

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05548

研究課題名(和文) 室温高压合成法によるカルコパイライト型化合物の構造と熱電特性の制御

研究課題名(英文) Control of Structure and Thermoelectric Properties of Chalcopyrite Compounds by using Room-temperature High-pressure Synthesis

研究代表者

小菅 厚子 (KOSUGA, Atsuko)

大阪府立大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30379143

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,260,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題は、世の中に多く捨てられている温度域の廃熱を効率的に回収することができるバルク状熱電材料を開発するための研究である。そのため、この温度域の既存材料である鉛テルルより環境負荷の低いカルコパイライト系熱電材料に着目し、独自に提案した圧力により欠陥を導入する手法である「室温高压処理法」を適用し、熱と電気の輸送特性に与える影響について調べた。

研究成果の概要(英文)：The effect of room-temperature high-pressure (RTHP) treatment on the transport properties, crystal structure, and electronic structure of chalcopyrite compounds were investigated. The thermal conductivity of RTHP-treated chalcopyrite compounds is greatly reduced, which is attributed to the point defects, stacking faults, and increased grain boundaries. These defects also decrease the carrier mobility and increase the carrier concentration, resulting in lowering the electrical conductivity and Seebeck coefficient. RTHP-treated chalcopyrite compounds contains microstrains, which partially arises from a series of disorder at the cation site with a variety of degrees and geometries. Such disorder can be induced as a metastable structure by the RTHP-treatment. Electronic structure calculations clarify that such disorder at the cation site changes orbitals hybridization, which can partially explain the experimentally observed transport properties of RTHP-treated samples.

研究分野：エネルギー材料工学

キーワード：熱電材料 カルコパイライト 熱的特性 電気的特性 第一原理計算

### 1. 研究開始当初の背景

熱電発電技術とは、希薄に分散した低品位の廃熱を、高品位の電気に変換する技術である。世の中に存在する低品位の未利用廃熱で絶対量が多い温度域は、室温から 200 程度であり [T. Shindo et al., Toshiba review 63 (2), 7 (2008)], 地下鉄や変電所などに存在する。また、工場炉や自動車からの廃熱 (200~500 程度) も、廃熱回収が進みつつあるが、まだ十分でない。これらを回収するために、広範囲の温度域の熱を電気へ高効率に変換する熱電モジュールが期待されている。この実現のためには、室温域 (室温~200 程度) と中温域 (200~500 程度) で高い熱電特性を示す材料を開発し、これらをカスケード状に組み合わせてモジュール化することが実質的な解決となる。既存熱電材料としては、室温域ではビスマステルル系化合物、中温域では鉛テルル系化合物等が実用化の目安となる高い性能を示す。しかし、ビスマスや鉛等の希少・毒性元素を含む事が産業化の障壁となっている。したがって、環境負荷の低い元素からなる新しい熱電材料の開発が早急に求められる。

### 2. 研究の目的

カルコパイライト型化合物のうち、テルライド系化合物は鉛テルルにかわる中温域で有望な熱電材料、またサルファイド系化合物もビスマステルライドにかわる室温域で有望な熱電材料と期待されている。テルライド化合物に着目すると、この化合物は優れた電気的特性を示す一方、熱電材料として好ましくない高い熱伝導率をもつ。つまり、テルライド系カルコパイライト型化合物の熱伝導率を低減できれば、環境負荷の低い構成元素で既存材料を凌駕する性能を発現させることが可能と見込まれる。申請者のごく最近、カルコパイライト型化合物に「室温高圧処理法」という独自の合成手法を適用することで、熱を運ぶ媒体であるフォノンを散乱する構造 (欠陥や界面) をマルチスケールで導入し、熱伝導率を大幅に低減させることに成功した [A. Kosuga et al., Inorg. Chem. 53, 6844 (2015)]. しかしながら、この手法によりどのような構造がどのようなメカニズムで形成され、特に電気的特性にどのような影響を与えるかは未だわかっていない。そこで本研究では、室温と中温域で高性能を示すカルコパイライト型化合物に、室温高圧処理法を用いて、フォノン散乱源 (欠陥や界面) を導入し、合成条件が構造・熱・電気的特性に与える影響を総合的に解明することを目的とした。本報告書では、特にテルライド系材料の  $\text{CuGaTe}_2$  について調べた結果を特に詳細に報告する。

