



Title	Computational Materials Design of High Efficient Thermoelectric Materials in Chalcogenide
Author(s)	新屋, ひかり
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/55902">https://hdl.handle.net/11094/55902</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏名 (新屋 ひかり)	
論文題名	Computational Materials Design of High Efficient Thermoelectric Materials in Chalcogenide (カルコゲナイト系熱電材料の変換効率向上へのマテリアルデザイン)
論文内容の要旨	
<p>環境調和型デバイスの開発や創エネルギー、省エネルギーへ向けた次世代のエレクトロニクスは世界的にも重要視されている。ゼーベック効果やペルチエ効果に基づいた温度勾配と電流間の変換を行う熱電デバイスはそのような未来のエレクトロニクスを担う候補として注目を集めている。熱電材料は長寿命、メンテナンスフリー、環境調和性、直接変換によるクリーンな発電などの魅力的な特性のため、ここ数十年で多くの研究が成されてきた。しかしながら、熱電材料の変換効率は既存の電子デバイスと置き換える水準には達していない。</p> <p>本論文では、第一原理計算をカルコゲナイト系熱電材料(<math>GeTe</math>)<sub>x</sub>(<math>AgSbTe_2</math>)<sub>1-x</sub>(以下、TAGS)に適用し、新規の高効率熱電材料のデザインルールを提案する。TAGSは高い熱電変換効率を持ち、さらに<math>x=0.80</math>の付近では異常性を示すことで知られている。異常性の主な要因は格子熱伝導率であったが、その物理的メカニズムは未解明であった。射影補強波法とKKRグリーン関数法を用いた解析によりTAGSは単一の固溶体にはならず、<math>GeTe</math>と<math>AgSbTe_2</math>相に相分離することが示され、その相境界面によるフォノン散乱が熱伝導率の異常性を引き起こすことが示唆された。</p> <p><math>AgSbTe_2</math>相は最安定構造が不明であるため、クラスター展開を用いて結晶構造の特定を行い、<math>Fd\text{-}3m</math>構造が最安定構造であることを明らかにした。一般化摂動論に基づいた<math>Ag</math>と<math>Sb</math>原子の相互作用の計算では、<math>180^\circ</math>の<math>Ag\text{-}Te\text{-}Sb</math>原子鎖によって形成エンタルピーが減少することが示唆された。さらに、結晶軌道Hamiltonポピュレーション(COHP)と最局在ワニエ関数の計算より、<math>AgSbTe_2</math>の価電子帯上端は<math>Sb\text{-}5s</math>と<math>Te\text{-}5p</math>の強い混成により押し上げられてきた<math>Te\text{-}5p</math>の反結合性軌道から構成されていることが判明した。反結合性軌道による不安定性は<math>AgSbTe_2</math>中に欠陥対<math>2V_{Ag}+Sb_{Ag}</math>を生成し、様々なミューテーション相が生じる。これらのミューテーション相や相境界はフォノン散乱中心となる。また、生成された<math>2V_{Ag}+Sb_{Ag}</math>は<math>AgSbTe_2</math>の内部で集まりやすい傾向にあり、そこで生じる空孔過多の領域は同様にフォノン散乱中心となる。これら2パターンのフォノン散乱のために熱伝導率は減少するが、その際、異なる分圧によって異なるミューテーション相が生じるために、TAGS中では<math>GeTe</math>の濃度に依存した異常性が発生すると推測された。上記の機構から、価電子帯上端が反結合性軌道から成り立つ物質を利用したデザインルールの提案を行った。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (新屋 ひかり)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主査 教授	吉田 博
	副査 教授	多田 博一
	副査 教授	芦田 昌明
	副査 教授	宮坂 博
	副査 教授	田中 秀和

## 論文審査の結果の要旨

熱電材料は廃熱などの温度差を起電力に変換するゼーベック効果、また、オンサーダーの相反定理により、電流を流して冷却を可能にするペルチエ効果などに利用できる。環境調和型機能材料として、実用化が期待されているが、熱電変換効率は低いのが現状である。新屋氏は、 $(\text{GeTe})_x(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}$  などのカルコゲナイト系化合物を対象とし、第一原理計算に立脚した理論解析に基づいて、熱電変換効率を上げるための汎用的な設計指針を導出することを目的として研究を行った。 $(\text{GeTe})_x(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}$  は、結晶構造も不明で、また、混晶時 ( $x=0.80$ ) における熱伝導率の特異な減少が、無次元性能指数を大きくしていることが指摘されていたが、その要因は未解明であった。新屋氏は、第一原理計算により、GeTe相とAgSbTe<sub>2</sub>相に相分離することを発見し、その相境界面によるフォノン散乱が熱伝導率の異常性を引き起こすことを示した。また、AgSbTe<sub>2</sub>相の安定な結晶構造を予測する研究を行い、結晶相におけるAg-Te-Sb直線配置の存在が、結晶を安定化させる機構であることを見出した。これらの構造をもとに、電子構造の解析を行った結果、Sbの5s軌道と強くs-p混成するTeの5p軌道が反結合性軌道として価電子帯のトップを構成し、フラットなバンド構造により大きなゼーベック係数を持つことを明らかにした。さらには、反結合状態が電子に占有されているという不安定で特異な電子構造のため、アクセプターであるAgの原子空孔 ( $V_{\text{Ag}}$ ) の高濃度導入が生じ、これを補償するためドナーであるAg原子を置換したSbの反位置不純物 ( $\text{Sb}_{\text{Ag}}$ ) が生成され、AgSbTe<sub>2</sub>中に欠陥対 [ $2V_{\text{Ag}} + \text{Sb}_{\text{Ag}}$ ] を形成し、様々なミューーション相 (原子空孔秩序相) が生じることを示した。そのため、フォノン散乱を引き起こして、格子熱伝導率の低下に寄与していることを発見した。これらの研究は、新屋氏が独自に発展させ、構築した独創的な機構解明によるマテリアルデザインであり、高効率熱電材料の汎用的な設計指針を与えており、本論文は、第一原理計算に立脚した電子状態と相安定性の理論的解析、および、格子熱伝導率の解析結果の要因が他の因子および無次元性能指数にどのように影響するかを明らかにし、さらには、高効率熱電材料の汎用的な設計指針の導出を行っており、独創的で優れた研究内容であるため、博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。