

令和 2 年 6 月 29 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03221

研究課題名（和文）中・高温域排熱を利用するシリサイド系p形半導体の創成と熱電発電モジュールの開発

研究課題名（英文）Development of Silicide base p-type semiconductor and thermoelectric power generation module operating in mid-high temperature range

研究代表者

西尾 圭史（Nishio, Keishi）

東京理科大学・基礎工学部材料工学科・教授

研究者番号：90307710

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題ではシリサイド系熱電変換モジュールの開発を目的とし、Mg<sub>2</sub>Si熱電変換材料の高性能化、p型Mg<sub>2</sub>Siの開発および新規電極材料の開発を行った。SPS装置を用いることで高純度Mg<sub>2</sub>SiおよびMnSi<sub>1.75</sub>の合成に成功した。LiをドーピングすることでMg<sub>2</sub>Siのp型半導体化に成功したが、モジュールへの応用には電気伝導度が低い値であった。熱電変換材料であるMg<sub>2</sub>SiおよびMnSi<sub>1.75</sub>と電極であるNiとの反応相形成による界面における破壊を促進させるMgの生成を抑制するための新規電極材料としてのNiSi<sub>2</sub>を開発し、バッファ層として応用した結果、素子と電極界面での破壊を抑制することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱電発電は工業炉、焼却炉、自動車エンジンなどから排出される熱の利用、火力発電や高温作動固体酸化物型燃料電池（SOFC）と併用することが可能であり、シナジー効果による化石燃料の使用量削減、CO<sub>2</sub>排出量の削減が期待できる。しかし、現状では中・高温域で使用できる市販ベースのモジュールは極僅かであり、研究開発段階のモジュールも、その性能は十分とは言えず、新しい熱電材料の開発とモジュール化が必要である。

研究成果の概要（英文）：In this research, we aimed to develop a silicide-based thermoelectric conversion module, and improved the performance of Mg<sub>2</sub>Si thermoelectric materials, developed p-type Mg<sub>2</sub>Si, and developed a new electrode material. We have succeeded in synthesizing high-purity Mg<sub>2</sub>Si and MnSi<sub>1.75</sub> by using Spark Plasma Sintering equipment. Although we succeeded in p-type semiconductor Mg<sub>2</sub>Si by doping with Li, its electrical conductivity was low for application to modules. NiSi<sub>2</sub> was developed as a new electrode material for buffer layer for interface of Ni electrode and silicide to suppress the generation of MgO that promotes the destruction at the interface of electrode and thermoelectric materials due to the reaction phase formation between the silicide and the electrode Ni. As a result, we succeeded in suppressing the destruction at the device-electrode interface.

研究分野：セラミックス科学

キーワード：熱電変換 マグネシウムシリサイド マンガンシリサイド n型半導体 p型半導体 p-nモジュール ニッケルシリサイド

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。

## 1. 研究開始当初の背景

化石燃料源からのエネルギーはその70%以上が最終的に廃熱として捨てられている。廃熱を電気エネルギーに変換しリユースすることは廃熱再資源化を現実のものとする上で最重要条件である。シリサイド系熱電材料はその低い質量から自動車排熱を利用する次世代熱電変換から工業や焼却炉などからの中・高温排熱の活用が期待されている。しかし、現状では中・高温域で使用できる市販ベースのモジュールは極僅かであり、研究開発段階のモジュールも、その性能は十分と言えないのが現状である。

## 2. 研究の目的

当該研究は第一に、質量の大きな元素の固溶による欠陥の生成による格子熱伝導の抑制とキャリア濃度増加による熱電性能向上を目指す。さらにp-nホモ接合を目指し、p形の $Mg_2Si$ の創成を目指す。第二に電極-素子界面での破壊原因であるNi-Si系化合物生成による応力発生及び絶縁体 $MgO$ 生成の抑止を目的とし、新たな電極の開発並びに接合技術の開発を行い、長期運転信頼性と高出力化を目指すものである。

