

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2008～2010

課題番号：20685015

研究課題名(和文) アルカリ金属を活用した熱電変換シリサイドの合成と特性評価

研究課題名(英文) Synthesis of metal silicides using alkali metals and their thermoelectrical properties

研究代表者

山田 高広 (YAMADA TAKAHIRO)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：10358260

研究成果の概要(和文)：金属と Si の粉末原料に活性金属である Na を添加して加熱する金属シリサイドの新しい低温合成法を開拓し、熱電特性を有する金属シリサイドである β -FeSi₂, MnSi_{1.7+δ}, CoSi, CrSi₂, Mg₂Si の粉末やバルク体が低温(500–900°C)で合成できることを示し、これらの熱電特性を評価した。Na–Si 系状態図を作成することで、Na–Si 融液が 500°C 程度の低温でも形成されることが明らかになり、液相の Si が固相の金属と高い反応性を示すために固相反応法よりも低い温度で金属シリサイドが生成する反応機構が明らかになった。この合成手法を用いることで、高融点金属シリサイドである α -MoSi₂ や NbSi₂, 準安定相 β -MoSi₂ の単相粉末試料が、それぞれ 800, 627, 600°C で合成された。また、Nb 板を Si と Na とともに加熱することで、耐酸化性を有する緻密な NbSi₂ 膜が Nb 板上に作製された。Na を用いた本合成手法が汎用性の高い金属シリサイドの新しい低温合成法であることが示された。

研究成果の概要(英文)： Powder and bulk of thermoelectric metal silicides such as β -FeSi₂, MnSi_{1.7+δ}, CoSi, CrSi₂, and Mg₂Si were prepared by heating mixtures of Si and metal powders or Si powders and compact body of metal powders with Na at low temperatures (500–900°C). Thermoelectric properties of the prepared metal silicides were characterized. The existence of Na–Si melt above ca. 500°C was revealed by the study of Na–Si phase diagram. It indicates that the metal silicides are prepared by a reaction of Si (liquid) in the melt with the metals (solid). Powder of high-melting point metal silicides such as α -MoSi₂ and NbSi₂, and metastable phase β -MoSi₂ were prepared at 800, 627, and 600°C, respectively. NbSi₂ layer, which has oxidation resistance, was fabricated on the surface of Nb plate by heating the Nb plate with Si powder and Na. It was demonstrated that the new preparation method using Na can be adopted for the low-temperature preparation of metal silicides.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	14,800,000	4,440,000	19,240,000
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	19,100,000	5,730,000	24,830,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：無機合成・材料合成プロセス

1. 研究開始当初の背景

β -FeSi₂ や MnSi_{1.7+δ} などの金属シリサイドは、耐酸化・耐熱性に優れ、資源的に豊

富な毒性の低い元素から構成されるため、大気中で使用できる安価で環境負荷が少ない熱電変換材料として注目されている。これら

金属シリサイド系の熱電変換材料の実用化には、それらの特性向上だけでなく、低コストで大量生産が可能な簡便で低環境負荷の新しい合成法の開拓が重要である。

従来の金属シリサイドの粉末やバルク体の合成には、原料金属と Si を高温溶解反応させるアークプラズマ法や、ホットプレス法、スパークプラズマ焼結法といった、高温・高圧プロセスが不可欠であり、コスト面や大量合成には不利な点が多かった。機械的粉碎によって活性化した原料粉末を反応させるメカニカルアロイ法は、金属シリサイドの低温合成に成果を挙げているが、粉碎時の不純物の混入が避けられないこと、実用利用に不可欠なバルク体を原料から直接作製できない欠点があった。

研究代表者らは活性金属である Na をフラックスとして窒化物や炭化物の合成の研究を進める過程で、Fe と Si の混合粉末に Na を加えて加熱すると β -FeSi₂ が 500°C で生成することを見出した。これより Na 融液中で金属と Si を反応させて金属シリサイドを合成する本研究課題を着想した。

2. 研究の目的

本研究では、①Na を利用して金属と Si を反応させる合成手法を用いて、様々な形態の熱電特性を有する金属シリサイドを合成する。②得られた金属シリサイドの熱電特性を評価し、従来法で作製された試料の値と比較する。③金属シリサイドの生成機構を明らかにし、Na を利用した本合成手法を金属シリサイドの新しい合成法として確立することを主たる目的とした。

