

超高压合成法による酸化物トポロジカル半金属の 開発と熱起電力効果の開拓

筑波大学 数理物質系 藤岡 淳

Development of Oxide Topological Semimetals and Their Thermoelectric Effect by High-Pressure Synthesis Techniques

Jun Fujioka

Department of Materials Science, University of Tsukuba

酸化物トポロジカル半金属候補物質である $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Pd}_3\text{O}_4$ 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に基づき CaPd_3O_4 はトポロジカル半金属ではなく 0.1 eV 程度のバンド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。また La 置換による電子ドーピングによって $x=0.01$ で半導体・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 350 K で $7\mu\text{W}/\text{Kcm}^2$ に達することを見出した。第一原理計算と光電子分光の結果から、比較的高い電力因子の起源の一つとして $\text{Pd}4dx^2-y^2$ 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いことが考えられる。

The charge transport properties, electronic structure and thermoelectric effect of oxide topological semimetal candidate $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Pd}_3\text{O}_4$ were investigated. Based on the results of optical conductivity, photoemission spectroscopy and first-principles calculations, it was found that CaPd_3O_4 is likely to be a narrow-gap semiconductor with a charge gap of about 0.1 eV rather than a gapless topological semimetal. It was also found that electron doping by La-substitution causes a semiconductor-metal crossover at $x=0.01$, and that the thermoelectric power factor reaches $7\mu\text{W}/\text{Kcm}^2$ at 350 K at $x=0.03$. The first principles calculations and photoemission spectroscopy results suggest that one possible origin of the relatively high power factor is the relatively high electron mobility and conductivity due to the highly dispersive conduction bands, which are mainly composed of $\text{Pd}4dx^2-y^2$ states.

1. はじめに

ゼーベック効果は代表的な熱電効果の一つであり、熱電デバイスの原理として利用されている。電力因子はエネルギー変換効率の指標の一つで、ゼーベック係数と電気伝導率をそれぞれ S と σ とし、 σS^2 で定義される。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。その特徴は、低いキャリア密度と高いキャリア移動度によって大きなゼーベック係数と高い電気伝導率を同時に実現するのが有利な点である。実際に室温で $30\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$ 以上の電力因子を示す狭ギャップ半導体は数多く知られている [1]。しかし、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る。

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。NaPt₃O₄ 構造を有する APd₃O₄ (A=Ca および Sr) は、狭ギャップ半導体の候補物質であり、図 1 (a) のような平面 4 配位した PdO₄ が 3 次元的にネットワークを形成した結晶構造を示す [2,3]。Pd イオンは 4d⁸ 電子配置の 2 価の状態をとり、フェルミエネルギー E_F 近傍の電子状態は主に Pd の 4d e_g 状態からなる。バンド計算によると狭いギャップが開いた状態が提案されているが [4]、近年では、結晶対称性に守られたディラック半金属状態の可能性も議論されている [5]。一方、電子状態に関する実験的研究は少なく、今のところあまり明らかとなっていない。

電子状態については不明な点が多いものの、CaPd₃O₄ のホールドーピング系は酸化物熱電物質の候補として熱・電荷輸送特性が研究されてきた経緯がある [3,6,7]。例えば、金属状態の Ca_{1-x}Li_xPd₃O₄ では、室温で 100 μV/K 以上の比較的大きなゼーベック係数が見られている [6]。しかしキャリア移動度が 1~10 cm²/Vs 程度と小さいため抵抗率 ρ_{xx} は比較的高く、x=0.4 での電力因子は 1.6 μW/K²cm 程度である。熱電特性をさらに向上させる戦略としては CaPd₃O₄ への電子ドーピングがある。しかし、CaPd₃O₄ の電子ドーピング類似体の電子特性は、高品質な CaPd₃O₄ の調製が困難なため、ほとんど研究されてこなかった。本研究では、高圧合成法により電子ドーピング Ca_{1-x}La_xPd₃O₄ の多結晶試料を合成し、その電荷輸送、熱電特性、電子構造を調べた。その結果、x=0.01 のドーピングレベルで、比較的高い導電率とゼーベック係数を持つ金属状態が誘起され、350K で約 7 μW/K²cm の電力因子が得られることを明らかにした [8]。

2. 実験方法

不純物相の少ない Ca_{1-x}La_xPd₃O₄ の多結晶試料を得るために、超高圧合成法で試料を合成した。CaO、PdO、La₂O₃ を原料とし、キュービクアンビル型の圧力装置を用いて、2.5 GPa、1300°C の条件下で反応させた。その結果、数ミリの大きさの高密度のペレット状試料が得られた。抵抗率測定は PPMS を用いて 4 端子法で行った。ゼーベック係数の測定はクライオスタット中で行った。赤外から紫外領域に渡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 20K 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。

