

Mg 過剰組成における共晶体構造 $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}$ 熱電結晶の作製と評価

Growth of $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}$ Thermoelectric Crystals with Eutectic Morphology

from chemical compositions with excess Mg

東北大金研¹, 東北大 NICHe², 産総研³, 三幸⁴

○横田 有為^{1,2}, 荻野 拓³, 佐藤 浩樹^{2,4}, 奥野 敦⁴, 堀合 毅彦², 吉川 彰^{1,2}

IMR, Tohoku Univ.¹, NICHe, Tohoku Univ.², AIST³, SANKO⁴

○Yuui Yokota^{1,2}, Hiraku Ogino³, Hiroki Sato⁴, Atsushi Okuno⁴, Takahiko Horiai²,

Akira Yoshikawa^{1,2}

E-mail: yui.yokota.a5@tohoku.ac.jp

[緒言] 安価で毒性がない元素で構成される熱電材料の Mg_2Si は、環境に配慮した次世代の熱電素子向けの研究が広く行われているものの、性能指数 ZT の向上が課題とされている。これまで、我々は共晶体構造化による Mg_2Si の熱電性能向上を目的に、垂直ブリッジマン(VB)法を用いて共晶体構造 $70\text{mol}\%\text{Mg}_2\text{Si}/30\text{mol}\%\text{Si}$ 結晶を作製し、その特性評価を行ってきた[1,2]。今回は、育成速度を大きくすることで共晶体構造を微細化し、その結果 600°C における ZT を向上させることに成功した。今回は、 $70\text{mol}\%\text{Mg}_2\text{Si}/30\text{mol}\%\text{Si}$ の共晶点から、熱電材料である Mg_2Si の割合を増やした共晶体構造を形成することで熱電特性の向上を目指した。

[実験方法] 出発原料である Mg ($> 2\text{N5}$)および Si ($> 3\text{N}$)粉末を Mg_2Si と Si 共晶点組成である $\text{Mg} : \text{Si} = 47 : 53$ ($\text{Mg}_2\text{Si} : \text{Si} = 70 : 30$)およびそこから Mg 側にずらした $\text{Mg} : \text{Si} = 53 : 47$ ($\text{Mg}_2\text{Si} : \text{Si} = 80 : 20$), $60 : 40$ ($\text{Mg}_2\text{Si} : \text{Si} = 90 : 10$) で秤量・混合し、1 インチ径のカーボン坩堝内に充填した。坩堝の周囲にアルミナ断熱材を設置し、真空チャンバー内 Ar 雰囲気下で高周波誘導加熱により坩堝内の混合粉末を熔融した。熔融原料を坩堝とともに高周波誘導コイル内から引き下げる垂直ブリッジマン(VB)法により結晶育成を行った(Fig.1)。熔融原料を坩堝とともに 10^3 mm/min で下方方向に移動させることで結晶化した。得られた結晶の相分析や局所観察・組成分析を XRD や SEM/EDX で行い、熱電特性のゼーベック係数や電気抵抗率、熱伝導度を測定することで、最終的に各試料の Power Factor と性能指数 ZT を算出した。

[結果・考察] 出発原料を変えて育成した $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Si}$ 結晶は、全て Mg_2Si と Si の 2 相のみで構成された共晶体構造を示した。局所構造観察の結果、共晶点組成で作製した $70\text{mol}\%\text{Mg}_2\text{Si}/30\text{mol}\%\text{Si}$ は、結晶全体で Mg_2Si と Si の 2 相で形成された共晶体構造を示した。一方で、Mg 過剰領域で作製した $80\text{mol}\%\text{Mg}_2\text{Si}/20\text{mol}\%\text{Si}$ と $90\text{mol}\%\text{Mg}_2\text{Si}/10\text{mol}\%\text{Si}$ 結晶では、Fig.1(b)に示すように Mg_2Si のクラスターとその周囲に形成された Mg_2Si と Si の共晶体構造が確認された。これは、融液成長中にまず過剰な Mg 分の Mg_2Si 相が形成され、その後、 Mg_2Si のクラスターの周囲に共晶点組成となった融液が Mg_2Si と Si の共晶体構造を形成したことが示唆される。当日は、育成した結晶の熱電特性の評価結果についても報告する。

[1] N. Hayashi, Y. Yokota, *et al.*, *J. Cryst. Growth* 627 (2024) 127533.

[2] 横田他、第 71 回応用物理学会春季学術講演会 (2024) 22p-12N-4.

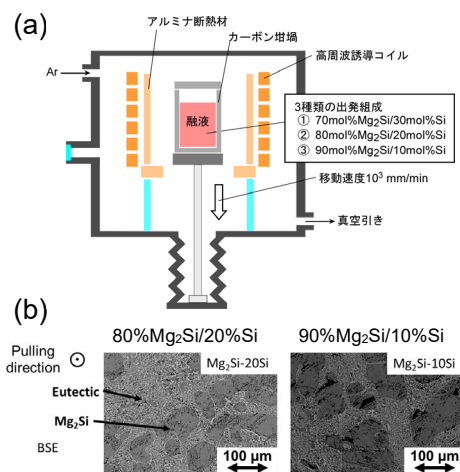


Fig.1. (a) Schematic diagram of VB method. (b) BSE images of $80\text{mol}\%\text{Mg}_2\text{Si}/20\text{mol}\%\text{Si}$ and $90\text{mol}\%\text{Mg}_2\text{Si}/10\text{mol}\%\text{Si}$ crystals.