

PBET 界面制御による チムニーラダー化合物の熱電特性改善

岡本 範彦* 足立 大樹* 岸田 恭輔**
田中 克志*** 乾 晴行****

1. 緒 言

熱電材料の特性は、無次元性能指数 $ZT = \alpha^2 T / \rho (\lambda_{\text{carrier}} + \lambda_{\text{phonon}})$ (α : ゼーベック係数, ρ : 電気抵抗率, λ_{carrier} : キャリア熱伝導率, λ_{phonon} : 格子熱伝導率および T : 絶対温度) によって評価されるが、ゼーベック係数、電気抵抗率とキャリア熱伝導率はキャリアの関数であるため、独立に制御することは非常に困難である。しかし近年、キャリア濃度に依存しない格子熱伝導率を、キャリア濃度依存の物性とは独立に制御するという二つの材料設計指針が提唱された。一つは Phonon-Glass-Electron-Crystal (PGEC) と呼ばれ、フォノンにとってはガラス中のように乱雑で、電子にとっては結晶のように整然とした構造を有する物質を探索するというものであり⁽¹⁾、もう一方は Phonon-Blocking-Electron-Transmitting (PBET) と呼ばれ、フォノンは遮蔽されるが電子は通り抜けることができる異相界面を多数有する人工超格子構造を作製するというものである⁽²⁾。前者の場合、大きな空隙を有するケージ構造中に異種原子が内包された構造を有するクラスレートやスクッテルダイト化合物などが PGEC 特性を示し、 $ZT = 1$ を超える特性を示す化合物もいくつか報告されている⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。しかし、近年報告された PGEC 化合物の ZT 値の中で突出して高いものはなく、新規物質探索によるさらなる特性向上はあまり期待できない。一方後者の場合、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 人工超格子が室温において $ZT = 2.4$ という極めて優れた特性を示すことが報告されているが⁽²⁾、作製に多大な時間と労力を要する上、薄膜であるが故に温度勾配を印加するのが極めて困難であるため、実用化には適していない。

そこで熱電変換特性を飛躍的に向上させ、かつ実用化に繋げるためには、バルク材料中に PGEC もしくは PBET 的特性を発現する欠陥を導入し、その配列や密度を制御することが有効な手段の一つになるのではないかと考えられる。我々

は、チムニーラダー構造と呼ばれる特徴的な結晶構造を有するシリサイド化合物において、PBET 特性を示しうる界面が多数導入された特異な組織が得られることを見出した。本稿では、Ru-Mn-Si 系チムニーラダー化合物に導入される特異な界面の構造解析およびその界面が熱電特性に及ぼす影響について述べ、組織制御による熱電特性向上の可能性を示す。

2. チムニーラダーシリサイドの結晶構造

チムニーラダー構造は正方晶系に属し、図 1(a) に示すように、 β -Sn 型構造の遷移金属原子 (M) 副格子と、螺旋状に配列した Si 原子副格子から構成される。また、M 原子あたりの価電子数濃度を 14 に保つような電子化合物であるため、M 原子サイトを価電子数の異なる元素で置換すると、Si 濃度つまり Si/M 比が様々に変化する。チムニーラダーシリサイドの組成式を $\text{M}_n\text{Si}_{2n-m}$ と表した場合、その単位胞は、 n 個の M 副格子と m 個の Si 副格子が c 軸方向に積み重なったものと考えることができ、単位胞の c 軸格子定数は、M および Si 副格子の c 軸長 (c_M, c_{Si}) の最小公倍数に一致する (図 1(b))⁽⁶⁾。 c_M, c_{Si}, n と m の間には、

$$\frac{c_{\text{Si}}}{c_M} = \frac{n}{m} = \frac{1}{2 - \text{Si/M}} \quad (1)$$

の関係が成り立ち、Si/M 比が増加するに従って M および Si 副格子の c 軸長の比 (c_{Si}/c_M) が増加することがわかる。一般的に、M サイトを置換しても M 副格子の c 軸長はほとんど変化しないので、Si 副格子の c 軸長が大きく変化することになる。このように、チムニーラダー化合物は、M 副格子の組成が変化するに伴い、Si 副格子の構造周期が変化するという特徴を有する。

