

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 11 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289081

研究課題名(和文) 温度変調によるシリサイドナノバルク結晶創成と熱電応用

研究課題名(英文) Synthesis of Silicide Nano-Bulk and Thermoelectric Application

研究代表者

鶴殿 治彦 (Udono, Haruhiko)

茨城大学・工学部・教授

研究者番号：10282279

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：シリサイド半導体は、地殻中資源量が豊富な元素で構成され、毒性が低いなどの特徴を備えており、中温域で利用できる廃熱発電材料として注目される。

本研究では高い熱電性能のシリサイド半導体を得るために、不純物偏析を利用したn-Mg<sub>2</sub>Si, p-MnSi<sub>1.7</sub>ナノ構造バルク結晶を合成し、その熱電特性を調べた。熔融結晶Mg<sub>2</sub>Siにわずか0.5at%のBiまたは1at%のSbを添加することで室温での格子熱伝導率をそれぞれ約38%、約40%まで低減できることを明らかにした。また、n-Mg<sub>2</sub>Si, p-MnSi<sub>1.7</sub>に温度変調により不純物偏析構造を作製した。

研究成果の概要(英文)：Semiconducting Silicides (Mg<sub>2</sub>Si and MnSi<sub>1.7</sub>) have been attracted much attention as suitable thermoelectric (TE) materials used for the waste-heat recovery in the middle temperature range (500～900K) because they consist of abundant and non-toxic elements.

In order to develop a higher ZT of n-Mg<sub>2</sub>Si and p-MnSi<sub>1.7</sub> crystals, we have investigated the synthesis of the semiconducting silicides with nano-structures (precipitates and modulations of impurity and defect) and their TE properties. We found that dopants of only 0.5at%-Bi and 1at%-Sb affect to decrease the lattice thermal conductivity of melt-grown Mg<sub>2</sub>Si by approximately 38% and 40%, respectively. We have also succeeded in fabricating impurity segregations, which size of in the order of nanometer to micrometer, in n-Mg<sub>2</sub>Si and p-MnSi<sub>1.7</sub> by temperature modulation growth.

研究分野：電気・電子材料

キーワード：シリサイド半導体 Mg<sub>2</sub>Si MnSi<sub>1.7</sub> 熱電変換 バルクナノ構造

## 1. 研究開始当初の背景

熱電変換は、自動車や工業電気炉など、900K以下の小規模の排熱を電気エネルギーに直接変換できる最も高効率なシステムの1つであることから、国内外で急速に関心が高まっている。いわゆる900K以下の中温域(500~900K)の熱電変換材料には様々な材料が提案されているが(表1)、高い熱電特性(無次元性能指数  $ZT > 1$ )を示す材料はPbやTeなどの有害性が高く資源量が少ない元素で構成される。また、熱的安定性の問題もあり、一般に広く普及するには至っていない。熱電変換の普及には資源量が豊富で安価かつ無害な材料で高い熱電性能を示す材料を開発する必要がある。

表1 中温域の代表的な熱電材料

材料	資源量 毒性	安定性	ZT
Mg <sub>2</sub> Si	◎	◎	0.8 873K
MnSi <sub>1.75</sub>	○	◎	0.2 900K
PbSnTe	×	△	1.1 700K
PbTe	×	△	1.05 550K
AgSbTe <sub>2</sub> / GeTe	×	△	1.15 750K

シリサイド半導体(Mg<sub>2</sub>Si, MnSi<sub>1.75</sub>)は地殻中資源量が豊富な元素で構成され、化学的に安定で高いゼーベック係数を持つことから、普及が容易な熱電変換材料として期待できる。しかし、粉末焼結を中心に開発されてきた従来の報告では、n型のMg<sub>2</sub>Si、p型のMnSi<sub>1.75</sub>共に更なる性能向上が必要となる。

我々は、溶融法などで高品質な単結晶Mg<sub>2</sub>Siおよび単相のMnSi<sub>1.75</sub>を成長することに成功し、焼結結晶に比べて高い電気伝導率とゼーベック係数を併せ持つことを明らかにしている。これは、粒界によるキャリア散乱が無いためであるが、同時にフォノンの粒界散乱も無いため、熱伝導率が焼結結晶に比べて高くなり、その結果、ZTは改善しない問題があった。

