

称号及び氏名 博士（工学） 藤井 洋輔

学位授与の日付 平成 31 年 3 月 31 日

論 文 名 「欠陥が導入されたカルコパイライト構造材料の
熱電特性，結晶構造，電子構造」

論文審査委員 主査 魚住 孝幸

副査 大同 寛明

副査 堀田 武彦

副査 三村 功次郎

論文要旨

本博士論文は、緒言、実験・評価手法、計3章にわたる本論、及び総括の計6章で構成されている。

熱電材料は、温度差を電位差に変換するゼーベック効果を利用して熱から電気への直接変換が可能な材料である。廃熱の回収や環境発電等、熱電材料を用いた熱電発電の実用化と応用が期待されている。実用化に向けた課題として熱電材料の性能向上が挙げられ、多くの研究者達はその解決に取り組んできた。性能向上には材料が良好な熱電特性、即ち低い熱伝導率、高い電気伝導率、高いゼーベック係数を持つことが望ましい。熱電特性は互いに相関関係にあり、材料の結晶構造や電子構造にも密接に関係する。従って、熱電特性のみならず結晶構造や電子構造等に関する詳細な検討が、性能向上に対して重要である。その背景の基、本研究では熱電材料の熱電特性、結晶構造、電子構造の相関に着目した。

本研究対象のカルコパイライト(Chalcopyrite : CH)構造熱電材料は $A^mB^nX^{v/2}$ ($A=Cu, Ag$; $B=Al, Ga, In$; $X=S, Se, Te$)の組成式で表される 3 元系化合物である。良好な電気的特性を持ち、700-900 K 程度の中温域で高い性能を示し、鉛フリー材料として実用化に向けて多くの研究者を魅了してきた材料系である。更なる性能向上に向け、格子欠陥の導入による熱伝導

率の低減、元素置換による電気的特性の更なる向上、欠陥導入による電子構造の調整等が取り組まれてきた。欠陥はフォノン散乱の誘引や電子構造の変化等によって熱電特性に影響を与え、熱電材料の性能向上に重要な働きを持つ。従って、様々な処理手法により導入される欠陥が材料に与える影響の解析やその欠陥形成メカニズムの解明も重要な課題である。本研究では、幾つかの手法により試料内に導入された欠陥が、CH構造材料の熱電特性、結晶構造、電子構造に与える影響や欠陥の形成メカニズムの解析を目的とした。

本博士論文は、以下の3つのテーマに対し詳細に検討を行った結果を報告する。

1. 室温高圧処理を施した熱電材料CuGaTe₂の熱電特性、結晶構造、電子構造の変化の解析
2. 熱電材料CuGaTe₂の高温での形成相と結晶構造の変化の解析
3. CH構造及びその類似構造を有するn型熱電材料開発を志向した実験的及び理論的検討

第1章の緒言では、熱電材料に関連するパラメータ、CH構造化合物と関連する過去の報告、及び本研究の目的と概要について説明した。

第2章では、本研究で用いた試料作製方法、実験や理論計算を用いた評価手法について説明した。

第3章では、CuGaTe₂に対して室温高圧処理を施し、導入された欠陥が試料の熱電特性、結晶構造、電子構造に与える影響と欠陥形成メカニズムについて解析した。室温高圧処理は我々が提案した手法であり、粉末試料に室温下で GPa 程度の高圧力を印加した後に常圧解放を行う事で、試料内に複数のスケールの欠陥を導入し、熱伝導率の低減が期待できる。この処理が熱電材料の電気的特性に与える影響に関しては詳細には解析が及んでいなかった。高い性能を持ち、熱伝導率の低減により更なる性能向上が期待できる CuGaTe₂ を対象として、6, 12 GPa の圧力で室温高圧処理を施した。処理により相対密度 93%以上のバルク体試料が得られた。放射光粉末 X 線回折測定と結晶構造解析を行った結果、処理後の試料内で歪みの増加と結晶子サイズの粗大化の抑制が起こり、カチオンサイトのアンチサイト欠陥 (Cu と Ga の入れ替わり)の導入が示唆された。熱伝導率は大幅に低減しており、Debye-Callaway モデルを用いた解析の結果、点欠陥や積層欠陥の増加、ウムクラップ過程、粗大化が抑制された粒径によるフォノン散乱効果が示唆された。この欠陥導入の結果は、結晶構造解析の結果を定性的に説明できる。ホットプレス法により焼結した試料と比べて、移動度は減少、キャリア濃度と有効質量は増加し、それに伴い電気伝導率とゼーベック係数は減少した。これらの結果からは、処理後の試料での電子構造の変化が推測された。誘起された欠陥含有構造の特定に向け、The Vienna Ab initio simulation package (VASP)第一原理計算コードによる形成エネルギー計算を行った。CuAu-like 構造等、複数の種類の欠陥含有構造のエネル

