

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620040

研究課題名(和文) 超イオン伝導性を示す高移動度熱電変換材料の開発と乱れの制御

研究課題名(英文) Search for high-mobility thermoelectric material with super-ionic conductivity and control of lattice disorder

研究代表者

石渡 晋太郎 (Ishiwata, Shintaro)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00525355

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ガラスのように低い熱伝導性と高い電子移動度を併せ持つ理想的な高効率熱電変換材料の開発を目指し、層状遷移金属カルコゲナイドに着目した結晶性の制御および物質開発を進めた。超イオン伝導を示すCuAgSe多結晶は、ドメインを大きくすると電気抵抗が大幅に減少し、200K以下の低温で電力因子が2倍近く増大することを見いだした。また、高い移動度を示す半金属1T-MoTe<sub>2</sub>に着目し、Nb置換による正孔ドーピングを進めたところ、10%の置換で室温の熱電性能が大幅に向上すること(ZT~0.02)、60%程度の置換で反転中心をもたない3R-(Mo,Nb)Te<sub>2</sub>が新規相として得られることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：To search for a high-performance thermoelectric material showing low thermal conductivity as low as a glass in addition to high electronic conductivity, we studied the effect of controlling domain on thermoelectric properties and synthesized new compounds of layered transition-metal chalcogenides. First, we found that a polycrystalline sample of CuAgSe with superionic conductivity shows an enhanced power factor at low temperatures below 200 K by enlarging the size of domains. Second, we examined Nb-doping effect on 1T-MoTe<sub>2</sub>, which is known as a high-mobility semimetal, and found that the 10%-doped sample shows an improved figure of merit (ZT~0.02) at room temperature and that the 60%-doped sample crystallizes in new 3R polytype without inversion symmetry.

研究分野：固体化学、物性物理

キーワード：熱電変換 層状遷移金属カルコゲナイド ゼーベック効果 超イオン伝導

### 1. 研究開始当初の背景

廃熱を電気エネルギーに変換する熱電変換材料は、1990年代半ば頃に提案された高性能化に向けた設計指針である"Phonon-Glass Electron-Crystal(PGEC)"によって急速な進歩を遂げた。PGECとは、ガラスのように低い熱伝導性と高い電子移動度を併せ持つ理想的な高効率熱電変換材料の代名詞である。"Phonon-Glass"を実現する最も簡単な方法は、化学置換や結晶ドメイン制御によって系に様々なスケールの乱れを導入することであるが、格子熱伝導が抑制されると同時に電子移動度も低下することがこの手法の最大の欠点であった。そこで我々は、高温で超イオン伝導を示すために格子欠陥の入りやすい $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Seが、高移動度のs電子に支配された電子伝導を示すことに着目し(Xu et al., Nature 1997)、その周辺物質として $\beta$ -(Cu<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Seの開拓を進めてきた。その結果、層状物質 $\beta$ -CuAgSeがガラス並に低い熱伝導度を持ちながら、非常に高い移動度を示すことが明らかとなった(Ishiwata et al., Nat. Mater. 2013)。

これらの銀カルコゲナイド物質の特徴として、半金属的バンド構造をもつことが挙げられる。半金属や真性半導体において、フェルミ準位に対して価電子帯と伝導帯が完全に対称的な構造をもつ場合、電子とホールに寄与が相殺して熱起電力はゼロになってしまう。この状況を回避するには、不純物ドーピングによりフェルミ準位をシフトさせるか、バンド構造に非対称性をもたせれば良い。銀カルコゲナイドの低温 $\beta$ 相および高温 $\alpha$ 相は、どちらも主に銀の5s軌道から構成された高い電子移動度をもたらす伝導帯と、カルコゲンのp軌道や銀のd軌道から構成された価電子帯をもつ。半金属もしくはそれに近い状態であるにもかかわらず、銀カルコゲナイド化合物が比較的大きな熱電効果を示すのは、このようなフェルミ準位近傍のバンド構造に大きな非対称性があるためだと考えられる。

### 2. 研究の目的

これまでの研究により、 $\beta$ -(Cu<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Seは半金属であるにもかかわらず室温で非常に高い熱起電力を示すことや高い移動度を示すことが明らかとなったが、格子や結晶ドメインの乱れに関してはほとんど知見が得られていない。これは室温で単一ドメインの結晶を得ることが難しいためである。そこで本研究では、 $\beta$ -(Cu<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Seの多結晶体に対して偏光顕微鏡を用いた各温度でのドメイン観察および1軸圧を用いたドメイン制御を行い、熱電輸送特性と対応させることで、この系が有望なPGEC熱電材料であることを確認し、そこで得られた知見をもとに新たな熱電変換材料の開拓を目指した。実際に新たな熱電材料として、半金属的バンド構造を有する層状カルコゲナイド物質 $\beta$ -MoTe<sub>2</sub>に着目し、周辺物質の開拓を行った。

