

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18813

研究課題名（和文）トポロジカル傾斜ディラック半金属における室温巨大熱起電力効果の開拓

研究課題名（英文）Development of room temperature thermopower for topological tilted Dirac semimetal

研究代表者

藤岡 淳 (Fujioka, Jun)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：80609488

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：酸化物トポロジカル半金属候補物質であるCa<sub>1-x</sub>LaxPd<sub>304</sub>の電荷輸送特性、電子状態、熱起電力効果の評価を行った。光学伝導度、光電子分光、第一原理計算の結果からCaPd<sub>304</sub>はギャップレス半金属ではなく0.1eV程度のギャップが開いた狭ギャップ半導体である可能性が高いことを明らかにした。電子ドーピングによって絶縁体金属クロスオーバーが生じ、x=0.03において熱起電力効果の電力因子が350Kで7 μW/Kcm<sup>2</sup>に達することを見出した。比較的高い電力因子の起源の一つはPd<sub>4dx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>状態を主成分とする分散の大きな伝導バンドによって電子の移動度および伝導度が比較的高くなっていることが考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半金属または狭ギャップ半導体は、高い電力因子を持つ典型的な熱電材料として知られているが、有毒元素を含んでいる系や室温以上では化学的に不安定な系も多いなどの問題点もあった。遷移金属酸化物の半金属または狭ギャップ半導体は、これらの問題を克服する可能性を秘めている物質群の一つである。p型の酸化物熱電物質はコバルト酸化物をはじめ多く見出されているがn型は比較的例が少ない。本研究は遷移金属酸化物のd軌道間に生じるギャップを利用することで狭ギャップ半導体を実現できるという新しい物質設計指針を与えるものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：We have investigated the charge transport, electronic state and thermoelectric effect for the oxide topological semimetal candidate Ca<sub>1-x</sub>LaxPd<sub>304</sub>. From the optical conductivity / photoemission spectra and ab-initio calculation, it is found that CaPd<sub>304</sub> is the narrow gap semiconductor with charge gap about 0.1 eV. For electron doped system with x=0.01, the insulator-metal crossover occurs. Moreover, the power factor reaches about 7 μW/Kcm<sup>2</sup> at 350 K for x=0.03. The relatively large power factor likely originates from the large electron mobility, which may be attributed to the dispersive conduction band with Pd 4dx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup> state.

研究分野：固体量子物性

キーワード：トポロジカル半金属 強相関電子系 ゼーベック効果 遷移金属酸化物

## 1. 研究開始当初の背景

固体電子の状態を位相幾何学(トポロジー)の視点からとらえることは物性物理学の潮流の一つとなっている。ディラック半金属(トポロジカル半金属)はトポロジカル物質の典型の一つで、電子状態が有効的に相対論的なディラック電子(ワイル電子)で記述される物質群である。波動関数の幾何学的位相(ベリー位相)に由来する磁気抵抗効果や異常ホール効果はその特徴的な物性として知られており、既に数多くの報告がなされていた。熱起電力効果の典型とも言えるゼーベック効果は基礎物理学的な視点だけでなく排熱を利用した環境発電技術の原理としても高い関心もたれている現象であるが、これまでトポロジカル物質において顕著な性質はほとんど見出されていない状況にあった。

通常のディラック電子系では、輸送現象で見られるキャリアの有効質量が小さくキャリア移動度が比較的高い傾向が見られる。他方、バンドの特異点であるバンド交差点近傍では状態密度が小さく、大きなゼーベック係数を実現する上では必ずしも有利な電子状態とは言えない。ただし、非対称なバンド分散を示す傾斜ディラック半金属では、バンド構造の一部が比較的平坦なエネルギー分散を示すため、状態密度に特徴的な構造が見られる。この特徴と比較的キャリアの移動度が高い特徴を両立できれば熱電変換の高い出力因子が期待できる。しかしながら実験的に傾斜ディラック半金属において熱起電力効果を系統的に調べた例はあまり報告されていなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では、傾斜ディラック半金属の候補物質の  $\text{NaPt}_3\text{O}_4$  型  $\text{CaPd}_3\text{O}_4$  [1] において構成元素の置換と基点とした物質開発を進め、ディラック電子を活用した新しい熱電物質の設計指針を得ることを目的とした。

## 3. 研究の方法

電子ドーピング系 ( $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Pd}_3\text{O}_4$ ) またはホールドーピング系 ( $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Pd}_3\text{O}_4$ ) の多結晶バルク試料と薄膜試料の合成を行った。バルク試料は超高压合成によって作製した。その結果、電子ドーピング系については数ミリの大きさの高密度の純良多結晶が得られた。他方、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Pd}_3\text{O}_4$  については不純物量が比較的多く、既報 [2, 3] と比較して格段に良い質の良い多結晶試料を得る事は困難であった。薄膜試料については  $\text{CaPd}_3\text{O}_4$  および  $\text{SrPd}_3\text{O}_4$  についてパルスレーザー堆積法で成膜を行った。