## 3. 研究の方法

本申請課題では以下の2項目を中心に行った。

### (1) 不純物ドーピングによる $Mg_2Si$ および $MnSi_{1.73}$ (HMS)の熱電変換性能の高性能化

シリサイド系化合物の合成には放電プラズマ焼結法(SPS)を用いて行った。原料金属粉末を不活性ガス中で混合し、グラファイト型中に装填、真空下において直流パルス状大電流投入する放電プラズマ法により反応させることでシリサイド系化合物を得た。真空中において熱処理を行うこと、グラファイト型を用いることで還元雰囲気とすることから酸化物の生成を妨げ、高純度シリサイド化合物の合成を可能とし、緻密なバルクの作製を同時に行うことが可能であった。

不純物ドーピング $Mg_2Si$ ならびに $MnSi_{1.73}$ の合成用原料合金はアーク溶解法を用いて行った。アーク溶解により合成した原料を粉碎混合し、SPS装置を用いてシリサイド化合物の合成および焼結体を作製した。 $Mg_2Si$ はキャリア濃度が低いことから異原子ドーピングを行った。このドーピング元素とドーピング量に対する熱電物性(電気伝導度、ゼーベック係数、熱伝導度)へ与える影響を調査した。

### (2) p形 $Mg_2Si$ の開発

正孔生成のための固溶サイトは欠陥構造を形成しやすく、原料の融点が高いMgサイトを選択する。ドーピング対象元素はアルカリ金属とした。アルカリ金属およびMgは蒸気圧が高いことからアーク溶解法による合金化は困難であるため、アルカリ金属の炭酸塩もしくはアルカリ金属の有機塩を原料とし、坩堝内でSi、Mgと共に不活性雰囲気中で固相-融液の反応を利用して合成を行った。

### (3) Ni-Si系電極材料の開発とシリサイド系化合物との接合技術開発と発電性能試験

NiとSiが形成する化合物は複数の組成比存在しており、これらの化合物をSPS装置により合成し、電気物性や熱機械特性評価を行う。さらに、SPS装置では傾斜化材料の作製が容易であることから、 $Mg_2Si$ と $NiSi_2$ の傾斜化材料を応用した電極接合技術を開発し、p-nモジュールの作製を行った。作製したモジュールは高温型熱電モジュール実電力測定と耐久試験を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 不純物ドーピングによるMg<sub>2</sub>SiおよびMnSi<sub>1.73</sub>の熱電変換性能の高性能化

マグネシウムシリサイドの合成では金属マグネシウム及びシリコン粉末を混合し、グラファイト型に詰めて通電加熱をすることでマグネシウムが融液相、シリコンが固相で反応し、シリコン表面からマグネシウムシリサイドが形成され、マグネシウムは固相粒子表面に形成されたマグネシウムシリサイド内を拡散してシリコンとの界面に到達することでマグネシウムシリサイドを形成することが明らかとなった。不純物ドーピングの影響について図1に示す。構成元素より重いGe、Sbを添加することで格子熱伝導は減少し、高原子価のSbドーピングにより電気伝導度が向上することで無次元性能指数ZTの向上に成功した。

