

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03472

研究課題名(和文) 正方四角格子構造を有するトポロジカル半金属物質のバンドフィリング制御

研究課題名(英文) Band-filling control of topological semimetals having a 2D square lattice structure

研究代表者

近藤 隆祐 (KONDO, Ryusuke)

岡山大学・環境生命自然科学学域・准教授

研究者番号：60302824

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ZrSiS系トポロジカル半金属 R(Sb, Bi)Te (R:ランタノイド元素)に対して、その価数制御を制御する方法を開発・適用した。RSbTe系はノーダルラインの位置するエネルギー準位より上にフェルミ準位が有る場合、既報と同様に電荷密度波が形成されること、下に有る場合、正四角格子に扇形の歪み入った2倍周期構造を取ること、が見出された。スピン軌道相互作用が電子系にもたらす影響を明らかにする目的で作成されたRBiTe系は、組成域によって電荷密度波が形成されることを明らかにした。電荷密度波の波数の変化を追うことにより、本研究で開発した試料作製法は、精密な価数制御が出来ることが判明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

トポロジカル物質は、その内部にトポロジカルな電子構造に基づく仮想磁場を有する物質であり、次世代デバイスの基幹材料として期待され、開発が進められている。しかし、この性質を発現させるためには、仮想磁場を与える電子構造の付近にフェルミ準位を合わせることが必要となるが、この条件を自然に満たす物質は多くない。これまでにトポロジカルな電子構造をもつ物質は数多く報告されているが、実際にバルクとしてその性質を発現出来ていない物質が殆どである。本研究は、これに属する物質系でのトポロジカル物性の発現を目指すためには重要な実験技術である価数制御法を開発したものであり、学術的にも重要な意味を持つ。

研究成果の概要(英文)：A sample preparation method for the filling control of the Ln(Sb, Bi)Te system was developed and applied to the square-net topological semimetal system with Ln = La. In the LaSbTe system, charge density wave (CDW) phases were stabilized in the Te-rich region, as reported previously. In the Sb-rich region, however, an unreported crystal structure with double periodicity along its stacking axis was found. In this structure, the square lattice is deformed into a characteristic kite shape. In the LaBiTe system, which was developed to investigate the effect of spin-orbit coupling interaction, square net structures were preserved across the entire range of compositions for which single-crystalline samples were obtained. Additionally, CDW phases appeared in some of these samples. These results indicate that our method is suitable for precise filling control of the Ln(Sb, Bi)Te system.

研究分野：物性物理学

キーワード：トポロジカル半金属 正四角格子 価数制御 ディラック電子 価数制御 電荷密度波

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

多くのトポロジカル半金属 (TSM) 物質の伝導特性が報告されていたが、同一物質の複数のグループからの報告において、その結果が一致していないことが多々見られていた。本研究者は、その原因として試料の質に問題が潜んでいると考えた。

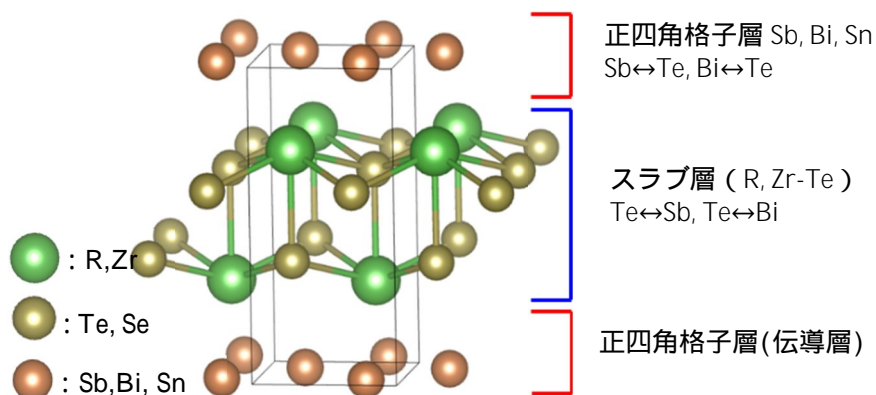
TSM 物質の大多数は、化学的気相輸送法 (CVT 法) で作成されることが多い。この方法は良質な試料を与えるとされているが、原料に昇華性の高いテルルやセレンといったカルコゲン元素を含む場合、作成した試料中に原子欠陥が出来、これがキャリアの供給源になることが知られている。これまで提案・報告された TSM 物質は昇華性の高い元素を含むものがほとんどであり、実際に測定・報告されている試料は、電子構造中のフェルミ準位が、測定者が期待している位置にない試料を測定している可能性が想像された。よって、それまでに為された報告は、測定対象物質中のディラック電子の伝導特性のみならず、対象物質の真の物性を明らかにしたとは言えないと考えた。

