について図3.25に示す。図3.25より、層数が増加するとバンドが下から詰まってくるのが分かる。

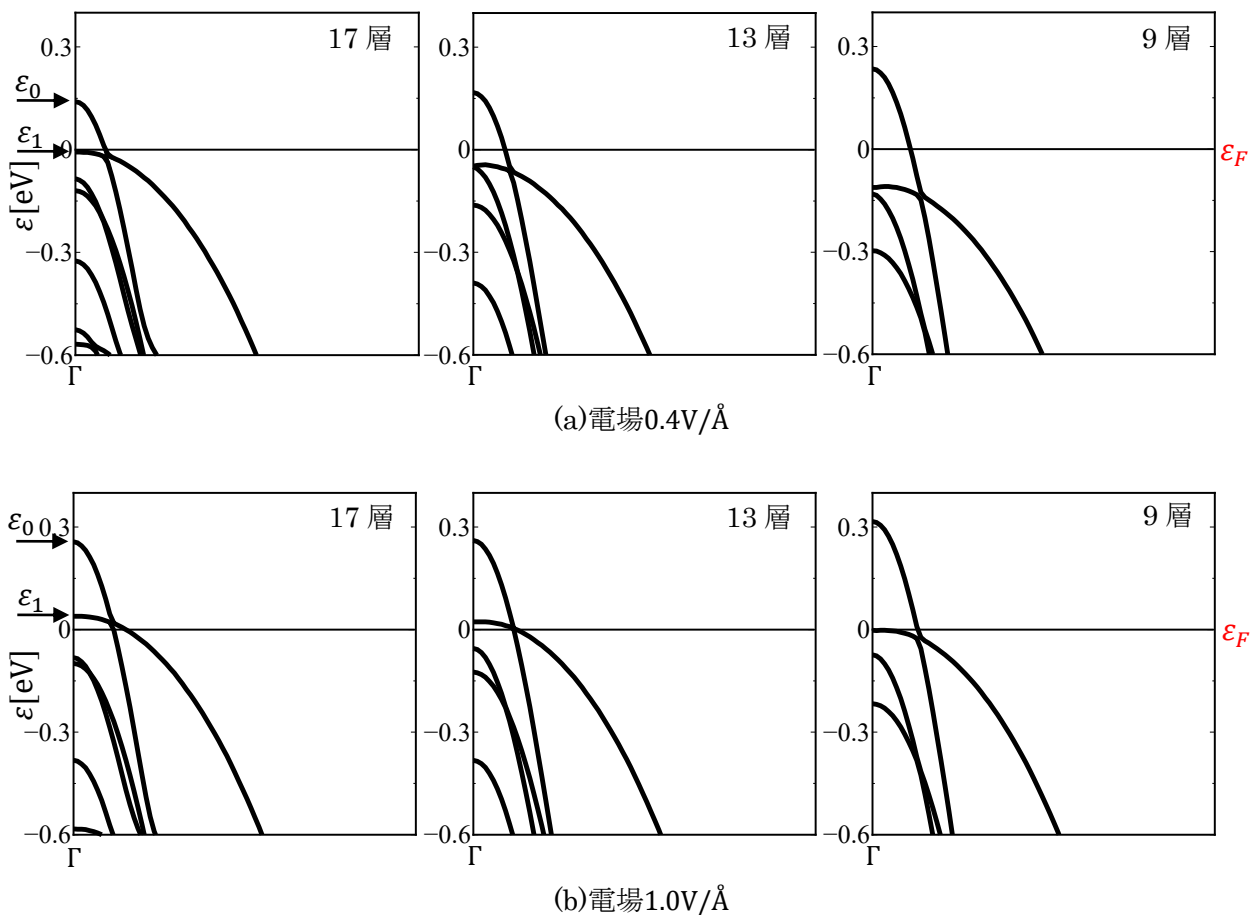


図 3.25 電場がかかったスラブ系におけるバンド構造。(a)は $0.4\text{V}/\text{\AA}$ 、(b)は $1.0\text{V}/\text{\AA}$ を固定し、炭素層を9層、13層、17層と増加させた場合を表している。またフェルミエネルギー $\epsilon_F$ を $0\text{eV}$ としている。

次に、図 3.25 のバンド構造の $\Gamma$ 点におけるエネルギー準位のサイズ依存性について表したものを図 3.26 に示す。図 3.25 より、 $\Gamma$ 点における基底状態のバンドのエネルギーを $\varepsilon_0$ 、第一励起状態については $\varepsilon_1$ 、第二励起状態については $\varepsilon_2$ というように表すと、図 3.26 では $\varepsilon_0$ を基準にとったときの $\varepsilon_1$ 、 $\varepsilon_2$ 、 $\dots$ の値の層数 $N$ に対する変化を表している。図 3.26 より、フェルミエネルギー $\varepsilon_F$ が間にあるときのバンド間のエネルギー差は有限の値に保たれている。このことは、複数の薄い層を用いた外挿によるものであるが、**tight-binding model**でも確認したように、十分厚い無限系でも同じであると考えられる。ここで、バンド間のエネルギー差が、状態密度の階段形状における段の横幅に対応している。よって無限系でも、スラブ系における状態密度の階段形状は保たれていると考えられる。

