

Title	閃亜鉛鉱型構造を有するGa関連化合物の熱電特性及び構造空孔がそれらの特性に及ぼす影響
Author(s)	金, 昶恩
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27553
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	金 祖 恩 (Kim Chang eun)
博士の専攻分野の名称	博士 (工学)
学位記番号	第 26239 号
学位授与年月日	平成 25 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科環境・エネルギー工学専攻
学位論文名	閃亜鉛鉱型構造を有する Ga 関連化合物の熱電特性及び構造空孔がそれらの特性に及ぼす影響
論文審査委員	(主査) 教授 山中 伸介 (副査) 教授 下田 吉之 准教授 中川 貴 准教授 黒崎 健

論文内容の要旨

本論文に閃亜鉛鉱型構造を有する Ga 関連化合物 (Ga_2Te_3 、 Ga_2Se_3 、 GaSb 、 GaSb と Ga_2Te_3 間の固溶体) の熱電特性についての研究をまとめた。特に III₂VI₃ 化合物半導体に属する Ga_2Te_3 と Ga_2Se_3 が構造の中に含む構造空孔が熱電性能に反比例する熱伝導率に与える影響について注目した。また、構造空孔を他の化合物に導入した際にマトリックスとなる化合物の熱電特性に与える影響について考察を行った。

第一章に、研究背景として熱電変換材料研究に関する基礎物性、高性能化のために今まで行われてきた研究の概要、最新研究の傾向について述べた。なお、本論文にまとめた研究のために用いられた実験方法について説明を述べた。

第二章の内容は基礎研究として行った Ga_2Te_3 と Ga_2Se_3 の熱伝導率の測定である。特に構造空孔の分布状態が熱伝導率に及ぼす影響を調べることを目的としているため異なる構造空孔の分布を持たせる試料作成条件を確定することから始め、測定した熱伝導率を比較することより構造空孔の分布状態による熱伝導率への影響を調べた。まず、構造空孔の存在は一般的な傾向から外れる非常に低い熱伝導率を導くことを再度確認した。特に、その構造空孔が集合して面状に分布する際には点状に分布する試料の値より低い熱伝導率が観察され、分布状態と熱伝導率は密接に関係があることを明らかにした。

第三章では、化学的に安定でありながらフォノンを効果的に散乱させる構造空孔を他の化合物に導入することによって対象化合物の性能向上を図った研究をまとめた。研究対象とし Ga_2Te_3 と GaSb を選択して二つの固溶体を作成することより構造空孔の導入を試みた。X 線回折パターンの解析結果より構造空孔の導入を確認し、得られたサンプルの熱電特性の測定を行った。固溶体作成により導入された構造空孔は GaSb の熱伝導率を大幅に低減させることを明らかにし、構造空孔の応用による性能向上が期待できることを確認した。

第四章では前章の研究において構造空孔の導入対象とした GaSb の電気的特性の向上についてまとめた。本来、閃亜鉛鉱型構造の材料は高い共有結合性のためキャリアが高移動度を有することが一般的な性質である。高移動度は高い性能指数の条件であり、有望な熱電材料の候補として十分期待できる。しかし、その熱電特性や性能向上に関する報告が数少なく、 GaSb の熱電特性を調べることは十分価値のある研究である。そのため、Zn をドー

ブしてキャリア濃度の最適化を試みた。その結果、現在の高性能熱電材料に匹敵する電気的特性を示すことを確かめた。なお、3章においてGaSbが有する高い熱伝導率を構造空孔を導入することによって大幅低減できたこととつなげることより新しい高性能熱電材料の候補を発見したとも言える。

本論文にまとめた内容は構造空孔の応用やIII-V化合物半導体の熱電変換材料としての注目など、熱電変換材料の高性能化に向けた新しいチャレンジについて述べている。これらの内容は熱電変換材料の実用化に貢献できる貴重な結果であると考えられる。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ナノ構造を有する熱電材料に関する研究の一環として、閃亜鉛鉱型構造を有するGa関連化合物の熱電特性の評価及び構造空孔がそれらの特性に及ぼす影響について研究したものである。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、熱電変換に関する研究背景、基礎理論、応用及び自然ナノ構造を有するGa関連化合物であるGa₂Te₃とGa₂Se₃の構造に関する過去の報告が述べられている。

第二章では、Ga₂Te₃とGa₂Se₃について構造空孔の制御を行い、構造空孔の分布状態と熱伝導率の相関を調べた結果、構造空孔は点状に存在するより面状に分布した方がフォノンを効果的に散乱させて低い熱伝導率を導くことが示されている。また、第1原理計算の結果より構造空孔が取り得る分布状態が構成元素に依存することが示唆されている。

第三章では、構造空孔を含まないGaSbと面状空孔を含むGa₂Te₃との固溶体((GaSb)_{3(1-x)}(Ga₂Te₃)_x, x=0.01, 0.02, 0.05, 0.1)を作製することで構造空孔を導入する試みが述べられている。作製された固溶体は室温においてGaSbより最大80%程低減された熱伝導率を示し、合金化による構造空孔の導入が熱伝導率を下げられる有効な手法であることが示唆されている。

第四章では、閃亜鉛鉱型構造を有するGaSbを新規熱電材料候補として選択し、キャリア調整を行った試料の熱電特性が評価されている。少量の亜鉛ドーブによりキャリア濃度が最適化され、最大で $2.08 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ の既存高性能熱電材料に匹敵する出力因子が得られ、GaSbが高性能熱電材料として期待できることが示唆されている。

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。