

不定比性化合物  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の  
Mg 含有量制御と熱電特性

名古屋大学大学院工学研究科  
マテリアル理工学専攻  
量子エネルギー工学分野

加藤 大輔

2019年1月

## 目次

### 第1章 序論

1.1 研究背景	1
1.1.1 熱電材料	1
1.1.2 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 系熱電材料と内因性点欠陥	6
1.1.3 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の Mg 含有量とキャリア濃度	9
1.1.4 Mg 含有量制御の観点から見た $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ 作製プロセスの課題	13
1.2 本研究の目的	15
1.3 本論文の構成	16
参考文献	17

### 第2章 ミリング処理を併用した短時間焼結による $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の Mg 含有量制御

2.1 諸言	20
2.2 ミリング処理を併用した短時間焼結の提案	21
2.3 実験条件	22
2.3.1 試料作製	22
2.3.2 試料評価	24
2.4 ミリング処理を併用した短時間焼結の効果検証	25
2.4.1 ミリング処理による均質化効果の確認	25
2.4.2 短時間焼結による Mg 揮発抑制効果の確認	28
2.4.3 既報との比較	29
2.4.4 高キャリア濃度を有する試料の熱的安定性評価	32
2.5 結言	33
参考文献	34

### 第3章 Mg 分圧制御加熱による $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の Mg 含有量制御

3.1 諸言	35
3.2 Mg 分圧制御加熱の提案	36
3.2.1 Mg-Si 二元系における Mg 平衡蒸気圧の計算	37

3.2.2 Mg-X 二元系における Mg 平衡蒸気圧の計算	39
3.3 実験条件	41
3.4 Mg 分圧制御加熱の検証	43
3.4.1 Mg 分圧制御加熱による粒子サイズ・格子定数への影響	43
3.4.2 Mg-poor 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^{-1}$ Pa) での加熱	45
3.4.3 Mg-rich 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^1$ Pa) での加熱	46
3.4.4 分圧制御加熱における可逆性の確認	47
3.4.5 Intermediate 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 2 \times 10^0$ Pa) での加熱	48
3.5 分圧制御加熱の拡張性	49
3-5-1. 本手法の対象材料に関して	49
3-5-2. より詳細な分圧制御法の提案	50
3.6 結言	50
参考文献	51

#### 第 4 章 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の Mg 含有量に関する組成幅

4.1 諸言	52
4.2 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の Mg 含有量の系統的評価	53
4.3 点欠陥の平衡に基づく考察	55
4.4 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の Mg 組成幅に関する統一的な説明	60
4.5 結言	61
参考文献	61

#### 第 5 章 Mg 含有量を制御した $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の熱電特性

5.1 諸言	62
5.2 実験条件および計算条件	63
5.2.1 熱電特性測定条件	63
5.2.2 計算条件	64
5.3 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の熱電特性の系統的評価	66
5.3.1 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ のゼーベック係数	66
5.3.2 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の電気伝導率	70
5.3.3 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の出力因子	77
5.3.4 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の熱伝導率	79

5.3.5 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の無次元性能指数	83
5.3.6 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ のエネルギー変換効率	84
5.4 Mg 含有量が $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の熱電特性に与える影響	88
5.5 結言	90
参考文献	91
<b>第 6 章 結論</b>	<b>93</b>
付録 A 各 Mg 分圧下でのキャリア濃度の経時変化	96
付録 B Single Parabolic Band モデルに基づく解析	98
付録 C $\text{Mg}_2\text{Si}$ の電子状態計算と電気輸送特性計算	100
付録 D 各 Mg 組成における熱電特性の温度依存性	103
<b>謝辞</b>	<b>107</b>
<b>論文目録</b>	<b>108</b>

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 研究背景

#### 1.1.1 熱電材料

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利用技術の開発が精力的に進められている。熱エネルギーはエネルギーの最終形態であり、そのエクセルギー効率（有効仕事として取り出すことのできるエネルギーの割合）は低い。これをエクセルギー効率が 100%である電気エネルギーに変換し、質の高いエネルギーとして再生させる技術として熱電材料を用いた熱電発電が大きな注目を集めている。

熱電材料は温度差を起電力に変換するゼーベック効果（図 1.1）と電流を熱流に変換するペルチェ効果を示し、熱エネルギーと電気エネルギーを相互に変換する材料である。ゼーベック効果を利用したエネルギー変換（熱電発電）の利点としては、駆動部がないことに起因する静音性や発電部分の小ささに加え、比較的出力まで一定のエネルギー変換効率を維持できる点が挙げられる（図 1.2）。一般的な熱機関による発電においては、大規模出力領域（ $>$  数十 kW）では高い変換効率を得られるが、発電出力 1 kW 以下の領域では出力の小型化に伴って急速に変換効率が低下してしまう。このため、世の中に分散している小規模な未利用熱の利用には、熱電材料の活用が適していると言える。

熱電材料の課題としては、エネルギー変換効率が 10%以下（温度差 500 K の場合）と小さい点が挙げられる。この数値を 15-20%に向上させることができれば、単に未利用熱からより多くの電気エネルギーが回収可能になるだけでなく、数百 W 規模の発電出力において一般的な熱機関では達成できない効率でのエネルギー変換が可能となる。これに加え、前述の熱電材料が持つ静音性やコンパクトさと言ったメリットを考慮すると、自動車や家庭用コジェネレーションシステム等の広範囲で熱電材料による未利用熱エネルギー利用が促進されると期待される。このため、熱電材料の変換効率向上の意義は大きく、その実現を目指した材料開発が盛んに行われている。

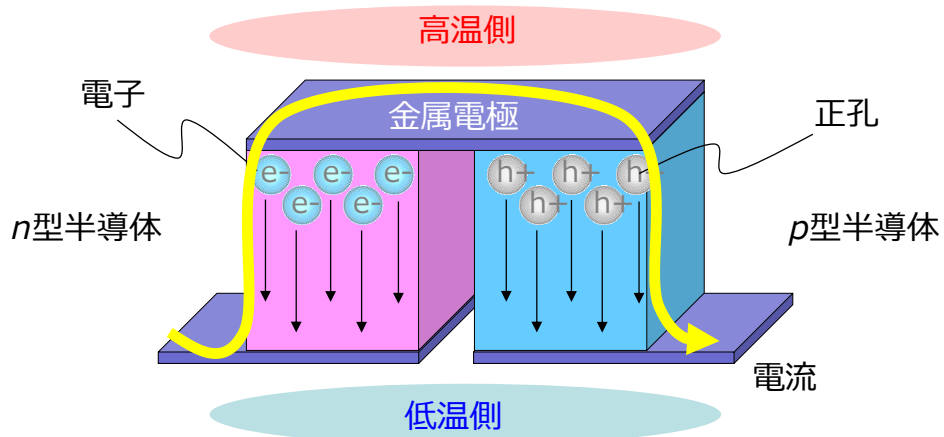


図 1.1 ゼーベック効果によるエネルギー変換

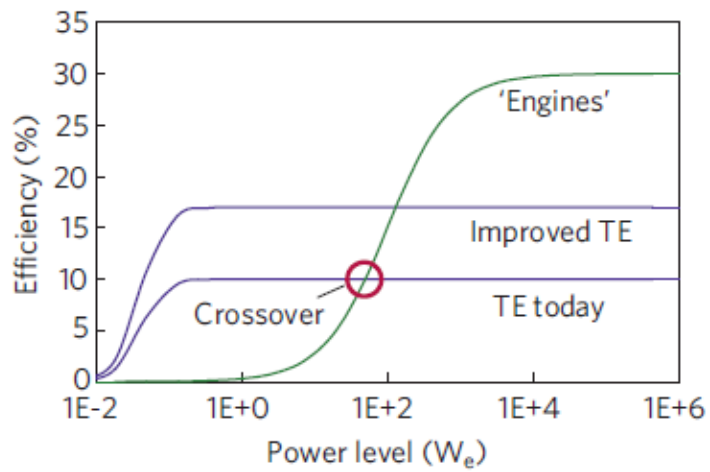


図 1.2 熱電材料(TE)と一般的な熱機関(Engines)における出力と変換効率の関係[1]

熱電材料のエネルギー変換効率は電気伝導率  $\sigma$ 、ゼーベック係数  $S$  (単位温度差当たりの熱起電力)、熱伝導率  $\kappa$  を用いて(1.1)式で定義される材料の性能指数  $z$  に依存することが知られている。なお、 $z$  は温度の逆数の次元を持つため、絶対温度  $T$  を乗じた無次元性能指数  $zT$  の形で用いられることも多い。

$$z = \frac{\sigma S^2}{\kappa} \quad (1.1)$$

ここで、 $\sigma, S, \kappa$  が温度に依存しないと仮定した場合の性能指数を大文字の  $Z$  で表記し、材料の両端の温度をそれぞれ  $T_H, T_L$  に固定して温度勾配が線形であると仮定すると、材料の最大エネルギー変換効率  $\eta$  は  $Z$  を用いて(1.2)式で表される。

$$\eta = \frac{T_H - T_L}{T_H} \times \frac{\sqrt{1 + Z \frac{T_H + T_L}{2}} - 1}{\sqrt{1 + Z \frac{T_H + T_L}{2}} + \frac{T_L}{T_H}} \quad (1.2)$$

(1.2)式の右辺第1項はカルノー効率に相当し、第2項の値は必ず1以下となる。また、図1.3より、 $T_L$  を300 Kに固定した際の変換効率は  $T_H$  に対して単調増加し、 $Z$  の値が大きくなるほどカルノー効率に近づくことがわかる。つまり、熱電材料において高いエネルギー変換効率を実現するためには大きな性能指数が必要となる。例えば  $T_H = 800$  Kとして温度差を500 Kと仮定した場合、 $Z = 0.001$  では変換効率は10%程度だが、 $Z = 0.002$  では15%を超える変換効率が実現できる。

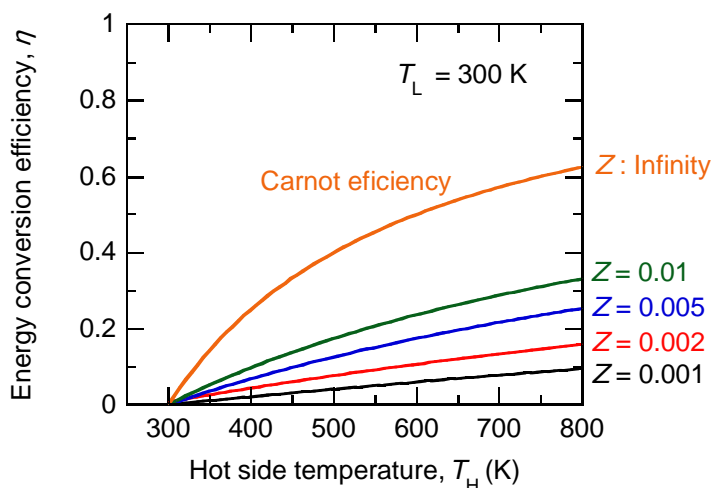


図 1.3  $T_L = 300$  K とした場合の最大変換効率の高温側温度依存性

なお、一般的に  $\sigma, S, \kappa$  は温度に依存する物性であるため、材料の性能指数  $z$  を(1.2)式に適用する際には、熱電材料を温度勾配の方向に沿って微小領域に分割し、微小温度差を印加した各微小領域におけるエネルギー変換の積算を考える必要がある。この場合でも、各温度での  $z$  の値が大きくなるほど各微小領域での変換効率は増加するため、材料の性能指数  $z$  の向上は変換効率向上にとって有益であると言える。温度域にもよるが、 $zT = 1$  が優れた熱電材料の目安として一般的に認知されており、近年では  $zT$  の最大値が 2 を超える材料も報告されるようになってきている[2,3]。

性能指数  $z$  の向上を実現するためには、(1.1)式より電気伝導率  $\sigma$  およびゼーベック係数  $S$  の向上、熱伝導率  $\kappa$  の低減が必要であることがわかる。また、熱伝導率に関してはキャリアによる寄与  $\kappa_C$  とフォノンによる寄与  $\kappa_L$  の和で表すことができる。これらの物性のうち、 $\kappa_L$  以外は材料が有する電子構造の影響を強く受け、材料のキャリア濃度に依存する物性である。ここで、キャリア濃度と上記の熱電特性との対応を考慮するため、簡単なモデルとして有効質量  $m^*$  を持つ放物線形状のバンド 1 つのみがキャリアの伝導に寄与すると仮定すると、電気伝導率  $\sigma$  とキャリア濃度  $n$  の関係は (1.3)式の形で記述できる。

$$\sigma = en \frac{e\tau}{m^*} = en\mu \quad (1.3)$$

(1.3)式において  $e$  は電気素量、 $\tau$  はキャリアの緩和時間、 $\mu$  はキャリア移動度を示す。また、ゼーベック係数に関してもキャリアの緩和時間がエネルギーに依存しない仮定を加えると、(1.4)式の形で記述できる。[4]

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2 T}{3e} m^* \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \quad (1.4)$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数である。さらに、ヴィーデマンフランツ則を仮定すると、熱伝導率のキャリアの寄与分  $\kappa_C$  はローレンツ数  $L$  を用いて式(1.5)の形で記述できる。

$$\kappa_C = L\sigma T = en\mu LT \quad (1.5)$$

上記の仮定に加え、 $\kappa_L$  の値を一定( $0.8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )として計算された  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電材料の無次元性能指数  $zT$  のキャリア濃度依存性[5]を図 1.4 に示す。図 1.4 より、 $zT$  はキャリア濃度に依存して変化し、ある特定の値で最大値を持つことがわかる。 $zT$  を最大化するキャリア濃度は材料によって異なるため、様々な熱電材料において実験的にキャリア濃度を制御し、その性能を最適化する研究が行われている。



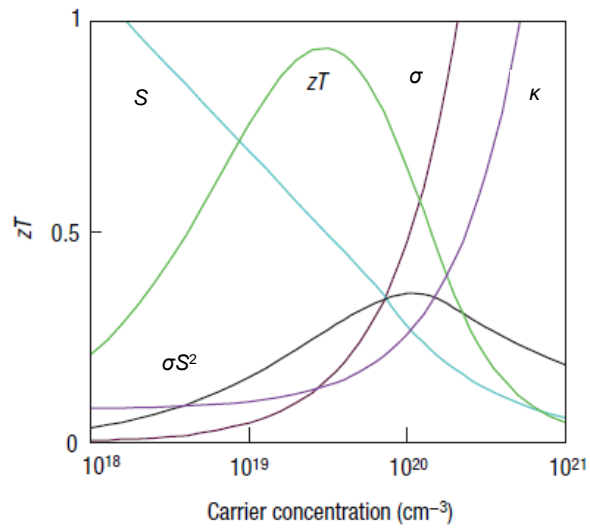


図 1.4  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電材料におけるキャリア濃度と性能指数の関係[5]

各熱電特性に対する y 軸のスケールは以下の通り

$S$ :  $0\text{-}500 \mu\text{K}^{-1}$ ,  $\sigma$ :  $0\text{-}5000 \text{ S cm}^{-1}$ ,  $\kappa$ :  $0\text{-}10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$

### 1.1.2 Mg<sub>2</sub>Si 系熱電材料と内因性点欠陥

Mg<sub>2</sub>Siは図1.5に示す逆蛍石型の結晶構造を有する金属間化合物であり、Siが4a(0 0 0)サイトを、Mgが8c(1/4 1/4 1/4)サイトを占有している。また、Si以外にもGe、Snが同様の結晶構造を有するMg<sub>2</sub>X化合物を形成し、それらとMg<sub>2</sub>Siとの固溶体も含めてMg<sub>2</sub>Si系熱電材料と総称されることが多い。Mg<sub>2</sub>Si系はBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系やPbTe系で問題視される構成元素の希少性・毒性といった問題を持たず、*n*型半導体として700-900 Kの中温域で良好な熱電特性を示すことから、熱電材料として有望視されている。性能指数の値としては、Mg<sub>2</sub>Siでは873 Kで $zT = 0.97$ [6]、Mg<sub>2</sub>(Si,Sn)やMg<sub>2</sub>(Si,Ge,Sn)では600-800 Kにおいて1-1.5程度の大きな $zT$ の値が多数報告されている[7-15]。これらの報告においては、SiサイトをSbまたはBiで置換することで電子ドーピングを実施しており、外因性点欠陥の導入によってキャリア濃度を最適化している。

一方、Mg<sub>2</sub>Si系熱電材料においては上記の外因性点欠陥以外にも、Mgに関連した2種類の内因性点欠陥が試料のキャリア濃度に影響を与えることが報告されている。一つは2価のドナーとして作用する格子間Mg(4b(1/2 1/2 1/2)サイトを占有)であり、他方は2価のアクセプタとして作用するMg空孔である。Liuらは、Mg<sub>2</sub>X(X=Si, Ge, Sn)における内因性点欠陥の形成エネルギーを第一原理計算によって評価し、希薄溶体近似の下でそれらの欠陥濃度を議論した[16]。図1.6にLiuらによって報告されたMg<sub>2</sub>X(X=Si, Ge, Sn)における各欠陥濃度のMg化学ポテンシャル依存性を示す。図1.6より、各材料において支配的な点欠陥は格子間MgかMg空孔のいずれかであり、Mgの化学ポテンシャルに応じて各欠陥濃度とキャリア濃度が変化していることがわかる。Mg<sub>2</sub>GeとMg<sub>2</sub>SnにおいてはMgの化学ポテンシャルが低い環境ではMg空孔が支配的な点欠陥となり*p*型の電気伝導を示すが、Mg<sub>2</sub>SiにおいてはMg化学ポテンシャルによらず格子間Mgが支配的な点欠陥となり常に*n*型の電気伝導を示している。Mg<sub>2</sub>Siに関しては同様の計算結果がKatoらによっても報告されており[17]、実験においてもnon-doped Mg<sub>2</sub>Siは作製条件によらず*n*型の電気伝導を示すことが報告されている[18-21]。また、Mg<sub>2</sub>Siにおける格子間Mgの存在は単結晶X線回折によって確認されている[22,23]。

これらの欠陥形成エネルギーは、Mgの化学ポテンシャル以外にも材料のフェルミ準位の影響を受ける。図1.7にLiuらによって報告された各欠陥形成エネルギーのフェルミ準位依存性を示す。Mg<sub>2</sub>Siの計算結果を見ると、フェルミ準位の上昇に伴って2価のアクセプタとして作用するMg空孔の形成エネルギーが低下し、0.3 eVを超える高フェルミ準位ではMg-rich, Si-richの両方でMg空孔が最安定になっている。これは、Mg<sub>2</sub>SiにSb等の外因性点欠陥を導入して電子ドーピングを行った際に、発生した電子を相殺するkiller defect[24]としての機能を持つMg空孔の濃度が増加することを示しており、ルシャトリエの原理(平衡移動の法則)と対応している。

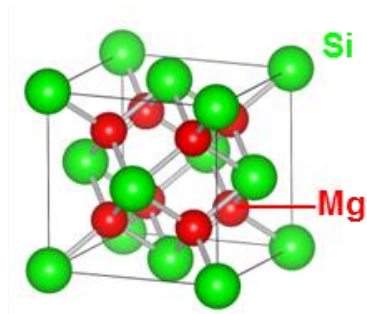


図 1.5 Mg<sub>2</sub>Si の結晶構造

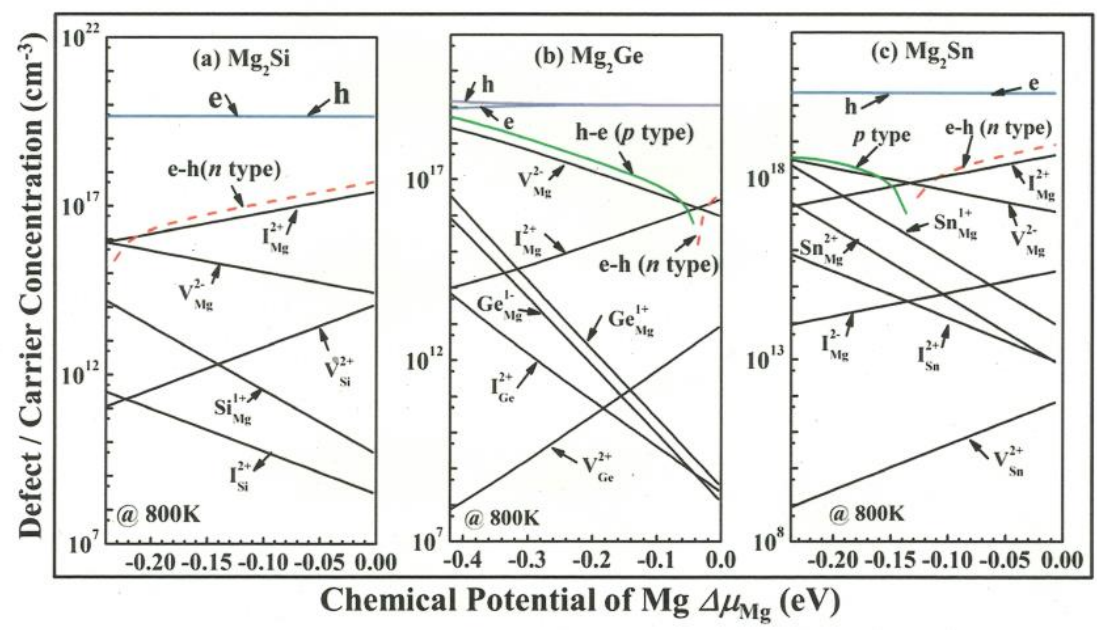


図 1.6 Mg<sub>2</sub>X (X = Si, Ge, Sn)における 800 K での各点欠陥濃度・キャリア濃度の Mg 化学ポテンシャル依存性[16]

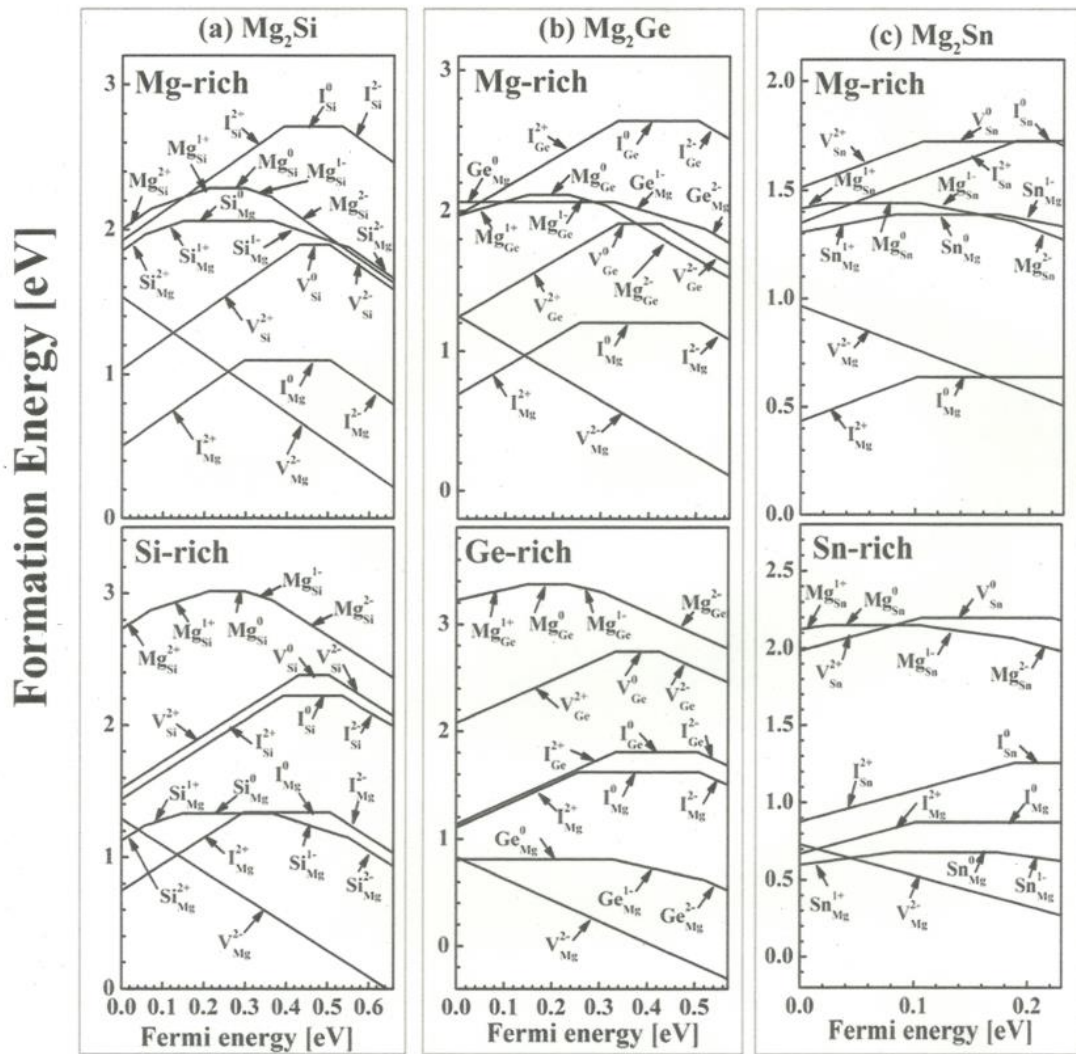


図 1.7  $Mg_2X$  ( $X = Si, Ge, Sn$ )における欠陥形成エネルギーのフェルミ準位依存性[16]  
 フェルミ準位の基準点( $E_F = 0$  V)は価電子帯の上端に相当

### 1.1.3 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の Mg 含有量とキャリア濃度

前小節で述べたように、 $\text{Mg}_2\text{Si}$  系熱電材料においては電子ドーピングを行うと、killer defect として作用する Mg 空孔の濃度が増加する傾向にあるが、この Mg 空孔を数%のオーダーで大量に含む化合物として Sb-doped  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (以後、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  と表記) が挙げられる。Sb は  $\text{Mg}_2\text{Si}$  の Si サイトを置換して電子を供給する 1 価のドナーとして機能すると見なされることが多いが、この元素は Mg と安定化合物  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  を形成し、 $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  の組成比で  $\text{Mg}_2\text{Si}$  に大量に固溶すること (固溶限: ~40 mol%,  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  における  $x$  の値で  $x = 0.57$  に相当) が報告されている[25] (図 1.8 参照)。これは、Sb がその半数の Mg 空孔形成を伴いながら  $\text{Mg}_2\text{Si}$  に固溶することに対応しており、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の Mg 欠損量  $\delta$  と Sb 添加量  $x$  との間において  $\delta = x/2$  の関係に相当する。

ここで、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のキャリア (電子) 濃度  $n$  が、Sb の寄与  $n_{\text{Sb}}$  と Mg の寄与  $n_{\text{Mg}}$  の和で構成されると仮定し、Sb 添加量  $x$  および Mg 欠損量  $\delta$  との関係を定量化する。

$$n = n_{\text{Sb}} + n_{\text{Mg}} \quad (1.6)$$

まず、試料に添加した Sb がすべて Si サイトを置換してドーパントあたり 1 つの電子を放出すると仮定すると、キャリア濃度への寄与  $n_{\text{Sb}}$  は(1.7)式で書ける。

$$n_{\text{Sb}} = \frac{4x}{a^3} \quad (1.7)$$

(1.7)式右辺の 4 は  $\text{Mg}_2\text{Si}$  単位格子の Si サイト数であり、 $a$  は格子定数である。Mg によるキャリア濃度への寄与がない  $\delta = 0$  の場合は、キャリア濃度は (1.7)式に従って  $x$  にほぼ比例して増加する。

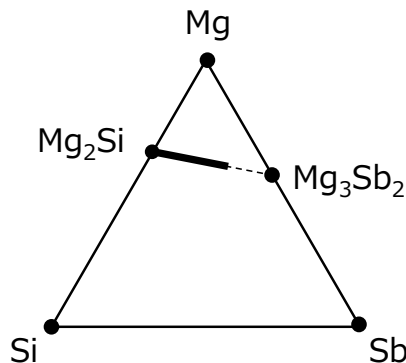


図 1.8 Mg-Si-Sb 三元系状態図における安定相 (固相) 一覧

次に、Mg 欠損量  $\delta$  に相当する Mg 空孔が形成され、空孔あたり 2 つの電子を相殺すると仮定すると、キャリア濃度への寄与  $n_{\text{Mg}}$  は(1.8)式で書ける。

$$n_{\text{Mg}} = -\frac{8\delta}{a^3} \quad (1.8)$$

(1.8)式における  $\delta$  は欠損側を正としており、Mg 過剰組成の場合は  $\delta$  の値が負になり、 $n_{\text{Mg}}$  は正の値になる。これは格子間 Mg (2 価のドナー) によるキャリアへの寄与と考えることができる。また、前述の  $\delta = x/2$  の関係が厳密に成り立てば、Sb の寄与を Mg の寄与が完全に相殺し、キャリア濃度は 0 になる。

ここで、Nolas らによって報告された  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のキャリア濃度と Mg 欠損量 (電子線プローブマイクロアナライザによる組成分析結果) [26]を図 1.9 に示す。すべての試料は  $n$  型の電気伝導を示し、キャリア濃度は  $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  台の値となっていることから、Mg 欠損量は Sb 添加量の半分よりは小さいと言える ( $\delta < x/2$ )。また、Mg 欠損量は Sb 添加量に対して増加しており、キャリア濃度は Sb 添加量に比例して増加してはいないことから、Mg 欠損量 (Mg 含有量) がキャリア濃度に影響を与えていると言える。例えば、 $x = 0.01$  の場合のキャリア濃度は  $0.77 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であるが、 $\text{Mg}_2\text{Si}$  の格子定数 ( $a = 0.6350 \text{ nm}$ ) を用いて  $x = 0.01$  かつ  $\delta = 0$  の場合のキャリア濃度を(1.7)式から計算すると  $1.56 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  となり、その差  $0.79 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  は(1.8)式に示す Mg 空孔の寄与によって相殺されていると考えられる。

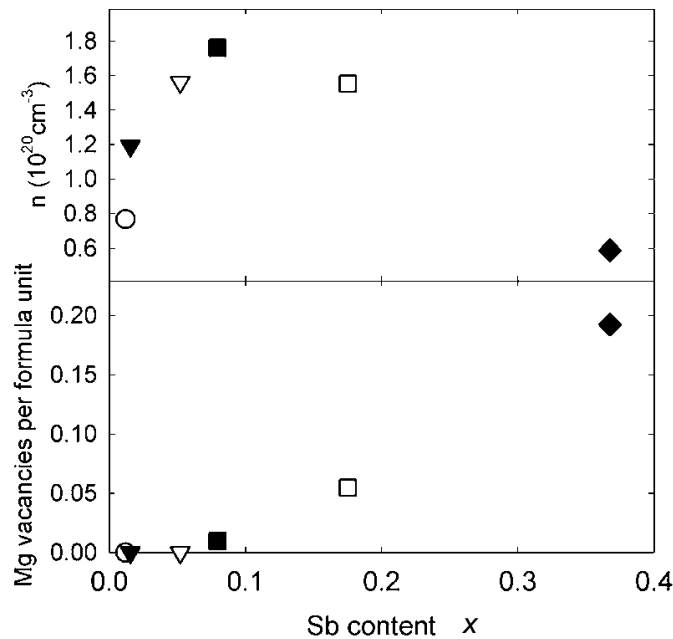


図 1.9 Nolas らによって報告された  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のキャリア濃度と Mg 欠損量 [26]

Mg 欠損量  $\delta$  とキャリア濃度の関係は(1.6)-(1.8)式を用いると(1.9)式の形で表記でき、これを用いると、前述のキャリア濃度の差  $0.79 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  に相当する  $\delta$  の値は 0.0025 となり、キャリア濃度から見積もった  $x = 0.01$  の試料の組成は  $\text{Mg}_{1.9975}\text{Si}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$  となる。

$$\delta = \frac{4x - na^3}{8} \quad (1.9)$$

この組成 ( $\text{Mg}_{1.9975}\text{Si}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$ ,  $n = 0.77 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) に関しては、図 1.10 に示すように 2通りの解釈が可能である。1つは  $\text{Mg}_2\text{Si}$  に Sb を固溶させた化合物 ( $\text{Mg}_{2.0000}\text{Si}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$ ,  $n = 1.56 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) に Mg 空孔が形成されたとする解釈であり、他方は  $\text{Mg}_2\text{Si}$  に  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  を固溶させた化合物 ( $\text{Mg}_{1.9950}\text{Si}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$ ,  $n = 0.00 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) の Mg 空孔が充填されたとする解釈である。前者の化合物は Sb ドーピングに対する電荷補償が伝導電子のみによって行われると仮定したものであり、後者の化合物は電荷補償が Mg 空孔のみによって行われると仮定したものに相当する。いずれの化合物を基準とした解釈においても、最終的に得られる材料組成 (キャリア濃度) は説明可能であり、Sb ドーピングに対する電荷補償は伝導電子と Mg 空孔の両方によって行われていると理解できる。また、組成分析では検出困難なほど微小な Mg 含有量 ( $\delta \sim 0.0025$ ) がキャリア濃度に大きな影響 ( $n \sim 0.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) を与えており、キャリア濃度は Mg 含有量に対して非常に敏感な量であると言える。この点を踏まえると、Mg 含有量の微小変化に関してはキャリア濃度を指標とした評価、もしくはその測定値を用いて(1.9)式から Mg 欠損相当量  $\delta$  を評価することが望ましいと考えられる。

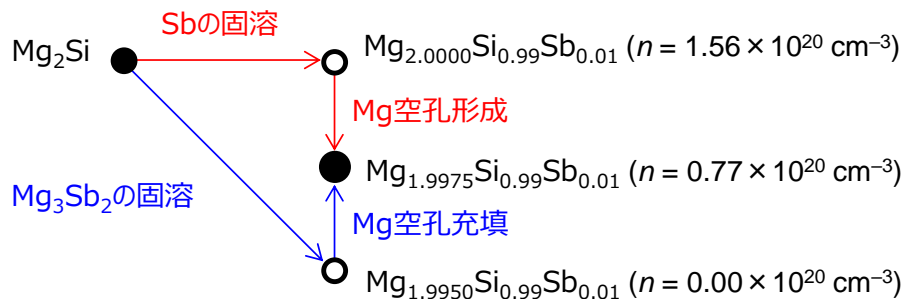


図 1.10 Sb の固溶および  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  の固溶から見た  $\text{Mg}_2\text{Si}$  と  $\text{Mg}_{1.9975}\text{Si}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$  の関係

$\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のキャリア濃度に関しては、Nolas らによる報告以外にも  $0 \leq x \leq 0.10$  において多数の報告がなされており[27-31]、それらをまとめたものを図 1.11 に示す。図 1.11 を見ると、ほとんどの試料が破線で示す  $\delta = 0$  の場合よりも低いキャリア濃度を示しており、Mg 空孔によるキャリアの相殺が発生していると考えられる。また、同一 Sb 添加量であってもキャリア濃度の値には報告によって差が見られる。例えば  $x = 0.03$  においては  $1.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [27],  $2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [28],  $3.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [29]といったように各値の間には最大で  $2.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  もの差がある。これは、同一 Sb 添加量であっても、各試料間でキャリアを相殺する Mg 空孔の濃度が異なることに起因すると考えられ、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  が Mg 含有量に関する組成幅を有する不定比化合物であることを示唆している。

なお、Sb ドーピングを行っていない  $\text{Mg}_2\text{Si}$  は組成幅の非常に小さいラインコンパウンドとして知られており、前述の欠陥濃度の計算においても Mg-rich と Mg-poor の両極限でのキャリア濃度の差は  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  台程度であると報告されている[16,17]。これに対して前述の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}$  のキャリア濃度の差は 2 桁以上大きく、Mg 含有量に関する組成幅は Sb ドーピングの影響を受けて広がると考えられる。よって、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  においては Sb 添加量だけでなく、Mg 含有量もキャリア濃度に大きな影響を与えうる因子であると考えられ、その制御は非常に重要であると言える。

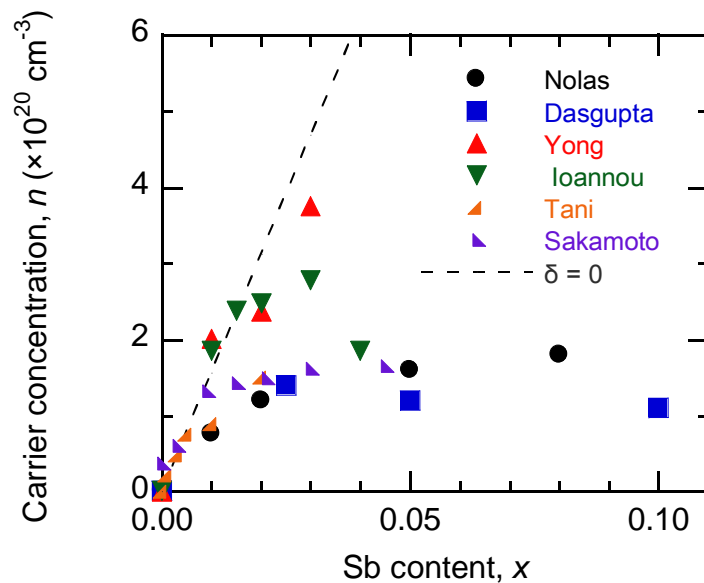


図 1.11  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のキャリア濃度[26-31] (破線は  $\delta = 0$  に相当)



### 1.1.4 Mg 含有量制御の観点から見た $\text{Mg}_{2-y}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ 作製プロセスの課題

材料中の Mg 含有量は固相（材料）における Mg の化学ポテンシャルと 1 対 1 で対応しており、これは図 1.6 で示した  $\text{Mg}_2\text{Si}$  における点欠陥濃度の Mg 化学ポテンシャル依存性を見ても明らかである。よって、Mg 含有量の制御には Mg の化学ポテンシャルの調整が有効であると考えられる。

