

組成の異なるCrSi₂接合体界面におけるキャリア熱 励起を用いた熱-電力変換効果

折田, 昂優

<https://hdl.handle.net/2324/7182430>

出版情報 : Kyushu University, 2023, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



組成の異なる CrSi_2 接合体界面における
キャリア熱励起を用いた熱-電力変換効果

2024 年 3 月

折田 昂優

第1章 序論

1.1 本研究の背景	1
1.2 熱電材料.....	2
1.3 新たな熱—電力変換効果.....	8
1.4 本研究の位置づけと論文の構成.....	9
参考文献	

第2章 CrSi₂の基礎物性調査

2.1 緒言	12
2.2 実験方法.....	12
2.2.1 使用材料	
2.2.2 多目的高温炉を用いた溶解によるインゴット作製	
2.2.3 HP 法による試料作製	
2.2.4 第一原理計算による電子構造解析	
2.3 実験結果.....	15
2.3.1 粒度分布及び焼結体比重	
2.3.2 結晶構造解析結果	
2.3.3 組織組成分析結果	
2.3.4 ゼーベック係数及び比抵抗測定結果	
2.4 キャリアの由来に関する考察.....	25
2.5 結論	27
参考文献	

第3章 組成の異なる p 型 CrSi₂ 接合材料における温度差を必要としない等温起電力の検証

3.1 緒言	29
3.2 実験方法.....	30
3.2.1 評価用試料作製	
3.2.2 焼結体結晶構造及び組成分析	
3.2.3 サーマルプローブ法によるゼーベック係数マッピング	
3.2.4 接合試料の電圧降下ラインプロファイル測定	
3.2.5 接合試料の等温起電力測定	
3.3 実験結果.....	35

3.3.1 接合試料の結晶構造解析及び組成分析	
3.3.2 ゼーベック係数マップの作成	
3.3.3 接合試料の電圧降下ラインプロファイル測定	
3.3.4 接合試料の熱起電力測定	
3.4 接合試料の等温下における熱起電力に関する考察.....	41
3.5 結言	46

参考文献

第4章 組成の異なる p 型 CrSi ₂ 接合体の接合界面における熱-電力変換効果の実証	
4.1 緒言	48
4.2 実験方法.....	48
4.2.1 試料作製	
4.2.2 単層試料と接合試料の起電力比較	
4.2.3 熱流下での接合試料上の電位分布測定	
4.3 実験結果.....	50
4.3.1 接合試料のゼーベック係数マップの作成	
4.3.2 接合試料及び単層試料の熱起電力と試料内温度差の相関	
4.3.3 熱流下での接合試料上の電位分布測定 3.3.4 接合試料の熱起電力測定	
4.4 組成の異なる p 型 CrSi ₂ 接合体の接合界面における熱-電力変換効果に関する 考察	60
4.5 結言	61

参考文献

第5章 p 型及び n 型の CrSi ₂ 接合体界面における熱-電力変換効果の実証	
5.1 緒言	63
5.2 実験方法.....	63
5.2.1 試料作製	
5.2.2 接合試料の熱起電力特性評価	
5.2.3 熱流下での接合試料上の電位分布測定	

5.3 実験結果.....	64
5.3.1 接合試料のゼーベック係数マップの作成	
5.3.2 p 型及び n 型接合試料の電圧降下ラインプロファイル測定	
5.3.3 接合試料の熱起電力と試料内温度差の相関	
5.3.4 熱流下での接合試料上の電位分布測定	
5.4 キャリア濃度の異なる CrSi ₂ 接合体の接合界面における熱-電力変換効果に関する考察	77
5.5 結言	80
参考文献	
第 6 章 本研究のまとめ.....	82
謝辞	85

第1章 序論

1.1 本研究の背景

現代では重要なエネルギー源として石油が広く使用されているが¹⁾、石油への依存は経済に重大な影響を与えることがある。1973年には主にアラブ石油輸出機構(OAPEC)に所属するアラブ諸国がイスラエルとの紛争を受けて石油の供給を制限したことによりオイルショックが発生した。これは、OAPECがイスラエル支援国とされた一部の国に対して石油供給の停止を宣言し、更には石油輸出国に対しても価格引き上げと供給制限を求めたことに端を発し、国際的な石油市場に大きな混乱をもたらすこととなった。その後、1979年にはイラン革命が引き金となりイランの石油供給が途絶し、石油価格が再び急騰することで第二次オイルショックが発生した。また、近年ではロシアのウクライナ侵攻やそれに対する欧米諸国の経済制裁による混乱などから石油価格の高騰も生じている。石油はエネルギーの主要な供給源であり、産業や交通など様々な分野で使用されている。したがって、石油価格の上昇はエネルギーコストの増加を引き起こし、生産や輸送におけるコスト負担を増大させインフレを引き起こすとともに、企業の収益が減少し雇用の減少や経済活動の停滞などの経済的な悪影響が生じる。しかしながら、これらの石油危機はエネルギーの安定供給や地球温暖化対策の推進に影響を与える契機ともなった。石油の使用は、二酸化炭素(CO₂)の排出に繋がり、排出されたCO₂は大気中で蓄積され太陽からの熱を地球に閉じ込める温室効果ガスとして働くため地球温暖化を促進すると言われており、極端な気象現象や海面上昇などの影響が発生する可能性がある。このような事態は生態系や人間の生活に深刻な影響を及ぼすことから対策が急務であるとされている。世界規模では、気候変動枠組条約(UNFCCC)の締約国会議(COP)にて具体的な取組について議論がなされており、石油使用の規制や排出削減の取り組みが推進されている。中でも化石燃料からの脱却と再生可能エネルギーへの移行が重要視されており、多くの国が石油使用の削減を目指して政策を策定している。しかし、石油使用量削減の実現には課題も存在する。例えば、石油を使用しないクリーンな発電方式と考えられていた原子力発電は、2011年の東日本大震災による福島第一原子力発電所事故により、その位置づけを見直す機運が高まり、昨今では安全面への懸念から運用中止となる原子力発電所が多数存在している。そこで、太陽光発電や風力発電などのクリーンな発電方式が注目を集めているが、出力が安定しないことから主要電源として用いるためには課題が残されている²⁾。そうした背景を受けて、エネルギーの有効活用が特に重要視されるようになり、廃熱や燃焼排ガスなどの熱エネルギーを電力に直接変換する技術である熱電発電が注目を集めている。熱電発電を有効に用いることで、石油使用の削減と同時に効率的なエネルギー利用が可能になると言われている³⁾。熱電発電技術は、産業プロセスや発電所などの熱源からのエネルギー回収に適用され、地球温暖化対策とエネルギー効率改善に同時に寄与すると期待されており、今後サステナブル

ルな経済発展を実現するためにも熱電発電技術の早期実用化が望まれている。

1.2 熱電材料

熱電材料とは一般的に、材料内に生じた温度差を電位差に変換するゼーベック効果が発生する材料のことを指して総称されている。特に半導体においては大きな熱起電力を生じることが知られており、昨今盛んに研究がなされている。ゼーベック効果に関する研究は古くより行われており、その発端は 1822 年にエストニアの物理学者トーマス・ゼーベックが異なる棒状の金属を接合し、接合部を加熱することで接合した金属棒の両端に温度差を与えることで電圧が生じる現象⁴⁾を発見したことにあるとされている。この現象は後にオームの法則を発見する際にも利用され、現代においても熱電対として実用的に広く用いられている。しかしながら、金属における熱起電力は接合した金属同士の電子の平均速度の違いによる電子のわずかな片寄りに由来するためその値は小さく、電気エネルギーを実用的に取り出すには不向きとされている。一方で、半導体におけるゼーベック効果は熱励起により生じたキャリアの拡散に由来するため、金属と比較して非常に大きな熱起電力を得ることができる。そのため熱流から直接電気エネルギーを集める手法として注目されている。

p 型半導体の場合、図 1.1 に示すように高温側の価電子帯の電子がアクセプタ準位に熱励起され、キャリア密度の差が生じてキャリアであるホールが低温側へと拡散する。その結果、相対的に高温側が負電荷、低温側が正電荷になり起電力が生じる。

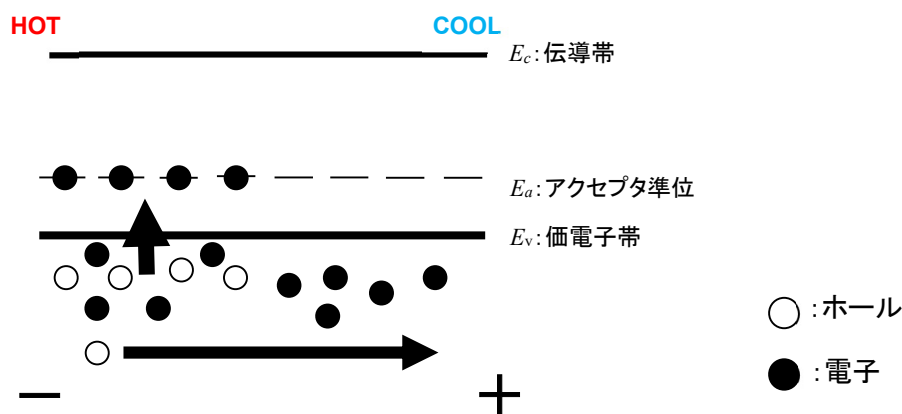


図 1.1 p 型半導体におけるゼーベック効果の原理

反対に n 型半導体の場合、図 1.2 に示すように高温側のドナー準位の電子が伝導帯に熱励起し、伝導帯でキャリア密度の差が生じて高温側の電子が低温側に拡散する。その結果、相対的に高温側が正電荷、低温側が負電荷になり起電力が生じる。

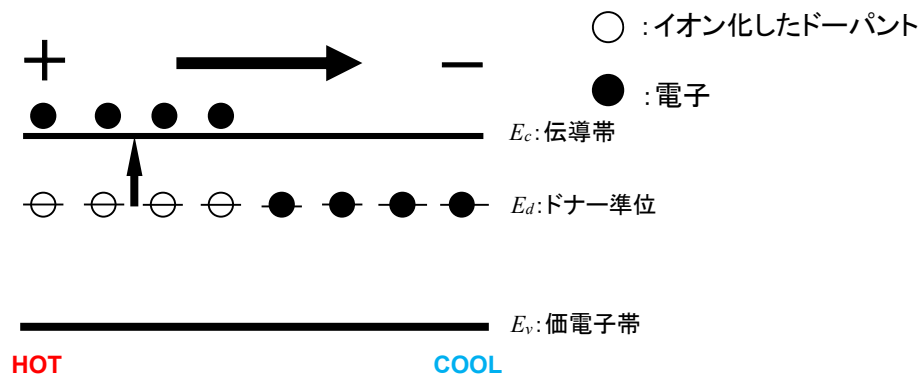


図 1.2 n 型半導体におけるゼーベック効果の原理

1909 年には Altenkichi により熱電発電の基礎的理論から熱電材料の発電効率を評価することが可能となる無次元性能指数 ZT の関係式が示された^{5, 6)}。 ZT の考え方は以下のとおりである。まず、図 1.3 に示すように p 型、n 型材料を外部負荷とつなぎ、温度差を与えた時の仮想閉回路を考える。

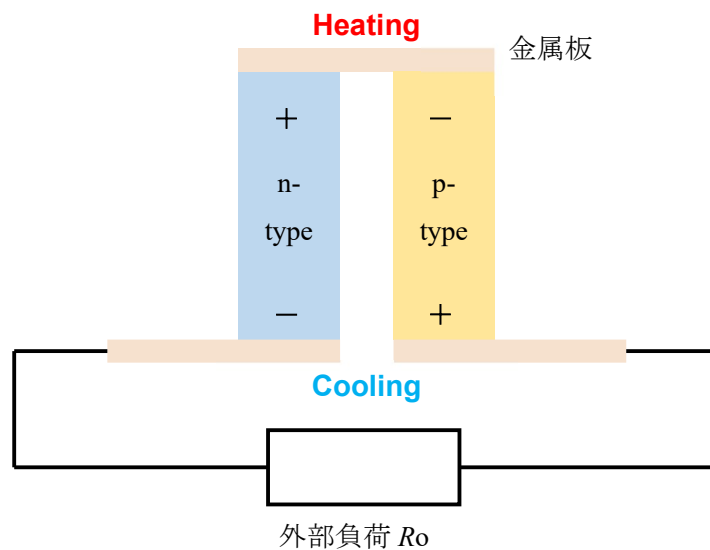


図 1.3 熱電発電素子を用いた仮想閉回路

熱を与えたときの金属板の高温側の温度を T_H ($^{\circ}\text{C}$)、低温側を T_L ($^{\circ}\text{C}$) とする。この時回路には、熱伝導による熱流 Q_m (W m^{-2})、ペルチェ吸熱 Q_n (W m^{-2})、電流によるジュール熱 Q_j (W m^{-2}) の 3 つが発生している。それぞれの熱流について、モジュールに流れる電流を I (A)、熱電素子の長さを L (m)、試料の断面積を A (m^2) とし、p 型、n 型材料のゼーベック係数、比抵抗、熱伝導度をそれぞれ S_p , S_n , ρ_p , ρ_n , κ_p , κ_n とすると、熱伝導度による熱流、ペルチェ吸熱、電流によるジュール熱はそれぞれ式(1.1), (1.2), (1.3)で表される。

$$Q_m = (\kappa_p - \kappa_n) \frac{A}{L} (T_H - T_L) \quad (1.1)$$

$$Q_n = (S_p - S_n) T_H I \quad (1.2)$$

$$Q_j = \frac{1}{2} I^2 (\rho_p - \rho_n) \frac{A}{L} \quad (1.3)$$

よって、モジュールの高温側に流入する熱量 Q_H は次式 (1.4) で表される。

$$Q_H = Q_m + Q_n - Q_j = K (T_H - T_L) + S T_H I - \frac{1}{2} I^2 R \quad (1.4)$$

ここで、 S は式(1.5)で示す相対ゼーベック係数、 K は式(1.6)で示す熱コンダクタンス、 R は式(1.7)で示すモジュールの内部抵抗である。

$$S = S_p - S_n \quad (1.5)$$

$$K = (\kappa_p - \kappa_n) \frac{A}{L} \quad (1.6)$$

$$R = (\rho_p - \rho_n) \frac{A}{L} \quad (1.7)$$

ゼーベック効果により発生する起電力 V を $V = S(T_H - T_L) = S \Delta T$ とし、外部負荷を R_o とすると、外部負荷に流れる電流 I は式(1.8)となる。

$$I = \frac{V}{R_o + R} = \frac{S \Delta T}{R_o + R} \quad (1.8)$$

よって、負荷抵抗により取り出せる発電電力 P は

$$P = I^2 R_o = R_o \frac{S^2 (\Delta T)^2}{(R_o + R)^2} = \frac{S^2 (\Delta T)^2}{(\sqrt{R_o} - \frac{R}{\sqrt{R_o}})^2 + 4R} \quad (1.9)$$

