

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820099

研究課題名(和文)シリサイドおよびナノ物質を用いた高効率排熱発電材料の理論解析とモデリング

研究課題名(英文)Theoretical study of structural, electronic, and thermoelectric properties of silicide materials

研究代表者

平山 尚美(Hirayama, Naomi)

首都大学東京・理工学研究科・特任助教

研究者番号：70581750

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：理論的・計算科学的な手法から、環境低負荷な熱電半導体であるMg₂Siにおける「高い熱電性能を引き出すキャリアチューニング」と「高温で安定なP型伝導性」の実現にむけて、理論予測を行った。主な成果として、Mg₂Siの電子状態解析に向けた理論解析の枠組みの検討(複数の計算手法による電子状態の比較)、Mg₂Siの高性能化、とくに熱起電力の向上にむけた電子密度の最適化、安定なP型伝導性を実現する不純物ドーパントの探索と新しいタイプのドーパントの提案、系の輸送特性に対する格子欠陥の影響調査といったテーマに取り組み、実験的手法から得ることが難しい電子状態やキャリアの輸送特性について新たな知見を得た。

研究成果の概要(英文)：We have theoretically investigated impurity doping effects on the structural, electronic, and thermoelectric properties of Mg₂Si in order to provide guidelines for improving the energy conversion efficiency and the stability of the system. We first examined the validity of first principles calculation codes by comparing their calculation results. We next discussed the stability of impurity-doped systems by the formation energy calculation. As a result, Sb is a stable n-type dopant; in contrast, Ag-doped systems have comparable formation energies for the Mg, Si, and interstitial sites, which accounts for the instability in the conductivity of Ag-doped Mg₂Si. Furthermore, F and Cl act as p-type dopants when inserted into the cell. We then obtained the doping concentrations to provide the maximum thermoelectric power. We also investigated crystal defects: vacancies of Mg or Si, and the insertion of extra atoms into crystals, to elucidate their influence on the carrier transport of Mg₂Si.

研究分野：物性理論

キーワード：物性理論 半導体物性 再生可能エネルギー

1. 研究開始当初の背景

未利用エネルギーを回収し電気エネルギーに変換するエネルギーハーベスト（環境発電）技術の一つ、熱電変換の研究を行った。近年、エネルギー資源枯渇および環境汚染の問題が世界規模で加速するなか、廃熱を利用して発電する熱電変換技術の本格的な導入が望まれる。しかし、既存の主要な熱電材料は、BiやTe, Pb, Seなど重金属を含むことや、毒性や資源の希少性のため、実用面で問題があった。そのため、近年厳しさを増す環境規制に対応し、資源量やコスト性に優れた熱電材料の開発が喫緊の課題であり、環境低負荷な熱電材料が注目を集めている。

熱電発電性能の評価には、一般に無次元性能指数 $ZT=S^2\sigma/\kappa$ (S :ゼーベック係数, σ :電気伝導率, κ :熱伝導率, T :絶対温度) が用いられる。この式が表すように、ゼーベック係数と電気伝導率は大きく、熱伝導率は小さい材料が高い熱電性能を有する。従来、エネルギー変換効率 10%に相当する $ZT=1.0$ が実用化の目安として掲げられていたが、研究開始時には目標値が $ZT=1.5$ にまで引き上げられつつあった。

マグネシウムシリサイド (Mg_2Si) は資源豊富な元素で構成され、無毒、軽量、安価といった特長をもつ。さらに、自動車排熱の温度域 (600~800 K) で高い熱電性能を示すことから、車載用熱電材料として有望視されている。研究開始時には、 Mg_2Si に N 型不純物を添加した粉末焼結体において無次元性能指数 $ZT\sim 1$ が達成されていた⁽¹⁾。しかし、 Mg_2Si を用いた熱電デバイスの実用化と幅広い普及のためにはさらなる高効率化が求められており、これを目指して不純物ドーピングによる材料開発が行われてきた。本研究では、理論研究の立場から Mg_2Si に適した不純物元素種と添加濃度を予測することを目的に、第一原理計算による理論解析を行った。