実験においては、化学ポテンシャルは仕込み組成によって制御されるのが一般的である。例えば、元素 A を過剰にした条件で二元系の AB 化合物を作製した場合、作製プロセス中では A-AB の二相平衡が実現され、AB 相における元素 A の化学ポテンシャルは単体の A のものと等しくなる。この結果、作製された AB 化合物は A-rich 側の組成を持ち、同様に B を過剰にして作製することで B-rich 側（A-poor 側）の組成が実現できる。この化学ポテンシャルに基づく仕込み組成制御に関しては、熱電材料の分野においても直近の 1-2 年でその重要性が認知されており、“Phase Boundary Mapping”と称して  $\text{Ca}_4\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_9$  系熱電材料におけるキャリア濃度調整[32]（図 1.12）や  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  系熱電材料の伝導型制御 [33]（図 1.13）に適用されている。

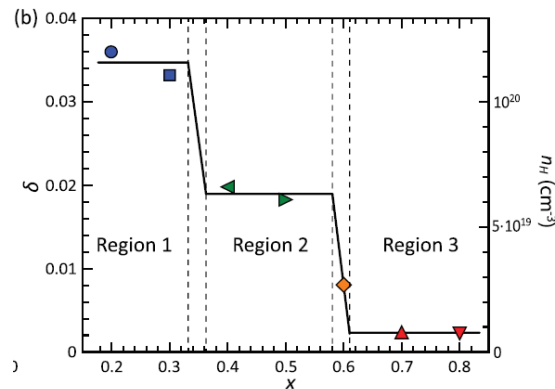


図 1.12  $\text{Ca}_4\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_9$  における各仕込み組成  $x$  でのキャリア濃度[32]

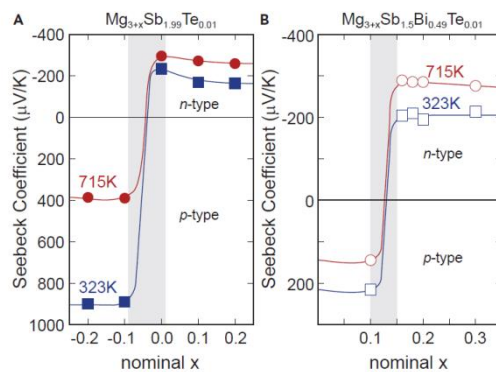


図 1.13  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  系熱電材料における各仕込み組成でのゼーベック係数（伝導型）[33]

この化学ポテンシャルに基づく考え方を踏まえると、Mg を過剰にして  $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$  を作製した場合、組成幅の Mg-rich 側に相当する Mg 含有量が実現できると考えられる。一方、Mg は蒸気圧や酸素との反応性が高く、Mg を過剰に仕込んだとしても試料作製時の揮発や酸化によって Mg が失われることが懸念される。

ここで、過去の  $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$  の研究例を見ると、Mg を過剰に仕込んで作製している報告も見られるが、それらの焼結温度は 1100 K 程度と高く、保持時間も 1-2 時間程度と長い[26,28,31]。さらに、 $Mg_2Si$  系熱電材料の焼結にはホットプレス法等の加圧焼結が用いられており、過剰 Mg を大量に仕込んで焼結を行っても、焼結温度が Mg の融点 (927K) を超えるためにダイス外部に Mg が溶出し、試料近傍に残存する金属 Mg はわずかなものになると考えられる (図 1.14(a),(b))。過剰 Mg の大半が溶出した状況において高温かつ数時間の焼結を実施した場合、ダイス内部の  $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$  から Mg の揮発が発生し、試料の組成は Mg-poor に変化してしまうと考えられる (図 1.14(c))。よって、Mg の融点 (もしくは共晶点) を超える温度での加熱焼結を用いる  $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$  作製プロセスにおいては、仕込み組成による Mg 含有量制御が効果的に機能しないと考えられる。実際に、Ioannou らは Mg の仕込み量を増加させて  $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$  を作製しているが、ホットプレス法を用いて 1 時間の焼結を行っているためか、Mg の仕込み量増加によるキャリア濃度の増加は  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  程度にとどまっている[28]。

以上をまとめると、既存の  $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$  作製プロセスにおいては、Mg の高い蒸気圧と Mg の融点を超える温度での加圧焼結に起因して、Mg-rich 側組成の実現すら困難であり、Mg 含有量の精密制御は達成できていないと言える。

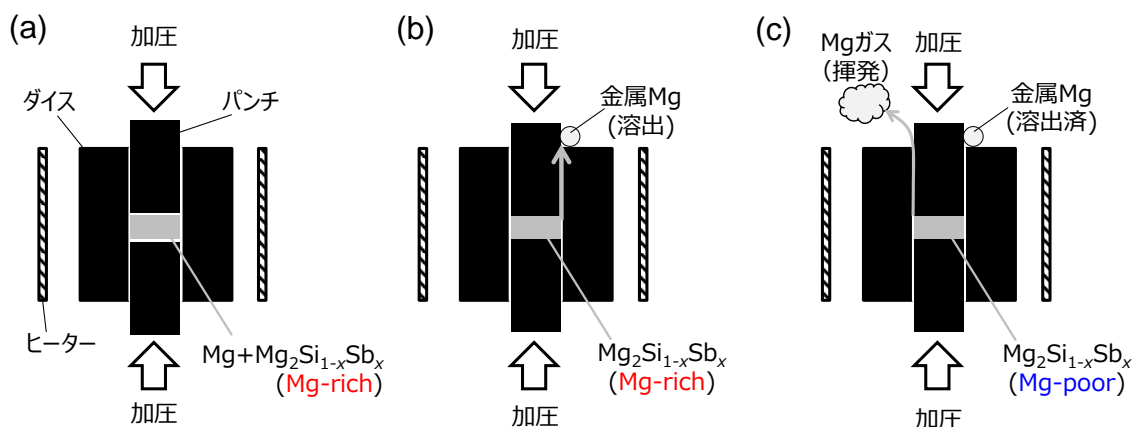


図 1.14  $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$  の焼結時における Mg の溶出と揮発の概略図  
 (a) 温度が Mg の融点以下の場合 (b) 温度が Mg の融点以上の場合  
 (c) Mg の溶出後に長時間焼結を実行した場合

## 1.2 本研究の目的

前節の背景より、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  熱電材料は Mg 含有量に関する組成幅を有する不定比化合物であると考えられる一方で、その Mg 含有量の制御は Mg の高い蒸気圧と高温での加圧焼結に起因して困難であり、現在までに実現されていないと言える。

これらの点を考慮し、本研究においては、1)  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  熱電材料における Mg 含有量制手法の確立、2)  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の Mg 含有量に関する組成幅の解明、3) Mg 含有量が  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の熱電特性に与える影響の解明の 3 点を目的とした。以下に項目ごとの詳細を示す。

### 1) $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ 熱電材料における Mg 含有量制手法の確立

$\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  作製プロセスにおいては、仕込み組成による Mg 含有量制御が困難であることから、これに代わる制御方法の確立を行う。具体的には、「ミリング処理を併用した短時間焼結」と「Mg 分圧制御加熱」の 2 つの手法を提案し、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  熱電材料の Mg 含有量制御への有効性を検証する。前者に関しては速度論的な観点から実効的に実現しうるキャリア濃度の上限値を目指すものであり、後者は平衡論的な観点から Mg 分圧を制御因子として可逆的かつ精密に Mg 含有量を制御することを目指すものである。

### 2) $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の Mg 含有量に関する組成幅の解明

1) で確立した手法を用いて  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の Mg 含有量を系統的に調べ、各 Sb 添加試料における Mg 組成幅の定量化およびその支配要因に関する考察を行う。

### 3) Mg 含有量が $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の熱電特性に与える影響の解明

1) で確立した手法を用いて Mg 含有量を制御した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の熱電特性を系統的に評価し、現在までに報告されていない Mg 含有量が熱電特性に与える影響を明らかにする。

### 1.3 本論文の構成

本論文は全 6 章から構成されている。第 1 章においては、熱電材料への未利用熱回収技術としての期待を述べ、有望な熱電材料である  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の熱電特性に影響を与える Mg 含有量の制御が実現できていない点を指摘し、本研究の目的を述べた。

第 2 章においては、速度論的な Mg 含有量制御手法として「ミリングを併用した短時間焼結」を提案・実証し、ミリング処理による Sb ドーピングの促進と短時間焼結による Mg 揮発の抑制を併用することで、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  において従来の数倍のキャリア濃度が実現できることを述べた。

第 3 章においては、平衡論的な Mg 含有量制御手法として「Mg 分圧制御加熱」を提案・実証し、気相の Mg 分圧を制御因子として  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の Mg 含有量が可逆的かつ精密に制御できることを述べた。

第 4 章においては、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の Mg 含有量に関する組成幅の系統的な評価を行い、点欠陥の平衡に基づくその支配要因の考察に関して述べた。

第 5 章においては、Mg 含有量を制御した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の熱電特性の系統的な評価を行い、Mg 含有量が熱電特性に与える影響に関して述べた。

第 6 章においては、本研究の結論および今後の研究課題について総括した。

## 参考文献

- [1] C. B. Vining, *Nature Mater.* **8** (2009) 83-85.
- [2] K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C. I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid, and M. G. Kanatzidis, *Nature* **489** (2015) 414-418
- [3] L. D. Zhao, G. Tan, S. Hao, J. He, Y. Pei, H. Chi, H. Wang, S. Gong, H. Xu, V. P. Dravid, C. Uher, G. J. Snyder, C. Wolverton, and M. G. Kanatzidis, *Science* **351** (2016) 3749.
- [4] M. Cutler, J. F. Leavy, and R. L. Fitzpatrick, *Phys. Rev.* **133** (1964) A1143-A1152.
- [5] G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Nature Mater.* **7** (2008) 105-114.
- [6] Y. Hayatsu, T. Iida, T. Sakamoto, S. Kurosaki, K. Nishio, Y. Kogo, and Y. Takanashi, *J. Solid State Chem.* **193** (2012) 161-165.
- [7] W. Liu, X. Tan, K. Yin, H. Liu, X. Tang, J. Shi, Q. Zhang, and C. Uher, *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) 166601.
- [8] N. Farahi, S. Prabhudev, G. A. Botton, J. R. Salvador, and H. Kleinke, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** (2016) 34431–34437.
- [9] A.U. Khan, N. Vlachos, E. Hatzikraniotis, G.S. Polymeris, Ch.B. Lioutas, E.C. Stefanaki, K.M. Paraskevopoulos, I. Giapintzakis, and Th. Kyratsi, *Acta Mater.* **77** (2014) 43–53.
- [10] G.S. Polymeris, N. Vlachos, A.U. Khan, E. Hatzikraniotis, C.B. Lioutas, A. Delimitis, E. Pavlidou, K.M. Paraskevopoulos, and T. Kyratsi, *Acta Mater.* **83** (2015) 285–293.
- [11] J. Mao, H. S. Kim, J. Shuai, Z. Liu, R. He, U. Saparamadu, F. Tian, W. Liu, and Z. Ren, *Acta Mater.* **103** (2016) 633–642.
- [12] N. Vlachos, E. Hatzikraniotis, C.N. Mihailescu, J. Giapintzakis, and Th. Kyratsi, *J. Electron. Mater.* **43** (2014) 3844-3851.
- [13] W. Liu, Q. Zhang, K. Yin, H. Chu, X. Zhou, X. Tang, and C. Uher, *J. Solid State Chem.* **203** (2013) 333–339.

- [14] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, E.A. Gurieva, I.S. Eremin, P.P. Konstantinov, A.Y. Samunin, and M. V. Vedernikov, *Phys. Rev. B.* **74** (2006) 045207.
- [15] Q. Zhang, J. He, T.J. Zhu, S.N. Zhang, X.B. Zhao, and T.M. Tritt, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 102109.
- [16] X. Liu, L. Xi, W. Qiu, J. Yang, T. Zhu, X. Zhao, and W. Zhang, *Adv. Electron. Mater.* **2** (2016) 1500284.
- [17] A. Kato, T. Yagi, and N. Fukusako, *J. Phys. Condens. Mater.* **21** (2009) 205801.
- [18] R. G. Morris, R. D. Redin, and G. C. Danielson, *Phys. Rev.* **109** (1958) 1909.
- [19] M. W. Heller and G. C. Danielson, *J. Phys. Chem. Solids* **23** (1962) 601.
- [20] M. Yoshinaga, T. Iida, M. Noda, T. Endo, and Y. Takanashi, *Thin Solid Films* **461** (2004) 86.
- [21] H. Udono, H. Tajima, M. Uchikoshi, and M. Itakura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** (2015) 07JB06.
- [22] M. Kubouchi, K. Hayashi, and Y. Miyazaki, *J. Alloy. Compd.* **617** (2014) 389-392.
- [23] M. Kubouchi, Y. Ogawa, K. Hayashi, T. Takamatsu, and Y. Miyazaki, *J. Electron. Mater.* **45** (2016) 1589–1593.
- [24] A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 57.
- [25] K. A. Bolshakov, N. A. Bulonkov, L. N. Rastorguev, Y. S. Umanskii, and M. S. Tsirlin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **8** (1963) 2710.
- [26] G.S. Nolas, D. Wang, and M. Beekman, *Phys. Rev. B* **76** (2007) 235204.
- [27] T. Sakamoto, A. Famengo, S. Barison, S. Battiston, S. Boldrini, A. Ferrario, S. Fiameni, T. Iida, Y. Takanashi and M. Fabrizio, *RSC Adv.* **6** (2016) 81037.
- [28] M. Ioannou, G. Polymeris, E. Hatzikraniotis, A.U. Khan, K.M. Paraskevopoulos, and T. Kyratsi, *J. Electron. Mater.* **42** (2013) 1827-1834.
- [29] J.Y. Jung and I.H. Kim, *Electron. Mater. Lett.* **6** (2010) 187-191.

- [30] J. Tani and H. Kido, *Intermetallics* **15** (2007) 1202-1207.
- [31] T. Dasgupta, C. Stiewe, R. Hassdorf, A.J. Zhou, L. Boettcher, and E. Mueller, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 235207.
- [32] S. Ohno, U. Aydemir, M. Amsler, J. H. Pöhls, S. Chanakian, A. Zevalkink, M. Anne White, S. K. Bux, C. Wolverton, and G. J. Snyder, *Adv. Funct. Mater.* **27** (2017) 1606361.
- [33] S. Ohno, K. Imasato, S. Anand, H. Tamaki, S. D. Kang, P. Gorai, H. K. Sato, E. S. Toberer, T. Kanno, and G. J. Snyder, *Joule* **2** (2018) 1-14.

## 第 2 章

# ミリング処理を併用した短時間焼結による $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の Mg 含有量制御

### 2.1 諸言

第 1 章で述べたように、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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 程度の高温で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る。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る。

本章では仕込み組成ではなく焼結時間の短時間化に注目し、「ミリング処理を併用した短時間焼結」による Mg 含有量制御を提案・検証する。これは、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 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のキャリア濃度を目指すものである。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た。

本手法の効果検証としては、X 線回折による格子定数評価、SEM-EDS による組織観察と組成分析、およびキャリア濃度の測定を用いて、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 揮発抑制効果をそれぞれ検証し、既報の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  との比較を行うことで本手法の有効性を評価する。また、作製した試料の熱的安定性評価についても述べる。



## 2.2 ミリング処理を併用した短時間焼結の提案

1.1.4 小節で示した図 1.14 を見ると、Mg を過剰に仕込んだ  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の加圧焼結時では、Mg が溶出した直後の状態（図 1.14(b)）においては  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  は Mg-rich 組成になっていると考えられる。仮に、この段階で焼結を完了することができれば、試料から Mg が揮発して Mg-poor の状態（図 1.14(c)）に変化することがないため、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  において Mg-rich 組成を実現することが可能となる。現実的なアプローチとしては、焼結の短時間化によって Mg 揮発を抑制することで、Mg-rich 組成に由来する高キャリア濃度が得られると考えられる。この実現には以下の 3 項目が必要条件として挙げられ、各項目に関する検討とあわせて示す。

- ・ Mg 過剰試料 ( $\text{Mg-Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ ) の用意

高温焼結においては Mg 揮発に伴う Mg の損失は避けられないため、焼結前の段階で Mg-rich 条件が実現できていなければ、焼結後の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  は Mg-rich 組成には絶対にならない。この点に関しては、あらかじめ Mg 過剰組成にて液固相反応（liquid-solid reaction、以下 LSR として示す）を実施し、 $\text{Mg-Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  混合物を作製しておくことで対応した。

- ・ 短時間焼結でも均質な高密度体が作製できる粉体の用意

焼結時間の短時間化によって Mg 揮発は抑制できるが、固相拡散も進まなくなる。このため、短時間の加熱であっても、均質かつ高密度な焼結体が作製できるような粉体を用意する必要がある。この点に関しては、前述の LSR による事前合成に加え、ボールミリング処理（ball-milling、以下 BM として示す）を用いることで、粒径微細化による焼結性向上と均質化促進を狙った。なお、粒径の微細化に伴って酸素との反応性が向上することが懸念されたため、ミリング処理後の微細粉末は不活性雰囲気下で取り扱い、酸化による Mg 損失を可能な限り低減した。

- ・ 急速昇温が可能な加圧焼結による高温保持時間の短縮

$\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の焼結温度は 1100 K 程度と Mg の融点である 927 K と比べて高く、過剰 Mg の大半が溶出する融点以上での保持時間を短縮するためには、短時間で昇温できる焼結プロセスを用いる必要がある。この点に関しては、放電プラズマ焼結法（spark plasma sintering、以下 SPS として示す）を用いることで対応した。図 2.1 に SPS の概略図をホットプレス法とともに示す。SPS は試料にパルス状の大電流（数百 A）を試料に直接流すことで試料を加熱して焼結を実施する手法であり、100 K/min を超える高速昇温が実現できるメリットがあるため、短時間焼結には適した手法である。

以上の検討により、本研究においては、①液固相反応 (LSR) による  $\text{Mg}-\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  混合物の作製、②ミリング処理 (BM) による粒子微細化と均質化促進、③放電プラズマ焼結 (SPS) による  $\text{Mg}$  揮発抑制の3点を組み合わせた試料作製プロセスを用いることで、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  における高キャリア濃度 (Mg-rich 組成) の達成を目指すこととした。従来の作製プロセスとの大きな差異としては、焼結時間の短時間化に注目した点、短時間焼結に伴う固相拡散低下の対策としてミリング処理を併用した点が挙げられ、これらを考慮して本手法を「ミリング処理を併用した短時間焼結」と命名した。なお、各プロセスにおける実験条件の詳細は次の2.3節にて示す。

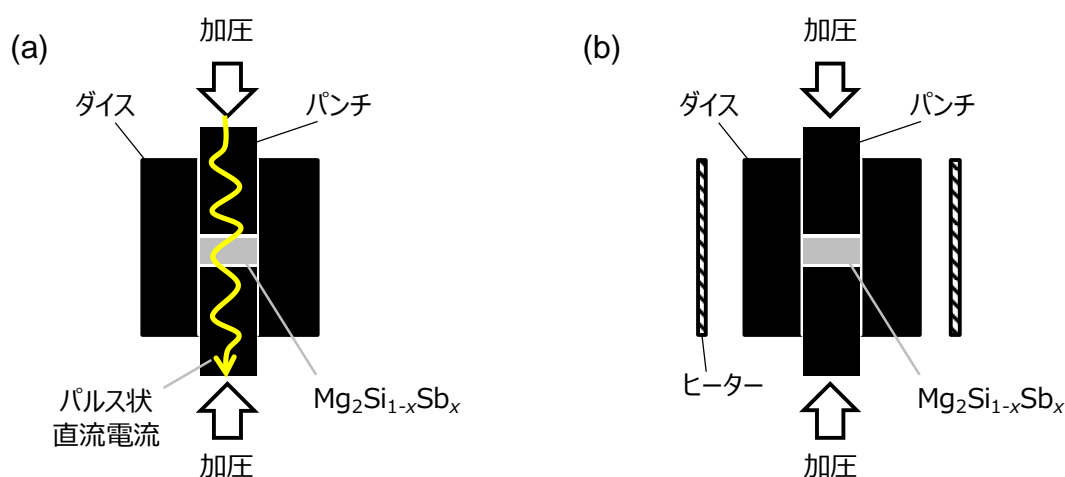


図 2.1 加圧焼結法の概略図 (a)放電プラズマ焼結法 (SPS) (b)ホットプレス法

## 2.3 実験条件

### 2.3.1 試料作製

本研究では液固相反応 (LSR)、ミリング処理 (BM)、放電プラズマ焼結 (SPS) を用いて  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.60$ ) の作製を行った。また、比較のためにミリング処理を行わずに焼結した試料も作製した。両手法を区別する際には、前者の作製プロセスを LSR-BM-SPS プロセス、後者を LSR-SPS プロセスとして表記する。以下、各試料作製手順の詳細を示す。

・液固相反応 (LSR)

Mg (チャック、純度 4N、フルウチ化学製), Si (粉末、純度 5N、高純度化学研究所製), Sb (粉末、純度 6N、フルウチ化学製) を  $Mg_{2.05}Si_{1-x}Sb_x$  の組成になるよう秤量し、アルミナタンマン管に入れ、蓋をした後に管状炉に入れ、Ar フローにて 1273 K で 3 時間加熱を行い、液固相反応によって各原料を反応させた。

・ボールミリング処理 (BM)

合成後の試料はアルミナタンマン管を割って回収した。その後、グローブボックス内 (酸素濃度: 1 ppm 以下、水蒸気濃度: 10 ppm 以下) にてジルコニア製の容器 (容量 80 ml) に  $\phi 3$  mm のジルコニアボールを 100 g 入れ、合成後の試料とヘキサン (脱酸素グレード、和光製) を 30 ml 加えて蓋をし、容器ごと O リングのついたアルミニウム製のオーバーポット内に封入した。封入後、オーバーポットを遊星ボールミル装置 (Frisch P-6) に固定し、回転数 650 rpm でボールミリング処理を行った。なお、ミリングに伴う発熱を考慮し、5 分間ミリング実行後に 40 分間の冷却時間を取り、これを 60 セット繰り返すことで積算 300 分のミリング処理を実施した。ミリング後、グローブボックス内にてオーバーポットを開け、ふるいを用いてボールと粉末を分け、Ar フローにて粉末を乾燥させた。

・放電プラズマ焼結 (SPS)

ミリング処理後に乾燥させた試料粉末をグローブボックス内にて  $\phi 10$  mm のカーボンダイスに充填し、ダイスごとアルミパックに入れて封入した。ダイスは放電プラズマ焼結装置 (富士電波機器、SPS-511) にセットする直前にアルミパックから出し、セット後すぐに真空引きを行った。その後、減圧 Ar 雰囲気 (大気圧との差圧  $-0.05$  MPa) にて焼結を実施した。焼結条件は、昇降温レート 100 K/min、焼結温度 1073 K、焼結温度での保持時間 1 または 5 分とし、 $x = 0.10$  の試料に関しては最高温度に到達後、保持を行わずに降温した (保持時間: 0.1 分)。焼結後の試料はダイスから取り出して表面を研磨した後、バルク密度を測定し、理論密度比で 99% 以上の高密度体になっていることを確認した。

・熱的安定性の評価のためのポストアニール処理

LSR-BM-SPS プロセス (焼結時間: 5 分) で作製した  $Mg_{2.05}Si_{0.90}Sb_{0.10}$  を管状炉に入れ、加熱温度 773 K、Ar フローにて加熱を行った。この際、一部の試料はアルミナ板上に置いて開放系で加熱を行い、他の試料はカーボンシートで包み、半閉鎖系にて加熱を行った。

### 2.3.2 試料評価

作製した試料の相同定および格子定数の評価には X 線回折 (XRD) を、微細組織観察と粒径評価には走査型電子顕微鏡 (SEM) を、元素マッピングと半定量組成分析にはエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) をそれぞれ用いた。また、試料のキャリア濃度をホール係数の測定から求め、一部に関しては(1.9)式を用いて  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の Mg 欠損相当量  $\delta$  を計算した。以下、試料評価手順の詳細を示す。

#### ・ X 線回折 (XRD)

測定には X 線回折装置 (XRD; Rigaku Ultima-IV) を用いた。X 線は Cu K $\alpha$  線を使用し、データ取得の際にはモノクロメータを使用した。格子定数の値は  $\cos^2\theta$  でプロットし、 $\theta = \pi/2$  に外挿して値を求めた。

#### ・ 走査型電子顕微鏡 (SEM)

日本電子製の JSM-6510LV を使用し、電子の加速電圧 10 kV の条件で二次電子像の観察を行った。

#### ・ エネルギー分散型 X 線分析 (EDS)

上記の SEM に付随した ThermoFisher Scientific 製の NSS を用いて試料の元素マッピングおよび半定量分析を実施した。分析時の加速電圧は SEM と同様に 10 kV であり、分析試料は表面研磨したものをを用いた。

#### ・ ホール係数の測定

試料のホール係数  $R_H$  は van der Pauw 法を用いて室温にて測定し (東陽テクニカ製、Resitest8300)、以下の(2.1)式に従って試料のキャリア濃度を求めた。測定は 1 試料につき裏表を変えて計 4 回実施し、各測定におけるキャリア濃度の値のばらつきは 5% 以下であった。

$$R_H = \frac{1}{en} \quad (2.1)$$

## 2.4 ミリング処理を併用した短時間焼結の効果検証

### 2.4.1 ミリング処理による均質化効果の確認

図 2.1 に LSR-BM-SPS プロセスによって作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の XRD パターンを示す。すべての試料において、逆蛍石構造に帰属するピークが検出された。また、 $2\theta = 43^\circ$  付近においては  $\text{MgO}$  に帰属される微弱なピークが観測された。逆蛍石構造に起因するピークのうち、(200), (222), (420)ピークの強度に注目すると、 $\text{Sb}$  添加量が増大するにしたがって強度が低下しているのがわかる。この傾向は過去の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  においても報告されており、 $\text{Sb}$  の  $\text{Si}$  サイト置換および  $\text{Mg}$  サイトの空孔形成の両者が同様の変化を発生させると報告されている [1-3]。これに加え、図 2.2 に示す格子定数の変化を見ると、 $\text{Sb}$  添加量の増大に伴って線形に増加していることがわかる。以上より、本プロセスで作製した試料において  $\text{Sb}$  はすべて  $\text{Si}$  サイトを置換していると言える。

一方、図 2.2 の LSR-SPS プロセスによって作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の格子定数を見ると、 $\text{Sb}$  添加量  $x$  に伴う格子定数の増加が LSR-BM-SPS プロセスで作製した試料に比べて小さいことがわかる。これは、ミリング処理を実施しない場合は短時間焼結後に  $\text{Sb}$  ドーピングが完了していないことを示唆している。また、LSR-SPS プロセスによって作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}$  はブロードなピークに起因して格子定数の正確な算出ができなかったため、この試料の均質性を SEM-EDS によって評価した。

図 2.3 に LSR-SPS プロセスおよび LSR-BM-SPS プロセスで作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}$  の SEM 像と  $\text{Sb}$  の元素マッピング像を示す。図 2.1 (a) の SEM 像においては、輝度の異なる領域が観察されており、マッピング像と比べると  $\text{Sb}$  濃度が高い領域の輝度が高くなっていることがわかる。これは、粒子ごとに  $\text{Sb}$  濃度が異なることを示しており、液固相反応後では均質な試料が得られておらず、その後の短時間焼結においても均質化が十分進んでいないことに起因していると考えられる。一方、LSR-BM-SPS プロセスで作製した試料は SEM、元素マッピングともに均一な像を示した。これは、ミリング処理を行うことで均質化が大きく促進され、短時間焼結でも均質な試料が作製できていることを示している。

以上の SEM-EDS の比較より、ミリング処理は試料の均質化を大きく促進する効果を持ち、短時間焼結を用いる本手法においては必要なプロセスであると結論できる。なお、LSR-SPS および LSR-BM-SPS で作製した試料の平均粒径はそれぞれ数十  $\mu\text{m}$  程度、数百 nm-数  $\mu\text{m}$  程度であり、ミリング処理を行うことで最終的に得られる焼結体の平均粒径が 1 桁以上小さくなることが確認でき、焼結性向上の観点からもミリング処理は有効であると考えられる。

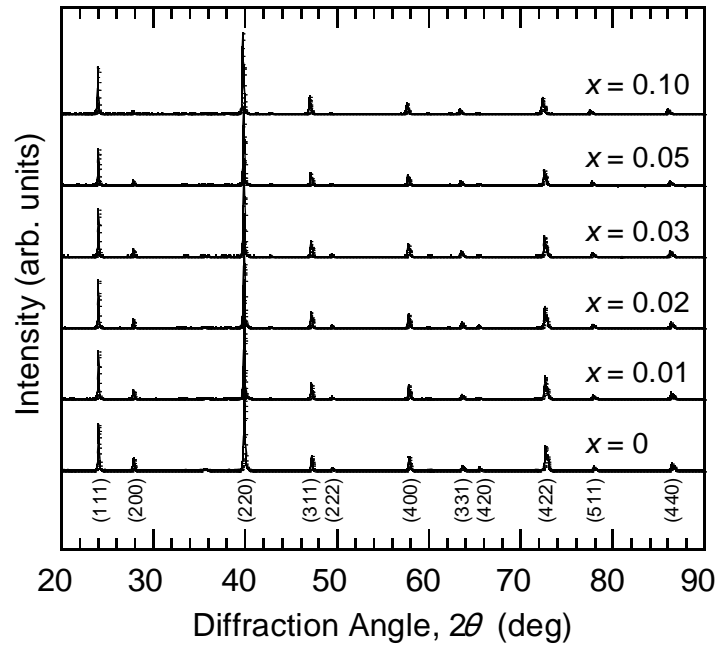


図 2.1 LSR-BM-SPS プロセスによって作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の XRD パターン (焼結時間 : 5 分間)

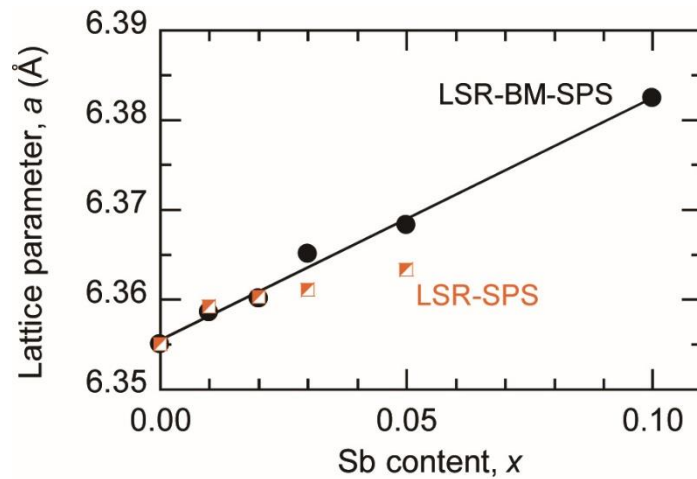


図 2.2 LSR-SPS プロセスおよび LSR-BM-SPS プロセスによって作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の格子定数 (焼結時間 : 5 分間)

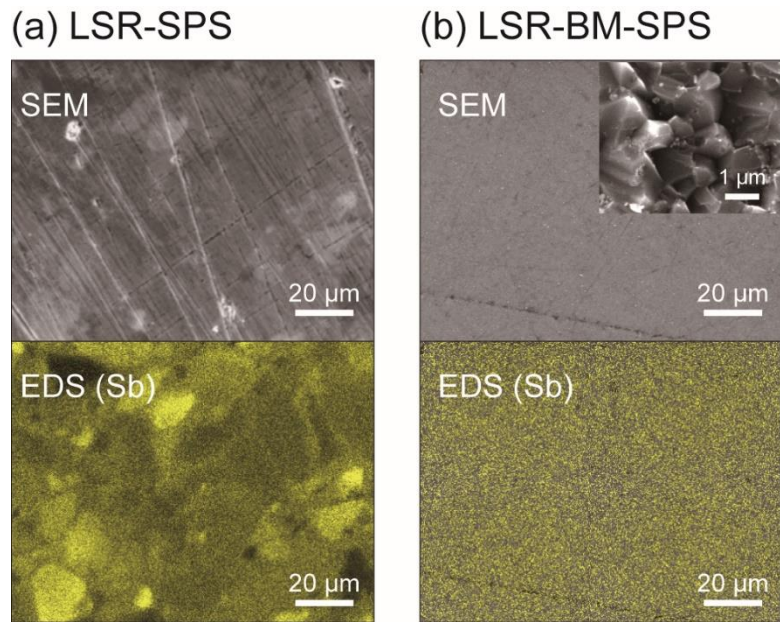


図 2.3 (a)LSR-SPS プロセスおよび(b)LSR-BM-SPS プロセスによって作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}$  (焼結時間 : 5 分間) の SEM 像と EDS での Sb 元素マッピング  
 (b)の SEM 像の挿入図は破断面を高倍率観察したもの

## 2.4.2 短時間焼結による Mg 揮発抑制効果の確認

$\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の焼結時においては、カーボンダイスの外側に試料からの Mg 揮発に起因する MgO が付着するが、焼結時間の短時間化によってこの量が減少する傾向が見られた。これは短時間焼結によって Mg 揮発が抑制されたことに起因すると考えられる。この短時間焼結による Mg 揮発の抑制効果を定量的に議論するため、ミリング処理を併用して焼結時間 0.1 - 5 分で作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}$  の EDS による半定量分析とキャリア濃度の測定結果を表 2.1 に示す。なお、表 2.1 においてはキャリア濃度と格子定数の測定値を用いて(1.9)式から見積もった Mg 欠損相当量  $\delta$  もあわせて示す。

表 2.1 より、焼結時間 0.1 分と 1 分の試料に関しては、焼結時間 5 分の試料と比べて半定量分析での Mg 含有量が多めに出ているが、EDS の定量精度が 1 at% 程度であることを考慮するとこれらの間での定量的な議論は困難である。一方、キャリア濃度に関しては、焼結時間を 5 分から 1 分、0.1 分と短縮していくことによって、 $8.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  から  $9.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $11 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  と単調に増加しており、これは測定の誤差を考慮しても有意な差と言える。ここで、各焼結時間でのキャリア濃度の差に注目すると、焼結時間 0.1 分と 1 分の差 ( $1.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) は焼結時間 1 分と 5 分の差 ( $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) よりも大きくなっていることがわかる。これは、Mg 揮発に伴ってその揮発速度が低下していくことを示しており、焼結時間 0.1 分のような高温保持を極力避けることが高キャリア濃度の実現には重要であると言える。

上記のキャリア濃度の値から見積もった  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の Mg 欠損相当量  $\delta$  を見ると、焼結時間を 5 分から 0.1 分に短縮することで  $\delta$  の値が約 0.01 程度減少 (Mg 含有量は増加) しており、この値は短時間焼結による Mg 揮発抑制によって Mg 含有量が制御できていることを定量的に示すものである。

表 2.1 ミリング処理を併用した短時間焼結 (各焼結時間 : 0.1-5 分) によって作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}$  の半定量分析結果とキャリア濃度および Mg 欠損相当量

Sintering time (min)	EDS composition			Carrier concentration	Equivalent $\delta$
	Mg (at%)	Si (at%)	Sb (at%)	$n (\times 10^{20} \text{ cm}^{-3})$	in $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}$
0.1	64.6	31.5	4.0	11	0.014
1	64.5	31.4	4.1	9.3	0.020
5	63.8	32.1	4.0	8.1	0.024



### 2.4.3 既報との比較

本小節においては、ミリング処理を併用した短時間焼結を用いて作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  を既報[1-5]のものと比較し、Mg-rich 組成実現の観点から本手法が既存の作製プロセスに対してどの程度有効性を持つのかを評価した結果について述べる。

図 2.4 にミリング処理を併用した短時間焼結によって作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の格子定数の Sb 添加量依存性を示す。図 2.4 より Sb 添加量に対して格子定数は線形で増加しており、その値も文献[1,2]とよく対応している。よって、今回試料を作製した  $0 \leq x \leq 0.60$  の全範囲において、添加した Sb はすべて Si サイトを置換していると言える。

図 2.5 に EDS による Mg 含有量の半定量分析結果を、文献[1,2]における EPMA の半定量結果とともに示す。本手法で作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の Mg 含有量は Sb 添加量の増加に伴ってほぼ線形で減少する傾向が見られ、これは Sb ドーピングに伴う Mg 空孔の形成に対応していると考えられる。なお、半定量分析であることから Mg 含有量の絶対値に関しては文献と一致していないが、Sb 添加量増加に伴う Mg 含有量減少の傾向は各文献でも確認されている。

図 2.6 (a)にキャリア濃度の測定結果を、図 2.6 (b)に  $0 \leq x \leq 0.10$  の範囲を拡大したものを文献値[1,3-5]とともにそれぞれ示す。Sb 添加量が比較的小さい  $x \leq 0.03$  の範囲において、本手法で作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のキャリア濃度は  $\delta = 0$  を仮定して計算した場合と良い対応を示した (図 2.6 (b))。なお、キャリア濃度が  $\delta = 0$  の場合よりも若干高い点に関しては、格子間 Mg によるキャリアへの寄与が考えられる。また、この領域においては、焼結時間を 5 分から 1 分に短くしてもキャリア濃度には顕著な増加は見られなかった。一方、 $x \geq 0.05$  の領域においては、キャリア濃度の値は  $\delta = 0$  の場合よりも低くなり、これは短時間焼結においても Mg 空孔が形成されていることを示している。キャリア濃度の測定値と  $\delta = 0$  の値との差は、 $x$  増大に伴って大きくなっており、これは Sb 添加量増大に伴って Mg 含有量が低下する図 2.5 の傾向と対応している。なお、 $x \geq 0.10$  の領域においてはキャリア濃度が  $x$  増加に伴って単調減少を見せたが、この原因に関する考察は第 4 章にて後述する。