### 3. 研究の方法

①結晶粒界・結晶ドメイン・不純物などのマクロな乱れや不均一性の存在を確認するため、焼成条件を変化させてCuAgSeの多結晶試料を作製する(例えばドメインサイズを制御するため、原料を600~900°Cの範囲で焼成し、冷却速度をコントロールする)。さらに得られた多結晶体に1軸圧をかけた状態で、立方晶の高温 $\alpha$ 相から層状構造を有する低温 $\beta$ 相に転移させることで、結晶ドメインの制御を行い、2~300Kの温度範囲で熱電特性の測定を行った。

②Mo<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>Te<sub>2</sub>の多結晶体は、真空封管した原料をまず1050~1100°Cで仮焼きし、得られた試料を粉碎・整形して800~1100°Cの範囲で焼成することで合成した。2回目の焼成後は水を使って急冷を行った。得られた試料は粉末X線回折測定による構造同定を行った。また、2~300Kの範囲で熱電特性の測定、および最低温でのHall測定を行った。

### 4. 研究成果

①800°Cで焼成後に数時間で室温まで冷却して得られたCuAgSe多結晶体を、ラッピングフィルムを用いて表面研磨し、温度可変ステージ付きの偏光顕微鏡を用いたドメイン観察を行った。図1にその様子を示す。黒矢印の方向に一軸圧をかけた状態で加熱し、220°Cで高温 $\alpha$ 相に変化したことを確認した後、室温まで冷却した。高温 $\alpha$ 相は立方晶構造を有するため、光学的応答の異なるドメイン構造は存在せず、従ってコントラストのない均質な画像が得られる。一方、低温 $\beta$ 相は層状構造を有するため、異方的な光学応答を示すことが期待され、実際に異方的な構造に起因したマルチドメインのコントラストを確認することができる。図1の左端に示した加熱前の状態では、100~200 $\mu$ m程度のスケールをもった緑と赤の二種類のドメインが観測されるが、右端に示した加熱後の状態では緑のドメインの割合が減少し、赤のドメイ



図1. 矢印の方向に一軸圧をかけたCuAgSeの偏光

の割合が増大している。これは、高温の立方晶相から層状構造をもつ低温相へ転移した際に、一軸圧方向にc軸(層の面間方向)もしくはc軸と垂直な方向(層の面内方向)が揃いやすくなる傾向があることを示唆している。

次に、一軸圧をかけてドメイン制御した多結晶体に加えて、焼成後にクエンチした多結晶体、焼成後に5時間程度かけて室温まで徐冷した多結晶体の熱電測定を行った(図2)。

一軸圧をかけた試料に対しては、図に示したように電流の方向を変えて電気抵抗測定を行った。その結果、一軸圧をかけた試料は、クエンチした試料よりも低い電気抵抗を示すことが分かったが、電流の方向依存性はほとんど確認されなかった。従って一軸圧方向には、 $\beta$ 相におけるc軸と垂直な方向が揃う傾向があると考えられる。また、徐冷した試料が最も低い電気抵抗率を示すことが分かった。以上の結果は、ドメインサイズが大きくなることで粒界散乱が抑えられ、電気抵抗率が大幅に減少することを示唆するものである。さらに、クエンチした試料と徐冷した試料に関しては、ゼーベック係数 $S$ と熱伝導度 $\kappa$ を測定した。徐冷した試料のゼーベック係数は、クエンチした試料のそれと比べて室温での値が小さくなっており、キャリア数が増大していることを示唆している。従って徐冷した試料が示した低い電気抵抗率は、ドメインによる影響だけでなく、キャリア数の増大も反映したものであると考えられる。また、徐冷した試料に関しては、電気伝導度の増大に伴って熱伝導度も増大することが確認された。無次元性能指数 $ZT$ は、室温においては0.15程度で両者に差は見られなかったものの、低温で大きな差が見られており、フェルミレベルの差に起因したものと推察される。

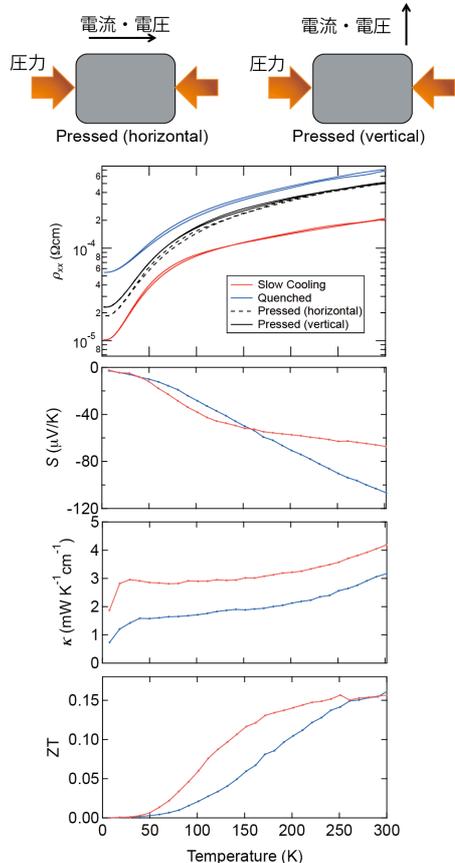


図2. 様々な条件下で得られたCuAgSe多結晶体の熱電特性.

