

研究報告書

「サーモエレクトロニクスを指向した基礎材料の開発」

研究期間：平成20年10月～平成24年3月

研究者：小林 航

1. 研究のねらい

21世紀に解決すべき問題として環境・エネルギー問題があります。今後熱エネルギーの有効活用や熱それ自体の制御が重要になると考えられます。熱エネルギーは電子や光の持つエネルギーに比べて格段に小さく、しかも物質中で熱を輸送するキャリアは電子、フォノン、マグノンと3種類あるため、その精密制御は電子や光の制御などと比較して困難となっています。本研究のねらいは、遷移金属酸化物の熱電磁現象(ゼーベック効果, ペルチェ効果, ネルンスト効果, エッチングハウゼン効果, トムソン効果, リギレデュ効果)の精密測定を通して、電荷、スピンと熱の相関を明らかにし、その成果を利用して、熱エネルギーの一部を仕事に変えたり、デバイス内の微小領域の温度を制御できるサーモエレクトロニクスを実現することにあります。本研究では、その実現のために酸化物熱ダイオードの試作をはじめ、基礎材料・素子の開発を行います。

2. 研究成果

本研究により、主に3つの成果が得られました。以下に(1)熱ダイオードによる熱流制御、(2)ビスマスの熱ホール効果、(3)擬1次元伝導体における異方的熱電変換特性について報告します。

(1) 熱ダイオードの試作

ダイオードはエレクトロニクスには欠かせないデバイスですが、熱の整流性を示すデバイスの報告はこれまでわずかにあるのみです。本研究員は、熱伝導率の温度依存性の異なる2種類の材料を接合することで、この熱整流効果が得られることを予測する理論(M. Reyrard, Europhys. Lett. 76 (2006) 49. 図1参照)に着目し、各種酸化物の接合素子を作製しその熱伝導率を精密に計測することで、熱整流効果の検証に成功しました。さらに熱整流比(順方向、逆方向の熱流の比)が素子形状に依存することをフーリエの式に基づいた計算によって示し、角錐形状の熱ダイオードの熱整流比を計測することで実験的にこの計算が正しいことを明らかにした。また構造相転移を示す MnV_2O_4 を素子材料として用いることで、相転移に伴う熱伝導率の跳びを利用することができ

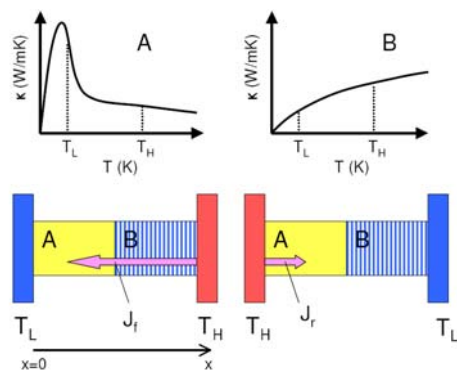


図1 熱ダイオードの原理

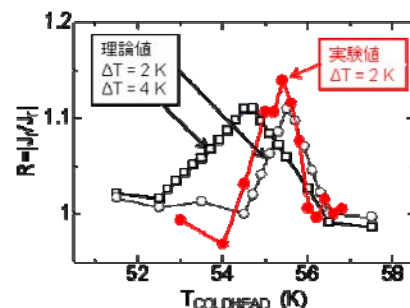


図2 相転移を利用した熱ダイオードの熱整流比の温度依存性

るため、わずか 2 K の温度差で熱整流比が 1.14 になる熱ダイオードの作製に成功しました。この結果は図 2 に示すように数値計算ともよく一致しています。

(2) ビスマスの熱ホール効果

ホール効果の熱版として熱ホール効果があります(図 3 参照)。すなわち熱ホール効果は x 方向に温度勾配を印加し、z 方向に磁場を印加すると、y 方向に温度勾配が生じる現象です。本研究では、大きな熱ホール係数を持つ材料の探索を行いました。先行研究により、半導体の熱ホール係数は

$$S = \frac{\kappa_{el}}{\kappa_{tot}} \mu_H \quad (1)$$

で記述されることが説明されています。ここで κ_{el} 、 κ_{tot} 、 μ_H はそれぞれ電子熱伝導率、熱伝導率、ホール移動度を示します。ビスマスは半金属であり、重元素 Bi から構成されています。従って、大きな κ_{el} 、 μ_H 、小さな κ_{tot} による大きな熱ホール係数が期待されます。本研究ではビスマス単結晶の熱伝導率、熱ホール係数、電気抵抗率、ホール係数の温度依存性、磁場依存性を精密に計測し、理論値との比較検討を行いました。

