

# 研究報告書

## 「遷移金属酸化物歪界面を利用したフォンドラッグ熱電能の制御」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016年12月～2020年3月

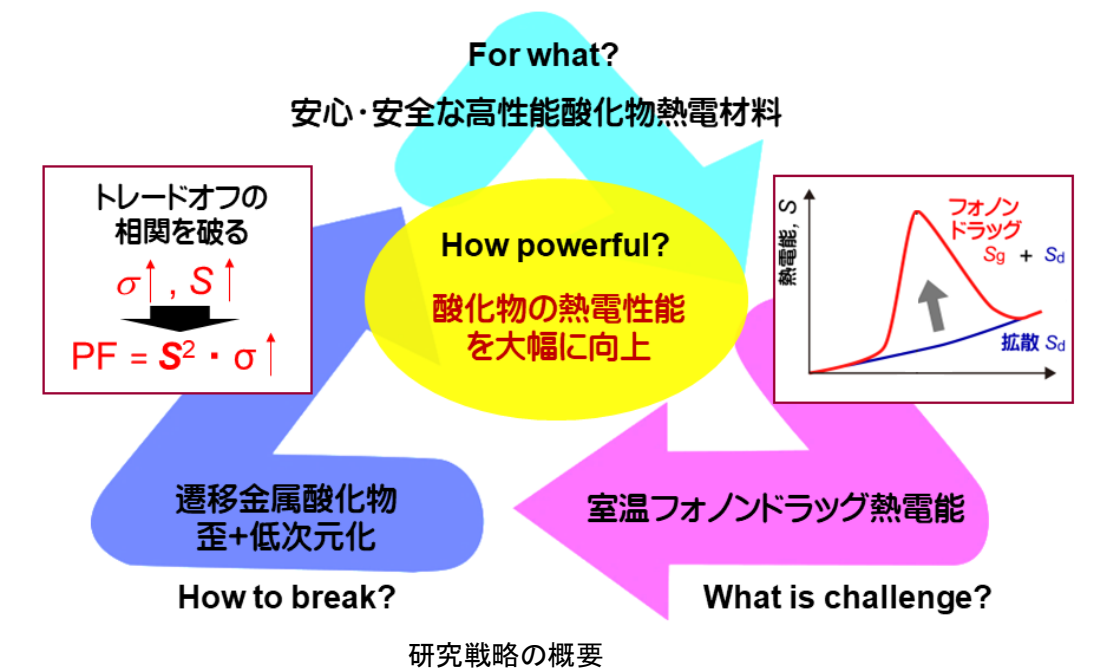
研究者: 片瀬 貴義

### 1. 研究のねらい

無毒で資源量が豊富な酸化物熱電変換材料は熱的・化学的に安定であり、メンテナンスフリーの熱電変換素子への応用が期待されるが、カルコゲナイド等の実用材料と比べて、熱電変換効率は未だ低いままである。熱電変換効率は無次元性能指数  $ZT(=S^2\sigma T/\kappa)$  によって評価され、物質の熱電能( $S$ )・導電率( $\sigma$ )・熱伝導率( $\kappa$ )に依存し、大きな  $S$ 、高い  $\sigma$ 、低い  $\kappa$  が要求される。しかし良好な半導体では、キャリア密度を増やして  $\sigma$  を高くすると  $S$  が小さくなる「トレードオフの相関」があるために、通常の酸化物熱電材料では高い  $S$  と大きな  $\sigma$  を両立させるのは難しく、大きく性能を上げられない課題を抱えている。

