

# 簡易合成法で合成した $\text{Mg}_2\text{Si}$ 結晶の成長速度による結晶性への影響

Influence of growth rate on the crystalline quality of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  grown by convenient melt-growth

茨城大院 °岡崎 大, 山口 桂汰, 鶴殿 治彦\*

Graduate School of Sci. &Eng., Ibaraki Univ. °H. Okazaki, K.Yamaguchi, H. Udono\*

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

【はじめに】  $\text{Mg}_2\text{Si}$  は、地殻埋蔵量が豊富な軽元素で構成されているため、安価かつ軽量な中温領域(400K-900K)用の熱電材料として注目される<sup>1)</sup>。 $\text{Mg}_2\text{Si}$  結晶では、化学量論比からのずれが結晶の熱的安定性に大きく影響することが判っており、化学量論比からのずれの少ない結晶合成が実用的に重要である。これまで我々は、真空及び不活性ガスを使用せずに  $\text{Mg}_2\text{Si}$  結晶を成長できる、簡易合成法と呼ぶ溶融合成法を開発し、高性能で安価な熱電素子の開発を目指して、この溶融結晶を熱電素子として利用する研究を進めている<sup>2,3)</sup>。本発表では、Sb 不純物を添加した  $\text{Mg}_2\text{Si}$  を簡易合成法で成長し、成長速度に依存した成長方向の不純物分布および結晶性について報告する。

【実験方法】  $\text{Mg}_2\text{Si}$  結晶の簡易合成法は、垂直ブリッジマン炉を用いた。原料の Si(5N)と Mg(4N)および不純物の Sb(6N)を  $\text{Mg}:\text{Si}:\text{Sb}=2:1:0.005$  のモル比でルツボに仕込み、その上部にセラミック繊維を詰めた。ルツボを 1085℃以上の温度で加熱した後、ルツボを下降させて結晶を成長した。ルツボの下降速度(成長速度)を変えて合成した結晶を、先端から 6、9.5、13、16.5mm の位置で厚さ 2mm の円盤状に切り出し、各部位を試料#1-#4 としてそれぞれの結晶性評価および電気特性評価を行った。

【実験結果と考察】 表 1 に結晶各部位のキャリア密度をまとめる。また、図 1 には各成長速度における規格化した不純物濃度と結晶部位(凝固部  $g$ )の関係を示す。キャリア密度と Sb 不純物濃度は一対一で対応しており、キャリア密度から不純物濃度を求めた。融液成長において不純物濃度と偏析係数は一般に  $C_s = kC_0(1-g)^{k-1}$  で表される。ここで  $C_s$  は固相中の不純物濃度、 $C_0$  は平均濃度、 $k$  は偏析係数、 $g$  は融液に対する凝固部の割合である。成長速度 300mm/h と 600mm/h では、成長とともに不純物濃度が増加し、 $k < 1$  であることがわかる。一方、100mm/h では不純物濃度がほぼ一定であり、 $k \sim 1$  が実現できていると考えられる。

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

【参考文献】 1) J. Tani, H. Kido, Intermetallics, 15 (2007) 1202. 2) H. Udono and Y. Mito, Wipo Patent, 2011115297 (2011). 3) K. Kambe and H. Udono, J. Electron. Mat.,(2014) DOI 10.1007/s11664-014-3014-8.

表 1 各部位のキャリア密度 ( $\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )

| 成長速度<br>(mm/h) | #1  | #2  | #3  | #4  |
|----------------|-----|-----|-----|-----|
| 100            | 9.7 | 9.6 | 9.6 | -   |
| 300            | 7.2 | 7.4 | 7.5 | 7.8 |
| 600            | 7.9 | 8.3 | 8.6 | -   |

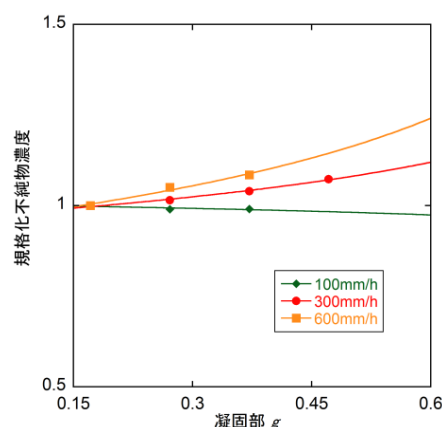


図 1 規格化した不純物濃度と結晶部位