

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 19 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289087

研究課題名(和文) タンデム型熱電セル作製のための高品質混晶半導体結晶成長と溶質輸送効果の解明

研究課題名(英文) Preparation of high quality alloy semiconductors and understanding the solute transport mechanism for the fabrication of cascaded thermoelectric devices

研究代表者

早川 泰弘 (HAYAKAWA, YASUHIRO)

静岡大学・電子工学研究所・教授

研究者番号：00115453

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：X線透過法でSi原料溶解過程、Si-Ge溶液中濃度分布、SiGe結晶成長過程を測定し、溶質輸送効果を明らかにした。低温度勾配下で温度差徐冷法により任意の均一組成SiGe多結晶を成長させた。Ga添加Si<sub>0.68</sub>Ge<sub>0.32</sub>結晶とSb添加Si<sub>0.73</sub>Ge<sub>0.27</sub>結晶を成長させ、抵抗率、ゼーベック係数、熱伝導率と無次元性能指数の温度依存性を調べた。Ga添加とSb添加試料の無次元性能指数はそれぞれ0.34と0.44であり、リン添加SiGeバルク結晶よりも大きな値が得られた。ボールミリング法でドメイン構造を含むSiGeナノ結晶を合成した。SiGeナノ構造で無次元性能指数の最大値1.84を達成した。

研究成果の概要(英文)： In-situ X-ray penetration method was adapted to make clear the dissolution and growth processes of SiGe under the temperature gradient. The effect of solutal convection on the Si transport was clearly demonstrated. Compositionally homogeneous polycrystalline Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> crystals were grown by a temperature gradient freezing method. In addition, n-type and p-type Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> crystals were grown and the thermoelectric properties were measured. The ZT values of Ga (1 × 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>) doped Si<sub>0.68</sub>Ge<sub>0.32</sub> and Sb (1 × 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>) doped Si<sub>0.73</sub>Ge<sub>0.27</sub> were 0.34 and 0.44, respectively which were higher than those of the P-doped SiGe. SiGe nanostructures synthesized by a ball milling method showed the ZT 1.84 which was the highest value of SiGe.

研究分野：工学

キーワード：熱電デバイス シリコンゲルマニウム 不純物添加 温度差徐冷法 溶質輸送 X線透過法 熱電特性

### 1. 研究開始当初の背景

熱電デバイスは外部電力を要せず、クリーンで低環境負荷である等の優れた特長を有しており、廃熱を有効に利用するデバイスとして期待されている。しかし、変換効率向上と使用温度範囲の拡張が大きな課題となっている。熱電変換効率は、電気伝導度、ゼーベック係数と熱伝導率の値に深く関わっており、これらの値は材料の形態、組成比、キャリア濃度に依存するため、これらの値を最適化することが求められている。本研究は、室温から 400°C 付近までの温度範囲で有効なマグネシウムシリコンゲルマニウム ( $Mg_2Si_xGe_{1-x}$ ) と 400°C 以上で使用可能なシリコンゲルマニウム ( $Si_xGe_{1-x}$ ) のタンデム型熱電デバイスに着目し、均一組成の  $Si_xGe_{1-x}$  混晶半導体バルク結晶を成長させ、これをベースとして組成、キャリア濃度の制御を行い、変換効率の向上を図るものである。

### 2. 研究の目的

本研究では、(1) X 線透過法による高温溶液中の濃度分布その場観察実験と数値解析による溶質輸送効果の把握、(2) 温度差徐冷法による均一組成  $Si_xGe_{1-x}$  結晶成長技術の開発、(3) 不純物ドーピングと形態制御の最適化による熱電特性向上及び(4) ボールミリング法による SiGe ナノ構造合成と熱電特性評価及び(5)  $Mg_2Si_xGe_{1-x}$  合成を中心に研究を進めた。