2. 研究の目的

本研究では、純良な試料一つを作成し、これを測定するのではなく、むしろ、連続的な価数制御を行った一連の試料を作成し、これを測定することで、対象試料中に存在するとされるディラック電子の伝導特性を明らかにする方法を選択した。対象物質として、 $ZrSiS$ 構造を持つ TSM 物質を選んだ。また、一般的に、この様な一連の物質群が作製できたことは、その上で発現している電子相同士の関係を明らかにできる物質群を“も”得たことを意味する。本研究の場合、TSM の電子構造を持つ物質において、その価数を制御して様々な電子相が載った相図が得られたならば、各相転移時に、その電子構造のもつトポロジカルな性質がどのように変化するかを研究するプラットフォームとして、その物質系を提案できるので、これも目標の一つとした。

3. 研究の方法

試料の作成法から検討を行い、原料とフラックスの各元素の溶融状態における電気陰性度とイオン化傾向を考慮したフラックス法を選択し、 $ZrSiS$ 構造(下図)を持つ TSM 物質 $R(Sb, Bi)Te$ (R : lanthanoid) と $ZrSn(Se, Te)$ の2つの系に適用した。この系は、図に示すような Sb, Bi もしくは Sn 原子からなる正四角格子層と $R-Te$ もしくは $Zr-(Se, Te)$ 原子からなるスラブ層が交互に積層した結晶構造を取っている。今回開発した試料作成方法のポイントは、対象試料の正四角格子層を形成する元素は両性金属原子であり、スラブ層を構成する元素は正イオンになりやすい元素 (R, Zr) と陰イオンになりやすい電気陰性度の大きい元素 (Se, Te) の組み合わせから構成されている点である。正四角格子層の構成元素とスラブ層のカルコゲン元素が互いに置き変える



$R(Sb, Bi)Te$ (R : lanthanoid) と $ZrSn(Se, Te)$ の結晶構造

ことができる系ならば、正イオンになりやすい元素と陰イオンになりやすい元素の仕込み組成比で精密な価数制御を行うことが出来ると期待した。作成した一連の試料は、研究期間中の液体ヘリウムの供給難のため、主に構造物性の観点から検討を進めた。

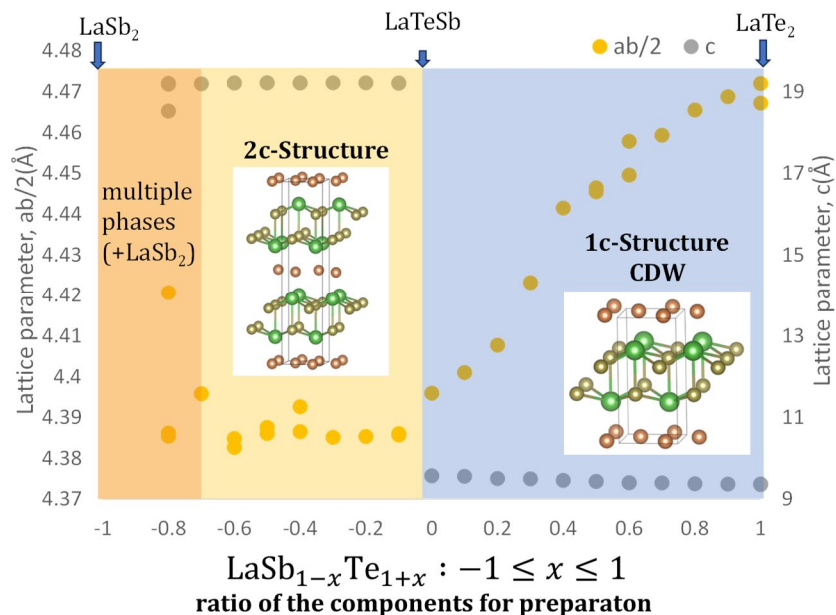
4. 研究成果

初年度は、ランタノイド元素の La を含む $\text{LaTe}(\text{Sb,Bi})$ 系の開発を、第二年度は、磁性を持つランタノイド元素を含む $\text{RTe}(\text{Sb,Bi})$ ($R = \text{Ce, Pr, Nd}$)系の開発を、第三年度は、 $\text{Zr Sn}(\text{Se, Te})$ 系の開発を行った。ここでは、今回得られた成果の最も基本的な特徴を備えている $\text{La}(\text{Sb,Bi})\text{Te}^*$ 系の価数制御の結果を中心に述べる。

試料作成を試みた結果、 $\text{LaSb}_{1-x}\text{Te}_{1+x}$ は $-1 \leq x \leq 1$ の全域で結晶作成に成功した。(下図) Te が多い $x \geq 0$ 領域では既報の通り CDW 相が確認され、また、試料作成の報告がない Sb が多い $x < 0$ 領域での結晶作成には初めて成功した。Te が多い $x \geq 0$ 領域で発現した CDW の超格子の位置から、 $a^* = 0.25 \sim 0$ の範囲で、CVT 法で作成した場合と比べて遥かに精密な CDW 波数の制御、即ち、系の価数制御ができることを明らかにした。一方、Sb が多い $x < 0$ 領域での連続的な結晶作成にも成功し、この領域での結晶構造が、四角格子に扇形の歪が生じ、積層軸方向に 2 倍周期をもつ構造となることを見出した。

