

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K03731

研究課題名(和文) 第一原理計算によるフラットバンド化合物の探索と創成

研究課題名(英文) Search and creation of flat band compounds by first principles calculation

研究代表者

長谷 泉 (Hase, Izumi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：00357774

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：パイロクロア化合物において、価電子帯最上部がフラットバンド(FB)になるような物質の設計指針を構築できた。その指針に基づき、10種ほどの化合物でFBを持つことを第一原理計算により示した。これらの化合物は適切なドーピングにより強磁性を示すことを理論的に導いた。また、有効スピン軌道相互作用の符号が物質ごとに変わることから、トポロジカルな性質をチューニングできることも示した。さらに、2つのFBからなる物質Pb₂Sb₂O₇を提案した。この物質では電子の一部が2つ目のFBに移動することにより、自然にホールドーピングが起こる(セルフドーピング)。その結果、元素置換せずにFB強磁性が実現することを計算で示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フラットバンド(FB)を持つ模型では完全強磁性、超伝導、分数量子ホール効果などの特異な物性が出現すると期待されており、現実の物質でこの模型に近い電子状態を実現することは重要な課題であった。我々は上記の研究により、一連のパイロクロア酸化物においてこのような電子状態が実現していることを示した。特異な物性の典型例として、磁性元素を含まない、FB由来の強磁性状態が出現することを示した。この研究成果はFB物質の学理を追求する一助となるとともに、応用的にもFB物質がスピントロニクスや量子計算などの新しいプラットフォームとなる可能性を示したところに意義があると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In pyrochlore compounds, we have established a design guideline for materials that have a flat band (FB) at the top of the valence band. Based on the guideline, it was shown by first-principles calculation that about 10 kinds of compounds have FB. It was theoretically derived that these compounds exhibit ferromagnetism with appropriate doping. We also show that the sign of the effective spin-orbit interaction changes for each material, so that the topological properties can be tuned.

Furthermore, we proposed a material Pb₂Sb₂O₇ consisting of two FBs. In this material, part of the electrons move to the second FB, causing spontaneous hole doping (self-doping). As a result, it was shown by calculation that FB ferromagnetism is realized without element substitution.

研究分野：物性理論

キーワード：フラットバンド 強磁性 パイロクロア酸化物 パイロクロア格子 トポロジカル絶縁体 ワイル点
スピン軌道結合 セルフドーピング

1. 研究開始当初の背景

ハバード模型などの格子模型において、通常は隣接原子へのホッピングによってエネルギー分散が生じる。ところが一部の格子については、波動関数の量子力学的干渉によって分散のないバンド(フラットバンド)が生じることがある。この特異な性質のために、これらの格子模型(以下、フラットバンド模型と呼ぶ)では例えば完全強磁性・高温超伝導・分数量子ホール効果などの特異な物性が出現することが理論的に知られていた(O. Derzhko et al. Intl. J. Mod. Phys. B29, 1530007 (2015))。

フラットバンド模型を構成する格子としては鋸歯格子、カゴメ格子、パイロクロア格子などが知られている。これらはそれぞれ1次元、2次元、3次元の格子である。これらの格子上に、隣接する格子点への等方的なホッピングを付与することでフラットバンドが出現する。

フラットバンド模型が予言する物性は極めて興味深いものであるため、これを現実の物質において実現しようという試みは多数行われて来たが、そのほとんどが2次元系、特にカゴメ格子に対するものであった。その理由は、1)カゴメ格子は1つのパラメタ(隣接原子への等方的ホッピング)のみでフラットバンドが出現する、2)低次元系においては波数空間が「狭い」ため、比較的容易にフラットバンドが出現し得る、3)半導体表面の加工やレーザー干渉などを用いた人工的な操作が可能である、などである。しかし、例えば強磁性などの秩序状態を観測したいとなると、低次元系は熱力学的な揺らぎが大きいために困難が生じる。そのため、3次元のフラットバンド模型を現実の系で実現することが望ましい。

ところで、パイロクロア化合物はその内部に3次元パイロクロア格子を含むことは昔から知られていたが、そのほとんどはd軌道、f軌道を中心とするものであり、ホッピングが異方的であるため通常フラットバンドは生じない。わずかに、Ir化合物において電子相関と強いスピン軌道相互作用によって実効的なフラットバンドが生じることが知られている程度であった。

