

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06443

研究課題名(和文)モリブデンシリサイドの合成とそれを用いた熱電変換素子の開発

研究課題名(英文) Synthesis of molybdenum silicide and development of the thermoelectric conversion devices using it

研究代表者

吉門 進三 (Yoshikado, Shinzo)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：00158403

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：2珪化モリブデン(MoSi<sub>2</sub>)にゼーベック係数の向上を目的として珪素(Si)を添加し、rfマグネトロンスパッタ法によりMoSi<sub>x</sub> (2.00 <math>x</math> 2.60)の成膜を行った。結晶構造解析、ホール効果測定装置の製作、導電率およびホール係数の温度依存性の測定、ゼーベック係数の測定、微細構造の観察を行い、以下のことを明らかにした。 $x = 2.30$ で過剰なSiは結晶中に固容している。サファイア基板のc面に対して(110)面のエピタキシャル膜が成膜された。ゼーベック係数は $x$ 増加すると増加した。伝導種の同定、伝導機構の提案を行った。メカニカルアロイングによる剪断摩擦により準安定相が合成の可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：Silicon (Si) was added for the purpose of improvement in an Seebeck coefficient to molybdenum silicide (MoSi<sub>2</sub>), and MoSi<sub>x</sub> thin film (2.00 <math>x</math> .60) were deposited by the rf magnetron sputtering. Crystal structure analysis, construction of Hall effect measurement equipment, measurements of temperature dependencies of the both electrical conductivity and Hall effect measurement equipment, measurement of an Seebeck coefficient, and observation of microstructure were executed and the following things were clarified. Si is dissolved into a crystal for  $x = 2.30$ . The epitaxial film with (110) plane could be deposited on c plane of a sapphire substrate. The Seebeck coefficient increased with increasing  $x$ . The conduction species could be assigned. The conduction mechanism were proposed. The possibility of synthesis of quasi stable beta phase was suggested by shearing friction by mechanical alloying.

研究分野：電気電子材料

キーワード：熱電変換素子 キーワード：ゼーベック係数 キーワード：メカニカルアロイング キーワード：導電率 キーワード：ホール効果 キーワード：伝導種の同定 キーワード：エピタキシャル成長 キーワード：Siの固容体

## 1. 研究開始当初の背景

発熱体を主な用途としているケイ化モリブデン( $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , molybdenum silicide)は金属並みの良好な導電性、約 $2030^\circ\text{C}$ の高い融点、各種雰囲気中での平均的な化学的安定性を有する非金属物質であり、空気中で使用温度 $1800^\circ\text{C}$ 程度までの発熱体が実用化されている。過去の研究では二ケイ化モリブデン( $\text{MoSi}_2$ )を用いた薄膜抵抗材料に関する研究を行っており、ケイ素( $\text{Si}$ )基板またはアルミナ基板上にRF(Radio Frequency)マグネトロンスパッタリング等を用いた $\text{MoSi}_2$ 薄膜の作製がされている。欠点として薄膜であるが故に基板からの膜の剥離、酸化反応の促進などがある。また、高温酸化雰囲気中で長時間放置すると $\text{MoO}_3$ を主成分とする酸化被膜が薄膜に内部浸透し抵抗値の増加を引き起こす問題がある。その場合の常使用温度は高々 $250\text{--}300^\circ\text{C}$ 程度である。よって酸化雰囲気中で $\text{MoSi}_2$ を薄膜材料として応用することは以上の問題点から困難である。これまでの研究で、ケイ化モリブデンに $\text{Si}$ を添加した混合粉末を、 $\text{Mo}$ に対する $\text{Si}$ の組成比 $X$ に対し $\text{MoSi}_X$ 薄膜と称し、そのRFマグネトロンスパッタリング法を用いて作製された複合体薄膜( $\text{MoSi}_X$ ,  $2.0 \leq X$ )は優れた耐酸化性能を有する事、薄膜の抵抗率の温度依存性は、 $25\text{--}473\text{ K}$ の温度範囲において、 $\text{Si}$ の添加量の増加に対して温度係数が正から負へ変化する事が分かっている。以上により、懸念されていた問題点を改善したが、 $\text{MoSi}_X$ 薄膜は $X$ すなわち珪素の添加量によって様々な物理的性質に変化することに対して未解明な部分が存在した。

