The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Crystallographic and Thermoelectric Properties of Group 13 Elements-added Skutterudite Compounds
Author(s)	崔, 城豪
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/55969
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　崔　城豪　/　Seongho Choi　）	
論文題名	Crystallographic and Thermoelectric Properties of Group 13 Elements-added Skutterudite Compounds （第13族元素を添加したスクッテルダイト化合物の結晶学的特性及び熱電特性）

本論文は、有望な熱電変換材料として第13族元素（Ga, In, Tl）を添加したn型及びp型スクッテルダイト化合物について、結晶構造の最適化を通じて熱電特性の最適化を図ったものである。本論文は、以下の四章から構成されている。

第一章は導入部として、熱電材料の開発が必要な理由をはじめ、材料の結晶学的特性及び熱電特性を評価するための物理的理論が述べられた。また、過去に研究された主要なバルク熱電材料として、スクッテルダイト化合物の結晶学的特性と熱電特性の関係が述べられた。

第二章では、一般的な熱電材料の作製手法や熱電特性の測定原理・手法に加えて、スクッテルダイト化合物において確認される複雑な相状態や微細構造の解析手法が述べられた。特に本研究で作製した第13族元素を添加したスクッテルダイト化合物の結晶学的性質を精密に分析する手法としてリートベルト解析を取り上げ、その最適な計算手法や計算条件を提案した。

第三章では、p型スクッテルダイト化合物の結晶構造内の空隙にTlを充填した化合物: $Tl_x(Fe,Ni)_4Sb_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 及び$Tl_xFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.7$)の熱電特性が示された。エネルギー分散型X線分析と粉末X線回折データを用いてリートベルト解析を行うことで、結晶構造と構成元素の結晶学的サイトに関する占有率が精密に解析された。Tl添加量（つまりxの値）が充填限界まで増えるにしたがって、出発物質の組成で固定していたそれぞれの遷移金属比（Fe/Ni, Fe/Co）に変化が確認された。このことから、Tl充填量と遷移金属比の変化によってキャリア濃度を変化させ、電気的特性が調整できることが分かった。また、$Tl_x(Fe,Ni)_4Sb_{12}$ではTlの充填量が充填限界を超えたときにp型半導体からn型半導体に変化することを確認した。一方で、熱伝導率は充填されたTl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、大幅に減少した。その結果、$Tl_{0.6}Fe_{2.5}Co_{1.5}Sb_{12}$及び$Tl_{0.4}Fe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$においてそれぞれ最大の性能指数$ZT$ ＝0.16と0.30が得られた。

第四章では、n型$CoSb_3$基スクッテルダイト化合物の結晶構造内の空隙にGaとInの二つの元素を充填した化合物: $Ga_{0.2}In_xCo_4Sb_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.30$)及び$Ga_{0.34}In_{0.11}Co_4Sb_{12}$の熱電特性が示された。エネルギー分散型X線分析と粉末X線回折データを用いたリートベルト解析からGaとInがスクッテルダイト相中に充填されると共に少量のGaがSbサイトにも置換することを確認した。また、スクッテルダイト相中に充填されなかったGaとInがSbと反応し、100nm以下の（Ga,In）Sbナノ粒子として粒界と粒内に析出することが確認された。さらに、電気的特性において、充填されたGaとSbサイトに置換したGa間の電荷補償によって、Inの充填量による変化のみが確認された。つまり$Ga_{0.2}In_xCo_4Sb_{12}$ではIn添加量（つまりxの値）が増えるにしたがって、スクッテルダイト相中のGa総量はほぼ変わらないが、キャリア濃度が増えることが分かった。一方で、熱伝導率は、充填された第13族元素のラットリング効果とSbサイトの置換による点欠陥効果、さらにナノ粒子析出による効果的なフォノン散乱により、大きく減少した。出発物質の組成で$Ga_{0.2}In_{0.30}Co_4Sb_{12}$の試料において、$ZT$ = 0.95が得られることが見出された。さらに、熱電性能の最適化研究を行い、$Ga_{0.34}In_{0.11}Co_4Sb_{12}$試料において最も高い$ZT$ = 1.11が得られた。これは$CoSb_3$基スクッテルダイト化合物中でのGaとInの効果に加えて、結晶粒の成長による電気的特性の向上効果によるものであることが確認された。