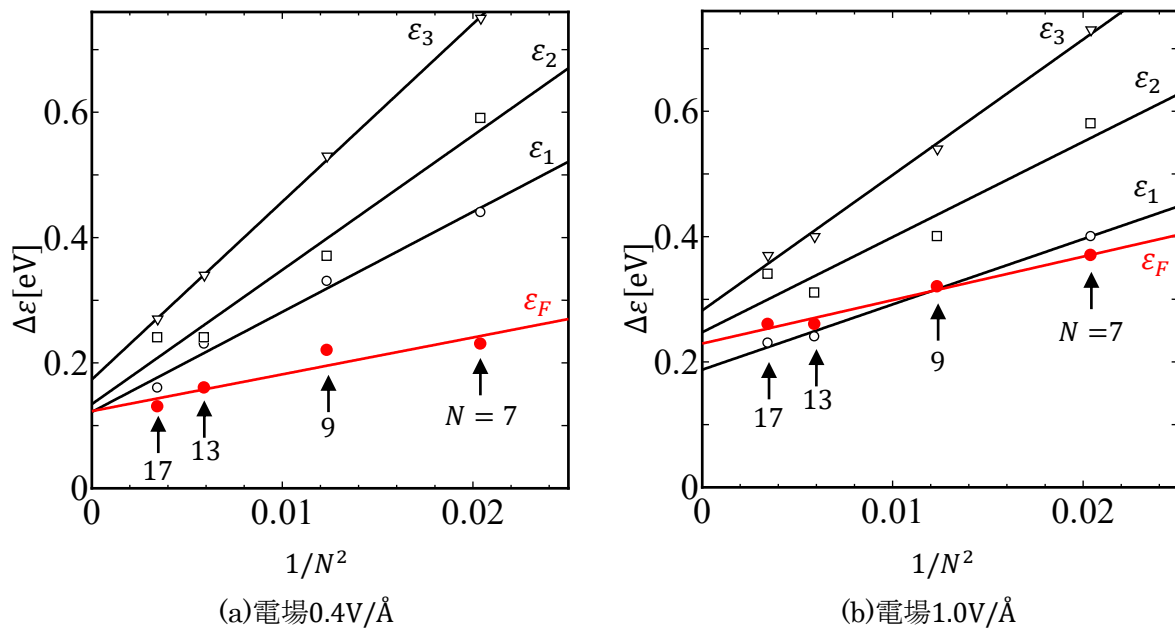


図 3.26  $\Gamma$ 点におけるエネルギー準位のサイズ依存性。炭素層を 7 層、9 層、13 層、17 層と増加させ、 $\Gamma$ 点における基底状態のエネルギー準位 $\varepsilon_0$ を基準とした総数に対するバンド間のエネルギー差の変化を表している。

### 3.5 おわりに

電場がかかった 13 層系の状態密度図を図 3.27 に示す。無限系でバンド間のエネルギー差が有限に保たれていることにより、無限系でも、図 3.27 に示すような状態密度の階段形状は保たれていることが分かった。また、状態密度の 1 段目、2 段目の値は基底状態のバンドと第一励起状態のバンドの形(有効質量)により決まるが、それらの形は層数の増加に対してあまり変わらないので、無限系でもほぼ同じ値となると考えられる。よって、十分厚い現実的なサイズの系においても、フェルミエネルギーにおける状態密度が 2 段目の値、つまり電子フォノン結合定数 $\lambda$ が 2 段目の値をとれば、超伝導転移温度 $T_C$ が出ることが考えられる。図 3.26 より、 $0.4\text{V}/\text{\AA}$ で十分厚い系では 2 段目に移る手前であるので、 $0.5\text{V}/\text{\AA}$ 程度(表面ホール密度 $\sim 3 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ )の電場をかけることができれば $\lambda$ は 2 段目の値をとり、図 3.28 に示すように、 $10\text{K}$ 程度の $T_C$ が出る可能性がある。

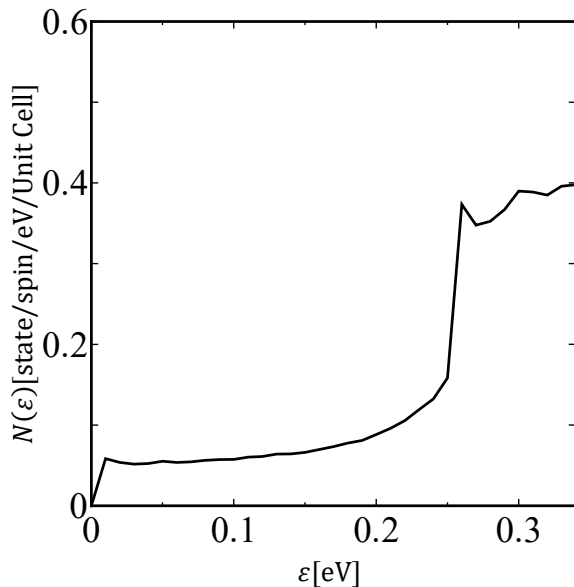


図 3.27 電場がかかった 13 層系の状態密度。電場が $1.0\text{V}/\text{\AA}$ 、 $k = 144$ のメッシュで計算したときの結果を表している。

