

地球環境に優しい「マグネシウム シリサイド熱電変換材料」

谷 淳一

地方独立行政法人 大阪市立工業研究所 電子材料研究部
連絡先 tani@omtri.or.jp

1. はじめに

熱電素子には、熱エネルギーを電力に変換する「熱電発電」と電流を印加することで冷却や加熱を行う「熱電冷却・加熱」の2種類があります。前者は、1821年にドイツの物理学者である T. J. Seebeck により発見されたゼーベック効果によるもので、後者は1934年にフランスの物理学者である J. C. Peltier により発見されたペルチェ効果を利用しています。ペルチェ素子は、これまで光通信用レーザーの精密温度制御用、自動車用シートクーラー、小型冷蔵庫、ワインセラー、医療機器などの幅広い製品に利用されてきました。一方、発電用は、太陽電池などと比較して変換効率が低いことから、Voyager、Galileo、New Horizons などの深宇宙探査機用電源(RTG)、僻地電源などの一部の特殊製品の利用に留まっています。しかし、乗用車、トラック、ごみ焼却場、工場などの廃熱を電力に変換する熱電発電の分野は、エネルギー問題や地球環境問題への貢献が期待できることから、その実用化に一層の期待が高まっています[1]。また、エネルギーハーベスティングに関する技術分野が世界的に大きな注目を浴びており、体温や身近な熱源を活用した熱電素子の民生分野の商品が既に販売されており、今後、急速に市場が成長することが予想されています。

大阪市立工業研究所（以下大阪市工研と記載）では、2004年度より、地球上に原料が豊富に存在し、無害、安価、軽量などの特長を有するマグネシウムシリサイド熱電材料に着目し、作製プロセスや高性能化のための研究を行っています[2-10]。本稿では、マグネシウムシリサイド熱電材料の特徴と筆者らが実施してきた大阪市工研における最近の研究内容を紹介します。

2. マグネシウムシリサイド熱電材料

マグネシウムシリサイド（以下 Mg_2Si と記載）は、地殻中に豊富に存在する元素である Mg（クラーク数8番目）と Si（クラーク数2番目）から成るセラミックスであり、原料が安価で無害な半導体です。図1に Mg_2Si の結晶構造を示します。単位胞中に Mg 原子8個、Si 原子4個を含む立方晶系の逆蛍石型構造です。熱電素子のエネルギー変換効率は、材料の熱電無次元性能指数 ZT ($ZT = S^2 T / \rho \kappa$; S : ゼーベック係数、 ρ : 電気抵抗率、 κ : 熱伝導率、 T : 絶対温度)と呼ばれる物質パラメータに大きく依存しているため、高い ZT を示す材料を開発する必要があります。 Mg_2Si は低密度で軽量であることから、単位重量あたりの熱電特性は他の熱電材料よりも優れています。また、熱電特性を向上させるための不純物ドーピング元

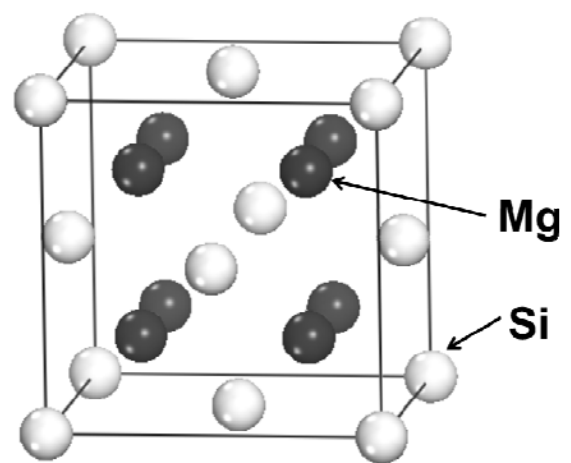


図1 Mg_2Si の結晶構造

素の種類を選択することで、n 型、p 型の両タイプの半導体を作製できるという特長があります。現在、 Mg_2Si 熱電材料は、最も実用化に近い $500\sim 600^\circ\text{C}$ 付近の中温度域用の熱電材料の 1 つとして、国内外で研究が活発に実施されています。EU では、 Mg_2Si 熱電材料の開発を目的に、欧州宇宙機関（European Space Agency、ESA）が中心となって「ThermoMag」プロジェクト（期間：2011 年 5 月～2014 年 10 月、11 か国、14 機関が参画）が実施され、多くの研究成果が発表されました[11]。国内では、コマツが n 型 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ と p 型 $\text{MnSi}_{1.74}$ の熱電モジュール（変換効率 7%、 $\Delta T=520^\circ\text{C}$ （ $30\sim 550^\circ\text{C}$ ））を報告しており[12]、現在、NEDO の「未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発」においても、日本サーモスタット（株）や安永（株）などの企業や大学等で Mg_2Si 熱電素子の実用化にむけた研究開発が進められています[13]。

