

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：82108

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20496

研究課題名（和文）電子構造解析法の先端熱電材料への応用

研究課題名（英文）Application of electronic structure analysis methods to advanced thermoelectric materials

研究代表者

服部 裕也（HATTORI, Yuya）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・NIMSポスドク研究員

研究者番号：00907975

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 1,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、無次元性能指数 $ZT=2.5$ という巨大な熱電性能をもつ物質Sr/NaドープPbTeに対して、電子構造を実験的に決定することで優れた性能指数の物理的起源を解明することを目的とした。低温(1.4 K)・強磁場(14.5 T)で観測される量子振動を解析することにより、低温でのフェルミ面がL点に存在するホールポケットのみで構成されることを明らかにした。また $T=200$ K程度の高温から、重い有効質量をもつバンドが電気伝導率に寄与することを実験的に示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱電発電は熱を電気に変換する発電方式であり、熱電発電を社会的に普及させることは、エネルギー源を多角化するために社会的に重要なテーマとなる。2010年以降巨大な熱電性能指数を示す物質が次々に発見され産業応用が近づいているが、その物理的起源は一般に明らかになっていない。本研究では、電子論的実験手法を利用することで、Sr/NaドープPbTeの電子構造を実験的に明らかにした。この結果、軽いホールと重いホールが共に電気伝導を担う、高い熱電性能を得るために理想的なバンド構造を形成していることが判明した。こうした電子構造の情報を材料開発時の“地図”とすることで、高効率な熱電材料開発が可能になると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to elucidate the physical origin of the excellent performance index of Sr/Na-doped PbTe, a material with a huge thermoelectric performance with a dimensionless performance index $ZT = 2.5$, by experimentally determining its electronic structure. By analyzing quantum oscillations observed at low temperatures (1.4 K) and high magnetic fields (14.5 T), it was found that the Fermi surface of this material at low temperatures consists only of hole pockets at the L point. We also show experimentally that the point with a heavy effective mass contributes to the electrical conductivity from high temperatures around $T=200$ K.

研究分野：金属電子論

キーワード：電子構造 熱電物質

1. 研究開始当初の背景

熱電発電は熱を電気に変換する発電方式であり、熱電発電を社会的に普及させることは、エネルギー源を多角化するために社会的に重要なテーマとなる。2000年以前のバルク熱電材料はその無次元性能指数 ZT が 1.0 を超えることは稀であったが、2010年以降巨大な熱電性能指数 ($ZT > 2.5$) を示す物質が次々に発見され、IoT 電源をはじめとした産業応用が期待されている。しかしながら、この巨大な熱電性能の物理的起源は多くの物質で不明なままである。この原因は、熱電物質の電子構造が実験的に決定されていないためであると考えられる。熱電物質の性能を表す無次元性能指数 ZT は、以下の式で表される。

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa.$$

ただし S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 T は絶対温度、 κ は熱伝導率である。 ZT はゼーベック係数 S の 2 乗に比例するため、ゼーベック係数 S の増大が重要なテーマとなる。この量は電子構造およびフェルミ準位に強く依存し、Mott の式から

$$S \propto \partial N(E) / \partial E,$$

と計算される。つまりフェルミ準位 E_F 付近で電子状態密度 $N(E)$ に強いエネルギー E 依存性がある場合、ゼーベック係数 S の増大が期待できる。そのため ZT の増大・およびその物理的起源の解明のためには、電子構造の精密な決定が不可欠となる。

2. 研究の目的

そこで本研究では、先行研究において巨大な熱電性能指数 ($ZT = 2.5$ [1]) が報告されている Sr/Na ドープ PbTe の電子構造を決定し、その優れた熱電性能の起源を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

実験に使用した Sr/Na ドープ PbTe 単結晶はブリッジマン法により作製した。その後、粉末 XRD・EPMA により結晶構造と組成の評価を行った。

電子構造決定手法として、低温において量子振動測定を行った。低温において強磁場を印加すると、電気抵抗などの物理量が磁場に対して周期的に振動する。この振動周期を測定することにより、磁場方向のフェルミ面の面積が決定できる。磁場方位を様々な方向に傾けることで、フェルミ面の形状が決定できる。

PbTe では、第一価電子帯の L バンドと第二価電子帯の バンドが電気特性を決定しており、高温において バンドがフェルミ準位 E_F に近づき、電気特性への寄与を強めるとされている。この点を定量的に検証するために、ホール抵抗の温度依存性を測定した。フェルミ準位が L バンドのみを交差している場合、バンドへのキャリアの分配は一種の熱活性過程と考えられ、温度依存性からフェルミ準位 E_F と バンドのエネルギー差 ΔE が決定できる。

またフェルミ面の決定手法として、磁気抵抗の角度依存性 (Angular dependence of magnetoresistance) も広く用いられる手法である。本研究では、以上の 3 手法を相補的に用いることで電子構造の決定を行った。

4. 研究成果

(1) Sr/Na ドープ PbTe 単結晶の作製

Sr/Na ドープ PbTe 単結晶は、先行研究[1]と同じ組成 (4at% Sr, 2at% Na ドープ) を出発組成とした。得られたサンプルは PbTe と同じ結晶構造を有していたが、単結晶中の Sr, Na 濃度はそれぞれ 0.6 at%, 0.4at% であった。先行研究[1]では金属単体を溶融後、クエンチにより多結晶試料を作製しており、同じ方法でサンプルを合成したところ母相において Sr, Na 濃度が 0.2 at%, 0.6 at% であった。また析出物として Na, Sr rich 相が観察された。以上の結果から、単結晶の Sr/Na ドープ PbTe は、高い ZT 値を示す多結晶のものと同程度の Sr/Na を含み、同等の電子構造を有していると考えられる。

(2) Sr/Na ドープ PbTe 単結晶における量子振動測定

図 1 に示すように、Sr/Na ドープ PbTe 単結晶において明瞭な量子振動が観測された。一般にドーパントを多く含む物質では、平均自由行程が短く量子振動は観測されないが、高い誘電率をもつ PbTe では不純物ポテンシャルが良くスクリーニングされるため、散乱が抑えられているものと考えられる。

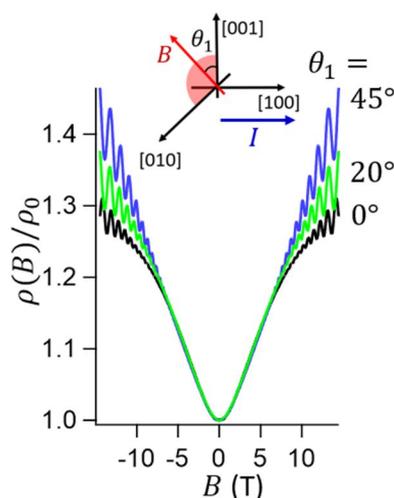


図 1 Sr/Na ドープ PbTe で観測された量子振動

次に磁場方位を変化させ、量子振動周期 F の角度依存性を調べた。結果を図2に示す。PbTeのフェルミ面は、[111]方向に長軸をもつL点を中心とした回転楕円体であるとされていた。実際、磁場方位を[111]方向に位置させたとき最小の周期 F が得られた。一方、磁場方位を[111]方向から大きく傾けた場合の $F(\theta)$ のふるまいは、回転楕円体のものとは異なっていた(図2 inset)。角度依存性を精密に測定することで、フェルミ面が回転楕円体からシリンダー型に変化していることが判明した。

(3) ホール抵抗の温度依存性

低温での量子振動測定から、フェルミ面がL点を中心とするシリンダー型ホールポケットであることが決定された。次にバンドの位置を決定するために、ホール抵抗の温度依存性を測定した。その結果、低温($T=1.4\text{ K}$)においてバンドが、フェルミ準位より 50 meV 程度占有側に位置していることが判明した[2]。

(4) 磁気抵抗の角度依存性

磁気抵抗の角度依存性 (angular dependence of magnetoresistance, AMR) は、フェルミ面を決定する有力な手法として古くから用いられている。図3にSr/NaドープPbTe単結晶で観測されたAMRを示す。低温(100 K 以下)では、 $\theta_1 = 0^\circ$ ($B \parallel [001]$)のときに磁気抵抗が極小をとる。($T=1.4\text{ K}$ での細かい振動は量子振動であり、 $\theta_1 = 0^\circ$ に対して対称であることからサンプル方位が比較的正確にセットされていることがわかる。) 一方、高温($T > 250\text{ K}$)では、AMRが逆に $\theta_1 = 0$ で極大値をとる。こうした特異な振る舞いはLポケットからポケットへのキャリアの再分配を反映したものであると考えられる。

Mottの式をはじめとした熱電応答の理論では、フェルミ準位付近で状態密度 $N(E)$ の強いエネルギー依存性がある場合、ゼーベック係数 S が増大すると予想されている。本研究の結果から、本物質では、フェルミ準位はLバンド端から 100 meV 、バンド端は 150 meV 程度の位置にあると判明した。有効質量の重いバンドにより、状態密度 $N(E)$ がバンド付近で急激に増大し、これによって巨大な熱電性能指数 ZT が実現していると考えられる。

参考文献

- [1] Biswas et al., Nature 489, 414 (2012).
- [2] Hattori et al., arXiv: 2304.02844 (2023).

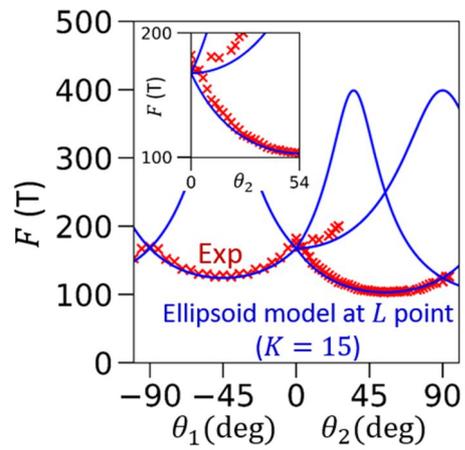


図2 Sr/NaドープPbTeで観測された量子振動周期 F の角度依存性

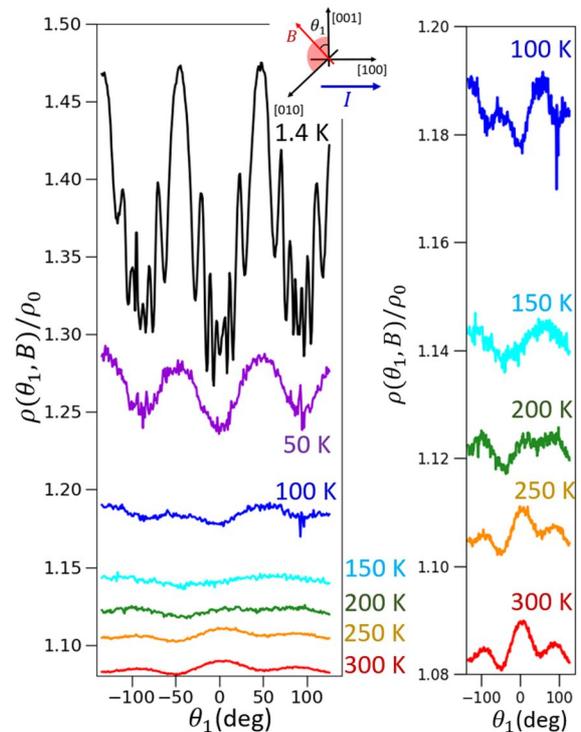


図3 Sr/NaドープPbTeで観測されたAMRの温度依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yuya Hattori, Shunsuke Yoshizawa, Keisuke Sagisaka, Yuki Tokumoto, Keiichi Edagawa, Takako Konoike, Shinya Uji, Taichi Terashima	4. 巻 -
2. 論文標題 Experimental verification of band convergence in Sr and Na codoped PbTe	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 arXiv	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.48550/arXiv.2304.02844	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 Yuya Hattori, Keisuke Sagisaka, Shunsuke Yoshizawa, Yuki Tokumoto, Keiichi Edagawa	4. 巻 -
2. 論文標題 Topological surface states hybridized with bulk states of Bi-doped PbSb ₂ Te ₄ revealed in quasiparticle interference	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 arXiv	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.48550/arXiv.2305.15198	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 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yuya Hattori, Shunsuke Yoshizawa, Keisuke Sagisaka, Yuki Tokumoto, Keiichi Edagawa, Takako Konoike, Shinya Uji, Taichi Terashima
2. 発表標題 Experimental verification of band convergence in Sr, Na doped PbTe
3. 学会等名 Virtual Conference on Thermoelectric 2022（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 服部裕也, 吉澤俊介, 鷺坂恵介, 徳本有紀, 枝川圭一, 鴻池貴子, 宇治進也, 寺嶋太一
2. 発表標題 Sr,NaドーピングPbTeにおけるBand Convergenceの実験的検証
3. 学会等名 第19回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 服部裕也, 吉澤俊介, 鷺坂恵介, 徳本有紀, 枝川圭一, 鴻池貴子, 宇治進也, 寺嶋太一
2. 発表標題 Sr,NaをドーブしたPbTeの 電子構造とその温度依存性
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
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