

# ディラク電子由来のバルク性を持つ層状半金属の 特性向上と新物質探索

物質・材料研究機構 山浦一成

New Materials Research and Development of Layered Dirac Semimetals

Kazunari Yamaura

National Institute for Materials Science

ディラク半金属の候補物質が複数知られている  $\text{LnMnBi}_2$  や  $\text{LnMnSb}_2$  ( $\text{Ln}$  = アルカリ土類、希土類元素) の周辺・関連物質を探索した結果、高温高压合成法で  $\text{Sm}$  置換体 ( $\text{SmMnSb}_2$ ) の焼結体を得ることができた。その結晶構造や基礎的な性質を調査したところ、結晶構造は  $\text{YbMnBi}_2$  や  $\text{CaMnBi}_2$  と同型 [ $P4/nmm$ ;  $a = 4.2848(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.629(1) \text{ \AA}$ ] と思われたが、結晶構造パラメータの精密化には至らなかった。また、反強磁性的で金属伝導性を示すことなどが判明した。他の類似物質と比較すると、焼結体の値だが、磁気抵抗は低温 (2 K) でも 6% 程度とかなり小さいことが判明した。現在、さらに研究を進めている。

We have searched for related compounds of  $\text{LnMnBi}_2$  and  $\text{LnMnSb}_2$  ( $\text{Ln}$  = alkaline earth, rare earth element), for which multiple candidates for Dirac semimetal have been reported. We found the  $\text{Sm}$  substitution ( $\text{SmMnSb}_2$ ) can be achieved by a high-temperature and high-pressure method. Furthermore, we have investigated the crystal structure and fundamental physical properties of it; the crystal structure was likely the same type as  $\text{YbMnBi}_2$  and  $\text{CaMnBi}_2$  [ $P4/nmm$ ;  $a = 4.2848(4) \text{ \AA}$  and  $c = 10.629(1) \text{ \AA}$ ], but the crystal structure parameters have not been refined. In addition, it showed similar characteristics to other candidates such as antiferromagnetic and metallic conductivity, but its magnetoresistance was about 6% even at low temperature (2 K), which is considerably smaller than the magnetoresistance reported so far in the same materials category. Currently, we are conducting further research.

## 1.はじめに

グラフェン等の2次元電子物質の研究で飛躍的に進展したトポロジカル物質の研究が注目を集めている。理想的な場合、光速に近い速さと完全にスピン分極された、限りなく軽い価電子(ディラク電子)が物質の表面や端部に現れ、それらの特徴を積極的に利用すると量子技術や磁気センサー技術に革新をもたらす可能性がある<sup>2,3)</sup>。これらのディラク電子の特徴はグラフェンやトポロジカル絶縁体の表面や端部で観測されたが、近年のグローバルな研究の進展によって一部の層状半金属で表面や端部に限定されないバルク性も観測された(ディラク「物質」と呼ばれる理由)<sup>4)</sup>。このため、技術的メリットの拡大を期待できる。

しかし、常温特性が弱いことと、対象物質が少ないことが問題だった。例えば、磁気抵抗率が低温で600%に達するとの報告例もあるが、常温では実用レベルに至っていない

(<100%)<sup>8,9)</sup>。また、20 個程度がディラク物質と理論的に予見されているが、実験で検証されたものは限定的だ。

申請者らは、先行研究が集中した層状半金属  $\text{LnMnBi}_2$  や  $\text{LnMnSb}_2$  ( $\text{Ln}$  = アルカリ土類、希土類元素) の周辺・関連物質を探索して  $\text{Eu}$  置換体 ( $\text{EuMnSb}_2$ ) の合成に成功した(図 1 参照)<sup>1)</sup>。新規の類似物質として研究を進め、この物質系で初めてとなる負の磁気抵抗効果を観測するなど、質的な違いを明らかにした(表 1 参照)<sup>1)</sup>。この層状半金属の包括的な理解に貢献できると思われる。我々の報告後、 $\text{EuMnSb}_2$  の詳細について他の独立した研究グループも研究を進めた<sup>5,6)</sup>。

