

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26287064

研究課題名(和文)光ドーブされた伝導体の電子輸送特性

研究課題名(英文)Charge transport in photo-doped conductors

研究代表者

寺崎 一郎(Terasaki, Ichiro)

名古屋大学・理学研究科・教授

研究者番号：30227508

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、酸化物絶縁体に光を照射することによって伝導体を創りだし、その伝導パラメータを精密に計測し、光ドーブされたキャリアの輸送特性と微視的機構を明らかにすることである。具体的には、我々はZnS、ZnO、SrTiO<sub>3</sub>、CuO、La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>、CuFeS<sub>2</sub>など様々な絶縁体に可視から紫外領域の光を照射し、光伝導率、光ホール係数、光ゼーベック係数などを定量的に計測し、光ドーブされたキャリアの輸送特性を明らかにした。特にSrTiO<sub>3</sub>では量子常誘電性により熱起電力が遮蔽されることを明らかにした。ZnOにおいては、薄膜、単結晶、多結晶で光ゼーベック係数は同じ値で飽和することを見出した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to create conductors by irradiating light to oxide insulators, to precisely measure their transport parameters, and to clarify the transport properties and microscopic mechanism of the photo-doped carrier. Various insulators such as ZnS, ZnO, SrTiO<sub>3</sub>, CuO, La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, CuFeS<sub>2</sub> were irradiated with light from visible to ultraviolet region. Then we quantitatively measured the photoconductivity, the photo-Hall coefficient, and the photo-Seebeck coefficient, and have clarified the transport characteristics of the photo-doped carrier. In particular, we have revealed that the thermopower is screened by quantum paraelectricity in SrTiO<sub>3</sub>. We have also found that thin films, single crystals and polycrystalline samples of ZnO show nearly the same saturated photo-Seebeck coefficient.

研究分野：物性物理(実験)

キーワード：光物性 セラミックス 先端機能デバイス

### 1. 研究開始当初の背景

可視から紫外領域の光は 2-4 eV のエネルギーを持ち、それは固体のバンドギャップと同程度である。そのため、試料に光を照射すると、バンドギャップを越えて励起されたキャリアが電気伝導に加わる。これは光伝導現象と呼ばれる。光伝導は半導体の発見当初からの長い研究の歴史があり、CdS は光センサとして実用化されている。

光は電子とホールを対にして生成するが、多くの物質ではどちらか一方のキャリアが他方にくらべてはるかに大きな移動度を示す。その意味で、光はキャリアの供給源として機能し、本研究ではこれを光ドープと呼ぶ。

実は光ドープ効果については、光伝導と光起電力以外はあまり調べられていない。通常の半導体や金属の輸送現象は、電気伝導率、誘電率、ホール係数、磁気抵抗、ゼーベック係数、熱伝導率など多岐にわたる。それに対して、光ドープされた伝導体の輸送特性が基本的に光伝導しかないのは基礎研究として不十分であろう。なぜなら電気伝導率はキャリア濃度と移動度の積であり、少なくとも 2 種類以上の実験を組み合わせない限り、キャリア濃度と移動度の情報を分離できないからである。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、酸化物絶縁体に光を照射することによって伝導体を創りだし、その伝導パラメータを精密に計測し、光ドープされたキャリアの輸送特性と微視的機構を明らかにすることである。

### 3. 研究の方法

具体的な研究方法としては、(1)様々な絶縁体単結晶や薄膜に光を照射することによってキャリアを励起し、(2)その電気伝導率、熱起電力、ホール係数、熱伝導率などを計測し、(3)光によってドープされたキャリアのキャリア濃度、移動度などを定量的に明らかにすることである。また、緩和過程として光伝導が生じている状態での発光スペクトルも計測する。

### 4. 研究成果

物質ごとに成果を示す。光ドープが成功して論文にまとめられたもの、論文にまとめつつあるもの、残念ながら論文にできなかった結果も示す。研究計画では光ドープしたキャリアの熱伝導率の計測を行うようになっていた。実際、測定装置を組み上げて実験を行ったが、後で述べるように、光ドープされたキャリア濃度はサイトあたり 0.1% 程度で、光照射による有意な変化を捉えるには至らなかった。

#### (4-1) ZnS

単結晶試料において光伝導と光ゼーベック効果を測定・解析し、電子とホールの両方が輸送現象を支配していることを示した。このことは、ZnO では、光ドープはほぼ電子のみの寄与を考えればよかったことと対照的である。陰イオンが酸素から硫黄に変わったことで価電子バンドの遍歴性が向上したと思われる。