3. 研究の方法

β -FeSi₂ などの第 4 周期の遷移金属のシリサイドや耐酸化性は劣るものの高い熱電特性を有するアルカリ土類金属シリサイドである Mg₂Si を主な合成対象とし、それらの粉体や材料としての実用利用に必要なバルク体の合成を試み、生成温度や合成条件による生成物の形態の変化を調べた。合成された金属シリサイドは熱電特性

を評価し、それらにドーピングを試みることで、熱電特性の向上を目指した。

Na-Si-金属系で起きる金属シリサイドの生成機構を解明するため、これまで報告のなかった Na-Si 系状態図を基礎的な熱化学的データの収集より作成した。また、本合成手法の汎用性や応用の可能性を明らかにするため、熱電変換材料以外の金属シリサイドの合成や、粉体やバルク体以外の形態を有する金属シリサイドの合成も試みた。

4. 研究成果

(1) 遷移金属シリサイド粉末の低温合成とそれらの熱電特性

金属と Si の混合粉末原料に Na を添加して Ar 中で加熱を行なう手法で、代表的な遷移金属シリサイド系熱電材料である CrSi₂, β -FeSi₂, MnSi_{1.7+8}, および CoSi の合成を試み、低温合成法としての可能性を検証した。加熱後の試料に残存した Na はアルコールと蒸留水で洗浄することで除去された。Table 1 に粉末 X 線回折(XRD)測定により同定された試料中の結晶相と、比較のために Na を加えずに原料混合粉末の圧粉成型体のみを Ar 中で加熱して得られた試料中の結晶相を示す。Na を用いた合成手法では、固相反応法では単相試料が得られなかった β -FeSi₂ の単相試料が 550°C の加熱で得られ、その他の金属シリサイドの単相試料も 550–600°C で作製された。この合成手法では、金属シリサイドの単相試料を通常の固相反応法よりも、400°C 以上低温で合成できることが明らかになった。

Fig. 1 に Mn および Fe の原料粉末と、これらを用いて 550–650°C で合成された MnSi_{1.7+8} と β -FeSi₂ 粉末の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。MnSi_{1.7+8} 粉末は、約 5 μ m 以下の一次粒子が凝集した約 40 μ m 以下の粒子で構成されており、原料の Mn 粉末の粒径 (< 50 μ m) よりも小さかった。 β -FeSi₂ は原料 Fe 粉の粒径 (< 3 μ m) よりやや大きい粒子が観察されたが、その粒子は数百 nm の粒子が凝集したものであった。また Na を用いて合成された CrSi₂ や CoSi 粉末の粒径も、原料金属粉より小さかった。これは、原

Table 1. Crystalline phases in the samples prepared by heating a mixture of metal and Si powders with Na and a compact body of the mixture of metal and Si powders without Na for 12 h. The bold-faced type shows main phase in the samples.

Temperature, °C	Cr+2Si	Mn+1.74Si	Fe+2Si	Co+Si
with Na				
450	Si, Cr	Si , MnSi _{1.7+8} , MnSi	ϵ -FeSi, Si, β -FeSi ₂	Si, Co
500	CrSi₂	MnSi_{1.7+8} , MnSi	β-FeSi₂ , ϵ -FeSi	CoSi
550	CrSi₂	MnSi_{1.7+8}	β-FeSi₂	CoSi
without Na				
800	Si, Cr	Si , MnSi _{1.7+8} , MnSi	Si , Fe ₃ Si, ϵ -FeSi, Fe	CoSi , CoSi ₂
900	Si , Cr ₃ Si	MnSi_{1.7+8} , Si	Si , ϵ -FeSi, β -FeSi ₂	CoSi
1000	Si , Cr ₃ Si	MnSi_{1.7+8} , Si	ϵ-FeSi , Si, α -FeSi ₂	CoSi

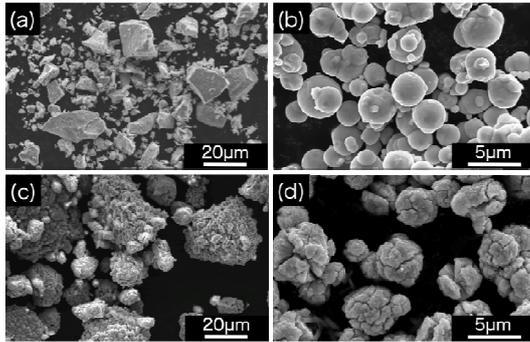


Fig 1. SEM images of Mn (a) and Fe (b) powders as source material and MnSi_{1.7+δ} (c) and β-FeSi₂ (d) powders prepared using Na.

