

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560732

研究課題名（和文） 欠陥・組成制御した環境共生型マグネシウム系熱電材料の高性能化

研究課題名（英文） High performance of eco-friendly magnesium system thermoelectric material by the controlled defect and composition .

研究代表者

磯田 幸宏 (ISODA YUKIHIRO)

独立行政法人物質・材料研究機構・電池材料ユニット・主任研究員

研究者番号：80354140

研究成果の概要（和文）：

ショットキー欠陥またはフレンケル欠陥を Mg_2SiSn 系熱電半導体に導入すると、欠陥によって伝導型が変化した。その原因は Mg 原子サイトの格子欠損によるショットキー欠陥によって正孔が、また格子間原子としてのフレンケル欠陥では電子が生成されるためである。粒界欠陥では電子のトラップ準位が形成され、電子濃度が著しく減少するために正孔が支配的となり、p 型伝導となる。これらの欠陥制御によるキャリア濃度制御は可能であることがわかった。欠陥制御と組成制御によって p 型 Mg_2SiSn の性能は約 3 倍向上した。

研究成果の概要（英文）：

Mg_2SiSn system thermoelectric semiconductor, which introduced the schottky defect or the Fraenkel defect, changed the conduction type by those defects. Those causes were 1) an electron as a donor was produced by the Fraenkel defect of Mg atom, 2) a hole as an acceptor was produced by the schottky defect of the interstitial Mg atom.

The electron concentration of Mg_2SiSn with the grain boundary defect was decreased remarkably, this is, the electronic trap-level was formed by the grain boundary defect. Therefore, a hole became dominant and p-type conduction was shown.

The controlling of carrier concentration by these defects was possible.

The performance of p-type Mg_2SiSn by the controlling of defect and composition was improved about 3 times.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード： Mg_2SiSn 、格子欠損、格子間原子、熱電特性、伝導型制御、キャリア濃度

1. 研究開始当初の背景

熱と電気エネルギーを直接変換する熱電材料は環境・エネルギー問題を解決する有望な機能性材料である。高性能な熱電材料は主として重金属や希少金属が使用されており、環境・資源の観点とエコデバイスの概念から環境に優しい元素からなる環境共生型熱電材料の高性能化が切望されている。

Mg_2SiSn 系化合物はその代表格であり、熱電性能指数は同じ環境半導体の $FeSi_2$ などの約10倍も大きい。しかしながら、その状態図は $0.4 < x < 0.6$ 組成範囲が未完成であり、この組成範囲では固溶限が存在し、単相を得られないとされていた。また、エネルギーギャップと組成比の関係にはずれが生じており、 $0.4 < x < 0.6$ でのエネルギーギャップとバンド構造や電気的熱的性質を含めて物性学的な報告がない。そんな中、近年我々は液-固相反応合成法とホットプレス法を併用することによって、この組成範囲での単相化に世界で初めて成功した。この組成範囲では固溶体効果による熱伝導率の低減が顕著であることを報告し、SbまたはBi添加したn型において熱電性能指数は $ZT=1$ を超える高性能化に成功した。

廃熱から電気エネルギーを回収するにはn型とp型が対になった熱電モジュールの作製が必要である。しかし、n型に比べてp型材料の熱電性能は約1/3程度であるため、高性能なp型材料の開発が必至である。

熱電性能の向上にはゼーベック係数と導電率を大きくし、熱伝導率の低減が必要である。これら3つの物理量はキャリア濃度依存性を持つため、キャリア濃度制御を行うことが大切である。また、 Mg_2SiSn 系化合物は通常の方法ではn型伝導を示し、p型伝導を示さない。そこでp型伝導をもつ Mg_2SiSn 系化合物を作製するためには、単に元素置換によるキャリア生成のみでは高性能化に必要なキャリア濃度を得ることは困難であり、ラティスエンジニアリングによる欠陥・組成制御も併せて行うことで、キャリア(正孔)生成とその濃度および輸送特性を変化させることでp型 Mg_2SiSn 系化合物における高性能化が可能である。

2. 研究の目的

廃熱から電力を回収する環境共生型 Mg_2SiSn 系熱電材料で我々はSbまたはBi添加したn型伝導体で高性能化に成功している。また、第一原理計算によって Mg_2SiSn 結晶中の格子点における各元素の形成エネルギーを計算したところ、各元素ごとにドナー型ま