* 京都大学助教；大学院工学研究科 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町) ** 京都大学准教授；大学院工学研究科

*** 京都大学准教授；大学院工学研究科 (現：神戸大学教授；大学院工学研究科) **** 京都大学教授；大学院工学研究科

Improvement of Thermoelectric Properties of Chimney-ladder Compounds through the Introduction of PBET Interfaces; Norihiko L. Okamoto*, Hiroki Adachi*, Kyosuke Kishida**, Katsushi Tanaka***, Haruyuki Inui**** (*-*****) Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto. ***Present: Department of Mechanical Engineering, Kobe University, Kobe)

Keywords: transition-metal silicide, chimney-ladder structure, hemi-coherent interface, bulk thermoelectric material, lattice thermal conductivity, phonon transport, valence electron concentration, phonon-blocking-electron-transmitting (PBET), transmission electron microscopy, electron back-scattering diffraction

2010年11月28日受理

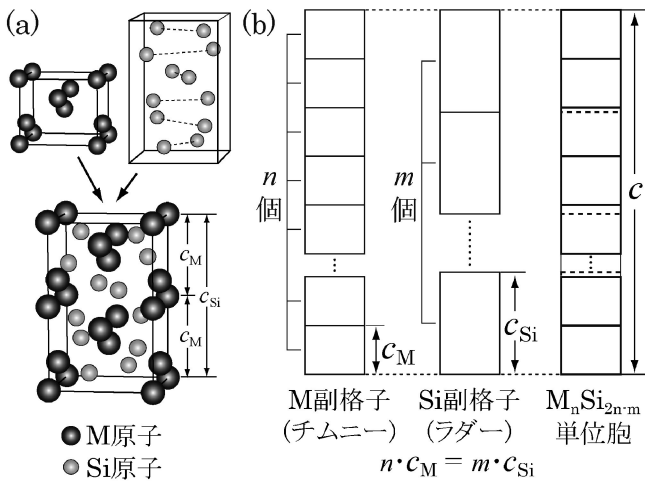


図1 (a) チムニーラダー構造の単位胞 (Ru_2Si_3). (b) チムニーラダー化合物 $\text{M}_n\text{Si}_{2n-m}$ における M および Si 副格子の積層.

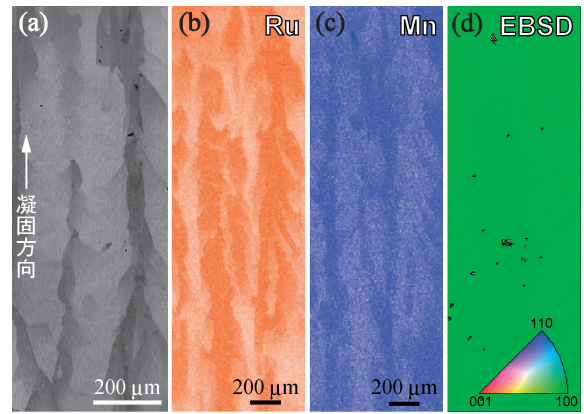


図2 一方向凝固した Ru-Mn-Si 系チムニーラダー化合物の縦断面の (a) 走査電子顕微鏡組成像, (b) Ru, (c) Mn の EDS マップ, および (d) 電子後方散乱回折法による方位マップ.

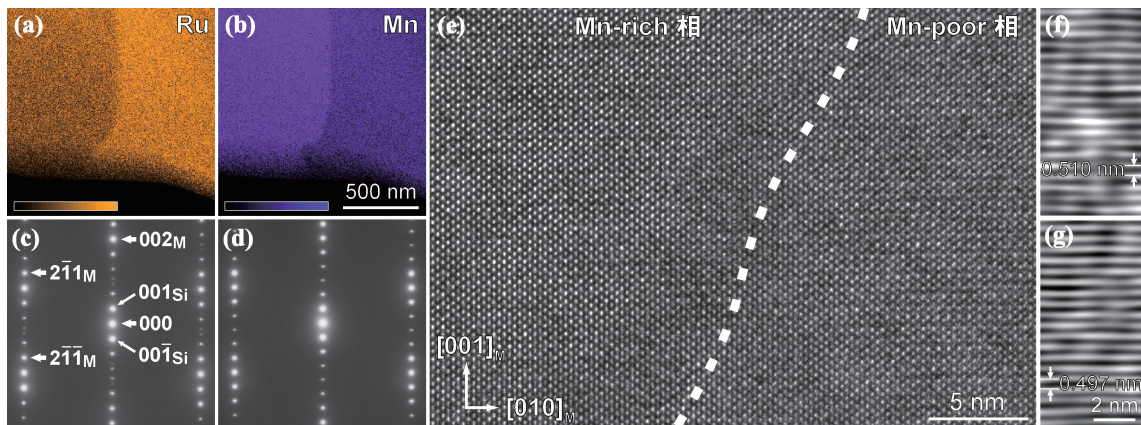


図3 TEMによる (a) Ru, (b) Mn の EDS マップ, (c) (d) 左右の領域から撮影した $[210]$ 方位制限視野回折図形, (e) $[100]$ 方位高分解能像, (f) (g) 000 と $\pm 001_{\text{Si}}$ 反射を対物鏡に入れて撮影した Si 副格子縞像. (e) 中の破線は, 異相界面のおおよその位置を示す.

3. Mn 置換 Ru_2Si_3 の微細組織と界面構造

我々は, Ru_2Si_3 中の Ru を価電子数の一つ少ない Re で置換すると, 置換量の増加とともに Si/M 比および Si 副格子の c 軸長が増大し, Ru_2Si_3 と Re_4Si_7 を結ぶ幅広い組成領域にチムニーラダー化合物相が存在することを明らかにしてきた⁽⁷⁾⁽⁸⁾. Ru_2Si_3 中の Ru を, Re と同じ価電子数を有する Mn で置換した場合, Re 置換の場合と同様に Ru_2Si_3 と Mn_4Si_7 を結ぶ幅広い組成領域にチムニーラダー化合物相が形成されることが考えられる. 実際にアーク溶解により Ru-Mn-Si 合金を作製すると, 単一組成のチムニーラダー相が形成されるのではなく, Mn 置換量が異なる多数のチムニーラダー相領域が混在する不均質な組織が形成された⁽⁹⁾. このような組成の不均質性は, 一方向凝固を行っても残存し, 図 2(a) のように, 個々のチムニーラダー相領域が凝固方向に伸張した組織が得られた. 明部は M サイト中の Mn 置換量が少なく, 暗部は Mn 置換量が多いチムニーラダー相に対応している. エネルギー分散分光法 (EDS) および電子後方散乱回折法によって, M サイトの組成が大きく変動しているにもかかわらず, M 副格子の結晶方位が揃っていることが明らかとなった (図 2(b)-(d)).

導入された界面の原子構造を調べるために, 透過電子顕微

鏡 (TEM) による観察を行った. 図 3(a) (b) は, TEM を用いて得られた Ru および Mn の EDS マップである. M サイトの組成が大きく異なる界面が, 図中央垂直方向に存在する. 図 3(c) (d) はそれぞれ, 図 3(a) (b) の左の Mn 置換量の多い領域および右の Mn 置換量の少ない領域から得られた $[210]$ 方位制限視野回折図形である. いずれの回折図形においても, 透過スポットと M 副格子に由来する基本反射 (002_{M}) の間に, Si 副格子に由来する多くのサテライト斑点が観察される. 基本反射の位置に差はないが, 右の領域のサテライト斑点の間隔の方が, 左の領域のそれよりも僅かに広い.

$[100]$ 方位から撮影した界面の高分解能 TEM 像を図 3(e) に示す. この高分解能像における明点は M 副格子の格子点位置に対応している. 界面位置における明点の配列に乱れがないことから, M 副格子に関して界面は連続的であることがわかる. 一方, Si 副格子の連続性を調べるために, 試料を $[100]$ 方位から $[010]$ 方位に数度傾け, 透過スポットと $\pm 001_{\text{Si}}$ 反射を対物鏡に入れて格子縞像を撮影した. 図 3(f) (g) はそれぞれ左右の領域の格子縞像を示す. 格子縞の間隔は, Si 副格子の c 軸格子定数の半分に対応している. 右の Mn 置換量の少ない領域における格子縞の間隔の方が, 左の領域のそれよりも狭く, Si 副格子に関して界面は連続的でないことがわかる. このように組成が異なるチムニーラダー相間の境界では, 結晶格子を構成する二種類の副格子の

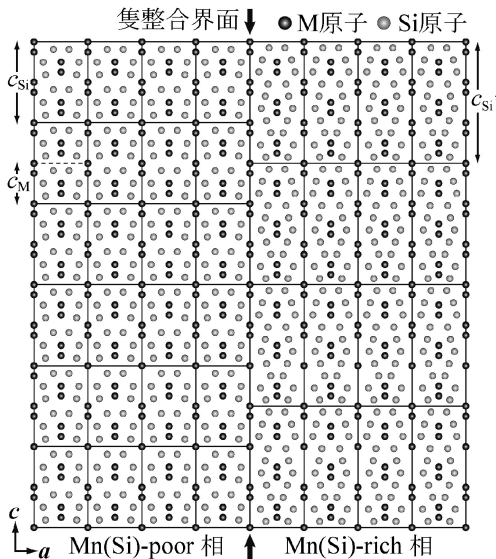


図4 雙整合界面の原子構造の模式図。

うち片方だけが整合しており、本稿では雙整合 (*hemi-coherent*) 界面と呼ぶことにする。雙整合界面の原子構造を模式的に表すと図4のようである。

4. 雙整合界面密度と熱電特性の相関

Ru_2Si_3 や Mn_4Si_7 のチムニーラダー化合物の電子構造計算によると、フェルミレベルでは M 原子の d バンドが支配的であり⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、M 副格子が連続的な界面が電子輸送特性に与える影響は限定的であると考えられる (Electron-Transmitting)。一方、Si 副格子が不連続であるため界面ではフォノン散乱が生じ、格子熱伝導率は低下すると考えられる (Phonon-Blocking)。この雙整合界面が実際に PBET 的な特性を示すかを明らかにするために、界面密度と熱電特性の相関を調べた。一方向凝固材を 1373 K で 24 時間および 72 時間熱処理し、各々のチムニーラダー相の領域を粗大化させた。

図5(a)に示すように、凝固方向に垂直な方向の単位長さあたりの界面密度は、熱処理時間の増加とともに減少している。一方向凝固まま材および熱処理材に対して、凝固方向に垂直な方向の熱電特性を、室温から 1100 K までの温度範囲で測定した。図5(b)(c)に示すように、電気抵抗率およびゼーベック係数の温度依存性は、熱処理時間によらずほぼ等しい。つまり、雙整合界面は電気特性に影響をほとんど与えない。次に、Wiedemann-Franz 則を仮定してキャリア熱伝導率成分を見積もり、格子熱伝導率を求めた。図5(d)に示すように、格子熱伝導率は、電子と正孔が励起されることによる両極性拡散に起因して高温領域において温度とともに増加している。両極性拡散による影響が無視できる 323 K での値を界面密度に対してプロットすると、図5(e)に示すように、界面密度の増加とともに格子熱伝導率が減少しているのがわかる。このことから、雙整合界面によって格子熱伝導率が低減されていると考えられる。つまり、組成が異なるチムニーラダー相間の雙整合界面は PBET 的な特性を示す。得られた輸送特性データを用いて算出した ZT 値は、界面密度の増加とともに増加している(図5(f))。これらの観点から、Ru-Mn-Si 系チムニーラダー化合物では、微細組織を制御して非常に高密度な PBET 界面を導入することにより、熱電

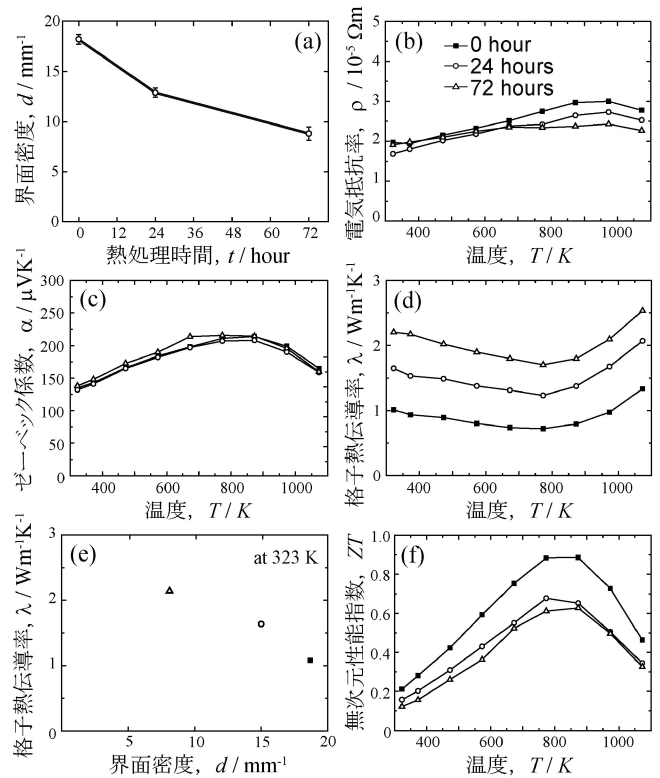


図5 (a) 凝固方向に垂直な方向の界面密度の熱処理時間依存性. (b) 電気抵抗率, (c) ゼーベック係数, および (d) 格子熱伝導率の温度依存性. (e) 323 K における格子熱伝導率の界面密度依存性. (f) 無次元性能指数の温度依存性.

特性をさらに向上させることができると考えられる。

5. 結 言

本稿では、Ru-Mn-Si 系チムニーラダー化合物において、M 副格子が整合し Si 副格子が整合していない雙整合界面を導入されること、および雙整合界面が電気特性には影響を与えずに格子熱伝導率のみを低減させ、PBET 特性を示すことを明らかにした。この PBET 界面を高密度に導入することにより、熱電特性を向上させられる可能性を示した。

本研究は日本学術振興会より科学研究費補助金(基盤研究 A (No. 21246101), 若手研究スタートアップ (No. 20860049))の助成を受けて行った。

文 献

- (1) G. A. Slack: CRC Handbook on Thermoelectrics, edited by D. M. Rowe, CRC Press, Boca Raton, FL, (1995), 407.
- (2) R. Venkatasubramanian, E. Siivola, *et al.*: Nature, **413**(2001), 597-602.
- (3) A. Saramat, G. Svensson, *et al.*: J. Appl. Phys., **99**(2006), 023708.
- (4) J. H. Kim, N. L. Okamoto, *et al.*: Acta Mater., **54**(2006), 2057-2062.
- (5) B. C. Sales, D. Mandrus, *et al.*: Phys. Rev. B, **56**(1997), 15081-15089.
- (6) H. Q. Ye and S. Amelinckx: J. Solid State Chem., **61**(1986), 8-39.
- (7) B. A. Simkin, A. Ishida, *et al.*: Acta Mater., **54**(2006), 2857-2865.
- (8) K. Kishida, A. Ishida, *et al.*: Acta Mater., **57**(2009), 2010-2019.
- (9) N. L. Okamoto, T. Koyama, *et al.*: Acta Mater., **57**(2009), 5036-5045.
- (10) W. Wolf, G. Bihlmayer, *et al.*: Phys. Rev. B, **55**(1997), 6918-6926.
- (11) D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, *et al.*: Phys. Rev. B, **77**(2008), 075205.
- (12) H. J. Goldsmid: Introduction to Thermoelectricity, Springer, Berlin, (2010), 34.