

# 新奇二次元超伝導体の理論的発見と解析

03-150710 島田直治

指導教員：渡邊聰 教授、南谷英美 講師

最終更新日 2017年2月4日

# 目 次

第 1 章 序論	3
1.1 グラフェンについて . . . . .	3
1.2 グラフェン超伝導 . . . . .	6
1.3 hBN/Graphene ヘテロ構造 . . . . .	7
1.4 本研究の目的 . . . . .	8
第 2 章 グラフェンと超伝導	9
2.1 グラフェンの物理 . . . . .	9
2.1.1 Dirac Cone の導出 . . . . .	9
2.1.2 K 点近傍の Dirac 電子 . . . . .	11
2.1.3 Weyl 方程式とスピン自由度 . . . . .	13
2.2 超伝導の物理 . . . . .	15
2.2.1 超伝導の歴史 . . . . .	15
2.2.2 BCS 理論 . . . . .	16
2.2.3 Eliashberg 理論 . . . . .	18
第 3 章 計算理論と計算手法	21
3.1 密度汎関数理論 . . . . .	21
3.1.1 電子状態 . . . . .	21
3.1.2 フォノン状態 . . . . .	23
3.1.3 電子-フォノン カップリング . . . . .	26
3.2 計算手法 . . . . .	30
3.2.1 Quantum Espresso . . . . .	30
3.2.2 EPW . . . . .	31
第 4 章 先行研究	33
4.1 グラファイト超伝導 . . . . .	33
4.2 グラフェン超伝導 . . . . .	35
4.3 室温超伝導 . . . . .	44
第 5 章 本研究の成果	47
5.1 先行研究の追計算 . . . . .	47
5.2 グラフェン/hBN ヘテロ構造 . . . . .	52
5.3 新奇超伝導体の発見 . . . . .	55
5.4 新奇超伝導機構の解析 . . . . .	58
第 6 章 結論	65

# 第1章 序論

本研究は“hBN/グラフェンのヘテロ構造による超伝導状態の振舞(hBNは六方晶窒化ホウ素を指す)の解明”を動機として始めたものである。論文題目の“新奇二次元超伝導体の理論的発見と解析”とは異なるが、これは研究過程において予想していなかった新奇薄膜超伝導体の発見が達成されたため、その重要性を鑑みて後者へと変更した。この章では最初の研究動機であった hBN/グラフェンのヘテロ構造における超伝導の重要性についての認識を共有することを目的とする。そのためにはまず 1-1 節で、大元となるグラフェンについてその歴史および物理的性質を紹介する。次に 1-2 節では、近年発見され次々と研究が行われているグラフェン系超伝導についてその主要な先行研究の概略を示す。さらに 1-3 節で、超伝導とは別にグラフェン関連で注目を浴びている Van der Waals ヘテロ接合結晶について、その有用性を述べる。最後に 1-4 節において、これらを踏まえた上で本研究の目的と流れを簡潔にまとめる。

## 1.1 グラフェンについて

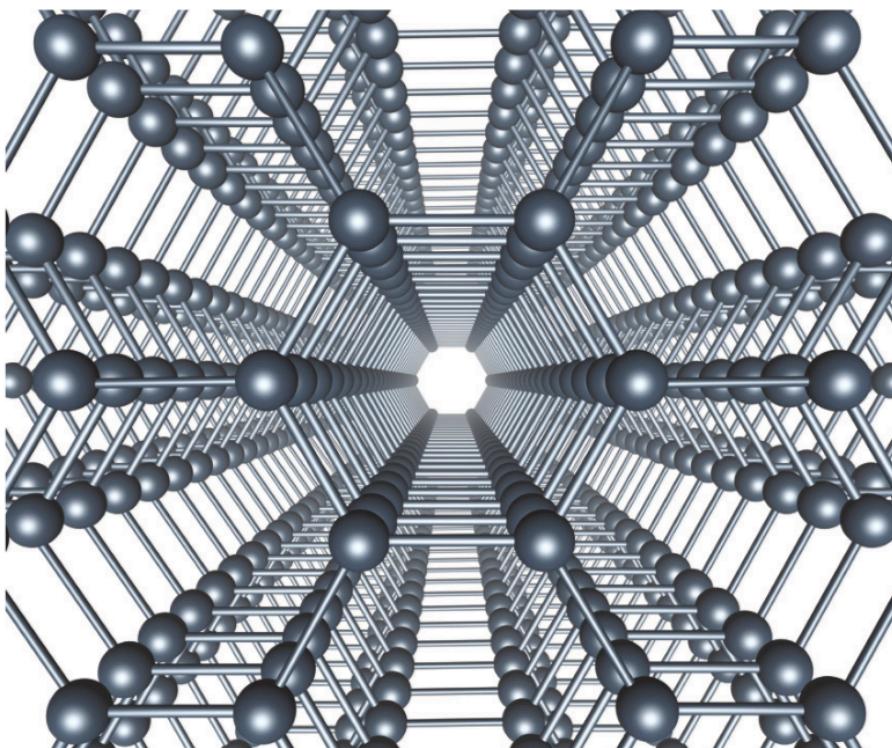


図 1.1 グラファイトの模型図 [1]。平面方向には六角形の蜂の巣型格子(ハニカム格子)を作り、それが垂直方向に積み重なっているのがわかる。

鉛筆の芯を構成する物質が炭素原子のみで構成される層状化合物、グラファイトであることはよく知られている。図 1.1 はその構造を示す。グラファイトは層間の結合が非常に弱く、紙に文字を書く際の弱い摩擦力程度で簡単に引き剥がされてしまう。引き剥がされたグラフェイトがその極限としてたった一層になった場合、この単原子層結晶を“グラフェン”と呼ぶ。身近にありふれた物質の一部分であり、かつ理論的にその存在が予言されていたにも関わらず、長年にわたりグラフェンの合成は成功に至らなかった。グラフェンが人間の手により初めて安定的に合成されたのは、2004 年の

A.Geim、K.Novoselov 氏らによるスコッチテープ法の発見 [2] によるものである。図 1.2 にその詳しい手順と、グラフェンの存在を確かめる手法について示す。

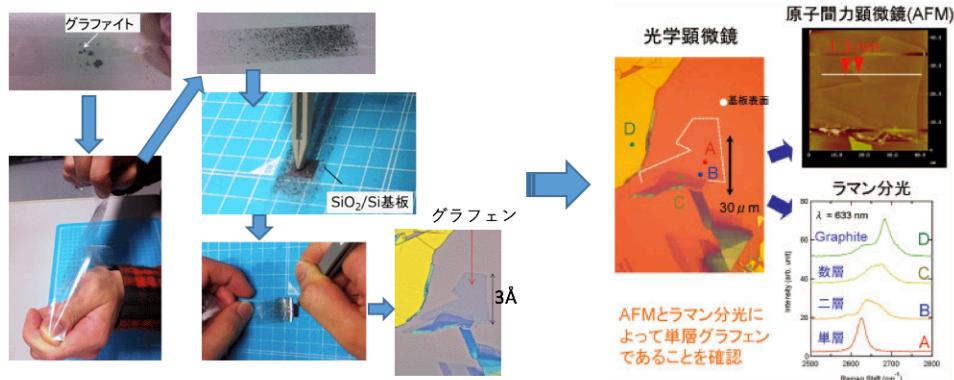


図 1.2 スコッチテープ法によるグラフェン作成、グラフェン層数の特定方法 [4]。(左図) グラファイトを市販のセロハンテープに貼り付け、くっつけ剥がす動作を繰り返すことでグラファイトの層が剥がれてグラフェンが生成される。SiO<sub>2</sub> 基板に押し付けることで転写でき、光学顕微鏡で直接観察できる。(右図) 層数の特定としては AFM で結晶の高さを直接測定するか、Raman 分光が用いられる。Raman 分光では 2700cm<sup>-1</sup>あたりにある G' バンドが結晶性の良さを反映したピーク強さを示し、また層数が増えるにつれてスペクトル幅が広がりピーク強さが低くなる [5]。

スコッチテープ法は非常に簡単かつ低成本でグラフェンを作成することが出来るため、その発見後から現在に至るまで爆発的に広まるグラフェン研究の流れを作った一つの要因となっている。A.Geim、K.Novoselov の両名はこの功績を評価され合成から約 6 年という異例の早さで 2010 年にノーベル物理学賞を受賞している。グラフェンがこのように発見から短期間でノーベル賞を受賞したのは、数十年前から理論的には指摘されており実験的実証や応用が望まれていた、そしてそれらの理論予想を超えて現れた、グラフェンに備わるあまりにも特異な多くの性質によるものであろう。

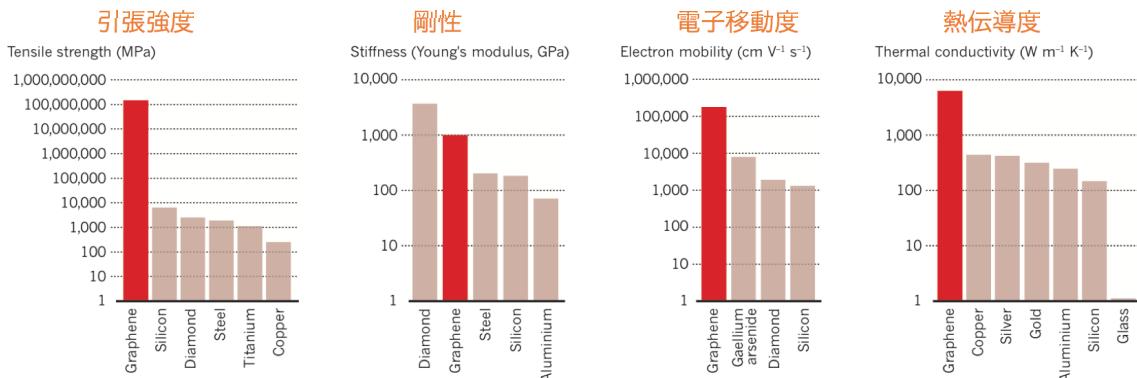


図 1.3 引張強度、剛性、電子移動度、熱伝導度について、他の有用材料との比較 [1]。縦軸は log スケールであり、棒グラフのうち濃い赤色で強調されているのがグラフェンである。

その特異的と言われる物質的性質の一部を紹介する。まずは応用上重要であり、基本的な 4 つの物性について図 1.3 に示した。それぞれの物性について、現在知られている物質の中でも特に優れたものと比較しているが、その中であってもグラフェンの示す値は他を圧倒している。引張強度や剛性については、隣り合う炭素 C-C 間の結合ボンドが  $\sigma$  電子による共有結合で構成されており、これは同じく炭素のみからなり硬度最大級とされるダイアモンドを構成する結合と同じものであることからその力学的強度が納得出来る。原子一層という考えられる限り最も薄い物質がこれほどの強度をもつのは驚きである。さらに電気伝導に関しては現在半導体として広く用いられているシリコン、シリコンを上回る可能性をもつ半導体材料として研究対象にされるゲルマニウムなどを遥かに凌駕している。熱伝導度についても、銅や銀など日常生活でその熱伝導の高さを実感させられる金属材料よりも一桁以上も高い値を示していることは驚きである。この高い電気伝導度や熱伝導度の理由として、それらを伝える電子の速度が他の固体結晶に比べて格段に早いことが挙げられる。

ではなぜグラフェン中の電子だけがそのように振る舞うのであろうか。これは実は対称性および相対論という物理的効果を含むものである。グラフェンの持つ構造対象性はほぼ完全な二次元性及び単位胞に二つの等価な原子を含んだハニカム構造である。Fermi エネルギー付近に存在する二つの $\pi$ 軌道についてのみ考えればよいとし、強束縛近似モデルを用いた計算によると、グラフェンのエネルギー分散図はある対称点 Kにおいて Dirac cone と呼ばれる特異な形をとることが示される ([5] または本論文 2.1.1 節)。図 1.4 に具体的なバンド図を示す。

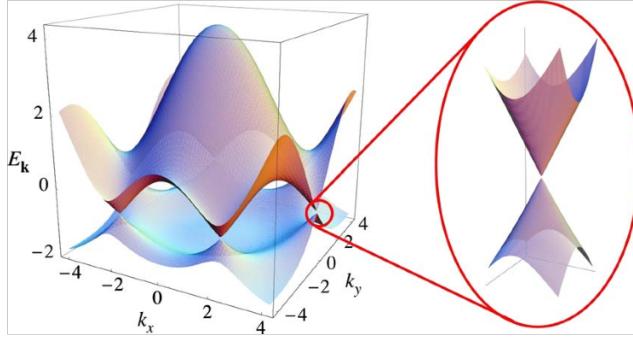


図 1.4 グラフェンのバンド図 [11]。縦軸  $E_k$  はエネルギー (eV)、 $k_x, k_y$  は逆空間での座標を表す。

K 点近傍では線形分散を示しており、これは通常の結晶中の放物線型バンドとは異なるものである。K 点近傍の電子は光速の 1/300 程度の速度で動くことが確認されており、相対論的効果を考慮すべき領域の速度である [6]。実際通常の結晶中の電子は有効質量を取り入れた非相対論的 Schrodinger 方程式でよく記述することが出来るが、グラフェン中の電子は相対論的量子力学における Dirac 方程式、これを質量 0 とした場合の Weyl 方程式と全く同じ形の式に従う [7]。このことは実験的にも確認されている [3]。Weyl 方程式はその導出の仮定から、スピン 1/2 で質量 0 の Fermi 粒子を記述する (Weyl 粒子)。これはまさに質量 0 であると考えられていた Fermi 粒子、ニュートリノを記述するものと期待されていた [9] が、ニュートリノにわずかながら質量があることを示す観測結果ニュートリノ振動 (1998 年発見、2015 年ノーベル賞 [10]) により否定された。そもそも Weyl 粒子はカイラリティと呼ばれる物理量が運動によって不变であるという他に見られない特徴的な性質を持ち、この粒子を発見しその性質を研究することは物理学の課題として面白いものであるが、グラフェン中に見られたような質量 0 と見做される電子がこの Weyl 粒子として扱えるのではないかと期待され研究が行われている。このように素粒子物理学との繋がりも見え隠れするグラフェンの物性は非常にロマンで溢れている。他にも、本来極低温でしか観測されない量子ホール効果が室温でも観測 [16] され、それが半整数量子ホール効果と呼ばれるさらに特殊な振舞をする [17] こと、Klein トンネリングと呼ばれる特殊なトンネル効果が観測される [18] こと、室温での巨大な反磁性 [5]、など様々な異常物性が確認されている。

以上のような特異性からグラフェンは応用や基礎、物理や化学などあらゆる分野に影響をもたらし、今なお一大ブームとして多くの研究が行われている。

## 1.2 グラフェン超伝導

グラフェンについてのさまざまな性質が解明されていく一方で、固体物理において最も顕著な量子現象の一つである超伝導に関しては長い間注目されることはなかった。グラフェンは半金属であり、超伝導に重要な役割を果たす Fermi エネルギー付近の電子状態密度が少ないので、そのままで超伝導体になることは出来ない。また電子が何らかの形で供給されたとしても電子とフォノンとの対称性が噛み合わず、超伝導には不利である。初めて一層グラフェン上での超伝導を提唱したのが G.Profeta らによる数値計算である [68]。それまでに見つかっていたグラファイトにおける超伝導がアルカリ金属元素などを層間に挿入し伝導電子を供給することで実現していた ( $C_6Ca$ ,  $C_6Yb$ ) ことから、そのアナロジーとしてアルカリ元素のリチウム (Li) を添加したグラフェン (図 1.5(a)) に着目し、数値計算から数 K で超伝導になることを予測した。その後実験的に Li 添加グラフェンは超伝導になることが確かめられ [69]、またグラファイトの薄膜極限である二層グラフェン (図 1.5(b)) においてもカルシウム原子 (Ca) を挟んだ構造で超伝導になることが実験 [66] および数値計算から示された [67]。

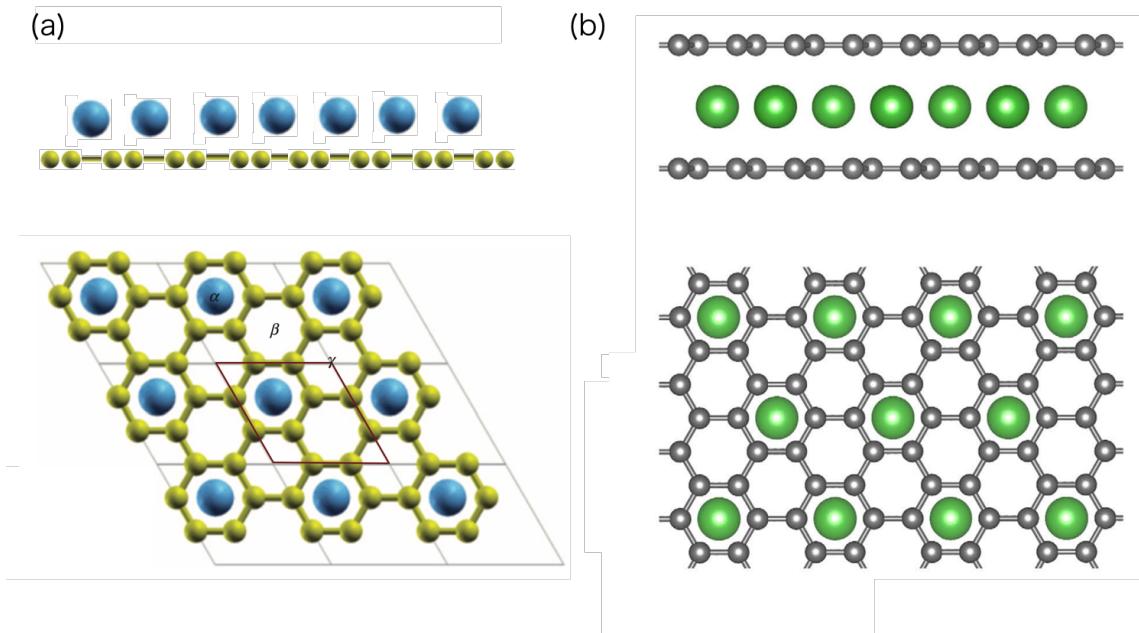


図 1.5 (a) Li 添加グラフェンの模型図 [68]。Li 原子 (青) がグラフェンの Hollow サイトに捉えられる。赤い線は単位胞を表す。(b) Ca を層間に取りこんだ二層グラフェンの模型図 [67]。こちらも Ca 原子 (緑) が二層グラフェン (銀) の Hollow サイトに捉えられる

今後様々な応用が考えられるグラフェン素材において、決して高くないと言える転移温度ではあるが超伝導体として存在可能であるという事実が示されたことは大きなインパクトを持ち、現在でもグラフェン系物質における超伝導に対して多くの研究が行われている。先行研究のより詳しい内容は 4 章で紹介する。

### 1.3 hBN/Graphene ヘテロ構造

様々な二次元結晶が発見されその研究が進められる中、近年注目され始めているのがそのヘテロ構造である。van der Waals 結合で層状結晶を構成している物質は他の種類の物質と van der Waals 結合を形成しヘテロ構造をつくることが出来る。化学的な結合による異種物質接合と比較すると、van der Waals 結合は物質の種類に大きく依存しないため、ヘテロ構造の組み合わせの自由度が高い。このことを表す模式図が図 1.6 である。

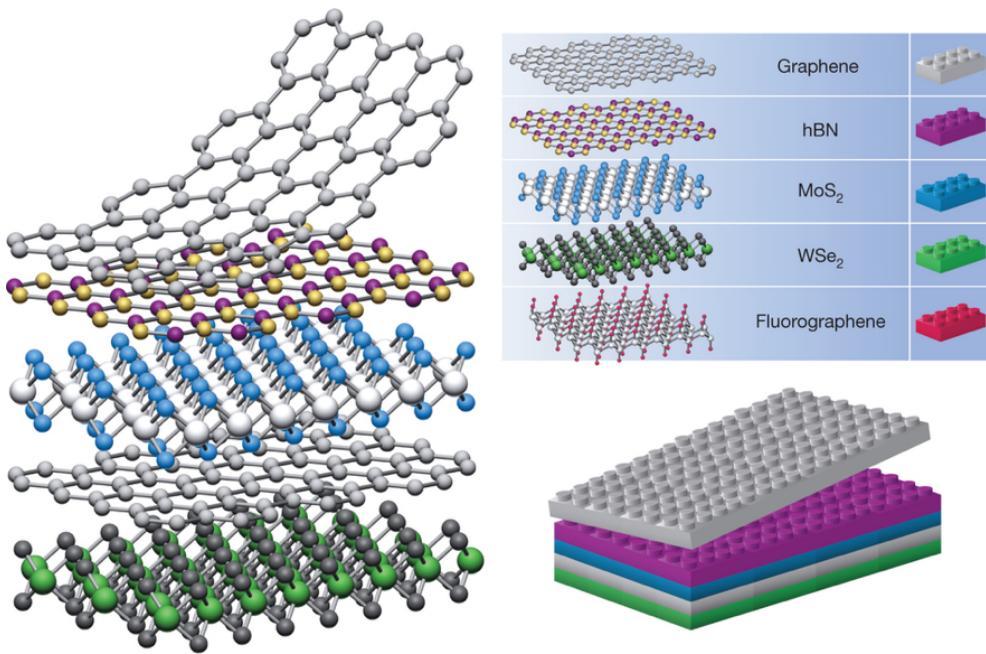


図 1.6 Van der Waals ヘテロ接合の模式図。これらの單原子層結晶は自由に積み重ねることが出来、まるでレゴブロックのようだと例えられる [12]。

なぜこれらのヘテロ構造が研究されているのかといえば、もともとグラフェンを半導体として使うためにはエネルギーギャップが存在しないことが大きな課題であったが、グラフェンに対して半導体や絶縁体である他の Van der Waals 物質をヘテロ接合すると対称性が破れてエネルギーギャップを開くことができるとして注目されたことが始まりであった。今ではエネルギーギャップ以外の電子状態や光学的性質など様々な観点から、ヘテロ接合によって単一の結晶では見られなかったような新奇性現象を探る研究も行われている。

この Van der Waals 物質の中で特にグラフェンと相性が良いとされているのが hBN(六方晶窒化ホウ素)である。hBN はホワイトグラフェンという別名で呼ばれるほどグラフェンと多くの性質が似ている。まずグラフェンと同じようにハニカム格子を形成し、その格子定数も 1.7%程度の違いしかない [13]。この類似した結晶構造により、hBN は他の Van der Waals 結晶に比べてグラフェンの構造を乱さずにヘテロ接合を形成することができる。実際、平坦な hBN 基板の上に重ねたグラフェンは従来の  $\text{SiO}_2$  基板上のグラフェンよりも表面の凹凸が半分以下にまで減り、電子特性(移動度など)は一桁以上高い値を示す。この電子特性は宙吊りにされて基板と相互作用しないようにした free standing なグラフェンに匹敵するものである [15]。ここで、free standing なグラフェンといえども決して凹凸を全く持たないというわけではないことに注意されたい。完全な二次元結晶はゆらぎに対して不安定で存在出来ないことが知られているが、グラフェンであってもこの効果は存在し、宙吊りにされたグラフェンは垂直方向にうねり(ripple)の自由度を持つことでエントロピーを増大し安定的に二次元構造を保っている [14]。図 1.7 に ripple 構造を示す。

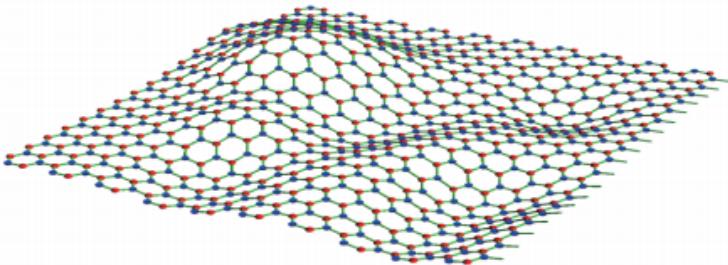


図 1.7 グラフェンの ripple 構造の概念図 [14]。

hBN とグラフェンを接合すると互いに引力で引張合い、グラフェンは宙吊りの ripple 状態よりさらに平坦化され理想的な特性を引き出すことが出来ていると考えられる。さらに hBN のようにワイドギャップの絶縁体であればグラフェンの電子状態を乱しづらいことも利点としてあげられるだろう。

#### 1.4 本研究の目的

1-2 節で Ca 原子を二層グラフェンの層間に取り込んだ構造では超伝導体となることを紹介した。ではこれを 1-3 節で見たようなグラフェンと hBN のヘテロ接合に置き換えた場合はどうなるであろうか。このような電子ドーパント元素を層間にもつグラフェン/hBN のヘテロ構造に関する超伝導の研究は未だ例がない。グラフェン超伝導および二次元結晶ヘテロ構造という応用物理における現在主流な二つのトピックを含む興味深いテーマである。本研究はその第一歩として主に第一原理の数値計算を行い、この層間グラフェン/hBN ヘテロ構造の電子状態とフォノン状態を詳しく調べ、そこから導き出される電子-フォノンのカップリング強さおよび超伝導転移温度などの振舞を理論的に示すことを目的とする。

# 第2章 グラフェンと超伝導

## 2.1 グラフェンの物理

この章では、第1章でも触れたグラフェンの特徴的な性質について、その一部を詳しくまとめておく。2.1.1節で基本となる Dirac Cone の導出を確認する。2.1.2節で Dirac Cone に由来する Dirac 電子について紹介する。2.1.3節で Dirac 電子の運動方程式と素粒子物理学で登場する Weyl 方程式との類似性について述べる。

### 2.1.1 Dirac Cone の導出

この小節ではグラフェンのエネルギーバンド図上に現れる特徴的な構造、Dirac Cone の導出を確認する。第二量子化の表記を使い、タイトバインディング近似を用いる [19]。

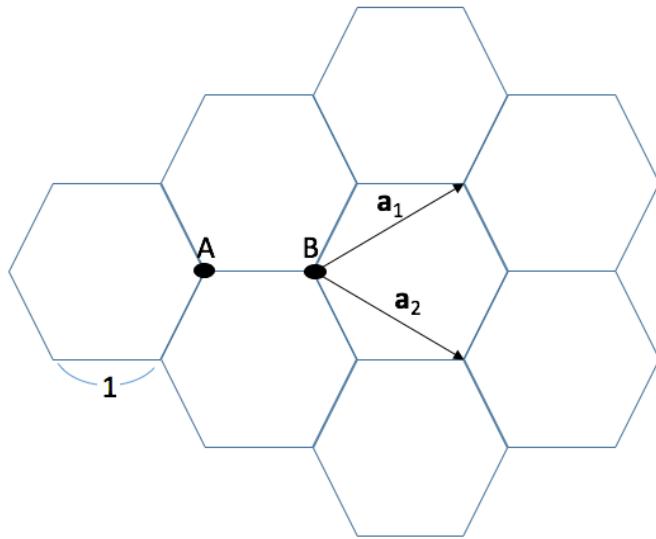


図 2.1 グラフェンの格子

Hamiltonianとしては、Hopping エネルギーのみを含む次のようなものを考える。

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} (a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma}) \quad (2.1)$$

$a_{i\sigma}^\dagger (a_{i\sigma})$  は格子点  $i$  に電子を生成(消滅)させる演算子で、反交換関係  $\{a_{i\sigma}, a_{i\sigma}^\dagger\} = 1$ などを満たす。 $\langle i, j \rangle$  は隣合う格子点の組み合わせについて和を取ることを示す。セルの位置を  $\mathbf{R}_{j_1, j_2} = j_1 \mathbf{a}_1 + j_2 \mathbf{a}_2$  として、セルの内部座標を  $\mathbf{e}_\alpha (\alpha = A, B)$  として B サイトを  $\mathbf{e}_B = \vec{0}$  とし A サイトを  $\mathbf{e}_A = (-1, 0, 0)$  のようにとる。xyz 方向の単位ベクトルを取ると、 $\mathbf{a}_1 = (3/2, \sqrt{3}/2, 0)$ 、 $\mathbf{a}_2 = (3/2, -\sqrt{3}/2, 0)$  と表記出来る。

まず逆格子ベクトル  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$  を定義通りに計算すると、 $\mathbf{b}_1 = 2\pi/3(1, \sqrt{3}, 0)$ ,  $\mathbf{b}_2 = 2\pi/3(1, -\sqrt{3}, 0)$  となる。図 2.2 に逆格子空間の図、さらに主な対称点の座標を示している。

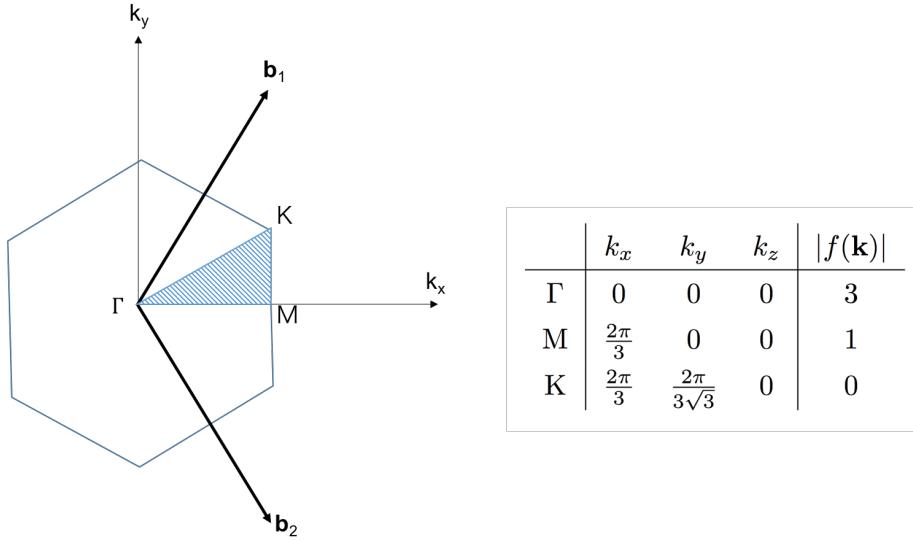


図 2.2 逆格子 (第一 Brillouin ゾーン) 及び 主な対称点の座標と  $|f(\mathbf{k})|$

実空間では無限の格子点が存在していて扱いづらい。そこで結晶の周期性を利用して生成消滅演算子の Fourier 変換を行う。

$$a_{j_1 j_2 \alpha \sigma} = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k} \alpha \sigma} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{j_1 j_2 \alpha}} \quad (2.2)$$

$$a_{j_1 j_2 \alpha \sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k} \alpha \sigma}^\dagger e^{-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{j_1 j_2 \alpha}} \quad (2.3)$$

新しく定義した逆空間での生成消滅演算子も次の反交換関係  $[a_{j_1 j_2 \alpha \sigma}, a_{j'_1 j'_2 \alpha' \sigma'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k} \mathbf{k}'} \delta_{\alpha \alpha'} \delta_{\sigma \sigma'}$  を満たすことが確かめられる。これを元の Hamiltonian に代入し反交換関係などを用いて計算すると、

$$\mathcal{H} = -t \sum_{< j_1 j_2 \alpha, j'_1 j'_2 \alpha' >} (a_{j_1 j_2 \alpha \sigma}^\dagger a_{j'_1 j'_2 \alpha' \sigma'} + a_{j'_1 j'_2 \alpha' \sigma'}^\dagger a_{j_1 j_2 \alpha \sigma}) \quad (2.4)$$

$$= -t \sum_{k \sigma} \left( a_{k \alpha \sigma}^\dagger a_{k \beta \sigma} f(\mathbf{k}) + a_{k \beta \sigma}^\dagger a_{k \alpha \sigma} f^*(\mathbf{k}) \right) \quad (2.5)$$

のようになる。ここで

$$f(\mathbf{k}) \equiv e^{-ik_x} + e^{i(\frac{1}{2}k_x + \frac{\sqrt{3}}{2}k_y)} + e^{i(\frac{1}{2}k_x - \frac{\sqrt{3}}{2}k_y)} \quad (2.6)$$

を定義した。自明な基底を取ることで Hamiltonian の行列要素が計算でき、ある  $\mathbf{k}$  についてのみ取り出すと

$$-t \begin{pmatrix} 0 & f(\mathbf{k}) \\ f^*(\mathbf{k}) & 0 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

これを対角化してエネルギー固有値  $E_{\mathbf{k} \sigma}$  は

$$E_{\mathbf{k} \sigma} = \pm t |f(\mathbf{k})| \quad (2.8)$$

$$= \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \frac{3}{2} k_x \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_y + 4 \cos^2 \frac{\sqrt{3}}{2} k_y} \quad (2.9)$$

と求まった。これは波動関数の表記を用いて導出された結果 ([5] p.81) と確かに一致している。適当な  $t$  を取って計算しプロットすると、エネルギーバンドは図 2.3 のようになり、K 点付近では線形なバンドが見られる。さらに三次元的にプロットされた図 2.4 を見ると確かに円錐の形 (Dirac Cone) が確認出来る。

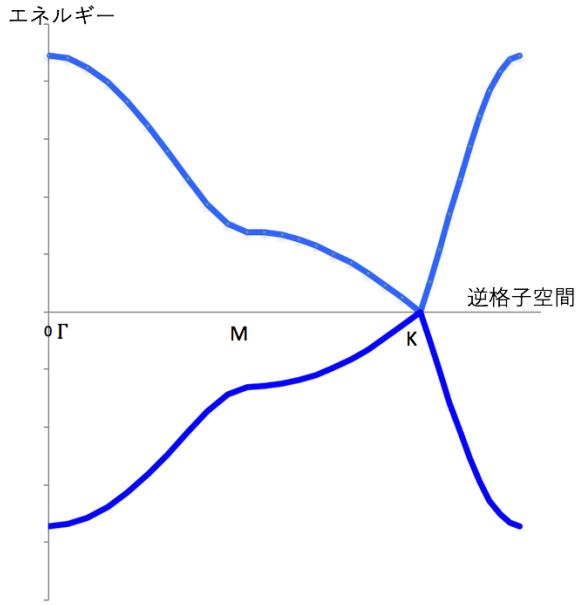


図 2.3 グラフェンのエネルギー分散図

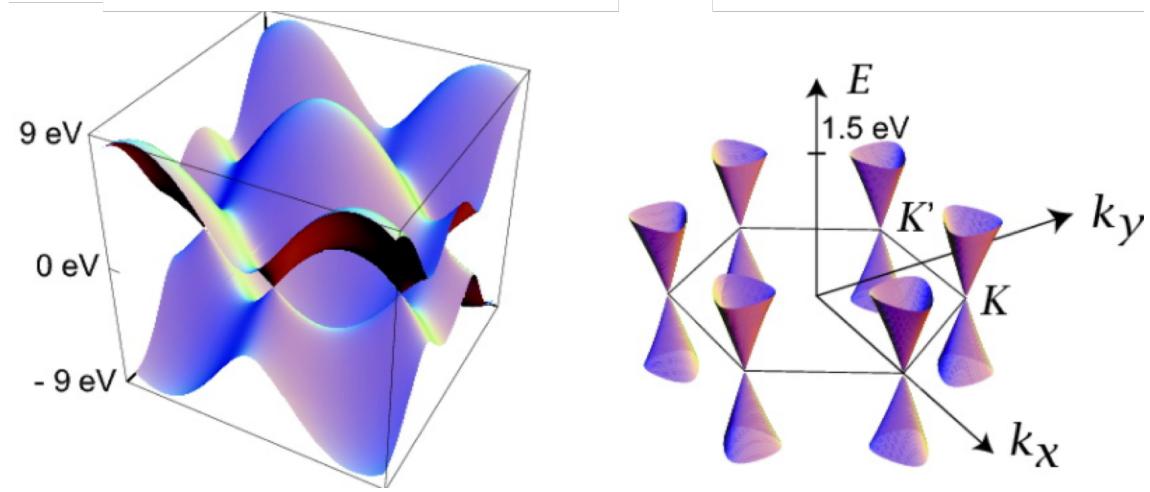


図 2.4 グラフェンのエネルギー分散 三次元立体図 [20]

### 2.1.2 K 点近傍の Dirac 電子

前節で求めたエネルギーバンドの式 (2.9) より定義通りに有効質量  $m^*$  を計算してみる。通常の有効質量近似は放物線型バンド分散を頂点  $\mathbf{k} = \vec{0}$  とし  $\epsilon(\mathbf{k})$  と表した時に

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \pm \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} \quad (2.10)$$

のように頂点付近で二次で展開する。ここで、有効質量  $m^*$  が定義されている。

$$\frac{1}{m^*} \equiv \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}^2} \quad (2.11)$$

$\mathbf{k}$  を演算子  $-i\hbar\nabla$  と置き換えることで  $\mathbf{k}$  表示から実空間表示に移り、Hamiltonian としてはこの有効質量を持った自由粒子  $H = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2$  として書くことが出来る。格子ポテンシャルが電子の運動を妨げるような影響を全て  $m^*$  という一つの値に取り込んでしまっているのである [14]。半導体で重要な Fermi エネルギー付近の電子がこの近似によって、格子の存在を露わにせずとも簡単に扱えるようになることが利点である(電子の空間的運動が単純な Newton 運動方程式で書けるようになる [26] など)。

