

1. Pt₅P₂ 多結晶における熱電及び磁気輸送物性

2. 高圧合成によるラーベス相構造物質の超伝導体探索

メイヨー アレックス浩¹, Karolina Górnicka²

¹ 東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻

² Gdańsk Univ. of Technology, Dept. of Solid State Physics, Poland

要旨

1. 本課題ではリン化合物 Pt₅P₂ に着目し、輸送測定と DFT 計算から電気的性質を調査した。Pt₅P₂ は 1967 年に結晶構造の報告がされているが、詳細な物性は調べられていなかった。本研究では高純度の Pt₅P₂ 多結晶体の合成手法を確立し、さらに結晶性を制御した試料を得ることに成功した。得られた試料で磁気輸送測定を行ったところ、多結晶体であるにも関わらず~10³%にも及ぶ巨大な正の磁気抵抗が観測された。さらに磁気抵抗の値は結晶粒径に系統的に依存する傾向がみられた。

2. 本課題では Laves 相と呼ばれる金属間化合物相の高圧合成を行い、新規超伝導の探索を目指した。高圧合成で得られた試料の粉末 X 線回折パターンは常圧相の立方晶では指数付されなかったため高圧相への構造変化の兆候が見られたが、結晶性が悪く、磁化測定の限りでは超伝導も見られなかった。

本報告書では**課題 1.**の研究結果を中心に報告する。

著者紹介

メイヨー アレックス浩 :

東京大学物理工学専攻川崎研究室に所属。これまで大阪大学基礎工学研究科石渡研究室(2018 年度まで東京大学物理工学専攻)において高圧合成法を用いた新規磁性トポロジカル半金属の物質開拓及び磁気輸送測定を行ってきた。**課題 1.**では熱電測定、低磁場領域の磁気抵抗測定と電子状態計算、**課題 2.**では高圧合成と磁化測定を担当した。

Karolina Górnicka :

ポーランド・グダニスク工科大学 Tomasz Klimczuk 教授のグループに所属。これまで固相反応法、フラックス法、化学輸送法など多岐に渡る合成手法を用いて新物質開拓を行ってきた。**課題 1.**では Pt₅P₂ 多結晶試料の合成を担当し、また**課題 2.**の発案を行った。

研究背景と目的

1. 単体のリンには多くの同素体が存在することが知られており、分子性構造から 3 次元的な結晶構造まで多岐に渡る共有結合骨格を取りうる[1]。これらのうち黒リンは、高移動度の p 電子が伝導を担う狭ギャップ半導体として古くから研究され、最近圧力印加によってディラック半金属へのトポロジカル転移を示すことが報告されたほか[2]、申請者 1 らにより、黒リン由来の P 骨格に磁性を付与した α -EuP₃ でも磁性ワイル/線ノード半金属状態が実現される可能性が明らかになった[3]。こうした背景から、多彩な結晶構造・電子構造や輸送現象が発現する舞台としてリン化合物は注目に値する。本研究で着目する Pt₅P₂ は、1967 年に結晶構造の報告がされており[4]、Pt 八面体が占める骨格の間隙を埋める形で僅かにバックルした蜂の巣状の P 共有結合骨格を有することが知られている(Fig. 1.)。しかしながら、物性測定が可能な高純度試料を得るのが容易でなく、電子構造や輸送特性などの物理的な性質の探索はこれまで成されてこなかった。本研究では、高純度の Pt₅P₂ 多結晶試料を用いて熱電測定・磁気抵抗測定など輸送特性の精密測定、さらに電子状態の DFT 計算を行うことで、Pt₅P₂ の電気的性質を調査した。

