

マグネシウムケイ化物の結晶構造と熱電性能

林 慶* 窪内 将隆**

1. はじめに

今日、我々は大量のエネルギーを消費することで、日々の生活を送っている。特に電気エネルギーに対する依存は大きく、多くの人々にとって電気が使えなくなると、経済活動は停止し、日常生活は成り立たないであろう。そこで、我々は化石燃料、原子力、水力、太陽光といった様々な方法で電気エネルギーを生み出している。しかし、我々が有効に利用できているエネルギーは30%程度で、残りの70%近くの莫大なエネルギーは、排熱として捨てられている。この無駄に捨てられている未使用の排熱を、有用な電気エネルギーに変換する方法として、熱電発電が注目されている。

熱電発電はゼーベック効果を利用して、熱を電気に変換する方法である。ゼーベック効果とは、2種類の異なる物質の両端を接合し、その接点に温度差をつけることで起電力が生じる現象である。熱電発電は有毒ガスを発生しないクリーンな発電方法であり、駆動部がないためメンテナンスフリーで長期間使用できるといった利点がある。また、温度勾配さえあれば規模にかかわらず発電するので、火力発電所やゴミ焼却所など大規模なものだけでなく、自動車や一般家庭などの小規模なものにも利用できる。2015年に国連が定めた持続可能な開発目標(SDGs)の一つに「すべての人々に手ごろに信頼でき、持続可能かつ近代的なエネルギーへのアクセスを確保する」とあるように、これらの排熱を利用した「サーマルリサイクル」は、持続可能な社会を実現するための喫緊の課題である。

図1はπ型熱電発電モジュールを用いた熱電発電の模式図である。p型半導体とn型半導体をπ型に接続し、接合部の一端を加熱、もう一端を冷却することでそれぞれの電気伝導キャリアが拡散し、電流が流れる仕組みである。熱電材料の性能は、無次元性能指数 zT で評価される。 zT はゼーベ

ック係数 $S(V/K)$ 、電気伝導率 $\sigma(S/m)$ 、熱伝導率 $\kappa(W/mK)$ および絶対温度 $T(K)$ を用いて、 $zT=S^2\sigma T/\kappa$ と表される。特に $S^2\sigma$ の部分を出力因子 PF と呼ぶ。 zT が高いほど変換効率が高くなる。従来、加熱源温度600 K、冷却源温度300 Kのときに熱電変換効率が10%程度となる $zT=1$ が実用化の目安とされていたが、近年の zT の著しい向上から⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾、現在は $zT=2$ を目標とする傾向にある。

熱電材料として、我々が注目しているのが Mg_2Si 系半導体である。 Mg_2Si 系半導体は毒性が低い、主な原料であるMgとSiは地殻に大量に存在するため安価であるといったメリットを有する。 Mg_2Si の結晶構造は立方晶系空間群の逆蛍石構造(格子定数 $a=0.6351\text{ nm}$)であり、エネルギーギャップ $E_g=0.7\text{ eV}$ の間接遷移型 narrow gap 半導体である⁽⁵⁾⁽⁶⁾。Si原子が $4a(0\ 0\ 0)$ サイトを、Mg原子が $8c(1/4\ 1/4\ 1/4)$ サイトをそれぞれ占有している(図2)。 Mg_2Si は熱電材料として古くから研究されているが、電気伝導率が低く、熱伝導率が高いため、それ自体の zT は高くない。そこで、 Mg_2Si にSbやBiをドーブして電気伝導率を増大した

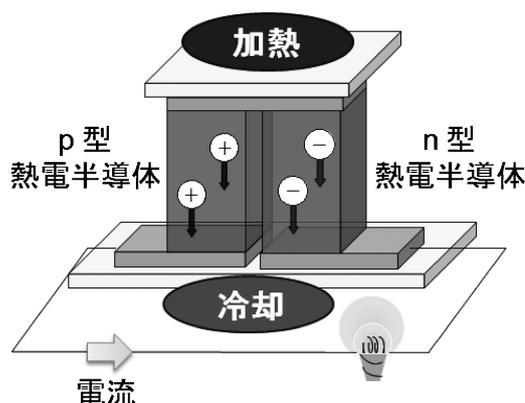


図1 π型熱電発電モジュールを用いた熱電発電の模式図。

* 東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻；准教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05)

** 産業技術総合研究所無機機能材料研究部門；研究員

Crystal Structure and Thermoelectric Properties of Magnesium Silicide; Kei Hayashi*, Masataka Kubouchi** (*Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai. ** Inorganic Functional Materials Research Institute, Advanced Industrial Science and Technology, Ikeda)

Keywords: *magnesium silicide, interstitial site, single-crystal X-ray diffraction, thermoelectric properties, electronic structure calculation*
2017年6月26日受理[doi:10.2320/materia.56.546]

り、Siサイトを原子半径が大きいGeやSnで部分置換して熱伝導率を低減したりして、 zT の向上が行われてきた⁽⁷⁾⁻⁽¹¹⁾。現在の最高の熱電性能はn型で $zT=1.63$ (600 K)に達しており⁽¹²⁾、実用化が期待されている。一方、p型の熱電性能は $zT=0.7$ (673 K)に過ぎず⁽¹³⁾、n型と比べると低い。その原因として、 Mg_2Si の結晶構造に存在する点欠陥が挙げられる。

Mg_2Si の点欠陥については、形成エネルギー(点欠陥が生じるために必要なエネルギー)の観点から議論されている。Katoら⁽¹⁴⁾は、第一原理計算によって Mg_2Si の単位格子の2倍周期のスーパーセル($Mg_{64}Si_{32}$)の中に点欠陥が生じるときの形成エネルギーを計算し、格子間サイト $4b(1/2\ 1/2\ 1/2)$ に若干量のMgが存在する格子間サイト欠陥(Mg_i)が最も起こりやすいことを報告した。また、Imaiら⁽¹⁵⁾は、MgとSiのdivacancyとtrivacancyを考慮しても Mg_i が生じる可能性が最も高いと述べている。格子間サイトにMgが侵入するとイオン化して電子を放出することから($Mg \rightarrow Mg_i^{2+} + 2e^-$)、 Mg_i はドナー型の欠陥である。 Mg_2Si 系半導体でn型よりp型の熱電性能が低いのは、 Mg_i によって放出された電子キャリアがp型ドーピングを阻害しているためと予想される。

