

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 24 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14390

研究課題名（和文）隠れた幾何学的特異点によるスピン・分極制御

研究課題名（英文）Control of spin and polarization by hidden topological singularities

研究代表者

平山 元昭（Hirayama, Motoaki）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・特任准教授

研究者番号：70761005

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、バンド構造を俯瞰しただけでは判定できないトポロジカル絶縁相など、新奇なトポロジカル物質とその物性の開拓を行った。初年度では、代表者らはヒンジに量子化された電荷を持つ三次元高次トポロジカル結晶絶縁相の現実物質として、アパタイトの電子化物を提案した。また、トポロジカル電子化物の分類と、新たな物質提案も行った。次年度では、データベースを用いた未知のトポロジカル電子化物の系統的な物質設計法を検討し、LaCなどの新たなトポロジカル電子化物を発見することができた。また、最終年度は、K4Ba2[SnBi4]などの複数の相対論的なトポロジカル分子性結晶を見出すことに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、アパタイトや分子性結晶といった、従来の物性物理分野とは異なる物質系において新たなトポロジカル物性を見出しており、材料科学・化学分野との分野横断型の研究が期待される。また、Na3Biなどの既存のトポロジカル相の代表物質が電子化物であったことを発見しており、当該物質における非自明な物性と、電子化物としての性質の関係は今後興味を持たれるところである。また、我々が考案した既存の物質から系統的に新たなトポロジカル電子化物を予言する方法論は、第一原理計算とビッグデータを活用しており、電子化物の設計指針として汎用性が高い。

研究成果の概要（英文）：In this study, we search novel topological materials and their physical properties, such as topological insulating phases that cannot be determined from the shape of the band structure. In the first year, we proposed an electrified apatite as a realistic material for three-dimensional higher-order topological crystal insulating phases with quantized charge at the hinge. We also classified topological electrified materials and proposed new materials. In the next year, we investigated a systematic material design method for topological electrified materials using the database, and were able to discover new topological electrified materials such as LaC. In the final year, we succeeded in finding several relativistic topological molecular crystals such as K4Ba2[SnBi4].

研究分野：物性物理

キーワード：トポロジカル相 物質探索 第一原理計算 電子構造 Weyl半金属 電子化物 データベース

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

凝縮系物理学では、電子状態に目に見える特異点であるバンド交叉点を持つ系の研究が、世界的に大きな盛り上がりを見せている。交叉点において波動関数の性質は波数の関数として不連続に変化する。この波動関数の特異性は、数学的には交叉点に実行的な磁気モノポールが存在していると理解でき、交叉点起源の興味深い創発物性が期待できる。例えば、スピン縮退のないバンド交叉点(Weyl点)をフェルミレベル近傍にもつ物質(Weyl半金属)は、カイラル磁気抵抗効果などの異常物性を示すことが知られている。また、バンド交叉が生む波数空間の特異構造としては、特異“点”のほか、特異“線”(ノーダルライン)も考えられる。ノーダルラインは量子化された極と関係し、トポロジカルに保護された表面電荷を誘起することが知られている。

2. 研究の目的

本申請では、バンドを俯瞰するのみでは検討できないトポロジカル相についての学理構築と材料提案を検討する。一見すると特異性を作り得ないようなバンド構造であっても、バンド間の干渉効果によって、隠れた特異点やトポロジカル相が出現することが可能である。幾何学的数理の原点に立ち返ると、特異点の本質はエネルギー固有値ではなく固有関数の中にある。電子状態の中にある見えない特異構造を探索し、その制御を通して物質への機能付与を検討する。

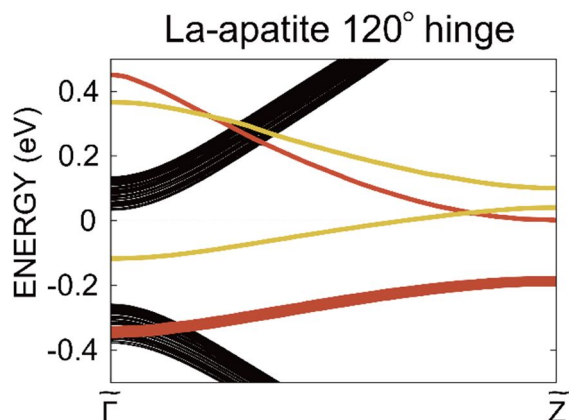
3. 研究の方法

群論に基づく解析的理論と高精度な第一原理計算によって、理論的に物性を明らかにする。また、現実物質選定においては、化学・材料科学の知見から、理想的なフェルミ準位近傍の電子構造を持つものを選定する。

4. 研究成果

(1) 高次トポロジカル絶縁相としてのアパタイト電子化物 [Phys. Rev. Research 2, 043131 (2020).]

