

「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

|                 |
|-----------------|
| H29 年度<br>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
  - ・一軸圧力下、ナノ構造下での熱物性測定

### (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) 新しいサーモリフレクタンス法により、 $\text{SrVO}_3\text{-SrTiO}_3$  超格子薄膜の熱伝導度を測定し、 $\text{SrVO}_3$  や  $\text{SrTiO}_3$  の厚さによらない約  $2 \times 10^{-9} \text{ Km}^2/\text{W}$  の界面熱抵抗の存在を確認した。この界面熱抵抗の存在により、バルクの熱伝導度に比べて 1/20 まで熱伝導度が低減できることを実証した。バンド計算によると、この 2 つの物質はほとんど同じフォノン分散を持っている。それにも関わらず物質間に大きな界面熱抵抗を持っている理由として、V の  $d$  軌道の役割が挙げられる。すなわち、界面に由来する V の  $d$  軌道の再構成が界面に乱れを誘起して、フォノン熱伝導の低い(熱抵抗の大きい)部分を作り出していると考えられる。以上の結果より、軌道自由度の存在する系に人工的な界面を作製することによって、熱伝導度を大きく減少させることが可能であることを示した[1]。

(B) 軌道自由度を持つ V 酸化物である  $\text{BaV}_{13}\text{O}_{18}$  を研磨して薄板化することにより、100K 以下のゼーベック係数がバルクのそれと比較して数倍増大し、熱電材料の性能指数  $ZT$  が中間温度相で 0.02 から 0.06 へ 3 倍程度増大することを明らかにした。

(C) 熱電材料として期待される Nb 酸化物、Ti 酸化物、V 酸化物の単結晶について、より詳細な熱電特性、物性測定、分光測定を行い、熱電材料としての可能性についてより詳細に検討した[2][3]。特に光電子分光測定によって  $\text{Ba}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16+x}$  の大きな熱起電力の原因を明らかにした[2]。また  $\text{Ba-Nb-O}$  系が高温での  $ZT$  が 0.2 に達する n 型の高温熱電材料として有望であることを明らかにした。さらに  $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$  において、V サイトにわずか 2% の Ti をドーピングして、軌道秩序状態を壊すことにより、低温の熱伝導度が 1/7 程度まで低減できることを実証した。

(D) 一軸圧力印加下、ナノ構造下での熱物性(電気伝導度、熱起電力、熱伝導度)測定装置を整備し、いくつかの試料について測定を行った。

H30 年度は、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

[1] T. Katsufuji, T. Saiki, S. Okubo, Y. Katayama, and K. Ueno, “Thermal conductivity of  $\text{SrVO}_3\text{-SrTiO}_3$  thin films: Evidence of intrinsic thermal resistance at the interface between oxide layers”, *Phys. Rev. Materials* 2, 051002(R) (2018).

[2] S. Dash, T. Kajita, M. Okawa, T. Saitoh, E. Ikenaga, N. L. Saini, T. Katsufuji, and T. Mizokawa, “Anomalous metallic state with strong charge fluctuations in  $\text{Ba}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16+x}$  revealed by hard x-ray photoemission spectroscopy”, *Phys. Rev. B* 97, 165116 (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  $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$  probed by photoemission spectromicroscopy", Phys. Rev. B 96, 115161 (2017).