料金属粉末が、Si と反応してケイ化される際の体積膨張に伴い発生する応力によって解砕されたためと考えられた。

ドーピングを行わないと熱電特性が発現しない β-FeSi₂ 以外の金属シリサイド粉末をパルス通電焼結法で焼結し、バルク体の熱電特性を評価した。無次元性能指数 (*ZT*) の最大値は MnSi_{1.7+δ} が最も高い値 0.42 (500°C, p 型) を示し (Fig. 2), 次いで CoSi が 0.13 (350°C, n 型) を、CrSi₂ は 0.10 (600°C, p 型) を示した。CrSi₂ を除く MnSi_{1.7+δ} と CoSi の *ZT* は、メカニカルアロイング法や高压焼結法などの従来の合成手法で作製された試料とほぼ同等の値であった。

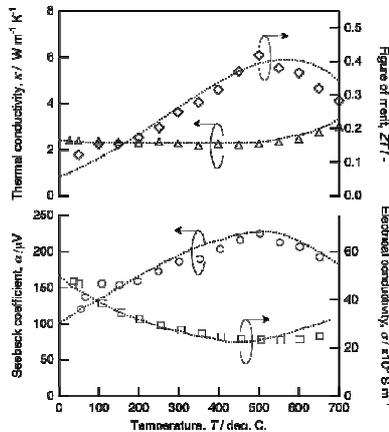


Fig 2. Thermoelectrical properties of the MnSi_{1.7+δ}. The dotted lines show the data of MnSi_{1.7+δ} prepared by a conventional method^{Ref.)}. Reference: CRC Handbook of thermoelectrics (V.K. Zaitsev, Ed. D.M. Rowe, CRC Press Inc. London, 1995, Chap.25.)

(2) Na-Si 系状態図と金属シリサイドの反応生成機構

これまで報告のなかった Na-Si 2 成分系の状態図を作成した (Fig. 3)。2 元系化合物の NaSi の融点は 798°C であった。Si 量が 50% の Na-Si 融液は 800°C で、Si 量がさらに少ない組成の融液は、より低温で存在することが分かった。この Na-Si 融液

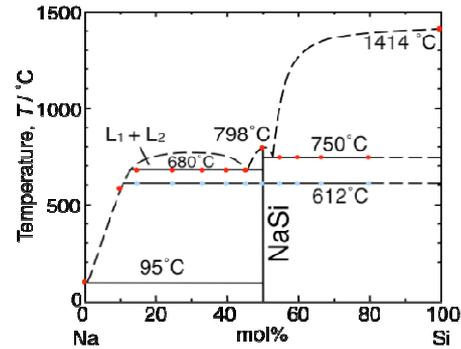


Fig 3. Binary phase diagram of Na-Si system.

中の Si が原料金属粉末と液相-固相反応を起こすことで、固相反応法よりも低温・短時間で β-FeSi₂ をはじめとする金属シリサイドが合成されたと考えられた。

(3) 遷移金属シリサイドの低温焼結/バルク体の合成と熱電特性

Fig. 3 に示すように、Fe の圧粉成型体を Na と Si 粉末とともに 800–900°C、12–24 h 加熱することで、密度が β-FeSi₂ の理論密度の約 75% のバルク体を得ることができた。この合成条件は、Fe と Si の高温熔融反応プロセスと長時間の低温アニール処理を含む粉末冶金的手法を組み合わせた従来の合成法と比べて、加熱温度は 500°C 以上低く、加熱時間も 1/4 以下である。また、Fe 粉末に Mn や Co の粉末を 5 at% 加えた圧粉成型体から作製された β-FeSi₂ バルク体は、それぞれ p, n 型の熱電特性を示し、最大の *ZT* は p, n 型ともに約 0.1 (500–600°C) であった。熱電材料として使用するために必要な Mn や Co をドーピングした β-FeSi₂ バルク体が本合成手法でも作製可能であることが示された。

短時間加熱した試料の元素分布マッピング測定の結果より、β-FeSi₂ バルク体の生成機構として、Na-Si 融液が焼結した Fe 成型体の空隙に含浸し、融液中の Si が Fe と反応し、ε-FeSi を経て β-FeSi₂ が生成するモデルが考えられた (Fig. 4)。また、ドーパントの金