本手法で作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のキャリア濃度の値に関しては、既報のもの比べて全領域で数倍程度の高い値を示した。キャリア濃度の最大値は  $x = 0.10$ 、焼結時間 0.1 分の試料の  $1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  であり、この値は同一 Sb 添加量において報告されている値 ( $1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [3]) よりも 1 桁大きい。このことから、ミリング処理を併用した短時間焼結は従来の作製プロセスでは達成困難であった  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  における Mg-rich 組成を実現できる手法であると結論できる。なお、焼結の短時間化によるキャリア濃度向上の効果は、 $0.05 \leq x \leq 0.20$  の範囲で顕著になっており、特に高いキャリア濃度で有効であることが示唆される。これは、高フェルミ準位 (高キャリア濃度) において Mg 空孔形成エネルギーが低下し[6,7]、Mg 揮発速度が向上することに起因すると考えられる。

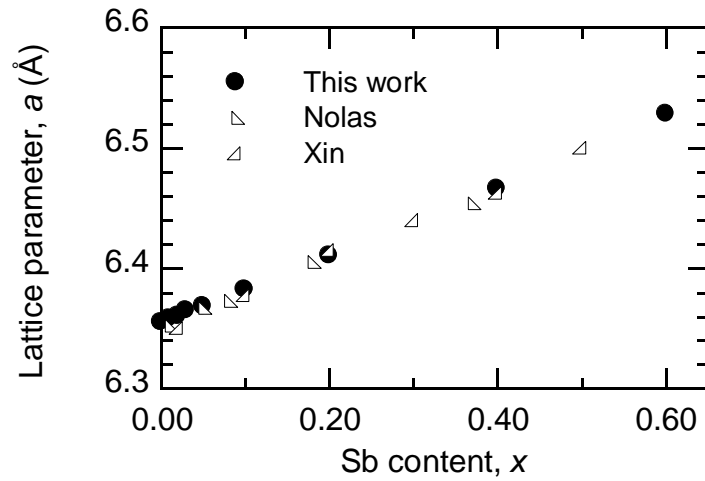


図 2.4 ミリング処理を併用した短時間焼結（各焼結時間：5 分間）によって作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の格子定数と文献値[1,2]

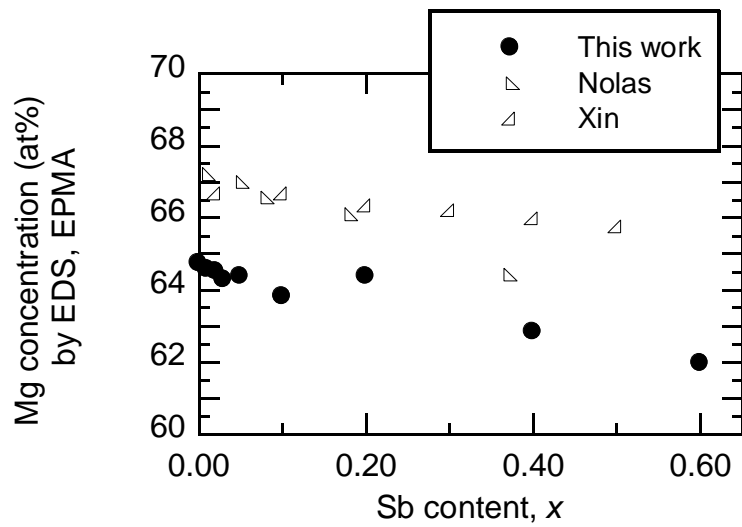


図 2.5 ミリング処理を併用した短時間焼結（焼結時間 5 分）によって作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  における Mg 含有量の半定量分析結果と文献値[1,2]

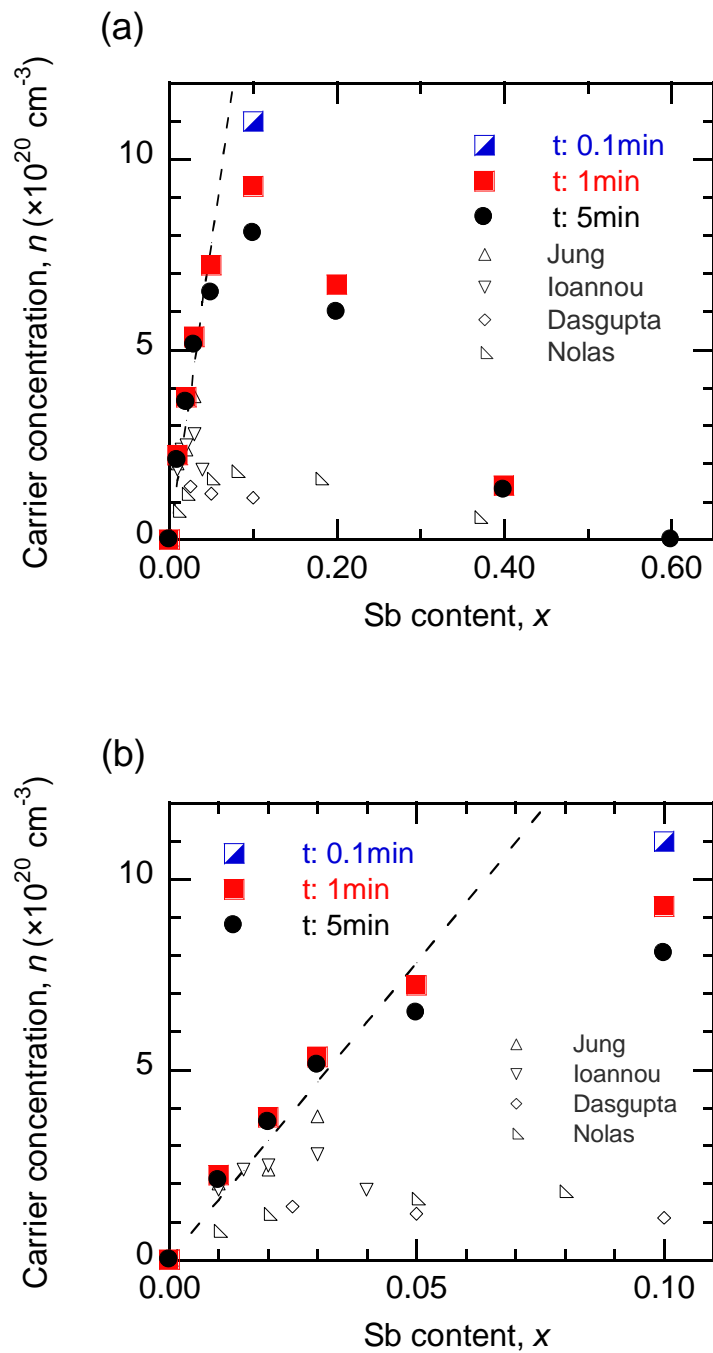


図 2.6 ミリング処理を併用した短時間焼結（各焼結時間：0.1-5 分）によって作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のキャリア濃度と文献値[1,3-5]（図中の破線は  $\delta = 0$  に相当）  
 (a) 全測定範囲( $0 \leq x \leq 0.60$ ) (b)  $0 \leq x \leq 0.10$  の範囲を拡大したもの

#### 2.4.4 高キャリア濃度を有する試料の熱的安定性評価

本小節においては高キャリア濃度を有する  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}$  の熱的安定性の評価について述べる。ミリング処理を併用した短時間焼結によって作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  は Mg-rich 組成に由来する高キャリア濃度を有しており、金属 Mg と同程度の高い Mg 平衡蒸気圧を示すと考えられる。よって、Mg 揮発の影響を考え、開放系と半閉鎖系での加熱を行って両者を比較した。

図 2.7 に開放系及び半閉鎖系において 773 K で加熱を行った後の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}$  の写真を、図 2.8 に各加熱におけるキャリア濃度の経時変化をそれぞれ示す。開放系においては、試料の直上に試料から離して配置した銅板に MgO が付着していた (図 2.7 (a))。これは、加熱に伴って Mg 揮発が発生したことを示しており、それに伴う Mg 空孔形成に起因してキャリア濃度も低下する傾向が見られた (図 2.8)。キャリア濃度の低下幅に関しては、最初の 50 時間は加熱時間に対してほぼ線形に低下 (50 時間で  $8.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  から  $3.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  に低下) し、その後の 50 時間加熱では低下が鈍化 (50 時間で  $3.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  から  $1.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  に低下) した。これは、Mg 揮発に伴って  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}$  の Mg 含有量が減少し、Mg 平衡蒸気圧が低下したことに起因すると考えられる。

開放系での加熱に対して、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}$  をカーボンシートで包んだ半閉鎖系 (図 2.7 (b)) においては 100 時間の加熱後でもキャリア濃度の低下が見られなかった。加熱後においてカーボンシートの外側から MgO は検出されなかったため、試料から揮発した Mg はカーボンシート内にとどまっていたと考えられる。よって、キャリア濃度に低下が見られなかった理由として、カーボンシート内で  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}$  と気相の Mg との間で固気平衡が実現し、Mg の揮発が停止したことが考えられる。これは、ミリング処理を併用した短時間焼結によって作製した高キャリア濃度を有する  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  が、高い Mg 分圧下では安定に存在できることを示している。熱電材料としての実際の使用を考慮すると、他の論文で見られるような表面に緻密なコーティングを施すこと [8-11] で、Mg 揮発防止を実施すれば、高キャリア濃度状態は保持可能であると考えられる。

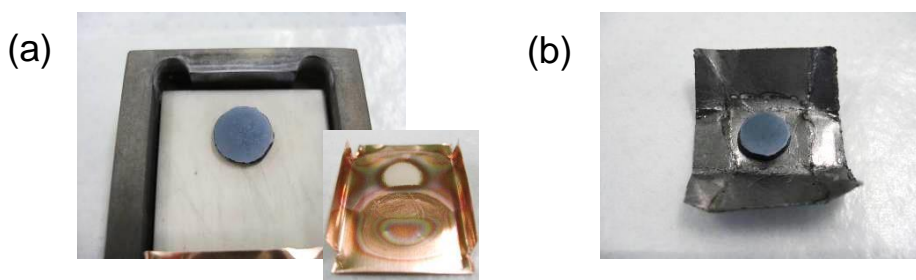


図 2.7 (a)開放系および(b)半閉鎖系において  
773 K で加熱を行った後の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}$  の写真

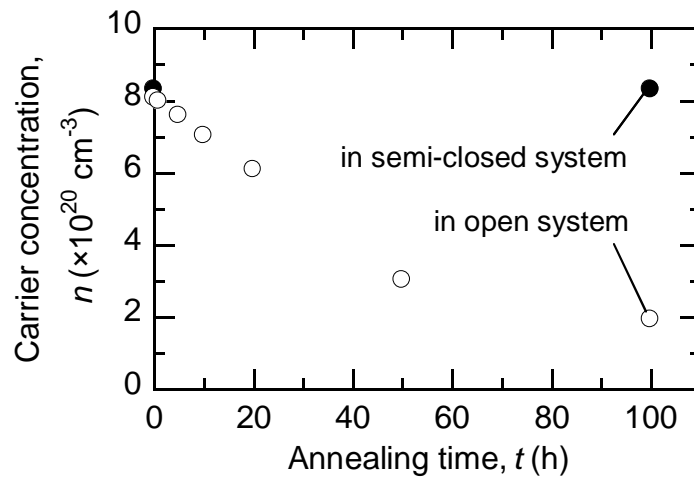


図 2.8 開放系及び半閉鎖系において 773 K で加熱を行った  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_{0.10}$  のキャリア濃度の経時変化

## 2.5 結言

本章においては、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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」を提案し、その有効性を実証した。本手法のポイントとしては、短時間で焼結を完了させることで Mg の揮発を抑制すること、短時間焼結に伴う固相拡散低下をミリング処理による粒径微細化と均質化促進で補うことの 2 点であり、それぞれの効果を確認した。本手法によって作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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、 $x = 0.10$  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た。これらの結果より、ミリング処理を併用した短時間焼結は従来の作製プロセスでは達成困難であった  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  における Mg-rich 組成を実現できる有効な Mg 含有量制御法であると結論した。また、本手法で作製した高キャリア濃度を有する  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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。

## 参考文献

- [1] G.S. Nolas, D. Wang, and M. Beekman, *Phys. Rev. B* **76** (2007) 235204.
- [2] J. Xin, H. Wu, X. Liu, T. Zhu, G. Yu, and X. Zhao, *Nano Energy* **34** (2017) 428–436.
- [3] T. Dasgupta, C. Stiewe, R. Hassdorf, A.J. Zhou, L. Boettcher, and E. Mueller, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 235207.
- [4] M. Ioannou, G. Polymeris, E. Hatzikraniotis, A.U. Khan, K.M. Paraskevopoulos, and T. Kyratsi, *J. Electron. Mater.* **42** (2013) 1827–1834.
- [5] J.Y. Jung and I.H. Kim, *Electron. Mater. Lett.* **6** (2010) 187-191.
- [6] X. Liu, L. Xi, W. Qiu, J. Yang, T. Zhu, X. Zhao, and W. Zhang, *Adv. Electron. Mater.* **2** (2016) 1500284.
- [7] A. Kato, T. Yagi, and N Fukusako, *J. Phys. Condens. Mater.* **21** (2009) 205801.
- [8] D.R. Brown, T. Day, T. Caillat, and G. J. Snyder, *J. Electron. Mater.* **42** (2013) 2014–2019.
- [9] K. Yin, Q. Zhang, Y. Zheng, X. Su, X. Tang, and C. Uher, *J. Mater. Chem. C* **3** (2015) 10381–10387.
- [10] G. Skomedal, N.R. Kristiansen, M. Engvoll, and H. Middleton, *J. Electron. Mater.* **43** (2014) 1946–1951.
- [11] S. H. Park, Y. Kim, and C. Y. Yoo, *Ceram. Int.* **42** (2016) 10279–10288.

## 第3章

# Mg 分圧制御加熱による $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の Mg 含有量制御

### 3.1 諸言

第2章においてはミリング処理を併用した短時間焼結によって  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  において Mg-rich 組成に由来する高キャリア濃度の実現に成功した。これは、均質化と粒径微細化が十分進行した条件の下で、焼結時間を制御因子として  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の Mg 含有量を速度論的に制御したことに相当する。この速度論的な制御は Mg-rich 組成の実現には効果的であるが、Mg 揮発の抑制を利用するために可逆的な Mg 含有量制御が不可能であり、Mg の揮発速度が焼結時のダイスのクリアランス等にも依存するために制御の精密性にも課題があると言える。

本章では精密かつ可逆的な Mg 含有量制御を実現するための手法として「Mg 分圧制御加熱」(図 3.1) を提案・検証する。これは、Mg 分圧を制御した雰囲気下で  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  焼結体を加熱し、気相の Mg 分圧を制御因子として  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の Mg 含有量およびキャリア濃度を平衡論的に制御するものである。実験においては、3 水準の Mg 分圧下で  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  を加熱した際の Mg 含有量の変化を調べ、加熱時の Mg 分圧との対応を評価することで、本手法の有効性を検証する。

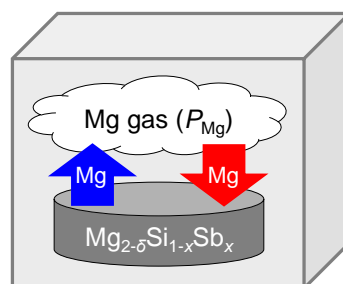


図 3.1 Mg 分圧制御加熱の概略図

### 3.2 Mg 分圧制御加熱の提案

一般的に、Mg の平衡蒸気圧は高いことから、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の加熱時において試料周辺の気相には無視できない量の Mg が存在している。これは 2.4.4 小節において、開放系で加熱を行った後の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}$  の周辺から Mg 揮発に起因する MgO が観測されたことから容易に推察できる (図 2.7 (a)参照)。また、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  が持つ Mg の平衡蒸気圧は  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の Mg 含有量と 1 対 1 で対応し、Mg 含有量が少ない  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の Mg 平衡蒸気圧は低くなると考えられる。ここで、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  が持つ Mg 平衡蒸気圧よりも高い Mg 分圧下で試料を加熱した場合、気相から試料へ Mg が移動することが期待される。また、気相中の Mg 分圧を一定に保持した状態で十分長い時間加熱を行えば、試料の Mg 含有量およびキャリア濃度は Mg 分圧に対応した値に収束すると考えられる。本研究ではこの気相の Mg 分圧を制御因子とした Mg 含有量制御法を「Mg 分圧制御加熱」と命名し、その実行プロセスを検討した。

Mg 分圧制御加熱の実行のためには加熱時の Mg 分圧を特定の値に保つことが必須であるが、これは二元系における凝縮相の二相共存状態の下で構成元素の化学ポテンシャルが一意に決まることを利用することで実現できる。ギブズの相律より、系の自由度  $F$  は、成分の数  $C$ 、相の数  $P$  を用いて(3.1)式で表記される。

$$F = C - P + 2 \quad (3.1)$$

固体や液体の凝縮相を考慮する場合は圧力一定 (一般的には大気圧) を仮定するため自由度は 1 つ減少する。この場合、二元系 ( $C = 2$ ) において二相共存 ( $P = 2$ ) を仮定すると自由度は  $F = 1$  となり、温度を設定すれば構成元素の化学ポテンシャル (平衡蒸気圧) は一意に決まる。すなわち、Mg 分圧調整用の二相共存材料を用意して一定温度にて閉鎖系 (系内は大気圧の不活性ガスで充填することを想定) で加熱を行えば、閉鎖系内の Mg 分圧はある特定の値に固定される。この際、外的な要因によって系内の Mg 分圧に変動があっても、二相共存状態が維持される限りは系内の分圧は一定に保たれる。よって、Mg 分圧調整用の二相共存材料と  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  を同一の閉鎖系に設置して加熱を行うことで、Mg 分圧を一定に保った条件で  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の加熱が実行できると考えられる。加熱時の Mg 分圧の見積もりと Mg 分圧調整用の二相共存材料の選定は熱力学計算を用いて行い、その詳細を 3.2.1 小節以降に示す。



### 3.2.1 Mg-Si 二元系における Mg 平衡蒸気圧の計算

3.2 節で述べたように、二元系において凝縮相の二相共存状態を考えた場合、温度を決定すると構成元素の化学ポテンシャルは一意に決まる。この場合、対象とする系の各相の自由エネルギーが既知であれば、気相成分のフガシティーを計算することで平衡蒸気圧を求めることができる。本小節では Mg-Si 二元系における二相共存領域での Mg 平衡蒸気圧計算を示す。

#### ・ Mg 活量の計算

ある系における Mg の活量  $a_{\text{Mg}}$  は(3.2)式で求められる。

$$a_{\text{Mg}} = \exp\left(\frac{\mu_{\text{Mg}} - \mu_{\text{Mg(s)}}}{RT}\right) \quad (3.2)$$

ここで、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度であり、 $\mu_{\text{Mg(s)}}$  と  $\mu_{\text{Mg}}$  はそれぞれ Mg 単体および計算対象とする系における Mg の化学ポテンシャルである。前者の値に関しては、熱力学データベース COST507 [1]に記載されている値を使用した。後者の値は、対象とする系に依存して変化するが、二元系の二相共存状態において温度を決定すれば、一意に決定することができる。例えば、 $\text{Mg}_2\text{Si-Mg}$  の二相共存状態を考えると、Mg の化学ポテンシャルは Mg 単体の値  $\mu_{\text{Mg(s)}}$  に等しくなり、 $a_{\text{Mg}}$  の値は 1 となる。一方、 $\text{Mg}_2\text{Si-Si}$  の二相共存状態を考えると、Si の化学ポテンシャルは Si 単体の値  $\mu_{\text{Si(s)}}$  に等しくなり、 $\mu_{\text{Mg}}$  の値は以下の(3.3)式に従って計算することができる。

$$G_{\text{Mg}_2\text{Si}} = 2\mu_{\text{Mg}} + \mu_{\text{Si}} = 2\mu_{\text{Mg}} + \mu_{\text{Si(s)}} \quad (3.3)$$

ここで、 $G_{\text{Mg}_2\text{Si}}$  は  $\text{Mg}_2\text{Si}$  のギブズ自由エネルギーであり、この値も COST507 データベースに記載されているため、 $\mu_{\text{Mg}}$  の値を求めることができる。

#### ・ Mg 活量とフガシティーの変換

Mg 単体における Mg のフガシティー  $f_{\text{Mg(s)}}$  は式(3.4)で求められる。

$$f_{\text{Mg(s)}} = p_0 \exp\left(\frac{\mu_{\text{Mg(s)}} - \mu_{\text{Mg(g)}}}{RT}\right) \quad (3.4)$$

式(3.3)において、 $p_0$ は標準状態の圧力 ( $1 \times 10^5$  Pa) に相当する。また、 $\mu_{\text{Mg(g)}}$ は Mg ガスの化学ポテンシャルであり、この値は FactPS データベース[2]に記載されている値を用いた。ここで、大気圧 ( $1 \times 10^5$  Pa)、773 K を仮定して  $f_{\text{Mg(s)}}$  を計算した場合、その値は  $1 \times 10^1$  Pa となる。

最後に、対象とする系における Mg のフガシティー  $f_{\text{Mg}}$  を考えると、これは(3.5)式に示す対象とする系における Mg 活量  $a_{\text{Mg}}$  と Mg 単体における Mg のフガシティー  $f_{\text{Mg(s)}}$  の積で書き表すことができ、Mg を含む化合物の熱力学データさえあればそれをもとに活量計算を行い、フガシティーに換算することで、任意の条件での平衡蒸気圧を求めることができる。例えば、773 K における  $\text{Mg}_2\text{Si-Si}$  共存時の Mg 活量は(3.2)式から求めると 0.01 となり、これを(3.5)式に代入することでこの系の Mg 平衡蒸気圧  $1 \times 10^1$  Pa を得ることができる。

$$f_{\text{Mg}} = p_0 \exp\left(\frac{\mu_{\text{Mg}} - \mu_{\text{Mg(g)}}}{RT}\right) = p_0 \exp\left(\frac{\mu_{\text{Mg}} - \mu_{\text{Mg(s)}} + \mu_{\text{Mg(s)}} - \mu_{\text{Mg(g)}}}{RT}\right)$$

$$= f_{\text{Mg(s)}} \times a_{\text{Mg}} \quad (3.5)$$

以上の計算より、Mg-Si 二元系においては温度を 773 K と仮定すると、Mg-Mg<sub>2</sub>Si 二相共存下では  $1 \times 10^1$  Pa、Mg<sub>2</sub>Si-Si 二相共存下では  $1 \times 10^1$  Pa の Mg 平衡蒸気圧が得られることがわかった。両者は Mg<sub>2</sub>Si における 773 K での Mg-rich 極限と Mg-poor 極限での分圧に相当しており、図 3.2 に示すように、それぞれ Mg 単体、Si 単体を同封材料として使用すれば実現可能である。なお、Mg 単体の場合は 3.2 節で述べた二相共存ではなく、圧力一定で単成分 ( $C=1$ ) かつ単相 ( $P=1$ ) で  $F=1$  になることを利用しているが、この分圧は Mg-Mg<sub>2</sub>Si の平衡値とも見なせるため、二相共存の枠組みでも説明が可能である。Si 同封に関しては、加熱直後は単相であるものの、Si 単体への Mg の固溶量がほぼゼロであるため Mg と反応して Mg<sub>2</sub>Si を形成し、Mg<sub>2</sub>Si-Si の二相共存が実現できる。

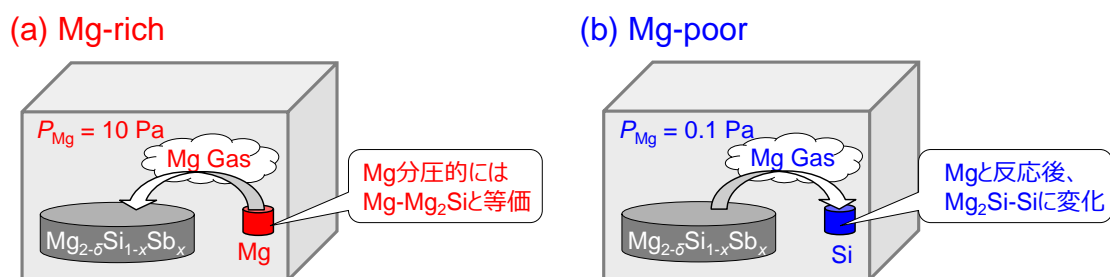


図 3.2 Mg または Si と  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  を同封して加熱を行った場合の Mg の移動  
 (a) Mg を使用した場合 (Mg-rich 条件) (b) Si を同封した場合 (Mg-poor 条件)

### 3.2.2 Mg-X 二元系における Mg 平衡蒸気圧の計算

3.2.1 小節で示したように、Mg-Si 二元系において温度を 773 K に定めると、Mg<sub>2</sub>Si-Si 二相共存における Mg の活量は 0.01 (Mg 分圧で  $1 \times 10^1$  Pa に相当)、Mg<sub>2</sub>Si-Mg 二相共存における Mg の活量は 1 (Mg 分圧で  $1 \times 10^1$  Pa に相当) となる。両者はそれぞれ Mg<sub>2</sub>Si の Mg-rich/poor 極限に対応しているため、Mg 分圧が Mg 含有量制御の制御因子として機能するかを実証するためには両者の中間の活量を持つ系を探索し、Mg 分圧の 3 つ目の水準として使用する必要があると考えた。

このため、773 K において  $0.01 < a_{\text{Mg}} < 1$  を満たす二相共存状態の探索を目的とし、前述の COST507 データベースに収録されている Mg-X 二元系の Mg 活量計算を行った。Mg-X の二元系のデータが収録されている元素 X は Al, Ce, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Si, Y, Zn, Zr の 12 種類であり、その中で  $0.01 < a_{\text{Mg}} < 1$  を満たした二相共存状態の一覧を表 3.1 に、対応する二元系状態図を図 3.3 にそれぞれ示す。表 3.1 に示すもののうち、Al-Mg 系では液相が発生するため、Mg<sub>2- $\delta$</sub> Si<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> と液相の接触によって両者の間で反応が進行する点が懸念される。また、Li に関しては蒸気圧が高いため、Mg だけでなく Li の揮発も無視できなくなるため、これらの 2 点は候補から除外した。

次に、図 3.3(b),(f)を見ると、Mg-Ce 二元系、Mg-Y 二元系においては、多数の化合物が安定相として存在していることがわかる。この場合、合成条件によっては複数の化合物相が形成されてしまい、目的とする CeMg-CeMg<sub>3</sub> や Mg<sub>2</sub>Y-MgY の二相共存状態が得られにくくなるのが懸念されるため、今回は候補から除外した。これらに対して、図 3.3(c),(e)に示す Mg-Cu および Mg-Ni の二元系状態図においては、化合物はそれぞれ 2 種類しか存在しておらず、目的とする Mg<sub>2</sub>Cu-MgCu<sub>2</sub> や Mg<sub>2</sub>Ni-MgNi<sub>2</sub> の二相共存状態を実現するのは比較的簡単であると考えられる。ここで、両者における Mg 活量を比較すると、後者の方が 0.1 に近く、Mg<sub>2</sub>Si-Mg (Mg 活量 1) と Mg<sub>2</sub>Si-Si (活量 0.01) のちょうど中間のオーダーの Mg 分圧が実現できることが期待される。

表 3.1 Mg-X 二元系の二相平衡状態における Mg と元素 X の活量 (温度: 773 K)

X	Equilibrium	$a_{\text{Mg}}$	$a_X$
Al	Liquid-Al	0.23	0.90
Ce	Mg <sub>3</sub> Ce-MgCe	0.11	0.12
Cu	Mg <sub>2</sub> Cu-MgCu <sub>2</sub>	0.37	0.11
Li	Mg-Li	0.81	0.09
Ni	Mg <sub>2</sub> Ni-MgNi <sub>2</sub>	0.23	0.04
Y	Mg <sub>2</sub> Y-MgY	0.29	0.06

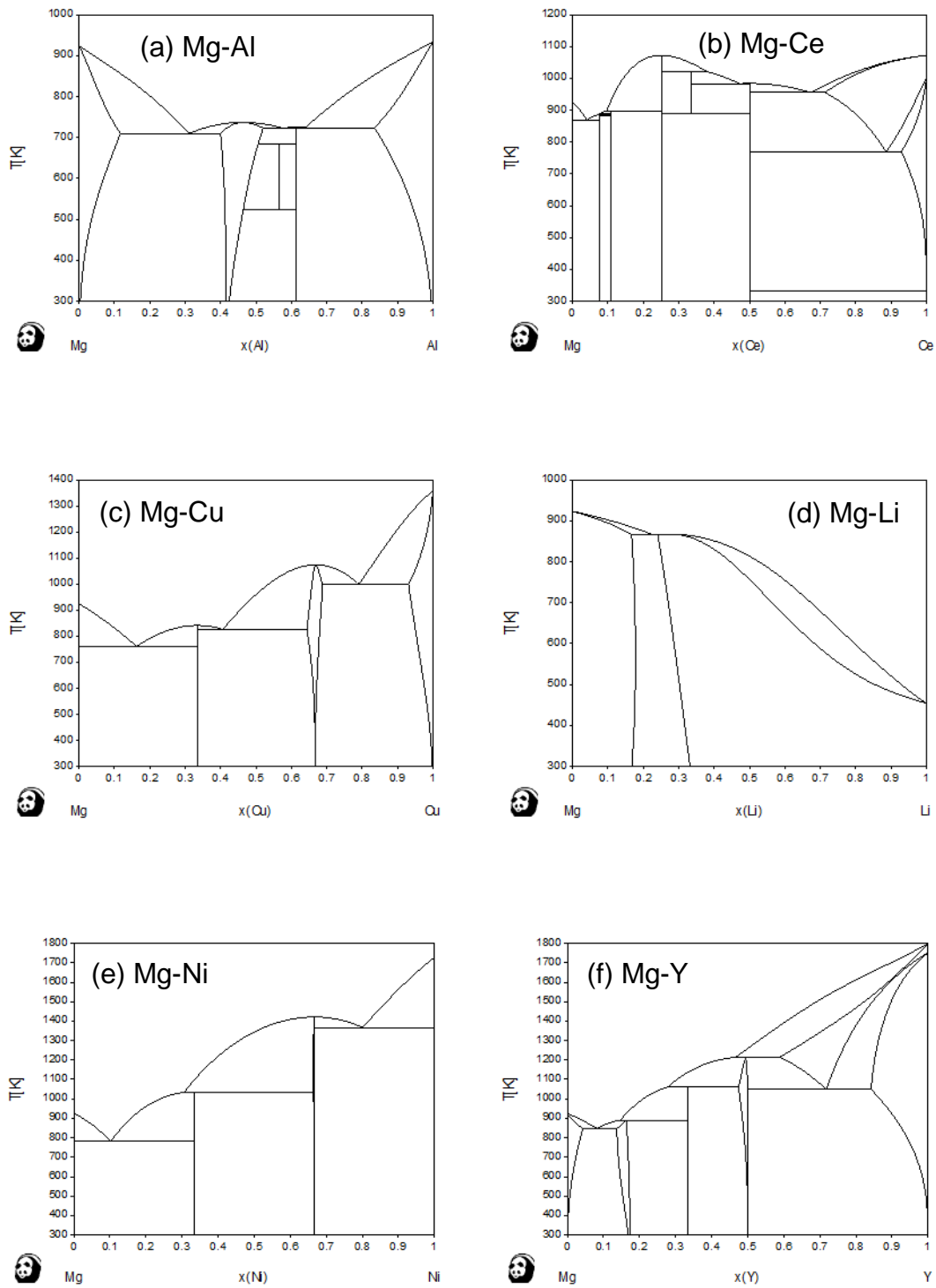


図 3.3 Mg-X 二元系状態図 (COST507[1]の熱力学データ使用)  
 (a) Mg-Al (b) Mg-Ce (c) Mg-Cu (d) Mg-Li (e) Mg-Ni (f) Mg-Y

以上の検討により、本研究においては、 $\text{Mg}_2\text{Si-Mg}$  と  $\text{Mg}_2\text{Si-Si}$  の中間の分圧を実現するための材料として  $\text{Mg}_2\text{Ni-MgNi}_2$  二相共存材料を選定した。図 3.4 に  $\text{Mg}_2\text{Ni-MgNi}_2$  二相共存材料と  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  を同封して加熱した際に想定される閉鎖系内の  $\text{Mg}$  の移動を示す。図 3.3 に示した  $\text{Mg-rich/poor}$  条件においては  $\text{Mg}$  の実効的な移動は一方通行であったが、両者の中間となる  $\text{Mg}$  分圧においては  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の  $\text{Mg}$  含有量に依存した  $\text{Mg}$  の移動が期待できる。すなわち、 $\text{Mg-poor}$  組成を持つ  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  に対しては  $\text{Mg}$  を供給し、 $\text{Mg-rich}$  組成を持つ  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  に対しては  $\text{Mg}$  を放出させる作用が期待できる。

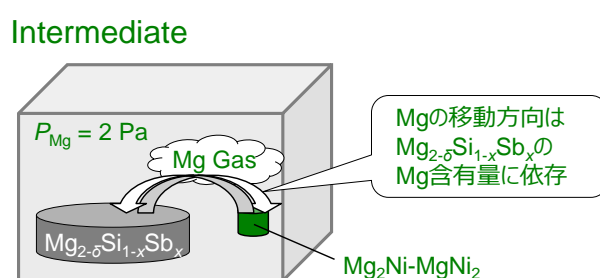


図 3.4  $\text{Mg}_2\text{Ni-MgNi}_2$  二相共存材料と  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  を同封して加熱を行った場合の  $\text{Mg}$  の移動（Intermediate 条件）

### 3.3 実験条件

$\text{Mg}$  分圧制御加熱には 2.3.1 小節に示した条件で作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  焼結体を用いた。また、 $\text{Mg}$  分圧制御加熱後の分析に関しても、2.3.2 小節に示したものと同一手法を用いて同条件にて行った。本節においては、 $\text{Mg}$  分圧制御加熱に関する実験条件のみ詳細に記載する。

実験においては、 $\text{Mg}$  分圧制御加熱に用いる閉鎖系として、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  焼結体と分圧調整用の材料をカーボンシートで包んだ半閉鎖系を用いた。これは非常に簡便な手法ではあるが、2.4.4 小節で示したように、773 K での加熱において  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}$  の高キャリア濃度状態を保持できた実績を持つ。この実績により、773 K 程度の加熱温度であればカーボンシート外への  $\text{Mg}$  の漏れはほとんど無視できる程度であり、閉鎖系として十分機能すると判断した。以下、具体的な分圧制御加熱の実験手順を示す。

・ Mg 分圧制御加熱の実験手順

Mg 分調整御用の材料に関しては、Mg チャンク（純度 4N、フルウチ化学製）、Si 粉末（純度 5N、高純度化学研究所製）、 $Mg_2Ni-MgNi_2$  混合チャンクを用いた（表 3.2）。 $Mg_2Ni-MgNi_2$  混合チャンクに関しては、Mg（チャンク、純度 4N、フルウチ化学製）と Ni（粉末、純度 4N、高純度化学研究所製）を Ar フロー中において 1073 K で 3 時間加熱することで合成し、XRD を用いて目的とする二相以外のピークが検出されないことを確認した。

これらの Mg 分圧調整用の材料を  $Mg_{2-y}Si_{1-x}Sb_x$  焼結体とともにカーボンシートで包み、半閉鎖系内に両者を同封した（図 3.5 (a)）。これを管状炉に入れ、真空引きと Ar 置換を各 3 回実施した後、流量 40 ml/min の Ar フローのもとで 773 K での加熱処理を行った。なお、Mg-rich 条件での加熱では系内の Mg 分圧が高いため、カーボンシートの隙間から漏れる Mg ガスの量は多くなると考えられるが、損失分の Mg ガスは単体の Mg から直ちに供給され、系内の Mg 分圧は想定値である  $1 \times 10^1$  Pa とほぼ同等の値に保たれると考えられる。（図 3.5 (b)）。加熱時の酸素分圧に関しては、100 時間の加熱後においても同封した Mg から金属光沢が見られたため、十分に低いと判断した（図 3.5 (c)）。

表 3.2 Mg 分圧制御加熱における同封材料と 773 K での Mg 分圧( $P_{Mg}$ )

Name	Enclosed material	Equilibrium	$P_{Mg}$ (Pa)
Mg-rich	Mg	Mg- $Mg_2Si$	$1 \times 10^1$
Intermediate	$Mg_2Ni-MgNi_2$	$Mg_2Ni-MgNi_2$	$2 \times 10^0$
Mg-poor	Si	$Mg_2Si-Si$	$1 \times 10^{-1}$

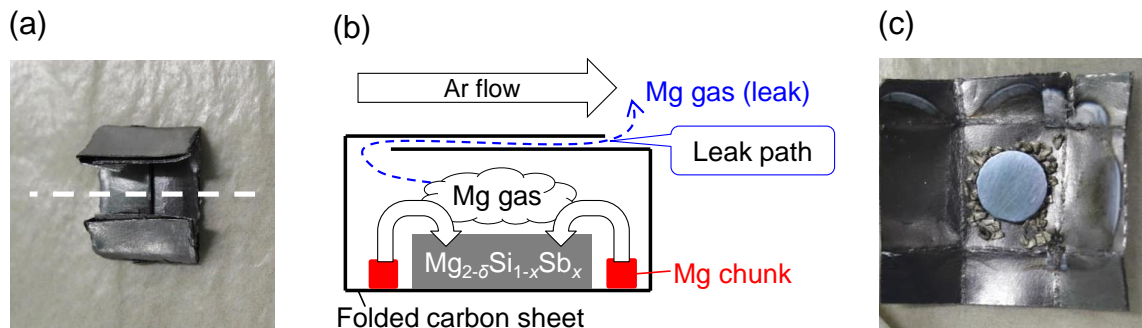


図 3.5 Mg 分圧制御加熱における試料配置

- (a)  $Mg_{2-y}Si_{1-x}Sb_x$  と Mg をカーボンシートで包んだもの（加熱前の状態）  
 (b) 加熱時における(a)の破線断面の概略図（カーボンシート内部が半閉鎖系に相当）  
 (c) 100 時間加熱後のカーボンシート内部の様子