本研究では、熱電材料が根本的に抱えるトレードオフの相関に縛られず、酸化物の熱電性能を向上させる方法として“フォンドラッグ熱電能”に着目した。一般に熱電能は、温度差に従って発現する電子拡散熱電能とフォンドラッグ熱電能の和で表される。電子拡散熱電能は物質の状態密度とフェルミエネルギーで決まる、いわば物質固有値であるが、フォンドラッグ熱電能は、電子と格子振動の相互作用によって発現し、電子拡散熱電能に付加的に寄与することができる。従って、フォンドラッグ熱電能を最大限に利用すれば、トレードオフの相関に縛られず、酸化物の熱電性能を向上させる可能性があるが、フォンドラッグ熱電能はごく限られた材料でしか報告例が無く、極低温でしか発現しない現象であるとされてきた。フォンドラッグ熱電能を効果的に制御し、最大限に引き出して利用する方法を開発することは、将来の酸化物熱電変換材料の探索・応用にとって極めて重要であると考えられる。

本研究では、遷移金属酸化物のフォンドラッグ熱電能を制御すること、及び、フォンドラッグ効果による熱電性能向上を実証することに挑戦した。フォンドラッグ熱電能は、C. Herringらによって  $S_g = (m^* v_s l_\lambda) / (\tau_e e T)$  で定式化されており、電子の有効質量 / 緩和時間 (= 1/キャリア移動度) と、フォノンの群速度 × 平均自由行程に依存する。そこで、通常のバンド伝導体と比べて、キャリア有効質量の大きい強電子相関金属の  $\text{LaNiO}_3$  を選択し、エピタキシャル薄膜を用いた格子歪制御(フォノン状態の制御)と②極薄膜化(強相関電子状態の制御)の2つのアプローチによって、フォンドラッグ熱電能の制御を試みた。電子・フォノン状態の観点からフォンドラッグ熱電能発現の起源を明らかにするとともに、熱電特性の向上を検討した。



## 2. 研究成果

### (1) 概要

・LaNiO<sub>3</sub> 薄膜に引張歪(+3.4%)から圧縮歪(-2.5%)を導入することで、室温の導電率と熱電能の両方が増加し、トレードオフの相関を破って、出力因子を 10<sup>3</sup> 倍(バルク単結晶と比較しても約 10 倍)増加させることに成功した。

実験と計算を併用することで下記を明らかにした。

⇒ 圧縮歪でキャリア濃度は増加するが、移動度( $\tau_e \cdot m^*$ )は殆ど変化しない

⇒ 通常の半導体理論ではトレードオフの相関を破る現象を説明できない(圧縮歪でキャリア濃度が増加し、熱電能は減少する)

⇒ 圧縮歪の導入によって、大きなフォノンドラッグ熱電能が誘起される

⇒ 圧縮歪でウムクラップ散乱が抑制され、室温でも平均自由行程の長いフォノンが残存することから、格子歪によって、遷移金属酸化物のフォノンドラッグ熱電能を大きく制御できることを示し、平均自由行程の長いフォノンがフォノンドラッグ熱電能を増加させることで、トレードオフの相関を破って熱電特性を向上できる可能性を見出した。

・LaNiO<sub>3</sub> 薄膜を極薄化することで、フォノンドラッグ熱電能が約 5 倍増加する現象を見出した。

⇒ 膜厚を 50nm から 1nm まで変化させると、LaNiO<sub>3</sub> 薄膜の抵抗率は金属的な温度依存性から絶縁体の温度依存性に変化する

⇒ 極薄化によって、キャリア濃度は殆ど変化しないが、移動度が大きく減少する

以上のことから、遷移金属酸化物における電子相関の制御によって、フォノンドラッグ熱電能を増強できる可能性を示した。

## (2) 詳細

### 研究テーマ 1「エピタキシャル歪によるフォノンドラッグ熱電能の制御」

LaNiO<sub>3</sub>エピタキシャル薄膜(膜厚は25nm)はKrFエキシマレーザーを用いたパルスレーザー堆積法(PLD, 基板温度 700°C, 成膜時の酸素圧は 25Pa)により作製した。面内格子不整合性( $\Delta a/a$ )が-4.0%から+3.4%の各種ペロブスカイト単結晶基板(YAlO<sub>3</sub>(110)、LaAlO<sub>3</sub>(110)、LSAT(001)、NdGaO<sub>3</sub>(001)、SrTiO<sub>3</sub>(001)、DyScO<sub>3</sub>(110)、GdScO<sub>3</sub>(110))上にLaNiO<sub>3</sub>薄膜をエピタキシャル成長させ、格子歪と熱電特性の相関を評価した。

