

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17736

研究課題名(和文) 極性構造を持つ金属の構造不安定性に起因した超伝導と特異な熱電特性

研究課題名(英文) Novel superconductivity and thermoelectric properties of polar metals associated with structural instability

研究代表者

高橋 英史 (Takahashi, Hidefumi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：50748473

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：極性 - 非極性構造相転移を持つ層状遷移金属カルコゲナイドMoTe<sub>2</sub>において物理圧力や化学圧力を用い構造相転移温度を制御することに成功した。物理圧力や化学圧力を加えることで、構造相転移が消失する臨界圧力近傍で超伝導転移温度が上昇することを明らかにした。さらに物理圧力下での熱電物性を測定し、構造相転移が消失する臨界圧力付近において低温でゼーベック係数が異常に増大することを発見した。この異常な増大に起因し熱電変換の出力因子が300  $\mu\text{WK}^{-2}\text{cm}^{-1}$ と巨大な値を示す。このゼーベック係数の圧力効果の起源として、電子と格子の非弾性散乱を用いたモデルを提案した。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in controlling a structural transition temperature by physical and chemical pressure in a layered transition metal dichalcogenide MoTe<sub>2</sub> showing a polar to nonpolar structural transition. The physical pressure as well as the chemical pressure enhances the superconducting transition temperature at around the critical pressure where the polar structural transition disappears. In addition, we have measured the thermoelectric properties under the physical pressure, and found that the low-temperature thermopower is anomalously enhanced at the critical pressure. This enhanced thermopower results in a gigantic thermoelectric power factor of 300  $\mu\text{WK}^{-2}\text{cm}^{-1}$ . As the origin of this unusual thermoelectric properties, we propose an inelastic electron-phonon scattering model.

研究分野：物性物理学

キーワード：強相関電子 熱電材料 超伝導 圧力効果

### 1. 研究開始当初の背景

絶縁体では、結晶の空間反転対称性を破り強誘電性相転移を示す物質が数多く発見されており、基礎物理から応用まで盛んに研究されている。しかし近年、金属において空間反転対称性を持たない結晶構造に起因したエキゾチックな超伝導状態など、特異な物性についての研究が行われている。中でも層状遷移金属ダイカルコゲナイド  $\text{MoTe}_2$  は、 $T_s \sim 250$  K 付近において非極性構造をもつ高温相 (図1右) から極性構造をもつ低温相 (図1左) へ構造相転移を示す珍しい半金属である。最近この物質が示す非極性-極性構造相転移温度を、圧力を用い抑制することで、超伝導転移温度が増大することが報告された。さらに Nb 置換により抑制した場合には、構造相転移が消失する臨界組成において低温領域でのゼーベック係数が異常に増大することが明らかとなり、注目を集めている。この超伝導転移温度の増大やゼーベック係数増大の起源として、臨界組成近傍における構造のゆらぎとの関連性が議論されている。しかし、圧力効果では、構造相転移が消失する臨界圧力付近での精密な実験は行われておらず、また Nb 置換を行った系では、化学ポテンシャルの変化や格子の乱れの影響があるため、極性-非極性転移とゼーベック係数増大の関係性を定量的に議論することが困難であった。

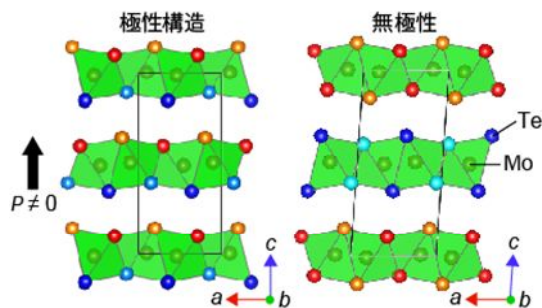


図 1:  $\text{MoTe}_2$  の結晶構造

### 2. 研究の目的

以上のような背景のもと、本研究では  $\text{MoTe}_2$  における極性構造の不安定性と超伝導や熱電物性の相関について調べることを目的とする。具体的には、(1)ピストンシリンダー型圧力セルを用いた外部圧力と、Te を Se に置換した場合の化学圧力を用いた超伝導転移温度と構造相転移温度の変化を調べる。さらに、(2)圧力を用い構造相転移温度を制御した場合の熱電物性を調べることで、構造相転移の臨界点付近で観測される特異な熱電物性の起源を探る。

### 3. 研究の方法

(1) 固相反応法を用いた  $\text{Mo}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  の多結晶の作製と化学輸送法を用いた  $\text{MoTe}_2$  の単結晶の作製を行った。多結晶体は、X 線を用いた構造解析、電気抵抗率、ゼーベック係数、比熱の測定を行った。単結晶は電気抵抗率の測定を室温から 0.1 K まで高圧セルを用いて行った。これにより、外部圧

力と化学圧力での構造変化と超伝導転移温度の詳細な比較が行うことが可能になる。(2) 圧力セルを用い高圧下でのゼーベック係数、ホール係数の測定を行った。これにより構造相転移温度を変化させた場合の、熱電物性やキャリア濃度の変化調べることができる。さらに、圧力下での磁気抵抗測定を行い、高磁場における SdH 振動を解析することで、キャリアの有効質量の見積もりを行う。

### 4. 研究成果

(1) ピストンシリンダー型圧力セルを用い物理圧力を加えることで、電気抵抗率の温度依存性で観測される構造相転移に伴う異常が 0.75 GPa 付近において消失した。一方で、化学置換ではゼーベック係数の温度依存性から構造相転移温度を見積もった。その結果、構造相転移温度はほとんど変化しないが、5% 程度の置換により構造相転移が消失し、低温まで非極性構造が安定化することが明らかとなった。また、超伝導転移温度は圧力効果と置換効果ともに構造相転移の消失に伴い急激に増大する。それぞれの場合の構造と圧力相図を図 2 に示す。この結果は、極性構造の不安定性により超伝導転移温度が上昇するのではなく、非極性構造の場合に超伝導転移温度が上昇することを示唆している。さらに、圧力効果と置換効果での超伝導転移温度の違いから、転移温度は結晶の積層方向(c 軸)の縮小に対して敏感であり、積層方向を縮小するような異方的な圧力を印加することで、より超伝導転移温度が増大すると考えられる。

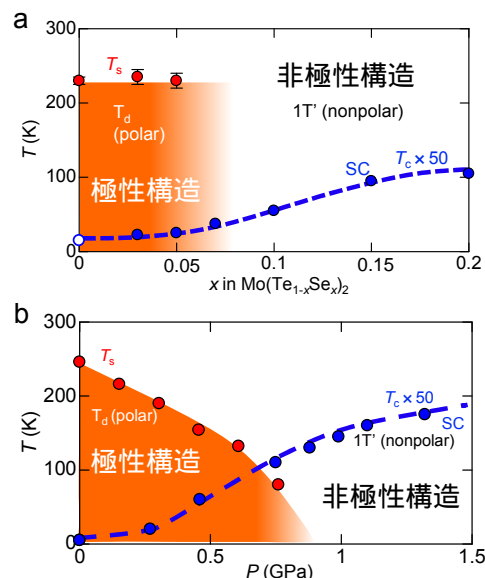


図 2:  $\text{Mo}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  と  $\text{MoTe}_2$  の圧力下での構造と超伝導相図

(2) 図 3 に電気抵抗率とゼーベック係数の圧力依存性を示す。電気抵抗率において、構造相転移に起因して観測される異常が圧力増大に伴い減少し、1 GPa 以上では消失し

ている。また、構造相転移以下での振る舞いは圧力によってほとんど変化しない。ゼーベック係数では、室温での値が圧力によってほとんど変化しない一方で、低温では顕著な圧力依存性が見られる。特に 30 K 付近のピークが圧力増加に従い増大し、構造相転移が消失する臨界圧力近傍の 0.75 GPa で最大 60  $\mu\text{V}/\text{K}$  という大きな値を示す。圧力をさらに加えると、値は減少に転じる。注目すべき点として、30 K 付近の低温では圧力により電気抵抗率の値がほとんど変化しないにも関わらず、ゼーベック係数では特異な増大が観測される。さらに、低温の電気抵抗率は 10  $\mu\Omega\text{cm}$  程度と極めて小さいため、0.75 GPa において、出力因子が最大 300  $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$  と巨大な値を示す。この値は、一般的な熱電材料である  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  で報告されている値 (~50  $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$ ) の 6 倍程度である。

この特異な熱電特性の圧力依存性と巨大な出力因子の起源を解明するため、キャリア濃度の圧力依存性の測定を行った。その結果、キャリア濃度は低温で  $10^{21}/\text{cm}^3$  程度であり、1 GPa の圧力まではほとんど変化しない。そのため、キャリア濃度の変化によりゼーベック係数の値の増大は説明できない。さらに、大気圧中での極性構造を仮定したバンド計算から、ゼーベック係数の振る舞いの説明を試みたが、図 3 のように大気圧のデータでさえ説明することができていない。

そこで、ゼーベック係数の増大が構造相転移の臨界圧力近傍で観測される点と、電気抵抗率やキャリア濃度において圧力変化

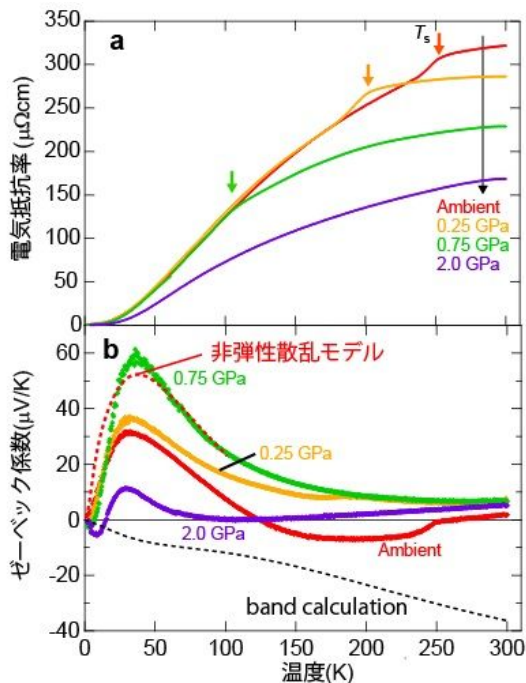


図 3: 電気抵抗率 a とゼーベック係数 b の圧力依存性。

が弱い点に注目し、ゼーベック係数増大の起源として、電子と格子(フォノン)の非弾

性散乱モデルを提案した。このモデルを用いたゼーベック係数の値の計算結果を図 3 に示す。この結果は低温でのゼーベック係数のピーク構造を良く再現している。これにより、この物質では圧力を加え構造相転移温度が減少した場合に電子と格子の非弾性散乱が顕著になり、ゼーベック係数が増大したと考えられる。

本研究では、極性 - 非極性構造相転移を持つ金属材料において、構造の違いや極性構造の不安定性が創り出す特異な物性や機能性の起源を明らかにした。これにより新たな超伝導物質や熱電材料の開拓につながる事が期待される。

## 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)

[1] 下志万貴博、中村飛鳥、石坂香子、田中良和、田久保耕、平田靖透、和達大樹、山本達、松田巖、池浦晃至、高橋英史、酒井英明、石渡晋太郎、富樫格、大和田成起、片山哲夫、登野健介、矢橋牧名、辛埴

"SACLA を用いた時間分解透過型 X 線回折による  $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$  の格子ダイナミクス観測"

X 線分析の進歩 49, (2018). (査読有)

[2] T. Osaka, H. Takahashi, H. Sagayama, Y. Yamasaki, and S. Ishiwata

"High-pressure synthesis of unusual antiferromagnetic metal  $\text{CaCoO}_3$  with  $\text{GdFeO}_3$ -type perovskite structure"

Physical Review B 95, 224440 (2017). (査読有)

[3] T. Nagai, H. Takahashi, R. Okazaki, K. Tanabe, I. Terasaki, and H. Taniguchi

Optical control of dielectric permittivity in  $\text{LaAl}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ "

Applied Physics Letters 110, 172901 (2017). (査読有)

[4] H. Takahashi, T. Akiba, K. Imura, T. Shiino, K. Deguchi, N. K. Sato, H. Sakai, M. S. Bahramy, and S. Ishiwata

"Anticorrelation between polar lattice instability and superconductivity in Weyl semimetal candidate  $\text{MoTe}_2$ "

Physical Review B 95, 100501(R) (2017). (査読有)

[5] H. Takahashi, R. Okazaki, S. Ishiwata, H. Taniguchi, A. Okutani, H. Hagiwara, and I. Terasaki

"Colossal Seebeck effect enhanced by quasi-ballistic phonons dragging massive electrons in  $\text{FeSb}_2$ "

Nature communications 7, 12732 (2016). (査読有)

[学会発表](計 13 件)

[1] 高橋英史、長谷川顕登、秋葉智起、酒

井英明、M.S. Bahramy、十倉好紀、石渡晋太郎  
“極性 - 非極性転移を示す半金属 MoTe2 における熱電特性の巨大圧力効果”  
日本物理学会秋季大会 2017 年 9 月  
[2] 秋葉智起、高橋英史、石渡晋太郎  
“磁性極性半導体 AgCrSe2 の磁気輸送特性”  
日本物理学会秋季大会 2017 年 9 月  
[3] 小坂雄大、高橋英史、佐賀山基、山崎裕一、三宅厚志、徳永将史、石渡晋太郎  
“新規ペロブスカイト型コバルト酸化物 Sr<sub>1-x</sub>CaxCoO<sub>3</sub> の構造と物性”  
日本物理学会秋季大会 2017 年 9 月  
[4] 増田英俊、酒井英明、高橋英史、徳永将史、三宅厚志、秋葉和人、十倉好紀、石渡晋太郎  
“多層ディラック電子系 EuMnBi<sub>2</sub> における量子振動の磁気構造依存性”  
日本物理学会秋季大会 2017 年 9 月  
[5] メイヨーアレックス浩、高橋英史、野本敦朗、増田英俊、酒井英明、秋葉和人、三宅厚志、徳永将史、M. S. Bahramy、石渡晋太郎  
“磁性半金属 α-EuP<sub>3</sub> 単結晶における磁気抵抗・磁気熱電特性”  
日本物理学会第 73 回年次大会 2018 年 3 月  
[6] 増田英俊、酒井英明、高橋英史、山崎裕一、中尾朗子、茂吉武人、中尾裕則、村上洋一、有馬孝尚、石渡晋太郎  
“反強磁性多層ディラック電子系 EuMnBi<sub>2</sub> の磁気構造”  
日本物理学会第 73 回年次大会 2018 年 3 月  
[7] 秋葉智起、高橋英史、石渡晋太郎  
“単結晶 AgCrSe<sub>2</sub> の熱電特性測定”  
日本熱電学会 2017 年  
[8] 高橋英史、長谷川顕登、秋葉智起、酒井英明、M. S. Bahramy、十倉好紀、石渡晋太郎  
“極性 - 非極性転移を示す半金属 MoTe2 における巨大出力因子”  
日本熱電学会学術講演会 2017 年 9 月  
[9] 秋葉智起、高橋英史、草野圭弘、石渡晋太郎  
“多彩な多形構造を示す遷移金属カルコゲナイド MX<sub>2</sub> の積層構造制御と熱電物性”  
日本熱電学会学術講演会 2017 年 9 月  
[10] 秋葉智起、高橋英史、草野圭弘、石渡晋太郎  
“多彩な多形構造を示す MX<sub>2</sub> の積層構造制御と輸送特性測定”  
日本物理学会秋季大会 2016 年 9 月  
[11] 高橋英史、秋葉智起、酒井英明、椎名貴之、井村敬一郎、出口和彦、佐藤憲昭、十倉好紀、石渡晋太郎  
“極性金属 MoTe<sub>2</sub> における超伝導の圧力効果”  
日本物理学会秋季大会 2016 年 9 月  
[12] 伊藤雅春、高橋英史、藤岡淳、酒井英明、佐賀山基、山崎裕一、草野圭弘、横山優一、田久保耕、平田靖透、和達大樹、寺

倉千恵子、越智正之、酒井志朗、有田亮太郎、十倉好紀、石渡晋太郎  
“擬一次元 Cu-O 鎖を持つ新規ペロブスカイト PrCuO<sub>3</sub> に対する La 置換効果および圧力効果”  
日本物理学会第 72 回年次大会 2017 年 3 月  
[13] 野本敦朗、石田行章、バレイユ・セドリック、出田真一郎、田中清、高橋英史、酒井英明、辛埴、石渡晋太郎  
“α-EuP<sub>3</sub> 単結晶の時間分解光電子分光における特異な応答”  
日本物理学会第 72 回年次大会 2017 年 3 月

〔その他〕  
ホームページ等  
[http://www.qpec.t.u-tokyo.ac.jp/ishiwata\\_lab/](http://www.qpec.t.u-tokyo.ac.jp/ishiwata_lab/)  
<https://sites.google.com/site/thidefumi1/home>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高橋 英史 (Takahashi, Hidefumi)  
東京大学・大学院工学系研究科 (工学部)・助教  
研究者番号: 50748473