研究を開始した当初、3次元フラットバンド物質は我々が発見した $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 以外にほとんど知られていなかった。ワニエ軌道解析等により、パイロクロア $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ のAサイトにs軌道を部分占有するような物質を探索するという指針はある程度確立していた

2. 研究の目的

本研究の目的は、価電子帯最上部にフラットバンドを持つ可能性が高い物質を理論的に選定し、その電子構造を明らかにすることである。そしてこの電子構造から得られる興味深い物性について、特にバンド計算から求めやすい強磁性状態、トポロジカル状態について系統的に計算することである。

3. 研究の方法

まず上記の設計指針をもとに候補物質を選定した。すなわち、パイロクロア格子上に、最外殻軌道としてs軌道を持つ原子(イオン)をAサイトに配置し、Bサイトには電荷中性条件を満たす原子(イオン)を配置した。s軌道に電子が2個入る(s_2)化合物として $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ などが得られ、またs軌道に電子が1個入る(s_1)化合物として $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ などが得られた。次にこれらの化合物について系統的なバンド計算を行い、フラットバンドの有無を調べた。その結果、狙い通りにフラットバンドが得られた化合物と、そうでないものがあった。

フラットバンドが得られた物質について、元素置換や仮想結晶近似により理論的にホールドープを行い、フェルミ準位をフラットバンド上に調節した。さらにスピン偏極を許したバンド計算を行い、強磁性状態の有無を調べた。

また、フラットバンド模型においてはスピン軌道結合を導入すると、 σ の符号によってはトポロジカルに非自明な状態が出現することが知られていた(H. -M. Guo and M. Franz, Phys. Rev. Lett. 103, 206805 (2009))。上記物質についてスピン軌道相互作用を第一原理的に取り入れたバンド計算により、スピン軌道結合パラメタ λ を物質ごとに計算した。

4. 研究成果

(1) 上記の方法により、 $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ など様々な物質がフラットバンド物質候補として得られた。これらの物質に対して系統的に第一原理バンド計算を行ったところ、実際に価電子帯最上部にフラットバンドが得られた物質と、そうでない物質があった。 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ などの

Bi³⁺をAサイトに含む物質についてはフラットバンドが得られなかった。一方、Pb²⁺, Tl²⁺などをAサイトに含む物質についてはフラットバンドが得られた。

フラットバンドが得られた物質について、元素置換（例えばPb₂Nb₂O₇ → Pb₂Nb₂O₆N）あるいは仮想結晶近似（例えばPb₂(Zr,Nb)₂O₇）により電子数を操作してフェルミ準位をフラットバンド上に調節した。この状態でスピン偏極を許したバンド計算を行うと、強磁性状態が出現した。Sn₂Nb₂O₇についての系統的な議論で示したように、この機構は主にストーナー機構であると考えられる。

(2)フラットバンドが得られた物質について、スピン軌道相互作用を第一原理的に取り入れたバンド計算を系統的に行った。スピン軌道相互作用がない場合はフラットバンドは常にその下の分散が大きいバンドと接しているが(band touching) スピン軌道相互作用を導入するとこの状態の縮退が解けて $\gamma_7 + \gamma_8$ のように分裂する。このとき、 γ_7 と γ_8 のどちらがエネルギーが高いかは物質ごとに異なる。フラットバンドモデルではこのエネルギー差 $E = E(\gamma_7) - E(\gamma_8) = 24$ となるので、これより物質ごとの λ の大きさを計算することができる。系統的に λ を計算した結果、Sn₂Nb₂O₇とSn₂Zr₂O₇においては $\lambda < 0$ 、他の物質については $\lambda > 0$ となった。

