Si 基材料の熱電特性

貞 富 信 裕 山 下 治

住友特殊金属株式会社研究開発部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 11 (1999), pp. 1377-1385
Special Issue on Thermoelectric Energy Conversion Materials

Thermoelectric Properties of Si-based Materials

Nobuhiro Sadatomi and Osamu Yamashita

Research and Development Department, Sumitomo Special Metals Co. Ltd., Shimamoto-cho, Osaka 618-0013

We studied whether or not Si-based materials, which were prepared by arc melting Si with Ge and a small amount of Group 3B or 5B elements, could be produced with high performance thermoelectric properties. The present materials have not only strong alloy segregation but also strong dopant segregation along the grain boundaries at high carrier concentration n of above 10^{19} cm^{-3} . The combination of alloying with 5 at%Ge and doping with 0.3 at%B or 0.4 at%P decreased the thermal conductivity κ to 5.7% or 6.7% of pure Si at 298 K, respectively, in spite of strong segregation. The electrical resistivities ρ of doped Si and $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ decrease linearly with increasing n . However the Seebeck coefficient S of doped Si have a local maximum at $(3\sim 4) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, while no S maximum was observed in doped $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$. At $n \approx 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ the S values of $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ and $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ with strong segregation are about 50% higher than those measured previously on $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ and $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ with little segregation. Such interesting phenomena of S may probably result from the grain boundary segregation of dopants and/or Ge. The thermoelectric figures of merit ($ZT = S^2 T / \kappa \rho$) of n - and p -type $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ increase linearly with temperature T , and were 0.90 and 0.57 at 1073 K, respectively. These values correspond to 92% and 81% of those obtained by Dismukes *et al.* for $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ alloys with little segregation.

(Received June 25, 1999; In Final Form August 30, 1999)

Keywords: thermoelectrics, Seebeck coefficient, thermal conductivity, figure of merit, silicon-germanium alloy, dopant segregation

I. は じ め に

近年、地球温暖化をはじめとするエネルギー・環境問題が重要な課題となってきた。特に廃熱の有効利用の観点から熱電変換素子が注目されており、世界的にも研究開発が進められ、その実用化が期待されている。IrSb₃⁽¹⁾、Bi₂Te₃⁽²⁾、PbTe等は高性能を有するが、使用元素による環境汚染の観点から、今後これらの重元素を使った材料の使用は規制されていくものと思われる。また $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ ⁽³⁾⁻⁽⁷⁾、FeSi₂⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾は環境面では問題ないが、前者はGeのコストが非常に高いこと、また後者は熱電特性が低いことにより、汎用に適した最適な熱電変換材料は現在でもまだ模索段階である。

一方、Siは資源が豊富にあり、環境負荷も少なく、コストも比較的安いために、半導体材料としてデバイス用、太陽電池用等多岐に渡って使用されている。Siはバンドギャップが1.12 eV(at 300 K)であり、温度差を与えたときに発生する1 K当たりの熱起電力、すなわちゼーベック係数は1.0 mV/K(at 10^{14} cm^{-3})と大きい、熱伝導率が150 W/m·K(at 300 K)と大きいために、熱電変換材料としてはあまり期

待されていなかった。Dismukesら⁽³⁾によってSi-Ge合金(Ge量15~35 at%)が高温で優れた熱電特性を示すことが発見されて以来、Si基材料に関する研究はあまり行われていなかった。しかし、 $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ 合金は高価なGeを多く含有するという問題と、Si-Ge合金は平衡状態図(Fig. 1)に示すように液相線と固相線の広い全律固溶であり、通常の溶解法では成分偏析を起こしやすく、均質に作製することが難しいという2つの問題があった。成分偏析を抑制し均質な固溶体を作製するために、この合金系はzone-leveling(ZL)法⁽³⁾⁽⁴⁾やCzochralski(CZ)法⁽³⁾等による熔融法か、ホットプレスによる粉末冶金法⁽⁵⁾⁽⁶⁾のいずれかの方法によって作製されていたが、これらの方法は量産性に乏しく、汎用にはほど遠い状態であった。

我々は、高いゼーベック係数を有するSiに各種元素を少量添加することにより、Si基材料が熱電変換材料として使用できるか否かの検討を行った。その結果、アーク溶解法で作製した成分偏析のあるSi基材料は、Geを少量含有するだけで高いゼーベック係数を有しながらきわめて低い熱伝導率を有し、熱電変換材料として十分使用できる可能性が見い出されたので、その内容について報告する。

Fig. 1 Phase diagram of Si-Ge system.

