

## 論文審査の結果の要旨および担当者

|      |               |
|------|---------------|
| 報告番号 | ※ 甲 第 12803 号 |
|------|---------------|

氏 名 加藤 大輔

### 論 文 題 目

不定比性化合物 $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ のMg含有量制御と熱電特性  
(Control of Mg Content in Non-stoichiometric  $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$  and  
Its Effect on Thermoelectric Properties)

### 論文審査担当者

|    |        |     |       |
|----|--------|-----|-------|
| 主査 | 名古屋大学  | 教授  | 長崎 正雅 |
| 委員 | 豊田工業大学 | 教授  | 竹内 恒博 |
| 委員 | 名古屋大学  | 教授  | 八木 伸也 |
| 委員 | 名古屋大学  | 准教授 | 柚原 淳司 |

## 論文審査の結果の要旨

加藤大輔君提出の論文「不定比性化合物 $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ のMg含有量制御と熱電特性」は、熱電材料として有望な不定比性化合物 $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ について、Mg含有量を制御する方法を確立するとともに、Mg含有量が熱電特性に与える影響を系統的・定量的に明らかにしている。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、不定比性化合物 $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ の熱電特性にはMg含有量が大きな影響を与えると考えられること、それにもかかわらずMg含有量の制御が実現できていないことを指摘し、本研究の目的を述べた。

第2章では、ボールミリング処理を併用した短時間焼結による $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ のMg含有量制御を試みた。従来の $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ 作製プロセスにおいては、高密度体を作製するためにMgの融点より高い温度で1-2時間の加圧焼結を行っており、その際のMgの揮発によって試料のキャリア濃度が低下していた。本研究では、ミリング処理で微粉化した試料を放電プラズマ焼結で短時間に焼結することでMgの揮発を抑制し、これまで報告された値の数倍の大きなキャリア濃度を得ることに成功した。

第3章では、Mg分圧制御加熱による $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ のMg含有量制御を試みた。加熱時の試料雰囲気Mg分圧を一定に保つ方法として、Mg、Si、 $Mg_2Ni+MgNi_2$ のいずれかを試料と同封する方法を考案した。これは、 $Mg-Mg_2Si$  ( $T=773$  Kで $P_{Mg}=10$  Pa)、 $Mg_2Si-Si$  (0.1 Pa)、 $Mg_2Ni-MgNi_2$  (2 Pa)の二相平衡を利用するものである。これらの雰囲気Mg分圧で試料を加熱することで、可逆的かつ精密にMg含有量を制御することに成功した。

第4章では、主として第3章で確立した手法を用いて、 $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ のMg不定比性（Mg含有量）を系統的に評価した。Mg含有量は加熱時のMg分圧の上昇に伴って増加し、Mgの組成幅 $\delta_x$ は $x=0.1$ のとき最大の値(0.016)をとった。また、 $0.02 \leq x \leq 0.40$ の広い範囲において、Mg含有量の変化に起因する $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>台のキャリア濃度の変化が観測された。

第5章では、Mg含有量を制御した $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ の熱電特性を系統的に測定した。結果を解析することで、Mg含有量が熱電特性に与える影響として、主として1)剛体バンド的なフェルミ準位のシフト、2)キャリアとフォノンの散乱、3)粒界近傍相の電気伝導率の変化の三つがあることを見いだした。Mg含有量が増加すると、1)に由来するゼーベック係数の減少とキャリア濃度の増加、2)に由来する粒内の電気伝導率増加と熱伝導率の増加、3)に由来する粒界近傍相の電気伝導率増加が同時に起こり、熱電特性が大きく変化する。

第6章では、本研究の結論をまとめた。

以上のように、本論文では、熱電材料 $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ におけるMg含有量の制御手法を確立し、Mg含有量が熱電特性に及ぼす影響を系統的・定量的に明らかにするとともに、本材料においてMg含有量を制御することが決定的に重要であることを示した。また、本研究で確立したMg含有量制御手法は、 $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ 中のMgだけでなく、不定比性化合物の揮発成分一般に適用可能である。すなわち、熱電材料の熱電特性を向上させるひとつの手法として有意義である。これらの知見は、材料科学および材料工学の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文の提出者である加藤大輔君は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格があると判断した。