

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月10日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2015～2018

課題番号：15K06520

研究課題名（和文）Mg系熱電半導体の高性能化とナノ組織・構造制御

研究課題名（英文）Higher performance and nanostructural control of Mg-based thermoelectric semiconductors

研究代表者

谷 淳一（Tani, Jun-ichi）

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・研究主任

研究者番号：20416324

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,800,000円

研究成果の概要（和文）：近年、地球環境問題やエネルギー問題が深刻化しており、廃熱を電力に変換できる熱電発電の実用化に期待が集まっている。本研究課題では、p型、n型ともに高性能が期待できるマグネシウムスタナイド(Mg₂Sn)系材料に着目し、放電プラズマ焼結法、マグネトロンスパッタリング法、レーザー焼結などの条件を詳細に検討した。Mg₂Snバルク及び薄膜材料の輸送特性と微細組織との相関を明らかにすることで、熱電特性の向上を図ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二酸化炭素削減や究極のエネルギー利用効率化社会の実現のために、希薄に分散した自動車や工場などの中高温域での廃熱を回収、有効利用する技術として、地球環境問題に配慮した「低環境負荷型の安価で耐久性に優れた熱電変換素子」の早期実現が期待されている。本研究課題では、大阪産業技術研究所において培ってきたセラミックスプロセス技術を用いて、マグネシウムスタナイドの熱電特性の改善を図るとともに、現在、低コスト製造技術として注目されている、レーザー焼結の検討を行った。軽量、安価で高性能のマグネシウム系熱電材料の実用化へ向け、基礎となる学術的知見を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：In recent years, since global environmental problems and energy problems have become serious, a practical use of thermoelectric power generation that can convert waste heat into electricity is attracting attention. In this research project, we focused on the Mg₂Sn-based materials which can be expected to be high performance in both p-type and n-type, and investigated the processing conditions using the fabrication methods such as the spark plasma sintering method, magnetron sputtering method, and laser sintering in detail. We have succeeded in improving the thermoelectric properties of Mg₂Sn bulk and thin film materials by clarifying the correlation between the transport properties and microstructure.

研究分野：材料工学

キーワード：マグネシウムスタナイド 廃熱利用 半導体物性 ナノ材料 微細組織 熱電変換材料 ドーピング
レーザー焼結

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、地球環境問題やエネルギー問題が深刻化しており、廃熱を電力に変換できる熱電発電の実用化に期待が集まっている。無害、資源豊富、安価、軽量、高い熱電変換効率などの特長を有するマグネシウムシリサイド (Mg_2Si) が急速に注目を集めている。しかし、 Mg_2Si 系の n 型材料については、熱電無次元性能指数 $ZT=1$ を超える実用化レベルにまで到達しているが、p 型については高性能の材料でも $ZT \sim 0.1$ 程度の低い値であり、さらなる特性の改善が必要である。

1993 年、MIT の Dresselhaus 教授らは、熱電材料の形状を「超格子構造 (2D)」や「細線 (1D)」などに低次元化することで、飛躍的に ZT が向上する理論を提唱した。バルク材料においても、「ナノドット」のようなナノサイズの不均質構造による格子熱伝導率の低減により、PbTe 系や $CoSb_3$ 系などで熱電特性向上が報告されている。熱電材料の高次微細組織制御は、性能を飛躍的に向上させるための重要な鍵の一つとして、更なる展開が期待されている分野である。

本研究では、p 型においても高性能が期待できるマグネシウム系熱電材料として、マグネシウムスタナイド (Mg_2Sn) に着目した。 Mg_2Sn は、低熱伝導率を示す材料であり、バンドギャップが $\sim 0.3eV$ と Mg_2Si の $\sim 0.7eV$ よりも狭いため、 $200 \sim 500$ の中温度域において優れた熱電特性が期待できる。p 型、n 型ともに高性能な Mg_2Sn 熱電材料が実現できれば、廃熱利用を目的とした安価なマグネシウム系熱電モジュールの作製が可能となり、希少・有害元素を含む Bi-Te 系ペルチェ素子の代替材料としての将来展開も期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、 Mg_2Sn 熱電材料のバルク及び薄膜のナノ組織・構造制御を行うことにより、熱電変換効率の向上を図ることを目的とし、3 つのサブテーマを設定した。

