

極性構造歪みの制御を通じた熱電変換効率の向上に成功 —新原理の熱電変換材料へ道—

1. 発表者：

酒井英明（大阪大学大学院理学研究科物理学専攻 准教授/JST さきがけ研究者、研究当時：東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 助教）

池浦晃至（研究当時：東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 修士2年）

M. S. Bahramy（東京大学大学院 工学系研究科附属量子相エレクトロニクス研究センター・物理工学専攻 特任講師/理化学研究所 創発物性科学研究センター創発計算物理研究ユニットユニットリーダー）

小川直毅（理化学研究所 創発物性科学研究センター創発光物性研究ユニット ユニットリーダー）

橋爪大輔（理化学研究所 創発物性科学研究センター物質評価支援ユニット ユニットリーダー）

藤岡淳（東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 講師/JST さきがけ研究者）

十倉好紀（東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 教授/理化学研究所創発物性科学研究センター センター長）

石渡晋太郎（東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 准教授/JST さきがけ研究者）

2. 発表のポイント：

- ◆室温近傍で強誘電体と同様な構造歪みを示す金属材料を発見。
- ◆元素置換により「強誘電体」的歪みが生じる温度を人工的に低下させると、極低温で熱電能（熱を電気に変換する効率）が大幅に上昇することを発見。
- ◆「強誘電体」的格子歪みの制御が熱電性能向上のための新たな指導原理となることを提案。

3. 発表概要：

大阪大学大学院理学研究科 酒井英明准教授（JST さきがけ研究者兼任、研究当時：東京大学大学院工学系研究科 助教）、東京大学大学院工学系研究科 石渡晋太郎准教授（JST さきがけ研究者兼任）、同研究科 池浦晃至元大学院生らの研究グループは、強誘電体と同様な構造転移を室温近傍で示す珍しい導電性化合物を発見し、この転移を元素置換により大幅に（絶対温度約 250 度から 0 度まで）制御できることを、電気特性および光学スペクトルにより明らかにしました。また、わずかな元素置換によってこの「強誘電体」的転移を極低温まで抑制すると、熱を電気に変換する効率（熱電能）が著しく増大することを発見しました。この振る舞いは、バンド構造のみを考慮した理論計算では再現できないことから、「強誘電体」的構造歪みに起因する結晶格子の揺らぎや不均一性が、金属特性に劇的な影響を与え得ることを示唆する結果だと言えます。今後は、このメカニズムを指導原理とする革新的な熱電変換技術への応用も期待できます。

本研究成果は、**Science Advances** 誌（日本時間 11 月 12 日午前 4 時）に掲載されます。

4. 発表内容：

【背景】

最初の発見から 100 年近い歴史をもつ強誘電体は、現代のエレクトロニクスに欠かせない電子材料です。強誘電体としての機能は、結晶内に自発的に生じた電荷の偏り（電気分極）を外部電場で制御することにより得られます。一方、高い導電性をもつ物質内では電荷の偏りが存在し得ないため、金属が強誘電体になることはありません。また、温度の低下に伴って、強誘電体と同様な極性構造と呼ばれる構造へ転移する金属は、これまでにほとんど発見されていませんでした。ただし、近年の理論研究からは、金属であっても極性構造転移が生じると、空間反転対称性の破れを通じて新奇な伝導現象が生じることが提案されており、その実験的な検証と新たなエレクトロニクスへの展開が待ち望まれていました。

【内容】

本研究グループは、近年、原子層材料として注目を集めている遷移金属ダイカルコゲナイド（注 1）の一種であるテルル化モリブデン（ $1T'\text{-MoTe}_2$ ）に注目しました。この物質は非常に良い金属であり、室温から約 40 度冷却すると結晶構造が変化することが知られていました。しかし、低温での構造の詳細は不明でした。そこで本研究では、化学気相輸送法（注 2）により $1T'\text{-MoTe}_2$ の単結晶を合成し、理化学研究所創発物性科学研究センターの協力のもと、単結晶エックス線回折法による構造解析、および光学的な第二次高調波発生測定により、低温相での結晶構造を精密に決定しました。この結果、低温相は強誘電体と同様な極性構造を有することが明らかとなりました（図 1 参照）。さらに、本研究グループは、モリブデンの一部をニオブに元素置換した単結晶の合成にも成功し、ニオブの置換量により極性構造転移温度を系統的に抑制できることを見いだしました。実際、図 2 に示すようにニオブを約 8% ドープすると、極性構造への転移温度が母物質に比べ約 80 度低下し、10% 以上のドープ量では転移が消失します。この臨界組成近傍の物質では、電気伝導特性や光学的特性も母物質に比べ、大きく変化することだけでなく、熱を電気に変換する効率（熱電能）が低温に向かって、異常な増大を示すことを発見しました（図 2 カラーマップ参照）。この熱電能の振る舞いは、第一原理に基づく理論計算でも再現できておらず、このことはバンド構造の変化だけでは説明できない新奇な熱電現象が支配的になっていることを意味します。このメカニズムの完全解明にはさらなる実験的・理論的研究を要しますが、極性構造をもつ相とそうでない相が拮抗する組成領域において熱電能が臨界的に増大していることから、結晶構造の揺らぎや不均一性が熱電性能の向上に強く関与している可能性が高いと考えられます。

【展望】

今回の研究により、金属の中でも強誘電体と同様な格子変形が、電子物性に著しい影響を与えることが実験的に明らかになりました。また、元素置換により極性構造への転移を適度に抑制すると、熱電変換効率が巨大化することが見いだされました。本研究は、極性構造の制御を活用した革新的導電性電子材料の開発につながる重要な成果だと言えます。