たはアクセプタ型欠陥形成が可能であり、さらに我々が開発した合成法の適用が可能であることがわかった。

そこで本研究課題では、p型伝導体でより高性能化を目指して、欠陥によるキャリア生成に着目して、その生成機構の違いによるキャリアの輸送特性を明らかにし、欠陥制御と適正不純物添加により高性能な熱電特性を示す材料を開発することを目的とする。

Mg_2SiSn 系化合物において、Mg原子は格子間原子となりやすく、これはドナー型欠陥となりn型伝導を示す。しかし、アクセプタとなる欠陥としてはMg格子点の欠損したショットキー欠陥または元素置換による置換型欠陥が考えられる。また、 $Mg_2Si_{(1-x)}Sn_x$ 化合物で熱伝導率が最小を示す組成範囲 $0.4 < x < 0.6$ において欠陥制御と組成制御を行うことで高性能化は可能である。そこでMg格子点の欠損したショットキー欠陥またはフレンケル欠陥により生成するキャリアの輸送特性と伝導機構の解明、元素置換による置換型欠陥による生成するキャリアの輸送特性と伝導機構の解明、欠陥制御による熱電特性への影響の解明、高性能を示すp型 Mg_2SiSn 系熱電材料の組成の決定する。

3. 研究の方法

① 試料作製

ショットキー欠陥またはフレンケル欠陥を導入するために $Mg_xSi_ySn_z$ 組成で $x=1.96\sim 2.04$ 、 $y=0\sim 0.5$ 、 $z=0.5\sim 1.0$ 組成範囲となる化合物を作製した。この際にMgおよびSn粉末は酸化しやすいことと、とくにMgは粉塵爆発の危険があるため、これら原料は粒の大きさが5mmと1mm程度のものを、Siは平均粒径が $50\mu m$ 程度の粉末を使用した。各原料を希望組成となるように秤量してカーボンるつぽに入れ、電気炉内で液相のMgとSnおよび固相のSiを反応させる液-固相反応法で各組成比の合成を行った。得られた合成物は粉碎し、ふるい分けして $75\mu m\sim 38\mu m$ の粉末をホットプレス法により焼結した。また、 $Mg_2Si_{0.25}Sn_{0.75}$ 組成にMgとの置換元素としてLiまたはAgをそれぞれ添加した化合物も同様の方法で焼結体を作製した。

② 結晶構造および生成相解析

得られた合成物と焼結体はXRD、SEM、EDXの測定により組成と生成相および結晶構造の評価を行った。

③ 熱電特性および電気磁気的性質の測定

熱電特性評価として抵抗率、ゼーベック係数、熱伝導率の測定を行った。また、電気磁気的性質の測定としてはホール係数の測定を行った。

抵抗率の温度変化は、dc法を用いて液体窒素温度から800Kの温度範囲で行った。この

測定において、ペルチェ熱の影響を避けるために電流をパルス状に印加し、ペルチェ熱の影響を受けない高速・高感度測定を行い、電圧降下測定リード位置は電流電極から十分に離して4端子法で測定した。

室温におけるゼーベック係数 α は、試料の両端子間に 2K 以内の温度差 ΔT を与え、試料の両端に接続した 2 対の銅・コンスタンタン熱電対を用いて温度差範囲内で熱電対の銅側をリード線として数点の熱起電力 E_0 を測定し、 $E_0 - \Delta T$ 特性の傾きから求めた。300K 以上での α は、試料の一端を小型ヒータで加熱し、他端を銅管にハンダ付けして水冷することによって ΔT を与え、両端に接続した 2 対の白金-13%ロジウム熱電対により、 $E_0 - \Delta T$ 特性を測定し、この特性の傾きから求めた。これらの測定値は相対ゼーベック係数なので E_0 測定リード線の絶対ゼーベック係数で補正し、絶対ゼーベック係数として表した。熱伝導率は静的比較法とレーザフラッシュ法を併用し、密度はアルキメデス法、比熱は DSC 法で行った。ホール係数は比抵抗と同様に高速・高感度の dc 法で行った。