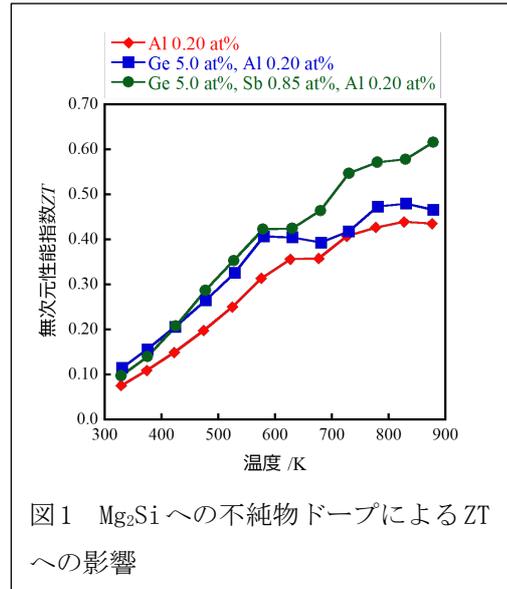
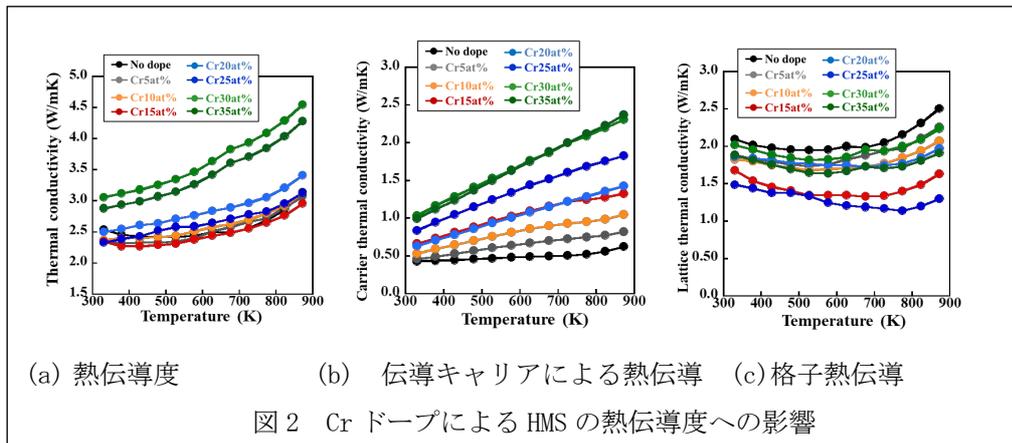


図1 Mg<sub>2</sub>Si への不純物ドーピングによる ZT への影響

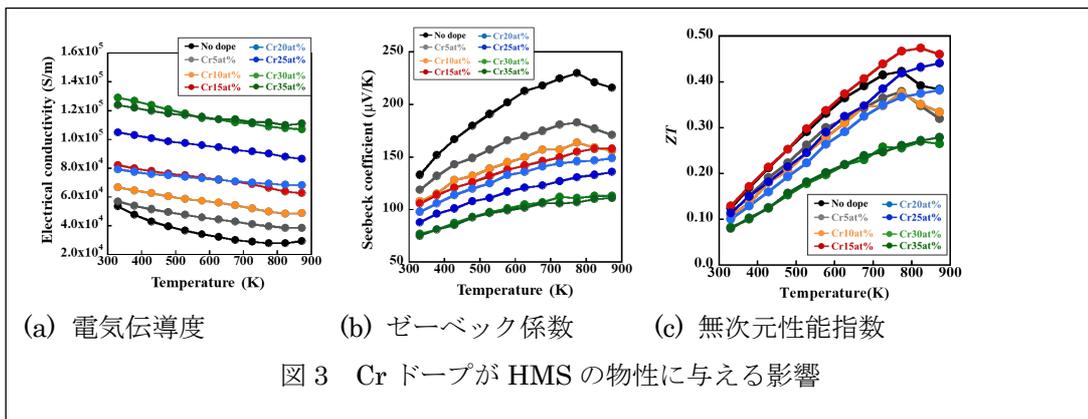
HMSは原料金属の融点が高いことから固相反応で合成した。SPS装置による熱処理の前に原料である金属マンガン及びシリコンを遊星式ボールミルで混合するとメカニカルアロイング反応により僅かではあるがマンガンシリサイドが析出し、この原料を通電加熱することで純度の高いマンガンシリサイドを得ることが可能となった。メカニカルアロイングを行っていないマンガンシリサイドには未反応のシリコンが残存し、電気抵抗を増加させたが、熱伝導への影響は見られなかった。粒界に残存した未反応シリコンは抵抗と熱伝導共に高く、電気抵抗を増加させたが、熱伝導はマンガンシリサイドとの界面が増加することで散乱が生じたと予想される。作製したマンガンシリサイドはMnSi<sub>1.80</sub>組成で720 Kにおける無次元性能指数が0.46を得ることができた。

