

平成 30 年 5 月 28 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13664

研究課題名(和文)ディラック電子をもつカルシウム3dバンド伝導体の熱電変換応用

研究課題名(英文)Dirac electron system with Ca 3d electrons as a high performance thermoelectric material

研究代表者

岡本 佳比古 (Okamoto, Yoshihiko)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90435636

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：固体中でディラック電子を実現する候補であるCa 3dバンド伝導体が、現在実用に供されている実用材料を超える高い熱電変換性能を実現する次世代の実用熱電変換材料として有望であるとの着想に基づき、ディラック電子系のCa化合物を中心として熱電変換材料の新材料探索を行った。それにより、ディラック電子系の逆ペロフスカイト酸化物Ca₃SnOと、一次元ディラック電子系Ta₄SiTe₄とNb₄SiTe₄が高い熱電変換性能を示すことを明らかにした。また、CaAgPとCaAgAsがラインノードディラック半金属を実現するための理想的な候補物質であることを実験的に明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We studied thermoelectric properties of candidate Dirac electron systems with Ca 3d electrons, which are expected to show high thermoelectric performances. We prepared polycrystalline samples of antiperovskite oxide Ca₃XO (X = Sn, Pb) and whisker crystals of one-dimensional Dirac electron system M₄SiTe₄ (M = Ta, Nb) and discovered that Ca₃SnO and M₄SiTe₄ show high thermoelectric performances. Ternary Ca pnictides CaAgP and CaAgAs are found to be promising candidates to realize ideal line-node Dirac semimetals.

研究分野：固体化学

キーワード：熱電変換 ディラック電子 Ca化合物

1. 研究開始当初の背景

熱電変換は、固体中の伝導電子が電荷だけでなく熱も運ぶ性質を利用した熱エネルギーと電気エネルギーの直接変換である。そうした機能をもつ材料を熱電変換材料と呼ぶ。我々の身の回りにあるわずかな温度差や廃熱を利用した環境発電・廃熱発電や、電子デバイスであるため性能を損なうことなく小型化可能であることを生かした局所冷却において幅広い実用が期待される。しかし、熱電変換の実用は現在、ペルチエ素子を利用した赤外線センサーの冷却や宇宙用電源といった特殊用途に留まっている。

熱電変換の幅広い実用を阻んでいるのは、従来の設計指針により開発された実用材料のエネルギー変換性能の低さである。既存の実用材料をはるかに超える高いエネルギー変換性能を示す新材料を開発できれば、熱電変換の幅広い実用が実現すると期待される。熱電変換の実用材料は重元素からなるナローギャップ半導体であり、1960年代に開発された Bi_2Te_3 系などの古典的な材料が現在も使用されている。これらを用いた発電モジュールのエネルギー変換効率は高々15%程度であり、他の実用技術と比べて低い。この設計指針では、重元素の利用により格子熱伝導率を低減し熱流出を防ぐことに重きが置かれ、電子の運び熱をいかに大きくし、熱起電力を増強するかというより本質的な視点が手薄である。研究代表者は、固体中でディラック電子を実現する候補である $\text{Ca}3d$ バンド伝導体が、従来材料を超える高い熱起電力を実現し、新しい実用材料となる可能性があるとの着想を得た。

2. 研究の目的

高いエネルギー変換性能をもつ熱電変換材料を、ディラック電子系の Ca 化合物を中心とする新材料探索により開発する。

Ca_3XO ($\text{X} = \text{Pb}, \text{Sn}$) や CaAgX ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) といった、Ca の $3d$ バンドと X の p バンドがフェルミエネルギーにおいて交差する Ca 化合物では、通常の半導体に現れる軌道混成ギャップの代わりに、ブリルアンゾーン内の複数の低対称点または線上でスピン軌道相互作用に起因する極めて小さいギャップが開く。この状況は、ディラック電子の観点から近年注目されている。しかし、研究代表者は、ゾーン内の複数の点で小さいバンドギャップが開く点に着目した。この状況では、通常の半導体に現れるバンドギャップと比較してバンド端付近の状態密度が大きくなると期待される。結果としてより大きな熱起電力が生じるため、従来材料を超える高い熱電変換性能が実現する可能性がある。Ca 系を中心とするディラック電子系に焦点をあてて集中的な材料探索・徹底的な組成制御を行うことにより、熱電変換の広範な実用に繋がるよう

な、高いエネルギー変換性能をもつ新材料を開発する。

3. 研究の方法

本課題では、高性能な熱電変換材料の開発を目指して、ディラック電子系の Ca 化合物を中心とする新材料開拓を、以下の(1)から(3)の計画に基づいて行った。

(1) 逆ペロフスカイト酸化物 Ca_3XO ($\text{X} = \text{Pb}, \text{Sn}$) 系の新材料開拓 Ca_3XO ($\text{X} = \text{Pb}, \text{Sn}$) は立方晶逆ペロフスカイト型の結晶構造をとり、フェルミエネルギー付近にディラック電子をもつことが理論計算により指摘された物質である[引用文献]。この結果を熱電変換材料の観点から眺めると、スピン軌道相互作用により非常に小さなギャップが開いたディラック点が第1ブリルアンゾーン内に6つ存在することから、大きな熱起電力を実現できる可能性がある。本物質系は合成が難しく、現状では実験研究を行っている研究グループに限られる。研究代表者は、Velden と Jansen が $\text{Ca}_3\text{GeO} \cdot \text{Ca}_3\text{SiO}$ の合成に適用した方法を参考にして[引用文献]。物性測定可能な $\text{Ca}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) および Ca_3SnO の焼結体試料を合成した。得られた試料を用いて各種の物性測定を行うことにより、熱電性能の評価し、熱電特性と電子状態の相関を議論した。

(2) 理想的なラインノードディラック半金属候補物質 CaAgX ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) は六方晶秩序 Fe_2P 型の結晶構造をとり、理論・実験ともに物性が未解明の物質であった。しかし、研究代表者・分担者らにより、ディラック点が波数空間で円を描くように繋がった「ラインノード」(ノーダルライン)をもつことが明らかになった[引用文献]。 CaAgX のラインノードの特徴として、フェルミエネルギー付近に存在すること、フェルミエネルギー付近には通常の分散をもつバンドが存在せず、ラインノードを形成するバンドだけが存在するという特徴をもつ。この点は、ラインノード系として実験が先行する ZrSiS などにはない本物質系ならではの特徴であり、ラインノードの存在をより直接的に反映する物性が現れると期待される。本課題では CaAgP および CaAgAs の多結晶・単結晶試料の合成に成功し、これらの試料を用いた各種の物性測定を行うことにより、熱電特性をはじめとするラインノード系の電子物性の解明を目指した。

(3) 一次元ディラック電子系 M_4SiTe_4 の熱電特性 M_4SiTe_4 ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$) は、 M_4SiTe_4 鎖が Te 原子間のファン・デル・ワールス結合により緩やかに結合した一次元的な結晶構造をもつ物質である。先行研究として、針状結晶を用いた電気抵抗率が報告されているが、熱電変換特性は不明であった[引用文献]。研究代表者は、元素置換によりキャリア数を制御した M_4SiTe_4 針状結晶を合成

し、熱起電力・電気抵抗率・熱伝導率を測定することで、本物質系が極めて高い熱電変換性能を有することを明らかにした。また、電子状態計算により、本物質系がフェルミ準位付近でバンド分散が交差するディラック電子系であり、ディラック点ではスピン軌道結合により小さいバンドギャップが開くことを見出した。

4. 研究成果

(1) 逆ペロフスカイト酸化物 Ca_3XO ($\text{X} = \text{Pb}, \text{Sn}$)系の新材料開拓 $\text{Ca}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$)および Ca_3SnO の焼結体試料の電気抵抗率と熱起電力の温度依存性を、図1に示す。全ての試料において電気抵抗率は温度の低下に伴い減少する金属的な振る舞いを示す。 Ca_3PbO および Ca_3SnO 焼結体試料の電気抵抗率の室温の値は数 $\text{m}\Omega\text{cm}$ 程度であり、Bi 置換によりその値は増大する。熱起電力は測定した全ての試料で正値をとり、正孔キャリアが主であることを示す。また、全ての試料において熱起電力は温度の低下に伴い減少し、金属的な電気抵抗率の温度依存性と同じまが合う。 Ca_3PbO の熱起電力は 290K で $22\ \mu\text{VK}^{-1}$ と通常の金属に見られる範囲だが、Bi 置換量の増大に伴い増大し、 $\text{Ca}_3\text{Pb}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{O}$ では 290K で $56\ \mu\text{VK}^{-1}$ を示す。一方、 Ca_3SnO は Pb 系よりはるかに大きな熱起電力を示し、 290K において $94\ \mu\text{VK}^{-1}$ に達する。これは金属としてはかなり大きな値であり、 Ca_3SnO が熱電変換材料として有望であることを示す。

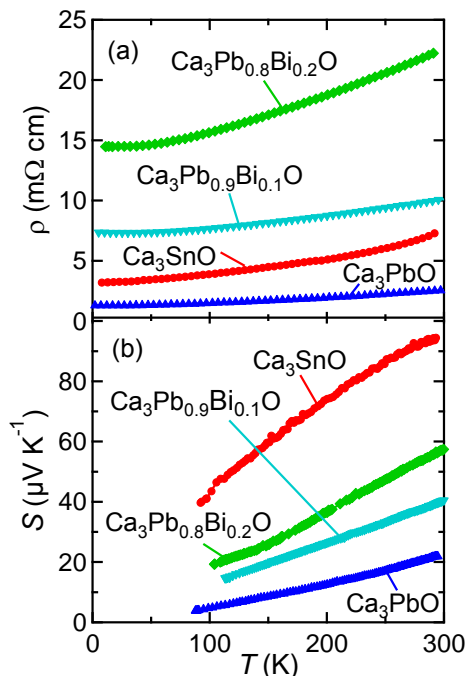


図1. $\text{Ca}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$)と Ca_3SnO 焼結体試料の電気抵抗率(a)と熱起電力(b)の温度依存性。

熱伝導率測定によると Ca_3SnO 焼結体試料の 290K の熱伝導率は $17\ \text{mWcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり、これらの物性値から計算される Ca_3SnO 焼結体試料の無次元性能指数 ZT [$= (\text{熱起電力})^2 \times \text{動作温度} / (\text{電気抵抗率} \times \text{熱伝導率})$] は 290K において 0.02 であり、既存の実用材料の水準である $ZT \sim 1$ と比べるとはるかに小さい。しかし、電気抵抗率において残留抵抗の寄与がかなり大きく、試料の結晶性や粒界の電気伝導性の改善により熱起電力に影響を与えることなく減少できると期待される。また、 Sr_3SnO との固溶体の形成により、電気伝導に影響を与えることなく格子の熱伝導率を低減できると期待される。これらの改善により、大幅な ZT の増大が予想される。

$\text{Ca}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) および Ca_3SnO の電子状態と熱電特性の関係を議論する。電気抵抗率、熱起電力、ホール抵抗、電子比熱係数の振る舞いから、測定した全ての試料において価電子帯の上端付近にフェルミエネルギーが存在すること、Pb サイトに対する Bi 置換は電子ドーピングとして作用することが明らかになった。熱電特性の観点から Ca_3PbO と Ca_3SnO を比べると、Sn 系は Pb 系よりも高い熱電性能を示す。電子比熱係数から、 Ca_3SnO のフェルミエネルギーにおける電子状態密度の傾きが Ca_3PbO と比べてより大きく、Sn 系が熱電変換材料としてより有望であることを支持する。 Ca_3SnO は、ホール係数から求めた正孔キャリア濃度が $n \sim 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ とかなり低キャリア密度の金属にしては大きな電子比熱係数を示す。この結果は、高い熱電性能をもたらす高い易動度と大きな有効質量が共存していることを示唆する。このような状況に、 Ca_3SnO におけるディラック電子をもたらす電子構造が重要な役割を果たしていれば興味深い。スピン軌道ギャップによりブリルアンゾーンの低対称点に小さなバンドギャップが開いたマッシュパなディラック電子系が、新しい熱電変換材料として有望であることを示唆する結果といえる。

