

博士論文

van Hove 特異点に由来する熱電効果の理論的研究

(Theoretical study on thermoelectric effect enhanced at van Hove singularity)

金沢大学大学院自然科学研究科

数物科学専攻

学籍番号 2124012004

氏名 柴田 海輝

主任指導教員名 石井 史之

提出年月 2024年3月

目次

第 1 章	導入	2
1.1	熱電効果	2
1.2	状態密度	4
1.3	研究概要	5
第 2 章	理論	7
2.1	磁場中の二次元電子系	7
2.2	ベリー曲率とチャーン数	10
2.3	状態密度の特異点 (van Hove 特異点)	16
2.4	状態密度と熱電係数	20
第 3 章	計算手法とその理論	23
3.1	密度汎関数理論	23
3.2	Fukui-Hatsugai-Suzuki 法による異常ホール伝導度の計算	32
第 4 章	カイラルスピン状態のカゴメ格子の熱電効果	34
4.1	スピнкаイラリティとベリー位相の関係	34
4.2	状態密度の van Hove 特異点におけるゼーベック効果・ネルンスト効果	35
4.3	フラットバンドにおける、ゼーベック駆動なネルンスト効果	40
第 5 章	二次元強磁性体 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ の熱電効果	45
5.1	二次元強磁性体	45
5.2	熱電効果における nodal line の寄与	45
5.3	強磁性体 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ の一層の薄膜における nodal line	45
5.4	nodal line の状態密度の van Hove 特異点による熱電効果	47
5.5	強磁性体 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ の二層の薄膜における van Hove 特異点の寄与	51
第 6 章	電気伝導度とホール伝導度の関係	55
6.1	内因的寄与 (intrinsic contribution) が支配的な、ホール伝導度 σ_{xy}	55
6.2	電気伝導度 σ_{xx} とホール伝導度 σ_{xy} の実験データのまとめ	55
第 7 章	まとめと展望	59
	参考文献	61

第 1 章

導入

1.1 熱電効果

現在、日本のエネルギー自給率は低いため、その対策が求められている。経済産業省資源エネルギー庁、日本のエネルギー 2022 年度版「エネルギーの今を知る 10 の質問」*¹によると、日本のエネルギー自給率は 11.3% であり、OECD38 か国中 37 位である。それは、日本で生産される電力の 8 割が火力発電所によるものであり、化石燃料の自給率が 1% 程度だからである。化石燃料はほとんど日本では取れないため、99% は海外からの輸入に頼っている。海外にエネルギー源を依存している問題点として、国際情勢に影響されて安定的にエネルギー源を確保できないことが考えられる。そのため、日本はエネルギーを効率よく使う必要がある。例えば、排熱の再利用などである。電子機器は動作すると熱を放出するが、その熱を電気として再利用できればエネルギーの有効活用ができたといえる。このように、熱エネルギーが電気エネルギーに変換されることを熱電効果という。

熱電効果に関わるパラメータとして、電気伝導度 σ 、熱伝導度 κ 、ゼーベック係数 S 、ネルンスト係数 N がある。断面積 A 、長さ L の直方体の一様な試料に、電流 I または熱流 J を流すことを考える。オームの法則より電位差を ΔV 、抵抗を R とすると

$$\Delta V = RI, \quad (1.1)$$

フーリエの法則より温度差を ΔT 、熱抵抗を R_T とすると

$$\Delta T = R_T J, \quad (1.2)$$

が成り立つ。抵抗 R および熱抵抗 R_T は試料の大きさに依存するので、以下のように単位断面積、単位長さあたりの物理量である抵抗率 ρ 、熱抵抗率 ρ_T を導入する。

$$\rho = \frac{A}{L} R, \quad (1.3)$$

$$\rho_T = \frac{A}{L} R_T. \quad (1.4)$$

また、それぞれの逆数は伝導度 σ 、熱伝導度 κ である。

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, \quad (1.5)$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho_T}. \quad (1.6)$$

伝導度 σ の単位は $[1/(\Omega \text{ m})]$ 、熱伝導度 κ の単位は $[\text{W}/(\text{K m})]$ が用いられることが多い。

*¹ 2024 年 3 月 13 日閲覧、<https://www.enecho.meti.go.jp/about/pamphlet/energy2022/001/>

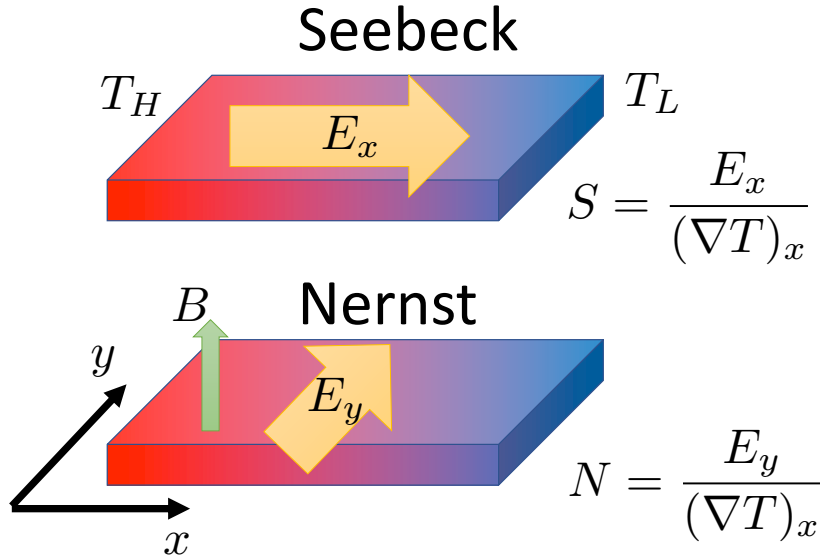


図 1.1 上がゼーベック効果、下がネルンスト効果の図。高温を T_H 、低温を T_L と表した。温度勾配は x 軸方向に生じる。また、磁場 (磁化) の向きは z 軸方向とする。ゼーベック効果は温度勾配と同じ方向に電場 E_x が生じる。ネルンスト効果は温度勾配、および磁場 (磁化) の両方と直交する方向に電場 E_y が生じる。温度勾配と電場の比例係数を、ゼーベック効果では S 、ネルンスト効果では N とする。

次に、図 1.1 のように、試料に温度差 ΔT を与えた時のことを考える。高温を T_H 、低温を T_L としたので、 $\Delta T = T_H - T_L$ である。温度勾配は x 軸方向に生じる。この温度差 ΔT を解消しようと電子が移動し、結果的に電位差 ΔV が発生し、電場 E が生じる。また、磁場 (磁化) の向きは z 軸方向とする。ゼーベック効果 (縦方向の熱電効果) は温度勾配と同じ方向に電場 E_x が生じる。ネルンスト効果 (横方向の熱電効果) が起きるためには磁場または磁化が必要であり、温度勾配、および磁場 (磁化) の両方と直交する方向に電場 E_y が生じる。温度勾配と電場の比例係数を、ゼーベック効果では S 、ネルンスト効果では N とし、以下のように定義される [1, 2]。

$$S \equiv \frac{E_x}{(\nabla T)_x} = \frac{S_0 + \theta_H N_0}{1 + \theta_H^2}, \quad (1.7)$$

$$N \equiv \frac{E_y}{(\nabla T)_y} = \frac{N_0 - \theta_H S_0}{1 + \theta_H^2}. \quad (1.8)$$

ただし、 $S_0 = \alpha_{xx}/\sigma_{xx}$ 、 $N_0 = \alpha_{xy}/\sigma_{xx}$ 、 $\theta_H = \sigma_{xy}/\sigma_{xx}$ 、 σ_{xx} 、 σ_{xy} 、 α_{xx} 、 α_{xy} は、それぞれ純粋ゼーベック係数、純粋ネルンスト係数、ホール角、電気伝導度、ホール伝導度、縦方向の熱電伝導度、横方向の熱電伝導度である。一般的に、ゼーベック効果の方がネルンスト効果よりも大きな熱電効果を起こしやすい。例えば、 CoSb_3 、 IrSb_3 、 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ 、 $\text{Hf}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{NiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$ のゼーベック係数 S のオーダーは $S \sim 10^2 \mu\text{V/K}$ である [3, 4]。それに対して、 $\text{CuCr}_2\text{Se}_{4-x}\text{Br}_x$ 、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ のネルンスト係数 N のオーダーは $N \sim 10^0 \mu\text{V/K}$ である [5, 6]。実用のためには $N \sim 20 \mu\text{V/K}$ 以上は必要である [7]。

さらに、熱電変換物質の性能について考える [8]。熱電変換物質の抵抗を R とする。熱電変換物質に温度差 ΔT を与えた時、生じる電位差は $\Delta V = \alpha \Delta T$ である。ただし、 α はゼーベック係数 S またはネルンスト係数 N である。この熱電変換物質に、抵抗 $R_{\text{ext}} = xR$ の外部素子を接続する。ただし、

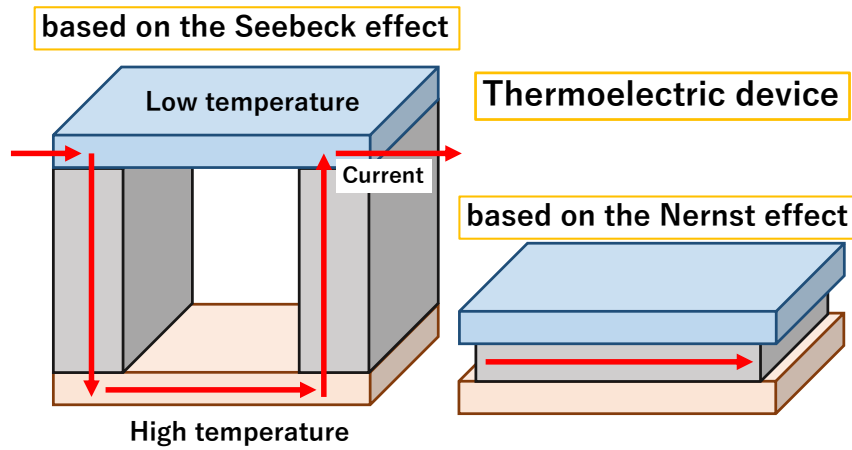


図 1.2 左がゼーベック効果を用いた熱電デバイスの図、右がネルンスト効果を用いた熱電デバイスの図。ネルンスト効果を用いた熱電デバイスの方が、単純な構造である。

$0 \leq x \leq 1$ とする。すると、電流 I が流れる。

$$I = \frac{\alpha \Delta T}{(1+x)R}. \quad (1.9)$$

外部素子で得られる電力は

$$P = I^2 R_{\text{ext}} = \frac{(\alpha \Delta T)^2}{R} \frac{x}{(1+x)^2}, \quad (1.10)$$

である。最大値は $(\alpha \Delta T)^2 / 4R$ で、 $x = 1$ つまり $R_{\text{ext}} = R$ の時である。この最大の電力は

$$\frac{\alpha^2}{\rho} = \alpha^2 \sigma, \quad (1.11)$$

によって決まる。これを熱伝導度 κ で割った値は性能指数 z と呼ばれる。

$$z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}. \quad (1.12)$$

性能指数 z に温度 T をかけると無次元量になる。そのため、 zT は無次元性能指数と呼ばれる。

$$zT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T. \quad (1.13)$$

ゼーベック効果において、 zT の最大値は 1 から 1.5 程度である [9]。それに対して、ネルンスト効果においては zT の最大値は 0.01 から 0.1 程度である [10, 11]。

一般に、ネルンスト効果はゼーベック効果と比べて、熱電係数も無次元性能指数も二桁ほど小さいが、応用上の利点がある [7]。ネルンスト効果を用いた熱電デバイスの方がゼーベック効果を用いた熱電デバイスよりも大型化しやすい。また、熱源が平面である必要がないので、表面が丸かったり凹凸のある熱源も利用可能である。さらに、構造が単純なデバイスを作成することができるので、耐久性に優れる (図 1.2 参照)。

1.2 状態密度

単位エネルギー当たりのエネルギー準位の数 (状態数) を状態密度という。エネルギーが ϵ から $\epsilon + d\epsilon$ までのエネルギー区間に入る状態数 $dN(\epsilon)$ は、状態密度 $D(\epsilon)$ を用いて $D(\epsilon)d\epsilon$ と表される。したがっ

て、エネルギーが ϵ 以下である状態数 $N(\epsilon)$ は

$$N(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} D(\epsilon) d\epsilon, \quad (1.14)$$

となる。状態密度 $D(\epsilon)$ は、ディラックのデルタ関数 $\delta(\epsilon)$ を用いて、以下のように定義される [12–14]。

$$D(\epsilon) = V \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \delta(\epsilon - \epsilon(\mathbf{k})). \quad (1.15)$$

ただし、 ϵ , \mathbf{k} , V はそれぞれエネルギー、波数、unit cell の体積である。さらに、状態密度 $D(\epsilon)$ は、

$$D(\epsilon) = \int \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{dA}{|\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon(\mathbf{k})|}, \quad (1.16)$$

のように k 空間におけるエネルギー ϵ の等エネルギー面 A の積分で表される。この式は、状態密度が $\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon(\mathbf{k}) = 0$ を満足するところで特異点を持つことを示している。この特異点のことを、van Hove 特異点という。van Hove 特異点付近のエネルギーを

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_c \pm \frac{\hbar^2}{2m_x} k_x^2 \pm \frac{\hbar^2}{2m_y} k_y^2 \pm \frac{\hbar^2}{2m_z} k_z^2, \quad (1.17)$$

のように二次形式で近似すると、van Hove 特異点は $\mathbf{k} = 0$ に存在する。ただし、 ϵ_c は定数、 m_x , m_y , m_z は有効質量である。 $\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_c - \frac{\hbar^2}{2m_x} k_x^2 - \frac{\hbar^2}{2m_y} k_y^2 - \frac{\hbar^2}{2m_z} k_z^2$ のように符号が全て負の時は、 $\epsilon(\mathbf{k})$ は $\mathbf{k} = 0$ で極大値をとる。一方、 $\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_c + \frac{\hbar^2}{2m_x} k_x^2 + \frac{\hbar^2}{2m_y} k_y^2 + \frac{\hbar^2}{2m_z} k_z^2$ のように符号が全て正の時は、 $\epsilon(\mathbf{k})$ は $\mathbf{k} = 0$ で極小値をとる。それ以外の時は、 $\mathbf{k} = 0$ で $\epsilon(\mathbf{k})$ は鞍点となる。以上のように、van Hove 特異点は極大型、極小型、鞍点型の三種類がある。二次元系の場合、極大型および極小型 van Hove 特異点で、状態密度は階段関数になる [12–14]。また、鞍点型 van Hove 特異点 ($\epsilon = \epsilon_s$) で、状態密度は $D(\epsilon) \simeq -C \frac{\sqrt{m_x m_y}}{\pi^2 \hbar^2} \ln |\epsilon - \epsilon_s|$ と表される [12–14] (C は定数)。つまり、 $\epsilon = \epsilon_s$ で状態密度 $D(\epsilon)$ が発散する。

1.3 研究概要

私たちは、大きな熱電効果の起源を知ることは高効率な熱電材料の開発につながると考えたため、大きなゼーベック係数 ($|S| > 10^3 \mu\text{V/K}$) やネルンスト係数 ($|N| > 10 \mu\text{V/K}$) の要因を研究した。ゼーベック係数およびネルンスト係数の式 (式 (1.7), (1.8)) は、温度勾配 ∇T が一定ならばゼーベック係数 $|S|$ やネルンスト係数 $|N|$ が大きいほど、大きな電場 $|E|$ が得られることを示している。また、一般にホール角 θ_H の大きさは 0.1 以下であり、 $|S_0|$ や $|N_0|$ に比べて小さい。 $S_0 = \alpha_{xx}/\sigma_{xx}$, $N_0 = \alpha_{xy}/\sigma_{xx}$ であるから、本研究において、縦方向の熱電伝導度 $|\alpha_{xx}|$ が大きければ $|S|$ も大きい、横方向の熱電伝導度 $|\alpha_{xy}|$ が大きければ $|N|$ も大きい、とみなす。熱電伝導度 α_{ij} は σ_{ij} を用いて $\alpha_{ij} = -1/|e| \int d\epsilon \sigma_{ij} (\epsilon - \mu)/T (-\partial f/\partial\epsilon)$ と求められる ($i, j = x$ or y)。 σ_{xx} はボルツマンの半古典論によると、 $e^2 \int d\epsilon \Sigma_{xx}(\epsilon) (-\partial f/\partial\epsilon)$ と表される [15]。 e , ϵ , μ , T , f はそれぞれ電気素量、エネルギー、化学ポテンシャル、絶対温度、フェルミ・ディラック分布関数である。 $\Sigma_{xx}(\epsilon)$ は transport distribution function と呼ばれ、 $\Sigma_{xx}(\epsilon) = \sum_{\mathbf{k}} v_x^2(\mathbf{k}) \tau(\mathbf{k}) \delta(\epsilon - \epsilon(\mathbf{k}))$ である [15]。 \mathbf{k} , \mathbf{v} , τ , δ はそれぞれ波数ベクトル、群速度、緩和時間、ディラックのデルタ関数である。緩和時間 τ を定数と近似すると、 $\Sigma_{xx}(\epsilon) = \tau v_x^2(\epsilon) D(\epsilon)$ と表され、 $v_x^2(\epsilon) = \sum_{\mathbf{k}} v_x^2(\mathbf{k}) \delta(\epsilon - \epsilon(\mathbf{k})) / \sum_{\mathbf{k}} \delta(\epsilon - \epsilon(\mathbf{k}))$ であり、 $D(\epsilon) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(\epsilon - \epsilon(\mathbf{k}))$ は状態密度である。このような場合、 v_x が有限ならば、 $D(\epsilon)$ が大きいと $|\alpha_{xx}|$ も大きくなると推測できる。一方、ホール伝導度 σ_{xy} は、波数 \mathbf{k} に依存するベリー曲率 $\Omega_{n,z}(\mathbf{k})$ を用いて、 $e^2/\hbar \sum_n \int d^d k / (2\pi)^d \Omega_{n,z}(\mathbf{k}) f(\epsilon_n(\mathbf{k}), \mu, T)$ と表される。ただし、 n , d はバンドインデックス、系の次

元である。ここで、エネルギー ϵ に依存するベリ-曲率 $\Omega_z(\epsilon)$ を、 $\Omega_z(\epsilon) = \sum_{n,\mathbf{k}} \Omega_{n,z}(\mathbf{k})\delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k})) / \sum_{n,\mathbf{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k}))$ と定義する。すると、 σ_{xy} は $\sigma_{xy} = (e^2/\hbar) (1/V) \int d\epsilon \Omega_z(\epsilon) D(\epsilon) f(\epsilon, \mu, T)$ と表され、 $\Omega_z(\epsilon)$ が有限ならば、 $D(\epsilon)$ が大きいと $|\alpha_{xy}|$ も大きくなると期待される。Minami et al. は、三次元系で nodal line のある系である $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, Co_2MnGa , Fe_3Al において、nodal line 由来の大きなベリ-曲率が得られ、さらに nodal line 上の状態密度のピークが得られたため、大きな $|\alpha_{xy}|$ が生じたと報告した [16]。

大きなゼ-バック係数とネルンスト係数を誘起する要因として、状態密度の特異点である van Hove 特異点 [12–14] に注目した。van Hove 特異点は極大型、極小型、鞍点型の三種類ある。二次元系の場合、鞍点型 van Hove 特異点で状態密度は発散するため、 $D(\epsilon)$ および $|D(\epsilon)/d\epsilon|$ は大きい。一方、極大型および極小型 van Hove 特異点では、 $D(\epsilon)$ は階段関数になるため、 $|D(\epsilon)/d\epsilon|$ は大きい。よって、二次元系では極大型、極小型、鞍点型いずれの van Hove 特異点でも、大きな $|\alpha_{xx}|$ や $|\alpha_{xy}|$ が期待できる。二次元系における、大きなゼ-バック係数やネルンスト係数に関する先行研究として、例えば ReX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [17], FeCl_2 [18], CrTe_2 [19], Fe_3GeTe_2 [20] などがあるが、van Hove 特異点に関する議論はされていない。そこで、私たちは大きなゼ-バック係数と異常ネルンスト係数の起源として、van Hove 特異点に注目した。

第4章と第5章において、熱電効果における van Hove 特異点の影響について考察し、第6章で、電気伝導度 σ_{xx} とホール伝導度 σ_{xy} の関係、および緩和時間について考察した。第4章で、二次元系における鞍点型 van Hove 特異点は、大きな熱電係数を得るためには重要であることを報告する。私たちはカイラルスピン状態のカゴメ格子モデルに対して密度汎関数理論に基づく第一原理計算を行い、縦方向の熱電伝導度 α_{xx} および横方向の熱電伝導度 α_{xy} が大きくなる要因として、状態密度とベリ-曲率に注目した。緩和時間を定数と仮定した場合、鞍点型 van Hove 特異点があるところで大きな $|\alpha_{xx}|$ が得られた。 $|\alpha_{xy}|$ に関しては、異常ホール伝導度 σ_{xy} が内因性の寄与 (intrinsic contribution) が支配的であると仮定した場合、鞍点型 van Hove 特異点があり、かつベリ-曲率が大きいところで大きな値が得られた。よって、二次元磁性体の熱電性を増大させる起源として、鞍点型の van Hove 特異点が重要であることがわかった。また、スピンの極角 (z 軸となす角) を変えることによりバンドが平らになり、ゼ-バック駆動なネルンスト効果が得られることがわかった。第5章では、現実的な系において、nodal line の状態密度の van Hove 特異点によって、大きな熱電係数が得られたことを報告する。二次元強磁性体である、 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 薄膜に関して第一原理を行なった。一層の場合、電子を一個程度ドープした領域で nodal line を得た。nodal line の状態密度の van Hove 特異点ではベリ-曲率が大きくなり、大きな異常ホール伝導度 σ_{xy} および大きな横方向の熱電伝導度 α_{xy} が得られた。二層の場合、nodal line があるエネルギー領域に、状態密度の鞍点型 van Hove 特異点があった。そのため、 $|\alpha_{xy}|$ は、一層の時に比べて二層の時の方が二倍程度大きかった。第6章では、電気伝導度 σ_{xx} とホール伝導度 σ_{xy} の関係、および緩和時間について考察した。Onoda et al. は、電気伝導度 σ_{xx} とホール伝導度 σ_{xy} の実験データから、ホール伝導度における内因性の寄与が支配的な領域と外因性の寄与が支配的な領域を発見した [21]。私たちは、その結果を元に緩和時間の考察を行なった。さらに、Onoda et al. の論文 [21] は2008年に出版されたものである。そのため、私たちは2008年以降に出版された論文から、電気伝導度 σ_{xx} とホール伝導度 σ_{xy} の実験データを収集し、Onoda et al. [21] のグラフに追加した。

第2章

理論

2.1 磁場中の二次元電子系

磁場中の二次元電子系の固有エネルギーおよび波動関数を導出する。二次元電子系に、垂直な磁場をかけてその抵抗およびホール抵抗を測定する。低温ではホール伝導率は e^2/h の整数倍に量子化される (e は電気素量、 h はプランク定数)。

$$\sigma_{xy} = N \frac{e^2}{h}. \quad (2.1)$$

これを整数量子ホール効果と呼ぶ [22–25]。整数 N は、ランダウ準位の占有率 (第 N 番目のランダウ準位まで電子が詰まっていること) に相当する。例えば、調和振動子のエネルギー固有値の n である。

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (2.2)$$

「低温でホール伝導度 σ_{xy} が量子化される」という現象は、試料の大きさ、形状、クオリティー (易動度) といった系の詳細によらず普遍的である。

2.1.1 有効質量

有効質量についてまとめる。エネルギー固有値 $E(\mathbf{k})$ の波動関数の群速度 $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ は、

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}, \quad (2.3)$$

である。この時、加速度 $d\mathbf{v}/dt$ を計算する。

$$\frac{d\mathbf{v}(\mathbf{k})}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad (2.4)$$

$$= \frac{1}{\hbar} \left(\frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \right) \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}. \quad (2.5)$$

ここで、運動量 $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ より、力 $\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt}$ と定義する。これを代入する。

$$\frac{d\mathbf{v}(\mathbf{k})}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\mathbf{F} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \right) \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad (2.6)$$

$$\frac{dv_i(\mathbf{k})}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \left(F_j \frac{\partial}{\partial k_j} \right) \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial k_i} \quad (2.7)$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_i} F_j. \quad (2.8)$$

ここで、

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} \equiv \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j}, \quad (2.9)$$

と定義する。 $\frac{1}{m^*}$ を逆有効質量テンソル、その逆行列を有効質量テンソルと呼ぶ。

$$\frac{dv_i(\mathbf{k})}{dt} = \left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} F_j. \quad (2.10)$$

以上より、固体中の電子は、有効質量を考えることで、真空中と同形式の運動方程式 $m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}$ が成立する。

2.1.2 電磁場中の荷電粒子のハミルトニアン

電磁場中の電子のハミルトニアンを導出する。まず、電磁場中の荷電粒子について考える。粒子の質量を m 、電荷を q 、速度を \mathbf{v} とする。電場を \mathbf{E} 、磁場を \mathbf{B} とすると、粒子が電磁場から受ける力（ローレンツ力）は、

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + (\mathbf{v} \times \mathbf{B})), \quad (2.11)$$

で与えられる。したがって、運動方程式は

$$m\ddot{x} = qE_x + q(\dot{y}B_z - \dot{z}B_y), \quad (2.12)$$

$$m\ddot{y} = qE_y + q(\dot{z}B_x - \dot{x}B_z), \quad (2.13)$$

$$m\ddot{z} = qE_z + q(\dot{x}B_y - \dot{y}B_x), \quad (2.14)$$

となる。ここで、電磁場を表すのに \mathbf{E} と \mathbf{B} を用いる代わりに、スカラーポテンシャル Φ とベクトルポテンシャル \mathbf{A} を用いる。 \mathbf{E} 、 \mathbf{B} との関係は、

$$\mathbf{E} = -\nabla\Phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad (2.15)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad (2.16)$$

で与えられる。これらを代入する。

$$m\ddot{x} = -q \frac{\partial \Phi}{\partial x} - q \frac{\partial A_x}{\partial t} + q \left[\dot{y} \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) - \dot{z} \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \right], \quad (2.17)$$

$$m\ddot{y} = -q \frac{\partial \Phi}{\partial y} - q \frac{\partial A_y}{\partial t} + q \left[\dot{z} \left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) - \dot{x} \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) \right], \quad (2.18)$$

$$m\ddot{z} = -q \frac{\partial \Phi}{\partial z} - q \frac{\partial A_z}{\partial t} + q \left[\dot{x} \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) - \dot{y} \left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) \right]. \quad (2.19)$$

このとき、ラグランジアンは以下ようになる。

$$L = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) - q\Phi + (\dot{x}A_x + \dot{y}A_y + \dot{z}A_z). \quad (2.20)$$

運動量は、

$$p_x = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} + qA_x, \quad (2.21)$$

$$p_y = \frac{\partial L}{\partial \dot{y}} = m\dot{y} + qA_y, \quad (2.22)$$

$$p_z = \frac{\partial L}{\partial \dot{z}} = m\dot{z} + qA_z, \quad (2.23)$$

となる。よって、ハミルトニアンは、以下のようになる。

$$H = p_x \dot{x} + p_y \dot{y} + p_z \dot{z} - L \quad (2.24)$$

$$= \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + q\Phi \quad (2.25)$$

$$= \frac{1}{2m} [(p_x - qA_x)^2 + (p_y - qA_y)^2 + (p_z - qA_z)^2] + q\Phi. \quad (2.26)$$

2.1.3 磁場中の二次元電子系

磁場中の二次元電子系の波動関数を導出する。磁場のみを考えるので、 $\Phi = 0$ とする。電子を考えるので、 $q = -e$ とする。CGS ガウス単位系を用いると、 $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}/c$ となる。ただし c は光速である。二次元系より、 x 成分と y 成分のみを考える。また、固体中の電子を扱っているので、電子の質量は有効質量 m^* を用いる。

以上より、磁場中の二次元電子系のハミルトニアンは、以下のようになる。

$$H(p_x, p_y) = \frac{1}{2m^*} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2. \quad (2.27)$$

磁場は $+z$ 方向を向いていると仮定しているので、

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 \\ Bx \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.28)$$

とする。 \mathbf{A} はランダウゲージと呼ばれる。この時、ハミルトニアン

$$H(p_x, p_y) = \frac{1}{2m^*} \left[p_x^2 + \left(p_y + \frac{e}{c} Bx \right)^2 \right], \quad (2.29)$$

は y 座標を含まないため、 y 方向の運動量が保存量となる。 y 方向に L_y の周期境界条件を課すことにより、波動関数は

$$\psi(x, y) = \frac{1}{\sqrt{L_y}} e^{ik_y y} \psi_{k_y}(x), \quad (2.30)$$

と書ける。そこで、 p_y をその固有値 $\hbar k_y$ で置き換えた、 $H(p_x, \hbar k_y)$ の固有状態を調べる。

$$H(p_x, \hbar k_y) = \frac{1}{2m^*} \left[p_x^2 + \left(\hbar k_y + \frac{e}{c} Bx \right)^2 \right] \quad (2.31)$$

$$= \frac{1}{2m^*} p_x^2 + \frac{e^2 B^2}{2m^* c^2} \left(x + \frac{\hbar c k_y}{eB} \right)^2 \quad (2.32)$$

$$= \frac{1}{2m^*} p_x^2 + \frac{m^* \omega_c^2}{2} (x - X)^2. \quad (2.33)$$

ここで、

$$\omega_c = \frac{eB}{m^* c}, \quad (2.34)$$

$$X = -\frac{\hbar c k_y}{eB} = -l_B^2 k_y, \quad (2.35)$$

$$l_B = \sqrt{\frac{\hbar c}{eB}}, \quad (2.36)$$

とした。この時、ハミルトニアン $H(p_x, \hbar k_y)$ (式 (2.33)) の固有状態は、調和振動子型ポテンシャルの問題で知られるように、

$$\phi_n(x) = \left(\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi} l_B} \right)^2 \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{l_B} \right)^2 \right] H_n \left(\frac{x}{l_B} \right), \quad (2.37)$$

で与えられる [26]。ただし H_n はエルミート多項式で、 $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ である。したがって、ハミルトニアン $H(p_x, p_y)$ (式 (2.29)) の固有状態は

$$\psi_{n,X}(x, y) = \frac{1}{\sqrt{L_y}} e^{-i(X/l_B^2)y} \phi_n(x - X), \quad (2.38)$$

と書ける。これは y 方向に広がっており、 x 方向には X の周りに $\sqrt{2n+1}l_B$ 程度の幅に局在している。一方、エネルギー固有値は

$$E_n = \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots), \quad (2.39)$$

となる。 n で指定される準位を n 次のランダウ準位と呼ぶ。

2.2 ベリー曲率とチャーン数

2.2.1 ベリー曲率およびチャーン数の定義

ベリー曲率およびチャーン数を定義する。 y 方向に電場 E をかけた時に、 x 方向に流れる電流密度 $\langle j_x \rangle_E$ を計算する。電場の項は、磁場中の電子のハミルトニアン H (式 (2.27)) に対する摂動項 $H' = -(-e)Ey = eEy$ として考える。摂動論より、ハミルトニアン H における状態を $|n\rangle$ とした時、ハミルトニアン $H + H'$ における状態 $|n\rangle_E$ は、

$$|n\rangle_E = |n\rangle - \sum_{m(\neq n)} \frac{\langle m|H'|n\rangle}{E_m - E_n} |m\rangle + \dots \quad (2.40)$$

$$= |n\rangle + \sum_{m(\neq n)} \frac{\langle m|H'|n\rangle}{E_n - E_m} |m\rangle + \dots \quad (2.41)$$

$$= |n\rangle + \sum_{m(\neq n)} \frac{\langle m|eEy|n\rangle}{E_n - E_m} |m\rangle + \dots, \quad (2.42)$$

と近似される [27, 28]。以下では、摂動は一次まで扱うことにする。

$$|n\rangle_E = |n\rangle + \sum_{m(\neq n)} \frac{\langle m|eEy|n\rangle}{E_n - E_m} |m\rangle. \quad (2.43)$$

