

平成22年3月31日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19560705

研究課題名 (和文) ハーフヘイスラー型 TiNiSn 系合金の熱電特性の改善

研究課題名 (英文) IMPROVEMENT OF THERMOELECTRIC PROPERTIES OF TiNiSn SYSTEM WITH HALF-HEUSLER TYPE STRUCTURE

研究代表者

羽坂 雅之 (HASAKA MASAYUKI)

長崎大学・工学部・教授

研究者番号：30039698

研究成果の概要 (和文)：ハーフヘイスラー型 TiNiSn 系合金において、性能指数、出力因子はドーパントの種類と添加量、熱処理温度と時間、内部組織と格子欠陥、各副格子上の原子占有状態に依存して複雑に変化した。性能指数、出力因子は、Ti 副格子上に Zr、Hf、Ni 副格子上に Cu、Sn 副格子上に Sb を添加すること、化学量論組成よりも Ti 過剰にすること、1000 ～ 1100 K で 50 h 程度の熱処理を行うことによって向上した。

研究成果の概要 (英文)：Figure of merit and power factor in half-Heusler type alloys of the TiNiSn system changed complicatedly with kind and quantity of dopants, annealing temperature and period, phase structures and lattice defects, and atom occupations on each sub-lattice. Figure of merit and power factor were improved by addition of Zr, Hf on Ti sub-lattice, Cu on Ni sub-lattice, and Sb on Sn sub-lattice, by exceeding a stoichiometric composition of Ti, and by carrying out heat-treatment for 50 h at 1000 – 1100 K.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：ハーフヘイスラー 熱電変換材料 ゼーベック係数 過電子顕微鏡 キャリア移動度 フォノン散乱 性能指数 出力因子

## 1. 研究開始当初の背景

環境問題、エネルギー問題や技術の高度化への対応が益々重要になってきた。このため、クリーンで、高効率、高出力の熱電変換シ

テムを目指して、その心臓となる熱電変換材料の研究開発が世界的規模で活発化している。

熱電変換材料の性能は性能指数  $ZT$  や出力

因子 $P$ によって判定される。それは性能指数 $ZT$ が大きければ高効率で熱電変換が可能になり、出力因子 $P$ が大きければ大きな電力を取り出すことができるからである。 $\alpha$ をゼーベック係数、 $\sigma$ を電導率、 $\kappa_e$ を電子による熱伝導率、 $\kappa_p$ をフォノンによる熱伝導率、 $T$ を絶対温度とすると、 $ZT$ は $\alpha^2\sigma T/(\kappa_e + \kappa_p)$ 、 $P$ は $\alpha^2\sigma$ によって与えられる。従って、良好な熱電変換材料を開発するためには、 $\alpha$ 、 $\sigma$ を増加させ、 $\kappa_p$ を減少させることによって、 $ZT$ と $P$ を増加させることが求められる。

ハーフホイスラー型TiNiSn系合金は近年発見された異常電子化合物の一つであり、単位胞はTi、Ni、Sn、Vacancyの4つのfcc副格子の組み合わせから出来ている。この系の原形であるTiNiSnは $\alpha$ 、 $\sigma$ がかなり大きく $\kappa_p$ が比較的小さいため、優れた熱電変換材料の潜在力を秘めていると考えられる。このためハーフホイスラー型TiNiSn系合金の構造を制御して、この系の $ZT$ 及び $P$ を増加させることが期待される。

## 2. 研究の目的

ハーフホイスラー型TiNiSn系合金においては、性能指数 $ZT$ 、出力因子 $P$ と関係が深い構造的因子として、「ドーパントの種類と添加量」、「組織、構造」、及び「各副格子上の原子、空孔の占有状態」が挙げられる。本研究の究極の目的は、これら3つの因子が性能指数 $ZT$ と出力因子 $P$ に及ぼす効果を実験的に明らかにし、性能を改善することである。

本研究の具体的な達成目標は、上記の目的に沿って、次に示すように、ハーフホイスラー型TiNiSn系合金の性能指数 $ZT$ と出力因子 $P$ の改善に有効なドーパントと添加量を見出すこと、ハーフホイスラー相の組織、構造を解明し、有効な組織、構造を見出すこと、ハーフホイスラー相の各副格子上の原子・空孔の占有状態を解明し、有効な占有状態を見出すことである。

### (1) 有効なドーパントと添加量の解明

ドーパントの種類、添加量の変化によって、ゼーベック係数、電導度、熱伝導度、性能指数 $ZT$ 、出力因子 $P$ がどのように変化するかを実験的に明らかにし、金属物性学的考察を行うと共に、有効なドーパントと添加量を見出す。

