

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26610099

研究課題名(和文)電流通電による熱スイッチ効果の検証

研究課題名(英文)Thermal switching effect by electrical currents

研究代表者

岡崎 竜二 (Okazaki, Ryuji)

東京理科大学・理工学部・講師

研究者番号：50599602

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではまず、非接触の温度計測手法である黒体輻射温度計を利用し、電流通電下でも熱拡散率が測定可能なシステムの立ち上げを行った。さらに、測定試料となる層状コバルト酸化物の単結晶試料育成に成功し、その物性がロジウムによる等価数置換によって系統的に変化することを明らかにした。特にロジウムを最大置換した物質では熱電出力因子が母物質の2倍程度に増加することが分かった。本物質群は、今後の熱拡散率測定の結果と合わせて、酸化物熱電材料の候補物質として期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we have developed a thermal diffusivity measurement system by utilizing a non-contact thermometer, which allows us to measure the sample temperature even in a large current density. This technique can be used to evaluate the thermal conductivity measurements under currents. Furthermore, we have grown the cobalt oxide  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  single crystal samples for this measurement. We also substitute Rh for Co sites to investigate the electronic state of this material. In Rh-substituted samples, the resistivity and the Seebeck coefficient are systematically varied, and finally the power factor is significantly increased. As a future study, the thermal diffusivity and thermal conductivity should be measured in these materials.

研究分野：強相関電子系

キーワード：熱拡散率 熱伝導率 ゼーベック係数 コバルト酸化物

### 1. 研究開始当初の背景

現代の半導体エレクトロニクスを支える基幹技術として、電流や電場によって電気抵抗率が変化する現象(非線形伝導現象)が挙げられる。通常の半導体では、非線形伝導を起こすためには数  $\text{kV/cm}$  以上の高電場が必要であるが、ごく最近、研究代表者らはモット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  が数  $10 \text{ V/cm}$  程度の非常に低い電場領域で、電気抵抗率が1桁程度減少する大きな非線形伝導現象を示すことを明らかにした [R. Okazaki *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 103702 (2013)]。

そのような低電場で生じる非線形伝導は、従来の半導体で起こるツェナー崩壊やアバランシェ降伏とは異なるメカニズムで生じていると考えられ、また低電場で駆動する新しいスイッチ素子としても期待される。一方、そのような電場や電流による金属化は、電気抵抗率だけでなく、熱輸送係数にも影響を及ぼすことが考えられる。本物質の利点は、非常に低い電場で非線形伝導を生じている点であり、バルク試料が必要不可欠な熱輸送計測にも適応できると考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、電流通電下においても試料の自己発熱効果を考慮しながら熱伝導率を計測できる実験手法を確立することである。さらに、その手法を用いてモット絶縁体や電荷秩序絶縁体などにおける電流による熱伝導率の変化を調べ、非線形電気伝導との関連性を明らかにすることで、それらの物質群における非線形輸送現象の起源の解明を進める。

### 3. 研究の方法

本研究では、まず(1)試料に電流を印加した状態において、自己発熱効果を正しく評価しながら熱伝導率計測を行うことができる実験手法を確立する。また、測定装置の開発と同時に、(2)酸化物を中心としてモット絶縁体や電荷秩序絶縁体など、特徴的な絶縁体状態を示す物質群の育成を行う。そののちに(3)電流を通電した非平衡状態での熱伝導率の計測を試みる。これらの過程を経ることによって、電気輸送・熱輸送現象の両面からそれらの物質群の非線形輸送現象の解明を進めていく。

### 4. 研究成果

(1)本研究ではまず、電流通電を行った状

態で試料の熱伝導率を計測するための実験装置の開発を行った。通常、熱伝導率  $\kappa$  は定常法によって計測され、熱流  $J$  と温度勾配  $\nabla T$  を用いて、 $J = \kappa (-\nabla T)$  の関係式から求めることができる。しかしながら、室温以上での計測においては、投入した熱量の多くは輻射として流出するため、熱流の正確な計測はほぼ不可能である。さらに、電流通電時には試料の自己発熱も生じるという問題点もある。

そのような状況における熱伝導率計測手法として周期加熱法がある [I. Hatta *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 1643 (1985)]。この手法では、試料の一方の端につけたヒーターから交流で熱を加え、試料に同じ周波数の温度の変調が生じさせる。その振幅と位相のずれはヒーターからの距離と熱の投入周波数の関数として表現することができ、それらから試料の熱拡散率  $D$  を求めることができる。さらに試料の比熱  $C$  と密度  $d$  を用いることで、熱伝導率を  $\kappa = CDd$  として求めることができる。この手法の最大のメリットとして、投入した熱量の絶対値を計測する必要がない点が挙げられる。