また、熱電素子の実用化のためには、当然、モジュールを作製しなければならない。現在主流の熱電変換モジュールは、N 型/P 型両極の半導体で構成される π 型モジュールである。しかし P 型 Mg_2Si は熱電性能と高温安定性の点で N 型素子に劣っており、 Mg_2Si を用いた π 型熱電変換モジュール製作においては、P 型材料としてマンガンシリサイド系やテトラヘロライト系と組み合わせたモジュールが多い。もし今後、高いエネルギー変換効率と耐久性をもつ P 型 Mg_2Si が実現できれば、同じ母材からなる N 型・P 型 Mg_2Si を組み合わせることで素子性能を最大限に発揮するモジュールが実現できると期待される。本研究ではこの問題にも取り組んだ。

2. 研究の目的

高い熱電変換効率を示し、かつ環境低負荷な熱電材料の実現に向けて、材料の設計指針を得るため、第一原理計算による理論研究に取り組んだ。環境低負荷な熱電半導体である

Mg_2Si に着目し、不純物ドーピングにより従来よりも高い熱電性能を得るため、代表的な N 型ドーパント (Al, Sb) の安定性の評価と熱起電力 (Seebeck 係数) を最大化する添加濃度の予測を行った。次に、安定な P 型伝導性を実現するため、実験で高温不安定性が報告されている Ag ドープ系について、伝導性が高温で P 型から N 型に変化する原因について調査した。さらに、新しい P 型ドーパントを探索するため、複数の不純物原子について、形成エネルギー計算から安定性を評価した。

3. 研究の方法

(1) 不純物ドープ系と Supercell 法

Mg_2Si 結晶は図 1 に示すような空間群 Fm-3m に属する閃亜鉛鉱構造を持つ。本研究では、不純物および格子欠陥の占有サイトとして、図 2 に示す Mg または Si 置換、4b サイトへの格子間侵入を考えた。

計算機上で不純物ドープ系を扱う方法として、複数の unit cell で構成される supercell を用いた。Supercell の概念図を図 3 に示す。実験で用いられる不純物濃度は約 1% 以下であるが、計算コストの都合上、 $2\times 2\times 2$ supercell (Mg 原子 64 個, Si 原子 32 個を含む) を用い、不純物の添加濃度としては 1.04% (96 原子中に 1 個の不純物) 以上の系を扱った。

(2) 擬ポテンシャル法による格子緩和

Supercell 法では多くの電子の状態を扱うため、しばしば計算コストが問題になる。そこで、計算速度が速い擬ポテンシャル法に基づく Quantum Espresso コードを用いた。

まず、系の安定構造を得るため、各原子間に働く力から原子の安定位置を決定する格子緩和計算を行った。ここで、GGA 汎関数によるノルム保存型擬ポテンシャルを用い、エネルギーカットオフを 60 Ry, k 点の分割数を $(k_x, k_y, k_z) = (8, 8, 8)$ とし、自己無撞着計算の収束閾値は系の全エネルギー $= 10^{-5}$ Ry, 原子に働く力の各成分 $= 10^{-4}$ Ry/Bohr とした。格子緩和計算には BFGS 準ニュートン法を用いた。

