

審査の結果の要旨

氏名 ファーハン ムダサール

本論文は、 Sr_2Si と Ca_2Si が、熱電変換材料として高い性能を示すことが期待できるとして、その可能性を示したものである。高いかさ密度で高い単相度の試料の合成に成功し、金属相との複合材料効果により熱電性能が向上することを明らかにし、低い格子熱伝導率を実証してその起源を考察している。本論文は 6 章からなる。

第 1 章は、序論であり、研究の背景として、熱電変換が最近注目されている理由、ペルチェ効果とゼーベック効果、熱電変換の無次元性能指数 (ZT) と変換効率、 ZT の要素であるゼーベック係数 (S)、電気伝導率 (σ)、熱伝導率 (κ)、これらのキャリア密度依存性について述べている。次に、熱電材料を分類し、毒性元素を含まず、値段も安い、シリサイドに注目した理由を述べ、シリサイドを分類している。シリサイドの中で、唯一、報告されている ZT が 1 を超える Mg_2Si を含むアルカリ金属シリサイドに注目し、熱電特性が報告されている Mg_2Si と Ca シリサイドの熱電特性を紹介している。さらに、複合材料効果による熱電特性の向上について述べている。

第 2 章は、本研究の目的である。 Sr_2Si と Ca_2Si は、 n 型で ZT が 1.4 を超える Mg_2Si と比較して、第一原理計算の結果からエネルギーギャップと ZT の電子構造で決まる因子が大きく、構成元素と結晶構造から格子熱伝導率が低く、高い熱電特性が期待されるとしている。また、これまでに報告されている Ca_2Si の ZT は低い、その原因はかさ密度が低いことであるとしている。以上のことから、 Sr_2Si と Ca_2Si のかさ密度と単相度の高い試料を合成し、熱処理による分解で生じる金属相と複合化させて p 型で熱電性能を高くする指針を得ることとしている。

第 3 章は、 Sr_2Si の合成、金属相 Sr_5Si_3 との複合化による熱電性能の向上、実証した低い熱伝導率について論じている。 Sr と SrSi_2 を原料として、グローブボックス中での作業と Ti 坩堝への Ar ガス中でのアーク封入により、酸化物 Sr_3SiO を僅かに含む単相度の高い粉末試料の合成に成功している。この粉末試料を放電プラズマ焼結することにより、金属相 Sr_5Si_3 と様々な量で複合化した、かさ密度の高い試料の合成に成功している。組織は、 Sr_2Si の粗大粒の周囲を、 Sr_2Si 、 Sr_5Si_3 、 Sr_3SiO の微小粒が混ざった粒界が取り

巻いている。熱電特性は、金属相の増加と共に、 σ が急激に増大し、 S は正（p型）で最初増大した後減少し、 κ はほぼ一定で、パワーファクター（ $P=S^2\sigma$ ）と ZT は金属相の割合に比例して（ ZT は 0.01 から 0.15 まで）増加し、金属相との複合化により熱電性能の向上に成功している。熱電特性は、酸化物の量とは相関が見られない。 S の増大の理由は、ホールキャリア密度の減少か、エネルギーフィルタリング効果の可能性があるとしている。格子熱伝導率（ κ_L ）は、平均原子量、平均原子間力定数、原子容積、単位格子中原子数で決まる理論式と良く一致し、 Sr_2Si と Sr_5Si_3 の両方で $1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ とシリサイドの中で最も低いことを実証している。

第 4 章は、 Ca_2Si について、 Sr_2Si と同様の実験から、同様の傾向があると論じている。特に、既往の研究ではかさ密度が 70%と低いために σ が低く ZT が 0.005 と低いのに対して、本研究ではかさ密度が 90%以上の高い試料の合成に成功したことから、 ZT は最大で 0.15 に達している。また、 κ_L は $0.9 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ と理論式の半分程度の低い値になっており、原因は分からないが Ca_2Si の利点になる。

第 5 章は、高い熱電性能を持つと、 Mg_2Si と本研究の Sr_2Si と Ca_2Si の結果を比べて、さらなる高性能化の指針について論じている。 Sr_2Si と Ca_2Si の高性能化の可能性としては、金属相の量をさらに増やす、酸化物相を減らしてからドーピングによるキャリア密度を最適化する、結晶性を向上させることを挙げている。

第 6 章は、結論であり、本研究の総括と今後の展望を述べている。

なお、本論文第 3、4、5、章は、桂ゆかり、北原功一、木村薫との共同研究であるが、論文提出者が主体となって試料作製、測定およ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、 Sr_2Si と Ca_2Si および金属相と複合材料で、高いかさ密度の試料の合成に成功し、これらが毒性が無く高い熱電性能を持つシリサイドである n 型 Mg_2Si の p 型カウンターパートになる可能性を示しており、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。

以上 1,911 字