

平成22年5月25日現在

研究種目：若手研究(スタートアップ)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20860049  
 研究課題名(和文) チムニーラダー化合物の組成／構造傾斜化による熱電変換性能改善  
 研究課題名(英文) Improvement of thermoelectric properties of chimney-ladder compounds by controlling compositional/structural grade  
 研究代表者  
 岡本 範彦 (OKAMOTO NORIHIKO)  
 京都大学・工学研究科・助教  
 研究者番号：60505692

研究成果の概要(和文)： $\text{Ru}_2\text{Si}_3$ と $\text{Mn}_4\text{Si}_7$ を結ぶ広い固溶領域にわたってチムニーラダー化合物 $\text{Ru}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_y$ が安定に存在することを明らかにした。一方向凝固を行うと、組成の異なる多数のチムニーラダー相が凝固方向に伸張した組織が得られ、チムニーラダー相界面では、金属(Ru+Mn)副格子は連続的であるが、Si副格子の周期のみが不連続であることがわかった。異相界面に垂直な方向の電気特性は異相界面密度に依存しないが、格子熱伝導率は界面密度の増加とともに減少し、熱電無次元性能指数は増大した。

研究成果の概要(英文)：Phase relationships of manganese-substituted ruthenium sesquisilicide alloys have been investigated by using x-ray powder diffraction, scanning and transmission electron microscopy. A series of chimney-ladder phases  $\text{Ru}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_y$  are formed over a wide compositional range between  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  and  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$ . Directionally solidified chimney-ladder compounds in the Ru-Mn-Si system exhibit a microstructure containing columnar domains of different chimney-ladder phases with compositional interfaces between adjacent phases. Despite a compositional variation, the transition-metal (Ru/Mn) sublattice is continuous over the interface while the Si sublattice is discontinuous. The lattice thermal conductivity of the directionally solidified alloys along the transverse direction decreases by increasing the density of the compositional interfaces while the electrical properties are preserved.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,330,000	399,000	1,729,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	2,530,000	759,000	3,289,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造機能材料

キーワード：熱電変換材料, 格子熱伝導率, 界面熱抵抗, フォノン散乱, 透過電子顕微鏡

## 1. 研究開始当初の背景

地球環境問題の観点から廃熱を再利用した熱電変換発電に対する期待が高まり、熱電変換

材料に再び注目が集まっている。熱電変換特性は、ゼーベック係数( $\alpha$ )、電気伝導度( $\sigma$ )、熱伝導度( $\lambda$ )を用いて、性能指数  $Z = \alpha^2 \sigma / \lambda$ あるいはこ

れに温度  $T$  を乗じた無次元性能指数  $ZT$  で表される。この値が大きいほど熱⇄電気の変換効率が大きく、 $ZT=1$  が実用化の目安とされている。様々な材料が熱電変換材料としての可能性を試されており、環境共生型シリサイド半導体と呼ばれる一連の材料もその1つである。我々の研究グループは、Ru シリサイド( $\text{Ru}_2\text{Si}_3$ )に第三元素(Re や Mn)を添加すると、2元系では高温でしか安定でないチムニーラダー構造が、低温でも広い固溶域に渡って安定に存在することを明らかにした。チムニーラダー構造は正方晶系に属し、 $\beta$ -スズ型構造と同様に配列している遷移金属原子(M)の副格子と、c 軸に沿って螺旋配列している第 13,14 族原子(X)の副格子から構成されている。M 原子および X 原子の副格子をそれぞれ煙突(チムニー)とはしご(ラダー)と見立ててチムニーラダー構造と呼ばれている。チムニーラダー化合物は、金属原子 1 個あたりの全価電子数(Valence Electron Count: VEC)が 14 に保持されるような電子化合物であり、 $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  中の Ru(M)を価電子数の少ない Re や Mn で置換した場合、電子の不足分を補償すべく Si(X)副格子中に余剰な Si 原子が含まれ、その螺旋周期(c 軸長)も増加する。Re 添加材と Mn 添加材の微細組織に関する相違点は、Re 添加材では組成が一樣な多結晶試料が得られたのに対し、Mn 添加材では同一結晶粒内においても組成が不均一な多結晶試料しか得られなかったことである。大変興味深いことに、不均一組成を有する Mn 添加材の格子熱伝導率が Re 添加材のそれよりも低いことを見出した。これは重元素添加による格子熱伝導率低減の考え方から予測される傾向と逆である。