一方で、熱電材料結晶中にフォノンの平均自由行程以下のナノ構造(ナノスケールの欠陥や不純物偏析構造など)を

作製することで、平均自由行程がフォノンより1-2桁小さいキャリア輸送は阻害せずにフォノン輸送のみを阻害して熱伝導率のみを低減させる研究が米国を中心に活発化している。そこで、結晶成長技術を利用してこうしたナノ構造を持ったシリサイド結晶を作製し、高い熱電特性のシリサイドナノ構造バルクを開発する着想に至った。

## 2. 研究の目的

本研究は、地殻中資源量が豊富な元素で構成され、毒性が低いなどの特徴を備えたシリサイド半導体(Mg<sub>2</sub>Si, MnSi<sub>1.75</sub>)に結晶成長技術でナノ構造を導入(ナノ構造バルク化)することで熱電性能を飛躍的に向上させ、普及が容易な高効率熱電素子を開発することを最終目的とする。

シリサイド半導体のフォノンの平均自由行程程度のナノ構造欠陥や不純物偏析構造をバルク結晶中に作製し、ナノ構造でフォノン輸送のみを選択的に妨げて熱伝導率を従来の1/2~1/10に低減させ、熱電性能を飛躍的に向上する。

## 3. 研究の方法

### (1) n型Mg<sub>2</sub>Siの合成

不純物を偏析させたMg<sub>2</sub>Si結晶合成

過剰な不純物をMg<sub>2</sub>Si溶融結晶に添加し、析出物を生じさせる実験を行った。

結晶合成は垂直ブリッジマン成長炉で行った。BNコートをしたアルミナるつぼ中に、化学量論組成に調整したMg, Siとn型不純物のSb, Biを添加し、Ar雰囲気下1100℃で溶融後、一方向凝固して結晶試料を合成した。また、析出不純物としてAu, Niなどの添加も行った。

パルス通電による温度変調効果

Mg<sub>2</sub>Siの溶融結晶合成中の固液界面にパルス電流を流すことで界面におけるペルチェ冷却または抵抗加熱効果を利用して成長界面の温度を変調させた結晶成長を行った。これによって不純物の偏析を制御した結晶を合成した。

不純物の偏析係数の評価

Mg<sub>2</sub>Siの不純物分布を調べ、偏析係数について評価した。結晶合成は、大気雰

囲気での  $Mg_2Si$  の溶融合成が可能な簡易合成法を用いた。不純物分布は走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX), 蛍光 X 線分析 (XRF), Hall 効果測定によって行った。

## (2) p 型 $MnSi_{1.7}$ の合成

不純物を偏析させた  $MnSi_{1.7}$  結晶合成

単相結晶が成長可能な溶液温度差法によって  $MnSi_{1.7}$  結晶合成する際に、不純物を添加し、析出物を持つ  $MnSi_{1.7}$  結晶を合成した。

成長原料には  $MnSi_{1.7}$  溶融合金を用い、溶媒には Ga を用いた。成長基板には鏡面研磨したカーボン板を用いた。これらを石英管中に真空封入し、1 週間の結晶成長を行った。

温度変調による効果

溶液温度差法による  $MnSi_{1.7}$  結晶合成時に成長炉の温度を変調し、析出不純物の偏析構造を作製した。

## (3) 熱電特性および不純物・欠陥構造の熱伝導へ影響評価

合成したシリサイド熱電結晶の熱電特性について室温から 900K の間で電気伝導率、ゼーベック係数、熱伝導率、耐酸化性を評価した。

結晶中の不純物分布、欠陥および析出構造について X 線回折, SEM-EDX, TEM, XRF, SIMS などによって評価した。また、熱伝導率についてレーザーフラッシュ法を用いて評価した。

不純物の格子熱伝導への影響について第一原理計算に基づく熱伝導解析シミュレーションを行い評価した。

## 4. 研究成果

- (1) n 型不純物として 3at% までの Sb と Bi を原料融液に添加して  $Mg_2Si$  結晶を合成した。合成した  $Mg_2Si$  結晶中の不純物濃度は XRF 測定によって同定した。また結晶集の微小析出物について SEM および TEM によって評価した。3at% までの Sb, Bi 不純物添加では、Sb については添加量の約 1/2, Bi については添加量の約 1/4 が固溶していた。これら固溶限を超えた領域では微小な析出物構造が見られた。これら微小析出領域を観察したところ、数十～数百マイクロメートルサイズの比較的大きな析出物を生じていることがわかった。

