



●珪化物系合金を用いた新規熱電変換材料の開発

アドバンストマテリアル研究所 無機電子材グループ

幸田陽一朗 秋池

> 召田 雅実

良

1. はじめに

珪化物(シリサイド)は金属とケイ素によって構成 される化合物であり、熱電変換材料、配線材料、太陽 電池、半導体マスク、センターなどの多岐にわたる用 途で使用されている^{1),2)}。特に、近年の環境に配慮し たエナジーハーベスティングの動きから、熱電変換材 料への注目が集まっており、排熱回収や IoT デバイス の動作電源等様々な応用可能性が期待されている。

熱電変換材料は、材料に温度差を与えることで発現 するゼーベック効果により、熱を直接電気に変換する ことが可能であるため、振動、騒音、二酸化炭素排出 がない、構造が非常にシンプルである、メンテナン スフリーで長寿命であるといった利点がある。熱電変 換材料の性能は無次元性能指数 ZT で表され、ZT = S²T/ ρκ と書ける。各パラメータについて、T[K] は絶 対温度、S[V/K] はゼーベック係数、 ρ [Ω ・cm] は抵 抗率、 κ[W/mK] は熱伝導率である。熱伝導率 κ は、 電子やホールが熱のキャリアとなる電子熱伝導率 (κ_a) とフォノンが熱のキャリアとなる格子熱伝導率 (κ_{lat}) の和として表される。無次元性能指数の式から、 Sは高い値を維持しつつ、 $\rho \ge \kappa (=\kappa_{el} + \kappa_{lat})$ は低い 値にすることが求められる。しかしながらS、ρ、 κ_{el}はすべてキャリア濃度の関数となっており、キャ リア濃度の増加に伴いS、ρは減少するが、κel は増 加する互いにトレードオフの関係を持つ。したがって 高いZTを得るためには、出力因子(パワーファクター) S²/ ρを最適化しつつ、キャリア濃度から独立した変数

である κ_{lat} をいかに低減させるかが重要となる(図1)。 これまでに報告されている代表的な熱電変換材料 には、Bi-Te 系や Pb-Te 系を挙げることができる³⁾。 これらの熱電変換材料は高い性能指数を示す一方で、 テルルや鉛といった毒性の高い元素を含んでいるとい う課題も存在する。そこで今回我々は、環境への負荷 が低いかつ豊富に資源が存在するという観点から、シ リサイド系材料に注目し、MIの技術を組み合わせる ことで、50℃の低温領域で比較的高い性能指数が期待 できる材料の探索を行った結果、2つのシリサイド系 材料、Ru-Si 合金および Ag-Ba-Si 合金に注目した。

本稿ではこれら2つの材料を実際に作製し、性能向 上のために Ru-Si は元素添加検討を、Ag-Ba-Si で は組成検討を行ったので、その結果について報告する。

なお、本技術の開発目的は、SDGs 目標7(エネルギー をみんなにそしてクリーンに)の達成であり、本技術 は新規熱電変換材料を社会に提供して社会貢献するこ とを目指す。

2. 新規開発材料の特徴

[1] Ru-Siの開発と熱電特性

(1) 結晶構造

Ru-Si 合金は主に RuSi 並びに Ru₂Si₃ が知られる。 中でも RuSi は、FeSi 型構造の半導体相と CsCl 型構 造の金属相の2つの結晶構造をもつことが知られてい る(図2)⁴⁾。半導体相が安定相で、金属相が高温相 である。室温付近では、半導体相が主に出現するため、



図1 各パラメータのキャリア濃度依存性



図2 Ru-Si合金の結晶構造

低温領域において比較的良好な熱電変換特性を有する ことが知られている⁴⁾。

(2) 焼結体の作製方法

ルテニウム粉末とシリコンフレークを化学量論組成 で秤量し、それらをアーク溶融法により溶融すること でインゴットを作製、得られたインゴットを不活性ガ ス雰囲気下で乳鉢粉砕し粉末とした上で、放電プラズ マ焼結(SPS)法を利用して焼結体とした。

(3)物性評価

元素を添加した RuSi は、添加量 3at%のときに最大 の性能指数 ZT = 0.30 (50℃)を示した (表1)。ホウ

素添加量に対する性能指数の変化は、3at%までは単 調に増加し、それ以上の領域では減少に転じた。性能 が低下した領域においては、主に抵抗率の増大とゼー ベック係数の低下が観測された。これらの原因を明ら かにするため、得られた焼結体の構造解析を実施した。 なお抵抗率は、ホール効果測定装置(東陽テクニカ製 ResiTest8400)を用いて測定を行った。ゼーベック係 数は上記ホール効果測定装置にゼーベック係数測定シ ステムを取り付け、測定を行った。

(4) 構造解析

XRD パターンより、焼結体は RuSi 半導体相と Ru₂Si₃相の2相で構成されていることが明らかとなっ

添加割合(at%)	抵抗率 (Ω・cm)	ゼーベック係数(μV/K)	熱伝導率(W/mK)	出力因子(mW/mK ²)	ZT
0	$3.4 imes 10^{-3}$	365	9.6	4.0	0.13
1	$2.9 imes 10^{-3}$	465	9.9	7.3	0.24
2	2.8×10^{-3}	461	8.5	7.5	0.29
3	$2.8 imes 10^{-3}$	503	9.3	8.9	0.30
5	$3.0 imes 10^{-3}$	400	8.1	5.3	0.21
10	$3.4 imes 10^{-3}$	440	8.2	4.7	0.19

表1 50℃における焼結体の物性評価



図3 RuSiのXRDの比較

た(図3)。元素の添加割合が3at%以下ではRu₂Si₃ 相はほとんど存在しないのに対して、5at%以上では Ru₂Si₃相の割合が顕著に増加した。Ru₂Si₃は半導体的 性質を示す化合物であるが、室温付近での物性は、ゼー ベック係数がおよそ-150 μV/K、抵抗率が22Ω・cm、 熱伝導率が5W/mKであることが知られている⁵⁾。 従って、元素添加量が5at%以上の領域では、Ru₂Si₃ 相が出現したことで、ゼーベック係数の減少と抵抗率 の増大が起こり、性能が低下したと考えられる。その 一方で、低熱伝導率であるRu₂Si₃相の影響で、熱伝導 率の低下も併せて生じたと考えられる。

組織構造及び添加元素の存在状態を明らかにするた め、SEM-EBSD分析を行ったところ(図4)、Ru₂Si₃ 相がRuSi半導体相の粒界に多く存在していることが 確認された。これによりフォノンの粒界散乱による 熱伝導率低減効果が生じたと考えられる。また、EDS の結果から、添加元素は金属的性質を示す化合物の状 態で存在しており、これが抵抗率を維持する要因と なったと推測される。

[2] AgBa₂Si₃の開発と熱電特性

(1) 材料探索と焼結体作製

シリサイドに対して、第一原理計算を利用した材 料探索を行うことで数種類の候補材を選定し、次い でバルク体の試作を行うことで実際に作製可能かを 判断し、最終的に Ag-Ba-Si 3 元系の新規組成化合物 AgBa₂Si₃ を選定した⁶⁾。AgBa₂Si₃ の結晶構造を図5に 示した。

焼結体作製の方法は、銀、バリウム、シリコンを化 学量論生成で秤量した後にそれらをアーク溶融法によ り溶融することでインゴットを作製。得たインゴット を不活性ガス雰囲気下で乳鉢粉砕し、粉末としたもの を放電プラズマ焼結(SPS)法で焼結体とした。



図4 RuSiの結晶相マップ



図5 AgBa₂Si₃の結晶構造

組成	抵抗率 (Ω·cm)	ゼーベック係数(μV/K)	熱伝導率(W/mK)	出力因子(mW/mK ²)	ZT
а	1.5×10^{-3}	-112	2.6	0.81	0.10





図6 AgBa₂Si₃の XRD パターン比較

表3 組成検討の結果

組成	抵抗率 (Ω・cm)	ゼーベック係数(μV/K)	熱伝導率(W/mK)	出力因子(mW/mK ²)	ZT	半導体型
а	1.5×10^{-3}	-112	2.6	0.81	0.10	n
b	$9.8 imes 10^{-4}$	-95	2.7	0.93	0.11	n
с	6.1×10^{-3}	398	1.6	2.6	0.52	р
d	$2.6 imes 10^{-3}$	91	3.5	0.032	0.0030	р

(2)物性評価と構造解析

作製した焼結体は n 型を示した。50℃における熱伝 導率:2.6 W/mK、抵抗率:1.5 × 10⁻³ Ω ・cm、ゼーベッ ク係数:-112 μ V/K を示し、性能指数 ZT は 0.10 であっ た (**表 2**)。XRD パターンは理論計算による結果と概 ね一致した (**図 6**)。

(3) 組成検討

基本組成からの性能向上を検討するため、組成比を 変えた焼結体の作製を実施した(表3)。その結果、 最大で50℃においてZT = 0.52のp型半導体を示した。 このときの焼結体のXRD解析上では大きな違いは見 られなかった(図7)。また、p型反転の要因としては、 標準組成から変化することで欠陥準位が生成されたこ とが起因していると考えられる。

(4) 組織構造解析

最も高い性能を示した Ag-Ba-Si の焼結体について、SEM-EBSD 分析を行った結果、ほぼ単一相であ



図7 AgBa₂Si₃と最高性能を示した焼結体の XRD パターン 比較

ることがわかり、装置のデータベース上に存在する Ag_{1.346}Ba₂Si_{1.886}相で帰属でき、ランダム配向であると わかった(図8)。AgとSiが同一平面上に存在して いることから、組成が変化することでAgの一部がSi サイトへと置換されることにより特殊な組成の相が生 成したと考えられる(図9)⁷⁾。



図8 最高性能を示した焼結体の方位マップ



図9 Ag_{1.346}Ba₂Si_{1.886}の結晶構造

3. まとめ

2つのシリサイド系熱電変換材料 Ru-Si と Ag-Ba-Si の開発を行い、前者は添加元素の割合を調整するこ とにより、50℃において ZT = 0.30 を達成し、後者は 組成比を調整することにより、50℃において ZT = 0.52 を達成した。本開発品は、p-n 制御の可能性が示唆さ れ、モジュール化への応用も期待される。

4. 謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業 技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果得られ たものです。

5. 参考文献

- 1)前田佳均、シリサイド系半導体の科学と技術 (2014)
- 2) V. E. Borisenko, Semiconducting Silicides (2000)
- 3) T. M. Tritt, Science., 283, 804 (1999)
- 4) B. Bushinger et al, J. Alloys Comp., 256, 57 (1997)
- 5) L. Ivanenko *et al, 22nd international Conference on Thermoelectrics* (2003)
- 6) I. Zeiringer et al, J. Appl. Phys., 50,05FA01 (2011)

7) F. Merlo. et al, J. Alloys Comp., 232,289 (1996)