

「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」
平成27年度採択研究代表者

H28 年度
実績報告書

勝藤 拓郎

早稲田大学理工学術院
教授

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

§ 1. 研究実施体制

(1)「勝藤」グループ

- ① 研究代表者:勝藤拓郎 (早稲田大学理工学術院、教授)
- ② 研究項目
 - ・t2g軌道の軌道自由度を持った3d遷移金属酸化物の開発
 - ・パルスレーザーを用いた超格子薄膜の熱物性測定

(2)溝川グループ

- ① 主たる共同研究者:溝川 貴司 (早稲田大学理工学術院、教授)
- ② 研究項目
 - ・マクロ・ナノスケールでの分光測定による軌道/電荷揺らぎの解明

(3)上野グループ

- ① 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)
- ② 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)奥田グループ

- ① 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)
- ② 研究項目
 - ・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

§ 2. 研究実施の概要

軌道自由度/電荷自由度を持つ遷移金属酸化物等において、その揺らぎを用いてフォノン熱伝導度を大きく低減させるとともに、軌道自由度によるゼーベック係数の増大によって、熱電性能の向上を目指している。本年度の成果は大きく分けて4つにまとめられる。

(A) Ti, V, Nb などを含む様々な遷移金属酸化物の単結晶試料を作製し、ゼーベック係数、熱伝導度、電気伝導度を測定して、性能指数を見積もった。その結果、室温において、ペロブスカイト型チタン酸化物にマンガンをドーブした系で無次元性能指数 $ZT=0.15$ 、ホランダイト型チタン酸化物で $ZT=0.05$ という数字を得た。これらの結果は、軌道自由度を用いた不純物ドーピングによる熱伝導度の低減や、軌道縮退系におけるキャリア数制御による電気伝導度とゼーベック係数の最適化によって得られた結果である。

(B) 新しいサーモリフレクタンス法を開発し、パルスレーザーを用いて 10nm 程度の薄い薄膜の膜厚方向の熱伝導度を測定することが可能になった。この手法を用いて $SrVO_3$ - $SrTiO_3$ 超格子薄膜の熱伝導度を測定し、膜厚が薄くなるほど熱伝導度が低減することを見出した。この結果は、軌道自由度を持つ系の熱伝導度が界面の存在によって制御できることを示唆している。さらに、同じ手法がバルク結晶の表面(数 10nm)での熱伝導度測定にも用いることができることを見出した。

(C) 軌道自由度を持つバナジウム酸化物を薄板化することにより、電気伝導度等の物性が大きく変化することを見出した。このことは、軌道自由度を持つ系の状態が応力によって制御できることを示唆している。

(D) マクロスケール、ナノスケールでの放射光を用いた分光測定により、軌道自由度を持つ系の電子状態とその空間的不均一な様子を明らかにした。特に、スモールポーラロンの電子状態が大きな熱電性能に寄与する可能性を示唆する結果を得た。

次年度以降は、これらの成果を組み合わせることによって、よりよい性能指数を持つ熱電材料の実現を目指す。

代表的な原著論文

- [1] T. Okuda *et al.*, "Effects of Mn Substitution on Thermoelectric Properties and Thermal Excitations of the Electron-doped Perovskite $Sr_{1-x}La_xTiO_3$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 094717 (2016).
- [2] T. Yoshino, T. Katsufuji, and T. Mizokawa *et al.*, "Unusual valence state and metal-insulator transition in $BaV_{10}O_{15}$ probed by hard x-ray photoemission spectroscopy", *Phys. Rev. B* **95**, 075151 (2017).
- [3] S. Dash, T. Katsufuji, and T. Mizokawa *et al.*, "Electronic properties of $Ba_{1-x}Sr_xV_{13}O_{18}$ ($x=0, 0.2, 1$) studied using hard x-ray photoelectron spectroscopy", *Phys. Rev. B* **95**, 195116 (2017).