熱電性能向上のためにMnSi<sub>x</sub>へCrのドーピングを行った。Crドーピングは15 at%までのドーピングでは不純物の析出は見られないのに対し、それ以上のドーピングではMnSiおよびCrSi<sub>2</sub>の生成が生じたが、格子定数のシフトからは約25 at%付近が固溶限であることが判明した。電気伝導度はCr添加量の増加に伴い上昇し(図2参照)、ゼーベック係数は減少した(図3参照)。格子熱伝導度は固溶限付近の25 at%までは大幅な上昇は見られない



(a) 熱伝導度 (b) 伝導キャリアによる熱伝導 (c) 格子熱伝導

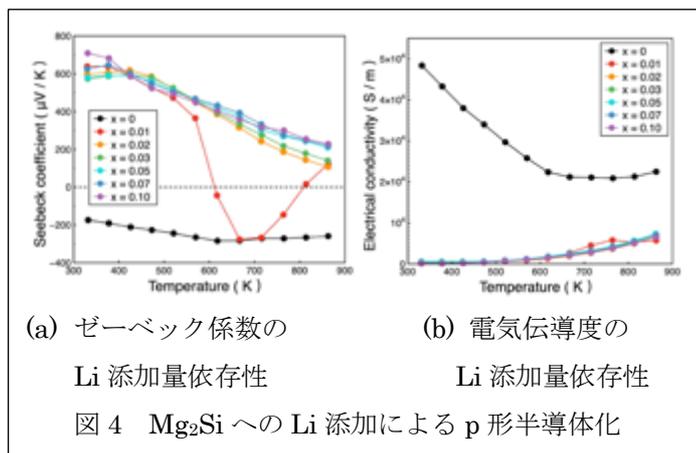
図2 Cr ドーピングによる HMS の熱伝導度への影響



のに対し、これ以上の添加量では熱伝導度の上昇が見られた。一方、キャリア熱伝導度はCr添加量増加に伴い増加し、増加率は20から25 at%付近で傾きを変えながら増加していたため、固溶限の前後でキャリア生成メカニズムが変化したことが予想される。無次元性能指数は15 at%Cr添加で最大値を示し、820 Kにおいて0.47を得られた。

## (2) p形Mg<sub>2</sub>Siの開発

Mg<sub>2</sub>Siのp形化はMgサイトへ低原子価数を持つLiを固溶させることで実施した。組成をMg<sub>2-x</sub>Li<sub>x</sub>Siとした際、Liを導入した試料のゼーベック係数は室温で正の値をしたことから全てがp形であったが、 $x=0.01$ の試料は600 K付近でゼーベック係数が負の値へと変わり、p-n反転が生じた(図4)。これはMg<sub>2</sub>Siが高温となることで



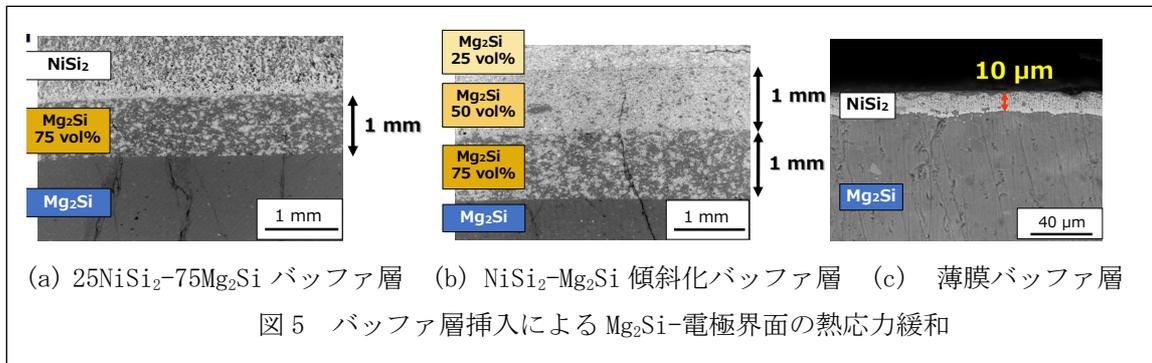
新生キャリア領域となり、極わずかに生成していた正孔の伝導を上回る電子伝導が生じたことが原因である。 $x=0.02$ 以上ではp-n反転は見られず、測定した温度域でp形半導体であった。しかし、電気伝導度は非常に低く、n形半導体であるSbドープMg<sub>2</sub>Siなどとp-n接合モジュールとするには適さない値にとどまった。

