

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年4月1日現在

機関番号：84421

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2013

課題番号：22560738

研究課題名（和文） ナノ微細組織制御プロセッシングによるマグネシウムシリサイド系熱電材料の開発

研究課題名（英文） Development of Magnesium Silicide based Thermoelectric Materials by nano-microstructural control processing

研究代表者

谷 淳一 (JUNICHI TANI)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員

研究者番号：20416324

研究成果の概要（和文）：

本研究では、酸化物還元法による複合材料化、スパッタリング法による薄膜化、レーザー照射による表面改質の3つの新規なプロセッシング技術を用いてマグネシウムシリサイド(Mg₂Si)系熱電材料のナノレベルでの微細組織制御を行うことに成功した。

研究成果の概要（英文）：

In this study, the microstructure of magnesium silicide (Mg₂Si) based thermoelectric materials was successfully controlled at the nanolevel by using three new processing technologies: composites fabrication using reduction reaction method with oxides, thin film fabrication by sputtering method, and surface modification by laser irradiation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：マグネシウムシリサイド、材料加工・処理、廃熱利用、半導体物性、ナノ材料、微細組織、熱電変換材料、第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

深刻化する地球環境問題の解決のためには省エネルギー化に関する技術革新が緊急課題であり、これまで回収が困難であった廃熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換できる熱電発電の実用化に対して一層の期待が高まっている。マグネシウムシリサイド(Mg₂Si)は、地殻中に豊富に存在する元素であるマグネシウムとシリコンの化合物であり、原料が安価で無害な半導体であることから、環境半導体として注目されている。図1

に Mg₂Si の結晶構造を示す。Mg₂Si は密度が 1.88 g/cm³ と軽量であり、高性能の熱電変換材料として期待されている。熱電変換材料の分野では、ナノ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り、Mg₂Si 系材料においてもナノスケールでの精密微細組織制御により、さらなる高効率化が期待できると考えられる。

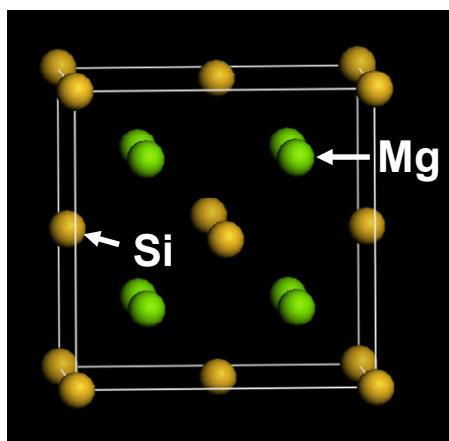


図1 Mg₂Si の結晶構造

2. 研究の目的

ナノスケールで微細組織制御された高変換効率マグネシウムシリサイド系バルクおよび薄膜熱電材料を開発するために、次の3つの新規なプロセッシング技術の基盤を構築することを目的とした。

- (1) 酸化物還元法によるマグネシウムシリサイド系熱電ナノ複合材料の創製
- (2) RF スパッタ法による高配向マグネシウムシリサイド系熱電薄膜の創製
- (3) Yb ファイバーレーザー光照射によるマグネシウムシリサイド系熱電材料の改質

3. 研究の方法

Mg₂Si ナノ複合材料の作製は、出発原料として Mg、Si および金属酸化物、炭酸塩、水酸化物として 11 種類の原料 (Al₂O₃、Bi₂O₃、Sb₂O₃、La(OH)₃、Li₂CO₃、Ag₂O、CuO、Ga₂O₃、In₂O₃、Na₂CO₃、Y₂O₃) を用いた。これらの粉末を乳鉢でよく混合した後、Ar-5%H₂ 雰囲気中で 1073 K、2 h の条件下で合成を行った。この合成原料を粉碎後、パルス通電焼結法で 30 MPa の加圧下、993-1053 K で 10 min の条件で、緻密な Mg₂Si 系複合材料の焼結体を作製した。300-900 K の電気抵抗率、ゼーベック係数、熱伝導率、室温におけるホール効果測定、X 線回折 (XRD) による相同定、走査型電子顕微鏡 (SEM) による微細組織観察を行った。