この提案課題では、ディラク電子由来のバルク性が顕著な層状半金属(例えば表 1 の物質群)の常温の磁気抵抗率を向上させること(目標の目安 :>100% 常温)、さらにディラク電子由来のバルク性を顕著に示す新物質を合成することを目標に周辺・関連物質の探索的研究を進めた。本課題の研究期間中に、新たな類似物質  $\text{SmMnSb}_2$  の合成に成功し、その基礎的性質について調査を進めた。この物質系  $\text{LnMnBi}_2$  や  $\text{LnMnSb}_2$  ( $\text{Ln}$  = アルカリ土類、希土類元素) では希土類については  $\text{Eu}$  と  $\text{Yb}$  しか合成例がないため、新たな研究の進展を期待できる。

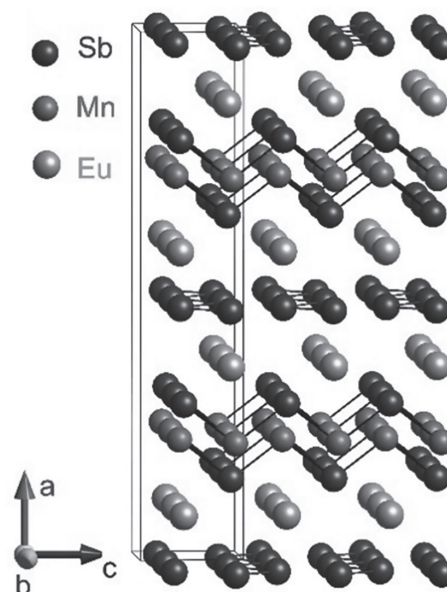


Fig. 1 Crystal structure of  $\text{EuMnSb}_2$ , revealing a stacking sequence of  $-\text{MnSb}/\text{Eu}/\text{Sb}/\text{Eu}/-$  ( $\sim 1$  nm in thickness).<sup>1)</sup> The Sb atoms form a zigzag chain net in a layer.

Table 1 Crystal structure and magnetoresistance of  $\text{AMnPn}_2$

| Compounds         | Space group | Magnetoresistance (%) | Effective mass ( $m_e$ ) <sup>a</sup> | Ref.        |
|-------------------|-------------|-----------------------|---------------------------------------|-------------|
| $\text{EuMnSb}_2$ | $Pnma$      | -95 (2 K, 90 kOe)     |                                       | 1, 5, 6)    |
| $\text{EuMnBi}_2$ | $I4/mmm$    | 600 (5 K, 120 kOe)    |                                       | 7, 4)       |
| $\text{YbMnBi}_2$ | $P4/nmm$    | 234 (2 K, 90 kOe)     |                                       | 8, 9)       |
| $\text{BaMnBi}_2$ | $I4/mmm$    | 300 (2 K, 120 kOe)    | 0.105                                 | 10, 11)     |
| $\text{BaMnSb}_2$ | $I4/mmm$    |                       | 0.052–0.058                           | 12, 13)     |
| $\text{SrMnBi}_2$ | $I4/mmm$    | 110 (2 K, 90 kOe)     | 0.29                                  | 14, 15)     |
| $\text{SrMnSb}_2$ | $Pnma$      | 135 (30 K, 160 kOe)   | 0.069                                 | 16–18)      |
| $\text{CaMnBi}_2$ | $P4/nmm$    | 44 (2 K, 90 kOe)      | 0.35                                  | 15, 19, 20) |

<sup>a</sup>  $m_e$ : mass of free electron

## 2.実験方法

### 2.1 高温高压合成

試料合成にはベルト型高压装置とマルチアンビル型高压装置を用いた。 $\text{SmMnSb}_2$  の合

成原料として樹状 Sm (ALFA AESAR, 99.9%)、粉末 Mn (NewMet Ltd, 99.9%)、粉末 Sb (レアメタリック, 99.99%) を使用した。試薬として購入した粉末 Mn は、事前に水素-アルゴン混合ガス中で、800°C で 18 時間熱処理した。その際、緑色の酸化マンガン (MnO) が表面部分に薄く顕在化したため目視で切削した。これらの原料をグローブボックス中で秤量・混合して、Ta 製カプセルに詰め、圧着によって密閉した。Ta カプセルと試料粉末の直接接触を避けるため、BN 製インナーを使用した。BN 製インナーは事前に真空中 1500°C、窒素ガス中 1900°C で熱処理を行った。

