

氏名・本籍	藤原良輔（兵庫県）
学位の種類	博士（理工学）
報告番号	甲第132号
学位授与の日付	令和6年3月31日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当者
論文題目	電荷補償反応を利用したカルコゲナイド系化合物半導体 ナノ結晶の化学合成および熱電バルク材料のナノ構造化
審査委員	(主査) 教授 赤松謙祐 (副査) 教授 中野修一 (副査) 准教授 鶴岡孝章

### 論文内容の要旨

熱エネルギーと電気エネルギーを相互変換可能な熱電材料は、未利用熱エネルギーの有効活用に向け盛んに研究が行われている。高性能熱電材料には、高い電気伝導率と低い熱伝導率の両立が必要不可欠である。近年この課題の解決に向けた戦略として材料のナノ構造化が進められている。現行の熱電材料作製手法は大別して物理的手法と化学的手法があるが、物理的手法では材料をナノメートルスケールで微細化することは困難であり、化学的手法では、合成時に使用する有機配位子が材料中に混入することによる電気伝導率の低下が問題となっている。そこで本研究では、有機配位子フリーでのナノ結晶熱電材料の合成手法の開発に向け、電荷補償反応を利用した新たな合成系の確立を行った。また、得られたナノ結晶を焼結することにより高純度のナノ構造化熱電材料を形成した。ターゲット材料には、約 300 K で優れた熱電変換特性を示すとして知られている  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  を選択し、さらに、他のカルコゲナイド系熱電材料として、 $\text{SnTe}$  の合成に本手法を展開した。

$\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$  と  $\text{Te}^{2-}$  を 2 : 3 の比率で反応させたところ、粒径が 10 nm 以下の  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  ナノ結晶を得ることに成功した。本合成プロセスの反応速度が極めて速いことに加え、室温条件下で合成したことにより結晶成長を抑制できたと考えられる。また、 $\text{Bi}^{3+}$  と  $\text{Sb}^{3+}$  の仕込み比により得られる試料中の Bi と Sb の含有率を制御することが可能であった。焼結過程において高压化で結晶を成長させることにより、材料の結晶内部に高密度転位を導入することに成功し、ナノ構造化材料が得られた。高密度転位を有する本材料は低い格子熱伝導率を示し、さらに、配位子が含まれていないことにより、高いキャリア移動度を維持し、高い電気伝導率を示すとともに、熱電性能は従来合成法の溶融法で形成された同一材料と比較して約 40% 向上した。

本合成法を SnTe のナノ結晶の合成に応用した結果、直径約 200 nm のナノ結晶からなる高密度粒界含有バルク材料の形成に成功し、SnTe においても格子熱伝導率の大幅な低減に成功した。

本研究の合成手法は、配位子フリーにてナノ結晶の合成を可能とする、電荷補償反応に基づいた新規の化学的合成法であり、これまでに報告されてきた物理的手法や、熱電材料を構成する金属元素のカチオンを同時に還元する従来の化学的手法とは大きく異なる。また、種々のカルコゲナイド系熱電材料に対応可能なアプローチであり、容易にバルク材料のナノ構造化が可能であることから、高性能熱電材料の作製において有用な手段として期待できる。

## 審査結果の要旨

Bi-Te 等のカルコゲナイド系熱電変換材料の前駆体となるナノ結晶を合成する新規手法として、イオンを出発原料とする高速沈殿反応系を構築した。反応系として、Te をアニオンとして含む水溶液と、Bi (および他のドーパされる金属) をカチオンとして含む水溶液を用い、これを圧送混合することで極めて大きい反応速度を達成し、有機配位子を用いずにシングルナノメートルサイズのナノ結晶前駆体を合成することに成功した。電荷補償に基づく本沈殿反応は、物質形成反応過程における化学ポテンシャル勾配が従来の還元反応に比べて小さく、反応時間の大幅な短縮を可能とし、材料製造コストの低減に貢献するものである。また、本反応で得られたナノ結晶は、熔融法では困難であった、焼結バルク体へのフォノン散乱ノードの導入に適した前駆体であり、得られたバルク体中の結晶子には高密度の欠陥が導入されており、本手法は高圧下でのナノサイズ結晶成長プロセスにおける新しい構造制御技術として期待できる。さらに、従来の熔融法により作製された材料に比べ、本手法で得られた焼結バルク体は、欠陥導入により格子熱伝導率が大幅に低減しており、その結果実用化されている現行材料の約 1.5 倍の熱電変換性能指数を示した。加えて、本手法が他のカルコゲナイド系材料 (SnTe、PbTe 等) へ適用可能な汎用的手法であることも示した。

以上の成果は、高い性能指数を示す熱電変換材料合成への適用が期待されるのみならず、ナノ構造材料創出のための新しい設計指針を提供するものであり、学術的にも重要な知見を示した。さらに本研究は、材料の高い性能指数と低い製造コストを両立するものとして産業界からも注目されており、社会的にも意義深い。これらの研究成果は、国際学術誌 3 編に第一著者として掲載され、国内学会においても多く発表されており、国内外で高い評価を受けている。

令和 6 年 1 月 26 日、本学の学位規程に従い公開講演会を行い、本論文に関する説明と質疑応答を行った。申請者の説明はきわめて明快であり、応答内容も十分満足できるものであった。

以上により審査委員は本論文提出者 (藤原良輔) の博士論文の審査、試験及び学力の認定を行った結果、本論文提出者が博士 (理工学) の学位を授与せられるに充分なる資格をもつものであると認める。