抵抗率測定、熱起電力測定は PPMS および無冷媒クライオスタットを用いて行った。また、赤外から紫外領域にわたる反射率スペクトルは、フーリエ変換型顕微分光器および回折格子型分光器を用いて測定し、クラマースクローニヒ解析によって光学伝導度スペクトルを得た。高分解能光電子分光 (PES) 測定は、He 放電ランプを用いて 20 K で測定した。また、電子構造計算は Vienna ab initio simulation package (VASP) を用いた密度汎関数法で行った。

## 4. 研究成果

### (1) $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Pd}_3\text{O}_4$ における熱起電力効果 [4]

図 1(a) に、 $\text{CaPd}_3\text{O}_4$  の抵抗率の温度依存性を示す。抵抗率は絶縁体的な挙動を示し、低温で発散的に増大している事が分かる。これは一般的なディラック半金属での振る舞いと異なる。電子状態について知見を得るために反射率スペクトルを測定し光学伝導度スペクトル [ ( ) ] を得た。図 1(b) に示すように、0.1eV 以下に光学フォノンに起因するピークが見られ、0.12eV 以上でバンド間遷移に起因する吸収帯が見られる。この結果は、本系がギャップレスのディラック半金属ではなく有限のギャップが開いた半導体あるいは絶縁体である可能性が高いことを示している。10K でのバンド間遷移の立ち上がり部分を直線的に外挿することで、ギャップはおおよそ 0.1eV と推定された。図 1(c) は第一原理計算によって計算した  $\text{CaPd}_3\text{O}_4$  のバンド構造である。計算結果は、運動量空間の点で約 0.24eV のバンドギャップが開いている事を示している。これは光学伝導度スペクトルから求めたものと同程度であり、実験結果と整合していると言える。また価電子帯と伝導帯の軌道成分を求めると、それぞれ Pd 4d $3z^2-r^2$  状態と Pd 4d $x^2-y^2$  状態から主に構成されていることが分かった。特に、伝導バンドは大きな分散を示すのに対しフェルミエネルギー近傍の価電子帯の分散は、 $-X$  線と  $-M$  線に沿って比較的平坦であるが、 $-R$  線に沿って分散が見られる。この違いは、 $\text{PdO}_4$  の Pd4d 状態と  $O2p$  状態の間の軌道混成の観点から定性的に理解できる。Pd 4d $x^2-y^2$  状態は周囲の  $O2p$  状態と Pd4d $3z^2-r^2$  状態よりも大きく混成しており [ 図 1(d) (e) 参照 ] その結果、前者のバンド分散が大きくなっている。Pd 4d 軌道の空間的異方性が、伝導帯と価電子帯のバンド分散の違い、すなわちこの物質における電子と正孔の非対称性を生み出す主要な起源であると考えられる。

次に、電子ドーピングした  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Pd}_3\text{O}_4$  の電荷輸送と電子状態を調べた。図 1(a) に示すよう

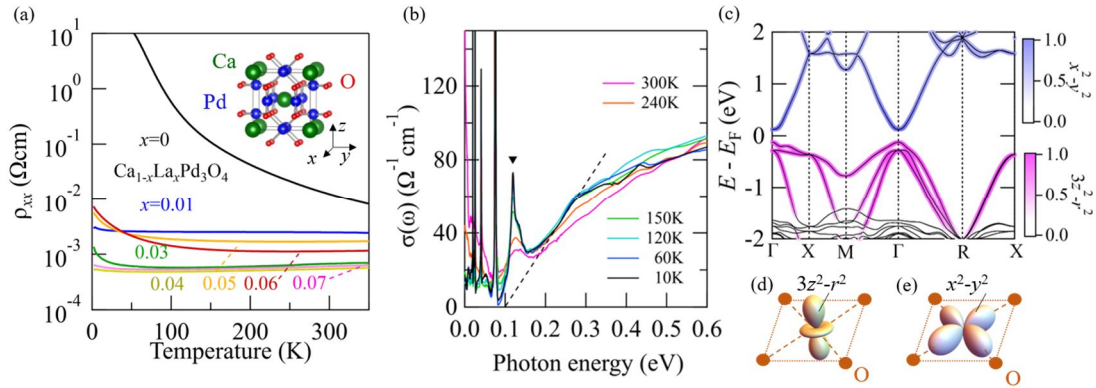


図 1(a)  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Pd}_3\text{O}_4$  における抵抗率。挿入図は  $\text{CaPd}_3\text{O}_4$  の結晶構造の図 (b)  $\text{CaPd}_3\text{O}_4$  における光学伝導度スペクトル。点線が光学ギャップをあらわすガイドライン。(c)  $\text{CaPd}_3\text{O}_4$  のバンド構造。Pd 4d  $3z^2-r^2$  状態の重みが赤紫、Pd 4d  $x^2-y^2$  状態を青紫で示している。(d) Pd 4d  $3z^2-r^2$  (e) Pd 4d  $x^2-y^2$  軌道の模式図。

に、 $\rho_{xx}$  は  $x$  の増加とともに急速に減少し、 $x = 0.01$  という小さなドーピングレベルで金属状態が出現する。特に、抵抗率は  $x = 0.01$  で約  $2 \sim 3 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  まで低下し、 $x=0.03$  ではさらに低下する。このような低い抵抗率は、ホールドーピング系の場合とは対照的である[2, 3]。

図 2(a) に  $\text{CaPd}_3\text{O}_4$  のゼーベック係数の温度依存性を示す。ゼーベック係数の符号は 175 K 以下では正であるが、温度が高くなると負になる。これは低温ではホール型キャリア、高温では電子型キャリアの寄与が支配的となっていることを示唆している。図 2(b) に示すように、 $x=0.01$  ではゼーベック係数の符号は、10 K から 350 K までのすべての温度範囲で負となった。さらにドーピング量を増大させると  $|S|$  は緩やかに減少している事が分かる。一方で、図 2(c) に示すように、電気伝導率はドーピングによるキャリア密度の増加とともに急速に増加している。その結果、電力因子  $S^2$  キャリア密度  $n = 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.03$ ) 付近で最大となり、ピーク値は約  $7 \mu\text{W}/\text{K}^2 \text{ cm}$  に達することが明らかとなった。

以上の事から電子ドーピング領域で電力因子が比較的大きくなった起源について考察する。 $x > 0.01$  の領域では、350K 以下の温度範囲において、ドーピングされた電子が電荷輸送を支配している。電力因子の向上は、高い電気伝導度を保ちながらゼーベック係数が比較的大きいことに起因すると考えられ、その起源は微小ドーピング領域の電子移動度が比較的高い事にあると考えられる。 $x = 0.03$  の場合、電子移動度は 350 K でも約  $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度の値を示す。その値は La ドーピングにより減少するが、ドーピング量が小さい領域では依然としてホールドーピング系の値よりも 1 桁高い。Pd 4d  $x^2-y^2$  状態を主な成分として持つ伝導バンドの分散が大きいことが、電子ドーピング  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Pd}_3\text{O}_4$  における比較的高い電子移動度と電力因子の起源になっている可能性がある。

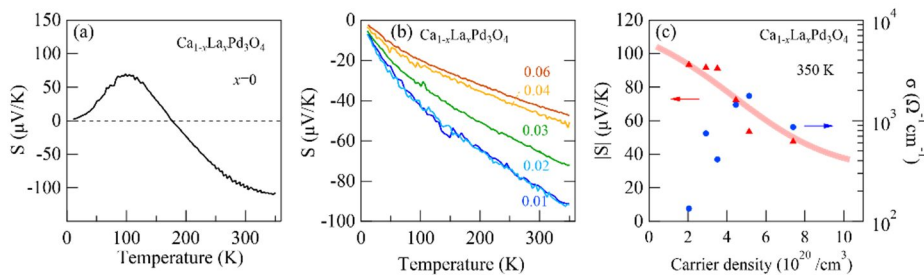


図 2(a)  $x=0$  のゼーベック係数、(b)  $x=0.01-0.06$  におけるゼーベック係数 (c) 350K におけるゼーベック係数のキャリア密度依存性。

## (2) $\text{APd}_3\text{O}_4$ (A=Ca, Sr) 薄膜における歪みによる電子状態制御 [5]

Pd 4d 軌道と O 2p 軌道の混成によってバンドギャップを減少させることでギャップレスのディラック半金属状態を作る事を目的として薄膜試料を作成した。イオン半径が Ca より大きい Sr を A サイトに置換することで格子定数が増大し  $\text{PdO}_4$  ユニットの大きさが増大する。この結果、Pd 4d 軌道と O 2p 軌道の混成が減少し、バンドギャップが減少すると期待される。MgO 基板上に製膜した  $\text{APd}_3\text{O}_4$  (A=Ca, Sr) の抵抗率を測定したところ  $\text{CaPd}_3\text{O}_4$  は半導体的な振る舞いを示したのに対し、 $\text{SrPd}_3\text{O}_4$  は金属的な振る舞いを示した。またホール係数から評価したキャリア密度も後者の方が 2 倍程度の値となった。

薄膜試料の結晶構造をもとに第一原理計算を行い、バンドギャップの大きさを見積もったところ、 $\text{CaPd}_3\text{O}_4$  では 0.27 eV、 $\text{SrPd}_3\text{O}_4$  では 0.22 eV となり、Sr 系で減少する傾向が見られたが有限

のギャップが開いた状態である可能性が高いことが分かった。

- [1] G. Li, B. Yan, Z. Wang, and K. Held, Phys. Rev. B 95, 035102 (2017).
- [2] K. Itoh and N. Tsuda, Solid State Commun. 109, 715 (1999).
- [3] S. Ichikawa and I. Terasaki, Phys. Rev. B 68, 233101 (2003).
- [4] Kouta Kazama, Masato Sakano, Kohei Yamagami Takuo Ohkochi, Kyoko Ishizaka, Terumasa Tadano, Yusuke Kozuka, Hidetoshi Yoshizawa, Yoshihiro Tsujimoto, Kazunari Yamaura, and Jun Fujioka, Phys. Rev. Mater. 7, 085402 (2023).
- [5] Yusuke Kozuka, Taisuke T. Sasaki, Terumasa Tadano and Jun Fujioka, SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS, 24, 2265431(2023).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshizawa H., Sakai H., Kondo M., Ochi M., Kuroki K., Hanasaki N., Fujioka J.	4. 巻 105
2. 論文標題 In-plane anisotropic charge dynamics in the layered polar Dirac semimetal BaMnSb2	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 L241110-1~7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.105.L241110	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ueda Kentaro, Fujioka Jun, Kanazawa Naoya, Tokura Yoshinori	4. 巻 10
2. 論文標題 Large magneto-thermoelectric effect on the verge of metal-insulator and topological transitions in pyrochlore iridates	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 APL Materials	6. 最初と最後の頁 091111~091111
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0097460	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kocsis Vilmos, Tokunaga Yusuke, Room Toomas, Nagel Urmas, Fujioka Jun, Taguchi Yasujiro, Tokura Yoshinori, Bordacs Sandor	4. 巻 130
2. 論文標題 Spin-Lattice and Magnetoelectric Couplings Enhanced by Orbital Degrees of Freedom in Polar Multiferroic Semiconductors	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 036801-1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevLett.130.036801	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Yamada Rinsuke, Fujioka Jun, Kawamura Minoru, Sakai Shiro, Hirayama Motoaki, Arita Ryotaro, Okawa Tatsuya, Hashizume Daisuke, Kurihara Ryosuke, Tokunaga Masashi, Tokura Yoshinori	4. 巻 107
2. 論文標題 Field direction dependent quantum-limit magnetoresistance of correlated Dirac electrons in perovskite CaIrO3	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 L081113-1~6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.107.L081113	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamada R., Fujioka J., Kawamura M., Sakai S., Hirayama M., Arita R., Okawa T., Hashizume D., Sato T., Kagawa F., Kurihara R., Tokunaga M., Tokura Y.	4. 巻 7
2. 論文標題 Field-induced multiple metal-insulator crossovers of correlated Dirac electrons of perovskite $\text{CaIrO}_3$	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 npj Quantum Materials	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41535-021-00418-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 1件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 H. Yoshizawa, H. Sakai, M. Kondo, M. Ochi, K. Kuroki, N. Hanasaki, and J. Fujioka
2. 発表標題 In-plane anisotropic charge dynamics for layered polar Dirac semimetal $\text{BaMnSb}_2$
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 N. Abe, Y. Hano, Y. Kozuka, T. Tadano, K. Yamaura, Y. Tsujimoto, S. Ishiwata and J. Fujioka
2. 発表標題 Anomalous Hall effect of layered ferrimagnet $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_6\text{O}_{11}$
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 N. Abe, Y. Hano, Y. Kozuka, T. Tadano, Y. Tsujimoto, K. Yamaura, S. Ishiwata and J. Fujioka
2. 発表標題 Thermally induced large anomalous Hall effect in a devil's staircase ferrimagnet
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 羽野 邑哉, 阿部 直生, 小塚 裕介, 只野 央将, 辻本 吉廣, 山浦 一成, 石渡 晋太郎, 藤岡 淳
2. 発表標題 悪魔の階段型相転移を示すフェリ磁性体SrCo6O11 における異常ホール効果
3. 学会等名 日本物理学会2022年度春季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 風間 晃太, 吉澤 英俊, 辻本 吉廣, 山浦 一成, 小塚 裕介, 只野 央将, 藤岡淳
2. 発表標題 電子ドーピングした酸化物半導体CaPd3O4における熱起電力効果
3. 学会等名 日本物理学会 秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉澤秀俊, 近藤雅起, 酒井英明, 花咲徳亮, 藤岡淳
2. 発表標題 層状極性ディラック半金属BaMnSb2における面内異方的電荷ダイナミクス
3. 学会等名 日本物理学会 年次大会
4. 発表年 2022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
---------	---------