## (3) Ni-Si系電極材料の開発とシリサイド系化合物との接合技術開発と発電性能試験

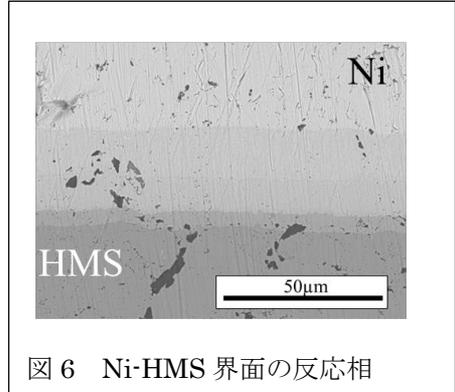
Ni電極とシリサイド系熱電変換材料との界面には中高温度域においてNiとSiが反応することでニッケルシリサイドを形成し、余剰成分となるMgが金属として遊離し、大気との反応により絶縁体であるMgOを形成する。この際、MgOの格子定数が小さいことから電極-素子界面において引っ張り応力が発生して破断が生じる。これを解決するためにバッファ層としてニッケルシリサイドの中で最もNi:SiのSiの値が大きいNiSi<sub>2</sub>の挿入を行った。また、HMSとNi電極界面においては複数のNi-Mn-Si化合物を形成し、界面における応力発生によって破断が乗じる。このため、HMS-Ni電極界面にはニッケルシリサイドまたはマンガンシリサイドの中で最も電気伝導度が高く、安定な相であるMnSiの導入を行った。ニッケルシリサイドおよびMnSiはSPS装置を用いて短時間で高純度として合成することに成功した。ニッケルシリサイドは複数の組成比をもつ化合物であるが、どの相においても高い電気伝導度である。本研究で用いたNiSi<sub>2</sub>の電

気伝導度は  $2.59 \times 10^6$  S/m であり、MnSi は  $4.61 \times 10^5$  S/m であった。熱膨張係数は NiSi<sub>2</sub>:13.8 ppm、MnSi:15.9 ppm であった。

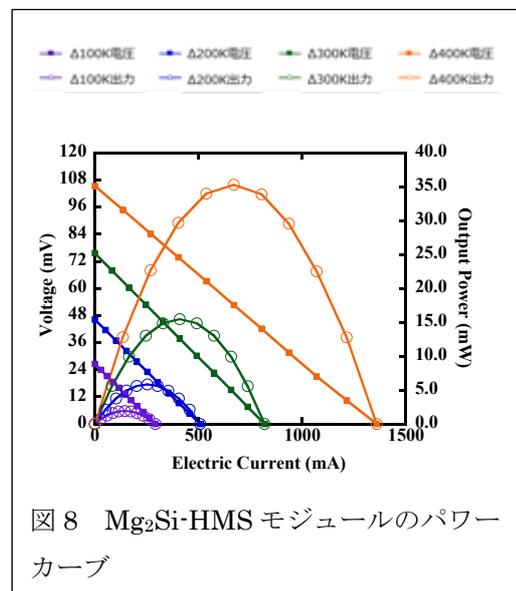
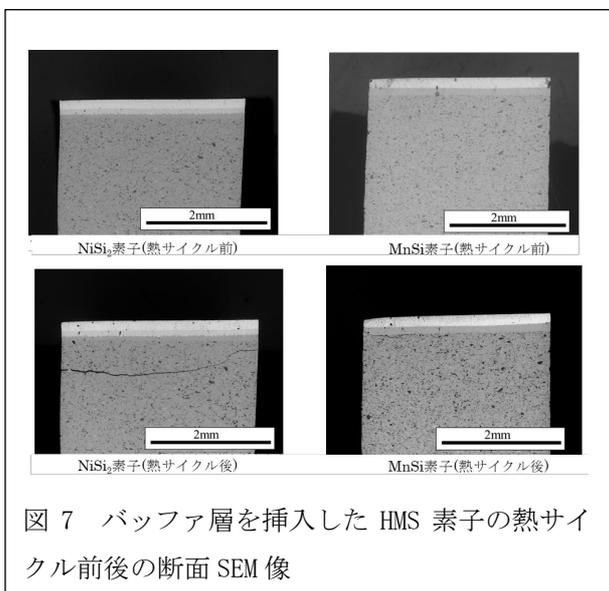
Mg<sub>2</sub>Si-Ni 電極界面へは熱膨張係数差を緩和する目的で Mg<sub>2</sub>Si と NiSi<sub>2</sub> の混合粉体の導入を行ったが、バッファ層の厚みを 1 mm とした場合、界面における応力発生のために Mg<sub>2</sub>Si 側に多数のクラックが発生した。この応力発生を緩和するために、バッファ層をスクリーン印刷法を用いて形成し、その厚みを 10 μm としたところ、クラックの発生を抑制することに成功した (図 5(c))。