5. 発表雑誌：

雑誌名：「Science Advances」（オンライン版 米国東部時間 11 月 11 日午後 2 時）

論文タイトル：Critical enhancement of thermopower in a chemically tuned polar semimetal MoTe_2

著者：Hideaki Sakai*, Koji Ikeura, Mohammad Saeed Bahramy, Naoki Ogawa, Daisuke Hashizume, Jun Fujioka, Yoshinori Tokura, Shintaro Ishiwata*

6. 注意事項：

日本時間 11 月 12 日（土）午前 4 時（米国東部時間：11 日（金）午後 2 時）以前の公表は禁じられています。

7. 問い合わせ先：

大阪大学大学院理学研究科物理学専攻 准教授 酒井英明（さかいひであき）

東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 准教授 石渡晋太郎（いしわたしんたろう）

8. 用語解説：

（注 1）遷移金属ダイカルコゲナイド：一般に MX_2 の化学組成（ M : 遷移金属、 X : カルコゲン）で表される層状物質のこと。 M と X の組み合わせにより、多形構造をとることを特徴とし、構造に依存した金属や超伝導、絶縁体に至る幅広い物性を示す。近年は、単原子層を剥離することが可能となり、ポストグラフェンの原子層物質としても大きな注目を集めている。

（注 2）化学気相輸送法：石英管などの密閉空間において、原材料を高温に加熱することにより気化させ、低温に配置した基板や種結晶へ気相成長させる結晶育成法。特に、気化を促進させる輸送媒体としてハロゲンなどを封入し、目的物質が分解しない温度で結晶成長させる場合を、化学輸送法と呼ぶ。

9. 添付資料：

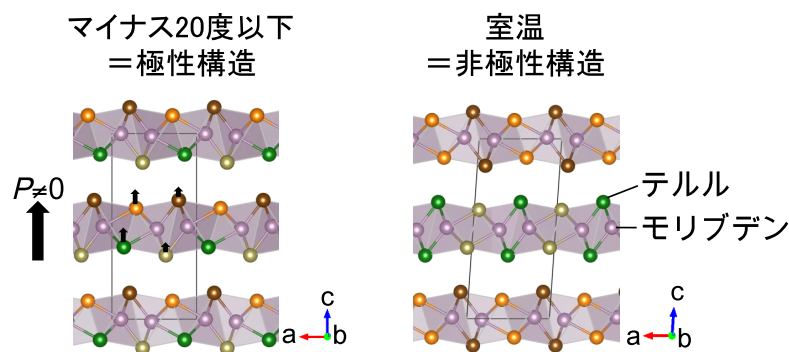


図 1: テルル化モリブデン $1T'$ - $MoTe_2$ の結晶構造変化の概念図。室温では通常物質と同様の非極性構造（右図）を有しているが、温度を約マイナス 20 度まで低下させると極性構造（左図）に相転移する。わかりやすくするために、単位格子内において結晶学的に非等価な 4 種類のテルルイオンを異なる色で塗り分けている。左図の極性構造では、 c 軸（層間方向）に反転対称性が破れており、大きな黒い矢印で示す方向に、実効的な電場（電氣的偏り＝分極 $P \neq 0$ ）が存在する。テルルイオンにおける小さな矢印は、中心位置からの微小なずれを表す。

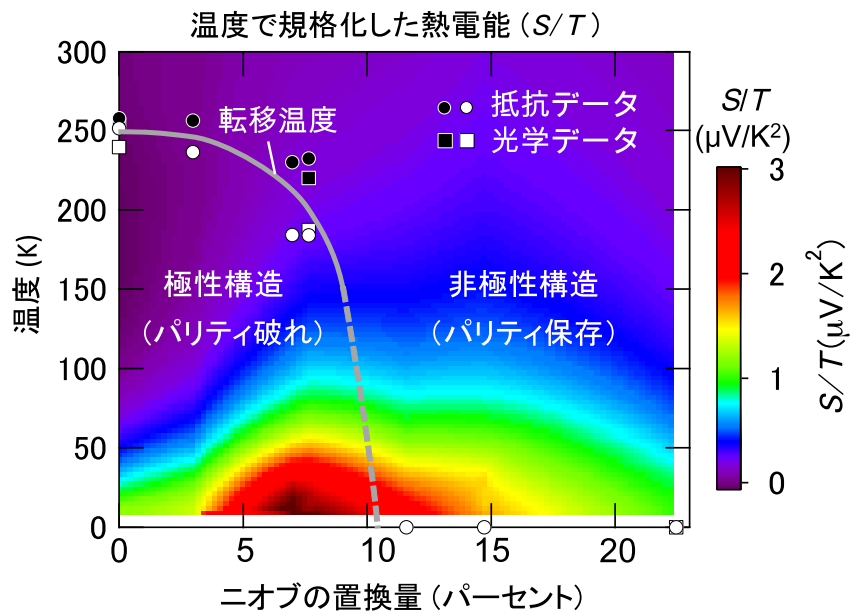


図 2 : テルル化モリブデン $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ における、モリブデンをニオブで部分置換した効果。丸や四角のデータ点は極性構造への転移温度であり、それぞれ抵抗データと光学データから精密に決定した。黒と白のデータ点は、それぞれ昇温、降温過程における転移温度を示す。ニオブの置換量と共に、極性構造への転移温度は系統的に低下し、約 10 パーセント以上では絶対ゼロ度まで非極性構造が保持されるため、理想的な極性-非極性構造の臨界状態が形成されている。カラープロットは、温度 T で規格化した熱電能 S の値 (S/T) を示す。極性構造と非極性構造の臨界点近傍において、 S/T の値が鋭く増加していることがわかる (赤色部分; ニオブの置換量 ~ 7 パーセント)。