先行研究では、温度変調の測定に熱電対が使用されていたが、本研究では自己発熱した試料の温度変化を読み取るため、非接触で温度計測可能なサーモグラフィを用いて試料の温度の計測を行った。図1の実験装置の様子を示す。室温付近で精密に温度制御可能なペルチェステージの上にサンプル台が固定されており、その上に数  $10 \mu\text{m}$  の空間分解能を有するサーモグラフィが配置されている。図2にサンプル台の拡大図を示す。左側には温度変調を与えるためのペルチェモジュールが設置されており、これに交流電圧を加える事で、サンプルに温度変調を加える。サンプルはペルチェモジュールと右側のアルミ

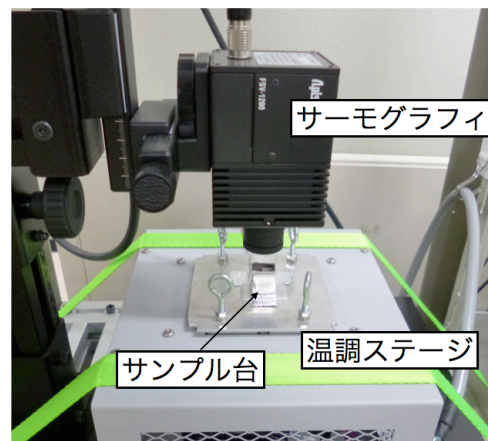


図1：熱拡散率計測装置

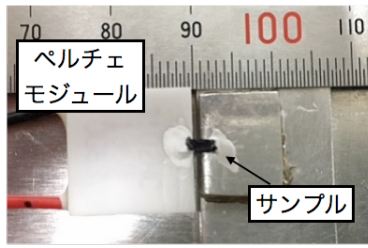


図2：サンプル台

を橋渡しして設置されている。

図3に参照サンプルとして測定したステンレス 304 の熱拡散率測定の結果を示す。測定は温度変調の周波数を変えて測定し、得られたデータを理論式でフィッティングして熱拡散率を求めることができる。得られた実験値は  $3.4 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  であり、文献値  $3.75 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  と比べて誤差 10%程度に収まっていることが分かる。現在は、精度向上のためより大きな温度振幅での測定や、他の試料の熱拡散率測定を進めており、それらが終了次第、電流端子をつけた試料の拡散率測定に進む予定である。

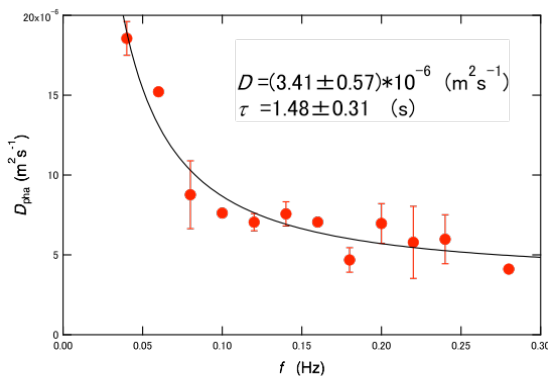


図3：SUS304の熱拡散率測定の結果

(2) 本研究では、熱拡散率測定装置の立ち上げと同時に測定試料の育成に取り組んだ。本測定は試料の厚さが熱拡散長よりもじゅうぶん短いという条件のもとに成立するため、2次元的な層状酸化物の育成を行う必要がある。そこで、本研究代表者は層状コバルト酸化物  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  に着目した。本物質は、低温で特徴的な絶縁体状態を示すことが知られており、その強電場応答を調べることで新しい非線形伝導の研究対象となる可能性を秘めている。また、本物質は室温付近で大きなゼーベック係数と高い電気伝導率を併せ持つ層状伝導性酸化物であり、熱伝導率の測定は熱電効率の評価という意味でも重要な意義を有する。

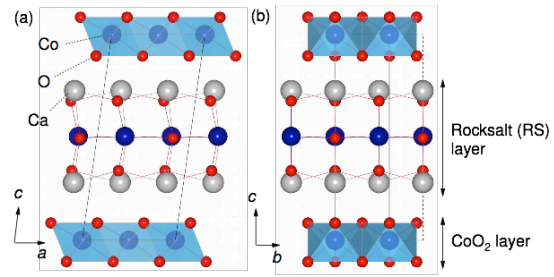


図4： $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の結晶構造

本物質は図4に示すように異方性の大きな2次元層状酸化物であるため、単結晶試料の育成が必要不可欠である。本研究では、フラックス法により母物質およびコバルトをロジウムで等価数置換した単結晶試料の育成を行った。

育成した試料は X 線回折および電気抵抗率・ゼーベック係数の測定を行い、それらのデータが系統的に変化していることからロジウム置換が行われたことが分かる。図5に測定によって得られた電気抵抗率およびゼーベック係数の温度依存性を示す。ロジウム置換による変化を見てみると、電気抵抗率は  $x=0.6$  のサンプルで全温度域において絶縁体的な振る舞いを示していることが分かる。このことは今後室温近傍においても本物質群

