研 究

メカニカルアロイングにより合成した p 型 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ 焼結体の熱電特性新野真紀子^{☆1}, 岡村 寛志^{☆1}, 朴 容浩^{☆2}, 宮島 雅史^{☆3}, 渡辺 龍三^{☆1}^{☆1} 東北大学大学院工学研究科, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉. ^{☆2} 東北工業技術研究所, 〒983-0036 仙台市宮城野区苦竹 4-2-1. ^{☆3} ダイキン工業(株), 〒305-0841 つくば市御幸が丘 3.Thermoelectric Properties of Mechanically Alloyed p-type $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ Makiko Niino^{☆1}, Hiroshi Okamura^{☆1}, Yong Ho Park^{☆2}, Masafumi Miyajima^{☆3} and Ryuzo Watanabe^{☆1}^{☆1} Dept. Materials. Processing, Fac. Eng., Tohoku University, Aramaki aza Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8579. ^{☆2} Tohoku National Industrial Research Institute, 4-2-1 Nigatake Miyagino-ku, Sendai 983-0036. ^{☆3} Daikin Industries Ltd, 3 Miyukigaoka, Tsukuba 305-0841.

Received February 9, 1998

SYNOPSIS

The key to improving the thermoelectric figure of merit of Si-Ge system is to reduce the thermal conductivity. Alloy powder with grain size of 20–30nm was prepared by mechanical alloying. The amounts of boron was varied to achieve optimum carrier concentration. The thermoelectric properties of the hot-pressed Si-Ge alloys were measured in the temperature range from 300 K to 1073 K.

The sintered Si-Ge compact was found to have a fine grain structure of about 200 nm. As a consequence, a reduction in thermal conductivity of up to 30% was achieved compared to conventional p-type alloy. A maximum figure of merit of $9 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ was obtained at 1073K.

KEY WORDS

Si, Ge, mechanical alloying, thermoelectric material, thermal conductivity

1 緒 言

Si-Ge 合金系熱電半導体は高温で高い性能指数を持ち, その使用温度領域も広いことから, 宇宙飛行の積載電力源や工業排熱の再利用法向けに一部実用化されている¹⁾. 熱電材料の性能指数(Z)はゼーベック係数(α), 電気伝導率(σ), 熱伝導率(κ)を用いて次式

$$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa \quad (1)$$

で表される. この為メカニカルアロイング(MA)を用いて組織を微細化し, 熱伝導率を減少させて性能の向上を試みる研究が行われている²⁾. 振動ボールミルを用いてメカニカルアロイングを行った Si-19.8at%Ge-1at%B 合金粉末の合金化過程, 及びその焼結体の熱電特性に関しては, 既に溶製試料と同等の熱電性能指数を示すことを報告した³⁾. 一般に熱電材料の性能指数はキャリア濃度に大きく依存する⁴⁾ことが知られているため, 本報ではキャリア濃度制御の観点からホウ素添加量を変えた合金粉末(0.1at%, 0.25at%, 0.5at%, 1.0at%, 2.0at%)を作製し, 焼結体の熱電特性に及ぼすホウ素の添加量の効果について考察した. また焼結体に熱処理を施してキャリア濃度や熱電特性の変

化を調べると同時に, 熱処理による組織変化が熱電特性に与える影響について考察を行った.

2 実験方法

Si(5N), Ge(5N), B(2N) 粉末を, $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20-x} \text{ at\%B}$ ($x = 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0$) の組成に混合した後, 振動ボールミルで 120 時間, メカニカルアロイングを行った. ボールは直径 20.6mm の鋼製を用い, ミル容器はステンレス製容器を使用した. ボールの充填率はミル容器容量の 50%, 粉末/ボールの重量比は 1/75 とした. MA における合金化過程を調べるために, ミリング時間が 5, 10, 20, 40, 75, 100, 150, 200, 300 時間の粉末を取り出してそれぞれ X 線分析および SEM 観察, TEM 観察を行った.

粉末はそれぞれ 5g を秤量し, 内壁に BN 粉をコーティングした直径 20mm の黒鉛ダイスに充填してホットプレス(1250℃, 1 時間, 60MPa, Ar 気流)焼結し, 組成の EPMA 分析, TEM 観察及び熱電特性の測定を行った. その後, 試料に等温熱処理(1250℃, 50 時間, Ar 気流)を施し, 熱処理が組織と熱電特性に与える影響について考察した.