### (2) 有効なハーフホイスラー相の組織、構造の解明

ハーフホイスラー相の組織、共存相やハーフホイスラー相中の格子欠陥の組成依存性、及び熱処理変化について実験的に解析し、金

属組織学的考察を行うと共に、性能指数 $ZT$ と出力因子 $P$ を増加させるのに有効な組織、構造を見出す。

### (3) 有効な各副格子上の原子・空孔の占有状態の解明

各副格子上的原子、空孔の占有状態を実験的に把握し、性能指数 $ZT$ と出力因子 $P$ を増加させるのに有効な占有状態を見出す。

## 3. 研究の方法

性能指数 $ZT$ と出力因子 $P$ の改善のために、ドーパントとしてZr、Hf、Co、V、Y、Cu、Sb、Ge、Siを含むハーフホイスラー型TiNiSn系合金を作製した。

ハーフホイスラー相の組織や格子欠陥、各副格子上の原子の占有状態を制御するため、片ロール法によって、液体急冷リボンを作製し、900 K ~ 1100 Kの温度で種々の時間熱処理を行った。

次に、電導度、ゼーベック係数、熱伝導度、及び性能指数 $ZT$ 、出力因子 $P$ を実験的に求め、キャリア、フォノンの輸送現象について考察した。ここで、性能指数 $ZT$ の測定については、ハーマン法によって行った。この方法では、真空中で、試料サイズを変えながら性能指数 $ZT$ を測定し、最終的に試料サイズの影響を除外した。

続いて、ハーフホイスラー相、共存相、格子欠陥などのマイクロ構造と性能指数 $ZT$ 、出力因子 $P$ の関係を明らかにするために、透過電子顕微鏡観察、EDX分析、X線回折実験を行った。

また、ハーフホイスラー相内の各副格子上の原子、空孔の占有状態と性能指数 $ZT$ 、出力因子 $P$ の関係を明らかにするために、電子顕微鏡による分析、X線回折データのリートベルト解析を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 有効なドーパントと添加量の解明

ハーフホイスラー型TiNiSn系合金において、ゼーベック係数、電導度、熱伝導度、及び性能指数 $ZT$ 、出力因子 $P$ はドーパントとして添加したZr、Hf、Co、V、Y、Cu、Sb、Ge、Siの種類と量、及びこれら元素の組み合わせに依存した。

一般的に、総価電子数VECが18を超えると極性はp型からn型に変化し、熱電的性質はVECに依存するだけでなく、ドーパントの種類と添加量にも依存した。

$Ti_x(Zr_yHf_{1-y})_{1-x}NiSn_{1-z}Sb_z$  ( $x=0.1-1$ ,  $y=0.1-0.9$ ,  $z=0-0.004$ )液体急冷リボンを温度 $T_a=1000-1100$  Kで1 h熱処理した場合、ゼーベック係数、熱伝導度は $x=0.5$ ,  $y=0.5$ ,  $z=0.002$ ,  $T_a=1073$  Kで最

大になった。電導度は $x$ の増加及び $y$ の減少に伴い増加した。性能指数 $ZT$ 、出力因子 $P$ は、 $z = 0.002$ 、 $T_a = 1073$  Kで1 h熱処理した場合、図1に示すように、 $x = 0.5$ 、 $y = 0.5$ で最大になった。最大になった原因は、熱伝導度は大きくなるけれども、それ以上にゼーベック係数と電導度が大きくなるためである。これより、Zr、Hfは性能指数、出力因子の改善に有効なドーパントであると結論される。

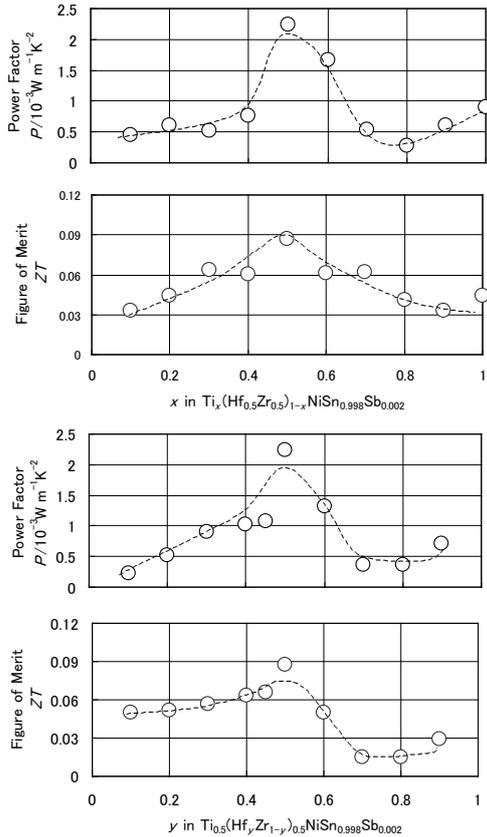


図1 1073 Kで1 h熱処理した $Ti_x(Zr_yHf_{1-y})_{1-x}NiSn_{1-z}Sb_z$  ( $x = 0.1 - 1$ 、 $y = 0.1 - 0.9$ 、 $z = 0.002$ )液体急冷リボンの性能指数 $ZT$ と出力因子 $P$ 。(J. Electronic Materials, 38(2009), 1320.)