II. 実験方法

Si(純度 10 N)と各種元素(Ⅲ族元素(B, Al, Ga), Ⅴ族元素(P, Sb, Bi)およびⅣ族元素(Ge))の原料を配合し, アーク溶解でボタン状の試料を作製した. その試料を切断加工し, 結晶組織の調査と熱伝導率(κ), ゼーベック係数(S), 電気抵抗率(ρ), 移動度(μ)およびキャリア濃度(n)の測定を行った.

結晶組織の調査は溶解片を樹脂に埋め込んで鏡面研磨し, EPMA(JOEL 製 JXA-8600MX)によって特に粒界近傍を中心に行った. 熱伝導率は試料を $t2 \times \phi 10$ mm の円盤状に加工し, レーザーフラッシュ法(真空理工社製 TC-3000)で測定を行った. ゼーベック係数は $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ の試料を用い, 真空理工社製の ZEM-1 型で高温部と低温部の温度差を約 5 K に保ち, 室温から 1073 K まで昇温しながら測定した. 電気抵抗率は, $2 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の試料を用いて 4 端子法(東陽テクニカ製の RESITEST 8300)で測定した. また同測定機で 0.4 T の交流磁場をかけてホール係数を測定し, キャリア濃度および移動度を算出した. これらの測定値より性能指数($ZT = S^2 T / \rho \kappa$)を求めた.

III. 実験結果

1. Si 基材料の組織

Fig. 2 にアーク溶解で作製した Si, $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ の EPMA 分析写真を示す. これらの Si 基材料の結晶粒径は 200~500 μm であった. Fig. 2(a)に示すように P のみを添加した Si 系では $n \geq 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ で, また B のみを添加した Si 系では $n = 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ でドーパントが粒界部分に偏析していることがはっきりとわかる. さらに Si(B)系では化学エッチングにより $n = 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ でも B が粒界偏析しているこ

とを確認した⁽¹¹⁾. また $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ 系では, Fig. 2(b), (c)に示すように Ge はキャリア濃度と関係なく粒界に析出しているが, ドーパントの偏析状態は Si 系と同様であった. 高いキャリア濃度ではドーパントが粒界偏析した組織を有することがアーク溶解法で作製した Si 基材料の特徴である.

Si と $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ のドーパント含有量から得られたキャリア濃度(N)と実測値(n)の関係を Fig. 3 に示す. 横軸の N は ICP(Shimadzu, ICPS-8000)による化学分析値からドーパントが 1 価のイオンになっていると仮定して得られたキャリア濃度である. 同図よりドーパント含有量から得られたキャリア濃度(N)が実測値(n)とよく一致することがわかる. 本 Si 基材料は平均結晶粒径が大きいために, 多結晶中に占める粒界部の体積が相対的に小さい. したがってキャリア濃度のこの一致は結晶粒内でイオン化しているドーパント数が粒界に偏析しているドーパント数に比べてかなり多いことによる. しかしながら, 粒界偏析しているドーパントがイオン化しているかどうかは今の実験ではわからない.

2. 熱伝導率

Fig. 4 に Si に添加した各種元素の含有量と熱伝導率(κ)の関係を示す. κ はⅢ族およびⅤ族元素を少量添加するだけで減少し, 特に B と P では著しく減少することがわかった. また Si と同じⅣ族元素である Ge も B, P と同様に少量の添加でも κ を大幅に下げることがわかった(Ge 3 at% で純 Si の 12%). さらに Ge と B または P を複合添加することにより, 偏析のある $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ 系では 8.5 W/m·K(B 添加), 10.1 W/m·K(P 添加)とそれぞれ純 Si の 5.7%, 6.7% までに低下させることができた⁽¹²⁾⁽¹³⁾. 偏析のある本 Si 基材料の熱伝導率は Fig. 5 に示すように偏析のない Si-Ge 合金のそれらとほぼ一致し, $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ (B)では Abrikosov ら⁽¹⁴⁾による偏析のないものに比べてむしろわずかに低くなった. したがって Ge やドーパントの偏析は熱伝導率の低下に悪影響を与えないことがわかった. その理由として, 前述したように結晶粒径が大きいために, 粒界に偏析しているドーパントと Ge の原子数が結晶粒内のそれと比べて少なく, 大部分は結晶粒内に存在しているためであると考えられる.

