The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	層状新熱電変換材料の作製と評価に関する研究
Author(s)	三上, 祐史
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44224
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏　　名	三上祐史（みかみ まさし）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学位記番号	第　17848　号
学位授与年月日	平成15年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科電気工学専攻
学位論文名	**層状新熱電変換材料の作製と評価に関する研究**
論文審査委員	（主査） 教　授　佐々木孝友 （副査） 教　授　伊瀬　敏史　　教　授　熊谷　貞俊　　教　授　辻　毅一郎 教　授　伊藤　利道　　教　授　斗内　政吉　　教　授　山中　龍彦 教　授　中塚　正大

論文内容の要旨

本論文は、高効率熱電材料の開発を目的とした層状新熱電変換材料の作製と評価に関する研究の成果をまとめた。具体的には、レーザアブレーション法による Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 超格子構造薄膜の作製及び評価と、フラックス法を用いた層状コバルト系酸化物熱電材料の結晶育成と特性評価についての研究成果を著した。本論文は、以下の5章より構成された。

第1章は序論であり、エネルギー問題及び地球環境問題に対する熱電変換技術の有用性について述べた後、熱電変換の歴史及び現状について簡単に説明した。さらに、高効率熱電材料の必要性及びその開発の方向性について明確に述べ、本研究の目的を示した。

第2章では、超格子構造化がもたらす量子効果による熱電特性の改善について述べた。まず、超格子バンドモデルを用いた輸送特性の計算結果より、超格子構造化による熱電特性への影響について理論的に解説した。つぎに、レーザアブレーション法を用いて作製した Bi_2Te_3 および Sb_2Te_3 薄膜が超格子構造作製に適していることを示した。最後に、Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 超格子構造薄膜の作製及び熱伝導率評価により、超格子構造化による熱電特性の改善の効果について実験的な証明を示した。

第3章ではフラックス法を用いた Na_xCoO_2 の結晶育成と特性評価に関して述べた。まず、$NaCl\text{-}Na_2CO_3\text{-}B_2O_3$ 溶媒等の適当な溶媒を選択することにより、Na_xCoO_2 大型単結晶の育成及び結晶相の制御が可能であることを示した。つぎに、育成した結晶を用いた Na_xCoO_2 系の熱電特性測定結果を述べた。また、Na 組成比の異なる Na_xCoO_2 結晶の特性比較や詳細な輸送特性の評価により、優れた熱電特性の起源となっている強相関電子系についての考察を著した。

第4章ではフラックス法を用いた $Ca_3Co_4O_9$ の結晶育成と特性評価について述べた。K_2CO_3 溶媒への KCl の添加が、熱電特性の劣る $Ca_3Co_2O_6$ 相の結晶析出の抑制、及び $Ca_3Co_4O_9$ 結晶の大型化に効果があることを示した。そして、育成した結晶を用いた熱電特性評価結果について述べた。

第5章では、研究全体の総括を行い、結論とした。

論文審査の結果の要旨

近年、環境・エネルギー問題に対する関心の高まりとともに、未利用の膨大な廃熱の再利用が可能な熱電変換技術が注目を集めている。また、材料分野において、様々な新しい高効率熱電変換材料に関する提案がなされており、それらの実験事実に基づいた実証が必要とされている。特に超格子構造化による量子効果を利用した低次元構造化材料や、電子の強相関効果を利用したコバルト系酸化物材料は、理論的には優れた特性を持つことか予測されている。しかし、実際に物性を測定するのに十分な大きさと品質を兼ね備えた結晶が得られておらず、結晶試料を用いた実験結果に基づいた証明が必須である。

本論文は、新しく提案されている熱電変換材料におけるこれらの問題の解決を目的とし、Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 超格子構造薄膜の作製及び特性評価と、Na_xCoO_2 結晶及び $Ca_3Co_4O_9$ 結晶の育成と特性評価を行った研究成果をまとめている。新しい知見を以下に要約する。

(1)レーザアブレーション法により、Bi_2Te_3 及び Sb_2Te_3 薄膜を作製し、作製条件が薄膜に対してどのような影響を及ぼすかを明らかにしている。また、最適化した条件で Bi_2Te_3 及び Sb_2Te_3 薄膜を作製する事により、単結晶とほぼ同程度の優れた熱電特性を持つ薄膜試料の作製に成功している。

(2)レーザアブレーション法により、Bi_2Te_3/ Sb_2Te_3 超格子構造薄膜の作製に成功している。さらに、熱伝導率を測定する事により、超格子構造化による熱伝導率の低減効果の実証に成功している。

(3)$NaCl$-Na_2CO_3-B_2O_3 混合溶媒を用いた、フラックス法による結晶育成により、様々な物性の測定に必要とされる、大きさ及び品質を兼ね備えた数 mm 角の Na_xCoO_2 単結晶の育成に成功している。

(4)$NaCl$-Na_2CO_3-B_2O_3 混合溶媒の混合比を変える事により、Na_xCoO_2 結晶中の Na 組成比の制御に成功している。さらに、これらの結晶試料を用いた特性評価により、Na_xCoO_2 系における Na 組成比が物性に与える影響に付いて明らかにしている。

(5)K_2CO_3-KCl 混合溶媒を用いた、フラックス法による結晶育成により、様々な物性の測定に必要とされる、大きさ及び品質を煎ね備えた数 mm 角の $Ca_3Co_4O_9$ 単結晶の育成に成功している。

以上のように、本論文は高効率熱電変換材料の開発における多くの重要な知見を得ている。今まで、超格子構造化による量子効果や電子の相関効果などの熱電材料への応用は、実際の試料となる結晶の育成が困難であったために、理論的な提案に過ぎなかったが、レーザアブレーション法による Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 超格子構造薄膜の作製やフラックス法による Na_xCoO_2 結晶や $Ca_3Co_4O_9$ 結晶の育成により、物性の測定可能な試料を作製し、また実際に特性を評価する事により、これらの材料が今後十分に実用化に値する優れた熱電特性を有する可能性があることを示している。これらの結果は熱電変換技術の発展に貢献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。