

研究課題別評価書

1. 研究課題名

構造制御と機能評価による酸化物熱電材料の創成

2. 氏名

奥田 哲治

3. 研究のねらい

本研究では、様々な酸化物半導体、強相関効果が物質の物理特性に本質的な役割を果たす強相関電子系酸化物、または、それらの類縁酸化物において、構造の“乱れ”、“次元性”、“フラストレーション”に着目したナノ構造制御と、高圧・極低温・強磁場などの複合極限環境下での基礎物性評価を実施することにより、優れた熱電特性を示す新たな熱電材料の創成と、その周辺に存在する新物性の探索を目指した。

4. 研究成果

4-1. CaMnO₃のA-サイト乱れの導入による熱電特性の最適化

本課題では、まず最初に、元素置換により導入される結晶構造の乱れが熱電特性に与える影響を調査するために、ペロブスカイト型CaMnO₃に着目した。歪んだペロブスカイト型構造を持つCaMnO₃は適切な元素置換により電子ドーピングがなされ、比較的良いn型酸化物熱電材料となることが知られている。[1] 本課題では、Ca²⁺と同価のSr²⁺を置換することでCaMnO₃のA(Ca)-サイトに局所的な乱れを導入し、それにより熱電特性の最適化を試みた。[2]

CaMnO₃は巨大磁気抵抗効果を示す電子ドーピング二重交換系としても知られており、ドーピングされた電子のホッピングトランスファーはMn-O-Mn角に依存することが判っている。Ca²⁺をよりイオン半径の大きなSr²⁺で置換することによりMn-O-Mn角が180°に近づき、電子のホッピングトランスファーが増大する。そのため、乱れの導入による電気伝導性の悪化が抑制され、熱輸送のみ大幅に抑制され、総合的な熱電特性が向上すると予想された。本課題では、A-サイトの乱れの効果を純粋に知るために、電子ドーピングはMn⁴⁺をMo⁶⁺で一部置換することにより行った。その結果、図1に示す様に、無次元性能指数 $ZT(= S^2 T / \rho \kappa)$ 、 S :ゼーベック係数、 T :絶対温度、 ρ :電気抵抗率、 κ :熱伝導率)が、CaサイトSr置換により室温以下で向上することが観測された。CaサイトSr25%置換及びMnサイトMo2%置換した物質で見出した300Kで約0.03のZT値は、現在までに報告されているCaMnO₃の値では最大のものの一つであり、Biなどの揮発性元素を使用することなく達成されている。これらの結果は、異種元素混合による乱れの効果を上手に利用することにより、SrTiO₃をはじめとした幅広い他の酸化物材料の熱電特性を向上させることができる可能性を示したと言える。

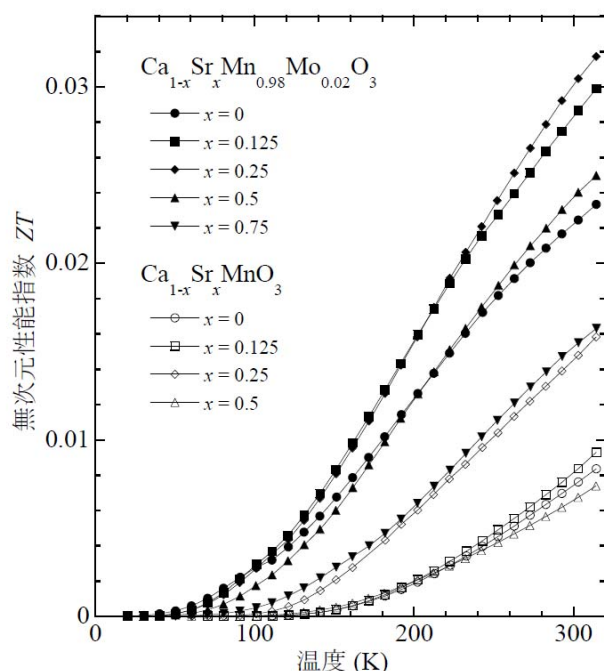


図1 多結晶 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Mo}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.02$)の無次元性能指数。Mo2%置換した物質において、Sr置換により300Kで約35%の特性向上がなされていることが判る。(文献[2])

