

Ag ドープした Mg_2Si 熱電材料の高温高压 X 線回折 High-temperature and high-pressure X-ray diffraction study of Ag-doped Mg_2Si thermoelectric material

森嘉久^{1*}¹岡山理科大学理学部, 〒700-0005 岡山市北区理大町 1-1

1 はじめに

現在、環境問題の解決策の一つとして排熱エネルギーの積極利用が求められており、その熱電材料の研究が盛んに行われている。熱電材料はその利用する温度により材料が異なり、低温領域の Bi-Te 系 (~500 K) や中高温領域の Pb-Te 系 (~800 K) などが実用素子として使用されているが、これらを構成する元素は、人体に有害化が危惧される元素や稀少元素で構成されている材料が多い。そこで、人体に無害で埋蔵量が豊富な次世代用高効率熱電変換材料の開発が進められており、Si と Mg を主成分とした Mg_2Si 熱電変換材料の研究が積極的に進められている。この Mg_2Si は、中温領域の 650 K 付近にピークを持つ N 型半導体の熱電材料である。近年この材料を用いてモジュールが作成されるなど活発に開発が進んでいるが、高性能の熱電変換モジュールを製作するには、一対の P 型半導体と N 型半導体の材料が必要で、P 型化への課題が残っている。その課題克服のため 2 価の Mg を 1 価の Ag と置換することによる P 型化の研究がおこなわれている。そこで本研究課題では、高温高压状態で Mg_2Si における Ag 置換の可能性を明らかにするために、高温高压 XRD 実験を行った。

2 実験

高温高压 XRD 実験は NE5C ビームラインの MAX80 装置を使用した。試料は試薬の Mg_2Si (純度 2N5) 粉末と Ag 粉末, Si 粉末を用い、 $(Mg_{0.95}Ag_{0.05})_2Si$ になるよう Ag や Si の量を仕込んだ試料を準備した。その試料を内径 2.5 mm ϕ の BN カプセルに封入し、熱電対を挟んで対称位置には NaCl と MgO の混合粉末を同様の BN カプセルに封入し圧力の評価を行った。

実験は、常温常圧の状態からまず圧力を 1 GPa まで昇圧し、温度を徐々に上げながら 973 K まで昇温した後、常温常圧に戻すプロセスで、随時 X 線回折実験を行った。

3 結果および考察

XRD の結果を Figure に示す。常温常圧の状態 (Figure (a)) では、出発試料の Mg_2Si (*), Ag, Si と Mg_2Si の不純物として混入されていた Mg の回折線がある。1 GPa まで加圧の後 (Figure (b)), 温度を上

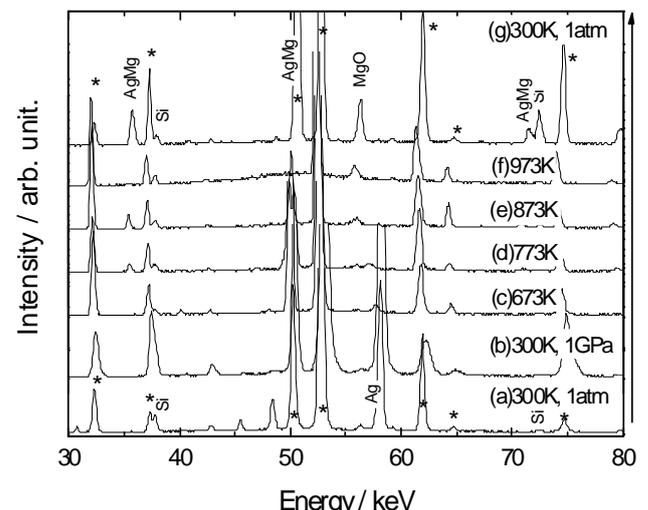


Figure X-ray diffraction profiles of Ag-doped Mg_2Si up to 973K at 1GPa. Starting material includes Mg_2Si , Si, Ag and Mg. The diffraction lines of Mg_2Si are denoted by asterisk (*).

昇していくと (Figure (c)-(f)), 773 K 辺りで Ag と Mg の回折線が消失し、それに代わって AgMg が合成されることが分かった。この温度は Mg の融点 (923K) や Ag の融点 (1235K) よりも低く、固体状態での反応もしくは圧力誘起による固液反応と考えられる。この反応は不純物の Mg と置換目的で仕込んだ Ag が反応したのみとも考えられるが、その後の温度上昇により Si の回折線強度が減少することや MgO の回折線が得られること、出発試料の Mg_2Si と回収試料の格子定数を比較すると、わずかながら格子定数が増加しているなどを考慮すれば、一部で Mg と Ag の置換が行われ、 $(Mg_{1-x}Ag_x)_2Si$ が合成されている可能性がある。また 973K まで昇温すると、50keV 辺りのバックグラウンドが上昇し、Mg などが液体状態になることが分かった。

4 まとめ

高温 XRD 実験により、 Mg_2Si に Ag を仕込んだ試料を 1GPa の高压状態にすれば、773K で反応が進み、一部 Ag 置換された Mg_2Si 熱電材料が合成される可能性が示唆された。

* mori@das.ous.ac.jp