ギーは CH 構造と比べて僅かに高い値を示したため、準安定的な存在が示唆された。それらの欠陥含有構造は圧力印加に伴うエネルギー付与により誘起されたと推測した。欠陥を含む構造に対して Akai-Korringa-Kohn-Rostoker (Akai-KKR) 第一原理計算コードによる電子構造計算を行い、カチオンサイトのアンチサイト欠陥が電気的特性に与える影響を解析した。欠陥を含まない試料と比べ、10%の欠陥を含有した CuGaTe_2 のブロッホスペクトルの外観はブロードである。これは、欠陥による構造対称性の低下に伴うバンドの縮退の解消が原因と考えられる。フェルミレベル付近の状態密度は増加していたことから、バンドギャップが減少したと推測した。この結果は、室温高圧処理で得られたキャリア濃度や有効質量の増加を定性的に説明する。

本研究は、我々の研究室が提案した室温高圧処理が熱電材料に与える影響の解明に明確な進歩を与えた。この処理は圧力の形で材料にエネルギーを与えて欠陥を含む準安定な構造を誘起することを推測し、それらは電子構造を変化させ熱電特性を調整し得ることを明らかにした。

第4章では、熱電発電デバイスへの使用を想定した温度での CuGaTe_2 の熱的安定性を解析した。熱電素子には温度差を付けるため、高性能を示す温度だけでなくそれよりも低い温度範囲での安定性も重要である。900 K以上で高性能を示す CuGaTe_2 を研究対象に採用し、デバイス作製によく利用されるホットプレス法により焼結した試料を用いた。室温から800 Kの温度範囲で昇温と降温過程の両方に対して放射光粉末X線回折測定を行い、その結果を基に結晶構造解析により形成相と結晶構造の変化を解析した。全温度域でCH構造が主相であった。昇温過程の450 K以下ではCH構造の単相であったが、500 KでTeとCuTe相が析出し、温度上昇に従いそれらの割合は上昇し、600 KではTeが2.41 wt.%、CuTeが1.69 wt.%の最大の相分率を示した。650 KからTeとCuTe相の割合は減少を始め、700 Kで消失した後は800 KまでCH構造の単相であった。このTeとCuTe相の消失は共晶反応による相変化が原因と推測した。降温過程では、700 KまでCH構造の単相であり、600 KからTeとCuTe相が再び析出した後、それらの相は室温まで残留した。最大でTeが4.35 wt.%、CuTeが4.44 wt.%の相分率となった。形成相の影響により格子定数等の結晶構造のパラメータは変化した。特にCuの温度因子は高温で顕著な増加を示し、Cuの欠損の影響が示唆された。形成相の変化が熱電特性に与える影響の解明に向け、 CuGaTe_2 ホットプレス試料に対して電気抵抗率とゼーベック係数の測定を行った。昇温測定と室温までの冷却を計10回繰返して行い、800 Kでの特性の変化を測定した。1回目の測定結果を基準とすると、10回目の測定での電気抵抗率は約1.2倍に、ゼーベック係数は約1.02倍に増加した。これは、形成相によるキャリアの散乱やキャリア濃度変化が原因であると推測した。

本研究により、 CuGaTe_2 は高性能を示す温度域よりも低い温度で構成元素の欠損を起こし、熱電特性に影響を与える可能性を明らかにした。加えて、デバイス作製や実用を考える上で、温度上昇による形成相や母相の結晶構造の変化が熱電材料に与える影響の理解が重要との

