

簡易合成法で成長した溶融 Mg_2Si 中の Sb 不純物分布Distribution of Sb-impurity in Mg_2Si grown by the convenient-melt growth method

茨城大院, ○岡崎 大, 鵜殿 治彦*

Graduate School of Sci. & Eng., Ibaraki University ○H. Okazaki, H. Uono*

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

【はじめに】埋蔵量が豊富で軽元素で構成される Mg_2Si は、安価かつ軽量な中温領域(400K-800K)の熱電材料として注目される¹⁾。融液から成長した Mg_2Si 結晶は、化学量論比からのずれが少ないため、焼結熱電素子材料の原料に適するが、真空及び不活性ガスを利用した製造設備が必要で、製造時間がかかるため、熱電素子のコスト増加の主要因となっていた。そこで、我々は真空及び不活性ガスを使用せず、低コストで化学量論比の Mg_2Si を作製できる簡易合成法を開発した²⁾。これは、従来の原料製造コストの約 1/100 の価格で Mg_2Si を作製できる生産法として大いに期待される³⁾。本研究では、簡易合成法を用いて Sb 不純物を添加した Mg_2Si 結晶を成長し、結晶の成長方向の不純物分布と熱電特性について評価を行った。

【実験方法】 Mg_2Si 結晶の簡易合成法は、垂直ブリッジマン炉を用いて行った。内径 $\Phi 12\text{mm}$ のアルミナルツボを用い、離型性を確保するために BN コートを施した。原料の Si(5N)と Mg(4N)および不純物の Sb(6N)を $\text{Mg}:\text{Si}:\text{Sb}=2:1:0.005$ でルツボに仕込み、その上部にセラミック繊維を詰めて封止した。ルツボを 1358K 以上の温度で 30 分間加熱した後、下降させて結晶を成長した。成長結晶は、粉末 X 線回折(XRD)、Hall 効果測定、熱電測定(アルバック理工 ZEM-3)で評価した。

【実験結果と考察】図 1 に下降速度 300mm/h で成長した Mg_2Si 結晶写真を示す。緻密な結晶が成長している。下降速度を変えて成長した全ての結晶について先端部から 6、9.5、13、16.5mm の位置で結晶を切り出し、#1 - #4 として各部位の特性を評価した。表 1 に下降速度 300mm/h で成長した結晶に対する各部位の室温でのキャリア密度、移動度およびゼーベック係数を示す。成長方向に対してキャリア密度が少しずつ高くなっており、ゼーベック係数の低下も見られた。融液成長では添加不純物の偏析係数が 1 より小さい場合に、成長と共に結晶中の不純物濃度が高くなることから知られており、本結晶でも Sb 濃度が成長方向で少しずつ高くなっていると考えられる。また、下降速度を速めた結晶では、より高いキャリア密度が観察され、融液成長で知られる PBS 理論⁴⁾に矛盾しない結果であった。同様な成長速度の違いによる不純物偏析は、従来の Ar ガス雰囲気中で垂直ブリッジマン法を用いて成長した Mg_2Si 結晶のキャリア密度との間でも見られている³⁾。

【まとめ】簡易合成法により成長した結晶のキャリア密度変化から、成長方向に Sb 不純物の偏析があることが判った。下降速度 300mm/h で成長した場合、キャリア密度変化は 1cm で約 7%と比較的小さくできることが判った。

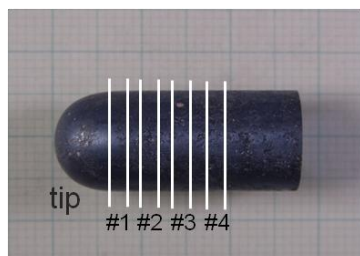


図 1 結晶写真

表 1 キャリア密度、移動度及びゼーベック係数(@300K)

部位	キャリア密度 [cm^{-3}]	移動度 [cm^2/Vsec]	ゼーベック係数 [$\mu\text{V}/\text{K}$]
#1	7.24E+19	183	-104
#2	7.35E+19	180	-100
#3	7.53E+19	178	-102
#4	7.77E+19	170	-101

【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。

1) J. Tani, H. Kido, Intermetallics, 15 (2007) 1202. 2) H. Uono and Y. Mito, WIPO Patent, 2011115297 (2011)

3) K. Kambe and H. Uono, J. Electron. Mat., (2014) DOI 10.1007/s11664-014-3014-8.

4) 社団法人日本金属学会 金属物性基礎講座 結晶成長(1975)