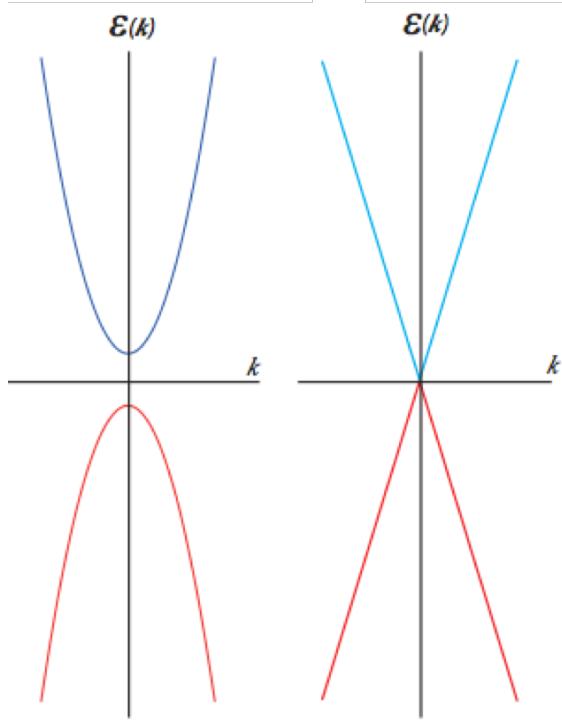


図 2.5 (左) 一般的な半導体の放物線バンド、(右) グラフェンの線形バンド [14]

さて、グラフェンの場合について考える。エネルギー分散の  $k_x$  についての二階偏微分は次のように計算される。

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_x^2} \quad (2.12)$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} \frac{\cos^3 \frac{3}{2} k_x \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_y (\sin^3 \frac{3}{2} k_x \sin \frac{\sqrt{3}}{2} k_y + |f(\mathbf{k})|)}{|f(\mathbf{k})|^2} \quad (2.13)$$

K 点では  $|f(\mathbf{k})| = 0$  であるので右辺は無限大に発散 (二階偏微分はバンドの傾きの変化率であるが、K 点で傾きが不連続に変化していることからも納得が出来る) し、有効質量  $m^*$  は 0 となる。ただし、ここで行った議論は正確でない。K 点から少しでもズレると今度は線形バンドの二階微分が 0 であり有効質量は無限大となってしまう。これは通常の放物線状バンドの際には用いることが出来ていた有効質量近似そのものが破綻しているのである。正しくは Dirac 方程式で質量項を 0 とした場合の式によってグラフェン電子の運動がよく記述出来ることから質量ゼロと呼ばれている [23]。

現実に存在する質量が 0 である粒子 (光子など) は特殊相対論によると光速で運動し続けるはずだが、質量が 0 とされる電子というのは一体どのような運動をしているのであろうか。バンドの傾きから計算することが出来る電子の群速度について計算を行った。K 点付近のみを考えるので、 $\mathbf{k}$  の一次までについてのみ考慮する。式 (2.6) の  $f(\mathbf{k})$  について K 点周りでの Taylor 展開 ( $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - (2\pi/3, 2\pi/3\sqrt{3})$  として  $\mathbf{k}'$  について一次まで) を行うと、

$$\begin{aligned} f(\mathbf{k}) &= e^{-ik_x} + e^{i(\frac{1}{2}k_x + \frac{\sqrt{3}}{2}k_y)} + e^{i(\frac{1}{2}k_x - \frac{\sqrt{3}}{2}k_y)} \\ &= e^{-i(k'_x + \frac{2}{3}\pi)} + e^{i(\frac{1}{2}k'_x + \frac{1}{3}\pi)} e^{i(\frac{\sqrt{3}}{2}k'_y + \frac{1}{3}\pi)} + e^{i(\frac{1}{2}k'_x + \frac{1}{3}\pi)} e^{-i(\frac{\sqrt{3}}{2}k'_y + \frac{1}{3}\pi)} \\ &= -\frac{3}{4}(\sqrt{3} - i)(k'_x + ik'_y) \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{k}} &= \pm t |f(\mathbf{k})| \\ &= \pm t \frac{3}{4} \sqrt{(\sqrt{3} - i)(\sqrt{3} + i)(k'^2_x + k'^2_y)} \\ &= \pm t \frac{3}{2} k \end{aligned} \quad (2.15)$$

群速度  $v_k$  は、格子定数  $1 \simeq 1.42 \times 10^{-10}$  m、飛び移り積分  $t = 3.0$  eV および Planck 定数  $h = 4.136 \times 10^{-15}$  eV · s を代入して、

$$\begin{aligned}
v_k &= \left| \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(k)}{\partial k} \right| \\
&= \frac{3t}{2\hbar} a \\
&= \frac{3 \cdot 3.0 \cdot 1.42 \times 10^{-10}}{2 \cdot 4.136 \times 10^{-15}} \times 2\pi \\
&= 9.702 \dots \times 10^5 \\
&\simeq 1.0 \times 10^6
\end{aligned} \tag{2.16}$$

となる。この値は光速度  $c \simeq 3.0 \times 10^8$  のおよそ  $1/300$  にあたる速さである（参照文献 [3] と一致した）。光速に近い速度で運動する電子はもはや非相対論 Schrödinger 方程式の枠を超えていると思われる。実際この電子の運動を最もよく記述するのは次節で示す相対論的 Dirac 方程式に酷似した式である。このような特異的な相対論的電子を Dirac 電子と呼ぶ。

### 2.1.3 Weyl 方程式とスピン自由度

Hamiltonian は式 (2.7) と式 (2.15) より

$$\mathcal{H} = \frac{3}{4}t \begin{pmatrix} 0 & (\sqrt{3}-i)(k'_x + ik'_y) \\ (\sqrt{3}+i)(k'_x - ik'_y) & 0 \end{pmatrix} \tag{2.17}$$

であるが、これを同じ固有値を与える次の簡単な形に Unitary 変換しても物理的には同値なものを表す。

$$\mathcal{H} = \frac{3}{2}t \begin{pmatrix} 0 & k'_x + ik'_y \\ k'_x - ik'_y & 0 \end{pmatrix} \tag{2.18}$$

$$= v_k \hbar \begin{pmatrix} 0 & k'_x + ik'_y \\ k'_x - ik'_y & 0 \end{pmatrix} \tag{2.19}$$

式 (2.16) を用いて定数部分を略記した。固有ベクトル  $\mathbf{f}(\mathbf{k}') = \begin{pmatrix} \mathbf{f}_1(\mathbf{k}') \\ \mathbf{f}_2(\mathbf{k}') \end{pmatrix}$  を用いて固有方程式を露わにすると、

$$v_k \hbar \begin{pmatrix} 0 & k'_x - ik'_y \\ k'_x + ik'_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{f}_1(\mathbf{k}') \\ \mathbf{f}_2(\mathbf{k}') \end{pmatrix} = E_{\mathbf{k}'} \begin{pmatrix} \mathbf{f}_1(\mathbf{k}') \\ \mathbf{f}_2(\mathbf{k}') \end{pmatrix} \tag{2.20}$$

これは Pauli のスピン行列  $\boldsymbol{\sigma}$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{2.21}$$

を用いると、

$$v_k \hbar (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k}') \mathbf{f}(\mathbf{k}') = E_{\mathbf{k}'} \mathbf{f}(\mathbf{k}') \tag{2.22}$$

簡単のため  $\hbar \mathbf{k}' \equiv \mathbf{p}$  のように波数を運動量で置きかえると次のようになる

$$v_k (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \mathbf{f}(\mathbf{k}') = E_{\mathbf{k}'} \mathbf{f}(\mathbf{k}') \tag{2.23}$$

ここで有効質量近似を用いると結果的に  $\mathbf{p}$  を微分演算子とみなすことになり、K 点近傍の波動関数は A,B 原子付近の連続的な波動関数  $F_A^K(\mathbf{r}), F_B^K(\mathbf{r})$  として置き換えて良い [21][24]（有効質量近似についての詳細は [25] を参照）ので、 $\mathbf{F}^K(\mathbf{r}) \equiv (F_A^K(\mathbf{r}), F_B^K(\mathbf{r}))$  として

$$v_k (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \mathbf{F}^K(\mathbf{r}) = E \mathbf{F}^K(\mathbf{r}) \tag{2.24}$$

また同様の計算を  $K'$  点周りで行うと符号が変更され

$$-v_k(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\mathbf{F}^{K'}(\mathbf{r}) = E\mathbf{F}^{K'}(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

のようになる。これは Dirac 方程式に現れる 4 成分波動関数をカイラル表示により 2 成分ごとの右巻き波動関数  $\phi_R$ 、左巻き波動関数  $\phi_L$  に分離(質量 0 の時のみ可能)した Weyl 方程式 [9]

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_R = -i\hbar c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla) \phi_R \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_L = +i\hbar c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla) \phi_L \end{cases} \quad (2.26)$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\phi_R = E\phi_R \\ -c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\phi_L = E\phi_L \end{cases} \quad (2.27)$$

と全く形をしている [21]。Weyl 方程式における粒子の速度は光速  $c$  にあたり、この部分がグラフェンの Dirac 方程式では  $v_k$  に置き換わっている。また Weyl 方程式における R と L という二つのヘリシティに関する自由度が、グラフェンでは K 点と  $K'$  点という Brilloin ゾーンにおける非等価な二つの点の自由度に対応しており、これをバレー自由度もしくはバレースピンと呼ぶ。さらに Weyl 方程式における 2 成分波動関数はそれぞれスピン  $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$  を表す項であるが、これはグラフェンの式では実空間単位胞における非等価な A と B という 2 原子の自由度になっている。この 2 つの自由度は擬スピンと呼ばれる [22]。これら特異なスピン自由度についてまとめたものを図 2.6 に示す。

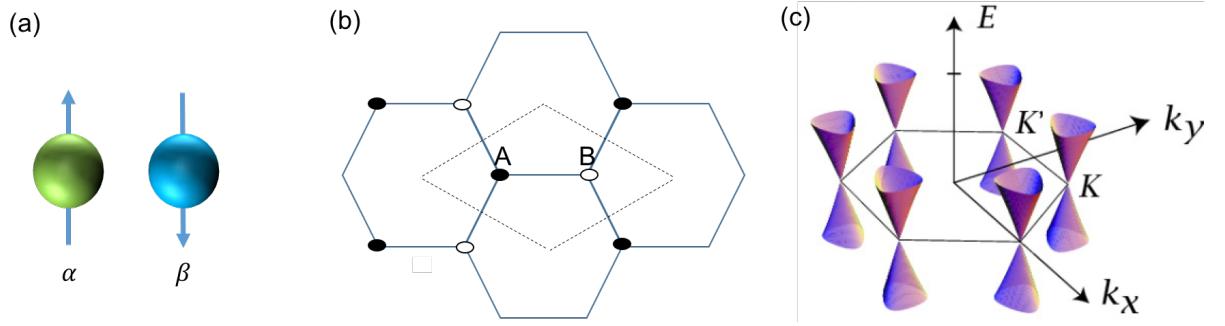


図 2.6 (a) 電子スピン、(b) 擬スピン、(c) バレースピン (a) 上向き下向きの二つの状態があり、実空間の  $2\pi$  回転で移り変わる (b) 原子 A サイト B サイトの二つの自由度があり、 $\mathbf{k}$  空間上の  $2\pi$  回転で移り変わる (c)Brillouin ゾーン内の K 点  $K'$  点の二つの自由度があり、時間反転操作で移り変わる [5]。

## 2.2 超伝導の物理

2.2.1 節で超伝導の歴史の概要を述べる。2.2.2 節で初めて超伝導現象を微視的に説明したとされるBCS理論について解説する。さらに2.2.3 節では出発点となるHamiltonianを精密化することにより拡張された理論、Eliashberg理論をまとめた。Eliashberg理論は本研究で用いた数値計算の基礎となっているものである。

### 2.2.1 超伝導の歴史

超伝導の歴史は1911年、Kamerlingh Onnesによって成された一つの実験が始まりとなる。彼はこの実験の3年前に、当時としては最先端となるヘリウムの液化を成功させていた。彼は液体ヘリウムを用いて金属の極低温での電気伝導度を調べ始めた。今まで達成し得なかった極低温での実験により、初めて水銀が4.2K付近で突然電気抵抗0になるという事実を発見した(図2.7)。この現象は当時の物理学では全く説明の付かないものであった。

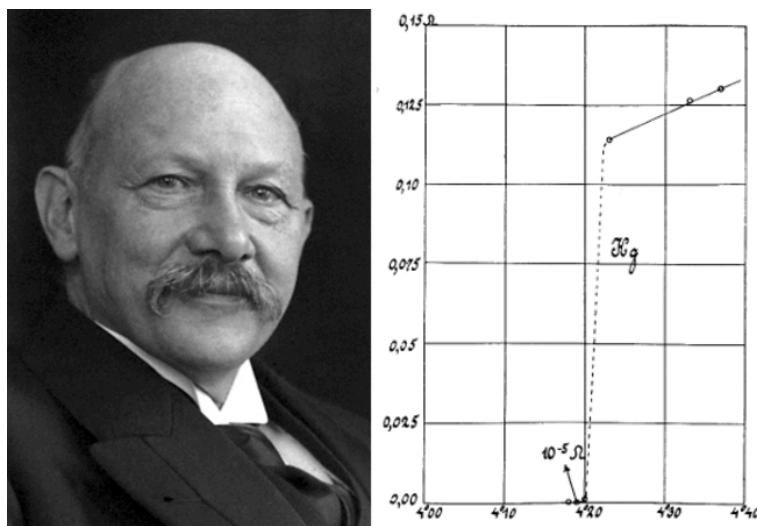


図2.7 Kamerlingh Onnesと水銀の温度に対する電気抵抗を示したグラフ [29]

その後他の金属でも有限温度で電気抵抗が0になるという特異的な性質が複数確認され、これらの現象はOnnesにより”superconductivity”(超伝導)と名付けられた[27]。さらに1932年Keesomにより超伝導化前後の温度での比熱の不連続な変化が発見され、1933年MeissnerとOchsenfeldにより超伝導状態の試料内部では磁束密度が常に0になるという完全反磁性が発見された。超伝導発現の微視的なメカニズムは多くの物理学者が挑み続けるも不明のままであったが、その間現象論的に超伝導体の電磁気的性質などを説明する理論が次々提唱された。最終的に1950年に発表されたV. L. GinzburgとL. D. LandauによるGinzburg-Landau理論が最も一般的で有用な現象的理論とされ現在でも広く用いられている。

そして1956年から1957年にかけてBardeen, Cooper, Schriefferらは電子がCooper対と呼ばれる対状態を形成することで超伝導状態になるというBCS理論を提唱した[28]。BCS理論は初めて微視的なメカニズムから超伝導を説明した理論であった。BCS理論を元にして更に拡張したGor'kov理論(1959年)によりGinzburg-Landau理論が自動的に導き出されることが証明され、ミクロな理論とマクロな理論が完全に繋げられた。その後BCSの考え方を元にしてそれを精密化することにより一般化した理論(EliashbergやMigdalによる強結合理論)が提唱され、さらに合金や重い電子系などの超伝導を説明を目指す研究が行われる時代となり、超伝導の機構は完全にBCS理論によって全て説明されるものであると思われていた。

しかし1986年、BednorzとMüllerは銅酸化物(La-Ba-Cu-Oペロブスカイト系)においてその当時の最高記録より12K高い35Kで転移温度を示すことを発見した。発見当初は評価されなかつたが、追試により確かに証明されたと発表された後はたった三ヶ月後に90Kの転移温度を持つイットリ

ウム系超伝導体が発見されるなど、世界中で高温超伝導探索のフィーバーになったと言われる [30]。銅酸化物における高温超電導の機構は BCS 理論では説明が出来ないとされ長い間謎のままであったが、2016 年にはその機構を説明するとされる数値シミュレーション結果が発表されている [31][32]。

### 2.2.2 BCS 理論

Bardeen, Cooper, Schrieffer らは理想的な金属原子気体についての考察を行った。電子間に何らかの正の引力機構が存在する場合、基底状態であると思われていた Fermi エネルギーまで電子が詰まった状態が不安定化し、励起状態との間に有限のギャップを持つような新しい基底状態を持つようになることを示したのが BCS 理論である。この節では、まず本来 Coulomb 反発力を持つはずの電子間にどのようにして正の引力が働き得るのかについて概念的に示す。次に引力機構を仮定して金属気体の Fermi 面が不安定化することを導く。この節では主に文献 [35] より引用を行った。

まず結晶中においてフォノンと電子の間の相互作用を露わに考慮することによって電子-電子間に引力が働くことを最初に示したのは Fröhlich である。簡単に概念だけを述べる。固体中では負の電荷を持つ電子が正の電荷を持つ原子核で構成された立体格子の中を運動する。電子が原子核の近くを通過すると原子核は Coulomb 力により引きつけられ、平衡位置から変位する。格子変形によりプラスの電荷が空間の一部に局在化することになるが、この分極に別の電子が引き寄せられた場合、電子-電子がフォノンを媒介にした引力を感じたことになる。原子核は電子に比べて大きな質量を持ち遙かにゆっくりと変位するため、変位を引き起こした電子が通り過ぎて遠くに行ってしまった後であっても分極が残っており他の電子に作用することになる。この機構では電子-電子間の距離が 1000 Å 程度である時に最も強い引力相互作用が生まれる。Coulomb 相互作用は結晶中では Thomas-Fermi 遮蔽と呼ばれる電子系のスクリーニングにより、到達距離が数 Å 程度しか無い。電子同士がある程度離れているならば、フォノン媒介の引力が強力な Coulomb 力に打ち勝ち、電子-電子間に有効的な引力が働き得ることが納得出来る。

次に温度 0 K の基底状態で Fermi エネルギーを  $E_F$  とした時に Fermi 面が完全な球形を取る(ポテンシャル井戸中の相互作用しない電子気体)ような系を考える。ここで Fermi 面のすぐ外側に電子二つ(波数  $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ )を追加した場合の安定状態を導出する。この二電子の波数ベクトルは時間変化し別の波数  $\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2$  へと散乱されるが、全電子運動量保存および Fermi 面内の電子は動けないことを考慮すると、二つの電子の合計運動量  $\mathbf{K}$  が保存( $\mathbf{K} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2$ )されるはずである。散乱過程数が最も多い、つまり引力機構が働く場合に最もエネルギーが低くなるのは  $\mathbf{K} = 0$  の時である(文献 [35] 図 10.8 参照)。ここからは  $\mathbf{K} = 0$  となる  $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}$  の電子対を追加した場合のみを考慮する。電子対の状態を表す二体波動関数  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  は次の Schrödinger 方程式を満たす。

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (\epsilon + 2E_F)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.28)$$

ここでポテンシャル  $V$ 、二つの電子対が Fermi 面上にあるとしてそのエネルギーをそれぞれ  $E_F$ 、引力機構により変化するエネルギーを  $\epsilon$  としている。 $\epsilon$  が正であれば電子間相互作用により不安定化、負であれば安定化したとわかるわけである。二体波動関数  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  は相対座標のみを変数として表してよいはずであり、完全系を成す平面波基底  $e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)}$  で級数展開すると、

$$\psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} g(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)} \quad (2.29)$$

となる。 $g(\mathbf{k})$  は展開係数である。 $\mathbf{k}$  についての和であるが、フォノン機構ではフォノンの Debye 振動数  $\omega_D$  に相当するエネルギー幅でのみ散乱が生じるとして、 $E_F - \hbar\omega_D \sim E_F + \hbar\omega_D$  の範囲に相当する  $\mathbf{k}$  についてのみ考慮する。式 (2.29) を式 (2.28) に代入し、 $e^{[i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)]}$  を乗じた後、相対位置座標に関して積分すると

$$\frac{\hbar^2 k^2}{m} g(\mathbf{k}) + \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{k}'} g(\mathbf{k}') V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = (\epsilon + 2E_F)g(\mathbf{k}) \quad (2.30)$$

となる。ここで  $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$  は

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \int V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} \quad (2.31)$$

で表され、 $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$  から  $(\mathbf{k}', -\mathbf{k}')$  への散乱または逆散乱の遷移確率を表す行列要素である。簡単に取り扱うために、 $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$  は  $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = -V_0$  のように波数依存性を持たないことを仮定する。この仮定により、式 (2.30) は次の簡単な形になる。

$$\left( -\frac{\hbar^2 k^2}{m} + \epsilon + 2E_F \right) g(\mathbf{k}) = -A \quad (2.32)$$

$A$  は波数  $\mathbf{k}$  に依存しない定数であり、

$$A = \frac{V_0}{L^3} \sum_{\mathbf{k}'} g(\mathbf{k}') \quad (2.33)$$

と定義されている。上二つの式は自己撞着方程式となっているのがわかり、次のようにまとめられる。

$$1 = \frac{V_0}{L^3} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{-\epsilon + \hbar^2 k^2/m - 2E_F} \quad (2.34)$$

和を積分に置き直し実行する。自由電子の状態密度  $D(E_F)$ 、その半分の値を  $Z(E_F)$  とすると、

$$\epsilon = \frac{2\hbar\omega_D}{1 - \exp[2/V_0 Z(E_F)]} \quad (2.35)$$

$$\simeq -2\hbar\omega_D e^{-2/V_0 Z(E_F)} \quad (2.36)$$

相互作用の弱い ( $V_0 Z(E_F) \ll 1$ ) 場合は最後の式のように近似される。この式が表すのは、引力相互作用がいかに弱くとも  $\epsilon$  が負であるということである。つまり Fermi 面まで電子が埋め尽くされた通常の常伝導状態よりも、二対の電子がお互いを束縛し合い散乱を繰り返す状態 (Cooper 対) が存在する方がエネルギー的に安定であるということが示された。

ここまででは Cooper 対が一対である場合のみを考えてきたが、同じ束縛状態が他の電子についても起こることでさらなるエネルギー安定化が進むと予想される。ただし、ある Cooper 対電子が別の波数をもつ Cooper 対状態へと遷移する過程は他の電子状態にも左右されるものである。多体状態を簡潔に記述するため、波数  $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$  に電子が存在する場合を状態ベクトル  $|0\rangle_{\mathbf{k}}$ 、存在していない場合を状態ベクトル  $|1\rangle_{\mathbf{k}}$  のように表すことにし、これらの状態に対する生成消滅演算子を  $\sigma_{\mathbf{k}}^+$ 、 $\sigma_{\mathbf{k}}^-$  のような第二量子化の表記を用いる。1 つの Cooper 対を表す波動関数 (式 2.29) は次のように書ける。

$$|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = u_{\mathbf{k}} |0\rangle_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} |1\rangle_{\mathbf{k}} \quad (2.37)$$

ここで  $u_{\mathbf{k}}$ 、 $v_{\mathbf{k}}$  は、 $\omega_{\mathbf{k}} \equiv |v_{\mathbf{k}}|^2$ 、 $1 - \omega_{\mathbf{k}} \equiv |u_{\mathbf{k}}|^2$  が対状態を占める確率、占めない確率に対応するよう 定義される確率振幅である。簡単のため実数であるとする。多数の Cooper 対が存在する場合の波動関数を式 (2.37) の単純な直積で表すことになると、

$$|\phi_{BCS}\rangle \simeq \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} |0\rangle_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} |1\rangle_{\mathbf{k}}) \quad (2.38)$$

と書ける。次に Hamiltonian は Cooper 対状態間での散乱が起こる際に一定のエネルギー  $V_0/L^3$  だけ下がることを考慮すると、

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{L^3} V_0 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{1}{2} (\sigma_{\mathbf{k}'}^+ \sigma_{\mathbf{k}}^- + \sigma_{\mathbf{k}}^+ \sigma_{\mathbf{k}'}^-) \quad (2.39)$$

$$= -\frac{V_0}{L^3} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sigma_{\mathbf{k}}^+ \sigma_{\mathbf{k}'}^- \quad (2.40)$$

である。波動関数と演算子の内積を取ることで、系の減少エネルギー量の期待値が求まる。計算すると、

$$\langle \phi_{BCS} | \mathcal{H} | \phi_{BCS} \rangle = -\frac{V_0}{L^3} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} \quad (2.41)$$

である。ここで、Cooper 対形成のため Fermi 面から電子を励起させていることによる運動エネルギー増加分 ( $\xi_{\mathbf{k}} \equiv \hbar^2 k^2 / 2m - E_F$ ) を考慮した全エネルギーを  $W_{BCS}$  とすると次のように書ける。

$$W_{BCS} = 2 \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 \xi_{\mathbf{k}} - \frac{V_0}{L^3} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}'} \quad (2.42)$$

この  $W_{BCS}$  を最小化する状態が、真の BCS 基底状態にあたる。 $v_{\mathbf{k}} = \cos\theta_{\mathbf{k}}$ ,  $u_{\mathbf{k}} = \sin\theta_{\mathbf{k}}$  と変数変換し、 $\partial W_{BCS} / \partial \theta_{\mathbf{k}} = 0$  となる状態を計算する。最終的に

$$W_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} (1 - \xi_{\mathbf{k}} / E_{\mathbf{k}}) - L^3 \frac{\Delta^2}{V_0} \quad (2.43)$$

と求まる。ここで  $\Delta$  は次のように定義される記号である。

$$\Delta \equiv \frac{V_0}{L^3} \sum_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} \quad (2.44)$$

そして、BCS 基底状態エネルギー  $W_{BCS}$  と常伝導状態の基底エネルギー  $W_n$  との差が

$$(W_{BCS} - W_n) / L^3 = -\frac{1}{2} Z(E_F) \Delta^2 \quad (2.45)$$

と計算される。この式が表すように、パラメータ  $\Delta$  が有限の値であれば通常の常伝導金属相は基底状態ではなく、電子が対を形成した BCS 基底状態が最も安定であることになる。式 (2.45) は Fermi 準位のすぐ下エネルギー幅  $\Delta$  の領域にある単位体積あたり  $Z(E_F) \Delta$  個の電子対がすべてエネルギー  $E_F - \Delta$  の準位に落ち込み凝集していると解釈出来る。また BCS 基底状態から Cooper 対をひとつだけ破壊した第一励起状態は BCS 基底状態よりエネルギーが  $2\Delta$  だけ高いことが示されており、さらにこのエネルギーギャップ  $\Delta$  は系に電流が流れている場合でも不变であるため、一度電流が流れる状態になった超伝導体内では第一励起エネルギー  $2\Delta$  を超える作用が働く限り BCS 状態を乱されることはない。固体中で電子が抵抗を受ける原因であるフォノンとの非弾性散乱などであっても、Cooper 対を破壊する  $2\Delta$  のエネルギーに至らない場合は抵抗として機能することは無い。これが超伝導と呼ばれる特殊なゼロ電気抵抗を実現しているのである。

### 2.2.3 Eliashberg 理論

前節で見た BCS 理論は微視的な機構から超伝導現象を説明する画期的なものであり、多くの実験事実と合致していたが、一部の Hg や Pb 結晶では正しい予測を与えていないという問題点があった。そこでこの問題点を改善するために BCS 理論を Green 関数の手法を用いてより拡張した、Eliashberg の理論を紹介する。この節では Green 関数について文献 [36]、文献 [37]、文献 [38] などを参照し、Eliashberg 方程式およびギャップ方程式の導出については文献 [39] より引用を行った。

BCS 理論で取り扱った式 (2.40) の Hamiltonian はフォノンに関する演算子が現れておらず、フォノン自由度を考慮していないものである。フォノン自由度を取り入れた Hamiltonian から出発し、電子 Green 関数に対する運動方程式を導出する。Hamiltonian は、電子の生成(消滅)演算子  $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$  ( $c_{\mathbf{k}\sigma}$ )、フォノンの生成(消滅)演算子  $a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$  ( $a_{\mathbf{k}\sigma}$ )、波数  $\mathbf{k}$  で表わされる電子の運動エネルギー  $\xi(\mathbf{k})$ 、波数  $\mathbf{q}$  で表わされるフォノンのエネルギーを  $\omega(\mathbf{q})$ 、フォノン  $\mathbf{q}$  が媒介する電子-フォノンカップリングのエネルギーを  $\alpha(\mathbf{q})$  として、

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \xi(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q},\sigma} \alpha(\mathbf{q}) (a_{\mathbf{q}} + a_{\mathbf{q}}^\dagger) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} \quad (2.46)$$

を用いる。電子 Green 関数は T 積、および虚時間  $\tau$  を用いて次のように定義され、

$$G(\mathbf{k}, \tau - \tau') \equiv -\langle T c_{\mathbf{k}\uparrow}(\tau) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger(\tau') \rangle \quad (2.47)$$

$G(\mathbf{k}, \tau - \tau')$  に関する運動方程式は  $\tau$  で両辺を微分し、各演算子と Hamiltonian との交換関係を用いて計算、 $\phi_{\mathbf{q}}(\tau) \equiv a_{\mathbf{q}}^\dagger(\tau) + a_{-\mathbf{q}}(\tau)$  と定義されるフォノンに関連した Bose 演算子を用いた Green 関数  $\Gamma(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \tau, \tau', \tau'') \equiv -\langle T\phi_{\mathbf{q}}(\tau)c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}(\tau'')c_{\mathbf{k}\uparrow}(\tau') \rangle$  を定義すると、次のように書ける。

$$\left[ -\frac{\partial}{\partial \tau} - \xi(\mathbf{k}) \right] G(\mathbf{k}, \tau - \tau') = \delta(\tau - \tau') + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \alpha(\mathbf{q}) \Gamma(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \tau, \tau', \tau'') \quad (2.48)$$

この運動方程式を解くためには、 $\Gamma(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \tau, \tau', \tau'')$  に関する情報が必要となる。

演算子  $a_{\mathbf{q}}^\dagger, a_{\mathbf{q}}$  に関する運動方程式が同様に求まり、さらにこれを用いて  $\phi_{\mathbf{q}}(\tau)$ 、そして  $\Gamma(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \tau, \tau', \tau'')$  に対する運動方程式が求まる。結果のみを記すと、 $\mathbf{l} \equiv \mathbf{k} + \mathbf{q}$  のように置き換えた波数を用いて

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} - \omega^2(\mathbf{q}) \right] \Gamma(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \tau, \tau', \tau'') = -\frac{2\omega(\mathbf{q})\alpha(\mathbf{q})}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{l}, \sigma} \langle T c_{\mathbf{l}, \sigma}^\dagger(\tau) c_{\mathbf{l}-\mathbf{q}, \sigma}(\tau) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \uparrow}^\dagger(\tau'') c_{\mathbf{k}, \uparrow}^\dagger(\tau') \rangle \quad (2.49)$$

と書ける。これを自由フォノンの Green 関数  $D_0(\mathbf{q}, \tau - \tau')$  に関する運動方程式

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} + \omega^2(\mathbf{k}) \right] D(\mathbf{q}, \tau - \tau') = 2\omega(\mathbf{q})\delta(\tau - \tau') \quad (2.50)$$

を用いて積分形式に書き換える。本来は相互作用を繰り込んだフォノン Green 関数を用いるべきであるが、近似として自由フォノンの Green 関数を用いる。この近似はフォノンの Debye エネルギーが Fermi エネルギーに比べて十分小さいという条件下でのみ正当化される (Migdal 近似)[51]。式 (2.49) の右辺を変形しデルタ関数を含む積分にした後、デルタ関数部分を式 (2.50) により自由フォノン Green 関数へと書き換える。

$$\begin{aligned} & \left[ \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} - \omega^2(\mathbf{q}) \right] \Gamma(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \tau, \tau', \tau'') \\ &= -\frac{\alpha(\mathbf{q})}{\sqrt{N}} \int d\tau_1 2\omega(\mathbf{q})\delta(\tau - \tau_1) \sum_{\mathbf{l}, \sigma} \langle T c_{\mathbf{l}, \sigma}^\dagger(\tau_1) c_{\mathbf{l}-\mathbf{q}, \sigma}(\tau_1) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \uparrow}^\dagger(\tau'') c_{\mathbf{k}, \uparrow}^\dagger(\tau') \rangle \\ &= \left[ \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} - \omega^2(\mathbf{q}) \right] \left( -\frac{\alpha(\mathbf{q})}{\sqrt{N}} \right) \int_0^\beta d\tau_1 D(\mathbf{q}, \tau - \tau_1) \sum_{\mathbf{l}, \sigma} \langle T c_{\mathbf{l}, \sigma}^\dagger(\tau) c_{\mathbf{l}-\mathbf{q}, \sigma}(\tau) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \uparrow}^\dagger(\tau'') c_{\mathbf{k}, \uparrow}^\dagger(\tau') \rangle \end{aligned} \quad (2.51)$$

両辺を比較することにより、

$$\Gamma(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \tau, \tau', \tau'') = \left( -\frac{\alpha(\mathbf{q})}{\sqrt{N}} \right) \int_0^\beta d\tau_1 D(\mathbf{q}, \tau - \tau_1) \sum_{\mathbf{l}, \sigma} \langle T c_{\mathbf{l}, \sigma}^\dagger(\tau) c_{\mathbf{l}-\mathbf{q}, \sigma}(\tau) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \uparrow}^\dagger(\tau'') c_{\mathbf{k}, \uparrow}^\dagger(\tau') \rangle \quad (2.52)$$

と  $\Gamma(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \tau, \tau', \tau'')$  が求まった。右辺の二体 Green 関数を Wick の定理により一体 Green 関数の積へと近似する (平均場近似に相当) と次のようになる。

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{l}, \sigma} \langle T c_{\mathbf{l}, \sigma}^\dagger(\tau) c_{\mathbf{l}-\mathbf{q}, \sigma}(\tau) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \uparrow}^\dagger(\tau'') c_{\mathbf{k}, \uparrow}^\dagger(\tau') \rangle \\ & \simeq \langle T c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}(\tau) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}(\tau_1) \rangle \langle T c_{\mathbf{k}\uparrow}(\tau_1) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger(\tau') \rangle \langle T c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}(\tau) c_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}\downarrow}(\tau_1) \rangle \langle T c_{-\mathbf{k}\downarrow}(\tau_1) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger(\tau') \rangle \\ &= G(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \tau - \tau_1)G(\mathbf{k}, \tau_1 - \tau') - F(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \tau - \tau_1)F^*(\mathbf{k}, \tau_1 - \tau') \end{aligned} \quad (2.53)$$

ここで異常 Green 関数  $F^*(\mathbf{k}, \tau_1 - \tau') \equiv \langle T c_{-\mathbf{k}\downarrow}(\tau_1) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger(\tau') \rangle$  を定義した。

以上の式 (2.48), 式 (2.52), 式 (2.53) より電子 Green 関数に対する運動方程式は、

$$\left[ -\frac{\partial}{\partial \tau} - \xi(\mathbf{k}) \right] G(\mathbf{k}, \tau - \tau') = \delta(\tau - \tau') - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \alpha^2(\mathbf{q}) \int_0^\beta d\tau_1 D(\mathbf{q}, \tau - \tau_1) \quad (2.54)$$

$$\times [G(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \tau - \tau_1)G(\mathbf{k}, \tau_1 - \tau') - F(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \tau - \tau_1)F^*(\mathbf{k}, \tau_1 - \tau')] \quad (2.55)$$

と書ける。さらに Green 関数の Fourier 変換

$$G(\tau - \tau') = \frac{1}{\beta} \sum_n e^{-i\omega_n(\tau - \tau')} G(\omega_n) \quad (2.56)$$

を用いると、電子の正常自己エネルギーを

$$\Sigma(\mathbf{k}, \omega_n) = -\frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{q}, m} \alpha^2(\mathbf{k} - \mathbf{q}) D(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \omega_n - \omega_m) G(\mathbf{q}, \omega_m) \quad (2.57)$$

電子の異常自己エネルギーを

$$\Delta(\mathbf{k}, \omega_n) = -\frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{q}, m} \alpha^2(\mathbf{k} - \mathbf{q}) D(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \omega_n - \omega_m) F(\mathbf{q}, \omega_m) \quad (2.58)$$

と定義することで、運動方程式は最終的に次のようになる。

$$[i\omega_n - \xi(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k}, \omega_n)] G(\mathbf{k}, \omega_n) + \Delta(\mathbf{k}, \omega_n) F^*(\mathbf{k}, \omega_n) = 1 \quad (2.59)$$

異常 Green 関数  $F^*$  の定義式を  $\tau$  で微分することにより、もう一つの運動方程式

$$[i\omega_n + \xi(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k}, -\omega_n)] F^*(\mathbf{k}, \omega_n) - \Delta^*(\mathbf{k}, \omega_n) G(\mathbf{k}, \omega_n) = 0 \quad (2.60)$$

が求まる。式 (2.57)～式 (2.60) は数値的に解くことが可能となった方程式群である。これらを総称して Eliashberg 方程式と呼ぶ。Eliashberg 方程式にはフォノンとの相互作用により生じる電子の正常自己エネルギー、および電子間を媒介するフォノンが時間  $\tau$  に依存する Green 関数で表記され式中に含まれている。この二つの要素はフォノン媒介の電子間相互作用が有限の時間で伝わるという遅延効果を理論に取り入れたことを示しており、その点で BCS 理論を拡張したものと言える。

また、式 (2.58)～式 (2.60) を  $F$  と  $\Delta$  が小さいとして線形化することにより次の方程式が得られる。

$$\Delta(\mathbf{k}, i\epsilon_n) = \frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{q}, m} \alpha^2(\mathbf{k} - \mathbf{q}) D(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\epsilon_n - \epsilon_m) G(-\mathbf{k}, -i\epsilon_m) G(\mathbf{k}, i\epsilon_m) \Delta(\mathbf{k}, i\epsilon_m) \quad (2.61)$$

この式は Eliashberg 理論におけるギャップ方程式と呼ばれる。Eliashberg 理論では、超伝導転移温度がこのギャップ方程式を解いてゼロでない  $\Delta$  が解として得られる最大の温度  $T$  として定義される [51]。

# 第3章 計算理論と計算手法

## 3.1 密度汎関数理論

この章ではまず 3.1.1 節で電子状態、3.1.2 節でフォノン状態に対しての密度汎関数理論 (Density Functional Theory: DFT) に基づく計算方法を述べる。電子状態とフォノン状態は、次節 3.1.3 でわかるように最終的な計算対象である超伝導の物性を計算するのに必要な情報である。