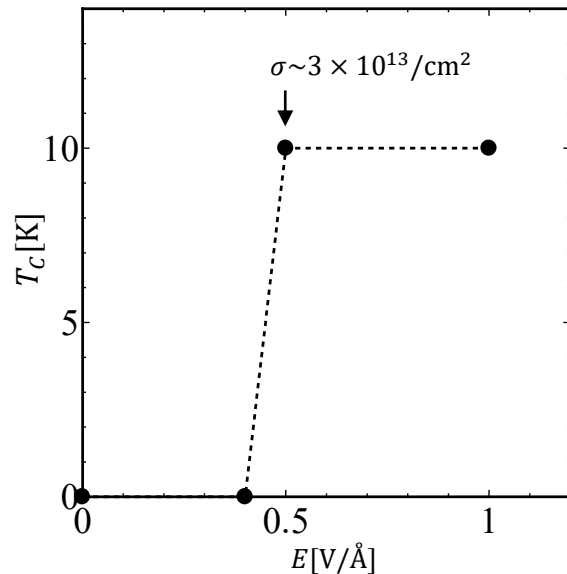


図 3.28 電場 $E$ と超伝導転移温度 $T_C$ の関係の予想図

## 第4章 結論

本研究では、ダイヤモンド(110)面について、**tight-binding model** を用いて電場下での表面電子状態を調べてサイズ依存性を検討し、第一原理計算により超伝導転移温度を求めた。

**tight-binding model** を用いて電子状態のサイズ依存性を調べた結果、フェルミエネルギーが切っている状態のエネルギー固有値と、その上の状態のエネルギー固有値の差は無限系においても有限の値に留まることが分かった。

第一原理計算を用いてダイヤモンド(110)面スラブ系における電子フォノン結合定数 $\lambda$ を薄い4層系モデルで計算した。BCS理論により $\lambda = N(\epsilon_F)V$ であるが、電子格子相互作用 $V$ はホール濃度によらずほぼ一定となり、 $\lambda$ はフェルミエネルギー $\epsilon_F$ における状態密度 $N(\epsilon_F)$ のホール濃度依存性により決まることが分かった。4層系では $N(\epsilon_F)$ が階段状に変化し、それにより $\lambda$ が2段目の値をとれば転移温度 $T_C$ が出るということが分かった。また現実的なサイズの系では、第一原理計算によるバンド構造の結果と **tight-binding model** での結果とを考え合わせると $N(\epsilon_F)$ の階段形状は保たれ、 $\epsilon_F$ 近傍のバンド構造の形から、段における数値もあまり変わらないことが分かった。よって、現実的なサイズの系でも $\lambda$ が2段目の値をとれば良く、そのときの表面電場を検討した結果、 $0.5\text{V}/\text{\AA}$ 程度(表面ホール密度 $\sim 3 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ )の電場を表面にかけることができれば(110)面系において10K程度の $T_C$ が出る可能性がある。



## 参考文献

- [1]J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [2]W. L. McMillan, Phys. Rev. **167**, 331 (1968).
- [3]E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson and S. M. Stishov, Nature **428**, 542 (2004).
- [4]A. Kawano, H. Ishikawa, S. Iriyama, R. Okada, T. Yamaguchi, Y. Takano, and H. Kawarada, Phys. Rev. B **82**, 085318 (2010).
- [5]K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, A. Ohtomo, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, and M. Kawasaki, Nature materials **7**, 855 (2008).
- [6]T. Yamaguchi, E. Watanabe, H. Osato, D. Tsuya, K. Deguchi, T. Watanabe, H. Takeya, Y. Takano, S. Kurihara, and H. Kawarada, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 074718 (2013).
- [7]K. Nakamura, S. H. Rhim, A. Sugiyama, K. Sano, T. Akiyama, T. Ito, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **87**, 214506 (2013).
- [8]P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. D. Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, J.Phys, Condens. Matter, **21**, 395502 (2009).
- [9]杉山愛一郎, 外部電場下における共有結合性半導体の電子構造と誘起ホールキャリアに関する理論的研究, 平成 25 年度三重大学大学院工学研究科修士論文, 2014 年.
- [10]R. Bauer, A. Schmid, P. Pavone, and D. Strauch, Phys. Rev. B **57**, 11276 (1998).
- [11]A. Subedi, and L. Boeri, Phys. Rev. B **84**, 020508(R) (2011).
- [12]Y. Ma, J. S. Tse, T. Cui, D. D. Klug, L. Zhang, Y. Xie, Y. Niu, and G. Zou, Phys. Rev. B **72**, 014306 (2005).