4. 研究成果

Mg_2SiSn 系熱電半導体で Mg 原子サイトの格子欠損によるショットキー欠陥と格子間原子としてのフレンケル欠陥を導入するために $Mg_xSi_{1-y}Sn_y$ において $x=1.96 \sim 2.03$ 、 $y=0.25 \sim 1.0$ 組成範囲となる化合物を液-固相反応合成法とホットプレス法で焼結体を作製した。図 1 に示すように Sn 組成を $y=0.75$ に固定として Mg 組成を変化させたとき、化学量論組成である $x=2.00$ を境に伝導型が変化した。Mg 組成が化学量論組成より過剰となる組成範囲では過剰な Mg 原子はフレンケル欠陥を生成し、キャリアとして電子を生成していることがわかった。一方、化学量論組成より Mg 組成が少ないと Mg 原子サイトの欠損によってショットキー欠陥が生じて、キャリアとして正孔を生成することがわかった。 $x=2.00$ ではゼーベック係数は 176.9 と $-122.6 \mu V/K$ を示し、 $x=2.00$ 以下では約 $500 \mu V/K$ 、 $x=2.03$ では $-515.9 \mu V/K$ であった。キャリア濃度は p 型で $1.4 \times 10^{23} m^{-3}$ 、n 型で $1.0 \times 10^{24} m^{-3}$ であった。また、図 2 に示すように Mg 組成を $x=1.98$ 固定として、Sn 組成を $y=0.5 \sim 1.0$ としたとき、Sn 組成が 0.75 未満では n 型伝導を示し、 $0.75 \sim 0.95$ の組成範囲では p 型伝導を示した。Mg 原子サイトの欠損によるショットキー欠陥は、Sn と Si の組成比による生成条件があることがわかった。これは液-固相合成法では Mg_2Si の単相が生成しやすく、 Mg_2Si 相では Mg サイトの欠陥が生成しないためである。Sn 組成が $y=1$ に近づくに伴ってゼーベック係数は $459.2 (y=0.75)$ から $152.3 (y=0.95)$ まで減少し

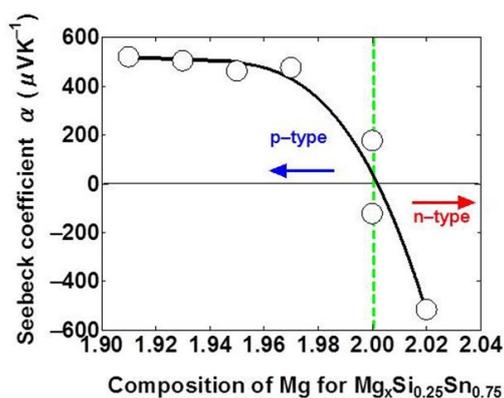


図 1 Mg 組成とゼーベック係数の関係

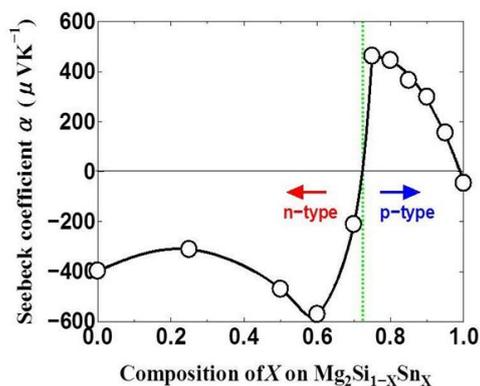


図 2 Sn 組成とゼーベック係数の関係

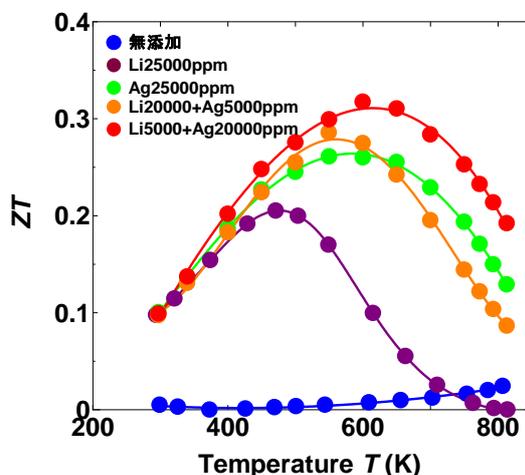


図 3 開発した p 型材料の無次元性能指数

た。熱伝導率は y の増加に伴って上昇した。この結果、欠陥制御によって伝導型の制御が可能であることがわかった。

次に元素置換による置換型欠陥導入により生成するキャリアの輸送特性と伝導機構の解明と熱電特性への影響を調べるために $Mg_2Si_{0.25}Sn_{0.75}$ 組成に Mg との置換元素として Li または Ag をそれぞれ添加した化合物を液-固相反応合成法とホットプレス法を併用して作製した。得られた合成物は XRD