と表すことができ、 P が最大値を取るのは $R_o = R$ のときである。また、この時の P の最大値 $P_{\max}$ は

$$P_{\max} = \frac{S^2 (\Delta T)^2}{4R} \quad (1.10)$$

式(1.10)より、モジュールではなく単一の素子にて考えた場合、

$$P_{\max} = \frac{S^2 (\Delta T)^2}{4R} = \frac{S^2 A}{\rho L} \left(\frac{\Delta T}{2} \right)^2 \quad (1.10)'$$

とそれぞれ式変形することができる。この時、試料形状(A , L)や温度差 ΔT と無関係である物性値 S^2/ρ はパワーファクター(PF)と呼ばれる性能指数のひとつである。

次に、変換効率 η について考える。まず、抵抗比を $m = R_o / R$ と置き出力 P を

$$P = I^2 R_o = \frac{S^2 \Delta T^2}{R} \frac{m}{(1 + m)^2} \quad (1.9)'$$

と表す。変換効率 η は $\eta = P/Q_H$ で定義することができるため、式(1.4), (1.9)' より性能指数

Zについて $Z = S^2/(\rho\kappa)$ とすることで η を次のように表すことができる。

$$\eta = \frac{P}{Q_H} = \frac{\frac{S^2 \Delta T^2}{R} \frac{m}{(1+m)^2}}{K \Delta T + S T_H I - \frac{1}{2} I^2 R} = \frac{m \Delta T}{\frac{(1+m)^2}{Z} - \frac{1}{2} \Delta T + T_H(1+m)} \quad (1.10)$$

ここで、効率が最大となるときの抵抗比を m_a とすると

$$m_a = \sqrt{\frac{1}{2} Z(T_H + T_L) + 1} \quad (1.11)$$

で表すことができ、そのときの最大変換効率 η_{max} は $T = (T_H + T_L)/2$ を用いて

$$\eta_{max} = \frac{T_H - T_L}{T_H} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_L}{T_H}} \quad (1.12)$$

と表すことができる。式(1.12)が示すように η_{max} の値は ZT が増加するほどに大きくなることが分かり、 ZT が無限大に発散すると η_{max} の値は $(T_H - T_L)/T_H$ のカルノー効率に達する。このことから、無次元量である ZT が熱電発電素子の変換効率を決める指標となることから、無次元性能指数と呼ばれる。ゆえに熱電材料には高いゼーベック係数と低い比抵抗、低い熱伝導度の3点を同時に満たす性能が求められる。

T_L が 100°C の時に、式(1.11)によって計算される ZT 値と最大効率の関係を図1.4に示す。ここで η_c はカルノー効率を示している。特にカルノー効率 η_c を 0.5 とした場合に最大効率で 10% を得ることができる $ZT = 1$ が実用化する上でのひとつの指標として扱われている⁷⁾。

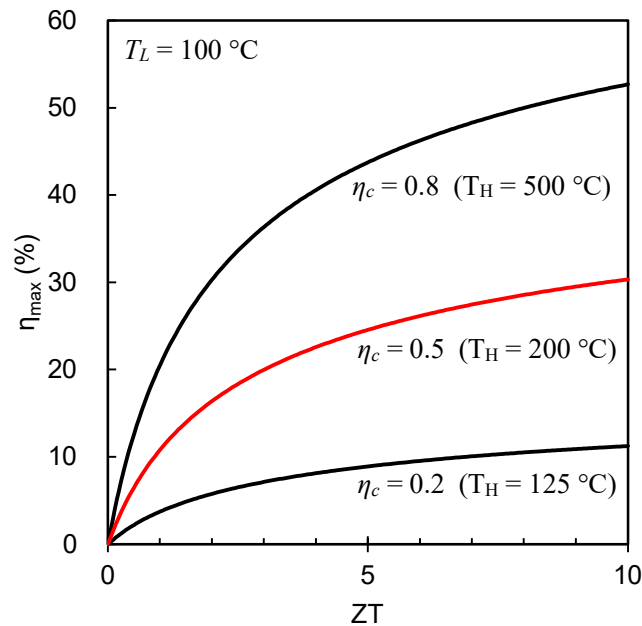


図 1.4 最大変換効率 (η_{max}) と ZT 値の相関

また、式(1.13)にて表されるパワーファクター(PF)という指標も用いられることがある。

$$PF = \frac{S^2}{\rho} \quad (1.13)$$

PF の単位は $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ で表され、これは単位温度差当たりの発電量に等しい。変換効率を評価する際に ZT 値を用いる一方で、 PF は単一の熱電変換素子における出力について評価する際によく用いられている。

どれほど優れた ZT 値や PF を有した熱電発電素子であっても、実際に発電に用いる場合には単一の素子による発電量だけでは実用的な電力を取り出すことは難しい。そのため、実用に際しては複数の素子を直列に繋いで用いる必要がある。熱起電力の電位差の方向は熱流の方向に依存するため、同一の素子を直列に繋ぐには図 1.5 のように素子サイズ以上の長さの電極を配置する必要がある。

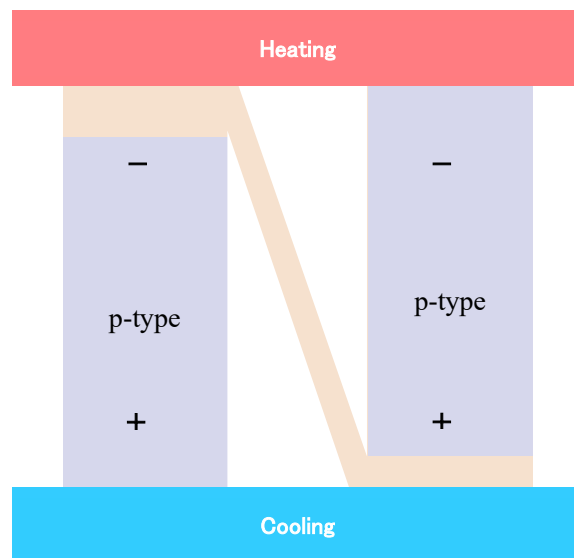


図 1.5 p 型半導体のみで構成されたモジュールの模式図

しかしながら図 1.5 に示すモジュール設計では素子と素子を繋ぐ電極部にて高温側から低温側への熱の移動が発生し、熱電発電素子で大きな温度差を得ることができず、変換効率が損なわれてしまう。そこで図 1.6 (a)に示すように、n 型半導体と p 型半導体とで熱流の向きに対して生じる電位差の方向が反転していることを利用した、それぞれを交互に配置する π 型モジュールが考案された⁸⁾。このモジュールでは n 型、p 型半導体素子の高温側同士、及び低温側同士を電極で結ぶことにより簡易に直列接続が実現されており、大電圧を比較的容易に得ることができる。しかしながら、図 1.6 (b)に示すように π 型モジュールに用いられる熱電材料には、温度変化による素子の熱膨張に起因したモジュールの破損のリスクがあり、これを防ぐため p 型及び n 型のそれぞれの素子で同じ熱膨張率を示す材料で作られることが求められる。そのため、p 型及び n 型の半導体は同材料系にて作製されることが望ましいとされており、材料探索におけるひとつのハードルとなっている。

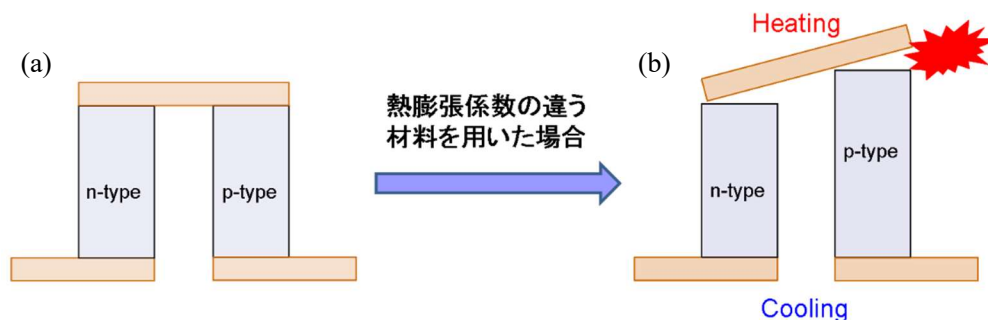


図 1.6 π 型モジュールの模式図と熱膨張差による接合部の破壊

ゼーベック効果が発見されてからこれまでの約 200 年間で、そのメカニズムを有効活用し最も広く実用化したアプリケーションは熱電対で、これは 2 種の金属のゼーベック係数の差を利用して正確に温度を測定することができるセンサーとして活用されている。一方で、熱による起電力をセンシングではなく動力源とする試みもこの 200 年間精力的に行われてきた。例えば、NASA が 1977 年に打ち上げた宇宙探索衛星 **Voyager 2** は太陽系惑星を探索するという目的上、太陽光が十分に届かない領域での活動が必要であるため、その動力源としてソーラーパネルを用いることができない。そこで、放射性同位体の崩壊熱を熱電発電素子で電力化する RTG (Radioisotope Thermoelectric Generator) と呼ばれるシステムを採用している。**Voyager 2** に搭載されている RTG の熱電発電素子は SiGe 系が用いられており、約 50 年が経過しようとしている現在でも太陽系を脱出して活動を続けている⁹⁾。民生用途では、スマートウォッチなどの腕時計や、スマートフォンなどが充電できる焚火台などの商品が発売されている。腕時計においては人体の体温と外気温の差から発電することで充電や電池交換が不要な製品がリリースされている。充電機能付き焚火台では、焚火で発生する熱と外気温の温度差から発電を行い、付属の二次電池を充電するという製品が発売されている。しかしながら、いずれの民生品も広く普及するには至っていないのが実情である。

現在、汎用的に熱電発電モジュールとして販売されている商品では、素子に Bi_2Te_3 が採用されていることが多い。その大きな理由は、p 型及び n 型を同材料にて作製できる点と、 100°C 以下で優れた ZT を示す特徴にある。一方でより大きな熱エネルギーである高温域にて用いることができない課題がある。そこで高温域で使用できる材料として PbTe 系が開発された。 PbTe は Bi_2Te_3 系に似た熱電特性を持つうえ、融点が高く¹⁰⁾ゼーベック係数のピークを示す温度が約 700 K と高いことが特徴である¹¹⁾。しかしながら、有毒元素である Pb を含むため、有毒元素を含まず高温域で使用できる材料で、かつ ZT 値が 1 を越える材料系の開発が求められている。研究が盛んにおこなわれている材料系の代表として、Co 酸化物・ホイスラー化合物・充填スクッテルダイト化合物・クラスレート化合物・遷移金属シリサイドなどが挙げられる¹²⁻¹⁷⁾が、特に合成の容易さ、高温域での耐酸化特性などから遷移

金属シリサイドは特に大きな注目を集めている¹⁸⁾。

1.3 新たな熱—電力変換効果

現在の遷移金属シリサイド材料では今日までに一般的な排熱の回生システムとして実用化に至った例はほとんどなく、その発電性能が実用的なレベルには到達していないことは明らかである。その要因はいくつか考えられるが、そのうちのひとつとして熱電発電素子は温度差を利用して発電を行うために高性能な冷却機構が必要とされている点が挙げられる。熱電発電においては熱源と冷却部の間に熱電変換モジュールを挿入して素子中に効率的に熱流を生じさせることが重要であり、実用的に電力を取り出すためには効率の高い冷却部の設計が求められている。しかしながら、排熱を有効利用したいという目的に対して冷却側へ熱を捨て続ける必要がある熱電発電素子はコンセプトとして大きな自己矛盾を抱えている。

一方で、一部のクラスレート材料においてキャリア濃度の異なる傾斜材料や接合材料を一樣に加熱することで、冷却部を必要としない熱-電力変換についての報告がある¹⁹⁻²²⁾。本メカニズムにおいては、素子を通じての系外部への放熱が不要であるため、熱電発電素子と比較して、モジュール設計の簡素化や、発電効率の向上などが期待される。本項ではその発電メカニズムとして報告されている内容について述べる。

この材料は図 1.7 に示すように n 型半導体、真性半導体、p 型半導体が連続的に接続された材料で構成されており、真性半導体部におけるバンドギャップが n 型半導体部及び p 型半導体部よりも狭くなっていることが特徴である。この試料を温度が均一になるように加熱した場合、バンドギャップの狭い真性半導体部でより多くの電子が価電子帯から伝導体に励起される。励起された電子はエネルギーの低い n 型半導体側に拡散し、価電子帯に生じたホールは p 型半導体側へと拡散する。このキャリアの偏りにより p 型側を正、n 型側を負とした起電力を生じると考えられており、実験的に起電力が確認されている¹⁹⁾。

また、このメカニズムにおいてはバンドギャップが狭くなる部分を試料内部に形成しておくことにより、試料が均一な温度に加熱されている場合においても、キャリアが熱励起される部分を限定的にしておくことにより電荷分離をすることで発電が可能であると考えられており、粉末冶金法にて作製した接合材料やバンドギャップの異なる n 型材料だけで構成された傾斜材料でも起電力が確認されている²²⁾。

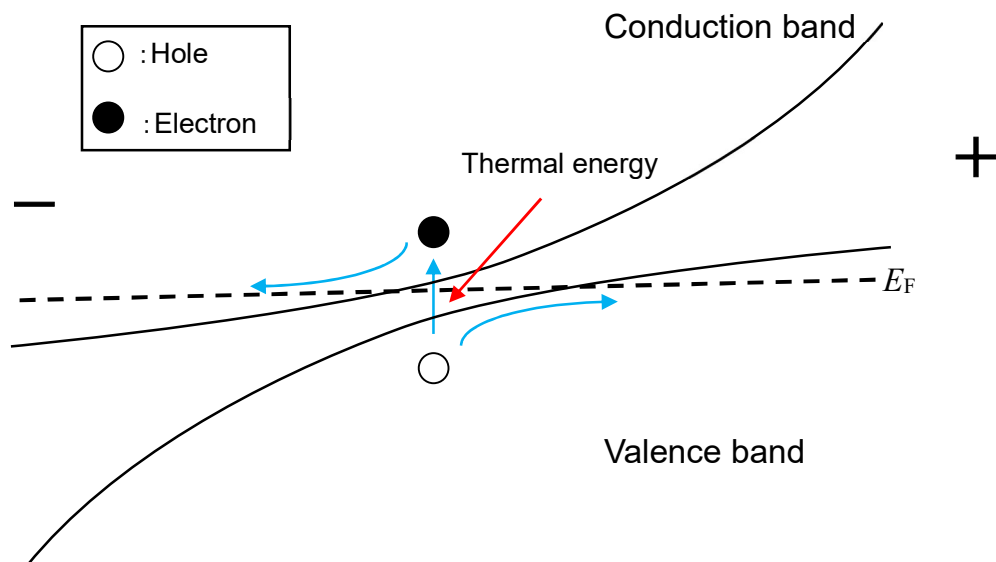


図 1.7 温度差を必要としない熱—電力変換効果メカニズム

このメカニズムを満たす場合、他の材料系においても同様にキャリア濃度もしくはバンドギャップの異なる半導体で構成される接合素子を均一に加熱することで起電力が生じると考えられる。以降、このようなメカニズムに由来する温度差を必要としない起電力を「等温起電力」と称することとする。