知見を得た。

第 5 章では、n 型の特性を持つ CH 構造及びその類縁構造熱電材料の作製に向け、3 元系 Ag-In-Te 化合物を対象に結晶構造、熱電特性、電子構造を解析した結果と、AgInTe₂ に電子ドーピングを行った結果について纏めた。熱電発電デバイスの作製には、n 型と p 型の両方の材料が良好な熱電性能を示すこと、同様の機械的特性を持つことが重要であるため、同様な構成元素と結晶構造を有する材料を選択することが望ましい。しかし、CH 構造では n 型の熱電特性を示す材料の報告はごく少数であり、Ag-In-Te 材料系についても熱電材料としての議論が十分に及んでいない。従って、本研究では CH 構造 AgInTe₂ と構造上の空孔を含んだ類似構造を示す AgIn₅Te₈ に対して比較研究を行い、新たな n 型材料の開発に向けた検討を行った。X 線回折測定結果と消滅則の検討を行うことで、作製した AgInTe₂ と AgIn₅Te₈ の結晶構造はそれぞれ *I-42d* と *I-42m* の空間群に属する構造であると同定した。AgIn₅Te₈ の電気抵抗率は AgInTe₂ よりも高く、ドナーアクセプター欠陥ペアの相互作用によるキャリアの散乱が原因と推測した。ゼーベック係数は両試料とも p 型の特性と似た値を示した。AgInTe₂ と AgIn₅Te₈ に対して Akai-KKR コードを用いて電子構造計算を行った。AgIn₅Te₈ のブロッホスペクトルの外観はブロードであり、AgIn₅Te₈ はカチオンの混合サイトを持つために AgInTe₂ と比べて電子軌道の縮退の解消が示唆された。AgIn₅Te₈ の伝導帯の複数の対称点ではバンドの降下が見られ、同じエネルギー帯に複数のバンド端が存在する構造を形成し、電気的特性に有利な影響を与える可能性が示唆された。従って、電気伝導性を低下させずに適切に電子ドーピングを行った場合、AgIn₅Te₈ は良好な n 型特性を持つ CH 類似構造熱電材料となる可能性を示した。

AgInTe₂ に元素置換を施し電子ドーピングを行った結果、Ag サイトに Cd を置換した試料が n 型の特性を示した。Akai-KKR コードを用いた状態密度計算によると、フェルミレベルの上昇と伝導帯での不純物準位の形成が見られた。この理論計算結果は、n 型の特性を示した実験結果を定性的に説明する。

本研究により、n 型特性を示す新たな CH 構造熱電材料に関する有用な知見を獲得し、熱電特性、結晶構造、電子構造に関する包括的な検討が熱電材料開発に対して重要であることを示した。

第 6 章では、様々な処理により導入された欠陥が CH 構造熱電材料の熱電特性、結晶構造、電子構造に与える影響に関して、第 3 章から第 5 章までの研究結果の総括を行った。

審査結果の要旨

本論文は、熱電材料として近年着目されているカルコパイライト構造材料の、欠陥導入効果を包括的に理解するため、実験及び理論計算を相互補完的に用いることで、特に結晶構造・電子構造の観点から熱電特性について論じたものである。

本論文では、熱電材料の特性を制御するため、欠陥導入の効果に着目し、様々な手法により導入された欠陥が、電子・熱輸送特性に与える影響を明らかにすることを目的に研究を行った。具体的には、①新しい欠陥導入手法である室温高圧処理により誘起されたアンチサイト欠陥、②熱電デバイスの使用環境を想定した昇温下で誘起される異相欠陥、③組成を変化させる事で導入されるドナーアクセプター欠陥対に関して、これらの欠陥を放射光 X 線回折データに基づく結晶構造解析、密度汎関数法に基づく第一原理電子状態計算、微視的輸送パラメータであるホール易動度・ホール濃度測定、熱・輸送特性であるゼーベック係数・電気伝導率・熱伝導率評価を行うことにより、基礎及び応用の両側面において重要となる、以下の知見を得た。

(1) CuGaTe_2 に室温高圧処理を施すことにより、アンチサイト欠陥が導入されることを、結晶構造解析と形成エネルギー計算により予測した。さらに、導入された欠陥により、熱伝導率が劇的に低減されること、及び $\text{Te-Cu}_2\text{Ga}_2$ 四面体の構造対称性の低下により、電子構造が大きく変化することを示した。

(2) CuGaTe_2 を昇温することにより、構成元素である Te やその化合物である CuTe が異相として析出することを明らかにした。さらに、これら形成相の変化に伴い、熱電特性も変化することを示した。これらの異相析出温度は、 CuGaTe_2 が高い熱電特性を示す温度以下で起きることから、高温での形成相と安定性を調べる研究の重要性を示した。

(3) ドナーアクセプター欠陥対を含有する AgIn_5Te_8 が、カルコパイライト構造材料 AgInTe_2 とは異なり、熱電材料としては有利な、伝導体に電子ポケットを複数含むバンド構造を有することを第一原理計算により示し、N 型として有望な熱電特性を持つ可能性があることを示した。

以上の研究成果は、欠陥含有カルコパイライト構造材料の熱電特性に新規で重要な知見を与えるとともに、本分野の発展に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。