Sb と Bi が固溶している結晶について格子定数変化および Hall 効果測定によるキャリア濃度を調べたところ不純物濃度にほぼ比例した格子定数および電子濃度の増加が見られた。このことから、Sb と Bi 不純物が Si サイトを置換しドナーとして働いていることが明確になった。これら結晶を高分解能 TEM で観察したところ、偏析物などの無い綺麗な格子像が見られ、高い結晶性を持つこともわかった。

これら、Sb と Bi 不純物濃度を系統的に変化させた  $Mg_2Si$  結晶についてレーザーフラッシュ法によって室温から 900K の間で熱伝導率を評価した。その結果、従来考えられていたよりも一桁少ない不純物量で熱伝導率が大きく低減することが明らかになった。ヴィーデマンフランツ則から求めた格子熱伝導率は 0.5at% の Bi および 1.1at% の Sb 固容量の場合でそれぞれノンドーピング結晶の約 38%、約 40% まで室温で低減した。

この不純物添加による格子熱伝導率の低減効果について、その機構を明らかにするため非調和格子動力学法 (ALD 法) によって第一原理に基づいて格子熱伝導率を計算した。その結果、Si サイトを置換する不純物原子の質量差が格子熱伝導率の低減の主要因として働いていることが明らかになった。また、熱電特性を評価したところ、Bi 添加および Sb 添加結晶でそれぞれ無次元性能指数  $ZT=0.90$  および  $0.83$  を得た。この値は焼結結晶による報告値に比べて若干劣るが、室温付近での  $ZT$  は焼結結晶と比べて約 1.5 倍改善しており発電電力としては同程度の値が期待できる。

こうした結果は、単純な格子置換型の不純物でも質量差をとることで格子熱伝導率を比較的大きく低減できることを示しており、結晶粒界の少ない溶融結晶においても高い無次元性能指数  $ZT$  を実現できる可能性を示す。今後の熱電材料の開発において結晶組織の自由度を広げる成果と言える。

不純物添加効果による熱伝導率の低減に加えて、微小析出物などの偏析によりさらなる熱伝導率が低減できるそこで Au や Ni など電気伝導に大きな影響を与えない不純物をドーパントと共添加した。また、パルス通電による温度変調による成長を行った。

共添加による不純物の偏析では数十

マイクロメートルサイズの析出構造を作製することに成功した。パルス通電による温度変調では、成長方向にパルス電流を流し、Ar ガス中での結晶成長を行い  $Mg_2Si$  結晶を成長することに成功した。成長速度に合わせてパルス電流の間隔を変えて  $100\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$  の変調構造を作製した。これまでの結晶の観察では変調による明確な偏析構造は見られなかった。しかし、添加不純物を選択することで偏析構造を観察でき、熱伝導率の低減にも寄与できると考えている。

- (2)  $MnSi_{1.7}$  結晶についても不純物添加および温度変調による偏析構造の作製を行い、熱電特性を評価した。溶液温度差法で成長した単相結晶は既報の焼結結晶より高い ZT を示すことがわかり、300K での  $ZT=0.15$  および 590K で  $ZT=0.37$  が得られた。更に 800K での出力因子は  $2\times 10^{-3}\text{W/mK}^2$  と非常に高く、 $Mg_2Si$  と近い値が得られることがわかった。このことから、不純物添加による熱伝導率の低減でさらに高い ZT が期待できる。

温度変調による不純物偏析では、Ni 添加での温度変調で不純物偏析が確認できた。しかし、溶液温度差法で温度変調を行った場合、結晶の成長速度が  $1/3$  程度に低減してしまう。今回の実験では大きいサイズの結晶が得られにくいのが新たな課題として上がった。

- (3) 実用素子では、耐酸化性能や強度が重要になる。そこで素子の耐酸化性能、強度に関しては添加不純物の関係を調査した。 $Mg_2Si$  では添加不純物に依存した耐酸化性能の向上と低下が生じることがわかった。一方、単相  $MnSi_{1.7}$  結晶は 900K 以下での十分な耐酸化性能および硬さを備えていることを明らかにできた。

溶液法で合成した単相  $MnSi_{1.7}$  結晶は結晶粒が大きいいため結晶粒界の影響の少ない耐酸化性能および機械強度を調べることができる。こうした単相結晶合成と評価は我々の研究が初めてであり、今後の研究に役立つ成果を挙げられたと言える。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 10 件)

M. Imai, Y. Isoda, **H. Usono**, "Thermal expansion of semiconducting silicides b- $FeSi_2$  and  $Mg_2Si$ ", *Intermetallics*, 67