### 3.4 Mg 分圧制御加熱の検証

#### 3.4.1 Mg 分圧制御加熱による粒子サイズ・格子定数への影響

本小節においては、Mg 分圧制御加熱が  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の粒子サイズや格子定数に与える影響を評価した結果について述べる。図 3.6 に SPS、Mg-poor 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ ) で 200 時間加熱、Mg-rich 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^1 \text{ Pa}$ ) で 200 時間の追加加熱を行った  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$  の各プロセス後における破断面の SEM 像を示す。図 3.6 より、各プロセス後の SEM 像の間には明確な差は確認できず、Mg 分圧制御加熱に伴う粒子サイズや粒界構造の変化は確認できなかった。これは、773 K が粒成長の促進には不十分な温度であることを示している。

図 3.7 に Mg-rich/poor 条件で加熱後の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}$  の XRD パターンを示す。両条件とも、Mg 単体や Si 単体に起因するピークは観測されておらず、加熱後の試料における両成分の活量は 1 以下であると考えられる。Mg-rich 条件に関しては、半閉鎖系から微小な漏れの影響で加熱時の Mg 分圧は Mg 単体の持つ平衡蒸気圧と厳密には一致しないと考えられ、Mg 析出が発生しない結果は妥当であると言える。Mg-poor 条件においては、系内が完全な平衡状態に達した場合は試料からも Si が析出すると考えられるが、速度論的な制約によって平衡状態までは到達していないと考えられる。

次に、Mg-rich/poor 条件で加熱後の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の格子定数を図 3.8 に示す。どの Sb 添加試料においても Mg-rich/poor の間は  $0.001 \text{ \AA}$  以下であり、有意な差は見られなかった。格子間 Mg および Mg 空孔は格子定数をそれぞれ増加、減少させるとの報告があるが[3]、今回は両者の存在量の変化が小さいために有意な差として観測されなかったと考えられる。表 3.3 に示す EDS による半定量分析でも Mg-rich/poor 間での Mg 含有量変化の定量的な議論は困難であったため、分圧制御加熱に伴う Mg 含有量の変化はキャリア濃度を用いて(1.9)式に基づいて行うこととした。

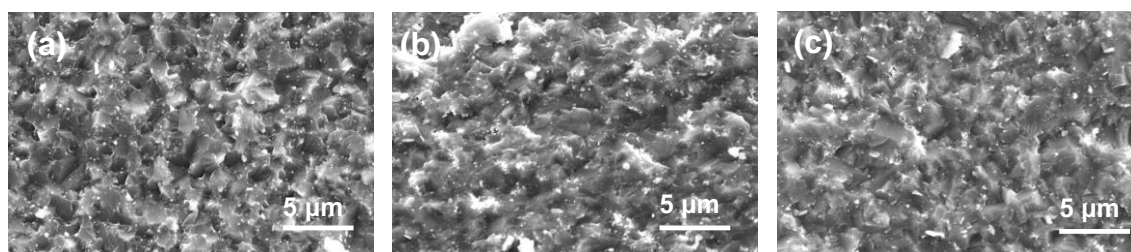


図 3.6  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$  の破断面の SEM 像

(a) SPS 後 (b) Mg-poor 条件で 200 時間加熱後 (c) Mg-rich 条件で 200 時間追加加熱後

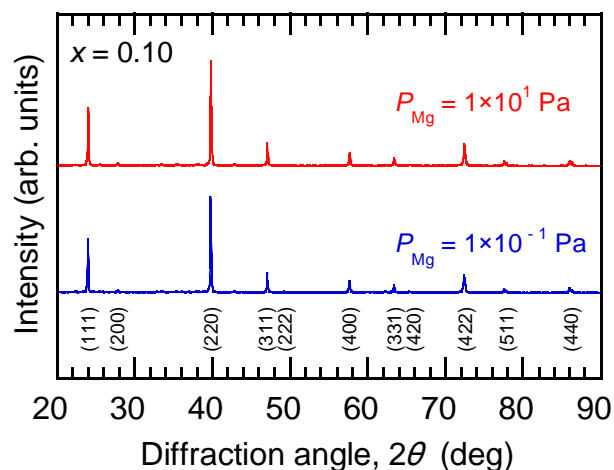


図 3.7 各 Mg 分圧下において 773 K で加熱した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}$  の XRD パターン (各条件での加熱時間は 200 時間以上)

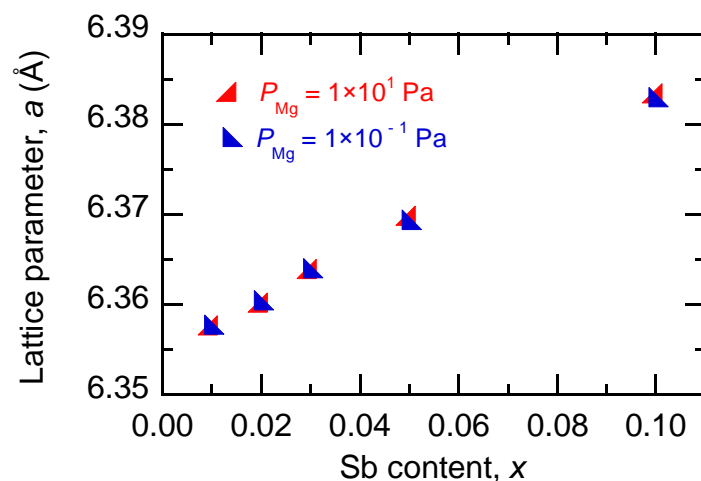


図 3.8 各 Mg 分圧下において 773 K で加熱した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の格子定数 (各条件での加熱時間は 200 時間以上)

表 3.3 各 Mg 分圧下において 773 K で 200 時間以上加熱した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}$  の EDS での半定量分析結果

$P_{\text{Mg}}$ (Pa)	Mg (at%)	Si (at%)	Sb (at%)
$1 \times 10^1$	64.3	32.0	3.7
$1 \times 10^{-1}$	63.6	32.8	3.6



### 3.4.2 Mg-poor 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ ) での加熱

図 3.9 に Mg-poor 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ ) にて 773 K で加熱を行った  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$  のキャリア濃度及び Mg 欠損相当量の経時変化を示す。焼結時間 1 分と 5 分で作製した初期のキャリア濃度が異なる 2 つの試料 (A, B) を加熱したところ、両者のキャリア濃度は加熱時間の増大に伴って低下する傾向を示した。ここで、図 3.9 挿入図に示す試料 A と同封した Si 粉末の加熱後における XRD パターンを見ると、初めの 100 時間加熱後においては、 $\text{Mg}_2\text{Si}$  のピークが観測されていることがわかる。これは、Mg-poor 条件での加熱において、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$  から揮発した Mg が Si 粉末と反応したことに起因するものであり、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$  のキャリア濃度低下が Mg 揮発によるものであることを裏付けるものである。加熱時間 100-200 時間において、同封する Si 粉末を交換して加熱を行ったところ、加熱後の粉末からは  $\text{Mg}_2\text{Si}$  ピークは検出されなかった。これは、試料から揮発する Mg の量が 0-100 時間の加熱時に比べて大幅に減ったことを示しており、試料 A のキャリア濃度低下幅が 100-200 時間の加熱時では小さくなることに対応している。この傾向は 2.4.4 小節で示した開放系での加熱と同様の傾向であり、Mg 揮発に伴う  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$  の Mg 平衡蒸気圧低下に起因すると考えられる。

さらに加熱を続けると、試料 A, B のキャリア濃度は約  $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $\delta = 0.001$  に相当) で飽和する傾向を見せた。初期のキャリア濃度 (Mg 含有量) によらず同一の値に収束することは、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$  の Mg 含有量が、加熱時の Mg 分圧 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ ) に対応する値に漸近していくことを示しており、Mg 分圧制御加熱の有効性を支持するものである。

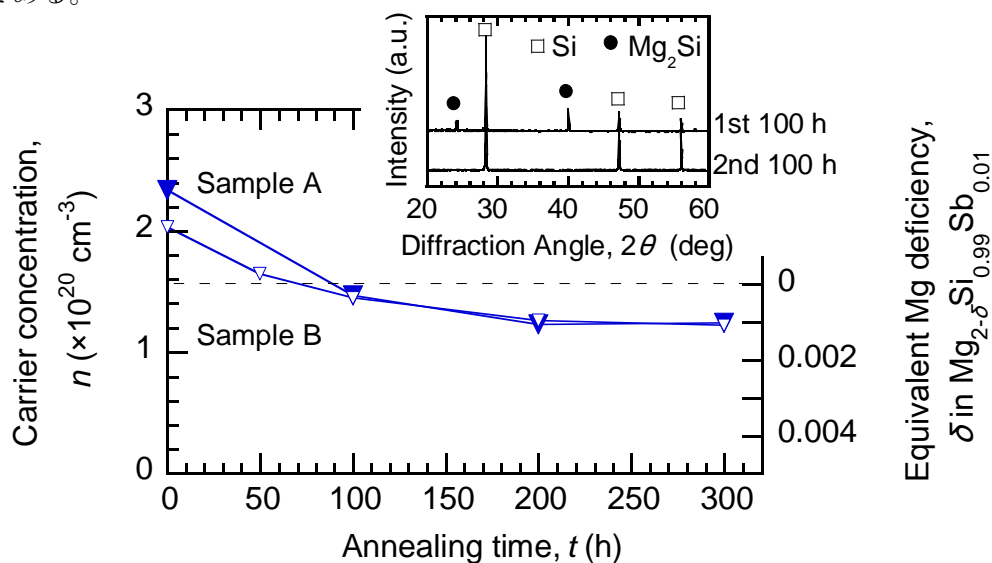


図 3.9 Mg-poor 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ ) にて 773 K で加熱を行った  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$  のキャリア濃度及び Mg 欠損相当量の経時変化 (破線は  $\delta = 0$  に相当) 挿入図は Sample A と同封した Si 粉末の各加熱後における XRD パターン

### 3.4.3 Mg-rich 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^1 \text{ Pa}$ ) での加熱

図 3.10 に Mg-rich 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^1 \text{ Pa}$ ) にて 773 K で加熱を行った  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$  のキャリア濃度及び Mg 欠損相当量の経時変化を示す。加熱には焼結後の試料と、焼結後に Mg-poor 条件で 200 時間の加熱を行ってキャリアの濃度を低下させた試料を用いた。前者の試料に関しては、2.4.4 小節で示した半閉鎖系での  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}$  の加熱と同様に、200 時間の加熱後においてもキャリア濃度値は  $2.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  のままで変化が見られなかった。

一方、あらかじめ Mg-poor 条件での加熱でキャリア濃度を低下させた  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$  に対して Mg-rich 条件で 100 時間加熱を行うと、キャリア濃度が  $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  から  $1.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  まで増加した。この変化は、Mg 欠損相当量で見ると  $\delta = 0.001$  から  $\delta = -0.001$  への変化に相当し、同封した Mg チャンクから揮発した Mg が気相経由で試料へと移動したことを示している。また、これを裏付けるデータとして、試料の重量が 0-100 時間の加熱前後で 0.8 mg 増加していたことが挙げられる。重量増加に関しては、100-200 時間の加熱前後では 0.1 mg 以下であり、この際にキャリア濃度の増加がほとんど見られないことから、試料の重量変化は Mg 含有量の変化を反映していると考えられる。キャリア濃度の飽和値 ( $1.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) は、先の焼結直後の試料の値である  $2.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  より小さい値となっており、両者の間に不一致が見られるが、この原因に関しては次の 3.4.4 小節での可逆性評価の結果を踏まえて考察する。

以上の実験結果から、Mg-rich 条件での加熱においては、Mg-poor 組成を持つ  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  に Mg を供給することが可能であると言える。これは、Mg 揮発の抑制では達成できない方向の Mg 含有量制御であり、Mg 分圧制御加熱の特長と言える。

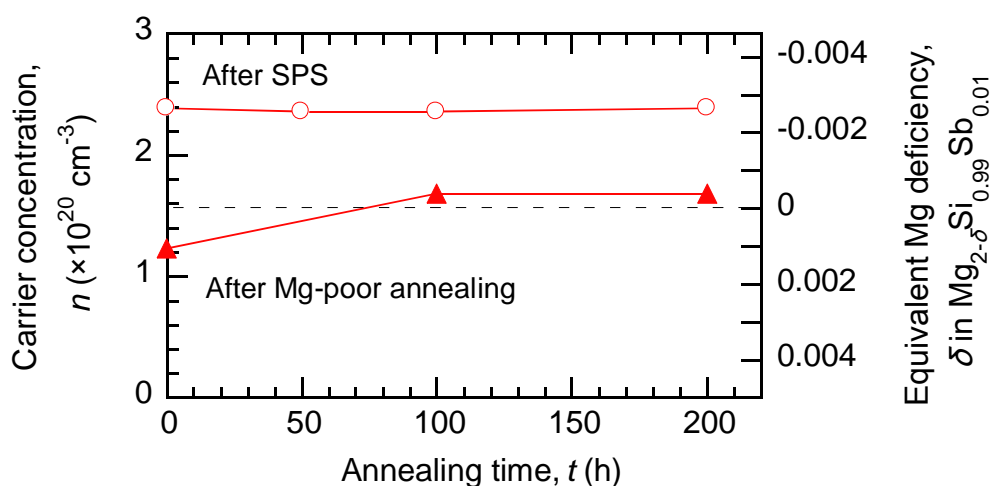


図 3.10 Mg-rich 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^1 \text{ Pa}$ ) にて 773 K で加熱を行った  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$  のキャリア濃度及び Mg 欠損相当量の経時変化 (破線は  $\delta = 0$  に相当)

### 3.4.4 分圧制御加熱における可逆性の確認

3.4.2 小節および 3.4.3 小節において、加熱時の Mg 分圧によって  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$  のキャリア濃度が増減する傾向を示した。本小節においては、これらの変化が可逆的なものであるかを検証する。図 3.11 に Mg-poor 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^{-1}$  Pa) および Mg-rich 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^1$  Pa) にて 773 K で加熱を行った  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$  のキャリア濃度及び Mg 欠損相当量の経時変化を示す。図 3.11 より、1 回目の Mg-poor 条件での加熱 (0-200 時間) では、キャリア濃度は焼結後の  $6.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  から  $1.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  まで低下した。その後、Mg-rich 条件で 100 時間の加熱を行うと、キャリア濃度は  $5.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  まで増加し、飽和する傾向を見せた。

この試料に対して、1 回目と同様に Mg-poor 条件、Mg-rich 条件の順で 2 回目の加熱を行ったところ、前者ではキャリア濃度が  $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  まで低下し、後者では  $5.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  まで増加する傾向が見られた。これらのキャリア濃度の値は 1 回目の各条件での加熱時に得られたものとほぼ同じ値であり、Mg 分圧制御加熱は可逆的な Mg 含有量制御ができる手法であると結論できる。また、3.4.3 小節に示した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$  と同様に、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$  においても、焼結直後のキャリア濃度 ( $6.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) は Mg-rich 条件で得られるキャリア濃度 ( $5.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) よりも高くなっている。これに関しては、後者の値が可逆変化によって再現可能な値であることから、773 K における  $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^1$  Pa に対応する Mg 含有量であると考えられる。焼結後の高いキャリア濃度に関しては、焼結後の冷却速度が 100 K/min と比較的速いため、高温での平衡を反映した値になっていると推察される。

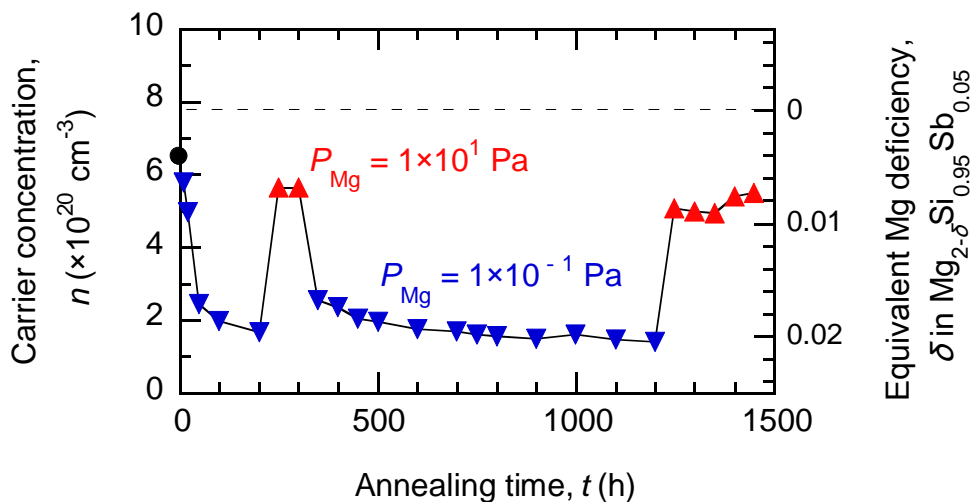


図 3.11 Mg-rich/Mg-poor 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^1$  Pa,  $1 \times 10^{-1}$  Pa) にて 773 K で加熱を行った  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$  のキャリア濃度及び Mg 欠損相当量の経時変化 (破線は  $\delta = 0$  に相当)

### 3.4.5 Intermediate 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 2 \times 10^0 \text{ Pa}$ ) での加熱

3.4.4 小節においては Mg 分圧制御加熱の可逆性を示した。本小節においては、もう一つの狙いである精密性、すなわち Mg 分圧の値によって Mg 含有量が制御可能であるかを検証する。図 3.12 に Intermediate 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 2 \times 10^0 \text{ Pa}$ ) にて 773 K で加熱を行った  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$  のキャリア濃度及び Mg 欠損相当量の経時変化を示す。あらかじめ Mg-poor 条件で加熱を行った試料 (キャリア濃度初期値:  $2.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) と Mg-rich 条件で加熱を行った試料 (キャリア濃度初期値:  $5.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) を用意し、Intermediate 条件にて加熱を行ったところ、両者はほぼ同一の値 ( $3.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) に収束した。このキャリア濃度の値は、3.4.4 小節で示した Mg-rich 条件と Mg-poor 条件での飽和値 ( $5.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  と  $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) の間に位置する値であり、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$  の Mg に関する組成幅の内部の組成が実現できていることに相当する。この Mg-rich と Mg-poor の中間の Mg 分圧によって中間のキャリア濃度 (Mg 含有量) が得られたことは、Mg 分圧が Mg 含有量の制御因子として機能することを示している。よって、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の Mg 含有量は加熱時の Mg 分圧を調整することで精密制御可能であると結論できる。

なお、Mg 分圧制御加熱による Mg 含有量制御は  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の各 Sb 添加量においても実現できており (付録 A)、これらによって得られた Mg 含有量の  $P_{\text{Mg}}$  および  $x$  依存性に関しては次の第 4 章にて詳細を述べる。

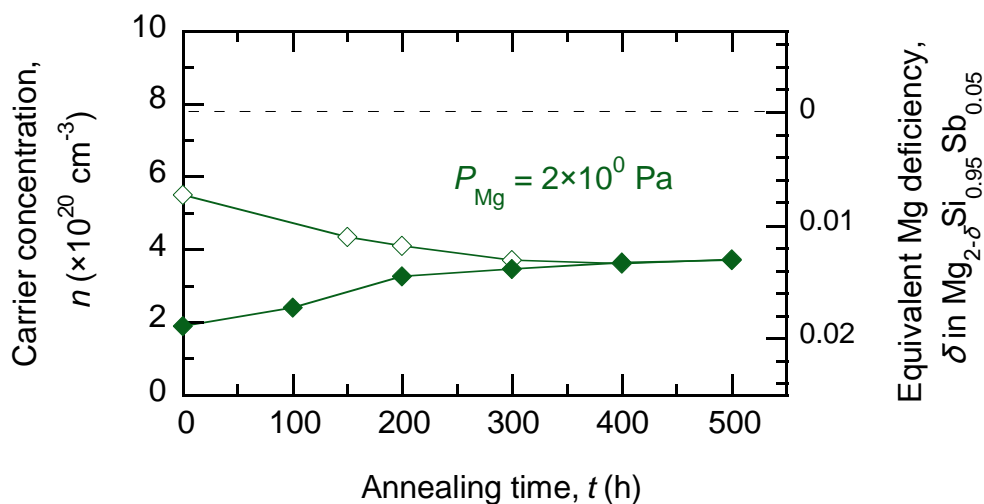


図 3.12 Intermediate 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 2 \times 10^0 \text{ Pa}$ ) にて 773 K で加熱を行った  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$  のキャリア濃度及び Mg 欠損相当量の経時変化 (破線は  $\delta = 0$  に相当)

### 3.5 分圧制御加熱の拡張性

#### 3.5.1 本手法の対象材料に関して

前節で検証示した分圧制御加熱による材料の組成の制御は、 $Mg_{2-6}Si_{1-x}Sb_x$  の Mg 含有量制御に限らず、他材料にも適用可能であると考えられる。適応条件としては、組成制御する元素の蒸気圧が十分に高いことが必要となる。よって、図 3.13 に示す単体金属の蒸気圧曲線において、Mg よりも蒸気圧が高い側に位置する元素である Zn, Cd, S に関連した不定比組成を持つ材料であれば、同様の手法を用いて組成制御が可能であると考えられる。その対象は熱電材料に限っても Zn-Sb 系化合物[5]、Zn-based Zintl 化合物系[6]、Cd-Te 系化合物[7]、や硫化物系[8]等があり、その活用範囲は広いと言える。特に、焼結体の作製後に可逆的なキャリア濃度の精密制御ができる点は、新規材料探索や特定材料における最適キャリア濃度の探索の効率化をもたらすと期待される。

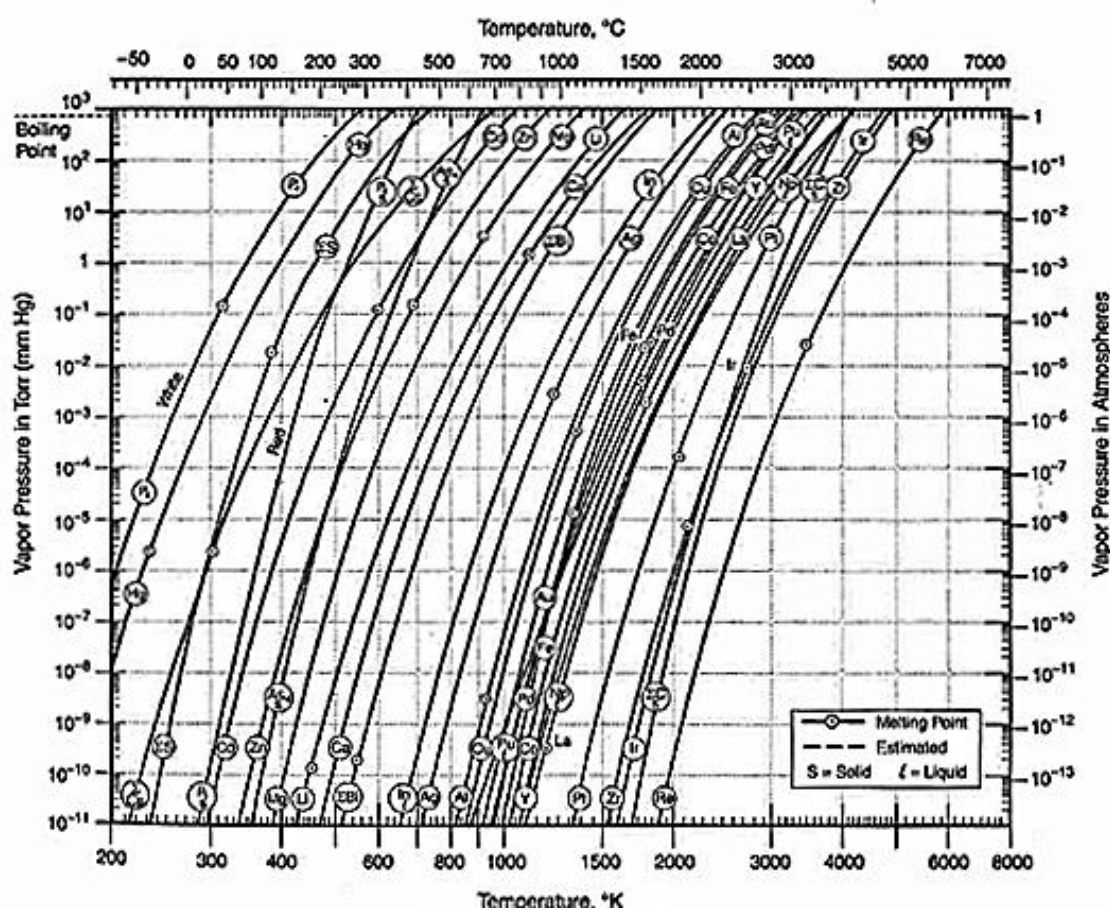


図 3.13 単体金属の蒸気圧曲線[4]



### 3.5.2 より精密な分圧制御法の提案

今回の実験においては、分圧調整のために二相共存材料の同封を利用した。この場合、使用できる分圧の選択肢は各二相共存状態が持つ平衡蒸気圧に限定される。一方、空間内の温度を一定に保持可能で体積が大きい半閉鎖系を用意できれば、試料に対して十分に体積が大きい微量元素（分圧制御の対象元素）を含む合金を同封することで、加熱時の分圧を任意の値に調節することができる。例えば、Mg が 0.5 at% 固溶した Al を用いると、Al 相における Mg の活量は約 0.005 となり、773 K での Mg 分圧は  $5 \times 10^{-1}$  Pa となる。Al 相における Mg の固溶量は固溶限（数 at%）までは連続的に変化させられるため、目的とする分圧に応じた Mg 固溶量を持つ Al を作製して同封すれば、任意の Mg 分圧が実現できる。ただし、Mg 含有量制御を行う試料（本研究では  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ ）からの Mg の移動によって分圧調整用の材料（Mg が固溶した Al）の Mg 固溶量が変化してしまうと Mg 分圧も変化してしまうため、分圧調整用材料の体積は試料に比べて数桁大きくしておき、Mg の出入りに伴う組成変動の影響を無視できるようにしておく必要がある。

### 3.6 結言

本章では精密かつ可逆的な Mg 含有量制御を実現するための手法として「Mg 分圧制御加熱」を提案し、その有効性を実証した。本手法のポイントは、気相の Mg 分圧を制御因子として平衡論的な Mg 含有量制御を行うことであり、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の精密な Mg 含有量制御組を困難にしていた Mg の高い蒸気圧を逆手に取った手法であるとも言える。加熱時の Mg 分圧を一定に保つための手段としては、試料を Mg 分圧調整用の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状態を利用することを考案した。加熱時の Mg 分圧の設定値に関しては、773 K での平衡蒸気圧計算から求め、Mg-rich 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^1$  Pa, Mg-Mg<sub>2</sub>Si に相当)、Mg-poor 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^{-1}$  Pa, Mg<sub>2</sub>Si-Si に相当)に加え、それらの中間分圧 ( $P_{\text{Mg}} = 2 \times 10^0$  Pa) を示す Mg<sub>2</sub>Ni-MgNi<sub>2</sub> 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。各条件での加熱を行った結果、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のキャリア濃度および Mg 含有量が加熱時の Mg 分圧に応じた値に可逆的に変化することが確認でき、本手法による気相の Mg 分圧を制御因子とした精密かつ可逆的な Mg 含有量制御は可能であると結論した。分圧制御加熱による組成制御は、蒸気圧の高い元素に関する組成幅を持つ化合物に対して有効な組成制御法であり、熱電材料の最適キャリア濃度の探索等、その活用範囲は広いと言える。

## 参考文献

- [1] I. Ansara, A.T. Dinsdale, M.H. Rand (Eds.), COST 507: Thermodynamical Database for Light Metal Alloys, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1998.
- [2] C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R.B. Mahfoud, J. Melancon, A.D. Pelton, and S. Petersen, CALPHAD **26** (2002) 189–228.
- [3] N. Hirayama, T. Iida, K. Nishio, Y. Kogo, K. Takarabe, and N. Hamada, Jpn. J. Appl. Phys. **56** (2017) 05DC05.
- [4] R. E. Honig and D. A. Kramer, RCA Review **30** (1969) 285.
- [5] G. J. Snyder, M. Christensen, E. Nishibori, T. Caillat, and B. B. Iversen. Nature Mater. **3** (2004) 458-463.
- [6] S. Ohno, U. Aydemir, M. Amsler, J. H. Pöhls, S. Chanakian, A. Zevalkink, M. Anne White, S. K. Bux, C. Wolverton, and G. J. Snyder, Adv. Funct. Mater. **27** (2017) 1606361.
- [7] C. H. Su, AIP ADVANCES **5** (2015) 057118.
- [8] K. Suekuni, Y. Tomizawa, T. Ozaki, and M. Koyano, J. Appl. Phys. **115** (2014) 132107.

## 第4章

# $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の Mg 含有量に関する組成幅

### 4.1 諸言

第3章においては Mg 分圧制御加熱によって  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の Mg 含有量を可逆的かつ精密に制御することに成功した。第2章で示したミリング処理を併用した短時間焼結による Mg-rich 組成の実現と合わせ、これらの手法の確立によって、従来の作製プロセスでは困難であった  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の Mg 含有量を制御できるようになったと言える。

本章においては、本研究で確立した2つの手法を用いて  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の Mg 含有量を系統的に評価し、Mg 含有量に関する組成幅を定量的に示すとともに、点欠陥の平衡に基づいてその支配要因を考察する。Mg 含有量の評価はキャリア濃度の測定値および(1.9)式を用いて算出した Mg 欠損相当量  $\delta$  を用いて行った。なお、実験条件に関しては2.3節および3.3節に示したものと同条件で行ったため。本章では省略する。



## 4.2 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の Mg 含有量の系統的評価

図 4.1 (a)にミリング処理を併用した短時間焼結（焼結時間 5 分）および各 Mg 分圧下での加熱によって得られた  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のキャリア濃度を文献[1]の値とともに示す。また、Mg-rich 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^1 \text{ Pa}$ )、Intermediate 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 2 \times 10^0 \text{ Pa}$ )、Mg-poor 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ ) で得られたキャリア濃度から(1.9)式を用いて算出した Mg 欠損相当量  $\delta$  を図 4.1 (b)に示す。なお、図 4.1 (b)における破線 ( $\delta = 0$ ) および点線 ( $n = 0, \delta = x/2$ ) は、図 4.1 (c)に示す Mg-Si-Sb 三元系状態図における  $\text{Mg}_2\text{Si}$  と  $\text{Mg}_2\text{Sb}$  (仮想物質) を結ぶ線および  $\text{Mg}_2\text{Si}$  と  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  を結ぶ線にそれぞれ対応している。

Mg-poor 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ ) で加熱を行った  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のキャリア濃度は  $x \leq 0.01$  においては Sb 添加量  $x$  の増大に伴って増加し、 $0.01 \leq x \leq 0.10$  においてはほぼ一定の値 ( $1.2\text{-}1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) を示した。 $x \geq 0.10$  の高 Sb ドープ領域においては、キャリア濃度は  $x$  増加に伴って低下する傾向を見せた。これらの Mg-poor 条件におけるキャリア濃度は Nolas らによる報告値[1]と良い対応を見せており、Nolas らが作製した試料は長時間焼結 (1073 K で 2 時間のホットプレス焼結) に起因する Mg-poor 近傍の組成を持っていると考えられる。図 4.1 (b)を見ると、Mg-poor 側の組成は  $\text{Mg}_2\text{Si}$  と  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  を結ぶ線に沿って変化しており、これは  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  の  $\text{Mg}_2\text{Si}$  への固溶[2]、すなわち Sb ドーピングに伴う Mg 空孔形成に対応している。

Mg-rich 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^1 \text{ Pa}$ ) で加熱を行った  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のキャリア濃度は  $x = 0.10$  までは  $x$  に対して単調増加を見せた (図 4.1 (a))。これは、Mg-rich 側の組成が、先に示した  $\text{Mg}_2\text{Si}$  と  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  を結ぶ線よりも Mg-rich 側の領域で変化することを示している (図 4.1 (b))。特に  $x \leq 0.02$  においては、Mg-rich 側の組成は  $\text{Mg}_2\text{Si}$  と  $\text{Mg}_2\text{Sb}$  を結ぶ線 ( $\delta = 0$ ) と良い対応を示しており、Sb ドーピングに伴って形成された Mg 空孔はすべて Mg で充填され、伝導電子によるキャリア補償が行われていると解釈できる。さらに Sb 添加量を増大させると、 $x \geq 0.10$  の高 Sb ドープ領域においては  $x$  増加に伴ってキャリア濃度は単調減少し、Mg-rich 側の組成は  $\text{Mg}_2\text{Si}$  と  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  を結ぶ線に漸近して行く傾向を見せた。特に、 $x = 0.60$  においては、Mg 欠損相当量  $\delta$  は  $x/2$  に相当する 0.30 とほぼ等しくなった。なお、この Sb 添加量においても、キャリア濃度の測定値では Mg-rich 条件の値 ( $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) の方が Mg-poor 条件の値 ( $7.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) より大きくなっているため、Mg 分圧による制御は機能していると考えられる。

Intermediate 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 2 \times 10^0 \text{ Pa}$ ) で加熱を行った  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のキャリア濃度は Mg-rich 条件と同様の  $x$  依存性を示した。また、同一の Sb 添加量  $x$  で比較を行うと、キャリア濃度と Mg 含有量は Mg 分圧に伴って増加する傾向があり、この点を考慮して次の 4.3 節に示す点欠陥の平衡に基づく考察を行った。

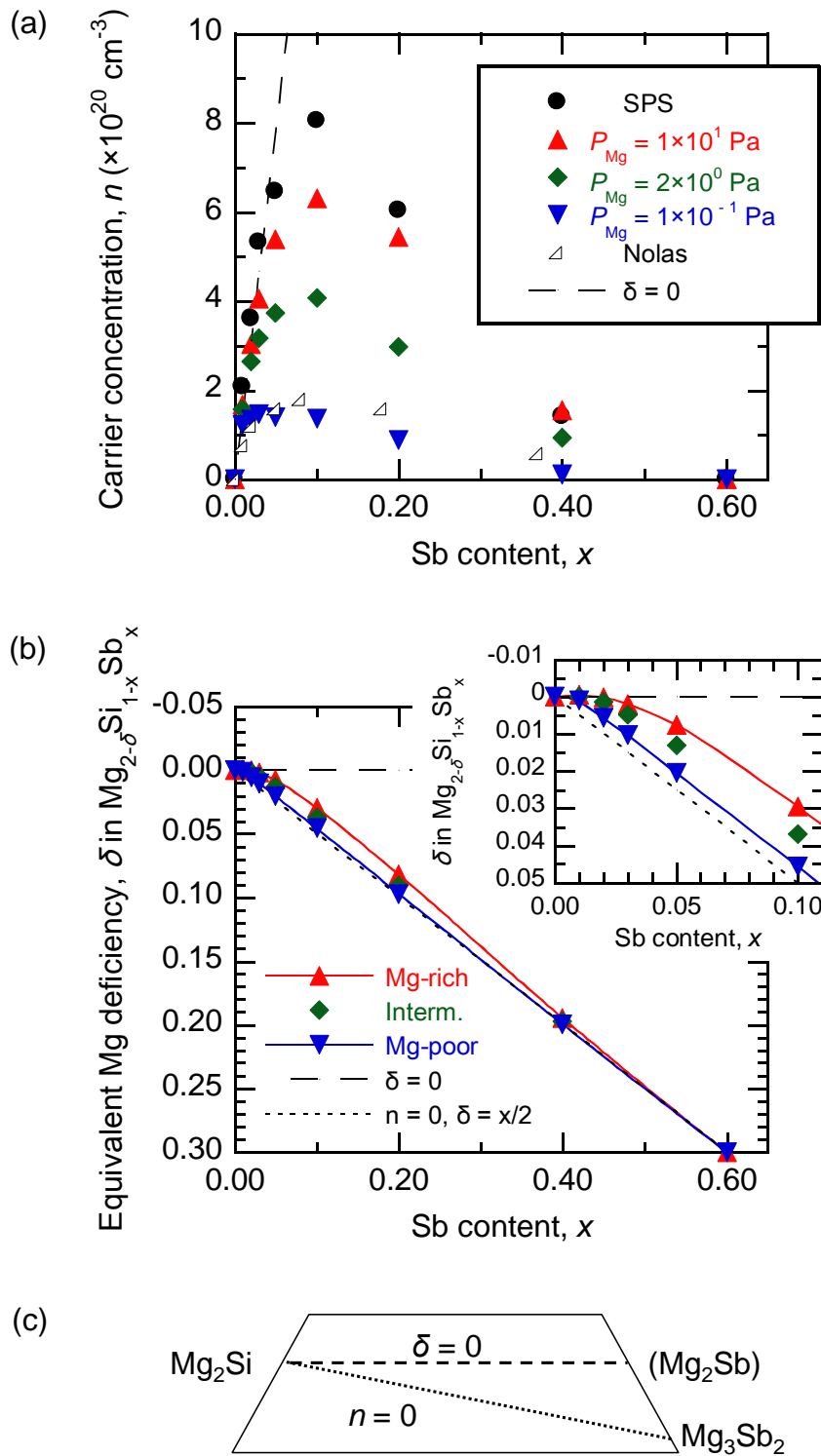
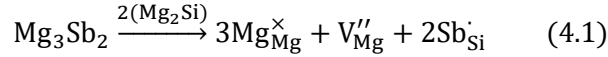