### 3. 研究の方法

多結晶粉末の  $\text{CuGaTe}_2$  は、単体元素を真

空封入しアニール処理したインゴットを、粉末化することにより得た。この粉末をコールドプレスしペレット状にし、 $\text{MgO}$  圧媒体に入れ、6, 12 GPa の圧力下で室温にてバルク化した試料を作製した。これらの名前を CGT-6, CGT-12 とする。また、比較用とし、熱電材料の焼結体を作製する手法としてよく知られているホットプレスで作製した試料も用意した。この試料を CGT-hp とする。これらの構造を粉末 X 線回折により同定し、電気的及び熱的特性を実験的に評価した。また、実験的に得られた形成相の形成エネルギーや電子状態を第一原理計算により予測した。

### 4. 研究成果

図 1 (a) より、CGT-6, 12 の熱伝導率が CGT-hp と比較して大幅に減少している事がわかる。Debye-Callaway モデルでフィットする事で、熱伝導率の低減に点欠陥の寄与が大きい事が明らかになった。また、電気伝導率・ゼー

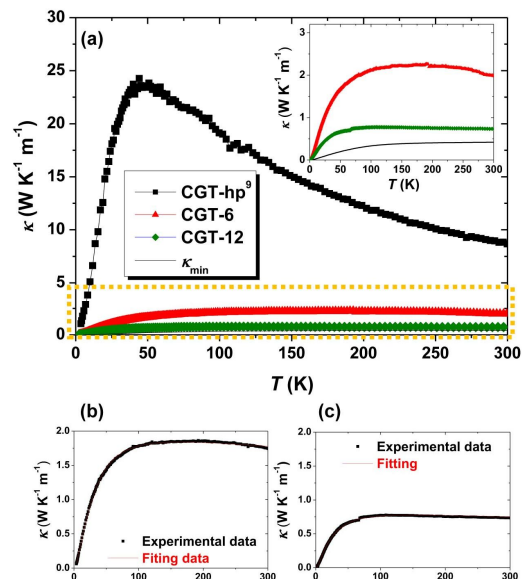


図 1 . (a) 熱伝導率の温度依存性、(b) CGT-6 と (c) CGT-12 の熱伝導率の実験値と Debye-Callaway によるフィッティングの比較

ベック係数・移動度・キャリア濃度も、圧力処理により大きな変化を示した。具体的には、圧力処理をした程、また圧力処理の圧力が大きい程、電気抵抗率、キャリア濃度は増大し、ゼーベック係数、移動度は減少した。

カルコパイライト構造は、 $\text{Cu}_2\text{Ga}_2$  四面体の中心に Te が配位したクラスターを有している。この構造中では、Cu サイト-Te サイトと Ga サイト-Te サイトの結合間距離が異なる。ところが、圧力処理により、この二種類のサイト間距離が平均化されるような傾向をもつことがわかった (図 2)。この結果より、圧力処理により、Cu と Ga の入替りが起こり、これにより電子・熱輸送特性が大きな影響を受けている事が推測される。次に、この Cu と Ga の入替り構造の中でも、どのような構

