

「微小エネルギーを利用した革新的な環境発電技術の創出」
平成 28 年度採択研究代表者

H29 年度
実績報告書

李 哲虎

産業技術総合研究所省エネルギー研究部門
主任研究員

ラットリングとローンペアの融合的活用による熱電材料の開発

§ 1. 研究実施体制

(1) 産総研グループ

- ① 研究代表者: 李 哲虎 (産業技術総合研究所省エネルギー研究部門 主任研究員)
- ② 研究項目
 - ・平面配位を有する物質の結晶構造解析及びフォノンの研究

(2) 首都大グループ

- ① 研究代表者: 水口 佳一 (首都大学東京大学院理学研究科 准教授)
- ② 研究項目
 - ・擬平面5配位を有する物質の合成及び、熱電特性評価

(3) 九州大グループ

- ① 主たる共同研究者: 末國 晃一郎 (九州大学大学院総合理工学研究院 准教授)
- ② 研究項目
 - ・平面3配位を有する物質の合成及び、熱電特性評価

(3) 大阪大学グループ

- ① 主たる共同研究者: 黒木 和彦 (大阪大学大学院理学研究科 教授)
- ② 研究項目
 - ・平面配位を有する物質の電子状態及びフォノンの計算

§ 2. 研究実施の概要

平成 29 年度は以下の研究を実施した

1) 平面ラットリングの発現条件解明[1,2]

高い熱電性能をもたらす原子の大振幅振動(ラットリング)の発現にはこれまでカゴ状構造が必須であると考えられていた。そのため、ラットリングを活用した新熱電材料の開発はカゴ状構造を持つ物質系に限られていた。一方、本研究では、テトラヘドライト $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ や層状ビスマスサルファイド LaOBiS_2 という平面配位構造の物質系において、平面配位の中心原子が面内方向の化学的圧力を受けるために、面外方向へラットリングすることを明らかにした。この平面ラットリングの発見は、熱電材料の探索範囲を膨大に存在する平面配位の物質系に広げ、より高い熱電性能を持つ新材料の開発につながるものと期待される。

[1] K. Suekuni, C. H. Lee et al., *Adv. Mater.*, 1706230 (2018).

2) 擬平面5配位系 LnOPnCh_2 の電力因子増強指針[3]

首都大グループによって実験研究が進められている擬平面5配位系 LnOPnCh_2 (Ln = ランタノイド、 Pn = P, As, Sb, Bi, Ch = S, Se, Te)において、電力因子を増強するための元素置換指針を理論的に研究した。この物質群は層状構造を持つが、一次元性の強い電子状態が隠れていることが特徴である。ニクトゲンをより軽い元素に、カルコゲンを重い元素に置換することによって、電子状態の一次元性を増強し、かつフェルミ準位付近のバンド分散を急峻にすることができ、それが電力因子増強に有利に働くことを見出した。また、この研究を通じて、室温付近において電力因子を増強する上で、図2に示すような「微小ギャップの開いた異方的ディラック型バンド分散」が極めて有利であるという普遍的な熱電物質設計指針を得た。

[2] M. Ochi *et al.*, *Phys. Rev. Applied* **8**, 064020 (2017).

3) 擬平面5配位を有する新規層状化合物 LnOSbSe_2 の合成[4]

理論計算により高い電力因子が得られると予想される LnOSbSe_2 (Ln = La, Ce)を新規に合成することに成功した。得られた試料を放射光 X 線回折により構造解析した結果、 BiS_2 系と類似の擬平面5配位を有することが確認された。また、O サイトを F で一部置換することや Ce の混合価数状態によりキャリアをドーピングすることで、電気抵抗率を減少させることに成功した。今後、さらに効果的なキャリアドーピング手法の開発と結晶構造最適化により高熱電性能発現が期待できる。

[3] Y. Goto, Y. Mizuguchi et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, to be published.

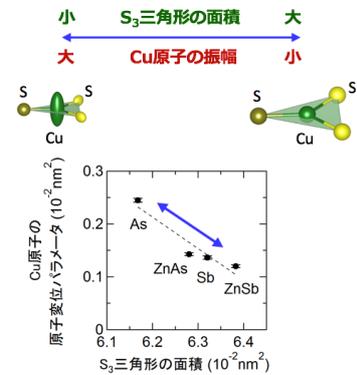


図1 テトラヘドライトにおける S_3 三角形の面積と Cu 原子の振幅

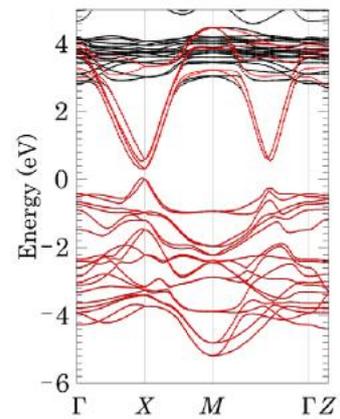


図2 LaOAsSe_2 のバンド構造。