

令和元年度（2019）各務記念材料技術研究所共同研究報告書

研究課題名	電荷・軌道整列物質に着目した優れた熱電材料の探索
重点課題名	エネルギー変換材料と環境整合化
新規・継続	継続
研究代表者氏名	奥田 哲治
所属機関・部局・職名	鹿児島大学大学院理工学研究科 准教授

研究目的

熱エネルギーと電気エネルギーを直接相互変換する熱電変換は、様々な排熱を電力に直接変換することができ、その逆に、電気によって冷却や温度の精密制御を行うことができる。また、物質の熱電特性を利用するため、メンテナンスフリーで、無可動、無騒音である。このような特徴が、エネルギー問題や地球温暖化問題が深刻な問題となっている現代社会のニーズと合い、環境に負荷のかからない環境共生型エネルギーシステムとして現代においてもその応用が高く期待されている。しかしながら、現在の熱電変換では変換効率が不十分のため、世に広く普及せず、その応用は限定的なものに留まっている。

本研究の目的は、より高い熱電変換効率の実現を目指し、熱電変換素子を構成する優れた熱電特性を有する熱電材料を見出すことである。特に、本研究では、熱電材料探索の新たな切り口として、電荷・軌道整列を示す強相関電子系物質に着目する。物質中の温度差に比例して生じる熱起電力の大きさの度合いを表すゼーベック係数は、キャリア（電子、正孔）が運ぶエントロピーに対応する。電荷・軌道整列の相関を有する伝導性物質では、それら相関の起源となる電子間のクーロン相互作用（電子相関）が余分なエントロピーをキャリアに与え、大きなゼーベック係数をもたらす可能性がある。本研究では、電荷・軌道整列物質の基礎研究の第一人者である勝藤先生との共同研究により、未知の電荷・軌道整列物質の優れた熱電特性を見出すことを目指す。

実験内容と研究成果

物質の熱電材料としての性能は、無次元性能指数 ZT ($Z \equiv S^2\sigma/\kappa$, S : ゼーベック係数 (V/K), σ : 電気伝導度 ($S\ m^{-1}$), κ : 熱伝導率 (W/Km), T : 絶対温度 (K)) で表される。これは、熱電発電の変換効率やペルチェ冷却の成績指数が ZT に対して単調に増加するからである。このため、熱電材料研究は、大きな ZT を持つ材料をいかに見出すかに集約される。ところが、定義に示されているように、性能指数 Z は互いに何らかの関連のある S 、 ρ 、 κ の物質の3つの物理量で決まるために、新たなより大きな ZT を持つ材料を見出すことは容易ではなく、現在においても材料科学の最も重要な課題の一つとなっている。

代表者は、これまでに、工学的特性に優れた酸化物材料に着目した熱電材料探索を行ってきた。酸化物材料は、その優れた工学的特性により、 Na_xCoO_2 において優れた p 型熱電特性が発見されて以来、従来の無機化合物半導体に代わる新たな熱電材料として期待されてきた。その様な中で、代表者は、電子ドーピング SrTiO_3 の比較的優れた n 型熱電特性を初めて報告してきた。また、代表者は、近年、勝藤先生との共同研究により、強相関に由来する電荷・軌道整列を示す様々な Ti 酸化物、V 酸化物の熱電特性を調べ、新たな Ti 酸化物 $\text{Ba}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16+\delta}$ が SrTiO_3 の特性に肉薄する n 型熱電特性を室温で示すことも見出してきた。

以上のこれまでの研究成果を基盤として、本共同研究では、優れた熱電特性を示す新たな電荷・軌道整列物質や高移動度酸化物の開発、および、それらの基礎物性研究を推進してきた。その中で、本年度の代表的な研究成果を以下に示す。

1. 擬ブルッカイト型酸化物 $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_5$ の単結晶育成と輸送特性評価

新たな高温での n 型酸化物熱電材料として、電荷整列候補物質である擬ブルッカイト型構造を持つ Ti_3O_5 と AlTi_2O_5 に着目し、その混晶である $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_5$ の単結晶育成と高温熱電特性を含む物性評価を鹿児島大学において実施した。その結果、全ての組成域で単結晶育成に成功し、室温において、 $0 \leq x \leq 0.5$ では Ti_3O_5 の高温で現れる orthorhombic α 相、 $0.5 < x \leq 0.9$ では Ti_3O_5 の中高温で現れる monoclinic λ 相、 $0.9 < x \leq 1$ では Ti_3O_5 の室温で見られる monoclinic β 相が現れることを見出した。特に、 β 相と λ 相の相境界近傍の λ 相領域で、1000 K において $\sim 90\ \mu\text{V/K}$ の比較的高いゼーベック係数を維持しながら、電気抵抗率が $\sim 10^{-3}\ \Omega\text{cm}$ のオーダーまで下がることを発見した。また、種々の物性評価により、 β 相で観測される $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ の電荷整列に伴うスピン一重項の二量体 (dimer) 形成の相関が、 α 相や λ 相においても色濃く存在する可能性を見出した。

今後は、高温の熱伝導率を評価し無次元性能指数 ZT を導出することにより、本系が高温熱電材料になる可能性を調査するとともに、電荷整列やスピン一重項の二量体の物理の観点から基礎物性研究を進めていく予定である。

2. 擬ブルッカイト型酸化物 $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_5$ 単結晶の輸送・磁気特性の異方性と光物性

本年度は、さらに勝藤研との共同研究により、早稲田大学において X 線ラウエ法により、 AlTi_2O_5 ($x = 0$) 単結晶と $\text{Al}_{0.25}\text{Ti}_{2.75}\text{O}_5$ ($x = 0.75$) 単結晶の方位出しを行い、鹿児島大学において輸送・磁気特性の異方性を調査した。その結果、輸送・磁気特性ともに大きな異方性は示さず、本物質系は低次元系というよりは異方的三次元系とみなした方がよいことがわかった。

また、勝藤研において本物質の光測定を行ったところ、光学伝導度においては λ 相で顕著な異方性が観測された。この異方性が、上述した電荷整列やスピン一重項の二量体の相関とどのように関連するのか、今後、さらなる測定を進め追求していく予定である。

研究成果の公表状況 (論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財)

論文 (投稿中)

1. R. Takahama, *et al.*, submitted to Physical Review Materials.

研究会発表 (ポスター発表)

1. 高濱隆盛, 石井透衣, 犬童代梧, 奥田哲治, 「擬ブルッカイト型酸化物 $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_5$ の磁気・輸送特性」, 2019 年度第 6 回 ZAIKEN フェスタ, 早稲田大学各務記念材料技術研究所, 2019 年 10 月 4 日.

学会発表 (Web 発表)

1. 高濱隆成, 石井透衣, 犬童代梧, 有菌実駿, 寺倉千恵子, 十倉好紀, 竹下直, 野田正亮, 桑原英樹, 梶本亮一, 奥田哲治, 「擬ブルッカイト型酸化物 $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_5$ の構造、磁気、輸送特性」, 日本物理学会第 75 回年次大会, 名古屋大学, 2020 年 3 月 17 日. (コロナウイルス流行により中止になり、4 月上旬に講演資料公開サイト上での発表となった。)