

令和 3 年 5 月 19 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K14652

研究課題名(和文) 極性構造相転移に由来したフォノンダイナミクスが生み出す新奇輸送現象の開拓

研究課題名(英文) Novel transport phenomena induced by phonon dynamics associated with polar structural transition

研究代表者

高橋 英史 (Takahashi, Hidefumi)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：50748473

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：極性・非極性構造相転移を持つ半金属MoTe<sub>2</sub>は、低温において通常のバンド描像では説明できない特異な熱電効果を示す。さらに最近、構造相転移温度を圧力を用いて抑制することで、熱電性能が向上することを発見した。この、極性構造相転移の不安定性と熱電物性の相関を明らかにするため、単結晶を用いたラマン分光測定と放射光を用いた単結晶構造解析を行った。その結果、熱電性能が増大する低温で、ソフト化する極性フォノンと特異な原子位置の温度変化を観測した。このことから、極性フォノンの不安定性と熱電効果の相関が示唆された。また、極性構造不安定性を持つ新規物質の単結晶合成に成功し、元素置換による構造相転移の制御を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、低温で高い効率を示す熱電材料の物質探索とその起源解明を目指した。半金属材料MoTe<sub>2</sub>に注目し、低温での高い熱電性能と構造相転移との関係を調べるため、ラマン分光や放射光を用いた実験を行った。その結果、低温での構造の不安定化に伴い熱電性能が増大することを明らかにし、熱電性能向上の理論モデルの提案を行った。今後、本研究の結果に基づいたさらに高い性能を持つ熱電材料の開拓につながることを期待される。

研究成果の概要(英文)：Recently, we have found that the semimetallic MoTe<sub>2</sub> with a polar-nonpolar structural phase transition shows a peculiar thermoelectric effect that cannot be explained by the conventional band picture, and improved the thermoelectric performance by suppressing the structural phase transition temperature. In order to clarify the correlation between the polar structural instability and the thermoelectric properties, we performed Raman spectroscopy and single-crystal structural analysis. As a result, we observed a softening of polar phonons and an unusual change in the temperature of atomic positions at low temperatures, where the thermoelectric performance increases, suggesting a correlation between the polar phonon instability and the thermoelectric effect. We also succeeded in the single crystal synthesis of materials with polar structural instability and controlled the structural phase transition.

研究分野：物性物理

キーワード：熱電効果 強相関電子 強誘電体 超伝導 極性金属 磁性

## 1. 研究開始当初の背景

熱電変換材料は熱と電気を直接変換できるため、環境負荷の少ないエネルギー材料として注目されている。熱電効果の一つであるゼーベック効果の大きさ(ゼーベック係数)は、熱力学的な解析から、電子一つが運ぶエントロピー(自由度)の大きさに比例することが知られている。特に強相関電子系材料では、多彩な相転移をもたらすスピン・軌道自由度やそのゆらぎと伝導電子が相関し、巨大なゼーベック係数が観測されることが明らかになっている[1]。このスピン軌道自由度により強相関電子系では、1電子描像を用いたバンド理論では説明できない高い熱電効率が実現する。

一方で、固体が持つ他の自由度として、構造相転移を引き起こす結晶格子の自由度が存在する。中でも、強誘電相転移の場合には、結晶内部での電気双極子モーメント(極性)の自由度が重要な役割を果たす。最近、この強誘電相転移と似た、極性 - 非極性構造相転移を持つ金属材料  $\text{MoTe}_2$  の単結晶において化学置換や圧力によって構造相転移温度を制御できることが報告された[2,3]。そして、相転移温度が消失する臨界点近傍で、ゼーベック係数が異常な増大を示すことを発見した [4]。さらに相転移温度が消失する臨界圧力では、熱電性能を評価する指標の一つである出力因子が、従来の半導体に比べ5倍以上の巨大な値を示し、他の強相関電子系材料に比べても大きな値を持つことが明らかとなった[4]。この結果は、極性 - 非極性構造相転移の臨界点近傍において、構造・電気双極子自由度のゆらぎと伝導電子が相関することで、高い熱電性能が実現したことを示唆している。しかし、この構造相転移の不安定性と熱電効果との関係に対するミクロな起源は明らかとなっていない。

## 2. 研究の目的

以上の背景のもと本研究では、金属材料が持つ極性 - 非極性構造相転移の自由度と熱電物性の関係を解明し、ここで得られた知見を基に新規熱電材料の開拓を目指した。そこで 極性 - 非極性構造相転移の臨界点近傍で現れるフォノンの異常の直接観測を試みた。強誘電体では、強誘電相転移点近傍でフォノンがソフト化し、ソフト化したフォノンが凍結した場合に、それに伴い極性構造が生じる。 $\text{MoTe}_2$  の構造相転移の臨界点近傍で現れる高い熱電性能の起源として、極性構造の不安定化に伴うフォノンのソフト化と、このソフト化したフォノンと電子との散乱が重要であると予想される。そこで、 $\text{MoTe}_2$  のフォノンのソフト化を直接観測するため、単結晶におけるラマン分光測定と放射光 x 線構造解析を行った。またここで得られた知見をもとに東京大学松浦氏と共同で、極性フォノンに起因した低温での特異な熱電効果の理論研究を行った。さらに 極性 - 非極性構造不安定性を利用した新規な熱電材料の開拓を試みた。物質は希土類と遷移金属とニクタイトの3元系合金に注目し、極性 - 非極性構造相転移を持つ物質の単結晶合成に成功し、元素置換による相転移の制御を行った。

## 3. 研究の方法

本研究では、 $\text{MoTe}_2$  における極性 - 非極性構造相転移の不安定性と特異な熱電効果との関係を調べるため、単結晶を用いたラマン分光の温度依存性と放射光 x 線回折による構造変化の温度依存性の測定を行った。また、これらの結果を用い、熱電効果に対する極性フォノンの影響を理論的に解析した。さらに、新たな極性 - 非極性構造相転移を持つ半金属材料の単結晶合成と、その構造相転移の制御を試みた。

#### 4. 研究成果

図1に単結晶ラマン分光の結果を示す。構造相転移温度(250K)前後でスペクトルが変化する。特に、極性構造転移により低エネルギー( $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ )のピークが出現することがわかる。さらに、 $78 \text{ cm}^{-1}$ と $165 \text{ cm}^{-1}$ 付近のピークにおいて対照的な温度依存性を示す[図1(b)(c)]。165  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークは温度が減少するとともに、ピーク位置が高エネルギー側にシフトする一般的な振る舞いを見せる(図1(e))。それに対し78  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークは室温から80 K付近まで温度減少とともに低エネルギー側にシフトするソフト化が生じ、さらに低温では高エネルギー側にシフトするハード化が生じる。このソフト化から、構造相転移温度以下でも構造の不安定性が存在していると考えられる。さらに、低温でハード化することから、異なった構造への変化が示唆される。このハード化する温度においてゼーベック係数の増大がみられ、構造の不安定性(変化)と熱電物性の相関が期待される。

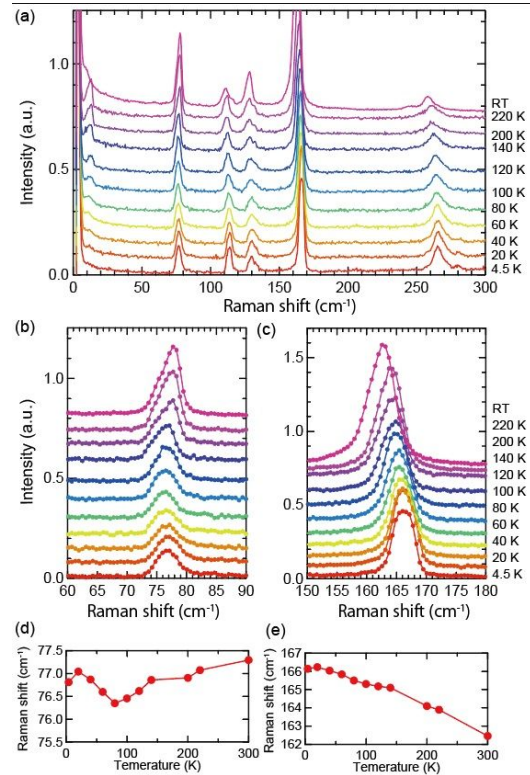


図1 ラマン分光の温度依存性

この構造不安定性をより詳細に議論するため、放射光を用いたX線構造解析を行った。図2に測定に用いた単結晶とその時の実験結果を示す。明確なブラック反射が観測できており、この結果から構造パラメータの解析を行った。特に重要な結果として、図2(a)の右下の挿入図に示したTe1とTe3サイトの特異な温度変化を得た。図2(b)にサイト位置の温度変化を示す。Te1サイトはラマン分光においてハード化が観測される80 K付近から低温に向かって元素位置の変化が見られた(図2(a)の右下の挿入図の矢印方向)。またTe3ではTe1の変位が生じるのと同様の温度から、逆向きの温度変化が観測された。これは $\text{MoTe}_2$ 内のMoとTeが作る1次元鎖(図2(a)の右下の挿入図の紙面垂直方向に繋がる)を傾けるように変位していると考えられる。以上の結果から、 $\text{MoTe}_2$ では極性-非極性構造相転移が生じた後の極性構造においても、低温で構造の不安定性を内包していることが明らかになった。さらに、この構造変化が起きる温度において、特異な熱電効果が観測されることから、この構造やフォノンの異常と熱電効果の相関が示唆された。

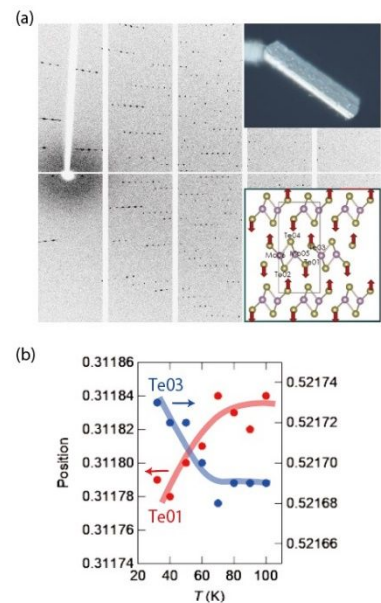


図2 放射光X線による単結晶構造解析

そこで、このフォノン異常に起因した特異な熱電効果の理論モデルの構築を試みた。Ref.[5]をもとにしたフォノンと電子の非弾性散乱による熱電効果モデルでの計算を行った。この場合、電子の有効質量  $m_e$  とフォノンの群速度  $v_s$  を含むパラメータ  $s(=2m_e v_s^2)$  が小さい場合に低温での熱電性能の増大が再現できる。しかし、東京大学松浦氏との共同研究において、このモデルでは電子フォノン散乱において、フォノンの吸収過程しか考慮されておらず、エネルギーと運動量の保存則を

満たすように吸収過程と放出過程を取り込んだ場合には低温での増大が説明できないことが明らかとなった。そこで、低温でのゼーベック係数の増大を説明するため、極性光学フォノンと電子との散乱に起因したフォンドラッグ効果でのモデルを最近提案した(日本物理学会第 76 回年次大会)。通常のフォンドラッグでは、音響フォノンと電子との散乱を仮定するため、実験で観測されるようなゼーベック係数の符号変化は説明できない。一方で、 $\text{MoTe}_2$  のように低エネルギーに光学フォノンがある場合(ラマン分光で  $10 \text{ cm}^{-1}$  の光学フォノンモード)、低温で、この光学フォノンと電子とのウムクラップ散乱を考慮することで、ゼーベック係数の符号変化と低温での増大を説明できることを明らかにした。しかし、まだ定量性や圧力印可に伴う増大は説明できておらず今後の課題である。

次に、新たな極性構造不安定性を持つ材料の開拓として、希土類元素と遷移金属とニクタイトの 3 元系合金である  $\text{EuCuSb}$  と  $\text{Yb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuBi}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1$ ) の単結晶合成を行った。 $\text{EuCuSb}$  と  $\text{SrCuBi}$  は非極性の構造を持ち、 $\text{YbCuBi}$  は 400K において高温の非極性構造から低温の極性構造へ相転移することが多結晶を用いた先行研究から明らかになっている[6]。

本研究では  $\text{EuCuSb}$  の大型単結晶の合成に初めて成功し、輸送特性や中性子回折の実験から 9K と 6K 付近で反強磁性転移を示すことを明らかにした。さらに、無磁場での中性子回折を行い、9K 以下において up-up-down-down (uudd) のコリニアなスピン構造の実現と、6K 以下において同様な uudd 構造とらせん磁気構造の競合が示唆された(図 3)[7]。この Eu のスピンの起因した磁性を保持した状態での極性構造実現のために Cu サイトや Sb サイトの元素置換を試みたが本研究では実現しておらず今後の課題である。

本研究ではさらに、磁性を持たない  $\text{YbCuBi}$  の系での極性 - 非極性構造相転移の制御を試みた。 $\text{YbCuBi}$  は多結晶を用いた先行研究において 400K で極性 - 非極性構造相転移を示すことが知られている。

一方で、 $\text{SrCuBi}$  では相転移を示さず、低温まで非極性構造を保持することが知られている。そこで Yb サイトを Sr に置換することで構造相転移の制御を試みた。ab 面内の電気抵抗率を測定した場合には単調な振る舞いを示すのに対し、面間(c 軸)方向での電気抵抗率には  $x=0.1$  と  $x=0.2$  において明瞭な異常が観測された。これは極性 - 非極性構造相転移に由来すると考えられる。 $x=1$  では得られた単結晶の形状が ab 面に薄い結晶であり c 軸方向の測定ができなかったが、先行研究での構造相転移が 400K 付近であり、 $x=0.1$  や  $x=0.2$  では 350K 付近に相転移を示すため、置換により相転移温度が抑制されたと考えられる。さらに置換量を増やした場合には相転移に伴う異常が見られないことから相転移が消失したと考えられる。しかしながら、実際の置換量の同定や低温での熱電物性測定はまで測定できておらず今後の課題である。

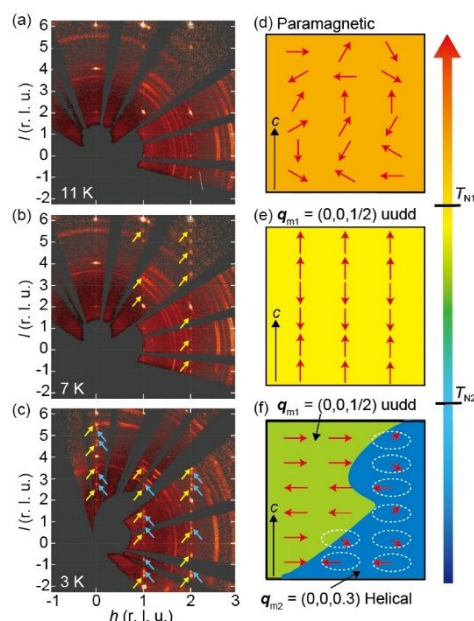


図 3  $\text{EuCuSb}$  の磁気構造解析

<引用文献>

- [1] H. Takahashi et al., 2018. Phys. Rev. B, 98: 024405.
- [2] H. Sakai et al., 2016. Sci. Adv., 2: e1601378.
- [3] H. Takahashi et al., 2017. Phys. Rev. B, 95: 100501(R).

- [4] H. Takahashi et al., 2019. Phys. Rev. B, 100: 195130.
- [5] K. Durczewski and M. Ausloos, 1996. Phys. Rev. B, 53: 1762.
- [6] F. Merlo et al., 1995. J. Alloys and Compounds, 221: 280.
- [7] H. Takahashi et al., 2020. Physical Review B, 102: 174425.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Hidefumi Takahashi, Kento Hasegawa, Tomoki Akiba, Hideaki Sakai, Mohammad Saeed Bahramy, Shintaro Ishiwata	4. 巻 100
2. 論文標題 Giant enhancement of cryogenic thermopower by polar structural instability in the pressurized semimetal MoTe <sub>2</sub>	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 195130(1-6)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.100.195130	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 H. Masuda, H. Sakai, H. Takahashi, Y. Yamasaki, A. Nakao, T. Moyoshi, H. Nakao, Y. Murakami, T. Arima, S. Ishiwata	4. 巻 101
2. 論文標題 Field-induced spin reorientation in the antiferromagnetic Dirac material EuMnBi <sub>2</sub> revealed by neutron and resonant x-ray diffraction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 174411(1-6)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.101.174411	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 Yuki Shiomi, Hidetoshi Masuda, Hidefumi Takahashi, Shintaro Ishiwata	4. 巻 10
2. 論文標題 Large Magneto-piezoelectric Effect in EuMnBi <sub>2</sub> Single Crystal at Low Temperatures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 7574(1-8)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-020-64530-2	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7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 高橋英史
2. 発表標題 ナローギャップ半導体FeSb <sub>2</sub> での巨大熱電効果
3. 学会等名 日本物理学会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青野 快, 高橋英史, 石渡晋太郎
2. 発表標題 反転対称性をもつ三角格子らせん磁性体の新規開拓とトポロジカルホール効果の観測
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 倉田伊織, 杉本雛乃, 高橋英史, 野本拓也, 有田亮太郎, 石渡晋太郎
2. 発表標題 新規層状ペロブスカイト型4d遷移金属酸化物の 高圧合成と電子状態の研究
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林祐樹, 高橋英史, 倉田伊織, 石渡晋太郎
2. 発表標題 新規な構造を持つ磁性リン化合物の 高圧合成と輸送測定
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 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, M. S. Bahramy, 石渡晋太郎
2. 発表標題 磁性半金属 -EuP3 におけるバンド変調誘起の巨大トポロジカルホール効果
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小野瀬 雅穂, 高橋 英史, 佐賀山 基, 山崎 裕一, 十倉 好紀, 石渡 晋太郎
2. 発表標題 (A,A') <sub>2</sub> /3La <sub>1</sub> /3FeO <sub>3</sub> (A,A' : Ca, Sr, Ba)におけるスピン・電荷秩序に対する格子歪みの影響
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 板橋勇輝, 井手上敏也, 秋葉智起, 高橋英史, 石渡晋太郎, 岩佐義宏
2. 発表標題 MoTe <sub>2</sub> 極性相における非相反伝導現象
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020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
---------	---------