### 3. 研究の方法

本研究では温度差徐冷法を用いて Sb 添加の SiGe 混晶半導体のバルク結晶を成長させた。図 1 に温度差徐冷法の成長方法を示す。Si 種結晶/Ge/Si 供給原料から構成される試料を温度勾配下の電気炉に設置する。その際 Si 供給原料側の温度を Si 種結晶の温度よりも高く設定する。温度を Ge の融点まで上昇させると Ge 結晶が融解する。さらに温度を上昇させると Si 種結晶と Si 供給原料が Ge 融液中に溶解し、SiGe 溶液を形成する。種結晶近傍の溶液が過飽和になることで  $Si_xGe_{1-x}$  結晶が自発的に成長する。Si 組成比は結晶成長温度で制御することができる。

Ge 融液中への Si 溶解過程と SiGe 結晶成長過程を調べるために、X 線透過法を用いて Si 供給原料の溶解過程、Si-Ge 溶液中の濃度分布、SiGe 結晶成長過程を時間の関数

として測定した。アンプルは Si 種結晶/Ge/Si 供給原料から構成されるサンドイッチ構造試料を窒化ボロン管に入れ、これをさらに石英管に入れて真空封入した。この試料を電気炉の中に入れ、温度制御しながら、X 線を試料に照射した。図 2 に測定システムを示す。X 線源はタングステンターゲットを用いており、印加電圧 150 kV、電流 100 mA まで制御できる。X 線画像検出器は、0.1 mm の CdTe 素子を縦に 1,510 個、横に 64 個配列した二次元検出器である。試料の X 線透過強度を時間と温度の関数として測定し、Si 溶解過程、SiGe 溶液中の濃度分布変化と SiGe 結晶成長過程を測定した。

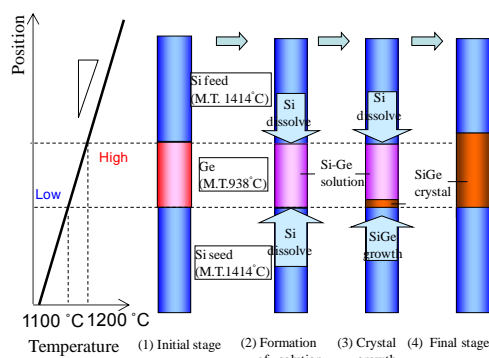


図 1 温度差徐冷法の結晶成長方法

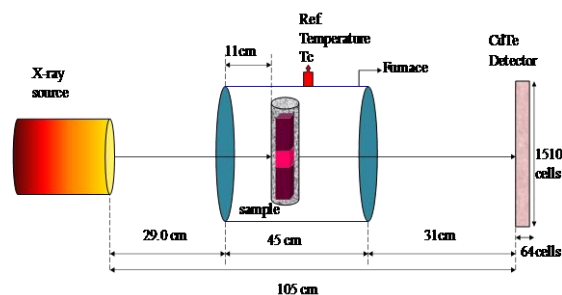


図 2 X 線透過測定システム

### 4. 研究成果

#### (1) X 線透過法による溶解過程と成長過程のその場観察

図 3 に X 線透過イメージ像を温度と時間の関数として示す。X 線透過強度は物質の密度に依存し、本実験の場合は Si の密度が Ge の値よりも小さいために、X 線透過強度が高くなる。そのため室温の X 線透過像から Si 種結晶/Ge/Si 供給原料の配置を明瞭に観察できる。参照温度が 970°C に達すると

Ge 結晶が融解し、体積が約 5 % 減少すること、及びさらに温度を上昇させると、Si 種結晶が Ge 融液中に溶解し、SiGe 溶液が形成する様子を観察できた。本実験から、種結晶側の温度が供給原料側の温度よりも低いにも関わらず、低温側の Si 種結晶の溶解が促進されたことが明瞭に示された。これは、Si の液体密度が Ge の液体密度よりも低いいため、軽い Si 溶質が密度差に起因した溶質対流により上部に輸送されるためである。つまり、種結晶側の溶液が未飽和になるため、温度の低い Si 種結晶の溶解が促進される。一方、上部の供給原料近傍では、Si 溶質濃度が高くなるため、供給原料の溶解が抑制される。これは結晶の溶解過程に重力が大きな影響を及ぼすことを示している。