試料を詰めた Ta カプセルを試料圧力 3 GPa から 7.7 GPa、試料温度 1100°C から 1500°C の範囲で熱処理を行って最適な合成条件を探索した。その際、実験パラメーター (合成温度、圧力、化学組成) の関数として最終生成物の不純物量を予測するベイズ最適化の手法を用いた<sup>21)</sup>。この合成条件の範囲では 7.7 GPa、1200 °C が最適だった。高圧下での熱処理時間は 30 分に固定した。

## 2.2 磁化測定

合成直後のペレット試料の一部を使って、焼結体  $\text{SmMnSb}_2$  の磁気特性および電子輸送特性を評価した。試料の磁化率と磁化ループの測定にはカンタムデザイン社製の磁化特性測定装置 (MPMS)、また電気抵抗率と比熱の温度依存性の測定には同社製の物性測定装置 (PPMS) を使用した。測定温度範囲は 2 K から 400 K、最大印加磁場は 90 kOe だった。

## 3. 結果と考察

### 3.1 結晶構造

図 1 に類似物質である  $\text{EuMnSb}_2$  の結晶構造の模式図を参考として示す。本研究で合成した  $\text{SmMnSb}_2$  の最終的な結晶構造モデルはまだ決定されていないが、実験室系の粉末 X 線回折パターンの解析では (図 2)、空間群  $P4/nmm$  がその室温での結晶構造を表すのに最も適していると思われる。格子定数は  $a = 4.2848(4) \text{ \AA}$ 、 $c = 10.629(1) \text{ \AA}$  であった。この構造は  $\text{YbMnBi}_2$  や  $\text{CaMnBi}_2$  と同型であるが、表 1 に示した既存の  $\text{AMnSb}_2$  とは空間群が異なる。今後、放射光 X 線回折パターンを用いた解析、または単結晶 X 線パターンの詳細な解析等を通して明らかにする必要がある。

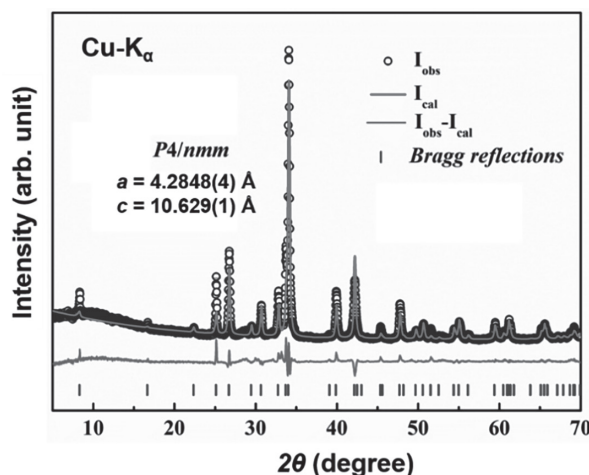


Fig. 2 XRD pattern of  $\text{SmMnSb}_2$  synthesized under a high-pressure condition at 7.7 GPa.