したがって、系の面積を $S = L_x L_y$ とした時、ホール電流は、

$$\langle j_x \rangle_E = \frac{1}{L_x L_y} \sum_n f(E_n) \langle n|_E (-e) v_x |n\rangle_E \quad (2.44)$$

$$= \frac{1}{L_x L_y} \sum_n f(E_n) \left(\langle n| + \sum_{m(\neq n)} \frac{\langle n|eEy|m\rangle}{E_n - E_m} \langle m| \right) (-e) v_x \left(|n\rangle + \sum_{m(\neq n)} \frac{\langle m|eEy|n\rangle}{E_n - E_m} |m\rangle \right) \quad (2.45)$$

$$= \frac{1}{L_x L_y} \sum_n f(E_n) \left(\langle n| (-e) v_x |n\rangle + \sum_{m(\neq n)} \frac{\langle n| (-e) v_x |m\rangle \langle m| eEy |n\rangle}{E_n - E_m} + \sum_{m(\neq n)} \frac{\langle n| eEy |m\rangle \langle m| (-e) v_x |n\rangle}{E_n - E_m} + \dots \right). \quad (2.46)$$

ここで、 $\langle n|(-e)v_x|n\rangle$ は、電場の無いときの項なので、無視する。加えて、二次以上の摂動も無視する。よって、電気伝導度 σ_{xy} は、

$$\sigma_{xy} = \frac{\langle j_x \rangle E}{E} \quad (2.47)$$

$$= \frac{1}{E} \frac{1}{L_x L_y} \sum_n f(E_n) \sum_{m(\neq n)} \left(\frac{\langle n|(-e)v_x|m\rangle \langle m|eEy|n\rangle}{E_n - E_m} + \frac{\langle n|eEy|m\rangle \langle m|(-e)v_x|n\rangle}{E_n - E_m} \right) \quad (2.48)$$

$$= \frac{-e^2}{L_x L_y} \sum_n f(E_n) \sum_{m(\neq n)} \left(\frac{\langle n|v_x|m\rangle \langle m|y|n\rangle}{E_n - E_m} + \frac{\langle n|y|m\rangle \langle m|v_x|n\rangle}{E_n - E_m} \right), \quad (2.49)$$

となる。ここで、ハイゼンベルグ方程式より、

$$v_y = \frac{dy}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [y, H] \quad (2.50)$$

$$= \frac{1}{i\hbar} (yH - Hy). \quad (2.51)$$

なので、

$$\langle m|v_y|n\rangle = \frac{1}{i\hbar} \left(\langle m|yH|n\rangle - \langle m|Hy|n\rangle \right) \quad (2.52)$$

$$\langle m|v_y|n\rangle = \frac{1}{i\hbar} \left(E_n \langle m|y|n\rangle - E_m \langle m|y|n\rangle \right) \quad (2.53)$$

$$\langle m|v_y|n\rangle = \frac{1}{i\hbar} (E_n - E_m) \langle m|y|n\rangle \quad (2.54)$$

$$\frac{i\hbar}{E_n - E_m} \langle m|v_y|n\rangle = \langle m|y|n\rangle \quad (2.55)$$

$$\langle m|y|n\rangle = \frac{i\hbar}{E_n - E_m} \langle m|v_y|n\rangle, \quad (2.56)$$

となる。よって、電気伝導度 σ_{xy} は、

$$\sigma_{xy} = \frac{-i\hbar e^2}{L_x L_y} \sum_n f(E_n) \sum_{m(\neq n)} \left(\frac{\langle n|v_x|m\rangle \langle m|v_y|n\rangle}{(E_n - E_m)^2} + \frac{\langle n|v_y|m\rangle \langle m|v_x|n\rangle}{(E_n - E_m)(E_m - E_n)} \right) \quad (2.57)$$

$$= \frac{-i\hbar e^2}{L_x L_y} \sum_n f(E_n) \sum_{m(\neq n)} \left(\frac{\langle n|v_x|m\rangle \langle m|v_y|n\rangle}{(E_n - E_m)^2} - \frac{\langle n|v_y|m\rangle \langle m|v_x|n\rangle}{(E_n - E_m)^2} \right), \quad (2.58)$$

となる。今回、磁場中の二次元電子系を考えている。ハミルトニアンは式 (2.27)、波動関数は (2.38) である。 x 方向、 y 方向の両方に周期境界条件を課す。 x , y それぞれの周期を L_x , L_y とする。位相因子は、それぞれ $e^{i\alpha L_x}$, $e^{i\beta L_y}$ とする。式 (2.38) より、波動関数 ψ は y 方向に関しては広がっている (平面波)。

$$\psi(y + L_y) = e^{i\beta L_y} \psi(y). \quad (2.59)$$

一方、 x 方向には局在している。

$$\psi(x + L_x) = e^{i\alpha L_x} e^{-ik_y y} \psi(x) \quad (2.60)$$

$$= e^{i\alpha L_x} e^{-i(-L_x/L_B^2)y} \psi(x) \quad (\because (2.36)) \quad (2.61)$$

$$= e^{i\alpha L_x} e^{-i(-(eBL_x)/(\hbar c))y} \psi(x) \quad (2.62)$$

$$= e^{i\alpha L_x} e^{i(eB/\hbar c)yL_x} \psi(x). \quad (2.63)$$

状態 $|n\rangle$ の座標表示 ψ_n に、

$$\phi_n = e^{-i(\alpha x + \beta y)} \psi_n, \quad (2.64)$$

のようなユニタリー変換を行う。 ϕ に対するハミルトニアンは、もとの H 中の微分演算子に対して、変換

$$-i\frac{\partial}{\partial x} \rightarrow -i\frac{\partial}{\partial x} + \alpha, \quad -i\frac{\partial}{\partial y} \rightarrow -i\frac{\partial}{\partial y} + \beta, \quad (2.65)$$

を行なったものになる。これを \tilde{H} とおく。 α, β は、波数に対応するので、群速度 v_x, v_y は以下のようになる。

$$v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \alpha}, \quad (2.66)$$

$$v_y = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \beta}. \quad (2.67)$$

これらを、電気伝導度 σ_{xy} の式 (2.49) に代入する。

$$\begin{aligned} \sigma_{xy} = & \frac{-i\hbar e^2}{L_x L_y} \sum_n f(E_n) \sum_{m(\neq n)} \frac{1}{(E_n - E_m)^2} \left(\left\langle \phi_n \left| \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \alpha} \right| \phi_m \right\rangle \left\langle \phi_m \left| \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \beta} \right| \phi_n \right\rangle \right. \\ & \left. - \left\langle \phi_n \left| \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \beta} \right| \phi_m \right\rangle \left\langle \phi_m \left| \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \alpha} \right| \phi_n \right\rangle \right). \end{aligned} \quad (2.68)$$

ここで、ハイゼンベルグ方程式より (eq (2.55))、

$$\langle m | v_y | n \rangle = \frac{1}{i\hbar} (E_n - E_m) \langle m | y | n \rangle, \quad (2.69)$$

より、

$$\left\langle \phi_n \left| \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \alpha} \right| \phi_m \right\rangle = \frac{1}{i\hbar} (E_n - E_m) \left\langle \phi_m \left| \frac{\partial}{\partial \alpha} \right| \phi_n \right\rangle, \quad (2.70)$$

$$\left\langle \phi_n \left| \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \tilde{H}}{\partial \beta} \right| \phi_m \right\rangle = \frac{1}{i\hbar} (E_n - E_m) \left\langle \phi_m \left| \frac{\partial}{\partial \beta} \right| \phi_n \right\rangle, \quad (2.71)$$

となる。これらを、電気伝導度 σ_{xy} の式に代入する。

$$\begin{aligned} \sigma_{xy} = & \frac{-i\hbar e^2}{L_x L_y} \sum_n f(E_n) \sum_{m(\neq n)} \frac{(E_n - E_m)(E_m - E_n)}{(i\hbar)^2 (E_n - E_m)^2} \left(\left\langle \phi_n \left| \frac{\partial}{\partial \alpha} \right| \phi_m \right\rangle \left\langle \phi_m \left| \frac{\partial}{\partial \beta} \right| \phi_n \right\rangle \right. \\ & \left. - \left\langle \phi_n \left| \frac{\partial}{\partial \beta} \right| \phi_m \right\rangle \left\langle \phi_m \left| \frac{\partial}{\partial \alpha} \right| \phi_n \right\rangle \right) \end{aligned} \quad (2.72)$$

$$\begin{aligned} = & \frac{e^2}{(i\hbar)L_x L_y} \sum_n f(E_n) \sum_{m(\neq n)} \left(\left\langle \phi_n \left| \frac{\partial}{\partial \alpha} \right| \phi_m \right\rangle \left\langle \phi_m \left| \frac{\partial}{\partial \beta} \right| \phi_n \right\rangle \right. \\ & \left. - \left\langle \phi_n \left| \frac{\partial}{\partial \beta} \right| \phi_m \right\rangle \left\langle \phi_m \left| \frac{\partial}{\partial \alpha} \right| \phi_n \right\rangle \right) \end{aligned} \quad (2.73)$$

$$= \frac{e^2}{(i\hbar)L_x L_y} \sum_n f(E_n) \sum_{m(\neq n)} \left(\left\langle \phi_n \left| \frac{\partial \phi_m}{\partial \alpha} \right\rangle \left\langle \phi_m \left| \frac{\partial \phi_n}{\partial \beta} \right\rangle - \left\langle \phi_n \left| \frac{\partial \phi_m}{\partial \beta} \right\rangle \left\langle \phi_m \left| \frac{\partial \phi_n}{\partial \alpha} \right\rangle \right). \quad (2.74)$$

ここで、

$$\langle \phi_m | \phi_n \rangle = 0, \quad (2.75)$$

より、

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \langle \phi_m | \phi_n \rangle = 0 \quad (2.76)$$

$$\left\langle \frac{\partial \phi_n}{\partial \alpha} \middle| \phi_m \right\rangle + \left\langle \phi_m \middle| \frac{\partial \phi_n}{\partial \alpha} \right\rangle = 0 \quad (2.77)$$

$$\left\langle \phi_m \middle| \frac{\partial \phi_n}{\partial \alpha} \right\rangle = - \left\langle \frac{\partial \phi_n}{\partial \alpha} \middle| \phi_m \right\rangle, \quad (2.78)$$

であるから、電気伝導度 σ_{xy} は、

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{(i\hbar)L_x L_y} \sum_n f(E_n) \sum_{m(\neq n)} \left(\left\langle \phi_n \middle| \frac{\partial \phi_m}{\partial \alpha} \right\rangle \left\langle \phi_m \middle| \frac{\partial \phi_n}{\partial \beta} \right\rangle - \left\langle \phi_n \middle| \frac{\partial \phi_m}{\partial \beta} \right\rangle \left\langle \phi_m \middle| \frac{\partial \phi_n}{\partial \alpha} \right\rangle \right) \quad (2.79)$$

$$= \frac{e^2}{(i\hbar)L_x L_y} \sum_n f(E_n) \sum_{m(\neq n)} \left(- \left\langle \frac{\partial \phi_n}{\partial \alpha} \middle| \phi_m \right\rangle \left\langle \phi_m \middle| \frac{\partial \phi_n}{\partial \beta} \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \phi_n}{\partial \beta} \middle| \phi_m \right\rangle \left\langle \phi_m \middle| \frac{\partial \phi_n}{\partial \alpha} \right\rangle \right) \quad (2.80)$$

$$= \frac{e^2}{(i\hbar)L_x L_y} \sum_n f(E_n) \left(- \left\langle \frac{\partial \phi_n}{\partial \alpha} \middle| \frac{\partial \phi_n}{\partial \beta} \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \phi_n}{\partial \beta} \middle| \frac{\partial \phi_n}{\partial \alpha} \right\rangle \right) \quad (2.81)$$

$$= \frac{e^2}{i\hbar} \sum_n f(E_n) \left(- \left\langle \frac{\partial \phi_n}{\partial \theta_x} \middle| \frac{\partial \phi_n}{\partial \theta_y} \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \phi_n}{\partial \theta_y} \middle| \frac{\partial \phi_n}{\partial \theta_x} \right\rangle \right), \quad (2.82)$$

となる。ただし、 $\theta_x = \alpha L_x$, $\theta_y = \beta L_y$ である。今回、フェルミ準位はバンドギャップに存在すると仮定する。この時、すべての境界条件 (θ_x, θ_y) について平均をとる。

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{i\hbar} \sum_n \int_0^{2\pi} \frac{d\theta_x}{2\pi i} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta_y}{2\pi i} \left(- \left\langle \frac{\partial \phi_n}{\partial \theta_x} \middle| \frac{\partial \phi_n}{\partial \theta_y} \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \phi_n}{\partial \theta_y} \middle| \frac{\partial \phi_n}{\partial \theta_x} \right\rangle \right) \quad (2.83)$$

$$= \frac{e^2}{h} \sum_n \iint \frac{d\theta_x d\theta_y}{2\pi} \left[(-i) \left(\left\langle \frac{\partial \phi_n}{\partial \theta_x} \middle| \frac{\partial \phi_n}{\partial \theta_y} \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \phi_n}{\partial \theta_y} \middle| \frac{\partial \phi_n}{\partial \theta_x} \right\rangle \right) \right]. \quad (2.84)$$

ここで、 θ を、一般的な座標 R で表す。

$$(\theta_x, \theta_y) = (R_x, R_y) = \mathbf{R}. \quad (2.85)$$

この時、 $\phi_n = \phi_n(\mathbf{R})$ となる。また、積分は面積分 \int_S になる。

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{h} \sum_n \int_S \frac{d\mathbf{R}}{2\pi} \left[(-i) \left(\left\langle \frac{\partial \phi_n}{\partial R_x} \middle| \frac{\partial \phi_n}{\partial R_y} \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \phi_n}{\partial R_y} \middle| \frac{\partial \phi_n}{\partial R_x} \right\rangle \right) \right] \quad (2.86)$$

$$= \frac{e^2}{h} \sum_n \int_S \frac{d\mathbf{R}}{2\pi} \left[(-i) \left(\frac{\partial}{\partial R_x} \left\langle \phi_n \middle| \frac{\partial \phi_n}{\partial R_y} \right\rangle - \frac{\partial}{\partial R_y} \left\langle \phi_n \middle| \frac{\partial \phi_n}{\partial R_x} \right\rangle \right) \right] \quad (2.87)$$

$$= \frac{e^2}{h} \sum_n \int_S \frac{d\mathbf{R}}{2\pi} \left[\frac{\partial}{\partial R_x} \left((-i) \left\langle \phi_n \middle| \frac{\partial}{\partial R_y} \middle| \phi_n \right\rangle \right) - \frac{\partial}{\partial R_y} \left((-i) \left\langle \phi_n \middle| \frac{\partial}{\partial R_x} \middle| \phi_n \right\rangle \right) \right], \quad (2.88)$$

となる。ここで、ベリー接続 \mathbf{A}_n 、ベリー曲率 $\mathbf{\Omega}_n$ を以下で定義する。

$$\mathbf{A}_n(\mathbf{R}) \equiv -i \langle \phi_n(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | \phi_n(\mathbf{R}) \rangle, \quad (2.89)$$

$$\mathbf{\Omega}_n(\mathbf{R}) \equiv \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{R}). \quad (2.90)$$

ホール伝導度 σ_{xy} は、ベリー曲率 $\mathbf{\Omega}_n$ を用いて

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{h} \sum_n \int_S \frac{d\mathbf{R}}{2\pi} [\mathbf{\Omega}_n(\mathbf{R})]_z, \quad (2.91)$$

となる。右辺の積分部分の和を、チャーン数 ν と定義する。

$$\nu \equiv \sum_n \int_S \frac{d\mathbf{R}}{2\pi} [\mathbf{\Omega}_n(\mathbf{R})]_z. \quad (2.92)$$

また、面積分 \int_S を線積分 \oint_C に替えることにより、ベリー位相 γ_n を定義する [29]。

$$\nu = \sum_n \int_S \frac{d\mathbf{R}}{2\pi} [\mathbf{\Omega}_n(\mathbf{R})]_z \quad (2.93)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \sum_n \oint_C d\mathbf{R} \cdot \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) \quad (2.94)$$

$$\equiv \frac{1}{2\pi} \sum_n \gamma_n. \quad (2.95)$$

ϕ_n は一周回ると元に戻るなので、ベリー位相 γ_n は 2π の整数倍になる。よって、フェルミ準位がバンドギャップ内にある領域において、電気伝導度 σ_{xy} が e^2/h の整数倍になることが示された。得られた以下の式は、Thouless, Kohmoto, Nightingale, Nijjs が最初に提案したため、TKNN 公式と呼ばれている [30]。

$$\sigma_{xy} = \nu \frac{e^2}{h}, \quad (\nu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots). \quad (2.96)$$

また、温度 T 、化学ポテンシャル μ におけるホール伝導度 $\sigma_{xy}(\mu, T)$ は、エネルギーを ϵ とした時のフェルミ・ディラック分布関数 $f(\epsilon, \mu, T)$ を用いて

$$\sigma_{xy}(\mu, T) = \frac{e^2}{h} \sum_n \int \frac{d^2k}{2\pi} \Omega_{n,z}(\mathbf{k}) f(\epsilon_n(\mathbf{k}), \mu, T), \quad (2.97)$$

と表される [31]。ただし、 ϵ_n は n 番目のバンドのエネルギーである。

2.2.2 小さなバンドギャップが生み出すベリー曲率

線形分散しているバンドの縮退点は Weyl 点と呼ばれていて、その Weyl 点が線のようにつながっていると nodal line と呼ばれる。Weyl 点や nodal line などのバンドの縮退点は、スピン軌道相互作用があるとその縮退が解けて小さなギャップが生じる。その小さなバンドギャップによって生じるベリー曲率について考察した。

ベリー曲率 Ω_z は以下のように定義される。

$$\mathbf{\Omega}_n(\mathbf{k}) = -i \langle \nabla_{\mathbf{k}} u_n(\mathbf{k}) | \times | \nabla_{\mathbf{k}} u_n(\mathbf{k}) \rangle. \quad (2.98)$$

式 (2.98) は、固有値方程式 $H|u_n\rangle = E_n|u_n\rangle$ を用いて、以下のように表される。(両辺を k_γ で微分して、左から $\langle u_m|$ をかけた。)

$$\Omega_{n,\alpha} = -i\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_{m(\neq n)} \sum_{\beta\gamma} \frac{\langle u_n | \frac{\partial H}{\partial k_\beta} | u_m \rangle \langle u_m | \frac{\partial H}{\partial k_\gamma} | u_n \rangle}{(\epsilon_n - \epsilon_m)^2}. \quad (2.99)$$

ただし、 $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ は、レビチビタ記号である。群速度 $v_\mu = (1/\hbar)(\partial H/\partial k_\mu)$ を用いて表すと、

$$\Omega_{n,\alpha} = -i\hbar^2 \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_{m(\neq n)} \sum_{\beta\gamma} \frac{\langle u_n | v_\beta | u_m \rangle \langle u_m | v_\gamma | u_n \rangle}{(\epsilon_n - \epsilon_m)^2}. \quad (2.100)$$

となる [25, 29, 30, 32]。

式 (2.99) を式 (2.98) から導出する。

$$\Omega_n(\mathbf{k}) = -i \langle \nabla_{\mathbf{k}} u_n(\mathbf{k}) | \times | \nabla_{\mathbf{k}} u_n(\mathbf{k}) \rangle \quad (2.101)$$

$$\Omega_{n,\alpha}(\mathbf{k}) = -i \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_{\beta\gamma} \left\langle \frac{\partial u_n}{\partial k_\beta} \middle| \frac{\partial u_n}{\partial k_\gamma} \right\rangle \quad (2.102)$$

$$\Omega_{n,\alpha}(\mathbf{k}) = -i \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_{\beta\gamma} \sum_m \left\langle \frac{\partial u_n}{\partial k_\beta} \middle| u_m \right\rangle \left\langle u_m \middle| \frac{\partial u_n}{\partial k_\gamma} \right\rangle. \quad (2.103)$$

固有値方程式

$$H(\mathbf{k})|u_n(\mathbf{k})\rangle = E_n(\mathbf{k})|u_n(\mathbf{k})\rangle, \quad (2.104)$$

の両辺を k_γ について微分し、さらに左から $\langle u_m |$ をかける。

$$\left\langle u_m \middle| \frac{\partial H}{\partial k_\gamma} \middle| u_n \right\rangle + E_m \left\langle u_m \middle| \frac{\partial u_n}{\partial k_\gamma} \right\rangle = \frac{\partial E_n}{\partial k_\gamma} \langle u_m | u_n \rangle + E_n \left\langle u_m \middle| \frac{\partial u_n}{\partial k_\gamma} \right\rangle. \quad (2.105)$$

ここで、 $m \neq n$ とすると $\langle u_m | u_n \rangle = 0$ 、エネルギーに縮退がないとすると $E_m \neq E_n$ である。

$$\left\langle u_m \middle| \frac{\partial u_n}{\partial k_\gamma} \right\rangle = \frac{\left\langle u_m \middle| \frac{\partial H}{\partial k_\gamma} \middle| u_n \right\rangle}{E_n - E_m}. \quad (2.106)$$

これを式 (2.103) に代入すると、式 (2.99) のベリー曲率の成分表示が得られる。

$$\Omega_{n,\alpha} = -i \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_{m(\neq n)} \sum_{\beta\gamma} \frac{\langle u_n | \frac{\partial H}{\partial k_\beta} | u_m \rangle \langle u_m | \frac{\partial H}{\partial k_\gamma} | u_n \rangle}{(\epsilon_n - \epsilon_m)^2}. \quad (2.107)$$

成分ではなく、行列で表すと以下ようになる。

$$\Omega_n = -i \sum_{m(\neq n)} \frac{\langle u_n | \frac{\partial H}{\partial \mathbf{k}} | u_m \rangle \times \langle u_m | \frac{\partial H}{\partial \mathbf{k}} | u_n \rangle}{(\epsilon_n - \epsilon_m)^2}. \quad (2.108)$$

式 (2.99) の分母 $(\epsilon_n - \epsilon_m)^2$ より、バンドギャップが狭いところが、ベリー曲率の大きさに大きく寄与する。その二本のバンドによるベリー曲率を $\Omega_{1,z}$ と $\Omega_{2,z}$ とする。この時、

$$\Omega_{1,z} = -i \left(\frac{\langle u_1 | \frac{\partial H}{\partial k_x} | u_2 \rangle \langle u_2 | \frac{\partial H}{\partial k_y} | u_1 \rangle}{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2} - \frac{\langle u_1 | \frac{\partial H}{\partial k_y} | u_2 \rangle \langle u_2 | \frac{\partial H}{\partial k_x} | u_1 \rangle}{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2} \right), \quad (2.109)$$

$$\Omega_{2,z} = -i \left(\frac{\langle u_2 | \frac{\partial H}{\partial k_x} | u_1 \rangle \langle u_1 | \frac{\partial H}{\partial k_y} | u_2 \rangle}{(\epsilon_2 - \epsilon_1)^2} - \frac{\langle u_2 | \frac{\partial H}{\partial k_y} | u_1 \rangle \langle u_1 | \frac{\partial H}{\partial k_x} | u_2 \rangle}{(\epsilon_2 - \epsilon_1)^2} \right). \quad (2.110)$$

以上より、 $\Omega_{2,z} = -\Omega_{1,z}$ となる。このことは、Weyl 点や nodal line 由来の小さなバンドギャップによって、正と負の方向にそれぞれ同じ大きさのベリー曲率のピークが生じると言える。次に、 $\Omega_{1,z}$ と $\Omega_{2,z}$ によるホール伝導度 σ_{xy} について考える。

$$\sigma_{xy}(\mu, T) = \frac{e^2}{h} \sum_n \int \frac{d^2 k}{2\pi} \Omega_{n,z}(\mathbf{k}) f(\epsilon_n(\mathbf{k}), \mu, T), \quad (2.111)$$

より、ベリー曲率 $\Omega_{1,z}$, $\Omega_{2,z}$ に対応するエネルギーバンドを $\epsilon_1(\mathbf{k})$, $\epsilon_2(\mathbf{k})$ とすると、

$$\sigma_{xy}(\mu, T) = \frac{e^2}{h} \left(\int \frac{d^2 k}{2\pi} \Omega_{1,z}(\mathbf{k}) f(\epsilon_1(\mathbf{k}), \mu, T) + \int \frac{d^2 k}{2\pi} \Omega_{2,z}(\mathbf{k}) f(\epsilon_2(\mathbf{k}), \mu, T) \right). \quad (2.112)$$

今は、Weyl 点や nodal line 由来の小さなバンドギャップによって生じたベリー曲率を考えている。化学ポテンシャル μ がそのバンドギャップのエネルギーより十分大きい場合は $f(\epsilon_1, \mu, T) = f(\epsilon_2, \mu, T) = 0$ なので、 $\sigma_{xy}(\mu, T) = 0$ となる。逆に、化学ポテンシャル μ がそのバンドギャップのエネルギーより十分小さい場合は $f(\epsilon_1, \mu, T) = f(\epsilon_2, \mu, T) = 1$ だが、 $\Omega_{2,z} = -\Omega_{1,z}$ なので $\sigma_{xy}(\mu, T) = 0$ となる。化学ポテンシャル μ がバンドギャップのエネルギーとほぼ同じ位置にある時は、低温 ($T \ll 1$) のときは $f(\epsilon_1, \mu, T) = 1$ 、 $f(\epsilon_2, \mu, T) = 0$ と近似できるから、

$$\sigma_{xy}(\mu, T) = \frac{e^2}{h} \int \frac{d^2k}{2\pi} \Omega_{1,z}(\mathbf{k}), \quad (2.113)$$

となる。以上の結果は、 $\Omega_{1,z}$ が正のピークを持てば σ_{xy} も正のピークを持ち、 $\Omega_{1,z}$ が負のピークを持てば σ_{xy} も負のピークを持つことを示している。また、Mott 則 [33] より、低温において横方向の熱電伝導度 α_{xy} がホール伝導度 σ_{xy} のエネルギー微分 ϵ に比例する、という近似が成り立つ。なので、Weyl 点や nodal line 由来の小さなバンドギャップのあるエネルギーで、横方向の熱電伝導度 α_{xy} のピークが得られる。

2.3 状態密度の特異点 (van Hove 特異点)

状態密度の特異点 (van Hove 特異点) についてまとめる。状態密度 $D(\epsilon)$ は、ディラックのデルタ関数 $\delta(\epsilon)$ を用いて、以下のように定義される [12–14]。

$$D(\epsilon) = L^d \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \delta(\epsilon - \epsilon(\mathbf{k})). \quad (2.114)$$

ただし、 d , ϵ , \mathbf{k} , L はそれぞれ次元、エネルギー、波数、基本並進ベクトルの長さである。ここで、 k 空間において、二つの等エネルギー面 $\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon$ と $\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon + d\epsilon$ を考える。これら二つの等エネルギー面の距離 $d\epsilon$ は、

$$d\epsilon = \nabla_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{k}, \quad (2.115)$$

である。上の二式から、状態密度 $D(\epsilon)$ は

$$D(\epsilon) = L^d \int \frac{1}{(2\pi)^d} \frac{d\epsilon}{|\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k})|} \delta(\epsilon - \epsilon(\mathbf{k})) \quad (2.116)$$

$$= \frac{L^d}{(2\pi)^d} \int_{\epsilon(\mathbf{k})=\epsilon} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k})|}, \quad (2.117)$$

のように等エネルギー面の積分で表される。この式は、 k 空間において

$$\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k}) = 0, \quad (2.118)$$

となる臨界点で、状態密度が特異点を持つことを示している。このような特異点は、van Hove が格子振動の解析の際に最初に注目した [12] ため、van Hove 特異点と呼ばれている。

三次元系において、van Hove 特異点の近傍は、エネルギー ϵ を波数 k の関数として以下のように書ける。

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_c \pm \frac{\hbar^2}{2m_x} k_x^2 \pm \frac{\hbar^2}{2m_y} k_y^2 \pm \frac{\hbar^2}{2m_z} k_z^2. \quad (2.119)$$

ただし、原点 ($\mathbf{k} = 0$) は van Hove 特異点の位置であり、 $m_x, m_y, m_z (> 0)$ は有効質量である。この時、状態密度の表式は以下の式で表される。

$$D(\epsilon) = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \iiint dk_x dk_y dk_z \delta \left(\epsilon_c \pm \frac{\hbar^2}{2m_x} k_x^2 \pm \frac{\hbar^2}{2m_y} k_y^2 \pm \frac{\hbar^2}{2m_z} k_z^2 - \epsilon \right). \quad (2.120)$$

同様に考えて、二次元系の状態密度は以下の式で表される。

$$D(\epsilon) = \frac{L^2}{(2\pi)^2} \iint dk_x dk_y \delta \left(\epsilon_c \pm \frac{\hbar^2}{2m_x} k_x^2 \pm \frac{\hbar^2}{2m_y} k_y^2 - \epsilon \right). \quad (2.121)$$

一次元の状態密度は以下のようになる。

$$D(\epsilon) = \frac{L}{2\pi} \int dk_x \delta \left(\epsilon_c \pm \frac{\hbar^2}{2m_x} k_x^2 - \epsilon \right). \quad (2.122)$$

符号が全てプラスの時、 $\epsilon = 0$ で極小型の van Hove 特異点が得られる。符号が全てマイナスの時、 $\epsilon = 0$ で極大型の van Hove 特異点が得られる。それ以外は、 $\epsilon = 0$ で鞍点型の van Hove 特異点が得られる。

2.3.1 二次元系における van Hove 特異点

二次元系の状態密度は以下のようになる。

$$D(\epsilon) = \frac{L^2}{(2\pi)^2} \iint dk_x dk_y \delta \left(\epsilon_c \pm \frac{\hbar^2}{2m_x} k_x^2 \pm \frac{\hbar^2}{2m_y} k_y^2 - \epsilon \right). \quad (2.123)$$

まずは、極小型の van Hove 特異点について計算する。

$$D(\epsilon) = \frac{L^2}{(2\pi)^2} \iint dk_x dk_y \delta \left(\epsilon_c + \frac{\hbar^2}{2m_x} k_x^2 + \frac{\hbar^2}{2m_y} k_y^2 - \epsilon \right). \quad (2.124)$$

$q_x = (\hbar/\sqrt{2m_x})k_x$, $q_y = (\hbar/\sqrt{2m_y})k_y$ に変数変換する。

$$D(\epsilon) = \frac{L^2 \sqrt{m_x m_y}}{2\pi^2 \hbar^2} \iint dq_x dq_y \delta (\epsilon_c - \epsilon + q_x^2 + q_y^2). \quad (2.125)$$

ここで、円筒座標系を用いる ($q_x^2 + q_y^2 = r^2$, $dq_x dq_y = 2\pi r dr$)。

$$D(\epsilon) = \frac{L^2 \sqrt{m_x m_y}}{2\pi^2 \hbar^2} \int 2\pi r dr \delta (\epsilon_c - \epsilon + r^2) \quad (2.126)$$

$$= \frac{L^2 \sqrt{m_x m_y}}{2\pi \hbar^2} \int dr (r^2)' \delta (\epsilon_c - \epsilon + r^2) \quad (2.127)$$

$$= \begin{cases} 0 & (\epsilon < \epsilon_c), \\ \frac{L^2 \sqrt{m_x m_y}}{2\pi \hbar^2} & (\epsilon_c < \epsilon). \end{cases} \quad (2.128)$$

よって、極小型の van Hove 特異点 ($\epsilon = \epsilon_c$) 近傍において、状態密度 $D(\epsilon)$ は階段関数のようになる。

次に、極大型の van Hove 特異点について計算する。

$$D(\epsilon) = \frac{L^2}{(2\pi)^2} \iint dk_x dk_y \delta \left(\epsilon_c - \frac{\hbar^2}{2m_x} k_x^2 - \frac{\hbar^2}{2m_y} k_y^2 - \epsilon \right). \quad (2.129)$$

極小型と同様に計算することにより、以下の式が得られる。

$$D(\epsilon) = \begin{cases} \frac{L^2 \sqrt{m_x m_y}}{2\pi \hbar^2} & (\epsilon < \epsilon_c), \\ 0 & (\epsilon_c < \epsilon). \end{cases} \quad (2.130)$$

極大型の van Hove 特異点 ($\epsilon = \epsilon_c$) 近傍において、状態密度 $D(\epsilon)$ は階段関数のようになる。

最後に、鞍点型の van Hove 特異点について計算する。

$$D(\epsilon) = \frac{L^2}{(2\pi)^2} \iint dk_x dk_y \delta \left(\epsilon_c + \frac{\hbar^2}{2m_x} k_x^2 - \frac{\hbar^2}{2m_y} k_y^2 - \epsilon \right). \quad (2.131)$$

$q_x = (\hbar/\sqrt{2m_x})k_x$, $q_y = (\hbar/\sqrt{2m_y})k_y$ に変数変換する。

$$D(\epsilon) = \frac{L^2 \sqrt{m_x m_y}}{2\pi^2 \hbar^2} \iint dq_x dq_y \delta(\epsilon_c - \epsilon + q_x^2 - q_y^2). \quad (2.132)$$