図 4.1 (a) 焼結後および各 Mg 分圧で加熱を行った後の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のキャリア濃度  
 (b) キャリア濃度から算出した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の Mg 欠損相当量  $\delta$   
 (c) Mg-Si-Sb 三元系状態図の一部 (破線は  $\delta = 0$ 、点線は  $n = 0$  ( $\delta = x/2$ )に対応)

### 4.3 点欠陥の平衡に基づく考察

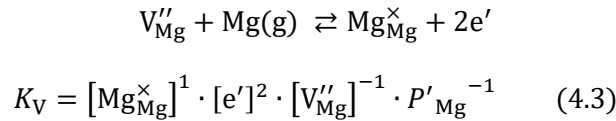
本節においては点欠陥の平衡に基づいて  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のキャリア濃度と Mg 含有量を考察する。4.2 節で示したように、Mg-poor 側の組成は  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  の  $\text{Mg}_2\text{Si}$  への固溶に対応する変化を示しており、これは以下の反応で記述できる。



$\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の格子定数が Sb 添加量に対して線形増加 (図 2.4) していることを考慮すると、添加された Sb はすべて Si サイトを置換しており、Si サイトを置換した Sb の濃度  $[\text{Sb}_{\text{Si}}^{\cdot}]$  は Sb 添加量  $x$  に等しいと見なせる。

$$[\text{Sb}_{\text{Si}}^{\cdot}] = x \quad (4.2)$$

ここで、同一 Sb 添加量でのキャリア濃度の Mg 分圧依存性を考慮すると、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の Mg 含有量は気相の Mg ガスとの平衡反応によって決まると考えられる。この平衡反応および対応する平衡定数  $K_V$  は(4.3)式の形で記述できる。



(4.3)式において、 $[\text{Mg}_{\text{Mg}}^{\times}]$  は Mg 格子位置における Mg の濃度、 $[V_{\text{Mg}}'']$  は Mg 空孔の濃度、 $[e']$  は電子の濃度、 $P'_{\text{Mg}}$  は気相の Mg 分圧と標準状態圧力 ( $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) の比である。格子位置の Mg 濃度に関しては平衡反応に伴って桁で変化することはないため、計算の簡略化のため 2 に固定する。

$$[\text{Mg}_{\text{Mg}}^{\times}] = 2 \quad (4.4)$$

また、すべての組成において  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  は  $n$  型伝導を示しており、第 5 章で後述するゼーベック係数においても正孔の寄与が見られないことから、電子濃度はキャリア濃度と等しいと見なせ、その平衡値を  $n_{eq}$  とする。

$$[e'] = n_{eq} \quad (4.5)$$

以上の仮定をした場合、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ における電気的中性条件は(4.6)式で記述できる。

$$x = 2[V''_{\text{Mg}}] + n_{\text{eq}} \quad (4.6)$$

ここで、(4.3)式を用いて(4.6)式から $[V''_{\text{Mg}}]$ を消去すると $n_{\text{eq}}$ の二次方程式が得られる。

$$4n_{\text{eq}}^2 + K_V P'_{\text{Mg}} n_{\text{eq}} - K_V P'_{\text{Mg}} x = 0 \quad (4.7)$$

これを解くことで、平衡キャリア濃度 $n_{\text{eq}}$ に関する以下の式(4.8)式が得られる。

$$n_{\text{eq}} = \frac{K_V P'_{\text{Mg}}}{8} \left( \sqrt{1 + \frac{16x}{K_V P'_{\text{Mg}}}} - 1 \right) \quad (4.8)$$

図 4.2 に(4.8)式を用いて各 $K_V P'_{\text{Mg}}$ の値でプロットした Sb 添加量  $x$  と平衡キャリア濃度  $n_{\text{eq}}$  の関係を示す。同一 Sb 添加量  $x$  で比較すると、 $K_V P'_{\text{Mg}}$ の値が大きくなるほど平衡キャリア濃度の値も増加する傾向にあり、これは実験におけるキャリア濃度の Mg 分圧依存性に対応している。また、実験において焼結 (温度: 1073 K) 後の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のキャリア濃度が Mg-rich 条件での加熱 (温度: 773 K) 後より高いこと (図 4.1(a)参考) を考えると、温度上昇に伴って $K_V$ の値は増加し、平衡キャリア濃度も増加すると考えられる。

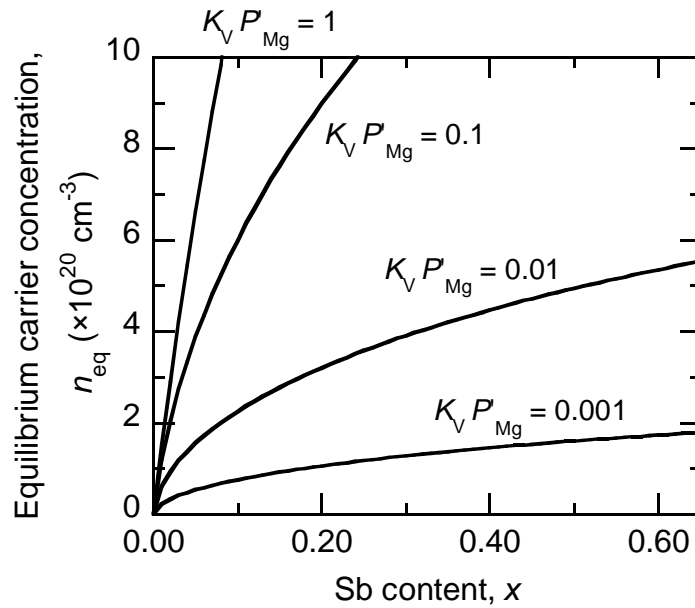


図 4.2 各 $K_V P'_{\text{Mg}}$ の値における  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の平衡キャリア濃度の Sb 添加量  $x$  依存性

平衡キャリア濃度の  $x$  依存性に関しては、 $K_V P'_{Mg}$  の値が大きい場合（例えば  $K_V P'_{Mg} = 1$ ）、ほぼすべての Mg 空孔は気相の Mg で充填され、 $n_{eq}$  は  $x$  にほぼ比例して増加する。一方、 $K_V P'_{Mg}$  の値が小さい場合は、Mg 空孔形成の影響で  $x$  増加に対する  $n_{eq}$  の増加が緩やかになる傾向にある。いずれの場合にも、 $n_{eq}$  は  $x$  に対して単調増加する傾向にあり、これは  $K_V P'_{Mg} > 0$  を考慮して(4.8)式を見れば明らかである。これらの平衡キャリア濃度の  $x$  依存性は、 $x \leq 0.10$  の領域における実験のキャリア濃度の挙動と良く対応している（図 4.1 (a)）。

一方、 $x \geq 0.10$  においては、Mg-rich 条件であってもキャリア濃度の実験値は単調減少しており、これは高 Sb ドープ領域において Mg 空孔が Sb ドーパントと会合することで安定化し、(4.3)式の平衡反応に寄与しなくなることを示唆している。Sb ドーパントは正の有効電荷を持ち、ドーピングに伴う格子定数の増加を考慮するとイオン半径も格子位置の Si と比べて大きいと考えられる。よって、負の有効電荷を持ち、原子が抜けた穴に相当する Mg 空孔は Si よりも Sb と隣接することでより安定な状態になると考えられる。この考えに基づくと、 $x$  の増加に伴って Mg 空孔濃度は増加するが、Sb ドーパントとの会合が顕著になる領域では「安定な Mg 空孔」の濃度も増加し、結果として平衡反応に寄与できる「活性な Mg 空孔」の濃度は減少し、キャリア濃度も減少すると考えられる。図 4.3 に上記の考察と対応した Sb ドーパントとの会合による Mg 空孔安定化の模式図を示す。

ここで、前述の点欠陥の平衡式において、簡単な仮定のもとで Mg 空孔と Sb ドーパントの会合の効果を考慮し、高 Sb ドープ領域でキャリア濃度が  $x$  増加に伴って減少する傾向を定性的に説明する。はじめに、 $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$  における Mg 空孔と Sb ドーパントの分布がランダムであると仮定し、Sb に隣接しない (Si のみと隣接する) Mg 空孔のみが気相との平衡反応に寄与できると仮定する。 $Mg_2Si$  の Mg サイトの配位数は 4 であることから（図 1.5 参照）、4 つの Si 原子に配位する Mg サイトの濃度は(4.9)式で書ける。

$$[Mg_{Mg:4Si}^x] = 2(1-x)^4 \quad (4.9)$$

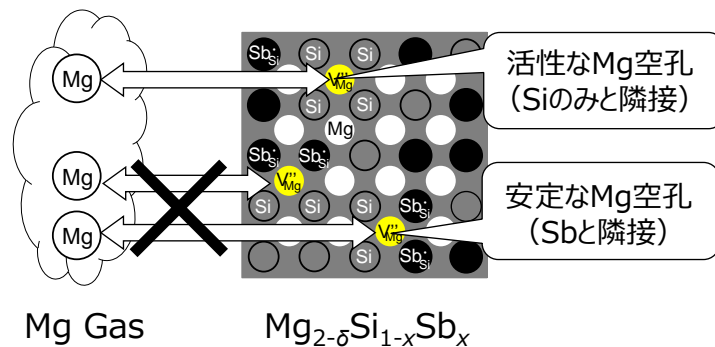
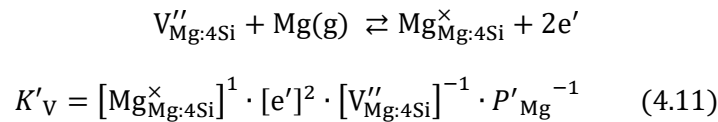


図 4.3 Sb ドーパントとの会合による Mg 空孔安定化の模式図

Mg 空孔に関しても、1つ以上の Sb に隣接するものと Si のみと隣接するものに区別し、後者の濃度を  $[V''_{\text{Mg:4Si}}]$  とすると、以下のように記述できる。

$$[V''_{\text{Mg}}] = \frac{1}{2} [\text{Sb}_{\text{Si}}] \times \{1 - (1 - x)^4\} + [V''_{\text{Mg:4Si}}] \quad (4.10)$$

(4.3)式に代わる気相との平衡反応と平衡定数  $K'_V$  は(4.11)式で表すことができる。



ここで、(4.9)-(4.11)式を用いて(4.6)式の電気的中性条件から  $[V''_{\text{Mg}}]$  を消去すると、

$$4(1 - x)^4 n_{eq}^2 + K'_V P'_{\text{Mg}} n_{eq} - K'_V P'_{\text{Mg}} x = 0 \quad (4.12)$$

これを解いて平衡キャリア濃度  $n_{eq}$  を求めると、以下の式(4.13)式が得られる。

$$n_{eq} = \frac{K'_V P'_{\text{Mg}}}{8(1 - x)^4} \left( \sqrt{1 + \frac{16x(1 - x)^8}{K'_V P'_{\text{Mg}}}} - 1 \right) \quad (4.13)$$

図 4.4 に(4.13)式を用いて各  $K'_V P'_{\text{Mg}}$  の値でプロットした Sb 添加量  $x$  と平衡キャリア濃度  $n_{eq}$  の関係を示す。図 4.2 とは異なり、高 Sb ドープ領域では平衡キャリア濃度が  $x$  増加に伴って減少していることがわかる。これは、図 4.5 に示す 4 つの Si に配位する Mg 空孔サイトの最大濃度 ((4.9)式に  $x/2$  を乗じたもの)、すなわち活性な Mg 空孔の最大濃度が  $x$  増加に伴って低下することに起因しており、Sb ドープメントとの会合による Mg 空孔の安定化で高 Sb ドープ領域でのキャリア濃度が低下する傾向を定性的に説明できている。

一方、実験におけるキャリア濃度の最大値は  $x = 0.10$  で観測されているが、図 4.4 に示す平衡キャリア濃度は  $x \geq 0.20$  の領域で最大値をとっている。これは Mg 空孔と Sb ドープメントとの会合の影響が強いことを示唆しており、Mg 空孔はランダムに形成されるのではなく、Sb ドープメントに隣接するサイトに形成されやすい傾向があると考えられる。この場合、点欠陥の分布をランダムと仮定した本解析結果よりも低い Sb 添加量から Mg 空孔の安定化効果の影響が出ることが予想され、実験結果と定性的に合致する。

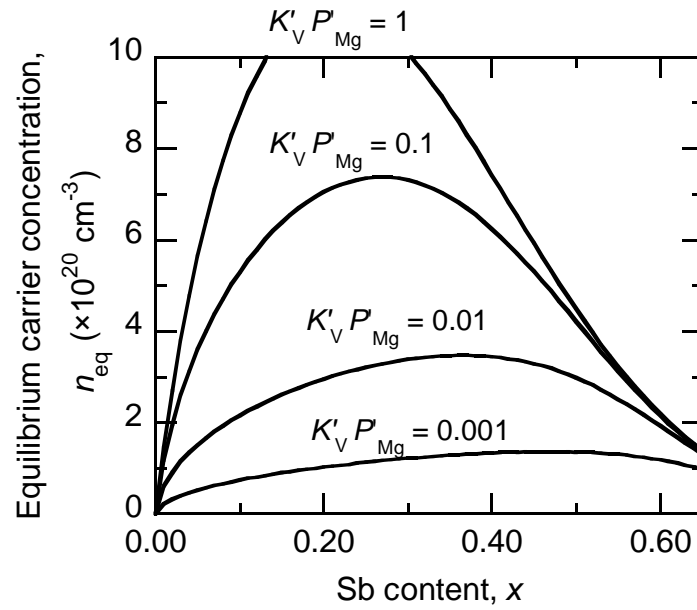


図 4.4 点欠陥のランダム分布で Mg 空孔と Sb ドーパントの会合を考慮して計算した各  $K'_V P'_{Mg}$  の値における  $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$  の平衡キャリア濃度の Sb 添加量  $x$  依存性

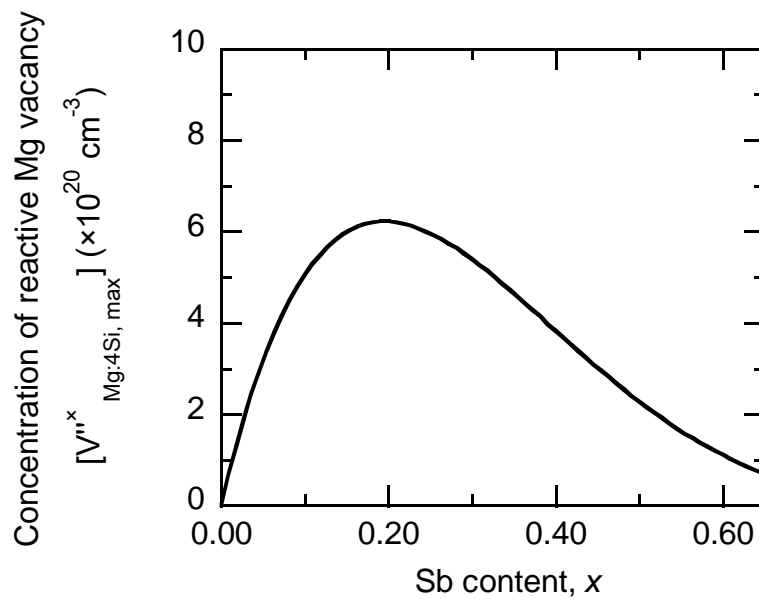


図 4.5 (4.9)式に  $x/2$  を乗じて求めた 4 つの Si に配位する Mg 空孔サイトの最大濃度

#### 4.4 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の Mg 組成幅に関する統一的な説明

4.3 節の考察より、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  においては気相との平衡反応に寄与できる活性な Mg 空孔が Sb 添加量  $x$  に依存して増減すると考えられる。本節ではこの活性な Mg 空孔の濃度変化に基づいて 773 K における  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の Mg 組成幅 (Mg-rich と Mg-poor の差) を統一的に説明し、Mg 含有量の系統的評価を総括する。

はじめに、Sb ドーピングを行っていない  $\text{Mg}_2\text{Si}$  ( $x=0$ ) においては、Sb が存在しないために Mg 空孔の発生量はわずかであり、その組成幅は極めて狭い ( $\Delta\delta=3 \times 10^{-6}$ ,  $\Delta n=9.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )。これは  $\text{Mg}_2\text{Si}$  がラインコンパウンドである事実と矛盾していない。次に、低 Sb ドーピング領域 ( $x \leq 0.10$ ) においては、Sb ドーピングに伴って Mg 空孔が形成されるが、ドーパント濃度も空孔濃度も低いために両者の会合による影響はほとんど見られない。よって、気相との平衡反応に寄与できる活性 Mg 空孔の濃度は Sb 添加量  $x$  に伴って増大し、この平衡反応に起因する  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の Mg 組成幅も増大する。高 Sb ドーピング領域 ( $x \geq 0.10$ ) においては、Mg 空孔濃度も十分に高くなるために空孔とドーパントの会合による影響が顕著になり、活性 Mg 空孔の濃度は  $x$  増加に伴って減少する。特に  $x=0.60$  においては、ほぼすべての Mg 空孔が Sb ドーパントとの会合によって安定化されるために、狭い Mg 組成幅 ( $\Delta\delta=4 \times 10^{-5}$ ,  $\Delta n=1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) になると考えられる。

組成幅の最大値は  $x=0.10$  における  $\Delta\delta=0.016$  ( $0.030 \leq \delta \leq 0.046$ ) であり、キャリア濃度に換算すると  $\Delta n=4.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \leq n \leq 6.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) もの値に相当する。また、図 4.1 (a)を見ると、キャリア濃度は  $0.02 \leq x \leq 0.40$  の広い Sb 添加領域において Mg の不定比性に起因する  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  台の可変幅を持っており、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  における Mg 含有量制御は非常に重要であると言える。また、Sb ドーピングに伴う Mg 空孔形成は  $\text{Mg}_2\text{Ge}$ [3]や  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ [4]でも同様に報告されており、これらの試料や  $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})_{1-x}\text{Sb}_x$  のような固溶体も同様にキャリア濃度の広い可変幅を持つ可能性が高く、Mg 含有量制御によるキャリア濃度調整が有効であると考えられる。



## 4.5 結言

本章では第2章と第3章で確立した手法を用いて  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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 ドープメ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 が出入り可能な活性 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の可変幅に換算すると  $4.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  に相当する値となった。また、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  は  $0.02 \leq x \leq 0.40$  の広い Sb 添加領域においても Mg の不定比性に起因する  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  台の広いキャリア濃度の可変幅を示しており、キャリア濃度制御の観点から  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  における Mg 含有量制御は非常に重要であると言える。また、 $\text{Mg}_2\text{Ge}$  や  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  においても、Sb ドーピングに伴う Mg 空孔形成が報告されており[3,4]、これらの化合物や  $\text{Mg}_2\text{Si}$  との固溶体においても、今回と同様に Mg 含有量制御によるキャリア濃度調整が可能であると予想される。

## 参考文献

- [1] G.S. Nolas, D. Wang, and M. Beekman, Phys. Rev. B **76** (2007) 235204.
- [2] K. A. Bolshakov, N. A. Bulonkov, L. N. Rastorguev, Y. S. Umanskii, and M. S. Tsirlin, Russ. J. Inorg. Chem. **8** (1963) 2710.
- [3] G. S. Nolas, D. Wang, and X. N. Lin, Phys. Status Solidi RRL **1** (2007) 223.
- [4] K. A. Bolshakov, N. A. Bulonkov, L. N. Rastorguev, Y. S. Umanskii and M. S. Tsirlin, Russ. J. Inorg. Chem. **8** (1963) 1421-1424.

## 第 5 章

# Mg 含有量を制御した $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の熱電特性

### 5.1 諸言

第 4 章においては、ミリング処理を併用した短時間焼結および Mg 分圧制御加熱を用いて  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の Mg 含有量を系統的に評価し、キャリア濃度が  $0.02 \leq x \leq 0.40$  の広い Sb 添加領域において Mg の不定比性に起因する  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  台の変幅を持っていることを示した。キャリア濃度は第 1 章で示したように各熱電特性に影響を与えるため、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の各熱電特性も Mg の不定比性に起因する変幅を有していると考えられる。また、従来の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の報告においては、焼結時の Mg 揮発の影響で Mg-poor 側に起因する熱電特性のみが報告されていると考えられるため、本研究にて実現した Mg-rich 側の組成を有する  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の熱電特性を評価する意義は大きいと言える。

本章においては、Mg 含有量を制御した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の熱電特性を系統的に調べ、各熱電特性に Mg 含有量を与える影響を評価する。なお、試料作製条件に関しては 2.3 節および 3.3 節に示したものと同条件で行ったため本章では省略し、熱電特性の測定条件と計算条件のみ記載する。その後、ゼーベック係数、電気伝導率、出力因子、熱伝導率、無次元性能指数およびエネルギー変換効率に関する系統的評価な評価と考察を示し、最後に Mg 含有量が熱電特性に与える影響を総括する。

## 5.2 実験条件および計算条件

### 5.2.1 熱電特性測定条件

#### ・電気伝導率およびホール係数の測定

電気伝導率とホール係数は van der Pauw 法を用いて室温にて測定した（東陽テクニカ製、Resitest8300）。その後、(2.1)式に従って試料のキャリア濃度を求め、(1.3)式を用いてキャリア移動度を求めた。電気伝導率の温度依存性に関しては、図 5.1 に示すように円盤状の試料を電極ではさんで電極間の平板部分に端子を配置し、He 雰囲気下で四端子法を用いて測定した（Ulvac 製、ZEM3）。その後、室温での値に対する各温度での値の比を求め、先の van der Pauw 法を用いて測定した室温の値に乗じることで高温の電気伝導率を導出した。なお、確認のために、一部の円盤試料を測定後に直方体形に切り出して電気伝導率を四端子法で再測定し（図 5.1 (c)）、円盤形状で測定した場合と 5% 以下のレベルで値が一致していることを確認した。

#### ・ゼーベック係数の測定

ゼーベック係数は定常法を用いて測定した（Ulvac 製、ZEM3）。図 5.1 に示すように円盤状の試料を電極ではさみ、下側の電極をヒーターで加熱して両端に温度差を印加した。温度変化が安定した後、試料側面に配置した 2 本の端子間の温度差と電位差を測定した。その後、値が既知である端子のゼーベック係数に起因する電圧を引き、試料のゼーベック係数を求めた。なお、温度依存性の測定は He 雰囲気下にて実施した。

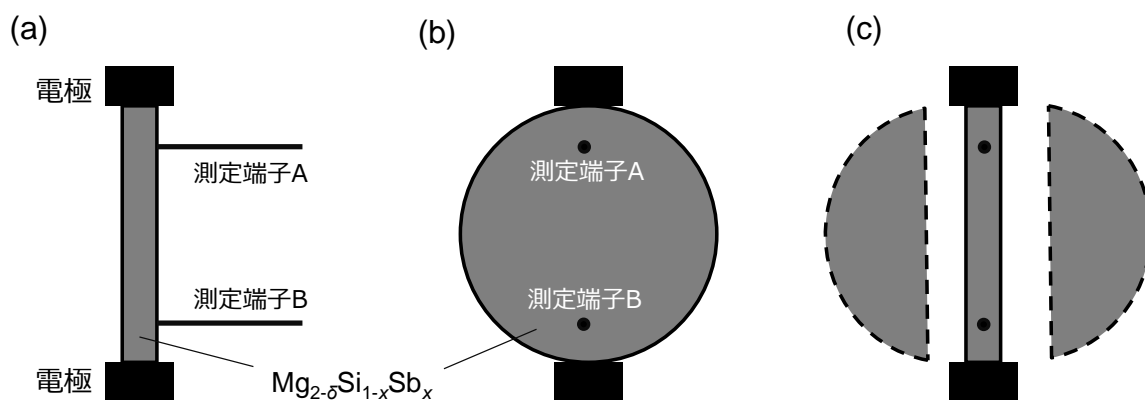


図 5.1 高温の電気伝導率測定における円盤状試料の配置  
(a) 測定端子の側面から見た図 (b) 測定端子側から見た図  
(c) 直方体に切り出した試料の測定時

・熱拡散率の測定

熱拡散率はレーザーフラッシュ法を用いて測定した (Netzsch 製、LFA457)。レーザー光を用いて円盤状の試料の下面を加熱し、上面の温度変化を測定し、フィッティングによって解析することで熱拡散率  $\lambda$  を求めた。フィッティングには Cowan モデルを用いた。その後、Neumann-Kopp 則 (加減則) から求めた比熱  $C$  とバルク密度  $\rho$  を用いて以下の(5.1)式に基づいて熱伝導率  $\kappa$  を求めた。なお、温度依存性の測定は Ar 雰囲気下にて実施した。

$$\kappa = \lambda \times C \times \rho \quad (5.1)$$

### 5.2.2 計算条件

本研究ではゼーベック係数および電気伝導率の測定値の考察を目的とし、密度汎関数理論 (density functional theory: DFT) に基づいて  $\text{Mg}_2\text{Si}$  の電子状態計算を実施し、ボルツマン輸送方程式に基づいて電気輸送特性の計算を行った。以下、各計算に用いた条件を示す。

・密度汎関数理論に基づく電子状態計算

電子状態計算は Wien2k コード[1]を用いて実施した。本計算コードはフルポテンシャル線形化法 (FLAPW 法) を用いており、電状態計算の計算精度が高い利点を持つ。以下、計算条件の詳細を示す。

交換相関ポテンシャル	GGA-WC[2]
計算対象	$\text{Mg}_2\text{Si}$ ユニットセル
$\text{Mg}_2\text{Si}$ の格子定数	6.3323 Å (※1)
Mg のマフィンティン球半径	2 Bohr
Si のマフィンティン球半径	2 Bohr
内殻電子と価電子を区別する閾値	-6 Ry
k 点の数	40,000
平面波基底のカットオフ	$R_{\text{MT}} \times K_{\text{Max}} = 9$ (※2)

※1 計算における全エネルギーが最小になる格子定数の値に相当

※2  $R_{\text{MT}}$  は計算に用いた原子の最小マフィンティン球半径 (今回の計算では 2 Bohr)

$K_{\text{Max}}$  は計算に用いる逆格子ベクトルの最大サイズに相応

・ボルツマン輸送方程式に基づく電気輸送特性の計算

電気輸送特性の理論値の計算は BoltzTraP コード[3]を用いて実施した。本コードは電子状態計算で得られたバンド構造を入力として、緩和時間近似および剛体バンド近似 (rigid band approximation: RBA) のもとで、各キャリア濃度 (フェルミ準位) に対するゼーベック係数の理論値を計算できる。ここで、緩和時間近似は電子の緩和時間がエネルギーに依存しないと仮定することに相当し、剛体バンド近似はキャリアドープを行った際に母相のバンド構造が変化せずフェルミ準位のみがシフトすると仮定することに相当する。また、電気伝導率を緩和時間で割った値 ( $\sigma/\tau$ ) に関しても、上記の仮定の下で計算することが可能である。

電気輸送特性の計算においてはフェルミ準位近傍の電子状態が大きな影響を持つが、一般的に交換相関ポテンシャルに GGA を用いた電子状態計算はバンドギャップを過小評価する傾向にある。実際に、今回の電子状態計算で得られた  $\text{Mg}_2\text{Si}$  バンドギャップは  $0.13 \text{ eV}$  (at  $0 \text{ K}$ ) であり、これは図 5.2 に示す実測値 ( $E_g = 0.78 - 4 \times 10^{-4} \times T \text{ eV}$  [4]) よりも小さくなっている。このため、ゼーベック係数の理論値を計算する際には、バンドギャップが実測値になるように伝導帯を一様に高エネルギー側にシフトさせ、この条件のもとで計算を行った。なお、この手法は  $\text{Mg}_2\text{Si}$  における各輸送特性を計算した文献[5]においても採用されている手法である。

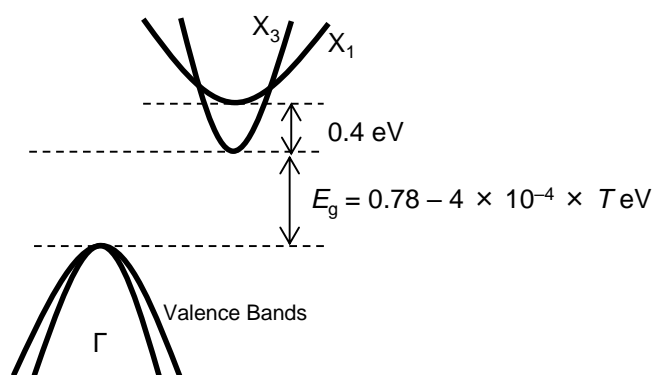


図 5.2  $\text{Mg}_2\text{Si}$  のバンド構造の模式図と各バンド間エネルギーの実測値[4]

## 5.3 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の熱電特性に関する系統的評価

### 5.3.1 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ のゼーベック係数

図 5.3 に焼結後および Mg 分圧制御加熱後の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の室温でのゼーベック係数を示す。各 Mg 組成でのゼーベック係数の絶対値は、Sb 添加量  $x$  の増加に伴って低下し、その後増加する傾向を示した。同一 Sb 添加量で比較すると、SPS, Mg-rich, Intermediate, Mg-poor の順にゼーベック係数の絶対値が大きくなり、これは図 4.1 に示したキャリア濃度が低くなる順番と一致する。すなわち、低いキャリア濃度の試料において大きなゼーベック係数の絶対値が得られており、これは 1.1.1 小節で述べたゼーベック係数のキャリア濃度に対する変化と定性的に一致する。また、図 5.3 の挿入図に示すように  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  台以下のキャリア濃度を示した試料においては、数百  $\mu\text{V K}^{-1}$  の大きな絶対値が得られた。

図 5.4 に  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  におけるゼーベック係数とキャリア濃度の関係 (Pisarenko plot) を示す。図 5.4 を見ると、ゼーベック係数とキャリア濃度の間には、試料の種類 (Mg 含有量や Sb 添加量の値) によらないユニバーサルな関係が成立していることがわかる。よって、Mg 含有量の増加と Sb 添加量の増加 (いずれもキャリア濃度の増加に帰着) は、ゼーベック係数に対して同一の影響を与えると考えられる。Pisarenko plot の解析には single parabolic band (SPB) モデルがよく使用されており、これは有効質量  $m^*$  を持つ放物線形状のバンド 1 つのみがキャリアの伝導に寄与すると仮定したモデルである。Nolas らは散乱パラメータを  $s = 0.5$  と仮定した SPB モデルを用いた場合に、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  は  $x$  の値によらずほぼ同一の有効質量 ( $m^*/m_0 \sim 0.5$ ) を示すと報告している[6]。なお、SPB モデルにおける散乱パラメータ  $s$  は電子の緩和時間のエネルギー依存性の指数部分に相当し、 $s = 0.5$  は音響フォノン散乱とイオン化不純物散乱による混合散乱過程に対応した値である。この SPB モデルを用いて  $s = 0.5$ ,  $m^*/m_0 = 0.5$  を仮定して計算した Pisarenko plot (導出過程は付録 B に記載) を図 5.4 に点線で示す。SPB モデルによる解析は、 $n \leq 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の比較的キャリア濃度が低い領域では実験データとよく対応しており、Nolas らの報告にある試料はすべてこの領域に入っている。一方、 $n \geq 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の高キャリア濃度領域においては、SPB モデルでの解析結果と実験値の間には乖離が見られ、SPB モデルではゼーベック係数の絶対値が過小評価される傾向にある。この  $n \geq 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  での SPB モデルからの逸脱は、他の  $\text{Mg}_2\text{Si}$  系材料においても観察されており、ドーピングに伴う有効質量の増加として考察されている[7,8]。

上記の SPB モデルによる考察においては、キャリアの伝導に寄与するバンドが 1 本であるという前提があるが、図 5.2 に示した  $\text{Mg}_2\text{Si}$  のバンド構造を見ると、伝導帯側には  $X_1$  と  $X_3$  の 2 つのバンドが存在しており、両者のエネルギー差は 0.4 eV と比較的小さい。よって、高いフェルミ準位においては、低エネルギー側にある  $X_3$  バンドだけでな

く、高エネルギー側の  $X_1$  バンドも電気伝導に寄与する可能性がある。この影響を考慮するため、密度汎関数理論 (DFT) を用いて  $Mg_2Si$  のバンド構造を計算し、緩和時間近似と剛体バンド近似 (RBA) のもとでボルツマン輸送方程式に基づいてゼーベック係数の計算を行った。表記の簡略化のためこの計算を DFT-RBA と表記し、計算結果を図 5.4 に破線で示す。先ほどの SPB モデルによる解析とは異なり、DFT-RBA によって得られたゼーベック係数は高キャリア濃度領域においても実験値と良好な対応を示した。これは高フェルミ準位における  $X_1$  バンドの電気伝導への寄与を考慮したことに起因すると考えられ、高フェルミ準位においては  $X_1$  と  $X_3$  の複数バンドによる電気伝導が示唆される。なお、電子状態計算で得られた  $X_1$  バンドと  $X_3$  バンドのエネルギー差は 0.32 eV であり、これは実験値 (0.4 eV[4]) と比べてやや小さい。このため、DFT-RBA によって得られたゼーベック係数は実際よりも  $X_1$  バンドの寄与を過大評価している傾向にあり、これに起因してゼーベック係数の絶対値をやや過大評価していると考えられる。実際に、他の交換相関ポテンシャルを用いて計算した場合は  $X_1$  バンドと  $X_3$  バンドのエネルギー差が 0.32 eV よりも小さくなり、この場合のゼーベック係数の絶対値はさらに過大評価される傾向にある (付録 C 参照)。ここで注目すべき点として、今回実施したバンド構造の計算は点欠陥を含まない  $Mg_2Si$  の完全結晶を仮定して行われている点が挙げられる。これは、Mg 空孔や Sb ドープメントによるゼーベック係数への影響が緩和時間近似と剛体バンド近似の下で十分に説明できることを示しており、両者の点欠陥は電子の緩和時間のエネルギー依存性には影響を与えず、電気伝導に寄与する範囲内でのバンド構造にも変調を与えないと言える。

図 5.5 に  $Mg_{2-\delta}Si_{0.95}Sb_{0.05}$  と  $Mg_{2-\delta}Si_{0.80}Sb_{0.20}$  の各 Mg 組成におけるゼーベック係数の温度依存性を示す。両試料は Mg 組成によらず、ゼーベック係数の絶対値が温度とともに単調増加する傾向を示した。これは縮退半導体に見られる典型的な傾向であり、各測定試料のキャリア濃度がほぼ  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  台 (最も値が低い  $Mg_{2-\delta}Si_{0.80}Sb_{0.20}$  の Mg-poor 組成で  $8.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) であることを考慮すると妥当な結果と言える。 $Mg_{2-\delta}Si_{0.95}Sb_{0.05}$  と  $Mg_{2-\delta}Si_{0.80}Sb_{0.20}$  は Mg-rich 組成においてはほぼ同じキャリア濃度 ( $5.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) を示しており (図 4.1)、これに起因して全測定温度域で両者のゼーベック係数はほぼ一致した。Intermediate 組成と Mg-poor 組成においては、全測定温度で  $Mg_{2-\delta}Si_{0.95}Sb_{0.05}$  は  $Mg_{2-\delta}Si_{0.80}Sb_{0.20}$  よりも小さな絶対値を示した。この点に関しても、図 4.1 に示したキャリア濃度の大小関係から説明が可能であり、高温においてもゼーベック係数とキャリア濃度の間にはユニバーサルな関係が成立すると考えられる。

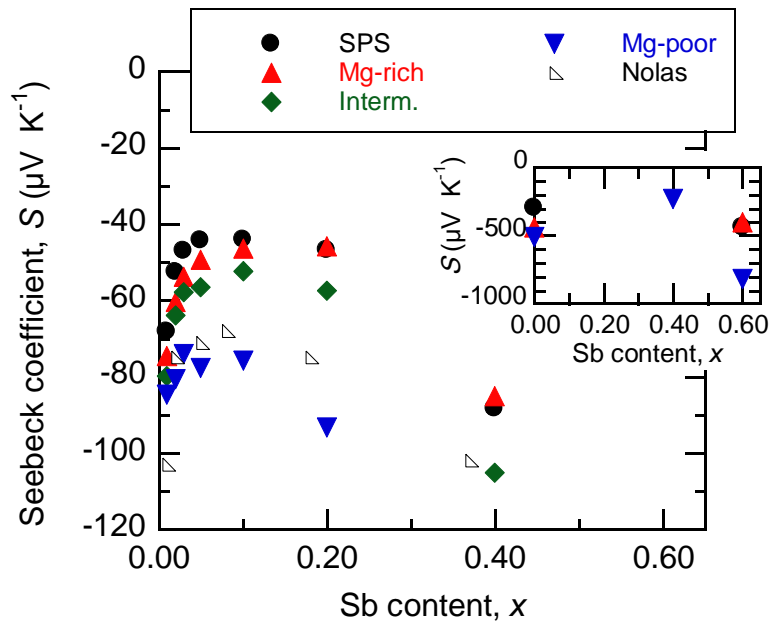


図 5.3 焼結後および Mg 分圧制御加熱後の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のゼーベック係数 (室温測定値)  
 挿入図は低キャリア濃度を持つ  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のゼーベック係数

