19a-PB4-6

Bi,Sb 不純物が Mg_2Si 結晶の熱電特性に及ぼす影響

Effects of Bi and Sb doping on thermoelectric property in melt grown Mg_2Si.

茨城大院 ○大坪　翼，大竹　秀明，鵜殿 治彦

Graduate School of Sci. & Eng., Ibaraki Univ. ○T.Otsubo, H.Otake, H.Udono*

*E-mail:udono@mx.ibaraki.ac.jp

【はじめに】熱電変換は、ゼーベック効果を利用して熱を電気に直接変換する技術で、駆動部や化学反応を必要としないメンテナンスフリーな廃熱発電として期待されている。我々は、原料が豊富で無毒なMg_2Si熱電材料に注目し、融液から合成したMg_2Si溶融結晶の熱電利用を研究している[1]。Mg_2Si溶融結晶は粉体から作る焼結結晶と比べて結晶粒径が数ミリ以上と大きく、粉砕や焼結過程での結晶粒の酸化や粒界不純物の偏析も少ないため、キャリア濃度の最適化で高い電気伝導率とパワーファクタを実現できる。しかし、焼結結晶に比べ粒界によるフォノンの散乱が小さいため熱伝導率は高くなる[2]。そこで、パワーファクタを犠牲にすることなく熱伝導率を下げることを目的に、Mg_2Si溶融結晶中の不純物と格子熱伝導率の関係について研究を行い、少量のSbとBi不純物が格子熱伝導率の低減に大きく寄与すること見出した[3]。本研究では、Mg_2Si溶融結晶へのBiとSb不純物添加が及ぼす熱電特性への影響についてパワーファクタを中心に報告する。

【実験方法】Mg_2Si 結晶の成長は垂直ブリッジマン法を用いた。原料には Mg(4N)，Si(5N)を用い，不純物として，Sb(6N)と Bi(5N)をそれぞれ添加した。成長には BN コートしたアルミナルツボを用い，Mg の蒸発を防ぐためにルツボは Ar ガス 560Torr と共に石英アンプルに封入した。成長はアンプルを 1085℃で 2 時間融解後，10mm/h の速度で行った。成長結晶は粉末 X 線回折測定により評価した。ゼーベック係数と電気伝導率の評価は ZEM3(アルバック理工)を用い、熱拡散率はレーザフラッシュ(Netzch LFA447)により評価した。

【実験結果と考察】図 1 に代表的な Mg_2Si 結晶写真を示す。結晶粒が良く発達した緻密な結晶が成長している。粉末 X 線回折の測定結果では，Sb(≦0.505at%)及び Bi(≦3.0at%)を添加して成長した全ての結晶で、Mg_2Si 以外の回折ピークは見られなかった。図 2 に Sb 及び Bi を添加した試料のパワーファクタの温度依存性を示す。最大のパワーファクタは Sb=0.505at%を添加した試料で 36.6(T=348K)となった。この結晶中の実際の Sb 濃度を蛍光 X 線分析で測定したところ 0.22at%であり、添加量の約 40%しか結晶中に取り込まれていないことが判った。更に、Bi の取り込み割合はより少なく、2.0 at%添加した場合の結晶中 Bi 濃度は 0.3at%程度であった。成長条件によって不純物の偏析係数が変わるが、一連の実験結果から Bi に比べて Sb の方が結晶中に取り込まれやすいといえる。また、0.4at%程度のわずかな不純物量で熱伝導率が最大で約 40%低減し[3]、その結果、熱電性能指数 Z が大きくなっていることが判った。

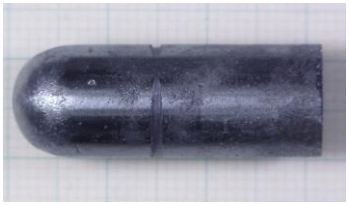

図 1.不純物を添加した Mg_2Si 結晶

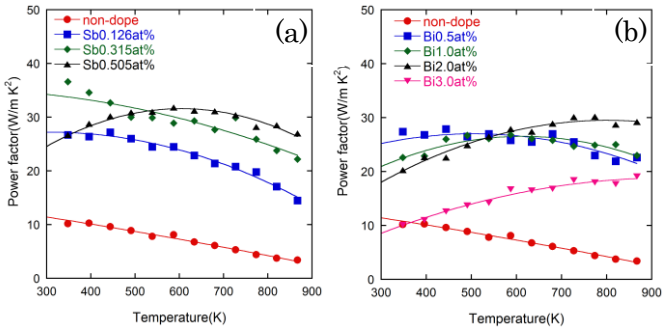

図 2. Mg_2Si 結晶のパワーファクタの温度依存性, (a)Sb 添加(b)Bi 添加

【謝辞】本研究の一部は科学研究費補助金(25289081)によって行われた。

【参考文献】

[1]H.Udono et al., ICT, C.a.5, 2008, Oregon.　[2]高橋，鵜殿，他, 2011 年日本熱電学会学術講演会予稿集 26p-PS-13
[3]大竹，他, 2014 年秋季応用物理学会講演会予稿

© 2014 年　応用物理学会