1.4 本研究の目的と論文の構成

クラスレート構造を有した半導体接合材料を一様に加熱することで温度差を必要としない熱-電力変換を行い等温起電力が得られるという先行研究を基に、その想定されている発電メカニズムからクラスレート構造とは異なる結晶構造を有する半導体においても同様にキャリア濃度の異なる接合材料を作製することで等温起電力が得られると考えられる。また、等温起電力においてはキャリアが熱励起される部分を限定的にしておくことにより生じたキャリアを電荷分離することで起電力が発生していると考えられ、接合材料においては接合界面にて等温起電力が発生すると予測される。そこで本研究では、耐熱性及び耐酸化性に優れ、キャリアコントロールが容易な遷移金属シリサイドである六方晶 C40 構造を有した CrSi_2 を用いて接合材料を作製し、等温起電力を評価することで、等温起電力の一般性を確認するとともに、界面での起電力を測定することで等温起電力の存在の実証を目的とした。

以下に本論文の構成内容を記載する。

第2章では CrSi_2 の元素置換によるドーピングと基礎的な熱電特性との相関を評価することを目的とし、いくつかの組成の試料をホットプレス法にて作製し、熱電特性を評価した。また、元素置換が電子状態密度へ与える影響や、元素置換を行っていない CrSi_2 におけるホールの由来を明らかとするために第一原理計算による解析を行った。

第3章では2章の結果をもとに組成の異なる p 型材料同士の接合材料を作製し、その電気特性をゼーベック係数マップの作成や比抵抗の測定を通じて評価した。また、接合材料を均一に加熱した際の起電力を評価し、温度差を必要としない熱-電力変換効果における接合材料を構成する組成が起電力に与える影響について評価を行った。

第4章では、第3章の試料のうち最も大きな起電力を示した接合材料について様々な温度条件のもとでの起電力を評価するとともに、加熱した接合材料中の電位分布を一次元的に測定することで温度差を必要としない熱-電力変換効果が接合界面にて生じていることを実証した。

第5章では、符号の異なるメジャーキャリアを持った n 型の CrSi_2 と p 型の CrSi_2 を用いて接合素子を作製し、様々な温度条件下における起電力について評価を行った。また、加熱した接合試料中の電位分布を評価し、4章と同様に接合界面での起電力を評価した。

第6章では、本論文の結果を総括した。

参考文献

- [1] bp Statistical Review of World Energy, 71st edition (BP p.l.c. 2022)
- [2] 令和4年度エネルギーに関する年次報告（資源エネルギー庁、2023）
- [3] 小菅厚子, 舟橋良次, 塩見淳一郎, 野々口斐之: 次世代熱電変換材料・モジュールの開発—熱電発電の黎明—(シーエムシー出版、2020).
- [4] T.J.Seebeck, Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz, Abhandlung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 265, (1822)
- [5] E. Altenkich, Phys. Z. 10, 560, (1909)
- [6] E. Altenkich, Phys. Z. 12, 920, (1911)
- [7] 日本セラミックス協会・日本熱電学会編、熱電変換材料、(日刊工業新聞社、2005)
- [8] 坂田 亮編、熱電変換-基礎と応用-, (リアライズ社、2001)
- [9] R. Cowen, Nature, 489, 20 (2012).
- [10] M. P. Gomez, D. A. Stevenson, and R. A. Huggins, J. Phys. Chem Solids 32, 335, (1971)
- [11] Y. Xiao, W. Li, C. Chang, Y. Chen, L. Huang, J. He and L. D. Zhao, J. Alloy. Compd 724, 208, (2017)
- [12] K. Fujita, T. Mochida, and K. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. 40, 4644, (2001)
- [13] R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani, and S. Sodeoka, Jpn. J. Appl. Phys. 39, L1127, (2000)
- [14] R. Funahashi and I. Matsubara, Appl. Phys. Lett. 79, 362, (2001)
- [15] Y. Nishino, Materia Japan 44, 648, (2005)
- [16] Y. Nishino, The Science of Complex Alloy Phases, ed. by T. B. Massalski and P. E. A. Turch, 325, (TMS, Warrendale, 2005)
- [17] G. Mahan, B. Sales and J. Sharp, Physics Today, 42, (1997)
- [18] Edited By D.M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, (CRC Press, 1995)
- [19] K. Yamasoto, Y. Osakabe, S. Adachi, S. Munetoh, and O. Furukimi, MRS Adv., 1, 60, (2016)
- [20] S. Munetoh, Y. Osakabe, K. Yamasoto, J. Iwanaga, H. Miura, and O. Furukimi, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy 64, 8, (2017)
- [21] J. Iwanaga, H. Amano, K. Miyoshi, Y. Osakabe, S. Munetoh, and O. Furukimi, J. FGMs, 31, (2017)
- [22] Y. Osakabe, S. Tatsumi, Y. Kotsubo, J. Iwanaga, K. Yamasoto, S. Munetoh, O. Furukimi, and K. Nakashima, J. Electron. Mater. 47, 6, (2018)

第2章 CrSi₂の基礎物性調査

2.1 緒言

遷移金属シリサイドは、高温において高い出力因子 (Power factor, PF) を示す。加えて、構成元素の豊富さ、大きな電気伝導度、高温安定性、耐食性などの点から優れた熱電材料の候補になると考えられている¹⁾。中でも CrSi₂ は、その半導体特性²⁻⁴⁾と 700–1000°C の高温域における優れた耐酸化性⁵⁾から注目を集めている。CrSi₂ は、空間群 $P6_322$ の六方晶 C40 構造の結晶であり、バンドギャップが 0.32 eV の p 型縮退半導体であるが、アンドープの場合にキャリアであるホールが何に由来しているか現時点では明確にされていない⁶⁻⁹⁾。CrSi₂ は 300°C 近傍にて最も高い PF を示すが、より高温ではバイポーラ効果によるゼーベック係数の低下に伴い、 PF も減少するため、400–500°C の排熱が多い製鉄所や非鉄金属工場の排熱を効果的に回生することができない。また、縮退した化合物半導体である CrSi₂ において Si を Al に置換すると、アクセプタ濃度の向上により比抵抗が低減することで PF が向上することが知られており、この時、フェルミ準位は価電子帯の上端に対してより低い位置に変化する⁹⁻¹²⁾。また同様に、Cr を Mn にて置換することでマイノリティキャリアであるエレクトロンの濃度が高まり n 型半導体となることが知られている。

PF を高めるための手法として、傾斜機能材料の分野から熱電性能向上のために組成を傾斜させることが報告されている他、異なる温度域にて高い PF を有する素子を組み合わせるセグメント型が報告されており、これらの構造は組成傾斜のない単層試料の結果をもとに設計される^{13,14)}。CrSi₂ 系においても、同様の手法の適用による 300 °C 以上の温度域での性能向上が期待される。そこで本章では、まず HP 法にて作製した Cr_{1-x}Mn_xSi₂ 及び CrSi_{2-y}Al_y ($x, y = 0.00, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20$) の組成と熱電特性の関係解明と、アンドープの CrSi₂ におけるホールの由来を明らかにすることを目的とした。この目的のため、作製した試料の元素分析や熱電特性を調査し、第一原理計算により種々の組成での電子構造を求めた。これらにより、アンドープの CrSi₂ を含め p 型及び n 型挙動の由来や各種熱電特性の温度依存性について考察した。

2.2 実験方法

2.2.1 使用材料

化学量論比で Cr_{1-x}Mn_xSi₂ ($x = 0.00, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20$) 及び CrSi_{2-y}Al_y ($y = 0.00, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20$) となるよう、純度が 99.9% の Cr 粉末、99.9% の Mn ペレット、99.999% の Si 粉末、及び 99.9% の Al ペレットを秤量した。

2.2.2 多目的高温炉を用いた溶解によるインゴット作製

秤量した各材料を BN でコーティングされたアルミナるつぼに入れ、多目的高温炉を用いて溶解させ混合し、インゴットを作製した。使用した多目的高温炉を図 2.1 に示す。図 2.1 (a)に示すように多目的高温炉は真空及び加圧雰囲気のものにも耐えられる圧力容器にて試料タンクが構成されている。更に、試料タンクには油圧シリンダーが取り付けられており、一軸のホットプレス処理が可能となっている。試料タンク内は図 2.1 (b)に示すようにカーボン製の断熱材にて覆われており、更にその内側にカーボン電極を円周に沿うように配置することで、抵抗加熱により試料タンク内を均一に加熱することができる。

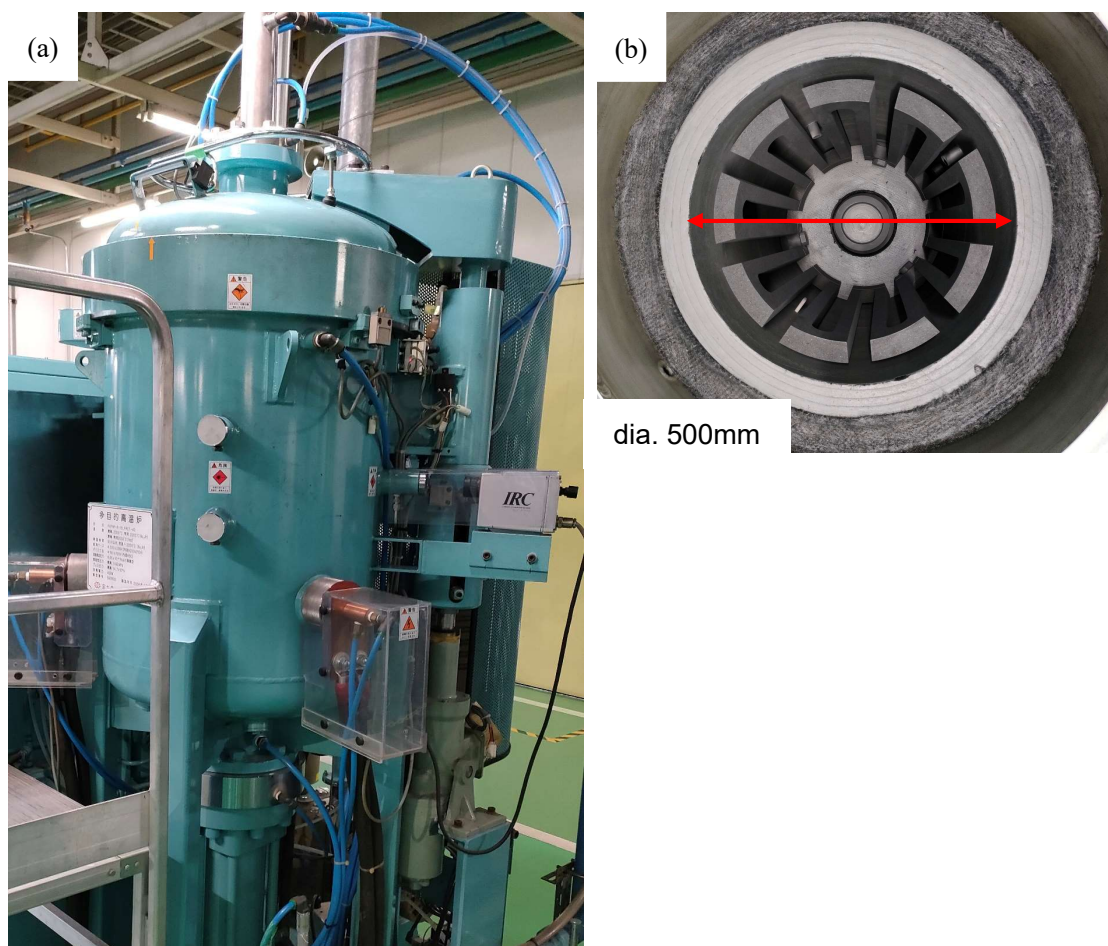


図 2.1 多目的高温炉写真 (a) 装置外観 (b) 圧力容器内部

多目的高温炉を用いて Ar 雰囲気 4.0 atm の下 1500°C にて各混合物を溶解させ、多結晶インゴットを合成した。インゴットはアルミナ乳鉢にて粉碎した後、目開き 75 μm のメッシュで篩った上で、マイクロトラック・ベル社製レーザ回折・散乱式粒子径分布測定装置 MT-3300EXII にて粒径を評価した。また、リガク社製 XRD 装置 SmartLab を用いて Cu K α 線にて X 線回折 (XRD) 測定を行い、結晶構造の同定を行った。

2.2.3HP 法による試料作製

得られた粉末をカーボンモールド内に充填し、1175°C、39.2 MPa (400 kgf cm⁻²)、120 min、Ar 雰囲気 4.0 atm の条件にて一軸ホットプレス処理することで、焼結体を作製した。得られた焼結体についてはアルキメデス法を用いて比重を測定した後に、Cu K α 線にて X 線回折 (XRD) 測定を行い、結晶構造の同定及び焼結前後での結晶特性の変化に関して調査を行った。焼結体の断面は、日立ハイテック社製走査電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX) を用いて二次電子像 (SE 像) 及び後方散乱電子像 (BSE 像) を撮影し、更に EDX による点分析を行い各相のおおよその組成を得た。加えて、日本電子社製 SEM-WDX 装置 JXA-8230 を用いて波長分散型 X 線分光によって、各試料の母相の詳細な組成を求めた。

ゼーベック係数 S と比抵抗 ρ の測定は、各試料を約 5×1.5×12 mm³ のサイズに切り出した試料を用いて室温から 500°C までの温度下にて行った。ゼーベック係数の測定については外部と断熱するため、ロータリーポンプによる減圧下にて測定した。 S は試料の両端をヒーターで加熱し、試料両端の温度と電位差 V を測定することで、式 (2.1) を用いて算出した。

$$S = V / (T_H - T_L) \quad (2.1)$$

ここで、 T_H は試料高温部側の温度、 T_L は試料低温部側の温度で、20°C 差になるよう設定し、それぞれの温度を同じ速度で上昇させながら測定した。

比抵抗 ρ は四端子法を用いて、式 (2.2) から導出した。

$$\rho = V t w I^{-1} I^{-1} \quad (2.2)$$

ここで、 t は試料の厚さ、 w は試料の幅である。 I は試料長手方向に流した電流値で、0.1 A または 0.4 A とし、電流導入用の金属電極はオーミックなコンタクトとなるよう試料を左右から挟み込んで設置した。 I は試料内長手方向の電位差を測定する端子間距離で、8 mm であった。 V は電圧値であり、ペルチェ効果による試料内の温度分布不均一性の影響を抑制するため、試料への導入電流を OFF にした直後の電圧を読み取り、先に観測していた電圧降下の電圧から差し引くことで、温度差によるゼーベック効果由来の電圧をキャンセルする作業を繰り返して算出した。