②高い移動度を示すものの、半金属的なバンド構造を有するために、低いゼーベック係数を示す層状カルコゲナイド1T-MoTe<sub>2</sub>に着目し、正孔ドーピングによる熱電性能の向上を目指した。MoTe<sub>2</sub>には、1T型に加えて半導体的挙動を示す2H型の二種類の多形構造が存在するが、どちらの構造であっても、Moの一部をNbで置換することで正孔キャリアに支配された金属となり、10%程度Nbドーピングした試料において、室温で比較的高い熱電性能を示す( $ZT \sim 0.02$ )ことが明らかとなった。室温におけるゼーベック係数のドーピング依存性は、第一原理計算から予測されるゼーベック係数の変化とよく一致していることから、この系におけるNb置換がリジッドバンドの正孔ドーピングとして働いていることが強く示唆された。また、Nb置換が結晶格子に与える影響に関してであるが、2H型の格子熱伝導度はNb置換によって半分近くにまで減少しており、ローカルな格子の乱れが効果的に熱伝導度を低下させていることが示唆された。一方、1T型のそれはNb置換による低下は見られず、Nbが良い散乱体として振舞っていないように思われる。本研究ではさらに、全固溶させたMo<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>Te<sub>2</sub>を様々な合成温度条件で作製し、 $x=0.6$ 近傍の組成において、遷移金属テルル化物として初めての多形構造となる3R型を見出すことに成功した。

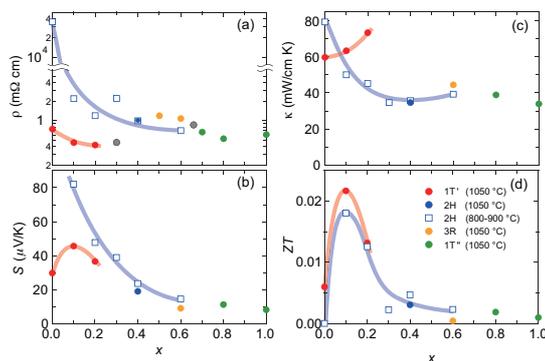


図3. Mo<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>Te<sub>2</sub>の室温における熱電特性.

## 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 3 件)

[1] "Insulator-to-Superconductor Transition upon Electron Doping in a BiS<sub>2</sub>-Based Superconductor Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FBiS<sub>2</sub>"

H. Sakai, D. Kotajima, K. Saito, H. Wadati, Y. Wakisaka, M. Mizumaki, K. Nitta, Y. Tokura, S. Ishiwata

J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 014709 (2014). (査読あり)

[2] "Rich structural phase diagram and thermoelectric properties of layered tellurides Mo<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>Te<sub>2</sub>"

K. Ikeura, H. Sakai, M. S. Bahramy, and S.

Ishiwata

APL Materials **3**, 041514 (2015) (査読あり)

[3] "Observation of a Devil's Staircase in the Novel Spin-Valve System SrCo6O11"

T. Matsuda, S. Partzsch, T. Tsuyama, E. Schierle, E. Weschke, J. Geck, T. Saito, S. Ishiwata, Y. Tokura, and H. Wadati

Phys. Rev. Lett. **114**, 236403 (2015) (査読あり)

[学会発表] (計 15 件)

[1] 石渡晋太郎, 塩見雄毅, J. S. Lee, M. S. Bahramy, 鈴木健士, 打田正輝, 有田亮太郎, 田口康二郎, 十倉好紀

「高移動度半金属  $\beta$ -CuAgSe の熱電特性」  
第十回日本熱電学会学術講演会 TSJ2013、  
2013年、9月8-9日。名古屋大学

[2] K. Saito, H. Sakai, Y. Tokura, S. Ishiwata

"Fermi Level Tuning of Layered Pnictogen Chalcogenides by Electrochemical Cu-Intercalation"

FIRST QS2C workshop on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", 2013年11月13-16日、品川インターシティホール

[3] K. Saito, H. Sakai, Y. Tokura, S. Ishiwata

"Fermi Level Tuning of 3D Topological Insulator Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> by Electrochemical Cu-Intercalation"

FIRST International Symposium on Topological Quantum Technology, 2014年1月27-30日、東京大学