Mg₂Si 薄膜の作製では、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、成膜を行った。ターゲット材として、Mg ディスク (3N、高純度化学研究所製) を使用し、その上に乗せる Si チップ (5N、高純度化学研究所製) の面積を変えることで、Mg/Si の組成比を制御した (図2)。チャンバ内の Ar 圧、スパッタパワー、基板温度、基板の種類による影響について詳細に検討した。得られた膜の XRD による相同定、SEM による微細組織観察、エネルギー分散型蛍光 X 線分析 (EDX) による組成分析を行った。

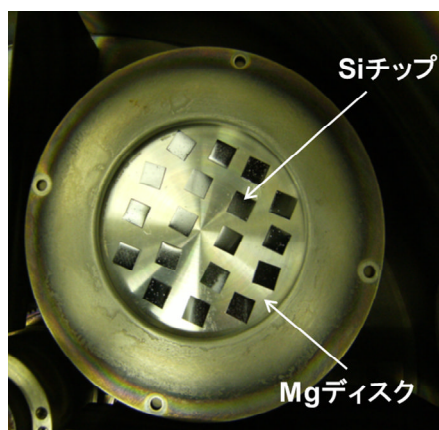


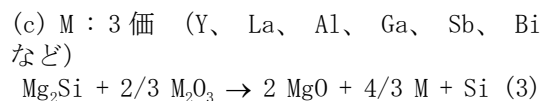
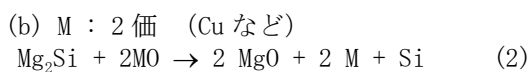
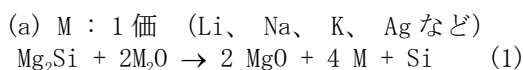
図2 スパッタリングターゲットの写真

レーザー光照射による Mg₂Si の改質は、連続波 Yb ファイバーレーザー光 (波長 1070 nm) を放電プラズマ焼結法で作製した Mg₂Si 焼結体に照射し、レーザー光の走査速度、強度などの照射条件と微細組織との相関を調べた。また、焼結密度依存性について検討を行った。

4. 研究成果

(1) 酸化物還元法による複合材料化

Mg₂Si はこれまで単一相を対象に熱電特性向上に向けた研究が多く実施されてきたが、第2相との複合材料に関する報告例は少ない。本研究では、Mg₂Si と金属酸化物、炭酸塩、水酸化物等の添加物との合成反応 (酸化物還元法) と SPS 法を利用して、緻密なマグネシウムシリサイド系熱電複合材料を作製し、その微細組織、輸送特性および熱電特性について検討を行った。中高温域において、Mg₂Si は金属酸化物等の添加物と下記の還元反応 (式 1-3) が起こる。



Mg₂Si 複合材料の微細組織は添加物の種類に強く影響され、還元反応により生成した金属 (M)、金属間化合物 (M-Mg、M-Si、M-Mg-Si)、MgO、Si などの第2相は主に粒界に存在した。しかしながら、Mg₂Si 結晶中に固溶可能な金属元素 (Al、Bi、Sb、La、Li、Ag など) については、Mg₂Si 結晶中の Mg サイトまたは Si サイトに一部の金属元素がドーピングされることにより、熱電特性が向上することが分かった。

図3に2.5 mol%の Bi_2O_3 と5 mol%の $\text{La}(\text{OH})_3$ を出発原料に添加した場合の Mg_2Si 複合材料のSEM写真を示す。 Bi_2O_3 を出発原料とした場合、粒界に Mg_3Bi_2 相や MgO 相を確認することができた。また、一部のBiが Mg_2Si 粒子内へ固溶することによって、室温での電子濃度は、 $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の値となり、無添加の焼結体の値($5.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)と比較して大幅に上昇することが分かった。EDX分析の結果、粒子の周囲部のBi濃度は、粒子の内部よりも高いことが明らかとなった。一方、 $\text{La}(\text{OH})_3$ を出発原料とした場合、粒界に La-Mg-Si 相や LaSi_x 相などの第2相が形成され、その複合材料の Mg_2Si 結晶粒径は Bi_2O_3 を出発原料とした時よりも微細化することが分かった。