## 謝辞

本修士論文の作成及び日々の研究活動において、終始多大なるご指導と適切な助言を頂きました三重大学工学研究科の佐野和博教授、中村浩次准教授、本修士論文の副査を務めて頂きました内海裕洋准教授に深く感謝申し上げます。また研究室の生活においてお世話になりました量子工学講座の皆様に深く感謝致します。

## 付録

## A. 原子位置

表 A.1 第一原理計算で用いられた電場 $0.0V/\text{\AA}$ での(110)面と  
(111)面の原子位置。数値は参考文献[9]から引用した。

(a)(110)面 13 層系の原子位置

原子	x(a.u.)	y(a.u.)	z(a.u.)
H	2.3828	2.7941	15.9561
H	0.0000	5.6303	15.9561
C(1)	0.0000	0.0408	14.1995
C(1)	2.3828	1.6441	14.1995
C(2)	2.3828	3.3765	11.8904
C(2)	0.0000	5.0479	11.8904
C(3)	0.0000	-0.0008	9.5135
C(3)	2.3828	1.6857	9.5135
C(4)	2.3828	3.3698	7.1388
C(4)	0.0000	5.0545	7.1388
C(5)	0.0000	0.0001	4.7608
C(5)	2.3828	1.6848	4.7608
C(6)	2.3828	3.3697	2.3809
C(6)	0.0000	5.0546	2.3809
C(7)	0.0000	0.0000	0.0000
C(7)	2.3828	1.6849	0.0000
C(8)	2.3828	3.3697	-2.3809
C(8)	0.0000	5.0546	-2.3809
C(9)	0.0000	0.0001	-4.7608
C(9)	2.3828	1.6849	-4.7608
C(10)	2.3828	3.3698	-7.1388
C(10)	0.0000	5.0545	-7.1388
C(11)	0.0000	-0.0008	-9.5135
C(11)	2.3828	1.6857	-9.5135
C(12)	2.3828	3.3765	-11.8904
C(12)	0.0000	5.0479	-11.8904
C(13)	0.0000	0.0408	-14.1995
C(13)	2.3828	1.6441	-14.1995
H	2.3828	2.7941	-15.9561
H	0.0000	5.6303	-15.9561

(b)(111)面 11 層系の原子位置

原子	x(a.u.)	y(a.u.)	z(a.u.)
H	0.0000	-2.7514	21.9677
C(1)	0.0000	-2.7514	19.8489
C(2)	0.0000	-5.5028	18.9414
C(3)	0.0000	-5.5028	16.0238
C(4)	0.0000	-8.2542	15.0584
C(5)	0.0000	8.2542	12.1480
C(6)	0.0000	5.5028	11.1781
C(7)	0.0000	5.5028	8.2641
C(8)	0.0000	2.7514	7.2924
C(9)	0.0000	2.7514	4.3761
C(10)	0.0000	0.0000	3.4037
C(11)	0.0000	0.0000	0.4863
C(12)	0.0000	-2.7514	-0.4863
C(13)	0.0000	-2.7514	-3.4037
C(14)	0.0000	-5.5028	-4.3761
C(15)	0.0000	-5.5028	-7.2924
C(16)	0.0000	-8.2542	-8.2641
C(17)	0.0000	8.2542	-11.1781
C(18)	0.0000	5.5028	-12.1480
C(19)	0.0000	5.5028	-15.0584
C(20)	0.0000	2.7514	-16.0238
C(21)	0.0000	2.7514	-18.9414
C(22)	0.0000	0.0000	-19.8489
H	0.0000	0.0000	-21.9677

表 A.2 表 A.1 において表上側の水素原子の位置を基準とし、オングストローム単位で表した電場方向の炭素原子位置。炭素層間隔は(110)では約 $1.26 \text{ \AA}$ 、(111)では約 $1.54 \text{ \AA}$ となっている。ここで、(111)面では C(1)と C(2)、C(3)と C(4)、C(5)と C(6)、…と 2 層で一組の層として扱っている。

(a)(110)面の電場方向の原子位置。層間隔は約 $1.26 \text{ \AA}$ 。

炭素層	$z(\text{\AA})$
C(1)	0.9295
C(1)	0.9295
C(2)	2.1514
C(2)	2.1514
C(3)	3.4092
C(3)	3.4092
C(4)	4.6659
C(4)	4.6659
C(5)	5.9243
C(5)	5.9243
C(6)	7.1837
C(6)	7.1837
C(7)	8.4436
C(7)	8.4436
C(8)	9.7035
C(8)	9.7035
C(9)	10.9629
C(9)	10.9629
C(10)	12.2213
C(10)	12.2213
C(11)	13.4780
C(11)	13.4780
C(12)	14.7358
C(12)	14.7358
C(13)	15.9577
C(13)	15.9577

(b)(111)面の電場方向の原子位置。層間隔は約 $1.54 \text{ \AA}$ 。

炭素層	$z(\text{\AA})$
C(1)	1.1212
C(2)	1.6014
C(3)	3.1453
C(4)	3.6562
C(5)	5.1963
C(6)	5.7096
C(7)	7.2516
C(8)	7.7658
C(9)	9.3091
C(10)	9.8236
C(11)	11.3675
C(12)	11.8821
C(13)	13.4260
C(14)	13.9405
C(15)	15.4838
C(16)	15.9980
C(17)	17.5400
C(18)	18.0533
C(19)	19.5934
C(20)	20.1043
C(21)	21.6482
C(22)	22.1284