次に、MnSi<sub>1.73</sub> ヘニッケルシリサイド電極接合を検討したところ、界面では定比組成の複数の化合物形成が確認された。これらの反応相物質の熱膨張係数は MnSi<sub>1.73</sub> の熱膨張係数と大きな差を持つことから電極接合界面付近での破壊を誘発する原因となることが明らかとなった (図 6)。このため、ニッケルシリサイド電極材料とマンガンシリサイド界面に MnSi をバッファ層として導入したところ、電極-素子界面での破壊が抑制され、良好な電極-素子接合を可能とすることが期待できる結果を得た。しかし、破壊抑制のメカニズムについては不明な点が多く、更なる検討が必要となっている。



最後に作製した n 形半導体である Sb ドープ Mg<sub>2</sub>Si 素子と p 形半導体である MnSi<sub>1.75</sub> を NiSi<sub>2</sub> および MnSi バッファ層を導入し、Ni 電極で接続して作製した p-n モジュールの発電性能試験を行った。この時の Mg<sub>2</sub>Si と HMS の断面積比は電気伝導の比の逆数とした。モジュール構成素子の寸法は Mg<sub>2</sub>Si:2.0×4.5×9.0 mm<sup>3</sup>、HMS:3.6×4.5×9.0 mm<sup>3</sup> であり、発電した電力は約 35mW であった。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Hirayama Naomi, Iida Tsutomu, Sakamoto Mariko, Nishio Keishi, Hamada Noriaki	4. 巻 20
2. 論文標題 Substitutional and interstitial impurity p-type doping of thermoelectric Mg <sub>2</sub> Si: a theoretical study	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 160 ~ 172
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/14686996.2019.1580537	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ube Takuji, Koyanagi Jun, Kosaki Takahiro, Fujimoto Kenjiro, Yokozeki Tomohiro, Ishiguro Takashi, Nishio Keishi	4. 巻 54
2. 論文標題 Fabrication of well-isolated graphene and evaluation of thermoelectric performance of polyaniline-graphene composite film	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 3904 ~ 3913
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10853-018-3129-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamamoto Kentaro, Nakamura Tomoyuki, Fujimoto Kenjiro, Tamura Ryuji, Nishio Keishi	4. 巻 5
2. 論文標題 Preparation of NiSi <sub>2</sub> and application to thermoelectric silicide elements used as electrodes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 MRS Advance	6. 最初と最後の頁 1 ~ 5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/adv.2018.152	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Nakamura Tomoyuki, Yoshioka Kentaro, Arai Ryuichi, Nishioka Jun-ichi, Hirakawa Mikiyasu, Fujimoto Kenjiro, Tamura Ryuji, Nishio Keishi	4. 巻 12
2. 論文標題 Thermoelectric properties of Cr-doped higher manganese silicides prepared using spark plasma sintering	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 MRS Advance	6. 最初と最後の頁 1 ~ 6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/adv.2018.175	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

[学会発表] 計12件(うち招待講演 0件/うち国際学会 8件)

