

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-210845

(P2011-210845A)

(43) 公開日 平成23年10月20日(2011.10.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 35/14 (2006.01)	H O 1 L 35/14	4 G O 7 7
H O 1 L 35/34 (2006.01)	H O 1 L 35/34	
C 3 O B 29/52 (2006.01)	C 3 O B 29/52	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2010-75467 (P2010-75467)</p> <p>(22) 出願日 平成22年3月29日 (2010.3.29)</p> <p>特許法第30条第1項適用申請有り 平成22年3月3日 社団法人 応用物理学会発行の「2010年春季<第57回>応用物理学関係連合講演会 [講演予稿集] (DVD)」に発表</p>	<p>(71) 出願人 504203572 国立大学法人茨城大学 茨城県水戸市文京2丁目1番1号</p> <p>(74) 代理人 100062225 弁理士 秋元 輝雄</p> <p>(74) 代理人 100101421 弁理士 越智 俊郎</p> <p>(72) 発明者 鶴殿 治彦 茨城県日立市中成沢町4丁目12番1号 国立大学法人茨城大学内</p> <p>Fターム(参考) 4G077 AA02 BA10 CD04 EA01 EB01 EC07 EH07 HA01 MB07 MB33</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 GaあるいはSnでドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶あるいは多結晶およびその製造方法

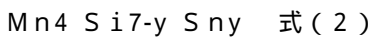
(57) 【要約】

【課題】約300～600 の中温で高い性能指数が期待できる熱電変換材料や光センサ、光学素子などとして有効利用できる安価なGaあるいはSnでドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶あるいは多結晶の提供および短時間でしかも安全に容易に製造できる製造方法の提供。

【解決手段】下式(1)あるいは下式(2)で表されることを特徴とするGaあるいはSnでドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶あるいは多結晶により課題を解決できる。



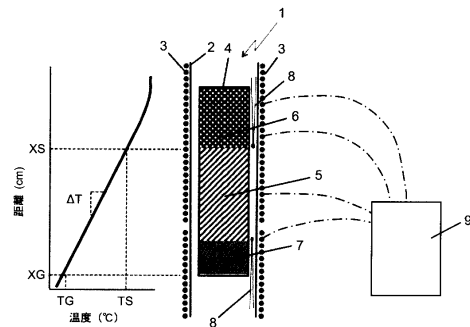
[式(1)において、xは0を超え0.1以下である。]



[式(2)において、yは0を超え0.1以下である。]

2 Si多結晶により課題を解決できる。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下式(1)あるいは下式(2)で表されることを特徴とするGaあるいはSnでドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶あるいは多結晶。

$Mn_{11}Si_{19-x}Ga_x$ 式(1)

[式(1)において、xは0を超え0.1以下である。]

$Mn_4Si_{7-y}Sny$ 式(2)

[式(2)において、yは0を超え0.1以下である。]

【請求項 2】

下記工程(1)~(6)を含み、真空中で製造することを特徴とする請求項1記載のGaあるいはSnでドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶あるいは多結晶の製造方法。

(1) Mn:Siの元素比が下式(3)から計算される元素比の、Mn粒子とSi粒子の混合物を焼結法などによってペレット状にしたもの、あるいはこれらを融点以上に融解して合金化したMnSi_{1.75}合金からなる原料を準備する工程。

(2) 反応容器中の底部を結晶析出部とし、前記反応容器中に所定量のGa粒子あるいはSn粒子を充填した後、前記反応容器をGaあるいはSnの融点以上に加熱して、Ga粒子あるいはSn粒子を融解して、GaあるいはSn融液からなる結晶成長部を形成する工程。

(3) 工程(1)で準備した原料を、工程(2)で準備した前記反応容器中のGa融液あるいはSn融液の上面に接触させて充填して原料からなる原料部を形成する工程。

(4) 前記反応容器をさらに加熱して、前記原料部の温度を少なくとも前記結晶成長部の温度より高く、かつ高くても1200℃以下の温度とし、前記結晶成長部を600~1150℃とするとともに、前記原料部から前記結晶析出部に至る間における温度勾配が5~100℃/cmとなるように設定する工程。

(5) 前記反応容器を工程(4)で設定した状態に維持しつつ、前記結晶成長部で所定時間結晶を成長させて、前記結晶析出部にGaあるいはSnでドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶あるいはバルク状マンガンシリサイド多結晶を堆積する工程。

(6) 結晶成長が終了した後、常温まで冷却し、GaあるいはSnでドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶あるいは多結晶を前記反応容器から取り出す。