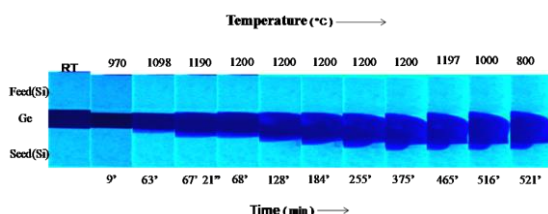


図 3 X線透過イメージ像

図 4 に X 線透過強度分布の変化を示す。Si 種結晶が溶解し、SiGe 溶液中に堆積する過程が測定された。温度を 4 時間、1,200°C に一定に保つと、供給原料近傍の溶液が過飽和状態となり、SiGe 結晶が成長した。

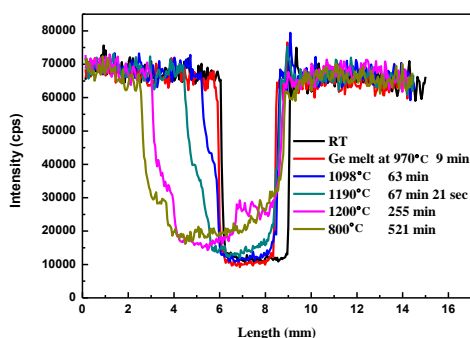


図 4 X線透過強度分布変化

## (2) 温度差除冷法による SiGe 結晶成長と熱電特性

図 5 に  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の Sb 不純物添加均一組成  $\text{Si}_{0.68}\text{Ge}_{0.32}$  結晶の断面写真と半径方向の Si 組成分布を示す。組成変動が 0.006 と小さい  $\text{Si}_{0.73}\text{Ge}_{0.27}$  多結晶成長に成功した。これは温度勾配を  $0.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{mm}$  と小さくすることで、組成の変化を抑制できたためである。

図 6-8 に抵抗率、ゼーベック係数、熱伝導率の温度依存性を示す。温度が高くなるにつれて抵抗率は高くなった。これは、電子-フォノン散乱が大きくなったためで、金属的な性質を示している。900K 以上で減少するのは、電子と正孔の生成によりキャリア濃度が高くなるためである。ゼーベック係数は温度上昇に伴い大きくなるが、さらに温度を高くすると減少した。図 9 は Sb 添加 SiGe 結晶と同様の方法で成長させた Ga 添加 SiGe 結晶の性能指数の温度依存性である。性能指数は Sb 添加の場合、820 K 近傍で最大値 0.44、Ga 添加の場合 0.34 が得られた。本実験では今までに報告されているリン ( $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) 添加の SiGe バルク結晶の値 0.06 よりも大きな値が得られた。