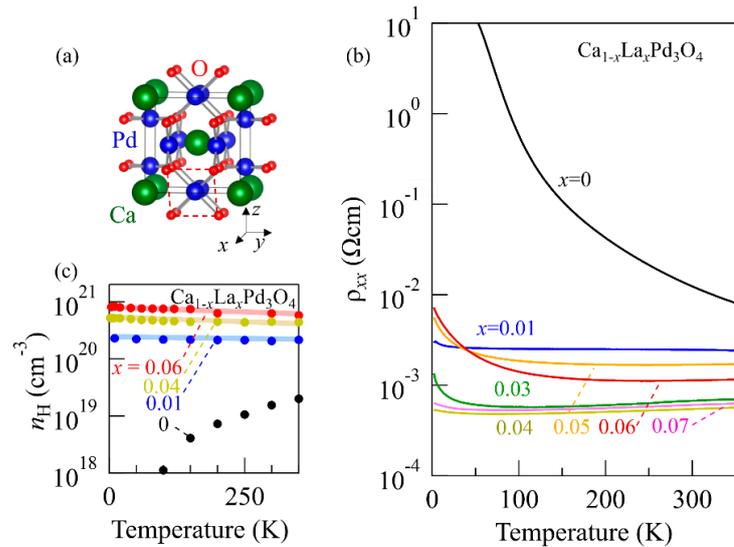


図 1 (a) CaPd₃O₄ の結晶構造 (b) Ca_{1-x}La_xPd₃O₄ における抵抗率の温度依存性 (c) ホール抵抗率から求めたキャリア密度。

3. 結果と考察

図 1 (b) に、 CaPd_3O_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。ホール係数 R_H は、測定温度範囲 (100~350K) では負であり、100K 以上では電子型キャリアが電荷輸送を支配していることを示している [図 1 (c)]。図 2 (a) に示すように、光学伝導度 $[\sigma(\omega)]$ スペクトルには、0.1eV 以下の光学フォノンに起因するピークと、0.12eV 以上のバンド間遷移に起因する吸収帯が見られる。バンド間遷移のスペクトル形状の温度変化は緩やかであり、電子状態は温度によって大きく変化しないことが示唆された。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、光学ギャップはおおよそ 0.1eV と推定される。

電子状態について知見を得るために、第一原理計算を行った。図 2 (b) は CaPd_3O_4 のバンド構造の計算結果である。計算結果は、運動量空間の Γ 点で、約 0.24eV のバンドギャップを示している。バンドギャップの大きさは光学伝導度スペクトルから求めたものと同程度となった。価電子帯と伝導帯は、それぞれ $\text{Pd } 4d3z^2-r^2$ 状態と $\text{Pd } 4dx^2-y^2$ 状態から主に構成されていることが分かる。特に、伝導帯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、 Γ -X 線と Γ -M 線に沿って比較的平坦であるが、 Γ -R 線に沿って分散が見られる。この違いは、 PdO_4 プラケット中の $\text{Pd } 4d$ 状態と $\text{O } 2p$ 状態の間の軌道混成の観点から定性的に理解することができる。 $\text{Pd } 4dx^2-y^2$ 状態は周囲の $\text{O } 2p$ 状態と $\text{Pd } 4d3z^2-r^2$ 状態よりも大きく混成しており [図 2 (c) (d) も参照]、その結果、前者のバンド分散が大きくなっている。 $\text{Pd } 4d$ 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。これは、従来の狭ギャップ半導体ではほとんど見られて来なかった特徴と言える。

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 (b) に示すように、 ρ_{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 2~3m Ω 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、ホールドーピングした系の場合とは対照的である。図 1 (c) に $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Pd}_3\text{O}_4$ のキャリア密度の温度依存性を示す。ドーピングされた

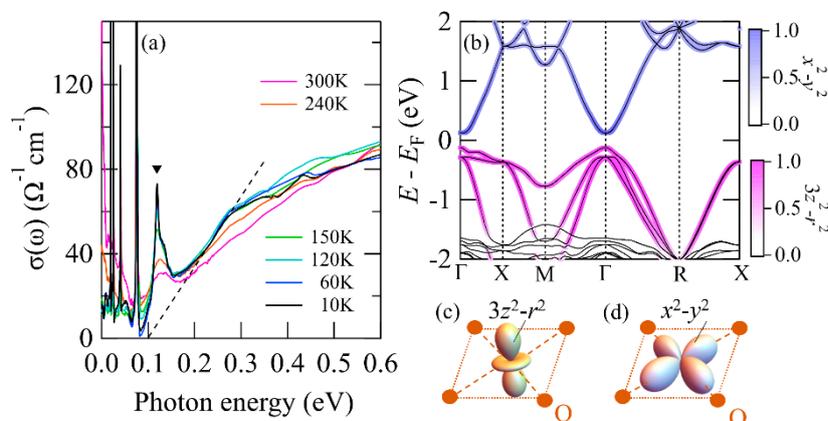


図 2 (a) CaPd_3O_4 における光学伝導度スペクトル。点線が光学ギャップをあらわすガイドライン (b) CaPd_3O_4 のバンド構造。Pd $4d3z^2-r^2$ 状態の重みが赤紫、Pd $4dx^2-y^2$ 状態を青紫で示している。(c) Pd $4d3z^2-r^2$ (d) Pd $4dx^2-y^2$ 軌道の模式図。

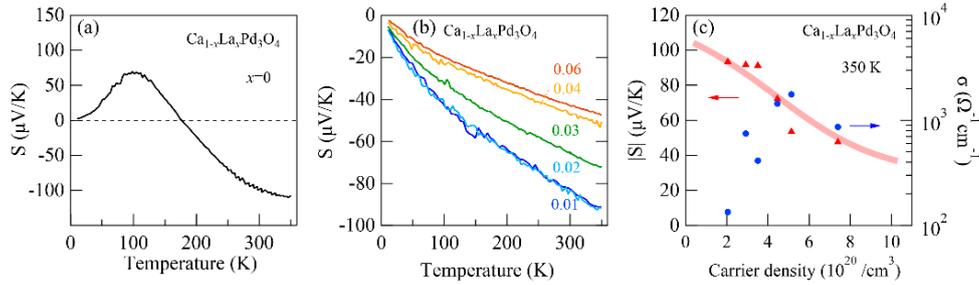


図3 (a) $x=0$ のゼーベック係数、(b) $x=0.01-0.06$ におけるゼーベック係数 (c) 350 Kにおけるゼーベック係数のキャリア密度依存性。

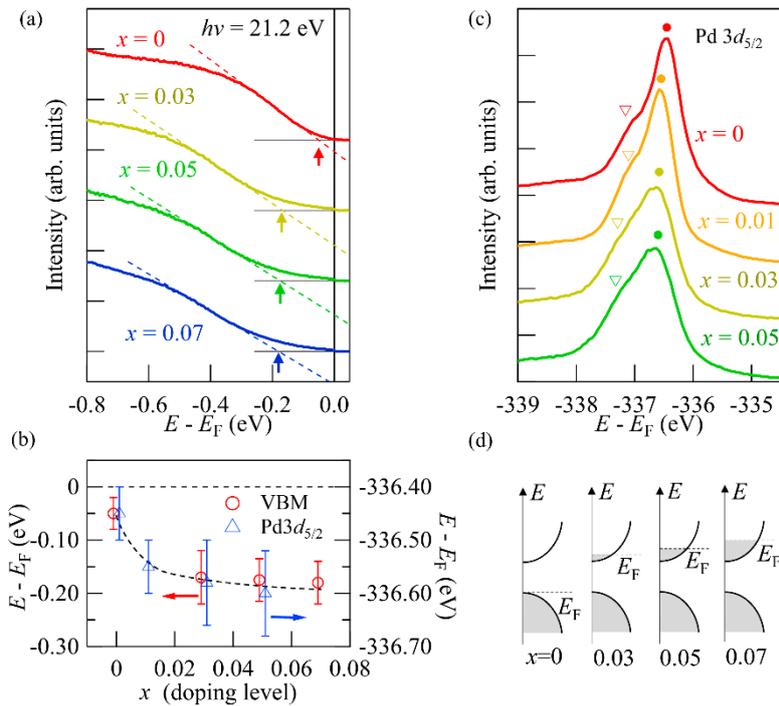


図4 (a)価電子バンド領域の光電子スペクトル (b) VBM および $\text{Pd } 3d_{5/2}$ ピークのエネルギー。 (c) $\text{Pd } 3d_{5/2}$ 光電子スペクトル (d) 電子ドープ領域の状態密度の模式図。

系では、 $x=0$ の場合とは対照的に、キャリア密度の温度依存性は小さいことがわかる。

図4(a)に CaPd_3O_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175K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3(b)に示すように、 x が0.01の場合、ゼーベック係数の符号は、10Kから350Kまでのすべての温度範囲で負のままである。 $|S|$ はキャリア密度の増加とともに緩やかに減少している。他方、電気伝導率 σ はキャリア密度の増加とともに急速に増加する[図3(c)参照]。その結果、電力因子 σS^2 は、図3(c)に示すように、 $n=3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($x=0.03$)付近で最大となり、ピーク値は約 $7 \mu\text{W/K}^2 \text{ cm}$ に達することが明らかとなった。この値はホールドープ系の4倍程度の値であり、他のn型酸化物熱電物質の中でも比較的大きな値である。

電子ドープ領域の電子状態を明らかにするために、 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Pd}_3\text{O}_4$ の光電子分光スペクトルを調べた。図4(a)に示すように、 $x=0$ では E_F の直下から価電子バンドのスペクトル

が立ち上がっている。他方、 $x=0.03$ の場合、立ち上がりの閾値エネルギーはわずかに低くなっている。ここで、価電子帯の最大値(VBM)を図4(a)の点線のように定義し、EFの差($E-E_F$)を x の関数として図4(b)にプロットした。 $E-E_F$ は x とともに単調減少している。

また、より深いエネルギー領域にあるPd $3d_{5/2}$ 準位の光電子スペクトルを調べた。図4(c)に示すように、Pd $3d_{5/2}$ 内殻準位からの光電子スペクトルは、ピークとショルダーから成る。フィッティングにより、Pd $3d_{5/2}$ 内殻準位の相対エネルギーを決定した。図4(b)に示すように、 x が増加するにつれて相対エネルギーはVBMと同様に減少する。これらの結果はピークがほぼ一様に深い相対エネルギーにシフトしていることを示している。すなわち、本系では多くの3d,4d遷移金属酸化物で見られるモット絶縁体とは異なりリジッドバンドモデルがよく成り立っている可能性を示している[図4(d)参照]。

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350Kでも約 $30\text{cm}^2/\text{Vs}$ のままである。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 $4dx^2-y^2$ 状態を主な成分として持つ伝導バンドの分散が大きいたことが、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。

4. 結論

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、電子状態、熱電効果を、輸送測定、光学分光、第一原理計算、光電子分光によって調べた。 $\text{CaPd}_3\text{O}_4(x=0)$ では、抵抗率の温度依存性は絶縁体的挙動を示し、光伝導スペクトルは約 0.1eV の電荷ギャップを示した。第一原理計算から、伝導帯と価電子帯はそれぞれ、バンド分散の大きいPd $4dx^2-y^2$ 状態とバンド分散の小さいPd $4d3z^2-r^2$ 状態から主に構成されていることが示唆された。電子ドーピングにより、抵抗率は x の増加とともに急速に減少し、 $x=0.01$ の小さなドーピングレベルでも金属状態が出現する。一方、ゼーベック係数は x の増加とともに緩やかに減少し、その結果、パワーファクター σS^2 は $x=0.03-0.04$ の場合、350Kで約 $7\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$ に達した。さらに、光電子スペクトルからドーピングされた電子がリジッドバンドモデルに整合するように伝導帯を占有している可能性を示唆している。電力因子の向上は、Pd $4dx^2-y^2$ 伝導帯の分散が比較的大きく、電子移動度も比較的高いことに起因すると考えられる。

5. 謝辞

本研究は日本板硝子材料工学助成会の第43回研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- [1] T. Caillat, M. Carle, P. Pierrat, H. Scherrer, and S. Scherrer, J. Phys. Chem. Solids 53, 1121 (1992).
- [2] P. L. Smallwood, M. D. Smith, and H.-C. zur Loye, J. Cryst. Growth 216, 299 (2000).

- [3] K. Itoh and N. Tsuda, *Solid State Commun.* 109, 715 (1999).
- [4] I. Hase and Y. Nishihara, *Phys. Rev. B* 62, 13426 (2000).
- [5] G. Li, B. Yan, Z. Wang, and K. Held, *Phys. Rev. B* 95, 035102 (2017).
- [6] S. Ichikawa and I. Terasaki, *Phys. Rev. B* 68, 233101 (2003).
- [7] T. C. Ozawa, A. Matsushita, Y. Hidaka, T. Taniguchi, S. Mizusaki, Y. Nagata, Y. Noro, and H. Samata, *J. Alloys Compd.* 448, 77 (2008).
- [8] 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).