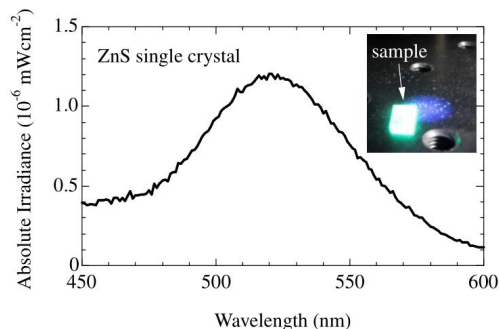


図1 ZnS 単結晶のルミネッセンス。

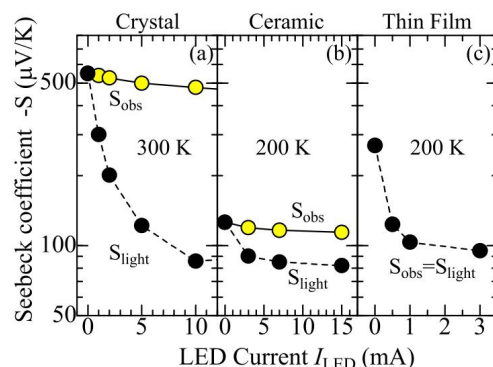


図2 ZnO の光ゼーベック係数。

またこの試料では、ルミネッセンスの計測に成功し、光の緩和過程についての情報を得ることができた。図1にZnSの紫外線照射に対するルミネッセンス測定の結果を示す。挿入写真にあるように、試料は緑色に発光していることがわかる。スペクトルは520-530 nmに幅広いピークを持っており、バンドギャップ内に深い不純物準位があることを示している。

#### (4-2) ZnO

北大太田研から提供された薄膜を用いた系統的な測定から光の侵入距離と膜厚の関係を定量的に明らかにした。

さらに、単結晶、多結晶、薄膜の応答を総合的に比較した。図2に光ゼーベック効果の光強度依存性を示す。光ドープされた領域のゼーベック係数が  $S_{light}$  で示されており、入射光がある程度強くなると、すべて同程度の値で飽和していることがわかる。対応するキャリア濃度は単位胞あたり0.1%程度で、ホールをトラップする欠陥準位の密度が単結晶、多結晶、薄膜でほぼ同じであることを示している。

上の結果を受けて、ZnO 焼結体に様々な不純物をドープして光熱電効果を調べ、電子とホールの再結合を遅らせられるようなドーパントを探索した。適当なドーパントが見つければ、光によるキャリアドープ量を飛躍的に増大させることができるだけでなく、一度光を当てれば長い時間永続的な光伝導が期待できる。これは視点を変えれば、ZnO をベースとした蓄光材料を探索したこと等しい。Li、Cu、Ga、Al など様々なドーパントを

ドープしたが、残念ながらそのような効果を見出すことはできなかった。

これまでの光熱起電力効果では、光の侵入長が深さ方向の典型的な長さスケールであると仮定し、キャリアの拡散長については考慮してこなかった。そこで、フォトマスクを用いてパターン加工した ZnO 単結晶表面に紫外光を照射し、光照射領域を系統的に変化させることで光ゼーベック効果の変化を調べた。残念ながら信号が弱く、有意な結果は得られなかった。そこで入射光の波長をわずかに変えながら光の侵入長を変えて光ゼーベック効果を測定した。その測定結果から侵入長についての知見を得ることができた。

### (4-3) SrTiO<sub>3</sub>

北大太田研から提供された SrTiO<sub>3</sub> 高品質薄膜を用いて、光伝導率、光ゼーベック係数、光ホール係数の同時計測に成功した。

図 3 に白色光(250-650 nm)に対する測定結果を示す。電気抵抗率  $\rho$ 、ゼーベック係数  $S$ 、光ホール効果から求められたキャリア濃度  $n$  と移動度  $\mu$  を温度の関数として示す。光強度が弱い(10%) ときには、電気抵抗率は低温で非金属的に振る舞っており、移動度は温度低下とともに低下している。一方、光強度が強い(100%)場合は、電気抵抗率の低温での増大が抑えられている。

興味深いことに、キャリア濃度(光ホール係数)は、光励起強度に依存していない。これは 10% の白色光ですでに光ドープが飽和していることを示している。一方、電気抵抗率は光強度とともに減少しているため、移動度が光強度とともに増大していることを意味している。

さらに、SrTiO<sub>3</sub> 単結晶試料を用いて、405 nm の

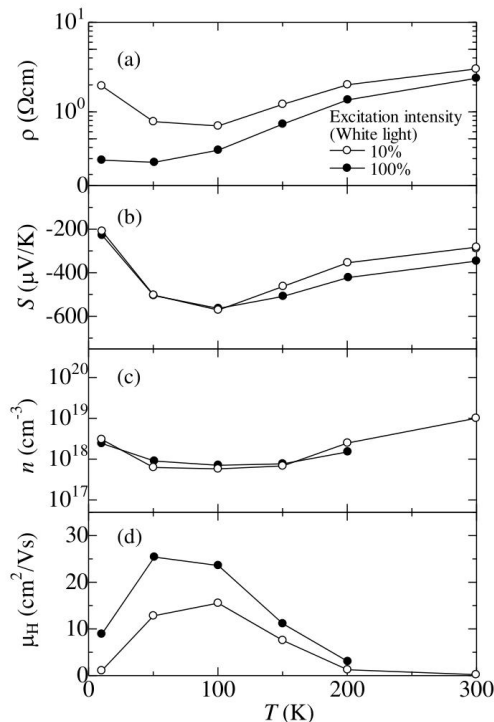


図 3 SrTiO<sub>3</sub> 薄膜の光輸送特性の測定結果 (a)抵抗率、(b)ゼーベック係数、(c) キャリア濃度、(d) 移動度。

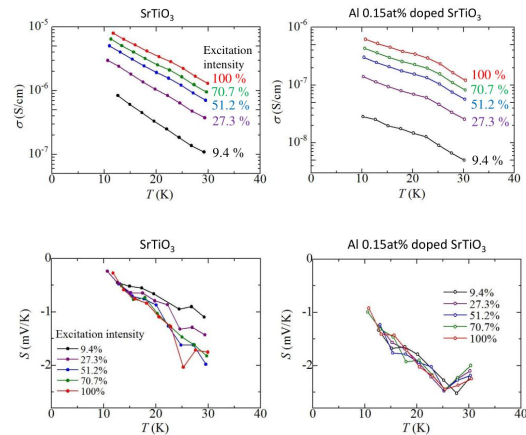


図 4 SrTiO<sub>3</sub> および Al ドープ SrTiO<sub>3</sub> 単結晶の光伝導率および光ゼーベック係数。

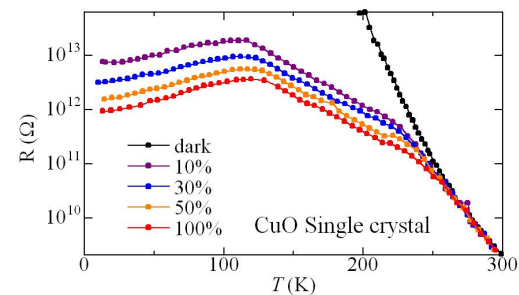


図 5 CuO 単結晶の光伝導。

レーザー光による光ドープ効果を調べた。405 nm の光子エネルギーはこの系のバンドギャップよりわずかに小さく、そのため光の侵入長はセンチメートル程度となり、試料全体に光ドープが可能となる。そのため、侵入長を仮定した解析を行うことなく、バルクの光輸送現象が調べられる。

その実験結果を解析することで、光キャリア濃度、移動度、散乱機構についての知見を得ることに成功した。単結晶の光輸送現象の低温での測定結果を、系の誘電性と熱電特性を同時に満たすような現象論を構築し、定量的に説明することに成功した。

図 4 に SrTiO<sub>3</sub> 単結晶および、わずかに Al をドープした SrTiO<sub>3</sub> 単結晶の光伝導率と光ゼーベック係数の測定結果を示す。純良な SrTiO<sub>3</sub> は Al ドープ試料より一桁程度高い光伝導率を示しており、不純物が光ドープした電気伝導にも影響を与えていることがわかる。もっと大きな影響が光ゼーベック効果に見られる。純良な試料では、系の量子常誘電性によって熱起電力が低温で遮蔽されているのに対し、Al ドープ試料では十分な大きなゼーベック効果が維持されていることがわかる。

### (4-4) その他の系

本研究を通じて他にも多くの物質の光輸送現象を調べた。以下いくつか列挙する。

Pb<sub>2</sub>CrO<sub>5</sub> 単結晶を作成し、光輸送測定の結果を解析、論文にまとめた。結果は PbO の光輸送効果と類似したものであった。



