

氏 名	キム ジョン ファン 金 正 煥
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2863 号
学位授与の日付	平 成 19 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 材 料 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Crystal structure and thermoelectric properties of Ba-Ge based type-III clathrate compounds (Ba-Ge系 type-Ⅲクラスレート化合物の結晶構造と熱電特性)
論文調査委員	(主 査) 教 授 乾 晴 行 教 授 酒 井 明 教 授 田 村 剛 三 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、熱電材料として有望な Ba-Ge 系 type-Ⅲクラスレート化合物の熱電特性を、Ⅲ族元素の添加によってキャリア濃度を制御することで飛躍的に向上させるとともに、その向上の一因となる小さい格子熱伝導率の原因を、内包原子およびケージ構成原子の熱振動挙動から論じた結果をまとめたものであって、5章からなっている。

第1章は序論であり、研究の背景、熱電変換の原理、クラスレート化合物の結晶構造および本研究の目的について述べている。

第2章では、Ba-Ge系 type-Ⅲクラスレート化合物に Al, Ga, In のⅢ族元素を添加した三元系 type-Ⅲクラスレート化合物の相平衡と熱電特性を第3元素添加量の関数として調べた結果について論じている。Type-Ⅲクラスレート化合物相中に固溶するⅢ族元素は、Zintl の概念に基づく計算から価電子濃度を0とするのに必要とされる量よりも僅かに少ない量まで固溶することを明らかにした。また、この化合物の熱電変換特性をⅢ族元素の添加量の関数として調べた結果、Ⅲ族元素添加量の増加とともにゼーベック係数は大きく、熱伝導率は小さくなり、それぞれの固溶限までⅢ族元素を固溶した化合物が最も優れた熱電特性を示すことを明らかにした。この熱電特性変化はキャリア濃度の減少と格子熱伝導率の低減の両方の効果であることを示し、キャリア濃度の変化を Zintl の概念から計算されるケージ構造中の余剰電子数の観点から説明した。

第3章では、Ba-Ge系二元系およびⅢ族元素を添加した三元系 type-Ⅲクラスレート化合物の詳細な結晶構造解析を行い、ケージ中におけるⅢ族元素の占有挙動およびそれによるケージ構造の変化について論じている。Ⅲ族元素は4配位結合をしている Ge(2) と Ge(3) サイトを優先的に置換し、3配位結合をしている Ge(1) と Ge(5) 原子サイトにはほとんど置換しないことを明らかにした。

Ⅲ族元素の原子半径は、Al, Ga は Ge より小さく、In は Ge より大きいため、Ga, Al を添加するとケージのサイズは収縮するが、In を添加するとケージのサイズは膨張することを明らかにした。

第4章では、構造解析によって得られた内包原子およびケージ構成原子の原子変位パラメータの温度変化からそれらの熱振動挙動を解析し、格子熱伝導率との相関を論じている。内包原子の原子変位パラメータは、そのラトリング運動に対応した大きな値を示すのに対し、ケージを構成する原子の原子変位パラメータは通常の固体中の値に近い値を示した。ここでは原子変位パラメータの値には熱振動による動的な原子変位の値とともに、添加元素が加えられた系では添加元素周囲の静的な平均構造からのずれも含まれることに着目した。内包原子の原子変位パラメータの温度変化にアインシュタインモデルを適用し、ケージ構成原子の原子変位パラメータの温度変化にデバイモデルを適用することで、それぞれの振動の振動数を算出するとともに、原子変位パラメータの動的成分と静的成分を分けることに成功した。この解析によって小さい格子熱伝導率は、Al と Ga 系では主として内包原子のラトリング運動の効果、In 系では主としてケージの小さな熱伝導率によること、すなわち、添加元素により異なる理由によるものであることを明らかにした。このように、構造解析から得られた内包原子とケージ構成原子の振動挙動を同時に考慮することにより、格子熱伝導率の低減を予測できることを提案した。

第5章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

熱電材料として有望なBa-Ge系type-Ⅲクラスレート化合物の熱電特性を、Ⅲ族元素の添加によってキャリア濃度を制御することで飛躍的に向上させるとともに、その向上の一因となる小さい格子熱伝導率の原因を、内包原子およびケージ構成原子の熱振動挙動から明らかにした。得られた主要な結果は以下のとおりである。

1. Type-Ⅲクラスレート化合物相中に固溶するⅢ族元素量は、Zintlの概念に基づく計算から価電子濃度を0とするのに必要とされる量よりも僅かに少なく、それぞれの固溶限までⅢ族元素を固溶した化合物はいずれも優れた熱電特性を示すことを明らかにした。

2. Ⅲ族元素の添加による熱電特性変化はキャリア濃度の減少と格子熱伝導率の低減の両方の効果であることを示し、キャリア濃度の変化をZintlの概念から計算されるケージ構造中の余剰電子数の観点から説明した。

3. 添加されたⅢ族元素の結晶中のサイト占有挙動を明らかにした。

4. 内包原子とケージ構成原子の原子変位パラメータの温度変化にアインシュタインモデルとデバイモデルをそれぞれ適用し、構成原子の熱振動の振動数を算出した。Ⅲ族元素が添加された化合物が示す小さな格子熱伝導率の原因は、AlとGa添加材ではラトリング運動の効果であること、In添加材ではラトリング運動の効果は小さいがケージの熱伝導率が小さいことを明らかにした。これから、内包原子とケージ構成原子の振動挙動から格子熱伝導率の低減を予測する方法を提案した。

以上のように、本論文はBa-Ge系type-Ⅲクラスレート化合物に対するⅢ族元素の添加効果を詳細に解析し、優れた熱電特性を持った化合物を見出すとともに、その性能向上の原因を結晶構造、構成原子の熱振動挙動から解析している。それらから格子熱伝導率の低減を予測する方法を提案しており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成19年8月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。