前述した高性能のn型、p型熱電性能は $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ 三元系で達成されていることから、 $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ 三元系の伝導型をみてみよう。図3は、磯田ら⁽¹⁶⁾が調査した $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ 三元系のSn組成 x とSeebeck係数の関係である。 $x \leq 0.7$ の範囲ではSeebeck係数が負(n型)であるのに対し、 $x > 0.7$ の範囲では $x=1.0$ (Mg_2Sn)を除いて正(p型)になっている。図4に第一原理計算による $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ 三元系($x=0.2$ および $x=0.8$)の電子エネルギーバンド構造を示す⁽¹⁷⁾。Sn組成 x が増加すると、X点において伝導帯の下端がフェルミ準位 E_F に近づくことがわかる。しかし、この振る舞いは、Sn組成 x が増加するとむしろn型に遷移することを予想させるものであり、なぜp型に遷移するのか明らかになっていない。考えられる可能性のひとつは、 $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ 三元系にも Mg_i が存在し、その量がSn組成 x によって変化することである。Sn組成 x の増加にともなって Mg_i 量が減少していくと仮定すると、p型に遷移することを説明することができる。

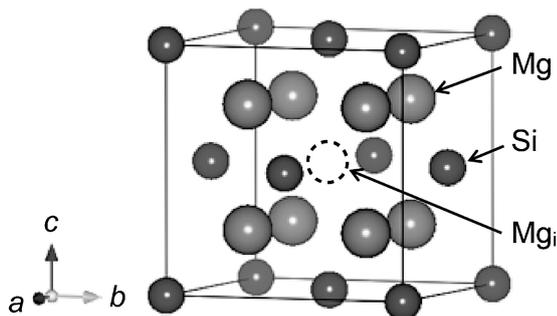


図2 Mg_2Si の結晶構造。

以上で述べてきたように、 Mg_2Si 系半導体には格子間サイト欠陥の Mg_i が存在しうることを示す計算結果や間接的な実験結果が報告されているが、その量を定量的に評価した研究はない。 $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ 三元系では、Sn組成 x と伝導型の関係に基づいて、n型では $0.4 \leq x \leq 0.6$ の組成、p型では $0.5 \leq x \leq 0.7$ の組成の試料で熱電性能の向上が試みられているが⁽⁷⁾⁻⁽¹¹⁾⁽¹⁸⁾⁻⁽²⁴⁾、n型、p型のいずれにおいても Mg_i が熱電性能の良し悪しを決めていることは想像に難くない。そこで、本研究では、 Mg_2Si に本当に Mg_i が存在するのか実験的に明らかにすることにした。以下では、Mgを過剰に仕込んで作製した Mg_2Si の Mg_i 量を定量評価した結果を述べ⁽²⁵⁾、さらに格子間サイト欠陥を制御することで熱電性能を向上できる⁽²⁶⁾ことを示す。

2. $Mg_{2+z}Si$ の作製および点欠陥の定量的評価

まず、MgとSiの単体から $Mg_{2+z}Si$ 多結晶試料を合成して、Mgの仕込み組成と Mg_i 量の相関を明らかにすることを試みた。試料の酸化を防ぐため、グローブボックス内でMg粉末(3N, 180 μm)とSi粉末(4N, 45 μm)を $(2+z):1$ の

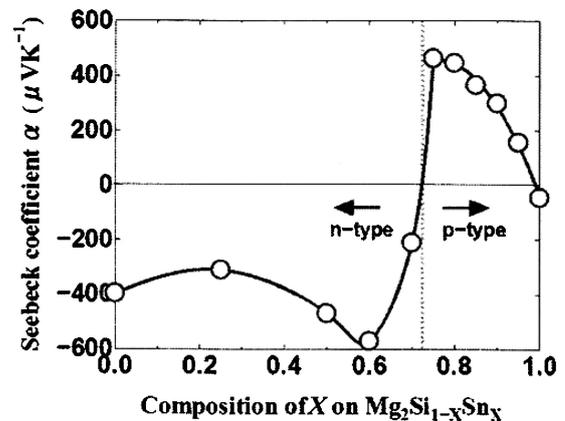


図3 $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ 三元系の組成 x と室温におけるゼーベック係数の関係⁽¹⁶⁾。

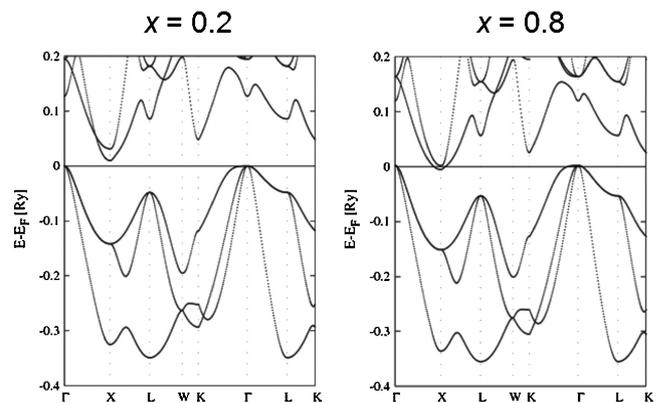


図4 $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ 三元系($x=0.2, 0.8$)の電子エネルギーバンド構造⁽¹⁷⁾。

モル比で秤量し、10分間混合した。混合粉末をグローブボックス内でカーボンダイに詰め、温度 1123 K、圧力 30 MPa、保持時間10分の条件で SPS 焼結 (Spark Plasma Sintering, 放電プラズマ焼結) を行った。図 5 に SPS 焼結後の $Mg_{2+z}Si$ 試料の粉末 XRD (X-ray diffraction, X 線回折) パターンおよび Mg_2Si のシミュレーションパターンをまとめる。すべての試料において Mg_2Si が主相であり、Mg を過剰に仕込んだ $z=0.5$ 試料においても、粉末 XRD パターンには Mg などの第二相は確認されなかったが、走査型電子顕微鏡を用いて微細組織観察を行ったところ、作製した試料には粉末 XRD の検出感度以下の微量の Mg 相が存在することが判明した。Mg を過剰に仕込んだにもかかわらず残存する Mg 相が微量だったのは、焼結温度が Mg の融点である 923 K を上回っており、過剰 Mg が焼結中にカーボンダイから漏出したことが主な原因である。もうひとつの原因として、過剰に仕込んだ Mg が格子間サイトを占有している可能性がある。そこで、測定した粉末 XRD パターンのリートベルト解析を行い、占有率の精密化を試みた。測定した粉末 XRD パターンをシミュレーションのそれと比較すると、111ピークが他のピークに比べて強く現れていることがわかる。これは、逆蛍石構造によく見られる(111)面でのへき開性を Mg_2Si が有していることに対応している。そこで、選択配向パラメータを導入したリートベルト解析による結晶構造解析を試みた。Mg_i の占有率は有限の値が得られたが、誤差がその値よりも大きくなり、Mg_i が存在すると結論することはできなかった⁽²⁷⁾。

より精度よく Mg_i 量を定量評価するために、試料形状に応じて吸収補正をかけることができる単結晶 XRD を行った。測定には、 $Mg_{2+z}Si$ 多結晶試料から採取した数 10 μm サイズの微小な単結晶を使用した。測定結果の解析に用いた結晶構造モデルは、(a) Mg 欠損がある Mg_2Si と (b) Mg 欠損

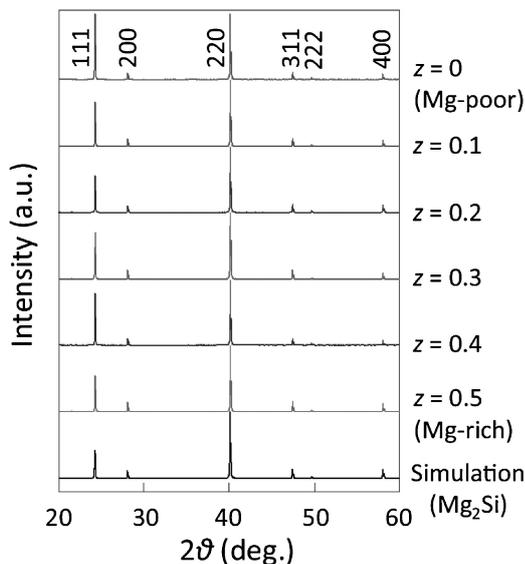


図 5 仕込み組成 $Mg_{2+z}Si$ の粉末 XRD パターンと Mg_2Si のシミュレーションパターン⁽²⁵⁾。

と格子間サイトの Mg_i が存在する Mg_2Si の 2 つである。図 6 にこれらの構造モデルで解析したときの R 値を示す。R 値は構造モデルから予測される回折強度と測定結果との一致の度合いを表す指標であり、低いほど構造モデルが妥当であることを意味する。すべての試料において、(a) から (b) に構造モデルを変更すると R 値が減少した。このことから、Mg_i が存在すると仮定した (b) の構造モデルが妥当であり、 $Mg_{2+z}Si$ には Mg_i が存在していることが示唆された。 $Mg_{2+z}Si$ の結晶構造解析結果を表 1 にまとめる。Mg_i の占有率は 1% 弱であることが明らかになった。また、Mg サイトの占有率は 99% 強であり、1% 弱欠損していることがわかった。一方、Si サイトの占有率は 100% であり、Si 欠損はないことがわかった。Mg サイトの欠損量は Mg_i の占有率よりわずかに少ない程度であり、Mg サイトの Mg が格子間サイトに移動したように見えることから、格子間サイトの Mg (Mg_i) と Mg サイトの欠損 (V_{Mg}) がフレンケル対を形成している可能性がある。

差フーリエマップおよびハミルトンテスト⁽²⁸⁾を用いて、Mg_i が確かに存在することを再検討した。フーリエマップとは、回折強度をフーリエ変換して得られる電子密度分布のことで、測定結果から得られる電子密度 $F(\text{obs.})$ から、結晶構造解析で最適化した構造モデルから得られる電子密度 $F(\text{calc.})$ を差し引いた差フーリエマップ [$F(\text{obs.}) - F(\text{calc.})$]

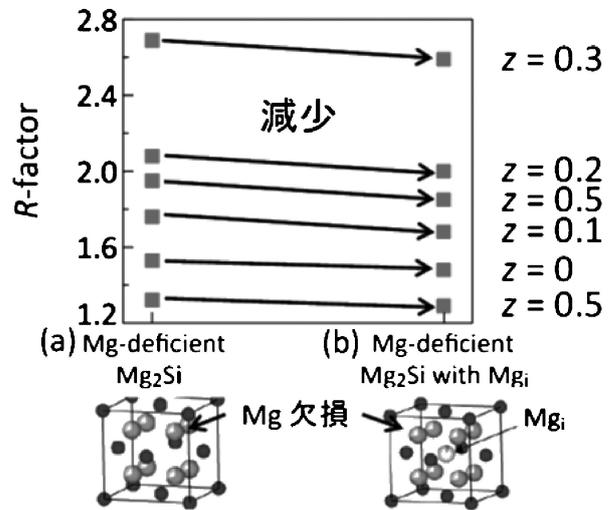


図 6 $Mg_{2+z}Si$ の結晶構造解析で使った 2 つの構造モデルとそれぞれの構造モデルにおける R 値。

表 1 $Mg_{2+z}Si$ の結晶構造解析結果。

z	wR_p (%)	gof	格子定数 (Å)	Mg サイトの占有率 (%)	Mg _i の占有率 (%)	Si サイトの占有率 (%)
0	1.48	1.34	6.3436 (18)	99.4 (5)	0.6 (4)	100 (5)
0.1	1.68	1.25	6.3586 (9)	99.4 (5)	0.9 (4)	100 (5)
0.2	2.00	1.18	6.3398 (8)	99.9 (5)	0.9 (4)	100 (5)
0.3	2.59	1.48	6.3327 (33)	99.4 (7)	1.2 (6)	100 (5)
0.4	1.85	1.42	6.3394 (8)	99.7 (6)	0.6 (2)	100 (5)
0.5	1.29	1.15	6.3513 (5)	99.2 (3)	0.4 (3)	100 (5)

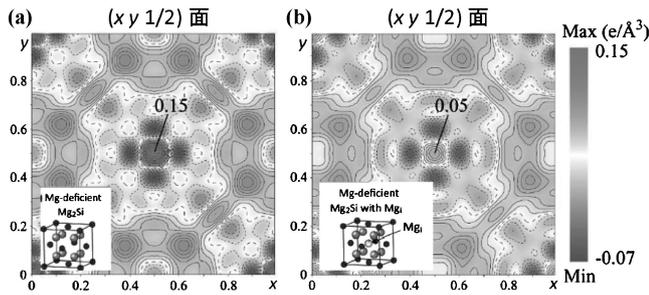


図7 構造モデル(a)および(b)における差フーリエマップ⁽²⁵⁾.

を用いることで、結晶構造解析の可否を視覚的に確認できる。図7は構造モデル(a)および(b)における、 $Mg_{2+z}Si$ ($z=0$)の $(xy 1/2)$ 面の差フーリエマップである。残差電子密度が正になっている位置は何らかの原子が存在していることを意味する。構造モデル(a)では、格子間の $(1/2 1/2 1/2)$ サイトにおける残差電子密度が他の部分より高いことがわかる。この差異は単位格子の中で最も大きく、有意であった。形成エネルギーを考慮すると、格子間サイトを占有する可能性が高い原子はMgであることから、 Mg_i の存在が示唆される。一方、 Mg_i の存在を仮定した構造モデル(b)では、格子間サイトにおける残差電子密度が、(a)と比べて減少していることがわかる。このことから、 Mg_i を仮定した構造モデル(b)が妥当であり、 Mg_i が確かに存在していることが示された。また、ハミルトンテストとは、構造モデルの変更に伴う R 値の変化の有意性を、F分布関数を使って統計的に検定する方法である。本研究では、構造モデル(a)から構造モデル(b)に変更した際の R 値の減少が有意な変化と言えるか検証した。結果として、すべての試料で10%以下の有意水準が得られたことから⁽²⁷⁾、格子間サイトにMgが存在する構造モデルが妥当であるといえる。

Mg_i の存在が明らかになったことから、 Mg_i 量と熱電性能の関係を調査した。しかし、本研究で作製した $Mg_{2+z}Si$ 多結晶試料では、微量のMg相が熱電性能を支配していることが判明し⁽²⁵⁾、 Mg_i 量と熱電性能の相関は明らかにできなかった。Liuら⁽¹⁰⁾は、Mgを過剰に仕込んだ $Mg_{2+z}Si_{0.5-y}Sn_{0.5}Sb_y$ 多結晶試料を合成しており、Mg相などの第二相は観察されなかったと述べている。また、 $Mg_{2+z}Si_{0.5-y}Sn_{0.5}Sb_y$ 試料のキャリア密度はMg仕込み量 z の増加に伴って単調に増加していると報告している(図8下)。本研究で作製した試料とは組成が違うので、単純に比較できないが、 $Mg_{2+z}Si$ の Mg_i 量は $z=0$ から $z=0.3$ までは増加しており(図8上)、ドナー型欠陥である Mg_i 量が増加したためキャリア密度が増加したと考え、Liuらの結果を良く説明することができる。したがって、 Mg_i 量を適切にコントロールすることができれば、キャリア密度の最適化が可能となり、さらなる熱電性能の向上につながると考えられる。今後、 $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ 三元系についても Mg_i 量を調査する必要がある。

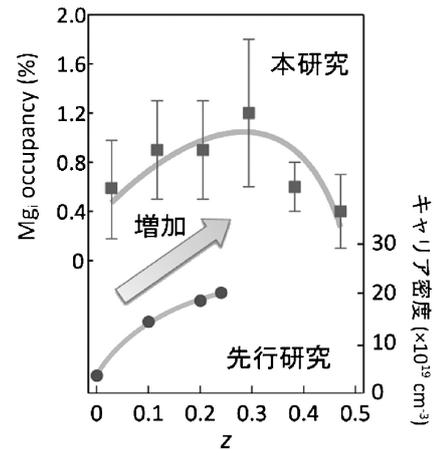


図8 表1で示した Mg_i 量と先行研究⁽¹⁰⁾のキャリア密度との比較。

3. Mg_2Si における格子間サイトの制御

Mg_i の存在が明らかになったことから、 Mg_i 量を制御することで熱電性能を向上できるか調査することとした。熱処理や電気化学法などを用いて Mg_i の脱離や挿入を試みたが、正規のMgサイトが欠損するなどして、 Mg_i 量のみ制御するのは難しいことがわかった。そこで、格子間サイトに他の元素を挿入することを考えた。平山ら⁽²⁹⁾は、第一原理計算を用いて、各元素が占有しやすいサイトを調査している。結果として、Cl, Na, Kが格子間サイトを占有する可能性があり、p型性能が向上すると述べている。また、同グループは別の論文⁽³⁰⁾で、Bでもp型性能が向上し、BはSiサイトを占有すると予測している。実際に合成されたBドープ Mg_2Si 試料は、作製方法によって伝導型が異なることが報告されている⁽³¹⁾。電気炉で加熱合成した試料はn型であるのに対し、NaCl flux法を用いて作製した試料はp型になるとされている。このように、Bドープした Mg_2Si の伝導型は明確にわかっておらず、また熱電性能も測定されていない。本研究では Mg_i が Mg_2Si の結晶構造中に存在する場合のBドープ Mg_2Si の伝導型について理論的に調査し、実際に合成して熱電性能を測定した。

(1) 第一原理計算を用いたBの占有サイトの予測

単位格子の2倍周期のスーパーセルに Mg_i が1個存在する構造モデル(図9)について、全エネルギー E とDOS(Density of States, 電子状態密度)を計算した。使用した構造モデルは、(i) $Mg_{64}Si_{32} + Mg_i$: Bが存在しないモデル、(ii) $Mg_{64}Si_{32} + Mg_i + B_i$: 格子間サイトをBが占有するモデル、(iii) $(Mg_{63}B)Si_{32} + Mg_i$: MgサイトをBで置換したモデル、(iv) $Mg_{64}(Si_{31}B) + Mg_i$: SiサイトをBで置換したモデルの4つである。構造モデル(i)、(ii)および(iii)については、B, MgおよびSi孤立原子の全エネルギーを加えて、すべての構造モデルの原子の数をそろえて比較できるようにした。

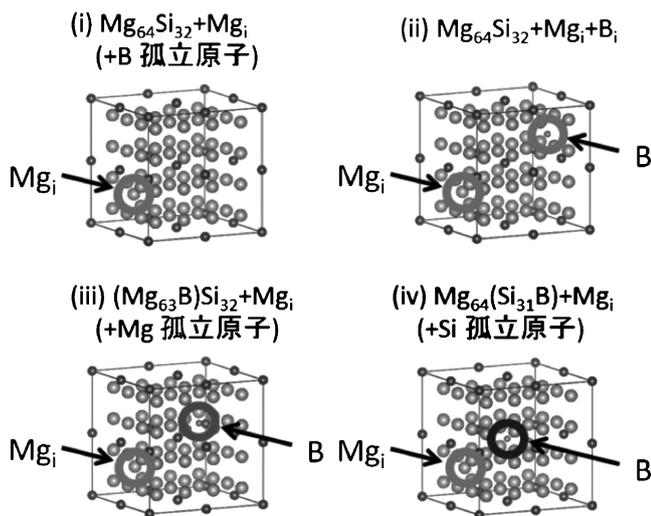


図9 使用した4つの構造モデル：それぞれ(i)ノンドープ、(ii)Bが格子間サイトを占有、(iii)BがMgサイトを置換、(iv)BがSiサイトを置換している⁽²⁶⁾。

それぞれの構造モデルの全エネルギーの計算式を下に示す。

$$E_{\text{model(i)}} = E(\text{Mg}_{64}\text{Si}_{32} + \text{Mg}_i) + E(\text{isolate B atom})$$

$$E_{\text{model(ii)}} = E(\text{Mg}_{64}\text{Si}_{32} + \text{Mg}_i + \text{B}_i)$$

$$E_{\text{model(iii)}} = E((\text{Mg}_{63}\text{B})\text{Si}_{32} + \text{Mg}_i) + E(\text{isolate Mg atom})$$

$$E_{\text{model(iv)}} = E(\text{Mg}_{64}(\text{Si}_{31}\text{B}) + \text{Mg}_i) + E(\text{isolate Si atom})$$

なお、 k 点の数は120とした。

図10に各構造モデルの全エネルギーを示す。縦軸が全エネルギー、横軸がスーパーセルの体積である。図中の矢印で示された最低エネルギーにおける体積を各構造モデル間で比較すると、Bが存在する構造モデル(ii)、(iii)および(iv)では、Bが存在しない構造モデル(i)よりも体積が小さくなっていることがわかる。これは、Bの原子半径がMgやSiに比べて小さいため、Bドープすると単位格子が小さくなることを示している。また、全エネルギーは構造モデル(ii)が最も低かった。つまり、Bは格子間サイトを占有しやすいことがわかった。一方で、構造モデル(iv)の全エネルギーが最も高く、Siサイトには置換されにくいことがわかった。

図11に各構造モデルの最小エネルギーにおけるDOSを示す。図中にはTotal DOSおよびMg, Si, Mg_i , Bのpartial DOSを載せている。すべての構造モデルにおいて、エネルギーギャップ中に Mg_i 由来のエネルギー準位が現れた(図中▼)。このエネルギー準位を無視してDOSを見ると、構造モデル(i)および構造モデル(ii)においては E_F が伝導帯にかかっており、n型伝導を示すことが予想される。また構造モデル(i)と構造モデル(ii)を比較すると、構造モデル(ii)の E_F における状態密度が大きくなっていることから、Bが格子間サイトを占有すると、電子キャリア密度が増加する可能性がある。構造モデル(iii)については、 E_F がエネルギーギャップ内に位置しているため、伝導型は断定できないが、 E_F の位置が構造モデル(i)と変わらないことから、おそらくn型

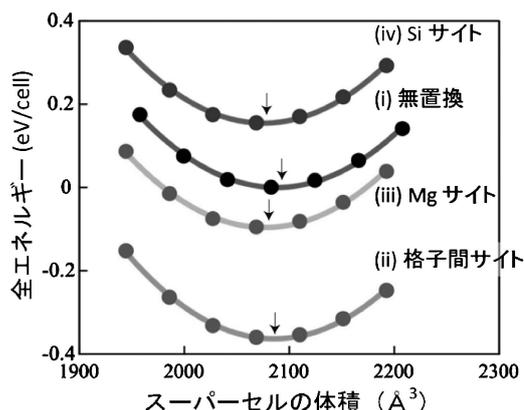


図10 4つの構造モデルの全エネルギー⁽²⁶⁾。

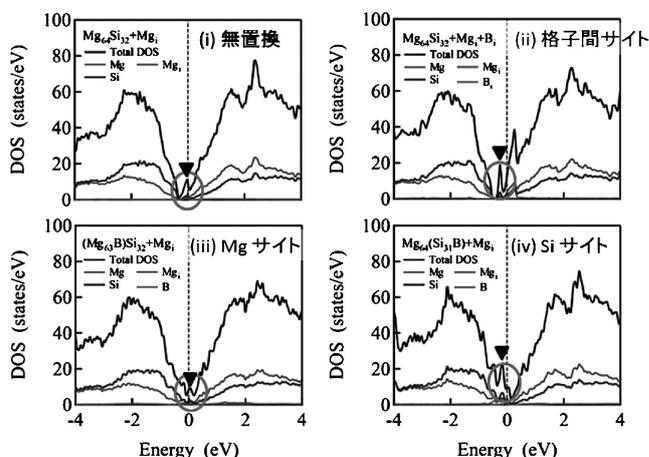


図11 4つの構造モデルのDOS(Density of States, 電子状態密度)⁽²⁶⁾。

伝導を示すと思われる。構造モデル(iv)では E_F が価電子帯にかかっているため、p型伝導を示すと考えられる。以上の結果から、Bが格子間サイトを占有すると、n型の熱電性能が向上することが予想される。

(2) Bドープ Mg_2Si の作製と熱電性能の測定

計算結果から、Bは格子間サイトを占有しやすく、n型性能が向上することが示唆された。そこで、 $100 \text{Mg}_2\text{Si} + x\text{B}$ ($x = 0, 0.375, 0.75, 1.5, 3.0$)の仕込み組成でBドープ Mg_2Si 多結晶試料を作製して、Bの占有サイトと熱電性能を評価した。原料として Mg_2Si 粉末(2N)とB粉末(3N)を用いた。酸化を防ぐためにグローブボックス内で秤量し、10分間混合した。混合粉末をカーボンダイに詰めたのち、温度1123 K、昇温速度100 K/min、保持時間10分、圧力30 MPa、真空度20 Paの条件でSPS焼結を行った。

図12にノンドープ Mg_2Si とBドープ Mg_2Si の多結晶試料の粉末XRDパターンを示す。主相は Mg_2Si であり、B由来の第二相は粉末XRDでは確認できなかった。Bが固溶しているか確かめるために、RIETAN-FP⁽³²⁾を用いてリートベルト解析を行い、格子定数を算出した。表2にリートベルト

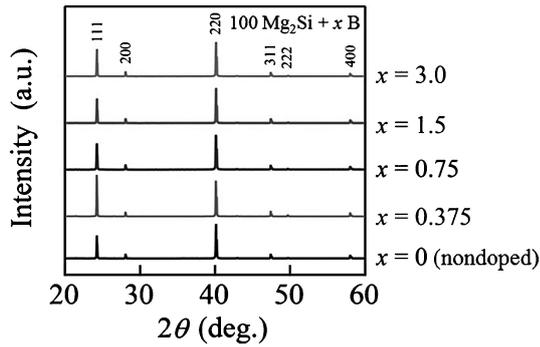


図12 Bドープ Mg_2Si の粉末 XRD パターン⁽²⁶⁾.

表2 Bドープ Mg_2Si のリートベルト解析結果.

x	格子定数(Å)	Mgの占有率(%)	Siの占有率(%)
0	6.3532(1)	92.6(7)	100.1(1)
0.375	6.3527(1)	91.9(7)	99.9(1)
0.75	6.3517(3)	91.9(8)	99.9(1)
1.5	6.3527(1)	94.3(7)	99.9(1)
3.0	6.3525(1)	92.9(7)	99.9(1)

解析の結果をまとめる. Siサイトの占有率がほぼ100%であったのに対し, Mgサイトの占有率は92~94%と低かった. これはSPS焼結中にMgが蒸発したためと考えられる. 図13に格子定数のB量 x 依存性を示す. $x \leq 0.75$ の範囲では, 格子定数は x の増加に伴い減少した. $x=0$ と $x=0.75$ 試料の格子定数を比較したところ, 減少率は0.024%であった. 一方, $x > 0.75$ の範囲では格子定数が変化しなかったことから, Bの固溶限は $0.75 \leq x \leq 1.5$ の範囲にあると考えられる. 前節の計算結果で述べたように, 格子定数の減少はBが固溶していることを示唆している. 図10で示した構造モデル(ii), (iii), (iv)の最低エネルギーにおける格子定数を見積り, 構造モデル(i)と比較したところ, 格子定数の減少率はそれぞれ0.032%, 0.18%, 0.20%であった. 実験における格子定数の減少率は, 構造モデル(ii)のそれと近いことから, Bは格子間サイトを占有していると予想される. この予想は, Bが格子間サイトを占有するときの全エネルギーが最も低いという計算結果とも矛盾しない. したがって, 作製したBドープ Mg_2Si の熱電性能はn型であり, Mg_2Si のそれより向上していることが期待される.

図14にノンドープ Mg_2Si とBドープ Mg_2Si の多結晶試料の(a)ゼーベック係数 S , (b)電気伝導率 σ , (c)出力因子 PF を示す. すべての試料でゼーベック係数は負であり, n型であることを確認した. ノンドープ Mg_2Si と比べて, Bドープ Mg_2Si の電気伝導率は高くなったことから, Bドープにより電子キャリア密度が増加したと考えられる. 測定した電子キャリア密度を表3に示す. $x=0.75$ 試料の電子キャリア密度はノンドープ Mg_2Si より一桁高いことがわかった. 前節の計算結果から, 電子キャリア密度が向上するのはBが格子間サイトを占有する場合であると予想されることから,

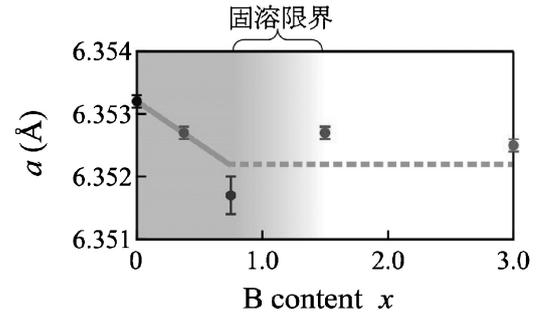


図13 Bドープ量 x と格子定数の関係⁽²⁶⁾.

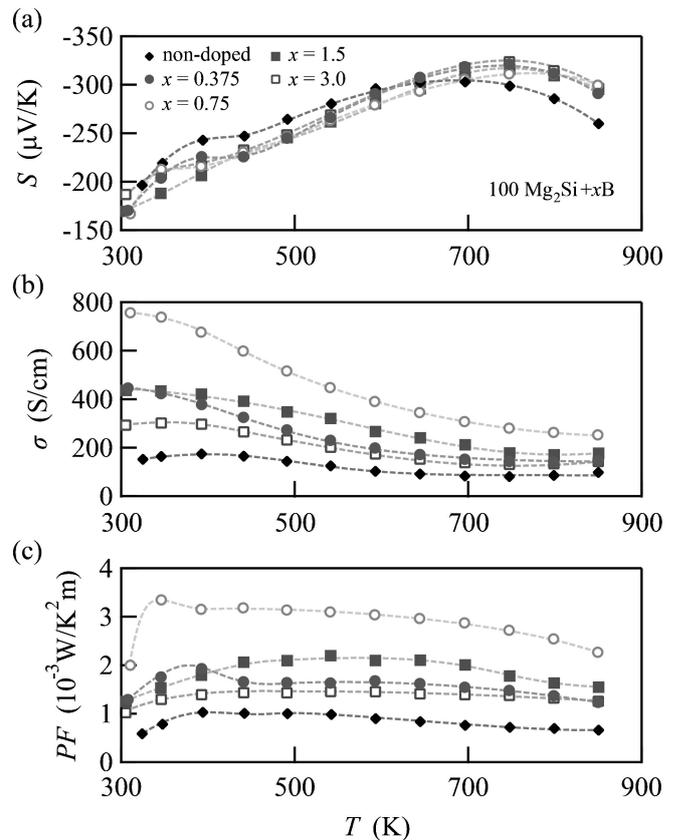


図14 Bドープ Mg_2Si の(a)ゼーベック係数 S , (b)電気伝導率 σ , (c)出力因子 PF ⁽²⁶⁾.

表3 Bドープ Mg_2Si ($x=0, 0.75$) の電子キャリア密度.

x	キャリア密度(cm^{-3})
0	2.8×10^{19}
0.75	3.8×10^{20}

作製したBドープ Mg_2Si でもBは格子間サイトを占有していると考えられる. また, B量 x の増加とともに電気伝導率は増加し, $x=1.5$ を超えると減少した. Bの固溶限が $0.75 \leq x \leq 1.5$ の範囲にあると考えられることから, $x \geq 1.5$ の範囲では粉末XRDでは検出できないB由来の第二相

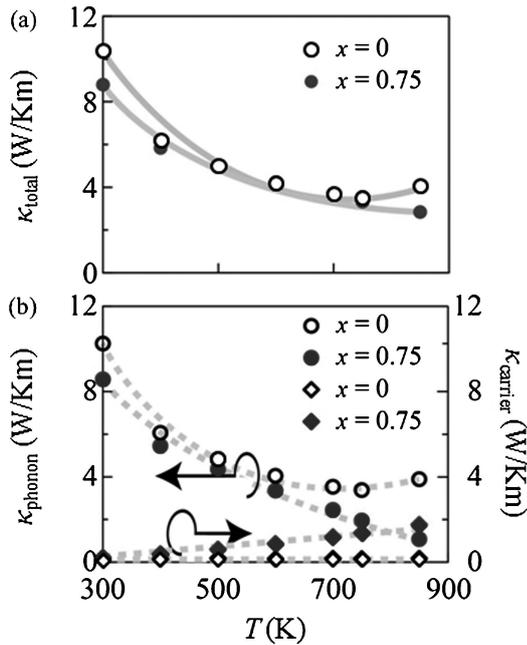


図15 Bドープ Mg_2Si ($x=0, 0.75$)の(a)全熱伝導率, (b)熱伝導率のフォノンによる寄与および電子による寄与.

が生成しており, キャリア移動度の低下を引き起こしたものと推測される. 出力因子 PF はBドープによって向上し, $x=0.75$ で最大の $PF=3.2 \times 10^{-3} \text{ WK}^{-2}\text{m}^{-1}$ (450 K) を示した.

図15にノンドープ Mg_2Si とBドープ Mg_2Si ($x=0.75$) の多結晶試料の(a)全熱伝導率 κ_{total} と(b)フォノンによる寄与 κ_{phonon} および電子による寄与 κ_{carrier} を示す. 図15(a)の κ_{total} を見ると, どちらの試料でも熱伝導率は温度上昇とともに減少する傾向が見られた. ただし, ノンドープ Mg_2Si では700 K以上で熱伝導率が上昇していくのに対し, $x=0.75$ 試料ではそのような変化は見られず, さらに熱伝導率は低下した. 図15(b)を見ると, ノンドープ Mg_2Si よりも $x=0.75$ 試料の電気伝導率が高いことを反映して, κ_{carrier} はノンドープ Mg_2Si よりも $x=0.75$ 試料の方が高くなっている. 一方で, κ_{phonon} はノンドープ Mg_2Si よりも $x=0.75$ 試料の方が低くなっていた. これはBドープすることでフォノン散乱が増大したためと考えられる. つまり, 700 K以上ではBによるフォノン散乱の効果が大きく, κ_{total} の低減をもたらしたと結論できる.

出力因子 PF の向上と700 K以上における熱伝導率の低下から, Bドープ Mg_2Si の zT はノンドープ Mg_2Si の6倍以上向上し, $zT=0.68$ (850 K) に達した(図16)⁽²⁶⁾. この zT の値は, Mg_2Si のn型ドーパントとして有力なSbやBiを用いた試料に匹敵することから⁽³³⁾, Mg_2Si のn型ドーパントとしてBが有効であることがわかった. 本研究結果は, 格子間サイトを制御することで熱電性能を向上できることを実証した初めての成果であり, Mg_2Si 系半導体の熱電性能向上の新しい潮流を生み出すものと期待される.

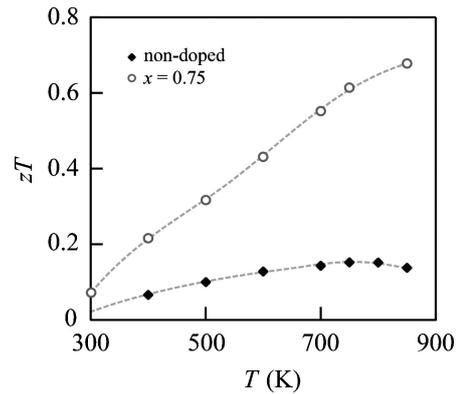


図16 Bドープ Mg_2Si ($x=0, 0.75$)の zT ⁽²⁶⁾.

4. まとめ

本研究では, Mgを過剰に仕込んだ Mg_2Si の Mg_i 量を定量評価するとともに, 格子間サイトを制御することで熱電性能を向上できることを示した.

Mg_2Si に Mg_i が存在するか調査するために, Mg_{2+z}Si 多結晶試料を作製した. 単結晶XRDを用いて Mg_i 量を評価したところ, すべての試料において1%弱の Mg_i が存在していることを明らかにした. また正規サイトのMg占有率が99%強であったことから, Mg_i と正規サイトのMgはフレンケル対を形成している可能性が示唆された. Mg_i の存在は, ハミルトンテストや差フーリエマップでも裏付けられた. Mg_i の存在を考慮すると, $\text{Mg}_{2+z}\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 三元系のキャリア密度の増加に伴う熱電性能の向上は, Mg_i 量が増加したためであると結論できる. 今後は $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ や $\text{Mg}_{2+z}\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 三元系に対しても Mg_i 量を調査し, 熱電性能との関係を明らかにする必要がある.

Bを格子間サイトに導入することで, 熱電性能の向上を試みた. 本研究では Mg_2Si の単位格子の2倍周期のスーパーセル($\text{Mg}_{64}\text{Si}_{32}$)を仮定して, 各サイトを占有した構造モデルの全エネルギーを計算したところ, Bは格子間サイトを占有しやすいことがわかった. また, Bが格子間サイトを占有した場合のDOSを見ると, E_F 付近のDOSが大きくなっていたことから, n型性能が向上することが推測された. 以上の結果を踏まえて, Bドープした Mg_2Si の多結晶試料を作製したところ, ノンドープ Mg_2Si と比べてBドープしたすべての試料で電気伝導率が向上し, n型性能が向上した. このことから, Bは確かに格子間サイトを占有していると結論した. またBドープ Mg_2Si においては, 不純物散乱とみられる κ_{phonon} の低減も見られた. 結果として, $x=0.75$ 試料において, ノンドープ Mg_2Si の約6倍の性能である $zT=0.68$ (850 K)を得た. この結果は, 格子間サイト制御による熱電性能向上という新しい指針を実証したものである. 今後, 重元素置換の方法と組み合わせることにより, キャリア密度や格子熱伝導率を制御して, さらに Mg_2Si 系半導体の熱電性

能を向上できるものと期待される。Mg₂SiにおけるMg_iのように、結晶欠陥はどの無機材料にも存在しうるものであり、熱電性能などの機能開発において結晶欠陥を適切に制御、あるいはそれを積極的に利用することで無機材料が潜在的に持っている機能を最大限に発揮させることができると考えている。

本研究の一部は、経産省サポーターディングインダストリー事業、日本学術振興会特別研究員奨励費(課題番号4789)、文部科学省科学研究費補助金基盤研究(B)(課題番号25289222)の支援の下で行われました。また、本研究成果は、東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻宮崎研究室において、宮崎讓教授、鈴木翔悟氏、小川陽平氏、林原佑太氏、齋藤亘氏との日々の研究により得られたものです。ここに感謝致します。

文 献

(1) H. Zhao, J. Sui, Z. Tang, Y. Lan, Q. Jie, D. Kraemer, K. McEnaney, A. Guloy, G. Chen and Z. Ren: *Nano Energy*, **7** (2014), 97-103.

(2) D. Wu, L. D. Zhao, S. Hao, Q. Jiang, F. Zheng, W. J. Doak, H. Wu, H. Chi, Y. Gelbstein and C. Uher: *J. Am. Chem. Soc.*, **136** (2014), 11412-11419.

(3) L. D. Zhao, S. H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid and M. G. Kanatzidis: *Nature*, **508** (2014), 373-377.

(4) Y. Lee, S. H. Lo, C. Chen, H. Sun, D. Y. Chung, T. C. Chasapis, C. Uher, V. P. Dravid and M. G. Kanatzidis: *Nature Commun.*, **5** (2014), 3640.

(5) Y. Noda, H. Kon, Y. Furukawa, N. Otsuka, I. A. Nishida and K. Masumoto: *Mater. Trans.*, JIM, **33** (1992), 845-850.

(6) J. J. Pulikkotil, D. J. Singh, S. Auluck, M. Saravanan, D. K. Misra, A. Dhar and R. C. Budhani: *Phys. Rev. B*, **86** (2012), 155204.

(7) 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.

(8) W. Liu, X. Tang and J. Sharp: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43** (2010), 085406.

(9) W. Luo, M. Yang, F. Chen, Q. Shen, H. Jiang and L. Zhang: *Mater. Trans.*, **51** (2010), 288-291.

(10) W. Liu, X. Tang, H. Li, J. Sharp, X. Zhou and C. Uher: *Chem. Mater.*, **23** (2011), 5256-5263.

(11) Z. Du, T. Zhu, Y. Chen, J. He, H. Gao, G. Jiang, T. M. Tritt and X. Zhao: *J. Mater. Chem.*, **22** (2012), 6838-6844.

(12) H. Ning, G. D. Mastroiello, S. Grasso, B. Du, T. Mori, C. Hu, Y. Xu, K. Simpson, G. Maizzab and M. J. Reece: *J. Mater. Chem. A*, **3** (2015), 17426-17432.

(13) P. Gao, J. Davis, V. V. Poltavets and T. P. Hogan: *J. Mater. Chem. C*, **4** (2016), 929-934.

(14) A. Kato, T. Yagi and N. Fukusako: *J. Phys.: Condens. Matter*,

21 (2009), 205801.

(15) Y. Imai, Y. Mori, S. Nakamura and K. Takarabe: *J. Alloys. Comp.*, **664** (2016), 369-377.

(16) 磯田幸弘: *日本熱電学会誌*, **8** (2012), 7-12.

(17) P. Zwolenski, J. Tobola and S. Kaprzyk: *J. Electr. Mater.*, **40** (2011), 889-897.

(18) P. Bellanger, S. Gorsse, G. B. Granger, C. Navone, A. Redjaimia and S. Vives: *Acta Mater.*, **95** (2015), 102-110.

(19) W. Li, L. Lindsay, D. Broido, D. Stewart and N. Mingo: *Phys. Rev. B*, **86** (2012), 174307.

(20) W. Luo, M. Yang, F. Chen, Q. Shen and H. Jiang: *Mater. Sci. Eng. B*, **157** (2009), 96-100.

(21) K. Mars, H. Ihou-Mouko, G. Pont, J. Tobola and H. Scherrer: *J. Electr. Mater.*, **38** (2009), 1360-1364.

(22) Y. Isoda, S. Tada, T. Nagai, H. Fujiu and Y. Shinohara: *Mater. Trans.*, **51** (2010), 868-871.

(23) T. Sakamoto, T. Iida, S. Kurosaki, K. Yano, H. Taguchi, K. Nishio, Y. Kogo and Y. Takanashi: *J. Electr. Mater.*, **39** (2010), 1708-1713.

(24) H. Ihou-Mouko, C. Mercier, J. Tobola, G. Pont and H. Scherrer: *J. Alloys Comp.*, **509** (2011), 6503-6508.

(25) M. Kubouchi, Y. Ogawa, K. Hayashi, T. Takamatsu and Y. Miyazaki: *J. Electron. Mater.*, **45** (2016), 1589-1593.

(26) M. Kubouchi, K. Hayashi and Y. Miyazaki: *Scripta Mater.*, **123** (2016), 59-63.

(27) 窪内将隆: 修士学位論文, 東北大学大学院工学研究科, (2014).

(28) W. C. Hamilton: *Acta Crystallogr.*, **18** (1965), 502-510.

(29) 平山尚美, 飯田 努, 向後保雄, 西尾圭史, 浜田典明: 第12回日本熱電学会学術講演会, 口頭発表 S5B-1, (2015).

(30) N. Hirayama, T. Iida, S. Morioka, M. Sakamoto, K. Nishio, Y. Kogo and Y. Takanashi: *J. Mater. Res.*, **30** (2015), 2564-2577.

(31) Y. Noda, H. Kon, Y. Furukawa, N. Otsuka, I. A. Nishida and K. Masumoto: *Mater. Trans.*, JIM, **33** (1992), 845-850.

(32) F. Izumi and K. Momma: *Solid State Phenom.*, **130** (2007), 15-20.

(33) Y. Hayatsu, T. Iida, T. Sakamoto, S. Kurosaki, K. Nishio, Y. Kogo and Y. Takanashi: *J. Solid State Chem.*, **193** (2012), 161-165.

★★

林 慶
2002年3月 東京大学大学院理学系研究科博士課程修了。同年4月 理化学研究所フォトダイナミクス研究センター研究員。2006年1月 東北大学大学院工学研究科助手, 2007年4月同助教を経て, 2014年4月から現職。
専門分野: 物性物理, 結晶学

◎電子状態の実験的・理論的解析に基づく機能性材料開発に従事。

★★



林 慶



窪内将隆