

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14371

研究課題名(和文)トポロジカル絶縁体中転位を利用した新規高性能熱電変換材料の開発

研究課題名(英文) Development of new high-performance thermoelectric conversion materials using dislocations in topological insulators

研究代表者

枝川 圭一 (Edagawa, Keiichi)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：20223654

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)：Bi-Sb単結晶を作製し、転位伝導発現の条件を満たすバーガース・ベクトルを持つ転位を塑性変形により高密度に導入した。電気抵抗測定の結果、転位の長手成分に沿って電気抵抗率の低下が観測された。電気抵抗率と導入した転位密度の関係から、この電気抵抗率の低下は転位伝導に起因するものと考えられると結論付けた。転位を導入した試料では熱伝導率のうち主にフォノン成分が減少し、これにより熱電変換性能指数が向上することがわかった。

また、Bi-Sbよりもバンドギャップが桁大きいトポロジカル絶縁体であるPb-(Bi,Sb)-Teについて、Bi,Sb組成比を調整することによりバルク絶縁性を向上させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：We experimentally investigated the theoretically predicted dislocation conduction in Bi-Sb topological insulator (TI). We grew single crystals of Bi-Sb by unidirectional solidification under a controlled temperature gradient. Then, we plastically deformed the crystals to introduce dislocations. High-density dislocations with the Burgers vector satisfying the conductivity condition were introduced, which were dominantly of the edge type. We performed conductivity measurements for undeformed and deformed samples. The results for the deformed samples in different orientations, parallel and perpendicular to the edge components of dislocations, showed excess conductivity due to dislocation conduction, which can be attributed to the formation of 1D propagating states along dislocations in the 3D TI.

We also fabricated Pb-(Bi,Sb)-Te TI crystals with various Sb molar ratios, and performed a systematic study of their transport properties. We succeeded in improving bulk insulation.

研究分野：材料科学

キーワード：トポロジカル絶縁体 転位 熱電変換材料 狭ギャップ半導体

1. 研究開始当初の背景

近年、エネルギー問題解決のため、高性能熱電変換材料の開発に対する社会的要請は、益々強くなってきている。一方、ここ数年来「トポロジカル絶縁体」とよばれる新しいタイプの物質が物性物理分野で大きな注目を集めている。これはバルク内部は絶縁体であるのに対し、表面が極めて高い伝導度の金属状態となるものである。最近、このような金属状態は表面だけではなく内部の転位に沿って生じ得ることが理論的に示された。これを使えば熱電変換材料の無次元性能指数 (ZT 値) を飛躍的に上げることができると期待されたと指摘されたが、未だに実験の報告はない。

2. 研究の目的

前項のような背景で、本研究では、以下の(1)、(2)を目的とした。

(1) 通常トポロジカル絶縁体の表面にできる高伝導な金属状態が内部の転位に沿って実現するという理論的な予想を世界で初めて実験的に検証すること

(2) これを利用して従来材料の性能をはるかに上回る $ZT = 3.5$ の熱電変換材料を実現すること

3. 研究の方法

3次元トポロジカル絶縁体の中でも転位に沿って特殊な金属状態が発現し得る物質である Bi-Sb と Pb-(Bi,Sb)-Te を用い、以下の実験を行った。

- i) **単結晶作製**
- ii) **転位の導入**
- iii) **転位の型および転位組織の評価**
- iv) **転位伝導の評価**
- v) **熱電特性の評価**

4. 研究成果

i) **単結晶作製**

Bi-Sb ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$) は Sb 組成が $0.07 < x < 0.22$ の範囲でトポロジカル絶縁体となる。3次元トポロジカル絶縁体の中でも、転位に沿って特殊な金属状態が発現し得る数少ない物質である。一方向凝固により単結晶を作製した。さらにポストアニールを施し、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) により組成分析を行った。その結果、Sb 組成 $x \approx 0.15$ の数 mm^3 にわたって組成が均一な単結晶を得られていることを確認した[1]。

また、Bi-Sb よりもバンドギャップが一桁大きいトポロジカル絶縁体である Pb-(Bi,Sb)-Te ($\text{Pb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$) についても、単結晶作製に取り組んだ。Pb-(Bi,Sb)-Te は Bi-Sb と同じく、転位に沿って特殊な金属状態が発現し得る数少ないトポロジカル絶縁体の一つである。結晶作製時に Bi,Sb 組成比を調整してバルクの絶縁性を上げることを試みた。

Pb-(Bi,Sb)-Te は、ブリッジマン法により結晶を作製し、粉末 X 線回折法、EPMA により相の同定を行った。図 1 に得られたロッドの模式図を示す。図 2 に EPMA の Pb-M α 線を用いた元素マッピングの結果を示す。図 2(a)-(c) 中のスケールバーは 500 μm を示す。結晶成長方向に沿った EPMA 定量分析、元素マッピングの結果、成長開始点付近の(bottom)領域では PbTe と $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$ 、末端(top)領域では $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ と $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$ が共存しており、中間(middle)領域は $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$ 単相となっていることがわかった。この結果は、PbTe-Sb $_2$ Te $_3$ 擬二元系状態図から類推される以下のような凝固過程から理解することができる。

PbTe の晶出

$\text{PbTe} \rightarrow \text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$ の包晶反応

$\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$ 単相の晶出

$\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4 + (\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ の共晶反応

以上の結果から、 $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$ 単相はロッドの middle 領域から得られることがわかった。

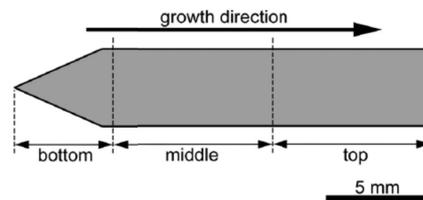


図 1 Pb-(Bi,Sb)-Te のロッドの模式図

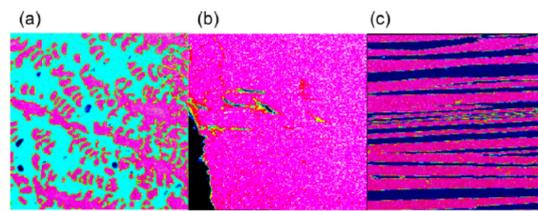


図 2 (a)bottom 領域、(b)middle 領域、(c)top 領域の EPMA の Pb 元素マッピング

そこで、作製したロッドの middle 領域から数 mm サイズの薄片を切り出し、物理定数測定装置 (PPMS) を用いた四端子法により 2 - 300 K の温度範囲で電気伝導測定を行い、バルクの絶縁性を評価した。PPMS は東京大学低温センターの共同利用装置を使用した。図 3 に $x = 0.6 - 0.8$ の範囲で Bi,Sb 組成比の異なる Pb-(Bi,Sb)-Te の、電気抵抗率の温度依存性を示す。 $x = 0.79 - 0.8$ の試料では温度降下にもない抵抗率が増加する絶縁体的な振る舞いを示した。図 4 に Sb 組成 x に対する 2 K での抵抗率の測定結果を示す。図 4 中、ホール効果測定により求めたキャリアタイプも示す。青点は n 型、赤点は p 型である。キャリアタイプは Sb 組成 $x = 0$ で n 型、 $x = 1.0$ で p 型であった。 $x = 0.8$ 付近で n-p 転換が起こることが示された。この組成付近で組成を細かく振ることにより、2 K で 0.2 Ωcm の電

気抵抗率をもつ高絶縁性試料の作製に成功した。また、低温域の伝導メカニズムを理解するために磁気抵抗を測定した。その結果、2 - 80 K の温度範囲で、磁場 4 T 付近までは正の磁気抵抗、それより高磁場では負の磁気抵抗が観測された。これはバルク三次元電子の弱反局在・弱局在理論でよく説明できることを示した[2]。

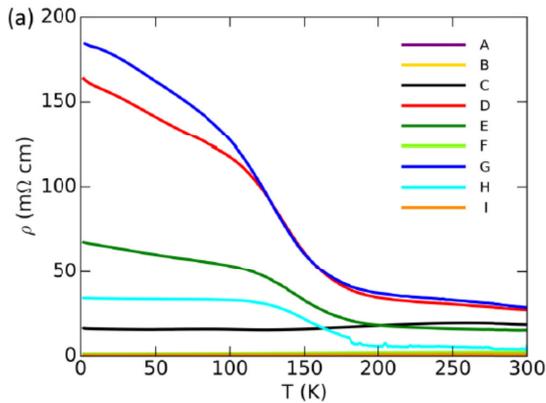


図 3 Sb 組成 $x = 0.6 - 0.8$ の Pb-(Bi,Sb)-Te 単相試料の電気抵抗率の温度依存性

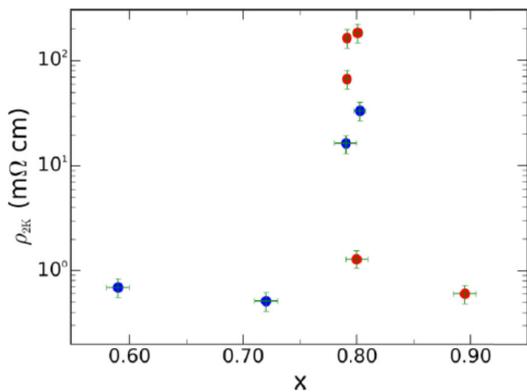


図 4 Sb 組成 x に対する 2 K での抵抗率。青点、赤点は、それぞれ、ホール効果測定により求めたキャリアタイプが n 型、p 型であることを示す。

ii) 転位の導入

Bi-Sb は菱面体構造を有する。同じ結晶構造を有する Bi において、主すべり系 $(111)\langle 1\bar{1}0 \rangle$ の活性化を抑制することができれば、 $\{011\}\langle 100 \rangle$ のすべり系が起こることが知られている。 $(111)\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 系、 $\{011\}\langle 100 \rangle$ 系のすべりにより導入される転位のバーガス・ベクトルはそれぞれ $b=[1\bar{1}0]$ 、 $b=[100]$ である。このうち $b=[1\bar{1}0]$ は転位に沿った金属状態出現の条件を満たさないが、 $b=[100]$ は条件を満たす。そこで、 $b=[100]$ を持つ転位を高密度に導入するために、圧縮塑性変形を施した。圧縮塑性変形の際の試料と圧縮軸の方位関係を図 5 に示す[1]。[111] 軸を圧縮軸にとると、主すべり系に対するシュミット因子はゼ

ロとなり、主すべり系は活性化されない。このとき $\{011\}\langle 100 \rangle$ 系に対するシュミット因子は 0.46 となり、3 つの等価なすべり、すなわち、 $(011)[100]$ 、 $(101)[010]$ 、 $(110)[001]$ が活性化される。このうち単一のすべり系 $(011)[100]$ を優先的に活性化させるために、圧縮軸は図 5(b) 中 A(黒丸)で示すように、 $[111]$ 軸から約 3° $[\bar{1}11]$ 方向に傾斜した方向とした。

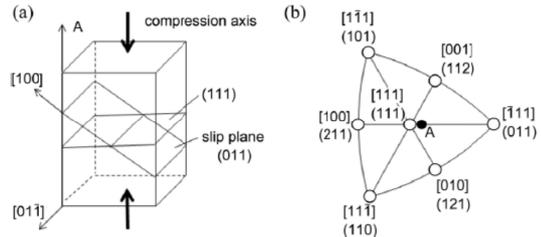


図 5 (a) 圧縮塑性変形の際の試料と圧縮軸の方位関係。(b) 菱面体 Bi-Sb 結晶のステレオ投影図。A は圧縮軸方向。

iii) 転位の型および転位組織の評価

変形後の Bi-Sb 試料の (111) 面の光学顕微鏡観察の結果、 $[01\bar{1}]$ 方向に沿ったすべり帯が観察された。これは $(011)[100]$ すべりにより形成されたものと考えられる。変形により導入した転位の密度とバーガス・ベクトルを調べるために透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行った[1]。 $g \cdot b$ 解析の結果、導入された転位のバーガス・ベクトルは $b=[100]$ であることがわかった。また、転位はループ状で、らせん成分より刃状成分が長いことが確認された。図 6 に変形後 (111) 面に沿って切り出した試料の TEM 明視野像を示す。主に $[01\bar{1}]$ 方向に沿った転位が観察された。これは $(011)[100]$ すべりにより導入された転位ループで、刃状成分が長くなっていることが確認できる。TEM 観察の結果、変形により導入された転位の密度は、変形量 38% で $10^{10-11} \text{ cm}^{-2}$ であると見積もられた。

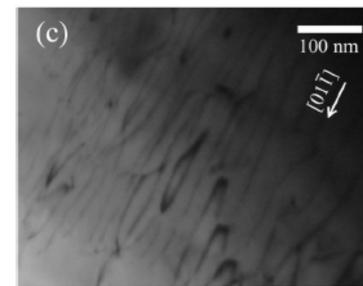


図 6 変形後 (111) 面に沿って切り出した試料の TEM 明視野像

iv) 転位伝導の評価

PPMS により 2 - 300 K の温度範囲で Bi-Sb の電気抵抗を測定した[1]。図 7 に電気抵抗の温度依存性を示す。図 7 (a) は変形前の試料について直線四端子法で測定した結果で、左側

の縦軸は抵抗率、右側の縦軸は室温の抵抗率で規格化した抵抗率を表している。室温での抵抗率は $0.26 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ であった。100 K 付近から、温度が低下するにつれて抵抗率が増加し、2 K では室温での抵抗率の約 28 倍に相当する $7.3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ に達した。図 7 (b) は変形後の試料についての測定結果について、室温の抵抗率で規格化した抵抗率を示す。変形後の試料については、図 7 (b) 中に示す 4 点 A-D に端子付けし、正方四端子法で測定した。A-B 方向と C-D 方向が $[01\bar{1}]$ 方向、すなわち変形により導入した転位の刃状成分に平行となるようにした。ここでは、A-B 間に流れる電流を I_{AB} 、C-D 間の電圧を V_{CD} とし、刃状転位に平行な抵抗を $R_{\parallel} \equiv V_{CD}/I_{AB}$ と定義した。同様に、刃状転位に垂直な抵抗を $R_{\perp} \equiv V_{AC}/I_{BD}$ と定義した。50 K 以下で顕著な異方性が現われ、 R_{\parallel} が大きく低下した。なお、塑性変形の影響として、100 K 付近での抵抗率の微小な増加も見られた。これは、塑性変形により移動度端が導入され、実効的なバンドギャップが大きくなったためであると考えられる。Landauer-Büttiker 公式を用いて見積もった転位伝導の非弾性散乱長と、TEM 観察により見積もった転位密度から、電気伝導測定試料中の転位の抵抗率を概算した。その結果、図 7 (b) で見られた R_{\parallel} の低下は転位伝導によるものと解釈できることを示した[1]。

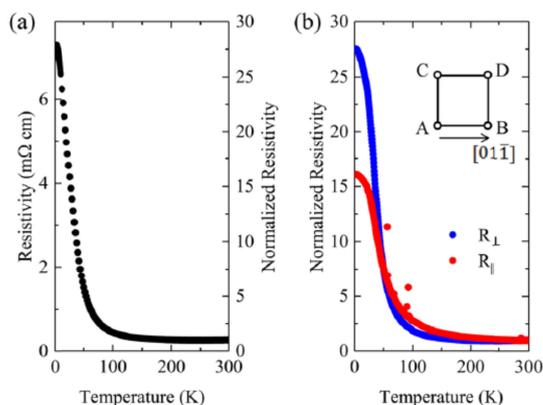


図 7 (a)変形前、(b)変形後の試料の電気抵抗の温度依存性

v) 熱電特性の評価

Bi-Sb 試料に対し、PPMS のサーマルトランスポートオプションを用い、2 - 300 K の温度範囲で熱伝導率(κ)、ゼーベック係数(S)、電気伝導率(σ)の測定を行い、 ZT 値の評価を行った。ここで、 $Z = (\sigma S^2/\kappa)$ である。ケミカルポテンシャルがもとのバルクの伝導帯下端と、転位導入後の伝導帯下端の間に位置して、転位状態の上端とバルクの価電子帯の間にバンドギャップができてい状態にして、さらに、転位の状態密度がバルクの状態密度を上回るまで高密度な転位を導入すれば、ゼーベック係数が飛躍的に高くなると予測されている[3]。しかし、本研究ではそのようなゼーベック係数の飛躍的な向上は見られな

った。ゼーベック係数の転位成分の絶対値がバルク成分を上回るには、さらに高密度な転位を入れる必要があると思われる。転位導入前後の試料の熱伝導率の比較の結果、転位導入後の試料では熱伝導率のうち主にフォノン成分が減少することがわかった。

また、一連の Sb 組成の Pb-(Bi,Sb)-Te 試料に対し、373 - 723 K の温度範囲で熱電特性の測定を行った。ゼーベック係数と電気伝導率は熱電能評価装置を用いて同時に測定した。熱拡散率はレーザーフラッシュ法熱定数測定装置を用いて測定し、デュロン・プティの法則から求めた比熱を用いて熱伝導率を算出した。Pb-(Bi,Sb)-Te 試料の熱電測定は、東京大学新領域創成科学研究科木村研究室の装置を借用して行った。 $x = 0.2 - 0.5$ で $\kappa < 1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の極めて低い熱伝導率が生ずることがわかった。また S の絶対値は $x = 0$ から x の増加に伴って一旦上昇し、 $x = 0.3$ 付近から減少に転ずることがわかった。それらの結果を反映して、 $x = 0.2$ 付近で 673 - 723 K の温度範囲で 0.3 程度の ZT が得られた。

参考文献

- [1] H. Hamasaki *et al.*, Appl. Phys. Lett. **110**, 092105 (2017).
- [2] Y. Hattori *et al.*, Phys. Rev. Mater. **1**, 074201 (2017).
- [3] O. A. Tretiakov *et al.*, Appl. Phys. Lett. **97**, 073108 (2010).

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 3 件)

Y. Hattori, Y. Tokumoto, K. Edagawa, Optimizing composition of $\text{Pb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ topological insulator to achieve a bulk-insulating state, Phys. Rev. Mater., vol. 1, 2017, 74201, 査読有.
DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.074201.

Y. Kamimura, K. Edagawa, A. M. Iskandarov, M. Osawa, Y. Umeno, S. Takeuchi, Peierls stresses estimated via the Peierls-Nabarro model using ab-initio g-surface and their comparison with experiments, Acta Mater., vol 148, 2018, 355-362.
DOI: 10.1016/j.actamat.2018.02.009.

H. Hamasaki, Y. Tokumoto, K. Edagawa, Dislocation conduction in Bi-Sb topological insulators, Appl. Phys. Lett., vol. 110, 2017, 92105.
DOI: 10.1063/1.4977839.

[学会発表](計 9 件)

服部裕也, 徳本有紀, 枝川圭一, $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$ トポロジカル絶縁体のバルク絶

縁性制御, 日本物理学会第 73 回年次大会, 2018.

上山僚介, 服部裕也, 徳本有紀, 枝川圭二, 北原功一, 木村薫, $\text{Pb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ ($0 < x < 1$) トポロジカル絶縁体の熱電特性, 日本金属学会 2018 年春季(第 162 回)講演大会, 2018.

濱崎 拓, 徳本有紀, 枝川圭二, Bi-Sb トポロジカル絶縁体中転位の電気的性質, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017.

服部裕也, 上山僚介, 徳本有紀, 枝川圭二, $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})$ トポロジカル絶縁体の結晶作製と輸送特性評価, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017.

濱崎 拓, 徳本有紀, 枝川圭二, Bi-Sb トポロジカル絶縁体中転位の評価と電気伝導 2, 日本物理学会第 72 回年次大会, 2017.

服部裕也, 上山僚介, 徳本有紀, 枝川圭二, $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$ トポロジカル絶縁体の作製と電気伝導, 日本物理学会第 72 回年次大会, 2017.

上山僚介, 服部裕也, 徳本有紀, 枝川圭二, $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$ トポロジカル絶縁体の熱電特性, 日本金属学会 2017 年春季(第 160 回)講演大会, 2017.

服部裕也, 市川和樹, 徳本有紀, 枝川圭二, $\text{Pb}(\text{Bi,Sb})\text{-Te}$ トポロジカル絶縁体の結晶作製と評価, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016.

濱崎 拓, 大江杏奈, 徳本有紀, 枝川圭二, Bi-Sb トポロジカル絶縁体中転位の評価と電気伝導異方性, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016.

〔その他〕

東京大学生産技術研究所

枝川研究室

<http://www.edalabo.iis.u-tokyo.ac.jp>

徳本研究室

<http://www.tokumoto.iis.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

枝川 圭一 (Edagawa, Keiichi)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号: 20223654

(2) 連携研究者

徳本 有紀 (Tokumoto, Yuki)

東京大学・生産技術研究所・講師

研究者番号: 20546866

上村 祥史 (Kamimura, Yasushi)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号: 40291314

(3) 研究協力者

濱崎 拓 (Hamasaki, Hiromu)

服部 裕也 (Hattori, Yuya)

上山 僚介 (Kamiyama, Ryosuke)

東京大学大学院工学系研究科・大学院生