

通電塑性加工によりナノ・ミクロ組織制御された 高性能 Mg 系熱電材料の創製

大阪産業技術研究所 電子材料研究部

研究室長 谷 淳一

(2020 年度 一般研究開発助成 AF-2020023-B3)

キーワード：マグネシウム系半導体，熱電変換材料，通電塑性加工

1. 研究の目的と背景

近年，地球環境問題やエネルギー問題が深刻化しており，未利用の廃熱を電気エネルギーとして回収する熱電発電の実用化に期待が集まっている¹⁾。1,2 族のアルカリ金属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 Zintl 相は，高い熱電特性を示す有望材料が報告されているが，大気中で不安定なものも多く，その微細組織と物性の相関は未解明な点が多い。1933 年 Zintl と Husemann²⁾ が発見した Mg_3Sb_2 は，p 型半導体としての報告はされてきたが³⁾，その熱電無次元性能指数 ($ZT=S^2T/\rho\kappa$ ， S ：ゼーベック係数， T ：絶対温度， ρ ：電気抵抗率， κ ：熱伝導率) は Bi-Te，Si-Ge，Pb-Te などの代表的な熱電材料の特性 ($ZT\sim 1$) より劣るため，あまり注目されてこなかった。2016 年，Tamaki ら⁴⁾により高性能 n 型 $Mg_3Sb_{1.5}Bi_{0.5}$ ($ZT\sim 1.5$) が発見され，同分野の研究者に大きなインパクトを与えている。 Mg_3Sb_2 系材料の合成は，主に遊星型ミルを用いたメカノケミカル反応の報告がされてきたが，不活性雰囲気下で長時間要するなどの問題点があった。

パルス通電焼結法 (PECS : Pulse Electric Current Sintering) は，直流パルス通電を用いた熱間加圧プロセスであり，金属，セラミックスなどの合成，焼結，表面処理，接合などの用途で利用可能な省エネ・低環境負荷型の次世代の塑性加工技術として期待されている⁵⁾。急速昇温も可能であり，微細組織制御の観点からも大変興味深く，PECS に対する産業界からの期待は大きい⁶⁾。

最近，我々は，通電加工プロセスにより Mg と Sb の構成元素粉末を直接反応焼結させることで，平均粒子径が数十~数百ミクロンに巨大粒成長した高性能の n 型 Mg_3Sb_2 の作製に成功した⁷⁾。 Mg_3Sb_2 系熱電材料の通電塑性加工プロセスによるナノ・ミクロ微細組織制御により，さらなる高性能化のための指針を明らかにする必要がある。本研究では，通電塑性加工プロセスを用いた Mg_3Sb_2 の合成機構を解明するために，温度，圧力，雰囲気などの各種パラメータの影響を詳細に検討した。また， Mg_3Sb_2 系熱電材料の高性能化を図るために，同手法と酸化物還元法を組み合わせることで，有望な n 型ドーパントの探索などの検討を行った。

2. 実験方法

2・1 通電加工プロセス

出発原料として，図 1 に示す Mg 粉末 (高純度化学社製，純度： $>99.5\%$ ，平均粒子径： $138\ \mu\text{m}$)，Sb 粉末 (高純度化学社製，純度： $>99.9\%$ ，平均粒子径： $5.3\ \mu\text{m}$) を用いた。また，酸化物還元法による不純物ドーピングの実験の際には，添加する酸化物として， Bi_2O_3 ナノ粉末 (Aldrich 社製，粒子径： $90\text{-}210\ \text{nm}$ ，純度： 99.8%)，高純度希土類酸化物粉末 (純度： $>99.9\%$) を用いた。出発原料粉末を乳鉢でよく混合した後，その混合粉末をカーボン製ダイ (内径 $12.7\ \text{mm}$) に充填し，通電加圧焼結装置 (SPS-1020，住友石炭鉱業) を用いて $40\ \text{MPa}$ の加圧下，Ar 雰囲気もしくは真空中 ($<4\ \text{Pa}$) において，温度プログラムに従って通電加工を行った。加工温度の制御はダイの側面中央部に熱電対を挿入することにより行った。得られた焼結体は，ダイヤモンドホイールで研削した後，アルキメデス法により密度を測定した。