高次トポロジカル絶縁相についての研究を行った。高次トポロジカル絶縁相は近年研究が急速に拡大しつつあるが、現実的な物質での提案が乏しい。相対論的效果の強い系(スピンフル系)では、スピン軌道相互作用の有無によるバンド反転が容易に検討可能であるが、相対論的效果の弱い系(スピンレス系)のバンド反転では他の観点で検討が必要になる。代表者らは、ヒンジに量子化された電荷を持つ三次元高次トポロジカル結晶絶縁相の現実物質の初めての提案を行った。具体的な物質としては、アパタイトの電子化物を対象とした。アパタイトは地球上にありふれた鉱物であり、還元処理をすることで、陽イオンに囲まれた1次元の空洞を持つ電子化物となる。対象の $A_6B_4(SiO_4)_6$ の構造を持つアパタイトは、バルクとしては絶縁体であり、表面もまた絶縁体である。しかしながら、バルクの波動関数の非自明なトポロジーにより、ヒンジに量子化された電荷が出現する(上図)。本研究では、バルクの波数空間の情報とヒンジの量子化電荷の関係式も導出した。

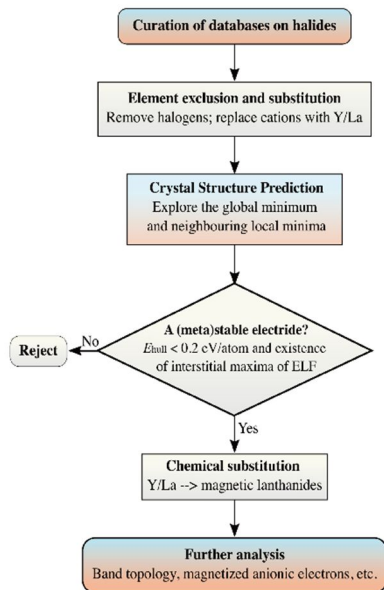


本研究では同時に、トポロジカル電子化物の分類と、新たな物質提案も行った。1つの例は、代表的なDirac半金属である Na_3Bi である。従来 Na_3Bi のバンド反転は、NaのBiに対するバンドに起因すると考えられてきたが、代表者は空隙電子がバンド反転を担っていることを示した。

本研究成果は Phys. Rev. Research から出版された。

(2) 物質データベースを用いたトポロジカル電子化物の系統的設計法 [Phys. Rev. Materials 5, 044203 (2021). (Editors' Suggestion)]

トポロジカル相を持つ電子化物の物質設計を検討した。電子化物とは、物質中で電子がアニオンとしてイオン結晶を形作っている物質群のことである。主に化学や材料科学分野で扱われ、空隙電子の小さな仕事関数を利用して触媒などに利用されている。本研究では、データベースを用いた未知の電子化物の系統的な物質設計法を検討した(左図)。まず、アニオンとしてハロゲンない



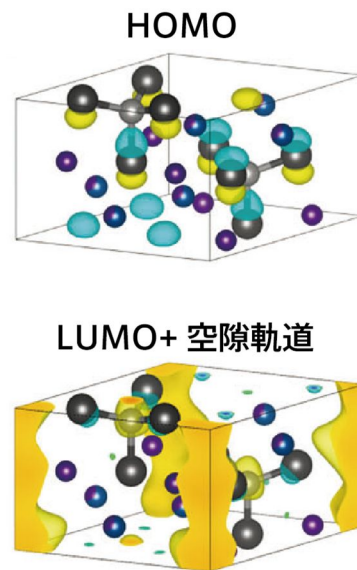
シアニオン水素が入っている物質を選定し、そこからアニオンを取り除いた構造を考え、構造最適化を行う。アニオン除去後に出来た空隙に電子が入り込めば系は電子化物となる。こうして得られた新たな構造について、生成エネルギーの観点などから安定性の検討を行い、安定な未知の電子化物を複数得ることに成功した。次に得られた物質の電子構造の持つトポロジカルな性質を検討した。電子化物中の空隙バンドはフェルミ準位近傍でバンド反転を生じやすく、さらに電子化物の電子雲の重心は原子核とずれた位置に存在するため(ベリー位相が非自明な値を持ちやすいため)、電子化物はトポロジカル相と高い親和性を持つ。実際に得られたLaCなどの物質はノーダルライン半金属となっており、その表面にはバルクのトポロジーと空隙電子の特性を反映した巨大なトポロジカル電荷が出現した。次に、得られた構造中の3価の非磁性カチオン(Y, La)をGdなどの磁性カチオンに置換し、電子化物の磁性相を検討した。例えばGdCは価電子バンドと伝導バンド間にノーダルラインやWeyl点を持つ磁性トポロジカル半金属相となった。本研究は、Phys. Rev.のEditor's suggestionに選出された。