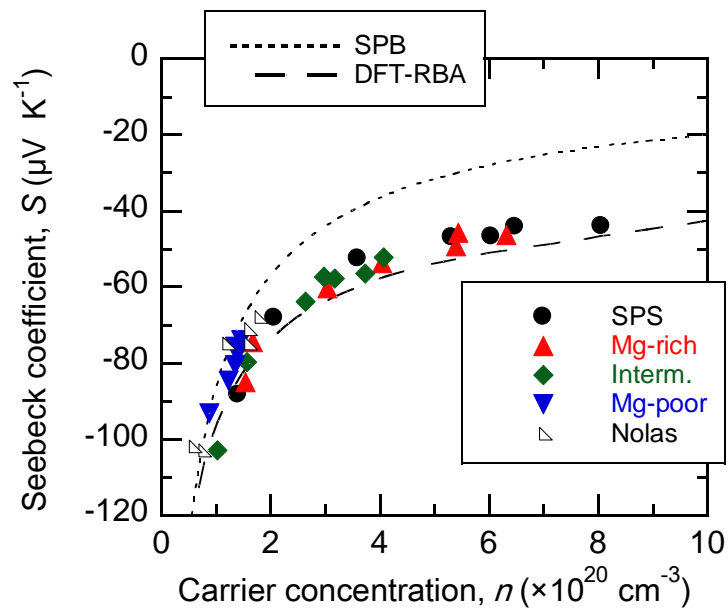


図 5.4  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  におけるゼーベック係数とキャリア濃度の関係 (Pisarenko plot)  
 点線は SPB モデルによる解析結果 ( $s = 0.5, m^*/m_0 = 0.5$  を仮定)  
 破線は  $\text{Mg}_2\text{Si}$  の電子状態計算に剛体バンドモデルを適用して計算したもの



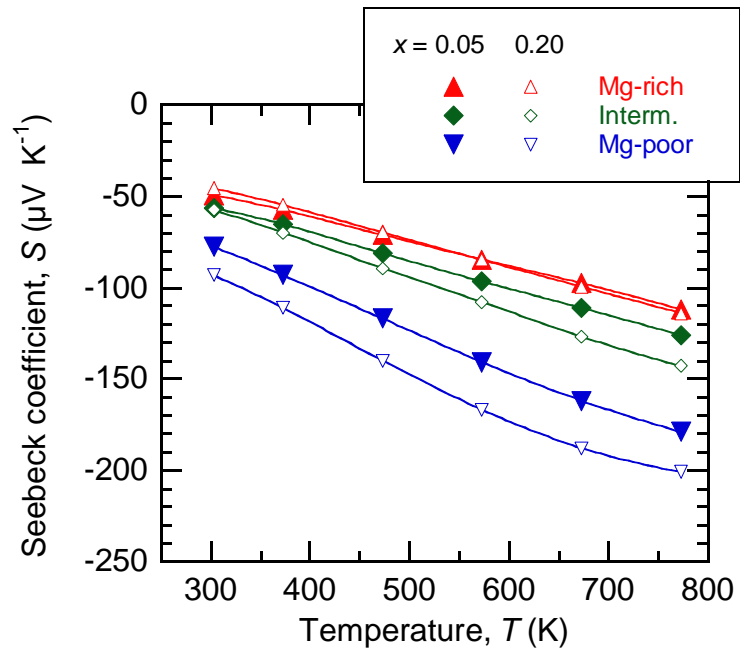


図 5.5  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x=0.05, 0.20$ ) の各 Mg 組成におけるゼーベック係数の温度依存性

### 5.3.2 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の電気伝導率

図 5.6 に  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$  と  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.80}\text{Sb}_{0.20}$  の各 Mg 組成における電気伝導率の温度依存性を示す。これらの試料は縮退半導体（キャリア濃度はほぼ  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  台）であり、図 5.5 に示したゼーベック係数の単調増加を踏まえると、キャリアの熱励起によるキャリア濃度変化の影響は全温度領域で無視できる程度であると考えられる。Mg-rich 組成においては、両試料の電気伝導率は温度増加とともに単調減少する傾向を示した。これは、縮退半導体の典型的な傾向であり、音響フォノン散乱や合金散乱、またはそれらの混合散乱によって高温でのキャリアの緩和時間が短くなることに起因すると考えられる。

一方、Mg-poor 組成においては、正反対の傾向、すなわち温度増加に伴う電気伝導率の増加が両試料で観測された。この挙動は Intermediate 組成においても 573 K 以下の温度領域で観測されており、付録 D に示す他の Sb 添加試料においても同様に観測されていることから、電気伝導率の温度依存性は Mg 含有量の影響を強く受けていると言える。電気伝導率が温度に対して増加する傾向に関しては、緩和時間近似の下で計算した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の  $\sigma/\tau$  が Mg 組成や Sb 添加量によらず温度に対してほぼ一定の値をとることから（付録 C 参照）、構造の乱れ等に起因して緩和時間の温度依存性が消失した場合を仮定しても再現不可能な傾向である。また、キャリアの緩和時間が温度増加に従って長くなる散乱過程としてはイオン化不純物散乱が考えられるが、この散乱過程においては緩和時間にエネルギー依存性が生じるため、図 5.4 に示した緩和時間近似を満足するゼーベック係数とキャリア濃度のユニバーサルな関係と矛盾する。よって、Mg-poor 組成および Intermediate 組成における電気伝導率の温度に対する増加傾向は単純なモデルでは説明困難な特異的な挙動であると言え、この原因に関する考察は後述のキャリア移動度の値等を踏まえて本小節の後半で行う。

次に、Mg-rich 組成と Mg-poor 組成での電気伝導率の値に注目すると、両者の温度依存性に起因して測定温度範囲内では室温で両者の差が最大になることがわかる。図 5.7 に示す焼結後および Mg 分圧制御加熱後の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の室温での電気伝導率を見ると、同一 Sb 添加量においては Mg-poor, Intermediate, Mg-rich, SPS の順で値が高くなっている。特に、Mg-poor 組成以外では Nolas ら [6] や Xin ら [9] によって報告されている値と比較して数倍程度高い値を示しており、これは主に Mg-poor 以外の各 Mg 組成における高いキャリア濃度に起因するものである（図 4.1 (a)）。一方で、これらの Mg 組成 (SPS, Mg-rich, Intermediate) のキャリア濃度は  $x = 0.10$  まで  $x$  に対して単調増加するが、電気伝導率は  $x = 0.03$  で最大値をとっている。また、Mg-rich と Mg-poor の両組成の電気伝導率の差は両組成のキャリア濃度の差よりも大きくなる傾向にあり、Mg 含有量はキャリア濃度だけでなくキャリア移動度に対しても影響を与えていると言える。

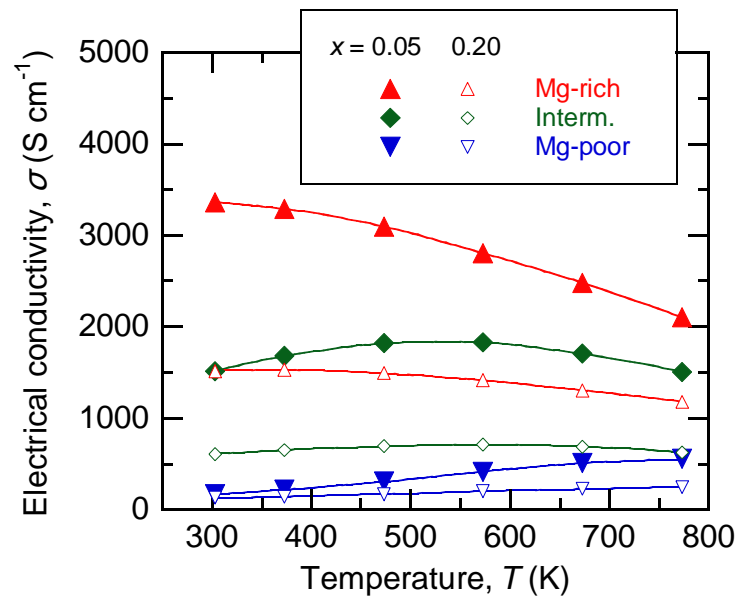


図 5.6  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x=0.05, 0.20$ )の各 Mg 組成における電気伝導率の温度依存性

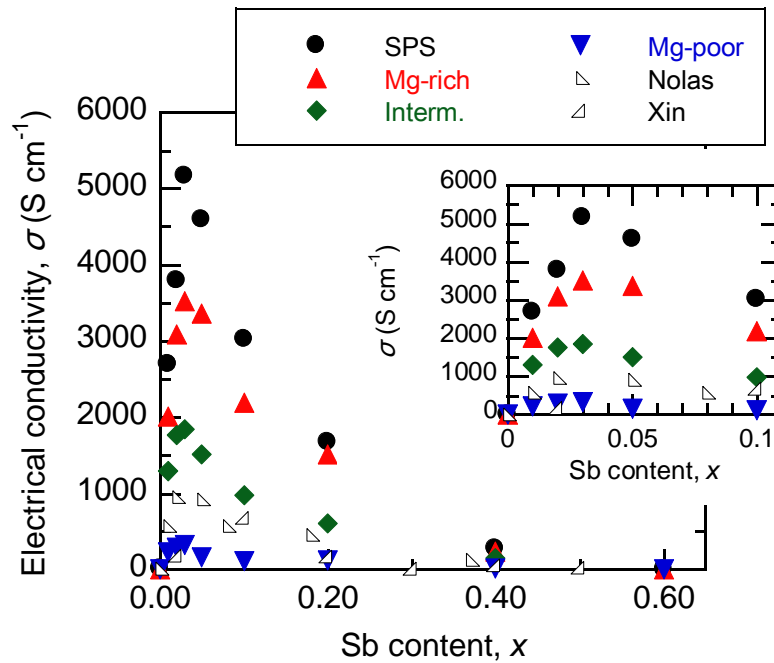


図 5.7 焼結後および Mg 分圧制御加熱後の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の電気伝導率 (室温測定値)  
挿入図は  $0 \leq x \leq 0.10$  の範囲を拡大したもの

電気伝導率とキャリア濃度の測定値から(1.3)式を用いて計算したキャリア移動度を図 5.8 に示す。同一 Sb 添加量においては、キャリア移動度は Mg 含有量が多くなるほど高い値を示しており、キャリア濃度との間にも正の相関があると言える。これは、キャリアーキャリア散乱の傾向とは正反対の挙動であり、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  においてはこの散乱過程は支配的ではないと言える。

次に、各 Mg 組成におけるキャリア移動度の Sb 添加量依存性に注目すると、焼結後、Mg-rich 組成、Intermediate 組成においてはキャリア移動度が  $x$  の増加に従って単調減少する傾向が確認できる。これは、点欠陥 (Sb ドーパントと Mg 空孔) の濃度増加によってキャリア散乱が促進されたことに起因すると考えられる。一方、Mg-poor 組成においては、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  は  $x=0$  を除き、 $x$  の値にほぼ依存しない低いキャリア移動度 (約  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) を示した。これは、Mg-poor 組成におけるキャリア移動度が点欠陥濃度に依存しないことを示しており、先に示した電気伝導率の温度に対する増加傾向とともに特異的な挙動であると言える。

ここで、図 5.8 に示す Nolas らによって報告された  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のキャリア移動度[6]を見ると、これらの試料は Mg-poor 近傍の組成を持っているにもかかわらず (図 4.1 参考)、 $x$  増加に対してキャリア移動度の値が減少する傾向を示し、同一 Sb 添加量においては本研究で得られた Mg-poor 組成の試料よりも高い値を示していることがわかる。これらの試料は長時間焼結 (1073 K、2 時間) に起因して  $10\text{-}20\mu\text{m}$  程度の平均粒径を持っており [6]、この粒径は本研究で作製した試料の粒径 (平均  $2 \mu\text{m}$  程度、図 3.6 参照) よ

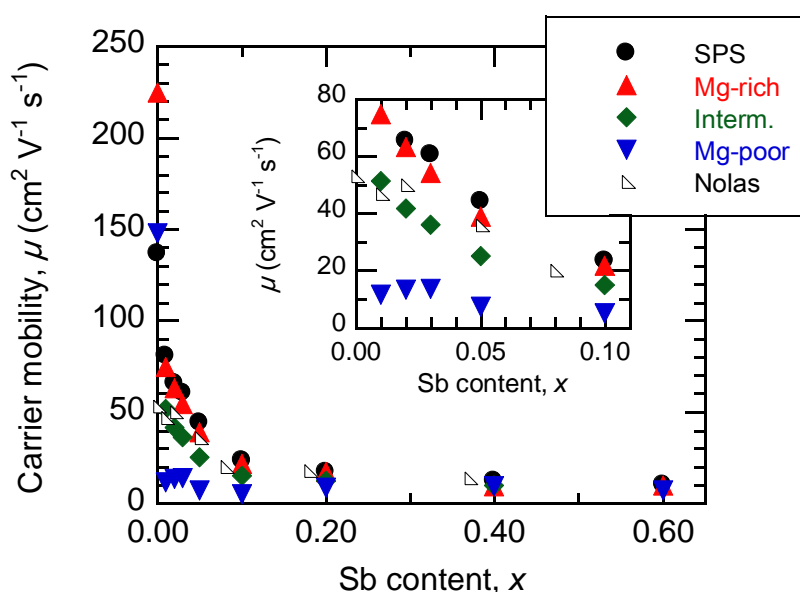


図 5.8 焼結後および Mg 分圧制御加熱後の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のキャリア移動度 (室温測定値) 挿入図は  $0 \leq x \leq 0.10$  の範囲を拡大したもの

りも1桁大きい。よって、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ はMg-poor組成であっても、粒径が大きい場合はキャリア移動度が点欠陥濃度の影響を受けて変化すると言え、本研究のMg-poor組成の試料で見られた「点欠陥濃度に依存しない低いキャリア移動度」は小さい粒径と関連した現象であることが示唆される。

$\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の粒径と熱電特性の関係については $x = 0.0125$ を対象としてBoorらによって報告されており[10]、 $x = 0.01$ に対する本研究の測定結果とNolasらによる報告[6]を含め、平均粒径に対するキャリア移動度の値をまとめたものを図5.9に示す。なお、これらの報告においてはキャリア濃度から見積もったMg含有量はいずれも本研究でのMg-poor組成と対応したものとなっており、Sb添加量に大きな差がないことを含めて考えると各試料間で欠陥濃度には大きな差はないと言える。図5.9を見ると、Mg-poor組成においては平均粒径の減少に伴って室温でのキャリア移動度の値が低下する傾向にあり、キャリア移動度と平均粒径の間に正の相関が確認できる。これに加えて、Mg-poor組成試料における平均粒径は $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の電気伝導率の温度依存性に対しても相関を示しており、これをまとめたものを表5.1に示す。表5.1を見るとMg-poor組成かつ平均粒径20  $\mu\text{m}$ 以下の場合において、電気伝導率の温度に対する増加傾向が観測されていることがわかる。これらの平均粒径と電気的性質の相関を踏まえると、Mg-poor組成を持つ $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ において見られた電気的性質の特異な挙動（電気伝導率の温度に対する増加傾向と点欠陥濃度に依存しない低いキャリア移動度）は粒界の影響を強く受けた現象であると考えられる。

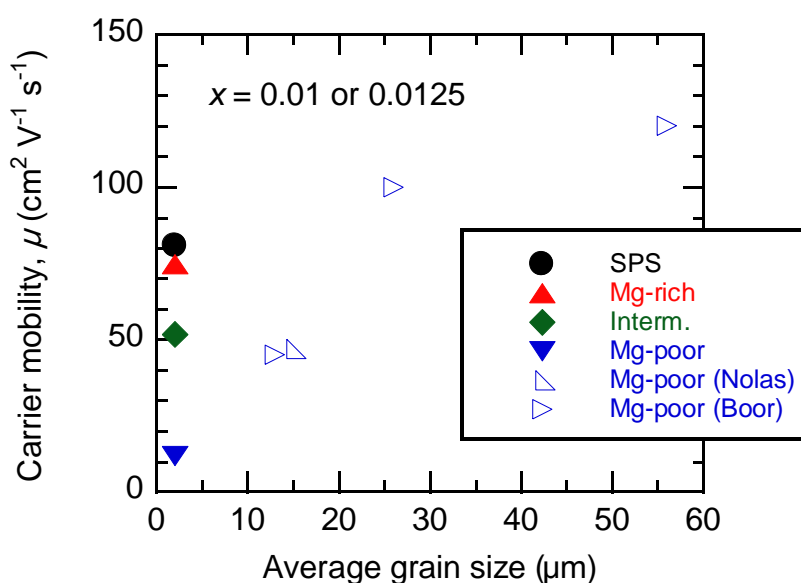


図 5.9  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のキャリア移動度の平均粒径依存性（室温測定値）  
 本研究と Nolas らによる報告[6]は  $x = 0.01$ 、Boor らによる報告[10]は  $x = 0.0125$  の値

粒界が電氣的性質に与える影響に関しては、粒界で形成されるポテンシャル障壁によるキャリアの散乱（粒界散乱）に基づいて考察されることが多く、Boor とも粒界散乱による有効キャリア移動度 ( $\mu_{GB}$ ) と音響フォノン散乱による有効キャリア移動度 ( $\mu_{AP}$ ) に対してマティーンセン則 ( $\mu^{-1} = \mu_{GB}^{-1} + \mu_{AP}^{-1}$ ) を適用することで、 $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$  のキャリア移動度および電気伝導率の温度依存性が説明可能であると報告している [10]。この粒界散乱のモデルはキャリア移動度の挙動をよく再現するものであるが、一方で大きな問題も抱えている。それは、ゼーベック係数の測定値が平均粒径による影響を受けないという実験事実（表 5.1 の注釈参考）との矛盾である。粒界のエネルギー障壁によるキャリア散乱はキャリアの緩和時間に顕著なエネルギー依存性を発生させ、ゼーベック係数の絶対値を増大させる効果を持つ。一方で、Boor らの報告では、粒径の異なる試料（各試料のキャリア濃度は  $1.0\text{-}1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  でほぼ同じ）においてゼーベック係数はほぼ同じ値を示しており [10]、 $CoSb_3$  [11]、 $Ca_3AlSb_3$  [12]、 $Mg_3Sb_2$  [13] 等の他の熱電材料においても同様に粒径の減少に伴ってゼーベック係数の値が変化することなくキャリア移動度が低下する現象が観測されている。本研究においても、粒界の影響を強く受けていると考えられる Mg-poor 組成の試料は、キャリアの緩和時間がエネルギーに依存しない仮定の下で計算したゼーベック係数とキャリア濃度の関係を満足しており（図 5.4）、粒界での顕著なエネルギー選択性を持つキャリア散乱は発生していないと考えられる。

上記の粒界散乱のモデルにおいては、粒界はエネルギー選択性を持ったキャリアの散乱中心と見なされているが、Kuo らは粒界とその影響を受けて粒内とは異なる状態にある領域が数 nm 程度の厚さを持ちうることに注目し、粒界をキャリアの散乱中心ではなく、独立した相として取り扱う解析モデルを近年提案している [14]。このモデルを用いると、上記の粒界散乱モデルとは異なり、粒界の熱電特性への影響が矛盾なく説明できることが報告されているため、次ページ以降ではこの考えに基づいて粒界が電氣的性質に与える影響の考察を行う。

表 5.1 Mg 組成と平均粒径が異なる  $Mg_{2-\delta}Si_{1-x}Sb_x$  における電氣的性質の温度依存性

Mg 組成	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	温度増加に伴う物性変化		備考
		$\sigma$	$ S $	
Mg-rich	2	単調減少	単調増加	This work ( $x = 0.01$ )
Interm.	2	増加後、減少	単調増加	This work ( $x = 0.01$ )
Mg-poor	2	増加後、減少	単調増加	This work ( $x = 0.01$ )
Mg-poor	10-20	単調増加(< 300 K)	単調増加	Nolas [6] ( $x = 0.01$ )
Mg-poor	13	増加後、減少	単調増加 ※	Boor[10] ( $x = 0.0125$ )
Mg-poor	26	単調減少	単調増加 ※	Boor[10] ( $x = 0.0125$ )
Mg-poor	56	単調減少	単調増加 ※	Boor[10] ( $x = 0.0125$ )

※各試料間で絶対値がほぼ一致

図 5.10 に Kuo らによって提案された解析モデルを示す[14]。このモデルにおいては、粒界および粒界の影響を受けた領域を粒界近傍相として定義し、粒内相との直列接続によって全体の熱電特性が決定されると仮定している。粒界近傍相に関しては、粒内相に比べて組成や構造や電荷分布が乱れている領域と考えられるため、シンプルな近似として粒内相と同じ電子構造を持ちフェルミ準位が  $\Delta E$  だけシフト ( $n$  型半導体の場合は低下) した相であると見なしている。このモデルに基づくと、試料の電気伝導率とゼーベック係数は (5.2)式および (5.3)式の形で記述できる。

$$\sigma^{-1} = (1 - t_{GB})\sigma_G^{-1} + t_{GB}\sigma_{GB}^{-1} \quad (5.2)$$

$$S = \frac{S_G \frac{1 - t_{GB}}{\kappa_G} + S_{GB} \frac{t_{GB}}{\kappa_{GB}}}{\frac{1 - t_{GB}}{\kappa_G} + \frac{t_{GB}}{\kappa_{GB}}} \quad (5.3)$$

各熱電特性における添え字  $G$  は粒内相を、 $GB$  は粒界近傍相をそれぞれ表しており、 $t_{GB}$  は粒界近傍相の体積分率に相当する。(5.2)式と(5.3)式を見ると、比抵抗（電気伝導率の逆数）とゼーベック係数の両方が、粒内相と粒界近傍相の値を重み付き平均したもので表現されており、前者は体積分率を重みとして、後者は体積分率を各相の熱伝導率の値で割ったものを重みとして用いている。また、後者の重みに関しては、材料にある温度差を印加した際に、粒内相と粒界近傍相に印加される温度差の比に相当する。

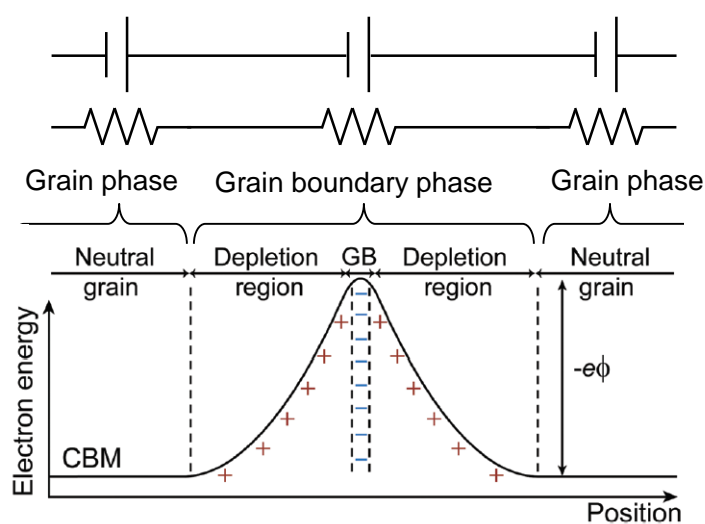


図 5.10 Kuo らによって提案された粒内相と粒界近傍相の直列接続モデル[14]  
粒界と粒界の影響を受けた領域を粒界近傍相、それ以外の領域を粒内相として定義

ここで、典型的な熱電材料における各熱電特性の可変幅を考えると、電気伝導率はフェルミ準位の変動によるキャリア濃度変化に起因して数桁の変化を示しうるのに対して、ゼーベック係数や熱伝導率は高々1桁程度の変化幅しか示さない特徴を有していると言える。実際に  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  においても、キャリア移動度の大幅低下が発生する Mg-poor 組成におけるキャリア濃度 ( $\sim 1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) でのゼーベック係数の絶対値は図 5.4 を見ると  $80\text{-}90 \mu\text{V K}^{-1}$  であり、図 5.3 の挿入図におけるキャリア濃度が非常に低い試料においても1桁上の値になる程度である ( $x = 0.60$ , Mg-poor,  $n = 7.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  において  $-816 \mu\text{V K}^{-1}$ )。また、熱伝導率に関しても Mg-rich 組成で数  $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  の値が得られているため、この値が1桁以上低下するとは考えにくい(5.3.4 小節で後述)。よって、粒界近傍相が組成や構造の乱れによるフェルミ準位の変動に起因して低キャリア濃度の縮退半導体的な性質を示すと仮定した場合、粒界近傍相の電気伝導率は温度に対して単調増加する傾向を示し、その値は粒内相と比較して数桁低下する一方で、ゼーベック係数は最大で10倍程度、熱伝導率は最小で1/10程度の値になることが想定される。

上記の粒界近傍相の熱電特性の仮定に加えて、数〜数十  $\mu\text{m}$  程度の粒径では粒界近傍相の体積分率が非常に小さいこと(例えば  $t_{\text{GB}} = 0.001$ ) を考慮して(5.2)式と(5.3)式を見ると、電気伝導率は粒界近傍相の値の影響を受ける可能性がある一方で、ゼーベック係数は粒内相の値にほぼ等しくなることがわかる ( $S \cong S_G$ )。これは、ゼーベック係数が(数  $\mu\text{m}$  以上の範囲では)粒径に依存しない実験事実[10-13]と矛盾しない。また、キャリア濃度に関しても、粒界近傍相の寄与は非常に小さいために、粒内相の値とほぼ等しい値が測定されると考えられ ( $n \cong n_G$ )、本研究で観測されたゼーベック係数とキャリア濃度のユニバーサルな関係(図 5.4) は粒内相の性質を反映したものであると理解できる。なお、この粒内相のキャリア濃度と全体の電気伝導率を用いて求めたキャリア移動度は、粒内相と粒界近傍相を合わせて一つの均一相と見なした場合の実効値相当の値となり、電気伝導率における粒界近傍相の影響が、その温度依存性(温度に対する増加傾向)を含めて反映されると考えられる。

(5.2)式において全体の電気伝導率に影響を与える粒界近傍相の要素としては、体積分率と電気伝導率の2つが挙げられる。このうち、粒界近傍相の体積分率に関しては試料の粒径に依存するものであり、前述の Boor らによって報告された  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の粒径を大きくすることでキャリア移動度(電気伝導率)が増加する傾向[10]は、体積分率の低下によって粒界近傍相の影響が非顕在化したことに起因すると理解できる。一方、本研究においては、同一粒径の試料において Mg 含有量の増加に伴ってキャリア移動度の値が増加しており(図 5.9 参照)、これは粒界近傍相の電気伝導率が Mg 含有量の増加に伴って増加することに起因すると考えられる。これを踏まえると、図 5.9 における粒径が  $10\mu\text{m}$  を超える試料においても、Mg 分圧制御加熱によって Mg-rich 組成を実現することができれば、粒界近傍相の電気伝導率増加による全体の電気伝導率の増加が期待できる。



### 5.3.3 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の出力因子

出力因子は電気伝導率とゼーベック係数の 2 乗との積で表現され、(1.1)式に示す性能指数の分子に相当し、熱電材料の電氣的性質に関連する値である。図 5.11 に焼結後および Mg 分圧制御加熱後の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の室温での出力因子を示す。  $x = 0$  においては、低いキャリア濃度に起因する低い電気伝導率のため、各 Mg 組成とも出力因子の値は低くなっている。一方、Sb を添加した場合は、Mg-poor 以外の組成においては  $x = 0.01$  で出力因子は最大値 (Mg-rich 組成では  $11 \mu\text{W cm}^{-2} \text{K}^{-1}$ ) を示し、 $x$  増大に伴って単調減少する傾向を示した。電気伝導率に関しては図 5.7 に示すように  $x = 0.03$  までは  $x$  に伴って単調増加するが、この領域ではゼーベック係数が  $x$  増加に伴って単調減少するため (図 5.3)、出力因子は 2 乗で作用するゼーベック係数の傾向を強く受けたと言える。

同一 Sb 添加量で比較を行うと、基本的には Mg 含有量が増加するほど出力因子の値は増加する傾向を示した ( $x = 0.02$  のみ SPS と Mg-rich の間で逆転が発生)。5.3.2 小節の考察を踏まえると、Mg 含有量の増加に関しては粒内相の電気伝導率の増加とゼーベック係数の絶対値低下に加え、粒界近傍相の電気伝導率の増加をもたらす。これらのうち、粒内相への影響に関しては出力因子において両者が相殺される方向に作用するが、粒界近傍相への影響に関しては試料全体のゼーベック係数に影響を与えることなく電気伝導率を増加させるため、出力因子を単純に増加させる作用を持つと言える。

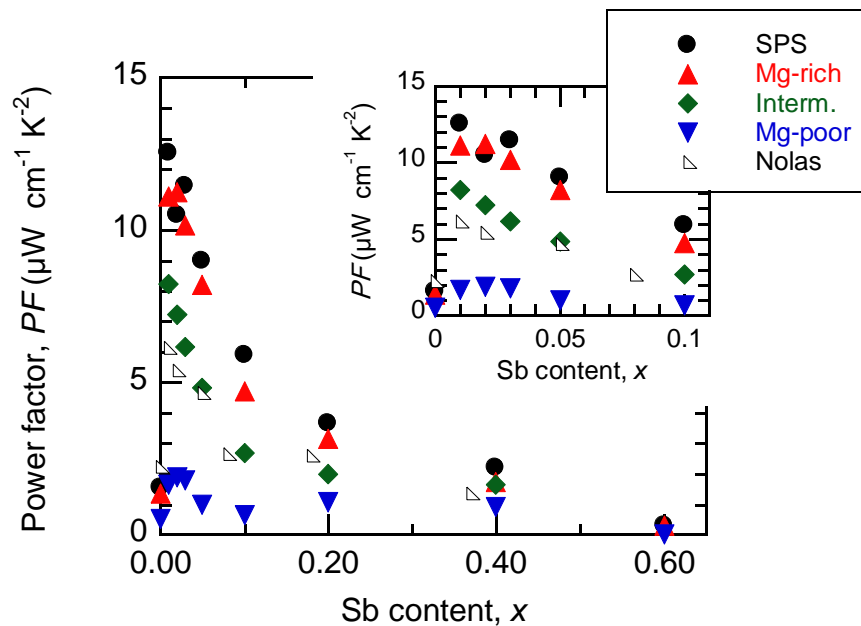


図 5.11 焼結後および Mg 分圧制御加熱後の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の出力因子 (室温測定値)  
挿入図は  $0 \leq x \leq 0.10$  の範囲を拡大したもの

図 5.12 に  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$  と  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.80}\text{Sb}_{0.20}$  の各 Mg 組成における出力因子の温度依存性を示す。両試料は Mg 組成によらず、出力因子が温度とともに単調増加する傾向を示した。これは図 5.5 で示したゼーベック係数の絶対値が温度に対して単調増加する傾向を強く反映したものであり、Mg-rich 組成における電気伝導率の温度に対する単調減少（図 5.6）の影響は小さいと言える。ここで、Mg-rich 組成における  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$  と  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.80}\text{Sb}_{0.20}$  の出力因子を比較すると、前者の方が全温度域で高い値を示している。これは、Intermediate 組成、Mg-poor 組成においても同様に成立しており、主として  $x$  増加に伴う粒内相のキャリア移動度の低下に起因するものである。なお、 $x$  増加に伴う出力因子低下は、付録 D の図 D.1 (c)、図 D.2 (c)に示す Mg-rich 条件と Intermediate 条件での各 Sb 添加量の出力因子の温度依存性でも確認でき、図 D.3 (c)に示す Mg-poor 条件においても粒界近傍相の影響が小さくなる高温においては同様の傾向が見られる。

同一 Sb 添加量での出力因子の値を比較すると、図 5.11 に示した室温の挙動と同様に、全温度領域で Mg 含有量が大きいほど高い値を示した。なお、Mg-poor 組成において見られる粒界近傍相の電気伝導率低下の影響は、高温ほど小さくなる傾向にあるため（図 5.6）、室温では Mg-rich 組成に対する Mg-poor 組成の出力因子の比が数分の一程度であるのに対して、高温では Mg-rich 組成の半分以上に相当する値が Mg-poor 組成でも得られている。

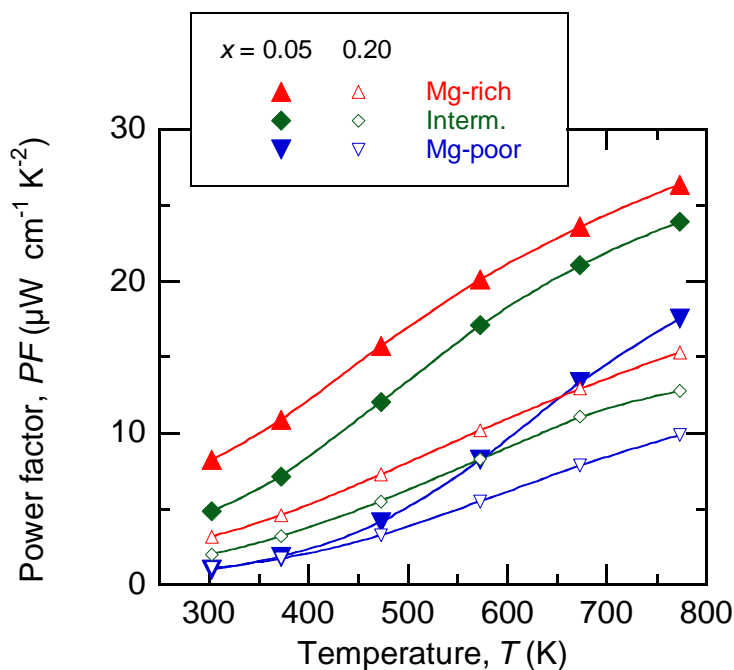


図 5.12  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x=0.05, 0.20$ ) の各 Mg 組成における出力因子の温度依存性

### 5.3.4 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の熱伝導率

前小節までで示した系統的評価により、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の電気的性質は Sb 添加量  $x$  だけでなく Mg 含有量の影響も強く受けることが明らかになった。本小節においては  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の熱伝導率に関する系統的な評価と考察を行う。

図 5.13 に焼結後および Mg 分圧制御加熱後の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の室温での熱伝導率を、Nolas ら[6]や Xin ら[9]によって報告されている値とともに示す。なお、Nolas らによる熱拡散率の測定は定常法を用いて行われており、Xin らの報告や本研究で用いたレーザーフラッシュ法で求めた値よりも若干高めの値が測定される傾向にある[15]。Mg-poor 組成と Intermediate 組成においては、過去の報告[6,9]と同様に熱伝導率が  $x$  増加に従って単調減少する傾向を示した。Mg-rich 組成と焼結後の試料においては、 $0.01 \leq x \leq 0.03$  の範囲では  $x$  に対して単調増加またはほぼ一定の値をとったが、これらの試料の電気伝導率がこの範囲で単調増加すること（図 5.7）を考慮すると、これは伝導キャリアの寄与によると考えられる。また、 $x \geq 0.03$  においては、これらの組成においても熱伝導率は  $x$  増加に伴って単調減少する傾向が見られた。Mg-rich と Mg-poor の両組成における熱伝導率の差に注目すると、 $x=0.01$  では  $0.4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  であるのに対して、 $0.03 \leq x \leq 0.20$  の範囲では  $1.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  を超える大きな差を示していることがわかる。これらの領域は

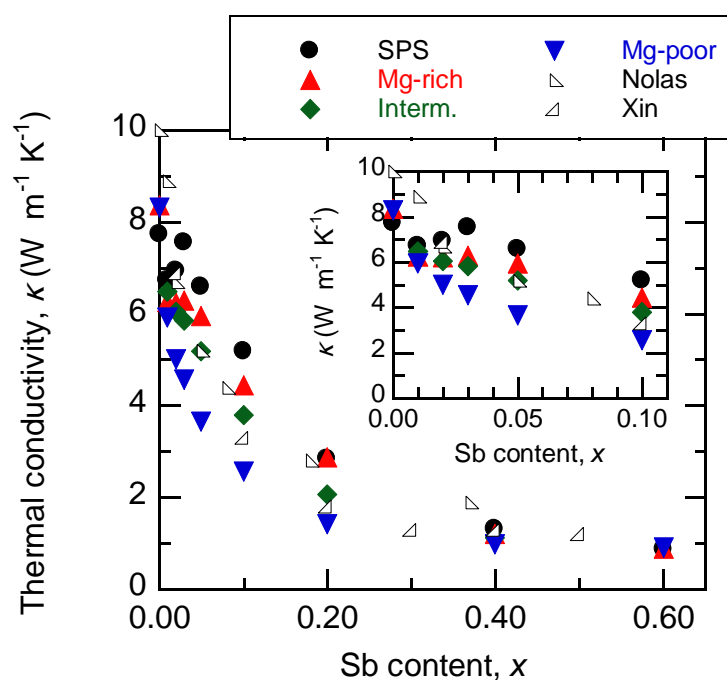


図 5.13 焼結後および Mg 分圧制御加熱後の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の熱伝導率（室温測定値）  
挿入図は  $0 \leq x \leq 0.10$  の範囲を拡大したもの

Mg 含有量の可変幅が大きい領域であり (図 4.1)、Sb 添加量だけでなく Mg 含有量も熱伝導率に大きな影響を与えることを示唆している。

ここで、5.3.2 小節で示した Kuo らによる熱電特性の解析モデル[14] (粒内相と粒界近傍相の直列接続を仮定したモデル)に基づいて  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の熱伝導率を考えると、(5.2) 式と同様に全体の熱抵抗率 (熱伝導率の逆数に相当) は粒内相と粒界近傍相の熱抵抗率の重み付き平均 (重み: 体積分率) で表記できる。

$$\kappa^{-1} = (1 - t_{\text{GB}})\kappa_{\text{G}}^{-1} + t_{\text{GB}}\kappa_{\text{GB}}^{-1} \quad (5.4)$$