$M Ni_{1-x-y}Co_xCu_ySn_{1-z}Sb_z$  ( $M = Ti_{0.5}Zr_{0.25}Hf_{0.25}$ ;  $x = 0 - 0.3$ 、 $y = 0 - 0.3$ 、 $z = 0.002$ 、 $z = 0.1$ )液体急冷リボンを温度 $T_a = 1000 - 1100$  Kで0 - 12 h熱処理した場合、性能指数 $ZT$ 、出力因子 $P$ は $y = 0$ 、 $z = 0.002$ の場合、 $x$ の増加と共に急速に減少した。 $y = 0.1$ 、 $z = 0.002$ の場合、 $x$ の増加と共にゆっくりと減少した。性能指数 $ZT$ 、出力因子 $P$ は $x = 0$ 、 $z = 0.002$ の場合、図2に示すように、 $y$ の増加と共に最大に

達するまで増加した。 $x = 0.1$ 、 $z = 0.1$ の場合、性能指数 $ZT$ は $x = 0.1$ 、 $z = 0.002$ の場合よりも大きくなった。これら挙動から、Cuは有効なドーパントであると結論される。一方、Coは単独では有害なドーパントであるが、Sb、Cuの添加によって有害さが緩和される。

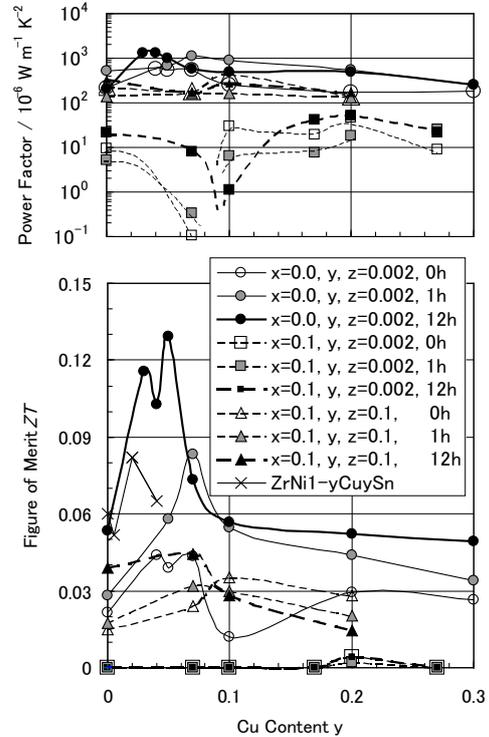


図2  $M Ni_{1-x-y}Co_xCu_ySn_{1-z}Sb_z$  ( $M = Ti_{0.5}Zr_{0.25}Hf_{0.25}$ ;  $X = 0 - 0.3$ 、 $y = 0 - 0.3$ 、 $z = 0.002$ 、 $z = 0.1$ )液体急冷リボン。熱処理温度は1000 K、熱処理時間は0 - 12 h。

$Ti_xNiSn_{0.998}Sb_{0.002}$  ( $x = 1 - 1.2$ )、及び $Ti_yZr_{0.25}Hf_{0.25}NiSn_{0.998}Sb_{0.002}$  ( $y = 0.5 - 0.65$ 、 $z = 0 - 0.004$ )液体急冷リボンをそれぞれ1073 Kで24 h熱処理した場合、1:1:1化学量論組成よりもTi過剰な $x = 1.1$ 、 $y = 0.6$ においてそれぞれ性能指数 $ZT$ が最大となった。この原因は、電導度は減少するが、ゼーベック係数が増加したためである。したがって、化学量論組成よりもTiを過剰にすることは、性能指数の改善に有効であると考えられる。

## (2) 有効なハーフホイスラー相の組織、構造の解明

本研究で作製したハーフホイスラー型TiNiSn系合金の主要な相は、ドーパントとして添加したZr、Hf、Co、V、Y、Cu、Sb、Ge、

Siの種類と添加量、及び熱処理温度と時間に依らずに、すべてハーフホイスラー相であった。しかしながら、ハーフホイスラー相の組織は熱処理によって複雑に変化した。また、多くの場合、共存相や各種の格子欠陥が見出された。

熱処理した $Ti_x(Zr_yHf_{1-y})_{1-x}NiSn_{1-z}Sb_z$  ( $x=0.1-1, y=0.1-0.9, z=0-0.004$ ) 液体急冷リボンにおけるゼーベック係数と電導度の対数の関係を図3に示す。

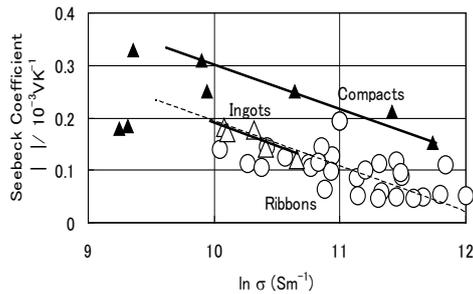


図3  $Ti_x(Zr_yHf_{1-y})_{1-x}NiSn_{1-z}Sb_z$  ( $x=0.1-1, y=0.1-0.9, z=0-0.004$ )合金のJonkerプロット。(J. Electronic Materials, 38(2009), 1320.)

図3から、リボンとインゴットよりも焼結体の方が出力因子 $P$ が高くなることがわかる。また、図から、格子欠陥が熱電的性質の改善に有効であることが伺える。すなわち、リボンとインゴットは1本の直線にまとめられることからキャリアの散乱因子、有効質量、移動度において同一のカテゴリーに入るが、焼結体は別の直線にまとめられることから異なったカテゴリーに入ると考えられる。従って、焼結体に導入された粒子界面などの格子欠陥は散乱因子、有効質量、移動度に影響をもたらし、出力因子 $P$ の改善に有効であると考えられる。

化学量論組成からずれた $Ti_xNiSn_{0.998}Sb_{0.002}$  ( $x=1.1$ )、 $Ti_yZr_{0.25}Hf_{0.25}NiSn_{0.998}Sb_{0.002}$  ( $y=0.6$ )液体急冷リボンにおいては、1073 Kで24 h熱処理した場合、性能指数 $ZT$ が大きくなった。このリボンにおいては、 $\beta$ -Sn、TiNi、 $Ti_2Sn$ 、 $Ti_5Sn$ 相が少量ではあるが共存することが確認された。したがって、これら共存相が少量存在するハーフホイスラー相の性能指数 $ZT$ は大きくなると考えられる。

(3) 有効な副格子上的原子・空孔の占有状態

の解明

ハーフホイスラー型TiNiSn系合金においては、熱処理温度、時間に依存して、第2隣接位置間で無秩序化、第3隣接位置間でクラスタリングが起こる。性能指数 $ZT$ 、出力因子 $P$ が高い合金においてこれら無秩序化やクラスタリングが見出された。

1000 Kで173.8 ks熱処理した $Ti_{0.5}(Zr_{0.5}Hf_{0.5})_{0.5}NiSn_{0.998}Sb_{0.002}$ 液体急冷リボンにおいては、図4に示すように、数ナノメートルのマイクロなドメイン構造となっている。これらドメインは、第2近接位置のTi副格子とSn副格子上で原子占有状態が無秩序化した、あるいはNi副格子と空孔副格子上で原子占有状態が無秩序化したドメインと各副格子上で原子占有状態が規則的なドメインからなっている。この合金における性能指数 $ZT$ 、出力因子 $P$ は大きいので、これら共存するマイクロなドメインによって、性能指数 $ZT$ と出力因子 $P$ が改善されたと考えられる。

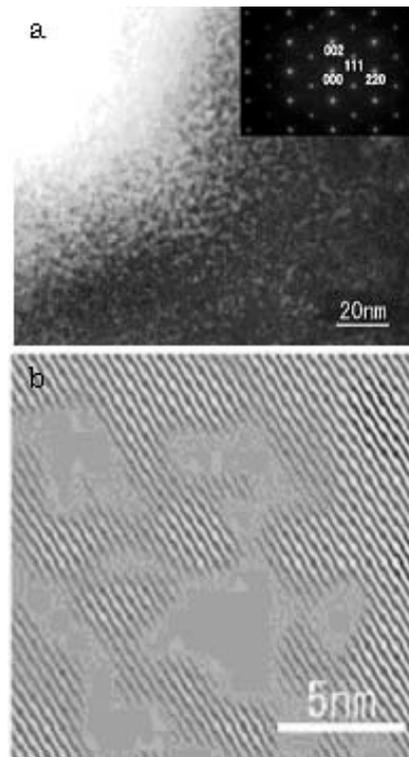


図4 1000 K×172.8 ks熱処理した $Ti_{0.5}(Zr_{0.5}Hf_{0.5})_{0.5}NiSn_{0.998}Sb_{0.002}$ 液体急冷リボンの $[110]$ 入射電子の明視野像、及び $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 、 $[1\bar{1}\bar{1}]$ スポットからのフーリエ逆変換像。(Scripta Materialia, 59(2008), 886.)