$\text{MoSi}_2$ の結晶構造として現在知られているのは、高温の安定相である $\alpha$ 型、および準安定相である $\beta$ 型である。 $\alpha$ 型の結晶構造は正方晶であり、 $\beta$ 型は六方晶である。種々ある金属シリサイドの内、鉄シリサイドの $\beta$ 型 $\text{FeSi}_2$ は熱電係数(ゼーベック係数, Seebeck coefficient)は極めて大きく熱電変換材料として従来より注目を浴びている。しかし、熔融法等の通常の方法では $\beta$ 型の合成は極めて困難である。一方、 $\beta$ 型 $\text{MoSi}_2$ のゼーベック係数は $\beta$ 型 $\text{FeSi}_2$ に劣るものの、スパッタ法等で容易に合成が可能である。その場合、ターゲット材の結晶構造は $\alpha$ 型であっても、成膜後は $\beta$ 型になる。

## 2. 研究の目的

本研究では $\text{MoSi}_X$ 薄膜を成膜速度が大きく結晶性が極めて良好な薄膜を成膜できるRFマグネトロンスパッタリングを用いてサファイア単結晶基板上(c面)に成膜し、 $\text{Si}$ の添加量に対するゼーベック係数の評価を行い、その改善に検討することを目的としている。

熱電変換材料の性能を示すものとして性能指数がある。これは材料のゼーベック係数、

熱伝導率、導電率で決まり、ゼーベック係数および導電率が高く、熱伝導率が小さいほどその値は大きくなる。したがって、導電率とゼーベック係数の評価が必要となる。ゼーベック係数は、正負の両符号をもち、伝導種が正孔の場合正符号、電子の場合負符号となる。したがって伝導種が複数ある場合、平均ゼーベック係数の値は小さくなる。すなわち伝導種が単一種であることが望ましい。したがって、材料中の伝導種の同定は極めて重要となる。また、熱電変換素子は使用される温度が様々である。したがって性能指数の温度特性は、ゼーベック係数、導電率、熱伝導率の温度依存性で決まる。伝導種はバンド構造が変化しない場合は同一であるが、 $\text{Si}$ を添加した場合、そのバンド構造が変化する可能性がある。また導電率は温度に依存する。したがって、伝導種と導電率の温度依存性の評価は極めて重要である。以上より、本研究では、 $\text{MoSi}_X$ 薄膜の伝導種の同定および導電率の温度依存性について詳しく調査した。

$\text{MoSi}_X$ を熱電変換素子として使用する場合、薄膜の形状で使用する場合には、前述のスパッタ法で成膜は可能である。しかしバルク材を必要とする場合には、その $\beta$ 相の合成には鉄シリサイドと同様に熔融法を用いることができない。そこで、本研究ではボールミルによるメカニカルアロイイングにより、 $\beta$ 相の粉末を合成することを試みた。

## 3. 研究の方法

一様な磁界中に金属や半導体を置き、電流を流すとき、電流と磁界に垂直な方向に電界が生じる現象をホール効果と呼ぶ。発生する電界は、磁界により電流に働くローレンツ力によるものであり、磁束密度と電流に比例し、その比例係数 $R$ をホール係数と呼ぶ。自由電子モデルでは $R = 1/qn$ で与えられる。ただし、 $q$ は電流を形成する電荷、 $n$ はその濃度である。もし、電荷が電子であれば、 $R$ は負の値をもち、正孔(電荷が負、有効質量が負)であれば、正の値を持つ。したがって、 $R$ の符号により、電荷の種類を決める手がかりが与えられる。電子と正孔が両方存在する場合のホール係数ではこの判断は困難であり、その温度特性等から解析により判断する必要がある。

