

報告番号	甲 第 (2803) 号
------	--------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 不定比性化合物 $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ の Mg 含有量
制御と熱電特性
(Control of Mg Content in Non-stoichiometric $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$
and Its Effect on Thermoelectric Properties)

氏 名 加藤 大輔

論 文 内 容 の 要 旨

近年、エネルギーの有効利用の観点から未利用熱エネルギーの回収が注目されている。熱電材料によるエネルギー変換は一般的な熱機関に比べて小型の出力まで一定の変換効率を維持できる利点を有しており、世の中に広く分散して存在する未利用熱の回収に適した技術である。現在までに様々な熱電材料が開発されており、その中でも Mg_2Si 系熱電材料は構成元素の環境調和性の高さに加えて n 型半導体として 600-900 K の中温域で優れた熱電特性を示すことから有望視されている。

熱電材料の性能は $z = \sigma S^2 / (\kappa_C + \kappa_L)$ で定義される性能指数を指標として評価され、使用温度域での性能指数の値が高いほど高いエネルギー変換効率を示す。ここで、 σ は電気伝導率、 S はゼーベック係数（単位温度差あたりの熱起電力）、 κ_C はキャリア熱伝導率、 κ_L は格子熱伝導率である。これらのうち、 κ_L 以外の物性は材料のキャリア濃度に依存するため、性能指数の最適化にはキャリア濃度の調整が必要となる。

Mg_2Si 系熱電材料においては、Sb や Bi によって Si サイトを置換することで電子ドーピングが行われており、現在までに多数の研究例が報告されている。これらの外因性点欠陥に加え、この材料系においては内因性点欠陥である格子間 Mg と Mg 空孔も試料のキャリア濃度に影響を与える。前者は 2 価のドナーとして作用し、ドーピングを行っていない Mg_2Si が n 型の電気伝導を示す原因とされている。一方、後者は Sb をドーピングした Mg_2Si において観測され、ドーパント由来の電子を相殺する killer defect として作用している。特に、Sb 添加量が大きい領域では Sb 添加量の約半数の Mg 空孔が発生することが報告されており、 $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ において $\delta \sim x/2$ の関係性が成立している。

一方、現在までに報告されている $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ のキャリア濃度を見ると、同一量の Sb を添加した試料であっても異なるキャリア濃度の値が報告されており、各試料間で電子を相殺する Mg 空孔の濃度が異なっていることが示唆される。つまり、 $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ は Mg 含有量に関する組成幅を有する不定比化合物であり、キャリア濃度および熱電特性への影響を考えると Mg 含有量制御の重要性は高いと言える。しかしながら、Mg の高い蒸気圧と試料の高い焼結温度に起因して Mg 含有量の精密な制御はできておらず、Mg 含有量に関する組成幅や Mg 含有量が熱電特性に与える影響についても明らかになっていなかった。

本研究においては不定比化合物 $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ の Mg 含有量制御手法として「ミリング処理を併用した短時間焼結」および「Mg 分圧制御加熱」を提案し、これらの有効性を実証した。さらに、これらの手法を用いることで $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ の Mg 含有量に関する組成幅を系統的に調べ、点欠陥の平衡に基づいてその支配要因を考察した。また、Mg 含有量を制御した $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ の熱電特性を系統的に調べ、Mg 含有量が熱電特性に与える影響を明らかにした。以下、研究成果の詳細を示す。

(1) ミリング処理を併用した短時間焼結による $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ の Mg 含有量制御 (第2章)

従来の $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ の作製プロセスにおいては、高密度体を作製するために 1100 K 程度で 1-2 時間の加圧焼結が行われており、この際の Mg 揮発によって試料が Mg-poor 組成になってキャリア濃度が低下することが懸念された。また、焼結温度が Mg の融点を超えていることから、Mg を過剰に仕込んでも加圧焼結によってダイスから溶出してしまい、仕込み組成による Mg 含有量制御は困難であると考えられた。本研究では焼結時間に注目し、100 K/min を超える高速昇温が可能な放電プラズマ焼結を用いて短時間で焼結を完了させることで Mg の揮発を抑制し、速度論的な制御によって実効的に達成可能な最大キャリア濃度を目指した。また、焼結の短時間化に伴って固相拡散も進まなくなるため、この対策としてミリング処理を用いた粒径微細化による焼結性向上と均質化促進を導入し、「ミリング処理を併用した短時間焼結」を提案した。