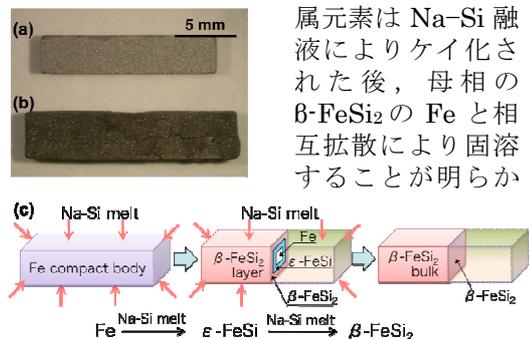


Fig 4. Photographs of the starting compact body of Mn powder (a) and the obtained polycrystalline bulk β-FeSi₂ (b). Schematic drawing of the production mechanism of β-FeSi₂ bulk prepared by heating a compact body of Fe powder in a Na-Si melt (c).

属元素は Na-Si 融液によりケイ化された後、母相の β-FeSi₂ の Fe と相互拡散により固溶することが明らか

になった。

Na を用いた本合成手法を Fe 以外の熱電特性を有する金属シリサイドの合成に応用し, Mn の圧粉成型体から直接 $\text{MnSi}_{1.7+8}$ のバルク体試料を合成することに成功し, その試料が比較的高い熱電特性 ($ZT = 0.3, 527^\circ\text{C}$) を示すことを明らかにした。また, Mg 粉末中で金属間化合物 NaSi をその融点以下の 700°C で加熱することで, 中空円筒状 (円筒の外側の厚さ: 約 $300\ \mu\text{m}$) の Mg_2Si の試料を作製することに成功した。ノンドープの Mg_2Si は通常, n 型の熱電特性を示すが, この合成法で作製された Mg_2Si の熱電特性は p 型で, Mg_2Si に Na がドーピングされていることが示唆された。

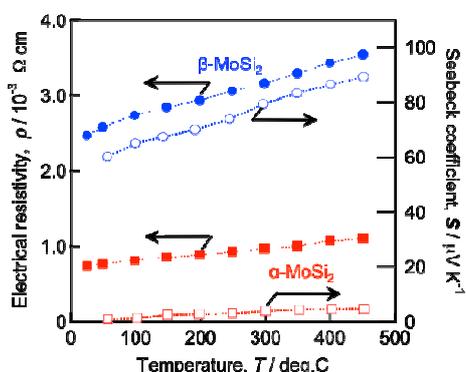


Fig 5. Electrical resistivities (solid marks) and Seebeck coefficients (open marks) of the polycrystalline sintered samples of $\alpha\text{-MoSi}_2$ (squares) and $\beta\text{-MoSi}_2$ (circles).

(4) Na を用いた合成法の応用

A. 高融点金属シリサイド粉末の低温合成

高温構造材料としての応用が期待される高融点の第 5, 6 周期の遷移金属シリサイドである MoSi_2 , NbSi_2 , TaSi_2 , および WSi_2 についても低温合成を試みた。

安定相である $\alpha\text{-MoSi}_2$ と, その多形で準安定相の $\beta\text{-MoSi}_2$ の単相粉末試料をそれぞれ 800°C および 600°C で合成することに成功した。単相の $\beta\text{-MoSi}_2$ 粉末が合成されたのは, 本研究が初めてで, 粉末 XRD 法による $\beta\text{-MoSi}_2$ の精密結晶構造解析を行い, 原子座標を含めた結晶構造を決定した。また, パルス通電焼結法で作製した $\beta\text{-MoSi}_2$ のバルク体について電気的特性の評価を行い, 電気抵抗率が測定温度領域内 (室温から 500°C) では $\alpha\text{-MoSi}_2$ よりも約 3 倍大きく, 温度上昇とともに緩やかに増加する金属的な振る舞いを示すこと, ゼーベック係数は $\alpha\text{-MoSi}_2$ よりも約 10 倍大きな $+60$ から $+89\ \mu\text{V/K}$ の値を示すことを明らかにした (Fig. 5)。

