

## 審査の結果の要旨

氏名 金相錫

熱電変換の研究は 1990 年代に入り、理論および材料に新しい展開がもたらされたと同時に、排熱利用により環境やエネルギー問題解決の方法として、脚光を浴びるようになった。近年、これまで熱電半導体の壁と言われてきた熱電変換指数  $ZT=1$  を越える熱電半導体材料が多く見いだされ、研究開発が一段と進んだ。本論文は「Process Optimization of Bi-Te base Thermoelectric Materials and Modules (日本語訳：Bi-Te 系熱電材料ならびに熱電モジュールの製造プロセス最適化)」と題し、高熱電変換を可能にする熱電材料のプロセス技術及びモジュール化にはんだを必要としない総合的な製造プロセス技術の確立を目指してものであり、全 6 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の必要となった背景、熱電材料の歴史、現状での問題点と将来性などについて従来の報告を整理し、本研究の位置づけ及び目的を述べている。

第 2 章ではバルク熱電材料を創成できるバルクメカニカルアロイング法による固相合成プロセスについて検討している。p型の $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.8}$ 及びn型の $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.05}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.95}$ をバルクメカニカルアロイング (BMA) 法を利用することで、ほぼ室温で固相合成することに成功している。また、この際に、元素濃度比が敏感に熱電特性に影響する物質系における精密な化合物合成を行うとともに、設計量を適切に反映させるドーパント制御に本プロセスを利用することができることを明らかにした。BMAした材料をホットプレス法で緻密化することにより、熱電性能指数 $Z$ がp型では  $2.77 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 、n型では  $2.23 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$  に達することを明らかにした。

第 3 章ではBi-Te系熱電材料の異方性制御による高 $ZT$ バルク熱電材料プロセスについて検討している。第 2 章で作製したp型の $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.8}$ にせん断付加押し出し法を適用し、電気抵抗を  $1.008 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$  まで小さくできることを示した。この結果が、板状である $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.8}$ の結晶方位がせん断付加押し出し法で一方向に揃った結果であることを、組織観察、X線回折、電子線後方散乱により確認している。ここで、採用した手法によって、単結晶に匹敵する性能指数を持ち、溶製材料では得にくい単結晶材料の 6 倍にも達する大きな曲げ強度をもつバルク熱電材料を製造することに成功した。

第 4 章ではせん断ひずみによる集合組織への組織発達過程と熱電特性に及ぼす焼鈍効果についてn型 $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.05}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.95}$ 熱電材料を用いて検討している。

強いせん断ひずみと変形摩擦抵抗による低密度のBMA後のグリーン粉体から材料の緻密化と同時に、塑性変形に伴う結晶の回転と成長が起こり、材料中の結晶粒が再配列されることを確認している。さらに、せん断押し出し後、水素雰囲気中の焼鈍プロセスを取り入れることで、変形ひずみが原因で生じる材料の欠陥、残留応力、酸化の影響を取り除くことに成功し、パワーファクターをせん断押し出ししたままの材料に比べて10%向上させることに成功している。

第5章では、はんだフリーのp-nモジュールの作製と評価を試みている。Bi、Sb、Se及びTeを用いた熱電材料をせん断付加押し出し法にて作製し、p-n接合のモジュールをパルス通電加圧焼結(SPS)法で作製した。特に、接合面にNiをコーティングしたCuを利用した金属層を設けることにより、界面電気抵抗を小さくすることを可能にした。p-n接合モジュールの熱電発電(V-IおよびP-I特性)実験を行い、500Kまで利用でき、温度差が180Kの場合、最大出力は63.3mWと国際的にも最高水準に近い値を達成できることを確認した。2次元有限要素法による熱電変換シミュレーション技術についても検討を行っている。モジュール・ユニットの各材料物性値、モデル形状、高温面、低温面の温度条件を境界条件に用いることで、モジュール内の温度分布、電圧分布、電流密度分布などを予測することができることを確認した。

第6章は、総括であり本論文で得られた結果をまとめている。また、熱電素子の今後の展望についても述べている。

以上を要するに、本研究は高性能のBi-Te系熱電材料を作製するためのプロセスを提案し、実験による検証を行い、既存の材料系の持つ問題点を克服する手法を提案したものである。さらに、熱電モジュールの製造を通し、得られた熱電素子をはんだフリーで用いる方法についても実験、シミュレーションの両面から提示している。これらの成果は材料工学に対して大きく貢献するものである。

よって、本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。