解析から添加量 25000ppm までは単相であることがわかった。しかし、これ以上の添加量ではホットプレス時に Mg_2Sn が流出することから Mg サイトにおける固溶限が添加より狭くなっていることがわかった。添加試料は全て p 型伝導を示し、添加元素により正孔が生成されることがわかった。また、真性領域温度では励起された電子が優勢となり n 型伝導に変化した。Li 添加試料における室温の熱電特性は、無添加試料のゼーベック係数が $475.9\mu\text{VK}^{-1}$ で、添加量が増加するに伴って減少し、25000ppm 添加試料では $183.6\mu\text{VK}^{-1}$ となった。比抵抗は無添加試料で $5.27\times 10^{-3}\Omega\text{m}$ と大きい、25000ppm 添加で $3.84\times 10^{-5}\Omega\text{m}$ と約一桁減少した。しかし、熱伝導は無添加で $2.39\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であるが、25000ppm 添加の $2.65\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ まで添加量の増加とともに大きくなった。熱電性能は、 $Z=3.3\times 10^{-4}\text{K}^{-1}$ となった。一方、Ag 添加試料では 25000ppm 添加では $144.7\mu\text{VK}^{-1}$ であるが、比抵抗は $2.74\times 10^{-5}\Omega\text{m}$ と Li 添加よりもわずかに減少した。熱伝導率は Li 添加よりも小さく無添加試料と同程度であった。熱電性能は Li 添加試料とほぼ同じであった。

さらに総添加量を 25000ppm とし、Ag および Li 単独添加試料と Li5000ppm と Ag20000ppm および Li20000ppm と Ag5000ppm 二重添加した試料を作製し、熱電特性を調べた。二重添加した試料の比抵抗は $2.46\times 10^{-5}\Omega\text{m}$ と Ag 単独添加試料に比べて僅かに低減した。これはキャリア濃度が Ag 単独添加と同程度あることが原因で、二重添加による置換型欠陥の影響は認められない。ゼーベック係数は Ag 単独添加試料に比べて僅かに減少したが全温度領域で正の符号を示し、p 型伝導であった。熱伝導率は Ag 単独で $2.32\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ が一番小さく、次に無添加試料の 2.39 で、Li 単独添加が 2.65 と一番大きい。二重添加では Li20000ppm+Ag5000ppm 試料が 2.48、Ag20000ppm+Li5000ppm 試料で 2.40 と無添加試料より僅かに大きくなった。二重添加した原子は、両方ともに Mg 原子位置と置換しており、Mg 原子と置換した原子の原子量や原子径の違いが熱伝導率のフォノン成分に大きく影響することがわかった。また、真性領域の温度域ではバイポーラ成分によって熱伝導率が急激に増加する。熱電性能指数の温度依存性は約 500K で最大値を示し、Ag20000ppm+Li5000ppm 試料で $0.55\times 10^{-3}\text{K}^{-1}$ であった。二重添加した試料の熱起電力の温度依存性は温度差の増加に伴って単調に増加した。熱起電力の最大値は約 98mV であった。出力特性は最大で温度差が約 500K で 82W/m と単独添加に比べて約 37%も向上した。開発した p 型材

