



Title	Study of thermoelectric materials design in transition-metal compounds
Author(s)	酒井, 章裕
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/49623">https://hdl.handle.net/11094/49623</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

【76】

氏 名 酒 井 章 裕  
 博士の専攻分野の名称 博士(理学)  
 学位記番号 第 23025 号  
 学位授与年月日 平成21年3月24日  
 学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当  
 基礎工学研究科物質創成専攻  
 学位論文名 Study of thermoelectric materials design in transition-metal  
 compounds  
 (遷移金属化合物における熱電変換材料の設計に関する研究)  
 論文審査委員 (主査)  
 教授 木村 剛  
 (副査)  
 教授 北岡 良雄 教授 多田 博一

## 論文内容の要旨

金属や半導体材料に温度勾配を与えると温度差に比例した熱起電力が生じる。温度差によって起電力が生じる本現象を熱電変換現象と呼び、未利用排熱を電力化する環境技術として期待されているが、熱電変換効率が低い事から特殊用途での実用に限定されている。より高性能な材料の研究開発が現在、精力的に行われているものの、開発候補となる具体的な材料設計指針は得られていないのが現状である。そこで私はより高性能な熱電変換材料の開発に向けての指針を得るために独自に物質設計を行い、材料合成・熱電性能の評価を行った。

まず私が注目したのは軌道やスピンといった電子の自由度に起因する高い熱起電力が理論的に提唱されている強相関電子材料である。私はこれらの材料群において硫化物から酸化物まで広い材料領域において様々なモデル材料を提案し、合成・熱電性能評価を行った。主な成果として以下の結果が得られた。

- 新層状コバルト酸化物  $\text{Sr}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の高い熱電性能および今まで明らかにされていなかった  $c$  軸方向の熱輸送特性について明らかにした。
- 電子キャリアドープした  $\text{KTaO}_3$  で酸化物としては高電力因子を持つことを実証し、キャリアドーピングや温度依存性における系統性について明らかにした。

以上の結果等から電子の高い自由度を持つ本材料系が本質的に高い熱電性能を持つことを実証した。

次に私が注目したのは第一原理計算も利用した材料開発手法である。私はまず理論計算の妥当性を検証するため広い物質範囲を持つ  $MSi$  ( $M=\text{Cr, Mn, Fe, Co}$ ) 系で実験および理論計算の熱起電力の電子数依存性を系統的に比較した。その結果、実験・理論計算間で非常に良い電子数依存性の一貫性が見られ、第一原理計算が優れた材料設計ツールとなり得ることを実証した。また熱起電力のバンド形状依存性を精密に検証した結果、フェルミ準位付近の状態密度の非対称性および有限の状態密度が存在すれば高熱起電力及び低電気抵抗率が実現され、高い性能を示すという設計指針を与えることが出来た。

#### 論文審査の結果の要旨

本論文は、未利用熱を電力化する環境技術への応用が期待される熱電変換現象に着目し、遷移金属酸化物・硫化物・遷移金属シリコン化合物などの様々な物質群の合成および熱電性能（電気抵抗率、熱起電力、熱伝導度）評価を行い、高性能な熱電変換材料の開発のための指針をまとめたものである。主な結果を要約すると以下のとおりである。

- (1) 層状コバルト酸化物や電子ドープしたタンタル酸化物などの「スピinnおよび軌道の自由度の高い物質系」に着目し、これらの物質群 [ $A_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $A=\text{Ca, Sr}$ ),  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{Co}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{O}_6$ ,  $\text{K}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TaO}_3$ ,  $MS_2$  ( $M=\text{Fe, Co, Ni}$ ) など] の薄膜や単結晶試料等を自ら合成、さらに熱電性能評価を行った。その結果、電子の高い自由度を持つ材料系が高い熱電性能を持つことを実証した。また、新熱電物質  $\text{Sr}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の合成に成功した。
- (2) 広い物質範囲を持つ  $MSi$  ( $M=\text{Cr, Mn, Fe, Co}$ ) 系に着目し、これらの物質の単結晶試料を合成し、さらに熱電性能評価を行った。実験で得られた熱起電力の系統性と第一原理計算より得られる熱起電力のバンド形状依存性を比較することにより、フェルミ準位付近の状態密度が非対称でさらに擬ギャップ的な電子構造を持つ物質が高い熱電性能を示すことを実証した。この結果により熱電材料設計に第一原理計算が有効であることを明確に示した。

以上のように、本論文は幅広い物質群の合成およびその熱電特性評価を実際に行うことにより高機能な熱電材料の開発のための設計指針を導いた。よって本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。