解 説

放電プラズマ焼結技術を用いた熱電変換材料開発

赤井 光治^{☆1}, 久見瀬達郎^{☆2}, 田中 輝光^{☆3}, 栗巢 普輝^{☆3}, 山本 節夫^{☆3}, 松浦 満^{☆4}^{☆1} 山口大学メディア基盤センター, 〒755-8611 宇部市常盤台 2-16-1.^{☆2} 山口大学大学院理工学研究科, [現] (株) トステム, 〒304-0004 下妻市大木 100].^{☆3} 山口大学大学院理工学研究科, 〒755-8611 宇部市常盤台 2-16-1.^{☆4} 山口大学工学部, [現] 放送大学山口学習センター, 〒756-0884 山陽小野田市大学通 1-1-1].

Development of Thermoelectric Materials Fabricated by Spark Plasma Sintering Methods

Koji Akai^{☆1}, Tatsuro Kumise^{☆2}, Terumitsu Tanaka^{☆3}, Hiroki Kurisu^{☆3},
Setsuo Yamamoto^{☆3} and Mitsuru Matsuura^{☆4}^{☆1} Media and Information Technology Center, Yamaguchi University, 2-16-1 Tokiwadai, Ube 755-8611, Japan.^{☆2} Graduate School of Science and Technology, [Present Address: Tostem Corp., 100 Ohgi, Simotsuma 304-0004, Japan].^{☆3} Graduate School of Science and Technology, Yamaguchi University, 2-16-1 Tokiwadai, Ube 755-8611, Japan.^{☆4} Yamaguchi University, [Present Address: Yamaguchi Study Center, The Air of The University, 1-1-1 Daigaku-dori, Sanyo-Onoda 756-0884, Japan].

Received April 13, 2007

SYNOPSIS

We study the thermoelectric properties of some candidates of high performance thermoelectric materials that are fabricated by the spark plasma sintering technique. The first topic is concerned with preparation of higher density samples of zinc antimony compound Zn_4Sb_3 for which it is known that fabrication of high density samples is a key point to improve the thermoelectric performance. The second topic is concerned with reducing of grain sizes of sintered samples to decrease the thermal conductivity. The third topic is concerned with the new approach combining the experiment and the theory for magnesium silicide Mg_2Si . It is one of a good thermoelectric material with the simple crystal structure. Therefore the material is the appropriate material as a test bed of the theoretical method based on the *ab-initio* electronic structure method.

KEY WORDS

thermoelectric material, spark plasma sintering, first principle electronic structure calculation, Zn_4Sb_3 , thermoelectric silicide

1 緒 言

熱電変換材技術は熱エネルギーと電気エネルギーを相互に直接変換する技術である。ペルチエ効果を用いた小型冷蔵庫などはコンパクトで静かであることから既に実用化され普及しつつある。また、情報化社会に欠かせないネットワーク機器やCPUに対する高精度な冷却用途などでも期待されている。更に、冷却以外でも幅広い用途で注目されており、発電所や工場などで無駄に捨てられている熱を利用する廃熱回収を目的とした発電や、高感度・コンパクトな熱センサーなどでも興味が持たれている。エネルギー問題への感心が高まる中で、最近注目されてきたのが自動車廃熱利用への応用である。自動車は世界に普及しているが、実際に動力として利用されているのは20～30%程度であり、多くは廃熱として無駄に消費されている。自動車廃熱利用では、熱電システムとして機能することが要求され、熱交換、接合など様々な視点

から研究が必要となる¹⁾。最近の自動車への取り組みについては、松原等による解説で詳しく紹介されているので参考にされたい²⁾。以上のように幅広い用途があるにも関わらず、実際には熱電変換技術は限られた用途で利用されるのに留まっている。これに対する重要な課題が、エネルギー変換効率の高い材料の開発である。

熱電変換材料の特性は性能指数 Z もしくは絶対温度 T をかけて無次元化した性能指数 ZT により特徴づけられる。エネルギー変換効率は理論的なエネルギー変換効率の上限であるCarnot効率と ZT を用いて表現され、 ZT の増加と共に単調に増大する。Fig.1に幾つかの高性能熱電材料の性能指数を示した。 $ZT > 1$ がデバイス化可能な1つの目安とされており、Bi-Te系材料などがデバイスとして実用化されている。しかし、自動車に搭載するなど一般に普及するためには $ZT > 2$ が最低限必要との話もあり、幅広い温度領域に対して更なる高性能

Fig.1 Dimensionless figure of merit for several high performance thermoelectric materials.

