

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560783

研究課題名(和文) 冶金学的手法による熱電変換材料の組織制御と性能向上

研究課題名(英文) Microstructure control and performance improvement of thermoelectric materials by metallurgical methods

研究代表者

武田 雅敏 (TAKEDA, MASATOSHI)

長岡技術科学大学・工学部・教授

研究者番号：30293252

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：シリコン系熱電材料について冶金学的手法により微細構造を導入し、その特性を評価した。過飽和固溶体CoSi相の時効処理によりCo<sub>2</sub>Si相を析出させた材料で、ゼーベック係数がCoSi単相に比べ増加した。CoSi/Co<sub>2</sub>Si界面がゼーベック係数向上に寄与していると考えられる。Mg<sub>2</sub>Si-Si共晶組織において熱伝導率が低減することを見いだした。また、Mg<sub>2</sub>Si/Si界面の歪みがゼーベック係数に影響を与える可能性が示唆された。共析反応によりSi相が微細に析出したb-FeSi<sub>2</sub>を得た。熱電特性はb-FeSi<sub>2</sub>単相と同程度であったが、従来(100時間)に比べ短時間(4時間)でb-FeSi<sub>2</sub>相が得られた。

研究成果の概要(英文)：Silicon-based thermoelectric materials with fine microstructure were obtained by metallurgical methods, and their thermoelectric properties were examined. In the CoSi, Co-rich CoSi supersaturated solid solution was heat treated so as to precipitate Co<sub>2</sub>Si phase. The specimen exhibited larger Seebeck coefficient than single phase of CoSi. It appears that CoSi/Co<sub>2</sub>Si boundary contribute to the improvement of the Seebeck coefficient. For the Mg<sub>2</sub>Si, Mg<sub>2</sub>Si-Si that has fine eutectic microstructure showed reduced thermal conductivity. Additionally, a possibility that crystal strain at Mg<sub>2</sub>Si/Si boundary affects the Seebeck coefficient was found. As for the b-FeSi<sub>2</sub>, fine Si phase was precipitated in the b-FeSi<sub>2</sub> phase through the eutectoid reaction from a-FeSi<sub>2</sub> phase. The Si-precipitated b-FeSi<sub>2</sub> was obtained within shorter annealing time (4h) compared to the single-phase (100h), while thermoelectric properties of the obtained specimen were comparable to those of the single-phase b-FeSi<sub>2</sub>.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：金属物性 半導体物性 物性実験 熱電変換材料 材料組織制御

1. 研究開始当初の背景

熱を直接電気に変換できる熱電変換材料は、排熱などの未利用エネルギーの有効活用、自然エネルギーを利用した発電への応用が期待されている。熱電材料の特性を向上させるには、ゼーベック係数、電気伝導率を大きくし、熱伝導率を低減すれば良いが、これらを同時に実現することは困難である。

1990年代に入り、ナノメートルオーダーの周期を持つ超格子構造や細線で熱電特性が飛躍的に向上するという理論予測が出され、実際に  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  二次元超格子、 $\text{PbTe}$  ナノドット、 $\text{SrTiO}_3$  ベースの超格子などにおいて、熱電特性の向上が報告された。このように、ナノメートルオーダーでの組織・構造制御により熱電特性が向上することは示されてきているものの、その多くは MBE 等の手法により得られる薄膜状試料である。実用的にはバルク状の材料を安価に作製する必要がある。

我々は、冶金学的手法によりサブミクロンオーダーの微細組織を生成することで、熱電特性を向上させることを着想し、 $\text{CoSi}$  を対象に研究を行ってきた。 $\text{Co-Si}$  系状態図をもとに組成を調整した  $\text{CoSi}$  に対して溶体化処理、時効処理を施すことで図 1 に示すような  $\text{CoSi}$  相に  $\text{Co}_2\text{Si}$  相が微細に析出した材料を得た。この試料のゼーベック係数を測定すると、化学量論組成の  $\text{CoSi}$  が約  $80 \mu\text{V/K}$  であるのに対して、大きなものでは約  $140 \mu\text{V/K}$  の値を示すことが明らかになった。

