

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：12612

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870231

研究課題名(和文)ディラック電子系物質における熱電効果の理論

研究課題名(英文)Theory on the thermoelectricity in the Dirac electron systems

研究代表者

伏屋 雄紀 (Fuseya, Yuki)

電気通信大学・情報理工学(系)研究科・准教授

研究者番号：00377954

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ディラック電子系におけるスピンホール伝導度(SHC)と反磁性について詳しく調べ、SHCと反磁性を結ぶ厳密な公式を見出した。BiにおけるSHCはPtのおよそ100倍にも達することが示された。物質におけるスピン軌道結合効果についての精緻な理論を構築し、熱電材料として知られるBi、PbTe、SnTeのスピン軌道結合効果を詳しく調べた。Biでは、スピン軌道結合に関する50年来の謎が存在したが、今回新たに開発した相対論的k.p理論を用いることで、この謎の完全解明に初めて成功した。新たなアプローチに基づく今回の成功により、結晶スピン軌道結合効果を定量的に評価する新たな測定方法の道が拓けた。

研究成果の概要(英文)：Spin-Hall conductivity (SHC) and diamagnetism are investigated for the Dirac electron systems. An exact formula that relates the SHC and the diamagnetism is found. Based on this theoretical finding, the magnitude of SHC in Bi turns out to be about 100 times larger than that of Pt. The ratio of the Zeeman splitting to the cyclotron energy, M_{zc} , characterizes the relative strength of the spin-orbit coupling in crystal. M_{zc} has been quantified during the past five decades experimentally. Theoretically, however, it has not been examined in detail so far and there was a longstanding mystery about M_{zc} . We examined M_{zc} on the basis of the relativistic k.p theory for thermoelectric materials, such as Bi, PbTe and SnTe. We found a solution to the half-a-century-old puzzle for Bi. We also found that $M=1$ is obtained just at the band inversion point, where the transition to the topological insulator can occur. By using this property, one can detect the transition point only with the bulk measurements.

研究分野：物性理論

キーワード：ディラック電子系 熱電効果 スピン軌道結合

1. 研究開始当初の背景

熱電効果は、熱を電気に直接変換する。これを利用すれば排熱から直接発電することができ、安全かつクリーンでコンパクトな上、温暖化抑止効果もあることから、次代の発電機構として多くの期待が寄せられている。現時点でも既に実用化が進められているが、より高い性能を持つ熱電材料を開発し、発電効率を上げることは、固体物理における重要かつ挑戦的課題と言える。

しかし熱電材料の性能は過去50年ほどで本質的な上昇はなく、最適物質である Bi_2Te_3 や PbTe を本質的に凌ぐ物質を戦略的に見いだすのは困難とされている。

2. 研究の目的

本研究では、これまでの取り組みとは異なる、新しい視点から熱電効果を含む輸送現象全体を見つめ直し、高機能物質の開拓に向けた新機軸を打ち立てることを大きな目標とした。

熱電性能指数の高い物質の多くに Bi や Sb, Se, Te といった元素が含まれていることに気づく。これらはスピン軌道結合の強い元素として知られる。本研究で導入する新しい視点とは、Bi や Bi_2Te_3 , PbTe といった高い性能指数を持つ物質を「固体中のディラック電子」という観点から見つめ直すことであり、特にスピン軌道結合が輸送現象に及ぼす影響を明らかにすることである。

3. 研究の方法

高い熱電性能指数を持つ物質の結晶構造や電子構造は多岐に及んでおり、それらを統一的に取り扱い、全体を俯瞰することは困難であった。しかし研究代表者はこれまでの研究において、固体中ディラック電子理論の基礎を与える Wolff 理論を一般化し、「スピン軌道結合の強い2バンド系はすべて Wolff-Dirac 模型で記述することができる」ことを見出した。これが突破口となり、 Bi_2Te_3 や PbTe も Bi と同様に Wolff-Dirac 模型で記述することができるようになった。

この発見を突破口とし、本研究では Wolff-Dirac 模型に基づき、多岐にわたる熱電物質の輸送現象を統一的に研究する。研究は(1)有効模型の構築、(2)具体的な輸送現象の計算、(3)結晶スピン軌道結合の効果、について特に焦点を当てた。

(1)では、第一原理計算、強束縛近似に基づくバンド計算から相対論的マルチバンド k.p 理論に基づき、有効模型を構築した。

(2)では、半古典的なボルツマン方程式と量子論的久保公式を適宜使い分けて輸送係数を計算した。

(3)では、スピン軌道結合の効果を従来の非相対論的(摂動計算)ではなく、相対論的(非摂動計算)な計算によって取り入れることで、精緻な理論計算を行った。

4. 研究成果

(1) 有効模型の構築

(1-a) Bi は半金属であり、L 点に電子、T 点にホ

ールが存在する。L 点電子についてはこれまで多くの研究があり、2バンドの Wolff-Dirac 模型でよく記述されることが知られている。一方 T 点は通常の自由電子で記述されてきたが、そこではスピン軌道結合の効果はあくまで現象論的にしか考えられてこなかった。本研究の主たる目的であるスピン軌道結合と輸送現象の関係を明らかにするには、スピン軌道結合を厳密に取り扱った上で T 点ホールに対する有効模型を構築する必要がある。そこで本研究では、従来の2バンドの k.p 理論をマルチバンドに拡張し、相対論的にスピン軌道結合を扱うことで、T 点ホールの微視的有効模型を構築した。この模型を用いることで後に説明する50年来の謎を解明することに成功した。

(1-b) 熱電材料としてよく知られる、IV-VI 族半導体もディラック電子系とみなすことができる。そこでまず第一原理計算(OpenMX コード)により、 PbTe , SnTe の電子状態を計算した。さらに最局在ワニエ軌道を用いてそれらの強束縛模型を構築、仮想結晶近似で両者の合金 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ の電子状態を求めた。この強束縛模型を用いれば、これまで第一原理計算のみでは詳しく調べ切れなかった電子構造の微細構造を明らかにすることができる。解析の結果、 PbTe と SnTe ではスピン軌道結合効果のわずかな違いで、等エネルギー面のトポロジーが異なることが明らかとなった。このことは熱電効果などの輸送現象はもちろん、最近活発に研究されているIV-VI半導体の超伝導研究においても重要な結果である。

(2) 具体的な輸送係数の計算

(2-a) 等方的 Wolff-Dirac 模型における電気伝導度、ゼーベック係数、電子熱伝導度についての統一的公式を久保公式に基づいて導出した。これらを用いて、各輸送係数の温度依存性及び化学ポテンシャル依存性を計算した。その結果、温度と化学ポテンシャルを調整することで、熱電性能指数 ZT が4を超え得ることがわかった。

(2-b) 相対論的強束縛近似による PbTe と SnTe のバンド計算とボルツマン方程式に基づいて電気伝導度、ゼーベック係数、熱伝導度それぞれを計算し、それらから熱電性能指数 ZT を算出した。その結果、 PbTe ではスピン軌道結合により ZT が抑制されていること、一方で SnTe ではスピン軌道結合により ZT が増強されていることがわかった。また、温度やドーピング量を変えることで ZT がより上昇する可能性があることを示した。

(2-c) 異方的 Wolff-Dirac 模型における輸送現象の研究を行った。まず物質の異方性はすべてバンド分散のガウス曲率によって表現され、本質的な性質は等方的 Wolff-Dirac 模型と共通であることがわかった。この発見を契機に、従来研究代表者が等方的 Wolff-Dirac 模型で調べていたスピンホール伝導度と軌道磁化率について、その異方的な場合の計算を行った。その結果、スピンホール伝導度と軌道磁化率の間に成り立つ

厳密な次の公式を発見した。

両者をつなぐ関係式を発見！

$$\sigma_{sxy} = \frac{3mc^2}{\hbar e} \chi$$

輸送係数 (スピンホール伝導度) 反磁性磁化率

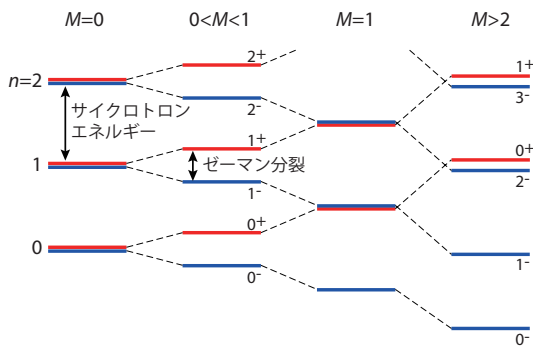
この公式は、“すべての”スピン軌道結合の強い2バンド系において成立する。

さらにこの関係式から、ピスマスにおけるスピンホール伝導度を見積もったところ、**従来 Pt のおよそ 100 倍にも及ぶ巨大なスピンホール効果が得られることが明らかになった。**

(3) 結晶スピン軌道結合効果

スピン軌道相互作用は現代固体物理学の中心的課題の一つである。それはディラック理論の自然な帰結であり、孤立した原子ポテンシャルの中の単電子についてはよく理解できる。しかし結晶においては、結晶ポテンシャルやキャリア運動量の多様性のため、スピン軌道相互作用の効果は種々様々になる。それゆえ結晶スピン軌道結合の効果異なる物質間で統一的アプローチに基づいて理解することは基本的に困難とされてきた。

一つの可能性は、ゼーマン分裂とサイクロトロンエネルギーの比を測定することである。スピン軌道結合は結晶中を遍歴する電子のゼーマン分裂の大きさ(g 因子)を大きく変調する。その変調度合いはゼーマン分裂とサイクロトロンエネルギーの比 M_{ZC} によって特徴付けられる。実験的にはこれまで様々な対象に対してこの M_{ZC} が測定されてきたが、この比の意義を正確に理解するための理論は構築されてこなかった。実際、スピン軌道結合が大きいBiで観測される異方的で大きい M_{ZC} の振る舞いを従来理論では定量的どころか定性的にすら説明できず、半世紀以上も未解決のままであった。

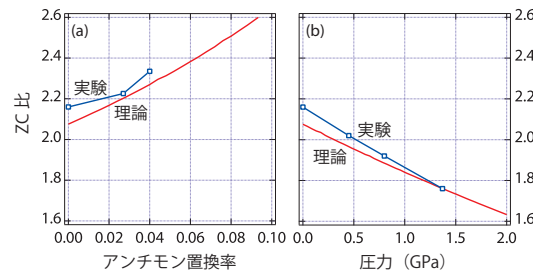


サイクロトロンエネルギーとゼーマン分裂の関係図。スピン軌道結合が強くなるとゼーマン分裂が大きくなる。その度合いは ZC 比 M_{ZC} で特徴付けられる。

(3-a) 本研究では、この 50 年来の問題を初めて**解決することに成功した**。相対論的 k.p 理論をマルチバンド系に適用し、磁場の効果を正確に

取り入れるため Löwdin partitioning を用いることで、注目するキャリアに対するサイクロトロンエネルギー、g 因子および M_{ZC} の一般公式を導出した。この公式とバンド計算及び群論的議論とを組み合わせることで、Bi で観測される異方的で大きな M_{ZC} のふるまいを定性的かつ定量的に説明することに成功した。

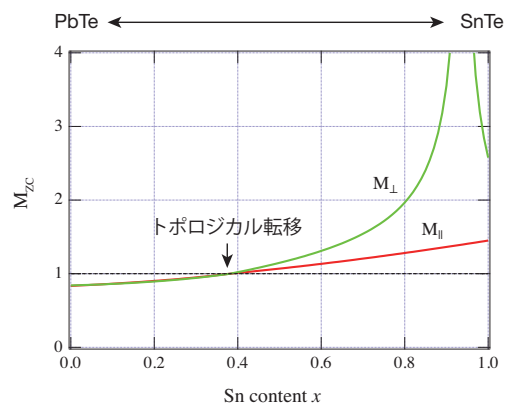
さらに、アンチモン置換と加圧に対する M_{ZC} の変化についても同一理論に基づき、実験と定量的に一致する結果を得たことから、理論の精度の高さが確かめられた。こうした結果から、スピン軌道結合が 1eV 以上離れたバンドからのバンド間効果を生んでいることが明らかとなった。



このアプローチは、Bi での象徴的な事例にとどまらず、スピン軌道結合が本質的な物質系の研究に新たな方向性をもたらすものである。その一例として、Bi とは異なる結晶構造を持ち、異なるスピン軌道結合効果が期待される、IV-VI 族半導体についてもさらに調べた。

(3-b) PbTe に代表される IV-VI 半導体は熱電材料として古くから知られているが、その強いスピン軌道結合効果が新たに注目を集めている。本研究では、PbTe, SnTe 及びその合金 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ の ZC 比 M_{ZC} を Bi と同じアプローチで計算した。

PbTe 側では $M_{ZC} < 1$ で、SnTe 側では $M_{ZC} > 1$ となることを明らかにした。これらは結晶スピン軌道結合がもたらすバンド間効果として理解することができる。



これまで M_{ZC} は量子化されたもののよう議論されることが多々あったが、本研究により、 M_{ZC}

は量子化されていない連続量であり、 $M_{zc}=1$ はバンド反転点でのみ成立することを解析的にも数値的にも明らかにした。この性質を利用して、トポロジカル結晶絶縁体への転移をバルク測定のみによって同定することができるという、新たな測定法を提案した。さらに M_{zc} はディラック電子性を定量的に評価する指標としても用いることができる。

以上の研究成果は、熱電材料である Bi や PbTe での象徴的な事例にとどまらず、トポロジカル絶縁体やスピントロニクス材料を含む、スピン軌道結合効果が主要な役割を果たす物質系の研究に新たな方向性をもたらすものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① Y. Fuseya, Z. Zhu, B. Fauqué, W. Kang, B. Lenoir, and K. Behnia: “Origin of the Large Anisotropic g Factor of Holes in Bismuth”, *Phys. Rev. Lett.* 115, 216401 (2015). (4pages)
- ② K. Akiba, A. Miyake, Y. Akahama, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, H. Arai, Y. Fuseya, and M. Tokunaga: “Anomalous Quantum Transport Properties in Semimetallic Black Phosphorus”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 84, 073708 (2015). (4pages) [Editors’ choice]
- ③ A. Collaudin, B. Fauqué, Y. Fuseya, W. Kang, and K. Behnia: “Angle Dependence of the Orbital Magnetoresistance in Bismuth”, *Phys. Rev. X* 5, 021022 (2015). (15pages)
- ④ Y. Fuseya, M. Ogata, and H. Fukuyama: “Transport Properties and Diamagnetism of Dirac Electrons in Bismuth”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 84, 012001 (2015). (22pages) [Invited review paper]
- ⑤ H. Arai, H. Usui, K. Suzuki, Y. Fuseya, and K. Kuroki: “Theoretical study of correlation between spin fluctuations and T_c in isovalent-doped 1111 iron-based superconductors”, *Phys. Rev. B* 91, 134511 (2015). (7pages)
- ⑥ Y. Fuseya, M. Ogata, and H.

Fukuyama:

“Spin-Hall Effect and Diamagnetism of Anisotropic Dirac Electrons in Solids”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 83, 074702 (2014). (11pages)

- ⑦ H. Emoto, Y. Ando, E. Shikoh, Y. Fuseya, T. Shinjo, and M. Shiraishi: “Conversion of pure spin current to charge current in amorphous bismuth”, *J. Appl. Phys.* 115, 17C507 (2014). (3pages)

[学会発表] (計 30 件)

- ① 伏屋雄紀「マルチバンド k.p 理論に基づく結晶スピン軌道結合効果の研究」, 物性研短期研究会「量子物質研究の最前線」(招待講演), 物性研究所, 2015年12月9日
- ② 伏屋雄紀「ビスマスにおけるエキシトニック相の可能性」物性研短期研究会「低次元電子系におけるエキシトニック相の新展開」(招待講演), 物性研究所, 2015年11月27日
- ③ 伏屋雄紀, Z. Zhu, B. Fauque, W. Kang, B. Lenoir, K. Behnia, 「スピン軌道強結合系におけるゼーマン-サイクロトロン比の理論」日本物理学会, 関西大学, 2015年9月17日
- ④ Y. Fuseya, “Spin Hall Effect and Large Anisotropic g-Factor of Bismuth”, *Topological Aspects in Correlated Electron Systems* (招待講演), Institute of Solid State Physics, 26, March 2015
- ⑤ Y. Fuseya, “Spin Hall effect and Landau spectrum of Dirac electrons in bismuth”, *American Physical Society March meeting* (招待講演), Henry B. Gonzalez Convention Center, Texas, USA, 5, March 2015
- ⑥ Y. Fuseya, “Anomalously large spin-magnetic moment and its transport properties of Dirac electrons in bismuth”, *Novel Quantum States in Condensed Matter 2014* (招待講演), Kyoto University, 17, Nov., 2014
- ⑦ Y. Fuseya, M. Ogata, and H. Fukuyama, “Exact relationship between spin-Hall effect and diamagnetism for Dirac electrons in various materials”, *International*

conference on Strongly Correlated Electron Systems2014, Grenoble, France, 7, July, 2014

- ⑧ 伏屋雄紀, 小形正男, 福山秀敏「異方的ディラック電子のスピンホール効果と軌道磁性」日本物理学会, 東海大学, 2014年3月27日
- ⑨ 伏屋雄紀, 小形正男, 福山秀敏「ビスマスにおける異方的ディラック電子の巨大スピンホール効果」, 日本物理学会, 徳島大学, 2013年9月26日
- ⑩ Y. Fuseya, M. Ogata, and H. Fukuyama, “Large Spin-Hall Effect on Dirac Electrons in Bismuth”, International conference on Strongly Correlated Electron Systems 2013, University of Tokyo, 3, Aug. 2013
- ⑪ 伏屋雄紀「ビスマスにおける巨大スピンホール効果」基研研究会「固体中におけるディラック電子系物理の新展開」, 京都大学, 2013年6月20日

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況(計 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伏屋雄紀 (FUSEYA YUKI)

電気通信大学・大学院情報理工学研究科・
准教授

研究者番号: 00377954