$MnSi_{1.75-x}$ 式(3)

[式(3)において、xは0以上0.13以下である。]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、GaあるいはSnでドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶あるいは多結晶およびその製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、高い性能指数が期待できるP型熱電変換材料や光センサ、光学素子などとして有効利用できる安価なGaあるいはSnでドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶あるいは多結晶およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、省エネルギー社会に向けて、工場設備や発電設備などから生じる廃熱を利用した発電システムの開発が活発化している。特に、産業廃棄物の増加などに伴って、これらを焼却する際に生じる廃熱の有効利用が課題となっている。例えば、大型廃棄物焼却設備では、廃熱でボイラーを焚き、蒸気タービンにより発電するなどの廃熱回収が行われているが、大多数を占める中・小型廃棄物焼却設備では、スケールメリット依存性が高いためにタービンにより発電する方法が採れない。

従って、このような排熱を利用した発電方法としてスケールメリット依存性の無い、ゼ

10

20

30

40

50

ーベック効果あるいはペルチェ効果を利用して可逆的に熱電変換を行う熱電変換材料を用いた熱電変換素子が提案されている。

【0003】

熱電変換素子は、例えば、熱伝導率の小さいn型半導体、p型半導体をそれぞれn型熱電変換部、p型熱電変換部の熱電変換材料として用い、図5、図6に示すように、並置されたn型熱電変換部101、p型熱電変換部102の上端部および下端部にそれぞれ電極5、6が設けられ、各熱電変換部101、102の上端の電極5が接続されて一体化されるとともに、各熱電変換部101、102の下端の電極6、6は分離されて構成されている熱電変換素子を挙げることができる。

そして、電極5、6間に温度差を生じさせることで、電極5、6間に起電力を生じさせることができる。

【0004】

一方、各熱電変換部101、102の下端の電極6、6間に直流電流を流すことで、各電極5、6において発熱作用や吸熱作用を生じさせるようになっている。

【0005】

このような熱電変換部の熱電変換性能は、一般に下式(1)で表される性能指数Z(単位: K^{-1})によって評価される。

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho \kappa} \dots (1)$$

式(1)において、 α 、 ρ 、 κ はそれぞれゼーベック係数(熱起電力)、熱伝導率、比抵抗を表わしている。

この性能指数Zに温度Tを乗じて無次元化した無次元性能指数ZTが、例えば0.5以上、好ましくは1以上となることが実用化の目安とされている。

【0006】

つまり、優れた熱電変換性能を得るには、ゼーベック係数 α が大きく、熱伝導率 κ および比抵抗 ρ の小さい材料を選定すればよい。

【0007】

つまり、図5に示すように、電極5側を加熱しあるいは電極6側を放熱することで電極5、6間に正の温度差($T_h - T_c$)が生じると、熱励起されたキャリアによってp型熱電変換部102がn型熱電変換部101よりも高電位となり、左右の電極6、6間に負荷としての抵抗3を接続することで、p型熱電変換部102からn型熱電変換部101側へ電流が流れる。

一方、図6に示すように、直流電源4によってp型熱電変換部102からn型熱電変換部101に直流電流を流すことで、電極5、6にそれぞれ吸熱作用、発熱作用が生じる。

逆に、n型熱電変換部101からp型熱電変換部102に直流電流を流すことで、電極5、6にそれぞれ発熱作用、吸熱作用を生じさせることができる。

【0008】

そこで熱電変換材料として資源量が豊富で無毒で、環境負荷が少ない Mg_2Si (例えば、非特許文献1、2、3参照)が研究されており、 Mg_2Si はn型熱電変換材料として適している。

そして、n型 Mg_2Si 熱電変換材料と相性のよいp型熱電変換材料として $MnSi_{1.7}$ (マンガンシリサイド)が注目され始めている。

【0009】

しかし、従来製の製造された $MnSi_{1.7}$ は、熱電変換性能が悪いという問題があった。

すなわち、Mn、Siの融液から $MnSi_{1.7}$ 結晶を成長させる従来製の製造法では、原料としてSiとMnを使用し、結晶成長温度は1200と高く、状態図から必ずMnSi相(モノシリサイド相)と呼ばれる異相やSi単相が結晶内に析出するので、熱電変換性能が悪かった(非特許文献4参照)。

また、これに対して、化学気相法(非特許文献5参照)やMn、Siを原料とし、Ga、Sn、Pb、Cu融液を溶媒に使う $MnSi_{1.7}$ 結晶を成長させる溶液法(非特許文

10

20

30

40

50

献 6 参照) で単相の $MnSi_{1.7}$ を得ることができるという報告があるが、最大でも平均直径 0.1 mm 程度のものであり、また同じ粉末内に Si や $MnSi$ 相が析出しており、熱電変換材料として使用するには難がある上、結晶成長温度が 1200 と高かった。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献 1】Semiconducting Properties of Mg_2Si Single Crystals Physical Review Vol.109, No.6 March 15, 1958, P.1909 ~ 1915

【非特許文献 2】Seebeck Effect In Mg_2Si Single Crystals J.Phys.Chem.Solids Pergamon Press 1962.Vol.23, pp.601-610

10

【非特許文献 3】Bulk crystal growth of Mg_2Si by the vertical Bridgman method Science Direct Thin Solid Films 461(2004)86-89

【非特許文献 4】J.Materials Sci.16(1981)355

【非特許文献 5】J.Crystal Growth 47(1979)589

【非特許文献 6】J.Crystal Growth 229(2001)532

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の第 1 の目的は、約 $300 \sim 600$ の中温で高い性能指数が期待できる熱電変換材料や光センサ、光学素子などとして有効利用できる安価な Ga あるいは Sn でドーピングされたバルク状マンガシリサイド単結晶あるいは多結晶を提供することである。

20

本発明の第 2 の目的は、そのような Ga あるいは Sn でドーピングされたバルク状マンガシリサイド単結晶あるいは多結晶を、高価な装置などを使用せず、短時間でしかも安全に容易に製造できる製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記課題を解消するため、鋭意研究した結果、 Mn 、 Si 混合物を原料とし、 Ga 融液あるいは Sn 融液を使って、後述する、下式 (1) あるいは下式 (2) で表される Ga あるいは Sn でドーピングされたバルク状マンガシリサイド単結晶あるいは多結晶 (以下、 $MnSi_{1.7}$ 結晶と称することがある) を成長させる溶液法において、原料部と結晶析出部との間の結晶成長部に適切な温度勾配 T を付けることで、 Ga 融液あるいは Sn 融液中での対流と拡散を促し、 $MnSi_{1.7}$ 結晶の合成速度を圧倒的に早くし、約 900 という比較的低温でも平均直径約 1 mm 以上、好ましくは約 1 cm 以上、さらに好ましくは約 $10 \sim 20\text{ cm}$ に達する大型の結晶を合成することができることを見出し、本発明を成すに至った。

30

【0013】

本発明の請求項 1 記載の発明は、下式 (1) あるいは下式 (2) で表されることを特徴とする Ga あるいは Sn でドーピングされたバルク状マンガシリサイド単結晶あるいは多結晶である。

40

【0014】

$Mn_{11}Si_{19-x}Ga_x$ 式 (1)

[式 (1) において、 x は 0 を超え 0.1 以下である。]

$Mn_4Si_{7-y}Sny$ 式 (2)

[式 (2) において、 y は 0 を超え 0.1 以下である。]

【0015】

本発明の請求項 2 記載の発明は、下記工程 (1) ~ (6) を含み、真空中で製造することを特徴とする請求項 1 記載の Ga あるいは Sn でドーピングされたバルク状マンガシリサイド単結晶あるいは多結晶の製造方法である。

【0016】

50

(1) Mn : Si の元素比が下式 (3) から計算される元素比の、Mn 粒子と Si 粒子の混合物を焼結法などによってペレット状にしたもの、あるいはこれらを融点以上に融解して合金化した $MnSi_{1.7}$ 合金からなる原料を準備する工程。

(2) 反応容器中の底部を結晶析出部とし、前記反応容器中に所定量の Ga 粒子あるいは Sn 粒子を充填した後、前記反応容器を Ga あるいは Sn の融点以上に加熱して、Ga 粒子あるいは Sn 粒子を融解して、Ga あるいは Sn 融液からなる結晶成長部を形成する工程。

(3) 工程 (1) で準備した原料を、工程 (2) で準備した前記反応容器中の Ga 融液あるいは Sn 融液の上面に接触させて充填して原料からなる原料部を形成する工程。

(4) 前記反応容器をさらに加熱して、前記原料部の温度を少なくとも前記結晶成長部の温度より高く、かつ高くても 1200 以下の温度とし、前記結晶成長部を 600 ~ 1150 とするとともに、前記原料部から前記結晶析出部に至る間における温度勾配が 5 ~ 100 / cm となるように設定する工程。

(5) 前記反応容器を工程 (4) で設定した状態に維持しつつ、前記結晶成長部で所定時間結晶を成長させて、前記結晶析出部に Ga あるいは Sn でドーピングされたバルク状マンガシリサイド単結晶あるいはバルク状マンガシリサイド多結晶を堆積する工程。

(6) 結晶成長が終了した後、常温まで冷却し、Ga あるいは Sn でドーピングされたバルク状マンガシリサイド単結晶あるいは多結晶を前記反応容器から取り出す。

【0017】

$MnSi_{1.75-x}$ 式 (3)

[式 (3) において、x は 0 以上 0.13 以下である。]

【発明の効果】

【0018】

本発明の請求項 1 記載の発明は、不活性ガス導入装置などを使用せずに製造できる、前式で表される Ga あるいは Sn でドーピングされた、例えば平均直径約 1 mm 以上、好ましくは約 1 cm 以上、さらに好ましくは約 10 ~ 20 cm に達するバルク状マンガシリサイド単結晶あるいは多結晶であって、安価であり、Ga あるいは Sn でドーピングされているので約 300 ~ 600 の中温で高い性能指数が期待できる熱電変換材料として有効利用できる外、光センサ、光学素子などとしても有効利用できるという顕著な効果を奏する。

【0019】

本発明の請求項 2 記載の発明は、前記工程 (1) ~ (6) を含み、真空中で製造することを特徴とする請求項 1 記載の Ga あるいは Sn でドーピングされたバルク状マンガシリサイド単結晶あるいは多結晶の製造方法であり、

高価な不活性ガス導入装置などを使用せず、短時間でしかも安全に容易に製造できるという顕著な効果を奏する。

【0020】

前記原料部の温度を少なくとも前記結晶成長部の温度より高く、かつ高くても 1200 以下の温度とし、前記結晶成長部を 600 ~ 1150 とするとともに、前記原料部から前記結晶析出部に至る間における温度勾配が 5 ~ 100 / cm となるように設定し、この状態に維持しつつ、前記結晶成長部で所定時間結晶を成長させて、前記結晶析出部に結晶を堆積させることにより、前記結晶成長部における対流と拡散を促進し、結晶の成長速度を著しく大きくすることができたので、平均直径約 10 ~ 20 cm に達する Ga あるいは Sn でドーピングされたバルク状マンガシリサイド単結晶あるいは多結晶を短時間で製造することができた。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図 1】本発明の Ga あるいは Sn でドーピングされたバルク状マンガシリサイド単結晶あるいは多結晶の製造方法を説明する説明図である。

10

20

30

40

50

【図2】実施例1の本発明のGaでドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶体のX線回折結果を示すグラフである。

【図3】実施例2の本発明のSnでドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶体のX線回折結果を示すグラフである。

【図4】実施例1の本発明のGaでドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶体および実施例2の本発明のSnでドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶体の温度に対する電気抵抗率測定結果を示すグラフである。

【図5】n型熱電変換部とp型熱電変換部を備えた熱電変換素子の構成例を説明する説明図である。

【図6】n型熱電変換部とp型熱電変換部を備えた他の熱電変換素子の構成例を説明する説明図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0022】

次に本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。

図1は、本発明のGaでドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶体を真空中で製造する方法を説明する説明図である。

【0023】

図1において、1は、本発明のGaでドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶体を真空中で製造するための装置、2は加熱炉、3は加熱炉2の外周に設けた加熱用ヒータ、4は反応容器、5は反応容器4中のGa融液からなる結晶成長部、6は結晶成長部5のGa融液の上面に接触させて配設して形成した原料のMnSi_{1.7}合金などからなる原料部、7は反応容器4の底部に種結晶部を配設せずに、反応容器4の底部を結晶析出部とし、この結晶析出部に堆積した成長中のマンガンシリサイド単結晶体、8は温度計、9は制御手段を示す。

20

【0024】

次に、工程毎に本発明の製造方法を工程ごとに説明する。

工程(1)で、まず、Mn:Siの元素比が前式(3)から計算される元素比の、Mn粒子とSi粒子を焼結したペレットあるいはMnSi_{1.7}合金からなる原料を準備する。

【0025】

工程(2)で、反応容器4の底部を結晶析出部とし、反応容器4中に所定量のGa粒子を充填した後、制御手段9からの信号により加熱用ヒータ3を駆動して反応容器4をGaの融点以上に加熱して、Ga粒を融解して、Ga融液からなる結晶成長部5を形成する。反応容器4の底部を結晶析出部としたが、底部に石英板などの種結晶を配設して結晶析出部とすることもできる。

30

【0026】

工程(3)で、前記工程(1)で準備した原料を、工程(2)で準備した反応容器4中のGa融液からなる結晶成長部5の上面に接触させて充填して原料からなる原料部6を形成する工程。

結晶成長部5の上面と原料部6の間にメッシュや多孔体などの適当なスペーサを設置してもよい。

40

【0027】

工程(4)で、制御手段9からの信号により各ゾーンの加熱用ヒータ3をそれぞれ適切に駆動して反応容器4をさらに加熱して、原料部6の温度を少なくとも結晶成長部5の温度より高く、かつ高くても1200以下の温度とし、好ましくは1100以下の温度とし、結晶成長部5を600~1150、好ましくは650~1100とするとともに、原料部6から反応容器4の底部の結晶析出部に至る間における温度勾配Tが5~100/cm、好ましくは10~90/cmとなるように設定する。

1200を超えると、原料の融点を超えるため原料全体が融液となってしまう結晶成長ができない恐れがある。結晶成長部5の温度が600未満では、原料が十分にGaや

50

S n 溶媒に溶けないため、結晶成長が著しく遅くなり、結晶が成長しない恐れがあり、1150 を超えると、原料の組成の不均一な部分が融解し結晶成長を阻害する恐れがある。

温度勾配 T が 5 / cm 未満では、溶液中に溶けた溶質が結晶成長部に十分に供給されないため、結晶成長が著しく阻害される恐れがあり、100 / cm を超えると、結晶品質が悪化する恐れがある。

【0028】

工程(5)で、反応容器4を工程(4)で設定した状態に維持しつつ、結晶成長部5で所定時間結晶を成長させて、前記結晶析出部にGaでドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶体7を堆積する。

10

【0029】

工程(6)で、結晶成長が終了した後、常温まで冷却し、Gaでドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶体7を反応容器4から取り出す。

【0030】

図1の左側に、縦軸が原料部6から反応容器4の底部の結晶析出部に至る間の距離(cm)(すなわち、XS~XG間の距離)と、横軸が原料部6から反応容器4の底部の結晶析出部に至る間の温度() (すなわち、TG~TS間の温度)との関係を示す。そして、原料部6から反応容器4の底部の結晶析出部に至る間における温度勾配 T が 5 ~ 100 / cm となるように設定する。

【0031】

20

本発明で使用する原料のSiは、半導体用高純度シリコン原料、LSI用高純度シリコン原料、太陽電池高純度シリコン原料、高純度金属シリコンなどを粉砕加工した平均粒径が約2~3mmのチャンク状の粒や平均粒径が約5~50 μ m程度の粉末を挙げることができる。

本発明で使用する原料のMnとしては、高純度に精製した純度99.9%以上の平均粒径が約2~3mmのチャンク状の粒や平均粒径が約5~50 μ m程度の粉末を好ましく使用できる。

本発明で使用する原料のMnSi_{1.7}合金とは、例えばチャンク状のSi粒子とチャンク状のMn粒子を融点以上で融解し、冷却して合金化したものを挙げることができる。さらに原料はSi粒子とMn粒子を均質に混合して焼結したバルク状の混合焼結ペレット等を挙げることができる。

30

【0032】

本発明においては、前式(3)から計算される元素比の、Mn粒子とSi粒子の混合焼結ペレットあるいはMnSi_{1.7}合金からなる原料を準備する。

前記式(3)において、 x は析出させる結晶組成にあわせて調整し、Mn₁₁Si₁₉相を成長する場合は好ましくは0.023であり、Mn₄Si₇相を成長する場合は好ましくは0である。

x が0.13を超えると、モノシリサイド相のMnSi相が析出する恐れがあり、好ましくない。

【0033】

40

本発明で使用する反応容器は、前記化学反応の反応条件に耐える耐熱性、機械特性を有する物であればよく、特に限定されないが、酸素不透過性を有し、大気中で本結晶成長温度に耐える耐熱性を有するとともに、溶媒のGaやSnと反応せず、製品であるMnSi_{1.7}結晶に不純物を供給しない特性を有する例えば、高純度石英、BN、緻密処理したグラファイト、アルミナなどの材料で作成された内面を有する反応容器が好ましく使用できる。

【0034】

前述のように、工程(4)で、原料部6の温度を少なくとも結晶成長部5の温度より高く、かつ高くても1200 以下の温度とし、結晶成長部5を600~1150 とし、原料部6から反応容器4の底部の結晶析出部に至る間における温度勾配 T が 5 ~ 100

50

/ cmとなるように設定し、設定した状態に維持しつつ、結晶成長部 5 で所定時間結晶を成長させて、前記結晶析出部に Mn Si 1.7 結晶 7 を堆積する。

本発明で使用する反応容器の加熱は、特に限定されるものではなく、公知の電気炉やガス燃焼炉などの加熱装置を使用し、公知の加熱方法を用いることができる。

【0035】

反応容器中は、真空にする。容器内の真空度は 0.06 Pa 以下、好ましくは 1×10^{-3} 以下とする。

【0036】

冷却は、自然冷却でも強制冷却でもこれらの組み合わせでもよく、特に限定されるものではなく、公知の冷却装置を使用し、公知の冷却方法を用いることができる。

10

あまり急激な冷却を行うと、反応容器が割れることがあるので注意を要する。

【0037】

Mn Si 1.7 結晶を熱電変換材料として利用する場合は、合成工程で得られた Ga あるいは Sn でドーピングされた Mn Si 1.7 結晶を粉砕し、ドーピングが不足であれば得られた粉末に、適宜のドーパントを所定量添加した後、加圧圧縮焼結法により減圧雰囲気焼結圧力 5 ~ 60 MPa、焼結温度 600 ~ 1000 で焼結することにより高い物理的強度を有し、かつ安定して高い熱電変換性能を発揮でき、風化せず耐久性に優れ安定性および信頼性が高い P 型熱電変換材料を得ることができる。

粉砕は、細かくて、よく揃った粒度を有し、狭い粒度分布を有する粒子とすることが好ましい。細かくて、よく揃った粒度を有し、狭い粒度分布を有する粒子を次の加圧圧縮焼結法により焼結すると、粒子同士がその表面の少なくとも 1 部が融着してよく焼結できるので、良好に焼結でき、理論密度の約 70% からほぼ理論密度の焼結体を得ることができる。

20

【0038】

粉砕した Mn Si 1.7 結晶の粒度は、具体的には、例えば、篩 75 μm パスで 65 μm オンとか、篩 30 μm パスで 20 μm オンとか、あるいは平均粒径 0.1 ~ 0.2 μm などの例を挙げることができ、使用目的などに合わせて適宜選定することが好ましい。

70% からほぼ理論密度の焼結体を得ることができ、P 型熱電変換材料を製造できるので好ましい。

【0039】

30

ドーパントの具体例としては、B、Al、Ga、In などの 3 価のドーパントを挙げることができる。

他の具体例としては、例えば、P、Bi などの 5 価のドーパントを挙げることができる。

他の具体例としては、例えば、Cr、Mo、W などの 6 価のドーパントを挙げることができる。

【0040】

なお、上記実施形態の説明は、本発明を説明するためのものであって、特許請求の範囲に記載の発明を限定し、或は範囲を減縮するものではない。又、本発明の各部構成は上記実施形態に限らず、特許請求の範囲に記載の技術的範囲内で種々の変形が可能である。

40

【実施例】

【0041】

次に実施例および比較例により本発明を詳しく説明するが、本発明の主旨を逸脱しない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

【0042】

(実施例 1)

図 1 に示した装置 1 を使用し、原料部 6 の温度を 880 ~ 930、Ga 融液からなる結晶成長部 5 の温度を 850 ~ 900 とするとともに、原料部 6 から反応容器 4 の底部の結晶析出部に至る間における温度勾配 T が 30 ~ 60 / cm となるように設定し、この状態に維持しつつ、結晶成長部 5 で所定時間 (約 1 週間) 結晶を成長させて、前記結

50

晶析出部に Ga でドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶体 7 を堆積させた。結晶成長が終了した後、常温まで冷却し、Ga でドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶体 7 を反応容器 4 から取り出した。

【0043】

Ga でドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶体 7 の走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) を用いて下記の分析条件で 3 箇所測定し、その平均値を、表 1 に示す。

(分析条件)

装置：日本電子製 JSM-5600LV

電子線加速電圧：15KV

ビームサイズ：44

試料距離：15mm

10

【0044】

Ga でドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶体 7 を下記の分析条件で X 線回折測定した結果を、図 2 および表 2 に示す。

(分析条件)

装置：リガク RINT2000

X 線：CuK₁ 40KV / 30mA

発散スリット：1deg.

散乱スリット：1deg.

受光スリット：0.3mm

走査モード：連続

試料回転速度：60rpm

スキャンスピード：2°/min

スキャンステップ：0.02°

走査軸：・2

20

【0045】

Ga でドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶体 7 の電気抵抗率 (cm) を温度 (K) に対して測定した結果を図 4 に示す。

(測定条件)

測定方法：四端子法

電極：銀ペースト

装置：ケースレー製 2400 ソースメータ、2182 ナノボルトメータ

30

【0046】

Ga でドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶体 7 の熱電特性を測定した結果を、非特許文献 4 [J. Materials Sci.16(1981)355-366] の Table II に記載の報告例とともに表 3 に示す。

ただし、表 3 中の、熱電出力因子 $P = \frac{S^2}{R}$ を表す。

：ゼーベック係数、 R は電気抵抗を示す。

【0047】

(実施例 2)

図 1 に示した装置 1 を使用し、原料部 6 の温度を 880 ~ 930 °C、Sn 融液からなる結晶成長部 5 の温度を 850 ~ 900 °C とするとともに、原料部 6 から反応容器 4 の底部の結晶析出部に至る間における温度勾配 T が 30 ~ 60 °C/cm となるように設定し、この状態に維持しつつ、結晶成長部 5 で所定時間 (約 2 週間) 結晶を成長させて、前記結晶析出部に Sn でドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶体 7 を堆積させた。結晶成長が終了した後、常温まで冷却し、Sn でドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶体 7 を反応容器 4 から取り出した。

40

【0048】

実施例 1 と同様にして、Sn でドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶体 7 の走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) を用いて 3 箇所測定し、その平均値を、表 1 に

50

示す。

【0049】

実施例1と同様にして、Snでドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶体7のX線回折測定した結果を、図3および表2に示す。

【0050】

実施例1と同様にして、Snでドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶体7の電気抵抗率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）を温度（K）に対して測定した結果を図4に示す。

【0051】

実施例1と同様にして、Snでドーピングされたバルク状マンガンシリサイド単結晶体7の熱電特性を測定した結果を、非特許文献4 [J. Materials Sci. 16(1981)355-366] のTable IIに記載の報告例とともに表3に示す。

10

【0052】

【表1】

走査型電子顕微鏡(SEM-EDX)分析結果

試料	Si組成 (at%)	Mn組成 (at%)	Sn組成 (at%)	Ga組成 (at%)
実施例1 Ga溶媒	63.1	36.6	—	0.3
実施例2 Sn溶媒	63.4	36.4	0.2	—

20

【0053】

【表2】

X線回折測定結果

試料	Si h^0 - k 強度 ($2\theta=28.4$)	Mn h^0 - k 強度 ($2\theta=78.8$)	Sn h^0 - k 強度 ($2\theta=32.0$)	Ga h^0 - k 強度 ($2\theta=30.3$)	Mn ₄ Si ₇ h^0 - k 強度 ($2\theta=43.0$)	Mn ₁₁ Si ₁₉ h^0 - k 強度 ($2\theta=42.5$)	MnSi h^0 - k 強度 ($2\theta=44.4$)
実施例1 Ga溶媒	0	0	0	0	0	356	0
実施例2 Sn溶媒	0	0	0	0	480	0	0

30

注) 強度は全てバックグラウンド除去後

【0054】

【表 3】

熱電特性測定結果（室温 22℃）

試料	電気抵抗率 ρ (m Ω cm)	ゼーベック係数 α (V/K)	熱電出力因子 P (μ W/Kcm)
実施例 1 Ga 溶媒	1.04	96.5	9.0
実施例 2 Sn 溶媒	3.20	148.0	6.8
報告例*	a 軸 1.08 c 軸 5.48 平均 3.28	a 軸 94.2 c 軸 125.0 平均 109.6	a 軸 8.2 c 軸 2.9 平均 5.5

* Journal of Materials Science 16(1981)355-366, Table II より

10

$$\text{熱電出力因子 } P = \frac{\alpha^2}{\rho}$$

【 0 0 5 5 】

実施例 1 の Ga でドーピングされたバルク状マンガシリサイド単結晶体 7 は平均直径約 5 cm であり、表 1 から、Si 63.1 atom%、Mn 36.6 atom%、Ga 0.3 atom% の組成を有し、そして図 2 および表 2 から、未反応の Si、Mn、Ga や、Mn₄Si₇、MnSi などが含まれていないことが判る。

20

表 3 から、実施例 1 の Ga でドーピングされたバルク状マンガシリサイド単結晶体 7 は熱電特性に優れていることが判る。

【 0 0 5 6 】

実施例 2 の Sn でドーピングされたバルク状マンガシリサイド単結晶体 7 は平均直径約 4.5 cm であり、表 1 から、Si 63.4 atom%、Mn 36.4 atom%、Sn 0.2 atom% の組成を有し、そして図 3 および、表 2 から未反応の Si、Mn、Ga や、Mn₄Si₇、MnSi などが含まれていないことが判る。

30

表 3 から、実施例 2 の Sn でドーピングされたバルク状マンガシリサイド単結晶体 7 は熱電特性に優れていることが判る。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 7 】

本発明は、不活性ガス導入装置などを使用せずに製造できる、前式 (1) あるいは前式 (2) で表される Ga あるいは Sn でドーピングされた、例えば平均直径約 1 mm 以上、好ましくは約 1 cm 以上、さらに好ましくは約 10 ~ 20 cm に達するバルク状マンガシリサイド単結晶体あるいは多結晶体であって、安価であり、Ga あるいは Sn でドーピングされているので約 300 ~ 600 の中温で高い性能指数が期待できる熱電変換材料として有効利用できる外、光センサ、光学素子などとしても有効利用できるという顕著な効果を奏し、本発明の製造方法により短時間でしかも安全に容易に製造できるという顕著な効果を奏するので、産業上の利用価値が高い。

40

【符号の説明】

【 0 0 5 8 】

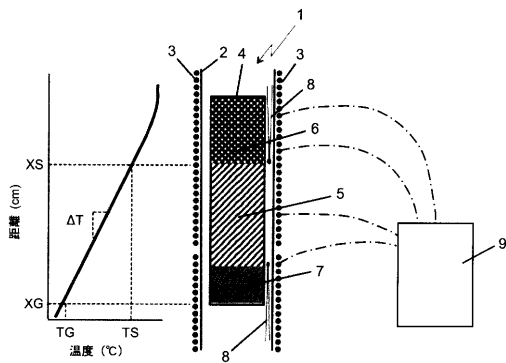
1 本発明の Ga でドーピングされたバルク状マンガシリサイド単結晶体を真空中で製造するための装置

- 2 加熱炉
- 3 加熱用ヒータ
- 4 反応容器
- 5 結晶成長部

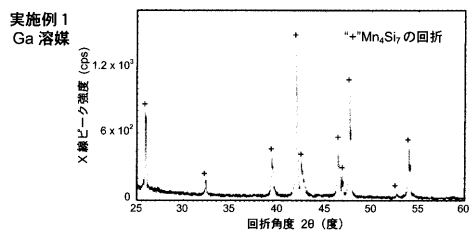
50

- 6 原料部
- 7 結晶析出部
- 8 温度計
- 9 制御手段

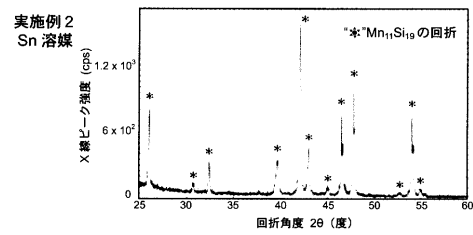
【 図 1 】



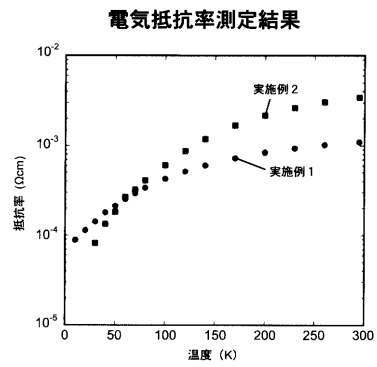
【 図 2 】



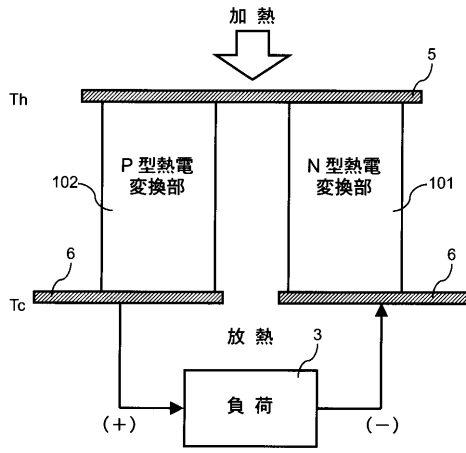
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】