本手法を検証した結果、ミリング処理による均質化促進効果と短時間焼結による Mg 揮発抑制効果がそれぞれ確認でき、作製した $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ は従来の報告値よりも数倍程度大きなキャリア濃度を示した。特に、 $x = 0.10$ においては従来の報告値よりも 1 桁高いキャリア濃度 ($1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) を得ることに成功し、本手法は Mg-rich 組成の実現に有効であると結論した。また、作製した高キャリア濃度を有する $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ の熱的安定性を評価し、開放系での加熱においては Mg が揮発してキャリア濃度が低下する一方、半閉鎖系においては高キャリア濃度状態が維持できることを示した。

(2) Mg 分圧制御加熱による $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ の Mg 含有量制御 (第3章)

成果(1)で確立した速度論的な制御とは異なるアプローチとして、平衡論的に Mg 含有量を制御する「Mg 分圧制御加熱」を提案した。これは、Mg 分圧を制御した雰囲気下で試料

を加熱することで、可逆的かつ精密な Mg 含有量制御の実現を目指すものである。Mg 分圧を一定に保つための手段としては、試料を他材料とともにカーボンシートで包み、半閉鎖系における二相共存を利用することを考案した。加熱時の Mg 分圧の設定値は 773 K での平衡蒸気圧計算から求め、Mg-rich 条件である 10 Pa (Mg-Mg₂Si に相当)、Mg-poor 条件である 0.1 Pa (Mg₂Si-Si に相当) に加え、それらの中間分圧 2 Pa を示す Mg₂Ni-MgNi₂ 二相平衡状態を熱力学データベースより探索し、これを使用した。

本手法を検証した結果、Mg_{2-δ}Si_{1-x}Sb_x の Mg 含有量は加熱時の Mg 分圧に応じた値に可逆的に変化することが確認でき、気相の Mg 分圧を制御因子とした精密かつ可逆的な Mg 含有量制御が可能であることを示した。

(3) Mg_{2-δ}Si_{1-x}Sb_x の Mg 含有量に関する組成幅の解明 (第 4 章)

成果(1)および(2)で確立した手法を用いて Mg_{2-δ}Si_{1-x}Sb_x の Mg 含有量に関する系統的な評価を行い、点欠陥の平衡に基づいてその支配要因を考察した。Mg-poor 条件下で加熱した Mg_{2-δ}Si_{1-x}Sb_x の Mg 含有量は従来の報告と同様に $\delta \sim x/2$ の傾向を示し、Sb ドーピングに伴って Mg 空孔が形成されることを確認した。同一 Sb 添加量においては、加熱時の Mg 分圧の上昇に伴って Mg 含有量が増加し、これは Mg 空孔に気相の Mg が可逆的に出入りすることに起因する。この平衡反応に起因する Mg の組成幅は、 x 増大に伴って $x < 0.10$ では単調増加し、 $x > 0.10$ では単調減少した。後者の傾向は Sb ドーパントとの会合によって Mg 空孔が安定化することを示唆しており、気相の Mg が出入り可能な Mg 空孔の数は高 Sb 添加時においては減少すると考えられる。Mg の組成幅の最大値は $x = 0.10$ における $\Delta\delta = 0.016$ であり、これはキャリア濃度換算で $4.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ に相当し、 $0.02 \leq x \leq 0.40$ においても Mg の不定比性に起因する 10^{20} cm^{-3} 台のキャリア濃度の可変幅が観測されたことから、Mg_{2-δ}Si_{1-x}Sb_x は熱電材料として広いキャリア濃度の可変幅を有していると言える。

(4) Mg 含有量が Mg_{2-δ}Si_{1-x}Sb_x の熱電特性に与える影響の解明 (第 5 章)