不規則性の強い試料の場合、キャリアはいろいろな準位をもって空間的に局在している。有限温度では、フォノンによる励起が可能であるため、比較的近くにフォノンによる励起で到達できる準位が存在すると、電子や正孔の伝導はフォノンのエネルギーをもらって、その際熱運動により拡散して伝導するのではなく、熱振動によって局在間をホッピングすることで伝導する。これを可変領域ホッピング(variable range hopping, VRH)という。Mottは電子間相互作用を無視した場合について議論し導電率を算出した。本件ではMottのVRHを用いて測定結果の解析を行った。

MoSi<sub>2</sub> 粉末(純度 99.5 %, フルウチ化学)と Si 粉末(粒径 10 μm, 純度 99.9 %, フルウチ化学)を用いて Mo : Si = 1 : X (X=2.00 - 2.50) の組成比として混合した粉末を無酸素銅製の皿状のターゲットホルダに充填して 400 MPa で圧入しターゲットを作製した。基板には、薄膜のエピタキシャル成長が期待されるサファイア基板(直径2インチ, 厚さ 430 μm, Wafer Works Optronics, ナミキ)を用いた。ターゲットとサファイア基板を容量結合型平行平板型 RF マグネトロンパターニング装置(日電アネルバ, SPF-210B)内に設置した。また、ターゲットと対向する位置にサファイア基板を固定し、ターゲットと基板の距離を 50 mm とした。本研究で、サファイア基板を用いる理由が 2 つある。一つ目は、サファイア中の Al が MoSi<sub>2</sub> に固溶しないことである。シリコンウェハ等の Si 基板を用いると、高温で Si が MoSi<sub>2</sub> に固溶して物性が変化する。二つ目はサファイアの c 面 ((0001) 面) が β 型の MoSi<sub>2</sub> の (001) と極めて高い格子整合性を示すからである。

メカニカルアロンニング法にはボールミル装置 (P7, P7 プレミアム, フリッチェ) およびアルミナおよびジルコニア容器・ボールを用いた。

スパッタ条件は、放電時の Ar ガスの流量 0.6l/min, 放電周波数 13.56 MHz, 放電電力 200 W, 放電時のチャンバー内圧力 2.0×10<sup>-3</sup> Torr, 基板温度 700°C, 放電時間 2h としてスパッタリングを行った。成膜後の試料の半分の部分をチャンバー内温度 1000°C 加熱時間 5 時間で高真空熱処理を行い、正方晶あるいはそれに近い構造に相転移させた(熱処理した試料と呼ぶ)。

薄膜の結晶構造を X 線回折 (CuKα<sub>1</sub> 線, マルチフレックス, 理学) により調べた。極点図測定には、X 線回折装置 (PANalytical) を使用した。

ホールバーを CF<sub>4</sub> ガスによるプラズマドライエッチングで作製した。Fig. 3.1 に作製したホールバーを Fig. 3.2 に測定装置の概略図を示す。本装置は、本研究課題に対して作製されたものである。ホール係数の検出感度は 10<sup>-14</sup> m<sup>3</sup>/C まで検出可能であり極めて高いことが分かった。ホール端子において正確なホ

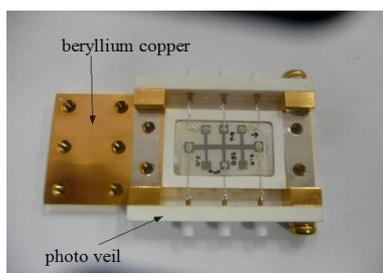


Fig. 3.1 Hall bar and sample holder for Hall effect measurement.