化が求められている。

無次元性能指数 ZT は $TS^2\sigma/\kappa$ (S : 熱電能, σ : 電気伝導度, κ : 熱伝導度) により表されるため, 高性能熱電変換材料では「ガラスのように熱伝導度が低く, 結晶のように電気を流す (Phonon Glass and Electron Crystal: PGEC)」³⁾ が高効率材料開発の指針となっている。しかし, 一般に電気伝導度の高い物質は熱伝導度も高く, 熱伝導度だけを低減することは困難である。このため, 単純な物質での高性能化は難しく, 組成制御や構造制御等により電子構造およびフォノン構造を制御することが必要とされる。このため我々は実験的手法による材料探索と共に, 第一原理計算手法を用いた特性評価を行い, 理論と実験の両面から高効率熱電材料の設計を進めて来た。

実験的なアプローチでは高性能化において適切な試料作製法を選択することが重要である。材料合成プロセスとしては固相反応法や熔融法などいくつかの手法がある。熱電変換材料の開発では熱応力や機械強度, 接合のマッチングなどデバイス応用を視野に入れているため, 焼結体を用いた研究が主流である。我々のグループでは焼結法として Spark Plasma Sintering (SPS) を用いて来た。SPS 法のメリットは, (1) 1000 °C を超える高融点材料でも用いることができること, (2) 一様な焼結体を作り易いこと, (3) 短時間のプロセスであるので粒径の肥大化抑制が可能であること, が上げられる。以下の章では, このようなメリットを持つ SPS 法による試料作製と作製された焼結体の特性, 熱電特性の高性能化, 計算による解析について, これまでの取り組みの結果を述べる。

2 Zn₄Sb₃

Zn-Sb 系材料は ZnSb, Zn₄Sb₃, Zn₃Sb₂ など複数の組成を持つことが知られている。熱電変換材料としては, ZnSb および

Zn₄Sb₃ が主に研究されている。ZnSb は電子特性が優れており, 機械強度も高いなどメリットを持つが, 構造が比較的単純であるため熱伝導度が比較的高く, 熱伝導度の低減が大きな課題である。一方, Zn₄Sb₃ は熱伝導度が 1 W/mK 以下と大変低いのが特徴である。Zn₄Sb₃ には低温での α 相 (~ 263 K) と室温以上で安定に存在する β 相 (263 K $\sim$ 765 K), 更に高温での γ 相 (765 K $\sim$) の存在が知られている。熱電材料として注目されているのは β -Zn₄Sb₃ である。 β -Zn₄Sb₃ は電子特性が ZnSb と同程度であり, 熱伝導度が低いため, ZnSb の欠点を補う材料として注目される⁴⁾。しかし, ZnSb に比べ脆くクラックが入り易いことが素子化において大きな問題となっていた。大空らはこれに対し, ホットプレス焼結法を用い高密度 β -Zn₄Sb₃ を作成することにより, 更なる高性能化および強度の弱点を克服した⁵⁾。

大空らの作製した β -Zn₄Sb₃ は Mayer らにより報告されていた結晶構造⁶⁾ で計算される理論密度を超える高い密度値を持つ。これについて, 最近 Snyder 等は SOR 光を用いた X 線解析と Maximum Entropy 法を組み合わせた構造解析および電荷分布の解析から, 新たな高密度構造を提案している^{7,8)}。これによれば, Zn はいくつかの占有サイトを持ち Mayer 等の結晶モデル以上に Zn の充填が可能なこと, 複数の占有サイトに Zn がランダムに入ることによりアモルファス的な不規則性を持ち, 熱伝導率が非常に小さくなっていることが結論づけられている。

我々は数時間の焼結過程を要するホットプレス法を用いず, より簡便で一様な焼結体を作製できる SPS 法と室温で粉体の加圧成形: Room Temperature Molding (RTM) を組み合わせることにより β -Zn₄Sb₃ の高密度化, 高性能化を行った^{9,10)}。

2.1 実験手法

β -Zn₄Sb₃ の作成は, Zn (純度 99.99%) と Sb (純度 99.999%) の原料を化学量論組成 Zn:Sb=4:3 から Zn 量を 2at% リッチにして混合し, 真空封じ込め装置により 4 時間, 623 K の温度で固相反応を行った。生成試料をジルコニア製ボール (直径: 1.0 mm と 4.0 mm の両方) を用いたボールミル (Ar 雰囲気, 4 時間) で粉砕後, ふるいを用いて粒径 106 μ m 以下の粉末を得た。得られた粉末を室温整形 (RTM) し, SPS により焼結体を得た。Fig.2 に RTM 法の概略図を示す。SPS 用のグラファイトパンチ ($\phi=20$ mm) およびグラファイトダイの中心部に室温加圧成形を行った圧粉体 ($\phi=15$ mm) を置き, 周りの隙間に β -Zn₄Sb₃ の粉末を敷き詰めた。圧粉体は 170 MPa で加圧した。SPS の条件は焼結温度 753 K, 保持時間 15 分, 圧力 25 MPa とした。

物性評価サンプルは SPS 後に得られた試料から中心部を切り出し, 評価用に加工した。試料密度測定にはアルキメデス法を用いた。結晶構造は粉末 X 線装置 (Cu-K α) を用いて測定した。また, 試料表面を鏡面研磨後, ケミカルエッチングし, 表面組織を電界走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。熱電能および電気伝導度は直流 4 端子法により測定した。また, 熱伝導度はレーザーフラッシュ法により測定した。

2.2 結果と考察

Table 1 にサンプル密度について RTM 有りとしの比較お

Fig.2 Room temperature molding method with SPS.

Table 1 Sintering temperature dependence to bulk densities.

	Density (g/cm ³)
SPS743 K	6.11
RTM+SPS733 K	6.56
RTM+SPS743 K	6.53
RTM+SPS753 K	6.27

Without the RTM method 1 μm

With the RTM method 1 μm

Fig.3 SEM images of the compacts sintered without the RTM method and with the RTM method

Fig.4 Power factor as a function of temperature.

Fig.5 ZT as a function of temperatures.

よびSPSにおける焼結温度の依存性を示す。同じ焼結温度で比較するとRTMを行うことにより7%の密度の増加が見られており、RTMが高密度化に有効であることが示されている。焼結温度については温度の上昇とともに密度の低下が見られる。Fig.3にSEMによるRTM有りとなしの表面組織の違いを示す。図で示されるようにRTMを行うことにより緻密で一様な組織構造を持つ試料が作製できていることが分かる。これから、密度に見られる違いはRTMにより空隙が減少したことが原因であると結論される。一方、XRDによる結晶構造解析では焼結温度に依存せずRTM試料でほぼ単相であること、RTM無しではRTM有りに比べわずかながらZnSb相を示すパターンが多く見られること、を確認している。

Fig.4およびFig.5はそれぞれ、出力因子($PF=S^2\sigma$)および次元性能指数 ZT の温度依存性を示す。Fig.4ではRTM有り・

無しで電子特性に大きな違いは見られない。しかし、温度依存性に若干の違いが現れている。RTM有りの焼結温度依存性については、出力因子が焼結温度の増加と共に増大する傾向が見られている。Hot Press法により作成された試料⁵⁾と比較すると、SPS法の方が出力因子は小さく、低温で違いがより顕著になっている。この違いは主に熱電能の値の違いによる結果である。ただし、熱電能の値の違いに加え、出力因子の温度依存性にも違いが見られることから、キャリア濃度の違いに加えZn組成等の違いに起因して電子構造が異なっている可能性も示唆される。