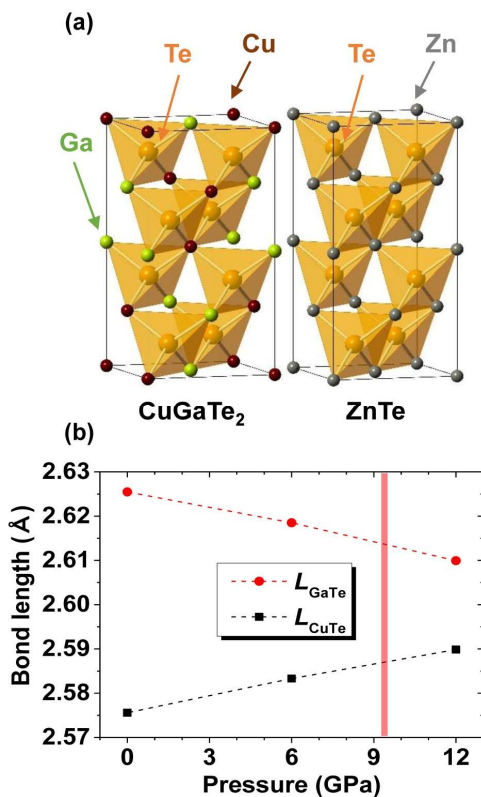


図2 . (a)CuGaTe<sub>2</sub>と ZnTe の結晶構造 . (b) Cu サイトと Te サイト、 Ga サイトと Te サイトの結合距離の圧力処理依存性

造のものができているかを第一原理計算により予測した。構造として、Te を中心とした四面体を形成するカチオンの組み合わせ、(CuTe)<sub>p</sub>(GaTe)<sub>q</sub> の周期 *p*、積層方向により計 7 種類の構造を想定した。その結果、どの構造もエネルギー的にカルコパイライト構造より高く高圧相ではないことがわかった。しかしながら、カルコパイライト構造との形成エネルギーの差は CuGaTe<sub>2</sub> 原子あたり 28-540

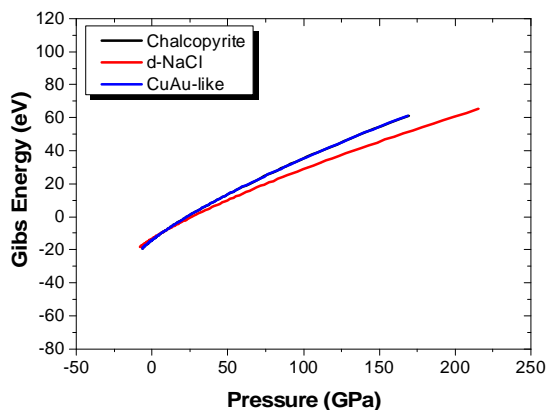


図3 . 化学式 CuGaTe<sub>2</sub> を持つカルコパイライト構造と、文献で報告されているカルコパイライト構造の高圧相 (d-NaCl) と CuAu-like 構造のギブスフリーエネルギーの圧力依存性

meV であり、形成エネルギー差の小さな構造は、準安定相として形成されることが示唆される結果を得た。例えば、室温での形成エネルギー差が 28 meV の CuAu-like 構造では、計算範囲のどの圧力でも、カルコパイライト構造より、大きなギブスフリーエネルギーを持つことより、高圧相でないことがわかる(図3)。それに対し、過去の実験結果でカルコパイライト構造の高圧相とされている d-NaCl 構造では、7.5 GPa 以上の圧力で、カルコパイライト構造より小さいエネルギーを持つことがわかる。この圧力はカルコパイライト構造の高圧相が出現するとされている実験的に得られた過去の文献値の 9.4 GPa とよい一致を示していることから、計算でも d-NaCl 構造の高圧下での出現予測ができています。したがって、今回得られた Cu と Ga の入替り構造の一つである CuAu-like 構造も、準安定構造である可能性が高い。