他の高融点金属シリサイド NbSi_2 , TaSi_2 , および WSi_2 も Na を利用した本合成手法

で単相粉末試料を合成 ($627\text{--}900^\circ\text{C}$, $12\text{--}48\ \text{h}$) することができた。第 5 周期よりも第 6 周期の遷移金属シリサイドの方が高温で生成する傾向を示した。

B. Nb 板表面への NbSi_2 膜の作製

Na-Si 融液中で Nb 板を加熱することで, Nb 板上に約 $50\text{--}100\ \mu\text{m}$ の緻密な NbSi_2 膜を作製することに成功した (Fig. 6)。この NbSi_2 膜の厚さは, 加熱温度により増加し, 加熱時間の平方根に比例して増加したことから, NbSi_2 膜は Na-Si 融液中の Si の Nb への拡散反応によって形成されたことが明らかになった。 NbSi_2 は Nb よりも酸化されにくいことが知られている。この NbSi_2 膜は大気中 1427°C , $10\ \text{h}$ の加熱でも内部の Nb 板の耐酸化保護被膜として機能した。

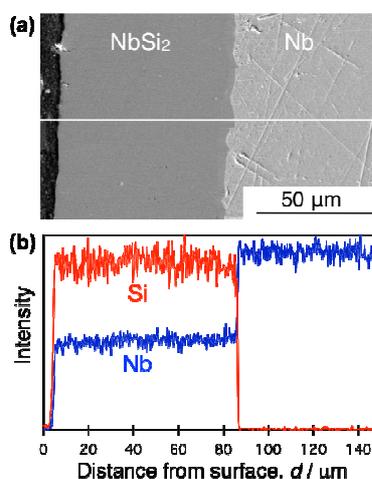


Fig 6. SEM image (a) and WDS line profiles (b) of the cross-section of the sample prepared by heating a Nb plate at 927°C for $12\ \text{h}$ in a Na-Si melt.

本研究の成果より, Na を利用した合成手法は, 熱電特性を有する金属シリサイドだけでなく, 低温相や準安定相を含む様々な金属シリサイドの低温合成に有用で, その形態も粉体やバルク体だけでなく, 厚膜の作製にも応用できることが示された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① T. Yamada, H. Yamane, Low-temperature synthesis of α - and $\beta\text{-MoSi}_2$ powders using Na, Journal of Alloys and Compounds, 査読有, Vol.509, 2011, pp.L23-L25.
- ② T. Yamada, H. Yamane, Crystal structure and thermoelectric properties of $\beta\text{-MoSi}_2$, Intermetallics, 査読有, Vol.19, 2011, pp.908-912.
- ③ T. Yamada, Y. Miyazaki, H. Yamane, Preparation of Higher Manganese Silicide (HMS) Bulk and Fe-containing

HMS Bulk Using a Na-Si Melt and Their Thermoelectrical Properties, Thin solid films, 査読有, 2011, (Accepted)

- ④ 山田高広, 荻谷英里, 森戸春彦, 高橋純一, 山根久典, Na-Si 融液と Fe 圧粉成型体の反応による β -FeSi₂ 多結晶バルク体の低温合成, 粉体および粉末冶金, 査読有, 58 巻, 2011, pp.110-115.
- ⑤ 佐藤裕人, 山田高広, 森戸春彦, 山根久典, Na-Si 融液を利用した NbSi₂ 粉末の低温合成, 粉体および粉末冶金, 査読有, 58 巻, 2011, pp.116-120.
- ⑥ 山根久典, 森戸春彦, 山田高広, Na を用いた新規物質探索と新しい材料合成プロセスの開拓, 日本金属学会誌, 査読無, 75 巻, 2011, pp.5-9.
- ⑦ H. Morito, T. Yamada, T. Ikeda, H. Yamane, Na-Si binary phase diagram and solution growth of silicon crystals, Journal of Alloys and Compounds, 査読有, Vol.480, 2009, pp.723-726.
- ⑧ H. Yamane, T. Yamada, Effects of stacking fault on the diffraction intensities of β -FeSi₂, Journal of Alloys and Compounds, 査読有, Vol.476, 2009, pp.282-287.
- ⑨ T. Yamada, H. Morito, H. Yamane, Preparation of Bulk β -FeSi₂ Using a Na-Si Melt, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.48, 2009, pp.100209-1-3.
- ⑩ T. Yamada, Y. Oishi, H. Morito, H. Yamane, Preparation of polycrystalline bulk Mg₂Si by using NaSi, Journal of Materials Science, 査読有, Vol.44, 2009, pp.5688-5691.
[学会発表] (計 42 件)
1. 山田高広, Na フラックスを用いたシリサイドの新しい合成法, 2011 年春季 第 58 回 応用物理学関係連合講演会, 2011 年 3 月 24 日, 厚木市
2. 浅倉駿, 山田高広, 森戸春彦, 山根久典, Na を利用した Mn-Al-Si 系化合物の合成と特性評価, 第 49 回セラミックス基礎科学討論会, 2011 年 1 月 11 日, 岡山市
3. T. Yamada, E. Kariya, H. Morito, Y. Miyazaki, J. Takahashi, H. Yamane, Preparation of β -FeSi₂ and MnSi_{1.7+ δ} Bulks from Metal Compact Bodies Using a Na-Si Melt and Their Thermoelectric Properties, 3rd International Congress on Ceramics, 2010年11月17日, Osaka, Japan
4. 佐藤裕人, 山田高広, 森戸春彦, 山根久典, Na-Si 融液を用いた Nb 板への

