

# 研究報告書

## 「トポロジカル半金属における熱・スピン起電力の開拓」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 12 月～2019 年 3 月

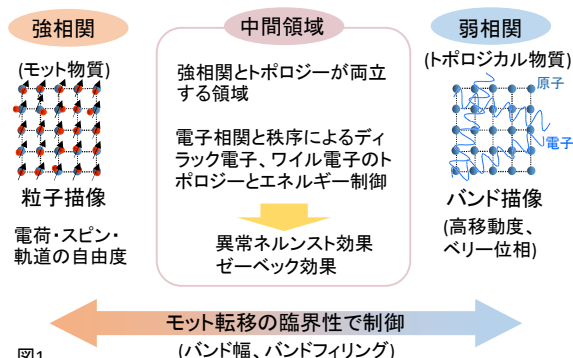
研究者: 藤岡 淳

### 1. 研究のねらい

熱電変換は次世代のスマート社会を支える環境発電技術の一つとして関心が持たれている。金属や半導体材料を中心に熱電材料の高効率化が進められているが、その続伸のためには従来とは異なる新原理・新物質の創出が求められている。21 世紀初頭に登場したトポロジカル物質はその候補の一つとなっている。多くのトポロジカル物質ではディラック電子またはワイル電子と呼ばれる相対論的な運動方程式に従う固体電子(相対論的電子)が電子物性を担っており、従来物質とは異なる熱・スピン機能性を示す可能性がある。例えば、高い電子移動度(長い輸送緩和時間)によって低いフェルミエネルギーを維持しつつ高い伝導性を保持できる特徴は高出力因子に有利な性質である。また、理論上は量子力学的なベリー位相に由来して巨大な異常ホール効果や異常ネルンスト効果(一種のスピン起電力)が生じる事が指摘されている。異常ネルンスト効果は、温度勾配と垂直に起電力が生じるため、デバイス面積に応じた出力が得られる平面型熱電デバイスの原理として使える利点がある。

一方で、強相関電子物質では、電子間に働くクーロン相互作用(電子相関)によって電子の局在性が高いため、電子の自由度である電荷、スピン、軌道自由度が電子物性に現れる。いわば電子の粒子としての性質が顕在化した強相関物質では、ゼーベック効果は、電子自由度のエントロピーによって決まる事が知られている(ハイクスの式)。例えば、強相関熱電物質として知られるコバルト酸化物ではスピンや軌道のエントロピーが高い熱電能の起源になっていると考えられている。

トポロジーは電子の遍歴性が高い領域で顕在化する一方で電子自由度は電子の局在性の高い領域で顕在化する点で、両者は電子の持つ波動性と粒子性という異なった側面に由来する性質である。波動性と粒子性が入り混じった中間領域では、高移動度やベリー位相などの相対論電子の特徴と電子自由度の秩序化やエントロピーなど強相関電子の特徴が融合した現象が予想される。例えばスピンの秩序化によって生じる磁気ワイル電子や、ディラック電子のスピンのエントロピーの効果が新奇な異常ネルンスト効果やゼーベック効果を誘起する可能性がある。しかし、これまでのところ強相関トポロジカル物質の候補物質が少なく、その電子物性の理解と熱・スピン機能性への応用研究はあまり進んでいない。本研究では、相対論電子の強相関かつトポロジーの性質が観測可能な強相関トポロジカル半金属を開発し、熱・スピン起電力効果の基礎学理を開拓する事を目標とした。



## 2. 研究成果

### (1) 概要

ベリー位相や高移動度などの相対論電子の特徴と強相関電子の特徴を両立する(図 1 の中間領域の実現)ためには相対論電子のトポロジ構造とエネルギーを精密に制御する必要がある。ここではバンドフィリングや一電子バンド幅(電子相関の強さ)によってモット転移の臨界性や磁気秩序を制御する事でトポロジ構造とエネルギーの精密制御を行った。具体的な研究項目の流れは以下の通りである。