出力因子 PF は測定したゼーベック係数 S 及び比抵抗 ρ の測定結果から、式 (2.3) を用いて求めた。

$$PF = S^2 \rho^{-1} \quad (2.3)$$

2.2.4 第一原理計算による電子構造解析

CrSi_2 、Si サイトに原子空孔を持つ $\text{CrSi}_{1.96}\square_{0.04}$ 、および Al 置換された $\text{CrSi}_{1.926}\text{Al}_{0.074}$ と $\text{CrSi}_{1.8}\text{Al}_{0.2}$ について、電子構造を第一原理計算で求めた。結晶モデルは $2 \times 2 \times 3$ スーパーセルを用い、 CrSi_2 については、Cr サイトおよび Si サイトが完全に Cr および Si で占有されたものを使用し、原子空孔や Al 置換されたモデルについては、シリコンサイトに原子空孔および Al 原子を一部導入したものを使用した。計算コードは PHASE (Advance Soft Co. Ltd.) を用い、エネルギー計算はウルトラソフト擬ポテンシャルを、交換相関汎関数には PBE-GGA を用いた。カットオフエネルギーは 340 eV とし、k 点メッシュは $4 \times 4 \times 4$ とした。様々な格子定数にて全エネルギーを算出することにより平衡格子定数を求め、その格子定数を用いて電子状態計算を行った。

2.3 実験結果

2.3.1 粒度分布及び焼結体比重

インゴットを粉砕して得られた焼結前の粉末の粒径及び焼結後の比重を表 2.1 及び表 2.2 に示す。粉砕後の粉末サイズについて、D50 粒径で 28–45 μm の範囲であった。また、比重についてはアンドープ試料の比重が 4.77 であるのに対し、Cr サイトを Mn で置換することで増加傾向に、Si サイトを Al で置換することで減少傾向にあることが見て取れた。これは、Cr 原子に対して Mn 原子が重く、Si 原子に対して Al 原子が軽いためであると考えられる。

表 2.1 元素置換量の異なる各 $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2$ 粉末の粒径と焼結体比重

x in $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2$	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Specific gravity
0.00	9.9	45.0	84.4	4.77
0.04	7.9	39.9	81.5	4.81
0.08	7.0	43.3	88.0	4.79
0.12	9.5	43.9	84.1	4.85
0.16	8.1	41.7	79.7	4.92
0.20	9.9	45.2	86.8	4.90

表 2.2 元素置換量の異なる各 $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ 粉末の粒径と焼結体比重

y in $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Specific gravity
0.00	9.9	45.0	84.4	4.77
0.04	6.6	38.9	82.2	4.54
0.08	7.4	41.0	83.0	4.69
0.12	4.4	28.9	63.5	4.61
0.16	8.8	43.5	90.3	4.68
0.20	7.0	38.0	78.2	4.55

2.3.2 結晶構造解析結果

$\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2$ 及び $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ ($x, y = 0.00, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20$) の試料について、HP 焼結前後での XRD 測定結果から格子定数を算出した。図 2.2 に格子定数 a および c を示す。 $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2$ の試料においては焼結により格子定数 a および c が縮んでおり、各格子定数の収縮率は x の値が増加するにつれて大きくなっていることが分かった。このことから、HP 焼結により Mn の Cr サイトへの置換がより促進されたものと考えられる。また、HP 焼結後の試料においては x の値が増大するにつれて、格子定数が減少したことも分かった。一方で、 $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ においては焼結前後で格子定数の変化はあまり見られなかった。このことから熔融時点で Al の Si サイトへの置換は完了していたと考えられる。また、 y の値が増大するに従って a は単調に減少し、 c は $y=0.04$ の時に最大となり、以降減少した(図 2.2(d))。この c 軸の y の値に対する特異な挙動についてはホットプレスを用いて作製された試料を $y=0, 0.01, 0.1$ の範囲で調査した結果¹¹⁾と同じ傾向であった。

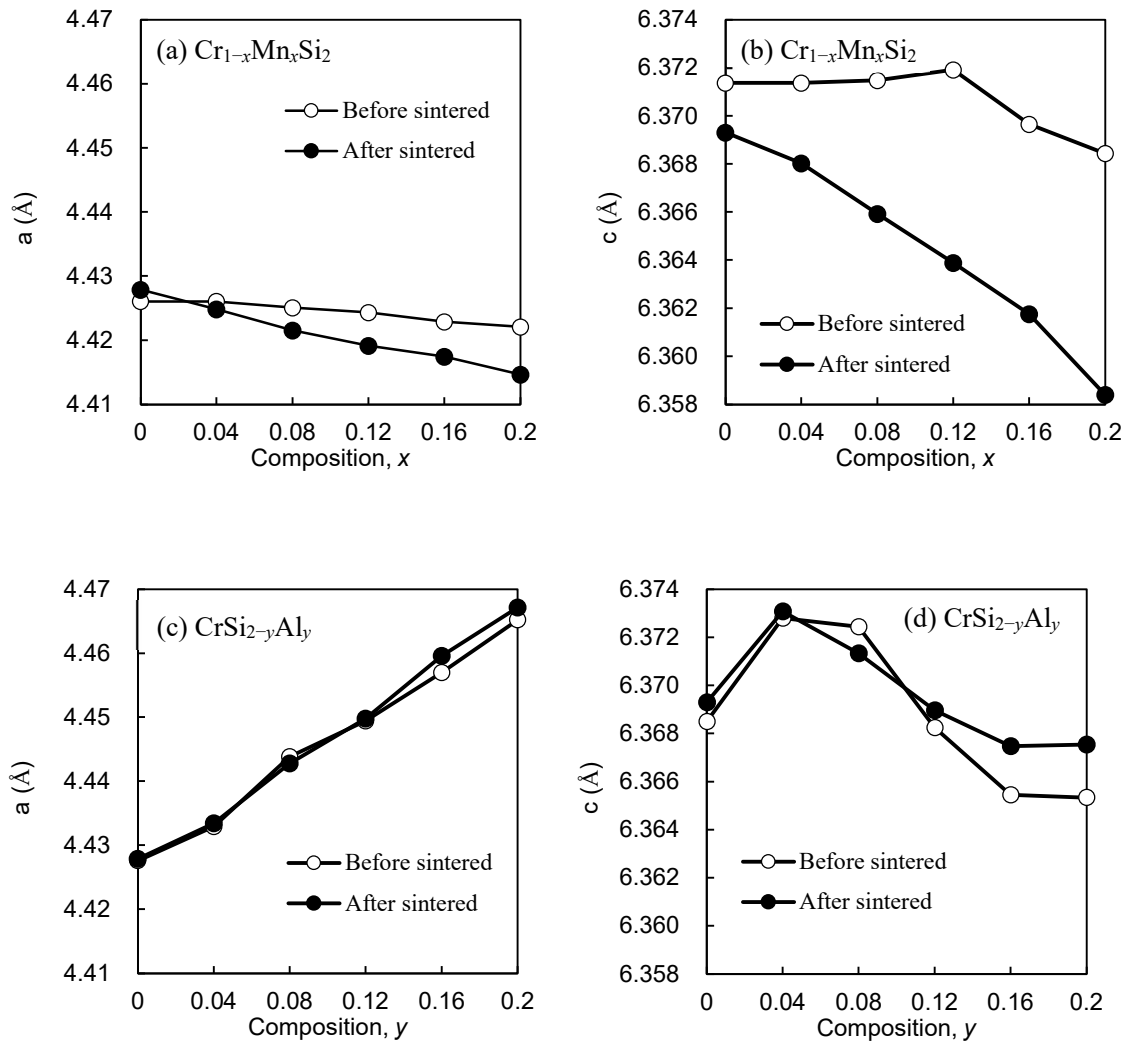


図 2.2 $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2$ 及び $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ 試料の焼結前後での格子定数の変化

(a) $0.00 \leq x \leq 0.20$ における a 軸長 (b) $0.00 \leq x \leq 0.20$ における c 軸長 (c) $0.00 \leq y \leq 0.20$ における a 軸長 (d) $0.00 \leq y \leq 0.20$ における c 軸長

2.3.3 組織組成分析結果

図 2.3 及び図 2.4 に焼結試料断面の SE 像及び BSE 像を示す。SE 像において、縁が白くハレーションしている組織が存在していることが分かる。これは粉末の焼結過程で消失せずに残存した空隙であることが分かる。母相部分の明度は試料全体にわたり同程度であり、EDX のエネルギー強度から求めた母相の組成比は Cr が 31%、Si が 69%であったことから母相は CrSi_2 相であると考えられる。このことは XRD の測定結果とも整合している。更に SE 像において縁のハレーションが生じていない黒い相があることも分かる。こ

れは空隙ではなく原子サイズが小さい元素が存在していることを示している。各試料の黒色相の EDX による組成分析結果が 90%以上の Si の存在を示したことから、Mn を置換した試料断面に見られる黒い異相は析出した Si と考えられる。Si は Cr よりも軽い元素であることから、BSE 像の結果とも矛盾しない。また、Al 置換試料においては XRD では検出されなかった白色の異相が微量存在していることが分かった。 $x = 0.20$ の試料において、白色の部位を WDX にて定量分析したところ、Cr が 75.5%、Si が 22.3%であったことからこの異相は Cr_3Si 相と推測される。

更に、 $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ 試料の母相については、WDX でより正確な組成を求めた。各元素の存在比及び化学量論比で Cr が 1 となるように計算した結果を表 2.3 に示す。各元素の存在比は母相 5 か所を測定し、最大値及び最小値を除いた 3 点の平均値を用いて求めた。 $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ の全ての試料において Cr, Si, Al 以外の元素は検出されなかった。また、元素比の測定結果を化学量論比に変換した結果、Cr を 1 とした場合の Si と Al の化学量論比の和が 2 未満となっていた。この減少分はシリコンサイトに存在する空隙と考えられ、Si サイトが完全に充填されていた場合の化学量論組成である 2 から差し引いて空孔の化学量論組成を求め、□Si として表記した。従って、アンドープ試料 ($y = 0.00$) も含めて、Si サイトに原子空孔が存在する可能性が示唆された。

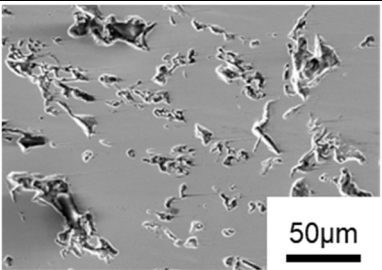
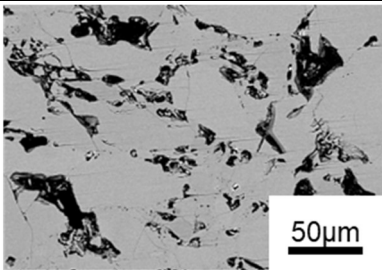
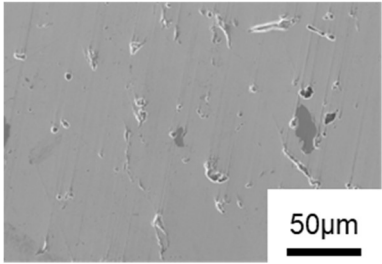
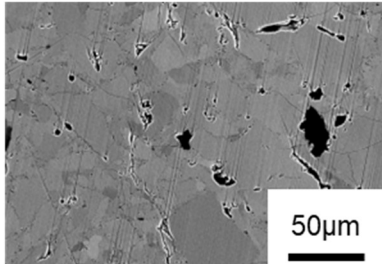
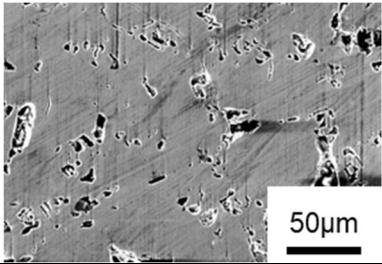
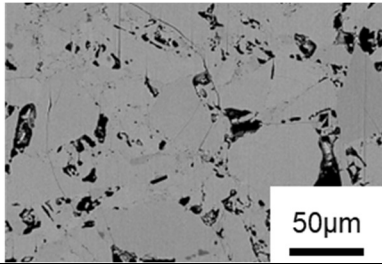
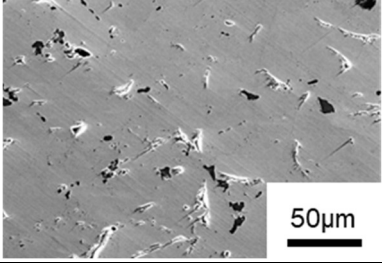
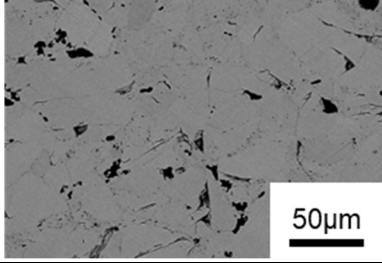
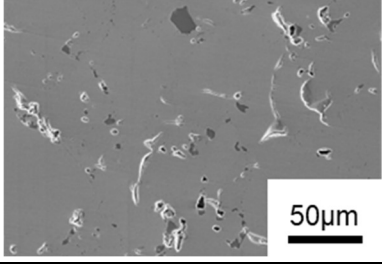
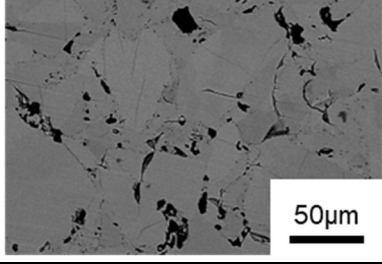
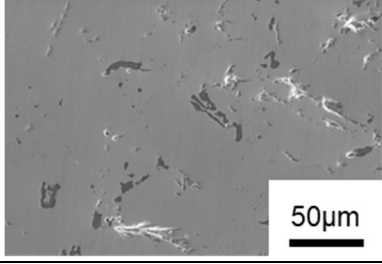
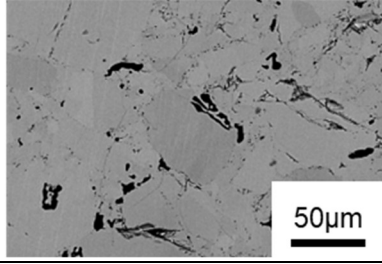
	SE 像	BSE 像
$x = 0.00$		
$x = 0.04$		
$x = 0.08$		
$x = 0.12$		
$x = 0.16$		
$x = 0.20$		