NbSi₂ コーティング被膜の作製, 粉体粉末冶金協会平成 22 年秋季大会, 2010 年 11 月 11 日, 京都市

5. 山田高広, 山根久典, Na を利用した MoSi₂ 粉末の低温合成, 粉体粉末冶金協会平成 22 年秋季大会, 2010 年 11 月 11 日, 京都市
6. 佐藤裕人, 山田高広, 森戸春彦, 山根久典, Na-Si 融液を利用した Nb 板への NbSi₂ 被膜の作製, 平成 22 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 2010 年 10 月 28 日, 仙台市
7. 浅倉駿, 山田高広, 山根久典, Na を用いた Mn-Al-Si 系化合物の合成と特性評価, 平成 22 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 2010 年 10 月 28 日, 仙台市
8. 菅野公貴, 山田高広, 森戸春彦, 山根久典, アルカリ金属を利用した TiC, Mo₂C, WC の低温合成, 平成 22 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 2010 年 10 月 28 日, 仙台市
9. 山田高広, 荻谷英里, 森戸春彦, 山根久典, Fe 圧粉成型体からの Co ドープ β -FeSi₂ 多結晶バルク体の合成とその熱電特性, 日本金属学会 2010 年秋期 (第 147 回) 大会, 2010 年 9 月 27 日, 札幌市
10. 山田高広, 山根久典, β -MoSi₂ の焼結体の作製と熱電特性, 日本金属学会 2010 年秋期 (第 147 回) 大会, 2010 年 9 月 27 日, 札幌市
11. 菅野公貴, 山田高広, 森戸春彦, 山根久典, Li または Na を利用した TiC, Mo₂C, WC の低温合成, 日本金属学会 2010 年秋期 (第 147 回) 大会, 2010 年 9 月 27 日, 札幌市
12. 山田高広, 山根久典, Na を利用した β -MoSi₂ の合成と熱電特性評価, 2010 年秋季 第 71 回 応用物理学学会学術講演会, 2010 年 9 月 16 日, 長崎市
13. T. Yamada, H. Yamane, Low-temperature preparation of MoSi₂ powders using a Na-Si melt, The 11th International Conference on Ceramic Processing Science, 2010 年 8 月 30 日, Zurich, Switzerland
14. 山田高広, 山根久典, C40 型構造 β -MoSi₂ の合成と熱電特性評価, 第 7 回日本熱電学会学術講演会, 2010 年 8 月 20 日, 東京
15. T. Yamada, Y. Miyazaki, H. Yamane, Preparation and Thermoelectrical Properties of Higher Manganese Silicide Bulk Prepared From a Mn Compact Using a Na-Si Melt, APAC-SILICIDE 2010, 2010 年 7 月 26 日, Tsukuba, Japan.

