

令和元年6月21日現在

機関番号：32606

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05435

研究課題名(和文) 絶縁体の極低温熱電応答

研究課題名(英文) Low-temperature thermoelectric response of insulators

研究代表者

町田 洋 (Machida, Yo)

学習院大学・理学部・准教授

研究者番号：40514740

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：2次元層状構造をもつ半導体黒リンのゼーベック係数を室温から低温に至るまでの広範囲で測定し、電気伝導度の温度変化から特徴付けられる熱活性領域、ホッピング伝導領域の各領域におけるゼーベック係数の振る舞いを明らかにした。また低温極限ではゼーベック係数は温度のべき乗に比例して減少することを見出した。このことから異なる符号をもつホールと電子キャリアーが共に存在する黒リンを含む不純物半導体では、互いのゼーベック係数への寄与が低温で相殺する可能性があることを明らかにした。金属絶縁体転移近傍の臨界圧力付近において、ゼーベック係数 S を温度 T で割った S/T の増大をもたらす臨界的挙動を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱電効果は廃熱エネルギーを電気エネルギーに変換して有効に活用するための基盤技術である。現在、熱電材料として利用されている物質の多くは半導体である。本研究を通して得られた半導体・絶縁体のゼーベック係数に関する知見は、現状よりも更なる高効率の熱電変換材料の開発に役立てられるものと期待される。また本研究を通じて、絶縁体の低温極限におけるゼーベック係数の振る舞いや、金属絶縁体転移近傍における臨界的挙動が明らかされたことは、固体の熱電現象に関する根本的な理解を進める学術的意義をもつ。

研究成果の概要(英文)：Seebeck coefficient measurements on two-dimensional layered material, black phosphorus in the wide temperature range reveal thermoelectric response in each transport regimes including the activating regime and hopping regime. Moreover, it was clarified that the Seebeck coefficient exhibits a power-law behavior at low temperature and vanishes as temperature does to zero. This result implies that two distinct contribution from hole and electron carriers to the Seebeck coefficient cancel out in extrinsic semiconductors. It was also found that the Seebeck coefficient shows a critical behavior characterized by an enhancement of the Seebeck coefficient divided by temperature in the vicinity of critical pressure of metal-insulator transition.

研究分野：固体物理

キーワード：熱電現象 フォノン流体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ゼーベック係数 S は、試料内に温度差 ΔT を付けた際に発生する熱起電力を ΔV とすると、 ΔV の ΔT に対する比例係数と定義される ($S = -\Delta V / \Delta T$)。ゼーベック係数は“キャリアー当たりのエントロピー”に対応することが特徴である。また“キャリアー当たりの熱エネルギー”に対応するペルチェ係数 Π と Kelvin 式 $\Pi = ST$ によって関係付けられる。エントロピーは熱力学第 3 法則から絶対零度ではゼロであるため、ゼーベック係数も絶対零度では消失することが期待される。理想的な絶縁体の場合、ペルチェ係数 Π は価電子帯と化学ポテンシャルの間に存在するエネルギーギャップのオーダーであり、その結果ゼーベック係数は $S = (k_B / e) (\Delta / k_B T)$ と与えられ、温度の減少とともに増加する。エントロピーの観点から考えると、絶縁体のゼーベック係数は共に絶対零度で消失するキャリアー数とエントロピーの温度に対する相対的な減少率で決まる。電気伝導が熱活性型に従う高温域ではキャリアー数の減少率がエントロピーのそれを上回るため、上式に従いゼーベック係数は増加する。現在、応用的に利用されている熱電材料の多くはこの原理に従う半導体である。一方、全ての実在する絶縁体には結晶の不完全性が存在するため、低温での電気伝導は結晶の欠陥にトラップされた電子のホッピングによる Variable Range Hopping (VRH) に従うようになる。この時キャリアー数の減少率は鈍化するため、ゼーベック係数は減少に転じることとなる。実際に、多くの絶縁体において低温でゼーベック係数が減少に転じる振る舞いは観測されており、理論的にも VRH 領域における絶縁体のゼーベック係数は温度の低下に伴って減少し、絶対零度では消失することが示されている。しかしながら本当に絶縁体のゼーベック係数は絶対零度で消失するか否か、絶縁体の極低温でのゼーベック係数の測定例はこれまでに無く、良く分かっていない。この点を明らかにすることが本研究のテーマである。