化学組成の分布や不純物の検出は蛍光 X 線分析と EPMA を

用いて行った。焼結体の室温でのホール係数を Van der Pauw 法⁹⁾により測定し、キャリア濃度とホール移動度を求めた。この際、電極には白金線を使用し、磁束密度を 3078G、電流値を 10.0mA, 20.0mA として測定した。熱伝導率はレーザーフラッシュ法を用いて 300K から 1073K の温度域で測定した。またゼーベック係数は試料の上下面に熱電対 (R-type) と電流計を接触させて石英ロットで固定し、温度差 10K を与えて求めた。測定は 100K 毎に 300K から 1073K まで行い、同様の方法で電気伝導率の測定も行った。

3 実験結果及び考察

3.1 メカニカルアロイングによる粉末作製

Fig.1 に Si-Ge-B 粉末の X 線回折パターンのミリング時間による変化を示す。ミリング開始から 5 時間後には添加不純物であるホウ素のピークが消失したが、Si と Ge ピークの両方が存在していることから固溶体はまだ形成されていないことがわかる。

Ge ピークはミリング時間が増加して Si 中への固溶が進むにつれ、回折強度の小さい高角度側から徐々に消滅していき、20 時間ミリングした粉末では完全に消えた。また Si ピークはミリング時間が長くなるにつれて低角度側へシフトし、ミリング開始から 100 時間後にはブロードな回折パターンが観察された。ミリング時間による回折パターンの変化は、撹拌ミルで作製された Si-Ge 粉末の X 線回折パターンの変化⁹⁾とほぼ一致する。Si と Ge の (111) 面の面間隔もミリング時間の増加につれて減少し、100 時間以降はほぼ一定の値となることか

Fig.1 Change of x-ray diffraction pattern of $\text{Si}_{79.2}\text{Ge}_{19.8}\text{B}_{1.0}$ mixed powder with milling time.

ら、合金化はミリング開始後約 100 時間で終了することがわかる。

ポットとボールからの不純物混入量を知る為に、MA 終了後の粉末を蛍光 X 線を用いて分析した。その結果ミリング中に混入したと考えられる不純物は Fe のみであり、その量は 0.06at% であった。

SEM 観察の結果、MA の初期段階で粉末は微細に粉碎され、ミリング開始直後からかなり層の細かいラメラ組織が観察された。このラメラ組織の各層は細かい粒子が凝集した薄板により形成されており、200 時間のミリングによって得られた粉末はそのほとんどが 100nm~200nm の微細な粒子から成る凝集粒であった。Fig.2(a) に 200 時間ミリングを行った粉末の SEM 写真を示す。凝集粉末を構成する素粉末の大きさを調べるために、粉末の TEM 観察を行った。Fig.2(b) に粉末の TEM 写真を示す。凝集粒を構成する約 100nm の粒子は、さらに細かい数十 nm の粒子によって構成されていることが分かった。

3.2 組織観察及び分析

焼結体の組織、結晶粒径を観察するため、TEM 観察を行った。Fig.3 に焼結体組織の TEM 写真を示す。数十 nm の粉末を

Fig.2 Si-Ge-B powder particles milled with 20.6mm balls for 200 hours milling: (a) SEM and (b) TEM photographs.

Fig.3 TEM micrographs of Si-Ge-B samples: (a) Hot-pressed and (b) As sintered.

ホットプレスすることにより、約200nmの微細組織をもつ焼結体が得られた。焼結体の結晶粒子のほとんどに双晶が観察され、粒内には転位が観察された。また粒の内部には黒い数十nm程の析出物が観察され、転位の先端はその析出物によってピン止めされていたことから、粒子内部の析出物は転位をピン留めし、焼結時の歪み緩和を抑える効果があるものと考えられる。本研究ではホウ素の添加量を変化させて焼結体を作製したが、ホウ素添加量の違いによる目立った結晶粒径の差は観察されなかった。

その後1250℃、50時間の熱処理を施すことによって結晶粒は約600nmにまで粒成長した。粒径に多少のばらつきはあったが、大きい粒子でも粒径は1μm以下であった。熱処理前の試料で観察された粒内の析出物の数は、熱処理によって増加した。またEPMAで組成分析を行った結果、熱処理前も熱処理後もマトリックスの組成はほぼ均質であった。