料の無次元性能指数を図 3 に示す。さらに結晶粒界が熱電特性に及ぼす影響を調べるために結晶粒径の違う試料を準備した。75~38 μm 粉末で作製した焼結体試料の室温におけるゼーベック係数は、-189 と -159 μVK^{-1} であった。一方、38 μm 以下の粉末で作製した焼結体試料では、341 と 34.57 μVK^{-1} を示した。室温における熱伝導率は 75~38 μm 粉末焼結体試料ではゼーベック係数が異なっても約 2.42W/Km で一致していた。しかし、38 μm 以下粉末焼結体試料では約 2.30 と約 2.23 W/Km とわずかに小さくなった。全ての試料のゼーベック係数は 80K で p 型を示し、p 型から n 型に転移する温度は 75~38 μm 粉末の 948K で焼結した試料は約 155K、928K で焼結した試料では約 195K であった。一方、38 μm 以下粉末では 928K で焼結した試料は約 341K、焼結温度を 873K に下げた試料では、422K であった。この転移温度の変化は結晶粒径に依存しており、結晶粒界によるバンド歪みによってトラップ準位が形成されることがわかった。このトラップ準位によって電子が粒界にトラップされ、温度上昇に伴って正孔と電子が増加するが試料内における正孔と電子の比率が変化するため、伝導型が変化することがわかった。粒界欠陥でゼーベック係数の増加は認められるが、比抵抗の増加により、熱電性能の向上は認められない。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① 磯田幸宏, 廃熱発電を行う粒子の簡便な製造法の開発, OHM, 査読有, 99(2012)pp.8-9.
- ② 磯田幸宏, $\text{Mg}_2(\text{SiSn})$ 熱電半導体の熱電性能向上, 日本熱電学会誌, 査読有, 8(2012)pp.7-13.
- ③ Y. Shinohara, Y. Isoda, K. Hiraiishi, A. Masuhara and H. Oikawa, Thermoelectric properties and conduction mechanism of conductive polythiophenes, International Journal of Materials and Product Technology, 査読有, 42(2011)pp.66-73.
- ④ Y. Isoda, S. Tada, H. Fujyu, T. Nagai and Y. Shinohara, Thermoelectric Performance of p-type $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$ with Li and Ag double-doping, MATERIALS TRANSACTIONS, 査読有, 51(2010)pp.868-871.
- ⑤ Y. Isoda, S. Tada, H. Fujyu, T. Nagai and Y. Shinohara, Thermoelectric Properties of p-type $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$ with Li and Ag