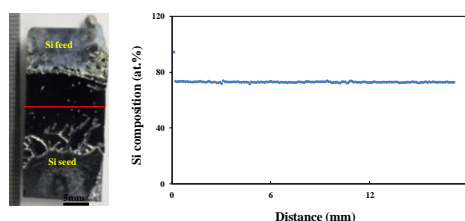


図 5 SiGe 成長結晶の断面写真と径方向の Si 組成分布

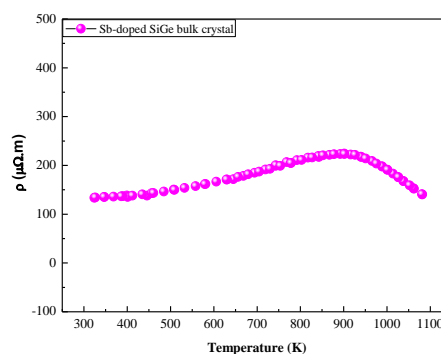


図 6 SiGe 成長結晶の抵抗率温度依存性

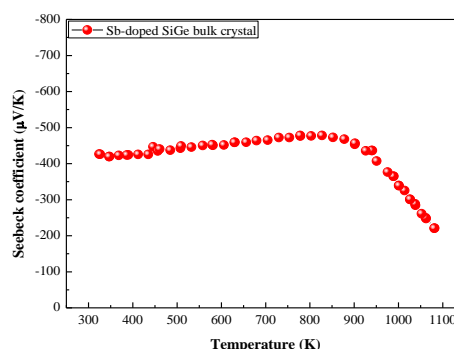


図 7 SiGe 成長結晶のゼーベック係数依存性

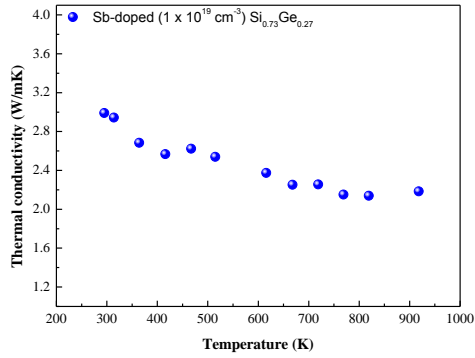


図 8 SiGe 成長結晶の熱伝導率の温度依存性

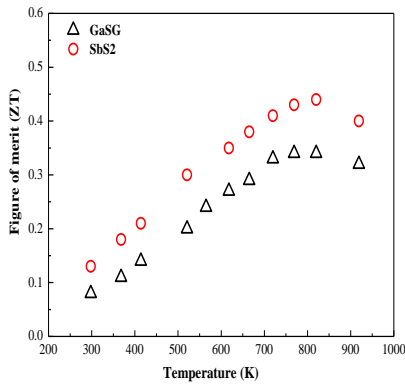


図 9 SiGe 成長結晶の無次元性能指数の温度依存性。赤 Sb 添加、黒 Ga 添加

### (3) ボールミリング法による SiGe 結晶成長と熱電特性

Si と Ge 粉末を 8:2 に混合し、ボールミリング法で SiGe 粉末を合成した。ミリングの回転速度 400 rpm、時間をパラメータとし、24, 48, 72, 96 時間と変化させた。その後、1050K で熱処理した。図 10 に透過電子顕微鏡写真を示す。結晶にはドメインが含まれ、一部アモルファス状態となっていた。

図 11 に無次元性能指数の温度依存性を示す。72 時間の試料は 1073K で性能指数 1.84 を示し、今までの報告値の最大の値を達成した。これは、結晶中にドメインを形成することでフォノン散乱により熱電率が低くなったためである。