### 3.1.1 電子状態

われわれの身の回りに存在する物質は様々な素粒子で構成され、その素粒子間に働く力によって運動の状態が支配されているというのが現代物理学の視点である。物性を考える上で考慮すべきはそのうち原子核と電子、そしてそれらの間に働く電磁気力である。電子状態を計算する際、原子核と電子の存在位置が最も基本となる変数であるが、原子核と電子の質量比 (陽子の質量:電子の質量 = 1836:1 程度) から原子核は止まっているとし電子はその静止した原子核の作る電磁ポテンシャル中を移動しているとみなす、断熱近似 (Born-Oppenheimer 近似) を導入する。この時相対論、時間依存、スピン自由度を無視した Schrödinger 方程式は次のように書ける。

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \quad (3.1)$$

ここで  $N$  は系内の電子数、 $V$  は原子核の作る Coulomb ポテンシャル、 $U$  は電子間に働く Coulomb ポテンシャル、 $E$  は系全体の固有エネルギー、 $\Psi$  は電子の波動関数である。 $\Psi$  は多体 Fermion 系の波動関数であり、相互作用の無い場合であっても一粒子 Hamiltonian に対する固有関数を成分とした Slater 行列式

$$\Psi = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_1(\mathbf{r}_3) & \cdots \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_3) & \cdots \\ \psi_3(\mathbf{r}_1) & \psi_3(\mathbf{r}_2) & \psi_3(\mathbf{r}_3) & \cdots \\ \vdots & & & \end{vmatrix} \quad (3.2)$$

の形で書かれるものである。相互作用のある場合ではこのような 1 粒子波動関数が定義できないため、何らかの完全系を成す関数系を用意し、関数系の部分集合を選び出してそれらを要素とする Slater 行列式の線形結合で表すことになる [43]。このような波動関数を直に扱って式 (3.1) を計算することは非常に困難である。

ここで Hohenberg と Kohn により示された二つの定理を提示する [40]。

1. 基底状態の系の全エネルギー  $E$  は電子密度  $n(\mathbf{r})$  のユニークな汎関数である

つまり、 $E[n(\mathbf{r})]$  という汎関数の形で表記できる。これが密度汎関数法と呼ばれる所以である。

2.  $E[n(\mathbf{r})]$  を最低値にする電子密度  $n(\mathbf{r})$  が Schrödinger 方程式の真の基底波動関数に対応する真の基底電子密度である。

この二つの定理に従って系の基底エネルギー状態を求めるためには、

- ① 電子密度  $n(\mathbf{r})$  の関数形
- ②  $E[n(\mathbf{r})]$  の具体的な汎関数の形

が必要である。

① の問題に対して 1960 年代半ば Kohn と Sham によって一つの方法が示された。Kohn と Sham は現実の相互作用を含む系と全く同じ電子密度を与えるような、しかし粒子間の相互作用は無いとした仮想的な系 (Kohn-Sham の補助系) を仮定し、この系内での Shrödinger 方程式、Kohn-Sham 方程式を作り出した [41]。しかしあらゆる現実の相互作用を含む系をそのような相互作用のない系で置き換えられるのかという根本的な問題については未だ解決していない [42]。Kohn-Sham 方程式は、粒子間の相互作用が無いと仮定した系なので 1 粒子 Kohn-Sham 波動関数  $\psi_n(\mathbf{r})$  ( $n=1 \sim N$  であり一つ一つは独立している) を用いて次のように書ける。

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{scf}(\mathbf{r}) \right) \psi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

$\{ \psi(\mathbf{r}_1), \psi(\mathbf{r}_2), \dots \}$  を要素とする Slater 行列式が全体の波動関数であり、 $\epsilon_n$  は  $n$  番目の電子についての固有エネルギー、 $V_{scf}(\mathbf{r})$  は次のように定義されるポテンシャル項である。

$$V_{scf}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{XC}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.4)$$

$V(\mathbf{r})$  は  $\mathbf{r}$  にある 1 電子と全原子核との間の Coulomb ポテンシャルであり、二番目の項は 1 電子と系全体の電子が作る電子密度との相互作用、そしてこれに含まれてしまう電子の自分自身との自己相互作用を第三項 ( $E_{XC}(\mathbf{r})$  は後に定義される) で除去している。電子間の直接相互作用の項は無くなり、第二項で平均的な電荷分布から間接的に力を受けるという形に置き換えたことになる。そして上式に含まれる電子密度  $n(\mathbf{r})$  は波動関数を用いて次のようになる。

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n=1}^{N/2} |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (3.5)$$

よく見るとこれらの式 (3.3)～(3.5) は自己撞着な方程式となっている。図示すれば次のようになる。

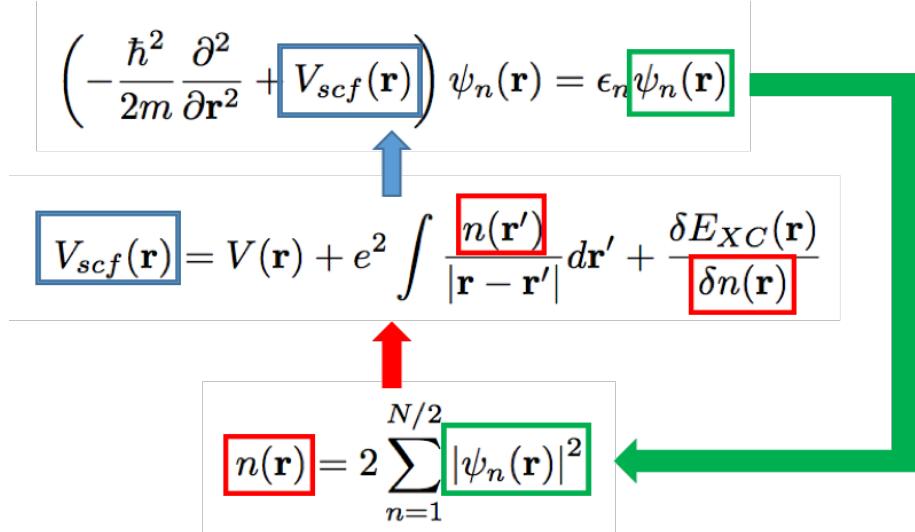


図 3.1

初期値として仮の電子密度  $n(\mathbf{r})$  を与えると 1 ループ後の電子密度  $n'(\mathbf{r})$  が計算出来る。この二つの間の差が一定の基準より小さくなるところで計算を止め、最終的な電子密度をエネルギー汎関数の関数部分に代入する。

② の問題に対しては、上で求まった電子密度及び KS 波動関数を用いて汎関数の形を表現すればよいことになる。

$$E[\{\psi_i\}] = E_{known}[\{\psi_i\}] + E_{XC}[\{\psi_i\}] \quad (3.6)$$

のように、まず解析的に表すことの出来る部分 (順に電子の運動エネルギー、原子核と電子の Coulomb 相互作用、電子間の Coulomb 相互作用、原子間の Coulomb 相互作用) を  $E_{known}[\{\psi_i\}]$  として抜き

出し、

$$E_{known}[\{\psi_i\}] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d\mathbf{r} + \int V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{ion} \quad (3.7)$$

のように書く。残った  $E_{XC}[\{\psi_i\}]$  には他の量子力学的効果を含むようにとるものとする。しかし現在のところ厳密な  $E_{XC}[\{\psi_i\}]$  の形はわかっていないため、必ず何らかの近似が用いられる。例外として正電荷バックグラウンド中の自由電子気体(一様電子ガス)を仮定した系では厳密な汎関数の表式が得られることがわかっている。各空間座標点ごとの汎関数として、その局所における電子密度と同じ密度を持つ一様電子ガス系の汎関数をそのまま用いる、という近似が提唱され現在広く使われている。この近似手法は局所密度近似(LDA)と呼ばれ、本研究では交換相関汎関数としてLDAのものを採用している。二層グラフエンのような場合に層間に働く van der Waals 力は、他のよく用いられる近似 GGA(Generalized Gradient Approximation)では過小評価されるため原子層間距離が実験値より大幅に増加する傾向があり、LDA のほうがより正確であるということが経験的にわかっている。また、結晶は空間周期性を持つことを前提としているが、この時 Bloch の定理から 1 粒子波動関数は(平面波)  $\times$  (周期関数) の形で書ける。平面波はその波数  $k = 2\pi n/a$  の指標がつけられており、 $k$  ごとに独立に KS 方程式を解くことが出来る。

以上の計算を行うことにより固体結晶中での基底 KS 波動関数、およびそれに対応するエネルギー固有値、これを任意の  $k$  ベクトル軸に対してプロットすることでエネルギーバンドが求まる。

### 3.1.2 フォノン状態

前節では原子核が平衡位置に静止していることを仮定し、その時の基底電子状態が計算可能であることを見た。この節では電子状態を既知として、フォノン振動数の計算方法及びそれに必要となるIFCの計算方法について述べる。参考文献[44]～[47]を参照している。

#### フォノン振動数の計算

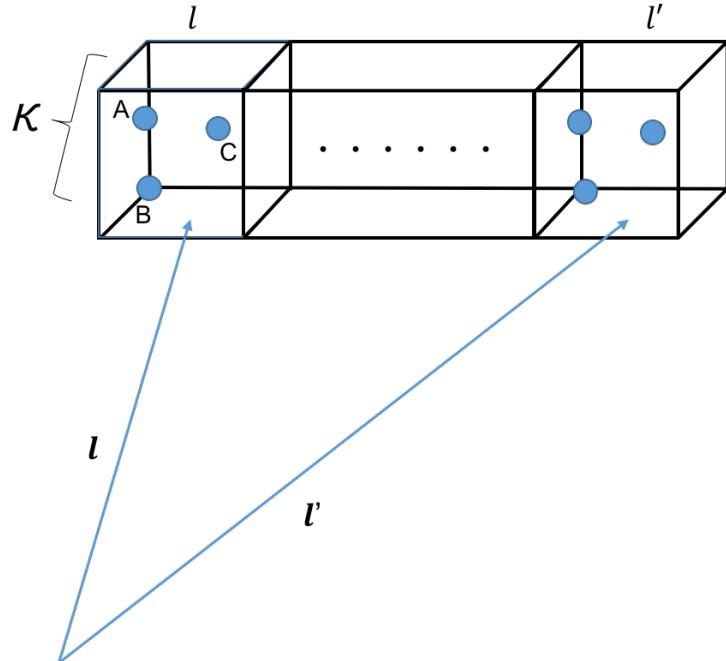


図 3.2 結晶を構成する単位胞の模式図。青い球が一つの原子を表し、単位胞の指標  $l$  とその中の決まった原子位置  $\kappa$  により一意に原子を区別することが出来る。

空間に繰り返し並べられた Bravais 格子を  $l$  や  $l'$  などの指標で区別する。また Bravais 格子  $l$  の決まった一点の位置ベクトルを  $l$  と表記し必要な場合のみ使用する。 $\kappa$  は一つの格子内の原子全てにつ

いてラベルをつけたものである(図3.2参照)。全エネルギーは全原子の平衡位置: $\{\mathbf{R}_{l\kappa}^{eq}\}$ からの変位 $\{\mathbf{u}_{l\kappa}\}$ の関数であり、 $E_{total}(\{\mathbf{R}_{l\kappa}^{eq} + \mathbf{u}_{l\kappa}\})$ と書ける。微小変位としてTaykor展開すると、平衡位置まわりであることから一次微分が0となる。調和近似として二次の項までを残すと、

$$E_{total}(\{\mathbf{R}_{l\kappa}^{eq} + \mathbf{u}_{l\kappa}\}) \simeq E_{total}(\{\mathbf{R}_{l\kappa}^{eq}\}) + \frac{1}{2!} \sum_{l\kappa} \sum_{l'\kappa'} \frac{\partial^2 E_{total}}{\partial \mathbf{u}_{l\kappa} \partial \mathbf{u}_{l'\kappa'}} \mathbf{u}_{l\kappa} \mathbf{u}_{l'\kappa'} \quad (3.8)$$

この時原子 $l\kappa$ に働く力 $\mathbf{F}_{l\kappa}$ は

$$\mathbf{F}_{l\kappa} = -\frac{1}{2} \sum_{l'\kappa'} \frac{\partial^2 E_{total}}{\partial \mathbf{u}_{l\kappa} \partial \mathbf{u}_{l'\kappa'}} \mathbf{u}_{l'\kappa'} \quad (3.9)$$

$$= -\frac{1}{2} \left( \sum_{l'\kappa'(\neq l\kappa)} + \sum_{l'\kappa'(\kappa'=l\kappa)} \right) \frac{\partial^2 E_{total}}{\partial \mathbf{u}_{l\kappa} \partial \mathbf{u}_{l'\kappa'}} \mathbf{u}_{l'\kappa'} \quad (3.10)$$

$$= -\sum_{l'\kappa'(\neq l\kappa)} C_{l\kappa, l'\kappa'} \mathbf{u}_{l'\kappa'} \quad (3.11)$$

ここで $\sum_{l'\kappa'(\neq l\kappa)}$ および $\sum_{l'\kappa'(\kappa'=l\kappa)}$ は同じ物理的状況を表す(原子 $l\kappa$ を $\vec{u}$ 変位させた時にその原子に働く力と原子 $l\kappa$ 以外全てを $-\vec{u}$ 変位させた時に原子 $l\kappa$ に働く力が同じであるという意)ものであることを使い、以後 $\sum_{l'\kappa'(\neq l\kappa)}$ は $\sum_{l'\kappa'}$ と略記することにする。またInternal Force Constants(IFC)として

$$C_{l\kappa, l'\kappa'} \equiv \frac{\partial^2 E_{total}}{\partial \mathbf{u}_{l\kappa} \partial \mathbf{u}_{l'\kappa'}} \quad (3.12)$$

を定義した。これは、単純に原子を微小変位させた時のエネルギー変化から見積もる方法または後に示す密度汎関数摂動理論(DFPT)により求めることが出来る。ここで $\kappa$ 原子の質量を $m_\kappa$ とする、運動方程式は

$$m_\kappa \ddot{\mathbf{u}}_{l\kappa} = -\sum_{l'\kappa'} C_{l\kappa, l'\kappa'} \mathbf{u}_{l'\kappa'} \quad (3.13)$$

$$= -\sum_{l''\kappa'} C_{0\kappa, l''\kappa'} \mathbf{u}_{l''\kappa'} \quad (3.14)$$

となる。ここで結晶の並進対称性より $C_{l\kappa, l'\kappa'}$ は $l$ だけズラした $C_{0\kappa, l''\kappa'}(l'' \equiv l' - l)$ と値は変わらないことを用いた。運動方程式を解くために $\mathbf{u}_{l\kappa}$ の解の形を次のように仮定する。振動数 $\omega$ 、波数 $\mathbf{q}$ の平面波 $e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ を波数 $\mathbf{q}$ について係数 $U_{\mathbf{q}\kappa}$ で重ねあわせたものを考える。位置 $\mathbf{r}$ に $\mathbf{r} = \mathbf{l} + \mathbf{l}_\kappa$ を代入し、この内Bravais格子内での位置ベクトル $\mathbf{l}_\kappa$ による位相ズレは先の係数部分に含めて消してしまう。まとめると、

$$\mathbf{u}_{l\kappa} = \frac{1}{\sqrt{m_\kappa}} \sum_{\mathbf{q}} U_{\mathbf{q}\kappa} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{l} - \omega t)} \quad (3.15)$$

$\frac{1}{\sqrt{m_\kappa}}$ は後の式の簡潔化のためにつけた。これを運動方程式に代入すると、

$$m_\kappa \frac{1}{\sqrt{m_\kappa}} (-\omega^2) \sum_{\mathbf{q}} U_{\mathbf{q}\kappa} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{l} - \omega t)} = -\sum_{l', \kappa'} \frac{1}{\sqrt{m_{\kappa'}}} C_{0\kappa, (l' - l)\kappa'} \sum_{\mathbf{q}} U_{\mathbf{q}\kappa'} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}' - \omega t)} \quad (3.16)$$

より、

$$\omega^2 U_{\mathbf{q}\kappa} = \sum_{\kappa'} \frac{1}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} \sum_{l'} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}' - \mathbf{q} \cdot \mathbf{l})} C_{0\kappa, (l' - l)\kappa'} U_{\mathbf{q}\kappa'} \quad (3.17)$$

$$= \sum_{\kappa'} \frac{1}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} \sum_{l''} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}'' - \mathbf{q} \cdot \mathbf{l})} C_{0\kappa, l''\kappa'} U_{\mathbf{q}\kappa'} \quad (3.18)$$

$$= \sum_{\kappa'} D_{\kappa\kappa', \mathbf{q}} U_{\mathbf{q}\kappa'} \quad (3.19)$$

ここで結晶の並進対称性から $\sum_{l'}$ を $\sum_{l'-l}$ とし、 $l' - l$ を $l''$ に置き換えた。また三番目の等号では次の定義を用いている。

$$D_{\kappa\kappa', \mathbf{q}} \equiv \frac{1}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} \sum_{l''} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}'' - \mathbf{q} \cdot \mathbf{l})} C_{0\kappa, l''\kappa'} \quad (3.20)$$

これを dynamical matrix と呼び、式(10)は dynamical matrix の固有方程式になっている。

以上より、Internal Force Constants( $C_{0\kappa,l''\kappa'}$ )を求める、これを代入した各  $\mathbf{q}$  についての  $D_{\kappa\kappa',\mathbf{q}}$  の行列を対角化することで固有値として振動数  $\omega_{\mathbf{q}}$  が求まることがわかる。また、ラベル  $\kappa$  は Bravais 格子内の原子数 (=N) 個の種類があり、 $C_{0\kappa,l''\kappa'}$  は固定した一つのラベルについて  $3 \times 3$  の行列なので dynamical matrix は  $3N \times 3N$  の行列、固有値  $\omega$  は最大  $3N$  個存在することがわかる。

### 密度汎関数摂動理論による IFC の計算

ここでは前小節で既知のものとして扱った IFC を、密度汎関数摂動理論に基づいて求める方法を示す。まず IFC の定義は次のようにあった

$$C_{I,J} \equiv \frac{\partial^2 E_{total}}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} \quad (3.21)$$

表記を簡潔にするために原子核位置を  $\mathbf{R}_I, \mathbf{R}_J$  と書き直している。1.1 節中で述べたように単純に原子を微小変位させた時のエネルギー変化から見積もることも出来るが、この方法は他の単位胞に存在する原子からの影響を取り入れるために複数の単位胞を含むよう拡大した系で計算することになり一般に計算量が大きくなる。そこで多くの第一原理計算用アプリケーションでは単位胞のみの計算から高精度で IFC を計算可能な密度汎関数摂動理論が用いられている。

ここで、問題を簡単にするために IFC の形を書き換える操作を行う。あるパラメータ  $\lambda$  に依存する Hamiltonian  $H_{\lambda}$  に対して固有値  $E_{\lambda}$  固有関数  $|\psi_{\lambda}\rangle$  が既知である時、エネルギー期待値の定義式は

$$E_{\lambda} = \langle \psi_{\lambda} | H_{\lambda} | \psi_{\lambda} \rangle \quad (3.22)$$

であるが、これを微分することで簡単に次の公式(固有エネルギーの 1 階微分値を書き換える Hellmann-Feynman の定理)が求まる。

$$\frac{\partial E_{\lambda}}{\partial \lambda} = \langle \psi_{\lambda} | \frac{\partial H_{\lambda}}{\partial \lambda} | \psi_{\lambda} \rangle \quad (3.23)$$

今、 $\lambda$  は原子核位置  $\mathbf{R}_I, \mathbf{R}_J, \dots$  として、Hamiltonian には式(3.1)のもの(本来含まれているべき原子核位置の変数を  $V(\mathbf{r})$  に含めた  $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ 、そして新たに原子核間のポテンシャル  $E_N(\mathbf{R})$  を追加した)を代入すると、

$$\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} = \int \Psi(\mathbf{r}) \frac{\partial H_{\mathbf{R}}}{\partial \mathbf{R}_I} \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.24)$$

$$= \int n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} + \frac{\partial E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (3.25)$$

となる。さらに  $\mathbf{R}_J$  で偏微分すると IFC の定義式と一致する形となる。

$$\frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} = \int \frac{\partial n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_J} \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} + \int n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} d\mathbf{r} + \frac{\partial^2 E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} \quad (3.26)$$

右辺の内、未知であるのは  $\partial n(\mathbf{r})/\partial \mathbf{R}_I$  の項だけである。

よって、電子密度  $n(\mathbf{r})$  の原子位置  $\{\mathbf{R}_I\}$  に対する線形応答  $\partial n(\mathbf{r})/\partial \mathbf{R}_I$  を求めることが必要となる。 $I$  番目原子の平衡位置  $\mathbf{R}_I^{eq}$  及び平衡位置からの変位を  $d\mathbf{R}_I$  とする。原子が平衡位置にある時の電子状態については 3.1.1 節で求めることができる事を見た。ここでは基底状態の情報を用いて微小変位に対する電子密度の応答を計算出来る(=摂動論)ことを見る。3.1.1 節の式(3.3)～(3.5)に含まれる  $V_{scf}(\mathbf{r}), \epsilon_n, \psi_n(\mathbf{r}), n(\mathbf{r})$  は原子の位置に左右されるものであり、これらの物理量を  $\{\mathbf{R}_I\}$  に関する

$$F_{\mathbf{R}_I^{eq} + d\mathbf{R}_I}(\mathbf{r}) \simeq F_{\mathbf{R}_I^{eq}}(\mathbf{r}) + \sum_I \frac{\partial F_{\mathbf{R}_I}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{R}_I \quad (3.27)$$

$$\equiv F(\mathbf{r}) + \Delta \mathbf{R}_I \quad (3.28)$$

のような表記を用いて展開したものを代入し一次までを残すと、

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{scf}(\mathbf{r}) - \epsilon_n\right)\Delta\psi_n(\mathbf{r}) = -(\Delta V_{scf} - \Delta\epsilon_n)\psi_n(\mathbf{r}) \quad (3.29)$$

$$\Delta V_{scf}(\mathbf{r}) = \Delta V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \left(\frac{dv_{xc}(n)}{dn}\right)_{n=n(\mathbf{r})} \Delta n(\mathbf{r}) \quad (3.30)$$

$$\Delta n(\mathbf{r}) = 4 \operatorname{Re} \sum_{n=1}^{N/2} \psi_n^*(\mathbf{r}) \Delta\psi_n(\mathbf{r}) \quad (3.31)$$

ここで一般にエネルギーの一次摂動は次のように書ける。

$$\Delta\epsilon_n = \langle \psi_n | \Delta V_{scf}(\mathbf{r}) | \psi_n \rangle \quad (3.32)$$

これらの4式をまとめると次の図3.3のようになり、自己撞着な方程式群となる。これらを解くことで原子核Iの変位に対する $\Delta n(\mathbf{r})$ が求まる。全ての原子核について同様にした後、式(3.26)に代入するとIFCが計算出来る。ちなみに式(3.29)は $n=1 \sim N/2$ の $N/2$ 個の連立方程式で、基底として $\{|\phi_j\rangle\}$ ( $j=1 \sim m$ )のm個の平面波で $|\psi_n\rangle = \sum_{j=1}^m |\phi_j\rangle$ のように展開している場合、 $NM/2$ 次元の問題となっている。

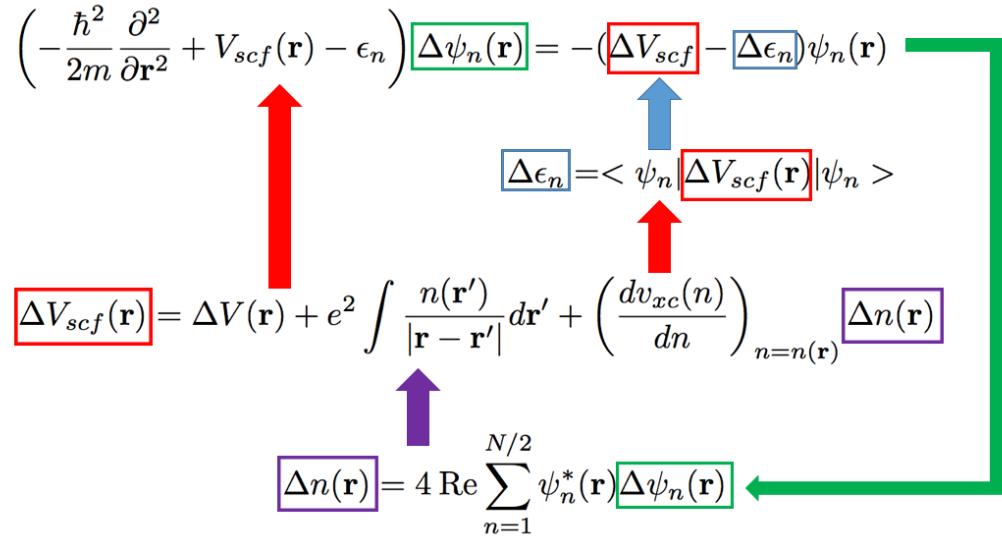


図 3.3

### 3.1.3 電子-フォノン カップリング

この節では主に[48]を参考とした。超伝導では本来 Coulomb 力で反発し合う電子同士に、何らかの正の引力が働きペアを形成することが必要とされる。ここではフォノンを媒介にした引力機構のみを考えることにする。電子がフォノンを受け渡しすることでそのフォノンの持つ運動量、例えば $\mathbf{q}$ がやり取りされるが、この時電子はある固有状態 $|\mathbf{k}\rangle$ から $|\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle$ へと移ることになる。この散乱確率は系全体の Hamiltonian  $\mathcal{H}$  の行列要素  $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathcal{H} | \mathbf{k} \rangle$  の非対角要素にあたり、値が大きければその状態間を遷移する電子は $\mathbf{q}$ の運動量を持つフォノンと相互作用する確率が高いといえる。しかし、 $|\mathbf{k}\rangle$ は断熱近似下での $\mathcal{H}$ の固有状態として定義されているものなので、断熱近似の範囲で Hamiltonian を扱う限り非対角要素は全て厳密に0である。非断熱項としては、原子核の変位によるポテンシャルの変化が最も大きいものなので、これを取り入れれば $\langle \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q},j} | dV_{SCF}/d\mathbf{R}_I | \psi_{\mathbf{k},i} \rangle$ となる。この遷移確率を全原子の変位について合計し、比例係数を付けた値は電子-フォノン係数と呼ばれ、

$$g_{\mathbf{k},i, \mathbf{k}+\mathbf{q},j}^{\mathbf{q},\nu} = \sum_I \left( \frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{q},\nu}} \right)^{\frac{1}{2}} \left\langle \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q},j} \left| \frac{dV_{SCF}}{d\mathbf{R}_I} \right| \psi_{\mathbf{k},i} \right\rangle \quad (3.33)$$

のように定義される [49]。 $dV_{\text{SCF}}/d\mathbf{R}_I$  は既に前節の DFPT 計算により求められることがわかっている量である。また、実験的に観測可能なフォノン linewidth: $\gamma_{\mathbf{q}\nu}$  という物理量が次の式で書き表される。

$$\gamma_{\mathbf{q}\nu} = 2\pi\omega_{\mathbf{q}\nu} \sum_{ij} \int \frac{d^3k}{\Omega_{BZ}} \left| g_{\mathbf{k}i, \mathbf{k}+qj}^{\mathbf{q}\nu} \right|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k},i} - \epsilon_F) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+qj} - \epsilon_F) \quad (3.34)$$

フォノンが媒介する電子-電子の相互作用は、フォノン振動数  $\omega$  の関数として次の式で定義されるような Eliashberg 関数によって評価される。

$$\alpha^2 F_{\mathbf{k}i, \mathbf{k}+qj}(\omega) \equiv N(\epsilon_F) \frac{1}{N_q} \sum_{\mathbf{q}\nu} \left| g_{\mathbf{k}i, \mathbf{k}+qj}^{\mathbf{q}\nu} \right|^2 \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\nu}) \quad (3.35)$$

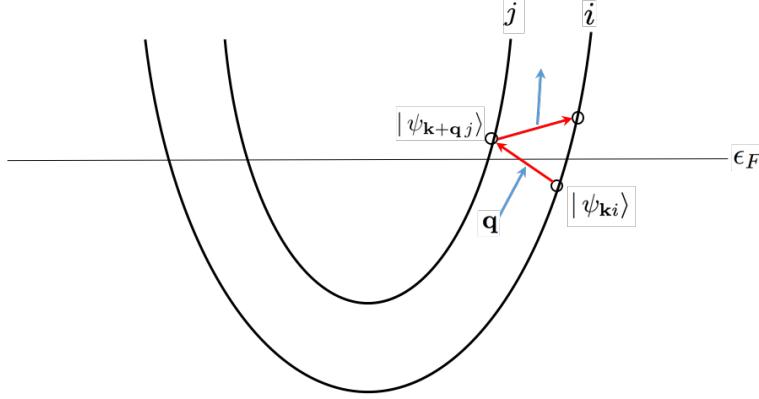


図 3.4 エネルギーバンド上における、フォノンによる電子状態遷移の概念図

$N_q$  は考慮する  $\mathbf{q}$  点の数に比例して総和が増加してしまうのを防ぐための規格化因子である。インデックス  $ki, \mathbf{k} + qj$  はその電子がバンド図上でどの  $\mathbf{k}$  点のどの固有値に属しているかを一意に表すが、超伝導の Cooper 対を形成できるのは Fermi 面のほぼ直上ののみの電子同士であることを考えると、その固有値が Fermi エネルギー  $\epsilon_F$  付近に対応する  $|\psi_{ki}\rangle, |\psi_{k+qj}\rangle$  の状態のみについて式 (3.35) を計算すればよい (図 3.4)。多くの超伝導体では  $\mathbf{k}$  について等方的であり、Eliashber 関数を  $\mathbf{k}$  について和を取って  $\mathbf{k}$  依存性が露わにならないよう簡略化した、the isotropic Eliashberg function(等方的 Eliashberg 関数): $\alpha^2 F(\omega)$  を超伝導の評価に用いることが多い。 $\alpha^2 F(\omega)$  の具体的な定義式は次に示す。

$$\alpha^2 F(\omega) = \sum_{\mathbf{k}ij} \frac{\delta(\epsilon_{\mathbf{k}i} - \epsilon_F)}{N(\epsilon_F)} \frac{\delta(\epsilon_{\mathbf{k}+qj} - \epsilon_F)}{N(\epsilon_F)} \alpha^2 F_{\mathbf{k}i, \mathbf{k}+qj}(\omega) \quad (3.36)$$

$$= \frac{1}{N(\epsilon_F)} \frac{1}{N_q} \sum_{\mathbf{q}\nu, \mathbf{k}ij} |g_{\mathbf{k}i, \mathbf{k}+qj}^{\mathbf{q}\nu}|^2 \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\nu}) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}i} - \epsilon_F) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+qj} - \epsilon_F) \quad (3.37)$$

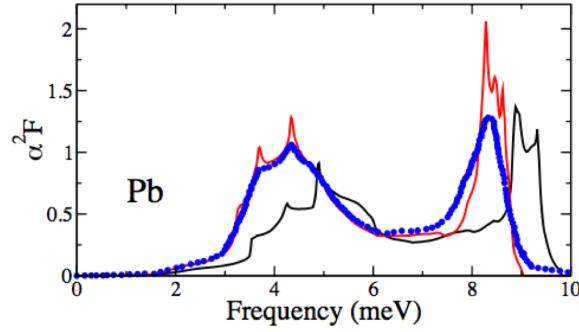


図 3.5 青いドットが実験値を表す。黒いラインはスピン軌道相互作用を考慮しない場合、赤いラインがスピン軌道相互作用を考慮した場合の数値計算結果である。[48]

図 3.5 は Pb(鉛) の  $\alpha^2 F(\omega)$  について、実験で得られた結果とこれまで示した式に基づく第一原理計算の結果の比較である。Pb は重い元素であるためスピン-軌道相互作用を考慮する必要はあるが、実験と計算が見事に一致しているのがわかる。ここで振動数  $\omega$  が小さいほどそのフォノンが電子間のペアリングを仲介するのに適していることを考慮して、 $1/\omega$  の因子を掛けて積分した値  $\lambda$  を定義してみる。

$$\lambda \equiv 2 \int d\omega \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \quad (3.38)$$

無次元量  $\lambda$  は電子-フォノン Coupling による電子-電子ペアリングの平均的な強さをただ一つの値に繰り込んだ量になっているとみなすことが出来る。これは大まかに超伝導状態への成りやすさ、つまり超伝導転移温度  $T_c$  と正の相関がある値であろう。また、ここまででは引力機構のみに着目し全く考慮して来なかつたが本来固体中の電子には電子間の Coulomb 反発力という斥力が存在する。超伝導を阻害する要因として考えられるこの電子間の Coulomb 反発力の大きさを  $\mu^*$  という一つ値で表すことになると、 $\mu^*$  は  $T_c$  と負の相関がある値になるはずである。実際  $T_c$ 、 $\mu^*$  の様々な値に対して Eliashberg 理論で導かれた第一原理のギャップ方程式 (Eliashberg 方程式) を数値的に解いて得られる  $\lambda$  の値を幾つか計算し、そのデータを統計的に解析すると  $T_c$  と  $\lambda$ 、 $\mu^*$  の値には簡潔な式で表される関係があることが示される。具体的には 1968 年 McMillan[50] により導かれた次の公式がある。

$$T_c = a \exp \left[ -\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right] \quad (3.39)$$

$$a = \frac{\Theta_D}{1.45} = \frac{\langle \omega \rangle}{1.20} = \frac{\omega_0}{1.73} \quad (3.40)$$

ここで  $\Theta_D$  は Debye 温度、 $\langle \omega \rangle$  はフォノン振動数の平均  $\frac{2}{\lambda} \int d\omega \alpha^2(\omega) F(\omega)$  で定義される値、 $\omega_0$  はフォノンの最大振動数を表す。McMillan の論文 [50] ではこれらの 3 つの値は線形の関係にありどれを用いても構わないという表現がなされており、実験的に観測しやすいという理由で Debye 温度  $\Theta_D$  を採用した式で実験値との整合性を議論している。しかし、さらに多くの実験データと計算結果を比較すると、 $a$  の物理量としては  $\langle \omega \rangle$  を含んだものを用いるのが最も良いということを Dynes が指摘した [52]。

$$T_c = \frac{\langle \omega \rangle}{1.20} \exp \left[ -\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right] \quad (3.41)$$

さらに 1975 年 Allen と Dynes により、式 (3.41) は  $\lambda < 1.5$  の範囲内では極めて正確な  $T_c$  予測を与えるが、 $\langle \omega \rangle$  を次の式のような  $\omega_{\log}$  に置き換えることにより  $\lambda \leq 1.5$  の範囲内できさらに精密な  $T_c$  予測が可能であると提唱された。[53]。

$$T_c = \frac{\omega_{\log}}{1.2} \exp \left[ -\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right] \quad (3.42)$$

$$\omega_{\log} \equiv \exp \left[ \frac{2}{\lambda} \int d\omega \frac{\log \omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega) \right] \quad (3.43)$$

最後の超伝導転移温度予測式は既存の超伝導転移温度の理論計算においてもっとも広く使われているものであり、ギャップ方程式の計算を行わなくとも高精度で  $T_c$  の大きさを推定することが出来る。

もちろん全ての超伝導体に適用出来るわけではなく、統計解析の元となった Eliashberg 理論で前提とされる  $\Theta_D/E_F \ll 1$  を満たす範囲内に限られている。また電子間の Coulomb 反発力を表す  $\mu^*$  は既知の物質の実験値  $T_c$ 、 $\lambda$  と辻褱が合うように決めたものを使用する経験的パラメータであり、これを使い続ける限り完全な第一原理計算とは言えないという問題点もある [51]。

## 3.2 計算手法

3.2.1 節では、本研究で主に用いたフリーソフトウェアパッケージ Quantum Espresso ver 6.0について、そのソースコード使用の流れと求まる物理量について詳しく紹介している。3.2.2 節では、Quantum Espresso の電子-フォノン計算に存在する計算コストや計算精度にまつわる問題点と、解決策として導入された追加ソフトウェア EPW(Electron-Phonon Wannier)[88]について紹介する。また、これらのソフトウェア使用上の注意点を付録にて紹介している。

### 3.2.1 Quantum Espresso

Quantum Espresso では全ての基本となる電子状態を pw.x というソースコードにより、3.1.1 節で示した scf(self consistent field) 計算で求める事ができる。ここで結晶中の電子状態を表す波動関数は、次のような平面波  $e^{i\mathbf{kr}}$  および結晶と同じ周期を持つ周期関数  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  の積の形で書ける。

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{kr}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.44)$$

波数  $\mathbf{k}$  としては第一 Brillouin ゾーンを等間隔で区切った grid 上の格子点の逆空間座標を使用する。計算精度と計算コストは grid の細かさに大きく依存し、この grid 点を  $\mathbf{k}$  点と呼ぶことにする。また、pw.x では式 (3.44) に含まれている周期関数を、

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.45)$$

のように平面波で Fourier 展開する。波数  $\mathbf{G}$  は全ての逆格子ベクトルを表すものである。式 (3.44) に式 (3.45) を代入すると、

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad (3.46)$$

となる。この式は、1 つの波数  $\mathbf{k}$  に対して無限個の逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  を考慮しなければならないことを表している。ここで平面波  $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}$  は波数  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$  が大きくなるほど実空間上で短い周期の振動を示し、波動関数の形をより細部まで表現するものである。逆に、物理量を計算する際に重要なのは波数  $\mathbf{k} + \mathbf{G}$  が小さい項である。pw.x では切断エネルギー(カットオフエネルギー)のパラメータを指定し、この値以上の運動エネルギーを持つ平面波を全てカットすることで計算精度を保つつつ計算コストを抑えることができる。しかし、短い周期振動の平面波をカットすることで問題となるのは、原子のもつ複雑な内核電子軌道を表現することが出来なくなることである。ここで内核電子は物理的性質を計算する上で重要では無いため、滑らかな電子密度関数で置き換えるという近似を用いることが多い。この近似を用いて表現された原子核ポテンシャルを擬ポテンシャルと呼ぶ。本研究ではノルム保存型の擬ポテンシャルを使用した。