成果(1)および(2)で確立した手法によって Mg 含有量を制御した Mg_{2-δ}Si_{1-x}Sb_x の熱電特性を系統的に調べ、各熱電特性に Mg 含有量が与える影響を評価した。各熱電特性に関しては、Kuo らによって提案された粒内相と粒界近傍相の直列接続を仮定したモデルに基づき、粒界近傍相の影響を受けない物性 (ゼーベック係数、キャリア濃度、熱伝導率) と粒界近傍相の影響を受ける物性 (電気伝導率およびそれをもとに計算したキャリア移動度) に分けて考えることで、観測された挙動を矛盾なく説明することが可能であり、彼らの解析モデルを支持する結果となった。

ゼーベック係数とキャリア濃度は Mg₂Si のバンド構造に剛体バンド近似と緩和時間近似を適用することで説明可能なユニバーサルな関係を示し、Mg 含有量と Sb 添加量は電気伝導に寄与する範囲でのバンド構造には影響を与えず、単純にフェルミ準位をシフトさせる作用を有していることが示された。電気伝導率に関しては、Mg-rich 組成では温度に対して

単調減少する典型的な縮退半導体的挙動を示した一方で、Mg-poor 組成においては縮退半導体であるにもかかわらず温度に対して単調増加する傾向を示し、同組成における点欠陥濃度に依存しない低いキャリア移動度と合わせて特異的な挙動を示した。これらの挙動は、Mg 含有量の減少に伴う粒界近傍相の電気伝導率低下によって理解が可能であり、既存の手法である粒径増大以外にも Mg-rich 組成の実現によって粒界近傍相に起因する電気伝導率低下が抑制できることが示唆された。熱伝導率に関しては、Mg 含有量が減少するほど (Mg 空孔濃度が増加するほど) 値が低くなり、格子熱伝導率も Mg 空孔を含まない $Mg_2(Si,Sn)$ 系に比べて低い値を示し、Mg 空孔によるフォノン散乱効果が示された。同一 Sb 添加量において $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ の無次元性能指数 zT を比較すると、Mg-poor 組成においては低い熱伝導率によって高温域で高い値を示し、Mg-rich 組成においては高い電気伝導率に起因して低温での値が高くなる傾向を示した。無次元性能指数の最大値は Mg-poor 組成で得られたが、300 -773 K の温度差を与えた際のエネルギー変換効率は Mg-rich 組成の方が優れている結果となり、粒界近傍相に起因する電気伝導率低下を抑制し、低温での zT を向上させることの重要性が示された。すなわち、本研究の成果の一つである Mg-rich 組成の実現は小さな粒径を持つ $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ において高いエネルギー変換効率を得るための有効な手法であると言える。

$Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ の熱電特性において Mg 含有量が担う役割としては、1)剛体バンド的なフェルミ準位のシフト、2)キャリアとフォノンの散乱、3)粒界近傍相の電気伝導率の変化の3点に集約された。 $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ の Mg 含有量を増加させると、1)に由来するゼーベック係数の減少とキャリア濃度の増加、2)に由来する粒内の電気伝導率増加と熱伝導率の増加、3)に由来する粒界近傍相の電気伝導率増加が同時に発生する。これらの効果を考えると、Mg 含有量が熱電特性に与える影響は非常に大きく、 $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ においてその値を制御することは重要であると結論できる。

以上の研究成果より、本研究においては $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$ 熱電材料における Mg 含有量の制御手法を確立し、組成幅と熱電特性への影響を調べることでその重要性についても定量的に示すことができた。本研究で確立した「ミリング処理を併用した短時間焼結」および「分圧制御加熱」は、蒸気圧が高い構成元素を含む化合物の不定比組成制御に有効な手法であり、 Mg_2Si 系のみならず多くの熱電材料に適用可能と考えられる。また、 $Mg_2(Si,Sn)_{1-z}Sb_z$ のような四元系以上の Mg_2Si 系熱電材料においても、従来のドーパント量制御に加えて、Mg 含有量の精密制御を用いることでさらなる高性能化が期待できる。