(2015)75-80. 査読有

**H. Usono**, H. Tajima, M. Uchikoshi and **M. Itakura**, "Crystal growth and characterization of  $Mg_2Si$  for IR-detectors and thermoelectric applications", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 54(2015)07JB06. 査読有

K. Kambe and **H. Usono**, "Convenient Melt-Growth Method for Thermoelectric  $Mg_2Si$ ", *J. Electron. Mat.*, 43(2014)2212-2217. 査読有

S. Tada, Y. Isoda, **H. Usono**, H. Fujiu, S. Kumagai and Y. Shinohara, "Thermoelectric properties of p-type  $Mg_2Si_{0.25}Sn_{0.75}$  doped with sodium acetate and metallic sodium", *J. Electron. Mat.*, 43(2014)1580. 査読有

S. Tada, Y. Isoda, **H. Usono**, H. Fujiu, S. Kumagai and Y. Shinohara, "Preparation and thermoelectric properties of  $Mg_2Si_{0.9-x}Sn_xGe_{0.1}$ ", *Phys. Stat. Sol (c)*, 10(2013)1704. 査読有

T. Ikehata, T. Ando, T. Yamamoto, Y. Takagi, N. Sato, and **H. Usono**, "Solid-phase growth of  $Mg_2Si$  by annealing in inert gas atmosphere", *Phys. Stat. Sol (c)*, 10 (2013) 1708-1711. 査読有

M. Iioka, D. Ishida, S. Kojima and **H. Usono**, "Solution growth and optical characterization of  $Mn_{11}Si_{19}$ ", *Phys. Stat. Sol (c)*, 10 (2013) 1808-1811. 査読有

S. Tada, Y. Isoda, **H. Usono**, H. Fujiu, S. Kumagai and Y. Shinohara, "Thermoelectric properties of Na-doped  $Mg_2Si_{0.25}Sn_{0.75}$ ", *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn*, 38(2013)17-22. 査読有

[学会発表](計 32 件)

堀俊平, **鶴殿治彦**, 「Ga 溶媒を用いて

成長した単相  $\text{MnSi}_{1.75-x}$  結晶の粒径観察」、2016 年第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016 年 3 月 21 日、東京工業大学（東京都目黒区）

今野嵩、大坪翼、中野浩平、鶴殿治彦、「不純物を添加した熔融マグネシウムシリサイド結晶の耐酸化性」、2016 年第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016 年 3 月 20 日、東京工業大学（東京都目黒区）

S. Hori, M. Iioka, S. Jimba, Y. Hara and H. Udono, “Electrical Property of Single-phase HMS Grown by Temperature Gradient Solution Growth Method using Ga and Sn Solvent”, SSDM2015, PS-8-2, 2015.9.29, 札幌コンベンションセンター（北海道札幌市）

今井基晴，磯田幸宏，鶴殿治彦、「beta- $\text{FeSi}_2$  および  $\text{Mg}_2\text{Si}$  の熱膨張」、2015 年 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、16a-2R-9、2015 年 9 月 16 日、名古屋国際会議場（愛知県名古屋市）

水戸洋彦、鶴殿治彦、「 $\text{Mg}_2\text{Si}$  素子における  $\text{MgO}$  の影響」、第 12 回日本熱電学術講演会（TSJ2015）、PS-04、2015 年 9 月 7 日、九州大学（福岡県福岡市）

大坪 翼、大竹秀明、鶴殿治彦、「不純物を添加したマグネシウムシリサイド溶液単結晶の熱安定性」、第 12 回日本熱電学術講演会（TSJ2015）、PS-12、2015 年 9 月 7 日、九州大学（福岡県福岡市）

陣場成行、鶴殿治彦、「溶液成長した単相高マンガンシリサイドへの不純物添加と熱電特性」、第 12 回日本熱電学術講演会（TSJ2015）、PS-02、2015 年 9 月 7 日、九州大学（福岡県福岡市）

T.Otsubo, H.Otake, T.Shiga, J.Shioimi, M.Itakura, H.Udono, “Effect of Bi and Sb dopant on lattice thermal conductivity in melt

grown  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ”, Material Research Society 2015 spring meeting, CC9.08, 2015.4.8, サンフランシスコ（アメリカ）

陣場成行，飯岡優，板倉賢，鶴殿治彦、「単相高マンガンシリサイドの結晶性と熱電特性」、2015 年第 62 回応用物理学会春季学術講演会、12p-P8-5、2015 年 3 月 12 日、東海大学（神奈川県平塚市）