まず、高分解能X線回折による結晶構造評価を行ったところ、 $\Delta a/a$ が±3%以上の格子不整合 YAlO<sub>3</sub>・GdScO<sub>3</sub>基板上のLaNiO<sub>3</sub>薄膜は、格子緩和したバルク成長をしており、一方、 $\Delta a/a$ が±3%以下のLaAlO<sub>3</sub>・LSAT・NdGaO<sub>3</sub>・SrTiO<sub>3</sub>・DyScO<sub>3</sub>基板上では、基板にロックされたコヒーレント成長をしていることが分かった。面直と面内の格子定数比( $c/a$ )を算出したところ、 $c/a = 1.025$ (LaAlO<sub>3</sub>)の面内圧縮歪から0.966(DyScO<sub>3</sub>)の面内引張歪まで制御できたことが分かった。

LaNiO<sub>3</sub>薄膜の $c/a$ 比に対する、室温の導電率( $\sigma$ )と熱電能( $S$ )を図1に示す。 $c/a$ 比の増加に伴って、 $\sigma$ が $1 \times 10^3 \text{Scm}^{-1}$ から $4 \times 10^4 \text{Scm}^{-1}$ に増加すると同時に、 $|S|$ も $7 \mu\text{VK}^{-1}$ から $21 \mu\text{VK}^{-1}$ まで増加した。このことから、歪を印加したLaNiO<sub>3</sub>薄膜ではトレードオフの相関を破って $\sigma$ と $S$ の両方が増加することを見出した。薄膜の出力因子( $PF$ )を算出したところ、引張歪から圧縮歪によって、 $0.05 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ から $18 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ に約 $10^3$ 倍増加することが分かった。これはバルク単結晶( $PF = 2 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ )と比較しても約10倍大きく、実用材料であるBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の $15\text{--}40 \mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$ と比較しても、同程度の出力因子が得られている。

ホール効果測定と磁気抵抗測定からキャリア濃度と移動度の算出を行い、第一原理計算(NIMS・只野央将博士との共同研究)によって得られた各歪下での安定構造・電子状態との比較を行った。まず、引張歪から圧縮歪の印加によって、移動度は殆ど変化しないが、キャリア濃度が増加することが分かった。第一原理計算から、圧縮歪下では酸素のホール面が下がってフェルミ準位を横切ることから、伝導を担うNi3dの $e_g$ 軌道に電子ドーピングされることで、キャリア濃度が増加したと考えられる。次に、ボルツマン輸送方程式によって、 $\sigma$ 、 $S$ 、 $PF$ の計算を行ったところ、圧縮歪によって $\sigma$ が上がると $S$ は小さくなり、通常の半導体理論ではトレードオフの相関を破る現象を説明できないことが分かった。

