



Title	First-Principles Studies on Transport Properties of Ag and Cu Chalcogenides for Flexible Thermoelectric Device Applications
Author(s)	Ngoc Nam, Ho
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/89608
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (HONAM NGOC)	
Title	First-Principles Studies on Transport Properties of Ag and Cu Chalcogenides for Flexible Thermoelectric Device Applications (フレキシブル熱電デバイス応用に向けた銀および銅カルコゲナイトの第一原理輸送特性計算)
<p>Abstract of Thesis</p> <p>Since its inception, the development of thermoelectric (TE) technology has made remarkable strides, producing devices that not only have higher TE performance but are also smaller and cheaper. The idea of compact, wearable, and environmentally friendly personal electronic devices that are capable of self-charging has become more feasible in recent years. Accordingly, wearable devices can directly convert the waste heat of the human body or environment into electricity via flexible TE generators. Nevertheless, the development of this technology is strongly dependent on TE material that must have ductility and high TE performance at low-temperature ranges. Studies of traditional TE materials over recent decades have shown that only a few perform well at human body temperatures. Even those that perform well often have disadvantages including heaviness, rigidity, and in particular, a lack of ductility. Recently, an experimental work uncovered the extraordinary ductility of the inorganic semiconductor Ag_2S, potentially paving the way for the development of flexible TE materials. In the dissertation, the electronic structure and transport properties of potential materials belonging to Ag and Cu chalcogenides are theoretically elucidated by using first-principles calculations combined with the Boltzmann transport equation, aiming to understand the properties and then improving their TE performance for flexible TE device applications.</p> <p>In the first topic, the electronic and transport properties of Ag_2S are investigated. For the crystal structure of Ag_2S, we realize that the vdW force contribution significantly affects the stability of the Ag_2S structure due to its layered structure with a zig-zag shape. In addition, the formation of intrinsic defects in the system is also discussed, revealing the effect of interstitial Ag defects on the n-type conductive behavior of Ag_2S. For optimizing the TE properties, the doping of transition metals (Ti, V, Fe, Mn, Cu, Au) is used for tuning the electronic band structure of Ag_2S. However, our results suggest that transition metal doping at Ag-site is not really effective in improving the TE performance of Ag_2S.</p> <p>In the second topic, we tried to improve the TE performance of Ag_2S by substituting Se impurity for S-site. Accordingly, the presence of Se in the system not only reduces the band gap energy but also minimizes the effective mass of the carrier. More importantly, the increased Se concentration in the lattice makes interstitial Ag defects easier to form, contributing to a significant increase in the n-type carrier concentration in the system. Thereby, suggesting the crucial role of Se in improving TE properties of Ag_2S.</p> <p>In the third topic, the electronic and transport properties of Cu_2S are investigated. The sensitivity to the temperature of Cu atoms in the lattice makes them really mobile and disorderly, which is considered a liquidlike behavior. To overcome the complexity of the real structure, we used a theoretical model called an acanthite-like for Cu_2S, which is derived from a similar low-temperature phase of Ag_2S. As a result, the indirect bandgap nature of Cu_2S observed in previous experiment works is confirmed in this work. In addition, the formation of Cu vacancy was also indicated as the main cause of the p-type conductive behavior of the system. Lastly, the use of the electron-phonon scattering approximation allows us to reasonably reproduce transport properties, suggesting that the acanthite-like model is ideally suitable and can be used for TE material design related to the low-temperature phase of Cu_2S.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 (H O N A M N G O C)	
	(職) 氏名
論文審査担当者	主査 准教授 佐藤 和則
	副査 教授 森川 良忠
	副査 教授 吉矢 真人
	副査 講師 寺井 智之

論文審査の結果の要旨

ゼーベック効果により熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電素子は、メンテナンスフリーで廃熱から電力を得られる環境に優しい技術として様々な材料開発の対象となっている。近年では、ウェアラブル電子デバイスの電源としての可能性も検討されており、体温と外気の微小な温度差を利用できる高効率で柔軟性を持った材料の開発が求められている。Ag₂S や Cu₂S などの銀および銅カルコゲナイト化合物は、半導体的な電子特性を持つと同時に延性を示す特異な材料として知られており、フレキシブル熱電材料の候補材料系として研究が進められているが、構造の複雑さから熱電特性についての系統的な理論研究やそれに基づく材料設計の提案は少ない。本論文では、密度汎関数法に基づく電子状態計算とボルツマン理論に基づく輸送特性計算を組み合わせ、熱電材料の重要な物性値であるゼーベック係数、電気伝導度および電子熱伝導度を第一原理から計算する方法を提案している。固体中で電子は様々な要因により散乱され輸送特性に影響を与えるが、ボルツマン理論では散乱の効果は緩和時間パラメータ τ としてまとめられる。本論文では τ を Electron-phonon average approximation (EPA) により計算し、第一原理からの輸送特性計算を可能としている。開発した方法を、銀および銅カルコゲナイト化合物に応用し、以下の知見を得ている。

- (a) Ag₂S の電子状態計算と構造最適化を 9 つの代表的な交換相關エネルギー汎関数を用いて行い、格子定数とバンドギャップエネルギーを同時に再現できる汎関数として SCAN-rVV10 汎関数を選定し、ファンデルワールス相互作用の重要性を指摘している。Ag₂S への遷移金属添加が熱電特性に与える影響を系統的に調べ、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co や Ni 添加ではバンドギャップの狭小化に伴うゼーベック効果の減少により熱電効率が低下するのに対して、ギャップ中に不純物状態を誘起しない Cu や Au の添加では熱電パワーファクターを増大できる可能性があることを指摘している。
- (b) Ag₂S に Se を添加することでキャリア濃度が上昇し熱電性能指数が上昇することが実験的に知られている。本論文では、Se 添加による格子間 Ag の形成エネルギーの低下をキャリア濃度上昇の起源として指摘している。ゼーベック係数、電気伝導度および電子熱伝導度の Se 濃度依存性について実験値と良い一致を得ている。また、EPA による熱電特性計算が十分な信頼性を持っていることを確認している。
- (c) Cu₂S 低温相の結晶構造は実験的に調べられており、単位胞に 144 個の原子を持つ複雑な構造が提案されているが、EPA による輸送特性計算をこのような大きな系に対して必要な物理・数値精度を確保した上で実施することは困難である。本論文では低温相のモデル構造として Acanthite 構造を提案し、全エネルギー計算とフォノン計算による構造安定性の評価に加えて、第一原理 MD シミュレーションを実施し、実験により得られた動径分布関数との比較から、モデル構造の妥当性を検証している。さらに EPA 計算で得られた熱電特性が実験値をよく説明することを確認し、Acanthite 構造が Cu₂S の材料設計に使用可能な簡便なモデル構造であることを指摘している。

以上のように、本論文はボルツマン理論でパラメータとされている緩和時間 τ を EPA により第一原理から決定することで、銀・銅カルコゲナイト系の熱電特性の予測を可能にし、いくつかの有用な材料設計を実施している。フレキシブル熱電材料など高い付加価値を持つ熱電材料の計算機デザインに資する方法論として、学術的にも工学的にも、他に例のない知見を提供している。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。