[4] 齋藤公佑, 酒井英明, 十倉好紀, 石渡晋太郎

「トポロジカル絶縁体における電気化学的銅インターカレーションと化学ポテンシャル制御」

日本物理学会 第69回年次大会、2014年3月26-29日、東海大学

[5] 池浦晃至, 酒井英明, M. S. Bahramy, 有田亮太郎, 十倉好紀, 石渡晋太郎

「層状化合物  $\beta$ -MoTe<sub>2</sub> の元素置換による熱電特性の制御」平成25年度秋期大会、2013年、9月25-28日、徳島大学

[6] 酒井英明, 古田島大地, 齋藤公介, 和達大樹, 脇坂祐輝, 水牧仁一朗, 新田清文, 十倉好紀, 石渡晋太郎

"Electron-doping-induced insulator-to-superconductor transition in a BiS<sub>2</sub>-based superconductor Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FBiS<sub>2</sub>" APS March Meeting 2014, 2014年3月3-7日、デンバー、米国

[7] 酒井英明, 古田島大地, 齋藤公佑, 和達大樹, 脇坂祐輝, 水牧仁一朗, 新田清文, 十倉好紀, 石渡晋太郎

「BiS<sub>2</sub>層状超伝導体 Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FBiS<sub>2</sub>における絶縁体-超伝導転移」

日本物理学会 第69回年次大会、2014年3月26-29日、東海大学

[8] Shintaro Ishiwata

"Semimetallic transition-metal chalcogenides as low-temperature thermoelectrics"

NQMP2014: The OIST international workshop on Novel Quantum Materials and Phases, 2014年5月14-17日、沖縄科学技術大学院大学 OIST

[9] 増田英俊, 酒井英明, E. A. Yelland, J. A. N. Bruin, I. Sheikin, 十倉好紀, E, 石渡晋太郎

「ビスマス正方格子を持つ多層ディラック電子系 (Sr, Ba)MBi<sub>2</sub> (M=Mn, Zn) における量子輸送現象」

日本物理学会 2014年秋期大会、2014年9月7-10日、中部大学

[10] 上谷学, 酒井英明, 十倉好紀, 石渡晋太郎

「Anti-ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>型構造を有するビスマス酸カルコゲナイドに対するPbドーピング効果」

日本物理学会 2014年秋期大会、2014年9月7-10日、中部大学

[11] K. Saito, H. Sakai, Y. Tokura, S. Ishiwata

"Fermi Level Tuning of Topological Insulator Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> by Electrochemical Cu-Intercalation"

TQP2014 トポロジカル量子現象国際会議、  
2014年12月16-20日、京都大学

[12] H. Masuda, H. Sakai, E. A. Yelland, J. A. N. Bruin, L. Zhao, I. Sheikin, Y. Tokura, and S. Ishiwata,

"Two-dimensional Dirac fermions on a Bi square net in nonmagnetic layered pnictides AZnBi<sub>2</sub> (A=Sr, Ba)"

TQP2014 トポロジカル量子現象国際会議、  
2014年12月16-20日、京都大学

[13] 上谷学, 酒井英明, 十倉好紀, 石渡晋太郎

「遷移金属のジグザグ鎖構造を有する層状カルコゲナイド MTe<sub>2</sub> (M=V, Nb, Ta) の化学置換効果」

日本物理学会第70回年次大会、2015年3月21-24日、早稲田大学

[14] 増田英俊, 酒井英明, 三宅厚志, 徳永

将史, 十倉好紀, 石渡晋太郎  
「多層ディラック電子系EuMnBi<sub>2</sub>におけるEu  
スピンと強く結合した磁気輸送現象」  
日本物理学会第70会年次大会、2015年3月  
21-24日、早稲田大学

[15] 池浦晃至, 酒井英明, 十倉好紀, 石渡  
晋太郎  
「遷移金属ダイカルコゲナイド Mo<sub>1-x</sub>NbxTe<sub>2</sub>  
の多彩な構造相図と熱電特性」  
日本物理学会第70会年次大会、2015年3月  
21-24日、早稲田大学

[図書] (計 1 件)  
石渡晋太郎他、  
「銀系化合物による熱電変換材料の最新動  
向」Electronic Journal 別冊2015熱電変換  
材料&デバイス技術大全、第1編・第2章・  
第5節、2014年

[産業財産権]  
該当なし

[その他]  
[http://www.qpec.t.u-tokyo.ac.jp/ishiwata\\_lab/publication.html](http://www.qpec.t.u-tokyo.ac.jp/ishiwata_lab/publication.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石渡 晋太郎 (SHINTARO ISHIWATA)  
東京大学・大学院工学系研究科・准教授  
研究者番号：00525355

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

酒井 英明 (HIDEAKI SAKAI)  
東京大学・大学院工学系研究科・助教  
研究者番号：20534598