さらにこの電子状態を用いて、ph.x のソースコードにより逆空間の grid 上でフォノンの固有振動数  $\omega_q$  を計算する事ができる。フォノン計算に用いる逆格子空間 grid は  $\mathbf{q}$  点と区別して呼ぶこととする。ph.xにおいて電子-フォノンカップリングを計算するよう設定を加えてやれば、これまでの  $\mathbf{k}$  点上の電子状態、 $\mathbf{q}$  点上のフォノン状態などの情報を読み込んで自動で各  $\mathbf{q}$  点上の linewidth: $\gamma$ , 電子-フォノンカップリング定数: $\lambda_q$  が計算可能である。これらのソースコードが実行するのは密度汎関数理論、Eliashberg 理論に基づく各数式の数値計算であり、その具体的な内容は 2 章、3 章にて示した通りである。

電子バンド図、電子状態密度などは scf 計算の後、pw.x の計算方法を別に指定(順に calculation='bands'、calculation='nscl')することで計算出来、gnuplot による描画のために band.x と dos.x のソースコードを実行した。さらに各原子軌道に射影した電子状態密度については projwfc.x を用いて計算した。フォノンバンド図、フォノン状態密度については、ph.x による計算後、q2r.x により IFC を Fourier 変換し実空間上の連続的関数に補間した後、matdyn.x による逆 Fourier 変換を行って元

の逆空間上の関数として構築し直して得られる結果を描画している。本研究では q2r.x での acoustic sum rule として “simple” メソッドを用いた。さらに各原子ごとについての射影されたフォノン状態密度は Quantum Espresso ver 5.2.0 に搭載可能な QHA という外部パッケージを用い、フォノンバンドの射影には弊研究室オリジナルの java によるスクリプトを使用している。

最後に、得られたフォノン状態密度を用いて、lambda.x というソースコードにより、各  $\mathbf{q}$  点上で求まっていた linewidth を合計し isotropic Eliashberg 関数  $\alpha^2 F(\omega)$ 、これを  $1/\omega$  というファクターで積分した電子-フォノンカップリング定数  $\lambda$ (これは各  $\mathbf{q}$  点上で求まっている  $\lambda_q$  の直接の合計  $\sum_q \lambda_q$  と一致しなければならない) が計算される。さらに McMillan-Allen-Dynes 公式により超伝導転移温度が自動的に計算される。第 5 章の結果に示す図には各フォノンエネルギーごとの  $\lambda$  が示されているが、これはオリジナルの python スクリプトにより得たものである。

### 3.2.2 EPW

前節で紹介した ph.x による電子-フォノンカップリング計算は、理論自体に欠陥がある訳ではないが、重大な問題点がある。それはフォノン状態の計算が多くの計算コストを要求するものであり、電子-フォノンの結果を十分収束させるほどの精度で計算を行うには莫大な時間と計算資源を消費してしまう。例えば、ボロンドープされたダイヤモンドに対する計算では、2007 年当時のスーパーコンピューターを持ってしても 1 年 5 ヶ月という時間が掛かったという [89]。つまり、通常の範囲での  $\mathbf{q}$  点 grid 上で計算されたフォノンを基にした電子-フォノン計算は収束しておらず、信頼性に乏しいとされる。この問題点を回避するには、少ない  $\mathbf{q}$  点を何らかの正当な近似により補間してやれば良い。ph.x では電子状態の  $\mathbf{k}$  点について電子-フォノン計算時に細かい  $\mathbf{k}$  点を用いて行うという補間方法は実装されているが、 $\mathbf{q}$  点に関して同様に行なうことは出来ない。以下、EPW による具体的な補間方法について文献 [89] より引用したものを紹介する。

まずはこれまで見て来たような、少ない  $\mathbf{q}$  点 grid 上での電子-フォノン計算をそのまま実行する。電子の波動関数を  $|n\mathbf{k}\rangle$ 、フォノンによるポテンシャル変化の演算子を  $\partial_{\mathbf{q}\nu} V$  として、電子-フォノン行列要素を  $g_{mn,\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$  は、

$$g_{mn,\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \langle m\mathbf{k} + \mathbf{q} | \partial_{\mathbf{q}\nu} V | n\mathbf{k} \rangle \quad (3.47)$$

と定義される。電子バンド指標を  $n, m$ 、フォノンバンド指標を  $\nu$  とした。ここで扱われている波動関数は全て Bloch 関数を基底として表されたものであり、式 (3.47) を Bloch 表示の波動関数、フォノン演算子、電子-フォノン行列要素などと呼ぶことにする。EPW ではこの Bloch 表示から、波動関数を Wannier90[75] による Fourier 変換で各原子のタイトバインディング軌道に射影した Wannier 表示へと移る。具体的には、逆格子ベクトル  $\mathbf{k}$  から実空間の格子ベクトル  $\mathbf{R}_e$  を変数とする波動関数表示  $|n'\mathbf{R}_e\rangle$  へと次のように Fourier 変換する。

$$|n\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{N_e} \sum_{n'\mathbf{R}_e} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_e} U_{nn',\mathbf{k}} |n'\mathbf{R}_e\rangle \quad (3.48)$$

ここで  $U_{nn',\mathbf{k}}$  はユニタリ行列を用いる。ユニタリ行列に何を用いるかということに関して任意性が存在するが、これは変換後のタイトバインディング軌道から計算した電子バンド図が元の Bloch 表示のものと一致、かつ Wannier 関数の空間的広がりが最小になる(最局在 Wannier 関数)ように決定されるものである。逆に言うと、一致していれば同じ電子状態を表現出来ているとして近似が正当化されることになる。次にフォノンの演算子について、Bloch 表示の波動関数におけるフォノン演算子  $\partial_{\mathbf{q}\nu} V(\mathbf{r})$  が線形応答理論から求まることは 3.2.2 節で示した通りだが、波動関数を Wannier 表示へと置き換えることによって Wannier 表示のフォノン演算子  $\partial_{\kappa, \mathbf{R}_\rho} V(\mathbf{r})$  が求まる。

$$\partial_{\mathbf{q}\nu} V(\mathbf{r}) = \sum_{\kappa, \mathbf{R}_\rho} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_\rho} \mathbf{u}_{\mathbf{q}\kappa}^\nu \cdot \partial_{\kappa, \mathbf{R}_\rho} V(\mathbf{r}) \quad (3.49)$$

ここで  $\mathbf{u}_{\mathbf{q}\kappa}^\nu$  はフォノン固有振動の変位ベクトルである（表記を簡潔にするため質量項などの定数を取り込んでいる）。式(3.48)と式(3.49)を式(3.47)に代入することで

$$g_{mn,\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \langle m\mathbf{k} + \mathbf{q} | \partial_{\mathbf{q}\nu} | n\mathbf{k} \rangle \quad (3.50)$$

$$= \frac{1}{N_e^2} \sum_{n'm'} \sum_{\mathbf{R}_e \mathbf{R}'_e \mathbf{R}_\rho} e^{i[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_e - \mathbf{R}'_e) + \mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_\rho - \mathbf{R}'_e)]} \mathbf{u}_{\mathbf{q}\kappa}^\nu \cdot U_{mm', \mathbf{k} + \mathbf{q}} \langle m' \mathbf{R}'_e | \partial_{\kappa, \mathbf{R}_\rho} V | n' \mathbf{R}_e \rangle U_{nn', \mathbf{k}}^\dagger \quad (3.51)$$

のような形になり、右辺に含まれる行列要素を Wannier 表示の電子-フォノン行列要素と呼ぶ。簡単のため並進対称性から次のように置き換える。

$$\langle m' \mathbf{R}'_e | \partial_{\kappa, \mathbf{R}_\rho} V | n' \mathbf{R}_e \rangle = \langle m' \mathbf{0}'_e | \partial_{\kappa, \mathbf{R}_\rho - \mathbf{R}'_e} V | n' \mathbf{R}_e - \mathbf{R}'_e \rangle \quad (3.52)$$

実空間格子ベクトルで表記されたタイトバインディング軌道、フォノン演算子はそれぞれ図のように空間的に局在された形を持つ。

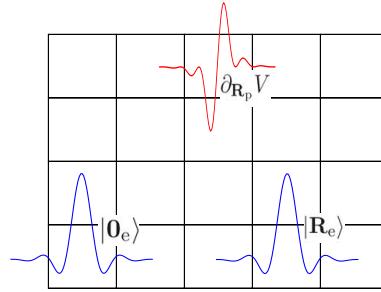


図 3.6 Wannier 表示された波動関数とフォノン演算子の模式図。正方形の枠一つ一つが単位胞を表す [89]。

ここで Fourier-Wannier 変換した強みが発揮される。各波動関数、フォノン演算子がこのように局在した形で表されているのならば、式(3.52)の内積計算において、離れた単位胞に局在しているもの同士の内積は全て 0 とみなすことが出来る。この操作により電子-フォノン行列要素の計算量を著しく抑えることが可能となる。(Bloch 表示では非局在化した波動関数とフォノン演算子を扱っていたのでこのような近似は行うことができなかった。Fourier-Wannier 変換により、行列要素に大きく影響を与える(波動関数、演算子)の組み合わせと与えない組み合わせを分離することが出来、影響の少ないものを切り捨てることが可能となったというわけである。)

計算の流れとしては、まず coarse ( $k, q$ ) grid 上での Bloch 表示を式(3.48)および式(3.49)の逆変換を用いて Wannier 表示にする。次に式(3.52)を上で述べた近似により計算する。最後に式(3.51)を fine ( $k, q$ ) grid 上で計算することで、細かい逆空間 mesh 上の電子-フォノン行列要素が求まる。この後に行う Eliashberg 関数や  $\lambda$  の計算方法に変更は無い。具体的な計算実行手順としては、まず同一ディレクトリ内で pw.x による coarse  $k$  grid 上の scf 計算、および nscf 計算を実行する。次に epw.x を el-ph='true', phonselfen='true', a2f='true' などと指定して実行することで isotropic な Eliashberg 関数、そして  $\lambda$  が求まる。

また、本研究で一度だけ用いた異方的 Eliashberg 方程式の EPW による数値計算については文献[90]などを参照されたい。

# 第4章 先行研究

この章では主にグラフェン超伝導の先行研究について紹介する。まずはその元祖であるグラファイト系超伝導について4.1節でその歴史と特徴を述べる。4.2節で現在までに発表されたグラフェン系超伝導に関する先行研究を紹介し、超伝導発現を左右する要素について詳しく見ることにする。4.3節で室温超伝導について述べる。

## 4.1 グラファイト超伝導

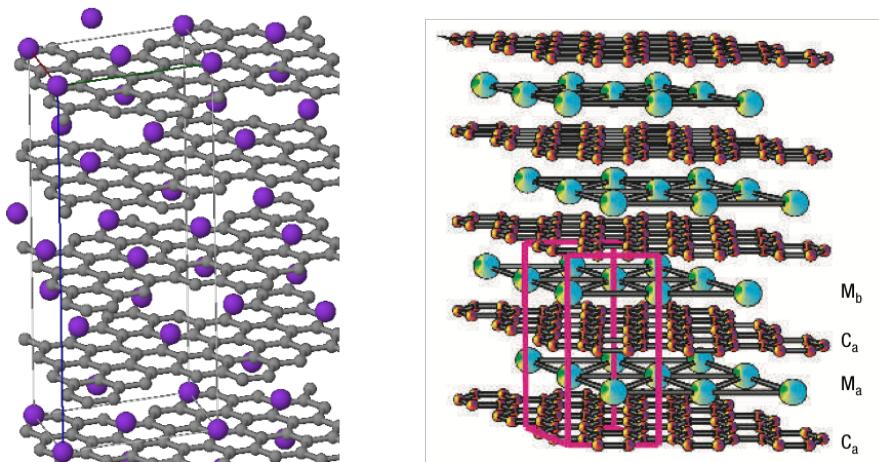


図 4.1 KC<sub>8</sub>(左)[54] と CaC<sub>6</sub>(右)[59] の模型図

初めてグラファイトにおける超伝導が観測されたのは、1965年のN. B. Hannayらによる功績である[55]。アルカリ元素であるK, Rb, Csを層間に挟んだ構造:GICs(Graphite Intercalation Comopounds)を持つKC<sub>8</sub>, RbC<sub>8</sub>, CsC<sub>8</sub>という物質であり、その転移温度 $T_c$ (K)は順に0.020~0.135, 0.023~0.151, 0~0.55であった。アルカリ金属を層間に挟むことで伝導電子がドーピングされ、元々半金属であるグラファイトのFermiエネルギー付近に、超伝導に寄与出来る電子が供給されたことが大きな要因とされた。しかし、より電子をドーピングするはずのLiやNaについては、LiC<sub>6</sub>のような構造で超伝導体とならない。高圧下でのみ合成可能なLiC<sub>2</sub>( $T_c = 1.9\text{ K}$ [56])やNaC<sub>2</sub>( $T_c = 5.0\text{ K}$ [57])など添加元素比率を上昇させた構造でのみ超伝導体になることがわかった。このように添加元素の種類を変えることで超伝導体への成りやすさが変化することに着目したN. EmeryらによってCa元素を層間に持つGICsであるCaC<sub>6</sub>が $T_c = 11.5\text{ K}$ で超伝導体になる[58]こと、さらに同時にT. E. WellerらによってYbC<sub>6</sub>( $T_c = 6.5\text{ K}$ )が超伝導体となる[59]ことが発見された。この発見を受けてM. CalendaとF. MauriはDFT計算などによりCaC<sub>6</sub>はフォノンを媒介にした超伝導機構であること、超伝導の主な要因はC原子の面外振動モードとCa原子の面内振動モードのフォノンであること、そしてC原子の面外振動モードはFermi面を添加原子由来のILバンド(Inter Layer バンド)が横切っている場合にのみ超伝導に寄与することなどを明らかにした[60]。

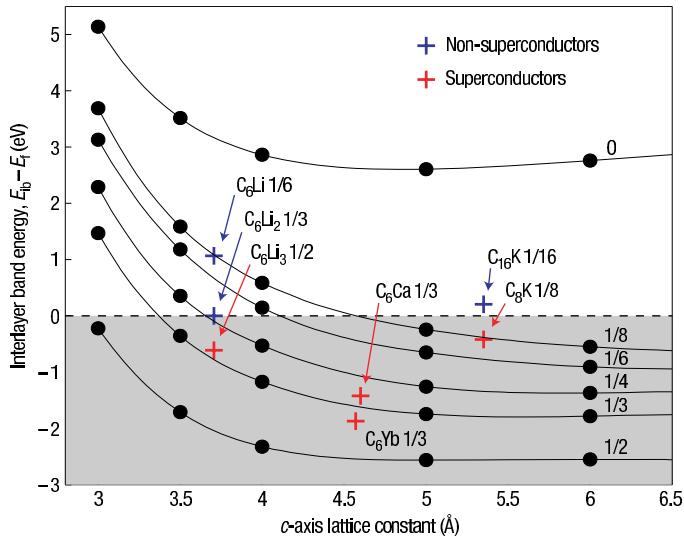


図 4.2 “Cambridge criterion”と呼ばれる図。縦軸は IL バンドの底と Fermi エネルギーの差を取ったもので、赤い+は超伝導体になるもの、青い+はならないものを示している [61]。

IL バンドの重要性を物語るのは図 4.2 である。それまでに発見されていた GICs 系を IL バンドが Fermi エネルギーを横切るかどうかで分類したものである。薄く影で塗られた部分にある物質は IL バンドが Fermi エネルギーの位置に存在するもので、見事に超伝導体になるかどうかがはっきり分かれている。この図は後に GICs 系の論文で広く使われるようになり、発表者らの所属する Cavendish 研究所がある Cambridge に因んで “Cambridge criterion” と呼ばれるようになった。

その後 Ca と同じアルカリ土類金属に属する Sr について GICs の  $SrC_6$  が  $T_c = 1.65\text{ K}$  で超伝導を示す [62] こと、 $BaC_6$  が  $T_c = 0.065\text{ K}$  という極低温で超伝導となる [63] ことが実験的に確かめられた。これまでの GICs 系超伝導体についてまとめた次の図 4.3 から、新たに超伝導転移温度を左右する要素が見て取れる。まずはグラファイトの層間距離で、距離が近いほど転移温度が高く超伝導体になりやすい傾向がある。これは添加原子とグラファイト層が近づくほど相互作用をしやすく電子-フォノンのカップリングが強化されることから納得出来る。また  $CaC_6$  型の構造を持つ物質が  $KC_8$  型の構造の GICs より超伝導に有利である傾向も見られるが、これは C 原子 1 つあたりに対する添加原子の割合、つまり電子ドープ量の割合が増えることが要因とされる。

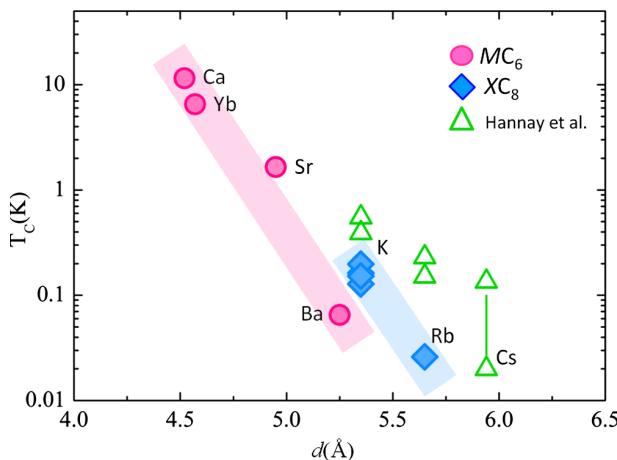


図 4.3 GICs について、グラファイトの層間距離  $d(\text{\AA})$  と転移温度  $T_c(\text{K})$  の比較。赤い丸は  $CaC_6$ 、青い四角は  $KC_8$  と同様な構造 (図 4.1) を取ることを表す [63]。

## 4.2 グラフェン超伝導

前節で見たようにグラファイト系での超伝導体が発見され研究が進められていく中、2004年にそのグラファイト一層のみを取り出した二次元結晶、グラフェンが発見された。グラフェンではグラファイトと同じ理由によりそのままでは超伝導体にならないが、グラファイトと同じように電子ドーピングにより超伝導を発現させることが出来るのではないかと期待されていた。

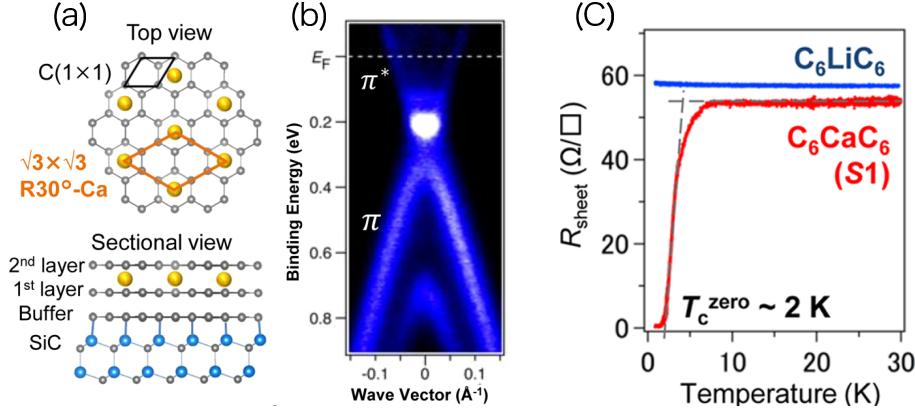


図 4.4 (a) $C_6CaC_6$  の模型図。(b)ARPES 測定による二層グラフェンのエネルギー-バンド図。(c) 温度に対する電気抵抗の測定結果 [66]。

最初にグラフェン系での超伝導が提唱されたのは 2010 年の I. I. Mazin と A. V. Balatsky による論文 [64] と言われている。この論文では  $CaC_6$  の薄膜極限にあたる、Ca 原子を層間に持つ二層グラフェン  $C_6CaC_6$  について第一原理計算を行い、グラファイトの場合と同様 IL バンドが Fermi エネルギーを横切ること、そして超伝導となるのに十分な大きさの電子-フォノンカップリングが存在することを指摘している。実験的には、2012 年に  $C_6LiC_6$  の Li 原子を Ca 原子に置き換えるという手法で  $C_6CaC_6$  の合成に成功 [65] しており、2015 年にはこの手法を用いておよそ  $T_c = 2 - 4 \text{ K}$  で超伝導を示すことが確かめられた [66]。この実験の結果を図 4.4 に示した。図 4.4 の (c) では  $C_6LiC_6$  が超伝導を示さず、 $C_6CaC_6$  が  $T \simeq 4 \text{ K}$  で超伝導化が始まり、 $T \simeq 2 \text{ K}$  で完全に抵抗 0 となっていることがわかる。このように抵抗がいきなり 0 付近の値まで落ちることなく、二段階のステップに分かれるような超伝導体を第二種超伝導体と呼ぶ。これらの実験結果に対して、EPW による異方的 Eliashberg 方程式の第一原理計算を用いて解析した論文 [67] がある。次の図 4.5 にその主な結果を示す。

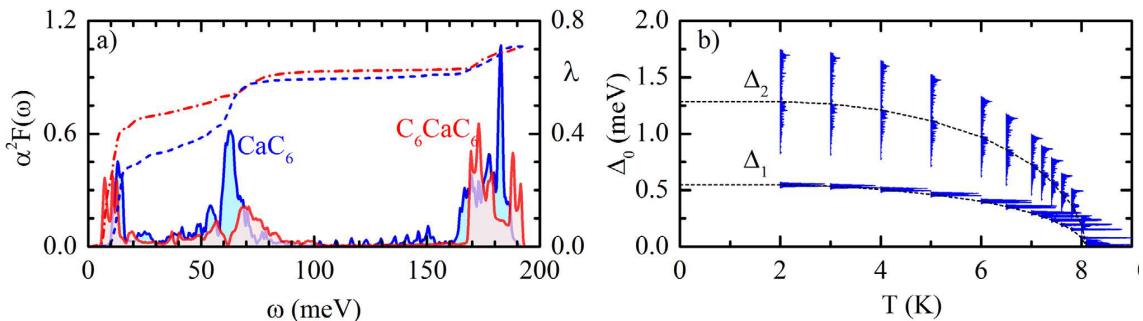


図 4.5 (a)  $\omega$  はフォノンのエネルギー (振動数) である。実線は Eliashberg 関数  $\alpha^2 F(\omega)$ 、点線はそれを  $1/\omega$  の重みで積分した値である  $\lambda$  を示す。赤線が  $C_6CaC_6$ 、青線が  $CaC_6$  を表す。(b) 温度に対する超伝導ギャップ  $\Delta$ (meV)、 $T \simeq 8 \text{ K}$  で消失している。[67]。

$\lambda$  の大きさは転移温度  $T_c$  と正の相関を持つのであったが、 $\lambda$  は Eliashberg 関数に  $1/\omega$  の重みをかけて積分した値であるので、低エネルギー-フォノンに相当する  $\omega$  が小さい領域での Eliashberg 関数が大きい値を持つと超伝導化しやすくなることになる。それぞれのエネルギー-領域に対応するフォノンは、5-15 meV が  $Ca_{xy}$ 、50-70 meV が  $C_z$ 、150-180 meV が  $C_{xy}$  となる (元素記号はフォノンが由来する原子の種類、下付き記号  $xy$  が原子層に並行な平面振動、下付き記号  $z$  が垂直振動を表す)。フォノンはその原子の隣り合う原子との結合力が強ければ強いほど、平衡位置からの変位に対して強力な復元力が働くため、振動数が大きくそしてエネルギーも大きくなるという定性的な理論からも、その

フォノンがどの原子振動由来であるかを判別できる。さて、図 4.5 の Eliashberg 関数を見ると最終的な  $\lambda$  のうち大半が 5-15 meVあたりの積分値由来であることがわかる。つまり  $C_6CaC_6$  では  $Ca_{xy}$  フォノンが超伝導に大きく寄与しており、これは後に紹介する対称性の議論から主にグラフェン上の  $\pi^*$  電子- $\pi^*$  電子間の散乱を媒介するものと推測出来る。50-70 meV の  $C_z$  モードは  $Ca$  の持つ s 軌道電子とグラフェン上の  $\pi^*$  電子間の散乱を媒介しているが、 $\lambda$  にはおよそ 25%程度しか寄与していない。しかしこの 25%が無ければ超伝導転移温度はかなり目減りするため、IL バンドが Fermi エネルギーを横切っていることが超伝導体を左右するというグラファイト超伝導の定説は満たされている。また図 4.5 の (b) に示された二つの区別できる超伝導ギャップはそれぞれバンド図上における電子ポケット、ホールポケットに由来するもので、現在の実験精度では観測出来ないが、もし観測されたならばこの計算手法の正確さを保証するものになるとされている。

ここまで見た  $C_6CaC_6$  は二層グラフェンでの超伝導であったが、グラフェン一層での超伝導も実現可能であると最初に指摘したのは、G. Profeta らによる第一原理計算である [68]。彼らは Li 原子を層間に持つ GICs である  $LiC_6$  bulk、および Li が表面に添加されたグラフェンである  $LiC_6$  mono について密度汎関数理論に基づく電子フォノン状態の計算と McMillan-Alen-Dynes の公式による超伝導転移温度の計算を行った。その結果と予測を [68] から引用した図に基づいて詳しく説明する。

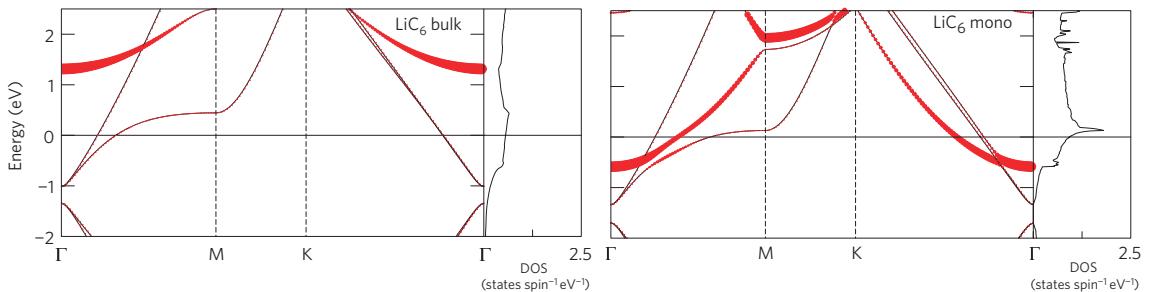


図 4.6  $LiC_6$  bulk(左) と  $LiC_6$  mono(右) について、Brillouin ゾーンの対称点  $\Gamma$ , M, K に沿って描いたエネルギーーバンド図および電子状態密度 (DOS) である。赤いバンドは Li 原子由来のバンドで、太さが Li 原子からの由来度の大きさを表す。エネルギー 0 eV が Fermi エネルギーにあたる [68]。

図 4.6 はエネルギーーバンド図である。 $LiC_6$  mono は Fermi エネルギー付近を IL バンドが横切っており、 $LiC_6$  bulk では IL バンドが Fermi エネルギーよりかなり高い位置にある。前節で見たように常圧下での Li 原子の GICs に超伝導が見られなかったのは IL バンドが Fermi エネルギーより高い位置に存在することが大きな要因と思われる。逆に  $LiC_6$  mono では IL バンドが Fermi エネルギー付近に存在し、超伝導に有利な状況が実現していると推測出来る。

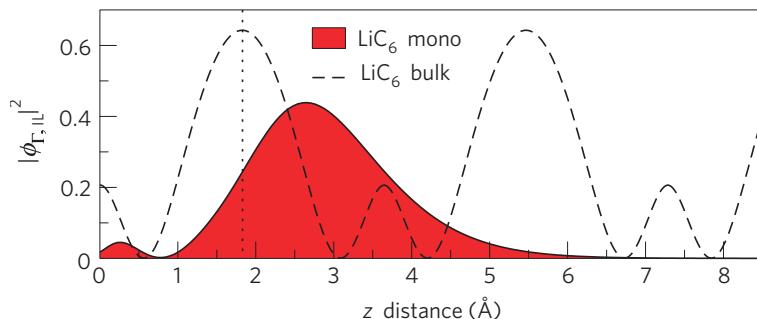


図 4.7  $LiC_6$  について、グラファイト/グラフェンの層に垂直方向に  $z$  軸を取り、各  $z$  の値に対応する平面上で電荷密度の平均を取ったものをプロットしている。 $z=0$  はグラファイト/グラフェン層の位置であり、垂直なドット線は Li 原子の存在位置にあたる [68]。

なぜ bulk と mono でこのような違いが生じるのかは図 4.7 に示した電荷密度 (波動関数の絶対値の 2 乗) の分布を見ると納得出来る。mono では電荷密度分布が Li 原子の位置より離れた場所にピークを持つような形となっている。これはグラフェンから上下に広がる形を持つ  $p_z$  軌道に Li からドープされた電子が存在することで、電子雲同士の Coulomb 反発力が働き Li の軌道上の電子はグラフェン層から離れた位置に移動しようとするためと考えられる。これに対して bulk では Li 原子が二層のグ

ラフェンで挟まれており、電荷密度はちょうど Li 原子上に鋭いピークを持つ形となっている。このことは z 方向の対称性を考えるとどちらかの層の側に偏るような非対称な分布はありえないことからも納得される。mono の場合にはグラフェン層から離れることでエネルギーを抑えていたが、bulk ではそれが出来ないため Li の原子軌道に電子が入る場合はより高いエネルギーを感じることになる。これが IL バンドが Fermi エネルギーより高い位置にある理由である。

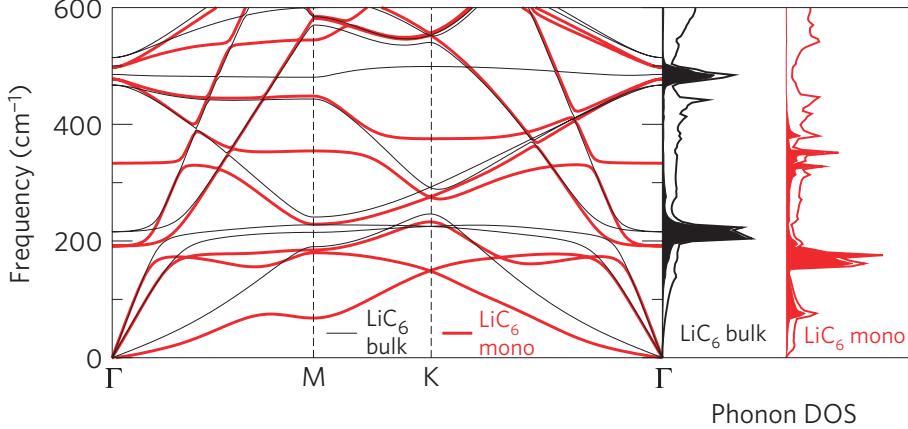


図 4.8 Brillouin ゾーンの対称点  $\Gamma, M, K$  に沿って描いた  $\text{LiC}_6$  のフォノンバンド図およびフォノン状態密度 (PDOS) である。黒線は bulk、赤線は mono を表す。PDOS 中の影が付けられた部分は Li 原子由来のフォノン状態密度を表す [68]。

次にフォノンの状態について見る。図 4.8 にフォノンのバンド図及び状態密度を示した。PDOS の影を付けられた部分 (Li 原子由来のフォノン) に注目すると、mono の場合のほうが bulk の場合よりピーク位置が低くなっていることがわかる。bulk では両側のグラフェン層と結合し層間に捕らえられていたのに対し、mono では片側のグラフェンのみと結合していることで平衡位置に固定する力が弱くフォノンがソフト化されたためと考えられる。

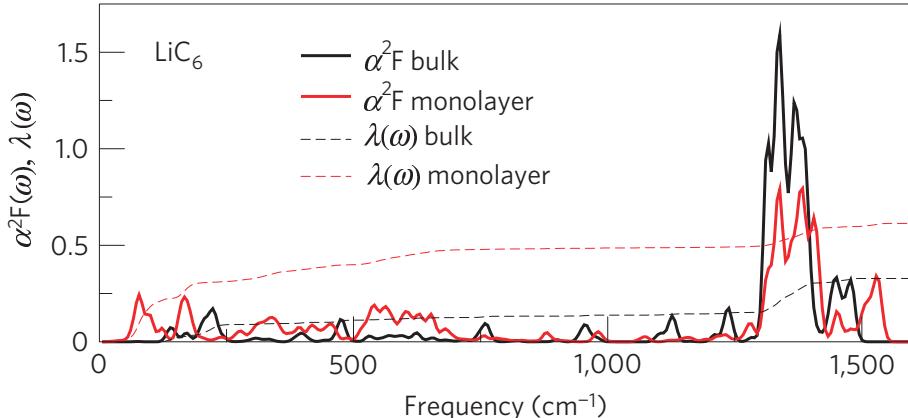


図 4.9  $\text{LiC}_6$  についての Eliashberg 関数  $\alpha^2 F(\omega)$  を実線、これを  $1/\omega$  の重率で積分した電子-フォノンカップリング  $\lambda$  を点線で示す。bulk は黒線、mono を赤線として区別する [68]。

最後に電子-フォノン相互作用強さの指標となる Eliashberg 関数とカップリング  $\lambda$  について、結果を図 4.9 に示した。フォノンバンド図で見た 50-250 meV あたりの Li 原子由来フォノンが bulk から mono でソフト化していたことに対応して、Eliashberg 関数の 50-250 meV 付近のピークは bulk から mono で低エネルギー側に移動しているのが分かる。また 500 meV 付近は C 原子の z 方向振動フォノンが対応するが、mono ではある程度  $\alpha^2 F(\omega)$  の値が存在するのに対して bulk ではほとんどカップリングを作っていないことが見て取れる。 $C_z$  モードは C 原子軌道上の  $\pi^*$  電子と Li 原子上の s 軌道電子との遷移を仲介することが出来るのであるが、bulk では IL バンドに電子が存在せずカップリングが作られないということが原因として指摘されている。最終的な  $\lambda$  の値には低エネルギーフォノン領域が大きく寄与するため、bulk では  $\lambda = 0.33$ 、mono では  $\lambda = 0.61$  とグラフェンの場合の方が超伝導に有利であるという結果が得られている。超伝導転移温度としては bulk が  $T_c = 0.9 \text{ K}$ 、mono が  $T_c = 8.1 \text{ K}$  という予測であり、 $\text{LiC}_6$  はグラフェン一層で超伝導体となる可能性が示された。この

数値計算予測を受けて、2015年B. M. Ludbrookらにより実験的に LiC<sub>6</sub> mono の超伝導転移が確認 [69] された。 $\lambda = 0.58, T_c \simeq 5.9\text{K}$  という値が観測され、これは先の第一原理計算による予測とある程度一致している。図4.10に実験結果と数値計算結果の比較を示す。 $\alpha^2 F(\omega)$  の概形は大きく異なるが、 $\lambda$ の値はほぼ一致している。

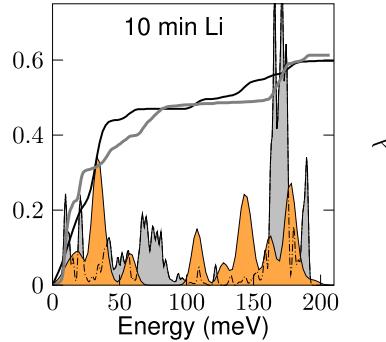


図4.10 LiC<sub>6</sub>についての Eliashberg 関数  $\alpha^2 F(\omega)$ 、実線は  $\lambda$  の値を示す。オレンジ色は実験値、灰色は理論値（上で紹介した第一原理計算の結果）を表す [69]。

さらにEPWを用いた Anisotropic Eliashberg 方程式の計算による結果 [70] も、これらの研究結果を支持する結果を与えていている。図4.11にその結果の一部を示す。

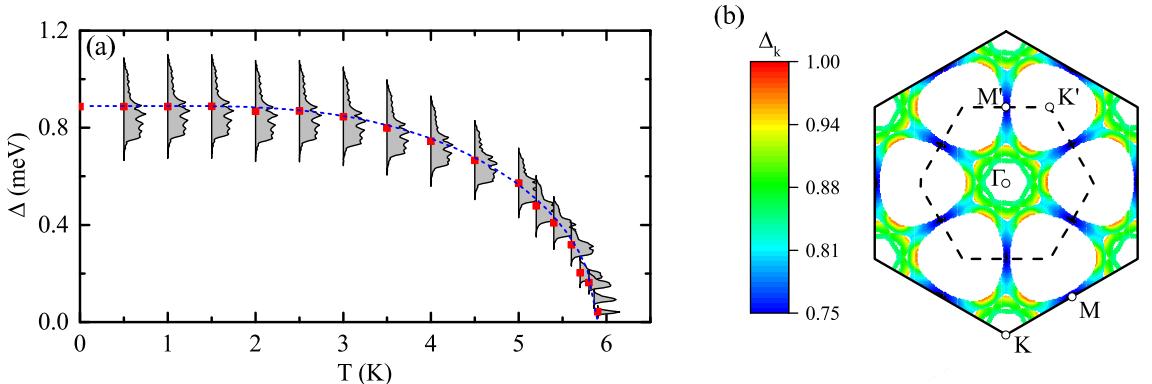


図4.11 (a) 各温度に対する超伝導ギャップ  $\Delta$  の変化をプロットしたもの。5.9 K 以上の温度では超伝導ギャップが見られないことから、この温度が超伝導転移温度であると結論づけられる。(b)Brillouin ゾーン内での  $k$  点ごとの超伝導ギャップを示している [70]。

ここまでLiC<sub>6</sub>の結果だけを考慮すると、電子状態ではILバンドのエネルギーが下がり Fermi エネルギーを横切る可能性が増す、フォノン状態では添加原子フォノンのソフト化により最終的な  $\lambda$  の値が大きく出る、というようにグラファイトよりグラフェンのほうが超伝導に有利であると結論付けられる。しかし、CaC<sub>6</sub>についての計算結果 [68] からは逆に mono より bulk の方が超伝導に有利という結果が得られている。次の図4.12にElliashberg関数と  $\lambda$  の値を示す。monoでは  $\lambda = 0.40, T_c = 1.4\text{K}$ 、bulkでは  $\lambda = 0.68, T_c = 11.5\text{K}$  という大きな差が生じている。CaC<sub>6</sub>では電子状態については IL バンドがともに Fermi エネルギーに存在し、フォノン状態については mono が bulk よりわずかにソフト化するという程度の違いしか見られない。ではなぜこれほど電子-フォノンカップリングに差が見られるのか。 $\alpha^2 F(\omega)$ についてよく見ると、大きな違いがあるのは 500 cm<sup>-1</sup>付近である。この振動数のフォノンは主にグラフェンの C<sub>z</sub> モードが対応しており、このフォノンが仲介するのはグラフェン上の  $\pi^*$  電子と Ca 上の s 軌道電子である。しかし CaC<sub>6</sub> では bulk, mono とともに IL バンドが Fermi エネルギーに存在しており、これでは説明がつかない。実は二つの構造の違いは電荷分布に現れている。電荷分布の形を図4.13に示した。LiC<sub>6</sub>と同じように mono では bulk とは違い非対称で、グラフェン層から電子が離れようとする傾向が見られる。空間的にグラフェンの p<sub>z</sub> 軌道と Ca 原子の s 軌道が遠ざかったことでこの軌道間の遷移確率が弱まるという理屈で転移温度の低下が理解出来る。mono と bulk を比較した場合、他の要素が同程度であればこのグラフェン層による層間原子軌道の量子閉じ込め効果 (Quantum Confinement と呼ばれる) が bulk や二層グラフェン系でのみで生じる

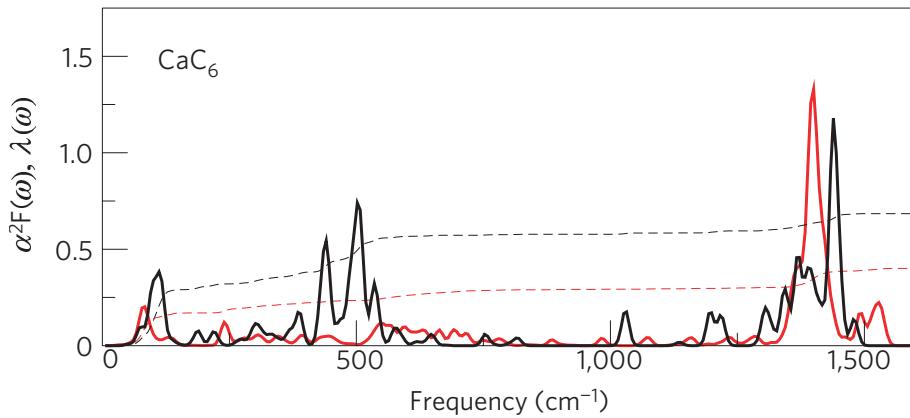


図 4.12  $\text{CaC}_6$  の Eliashberg 関数 (実線) および  $\lambda$ (点線) を示す。黒線は bulk、赤線は mono を表している [68]。

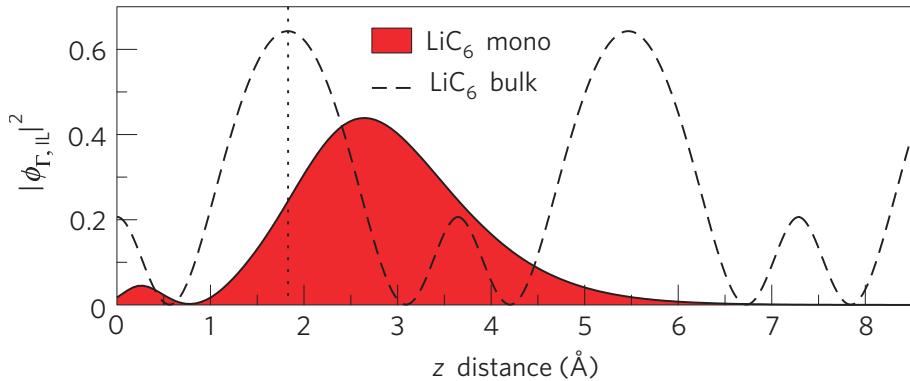


図 4.13  $\text{CaC}_6$  について、図 4.7 と同じものを示している [68]。

ため超伝導に有利である。Li の mono で超伝導が発現しているのは、電荷分布が Ca に比べてグラフェン層のより近くに存在する確率が高いためであると論文では主張されている。確かに原子番号が小さく軌道半径の小さい Li はグラフェン層に圧倒的に近い距離に存在し、Ca 系ではその距離がおよそ  $2.20\text{ \AA}$ 、Li 系では  $1.83\text{ \AA}$  という顕著な違いが見られる。しかし、図 4.7 と図 4.13 を見比べても電荷分布に違いは感じられない。ここで既に示した  $\text{LiC}_6$  mono と  $\text{CaC}_6$  mono の Eliashberg 関数を見ると、 $C_z$  モードにあたる  $500\text{ cm}^{-1}$  付近では少し Li が大きい程度であり、二つの系の差を決定づけているのは層間原子フォノンが対応する低エネルギー領域であるとわかる。Li の原子位置がグラフェン層に近いことで、Li 原子振動がグラフェン上の  $\pi^* - \pi^*$  電子散乱を引き起こしやすいと考えることで納得出来る。Li 原子は特異的にグラフェン層と近づくためグラフェン一層の系で高い転移温度を持ち、Quantum Confinement により IL バンドのエネルギーが高まって空になるという現象が見られたが、多くの層間電子ドーパント元素にとって Quantum Confinement の効果は有利に働く。

この Quantum Confinement の効果を実験的に露わにした非常に興味深い論文が存在するので紹介する [74]。この研究では、まずグラファイト単体の結晶、そしてグラファイトのようにグラフェン層が積み重なっているがその層間隔が広くなるよう合成した Graphene Laminates(GL) という結晶、酸化させたグラファイトから引き剥がした酸化グラフェンで構成した laminates を脱酸素することで合成可能な欠陥が少なく層間隔の広い Reduced Graphene Oxide Laminates(RGOL) という結晶、それぞれに Ca 原子を Intercalate したものが用意された。これらを Ca-GIC,Ca-GL,Ca-RGOL と表記する。層間隔  $d(\text{\AA})$  は x 線解析により、順に  $4.5, 5.1, 5.4$  と広くなっていることが確かめられた。これらの結晶での超伝導転移温度を比べることで Quantum Confinement の効果を見ることが出来るだろう。

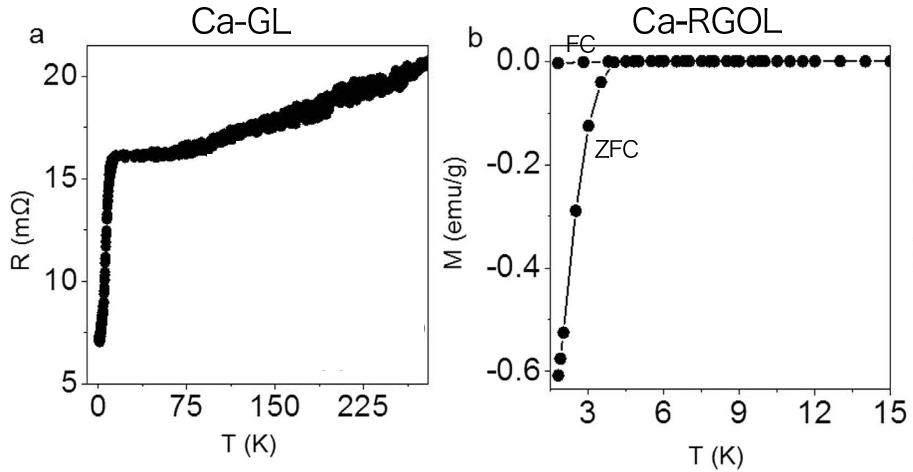


図 4.14 (a)Ca-GL について電気抵抗と温度の関係、(b)Ca-RGOL について磁化と温度の関係を示す。ゼロ磁場化で低温まで冷やした後磁場を加えて磁化を測定する ZFC(Zero Field Cooling)、一定の磁場を掛けながら冷やしつつ磁化を測定する (FC) の両方法による結果がプロットされている [74]。

図 4.14 に示した通り、Ca-GL では  $T = 6.4\text{ K}$  で抵抗率の急激な減少、Ca-RGOL では  $T = 4\text{ K}$  で Meissner 効果と呼ばれる完全反磁性状態に近づいていくようなマイナス磁化の出現が見られ、これらの温度が超伝導転移温度となる。Ca-GIC では  $T_c \simeq 11.5\text{ K}$  であると既に述べたが、層間距離の増加に伴って転移温度が下がっており、これは Quantum Confinement が弱まっていくことが原因である。Quantum Confinement が超伝導に重要な役割を果たしている証拠であると言える。Quantum Confinement は IL バンドのエネルギーを上昇させることで、グラフェンの  $\pi^*$  軌道へ多く電子が供給される効果も持つのであったが、同論文にはこのドープ電子量にまつわる面白い実験結果と考察が述べられている紹介する。

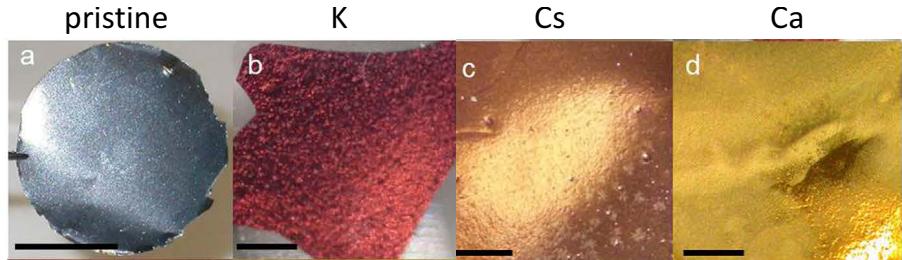


図 4.15 順に pristine,K,Cs,Ca を層間にもつ GL の写真である [74]。

グラフェン laminates へのアルカリ系元素ドーピングでは図 4.15 のように、その添加元素の種類によって視覚的な色が変化するという現象が見られる。なぜ添加元素の種類により視覚的な色が左右されるのであろうか。まず基本的な事項から述べる。物質の持つ色的な性質はほぼ全て、電子と光の相互作用に起因するものである。金属では外部からの入射光に対して結晶中の自由電子が応答するが、原子に捕らわれていない自由電子は入射電磁波に対して位相を揃えて振動することが出来、結果として全て反射してしまう。しかし自由電子が応答できないほどの速さで振動するような高周波数の電磁波に対しては応答できずに結晶内で電磁波が自由に伝搬する。この境界となる振動数をプラズマ振動数  $\omega_p$  と呼び、伝導電子密度  $N$ 、電子の素電荷  $e$ 、有効質量  $m^*$ 、誘電率  $\epsilon_0$  として、 $\omega_p \equiv \left(\frac{Ne^2}{m^*\epsilon_0}\right)^{1/2}$  で定義される（金属の Drude モデル）。 $\omega_p$  が可視光領域以上のエネルギー帯に存在すれば、光の全反射が起こるため、日常的に目にする金属光沢が出現するのである。これを踏まえてもう一度図 4.15 を見ると、半金属である pristine グラファイトは自由電子が少ないため光を反射せず黒っぽい色をしている。金属的である K,Cs,Ca-GLs については、より詳しく議論するために可視域付近のエネルギーを持つ電磁波に対する反射率を測定した結果（図 4.16）を示す。

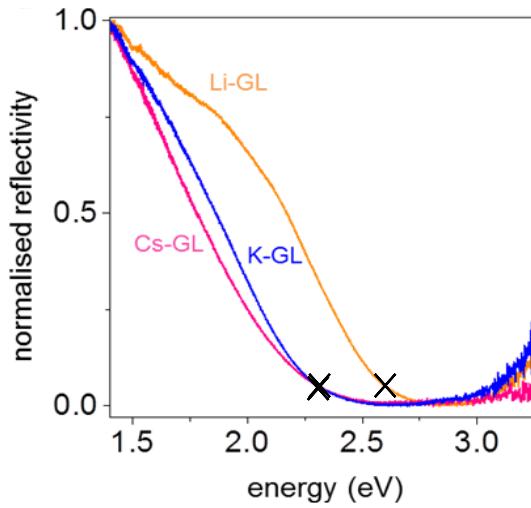


図 4.16 K,Cs,Li についての反射率の測定結果。×はグラフの形から予想されたプラズマ振動数 2.3 eV,2.6 eV の位置を示す [74]。

まず K-GL は赤色の相当するエネルギーおよそ 2.0 eV 付近以下に高い反射率を持つので、赤色を呈しているという事実と一致している。同じプラズマ振動数であるが、Cs-GL は K-GL に比べて少し反射率が低い分、黒色に近づいていると考えられる。Li と Ca の色は同様であるので同じものとして扱うとして、反射率のグラフで高エネルギー側まで大きい値を示しているため黄色がかった色になっていると推測できる。このようにプラズマ振動数の位置によって視覚的な色が変わると、プラズマ振動数は伝導電子密度の二分の一乗に比例する。ドーピングの実験過程において時間経過とともに増えていく結晶へのドープ元素量やその種類によって、電子密度とともに色が変化するという現象が見られるため、視覚的にグラフェン結晶がどのような電子状態であるのかが大まかに判断できるのである。

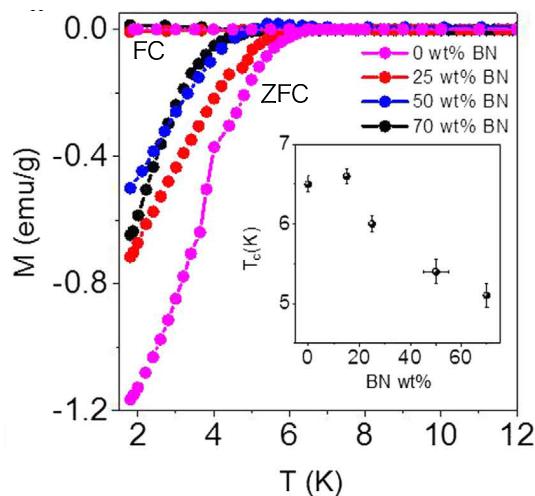


図 4.17 FC,ZFC の計測方法における GBNLs の測定結果。hBN の混合率が 0,25,50,75% のものについてプロットされている。図中の小さい図は hBN の比率とその構造での転移温度との関係をプロットしたもの [74]。

さらに同論文では GL の層構造の中に hBN 層をランダムに挿入したような構造 (GBNLs) を作ることに成功しており、図 4.17 にその磁化と温度の関係を測定した結果を示す。この実験結果は、hBN が混合された Ca-GL において、独立した一層の  $\text{CaC}_6$  が超伝導化しており hBN は超伝導に関与していないということを裏付けているといふ。

ここで、今まで暗黙のルールとしてきた、グラフェンの  $C_z$  フォノンが IL バンドの s 軌道電子と  $p_z$  軌道の  $\pi^*$  電子間の遷移のみを仲介出来るという主張について述べる。まず電子間のフォノン媒介遷移確率を表す電子-フォノン係数は次のように定義される (3.1.3 節)。

$$g_{\mathbf{k}^i, \mathbf{k} + \mathbf{q}, j}^{\mathbf{q}\nu} = \sum_I \left( \frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{q}\nu}} \right)^{\frac{1}{2}} \left\langle \psi_{\mathbf{k} + \mathbf{q}, j} \left| \frac{dV_{\text{SCF}}}{d\mathbf{R}_I} \right| \psi_{\mathbf{k}^i} \right\rangle \quad (4.1)$$

問題となるのは波動関数の z 軸方向 (グラフェン層に対して垂直方向) のパリティである。図 4.18 にそれぞれの量子数についての波動関数の z 方向パリティを示している。グラフェンの伝導電子が存在する  $\pi^*$  軌道は奇であり、アルカリ系金属は最外殻に偶である s 軌道電子を持っている。式 4.1 は波動関数に原子変位によるポテンシャル変化の演算子が作用することを表すが、 $C_z$  モードのフォノンは奇パリティを持っているため、この演算子を挟む両側の波動関数が同パリティであればその内積結果が 0 となる。つまり、C の  $\pi^*$  軌道内での intraband 散乱は禁止されることになり、逆にパリティが異なる  $\pi^*$ -s 軌道の interband 散乱は可能であるということになる [76]。 $C_{xy}$  フォノンは偶パリティであるので intraband 散乱が許容され、グラフェン系の結晶では Eliashberg 関数のグラフにこの  $C_{xy}$  に対応する  $1300\text{-}1500\text{cm}^{-1}$  付近に強い  $\pi^* - \pi^*$  散乱由来のピークが必ず現れる。しかし、パリティの議論で全てを説明出来ているわけではない。LiC<sub>6</sub> や CaC<sub>6</sub> のような構造では z 軸方向の反転対称性が存在しないため、パリティの偶奇は定義できない。また同じ C 原子由來のフォノンであっても振動の方向ベクトルが反転対称操作に対して不变、つまり偶パリティであるものや反転対称でないものもいくつか考えられる。また電子状態に関して、IL バンドの s 軌道とグラフェン上の  $p_z$  軌道はほぼ独立であるが、一部混成する場合もあることが JIG(Jellium Intercalated Graphite) と呼ばれる理想的なモデルを仮定したアプローチにより示されており [77]、この時は厳密な対称性が失われているだろう。このように理論的に完全には説明出来ていないと思われるが、これまで行われた実験や数値計算の結果から、現象論的に  $C_z$  フォノンが IL- $\pi^*$  間散乱を担っていると考えて問題は無い。

### z 方向パリティの偶奇

$l$	$m_r$	Name		$\Theta_{lm_r}(\theta, \varphi)$
0	1	s	●	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	1	pz	●	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
1	2	px	●	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi$
1	3	py	●	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi$
<hr/>				
2	1	dz2	●	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	2	dxz	●	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi$
2	3	dyz	●	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi$
2	4	dx2-y2	●	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$
2	5	dxy	●	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$

図 4.18 量子数  $l, m_r$  についての波動関数の表式である [75]。z 方向パリティが偶のものを青、奇のものを赤い○で表示している。

これらの先行研究の他には、グラフェン系に電子/ホールをドープした理想的な系での超伝導転移温度について既存の様々な数値計算方法を用いて計算した論文 [71] がある。図 4.19 にその結果の一部を引用した。グラフェン系では IL バンドが存在する電子ドープ型のほうが超伝導体になりやすいことがわかる。またこれまで多く行われてきたように、等方性を仮定した Eliashberg 理論にもとづくギャップ方程式の数値計算やそれを統計的に処理して簡易化した McMillan-Alle-Dynes 公式による計算は、より正確な異方性を考慮した Eliashberg 方程式の解と大きく異なっており、正しい結果を与えていない可能性を示唆している。

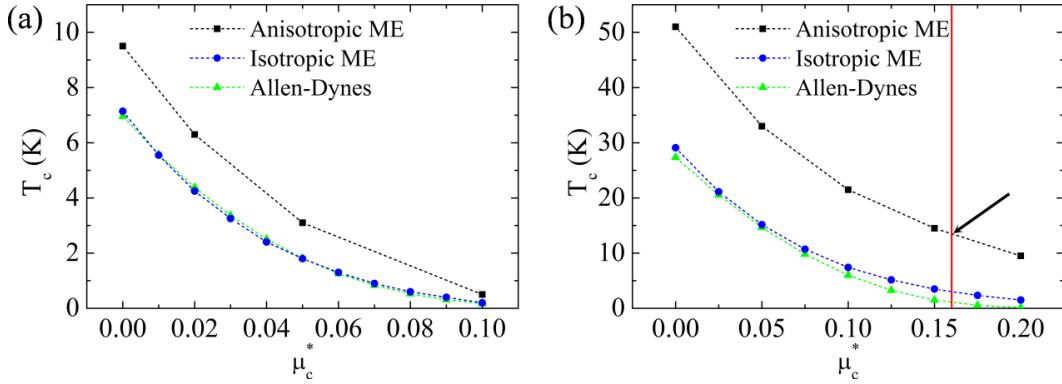


図 4.19 (a) ホールドープグラフェンの  $T_c$ 、(b) 電子ドープグラフェンの  $T_c$  について、Allen-dynes 公式を用いた計算(緑色の△)、その元となった等方的 Eliashberg 方程式を解いた計算(青色の○)、さらに異方性を考慮した Eliashberg 方程式の数値計算解(黒色の□)を Coulomb 反発定数  $\mu_c^*$  に対してプロットしたもの [71]。

またグラフェン/hBN ヘテロ構造におけるグラフェン超伝導に関する先行研究 [72] が存在する。この研究では LiC<sub>6</sub> mono を hBN 基板上に載せた場合についての電子-フォノンカップリング、および超伝導転移温度を数値計算している。次の図 4.20 にその系の俯瞰図を乗せている。グラフェンの実験的研究では SiC や hBN 基板上にグラフェンを生成することが多いので、より現実に近い系であると考えられる。hBN を基板として用いた場合、hBN とグラフェンの相互作用によりフォノンがソフト化し、超伝導に有利であると主張されている。論文内では具体的な記述が見られなかったが、hBN の僅かに大きい格子定数に引きずられる形でグラフェンの格子定数が増加し、隣り合う C-C 間の  $\sigma$  結合が弱まり、高周波数側の C<sub>xy</sub> フォノンがソフト化していることが主な要因と考えられる。これはアルカリ原子を層間に挟んだ場合にも期待できる効果である。

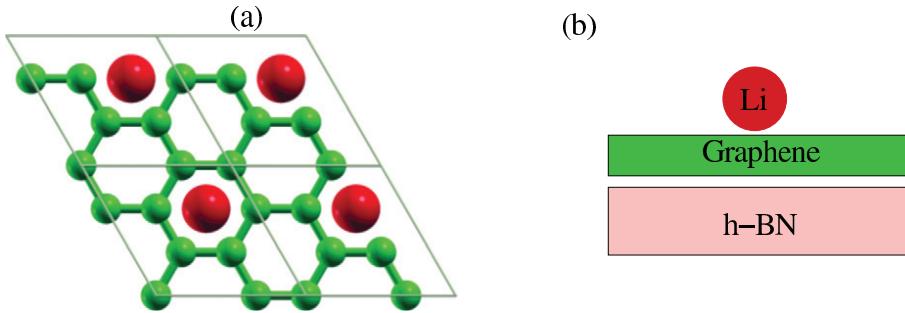


図 4.20 (a) LiC<sub>6</sub> を上から見た場合の模型図と、(b) LiC<sub>6</sub>/hBN 基板を横から見た場合の模式図。

さらにグラフェン/hBN の層間に Li 原子を挟んだ構造についてのエネルギー安定性を議論した論文 [73] を紹介する。図 4.21 にその結果を示している。結果から予測されるのは、グラフェン/hBN の層間に Li を挟む構造では  $x = 0.25$  という低いドープ量のものしかエネルギー的に安定でないということである。このドープ量は電子状態の計算結果から、Li から hBN への電子ドープがギリギリ起こらないドープ量であるという。論文中では絶縁体である hBN は電子を好まないため、hBN へのドープが起こる構造ではエネルギー不安定になると主張されている。しかし、ギャップを持つ半導体などでは電荷がドープされても安定的に存在しており、次に示す絶縁体である bulk の hBN に電子ドープすることで金属化するという実験事実からも、この主張は結果の傾向と偶然一致するだけのものであり本質的な原因を指摘しているものではないと言える。

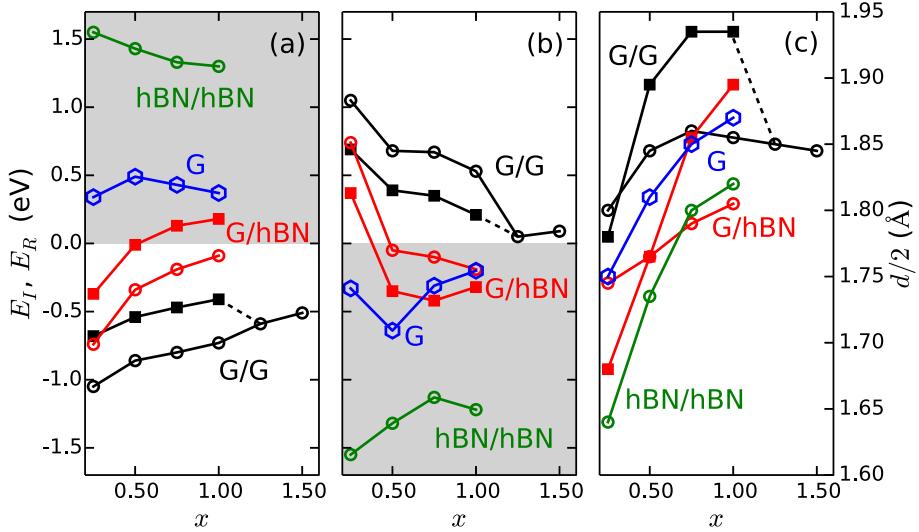


図 4.21  $x$  は  $M=C_{12}$  や  $C_6(BN)_3$  として、 $Li_xM$  と表記した場合の  $x$  にあたり、Li のドープ比率を表す。Li をグラフェンや hBN で構成される二層構造の層間に挟んだ系と、挟まない系についてのエネルギー差を (a) $E_I$ 、Li を層間から引き抜く際の平均反応エネルギーを (b) $E_R$  としてその正負を計算している。影を付けられた領域はエネルギー的に不安定であることを示している。(c) それぞれの構造について各原子に働く力が一定以下になるまで relax 計算をした後の、Li と層の間の距離をプロットしたもの。○は AA 積層、■は AB 積層を表す [73]。

最後に hBN 結晶の層間に Li 原子を添加した結晶についての論文を紹介する。bulk の hBN ではグラファイトと同様 Li 原子を層間に intercalate することが可能であると実験的に示されている [84][85]。Li 原子を層間に持つことで室温における電気伝導度が  $10^{-15}$  から  $10^{-7}(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$  へと変化することが観測されており、絶縁体である hBN に対しても Li 原子から電荷移動が起こっている証拠である [85]。Li 原子により伝導電子が生じることは理論的にも確かめられている [86]。これまでワイドギャップ絶縁体である hBN に対しては超伝導という観点からの研究が全く行われていないが、伝導電子が存在していることから新規超伝導体となる可能性が十分に考えられる。

### 4.3 室温超伝導

超伝導研究の究極の目標は実用可能な室温超伝導体という夢の実現であろう。室温超伝導を最初に実現すればノーベル賞がほぼ確実とまで言われるが、これまでに幾つか室温超伝導体を発見したと主張する論文が発表されている。それらのうち興味深いものを紹介する。

今日の高温超伝導体の研究の始まりは J. G. Bednorz および K. A. Müller による銅酸化物超伝導体の発見 [33] がきっかけとなる。その後の研究により、現在最も転移温度が高い超伝導体としては 1993 年に発見された水銀系銅酸化物超伝導体 Hg-Ba-Ca-Cu-O(Hg-1223) であり、 $T_c = 133\text{ K}(-120^\circ\text{C})$  という報告がある [34]。銅酸化物系の超伝導の仕組みはフォノン機構の BCS 理論では説明出来ないエキゾチックな超伝導であるとされ、BCS 理論に従う物質として最も転移温度が高いものは  $MgB_2$  の  $T_c = 39\text{ K}$  である [78]。しかしこれらは大気圧下での最高転移温度であり、高圧下ではより高い転移温度を持つ物質が生成可能であることが知られている。大気圧の下では BCS 理論に基づく超伝導体の転移温度は低い傾向にあることがわかるが、本来 BCS 理論に転移温度の上限を与えるような要素は存在していない。BCS 理論に基づく式 (4.1) によると、結晶を構成する元素の質量  $M$  が小さいほど electron-phonon coefficient は大きくなり転移温度が上昇するはずである。軽元素で構成される固体の極限的物質として、超高压化で生成可能であるとされる水素の固体結晶が 300-350 K で超伝導を示すという数値計算結果はある [79] が、実験的には検証されていない。ごく最近、超高压化で金属水素の合成に成功したとの報告がなされており [87]、さらなる検証と超伝導性の確認が期待されている。2017 年現在、高圧下を含めたうちで最も高温の超伝導体は、硫化水素  $H_2S$  の固体結晶である [80]。その転移温度は  $T_c \simeq 203\text{ K}(-70^\circ\text{C})$  であり、これは“南極の室温超伝導”と言える(南極

ポストーク基地において-89.2 °C、居住可能地域ではロシアのオイミヤコンが-71.2 °Cを記録している)[81]。

これまで実験、理論的にある程度保証がされている結果を紹介していた。しかし現在のところは検証不十分でありながらも、常温常圧という条件下で完全な室温超伝導を実現したと主張する報告がしばしば見られる。そのうちで近年発表された興味深い論文 [82] を紹介する。同論文では、ブラジルの鉱山から採掘された自然のグラファイト結晶がおよそ 310-350 K で超伝導状態となつたことを実験的に確認したという。人類の科学的アプローチによる 100 年にわたる努力にも関わらず実現しなかつた室温超伝導が、自然から出てきたグラファイト結晶で実現するなどありえるわけがないと考えてしまうが、このような自然が作り出す偶然によって人間が予想できない新たな発見がもたらされる例は存在する。例えば、2011 年にノーベル賞を授与されたことで話題となった準結晶は、人工的にしか作り出せないものだと考えられていたが、なんと宇宙から飛来した隕石中に準結晶構造を取るものが発見されたという例がある。地球上で自然の準結晶が発見されたことはたった三度しかなく、いずれも隕石中から発見されているという [83]。このように人工的に合成されたものでない自然物であろうとも何らかの特異性、つまり室温超伝導などが観測される可能性も大いにあると考えるべきである。

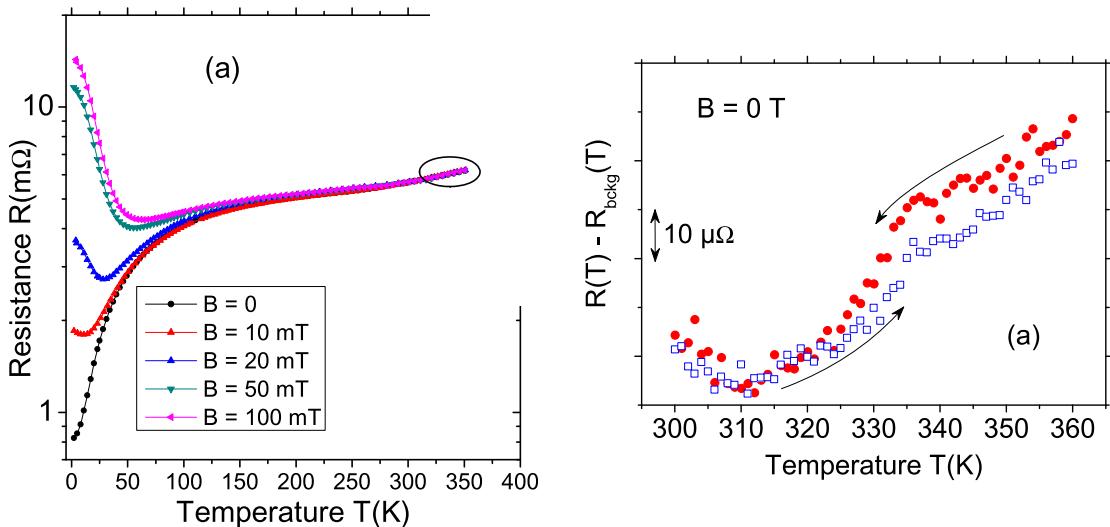


図 4.22 (左) ブラジルより採取したグラファイト結晶の電気抵抗と温度の関係、電気抵抗は短針間がおよそ 1 mm の幅で計測された。(右) 左図の○で囲われた温度領域について詳細に計測された図。およそ 360 K から 300 K まで冷却、および加熱した際の電気抵抗を計測している。グラフの値はバックグラウンドとして何らかの値を引いたものである [83]。

具体的な実験結果を図 4.22 に示した。図 4.22(左) にプロットされているゼロ磁場下での電気抵抗のグラフでは室温付近でゼロ電気抵抗に落ちるような振舞は見られない。同論文の著者らは図 4.22(右) に見られるような急激な電気抵抗のわずかな落ちが超伝導の証拠であると主張している。



# 第5章 本研究の成果

## 5.1 先行研究の追計算

本研究では、まず第5章で紹介した先行研究のうちいくつかについての追計算を行った。第6章の計算手法で述べたようにこの研究ではソフトウェアパッケージ、Quantum EspressoおよびEPWを用いるが、その使用方法に誤りが無いことを確かめ、どのようなパラメーターを用いると実験や既存の数値計算と一致するのか、もしくは一致しないかなどの傾向を確認する目的がある。次節以降で紹介するような実験データや数値計算データが存在していない系に対しては、この節での計算により判明した傾向から最適と思われるパラメータを適用する。EPWの手法を用いた先行研究が存在する LiC<sub>6</sub> mono[68], C<sub>6</sub>CaC<sub>6</sub>[67]について追計算を行った。擬ポテンシャルは Quantum Espresso の公式サイトで配布されている Norm Conserving 型 (EPW で用いる Wannier90 はこの型に対してのみ作動する)、さらに LDA 交換相関汎関数を採用しているものを用いた。グラフェン系のような van der Waals 層状構造では、GGA 交換相関汎関数が層間の相互作用を弱く評価してしまい正しい結果を与えないという経験則から、多くのグラフェン超伝導に関する先行研究が LDA 交換相関汎関数を採用している。これら LDA を用いた超伝導に関する先行研究の数値計算が実験と良く一致して来たことから、本研究においても LDA を用いることが適切であると考えた。

まず、構造決定の結果について紹介する。最初に大まかな格子定数と層間距離を決定するために、理想的に同一の層にある原子は全て同一平面上に存在し添加原子はその丁度中間に位置するような系を考え、二つの長さを変化させながらエネルギーが極小となる数値を特定する。その後、エネルギー極小の構造を出発点として、scf 計算により各原子に働く力を計算し、受けている力の向きに原子を微小変位させ、もう一度 scf 計算を行う、を全原子に働く力が一定以下になるまで繰り返すという relax 計算を行う。これ以降登場する新たな結晶構造は全てこの方法で構造決定を行った。

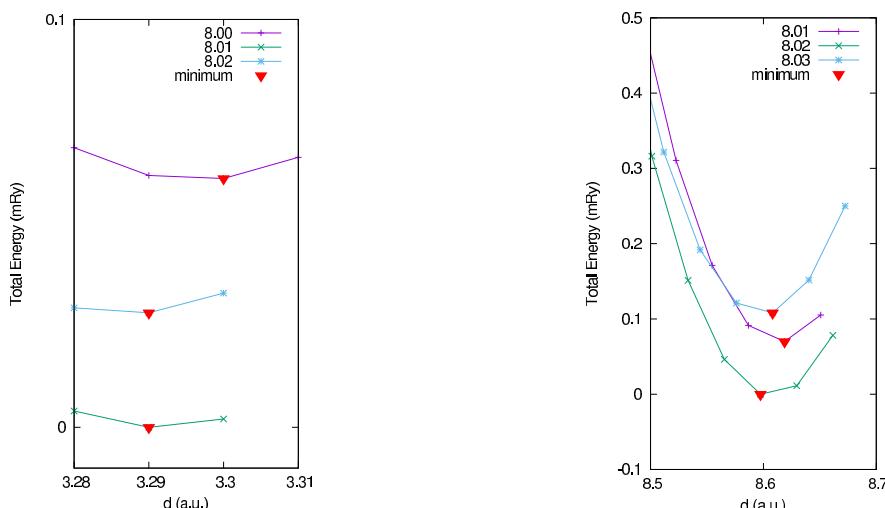


図 5.1 (左)LiC<sub>6</sub> mono、(右)C<sub>6</sub>CaC<sub>6</sub>について、格子定数(色分けで区別)と層間原子-グラフェン間距離 d(横軸)に対する全エネルギーの値をプロットしたもの。全エネルギーの基準は図中で最も低い値を 0 とした。赤色下三角形(minimum)は同一の格子定数内の極小点を表す。

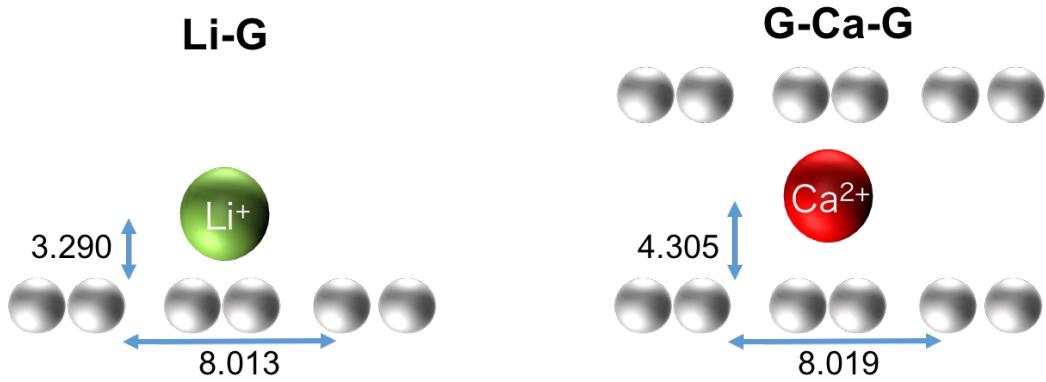


図 5.2 LiC<sub>6</sub> mono, C<sub>6</sub>CaC<sub>6</sub> についての relax 計算完了後の構造。横向き矢印に書かれた数値は格子定数、縦向き矢印の数値は Li 原子とその層間の距離を原子単位系 a.u. で表している。

scf 計算の k 点 grid を  $24 \times 24 \times 1$ , 平面波のエネルギー カットオフを 60 Ry として計算した。図 5.1 に格子定数、層間距離についてエネルギー極小点を求めた結果を示している。さらに最低エネルギー点に相当するパラメータから出発して relax 計算を行い、決定された構造の模型と大まかな格子定数、層間距離を図 5.2 に示した。先行研究では LiC<sub>6</sub> mono の格子定数 8.012, 層間距離 3.364 (a.u.)[68]、C<sub>6</sub>CaC<sub>6</sub> の格子定数 8.012, 層間距離 4.252 (a.u.)[67] という値が使用されていたが、概ね一致している。

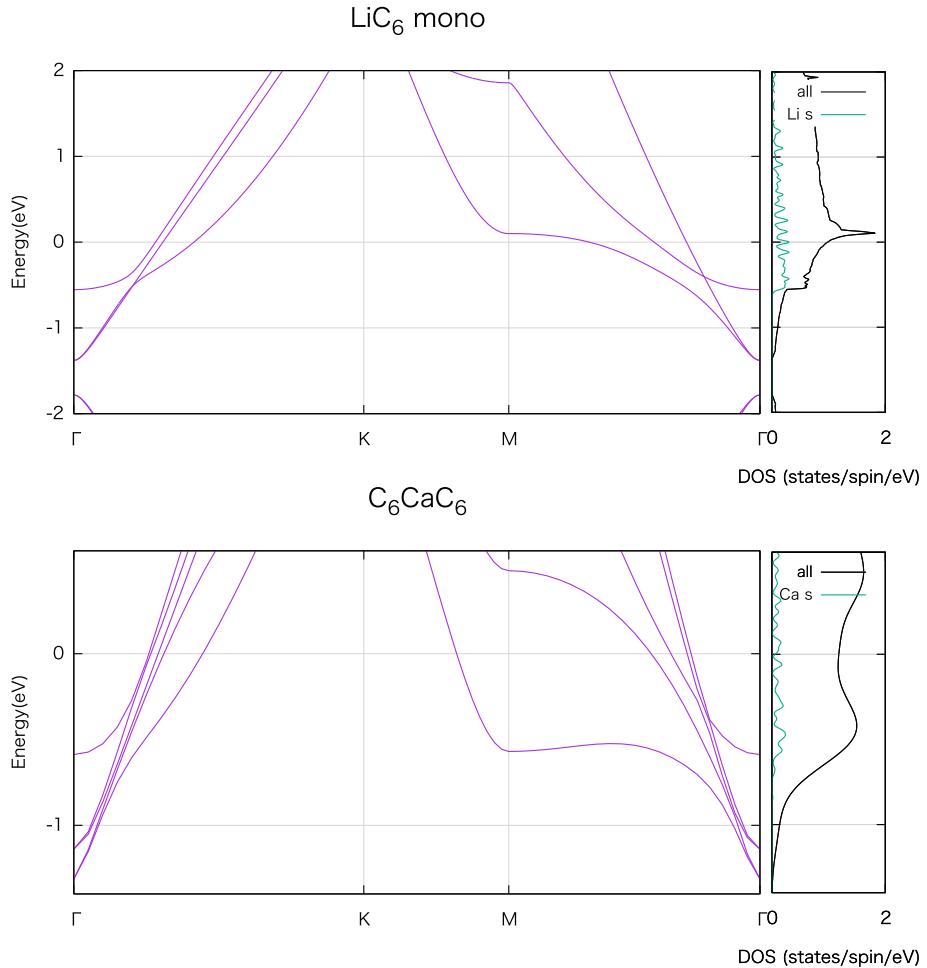


図 5.3 (上)LiC<sub>6</sub> mono、(下)C<sub>6</sub>CaC<sub>6</sub> について、エネルギー バンド図と電子状態密度を表したグラフである。

次に  $k$  点 grid を  $24 \times 24 \times 1$  とした scf 計算の結果から、高対称点についてバンド計算することにより得られるエネルギー-バンド図、 $k$  点 grid を  $36 \times 36 \times 1$  としテトラヘドロン近似を用いた計算を行い導出される電子状態密度について図 5.3 に示した。ともに先行研究 [67][68] のグラフと一致している。

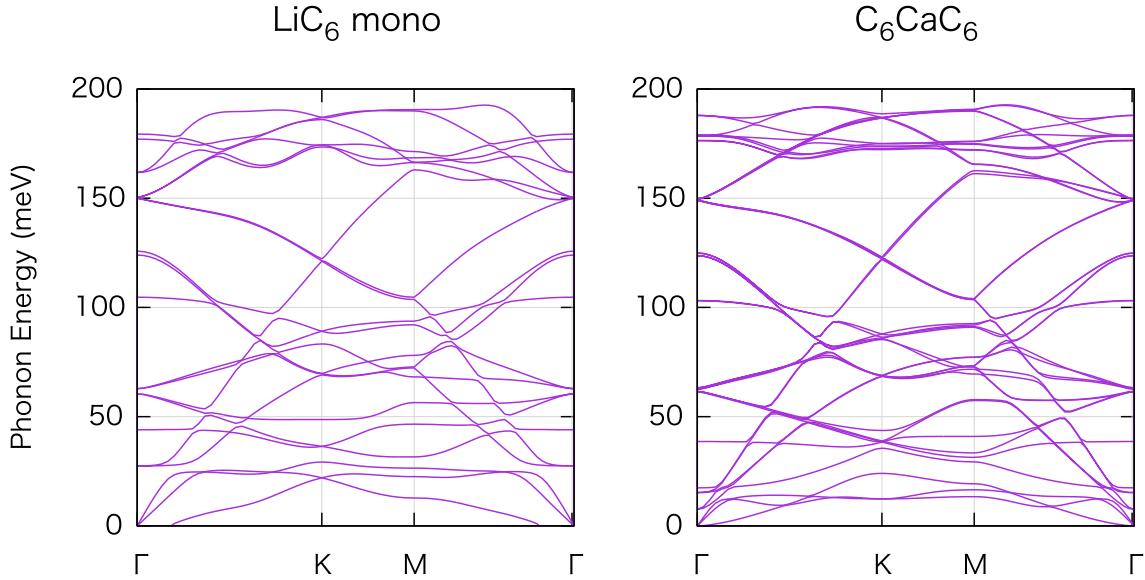


図 5.4 (左)LiC<sub>6</sub> mono、(右)C<sub>6</sub>CaC<sub>6</sub> についてのフォノンバンド図。

フォノンについてはこれまで同様  $24 \times 24 \times 1$  の  $k$  点により scf 計算を行い、その後  $q$  点として  $6 \times 6 \times 1$  の grid を用いて固有振動値を計算したものを図 5.4 に示した。ともに先行研究 [67][68] のグラフと綺麗に一致しているのがわかる。先行研究ではこのフォノン状態を元に次に示す電子-フォノンカップリングを計算しているが、LiC<sub>6</sub> mono に関して大きなマイナス振動数が見られ、これは構造不安定性を示すものである。 $q$  点の grid をさらに細かく  $8 \times 8 \times 1$  と取ることにより大幅に改善することがわかったので結果を図 5.5 に示す。経験則として、 $\Gamma$  点付近で大きくマイナスの振動数が現れる場合は構造の relax 計算の条件が緩い場合が多い。また、 $\Gamma$  点から離れた  $k$  点においてもマイナス振動の値が続く時は  $q$  点のとり方を変えると上手く行く場合が多い。

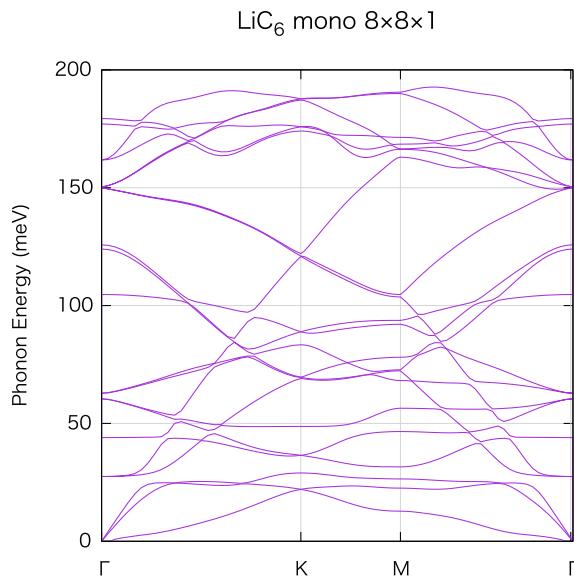


図 5.5 LiC<sub>6</sub> mono について、 $q$  点 grid を  $8 \times 8 \times 1$  とした場合のフォノンバンド図。

最後に EPW を用いて計算した、Eliashberg 関数および電子-フォノンカップリング  $\lambda$  の結果を図 5.6 に示す。 $C_6CaC_6$  に対しては coarse grid として  $k$  点,  $q$  点をそれぞれ  $12 \times 12 \times 1$ ,  $6 \times 6 \times 1$ , dense grid として  $k$  点,  $q$  点を  $120 \times 120 \times 1$ ,  $60 \times 60 \times 1$  を用いた。 $LiC_6$  に対して coarse grid として  $k$  点,  $q$  点を  $8 \times 8 \times 1$ ,  $8 \times 8 \times 1$  を使用することを試みたが、 $8 \times 8 \times 1$  の  $k$  点に対しては Wannier90 による射影でエラーが生じるバグが存在しており、 $k$  点,  $q$  点として  $8 \times 8 \times 2$ ,  $8 \times 8 \times 1$  という grid を用いた (coarse grid の  $k$  点は  $q$  点の整数倍でなければ電子-フォノン行列を計算することが出来ないためこのような措置を取った)。dense grid については  $C_6CaC_6$  と同様である。Wannier projection は添加元素の s 軌道、および単位胞中の全ての炭素、ボロン、窒素原子それぞれの  $p_z$  軌道に対して行った。電子-フォノン計算において考慮するエネルギー幅は Fermi エネルギーから  $\pm 2.0$  eV の範囲とし、計算に用いるフォノンの最低エネルギーを  $5\text{cm}^{-1}$  (これは EPW のデフォルト設定)とした。電子-フォノン計算ではデルタ関数を Gaussian 関数で近似する操作が必要となるが、smearing 幅はフォノン固有値に関する Gaussian を  $0.5$  meV、電子固有値に関する Gaussian を  $100$  meV 幅のもので近似した (先行研究 [68] と同様の smearing)。

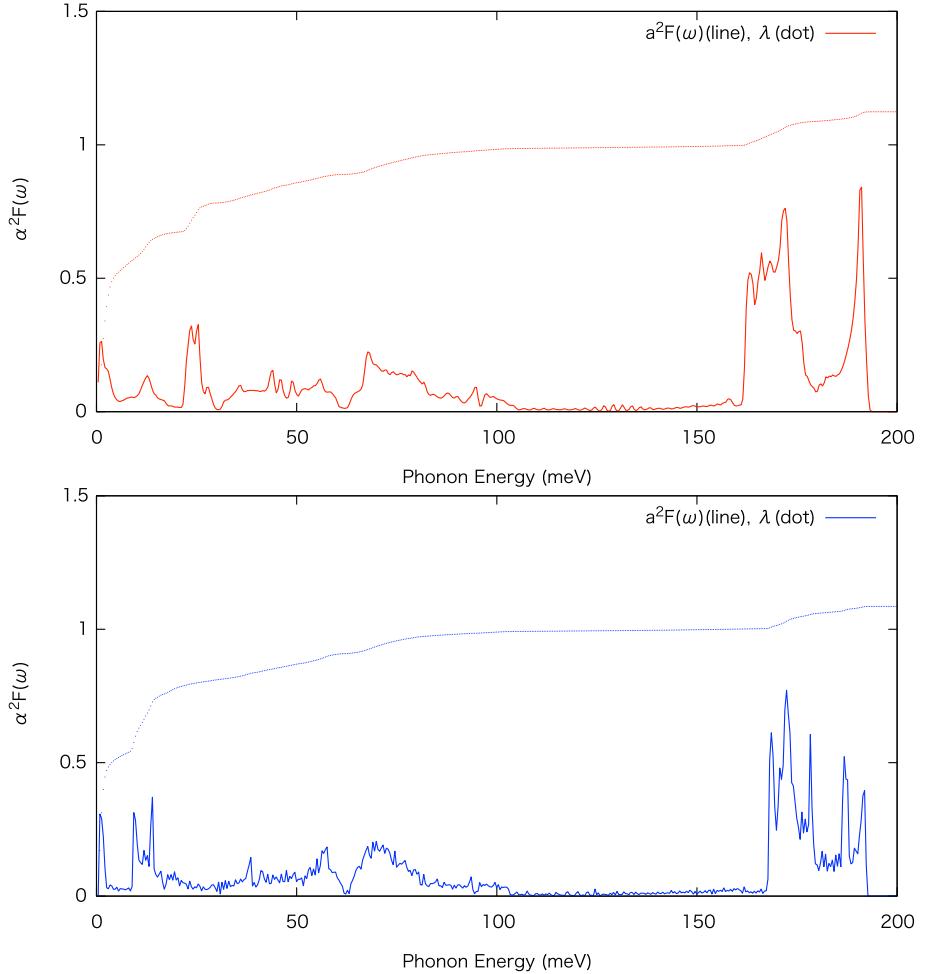


図 5.6 (上) $LiC_6$  mono、(下) $C_6CaC_6$  についての Eliashberg 関数および  $\lambda$  の値をプロットしたもの。

Eliashberg 関数の概形は先行研究 [67][68] と一致しているが、 $\lambda$  の値はおおよそ 2 倍程度大きな値が出ている。これは Eliashberg 関数においてゼロエネルギー付近に現れているピークが原因となっている。二次元構造では垂直方向に大きく単位胞を取ることで、考えている系と単位胞の繰り返しにより出現する別の系が相互作用せず独立な二次元結晶とみなせるという近似的な扱いをするが、この別の系との弱い相互作用に電子-フォノンカップリングが反応してしまっていることでこのようなゼロエネルギーのピークが現れるという [91]。本来存在せず、また実験的に求まる Eliashberg 関数についてもそのようなピークが見られないことから、この部分はカットして計算することにする。具体的には電子-フォノン計算に用いるフォノンの最低エネルギーを上げることで実現できる。このような操作は先行論文では明記されていなかったが、次の図 5.7 に示すようにカットされた Eliashberg

関数と  $\lambda$  の値が先行研究とおおよそ一致したことから、次節以降ではゼロエネルギー付近のピークをカットする操作が正当であるとして実行している。カットするフォノンエネルギーによって  $\lambda$  の値が変化してしまうが、最終的な  $T_c$  の値は McMillan-Allen-Dynes 公式における  $\omega_{\log}$  の項による相殺でほとんど影響を受けないことを幾つかの計算で確かめている。

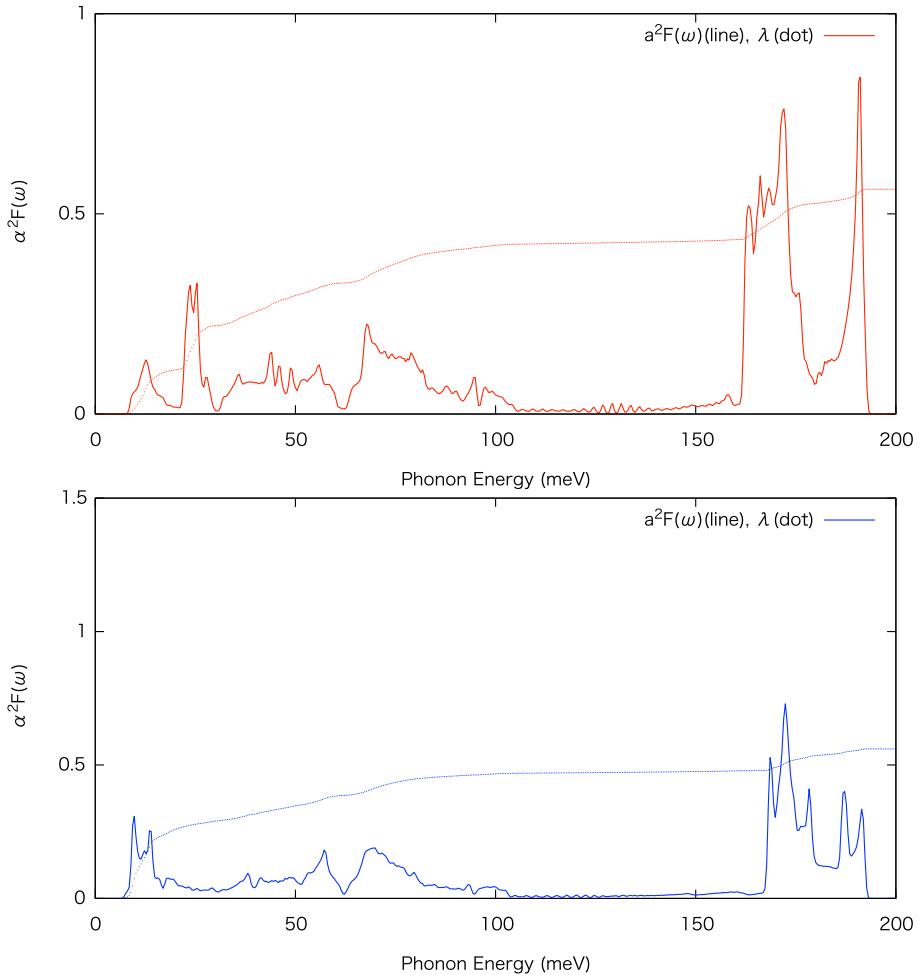


図 5.7 (上)  $\text{LiC}_6$  mono、(下)  $\text{C}_6\text{CaC}_6$  についての Eliashberg 関数および  $\lambda$  の値をプロットしたもの。計算過程でエネルギーがそれぞれ 70, 60 meV 以下のフォノンをカットしている。

## 5.2 グラフェン/hBN ヘテロ構造

本研究の当初の目的であった、層間にドーパント原子を挟んだグラフェン/hBN ヘテロ接合構造の結晶について、構造緩和、電子状態、フォノン状態、電子-フォノンカップリング、超伝導転移温度予測などの計算を行った結果および考察を述べる。研究対象としたドーパント元素は、グラフェンまたは二層グラフェン系においてある程度の温度で超伝導を誘起している、Li, Ca である。今後簡単のためにグラフェンを G、六方晶窒化ホウ素を hBN と略し、hBN-Li-G や G-Ca-G のような表記で層間原子を持つ二層構造を表す。

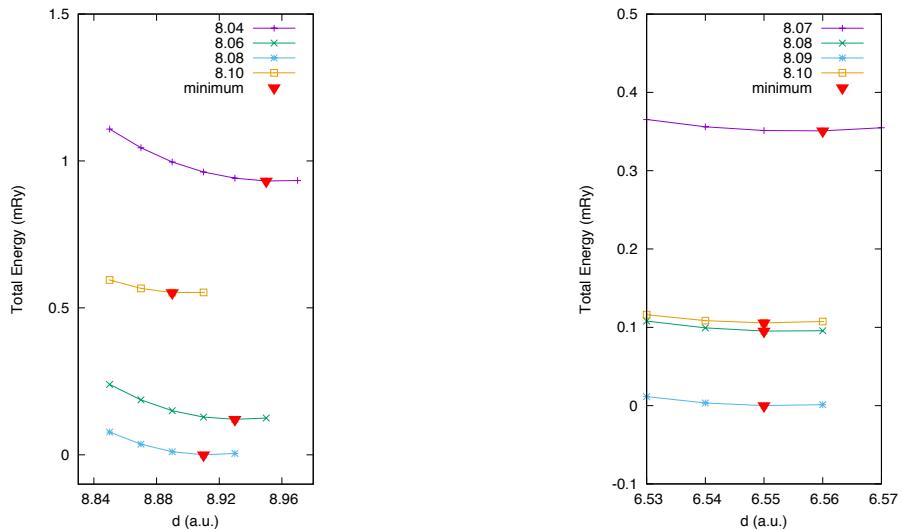


図 5.8 (左)hBN-Ca-G、(右)hBN-Li-G について、格子定数(色分けで区別)と層間原子-グラフェン間距離  $d$ (横軸)に対する全エネルギーの値をプロットしたもの。全エネルギーの基準は図中で最も低い値を 0 とした。赤色下三角形(minimum)は同一の格子定数内での極小点を表す。

構造緩和計算について、図 5.8 に格子定数と層間原子-グラフェン間距離に対する全エネルギーの値をプロットしたものを示す。hBN-Ca-G, hBN-Li-G ともに格子定数、層間距離に対しての極小点を持っている。この後、最もエネルギーの低い構造を初期構造としそれぞれの系について relax 計算を行った。hBN-Ca-G に関しては原子に働く  $z$  軸方向の力が常に層を反対方向に引っ張るような向きであることがわかり、relax 計算の収束判定条件を厳しくすると完全に分離してしまう、つまり構造不安定であると結論付けられた。hBN-Li-G では層にかかる力が  $z$  軸方向に関して上下平等に分散しており、釣り合いを保った平衡状態が実現可能であることが予想される。以後はこの hBN-Li-G、さらに比較のために計算を行った G-Li-G についての詳細な結果を示してゆく。

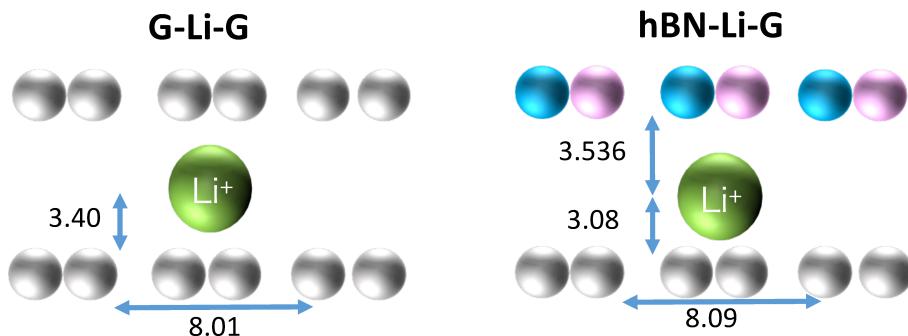
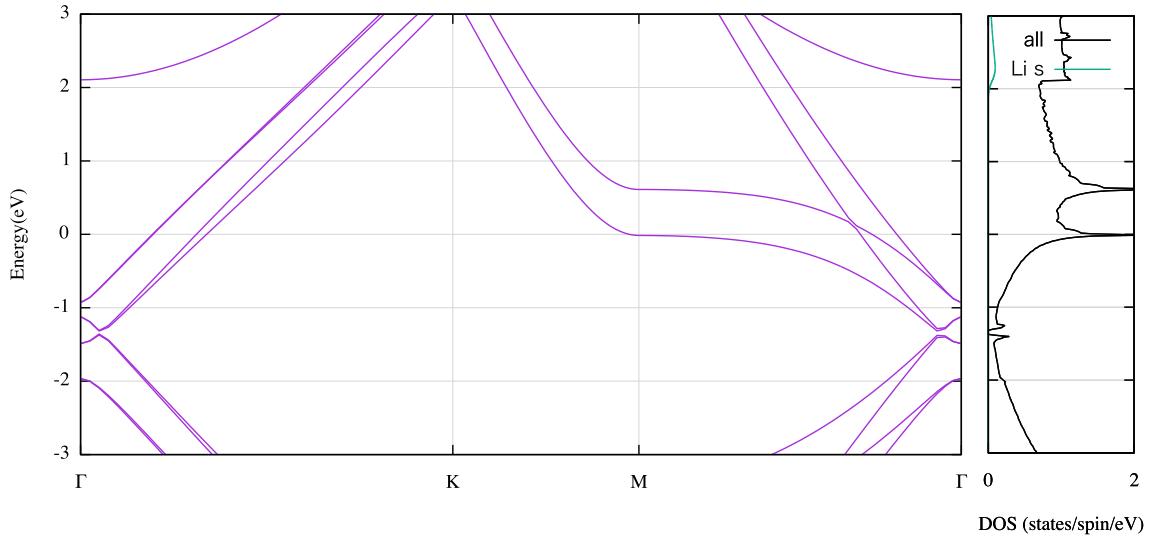


図 5.9 G-Li-G, hBN-Li-G についての relax 計算完了後の構造。横向き矢印に書かれた数値は格子定数、縦向き矢印の数値は Li 原子とその層間の距離を原子単位系 a.u. で表している。

最終的な relaxed 構造は図 5.9 に示した。G-Li-G では Li 原子がグラフェン層のちょうど中間に位置し、hBN-Li-G ではグラフェン層にかなり寄った構造となっている。

次に、これらの構造を用いて scf 計算を行い、調べることの出来た電子状態について示す。

### G-Li-G



### hBN-Li-G

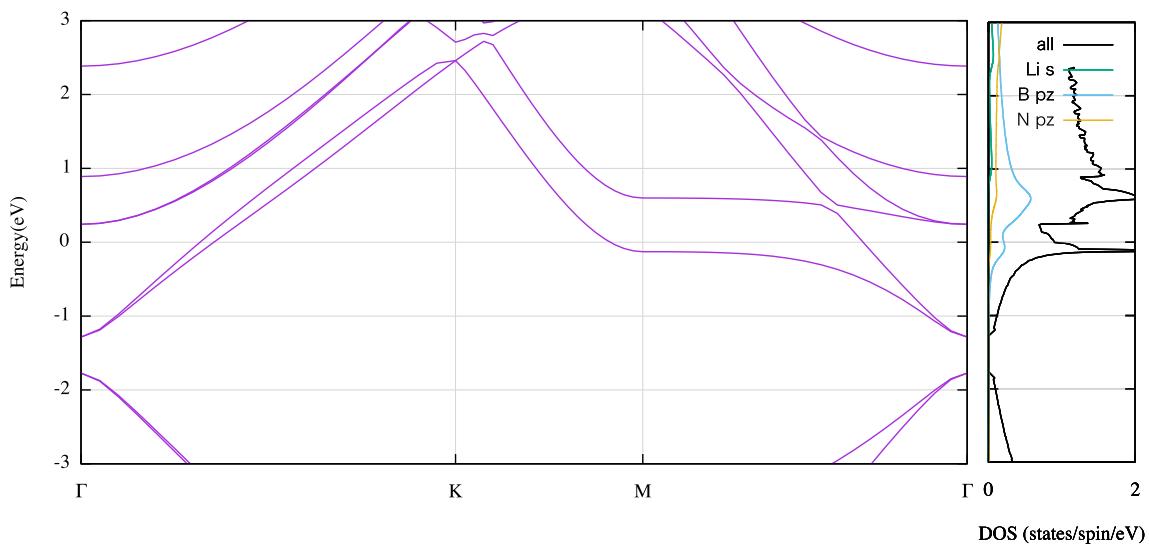


図 5.10 エネルギーバンド図及び電子状態密度を示す。電子状態密度における各色の線は図中の判例に記す原子軌道に射影された値に対応する。

図 5.10 の状態密度のグラフより、Fermi エネルギー直上の電子状態密度  $N(E_F)$  は G-Li-G でおよそ 1.5, hBN-Li-G で 1.0 (states/spin/eV) と二層グラフェンが超伝導に有利であること、また G-Li-G, hBN-Li-G とともに IL バンドが Fermi エネルギーを横切っていないことがわかる。hBN 系の方が IL バンドが 1 eV 以上も下に位置している。これは hBN 層側へのドープが少ないため、hBN 層による Li 原子軌道電子の閉じ込めるという Quantum Confinement の効果が弱まっているせいである。先行研究では IL バンドが Fermi エネルギーの上に位置している時、グラフェンにおいては  $C_z$  フォノンによる散乱過程が禁止され、電子-フォノンカップリングは大きな値を示さないことが示されていましたが、hBN によるヘテロ接合系においてもこの定説は成り立っているのであろうか。

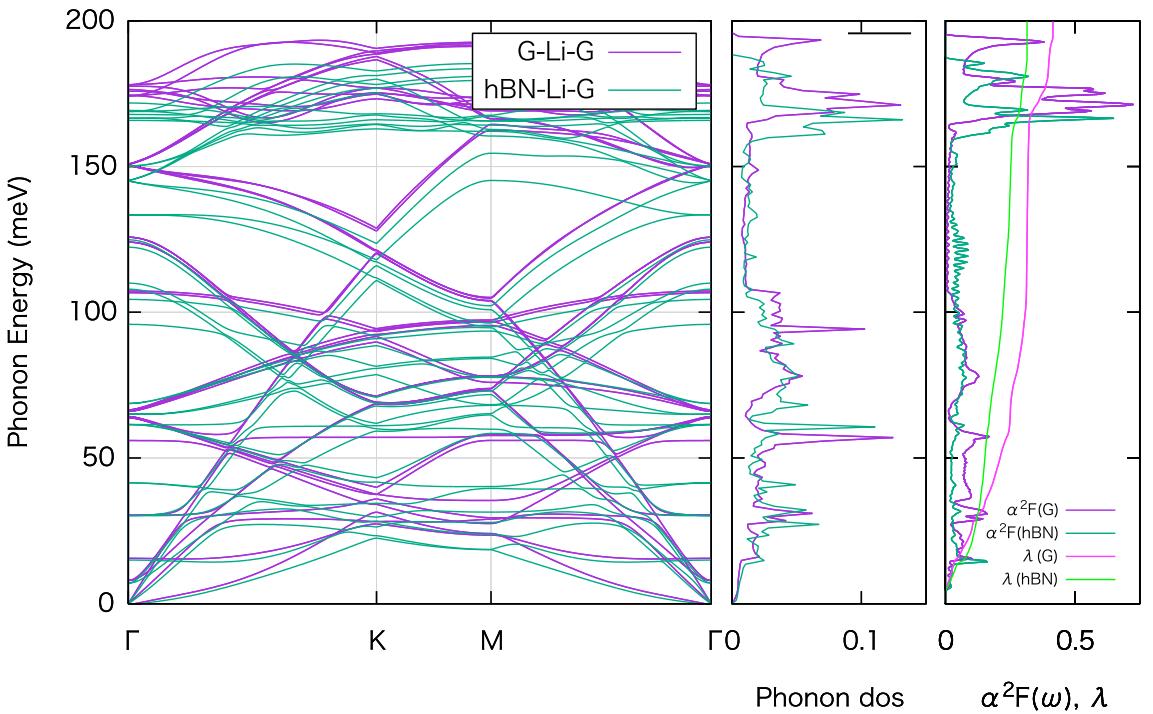


図 5.11 左から順にフォノンバンド、フォノン状態密度、Eliashberg 関数および  $\lambda$  のグラフである。線色の使い分けは図中の凡例に示す通りである。

それを確かめるため計算を行った、フォノン状態と Eliashberg 関数についてのグラフを図 5.11 に示した。フォノン状態については大まかに似た傾向を示しているが、電子-フォノンカップリングで最も影響を与える 50 meV 以下の低エネルギー領域、さらにグラフェン系では強いカップリングが生じる 150 meV 以上の高エネルギー領域でフォノンがソフト化しており、これは明らかに超伝導に有利な条件である。高エネルギーのフォノンは面内振動によるものであるが、hBN の格子定数がグラフェンより大きいことでヘテロ接合では二層グラフェンの場合より単位胞の面内方向長さが少し増大する。原子間が離れることで面内結合は弱まり、それに起因するフォノンの振動数も小さくなることが原因と推測される。低エネルギー領域では Li 原子を層間に縛る力が小さくなり、フォノンがソフト化していると考えられる。フォノンについては有利な傾向が見られるため、ヘテロ接合でより高温の超伝導が見られることを期待したが、Eliashberg 関数および電子-フォノンカップリングは図に示した通り二層グラフェンに比べて hBN ヘテロ構造で小さくなるという結果が得られた。

二層グラフェンとヘテロ構造との違いが生まれた原因を考察するため、電子状態について考察してみる。電子状態密度のグラフに見られたようにヘテロ構造では hBN にほとんど伝導電子がおらず、原子と層の間の距離も遠く離れていることから hBN 上の電子軌道はグラフェン層に比べると超伝導にはほぼ関与していないと考えられる。このことは 5-2 節で見た Ca-GL に hBN 層を挿入した場合に指摘されていたことと一致している。もし hBN 側にドープされた電子を完全に無視すれば、ヘテロ構造において超伝導に寄与する Fermi エネルギー付近の電子状態密度は二層グラフェンの半分以下にまで目減りすることになる。同程度のフォノン状態密度に対しても、ヘテロ構造の Eliashberg 関数が数倍弱くしか反応していないのはこのためと考えられる。ヘテロ構造においては他のグラフェン系では考えられないほど Li 原子とグラフェン層が接近していたが、この層間距離のアドバンテージがあまり感じられない結果であった。

### 5.3 新奇超伝導体の発見

前節で見たように、Li 原子を層間に持つグラフェン/hBN 構造は二層グラフェンに比べて超伝導に不利となる。グラフェン/hBN 構造の電子状態を見ると、Li により供給された伝導電子はグラフェンに多く存在し、hBN 側にはあまり電子が供給されていない。結果的に見れば hBN 層が入ったことにより超伝導が阻害されているが、果たして hBN 層は本質的に超伝導に不向きなのだろうか？これを確かめるために Li 原子を層間に持つ二層 hBN 構造について第一原理の超伝導計算を行った。

表 5.1 各系、各汎関数での全エネルギー (meV)

	LDA	LDA+hybrid	GGA
Li + hBN-hNB	0	0	0
Li + hBN-hBN	+73.7	-19.2	-1.7
hBN-Li-hNB	-576.0	+120.1	+18.0
hBN-Li-hBN	-946.6	-61.3	-268.7

まずは構造決定、およびエネルギー安定性の確認を行った。通常の bulk hBN では N 原子が B 原子の上に、B 原子が N 原子の上に位置するように hBN 層が積み重なった構造 ( $\alpha$ - $\beta$  stacking) が形成されることが知られている。二層 hBN においても同様の構造 (hBN-hNB と表記する) が安定的であると推測されるが、念のため N 原子が N 原子の上に、B 原子が B 原子の上に位置するように二つの hBN 層が重なる  $\alpha$ - $\alpha$  stacking 構造 (hBN-hBN と表記する) についても考慮した。つまり計算対象としては、孤立した Li 原子と孤立した hBN-hNB(Li + hBN-hNB)、孤立した Li 原子と孤立した hBN-hBN(Li + hBN-hBN)、Li 原子を層間に取り入れた二層 hBN-hNB(hBN-Li-hNB)、Li 原子を層間に取り入れた二層 hBN-hBN(hBN-Li-hBN) の 4 つについて全エネルギー (meV) を計算した。汎関数として LDA、LDA に hybrid 補正を取り込んだもの、GGA の三種類を用いた。結果は表 5.1 に示す。全ての汎関数において hBN-Li-hBN が安定構造であり、hBN-Li-hNB と比べてもエネルギーが低いという結果が得られた。これは Li 原子を層間に持つことで hBN の積み重なり方が変化することを意味している。bulk の hBN に Li 原子を intercalateさせ XRD および TEM 観察を行った実験 [84] によると、Li 原子を層間に持つことで元の  $\alpha$ - $\beta$  stacking の積み重なり方に乱れが発生することが指摘されており、この実験的事実はよりエネルギー安定である  $\alpha$ - $\alpha$  stacking 構造を部分的に形成していることを示唆するのではないかと思われる。また hBN-Li-hNB が GGA 汎関数などで不安定という結果になっているが、これは先行研究 [73] と一致する。

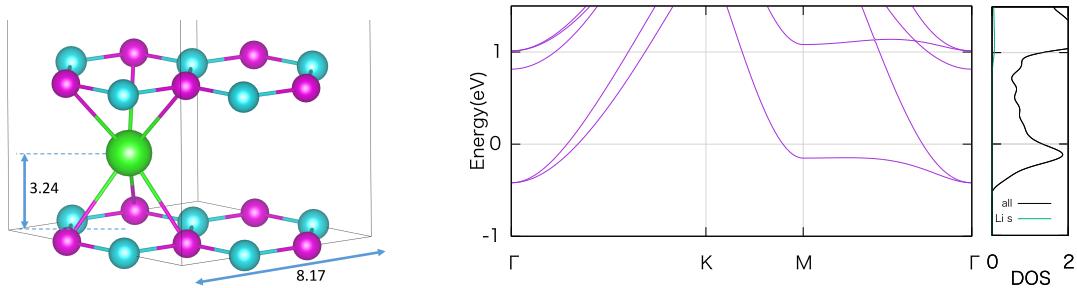


図 5.12 (左)hBN-Li-hBN の模式図、各原子を Li(緑)、B(青)、N(紫) で区別している。図中の数字は単位胞長さ、Li 原子と hBN 層間距離を原子単位系で表したもの。(右) 同構造におけるエネルギーバンド図、および電子状態密度 DOS(states/eV/spin) を全 DOS(黒線)、Li 原子軌道に射影された DOS(緑線) で示している。Fermi エネルギーは 0 eV にあたる。

これ以降は最安定構造である hBN-Li-hBN についてのみ扱うことにする。図 5.12 に hBN-Li-hBN の構造模型図とエネルギーバンド図、電子状態密度を示している。Fermi エネルギーを横切るバンドが存在するため、金属化している。しかし、Li 原子軌道の電子状態密度は Fermi エネルギー付近で 0 であり、伝導電子は B や N 原子由来の軌道にのみ存在していることがわかる。