- (a)電子パラメータの精密制御が可能な強相関トポロジカル半金属の開発
- (b)非従来型の熱・スピン機能性(ゼーベック効果・異常ネルンスト効果)の探索
- (c)性能指数(目標値  $ZT \sim 0.5$ )の向上と物質設計指針の開拓

#### (a) 電子パラメータの精密制御が可能な強相関トポロジカル半金属の開発

電子間のクーロン相互作用(電子相関)が強いワイル半金属候補物質としてパイロクロア型イリジウム酸化物、ディラック半金属候補物質としてペロブスカイト型イリジウム酸化物を対象とした。研究結果の概要は以下の通りである。

- パイロクロア型イリジウム酸化物では磁場・圧力によってモット転移を駆動し、転移近傍でフェルミエネルギーに近接したワイル点を有する磁気ワイル半金属相を見出した。また、磁場方位によってバンド構造のトポロジが大幅に変化する事を確認した(研究成果リスト 2)。
- ペロブスカイト型イリジウム酸化物では第一原理計算によって、電子相関とスピン軌道相互作用によって一電子バンド幅が変化する事でディラック点のエネルギー制御が可能な強相関ディラック半金属が生じることを示した。実験的にはペロブスカイト型  $\text{CaIrO}_3$  ではフェルミエネルギーの 10meV 以内にディラック線が近接し、 $10^{17}\text{cm}^{-3}$  程度の希薄な電子密度で移動度が  $62,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ (既存のバルク酸化物半導体でほぼ最高移動度)の強相関ディラック半金属が実現していることを示した(研究成果リスト 1, 4)。

#### (b) 非従来型の熱・スピン機能性の探索

磁気ワイル半金属におけるベリー位相による異常ネルンスト効果、常磁性ゼロギャップ半金属におけるスピン自由度のエントロピーによるゼーベック効果の検出を目指した。パイロクロア型イリジウム酸化物を対象を絞って研究を推進した。

- ゼロ磁場下の反強磁性ワイル半金属相では電子のベリー位相によって、自発磁化が極めて小さいにも関わらず強磁性体半導体と同程度の異常ホール効果が生じる事を見出した。また、起源を同じくする異常ネルンスト効果も検出された。反強磁性体でも強磁性体と同等の大きさを持つ異常ホール・異常ネルンスト効果が生じる点はワイル電子に固有の現象と言えるが、異常ネルンスト効果についての詳細な機構については明らかにできなかった。
- 常磁性半金属相ではゼロギャップバンドに起源を持つゼーベック係数の正ピーク(ホール側)または負のピーク(電子側)が見られた。ボルツマン理論に基づくモデル計算からピークの温度はフェルミ温度に比例するが、ピーク値はフェルミ温度に依存しない事が

示せる。常磁性半金属  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  [非ドープ状態で僅かにフェルミエネルギーは伝導バンド側(電子側)]でホールドープによってフェルミエネルギーをバンド交差点から価電子バンド側(ホール側)に下げていくとゼーベック係数のピークがシフトする様子が確認された。ホールドープ量が高い金属領域では正のピークが見られその値は典型的に  $40\mu\text{V}/\text{K}$  となった。一方、モット臨界点に近い微小ドープ領域では負のピークが支配的となり、その絶対値は金属領域よりも増大した( $50\mu\text{V}/\text{K}$  に達した)。フェルミエネルギーが極めて小さい半金属領域ではモット臨界性によって生じた磁気モーメントと伝導電子の結合が強く、そのエントロピーがゼーベック効果に寄与することで増大効果が生じている可能性が示唆される。

#### (c)ディラック電子やワイル電子の制御による性能指数の向上

当初計画していた非強相関電子系のディラック半金属  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  ではキャリア数を  $10^{19}$  から  $10^{17}\text{cm}^{-3}$  へ制御することで  $ZT=0.1$  から  $0.2$  (室温  $300\text{K}$ ) に到達した。しかし低キャリア濃度の組成では電子物性が結晶の化学的な変化に極めて敏感であり、当初目標( $ZT=0.5$ )は未達となった。