Fig.5から出力因子同様に性能指数についてもRTMによる大きな違いは見られていない。一方、焼結温度依存性については ZT の値に若干のばらつきが見られることに加え、温度変化の傾向に違いが見られる。この違いは熱伝導度の違いにより生じている。出力因子で最適であったRTM+SPS 753 Kでは熱伝導度が1.2 W/mKを超えており ZT では相対的に低い結果になっている。SPS試料で最も高い ZT を示すRTM+SPS 743 Kでは熱伝導度が0.9 W/mK程度で最も低く、ほとんど温度依存性を持たない。この場合の ZT はHot Press法の結果にはおよばないが623 Kにおいて $ZT=0.9$ とほぼ1に近い値が得られた。

室温加圧成形とSPSの組み合わせにより、高密度化が行えることが分かった。一方、熱電特性に対し極端な違いは現れないが、550 K程度以上の温度で性能指数の増大が見られた。これにより ZT が1程度の性能を持ち、SPS法による作製手法の有効性が示された。

3 高マンガンシリサイド $MnSi_x$

近年、材料開発において、環境負荷物質を別の物質や元素に置き換えることが求められると共に、新規材料開発においては環境負荷物質を使わないことが重要となっている。このため、環境への負荷が小さく、豊富に存在するシリサイド化合物は熱電材料開発でも興味を持たれている。

Mn-Si系材料は800 K程度の中高温領域で性能が高く、軽量であることから自動車廃熱利用など可搬性が求められる用途で期待される。Umemotoらはメカニカルアロイング(MA)とSPS法を組み合わせ理論密度99%の材料を作製している¹¹⁾。彼らは800 K近くで ZT が0.6から0.7程度の値を得ている。また、小松製作所のグループは熔融材料にSPSを行うことにより理論密度98%程度の試料を作製、800 Kで $ZT\sim 0.4$ を達成した。更にブリッジマン法を用いた単結晶試料では700 Kで $ZT\sim 0.7$ を達成している¹²⁾。

Mn-Si系材料は $MnSi_x$ と表示され、 x が1.67から1.73でいくつかの組成を持つ化合物が知られている¹³⁾。これらの組成で表される材料はNowotny Chimney Ladder (NCL)相と呼ばれ、 $TiSi_2$ 構造を基本構造とする長周期構造を持っている。例えば、 $Mn_4Si_7(MnSi_{1.75})$ 、 $Mn_{11}Si_{19}(MnSi_{1.727})$ 、 $Mn_{15}Si_{26}(MnSi_{1.733})$ 等である。興味深いことに、Mnサイトに長周期性はなく、Siサイトのみの長周期構造を持っている。熱電材料では、半導体にキャリアを注入し、最適なキャリア濃度を実現するこ

とで高性能化を行うのが一般的である。 $MnSi_x$ を含むNCL系では価電子数14 (VEC14)則が知られており、Mnあたりの価電子数が14の時に真性半導体となる。例えば Mn_4Si_7 ではMnの価電子数は7であり、Siは4であるため、価電子数は $(4\times 7 + 7\times 4)/4=14$ となり半導体となる。Fredricson等は電子構造計算から $TiSi_2$ 構造を基本と考えることによりVEC14則が理解できることを示した¹⁴⁾。既に示したようにVEC14則に従えば $MnSi_x$ 系では x が1.75で半導体となり、実際 $x=1.75$ 前後の材料が高い熱電特性を示す。

我々は $MnSi_x$ 系において、焼結体の粒径サイズ制御による熱伝導度の低減を試みた。フォノンの波長程度の粒径では効率的に音響フォノンが粒界に散乱され、熱伝導度の低減が期待される。SPS法は他の焼結法に比べ短時間で焼結を行うことが可能であることから、粒成長を押さえ焼結が可能であり、粒径の小さな焼結試料を作成できる特徴を持つ。SPS前に粉末の微細化を行い、粉末サイズが熱電特性に及ぼす効果を調べた¹⁵⁾。

3.1 実験手法

Mn (99.9%)とSi (99.999%)の粉末をSi:Mn=1:1.85で秤量し、アルミナ乳鉢を用いて更に粉碎、250 μm 以下の粉末を得た。得られた粉末を真空雰囲気、1270 K、5時間、固相反応を行った。固相反応後、Mn-Si粉末をボールミルで粉碎(Milling)した。このとき、ステンレスボール($\phi=3.2$ mm)およびジルコニアボール($\phi=1.5$ mm)を用いた。Millingの時間は12時間と24時間、更に比較のため「行わない」の3通りにした。SPSは焼結温度1250 K、圧力55 MPa、保持時間30分の条件で行った。SPS後の焼結試料を特性測定用に加工後、熱電能、電気伝導度、熱伝導度を測定した。また、焼結体の組織観察のため破断面のSEM観察を行った。

3.2 結果と考察

Fig.6に焼結試料のSEM観察像および平均粒径を示す。Milling時間の増加と共に焼結試料の平均粒径が小さくなっている。また、密度がサイズの減少と共に小さくなることを確認した。これにより、SPSの特性を生かした粒径制御が行え、緻密な試料作製に成功した。

Table 2はレーザーフラッシュ法により測定した室温での熱伝導度とMilling時間の関係を示す。粒径サイズが減少するにつれ系統的な熱伝導度の低下が見られている。粒径は10 μm オーダーであるが、サイズの減少がフォノン散乱の増大に寄与していることが示唆される。Fig.7は $MnSi_x$ の無次元性能指数 ZT の結果を示す。このとき、熱電能および電気伝導度の温度依存性は測定値を用いた。また、熱伝導度は室温の値で代用した。Fig.7の結果から、焼結体の粒径を微細化することにより性能指数が増大することが分かる。この場合、熱伝導度の低減効果と共に電気伝導度および熱電能の増大が見られている。SPSを活用した粒径制御は熱電特性向上に有効であることが示された。しかし、 $ZT\sim 0.3$ 程度に留まっており、他のグループの性能には達していない。更なる熱伝導度の低減が期待される。

Fig.6 SEM images of Si/Mn = 1.85 sintered samples.

Table 2 Milling time dependence for thermal conductivity at room temperature.

	Milling time (h)	$\kappa@300\text{K}$ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
	No milling	3.93
Si/Mn=1.85	12 h	3.58
	24 h	3.35

4 Mg_2Si

Mg_2Si は3つの面心立方格子により構成される逆蛍石構造を持ち、これまで述べた Zn_4Sb_3 や MnSi_x に比べると、遥かに単純な結晶構造を持つ半導体である。この物質の半導体特性については多くの研究がなされており、電気伝導度の温度依存性からバンドギャップは0.66 eV~0.77 eVとの報告がある¹⁶⁾。電子構造計算についてもいくつかの手法により計算が行われている。最近、Arnaud等はGW近似を用いた計算結果を示しており、間接ギャップを構成する $\Gamma_{15v} \rightarrow X_{1c}$ 間のエネルギー差は0.65 eVであり、実験と整合する結果が提示されている¹⁷⁾。

高性能熱電材料の研究としてはAlやAg, Sbなどの元素添加が行われており、梶川等は800 Kで $ZT \sim 0.67$ を達成している^{11,18)}。結晶構造が単純であることを反映し熱伝導度が高いことから、合金化による熱電特性の高性能化が行われており、 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 系や $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 系で ZT が1を超える高い特性が得られている¹⁹⁻²²⁾。一方で、ノンドーピングの Mg_2Si に対する熱電特性研究はそれほど多くされていない²³⁾。そのため、SPS法を用い、ノンドーピング系について粉砕およびSPS条件による熱電性能への依存性を調べると共に電子構造計算を行い、計算されたバンド構造を用いて熱電特性の計算を行った。計算結果と実験との比較により、計算結果と実験との整合性を調べ、第一原理計算に基づく熱電特性評価の可能性の評価を行った^{24,25)}。

Fig.7 Dimensionless figure of merit of MnSi_x as a function of temperatures.

4.1 実験手法

Mg_2Si 試料作成の出発原料は粒径 $180 \mu\text{m}$ 以下の Mg (99.9%) 粉末および Si (99.999%) を用いた。 Si については出発原料を乳鉢にて $250 \mu\text{m}$ 以下に粉砕後、更にボールミル (アルミナ, $\phi = 10 \text{ mm}$) により Ar 雰囲気において 48 時間粉砕した。これらの粉末試料を化学量論組成 $\text{Mg} : \text{Si} = 2 : 1$ に秤量・混合を行い、 Ar 雰囲気で 830 K, 4 時間、固相反応を行った。固相反応後の粉末を Milling し、真空雰囲気のもと保持時間 30 分, 24 MPa で SPS により焼結した。なお、Milling 時のボールサイズおよび焼結温度は Table 3 に示す条件にとり、異なる作成条件で試料を作成した。

4.2 結果と考察

Fig.8 は各試料に対する熱電能の温度変化および小松グループの結果との比較を示す。また、Fig.9 は電気伝導度の温度変化を示す。小松グループの試料は原料を熔融し、SPS (1133 K)

Table 3 Fabrication condition of Mg₂Si samples.

Milling ball	Sintering temp. (K)	Sample name
Φ10.0mm (Alumina)	973	MgSi:1
	1073	MgSi:2
Φ 3.2mm (SUS)	1073	MgSi:3
	1113	MgSi:4
	1133	MgSi:5

*Sintering time is 1800 seconds.

*The pressure is 24 MPa.

Fig.8 Thermoelectric power of Mg₂Si.

により作成されている²³⁾. Fig.8において試料#1～5へと焼結温度が高くなるにつれ熱電能が下がる傾向が示されている. また, 電気伝導度については逆に焼結温度の上昇と共に電気伝導度が增大している. このことから, 熱電能および電気伝導度に見られる違いの大きな要因はキャリア濃度による違いであることが示唆される. なお, 試料#1のみ熱電能が他の試料と大きく異なっており, 電気伝導度の温度依存性も異なることから, 電子構造が異なっているなどミクロな構造が違っていることが考えられる. 小松グループの結果は試料#5と同様の傾向と示し, 我々の焼結温度依存性に従っている.

800 K以上の温度で熱電能および電気伝導度が共に最も高い特性を示した試料#5について, Hall測定および熱伝導度測定を行った. 室温でのHall係数は $R_H = 1.65 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{C}$ であり, キャリア濃度は $3.79 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となる. これにより, キャリア移動度は $\mu = 229 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ となる. 単結晶試料では室温でキャリア移動度 $\mu = 350 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり, 室温以上の温度領域では音響フォノン散乱とelectron-hole散乱が主要なキャリア散乱機構であることが報告されている¹⁶⁾. SPS試料の移動度は単結晶試料とほぼ同程度の移動度であることから, 焼

Fig.9 Electric conductivity of Mg₂Si.

結体の場合にも, 粒界面での散乱よりフォノンおよびキャリア間散乱が主要であることが示唆される. SPS法により緻密な試料が作製できたため, 界面での欠陥等の生成が押さえられ, キャリア散乱が低減されている可能性も考えられる.

熱伝導度の測定では, 室温で熱伝導度は $\kappa = 9.7 \text{ W/mK}$, Wiedemann-Franz則から見積もられたキャリアの寄与は $\kappa_c = 0.12 \text{ W/mK}$ である. 熱伝導のほとんどが格子による熱伝導になっている. 温度の上昇と共に熱伝導度はほぼ単調に減少し, 800 Kでは 4 W/mK 程度となった. 無次元性能指数は770 Kで最大となり $ZT = 0.23$ とノンドープ系では比較的高い値が得られた.

4.3 計算による解析

熱電能は線形化されたBoltzmann方程式および緩和時間近似を用いて, 次のように与えられる.

$$S = \frac{k_B}{e} \frac{\int d\epsilon \left(-\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) \rho(\epsilon) v(\epsilon)^2 \tau(\epsilon) \frac{\epsilon - \mu}{k_B T}}{\int d\epsilon \left(-\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) \rho(\epsilon) v(\epsilon)^2 \tau(\epsilon)} \quad (1)$$

ここで, $f(\epsilon)$ はエネルギー ϵ に対するFermi分布関数, $\rho(\epsilon)$ は状態密度, $v(\epsilon)$ は速度, $\tau(\epsilon)$ は緩和時間を表す. 第一原理計算によるバンド構造の計算結果を用いた熱電能計算では, 緩和時間 $\tau(\epsilon)$ 以外の量は計算されたバンド構造から得られる. 緩和時間についてはエネルギー依存性を無視した近似を行う. この場合, 式(1)の分母, 分子で緩和時間がキャンセルするため, 結局, 熱電能は電子構造のみにより決まる. なお, 化学ポテンシャル μ はキャリア数に対するバランス方程式から $T=0$ でのキャリア濃度を与えれば全温度領域で決まる. なお, バンド構造については温度依存性およびキャリア数依存性は無視する.

Fig.10はMg₂Siのバンド構造計算の結果を用いて計算された熱電能の温度依存性を示す. 小松グループの実験結果を用

Fig.10 Calculated thermoelectric power of Mg_2Si as a function of temperatures.

いた解析結果も示した。計算において、 $T=0$ でのキャリア濃度は実験値を再現するように決めた。また、バンドギャップも計算結果を用いず実験値に合うように決めた。密度汎関数法では自己相互作用による過剰な斥力効果のためバンドギャップを過小評価することが知られているためである²⁶⁾。計算結果は我々のグループおよび小松グループの実験結果を再現している。計算に用いたバンドギャップは0.42 eV、キャリア濃度は $6.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。バンドギャップは実験結果より若干小さな値となった。キャリア濃度については実験値の2倍程度の値である。この計算結果とHall測定から決まるキャリア濃度との違いはバンドの非方物性により理解できる。このため、第一原理計算に基づく計算手法は熱電特性を定量的に評価できることが分かった。

5 ま と め

SPS法を用いた高性能熱電材料開発に加え、第一原理計算による熱電特性評価、更には材料探索への取り組みについて述べた。これにより、試料の高密度化や粒界の微細化による高性能化が可能であり、SPS法が高性能材料開発に有効な焼結法であることが示された。また、理論予測的な手法により実験結果を定量的に評価可能であり、実験と理論の融合手法を用いた物質探索に対する可能性を示すことができた。

謝 辞

本論文は、これまでに我々のグループにおいて行われた熱電変換材料に関する研究の一部を紹介する内容であり、研究に協力された古賀健治氏、櫻井俊爾氏、有田直樹氏に感謝します。

文 献

1) ECCJ: Infrastructure Improvement Project for Rationalization

- of International Energy FY2003 Final Report NEDO-IC-02-ED-03, 100003363, NEDO, (2003).
- 2) K.Matsubara and M.Matsuura: Thermoelectric Handbook Macro to Nano, Ed. Rowe, CRC Press, (2006), §52.
- 3) G.A.Slack: CRC Handbook of Thermoelectrics, ed. Rowe, CRC Press, (1995)407.
- 4) T.Caillat, J.-P.Fleurial and A.Borshchevsky: "Preparation and thermoelectric properties of semiconducting Zn_4Sb_3 ", J. Phys. Chem. Solids, **58**(1997)1119-1125.
- 5) H.Ozora, J.Nagai, H.Hayasi and K.Fujii: Proceedings of TEC2002, (2002)24.
- 6) H.W.Mayer, I.Mikhail and K.Schudert: "Über einige phasen der Mischungen ZnSb_N und CdSb_N ", J. Less-Common Metals, **59**(1978)43-52.
- 7) G.J.Snyder, M.Christensen, E.Nishibori, T.Caillat and B.B.Iversen: "Disordered zinc in Zn_4Sb_3 with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties", Nature material, **3** (2004)458-463.
- 8) F.Cargnoni, E.Nishibori, P.Rabiller, L.Bertini, G.J.Snyder, M.Christensen, C.Catti and B.B.Iversen: "Interstitial Zn Atoms Do the Trick in Thermoelectric Zinc Antimonide, Zn_4Sb_3 : A Combined Maximum Entropy Method X-ray Electron Density and Ab Initio Electronic Structure Study", Chem. Eur. J., **10** (2004)3861-3870.
- 9) T.Kumise, K.Koga, K.Akai, H.Kurisu, S.Yamamoto and M.Matsuura: "Preparation and Thermoelectric Properties of Zn-Sb Compound Systems", Prog. and Abst. of 15th Symp. of the MRSJ, (2004)D2-O17, 105.
- 10) T.Kumise, T.Koda, S.Mishiro, K.Koga, K.Akai, H.Kurisu, S.Yamamoto and M.Matsuura: "Improvement of thermoelectric properties and mechanical strength for Zn-Sb compound system by high density", Proceedings of TEC2005, (2005)94-95.
- 11) M.Umemoto, Z.G.Liu, R.Omatszawa and K.Tsuchiya: "Production and Characterization of Mn-Si Thermoelectric Material", Materials Science Forum, **343-346**(2000)918.
- 12) Komatsu group: Report on International Cooperative Research proposal Program, NEDO, (2000).
- 13) V.A.Korshunov, F.A.Sidorenko, P.V.Gel'd and K.N.Davydov: Fiz. Metal. Metalloved, **12**(1961)277.
- 14) D.C.Fredricson, S.Lee, R.Hoffmann and J.Lin: "The Nowotny Chimney Ladder Phases: Following the cpseudo Clue toward an Explanation of the 14 Electron Rule", Inorg. Chem., **43** (2004)6151-6158.
- 15) S.Sakurai, K.Koga, K.Akai, H.Kurisu, S.Yamamoto and M.Matsuura: "Thermoelectric Properties of Mn-Si Ceramics", Trans. MRSJ., **28**(3)(2003)801-804.
- 16) R.G.Morris, R.D.Redin and G.C.Danielsen: "Semiconducting Properties of Mg_2Si Single Crystals", Phys. Rev., **109**(1958) 1909-1915.

- 17) B.Arnaud and M.Alouani: "Electron-hole excitations in Mg_2Si and Mg_2Ge compounds", Phys. Rev., **B64**(2001)033202-1-4.
- 18) T.Kajikawa, K.Shida, K.Shiraishi and T.Ito: "Thermoelectric Figure of Merit of Impurity Doped and Hot-pressed Magnesium Silicide Elements", Proc. 17th Int. Conf. on Thermoelectrics, Nagoya, Japan, ITS, (1998)362-369.
- 19) H.Kon, Y.Noda, Y.Furukawa, I.Nishida and K.Masumoto: "Temperature Dependence of Thermoelectric Properties of $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ ", J. Japan Inst. Metals, **55**(1991)1018-1022.
- 20) V.K.Zaitsev, M.I.Fedorov, I.S.Eremin and E.A.Gurieva: "Thermoelectrics on the Base of Solid Solutions of $\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$ Compounds ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$)", Thermoelectric Handbook Macro to Nano, Ed. Rowe, CRC Press, (2006), §29 and in the references.
- 21) V.K.Zaitsev, M.I.Fedorov, E.A.Gurieva, I.S.Eremin, P.P.Konstantinov, A.Y.Samunin and M.V.Vedernikov: "Highly effective $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ thermoelectrics", Phys. Rev., **B74**(2006)045207-1-5.
- 22) Y.Isoda, T.nagai, H.Fujiu, Y.Imai and Y.Shinohara: "Thermoelectric Properties of Sb-doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ ", Proc. of 24th Int. Conf. on Thermoelectrics, Vienna, Austria, ITS, (2006)406-410.
- 23) Komatsu group: Report on International Cooperative Research proposal Program, NEDO, (2001) in Japanese.
- 24) N.Arita, S.Sakurai, H.Kurisu, S.Yamamoto and M.Matsuura: "Thermoelectric Properties of Mg_2Si Processed by Spark Plasma Sintering Method", Trans. MRSJ, **28**(3)(2003)797-800.
- 25) N.Arita, K.Koga, K.Akai, H.Kurisu, S.Yamamoto and M.Matsuura: "Thermoelectric Properties and Electronic Structure of Mg_2Si System", Trans. MRSJ, **29**(6)(2004)2555-2558.
- 26) J.P.Perdew and A.Zunger: "Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron system", Phys. Rev., **B23**(1981)5048-5079.