## 2. 研究の目的

Mn 添加材の格子熱伝導率が低いのは、組成の不均一性、すなわち Si 副格子の c 軸周期が異なる領域が空間的に広がりを持って共存していることに起因していると考えられる。そこで、まず、(1)Mn 添加材の結晶・微細構造および熱電特性を Mn 添加量および温度の関数として調べ、さらに(2)組成の不均一性が熱電特性に与える影響を調べる。

## 3. 研究の方法

(1) アーク溶解により作製したインゴットを母材として、光学式浮遊帯域溶融(FZ)法あるいはチョクラスキー(CZ)法により単相単結晶を育成する。X 線回折、走査電子顕微鏡(SEM)、透過電子顕微鏡(TEM)やエネルギー分散分光法(EDS)を用い、微細・結晶構造を調べる。単相単結晶 c 軸方位試料について熱伝導率、電気抵抗率およびゼーベック係数を測定し、それらの組成依存性を調べる。

(2) 一方向凝固における温度勾配を変化させ、導入させる組成不均一性の度合いを制御する。

また、熱処理によって、組成の均質化を図る。このように、組成不均一性の異なる試料に関して、熱伝導率、電気抵抗率およびゼーベック係数を測定し、それらの組成不均一性との相関を調べる。

## 4. 研究成果

(1) Ru-Mn-Si 三元系において組成とともに副格子構造の周期が連続的に変化する特異な結晶構造を有するチムニーラダー化合物相の相平衡状態を調べた。またチムニーラダー相の一方凝固材の熱電変換特性を、Mn 添加量および温度の関数として調べた。その結果、Ru セスキシリサイド( $\text{Ru}_2\text{Si}_3$ )中の Ru を Mn で置換すると、二元系では高温でしか安定でないチムニーラダー構造が低温でも安定して存在し、価電子数濃度 VEC(Valence Electron Concentration)を 14 に保つように、 $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  と  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  を結ぶ広い固溶領域  $\text{Ru}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_y$  ( $0.14 \leq x \leq 0.97$ ,  $1.584 \leq y \leq 1.741$ )を形成することがわかった(図 1)。透過電子顕微鏡による結晶構造解析により、実際のチムニーラダー化合物相の組成は VEC=14 を満たす組成から僅かにずれており、VEC だけではなく原子充填率をある一定範囲内に保つことによってチムニーラダー構造が安定化されていることが明らかとなった。得られた相平衡状態図より、単相チムニーラダー化合物が得られると予測される組成において帯域溶融法による一方向凝固を行った。VEC=14 を満たす組成から Si-rich 側にずれた低 Mn 組成材( $x < 0.60$ )は n 型、Si-poor 側にずれた高 Mn 組成材( $x > 0.60$ )では p 型伝導を示す(図 2a)。p 型伝導を示す一方向凝固材のパワーファクターおよび無次元性能指数は、Mn 濃度の増加とともに増加し(図 2b)、 $x=0.9$ において無次元性能指数は 0.76 (874K)を示した。

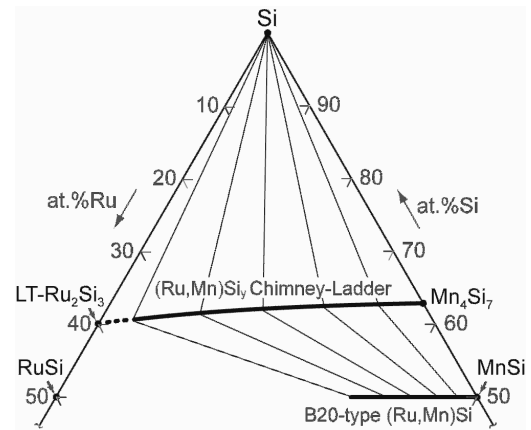


図 1. Ru-Mn-Si 系状態図の一部。

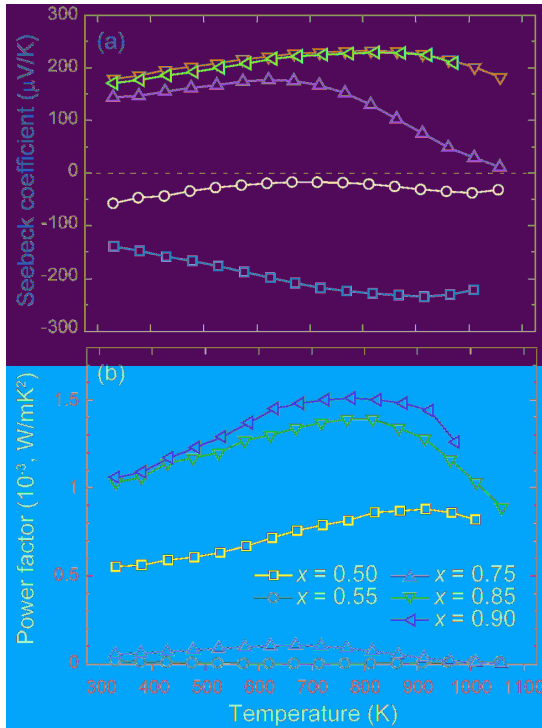


図 2. チムニーラダー化合物  $\text{Ru}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_3$  の (a)ゼーベック係数および(b)パワーファクターの温度依存性.

(2) Mn-Ru-Si 系チムニーラダー化合物に特異的に発現する異相界面の原子構造解析および界面密度と熱電変換特性との相関を調べることを目的とした.  $\text{Mn}_4\text{Si}_7\text{-Ru}_2\text{Si}_3$  擬二元系において, 組成とともに Si 副格子周期が連続的に変化するチムニーラダー化合物相が広い固溶領域にわたって存在することを走査および透過電子顕微鏡(TEM)観察により確認した. また, 一方向凝固を行うと, 組成の異なる多数のチムニーラダー相が凝固方向に伸張した組織が得られた(図 3). 電子後方反射回折およびエネルギー分散分光法を用いた組成マッピングにより, 組成が異なる多数のチムニーラダー相は, 金属副格子に関して結晶方位が揃っていることがわかった(図 4). また高分解能 TEM 観察により, 組成の異なる界面では, 金属副格子の周期に変化はないものの, Si 副格子の周期のみが不連続であることがわかった. このような異相界面では, 電気伝導を担うと考えられる金属副格子が整合であるため電気特性は変化しない一方, Si 副格子の周期変調によってフォノン散乱が促進され格子熱伝導率が低下すると考えられる. 一方向凝固材を  $1100^\circ\text{C}$ において種々の時間焼鈍を行った結果, 凝固方向と垂直な方向の異相界面密度が焼鈍時間とともに減少した. その方向に沿って熱電変換特性を測定した結果, 電気抵抗率およびゼーベック係数は, 焼鈍時間に依存せず変化しなかったのに対して, 格子熱伝導率

は焼鈍時間の増加, つまり異相界面密度の減少とともに増加し, 結果として熱電無次元性能指数は減少した(図 5). このことより, Mn-Ru-Si 系チムニーラダー化合物に特異的に現れる異相界面を多数導入することにより, 熱電変換特性を向上させることができると考えられる.



図 3. 一方向凝固材の微細組織.

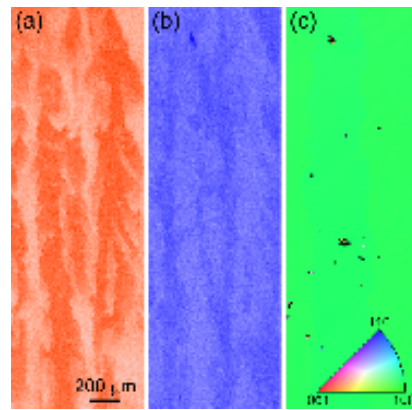


図 4. 一方向凝固材の(a)Ru-および(b)Mn-EDS 元素マップ. (c)結晶方位マップ.

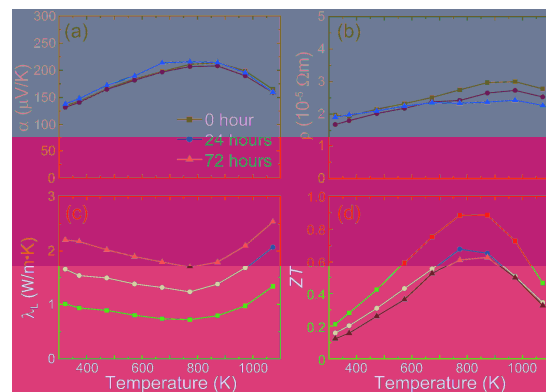


図 5. (a)ゼーベック係数, (b)電気抵抗率, (c)格子熱伝導率および(d)無次元性能指数  $ZT$  の温度依存性.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① Norihiko L. Okamoto, Tatsuya Koyama, Kyosuke Kishida, Katsushi Tanaka and Haruyuki Inui, “Crystal structure and thermoelectric properties of chimney-ladder compounds in the  $\text{Ru}_2\text{Si}_3\text{-Mn}_4\text{Si}_7$  pseudobinary system” *Acta Materialia*, 査読有, Vol. 57, Issue 17, 5036-5045 (2009).
- ② Norihiko L. Okamoto, Tatsuya Koyama, Kyosuke Kishida, Katsushi Tanaka and Haruyuki Inui, “Crystal structure and thermoelectric properties of chimney-ladder compounds in the  $\text{Ru}_2\text{Si}_3\text{-Mn}_4\text{Si}_7$  pseudobinary system” *Acta Materialia*, 査読有, Vol. 57, Issue 17, 5036-5045 (2009).
- ③ Kyosuke Kishida, Akira Ishida, Tatsuya Koyama, Shunta Harada, Norihiko L. Okamoto, Katsushi Tanaka and Haruyuki Inui, “Thermoelectric properties of ternary and Al-containing quaternary  $\text{Ru}_{1-x}\text{Re}_x\text{Si}_y$  chimney-ladder compounds” *Acta Materialia*, 査読有, Vol. 57, Issue 6, 2010-2019 (2009).
- ④ Tatsuya Koyama, Norihiko L. Okamoto, Kyosuke Kishida, Katsushi Tanaka and Haruyuki Inui, “Crystal Structure and Thermoelectric Properties of Mn-Substituted  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  with the Chimney-Ladder Structure” *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 査読有, Vol. 1128, 173-178 (2009).

[学会発表] (計 6 件)

- ① Norihiko L. Okamoto, Tatsuya Koyama, Kyosuke Kishida, Katsushi Tanaka and Haruyuki Inui, “Improvement of the Thermoelectric Properties of the Chimney-Ladder Compounds in the Ru-Mn-Si System” *Materials Research Society Fall Meeting*, Boston, MA, 2009/12/2.
- ② Norihiko L. Okamoto, Tatsuya Koyama, Kyosuke Kishida, Katsushi Tanaka and Haruyuki Inui, “Crystal structure and thermoelectric properties of chimney-ladder compounds in the  $\text{Ru}_2\text{Si}_3\text{-Mn}_4\text{Si}_7$  pseudobinary system” *International Conference on Thermoelectrics 2009 & European Conference on Thermoelectrics 2009*, Freiburg, Germany, 2009/7/30.
- ③ Tatsuya Koyama, Norihiko L. Okamoto, Kyosuke Kishida, Katsushi Tanaka and Haruyuki Inui, “Crystal Structure and Thermoelectric Properties of Mn-Substituted  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  with the Chimney-Ladder Structure”

*Materials Research Society Fall Meeting*, Boston, MA, 2008/12/2.

- ④ Norihiko L. Okamoto, Takahiro Nakano, Kyosuke Kishida, Katsushi Tanaka and Haruyuki Inui, “Mechanical and Thermal Properties of Single Crystals of Some Thermoelectric Clathrate Compounds” *Materials Research Society Fall Meeting*, Boston, MA, 2008/12/1.

[その他]

ホームページ等

<http://nlokamoto.web.fc2.com/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岡本 範彦 (OKAMOTO NORIHIKO)  
京都大学・工学研究科・助教  
研究者番号：60505692

### (2) 研究分担者

該当者無し

### (3) 研究協力者

乾 晴行 (INUI HARUYUKI)  
京都大学・工学研究科・教授  
研究者番号：30213135

田中 克志 (TANAKA KATSUSHI)  
京都大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：30236575

岸田 恭輔 (KISHIDA KYOSUKE)  
京都大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：20354178

足立 大樹 (ADACHI HIROKI)  
京都大学・工学研究科・助教  
研究者番号：00335192