16. 山田高広, 荻谷英里, 森戸春彦, 山根久典, Fe 圧粉成型体からの β -FeSi₂ 多結晶バルク体の低温合成, 粉体粉末冶金協会平成 22 年春季大会, 2010 年 5 月 27 日, 東京
17. 佐藤裕人, 山田高広, 森戸春彦, 山根久典, Na を利用した NbSi₂ の低温合成, 粉体粉末冶金協会平成 22 年春季大会, 2010 年 5 月 26 日, 東京
18. 山田高広, 山根久典, Na 融液を利用した MoSi₂ 粉末の低温合成, 日本セラミックス協会 2010 年年会, 2010 年 3 月 24 日, 東京
19. 山田高広, Na-Si 融液を利用したシリサイド熱電材料の合成と熱電特性, 第 15 回シリサイド系半導体研究会, 2010 年 3 月 21 日, 東京
20. 山田高広, 荻谷英里, 森戸春彦, 山根久典, Na を用いた β -FeSi₂ バルク体の合成と熱電特性, 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 2010 年 3 月 19 日, 平塚市
21. 山田高広, 大石悠佑, 森戸春彦, 山根久典, Na を利用した Mg₂Si バルク熱電半導体の合成, 東北大学研究所連携プロジェクト第 3 期 平成 21 年度成果報告会, 2010 年 2 月 8 日, 仙台市
22. 山田高広, 山根久典, Na-Si 融液を利用した MoSi₂ の低温合成, 第 9 回東北大学多元物質科学研究所 研究発表会, 2009 年 12 月 10 日, 仙台市
23. T. Yamada, E. Kariya, H. Morito, H. Yamane, Low Temperature Preparation and Characterization of Bulk β -FeSi₂ Using a Na-Si Melt, Second French Research Organizations-Tohoku University Joint Workshop on Frontier Materials, 2009 年 12 月 1 日, Sendai, Japan
24. 佐藤裕人, 山田高広, 山根久典, Na-Si 融液を用いた NbSi₂ の低温合成, 平成 21 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 2009 年 10 月 30 日, 札幌市
25. 浅倉駿, 山田高広, 山根久典, Na を用いた Mn-Si-Al 系化合物の合成, 平成 21 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 2009 年 10 月 30 日, 札幌市
26. 山田高広, 荻谷英里, 森戸春彦, 山根久典, Na-Si 融液を用いた遷移金属シリサイド多結晶バルク体の合成, 粉体粉末冶金協会平成 21 年度秋季大会, 2009 年 10 月 27 日, 名古屋市
27. 山田高広, Na-Si 融液を利用した金属シリサイドの合成, 平成 21 年度化学系学協会東北大会, 2009 年 9 月 20 日, 郡山市
28. 荻谷英里, 山田高広, 森戸春彦, 山根久典, Na-Si 融液を用いた β -FeSi₂ バルク体の低温合成, 日本金属学会 2009 年秋期講演大会, 2009 年 9 月 17 日, 京都市
29. 山田高広, 山根久典, Na-Si 融液を用いた MoSi₂ 粉末の低温合成, 日本金属学会 2009 年秋期講演大会, 2009 年 9 月 16 日, 京都市
30. 山田高広, 荻谷英里, 森戸春彦, 山根久典, Na-Si 融液を用いた β -FeSi₂ 多結晶バルク体の合成と熱電特性, 第六回日本熱電学会, 2009 年 8 月 10 日, 仙台市
31. 山田高広, 山根久典, Na-Si 融液を利用した MnSi_{1.7+ δ} 多結晶バルク体の合成, 2009 年秋期第 70 回応用物理学学会学術講演会, 2009 年 9 月 8 日, 富山市
32. T. Yamada, Y. Ohish, H. Morito, H. Yamane, Synthesis of Mg₂Si bulk by using a Na flux and NaSi, The 28th International Conference on Thermoelectrics, 2009 年 7 月 30 日, Freiburg, Germany
33. T. Yamada, E. Kariya, H. Morito, H. Yamane, Pressure-less preparation of polycrystalline β -FeSi₂ bulk with a Na melt, The 28th International Conference on Thermoelectrics, 2009 年 7 月 30 日, Freiburg, Germany
34. 山田高広, 荻谷英里, 森戸春彦, 山根久典, ナトリウムを利用した β -FeSi₂ 多結晶バルク体の合成, 2009 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009 年 3 月 31 日, つくば市
35. 山田高広, 大石悠佑, 森戸春彦, 山根久典, NaSi を用いた Mg₂Si 多結晶バルク体の合成, 2009 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009 年 3 月 31 日, つくば市

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: 金属ケイ素化合物の製造方法

発明者: 山田高広, 山根久典

権利者: 東北大学

種類: 特許権

番号: 特願 2008-177457

出願年月日: 平成 20 年 7 月 8 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 高広 (YAMADA TAKAHIRO)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号: 10358260