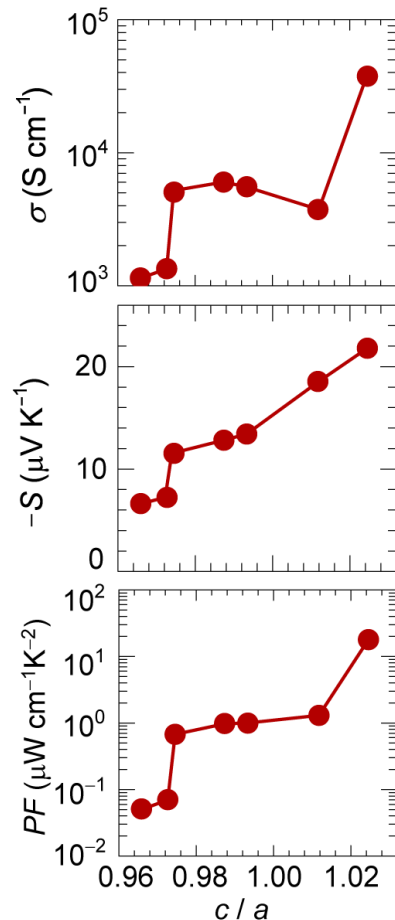


図1: 室温でのLaNiO<sub>3</sub>薄膜の $c/a$ 比に対する導電率( $\sigma$ )、熱電能( $S$ )、出力因子( $PF$ )。

次に引張歪から圧縮歪まで制御したLaNiO<sub>3</sub>薄膜の抵抗率( $\rho$ )と  $S$  の温度変化を測定した(図2)。全ての薄膜の $\rho$ は、室温から10Kまで金属的な温度依存性を示すのに対して、 $S$ は100K以上の高温領域で温度に対して線形に減少する金属的な温度依存性を示すが、低温域ではフォンドラッグ効果による $S$ の増加が見られた。引張歪では、25K付近で僅かな正のフォンドラッグ熱電能のピークが見られ、圧縮歪では、負のフォンドラッグ熱電能のピークが見られており、圧縮歪の導入によって大きなフォンドラッグ熱電能が誘起されることが分かった。低温での  $PF$  を算出したところ、特に低温側では最大で  $86\mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$  に到達する巨大な  $PF$  が得られており、フォンドラッグ効果によって、 $PF$  が大きく増大することが分かった。

歪によって変化するLaNiO<sub>3</sub>薄膜のフォンドラッグ効果の起源を解明するために、フォンドラッグ熱電能 ( $S_g = (m^* v_s l_d) / (\tau_e e T)$ , C. Herring, Phys. Rev. 96, 1163 (1954).) に寄与するキャリアの有効質量  $m^*$ ・緩和時間  $\tau_e$ 、フォノンの群速度  $v_\lambda$ ・緩和時間  $\tau_\lambda$ ・平均自由行程  $l_d$  の評価を行った。まず、光学伝導度測定(筑波大学・藤岡淳先生との共同研究)から、ドルーデモデルによって有効電子数と  $\tau_e$  の算出を行った。有効電子数は圧縮歪によって増加し、ホール効果・磁気抵抗測定の結果と整合した。 $\tau_e$  は歪に対して殆ど変化がなく、 $m^*$  ( $=q\tau_e/\mu$ ) は歪によって殆ど変化しないと言える。フォノン輸送特性を評価するためには熱伝導率測定が必要であるが、薄膜も基板も酸化物であり、熱伝導率が殆ど同じであるため、薄膜試料の熱伝導率を正確に評価するのが難しい。そこで、非調和性を考慮したフォノン計算から  $v_\lambda$  と  $\tau_\lambda$  を算出した。温度25Kにおいては、歪( $c/a$ 比)に対して、 $v_\lambda$  は殆ど変化しないが、低周波数フォノンの  $\tau_\lambda$  が圧縮歪によって大きく増加することが分かった。この結果、圧縮歪によってウムクラップ散乱が抑制され、 $l_d$  が増加することが分かった。今後、詳細な計算による議論が必要であるが、圧縮歪下における低温でのフォンドラッグ熱電能の増大は、 $l_d$  の増加が起源であると考えられる。次に室温での計算も行ったところ、引張歪下では、 $l_d$  が極めて短いフォノンしか存在しないが、圧縮歪下では、 $l_d$  の長いフォノンが室温でも残存することが分かった。このことから、室温でもフォンドラッグ熱電能に寄与し、 $S$  を増加させることで、トレードオフの相関を破って、室温の熱電特性を向上できたと考えている。

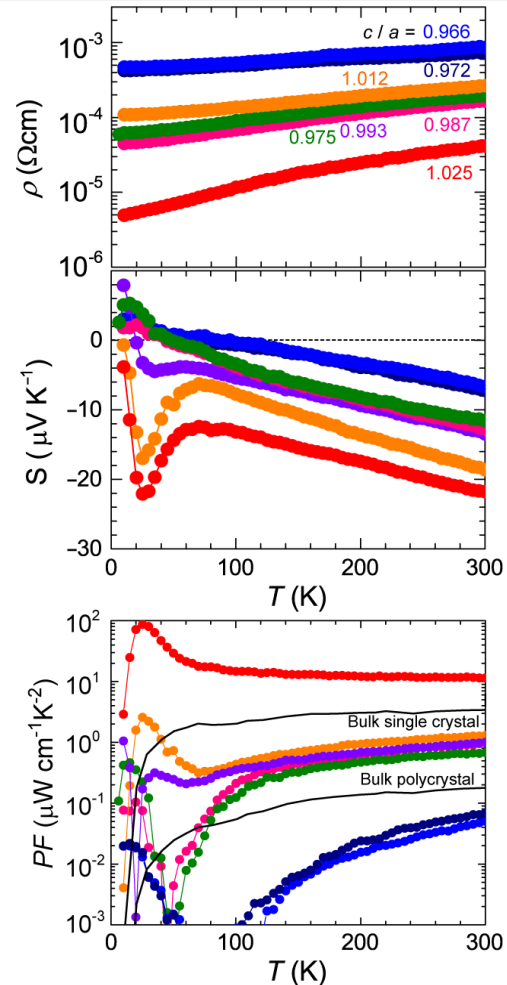


図2: LaNiO<sub>3</sub> 薄膜の  $c/a$  比に対する抵抗率 ( $\rho$ )、熱電能 ( $S$ )、出力因子 ( $PF$ ) の温度変化。

## 研究テーマ 2「低次元化によるフォノンドラッグ熱電能の制御」

LaNiO<sub>3</sub>は、極薄化によって金属からモット絶縁体に転移することが知られており(P. C. King et al., Nat. Nanotechnol. 9, 443 (2014).)、強相関電子の電子状態を制御することができる。そこで、テーマ 1 と同様な薄膜作製法を適用し、極薄化による電子の局在化とフォノンドラッグ熱電能の相関を調べた。大きな負のフォノンドラッグ熱電能が見られた、LaAlO<sub>3</sub> ( $\Delta a/a = -1.3\%$ ) 基板上の LaNiO<sub>3</sub> 薄膜において、熱電特性の膜厚依存性を評価した(図 3)。膜厚を 50nm から 1nm まで変化させたところ、LaNiO<sub>3</sub> 薄膜の  $\rho$  は、金属的な温度依存性から絶縁体の温度依存性に変化することが確認できた。室温の  $S$  は、膜厚に寄らず殆ど変化しないが、フォノンドラッグ熱電能のピーク値は、50nm から 1nm へと膜厚の減少に伴って大きく増加することが分かった。直線的な温度変化を示す電子拡散熱電能を考慮し、フォノンドラッグ熱電能を算出したところ、 $6\mu\text{VK}^{-1}$  から  $28\mu\text{VK}^{-1}$  へ約 5 倍増加することが分かった。