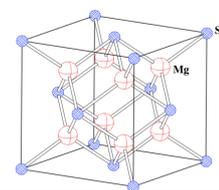


図 1. Mg_2Si 結晶

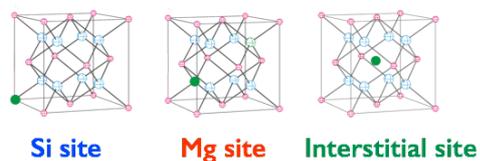


図 2. 不純物原子の占有サイト

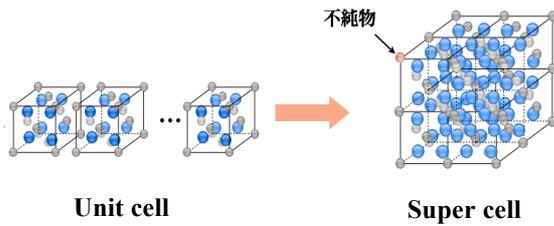


図 3. Supercell 法

(3) 不純物ドーパ系の形成エネルギー

擬ポテンシャル法に基づく格子緩和計算から求めた安定構造に対し、形成エネルギー ΔE を次のように評価した：

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{Mg}_{2-\xi}\text{Si} : \text{A}_\xi) &= E(\text{Mg}_{2-\xi}\text{SiA}_\xi) \\ &\quad + \xi E(\text{Mg}) - E(\text{Mg}_2\text{Si}) - \xi E(\text{A}) \quad : \text{Mg 置換} \\ \Delta E(\text{Mg}_2\text{Si}_{1-\xi} : \text{A}_\xi) &= E(\text{Mg}_2\text{Si}_{1-\xi}\text{A}_\xi) \\ &\quad + \xi E(\text{Si}) - E(\text{Mg}_2\text{Si}) - \xi E(\text{A}) \quad : \text{Si 置換} \\ \Delta E(\text{Mg}_2\text{Si} : \text{A}_\xi) &= E(\text{Mg}_2\text{SiA}_\xi) - E(\text{Mg}_2\text{Si}) \\ &\quad - \xi E(\text{A}) \quad : 4b\text{サイトへの格子間侵入} \end{aligned}$$

ここで、 E は系の全エネルギー、 A は不純物、 ξ はモル数である。 ΔE は不純物添加系を作るのに必要なエネルギーを表すので、 ΔE が小さいほど系の安定性が高いと言える。

(4) 熱起電力 (Seebeck 係数)

不純物ドーパ系の安定構造を基に熱電特性を評価した。計算には全電子状態計算プログラム ABCAP を用いた。ABCAP は full potential linearized augmented plane wave (FLAPW) 法に基づく第一原理計算コードである。まず、前節までに述べた擬ポテンシャル法による格子緩和計算から最安定な不純物サイトを求め、次にその安定構造に対してより高精度な FLAPW 法に基づく電子状態計算を ABCAP により行う。その後、得られた電子状態を基に Boltzmann 輸送方程式から Seebeck 係数を計算した。尚、全ての計算において緩和時間近似を用いた。

フェルミエネルギー付近のバンド構造に対する不純物原子の影響が小さい場合には、rigid band 近似を用いることができる。rigid band 近似とは、pure 結晶の電子状態を仮定して、キャリアドーピングの影響をフェルミエネルギーの変化だけで表す方法である。本研究でもこの近似のもと熱電計算を行った。

4. 研究成果

(1) N 型不純物ドーパ系の熱電特性

計算手法の妥当性の検討

不純物ドーパ材料の物性予測を行う前に、 Mg_2Si の典型的な N 型不純物である Al と Sb を含む系を用いて、計算手法の妥当性を調査した。

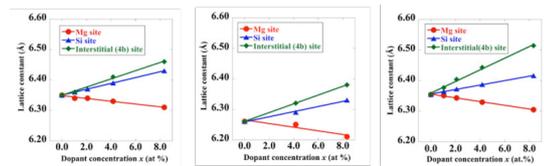


図 4. 異なる計算コードによる Al 添加系の格子定数の比較

まず、これらを添加した系について、複数の計算コード (前述した Quantum Espresso, ABCAP と、KKR グリーン関数法に基づく Machikaneyama) により構造緩和計算を行った。各手法から得られた Al ドープ系の安定構造における格子定数を図 4 に示す。図 4 から、絶対値は GGA, LDA の違いに由来して異なっているが、格子定数の Al 濃度依存性は計算手法の違いによらず同等である。Sb ドープ系でも同様の結果が得られた。さらに、形成エネルギーにおいても計算コードによる違いは小さく、全電子計算である ABCAP や Machikaneyama と同等の結果が、擬ポテンシャル法に基づく Quantum Espresso により得られた。以上より、擬ポテンシャル法は不純物ドーパ Mg_2Si の計算において高速かつ高精度な手法として有用であると考えられる。

N 型ドーパント (Al, Sb) の安定性

Al, Sb をそれぞれ含む supercell について、Quantum Espresso により格子緩和計算を行った。その結果から 3-3 節で述べた形成エネルギーを評価した結果を図 5 に示す。Al は Mg 置換, Sb は Si 置換で最も低い形成エネルギーを示した。また、状態密度から、これらの系は N 型伝導性を示し、この結果は実験による知見と一致する。さらに、Sb は Si 置換で負の形成エネルギー値をとるため、Sb は極めて安定な N 型ドーパントであると結論した。