熱伝導率 κ の温度変化を Fig. 6 に示すように, κ は温度上昇とともに単調に減少する傾向を示した. 特に室温で κ の大きいものほどその変化率は大きく, 室温で κ の小さい試料の温度変化はわずかであった. Fig. 7 に本 Si 基材料と $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ ⁽¹⁴⁾, $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ ⁽³⁾ の熱伝導率の比較を示す. Ge 含有量 5 at% 以下では κ は温度とともに約 1200 K まで緩やかに減少するが, $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ では 1000 K を境に増加に転じていることがわかる. $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ の κ が 1000 K で増加に転ずる原因は, 熱励起によりバンドギャップを超えた電子または正孔が, 熱伝導に寄与する両極性熱伝導による影響であると Gaur ら⁽¹⁵⁾は分析した. これに対して, 本 Si 基材料の κ が単調に減少した理由として, バンドギャップが大きいためにこの両極性熱伝導の寄与がほとんどなかったことによると考

Fig. 2 EPMA microphotographs of polished surface of B- and P-doped Si and $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ samples with different carrier concentration n ; (a) B- and P-doped Si, (b) B-doped $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$, (c) P-doped $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$.

Fig. 3 The observed carrier concentration n versus the calculated carrier concentration N from chemical analysis by ICP. The straight line represents a carrier concentration expected from a dopant content as a monovalent dopant.

Fig. 4 Thermal conductivity κ versus concentration of Ge and group 3B and 5B elements in Si.

えられる。

3. 移動度

Fig. 8に移動度(μ)とキャリアー濃度(n)の関係を示す。Ge無添加のSi系の μ は、キャリアーの低濃度側と高濃度側ではZL法⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾やCZ法⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾で作製したSiに比較的近い値を示すが、中間領域の $n \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のオーダーのキャリアー濃度ではそれらよりかなり低く、極小値を示した⁽¹¹⁾。ZL法やCZ法で作製した試料は偏析がなく単結晶に近い多結晶であるのに対して、本Si系材料は偏析を有する多結

Fig. 5 Thermal conductivity versus Ge concentration for Si-based samples with strong segregation and Si-Ge alloys with little segregation.

Fig. 6 Temperature dependence of thermal conductivity κ for pure Si and P- and B-doped Si and $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ samples.

晶体であることが中間領域で μ が小さくなった原因である。Seto⁽²⁰⁾はBをインプラントした薄膜多結晶Siの移動度について研究し、薄膜多結晶Siの μ は単結晶Siに比べて小さく、 $n \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で極小値を持つことを報告している。彼は粒界偏析モデルではなく、粒界にキャリアーがトラップされるトラッピングモデル⁽²¹⁾によってその極小値発生のメカニズムを説明した。本Si系材料の μ の極小値発生のメカニズムは有効質量の変化によるのか、散乱緩和時間の変化によるのかは今のデータだけではわからないが、後述するようにゼーベック係数のキャリアー濃度依存性の結果を考慮すると、有効質量の変化によると考えた方がつつまが合う。粒

界偏析を起こしはじめるキャリアー濃度 ($n \approx (3 \sim 4) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) でこの極小値が現れたことから、この現象は粒界偏析と密接に関係していると考えられる。

$\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ 系の μ は n の増加とともに単調に減少する傾向にあり、Si 系のような μ の極小値は見られなかった。この μ も偏析のない $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$, $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ ⁽³⁾ に比べて低く、これも Si 系と同様に偏析による影響であることは間違いない。しかし極小値が現れないメカニズムは明らかではないが、粒界にドーパントと共に Ge が同時に析出したことが Si 系との唯一の違いであり、Ge の同時偏析が深く関与しているも

のと考えられる。

4. 電気抵抗率

Si および $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ の電気抵抗率 (ρ) の温度変化は、Fig. 9 に示すように、 $n = 1.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の試料を除いて温度とともに緩やかに上昇する傾向を示し、 $n > 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のキャリアー濃度では金属的な性質を示した。電気抵抗率 ρ のキャリアー濃度依存性を Fig. 10 に示すように、 ρ は n の増加とともに単調に減少する傾向を示した。B を添加した Si, $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$, $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ 系の電気抵抗率 ρ は P 添加系のそれよりも大きい。また、 $n > 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ではそれが逆転している。 ρ のこの逆転はまさに μ のキャリアー濃度依存性 (Fig. 8) を反映している。