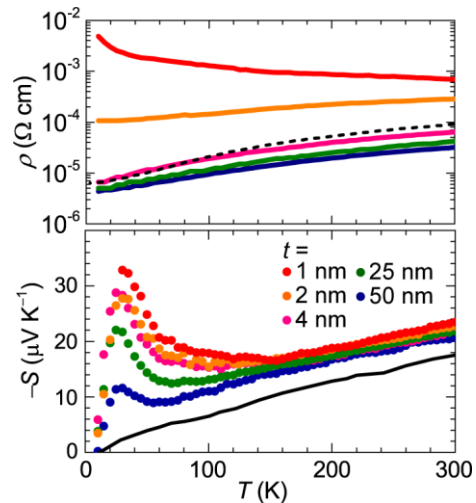


図 3: LaNiO<sub>3</sub> 薄膜の膜厚に対する抵抗率 ( $\rho$ ) と熱電能 ( $S$ ) の温度変化。

ホール効果と磁気抵抗測定により、キャリア濃度と移動度の算出を行ったところ、歪依存性とは真逆で、膜厚の減少に伴って、移動度は減少する一方で、キャリア濃度は殆ど変化しないことが分かった。図 4 に、各膜厚の磁気抵抗の磁場依存性を示すが、膜厚

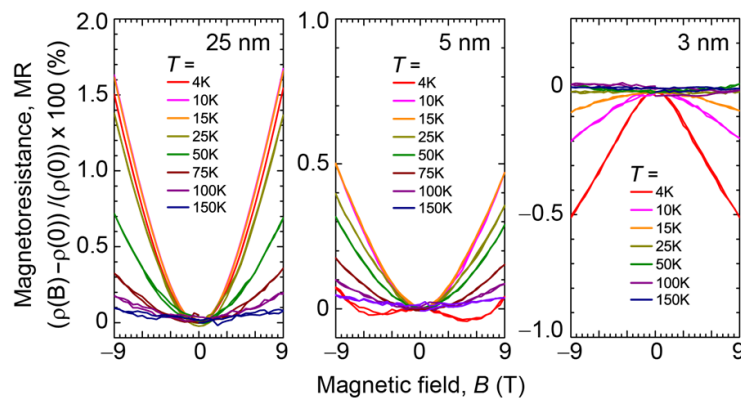


図 4: 25nm から 3nm 厚の LaNiO<sub>3</sub> 薄膜の磁気抵抗の膜厚依存性。

の減少に伴って、正の磁気抵抗が抑制され、5nm 以下では、低温で負の磁気抵抗が見られている。金属からモット絶縁体に転移するまでにキャリアの局在性 ( $m^*$  の増大) が増して、移動度が減少したと考えられる。このことから、極薄化に伴う移動度の減少がフォノンドラッグ熱電能の増大に大きく影響していると考えられる。

興味深い点は、これまでフォノンドラッグ熱電能が報告されてきた高純度半導体の Si 等では、熱電能ピークより高温側では  $1/T$  に比例して急激に減少するが、LaNiO<sub>3</sub> 極薄膜で見られたフォノンドラッグ熱電能の大きな裾は、これまでに見られた例が無く、遷移金属酸化物の強相関電子とフォノンの相互作用を反映したものであると期待され、今後、強相関電子とフォノンドラッグ熱電能の相関を明らかにする必要がある。

### 3. 今後の展開

圧縮歪を導入した LaNiO<sub>3</sub> において、室温での低周波数フォノンとフォノンドラッグ熱電能の

相関を理論的に解析することで、室温フォノンドラッグ効果の理解を深めていく。また、極薄膜の  $m^*$  を実験的に評価するために、 $\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$  人工超格子を作製し、光学伝導度測定を進めると共に、強相関電子とフォノンドラッグ熱電能の相関も調べていく予定である。更に、圧縮歪を導入した  $\text{LaNiO}_3$  薄膜を用いた熱電素子を試作し、室温での熱電性能向上を実験的に示していく予定である。これにより、フォノンドラッグ熱電能の制御方法を確立し、更に高性能な酸化物熱電変換材料の設計指針を確立していく。

#### 4. 自己評価

##### ・研究目的の達成状況

当初の計画通り、格子歪と極薄膜化によるフォノンドラッグ熱電能の制御に成功した。フォノンドラッグ熱電能の制御を実証したのは初めての例であるだけでなく、室温でトレードオフの相関を破って、熱電特性向上を見出したことは大きな成果であると考えている。室温フォノンドラッグ効果については理論的な解析がまだ不十分な段階であり、深く考察を進めて行くと共に、デバイス作製による熱発電効率の向上も今後の研究課題として継続していく。

