

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (学 術)	氏名	陳 躍 星
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論 文 題 目			
Thermoelectric properties of type-VIII clathrate $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30-x}\text{Ge}_x$ and $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{In}_x\text{Sn}_{30}$ single crystals grown by self-flux and Bridgman methods (自己フラックス法及び垂直ブリッジマン法によるⅧ型クラスレート $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30-x}\text{Ge}_x$ と $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{In}_x\text{Sn}_{30}$ の単結晶育成と熱電物性研究)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	高 畠 敏 郎	印
審査委員	教 授	世 良 正 文	印
審査委員	教 授	鈴 木 孝 至	印
審査委員	准 教 授	梅 尾 和 則	印
審査委員	北京科技大学教授	張 波 萍	印
〔論文審査の要旨〕			
<p>近年、エネルギー利用の効率を上げる技術として廃熱を電気に直接変換する熱電変換が注目されており、より高性能の熱電変換物質の開発に世界の研究者が鎬を削っている。最近、カゴ状物質であるⅧ型クラスレートの $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ (BGS)が、実用化に必要とされる条件である無次元性能指数 $ZT = 1.0$ に迫る性能を有することが報告された。ここで、Zはゼーベック係数 α の二乗を電気抵抗率 ρ と熱伝導率 κ の積で除したものであるため、高性能化には α を高めると同時に、ρ と κ を低める必要がある。これまでに、BGS のカゴを形成する Ga と Sn の組成比を調整することによって、その ZT は約 180°C で p 型 n 型とも 0.9 に達している。今後、p 型と n 型の素子を多数連結したモジュールを量産するには、より高性能で大型の素材が求められる。この様な要請に応えるために、本論文の著者は、元素置換によって高性能化を試みるとともに、垂直ブリッジマン法による結晶育成方法を工夫することによって 10 mm 以上の単結晶を初めて育成した。</p> <p>本論文は熱電変換の原理と金属間クラスレートの熱電物性に関する序論に引き続いて、四つのテーマについての研究成果をまとめている。まず、Ba-Ga-Sn 系の相図と BGS 相の形成について、示差熱分析と粉末 X 線回折によって調べている。三元素を化学量論比で混合して昇温すると、465°C で反応してⅧ型の BGS が形成され、この BGS 相は 495°C まで昇温すると分解することを突き止めた。この知見を単結晶育成の仕込み比と温度プログラムの決定に活かしている。</p> <p>次に、BGS の熱電性能の向上を目指して、カゴ原子である Sn と Ga をそれぞれ同族元素の Ge と In で置換した単結晶を自己フラックス法で育成し、その熱電物性を測定した。Sn を Ge で置換するには Ga 自己フラックス法を用いて、$\text{Ba}_8\text{Ga}_{15.9}\text{Sn}_{30.1-x}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 4.73$) という組成範囲で p 型</p>			

単結晶を得た。結晶の大きさが Ge 置換量 $x = 0.55$ で最大の約 8 mm となったことから、微量の Ge 添加によって結晶核の数が減少したと推察した。粉末 X 線回折パターンの解析によって、置換された Ge はカゴの 4 サイトのうち主に 2a と 24g サイトを占めることを明らかにした。Ge 置換に伴ってゼーベック係数と電気抵抗率の両者が系統的に増加した結果、 ZT の Ge 置換による顕著な増大は認められなかった。

一方、Ga を In で置換するには Sn 自己フラックス法を用いて、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{15.9-x}\text{In}_x\text{Sn}_{30.1}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) という組成範囲で n 型単結晶を得た。その格子定数は x の増大とともに単調に増加した。ゼーベック係数の絶対値と電気抵抗率の両者は $x \leq 0.2$ までは次第に減少したが、 $x > 0.2$ では増加に転じた。熱伝導率の格子成分が減少した結果、 $x = 0.2$ の ZT は 267°C において最大値 1.05 に達し、無置換系の値を超えた。格子熱伝導率が減少した原因は、カゴサイズの増大によって Ba ゲストの非調和大振幅振動によるフォノン散乱効果が強まったためと推論した。

垂直ブリッジマン法による BGS の単結晶育成については、原料の仕込み比、予備反応の方法と温度、育成時の温度プログラム、2ゾーン炉内の温度勾配、試料降下速度などのパラメータを変えて、計 49 回行なっている。初期段階で、p 型と n 型の単結晶育成には、それぞれ余剰な Ga と Sn が必要であることを確かめ、試行錯誤の末に、仕込み組成を $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{29.5}\text{Ge}_{0.5}$ および $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{40}$ とした時、直径 10 mm 以上の大型の単結晶を得ている。いずれの場合も、得られた試料の元素組成は垂直方向で僅かに傾斜し、それに伴ってゼーベック係数 α と電気抵抗率 ρ は変化した。結晶の部位に依らず電力因子 α^2/ρ は p 型と n 型でそれぞれ 9-10 および 10-13 $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$ という高い値を $130\text{-}330^\circ\text{C}$ という広い温度範囲で示した。見積られた ZT の最大値は p 型で 0.60 (247°C)、n 型で 0.84 (187°C) となった。今後、キャリア密度を最適化すれば、 ZT のより高い大型単結晶が得られると期待できるので、本研究は新規カゴ状物質 BGS をベースとした高性能熱電モジュール材の作製に目途をつけたという学術的価値を有する。

以上のように、本論文の著者は、VIII 型クラスレート $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の熱電変換性能の向上と単結晶の大型化を目的とし、カゴの元素置換によって性能を高めるとともに、垂直ブリッジマン法を用いて高い性能を保持した直径 10 mm 以上の単結晶育成に初めて成功した。この研究成果は物性物理学と材料工学の融合分野の成果として高く評価できるので、博士（学術）の学位を授与するに十分な内容であると審査委員一同は判定した。

備考 審査の要旨は、1,500 字程度とする。