### 3.2 磁気特性

最初に、本研究で合成した  $\text{SmMnSb}_2$  の磁化率の温度変化について調査した。図3に  $\text{SmMnSb}_2$  の磁化率の温度依存性と磁場依存性を示す。外部磁場 70 kOe を印加して測定した結果を図3下部パネルに示す。低温側で小さな熱履歴を示すが、磁気転移を示唆する明瞭な変化は観測されなかった。室温近傍の 310 K で折れ曲がりが見られたため、他の類似物質の性質との比較した結果、おそらく、Mn の磁気モーメントがこの温度で反強磁性的に秩序化した可能性が高いと思われる。既存の  $\text{LnMnBi}_2$  と  $\text{LnMnSb}_2$  の Mn の磁気モーメントは Ln の種類にあまり依存せず、270 K から 310 K のほぼ一定の温度範囲内で秩序化することが報告されている。

次に外部磁場を 10 kOe に設定して同様に測定した(図3上部パネル)。低温で観測された熱履歴が拡大し、100 K 付近から現れていることが判明した。おそらく、Sm の磁気モーメントの秩序化に関係していると推測できるが、正確にはさらに調査を必要とする。なお、 $\text{EuMnSb}_2$  では Eu と Mn の磁気モーメントのそれぞれの秩序化温度は 21 (1) K と 350 (2) K であった<sup>1,5,6)</sup>。

図4で等温磁化過程の測定結果を重ねてプロットした。図中の挿入図は原点近傍の拡大図だ。 $\pm 10$  kOe の範囲で特徴的な磁気履歴を伴うステップが広い温度範囲で観測されたが、対応する磁化の大きさは  $0.1 \mu\text{B}/\text{f.u.}$  程度であり、Sm の 4f 電子と Mn の 3d 電子の磁気モーメントの大きさと比較するとかなり小さい。そのため、不純物の寄与も含めて注意深く検討する必要があるが、類似化合物  $\text{AMnSb}_2$  の磁气的性質から類推すると反強磁性的な性質を示している可能性が高い。

### 3.3 電気伝導性、低温比熱

$\text{SmMnSb}_2$  の電気抵抗率の測定結果を図5に示す。ゼロ磁場中(図5上部パネル)と 70 kOe の磁場中(図5下部パネル)で測定した。試料は焼結体であるため、粒径などの影響が強いと思われるが、全般として金属的な温度依存性を示し、電導性セラミックスの焼結

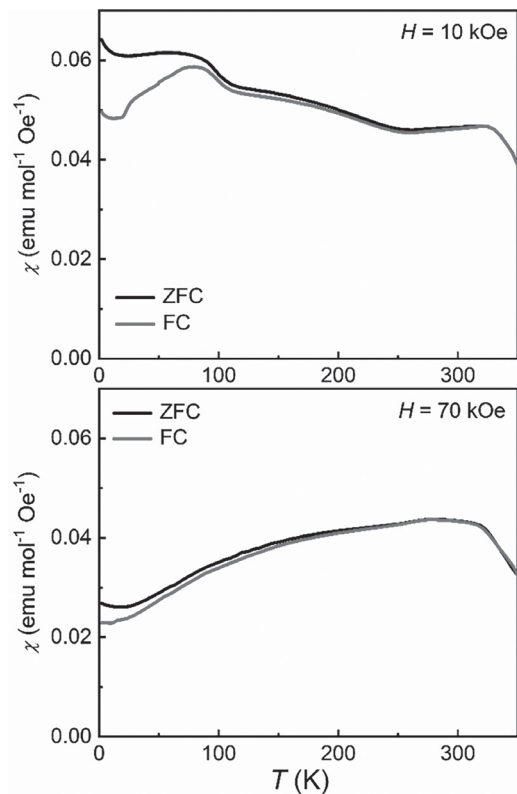


Fig. 3 Temperature and magnetic field dependencies of  $\chi$  of a polycrystalline  $\text{SmMnSb}_2$ , measured in zero-field cooling and field cooling conditions.

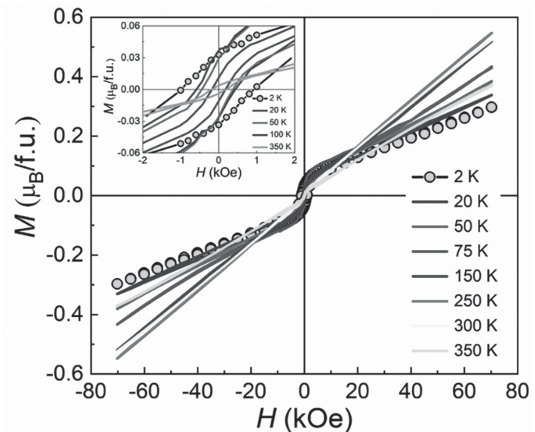


Fig. 4 Isothermal magnetizations of a polycrystalline  $\text{SmMnSb}_2$  measured at various temperatures. The inset is an expansion near the origin.

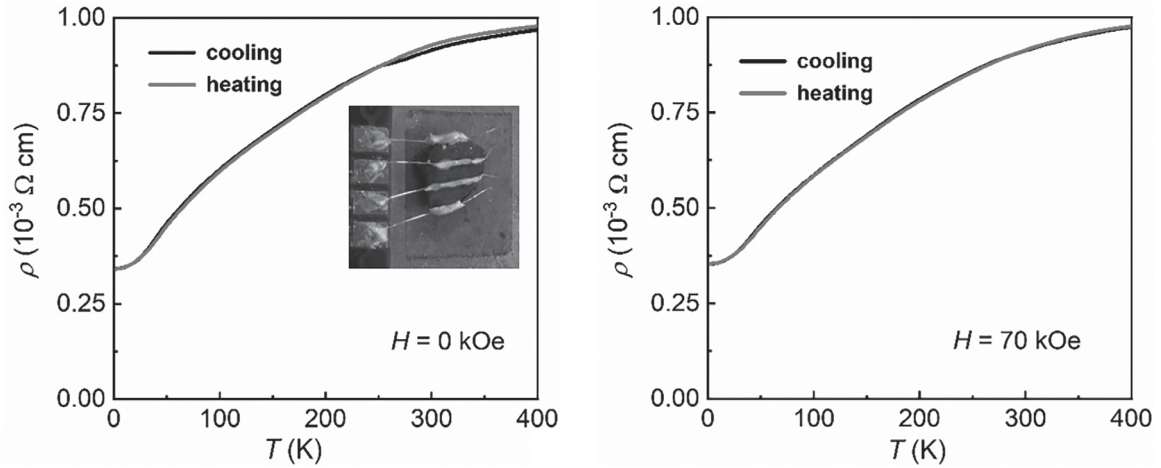


Fig. 5 Plots of temperature dependence of  $\rho$  of  $\text{SmMnSb}_2$  in various magnetic fields.

体の示す振舞いと定性的に合致する。室温の電気抵抗率は $\sim 1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ だが、正確な評価には単結晶を使用して測定する必要がある。基礎的な性質として伝導電子を伴う金属電導性を室温近傍から低温2Kまで保持していると思われる。また磁気転移との相関は明瞭に認められなかった。また電気抵抗率の磁場依存性は小さく、図6に磁気抵抗(MR)を各温度で測定した結果を示す。

磁気抵抗は低温側で最大6%程度の正の変化を示したが、50 Kを超える高温では2%程度の負の変化を示した。類似物質で観測された大きな磁気抵抗は低温でも観測されなかった。

図7に低温比熱を示す。18 K以下で磁場中(90 kOe)、ゼロ磁場中で測定した。測定結果を $C/T$ の $T^2$ 依存性で整理した。低温部分で立ち上がり認められるが、その起源については様々な可能性が考えられるため、解明するためにはさらに研究を深める必要がある。比較的直線で近似できる温度範囲のデータ点をデバイモデルに当てはめて解析した。その結果、電子比熱係数は $9(2) \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ であった。また、デバイ温度は $205.2(6) \text{ K}$ であった。これらの測定結果をさらに検討するためには、理論計算による電子状態を明らかにする必要がある。そのための共同研究を進める必要がある。

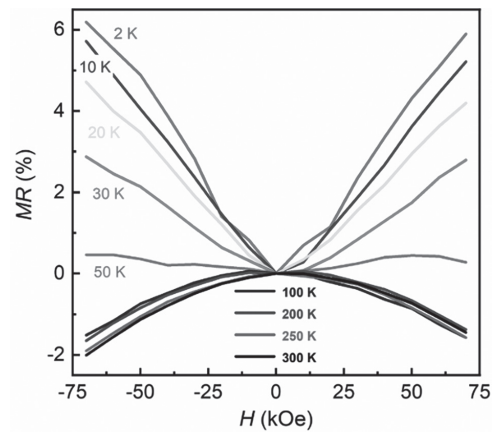


Fig. 6 MR of  $\text{SmMnSb}_2$  at various temperatures.

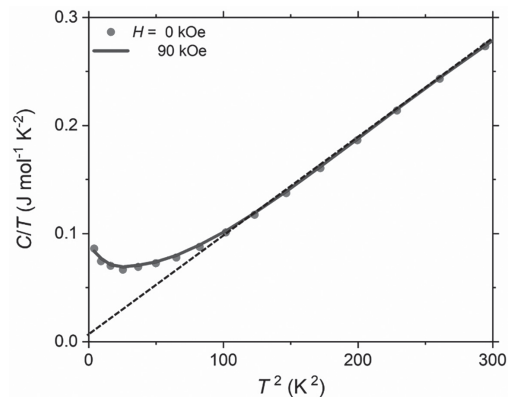


Fig. 7  $C/T$  vs.  $T^2$  curve of  $\text{SmMnSb}_2$  measured at low temperatures ( $2 < T < 17.3 \text{ K}$ ) with and without applying a magnetic field of 90 kOe. The fit to the lattice and electrons contributions by the approximate Debye model is shown as a dotted curve.

#### 4. 結論

これまで先行研究が集中した  $\text{LnMnBi}_2$  と  $\text{LnMnSb}_2$  ( $\text{Ln} = \text{アルカリ土類, 希土類元素}$ ) のシリーズに、新たに  $\text{SmMnSb}_2$  を追加した。これまで希土類については  $\text{Eu}$  と  $\text{Yb}$  しか合成されていなかったため、新たな進展を得たと考えている。詳細な調査がまだ終了していないため、論文には至っていないが、実験室系粉末 X 線回折パターンの解析結果から、室温での空間群は  $\text{YbMnBi}_2$  と  $\text{CaMnBi}_2$  と同じ  $P4/nmm$  である可能性が高い。第一原理的な電子状態計算が終了していないため、ディラク電子由来のバルク性の有無について判断できないが、室温から低温まで測定した磁気抵抗は、その絶対値が小さく、期待される顕著な振舞いは観測されなかった。 $\text{SmMnSb}_2$  はディラク状態からかなり離れている可能性が高い。今後もさらに  $\text{SmMnSb}_2$  と既存の物質系の研究を深め、ディラク電子由来のバルク性を持つ層状半金属のマテリアルデザインを明確にしたいと思う。

#### 5. 謝辞

本研究は平成 30 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行った。同助成会のご支援に心より感謝致します。