### (2) 詳細

#### (a) 物質開発による新奇なトポロジカル半金属の開拓

##### 磁気ワイル半金属

磁気ワイル半金属の候補物質として提案されていたパイロクロア型  $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  を対象とした。この物質ではモット転移(電子相関により生じる金属絶縁体転移)の近傍で反強磁性ワイル半金属相[図 2(a)]が生じる可能性や、常磁性金属相では結晶の対称性で保障されたゼロギャップバンド[図 2(b)]が生じる可能性が理論的に指摘されている。ここでは一電子バンド幅(電子相関の強さ)や磁気対称性を精密に制御しながら輸送特性を詳細に調べ、これらの相を検出した。電子相関は静水圧の印加または希土類イオンの組成( $\text{Nd}$ ,  $\text{Pr}$  混晶)によって  $\text{Ir}-5d$  電子の一電子バンド幅を変化させることで実効的な大きさを制御した。フラックス法によって  $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  単結晶試料を合成し、磁場・圧力・温度を精密に制御しながら基礎物性(抵抗率、ホール抵抗率)の評価を行った。ゼロ磁場では  $22\text{K}$  以下で反強磁性絶縁体( $22\text{K}$  以上は常磁性金属)であるが、磁場中では磁場の方位によって異なるトポロジカルなバンド構造を持つ複数の磁気ワイル半金属相が生じる事を見出した。特に磁気ワイル半金属ではベリー位相による異常ホール効果が見られる事が分かった。また詳細な測定の結果、ゼロ磁場においても反強磁性転移温度直下の  $1\sim 2\text{K}$  の狭い温度領域でワイル半金属相が生じている事が分かった(研究成果リスト 2)。以上のことから、本系は磁気転移(モット転移)の臨界性によってバンド構造のトポロジー及び異常ホール効果が制御可能な磁気ワイル半金属物質である事が分かった。

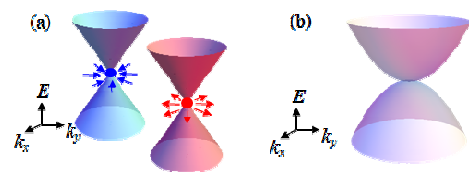


図 2(a)反強磁性ワイルバンド

(b)常磁性ゼロギャップバンド

電子相関は静水圧の印加または希土類イオンの組成( $\text{Nd}$ ,  $\text{Pr}$  混晶)によって  $\text{Ir}-5d$  電子の一電子バンド幅を変化させることで実効的な大きさを制御した。フラックス法によって  $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  単結晶試料を合成し、磁場・圧力・温度を精密に制御しながら基礎物性(抵抗率、ホール抵抗率)の評価を行った。ゼロ磁場では  $22\text{K}$  以下で反強磁性絶縁体( $22\text{K}$  以上は常磁性金属)であるが、磁場中では磁場の方位によって異なるトポロジカルなバンド構造を持つ複数の磁気ワイル半金属相が生じる事を見出した。特に磁気ワイル半金属ではベリー位相による異常ホール効果が見られる事が分かった。また詳細な測定の結果、ゼロ磁場においても反強磁性転移温度直下の  $1\sim 2\text{K}$  の狭い温度領域でワイル半金属相が生じている事が分かった(研究成果リスト 2)。以上のことから、本系は磁気転移(モット転移)の臨界性によってバンド構造のトポロジー及び異常ホール効果が制御可能な磁気ワイル半金属物質である事が分かった。

##### 強相関ディラック半金属

電子相関効果とスピン軌道相互作用によって生じる強相関ディラック半金属の候補物質であるペロブスカイト型  $\text{AlrO}_3$  ( $A=\text{Sr}, \text{Ca}$ )を対象

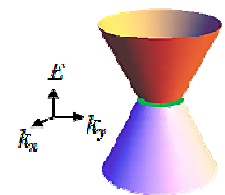


図 3:ディラック線ノード

とした。理論的には図3に示したように2つのバンドが線状に交差した線ノード型ディラックバンド構造が生じ、この構造は結晶の対称性でトポロジカルに保障されていると指摘されている。超高圧合成法によって合成した  $\text{SrIrO}_3$  多結晶では低温で磁気抵抗比が100%の正の巨大磁気抵抗効果が生じることが見いだされた(研究成果リスト1)。ホール抵抗率及び光学伝導度から低温では電子密度が  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  程度の半金属的な電子状態が生じることを明らかにした。SrをCaに置換することでIr-O-Ir結合角が減少し電子バンド幅が減少する(電子相関が実効的に増加する)。そこで  $\text{CaIrO}_3$  の単結晶の合成を行い、基礎物性を詳細に調べた。その結果、極低温0.12Kで電子密度が  $2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、電子移動度が  $62,000\text{cm}^2/\text{Vs}$  に達するディラック電子ガスが生じている事を見出した。この電子移動度は典型的な高移動度酸化物半導体として知られる電子ドーピング  $\text{SrTiO}_3$  や  $\text{SnO}_2$  の3倍程度に相当し、既存のバルク酸化物半導体でほぼ最高の値である。有田博士(CREST 中辻チーム)との共同研究によって動的平均場理論に基づく第一原理計算でバンド構造を調べたところ、電子相関とスピン軌道相互作用が強い領域ではディラックバンドに由来する電子ポケットはロバストに残存する一方、他の電子/ホールポケットは消失する事が明らかとなった。結果的に、線ノードがフェルミエネルギーのごく近傍(10meV以下)に位置したディラック半金属状態が実現し、低密度・超高移動度電子ガスが生じている事が分かった。これは電子相関とスピン軌道相互作用の強さによってディラック点(線)のエネルギー制御が出来る事を意味しており、本系は従来の一電子近似では理解できない新しいディラック半金属であると言える(研究成果リスト4)。

上述の通り、磁性や電子相関(及びスピン軌道相互作用)の強さによって相対論的電子のトポロジーとエネルギーが精密に制御できるワイル半金属、ディラック半金属を見出すことに成功しており、当初の予想を超えた物質開発を達成できたと考えられる。

#### (b)非従来型熱・スピン輸送現象の探索

磁気ワイル半金属パイロクロア型Ir酸化物に対象を絞り、熱起電力効果(ゼーベック効果)の評価を行った。

反強磁性ワイル半金属  $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$   $x=0.5$  において異常ホール効果、異常ネルンスト効果の測定を行った。反強磁性相では図4に示したようにIr-5d電子のスピンが正四面体の内側または外側に向くall-in all-out 磁気構造が生じる。立方対称が保持されていれば自発磁化は生じないはずであるが、実際にはワイル半金属相でサイト当たり  $3\text{m}_B$  程度の自発磁化と  $1 \cdot 10^{-1}\text{cm}^{-1}$  程度の異常ホール効果が見られることが分かった。このホール伝導度は強磁性半導体で見られる異常ホール伝導度に匹敵する大きさである。同様にゼロ磁場で異常ネルンスト効果(多結晶で測定)も生じる事が分かった。モデル計算の結果、ベリー位相によってワイル電子が巨大な異常ホール効果を示している可能性が高いことが分かった(研究成果リスト3)。しかし反強磁性ワイル半金属相は磁気転移温度直下の狭い温度領域(1~2K程度)に限定されており、熱揺らぎ(スピンのエントロピーの変化)が異常ネルンスト効果に与える影響を検証する事はできなかった。