まず、 $\epsilon > \epsilon_0$ とし、関数 $f(q_x) = \epsilon_c - \epsilon + q_x^2 - q_y^2$ を考える。このとき、 $f(q_x) = 0$ となるのは $q_x = \sqrt{\epsilon - \epsilon_c + q_y^2}$ である。また、 $f'(q_x) = 2q_x$ なので、 $D(\epsilon)$ は以下のように書ける。

$$D(\epsilon) = \frac{L^2 \sqrt{m_x m_y}}{2\pi^2 \hbar^2} \iint dq_x dq_y \frac{1}{2\sqrt{\epsilon - \epsilon_c + q_y^2}} \left(\delta \left(q_x - \sqrt{\epsilon - \epsilon_c + q_y^2} \right) + \delta \left(q_x + \sqrt{\epsilon - \epsilon_c + q_y^2} \right) \right) \quad (2.133)$$

$$= \frac{L^2 \sqrt{m_x m_y}}{2\pi^2 \hbar^2} \int dq_y \frac{1}{\sqrt{\epsilon - \epsilon_c + q_y^2}}. \quad (2.134)$$

ここで、積分範囲を $-q_c$ から q_c とする。ただし、 q_c は正の定数である。不定積分

$$\int \frac{dx}{\sqrt{a^2 + x^2}} = \ln \left(x + \sqrt{a^2 + x^2} \right), \quad (2.135)$$

を用いると、 $D(\epsilon)$ は以下の様に見える。

$$D(\epsilon) = \frac{L^2 \sqrt{m_x m_y}}{2\pi^2 \hbar^2} \ln \left(\frac{q_c + \sqrt{\epsilon - \epsilon_0 + q_c^2}}{-q_c + \sqrt{\epsilon - \epsilon_c + q_c^2}} \right) \quad (2.136)$$

$$= \frac{L^2 \sqrt{m_x m_y}}{2\pi^2 \hbar^2} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{(\epsilon - \epsilon_0)/q_c^2 + 1}}{-1 + \sqrt{(\epsilon - \epsilon_c)/q_c^2 + 1}} \right). \quad (2.137)$$

van Hove 特異点近傍を考えているので、 $|\epsilon - \epsilon_c| \ll 1$ である。 $|x| \ll 1$ における $\sqrt{x+1} \simeq 1 + \frac{1}{2}x$ の近似を用いて、

$$D(\epsilon) = \frac{L^2 \sqrt{m_x m_y}}{2\pi^2 \hbar^2} \ln \left(\frac{4q_c^2}{\epsilon - \epsilon_c} \right). \quad (2.138)$$

となる。以上の計算は $\epsilon > \epsilon_c$ の場合についてである。 $\epsilon < \epsilon_c$ の場合は、 $f(q_y) = \epsilon_c - \epsilon + q_x^2 - q_y^2$ とし、 q_y, q_x の順に積分することにより、以下が得られる。

$$D(\epsilon) = \frac{L^2 \sqrt{m_x m_y}}{2\pi^2 \hbar^2} \ln \left(\frac{4q_c^2}{-\epsilon + \epsilon_c} \right). \quad (2.139)$$

以上をまとめると、

$$D(\epsilon) = \frac{L^2 \sqrt{m_x m_y}}{2\pi^2 \hbar^2} \ln \left(\frac{4q_c^2}{|\epsilon - \epsilon_c|} \right). \quad (2.140)$$

となる。さらに、 $D(\epsilon) = \frac{L^2}{2\pi^2} \iint dk_x dk_y \delta \left(\epsilon_c - \frac{\hbar^2}{2m_x} k_x^2 + \frac{\hbar^2}{2m_y} k_y^2 - \epsilon \right)$ の場合も同様な結果が得られる。以上より、鞍点型 van Hove 特異点 ($\epsilon = \epsilon_c$) 近傍において状態密度 $D(\epsilon)$ が対数的に発散する。

2.3.2 三次元系における van Hove 特異点

三次元系の状態密度の表式は以下ようになる。

$$D(\epsilon) = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \iiint d^3k \delta \left(\epsilon_c \pm \frac{\hbar^2}{2m_x} k_x^2 \pm \frac{\hbar^2}{2m_y} k_y^2 \pm \frac{\hbar^2}{2m_z} k_z^2 - \epsilon \right). \quad (2.141)$$

$q_x = (\hbar/\sqrt{2m_x})k_x$, $q_y = (\hbar/\sqrt{2m_y})k_y$, $q_z = (\hbar/\sqrt{2m_z})k_z$ に変数変換する。

$$D(\epsilon) = \frac{L^3 \sqrt{m_x m_y m_z}}{2\sqrt{2}\pi^3 \hbar^3} \iiint d^3k \delta (\epsilon_c \pm q_x^2 \pm q_y^2 \pm q_z^2 - \epsilon). \quad (2.142)$$

まずは、極小型 van Hove 特異点について計算する。

$$D(\epsilon) = \frac{L^3 \sqrt{m_x m_y m_z}}{2\sqrt{2}\pi^3 \hbar^3} \iiint d^3k \delta (\epsilon_c + q_x^2 + q_y^2 + q_z^2 - \epsilon). \quad (2.143)$$

極座標系を考える ($q_x^2 + q_y^2 + q_z^2 = r^2$, $dq_x dq_y dq_z = 4\pi r^2 dr$)。

$$D(\epsilon) = \frac{L^3 \sqrt{m_x m_y m_z}}{2\sqrt{2}\pi^3 \hbar^3} \int 4\pi r^2 dr \delta (\epsilon_c + r^2 - \epsilon). \quad (2.144)$$

ここで、 $\epsilon < \epsilon_c$ の時、 $\delta(\epsilon_c + r^2 - \epsilon) = 0$ であるため、 $D(\epsilon) = 0$ である。 $\epsilon_c < \epsilon$ の場合については以下のようになる。

$$D(\epsilon) = \frac{\sqrt{2}L^3 \sqrt{m_x m_y m_z}}{\pi^2 \hbar^3} \int dr r^2 \delta (r^2 - (\epsilon - \epsilon_c)) \quad (2.145)$$

$$= \frac{\sqrt{2}L^3 \sqrt{m_x m_y m_z}}{\pi^2 \hbar^3} \int dr r^2 \frac{1}{2\sqrt{\epsilon - \epsilon_c}} (\delta(r - \sqrt{\epsilon - \epsilon_c}) + \delta(r + \sqrt{\epsilon - \epsilon_c})) \quad (2.146)$$

$$= \frac{\sqrt{2}L^3 \sqrt{m_x m_y m_z}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\epsilon - \epsilon_c}. \quad (2.147)$$

よって、極小型 van Hove 特異点 ($\epsilon = \epsilon_c$) 近傍で、状態密度 $D(\epsilon)$ は以下のようになる。

$$D(\epsilon) = \begin{cases} 0 & (\epsilon < \epsilon_c), \\ \frac{\sqrt{2}L^3 \sqrt{m_x m_y m_z}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\epsilon - \epsilon_c} & (\epsilon_c < \epsilon). \end{cases} \quad (2.148)$$

極大型 van Hove 特異点については、極小型と同様な計算で求められる。

$$D(\epsilon) = \frac{L^3 \sqrt{m_x m_y m_z}}{2\sqrt{2}\pi^3 \hbar^3} \iiint d^3k \delta (\epsilon_c - q_x^2 - q_y^2 - q_z^2 - \epsilon). \quad (2.149)$$

これは、極小型の時と同様に極座標系を考える ($q_x^2 + q_y^2 + q_z^2 = r^2$, $dq_x dq_y dq_z = 4\pi r^2 dr$)。符号の違いについて注意して計算する。極大型 van Hove 特異点 ($\epsilon = \epsilon_c$) 近傍で、状態密度 $D(\epsilon)$ は以下のようになる。

$$D(\epsilon) = \begin{cases} \frac{\sqrt{2}L^3 \sqrt{m_x m_y m_z}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\epsilon_c - \epsilon} & (\epsilon < \epsilon_c), \\ 0 & (\epsilon_c < \epsilon). \end{cases} \quad (2.150)$$

次に、二つの符号が正、一つの符号が負の場合における鞍点型 van Hove 特異点について考える。今回は、 q_x, q_y の符号が正、 q_z の符号が負とする (「 q_y, q_z の符号が正、 q_x の符号が負」、 q_z, q_x の符号が正、 q_y の符号が負」の場合も同じ結果を得る)。

$$D(\epsilon) = \frac{L^3 \sqrt{m_x m_y m_z}}{2\sqrt{2}\pi^3 \hbar^3} \iiint d^3k \delta (\epsilon_c + q_x^2 + q_y^2 - q_z^2 - \epsilon). \quad (2.151)$$

円筒座標系を用いる ($q_x^2 + q_y^2 + q_z^2 = r^2$, $dq_x dq_y dq_z = 2\pi r dr dz$)。

$$D(\epsilon) = \frac{L^3 \sqrt{m_x m_y m_x}}{2\sqrt{2}\pi^3 \hbar^3} \iint 2\pi r dr dz \delta(\epsilon_c + r^2 - z^2 - \epsilon) \quad (2.152)$$

$$= \frac{L^3 \sqrt{m_x m_y m_x}}{2\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \iint 2r dr dz \delta(z^2 - (r^2 + \epsilon_c - \epsilon)). \quad (2.153)$$

$\epsilon_c < \epsilon$ の時、 $r = 0$ 近傍で $\delta(z^2 - (r^2 + \epsilon_c - \epsilon)) = 0$ なので、 $D(\epsilon) = 0$ となる。 $\epsilon < \epsilon_c$ の場合は以下のようなになる。

$$D(\epsilon) = \frac{L^3 \sqrt{m_x m_y m_x}}{2\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \iint dr dz \frac{2r}{2\sqrt{r^2 + \epsilon_c - \epsilon}} \left(\delta(z - \sqrt{r^2 + \epsilon_c - \epsilon}) + \delta(z + \sqrt{r^2 + \epsilon_c - \epsilon}) \right) \quad (2.154)$$

$$= \frac{L^3 \sqrt{m_x m_y m_x}}{2\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \int dr \frac{2r}{\sqrt{r^2 + \epsilon_c - \epsilon}}. \quad (2.155)$$

ここで、積分範囲を 0 から r_c とする。ただし r_c は定数である。

$$D(\epsilon) = \frac{L^3 \sqrt{m_x m_y m_x}}{2\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \left[2(r^2 + \epsilon_c - \epsilon)^{1/2} \right]_0^{r_c} \quad (2.156)$$

$$= \frac{L^3 \sqrt{m_x m_y m_x}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} (\sqrt{r_c + \epsilon_c - \epsilon} - \sqrt{\epsilon_c - \epsilon}). \quad (2.157)$$

よって、二つの符号が正、一つの符号が負の場合における鞍点型 van Hove 特異点 ($\epsilon = \epsilon_c$) 近傍における状態密度 $D(\epsilon)$ は、以下のようなになる。(ただし r_c は定数)

$$D(\epsilon) = \begin{cases} \frac{L^3 \sqrt{m_x m_y m_x}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} (\sqrt{r_c + \epsilon_c - \epsilon} - \sqrt{\epsilon_c - \epsilon}) & (\epsilon < \epsilon_c), \\ 0 & (\epsilon_c < \epsilon). \end{cases} \quad (2.158)$$

最後に、二つの符号が負、一つの符号が正の場合における鞍点型 van Hove 特異点について考える。今回は、 q_x, q_y の符号が負、 q_z の符号が正とする (「 q_y, q_z の符号が負、 q_x の符号が正」、 q_z, q_x の符号が負、 q_y の符号が正」の場合も同じ結果を得る)。

$$D(\epsilon) = \frac{L^3 \sqrt{m_x m_y m_x}}{2\sqrt{2}\pi^3 \hbar^3} \iiint d^3 k \delta(\epsilon_c - q_x^2 - q_y^2 + q_z^2 - \epsilon). \quad (2.159)$$

二つの符号が正、一つの符号が負の場合と同様に、円筒座標系 ($q_x^2 + q_y^2 + q_z^2 = r^2$, $dq_x dq_y dq_z = 2\pi r dr dz$) を考える。符号の違いに注意して計算する。二つの符号が負、一つの符号が正の場合における鞍点型 van Hove 特異点 ($\epsilon = \epsilon_c$) 近傍における状態密度 $D(\epsilon)$ は、以下のようなになる。ただし r_c は定数である。

$$D(\epsilon) = \begin{cases} 0 & (\epsilon < \epsilon_c), \\ \frac{L^3 \sqrt{m_x m_y m_x}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} (\sqrt{r_c + \epsilon - \epsilon_c} - \sqrt{\epsilon - \epsilon_c}) & (\epsilon_c < \epsilon). \end{cases} \quad (2.160)$$

2.4 状態密度と熱電係数

状態密度 D と熱電伝導度 α_{xx}, α_{xy} との関係式を導出する。二次元系における電気伝導度 σ_{xx} は、緩和時間 τ を定数と近似した場合、

$$\sigma_{xx}(T, \mu) = e^2 \tau \sum_n \int \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} v_{n,x}^2(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial f(\epsilon, \mu, T)}{\partial \epsilon} \right) \Big|_{\epsilon = \epsilon_n(\mathbf{k})}, \quad (2.161)$$

と表される [18,34]。二次元系における、ベリー曲率 $\Omega_n(\mathbf{k}) = -i \langle \nabla u_n(\mathbf{k}) | \times | \nabla u_n(\mathbf{k}) \rangle$ 由来の異常ホール伝導度 σ_{xy} は、

$$\sigma_{xy}(T, \mu) = \frac{e^2}{h} \sum_n \int \frac{d^2k}{2\pi} \Omega_{n,z}(\mathbf{k}) f(\epsilon_n(\mathbf{k}), \mu, T), \quad (2.162)$$

と表される。ただし、 $u_n(\mathbf{k})$ はブロッホ関数である [35,36]。

熱電伝導度 α_{ij} は σ_{ij} を用いて

$$\alpha_{ij}(T, \mu) = -\frac{1}{|e|} \int d\epsilon \sigma_{ij}(T=0, \epsilon) \frac{\epsilon - \mu}{T} \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right), \quad (2.163)$$

と表される ($i, j = x$ or y) [1,2]。私たちは、状態密度 $D(\mu)$ の van Hove 特異点と、熱電伝導度 α_{ij} との関係調べるために、Mott 則を用いて、 α_{xx} と α_{xy} を $D(\mu)$ で表した [37]。

$$\alpha_{xx}(\mu) = -\frac{\pi^2 |e| k_B^2 T \tau}{3V} \frac{d}{d\mu} \left(D(\mu) v_x^2(\mu) \right), \quad (2.164)$$

$$\alpha_{xy}(\mu) = -\frac{\pi^2 |e| k_B^2 T}{3\hbar V} D(\mu) \Omega_z(\mu), \quad (2.165)$$

ただし、 k_B はボルツマン定数である。以下に導出を示す。

状態密度 $D(\epsilon)$ は、 n 番目の量子状態のエネルギー $\epsilon_n(\mathbf{k})$ を用いて、ディラックのデルタ関数 δ で表される。

$$D(\epsilon) = \sum_n V \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k})), \quad (2.166)$$

V, ϵ, k は unit cell の体積、エネルギー、波数である。ホール伝導度 $\sigma_{xy}(\mu)$ はベリー曲率 $\Omega_{n,z}(\mathbf{k})$ から計算でき、フェルミ・ディラック分布関数を $f(\epsilon, \mu, T)$ とすると、以下のように表される。

$$\sigma_{xy}(\mu) = \frac{e^2}{h} \sum_n \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \Omega_{n,z}(\mathbf{k}) f(\epsilon_n(\mathbf{k}), \mu, T), \quad (2.167)$$

μ は化学ポテンシャルである。ここで、式 (2.167) の積分変数を \mathbf{k} から ϵ に替える。

$$\sigma_{xy}(\mu) = \frac{e^2}{h} \sum_n \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \Omega_{n,z}(\mathbf{k}) \int d\epsilon \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k})) f(\epsilon, \mu, T) \quad (2.168)$$

$$= \frac{e^2}{h} \frac{1}{V} \int d\epsilon \left[V \sum_n \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \Omega_{n,z}(\mathbf{k}) \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k})) \right] f(\epsilon, \mu, T) \quad (2.169)$$

$$= \frac{e^2}{h} \frac{1}{V} \int d\epsilon D(\epsilon) \Omega_z(\epsilon) f(\epsilon, \mu, T). \quad (2.170)$$

ここで、 $\Omega_z(\epsilon)$ は、

$$\Omega_z(\epsilon) \equiv \frac{\sum_n \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \Omega_{n,z}(\mathbf{k}) \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k}))}{\sum_n \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k}))}, \quad (2.171)$$

と定義する。 $T = 0$ K では、

$$\sigma_{xy}(\mu) = \frac{e^2}{h} \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon D(\epsilon) \Omega_z(\epsilon). \quad (2.172)$$

両辺を μ で微分する。

$$\frac{d\sigma_{xy}(\mu)}{d\mu} = \frac{e^2}{\hbar} \frac{1}{V} D(\mu) \Omega_z(\mu). \quad (2.173)$$

すると、ベリー曲率 $\Omega(\mu)$ は $d\sigma_{xy}/d\mu$ を用いて以下のように表される。

$$\Omega_z(\mu) = \frac{\hbar V}{e^2 D(\mu)} \frac{d\sigma_{xy}(\mu)}{d\mu}. \quad (2.174)$$

低温では、 α_{ij} に関しては Mott 則が成り立つ [33, 38]。

$$\alpha_{ij}(T, \mu) = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|} \left[\frac{d\sigma_{ij}(T=0, \epsilon)}{d\epsilon} \right]_{\epsilon=\mu}, \quad (2.175)$$

k_B はボルツマン定数である。Mott 則 (式 (2.175)) が成り立つ時、 α_{xy}/T は温度によらず一定である。低温では α_{xy} は $-T$ に比例し、高温では $-T \ln(T)$ に比例する、という実験結果が、 Co_2MnGa [39], Fe_3X ($X = \text{Ga}, \text{Al}$) [40], CoMnSb [41] で得られた。

Mott 則 (式 (2.175)) を用いると、 $\alpha_{xy}(\mu)$ は $D(\mu)\Omega(\mu)$ で表される。

$$\alpha_{xy}(\mu) = -\frac{\pi^2 |e| k_B^2 T}{3\hbar V} D(\mu) \Omega(\mu). \quad (2.176)$$

σ_{xx} (式 (2.161)) に関しては、状態密度 $D(\epsilon)$ を用いて以下のように表せる。

$$\sigma_{xx}(\mu) = e^2 \tau \frac{1}{V} \int d\epsilon D(\epsilon) v_x^2(\epsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right). \quad (2.177)$$

ただし、 $v_x^2(\epsilon)$ は

$$v_x^2(\epsilon) \equiv \frac{\sum_n V \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} v_{n,x}^2(\mathbf{k}) \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k}))}{\sum_n V \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \delta(\epsilon - \epsilon_n(\mathbf{k}))}, \quad (2.178)$$

と定義し、緩和時間 τ は定数とした。 $T = 0 \text{ K}$ では $-(\partial f / \partial \epsilon) = \delta(\epsilon - \mu)$ なので、

$$\sigma_{xx}(\mu) = e^2 \tau \frac{1}{V} D(\mu) v_x^2(\mu), \quad (2.179)$$

となる。両辺を μ で微分する。

$$\frac{d\sigma_{xx}(\mu)}{d\mu} = e^2 \tau \frac{1}{V} \frac{d}{d\mu} \left(D(\mu) v_x^2(\mu) \right). \quad (2.180)$$

Mott 則 (式 (2.175)) より、 $\alpha_{xx}(\mu)$ は $D(\mu)v_x^2(\mu)$ を用いて以下のように表される。

$$\alpha_{xx}(\mu) = -\frac{\pi^2 |e| k_B^2 T \tau}{3V} \frac{d}{d\mu} \left(D(\mu) v_x^2(\mu) \right). \quad (2.181)$$

二次元系では、鞍点型の van Hove 特異点で状態密度 $D(\mu)$ が発散する [12, 13] ので、 $|D(\mu)|$ および $|dD(\mu)/d\mu|$ が大きくなり、式 (2.164), (2.165) より、 $|\alpha_{xx}|, |\alpha_{xy}|$ も大きいことが予想される。

第3章

計算手法とその理論

3.1 密度汎関数理論

3.1.1 Born-Oppenheimer 近似

電子系と原子核系とを別々に考えるという、断熱近似 (Born-Oppenheimer 近似) について説明する [42–45]。数個の原子から構成される分子について考える。電子の電荷, 質量, 座標, 運動量をそれぞれ $-e$ (< 0), m , \mathbf{r}_i , \mathbf{p}_i 、原子核の電荷, 質量, 座標, 運動量をそれぞれ $Z_n e$, M_n , \mathbf{R}_n , \mathbf{P}_n とする。この系、電子と原子核に関する非相対論的なハミルトニアン \mathcal{H} は、

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,n} \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} + \sum_n \frac{\mathbf{P}_n^2}{2M_n} + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|}, \quad (3.1)$$

である。それぞれの項は、第一項から順に、電子の運動エネルギー、電子間のクーロン相互作用エネルギー、電子と原子核間のクーロン相互作用エネルギー、原子核の運動エネルギー、原子核間のクーロン相互作用エネルギーである。ここでは、CGS 単位系を用いた。

ハミルトニアン \mathcal{H} の固有エネルギーを \mathcal{E} 、固有状態を Φ とする。

$$\mathcal{H}\Phi = \mathcal{E}\Phi. \quad (3.2)$$

ここで、上の式を満足する固有状態として

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \dots; \mathbf{R}_1, \dots) = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots; \mathbf{R}_1, \dots)\phi(\mathbf{R}_1, \dots), \quad (3.3)$$

を仮定する。ただし、 Ψ はハミルトニアン \mathcal{H} のうちの電子系に関する部分

$$H_{\text{el}} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,n} \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|}, \quad (3.4)$$

の固有状態で、

$$H_{\text{el}}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots; \mathbf{R}_1, \dots) = E(\mathbf{R}_1, \dots)\Psi(\mathbf{r}_1, \dots; \mathbf{R}_1, \dots), \quad (3.5)$$

を満足する。電子系のエネルギー固有値 E は原子核の位置 \mathbf{R}_n にのみ依存する。

この時、ハミルトニアン \mathcal{H} に固有状態 Φ を作用させると、

$$\begin{aligned}\mathcal{H}\Phi &= \left(H_{\text{el}} - \sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \right) \Phi \\ &= \Psi \left(E(\mathbf{R}_1, \dots) - \sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \right) \phi \\ &\quad - \sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \left(2(\nabla_n \Psi) \cdot (\nabla_n \phi) + (\nabla_n^2 \Psi) \phi \right),\end{aligned}\tag{3.6}$$

となる。ここで、電子の質量は 0.511 MeV、陽子の質量は 938 MeV、中性子の質量は 940 MeV [46] であるため、原子核の質量 M_n は、電子の質量 m に比べて三桁以上大きい。そこで、原子核は電子に比べてほとんど動かない、つまり \mathbf{R}_n は固定されているとして、 $\nabla_n \Psi = 0$ と近似する。すると、右辺の第二項が消え、 $H\Phi$ は以下のように近似できる。

$$\mathcal{H}\phi = \left(E(\mathbf{R}_1, \dots) - \sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \right) \phi.\tag{3.7}$$

これは原子核系に関する波動関数 ϕ の固有値方程式である。電子系に関する固有方程式は $H_{\text{el}}\Psi = E\Psi$ であったため、この近似によって、電子系と原子核系とをそれぞれの固有値方程式に分解できた。これは電子系と原子核系との運動の断熱的な分離を意味するので、断熱近似という。また、提唱者の Born と Oppenheimer の名をとって、Born-Oppenheimer 近似といわれることも多い。

3.1.2 Hohenberg-Kohn の定理

Born-Oppenheimer 近似 [42] で電子系と原子核系を分離したので、ここからは電子系に注目する [43–45, 47]。式 (3.4) の電子系のハミルトニアン H_{el} の各項について見ていく。第一項の運動エネルギー、第二項の電子間クーロン相互作用は物質によらず同じ形である。物質の特徴が反映されるのは、第三項の原子核と電子とのクーロン相互作用である。 H_{el} を第一原理的に (経験的なパラメータを導入せずに) 計算する方法として、密度汎関数理論に基づく局所密度近似 (LDA) や一般化勾配近似 (GGA) がある。

この節では、密度汎関数理論の出発点である。Hohenberg-Kohn の定理 [47] について説明する。

[定理 1]

基底状態が縮退していない時、原子核ポテンシャルなどの電子系の外部から与えられるポテンシャル $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ は、基底状態の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が与えられると一意に決まる。

[定理 2]

外部ポテンシャル $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ に依存しない、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数 $F[\rho]$ が存在し、基底状態のエネルギーは、

$$F[\rho] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}),\tag{3.8}$$

を $\rho(\mathbf{r})$ について最小化することによって求められる。

まずは、定理 1 について。一般に、外部ポテンシャル V_{ext} が定まると、その物質の基底状態の波動関数が決まる。波動関数が定まれば、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が決まる。ゆえに、 V_{ext} が与えられれば、 $\rho(\mathbf{r})$ は一意に決まる。逆に、 $\rho(\mathbf{r})$ が与えられた時に V_{ext} が一意に定まるとというのが、Hohenberg-Kohn の定理 1 である。この定理 1 を、背理法で示す。ある電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が与えられた時、それを基底状態とするポテン

シャルが二つあると仮定する。それらを $V_{\text{ext}}, V'_{\text{ext}}$ とする。この時、それぞれに対応するハミルトニアン H, H' は以下の様になる。

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i), \quad (3.9)$$

$$H' = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i V'_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i). \quad (3.10)$$

今回、 H, H' の基底状態には縮退がないとし、その時の固有エネルギーを E, E' 、固有状態を $\psi(\mathbf{r}_1, \dots), \psi'(\mathbf{r}_1, \dots)$ とする。

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (3.11)$$

$$H'|\psi'\rangle = E'|\psi'\rangle. \quad (3.12)$$

この時、 ψ' は H の基底状態ではないため、以下が成り立つ。

$$\langle \psi | H | \psi \rangle < \langle \psi' | H | \psi' \rangle. \quad (3.13)$$

右辺は以下のように書ける。

$$\langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle + \langle \psi' | (V_{\text{ext}} - V'_{\text{ext}}) | \psi' \rangle. \quad (3.14)$$

また、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は以下のように定義される。ただし、 \mathbf{r} は空間中の任意の座標、 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ は電子の座標である。

$$\rho(\mathbf{r}) = \iint \dots \int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \psi^\dagger(\mathbf{r}_1, \dots) \left(\sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right) \psi(\mathbf{r}_1, \dots). \quad (3.15)$$

$\langle \psi' | (V_{\text{ext}} - V'_{\text{ext}}) | \psi' \rangle$ は電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を用いて以下のように表される。

$$\langle \psi' | (V_{\text{ext}} - V'_{\text{ext}}) | \psi' \rangle \quad (3.16)$$

$$= \int \dots \int d^3r_1 \dots d^3r_N \psi^\dagger(\mathbf{r}_1, \dots) \left(\sum_{i=1}^N (V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) - V'_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)) \right) \psi(\mathbf{r}_1, \dots) \quad (3.17)$$

$$= \int \dots \int d^3r_1 \dots d^3r_N \psi^\dagger(\mathbf{r}_1, \dots) \left(\sum_{i=1}^N (V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) - V'_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)) \right) \psi(\mathbf{r}_1, \dots) \int d^3r \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (3.18)$$

$$= \int d^3r \int \dots \int d^3r_1 \dots d^3r_N \psi^\dagger(\mathbf{r}_1, \dots) \left(\sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \right) \psi(\mathbf{r}_1, \dots) \sum_{i=1}^N (V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) - V'_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)) \quad (3.19)$$

$$= \int d^3r \rho(\mathbf{r}) (V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - V'_{\text{ext}}(\mathbf{r})). \quad (3.20)$$

よって、式 (3.13) は以下のようなになる。

$$E < E' + \int d^3r \rho(\mathbf{r}) (V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - V'_{\text{ext}}(\mathbf{r})). \quad (3.21)$$

H と H' を入れ替えて同様の計算を行うと、以下の式が得られる。

$$E' < E + \int d^3r \rho(\mathbf{r}) (V'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}(\mathbf{r})). \quad (3.22)$$

上の二式の両辺を足すと、 $E + E' < E + E'$ となり矛盾が生じたため、最初に仮定したことは間違っていることになる。ゆえに、ある電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が与えられた時、それを基底状態とするポテンシャルは一つに定まることになる。このことは、ある電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ に対してハミルトニアンが一意に定まることを意味する。ハミルトニアンが決まればエネルギーや波動関数も定まるため、系の物理量は基底状態の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数といえる。

次に定理 2 について。定理 1 より、系の物理量は基底状態の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数といえるため、エネルギー E は電子密度 ρ の汎関数である。

$$E[\rho] = \left\langle \psi \left| \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \right) \right| \psi \right\rangle. \quad (3.23)$$

また、運動エネルギーと電子間のクーロン相互作用のエネルギーも ρ の汎関数であるため、それらの和を $F[\rho]$ とする。

$$F[\rho] = \left\langle \psi \left| \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \right| \psi \right\rangle. \quad (3.24)$$

$F[\rho]$ は外部ポテンシャル V_{ext} に依存しない汎関数である。 $E[\rho]$ は $F[\rho]$ を用いて以下のように表される。

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}). \quad (3.25)$$

ここで、変分原理より、エネルギー E が最小となるのは、波動関数 ψ が基底状態のときである。また、定理 1 より、 ψ は電子密度 ρ の汎関数なので、 ρ が基底状態の電子密度に一致した時、 $E[\rho]$ が最小になる。よって、汎関数 $F[\rho] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})$ が ρ に関して最小である時、エネルギー E が最小、つまり基底状態のエネルギーとなる。

Hohenberg-Kohn の定理に基づく電子系の記述は、その基底状態に関しては Schrödinger 方程式と等価である。基底状態に関しては厳密な理論であるため、密度汎関数理論に基づく電子状態計算は、第一原理計算と呼ばれる。

3.1.3 Kohn-Sham 理論

Hohenberg-Kohn の定理 [47] は厳密な理論ではあるが、汎関数 $F[\rho]$ 自身の形については何も述べていない。エネルギー汎関数の電子密度依存性に局所近似を仮定することにより、具体的な電子状態計算に使えるような理論を構築する [43–45, 48]。Kohn と Sham が最初に提唱したため、この理論は Kohn-Sham 理論と呼ばれる。

まず、Hartree 近似をする。電子系のハミルトニアン H を、 $H = T + V_{\text{int}} + V_{\text{ext}}$ とする。ただし、 T , V_{int} , V_{ext} は、それぞれ電子の運動エネルギー、電子間のクーロン相互作用エネルギー、電子と原子核間のクーロン相互作用エネルギーを表す。この時、

$$T = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2, \quad (3.26)$$

$$V_{\text{int}} = \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.27)$$

$$V_{\text{ext}} = \sum_{i,n} \frac{-Z_n e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.28)$$

である。電子の運動エネルギー T 、電子と原子核間のクーロン相互作用エネルギー V_{ext} は、それぞれの i に関して独立、つまり他の電子に依存しない。しかし、電子間のクーロン相互作用エネルギー V_{int} は、はそれぞれの i に関して従属、つまり他の電子に依存する。そこで、電子間のクーロン相互作用エネルギー V_{int} を、各電子が位置 \mathbf{r} につくる一体のポテンシャル (Hartree ポテンシャル)

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d^3r' \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (3.29)$$

に近似する (Hartree 近似)。この近似によって、ハミルトニアン H を、独立した一電子に対するハミルトニアン H_i の和で書ける。

$$H = \sum_i \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + V_H(\mathbf{r}_i) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \right) = \sum_i H_i. \quad (3.30)$$

一電子に関するハミルトニアン H_i におけるポテンシャル V_H は、電子密度 ρ によって定まる。その電子密度 ρ は、自己無撞着 (self-consistent) な手続きで決める。すなわち、まず何か適当な ρ (つまり V_H) を仮定し、固有方程式 (Hartree 方程式)

$$H_i \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (3.31)$$

を解く。そして電子密度

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.32)$$

を求める。この新しく求めた ρ を用いて V_H を計算し、改めて ρ を求める。これを ρ が変わらなくなるまで繰り返す。

次に、Hohenberg-Kohn の定理を用いて、Hartree 近似で行った多体問題から一体問題への近似を、より良くしていく。まず、 λ というパラメータを導入して、多体ハミルトニアンと相互作用のないハミルトニアンを対応させる。

$$H(\lambda) = T + V_{\text{int}}^\lambda + \sum_i V_{\text{eff}}^\lambda(\mathbf{r}_i) \quad (3.33)$$

$$= \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{\lambda e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i V_{\text{eff}}^\lambda(\mathbf{r}_i). \quad (3.34)$$