図 2.3 各 $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2$ 試料の BSE 像

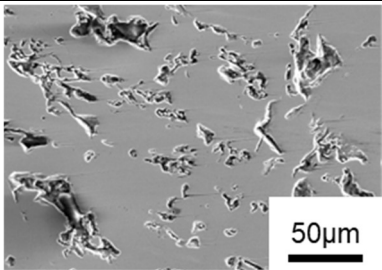
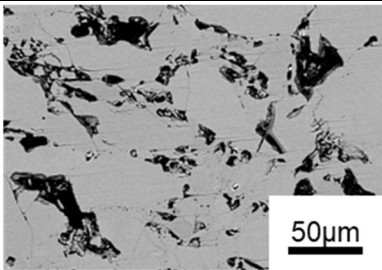
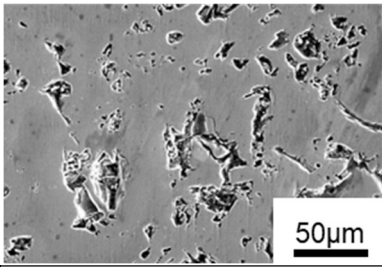
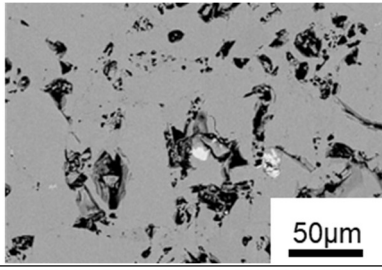
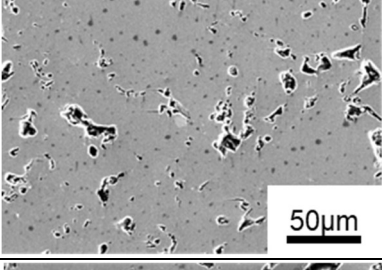
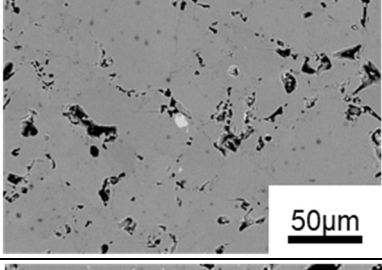
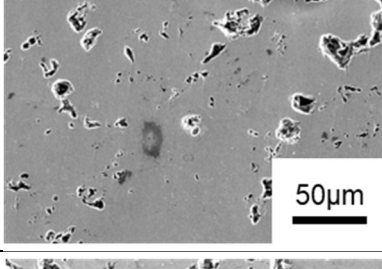
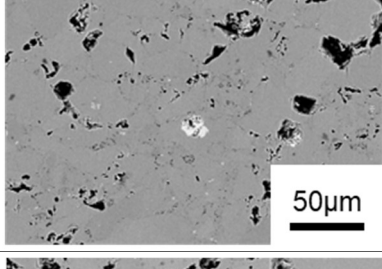
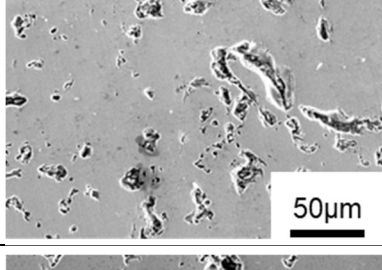
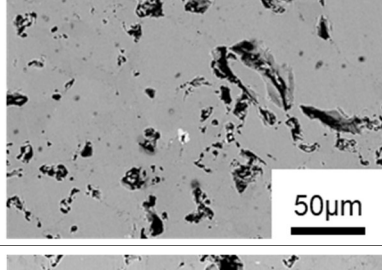
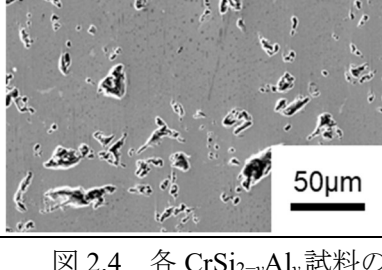
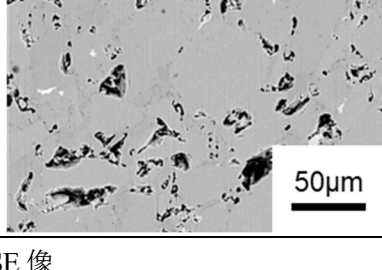
	SE 像	BSE 像
$y = 0.00$		
$y = 0.04$		
$y = 0.08$		
$y = 0.12$		
$y = 0.16$		
$y = 0.20$		

図 2.4 各 $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ 試料の BSE 像

表 2.3 各 $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ 試料の WDX 測定結果

x in $\text{CrSi}_{2-x}\text{Al}_x$	Chemical composition (%)			Stoichiometric ratio			
	Cr	Si	Al	Cr	Si	Al	$\square\text{Si}$
0.00	34.5	65.5	N/A	1.00	1.90	0.00	0.10
0.04	34.1	64.5	1.4	1.00	1.89	0.04	0.07
0.08	33.9	63.1	2.9	1.00	1.86	0.09	0.05
0.12	34.2	61.7	4.1	1.00	1.81	0.12	0.07
0.16	34.4	60.3	5.4	1.00	1.75	0.16	0.09
0.20	33.8	59.2	7.0	1.00	1.75	0.21	0.04

2.3.4 ゼーベック係数及び比抵抗測定結果

$\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2$ 試料の、ゼーベック係数と比抵抗の温度依存性を、図 2.5 と図 2.6 に示す。試料温度はそれぞれ試料両端の温度の平均値を用いた。 $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2$ 試料については $x \leq 0.08$ にてゼーベック係数が正の値を示したため p 型であることが分かる。 $x = 0.12, 0.16$ では室温域においてゼーベック係数は負の値で n 型の挙動を示したのに対し、試料温度の上昇に伴いゼーベック係数の絶対値が小さくなり、200–300°C の温度域にて符号が反転し、以降は p 型の挙動を示した。これは、本試料において粉末冶金法を用いて作製したため、真性半導体の組成に近い p 型及び n 型の粒が試料中に混在し、200–300°C 以下の温度域では n 型由来のゼーベック効果が、200–300°C 以下の温度域では p 型由来のゼーベック効果が試料全体において支配的になったためと考えられる。また、 $x = 0.20$ の試料では全温度域にて負の値を示していることから、n 型であることが分かる。これらのことから、 x の値が増大するにつれてキャリアとしてのエレクトロンが増えていると見て取れる。

次に、図 2.6 に示した比抵抗の測定結果から $x = 0.00, 0.04$ の試料は他の Mn を置換した $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2$ の試料と比較して非常に小さな比抵抗を示しており、その値は温度が上昇するにつれて上昇している傾向が見られた。通常の半導体は温度上昇に伴いキャリア濃度が上昇し比抵抗は減少するが、キャリア濃度の高い縮退半導体の比抵抗は、金属同様に格子振動の影響が支配的となるため温度上昇と共に増大することが知られている。このことから $x = 0.00, 0.04$ の試料は縮退半導体であると考えられる。一方で、 $x = 0.08$ の試料では最も大きな比抵抗を示した。このことから、当該試料が最もキャリア濃度の小さい真性半導体に近い組成であると考えられる。これは前述のゼーベック係数の測定結果において $x = 0.08$ の試料が最も大きなゼーベック係数を示したことと整合している。 $x \geq 0.12$ 以上の試料では x の値が増大するにつれて比抵抗が低下していく傾向にある。これはドナーとして寄与する Mn が増えたことで、エレクトロンの濃度が高まったことに起因していると考えられ、こちらについても図 2.5 に示したゼーベック係数の測定結果と整合している。

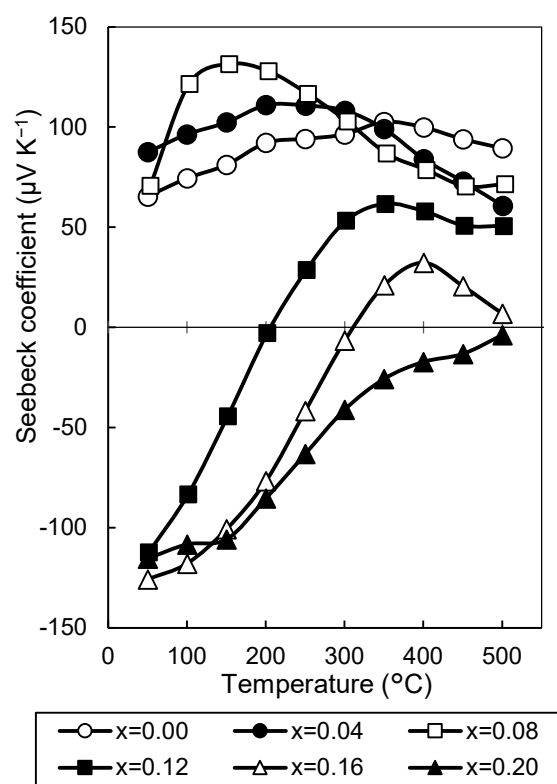


図 2.5 各 Cr_{1-x}Mn_xSi₂ 試料のゼーベック係数及び温度の相関

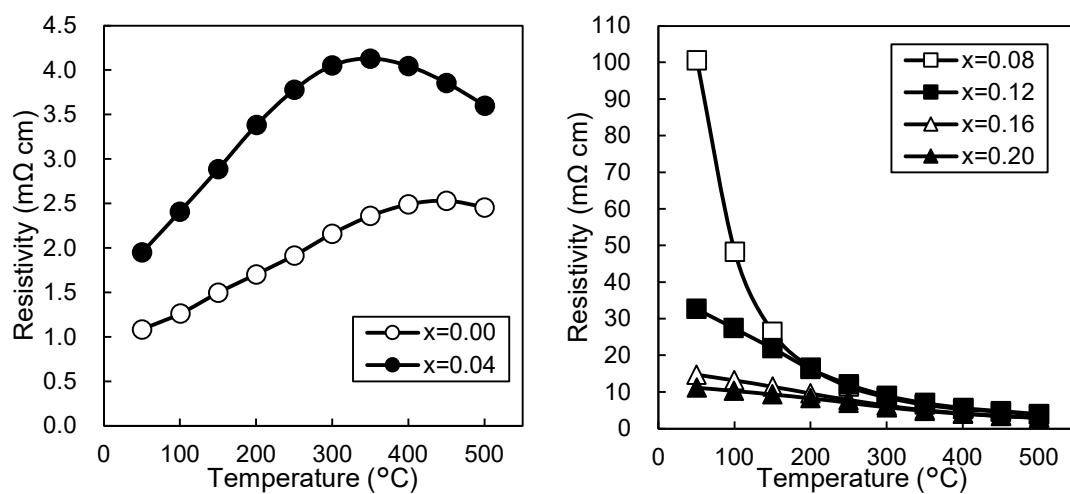


図 2.6 各 Cr_{1-x}Mn_xSi₂ 試料の比抵抗及び温度の相関

次に、 $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ の各試料についてゼーベック係数及び比抵抗の値と温度の相関について図 2.7 及び図 2.8 に示す。図 2.7 において、全ての試料でゼーベック係数が正の値を示したことから、これらの試料は p 型半導体であると確認された。 $y = 0.00$ の試料においてゼーベック係数が最も大きく、 y の値が増大するにつれてゼーベック係数が減少した。これより、 y の値が大きい試料ほどキャリア濃度が高いと考えられる。また一部の試料においては、 400°C 以上の高温域でゼーベック係数の減少が見られた。これはバイポーラ効果によると考えられる。特に $y = 0.08$ 以下の Al 置換を行った試料においてはキャリア濃度が低いため 400°C 以上の温度域でも依然として大きなゼーベック係数を示しているのに対し、 $y \geq 0.12$ にて Al 置換を行った試料ではフェルミ準位の低下が生じ、バイポーラ効果が起きにくくなったものの、そのキャリア濃度の高さから小さいゼーベック係数を示したと考えられる。

図 2.8 に示すように、 y の値が大きい試料ほど比抵抗が減少した。ゼーベック係数の結果(図 2.7)と同様、キャリア濃度の増大によると考えられる。また全ての試料において、比抵抗は、温度上昇と共に増加していたことから、本研究で作製した $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ 全ての試料はキャリア濃度の高い縮退した p 型半導体であると推測される。

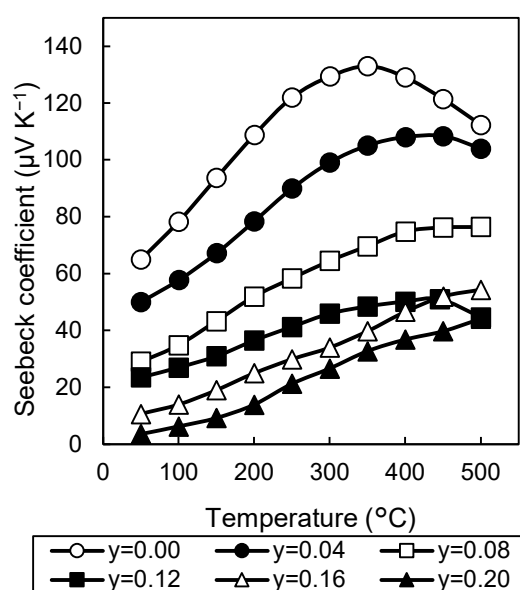


図 2.7 各 $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ 試料のゼーベック係数及び温度の相関

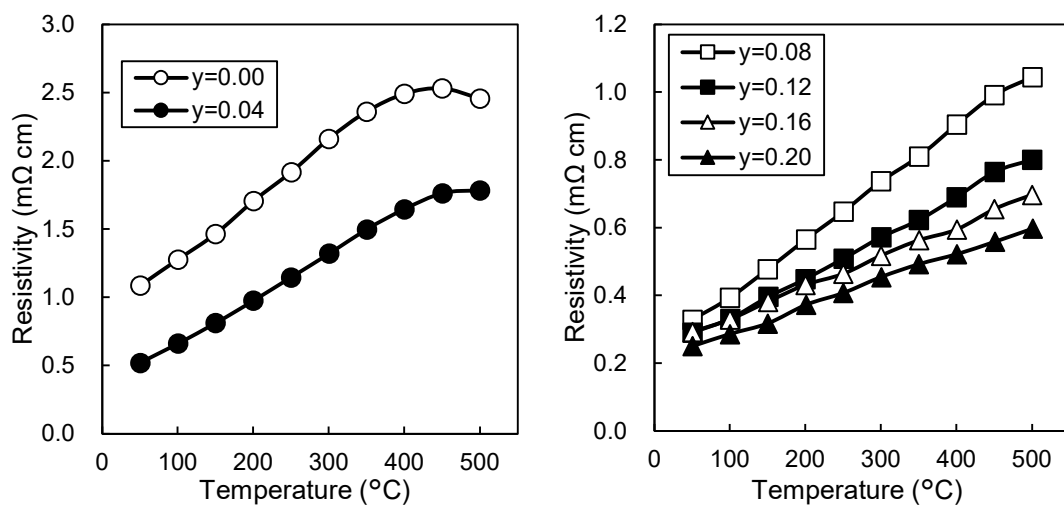


図 2.8 各 $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ 試料の比抵抗及び温度の相関

各試料のゼーベック係数及び比抵抗の測定結果を用いて計算した PF の値と温度の相関を図 2.9 に示す。元素置換を行っていない $x, y = 0.00$ の試料が $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ で $0.776\text{ mW m}^{-1}\text{ K}^{-2}$ と最も優れた PF を示した。一方、 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の高温域では図 2.9(b) の $y = 0.04$ の試料が最も高い PF を示していた。これは、高温域において $x, y = 0.00$ の試料と $y = 0.04$ の試料を比較すると、 $xy = 0.00$ の試料では温度上昇に伴うゼーベック係数の低下がより顕著であったことと、比抵抗が約 1.5 倍であったことが要因である。一方で、図 2.9(a) に示す $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2$ の試料については Mn の置換を行うことにより PF の値は低下した。これはキャリア濃度が低下し真性半導体に近付くことで比抵抗が大幅に上昇したことによる支配が大きいと考えられる。

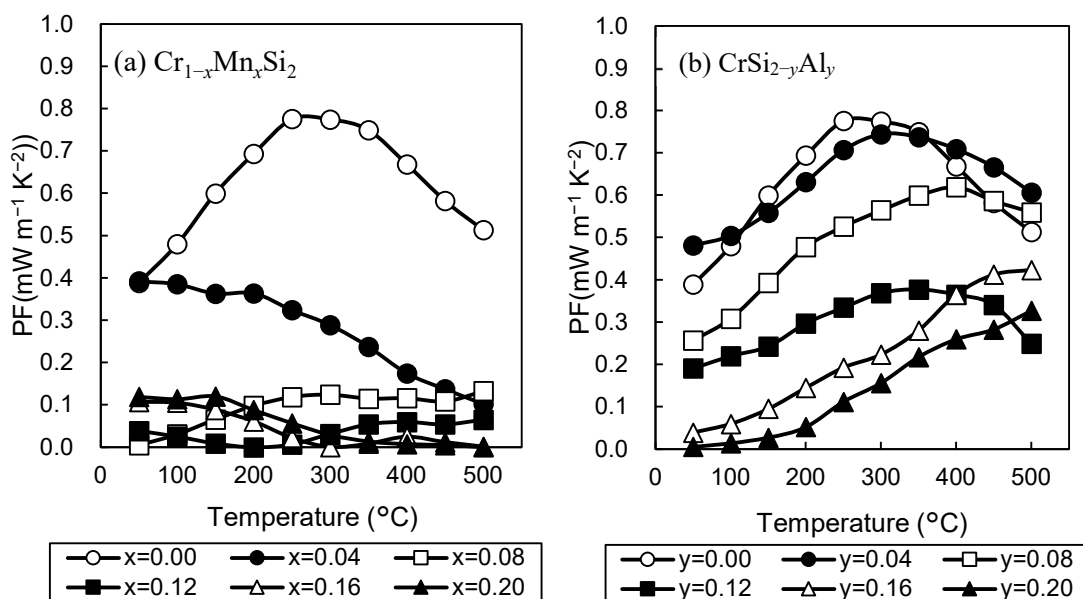


図 2.9 (a) $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2$ 及び (b) $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ 試料の PF と温度の相関

2.4 キャリアの由来に関する考察

本実験から得られた結果より、 CrSi_2 においてキャリア生成のメカニズムについて考察する。 $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2$ において x の増大に伴い電子濃度が増大すること、及び $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ において、 y の増大に伴いホール濃度が増大することを計算的に確認するために、 $x=0.00, 0.04$ 及び $y = 0.00, 0.02, 0.074, 0.20$ の組成について、それぞれ第一原理計算を用いて電子状態密度を求めた。また、WDX 測定の結果では CrSi_2 結晶の Si サイトに原子空孔が存在し、化学量論的には Si の欠乏が示唆されたことから、アンドープの CrSi_2 の Si6 サイトに原子空孔を生じさせた $\text{CrSi}_{1.96}\square_{0.04}$ についても同様に電子状態密度を求めた。 $x=0.00, 0.04$ における計算結果を図 2.10 に、 $y = 0.00, 0.02, 0.074, 0.20$ における計算結果を図 2.11 に示す。 CrSi_2 と $\text{CrSi}_{1.96}\square_{0.04}$ の計算結果は図 2.12 に示した。図 2.10 の結果から Mn の置換によりフェルミ準位が伝導帯中に位置しており、電子の濃度が増大していることが分かる。また、図 2.11 の結果から y の値が大きいほどフェルミ準位は価電子帯の上端に対してより低いエネルギー位置であり、伝導帯の下端と価電子帯中のフェルミ準位の差である見かけのバンドギャップが増大したことが分かる。このことから Al 量の増大に伴いホール濃度が増大すると共に、バイポーラ効果が抑制されたと考えられ、この傾向は、ゼーベック係数(図 2.7) や比抵抗(図 2.8) の測定結果とも整合性がある。しかし、元素置換を行っていない CrSi_2 の計算結果を詳細に見ると、フェルミ準位がバンドギャップ中にあり、真性半導体であることを示唆している。これは比抵抗の温度依存性が縮退した半導体の特長を示した実験結果と矛盾する。一方、 $\text{CrSi}_{1.96}\square_{0.04}$ の計算結果(図 2.12)では、フェルミ準位が価電子帯中に位置しており、ホールが生成されていることを示した。このことから、ドーピングを行っていない CrSi_2 においては Si サイトに原子空孔が存在する場合、ホール濃度が上昇することが計算により示唆された。以上のことから、純粋な CrSi_2 が縮退した p 型半導体となる要因は、Si サイトに原子空孔が存在し、その空孔がホールの生成に寄与するためであると考えられる。

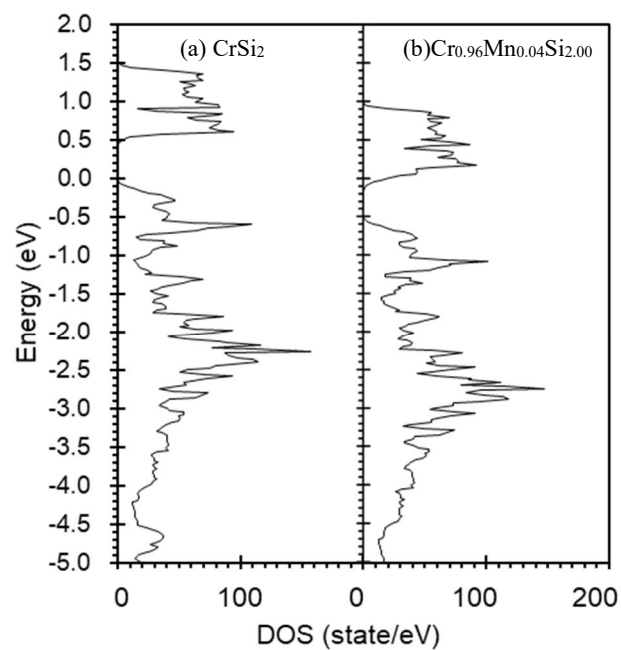


図 2.10 第一原理計算で得られたフェルミ準位近傍の状態密度

(a) CrSi_2 (b) $\text{Cr}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{Si}_{2.00}$

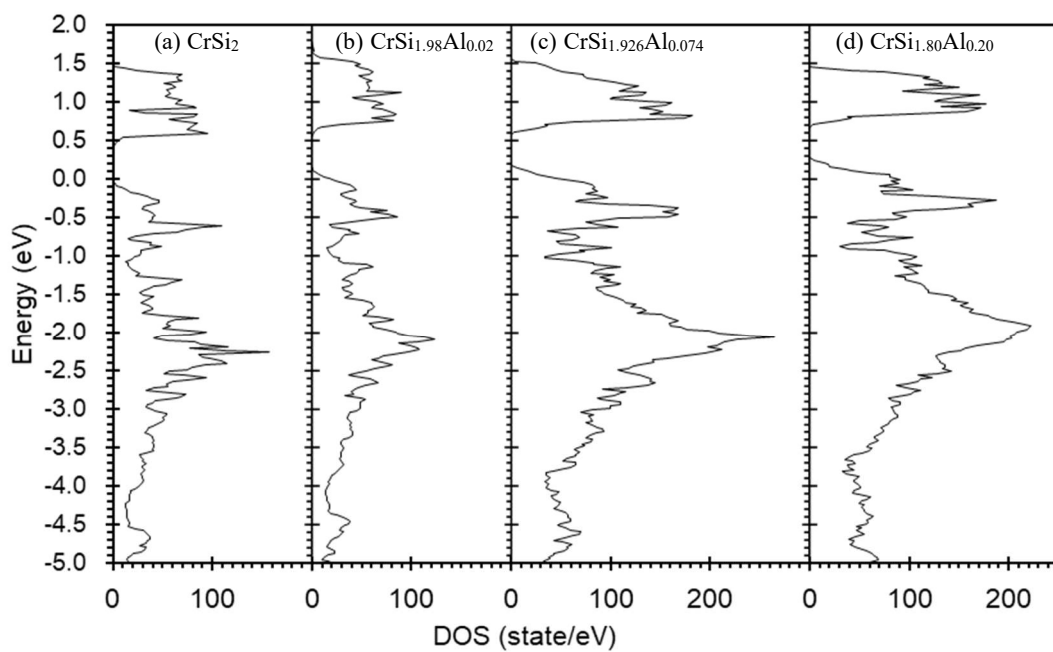


図 2.11 第一原理計算で得られたフェルミ準位近傍の状態密度

(a) CrSi_2 (b) $\text{CrSi}_{1.98}\text{Al}_{0.02}$ (c) $\text{CrSi}_{1.926}\text{Al}_{0.074}$ (d) $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$

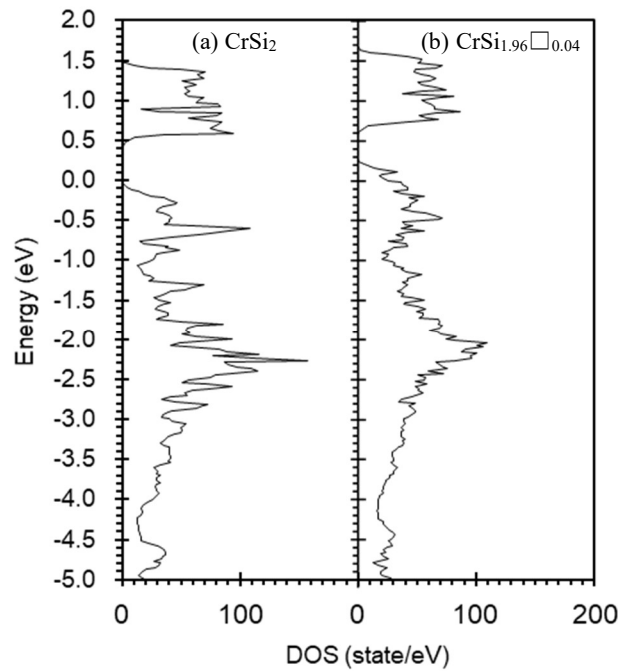


図 2.12 第一原理計算で得られたフェルミ準位近傍の状態密度

(a) CrSi_2 (b) $\text{CrSi}_{1.96}\square_{0.04}$

2.5 結論

本章では CrSi_2 に対して Mn や Al を置換し、組成とゼーベック係数及び比抵抗の相関について調査を行った。また、第一原理計算により元素置換が電子状態密度に与える影響について計算を行った。その結果、次の結論を得た。

- (1) CrSi_2 は縮退した p 型半導体であり、Mn で置換することによりエレクトロン濃度が、Al で置換することによりホール濃度が増大する。
- (2) $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2$ ($x \geq 0.12$) は室温で n 型半導体の特徴を示した。
- (3) $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ ($0.00 \leq y \leq 0.20$) は Si サイトに位置する Si または Al 原子の欠損が示唆されており、この欠損がホールを生成していると推測できる。また、このことが純粋な CrSi_2 が縮退した p 型挙動を示す原因であると考えられる。

参考文献

- [1] Edited By D.M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, (CRC Press, 1995)
- [2] I. Nishida, and J. Mater. Sci., 7.10, (1972)
- [3] I. Nishida, and T. Sakata, J Phys Chem Solids, 39, 5, (1978)
- [4] A. B. Filonov, I. E. Tralle, N. N. Dorozhkin, D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, G. V. Petrov, V. M. Anishchik, and V. E. Borisenko, Phys. Status Solidi, 186, 1, (1994)
- [5] Ma, J., Gu, Y., Shi, L., Chen, L., Yang, Z., and Qian, Y, Journal of alloys and compounds, 376, 2, (2004)
- [6] Mattheiss, L. F., Phys. Rev., B, 43, 2, (1991)
- [7] Dasgupta, T., Etourneau, J., Chevalier, B., Matar, S. F., and Umarji, A. M., J.Appl.Phys., 103, 11, (2008)
- [8] Pan, Z. J., Zhang, L. T., Wu, J. S., Scr. Mater., 56, 4, (2007)
- [9] Pan, Z. J., Zhang, L. T., Wu, J. S., Scr. Mater., 56, 3, (2007)
- [10] Suresh, P., and A. M. Umarji., In AIP Conference Proceedings, 1349, 1, (2011)
- [11] Solomkin, F. Y., Novikov, S. V., Kartenko, N. F., Kolosova, A. S., Pshenai-Severin, D. A., Uryupin, O. N., and Isachenko, G. N., Tech. Phys., 61, (2016)
- [12] Pandey, T., and Singh, A. K., RSC Adv., 4, 7, (2014)
- [13] Knura, R., Parashchuk, T., Yoshiasa, A., and Wojciechowski, K. T. Appl. Phys. Lett., 119, 22, (2021)
- [14] Dashevsky, Z., Shusterman, S., Dariel, M. P., and Drabkin, I., J.Appl.Phys., 92, 3, (2002)

第3章 組成の異なる p 型 CrSi₂ 接合材料における温度差を必要としない等温起電力の検証

3.1 緒言

一般に p 型半導体の両端に温度差を与えた場合、低温側が正に帯電することが知られているが、近年、素子両端において温度差が生じていなくともキャリア濃度の異なる素子を組み合わせることで起電力が発生する等温起電力と呼ばれる現象が報告されている¹⁻⁴⁾。このメカニズムにおいて最も重要な点はキャリアが熱励起される部分を限定的にしておくことにより電荷分離をすることであり、そのため p 型及び n 型半導体の傾斜材料に限らず、n 型半導体同士の傾斜材料においても等温起電力が発現している²⁾。また、傾斜材料に限らず粉末冶金法を用いて作製した接合材料においても同様に等温起電力が確認されている^{3,4)}。そこで、キャリア濃度の異なる p 型半導体同士の粉末冶金法にて作製した接合材料においても等温起電力が発生するのではないかと考えた。

2 章では遷移金属ジシリサイドである CrSi₂ において、ホットプレス法を用いて試料を作製し、ゼーベック係数及び比抵抗を評価した。また、Cr サイトを Mn で置換することによりエレクトロン濃度が、Si サイトを Al で置換することによりホール濃度が上昇することを確認した。これにより、CrSi₂ の原料配合比及び組成を調整することによりキャリア濃度をコントロールすることができた。そして、元素置換を行っていない CrSi₂ が縮退した p 型半導体であり、更に Si を Al で置換することによりホール濃度が上昇することを確かめた。

そこで本章では、キャリア濃度の異なる CrSi₂ を用いて構成された接合材料を均一に加熱した際に等温起電力が生じるかを検討するためにドーピングを行っていない CrSi₂ と、Si サイトに Al を置換してホール濃度を高めた CrSi₂ によって構成された接合材料を作製し、試料両端で温度差が生じないように均一に加熱しながら起電力と温度の相関を評価した。また、接合材料を構成する材料間の組成と起電力の大きさについての相関や、その起電力の温度に対する依存性を評価し、起電力の発生メカニズムについての検証を行った。

接合材料の作製方法としては様々な報告例があり、特に傾斜機能材料の分野においてその手法は盛んに研究がおこなわれている^{5,6)}。例えば、薄膜での傾斜機能材料や接合材料の作製方法としては化学蒸着法(CVD 法)⁷⁾や物理蒸着法(PVD 法)⁸⁾、電気泳動法(EPD 法)⁹⁾などが知られている。これらは様々なバルク体の表面に異なる材質の薄膜を付与することでバルク体が有さない機能を表面的に与えられることを特徴としており、微細な機能性材料の作製に用いられることが多い。一方でバルク体での接合材料の作製方法としては溶射法¹⁰⁾やホットプレス法¹¹⁾、放電プラズマ焼結(SPS 法)¹²⁾などの粉末冶金法が知られている。薄膜の材料においては、ナノ構造や層状組織の作製など、特徴的な材料を作製することが可能であるが、その材料特性の評価には困難を生じる場合がある。一方で粉末冶金法では、微

細構造を有するような材料の作製は不得意であるものの、バルク体を安定的に作製するという点においては非常に優れている。本章では材料特性の評価を容易に行うことができるバルク体が作製可能であり、工業的な量産手法にも優れている粉末冶金法を用いることとし、第2章と同様にホットプレス法を用いて接合試料を作製した。

3.2 実験方法

3.2.1 評価用試料作製

化学量論比で $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ ($y = 0.00\text{--}0.20$) となるよう、純度が 99.9% の Cr 粉末、99.999% の Si 粉末、及び 99.9% の Al ペレットを秤量し、それぞれをるつぼ中にて混合し、2 章と同じように多目的高温炉を用いてインゴットとした。得られたインゴットはアルミナ乳鉢にて粉碎を行った。15mm 程度の厚みの焼結体が得られるように、粉碎によって得られた粉末を内径 25mm のカーボン製のダイ中に図 3.1 に示すように上下で異なる組成となるようにそれぞれ 15g 程度ずつ充填し、カーボン製のパンチで挟み込んだ。セットした粉末は一軸ホットプレスにて 1175 °C、39.2 MPa(400 kgf cm⁻²)、120 min、Ar 雰囲気 4.0 atm の条件にて焼結を行い、上下で組成の異なる接合材料を得た。接合材料は表 3.1 に記すように、上部側が仕込み組成で CrSi_2 となるように秤量して作製した試料を用い、底部側試料は Si を Al で置換した試料を用いて作製した。各接合材料は、比抵抗や等温起電力などの電気特性を評価する目的で図 3.2 に示すように接合界面に対して垂直方向に切り出し接合試料を得た。また、接合試料を切り出した後の焼結体残部は上部半分及び底部半分にそれぞれ切り分けて、X 線回折 (XRD) 測定用の試料とするためにアルミナ乳鉢にて粉碎して粉末化した。

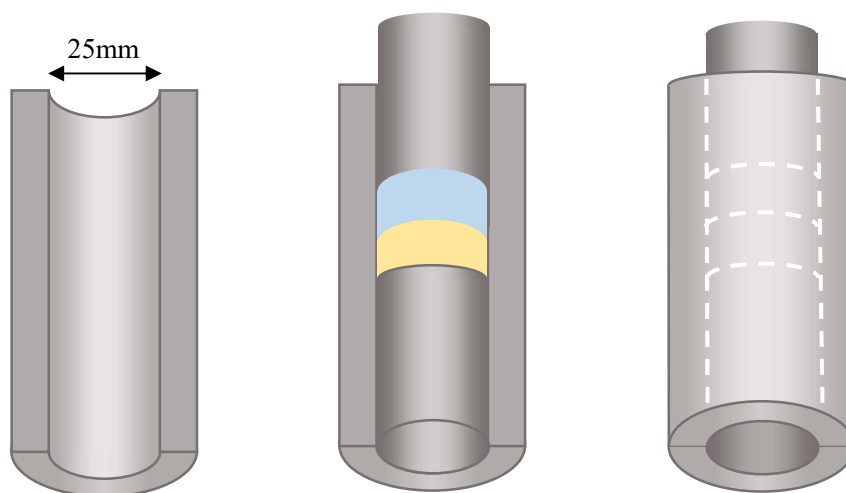


図 3.1 (左)カーボンダイ (中)カーボンダイ中のカーボンパンチと粉末試料の模式図
(右)カーボンダイ中に試料とカーボンパンチが充填されている模式図

表 3.1 作製した接合試料一覧

試料 No.	上部側仕込み組成	底部側仕込み組成
1	CrSi ₂	CrSi _{1.96} Al _{0.04}
2	CrSi ₂	CrSi _{1.92} Al _{0.08}
3	CrSi ₂	CrSi _{1.88} Al _{0.12}
4	CrSi ₂	CrSi _{1.84} Al _{0.16}
5	CrSi ₂	CrSi _{1.80} Al _{0.20}

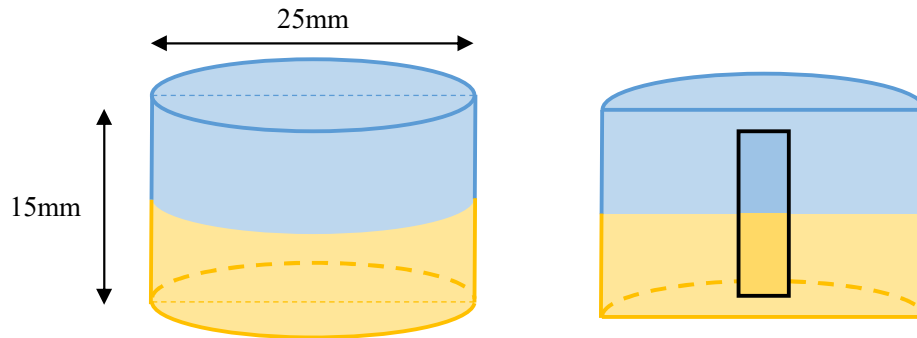


図 3.2 (左)得られた焼結体の模式図 (右)電気特性評価用試料切断模式図

3.2.2 焼結体結晶構造及び組成分析

接合試料の上部側及び底部側から得られた粉末について XRD 装置 SmartLab を用いて Cu K α 線にて X 線回折 (XRD) 測定を行い、結晶構造の同定及び格子定数について調査を行うとともに、2 章で作製した試料との比較を行った。次に、接合界面に対して垂直方向に切り出した試料については、SEM-波長分散型 X 線分光 (SEM-WDX) JXA-8230 によって組成の線分析を行い、界面近傍での原子の拡散の有無について調査を行った。

3.2.3 サーマルプローブ法によるゼーベック係数マッピング

接合試料中の局所的なゼーベック係数を評価し、可視化するためにサーマルプローブ法¹³⁻¹⁷⁾を用いてゼーベック係数のマッピングを行った。装置の模式図を図 3.3 に、測定装置外観写真を図 3.4 に示す。試料を電極ステージ上に設置し、任意の温度に加熱されたプローブを試料に触れさせるとプローブ直下の試料内において局所的な温度差が生じる。その際の温度差は室温である試料底部の温度と任意の温度に加熱されたプローブの温度差に等しく、試料中にはゼーベック効果によって、起電力が発生する。ステージ電極とプローブの電位差から、温度勾配が大きな部位の局所的な起電力を測定することができ、この起電力の大きさは局所的なゼーベック係数の大きさに比例する。その結果、測定した電位差及び測定時のプローブの位置から局所的なゼーベック係数の分布を観測することができる。

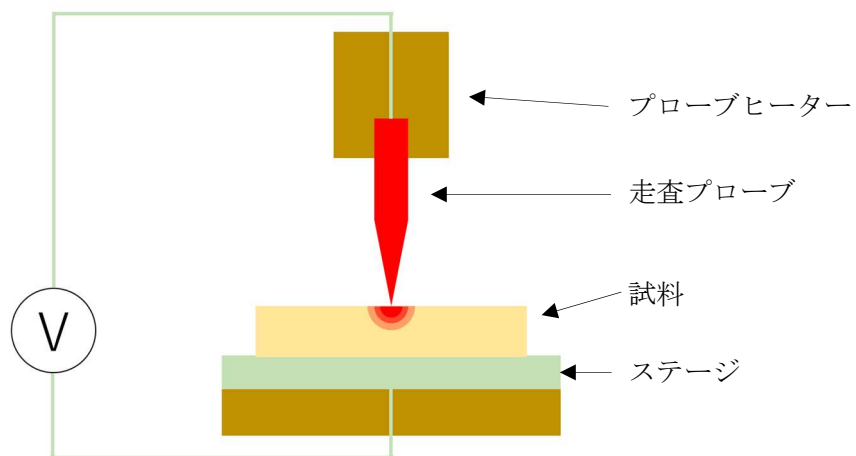


図 3.3 サーマルプローブ装置模式図

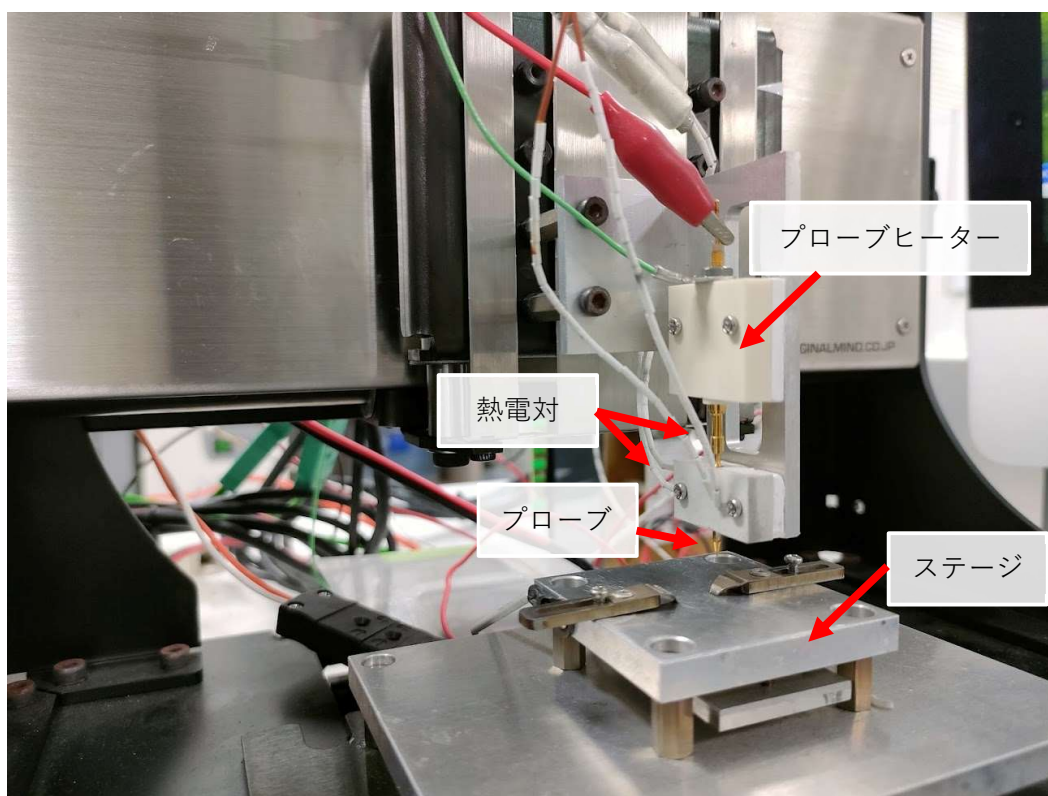


図 3.4 サーマルプローブ装置外観図

3.2.4 接合試料の電圧降下ラインプロファイル測定

一般に、異なる材料を接合して作製した試料においては、その接合部位における空間や異相などに由来して大きな電気抵抗を示す、接触抵抗と呼ばれる現象が発生することが知られている。そこで、本章にて作製した接合試料について、接合界面での接触抵抗の有無を明らかにするため、試料中の電圧降下ラインプロファイル測定を行った。電位プロファイル測定は一定の電流を試料中に流した状態で、試料表面にプローブを接触させ電位を測定する手法である。プローブを一定方向に走査させることで各ポジションにおける電位を知ることができる。装置の概略図を図 3.5 に示す。

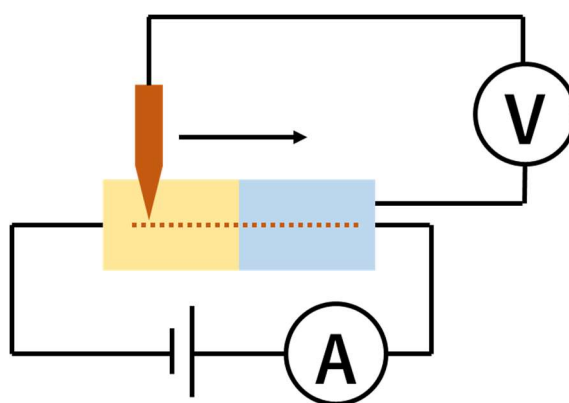


図 3.5 電圧降下ラインプロファイル測定装置概略図

この際、電圧計とつながっている、試料に設置した電極とプローブの距離を Δl とし、試料の幅を w 、試料の厚みを t とする。プローブの走査方向と平行に試料中を流れる電流を I とすると、プローブにて測定した電圧 ΔV から式 (3.1) を用いることで局所的な比抵抗値を求めることができる。

$$\rho = \Delta V t w I^{-1} \Delta l^{-1} \quad (3.1)$$

接合試料の測定において、接合部分にて接触抵抗が生じていれば界面近傍にて大きな電圧降下が見られることから、接合材料の接触抵抗の有無を検出することができる。

3.2.5 接合試料の等温起電力測定

接合試料両端に温度差が無い状態と、温度差を与えた状態での起電力の違いを評価するために用いた装置の模式図を図 3.6 に、装置の外観写真を図 3.7 に示す。試料中に温度ムラが生じないよう熱伝導率の大きな AlN で覆い、試料下部からセラミックスを介した 2 つのヒーターを用いて試料に入熱させ、2 つの熱電対を用いて試料両端の温度差及び電位差を