4-2. デラフォサイト型酸化物 CuCrO_2 のホールドーピング効果と低エネルギー磁気励起の次元クロスオーバー

デラフォサイト型酸化物 CuCrO_2 は、歪んだ CrO_6 八面体が辺共有して形成する CrO_2 層と非磁性 $\text{Cu}^+(3d^{10})$ 層が交互に積層する層状酸化物である。本層状酸化物の特徴は、 Cr^{3+} が $S=3/2$ の局在スピンを形成し、その局在スピンの幾何学的フラストレーションを内包する反強磁性三角格子上に置かれることである。本課題では、このような幾何学的フラストレーションを内包する系にキャリアをドーピングすることにより良い熱電特性の実現を目指した。

本課題で目指した熱電特性に関しては、これまでの結果からは大きな進展が得られなかったが、幾つかの基礎物性において興味深い知見が得られた。その一つは、 Cr^{3+} を Mg^{2+} で置換することによる磁性への非自明なホールドーピング効果である。[3,4] 非磁性Mg置換は 120° スピン構造を乱すと考えられるにも関わらず、図2に示す様に $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ の磁気比熱でみると、 120° スピン構造を示すネール状態への磁気転移が、Mg置換により逆に促進されていることが判る。この磁気転移の促進は、 Cr^{3+} と同価の非磁性 Al^{3+} では生じないこと [4] や、後の他グループによるZF- μ SRの実験結果 [5] ではMg置換した CuCrO_2 の基底状態において完全に静的に無秩序なスピン状態が実現している様に見えることから、ホールドーピングが起源となる“order by disorder”のメカニズムにより起こっている可能性がある。

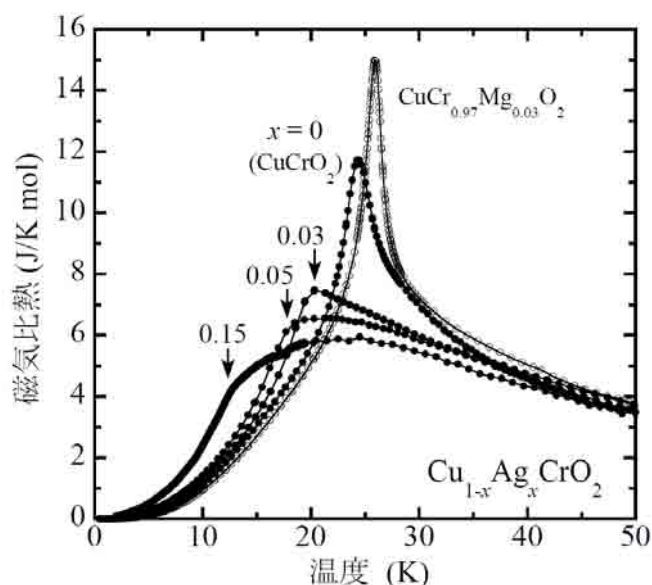


図2 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ と $\text{CuCr}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ の反強磁性転移近傍の磁気比熱。Mg置換によるホールドーピングにより磁気転移が促進されていることが判る。(文献[4])また、Ag置換により、磁気転移温度が減少し、転移に伴うピーク構造が、Mg置換とは正対に消失していくことが判る。(文献[6])

本課題で見出した CuCrO_2 に関するもう一つの知見は、非磁性の Cu^+ 層を同価の Ag^+ で置換することにより、磁性 CrO_2 層の磁気励起の次元性を制御できることである。図2に $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{CrO}_2$ の磁気比熱の実験結果を示す。[6] Ag置換を進めると、磁気転移温度が急速に低下し、転移に伴うピーク構造が消失していくことが判る。この様な振舞いは、三次元の長距離磁気秩序の破壊を示唆しており、それを裏付ける様に、磁気転移温度より十分な低温においては、異方的三次反強磁性マグノンの特徴である T^3 依存から二次元反強磁性体の磁気励起の特徴とされる T^2 依存へと連続的に変化していくことが観測された。また、磁気比熱の T^2 依存は、スピン液体やスピン・ネマティック相などの非自明な磁気状態の現れである可能性が高く今後のさらなる研究が期待される。