強磁性状態でかつ $\lambda < 0$ の場合（我々のSn₂Nb₂O₇をモデルにしている）、フェルミ準位付近にワイル点會出現するという報告があった(Y. Zhou et al. Phys. Rev. B99, 20105R(2019))。我々はこれを受けて、 $\lambda > 0$ の場合についても同様の計算を行った。その結果、 $\lambda < 0$ の場合とはやや異なる状況であることがわかった。すなわち、 $\lambda < 0$ の場合はワイル点が2個出現する場合と4個出現する場合があるが、 $\lambda > 0$ の場合はワイル点は常に2個出現する。これは、 γ_7 と γ_8 の準位のどちらが上に来るかによって、バンド交差のあり方が変わってくるためである。

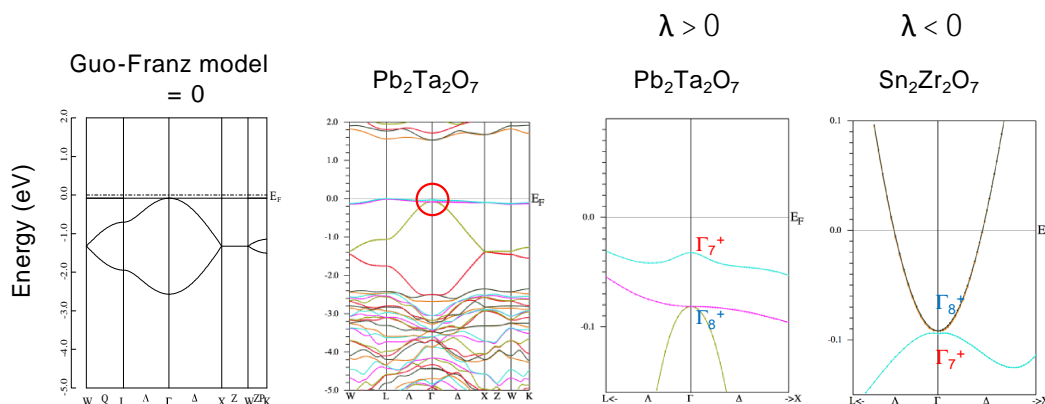


図1: フラットバンド模型、およびPb₂Ta₂O₇, Sn₂Zr₂O₇のバンド分散。
 $\lambda=0$ では Γ 点で接触していたバンドが γ_7 , γ_8 の準位に分裂する。

(3) s₂物質をさらに探索する過程で、Pb₂Sb₂O₇という物質を見出した。この物質の形式価数はPb²⁺₂Sb⁵⁺₂O²⁻₇であり、Pb²⁺がAサイトにあるため典型的なフラットバンド物質である。ところが、伝導帯を構成するSb-sバンドのエネルギーが低く、価電子帯と一部重なり、バンドギャップが消失している。さらに、パイロクロア酸化物のBサイトもまたパイロクロア格子を形成し、かつここにもsバンドが存在するという意味で、2つのフラットバンド(FB1, FB2)を持つ特異な系となっている。具体的には、FB1の電子の一部がFB2に流れ込み、FB1がホールドープの形になり、フェルミ準位がFB1上に固定されている。これは応用上非常に便利な性質である。すなわち、これまでのフラットバンド物質でホールドープを行うには元素置換をする必要があり、実験的には少量のドーピングしか実現していなかった。ところがPb₂Sb₂O₇においては、元素置換をしなくてもホールドープが行われている(セルフドーピング)。そのため、Pb₂Sb₂O₇そのものについて強磁性状態が理論的には実現する。この物質はd軌道、f軌道を最外殻に持ついわゆる磁性元素を含んでおらず、フラットバンド機構により磁性が発現する稀有な例となり得る。

ただし、Pb₂Sb₂O₇にはパイロクロア以外の相(ウェベライト相)も存在し、エネルギー的にはそちらが安定となることがわかった。今後は試料の合成条件等を吟味し、パイロクロア相を如何にして実現させるかが課題となる。