#### 6. 参考文献

- 1) C. Yi, S. Yang, M. Yang, L. Wang, Y. Matsushita, S. Miao, Y. Jiao, J. Cheng, Y. Li, K. Yamaura, Y. Shi and J. Luo, Phys. Rev. B **96**, 205103 (2017).
- 2) T. Ozawa and H. M. Price, Nature Reviews Physics **1**, 349 (2019).
- 3) Y. Tokura, K. Yasuda and A. Tsukazaki, Nature Reviews Physics **1**, 126 (2019).
- 4) H. Masuda, H. Sakai, M. Tokunaga, Y. Yamasaki, A. Miyake, J. Shiogai, S. Nakamura, S. Awaji, A. Tsukazaki, H. Nakao, Y. Murakami, T-h. Arima, Y. Tokura and S. Ishiwata, Science Advances **2**, e1501117 (2016).
- 5) J. R. Soh, P. Manuel, N. M. B. Schröter, C. J. Yi, F. Orlandi, Y. G. Shi, D. Prabhakaran and A. T. Boothroyd, Phys. Rev. B **100**, 174406 (2019).
- 6) D. Gong, S. Huang, F. Ye, X. Gui, J. Zhang, W. Xie and R. Jin, Phys. Rev. B **101**, 224422 (2020).
- 7) A. F. May, M. A. McGuire and B. C. Sales, Phys. Rev. B **90**, 075109 (2014).
- 8) S. Borisenko, D. Evtushinsky, Q. Gibson, A. Yaresko, K. Koepernik, T. Kim, M. Ali, J. van den Brink, M. Hoesch, A. Fedorov, E. Haubold, Y. Kushnirenko, I. Soldatov, R. Schäfer and R. J. Cava, Nat. Commun. **10**, 3424 (2019).
- 9) J.-R. Soh, H. Jacobsen, B. Ouladdiaf, A. Ivanov, A. Piovano, T. Tejsner, Z. Feng, H. Wang, H. Su, Y. Guo, Y. Shi and A. T. Boothroyd, Phys. Rev. B **100**, 144431 (2019).
- 10) L. Li, K. Wang, D. Graf, L. Wang, A. Wang and C. Petrovic, Phys. Rev. B **93**, 115141 (2016).
- 11) H. Ryu, S. Y. Park, L. Li, W. Ren, J. B. Neaton, C. Petrovic, C. Hwang and S.-K. Mo, Sci. Rep. **8**, 15322 (2018).
- 12) S. Huang, J. Kim, W. A. Shelton, E. W. Plummer and R. Jin, Proceedings of the National Academy of Sciences **114**, 6256 (2017).
- 13) H. Sakai, H. Fujimura, S. Sakuragi, M. Ochi, R. Kurihara, A. Miyake, M. Tokunaga, T.

- Kojima, D. Hashizume, T. Muro, K. Kuroda, T. Kondo, T. Kida, M. Hagiwara, K. Kuroki, M. Kondo, K. Tsuruda, H. Murakawa and N. Hanasaki, *Phys. Rev. B* **101**, 081104 (2020).
- 14) J. Park, G. Lee, F. Wolff-Fabris, Y. Y. Koh, M. J. Eom, Y. K. Kim, M. A. Farhan, Y. J. Jo, C. Kim, J. H. Shim and J. S. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 126402 (2011).
- 15) Y. Feng, Z. Wang, C. Chen, Y. Shi, Z. Xie, H. Yi, A. Liang, S. He, J. He, Y. Peng, X. Liu, Y. Liu, L. Zhao, G. Liu, X. Dong, J. Zhang, C. Chen, Z. Xu, X. Dai, Z. Fang and X. J. Zhou, *Sci. Rep.* **4**, 5385 (2014).
- 16) J. Ling, Y. Liu, Z. Jin, S. Huang, W. Wang, C. Zhang, X. Yuan, S. Liu, E. Zhang, C. Huang, R. Sankar, F.-C. Chou, Z. Xia and F. Xiu, *Chinese Physics B* **27**, 017504 (2018).
- 17) Y. Liu, T. Ma, L. Zhou, W. E. Straszheim, F. Islam, B. A. Jensen, W. Tian, T. Heitmann, R. A. Rosenberg, J. M. Wilde, B. Li, A. Kreyssig, A. I. Goldman, B. G. Ueland, R. J. McQueeney and D. Vaknin, *Phys. Rev. B* **99**, 054435 (2019).
- 18) J. S. You, I. Lee, E. S. Choi, Y. J. Jo, J. H. Shim and J. S. Kim, *Current Applied Physics* **19**, 230 (2019).
- 19) A. Wang, D. Graf, L. Wu, K. Wang, E. Bozin, Y. Zhu and C. Petrovic, *Phys. Rev. B* **94**, 125118 (2016).
- 20) A. Zhang, C. Liu, C. Yi, G. Zhao, T.-l. Xia, J. Ji, Y. Shi, R. Yu, X. Wang, C. Chen and Q. Zhang, *Nat. Commun.* **7**, 13833 (2016).
- 21) K. Terayama, K. Tsuda and R. Tamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 098001 (2019).