OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Development of Eco-Friendly High-Performance Si-based Thermoelectric Materials
Author(s)	Tanusilp, Sora-At
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/73573
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Form 3

Abstract of Thesis

Name （Sora-at Tanusilp）	
Title	Development of Eco-Friendly High-Performance Si-based Thermoelectric Materials (環境調和型高性能シリコン基熱電材料の開発)

Abstract of Thesis

For decades, thermoelectricity (TE) has emerged as potential technologies to directly convent waste heat into electricity and vice versa. The conversion efficiency of a TE device is determined by a TE material's figure of merit, $zT = S^2\sigma T\kappa^{-1}$, where S is the Seebeck coefficient, σ is the electrical conductivity, T is the absolute temperature and κ is the total thermal conductivity (sum of the lattice κ_{lat} and electronic κ_{ele} contributions). For practical usage, a zT value at least unity is required. Conventionally, there are various high efficiency TE materials, for example PbTe and Bi_2Te_3. However, the commercial applications of TEs are still limited because the current well known TE materials contain highly toxic, expensive elements and require complex fabrication methods. On the other hand, Si is highly stable, non-toxic and abundant element. Si naturally possesses good electrical properties, but also high κ_{lat}, resulting in low zT. The aim of this study is to develop high efficiency of Si-based TE materials using a new technique, and to find a new eco-friendly Si-based TE materials.

In Chapter 1, the backgrounds of TE conversion including the principles of TE effects, promising application and TE efficiency are described. Based on above, the strategies towards high TE efficiency for the state-of-the-art TE as well as ideal TE materials are reviewed. Moreover, well known Si-based TE materials and potential development methods from several literatures are discussed.

In Chapter 2, the fabrication of thin ribbons of Si-VSi_2 composites, where VSi_2 particles dispersed into Si matrix, using a rapid solidification method of melt-spinning (MS), are demonstrated. The spark plasma sintering (SPS) was used for densification. The morphology of both ribbons and condensed bulk samples was observed. The TE properties of the obtained bulk were investigated. The MS-SPS bulks showed increased zT values because the VSi_2 particles greatly suppressed κ_{lat} in Si matrix, without significant effects on electrical properties.

In Chapter 3, the discovery of ytterbium silicide ($YbSi_2$) as a potential TE material is described. $YbSi_2$ is mixed valence compound and it possesses a specific layered structure. The effects of mixed valence behavior and the layered structure on the electrical properties and thermal conductivity, respectively, were explained. The TE properties and mechanical properties of polycrystalline bulk $YbSi_2$ samples were investigated.

In Chapter 4, the improvements for TE properties of $YbSi_2$ are demonstrated. Polycrystalline bulk $Yb(Si_{1-x}Ge_x)_{2-\delta}$ (x = 0.25 – 1.0) were synthesized and their TE properties were investigated. The effects of structural expansion and phase transformation caused by Ge substitution in Si sites on electrical properties were studied. Moreover, the suppression of κ_{lat} thanks to several mechanisms was discussed. As a result of the improved $S^2\sigma$ and lowered κ_{lat}, an approximately 80% enhancement of zT was obtained.

In Chapter 5, the overall of the fabrication Si-based bulk TE material using the combined method of MS-SPS, and $YbSi_2$ as new potential TE materials at room temperature are summarized.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（ Sora-at Tanusilp ）

	(職)	氏　名
論文審査担当者		
主 査	准教授	牟田　浩明
副 査	教　授	北田　孝典
副 査	教　授	佐藤　文信
副 査	教　授	黒﨑　健

論文審査の結果の要旨

熱を電気に直接変換する熱電変換の効率は、熱電材料の材料特性である無次元性能指数ZTにより決定される。熱電発電技術の産業応用のためには、ZTが1以上を示す材料が求められる。Bi_2Te_3やPbTeは高性能熱電材料として知られているが、それらは有毒で希少な元素を含むという問題を有する。一方で、Siは無毒で安価であるが、その高い格子熱伝導率ゆえに、ZTの値は高くない。本研究では、Siならびに金属シリサイドをベースとした高性能熱電材料を開発することが目的とされている。

第一章では、熱電変換技術の基礎と応用をまとめられるとともに、熱電材料の高性能化の基本的な指針を述べられている。Siならびに金属シリサイド系熱電材料のこれまでの開発動向がまとめられている。

第二章では、SiとVSi_2のナノコンポジットの作製と熱電特性が示されている。試料の作製方法として、メルトスピン法で作製したリボンを放電プラズマ焼結するという手法が提案されている。リボンとバルク体の両方の微細組織が観察されている。SiとVSi_2のナノコンポジットは、Siよりも高いZTを示している。Si中に分散したVSi_2が、電気的特性に大きな影響を与えることなくフォノンを効果的に散乱したことにより、ZTが向上したことが確かめられている。

第三章では、新しい熱電材料の候補物質として$YbSi_2$が示されている。$YbSi_2$は、Ybの混合原子価と特徴的な層状構造を有する。本論文では、これらが、$YbSi_2$の熱・電気的特性に与える影響が実験的に評価されている。Ybの混合原子価による高いゼーベック係数と層状構造に起因する低い格子熱伝導率ゆえに、$YbSi_2$は比較的高いZTを示すことが見出されている。

第四章では、$YbSi_2$のSiサイトのGe置換による熱電特性の向上が示されている。仕込み組成が$Yb(Si_{1-x}Ge_x)_{2-\delta}$ ($x = 0.25 - 1.0$)の多結晶バルク体が作製され、その熱電特性が評価されている。SiサイトのGe置換により、混合原子価状態が系統的に変化し、あるGe量で最大の出力因子が得られることが見出されている。さらに、Ge置換により、格子熱伝導率も減少している。これらの効果により、Geを50%置換したYbSiGeのZTは、$YbSi_2$に比べて約80%増大することが示されている。また、出力因子に注目すると、YbSiGeは室温付近で既存熱電材料であるBi_2Te_3よりも高い値となることが示されている。

第五章は結論であり、本研究で得られた成果が要約されている。

以上のように、本論文は、無毒で安価なSi系高性能熱電材料の開発に関して重要な知見を与えており、これらの知見は、環境・エネルギー工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。