不純物を添加した熔融マグネシウムシリサイド結晶の耐酸化性

Oxidation resistance of impurity doped Mg_2Si crystals grown from the melt

°今野 嵩、大坪 翼、中野 浩平、鶴殿 治彦 (茨城大学)

°Shu Konno, Tsubasa Otsubo, Kohei Nakano, Haruhiko Udono* (Ibaraki University)

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

【はじめに】

我々は融液から合成した Mg_2Si 結晶の熱電応用について研究している^{[1][2]}。これまでに、 Mg_2Si 熔融結晶中に不純物 Sb, Bi をわずか 1at% 程度固溶することで格子熱伝導率が約 70% も低減することを報告している^[3]。一方、これら不純物を添加した熔融 Mg_2Si 結晶の耐酸化性はよく判っていない。そこで本研究では、non-dope 及び Sb と Bi を添加した Mg_2Si 結晶について、それぞれの酸化速度および酸化状況の違いについて調査したので報告する。

【実験方法】

Mg_2Si 結晶の成長は BN コートのアルミナルツボを用いた垂直ブリッジマン法で行った。原料は Mg(4N)、Si(5N)を、不純物は Sb(6N)、Bi(5N)を用いた。我々のこれまでの研究で最も高い ZT が得られた Sb(0.5at%)と、Bi(2.0at%)添加結晶について大気中熱処理及び TG/DTA 測定を行い、重量変化や酸化物の生成状況を調査した。

【実験結果と考察】

図 1(a)は、non-dope および Sb0.5at%、Bi2.0at%を添加した結晶粉末の TG 測定による重量変化率である。non-dope および Sb0.5at%添加結晶に比べ Bi2.0at%添加結晶では 550°C 付近で顕著な重量の増加がみられた。図 1(b)に示差熱分析結果、表 1 にはそのピーク値と温度を示す。Peak1 を見ると non-dope 及び Sb 添加結晶に比べて Bi 添加結晶は 5 倍程大きい示差熱が得られた。これは添加した Bi の酸化によって大きな示差熱が生じた可能性を示している。また、Peak2 を見ると non-dope に比べ Sb 添加結晶のピークは小さく、高温側にシフトしていることから、Sb が Mg_2Si の酸化を抑制していると考えられる。

図 1. Mg_2Si 結晶の(a)重量変化率と(b)示差熱分析結果

表 1. TG/DTA 測定での 2 つのピーク熱量とその温度

測定試料	試料量	Peak1		Peak2	
		温度	示差熱	温度	示差熱
non-dope	18.973mg	553°C	147μV	606°C	139μV
Sb0.5at%	19.297mg	583°C	132μV	680°C	71.1μV
Bi2.0at%	18.747mg	562°C	685μV	622°C	147μV

【参考文献】

- [1] H.Udono et al., Int.Conf.Thermoelectrics, Ca.5, 2008, Oregon, USA.
- [2] K.Kambe, H.Udono, J.Electron.Mat.,43(2014) 2212.
- [3] T.Otubo, H.Udono et al., MRS Spring Meeting 2015,CC9.08
- [4] T.Otubo, H.Udono et al., 日本熱電学会学術講演会,2015,PS-12
- [5] J.Tani et al., J.Alloy.Comp., 488(2009)346.

【謝辞】

本研究の一部は、科学研究費補助金(25289081)の補助を受けて行った。