

国際会議出張報告 (ドイツ)
CRDS フェロー 佐藤勝昭

ICTMC20(第 20 回三元及び多元化合物国際会議)

標記会議が、2016 年 9 月 6 日-9 日にドイツ連邦ザクセン=アンハルト州のハレ(Halle)にある Leopoldina (National Academy of Science の建物)で開催された。

ICTMC シリーズの国際会議は 1974 年以来 2-3 年に 1 回継続して開催されている多元化合物に関する国際会議である。報告者は、東京で開かれた第 4 回会議(1980)以来、1982:Cagliari (Italy), 1984:Caracas (Venezuela), 1986:Snowmas (US), 1996:Kishinev (Moldova), 1993:Yokohama (Japan),1995:Stuttgart (Germany),1997:Salford (UK), 2000:Hsinchu (Taiwan), 2002:Paris (France), 2004:Denver (USA), 2006:Kyoto (Japan), 2008: Berlin (Germany), 2010:Baku(Azerbaijan), 2012:Salzburg (Austria), 2014: Niigata(Japan),のすべての会議に参加し、1993 年の横浜では実行委員長を務めた。私はこの会議シリーズの国際諮問委員となっている。



ICTMC シリーズの 20 回目となるこの会議は、当地 Martin-Luther 大学の Roland Scheer 教授が委員長となって開催された。今回は、オランダフロニンゲンからの移動のため初日(9/6)の午後後半のセッションからの参加となった。

この会議のもともとのテーマは、カルコパイライト型の三元化合物の非線形光学への応用や太陽電池への応用に結びつく基礎研究が中心であったが、その後、その時々トピックスとして磁性半導体や高温超伝導体も加え続けてきた。

今回の会議の主なトピックスは、

1. 物質関係のトピックス (多元化合物バルクおよび薄膜の成長と評価、多元系新材料の作製、計算機による材料設計と機能モデリング)、
 2. 物質応用のトピックス (光起電力、光電効果、熱電効果、光触媒、発光および光操作、スピントロニクス、マルチフェロイクス、超伝導、エネルギー蓄積)
 3. 今回の特別セッション「強誘電体の光起電力効果」
- である。

参加者は約 200 名、発表論文数は 167 件であった。

太陽光発電材料としては CIGS 系、CTZS 系、有機無機ハイブリッドペロブスカイト系が議論された。

CIGS についてはドイツ ZSW における 22.6% を受けて、高効率化へのアプローチが議論された。希少元素を使わないということで CTS や CTZS 系が研究されているが、現在のところ 10% 程度にとどまっている。

Scheer 委員長は ICTMC を単なる太陽電池材料の会議にしないよう、以下に掲げるように、強誘電体、トポロジカル物質、相変化物質、熱電材料、超伝導材料などの研究者を招待講演にするなどのプログラム編成上の工夫をしていた。

招待講演の題目は下記の通りである。

カルコパイライト

Petrov (Max Planck) カルコパイライト結晶の新しい非線形光学応用

Isaenko (Novosibirsk) 多元カルコゲナイド非線形結晶

Chantana (Ritsumeikan Univ) Correlation Coefficient で解析した $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ の表面近傍の組成の重要性

ケステライト

Giraldo (IREC) ケステライト太陽電池：デバイス性能向上のための Ge-導入戦略

Liu (Central South Univ) 分子インクを用いたケステライトとカルコパイライトの作製とドーピング

新カルコゲン化物

Wada (Ryukoku Univ) CuSbS_2 , CuSbSe_2 and $\text{CuSb}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 固溶体の結晶性・光学特性・電子構造