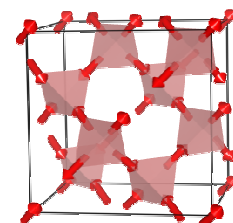


図4: all-in all-out 反強磁性秩序



一方で、磁気秩序が消失した常磁性相ではスピン自由度が活性となる。この相では図 2(b)に示したような放物線バンドが 1 点で交差したゼロギャップバンド(線形なバンドの交差であるディラックバンドやワイルバンドとは異なる)が生じ、フェルミエネルギーがバンド交差点近傍に位置する半金属状態とある事が知られている。ボルツマン理論に基づくモデル計算によると、ゼーベック係数はバンド交差点から測ったフェルミ温度の 1/2 にピークを持ち、ピーク値はフェルミ温度に依存しない事が示せる[図 5(a)]。ここでは常磁性半金属  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  でホールドーピングによってフェルミエネルギーを変化させた際のゼーベック係数を調べた。この系は非ドープ状態でモット臨界点近傍の半金属で、フェルミエネルギーは僅かに伝導バンド側(電子側)に位置している。ドーピング量が高い領域(Ir サイト当たりのホール濃度  $x > 0.05$ )では図 5(b)のようにゼーベック係数の正のピークが 20–100K でシフトする様子が確認された。ピーク温度のゼーベック係数、電力因子、性能指数は典型的に 40 K で 45 $\mu\text{V}/\text{K}$ 、5 $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$ 、 $\text{ZT}=0.004$  となった。一方、モット臨界点に近い微小ドーピング領域( $x=0.01$ )では負のピークが支配的となり、ピークの絶対値(50 $\mu\text{V}/\text{K}$ )は  $x > 0.05$  の領域よりも大きい。このことはフェルミエネルギーが極めて小さい半金属領域では、モット臨界性によって生じた磁気モーメントのエントロピーがゼーベック効果に寄与することでゼーベック係数の増大が生じている可能性がある。このような形の電子とスピン(軌道角運動量も含む磁気モーメント)の強い結合は強相関トポロジカル半金属の特長の一つと考えられる(研究成果リスト 5)。

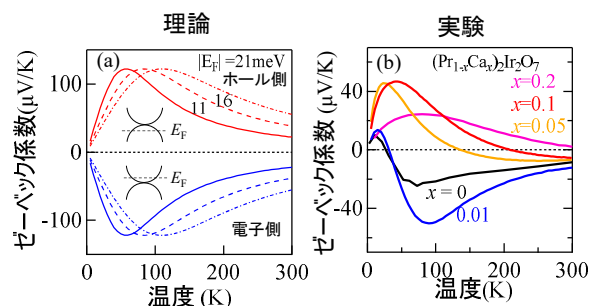


図 5(a)モデル計算によるゼロギャップバンドのゼーベック係数。挿入図はバンド構造とフェルミエネルギーの関係  
(b)( $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x$ ) $_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ におけるゼーベック係数

### 3. 今後の展開

本研究では、強磁性体に固有の現象と考えられてきた異常ホール効果・異常ネルンスト効果がワイル電子のベリー位相機構によって反強磁性体においても見られる事が分かった。反強磁性は強磁性よりも物質で幅広い物質で見られる磁気状態であり、今後これらの物質でも評価を行うことで高い性能を持った新物質が発見できる可能性がある。

また、ゼロギャップバンドではピークを持った特長的なゼーベック効果が生じる事が見出された。適切な電子密度やバンド構造を持った物質を開発することで室温動作の熱電材料が見出せる可能性がある。また、本結果は、トポロジカルなバンド構造の評価としてゼーベック効果が有用であることも示唆している。特に新物質開発時には良質の単結晶が得られず角度分解光電子分光などでバンド構造の評価が困難な場合が多いが、そのような場合に簡便なバンド構造プローブとして利用できる可能性がある。

### 4. 自己評価

当初の研究計画よりも熱・スピン起電力の評価に至る前段階の新物質開発に多くの時間を要した。物質開発の対象を強相関物質に絞ることで各物質に十分な探索時間が確保でき、

予想外の新しい強相関トポロジカル半金属を見出すことが出来た。特にモット転移近傍の強相関電子系  $\text{CaIrO}_3$  で量子伝導を示す高移動度のディラック電子を検出できたことは学術的な重要性が高いと考えている。強相関とトポロジーの複合現象は高い関心が持たれているが強相関効果とトポロジカル物質の代名詞と言える量子伝導現象が両立した物質はほとんど知られていなかった。この点で  $\text{CaIrO}_3$  は今後トポロジカル物質のモット物理の研究を大きく発展させられる可能性がある。また、ペロブスカイト酸化物というよく知られた物質で高い電子移動度を達成できる点で、酸化物エレクトロニクスの分野にも波及効果が期待できる。

一方で、期間内に熱・スピン特性の精密評価に必要な大型単結晶を得ることができず、新奇な熱・スピン起電力効果の発見と高い性能指数達成という点で高いインパクトの結果が得られなかった点を反省している。今後も結晶の大型化にも取り組み、幅広い分野の研究者の関心を引ける熱・スピン起電力効果が開拓できるよう努力したい。

領域会議や関連シンポジウム等で領域総括・副総括、アドバイザーの先生方、CREST/さきがけ研究者の方々に貴重なご意見・議論を頂いたおかげで研究を推進できました。この場をお借りして御礼申し上げます。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. J. Fujioka, T. Okawa, A. Yamamoto, and Y. Tokura. “Correlated Dirac semimetallic state with unusual positive magnetoresistance in strain-free perovskite  $\text{SrIrO}_3$ ”. *Physical Review B* 95, 121102(R)-1-5 (2017)
2. K. Ueda, T. Oh, B. Yang, R. Kaneko, J. Fujioka, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Magnetic-field induced multiple topological phases in pyrochlore iridates with Mott criticality, *Nature Communications* 8, 15515-1-7 (2017).
3. K. Ueda, R. Kaneko, H. Ishizuka, J. Fujioka, N. Nagaosa and Y. Tokura “Spontaneous Hall effect in the Weyl semimetal candidate of all-in all-out pyrochlore iridate” *Nature Communications* 9, 3032 (2018).
4. J. Fujioka, R. Yamada, M. Kawamura, S. Sakai, M. Hirayama, R. Arita, T. Okawa, D. Hashizume, M. Hoshino and Y. Tokura “Strong-correlation induced high-mobility electrons in Dirac semimetal of perovskite oxide” *Nature Communications* 10, 362 (2019).
5. R. Kaneko, M-T. Huebsch, S. Sakai, R. Arita, H. Shinaoka, K. Ueda, Y. Tokura and J. Fujioka, “Enhanced thermopower in correlated metal with quadratic band touching of hole doped pyrochlore iridates” *Physical review B Rapid Communications*, accepted (2019).

他 13 件

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

総説

Jobu Matsuno, Jun Fujioka, Tetsuji Okuda, Kazunori Ueno, Takashi Mizokawa and Takuro Katsufuji, “Strongly correlated oxides for energy harvesting” SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS, VOL. 19, NO. 1, 899–908 (2018).

#### 招待講演

- 1.” Anomalous magneto-transport property in pyrochlore iridates with Mott criticality”  
Quantum Materials Symposium 2018 (QMS18), Feb. 24–Mar 1, 2018 Muju (Korea)
2. ” Anomalous magneto-transport property in pyrochlore iridates with Mott criticality” TMS-EPiQS 2nd Alliance Workshop: Topological magnets and topological superconductors, Jan. 13, 2018, Kyoto University (Japan).
- 3.”Magnetic-field induced multiple topological phases in pyrochlore iridates with Mott criticality”  
EPiQS-TMS Trans-Pacific Conference on Topological Quantum Materials, Dec. 7, 2016, Gump Station, Moorea (Tahiti).
4. “ Magnetic field induced semimetal-insulator transition in pyrochlore-type iridates ”  
Indo-Japan Conference on “Emergent phenomena in transition-metal compounds and related materials” Mar. 28–30, 2016, Indian Institute of Science, Bengaluru (India).

口頭・ポスター発表 他 2 件