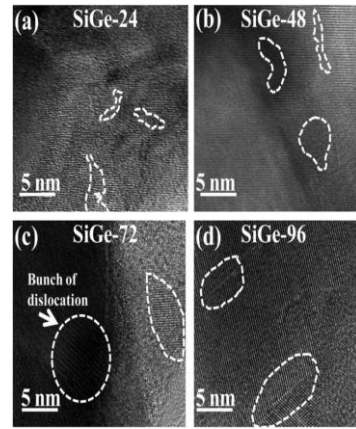


図 10 SiGe 成長結晶の透過電子顕微鏡写真。

ミリング時間 24, 48, 72, 96 時間

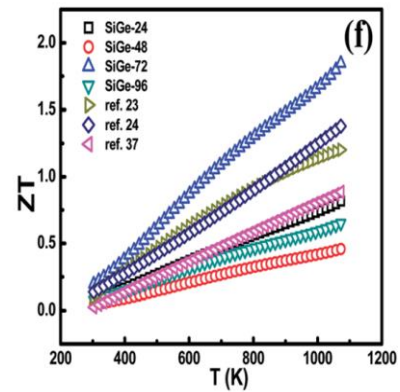


図 11 SiGe 成長結晶の無次元性能指数の温度依存性

### (4) Mg<sub>2</sub>SiGe 合成と特性評価

Si 種結晶/Ge/Si 供給原料から構成される試料を用いて、低温度勾配下で温度差徐冷法を用いて Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> (x = 0.3) を作製した。これを粉末状に粉碎し、Mg 雰囲気下で約 500°C、10 時間熱処理を行い、Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> を合成した。図 12 に X 線回折パターンを示す。Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> が形成されたことが示された。

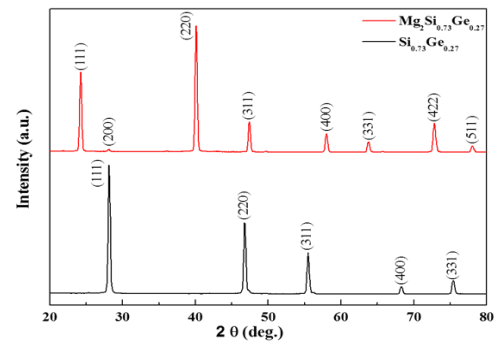


図 12 Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> 結晶の X 線回折パターン

## (5) まとめ

(1) X線透過法による Ge 融液中への Si 溶解過程と SiGe 結晶成長過程のその場観察を行った。密度差に起因した溶液対流のために、温度の低い Si 種結晶が温度の高い供給原料よりも Ge 溶液中に溶解しやすいことが示された。(2) 温度差除冷法により n 型及び p 型均一組成 SiGe 多結晶を成長させた。無次元性能指数はそれぞれ 0.34 と 0.44 であり、リン添加 SiGe バルク結晶の値よりも大きな値が得られた。(3) ボールミリング法でドメイン構造を含む SiGe ナノ結晶を合成した。ミリング 72 時間の試料で無次元性能指数 1.84 を達成した。(4) SiGe から Mg<sub>2</sub>SiGe を合成した。今後タンデム型熱電素子の作製に取り組む。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件) すべて査読有