Zakutayev (NREL) Cu_2SnS_3 および関連する三元カルコゲン化銅

Brammertz (IMEC) 薄膜太陽電池のための Cu, Zn, Sn, Si 系三元及び四元カルコゲン化物

有機無機ハイブリッドペロブスカイト

Johnson (Oxford) 太陽電池用ハロゲン化金属ペロブスカイト材料の最近の動向

Goldschmidt (Fraunhofer) 高効率ペロブスカイト/シリコン・タンデム太陽電池

Sun (Rensselaer Polytech.) カルコゲナイド系ペロブスカイト：イオン性半導体の太陽光発電応用

強誘電光起電力

Fridkin (RAS) 中心対称のない結晶におけるバルク光起電力：ナノスケールのチタン酸バリウム

Rappe (Univ Pennsylvania) ロバストで高効率な太陽光ハーベスティングのための極性酸化物のバルク光起電力

Yang (Univ Warwick) 強誘電体の光電効果研究のための操作プローブツール

Nakashima (Univ Hyogo) マルチフェロイック BiFeO_3 におけるバルク光起電力効果

Seidel (UNSW) ナノスケール機能要素としてのトポロジカル構造：マルチフェロイック酸化物のドメインウォール

Meiyer (Norwegian Univ of S&T) マルチフェロイック物質における機能性ドメインウォール

Spanier (Drexel Univ) 半導性バルク強誘電光起電力材料

超伝導体

Usui (Osaka Univ) 1111 鉄系超伝導体の等価数ドーピングに対する T_c の非単調変化の起源

Keimer (Max Planck) 銅プニクタイト超伝導

相変化材料

Cheng (Macronics) 相変化材料・相変化メモリー概論

Wittig (Aachen) 新規相変化材料の設計：化学量論と乱れの役割

熱電材料

Chmielowski (IMRA) ハイスループット第一原理計算による新熱電材料の加速度的発見と実験検証理論

Felser (Max Planck, Dresden) nontrivial topology をもつ tunable 材料としてのホイスラー化合物

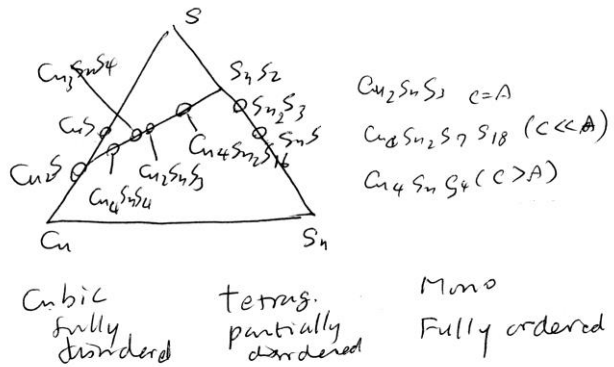
Hautier (KUL) 干し草の束から針を見つける：材料探索のハイスループット計算化学アプローチ

以下では、私が注目したいいくつかの講演を私のメモに基づいて紹介しておく

1. NREL の A. Zakutayev 氏は、希少元素を使



わない Cu_2SnS_3 の変換効率が 3-6% 低い原因が欠陥と原子秩序にあると考え、コンビナトリアル法で組成比・基板温度に勾配を付けてさまざまな試



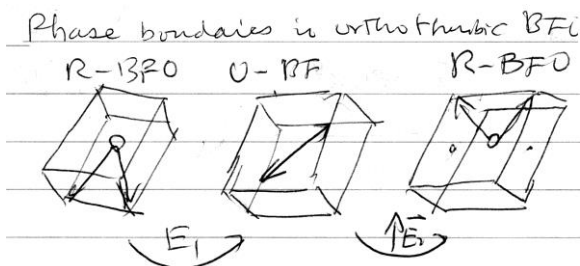
料を作製し Ar 雰囲気アニールし XRD、THz 反射分光で評価した。広い組成範囲で相は安定であった。As-depo 試料は原子秩序を失っているが、アニールによって秩序が形成され単斜晶系になること、キャリア（ホール）濃度を適正な値にするには S-poor, Cu-poor condition にしなければならないことなどを述べた。