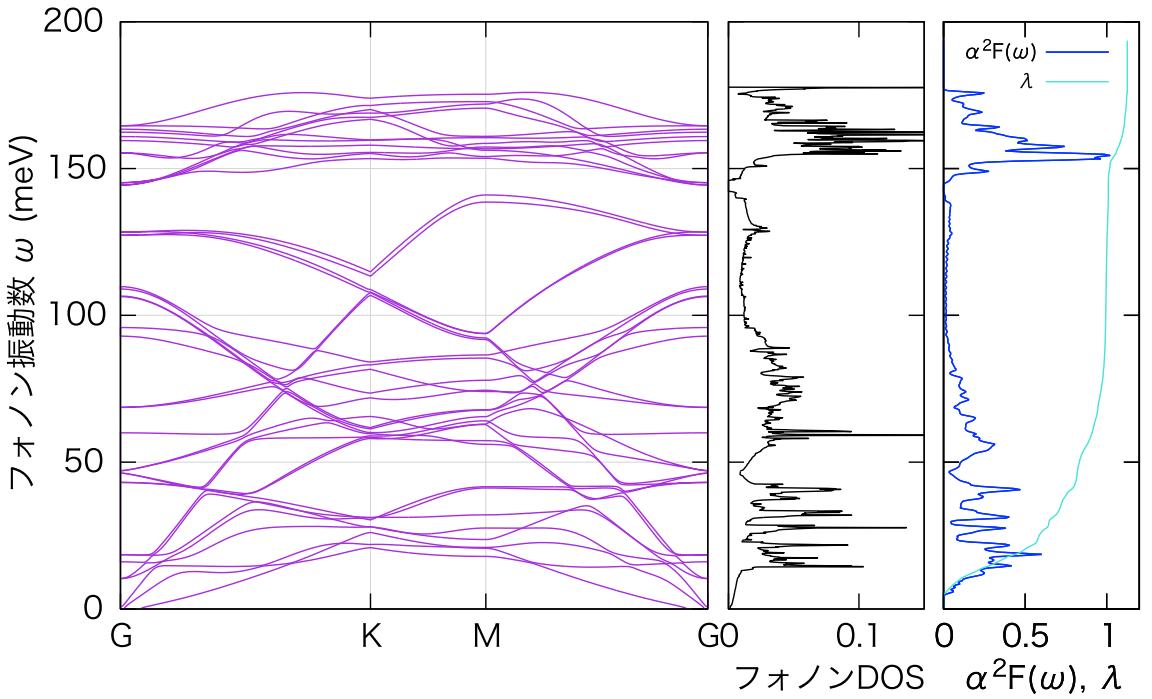


図 5.13 (左上)hBN-Li-hBN の模式図。図中の数字はそれぞれ Li 原子の hBN 層からの高さおよび単位胞の長さを原子単位系 (a.u.) で表している。(右上) エネルギーバンドおよび電子状態密度。(下) フォノンバンド、フォノン状態密度、Eliashberg 関数および電子-フォノンカップリング定数を示している。

hBN-Li-hBN のフォノンバンド、フォノン状態密度、Eliashberg 関数と  $\lambda$  について図 5.13 に示した。驚くべきことに、グラフェン系では見られなかった大きな  $\lambda$  ( $\approx 1.17$ ) の値が得られた。予測転移温度は Coulomb 反発定数  $\mu^* = 0.14$  とした場合 24.7 K という高温である。(参考に最高転移温度について、グラフェン系で現在観測されているものは Ca-二層グラフェンの 4 K[66]、グラファイト系では Ca を層間にもつ CaC<sub>6</sub> の 11.5 K[58][59]、フォノン機構の超伝導では MgB<sub>2</sub> の 39 K である [78]。) さらに注目される要素としては、グラフェンやグラファイト系では必須とされていた Fermi エネルギーを横切る添加元素由来の IL バンドが存在していないにも関わらず、大きな電子-フォノンカップリングが生じていることが挙げられる。

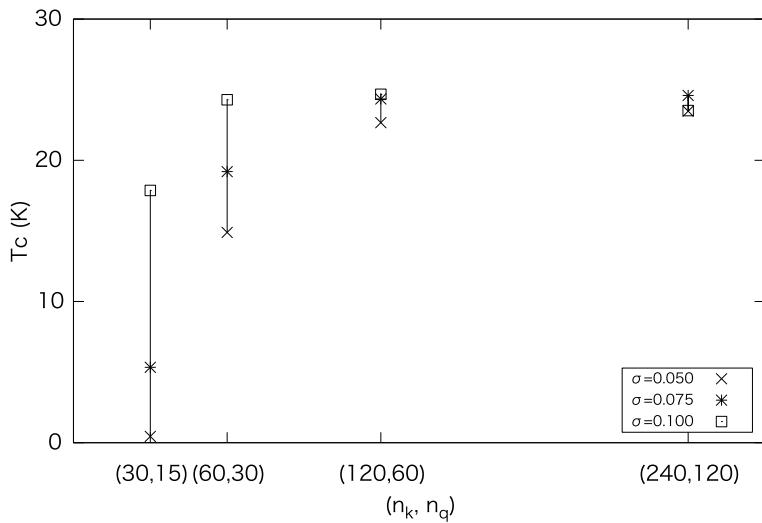


図 5.14 各  $(n_k, n_q)$  および各  $\sigma$  (meV) に対する予測転移温度  $T_c$  の結果をプロットしたもの。

この特異的な結果が正しいものであると裏付けるために、まず EPW による計算結果が用いたパラメータに対して十分収束しているかどうかを確かめた。図 5.14 に、el-ph 計算の際のフォノンに対するデルタ関数の Gaussian smearing の値  $\sigma$  (meV)、および dense grid として取る k 点数  $n_k$  (具体

的には  $n_k \times n_k \times 1$  の grid で計算),  $q$  点数  $n_q$ (具体的には  $n_q \times n_q \times 1$  の grid で計算) を変化させた場合の転移温度の変化を示す。 $n_k$  が 120 を超えると  $T_c$  がほぼ収束していることがわかる。また  $\sigma$  が小さい場合は  $(n_k, n_q)$  を十分に取らないと正しい予測を与えないことがわかる。本来デルタ関数であるものを近似しているので、 $\sigma$  としては小さい値を取ることが理想であるが、その場合多くの逆格子 grid 点が必要となる。計算コストも含めて考えると、やはり先行研究およびこれまでの結果で示した計算で使われていたものと同じ  $\sigma = 100$  meV、 $(n_k, n_q) = (120, 60)$  というパラメータが妥当であると思われる。

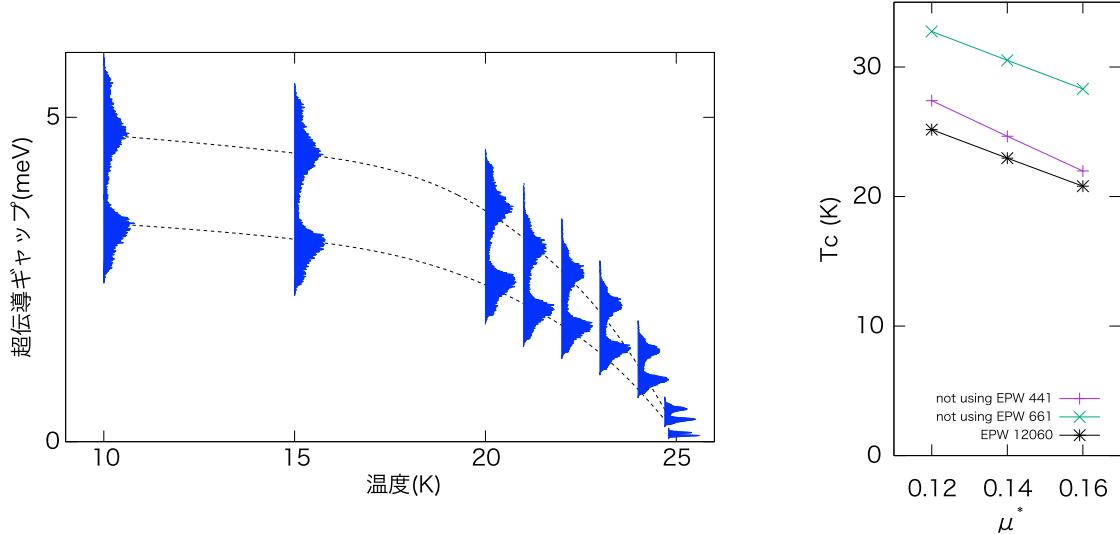


図 5.15 (左) 超伝導ギャップの状態数を温度(横軸)、エネルギー(縦軸)に対してプロットしている。垂直線に対して平行方向に変位している大きさが、Fermi 面上に存在する超伝導ギャップの状態数を表している。(右)EPW による Wannier 補間を用いずに計算した  $T_c$ 、および補間を用いて計算した  $T_c$ (黒)を Coulomb 反発定数  $\mu^*$  に対してプロットしたもの。直接計算の  $q$  点 grid として  $4 \times 4 \times 1$ (紫)、 $6 \times 6 \times 1$ (緑)を用いた。

万全を期すため、統計処理によって生まれた McMillan-Allen-Dynes 公式を用いず、EPW による異方的 ( $\mathbf{k}$  依存性を持つという意)Eliashberg のギャップ方程式の数値計算を行った。図 5.15(左)にギャップ方程式の数値計算により導き出される超伝導ギャップの振舞を示している。超伝導ギャップは各温度における異方的 Eliashberg のギャップ方程式を解いた結果得られるが、0 でない超伝導ギャップが得られるうちで最高の温度が超伝導転移温度にあたる。この場合、 $T = 25$  K 以上の領域で超伝導ギャップが消滅しており、 $T_c \approx 25$  K であることが確かめられる。さらにこれまでの二つの手法で用いられていた Wannier90 によるタイトバインディング軌道への射影という近似に問題が無いことを確認するため、Wannier90 を用いずに少ない  $q$  点上で el-ph 行列を直接計算した結果を導出し、図 5.15(右)に示した。直接計算による結果においても EPW を用いた場合と同様の大きな el-ph カップリングと高い転移温度を示していることが確認出来る。

## 5.4 新奇超伝導機構の解析

ここからは、なぜ hBN-Li-hBN 系においてこのように有利な超伝導が実現しているのかという問題について解析する。まずは 5.2 節で得られた G-Li-G の結果との比較を行った。電子エネルギーバンド図については既に示した状態密度のグラフより、両者とも Li 原子由来の s 軌道バンドが Fermi エネルギーを横切っていないことがわかり、さらに Fermi エネルギー直上の電子状態密度  $N(E_F)$  については、むしろ G-Li-G が hBN-Li-hBN を上回っている。

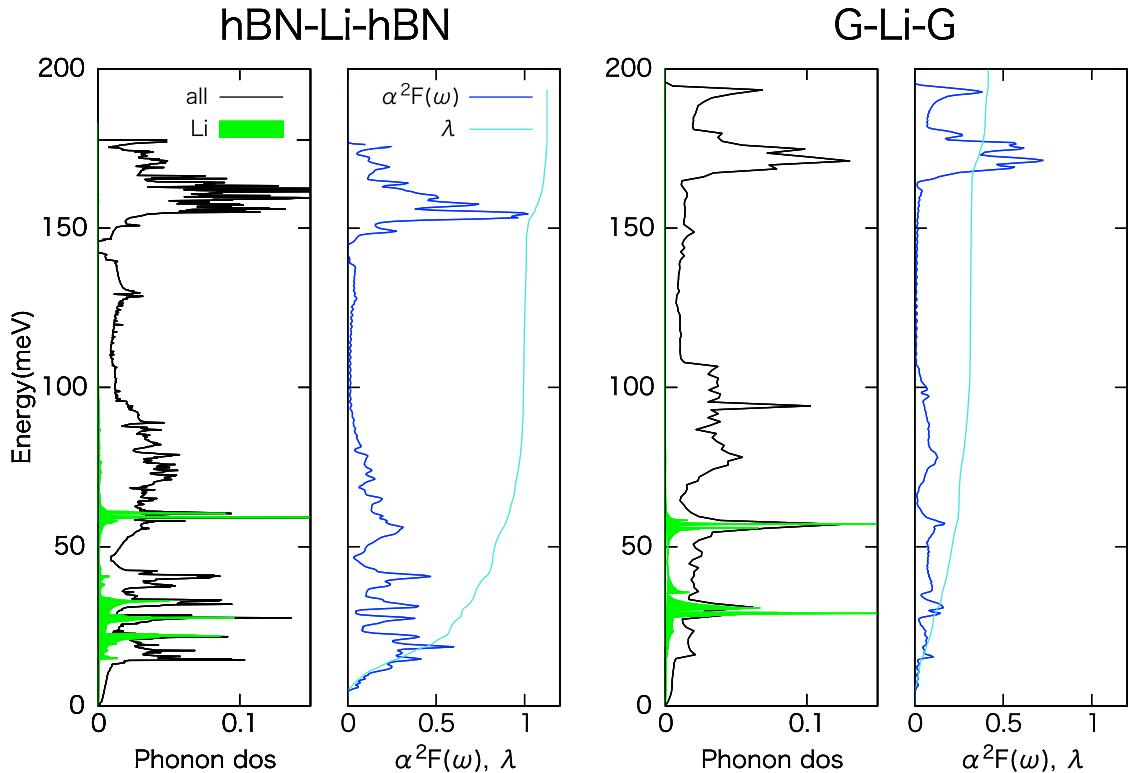


図 5.16 (左)hBN-Li-hBN, (右)G-Li-G について、フォノン状態密度、および Eliashberg 関数、el-ph カップリング定数  $\lambda$  をプロットしたもの。Li 原子へ射影したフォノン状態密度を緑色の領域で表している。(右) では (左) と同じとして凡例を省略している。

フォノンについてはどうであろうか。詳細に解析するため、両者のフォノン状態密度と Eliashberg 関数を比較したグラフを図 5.16 に示した。hBN-Li-hBN では G-Li-G に比べて低エネルギー側で状態密度が高い傾向が見られるが、その比率を圧倒するほどの違いが Eliashberg 関数に現れている。つまり同程度のフォノン状態に対して、hBN-Li-hBN では G-Li-G より数倍敏感に電子状態が反応しだきな電子-フォノンカップリングが生じていると考えられる。なぜこれほど違いが生じるのか。その原因をより深く追求するために、各フォノン固有状態のそれについてフォノンの linewidth の大きさをプロットしたグラフを図 5.17 に示した。linewidth は第 3 章で見たように、el-ph 行列要素の絶対値 2 乗に比例する物理量で、対応するフォノン固有状態が媒介する電子-フォノンの相互作用強さを示すものである。

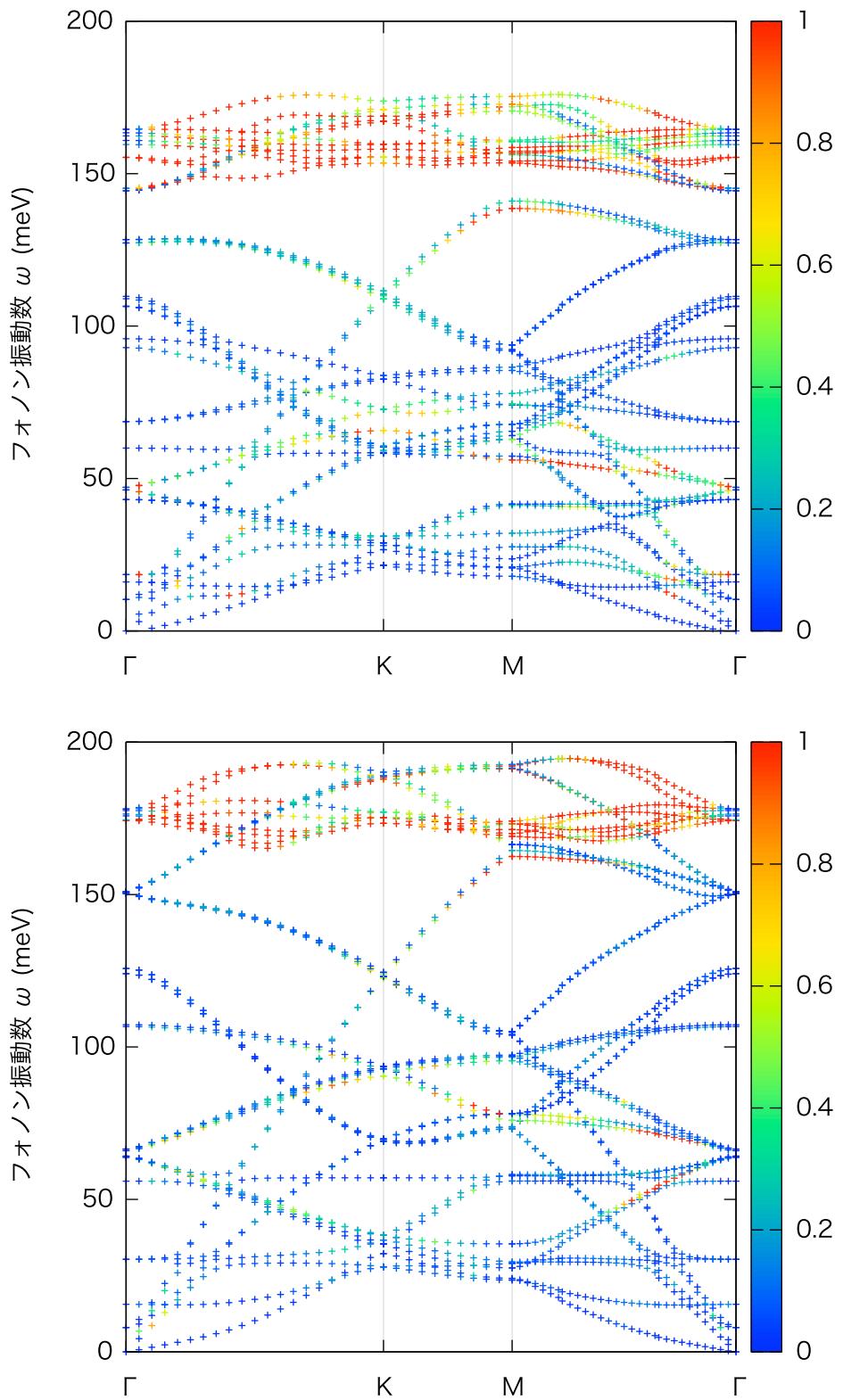


図 5.17 hBN-Li-hBN(上)、G-Li-G(下)についてのフォノンバンドとその固有値に対応する linewidth の大きさをカラーバーに示すスケールに基づく色でプロットしたもの。

図 5.17 を見ると、hBN-Li-hBN では低エネルギー フォノンで大きな linewidth が存在していることに気づく。特に顕著なのは  $\Gamma$  点付近の 20 meV,  $\Gamma$ -M 上での 60 meV 付近である。G-Li-G では 20 meV 付近に強い強度を持つモードが存在しておらず、 $\Gamma$ -M 上の強いピークは hBN に比べて高エネルギー側に存在している。ここで各フォノン固有値に対応する原子振動がどの変位ベクトルを持っているのか解析した。その結果をフォノンの linewidth と比較すると、20 meV 近傍にあるモードは Li 原子の

強い面内方向振動  $\text{Li}_{xy}$  を含むことが判明した。この事実を簡潔に示すために、フォノンバンドを Li 原子振動ベクトルの面内、面外それぞれの方向に対して射影する作業を行った。次の図 5.18 にそのグラフを示す。低エネルギー領域では大きい linewidth を示す点に必ず Li 原子の強い平面振動モードが存在している。もちろん電子状態との相互作用であり、電子状態側の状況にも左右されるので、 $\text{Li}_{xy}$  モードがある場所に必ず強い linewidth が現れるわけではないことを注意しておく。

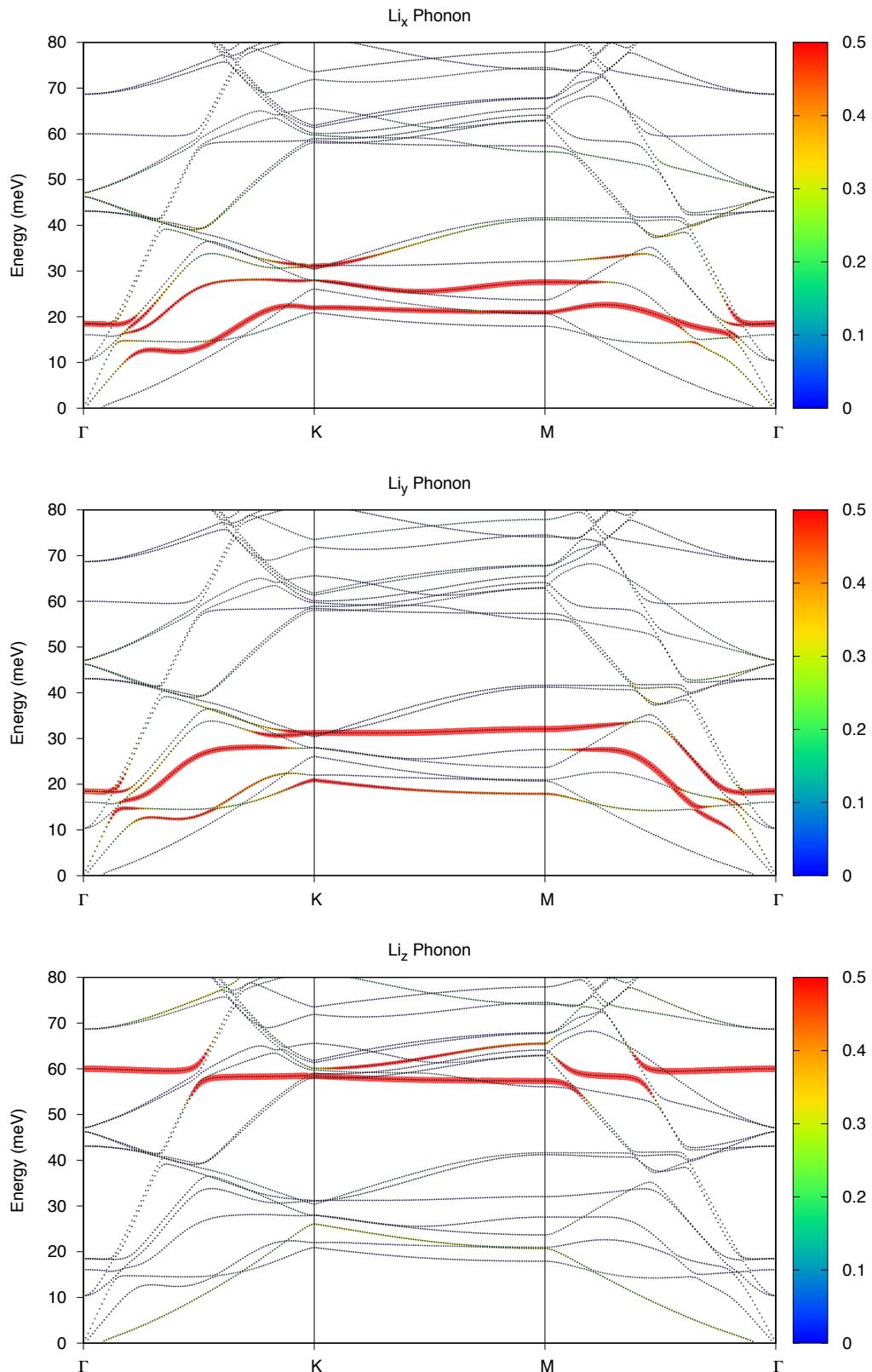


図 5.18 hBN-Li-hBN のフォノンバンドを Li 原子の x,y,z 方向振動に対して射影し、その大きさをカラーバーと線幅で表したもの。

さらに原子を微小変位させた構造でのエネルギー-band図が元のバンド図からどの程度変化するかを見る事で、その変位方向に対応するフォノンがどの電子状態に強く作用するのかを知ることが出来る。これは Deformation ポテンシャルと呼ばれるものである [92]。図 5.19 に結果を示す。4 つのバンド図を比較すると、hBN-Li-hBN における Li の平面方向変位が電子状態を大きく変化させていることがわかる。

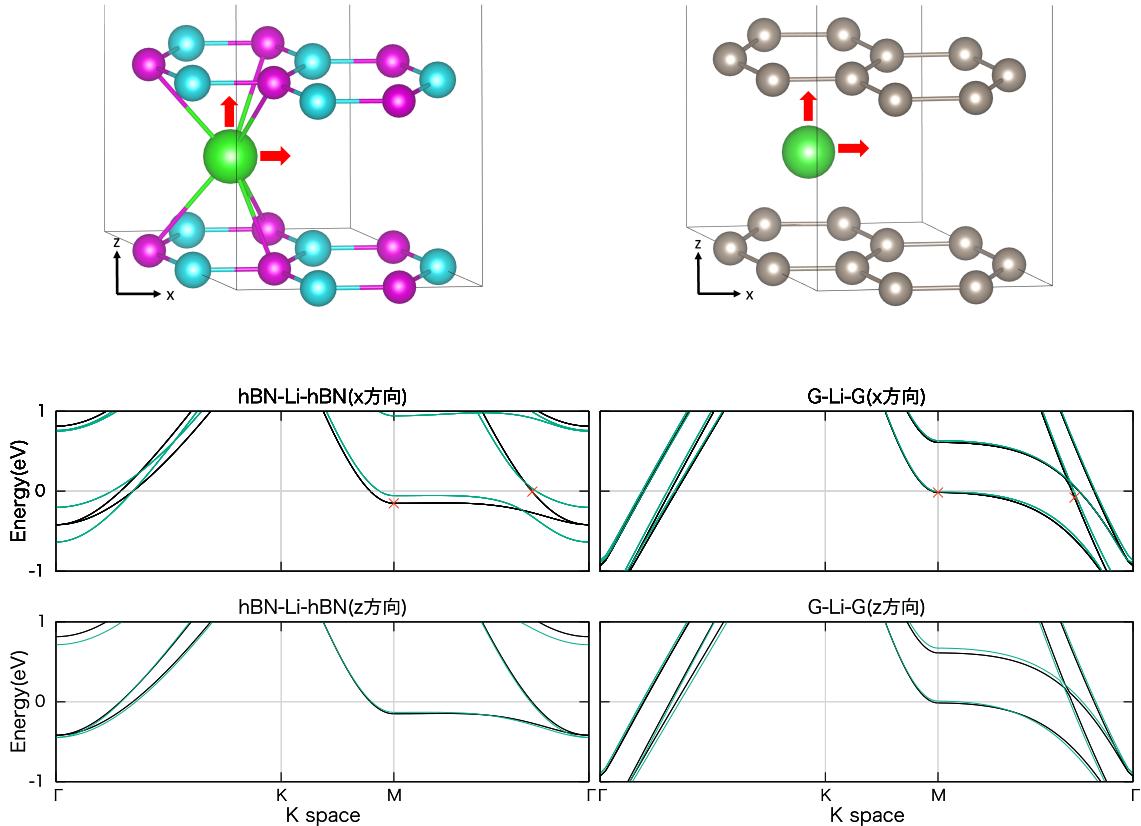


図 5.19 (左)hBN-Li-hBN、(右)G-Li-G について、最上図は赤矢印の示す x および z 方向に Li 原子を変位させることを表す模型図。各原子を Li(緑)、B(青)、N(紫)、C(銀)で区別している。下図は変位前のエネルギー-band図を黒線、変位後のエネルギー-band図を緑線で表したもの。変位距離として x 軸方向単位胞長さの 1/10 に相当する値を用いた。

以上により、低エネルギー領域に存在する  $\text{Li}_{xy}$  フォノンが hBN 層上の  $\pi^* - \pi^*$  電子間遷移で大きな el-ph カップリングを生じさせており、このことが今回の新奇超伝導発現に大きく寄与していると確認された。層間原子の面内方向振動が支配的に成り得ることは  $\text{C}_6\text{CaC}_6$  の先行研究 [67] においてすでに指摘されている。しかし  $\text{C}_6\text{CaC}_6$  では  $\text{Ca}_{xy}$  フォノンによる  $\lambda$  は 0.5 程度であったのに対し、hBN-Li-hBN ではその倍ほどの値が出現している。また同様の構造である G-Li-G においても  $\text{Li}_{xy}$  フォノンは同程度存在しているが、電子-フォノンカップリングの大きさに明らかな違いがある。まず考えられる原因是 hBN 層と Li 原子間の距離 ( $\approx 3.24$  a.u.) がグラフェンの場合 ( $\approx 3.4$  a.u.) に比べて極めて接近していることである。必然的に相互作用する Li 原子と hBN 上の  $\pi^*$  電子が空間的に近くなるので、電子-フォノンカップリングが大きくなることが納得出来る。しかし、hBN-Li-G の構造では Li 原子が圧倒的にグラフェン層側に引き寄せられている ( $\approx 3.08$  a.u.) にも関わらず、hBN-Li-hBN ほどの強い作用が働いていない。この状況から判断すると、単純に原子間の距離が近づくことだけでは hBN-Li-hBN で見られたような大きな電子-フォノンカップリングを生み出すことは出来ないと推測される。電子状態を詳しく見るため、Fermi 面上の電子固有状態の幾つかについて電子の存在確率密度分布を描画した。

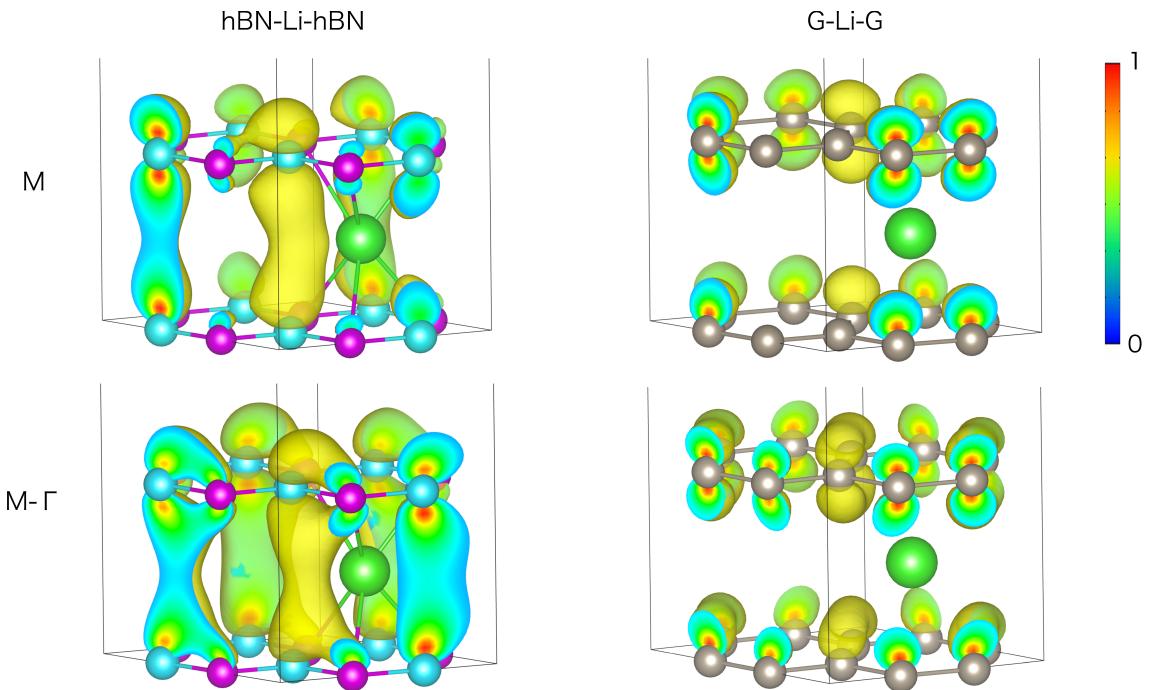


図 5.20 先に示した図 5.19 のエネルギーバンド図において赤印×を付けた固有状態について、その波動関数に対応する確率密度分布をプロットした図。単位は  $\text{a.u.}^{-3}$  であり、単位胞全体積分で 1 となるよう規格化されている。等値面を  $0.003 \text{ a.u.}^{-3}$  として、図の右に示すカラーバーに対応する色により描画している。

図 5.20 を見ると、hBN-Li-hBN と G-Li-G の確率密度分布ではその形に違いがあることがわかる。G-Li-G で見られるような C 原子の上下に局在した形は  $\pi^*$  電子本来の分布に近いものであり、他のアルカリ元素を層間に持つグラフェン、二層グラフェン、グラファイトにおいて同様の分布が見られることを確認している。他方、hBN-Li-hBN では B 原子に付随する軌道が隣り合う層の B 原子軌道と混じり合い、層間で繋がった形を形成している。電子の分布が B 原子間に多く存在することで、隣り合う hBN 層間に弱い共有結合が生じていると見ることが出来る（分布の形状が等値面の選び方によるものではないことを図 5.21 により確認出来る）。本節の冒頭で見たように  $\alpha\text{-}\beta$  stacking と比べて  $\alpha\text{-}\alpha$  stacking が安定化するのはこの弱い共有結合によるものと推測される。さらに、この様に広がった電子の分布により Li 原子と電子の相互作用が起きやすくなると考えられる。hBN-Li-hBN が G-Li-G に比べて Li 原子の平面方向変位によってエネルギーバンド図が大きく変化していたこと、 $\text{Li}_{xy}$  フォノンと B の  $\pi^*$  電子が強く相互作用し Eliashberg 関数および超伝導転移温度の値が増大していたことは、Li 原子位置と  $\pi^*$  電子の分布が近接するという特徴的な現象によるものであると説明出来る。確率密度分布が B 原子から離れた位置にまで広がるという現象は、hBN 層間距離の近さおよび B 原子の持つ低い電気陰性度に起因するものである。

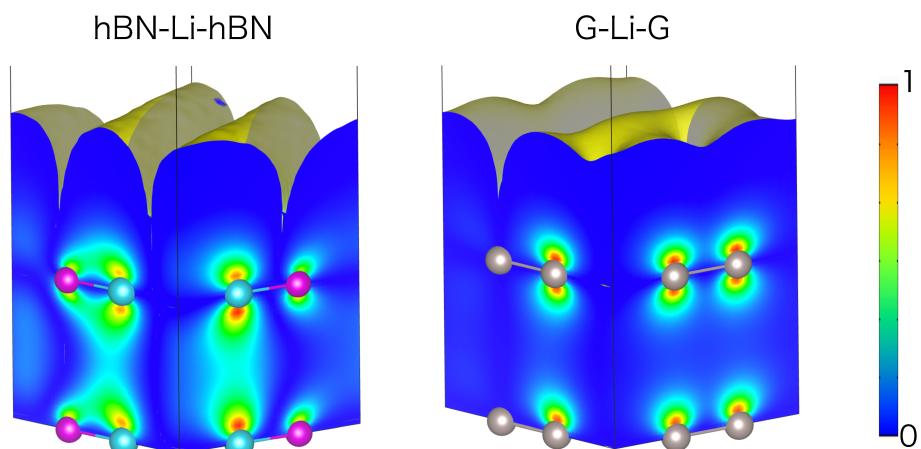


図 5.21 先に示した図 5.20 と同様の電荷密度分布。M-Γ のみを扱っている。等値面を  $10^{-4}$  として描画したもの。

さらに新規超伝導機構を深く追求するため、Li 原子を層間に持つ hBN の bulk 構造 (hBN-Li bulk) についての計算を行った。電子状態についての  $k$  点 grid は  $12 \times 12 \times 6$ 、フォノンについての  $q$  点 grid は  $6 \times 6 \times 3$  とし、EPW により  $k$  点  $60 \times 60 \times 30$ 、 $q$  点  $30 \times 30 \times 15$  の逆格子 grid へと補間した。

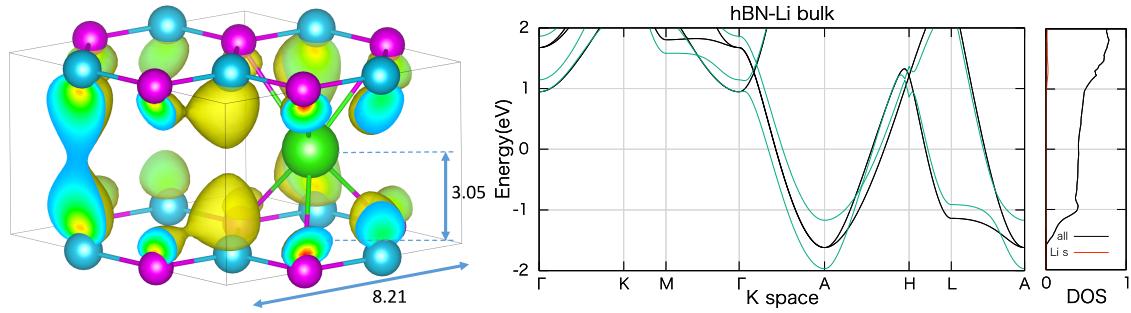


図 5.22 (左)hBN-Li bulk の模型図および右図に示すバンド図上の L-A 間で Fermi 面に存在している固有状態についての確率密度分布。図中の球、数字、確率密度分布は既に示した hBN-Li-hBN と同じものを表す。(右) 平衡位置での電子エネルギー-バンド図 (黒線)、Deformation ポテンシャル (緑線)、電子状態密度を図中の凡例に示す軌道についてプロットしたもの。Deformation ポテンシャルは hBN-Li-hBN の場合と同様の向き、距離比率だけ Li 原子を変位させたもの。

hBN-Li bulk についての relax 構造、確率密度分布、電子エネルギー-バンド図、電子状態密度を図 5.22 に示した。hBN-Li-hBN と同じく hBN 層間を繋ぐような電荷分布、Fermi 面を横切らない IL バンドなどが見られる。hBN-Li-hBN との違いとして、層間距離の減少、Deformation ポтенシャルの増大などが確認できる。

