



Title	Thermoelectric properties of InSb- and CoSb_3-based compounds
Author(s)	Kim, Donghun
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/26171
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

[題名] Thermoelectric properties of InSb- and CoSb₃-based compounds
(InSb及びCoSb₃基化合物の熱電特性)

学位申請者 金 東勲 (DONGHUN KIM)

In this thesis, the thermoelectric (TE) properties of InSb- and CoSb₃-based compounds were studied, with the goal of developing high performance TE materials. This thesis is composed of five chapters. In the first chapter, the basic science, engineering, and theory of TEs were explained. InSb and CoSb₃ are candidates of high-performance TE materials owing to their high mobility and semiconductor behavior. However, these compounds have high thermal conductivity (κ), so the TE figure of merit (ZT) is not so high. To enhance the ZT , the author tried to reduce the κ of InSb and CoSb₃. In the second chapter, the experimental details of the characterizations method for TE research were explained.

In the third chapter, the author tried to reduce the κ of InSb by the isoelectronic and isostructural solid solution of InSb. The TE properties of InSb-Zn_xSb₂ (X = Si, Ge, Sn, or Pb) and InSb-In_xTe (X = Si, Ge, or Sn) solid solutions were studied. The InSb-Zn_xSb₂ (X = Si, Ge, Sn, or Pb) solid solutions were identified having the zincblende structure. The InSb-Zn_xSb₂ system exhibited a *p*-type and metallic behavior, unlike InSb typically shows *n*-type and semiconductor behavior. In this system, the Zn doping could reduce the κ of InSb owing to effective point-defect phonon scattering. In view of the possibility of cross-substitution in the anionic sub-lattice, an attempt was made to prepare and characterize the InSb-In_xTe (X = Si, Ge, or Sn) system. InSb-In_xGeTe sample exhibited larger absolute *S* values than those of InSb-In_xSiTe and InSb-In_xSnTe. In this system, although the thermal conductivities were reduced through the point-defect phonon scattering, the ZT values were comparable to that of InSb.

In the fourth chapter, the author tried to reduce the κ of CoSb₃ by Tl-filling and replacement of Fe with Co. Polycrystalline samples of Tl_xFe₁Co₃Sb₁₂ (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, and 0.8) were prepared and their TE properties were examined at high temperature. The filling fraction limit of Tl in Tl_xFe₁Co₃Sb₁₂ was between x = 0.4 and 0.6. All samples exhibited positive *S* values. Tl-adding decreased the hole concentration because Tl acted as a dopant. Not only the rattling by the Tl-filling but also the partial replacement of Fe with Co scattered phonons effectively, leading to significant reduction of κ . The maximum ZT was 0.36 at 723 K obtained for Tl_{0.2}Fe₁Co₃Sb₁₂.

In the last chapter, the obtained results were summarized and suggestions for future works were proposed.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名(金東勲)		
論文審査担当者	(職)	氏名
	主査 教授	山中 伸介
	副査 教授	山本 孝夫
	副査 准教授	西川 宏
	副査 准教授	黒崎 健

論文審査の結果の要旨

本論文では、高性能熱電材料を開発することを目的として、InSb 及び CoSb₃基化合物の熱電特性が研究されている。本論文は、以下の五章から構成されている。

第一章では、導入部として、熱電材料に関する基礎的な科学と理論が述べられている。InSb と CoSb₃は高いキャリア移動度と半導体的な特性をもっているため、高性能熱電材料として注目されている。一方、InSb と CoSb₃は高い熱伝導率を有していることから、高い熱電変換性能指数 (ZT) を示すことはできる。そこで、高い ZT を達成するため、InSb と CoSb₃の熱伝導率の低減を目指して研究が行われた。

第二章では、作製した試料の同定と熱電特性の測定方法といった実験手法・原理について、詳しく述べられている。

第三章では、InSb のカチオンサイトとアニオンサイトに各種元素を置換した固溶体 InSb-Zn_xSb₂ ($X = Si, Ge, Sn, Pb$) と InSb-In₂XTe ($X = Si, Ge, Sn$) の熱電特性が示されている。InSb-Zn_xSb₂においては、Zn の添加により p 型の半導体的特性を示す結果が得られている。また、作製した試料の熱伝導率は、室温において、InSb より最大 50% 程低い値が示されている。InSb への Zn 添加が熱伝導率を下げられる有効な手法であることが示されている。一方、アニオンサイトへの元素置換の観点から、InSb-In₂XTe ($X = Si, Ge, or Sn$) 固溶体を対象として、試料が作製され熱電特性が評価されている。その結果、適切なキャリア濃度と低い格子熱伝導率により、InSb-In₂GeTe が InSb-In₂SiTe や InSb-In₂SnTe と比べて高い ZT を示すことが見出されている。

第四章では、スクッテルダイト型の結晶構造を有する CoSb₃に Tl を充填すると共に Co サイトに Fe を置換することで、p 型スクッテルダイト化合物が作製され、その熱電特性が評価されている。Co と Fe の比を固定したうえで Tl 量を変化させることで、熱電特性を最大化するための組成の最適化が行われている。具体的には、Tl_xFe_{1-x}Co₃Sb₁₂ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) を溶融法で作製し、各種熱電特性の Tl 量依存性が評価されている。Tl の充填限界量は、 $x = 0.5$ 程度である旨が報告されている。Tl の充填量が増大するにつれてキャリア濃度が低減する結果が得られている。充填された Tl がラッタリングすることでフォノンを効果的に散乱することに加えて、Co サイトへの Fe 置換もフォノン散乱に寄与したことから、熱伝導率が大幅に低減され、結果 ZT が増大することが示されている。

第五章はまとめであり、本研究で得られた成果が要約されている。

以上のように、本論文は環境・エネルギー工学、特にエネルギーの有効利用技術としての熱電発電技術の開発に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。