

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 8 月 8 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400325

研究課題名(和文) 電場によって誘起される表面・界面における超伝導の第一原理的研究

研究課題名(英文) First principles study on the electric field induced superconductivity at surfaces and interfaces

研究代表者

濱田 幾太郎 (Ikutaro, Hamada)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：80419465

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：近年、電気二重層トランジスターを用いた表面界面における電場誘起超伝導が報告されている。しかしながら、その微視的機構は理解されていない。それは電圧印加した表面・界面における格子振動、電子格子相互作用、超伝導転移温度の計算手法が確立されていないからである。本研究では電圧印加下における表面・界面での格子振動を計算するための計算手法の開発を行った。また超伝導転移温度の計算の際に必要な遮蔽クーロンポテンシャルの効率的計算手法と計算コードの開発を行った。

研究成果の概要(英文)：Recently, electric field induced superconductivity at surfaces/interfaces have been reported and attracted much attention in the field of condensed matter physics. However, the microscopic mechanism of the electric field induced superconductivity is not yet clarified. This is because there have not been methods to calculate phonon and electron-phonon interaction of surface/interface under the electric field. In this work, we have developed a method to calculate the phonon of surface/interface under the electric field from first principle. We have also developed an efficient methods and code to compute the screened Coulomb potential, which is necessary to calculate the superconducting transition temperature.

研究分野：物性理論

キーワード：表面・界面 格子振動 応答関数 誘電関数

### 1. 研究開始当初の背景

近年、電気二重層トランジスターを用いた表面・界面における超伝導など、電場を印加することにより発現する界面での興味深い現象が数多く報告されている。しかしながら電場誘起超伝導の微視的機構は明らかになっていない。これは界面に電圧印加界面における格子振動、電子格子相互作用などの計算手法が存在しないためである。

### 2. 研究の目的

そのような背景を踏まえ、本研究では、電圧を印加した固体表面、あるいは電解質・固体表面において誘起される超伝導転移温度を計算するための計算手法および計算コードの開発を目的とした。

電圧印加下での界面の全エネルギー、Hellmann-Feynman 力、電子状態を計算する手法として有効遮蔽媒質 (effective screening medium: ESM) 法と呼ばれる手法が開発されている。ESM 法では表面・界面をスラブと呼ばれる薄膜で表現し、スラブの表面垂直方向に電場を印加することが可能である。これまでに電圧を印加したグラフェン、水・白金界面、有機金属界面の計算が数多く為されている。本研究では電圧印加界面における格子振動、電子・格子相互作用を、密度汎関数摂動論と ESM 法を元に定式化、実装することで可能にすることを第一の目的とした。

また超伝導転移温度の計算には電子格子相互作用だけでなく、電子間の有効遮蔽クーロンポテンシャルを求める必要がある。そのためには誘電関数、応答関数を計算する必要があるが、これらの物理量を精度良く求めるのは容易なことではない。また本研究で対象とする表面・界面は多くの原子を含む大規模系となる。そのような系の誘電関数の計算は困難である。本研究では大規模系の効率的な誘電関数の計算手法を開発することも目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究ではオープンソフトウェアである Quantum-ESPRESSO (QE) を中心に開発を進める。QE には密度汎関数摂動論 (DFPT) を用いた静的誘電率、格子振動計算手法が実装されている。また QE の電子状態計算部分には ESM 法が実装されている。本研究では DFPT を ESM 法を元に再定式化し、QE に実装する。誘電関数は GW 計算における中心的物理量である。本研究では大規模 GW 計算コード West をベースとした開発を行った。

### 4. 研究成果

固体における波数ベクトル  $q$  におけるフォノン振動数はダイナミカルマトリックス

$$D_{st}^{\alpha,\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} C_{st}^{\alpha,\beta}(\mathbf{q})$$

ここで  $C_{st}(\mathbf{q})$  は系の全エネルギーの原子変位の Fourier 成分についての二階微分、 $s(t)$  は単位胞中の原子位置、 $( )$  は変位の意味する。

ESM 法では通常の DFT 計算の定式化とは少し異なり、Green 関数を用いて全エネルギーを以下のように表現する。

$$E_{\text{tot}} = T_s[n] + E_{\text{xc}}[n] + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n_{\text{tot}}(\mathbf{r}) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n_{\text{tot}}(\mathbf{r}')$$

ここで  $T_s$  は運動エネルギー、 $E_{\text{xc}}$  は交換相関エネルギーである。また右辺最終項において  $n_{\text{tot}}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) + n_z(\mathbf{r})$  は電子と原子核の電荷密度の和、 $G$  は Green 関数であり、電子-電子間、原子核-原子核間、電子-原子核間の静電相互作用を表す。また電子密度は

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r})$$

で与えられる。ここで  $\psi_i$  は状態  $i$  の波動関数で、和は占有状態にわたる。原子核の電荷密度は一般的には点電荷を用いて表される。

ESM 法では表面平行方向には周期境界条件を課し、表面垂直方向について一次元の周期境界条件を課す。一次元の Poisson 方程式は Green 関数法を用いて解析的に解けるため、静電ポテンシャルは Green 関数と電荷密度の積を積分することにより解析的に求まる。そのため Green 関数法を用いることによる計算量の増加はほぼ無視することができる。

Green 関数を用いて表現された全エネルギーの、原子変位についての二階微分は以下のように書くことができる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{q}) \partial u_t^\beta(\mathbf{q})} = & \iint \frac{\partial^2 n_z(\mathbf{r})}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{q}) \partial u_t^\beta(\mathbf{q})} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') \\ & + \iint \frac{\partial n_z(\mathbf{r})}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{q})} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial u_t^\beta(\mathbf{q})} \\ & + \iint \frac{\partial n_z(\mathbf{r})}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{q})} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial n_z(\mathbf{r})}{\partial u_t^\beta(\mathbf{q})} \\ & + \iint \frac{\partial^2 n_z(\mathbf{r})}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{q}) \partial u_t^\beta(\mathbf{q})} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n_z(\mathbf{r}') \end{aligned}$$

ここで  $u_s(\mathbf{q})$  は原子変位の Fourier 変換であり、第一項は原子核 (外部ポテンシャル) の二階微分に関する項、第二項は原子核の一階微分と電子密度の一階微分に関する項、第三項と第四項は原子核間相互作用 (Ewald 項) に関する項である。また電子密度の一階微分は

$$\frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{q})} = \sum_i \left[ \frac{\partial \psi_i^*(\mathbf{r})}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{q})} \psi_i + \psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi_i(\mathbf{r})}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{q})} \right]$$

で与えられる。

密度汎関数摂動論において、電子密度の一階微分は以下の Sternheimer 方程式をエネルギー最小化、あるいは繰り返し法により求めることが可能である。

$$(H - \varepsilon_i) \left| \frac{\partial \psi_i}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{q})} \right\rangle = - \left( \frac{\partial H}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{q})} - \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{q})} \right) |\psi_i\rangle$$

ここで

$$\frac{\partial H(\mathbf{r})}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{q})} = \frac{\partial V_{\text{xc}}(\mathbf{r})}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{q})} + \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial n_{\text{tot}}(\mathbf{r}')}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{q})}$$

である。

本研究では ESM 法で実装されているそれぞれの周期境界条件、即ち、真空 / スラブ、真空、金属 / スラブ / 金属、および真空 / スラブ、金属の境界条件について全エネルギーの

二階微分と Sternheimer 方程式の具体的な実装に必要な式を導出・実装し、その検証を行うことを最初の目標とした。残念ながら、計算式が非常に複雑であり、研究期間内に実装と実証計算を完了することができなかった。しかしながら ESM 方と密度汎関数摂動論を組み合わせた新しい手法開発の基礎を構築することができた。

超伝導転移温度をフォノン機構で計算する際、格子振動、電子格子振動は最も重要な物理量である。それに加えて、超伝導転移温度の計算に必要な表式の中には  $\mu^*$  と呼ばれる有効遮蔽クーロンポテンシャルが現れる。この遮蔽クーロンポテンシャルは動的誘電関数を用いて計算される。誘電関数は通常、摂動論に基づき計算される。計算には非占有軌道についての和が現れ、その収束性は極めて遅いことが知られている。さらに誘電関数行列は平面波基底を用いて記述されることが一般的であるが、その非局所性のため、誘電関数行列の次元は容易に大きくなり、計算効率を上げることが非常に難しい。それに加えて、誘電関数行列を保存するために必要なメモリが極端に大きくなるため、実際の計算では基底状態の電子波動関数を表現する際に用いる平面波の数に比べてかなり小さい数の平面波を用いざるを得ないというのが現状である。非占有軌道と平面波基底の使用は誘電関数の計算を大きく制限し、比較的小さな系でのみ計算が可能であった。

このような問題を克服するために、非占有軌道を用いず、なおかつ誘電関数のための効率的な基底関数が幾つか提案されている。本研究ではそれらのうち、射影誘電固有ポテンシャル (Projective dielectric eigenpotential: PDEP) を基底関数として採用し、Lanczos 法を用いることで動的誘電関数の計算を非占有軌道を用いずに計算できるアルゴリズムを採用した。PDEP は静的誘電関数の固有ベクトル(固有ポテンシャル)で、これは密度汎関数摂動論に基づき、非占有軌道を用いることなく静的誘電関数を計算し、それを対角化することで得られる。この方法はオープンソースソフトウェアである GW コード West に実装されている。West は大規模系のシミュレーションのために開発されたコードで、ブリルアンゾーン積分は点のみを用いて計算される。また k 点を点に限定することにより波動関数を実数に取ることが可能となり、効率的に計算を進めることが可能である。West は本研究で対象とする大規模な系での計算に適している一方、固体表面・界面、超伝導といった物理量の計算のためには点だけでは不十分である。本研究の目的のため、West コードに複素波動関数の導入、任意の k 点の導入を行った。

開発されたコードにより計算された誘電関数の妥当性を評価するために、スピン・軌道相互作用を取り入れた GW 計算を、重元素

を含む分子、ナノ粒子、固体に適用し、精度検証を行った。その一例として、太陽電池材料として注目を集めている鉛ペロブスカイト (MAPbI<sub>3</sub>) のバンドギャップ ( $E_g$ ) の計算を行った例を示す (表 1)。

表 1: スピン軌道相互作用 (FR) を考慮した 1-shot GW ( $G_0W_0$ ) 法を用いて計算した MAPbI<sub>3</sub> のバンドギャップ。比較のためにスカラー相対論 (SR) 効果を考慮した密度汎関数 (DFT)、FR DFT、SR  $G_0W_0$  の結果と実験値を示す。

手法	$E_g$ (eV)
SR DFT	1.48
FR DFT	0.44
SR $G_0W_0$	2.84
FR $G_0W_0$	1.51
Expt.	1.51-1.64

さらに k 点を導入したコードの最初のベンチマークテストとしてシリコンの静的応答関数の固有値、いわゆる誘電バンド構造 (dielectric band structure) の計算を行った (図 1)。過去の研究結果と良い一致を示し、開発されたコードの妥当性を示すことができた。

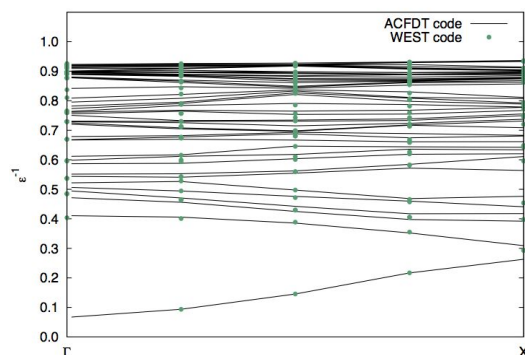


図 1: 開発されたコードにより計算されたシリコンの誘電バンド構造

さらに典型的な半導体・絶縁体の GW 計算を行い、過去の計算結果と良い一致をみることができた (表 2)。従って開発されたコードはベンチマークを超えて、実際の最先端の研究にも使うことが可能である。

	This work (NCPP)	Previous work (PAW)	Expt.
$\Gamma_v$	0.00	0.00	0.00
$\Gamma_c$	3.34	3.25	3.40
$X_v$	-2.84	-2.86	-3.3
$X_c$	1.44	1.28	1.25
$L_v$	-1.21	-1.21	-1.2
$L_c$	2.26	2.14	2.4

表 2: 開発されたコードにより計算されたシリコンのブリルアンゾーン内の高対称点における準粒子エネルギー、価電子帯頂点 (点) を基準に取った。比較のために最近の PAW 法による GW 計算の結果と実験値を示す。

本研究で開発したコードは現在一般公開するための準備を行っている。しかしながら、金属系への適用のためには、コードの更なる拡張も必要であることが分かった。研究期間内にその定式化を行っており、今後実装を行

う予定である。さらに、電圧印加下で誘電関数の計算と  $GW$  計算を行うことは自明では無いことも分かった。しかしながら、本研究を進展させ、遮蔽クーロンポテンシャルを第一原理的に求めることで、超伝導転移温度の定量的予測が可能になるだろう。

## 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1件)

Peter Scherpelz, Marco Govoni, Ikutaro Hamada, and Giulia Galli, "Implementation and Validation of Fully Relativistic GW Calculations: Spin-Orbit Coupling in Molecules, Nanocrystals, and Solids", J. Chem. Theory Comput. 12, 3523-3544 (2016)

[学会発表](計1件)

Ikutaro Hamada, Marco Govoni, and Giulia Galli, APS March Meeting 2017 (New Orleans, LA, USA)

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

濱田 幾太郎 (HAMADA, Ikutaro)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：80419465