1993 年、米国 MIT の Hicks と Dresselhaus[14]は、1 次元の細線や 2 次元の超格子構造などに材料の形状を低次元化し、電子を閉じ込めることによって、 ZT が大幅に向上する新しい理論を提案され、2001 年以降、検証実験からも確認されました。近年、バルク熱電材料においても、「ナノドット」のようなナノスケールでの不均質構造が格子熱伝導率を著しく低下させることによって、 $\text{Pb}\cdot\text{Te}$ 系や CoSb_3 系などで熱電特性向上が報告されています。現在、ナノ微細組織制御は熱電材料の性能を大きく向上させるための重要な手法として更なる展開が期待されている分野であり Mg_2Si 系材料においてもナノスケールでの精密な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ています。

3. 大阪市工研における研究紹介

3-1 耐酸化膜の開発[7]

Mg_2Si は高温での酸化や揮発により熱電特性が劣化することから、その実用化のためには、その酸化機構の解明や Mg_2Si の酸化を抑制するための耐酸化膜の検討が必要です。 Mg_2Si は約 500°C 以上で、酸化反応（式 1）が起きます。



酸化機構を Johnson-Mehl-Avrami（JMA）式を用いて解析した結果、 Mg_2Si 表面からの酸素の拡散が律速段階となっており、酸化反応を抑制するためには、 Mg_2Si 表面からの酸素の拡散をブロックすることが重要であることが明らかになりました。

$\beta\text{-FeSi}_2$ は 800°C 付近まで大気中でも安定な熱電材料として知られており、酸化防止用の被覆膜としても有望であると考えられます。そこで、 Mg_2Si 熱電材料上への耐酸化膜の検討として、高周波（RF）マグネトロンスパッタ法による $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜の作製を行い、 Mg_2Si の酸化抑制効果について調べました。図 2 に大気中 600°C の条件下で熱処理を行った Mg_2Si 焼結体の SEM 写真を示します。 $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜なしの Mg_2Si 焼結体は表面から熱処理時間の増加とともに酸化が進行しているのに対し、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜（膜厚 $0.7\ \mu\text{m}$ ）をスパッタした Mg_2Si 焼結体は、 600°C 、3 h の熱処理後においても酸化が認められず、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜は Mg_2Si の耐酸化膜として有効であることを実証することができました。