本研究の端緒となったのが、我々が行った有機導体 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ に対する実験である。 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ はスピン密度波転移 (SDW) に伴い、 $T_{\text{SDW}} \sim 12 \text{ K}$ 以下で絶縁化し、電気抵抗率は 7 桁以上にも及び上昇を示す。絶縁状態の 1 K より高温域では電気抵抗は熱活性型の振る舞いを示し、上記の議論に従いゼーベック係数の絶対値も $1/T$ に比例して増加する。さらなる温度の低下に伴いゼーベック係数は、他の絶縁体と同様に一旦減少に転ずるものの、電気抵抗が VRH に従う 1 K 以下の低温域では再び増加に転じ、最低温度の 100 mK 付近では $S \sim -30 \text{ mV/K}$ と巨大な値に達する。このような現象は上記の議論の範疇では全く予想されないものであり、これまでの定説を覆し、絶対零度においてもゼーベック係数が有限である可能性を示す結果である。唯一、30 年前に Chaikin らによって、電子間のクーロン相互作用に由来して、化学ポテンシャル付近にソフトクーロンギャップが開くことによりゼーベック係数が絶対零度においても有限になることが予測されており、有機絶縁体における巨大ゼーベック係数の発見はこの予測の実証例に対応している可能性がある。

2. 研究の目的

上記の状況を踏まえ本研究で明らかにしたい点は、ゼーベック係数は絶縁体において絶対零度で消失するののかという点である。 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ における発見は絶対零度での有限のゼーベック係数を強く期待させるものであるが、この現象が如何に他の絶縁体にとって普遍的なものであるかということは非常に興味深い問いである。本研究はこの点を明らかにすることを目的としている。

3. 研究の方法

絶縁体の低温におけるゼーベック係数の振る舞いを明らかにすることを目的として、本研究ではまずバンド絶縁体として知られる黒リンに着目した。この物質は、グラファイトと類似した 2 次元層状構造をもち、剥離によって容易に単原子層が得られることに加え、バンドギャップを持つことから、エレクトロニクスデバイスへの応用の可能性を秘めたポストグラフェン物質として近年注目を集めている。

過去の実験から、黒リンの電気抵抗率の温度依存性は典型的な不純物半導体の振る舞いを見ることが知られている。すなわち比較的高温ではバンドと不純物準位間の電子の熱励起による熱活性型の振る舞い、低温では不純物準位間のホッピング伝導を示す。本研究では、熱活性型伝導とホッピング型伝導の各伝導領域におけるゼーベック係数の振る舞いを調べることにより、半導体 (絶縁体) における熱電現象の理解を進めることを目指した。またホッピング型伝導領域におけるゼーベック係数の温度変化を詳細に調べ、 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ と類似したゼーベック係数の増大の有無や温度依存性を明らかにすることを目指した。

一方、黒リンは 1 GPa の比較的低い圧力で絶縁体状態から金属状態へと転移することが知られている。本研究では圧力下におけるゼーベック係数測定を実行し、絶縁体における熱電現象が金属状態に向かってどのように変容していくのかを調べるとこにより、絶縁体におけるゼーベック係数の深い理解に繋げることを目指した。また絶縁体から金属への臨界圧力付近での電子状態の劇的な変化を反映した、ゼーベック係数の臨界的挙動も捉えることを目指した。過去に、半導体にキャリアをドーピングすることで金属状態に変化させ、ゼーベック係数がどのように変化するか調べた研究例は存在するが、本研究ではキャリアドーピングに伴い系に不純物を導入する従来の方法とは異なり、加圧というクリーンな方法により金属絶縁体転移を誘起する手法を選択した。

4. 研究成果

本研究ではまず圧力下においても精密なゼーベック係数が可能な実験セットアップの構築を行った。圧力セル内には目的の温度域で最も感度の高い熱電対と抵抗の圧力変化の小さいヒーター用チップ抵抗、圧力較正用のルビーと光ファイバーを導入した。本セットアップを用いて測定した黒リンの常圧下でのゼーベック係数は、文献値を再現することを確認した。

黒リンの低温ゼーベック係数

熱活性型伝導領域とホッピング型伝導領域の各伝導領域におけるゼーベック係数の振る舞いを明らかにした。伝導領域が移り変わりは、ゼーベック係数の温度依存性の傾きの変化として捉えられた。また加圧によって電気伝導の振る舞いが変わると共に、ゼーベック係数の傾きの変化する位置もシフトし、絶縁体の電気伝導とゼーベック係数の対応関係を圧力下を含め系統的に明らかにすることができた。今後ゼーベック係数に内在する電子の拡散による寄与とフォノンドラッグによる寄与の定量的な評価を進めることが必要である。

低温極限におけるゼーベック係数は温度の2乗に比例して減少し、絶対零度では消失することが分かった。この結果は有機絶縁体(TMTSF)₂PF₆における巨大なゼーベック係数の発現とは非常に対照的である。(TMTSF)₂PF₆では、低温で狭いバンド幅に閉じ込められた、ごく少数の電子の間にはたらくクーロン相互作用の実効性が高まり、化学ポテンシャル付近にクーロンギャップが開いていると考えられる。そのため電子の輸送するエネルギーが高くなり、電子1個当たりが輸送するエントロピーに関連するゼーベック係数の増大がもたらされたと解釈される。黒リンにおいても低温において狭いバンド幅内に運動が制限された電子間にはたらく相互作用は、ゼーベック係数の増大に寄与すると期待される。一方で、黒リンは意図的にキャリアがドーピングされていないにも関わらず、不純物半導体に典型的な電気抵抗の振る舞いを示す。このことは試料内に意図せずして不純物が混入し、ドナーとアクセプター準位が形成されていることを意味している。したがって電子相関の効果によりホールと電子キャリアそれぞれにおいてゼーベック係数の増大がもたらされているとしても、キャリアの符号が異なるために効果が相殺されて、ゼーベック係数は絶対零度に向かって消失する結果が得られた可能性がある。実際に、過去にホールと電子のドーピングによって補償されたSiベースの半導体において、キャリアを補償することにより低温でのゼーベック係数の増大が抑えられるという報告がある。今後、ギャップ形成機構の異なる絶縁体・半導体に対する実験を系統的に行い、低温ゼーベック係数における電子相関効果を明らかにしていく必要がある。

黒リンにおけるフォノンの流体的熱輸送

本研究を通じて黒リンの熱輸送現象を研究する過程で、黒リンの熱伝導率が低温で粘性をもった流体に似た、フォノン流体によって支配されていることを見出した。同様の現象はヘリウム固体などの高純度の結晶が得られる限られた系において古くに観測されていたが、黒リンにおける観測は高純度でない系での初めての観測例と言える。この現象はフォノンとフォノンの衝突過程において、フォノンの運動量の損失を伴わない正常散乱を通してフォノン同士が活発に運動量交換を行うことで実現する。黒リンの場合、その層状構造に起因した分散の弱いフォノン構造が、低温において正常散乱に寄与する波数ベクトルの小さいフォノンを多数励起するために実現している可能性がある。フォノンの流体的熱輸送の特徴はフォノンの運動量が境界散乱を通してのみ失われるために、熱伝導率が顕著な試料サイズ依存性を示す点にある。興味深いことに、黒リンではフォノンドラッグ効果を通じて、ゼーベック係数にも試料サイズ依存性が観測された。今後、フォノンの流体的性質とゼーベック係数との関りをさらに追及していくことは大変興味深いテーマである。

黒リンの金属・絶縁体転移近傍における熱電応答

金属絶縁体転移の起こる臨界圧力付近での圧力下ゼーベック係数測定から、ゼーベック係数 S を温度 T で割った S/T が大きく増強されることが分かった。この結果は次のように理解される。金属状態から臨界圧力に向かって圧力を変化させると伝導電子の数が急激に減少することに対応して、フェルミ温度 T_F が抑制される。ゼーベック係数の温度 T に対する比例係数は T_F に反比例するために、 S/T は臨界圧力に向かって増大することになる。今後はより細かく圧力を変化させ、金属絶縁体転移近傍の熱電応答に対する臨界的挙動をより詳細に調べていく予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

Yo Machida, Alaska Subedi, Kazuto Akiba, Atsushi Miyake, Masashi Tokunaga, Yuichi Akahama, Koichi Izawa, Kamran Behnia, Observation of Poiseuille flow of phonons in black phosphorus, Science Advances, 査読有、4, eaat3374, 2018, 1-9
DOI: 10.1126/sciadv.aat3374

Taichi Yoshida, Yo Machida, Koichi Izawa, Yuki Shimada, Naohiro Nagasawa, Takahiro Onimaru, Toshiro Takabatake, Adrien Gourgout, Alexandre Pourret, Georg Knebel,

Jean-Pascal Brison, Anisotropic B-T Phase Diagram of Non-Kramers System PrRh₂Zn₂₀, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有、86、044711、2017、1-10
T. Onimaru, K. Izawa, K. T. Matsumoto, T. Yoshida, Y. Machida, T. Ikeura, K. Wakiya, K. Umeo, S. Kittaka, K. Araki, T. Sakakibara, T. Takabatake, Quadrupole-driven non-Fermi-liquid and magnetic-field-induced heavy fermion states in a non-Kramers doublet system, Physical Review B, 査読有、94、075134、2016、1-8

[学会発表](計5件)

Y. Machida, Thermoelectric properties of insulating solids, Conference on Modern Concepts and New Materials for Thermoelectricity, 2019

Y. Machida, Observation of Poiseuille flow of phonons in black phosphorus, APS march meeting, 2019

Y. Machida, K. Izawa, K. Behnia, K. Akiba, A. Miyake, M. Tokunaga, Y. Akahama, Anisotropic thermal transport of black phosphorus, International conference on strongly correlated electron systems, 2017

町田洋、井澤公一、Kamran Behnia、秋葉和人、三宅厚志、徳永将史、赤浜裕一、黒リンの熱輸送特性におけるサイズ効果、日本物理学会 2017 年秋季大会、2017

町田洋、井澤公一、Kamran Behnia、秋葉和人、三宅厚志、徳永将史、赤浜裕一、黒リンの低温熱輸送特性、日本物理学会第 72 回年次大会、2017

[図書](計1件)

町田洋、井澤公一、シーエムシー出版、フレキシブル熱電変換材料の開発と応用、2017、総ページ数(254P)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。