

審査の結果の要旨

氏名 佐藤 直大

本論文は、擬 1 次元および擬 2 次元物質が、熱電変換材料として高い性能指数を示すことが期待できるとして、具体的な 3 つの物質を提案し、その可能性を示したものである。本論文は 5 章からなる。

第 1 章は、序論であり、研究の背景として、熱電変換が最近注目されている理由、熱電変換の変換効率を決める無次元性能指数 (ZT)、熱電材料に求められる高い ZT 以外の要件について述べている。また、 ZT には温度依存性があることから様々な材料が必要で、計算科学やデータ科学を援用した最近の新しい熱電材料探索の世界的潮流について述べている。続いて、熱電効果、熱電材料の設計指針、擬低次元熱電材料について解説している。特に、擬低次元材料では異方性が大きく、ある方向では電子の有効質量が小さく分散の大きいバンドで電気伝導率を高く、別の方向では有効質量が大きく平坦なバンドで Seebeck 係数を大きくできる (Pudding-mold 型のバンド構造)。このような物質は、熱電材料に一般的な多結晶でも、高い電気伝導率と大きな Seebeck 係数を併せ持つことが可能となるとしている。以上のことから本研究の目的は、擬 1 次元および擬 2 次元物質群から、第一原理計算を援用して有望な候補物質を選び出し、実験的に熱電特性を評価することで、新たな熱電材料の候補を提示することとしている。具体的な候補物質は、Fe-Ge 系非整合チムニーラダー相、トンネル構造を有する硫化物、アームチェア型層状構造を有するテルル化物の 3 つを選択している。

第 2 章は、非整合複合結晶であるチムニーラダー相 FeGe_y の新規 n 型熱電材料としての有望性を既存のチムニーラダー相熱電材料と比較しながら論じている。第一原理バンド計算と輸送特性の計算から n 型において 1 を超える ZT が得られる可能性を示し、多結晶試料を合成し n 型のチムニーラダー相としては最高の $ZT=0.60$ を得ている。(3+1) 次元超空間群による結晶構造解析を行い、Ge が ab 面上で大きく変位変調する乱れた構造を明らかにし、これが低い格子熱伝導率の起源である可能性を指摘した。さらに、Fe サイトの Ru 置換により、熱的安定性の向上と高い ZT を保つことに成功し、ドーパントの固溶限の増加にも成功した。これにより、キャリア密度の最適化によるさらなる性能向上が期待できるとしている。

第 3 章は、硫化物 CuTaS_3 がトンネル構造を有しゲスト原子の充填により”Phonon Glass Electron Crystal”を実現する可能性があるとして、その熱電特性を調べ、さらにトンネル構造へのゲスト原子充填の可否について検討している。第一原理バンド計算と輸送特性の計算から、ゲスト原子を含まない CuTaS_3 が、特に価電子帯において Pudding-mold 型のバンド構造を形成し p 型において 1 を超える ZT を示す可能性を見出した。格子熱伝導率は 373 K 以上で $1.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ に漸近する低い値を示し、 ZT の最大値は 0.12 に留まっているが、キャリア密度の調節や、トンネル構造へのゲスト原子の充填が可能になれば、大きく改善する余地があるとしている。ゲスト原子充填の可能性については、生成エンタルピー計算からアルカリ金属、アルカリ土類金属、ランタノイドは充填可能性があったが、フォノン分散の計算から Sr 充填ではソフトモードが生じて動的には不安定であるとしている。

第 4 章は、極めて高い ZT (単結晶で 2.6) を示す SnSe と類似したアームチェア型の層状構造を有するテルル化物 In_2Te_5 の熱電特性を述べ、その極端に低い格子熱伝導率について第一原理に基づく理論計算と比較しながら論じている。第一原理バンド計算と輸送特性の計算から、価電子帯において Pudding-mold 型のバンド構造を形成し p 型において 1.5 を超える ZT を示す可能性を見出した。ほぼ単相で、配向を含む焼結体の作製に成功し、 ZT の最大値は無置換試料においてはキャリア濃度が低いために 0.01 程度に留まったが、第一原理フォノン計算による格子熱伝導率が低い結晶方位の値と良く一致する極端に低い値 (673 K で $0.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) を見出した。

第 5 章は、結論であり、本研究の総括と今後の展望を述べている。

なお、本論文第 2 章は、大内秀恭、木村薫、等との、第 3 章は、中村駿、木村薫、等との、第 4 章は、飛田一樹、木村薫、等との共同研究であるが、論文提出者が主体となって計算、試料作製、測定および解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上、本論文は、3 つの具体的候補物質を提案し、第一原理計算と実験の両面から、擬 1 次元および擬 2 次元物質が、熱電変換材料として有望であることを示しており、物質科学の発展に寄与するところが大きく、よって博士(科学)の学位を授与できると認める。

以上 1,992 字