- ① M.Omprakash, M.Sabarinathan, M.Arivanandhan, D.K.Aswal, S.Bhattacharya, T.Koyama, Y.Momose, H.Ikeda, H.Tatsuoka, Y.Inatomi and Y.Hayakawa, Vertical gradient solution growth of N-type Si<sub>0.73</sub>Ge<sub>0.27</sub> bulk crystals with the homogeneous composition and its thermoelectric application, Journal of Crystal Growth, vol. 442, pp.102-109 (2016).  
DOI: org/10.1016/j.jcrysgro.2016.02.025
- ② H.Mirsandi, T.Yamamoto, Y.Takagi, Y.Okano, Y.Inatomi, Y.Hayakawa and S.Dost, A numerical study on the growth process of InGaSb crystals under microgravity with interfacial kinetics, Microgravity Sci & Technol., vol. 27, pp.313-320 (2015).  
DOI: 10.1007/512217-015-9417-1
- ③ V.Manimuthu, S.Yoshida, Y.Suzuki, F.Salleh, M.Arivanandhan, Y.Kamakura, Y.Hayakawa and H.Ikeda, Seebeck coefficient of Ge-on-insulator layers fabricated by direct wafer bonding process, Advanced Materials Research vol.1117, pp.94-97 (2015).  
DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.1117.94
- ④ Y.Inatomi, K.Sakata, M.Arivanandhan, G.Rajesh, V.Nirmal Kumar, T.Koyama, Y.Momose, T.Ozawa, Y.Okano and Y.Hayakawa, Growth of In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Sb alloy semiconductor at the International Space Station (ISS) and comparison with terrestrial experiments, npj Microgravity, vol. 1 pp. 15011(1-5) (2015)  
DOI: 10.1038/npjmicrogravity
- ⑤ M.Omprakash, M.Arivanandhan, T.Koyama, Y.Momose, H.Ikeda, H.Tatsuoka, D.K.Aswal, S.Bhattacharya, Y.Okano, T.Ozawa, Y.Inatomi, S.Moorthy Babu and Y.Hayakawa, High power factor of Ga-doped compositionally homogeneous Si<sub>0.68</sub>Ge<sub>0.32</sub> bulk crystal grown by the vertical temperature gradient freezing method, Crystal Growth & Design, vol.15, pp.1380-1388 (2015).  
DOI:10.1021/cg501776h
- ⑥ Ranu Bhatt, Shvit Bhattacharya, Ranita Basu, Sajid Ahmed, A.K.Chauhan, G.S.Okram, Pramod Bhatt, Mainak Roy, M.Navaneethan, Y.Hayakawa, A.K.Debnath, Ajay Singh, D.K.Aswal and S. K.Gupta, Enhanced thermoelectric properties of Selenium-deficient layered TiSe<sub>2-x</sub>: A charge-density-wave material, ACS Applied Materials & Interfaces vol.6, pp.18619-18625 (2014)  
DOI:10.1021/am503477z
- ⑦ R.Basu, S.Bhattacharya, R.Bhatt, M.Roy, S.Admad, A.Singh, M.Navaneethan, Y.Hayakawa, D.K.Aswal and S.K.Gupta, Improved thermoelectric performance of hot pressed nanostructured n-type SiGe bulk alloys, J.Materials Chemistry A, vol.2, pp.6922-6930 (2014).  
DOI: 10.1039/c3ta14259k
- ⑧ M.Omprakash, M.Arivanandhan, R.Arun Kumar, H.Morii, T.Aoki, T.Koyama, Y.Momose, H.Ikeda, H.Tatsuoka, Y.Okano, T.Ozawa, S.Moorthy Babu, Y.Inatomi and Y.Hayakawa, Analysis of dissolution and growth process of SiGe alloy semiconductor based on penetrated X-ray intensities, Journal of Alloys and Compounds, vol.590, pp.96-101 (2014).  
DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.12.093
- ⑨ R.Bhatt, S.Bhattacharya, M.Patel, R.Basu, SAhmed, P.Bhatt, AChauhan, M.Navaneethan, Y.Hayakawa, A.Singh, D.Aswal and S.Gupta, Thermoelectric performance of layered Sr<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> above 300 K, Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 26, pp. 445002-1 – 445002-8 (2014.11).  
DOI:10.1088/0953-8984/26/44/445002

他 6 件

[学会発表] (計 40 件)

