

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲	第 10612号
------	-----	----------

氏 名 山本 晃生

### 論 文 題 目

微視的観点から構築した設計指針に基づく環境調和型熱電材料の開発研究

### 論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	生田 博志
委員	名古屋大学	教授	浅野 秀文
委員	名古屋大学	准教授	伊藤 孝至
委員	豊田工業大学	教授	竹内 恒博

## 論文審査の結果の要旨

山本晃生君提出の論文「微視的観点から構築した設計指針に基づく環境調和型熱電材料の開発研究」は、安価で変換効率の高い環境調和型熱電材料の開発を目的に、微視的観点に基づく設計指針の構築と、第一原理計算を駆使した材料選択および電子構造やフォノン分散を考慮した材料改質を行ったものであり、全9章で構成されている。

第1章は緒言であり、研究背景や従来の熱電材料開発の問題点を指摘するとともに、目的と構成が示されている。

第2章では、熱電材料の性能を決定するパラメータについて述べるとともに、熱電物性の基礎理論が説明されている。特に、化学ポテンシャルの温度依存性が、熱電物性に大きな影響を与えることが指摘されている。

第3章では、電子構造、フォノン分散、電子およびフォノンの散乱確率などの微視的観点から熱電材料の設計指針を論ずるとともに、その改良すべき点について述べている。具体的には、熱電材料の無次元性能指数  $ZT$  を、電子構造により決定される因子と、熱伝導度比に依存する因子に分け、それぞれの因子を大きくするための条件を述べるとともに、従来は化学ポテンシャルの温度依存性が考慮されていなかったことを指摘している。

第4章では、本研究に用いた第一原理計算の手法と、実験方法について説明している。第一原理計算には、バンド計算およびクラスター計算を使用しており、実験には、種々の試料作製法や、試料評価手法、物性測定手法、および角度分解光電子分光法を用いたことが説明され、その原理が述べられている。

第5章では、第3章で指摘した化学ポテンシャルの温度依存性の重要性を確認するために、既存の熱電材料に対して行った実験結果について述べている。具体的には、単結晶試料を育成し、その高分解能角度分解光電子分光により化学ポテンシャルの温度依存性を評価した。その結果、いずれの系も化学ポテンシャルに顕著な温度依存性があり、そのゼーベック係数への寄与が大きいことがわかった。このことから、大きな熱電変換効率を得るには、化学ポテンシャルが大きな温度依存性を持つ条件、すなわち、状態密度がフェルミエネルギーで大きなエネルギー依存性を有することが、従来の設計指針に加えて重要であると結論された。

第6章では、ここまでで明らかになった、高効率な熱電材料に求められる電子構造の条件を満たす材料を、第一原理計算を駆使して選定した結果が記されている。具体的には、結晶構造データベースに基づき、多数の候補材料の電子構造を計算し、設計指針に合致するかどうかを調べた。さらに、構成元素が安価で無害であることを選定条件に加えた結果、Al-Mn-Si 合金系の C54 相 ( $\text{Si}_2\text{Ti}$  構造) および C40 相 ( $\text{CrSi}_2$  構造) が、有望であることを明らかにした。

第7章では、前章で選定した Al-Mn-Si 系 C54 相をベースに、熱電材料を開発した結果が述べられている。まず、様々な組成の試料を作製することで C54 相の単相領域を明らかにした。また、Al と Si の組成比により p 型、n 型いずれの材料も得られること、ゼーベック係数は大きいにも関わらず金属的な電気伝導を示し、電子構造計算からの予測に一致することを確認した。しかし、格子熱伝導度が高いために、結果として  $ZT$  が大きくないことも分かった。そこで、電子物性に影響を与えずに格子熱伝導度のみを低減することを目的に、構成元素を重元素で部分置換した。具体的には、クラスター計算により、フェルミ準位近傍に不純物準位を形成しない重元素を選定した。その上で試料を作製し、Ru と Re が Mn を最大で合計 6 at.% 共置換できることを明らかにした。この結果、格子熱伝導度が 70% 以上低減し、 $ZT$  は 5.5 倍以上に増大した。既存材料であるテルル化合物に比べると  $ZT$  は 50% 程度であるが、原料の価格が 1/4 以下であることから、費用対効果 (効率/価格) は 2 倍以上である。また、 $ZT$  の値にはさらに増大の余地があり、これらのことから Al-Mn-Si 系 C54 相熱電材料は極めて有望であると結論している。

第8章では、Al-Mn-Si 系 C40 相熱電材料を開発した結果が述べられている。まず、単相領域を明らかにし、ゼーベック係数の符号から n 型であることを確認している。さらに、前章の C54 相と同様に格子熱伝導の低下を目的に、電子構造計算に基づいて W を選択し、実際に試料を作製して Mn を最大 3 at.% W で置換できることを明らかにした。また、W 置換により電子物性が影響を受けないこと、および、格子熱伝

## 論文審査の結果の要旨

導度が著しく低下して  $ZT$  が上昇することを実験的に確認している。得られた  $ZT$  の値はテルル化合物の 35%程度であるが、費用対効果 (効率/価格) はテルル化合物の約 7 倍である。従って、Al-Mn-Si 系 C40 相熱電材料も既存の熱電材料の代替材料として極めて有望であると結論している。

第 9 章では、各章の内容を総括するとともに、研究成果についてまとめられている。

以上のように本論文は、微視的観点から熱電材料の設計指針を構築するとともに、新規の材料開発に適用してその有効性を具体的に示し、その結果として、安価で環境調和型の高性能熱電材料を創製したことを報告したものである。この成果は、今後の熱電変換材料の研究に一つの指針を与えるものとして、工学的、学術的に寄与するところが極めて大きい。よって、本論文提出者、山本晃生君は博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格があるものと判断した。