第五章はまとめと結論であり、本研究で得られた成果がまとめられた。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　崔　城豪　）		
論文審査担当者	職　名	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	黒﨑　健

論文審査の結果の要旨

本論文は、有望な熱電変換材料として第 13 族元素（Ga, In, Tl）を添加した n 型と p 型スクッテルダイト化合物について結晶構造の最適化を通じ熱電特性の最適化を図ったものである。本論文は、以下の五章から構成されている。

第一章は導入部として、熱電材料の開発が必要な理由をはじめ、材料の結晶学的特性及び熱電特性を評価するための物理的理論が述べられた。また、過去に研究された主要なバルク熱電材料として、スクッテルダイト化合物の結晶学的特性と熱電特性の関係が述べられた。

第二章では、一般的な熱電材料の作製手法や熱電特性の測定原理・手法に加えて、スクッテルダイト化合物の複雑な相状態や微細構造の解析手法が述べられた。特に本研究で作製した第 13 族元素を添加したスクッテルダイト化合物の結晶学性質を精密に分析する手法としてリートベルト解析を取り上げ、その最適な計算手法や計算条件を提案した。

第三章では、p 型スクッテルダイト化合物の結晶構造内の空隙に Tl を充填した化合物: $Tl_x(Fe,Ni)_4Sb_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 及び $Tl_xFe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.7$) の熱電特性が示された。エネルギー分散型 X 線分析と粉末 X 線回折データを用いてリートベルト解析を行うことで、結晶構造と構成元素の結晶学的サイトに関する占有率が精密に解析された。Tl 添加量（つまり x の値）が充填限界まで増えるにしたがって、出発物質の組成で固定していたそれぞれの遷移金属比（Fe/Ni, Fe/Co）に変化が確認された。このことから、Tl 充填量と遷移金属比の変化によってキャリア濃度を変化させ、電気的特性が調整できることが分かった。また、$Tl_x(Fe,Ni)_4Sb_{12}$ では Tl の充填量が充填限界を超えたときに p 型半導体から n 型半導体に変化することを確認した。一方で、熱伝導率は充填された Tl 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、大幅に減少した。その結果、$Tl_{0.6}Fe_{2.5}Co_{1.5}Sb_{12}$ 及び $Tl_{0.4}Fe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$ においてそれぞれ最大の性能指数 ZT ＝0.16 と 0.30 が得られた。

第四章では、n 型 $CoSb_3$ 基スクッテルダイト化合物の結晶構造内の空隙に Ga と In の二つの元素を充填した化合物: $Ga_{0.2}In_xCo_4Sb_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 及び $Ga_{0.34}In_{0.11}Co_4Sb_{12}$ の熱電特性が示された。エネルギー分散型 X 線分析と粉末 X 線回折データを用いたリートベルト解析から Ga と In がスクッテルダイト相中に充填されると共に少量の Ga が Sb サイトにも置換することを確認した。また、スクッテルダイト相中に充填されなかった Ga と In が Sb と反応し、100nm 以下の（Ga,In）Sb ナノ粒子として粒界と粒内に析出することが確認された。さらに、電気的特性において、充填された Ga と Sb サイトに置換した Ga 間の電荷補償によって、In の充填量による変化のみが確認された。つまり $Ga_{0.2}In_xCo_4Sb_{12}$ では In 添加量（つまり x の値）が増えるにしたがって、スクッテルダイト相中の Ga 総量はほぼ変わらないが、キャリア濃度が増えることが分かった。一方で、熱伝導率は、充填された第 13 族元素のラットリング効果と Sb サイトの置換による点欠陥効果、さらにナノ粒子析出による効果的なフォノン散乱により、大きく減少した。出発物質の組成で $Ga_{0.2}In_{0.30}Co_4Sb_{12}$ の試料において、ZT = 0.95 が得られることが見出された。さらに、熱電性能の最適化研究を行い、$Ga_{0.34}In_{0.11}Co_4Sb_{12}$ 試料において最も高い ZT = 1.11 が得られた。これは $CoSb_3$ 基スクッテルダイト化合物中での Ga と In の効果に加えて、結晶粒の成長による電気的特性の向上効果によるものであることが確認された。

第五章はまとめと結論であり、本研究で得られた成果がまとめられた。

以上のように、本論文は環境・エネルギー工学の発展に寄与すること大である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。