2. UNSW の Jan Seidel 氏は "Topological structures as nanoscale functional elements: The case of domain walls in multiferroic oxides" という講演において、強誘電体のドメインウォールに着目し、そこでは対称性の破れがあり、トポロジカル欠陥が形成されているとして、 BiFeO_3 に見られる誘電分域壁および Rhombohedral-Orthorhombic 相境界での伝導パスや大きな Photovoltaic effect をトポロジーとして論じている。十倉先生のスキルミオンも含め、マルチフェロイック物質でのトポロジーがいろんなところに現れている。

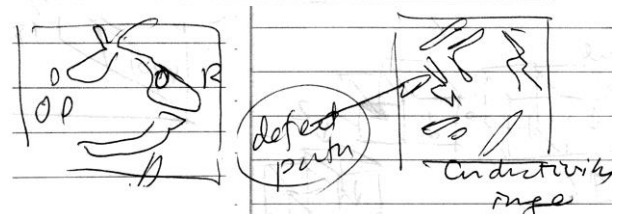


J. Seidel

Seidel 氏は、Springer から "Topological Structures in Ferroic Materials: Domain Walls, Vortices and Skyrmions" を出しており、強誘電体のトポロジーも重要だと感じた。



Conductive R-O boundaries

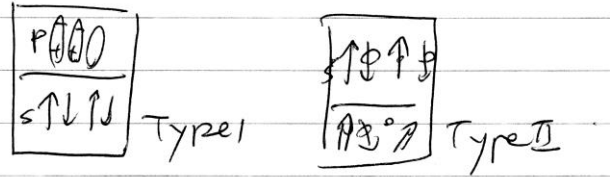


3. C.Felser (Max Planck, Dresden)氏は、"Heusler compounds: Tunable materials with nontrivial topologies"という招待講演の中で Heusler Compound の中に、tunable topological insulators が存在するといっており、quantized anomalous Hall Effect や topological superconductors につながると主張している。

4. D. Meier (Norwegian Univ)は、"Functional domain walls in multiferroics"と題した招待講演を



行った。磁性と強誘電性の共存するマルチフェロイック物質には、M と E は結合していない Type I とスピン駆動の強誘電性が存在する

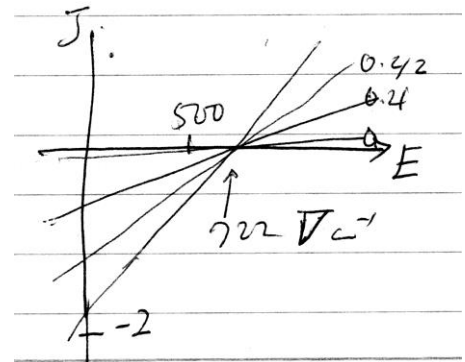


Type II があるとして、その機能性に言及した。Type 1 の ErMnO_3 においては、分域境界での圧電応答、磁気共鳴画像からは分域境界で uncompensated Er による磁性が見られること、電荷秩序強誘電体 LuFeO_3 は高密度の荷電分域壁が見られるが、磁気像とは結合していない。一方、Type II の TbMnO_3 では磁場誘起の分極回転が見られ、強誘電性と磁性が結合しており、新奇的な機能性が期待できる。

5. M.Rappe (Univ Pennsylvania)氏は、"The bulk photovoltaic effect in polar oxides for robust and efficient solar energy harvesting"と題した講演の中で、光照射下の強誘電性バルク結晶の J-E 直線が $E=722 \text{ V/cm}$ という大きなゼロ切片を持つことに着目、半導体 PV が Shockley-Quaiser Limit を超える可能性に言及した。



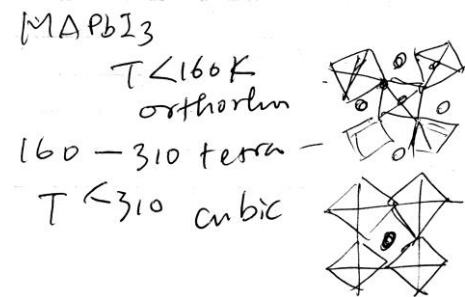
と題した講演の中で、光照射下の強誘電性バルク結晶の J-E 直線が $E=722 \text{ V/cm}$ という大きなゼロ切片を持つことに着目、半導体 PV が Shockley-Quaiser Limit を超える可能性に言及した。



6. M.B.Johnson (Univ Oxford)は、"Metal Halide Perovskite Materials for Photovoltaics: Recent Trends"と題した招待講演で、有機無機ハイブリッドペロブスカイトの特徴、研究の現状と展望を述べた。研究のステージは、第1段階(2009年、液体電解質を用いた色素増感構造で変換効率 3.89%)、第2段階(2012年、メゾポーラスアルミナ使用の



特徴、研究の現状と展望を述べた。研究のステージは、第1段階(2009年、液体電解質を用いた色素増感構造で変換効率 3.89%)、第2段階(2012年、メゾポーラスアルミナ使用の



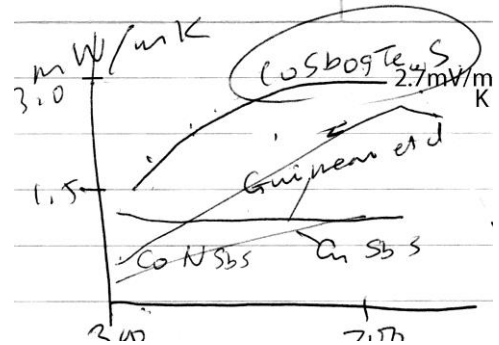
"meso-superstructured solar cell"で 10.9%)、第3段階(2013年、プレーナヘテロジャンクションで 15.4%)と進展し、現在最高の変換効率は 22%を超えている。ハイブリッドペロブスカイトの応用としては、(1) 太陽電池(Low cost かは?)、(2) 光検出器、(3) 発光デバイス(レーザー発振もしている)などを概説した。今後の方向性として、薄膜の品質(結晶性)の改善、安定性の改善、タンデム太陽電池の高効率化、電流注入レーザー発振、強誘電バルク PV などあげた。私は、ペロブスカイトのレーザーを含め発光デバイスについては、全く知らなかったもので、新鮮であった。

7. R. Chmielowski (IMRA, France)は、” Accelerated discovery of new thermoelectric materials by



high throughput ab-initio computations and experimental validation”と題した招待講演で、熱電材料の Material Informatics による探索と設計について話した。はじめに、Gross energy の 27.7%は熱として捨てられているとして熱電変換の重要性を強調した。次いで、マテリアルデザインにおける計算科学およびデータベースに基づくデータマイニングの重要性を述べ、Computational Material Screening に基づく熱電材料の探索の意味づけを行った。周期表の元素のうち希少元素・毒性元素を除く金属の三元硫化物は、

Pearson database に 761, 他のデータベースに 327 の合計 1088 ある。このうち 503 は金属伝導性であるから、熱電材料としての対象は 588 ある。これらの物質群の第一原理バンド計算およびそれに基づく物性値の推測は 100 万を超える膨大な数に上る。このうち最も有望な n 型材料は CoSbS で、計算の結果、p 型補償する欠陥は存在しないので、n-ドーピングが可能であるとわかった。ゼーベック係数の計算結果、CoSb_{0.9}Te_{0.1S} で 2.7mV/m・K という大きな値が予想される。



終わりに

2 日目に行われた banquet の席上で次回 ICTMC21 は, Zakutayev の提案により NREL 主導で米国 Denver で行われることになったことが発表された。

Halle は、ドイツの古い町では唯一繊細を受けなかったため、旧市街の道路は曲がりくねり、石造りの建物が軒を連ね、中心地のマルクト広場には教会の塔がそびえる美しい町である。2 日目午後の Excursion では、ガイドが、Moritzburg(美術館)、Martin-Luther 大学、Dom zu Halle、Haendelhaus などを歩いて案内してくれた。街並みのスケッチを添える。