Mg_2Si 複合材料の熱伝導率は、不純物元素のドーピングの影響を強く受けることが分かった。 Bi_2O_3 および Sb_2O_3 を添加した場合、BiおよびSbがSiサイトに置換されることにより、298–573 K付近の温度域で熱伝導率の大幅な低下が見られた。一方、 $\text{La}(\text{OH})_3$ を出発原料とした場合、第2相である LaSi_x 相が針状であり、無添加の場合と比較して、熱伝導率は上昇することが分かった。2.5 mol%の Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 を出発原料とした場合、592°C付近においてZTはそれぞれ0.58、0.68、0.63の値を示した。今後、添加する酸化物等の粒子径の最適化や添加量、第2相の分散状態を最適化することで、複合材料の微細組織を精密に制御することで、さらなる特性の向上が期待できる。

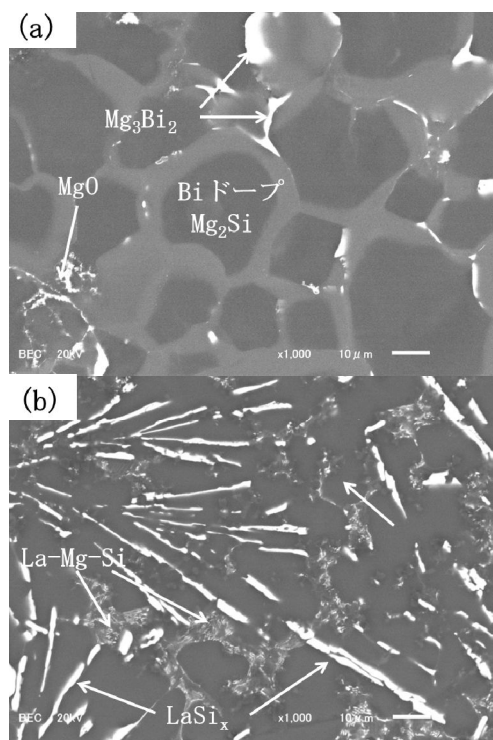


図3 Mg_2Si 複合材料のSEM写真
(a) 2.5 mol% Bi_2O_3 ; (b) 5 mol% $\text{La}(\text{OH})_3$

(2) スパッタリング法による薄膜化

Mg_2Si 薄膜は、熱電変換素子の低コスト化のみならず、太陽電池、熱光起電力発電など新しいエネルギー変換素子への幅広い応用が期待できる。しかし、 Mg_2Si 薄膜材料は、Mgの蒸気圧が高く、酸化されやすいことから、作製が困難であったため、報告例は非常に少ない。本研究では、工業的に幅広く利用され、大面積の成膜が可能な、RFマグネトロンスパッタ法を用いて室温で Mg_2Si 薄膜の作製に成功した。図4にスパッタパワー300 W、Ar圧5 mTorr、基板温度RTの条件下でガラス基板およびアルミナ基板上に30 min成膜した時のSEM写真を示す。 Mg_2Si 薄膜の膜厚は2.6 μm であった。ガラス基板上では、スムーズな表面を持つ薄膜であるのに対し、アルミナ基板上では島状の構造が観察された。 Mg_2Si 結晶の配向性は、薄膜のMg/Siの組成比および基板表面の凹凸の影響を受けることが明らかとなった。また、 Mg_2Si 結晶子の平均サイズをDebye-Scherrer式を用いて解析した結果、室温で成膜した時には約38 nmと推定され、非常に微細な構造を形成していることが明らかとなった。室温でのホール効果測定の結果、 Mg_2Si 薄膜はn型半導体であり、電子濃度は $2.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度は $2.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。Mgディスク上にSiチップを加えてAlおよびBiチップを乗せ、3元素を同時

