

合理的設計・高機能化に適したリン系ディラック電子材料の発見

[1] 要旨

ポストグラフェン材料として注目される黒リン由来の層状構造を持つ MoP_4 の単結晶及び多結晶試料の高圧合成に成功した。多結晶試料において、低温で大きな正の磁気抵抗効果と負のゼーベック係数が観測され、高移動度の伝導電子を有する半金属的な性質が示された。こうした輸送特性と整合して、フェルミ準位近傍に Mo の d 軌道とリンの p 軌道からなるディラック的バンド分散が存在することが、第一原理計算から明らかになった。本研究は、構造-機能相関に基づく戦略的トポロジカル物質の能動的な設計に適したディラック電子材料としてのリン系ジントル化合物の開拓や、黒リン系材料の高機能化に繋がることが期待される。

[2] 本文

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、トポロジカルなバンド構造に起因して、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、線形分散で特徴付けられる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、このような関係を探索できる理想的な系は報告されていなかった。

最近、大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻のメンバーを中心とする研究グループは、黒リン由来の層状構造を有するリン系ジントル化合物 MoP_4 の単結晶と多結晶の高圧合成に成功し、この系が新規トポロジカル半金属を探索するためのプラットフォームとして有望であることを見いだした。超高压下で得られた高品質な多結晶試料において、低温で非自明に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ー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、JPSJ の 2021 年 12 月号に掲載された。

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、本研究で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。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(図1)。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ジントル化合物 MP_4 に着目し、リンポリアニオン層間に挿入する金属カチオン M^{2+} の価電子軌道とリンの p 軌道の混成を通じて、トポロジカルな電子構造を実空間ベースで生成・制御可能であることを見いだした。 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(図2)、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。

原論文(2021年11月19日公開済)

[High-Pressure Synthesis of a Massive and Non-Symmorphic Dirac Semimetal Candidate \$MoP_4\$](#)

Alex Hiro Mayo, Jon Alexander Richards, Hidefumi Takahashi, and Shintaro Ishiwata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 123704 (2021)

<情報提供　メイヨー　アレックス浩（大阪大学大学院基礎工学研究科）
石渡　晋太郎（大阪大学大学院基礎工学研究科）>

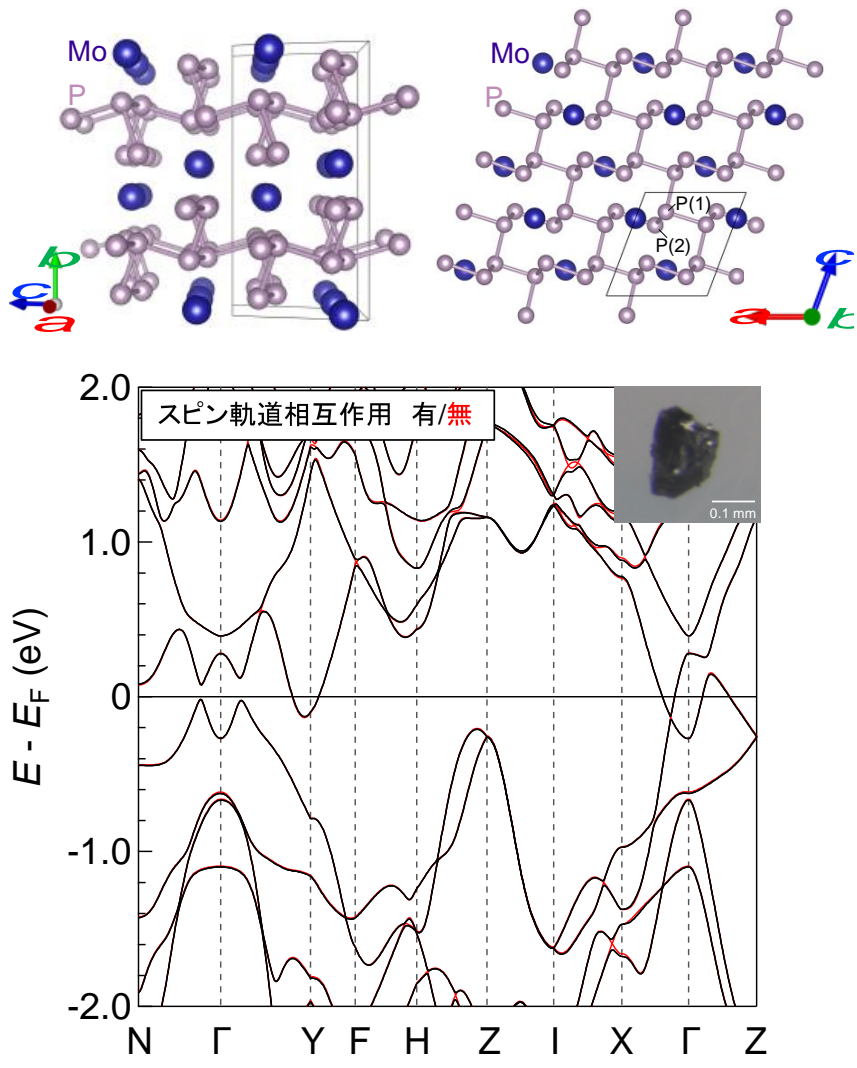


図 1 リン系層状ジントル化合物 MoP₄ の結晶構造 (上図) とバンド構造 (下図)。 Γ 点まわりにおいて価電子帯と伝導帯のバンド反転が実現している。第一原理計算は単結晶試料 (写真) から得られた構造パラメタを用いて行われた。

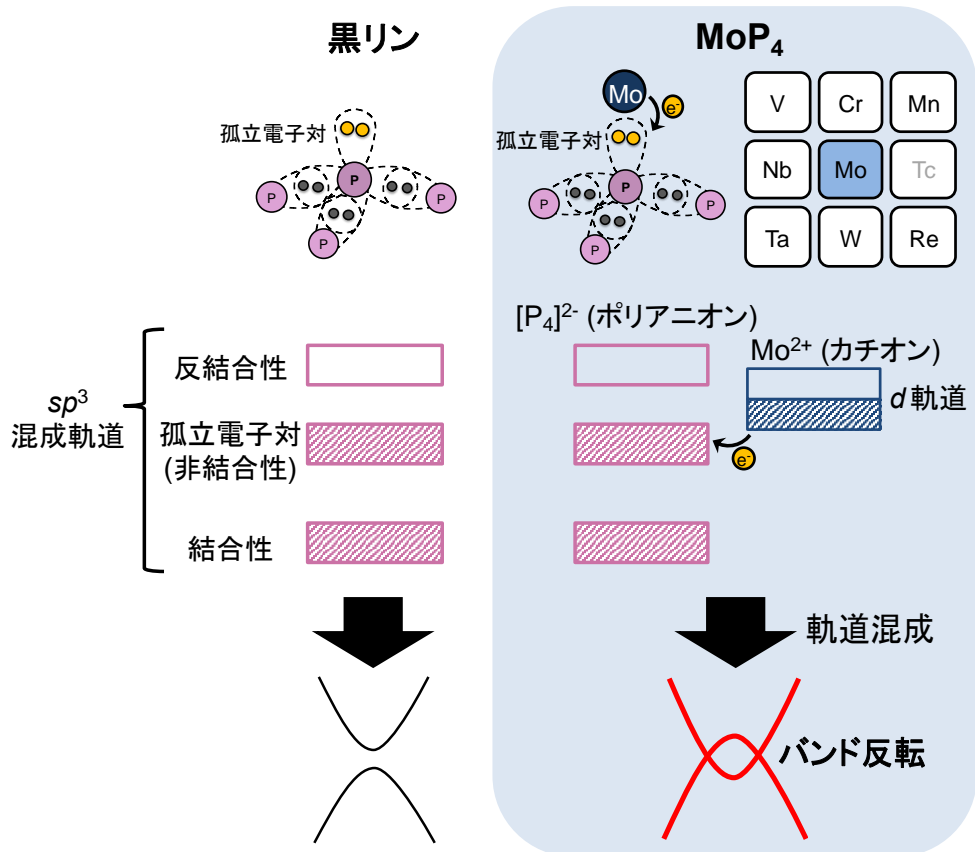


図 2 黒リン由来の構造に基づいたバンドエンジニアリングの模式図。黒リンは3つの共有結合と1つの孤立電子対を形成することによりオクテット則を満たし、半導体的なバンド構造を有する（左図）。MoP₄ においては、ポリアニオンのリン骨格が金属カチオンから電子を受け取ることで黒リンと類似した電子配置を形成し、さらにカチオン価電子軌道との混成を通じてバンドが反転したトポロジカル半金属状態が実現される（右図）。