

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：32606

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2018～2022

課題番号：17KK0088

研究課題名（和文）絶縁体の流体力学的フォノン輸送と熱電現象の研究

研究課題名（英文）Phonon hydrodynamics and thermoelectricity in insulators

研究代表者

町田 洋（Machida, Yo）

学習院大学・理学部・教授

研究者番号：40514740

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,300,000円

渡航期間：0.4ヶ月

研究成果の概要（和文）：単元素半導体黒リンの圧力下電気抵抗率およびゼーベック係数測定を行い、半導体状態においては電気抵抗率測定結果から決定される各伝導領域でゼーベック係数に特徴的な振る舞いを観測し、今後の半導体の熱電応答に対する基礎的理解の礎となる知見を得た。またフォノンドラッグによるゼーベック効果がフォノン流体による熱輸送が顕著になる温度域で増大することを明らかにした。圧力下での半金属状態では電荷キャリアの散乱機構の変化がゼーベック係数に与える影響を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半導体の各伝導領域でのゼーベック係数の振る舞いを詳細に明らかにすることで高温から低温に至る広い温度範囲での半導体の熱電応答に関する基礎的理解に繋がる重要な知見が得られた。またこれまで重要視されてこなかった電荷キャリアの散乱機構がゼーベック効果に与える影響を明らかにし、金属を含めた固体結晶における熱電現象のより深い理解を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：Electrical and thermoelectrical transport measurements under pressure on the elemental semiconductor black phosphorus have unveiled the characteristic evolution of Seebeck coefficient in each conduction regime. The results help basic understanding of thermoelectricity in semiconductors. The enhancement of Seebeck coefficient has been observed at a temperature where the hydrodynamic phonon contribution is most prominent. In the semimetallic region under pressure, it is uncovered that the change in the carrier scattering mechanism provides a great impact on the thermoelectric response.

研究分野：固体物性

キーワード：熱電効果 半導体 半金属

### 1. 研究開始当初の背景

固体試料の両端に温度差を付けると温度差に応じて試料の両端に電位差が生じる現象をゼーベック効果と呼ぶ。この現象は固体中を自由に動くことができる伝導電子の拡散が起源となっている。ゼーベック係数はゼーベック効果の大きさを表す指標であり、物体内に生じた温度差と電位差の比として定義される。金属のとりわけ低温におけるゼーベック係数の振る舞いは実験的にも理論的にも様々な物質で調べられており理解が進んでいる一方で、半導体や絶縁体におけるゼーベック効果は実験的な研究例が極めて少なくその理論的解明も進んでいない現状がある。半導体や絶縁体の限られた実験例においてゼーベック係数は絶対零度に向かって消失する報告が多い中でスピン密度波ギャップをもつ有機絶縁体や低ドーブのシリコンではゼーベック係数が低温に向かって発散的に増大する非常に対照的な実験結果も報告されている。理論的にもゼーベック係数の絶対零度での消失や発散を予言する対照的な提案が存在するなど統一的な見解が得られていない。ゼーベック係数は比熱や帯磁率、電気抵抗などと並んで固体の性質を特徴づける基本的な物理量であるにも関わらず、半導体や絶縁体の低温におけるゼーベック係数の振る舞いに統一的理解が欠如していることは極めて異常な状況と言える。

### 2. 研究の目的

この状況を鑑み本研究では単純な単元素半導体の黒リンに着目し、そのゼーベック係数の振る舞いを室温から低温に至るまでの広い温度範囲で明らかにし、半導体のゼーベック効果に理解を深めることを第一の目的とした。また黒リンは弱い圧力印加によりバンドギャップが閉じ半金属へと転移するが、その転移に伴って半導体のゼーベック効果がどのように変容するかを明らかにすることで単一の系で半導体ならびに金属の熱電応答を包括的に理解することを第二の目的とした。さらに黒リンではフォノンどうしの活発な相互作用によりフォノンがあたかも流体のように熱を輸送する現象が生じることが知られるが、フォノン流体がフォンドラッグ効果を通じてゼーベック効果に及ぼす影響を明らかにすることを第三の目的とした。

### 3. 研究の方法

圧力下でのゼーベック係数と電気抵抗率測定を行うため図1に示すセットアップを構築した。試料の片側に取り付けたチップ抵抗に電流を流し加熱することで試料に熱流を印加した。熱流は層状構造をもつ黒リン試料に対して層に平行流した。熱流によって生じた試料内の温度差および電位差はクロメル・コンスタンタン熱電対を用いて計測した。試料の絶対ゼーベック係数  $S$  は次の式から求めた。

$$S = \frac{S_{ch} - (V_{ch}/V_{co})S_{co}}{1 - (V_{ch}/V_{co})}$$

ここで  $V_{ch}$ 、 $V_{co}$  はそれぞれクロメルと試料、コンスタンタンと試料を含む回路における起電圧を表す。また  $S_{ch}$ 、 $S_{co}$  はクロメルおよびコンスタンタンの絶対ゼーベック係数であり、文献値を用いた。 $S_{ch}$ 、 $S_{co}$  に対する圧力効果は独立した実験から極めて小さいことが確認されたので無視した。電気抵抗率測定はゼーベック係数測定と同一の圧力環境下で同一のセットアップを用いて行った。