1. 発表者名 Yusuke YAMADA, Minoru GIBU, Shogo YOSHIDA, Yuki YAMAGUCHI, Akihisa AIMI, Keishi NISHIO and Kenjiro FUJIMOTO
2. 発表標題 Candidate thermoelectric materials exploration of perovskite-type $\text{Ca}_{1-x}\text{AxMn}_{1-y}\text{ByO}_{3-d}$ (A; La, Bi, Y, Sr, B; Ni, Ti, V, $x = y = 0.02$ ) using solution processing
3. 学会等名 10th International Workshop on Combinatorial Materials Science and Technology (COMBI2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山田 悠介・秋葉 奎洲・相見 晃久・西尾 圭史・藤本 憲次郎
2. 発表標題 $\text{Ca}_{1-x}\text{BixMn}_{1-y}\text{NiyO}_{3-d}$ ( $0 < x \leq 0.1$ , $0 < y \leq 0.01$ )焼結体の作成と熱電変換能
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Akihisa Aimi and Kenjiro Fujimoto
2. 発表標題 Automation of Crystal Structure Refinement Using the Rietveld Analysis
3. 学会等名 10th International Workshop on Combinatorial Materials Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Akihisa Aimi, Atsushi Oikawa, Shigeru Ito, Kenjiro Fujimoto, Yuki Yamaguchi
2. 発表標題 Atomic diffusion in the low temperature synthesis of perovskite-type $(\text{AA}')(\text{BB}')\text{O}_3$ (A, A' = Sr, Ba; B, B' = Ti, Zr) using hydroxides and hydrous gels at 50
3. 学会等名 2018 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kenjiro FUJIMOTO, Akihisa AIMI and Shingo MARUYAMA
2. 発表標題 Efficiency improvement of synchrotron radiation powder X-ray diffraction and XAFS measurement
3. 学会等名 43rd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2019) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山田 悠介・相見 晃久・西尾 圭史・藤本 憲次郎
2. 発表標題 (Ca,Bi)MnO <sub>3</sub> - の合成最適化および結晶構造と熱電能の相関
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第57回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoyuki Nakamura, Kentaro Yoshioka, Ryuichi Arai, Jun-ichi Nishioka, Mikiyasu Hirakawa, Kenjiro Fujimoto, Ryuji Tamura, and Keishi Nishio
2. 発表標題 Thermoelectric properties of Cr-doped higher manganese silicides prepared using spark plasma sintering
3. 学会等名 2017 Materials Research Society Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Mikiyasu Hirakawa, Tomoyuki Nakamura, Kenjiro Fujimoto, Ryuji Tamura and Keishi Nishio
2. 発表標題 Synthesis of higher manganese silicide by spark plasma sintering and planetary ball milling and thermoelectric performance evaluation
3. 学会等名 2017 Materials Research Society Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kentaro Yamamoto, Tomoyuki Nakamura, Kenjiro Fujimoto, Ryuji Tamura, Keishi Nishio
2. 発表標題 Preparation of NiSi <sub>2</sub> and application to thermoelectric silicide elements used as electrodes
3. 学会等名 2017 Materials Research Society Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kenjiro FUJIMOTO, Akihisa AIMI, Shingo MARUYAMA
2. 発表標題 High-throughput powder exploration method for materials informatics
3. 学会等名 Conference on Electronic and Advanced Materials 2018 (EAM2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山田 悠介・相見 晃久・西尾 圭史・藤本 憲次郎
2. 発表標題 (Ca,Bi)MnO <sub>3-d</sub> の酸素欠損と熱電物性の相関
3. 学会等名 第58回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kenjiro Fujimoto, Yusuke Yamada, Akihisa Aimi, Keishi Nishio and Shingo Maruyama
2. 発表標題 Crystallographic Information and Thermoelectric Properties Obtained from High-Throughput Experiments of Ca <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> Powder
3. 学会等名 Materials Research Society 2019 MRS Fall Meeting
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	田村 隆治  (Tamura Ryuji)  (50307708)	東京理科大学・基礎工学部・教授   (32660)	
連携研究者	藤本 憲次郎  (Fujimoto Kenjiro)  (70366441)	東京理科大学・理工学部・准教授   (32660)	