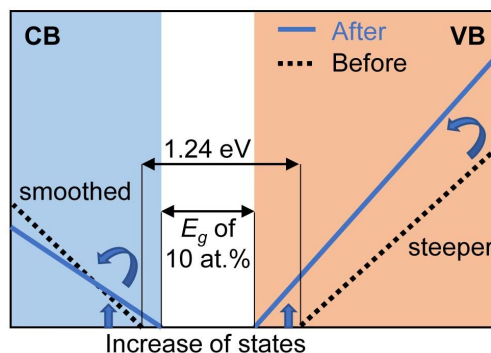


図4 . 室温高圧処理により、実際の試料で起こっている変化の模式図

さらに、試料に導入されると予測されるカチオンディスオーダー構造を含む CuGaTe<sub>2</sub> のバンド構造を第一原理計算により予測した。その結果から、室温高圧処理により、実際の試料で起こっている価電子帯 (VB) と伝導帯 (CB) の変化を模式図で表したものが図4になる。具体的には、バンドギャップは、過去に報告されている CuGaTe<sub>2</sub> のカルコパイライト構造が 1.24 eV であるので、その値で図示しているが、室温高圧処理により、バンドギャップが縮む。VB のフェルミエネルギー付近の状態は増え、状態密度はより急峻に増加する。これらの変化は、実験的に得られた電子輸送特性と一致していることから、実験結果を上手く模擬できる計算結果が得られたといえる。また、本研究で行なった実験及び計算を通して、室温高圧処理により形成された構造・熱及び電子輸送特性の総合的な理解を得る事ができた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計9件)

“High-temperature formation phases and crystal structure of hot-pressed thermoelectric compounds with chalcopyrite-type structure”, (mini-review) Atsuko Kosuga\*, Yosuke Fujii, and Akito Horie *Rare Metals*, 37(4), 360-368 (2018). 査読有

DOI: 10.1007/s12598-018-1031-0

“High-temperature formation phases and crystal structure of hot-pressed thermoelectric CuGaTe<sub>2</sub> with chalcopyrite-type structure”, Yosuke Fujii\* and Atsuko Kosuga\*, *J. Electron. Mater.* 47(6), 3105-3112 (2018). 査読有

DOI: 10.1007/s11664-017-5929-3

“Effect of the crystal structure on the electronic structure and electrical properties of thermoelectric GeSb<sub>6</sub>Te<sub>10</sub> prepared by hot pressing”, Wanatchaporn Namhongsa, Tatsuro Omoto, Yosuke Fujii, Tosawat Seetawan, and Atsuko Kosuga\*, *Scripta Mater.* 133, 96-100 (2017). 査読有

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.02.013>

“Role of nanoscale precipitates for enhancement of thermoelectric properties of heavily P-doped Si-Ge alloys”, Aikebaier Yusufu\*, Ken Kurosaki\*, Yoshinobu Miyazaki, Manabu Ishimaru, Atsuko Kosuga\*, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka, *Mater. Trans.* 57(7), 1070-1075 (2016). 査読有

DOI: <http://doi.org/10.2320/matertrans.E-M2016805>

“Formation Phases and Electrical Properties of Ge-Bi-Te Compounds with Homologous Structures”, Tatsuro Omoto, Hiroki Kanaya, Hiroki Ishibashi, Yoshiki Kubota, Kouichi Kifune, and Atsuko Kosuga\*, *J. Electron. Mater.* 45(3), 1478-1483 (2016). (Special Issue: 2015 International Conference on Thermoelectrics), 査読有

DOI: 10.1007/s11664-015-4083-z

「ホモロガス構造を有する Ge-Sb-Te 系化合物の結晶構造と熱電特性」 小菅厚子\*, 石橋広記, 久保田佳基, 木舩弘一、金属学会和文論文誌、79 巻 11 号 562-568 ページ (2015).

(特集号「熱電材料開発研究の新展開～新しい解析技術と新材料～」)に掲載。査読有

DOI: <http://doi.org/10.2320/jinstmet.JA201506>

“High-temperature Thermoelectric Properties and Thermal Stability in Air of Copper Zinc Tin Sulfide for the P-type Leg of Thermoelectric Devices”, Atsuko Kosuga\*, Mie Matsuzawa, Akito Horie, Tatsuro Ohmoto, and Ryoji Funahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54, 0618011-0618016, (2015). 査読有