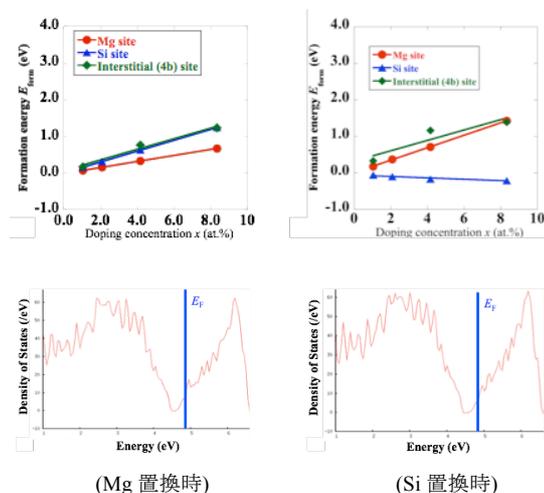


図 5. Al 添加系 (左) と Sb 添加系 (右) における形成エネルギーと状態密度

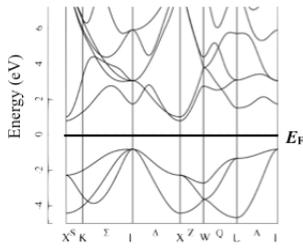


図 6. Pure Mg₂Si のバンド構造

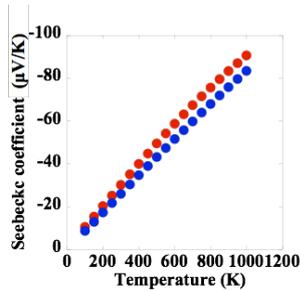


図 7. Rigid band 近似のもと得られた Sb 添加系の Seebeck 係数(青)と実験結果(赤)の比較

最大熱起電力を与える不純物濃度

前節の結果から安定な N 型ドーパントであると示された Sb を含む系について ABCAP により全電子計算を行い、その結果を基に Seebeck 係数を評価した。Supercell 法では不純物濃度が低いほど計算負荷が増加する事から、実際のドーパ量 (~1at.%以下) を定量的に扱うことは困難である。そこで、3-4 節で述べた rigid band 近似を導入し、図 6 に示す pure Mg₂Si のバンド構造を基に不純物ドーパ系の輸送特性を計算した。Sb 0.5at.%ドーパ系について、理論と実験の結果を比較したところ、図 7 に示すように、理論的に求めた Seebeck 係数は過去に例がないほど良く実験結果を再現した。

次に、Sb, Al の様々な添加濃度について計算した結果を図 8 に示す。ここで、図 2 に示した各不純物サイトからの寄与を考慮するため、サイトの占有率を形成エネルギー値から Boltzmann 分布を用いて与え、その値によってキャリア密度を決定した。図 8 の結果から、Sb 濃度 0.15 at.% のとき最大の Seebeck 係数が得られるが、一方で Al ドーパ系ではグラフピークが低温度側にあるため、使用温度によって、最大の熱電性能を与える添加濃度が異なる可能性が示された。

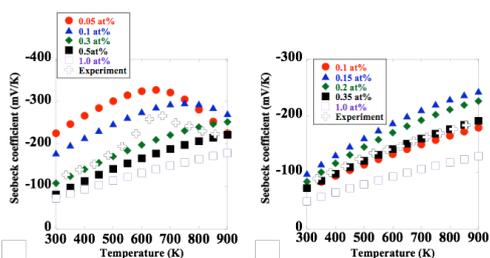


図 8. Al 添加系 (左) と Sb 添加系 (右) に Seebeck 係数の不純物濃度依存性

(2) 安定な P 型伝導性のための理論予測

N 型・P 型 Mg₂Si の熱電特性比較

1 節で述べた通り、P 型 Mg₂Si 材料は高温安定性に課題がある。もし高温においても P 型伝導性を保つことができれば、どのような熱電特性が得られるのかを、rigid band モデルを用いて調査した。結果を図 9 に示す。ここで、キャリア (電子または正孔) 濃度は、低温側でゼーベック係数が高い側から 10^n cm^{-3} ($n=17, 18, \dots, 22$) である。図 9 より、Mg₂Si において正孔濃度の制御が可能になれば、N 型 Mg₂Si と同等の熱電特性をもつ P 型材料が実現でき、高性能な熱電発電モジュールを実現する上で有益であると考えられる。

Ag ドープ系の高温不安定性の原因

Mg₂Si の代表的な P 型ドーパントである Ag は Mg 置換によりアクセプタとなる。しかし、図 10 に示す形成エネルギーから、Mg 置換と他のサイト占有時の形成エネルギーに大きな差は見られない。また、図 11 の状態密度から、Mg サイトで P 型、Si, 4b サイトで N 型を示すことが分かる。以上の結果から、Ag ドープ系では小さなエネルギー差で Ag 原子が異なるサイトを占有し、その結果、伝導電子とホールが同時に放出される可能性が示唆される。この結果は、実験的に観測された高温における伝導性の変化 (P 型→N 型) は、熱エネルギーにより Ag 原子がサイト間を移動した為である可能性を示している。

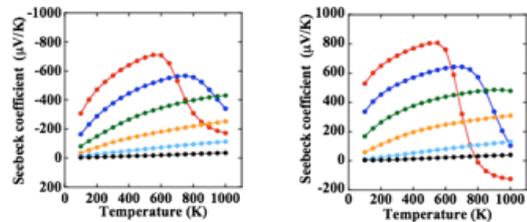


図 9. N 型 (左) および P 型 (右) Mg₂Si における Seebeck 係数のキャリア濃度依存性

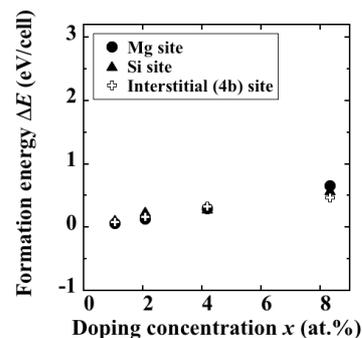


図 10. Ag 添加系の形成エネルギー

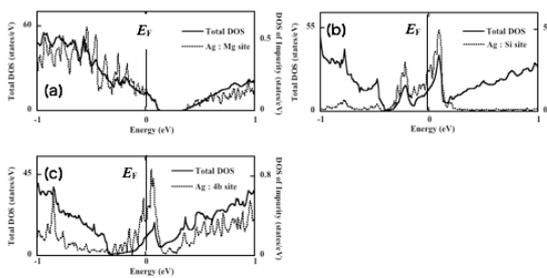


図 11. Ag ドープ系の状態密度: (a) Mg 置換, (b) Si 置換, (c) 4b サイト侵入

新しい P 型ドーパントの探索

前節の議論から、安定な P 型 Mg_2Si を得るには、不純物の P 型サイトの形成エネルギーが他のサイトよりも小さいことが望ましい。この観点から他の不純物原子についても調査を行った。図 12 の第 I 群 (Li, Na, K) は 1 価の元素であり、Mg 置換により正孔を放出する。同様に、第 II 群 (B, Ga) は Si 置換で P 型不純物となる。また、第 III 群 (S, Se, F, Cl) は電気陰性度が高いことから、4b サイトに侵入すれば、周囲の電子を引きつけて正孔を放出すると期待される。

これらの不純物のうち、S と Se 以外は P 型サイトで最も低い形成エネルギーを示した。特に、Li と Cl は N 型不純物 (Al, Sb) と同等の形成エネルギーを持つことから、 Mg_2Si の合成温度で添加できると予想される。しかし、ほとんどの不純物は P 型サイトと N 型サイトにおいて同等の形成エネルギーを持つため、前述した Ag ドープ系と同様に電子と正孔の同時生成が懸念される。また、特筆すべき結果として、F と Cl は格子間侵入が最も安定であり、このとき P 型伝導性を示すことが分かった。従来の Mg_2Si 系材料の開発においては、主に原子置換によるドーパントが用いられてきたが、本研究では侵入型の P 型ドーパントを初めて提案した。

