

論文審査の結果の要旨

| | | | |
|--|----------------------------------|----|-------|
| 報告番号 | 博(生)甲 第98号 | 氏名 | 渡辺 哲也 |
| 学位審査委員 | 主査 羽坂 雅之 副査 古川 睦久 副査 香川 明男 | | |
| 論文審査の結果の要旨 | | | |
| <p>渡辺哲也君は、平成2年3月、長崎大学大学院工学研究科修士課程材料工学専攻を修了後、ただちに佐世保工業高等専門学校助手に採用され、平成7年4月に講師に、平成11年4月に助教授に昇格している。同校では物質工学科に所属して、物質科学と材料工学についての教育研究を行って来ており、研究論文23編を発表している。平成15年4月に大学院生産科学研究科物質科学専攻物性科学講座に、現職のまま、入学し現在に至っている。</p> <p>同君は、長崎大学に入学後も物質科学と材料工学に関する研究に従事し、その成果を平成18年7月に主論文「金属相分散による鉄シリサイド系半導体のマイクロ構造と熱電特性の改善に関する研究」として完成させ、参考論文12編(うち審査付き8編;投稿中論文2編)を添えて長崎大学大学院生産科学研究科教授会に博士(工学)の学位を申請した。</p> <p>長崎大学大学院生産科学研究科教授会は、平成18年7月19日の定例教授会において論文内容を検討し、本論文を受理して差し支えないものと認め、上記の通り審査委員を選定した。委員会は主査を中心に論文の内容について新規性・科学的意義を慎重に審議し、公開論文発表会での発表を行わせるとともに口頭による最終試験を行い、論文の審査および最終試験の結果を、平成18年9月13日の研究科教授会に報告した。</p> <p>本論文で対象としている鉄シリサイド系半導体 β-FeSi₂ は、原材料が安価で環境への負荷が小さく、耐熱・耐酸化性に優れる熱電変換材料で、様々な応用が期待されるため、その性能の改善が待望されている。本研究は、種々の金属相が分散した鉄シリサイド系半導体リボンや焼結体ディスクを、液体急冷、微細化、焼結などを組み合わせた手法により作製し、X線回折、電子顕微鏡分析、熱電物性の測定を行っている。その結果、以下に示す様に、金属相の分散状態、金属相が鉄シリサイド構造の形成速度やマイクロ構造に及ぼす影響を明らかにすると共に、熱電特性を改善させることに成功している。</p> <p>本論文では、まず、(FeSi₂)_{0.99}M_{0.01} (M = B, Mn, Co)組成の液体急冷リボンを粉末化後、Agを添加して焼結体を作製し、熱電特性を調べている。この際、リボン粉末にAg粉末を直接混合する方法と、リボン粉末をAgNO₃溶液中に浸漬させる方法の2通りの方法を採用している。その結果、Agを添加した場合、M=Mnでは出力因子の低下が見られるが、M=Coでは電気抵抗が減少する結果、出力因子が大きくなることを見出した。出力因子のこのような改善効果はAg粉末よりもAgNO₃を用いた場合の方が大きくなった。また、(FeSi₂)_{0.99}M_{0.01} (M = Mn, Co)組成のインゴットを粉末化後、AgNO₃</p> | | | |

溶液中に浸漬させる方法によって種々の組成の Ag を添加し、熱電特性について調べている。その結果、 $M = \text{Co}$ に対して 3at%Ag 付近で出力因子が最大になることを見出した。出力因子と Ag 添加量との関係については、金属相と半導体相の混合モデルによって説明した。

次に、液体急冷リボン、インゴットの作製、それらの粉末化、及び焼結の種々の段階で Ag を添加し、Ag 相の分散状態が異なる鉄シリサイド $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_2$ を作製し、マイクロ構造と熱電特性を調べている。その結果、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 相結晶粒界や粉末境界および $\beta\text{-FeSi}_2$ 相マトリックスにおいて Ag 相を観察した。ゼーベック係数はリボンにおいて最も大きく、電気伝導度は焼結体において最も大きくなった。出力因子は 2~3at%Ag の焼結体において最も大きく、特にリボンを経て得た焼結体において最も大きくなった。また、焼結体におけるキャリアの移動度、電子の有効質量および散乱因子等の電子輸送因子は、微細な粉末境界のためにインゴットやリボンの輸送因子とは異なることを示した。

さらに、Ag 相/ $\beta\text{-FeSi}_2$ 相の相互拡散実験により、Ag 相と $\beta\text{-FeSi}_2$ 相との界面構造について調べている。その結果、界面は β 相と Fe, Si 等を固溶する Ag 相の傾斜構造になっており、熱電特性が Ag 組成により単純な増加・減少ではなく、複雑な振る舞いをすることを示唆した。

次に、Cu 相の分散した $\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{Si}_x$ ($x = 2, 2.5$) リボンおよびこれを粉末化したものより作製した焼結体のマイクロ構造と熱電特性について調べている。その結果、Ag 相の場合と同様、Cu 相を $\beta\text{-FeSi}_2$ 相の結晶粒界やマトリックス中に観察した。また、Cu 添加によって、 $\alpha \rightarrow \beta + \text{Si}$ を促進されることを確認するとともに、熱伝導度が減少し、熱電特性が改善されることを示した。

続いて、低融点で焼結温度では液相を示す Sb を分散相として、 $(\text{Fe}_{0.97}\text{M}_{0.03}\text{Si}_2)_{1-x}\text{Sb}_x$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$; $x = 0 \sim 0.9$) リボンを作製し、熱電特性およびマイクロ構造について調べている。その結果、 β 相の結晶粒界やマトリックス中に、Fe や Si を含む相 (Sb-rich 相) として Sb 相を確認した。また、ゼーベック係数および電気抵抗率はともに Sb の増加に伴い減少したが、理論計算結果により Sb-rich 相は高い出力因子を示すことを示した。

以上の様に本論文は、液体急冷、粉末化、焼結を組み合わせること等によって、新しい構造をもった、Ag, Cu, Sb 金属相の分散した $\beta\text{-FeSi}_2$ 半導体の作製に成功しており、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 半導体の作製と熱電特性の改善の指針を得ている。

平成18年9月13日の研究科教授会は、本論文がエネルギー変換半導体の開発と半導体材料科学の発展に学術的かつ工業的に寄与するものであることを認め、博士（工学）の学位に値すると判定した。

。