



Title	Defect Control for Low Thermal Conductivity in Oxide Materials
Author(s)	Ok, Kyungmin
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/69595
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (KYUNGMIN OK)	
Title	Defect Control for Low Thermal Conductivity in Oxide Materials (欠陥制御による酸化物材料の熱伝導率低減に関する研究)
<p>Abstract of Thesis</p> <p>Reduction of thermal conductivity has enabled significant advances in a wide variety of fields including thermal/environmental barrier coatings, thermoelectric, and refractory materials because low thermal conductivity is a primary issue in the improvement of efficiency in those applications. Utilized in many of these applications are a class of materials known as semiconductor and insulator. In these materials, thermal conductivity is mainly dominated by phonons (or lattice vibrations). Phonons-dominated thermal conductivity can be controlled by phonon scattering process. Alloying has been generally considered as phonon scattering sources in reducing thermal conductivity. The purpose of this study is to reduce thermal conductivity. Further reduction in thermal conductivity was studied by various scattering such as anharmonicity, vacancies, and ordering vacancies.</p> <p>In the first chapter, I introduce the theoretical background of thermal transport together with the most important theoretical concepts used throughout this thesis.</p> <p>The second chapter summarizes the experimental methods used to prepare and characterize the material investigated in this thesis. The first section describes the sintering techniques, namely solid state sintering and spark plasma sintering. In the second section, the measurement techniques applied to study the material properties are discussed.</p> <p>In the third chapter, thermophysical properties of barium and bismuth doped lanthanum molybdate ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) were investigated. The first section introduced $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ compound and provide thermal properties. In second section, thermophysical properties of Ba-doped $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ was systematically evaluated and analyzed using empirical thermal conductivity model based on Klemens-Callaway model. The effect of Ba substitution on thermal properties was discussed focusing on vacancies. The thermal conductivity decreased by 9% with the Ba content, as compared to $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. The third section evaluated and analyzed about thermophysical properties of Bi-doped $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ by empirical thermal conductivity model. The effect of Bi substitution on thermal properties was discussed focusing on changes in lattice anharmonicity induced by lone pair electrons. The thermal conductivity decreased by 24% with respect to non-doped $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.</p> <p>In the fourth chapter, the correlation between the thermal conductivity and the defect type in TiO_{2-x} including point (randomly distributed oxygen vacancies) and planar defects (ordered oxygen vacancies) was studied as a function of the O/Ti ratio. Two series of the TiO_{2-x} samples having point or planar defects were prepared by different heat treatment procedures. The effects produced by the presence of point and planar defects on the properties of non-stoichiometric TiO_{2-x} was investigated. The thermal conductivity of TiO_{2-x} with planar defects was approximately 22% lower than TiO_{2-x} with point defects.</p> <p>In summary, the effect of various scattering mechanisms (e.g., anharmonicity, oxygen vacancies (random or ordered)) on thermal conductivity was compared by frequency dependent relaxation time. The average reduction in thermal conductivity of each effect was calculated as compared to $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. The effect of randomly distributed and ordered oxygen vacancies and enhancing the anharmonicity was 27-34% larger than alloying effect.</p> <p>The results in each of the studies discussed will provide valuable insight into the role of reduction of thermal conductivity in applications and can apply to environmental/thermal barrier coating, thermoelectric, and refractory designs for the development of high-performance materials.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (OK KYUNGMIN)			
論文審査担当者	(職) 氏 名		
	主 査	准教授	牟田 浩明
	副 査	教 授	山本 孝夫
	副 査	教 授	北田 孝典
	副 査	准教授	黒崎 健

論文審査の結果の要旨

断熱材や熱電材料、耐熱材料の分野において、用いられている材料の熱伝導率が低くなるほどエネルギー効率が向上するため、熱伝導率の低減化は極めて重要な課題となっている。これらの分野では酸化物が多く用いられており、その熱伝導は主にフォノンと呼ばれる格子の振動によって担われているため、効果的なフォノン散乱の導入が熱伝導率低減に必要である。本研究では、酸化物中に欠陥（元素置換、酸素空孔）を導入し、それぞれの欠陥がフォノンを散乱させる程度を明らかにしている。それにより、より効果的にフォノンを散乱させ、熱伝導率を低減させることができる欠陥を提案している。

第 1 章では、本研究の背景として熱輸送と熱伝導率との関係、ならびに断熱材や熱電材料、耐熱材料の分野において低熱伝導率化がいかにエネルギー効率を向上させるかについて述べられている。また、熱伝導率の理論計算モデルの概要が述べられている。

第 2 章では、試料作製方法及と物性評価方法等、本研究で用いられた実験手法が述べられている。

第 3 章では、 $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_9$ の La^{3+} を Ba^{2+} と Bi^{3+} で置換した影響について述べられている。 $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_9$ の La^{3+} が Ba^{2+} で置換されると、価数の差を補償するために酸素空孔が生成する。この酸素空孔と元素置換の二つの要因によってフォノンが散乱され、Ba 置換 $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_9$ では最大で 9% 程度熱伝導率が低減している。この実験結果を Klemens-Callaway model を用いて解析することで、熱伝導率の低減に大きな影響を与えているのは酸素空孔であることを明らかにしている。また $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_9$ の La^{3+} を Bi^{3+} で置換し、 Bi^{3+} が有する孤立電子対の影響によって非調和性を向上させ、熱伝導率を 24% 低減させることに成功したことが述べられている。この結果も理論モデルを用いて解析し、熱伝導率の低減が非調和性の向上で説明できることを示している。

第 4 章では、 TiO_{2-x} において酸素空孔が点状に分布した場合と面状に配列した場合のそれぞれについて熱伝導率を測定し、空孔の配列が熱伝導率へ与える影響を評価している。その結果、面状に配列した空孔がより効果的に熱伝導率を低減することを明らかにしている。さらにこの結果を解析し、面状欠陥がフォノンを散乱させる確率を表す式を構築している。

まとめと結論では、欠陥導入によって得られた様々なフォノン散乱源（合金化、点状酸素空孔、面状酸素空孔、非調和性向上）のフォノン散乱確率が比較されている。 $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_9$ をモデルとしてそれぞれの欠陥を導入した場合の熱伝導率を計算し、非調和性の向上と面状欠陥がフォノンを効果的に散乱し、熱伝導率の低減へ大きく寄与することが述べられている。

以上のように、本論文は酸化物の熱伝導率低減化について大いに貢献する成果を提示している。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。