加圧は NiCrAl-CuBe 2 層式のピストンシリンダー型圧力セルを用いて行った。圧力媒体はダフニー7373 オイルを用いた。試料にかかる圧力は鉛の超伝導転移温度から見積もった。圧力セルは温度可変インサートに収められ、2 K から 300K の温度範囲で測定を行った。

上記の目的を達すべくおよそ 1 GPa までの半導体領域と 1 GPa を超える圧力で現れる半金属領域でのゼーベック係数および電気抵抗率測定を行った。特に半導体から半金属への転移圧力付近では 0.1 GPa を下回る細かいステップで圧力を変化させ、ゼーベック係数の変化を詳細に追いかけた。

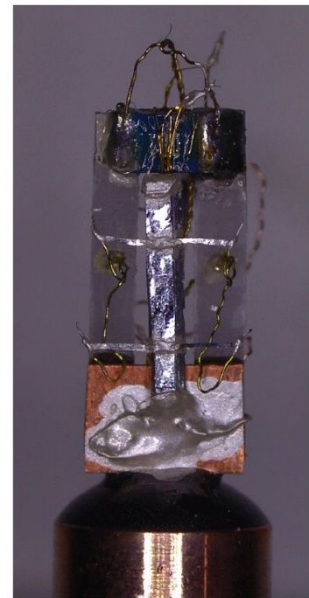


図1 圧力下ゼーベック係数および電気抵抗率測定のためのセットアップの写真。

#### 4. 研究成果

図2に示す各圧力下での電気抵抗率測定結果から過去の報告と同様に1 GPa程度の圧力で半導体的な振る舞いが消失することを確認した。しかしバンドギャップが閉じてもなおイオン化不純物散乱の影響により低温で電気抵抗率が上昇を示す領域が半金属状態に存在することが分かった。さらに加圧することで電気抵抗率は低温まで減少を続ける典型的な半金属の振舞へと変わった。これらの結果とゼーベック係数測定結果の比較により以下の成果を得た。

##### 半導体領域のゼーベック効果

半導体領域の電気抵抗率には真性領域、飽和領域、不純物領域、Variable Range Hopping (VRH) 領域の4つの異なる伝導領域が存在する。これに対応してゼーベック係数には4つの領域でそれぞれ特徴的な温度変化が現れ、加圧とともに系統的に変化していくことが明らかとなった。真性領域と飽和領域での振舞は既存の理論と整合するが、不純物領域とVRH領域ではそもそも統一的な理論による理解はない上に既存のいずれの理論とも整合しない振舞が観測された。これらの結果は典型的な不純物半導体におけるゼーベック係数の振る舞いとして、半導体の熱電応答の基礎的理解の進展に役立てられるものと期待される。

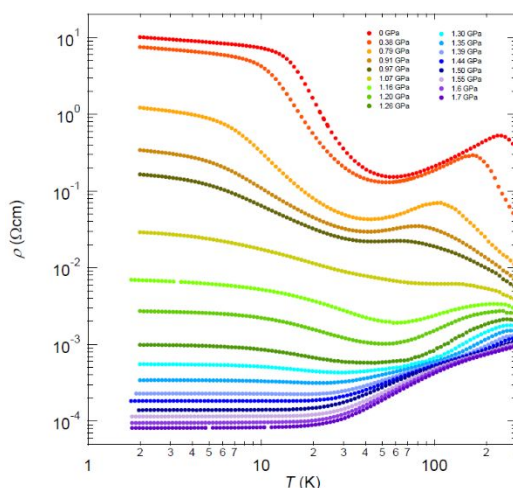


図2 低圧の半導体状態から高圧の半金属状態に至る各圧力下での電気抵抗率の温度依存性。

##### フォノンドラッグ効果

熱伝導率においてフォノンの流体的な振る舞いが顕著な温度域でフォノンドラッグ効果によるゼーベック係数の増大が半導体領域で観測された。1GPa以上の半金属領域においても同様のフォノンドラッグによる増大が観測された。しかし加圧とそれに伴うバンド構造の変化によって輸送現象に支配的な電荷キャリアがホールから電子へと変化することを反映して、フォノンドラッグによるゼーベック係数の符号が変化し、負の符号をもつピークが現れることを見出した。また半金属状態のフォノンドラッグを起源としたゼーベック係数の振る舞いは他の単元素半金属と強い類似性が見られ、単元素半金属の典型例として捉えることができる。

