

Title	Enhancement of Thermoelectric Properties of Sb-based Bulk Materials by Crystal Structure Design
Author(s)	李, 光河
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/50507
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (李 光河 (GUANGHE LI))

論文題名

Enhancement of Thermoelectric Properties of Sb-based Bulk Materials by Crystal Structure Design
(結晶構造制御によるアンチモン含有バルク材料の熱電特性の向上)

本論文は、アンチモン含有バルク材料として第十三族元素 (Ga, In, Tl) を充填した CoSb_3 基スキューテライト化合物と PtYSb ハーフホイスラー化合物について、結晶構造を制御することで熱電特性の向上を図ったものである。本論文は、以下の七章から構成されている。

第一章は導入部として、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。また、過去に研究されている主要なアンチモン含有熱電材料として、スキューテライト化合物とハーフホイスラー化合物について、特にそれらの結晶学的特徴と熱電特性の関係が述べられている。

第二章では、熱電材料の作製と同定並びに熱電特性の測定原理・手法といった実験について述べられている。

第三章では、 CoSb_3 基スキューテライト化合物の結晶構造内の空隙に In を充填した化合物: $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($0.5 \leq x \leq 0.40$) の熱電特性が示されている。格子定数と試料表面の元素分析の結果から、In の最大充填量は $0.05 \leq x \leq 0.10$ であることが確認されている。In の充填により、全ての試料で *n* 型の半導体的特性が得られた旨が示されている。また、In の充填量が増えることによって、電気伝導率は向上する一方で熱伝導率は大幅に低減され、その結果、 $\text{In}_{0.35}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ が最大の性能指数 $ZT = 0.7$ を示すことが見出されている。

第四章では、 CoSb_3 基スキューテライト化合物の結晶構造内の空隙に Ga, In, Tl の三つの元素を充填した化合物: $\text{In}_x\text{Ga}_{0.02}\text{Tl}_{0.20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) の熱電特性が示されている。In 添加量 (つまり *x* の値) が増えるにしたがって、スキューテライト相中の In 量は増加する一方で Tl の量は減少する傾向が示されている。充填された第十三族元素のラトリック効果による効果的なフォノン散乱により、熱伝導率の大幅な減少が達成されている。出発物質の組成で $\text{In}_{0.30}\text{Ga}_{0.02}\text{Tl}_{0.20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ の試料において、最も高い $ZT = 0.72$ が得られることが見出されている。

第五章では、重い元素の代表格である Tl と軽い元素の代表格である K を共充填した CoSb_3 基スキューテライト化合物: $\text{Tl}_x\text{K}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) の熱電特性が示されている。K と共に充填されることによって、Tl の最大充填量が増加し、結果、全ての試料において単相試料が得られている。Tl と K の高い充填量は高いキャリア濃度を生み出し、その結果、高いパワーファクターが得られている。Tl と K の共充填によって幅広いエネルギー領域のフォノンが散乱され、熱伝導率の大幅な低減が達成されている。 $\text{Tl}_{0.30}\text{K}_{0.03}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ の試料において、 $ZT > 1$ という極めて高い性能指数が得られることが見出されている。

第六章では、貴金属 Pt を使ったハーフホイスラー化合物: PtYSb の熱電特性が示されている。ゼーベック係数が正であることから、PtYSb は *p* 型熱電材料であると結論付けられている。特徴的な結晶構造に起因する高いパワーファクターと低い熱伝導率によって、 $ZT = 0.57$ という高い性能指数を示すことが見出されている。

第七章はまとめと結論であり、本研究で得られた成果が要約されている。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (李 光 河)			
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

本論文は、アンチモン含有バルク材料として第十三族元素(Ga、In、Tl)を充填した CoSb_3 基スキテルダイト化合物と PtYSb ハーフホイスラー化合物について、結晶構造を制御することで熱電特性の向上を図ったものである。本論文は、以下の七章から構成されている。

第一章は導入部として、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。また、過去に研究されている主要なアンチモン含有熱電材料として、スキテルダイト化合物とハーフホイスラー化合物について、特にそれらの結晶学的特徴と熱電特性の関係が述べられている。

第二章では、熱電材料の作製と同定並びに熱電特性の測定原理・手法といった実験について述べられている。

第三章では、 CoSb_3 基スキテルダイト化合物の結晶構造内の空隙に In を充填した化合物: $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($0.5 \leq x \leq 0.40$) の熱電特性が示されている。格子定数と試料表面の元素分析の結果から、In の最大充填量は $0.05 \leq x \leq 0.10$ であることが確認されている。In の充填により、全ての試料で n 型の半導体的特性が得られた旨が示されている。また、In の充填量が増えることによって、電気伝導率は向上する一方で熱伝導率は大幅に低減され、その結果、 $\text{In}_{0.35}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ が最大の性能指数 $ZT = 0.7$ を示すことが見出されている。

第四章では、 CoSb_3 基スキテルダイト化合物の結晶構造内の空隙に Ga、In、Tl の三つの元素を充填した化合物: $\text{In}_x\text{Ga}_{0.02}\text{Tl}_{0.20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) の熱電特性が示されている。In 添加量 (つまり x の値) が増えるにしたがって、スキテルダイト相中の In 量は増加する一方で Tl の量は減少する傾向が示されている。充填された第十三族元素のラットリング効果による効果的なフォノン散乱により、熱伝導率の大幅な減少が達成されている。出発物質の組成で $\text{In}_{0.30}\text{Ga}_{0.02}\text{Tl}_{0.20}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ の試料において、最も高い $ZT = 0.72$ が得られることが見出されている。

第五章では、重い元素の代表格である Tl と軽い元素の代表格である K を共充填した CoSb_3 基スキテルダイト化合物: $\text{Tl}_x\text{K}_{0.3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) の熱電特性が示されている。K と共に充填されることによって、Tl の最大充填量が増加し、結果、全ての試料において単相試料が得られている。Tl と K の高い充填量が高いキャリア濃度を生み出し、その結果、高いパワーファクターが得られている。Tl と K の共充填によって幅広いエネルギー領域のフォノンが散乱され、熱伝導率の大幅な低減が達成されている。 $\text{Tl}_{0.30}\text{K}_{0.03}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ の試料において、 $ZT > 1$ という極めて高い性能指数が得られることが見出されている。

第六章では、貴金属 Pt を使ったハーフホイスラー化合物: PtYSb の熱電特性が示されている。ゼーベック係数が正であることから、 PtYSb は p 型熱電材料であると結論付けられている。特徴的な結晶構造に起因する高いパワーファクターと低い熱伝導率によって、 $ZT = 0.57$ という高い性能指数を示すことが見出されている。

第七章はまとめと結論であり、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。