偏析のある本 Si 基材料の ρ は Ge の有無に関係なく、ZL 法⁽³⁾⁽¹⁷⁾ や CZ 法⁽¹⁴⁾⁽²²⁾ で作製した偏析のない試料に比べて高い値を示した。ここで注目すべきことは Si 系材料は $n \approx 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 付近で μ が極小値をもつにもかかわらず、 ρ は n に対して単調に減少する傾向を示すことである。これは B をインプラントした薄膜多結晶 Si の実験結果⁽²⁰⁾ と同じ現象である。

5. ゼーベック係数

Si および $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ のゼーベック係数 (S) の温度依存性を Fig. 11 に示す。 S は $n < 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ では約 600 K で極大値をとるが、 $n > 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ では温度とともに緩やかに増加する傾向を示した。この 600 K での極大値は、キャリアーの有効質量の温度変化か、もしくは散乱緩和時間の温度変化によると思われる。なぜならばフォノン-ドラッグ効果⁽²³⁾ によるゼーベック係数の極大値はドーパントを添加し

Fig. 7 Temperature dependence of thermal conductivity κ for B- and P-doped Si-based samples.

Fig. 8 Hall mobility μ versus carrier concentration n for B- and P-doped Si-based samples; (a) Si, (b) $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ and $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$.

Fig. 9 Temperature dependence of electrical resistivity ρ for B- and P-doped Si and $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$; (a) Si, (b) $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$.

Fig. 10 Electrical resistivity ρ versus carrier concentration n for B- and P-doped Si-based samples; (a) Si, (b) $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ and $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$.

た Si 系⁽²⁴⁾では $n < 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度で、しかもいずれも 200 K 以下の低温でのみ現れているからである⁽²⁴⁾。したがって、 $n > 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度を有する本 Si 基材料では、フォノン・ドラッグ効果は現れていないと考えられる。

Fig. 12 に S のキャリア濃度依存性を示す。偏析のある $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ の S は n の増加とともに単調に減少するが、偏析のない $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ ⁽²⁵⁾、 $\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$ ⁽²⁵⁾、 $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ ⁽³⁾ に比べて n の全範囲で大きな値を示した。しかし Ge 無添加の Si

系においては、 S は n の増加とともに単調に減少せず、 $n \approx (3 \sim 4) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度付近で極大値をとり、そのキャリア濃度は移動度に極小値が現れるキャリア濃度とほぼ一致した⁽¹¹⁾。

ゼーベック係数のキャリア濃度依存性は一般に Fermi-Dirac 積分 $F_r(\eta^*)$ を使って式 (1) ~ (3) で表される⁽²⁶⁾。

$$S = \pm \frac{k_B}{e} \left(\frac{(2+r)F_{1+r}(\eta^*)}{(1+r)F_r(\eta^*)} - \eta^* \right), \quad (1)$$

$$n = 4\pi(2m^*k_B T/h^2)^{2/3} F_{1/2}(\eta^*), \quad (2)$$

Fig. 11 Temperature dependence of Seebeck coefficient S for B- and P-doped Si-based samples; (a) Si, (b) $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$.

Fig. 12 Seebeck coefficient S versus carrier concentration n for B- and P-doped Si-based samples; (a) Si, (b) $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ and $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$. The theoretical curves are calculated from eqs. (1) and (2) as $m^*=m_0$ at 323 K.

$$F_r(\eta^*) = \int_0^\infty \frac{\varepsilon_r}{1 + \exp(\varepsilon - \eta^*)} d\varepsilon, \quad (3)$$

ここで η^* はフェルミレベル ($=E_F/k_B T$), e は素電荷, m^* はキャリアの有効質量, k_B はボルツマン定数, h はプランク定数である。また式(1)の+符号は価電子帯, -は伝導帯を表す。 r はキャリアの平均自由行程に基づく散乱因子であり, $r=0$ はフォノンの音響的散乱, $r=1$ はフォノンの光学的散乱, $r=2$ はイオン化した不純物散乱を表す⁽⁷⁾。半

整数, 整数の r に対するフェルミ積分は, Rhodes⁽²⁷⁾, McDougall と Stoner⁽²⁸⁾ によってそれぞれ表示されている。 $m^*=m_0$ と仮定した時の計算値⁽⁷⁾ と実測値の比較を Fig. 12 に示すように, 偏析のない Si と $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ は $r=0\sim 1$ に相当し, 同様に偏析のない $\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$ は $r=1\sim 2$ に相当するが, 偏析のある Si 系は $r=1\sim 2$ に相当し, また偏析のある $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ および $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ は $r=2$ に相当することがわかる。つまり, 偏析のある Si 基材料中のドーパントは第1節

Fig. 13 Thermoelectric figures of merit (ZT) at 323 K versus carrier concentration n for n - and p -type $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ samples.

で述べたように、イオン化した状態に近いことを示している。これが高いゼーベック係数を示した主な要因であると考えられる。さらに本 Si 系の S の極大値は P 型、N 型ともに $r=2$ の理論値を超えている。もし m^* がキャリア濃度 n に関係なく一定ならば、式(1)の S は n の増加とともに単調に減少するはずである。したがって S に極大値が現れるキャリア濃度で m^* が増大したと考えると、前述の移動度 μ の極小値の説明も可能である。式(1)を用いて各極大値の m^* を見積ると、 $r=2$ に対して $m^*=1.3m_0$ (N 型)、 $1.4m_0$ (P 型) となり、 m^* が増大したとすれば確かに極大値の説明は可能である⁽¹¹⁾。しかしながらこの m^* の増大が粒界でのキャリアトラッピング機構⁽²¹⁾によるものか、ドーパントの粒界偏析機構⁽²⁹⁾によるものかは現時点では明白ではない。 $\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ 系で S の極大値と μ の極小値が現れなかったのは、キャリア濃度を変えても m^* が変化しなかったことによると考えられる。 m^* がキャリア濃度によって変わらないメカニズムも明らかでないが、粒界にドーパントと共に Ge が同時に析出したことと密接に関係があると思われる。

6. 性能指数

$\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ の各キャリア濃度における性能指数 ($ZT = S^2/\kappa\rho$) を Fig. 13 に示す。P 型、N 型共に ZT 値は $n=2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ で最大となった。このキャリア濃度を一定にしながら、Ge 含有量を変えた時の ZT 値を Fig. 14 に示す。偏析のある Si 基材料の ZT は P 型、N 型共に Ge 含有量 5 at% で最大値を示すので、この試料の温度変化を測定した。Fig. 15 に示すように、 ZT 値は P 型と N 型共に温度とともに単調に上昇し、1073 K で 0.90 (N 型) と 0.57 (P 型) の値を

Fig. 14 Thermoelectric figures of merit (ZT) versus Ge concentration for n - and p -type $\text{Si}_{100-x}\text{Ge}_x$ samples with a concentration of $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

示し、Dismukes らの偏析のない $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ ⁽³⁾合金のそれぞれ 92% と 81% に達した⁽³⁰⁾。 $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ の ZT 値が 1100 K を境に減少に転化しているのは、 κ が 1000 K 付近で増加に転ずるためである。ところが Si 基材料 ($\text{Si}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}$ および $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$) は約 1200 K まで κ が単調に低下しており、さらに高温でも ZT 値は上昇する可能性がある。

N. ま と め

アーク溶解で作製した Si 基材料の熱電特性について調査した結果以下のことがわかった。本 Si 基材料の結晶粒径は 200~500 μm であり、 $n > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ では粒界に B, P および Ge が偏析した組織を有する特徴をもつ。熱伝導率は B, P および Ge (3~5 at%) を複合添加することにより大幅に低下し、粒界偏析は熱伝導率の低下にほとんど影響しないことがわかった。移動度は ZL 法や CZ 法による Si および $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ に比べて低く、特に Ge 無添加の Si 系では偏析のはじめるキャリア濃度 $n \approx 3 \sim 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ で移動度に極小値が現れ、そのキャリア濃度はゼーベック係数に極大値が現れるキャリア濃度とほぼ一致した。この現象は有効質量の増大によって説明可能であることがわかった。偏析のある本 Si 基材料のゼーベック係数は $n \approx 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ で偏析のない Si-Ge 合金より約 50% 程度高くなることがわかった。性能指数 (ZT) は温度とともに単調に増大し、1073 K で 0.90 (N 型)、0.57 (P 型) と Dismukes らの $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ 合金のそれぞれ 92% と 81% に達した。

以上の結果、Si 中でドーパントと Ge の粒界偏析を起こすことにより本来の Si-Ge 合金の性能指数をあまり落とさず

Fig. 15 Temperature dependence of thermoelectric figure of merit (ZT) for n - and p -type $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ and $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ samples; (a) n -type, (b) p -type.