この相図を古典的な構造相転移の観点から眺めると、 LaSbTe 系は高対称の空間群 ($P4/nmm$) をもつが、それから価数を変化させることで、Te-rich の組成では CDW を形成し、Sb-rich の組成では正四角格子に歪みが入ることで、それぞれ対称性を下げてその構造を安定化していると解釈できる。

また、スピン軌道相互作用が電子系にもたらす影響を明らかにする目的で、 $\text{LaSb}_{1-x}\text{Te}_{1+x}$ の正四角格子層の Sb をよりスピン軌道相互作用の強い Bi に置換した $\text{LaBi}_{1-x}\text{Te}_{1+x}$ の作成も行った。この物質は、研究開始時点には報告のない新物質であった。一連の試料を作成したところ、試料を作製した全域で、 LaSbTe で見出された 2 倍周期構造は見出されなかった。また、Te-rich な $0.05 < x < 0.1$ と Bi が多い $0.4 < x < 0.05$ で、電気抵抗の温度依存性に dip 状の異常が見出された。構造相転移の可能性を踏まえ、高エネ研の放射光を用いて、構造変化の可能性を探ったところ、電気抵抗に異常が見出された温度以下で超格子が見出され、CDW 相を持つことが明らかになった。



得られた試料の結晶構造を基にした第一原理計算の結果、LaSbTe と類似の電子構造を与えることが判明した。ただし、バンドの微妙な重なりの違いから、LaTeBi 系のフェルミ面は、シート状のフェルミ面をもつ LaSbTe 系とは異なり、小さなポケットから構成されていることが示唆された。このことは、今後、電気・磁気測定によって、ディラック電子の性質を見出す試みにとって、この系を積極的に選択する理由になると考えられる。

様々なランタノイド元素を用いて試料作成を行った結果、RSbTe 系は R=Y, La-Ho において、RBiTe 系は R=La-Nd において ZrSiS 型の結晶構造をもつ単結晶試料が得られることが分かった。RSbTe 系は、基本的に、LaSbTe 系の相図と同じ構成 – Te-rich では CDW 相を、Sb-rich では二倍周期構造 – を与えるが、その敷居となる組成は、ランタノイド元素 (R) の種類によって異なることが分かった。ランタノイド収縮を踏まえると、その敷居組成は、原子半径と強く関係していることが示唆される。

また、これらの系と同様に、Zr Sn (Se, Te)系についても価数制御を試みたが、こちらの方は、非常に狭い範囲でしか ZrSiS 構造の試料が得られなかった。現時点で、この理由は定かではないが、ZrSiS 系を劈開すると Zr-S スラブ層の中央で劈開することが先行研究から報告されており、即ち、スラブ層がそれほど強固でないことが一因と想像される。試料作製法を検討した時の前提条件である、正四角格子層の両性金属元素とスラブ層のカルコゲン元素が置き変えることで、精密な価数制御を行うという前提がうまく機能していないと考えられる。

最後に、本研究で開発・適用した試料作成法の課題について述べる。最近、LaBiTe 系について、光電子分光の実験が行われ、仕込み組成と実際に実現している組成の間に看過できないズレが有ることが示唆された。このことは、連続的な制御が出来る系については、“連続的”の部分についてはうまく機能するものの、その絶対値については、光電子分光等の他の実験によって検証する必要があることを示唆している。

*: ZrSiS 構造を持つ系は、広くは WHM と表記され、W と M がスラブ層を構成する元素、H が四角格子層を形成する元素で表記される。

その他

研究期間中の 2022 年頃初め頃から寒剤である液体ヘリウムの価格が高騰し、更に、これに追い打ちをかけるように、2023 年には、所属機関のヘリウム液化機の故障による供給停止という事態が生じた。これにより、研究期間中に作成した物質の低温物性測定は、ほとんど行うことが出来なかった。

事態の打開のため、2022 年度中盤から、GM 冷凍機を用いた低温測定装置の開発に踏み切った。この装置は、冷凍機のコールドヘッド (<4K) に気体ヘリウムを接触させて液化し、コールドヘッド直下の真空中に置かれたポットに溜め、これを外部のロータリーポンプによって、蒸発冷却することで、1.5K 以下の低温を作り出すというものである。最大の特徴は、使用したヘリウムを室温の外部貯蔵タンクに回収し再利用出来ること、即ち、実験時に追加のヘリウムガス/液体ヘリウムを用いることなく、低温実験を遂行することが出来る点である。

実際の制作・運用を行えるようになるまでに研究期間の後半分を要したが、最終的に、最低温度 1.35K、X 線用の電磁石と組み合わせて最高磁場 10T の電気磁気抵抗測定装置の開発を完了した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 齋藤竜聖
2. 発表標題 角度分解光電子分光によるノーダルライン半金属LaTe _{1+x} Bi _{1-x} のバンド分散
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------