- ① M.Omprakash, M.Sabarinathan, R.Takatsu, H.Tatsuoka, H.Ikeda, T.Koyama, Y.Momose, D.K.Aswal, S.Bhattacharya, M.Arivanandhan, Y.Inatomi and Y.Hayakawa, Thermoelectric properties of bulk and nanostructure  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , 第 27 回シリサイド系半導体研究会 (2016 年 3 月 22 日) (小山台会館、東京都、品川区) 招待講演
- ② 早川泰弘, SiGe 熱電材料の合成と特性評価、戦略的創造研究推進事業(CREST)平成 28 年度チーム研究会 (2016 年 3 月 7 日—8 日 (熱海温泉ホテル・サンミ倶楽部) (静岡県熱海市) 招待講演
- ③ M.Omprakash, M.Arivanandhan, T.Koyama, Y.Momose, H.Ikeda, H.Tatsuoka, D.K.Aswal, S.Bhattacharya, Y.Okano, Y.Inatomi and Y.Hayakawa, Thermoelectric properties of compositionally homogeneous P and N-type SiGe bulk crystals, The 17<sup>th</sup> Takayanagi Kenjiro memorial symposium 17 (November 17<sup>th</sup> -18<sup>th</sup>, 2015, Shizuoka University, Japan) (2015.11).
- ④ H.Ikeda, V.Manimuthu, Y.Suzuki, M.Omprakash, F.Salleh, M.Arivanandhan, Y.Kamakura and Y.Hayakawa, Phonon drag effect on Seebeck coefficient in p-type  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , Multinational Congress on Microscopy (August 23<sup>rd</sup>-29<sup>th</sup>, 2015, Eger, Hungary) (2015.8)
- ⑤ M.Omprakash, M.Arivanandhan, T.Koyama, Y.Momose, H.Ikeda, H.Tatsuoka, D.K.Aswal, S.Bhattacharya, Y.Okano, T.Ozawa, Y.Inatomi, S.Moorthy Babu and Y.Hayakawa, Growth of compositionally homogeneous P-type SiGe bulk and thermoelectric properties, 2015 International Symposium toward the Future of Advanced Researches in Shizuoka University~Joint International Workshops on Advanced Nanovision Science / Advanced Green Science / Promotion of Global Young Researchers in Shizuoka University~, PS-10, pp.50, (January 27<sup>th</sup>-28<sup>th</sup>, 2015, Shizuoka University, Hamamatsu, Shizuoka (2015.1).
- ⑥ Y.Hayakawa, M.Omprakash, M.Arivanandhan, T.Koyama, Y.Momose, H.Ikeda, H.Tatsuoka, Y.Okano, T.Ozawa, Y.Inatomi and S.Moorthy Babu, Thermoelectric properties of compositionally homogeneous Ga-doped SiGe bulk crystals, 12<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectricity (ECT2014) P.1.2 (September 24-26, Madrid, Spain) (2014.9).
- ⑦ M.Omprakash, M.Arivanandhan, T.Koyama, Y.Momose, H.Ikeda, H.Tatsuoka, Y.Okano,

T.Ozawa, Y.Inatomi, S.Moorthy Babu, D.K.Aswal, S.Bhattacharya and Y.Hayakawa, Growth of compositionally homogeneous P-type  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  bulk crystal for thermoelectric application, 第 74 回応用物理学会学術講演会、18p-PB10-1 (2014 年 9 月 17 日—9 月 20 日) (北海道大学札幌キャンパス、北海道札幌市).

- ⑧ M.Omprakash, M.Arivanandhan, H.Morii, T.Aoki, T.Koyama, Y.Momose, H.Ikeda, H.Tatsuoka, Y.Okano, T.Ozawa, Y.Inatomi, S.Moorthy Babu and Y.Hayakawa, In-situ observation of dissolution and growth processes of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  in different temperature gradient, 13th International Conference on Global Research and Education (Inter-Academia 2014) (Riga Technical University, Riga, Latvia) (September 10<sup>th</sup> – 12<sup>th</sup>, 2014) p.166-167 (2014.9).

他 32 件

[その他]

ホームページ :

<http://maruhan.rie.shizuoka.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

早川 泰弘 (HAYAKAWA YASUHIRO)  
静岡大学・電子工学研究所・教授  
研究者番号 : 00115453

### (2) 研究分担者

立岡 浩一 (TATSUOKA HIROKAZU)  
静岡大学・工学部・教授  
研究者番号 : 40197380

### (3) 研究分担者

池田 浩也 (IKEDA HIROYA)  
静岡大学・電子工学研究所・准教授  
研究者番号 : 00262882

### (4) 研究分担者

Mukannan Arivanandhan (MUKANNAN ARIVANANDHA)  
静岡大学・電子工学研究所・助教  
研究者番号 : 50451620

### (5) 研究分担者

岡野 泰則 (OKANO YASUNORI)  
大阪大学・基礎工学研究科・教授  
研究者番号 : 90204007

### (6) 研究分担者

稲富 裕光 (INATOMI YUKO)  
独立行政法人 宇宙航空研究開発機構・  
宇宙科学研究本部・教授  
研究者番号 : 50249934