3.3 電気的特性に与える B 添加量と熱処理の影響

Table 1に焼結体の室温における電気的特性の測定結果を示す。焼結体のキャリア濃度(n_{ex})はホウ素の添加量と共に増加したが、ホウ素の添加量を0.5, 1.0, 2.0at%と増加させても添加量に比例するキャリア濃度増加は認められなかった。0.25at%B試料のキャリア濃度は、添加したホウ素が一原子当たり一個のホールを放出すると仮定して計算される理論キャリア濃度(n_{th})に近く、添加したホウ素がアクセプタとして有効であったと考えられるのに対して、2.0at%Bの試料では添加量の16%しかアクセプタとして有効に機能しなかった。これは添加したホウ素の固溶状態が不良であることが一因と考えられる。ホウ素の固溶量を増加させるために焼結体に1250℃、50時間の熱処理を施した。その電気的特性の測定結果をTable 2に示す。ホットプレス後の2.0at%Bの試料では他と比較して

Table 1 Electrical properties of boron-doped $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ alloys sintered at 1523K for 1 hour.

B content (at%)	n (1/m ³)	σ (1/Ω m)	μ_H (m ² /VS)
0.25	0.84E+26	3.47E+04	2.57E-03
0.50	1.36E+26	5.86E+04	2.70E-03
1.00	1.50E+26	6.29E+04	2.62E-03
2.00	1.58E+26	6.06E+04	2.39E-03

Table 2 Electrical properties of boron-doped $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ alloys annealed at 1523K for 50 hours.

B content (at%)	n (1/m ³)	σ (1/Ω m)	μ_H (m ² /VS)
0.25	1.58E+26	6.42E+04	2.55E-03
0.50	1.93E+26	8.87E+04	2.89E-03
1.00	2.25E+26	8.55E+04	2.37E-03
2.00	2.22E+26	9.26E+04	2.72E-03

移動度の低下が見られたが、熱処理によってその値は改善された。熱処理により0.25at%Bの試料のキャリア濃度は理論値に到したが、他の試料においては多少の増加は見られたもののキャリア濃度は 2.2×10^{26} 程度で一定となった。このことから有効なキャリア濃度には上限が存在し、ホウ素添加量を増加させてもある程度以上は増加しないものと考えられる。

ホットプレス焼結においては結晶粒に異方性を生じている事が多く、熱電半導体においてはその電気的特性の異方性に影響が及ぶことがある⁷⁾。このため圧力付加方向に対して垂直方向、平行方向の2方向に測定用試料を切り出して室温における電気的特性の測定を行ったが、異方性はほとんど認められなかった。

Fig.4に、ゼーベック係数(α)と電気伝導率(σ)の測定値から求めた電気的出力因子($\alpha^2\sigma$)を示す。全温度領域(300K–1073K)において、ホウ素の添加量を0.5at%とした試料で最も高い出力因子が得られ、その値は1.0at%, 2.0at%と添加量が増加するに従って減少するという結果が得られた。特に0.5at%B試料ではその高温における増加の割合が他の試料と比較して大きかった。このように0.5at%B試料で高い出力因子を得ることができたのは、電気伝導率、ゼーベック係数共に比較的大きな値が得られたことが大きな要因である。しかし熱処理後にはホウ素の添加量による出力因子の違いは小さくなり、全温度領域においてほぼ同じ値をとるという結果が得られた。2.0at%B試料では熱処理によって電気伝導率が大きく増加して出力因子が増加したが、それ以外の試料では熱処理により出力因子は減少した。これは熱処理後のゼーベック係数の大きな減少が原因と考えられる。以上の結果より、ホウ素の分布が主要因と考えられる超微細組織の制御が、焼結体の電気的特性に影響を及ぼしていることが明らかになった。その最適化は、なお継続研究を必要とする。

3.4 結晶粒の微細化による熱伝導率の低減

結晶粒径とホウ素の添加量が熱伝導率に及ぼす影響を調べるために、ウィーデマン・フランツ則⁸⁾を併用して格子熱伝導

Fig.4 Power factor for p-type Si-Ge-B samples.

