

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K13878

研究課題名(和文)強い非補償伝導を示す熱電半金属の合成と物性測定

研究課題名(英文) Synthesis and physical property measurements on "uncompensated" thermoelectric semimetal

研究代表者

中埜 彰俊 (Nakano, Akitoshi)

名古屋大学・理学研究科・助教

研究者番号：50842613

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、申請者が見出した半金属Ta₂PdSe₆が低温で示す巨大熱電電力因子の起源について、放射光X線回折実験、および元素置換効果の観点から調べた。ゼーベック効果の測定から、室温では電子、低温では正孔が支配的なキャリアになることが示唆されるが、結晶構造は室温と低温でほとんど変化がなく、この変化はバンド構造起因ではないことが分かった。申請者の構築した簡易的な2キャリアモデルでTaサイトにNbを置換した際の効果を調べると、電子に対する正孔の移動度の大きさをパラメータとして定量的に解析可能であることが分かった。このことは、移動度をパラメータとした新しい低温用熱電物質の設計指針を提示している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果の学術的意義は、Ta₂PdSe₆という半金属物質が従来の半導体熱電材料と桁違いに大きな熱電性能を示すこと、さらにその性能が移動度に起因した"非補償性"という新しい設計指針にあることを示したことである。従来の熱電物質開発においては、超伝導デバイスの電子冷却や冷熱の利用が期待される低温(T < 200 K)における熱電物質の研究はあまり進んでいなかったが、この研究成果により、これまでほとんど手つかずで残されていた半金属物質群の鉱脈からより有望な物質の発見につながるかもしれない。将来的には超伝導素子の局所冷却・無冷媒動作などに革新的な影響を与えることも期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, the origin of the giant thermoelectric power factor of the semimetal Ta₂PdSe₆ at low temperatures has been investigated in terms of synchrotron X-ray diffraction experiments and element substitution effects. The crystal structure hardly changes between room and low temperatures, indicating that the sign change in thermopower is not due to the change in the band structure. The effect of Nb substitution at the Ta site was investigated using a minimal two-carrier model. It was found that the magnitude of the mobility of holes relative to electrons could explain the substitution effect quantitatively. This suggests a guideline for the design of new thermoelectric materials for low temperatures using high-mobility semimetals.

研究分野：固体物性物理

キーワード：熱電半金属 高移動度 低次元系 層状遷移金属カルコゲナイド

1. 研究開始当初の背景

1821年に金属において発見されたゼーベック効果は、熱と電気の相互変換(熱電変換)を可能にすることが広く知られている。熱電変換性能は、電気伝導率 σ 、ゼーベック係数 S によって定義される電力因子 σS^2 、またそれを熱伝導率 κ により除した $Z(=\sigma S^2/\kappa)$ で表され、 $200 \mu\text{VK}^{-1}$ 程度のゼーベック係数を示す半導体において高い性能が見られる。最近では室温より高温での廃熱の利用を目指して、熱電半導体の研究は大きく発展した。一方で、超伝導デバイスの電子冷却や冷熱の利用が期待される低温($T < 200 \text{ K}$)における熱電物質の研究はあまり進んでいない。

熱電物質開発では、使用温度に対して $10 k_B T$ 程度のバンドギャップを持つ縮退半導体が高い熱電効果を示すことが経験的に知られている(G. D. Mahan, *Solid State Physics* 51 (1998) 81)。このことは、現在 $200 \text{ K} \sim$ 室温付近でもっとも高い Z を示す物質がおよそ 0.15 eV 程度のバンドギャップをもつ Bi_2Te_3 であることから頷ける。この経験則に従い、さらなる低温領域での使用に向け 0.1 eV 以下のバンドギャップの半導体において熱電物性が調べられてきた。しかし、キャリアドーパされた縮退半導体は低温では不純物散乱により電気伝導度が上がらない等の問題のために、物質探索は難航している。逆に、バンドギャップを持たないいくつかの強相関金属においては、低温で縮退半導体を超える高い性能指数が報告されているが、実用化に至っていない。