DOI: 10.7567/JJAP.54.061801

“A high performance photothermal film with spherical shell-type metallic nanocomposites for solar thermoelectric conversion”, Atsuko Kosuga\*, Yasuyuki Yamamoto, Moe Miyai, Mie Matsuzawa, Yushi Nishimura, Shimpei, Hidaka, Kohei Yamamoto, Shin Tanaka, Yojiro Yamamoto, Shiho Tokonami, and Takuya Iida\*, *Nanoscale* 7, 7580-7584, (2015). 査読有

DOI: 10.1039/c5nr00943j

“Crystal structure, microstructure, and thermoelectric properties of GeSb<sub>6</sub>Te<sub>10</sub> prepared by spark plasma sintering” Atsuko Kosuga\*, Kazuki Nakai, Mie Matsuzawa, Yousuke Fujii, Ryoji Funahashi, Takuya Tachizawa, Yoshiki Kubota, and Kouichi Kifune *J. Alloys Compd.* 618, 463-468, (2015). 査読有

DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.08.183

〔学会発表〕(計33件；主要な発表抜粋)

「カルコパイライト熱電材料の結晶構造と形成相の詳細解析」藤井洋輔、小菅厚子 第64回応用物理学会春季学術講演会、2017年3月14日(火)－17日(金)(於：パシフィコ横浜)

「室温高圧処理を行った欠陥含有 CuGaTe<sub>2</sub> の構造と熱電特性解析」藤井洋輔、船島洋紀、吉田博、山田幾也、小菅厚子、第 13 回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2016)、2016 年 9 月 5 日 (月) - 7 日 (水) (於：東京理科大学葛飾キャンパス)

「室温高圧処理を行った欠陥含有 CuGaTe<sub>2</sub> の構造と熱電特性の解析」藤井洋輔、船島洋紀、吉田博、山田幾也、小菅厚子、日本金属学会 2016 年秋期 (第 159 回) 講演大会、2016 年 9 月 21 日 (水) - 23 日 (金) (於：大阪大学 豊中キャンパス)

“Structure and thermoelectric transport analysis of defect containing CuGaTe<sub>2</sub> prepared by room-temperature high-pressure synthesis”  
Yosuke Fujii, Hiroki Funashima, Hiroshi Yoshida-Katayama, Ikuya Yamada, Atsuko Kosuga, The 35<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics (ICT2016), Wanda Reign Hotel Wuhan, Wuhan, China, May 29 (Sun)-June 2 (Thu), 2016

「Cu含有カルコパイライト化合物の作製方法と結晶構造及び熱電特性の関係」藤井洋輔、小菅厚子、第十二回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2014)、2015年9月7日(月)―8日(火)、(於：九州大学筑紫地区総合研究棟)

「AgGaTe<sub>2</sub> カルコパイライト構造化合物の高温安定性」堀江晃斗、小菅厚子、第十二回日本熱電学会学術講演会(TSJ2014)、2015年9月7日(月)―8日(火)、(於：九州大学筑紫地区総合研究棟)

「Cu<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>GaTe<sub>2</sub> 固溶体の室温高圧処理による構造と熱電特性への影響」藤井洋輔、山田幾也、小菅厚子、日本金属学会 2015 年春季 (第 156 回) 講演大会、2015 年 3 月 18 日 (水) - 20 日 (金) (於：東京大学駒場 I キャンパス)

“Analysis of thermoelectric transport of CuGaTe<sub>2</sub> prepared by room-temperature high-pressure synthesis: experimental and

theoretical study”, Yosuke Fujii, Shyu Miyaue, Hiroki Funashima, Hiroshi Katayama-Yoshida, Ikuya Yamada, Atsuko Kosuga, The 34<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics (ICT2015), International Congress Center Dresden, Dresden, Germany, June 28(Sun)-July 2 (Thu), 2015.

【その他】  
ホームページ等  
<http://www.p.s.osakafu-u.ac.jp/~a-kosuga/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小菅 厚子 (Kosuga Atsuko)  
大阪府立大学・大学院理学系研究科・物理学専攻・熱電物性グループ 准教授  
研究者番号：30379143

### (2) 研究分担者 なし

### (3) 連携研究者 なし

### (4) 研究協力者 なし