(3) 相対論的トポロジカル電子化物の提案 [Advanced Physics Research 2 2200041 (2022)]

分子性結晶における相対論的なトポロジカル相について研究を行った。通常、分子性結晶は分子間ホッピングが小さく、波数空間でのトポロジカルな性質やバンド反転と親和性が悪い。特に、相対論的な効果に起因したトポロジカル相を発現する分子性結晶は知られていなかった。本研究では、分子間に広がるファンデルワールス的な領域のエネルギーを下げることで、系を電子化物化する戦略を考えた。具体的には、 K^+ や Ba^{2+} といった安定なカチオンを含む分子性結晶を選択することで、カチオンに囲まれた領域のオンサイトポテンシャルを下げ、波数空間の一部で空隙バンドがHOMOのバンドとバンド反転する状況を狙った。

戦略に従って物質を選定することで、我々は $K_4Ba_2[SnBi_4]$ などの複数の相対論的なトポロジカル分子性結晶を見出すことに成功した。HOMOやLUMOのバンドは分子軌道を反映して弱い波数依存性を持つが、空隙軌道のバンドは3次元の強い波数依存性を持ち、LUMOと混成しつつHOMOとバンド反転を起こす(右図)。トポロジカル絶縁相を示す $K_4Ba_2[SnBi_4]$ のバンドギャップは100meV弱あり、トポロジカル絶縁相を持つ全ての物質と比べても非常に大きなギャップサイズを有している。 $K_4Ba_2[SnBi_4]$ は、電子化物、相対論的トポロジカル物質、分子性結晶の3つの性質を兼ね備えており、複合的な性質を発現する。具体的には、以下のような性質を持つ。1) 0次元結晶のため、全ての方向に安定な劈開面とトポロジカルな表面状態を持ち得る。2) 低圧でトポロジカル相転移を起こすことができる。3) 構造が0次元、電子系は3次元であり、トポロジカルなバンド分散を持つため、高い熱電性能を持つ。4) 活性な小さな仕事関数を持つ。

本研究成果は、Advanced Physics Research から出版された。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yu Tonghua, Hirayama Motoaki, Flores-Livas Jos? A., Huebsch Marie-Therese, Nomoto Takuya, Arita Ryotaro	4. 巻 5
2. 論文標題 First-principles design of halide-reduced electriles: Magnetism and topological phases	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 44203
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.5.044203	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 Hirayama Motoaki, Takahashi Ryo, Matsuishi Satoru, Hosono Hideo, Murakami Shuichi	4. 巻 2
2. 論文標題 Higher-order topological crystalline insulating phase and quantized hinge charge in topological electrile apatite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 43131
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevResearch.2.043131	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 Minami Susumu, Ishii Fumiyuki, Hirayama Motoaki, Nomoto Takuya, Koretsune Takashi, Arita Ryotaro	4. 巻 102
2. 論文標題 Enhancement of the transverse thermoelectric conductivity originating from stationary points in nodal lines	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 205128
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.102.205128	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 Nomura Yusuke, Nomoto Takuya, Hirayama Motoaki, Arita Ryotaro	4. 巻 2
2. 論文標題 Magnetic exchange coupling in cuprate-analog d9 nickelates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 43144
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevResearch.2.043144	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 Yu Tonghua, Arita Ryotaro, Hirayama Motoaki	4. 巻 2
2. 論文標題 Interstitial Electron Induced Topological Molecular Crystals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Physics Research	6. 最初と最後の頁 2200041 ~ 2200041
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/apxr.202200041	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 -

〔学会発表〕 計3件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Motoaki Hirayama
2. 発表標題 Ab initio material design of strongly correlated and topological systems utilizing covalent bonding
3. 学会等名 MRM 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平山元昭
2. 発表標題 空隙電子によるバンド反転設計と分子性結晶への応用
3. 学会等名 分子性固体オンラインセミナー (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平山元昭
2. 発表標題 空隙軌道による相対論的トポロジカル分子性結晶
3. 学会等名 高密度共役の科学 第3回オンラインセミナー (招待講演)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------