

Title	第一原理電子状態計算による新奇硫化物熱電材料のマ テリアルデザインと電子輸送現象の研究
Author(s)	宮田, 全展
Citation	
Issue Date	2017-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/14833
Rights	
Description	Supervisor:小矢野 幹夫, マテリアルサイエンス研究 科, 博士

氏 名	宮田 全展
学 位 の 種 類	博士(マテリアルサイエンス)
学 位 記 番 号	博材第 433 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 29 年 9 月 22 日
論 文 題 目	第一原理電子状態計算による新奇硫化物熱電材料のマテリアルデザインと電子輸送現象の研究
論 文 審 査 委 員	主査 小矢野 幹夫 北陸先端科学技術大学院大学 教授
	下田 達也 同 教授
	水谷 五郎 同 教授
	水田 博 同 教授
	尾崎 泰助 東京大学 教授
	塩見 淳一郎 同 教授

論文の内容の要旨

Industrial waste heat of 60% represents a huge unused but available energy resource worldwide. Notably, thermoelectric (TE) conversion, a technology of mutual conversion between thermal energy and electrical energy from the viewpoint of resolving waste heat recovery difficulties. For example, many tellurides such as Bi_2Te_3 or PbTe are well known as good TE materials for applications. They include tellurium, which is present in smaller amounts in the Earth's crust. In recent times, sulfides are attracting attention as alternatives to tellurides because sulfur is an abundant and cheap group 16 element.

The author has investigated the electronic and thermoelectric properties of high power factor sulfide $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{SbS}$ ($x = 0, 0.10, 0.20$, and 0.40) experimentally and theoretically. For mother phase NiSbS shows a metallic conduction, however, the NiSbS shows large thermopower S of $-27 \mu\text{VK}^{-1}$ at 300 K, indicating that the NiSbS is n-type TE material. The power factor $PF (= S^2 \cdot \rho^{-1})$ for NiSbS is extremely high, $1.9 \text{ mWK}^{-2}\text{m}^{-1}$, at 300 K compared to that of high performance TE sulfide materials such as tetrahedrites or colusites. For the DFT calculation result, the chemical potential μ for NiSbS is located near the peak of PF , which results from the pseudo-gap electronic structure. High PF for NiSbS results from the pseudo-gap electronic structure. The pseudo-gap and the filling control of electron are effective to change TE properties.

The electronic and TE properties of V_4GeS_8 and the substitution system $\text{V}_{4-x}\text{Mn}_x\text{GeS}_8$ ($x = 0.02, 0.05$) was investigated experimentally and theoretically. For the mother phase V_4GeS_8 , the electrical resistivity ρ decreases concomitantly with increasing temperature, and the estimated band gap E_g is $0.20(4) \text{ eV}$. The value S is $330 \mu\text{VK}^{-1}$ at 300 K. The broad maximum of S is around 260 K. These results indicate V_4GeS_8 as a p-type narrow gap semiconductor. For density functional theory (DFT) calculation,

the E_g is expanded from 30 to 165 meV under the rigid band approximation. The calculated S - T curve of V_4GeS_8 reproduces the experimental S - T of V_4GeS_8 , which denotes that the V_4GeS_8 is a p-type narrow gap semiconductor experimentally and theoretically. The calculated ZT_{DFT} is enhanced by the hole doping of V_4GeS_8 at 340 K. For the Mn substitution $V_{4-x}Mn_xGeS_8$ ($x = 0.02, 0.05$), the S decrease, and the temperature of maximum S is shifted to higher temperature region with increasing x . The ZT enhances with increasing x . These results correspond with the calculated S - T and ZT_{DFT} of hole doped V_4GeS_8 , denoting that the hole doping occurs by the substitution of V^{3+} to Mn^{2+} .

The wide gap sulfide $ZnCr_2S_4$ and the substitution system $Zn_{1-x}Ga_xCr_2S_4$ ($x = 0, 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$) was investigated experimentally and theoretically. The experimental $ZnCr_2S_4$ shows a non-conduction as an insulator, which is consistent with the DFT calculation result. For the $Zn_{1-x}Ga_xCr_2S_4$ ($x = 0, 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$), the ρ of decreases with increasing temperature as a semiconductor behavior. The S shows a large negative value, indicating that these samples were a n-type TE materials. The absolute value of S and slope of S decreases with increasing x , denoting that the electron doping was occurred with the Ga substitution. The calculated x dependence of ZT for $ZnCr_2S_4$ shows that the $x \sim 0.2$ is suitable. According to this result, the author succeeded the enhancement of ZT for $ZnCr_2S_4$.