図 5.13 を見ると、本研究で作製した試料 (平均粒径 2  $\mu\text{m}$ ) は Nolas らによって作製された試料 (平均粒径 10-20  $\mu\text{m}$ ) と同様の  $x$  依存性を示していることから、熱伝導率においては粒界近傍相の影響はほとんどないと言える。熱伝導率の値に関しても、各試料とも数  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  程度となっており、粒界がアモルファス構造を持つ絶縁体であってもこれを 1 桁下回る熱伝導率を実現するのは困難である。よって、粒界の体積分率が十分小さいことを考えると、熱伝導率はほぼ粒内相の性質を反映していると考えられる。この場合、(1.5)式に示したヴィーデマンフランツ則を用いて熱伝導率の測定値から格子成分を見積もる際には、粒内相の電気伝導率に対して(1.5)式を適用する必要があると言える。

本研究で作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  においては、同一 Sb 添加量のもとでは Mg 含有量が最も多い状態である焼結後の試料のキャリア移動度の値が最も高く、このキャリア移動度が最も粒内の性質を反映していると考えられる。よって、Sb 添加量が同じで Mg 組成が異なる試料のキャリア濃度 (粒内相の値に相当) にこのキャリア移動度を乗じることで粒内相の電気伝導率を見積もり、これにヴィーデマンフランツ則を適用することで、粒内相の格子熱伝導率に相当する有効格子熱伝導率  $\kappa_{\text{L,eff}}$  が計算できると考えられる。

$$\kappa_{\text{L,eff}} = \kappa - L T \sigma \times \mu_{\text{SPS}} \quad (5.5)$$

(5.5)式において、 $\mu_{\text{SPS}}$  は計算対象とする  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  と同一 Sb 添加量  $x$  での焼結後の試料のキャリア移動度である。(5.5)式においては、Mg 含有量の減少 (Mg 空孔濃度の増加) に伴う粒内のキャリア移動度の低下を考慮していないため、Mg-poor 組成の有効格子熱伝導率が若干過小評価される点に注意する必要がある。なお、Mg-rich 組成と焼結後のキャリア移動度の差は高々 1 割程度であるため、焼結後のキャリア移動度の代わりに Mg-rich 組成のキャリア移動度を(5.5)式に適用してもほぼ同等の値が得られる。

図 5.14 に(5.5)式を用いて計算した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の有効格子熱伝導率を示す。なお、計算におけるローレンツ数は  $L = 2.45 \times 10^{-8} \text{V}^2 \text{K}^{-2}$  を使用した。図 5.14 を見ると、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の有効格子熱伝導率は Mg 組成によらず  $x$  増加に伴って単調減少する傾向を示した。これらの傾向は、Nolas ら[6]や Xin ら[9]による報告と良く対応しており、点欠陥 (Sb ドープメントと Mg 空孔) の濃度増大によるフォノン散乱促進に起因すると考えられる。各 Sb 添加量での Mg-rich 組成と Mg-poor 組成との差を計算すると、 $x = 0.10, 0.20$  においては  $0.5 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  程度の差が見られた。これらの Sb 添加量は Mg 組成幅が広い領域に対応しており、他の Sb 添加量では  $0.2 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  以下の差しか見られなかったことから、この有効格子熱伝導率の差は Mg-poor 組成での Mg 空孔濃度増大によるフォノン散乱促進に起因すると考えられる。

ここで、高 Sb ドープ領域の有効格子熱伝導率に注目すると、Mg-rich 組成では  $x = 0.20$  で  $1.8 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 、 $x = 0.40$  で  $1.1 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 、 $x = 0.60$  で  $0.9 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  といった非常に低い値が得られていることがわかる。これらの値は、Sb と質量数が近い Sn で Si サイトを置換した  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-y}\text{Sn}_y$  での報告値 ( $y = 0.45$  で  $1.9 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ [16]、 $y = 0.5$  で  $1.8 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ [17]) と比べても十分に低い。 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-y}\text{Sn}_y$  においては Si と Sn の価数が等しいために Si サイトを置換した際に Mg 空孔が形成されないことを考慮すると、両者の差は主に Mg 空孔に由来するよるフォノン散乱に起因すると考えられる。よって、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  における高い Mg 空孔濃度は格子熱伝導率の低下に有効であると考えられ、Mg-poor 組成においてはその効果が最も大きく現れることが推察される。

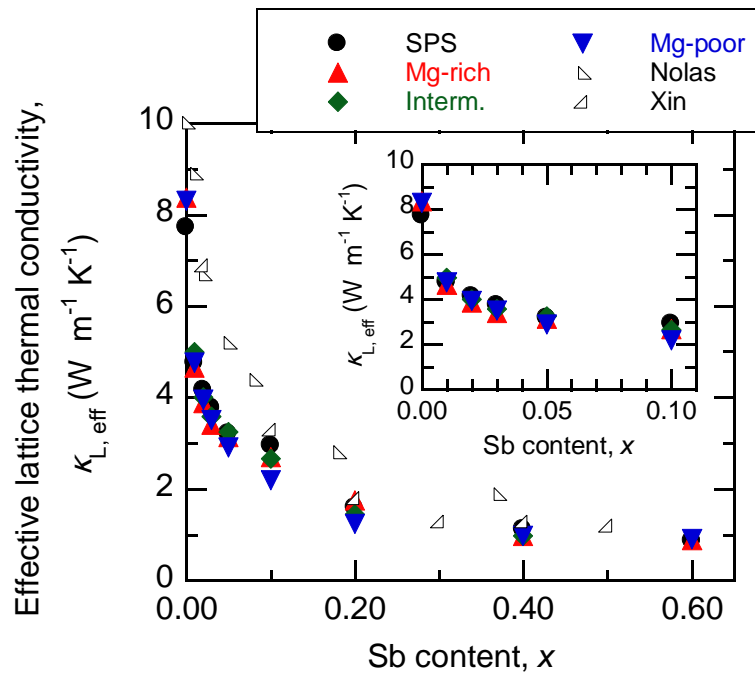


図 5.14 (5.4)式によって計算した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の室温における有効格子熱伝導率

図 5.15 に  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$  と  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.80}\text{Sb}_{0.20}$  の各 Mg 組成における熱伝導率の温度依存性を示す。両試料とも各 Mg 組成において、熱伝導率は緩やかな温度依存を示し、全温度域での変化幅は  $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  以下であった。また、同一 Mg 組成で比較すると、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.80}\text{Sb}_{0.20}$  の方が全温度域で低い値を示し、同一 Sb 添加量で比較すると Mg-poor 組成ほど全温度域で低い値を示した。これは、高温においても  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の熱伝導率が、室温の場合と同様に点欠陥 (Sb ドーパントと Mg 空孔) の濃度によって支配されることを示唆している。

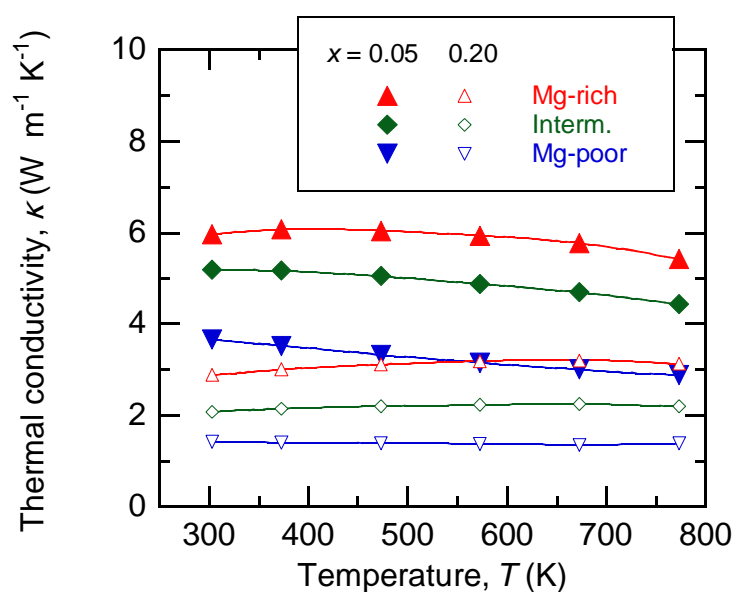


図 5.15  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x = 0.05, 0.20$ ) の各 Mg 組成における熱伝導率の温度依存性

### 5.3.5 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の無次元性能指数

本小節においては、前小節までの各熱電特性の測定結果を用いて(1.1)式から無次元性能指数  $zT$  を計算し、その傾向について議論する。図 5.16 に  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$  と  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.80}\text{Sb}_{0.20}$  の各 Mg 組成における無次元性能指数  $zT$  の温度依存性を示す。両試料とも、各 Mg 組成における  $zT$  の値は温度に対して単調増加する傾向を見せ、測定温度の上限である 773 K において最大値を示した。

図 5.16 (a)を見ると、Mg-poor 組成を持つ  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$  は Mg-rich 組成を持つ同試料と比べて、高温での  $zT$  の値 ( $zT$  の最大値) が大きく、低温での  $zT$  の値が小さくなる傾向を示した。前者に関しては主に低い熱伝導率 (図 5.15) に起因するものであり、後者に関しては主に粒界近傍相の電気伝導率の低下 (図 5.7) に起因するものである。これらの傾向は、図 5.16 (b)に示す  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.80}\text{Sb}_{0.20}$  のような他の Sb 添加量の場合でも同様に観測され、Mg 含有量が  $zT$  に与える特徴的な影響は、主にこの 2 点に代表される。なお、図 5.12 に示す出力因子の温度依存性においては組成が Mg-rich になるほど値が大きくなる傾向にあり、図 5.15 に示す熱伝導率の温度依存性においても組成が Mg-rich になるほど値が大きくなる傾向にあるため、これらの比で定義される  $zT$  においては両者の Mg 組成依存性が相殺しあうため、Mg 組成に対しては比較的鈍感であると考えられる。

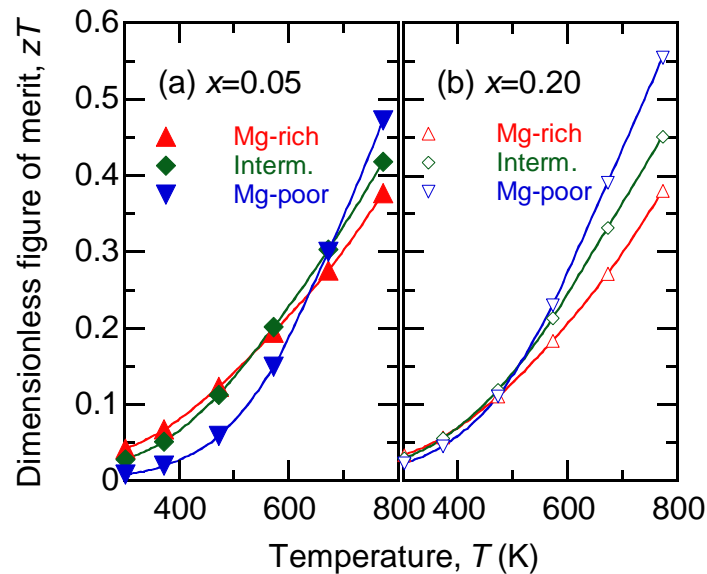


図 5.16  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の各 Mg 組成における無次元性能指数の温度依存性  
(a)  $x=0.05$  (b)  $x=0.20$

### 5.3.6 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ のエネルギー変換効率

本小節においては、熱電特性の系統的評価の結びとして、300-773 K の温度差を印加した際の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のエネルギー変換効率について **thermoelectric compatibility** を考慮した解析を行い、その傾向を議論する。この解析においては、熱電材料を温度勾配の方向に沿って分割し、分割した各領域内では各熱電特性は温度に対して一定であると仮定する（図 5.17）。この各領域における還元エネルギー変換効率（カルノー効率に対する変換効率の比）を  $\eta_r$  とすると、この値は(5.6)式の形で表記できる[18]。

$$\eta_r = \frac{u(S - u\kappa/\sigma)}{uS + 1/T} \quad (5.6)$$

ここで、 $u$  は電流密度  $J$  と熱流束  $\kappa\nabla T$  の比に相当し、 $V^{-1}$  の次元を持つ量である。また、電流密度と熱流束は、材料中のどの点においても(5.8)に示す熱微分方程式を満足する必要がある。

$$u = \frac{J}{\kappa\nabla T} \quad (5.7)$$

$$\nabla(\kappa\nabla T) = -T \frac{dS}{dT} J \nabla T - \frac{J^2}{\sigma} \quad (5.8)$$

ここで、(5.6)式の  $\eta_r$  の値を最大化させる  $u$  の値を  $s$  (compatibility factor) とすると、これは (5.9)式で表記することができる。

$$s = \frac{\sqrt{1 + zT} - 1}{ST} \quad (5.9)$$

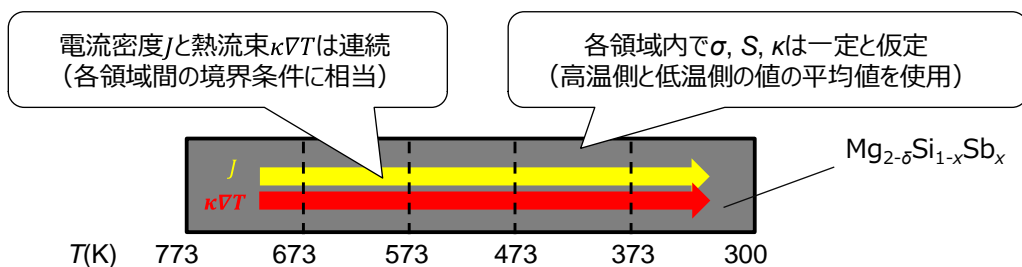


図 5.17 エネルギー変換効率の計算モデル



(5.9)式より、 $s$  の値は対象領域における熱電特性によって一意に決まるが、 $u$  の値はそれを構成する電流密度と熱流束に対して(5.8)式の制約が加えられるため、材料中のすべての領域において  $u = s$  を実現することは困難である。このため、材料の最大エネルギー変換効率を求める際には、各領域での還元エネルギー変換効率の積分値が最大になるように  $u$  の値を調節する必要がある。なお、材料中の特定の領域において  $u$  の値が  $s$  から大きく逸脱してしまった場合、その領域におけるエネルギー変換効率は大きく低下してしまうため、熱電材料において高い変換効率を得るためには、 $zT$  の値が大きいことに加えて、使用温度域で  $u$  と  $s$  の値の間に大きな乖離がないことが必要となる。

本研究においては、Snyder らによって公開されている表計算プログラム[19]を用いて上記の仮定のもとでの変換効率の計算を行った。本プログラムにおいては  $u$  に対する制約条件に相当する(5.8)式の微分方程式を、(5.10)式に示す  $n$  と  $n-1$  番目の領域間の差分方程式として扱っており、温度差を仮定した条件下で  $u_1$  の値を調整することで、材料のエネルギー変換効率（各領域の  $\eta_r$  の積分値）の最大値が求められる。

$$\frac{1}{u_n} = \frac{1}{u_{n-1}} \sqrt{1 - u_{n-1}^2 \left( \frac{\kappa_n}{\sigma_n} + \frac{\kappa_{n-1}}{\sigma_{n-1}} \right) (T_n - T_{n-1}) - \left( \frac{T_n - T_{n-1}}{2} \right) (S_n - S_{n-1})} \quad (5.10)$$

図 5.18 に計算によって求めた  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のエネルギー変換効率（温度差は 300 K と 773 K を想定）を示す。図 5.18 より、 $x = 0.20$  以外の Sb 添加量においては、Mg-rich 組成が Mg-poor 組成よりも高い変換効率を示しており、Intermediate 組成は Mg-rich 組成に近い値を示していることがわかる。ここで、 $x = 0.05$  に注目すると、 $zT$  の最大値が Mg-poor 組成で得られているにもかかわらず（図 5.16 (a)）、変換効率は Mg-rich 組成の方が高い結果になっている。これは、 $zT$  の最大値だけでなく、低温での  $zT$  の値も変換効率にとって重要であることを示している。Mg-poor 組成においては、低温での  $zT$  が粒界近傍相の低い電気伝導率の影響で大きく低下しており、温度上昇に伴ってその値が急峻に向上する傾向にある。この  $zT$  の温度に対する急峻な変化は、(5.9)式で表記される  $s$  の温度依存性を顕著にする効果があり、図 5.19 (a)に示した各 Mg 組成での  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$  の  $s$  を見ると、Mg-poor 組成において最も顕著な温度依存性が現れている。一方で、 $u$  は(5.10)式の差分方程式の制約に起因して緩やかな温度依存性を示している。よって、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$  の各温度領域にとって「最適な」電流密度と熱流束の比である  $s$  と、各領域に「実際に流すことができる」電流密度と熱流束の比  $u$  が、Mg-poor においては大きく乖離する領域が必ず発生してしまうと言える。この結果として、図 5.20 (a)に示す還元エネルギー変換効率においては、Mg-poor 組成で高温側と低温側の領域で  $u$  と  $s$  の乖離に起因する変換効率の低下（破線と実線の差）が発生している。つまり、高温領域においては、高い  $zT$  の値から期待される程の変換効率が得られていないと言える。

上記の Mg-poor 組成における  $s$  と  $u$  の乖離に起因する変換効率の低下は、図 5.19(b) と図 5.20(b)に示す  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.80}\text{Sb}_{0.20}$  においても確認できる。この試料は図 5.16 (b)に示すように、473 K より高温の広い温度域で Mg-poor 組成が他の組成に比べて大きな  $zT$  の値を示しているが、473 K 以下の低温での  $zT$  低下に起因する  $s$  と  $u$  の乖離のため、変換効率は他の組成とほぼ同程度になっている (図 5.18)。

以上の結果より、エネルギー変換効率の観点から熱電材料の  $zT$  の値を考えると、 $zT$  の最大値だけでなくその最低値 (多くの材料は低温側で得られる) も十分に影響を与える因子であると言える。Mg-poor 組成を持つ  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のように、低温での  $zT$  が大きく低下した材料は、高い  $zT$  の最大値を示してもその性能を十分に発揮できないことが懸念される。言い換えると、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  においては、Mg 含有量の増加によって粒界の電気伝導率を増加させ、低温での  $zT$  を増加させることが変換効率向上には効果的であると言える。

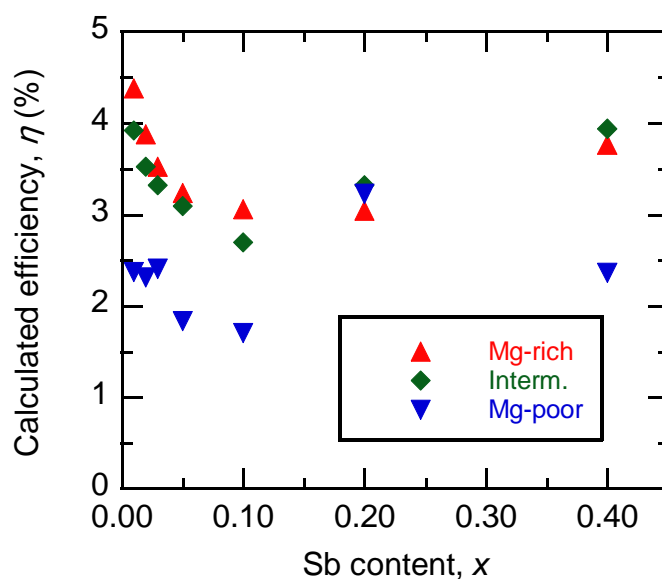


図 5.18 温度差 300-773 K を印加した場合の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のエネルギー変換効率の計算値

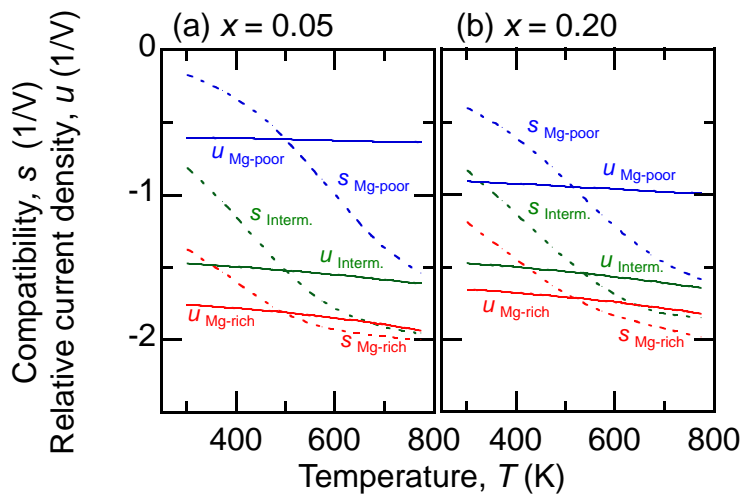


図 5.19  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の各 Mg 組成における  $s$  (破線)、 $u$  (実線) の温度依存性  
(a)  $x=0.05$  (b)  $x=0.20$

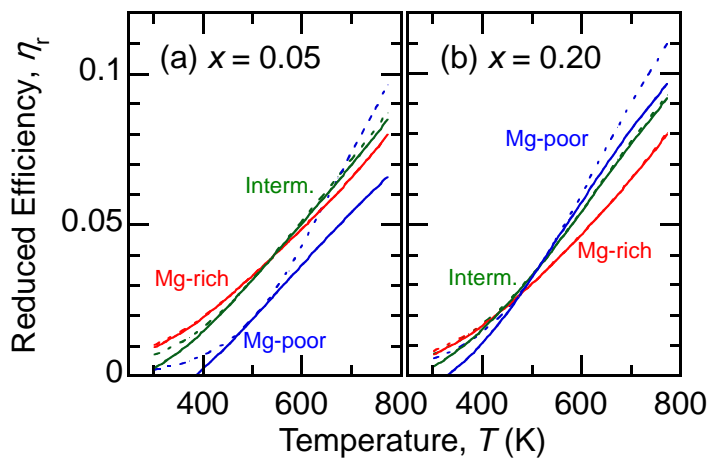


図 5.20  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の各 Mg 組成における還元変換効率の温度依存性  
(a)  $x=0.05$  (b)  $x=0.20$  (破線は  $u=s$  が各領域で成立する場合の値)

## 5.4 Mg 含有量が $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の熱電特性に与える影響

5.3 節においては、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の各熱電特性の系統的な評価について述べた。また、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[14]に基づいた考察を行い、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、実験で得られた各熱電特性を矛盾なく説明することが可能であることを示した。本節においては、Mg 含有量がこれらの熱電特性に与える影響に関して総括する。 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の熱電特性において Mg 含有量が担う役割は図 5.21 に示す 3 点に集約され、1 点目と 2 点目は粒内相に対する効果であり、3 点目は粒界近傍相に対する効果である。以下、項目ごとにその効果とあわせて示す。

### 1) 剛体バンド的なフェルミ準位のシフト（粒内相に対する効果）

5.3.1 節に示したゼーベック係数の評価より、Mg 含有量は  $\text{Mg}_2\text{Si}$  の電子状態において、伝導に寄与する範囲のバンド構造に影響を与えずにフェルミ準位をシフトさせる作用を持つと言える。フェルミ準位のシフト幅は、Sb ドーパントと Mg 空孔の濃度によって決まり、同一 Sb 添加量においては Mg-rich 組成ほど高フェルミ準位が得られる。これ起因する具体的な効果としては、Mg 含有量を増加させることで、ゼーベック係数の減少とキャリア濃度の増加が同時に発生する。なお、後者に関しては、粒内の電気伝導率と熱伝導率の増加に寄与する。

### 2) キャリアとフォノンの散乱（粒内相に対する効果）

5.3.2 小節に示した電気伝導率の評価と 5.3.4 小節に示した熱伝導率の評価より、Mg 空孔はキャリアとフォノンの散乱中心として機能すると考えられる。また、これらの散乱には Sb ドーパントも寄与するため、観測される効果としては両者の点欠陥（Mg 空孔と Sb ドーパント）の複合効果になる。これに起因する具体的な効果としては、Mg 含有量を増加（Mg 空孔濃度を減少）させることで、粒内の電気伝導率と熱伝導率の増加が同時に発生する。

### 3) 粒界近傍相の電気伝導率の変化

5.3.2 小節に示した電気伝導率の評価より、Mg-poor 組成においては電気伝導率の温度に対する増加傾向と点欠陥濃度に依存しない低いキャリア移動度が観測され、これらは Mg 含有量の減少に伴う粒界近傍相の電気伝導率低下に起因する現象であると理解できる。これに起因する具体的な効果としては、Mg 含有量を増加させることで粒界近傍相の電気伝導率が増加し、全体のゼーベック係数や熱伝導率に影響を与えずに電気伝導率が増加する。この Mg 含有量増加による粒界近傍相の電気伝導率増加は、低温の  $zT$  を

向上させる効果を持ち、エネルギー変換効率を増加させる作用を持つ（5.3.5 小節および5.3.6 小節参考）。

以上の3点の効果を踏まえると、Mg含有量は  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の各熱電特性に非常に大きな影響を与える因子であり、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  における Mg 含有量制御は重要であると結論できる。特に、3点目に示した Mg 含有量増加によって粒界近傍相の電気伝導率が増加する点は、従来の粒径制御[10]以外の方法で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  $zT$  を向上させることができることを示唆しており、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  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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。

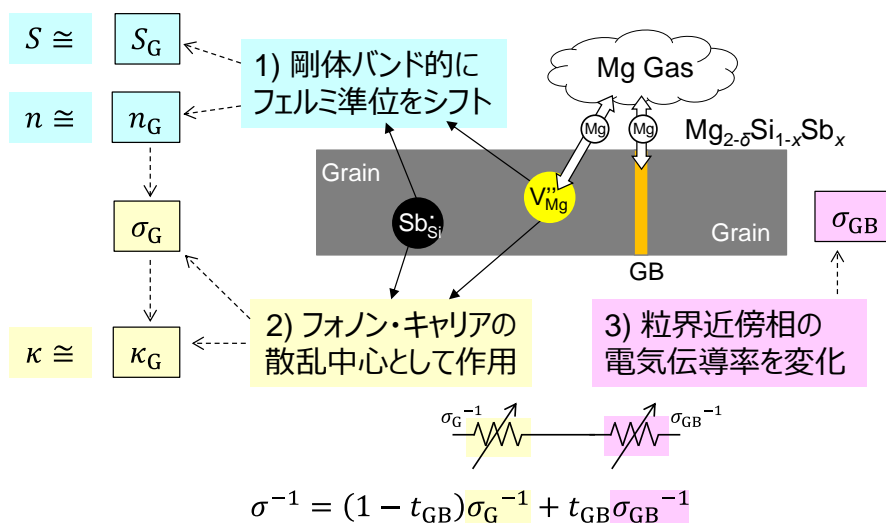


図 5.21  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の熱電特性において Mg 含有量が担う役割

## 5.5 結言

本章においては Mg 含有量を制御した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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[14]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。

ゼーベック係数はキャリア濃度に対してユニバーサルな傾向を示し、これは電子状態計算で得られた  $\text{Mg}_2\text{Si}$  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であった。つまり、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と言える。電気伝導率に関しては、Mg-rich 組成において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 Mg-poor 組成における特異的な挙動は、既報[6,10]の Mg-poor 組成かつ粒径が異なる  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の電気的性質を含めて、同組成における粒界近傍相の低い電気伝導率によって説明が可能な現象であり、Mg 含有量の減少に伴って粒界近傍相の電気伝導率が低下す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、Mg 空孔を含まない  $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 系に比べて低い格子熱伝導率が得られたことから、Mg 空孔はフォノンの散乱中心として機能していると言える。同一 Sb 添加量において  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の無次元性能指数を比較すると、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、Mg 含有量の増加によって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。

$\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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（粒内相）、2)キャリアとフォノンの散乱（粒内相）、3)粒界近傍相の電気伝導率の変化の3点に集約された。 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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。

## 参考文献

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, 2001.
- [2] Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* **73**(2006) 235116.
- [3] G. K. H. Madsen and D. J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* **175** (2006) 67.
- [4] P. Koenig, D. W. Lynch, and G. C. Danielson, *J. Phys. Chem. Solids* **20** (1961) 122-126.
- [5] H. Wang, W. Chu, and H. Jin, *Computational Materials Science* **60** (2012) 224–230.
- [6] G.S. Nolas, D. Wang, and M. Beekman, *Phys. Rev. B* **76** (2007) 235204.
- [7] W. Liu, H. Chi, H. Sun, Q. Zhang, K. Yin, X. Tang, Q. Zhang, and C. Uher, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 6893-6897.
- [8] S. K. Bux, M. T. Yeung, E. S. Toberer, G. J. Snyder, R. B. Kaner, and J.-P. Fleurial, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 12259-12266.
- [9] J. Xin, H. Wu, X. Liu, T. Zhu, G. Yu, and X. Zhao, *Nano Energy* **34** (2017) 428–436.
- [10] J. Boor, T. Dasgupta, H. Kolb, C. Compere, K. Kelm, and E. Mueller, *Acta Mater.* **77** (2014) 68–75.
- [11] M. S. Toprak, C. Stiewe, D. Platzek, S. Williams, L. Bertini, E. Muller, C. Gatti, Y. Zhang, M. Rowe, and M. Muhammed, *Adv. Funct. Mater.* **14** (2004) 1189–1196.
- [12] W. G. Zeier, A. Zevalkink, E. Schechtel, W. Tremel, and G. J. Snyder, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 9826–9830.
- [13] T. Kanno, H. Tamaki, H. K. Sato, S. D. Kang, J. J. Kuo, S. Ohno, K. Imasato, G. J. Snyder, and Y. Miyazaki, *Appl. Phys. Lett.* **112** (2018) 033903.

- [14] J. Kuo, S. D. Kang, K. Imasato, H. Tamaki, S. Ohno, T. Kanno, and G. J. Snyder, *Energy Environ. Sci.* **11** (2018) 429-434.
- [15] K. A. Borup, J. de Boor, H. Wang, F. Drymiotis, F. Gascoin, X. Shi, L. D. Chen, M. I. Fedorov, E. Muller, B. B. Iversena and G. J. Snyder, *Energy Environ. Sci.* **8** (2015) 423–435.
- [16] L. Chen, G. Jiang, Y. Chen, Z. Du, X. Zhao, T. Zhu, J. He, and T.M. Tritt, *J. Mater. Res.* **26** (2011) 3038–3043.
- [17] W. Luo, M. Yang, F. Chen, Q. Shen, H. Jiang, *Mater. Sci. Eng. B* **157** (2009) 96.
- [18] G. J. Snyder and T. Ursell, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 148301.
- [19] G. J. Snyder and A. H. Snyder, *Energy Environ. Sci.* **10** (2017) 2280-2283.



## 第6章

### 結論

本研究においては不定比化合物  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ の Mg 含有量制御(第2章)

従来の  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ 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 ( $\text{Mg-Mg}_2\text{Si}$  に相当)、Mg-poor 条件である 0.1 Pa ( $\text{Mg}_2\text{Si-Si}$  に相当)に加え、それらの中間分圧 2 Pa を示す  $\text{Mg}_2\text{Ni-MgNi}_2$  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、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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) $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ 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  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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 ドープメ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  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  台のキャリア濃度の可変幅が観測されたことから、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ 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  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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  $\text{Mg}_2\text{Si}$  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、 $\text{Mg}$  含有量と  $\text{Sb}$  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、 $\text{Mg}$ -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、 $\text{Mg}$ -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、 $\text{Mg}$  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  $\text{Mg}$ -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、 $\text{Mg}$  含有量が減少するほど ( $\text{Mg}$  空孔濃度が増加するほど) 値が低くなり、格子熱伝導率も  $\text{Mg}$  空孔を含まない  $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 系に比べて低い値を示し、 $\text{Mg}$  空孔によるフォノン散乱効果が示された。同一  $\text{Sb}$  添加量において  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の無次元性能指数  $zT$  を比較すると、 $\text{Mg}$ -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、 $\text{Mg}$ -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  $\text{Mg}$ -poor 組成で得られたが、 $300 - 773 \text{ K}$  の温度差を与えた際のエネルギー変換効率は  $\text{Mg}$ -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  $\text{Mg}$ -rich 組成の実現は小さな粒径を持つ  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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。

$\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の熱電特性において  $\text{Mg}$  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。 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の  $\text{Mg}$  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、 $\text{Mg}$  含有量が熱電特性に与える影響は非常に大きく、 $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  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  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  熱電材料における  $\text{Mg}$  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、 $\text{Mg}_2\text{Si}$  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、 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})_{1-z}\text{Sb}_z$  のような四元系以上の  $\text{Mg}_2\text{Si}$  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、 $\text{Mg}$  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。

## 付録 A 各 Mg 分圧下でのキャリア濃度の経時変化

ここでは、図 3.11 と図 3.12 に示した  $x = 0.05$  以外の Sb 添加量を持つ  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の、Mg 分圧制御加熱におけるキャリア濃度の経時変化一覧を図 A.1-A.6 にそれぞれ示す。

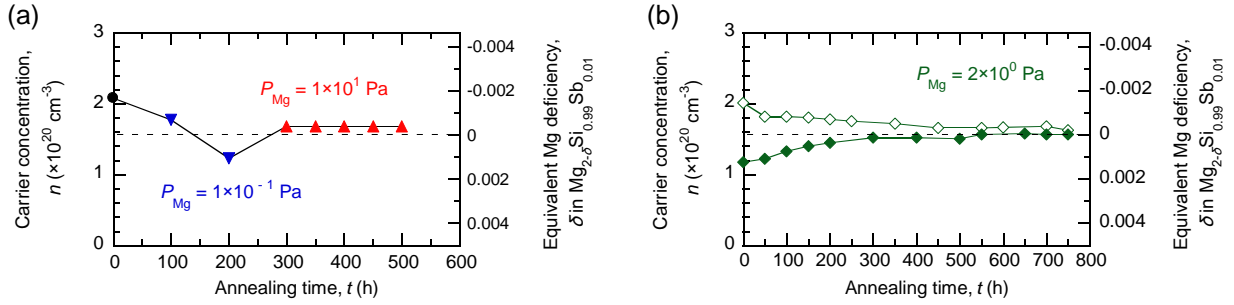


図 A.1 各 Mg 分圧下にて 773K で加熱した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$  のキャリア濃度の経時変化  
(a) Mg-rich/Mg-poor 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^1 \text{ Pa}, 1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ ) (b) Intermediate 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 2 \times 10^0 \text{ Pa}$ )

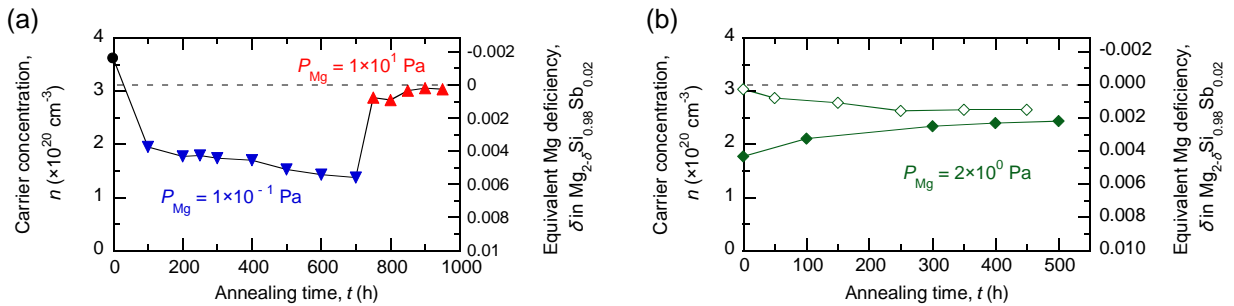


図 A.2 各 Mg 分圧下にて 773K で加熱した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}$  のキャリア濃度の経時変化  
(a) Mg-rich/Mg-poor 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^1 \text{ Pa}, 1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ ) (b) Intermediate 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 2 \times 10^0 \text{ Pa}$ )

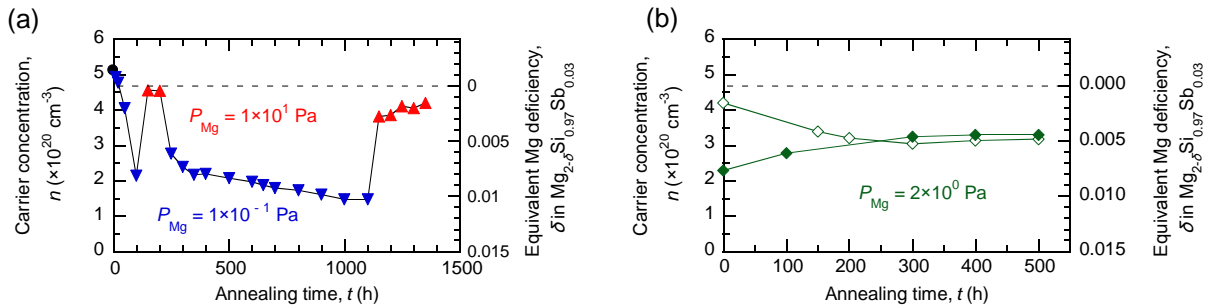


図 A.3 各 Mg 分圧下にて 773K で加熱した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}$  のキャリア濃度の経時変化  
(a) Mg-rich/Mg-poor 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^1 \text{ Pa}, 1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ ) (b) Intermediate 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 2 \times 10^0 \text{ Pa}$ )