申請者はエキシトニック絶縁体 Ta_2NiSe_5 の研究を進展させ、最近層状カルコゲナイド Ta_2PdSe_6 が低温で優れた熱電性能を示すことを発見した。 Ta_2PdSe_6 は1985年に合成されたが(*Inorg. Chem.* 24 (1985) 3063)、熱電応答に関する報告はなかった。様々な物質の σ に対する σS^2 をまとめた図1(a)を見ると分かるように、 Ta_2PdSe_6 は従来の熱電物質を遥かに凌ぐ電力因子を示す。その値は 15 K で $2.4 \text{ mWcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ にもなり、この値はバルクとしては世界記録に匹敵する。

Ta_2PdSe_6 がこれまでの高電力因子物質と一線を画しているのは、半金属的な電子状態をもつことである(図1(b))。このことは、これまでの熱電研究の常識では理解できない。なぜなら、電子と正孔が共存する物質の正味のゼーベック係数はそれぞれの電気伝導度で重みづけされ、

$$S = \frac{\sigma_e S_e + \sigma_h S_h}{\sigma_e + \sigma_h} \quad (1)$$

(e,h: 電子, 正孔)と表されるが、多くの半金属では $S_e \sim -S_h$, $\sigma_e \sim \sigma_h$ となり、電子と正孔それぞれのゼーベック係数が互いに補償することで正味のゼーベック係数がほとんどゼロになってしまうからである。そのため、これまでの熱電研究において半金属を積極的に対象とする研究はほとんどなかった。それにも関わらず、 Ta_2PdSe_6 では 20 K 付近で $40 \mu\text{VK}^{-1}$ にも上る金属にしては大きなゼーベック係数が観測されており、何らかの原因で電子に比べ正孔が支配的になる“非補償”な伝導が実現している。これと $10^6 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ を超える高い伝導度が両立していることが巨大電力因子の起源となっているが、なぜそのような非補償伝導が実現しているかは詳しく分かっていない。

2. 研究の目的

本研究の目的は Ta_2PdSe_6 が低温で示す高い熱電性能の起源を明らかにし、低温用熱電材料の新しい設計指針を提唱することである。本系の高い熱電性能の起源や制御方法を明らかにすることは、新しい低温用熱電材料の設計指針の提案に繋がる。そうなれば、これまでほとんど手つ

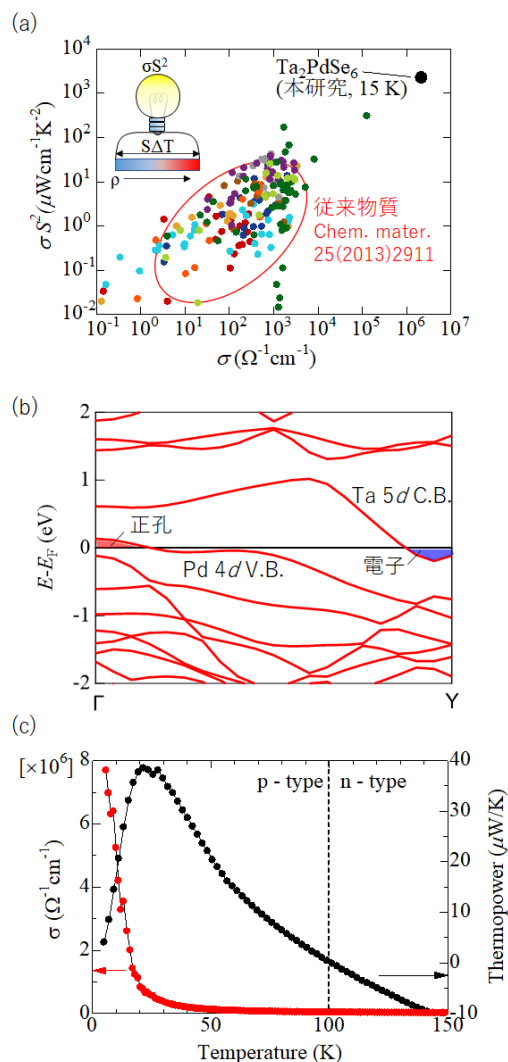


図 1 Ta_2PdSe_6 の(a)電力因子(b)バンド構造(c)ゼーベック係数と電気伝導率の温度依存性

かずで残されていた半金属物質群の鉍脈からより有望な物質の発見につながるかもしれない。将来的には超伝導素子の局所冷却・無冷媒動作などに革新的な影響を与えることも期待される。

3. 研究の方法

本研究では、 Ta_2PdSe_6 の示す低温の特異な熱電性能を理解するため、 Ta_2PdSe_6 の純良単結晶を化学気相輸送法によって育成した。育成した単結晶を用いて、放射光施設 SPring-8 にて単結晶 X 線回折実験を行った。さらに Ta サイトに同族である Nb を置換した複数の単結晶も育成し、熱電物性およびホール抵抗測定を行った。系の電子状態を反映したミニマルな 2 キャリアモデルによって輸送特性を定量的に解析した。

4. 研究成果

まず申請者は、150 K では負であったゼーベック係数が 100 K 付近で符号反転し、20 K において正の大きなゼーベック係数を示していることに着目した。この起源として、温度上昇によって非調和な結晶構造が変化することで電子構造が変化し、低温でより正孔の寄与が支配的になったという可能性を考えた。図 2(a)は、単結晶 X 線結晶構造解析によって明らかにした 300 K と 30 K における結晶構造の変化であり、図中のベクトルは 30 K の原子座標から 300 K の原子座標を差し引くことで原子変位を求めた。可視化のために、ベクトルは実際の原子変位量の 300 倍してある。最も大きな構造変化は Pd の平面四配位で起きており、Se1 と Se2 のなす長方形の長辺 a と短辺 b の比が変化する。しかし、この変化でさえも、変化率はおよそ 0.1% と非常に小さい。実際、得られた結晶構造を基に行った第一原理計算(図 1(b))では、300 K と 30 K を比べてもほとんどフェルミ面の形状や大きさは変化しておらず、正孔面が大きくなるということもない。ゆえに、 Ta_2PdSe_6 におけるゼーベック係数の温度変化は結晶構造由来ではないことが分かった。

次に、Ta サイトを Nb によって置換した $(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{PdSe}_6$ について、 $y=0.03, 0.1, 0.2, 0.4$ の組成の単結晶を育成した。これらの単結晶については、SEM-EDX による組成分析と、単結晶 X 線結晶構造解析によって Ta サイトに Nb が系統的に置換されていることを確認している。図 3 には、 $(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{PdSe}_6$ の熱電特性を示す。抵抗率は、およそ 50 K 以下で顕著な組成依存性が見られ、置換量が増えるごとに抵抗率が上昇している。室温の抵抗率を最低温の電気抵抗率で除した残留抵抗比 rrr は、 $y=0$ では 800 を超えていたのに対して $y=0.4$ では 30 程度まで低下している。このことは、主に低温の散乱時間を支配する不純物散乱効果が Nb 置換によって強まっていることを示唆する。ゼーベック係数も 50 K 以下で置換に対して系統的な変化を見せており、 $y=0$ では 20 K 付近で $40 \mu\text{VK}^{-1}$ 程度の大きな値を示していたのに対して、 $y=0.4$ では 15 程度まで抑制されている。これに伴って、電力因子の最大値も抑制される。

申請者は、このような置換量依存性を踏まえ、 Ta_2PdSe_6 では、電子・正孔の移動度が熱電物性の鍵になっていると仮定した。この仮定を定量的に裏付けるため、申請者は Ta_2PdSe_6 の電子状態を反映

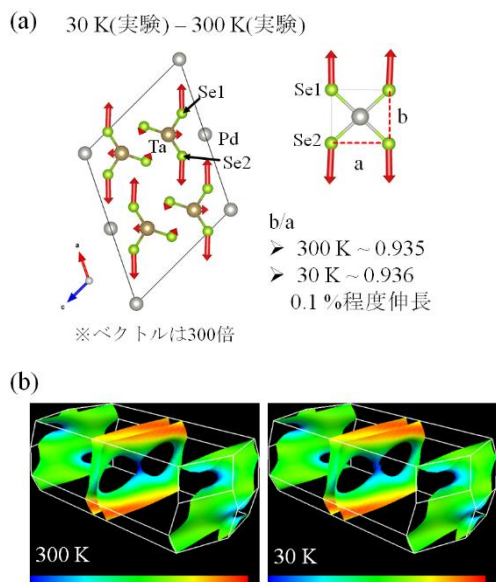


図 2 (a)結晶構造の温度変化 (b)構造解析結果を基にした第一原理計算によるフェルミ面 カラーバーはフェルミ速度を示している。

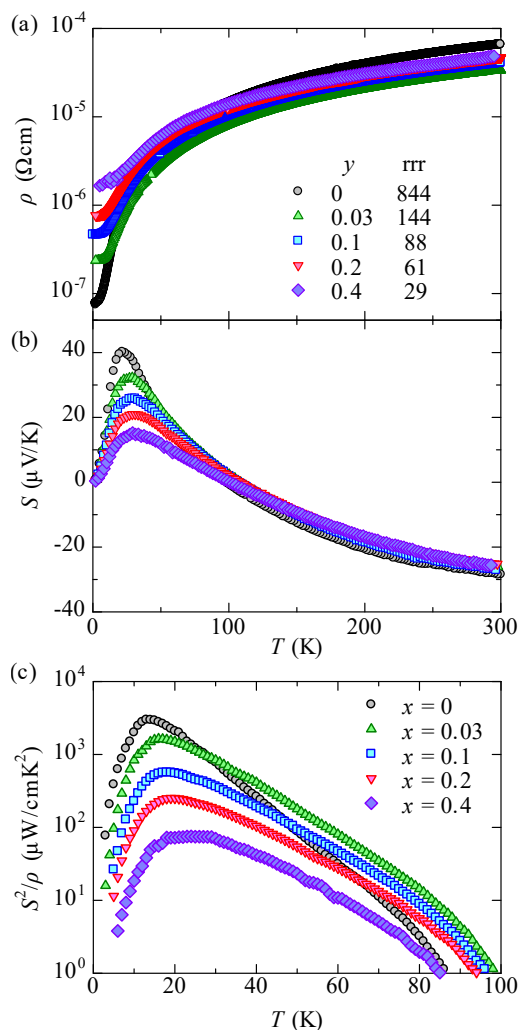


図 3 $(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{PdSe}_6$ の (a)電気抵抗率 (b)ゼーベック係数 (c)電力因子の組成・温度依存性

したミニマルな2キャリアモデルを構築し、輸送特性を解析した。簡単のため、 Ta_2PdSe_6 には密度 p の一つの正孔面と、密度 n の二つの電子面があり、理想的な半金属($2n = p$)であることを仮定すると、ホール係数 R_H は、

$$R_H = \frac{p\mu_h^2 - 2n\mu_e^2}{e(p\mu_h + 2n\mu_e)^2} \quad (2)$$

と書ける。ここで、 e は電荷素量、 $\mu_{e(h)}$ は電子(正孔)の移動度である。一般的に2キャリアの物質において、それぞれの移動度を定量的に決定するのは難しい。電子と移動度と正孔の移動度の重みパラメータ $f (= \mu_h/(\mu_h + \mu_e))$ を導入し、ホール係数は f のみに依存するとすると、式(2)は

$$R_H(f) = \frac{1}{pe}(2f - 1) \quad (3)$$

と書き直せる。ここで、 f が1であればホール係数は正孔のみの寄与となり、 f の時には電子と正孔の寄与が等しくホール係数に現れる。

一方で、2キャリアモデルのゼーベック係数は、

$$S(f) = \alpha_0 p^{-2} T (f m_h - 4(1 - f) m_e), \quad (4)$$

$$\alpha_0 = A^2 k_B^2 / 4\pi^2 e h^2 \quad (5)$$

と書ける。ここで、 $m_{e(h)}$ 、 A 、 k_B 、 h はそれぞれ、電子(正孔)の有効質量、(一次元的な電子状態を仮定しているため)ブリルアンゾーンの断面積、ボルツマン定数、プランク定数である。結晶構造解析の結果が示すように、結晶構造の温度変化はほとんどなく、電子状態もほとんど変化していない。すなわち、有効質量は温度によって変わらないはずである。よってこの式も、キャリア密度が温度変化しないとすれば、ゼーベック係数は f のみに依存する。

式(3)と式(4)より、ホール係数、ゼーベック係数の温度依存性を測定することで、独立した測定から f の温度依存性を求めることができる。そしてそれらが良い一致を示せば、 Ta_2PdSe_6 の熱電特性を支配しているのがキャリア移動度であるということ裏付けることができる。図4は解析の結果得られた $2f-1$ の温度依存性を示した。確かに、ホール係数、ゼーベック係数から求めた $2f-1$ がおおよそ同様な温度依存性を示しており、非補償半金属状態が、電子と正孔の移動度の違いから発現しているという仮定を裏付けることが出来た。また興味深いのは、 x が増えるにしたがって $2f-1$ の温度変化が緩慢になっていることである。これにより、より高温まで正孔の伝導が支配的になることで、図3(c)のように正の電力因子が大きな領域が高温側に広がっている。これらの実験結果から、Taサイトに対するNb置換は、①不純物散乱の増加により低温における正孔の移動度を減少させ、熱電特性の極大値を抑制する②電子と正孔の散乱時間の温度依存性に対して影響を与え、正孔優位な温度領域を高温側に拡大させる、という効果があることが分かった。

ここまでで、 Ta_2PdSe_6 の巨大な電力因子には、巨大な正孔移動度が鍵となっていることを実験的に示した。ホール抵抗測定の結果から、その移動度は2Kにおいて $10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ にも及び、ディラック電子系に匹敵する。しかし、 Ta_2PdSe_6 はフェルミ準位近傍に線形分散を持たず、この高い移動度は軽い有効質量からでなく、非常に長い散乱時間によって発現していると考えられる。現在のところ、なぜそのような長い散乱時間がこの系で実現しているかは分かっておらず、今後の課題である。

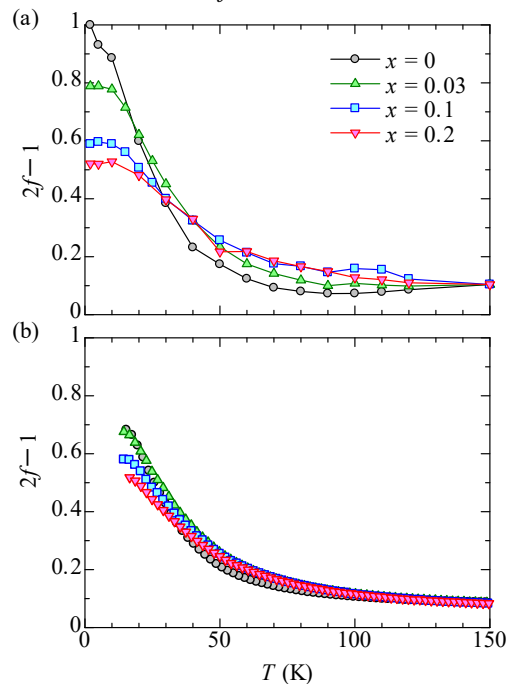


図4 $(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{PdSe}_6$ の2キャリアモデル解析 (a)ホール抵抗から求めた $2f-1$ (b)ゼーベック係数から求めた $2f-1$

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Miyamoto Tatsuya, Mizui Makoto, Takamura Naoki, Hirata Junya, Yamakawa Hiromichi, Morimoto Takeshi, Terashige Tsubasa, Kida Noriaki, Nakano Akitoshi, Sawa Hiroshi, Okamoto Hiroshi	4. 巻 91
2. 論文標題 Charge and Lattice Dynamics in Excitonic Insulator Ta ₂ NiSe ₅ Investigated Using Ultrafast Reflection Spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	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） 10.7566/JPSJ.91.023701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Nakano Akitoshi, Shirakuni Hirokazu, Nagai Takayuki, Mochizuki Yasuhide, Oba Fumiyasu, Yokota Hiroko, Kawaguchi Shogo, Terasaki Ichiro, Taniguchi Hiroki	4. 巻 6
2. 論文標題 Phase variation of ferroelectric Li ₂ Sr _{1-x} Cax(Nb _{1-x} Tax) ₂ O ₇ by selective reinforcement in the (Nb,Ta)-O covalent bonds	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	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） 10.1103/PhysRevMaterials.6.044412	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 Nakano Akitoshi, Maruoka Urara, Terasaki Ichiro	4. 巻 121
2. 論文標題 Correlation between thermopower and carrier mobility in the thermoelectric semimetal Ta ₂ PdSe ₆	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 153903 ~ 153903
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0102434	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 Sano Isuzu, Nakano Tomohito, Nakano Akitoshi, Taniguchi Hiroki, Nakamura Fumihiko, Terasaki Ichiro	4. 巻 91
2. 論文標題 High-Pressure Thermopower of the Mott Insulator Ca ₂ RuO ₄	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	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） 10.7566/JPSJ.91.033703	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 Nakano Akitoshi, Yamakage Ai, Maruoka Urara, Taniguchi Hiroki, Yasui Yukio, Terasaki Ichiro	4. 巻 3
2. 論文標題 Giant Peltier conductivity in an uncompensated semimetal Ta ₂ PdSe ₆	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Energy	6. 最初と最後の頁 044004 ~ 044004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2515-7655/ac2357	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nakano Akitoshi, Maruoka Urara, Kato Fumiaki, Taniguchi Hiroki, Terasaki Ichiro	4. 巻 90
2. 論文標題 Room Temperature Thermoelectric Properties of Isostructural Selenides Ta ₂ PdS ₆ and Ta ₂ PdSe ₆	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 033702 ~ 033702
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.033702	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 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 中埜彰俊、丸岡うらら、谷口博基、寺崎一郎
2. 発表標題 層状遷移金属カルコゲナイドTa ₂ PdSe ₆ の巨大電力因子
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

1. 発表者名 丸岡うらら、中埜彰俊、谷口博基、寺崎一郎
2. 発表標題 新規熱電半金属Ta ₂ PdSe ₆ のS置換効果
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

1. 発表者名 中埜彰俊、山影相、丸岡うらら、安井幸夫、寺崎一郎
2. 発表標題 半金属Ta ₂ PdSe ₆ における巨大ペルチェ伝導度
3. 学会等名 TSJ2021 第18回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 中埜彰俊、丸岡うらら、山影相、寺崎一郎
2. 発表標題 新規熱電半金属Ta ₂ PdSe ₆ の放射光X線結晶構造解析
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 大槻太毅、石田達弘、三田将隆、伊藤和輝、宇陀慎太郎、北村未歩、中埜彰俊、丸岡うらら、寺崎一郎、吉田鉄平
2. 発表標題 層状遷移金属カルコゲナイトTa ₂ PdSe ₆ の角度分解光電子分光
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 丸岡うらら、中埜彰俊、山影相、安井幸夫、寺崎一郎
2. 発表標題 遷移金属硫化物Ta ₂ PdS ₆ の熱電物性
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 A. Nakano, A. Yamakage, U. Maruoka, Y. Yasui, and I. Terasaki
2. 発表標題 Giant Peltier Conductivity in an uncomensated semimetal Ta ₂ PdSe ₆
3. 学会等名 OSS2021 (国際学会)
4. 発表年 2021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