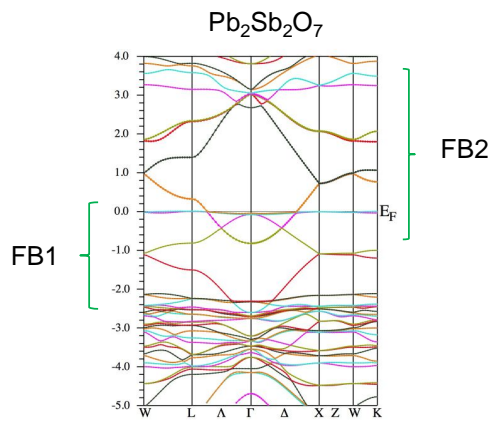


図2 : FB1にFB2が重なり、セルフドーピングとなることでFB1に部分的にホールが入る。(外部ドーピング不要)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計16件（うち査読付論文 16件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 Hase I., Higashi Y., Yanagisawa T	4. 巻 2164
2. 論文標題 Quasi-Flat-Band in s1/s2 Pyrochlore Oxides and the Effect of Spin-Orbit Interaction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 012063 ~ 012063
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1742-6596/2164/1/012063	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hase I., Higashi Y., Eisaki H., Kawashima K.	4. 巻 13
2. 論文標題 Flat band ferromagnetism in Pb2Sb2O7 via a self-doped mechanism	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 4743-4743
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-023-31917-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ishizaka S., Ino A., Kono T., Miyai Y., Kumar S., Shimada K., Kito H., Hase I., Ishida S., Oka K., Fujihisa H., Gotoh Y., Yoshida Y., Iyo A., Ogino H., Eisaki H., Kawashima K., Yanagi Y., Kimura A.	4. 巻 105
2. 論文標題 Evidence for Dirac nodal-line fermions in a phosphorous square-net superconductor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 L121103 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.105.L121103	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hase Izumi, Yanagisawa Takashi	4. 巻 12
2. 論文標題 Possible Three-Dimensional Topological Insulator in Pyrochlore Oxides	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Symmetry	6. 最初と最後の頁 1076 ~ 1076
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/sym12071076	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hase Izumi, Yanagisawa Takashi, Kawashima Kenji	4. 巻 9
2. 論文標題 Flat-Band in Pyrochlore Oxides: A First-Principles Study	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 876 ~ 876
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano9060876	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yanagisawa Takashi, Higashi Yoichi, Hase Izumi	4. 巻 88
2. 論文標題 Fractional Skyrmion and Absence of Low-lying Andreev Bound States in a Micro Fractional-flux Quantum Vortex	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 104704 ~ 104704
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.88.104704	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 長谷 泉、東 陽一、柳澤 孝
2. 発表標題 Quasi-Flat-Band in s1/s2 Pyrochlore Oxides and the Effect of Spin-Orbit Interaction
3. 学会等名 International Conference in Strongly Correlated Electrons systems (SCES2020) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長谷 泉、東 陽一
2. 発表標題 パイロクロア酸化物におけるフラットバンドとスピン軌道相互作用の影響
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長谷 泉、東 陽一
2. 発表標題 s1/s2パイロクロア酸化物におけるフラットバンドとワイル点
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 長谷泉
2. 発表標題 Flat-Band in Pyrochlore Oxides: A First-Principles Study
3. 学会等名 Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長谷泉、柳澤 孝、川島 健司
2. 発表標題 パイロクロア酸化物 A ₂ B ₂ O ₇ (A=Sn,Pb,Tl; B=Nb,Ta) における擬フラットバンド
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 東 陽一、柳澤 孝、長谷 泉
2. 発表標題 空間的に一様な二次元ラッシュバ超伝導の面内臨界磁場
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柳澤 孝、東 陽一、長谷 泉
2. 発表標題 分数量子渦糸における異常準粒子励起と非整数トポロジカル数
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 伊藤聡、長谷泉ほか	4. 発行年 2021年
2. 出版社 NTS	5. 総ページ数 322
3. 書名 マテリアルズ・インフォマティクス開発事例最前線	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>磁性元素を含まない磁性体を予測 https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2018/pr20180508/pr20180508.html</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	柳澤 孝 (Yanagisawa Takashi) (90344217)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・招聘研究員 (82626)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	東 陽一 (Higashi Yoichi) (70801059)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究員 (82626)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	相浦 義弘 (Aiura Yoshihiro)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員 (82626)	
連携研究者	伊豫 彰 (Iyo Akira) (50356523)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員 (82626)	
連携研究者	青木 秀夫 (Aoki Hideo) (50114351)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・招聘研究員 (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関