(2) 理想的なラインノードディラック半金属候補物質 CaAgX 合成した CaAgAs と CaAgP の多結晶・単結晶試料の電気抵抗率の温度依存性を図2に示す。いずれの試料も温度減少とともに電気抵抗率が減少する金属的な振る舞いを示す。一方、 CaAgAs ・ CaAgP 単結晶の磁気抵抗は通常の金属の振る舞いと異なり、ラインノードの存在を反映している可能性がある。

CaAgX に存在する伝導キャリアの性質を明らかにするため、 CaAgAs ・ CaAgP 多結晶試料のホール係数を測定すると、両試料において正孔キャリアが支配的であることが明らかになった。 5K における正孔キャリア濃度はそれぞれ $7.5 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ 、 $2.5 \times 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ である。これは、金属としてはかなり小さい値である。電子状態計算とホール係数の結果を組み合わせることにより、両物質が、円環状に繋がったラインノードを反映した1つの

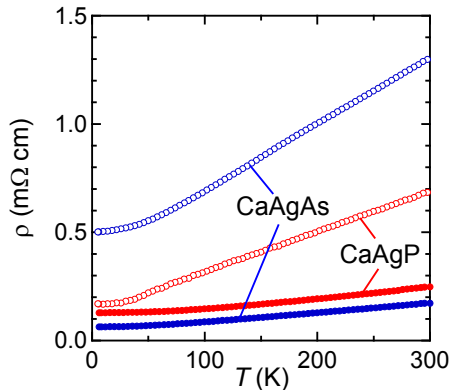


図2. CaAgAsとCaAgP多結晶試料・単結晶試料の電気抵抗率の温度依存性. 白抜き, 塗りつぶしたプロットはそれぞれ多結晶, 単結晶(*l/c*)のデータを示す.

リング・トーラス形状のフェルミ面をもつことが明らかになった。CaAgAsではCaAgPと比較してより細いトーラス形状をもつ。トーラス形状のフェルミ面は、CaAgAs単結晶を用いた角度分解光電子分光測定により直接観測された。このようなトーラス形状のフェルミ面において、例えば超伝導が実現すれば、トポロジカル超伝導の観点から興味深い。

本物質系の熱起電力は、CaAgAsの場合に室温付近で $20 \mu\text{V K}^{-1}$ 程度であり、熱電変換材料としてはかなり小さい値であった。今回合成した試料のキャリア密度が、熱電変換材料としてはかなり大きいことが影響していると考えられる。ラインノード系が熱電変換材料として有効かどうかを、本物質系を用いて判断するためには、今後、元素置換等によりキャリア数を制御することで熱電変換性能を最適化することが必要である。

(3) 一次元ディラック電子系 M_4SiTe_4 の熱電特性 図3に Ta_4SiTe_4 および置換体 $(\text{Ta}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{Si}(\text{Te}_{1-y}\text{Sb}_y)_4$ のウィスカー結晶の、電気抵抗率、熱起電力、出力因子 $[\text{熱起電力}^2/\text{電気抵抗率}]$ の温度依存性を示す。無置換の Ta_4SiTe_4 ウィスカー結晶は、100-200 Kで約 $2 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ の小さな電気抵抗率を示しながら、 $-400 \mu\text{V K}^{-1}$ におよぶ極めて大きな負の熱起電力を示す。これは $80 \mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$ と、実用材料の水準の約2倍に達する大きな出力因子を与える。大きな出力因子が得られる温度は、化学置換により約50 Kの極低温領域から室温付近まで幅広い範囲で制御でき、220-280 Kにおいて出力因子は最大で $170 \mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$ に達する。

Nb_4SiTe_4 とその置換体のウィスカー結晶も、 Ta_4SiTe_4 と同様に高い熱電変換性能を示す。出力因子は室温付近で最大 $70 \mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$ に達し、 Ta_4SiTe_4 系には劣るものの現在の実用材料の水準を超える。この結果は、 Bi_2Te_3 に対する Sb_2Te_3 や Bi_2Se_3 と同様に、 Ta_4SiTe_4 と Nb_4SiTe_4 を固溶体などの形で組み合わせた

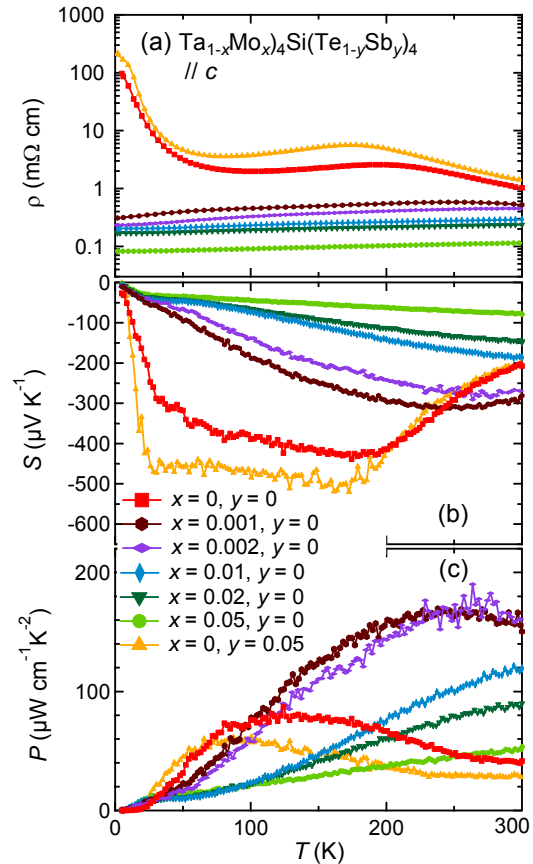


図3. Ta_4SiTe_4 、置換体 $(\text{Ta}_{1-x}\text{Mo}_x)_4\text{Si}(\text{Te}_{1-y}\text{Sb}_y)_4$ ウィスカー結晶の電気抵抗率(a)、熱起電力(b)、出力因子(c)の温度依存性。

熱電変換材料として使用できることを示す。本系が、これまで実現していない低温領域における熱電冷却や冷熱発電の材料として極めて有望であることを示唆する。

第一原理計算によると、 Ta_4SiTe_4 と Nb_4SiTe_4 は、一次元性の強い分散をもつ電子バンドがフェルミエネルギー付近で交差してディラック点を形成する、特徴的なバンド構造をもつ。スピン軌道結合を考慮すると、このディラック点において非常に小さなバンドギャップが開く。本系に現れる巨大な出力因子は、ディラック電子系に起因する非常に小さいバンドギャップと、一次元的な分散をもつバンドが一つの物質中に共存していることに起因していると考えられる。「ギャップが開いた一次元ディラック電子系」が次世代の熱電変換材料開発における強力な指針であることを示す。

<引用文献>

T. Kariyado and M. Ogata, Three-Dimensional Dirac Electrons at the Fermi Energy in Cubic Inverse Perovskites: Ca_3PbO and Its Family, Journal of the Physical Society of Japan **80**, 083704(1-4) (2011).

A. Velden and M. Jansen, Zur Kenntnis der inversen Perowskite M_3TO ($M = Ca, Sr, Yb; T = Si, Ge, Sn, Pb$), *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **630**, 234 (2004).

A. Yamakage, Y. Yamakawa, Y. Tanaka, and Y. Okamoto, Line-Node Dirac Semimetal and Topological Insulating Phase in Noncentrosymmetric Pnictides $CaAgX$ ($X = P, As$), *Journal of the Physical Society of Japan* **85**, 013708(1-4) (2016).

M. E. Badding, R. L. Gitzendanner, R. P. Ziebarth, and F. J. DiSalvo, Electrical and Magnetic Properties of Tantalum Silicon Telluride and Isostructural Compounds, *Materials Research Bulletin* **29**, 327-336 (1994).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計5件)

Y. Okamoto, T. Wada, Y. Yamakawa, T. Inohara, and K. Takenaka, Large Thermoelectric Power Factor in One-Dimensional Telluride Nb_4SiTe_4 and Substituted Compounds, *Applied Physics Letters* **112**, 173905(1-5) (2018), 査読有. DOI:10.1063/1.5023427

D. Takane, K. Nakayama, S. Souma, T. Wada, Y. Okamoto, K. Takenaka, Y. Yamakawa, A. Yamakage, T. Mitsuhashi, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Takahashi, and T. Sato, Observation of Dirac-Like Energy Band and Ring-Torus Fermi Surface Associated with the Nodal Line in Topological Insulator $CaAgAs$, *npj Quantum Materials* **3**, 1(1-6) (2018), 査読有. DOI: 10.1038/s41535-017-0074-z

T. Inohara, Y. Okamoto, Y. Yamakawa, A. Yamakage, and K. Takenaka, Large Thermoelectric Power Factor at Low Temperatures in One-Dimensional Telluride Ta_4SiTe_4 , *Applied Physics Letters* **110**, 183901(1-5) (2017), 査読有. DOI: 10.1063/1.4982623

Y. Okamoto, T. Inohara, A. Yamakage, Y. Yamakawa, and K. Takenaka, Low Carrier Density Metal Realized in Candidate Line-Node Dirac Semimetals $CaAgP$ and $CaAgAs$, *Journal of the Physical Society of Japan*, **85**, 123701(1-5) (2016), 査読有. DOI: 10.7566/JPSJ.85.123701

Y. Okamoto, A. Sakamaki, and K. Takenaka, Thermoelectric Properties of Antiperovskite Calcium Oxides Ca_3PbO and Ca_3SnO , *Journal of Applied Physics* **119**, 205106(1-5) (2016), 査読有. DOI: 10.1063/1.4952393

[学会発表](計11件)

岡本佳比古、低温で高い性能を示す1次元テルル化物 Ta_4SiTe_4 、ポスト新機能物質開発のための戦略会議、東京大学(東京都文京区)、2017年11月15日。

Y. Okamoto, T. Wada, Y. Yoshikawa, T. Inohara, Y. Yamakawa, A. Yamakage, and K. Takenaka, One-Dimensional Telluride Ta_4SiTe_4 as a High-Performance Thermoelectric Material, The 6th Toyota RIKEN International Workshop 2017, Nagoya, Nov. 11th, 2017.

岡本佳比古、井ノ原拓実、和田泰地、山川洋一、山影相、竹中康司、低温で高い熱電性能を示す1次元テルル化物 Ta_4SiTe_4 、日本物理学会2017年秋季大会、岩手大学(盛岡市)、2017年9月24日。

岡本佳比古、坂巻晃、竹中康司、ディラック電子系としての逆ペロフスカイト型酸化物 Ca_3AO ($A = Pb, Sn$)の物性、第2回ディラック電子系マルチフェロイクス研究会、名古屋大学(名古屋市)、2016年11月17日。

岡本佳比古、井ノ原拓実、山川洋一、山影相、竹中康司、秩序 Fe_2P 型構造をもつニクトゲン化合物の電子物性、物性研短期研究会「第1回固体化学フォーラム研究会」、東京大学物性研究所(柏市)、2016年6月14日。

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称: 熱電変換材料および熱電変換素子
発明者: 岡本佳比古、竹中康司、井ノ原拓実
和田泰地、吉川侑磨
権利者: 国立大学法人名古屋大学
種類: 特許
番号: 特願 2016-251335
出願年月日: 平成 28 年 12 月 26 日
国内外の別: 国内・国外 (PCT 出願)

6. 研究組織

(1)研究代表者

岡本 佳比古 (OKAMOTO, Yoshihiko)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 9 0 4 3 5 6 3 6

(2)研究分担者

山川 洋一 (YAMAKAWA, Youichi)
名古屋大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：60750312

山影 相 (YAMAKAGE, Ai)
名古屋大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：90750290