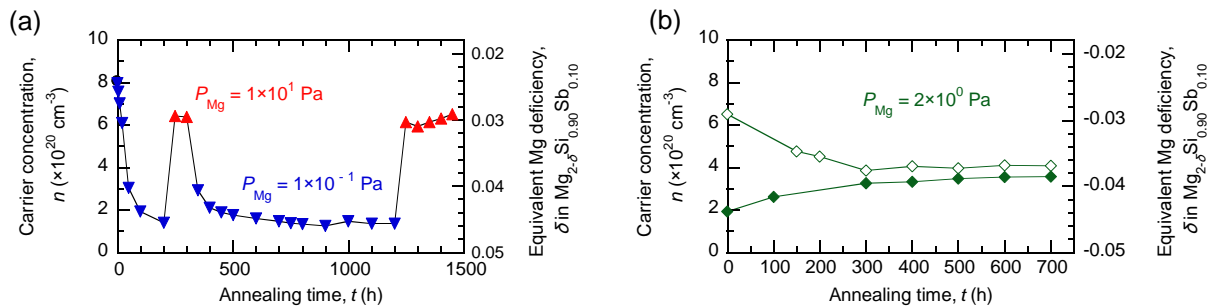


図 A.4 各 Mg 分圧下にて 773K で加熱した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.90}\text{Sb}_{0.10}$  のキャリア濃度の継時変化  
 (a) Mg-rich/Mg-poor 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^1 \text{ Pa}, 1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ ) (b) Intermediate 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 2 \times 10^0 \text{ Pa}$ )

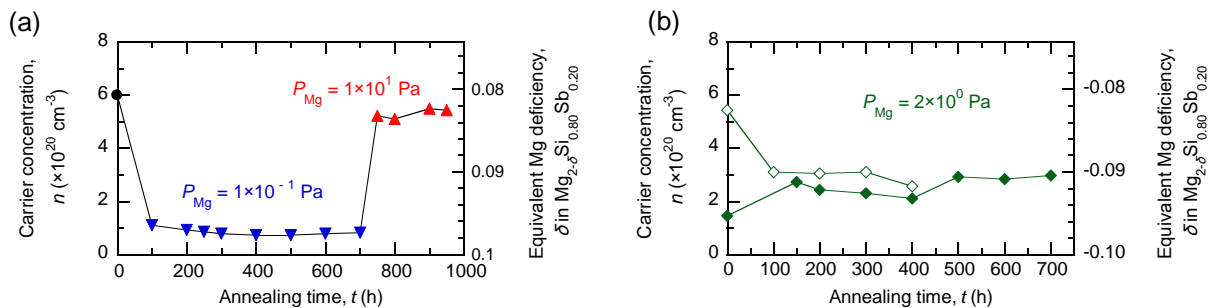


図 A.5 各 Mg 分圧下にて 773K で加熱した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.80}\text{Sb}_{0.20}$  のキャリア濃度の継時変化  
 (a) Mg-rich/Mg-poor 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^1 \text{ Pa}, 1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ ) (b) Intermediate 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 2 \times 10^0 \text{ Pa}$ )

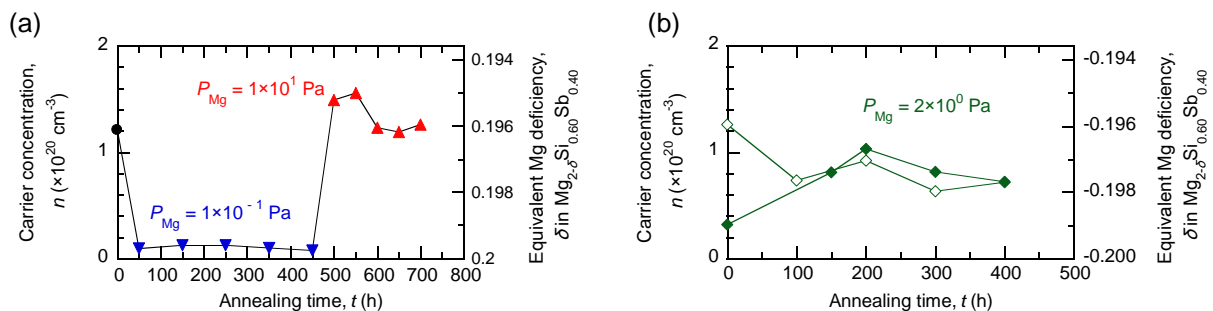


図 A.6 各 Mg 分圧下にて 773K で加熱した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.60}\text{Sb}_{0.40}$  のキャリア濃度の継時変化  
 (a) Mg-rich/Mg-poor 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^1 \text{ Pa}, 1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ ) (b) Intermediate 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 2 \times 10^0 \text{ Pa}$ )

## 付録 B Single Parabolic Band モデルに基づく解析

### ・ SPB モデルの基本式

はじめに、SPB モデルにおける熱電特性の理論式を示す。解析モデルの前提として、キャリアの緩和時間  $\tau$  が (B.1)式で示すエネルギー依存性を有すると仮定する。

$$\tau = \tau_0 \epsilon^s \quad (\text{B.1})$$

ここで、 $\epsilon$  はバンド端からのエネルギーに相当する。 $s$  は散乱パラメータであり、この値は散乱過程に依存し、音響フォノン散乱では  $s = -0.5$  となり、イオン化不純物散乱では  $s = +1.5$  となり、両者の混合過程では  $s = +0.5$  となる。今回の解析では、散乱パラメータの値は Nolas らによる解析と同様に  $s = +0.5$  [1]に固定して解析を行った。

この緩和時間のエネルギー依存性の仮定に加え、放物線バンドにおける群速度と状態密度を用いてボルツマン輸送法的式の解を簡略化することで、ゼーベック係数  $S$  とホール測定で得られるキャリア濃度  $n_H$  の値を以下(B.2)式および(B.3)式で記述することが可能となる [2-4]。

$$S(\eta) = \frac{k}{e} \left( \frac{\left(s + \frac{5}{2}\right) F_{\left(s + \frac{3}{2}\right)}(\eta)}{\left(s + \frac{3}{2}\right) F_{\left(s + \frac{1}{2}\right)}(\eta)} - \eta \right) \quad (\text{B.2})$$

$$n_H = 4\pi \left( \frac{2m^*kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{F_{(1/2)}(\eta)}{r_H(\eta)} \quad (\text{B.3})$$

(B.2)式および(B.3)式における  $\eta$  は対象とするバンド端を基準とした際の還元フェルミ準位 ( $\eta = E_F/kT$ ,  $E_F$ : バンド端を基準とするフェルミ準位) である。また、 $F_{(i)}(\eta)$  と  $r_H(\eta)$  はフェルミ積分とホールパラメータに相当し、(B.4)式と(B.5)式の形でそれぞれ記述できる。

$$F_{(i)}(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^i dx}{1 + \exp(x - \eta)} \quad (\text{B.4})$$

$$r_H(\eta) = \frac{3}{2} F_{(1/2)}(\eta) \left( \frac{(2s + 3/2) F_{(2s+1/2)}(\eta)}{(s + 3/2)^2 \left( F_{(s+1/2)}(\eta) \right)^2} \right) \quad (\text{B.5})$$

・ SPB モデルに基づくゼーベック係数とキャリア濃度のプロット

散乱パラメータと有効質量を特定の値に固定すると、前述の(B.2)式と(B.3)式において、還元フェルミ準位の値を変化させ、還元フェルミ準位に対応するゼーベック係数とキャリア濃度の関係をプロットすることができる。図 B.1 に  $s=0.5$  の条件で、各有効質量を仮定して計算した両者の関係を、図 5.4 の実験データとともに示す。

図 B.1 より、高キャリア濃度を持つ  $\text{Mg}_{2-x}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のデータ点を SPB モデルで説明するためには、キャリア濃度増加に伴って有効質量を増加させる必要があることがわかる。ただし、これはフェルミ準位の上昇に伴ってバンドの曲率が変わることと相当し、厳密には single parabolic band の仮定と自己矛盾する。

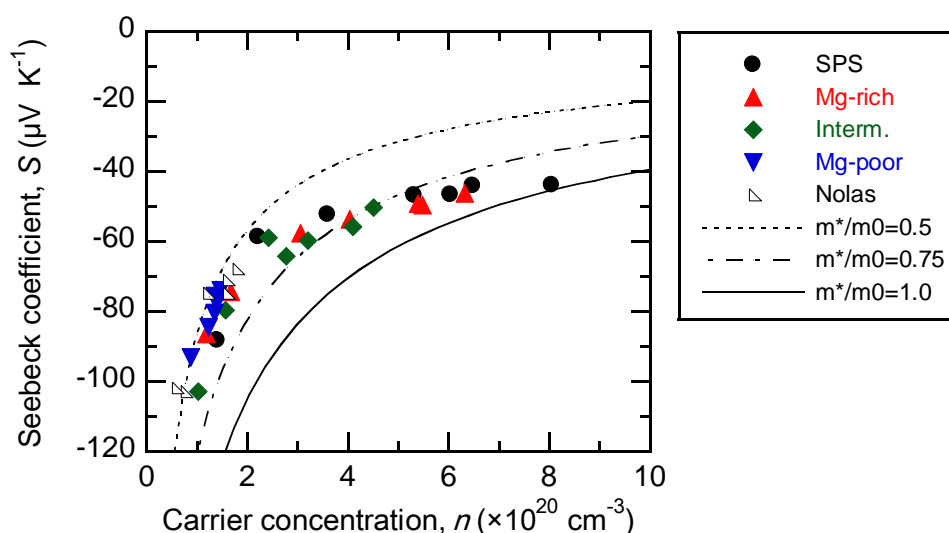


図 B.1、各有効質量を仮定して SPB モデル ( $s=0.5$ ) で計算したゼーベック係数とキャリア濃度の関係

参考文献

- [1] G.S. Nolas, D. Wang, and M. Beekman, Phys. Rev. B **76** (2007) 235204.
- [2] 坂田亮編：熱電変換－基礎と応用－，裳華房 (2005)。
- [3] A. F. May, E. S. Toberer, A. Saramat, and G. J. Snyder, Phys. Rev. B **80** (2009) 125205.
- [4] W. Liu, H. Chi, H. Sun, Q. Zhang, K. Yin, X. Tang, Q. Zhang, and C. Uher, Phys. Chem. Chem. Phys. **16** (2014) 6893-6897.

## 付録 C $\text{Mg}_2\text{Si}$ の電子状態計算と電気輸送特性計算

- 各交換相関ポテンシャルを用いて計算した  $\text{Mg}_2\text{Si}$  のバンド構造と  $S-n$  プロット

密度汎関数理論による電子状態計算においては、電子間の多対相互作用に起因する交換相関ポテンシャルに対して近似を用いる必要がある。交換相関ポテンシャルの近似法に関しては複数の手法が提案されており、どの近似法を計算に用いるかには任意性が生じる。ここでは、WIEN2k コードにおいて選択可能な各交換相関ポテンシャル[1-5]を用いて計算した  $\text{Mg}_2\text{Si}$  のバンド構造における各バンド間エネルギーを表 C.1 に示し、それぞれのバンド構造をもとに計算したゼーベック係数とキャリア濃度の関係を図 C.1 に示す。

表 C.1 より、GGA-WC および GGA-PBEsol を用いた計算では他の交換相関ポテンシャルを用いた場合に比べて、実験値(0.4 eV [6])に近い  $X_1$ - $X_3$  バンド間エネルギーの値が得られた。図 C.1 に示すゼーベック係数とキャリア濃度の関係においては、 $X_1$ - $X_3$  バンド間エネルギーの値が実験値に近くなる計算ほど、実験値との対応が良好になる傾向が見られた。なお、バンドギャップに関しては TB-mBJ を用いた計算が最も実験値と近い値を示したが、電気輸送特性の計算はバンドギャップを実験値に固定して行っているため (5.2.2 小節参照)、主に  $X_1$ - $X_3$  バンド間エネルギーの値による影響が出ていると考えられる。

- 電気輸送特性の温度依存性計算

BoltzTraP コードによる電気輸送特性の計算においては、温度の影響はフェルミ分布関数の広がりとして考慮される。ここでは、 $\text{Mg}_{2-x}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  のキャリア濃度が温度に依存せず室温測定値と同じ値をとると仮定し、電子状態計算 (交換相関ポテンシャルは GGA-WC を使用) で得られたバンド構造をもとに各温度でのフェルミ準位を求め、そのフェルミ準位に対応するゼーベック係数の計算値をプロットしたものを実験値とともに図 C.2 に示す。図 C.2 より、実験で見られたゼーベック係数が温度に対して単調増加する傾向が計算においても再現できていることがわかる。なお、計算においては各温度でゼーベック係数の値をやや過大評価する傾向が見られたが、これはバンド間エネルギーが実験値よりも小さいことに起因するものであると考えられ、キャリア濃度が温度によって大きく変動することはないと考えられる。

次に、ゼーベック係数の計算と同様の仮定のもとで計算した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$  および  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.80}\text{Sb}_{0.20}$  の電気伝導率を緩和時間で割った値 ( $\sigma/\tau$ ) の温度依存性を図 C.3 に示す。図 C.3 より、各試料とも  $\sigma/\tau$  は温度に対してほぼ一定となる傾向を示し、実験で見られた電気伝導率が温度に対して増加する傾向 (図 5.6) は、バンド構造に由来する性質ではないと言える。



表 C.1 各交換相関ポテンシャルにおける格子定数の最適値とバンド間エネルギー

交換相関ポテンシャル	最適格子定数 (nm)	B.G. (eV)	$X_1$ - $X_3$ (eV)
GGA-PBE [1]	0.63653	0.23	0.19
GGA-WC [2]	0.63313	0.13	0.32
GGA-PBEsol [3]	0.63252	0.12	0.31
TB-mBJ [4]	0.63653	0.57	0.19
meta-GGA [5]	0.63392	0.21	0.22
実験値 [6]	0.63380	0.78	0.40

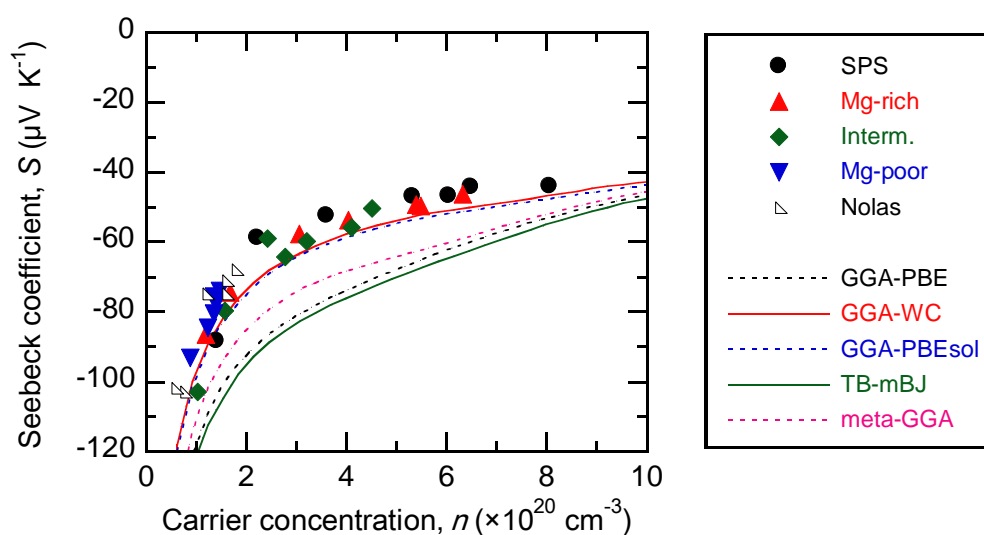


図 C.1 各交換相関ポテンシャルで計算したゼーベック係数とキャリア濃度の関係

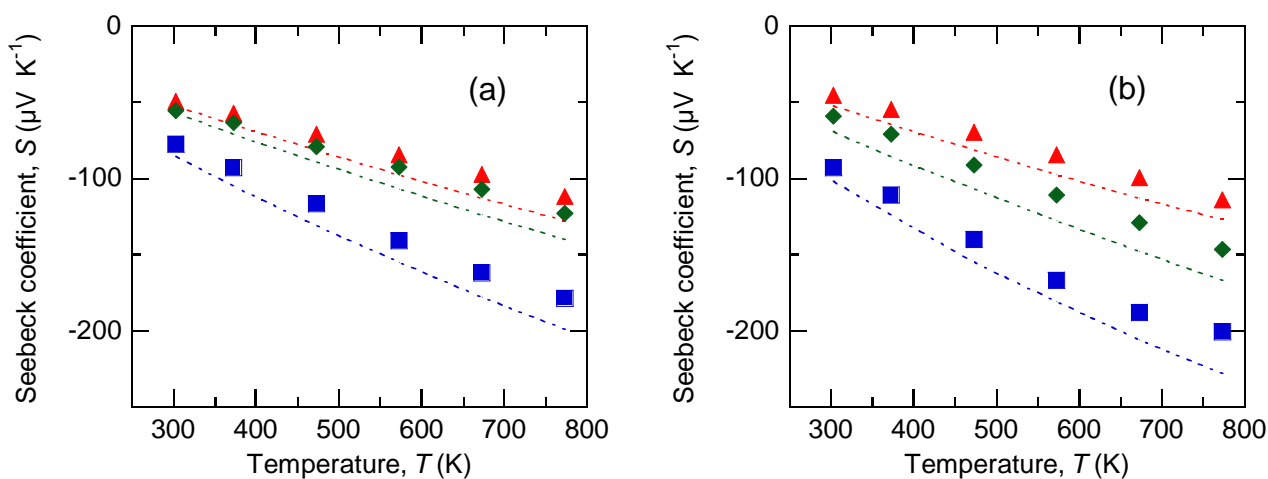


図 C.2 (a)  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$  および (b)  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{0.80}\text{Sb}_{0.20}$  のゼーベック係数の温度依存性  
破線は計算値 (交換相関ポテンシャルは GGA-WC を使用)、点は実測値をそれぞれ示す

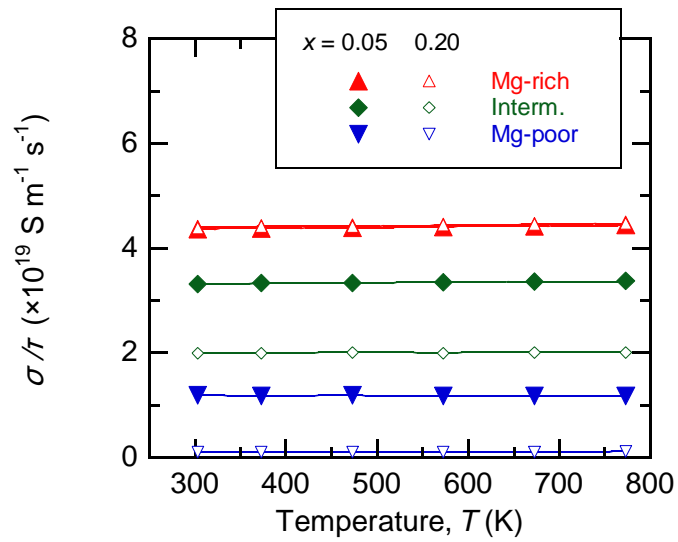


図 C.3 剛体バンド近似および緩和時間近似の下でキャリア濃度一定を仮定して計算した  $\text{Mg}_{2-\phi}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x=0.05, 0.20$ ) の  $\sigma/\tau$  の温度依存性

#### 参考文献

- [1] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- [2] Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B **73** (2006) 235116.
- [3] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 136406.
- [4] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 226401.
- [5] J. Sun, A. Ruzsinszky, and J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. **115** (2015) 036402.
- [6] P. Koenig, D. W. Lynch, and G. C. Danielson, J. Phys. Chem. Solids **20** (1961) 122-126.

## 付録 D 各 Mg 組成における熱電特性の温度依存性

ここでは、第 5 章に示した  $x = 0.05$  および  $0.20$  以外の Sb 添加量を持つ  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の、各 Mg 組成における熱電特性の一覧を Sb 添加量  $x$  ごとに分けて示す。

・ Mg-rich 組成を持つ  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の各  $x$  における熱電特性の温度依存性

Mg-rich 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^1$ ) で加熱を行って作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の各 Sb 添加量  $x$  における熱電特性の温度依存性を図 D.1 に示す。

・ Intermediate 組成を持つ  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の各  $x$  における熱電特性の温度依存性

Intermediate 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 2 \times 10^0$ ) で加熱を行って作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の各 Sb 添加量  $x$  における熱電特性の温度依存性を図 D.2 に示す。

・ Mg-poor 組成を持つ  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の各  $x$  における熱電特性の温度依存性

Mg-poor 条件 ( $P_{\text{Mg}} = 1 \times 10^{-1}$ ) で加熱を行って作製した  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の各 Sb 添加量  $x$  における熱電特性の温度依存性を図 D.3 に示す。

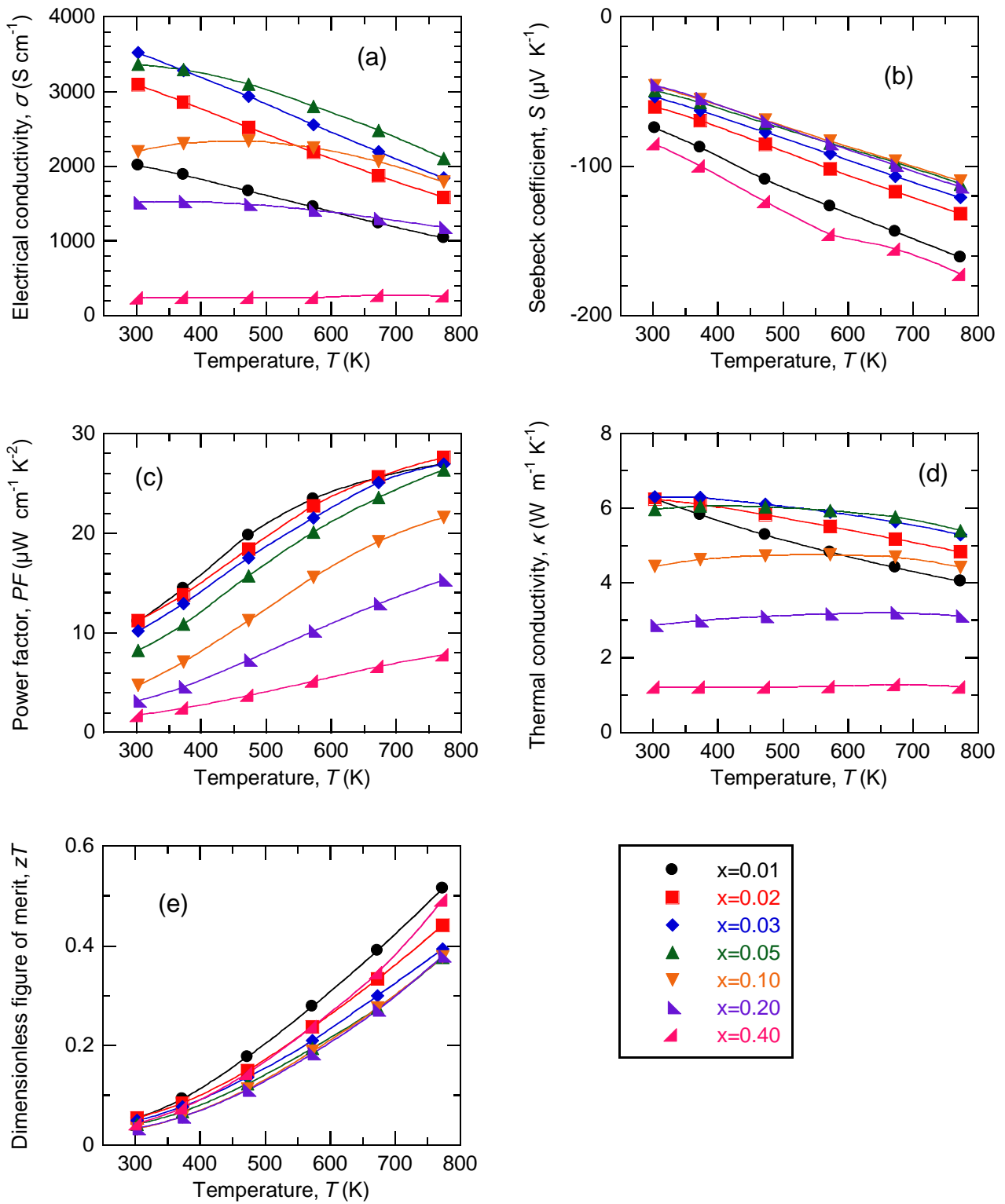


図 D.1 Mg-rich 組成を持つ  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の各  $x$  における熱電特性の温度依存性  
 (a) 電気伝導率 (b) ゼーベック係数 (c) 出力因子 (d) 熱伝導率 (e) 無次元性能指数

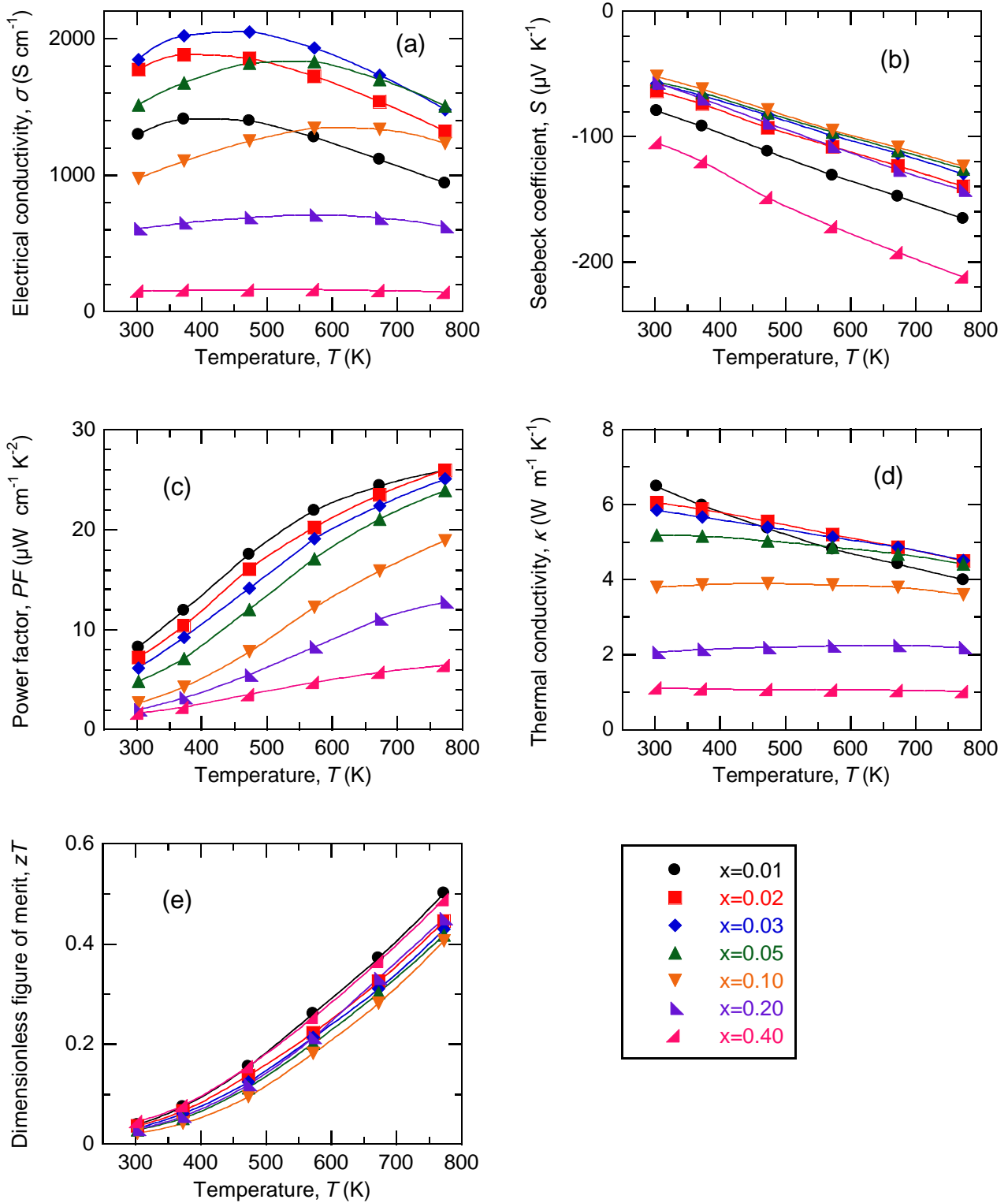


図 D.2 Intermediate 組成を持つ  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の各  $x$  における熱電特性の温度依存性  
 (a) 電気伝導率 (b) ゼーベック係数 (c) 出力因子 (d) 熱伝導率 (e) 無次元性能指数

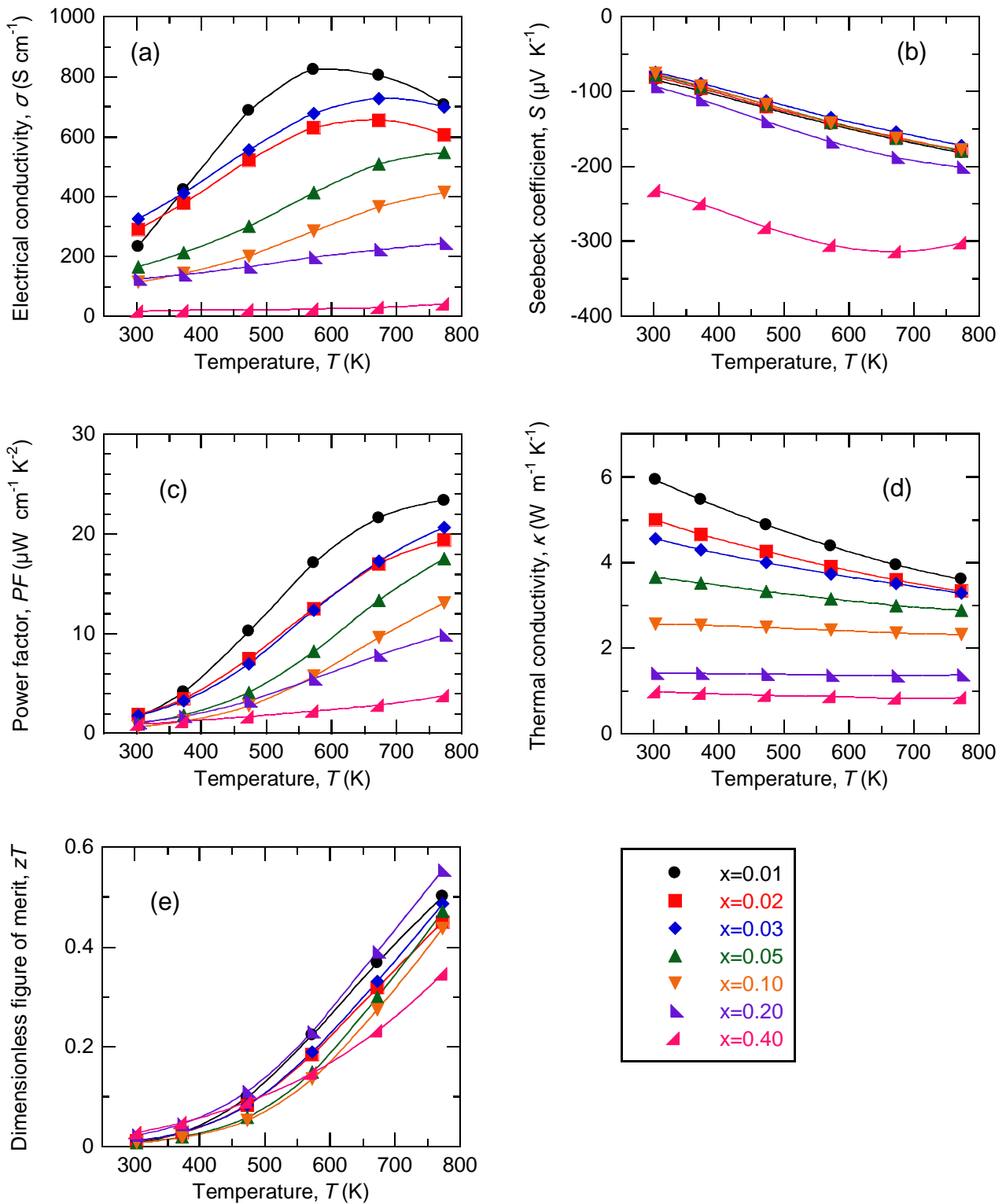


図 D.3 Mg-poor 組成を持つ  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の各  $x$  における熱電特性の温度依存性  
 (a) 電気伝導率 (b) ゼーベック係数 (c) 出力因子 (d) 熱伝導率 (e) 無次元性能指数

## 謝辞

名古屋大学工学研究科教授 長崎正雅先生には、本研究を遂行するにあたり、懇切丁寧なご指導をいただきました。厚く御礼申し上げます。先生のもとで化学熱力学を学び、論理的な議論を通じて論文を仕上げることができたのは、今後の研究活動を行っていくにあたっての私の至宝となります。豊田工業大学物質工学分野教授 竹内恒博先生、名古屋大学未来材料・システム研究所教授 八木伸也先生、名古屋大学工学研究科准教授 柚原淳司先生におきましては、本論文の審査において、副査として懇切丁寧なご指導を賜りました。心より感謝いたします。名古屋大学工学研究科准教授 中谷真人先生、同准教授 山田智明先生には、学位審査委員として多数の有益なご意見を賜り、感謝いたします。名古屋大学工学研究科助教 吉野正人先生には、電子状態計算の設定から内容に至るまで、丁寧なご指導をいただき、感謝いたします。

トヨタ紡織株式会社専務理事 鬼頭修氏には、社会人博士としての学位取得に向けて熱く激励いただき、本論文の完成まで温かく見守っていただきました。心より感謝するとともに、さらなる飛躍ができるよう、精進してまいります。日々の研究活動を温かく見守っていただいたトヨタ紡織株式会社エグゼクティブフェロー 敷田卓祐氏をはじめとする新領域開拓部の方々に感謝いたします。特に、トヨタ紡織株式会社新領域開拓部 2G グループ長 岩崎航太博士には、入社から現在に至るまで、熱電材料の師として懇切丁寧にご指導いただき、厚く御礼申し上げます。

大学での研究活動において辛苦を共にした長崎研究室のメンバーに感謝するとともに、今後も研究室を盛り上げてくれるよう、彼らのさらなる活躍を期待しております。家族、親族、友人からは本研究遂行にあたって多くの励ましをもらい、研究推進の大きな力となりました。心より感謝申し上げます。

最後に、本研究を日常面から強く支えてくれた妻 由香梨に至上の感謝をいたします。

2019年1月  
加藤大輔

## 論文目録

- 1) D. Kato, K. Iwasaki, M. Yoshino, T. Yamada, and T. Nagasaki  
“High Carrier Concentration in  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ) Prepared by a Combination of Liquid-solid Reaction, Ball Milling, and Spark Plasma Sintering”  
*Intermetallics*, **81** (2017) 47-51.
  
- 2) D. Kato, K. Iwasaki, M. Yoshino, T. Yamada, and T. Nagasaki  
“Control of Mg Content and Carrier Concentration via Post Annealing under Different Mg Partial Pressures for Sb-doped  $\text{Mg}_2\text{Si}$  Thermoelectric Material”  
*Journal of Solid State Chemistry*, **258** (2018) 93-98.
  
- 3) D. Kato, K. Iwasaki, M. Yoshino, T. Yamada, and T. Nagasaki  
“Significant Effect of Mg-pressure-controlled Annealing: Non-stoichiometry and Thermoelectric Properties of  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$ ”  
*Physical Chemistry Chemical Physics*, **20** (2018) 25939-25950.



## その他の研究成果

・国際会議発表

- 1) High Carrier Concentration in Sb-doped  $\text{Mg}_2\text{Si}$  Prepared by Ball-Milling and Spark Plasma Sintering [Poster Presentation]  
D. Kato, K. Iwasaki, M. Yoshino, T. Yamada, and T. Nagasaki  
*2015 MRS Fall Meeting, SS10.20*, (Nov. 29-Dec. 4, 2015, Boston, USA).
  
- 2) Preparation and Thermal Stability Evaluation of Sb-doped  $\text{Mg}_2\text{Si}$  with High Carrier Concentration [Poster Presentation]  
D. Kato, K. Iwasaki, M. Yoshino, T. Yamada, and T. Nagasaki  
*The 35th International Conference on Thermoelectrics (ICT 2016)*, P071, (May 29-Jun. 2, 2016, Wuhan, China).
  
- 3) Control of Mg Non-stoichiometry  $\delta$  in  $\text{Mg}_{2+\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  and Its Effect on Thermoelectric Properties [Poster Presentation]  
D. Kato, K. Iwasaki, M. Yoshino, T. Yamada, and T. Nagasaki  
*The 37th International Conference on Thermoelectrics (ICT 2018)*, P112, (Jul. 1-5, 2018, Caen, France).

・国内会議発表

- 1) 高キャリア濃度を有する  $\text{Sb-doped Mg}_2\text{Si}$  の作製と熱的安定性評価 [ポスター発表]  
加藤 大輔, 岩崎 航太, 吉野 正人, 山田 智明, 長崎 正雅  
第63回応用物理学会春季学術講演会, 19p-P13-7, (2016年3月19-22日, 東京工業大学).
- 2)  $\text{Sb-doped Mg}_2\text{Si}$  における高キャリア濃度の実現とその熱力学的考察 [口頭発表]  
加藤 大輔, 岩崎 航太, 吉野 正人, 山田 智明, 長崎 正雅  
第14回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2017), S4B5, (2017年9月11-13日, 大阪大学豊中キャンパス).
- 3) Mg分圧制御加熱を用いた  $\text{Mg}_{2-\delta}\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x$  の Mg含有量制御および熱電特性 [口頭発表]  
加藤 大輔, 岩崎 航太, 吉野 正人, 山田 智明, 長崎 正雅  
第15回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2018), S2B1, (2018年9月13-15日, 東北大学).

・受賞

- 1) 加藤 大輔, 岩崎 航太, 吉野 正人, 山田 智明, 長崎 正雅  
優秀講演賞受賞  
第14回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2017), S4B5, (2017年9月11-13日, 大阪大学豊中キャンパス).