以上のように、バルク状試料に対して従来の合金に対して行われているような処理を施すことで、熱電特性が向上する可能性がある。このような冶金学的手法で熱電特性を向上させる方法を開発することは、より安価に高性能な熱電材料を実現することにつながり、実用的にも大きな意義があると考えた。

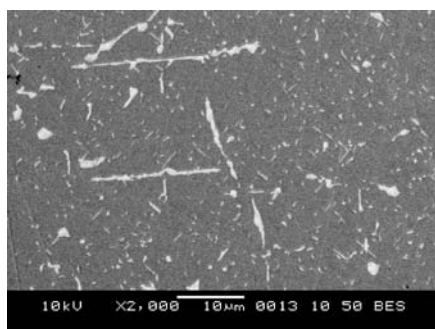


図 1 溶体化処理・時効処理により得られた組織 (母相:  $\text{CoSi}$ , 析出相:  $\text{Co}_2\text{Si}$ )

2. 研究の目的

本研究の目的は、大きく分けて二つある。一つ目は、 $\text{CoSi}$  における熱電特性の変化とミクロな組織との関係を明らかにすることである。これは、析出した第二相の状態とゼーベック係数との関係を調べることで、熱電特性に及ぼす第二相の効果を考察するためである。

二つ目は、他の化合物においても冶金学的

な手法により微細構造を導入し、それが熱電特性に与える影響を明らかにすることである。 $\text{CoSi}$  同様に  $\text{Si}$  系化合物として  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}_2$  を対象とした。

3. 研究の方法

(1)  $\text{CoSi}$  における微細組織と熱電特性

図 2 に示す  $\text{Co-Si}$  系状態図を参考にして、 $\text{Co}_{51.1}\text{Si}_{48.9}$  の組成の合金をアーク溶解にて作製した。得られた合金に  $1573\text{K}$  で  $100$  時間の溶体化処理を施し、水中に急冷し、 $\text{Co}$  が過飽和に固溶した  $\text{CoSi}$  相を得た。その後、 $1073\text{K}$  で  $1\text{min} \sim 25\text{h}$  の時効処理を施し、第二相である  $\text{Co}_2\text{Si}$  を析出させた。

得られた試料に対してゼーベック係数、電気伝導率の測定を行った。また、走査型電子顕微鏡による組織観察を行い、第二相の析出状態を調べた。

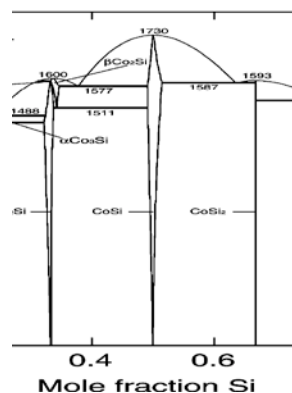


図 2  $\text{Co-Si}$  系状態図

(2)  $\text{Mg}_2\text{Si}$  における微細構造の導入

図 3 に  $\text{Mg-Si}$  系状態図を示す。熱電材料としては  $\text{Mg}_2\text{Si}$  が高い性能を有することが知られている。状態図によると、 $\text{Mg}:\text{Si}=47:53$  の組成に共晶点があり、 $\text{Mg}_2\text{Si}$  と  $\text{Si}$  から成る微細な組織が得られると予想される。

共晶組成になるように秤量した  $\text{Mg}$ ,  $\text{Si}$  を溶解し、冷却速度を変化させて凝固させた。 $2\text{K/min}$  で冷却した徐冷材、炉の電源を切って冷却した自然冷却材、室温の油中に投下した急冷材の三種類である。これらの熱電特性、組織観察を行った。