$Ti_{0.5}(Zr_{0.5}Hf_{0.5})_{0.5}NiSn_{0.998}Sb_{0.002}$ 液体急冷リボンを熱処理した場合、電導度は

減少するがそれ以上にゼーベック係数が増加して、性能指数 $ZT$ は増加した。この原因は、熱処理によって、Ti濃度が空間的にゆらぎ、Tiに富んだハーフホイスラー相が増えたことによる。このことは、第3隣接位置でのTi-Hf、Zr間で斥力、Ti-Ti及びHf、Zr-Hf、Zr間で引力的な力が働き、格子歪が発生していることを示唆している。

## 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)

[雑誌論文] (計5件)

- ① T. Morimura, M. Hasaka, K Shimoda, H. Nakashima, Microstructures of Annealed TiNiSn-Based Alloy Ribbons, Journal of Electronic Materials, 審査有, (2009) DOI:10.1007/s11664-009-0982-1.
- ② M. Hasaka, T. Morimura, H. Sato, H. Nakashima, Thermoelectric Properties of  $Ti_x(Hf_yZr_{1-y})_{1-x}NiSn_{0.998}Sb_{0.002}$  Half-Heusler Ribbons, Journal of Electronic Materials, 審査有, Vol. 38, No. 7(2009), 1320 - 1325.
- ③ T. Morimura, M. Hasaka, S. Yoshida, H. Nakashima, Microstructures and Thermoelectric Properties of an annealed  $Ti_{0.5}(Zr_{0.5}Hf_{0.5})_{0.5}NiSn_{0.998}Sb_{0.002}$  Ribbon, Journal of Electronic Materials, 審査有, Vol. 38, No. 7(2009), 1154 - 1158.
- ④ T. Morimura, M. Hasaka, S. Kondo, Transmission Electron Microscopy observation of the Half-Heusler Compound  $Ti_{0.5}(Zr_{0.5}Hf_{0.5})_{0.5}NiSn_{0.998}Sb_{0.002}$ , Scripta Materialia, 審査有, Vol. 59, (2008), 886~888.
- ⑤ T. Morimura, M. Hasaka, Bloch - wave - based STEM image simulation with layer-by-layer, Ultramicroscopy, 審査有, Vol. 109, (2009), 1203 - 1209.

[学会発表] (計5件)

- ① M. Hasaka, T. Morimura, Y. Yatsuki, T. Suetsugu, H. Nakashima, Thermoelectric properties of melt-spun ribbons with TiNiSn-based half-Heusler phases, International Conference on Thermoelectrics & European Conference on Thermoelectrics, (2009.7) Freiburg, Germany.
- ② T. Morimura, M. Hasaka, S. Yoshida, H. Nakashima, Microstructures of annealed TiNiSn-based alloy ribbons, International Conference on Thermoelectrics &

European Conference on Thermoelectrics, (2009.7) Freiburg, Germany.

③ T. Morimura, M. Hasaka, STEM Image Simulation by Bloch Wave Method in Layer-by-layer Representation, Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science, (2009.9) Sasabo, Japan.

④ M. Hasaka, T. Morimura, H. Sato, H. Nakashima, Thermoelectric Properties of  $Ti_x(Hf_yZr_{1-y})_{1-x}NiSn_{0.998}Sb_{0.002}$  Half-Heusler Ribbons, International Conference on Thermoelectrics on Thermoelectrics, (2009.8) Oregon, USA.

⑤ T. Morimura, M. Hasaka, S. Yoshida, H. Nakashima, Microstructures and Thermoelectric Properties of an annealed  $Ti_{0.5}(Zr_{0.5}Hf_{0.5})_{0.5}NiSn_{0.998}Sb_{0.002}$  Ribbon, International Conference on Thermoelectrics on Thermoelectrics, (2009.8) Oregon, USA.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

羽坂 雅之 (HASAKA MASAYUKI)  
長崎大学・工学部・教授  
研究者番号：30039698

### (2) 研究分担者

森村 隆夫 (MORIMURA TAKAO)  
長崎大学・大学院生産科学研究科・助教  
研究者番号：30230147