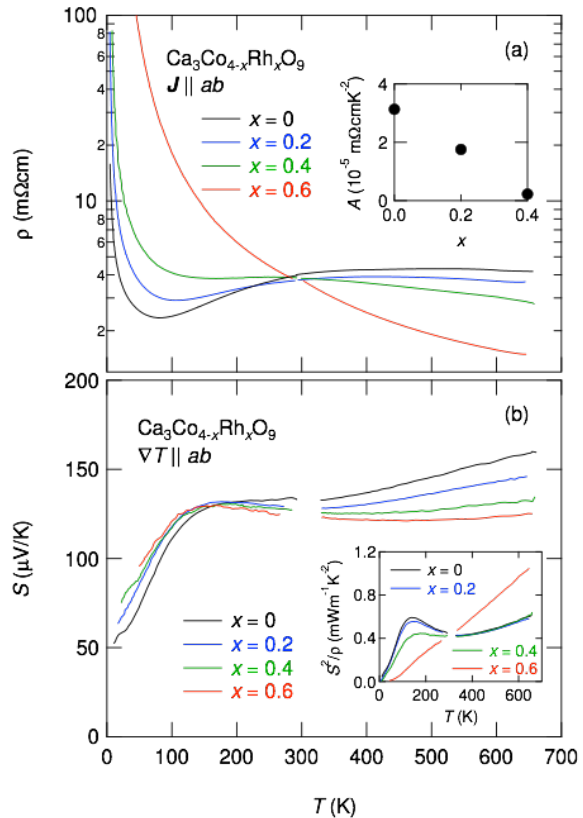


図5：電気抵抗率およびゼーベック係数の温度依存性

の非線形伝導の実験が可能であることを示唆する。

次にゼーベック係数の温度依存性に注目すると低温および高温領域で系統的に変化していることが分かる。これらの元素置換効果の起源を探るために、今後ホール測定や反射分光測定等の実験が必要である。また、図5(b)の内挿図に出力因子の温度依存性を示すと、 $x=0.6$  のサンプルで出力因子が母物質の約2倍に増大していることが分かる。開発した熱拡散率測定装置を用いて、本物質群の熱伝導率を評価し、性能指数  $ZT$  を評価することも今後の課題である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

1. K. Tanabe, R. Okazaki, H. Taniguchi, and I. Terasaki "Optical conductivity of layered calcium cobaltate  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ " J. Phys. Condens. Matter 28, 085601 (2016).  
DOI: 10.1088/0953-8984/28/8/085601

2. A. Horikawa, T. Igarashi, I. Terasaki, and R. Okazaki; "Photo-Seebeck effect in polycrystalline  $\text{ZnO}$ " J. Appl. Phys. 118, 095101 (2015).  
DOI: 10.1063/1.4929638

3. Y. Shiraishi, R. Okazaki, H. Taniguchi, and I. Terasaki; "Photo-Seebeck effect in  $\text{ZnS}$ " Jpn. J. Appl. Phys. 54, 031203 (2015).  
DOI: 10.7567/JJAP.54.031203

4. 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, 193706 (2014).  
DOI: 10.1063/1.4902248

5. R. Okazaki, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, F. Nakamura, T. Suzuki, Y. Yasui, and I. Terasaki; "Disorder effect for an orbital order in  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  revealed by infrared imaging spectroscopy" J. Phys. Soc. Jpn. 83, 084701 (2014).  
DOI: 10.7566/JPSJ.83.084701

6. H. Takahashi, R. Okazaki, H. Taniguchi, I. Terasaki, M. Saito, K. Imura, K. Deguchi,

N. K. Sato, and H. S. Suzuki; "Electrical oscillation in  $\text{SmS}$  induced by constant external voltage" Phys. Rev. B 89, 195103 (2014).

DOI: 10.1103/PhysRevB.89.195103

7. I. Terasaki, R. Okazaki, P. S. Mondal, and Y. -C. Hsieh; "Trials for oxide photo-thermoelectrics" Mater. Renew. Sustain. Energy 3, 29 (2014).

DOI: 10.1007/s40243-014-0029-2

[学会発表] (計4件)

岡崎 竜二, 伊藤 駿, 谷口 博基, 寺崎 一郎, 池本 夕佳, 森脇 太郎; "トライマー型酸化物絶縁体  $\text{BaIrO}_3$  の光学伝導度" (Oral) 日本物理学会 2015 年秋季大会、関西大学、2015 年 9 月 18 日

田辺 賢士, 岡崎 竜二, 谷口 博基, 寺崎 一郎 "  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  単結晶の光学伝導度" 日本物理学会 2015 年秋季大会、関西大学、2015 年 9 月 16-19 日

I. Terasaki, A. Horikawa, R. Okazaki, and H. Ohta "Photo-transport and photo-thermoelectrics in  $\text{ZnO}$ " 34th International Conference on Thermoelectrics (ICT2015), Dresden, 28 June - 2 July 2015

岡崎 竜二; "酸化物モット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  における電流効果" 科研費基盤 A 「非平衡状態の創り出す強相関電子系の新現象」第一回研究会、久留米工業大学、2015 年 5 月 2 日

[その他]

ホームページ

<http://www.rs.tus.ac.jp/okazakilab/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

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