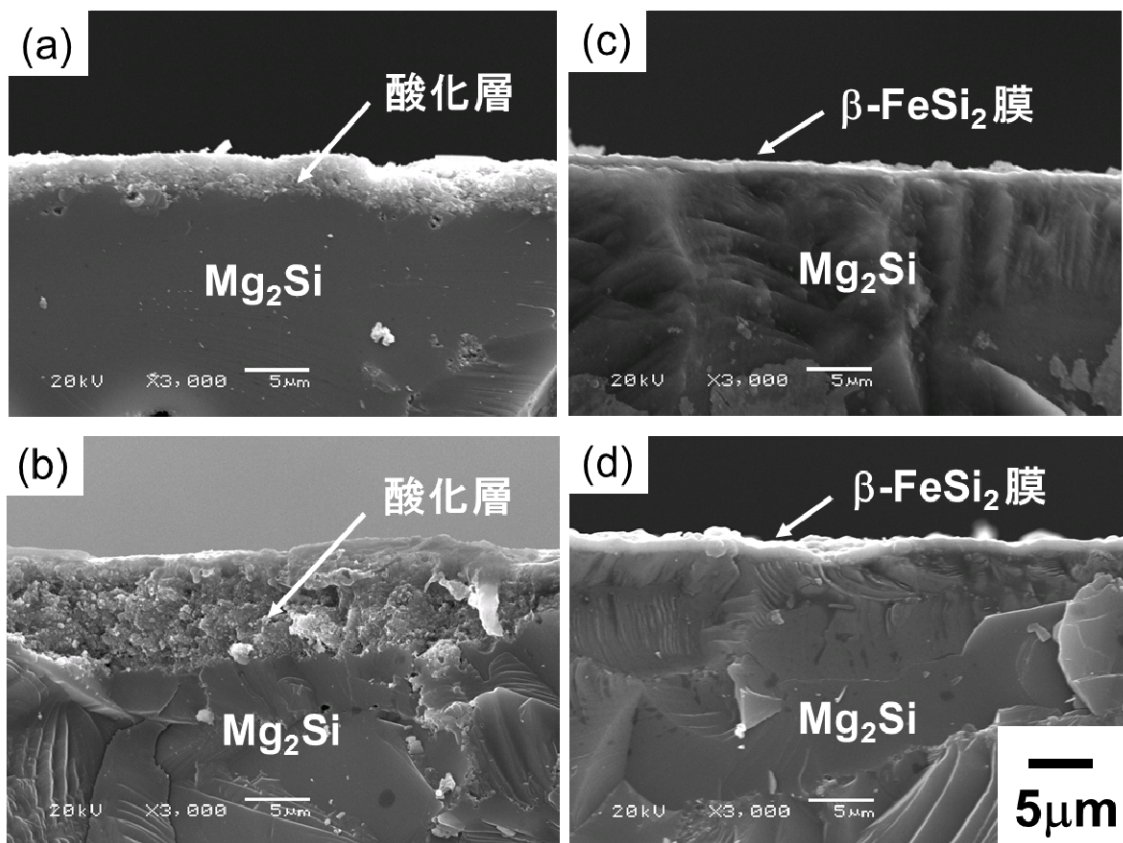


図 2 大気中熱処理後の Mg_2Si 焼結体の SEM 写真

- (a) $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜なし、 600°C 1 h; (b) $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜なし、 600°C 3 h;
 (c) $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜あり、 600°C 1 h; (d) $\beta\text{-FeSi}_2$ 膜あり、 600°C 3 h

3-2 スパッタリング法による薄膜化[9,10]

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、作製は困難であったため、報告例は限定されていました。大阪市工研では、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ました(図 3)。

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ました。また、 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ます。 Mg_2Si 結晶子の平均サイズを Debye–Sherrer 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りました。 Mg ディスク上に Si チップに加えて Al 又は Bi などの不純物元素のチップを乗せ、3 元素を同時にスパッタすることで、不純物ドーピング Mg_2Si 薄膜の作製に成功しました。未ドーピング薄膜よりもキャリア濃度が 3~4 桁程度増加し、電気抵抗率を大幅に下げることができます。

また、フレキシブルなポリイミドフィルム上に Mg_2Si 膜を作製も可能であり、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や赤外線センサーなどへの応用も期待できます。