図 2 にビスマスの熱ホール係数の温度依存性を示します。200 K、1T において $S=0.24$ と大きな熱ホール係数が得られました。これは x 方向に 1 K/mm の温度勾配を印加すると y 方向に 0.24 K/mm の温度勾配が発生することを意味しています。これは高移動度半導体 HgSe における熱ホール係数の最高値と同程度の値となっています。測定した κ_{el} 、 μ_H 、 κ_{tot} を用いて、(1) 式より計算した熱ホール係数は実験結果をあまりよく説明しません。一方で、金属においては $\kappa_{el}/\kappa_{tot} \rightarrow 1$ となるため熱ホール係数は μ_H に等しくなります。本実験結果はこちらに近い結果となりました。ビスマスは半金属であるにも関わらず金属の熱ホール効果の理論で説明できることについて今後はディラック電子系や強いスピン軌道相互作用の観点からさらに研究を進める予定です。

(3) 擬 1 次元伝導体における異方的熱電変換特性

超格子薄膜やナノワイヤ等では、その低次元電子ガスの状態密度を利用することにより、大きな熱起電力が発現することが知られています。申請者はそのような人工構造だけでなく、低次元構造を持つバルクにおいても熱起電力の増大効果が実際に観測されるのではないかと予測のもと研究を行ってきました。層状ニオブ酸化物 $\text{SrNbO}_{3.4}$ は a 軸方向に低い電気抵抗率と約 1000 の異方性をあわせもつ擬 1 次

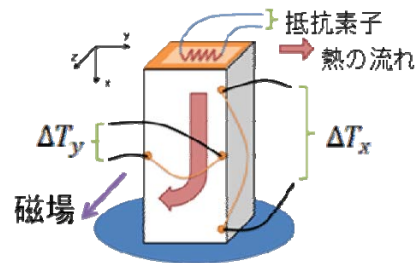


図 3 熱ホール効果模式図

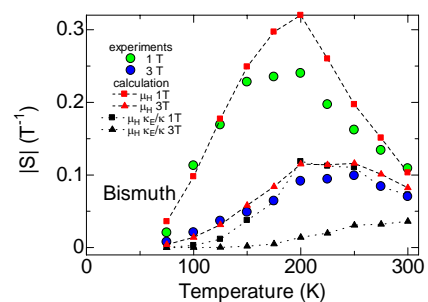


図 4 ビスマスの熱ホール効果の温度依存性

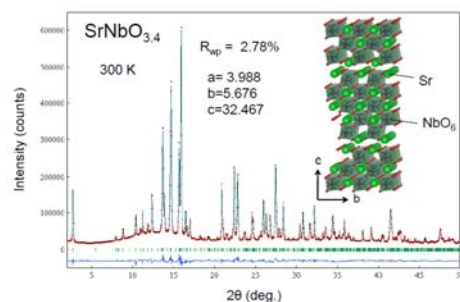


図 5 擬 1 次元伝導体 $\text{SrNbO}_{3.4}$ の放射光 X 線回折パターンとリートベルト解析

元伝導体となります(図 5 参照)。本研究員はフローティングゾーン法により大型単結晶を作製し、電気抵抗率、熱起電力、熱伝導率をすべての結晶軸に沿って計測しました。また放射光X線構造解析により、構造変化と熱起電力の増大に関してその相関を調査しました。

図 6 に示すようにa軸方向の電気抵抗率は $7 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ で他の軸方向の電気抵抗率に比べて二桁程度低く、b軸方向の熱起電力は室温で $-170 \text{ }\mu\text{V/K}$ を示し、他の軸に比べて一桁程度高いことがわかります。特にこの大きな熱起電力は 100 K付近で他の軸と同様に小さな熱起電力を示すようになります。異方性が小さく、抵抗から見積もられる活性化エネルギーが数meVと小さいことから 100 K以下では 3 次元伝導が実現していると考えられます。放射光による構造解析の結果、b軸方向の熱起電力の増大が始まる 100 K付近で NbO_6 八面体はその形をわずかに変えながら回転することがわかりました。 NbO_6 八面体の対称性が伝導特性と強く相関しており、これが次元性のクロスオーバーの一つの起因となり、熱起電力が増大したと考えられます。このように、 $\text{SrNbO}_{3.4}$ においてバルクの結晶においても低次元性によって熱起電力が増大することを明らかにしました。

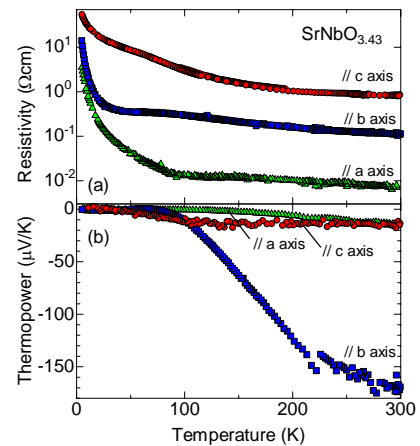


図 6 $\text{SrNbO}_{3.4}$ の電気抵抗率と熱起電力の温度依存性

3. 今後の展開

(1) 熱ダイオード

本研究で行った熱ダイオードの基礎研究をもとに、今後は室温で動作する熱ダイオードの作製に取り組みます。そのために、室温近傍で熱伝導率が大きく変化する材料の開発もあわせて行います。その後はエピタキシャル界面における熱整流効果の研究への展開が期待されます。実際に界面の格子間相互作用に非調和項を導入すると最大で 2000 程度の熱整流比が得られることを示す理論が報告されています。無機物-有機物界面などでこのような相互作用が実現するかもしれません。また熱は電子、フォノン、マグノンが輸送しますが、異なる物質間の界面においてこれらのキャリアがどのように熱を授受するかは自明ではありません。熱整流性の研究と同時にこのような基礎研究への展開が今後考えられます。

(2) 熱ホール効果・熱電変換効果

熱ホール係数の大きな材料の開発を行います。理論的に予想されるビスマス薄膜に量子スピンホール状態ではホール移動度が無限大となるため、大きな熱ホール係数が得られる可能性があります。またディラック電子系の線形分散を利用した高移動度材料における熱ホール効果の研究を行います。さらに大型結晶を用いてサーモグラフィーによる熱ホール効果の可視化を行います。熱電変換に関しましては、擬 1 次元材料の次元性を制御した場合に熱起電力がどのように変化するか調査します。また電子を用いた熱電変換以外に電気化学的手法を用いてイオンを制御することによる熱電変換や冷却技術の開発を行います。

4. 自己評価

熱ダイオードの試作と評価は当初の計画通り進めることができました。熱整流比の向上のために熱整流比の素子形状依存性を理論的に解析し、最適形状があることを明らかにしまし

た。また相転移を利用してわずかな温度差で動作する熱ダイオードの作製にも成功しました。原理は非常に単純であります。これらの系統的な研究が行われた例はありません。

当初の研究対象だった遷移金属酸化物のネルンスト係数、熱ホール係数は、研究の結果非常に小さなことが明らかになり、デバイス応用には適用されにくいと判断し、ビスマスの熱ホール効果の研究にシフトしました。この材料の室温の熱ホール係数はすでに計測されていましたが、測定範囲の拡大と理論的解明のために本研究において温度依存性・磁場依存性を精密に測定し、最高の熱ホール係数を持つ高移動度半導体 HgSe と同程度の熱ホール係数をビスマスが持つことを見出しました。さらに擬 1 次元酸化物伝導体において熱起電力の増大と低次元性に相関があることを見出し、遷移金属酸化物の熱電磁現象の理解を一步進めたといえます。これらの成果が、実際のデバイス作製に応用されなかったことが今後の課題として残ると感じています。

5. 研究総括の見解

小林研究者の研究課題は、本領域の他の研究課題と異なり、熱流の人工的制御を目指すものです。彼は、はじめに熱流の整流性をもつデバイスに取り組みました。具体的には、熱伝導率の温度依存性の異なる 2 種類の材料を接合することで熱整流効果が得られることを予測する理論に着目し、各種酸化物の接合素子を作製しその熱伝導率を精密に計測することで、熱整流効果の検証に成功しました。さらに熱整流比が素子形状に依存することを理論計算によって示し、角錐形状の熱ダイオードにおいて実験的に検証しました。さらに、 MnV_2O_4 の構造相転移に伴う熱伝導率の跳びを利用して、わずか 2 K の温度差で熱整流比が 1.14 になる熱ダイオードの作製に成功しました。この値は、これまでに報告された世界最高の熱整流比だということで、熱関係の教科書にも取り上げられました。今後は室温で動作する熱ダイオードの作製のために、室温近傍で熱伝導率が大きく変化する材料の開発に取り組むとのことで、このユニークな研究に注目していきたいと思っています。

もう一つ注目すべき研究は、ビスマスにおける熱ホール効果の研究です。熱ホール効果とは、磁界によって熱流を曲げることにより、流れに垂直な方向に熱勾配ができる効果です。200K において、1 テスラの磁界中で、 $S=0.24$ という従来の理論では説明できない大きな熱ホール係数を発見しました。この値は、さきがけ次世代デバイス 1 期生の理論家村上研究者とも議論しながら、その物理的起源に迫ろうとしています。

小林研究者は、プロジェクト途中での変更になった新たな所属機関の設備を積極的に活用するなど、地道な研究をこつこつと積み上げるタイプで、熱流の制御というユニークな研究において、所期の成果が得られたものと評価しています。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. W. Kobayashi, Y. Teraoka, and I. Terasaki, An oxide thermal rectifier, Appl. Phys. Lett., 95, 171905 (2009)
2. D. Sawaki, W. Kobayashi, Y. Moritomo, and I. Terasaki, Thermal rectification in bulk materials with asymmetric shape, Appl. Phys. Lett., 98, 081915 (2011)

3. W. Kobayashi, Y. Hayashi, M. Matsushita, H. Yamamoto, I. Terasaki, A. Nakao, H. Nakao, T. Murakami, Y. Moritomo, H. Yamauchi, and M. Karppinen, Anisotropic thermoelectric properties associated with dimensional crossover in quasi-one-dimensional SrNbO _{3.4+d} (d~0.03), Phys. Rev. B, 84, 085118 (2011)
4. W. Kobayashi, Y. Koizumi, and Y. Moritomo, Large thermal Hall coefficient in bismuth, Appl. Phys. Lett., 100, 011903 (2012)
5. W. Kobayashi, D. Sawaki, T. Omura, T. Katsufuji, Y. Moritomo, and I. Terasaki, Thermal rectification in the vicinity of a structural phase transition, Appl. Phys. Express 5, 027302 (2012)

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

1. 小林航、熱ダイオード、熱電変換技術ークリーンエネルギーをめざしてー第4章6(シーエムシー出版)、2011/11/16
2. W. Kobayashi, Thermal rectification and large thermal Hall coefficient in correlated electron systems, International Discussion Meeting on Thermoelectrics and Related Functional Materials 国際会議招待講演、2011/6/14
3. W. Kobayashi, Thermoelectric properties of pseudo-one-dimensional oxides, Workshop on Nanostructured Materials for Clean Energy 国際会議招待講演、2011/8/11
4. W. Kobayashi, Thermoelectric properties of pseudo-one-dimensional oxides, JST Japan France joint seminar 国際会議招待講演、2011/11/9
5. W. Kobayashi, Y. Koizumi, and Y. Moritomo, Large thermal Hall coefficient in bismuth, The 30th International Conference on Thermoelectrics (ICT2011)、2011/07/17