表 A.3 電子フォノン結合定数の計算に用いた(110)面スラブ系の構造緩和後の原子位置

(a)2 層系				(b)3 層系			
原子	x(a.u.)	y(a.u.)	z(a.u.)	原子	x(a.u.)	y(a.u.)	z(a.u.)
H	2.3829	2.7974	36.4741	H	2.3829	2.8166	34.0955
H	-0.0001	5.6272	36.4741	H	-0.0001	5.6082	34.0955
C(1)	-0.0001	0.0432	34.6959	C(1)	-0.0001	0.0401	32.3281
C(1)	2.3829	1.6412	34.6959	C(1)	2.3829	1.6443	32.3281
C(2)	2.3829	3.4134	32.4444	C(2)	2.3829	3.3811	30.0001
C(2)	-0.0001	5.0114	32.4444	C(2)	-0.0001	5.0435	30.0001
H	-0.0001	-0.5730	30.6660	C(3)	-0.0001	0.0400	27.6719
H	2.3829	2.2575	30.6660	C(3)	2.3829	1.6444	27.6719
				H	2.3829	2.8166	25.9044
				H	-0.0001	5.6081	25.9044

(c)4 層系			
原子	x(a.u.)	y(a.u.)	z(a.u.)
H	2.3829	2.8121	36.4734
H	-0.0001	5.6072	36.4744
C(1)	-0.0001	0.0381	34.7058
C(1)	2.3829	1.6399	34.7056
C(2)	2.3829	3.3707	32.3886
C(2)	-0.0001	5.0469	32.3887
C(3)	-0.0001	0.0002	29.9916
C(3)	2.3829	1.6765	29.9918
C(4)	2.3829	3.4070	27.6747
C(4)	-0.0001	5.0086	27.6745
H	-0.0001	-0.5613	25.9053
H	2.3829	2.2344	25.9070

## B. tight-binding model の計算プログラム例：ダイヤモンド(110)面

・使用したプログラミング言語：FORTRAN

1.ホールが基底状態のバンドにのみ入るとき：

```

C      diamond(110) model:Ground state

      implicit none
      integer j1, j2, j3, i, M, In, I1, KA, N, ILL

C      I1 is matrix size.
      parameter (I1=300)
      real*8 t, lc, d, S, epslnr, Vm
      real*8 ec, V0, epsln0, hbar, pi, m0
      real*8 cd, Vm1, me, Fermi, Q
      real*8 mr, hole, dos, dltFermi, EF, sigma
      real*8 A(I1, I1), E(I1), F(I1)
      real*8 V(I1), Vn(I1), An(I1, I1), H(I1), B(I1), rho(I1)
      real*8 EPS, holen, holec, dosS, C, wa

      open(1, file='extrapolation.txt')
      do j3=1, 4

C      M:system size, Vm:potential
          M=13*j3
          Vm=0.5d0

C      t:transfer, lc:lattice constant, d:layer spacing, S:unit area
C      epslnr:relative permittivity
          t=-1.3d0
          lc=3.56
          d=2.0**(0.5)*lc/4.0
          S=(lc**2.0)/(2.0*2.0**0.5)
          epslnr=5.68

C      ec:elementary charge, cd:charge density
          ec=1.602

```

```

cd=ec/(d*S)

C  boundary condition:Poisson eq.
  V0=0.0
  Vm1=Vm

C  epsln0:permittivity, hbar:dirac's constant, m0:electron mass
  epsln0=8.854
  hbar=1.05457
  pi=3.141592654
  m0=9.1094

C  mr:mass ratio, me:effective mass
  mr=(hbar*10)**2.0*(3.0**(0.5)*pi*0.22/(2.0*lc))**2.0/(2.0*m0
& *0.286*ec)
C  mr=1.0
  me=mr*m0

C  hole:total charge
  hole=1.0

  In=0
  V=0.0
  A=0.0
  E=0.0
  F=0.0
  An=0.0
  H=0.0
  Vn=0.0
  B=0.0
  rho=0.0

  do j1=1,M
    do j2=1,M
      A(j1,j2)=0.0
    end do
  end do

```

```

do j1=1, M
  do j2=1, M
    An(j1, j2)=0.0
  end do
end do

```

```

do i=1, M
  H(i)=0.0
end do

```

C matrix elements:potential

```

do i=1, M
  V(i)=i*Vm/M
  A(i, i)=V(i)
end do

```

```

open(2, file='phi.txt')
do i=1, M
  write(2, *) i, V(i)
end do

```

C matrix elements:transfer

```

do j1=1, M
  do j2=1, M
    if(j1.eq.j2+1) A(j1, j2)=t
    if(j1.eq.j2-1) A(j1, j2)=t
  end do
end do

```

C periodic boundary condition

```

C      do j1=1, M
C      do j2=1, M
C          if(j1.eq.j2+M-1) A(j1, j2)=t
C          if(j1.eq.j2-M+1) A(j1, j2)=t
C      end do
C      end do

```



```

do j1=1, M
  do j2=1, M
    An(j1, j2)=A(j1, j2)
  end do
end do

10  continue

KA=I1
  N=M
  EPS=10d-20
  ILL=1

call HOQRVD(A, KA, N, E, F, EPS, ILL)

call Poisson(A, M, Vn, Vm, hole)

C  C:Convergence condition
  C=0
  do i=1, M
    C=C+(V(i)-Vn(i))**2.0
  end do

C  if(In. eq. 160) then

  if(C. le. EPS) then

    go to 20

  else

C  do i=1, M
C  write(*, *) i, Vn(i)
C  end do

C  *hole check*
```

```

holec=0.0
H(1)=eps ln r*eps ln 0*(2*Vn(1)-Vn(2)-V0)/(d**2.0*cd*1E+3)
H(M)=eps ln r*eps ln 0*(2*Vn(M)-Vn1-Vn(M-1))/(d**2.0*cd*1E+3)
holec=H(1)+H(M)
do i=2, M-1
  H(i)=eps ln r*eps ln 0*(2*Vn(i)-Vn(i+1)-Vn(i-1))/(d**2.0*cd*
& 1E+3)
  holec=holec+H(i)
end do

C  *hole new*
holen=eps ln r*eps ln 0*(Vn(1)-V0)*S/(ec*d*1E+3)
hole=holen

do i=1, M
  V(i)=Vn(i)
  An(i, i)=V(i)
end do

do j1=1, M
  do j2=1, M
    A(j1, j2)=An(j1, j2)
  end do
end do

In=In+1

write(*,*) 'M=' ,M, ' In=' ,In, ' C=' ,C, ' hole=' ,hole,
& ' holec=' ,holec

go to 10

end if

20 write(*,*) ' ILL=' , ILL
do i=1, M
  write(*,*) i, A(i, M)

```

```

end do

write(*,*) ' ILL=', ILL
do i=1, M
  write(*,*) i, E(i)
end do

write(*,*) ' ILL=', ILL
do i=1, M
  B(i)=A(i, M)**2.0
  write(*,*) i, B(i)
end do

wa=0.0
do i=1, M
  wa=wa+B(i)
end do
write(*,*) ' wa=' , wa

write(*,*) ' mr=' , mr

```

```

C  dos:density of states
dos=(me*S)/(pi*(hbar*10)**2.0)*ec
write(*,*) ' dos=' , dos
write(*,*) ' hole=' , hole
write(*,*) ' holec=' , holec

```

Fermi=hole/dos+E(M)

```

C  dltFermi:Fermi energy
dltFermi=Fermi-E(M)
write(*,*) ' dltFermi=' , dltFermi

Q=0.0
do i=1, M
  Q=Q+hole*ec*A(i, M)**2.0
end do

```

```
write(*,*)' Q=' , Q
```

```
C EF:Electric field
```

```
EF=Q/(epsln0*S)*1E+3
```

```
write(*,*)' EF=' , EF
```

```
dosS=dos/S*(E(M-1)-E(M))
```

```
write(*,*)' dosS=' , dosS
```

```
C sigma:2 dimensional hole carrier density
```

```
sigma=hole/S
```

```
write(*,*)' sigma=' , sigma
```

```
C rho:3 dimensional hole carrier density
```

```
do i=1,M
```

```
rho(i)=hole/(d*S)*B(i)*1E+3
```

```
end do
```

```
open(3, file='vector-vector^2-rho-value.txt')
```

```
do i=1,M
```

```
write(3,*) i, abs(A(i,M)), B(i), rho(i), E(i)
```

```
end do
```

```
close(3)
```

```
open(4, file='hole-wa.txt')
```

```
write(4,*) hole, wa
```

```
close(4)
```

```
write(2,*) ' '
```

```
write(2,*) '= = '
```

```
do i=1,M
```

```
write(2,*) i, Vn(i)
```

```
end do
```

```
close(2)
```

```
C open(6, file='vector (check).txt')
```

```
C do i=2, M-1
```

```
C write(6,*) i, -(V(i+1)-2*V(i)+V(i-1))*epslnr*epsln0/(d**2*
```

```

C      &      hole*cd*1E+3)
C          end do
C          close(6)

      open(5, file=' vector (1st&2nd). txt')
      do i=1, M
        write(5, *) i, A(i, M-1), A(i, M-2)
      end do
      close(5)

      write(1, *) 1/(M**2.0), E(M-1)-E(M), E(M-2)-E(M), E(M-3)-E(M),
& E(M-4)-E(M), dltFermi
      write(*, *) ' '

      end do
      close(1)

end

SUBROUTINE HOQRVD(A, KK, N, E, F, EPS, ILL)
(名古屋大学大型計算機センター, ライブラリー・プログラム)

SUBROUTINE Poisson(A, M, Vn, Vm, hole)

integer j4, i, M, I1
parameter (I1=300)
real*8 lc, d, S, epslnr, Vm
real*8 ec, V0, epsln0
real*8 cd, Vm1
real*8 hole
real*8 A(I1, I1)
real*8 Vn(*)

lc=3.56
d=2.0**(0.5)*lc/4.0
S=(lc**2.0)/(2.0*2.0**0.5)
epslnr=5.68

```

```

epsln0=8.854
ec=1.602
cd=ec/(d*S)

do j4=1,200
  V0=0.0
  Vn(1)=0.5*(d**2.0*hole*cd*A(1,M)**2.0*1E+3/(epslnr*epsln0)+
& Vn(2)+V0)
  Vm1=Vm
  Vn(M)=0.5*(d**2.0*hole*cd*A(M,M)**2.0*1E+3/(epslnr*epsln0)+Vm1+
& Vn(M-1))
  do i=2,M-1
    Vn(i)=0.5*(d**2.0*hole*cd*A(i,M)**2.0*1E+3/(epslnr*epsln0)+
& Vn(i+1)+Vn(i-1))
  end do
end do

end

