

令和3年度 未来研究ラボシステム 研究成果報告書

研究種目： 研究期間：令和元年10月1日～令和4年9月30日

研究課題名：計算科学を活用した新規機能性リン化合物の戦略的高圧合成

ラボ長 細田 耕

所属：基礎工学研究科物質創成専攻物性物理工学領域

氏名：石渡晋太郎

研究成果

本研究は、遷移金属や希土類金属などの磁性元素を内包する強相関電子系化合物高圧相の効率的開拓手法を確立することを、最終目標としている。本研究期間内では特にリン格子の圧力下における構造の多様性に着目し、第一原理計算をはじめとした計算科学による新構造・新物性予測を活用することで、リンと磁性元素を組み合わせた新たなスピントロニクス材料・熱電材料・トポロジカル量子物質の戦略的高圧合成を進める。近年、バンド構造に非自明な幾何学的性質を有するトポロジカル物質と呼ばれる物質群が、新たな量子輸送現象の探索や超高速・低消費電力デバイスへの応用という観点から注目されている。グラフェンに代表されるディラック電子系はその代表例であり、伝導を支配するキャリアが実効的に質量ゼロの相対論的粒子として振る舞うため、非常に高いキャリア移動度を示す。ディラック電子材料が内包する量子物性の開拓とその高機能化を進めるには、化学的なバンドエンジニアリングが可能な系の存在が望まれる。しかしながら、トポロジカルなバンド構造と結晶構造の関係は一般に自明ではなく、このような理想的な系は報告されていなかった。

そこで我々は、リンの高圧相である黒リンが圧力下でディラック電子を内包するポストグラフェン材料として注目されていることに着目し、層状のリン骨格を有する二元系リン化合物に着目した。昨年度は、Sr-P系化合物とEu-P系化合物の第一原理計算を活用した高圧合成と、磁性によるトポロジカル相の生成・制御が可能な半金属 α -EuP₃の発見について報告した（Physical Review Xに掲載され、プレスリリースを行った）。さらに東京大学工学系研究科有田研究室のYu氏らが α -SrP₃の圧力下における構造最適化とエンタルピー計算を行い（図1）、新規高圧相の探索を進めた（高圧下X線回折実験と平行して現在進行中）。

理想的なトポロジカル半金属状態を実現するには、限られた波数空間において価電子帯と伝導帯との間でバンド反転を起こす系を見いだす必要がある。しかしながら、実空間の結晶構造から波数空間の電子構造を類推することは一般に容易ではなく、膨大な探索空間の中から理想的なトポロジカル材料を見つけ出すという材料設計の面での困難がある。この困難を解決すべく、我々はリン系ジントル化合物という物質群に着目した。ジントル化合物とは、共有結合のポリアニオン・クラスターを形成する非金属元素と金属カチオンからなる化合物の総称であり、結晶全体としてはイオン結晶と共有結合結晶の中間的な性格を有する。

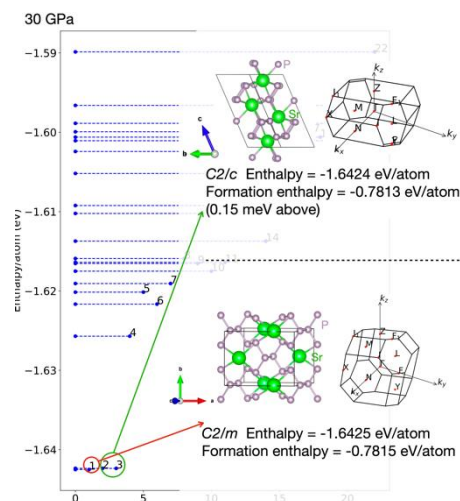


図1. 第一原理計算から得られたSrP₃の高圧下における構造とエンタルピー。

ここで重視する特徴は、ポリアニオン・クラスターは金属カチオンからの電子供給による孤立電子対形成によってオクテット則が満たされており、したがって半導体的または半金属的な電子構造を創出しやすいという点である。一方、単体のリンは数万～数十万気圧の圧力下で多彩なポリアニオン・クラスターが形成されること、さらに高压相の1つである黒リンは圧力下ディラック半金属候補物質であることが知られている。そこで本研究では、高压合成による

ディラック半金属の合理的設計開拓が可能な系として黒リンと似た層状構造を有する遷移金属ジントル化合物 MP_4 に着目した。図2に示したように8GPaまでの高压下におけるエンタルピー計算を行い、 MoP_2 と MoP_4 を含む凸包線を作成したところ、 MoP_4 は安定相であることが確認されたものの、圧力が高すぎると不安定になる傾向が見られた。この結果を踏まえて合成圧力を4GPa程度とし、 MoP_4 の単結晶と多結晶の高压合成に成功した。超高压下で得られた高品質な多結晶試料に対してトランスポート測定を行い、低温で非自明な大きな正の磁気抵抗効果が観測されたほか、温度低下に伴ってゼーベック係数の正から負への符号変化が確認されるなど、高移動度な電子キャリアを有する半金属であることを示唆する結果が得られた。さらに精密化した単結晶構造パラメタを用いた第一原理計算から、フェルミ準位近傍にMoの4d軌道とリンの3p軌道からなるディラック半金属的なバンド分散が実現しており、これが高移動度の電子キャリアをもたらしていることを明らかにした。高移動度半導体及びディラック半金属候補物質として知られる黒リンに着目した物質設計は、構造-機能相関に基づく戦略的トポロジカル物質開拓を可能にする有望な指針となることが期待される。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ) の2021年12月号に Editors' choice として掲載され、科学新聞にも取り上げられた。 MP_4 は Mo^{2+} 以外にも Cr^{2+} や W^{2+} など様々な遷移金属イオンを内包できることから、今後は化学置換により様々な機能が付与・最適化されたリン系ディラック電子材料の設計開発が進むものと期待される。

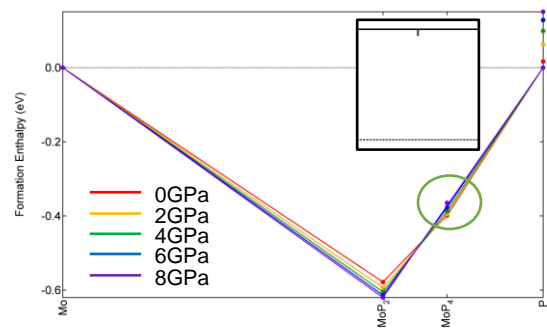


図2. MoP_2 と MoP_4 の高压下エンタルピー計算。

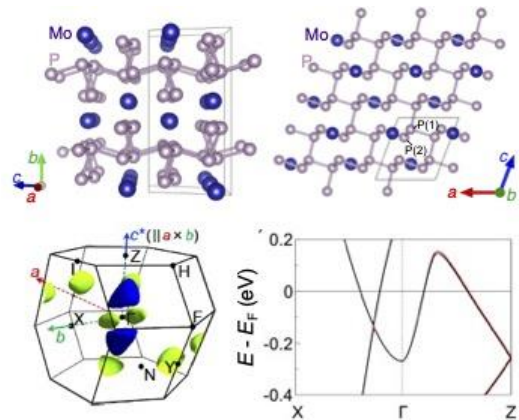


図3. MoP_4 の結晶構造とバンド構造。

キーワード：

高压合成、第一原理計算、マテリアルズインフォマティクス、リン化合物

研究経費（R3年度）の内訳

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
0円	17,100円	0円	0円	1,065,900円	1,083,000円

共同研究者等

(1) 共同研究者（氏名・所属）

Jose A. Flores Livas Sapienza University of Rome

(2) 研究協力者（氏名・所属・学年（学生の場合））

メイヨー アレックス浩 東京大学工学部 博士3年

高橋 英史 大阪大学基礎工学研究科 助教

M. S. Bahramy マンチェスター大学 講師

発表論文等（令和4年3月31日現在）

〔雑誌論文〕

“Magnetic generation and switching of topological quantum phases in a trivial semimetal α -EuP₃”

A. H. Mayo, H. Takahashi, M. S. Bahramy, A. Nomoto, H. Sakai, S. Ishiwata

Phys. Rev. X **12**, 011033 (2022)

“High-Pressure Synthesis of a Massive and Non-Symmorphic Dirac Semimetal Candidate MoP₄”

A. H. Mayo, J. A. Richards, H. Takahashi, S. Ishiwata

J. Phys. Soc. Jpn. **90**, 123704 (2021) [Selected as Editors' Choice]

"High-pressure synthesis of Ba₂RhO₄, a rhodate analog of the layered perovskite Sr-ruthenate"

I. Kurata, José A. Flores-Livas, H. Sugimoto, **H. Takahashi**, H. Sagayama, Y. Yamasaki, T. Nomoto, R.

Arita, S. Ishiwata, Phys. Rev. Mater. **5**, 015001 (2021)

〔著書〕 なし

〔学会発表〕

「層状ディラック半金属候補物質 MoP₄ の高圧合成及び磁気輸送特性」

メイヨー アレックス浩, リチャーズ ジョンアレクサンダー, 高橋英史, 石渡晋太郎

日本物理学会 第77回年次大会、2022年3月15日、オンライン

「The electronic states of layered phosphides EuP₃ and SrP₃ studied by ARPES」

万宇軒, 石渡晋太郎, 近藤猛他

日本物理学会 第77回年次大会、2022年3月15日、オンライン

「第一原理計算を活用した準安定な新規 A サイト秩序ペロブスカイト型鉄酸化物の高圧合成」

小野瀬雅穂, 高橋英史, 佐賀山基, 山崎裕一, 石渡晋太郎

日本物理学会 第77回年次大会、2022年3月15日、オンライン

「磁性リン化合物 EuP₃ の熱電物性」

メイヨー アレックス浩, 高橋英史, 石渡晋太郎

日本物理学会 2021 年秋季大会、2021 年 9 月 23 日、オンライン

外部資金獲得状況・申請状況

本研究内容を発展させ、「準安定スピントロニクス材料の戦略的高圧合成」という題目で科研費の基盤研究(A) 2022-2024 年度に採択された。

参考となるHP等

研究室 HP : <https://qm.mp.es.osaka-u.ac.jp/>