フランス CRISMAT 研究所で作成した  $\text{CuFeS}_2$  多結晶試料の光ゼーベック効果と光伝導を計測した。光照射による有意な変化は観測できず、得られた変化は、光吸収による試料温度の上昇によってほぼ説明できることがわかった。今後はより絶縁性の高い硫化物で光熱電特性を探索する。

$\text{CuO}$ 、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ 、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  などのモット絶縁体の光伝導を調べたが、光伝導の大きさが小さく、光ゼーベック効果は観測できなかった。図 5 に、自ら作成した  $\text{CuO}$  単結晶の光伝導の測定結果を示す。暗状態での電気抵抗は室温で  $\text{G}\Omega$  程度であり、 $405 \text{ nm}$  のレーザーを照射したときの電気抵抗は劇的に低下している。しかしその絶対値は  $\text{T}\Omega$  を超えており、実際にドーブされたキャリアはほとんどない。実際、光ゼーベック効果や光ホール効果の測定で有意な信号を得られなかった。

光照射とは異なる非平衡効果を示す  $\text{FeSb}_2$  の熱電物性の精密測定と解析を行い、論文にまとめた。この物質では、フォノンのによる熱伝導が極めて特徴的であった。

北大太田研で作成された  $\text{BaSnO}_3$  薄膜の光ゼーベック効果を測定した。 $\text{SrTiO}_3$  と  $\text{BaSnO}_3$  はともに透明な絶縁体であるが、報告された  $\text{BaSnO}_3$  のバンドギャップは  $\text{SrTiO}_3$  よりわずかに小さい。これを利用して、 $\text{SrTiO}_3$  にドーブされた電子ホール対も  $\text{BaSnO}_3$  に流れ込み、光熱電効果が増強されることを期待した。測定された光ゼーベック係数は室温で  $-1 \text{ mV/K}$  程度であった。この結果については  $\text{SrTiO}_3$  基板単体での値と同程度で、顕著な増強効果を見いだせなかった。これらの結果は、 $\text{BaSnO}_3$  のバンドギャップは  $\text{SrTiO}_3$  と同じかむしろ大きく、下地の基板を  $\text{MgO}$  などに変えないかぎり有意な増強効果は得られないことがわかった。

$5 \text{ eV}$  のエネルギーギャップを持ったアルミニウム酸化物に対して光照射を行った。その結果、キャリアドーピングは起きず、生成された電子ホールペアはギャップ内準位に捉えられたものと考えられる。その際、誘電率が増大するという、異常な光誘電効果を見出した。今後はこの微視的機構の解明が急務である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 9 件)

1. T. Nagai, Y. Yamada, K. Tanabe, I. Terasaki and H. Taniguchi, “Photo-induced persistent enhancement of dielectric permittivity in  $\text{Zn}:\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ”, *Appl. Phys. Lett.* 111 (2017) 232902  
DOI: 10.1063/1.5001369
2. H. Takahashi, R. Okazaki, S. Ishiwata, H. Taniguchi, A. Okutani, M. Hagiwara, and I. Terasaki, “Colossal Seebeck effect enhanced by quasi-ballistic phonons dragging massive electrons in  $\text{FeSb}_2$ ”, *Nature Commun.* 7 (2016) 12732

DOI: 10.1038/NCOMMS12732

3. K. Tanabe, R. Okazaki, H. Taniguchi, and I. Terasaki, “Optical sheet conductivities of layered oxides”, *J. Phys. Condensed Matter* 18 (2016) 325501  
DOI: 10.1088/0953-8984/28/32/325501
4. I. Terasaki, R. Okazaki and H. Ohta, “Search for non-equilibrium thermo-electrics”, *Scripta Mater.* 111 (2016) 23-28  
DOI: 10.1016/j.scriptamat.2015.04.033
5. K. Tanabe, R. Okazaki, H. Taniguchi, and I. Terasaki, “Optical reflectivity of layered calcium cobaltate  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ”, *J. Phys. Cond. Matter* 28 (2016) 085601  
DOI: 10.1088/0953-8984/28/8/085601
6. T. Katase, H. Takahashi, T. Tohei, Y. Suzuki, M. Yamanouchi, Y. Ikuhara, I. Terasaki, and H. Ohta, “Solid-phase epitaxial growth of A-site-ordered perovskite  $\text{Sr}_{4-x}\text{Er}_x\text{Co}_4\text{O}_{12-\delta}$ : A room temperature ferrimagnetic p-type semiconductor”, *Adv. Electr. Mater.* 1 (2015) 1500199  
DOI: 10.1002/aelm.201500199
7. A. Horikawa, T. Igarashi, R. Okazaki and I. Terasaki, “Photo-Seebeck effect in polycrystalline  $\text{ZnO}$ ”, *J. Appl. Phys.* 118 (2015) 095101  
DOI: 10.1063/1.4929638
8. Y. Shiraiishi, R. Okazaki, H. Taniguchi, and I. Terasaki, “Photo-Seebeck effect in  $\text{ZnS}$ ”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54 (2014) 031203  
DOI: 10.7567/JJAP.54.031203
9. P. S. Mondal, R. Okazaki, H. Taniguchi, and I. Terasaki, “Photo-transport properties of  $\text{Pb}_2\text{CrO}_5$  single crystals”, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 193706  
DOI: 10.1063/1.4902248

[学会発表](計 13 件)

1. 寺崎一郎, “巨大ゼーベック効果にまつわる新しい物理”, 日本熱電学会プライムコア委員会、名古屋, 2018年2月23日 (招待講演)
2. I. Terasaki, “Oxide thermoelectrics: Beyond conventional design rules”, NIMS International Workshop, Tsukuba, 2017年9月1日-3日 (招待講演)
3. I. Terasaki and T. D. Yamamoto, “Experimental evaluation of the Kelvin formula in correlated oxides”, IUMRS-ICAM2017, Kyoto, 2017年8月27日-9月1日 (招待講演)
4. T. Nagai, K. Tanabe, I. Terasaki and H. Taniguchi, “Optical Control of Dielectric Permittivity in  $\text{LaAl}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$  and Reduced  $\text{LaAlO}_3$ ”, STAC-10, Yokohama, 2017年8月1日-3日
5. I. Terasaki, “Thermoelectric power in non-equilibrium steady states in strongly correlated systems”, CMD26, Groningen,

- 2016年9月4日-9日(招待講演)
6. 白石祐芽, 田辺賢士, 谷口博基, 寺崎一郎, 岡崎竜二, 鈴木祥一朗, “AlドーブSrTiO<sub>3</sub>単結晶における光ゼーベック効果”, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋, 2015年9月13日-16日
  7. 田辺賢士, 岡崎竜二, 谷口博基, 寺崎一郎, “Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>単結晶の光学伝導度”, 日本物理学会2015年秋季大会, 大阪大学, 2015年9月16日-19日
  8. 白石祐芽, 岡崎竜二, 谷口博基, 寺崎一郎, “SrTiO<sub>3</sub>単結晶における光照射下での輸送特性”, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学, 2015年3月11-14日
  9. I. Terasaki, Y. Shiraishi, R. Okazaki, and H. Taniguchi, “Photo-thermoelectrics of wide-gap semiconductors”, IUMRS-ICAM2015, Jeju Island, 2015年10月25日-29日(招待講演)
  10. I. Terasaki, A. Horikawa, R. Okazaki, and H. Ohta, “Photo-transport and photo-thermoelectrics in ZnO”, ICT2015, Dresden, 2015年6月28日-7月2日(招待講演)
  11. 白石祐芽, 岡崎竜二, 谷口博基, 寺崎一郎, “ZnS単結晶における光ゼーベック効果” 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 2014年9月17-20日
  12. I. Terasaki, “Photo-Seebeck effect in p-type oxides”, 15th IUMRS-ICA, Fukuoka, 2014年8月24-30日(招待講演)
  13. I. Terasaki, “A Search for Nonequilibrium Thermoelectrics”, CIMTEC2014, Faenza, 2014年6月15-19日(招待講演)

[図書](計 1 件)

1. 寺崎一郎, “熱電材料の物質科学 熱力学・物性物理学・ナノ科学”, 内田老鶴圃(2017) ISBN 978-4-7536-2311-2

[産業財産権]

○出願状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:

国内外の別:

[その他]  
ホームページ等  
<http://vlab-nu.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

寺崎一郎(TERASAKI, Ichiro)  
名古屋大学・理学研究科・教授  
研究者番号:30227508

(2)研究分担者

太田裕道(OHTA, Hiromichi)  
北海道大学・電子科学研究所・教授  
研究者番号:80372530

(3)連携研究者

河野 浩(KOHNO, Hiroshi)  
名古屋大学・理学研究科・教授  
研究者番号:10234709

岡崎竜二(OKAZAKI, Ryuji)  
東京理科大・理工学部・講師  
研究者番号:50599602

(4)研究協力者

田辺賢士(TANABE, Kenji)  
名古屋大学・理学研究科・助教  
研究者番号 00714859

藤田 優(FUJITA, Masaru)  
白石祐芽(SHIRAISHI, Yuuka)  
MAGNAN, Antoine