λ はクーロン力の強さを制御するパラメータで、 λ が 1 の時がもとの多体ハミルトニアン、0 の時が相互作用のないハミルトニアンに対応する。Hohenberg-Kohn の定理の証明の時と同様に、外部ポテンシャル V_{ext} の存在を仮定し、 V_{eff} は基底状態の密度 ρ が $\lambda = 1$ の場合と同じになるように選ぶ。この時、 V_{eff}^λ は $\lambda = 1$ の時はもとのハミルトニアンの V_{ext} に一致する。一方、 $\lambda = 0$ の時は、 V_{ext} に補助的な補正 V_{aux} が加わり、

$$V_{\text{eff}}^{\lambda=0} = V_{\text{ext}} + V_{\text{aux}}, \quad (3.35)$$

となる。

このハミルトニアン $H(\lambda)$ の規定状態を $|\psi^\lambda\rangle$ 、そのエネルギーを E_G^λ とする。

$$H(\lambda)|\psi^\lambda\rangle = E_G^\lambda|\psi^\lambda\rangle. \quad (3.36)$$

ここで、波動関数は $\langle\psi^\lambda|\psi^\lambda\rangle = 1$ と規格化されているとすると、

$$\frac{dE_G^\lambda}{d\lambda} = \left\langle \psi^\lambda \left| \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} \right| \psi^\lambda \right\rangle, \quad (3.37)$$

である。 $H(\lambda)$ の各項のうち、 λ に依存するものは V_{int}^λ と V_{eff}^λ であるから、

$$\left\langle \psi^\lambda \left| \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} \right| \psi^\lambda \right\rangle = \left\langle \psi^\lambda \left| \left(\frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i \frac{dV_{\text{eff}}^\lambda(\mathbf{r}_i)}{d\lambda} \right) \right| \psi^\lambda \right\rangle, \quad (3.38)$$

となる。ここで、密度 $\rho(\mathbf{r})$ を与える演算子

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (3.39)$$

を用いると、 V_{eff}^λ の項は以下のように変形できる。 $(\psi^\lambda$ は \mathbf{r}_i の関数で、 \mathbf{r} の関数ではない。)

$$\left\langle \psi^\lambda \left| \sum_i \frac{dV_{\text{eff}}^\lambda(\mathbf{r}_i)}{d\lambda} \right| \psi^\lambda \right\rangle = \int d^3r \left\langle \psi^\lambda \left| \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \frac{dV_{\text{eff}}^\lambda(\mathbf{r})}{d\lambda} \right| \psi^\lambda \right\rangle \quad (3.40)$$

$$= \int d^3r \left\langle \psi^\lambda \left| \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right| \psi^\lambda \right\rangle \frac{dV_{\text{eff}}^\lambda(\mathbf{r})}{d\lambda} \quad (3.41)$$

$$= \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \frac{dV_{\text{eff}}^\lambda(\mathbf{r})}{d\lambda}, \quad (3.42)$$

と書き直せる。同様の変形を V_{int}^λ にも行う。

$$\left\langle \psi^\lambda \left| \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \psi^\lambda \right\rangle \quad (3.43)$$

$$= \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \left\langle \psi^\lambda \left| \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \psi^\lambda \right\rangle \quad (3.44)$$

$$= \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \left\langle \psi^\lambda \left| \frac{\sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \sum_j \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) - \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \psi^\lambda \right\rangle \quad (3.45)$$

$$= \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\langle \psi^\lambda | \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') | \psi^\lambda \rangle - \rho(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.46)$$

以上より、 $dE_G^\lambda/d\lambda$ は

$$\frac{dE_G^\lambda}{d\lambda} = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \frac{dV_{\text{eff}}^\lambda(\mathbf{r})}{d\lambda} + \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\langle \psi^\lambda | \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') | \psi^\lambda \rangle - \rho(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (3.47)$$

と書ける。 $\lambda = 1$ の多体ハミルトニアン基底状態のエネルギーは、 $dE_G^\lambda/d\lambda$ を $\lambda = 0$ から 1 まで積分すると得られる。

$$E_G^{\lambda=1} = E_G^{\lambda=0} + \int_0^1 d\lambda \frac{dE_G^\lambda}{d\lambda} \quad (3.48)$$

$$= E_G^{\lambda=0} + \int d^3r \rho(\mathbf{r}) [V_{\text{eff}}^{\lambda=1}(\mathbf{r}) - V_{\text{eff}}^{\lambda=0}(\mathbf{r})] \\ + \int_0^1 d\lambda \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\langle \psi^\lambda | \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') | \psi^\lambda \rangle - \rho(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.49)$$

$$= E_G^{\lambda=0} + \int d^3r \rho(\mathbf{r}) [V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - (V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{aux}}(\mathbf{r}))] \\ + \int_0^1 d\lambda \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\langle \psi^\lambda | (\rho(\mathbf{r}) + \delta\hat{\rho}(\mathbf{r})) (\rho(\mathbf{r}') + \delta\hat{\rho}(\mathbf{r}')) | \psi^\lambda \rangle - \rho(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.50)$$

ここで、 $\delta\hat{\rho} = \hat{\rho} - \rho$ と定義した。なので、

$$\langle \psi^\lambda | \delta\hat{\rho} | \psi^\lambda \rangle = \langle \psi^\lambda | \hat{\rho} | \psi^\lambda \rangle - \langle \psi^\lambda | \rho | \psi^\lambda \rangle \quad (3.51)$$

$$= \rho - \rho \quad (3.52)$$

$$= 0. \quad (3.53)$$

よって、 $E_G^{\lambda=1}$ は以下のようになる。

$$\begin{aligned} E_G^{\lambda=1} &= E_G^{\lambda=0} - \int d^3r \rho(\mathbf{r}) V_{\text{aux}}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &\quad + \int_0^1 d\lambda \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\langle \psi^\lambda | \delta\hat{\rho}(\mathbf{r}) \delta\hat{\rho}(\mathbf{r}') | \psi^\lambda \rangle - \rho(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \end{aligned} \quad (3.54)$$

$E_G^{\lambda=0}$ は相互作用のない独立粒子系の基底状態のエネルギーである。一般に、独立粒子系の多体の波動関数は、一体の波動関数 $\{\phi_i\}$ の Slater 行列式で表される。

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (3.55)$$

ただし、 $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2$ である。この多体の波動関数を用いると、ハミルトニアン $H(\lambda = 0)$ の基底状態のエネルギーは、

$$E_G^{\lambda=0} = \sum_i \left\langle \phi_i \left| \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right| \phi_i \right\rangle + \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \left(V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{aux}}(\mathbf{r}) \right). \quad (3.56)$$

と書ける。この $E_G^{\lambda=0}$ を $E_G^{\lambda=1}$ の式に代入すると、

$$\begin{aligned} E_G^{\lambda=1} &= \sum_i \left\langle \phi_i \left| \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right| \phi_i \right\rangle + \int d^3r \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &\quad + \int_0^1 d\lambda \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\langle \psi^\lambda | \delta\hat{\rho}(\mathbf{r}) \delta\hat{\rho}(\mathbf{r}') | \psi^\lambda \rangle - \rho(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \end{aligned} \quad (3.57)$$

$$\equiv T_s[\phi_i] + E_{\text{ext}}[\rho] + E_H[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho], \quad (3.58)$$

となる。 E_{xc} は交換相関エネルギー汎関数と呼ばれるものである。 $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2$ であることを踏まえ、 $E_G^{\lambda=1}$ の $\{\phi_i\}$ に関する最小値を求める。そのために、Lagrange の未定乗数法より、

$$\frac{\delta}{\delta\phi_i^*(\mathbf{r})} \left[E_G^{\lambda=1} - \sum_i \epsilon_i (\langle \phi_i | \phi_i \rangle - 1) \right] = 0, \quad (3.59)$$

を計算する。

$$\frac{\delta T_s}{\delta\phi_i^*} + \left[\frac{\delta E_{\text{ext}}}{\delta\rho} + \frac{\delta E_H}{\delta\rho} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta\rho} \right] \frac{\delta\rho}{\delta\phi_i} - \epsilon_i \phi_i = 0 \quad (3.60)$$

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (3.61)$$

これを Kohn-Sham 方程式という。 $V_{\text{xc}} = \delta E_{\text{xc}} / \delta\rho$ は交換相関ポテンシャルで、Hartree 近似にはなかった項である。この V_{xc} を近似することにより、Kohn-Sham 方程式を解くことができる。その近似として局所密度近似 (local density approximation: LDA) や一般化勾配近似 (general gradient approximation: GGA) などがある。

3.1.4 non-collinear なスピン系における密度汎関数理論

波動関数を以下のように表す。

$$|\psi_\nu\rangle = |\psi_\nu^\alpha, \alpha\rangle + |\psi_\nu^\beta, \beta\rangle. \quad (3.62)$$

ここで、 $|\psi_\nu^\alpha, \alpha\rangle$ は、空間の波動関数 $|\psi_\nu^\alpha\rangle$ とスピンの波動関数 $|\alpha\rangle$ を用いて $|\psi_\nu^\alpha, \alpha\rangle = |\psi_\nu^\alpha\rangle \otimes |\alpha\rangle$ と表される。次に、密度演算子を定義する。

$$\hat{n} = \sum_\nu f_\nu |\psi_\nu\rangle \langle \psi_\nu| \quad (3.63)$$

$$= \sum_\nu f_\nu \left(|\psi_\nu^\alpha, \alpha\rangle + |\psi_\nu^\beta, \beta\rangle \right) \left(\langle \psi_\nu^\alpha, \alpha| + \langle \psi_\nu^\beta, \beta| \right). \quad (3.64)$$

ただし、 f_ν はフェルミ・ディラック分布関数である。すると、non-collinear なスピン系の状態密度は以下のようなになる。

$$n_{\sigma\sigma'} = \langle \mathbf{r}\sigma | \hat{n} | \mathbf{r}\sigma' \rangle \quad (3.65)$$

$$= \langle \mathbf{r}\sigma | \sum_\nu f_\nu \left(|\psi_\nu^\alpha, \alpha\rangle + |\psi_\nu^\beta, \beta\rangle \right) \left(\langle \psi_\nu^\alpha, \alpha| + \langle \psi_\nu^\beta, \beta| \right) | \mathbf{r}\sigma' \rangle \quad (3.66)$$

$$= \sum_\nu f_\nu \left(\varphi_\nu^\alpha + \varphi_\nu^\beta \right) \left(\varphi_\nu^{\alpha*} + \varphi_\nu^{\beta*} \right) \quad (3.67)$$

$$= \sum_\nu f_\nu \varphi_\nu^\sigma \varphi_\nu^{\sigma'*}. \quad (3.68)$$

ただし、 $\sigma = \alpha$ or β , $\sigma' = \alpha$ or β である。アップスピンとダウンスピンの状態密度 $n'_\uparrow, n'_\downarrow$ は、 $n_{\sigma\sigma'}$ をユニタリー行列 U を用いて対角化することによって得られる。

$$U \begin{pmatrix} n_{\alpha\alpha} & n_{\alpha\beta} \\ n_{\beta\alpha} & n_{\beta\beta} \end{pmatrix} U^\dagger = \begin{pmatrix} n'_\uparrow & 0 \\ 0 & n'_\downarrow \end{pmatrix}. \quad (3.69)$$

この時、non-collinear なスピン系の全エネルギーは以下のように表される [49, 50]。

$$E_{\text{tot}} = \sum_{\nu, \sigma} f_\nu \langle \varphi_\nu^\sigma | \hat{T} | \varphi_\nu^\sigma \rangle + \sum_{\sigma, \sigma'} \int d^3r w_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}) n_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}) \\ + \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \iint d^3r d^3r' \frac{n_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}) n_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}\{n_{\sigma\sigma'}\}. \quad (3.70)$$

第1項は運動エネルギー、第2項は原子核と電子とのクーロン相互作用、第3項は電子同士のクーロン相互作用、第4項は交換相関エネルギーである。Hartree 近似より、以下のように表される。

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{band}} - \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d^3r n_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}) V_H(\mathbf{r}) - \sum_{\sigma, \sigma'} \int d^3r \text{Tr}(V_{\text{xc}} n_{\sigma\sigma'}) + E_{\text{xc}}. \quad (3.71)$$

ただし、 V_{xc} は non-collinear なスピン系における交換相関ポテンシャルである。Lagrange の未定乗数法を用いて、Kohn-Sham 方程式を導出する。波動関数の直交性より、以下のような関数 F を導入する。

$$F = E_{\text{tot}} + \sum_{\nu, \nu'} \epsilon_{\nu\nu'} (\delta_{\nu\nu'} - \langle \psi_\nu | \psi_{\nu'} \rangle). \quad (3.72)$$

空間における波動関数 φ に関して変分を取る。

$$\frac{\delta F}{\delta \varphi_\mu^{\sigma*}} = \hat{T} \varphi_\mu^\sigma + \sum_{\sigma'} w_{\sigma\sigma'} \varphi_\mu^{\sigma'} + V_H \varphi_\mu^\sigma + \sum_{\sigma'} V_{\text{xc}}^{\sigma\sigma'} \varphi_\mu^{\sigma'} - \sum_\nu \epsilon_{\mu\nu} \varphi_\nu^\sigma. \quad (3.73)$$

ただし、

$$V_H = \sum_{\sigma, \sigma'} \int d^3r \frac{n_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad V_{xc}^{\sigma\sigma'} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n_{\sigma\sigma'}}. \quad (3.74)$$

である。よって、non-collinear なスピン系における Kohn-Sham 方程式は以下ようになる。

$$\begin{pmatrix} \hat{T} + w_{\alpha\alpha} + V_H + V_{xc}^{\alpha\alpha} & w_{\alpha\beta} + V_{xc}^{\alpha\beta} \\ w_{\beta\alpha} + V_{xc}^{\beta\alpha} & \hat{T} + w_{\beta\beta} + V_H + V_{xc}^{\beta\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_{\mu}^{\alpha} \\ \varphi_{\mu}^{\beta} \end{pmatrix} = \epsilon_{\mu} \begin{pmatrix} \varphi_{\mu}^{\alpha} \\ \varphi_{\mu}^{\beta} \end{pmatrix}. \quad (3.75)$$

式 (3.69) の、non-collinear スピン密度と、アップスピン、ダウンスピンの密度を関係づけるユニタリー行列 U は、回転演算子 D を用いて表される。

$$D = \exp\left(\frac{-i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{h}\phi}{2}\right). \quad (3.76)$$

ここで、 \mathbf{h} は単位ベクトル、 ϕ は \mathbf{h} を中心とした回転角、 $\boldsymbol{\sigma}$ はパウリ行列である。

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.77)$$

よって、

$$\exp\left(\frac{-i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{h}\phi}{2}\right) = \cos\frac{\phi}{2} - i\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{h} \sin\frac{\phi}{2} = \begin{pmatrix} \cos\frac{\phi}{2} - ih_3 \sin\frac{\phi}{2} & (-ih_1 - h_2) \sin\frac{\phi}{2} \\ (-ih_1 + h_2) \sin\frac{\phi}{2} & \cos\frac{\phi}{2} + ih_3 \sin\frac{\phi}{2} \end{pmatrix}. \quad (3.78)$$

となる。ここで、あるベクトルを y 軸中心に θ 回転し、次に z 軸中心に ϕ 回転することを考える。この時の回転演算子は以下ようになる。

$$\exp\left(-i\frac{\sigma_3\phi}{2}\right) \exp\left(-i\frac{\sigma_2\theta}{2}\right) = \begin{pmatrix} \exp(-i\frac{\phi}{2}) & 0 \\ 0 & \exp(i\frac{\phi}{2}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\frac{\theta}{2}) & -\sin(\frac{\theta}{2}) \\ \sin(\frac{\theta}{2}) & \cos(\frac{\theta}{2}) \end{pmatrix} \quad (3.79)$$

$$= \begin{pmatrix} \exp(-i\frac{\phi}{2}) \cos(\frac{\theta}{2}) & -\exp(-i\frac{\phi}{2}) \sin(\frac{\theta}{2}) \\ \exp(i\frac{\phi}{2}) \sin(\frac{\theta}{2}) & \exp(i\frac{\phi}{2}) \cos(\frac{\theta}{2}) \end{pmatrix}. \quad (3.80)$$

よって、この行列の複素共役をとったものを、式 (3.69) のユニタリー行列 U と定義する。

$$U = \begin{pmatrix} \exp(i\frac{\phi}{2}) \cos(\frac{\theta}{2}) & \exp(-i\frac{\phi}{2}) \sin(\frac{\theta}{2}) \\ -\exp(i\frac{\phi}{2}) \sin(\frac{\theta}{2}) & \exp(-i\frac{\phi}{2}) \cos(\frac{\theta}{2}) \end{pmatrix}. \quad (3.81)$$

式 (3.69) で電子の状態密度を対角化したように、式 (3.71) の non-collinear な系の相関交換ポテンシャル V_{xc} も対角化できる。

$$\bar{V}_{xc} = \begin{pmatrix} V_{xc}^{\uparrow} & 0 \\ 0 & V_{xc}^{\downarrow} \end{pmatrix} \quad (3.82)$$

$$= \frac{1}{2}(V_{xc}^{\uparrow} + V_{xc}^{\downarrow})I + \frac{1}{2}(V_{xc}^{\uparrow} - V_{xc}^{\downarrow})\sigma_3 \quad (3.83)$$

$$= V_{xc}^0 I + \Delta V_{xc} \sigma_3. \quad (3.84)$$

よって、 V_{xc} は \bar{V}_{xc} から以下のように計算できる。

$$V_{xc} = U^{\dagger} \bar{V}_{xc} U \quad (3.85)$$

$$= V_{xc}^0 I + \Delta V_{xc} U^{\dagger} \sigma_3 U \quad (3.86)$$

$$= \begin{pmatrix} V_{xc}^0 + \Delta V_{xc} \cos \theta & \Delta V_{xc} \exp(-i\phi) \sin \theta \\ \Delta V_{xc} \exp(i\phi) \sin \theta & V_{xc}^0 - \Delta V_{xc} \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (3.87)$$

3.2 Fukui-Hatsugai-Suzuki 法による異常ホール伝導度の計算

ホール伝導度 σ_{xy} に関しては、Sawahata et al. が作成した OpenMX の拡張機能 [51] を用いて計算した。このプログラムは、Fukui et al. が提唱した手法 (Fukui-Hatsugai-Suzuki 法) [52] によりベリー曲率を求め、それからホール伝導度 σ_{xy} を求めている。この節では、Fukui-Hatsugai-Suzuki 法について説明する。

3.2.1 シングルバンドの場合 (バンドを一本ずつ考える)

ホール伝導度 σ_{xy} は、 n 番目のバンドのチャーン数 c_n を用いて、以下のように表される。

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{h} \sum_n c_n. \quad (3.88)$$

ただし、 e, h はそれぞれ電気素量、プランク定数を表す。そして、チャーン数 c_n は

$$c_n = \frac{1}{2\pi} \int d^2k \Omega_{n,z}(\mathbf{k}), \quad (3.89)$$

と定義する。ただし、 \mathbf{k} は波数である。 $\Omega_{n,z}(\mathbf{k})$ は n 番目のバンドに関するベリー曲率であり、ベリー接続 $A_{\mu,n}$ を用いて以下のように定義される。

$$A_{n,\mu}(\mathbf{k}) = -i\langle u_n(\mathbf{k}) | \partial_\mu | u_n(\mathbf{k}) \rangle, \quad (3.90)$$

$$\Omega_{n,z}(\mathbf{k}) = \partial_x A_{n,y}(\mathbf{k}) - \partial_y A_{n,x}(\mathbf{k}). \quad (3.91)$$

ただし、 $|u_n(\mathbf{k})\rangle$ は n 番目のバンドに対するブロッホ状態の周期部分である。以上は連続的な空間における話なので、数値計算のために離散化された Brillouin zone におけるホール伝導度を考える。離散化されたベリー接続およびベリー曲率は

$$A_{n,\mu}(\mathbf{k})\delta k_\mu = -i\langle u_n(\mathbf{k}) | \delta_\mu | u_n(\mathbf{k}) \rangle, \quad (3.92)$$

$$\Omega_{n,z}(\mathbf{k})\delta k_x\delta k_y = \left(\delta_x A_{n,y}(\mathbf{k}) - \delta_y A_{n,x}(\mathbf{k}) \right) \delta k_x\delta k_y, \quad (3.93)$$

である。ただし、 δ_μ は関数を微小変化させる演算子であり、関数 $f(k)$ に対しては

$$\delta_\mu f(k) = f(k + \delta k_\mu) - f(k), \quad (3.94)$$

となる。チャーン数 c_n は、 $|\delta k_\mu| \rightarrow 0$ の極限において、 $\Omega_{n,z}(\mathbf{k})\delta k_x\delta k_y$ を足しあげることによって得られる。しかし、このように直接的にチャーン数を求める方法は、ハミルトニアンが複雑な場合は計算コストがかかる。そこで、以下のようにしてベリー曲率を求める。まず、Brillouin zone を $N_x \times N_y$ 個の格子に区切る。それぞれの格子の k 点を k_l ($l = 1, 2, \dots, N_x N_y$) とする。そして、以下のように、 n 番目のバンドに関する $U(1)$ リンク変数を定義する。

$$U_\mu(k_l) \equiv \frac{\langle n(k_l) | n(k_l + \delta k_\mu) \rangle}{|\langle n(k_l) | n(k_l + \delta k_\mu) \rangle|}. \quad (3.95)$$

次に、場の強さ F_z を以下のように定義する。

$$F_z(k_l) \equiv \ln U_x(k_l) U_y(k_l + \delta k_x) [U_x(k_l + \delta k_y)]^{-1} [U_y(k_l)]^{-1}. \quad (3.96)$$

この時、 n 番目のバンドに関するチャーン数 \tilde{c}_n は、以下ようになる。

$$\tilde{c}_n = \frac{-i}{2\pi} \sum_l F_z(k_l). \quad (3.97)$$

以上より、離散化された格子におけるホール伝導度 $\tilde{\sigma}_{xy}$ は以下ようになる。

$$\tilde{\sigma}_{xy} = \frac{e^2}{h} \sum_n \tilde{c}_n. \quad (3.98)$$

3.2.2 マルチバンドの場合

以下のような M 次元の波動関数 ψ を考える。

$$\psi = \begin{pmatrix} |n_1\rangle \\ |n_2\rangle \\ \vdots \\ |n_M\rangle \end{pmatrix}. \quad (3.99)$$

この時、ベリー接続 A は $M \times M$ 行列で表される。

$$A = \psi^\dagger d\psi. \quad (3.100)$$

この時、チャーン数 c_ψ は

$$c_\psi = \frac{-i}{2\pi} \int_S \text{tr} dA, \quad (3.101)$$

と表される。ただし、 S は任意の k において $E_n(k) \neq E_{n'}(k)$ を満足する面であり、 n, n' は、 $I = \{n_1, n_2, \dots, n_M\}$ とした時に $n \in I, n \notin I$ を満足する。次に、 $U(1)$ リンク変数を以下のように定義する。

$$U_\mu(k_l) = \frac{\det \psi^\dagger(k_l)\psi(k_l + \delta k_\mu)}{|\det \psi^\dagger(k_l)\psi(k_l + \delta k_\mu)|}. \quad (3.102)$$

シングルバンドの時と同様に、場の強さ F_z を以下のように定義する。

$$F_z(k_l) \equiv \ln U_x(k_l)U_y(k_l + \delta k_x)[U_x(k_l + \delta k_y)]^{-1}[U_y(k_l)]^{-1}. \quad (3.103)$$

すると、チャーン数 \tilde{c}_ψ は、以下ようになる。

$$\tilde{c}_\psi = \frac{-i}{2\pi} \sum_l F_z(k_l). \quad (3.104)$$

以上より、離散化された格子におけるホール伝導度 $\tilde{\sigma}_{xy}$ は以下ようになる。

$$\tilde{\sigma}_{xy} = \frac{e^2}{h} \tilde{c}_\psi. \quad (3.105)$$

Sawahata et al. が作成した OpenMX の拡張機能 [51] は、マルチバンドにおける Fukui-Hatsugai-Suzuki 法 [52] を用いている。

第 4 章

カイラルスピン状態のカゴメ格子の熱電効果

4.1 スピンカイラリティとベリー位相の関係

ある空間に三つのスピン $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3$ があるとする (図 4.1)。この時、スピンのスカラー三重積 ($\mathbf{S}_1 \cdot (\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3)$) のことをスピンカイラリティと言う。そして、スピンカイラリティ ($\mathbf{S}_1 \cdot (\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3)$) にベリー位相 γ は比例する [53]。

三つのスピン $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3$ に関して、「 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ 」のループを考える。さらに、 \mathbf{S}_i の単位ベクトルを $\mathbf{n}_i = \mathbf{S}_i / |\mathbf{S}_i|$ とする。ただし、 $i = 1, 2, 3$ である。ここで、 \mathbf{n}_i に対応する状態を $|n_i\rangle$ 、ベリー位相を γ とすると、

$$\begin{aligned} \langle n_1 | n_2 \rangle \langle n_2 | n_3 \rangle \langle n_3 | n_1 \rangle &= (1 + \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{n}_2 + \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{n}_3 + \mathbf{n}_3 \cdot \mathbf{n}_1) + i(\mathbf{n}_1 \cdot (\mathbf{n}_2 \times \mathbf{n}_3)), \\ &\propto \exp(i\gamma/2), \end{aligned} \quad (4.1)$$

となる [36, 54]。虚部に注目すると

$$\sin(\gamma/2) \propto \mathbf{n}_1 \cdot (\mathbf{n}_2 \times \mathbf{n}_3), \quad (4.2)$$

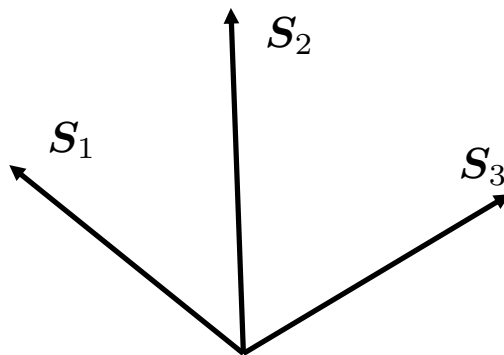


図 4.1 カイラルスピン状態。三つのスピン $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3$ に対してスカラー三重積 ($\mathbf{S}_1 \cdot (\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3)$) のことをスピンカイラリティと言う。ベリー位相はスピンカイラリティに比例する。

となる。 γ が十分小さければ $\gamma/2 \propto \mathbf{n}_1 \cdot (\mathbf{n}_2 \times \mathbf{n}_3)$ なので、

$$\gamma \propto \mathbf{S}_1 \cdot (\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3), \quad (4.3)$$

が成立する。つまり、ベリー位相 γ はスピнкаイラリティ ($\mathbf{S}_1 \cdot (\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3)$) に比例する。よって、スピнкаイラリティ ($\mathbf{S}_1 \cdot (\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3)$) が有限な値を取れば、ベリー曲率が有限となる可能性があるため、異常ホール伝導度 σ_{xy} が得られると期待できる。実際、Ohgushi et al. は、強束縛近似 (tight-binding approximation) においてカイラルスピン状態のカゴメ格子モデルで有限な異常ホール伝導度 σ_{xy} が得られたと報告した [55]。

4.2 状態密度の van Hove 特異点におけるゼーベック効果・ネルンスト効果

私たちはモデル計算を行い、状態密度の特異点 (van Hove 特異点) によって熱電効果が増大していることを確認した [37]。大きな熱電性、ゼーベック効果と異常ネルンスト効果を示す典型例として、カイラルスピン状態のカゴメ格子モデルに対して密度汎関数理論に基づく第一原理計算を行なった。カイラルスピン状態のカゴメ格子で大きなベリー曲率が得られることが知られているため [55]、大きな横方向の熱電効果が期待される。また、二次元系では van Hove 特異点で、状態密度が階段関数のようになり、状態密度が発散したりすることが知られている [12, 13]。カゴメ格子は二次元系であるため、カイラルスピン状態のカゴメ格子の横方向の熱電効果において、ベリー曲率だけでなく van Hove 特異点による寄与があるのではないかと注目した。さらに、縦方向の熱電効果についても van Hove 特異点の寄与を調べた。その結果、熱電効果を大きくする一つの要因として、van Hove 特異点が重要であることを、理論および第一原理計算の双方の側面から明らかにした。理論に関しては第 2.4 節にまとめたので、この章では第一原理計算の結果についてまとめる。緩和時間を定数と近似した場合、縦方向の熱電伝導度 α_{xx} は、バンドの下限と上限のバンドエッジとなる K 点と Γ 点、および鞍点となる M 点のエネルギーで大きくなった。また、そのエネルギーには van Hove 特異点と呼ばれる状態密度の特異点が存在した。また、異常ホール伝導度 σ_{xy} において内因性の寄与 (intrinsic contribution) が支配的な場合、横方向の熱電伝導度 α_{xy} は、状態密度の van Hove 特異点が存在し、かつ大きなベリー曲率が存在するところで大きかった。特に、二次元系における鞍点型 van Hove 特異点では状態密度が発散するので、そこで $|\alpha_{xy}|$ は最大となり、今回の系では $10 \mu\text{V}/\text{K}$ ほどの大きな異常ネルンスト係数が期待される。このように、二次元磁性体の熱電性の増大のために、van Hove 特異点が重要であることがわかった。

4.2.1 計算手法および計算したカゴメ格子の系

カイラルスピン状態のカゴメ格子モデルを水素原子によって構築し、OpenMX (version 3.9) [56–59] を用いて、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を行なった。Kohn-Sham 方程式を解く際に、交換相関ポテンシャルは一般化勾配近似 (GGA) [60] を用いて近似した。Self-Consistent Field (SCF) 計算における、エネルギーカットオフ、 k 点サンプリングはそれぞれ 210 Ry, $30 \times 30 \times 1$ とした。基底関数として擬原子軌道を用いており、それぞれの水素原子について二つの s 軌道と一つの p 軌道を用意した。また、カットオフ半径は 6.0 Bohr とした。今回は、カイラルスピン状態起源のベリー曲率による異常ホール伝導度 σ_{xy} に注目し、スピン軌道相互作用を入れずに計算を行なった。

次に、電気伝導度 σ_{xx} と異常ホール伝導度 σ_{xy} の化学ポテンシャル μ 依存性を、 μ の変化に対してバンドが不変であるという、rigid band approximation を用いて計算した。 σ_{xx} の μ 依存性は、Wannier90 [61–63] を用いて計算した。まず OpenMX で、水素原子の s 軌道を考慮し、occupied band

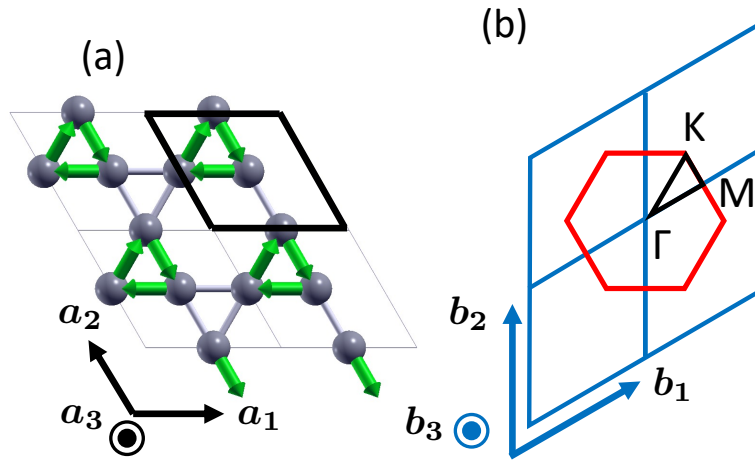


図 4.2 計算した系 [37] (a) 計算したカゴメ格子の上から見た図。黒の菱形は unit cell であり、 $a_1 = a_2 = 6.60 \text{ \AA}$, $a_3 = 100 \text{ \AA}$, $\alpha = 120^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ である。灰色の球は固定された水素原子であり、灰色の線は化学結合を表している。緑の矢印はスピンを表していて、 $\mathbf{s}_1 = (\theta = 70^\circ, \phi = 60^\circ)$, $\mathbf{s}_2 = (\theta = 70^\circ, \phi = 180^\circ)$, $\mathbf{s}_3 = (\theta = 70^\circ, \phi = 300^\circ)$ である。(b) カゴメ格子の逆格子。 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ は逆格子ベクトルである。赤の六角形は Brillouin zone を表している。 Γ 点、M 点、K 点は、 $2\pi/a$ を 1 とした分率座標 (fractional coordinates) で $\Gamma = (0, 0, 0)$, $M = (1/2, 0, 0)$, $K = (1/3, 1/3, 0)$ である。ただし、 a は unit cell ベクトルの長さである。

である 3 本のバンドに対して最局在ワニエ関数 (maximally-localized Wannier functions) を作成した。次に、Wannier90 で、緩和時間を定数と近似してボルツマン方程式を解くことによって σ_{xx} を求めた。異常ホール伝導度 σ_{xy} の μ 依存性は、Fukui-Hatsugai-Suzuki 法 [52] をもとにして Sawahata et al. が開発した OpenMX の拡張プログラム [51, 64] を用いてベリー曲率から計算した (式 (2.162) 参照)。今回、異常ホール伝導度 σ_{xy} は内因性の寄与 (intrinsic contribution) が支配的である、moderately dirty regime [21] を想定し、ホール角が 0.01 から 0.1 程度となるように緩和時間を仮定した (詳細は第 6.1 節を参照)。

図 4.2(a) は、計算したカイラルスピン状態の系である。スピンにのみ注目したかったので、水素原子でカゴメ格子を構成し、さらに原子の位置を固定した。unit cell のベクトルは $a_1 = a_2 = 6.60 \text{ \AA}$ 、それぞれのベクトルのなす角度は $\alpha = 120^\circ$ である。十分な真空層 ($a_3 = 100 \text{ \AA}$) を適用した slab model を用い、周期境界条件による影響を除いた。極角 (z 軸となす角) が 70° のカイラルスピン状態の場合について計算するために、penalty function [65] を用いて、スピンを固定した。図 4.2(b) は k 空間を表していて、逆格子ベクトルは $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ である。 Γ 点、M 点、K 点の k 空間における座標は、 $2\pi/a$ を 1 とした分率座標系で、 $(0, 0, 0)$, $(1/2, 0, 0)$, $(1/3, 1/3, 0)$ である。

4.2.2 バンド図、状態密度

図 4.3(a) は価電子帯のバンド図である。unit cell あたりの電子数が 3 なので、3 本のバンドが得られた。また、エネルギーの基準を価電子帯トップとした。今回は、正孔 (hole) を 1 個よりも少ない数だけドーピングした状況、つまり、フェルミ準位が価電子帯トップのバンドのエネルギー幅 (-0.2 eV から 0 eV まで) にある場合を考慮した。以降は、エネルギーが -0.2 eV から 0 eV までの範囲に限って議論をする。 Γ 点、M 点、K 点で、それぞれエネルギー固有値 $\epsilon(\mathbf{k})$ が極大、鞍点、極小になっている。そのことは図 4.3(b) に示した k 空間におけるエネルギー固有値の分布からわかる。以下では、バンドの Γ 点、M

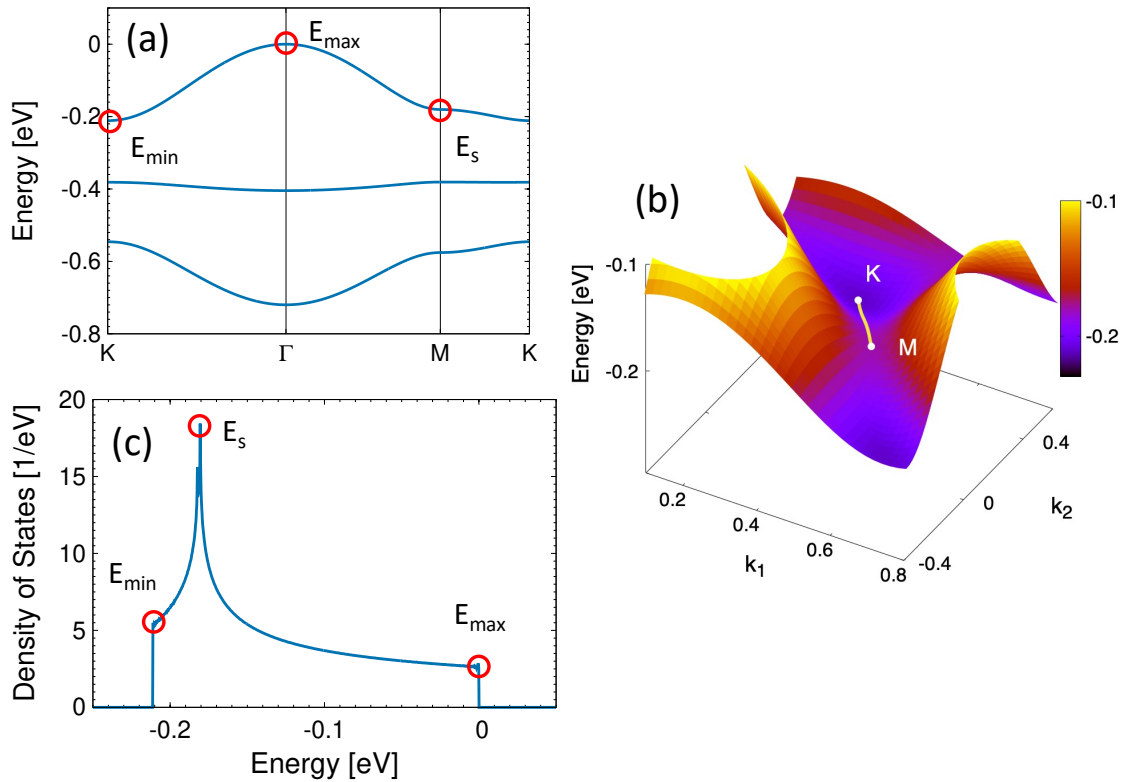


図 4.3 バンド図、エネルギー分布、状態密度 [37] (a) カイラルスピン状態のカゴメ格子の価電子帯のバンド図。赤い丸は、 Γ 点 (0, 0, 0)、M 点 (1/2, 0, 0)、K 点 (1/3, 1/3, 0) 上のそれぞれのエネルギー E_{\max} 、 E_s 、 E_{\min} である。 Γ 点、M 点、K 点の座標は $2\pi/a$ を 1 とした分率座標 (fractional coordinates) で表した (ただし、 a は unit cell vector の長さである)。 $E_{\max} = 0$ eV とした。この時、 $E_s = -0.181$ eV、 $E_{\min} = -0.211$ eV である。(b) 価電子帯トップのバンドの、 k 空間におけるエネルギー固有値の分布。 z 軸はエネルギー固有値を表す。カラーバーは E_{\min} から -0.1 eV までの線形目盛であり、紫から黄になるにつれて大きくなる。 k_1 と k_2 は分率座標 (fractional coordinates) である。M 点から K 点への線は、(a) のバンド図における M-K の k -path である。(c) 価電子帯トップのバンドの状態密度。極大型、鞍点型、極小型の van Hove singularities は E_{\max} 、 E_s 、 E_{\min} で得られた。

点、K 点を通るエネルギーを、それぞれ E_{\max} 、 E_s 、 E_{\min} とする。図 4.3(c) は、 E_{\min} から E_{\max} のエネルギー範囲において、状態密度 $D(\epsilon)$ は三つの特異点、つまり van Hove 特異点を持つことを示している。極大、鞍点、極小型の van Hove 特異点はそれぞれ $\epsilon = E_{\max}$ 、 E_s 、 E_{\min} にある。今回計算した系は二次元系なので、 $D(\epsilon)$ は $\epsilon = E_{\min}$ 、 E_{\max} で階段関数のようになり、 $\epsilon = E_s$ では発散する [12, 13]。

4.2.3 電気伝導度、異常ホール伝導度

図 4.4(a) に、 $T = 0$ K における電気伝導度 σ_{xx} の化学ポテンシャル μ 依存性を示す。バンドエッジ ($\mu = E_{\min}$ 、 E_{\max}) では $\sigma_{xx} = 0$ (e^2/h)、 $\mu = -0.15$ eV で σ_{xx} は最大であった。今回、私たちは緩和時間 τ を定数と近似し、10 fs として式 (2.161) を用いて σ_{xx} を計算した。式 (2.177) より、状態密度と、群速度 v_x の二乗との積が大きいところで、大きな σ_{xx} が得られる。図 4.3(c) より、状態密度は $\mu = E_s = -0.18$ eV 付近にピークを持つ。それに対して、図 4.4(a) より、 σ_{xx} は $\mu = -0.15$ eV 付近に最大値を持つ。状態密度のピークの位置と σ_{xx} の最大値の位置が異なるのは、群速度 v_x によるものだと考えられる。

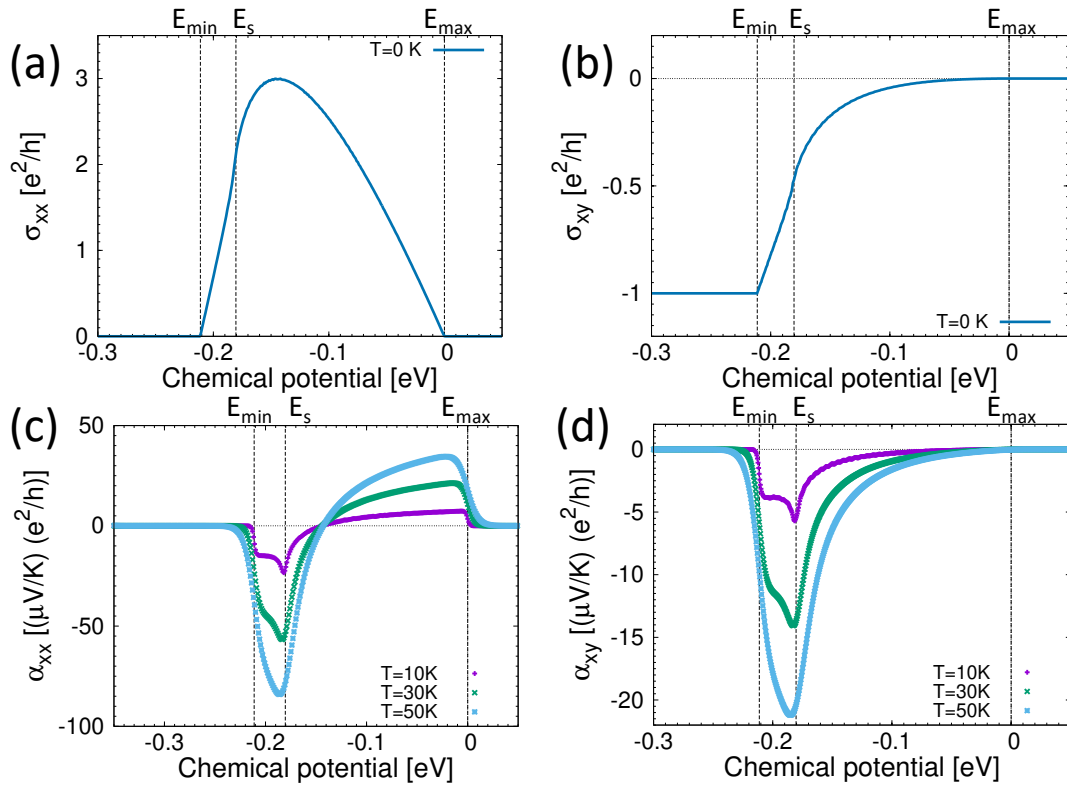


図 4.4 (a) 電気伝導度 σ_{xx} 、(b) 異常ホール伝導度 σ_{xy} 、(c) 縦方向の熱電伝導度 α_{xx} 、(d) 横方向の熱電伝導度 α_{xy} の化学ポテンシャル依存性 [37]。 σ_{xx} 、 σ_{xy} は温度 $T = 0$ K、 α_{xx} 、 α_{xy} は温度 $T = 10, 30, 50$ K におけるものである。 σ_{xx} の計算に用いた緩和時間 τ は定数で近似し、 10 fs とした。 E_{max} 、 E_s 、 E_{min} は図 4.3 におけるエネルギーと対応している。

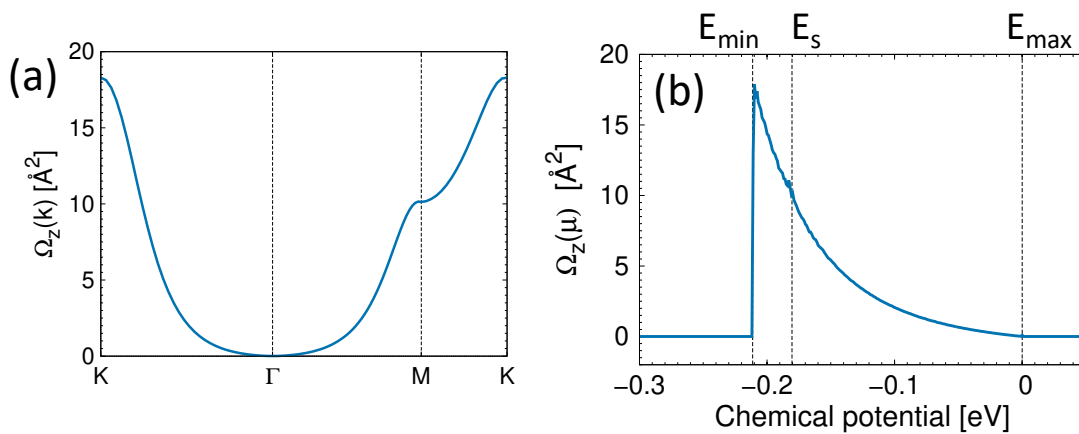


図 4.5 ベリー曲率の図 [37] (a) バンド図の k -path 上での k 空間におけるベリー曲率 $\Omega_z(\mathbf{k})$ 。(b) Eq. (2.174) によって計算した、化学ポテンシャル μ に依存するベリー曲率 $\Omega_z(\mu)$ 。どちらも価電子帯トップのバンドに関するベリー曲率である。 E_{max} 、 E_s 、 E_{min} は図 4.3 におけるエネルギーと対応している。

図 4.4(b) に、 $T = 0$ K における異常ホール伝導度 σ_{xy} の化学ポテンシャル μ 依存性を示す。今回、異常ホール伝導度 σ_{xy} は内因性の寄与 (intrinsic contribution) が支配的な場合を考え、式 (2.162) を用いて計算した。 $\mu < E_{\min}$ では $\sigma_{xy} = -1$ (e^2/h)、 $\mu = E_s$ では $\sigma_{xy} = -0.5$ (e^2/h)、 $\mu > E_{\max}$ では $\sigma_{xy} = 0$ (e^2/h) である。ホールを 1 個ドープした時、量子化された異常ホール伝導度 $\sigma_{xy} = -1$ (e^2/h) が得られた。一番下のバンド、真ん中のバンド、一番上のバンドのチャーン数はそれぞれ $-1, 0, 1$ だった。この結果は、Ohgushi et al. のモデル計算の結果 [55] と一致した。

σ_{xy} の起源を明らかにするために、私たちは価電子帯トップのバンドのベリー曲率を計算した。図 4.5(a) は k 空間におけるベリー曲率 $\Omega_z(\mathbf{k})$ 、図 4.5(b) はエネルギー空間におけるベリー曲率 $\Omega_z(\epsilon)$ (式 (2.174) 参照) である。図 4.5(a) より、 $\Omega_z(\mathbf{k})$ は K 点で最大で、 Γ 点ではほとんど 0 であるとわかる。それは、図 4.3(a) からわかるように、 Γ 点では一番上のバンドと真ん中のバンドとのエネルギー差が大きく、K 点では一番上のバンドと真ん中のバンドとのエネルギー差が小さいからである。式 (2.100) のエネルギー差とベリー曲率の大きさの関係より、 $\Omega_z(\mathbf{k})$ は Γ 点で小さく、K 点では大きいと期待される。それに対応して、図 4.5(b) より、 $\Omega_z(\mu)$ のピークは、K 点のエネルギーである $\mu = E_{\min}$ にあり、 Γ 点のエネルギーである $\mu = E_{\max}$ 付近では $\Omega_z(\mu)$ はほとんど 0 \AA^2 である。 $\Omega_z(\mu)$ が有限である $\mu = E_{\min}$ から E_{\max} の範囲で、 σ_{xy} が -1 (e^2/h) から 0 (e^2/h) まで増加し、 $\Omega_z(\mu)$ がほぼ 0 \AA^2 である $\mu < E_{\min}$ 、 $\mu > E_{\max}$ では、 σ_{xy} が一定である。これは σ_{xy} を状態密度とベリー曲率 $\Omega_z(\mu)$ で表した式 (2.170) と整合性が取れている。

4.2.4 熱電伝導度

図 4.4(c) は、縦方向の熱電伝導度 α_{xx} の化学ポテンシャル μ 依存性を表していて、van Hove 特異点のあるエネルギー ($\mu = E_{\min}, E_s, E_{\max}$) 近傍で極値が得られた。それは、二次元系における van Hove 特異点では状態密度または状態密度のエネルギー微分の発散が起きるからである。式 (2.164) より、 α_{xx} は $\frac{d}{d\mu}(D(\mu)v_x^2(\mu)) = \frac{dD}{d\mu}v_x^2 + D\frac{dv_x^2}{d\mu}$ に比例する。二次元系では、鞍点型 van Hove 特異点では、状態密度が発散する。なので、 $\mu = E_s$ では $|D|$ および $|dD/d\mu|$ が大きくなり、 $T = 10$ K で見られるように、最も大きな $|\alpha_{xx}|$ のピークが得られたと考えられる。一方、極小型および極大型の van Hove 特異点では状態密度が階段関数のようになるので、 $\mu = E_{\min}$ と E_{\max} では $|dD/d\mu|$ が大きい。それゆえ、 $T = 10$ K で見られるように、 $\mu = E_{\min}$ と E_{\max} で $|\alpha_{xx}|$ が大きくなっていると理解できる。以上より、 $|\alpha_{xx}|$ は $\mu = E_s$ で最大となり、 E_{\min}, E_{\max} でも大きいことがわかった。

van Hove 特異点付近で大きな $|\alpha_{xx}|$ が得られたが、それは緩和時間 τ を定数と近似した場合である。Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Y_xCu₂O_{8+y} [66] および一重のカーボンナノチューブ [67] に関する実験において、フェルミ準位付近の van Hove 特異点で、大きなゼーベック係数が得られたという報告がある。しかし、銅系の超伝導体の理論的な研究において、エネルギー ϵ に依存する緩和時間 $\tau(\epsilon)$ を適用した際に、フェルミ準位が van Hove 特異点付近にある場合にゼーベック係数が 0 になるという報告がある [68]。その結果は、大きな $|\alpha_{xx}|$ は van Hove 特異点付近では得られない可能性を示唆している。一方、式 (2.162) より、ベリー曲率由来の異常ホール伝導度 σ_{xy} は緩和時間とは独立である。よって、 σ_{xy} において内因性の寄与が支配的な場合は、 α_{xy} に関しては τ の不確定性はない。

図 4.4(d) は、横方向の熱電伝導度 α_{xy} の化学ポテンシャル μ 依存性を表しており、 $\mu = E_{\min}, E_s$ で極値が得られ、 E_{\max} ではほぼ 0 であった。van Hove 特異点は $\mu = E_{\min}, E_s, E_{\max}$ にある。大きなベリー曲率は $\mu = E_{\min}, E_s$ で得られたが、 E_{\max} ではほぼ 0 であった。なので、van Hove 特異点と大きなベリー曲率の両方のあるエネルギーで大きな α_{xy} が得られたと言える。まずは、鞍点型 van Hove 特異点 ($\mu = E_s$) における値について考察した。式 (2.165) より、 α_{xy} は状態密度とベリー曲率 $\Omega_z(\mu)$ の

積に比例する。図 4.3(c) と図 4.5(b) より、 $\mu = E_s$ には状態密度のピークがあり、ベリ曲率も大きい。ゆえに、大きな $|\alpha_{xy}|$ が $\mu = E_s$ で得られたと考えられる。また、 $\mu = E_{\min}$ には、ベリ曲率 $\Omega_z(\mu)$ のピークがあり、状態密度も大きい。そのため、大きな $|\alpha_{xy}|$ が $\mu = E_{\min}$ でも得られたと考えられる。一方、 $\mu = E_{\max}$ で α_{xy} はほぼ 0 である。それは、図 4.5(b) において、 $\mu = E_{\max}$ で $\Omega_z(\mu)$ はほぼ 0 であるため、状態密度とベリ曲率 $\Omega_z(\mu)$ の積がほぼ 0 となり、 α_{xy} は $\mu = E_{\max}$ でほぼ 0 になったと考えられる。以上より、大きな $|\alpha_{xy}|$ の起源は、van Hove 特異点と大きなベリ曲率だということがわかった。

大きな $|\alpha_{xy}|$ は、 $\mu = E_{\min}$ と E_s で得られた。なので、大きな $|\alpha_{xy}|$ を与える状態密度とベリ曲率の条件を調べた。式 (2.165) より、 α_{xy} は状態密度 $D(\mu)$ とベリ曲率 $\Omega_z(\mu)$ の積に比例する。今回の私たちの系において、 $\pi^2 ek_B^2/3\hbar v$ は 4.07×10^{-3} ($\mu\text{V}/\text{K}$) (e^2/h) ($\text{eV}/\text{\AA}^2$) ($1/\text{K}$) なので、10 K において、1.0 から 10 ($\mu\text{V}/\text{K}$) (e^2/h) 程度の大きな $|\alpha_{xy}|$ を得るためには、 $D(\mu)\Omega_z(\mu)$ は 30 から 300 $\text{eV}^{-1} \text{\AA}^2$ 程度である必要がある。図 4.4(d) は、大きな $|\alpha_{xy}|$ は $\mu = E_{\min}$ と E_s で得られたことを示している。 $\mu = E_{\min}$ においては、 $D(E_{\min}) = 5.47 \text{ eV}^{-1}$ 、 $\Omega_z(E_{\min}) = 17.9 \text{ \AA}^2$ だったので、 $D(\mu)\Omega_z(\mu) = 97.9 \text{ eV}^{-1} \text{ \AA}^2$ となった。 $\mu = E_s$ においては、 $D(E_s) = 18.6 \text{ eV}^{-1}$ 、 $\Omega_z(E_s) = 10.2 \text{ \AA}^2$ だったので、 $D(\mu)\Omega_z(\mu) = 189 \text{ eV}^{-1} \text{ \AA}^2$ となった。 $\mu = E_s$ では $\Omega_z(\mu)$ の大きさは最大値の半分程度だが、 $D(\mu)$ は最大値であるため、大きな $|\alpha_{xy}|$ が得られた。一方、 $\mu = E_{\min}$ では、 $D(\mu)$ の大きさは最大値の 1/3 程度だが、 $\Omega_z(\mu)$ は最大値のため、 $\mu = E_s$ の時と同じくらい大きな $|\alpha_{xy}|$ が得られた。それに対して、 $\mu = E_{\max}$ では $\Omega_z(\mu)$ はほぼ 0 のため、 $D(\mu)\Omega_z(\mu)$ もほぼ 0 となり、 α_{xy} もほぼ 0 となった。ゆえに、大きな $|\alpha_{xy}|$ の起源は、 $\mu = E_s$ の $D(\mu)$ および $\mu = E_{\min}$ の $\Omega_z(\mu)$ である。

Mott 則 (式 (2.175)) より、 α_{xx}/T および α_{xy}/T は温度によらず一定となるはずである。しかし、図 4.6(a) より、 α_{xx}/T は van Hove 特異点付近 ($\mu = E_{\min}, E_s, E_{\max}$) で温度に依存し、Mott 則が破綻しているとわかる。また、図 4.6(b) より、極小型 van Hove 特異点 ($\mu = E_{\min}$)、鞍点型 van Hove 特異点 ($\mu = E_s$) 付近では α_{xy}/T が温度依存していて、Mott 則が破綻しているとわかる。Minami et al. は、nodal line 由来の van Hove 特異点で、 α_{xy}/T が温度依存していると報告した [16]。私たちの系には nodal line が存在しないが、同様な結果が得られた。さらに、 α_{xx}/T に関しても、van Hove 特異点付近で温度依存することがわかった。

最後に、純粋ネルンスト係数 $N_0 = \alpha_{xy}/\sigma_{xx}$ について考察する。第 6.1 節より、鞍点型 van Hove 特異点 ($\mu = E_s$) において、異常ホール伝導度 σ_{xy} における内因的な寄与 (intrinsic contribution) が支配的な場合は、緩和時間 τ が 10 fs から 100 fs の場合である。表 4.1 は、 $\mu = E_s$ における σ_{xy} , τ , σ_{xx} , θ_H , N_0 の値である。 τ は 10 fs または 100 fs と仮定し、 $T = 10 \text{ K}$ と 50 K の場合について調べた。 $\tau = 10 \text{ fs}$, $T = 50 \text{ K}$ では、 $|N_0| = 9.74 \mu\text{V}/\text{K}$ と大きな値が得られた。本研究のモデルは水素原子によるカゴメ格子モデルであり、バンド幅は 0.2 eV 程度である。現実的な系として報告されている二次元系の FeCl_2 [18] や CrI_3 [69] のバンド幅は現在のモデルと同程度であるため、チャーン数が有限な二次元磁性体で同様に大きな $|N_0|$ が得られる可能性がある。実際、 FeCl_2 では 50 K で $|N_0| \simeq 6 \mu\text{V}/\text{K}$ 程度が第一原理計算から得られている [18]。さらに、三次元系である Fe_3Ga や Fe_3Al では、実験で 50 K で約 $1 \mu\text{V}/\text{K}$ 程度のネルンスト係数が得られたので [40]、私たちの $|N_0|$ の結果はそれよりも 10 倍程度大きいと言える。

4.3 フラットバンドにおける、ゼーベック駆動なネルンスト効果

この節では、カイラルスピン状態のカゴメ格子のフラットバンドにおける熱電効果について考察する。

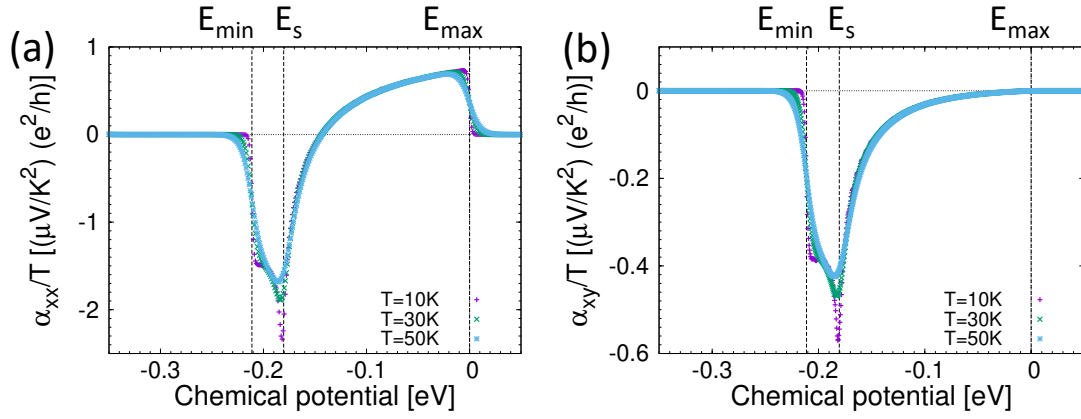


図 4.6 α_{xx}/T および α_{xy}/T の化学ポテンシャル依存性の図 [37]。(a) α_{xx}/T の化学ポテンシャル依存性。温度 T は 10, 30, 50 K の場合についてである。van Hove 特異点が観測された E_{\min} , E_s , E_{\max} 付近で α_{xx}/T は温度に依存していることがわかる。それ以外の場所では、 α_{xx}/T は温度によらず一定である。(b) α_{xy}/T の化学ポテンシャル依存性。温度 T は 10, 30, 50 K の場合についてである。 E_{\min} , E_s 付近で α_{xx}/T は温度に依存していることがわかる。それ以外の場所では、 α_{xy}/T は温度によらず一定である。

表 4.1 $\mu = E_s = -0.18$ eV における値
[Shibata et al. (2023).] [37] の Table 1 からの引用

T [K]	σ_{xy} [e^2/h]	τ [fs]	σ_{xx} [e^2/h]	θ_H	N_0 [$\mu\text{V}/\text{K}$]
10	-0.459	10	2.16	-0.213	-2.45
10	-0.459	100	21.6	-0.0213	-0.245
50	-0.474	10	2.07	-0.230	-9.74
50	-0.474	100	20.7	-0.0230	-0.974

4.3.1 バンド図、状態密度

カゴメ格子の三次元版であるパイロクロア格子において、カイラルスピン状態でフラットバンドが得られたという先行研究がある [70]。前節のカイラルスピン状態のカゴメ格子のバンド図 (図 4.3(a)) においても、真ん中のバンドはフラットであった。私たちは、スピンの極角 (z 軸となす角 θ) を 70 度よりも小さくしていくと、一番上のバンドのバンド幅が小さくなることを確認した。 $\theta = 70$ 度のときのバンド幅は 0.211 eV で、 $\theta = 50$ 度のときのバンド幅は 0.125 eV だった (図 4.7)。そこで、 θ に関しては 70 度だけでなく、50 度の場合についても計算し、熱電係数におけるバンド幅の影響を調べた。

図 4.8(a), (b) はそれぞれスピンの極角 (z 軸となす角 θ) が 50 度, 70 度の場合のバンド図である。正孔 (hole) を 1 個よりも少ない数だけドーピングした状況、つまり、フェルミ準位が価電子帯トップのバンドのエネルギー幅にある場合を考慮した。以降、価電子帯トップのバンドのエネルギー帯に関して議論を行う。価電子帯トップのバンド幅は、 θ が 50 度の時は 0.125 eV、 θ が 70 度の時は 0.211 eV であり、二倍程度の差がある。よって、 θ が 50 度の場合 70 度の場合と比べて、価電子帯トップのバンドが平ら (フラット) であると言える。

図 4.8(c), (d) はそれぞれスピンの極角 (θ) が 50 度, 70 度における、価電子帯トップのバンドの状態密度である。 $\theta = 50$ 度の方の価電子帯トップのバンドの方がフラットであるため (バンド幅が狭いため)、状態密度の大きさおよび傾きは大きい。式 (2.164), (2.165) より、大きな熱電伝導度 α_{xx} , α_{xy} が期待で

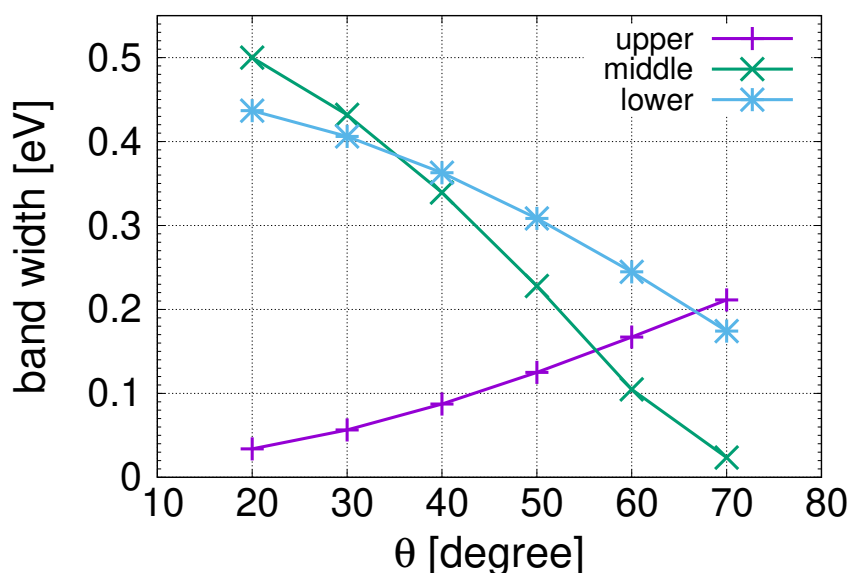


図 4.7 三本のバンドそれぞれに関する、バンド幅のスピ角度依存性。 θ はスピンの極角 (z 軸となす角 θ) である。 $\theta = 70$ 度の時は一番上のバンドのバンド幅が大きい、 $\theta = 20, 30, 40, 50$ 度では一番小さい。

きる。

4.3.2 ネルンスト係数

ネルンスト係数 N の式 (式 (1.8)) $N = (N_0 - \theta_H S_0) / (1 + \theta_H^2)$ の分子に注目する。通常のネルンスト効果の場合、 N における寄与は、第 1 項「 N_0 」の方が第 2 項「 $-\theta_H S_0$ 」よりも大きい。しかし、 N_0 の寄与よりも $-\theta_H S_0$ の寄与の方が大きい時、ゼーベック駆動 (Seebeck induced もしくは Seebeck driven) なネルンスト効果と言う。例えば、 $\text{Co}_2\text{MnGa/Si}$ で実験的に確かめられたという報告がある [71]。また、理論的な研究では、 MnBi_2Te_4 [72] や Cr 原子をドーブした Bi_2Se_3 [73] などがある。私たちが計算した、カイラルスピン状態のカゴメ格子でも、ゼーベック駆動なネルンスト効果が得られた。以下でそれを説明する。

まず、図 4.9(a), (b) のネルンスト係数について考察する。ネルンスト係数の大きさ $|N|$ は、スピンの極角 θ が 50 度の場合には $22 \mu\text{V/K}$ 、 θ が 70 度の場合には $16 \mu\text{V/K}$ である。 θ が 50 度の時の方が大きいのは、バンド幅が狭いことによるものだと考えられる。状態密度および状態密度の傾きが大きくなり、それにより熱電伝導度 α_{xx} , α_{xy} が大きくなったと考えられる。また、ピークの位置は、 θ が 50 度の場合には M 点のエネルギー付近、 θ が 70 度の場合には K 点のエネルギー付近にある。M 点付近は鞍点型 van Hove 特異点による状態密度の発散がある位置である。バンド幅が狭いと状態密度が大きくなり、熱電係数に対する状態密度の寄与も大きくなる。そのため、フラットバンドを持つ θ が 50 度の時は、ネルンスト係数 N が M 点のエネルギーでピークが得られたのだと考えられる。一方、 θ が 70 度の場合には、バンドエッジ由来の大きな熱電伝導度 α_{xx} , α_{xy} によって、K 点にピークが生じたと考えられる。 $S_0 = \alpha_{xx} / \sigma_{xx}$, $N_0 = \alpha_{xy} / \sigma_{xx}$ であり、バンドエッジでは σ_{xx} は 0 に漸近するため、 S_0 , N_0 はバンドエッジで大きい。よって、K 点で大きなネルンスト係数 N が得られたのだと考えられる。

次に、ゼーベック駆動なネルンスト効果かどうかを確かめた。今回は、ネルンスト係数 $N = (N_0 - \theta_H S_0) / (1 + \theta_H^2)$ の分母と分子に電気伝導度 σ_{xx} をかけて、その分子である「 α_{xy} 」と「 $-\sigma_{xy} S_0$ 」の比

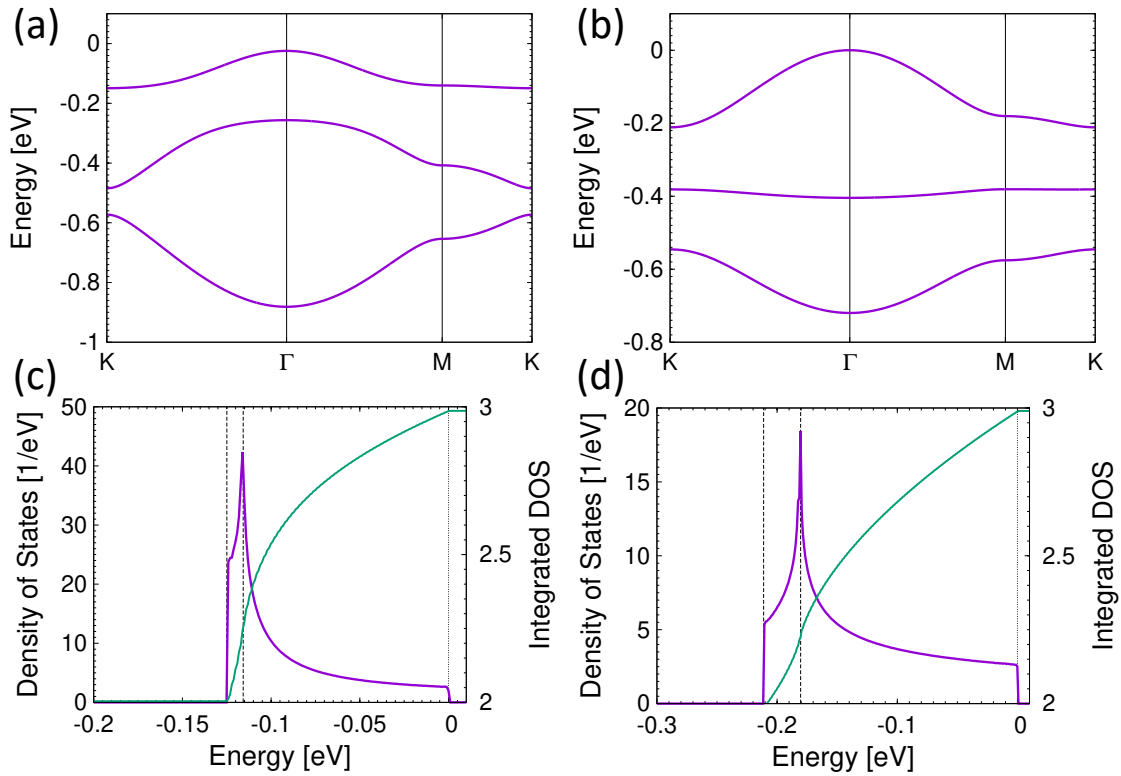


図 4.8 (a), (b) はそれぞれスピンの極角 θ が 50 度, 70 度の場合におけるカイラルスピンのカゴメ格子の価電子帯のバンド図である。 Γ 点, M 点, K 点の座標は、それぞれ $(0, 0, 0)$, $(1/2, 0, 0)$, $(1/3, 1/3, 0)$ である。ただし、 $2\pi/a$ を 1 とした分率座標 (fractional coordinates) で表した (a は unit cell vector の長さである)。また、エネルギーに関しては、価電子帯トップで 0 eV とした。この時、(a) スピンの極角 θ が 50 度の場合、 Γ 点, M 点, K 点のエネルギーはそれぞれ 0 eV, -0.116 eV, -0.125 eV である。(b) スピンの極角 θ が 70 度の場合、 Γ 点, M 点, K 点のエネルギーはそれぞれ 0 eV, -0.181 eV, -0.211 eV である。(c), (d) はそれぞれスピンの極角 θ が 50 度, 70 度の場合における価電子帯トップの状態密度および積分状態密度である。どちらも、 Γ 点, K 点で状態密度が階段関数のようになり、M 点では状態密度が発散している。

較を行った。そうすることにより、緩和時間を考慮しなくてよくなる。ホール伝導度 σ_{xy} と、横方向の熱電伝導度 α_{xy} は緩和時間に依存しない。また、緩和時間を定数と近似した場合、 $S_0 = \alpha_{xx}/\sigma_{xx}$ も緩和時間に依存しない。図 4.9(c), (d) がそれぞれ θ が 50 度の場合、 θ が 70 度の場合である。どちらの場合も $|\sigma_{xy} S_0|$ は $|\alpha_{xy}|$ よりも 2 倍から 10 倍程度大きい。そのため、ゼーベック駆動なネルンスト効果であると言える。表 4.2 に、 N のピーク位置 [eV]、 N [$\mu\text{V}/\text{K}$]、 α_{xy} [$(\mu\text{V}/\text{K})(e^2/h)$]、 $-\sigma_{xy} S_0$ [$(\mu\text{V}/\text{K})(e^2/h)$] をまとめた。 θ が 50 度の場合 $|\sigma_{xy} S_0|$ が $|\alpha_{xy}|$ よりも 4 倍程度、 θ が 70 度の場合 $|\sigma_{xy} S_0|$ が $|\alpha_{xy}|$ よりも 16 倍程度大きい。ただし、 θ が 70 度の場合の N のピーク位置はバンドエッジ付近にあるため (図 4.9(b))、バンドエッジの影響を大きく受けている可能性が高い。それに対して、 θ が 50 度の場合の N のピーク位置は M 点 (鞍点) のエネルギー付近にある (図 4.9(a))。さらに、ネルンスト係数 $|N|$ は、 θ が 50 度の場合が $21.9 \mu\text{V}/\text{K}$ 、70 度の場合 $15.7 \mu\text{V}/\text{K}$ であり、50 度の方が大きい。ただし、ネルンスト係数 N は緩和時間に依存するが、今回は前節と同様に 10 fs で一定と近似した。 θ が 50 度の場合の方は、フラットバンドによる大きな状態密度が得られた。その大きな状態密度由来の熱電伝導度 α_{xy} により、 $20 \mu\text{V}/\text{K}$ 程度の大きなネルンスト係数 N が得られたと考えられる。

表 4.2 スピンの極角 θ ごとの、ネルンスト係数 N のピーク位置における α_{xy} と $-\sigma_{xy}S_0$ の寄与の比較

θ	N のピーク位置 [eV]	N [$\mu\text{V}/\text{K}$]	α_{xy} [$(\mu\text{V}/\text{K})(e^2/h)$]	$-\sigma_{xy}S_0$ [$(\mu\text{V}/\text{K})(e^2/h)$]
50 度	-0.117	-21.9	-8.62	-28.7
70 度	-0.207	-15.7	-3.871	-50.1

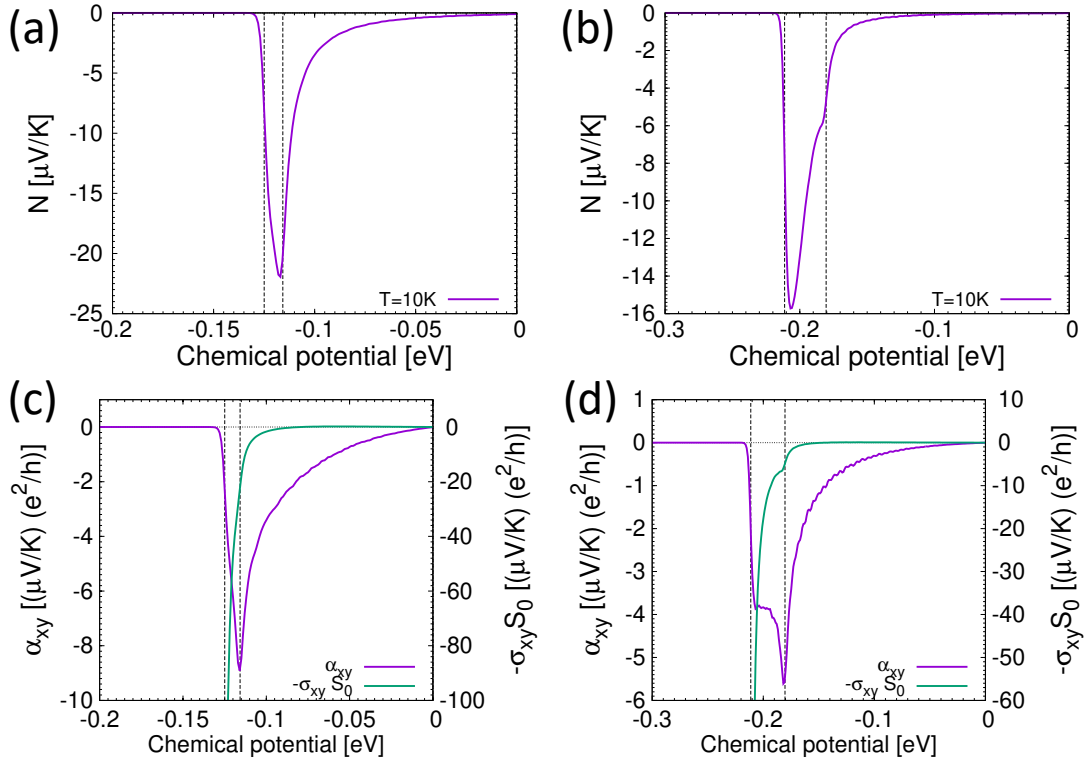


図 4.9 (a), (b) はそれぞれ θ が 50 度, 70 度のときのネルンスト係数 N である。緩和時間は 10 fs の定数であると仮定した。 θ が 50 度の時のネルンスト係数のピークは、M 点 (鞍点) のエネルギー付近にある。一方、 θ が 70 度の時のネルンスト係数のピークは、K 点 (バンドエッジ) のエネルギー付近にある。(c), (d) は、それぞれ θ が 50 度, 70 度のときの α_{xy} および $-\sigma_{xy}S_0$ である。どちらも、 $-\sigma_{xy}S_0$ の軸は α_{xy} の軸の方が 10 倍大きい。実際、 $|-\sigma_{xy}S_0|$ の値は $|\alpha_{xy}|$ の値よりも 2 倍から 10 倍程度大きい。

第 5 章

二次元強磁性体 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ の熱電効果

5.1 二次元強磁性体

磁性は紀元前から注目されており、例えば磁鉄鉱 (Fe_3O_4) が他の磁鉄鉱を引きつける、といった現象は Thales、Plato、Socrates らが言及した [74]。また、二次元物質に関しては 20 世紀ごろから注目されるようになり、2010 年のノーベル物理学賞は、二次元物質であるグラフェンの画期的な研究を行なったとして、Novoselov と Geim に贈られた。2004 年に Novoselov et al. は、炭素原子が六角形のセルを構成したシート状の物質である、グラフェンの単離に成功した [75]。グラフェン同士はファンデルワールス力によって結合しているが、ファンデルワールス力は他の相互作用と比較して小さいため、単層に分離できた。異なる二次元物質同士を、ファンデルワールス力によって結合させた物質をファンデルワールスヘテロ構造とよび、新規材料の開発の可能性がある [76, 77]。さらに、二次元磁性体は、スピントロニクスを用いたデバイスへの応用が期待されている [78]。表 5.1 は、実験的に存在が確かめられている二次元強磁性体であり、文献 [79] からの引用 (一部改変) である。

5.2 熱電効果における nodal line の寄与

線形分散しているバンドの縮退点は Weyl 点と呼ばれていて、その Weyl 点が線のようにつながっていると nodal line と呼ばれる。Weyl 点や nodal line などのバンドの縮退点は、スピン軌道相互作用があるとその縮退が解けて小さなギャップが生じる。ベリー曲率の式 (2.100) より、小さなギャップは大きなベリー曲率を生む。そのため、Weyl 点や nodal line があると、大きなホール伝導度 σ_{xy} が期待される (式 (2.162))。Minami et al. は、Weyl 半金属 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 、Weyl 半金属 Co_2MnGa 、Heusler 合金 Fe_3Al に対して第一原理計算を行い、それらの物質では nodal line が存在することを確かめた [16]。さらに、それらの物質の nodal line の状態密度の van Hove 特異点において、大きな $|\alpha_{xy}|$ が得られたと報告した。Minami et al. は、nodal line の状態密度を以下のように定義した。

$$D_{\text{NL}}(\epsilon) = \sum_{n, \mathbf{k} \in \mathbf{k}_{\text{NL}}} \delta(\epsilon - \epsilon_{n, \mathbf{k}}). \quad (5.1)$$

私たちがこれにならい、以降、「nodal line の状態密度」は式 (5.1) で計算された値のこととする。

5.3 強磁性体 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ の一層の薄膜における nodal line

私たちは、二次元強磁性体として実験的に確かめられている、 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 薄膜 [85] について密度汎関数理論に基づく第一原理計算をした。計算には OpenMX (version 3.9) [56–59] を用いた。

表 5.1 二次元強磁性体の例 (文献 [79] からの引用 (一部改変))

物質	キュリー温度 [K]	参照文献
VSe ₂	> 300 (monolayer)	[80,81]
V ₅ Se ₈	14 (three layers)	[82]
V ₅ S ₈	7 (<5.4 nm)	[83]
CrSiTe ₃	17 (4.2 nm)	[84]
Cr ₂ Ge ₂ Te ₆	< 4.7 (bilayer)	[85]
CrTe ₂	200 (monolayer)	[86-88]
Cr ₂ Te ₃	280 (5.5 nm)	[89]
Cr ₅ Te ₈	50 (5 nm)	[90]
Cr ₃ Te ₄	300 (monolayer)	[91]
CrTe	300 (few-UC)	[92]
CrSe ₂	65 (monolayer)	[93]
CrSe	280	[94]
MnSe _x	> 300 (monolayer)	[95]
MnSb ₂ Te ₄	20 (monolayer)	[96]
MnBi ₂ Te ₄	15.2 (monolayer)	[97]
Fe ₃ GeTe ₂	130 (monolayer)	[98,99]
Fe ₄ GeTe ₂	270 (seven layers)	[100]
Fe ₅ GeTe ₂	170 (1 nm)	[101,102]
Fe ₃ GaTe ₂	350 (9.5 nm)	[103]
FeTe	170 (4 nm)	[104]
Fe _x TaS ₂	20 (bilayer)	[105]
CrI ₃	45 (monolayer)	[106]
CrBr ₃	34 (monolayer)	[107,108]
CrCl ₃	13 (monolayer)	[109,110]
VI ₃	60 (monolayer)	[111]
AgVP ₂ Se ₆	19 (6.7 nm)	[112]
CrPS ₄	23 (monolayer)	[113]
ε-Fe ₂ O ₃	> 300 (7.5 nm)	[114]
Fe ₃ O ₄	> 400 (8.1 nm)	[115]
CoFe ₂ O ₄	> 300 (3.8 nm)	[116]

5.3.1 Cr₂Ge₂Te₆ 薄膜について

Cr₂Ge₂Te₆ 分子は、Cr 原子を Ge 原子または Te 原子で挟む構造になっており、実験では 2, 3, 4, 5 層およびバルクが確かめられている [85]。キュリー温度は、バルクの時は 66 K 程度である [85,117,118]。一方、薄膜では 4.7 K 以下である [85]。しかし、0.075 T の微小な磁場中において、強磁性体特有の反応であるカー効果 (Kerr effect) がそれよりも高温で観測された。2, 3, 4, 5 層では、それぞれ 30 K, 40 K, 45 K, 50 K 程度である [85]。

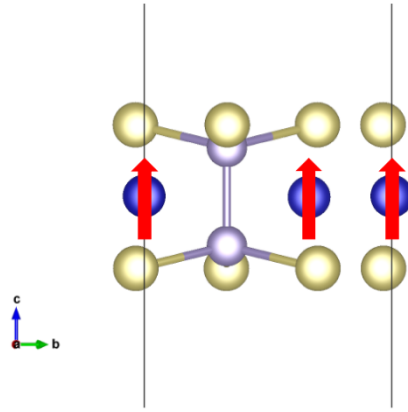


図 5.1 一層の $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 薄膜。青色、灰色、黄色の円は、それぞれ Cr 原子、Ge 原子、Te 原子を表す。赤の矢印は Cr 原子の磁化を表す。unit cell (単位 \AA) $\mathbf{a}_1 = (6.9036100, 0, 0)$, $\mathbf{a}_2 = (-3.4518095, 5.9787002, 0)$, $\mathbf{a}_3 = (0, 0, 90.0)$. $|\mathbf{a}_1| = 6.9036100 \text{ \AA}$, $|\mathbf{a}_2| = 6.9036100 \text{ \AA}$, $|\mathbf{a}_3| = 90.0 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 90.0^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

5.3.2 強磁性 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ の一層の薄膜のバンド図と状態密度

まず、構造が最も単純であり、バンド構造が見やすい一層の $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 薄膜 (図 5.1) の計算をした。図 5.2(a), (b) はバンド図であり、それぞれスピン軌道相互作用を入れずに計算した場合とスピン軌道相互作用を入れて計算した場合である。フェルミ準位付近にある、伝導帯の一番下のバンドと下から二番目のバンドに注目した。図 5.2(a) の赤丸および赤矢印が示すように、スピン軌道相互作用を入れなかった場合、KT 線および Γ M 線のそれぞれ二箇所にバンドの縮退点が存在する。KT 線にある縮退点の位置は 0.43 eV、 Γ M 線にある縮退点の位置は 0.58 eV である。スピン軌道相互作用を入れて計算すると、バンド同士の縮退が解けてバンド間の距離が広がる。図 5.2(b) の赤丸および赤矢印が示すところには小さなバンドギャップがある。位置は、KT 線では 0.32 eV、 Γ M 線では 0.45 eV であり、どちらもスピン軌道相互作用がなしの時の縮退点の位置からは 0.1 eV ほどずれた。

図 5.2(c), (d) は、それぞれ状態密度と積分状態密度であり、どちらもスピン軌道相互作用を入れて計算した場合における結果である。状態密度の、0.12 eV および 0.23 eV 付近での階段関数のような振る舞いは、KT 線にあるバンドの極小値に起因する、極小型 van Hove 特異点由来のものだと考えられる。また、状態密度の 0.27 eV 付近にあるピークは、M 点におけるバンドの鞍点に起因する、鞍点型 van Hove 特異点由来のものだと考えられる。図 5.2(d) の積分状態密度から、電子を 0.5 個程度ドーピングするとフェルミ準位の位置は、KT 線にある小さなバンドギャップの位置 0.32 eV 付近になる。さらに、電子を一個ドーピングすると、 Γ M 線にある小さなバンドギャップの位置 0.45 eV 付近になる。

5.4 nodal line の状態密度の van Hove 特異点による熱電効果

5.4.1 nodal line と、nodal line の状態密度

前節より、スピン軌道相互作用がない場合、強磁性体の $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ の一層の薄膜の価電子バンドには縮退点が生じることがわかった。この縮退点を k 空間全体で見た時、一本の線で繋がるということがわかった。これは nodal line と呼ばれるものである。図 5.3 が nodal line のグラフである。 Γ 点を中心として $k_x k_y$ 平面上に円状であり、エネルギーに関しては 0.4 eV から 0.6 eV の範囲を振動している。極小と極大は

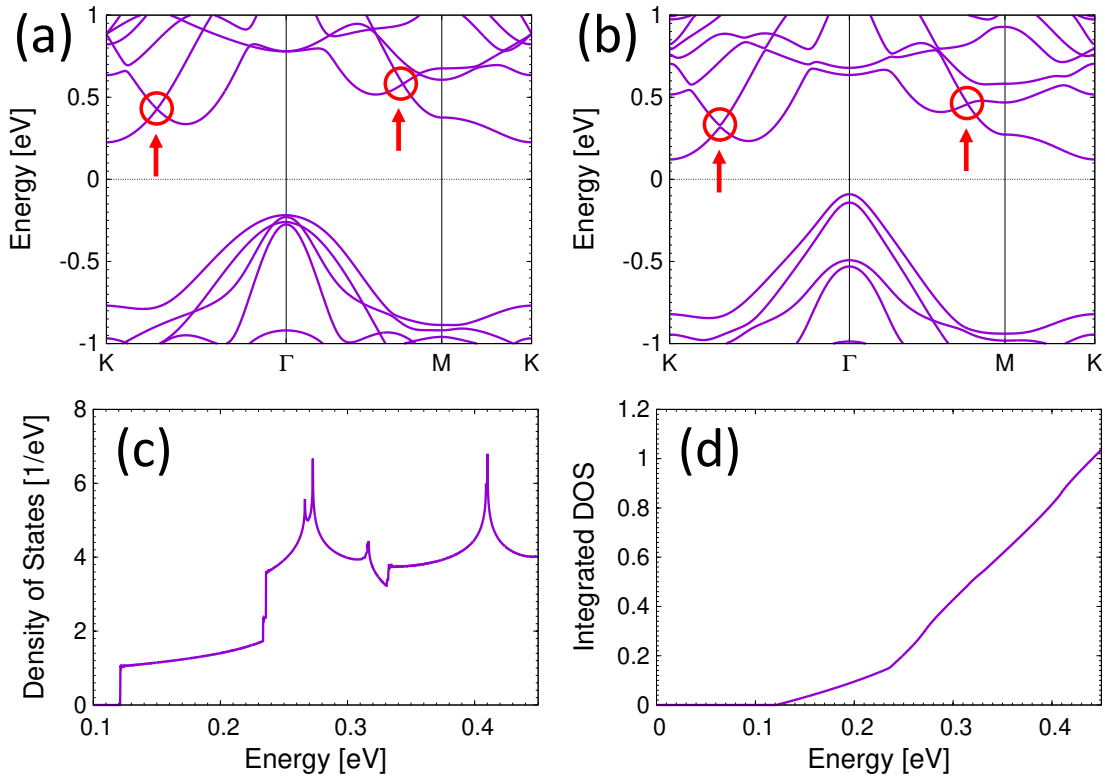


図 5.2 (a) スピン軌道相互作用を入れずに計算した時のバンド図である。赤丸および赤矢印で印をつけた、伝導帯の $K\Gamma$ 線および ΓM 線上は、バンドの縮退点を示している。(b) スピン軌道相互作用を入れて計算した時のバンド図である。小さなバンドギャップが、赤丸および赤矢印で印をつけた、伝導帯の $K\Gamma$ 線および ΓM 線上に存在している。(c) スピン軌道相互作用を入れて計算した時の状態密度である。(d) スピン軌道相互作用を入れて計算した時の積分状態密度である。

それぞれ 6 箇所あり、極小値は 0.43 eV、極大値は 0.58 eV である。図 5.4(a) は nodal line のバンド図である。 ΓM 線を横切る点および $\Gamma\Gamma'$ 線を横切る点で極大になり、 ΓK 線を横切る点で極小になっていることがわかる。図 5.4(b) は nodal line の状態密度のグラフであり、Minami et al. の論文 [16] で定義されている式 (5.1) を用いて計算した。nodal line の状態密度のピークは 0.43 eV と 0.58 eV にある。これら 0.43 eV と 0.58 eV は、スピン軌道相互作用を入れないで計算した時のバンド図 (図 5.2(a)) における、縮退点の位置と一致している。なので、nodal line は $K\Gamma$ 線上で極小となり、 ΓM 線上で極大となる。

5.4.2 ベリー曲率

伝導帯の一番下のバンドと下から二番目のバンドに注目した。スピン軌道相互作用がない時の縮退点である nodal line は、スピン軌道相互作用を入れると縮退が解けて、小さなバンドギャップを生み出す。ベリー曲率の式 (2.100) より、小さなバンドギャップがあると、大きなベリー曲率が得られることがわかる。図 5.5(a) はバンド図である。 $K\Gamma$ 線の 0.32 eV、 ΓM 線の 0.45 eV に、小さなバンドギャップがある。図 5.5(b) はベリー曲率のグラフである。小さなバンドギャップ由来の大きなベリー曲率が存在することがわかる。

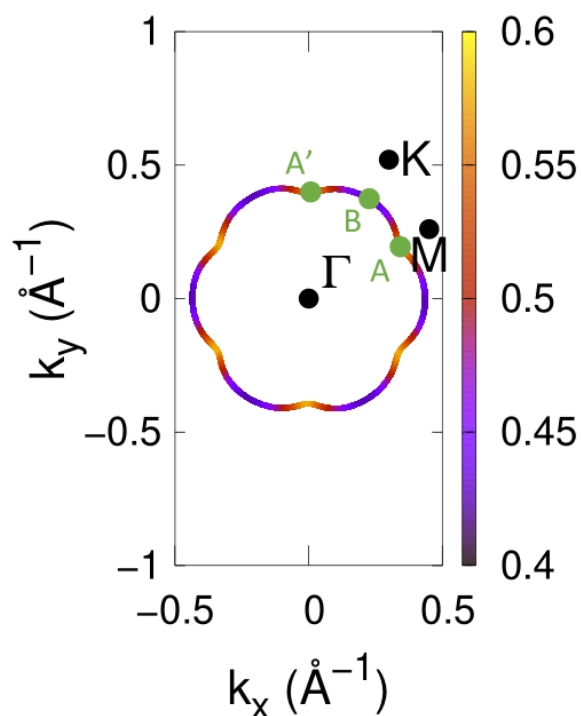


図 5.3 スピン軌道相互作用を入れていない場合における、伝導帯の一番下のバンドと下から二番目のバンドが生成する nodal line。色はエネルギー固有値を表していて、紫は 0.4 eV、黄は 0.6 eV である。 k メッシュは、第一ブリュアンゾーンを「 $600 \times 600 \times 1$ 」で計算をした。伝導帯の一番下のバンドと下から二番目のバンドのエネルギー差が 0.02 eV 以下のデータを抽出した。nodal line は 0.43 eV から 0.58 eV の範囲を振動しており、 $K\Gamma$ 線上 (点 B) だと 0.43 eV、 ΓM 線上 (点 A) だと 0.58 eV である。点 A から点 A' まで反時計回りの経路が、振動の一周期分に対応する。

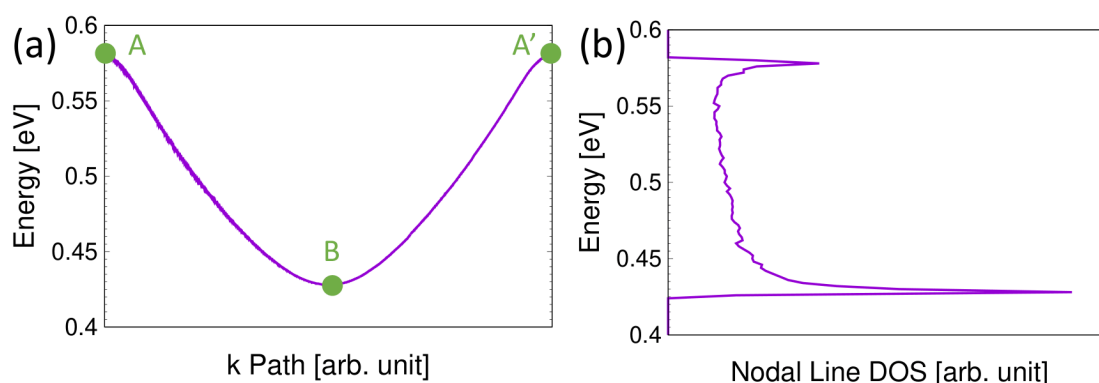


図 5.4 スピン軌道相互作用を入れていない場合における、(a) nodal line のバンド図。点 A, A', B は図 5.3 に対応していて、点 A から点 A' まで反時計回りの経路をとった。(b) nodal line の状態密度。 k メッシュは、第一ブリュアンゾーンを 4 つに等分したそれぞれの領域を「 $1200 \times 1200 \times 1$ 」で計算をした。伝導帯の一番下のバンドと下から二番目のバンドの、エネルギー差が 0.0003 eV 以下のデータを抽出し、それを元に nodal line の状態密度 (式 (5.1)) を作成した。また、グラフの振動を抑えるために、温度が 20 K のフェルミ・ディラック分布関数を用いて、スミアリングを行なっている。

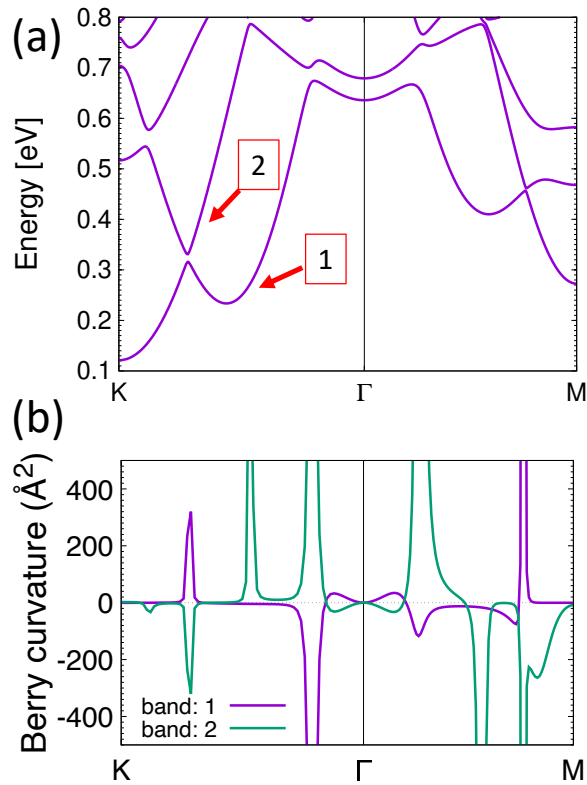


図 5.5 (a) スピン軌道相互作用を入れて計算したときのバンド図である。「1」, 「2」は伝導帯のうち、下から 1 番目, 2 番目のバンドであることを表す。スピン軌道相互作用によって縮退がとけて生じた、0.32 eV と 0.45 eV 付近にある小さなバンドギャップがわかる。(b) 伝導帯の一番下および下から二番目のバンドの、KTM 線におけるベリー曲率である。バンドギャップが小さいところで、ベリー曲率が大きくなっていることがわかる。

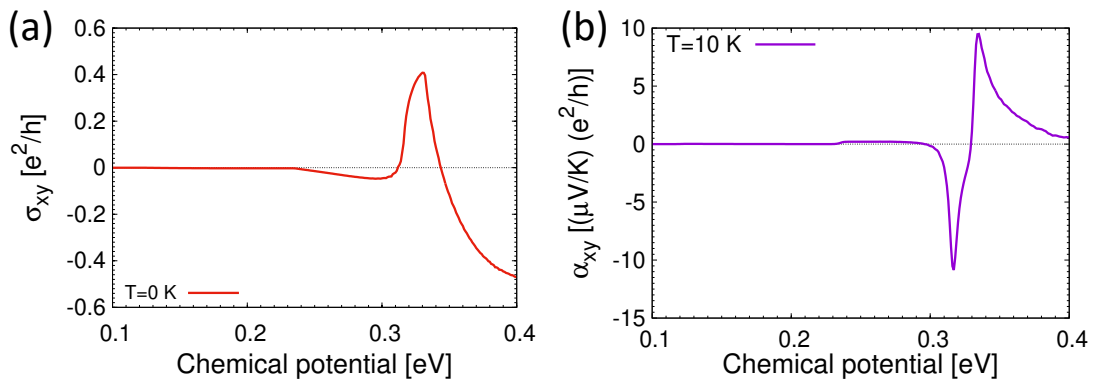


図 5.6 (a) 温度が 0 K におけるホール伝導度 σ_{xy} の化学ポテンシャル依存性 (計算に用いた k メッシュは $500 \times 500 \times 1$)。 (b) 温度 10 K における横方向の熱電伝導度 α_{xy} の化学ポテンシャル依存性。どちらもスピン軌道相互作用を入れて計算した時の場合である。

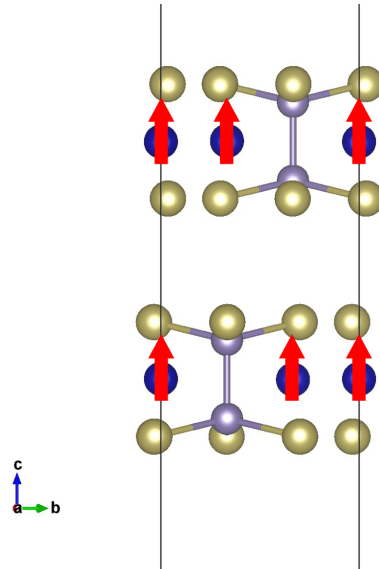


図 5.7 二層の $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 薄膜。青色、灰色、黄色の円は、それぞれ Cr 原子、Ge 原子、Te 原子を表す。赤の矢印は Cr 原子の磁化を表す。unit cell (単位 Å) $\mathbf{a}_1 = (6.9036100, 0, 0)$, $\mathbf{a}_2 = (-3.4518095, 5.9787002, 0)$, $\mathbf{a}_3 = (0, 0, 80.0)$. $|\mathbf{a}_1| = 6.9036100 \text{ Å}$, $|\mathbf{a}_2| = 6.9036100 \text{ Å}$, $|\mathbf{a}_3| = 80.0 \text{ Å}$, $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 90.0^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

5.4.3 ホール伝導度と熱電伝導度

電子ドーピングが一個未満となる、エネルギーが 0.4 eV 以下の範囲における横方向の熱電効果を調べた。図 5.6(a) からわかるように、ホール伝導度 σ_{xy} に関しては、nodal line の状態密度のピークのある、 $\mu = 0.32 \text{ eV}$ に上に凸のピークが得られた。バンド図 5.5(a) において、 $\text{K}\Gamma$ 線上に小さなバンドギャップがあり、それが nodal line である。nodal line の極小値は 0.43 eV であるが、スピン軌道相互作用を加えると 0.32 eV に移る。上に凸となったのは、ベリー曲率のグラフ (図 5.5(b)) において、伝導帯の一番下のバンド (band: 1) におけるベリー曲率は正のピーク、下から二番目のバンド (band: 2) におけるベリー曲率は負のピークだからである。Mott 則 (式 (2.175)) より、横方向の熱電伝導度 α_{xy} はホール伝導度 σ_{xy} の傾きに比例する。図 5.6(b) は温度 10 K における α_{xy} の化学ポテンシャル依存性のグラフである。 $\mu = 0.32 \text{ eV}$ 付近に正のピークと負のピークが得られた。どちらのピークも、大きさは $10 (\mu\text{V}/\text{K})(e^2/h)$ 程度である。

5.5 強磁性体 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ の二層の薄膜における van Hove 特異点の寄与

前節までは強磁性 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ の一層の薄膜について考えていた。しかし、実験的に得られているのは二層以上であるため [85]、ここからは現実的な系である二層の強磁性 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 薄膜について考える (図 5.7)。

5.5.1 二層の薄膜のバンド図と状態密度

図 5.8(a) は、強磁性 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ の二層の薄膜のバンド図である。スピン軌道相互作用を入れて計算した。一層の場合は、スピン軌道相互作用を入れると $\text{K}\Gamma$ 線にバンドギャップが開いたが、二層の場合は 0.27 eV に縮退点があり、ギャップは開いていない。また、M 点の 0.27 eV にはバンドの鞍点がある。

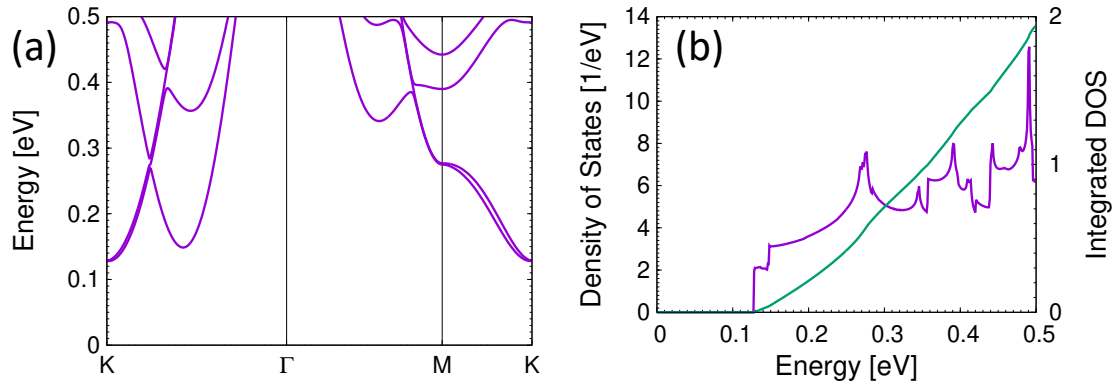


図 5.8 (a) スピン軌道相互作用を入れて計算した時のバンド図である。K Γ 線の 0.27 eV に、バンドの縮退点がある。また、M 点の 0.27 eV にはバンドの鞍点がある。(b) スピン軌道相互作用を入れて計算した時の状態密度および積分状態密度である。0.27 eV に状態密度のピークがあるが、それは鞍点型 van Hove 特異点だと考えられる。積分状態密度より、電子を一個ドーピングすると、フェルミ準位は 0.35 eV まで上昇する。

図 5.8(b) を見ると、0.27 eV には状態密度のピークがある。それは鞍点型の van Hove 特異点だと考えられる。また、積分状態密度が 1 となるのはエネルギーが 0.35 eV なので、電子を一個ドーピングすると、フェルミ準位は 0.35 eV まで上昇するといえる。そのため、0.27 eV は電子ドーピングが一個以下のエネルギー領域であると言える。

5.5.2 二層の薄膜のベリー曲率

伝導帯の下から 1, 2, 3 番目のバンドに注目した。図 5.9(a) がバンド図である。スピン軌道相互作用を入れたが、縮退は解けなかった。K Γ 線の 0.27 eV、 Γ M 線の 0.38 eV に縮退点がある。図 5.9(b) はベリー曲率のグラフである。縮退点由来の大きなベリー曲率が存在することがわかる。

5.5.3 二層の薄膜のホール伝導度と熱電伝導度

ドーピングした電子の個数が一個以下のエネルギー領域である、 $\mu = 0.35$ eV 以下の領域について考える。図 5.10(a) はホール伝導度 σ_{xy} の化学ポテンシャル μ 依存性のグラフである。 $\mu = 0.13$ eV と 0.27 eV 付近に、 $\sigma_{xy} = 0.4 (e^2/h)$ ほどの大きさのピークがある。 $\mu = 0.27$ eV にあるピークは、一層の時と同様に nodal line 由来のものだと考えられる。 $\mu = 0.13$ eV にあるピークは、一層の時にはなかったものである。二層になりバンドの数が増え、さらにスピン軌道相互作用を入れて計算していたため、K 点付近に生じた小さなバンドギャップ由来のピークであると推測できる。図 5.10(b) は温度 10 K の時の横方向の熱電伝導度 α_{xy} のグラフである。 $\mu = 0.27$ eV 付近に、 $|\alpha_{xy}| = 20 (\mu\text{V/K})(e^2/h)$ ほどのピークがある。一層の時は、 $10 (\mu\text{V/K})(e^2/h)$ 程度だったため、二層にしたら $|\alpha_{xy}|$ が二倍ほど大きくなったことになる。この要因として、鞍点型 van Hove 特異点が考えられる。一層の時も二層の時も、M 点にバンドの鞍点が存在する。一層の時は鞍点のエネルギーと K Γ 線の縮退点のエネルギーが異なる。しかし、二層の時は一致している。鞍点型 van Hove 特異点では状態密度が発散していて、大きな値が得られる。また、バンドの縮退点では大きなベリー曲率が得られる。 α_{xy} はベリー曲率と状態密度の積で表されるので (式 (2.165))。よって、二層の時は一層の時と比べて大きな状態密度が得られたため、大きな $|\alpha_{xy}|$ が得られたと考えられる。また、 $\mu = 0.13$ eV 付近には $|\alpha_{xy}| = 10 (\mu\text{V/K})(e^2/h)$ ほどのピークがあり、それは σ_{xy} のピーク由来のものだと考えられる。 σ_{xy} のピークの大きさは $0.4 (e^2/h)$ で、それは μ

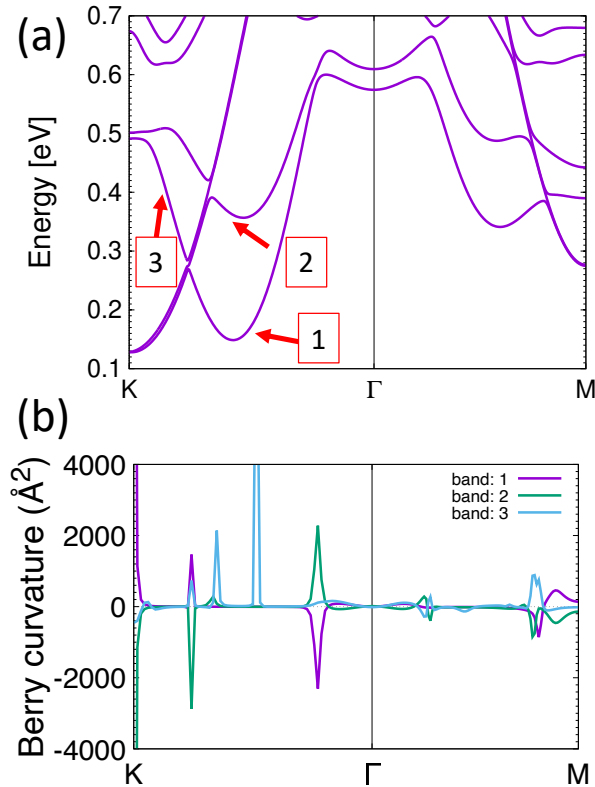


図 5.9 (a) スピン軌道相互作用を入れて計算したときのバンド図である。「1」, 「2」, 「3」は伝導帯のうち、下から 1 番目, 2 番目, 3 番目のバンドであることを表す。一層の時はスピン軌道相互作用を入れることによってギャップが生じたが、二層の時はギャップは生じなかった。(b) 伝導帯の下から 1 番目, 2 番目, 3 番目のバンドの、KTM 線におけるベリー曲率である。縮退点付近で、ベリー曲率が大きくなっていることがわかる。

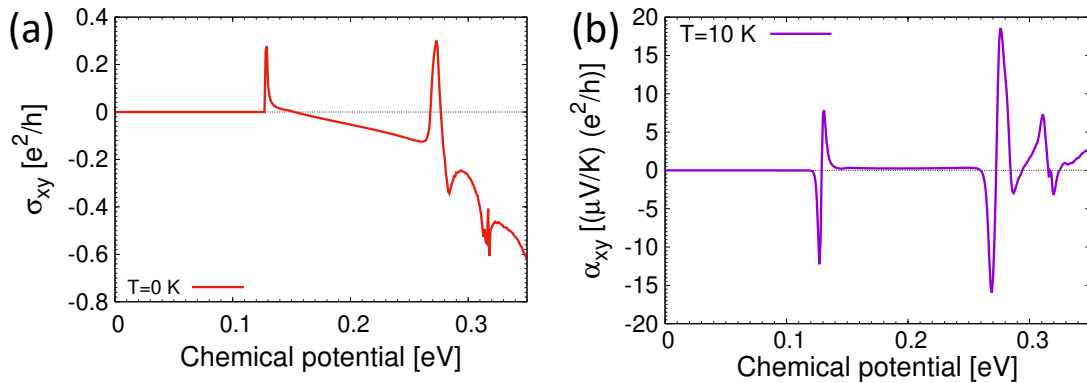


図 5.10 (a) 温度が 0 K の時のホール伝導度 σ_{xy} の化学ポテンシャル依存性。 k メッシュは $700 \times 700 \times 1$ で計算した。(b) 温度が 10 K の時の横方向の熱電伝導度 α_{xy} の化学ポテンシャル依存性。どちらも、スピン軌道相互作用を入れて計算した場合についてである。

= 0.27 eV でも同じである。しかし、 $\mu = 0.27$ eV の $|\alpha_{xy}|$ が $\mu = 0.13$ eV の $|\alpha_{xy}|$ の二倍程度大きいのは、鞍点型 van Hove 特異点による増大を受けたからだと考えられる。つまり、鞍点型 van Hove 特異点によって $|\alpha_{xy}|$ は増大されたと言える。Cr₂Ge₂Te₆ と同じく、二次元物質で Cr 原子が強磁性を示す monolayer の強磁性 CrTe₂ に関する理論的な研究において、 $|\alpha_{xy}| \simeq 25.8 (\mu\text{V/K})(e^2/h)$ が得られてたという報告がある [19]。私たちが行なった Cr₂Ge₂Te₆ の研究では同程度の $|\alpha_{xy}|$ が得られたといえる。

第6章

電気伝導度とホール伝導度の関係

6.1 内因的寄与 (intrinsic contribution) が支配的な、ホール伝導度 σ_{xy}

異常ホール伝導度 σ_{xy} の起源として外因的なものと内因的なものの二種類がある。外因的なものは、skew scattering [119,120] と side jump [121,122] であり、それらは電子の散乱によるものである。散乱による効果に関しては、摂動論を用いた理論的な考察がなされている [123,124]。内因的なものはベリー曲率である [35,36]。skew scattering によって生じた異常ホール伝導度 σ_{xy} は、電気伝導度 σ_{xx} に比例する [21]。一方、side jump やベリー曲率によって生じた異常ホール伝導度 σ_{xy} は、電気伝導度 σ_{xx} からは独立である。よって、サンプルが純粋で温度が低い場合 (緩和時間が大きい場合)、skew scattering による寄与が支配的である [35,36]。一方、サンプルに不純物が多く温度が高い領域 (緩和時間が小さい場合)、side jump とベリー曲率による寄与が支配的である [35,36]。Onoda et al. は、内因的な寄与が支配的な場合 (moderately dirty regime) では、 $\sigma_{xx} \sim 3 \times 10^3 - 5 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_{xy} \sim 10^2 - 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であると報告した [21]。

私たちのカイラルスピン状態のカゴメ格子の系 (第4章) では、緩和時間 τ を定数と仮定した場合、 $\tau = 10 \text{ fs}$ または 100 fs とすると、異常ホール伝導度 σ_{xy} において内因的な寄与が支配的となり、現実の系との対応がつく。今回の計算で用いた系は monolayer であるため、厚さを 1 \AA とした。この時、 $\mu = E_s$ では、 $\sigma_{xy} \simeq -2 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。 σ_{xx} に関しては、 $\sigma_{xx} \simeq 1 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ となるのは、 $\tau = 10 \text{ fs}$ の場合であり、この時、ホール角 $\theta_H = \sigma_{xy}/\sigma_{xx} \simeq -0.2$ である。また、 $\sigma_{xx} \simeq 1 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ となるのは、 $\tau = 100 \text{ fs}$ の場合であり、この時 $\theta_H \simeq -0.02$ である。よって、今回の系では、緩和時間を 10 fs から 100 fs とすると、内因的な寄与が支配的な場合 (moderately dirty regime) における現実的な系との整合性が取れる。

6.2 電気伝導度 σ_{xx} とホール伝導度 σ_{xy} の実験データのまとめ

図 6.1 は、電気伝導度 σ_{xx} とホール伝導度 σ_{xy} の関係を表した散布図である。実験の論文から σ_{xx} と σ_{xy} のデータを蒐集し、作成した。全体的な傾向として、 σ_{xx} が増加すれば σ_{xy} も増加する。ただし、Onoda et al. (2008) [21] で moderately dirty regime と呼ばれている領域 ($\sigma_{xx} \sim 3 \times 10^3 - 5 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_{xy} \sim 10^2 - 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) では、 σ_{xx} が増加しても σ_{xy} がほとんど一定であるようなデータが複数ある。例えば、Cr, Fe, Co, Ni などの磁性体を含む薄膜などがその傾向にある。

Miyasato et al. (2007) [125] からの引用

Fe crystal, Fe film, Co film, Ni film, Gd film, SrRuO₃, Cu_(1-x)Zn_xCr₂Se₄, La_(1-x)Sr_xCoO₃.

Ueno et al. (2007) [126] からの引用

$\text{Ti}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_{(2-\delta)}$ (anatase), $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_{(2-\delta)}$ (rutile).

Onoda et al. (2008) [21] からの引用

$\text{Nd}_2\text{MoNb}_2\text{O}_7$, $\text{Ga}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{As}$, $\text{In}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{As}$, $\text{La}_{(1-x)}\text{SrCa}_x\text{MnO}_3$, $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Si}$, CoTiO_2 (anatase), CoTiO_2 (rutile), MnSi .

Venkateshvaran et al. (2008) [127] からの引用

Fe_3O_4 (001), Fe_3O_4 (110), Fe_3O_4 (111), $\text{Fe}_{2.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{Fe}_{2.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_4$ (in Ar), $\text{Fe}_{2.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_4$ (in O_2/Ar).

Glunk et al. (2009) [128] からの引用

(Ga, Mn)As.

Sangiao et al. (2009) [129] からの引用

Fe (1.3 nm), Fe (1.8 nm), Fe (2.0 nm), Fe (2.5 nm), Fe (patterned sample: 10 nm, $w = 300 \mu\text{m}$), Fe (patterned sample: 9.5 nm, $w = 4 \mu\text{m}$).

Nagaosa et al. (2010) [36] からの引用

Fe-Co alloy, Fe-Cr alloy, Fe-Mn alloy, Fe-Si alloy.

Yamasaki et al. (2011) [130] からの引用

EuS, EuO, EuTiO_3 .

Chen et al. (2011) [131] からの引用

FePt.

Ye et al. (2012) [132] からの引用

Ni (6 nm), Ni (9 nm), Ni (12 nm), Ni (15 nm), Ni (20 nm), Ni (30 nm).

Lu et al. (2013) [133] からの引用

FePt.

Shi et al. (2016) [134] からの引用

$\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}$, $\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$, $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$, $\text{Ni}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}$, $\text{Ni}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}$, $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$, $\text{Ni}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}$, Ni.

Jedrecy et al. (2016) [135] からの引用

$\text{Zn}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$.

Kabara et al. (2017) [136] からの引用

Mn_4N .

Hazra et al. (2017) [137] からの引用

Co_2FeSi (12 nm), Co_2FeSi (25 nm), Co_2FeSi (50 nm), Co_2FeSi (90 nm), Co_2FeSi (100 nm).

Wagenknecht et al. (2019) [138] からの引用

$\text{Ni}_{1.01}\text{Mn}_{0.99}\text{Sb}$, $\text{Ni}_{1.10}\text{Mn}_{0.90}\text{Sb}$, $\text{Ni}_{0.94}\text{Mn}_{1.06}\text{Sb}$, $\text{Ni}_{0.98}\text{Mn}_{1.02}\text{Sb}$.

Cai et al. (2019). [139] からの引用

$\text{Fe}_{0.29}\text{TaS}_2$ (14 nm), $\text{Fe}_{0.29}\text{TaS}_2$ (24 nm), $\text{Fe}_{0.29}\text{TaS}_2$ (124 nm), $\text{Fe}_{0.29}\text{TaS}_2$ (bulk).

Karpenkov et al. (2019) [140] からの引用

$\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$, $\text{LaFe}_{11.40}\text{Co}_{0.62}\text{Si}_{1.08}$, $\text{LaFe}_{11.06}\text{Co}_{0.81}\text{Si}_{1.04}$.

Chen et al. (2019) [141] からの引用

$\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ (0.2 GPa), $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ (1.6 GPa), $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ (2.8 GPa), $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ (4.9 GPa), $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ (7.1 GPa), $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ (9.4 GPa), $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ (11.6 GPa), $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ (15.7 GPa), $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ (17.6 GPa).

Park et al. (2020) [142] からの引用

Co_2MnGa .

Yang et al. (2020) [143] からの引用

$\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$.

Fujishiro et al. (2021) [144] からの引用

MnGe .

Huang et al. (2021) [145] からの引用

CeTe_2 .

Yu et al. (2021) [146] からの引用

CsV_3Sb_5 .

Kan (2021) [147] からの引用

NiCo_2O_4 (3 nm), NiCo_2O_4 (5 nm), NiCo_2O_4 (10nm), NiCo_2O_4 (20 nm), NiCo_2O_4 (30 nm).

Tiwari et al. (2021) [148] からの引用

WTe_2 , MoTe_2 (crystal), MoTe_2 (film).

Afzal et al. (2022) [149] からの引用

Mn_3Sn .

Xu et al. (2022) [150] からの引用

CeMn_2Ge_2 .

Chen et al. (2022) [151] からの引用

NiCo_2O_4 (1.5 uc), NiCo_2O_4 (2 uc), NiCo_2O_4 (3 uc), NiCo_2O_4 (4 uc), NiCo_2O_4 (5 uc).

Gu et al. (2022) [152] からの引用

$\text{Cr}_{2.63}\text{V}_{0.25}\text{Te}_4$ (3 K - 100 K), $\text{Cr}_{2.63}\text{V}_{0.25}\text{Te}_4$ (160 K - 180 K).

Wang et al. (2023) [153] からの引用

LiMn_6Sn_6 .

Wang et al. (2023) [154] からの引用

FeCo .

Yadav et al. (2023) [155] からの引用

Co_2MnGe .

Shao et al. (2023) [156] からの引用

$\text{Nd}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$.

Siddiquee et al. (2023) [157] からの引用

USbTe .

Gong et al. (2024) [158] からの引用

CeGaSi .

Liu et al. (2024) [159] からの引用

GdAuPb .

Khaliq et al. (2024) [160] からの引用

$\text{Ge}_{(1-x-y)}(\text{Sn}_x\text{Mn}_y)\text{Te}$, ($x = 0.41$, $y = 0.07$), ($x = 0.79$, $y = 0.072$), ($x = 0.64$, $y = 0.086$).

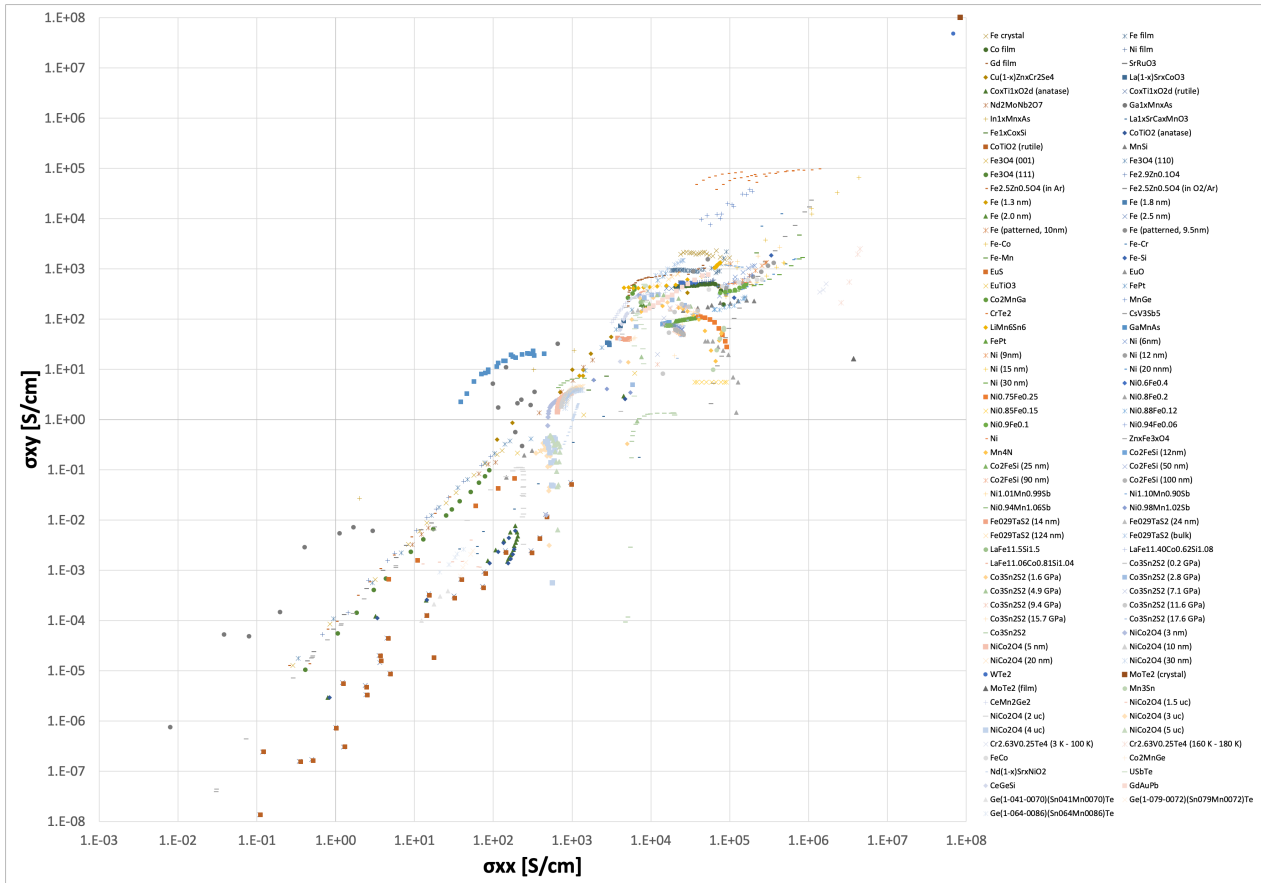


図 6.1 電気伝導度 σ_{xx} とホール伝導度 σ_{xy} の関係。データは実験の論文から蒐集した。 σ_{xx} が増加すると σ_{xy} も増加するが、 $\sigma_{xx} \sim 10^4$ [$1/(\Omega \text{ cm})$] 付近では、 σ_{xy} が一定になっているデータが比較的存在する。

第7章

まとめと展望

私たちは、二次元磁性体において大きな熱電係数が得られる典型例である、カイラルスピン状態のカゴメ格子モデルに対して密度汎関数理論に基づく第一原理計算を行なった。バンド図には停留点 (極大、極小、鞍点) が存在し、それによって状態密度の特異点 (van Hove 特異点) が生じた。二次元系であるため、極大型および極小型の van Hove 特異点において状態密度は階段関数になり、鞍点型の van Hove 特異点において状態密度は発散した。そこで、van Hove 特異点の熱電係数への寄与を調べた。熱電係数として、ゼーベック効果およびネルンスト効果の大きさの指標となる、縦方向の熱電伝導度 α_{xx} と横方向の熱電伝導度 α_{xy} に注目した。今回、電気伝導度 σ_{xx} において、緩和時間を定数と近似した。また、異常ホール伝導度 σ_{xy} に関しては内因的寄与 (intrinsic contribution) が支配的であると仮定したため、緩和時間を考慮する必要はない。縦方向の熱電伝導度 α_{xx} のピークは van Hove 特異点の存在するエネルギー帯で得られた。横方向の熱電伝導度 α_{xy} のピークは、状態密度の van Hove 特異点があり、かつベリー曲率が有限のところ得られた。また、私たちは熱電伝導度 $\alpha_{ij}(\epsilon)$ と状態密度 $D(\epsilon)$ との関係を示す式を Mott 則を元に導出した。縦方向の熱電伝導度 $\alpha_{xx}(\epsilon)$ は状態密度 $D(\epsilon)$ と群速度 $v_x(\epsilon)$ の積のエネルギー微分 ($d(D(\epsilon)v_x(\epsilon))/d\epsilon$) に比例し、横方向の熱電伝導度 α_{xy} は状態密度 $D(\epsilon)$ とベリー曲率 $\Omega(\epsilon)$ の積 ($D(\epsilon)\Omega(\epsilon)$) に比例することを示した。これらの結果は鞍点型 van Hove 特異点付近でよく成り立った。私たちのカゴメ格子の系で、最大の $|\alpha_{xy}|$ は鞍点型 van Hove 特異点と有限のベリー曲率があるところで得られ、 $10 \mu\text{V}/\text{K}$ 程度の大きなネルンスト係数が得られる可能性があることがわかった。カイラルスピン状態のカゴメ格子は、スピンの角度を変えるとバンド構造も変わるため、スピンの角度を制御することによって大きな熱電効果が得られる可能性がある。今後はスピン構造と熱電効果の関係についての研究が期待される。

二次元系における熱電効果において、鞍点型 van Hove 特異点と有限のベリー曲率は重要であると予想される。有限のベリー曲率は磁性体で得られる可能性があるため、二次元磁性体は熱電材料の有力な候補となり得る。今回は、実験で存在が確認されている、二次元強磁性体として $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 薄膜について密度汎関数理論に基づく第一原理計算を行なった。一層の時、スピン軌道相互作用を入れずに計算した場合、電子を一個程度ドープした範囲の価電子帯において、nodal line が得られた。スピン軌道相互作用を入れると、縮退が解けて小さなバンドギャップが生じた。この小さなバンドギャップによって大きなベリー曲率が得られ、大きな異常ホール伝導度 σ_{xy} と大きな横方向の熱電伝導度 α_{xy} が得られた。さらに、二層の場合、nodal line のあるエネルギー帯に鞍点型の van Hove 特異点があったため、一層の時と比べて二倍程度大きな横方向の熱電伝導度 α_{xy} が得られた。以上より、二次元磁性体において van Hove 特異点が重要であると言える。現在、さまざまな二次元強磁性体が発見されている。それらは大きな熱電効果が得られる可能性があり、熱電デバイスへの応用が期待される。

謝辞

私が筆頭著者である論文は [Kaiki Shibata, Naoya Yamaguchi, Hikaru Sawahata, and Fumiyouki Ishii, "Thermoelectric Effect in Kagome Lattice Enhanced at Van Hove Singularities", J. Phys. Soc. Jpn. 92, 124704 (2023).] であり、この博士論文はその JPSJ の論文を主な内容として書かれている。よって、この JPSJ の論文の共著者である石井史之氏、山口直也氏、澤端日華瑠氏に感謝の意を示したい。また、この論文は JPSJ の「Top 20 Most Downloaded Articles」に 2023 年 11 月から 2024 年 1 月まで三か月連続で選出された。

石井史之氏 (ナノマテリアル研究所、教授) と最初に出会ったのは、私が学部時代の時である。私は石井史之氏が担当した電磁気学演習、計算実験、物理実験の講義を受講した。丁寧に教えていただいたため、理解が深まり楽しかった。石井史之氏は計算物性研究室の教員だが、私は学部 4 年の研究室配属では素粒子・宇宙・理論物理研究室、そして博士前期課程では大阪大学の素粒子論研究室に行ったため、石井史之氏とは研究では関わることはないと思っていた。思いがけず再会したのは、私が博士前期課程一年の終わりの時である。素粒子分野でもトポロジカル絶縁体は注目されており、大阪大学で開催されたトポロジカル物質関連の研究会に参加した時、偶然会った。その時に話をしたことがきっかけで、私は博士後期課程は石井史之氏の研究室に行った。私は石井史之氏が指導教員でよかったと思っており、冒頭で述べた JPSJ の論文が出版できたのは石井史之氏の熱心な指導のおかげである。JPSJ の「Top 20 Most Downloaded Articles」に、三回も選出されるような論文になったのは石井史之氏の指導のおかげである。

山口直也氏 (ナノマテリアル研究所、特任助教) と出会ったのは、私が学部生の時である。当時、山口直也氏は石井史之氏の研究室の博士後期課程の学生で、石井史之氏が担当していた計算実験と物理実験の TA であった。わかりやすく教えていただいたため、実習を楽しめた。山口直也氏とも大阪大学で会っている。大阪大学で開催された学会に来ていた。その時は早期卒業をして特任助教になっていたことには驚いた。そして、その時は一緒に研究をやることになるとは思っていなかった。私が金沢大学の石井史之氏の研究室に配属され、OpenMX の使い方を学んだのは山口直也氏からである。JPSJ の論文にも指導していただいたおかげで、無事に出版できたのだと思っている。

澤端日華瑠氏 (元・ナノマテリアル研究所、研究協力員) と出会ったのは、私が博士後期課程の学生として、石井史之氏の研究室に配属された時である。私が配属された時、澤端日華瑠氏は石井史之氏の研究室で博士号を取得し、研究協力員として着任された。普段は会社員として勤務し、合間の時間で研究をしていた。JPSJ の論文でホール伝導度の計算を行っており、そのプログラムの主要な部分を作成したのは澤端日華瑠氏である。澤端日華瑠氏は私が博士後期課程の二年から三年になる時期にホール伝導度の計算プログラムの論文 [Sawahata, et al., Phys. Rev. B 107, 024404 (2023).] が出版されたことを機に研究協力員を辞められたが、その後も私の JPSJ の論文に関してご指導いただいた。さらに私の博士論文の相談にもものっていただいた。

また、私は金沢大学博士後期課程の三年間、「金沢大学博士研究人材支援・研究力強化戦略プロジェクト」から研究費等をご支援いただいた。ここに感謝の意を表したい。

参考文献

- [1] Y. P. Mizuta and F. Ishii, JPS Conf. Proc. **5**, 011023 (2015).
- [2] Y. P. Mizuta and F. Ishii, Sci. Rep. **6**, 28076 (2016).
- [3] G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J.-P. Fleurial, and T. Caillat, Int. Mater. Rev. **48**, 45 (2003).
- [4] L. Huang, Q. Zhang, B. Yuan, X. Lai, X. Yan, and Z. Ren, Mater. Res. Bull. **76**, 107 (2016).
- [5] W.-L. Lee, S. Watauchi, V. L. Miller, R. J. Cava, and N. P. Ong, Phys. Rev. Lett. **93**, 226601 (2004).
- [6] Y. Pu, D. Chiba, F. Matsukura, H. Ohno, and J. Shi, Phys. Rev. Lett. **101**, 117208 (2008).
- [7] Y. Sakuraba, Scripta Materialia **111**, 29 (2016).
- [8] 寺崎一郎, 熱電変換の物質科学物質・材料テキストシリーズ (内田老鶴圃, 2017).
- [9] M. G. Kanatzidis, Chem. Mater. **22**, 648 (2010).
- [10] P. Li, P. Qiu, Q. Xu, J. Luo, Y. Xiong, J. Xiao, N. Aryal, Q. Li, L. Chen, and X. Shi, Nat. Commun. **13**, 7612 (2022).
- [11] M. Murata, K. Nagase, K. Aoyama, N. Abe, and A. Yamamoto, J. Appl. Phys. **134**, 215103 (2023).
- [12] L. Van Hove, Phys. Rev. **89**, 1189 (1953).
- [13] G. Grosso and G. P. Parravicini, *Solid State Physics (Second Edition)* (Academic Press Inc, 2014).
- [14] G. Grosso and G. P. Parravicini, 固体物理学 (上) (吉岡書店, 2004).
- [15] G. D. Mahan and J. O. Sofo, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **93**, 7436 (1996).
- [16] S. Minami, F. Ishii, M. Hirayama, T. Nomoto, T. Koretsune, and R. Arita, Phys. Rev. B **102**, 205128 (2020).
- [17] I. M. R. Verzola, R. A. B. Villaos, W. Purwitasari, Z.-Q. Huang, C.-H. Hsu, G. Chang, H. Lin, and F.-C. Chuang, Mater. Today Commun. **33**, 104468 (2022).
- [18] R. Syariati, S. Minami, H. Sawahata, and F. Ishii, APL Materials **8**, 041105 (2020).
- [19] X. Yang, X. Zhou, W. Feng, and Y. Yao, Phys. Rev. B **103**, 024436 (2021).
- [20] J. Xu, W. A. Phelan, and C.-L. Chien, Nano Lett. **19**, 8250 (2019).
- [21] S. Onoda, N. Sugimoto, and N. Nagaosa, Phys. Rev. B **77**, 165103 (2008).
- [22] K. v. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper, Phys. Rev. Lett. **45**, 494 (1980).
- [23] R. B. Laughlin, Phys. Rev. B **23**, 5632 (1981).
- [24] D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale, and M. den Nijs, Phys. Rev. Lett. **49**, 405 (1982).
- [25] M. Kohmoto, Ann. Phys. **160**, 343 (1985).
- [26] 小出昭一郎, 量子力学 (I) (裳華房, 1969).

