

論文審査の結果の要旨

氏名 金 泓基

本論文では、ボロン系正 20 面体クラスター固体の中で最も代表的な β 菱面体晶ボロン(β -ボロン)の特徴を活かした応用例として熱電変換材料の可能性を検討している。熱電性能の高い材料は高い電気伝導率 σ 、大きなゼーベック係数 S 、低い熱伝導率 κ を同時に満たす必要があるが、これらのパラメータは全てキャリア濃度の関数であり、それぞれを独立に制御することは困難である。ボロン系正 20 面体クラスター固体は、構造単位である正 20 面体クラスターが周囲の環境の変化により金属結合-共有結合転換を起こし、金属と半導体の中間的に位置付けられている。さらに、複雑な構造による低い κ や高温での安定性、温度上昇とともに σ と S がともに増加することがあり、高温熱電材料として有望であると考えられている。しかし、600~1000K の中高温域での性能はまだ不十分であり、p 型の高性能ボロン・カーバイドに対して n 型では性能の高いものが開発されていない。本論文では、 β -ボロンに金属を添加することにより n 型の熱電材料の開発、組織・第 2 相の分散量・結晶方位の最適化による熱電性能の向上、及び伝導機構を解明するため、試料の作製法やドーパ元素、またドーパ濃度の違いによる熱電特性への影響を評価した。得られた知見から、熱電特性向上のためのドーパントの選択指針、ドーピング量と第 2 相の分散量との関連付け及び金属ドーパ β -ボロンの伝導機構を大まかに説明し、n 型で高い性能指数を有する試料の作製に成功している。本論文は以下に示すように全七章から構成されている。

第一章は、序論であり、熱電現象の原理や性能指数の定義、また様々な熱電材料の紹介と共に金属ドーパ β -ボロンを研究対象として選択した経緯について述べている。

第二章は、試料作製法と熱電特性の評価法、その測定原理についての詳細を述べている。

第三章は、 β -ボロンのドーパサイトの選択性の異なる V、Co、Zr をドーパし、熱電特性へのドーパ元素の効果や作製方法による熱電特性の違いを評価した結果を述べている。 A_1 サイトのみを占有する V ドーパによる σ の大きな増大と、ホットプレス法により σ と S を下げずに κ を下げることによって n 型で、最高性能を持つ p 型の B_4C に迫る値の性能指数を得ている。

第四章は、放電プラズマ焼結法で 1at%金属ドーパ β -ボロンの熱電特性について評価し、原子量が小さく、密度が低く、融点がボロンより低い元素において良くドーパされる傾向があることを見出している。なお、 A_1 サイトの占有率が增大すると共に σ は増大し、 A_1 サイトの占有率と σ は密接に関わっていることを示している。 A_1 サイトの占有率の最も高い V ドーパによる高い σ と、結晶粒微細化により増加した粒界でのフォノン散乱による κ の低下により、最も高い性能指数が n 型で得られた。

第五章は、第四章の結果を踏まえ、放電プラズマ焼結法によって作製した V ドーパ β -ボロンの V 濃度依存性を評価した。また β -ボロンと第 2 相の金属相 VB_2 との複合材料として σ を検討した。V 濃度依存性においては、 β -ボロンへの V ドーパによる σ の増加と共に、 VB_2 相の析出による σ の増加が寄与し、n 型で熱電性能指数が最も大きくなった。ただし、金属相の析出よりは、依然として金属元素の β -ボロンへのドーパが熱電性能の向上においては重要であることを示した。ホールのバンド伝導と

電子の可変領域ホッピング伝導による 2 バンドモデルを用いて、 σ の温度依存性と、複雑な振舞いの S の温度依存性を大まかに説明することに成功した。

第六章は、単相限界と考えられる V 組成 1.3 at.% の単結晶作製に成功し、結晶方位の制御による熱電特性の向上を目指した。 β -ボロンの構造は、V ドーピングにより B_{12} クラスターの共有結合がより金属結合的に変化すると、クラスターの 2 種類の層状構造により金属結合的な部分が繋がるかどうかによって c 軸に垂直な方向で σ が大きくなり熱電性能が向上する可能性が示唆されたが、実際には熱電特性の異方性はほとんど無く、他の作製方法との比較により結晶方位よりはドーピングや結晶粒微細化により熱電性能が改善されると結論している。

第七章は総括と今後の展望である。

なお、本論文第三章は、清水淳一郎、中山高博、木村薫、等との、第四、五章は、木村薫との、第六章は田中高穂、曾我公平、木村薫、等との共同研究であるが、論文提出者が主体となって測定及び解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上、本論文は、特異な結合を持つボロン系正 20 面体クラスター固体の代表である β -ボロンの熱電特性の向上の可能性を示し、得られた結果及び材料製作指針から実験的に n 型の熱電性能の向上へと導いた点で、熱電材料を含む物質科学の発展に寄与するところが大きく、よって博士（科学）の学位を授与できると認める。