

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23540405

研究課題名(和文) 電場によるキャリア注入の第一原理計算と超伝導

研究課題名(英文) First principle calculation of the electronic state induced by the electric field and superconductivity

研究代表者

佐野 和博 (Sano, Kazuhiro)

三重大学・工学(系)研究科(研究院)・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)：近年電気2重層の方法により絶縁体の結晶表面に強力な電場をかけ、低温で超伝導現象を発現させることが可能となってきた。そこで本研究では、超伝導を引き起こすキャリアがどのように注入されるのか、またキャリアが注入された結晶がどのような電子状態を示すのかを明らかにするため、特にダイヤモンドやシリコン結晶に注目して、表面近傍のキャリア密度の計算を第一原理計算により行った。

その結果、実験的に実現可能な電場下では、約1パーセント程度のキャリア密度が表面に誘起されることがわかった。この結果から、ダイヤモンド表面においても超伝導を発現させることが可能ではないかと推測された。

研究成果の概要(英文)：In recently, it has been attracted much interest in the superconductivity of surface charging on several insulators, which is induced by strong electrical field of an electrical double layer. In this study, we investigate the electronic state of it; especially we take the surface of diamond as an example. By using the first-principles calculations, we obtain the band structure and the profile of hole density near the surface of the diamond under the electrical field.

It indicates that induced hole concentration as a carrier reaches up to 1 percent of total atoms of the system under realistic situation. The result suggests the possibility of the electric-field-driven superconductivity of the diamond with the electrical double layer at sufficiently low temperature.

研究分野：物性理論

キーワード：計算物理 第一原理計算 電場誘起超伝導

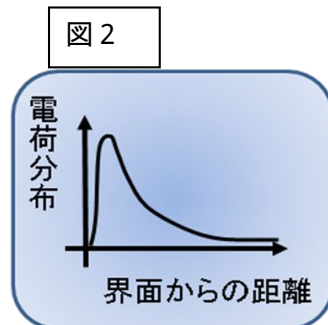
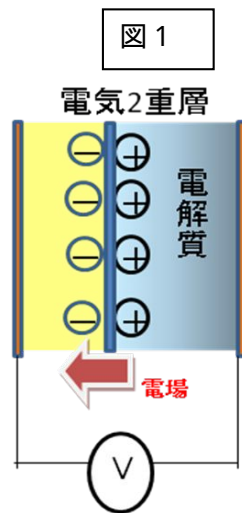
1. 研究開始当初の背景

通常の半導体では純粋なシリコンなどの結晶にホウ素などの不純物を微量注入し電気伝導を担うキャリアを結晶中に導入しているが、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、今まで超伝導が観測されていない物質においても新たな超伝導現象やすでに超伝導が見られている物質においても、不純物による乱れの効果を受けないので超伝導転移温度の上昇が期待される。

電界を用いて半導体表面にキャリアを注入及び制御する事自体は、電界効果トランジスタ(FET)などですでに実現しているが、キャリア密度が高々 10^{13} cm^{-2} 程度までであり超伝導を発現するまでにキャリア密度を上げ

る事は難しかった。しかし近年、電気2重層の方法[図1]により SrTiO₃ の結晶表面に強力な電場をかけキャリアを $\sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 程度まで集積させ低温で超伝導状態を発現させることに成功したという報告がなされ注目を浴びていた[1]。また LaAlO₃ と SrTiO₃ を接合させた物質の界面でも超伝導状態が出現しており、これに電場をかけて超伝導状態を制御したという実験も報告されていた[2]。これは、接合界面に自然と生じる電界によりキャリアが誘起されたものと考えられている。[図2]

電界によるキャリアドーピングでは、電場により瞬時にキャリア数を制御出来



る上、不純物ドーピング(化学ドーピング)のように結晶中の乱れを引き起こすこともないなど、さまざまな利点が挙げられる。キャリア制御の基礎技術は半導体制御の鍵を握る重要なポイントであるだけに、今後、電界によるキャリアドーピングは界面上の超伝導現象に関する物理学のみに限らず化学ドーピングに代わるキーテクノロジーとして半導体技術の主役に躍り出る可能性も考えられる。

2. 研究の目的

本研究では上記のような状況を踏まえ、SrTiO₃ やシリコン、さらにダイヤモンドなど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を第一原理計算を用いて理論的に解明することを目的とする。特にダイヤモンドは、バルク系においてホウ素をドーピングすることにより比較的高い温度で超伝導状態になることが知られており[3]、電場によるキャリアドーピングによっても高い温度で超伝導が発現する可能性が考えられ、その検討は大変興味深い。

第一原理計算により得られるデータは、結晶表面近傍のキャリア分布や結晶格子の弾性率などであるが、これらは物質の構造を忠実に反映したもので、超伝導転移温度の解析などに必須であるだけでなく、キャリア注入の実験結果の解析にとっても重要な指針となりうるもので、多方面の研究にとって必要不可欠なものである。またこの研究を通してダイヤモンドなどにおいて、高温での超伝導が可能であると予測されれば、今後類似の物質でより高い転移温度を持つ超伝導物質探索のきっかけともなることも期待できる。

3. 研究の方法

本研究で用いる第一原理計算は、研究分担者(中村)と米国ウィスコンシン ミルウォ

ーキー大学 Weinert 教授との国際共同研究により新たに開発した手法[4,5]で、単一スラブモデルを用い、フルポテンシャル及び原子間ノンコリニアスピン状態をも考慮した計算法である。これは世界的に最も高精度なものであり、半導体・磁性体表面やヘテロ界面構造、結晶成長に関する理論的研究を進めて大きな成果を上げてきた。

また、強い電子相関をもつ遷移金属化合物や有機・無機分子なども取り扱うために LDA+U 近似を取り入れ、近年本研究の核を担う外部電場の効果の導入に成功している。

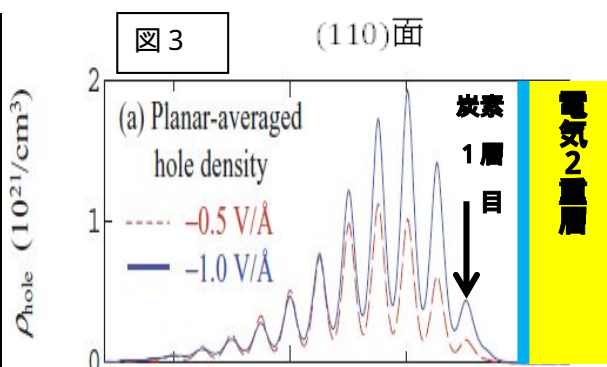
このようにこの計算法は従来の手法では計算が困難であった表面を持つ物質を扱うことができる特徴を持ち、他大学等の追従を許さぬものになっている。この方法により現実の物質の表面近傍の電子状態を忠実に再現し、外部電場を変化させるなど種々の条件下で電荷分布などの基礎的な物性を明らかにする。

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。これは電場が掛かったダイヤモンド表面近傍の各原子層におけるキャリア（ホール）密度の計算結果である。ここで電場の強さは実際の電気2重層で実現可能範囲と思われる値にとっている。このときドーピング濃度は各原子層によって異なるが最大 0.5%~1%程度の値になることがわかった。このキャリア密度はバルク系において転移温度が十分観測できる程度の密度[5]になっている。

従ってダイヤモンドの電場誘起超伝導が実験的に見出されることが期待される。

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いので有限サイズ効果が懸念される。そこで、その問題点を克服するため各原子を大きな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を使い、原子層として数百層に対応する系の電子状態も計算した。

図4に(111)結晶面近傍のホール密度の計算結果を示す。タイトバインディングモデルではホール密度が格子点上で一つの値で表現されるので、その値は第一原理計算により計算される連続的なホール密度の各原子層における平均値に対応するものになっている。

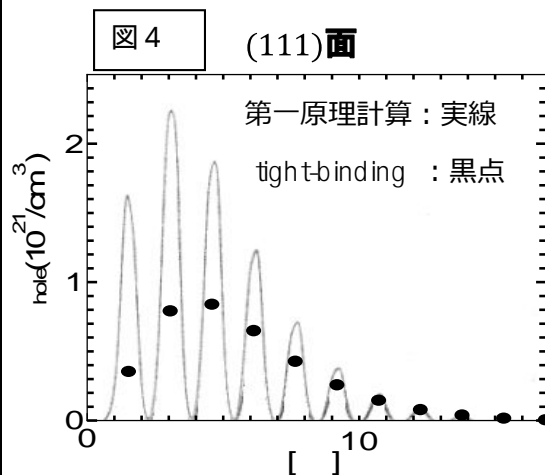


図4でわかるように第一原理計算の結果とタイトバインディングモデルを使った計算結果を比較すると、よく一致していることがわかる。

タイトバインディングモデルで、大きなサイズの系をいろいろ計算してみたが、結果のサイズ依存性は小さく、ホール密度は表面近傍に集中しており図4の結果とほとんど同じであった。したがって、表面に注入されたキャリアは基本的に 20 層程度の深さの所までにとどまることがわかり、第一原理計算の

適用範囲内にあることが確認できた。

電気2重層による電場下でのダイヤモンド表面近傍のキャリア(ホール)密度の第一原理計算は、今までに得られていなかった結果であり、今後電場誘起超伝導のメカニズムなどを考察する際、必要不可欠のデータになると考えられ、大きな成果が得られたものと考えている。

<引用文献>

- [1] K. Ueno et al., Nature Mater. **7**, 855 (2008).
- [2] A. D. Caviglia et al., Nature (London) **456**, 624, (2008).
- [3] E. A. Ekimov et al, Nature **428**, 542 (2004).
- [4] K. Nakamura, et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 187201, (2009).
- [5] K. Nakamura, et al., Phys. Rev. B **87**, 214506, (2013)

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 5 件)

- (1) “Electric-field-induced modification of the magnon energy, exchange interaction, and Curie temperature of transition-metal thin films”, M. Oba, K. Nakamura, T. Akiyama, T. Ito, M. Weinert, and A. J. Freeman, Physical Review Letters **114**, 107202/1-5 (2015). (査読有り)
- (2) “Electronic Structures and Induced-Hole Carriers of Covalent Semiconductors in External Electric Field” A. Sugiyama, K. Nakamura, K. Sano, T. Akiyama, T. Ito, e-JSSNT Vol. 12 p. 109-111 (2014) (査読有り)
- (3) “Electric-field-driven hole carriers and Superconductivity in diamond” K. Nakamura, S. H. Rhim, A. Sugiyama, K. Sano, T. Akiyama, T. Ito, M. Weinert, A. J. Freeman Phys. Rev. B **87**, 214506-(1-4) (2013) (査読有り)

[学会発表](計 11 件)

- (1) 外部電場下における Co/Pt(111)超薄膜のキュリー温度
大場幹斗, 中村浩次, 秋山亨, 伊藤智徳

日本物理学会第 70 回年次大会 (2015.3)
「早稲田大学(東京都新宿区)」

(2) 電場誘起超伝導の電子状態
服部貴大, 中村浩次, 佐野和博
日本物理学会第 70 回年次大会 (2015.3)
「早稲田大学(東京都新宿区)」

(3) WSe₂ 薄膜におけるバレー構造の外場効果に関する第一原理計算
竹田昌平, 名和憲嗣, 中村浩次, 佐野和博, 秋山亨, 伊藤智徳
日本物理学会第 70 回年次大会 (2015.3)
「早稲田大学(東京都新宿区)」

(4) 外部電場下における MoS₂ 薄膜の電子構造とキャリア分布
竹田昌平, 名和憲嗣, 中村浩次, 佐野和博, 秋山亨, 伊藤智徳
日本物理学会 2014 年秋季大会 (2014.9)
「中部大学(春日井市)」

(5) 外部電場下における遷移金属薄膜スピンスパイラル構造の第一原理計算
大場幹斗, 中村浩次, 秋山亨, 伊藤智徳
日本物理学会第 69 回年次大会 (2014.3)
「東海大学(平塚市)」

(6) “Electric structures and induced-hole carriers of covalent semiconductors in external electric field”
A. Sugiyama, K. Nakamura, K. Sano, T. Akiyama, and T. Ito
第 12 回原子制御表面・界面・ナノ構造国際会議 (2013.11)
つくば国際会議場(つくば市)

(7) 外部電場下におけるダイヤモンド表面のホールキャリアと超伝導
杉山愛一郎, 中村浩次, 佐野和博, 秋山亨, 伊藤智徳
日本物理学会 2013 年秋季大会 (2013.9)
「徳島大学(徳島市)」

(8) 外部電場下におけるダイヤモンド表面電子構造と面方位依存性
杉山愛一郎, 中村浩次, 佐野和博, 秋山亨, 伊藤智徳
日本物理学会第 68 回年次大会 (2013.3)
「広島大学(広島市)」

(9) 外部電場印加によるダイヤモンド表面の誘起電荷とフェルミ面の制御
杉山愛一郎, 中村浩次, 佐野和博, 秋山亨, 伊藤智徳
日本物理学会 2012 年秋季大会 (2012.9)
「横浜国立大学(横浜市)」

6 . 研究組織

(1)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

(2)研究分担者

中村 浩次 (NAKAMURA Kohji)
三重大学工学研究科・准教授
研究者番号：70281847

(4)研究協力者

杉山愛一郎 (Sugiyama Aiichiro)