

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「微小エネルギーを利用した
革新的な環境発電技術の創出」
研究課題「軌道/電荷の揺らぎを用いた
低熱伝導性-高電気伝導性素子の開発」

研究終了報告書

研究期間 2015年12月～2019年3月

研究代表者：勝藤 拓郎
(早稲田大学 理工学術院、教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究では、軌道自由度を用いたより効率のよい熱電材料の創製を目指した研究を行った。特に、軌道揺らぎによる熱伝導度の低減、軌道自由度による熱起電力の増加、先端分光測定を用いた熱電特性の解析を行った。

軌道自由度をもつ超格子薄膜の界面に、大きな界面熱抵抗が存在することを見出した。これは、上野グループで作製された SrVO₃-SrTiO₃ 超格子薄膜を、勝藤グループで開発されたサーモフレクタンス法によって測定して得られた結果である。この界面熱抵抗を例えば厚さ 4 nm の超格子薄膜の熱伝導度に換算すると、バルクの熱伝導度に対して 1/20 に低減されていることになる。通常の界面熱抵抗は(屈折率の違いに由来する界面での光の反射・屈折の場合と同様に)、音速の違いによる界面でのフォノン伝播の反射等に由来する。しかし LDA 計算を行った結果、SrVO₃ と SrTiO₃ はほぼ同じフォノン分散を持つことが明らかになり、本系ではそのような単純な界面熱抵抗の描像は成り立たない。界面において V の *d* 電子が占有する *t_{2g}* 軌道が空間的に揺らいでおり、これがフォノンを強く散乱していると考えられる。これは、軌道揺らぎによる熱伝導度の低減現象を人工的な構造によって制御できることを、世界に先駆けて示したものである。

また、新物質開発によってよりよい熱電材料の開発を目指した。その一つに *n* 型熱電材料としてのホランダイト型 Ba_xTi₈O_{16+δ} が挙げられる。これは勝藤グループによって作製された単結晶について、奥田グループによってその熱電物性の測定が行われたものである。この物質は 1 次元的な結晶構造をしており、Ba の量 *x* と酸素の量 *δ* を制御することにより、Ti の *d* 電子数 *n* を制御することができる。*n* を様々に制御した物質の単結晶を作製し、電気伝導度・熱起電力、熱伝導度を測定することにより、*n* = 0.22 で室温の *ZT* が 0.05 と、ドーピングした SrTiO₃ に匹敵する性能指数を持つことを明らかにした。これまでに遷移金属酸化物としては *p* 型の熱電材料は Co 酸化物を中心に数多く知られてきたが、*n* 型は SrTiO₃ を除いてほとんど知られておらず、その意味で大きな第一歩を踏み出したことになる。

さらに、勝藤グループが作製した様々な熱電材料単結晶に対して、硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 測定を中心とした放射光分光測定を溝川グループが行った。その結果、上述のホランダイト型 Ba_xTi₈O_{16+δ} においてはポーラロンのスペクトルが観測され、そこから求められた状態密度を用いてゼーベック係数を計算すると、実験値をかなり再現できることが明らかになった。さらに、軌道揺らぎによってフォノン熱伝導の低減が観測されている BaV₁₀O₁₅ について、scanning photoemission spectroscopy (SPES) による測定を行った。その結果、10 μm 程度の電子状態の空間的な不均一性が観測され、これがフォノン熱伝導の低減に関連している可能性が示唆された。以上の結果より、放射光を用いた分光測定が、熱電材料の研究に大きな役割を果たすことを示すことができた。

以上のような成果を総合することにより、将来的により性能の優れた熱電デバイスの開発が可能になると考える。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1.

軌道自由度をもつ SrVO₃と SrTiO₃超格子薄膜の界面に 2×10^{-9} Km²/W の大きな熱抵抗が存在することを、新規なサーモフレクタンス法によって見出した。これまでに知られていた界面抵抗と異なって、これら2つの物質のフォノン特性はほとんど同じであり、この大きな界面熱抵抗はVの t_{2g} 軌道の空間揺らぎでフォノンが散乱されることに由来する。これによって4 nmの厚さの超格子では、SrVO₃の熱伝導度がバルクの1/20にすることが可能となった。

2.

n 型熱電材料としてのホランダイト型 Ba_xTi₈O_{16+δ}を開発した。この物質は1次元構造をしており、Baの量 x と酸素の量 δ を制御することにより、Tiの d 電子数 n を制御することができる。 $n = 0.22$ で室温の無次元熱電性能指数 ZT が0.05と、これまでに遷移金属酸化物の n 型熱電材料としてほぼ唯一知られていたドーピングした SrTiO₃に匹敵する性能指数を持つことを明らかにした。

3.

放射光を用いた光電子分光等の先端分光測定が、熱電材料の研究に有用であることを明らかにした。例えばホランダイト型 Ba_xTi₈O_{16+δ}についてバルク敏感な硬 X線光電子分光測定においてポーラロニックなスペクトルを観測し、そこから見積もられた状態密度によって計算されたゼーベック係数が実験をほぼ再現することを明らかにした。また軌道の揺らぎによって熱伝導度が抑制されている BaV₁₀O₁₅の走査型光電子分光測定を行い、10 μm程度の電子状態の不均一を観測した。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1.

バルク・薄膜を含めて、遷移金属酸化物の軌道揺らぎがフォノン熱伝導度の低減に大きな役割を果たしていることを明らかにした。バルク試料における軌道揺らぎのある系とない系の比較、薄膜超格子構造の界面熱抵抗の存在など、学術的な観点からの解明に加えて、軌道揺らぎがフォノン熱伝導度を低減することを既存材料の熱電性能の改善に応用し、特に SrTiO₃においてドーピングによる性能指数の増大に成功した。

<代表的な論文>

[1] T. Katsufuji, T. Saiki, S. Okubo, Y. Katayama, and K. Ueno, “Thermal conductivity of SrVO₃-SrTiO₃ thin films: Evidence of intrinsic thermal resistance at the interface between oxide layers”, Phys. Rev. Materials 2, 051002(R) (2018).

[2] Y. Yamashita, T. Okuda, S. Mori, Y. Horibe, R. Murata, and T. Katsufuji, “Transport, magnetic, thermoelectric, and structural properties of hollandite titanates Ba_xTi₈O_{16+δ}”, Phys. Rev. Materials 2, 074409 (2018).

[3] T. Yoshino, K. Wakita, E. Paris, A. Barinov, T. Kajita, T. Katsufuji, V. Kandyba, T. Sugimoto, T. Yokoya, N. L. Saini, and T. Mizokawa, “Inhomogeneous electronic states associated with charge-orbital order/disorder in BaV₁₀O₁₅ probed by photoemission spectromicroscopy”, Phys.

<その他の成果>

1.

軌道自由度を持った物質系のゼーベック係数が、軌道秩序だけでなく軌道揺らぎによって、符号も含めて大きく変化することを見出した。さらに研磨等の応力印加によっても大きく変化することを見出した。そのメカニズムの詳細は明らかではないものの、こうした系の熱電材料の可能性を大きく広げる結果である。

2.

4*d*, 5*d* 遷移金属酸化物 $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ 、およびその関連物質について、熱電特性を測定し、特に高温領域で有望な *n* 型熱電材料であることを見出した。また、価数変化のないドーピング(Ba → Sr)によって伝導体から絶縁体へ転移する振舞を見出し、そのメカニズムの解明につながる情報を得た。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「新規軌道／電荷整列物質の開発とフォノン熱伝導度の低減」グループ

研究代表者: 勝藤 拓郎 (早稲田大学理工学術院 教授)

研究項目

- ・ t_{2g} 軌道の軌道自由度を持った 3d 遷移金属酸化物の開発
- ・重い元素を含む遷移金属化合物の開発
- ・パルスレーザーを用いた超格子薄膜の熱物性測定
- ・応力下での物性測定

②「マクロ・ナノスケールでの電子状態測定と軌道／電荷揺らぎの解明」グループ

主たる共同研究者: 溝川 貴司 (早稲田大学理工学術院 教授)

研究項目

- ・マクロ分光測定
- ・電子構造の解析・計算
- ・ナノ分光測定

③「ナノ構造の導入による低熱伝導性-高電気伝導性素子の開発」グループ

主たる共同研究者: 上野 和紀 (東京大学大学院総合文化研究科 准教授)

研究項目

- ・バルク単結晶へのナノ構造導入
- ・電荷軌道整列物質の超格子薄膜の作製

④「マクロ・ナノ構造制御された軌道・電荷整列物質の熱電特性評価」グループ

主たる共同研究者: 奥田 哲治 (鹿児島大学学術研究院理工学域工学系 准教授)

研究項目

- ・様々な単結晶の熱物性測定

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

国外研究者としては、ローマ大学の L. Saini 教授と溝川との間で強い連携に基づく共同研究(放射光実験)が行われている。その他、ケルン大学の D. I. Khomskii 教授と溝川の間でも理論に関する共同研究がなされている。国内では、東大、京大、名古屋大、東京理科大、大阪府立大、九州工業大、原研、Spring-8、KEK-PF など、多くの研究者との共同研究と連携のネットワークが形成されている。