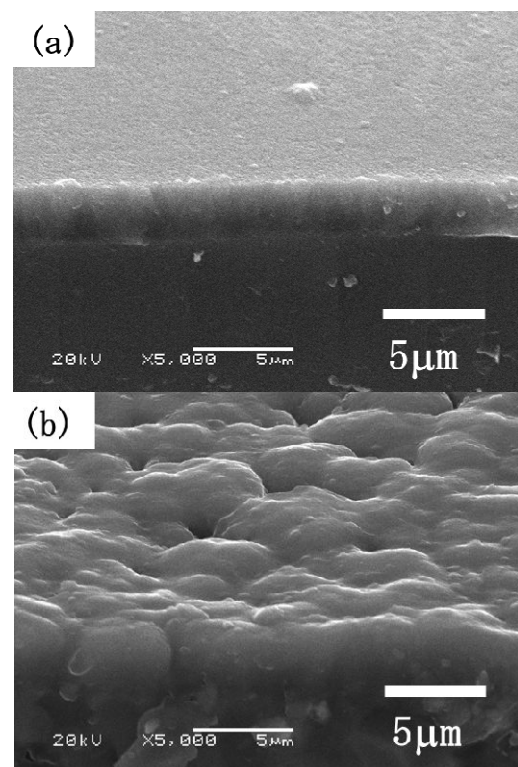


図4 スパッタ法で成膜した Mg_2Si 薄膜のSEM写真

(a) ガラス基板上; (b) アルミナ基板上

にスパッタすることで、Mg₂Si 薄膜への Al および Bi ドーピングに成功した。Al および Bi ドーピングした Mg₂Si 薄膜の電子濃度は、それぞれ $4.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、 $3.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の値を示し、未ドーピング薄膜よりも 3~4 桁程度大幅に増加させることができた。Mg₂Si 薄膜の電子移動度は、焼結体の値 ($204 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) よりも 2 桁程度低いことから、膜の粒界や欠陥におけるキャリア散乱による影響と考えられ、高品質化による高移動度の実現が今後の課題である。Mg₂Si 薄膜のゼーベック係数は、室温~723 K の温度域でバルク試料とほぼ同じ値を示した。一方、室温~573 K の低温域の電気抵抗率は、薄膜の方がバルク試料よりも大幅に高い値を示したが、673 K 以上の高温域域においてほぼ同じ値を示した。このことから、高温域域での Mg₂Si 薄膜のパワーファクターはバルク材料とほぼ一致することが明らかとなった。

(3) レーザー照射による表面改質

本研究では、局所的な高温熱処理や非接触加工が可能な連続波 Yb ファイバーレーザーを用いて Mg₂Si の微細組織制御を試みた。Mg₂Si 焼結体に真空中、走査速度 5 mm/s でレーザー照射した時、形成された溝の幅、深さはレーザー強度に強く依存した。レーザー強