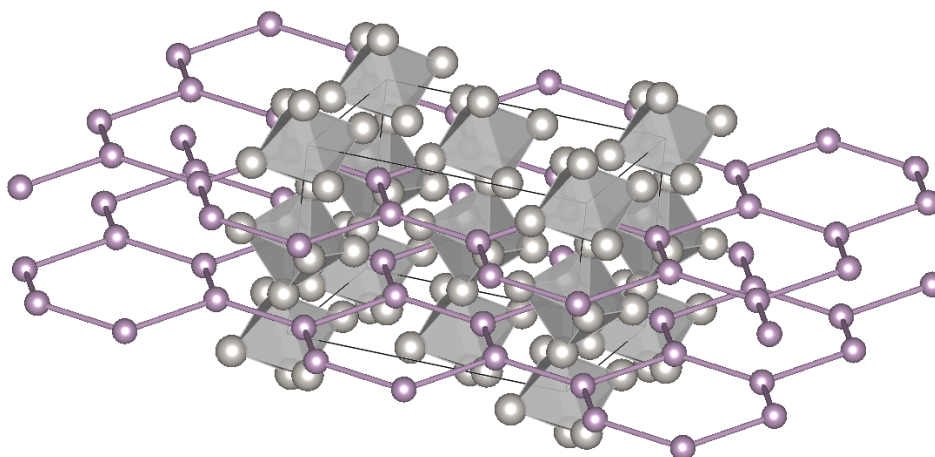


Fig. 1. Crystal structure of Pt₅P₂

2. 組成 AB₂ で表される Laves 相は金属間化合物の相の 1 つであり、多数の超伝導体を含む 1000 種類以上の極めて豊富な化合物が知られている。Laves 相には fcc C15-type の立方晶($Fd\bar{3}m$)、C14-type の六方晶($P6_3/mmc$)、そして複六方構造の C36-type 六方晶($P6_3/mmc$)という異なる結晶構造が存在し、圧力条件などによりこれらの構造の間で構造相転移が起こることが期待される。本研究課題では申請者 1 が原料から高压合成を行い、さらに、超伝導の発現についても探索を行った(未発表のため、具体的な物質名は伏せる)。

実験方法

Pt₃P₂ 多結晶試料は、化学量論比に従って秤量した原料を熔融または固相反応させることにより合成した。こうした反応法の違いの他にも、Pt 原料を変えることにより結晶性を制御した。磁気輸送特性はカンタム・デザイン社製 MPMS3 の抵抗測定オプションを用いて 4 端子法により測定した。ゼーベック係数は MPMS3 の抵抗測定オプションと自作のプロブを用いて定常法により測定した。電子構造計算は第一原理計算パッケージ Quantum ESPRESSO[5]及び FermiSurfer[6]を用いて行った。

Laves 相金属間化合物は高圧合成法により合成し、粉末 X 線回折により構造を評価した。また、MPMS3 を用いて磁化測定を行った。

結果と考察

1. 合成した試料のうち、最も結晶粒径の大きかった Pt₃P₂ 多結晶試料を用いた磁気抵抗及びゼーベック係数の温度依存性の測定結果を Fig. 2. に示す。一般に、結晶粒径の小さい多結晶体では粒界散乱の影響により磁気抵抗は小さくなることが期待されるが、本研究では 7 T の磁場下で 6000 % を超える巨大な正の磁気抵抗が観測された。同じ試料で測定したゼーベック係数は、絶対値が小さく、冷却の過程で符号反転を示しており、電子-正孔が共存する半金属に特徴的な振る舞いを示した。

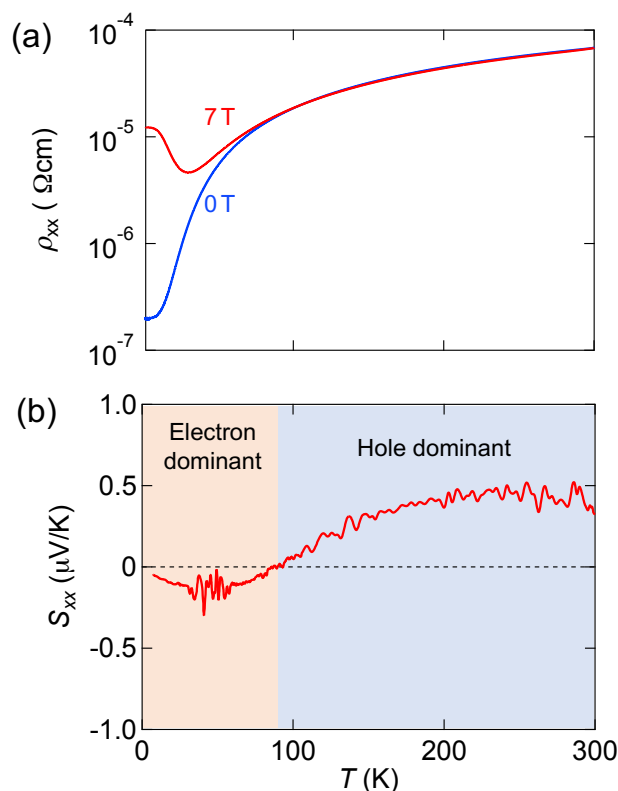


Fig. 2. Temperature dependences of the (a) resistivity and (b) Seebeck coefficient, respectively.