##### ・研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)

最初の1,2年次は薄膜試料作製・評価装置の購入・立ち上げを行いつつ、自ら実験・評価を行って、本研究課題の鍵となる結果を得ることができた。3年次からは、さきがけ領域内での共同研究、及び、理論計算の共同研究を開始したことにより、より深い分析・考察をすることができた。3年次からは修士課程学生1名、4年次からは学部学生1名が加わり、更に研究を加速して進めることができた。

##### ・研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

フォノンドラッグ熱電能は極低温でしか発現しない現象として認識されていたが、室温フォノンドラッグ効果によって熱電性能を向上させる可能性を示すことができた。酸化物は光学フォノンの分散が大きいことが特徴であり、内包する軽い酸素に由来した群速度の大きいフォノンが比較的高い温度まで存在するので、フォノンドラッグ効果を発現するのに適した材料系であると考えられる。今後、遷移金属酸化物の熱電性能向上に向けて、新たな材料設計・探索に繋がると期待している。

領域会議や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. **Takayoshi Katase** and Hiromichi Ohta, "Surface charge accumulation and electrochemical protonation of transition metal oxides using water-infiltrated nanoporous glass",

Semicond. Sci. Technol. 34, 123001 (2019).

2. **Takayoshi Katase** and Hiromichi Ohta, “Oxide-based optical, electrical, and magnetic properties switching devices with water-incorporated gate insulator”, Jpn. J. Appl. Phys. 58, 090501 (2019).

3. **Takayoshi Katase** and Hiromichi Ohta, “Transition-metal-oxide based functional thin-film device using leakage-free electrolyte”, J. Ceram. Soc. Jpn. 125, 608-615 (2017).

## (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)

### 主要な学会発表

・樋口雄飛、片瀬貴義ら、“熱起電力と導電率のトレードオフの関係を破る酸化物熱電材料  $\text{LaNiO}_3$  の高出力特性”, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会、上智大学、東京、2020 年 3 月 12-15 日.

・片瀬貴義ら、“トレードオフの相関を破る酸化物熱電材料の高出力特性”、応用物理学会新領域、第 10 回強制的秩序とその操作に関わる研究グループ研究会、東京、2020 年 1 月 11 日.

・**T. Katase**, “Unusually large power-factor enhancement by breaking thermoelectric trade-off relation in transition metal oxide”, Materials Research Meeting 2019, Yokohama, Japan, Dec. 10-14, 2019.

・**T. Katase** et al., “Enhanced thermoelectric power-factors by strain control in strongly correlated lanthanum titanate”, Materials Research Meeting 2019, Yokohama, Japan, Dec. 10-14, 2019.

・片瀬貴義ら、“引張歪から圧縮歪まで制御した  $\text{LaNiO}_3$  薄膜の構造とフォノンドラッグ熱電特性”、日本セラミックス協会 第 39 回電子材料研究討論会、ウイック愛知、名古屋、2019 年 11 月 28-29 日.

### 受賞

・The Ceramics Society of Japan, 58th Symposium of Basic Science of Ceramics, World Young Fellow Meeting 2020, Presentation Award

・第 71 回 日本セラミックス協会賞 進歩賞

・東京工業大学 挑戦的研究賞・末松特別賞

### 著作物

・Toshio Kamiya, Hidenori Hiramatsu, Keisuke Ide, **Takayoshi Katase** and Hideo Hosono: Exotic Crystal Structures and Electronic Structures in Novel Structured Inorganic Materials; Chapter 6, Novel Structured Metallic and Inorganic Materials, ed. by Yuichi Setsuhara, Toshio Kamiya, and Shin-ichi Yamaura (Springer Nature Singapore Pte Ltd.), 107-120, (2019).