4-3. SrTiO_3 単結晶への電界効果キャリアドーピング手法の開発

物性研究の新たな手法の一つとして、電界効果トランジスタ(FET)構造を用いた電界効果によるキャリアドーピングが近年見直されており、この手法による絶縁体・金属転移や超伝導の発見が報告されている。本課題では低次元系での熱電材料探索の一環として、FET構造において電界により実現される酸化物表面の二次元伝導層に着目し、その熱電特性の評価を目指した。

本課題では、現在までに、Polyvinyl Alcohol(PVA)を絶縁層に用いることにより、図3に示す様に SrTiO_3 単結晶において明瞭な電界効果特性が実現できた。[7] この優れた電界効果特性はPVA中に含まれる不純物イオンによる電気二重層形成に起因することを本課題では明瞭にした。

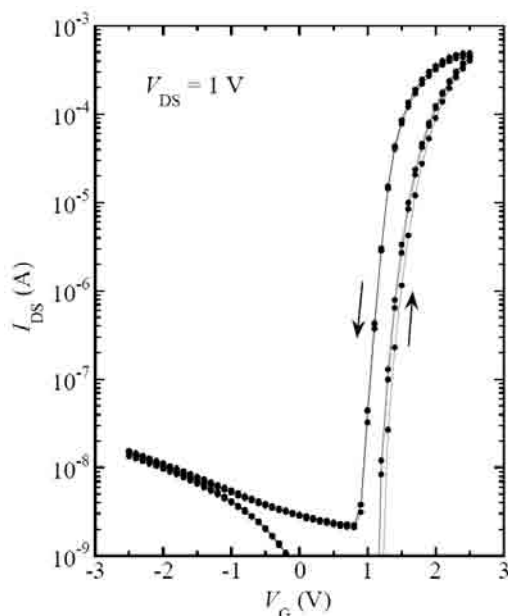


図3 ステップアンドテラスの表面を持つSrTiO₃単結晶表面上に作成されたPVAを絶縁層に用いた電界効果トランジスタ(FET)の電界効果特性。(V_G:ゲート電圧、V_{DS}:ドレイン-ソース間電圧、I_{DS}:ドレイン-ソース間電流)十分なゲート電圧を印加することにより形成される二次元伝導面が金属化することを見出している。(文献[7])

参考文献

- [1] M. Ohtaki, *et al.*, J. Solid State Chem. **120**, 105 (1995).
- [2] T. Okuda and Y. Fujii, submitted to JAP.
- [3] T. Okuda, *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 144403 (2005).
- [4] T. Okuda, *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 134423 (2008).
- [5] H. Sugiyama, *et al.*, Physica B -Condensed Matter **404**, 645 (2009).
- [6] T. Okuda, *et al.*, JPSJ **78**, 013604 (2009).
- [7] M. Sakai, *et al.*, Thin Solid Films **517**, 5502 (2009).

5. 自己評価

本課題では、課題の最終目標とした新たな優れた酸化物熱電材料の創成には至らなかった。しかしながら、設定した指針に基づき幾つかの既存n型酸化物材料の熱電特性向上には成功し、本課題の探索指針の有効性を確かめたことは一つの重要な成果であると思われる。また、課題推進において副次的に見出したデラフォサイト型酸化物CuCrO₂のホールドーピング効果や磁気励起の次元クロスオーバーなどの新たな知見は、基礎物性研究においてさらなる追求の必要がある重要な発見と思われる。

6. 研究総括の見解

様々な酸化物半導体、強相関効果が本質的な役割を果たす強相関電子系酸化物、または、それらの類縁酸化物について、優れた熱電特性を示す新たな熱電材料の創成と、それに関連する新物性の探索を目指した研究である。目標とした優れた酸化物熱電材料の創成には至らなかったが、設定した指針に基づき幾つかの既存n型酸化物材料の熱電特性向上に成功し、本課題の探索指針の有効性を確かめたことは一つの重要な成果である。達成できれば極めて高い評価につながるリスクの大きいさきがけにふさわしい研究であり、今後本指針による優れた酸化物熱電材料の発見を期待する。

7. 研究成果リスト

A: 「さががけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの」

(1) 論文(原著論文)発表

- 1) T. Okuda, Y. Beppu, Y. Fujii, T. Onoe, N. Terada and S. Miyasaka
“Specific Heat of Delafossite Oxide $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ for $0 \leq x \leq 0.03$ ”
Physical Review B **77**, 134423 (2008).
- 2) T. Okuda, T. Kishimoto, K. Uto, T. Hokazono, Y. Onose, Y. Tokura, R. Kajimoto, and M. Matsuda
“Dimensional Crossover of Low-energy Magnetic Excitation for Delafossite Oxide $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{CrO}_2$ with a Spin-3/2 Antiferromagnetic Triangular Sublattice”
Journal of the Physical Society of Japan **78**, 013604 (2009).
[Papers of Editors’ Choice]
- 3) M. Sakai, K. Seo, Y. Ohkawa, and T. Okuda
“Electron Doping into the Surface of SrTiO_3 Single Crystal by using a Field Effect Transistor Structure having a Polyvinyl Alcohol Gate Insulator Layer”
Thin Solid Films **517**, 5502 (2009).
- 4) T. Okuda, Y. Beppu, Y. Fujii, T. Kishimoto, K. Uto, T. Onoe, N. Jufuku, S. Hidaka, N. Terada, and S. Miyasaka
“Hole-doping effect on the magnetic state of delafossite oxide CuCrO_2 ”
Journal of Physics : Conference Series **150**, 042157 (2009).

(2) 出版物

- 1) 奥田哲治
“デラフォサイト型酸化物 CuCrO_2 の元素置換効果”
固体物理 **44**, 421 - 432 (2009).

(3) 受賞等

- 1) JPSJ Papers of Editors’ Choice(上記論文2)に対して)

(4) 学会発表

【国際】

- 1) T. Okuda, Y. Beppu, Y. Fujii, T. Kishimoto, K. Uto, T. Onoe, N. Jufuku, S. Hidaka, N. Terada, and S. Miyasaka, “Hole-doping effect on the magnetic state in delafossite oxide CuCrO_2 ”, 25th International Conference of Low Temperature Physics(アムステルダム)

【国内】

- 1) 奥田哲治、別府雄一、藤井祐貴、尾之江毅斉、寺田教男、土井俊哉、宮坂茂樹、十倉好紀、「デラフォサイト型銅酸化物 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ の比熱」、日本物理学会第62回年次大会(北海道大学)
- 2) 酒井美緒、川尻洗平、瀬尾顕太郎、古賀修一、奥田哲治、寺田教男、「Poly-Vinyl-Alcoholを絶縁層に用いた酸化物FETの電界効果特性」、日本物理学会第62回年次大会(北海道大学)
- 3) 藤井祐貴、大隣和雅、深田将史、奥田哲治、「ペロブスカイト型マンガン酸化物 CaMnO_3

- のA・Bサイト置換効果」、日本物理学会2008年秋季大会(岩手大学)
- 4) 奥田哲治、岸本泰造、宇都数馬、外園貴久、別府雄一、小野瀬佳文、十倉好紀、「デラフォサイト型酸化物 CuCrO_2 におけるスピン状態の次元クロスオーバーとホールドーピング効果」、日本物理学会2008年秋季大会(岩手大学)
 - 5) 湯田祥吾、福田優文、奥田哲治、「層状Coオキシハライド化合物の合成と磁気輸送特性」、日本物理学会2009年秋季大会(立教大学)
- (5) その他
新聞発表1件(科学新聞、「三角格子上のスピンが生み出す磁気状態 解明につながる新物質発見」、平成21年1月23日号)

B: 「本研究課題に関連した成果で主なもの」

(1) 論文(原著論文)発表

- 1) H. Yamaguchi, S. Otomo, S. Kimura, M. Hagiwara, K. Kimura, T. Kimura, T. Okuda, and K. Kindo
“Clarification of the Spiral-Plane Flop in the Multiferroic Triangular-Lattice Antiferromagnet CuCrO_2 by ESR”
Physical Review B **81**, 033104 (2010).