- [27] 野村健太郎, トポロジカル絶縁体・超伝導体 (丸善出版, 2016).
- [28] 勝本信吾, 半導体量子輸送物性, 新物理学シリーズ Vol. 43 (培風館, 2014).
- [29] M. V. Berry, Proc. R. Soc. Lond. A **392**, 45 (1984).
- [30] D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale, and M. den Nijs, Phys. Rev. Lett. **49**, 405 (1982).
- [31] 齊藤英治 and 村上修一, スピン流とトポロジカル絶縁体 -量子物性とスピントロニクス的发展-, 基本法則から読み解く物理学最前線 Vol. 1 (共立出版, 2014).
- [32] Y. Yao, L. Kleinman, A. H. MacDonald, J. Sinova, T. Jungwirth, D.-s. Wang, E. Wang, and Q. Niu, Phys. Rev. Lett. **92**, 037204 (2004).
- [33] M. Cutler and N. F. Mott, Phys. Rev. **181**, 1336 (1969).
- [34] S. Minami, F. Ishii, Y. P. Mizuta, and M. Saito, Appl. Phys. Lett. **113**, 032403 (2018).
- [35] D. Xiao, M.-C. Chang, and Q. Niu, Rev. Mod. Phys. **82**, 1959 (2010).
- [36] N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, A. H. MacDonald, and N. P. Ong, Rev. Mod. Phys. **82**, 1539 (2010).
- [37] K. Shibata, N. Yamaguchi, H. Sawahata, and F. Ishii, J. Phys. Soc. Jpn. **92**, 124704 (2023).
- [38] L. Smrcka and P. Streda, J. Phys. C **10**, 2153 (1977).
- [39] A. Sakai, Y. P. Mizuta, A. A. Nugroho, R. Sihombing, T. Koretsune, M. Suzuki, N. Takemori, R. Ishii, D. Nishio-Hamane, R. Arita, P. Goswami, and S. Nakatsuji, Nat. Phys. **14**, 1119 (2018).
- [40] A. Sakai, S. Minami, T. Koretsune, T. Chen, T. Higo, Y. Wang, T. Nomoto, M. Hirayama, S. Miwa, D. Nishio-Hamane, F. Ishii, R. Arita, and S. Nakatsuji, Nature **581**, 53 (2020).
- [41] H. Nakamura, S. Minami, T. Tomita, A. A. Nugroho, and S. Nakatsuji, Phys. Rev. B **104**, L161114 (2021).
- [42] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. **84**, 457 (1927).
- [43] 有田亮太郎, 多体電子構造論 -強相関物質の理論設計に向けて-物質・材料テキストシリーズ (内田老鶴圃, 2022).
- [44] 大野かおる, 第一原理計算の基礎と応用 -計算物質科学への誘い-, 基本法則から読み解く物理学最前線 Vol. 27 (共立出版, 2022).
- [45] 小口多美夫, バンド理論 -物質科学の基礎として-材料学シリーズ (内田老鶴圃, 1999).
- [46] R.L. Workman et al. (Particle Data Group), Prog. Theor. Exp. Phys. **2022**, 083C01 (2022).
- [47] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [48] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [49] U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. C: Solid State Phys. **5**, 1629 (1972).
- [50] J. Kubler, K.-H. Hock, J. Sticht, and A. R. Williams, J. Phys. F: Met. Phys. **18**, 469 (1988).
- [51] H. Sawahata, N. Yamaguchi, S. Minami, and F. Ishii, Phys. Rev. B **107**, 024404 (2023).
- [52] T. Fukui, Y. Hatsugai, and H. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1674 (2005).
- [53] Y. Taguchi, Y. Oohara, H. Yoshizawa, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Science **291**, 2573 (2001).
- [54] Y. Lyanda-Geller, S. H. Chun, M. B. Salamon, P. M. Goldbart, P. D. Han, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **63**, 184426 (2001).
- [55] K. Ohgushi, S. Murakami, and N. Nagaosa, Phys. Rev. B **62**, R6065 (2000).
- [56] T. Ozaki, Phys. Rev. B **67**, 155108 (2003).
- [57] T. Ozaki and H. Kino, Phys. Rev. B **69**, 195113 (2004).

- [58] T. Ozaki and H. Kino, *Phys. Rev. B* **72**, 045121 (2005).
- [59] K. Lejaeghere, G. Bihlmayer, T. Björkman, P. Blaha, S. Blügel, V. Blum, D. Caliste, I. E. Castelli, S. J. Clark, A. Dal Corso, S. De Gironcoli, T. Deutsch, J. K. Dewhurst, I. Di Marco, C. Draxl, M. Dułak, O. Eriksson, J. A. Flores-Livas, K. F. Garrity, L. Genovese, P. Gianozzi, M. Giantomassi, S. Goedecker, X. Gonze, O. Grånäs, E. Gross, A. Gulans, F. Gygi, D. Hamann, P. J. Hasnip, N. Holzwarth, D. Iuşan, D. B. Jochym, F. Jollet, D. Jones, G. Kresse, K. Koepnik, E. Küçükbenli, Y. O. Kvashnin, I. L. Locht, S. Lubeck, M. Marsman, N. Marzari, U. Nitzsche, L. Nordström, T. Ozaki, L. Paulatto, C. J. Pickard, W. Poelmans, M. I. Probert, K. Refson, M. Richter, G.-M. Rignanese, S. Saha, M. Scheffler, M. Schlipf, K. Schwarz, S. Sharma, F. Tavazza, P. Thunström, A. Tkatchenko, M. Torrent, D. Vanderbilt, M. J. Van Setten, V. Van Speybroeck, J. M. Wills, J. R. Yates, G.-X. Zhang, and S. Cottenier, *Science* **351**, aad3000 (2016).
- [60] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [61] A. A. Mostofi, J. R. Yates, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, and N. Marzari, *Comput. Phys. Commun.* **178**, 685 (2008).
- [62] A. A. Mostofi, J. R. Yates, G. Pizzi, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, and N. Marzari, *Comput. Phys. Commun.* **185**, 2309 (2014).
- [63] H. Weng, T. Ozaki, and K. Terakura, *Phys. Rev. B* **79**, 235118 (2009).
- [64] H. Sawahata, N. Yamaguchi, H. Kotaka, and F. Ishii, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 030309 (2018).
- [65] P. Kurz, F. Förster, L. Nordström, G. Bihlmayer, and S. Blügel, *Phys. Rev. B* **69**, 024415 (2004).
- [66] F. Munakata, K. Matsuura, K. Kubo, T. Kawano, and H. Yamauchi, *Phys. Rev. B* **45**, 10604 (1992).
- [67] K. Yanagi, S. Kanda, Y. Oshima, Y. Kitamura, H. Kawai, T. Yamamoto, T. Takenobu, Y. Nakai, and Y. Maniwa, *Nano Lett.* **14**, 6437 (2014).
- [68] D. M. Newns, C. C. Tsuei, R. P. Huebener, P. J. M. van Bentum, P. C. Pattnaik, and C. C. Chi, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1695 (1994).
- [69] M. Zhu, H. Yao, L. Jiang, and Y. Zheng, *Appl. Phys. Lett.* **116**, 022404 (2020).
- [70] H. Nakai and C. Hotta, *Nat. Commun.* **13**, 579 (2022).
- [71] W. Zhou, K. Yamamoto, A. Miura, R. Iguchi, Y. Miura, K. Uchida, and Y. Sakuraba, *Nat. Mater.* **20**, 463 (2021).
- [72] Y. Morishima, N. Yamaguchi, H. Sawahata, and F. Ishii, *Appl. Phys. Express* **16**, 043003 (2023).
- [73] R. Syariati, V. Saraswati, H. Sawahata, N. Yamaguchi, and F. Ishii, *Jpn. J. Appl. Phys.* **63**, 01SP26 (2024).
- [74] R. M. Bozorth, *Rev. Mod. Phys.* **19**, 29 (1947).
- [75] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [76] A. Geim and I. Grigorieva, *Nature* **499**, 419 (2013).
- [77] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A. H. Castro Neto, *Science* **353**, aac9439 (2016).
- [78] H. Yang, S. O. Valenzuela, M. Chshiev, S. Couet, B. Dieny, B. Dlubak, A. Fert, K. Garello,

- M. Jamet, D.-E. Jeong, K. Lee, T. Lee, M.-B. Martin, G. S. Kar, P. S  n  or, H.-J. Shin, and S. Roche, *Nature* **606**, 663 (2022).
- [79] H. Wang, X. Li, Y. Wen, R. Cheng, L. Yin, C. Liu, Z. Li, and J. He, *Appl. Phys. Lett.* **121**, 220501 (2022).
- [80] M. Bonilla, S. Kolekar, Y. Ma, H. C. Diaz, V. Kalappattil, R. Das, T. Eggers, H. R. Gutierrez, M.-H. Phan, and M. Batzill, *Nat. Nanotechnol.* **13**, 289 (2018).
- [81] W. Yu, J. Li, T. S. Herng, Z. Wang, X. Zhao, X. Chi, W. Fu, I. Abdelwahab, J. Zhou, J. Dan, Z. Chen, Z. Chen, Z. Li, J. Lu, S. J. Pennycook, Y. P. Feng, J. Ding, and K. P. Loh, *Adv. Mater.* **31**, 1903779 (2019).
- [82] M. Nakano, Y. Wang, S. Yoshida, H. Matsuoka, Y. Majima, K. Ikeda, Y. Hirata, Y. Takeda, H. Wadati, Y. Kohama, Y. Ohigashi, M. Sakano, K. Ishizaka, and Y. Iwasa, *Nano Lett.* **19**, 8806 (2019).
- [83] J. Niu, B. Yan, Q. Ji, Z. Liu, M. Li, P. Gao, Y. Zhang, D. Yu, and X. Wu, *Phys. Rev. B* **96**, 075402 (2017).
- [84] C. Zhang, L. Wang, Y. Gu, X. Zhang, X. Xia, S. Jiang, L.-L. Huang, Y. Fu, C. Liu, J. Lin, X. Zou, H. Su, J.-W. Mei, and J.-F. Dai, *Nanoscale* **14**, 5851 (2022).
- [85] C. Gong, L. Li, Z. Li, H. Ji, A. Stern, Y. Xia, T. Cao, W. Bao, C. Wang, Y. Wang, Z. Q. Qiu, R. J. Cava, S. G. Louie, J. Xia, and X. Zhang, *Nature* **546**, 265 (2017).
- [86] L. Meng, Z. Zhou, M. Xu, S. Yang, K. Si, L. Liu, X. Wang, H. Jiang, B. Li, P. Qin, P. Zhang, J. Wang, Z. Liu, P. Tang, Y. Ye, W. Zhou, L. Bao, H.-J. Gao, and Y. Gong, *Nat. Commun.* **12**, 809 (2021).
- [87] X. Sun, W. Li, X. Wang, Q. Sui, T. Zhang, Z. Wang, L. Liu, D. Li, S. Feng, S. Zhong, H. Wang, V. Bouchiat, M. Nunez Regueiro, N. Rougemaille, J. Coraux, A. Purbawati, A. Hadj-Azzem, Z. Wang, B. Dong, X. Wu, T. Yang, G. Yu, B. Wang, Z. Han, X. Han, and Z. Zhang, *Nano Res.* **13**, 3358 (2020).
- [88] X. Zhang, Q. Lu, W. Liu, W. Niu, J. Sun, J. Cook, M. Vaninger, P. F. Miceli, D. J. Singh, S.-W. Lian, T.-R. Chang, X. He, J. Du, L. He, R. Zhang, G. Bian, and Y. Xu, *Nat. Commun.* **12**, 2492 (2021).
- [89] Y. Wen, Z. Liu, Y. Zhang, C. Xia, B. Zhai, X. Zhang, G. Zhai, C. Shen, P. He, R. Cheng, L. Yin, Y. Yao, M. Getaye Sendeku, Z. Wang, X. Ye, C. Liu, C. Jiang, C. Shan, Y. Long, and J. He, *Nano Lett.* **20**, 3130 (2020).
- [90] C. Chen, X. Chen, C. Wu, X. Wang, Y. Ping, X. Wei, X. Zhou, J. Lu, L. Zhu, J. Zhou, T. Zhai, J. Han, and H. Xu, *Adv. Mater.* **34**, 2107512 (2022).
- [91] R. Chua, J. Zhou, X. Yu, W. Yu, J. Gou, R. Zhu, L. Zhang, M. Liu, M. B. H. Breese, W. Chen, K. P. Loh, Y. P. Feng, M. Yang, Y. L. Huang, and A. T. S. Wee, *Adv. Mater.* **33**, 2103360 (2021).
- [92] H. Wu, W. Zhang, L. Yang, J. Wang, J. Li, L. Li, Y. Gao, L. Zhang, J. Du, H. Shu, and H. Chang, *Nat. Commun.* **12**, 5688 (2021).
- [93] B. Li, Z. Wan, C. Wang, P. Chen, B. Huang, X. Cheng, Q. Qian, J. Li, Z. Zhang, G. Sun, B. Zhao, H. Ma, R. Wu, Z. Wei, Y. Liu, L. Liao, Y. Ye, Y. Huang, X. Xu, X. Duan, W. Ji, and X. Duan, *Nat. Mater.* **20**, 818 (2021).
- [94] Y. Zhang, J. Chu, L. Yin, T. A. Shifa, Z. Cheng, R. Cheng, F. Wang, Y. Wen, X. Zhan,

- Z. Wang, and J. He, *Adv. Mater.* **31**, 1900056 (2019).
- [95] D. J. O'Hara, T. Zhu, A. H. Trout, A. S. Ahmed, Y. K. Luo, C. H. Lee, M. R. Brenner, S. Rajan, J. A. Gupta, D. W. McComb, and R. K. Kawakami, *Nano Lett.* **18**, 3125 (2018).
- [96] Z. Zang, Y. Zhu, M. Xi, S. Tian, T. Wang, P. Gu, Y. Peng, S. Yang, X. Xu, Y. Li, B. Han, L. Liu, Y. Wang, P. Gao, J. Yang, H. Lei, Y. Huang, and Y. Ye, *Phys. Rev. Lett.* **128**, 017201 (2022).
- [97] S. Yang, X. Xu, Y. Zhu, R. Niu, C. Xu, Y. Peng, X. Cheng, X. Jia, Y. Huang, X. Xu, J. Lu, and Y. Ye, *Phys. Rev. X* **11**, 011003 (2021).
- [98] Z. Fei, B. Huang, P. Malinowski, W. Wang, T. Song, J. Sanchez, W. Yao, D. Xiao, X. Zhu, A. F. May, W. Wu, D. H. Cobden, J.-H. Chu, and X. Xu, *Nat. Mater.* **17**, 778 (2018).
- [99] S. Liu, X. Yuan, Y. Zou, Y. Sheng, C. Huang, E. Zhang, J. Ling, Y. Liu, W. Wang, C. Zhang, J. Zou, K. Wang, and F. Xiu, *npj 2D Mater. Appl.* **1**, 30 (2017).
- [100] J. Seo, D. Y. Kim, E. S. An, K. Kim, G.-Y. Kim, S.-Y. Hwang, D. W. Kim, B. G. Jang, H. Kim, G. Eom, S. Y. Seo, R. Stania, M. Muntwiler, J. Lee, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. J. Jo, J. Lee, B. I. Min, M. H. Jo, H. W. Yeom, S.-Y. Choi, J. H. Shim, and J. S. Kim, *Sci. Adv.* **6**, eaay8912 (2020).
- [101] A. F. May, D. Ovchinnikov, Q. Zheng, R. Hermann, S. Calder, B. Huang, Z. Fei, Y. Liu, X. Xu, and M. A. McGuire, *ACS Nano* **13**, 4436 (2019).
- [102] G. K. R. Nair, Z. Zhang, F. Hou, A. Abdelaziem, X. Xu, S. W. Q. Yang, N. Zhang, W. Li, C. Zhu, Y. Wu, H. Weiling, L. Kang, T. Salim, J. Zhou, L. Ke, J. Lin, X. Li, W. Gao, and Z. Liu, *Nano Res.* **15**, 457 (2022).
- [103] G. Zhang, F. Guo, H. Wu, X. Wen, L. Yang, W. Jin, W. Zhang, and H. Chang, *Nat. Commun.* **13**, 5067 (2022).
- [104] L. Kang, C. Ye, X. Zhao, X. Zhou, J. Hu, Q. Li, D. Liu, C. M. Das, J. Yang, D. Hu, J. Chen, X. Cao, Y. Zhang, M. Xu, J. Di, D. Tian, P. Song, G. Kutty, Q. Zeng, Q. Fu, Y. Deng, J. Zhou, A. Ariando, F. Miao, G. Hong, Y. Huang, S. J. Pennycook, K.-T. Yong, W. Ji, X. Renshaw Wang, and Z. Liu, *Nat. Commun.* **11**, 3729 (2020).
- [105] S. Husremović, C. K. Groschner, K. Inzani, I. M. Craig, K. C. Bustillo, P. Ercius, N. P. Kazmierczak, J. Syndikus, M. Van Winkle, S. Aloni, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. M. Griffin, and D. K. Bediako, *J. Am. Chem. Soc.* **144**, 12167 (2022).
- [106] B. Huang, G. Clark, E. Navarro-Moratalla, D. R. Klein, R. Cheng, K. L. Seyler, D. Zhong, E. Schmidgall, M. A. McGuire, D. H. Cobden, W. Yao, D. Xiao, P. Jarillo-Herrero, and X. Xu, *Nature* **546**, 270 (2017).
- [107] Z. Zhang, J. Shang, C. Jiang, A. Rasmita, W. Gao, and T. Yu, *Nano Lett.* **19**, 3138 (2019).
- [108] W. Chen, Z. Sun, Z. Wang, L. Gu, X. Xu, S. Wu, and C. Gao, *Science* **366**, 983 (2019).
- [109] A. Bedoya-Pinto, J.-R. Ji, A. K. Pandeya, P. Gargiani, M. Valvidares, P. Sessi, J. M. Taylor, F. Radu, K. Chang, and S. S. P. Parkin, *Science* **374**, 616 (2021).
- [110] D. R. Klein, D. MacNeill, Q. Song, D. T. Larson, S. Fang, M. Xu, R. A. Ribeiro, P. C. Canfield, E. Kaxiras, R. Comin, and P. Jarillo-Herrero, *Nat. Phys.* **15**, 1255 (2019).
- [111] Z. Lin, B. Huang, K. Hwangbo, Q. Jiang, Q. Zhang, Z. Liu, Z. Fei, H. Lv, A. Millis, M. McGuire, D. Xiao, J.-H. Chu, and X. Xu, *Nano Lett.* **21**, 9180 (2021).
- [112] Y. Peng, X. Cheng, P. Gu, F. Wang, J. Yang, M. Xue, W. Yang, C. Wang, S. Liu, K. Watanabe,

- T. Taniguchi, Y. Ye, and J. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1910036 (2020).
- [113] J. Son, S. Son, P. Park, M. Kim, Z. Tao, J. Oh, T. Lee, S. Lee, J. Kim, K. Zhang, K. Cho, T. Kamiyama, J. H. Lee, K. F. Mak, J. Shan, M. Kim, J.-G. Park, and J. Lee, *ACS Nano* **15**, 16904 (2021).
- [114] J. Yuan, A. Balk, H. Guo, Q. Fang, S. Patel, X. Zhao, T. Terlier, D. Natelson, S. Crooker, and J. Lou, *Nano Lett.* **19**, 3777 (2019).
- [115] Y. Xue, H. Liu, Y. Zhang, S. Lin, and S. P. Lau, *J. Mater. Chem. C* **10**, 7058 (2022).
- [116] R. Cheng, L. Yin, Y. Wen, B. Zhai, Y. Guo, Z. Zhang, W. Liao, W. Xiong, H. Wang, S. Yuan, J. Jiang, C. Liu, and J. He, *Nat. Commun.* **13**, 5241 (2022).
- [117] H. Ji, R. A. Stokes, L. D. Alegria, E. C. Blomberg, M. A. Tanatar, A. Reijnders, L. M. Schoop, T. Liang, R. Prozorov, K. S. Burch, N. P. Ong, J. R. Petta, and R. J. Cava, *J. Appl. Phys.* **114**, 114907 (2013).
- [118] V. Cartheaux, D. Brunet, G. Ouvrard, and G. Andre, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 69 (1995).
- [119] J. Smit, *Physica* **21**, 877 (1955).
- [120] J. Smit, *Physica* **24**, 39 (1958).
- [121] L. Berger, *Phys. Rev. B* **2**, 4559 (1970).
- [122] L. Berger, *Phys. Rev. B* **5**, 1862 (1972).
- [123] J. Weischenberg, F. Freimuth, J. Sinova, S. Blügel, and Y. Mokrousov, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 106601 (2011).
- [124] P. Czaja, F. Freimuth, J. Weischenberg, S. Blügel, and Y. Mokrousov, *Phys. Rev. B* **89**, 014411 (2014).
- [125] T. Miyasato, N. Abe, T. Fujii, A. Asamitsu, S. Onoda, Y. Onose, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 086602 (2007).
- [126] K. Ueno, T. Fukumura, H. Toyosaki, M. Nakano, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 072103 (2007).
- [127] D. Venkateshvaran, W. Kaiser, A. Boger, M. Althammer, M. S. R. Rao, S. T. B. Goennenwein, M. Opel, and R. Gross, *Phys. Rev. B* **78**, 092405 (2008).
- [128] M. Glunk, J. Daeubler, W. Schoch, R. Sauer, and W. Limmer, *Phys. Rev. B* **80**, 125204 (2009).
- [129] S. Sangiao, L. Morellon, G. Simon, J. M. De Teresa, J. A. Pardo, J. Arbiol, and M. R. Ibarra, *Phys. Rev. B* **79**, 014431 (2009).
- [130] T. Yamasaki, K. Ueno, A. Tsukazaki, T. Fukumura, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 082116 (2011).
- [131] M. Chen, Z. Shi, W. J. Xu, X. X. Zhang, J. Du, and S. M. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 082503 (2011).
- [132] L. Ye, Y. Tian, X. Jin, and D. Xiao, *Phys. Rev. B* **85**, 220403 (2012).
- [133] Y. M. Lu, J. W. Cai, Z. Guo, and X. X. Zhang, *Phys. Rev. B* **87**, 094405 (2013).
- [134] Z. Shi, H.-Y. Jiang, S.-M. Zhou, Y.-L. Hou, Q.-L. Ye, and M. Su Si, *AIP Advances* **6**, 015101 (2016).
- [135] N. Jedrecy, M. Hamieh, C. Hebert, M. Escudier, L. Becerra, and J. Perriere, *AIP Advances* **6**, 085208 (2016).
- [136] K. Kabara, M. Tsunoda, and S. Kokado, *AIP Advances* **7**, 056416 (2017).

- [137] B. K. Hazra, S. N. Kaul, S. Srinath, M. M. Raja, R. Rawat, and A. Lakhani, *Phys. Rev. B* **96**, 184434 (2017).
- [138] D. Wagenknecht, L. Šmejkal, Z. c. v. Kašpar, J. Sinova, T. c. v. Jungwirth, J. Kudrnovský, K. Carva, and I. Turek, *Phys. Rev. B* **99**, 174433 (2019).
- [139] R. Cai, W. Xing, H. Zhou, B. Li, Y. Chen, Y. Yao, Y. Ma, X. C. Xie, S. Jia, and W. Han, *Phys. Rev. B* **100**, 054430 (2019).
- [140] D. Y. Karpenkov, K. P. Skokov, I. A. Radulov, O. Gutfleisch, J. Weischenberg, and H. Zhang, *Phys. Rev. B* **100**, 094445 (2019).
- [141] X. Chen, M. Wang, C. Gu, S. Wang, Y. Zhou, C. An, Y. Zhou, B. Zhang, C. Chen, Y. Yuan, M. Qi, L. Zhang, H. Zhou, J. Zhou, Y. Yao, and Z. Yang, *Phys. Rev. B* **100**, 165145 (2019).
- [142] G.-H. Park, H. Reichlova, R. Schlitz, M. Lammel, A. Markou, P. Swekis, P. Ritzinger, D. Kriegner, J. Noky, J. Gayles, Y. Sun, C. Felser, K. Nielsch, S. T. B. Goennenwein, and A. Thomas, *Phys. Rev. B* **101**, 060406 (2020).
- [143] H. Yang, W. You, J. Wang, J. Huang, C. Xi, X. Xu, C. Cao, M. Tian, Z.-A. Xu, J. Dai, and Y. Li, *Phys. Rev. Materials* **4**, 024202 (2020).
- [144] Y. Fujishiro, N. Kanazawa, R. Kurihara, H. Ishizuka, T. Hori, F. S. Yasin, X. Yu, A. Tsukazaki, M. Ichikawa, M. Kawasaki, N. Nagaosa, M. Tokunaga, and Y. Tokura, *Nat. Commun.* **12**, 317 (2021).
- [145] M. Huang, S. Wang, Z. Wang, P. Liu, J. Xiang, C. Feng, X. Wang, Z. Zhang, Z. Wen, H. Xu, G. Yu, Y. Lu, W. Zhao, S. A. Yang, D. Hou, and B. Xiang, *ACS Nano* **15**, 9759 (2021).
- [146] F. H. Yu, T. Wu, Z. Y. Wang, B. Lei, W. Z. Zhuo, J. J. Ying, and X. H. Chen, *Phys. Rev. B* **104**, L041103 (2021).
- [147] D. Kan, L. Xie, and Y. Shimakawa, *Phys. Rev. B* **104**, 134407 (2021).
- [148] A. and Tiwari, F. Chen, S. Zhong, E. Drueke, J. Koo, A. Kaczmarek, C. Xiao, J. Gao, X. Luo, Q. Niu, Y. Sun, B. Yan, L. Zhao, and A. W. Tsien, *Nat. Commun.* **12**, 2049 (2021).
- [149] W. Afzal, Z. Yue, Z. Li, M. Fuhrer, and X. Wang, *J. Phys. Chem. Solids* **161**, 110489 (2022).
- [150] L. Xu, Y. Bai, G. Gong, F. Song, Z. Li, Y. Han, L. Ling, and Z. Tian, *Phys. Rev. B* **105**, 075108 (2022).
- [151] X. Chen, Q. Wu, L. Zhang, Y. Hao, M.-G. Han, Y. Zhu, and X. Hong, *Appl. Phys. Lett.* **120**, 242401 (2022).
- [152] H. Gu, J. Tian, C. Kang, L. Wang, R. Pang, M. Shen, K. Liu, L. She, Y. Song, X. Liu, and W. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **121**, 191906 (2022).
- [153] X. Wang and J. Tan, *Appl. Phys. Lett.* **122**, 051901 (2023).
- [154] P. Wang, P. Chen, Y. Wang, Z. Lian, P. Liu, X. Li, Y. Miao, and C. Gao, *Phys. Rev. B* **107**, 094418 (2023).
- [155] E. Yadav and S. Kumar, *RSC Adv.* **13**, 30101 (2023).
- [156] T.-N. Shao, Z.-T. Zhang, Y.-J. Qiao, Q. Zhao, H.-W. Liu, X.-X. Chen, W.-M. Jiang, C.-L. Yao, X.-Y. Chen, M.-H. Chen, R.-F. Dou, C.-M. Xiong, G.-M. Zhang, Y.-F. Yang, and J.-C. Nie, *Natl. Sci. Rev* **10**, nwad112 (2023).
- [157] H. Siddiquee, C. Broyles, E. Kotta, S. Liu, S. Peng, T. Kong, B. Kang, Q. Zhu, Y. Lee, L. Ke, H. Weng, J. D. Denlinger, L. A. Wray, and S. Ran, *Nat. Commun.* **14**, 527 (2023).
- [158] J. Gong, H. Wang, K. Han, X.-Y. Zeng, X.-P. Ma, Y.-T. Wang, J.-F. Lin, X.-Y. Wang, and

- T.-L. Xia, Phys. Rev. B **109**, 024434 (2024).
- [159] Y. Liu, X. Xu, Y. Huang, M. He, H. Zhao, Q. Zeng, Y. Zou, C. Xi, S. Jia, and Z. Qu, Appl. Phys. Lett. **124**, 033102 (2024).
- [160] A. Khaliq, R. Minikaev, S. Zakar, M. Arciszewska, A. Avdonin, V. Slynko, and L. Kilanski, J. Alloy. Comp. **976**, 172902 (2024).