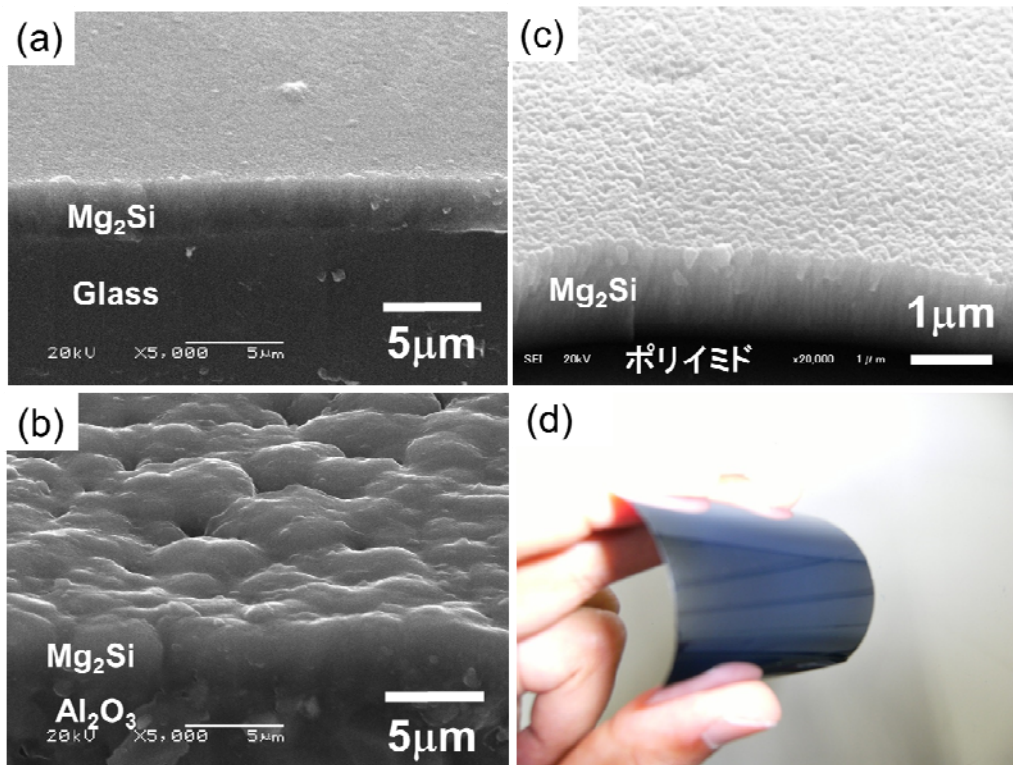


図 3 RF マグネトロンスパッタ法を用いて作製した Mg_2Si 薄膜
(a)ガラス基板; (b)アルミナ基板; (c),(d) ポリイミド基板

3-3 ファイバーレーザー照射による表面改質

レーザーは次世代ものづくりの革新的な省エネルギープロセスであり、大きな可能性と重要性を秘めた興味深い技術です。大阪市工研では、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セラミックスの改質を行っており[15]、 Mg_2Si 熱電材料の微細組織制御の可能性を検討しました。 Mg_2Si は脆性材料であるため、レーザー強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発生しますが、照射部には数100 nmサイズのパ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りました(図4)。今後、レーザー照射による Mg_2Si の熱電素子の低コスト製造プロセスの開発や高精度な微細組織制御の確立が実現できれば、実用化に向け大きく前進すると考えられます。

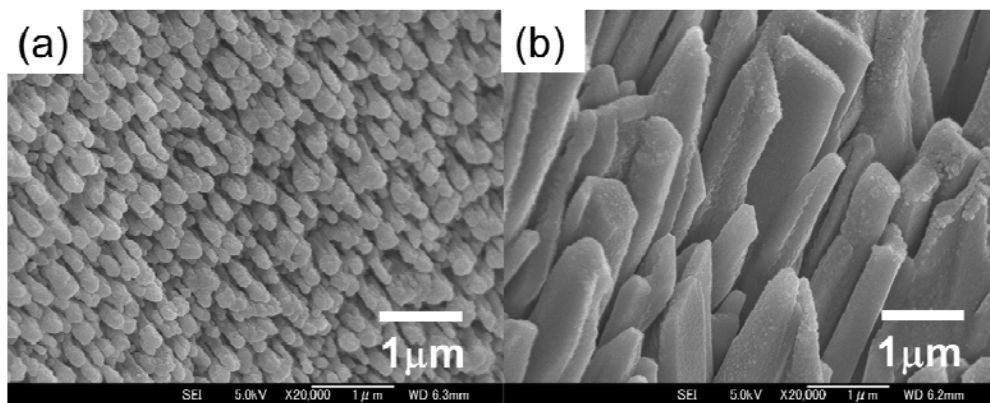


図 4 真空中、ファイバーレーザー照射した Mg_2Si 焼結体表面の SEM 写真
レーザー強度 : (a) 3W; (b) 10W

4. まとめ

Mg_2Si は、地球上に原料が豊富に存在し、安価、軽量、高熱電変換効率を示すことから、近年、国内外で実用化を目指した研究開発が盛んに実施されています。ここでは、大阪市工研で行った微細組織制御に関する研究として、耐酸化膜の開発、スパッタリング法による薄膜化、ファイバーレーザー照射による表面改質の3つの内容を紹介しました。今後、ナノスケールでの精密な微細組織制御により、 Mg_2Si 系材料のさらなる熱電特性の高性能化が期待できると考えられます。

【謝辞】 本研究の一部は、日本学術振興会の科学研究費補助金(基盤(C))(No. 22560738, No.15K06520)、JST A-STEP FS ステージ (No.AS251Z02130K) の助成を受けて実施したものです。

5. 参考文献

- [1] D. M. Rowe, “Thermoelectrics and its energy harvesting”, (2012, CRC Press, Boca Raton).
- [2] J. Tani, H. Kido, *Physica B*, **364**, 218 (2005).
- [3] J. Tani, H. Kido, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **46**, 3309 (2007).
- [4] J. Tani, H. Kido, *Intermetallics*, **15**, 1202 (2007).
- [5] J. Tani, H. Kido, *Intermetallics*, **16**, 418 (2008).
- [6] J. Tani, H. Kido, *J. Alloys. Compd.*, **466**, 335 (2008).
- [7] J. Tani, M. Takahashi, H. Kido, *J. Alloys. Compd.*, **488**, 346 (2010).
- [8] J. Tani, H. Kido, *Intermetallics*, **32**, 72 (2013).
- [9] J. Tani, H. Kido, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1490**, 229 (2013).
- [10] J. Tani, H. Kido, *J. Ceram. Soc. Jpn*, **123**, 298 (2015).
- [11] ThermoMag Project ホームページ, <http://www.thermomag-project.eu/>
- [12] I. Aoyama, H. Kaibe, L. Rauscher, T. Kanda, M. Mukoujima, S. Sano, T. Tsuji, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **44**, 4275 (2005).
- [13] 未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究組合ホームページ, <http://www.thermat.jp/>
- [14] L. D. Hick, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev.*, **B47**, 12727 (1993).
- [15] 木戸博康 : ニューセラミックスレター No.54 (2015).