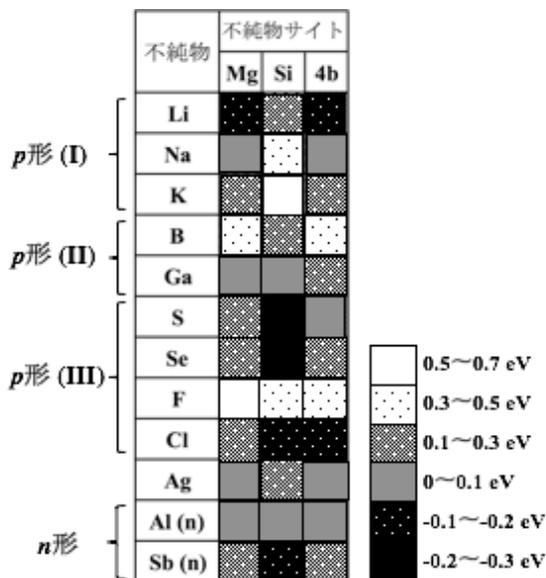


図 12. 様々な不純物の形成エネルギー

格子欠陥の影響

前節で述べたように、形成エネルギーの計算からは Ag やその他の P 型不純物が異なるサイトを同時に占有する可能性が示唆され、これによる P 型伝導性の不安定さが懸念される。一方、実験研究からは、格子欠陥も Mg_2Si のキャリア伝導に影響を及ぼすことが示されている⁽²⁾。そこで我々は、格子欠陥と不純物原子を同時に含む系についても考察した。

格子欠陥のタイプとして、図 13 に示す 4 つの場合 (4b サイトへの Mg, Si 原子の格子間侵入と、Mg サイト, Si サイトの空孔) を考える。これらの欠陥を含む系の状態密度は図 14 のようになり、Mg 空孔のみが P 型、他の 3 つは N 型伝導性をもたらす。また、格子欠陥の形成エネルギーを、Mg 過剰, Si 過剰のそれぞれの条件下で求めた結果を図 15 に示す。図 15 から、実験で観測されているような低い欠陥濃度 (格子間侵入で 0.5 at.%~1.0 at.%程度⁽²⁾) では、Mg の格子間侵入の形成エネルギーが最も低く、次に Mg サイトの空孔が安定であることが示唆される。したがって、 Mg_2Si の電子状態やキャリア輸送に対し、Mg 関連の格子欠陥 (Mg 原子の格子間侵入, 空孔) の影響が特に支配的であると考えられる。また、図 14 に示した電子状態から、これらの欠陥は電子ドープをもたらすため、P 型不純物による正孔ドープと競合する可能性がある。

