

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 8月25日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22740252

研究課題名（和文） 炭素関連物質における電子構造、格子振動および超伝導の解析

研究課題名（英文） Electronic structure, lattice vibration and superconductivity in carbon related materials

研究代表者

是常 隆 (KORETSUNE TAKASHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：90391953

研究成果の概要（和文）：

第一原理的に電子格子相互作用を計算し、格子振動が電子状態に及ぼす影響について検証を行った。特に超伝導に関しては、従来用いられていた手法よりもより基本的な方程式に立ち返って、超伝導転移温度を計算するプログラムを開発し、実際にフラーレンの超伝導に適用することで、実験の傾向と整合する結果が得られることを示した。さらに、ダイヤモンドにおいては、格子振動を取り込むことによりバンドギャップの温度依存性や同位体効果の実験を再現できることを示した。一方、物質設計として、BN ナノチューブに内包された一次元アルカリドーピングフラーレンが従来の三次元のものと同様高い転移温度を持つ可能性を示した。また、細いチューブの今後の応用を見据え、その電子状態や光学応答についても調べ、細いチューブが発光しない場合が多いことを示した。

研究成果の概要（英文）：

We clarified the effect of lattice vibration on the electronic structures from first principles. In particular, for superconductivity we developed a new program based on the fundamental equation and found that the obtained critical temperature agrees well with the experiment in the fullerene compounds. We also showed that the temperature and isotope dependence of the band gap in diamond can be explained by taking into account the lattice vibration. In addition, we proposed a new one-dimensional alkali-doped fullerene compounds encapsulated in BN nanotubes, which may exhibit high-temperature superconductivity. Furthermore, we studied the optical properties of ultrathin carbon nanotubes and found that most of them are non-luminescent.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			0
年度			0
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・数理物理・物性基礎

キーワード：計算物理学

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノテクノロジーの新たな担い手として炭素関連物質、特に、フラーレン、ナノチューブ、グラフェンといった物質群が注目されている。これら炭素関連物質は炭素が sp^2 軌道および sp^3 軌道を取り得ることにより、驚くべき多様性をもち、その強い共有結合等により非常に特異な性質をもつ。一方、これらの物質は、第一原理計算とも相性がよく、その電子状態の解明や、新しい構造の提案などが理論的にも盛んに行われてきた。しかし、軽元素である炭素の特徴の一つである大きな格子振動の効果については、理論的に充分明らかにされているとはいえない状況であった。

2. 研究の目的

本研究の主たる目的は、格子振動によって電子状態がどのように変化するか、という問題を第一原理的に明らかにする手法を開発し、それを用いて炭素関連物質における格子振動の効果を明らかにすることである。特に、超伝導に関しては、これまでよく用いられてきた McMillan の方法よりもより基礎的な方程式である Eliashberg 方程式から出発した手法を開発し、精度の高い予言を目指す。また、電子状態そのものについても格子振動を取り込んだ自己エネルギーを考慮することで、バンドギャップの温度依存性などを議論する。さらには、これらの手法を利用しつつ、新物質探索を行うことも目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、第一原理計算とモデル計算の融合を目指したプログラム開発を行い、それによって得られたものを利用している。

まず、超伝導などの格子振動に由来する現象を第一原理的に計算するために、第一原理計算の結果を Green 関数を用いた形式で議論できるようにプログラム開発を行った。特に、超伝導転移温度に関しては、Green 関数を用いた形式にすることで、より基本的な方程式である Eliashberg 方程式を直接解く、という手法を用いた。また、電子状態の記述に関しても、モデル計算との橋渡しを念頭に最局在ワニエ関数を用いた形式への変換も行えるようにした。さらに、バンド構造そのものに対する補正を与える自己エネルギー項に関しては、様々な角度からその値の検証を行った。これらの手法を従来の汎用化された手法と組み合わせることで、転移温度の予言やバンド構造の温度依存性、その他の物質設計、物性予言などを行った。

4. 研究成果

(1) Eliashberg 方程式を用いたフラーレン超伝導の解析

まず、第一原理計算の結果を代入した Eliashberg 方程式を解くという手法を用い

て、A15 Cs_3C_{60} と fcc A_3C_{60} ($A=K, Rb$) の超伝導転移温度を求めた。図 1 は、クーロン相互作用を無視した場合の Eliashberg 方程式の固有値を表しており、 λ_E が 1 になるところが転移温度となる。この結果と McMillan の式を使った結果を比較すると、A15 Cs_3C_{60} の場合において結果が有意に異なることが分かった。これは、Eliashberg 方程式から McMillan の式を導出する過程での近似に問題があり、Eliashberg 方程式を解くことでその問題が解消されたことを意味している。

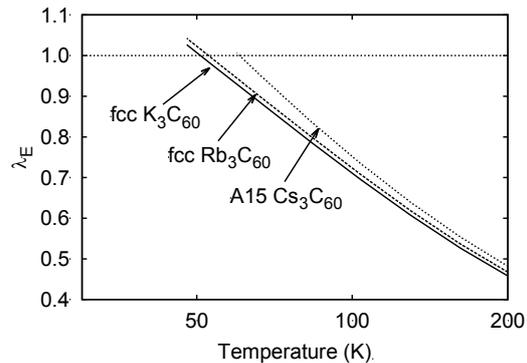


図 1 Eliashberg 方程式の固有値

そこでさらに、この系における McMillan の式の問題点を明らかにするため、図 2 のように状態密度にピークを持つ簡単なモデルにおいて格子振動のエネルギーを変えて転移温度を計算してみた。その結果、格子振動のエネルギーを大きくするとともに、McMillan の式と Eliashberg 方程式を使った方法で差が大きくなることが分かった。これは、明らかに格子振動が大きいことを正しく取り入れることが転移温度の計算で重要となることを意味している。A15 Cs_3C_{60} でも状態密度のピーク近傍に Fermi 準位があり、典型的な格子振動のエネルギーと比較しても状態密度は大きく変化しているため、同様の理由で、McMillan の式が悪い近似となっていたものと予想される。

本研究は、このような格子振動が大きい系

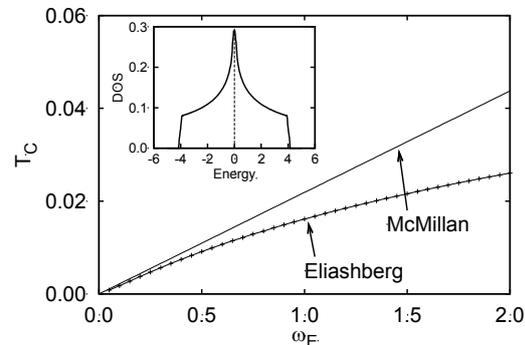


図 2 強束縛モデルにおける超伝導転移温度の格子振動エネルギー依存性。

Inset: 強束縛モデルの状態密度。

で McMillan の式がうまくいかない場合において、第一原理的に Eliashberg 方程式を解いた初めての例である。大きな格子振動エネルギーを持つことが高い転移温度を持つための重要な要素であることから、今後の超伝導物質設計にむけた大きな一歩であると考えている。(論文投稿中)

(2) BN ナノチューブに内包されたアルカリドープフラレン

フラレンを用いた新しい超伝導物質として、図3に示すような BN ナノチューブに K_3C_{60} をドープした物質を提案した。

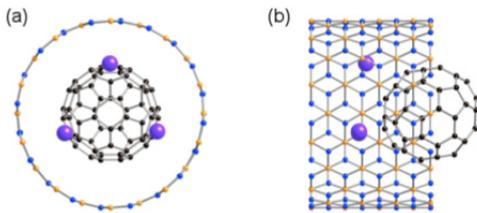


図 1 BN ナノチューブに内包されたアルカリドープフラレン

BN ナノチューブはカーボンナノチューブと同様の種々の興味深い性質を持つが、2つの大きな違いとして、BN ナノチューブはキラリティによらず常に 5eV 程度のギャップが開いていることがあげられる。従って、ピーポッドのようなナノチューブに物質を内包させた系を考える際、カーボンナノチューブの代わりに BN ナノチューブを使うことで内包された物質の電子状態がはっきり区別されて見ることが期待される。

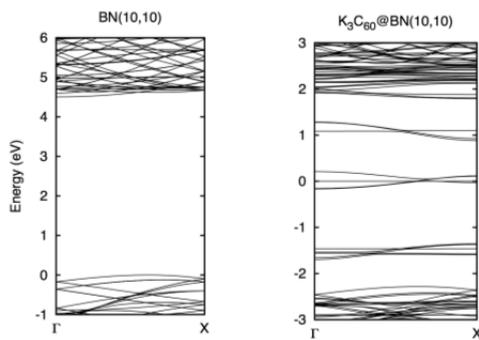


図 4 (10,10)BN ナノチューブと K_3C_{60} を内包した(10,10)BN ナノチューブのバンド構造

図4は実際に(10, 10)BN ナノチューブに K_3C_{60} を内包したもののバンド構造である。(10, 10)BN ナノチューブのバンド構造と比較すると、Fermi 準位近傍に K_3C_{60} からなる状態が存在することが分かる。さらに、この状態の圧力依存性をみると、圧力とともに Fermi

準位上の状態密度が上昇するという1次元特有の圧力依存性を示すことが分かった。そこで、超伝導を議論するため、電子格子相互作用を計算すると、3次元の場合と同様の大きな相互作用があり、この物質が高い超伝導転移温度を持つ可能性があることが分かった。

このように BN ナノチューブは一次元的なナノスケールの籠として用いることができ、アルカリドープフラレンの一次元版を作ることができる、という非常に興味深い可能性を提案することができた。(論文④)

(3) ダイヤモンドの間接ギャップにおける温度依存性と同位体効果

半導体におけるバンドギャップの温度依存性などの理論的理解を念頭におき、第一原理計算を用いて格子振動や電子格子相互作用を定量的に計算し自己エネルギーを求めるプログラムを開発した。手法としては、密度汎関数摂動論を利用した手法とフローズンフォノン法を利用したものを両方実装し、それらの比較をすることで結果の妥当性も検証した。その上で、このプログラムを用いてダイヤモンドの間接ギャップに対する格子振動の効果を見積もった。図5にその温度依存性を示す。負の値は、格子振動を考慮することで、バンドギャップが小さくなることを意味している。この温度依存性は、実験ともよく一致していることが確認できた。さらに図をみても分かる通り、絶対零度においても 300meV 超の大きな補正を持つことが明らかになった。これは同位体効果によってバンドギャップが十数 meV 変化するという実験ともコンシステントである。この結果は、今後同位体効果によるバンドギャップ制御を利用したナノデバイス等を考えていく上で非常に重要な情報となることが期待される。

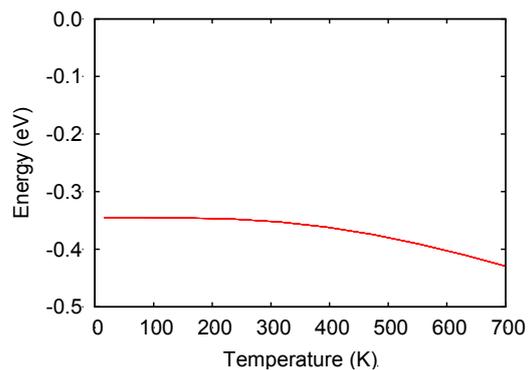


図 5 格子振動によるバンドギャップ補正の温度依存性

(4) 細いカーボンナノチューブにおける光学応答

細いナノチューブでは、その曲率の効果により電子格子相互作用が重要になると期待されている。実際、細いナノチューブにおいては超伝導の可能性も議論されている。一方、実験的には細いチューブの生成は難しく、その性質はあまり明らかにされてきていなかった。そこで、本研究では、細いチューブにおける電子構造及び光学的性質を明らかにし、近年生成されつつある細いチューブの実験との比較も行った。

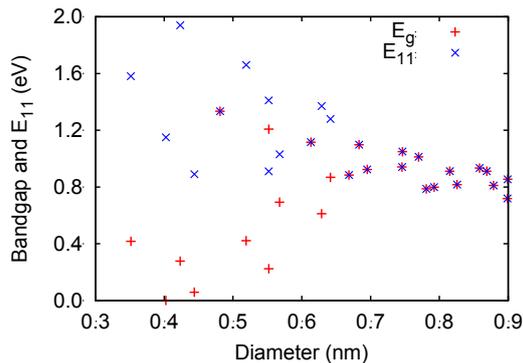


図 6 バンドギャップと E_{11}

図 6 に最もエネルギーの低い光学許容遷移である E_{11} とバンドギャップの値をプロットした。図をみて分かる通り、直径が 0.7nm 以上の普通のチューブではよく知られているように E_{11} とバンドギャップが一致している。一方、直径が 0.7nm 以下のチューブにおいては、興味深いことに E_{11} とバンドギャップが異なる場合が多いことが分かった。これは、これらの細いチューブにおいて発光がおこらないことを意味する。この結果は、実験とも合致することが実験グループによって確認された。さらに、この E_{11} とバンドギャップの違いの原因についても考察した結果、曲率の効果がグラフェンの M 点にある波動関数に最も影響を与えることに依ることが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Takashi Koretsune, Ryotaro Arita and Hideo Aoki, Magneto-orbital effect without spin-orbit interactions in a noncentrosymmetric zeolite-templated carbon structure, 査読有, Phys. Rev. B 86 2012, pp. 125207 1-5, DOI:10.1103/PhysRevB.86.125207
- ② Koichiro Kato, Takashi Koretsune and Susumu Saito, Energetics and

electronic properties of twisted single-walled carbon nanotubes, 査読有 Phys. Rev. B 85, 2012, pp. 115448 1-4, DOI:10.113/PhysRevB.85.115448

- ③ Yuki Sakai, Takashi Koretsune and Susumu Saito, Electronic structure and stability of layered superlattice composed of graphene and boron nitride monolayer, 査読有, Phys. Rev. B 83, 2011, pp. 205434 1-8, DOI:10.1103/PhysRevB.83.205434
- ④ Takashi Koretsune, Susumu Saito, and Marvin L. Cohen, One-dimensional alkali-doped C60 chains encapsulated in BN nanotubes, 査読有, Phys. Rev. B 83, 2011, pp. 193406 1-4, DOI:10.1103/PhysRevB.83.193406

[学会発表] (計 18 件)

- ① 是常 隆、斎藤 晋、フローズンフォノン法を用いた電子格子相互作用とバンドギャップの評価、日本物理学会第 6 8 回年次大会、広島、2013 年 3 月 26 日
- ② Takashi Koretsune and Susumu Saito, Optical transitions of small-diameter carbon nanotubes, American Physical Society March Meeting, Mar. 21, 2013, Baltimore, USA (oral)
- ③ Takashi Koretsune and Susumu Saito, First-principles study of radial breathing modes in carbon nanotubes, 第 4 4 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、東京、2013 年 3 月 13 日
- ④ Takashi Koretsune and Susumu Saito, Isotope dependence of band gap in diamond and related materials, 15th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Nov. 6, 2012, Taipei, Taiwan (poster)
- ⑤ 是常 隆、斎藤 晋、細いナノチューブの光学応答、日本物理学会秋季大会、横浜、2012 年 9 月 19 日
- ⑥ Takashi Koretsune and Susumu Saito, Optical properties of small-diameter carbon nanotubes, 第 4 3 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、仙台、2012 年 9 月 7 日
- ⑦ Takashi Koretsune, Koichiro Kato and Susumu Saito, Optical properties of small-diameter carbon nanotubes, International Symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics, Jun. 12, 2012, Nagoya, Japan (poster)
- ⑧ Takashi Koretsune, and Susumu Saito, Isotope dependence of band gap in semiconductors, American Physical Society March Meeting, Feb. 27, 2012 Boston, USA (oral)

- ⑨ 是常 隆, ユビキタス元素における電子状態と電子格子相互作用, 合同研究会: 炭素系物質科学の現状と今後、東京、2012年1月27日
- ⑩ 是常 隆, 炭素関連物質の電子状態と電子格子相互作用, 第9回領域会議、筑波、2012年1月6日
- ⑪ Takashi Koretsune, Ryotaro Arita, and Hideo Aoki, Electronic structures of possible zeolite-templated carbon C36H9, International Conference of New Science Created by Materials with Nano Spaces, Nov. 24, 2011, Sendai, Japan (poster)
- ⑫ 是常 隆, カーボンナノチューブにおけるバンドギャップの温度依存性, 第41回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、東京、2011年9月6日
- ⑬ 是常 隆、斎藤 晋、Jesse Noffsinger, Marvin L. Cohen, BN ナノチューブに内包されたアルカリドーブフラーレンの電子状態, 日本物理学会第66回年次大会、新潟、2011年3月26日
- ⑭ Takashi Koretsune, Susumu Saito, Jesse Noffsinger, and Marvin Cohen, Electronic structures of potassium-doped C60 encapsulated in BN nanotubes, American Physical Society March Meeting, March 22, 2011, Dallas, USA (oral)
- ⑮ 是常 隆、斎藤 晋、Jesse Noffsinger, Marvin L. Cohen, BN ナノチューブに内包された KXC60 の第一原理計算, 第40回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、名古屋、2011年3月10日
- ⑯ Takashi Koretsune and Susumu Saito, First-principles study of superconductivity in alkali-doped fullerene compounds using the Eliashberg equation, International Symposium “Nanoscience and Quantum Physics 2011”, January 26, 2011, Tokyo, Japan (poster)
- ⑰ 是常 隆, 第一原理計算を用いたフラーレン超伝導の解析, ナノカーボン物質の基礎と応用: 現状と展望に関する若手研究会、筑波、2010年12月27日
- ⑱ Takashi Koretsune and Susumu Saito, Electronic structures of boron- or nitrogen-doped carbon nanotubes, International Conference on Superconductivity and Magnetism 2010, April 28, 2010, Antalya, Turkey (oral, invited)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

是常 隆 (KORETSUNE TAKASHI)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 90391953

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし