

Mg₂(Si,Sn)の不純物添加効果Effect of impurity doping in an Mg₂(Si,Sn)EE30 原 拓也
指導教員 加藤 雅彦

1. はじめに

熱と電気を直接変換することを熱電変換といい、特に変換効率が高いものを熱電材料という。だが、熱電素子は単体では出力が低いいため、実用の際には p 型と n 型の素子を一対として多数直列に接続した、モジュールと呼ばれる形で用いられる。本研究室では原材料が豊富であり、環境負荷が少なく中温領域で高い出力を持つ Mg₂Si 系熱電材料^[1]に注目し常圧焼結法を用いて素子の作製を行ってきた^[2]。環境負荷の少ない材料を用いる観点から、n 型 Mg₂(Si,Sn)のドーパントとして Al を検討していたが、Al 添加 n 型素子の熱電特性は Ag 添加 p 型素子よりも低く、モジュールの変換効率を向上させるには n 型素子の特性の向上が必要である。そこで本研究では、Mg₂Si 系の n 型ドーパントとして報告されている Sb 添加^[3]を試み、熱電特性向上の検討を行うことを目的とした。

2. 実験方法

原料は、純度 2N up の Mg 粉末および Sn 粉末、5N の Si 粉末および粒状 Sb を用い Mg_{2.00-2.02}Si_{0.70-0.75}Sn_{0.25}Sb_{0.01-0.05} の組成で秤量を行った。秤量後、Mg の酸化を防ぐため作業は全て Ar 雰囲気中で行う。各材料を均一に混合したのち、カーボン容器内に封入し電気炉内で Ar 雰囲気中 800℃で気-固相反応を用いた Mg₂(Si,Sn)の合成を行った。合成後は化合物化し固体になっているためアルミナ製自動乳鉢を用いて攪拌し、粒径 90μm 以下となるように粉末化した。その後粉末を、260MPa で冷間プレスを行い、得られたプレス体を Ar 雰囲気中 850℃で常圧焼結を行い素子を作製した。

3. 結果

Sb 添加量の変化による焼結体のゼーベック係数 α 、比抵抗 ρ 、パワーファクター $\alpha^2\rho^{-1}$ の変化と、昨年度の素子と比較した結果を表 1 に示す。

表 1 の下部 2 つが昨年度作製された Al 添加 n 型素子と Ag 添加 p 型素子であり、上部 4 つが今年度作製した Sb 添加素子となっている。今年度作製した Sb 添加素子は、昨年度の素子の様な高いパワーファクターを得る事は出来なかった。だが Sb を Si への置換を想定した Mg₂(Si,Sn)素子は Sb の添加量減らした時、比抵抗の著しい低下が確認でき添加量を増やした場合は昨年度作製した n 型および p 型素子に並ぶほどの高いゼーベック係数を示した。

表 1 Mg₂(Si,Sn)の熱電特性

組成式	α [μV/K]	ρ [mΩm]	$\alpha^2\rho^{-1}$ [μW/mK ²]
Mg _{2.00} Si _{0.75} Sn _{0.25} Sb _{0.02}	-83.0	0.32	21.5
Mg _{2.02} Si _{0.74} Sn _{0.25} Sb _{0.01}	-108	0.12	96.9
Mg _{2.02} Si _{0.725} Sn _{0.25} Sb _{0.025}	-140	0.42	46.9
Mg _{2.02} Si _{0.70} Sn _{0.25} Sb _{0.05}	-221	0.92	53.1
Mg _{1.94} Si _{0.75} Sn _{0.25} Al _{0.06}	-136	0.068	270
Mg _{1.98} Si _{0.25} Sn _{0.75} Ag _{0.02}	225	0.052	973

合成粉末、焼結体を、それぞれ XRD を用いて相分析を行ったところ、合成粉末は単相化が進んでおり相の分離はほぼ見られなかった。だが単相化が進んだ合成粉末も焼結を行ったところ相の分離が確認できた。考えられる可能性としては、昨年度 Al 添加焼結体に用いた焼結条件をそのまま用いたために発生した可能性が考えられる。また、昨年度の Al 添加素子では確認できなかった MgO も確認された。この要因としてドーパントの Sb の影響が可能性として考えられる。

4. おわりに

Sb 添加による Mg₂(Si,Sn)の熱電特性の向上を試みたが、比較対象とした Al 添加素子の特性を上回ることはできなかった。しかし n 型合成粉末の単相化にほぼ成功し、Al 添加合成粉末よりも単相化が進んでいた。だが、単相化に成功した合成粉末も焼結を行ったところ相分離が確認された。相分離の対策として焼結条件の再検討を行う必要がある。また MgO の抑制方法として Sb と共に Al をドーピングすることで抑制できる可能性が考えられる。

文献

- [1] S. Tada, Y. Isoda, H. Udono, H. Fujii, S. Kumagai, and Y. Shinohara, "Thermoelectric Properties of p-type Mg₂Si_{0.25}Sn_{0.75} doped with sodium Acetate and metallic sodium", J. Electron. Mater., 43(6), pp.1580-1584, (2014)
- [2] H. Inoue, M. Kato and I.J. Ohsugi, "Examination of Production Methods of Mg₂SnSi by Pressure-less Sintering Trans", Mater. Res. Soc. Jpn, 39(2), pp.221-223, (2014)
- [3] N. Fukushima, T. Iida, M. Akasaka, T. Nemoto, T. Sakamoto, R. Kobayashi, H. Taguchi, K. Nishio and Y. Takanashi, "Thermoelectric properties of Sb-doped sintered Mg₂Si fabricated using commercial polycrystalline sources", Mater. Res. Soc. Proc, 1166, N03-21.1-N03-21.6, (2009)