

フラットバンド構造を有する酸化物の高品質薄膜化と 量子物性制御

Fabrication of High-quality Pyrochlore Oxide Thin Films
in an Attempt to Materialize Quantum Phenomena Related with Flat Band Structure

M20助自87

代表研究者 藤 田 貴 啓 国立大学法人東京大学 工学系研究科
量子相エレクトロニクス研究センター 助教

Takahiro Fujita

Assistant Professor, Quantum-Phase Electronics Center, School of Engineering,
The University of Tokyo

Pyrochlore oxides $A_2B_2O_7$ have been a fruitful playground for condensed matter physics because of the unique geometry in the crystal structure. Especially focusing on the A -site tetrahedral sub-lattice in certain pyrochlore oxides $A_2B_2O_7$ ($A = \text{Sn, Pb}$; $B = \text{Nb, Ta}$), recent theoretical studies predict the emergence of “quasi-flat band” structure because of the strong hybridization between filled A -ns and O -2p orbitals. Due to this, this class of compounds is expected to be an ideal platform for realizing numbers of emergent quantum phenomena related with flat band structure, such as ferro-magnetism, high-temperature superconductivity, the fractional quantum Hall effect, and topological states, as in the case of moiré materials. Yet, previous work on bulk samples of the $A_2B_2O_7$ reported that the quasi-flat band was fragile against chemical off-stoichiometry because of the unstable valence state of the A -site cation. In this study, we have established the growth conditions of the high-quality $A_2B_2O_7$ films by pulsed laser deposition to elucidate their comprehensive optical properties related with the band structure. Absorption-edge energies, both of direct and indirect band gaps, increase in the order of $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, and $\text{Pb}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. This tendency is successfully explained by considering the energy level of the constituent elements. Furthermore, a comparison of the difference between the direct and indirect band gaps reveals that $\text{Pb}_2B_2O_7$ tends to have a less dispersive valence band than $\text{Sn}_2B_2O_7$. These results are consistent with the theoretical predictions and are suggestive of the common existence of the quasi-flat band states in this class of compounds. However, our thin film samples show an insulating behavior, which renders the formidable quantum phenomena undetectable through electrical transport measurements. Our findings will be a guiding principle for band engineering of the “flat-band oxides”, which could lead to multifunctional devices in the future.

研究目的

固体中の電子は、バンド構造と呼ばれる限られたエネルギー状態に離散化されることが良

く知られる。本研究では、1電子エネルギーが波数に依存しない平坦な（フラット）バンド構造を持つ状態に着目した。この状態では多体電子系の基底状態を非摂動論的に扱え、強磁

性、トポロジカル電子相、超伝導や量子ホール効果等の量子物性の発現が理論的に予言されてきた。長年の間、このフラットバンド構造を実現する物質が見つかっておらず純粋に理論的な興味に留まっていたが、近年になりパイロクロア型酸化物 $A_2B_2O_7$ ($A = \text{Sn, Pb}; B = \text{Nb, Ta}$) においてほぼフラットな(擬フラット)バンド構造が現れることが提唱された。一方で先行研究によれば、擬フラットバンド構造は化学組成に敏感であり、平衡条件の固相反応で作製されたバルク結晶試料では、 A サイトイオンの価数の不安定性から結晶欠陥を生じ、擬フラットバンド構造が消失してしまうことが報告されている。そこで本研究では、非平衡条件での結晶成長に優れるパルスレーザー堆積法を用いて、上述のパイロクロア型酸化物を高品質薄膜化することで、本系に特徴的な量子相の探索と、薄膜試料の特徴を生かし、電界効果や化学置換を駆使したキャリア濃度制御によってその量子物性を制御することを目的とした。

概 要

固体中の電子は、バンド構造と呼ばれる限られたエネルギー状態に離散化されることが良く知られる。バンド構造の理解・設計は、半導体工学において決定的な役割を果たし、これまでのエレクトロニクスの隆盛を支えてきた。また近年では、バンド構造の幾何学的性質(トポロジー)に着目し、トポロジーに基づいた物質の分類や物性の理解を行う、トポロジカル物性物理学が爆発的に発展してきている。とりわけ「トポロジカルに非自明」なバンド構造を示す系は、トポロジカル物質群として精力的に研究が行われている。その代表例がグラフェンやトポロジカル絶縁体の表面に現れるディラック電子系であり、固体中のディラック電子は、質量が「ゼロ」の相対論的粒子のように、1電子エ

ネルギーが波数に比例する線形バンドを持つ。このようなディラック電子は、高移動度やスピン・運動量ロッキング等の性質により、次世代エレクトロニクスを担うことが期待されている。

他方、ディラック電子状態とは反対に、質量が「重い」極限、すなわち1電子エネルギーが波数に依存しない平坦な(フラット)バンド構造を持つ状態も考えることができる。この状態では、多体電子系の基底状態を非摂動論的に扱え、強磁性、トポロジカル電子相、超伝導や量子ホール効果等の量子物性の発現が理論的に予言されてきた。しかしながら、電子相関による基底状態の不安定性や、フェルミ単位的位置が問題となり、フラットバンド構造を有する現実の材料系が見つかっておらず、長らく理論的な興味に留まっていた。しかしながら2018年に、2層に重ねたグラフェンを「魔法角度」と呼ばれる特殊な角度だけずらした系(ツイスト・グラフェン)においてフラットバンド状態の実現が報告されたことに端を発し、2次元物質をツイストさせたモアレ構造における研究が急速に進展している。これらのモアレ構造は、興味深い研究対象である一方で、角度の調整の難しさや系の不安定性が問題となっている。こうした状況の中、一部のパイロクロア型酸化物 $A_2B_2O_7$ ($A = \text{Sn, Pb}; B = \text{Nb, Ta}$) は、ほぼ分散のない「擬フラットバンド」を3次元のバルク物質として持つことが第一原理計算によって予言された。しかし、バルク結晶による先行研究では、平衡条件における価数制御の困難さから化学量論比がずれ、擬フラットバンド構造が消失してしまうという問題があった。そこで本研究では、非平衡条件での結晶成長に優れるパルスレーザー堆積(PLD)法を用いて、上述のパイロクロア型酸化物を高品質薄膜化することで、本系に特徴的な量子相の探索を行うことを目指した。加えて、薄膜試料の特

微を生かし、電界効果や化学置換を駆使したキャリア濃度制御によってその量子物性を制御することを目的とした。

まず、PLD法における $A_2B_2O_7$ ($A = \text{Sn, Pb}; B = \text{Nb, Ta}$) および化学置換した物質の薄膜作製条件を探索した。薄膜成長過程においては基板上で、蒸気圧の高い SnO や PbO の再蒸発と $A_2B_2O_7$ への結晶化が競合しつつ起こっており、成長温度を下げたり成長雰囲気酸素分圧を増加させたりすることによって、 SnO や PbO の再蒸発を抑制し、単相の $A_2B_2O_7$ 薄膜を得ることに成功した。また、 SnO と PbO の蒸気圧差を反映し、 $\text{Pb}_2B_2O_7$ に対してはより低温、高酸素分圧の成膜条件を要することが明らかになった。作製された薄膜に対してX線回折測定、原子間力顕微鏡による表面形状測定、エネルギー分散型X線分析を実施し、高い結晶性と化学両論比に近い理想的な化学組成を有していることを確認した。一方で、これらの薄膜は全て絶縁体であり、当初計画していた量子物性を、電気輸送特性を通して観測することが困難であると判明した。正孔キャリアのドーピングを意図してNbサイトに対してTiを1~20%ドーピングした $\text{Sn}_2(\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$ においても、導電性の改善は見られなかった。

そこで、薄膜試料の特徴を活かして光学特性を測定し、本系における特徴的なバンド構造との繋がりを系統的に解明することを目指した。光学バンドギャップは $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pb}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ の順に増加し、この傾向は各物質の構成元素の原子軌道のエネルギーを考慮することで説明できることを明らかにした。また、先行研究のバンド計算結果から、直接遷移と間接遷移の光学バンドギャップの差が擬フラットバンドの「平坦さ」の指標となることに注目して解析を行い、理論計算と良く一致する結果を得た。一方でTiをドーピング

した薄膜については、ドーパントが不純物準位を形成している可能性を示唆する結果を得た。

以上のように本研究では、フラットバンド候補物質であるパイロクロア型酸化物の高品質薄膜化および系統的な光学測定に成功した。本研究で得られた知見を活かし、バンドエンジニアリングやドーパント選択を適切に行うことにより、酸化物における新規材料開拓やフラットバンド構造に由来する量子物性の応用化が期待できる。

— 以下割愛 —