```

2.ホールが基底状態と第一励起状態のバンドに入るとき：

C diamond(110) model : Ground & First excited state

implicit none

integer j1, j2, j3, i, M, In, I1, KA, N, ILL

C I1 is matrix size.

parameter (I1=300)

real\*8 t, lc, d, S, epslnr, Vm

real\*8 ec, V0, epsln0, hbar, pi, m0

real\*8 cd, Vm1, me1, me2, Fermi, Q

real\*8 mr1, mr2, hole, dos1, dos2, dltFermi, EF, sigma

real\*8 A(I1, I1), E(I1), F(I1)

real\*8 V(I1), Vn(I1), An(I1, I1), H(I1), B1(I1), B2(I1), rho(I1)

real\*8 EPS, hole1, hole2, holen, holec, holem, dos1S, C, wa1, wa2

open(1, file='extrapolation.txt')

do j3=1, 4

C M:system size, Vm:potential

M=13\*j3

Vm=1.0d0

C t:transfer, lc:lattice constant, d:layer spacing, S:unit area

C epslnr:relative permittivity

t=-1.3d0

lc=3.56

d=2.0\*\*(0.5)\*lc/4.0

S=(lc\*\*2.0)/(2.0\*2.0\*\*0.5)

epslnr=5.68

C ec:elementary charge, cd:charge density

ec=1.602

cd=ec/(d\*S)

C boundary condition:Poisson eq.

V0=0.0

Vm1=Vm

C epsln0:permittivity, hbar:dirac's constant, m0:electron mass

epsln0=8.854

hbar=1.05457

pi=3.141592654

m0=9.1094

C mr:mass ratio(mr1:Gs, mr2:FES), me:effective mass(me1:Gs, me2:FES)

mr1=(hbar\*10)\*\*2.0\*(3.0\*\*(0.5)\*pi\*0.22/(2.0\*1c))\*\*2.0/(2.0\*m0\*  
& 0.286\*ec)

mr2=(hbar\*10)\*\*2.0\*(3.0\*\*(0.5)\*pi\*0.018/(2.0\*1c))\*\*2.0/(2.0\*m0\*  
& \*0.007\*ec)

me1=mr1\*m0

me2=mr2\*m0

C dos:density of states

dos1=(me1\*S)/(pi\*(hbar\*10)\*\*2)\*ec

dos2=((me1+me2)\*S)/(pi\*(hbar\*10)\*\*2)\*ec

C hole:total charge(hole1:Gs, hole2:FES)

hole=1.0

hole1=0.0

hole2=0.0

In=0

V=0.0

A=0.0

E=0.0

F=0.0

An=0.0

H=0.0

Vn=0.0

B1=0.0

B2=0.0

rho=0.0



```

do j1=1, M
  do j2=1, M
    A(j1, j2)=0.0
  end do
end do

```

```

do j1=1, M
  do j2=1, M
    An(j1, j2)=0.0
  end do
end do

```

```

do i=1, M
  H(i)=0.0
end do

```

C matrix elements:potential

```

do i=1, M
C    V(i)=Vm*tanh(i*0.3)
    V(i)=i*Vm/M
    A(i, i)=V(i)
end do

```

```

open(2, file='phi.txt')
do i=1, M
  write(2, *) i, V(i)
end do

```

C matrix elements : transfer energy

```

do j1=1, M
  do j2=1, M
    if(j1.eq.j2+1) A(j1, j2)=t
    if(j1.eq.j2-1) A(j1, j2)=t
  end do
end do

```

```

C   periodic boundary condition
C       do j1=1, M
C           do j2=1, M
C               if(j1.eq. j2+M-1) A(j1, j2)=t
C               if(j1.eq. j2-M+1) A(j1, j2)=t
C           end do
C       end do

do j1=1, M
do j2=1, M
An(j1, j2)=A(j1, j2)
end do
end do

10  continue

KA=I1
N=M
EPS=10d-20
ILL=1

call HOQRVD(A, KA, N, E, F, EPS, ILL)

Fermi=(hole+dos1*E(M)+dos2*E(M-1))/(dos1+dos2)
hole1=dos1*(Fermi-E(M))
hole2=dos2*(Fermi-E(M-1))

call Poisson(A, M, Vn, Vm, hole1, hole2)

C   C:Convergence condition
C       C=0
C       do i=1, M
C           C=C+(V(i)-Vn(i))**2.0
C       end do

C       if(In.eq. 160) then