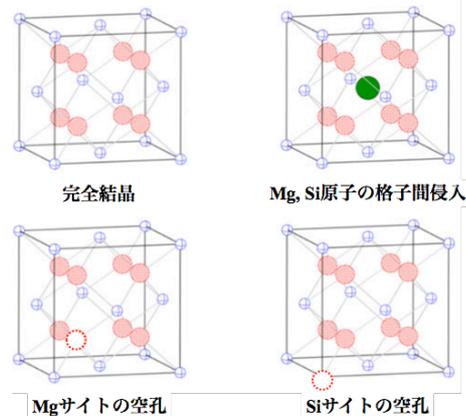


図 13. 格子欠陥

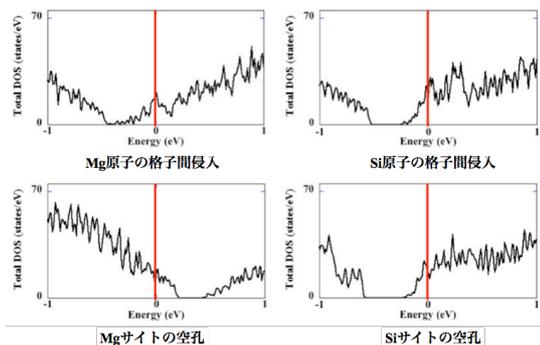


図 14. 格子欠陥を含む系の状態密度

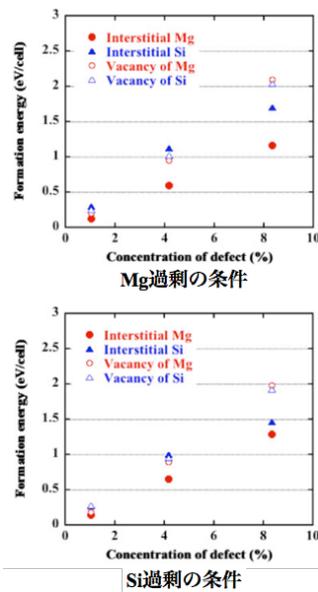


図 15. 格子欠陥の形成エネルギー

そこで、本研究では、Mg 関連の欠陥と P 型ドーパントを同時に含む系について考察した。計算結果の一例として Li と欠陥を含む系の状態密度を図 16 に示す。ここで、格子欠陥には、図 16(a)は Mg の格子間侵入を考え、図 16(b)では Mg の格子間侵入と空孔を考えた。Li と格子欠陥の濃度は等しく 1.04% である。まず図 16(a)から、Mg 侵入により伝導電子が、Li ドープからは正孔が発生した結果、欠陥によるキャリアドーピングが勝り、系は N 型伝導性を示す。次に、これらと同時に Mg 空孔も含む場合 (図 16(b)) は、Mg 空孔により正孔が増えた結果、系は再び P 型に転じた。

以上の結果から、P 型 Mg₂Si の開発が困難である理由は、前述した不純物ドーパントのサイト占有の問題に加えて、格子欠陥の影響も無視できないことが分かった。したがって、Mg₂Si 系材料の開発においては、安定な不純物ドーパントの探索だけでなく、格子欠陥を制御することが重要であると結論できる。

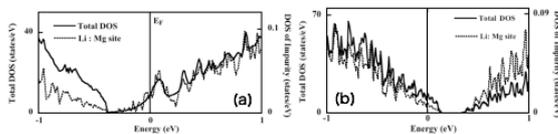


図 16. (a) 侵入型、(b) 侵入型+空孔型の欠陥と Li を同時に含む系の状態密度

<引用文献>

① Y. Oto et al., Thermoelectric properties and durability at elevated temperatures of impurity doped n-type Mg₂Si, Phys. Stat. Sol. C **10**, 1857-1861 (2013).
 ② M. Kubouchi et al, Quantitative analysis of interstitial Mg in Mg₂Si studied by single crystal X-ray diffraction, J. Alloy. Compd. **617**, 389-392 (2014).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文 (査読付)] (計 5 件)

① N. Hirayama et al., Influence of native defects on structural and electronic properties of magnesium silicide, Jpn. J. Appl. Phys. **56** 05DC05 (2017).
 ② 飯田努, 平山尚美, マグネシウムシリサイド系熱電材料の実用化に向けた製造プロセス, まてりあ **55**, 302-306 (2016).
 ③ N. Hirayama et al., First-principles investigation of structural, electronic, and thermoelectric properties of n- and p-type Mg₂Si, J. Mater. Res. **30** 2564-2577 (2015).
 ④ N. Hirayama et al., Theoretical analysis of structure and formation energy of impurity-doped Mg₂Si : Comparison of first-principles codes for material properties, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 07JC05 (2015).
 ⑤ N. Hirayama et al., First-Principles Study on Structural and Thermoelectric Properties of Al-and Sb-Doped Mg₂Si, J. Elect. Mater. **44**, 1656-1662 (2014).

[学会発表] (計 10 件)

① N. Hirayama et al., Influence of Mg-related Defects on Structural and Electronic Properties of Mg₂Si, APAC-Silicide 2016, Japan, 2016 (Oral).
 ② Mg₂Si の電子状態に対する不純物ドーピング効果および格子欠陥の影響に関する理論研究, 応用物理学会第 28 回シリサイド系半導体研究会 (新潟) 2016 年 (口頭発表)
 ③ N. Hirayama et al., Electronic and thermoelectric properties of impurity doped Mg₂Si incorporating Mg-related defects, 14th European Conference on Thermoelectrics, Portugal, 2016 (Oral).

(他 7 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平山 尚美 (HIRAYAMA, Naomi)
 首都大学東京・理工学研究科・特任助教
 研究者番号 : 70581750

(2) 研究連携者

飯田 努 (IIDA, Tsutomu)
 東京理科大学・基礎工学部・教授
 研究者番号 : 20297625

(3) 研究連携者

西尾 圭史 (NISHIO, Keishi)
 東京理科大学・基礎工学部・教授
 研究者番号 : 90307710

(4) 研究連携者

舩島 洋紀 (FUNASHIMA, Hiroki)
 神戸大学・理学研究科・講師
 研究者番号 : 60434049