



Title	Self-assembled Si/Silicide Bulk Composites as High-Performance Thermoelectric Materials
Author(s)	謝, 駿
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/69593
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論 文 内 容 の 要 旨

氏 名 (謝 駿)	
論文題名	Self-assembled Si/Silicide Bulk Composites as High-Performance Thermoelectric Materials (自己組織化Si/シリサイドバルク複合材料の創製と熱電特性)
論文内容の要旨	
With the continuous development of nanostructure engineering technology, bulk nanostructured materials are focused on for thermoelectricity. Si is rich in resources, low-cost, nontoxic materials, and available in industrial quantities. This thesis work mainly developed and investigated the bulk Si, which demonstrated a great potential for thermoelectric(TE) applications at high temperature owing to an enhanced phonon scattering and reserved electrical performance by forming refined and self-assembled nanoscale structure. Chapter 1 reviewed the latest progress in nanostructure engineering of TE materials from the perspective of physical background to the recent advances. The great challenges in developing bulk Si-based materials for practical thermoelectric application were also addressed. Chapter 2 presented detailed information on the synthesis technique, phase analysis, microstructure characterization and TE properties measurement, which were used in the experimental researches. Chapter 3 systematically studied TE properties of heavily-doped monocrystalline Si. The TE properties of p-type and n-type heavily doped monocrystalline Si were measured from room temperature to above 1000 K. By modeling the experimental results, a theoretical model was proposed to provide a reasonable estimation of the TE properties for heavily-doped monocrystalline Si based on Boltzmann transport equation, which laid the groundwork for our following researches to design and fabricate high-performance Si TE composites. Chapter 4 employed a simple self-assembly process through melt-spinning technology and spark plasma sintering to prepare p-type Si/SiB₃ and Si/CoSi₂ composites. Precipitates with size ranging from tens to 500 nanometers were observed in Si matrix, which only slightly affected the electrical properties and greatly reduced the lattice thermal conductivity by 20% – 44% compared to a homogeneous p-type Si with a similar carrier concentration. Enhanced ZT values of 0.21 for Si/CoSi₂ and 0.23 for Si/SiB₃ at 1073K were obtained. The results showed that the self-assembled precipitation is effective in improvement of the TE performance of Si, and demonstrated that ZT can be further increased by optimizing the size of precipitates. Chapter 5 explored a novel route to introduce dislocations in n-type Si/Silicide TE composites. Multi-scaled microstructures, including high-density nanoprecipitates and dislocations, were assembled together by controlling the sintering temperature of a synthesis process based on the route that was employed in chapter 4. These dislocations were found naturally decorated with nanodots, stacking faults and dislocation cores as well as the related strain fields. Calculations indicated that in addition to a 30% reduction in lattice thermal conductivity by nanoprecipitates, the naturally decorated dislocations contributed an additional 50% reduction, resulting a comparative high figure of merit of 0.39 at 1045K. This work offered a unique route for introducing multi-scale microstructures and a new strategy for ZT enhancement in bulk Si TE materials. Chapter 6 proposed an outlook for future researches in bulk Si TE materials via an overall comparison of the TE properties of self-assembled Si/Silicide composites with the newly-developed theoretical model and all the available literature data for bulk Si-based thermoelectric materials.	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 （ 謝 駿 ）			
論文審査担当者	(職) 氏 名		
	主 査	准教授	牟田 浩明
	副 査	教 授	山本 孝夫
	副 査	教 授	北田 孝典
	副 査	准教授	黒崎 健
論文審査の結果の要旨 既存の高性能熱電変換材料の多くは、テルルや鉛のような資源量や毒性に問題のある元素を含んでいる。熱電変換を広く薄く存在する廃熱の回収に用いるためには、こうした問題のない元素から構成される熱電変換材料の探索及び性能向上が必要である。本論文は環境調和型熱電材料のひとつであるシリコン（Si）に着目し、自己組織的なナノ構造化によってその熱電性能を向上させる方法について検討している。 第 1 章は背景として、熱電材料の開発が必要な理由をはじめ、材料の結晶学的特性及び熱電特性を評価するための物理的理論が述べられている。またバルク Si 系熱電材料の開発の必要性と課題を明らかにしている。 第 2 章では、本研究に関わる熱電材料の作製手法や熱電特性の測定原理・手法に加えて、ナノスケール構造の解析手法が述べられている。 第 3 章では、ボロンとリンが高濃度に (10^{18}–10^{20} cm⁻³) ドープされた単結晶 Si の熱伝導率、電気伝導率とゼーベック係数を高温域まで (>1000 K) 測定し、熱電特性を明らかにしている。また、ボルツマン輸送方程式に基づいた理論モデルを用い、測定された熱電特性を再現できるパラメータを決定している。これにより、Si の熱電特性に対するナノ構造化の影響を評価するための元となる実験データ及びパラメータを整備している。 第 4 章では、液体急冷法及び放電プラズマ焼結法（MS+SPS 法）を利用し、自己組織的に導入したナノ析出物を含む p 型 Si/SiB₃ と Si/CoSi₂ 熱電コンポジット試料の作製に成功したことが述べられている。数十 nm から 500 nm 程のサイズの析出物が Si 中に分散した微細組織が確認されている。これらの試料の熱電特性を評価したところ、析出物により格子熱伝導率が 20%–44%低下した一方で、電気的特性はほとんど影響を受けなかった。その結果、1073 K で無次元性能指数 $ZT=0.23$ (Si/SiB₃) と $ZT=0.21$ (Si/ CoSi₂) が得られ、自己組織的に導入した析出物により Si の熱電性能の向上が可能であることを明らかにしている。 第 5 章では、n 型 Si /シリサイド熱電コンポジット試料に転位を導入するための新たな方法を探っている。焼結温度を制御した MS+SPS 法と共晶反応を利用した自己組織化を組み合わせることにより、高密度ナノ析出物および転位を含むマルチスケール微細構造の形成に成功している。これらの転位は CoSi₂ ナノドット、積層欠陥、転位コアと格子歪みを含む複合構造を有している。ナノ析出物に加えて高密度の転位を導入したことによって格子熱伝導率は大きく低下し、1045 K で $ZT=0.39$ が得られている。このように特徴的な微細構造による熱電特性の向上に成功しており、共晶反応による相変態を用いた高密度転位の導入という独自の手法を確立している。 第 6 章ではまとめと結論が述べられており、本研究で得られたコンポジット試料と従来のバルク Si 系熱電材料の熱電特性を比較し、Si 系における自己組織化法のアドバンテージと課題を提示しているほか、バルク Si 熱電材料の今後の展望について記述している。 以上のように、本論文は熱電材料分野、特に環境調和型熱電材料である Si の高性能化について貢献する成果を提示している。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。			