率 (κ_{ph}) の値を算出した。

$$\kappa = \sigma LT + \kappa_{ph} \quad (2)$$

結果を Fig.5 に示す。ローレンツ数には $L=2.44 \times 10^{-8} (\text{W}\Omega\text{K}^{-2})$ を用いた⁹⁾。求められた格子熱伝導率は溶製法で作製した既存の熱電材料の既報値⁹⁾よりも全温度領域で 20%~30% 程度低い値であった。これはメカニカルアロイングにより結晶粒が約 200nm に微細化され、低エネルギーフォノンの結晶粒界における散乱が増加した為であると考えられる。また格子熱伝導率はホウ素の添加量によって変化する結果が得られた。ホウ素の添加量の違いによる結晶粒径の差はわずかであったことから、格子熱伝導率の差は、ホウ素による格子不規則性と歪みによって生じたものと推測される。ホウ素の添加量を

1.0at% とした試料で最も低い値が得られており、本試料においてはホウ素添加により導入された歪みや格子不規則性が格子熱伝導率の減少に最も有効に働くものと考えられる。

さらにホウ素の添加量を増やし 2.0at% とした試料では逆に格子熱伝導率が増加する結果が得られた。これは多量にホウ素をドーピングした結果、Si 中に固溶できないホウ素が凝集、もしくはホウ素化合物を形成したことが原因と考えられる。この為均等分散による格子不規則性の効果が減少し、格子熱伝導率が増加したと推測される。

Fig.5(b) に 1250℃, 50 時間の熱処理を施した試料の格子熱伝導率を示す。熱処理によって結晶粒は粒成長を起こしたが、得られた試料の結晶粒は依然として 1μm の微細な組織であった。この為、熱伝導率は溶製法による既報値⁹⁾よりも 10% 程

(a) Hot-pressed

(b) As sintered

Fig.5 Lattice thermal conductivity for p-type Si-Ge-B samples: (a) Hot pressed and (b) As sintered.

(a) Hot-pressed

(b) As sintered

Fig.6 Figure of merit for p-type Si-Ge-B samples: (a) Hot-pressed and (b) As sintered.

度低い値を得ることができた。

3.5 性能指数

Fig.6(a)に求めた性能指数の温度変化を示す。その結果性能指数は温度上昇と共に増加し、すべての試料で 1073K において最も高い性能指数が得られた。その値はホウ素の添加量を 0.5at% とした試料で最も大きく、 9×10^{-4} [1/K] となった。熱処理後の試料の性能指数を同様に Fig.6(b)に示す。熱処理により性能が向上したのは、電気伝導率が大きく増加した 2.0at%B 試料のみであった。その他の試料では熱処理によるゼーベック係数の減少が大きく、性能指数の向上は認められなかった。特に熱処理前に 9×10^{-4} [1/K] の高い性能指数が得られた 0.5at%B 試料では、熱処理によりその値が 1/2 近くにまで減少した。

4 ま と め

- 1) Si-Ge-B 系 p 型熱電材料粉末をメカニカルアロイング合成することによって、数十 nm サイズの超微細な粉末を得ることができた。
- 2) 結晶粒径約 200nm の微細な組織が得られた結果、材料の熱伝導率は溶製材の既報値⁹⁾よりも 20% から 30% 小さいものとなった。
- 3) ホウ素添加量の少ない試料では熱処理によりキャリア濃度

が理論値に接近する結果が得られたが、ホウ素を多量に添加した試料では添加量に比例するキャリア濃度は得られず、有効なキャリア数に限界のあることがわかった。

- 4) B 添加量を 0.5at% とした試料で、最も高い性能指数が得られた。その値は 9×10^{-4} [1/K] であった。

文 献

- 1) 西田勲夫, 上村欣一: 熱電半導体とその応用, 日刊工業新聞社, (1988).
- 2) J.Schilz, K.Pixius, W.Wunderlich and W.A.Kaysser: Appl. Phys. Lett., **66**(1995)1903.
- 3) 岡村, 新野, 宮島, 渡辺: 日本金属学会第 120 回大会講演概要集, (1997)129.
- 4) C.Wood: Energy Convers. Mgmt., **24**(1984)317.
- 5) 松原覚衛: セラミックス, **24**(1989)654.
- 6) K.Hasezaki, M.Nishimura, M.Umata, H.Tsukuda and M.Araoka: Proc. 12th ICT, (1994)307.
- 7) Jan W.Vandersande, Jean-Pierre Fleurial, Nancy Scoville and Jon L.Rolfe: Proc. 12th ICT, (1994)11.
- 8) J.P.Dismukes, L.Ekstrom, E.F.Steigmeier, I.kudman and D.S.Beer: J. Appl. Phys., **35**(1964)2899.
- 9) V.Raag: Proc. 2th. ICT, (1978)5.