The author performed the electron transport calculation of 809 sulfides using OpenMX and BoltzTraP and handmade programs. The guideline of the material design for the high performance TE materials was established. The suitable condition of the high ZT materials is that thermopower S is between 140 and 170 $\mu V K^{-1}$, or the Lorentz number L is $2.45 \times 10^{-8} V^2 K^{-2}$, or the B factor ($= \frac{S^2}{\rho} / \frac{S^2}{\rho} + \frac{L}{\rho}$) is 0.6. The suitable primitive cell volume is about 3000 bohr³.

Keywords: thermoelectric conversion, sulfides, first-principle calculation, electron transport calculation, 3d transition metal, high-throughput screening

論文審査の結果の要旨

太陽光発電が広く普及した今日、次の再生可能エネルギーの中で注目が集まっているのが熱電変換技術を活用した未利用廃熱の有効利用である。この技術の実用化には、熱電変換デバイスに使用される熱電材料が重要な鍵を握っている。現在実用化されている代表的な熱電材料には $Bi_2(Te,Se)_3$ や $(Bi,Sb)_2Te_3$ があるが、これらは希少元素 Te を含有するため、価格が高いのみならず広く実用化された場合の資源枯渇が問題視されている。Te を含まない環境調和型材料として、硫化物熱電材料が近年注目を集めており、高性能材料の発見が相次いでいる。しかしその材料設計は主として経験的な手法に頼っており、今後効率的な高性能電材料を創製するためには、より第一原理的な物性予測に基づく材料設計を行う必要がある。

本論文は、未だ計算科学を活用した材料探索が行われていない硫化物に対して、実験と第一原理計算の両面から新規硫化物熱電材料の探索を行うとともに、809 種類にもおよぶ大規模な電子

輸係数計算から高性能熱電材料探索の新しい指針を提案するものである。

本研究における電子状態計算には、密度汎関数理論に基づく計算パッケージ OpenMX を使用した。得られた電子状態から電子輸送係数を計算するためには、主に BoltzTraP を使用した。今日の輸送係数計算に標準的に使用されている BoltzTraP は今まで OpenMX では使用出来なかったが、本研究において両者を繋ぐインターフェイスプログラムを開発し、低計算コスト・高精度な電子輸送計算を可能にした。これは今後 OpenMX に標準搭載され汎用的に使用されることが決まっており、本研究の大きな成果の一つと言える。

構築した環境を駆使し、遷移金属硫化物 NiSbS が室温付近で非常に高いパワーファクター (PF) を示す n 型熱電材料であることを実験的に見出し、第一原理電子状態計算と電子輸送計算からその高い PF の起源が化学ポテンシャル μ 近傍の擬ギャップ構造であることを解明するなど、理論・実験の両面から複数の硫化物熱電材料の熱電物性を調査した。さらに、計算された多数の硫化物材料の熱電物性の相関を詳細に検討し、ヴィーデマン・フランツ則が成り立つ場合が最も熱電性能が高いこと、p 型でも n 型でも $|S|=2k_B/e$ 近傍で最も熱電性能指数 ZT が大きくなることを示した。これは、「ヴィーデマン・フランツ則が成り立つ場合は熱電能が大きければ大きいほど ZT が高い」、「 μ 近傍の電子状態密度は急峻なほど高性能熱電材料として有望である」という従来の考え方に替わる、新たな指針を提案する結果である。

以上本論文は、硫化物熱電材料の熱電物性を実験と理論の両面から調査し、(1) 汎用インターフェイスプログラムの構築、(2) 高 PF 熱電材料の発見と発現機構の解明、(3) 複数の硫化物熱電材料の熱電物性の調査、(4) 新しい熱電材料の設計指針を与えるなど卓越した成果を得ており、学術的・科学的に貢献するところが大きい。よって博士 (マテリアルサイエンス) の学位論文として十分価値あるものと認めた。