ール電圧の結果のみでなく不要な電圧も含まれているので電流および磁界の向きを種々変化させてそれらを相殺した。しかしエッチングスハウゼン・ネルスンスト効果により発生する起電力は直流ホール効果測定ではその大きさを評価することは不可能である。本研究では、Fig.3.2 に示す交流定電流源を用いた測定も行った。測定温度範囲は 20 - 573 K とした。そのとき、導電率を同時に測定した。

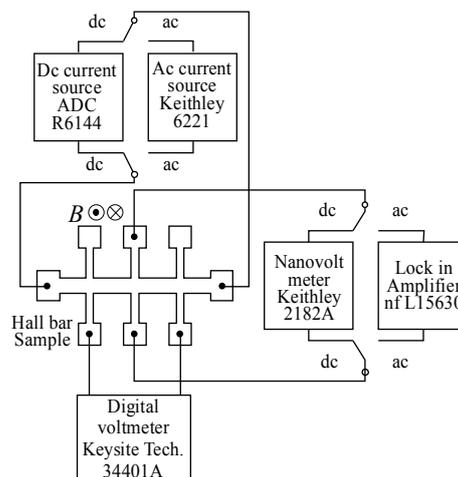


Fig. 3.2 Schematic drawing of measurement system of Hall effect.

MoSi<sub>2</sub> に過剰に Si を添加した場合、過剰分が MoSi<sub>2</sub> とは異なる位置に析出あるいは、MoSi<sub>2</sub> とは異なる結晶構造をもつ化合物、いわゆる微細構造 (Microstructure) を形成する可能性がある。断面透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を観察して微細構造を調べた。ただし、像からだけでは、微細構造の有無を決定することはできない場合がある。そのときは、エネルギー分散型分光法 (EDS) 元素分析により元素分布をマッピングし、且つ電子線回折で微小部分の結晶構造を調べる必要がある。本研究ではサファイア基板上に成膜した MoSi<sub>2.0</sub> および MoSi<sub>2.3</sub> の 2 種の試料について評価を行った。収束イオンビーム (FB2200, 日立製) を用いてサファイア基板に垂直な薄片を切り出し TEM 観察用の薄片試料を作製した。保護膜には Pt を 100 nm スパッタ蒸着した。TEM (JEM2100F 日本電子株式会社製) を用いて評価を行った。加速電圧を 200 kV とした。観察倍率を 4000 倍, 8000 倍, 1 万倍, 4 万倍, 10 万倍とし, CCD カメラでさらに 13 倍拡大した。STEM では倍率を 25 万倍, 60 万倍, 100 万倍とした。

#### 4. 研究成果

MoSi<sub>X</sub> 薄膜および高真空熱処理を行った MoSi<sub>X</sub> 薄膜の XRD による構造解析の結果、図には示していないが結晶構造は六方晶と Mo<sub>2</sub>Si<sub>5</sub> と考えられる単相の未知の化合物の相が存在した。未知相の化合物は約 900°C 以上

では正方晶に構造相転移すること、化合物をバルク形状に形成することが難しいこと、作製した薄膜の均一性に問題があるため、現時点でもその結晶構造を同定するには至っていない。高真空熱処理を行った  $\text{MoSi}_X$  薄膜は、すべての組成比において熱処理後、ほとんど正方晶  $\text{MoSi}_X$  に構造相転移し、(002)面が基板面に対して配向していることが分かった。

Fig.4.1 に  $\text{MoSi}_2.0$ ,  $2.30$ ,  $2.40$  についてサファイア基板の  $c$  面を基準とし、試料の前述の (110)面の回折ピークが出現した入射角に調整して測定した極点図を示す。 $\text{MoSi}_2.0$  については (110) がサファイア  $c$  面に対して約  $7^\circ$  傾き、 $\text{MoSi}_2.3$  についてはほぼ平行であった。また  $\text{MoSi}_2.0$  については回折ピークが単一であり、ストリーク状担っていないことから、エピタキシャル成長に近い成長をしていることを示している。他の結晶面に対する極点図を測定した。各結晶面の最大ピーク強度を比較すると、(110)面と(220)面が最も大きいことが示唆された。これより(110)面がサファイア基板の  $c$  面にほぼ平行に成長していることが確認され、極点図のピークの位置よりエピタキシャルに近い膜成長をしているが明らかとなった。サファイアの  $c$  面((0001)面)が  $\beta$  型の  $\text{MoSi}_2$  の(001)と極めて高い格子整合性をもっているにもかかわらず(220)面が基板面に平行になった理由は現時点不明である。六方晶試料は  $c$  軸方向に異方性を持っているために、電気伝導も  $c$  軸に異方性があると考えられる。今回、一部の試料がエピタキシャルに近い膜成長をしていることが分かったので、電気伝導は基板面から少し傾いているが、ほぼ (110) 面内の電気伝導を観測していることが分かった。