##### 半金属状態におけるキャリアの拡散効果

半金属状態の低温では電荷キャリアの拡散がゼーベック効果において支配的となる。ゼーベック係数の温度変化に対する線形項の大きさは量子振動実験から得られたフェルミエネルギーを用いて見積もられる値とおよそ一致する。一方、半金属相内部では加圧によって線形項の符号変化が引き起こされるが、その観測結果は電子とホールの存在を加味した2キャリアモデルによっても再現できないことが分かった。むしろ半金属相内部でキャリアの散乱機構イオン化不純物散乱から電子-電子散乱へと変化していることが深く関わっていることを見出し、キャリアの散乱機構がゼーベック効果に与える影響を初めて明らかにした。

本研究は代表者がパリ市立工業物理化学高等専門大学所属の Kamran Behnia 氏が主宰する研究室に長期滞在し国際共同研究を推進する計画であったが、新型コロナウイルスの世界的な蔓延により長期滞在を実現することはできなかった。しかしながらオンラインミーティングツールを活用し同氏とオンラインで活発に議論を重ねることで上記の成果を得るなど当初の目的を達することができた。また同氏との共同研究によって近年様々な磁性体で発見され大きな注目を集めているフォノンによる熱ホール効果を本研究の主たる対象物質である黒リンにおいて見出し、その成果を Nature Communications 誌に公表した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Machida Yo, Subedi Alaska, Akiba Kazuto, Miyake Atsushi, Tokunaga Masashi, Akahama Yuichi, Izawa Koichi, Behnia Kamran	4. 巻 4
2. 論文標題 Observation of Poiseuille flow of phonons in black phosphorus	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.aat3374	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Machida Yo, Matsumoto Nayuta, Isono Takayuki, Behnia Kamran	4. 巻 367
2. 論文標題 Phonon hydrodynamics and ultrahigh room-temperature thermal conductivity in thin graphite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Science	6. 最初と最後の頁 309 ~ 312
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/science.aaz8043	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Isono Takayuki, Machida Yo, Fujita Wataru	4. 巻 89
2. 論文標題 Low-Temperature Magnetism in a Triangular-Lattice Antiferromagnet, $\text{Cu}_3(\text{OH})_4(\text{HCO}_2)_2$ , Studied by Calorimetry	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 073707 ~ 073707
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.073707	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 町田洋	4. 巻 76
2. 論文標題 固体におけるフォノンの流体力学	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本物理学会誌	6. 最初と最後の頁 444-449
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11316/butsuri.76.7_444	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Uehara Taiki, Ohtsuki Takumi, Udagawa Masafumi, Nakatsuji Satoru, Machida Yo	4. 巻 13
2. 論文標題 Phonon thermal Hall effect in a metallic spin ice	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 4604
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-022-32375-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Li Xiaokang, Machida Yo, Subedi Alaska, Zhu Zengwei, Li Liang, Behnia Kamran	4. 巻 14
2. 論文標題 The phonon thermal Hall angle in black phosphorus	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1027
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-023-36750-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Yo Machida
2. 発表標題 Observation of Poiseuille flow of phonons in black phosphorus
3. 学会等名 APS March Meeting 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yo Machida
2. 発表標題 Thermoelectric properties of insulating solids
3. 学会等名 Conference on Modern Concepts and New Materials for Thermoelectricity (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上原大毅, 紺野羽亜人, 磯野貴之, 町田洋, 大槻匠, Mayukh Kumar Ray, 中辻知
2. 発表標題 Pr2Ir2O7の低温熱輸送係数測定
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中島優奈, 大西嵐, 磯野貴之, 町田洋, 赤浜裕一
2. 発表標題 黒リンの金属絶縁体転移近傍における熱電応答
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 町田洋, 松本那由他, 磯野貴之
2. 発表標題 グラファイトにおけるフォノンの流体的熱輸送
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上原大毅, 磯野貴之, 町田洋, 大槻匠, Mayukh Kumar Ray, 中辻知
2. 発表標題 パイロクロア型金属磁性体Pr2Ir2O7における熱ホール効果
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 町田洋
2. 発表標題 固体におけるフォノン流体による熱輸送
3. 学会等名 応用物理学会応用電子物性分科会研究例会「ナノ材料・構造による高度な熱制御と新展開」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川畑拓也、町田洋
2. 発表標題 純良な絶縁体結晶におけるフォノン流体現象
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 町田洋
2. 発表標題 金属スピンアイスPr <sub>2</sub> Ir <sub>2</sub> O <sub>7</sub> におけるフォノンによる熱ホール効果
3. 学会等名 東大物性研量子物質セミナー(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小池美夏, 横井滉平, 大槻匠, 中辻知, 町田洋
2. 発表標題 金属磁性体Pr <sub>2</sub> Ir <sub>2</sub> O <sub>7</sub> の熱電現象
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 横井滉平, 駒田盛是, 村川寛, 酒井英明, 町田洋, 花咲徳亮
2. 発表標題 超高純度半金属NbAs <sub>2</sub> 単結晶における巨大ネルンスト効果
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	ベニア カムラン  (Behnia Kamran)	パリ市立工業物理化学高等専門大学・物理材料研究所・Senior researcher	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
フランス	パリ市立工業物理化学高等専門大学		