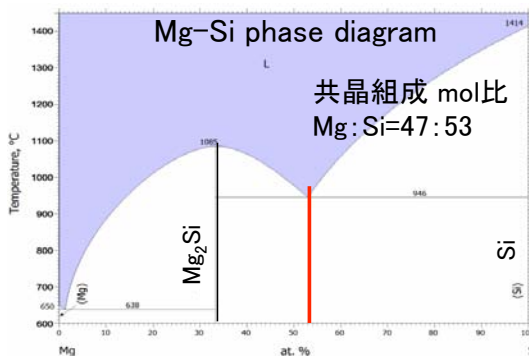


図 3  $\text{Mg-Si}$  系状態図

(3) FeSi<sub>2</sub>における微細構造の導入

図4にFe-Si系状態図を示す。高い熱電特性を持つことで知られている相はβ-FeSi<sub>2</sub>相であり、1255K以下で存在する低温相である。

本研究では、高温相であるα-FeSi<sub>2</sub>相(組成としては1:2ではない)を合成し、その後、1210K以下での熱処理によりβ-FeSi<sub>2</sub>相中にSi相を析出させる。まず、Fe:Si=29.5:70.5の組成にFe, Siを秤量しアーク溶解炉にて合金を作製した。この時点ではα-FeSi<sub>2</sub>相である。次に、試料を1073K又は1173Kで4~48時間加熱し、急冷もしくは炉冷した。得られた試料に対して熱電特性、組織観察を行った。

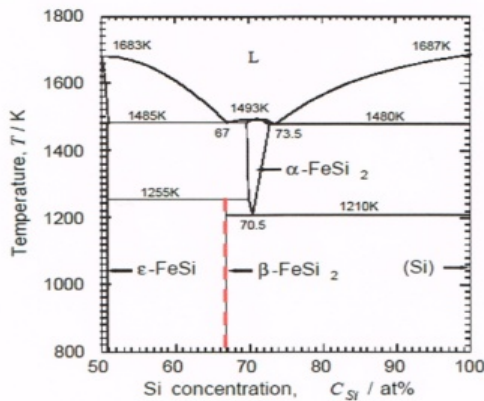


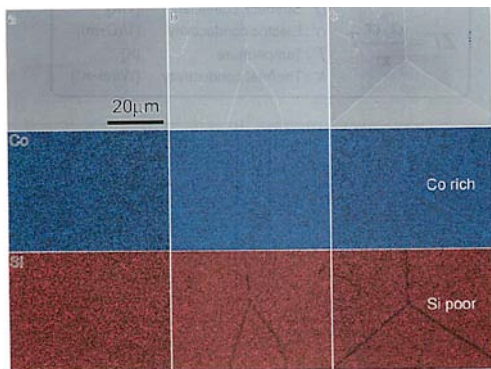
図4 Fe-Si系状態図

4. 研究成果

(1) CoSiにおける微細組織と熱電特性

図5に得られた試料のSEM像, Co, Siの元素マッピング像を示す。それぞれ時効処理時間は(a)1min, (b)10min, (c)25hである。処理時間が長くなるにしたがってCo<sub>2</sub>Si相が粒内, 粒界に析出している。

これらのSEM像より、析出物の数密度, 粒界被覆率を見積もったものを図6に示す。また、これらのゼーベック係数, 電気伝導率を図7に示す。析出物は時効時間とともに徐々に増加しているのに対し、粒界被覆率は比較的短時間(10min)で100%に近い値に



(a) 1min (b)10min (c)25h

図5 Co-Si系試料のSEM像(上段), Co(中段), Si(下段)元素マッピング像

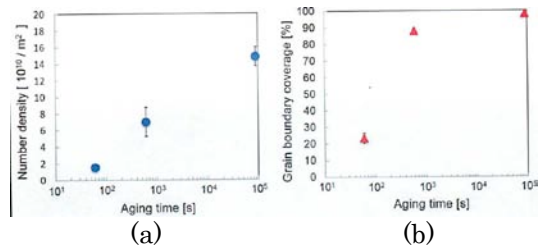


図6 析出物数密度(a), 粒界被覆率(b)の時効時間依存性

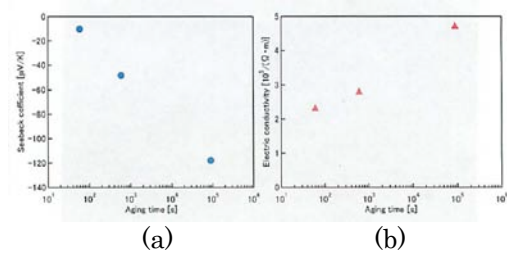


図7 ゼーベック係数(a), 電気伝導率(b)の時効時間依存性

なっている。10minでは母相であるCoSi相は過飽和状態であり、そのためゼーベック係数は-50µV/K程度である。25hでは析出はほぼ完了しているものと思われる。この時点ではゼーベック係数は通常の約-80µV/Kより大きな約-120µV/Kを示している。粒界, 粒内どちらの析出物(Co<sub>2</sub>Si相)がゼーベック係数向上に寄与しているか明確に区別することは困難であるが、図6からわかるように、25hではほぼ全ての粒界がCo<sub>2</sub>Si相で被覆されていることを考慮すると、粒界の寄与が大きいと考えられる。Co<sub>2</sub>Si相は金属相であり、ゼーベック係数が小さいため、通常この相の析出はゼーベック係数を悪化させる。ゼーベック係数向上の原因としては、CoSi/Co<sub>2</sub>Si界面に生じるエネルギー障壁による電子のフィルタリング効果が考えられる。

(2) Mg<sub>2</sub>Siにおける微細構造の導入

図8に三種類の冷却速度で得られた試料のSEM像を示す。層状構造の共晶組織ではなく、Mg<sub>2</sub>Si相が網目状のSi相に取り囲まれた組織になっている。SEM画像から平均共晶間隔を見積もると、徐冷材:17µm, 自然冷却材:10µm, 急冷材:2.4µmとなり、冷却速度が速くなるにしたがって組織が微細

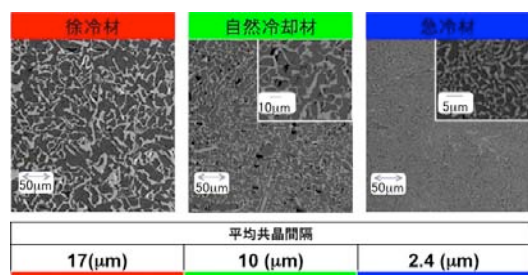


図8 各種冷却速度で得られたMg<sub>2</sub>Si-Si共晶組織

化していることがわかる。

図 9, 10 は、それぞれの試料の電気伝導率、ゼーベック係数、熱伝導率である。図中の一点鎖線は  $Mg_2Si$ ,  $Si$  の物性値を用いて複合則により見積もった値である。電気伝導率に関しては、3 つの試料の間で明確な差はない。一方、ゼーベック係数に関しては、徐冷、自然冷却、急冷と冷却速度が上がるにしたがって小さくなっている。徐冷材に関しては、 $Mg_2Si$  相に多くのクラックがみられ、それを考慮した複合則の計算値と良く一致している（図 10 の赤の一点鎖線）。自然冷却材も複合則の予測とほぼ一致している。したがって、これら二つに関しては、通常の複合材料と考えてよい。しかし最も組織が微細化している急冷材では、複合則の予測よりもゼーベック係数が小さくなっている。この原因については現時点では不明であるが、組織が微細になり、 $Si$  と  $Mg_2Si$  の熱膨張率の差による歪みが大きくなっていることが X 線回折パターンから明らかになっている。この歪みによりゼーベック係数が変化した可能性がある。

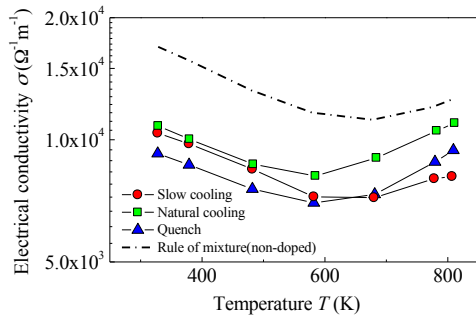


図 9  $Mg_2Si$ - $Si$  共晶材料の電気伝導率（一点鎖線は複合則による予測）

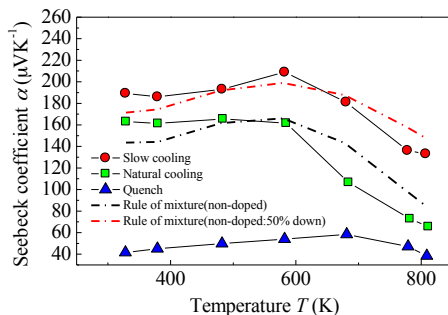


図 10  $Mg_2Si$ - $Si$  共晶材料のゼーベック係数（一点鎖線は複合則による予測）

図 11 は熱伝導率の測定結果である。自然冷却材は複合則の予測とほぼ一致している。徐冷材は  $Mg_2Si$  相にクラックが存在しているため、熱伝導率が小さくなっている。急冷材は試料サイズが小さいため比較法で室温のみでの測定であったが、他の試料よりも小さくなっており、組織の微細化によるフォノン散乱の増加によるものと考えられる。

組織の微細化により、ゼーベック係数は小さくなる結果となった。n 型の  $Mg_2Si$  に対し

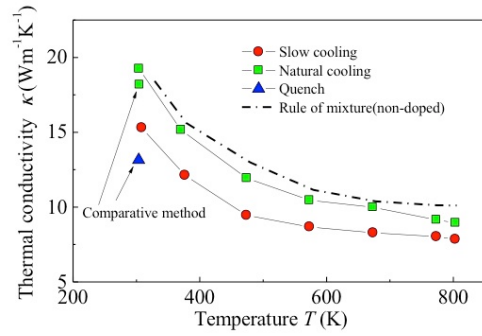


図 11  $Mg_2Si$ - $Si$  共晶材料の熱伝導率（一点鎖線は複合則による予測）

て  $Mg$  が添加された  $Si$  は p 型であり、これらが複合化して全体として p 型のゼーベック係数が観測された。このことを考慮すると、急冷材でゼーベック係数が小さくなったことが、単純に熱電性能が悪化したとは結論づけられない。つまり、歪みの導入で  $Mg_2Si$  のゼーベック係数が増加したことも考えられるためである。この歪みは熱処理を施しても消えることなく安定に存在している。組織の微細化に伴うこのような歪みの積極的な利用も今後考えられる。

### (3) $FeSi_2$ における微細構造の導入

熱処理後に得られた代表的な組織を図 12 に示す。図 12(a) は相変態が進んでいない  $\alpha$ - $FeSi_2$  相のみの組織、(b) は相変態が終了して  $\beta$ - $FeSi_2$  相と  $Si$  相に相分離した組織、(c) は相変態途中の  $\alpha$ - $FeSi_2$  相、 $\beta$ - $FeSi_2$  相、 $Si$  相が共存した組織である。図 13 に示すように  $Si$  相は 500nm 以下の微細な組織として  $\beta$ - $FeSi_2$  相中に析出している。各熱処理条件で得られた組織を表 1 に示す。

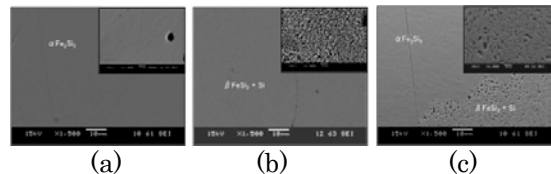


図 12  $\alpha$ - $FeSi_2$  相の熱処理で得られた代表的な組織

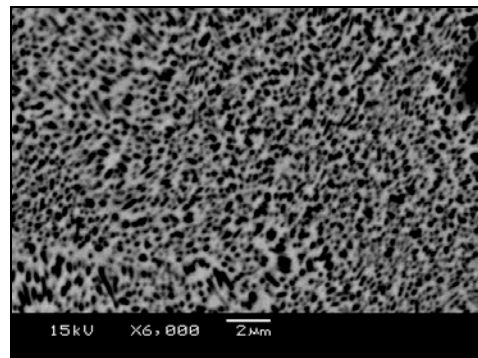


図 13  $\beta$ - $FeSi_2$  相中に析出した  $Si$  相

表 1  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>相の熱処理で得られた組織

		4h	8h	24h	48h
急冷	1073K	$\alpha$	—	—	—
	1173K	□□	$\alpha$ + $\beta$ +Si	$\alpha$ + $\beta$ +Si	—
炉冷	1073K	$\beta$ +Si	$\beta$ +Si	$\beta$ +Si	$\beta$ +Si
	1173K	□□	$\alpha$ + $\beta$ +Si	$\alpha$ + $\beta$ +Si	—

1173K の熱処理では冷却条件に関わらず今回の熱処理時間では相変態は完了しなかった。一方 1073K の炉冷した試料では、4 時間の加熱時間においても相変態はほぼ完了している。この状況を模式的に表したものが図 14 である。1173K は相変態温度に近いため、 $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 相から  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 相と Si 相に変態するためのドライビングフォースが小さく、時間がかかる。低温では過冷度が大きくドライビングフォースは大きくなるが、拡散速度が遅くなるため変態時間は長くなる。その結果、図 14 のダイアグラムで相変態のラインは C 型（ノーズ型）の曲線となる。そのため、今回の研究では 1073K、4h でも炉冷であれば相変態が完了したと考えられる。

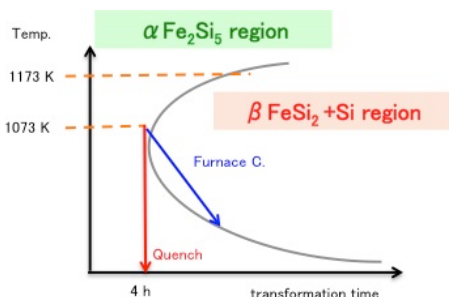


図 14 相変態ダイアグラムの模式図

図 15 は得られた試料の室温におけるゼーベック係数である。 $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 相は金属相であるためゼーベック係数は小さい。従って、 $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 相が存在している試料ではゼーベック係数が小さくなっている。1073K の炉冷試料は通常の  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 相に匹敵する大きなゼーベック係数を示しており、組織観察の結果と整合している。

現状では、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 相、Si 相に積極的なドーピングは行っておらず、熱電特性としては決して高くない。今後、これらの相にドーピングを行い、キャリア濃度の調整を行っていく予定である。しかしながら、今回の研究では 4 時間程度の熱処理時間でほぼ相変態が完了している。通常、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 単相の場合には 100 時間程度の熱処理が必要とされている。それに比べると非常に短時間で  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 相をベースとした熱電材料が得られることが明らかになった。これは実用上重要な結果である。

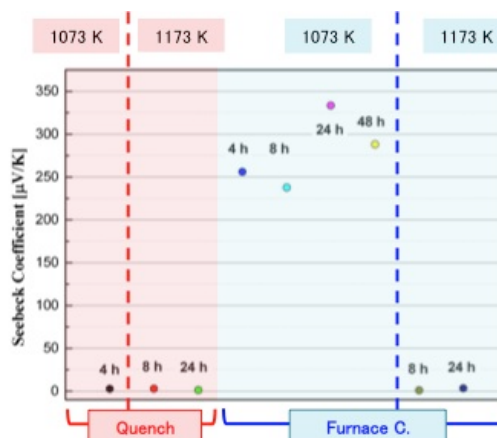


図 15 各熱処理条件で得られた試料のゼーベック係数（室温）

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔学会発表〕（計 5 件）

① Farah Liana Binti Mohd Redzuan, 武田雅敏：“Thermoelectric properties and microstructure of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Si composite”，日本金属学会 2014 年春期大会，2014 年 3 月 23 日，東洋工業大学

② Farah Liana Binti Mohd Redzuan, 武田雅敏：“Si を析出させた  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の熱電特性および微細構造”，第 5 回マイクロナノ工学シンポジウム，2013 年 11 月 6 日，仙台国際センター

③ 瓜谷至, 北岡秀健, 武田雅敏：“Mg<sub>2</sub>Si-Si 共晶材料の作製とその熱電特性”，日本熱電学会学術講演会，2013 年 9 月 8 日～9 日，名古屋大学

④ 北岡秀健, 瓜谷至, 武田雅敏：“Mg<sub>2</sub>Si-Si 共晶材料の作製とその熱電特性”，日本金属学会 2013 年春期講演大会，2013 年 3 月 29 日，東京理科大学

⑤ 北岡秀健, 瓜谷至, 武田雅敏：“Mg<sub>2</sub>Si-Si 共晶材料の熱電特性”，日本金属学会北陸信越支部連合講演会，2012 年 12 月 8 日，福井工業大学

〔その他〕

ホームページ等

<http://mcweb.nagaokaut.ac.jp/~takeda>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

武田 雅敏 (TAKEDA MASATOSHI)

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号：30293252