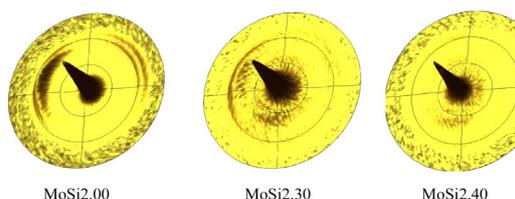


Fig.4.1. Polar figures of (110) plane for  $\text{MoSi}_2.0$ ,  $\text{MoSi}_2.30$ , and  $\text{MoSi}_2.40$ .

Fig. 4.2 に  $\text{MoSi}_2.0$  の基板との界面部近傍の TEM 像を示す。柱状結晶がサファイア基板に対して垂直方向に成長していることが分かった。 $\text{MoSi}_2.30$  についても同様の結果が得られた。両試料の電子線回折を行った結果、共に  $\text{MoSi}_2$  の六方晶のみが観測され、過剰に添加した Si は膜中に固溶していることが示唆された。Fig.4.3 は過剰に添加した Si が試料中で局在しているか否かを特定するため、 $\text{MoSi}_2.3$  の界面部での元素分析を行った結果を示している。これより、過剰に添加した Si

は試料中で局在していないことが分かった。以上の結果より  $\text{MoSi}_2.3$  の試料において、 $\text{MoSi}_2$  に対して過剰に添加された Si は  $\text{MoSi}_2.00$  および  $\text{MoSi}_2.30$  膜中に固溶していることが分かった。

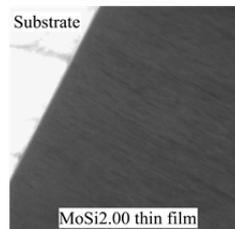


Fig.4.2. TEM image at the boundary between the  $\text{MoSi}_2.00$  thin film and the substrate ( $\times 40000$ ).

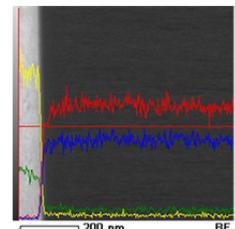


Fig.4.3. Element analysis for  $\text{MoSi}_2.30$  thin film.

Fig. 4.4 にサーマルプローブ法により測定した  $\text{MoSi}_X$  薄膜 ( $2.00 \leq X \leq 2.80$ ) の  $80^\circ\text{C}$  におけるゼーベック係数  $S$  を示す。ゼーベック係数  $S$  は Si 組成比  $X$  が増加すると増加し  $X=2.425$  付近で最大値を示し  $\text{MoSi}_2.0$  と比較して約 1.5 大きくなった。正方晶のゼーベック係数  $S$  は六方晶と比較して 1 桁以上小さい値を示した。混合相 ( $X=2.8$ ) の  $S$  も六方晶と比較して小さい値を示した。この Si 組成比  $X$  増加でゼーベック係数  $S$  が変化するのに対し、ホール係数の大きさは同等 (キャリア密度は  $10^{27}\text{m}^{-3}$  程度であり縮退している。) である理由として Si 組成比  $X$  増加で縮退度によるフェルミエネルギーの変化が起こり、ゼーベック係数  $S$  が大きくなったためだと考えられる。また、六方晶のゼーベック係数  $S$  が正方晶と混合相より大きな値を取る原因は伝導種に起因する。すなわち、伝導種が複数種存在する場合、電子と正孔の両方が伝導種となる場合互いに逆向きのゼーベック起電力で打ち消しあうため複数種の伝導キャリアによるゼーベック係数は単一種の伝導キャリアと比較して小さくなるためである。また、ゼーベック係数は正の値を示した。つまり、六方晶の伝導種はほぼ正孔の 1 種類であり、混合相および

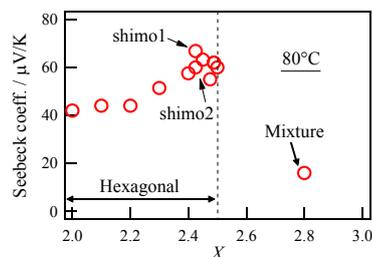


Fig.4.4. Seebeck coefficients of  $\text{MoSi}_X$  thin films for different  $X$  values ( $2.00 \leq X \leq 2.80$ ).

正方晶は伝導キャリアが正孔と電子の少なくとも2種類であることが示唆された。

Fig. 4.5にMoSiX薄膜 ( $2.00 \leq X \leq 2.50$ ) の熱処理前と熱処理後の抵抗率の温度依存性を示す。図中に示すプロットは測定値であり、実線は後に説明するモデル式により近似した理論線である。ここで、正の温度係数を示すMoSiX薄膜の伝導メカニズムについてマチーセンの規則に従うとした。フォノンの散乱過程に基づく古典的なBloch-Grüneisen理論(BG理論)を用いた。BG理論は低温域で抵抗率が一定になる。Si組成比Xが増加するにしたがって $T_{Min}$ なる温度が存在し、温度係数が負に変化していく。負の温度係数を示すMoSiX薄膜 ( $2.40 \leq X \leq 2.50$ )の抵抗率の温度依存性は線形的でなく、半導体の抵抗率温度依存性を示すアレニウス型のモデルではない。そこで、我々は負の温度係数を示す伝導モデルとしてSiドーパによる局在準位をホッピングしながらキャリアが伝導するVRH理論を採用したわけである。熱処理を行った正方晶のMoSiX薄膜の場合、試料の伝導メカニズムが変化するるので、異なるモデル式を用いた。フィッティング操作を行った近似結果をFig. 4.5の実線に示す。提案したモデル式で良好にフィッティングできたことから、未熱処理の試料では抵抗の接続は直列であり、1種類のキャリアが伝導に寄与していることが示唆され、熱処理を行った試料は抵抗の接続が並列であり、2種類のキャリアがそれぞれの伝導過程を示していることが示唆された。

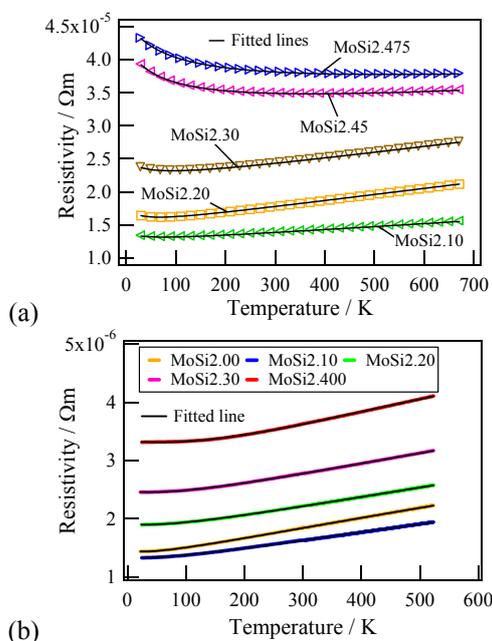


Fig.4.5 Temperature dependence of  $\rho(T)$  for MoSiX ( $2.00 \leq X \leq 2.50$ ) (a) before and (b) after annealing for 5 h.

MoSiX薄膜 ( $2.0 \leq X \leq 2.6$ )のホール係数 $R_H$ の真空熱処理前後の温度依存性の結果をFig. 4.6に示す。スパッタリング法により作製された六方晶のMoSi<sub>2</sub>薄膜の伝導タイプはP型半導体である。また、六方晶のMoSiX薄膜のホール係数、およびキャリア密度の値は約 $3.2 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$ と $1.7 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$ であり、数Kから300K(室温)の測定温度範囲ではほぼ一定の値をとる。X=2.0に関しては、20-300Kまでの測定温度範囲におけるホール係数の値と比べてほとんど同じ値となった。また、 $2.0 \leq X \leq 2.475$ では正のホール係数を示し伝導タイプはP型である。六方晶と未知相の混合相となる $2.4875 \leq X \leq 2.6$ では負のホール係数を示し伝導タイプはN型であり、キャリア密度が約 $6.6 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ である。また、測定温度範囲ではキャリア密度は一定である。見かけのホール係数はゼーベック係数およびエッチングスハウゼン係数に依存する。正方晶( $\alpha$ 型)のMoSi<sub>2.0</sub>のゼーベック係数は室温では極めて小さく、ネルンスト係数Nは現在のところ不明であり、熱伝導率 $\kappa$ は60~70 W/mKである。一方、六方晶( $\beta$ 型)ではゼーベック係数は室温で+60  $\mu\text{V}/\text{K}$ と正方晶と比較して非常に大きく、ネルンスト係数Nおよび熱伝導率 $\kappa$ は現在のところ不明である。したがって、エッチングスハウゼン係数の算定は不可能である。ところで、MoSiX薄膜のホール係数は極めて小さい値を持つことからエッチングスハウゼン効果の有無について議論する必要がある。Fig.4.7にMoSi<sub>2.1</sub>( $\beta$ 型)の直流と交流

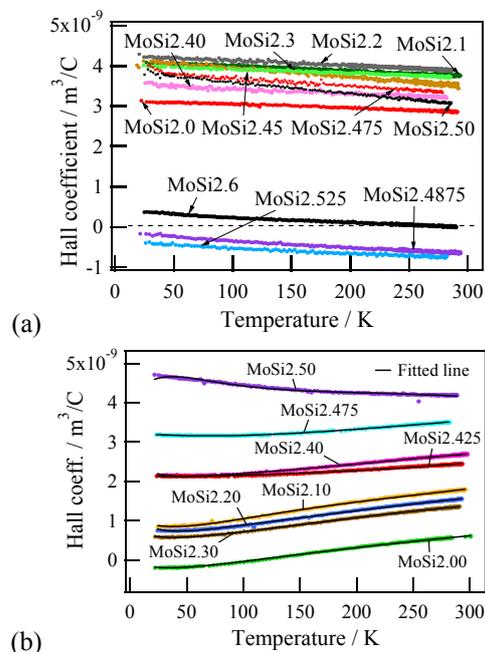


Fig.4.6 Temperature dependence of  $R_H$  for MoSiX ( $2.00 \leq X \leq 2.60$ ) (a) before and (b) after annealing for 5 h.

(10 kHz)におけるホール係数  $R_{Hi}$  の温度依存性の測定結果を示す。直流および 10 kHz で測定されたホール係数  $R_{Hi}$  は全測定温度領域でほぼ一致したことから、エッチングスハウゼン効果の影響は考えられず、ホール係数  $R_H$  は真のホール係数  $R_{Hi}$  に等しいことがわかった。

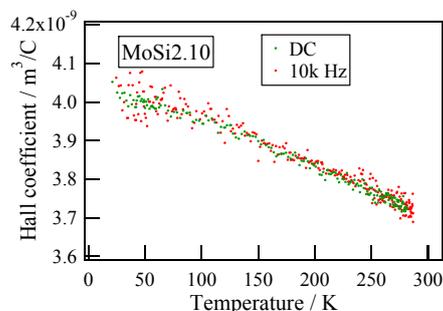


Fig.4.7 Temperature dependence of isothermal Hall coefficients for MoSi<sub>2.10</sub> measured at dc and 10 kHz.

熱処理を行った試料のホール係数  $R_H$  は Si 組成比 X の変化に対してその大きさおよび温度依存性が顕著に変化した。この結果は、熱処理を行った試料では伝導経路は 2 つ以上ありそれぞれをキャリアが伝導していることを示している。特に正方晶の MoSi<sub>2.00</sub> ではホール係数が低温側で負から正へと変化していることから、伝導キャリア種が 2 種類であることを明確に示している。また熱処理を行った MoSiX 薄膜の抵抗率  $\rho(T)$  の温度依存性と熱処理を行った MoSiX 薄膜のホール係数  $R_H$  の温度依存性を比較して温度依存性が類似し、解析結果も測定値に一致したことから熱処理を行った MoSiX 薄膜の伝導経路は 2 つあり、未熱処理の MoSi 薄膜はおそらく伝導経路は 1 つであることが予想される。また、2 つの伝導過程である BG 理論及び VRH 理論は 1 つのキャリアによって伝導していると考えられる。

以上の成果の要点をまとめ今後の研究の発展性について述べる。

(1) MoSi<sub>2.3</sub> の試料において、MoSi<sub>2</sub> に対して過剰に添加された Si は MoSi<sub>2.00</sub> および MoSi<sub>2.30</sub> 膜中に固溶していることが分かった。

(2) 六方晶の伝導種はほぼ正孔の一種類であり、混合相および正方晶は伝導キャリアが正孔と電子の少なくとも二種類であることが示唆された。またゼーベック係数は Si の添加量が増加する増加し X が 2.48 前後で最大となり、その大きさは MoSi<sub>2</sub> の場合の約 1.5 倍となった。

(3) 単一種のキャリアが伝導過程に寄与する六方晶の MoSiX 薄膜 ( $2.0 \leq X \leq 2.475$ ) は、複数種のキャリアが伝導過程に寄与する場合と

比較してキャリアの移動度が優れ導電性を向上させるために、熱電変換材料の指標として用いられる無次元性能指数 ZT が非常に高い値となることが考えられ p 型半導体の熱電変換素子への応用が期待される。

(4) 一部の薄膜がエピタキシャルに近い膜成長をしていることが分かったので、電気伝導は基板面から少し傾いているが、ほぼ (110) 面内の電気伝導を観測していることが分かった。この成果により、単結晶でしか得られない電気伝導の異方性について重要な知見が得られた。

(5) 鉄シリサイドのメカニカルアロイングによる  $\beta$  型シリサイドの合成が可能になるのは原材料粉末を判断することなく、粒子と容器間の摩擦により発生する摩擦電子により合成が進行することがほぼ明らかとなり、 $\beta$  型 MoSi<sub>2</sub> の合成の可能性が示唆された。現状ではまだ完全な単一相の合成に成功していないが、準安定状態を実現する方法としてメカニカルアロイングは有効な方法であり、他の材料への応用が期待される。

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 5 件)

① 吉門 進三, RF マグネトロンスパッタで成膜した MoSi<sub>2</sub>-Si 複合体薄膜の電気的特性と結晶構造, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年

② 吉門 進三, 高周波マグネトロンスパッタで成膜した MoSi<sub>2</sub>-Si 複合体薄膜の電気的特性と結晶構造, 2017 年 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017 年

③ 吉門 進三, MoSi<sub>2</sub>-Si 複合体薄膜の電気伝導機構, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年

④ 吉門 進三, MoSi<sub>2</sub>-Si 複合体薄膜の電気伝導機構, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年

⑤ 吉門 進三, MoSi<sub>2</sub>-Si 複合体薄膜の抵抗率およびホール係数の温度依存性とゼーベック係数, 第 35 回エレクトロセラミックス研究討論会, 2015 年

⑥ 吉門 進三, MoSi<sub>2</sub>-Si 複合体薄膜の伝導機構, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉門 進三 (YOSHIKADO Shinzo)

同志社大学 理工学部・教授

研究者番号: 00158403

(2) 研究協力者

木谷 遼介 (KITANI Ryosuke)

下園 宏祐 (SHIMOZONO Kosuke)

谷本 俊吾 (TANIMOTO Shungo)

佐藤 祐喜 (SATO Yuuki)

大鉢 忠 (OHACHI Tadashi)