```

```

if(C. le. EPS) then

    go to 20

else

C      do i=1, M
C      write(*, *) i, Vn(i)
C      end do

C      *hole check*
      holec=0.0
      H(1)=eps ln r*eps ln 0*(2*Vn(1)-Vn(2)-V0)/(d**2.0*cd*1E+3)
      H(M)=eps ln r*eps ln 0*(2*Vn(M)-Vm1-Vn(M-1))/(d**2.0*cd*1E+3)
      holec=H(1)+H(M)
      do i=2, M-1
          H(i)=eps ln r*eps ln 0*(2*Vn(i)-Vn(i+1)-Vn(i-1))/(d**2.0*cd*
&      1E+3)
          holec=holec+H(i)
      end do

C      *hole new*
      holen=eps ln r*eps ln 0*(Vn(1)-V0)*S/(ec*d*1E+3)
      hole=holen

      do i=1, M
          V(i)=Vn(i)
          An(i, i)=V(i)
      end do

      do j1=1, M
          do j2=1, M
              A(j1, j2)=An(j1, j2)
          end do
      end do

      In=In+1

```

```

        write(*,*) 'M=' ,M,' In=' ,In,' C=' ,C,' hole=' ,hole,
&      ' holec=' ,holec

        go to 10

    end if

20    write(*,*) ' ILL=' , ILL
    do i=1,M
        write(*,*) i,A(i,M),A(i,M-1)
    end do

    write(*,*) ' ILL=' , ILL
    do i=1,M
        write(*,*) i,E(i)
    end do

    write(*,*) ' ILL=' , ILL
    do i=1,M
        B1(i)=A(i,M)**2.0
        B2(i)=A(i,M-1)**2.0
        write(*,*) i,B1(i),B2(i)
    end do

    wa1=0.0
    wa2=0.0
    do i=1,M
        wa1=wa1+B1(i)
        wa2=wa2+B2(i)
    end do

    write(*,*)' wa1=' ,wa1,' wa2=' ,wa2
    write(*,*)' mr1=' ,mr1,' mr2=' ,mr2
    write(*,*)' dos1=' ,dos1,' dos2=' ,dos2
    write(*,*)' hole=' ,hole
    write(*,*)' holec=' ,holec

```

```

holem=hole1+hole2
write(*,*)'holem=' ,holem, 'hole1=' ,hole1, 'hole2=' ,hole2

```

C dltFermi:Fermi energy

```

dltFermi=Fermi-E(M)
write(*,*)'dltFermi=' ,dltFermi

```

```

Q=0.0
do i=1,M
  Q=Q+(hole1*ec*A(i,M)**2.0+hole2*ec*A(i,M-1)**2.0)
end do
write(*,*)'Q=' ,Q

```

C EF:Electric field

```

EF=Q/(epsln0*S)*1E+3
write(*,*)'EF=' ,EF

```

```

dos1S=dos1/S*(E(M-1)-E(M))
write(*,*)'dos1S=' ,dos1S

```

C sigma:2 dimensional hole carrier density

```

sigma=hole/S
write(*,*)'sigma=' ,sigma

```

C rho:3 dimensional hole carrier density

```

do i=1,M
  rho(i)=(hole1*B1(i)+hole2*B2(i))/(S*d)*1E+3
end do

open(3,file='vector-vector^2-rho-value.txt')
do i=1,M
  write(3,*) i, A(i,M), A(i,M-1), B1(i), B2(i), rho(i), E(i)
end do
close(3)

```

```

open(4,file='hole-hole1-hole2-wa1-wa2.txt')

```

```

    write(4,*) hole, hole1, hole2, wa1, wa2
close(4)

write(2,*) '    '
write(2,*) '=    =    '
do i=1,M
    write(2,*) i, Vn(i)
end do
close(2)

open(5, file=' vector (3rd&4th). txt')
do i=1,M
    write(5,*) i, A(i, M-2), A(i, M-3)
end do
close(5)

write(1,*) 1/(M**2.0), E(M-1)-E(M), E(M-2)-E(M), E(M-3)-E(M),
& E(M-4)-E(M), dltFermi
write(*,*) '    '

end do
close(1)

end

```

SUBROUTINE HOQRVD(A, KK, N, E, F, EPS, ILL)

(名古屋大学大型計算機センター, ライブラリー・プログラム)

SUBROUTINE Poisson(A, M, Vn, Vm, hole1, hole2)

```

integer j4, i, M, I1
parameter(I1=300)
real*8 lc, d, S, epslnr, Vm
real*8 ec, V0, epsln0
real*8 cd, Vm1
real*8 hole1, hole2
real*8 A(I1, I1)

```

```

real*8 Vn(*)

lc=3.56
d=2.0**(0.5)*lc/4.0
S=(lc**2.0)/(2.0*2.0**0.5)
epslnr=5.68
epsln0=8.854
ec=1.602
cd=ec/(d*S)

do j4=1,3
  V0=0.0
  Vn(1)=0.5*(d**2.0*cd*(hole1*A(1,M)**2.0+hole2*A(1,M-1)**2.0)*
& 1E+3/(epslnr*epsln0)+Vn(2)+V0)
  Vm1=Vm
  Vn(M)=0.5*(d**2.0*cd*(hole1*A(M,M)**2.0+hole2*A(M,M-1)**2.0)*
& 1E+3/(epslnr*epsln0)+Vm1+Vn(M-1))
  do i=2,M-1
    Vn(i)=0.5*(d**2.0*cd*(hole1*A(i,M)**2.0+hole2*A(i,M-1)**2.0)*
& 1E+3/(epslnr*epsln0)+Vn(i+1)+Vn(i-1))
  end do
end do

end

```