

Title	低い格子熱伝導率を有するリン化物熱電材料と複合形態における熱電物性の研究
Author(s)	中村, 太一
Citation	
Issue Date	2026-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	https://hdl.handle.net/10119/20603
Rights	
Description	Supervisor: 小矢野 幹夫, 先端科学技術研究科, 博士

氏 名	中村 太一
学 位 の 種 類	博士（マテリアルサイエンス）
学 位 記 番 号	博材第 633 号
学 位 授 与 年 月 日	令和 8 年 3 月 25 日
論 文 題 目	低い格子熱伝導率を有するリン化物熱電材料と複合形態における熱電物性の研究
論 文 審 査 委 員	小矢野 幹夫 北陸先端科学技術大学院大学 教授
	大島 義文 同 教授
	鈴木 寿一 同 教授
	高村 由起子 同 教授
	中村 芳明 大阪大学 教授

論文の内容の要旨

In recent years, with increasing energy demand, the effective utilization of industrial waste heat has become important. Thermoelectric conversion technology, which can recover thermal energy, has attracted attention. Low thermal conductivity is desirable for thermoelectric materials. Many practical thermoelectric materials contain heavy elements, resulting in low thermal conductivity. However, their use is limited due to the rare element tellurium. In recent years, thermoelectric materials with low lattice thermal conductivity, such as phosphides, which are abundant in natural resources, have attracted attention.

The authors have experimentally investigated the thermoelectric properties of $\text{Ag}_6\text{Si}_6\text{Sn}_4\text{P}_{12}$, a phosphide that has recently attracted attention and has lower lattice thermal conductivity than $\text{Ag}_6\text{Ge}_{10}\text{P}_{12}$. In polycrystalline sintered bodies, $\text{Ag}_6\text{Si}_6\text{Sn}_4\text{P}_{12}$ exhibited an extremely low lattice thermal conductivity of 0.5 W/mK at room temperature. Sound velocity measurements suggest that the mean free path is on the order of the interatomic distance. Raman measurements of single-crystal $\text{Ag}_6\text{Si}_6\text{Sn}_4\text{P}_{12}$ revealed that $\text{Ag}_6\text{Si}_6\text{Sn}_4\text{P}_{12}$ exhibited fourth-order phonon-phonon scattering and scattering mechanisms of optical phonons originating from crystal defects. This is believed to provide information about the scattering of short phonon mean free paths in $\text{Ag}_6\text{Si}_6\text{Sn}_4\text{P}_{12}$.

The difference in lattice thermal conductivity between $\text{Ag}_6\text{Si}_6\text{Sn}_4\text{P}_{12}$ and $\text{Ag}_6\text{Ge}_{10}\text{P}_{12}$ was investigated by plotting the vector field of the difference in electron density distribution. The vector fields around Ag atoms in each crystal structure are different, and this difference is thought to reflect the degree of influence of Ag atoms on the crystal structure. Compared to Ag on $\text{Ag}_6\text{Ge}_{10}\text{P}_{12}$, Ag in $\text{Ag}_6\text{Si}_6\text{Sn}_4\text{P}_{12}$ has a smaller influence on its surroundings, which is thought to be related to the experimental ease of Ag vacancies.

The thermoelectric properties of $\text{Ag}_6\text{Si}_6\text{Sn}_4\text{P}_{12}$ in composite morphologies were investigated. It was suggested that the carrier density of $\text{Ag}_6\text{Si}_6\text{Sn}_4\text{P}_{12}$ changes in the mixed phase. The decrease in carrier density of $\text{Ag}_6\text{Si}_6\text{Sn}_4\text{P}_{12}$ in the composite may be due to the direct donation of holes to other phases or the exchange of Ag ions with other phases, suggesting that the formation of the composite may optimize the carrier density of $\text{Ag}_6\text{Si}_6\text{Sn}_4\text{P}_{12}$ and improve the overall performance.

Keywords: thermoelectric materials, phosphides, composite materials, effective medium approximation, low lattice thermal conductivity

論文審査の結果の要旨

固体素子のみを用いて熱エネルギーと電気エネルギーを相互変換できる熱電変換技術は、冷媒を使わないペルチェ冷却や通信用レーザー素子の精密温度制御に実用化されているだけでなく、無駄に捨てられている熱から発電を行う熱電発電への応用が注目されている。熱電変換技術の心臓部となる熱電変換材料は、高性能化のために低い熱伝導率を持つことが必要である。実用化されているビスマス・テルル系熱電材料は重元素で構成されているため低い熱伝導率を持っており、その結果として高い熱電性能を示す。しかし地殻埋蔵量が少なく高価な元素を含むことが、その応用範囲を狭めている主要因であり、より地殻埋蔵量が多く安価な元素で構成され、かつ低い熱伝導率をもつ新しい熱電変換材料の開発が望まれている。

本論文は、低い熱伝導率を持つと理論的に予想されていた新奇リン化物熱電材料 $\text{Ag}_6\text{Si}_6\text{Sn}_4\text{P}_{12}$ に着目し、その熱伝導率がアモルファス物質と同等に低いこととそのメカニズムを実験的に調査し、さらにこの物質を他相と複合形態化させることにより、熱電性能を向上させることに成功したものである。

目的材料 $\text{Ag}_6\text{Si}_6\text{Sn}_4\text{P}_{12}$ の多結晶焼結体は、メカニカルアロイング法で前駆体を合成し、これを通電焼結加熱法でバルク体化するという独創的な新手法で合成された。この材料の熱電物性（電気抵抗率、熱電能、熱伝導率、音速）を、同様の結晶構造を持つ $\text{Ag}_6\text{Ge}_{10}\text{P}_{12}$ の物性値と詳細に比較・検討した。その結果、 $\text{Ag}_6\text{Si}_6\text{Sn}_4\text{P}_{12}$ の格子熱伝導率は $\text{Ag}_6\text{Ge}_{10}\text{P}_{12}$ の半分程度という非常に低い値を示すことが確認された。熱伝導率と音速の実験値に基づいてフォノンの平均自由行程を比較することにより、この非常に低い格子熱伝導率は、原子間距離に匹敵するほど非常に短いフォノンの平均自由行程に起因することを明らかにした。

さらに $\text{Ag}_6\text{Si}_6\text{Sn}_4\text{P}_{12}$ の複合形態試料を作製しその熱電物性を評価したところ、熱電性能指数・出力因子とも大幅に増加し、単相状態とは異なる物性値を示すことが確認された。有効媒質近似を用いた解析から、このような複合形態では電荷的中性を保つために他相から伝導キャリアが移動することにより単相状態とは異なるキャリア密度となることが示唆された。複合形態を形成することでキャリア密度を制御するというこの技術は、新しい複合形態熱電材料の今後の発展の礎となるものであり、他材料への展開が可能であり有用性が高いと考えられる。

以上、本論文は、熱電材料技術の進展に資するものであり、学術的にも産業的にも高い価値を有し、独創性・完成度ともに高いものである。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。