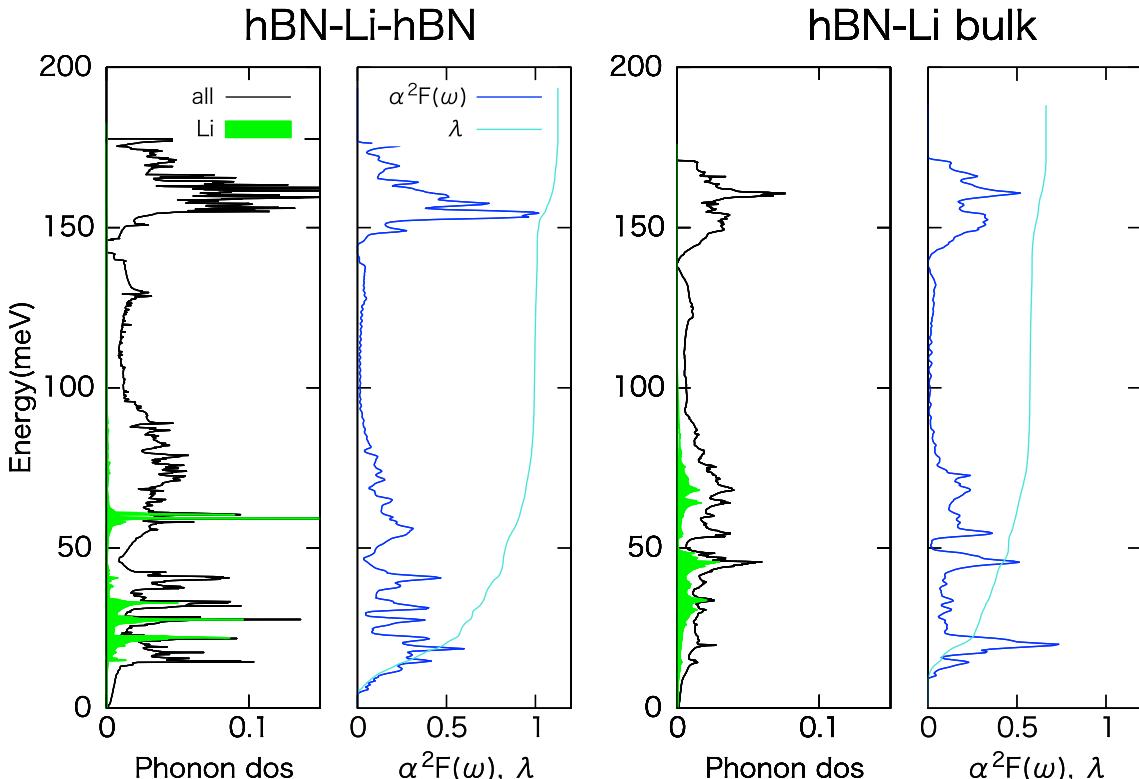


図 5.23 hBN-Li-hBN および hBN-Li bulk 構造について、フォノン状態密度、Eliashberg 関数、電子フォノン-カップリング定数をエネルギーに対してプロットしたもの。緑で塗りつぶされた領域が Li 原子に射影されたフォノン DOS、黒線は全フォノン DOS、青線が Eliashberg 関数、薄青線が  $\lambda$  を示す。

次に hBN-Li bulk のフォノン状態密度、Eliashberg 関数、電子-フォノンカップリング  $\lambda$  について hBN-Li-hBN と比較したものを図 5.23 に示す。bulk では低エネルギーの Li 平面フォノンに対応する Eliashberg 関数が hBN-Li-hBN と同等の大きさを示しており、既に指摘した電荷密度の特徴的な形が強い電子-フォノン相互作用を引き起こしているという説のさらなる裏付けになっている。しかし最終的な電子-フォノンカップリングは  $\lambda = 0.66$ 、超伝導転移温度は  $T_c = 8.46$  K ( $\mu^* = 0.14$  とした) であり、hBN-Li-hBN に比べて超伝導に不利であるという結果になっている。これはフォノン DOS

および Eliashberg 関数のグラフからわかるように、bulk 構造を取ることによって Li 原子振動フォノンのエネルギーが増大していることが原因である。

# 第6章 結論

本研究では超伝導という観点からの研究がされて来なかつた六方晶窒化ホウ素 (hBN) に新たに着目し、hBN 層を含むような様々な二次元構造について超伝導状態を数値計算により予測した。結果をまとめると以下の様になる。

- Li 原子を層間に持つ二層グラフェンでは極めて低い超伝導転移温度が予測された。この構造では層間原子軌道に伝導電子が存在しておらず、この時超伝導に不利になるというのは先行研究で多く述べられていた定説どおりである。
- アルカリ原子を層間に持つグラフェン/hBN 二層ヘテロ構造では、Li 原子を層間に持つ場合に安定構造をとることがわかつた。この構造においても Li 軌道に伝導電子がおらず、超伝導転移温度は二層グラフェンの場合よりさらに下がるという予測結果を得た。これは hBN 層が Li 原子から遠ざかり、hBN 層上の伝導電子が超伝導に寄与しなくなるということから説明出来る。
- Li 原子を層間に持つ hBN 二層構造では Li 軌道に伝導電子が存在していないにも関わらず、非常に高い超伝導転移温度が予測されることを発見した。hBN 層間の接近と B 原子の低い電気陰性度により電子の分布がグラフェンでは見られなかつた層間を繋ぐような形状を持ち、この電荷密度分布よつて構造安定化、Li 原子平面フォノンとの強い相互作用を生み出しているといつ新奇機構を解明した。
- Li 原子を層間にもつ bulk 構造の hBN では二層構造と同様の機構により強い電子-フォノン相互作用が発生していることを突き止めた。このことは新規超伝導機構のさらなる裏付けとなつてゐる。ただし、転移温度は二層 hBN に比べて下がるという結果が得られた。その原因は Li 原子フォノンがハード化していることによるものであると突き止めた。

本研究の主な成果として、Li 原子を層間に持つ二層 hBN においてグラフェン系には見られなかつた新たな超伝導機構が生じていることを明らかにした。その機構から生じる超伝導の転移温度はフォノン媒介の超伝導としては極めて高い値であり、新たな薄膜超伝導物質の可能性を示すものである。今後、本研究で指摘した新奇超伝導機構の実験的実証や、この機構に基づいて新たな薄膜超伝導物質を予測し探索する研究が期待される。

## 謝辞

渡邊聰教授、南谷英美講師、まずは研究室のメンバーとして迎え入れて下さり、ありがとうございました。お忙しい中、ミーティングでのディスカッションや卒論用文章の添削などに付き合っていただき感謝しています。これらラボや学科公式の際以外にも、様々な助言を頂きました。南谷さんにはほとんど毎日のように質問しに部屋を訪れていましたが、毎回きちんと対応して下さり、ほんとうに頭が上がりません。今年度より異動された安藤康伸（元）助教にはたまにしか会う機会が無かつたですが、計算機やターミナルの使い方を丁寧に教えていただいたことがありました。その知識は今でも役に立っており、感謝しています。ポスドクの清水さんには計算機やパソコンのトラブルなどを幾度となく解決していただき、本当にありがとうございました。研究室同期が4人ということでアットホームな雰囲気を感じながらラボに居ることが出来、楽しみながら研究室生活を送りました。同期の3人とも、これからも仲良くして行こう。

この研究室に配属されてから一年、研究やその他のことも含めて非常に良い経験をすることが出来ました。改めて研究室の皆様全員に感謝を述べたいと思います。卒業してもたまに遊びに来るつもりなので、よろしくお願ひします。

# 付録

付録として、Quantum Espresso および EPW 使用上の注意点を載せておく。

- pp.x による charge-density 計算の注意点

plot\_num=7 と指定することにより、5.3 節と 5.4 節で示したような特定の固有状態に対応する charge-density の分布が得られる。注意点として、単位は ( $a.u.^{-3}$ ) であり、単位胞全体積分で 1 となるよう規格化されている。素電荷の因子が掛けられていないため、そのままの出力値を用いるならば電荷密度分布ではなく存在確率密度分布と呼ぶ方が適切と思われる。

- フォノン計算の注意点

グラフェンなどの二次元構造では垂直方向に対する原子の復元力が弱く、厳しい条件で構造緩和計算を行い全ての原子を平衡位置に持って来なければ、音響モードにあたる一番エネルギーの低い 3 バンドが  $\Gamma$  点付近で著しいマイナスの固有振動を取ってしまうことが多い。el-ph 計算では一定の振動数以下のフォノンを無視するため、後の計算にエラーは生じないが、そもそも不安定構造である可能性が高いため、構造緩和計算については第 5 章で具体例とともに詳しく述べて説明した。

- matdyn.x の注意点

matdyn.x では一部の構造、特定の  $q$  点 grid での計算に関して “Error in routine frc\_blk (1): wrong total\_weight” というエラー表示とともに計算がストップしてしまうバグが存在している。本研究では hBN-Li-hBN において  $q$  点 grid 3x3x1、および 6x6x1 の時このようなエラーが発生した。その他質問サイトである pw\_forum においても同様の症状が発生しているユーザーの存在を確認している。エラーの原因是、qe-6.0/PW/src/wsweight.f90 のソースコード 63 行目にある `if ( abs(ck) .lt. 1.0d-6 ) nreq = nreq + 1` という処理にある。計算誤差の蓄積が if 文の条件である `1.0d-6` を超えると、本来数えられるべき点が飛ばされてしまう。`1.0d-6` を `1.0d-4` に置き換えてやることでエラーの発生はなくなった。

- el-ph 計算の注意点

デフォルト設定では ph.x の指定出力ファイル内の elpd\_direlph.inp\_lambdaX (X は何番目の  $q$  点であるかを表す。) に各  $q$ 、各モードごとの  $\lambda_{q,\nu}$  が出力されているが、このファイルの一番上の行に  $q$  点の座標、そして次の数行にフォノン振動数の 2 乗の値が出力される。このフォノン振動数の 2 乗の値がある一定値  $-3.32248E-8$  ( $-20\text{cm}^{-1}$  に相当)  $\sim 0$  の範囲内のマイナス値であると、この値がそのまま  $1/2$  乗され lambda.x の out ファイルに NAN と表示されるエラーが生じる。解決策としては、ソースコード (qe6.0/PHonon/PH/elphon.f90) の 825 行目にある abs 関数を消去するか、elph.inp\_lambdaX 内の該当箇所を 0 などと書き換えてしまうかの二つの方法がある。

- EPW 使用上の注意点 (1)

EPW は  $k$  点ごとの計算を並列する機能が備わっている。これは mpirun -np X ~/epw.x -npool X < epw.in > epw.out (X は並列したいノード数) のような bash コマンドで利用可能である。epw.x の前に動作させる pw.x についても同様のコマンドを用いて同じ並列数で並列しなければならないが、この時 scf 計算では  $k$  点の数が少ない場合エラーが生じる。回避するためには  $k$  点の数を増やすか、scf 計算についてのみ wf\_collect='true' と指定した上で R & G space division による並列計算 (-np X のみを指定することで可能) を実行すれば epw.x を動かすことが出来る。

- EPW 使用上の注意点 (2)

epw.x のチュートリアル計算などでは `epbwrite='true'` という設定がされており、coarse grid での el-ph 行列要素計算を毎回行う。その結果は `prefix.epbX(X=1~並列ノード数)` というファイルに出力される。同じ系、同じ coarse ( $k, q$ ) 点、同じノード数を用いて、他のパラメータを変更した計算を二回目以降行う場合にはこの epb ファイルを全て新しいディレクトリにコピーし `epbwrite='false'`, `epbread='true'` と指定することで再び同じ計算を繰り返すというロスを防ぐことが出来る。epw.x の out ファイルにおいて “irreducible q point #1”などの部分で多大な時間を要している時、計算機上では el-ph 行列要素を計算している。

- EPW 使用上の注意点 (3)

最後に、Wannier90 によるタイトバインディング近似された電子バンド図を元の電子バンド図と一致、かつ Wannier90 内部での繰り返し計算を収束 (`prefix.wout` の最後の方にある “ $\leftarrow$  DLTA” と書かれた 1 サイクルごとの変化値が 1.0E-10 程度以下まで落ちると良い) するよう Wannier のパラメータを調節する作業について。EPW での Wannier90 を使用する際のおおまかな流れを説明する。まずは近似に使用する原子軌道を選び出す。超伝導計算に用いる Fermi エネルギー近傍に存在しているバンド、それを主に生み出していると思われる軌道を使用するのが適切であろう。例えば LiC<sub>6</sub> mono であれば Li の s 軌道、C の pz 軌道である。Fermi エネルギー付近に存在するのは 3 本のバンドだけであるが、対称性を破壊しないように C の 6 原子全ての pz 軌道を用いるようにした。こうして選びだした軌道が作り出すと思われるバンドを全て特定し、その最低エネルギー点と最高エネルギー点のエネルギーを、epw.x の input では `dis_win_min`, `dis_win_max` などの変数に代入する。このエネルギー幅の中に他の考慮しないバンドが存在している場合、そのバンドのうち最も Fermi エネルギーに近い固有値を特定し、`dis_froz_min`, `dis_froz_max` の変数に代入する。この frozen window の内部の固有値は必ず固定されるようになっている。

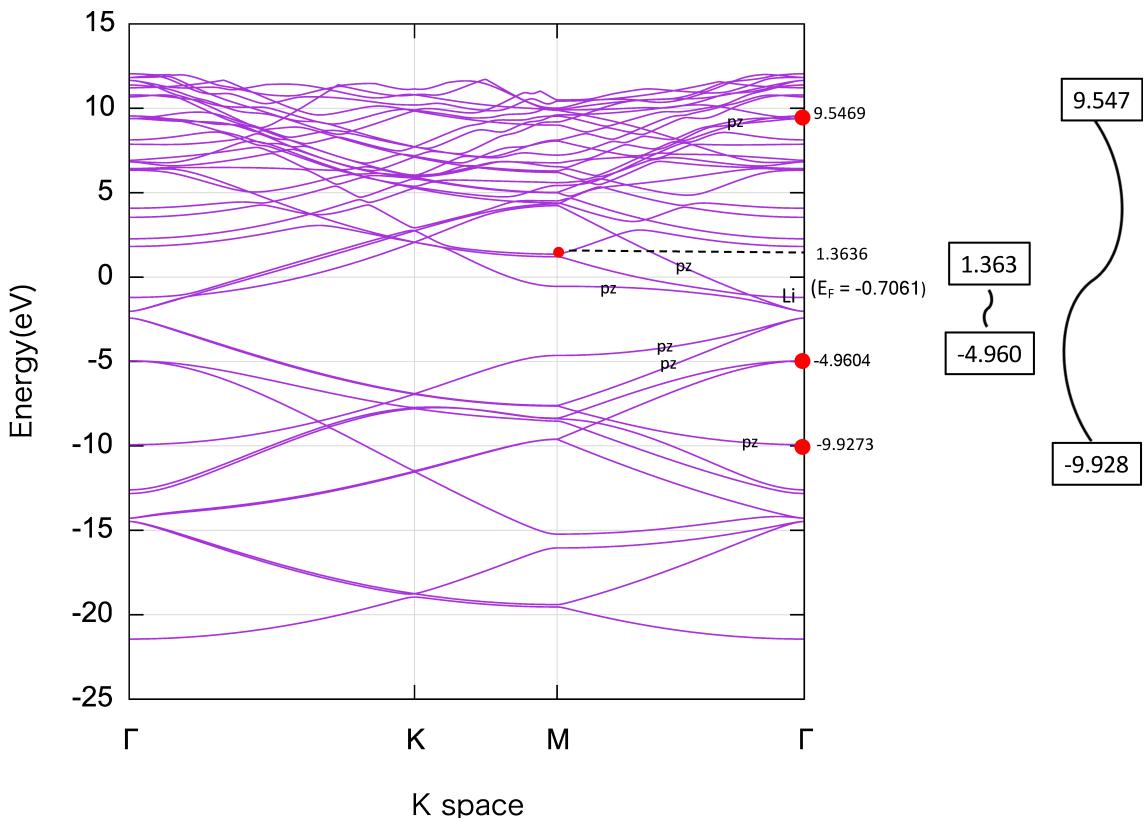


図 6.1 LiC<sub>6</sub> mono のエネルギーバンド図、Fermi エネルギーが  $E_F$  として示されており、図中の s, pz は Li の s 軌道、C の pz 軌道由来のバンドを表す。赤丸はそれぞれ `dis_win_min`, `dis_win_max`, `dis_froz_min`, `dis_froz_max` にあたる固有値、その右側にある枠線で囲まれた値が実際にパラメータとして用いるべき値となる。

図 6.1 に LiC<sub>6</sub> mono の場合のバンド図及び設定パラメータを示している。Wanier90 ではなぜ

か設定パラメータの小数点4桁を四捨五入して小数点3桁の実数として読み込んでしまうため、場合によって臨機応変に小数点4桁目を切り上げ切り下げる必要がある。図6.2にWannier近似後のエネルギーバンドとの比較を示している。

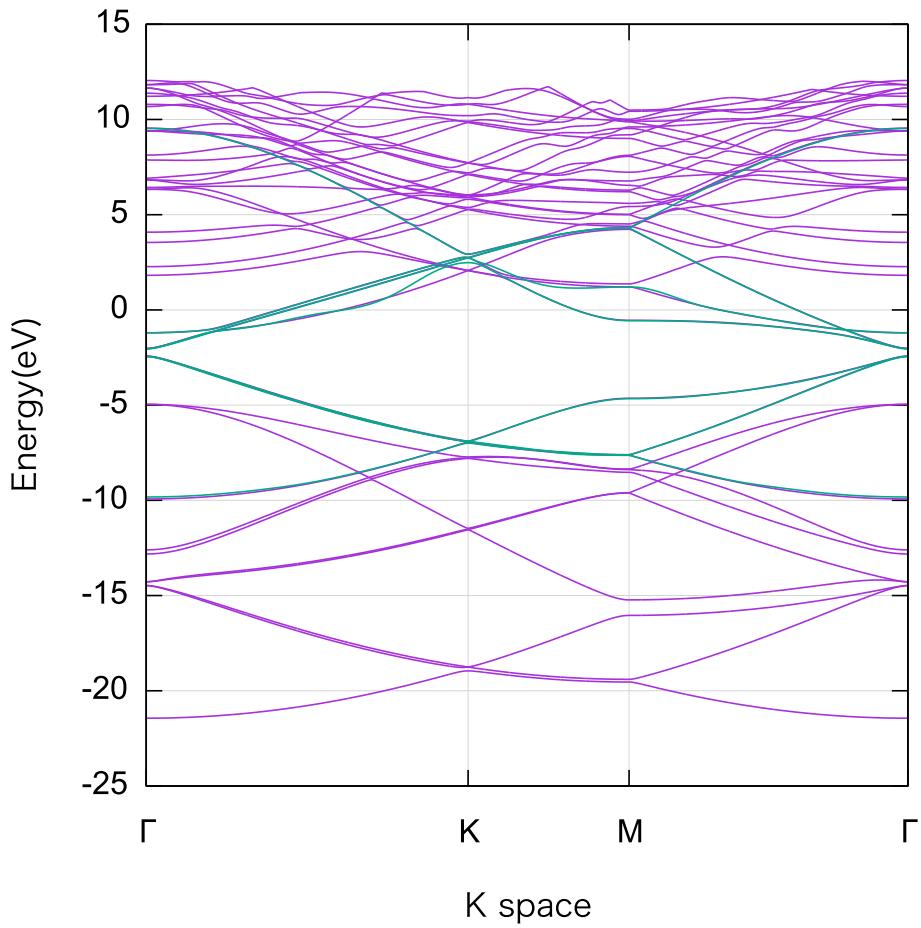


図 6.2 LiC<sub>6</sub> mono のエネルギーバンド図 (紫線)、その上に描画した wannier 近似後のエネルギーバンド (緑線)。

# 参考文献

- [1] N. Savage, "Materials science: Super carbon"  
Nature **483**, S30 (2012)
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films"  
Science **306**, 666 (2004)
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov, "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene"  
Nature **438**, 197 (2005)
- [4] 東京大学生産研 町田研究室 公式 HP  
(<http://qhe.iis.u-tokyo.ac.jp/>)
- [5] 斎藤理一郎 "フラーレン・ナノチューブ・グラフェンの科学"  
共立出版, ISBN 978-4-03525-6 (2015)
- [6] 島根大学 影島研究室 "グラフェンの原子構造とバンド構造"  
(<http://www.ecs.shimane-u.ac.jp/~kageshima/saito/graphene-structure.html>)
- [7] 白石誠司 "グラフェンの性質とその応用"  
(<https://www.chart.co.jp/subject/rika/scnet/42/sc42-2.pdf>)
- [8] 相原惇一 "グラフェンの科学 2010 年度のノーベル物理学賞に寄せて"  
(<http://www.jikkyo.co.jp/download/detail/45/9992655100>)
- [9] 長島順清 甲南大学講義ノート 第 4 章 "ディラック方程式"  
(<http://osksn2.hep.sci.osaka-u.ac.jp/~naga/kogi/konan-class04/>)
- [10] スーパーカミオカンデ公式 HP "ニュートリノとニュートリノ振動"  
(<http://www-sk.icrr.u-tokyo.ac.jp/sk/sk/neutrino.html>)
- [11] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene"  
Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009)
- [12] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, "Van der Waals heterostructures"  
Nature **499**, 419-425 (2013)
- [13] C. R. Dean, "Boron nitride substrates for high-qualitygraphene electronics"  
Nature Nanoteshnology, **5**, 722 (2010)
- [14] 青木秀夫, 初貝安弘 "グラフェンの物理"  
(<http://cms.phys.s.u-tokyo.ac.jp/pdf/HatsugaiAoki.pdf>)
- [15] 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 "グラフェン上の電子移動速度 10 倍に改善～六方晶窒化ホウ素応用の新展開～"  
([http://www.nims.go.jp/personal/BN\\_research/Work\\_J.html](http://www.nims.go.jp/personal/BN_research/Work_J.html))

- [16] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim and A. K. Geim, “Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene”  
Science **315**, 1379 (2007)
- [17] K. I. Bolotin, F. Ghahari, M. D. Shulman, H. L. Stormer and Philip Kim, “Observation of the fractional quantum Hall effect in graphene”  
Nature **462**, 196 (2009)
- [18] 井上 裕哉 “2層グラフェンを用いた電子の閉じ込め”  
(<http://flex.phys.tohoku.ac.jp/riron/ronbun/m16inou.pdf>)
- [19] 東京大学物理工学科 物理工学演習第二 量子力学演習 (担当教員：伊與田英輝) 第5回 ノート
- [20] 江澤雅彦 “グラフェンの物理”  
(<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/nagaosa-lab/ezawa/graphene.html>)
- [21] 安藤恒也 “グラフェンの特異な物理”  
表面科学 **29**, 296 (2008)  
([https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsssj/29/5/29\\_5\\_296/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsssj/29/5/29_5_296/_pdf))
- [22] 佐々木健一 “グラフェンのディラック方程式とは何か”  
(<http://www.ntt.co.jp/journal/1306/files/jn201306009.pdf>)
- [23] 安藤陽一 “トポロジカル絶縁体入門”  
講談社, ISBN 978-4-06-153288-5 (2014)
- [24] 井上裕哉 “2層グラフェンを用いた電子の閉じ込め”  
(<http://flex.phys.tohoku.ac.jp/riron/ronbun/m16inou.pdf>)
- [25] 永井佑紀 “グラフェンにおけるディラック方程式”  
([http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/kato-yusuke-lab/nagai/note\\_090213\\_dirac.pdf](http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/kato-yusuke-lab/nagai/note_090213_dirac.pdf))
- [26] 真島豊 “第4回 固体のバンド構造2：周期構造中の電子，許容帯，禁制帯，有効質量，電子と正孔”  
東京工業大学 講義資料 アーカイブ (2009)
- [27] A.Chodos, “April 1911: Onnes Begins work on Superconductivity”  
APS News, This Month in Physics History (1995)
- [28] 東京大学工学部物理工学科 固体物理第三 (担当教員：有馬孝尚) 講義ノート
- [29] Alchetron, “Heike Kamerlingh Onnes”  
(<http://alchetron.com/Heike-Kamerlingh-Onnes-1190993-W>)
- [30] Wikipedia “高温超伝導”  
(<https://ja.wikipedia.org/wiki/高温超伝導>)
- [31] 東京大学工学部プレスリリース “銅酸化物の超伝導はなぜ高温か？-計算シミュレーションにより常識とは異なる、隠れていた複合粒子を発見”  
([https://www.t.u-tokyo.ac.jp/foe/press/setnws\\_20160202130755407182439514.html](https://www.t.u-tokyo.ac.jp/foe/press/setnws_20160202130755407182439514.html))
- [32] S.Sakai, M.Civelli and M.Imada, “Hidden Fermionic Excitation Boosting High-Temperature Superconductivity in Cuprates”  
Phys. Rev. Lett. **116**, 057003 (2016)

- [33] J. G. Bednorz and K. A. Müller, "Possible high T<sub>c</sub> superconductivity in the Ba – La – Cu – O system"  
*Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **64**, 189 (1986)
- [34] M. N. Regueiro, J. L. Tholence, E. V. Antipov, J. J. Capponi, M. Marezio, "Pressure-Induced Enhancement of T<sub>c</sub> Above 150 K in Hg-1223"  
*Science* **262**, 97 (1993)
- [35] H. イバッハ, H. リュート “固体物理学 21世紀物質科学の基礎 改訂新版”  
 丸善出版 ISBN 978-4-06140-4 (2012)
- [36] 丹羽雅昭 “超伝導の基礎 第三版”  
 東京電機大学出版局, ISBN 978-4-501-62450-7 (2002)
- [37] 永井佑紀 “ノート”  
[\(http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/kato-yusuke-lab/nagai/nagainotes.htm\)](http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/kato-yusuke-lab/nagai/nagainotes.htm)
- [38] J. M.ザイマン “ザイマン現代量子論の基礎 新装版”  
 丸善プラネット, ISBN 978-4901689977 (2008)
- [39] 永井佑紀, “Eliashberg 方程式の導出”  
[\(http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/kato-yusuke-lab/nagai/note\\_060907\\_elias.pdf\)](http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/kato-yusuke-lab/nagai/note_060907_elias.pdf)
- [40] 佐々木泰造, 末原茂 (共訳) “密度汎関数理論入門 理論とその応用”  
 吉岡書店, ISBN 978-4-8427-0365-7 (2014)
- [41] Wikipedia “コーンシャム方程式”  
[\(https://ja.wikipedia.org/wiki/コーンシャム方程式\)](https://ja.wikipedia.org/wiki/コーンシャム方程式)
- [42] (著者匿名) “第一原理計算と密度汎関数理論”  
[\(http://www.slideshare.net/dc1394/ss-26378208\)](http://www.slideshare.net/dc1394/ss-26378208)
- [43] 東京大学物理工学科 量子力学第三 (担当教員 : 押山淳) 講義ノート
- [44] S. Baroni, S. Gironcoli, A. D. Corso and P. Giannozzi, "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory"  
*Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001)
- [45] M. Palumbo, "First-principles thermodynamic calculations in the harmonic and quasi-harmonic approximations using Quantum Espresso"  
[\(http://www.equilibriumtrix.net/2011rioworkshop/Palumbo\\_lecture\\_harmQHA.pdf\)](http://www.equilibriumtrix.net/2011rioworkshop/Palumbo_lecture_harmQHA.pdf)
- [46] I. Timrov, "Tutorial on DFPT and TD-DFPT: calculations of phonons and absorption spectra"  
[\(http://www.tcl.t.u-tokyo.ac.jp/pdf/2014\\_1m/3rd\\_day\\_pm.pdf\)](http://www.tcl.t.u-tokyo.ac.jp/pdf/2014_1m/3rd_day_pm.pdf)
- [47] 水野将志 “グラフェンにおけるフォノンの非調和性と熱伝導”  
[\(http://flex.phys.tohoku.ac.jp/riron/ronbun/m14mizu.pdf\)](http://flex.phys.tohoku.ac.jp/riron/ronbun/m14mizu.pdf)
- [48] R. Heid, "Density Functional Perturbation Theory and Electron Phonon Coupling"  
[\(http://www.cond-mat.de/events/correl13/manuscripts/heid.pdf\)](http://www.cond-mat.de/events/correl13/manuscripts/heid.pdf)
- [49] QUANTUM ESPRESSO, "PHONON User's Guide v6.0"  
[\(http://www.quantum-espresso.org/wp-content/uploads/Doc/ph\\_user\\_guide.pdf\)](http://www.quantum-espresso.org/wp-content/uploads/Doc/ph_user_guide.pdf)
- [50] W. L. McMillan, "Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors"  
*Phys. Rev.* **167**, 331 (1968)

- [51] 高田康民 “第一原理からの超伝導理論”  
[\(http://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/bitstream/2433/182067/1/  
bussei\\_el\\_031203.pdf\)](http://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/bitstream/2433/182067/1/bussei_el_031203.pdf)
- [52] R.C. Dynes, “McMillan’s equation and the Tc of superconductors”  
Solid State Com. **10**, 615 (1972)
- [53] P. B. Allen and R. C. Dynes, “Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed”  
Phys. Rev. B **12**, 905 (1975)
- [54] Material Project  
(<https://materialsproject.org>)
- [55] N. B. Hannay, T. H. Geballe, B. T. Matthias, K. Andres, P. Schmidt, and D. MacNair, “Superconductivity in Graphitic Compounds”  
Phys. Rev. Lett. **14**, 225 (1968)
- [56] I. T. Belash, A. D. Bronnikov, O. V. Zharikov, and A. V. Palnichenko, “Superconductivity in Graphitic Compounds”  
Solid State Commun. **69**, 921 (1989)
- [57] I. T. Belash, A. D. Bronnikov, O. V. Zharikov and A. V. Palncheko, “Effect of the Superconducting property of Lithium-, Sodium-, and Potassium- contacting Graphite Intercalation compounds”  
Synthetic Metals **36**, 283 (1990)
- [58] N. Emery, C. Herold, M. dAstuto, V. Garcia, Ch. Bellin, J. F. Mareche, P. Lagrange, and G. Loupias, “Superconductivity of Bulk CaC<sub>6</sub>”  
Phys. Rev. Lett. **95**, 087003 (2005)
- [59] T. E. Welller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith and N. T. Skipper, “Superconductivity in the intercalated graphite compounds C<sub>6</sub>Yb and C<sub>6</sub>Ca”  
Nature Physics **1**, 39 (2005)
- [60] M. Calandra and F. Mauri, “Theoretical Explanation of Superconductivity in C<sub>6</sub>Ca”  
Phys. Rev. Lett. **95**, 237002 (2005)
- [61] G. Csanyi, P. B. Littlewood, A. H. Nevidomskyy, C. J. Pickard and B. D. Simons, “The role of the interlayer state in the electronic structure of superconducting graphite intercalated compounds”  
Nature Physics **1**, 42 (2005)
- [62] J. S. Kim, L. Boeri, J. R. OBrien, F. S. Razavi and R. K. Kremer, “Superconductivity in Heavy Alkaline-Earth Intercalated Graphites”  
Phys. Rev. Lett. **99**, 027001 (2007)
- [63] S. Heguri, N. Kawade, T. Fujisawa, A. Yamaguchi, A. Sumiyama, K. Tanigaki and M. Kobayashi , “Superconductivity in the Graphite Intercalation Compound BaC<sub>6</sub>”  
Phys. Rev. Lett. **114**, 247201 (2015)
- [64] I. I. Mazin and A. V. Balatsky , “Superconductivity in Ca-intercalated bilayer graphene”  
Philos. Mag. Lett. **90**, 731 (2010)
- [65] K. Kanetania, K. Sugawarab, T. Satoa, R. Shimizub, K. Iwayab, T. Hitosugib and T. Takahashi, “Ca intercalated bilayer graphene as a thinnest limit of superconducting C<sub>6</sub>Ca”  
PNAS **109**, 19610 (2012)

- [66] S. Ichinokura, K. Sugawara, A. Takayama, T. Takahashi and S. Hasegawa, “Superconducting Calcium-Intercalated Bilayer Graphene”  
*ACS Nano* **10**, 2761 (2016)
- [67] E. R. Margine, H. Lambert and F. Giustino, “Electron-phonon interaction and pairing mechanism in superconducting Ca-intercalated bilayer graphene”  
*Sci. Rep.* **6**, 21414 (2016)
- [68] G. Profeta, M. Calandra and F. Mauri, “Phonon-mediated superconductivity in graphene by lithium deposition”  
*Nature Physics* **8**, 131 (2012)
- [69] B. M. Ludbrook, G. Levy, P. Nigge, M. Zonno, M. Schneider, D. J. Dvorak, C. N. Veenstra, S. Zhdanovich, D. Wong, P. Dosanjh, C. Straber, A. Stohr , S. Forti, C. R. Ast, U. Starke and A. Damascelli, “Evidence for superconductivity in Li-decorated monolayer graphene”  
*PNAS* **112**, 11795 (2015)
- [70] J.J. Zheng and E. R. Margine, “First-principles calculations of the superconducting properties in Li-decorated monolayer graphene within the anisotropic Migdal-Eliashberg formalism”  
*Phys. Rev. B* **9**, 064509 (2016)
- [71] E. R. Margine and F. Giustino, “Two-gap superconductivity in heavily n-doped graphene: Ab initio Migdal-Eliashberg theory”  
*Phys. Rev. B* **90**, 014518 (2014)
- [72] T. P. Kaloni, A. V. Balatsky and U. Schwingenschlogl, “Substrate-enhanced superconductivity in Li-decorated graphene”  
*E. P. L.* **104**, 47013 (2013)
- [73] S. N. Shirodkar and E. Kaxiras, “Li intercalation at graphene/hexagonal boron nitride interfaces”  
*Phys. Rev. B* **93**, 245438 (2016)
- [74] J. Chapman, Y. Su, C. A. Howard, D. Kundys, A. N. Grigorenko, F. Guinea, A. K. Geim, I. V. Grigorieva and R. R. Nair, “Superconductivity in Ca-doped graphene laminates”  
*Sci. Rep.* **6**, 23254 (2016)
- [75] wannier90 , “wannier90 : User Guide Version 2.1.0”  
([http://www.wannier.org/doc/user\\_guide.pdf](http://www.wannier.org/doc/user_guide.pdf))
- [76] S. L. Yang, J. A. Sobota, C. A. Howard, C. J. Pickard, M. Hashimoto, D. H. Lu, S. K. Mo, P. S. Kirchmann and Z. X. Shen, “Superconducting graphene sheets in CaC<sub>6</sub> enabled by phonon-mediated interband interactions”  
*Nature communications* **10**, 4493 (2014)
- [77] L. Boeri, G. B. Bachelet, M. Giantomassi, and O. K. Andersen, “Electron-phonon interaction in graphite intercalation compounds”  
*Phys. Rev. B* **76**, 064510 (2007)
- [78] J.Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, “Superconductivity at 39 K in magnesium diboride”  
*Nature* **410**, 63 (2001)
- [79] J. M. McMahon, M. A. Morales, C. Pierleoni andD. M. Ceperley, “The properties ofhydrogen and helium under extreme conditions”  
*Rev. Mod. Phys.* **84**, 1607 (2012)

- [80] A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan, V. Ksenofontov and S. I. Shylin, “Conventional superconductivity at 203 kelvin at highpressures in the sulfur hydride system”  
Nature **525**, 73 (2015)
- [81] 東京大学大学院理学系研究科 プレスリリース “硫化水素の新たな結晶構造「マグネリ相」を発見：マイナス 70 ℃超伝導相形成のしくみ解明への重要な手がかり”  
(<https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2016/4980/>)
- [82] C. E. Precker, P. D. Esquinazi, A. Champi, J. Barzola-Quiquia, M. Zoraghi, S. Muinos-Landin, A. Setzer, W. Bohlmann, D. Spemann and Jan Meijer, “Identification of a possible superconducting transition above room temperature in natural graphite crystals”  
New J. Phys. **18**, 113041 (2016)
- [83] Scientific Reports WEB サイト “[鉱物学] 宇宙から飛来した隕石から見つかった新しい準結晶”  
(<http://www.natureasia.com/ja-jp/srep/pr-highlights/11220>)
- [84] A. Sumiyoshi, H. Hyodo, K. Kimura, “Structural analysis of Li-intercalated hexagonal boron nitride”  
Journal of Solid State Chemistry **187**, 208 (2012)
- [85] A. Sumiyoshi, H. Hyodo, K. Kimura, “Li-intercalation into hexagonal boron nitride”  
Journal of Solid State Chemistry **71**, 569 (2010)
- [86] B. Altintas, C. Parlak, C. Bozkurt and R. Eryigit, “Intercalation of graphite and hexagonal boron nitride by lithium”  
Eur. Phys. J. B **79**, 301 (2011)
- [87] R. P. Dias and I. F. Silvera, “Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen”  
Science **355**, 332 (2017)
- [88] EPW 公式 HP  
(<http://epw.org.uk/>)
- [89] F. Giustino, M. L. Cohen and S. G. Louie, “Electron-phonon interaction using Wannier functions”  
Phys. Rev. B **76**, 165108 (2007)
- [90] E. R. Margine and F. Giustino, “Anisotropic Migdal-Eliashberg theory using Wannier functions”  
Phys. Rev. B **76**, 024505 (2007)
- [91] EPW forum, “Programme stops without any error or warning”  
(<http://epwforum.uk/viewtopic.php?f=6&t=86>)
- [92] M. Gao, Q. Z. Li, X. W. Yan and J. Wang, “Prediction of phonon-mediated superconductivity in borophene”  
Phys. Rev. B **95**, 024505 (2017)