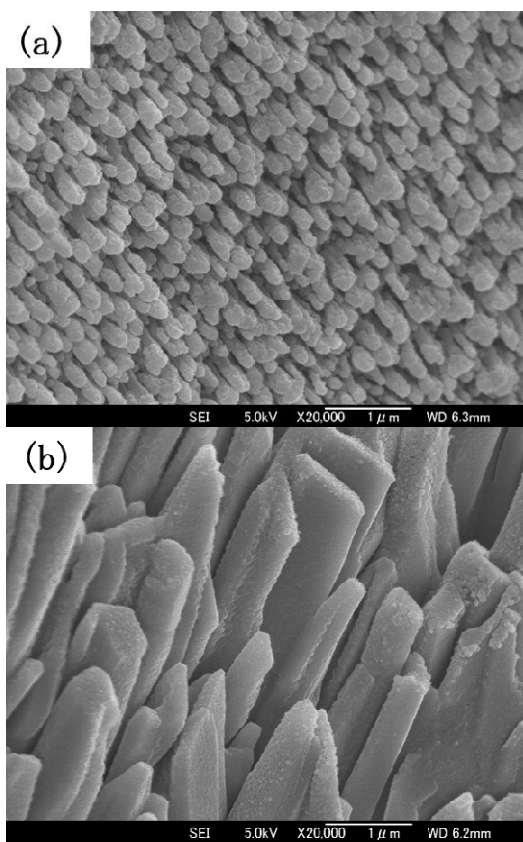


図5 真空中、CW ファイバーレーザー照射した Mg₂Si 焼結体の SEM 写真 (a) 3W; (b) 10W

度の増大に伴う照射部温度の上昇により、溝内部およびその周辺にクラックが多数発生した。レーザー強度を 3~10 W の出力で高密度焼結体に照射した時、照射部に数百 nm サイズのナノピラーが形成されており、その直径、高さはレーザー強度に依存することが明らかとなった(図 5)。一方、低密度焼結体では、形成される溝深さは増大したが、単位面積当たりの試料温度の上昇が抑えられたため、試料の一部に熔融した様子が観察されたものの、ナノピラーの形成は認められなかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① J. Tani, M. Takahashi, and H. Kido, Thermoelectric properties and oxidation behaviour of Magnesium Silicide, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, **18**, 142013 (2011) (査読有)
- ② J. Tani, M. Takahashi, and H. Kido Lattice dynamics and elastic properties of Mg₃As₂ and Mg₃Sb₂ compounds from first-principles calculations, Physica B, **405**, 4219-4225 (2010) (査読有)
- ③ J. Tani, M. Takahashi, and H. Kido First-principles calculations of the structural and elastic properties of OsSi₂ at high pressure, Computational Materials Science, **50**, 2009-2013 (2011) (査読有)
- ④ J. Tani and H. Kido, Impurity doping into Mg₂Sn: A first-principles study, Physica B: Condensed Matter, **407**, 3493-3498 (2012) (査読有)
- ⑤ J. Tani and H. Kido, Fabrication and thermoelectric properties of Mg₂Si-based composites using reduction reaction with additives, Intermetallics **32**, 72-80 (2013) (査読有)
- ⑥ J. Tani and H. Kido, Structural and Electrical Properties of Mg₂Si Thin Films Fabricated by Radio-Frequency Magnetron Sputtering Deposition, **1490** (2013) *in press* (査読有)
- ⑦ 谷 淳一、マグネシウムシリサイド熱電変換材料の開発、科学と工業、**87** (2013) *in press* (査読無)

[学会発表] (計 7 件)

- ① J. Tani, M. Takahashi, and H. Kido, Thermoelectric properties and oxidation behaviour of Magnesium Silicide, 3rd

International Congress on Ceramics
(ICC3)、2010年11月16日、大阪国際会議場
(グランキューブ大阪) (大阪市)

- ② 谷 淳一、高橋雅也、木戸博康、酸化物還元法によるマグネシウムシリサイド系熱電複合材料の作製と熱電特性、日本セラミックス協会 2011 年年会、2011 年 3 月 18 日、静岡大学 (浜松キャンパス) (浜松市)
- ③ 谷 淳一、酸化物還元法およびパルス通電焼結法によるマグネシウムシリサイド系熱電複合材料の作製と熱電特性、粉体粉末冶金協会 平成 23 年度秋季大会、2011 年 10 月 27 日、大阪大学コンベンションセンター (吹田市)
- ④ 谷 淳一、木戸博康、RF マグネトロンスパッタ法による Mg_2Si 薄膜の作製と電気的特性、2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月 22 日、早稲田大学
- ⑤ 谷 淳一、木戸博康、RF マグネトロンスパッタ法によるマグネシウムシリサイド薄膜の微細組織制御、第 56 回日本学術会議材料工学連合講演会、2012 年 10 月 30 日、京都テルサ (京都市)
- ⑥ J. Tani and H. Kido, Structural and Electrical Properties of Mg-Si Thin Films Fabricated by RF Magnetron Sputtering Deposition, 2012 MRS Fall meetings & Exhibit, 2012年11月27日、Hynes Convention Center (米国、ボストン市)
- ⑦ 谷 淳一、木戸博康、RF マグネトロンスパッタ法による Mg_2Si 薄膜の作製と特性評価、日本セラミックス協会 2013 年年会、2013 年 03 月 17 日、東京工業大学 (東京都)

[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]

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷 淳一 (JUNICHI TANI)
地方独立行政法人大阪市立工業研究所・
研究員
研究者番号：20416324

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし