

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04791

研究課題名（和文）精密合成プロセスによる層状Zintl相半導体の微細組織制御と熱電特性の解明

研究課題名（英文）Microstructure control and elucidation of thermoelectric properties of layered Zintl phase semiconductors by fine synthesis process

研究代表者

谷 淳一（Tani, Jun-ichi）

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・研究室長

研究者番号：20416324

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、層状構造を有するII-V族半導体のZintl相 $Mg_3(Sb, Bi)_2$ に着目した。液体封止剤を用いた合成手法、放電プラズマ焼結法による1段階合成同時焼結法を開発し、マグネトロンスパッタ法による $Mg_3Sb_2$ 多結晶薄膜の作製に成功した。バルク材料では、酸化物還元法と放電プラズマ焼結法を組み合わせることで、Y、Sc、Laなどの希土類元素のドーピングを行い、熱電特性の向上を図ることができた。薄膜材料では、 $Mg_3Sb_2$ の構造はアモルファス、立方晶、六方晶の3つ状態が存在し、その微細組織や熱電特性はターゲットのMg/Sb組成や基板温度などの成膜条件によって大きく影響を受けた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、地球環境問題やエネルギー問題が深刻化しており、廃熱を電力に変換できる熱電発電の実用化に期待が集まっている。本研究では、原料が安価で豊富に存在する、地球環境にも優しい熱電材料として世界的に注目されているMg系熱電材料に着目し、 $Mg_3(Sb, Bi)_2$ の新規な合成プロセスの開発を行うとともに、希土類元素のドーピング、大面積化が可能なマグネトロンスパッタ法による $Mg_3Sb_2$ 薄膜の作製などに成功した。高性能Mg系熱電素子の実用化のための要素技術に関して重要な知見を得ることができ、太陽電池、赤外線センサーなどのエネルギーデバイスへの将来展開も期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we focused on a group II-V semiconductor Zintl phase  $Mg_3(Sb, Bi)_2$  with layered structure. We developed a synthesis method using a liquid encapsulant and one-step simultaneous synthesis and sintering method using the spark plasma sintering, and successfully fabricated  $Mg_3Sb_2$  polycrystalline thin films through the magnetron sputtering method. In bulk materials, the thermoelectric properties are improved by the doping of rare earth elements such as Y, Sc, and La via a combination of the reduction reaction with oxides and the spark plasma sintering. In thin film materials, the structure of  $Mg_3Sb_2$  exhibits three states: amorphous, cubic and hexagonal. The microstructure and thermoelectric properties are strongly influenced by sputtering condition such as the Mg/Sb composition of a target and the substrate temperature.

研究分野：材料工学

キーワード：熱電変換材料 放電プラズマ焼結 スパッタリング 輸送特性 微細組織制御 合成 薄膜 ジントル相

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、地球環境問題やエネルギー問題が深刻化しており、廃熱を電力に変換できる熱電発電の実用化に期待が集まっている。アルカリまたはアルカリ土類金属と 13~16 族の典型元素との化合物であるジintl相は、新機能的物質の宝庫と期待できる、学術的にも興味深い材料である。高い熱電特性を示す材料が多数報告されているものの、大気中で不安定な化合物が多く、物性については未解明な点が多い。同材料分野の発展のためには、新規材料の創製と物性解明が必要不可欠である。Mg系半導体は、資源豊富、軽量、安価であることから、熱電変換材料、太陽電池、赤外線センサーなどへの応用が期待されている。Zintl相  $Mg_3Sb_2$  は p 型熱電材料としての報告(熱電無次元性能指数  $ZT=0.55$ 、 $(ZT=S^2T/\rho\kappa)$ 、S:ゼーベック係数、T:絶対温度、 $\rho$ :電気抵抗率、 $\kappa$ :熱伝導率)が行われているものの、 $Mg_2Si$  と比較すると性能が低い。2016-2017年、パナソニック株式会社の Tamaki 博士ら、Aarhus 大学の Zhang 博士らによって、高性能 n 型  $Mg_{3+x}(Sb, Bi, Te)_2$  ( $ZT=1.51-1.65$ ) が発見され、既存の代表的な熱電材料の特性( $ZT=1$ )を凌駕することが報告されている。しかし、同材料に関する報告例は少なく、さらなる高性能のための材料設計指針や熱電特性や輸送特性の詳細は明らかにされていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、II-V 族の層状構造を有する Zintl 相半導体である  $Mg_3(Sb, Bi)_2$  に着目し、液体封止剤を用いた精密合成、放電プラズマ焼結法による合成同時焼結、マグネトロンスパッタ法による精密成膜などの加工技術を用いて、同材料の微細組織と熱電特性の相関解明を目的とした。

#### ① 液体封止法による $Mg_3(Sb, Bi)_2$ の合成

液体封止法は、大気中の合成が可能で、試料の酸化、揮発を防ぐことができる優れた手法である。同手法は GaAs の結晶育成や金属ガラスなどの合成に利用されてきた手法であるが、Mg-Sb-Bi 系材料の合成に適用する。

#### ② 放電プラズマ焼結法による $Mg_3Sb_2$ 合成同時焼結

高性能 n 型材料は、アーク溶解法や遊星型ボールミルによるメカノケミカル法による合成が行われてきたが、Mg の揮発や合成に長時間必要とするなどの問題点があった。酸化物還元法は、Mg 系材料と酸化物の還元反応により、微細組織制御とドーピングの同時実現が可能な手法である。放電プラズマ焼結法(SPS法: Spark Plasma Sintering)と酸化物還元法を組み合わせることで、高性能 n 型  $Mg_3Sb_2$  の短時間合成に取り組む。

#### ③ マグネトロンスパッタ法による $Mg_3Sb_2$ 薄膜の創製

これまで  $Mg_3Sb_2$  系薄膜の研究例はほとんどない。ターゲット、ガス圧、スパッタパワー、時間、基板温度などのスパッタ成膜条件を検討し、その微細組織と熱電特性、光学特性との相関を解明する。

### 3. 研究の方法

低融点の酸化ホウ素( $B_2O_3$ )を液体封止剤として用いた。出発原料粉末の Mg、Sb、Bi を乳鉢でよく混合した後、アルミナ製のタンマン管( $\phi 15 \times 100$  mm)に充填し、グラファイトシートを載せ、一軸加圧後、上部に  $B_2O_3$  粉末を加えた。大気中、電気炉中でタンマン管を加熱し、所定の温度で一定時間保持した後、徐冷した。タンマン管から試料を取り出し、その構成相を調べた。 $Mg_3Sb_2$  合成同時焼結は、放電プラズマ焼結装置(住友炭素工業製、SPS-1020)を用いて実施した。出発原料として Mg、Sb を用い、乳鉢でよく混合した後、黒鉛製のダイス中に混合粉末を充填し、40 MPa の加圧下、アルゴン雰囲気中、昇温速度 45 K/分、保持時間を 973-1073 K、15 分間の条件とした。 $Mg_3Sb_2$  薄膜の成膜は、RF マグネトロンスパッタリング装置(島津製作所製 HSR-551S)を用いて実施した。Mg ディスク(直径 101.6 mm)と Sb チップ(11.5 mm 角)からなる 2 元素成分系のターゲットを使用し、スライドガラス上に成膜した。薄膜の Mg/Sb 元素比は Mg ディスク板上の Sb チップの数を定めることで制御した。

粉末および薄膜 X 線回折による相同定、走査型電子顕微鏡による微細組織観察、エネルギー分散型蛍光 X 線分析による組成分析、電子後方散乱回折法による結晶粒子径の評価、ホール効果、電気抵抗率、ゼーベック係数、比熱、熱伝導率などの物性評価を行い、バルクおよび薄膜材料の微細組織および熱電特性について調べた。

### 4. 研究成果

#### ① 液体封止法による $Mg_3(Sb, Bi)_2$ の合成

石英管を利用した真空封入法は、電気炉中において酸化を防ぐことのできる優れた手法である。しかし、Mg 系半導体の合成においては、Mg と石英管の反応が起こるため適さない。これまで遊星型ボールミルを用いたメカニカルアロイングによる  $Mg_3Sb_2$ 、 $Mg_3Bi_2$  の合成が主に検討されてきたが、使用するボールのサイズや回転数などの条件を変化させても合成に長時間かかることから、大量合成には不向きなため、工業利用が可能な合成プロセスの開発が必要である。

酸化ホウ素( $B_2O_3$ )は、低密度(液体： $d=2.46\text{ g/cm}^3$ )、低熔点( $T_m=753\text{ K}$ )、低蒸気圧などの特徴がある。我々は、アルミナ製のタンマン管中に  $Mg$ 、 $Sb$ 、 $Bi$  の混合粉末を入れ、 $B_2O_3$  粉末で覆うことで、大気炉中で  $1073\text{ K}$ 、3 時間の条件で  $Mg_3(Sb, Bi)_2$  の合成に成功した(図 1)。液体封止法は、 $Mg$  の揮発を抑えながら合成することが可能であり、不活性雰囲気炉等の設備も必要としないため、 $Mg$ - $Sb$ - $Bi$  系熱電材料の新たな合成プロセスとして期待できる。

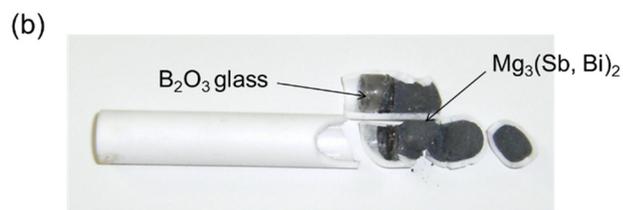
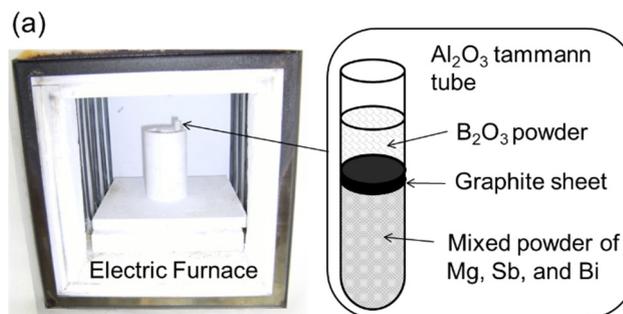


図 1 液体封止法による  $Mg_3(Sb, Bi)_2$  の合成プロセス (a)合成前、(b)合成後 ( $1073\text{ K}$ 、3 時間)

### ② 放電プラズマ焼結法による合成同時焼結

SPS 法は、黒鉛などの導電性のダイスに粉末を入れ、一軸加圧下、パルス状の直流電流を印加することで焼結させる手法により短時間で緻密な焼結体が得られることから、熱電材料のドーパントの探索、組成依存性、微細組織制御などの開発研究に利用されている。

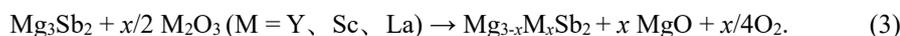
我々は、SPS 法を用いることで、 $Mg$  と  $Sb$  の混合粉末から短時間で緻密な  $Mg_3Sb_2$  焼結体を得る、1 段階プロセスによる合成同時焼結について検討した。SPS 法により合成した試料の X 線回折図形では、未反応の  $Mg$ 、 $Sb$  相は認められず、 $Mg$  と  $Sb$  の固相反応もしくは固液反応を介して  $Mg_3Sb_2$  が合成されることが分かった。出発原料として用いる  $Mg$  量を化学量論組成よりも過剰にすることで  $n$  型半導体となり、電気抵抗率  $\rho=8.8\times 10^{-2}\ \Omega\text{cm}$ 、電子濃度  $n=8.7\times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ 、移動度  $\mu=82\ \text{cm}^2/\text{Vs}$  の値を示した。同手法は、ダイスへの粉末の充填から試料の取り出しまでのプロセスを 1 時間程度で行うことができ、 $Mg/Sb$  組成やドーパントの種類や量を変化させた系統的な実験を効率的に行えるため、 $Mg_3Sb_2$  の材料開発を加速できると考えられる。

高性能  $n$  型  $Mg_3Sb_2$  材料の発見以降、16 族元素の  $Te$ 、 $Se$  が  $n$  型ドーパントの候補として検討されてきた。我々は、 $Mg$  と  $Sb$  の混合粉末に 3 族元素を含む酸化物や水酸化物( $Sc_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $La(OH)_3$ )の微粉末を添加することで、3 族元素の  $Sc$ 、 $Y$ 、 $La$  ドーピングに成功した。 $n$  型  $Mg_3Sb_2$  材料については、 $Bi$  を  $Sb$  サイトに一部置換させた  $Mg_3Sb_{1.5}Bi_{0.5}$  の組成について主に検討されてきた。 $Bi$  添加による格子熱伝導率の低減や電子状態の変化により、大幅に性能が向上するが、高温域での酸化や耐久性の低下が懸念される。本研究では、 $Bi$  を全く添加しない  $Mg_3Sb_2$  への 3 族元素ドーピングについて検討を行った。

$La(OH)_3$  は、式(1)、式(2)に示す 2 段階の反応により熱分解することが報告されている。



$Mg_3Sb_2$  と  $Sc_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$  が還元反応することで、 $Mg_3Sb_2$  の  $Mg$  サイトに  $Sc$ 、 $Y$ 、 $La$  が置換し、 $n$  型のドーパントとなる (式 3)。



未ドーパ試料の電子濃度  $n=8.7\times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$  であったが、 $Sc$ 、 $Y$ 、 $La$  をドーピングすることにより、電子濃度の最大値は、それぞれ  $3.7\times 10^{19}$ 、 $2.3\times 10^{19}$ 、 $7.6\times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$  と大幅に上昇し、 $Te$  ドープの値  $n=1.5\times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$  より高いことが分かった。 $Mg_3Sb_2$  結晶中における  $Te$  の固溶限界値は 1at.% と低い、 $Sc$ 、 $Y$ 、 $La$  の固溶限界値はそれよりも高く、電子の生成効率が高いためと考えられる。一方、 $Sc$ 、 $Y$ 、 $La$  をドーピングした  $Mg_3Sb_2$  焼結体の移動度は、それぞれ 82、57、58  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  の高い値を示した。図 2 に  $Sc$ 、 $Y$ 、 $La$  をドーピングした  $Mg_3Sb_2$  焼結体の EBSD の解析結果を示す。 $Sc$ 、 $Y$ 、 $La$  をドーパした試料の平均結晶粒径は、それぞれ 38、28、17  $\mu\text{m}$  の値を示し、遊星型ボールミルによるメカニカルアロイング法を用いた報告値(1~7.8  $\mu\text{m}$ )よりも著しく粗大化していることが明らかとなった。放電プラズマ焼結法による合成同時焼結では、短時間で大きく結晶成長させることができたため、粒界でのキャリア散乱の抑制により、高移動度が実現できたと考えられる。 $Sc$ 、 $Y$ 、 $La$  をドーピングした系では、最大  $ZT=0.8-1.0$  の値を示し、 $Bi$  を全く添加しない  $Mg_3Sb_2$  においても、高い熱電特性を示すことが明らかとなった。

### ③ マネトロンスパッタ法による $Mg_3Sb_2$ 薄膜の作製

マネトロンスパッタ法を用いて  $Mg_3Sb_2$  薄膜の作製に初めて成功した。薄膜の  $Mg/Sb$  元素

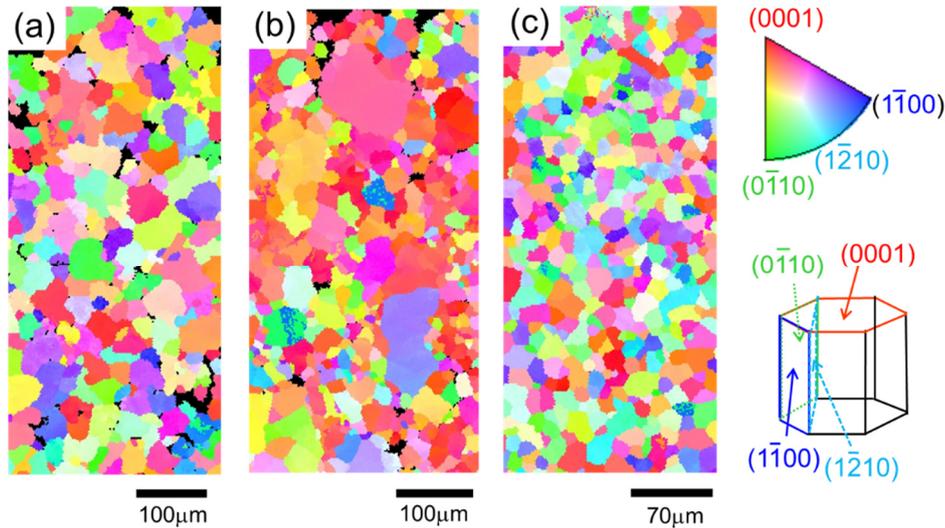


図2  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  焼結体の電子線後方散乱回折(EBSD)解析  
ドーピング元素 : (a) Sc 5at.%, (b) Y 5at.%, (c) La 3at.%

比は Mg ディスク板上の Sb チップの数を変えることで制御した。基板温度は室温~773K の範囲で成膜を行い、約 1~3 ミクロンの厚みの薄膜(図 3)を作製した。図 4 にガラス基板上に室温で成膜した Mg-Sb 薄膜の X 線回折図形を示す。 $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  化学量論組成の Mg 原子割合は 60% であるが、Mg ターゲット上の Sb チップ数  $x = 10, 11, 12, 13, 14, 15$  の時、薄膜の Mg 原子割合は 78.4%、71.5%、67.3%、61.9%、59.1%、54.8% の値であった。Sb チップの数を変えることで、Mg-Sb 薄膜の Mg/Sb 組成を制御できた。

4 つの結晶相 (立方晶  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  (c- $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ , ICDD PDF No. 01-080-4038)、六方晶  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  (h- $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ , ICDD PDF No. 01-078-3681)、Mg (ICDD PDF No. 01-071-3765)、Sb (ICDD PDF No. 01-085-1322)) が確認された。 $x = 10-12$  の薄膜の主な結晶相は c- $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  で Mg が微量成分であった。 $x = 13$  では、アモルファス相に起因する弱いバックグラウンドと共に h- $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  相の存在が認められた。 $x = 14$  の場合、明確な結晶相のピークは認められず、アモルファス相であった。 $x = 15$  では、アモルファス相に起因する弱いバックグラウンドと共に h- $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  と Sb の 2 つの結晶相の存在が確認された。本研究で生成した c- $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  については、これまで Sevast'yanova らによる高圧合成や Sedighi らによる理論予測以外に報告例はなく、Mg-Sb 薄膜の Mg リッチ組成において c- $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  が準安定相として存在することが分かった。六方晶は p 型半導体であり、 $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  薄膜の熱電パワーファクターは最大  $1.29 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$  の値であった。今後、 $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  薄膜に不純物ドーピングや Bi の固溶を検討することで、熱電特性の向上を図ることができると考えている。

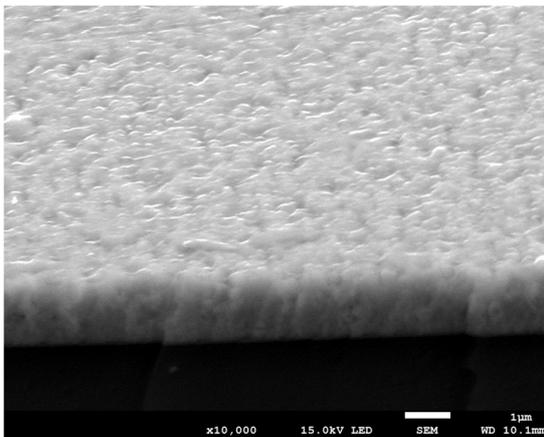


図3 Mg-Sb 薄膜の走査型電子顕微鏡写真

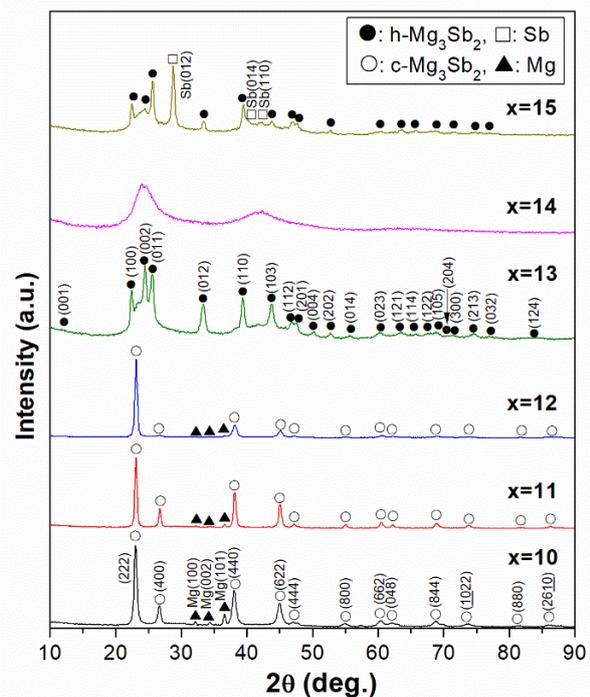


図4 Mg-Sb 薄膜の X 線回折図形  
(基板温度: 室温、Mg ターゲット上の Sb チップ数 ( $x$ ) = 10~15)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Jun-ichi Tani and Hiromichi Ishikawa	4. 巻 32
2. 論文標題 Fabrication of Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> thin films via radio-frequency magnetron sputtering and analysis of the corresponding electrical properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Mater. Sci. Mater. Electron.	6. 最初と最後の頁 19499-19510
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10854-021-06468-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 谷 淳一	4. 巻 75
2. 論文標題 ジントル相Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> 系熱電変換材料の高性能化と課題	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ニューセラミックスレター	6. 最初と最後の頁 45-48
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jun-ichi Tani and Hiromich Ishikawa	4. 巻 31
2. 論文標題 Thermoelectric properties of La- and Sc-doped Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> synthesized via pulsed electric current sintering	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Mater. Sci.: Mater. Electron.	6. 最初と最後の頁 7724-7730
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10854-020-03308-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jun-ichi Tani and Hiromich Ishikawa	4. 巻 588
2. 論文標題 Thermoelectric properties of Te-doped Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> synthesized by spark plasma sintering	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physica B: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 412173
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.physb.2020.412173	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 谷 淳一、石川弘通	4. 巻 94
2. 論文標題 Mg系熱電半導体の合成プロセスと高性能化	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 科学と工業	6. 最初と最後の頁 295-303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jun-ichi Tani and Hiromichi Ishikawa	4. 巻 692
2. 論文標題 Thermoelectric properties of Mg <sub>2</sub> Sn thin films fabricated using radio frequency magnetron sputtering	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Thin solid films	6. 最初と最後の頁 137601
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tsf.2019.137601	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jun-ichi Tani and Hiromichi Ishikawa	4. 巻 262
2. 論文標題 One-step rapid synthesis of n-type Y-doped Mg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> by pulsed electric current sintering and investigation of its thermoelectric properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 127056
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2019.127056	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jun-ichi Tani, Tsutomu Shinagawa, Masaya Chigane	4. 巻 48
2. 論文標題 Thermoelectric Properties of Impurity-Doped Mg <sub>2</sub> Sn	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 3330-3335
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11664-019-07093-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 谷 淳一、石川弘通
2. 発表標題 マグネトロンスパッタ法によるMg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> 半導体薄膜の作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷淳一、石川弘通
2. 発表標題 放電プラズマ焼結法によるマグネシウム系熱電材料の微細組織制御
3. 学会等名 ニューセラミックス懇話会第240回特別研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷淳一、石川弘通
2. 発表標題 放電プラズマ焼結法により合成した3族元素ドーブMg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> の熱電特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 谷淳一、品川勉、千金正也
2. 発表標題 放電プラズマ焼結法で合成したYおよびTeドーブMg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> の熱電特性
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷淳一
2. 発表標題 放電プラズマ焼結法により作製したMg <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> の微細組織と熱電特性
3. 学会等名 ニューセラミックス懇話会第235回特別研究会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関