岡崎大、鶴殿治彦、「簡易合成法による熔融  $\text{Mg}_2\text{Si}$  中の不純物の偏析と熱電特性への影響」、TSJ2014、PS-35、2014 年 9 月 29 日、物質・材料研究機構（茨城県つくば市）

大坪翼、大竹秀明、鶴殿治彦、「Bi, Sb 添加  $\text{Mg}_2\text{Si}$  結晶の格子熱伝導率の低減による熱電性能の改善」、TSJ2014、PS-34、2014 年 9 月 29 日、物質・材料研究機構（茨城県つくば市）

陣場成行、飯岡優、石田大輔、鶴殿治彦、「単相高マンガンシリサイドの溶液成長と熱電特性」、TSJ2014、PS-33、2014 年 9 月 29 日、物質・材料研究機構（茨城県つくば市）

多田智紀、磯田幸宏、鶴殿治彦、熊谷俊司、篠原嘉一、「四元系  $\text{Mg}_2(\text{Si}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Ge}_y)$  の熱電特性」、TSJ2014、PS-6、2014 年 9 月 29 日、物質・材料研究機構（茨城県つくば市）

大竹秀明，大坪翼，志賀拓磨，塩見淳一郎，鶴殿治彦、「Sb, Bi 不純物添加によるマグネシウムシリサイド格子熱伝導率の低減効果」、2014 年 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、20a-A27-3、2014 年 9 月 20 日、北海道大学（北海道札幌市）

岡崎大，鶴殿治彦、「簡易合成法で成長した熔融  $\text{Mg}_2\text{Si}$  中の Sb 不純物分布」、2014 年第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、19a-PB4-7、2014 年 9 月 19 日、北海道大学（北海道札幌市）

大坪翼, 大竹秀明, 鵜殿治彦, 「Bi, Sb 不純物が Mg<sub>2</sub>Si 結晶の熱電特性に及ぼす影響」, 2014 年 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、19a-PB4-6、2014 年 9 月 19 日、北海道大学 (北海道札幌市)

H. Otake, T. Otsubo, S. Hasunuma, M. Itakura, **H. Udono**, “Effect of Bi and Sb impurity on thermal conductivity in melt grown Mg<sub>2</sub>Si”, ICSS-Silicide 2014, 20-P4, 2014 年 7 月 20 日, 東京理科大 (東京都葛飾区)

H. Okazaki, K. Kambe, and **H. Udono**, “Influence of Sb distribution on thermoelectric property in melt-grown Mg<sub>2</sub>Si”, ICSS-Silicide 2014, 20-P3, 2014 年 7 月 20 日, 東京理科大 (東京都葛飾区)

大竹秀明, 蓮沼慎, 鵜殿治彦, 「融液成長 Mg<sub>2</sub>Si 結晶への Bi, Sb 添加による格子と熱伝導率への影響」, 2014 年第 61 回応用物理学会春季学術講演会、19a-PG3-6、2014 年 3 月 19 日、青山学院大学 (神奈川県相模原市)

大竹秀明, 蓮沼 慎, 神戸 薫, 鵜殿治彦, 磯田幸宏, 打越雅仁, 「溶融結晶 Mg<sub>2</sub>Si への Sb-Au 共添加効果」, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、19p-P8-5、2013 年 9 月 16 日、同志社大学 (京都府京田辺市)

〔図書〕(計 2 件)

シリサイド系半導体の科学と技術-資源・環境時代の新しい半導体と関連物質-, 鵜殿治彦 (前田佳均 編著), 裳華房, pp.37-47, 187-197, (2014)

熱電変換材料 実用・活用を目指した設計と開発, 鵜殿治彦, 情報機構, pp.205-222, (2014)

〔その他〕

研究室ホームページ

<http://www.ee.ibaraki.ac.jp/hanken/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鵜殿 治彦 (UDONO HARUHIKO)  
茨城大学・工学部・教授  
研究者番号: 10282279

(2) 研究分担者

板倉 賢 (ITAKURA MASARU)  
九州大学・総合理工学研究科・准教授  
研究者番号: 20203078

磯田 幸宏 (ISODA YUKIHIRO)  
物質・材料研究機構・電池材料ユニット・主任研究員  
研究者番号: 80354140

江坂 文孝 (ESAKA FUMITAKA)  
日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究主幹  
研究者番号: 40354865

(3) 連携研究者

塩見 淳一郎 (SHIOMI JUNICHIRO)  
東京大学・工学研究科・准教授  
研究者番号: 40451786

(4) 研究協力者

無し