Mg₂Sn 系バルク複合材料の開発

第 2 相粒子をナノレベルで微細分散させた複合材料を作製するための、出発原料の種類、粒子径、混合方法などの条件を明らかにする。

Mg₂Sn 系薄膜の開発

薄膜のターゲット、ガス圧、スパッタパワー、時間、基板温度などの作製条件を明らかにする。

Mg₂Sn 系材料の粉末積層焼結技術の開発

原料粉末にレーザー光を照射し、厚膜作製のための雰囲気、出力、照射径、走査スピードなどの条件を明らかにする。

3. 研究の方法

出発原料として Mg、Sn および金属酸化物、炭酸塩、水酸化物などの添加物を用いて Mg_2Sn 系バルク複合材料を作製した。出発原料粉末を乳鉢でよく混合した後、アルゴン-5%水素雰囲気中で 973 K の温度で 2 時間合成を行った。この合成原料を粉碎後、 30 MPa の加圧下、 $723\text{--}773\text{ K}$ で 5-10 分間の条件でパルス通電加圧焼結法を行い、緻密化を行った。 Mg_2Sn 系薄膜の成膜は、RF マグネトロンスパッタリング装置 (島津製作所製 HSR-551S) を用いて実施した。ターゲット材として、Mg ディスク (4 インチ、3N、高純度化学研究所製) を使用し、その上に乗せる Sn チップ (1cm 角、4N、高純度化学研究所製) の面積を変えることで Mg/Sn の組成比を制御した。 Mg_2Sn 系材料の粉末積層焼結は、 Mg_2Sn 原料粉末をアルミナ基板に固定し、レーザー照射 (IPG YLR-300-SM、波長 1070 nm) を行い、厚膜作製条件の検討を行った。

X 線回折による相同定、走査型電子顕微鏡による微細組織観察、エネルギー分散型蛍光 X 線分析による組成分析、van der Pauw 法によるホール効果測定、電気抵抗率測定、ゼーベック係数測定、熱伝導率などの評価を行い、バルク材料および薄膜の微細組織および熱電特性について調べた。

4. 研究成果

Mg₂Sn 系バルク複合材料の開発

図 1 に我々が開発した酸化物還元合成法と放電プラズマ焼結法を組み合わせで作製した Mg_2Sn 系複合材料の X 線回折図形を示す。無添加の試料では、主成分の Mg_2Sn (PDF #01-071-9597) 以外に僅かに Sn (PDF #01-071-4638) が確認された。 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 $La(OH)_3$ 、 Li_2CO_3 、 Ag_2O 、 CuO 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 Na_2CO_3 、 Y_2O_3 の元素を 5mol% または 2.5mol% 添加した時、主成分の立方晶 Mg_2Sn 以外に Sn、 MgO (PDF #00-045-0946)、 YSn_2 (PDF #01-077-5138)、 $CuMgSn$ (PDF #01-073-2585)、 Mg_3Bi_2 (PDF #00-65-1909)、 $In_{0.2}Sn_{0.8}$ (PDF #01-073-9034)、and La_2Sn_5 (PDF #01-080-7729) などの不純物相が存在していることが分かった。 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Na_2CO_3 を添加した系では、三方晶系および直方晶系の Mg_2Sn (PDF #01-073-8010、#00-031-0812) の存在も確認された。