に、Ge 含有量を大幅に低減できるために低コストで高性能な熱電変換材料となり得ることがわかった。Si 基材料は資源量が豊富にあり、環境負荷も少なく、しかも比重が小さいために、高性能熱電変換材料として十分に期待できる材料になるものと思われる。

本研究を進めるにあたって、試料の作製および測定でお世話になった西郷恒和氏、能見正夫氏をはじめ、アーク溶解法による試料作製で御指導して頂いた大阪技術工業研究所エネルギー環境材料部の上原 斎室長、ホール係数の測定でお世話になった大阪市立工業研究所の木戸博康主任研究員、谷淳一研究員に感謝申し上げます。

文 献

- (1) T. Caillat, A. Borshchovsky and J.-P. Fleurial: Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics, Yokohama, ZT Service Inc., (1993), 132-136.
- (2) D. M. Rowe: *Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press Inc., (1995), pp. 221-256.
- (3) J. P. Dismukes, L. Ekstrom, E. F. Steigmeier, I. Kudman and D. S. Beers: J. Appl. Phys., **35**(1964), 2899-2907.
- (4) B. Abeles, D. S. Beers, G. D. Cody and J. P. Dismukes: Phys. Rev., **125**(1962), 44-46.
- (5) C. B. Vining, W. Laskow, J. O. Hanson, R. R. Van der Beck and P. D. Gorsuch: J. Appl. Phys., **69**(1991), 4333-4340.
- (6) D. M. Rowe, G. Min and Y. A. Chen: Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics, Yokohama, ZT Service Inc., (1993), 69-73.
- (7) G. A. Slack and M. A. Hussain: J. Appl. Phys., **70**(1991), 2694-2718.
- (8) 貞富信裕, 植田雅巳, 梅田正和, 山下 治: 粉体および粉末冶金, **45**(1998), 866-871.
- (9) 永井 宏: まてりあ, **35**(1996), 952-955.
- (10) 西田勲夫: 鉄と鋼, **81**(1995), 454-460.
- (11) O. Yamashita and N. Sadatomi: to be published in Jpn. J. Appl. Phys.
- (12) 山下 治, 貞富信裕: 金属, **68**(1998), 1093-1100.
- (13) 貞富信裕, 山下 治: 熱電変換シンポジウム (TEC '98), 熱電変換研究会, (1998), 52-53.
- (14) N. Kh. Abrikosov, V. S. Zemskov, E. K. Iordanishvili, A. V. Petrov and V. V. Rozhdestvenskaya: Sov. Phys. -Semicon., **2**(1969), 1468-1479.
- (15) N. K. S. Gaur, C. M. Bhandari and G. S. Verma: Phys. Rev., **144**(1966), 628-641.
- (16) W. R. Thurber, R. L. Mattis, Y. M. Liu and J. J. Filliben: J. Electrochem Soc., **127**(1980), 1807-1812.
- (17) F. H. Horn: Phys. Rev., **97**(1955), 1521-1525.
- (18) F. Mousty, P. Ostojia and L. Passari: J. Appl. Phys., **45**(1974), 4576-4580.
- (19) L. Esaki and Y. Miyahara: Solid State Electronics, **1**(1960), 13-17.
- (20) J. Y. W. Seto: J. Appl. Phys., **46**(1975), 5247-5254.
- (21) T. I. Kamins: J. Appl. Phys., **42**(1971), 4357-4365.
- (22) P. W. Chapman, O. N. Tufte, J. D. Zook and D. Long: J. Appl. Phys., **34**(1963), 3291-3295.
- (23) C. Herring: Phys. Rev., **96**(1954), 1163-1187.
- (24) T. H. Geball and G. W. Hull: Phys. Rev., **98**(1955), 940-947.
- (25) O. A. Golikova, E. K. Iordanishvili and A. V. Petrov: Sov. Phys.-Solid State, **8**(1966), 397-401.
- (26) A. F. Ioffe: *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric cooling*, Infosearch Ltd., London, (1957), pp. 100-111.
- (27) P. Rhodes: Proc. R. Soc. London, **A204**(1950), 396-405.
- (28) J. McDougall and E. C. Stoner: Philos. Trans. R. Soc. London, **A237**(1938), 67-104.
- (29) M. E. Cowar and T. O. Sedgwick: J. Electrochem Soc., **119**(1972), 1565-1570.
- (30) 貞富信裕, 山下 治: 第59回応用物理学会講演会概要集, (1998), 154.