- double-doping, JOURNAL OF ELECTRONIC MATERIALS, 査読有, 39(2010)pp.531-1535.
- ⑥ 篠原嘉一、磯田幸宏、Thermoelectric Properties and Conduction Mechanism of Conductive Polymer, 傾斜機能材料論文集、査読有、24(2010)pp.130-133.
- ⑦ N. Niizeki, M. Kato, Y. Isoda, H. Kohri and I. Shiota, Effect of Aluminum and Copper Addition to the Thermoelectric Properties of FeSi₂ Sintered in the Atmosphere MATERIALS TRANSACTIONS, 査読有, 50(2009)pp.1586-1591.
- [学会発表] (計18件)
- ① Y. Isoda, Thermoelectric properties of Mg₂Si_{0.5}Sn_{0.5} with doped Sb or Bi, The 2nd Sino-Japan Energy Materials and Devices Joint Workshop, 2011年12月24日, University of Electronic Science & Technology of China.
- ② Y. Isoda, S. Tada, N. Shiota and Y. Shinohara, Investigation of the Synthetic Method for Directly Produced Mg₂Si Powder, MRS-J 2011, 2011年12月20日, 万国橋会議センター(横浜市).
- ③ N. Tsujii, T. Mori, H. Mamiya, Y. Isoda, Synthesis and thermoelectric properties of Chalcopyrite-based alloys, MRS-J 2011, 2011年12月20日, 万国橋会議センター(横浜市).
- ④ Biswapriya Deb, Y. Shinohara, Y. Isoda, O. Caballero, M. M. Gonzalez, HEAT TREATMENT EFFECTS ON ELECTROCHEMICALLY GROWN Bi₂Te₃ THIN FILMS FOR THERMOELECTRIC APPLICATIONS, 10TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ECO-MATERIALS (ICEM-10), 2011年11月23日, 上海交通大学(Shanghai, China).
- ⑤ 磯田幸宏, 北川裕之, 多田智紀, 藤生博文, 篠原嘉一, Mg₂Si_{0.25}Sn_{0.75}組成における伝導型転移と熱電特性, 日本金属学会講演会, 2011年11月8日, 沖縄コンベンションセンター(宜野湾市).
- ⑥ N. Tsujii, T. Mori, H. Mamiya, Y. Isoda, Thermoelectric properties of carrier-doped chalcopyrite CuFeS₂, 粉体粉末冶金協会講演会, 2011年10月27日, 大阪大学コンベンションセンター(吹田市).
- ⑦ 磯田幸宏, 環境に優しい鉄ケイ化合物熱電素子の開発と応用, 日本熱電学会講演会, 2011年10月19日, 工学院大学(東京).
- ⑧ 多田智紀, 磯田幸宏, 藤生博文, 熊谷俊司, 篠原嘉一, Ag と Li 二重添加 Mg₂Si_{1-x}Sn_x における熱電特性, 日本熱電学会講演会, 2011年8月8日, 北海道大学(札幌市).
- ⑨ 高橋良幸, 國政恵美, 石田大輔, 鶴殿治彦, 上田聖, 磯田幸宏, マグネシウムシリサイドの熱電特性に及ぼす結晶性の影響, 日本熱電学会講演会, 2011年8月8日, 北海道大学(札幌市).
- ⑩ 鶴殿治彦, 高橋良幸, 國政恵美, 石田大輔, 上田聖, 磯田幸宏, 真空及び不活性ガスを用いない Mg₂Si 結晶の融液合成と熱電特性, 日本熱電学会講演会, 2011年8月8日, 北海道大学(札幌市).
- ⑪ Y. ISODA, S. TADA, H. FUJYU, T. NAGAI, Y. SHINOHARA, The Effect of Bi doping on Power Generation Characteristics of Mg₂Si_{0.5}Sn_{0.5}, 第20回日本 MRS 学術シンポジウム, 2010年12月21日, 横浜市開港記念館(横浜市).
- ⑫ 國政恵美, 高橋良幸, 八島健一, 磯田幸宏, 鶴殿治彦, MgSi₂の結晶性と熱伝導率, 平成22年度電気学会東京支部研究発表会, 2010年11月23日, 日立シビックセンター(日立市).
- ⑬ 高橋良幸, 八島健一, 國政恵美, 磯田幸宏, 鶴殿治彦, MgSi₂の結晶性と熱電特性, 平成22年度電気学会東京支部研究発表会, 2010年11月23日, 日立シビックセンター(日立市).
- ⑭ S.TADA, Y.ISODA, H.FUJYU, T.NAGAI, Y.SHINOHARA, Thermoelectric performance of Mg₂SiSn doped with Bi, Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides つくばイノベーション, 2010年7月25日, エポカルつくば(つくば市).
- ⑮ 篠原嘉一, 磯田幸宏, 低中温排熱の有効利用を可能にする熱電エネルギー変換材料研究 / 低中温排熱の有効利用を可能にする熱電エネルギー変換材料研究, TX テクノロジー・ショーケース, 2010年1月22日~23日, 筑波大学(つくば市).
- ⑯ Y. ISODA, S. TADA, H. FUJYU, T. NAGAI, Y. SHINOHARA, Thermoelectric Performance of p-type Mg_{1.98}Si_{0.25}Sn_{0.75} with Li and Ag double-doping, The 9th International Conference on ECOMATERIALS, 2009年11月25日, Keihanna Plaza (Kyoto).
- ⑰ 多田智紀, 磯田幸宏, 藤生博文, 永井貴寛, 篠原嘉一, Ag と Li をダブルドープした Mg₂SiSn 系熱電材料の出力特性, 第6回日本熱電学会学術講演会, 2009年8月10日, 東北大学(仙台市).
- ⑱ Y. ISODA, S. TADA, H. FUJYU, T. NAGAI, Y. SHINOHARA, Thermoelectric Properties

for p-type $\text{Mg}_{1.98}\text{Si}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$ with Li and Ag
double-doping, 28th International Conference
Thermoelectrics, 2009年7月27日, Freiburg
Concert Hall (Germany).

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

名称：無機化合物粒子およびその製造方法

発明者：磯田幸宏, 塩田直樹

権利者：(独)物質・材料研究機構,
(株)ミツバ

種類：特許

番号：PCT/JP2012/057497

出願年月日：2012年3月23日

国内外の別：外国

名称：無機化合物粒子およびその製造方法

発明者：磯田幸宏, 塩田直樹

権利者：(独)物質・材料研究機構,
(株)ミツバ

種類：特許

番号：特願 2011-068559

出願年月日：2011年3月25日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

磯田 幸宏 (ISODA YUKIHIRO)

独立行政法人物質・材料研究機構・電池材
料ユニット・主任研究員

研究者番号：80354140

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし