



Title	Characterization of Telluride Compounds as Thermoelectric Materials
Author(s)	小菅, 厚子
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48424
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	こ すが くろさき あつ こ 菅 (黒崎) 厚 子
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 2 0 6 3 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 18 年 7 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学 位 論 文 名	Characterization of Telluride Compounds as Thermoelectric Materials (テルライド系材料の熱電材料としての特性)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 山中 伸介 (副査) 教 授 竹田 敏一 教 授 山本 孝夫 助教授 下田 吉之 助教授 宇埜 正美

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、熱を電気に変換する材料として期待されている熱電材料の中でも、特に高性能が期待できるテルライド系材料に注目し、その熱電特性・各種物性について、実験的及び計算的手法により行なわれた研究成果をまとめたものである。

第一章では、序論として、高性能熱電材料開発の必要性を、これまでの熱電材料に関する研究の変遷・応用分野・既存材料の性能などの観点から論じた。

第二章では、高温域での新規高性能材料として期待されている、テルライド系シェブレル化合物の熱電特性としての可能性を、はじめて明らかにした。シェブレル化合物は、 MMo_6X_8 ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Ni}, \text{Ge}$ や希土類元素など ; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) の化学式で表され、結晶構造内に含まれる空隙に第 3 元素を挿入する事で、大幅な熱伝導率の低減が期待でき、これが熱電性能向上につながるといわれている。実験に際し、テルライド系 2 元系シェブレル化合物 (Mo_6Te_8)、ならびに $\text{Mo}_{6-x}\text{Ru}_x\text{Te}_8$ 、 $\text{Mo}_6\text{Te}_{8-x}\text{S}_x$ ($x=0, 1, 2$) について各種物性・熱電特性を測定・評価した。また、結晶構造内に含まれる空隙に第 3 元素を挿入した 3 元系化合物については、単相の試料を得る事が困難であったため、電子状態計算を実施した。その結果、半導体的な特性が期待される組成の予測に成功した。

第三章では、タリウム系テルライド材料の各種物性・熱電特性を測定・評価した。その結果、タリウム系テルライド材料が、従来の材料にみられない低い格子熱伝導率を持つ事を発見し、その事により既存材料に匹敵する高い熱電性能を示す事を明らかにした。さらに、その低い格子熱伝導率は、タリウム化合物特有の弱い原子間の結合と複雑な結晶構造に起因している事を解明し、あらたな高性能熱電材料開発への指針を構築した。

第四章では、変換効率 18%以上に匹敵する性能が近年報告された、 $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ 系の多結晶材料を N 型・P 型共に作製し、その各種物性・熱電特性を測定・評価した。この材料は、固相法で作製されたバルク状材料にも関わらず、材料中にナノ領域での組成の不均一性を含み、それが熱電特性の飛躍的な向上につながっているのではないかと報告されている。本研究では、当研究室で作製した試料について、マイクロ領域でのゼーベック係数の分布を、走査型ゼーベックマイクロプローブにより分析した。得られた結果を統計的に処理する事により、この材料系は、従来の分析では検出できないほどの微量な組成の変調を有する混合相から成り立っている事を確認した。また、これらの材料を搭載した熱電発電素子を作製し、その素子性能を評価した。

第五章は結論であり、本研究で得られた成果を要約した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、熱を電気に変換する材料として期待されている熱電材料の中でも、特に高性能が期待されているテルライド系材料に注目し、その熱電特性・各種物性について、実験的及び計算的手法により行なわれた研究成果をまとめたものである。

主な成果は以下のように要約できる。

テルライド系シェブレル化合物に関しては、(1)テルライド系2元系シェブレル化合物 (Mo_6Te_8)、ならびに $\text{Mo}_6\text{Ru}_x\text{Te}_{8-x}$ 、 $\text{Mo}_6\text{Te}_{8-x}\text{S}_x$ ($x=0, 1, 2$) についての各種物性・熱電特性が測定・評価されている。(2)結晶構造中の空隙に第3元素を挿入した3元系シェブレル化合物については、電子状態計算により半導体的な特性が期待される組成の予測を行い、その結果、新しい高性能熱電材料となる可能性が示されている。

タリウム系テルライド材料に関しては、(1) タリウムテルライド系材料の各種物性・熱電特性が系統的に測定・評価されている。その結果、タリウム系テルライド材料が、従来の材料にみられない低い格子熱伝導率を持つ事を発見し、その事により既存材料に匹敵するような高い熱電性能を示す事が明らかにされている。(2) さらに、その低い格子熱伝導率は、タリウム化合物特有の弱い原子間の結合と複雑な結晶構造に起因している事が解明され、あらたな高性能熱電材料開発への指針が構築されている。

$\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ 系の多結晶材料に関しては、(1) $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ 系材料の各種物性・熱電特性がP型N型材料共に測定・評価されている。(2)また、試料表面のマイクロ領域でのゼーベック係数の分布を、走査型ゼーベックマイクロプローブにより分析している。得られた結果を統計的に処理する事により、この材料系は、従来の分析では検出できないほどの微量な組成の変調を有する混合相から成り立っている事が明らかにされている。(3)さらに、これらの材料を搭載した熱電発電素子を作製し、その素子性能が評価されている。

以上のように、本論文はテルライド系材料の熱電特性の基礎的な物性から、実際に使用される実用的な形状である発電素子の性能という幅広い分野において、重要な知見を与えている。これらの知見は、新しい高性能熱電材料の開発に寄与するところが非常に大きいと考えられる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。