合成試料から得られたパラメーターを用いて電子状態計算を行った結果を Fig. 3(a), (b)に示す。Fig. 2.から想定されたように、電子・正孔のポケットが共存する電子構造が見られる。また、フェルミ面にはブリルアンゾーン内で閉じない「開いた軌道」が確認でき、これらはいずれも巨大な磁気抵抗に寄与すると考えられる。最後に、磁気輸送特性の試料依存性を Fig. 3(c)に示す。他の物質のデータは[7]に拠る。縦軸に磁場 9 T における磁気抵抗、横軸にゼロ磁場・最低温における電気伝導率をとる。Pt₅P₂ については計 5 試料のデータを示しており、Fig. 2.に示した試料を#A、最も結晶粒径が小さかった試料を#Bとして示す。5つの試料の磁気抵抗は結晶性の良さに対して系統的に増大していることがわかった。この振る舞いを説明する1つの可能性としては、移動度の系統的変化が考えられる。すなわち、理想的な半金属状態に近いほど、磁気抵抗は電子移動度と正孔移動度の積に比例して増大する傾向がある。本研究で得られた磁気抵抗は最低温における電気伝導率の約 1.7 乗に比例する結果が得られたことから、比較的この描像に近い可能性が考えられる。別の可能性としては、伝導キャリアの平均自由行程が結晶粒径サイズと同程度に達するような、バリステック伝導が実現している可能性も考えられる。

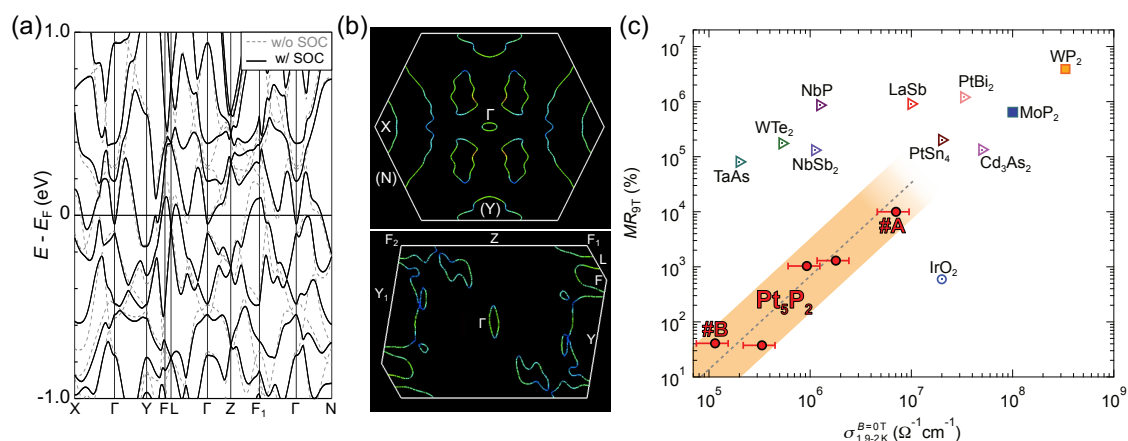


Fig. 3. (a) Band structure and (b) Cross sections of the Fermi surface.
(c) MR comparison among reported materials

2. Laves 相金属間化合物に関しては、高压合成後に粉末 X 線構造回折を行ったところ、ピークがブロードな回折パターンが得られた。この結果は結晶性が低いことを示唆しており、結晶構造をアサインすることはできなかった。得られた試料を用いて磁化測定を行ったところ、測定限界の 1.8 K までの温度範囲において超伝導は見られなかった。

今後の展望

Pt₅P₂ 試料において、多結晶体であるにも関わらず巨大な正の磁気抵抗が観測された他、結晶性の向上に伴い磁気抵抗も増大する振る舞いが得られた。Fig. 3(c)で比較している他の物質は単結晶試料の値である。Pt₅P₂単結晶体試料を合成することができれば、既存の物質の値を大きく超える巨大な磁気抵抗の観測が期待されるといえる。

謝辞

本研究の遂行にあたりご指導とご支援をいただいた指導教員の石渡晋太郎教授、ならびに Tomasz Klimczuk 教授に感謝いたします。副指導教員の川崎雅司教授には、本研究計画をご快諾いただいたことを感謝いたします。最後に、本自発融合研究の機会をいただいた MERIT プログラムに感謝いたします。

参考文献

- [1] J. A. Flores-Livas *et al.*, *Interplay between structure and superconductivity: Metastable phases of phosphorus under pressure*, Phys. Rev. Mat. **1**, 024802 (2017).
- [2] Z. J. Xiang *et al.*, *Pressure-Induced Electronic Transition in Black Phosphorus*, Phys. Rev. Lett. **115**, 186403 (2015).
- [3] A. H. Mayo *et al.*, *Magnetic generation and switching of topological quantum phases in a trivial semimetal*, arXiv:2103.13966 (2021)
- [4] E. Dahl, *The Crystal Structure of Pt₅P₂*, Acta Chem. Scand. **21**, 1131 (1967).
- [5] P. Gianozzi *et al.*, *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 395502 (2009)
- [6] M. Kawamura, *FermiSurfer: Fermi-surface viewer providing multiple representation schemes*, Comput. Phys. Commun. **239**, 197 (2019).
- [7] N. Kumar *et al.*, *Extremely high magnetoresistance and conductivity in the type-II Weyl semimetals WP₂ and MoP₂*, Nat. Comm. **8**, 1642 (2017)