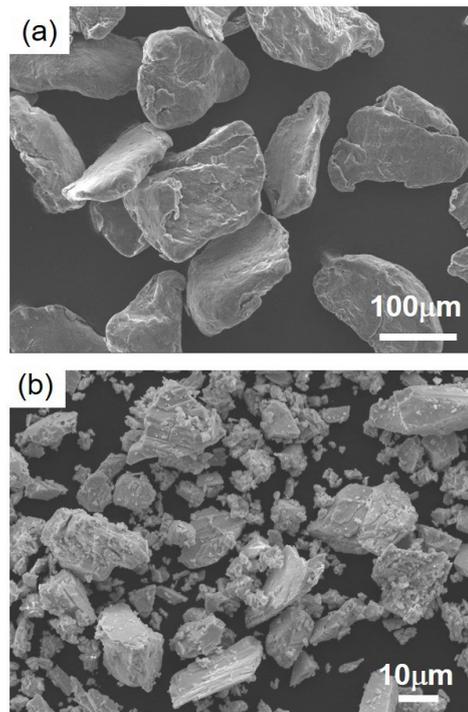


図 1 出発原料の電子顕微鏡写真
(a) Mg 粉末, (b) Sb 粉末

2・2 構成相および微細組織

得られた焼結体の構成相はX線回折装置 (SmartLab, リガク) を用いて、管電圧 40 kV, 管電流 40 mA の条件下で、K β フィルター法により測定を行った。粉末回折データベース (ICDD PDF-2) を用いて、構成相の同定を行った。また、微細組織および元素分析については FE-SEM/EDS (FE-SEM; JSM7800F, 日本電子, EDS; Octane Elect Super, Ametex EDAX) を用いて観察、評価を行った。結晶粒径は、電子線後方散乱回折法 (EBSD; Digi View 5, Ametex EDAX-TSL) を用いて評価した。

2・3 熱分析および粒度分布測定

熱重量測定 (TG) と示差熱分析 (DTA) の同時測定装置 (STA2500, Netzsch) を用いて、Ar 雰囲気中で測定を行った。また、出発原料の粒度分布は、レーザ回折・散乱式粒度分布測定装置 (LA-920, 堀場製作所) を用いて、湿式法 (分散媒: 水) により測定を行った。

2・4 熱電特性、輸送特性評価

電気抵抗率、ゼーベック係数は、熱電特性評価装置 (ZEM-1S, アルバック理工) を用いて、低圧ヘリウム雰囲気下、室温~773 K の温度領域で測定を行った。熱伝導率は、密度、レーザーフラッシュ法により測定した熱拡散率 (LFA457, Netzsch), DSC 法により測定した比熱 (STA449F3, Netzsch) から算出した。また、ホール定数測定システム (ResiTest8320, 東陽テクニカ) を用いて、室温におけるキャリア濃度と移動度などの輸送特性の評価を行った。

3. 実験成果

3・1 通電塑性加工による Mg₃Sb₂ の合成プロセス

Mg と Sb の化学反応挙動を調べるために、Ar 雰囲気下において TG/DTA 測定 (図 2) を行った。Mg と Bi の反応挙動と比較する。式(1), (2)の化学反応により、Mg と Sb および Mg と Bi から Mg₃Sb₂, Mg₃Bi₂ が生成する。

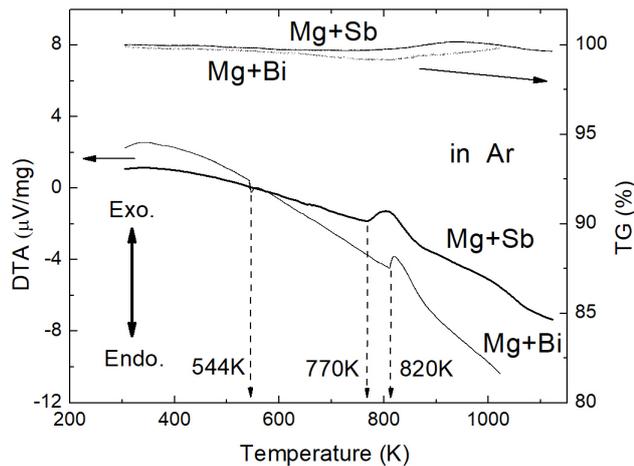
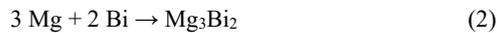


図 2 Mg-Sb および Mg-Bi 系の熱分析 (TG/DTA)

Mg-Sb 系および Mg-Bi 系の原料間の反応に伴うブロードな発熱ピークが観測され、その開始温度は、それぞれ 770 K, 820 K であり、Mg-Sb 系の方が Mg-Bi 系よりも反応開始温度が低い。Mg-Bi 系では、Bi の融解に伴う吸熱ピークが Bi の融点である 544 K 付近で認められた。Mg-Sb 系では、Mg, Sb の融解に伴う吸熱ピークは認められず、900 K 以上の温度域においては、Mg と Sb は殆ど残存しておらず、Mg₃Sb₂ の生成反応が終了した結果と考えられる。

Mg₃Sb₂ の化学量論組成よりも Mg を僅かに過剰とした Mg と Sb の混合粉末をカーボン製ダイに充填し、Ar 雰囲気中、40 MPa の一軸加圧の下、通電加圧焼結装置を用いて、一定温度下で 15 分間加工し、Mg と Sb の反応、密度、微細組織を検査した。X 線回折測定 (図 3) および走査型電子顕微鏡観察 (図 4) の結果、573 K で加工した際には、未反応の Mg 相 (ICDD PDF #00-035-0821) と Sb 相 (ICDD PDF #01-085-1322) から主に構成されており、Mg₃Sb₂ 相 (α -Mg₃Sb₂, ICDD PDF #01-071-0404) は僅かにしか生成していなかった。673 K においては、主成分として Mg₃Sb₂ が生成し、化学量論組成よりも過剰の Mg と僅かな Sb が残存した。723 K では、Sb 相は消失し、Mg₃Sb₂ と Mg の 2 相から構成されていることが明らかとなった。Mg₃Sb₂ 相が主成分となる 673 K の加工条件は、TG/DTA における Mg-Sb の反応発熱ピークの開始温度 770 K よりも約 100 K 低温であり、通電加圧プロセスを用いることで、加圧下、Mg-Sb 間の反応が促進されることが明らかとなった。

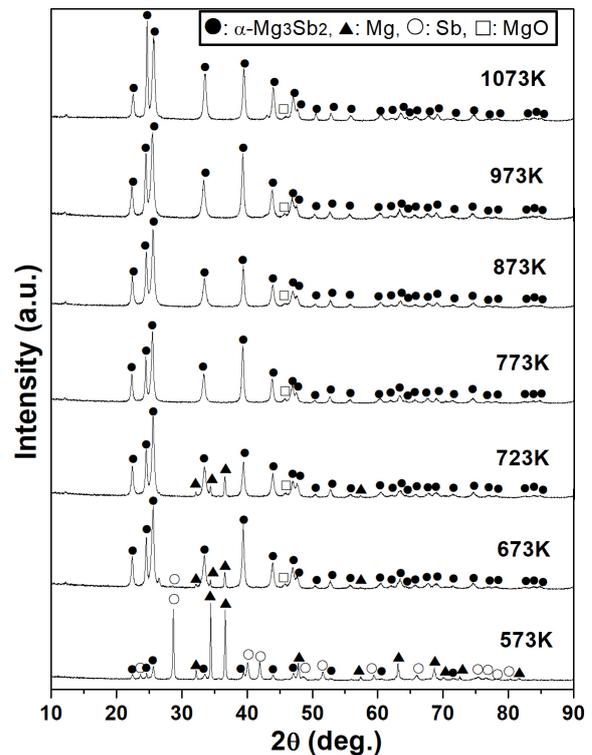


図 3 通電加工後の Mg-Sb 焼結体の X 線回折図形 (Ar 雰囲気, 保持時間 15 分間)

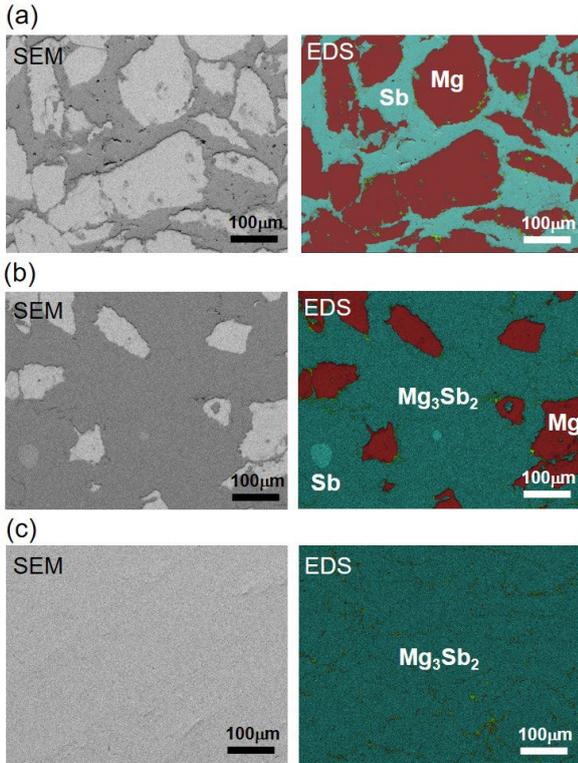


図4 通電加工後の Mg-Sb 焼結体の FE-SEM 写真および EDS 分析結果 (Ar 雰囲気, 保持時間 15 分間) 加工温度: (a) 573 K, (b) 673 K, (c) 973 K

Mg_3Sb_2 焼結体の密度測定, EBSD による結晶粒子径の解析結果から, 873 K の加工温度で相対密度 97% の緻密化が達成されており, その平均粒径は $22 \mu m$ であった. 一方, 1073 K の加工温度で相対密度 100% と理論密度に到達しており, その平均粒径は $\sim 200 \mu m$ に巨大粒成長していることが明らかとなった.

また, 1 段階の急速昇温プロセスにより Mg_3Sb_2 合成同時焼結させる際には, Mg と Sb の融点以上の温度に短時

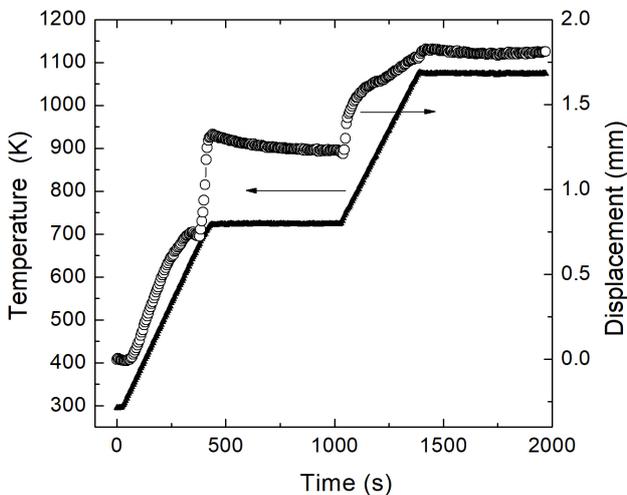


図5 通電加工時の Mg-Sb 焼結体の変位と温度 (2 段階昇温, 温度保持: 723 K 10 分, 1073 K 10 分)

間で到達するために, 未反応の Mg と Sb 金属の一部がダイの内壁から溶出することから, Mg/Sb 組成の制御が難しくなる. Mg_3Sb_2 の固相反応合成が概ね終了する 723 K において一定時間保持後, 973~1073 K に温度上昇させる 2 段階昇温プロセス (図 5) を採用することで, Mg と Sb 粉末から緻密な n 型 Mg_3Sb_2 焼結体を再現性良く作製できることが明らかとなった.

3・2 Mg_3Sb_2 焼結体の熱電特性と通電加工条件

Mg_3Sb_2 焼結体の熱電特性に及ぼす通電加工条件の影響を調べた. 図 6 に Mg_3Sb_2 焼結体のゼーベック係数における通電加工時の雰囲気および温度依存性を示す. Mg と Sb の混合粉末を, Ar 雰囲気下, 1023 K および 1073 K の温度, 保持時間 10 分の条件で加工した Mg_3Sb_2 焼結体のゼーベッ

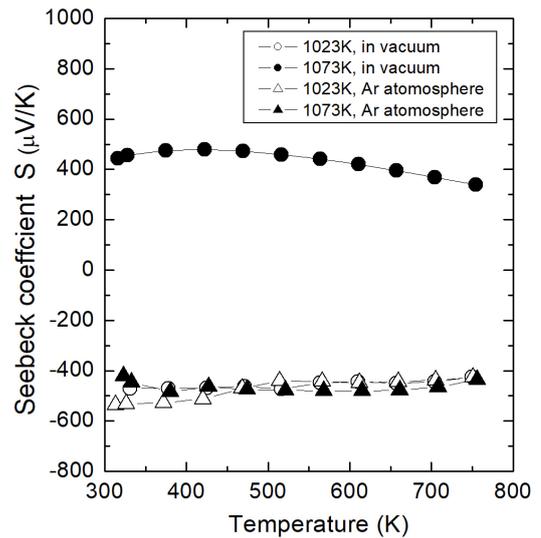


図6 Mg_3Sb_2 焼結体のゼーベック係数における通電加工時の雰囲気および温度依存性

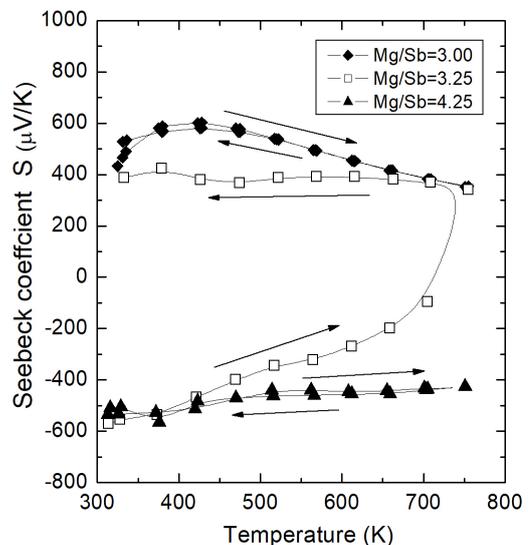


図7 Mg_3Sb_2 焼結体のゼーベック係数における出発原料の Mg/Sb 元素割合依存性 温度サイクル測定 (室温 \rightarrow 773 K \rightarrow 室温)

ク係数は共に負の値を示し、n 型半導体の挙動を示した。一方、真空中、1023 K の加工条件では、ゼーベック係数は負の値を示したが、1073 K の加工条件ではゼーベック係数は正の値となり、p 型半導体の特性を示した。図7に Mg と Sb の元素割合を変化させた出発原料を用いて、Ar 雰囲気下、973 K の温度条件で通電加工した Mg_3Sb_2 焼結体のゼーベック係数を示す。ゼーベック係数は、低圧 He 雰囲気下、室温~773 K の領域において、昇温時と降温時のサイクル測定を行った。Mg を過剰とした Mg/Sb = 4.25 の場合、ゼーベック係数は、昇温測定、降温測定ともに負の値を示し、n 型半導体の挙動を示した。Mg を若干過剰とした Mg/Sb = 3.25 の場合、ゼーベック係数は、昇温測定時には負であったが、降温測定時には正となり、測定中に n 型から p 型に変化した。減圧下での測定条件のため、高温領域において Mg_3Sb_2 焼結体表面から Mg の揮発が生じ、キャリアタイプの変化が起こった結果と考えられる。 Mg_3Sb_2 の化学量論組成の Mg/Sb = 3.00 とした場合、ゼーベック係数は、昇温測定時、降温測定時共に正となり、p 型半導体の特性を示した。以上のことから、 Mg_3Sb_2 焼結体の熱電特性は、通電加工時の雰囲気、温度、出発原料の Mg/Sb の組成比などの条件の影響を受けることが明らかとなった。Mg と Sb の混合粉末を出発原料とし、本通電塑性加工法を用いて、直接 n 型 Mg_3Sb_2 の合成を行うプロセスにおいては、Ar 雰囲気下の条件で、出発原料の Mg/Sb 元素割合は、 Mg_3Sb_2 の化学量論組成よりも Mg 過剰率を上げる必要がある。

3・3 酸化物還元法による不純物ドーピング

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

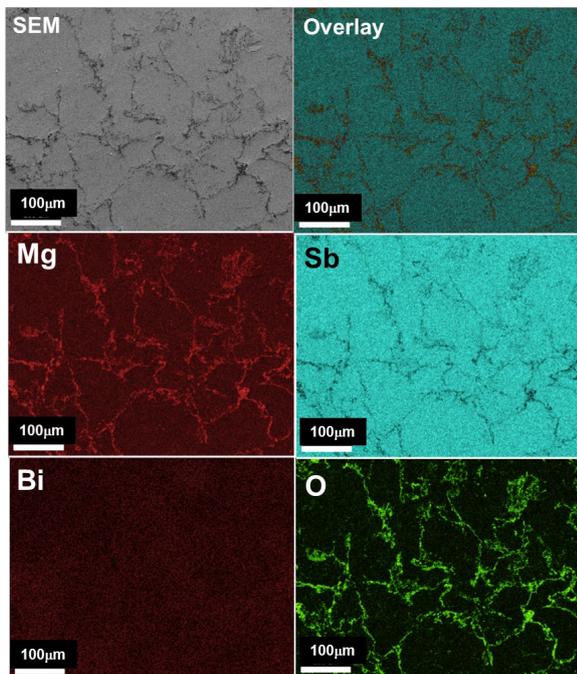
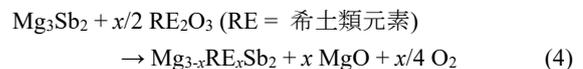
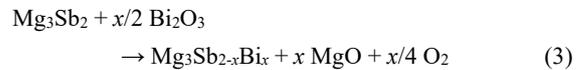


図8 Bi_2O_3 ナノ粉末添加 Mg_3Sb_2 焼結体の FE-SEM 写真および EDS 分析結果

り、我々は Mg_2Si や Mg_2Sn などで報告した^{8, 9)}。本研究では、 Mg_3Sb_2 系において、通電加圧合成法と酸化物還元法を組み合わせることで、Bi 置換と希土類元素ドーピングによる影響を調べた。

Mg_3Sb_2 と Bi_2O_3 および希土類酸化物の還元反応により、 Mg_3Sb_2 の Sb サイトもしくは Mg サイトに Bi もしくは希土類元素が置換する (式(3), (4))。



出発原料粉末の Mg, Sb, 酸化物を乳鉢でよく混合した後、カーボン製ダイに充填し、通電加圧加工法を用いて 40 MPa の加圧下、Ar 雰囲気中、1073 K において 10 分間保持することで、緻密な焼結体を作製した。

Bi_2O_3 ナノ粉末を 2.5mol% 添加して合成した Mg_3Sb_2 焼結体 ($Mg_3Sb_{2-x}Bi_x$, $x=0.05$) の XRD 測定および FE-SEM/EDS 分析の結果、主として粒界付近において酸素濃度の増加が認められ、MgO (Periclase, ICDD PDF #01-074-1225) の僅かな生成が認められた (図8)。Bi 元素は均一に分布しており、偏析は認めないことから、式(3)の反応により、Bi 元素が Sb サイトに置換したと考えられる。2.5mol% Bi_2O_3 ナノ粉末を添加した時の熱伝導率を未ドーピング試料と比較すると (図9)、298 K において 14.8%、773 K において 5.9% の低下が生じていることから、Bi の Sb サイト置換による格子熱伝導率低下の結果と考えられる。Bi は低融点金属であり、Mg と Bi の混合粉末から、直接通電塑性加工を行うと Bi は融点以上で液体となり、ダイとパンチ棒のクリアランスから、Bi 融液の一部が漏れ出るため、組成の制御が難しい。出発原料に Bi_2O_3 を添加することで、本通電加工法で Bi を導入した $Mg_3(Sb,$

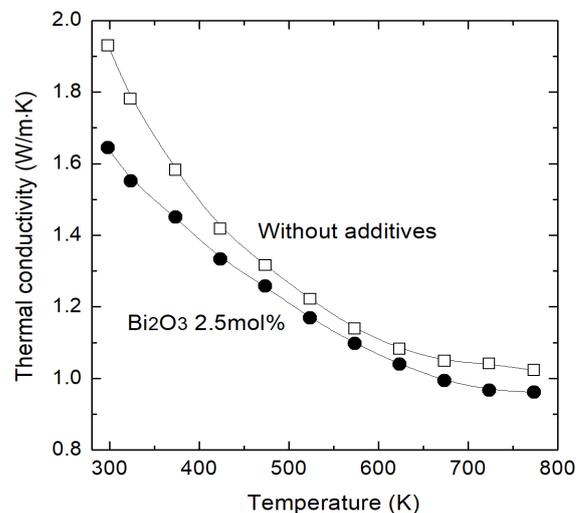


図9 Bi_2O_3 ナノ粉末添加 Mg_3Sb_2 焼結体の熱伝導率

Bi)₂の合成に成功した。

13種類の希土類酸化物 (CeO₂, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃, Tb₂O₃, Dy₂O₃, Ho₂O₃, Er₂O₃, Tm₂O₃, Yb₂O₃, Lu₂O₃) について検討を行い, 希土類元素のドーパ量 $x=0.03$ の割合になるように添加した。X線回折測定, FE-SEM/EDXによる構成相, 微細組織観察の結果, 希土類元素の偏析は認められず, 希土類酸化物はMgもしくはMg₃Sb₂と反応することによって, 希土類元素はMg₃Sb₂中のMgサイトに置換されると考えられる(式(4))。

図10に通電加圧加工法を用いて合成した希土類元素3mol%ドーパしたMg₃Sb₂焼結体 (Mg_{3-x}RE_xSb₂, $x=0.03$)の室温における電子濃度を示す。CeO₂, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃, Gd₂O₃, Tb₂O₃, Dy₂O₃, Ho₂O₃, Er₂O₃, Tm₂O₃, Lu₂O₃の10種類の希土類酸化物を添加した場合, 未ドーパ試料よりも室温における電子濃度が大幅に上昇し, 希土類元素は+3の価数の状態でMgサイトに置換し, n型ドーパントとして機能した。希土類ドーパ試料の電子濃度は, 16族のTe, Seドーパ試料よりも高い値を示している。室温での電子移動度は, 未ドーパ試料が55 cm²/Vsの値であるのに対し, 希土類ドーパ試料では, 23~48 cm²/Vsの値であった。一方, Sm₂O₃, Eu₂O₃, Yb₂O₃の3種類の希土類酸化物を添加した場合については, 未ドーパ試料よりも電子濃度が若干低下し, n型ドーパントとして機能しないことが分かった。同試料の格子熱伝導率は, 未ドーパ試料よりも低下しているため, Sm, Eu, Ybの3元素については, +3の価数ではなく, +2の価数の状態でMg₃Sb₂中のMgサイトに置換されていると考えられる。希土類系化合物のSm, Eu, Ybの酸化状態については, 通常の間+3価以外に+2価が安

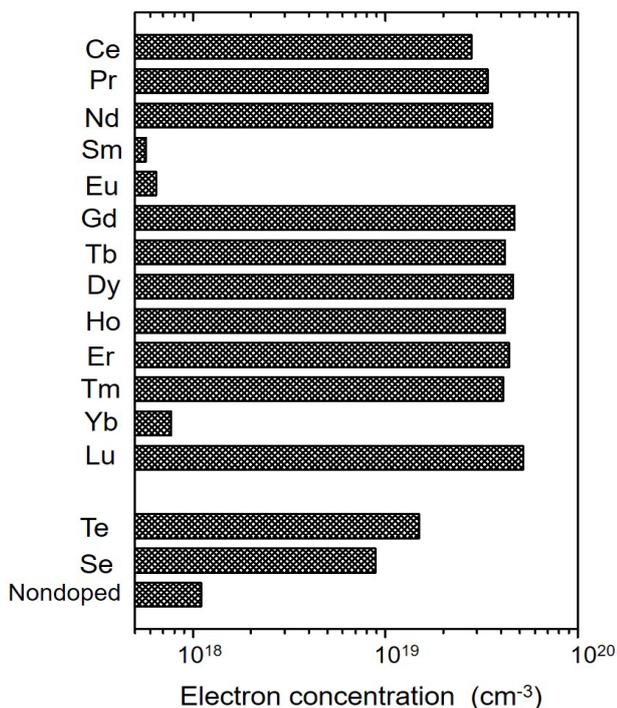


図10 通電加工合成プロセスにより作製したn型希土類ドーパMg₃Sb₂の室温における電子濃度

定となる物質も報告されており¹⁰⁾, 本研究の結果と一致している。Mg₃Sb₂中の希土類元素の種類によって, 熱電特性, 輸送特性は大きく影響を受けることが明らかとなった。

4. 結言

本研究では, Mg系熱電材料の通電塑性加工プロセスによるナノ・マイクロ微細組織制御により, さらなる高性能化のための指針を明らかにすることを目的とした。MgとSbの原料混合粉末からMg₃Sb₂を直接合成するための温度, 圧力, 雰囲気, 出発原料のMg/Sb元素割合などの通電加工パラメータが熱電特性に及ぼす影響を詳細に検討し, n型半導体の特性を実現するための条件を明らかにした。本プロセスでは, 大きく粒成長させたマイクロ組織を短時間で得ることができるため, 高移動度が実現できる。また, 通電加工プロセスと酸化物還元法を組み合わせることで, SbサイトへのBi置換やn型ドーパントとして有望な希土類元素の系統的ドーピングなどのナノレベルでの結晶構造制御の実験を行い, その熱電特性, 輸送特性に与える影響について明らかにすることができた。

謝辞

本研究は, 公益財団法人天田財団一般研究開発助成(AF-2020023-B3)の支援を受けて実施されました。心より厚く御礼申し上げます。

参考文献

- (1) 日本熱電学会: 次世代熱電変換材料・モジュールの開発—熱電発電の黎明—, (2020), シーエムシー出版
- (2) E. Zintl, E. Husemann: Z. Phys. Chem., 21B (1933), 138.
- (3) T. Kajikawa, N. Kimura, T. Yokoyama: Proc. 22nd International Conference on Thermoelectrics (ICT2003, La Grande Motte), (2003), 305.
- (4) H. Tamaki, H. K. Sato, T. Kanno: Adv. Mater., 28 (2016), 10182.
- (5) 鵜田正雄: 粉体工学会誌, 30 (1993), 790.
- (6) 鵜田正雄: セラミックス, 49 (2014), 91.
- (7) J. Tani, H. Ishikawa: Physica B, 588 (2020), 412173.
- (8) J. Tani, H. Kido: Intermetallics, 32 (2013), 72.
- (9) J. Tani, T. Shinagawa, M. Chigane: J. Electron. Mater., 48 (2019), 3330.
- (10) G. R. Choppin, E. N. Rizkalla: Solution Chemistry of Actinides and Lanthanides, Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths, Vol. 18, Chapter 128.