ホール効果測定の結果、 Li_2CO_3 、 Ga_2O_3 、 Na_2CO_3 を添加した時 p 型、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 $La(OH)_3$ 、 CuO 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 Y_2O_3 の添加により n 型の特性を示すことが分かった。 Ag_2O を添加した系では、電子と正孔が混在しており、ホール効果測定からのキャリアタイプの判定はできなかった。無添加の試料では、室温における電子濃度が $1.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度が $84 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の値であった。 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 を添加した時、室温における電子濃度が $2.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ とキャリア濃度は大幅に上昇した。一方、 Li_2CO_3 、 Ga_2O_3 、 Na_2CO_3 を添加した時、室温における正孔濃度は、そ

れぞれ $3.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $5.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の値であり、移動度も $55\text{-}82 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と高い値を示した。電気抵抗率、ゼーベック係数、熱伝導率から算出した熱電無次元性能指数 (ZT) の最大値 (図 2) は、p 型の Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 を添加した場合、それぞれ 0.25 (674 K)、0.11 (577 K) であり、p 型のドーパントとして知られている Ag 以外に Li、Na が良好な p 型のドーパントであることを実証した。一方、n 型の Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 を添加した場合の ZT 最大値は、それぞれ 0.057 (476 K)、0.058 (574 K) であった。

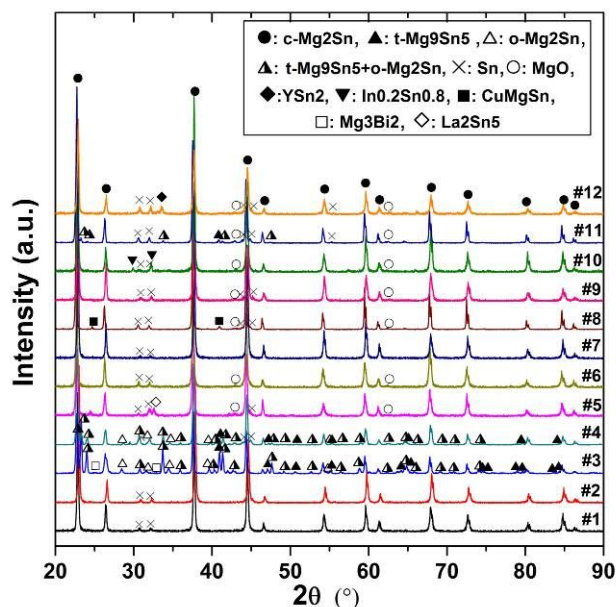


図 1. Mg_2Sn 系複合材料の X 線回折図形
(試料 #1:無添加, #2: Al_2O_3 , #3: Bi_2O_3 , #4: Sb_2O_3 , #5: $\text{La}(\text{OH})_3$, #6: Li_2CO_3 , #7: Ag_2O , #8: CuO , #9: Ga_2O_3 , #10: In_2O_3 , #11: Na_2CO_3 , #12: Y_2O_3)

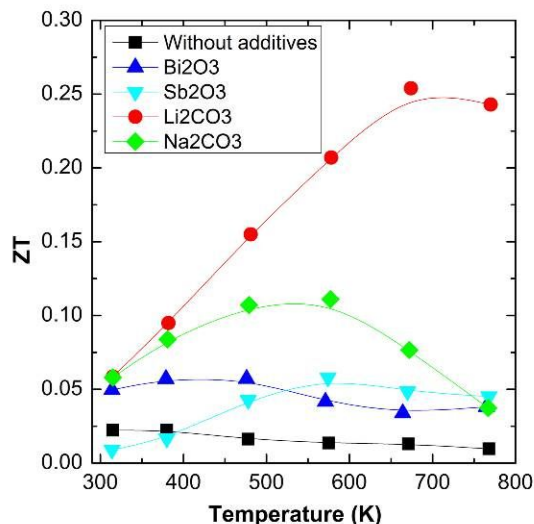


図 2. Mg_2Sn 系複合材料の熱電無次元性能指数 (ZT)

Mg_2Sn 系薄膜の開発

ガラス上に成膜した Mg-Sn 薄膜の微細組織および配向性は Mg/Sn の組成比の影響を強く受けた。膜組成 (Mg/Sn) は、スパッタパワーに依存し、25W で成膜した時よりも 50W で製膜した場合の方が、膜の Mg/Sn 割合は低くなった (図 3)。また、Ar 圧 5 mTorr、50W、室温で成膜した場合、ターゲットの Sn 面積割合 ($\text{Sn}\% = \text{Sn}/(\text{Mg}+\text{Sn})$) が 20.4% の場合に、膜の組成が Mg:Sn = 2:1 となった。Sn%=12.7% の時、 Mg_2Sn 相は立方晶 (PDF #65-2997) の結晶構造を示した。Sn%=17.8% の時、 Mg_2Sn は、立方晶に加えて、六方晶が存在することが分かった。

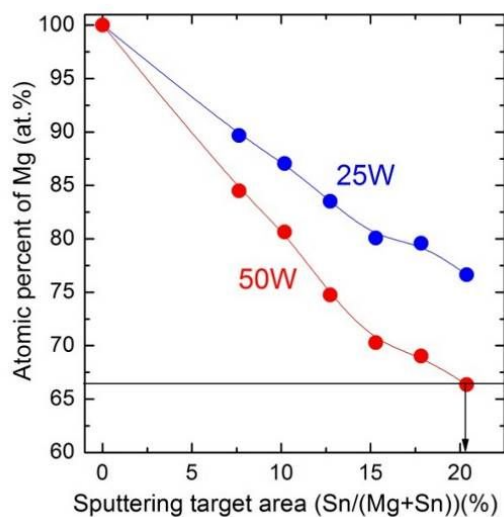


図 3. Mg-Sn 薄膜の膜組成とターゲットの Sn 面積割合の関係

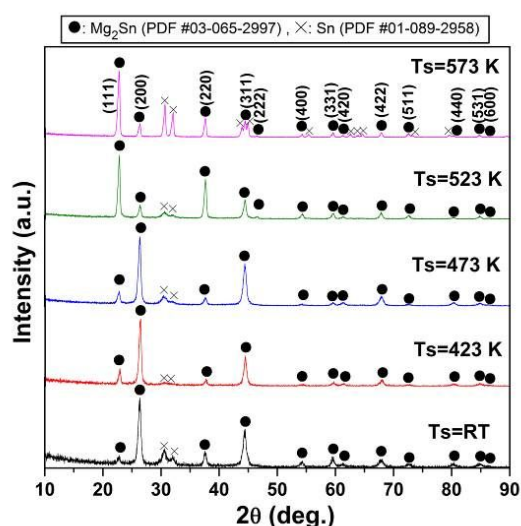


図 4. Mg-Sn 薄膜の X 線回折図形の基板温度依存性 (ターゲット Sn 面積: 20.4%)

図4にターゲットのSn面積が20.4%の時のMg-Sn薄膜のX線回折図形の基板温度依存性を示す。立方晶Mg₂Sn相(PDF #03-065-2997)とSn相(PDF #01-089-2958)が認められた。Ts=RT-473 Kの温度範囲の時、最も強いピークは(200)面であったが、Ts>523 Kの温度域では、Mg₂Sn(200)面のピーク強度は低下し、Mg₂Sn(111)面とMg₂Sn(220)面のピークが高い値を示した。

図5にMg-Sn薄膜の走査型電子鏡写真の基板温度依存性を示す。Ts=RT-473 Kの時、数10ナノメートル以上、サブミクロン以下の微細な結晶粒からなる多結晶体であった。基板温度の上昇に伴い、結晶の粒子サイズが増大し、Ts=523 Kの時、三角形や菱形の結晶に成長している様子が観測された。Ts=573 Kの時には、Mg/Snの組成比は1.3となり、Mg₂Snの化学量論組成である2よりも大幅に低下したため、Sn(白色)とMg₂Sn(灰色)の2つの相が観測された。

Mg-Sn薄膜はp型半導体であり、Ts=523 Kの時のMg-Sn薄膜が8.5 μW/cmK² (519 K)の最も高い熱電パワーファクターを示した。この値はn型の未ドープMg₂Snバルク材料の値(P = ~5 μW/cmK² (320 K))よりも高い値である。基板温度やターゲットのMg/Snの面積比などのスパッタリング条件を制御することで、バルク材料を凌ぐ熱電パワーファクターを達成することができた。

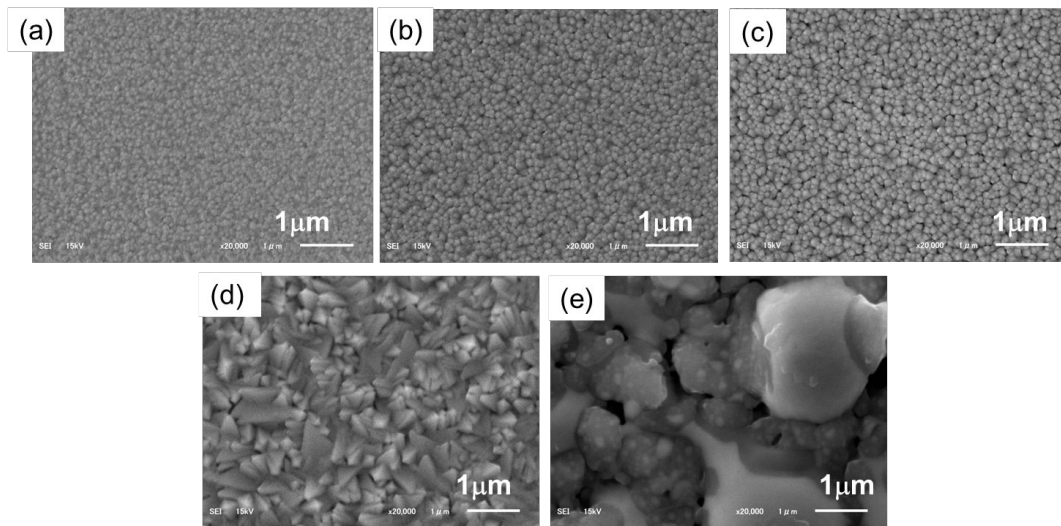


図5. Mg-Sn薄膜の走査型電子鏡写真
基板温度(Ts) = (a) RT, (b) 423 K, (c) 473 K, (d) 523 K, (e) 573 K

Mg₂Sn系材料の粉末積層焼結技術の開発

Mg₂Si粉末またはMg₂Sn粉末をアルミナ基板上に固定し、Ybファイバーレーザ(波長:1070 nm)を用いたレーザ焼結条件と微細組織との関係を比較した。レーザ速度は5mm/s、スポット径20 μm、線間隔100 μmの格子パターンで走査を行った。

Mg₂Si粉末、Mg₂Sn粉末ともにレーザパワーの増加に伴い、焼結が進行することが確認できた。図6にMg₂Si粉末またはMg₂Sn粉末のレーザ焼結後の走査型電子顕微鏡写真を示す。Mg₂SnはMg₂Siよりも融点が高いため、数Wの低いレーザパワーでも緻密な膜(図6b)を作製することが可能であった。微小部X線回折測定により膜の結晶相を確認した結果、Ar雰囲気下において、Mg₂Si、Mg₂Sn厚膜の作製が可能であることが分かった。

一方、真空中では、レーザパワーの増大に伴い、Mgの揮発が顕著に起こった。Mg₂Si、Mg₂Sn共に原料がMgの揮発により分解するため、Si、Snなどの相が膜の主構成相となった。真空中では、Mg₂Si、Mg₂Sn厚膜の作製は困難であり、Mg系材料のレーザ焼結の際には、Mgの揮発を抑制することが重要であることが分かった。

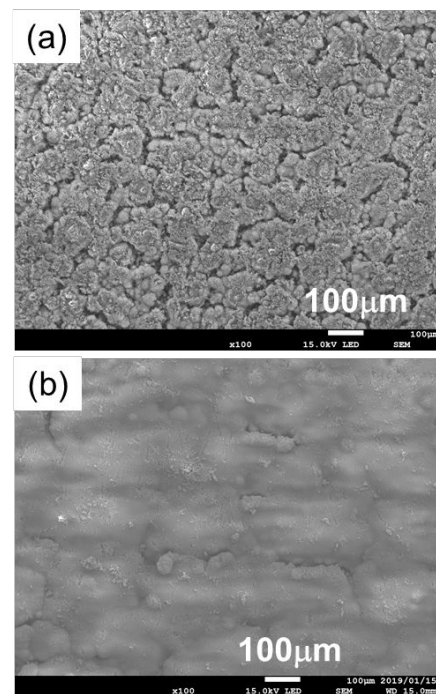


図6. Mg₂Si粉末またはMg₂Sn粉末のレーザ焼結後の走査型電子顕微鏡写真
(a) Mg₂Si, 3W, Ar, (b) Mg₂Sn, 2W, Ar

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Jun-ichi Tani, Tsutomu Shinagawa, Masaya Chigane, “Thermoelectric Properties of Impurity-Doped Mg_2Sn ”, Journal of Electronic Materials, 48, 3330-3335 (2019).
(査読有)

〔学会発表〕(計 11 件)

谷 淳一、“マグネシウム系熱電変換材料の開発”、産業技術連携推進会議近畿地域部会第 19 回窯業研究会、2015 年 10 月 27 日、滋賀県陶芸の森(滋賀県)

谷 淳一、品川勉、千金正也、“RF マグネトロスパッタ法による Mg 系熱電薄膜の作製と特性評価”、ニューセラミックス懇話会第 220 回特別研究会、2015 年 12 月 15 日、たかつガ - デン(大阪市)

谷 淳一、品川勉、千金正也、“酸化物還元法による Mg_2Sn 系複合材料の作製と熱電特性”、日本セラミックス協会 2016 年年会、2016 年 03 月 14 日、早稲田大学(東京都)

谷 淳一、“Mg 系熱電複合材料の作製と機械的特性”、産業技術連携推進会議近畿地域部会第 20 回窯業研究会、2016 年 11 月 25 日、福井県工業技術センター(福井県福井市)

谷 淳一、“マグネシウム系熱電複合材料の機械的特性”、ニューセラミックス懇話会第 225 回特別研究会、2016 年 12 月 6 日、たかつガ - デン(大阪市)

谷 淳一、“RF マグネトロスパッタ法による Mg-Sn 薄膜の作製と特性評価”、日本セラミックス協会 2017 年年会、2017 年 03 月 14 日、日本大学(東京都千代田区)

谷 淳一、“未利用エネルギーを電気に変換するマグネシウム系熱電材料”、大阪産業技術研究所平成 29 年度技術情報セミナー、2017 年 09 月 5 日、大阪産業創造館(大阪市)

谷 淳一、“パルス通電焼結法を用いたマグネシウム系熱電半導体の作製と特性評価”、第 22 回通電焼結研究会(東北大学金属材料研究所研究部共同利用ワークショップ)、2017 年 12 月 1 日、ホテル華乃湯(宮城県仙台市)

谷 淳一、“パルス通電焼結法を用いた Mg_3Sb_2 の作製と熱電評価”、日本セラミックス協会 2018 年年会、2018 年 03 月 16 日、東北大学(川内北キャンパス)(宮城県仙台市)

谷 淳一、“放電プラズマ焼結法により作製した Mg_3Sb_2 の微細組織と熱電特性”、ニューセラミックス懇話会第 235 回特別研究会、2018 年 12 月 6 日、たかつガ - デン(大阪市)

谷 淳一、品川勉、千金正也、“放電プラズマ焼結法で合成した Y および Te ドープ Mg_3Sb_2 の熱電特性”、第 66 回応用物理学会春季学術講演会、2019 年 03 月 9 日、東京工業大学(大岡山キャンパス)(東京都目黒区)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者 なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。