測定した。試料セット後は上部からの熱放出による温度分布が生じないように断熱材をかぶせた。また、測定はロータリーポンプによる減圧下にて行った。

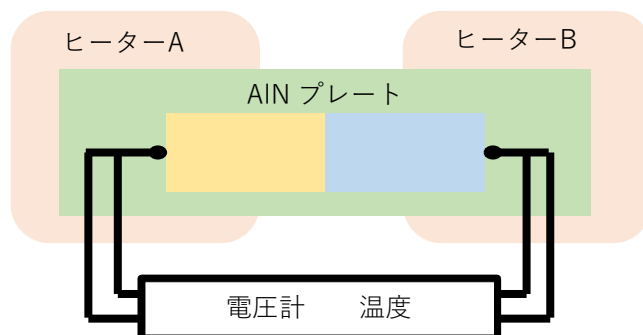


図 3.6 等温起電力測定装置模式図

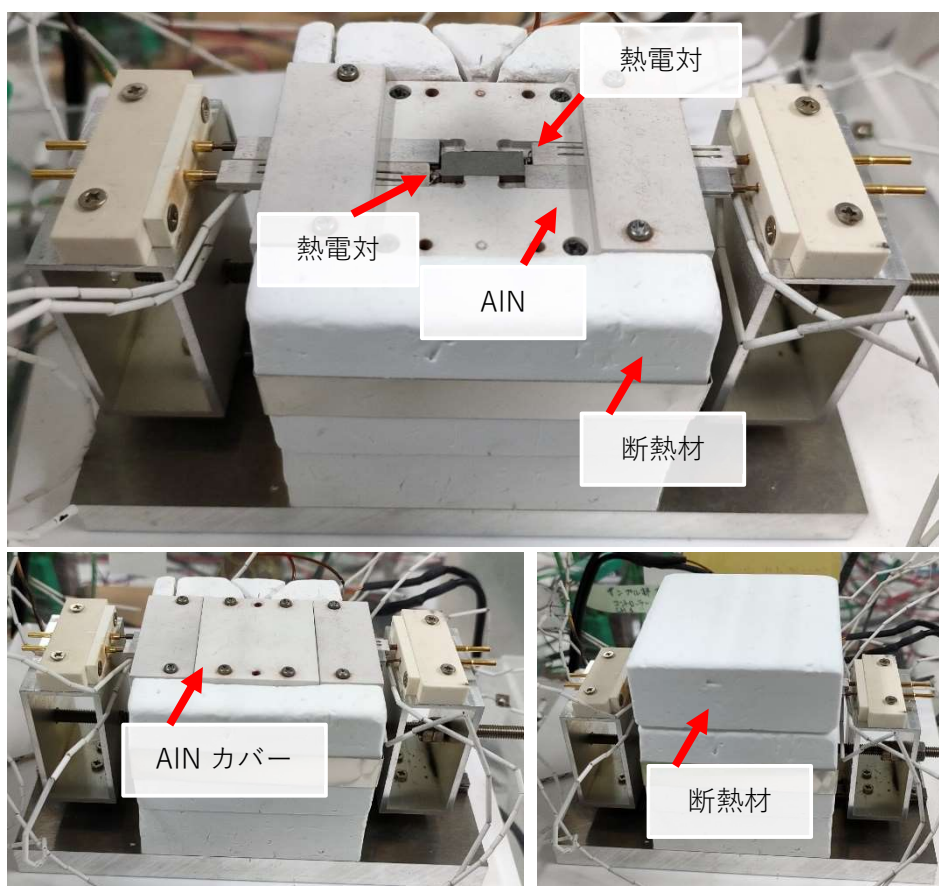


図 3.7 等温起電力測定装置外観写真

3.3 実験結果

3.3.1 接合試料の結晶構造解析及び組成分析

HP 焼結により作製した接合体のうち、試料 No.5 の CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ の接合体について XRD 測定を行い結晶構造の解析を行った。測定に用いた粉末は図 3.8 に示すように約 10mm の厚みの接合試料の上部及び底部をそれぞれ端部からおよそ 3mm の位置で切り出した後にアルミナ乳鉢にて粉砕して得た。

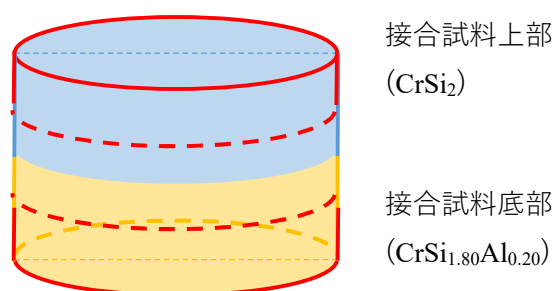


図 3.8 X 線構造解析用粉末試料取り出し位置

測定結果及び既報の結晶構造¹⁸⁾から求めた CrSi_2 の理論パターンを図 3.9 に示す。 CrSi_2 側の XRD 測定結果と $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 側の XRD 測定結果のどちらの測定結果においても理論パターンとよく一致しており、 CrSi_2 の結晶構造を保っていることが分かる。また、異相のピーク等は確認されなかった。 $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 側の測定結果においては、全体的に低角側へのシフトが生じており、例えば 43.2° のピークは 0.3° シフトしていた。

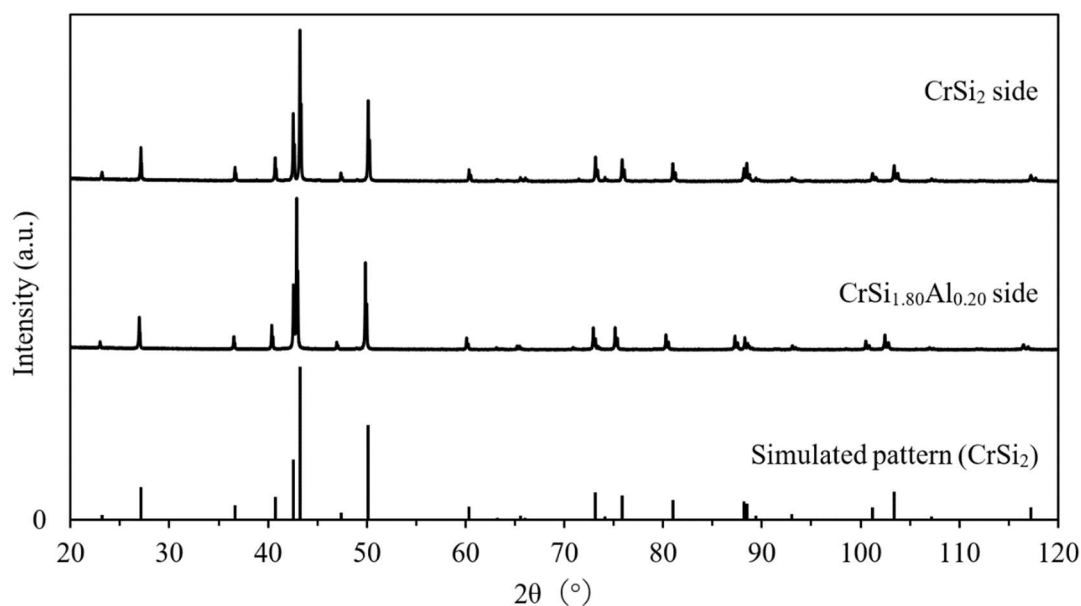


図 3.9 結晶構造解析結果

また、第2章より Al の置換量に対して単調増加の傾向を示した a 軸長について、本章の実験にて作製した接合材料との比較結果を図 3.10 に示す。

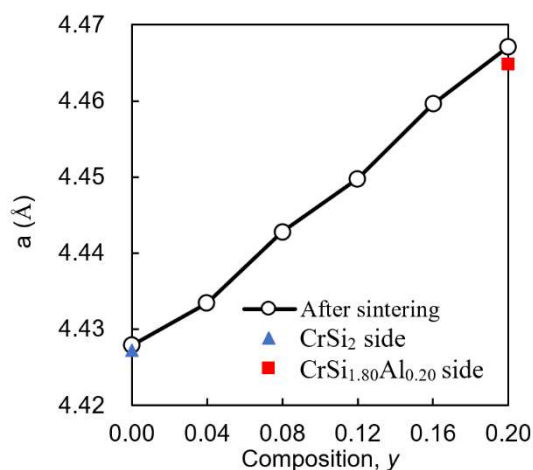


図 3.10 接合試料と単体試料の格子定数(a 軸)の比較

接合試料の上部である CrSi_2 側から得た粉末の格子定数の値と、接合試料の底部である $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 側から得た粉末の格子定数は、それぞれ単体で作製した試料の格子定数とほぼ同じ値を示した。

次に、接合試料の接合界面近傍を含む断面について界面と垂直方向に SEM-WDX による線分析を行った。測定箇所を図 3.11 の BSE 像中に、測定結果を表 3.2 に示す。

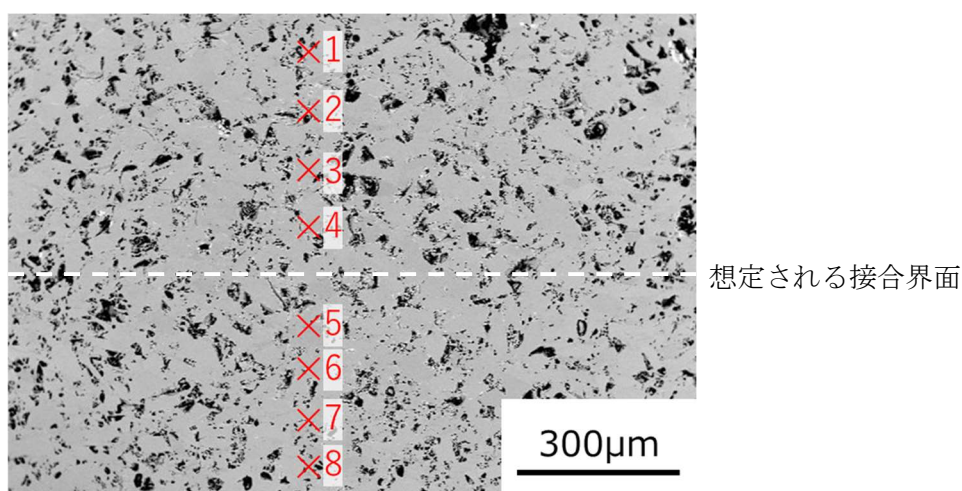


図 3.11 CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 接合試料の接合界面近傍 BSE 像及び WDX 測定箇所

表 3.2 CrSi₂ 及び CrSi_{1.80}Al_{0.20} 接合試料の接合界面近傍における WDX 測定結果

Point	Chemical compositions (at%)		
	Cr	Si	Al
1	33.9	66.1	0.0
2	34.2	65.8	0.0
3	34.1	65.9	0.0
4	34.0	66.0	0.0
5	34.1	60.8	5.2
6	33.8	59.6	6.6
7	33.9	59.7	6.4
8	34.0	59.4	6.5

WDX の結果から、測定箇所の 1-4 においては Al 元素の検出はなかった一方で、測定箇所の 5-8 においては 6at% 程度の Al が検出された。このことから、接合界面は測定ポイントの 4 及び 5 の間の 200 μ m の範囲に存在しており、少なくとも 200 μ m の幅を越えた Al 原子の拡散はないことが分かった。

3.3.2 ゼーベック係数マップの作成

接合試料において、サーマルプローブ法を用いて局所的なゼーベック係数を測定し、ゼーベック係数マップの作成を行った。測定は幅 5mm、長さ 12mm 程度に切り出した接合試料の表面を図 3.12 に示した範囲にて行った。プローブの走査範囲は接合試料中を幅方向で 3mm、長手方向で 10mm の範囲に設定し、0.25mm 間隔で測定を行った。ステージ温度は室温、プローブ温度は 65 $^{\circ}$ C に設定した。



図 3.12 測定用に切り出した接合試料及び、ゼーベック係数マップの作成範囲

測定結果を図 3.13 に示す。この結果から、試料 No.1 から試料 No.5 の全ての接合試料は試料中心部を境にゼーベック係数が異なり、この値は緩やかに傾斜しているのではなく特定の位置を境界に急激に変動していることが分かった。これはゼーベック係数が Al の置換量に大きく依存していることから、Al 置換量の異なる 2 相の試料となっていると考えられ、これは表 3.2 の結果ともよく整合している。

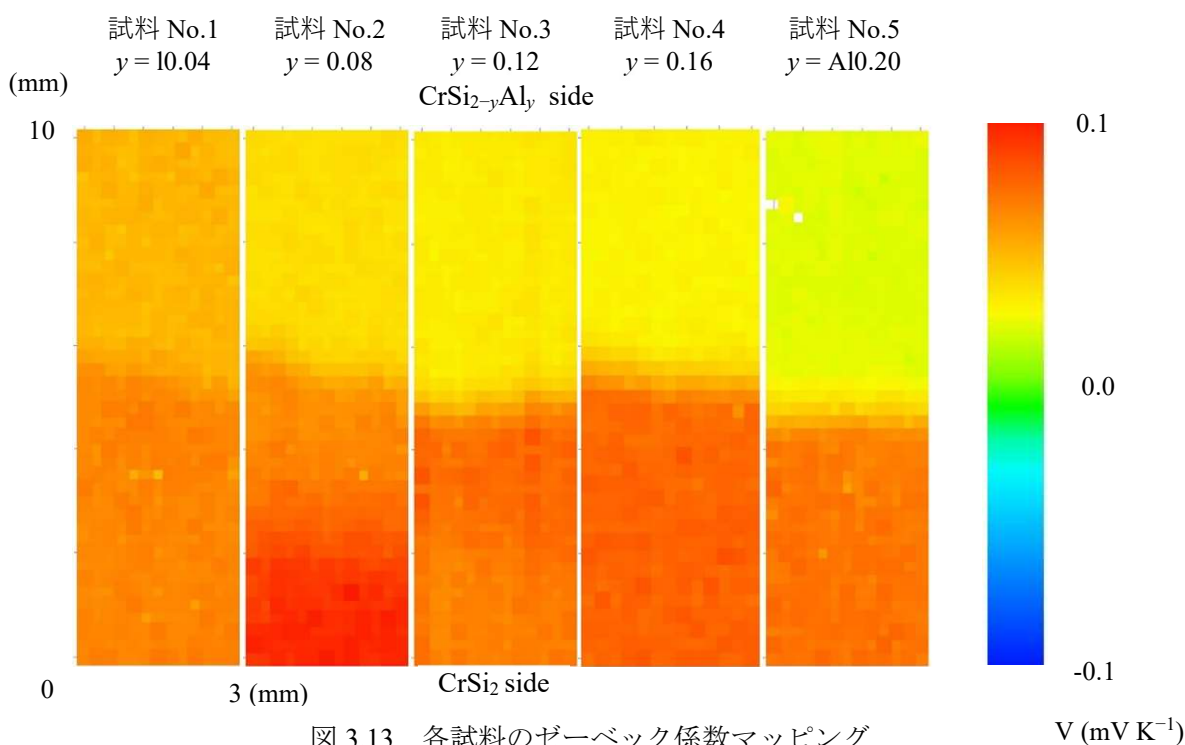


図 3.13 各試料のゼーベック係数マッピング

3.3.3 接合試料の電圧降下ラインプロファイル測定

全ての接合試料について 0.1 mA の電流を流した状態で、 CrSi_2 側から電圧測定用プローブを走査して電圧降下ラインプロファイル測定を行った。測定開始時のプローブ位置を 0 mm とし、0 mm 地点にて測定された電位を 0 mV とした。測定の概略図を図 3.14 に示す。各プローブ位置で測定された電位が、測定開始時の電位に対して減少した値を電圧降下 (Voltage drop) として、図 3.15 に示した。

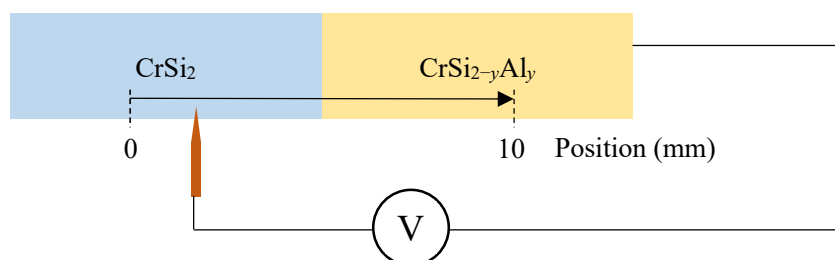


図 3.14 電圧降下ラインプロファイル測定模式図

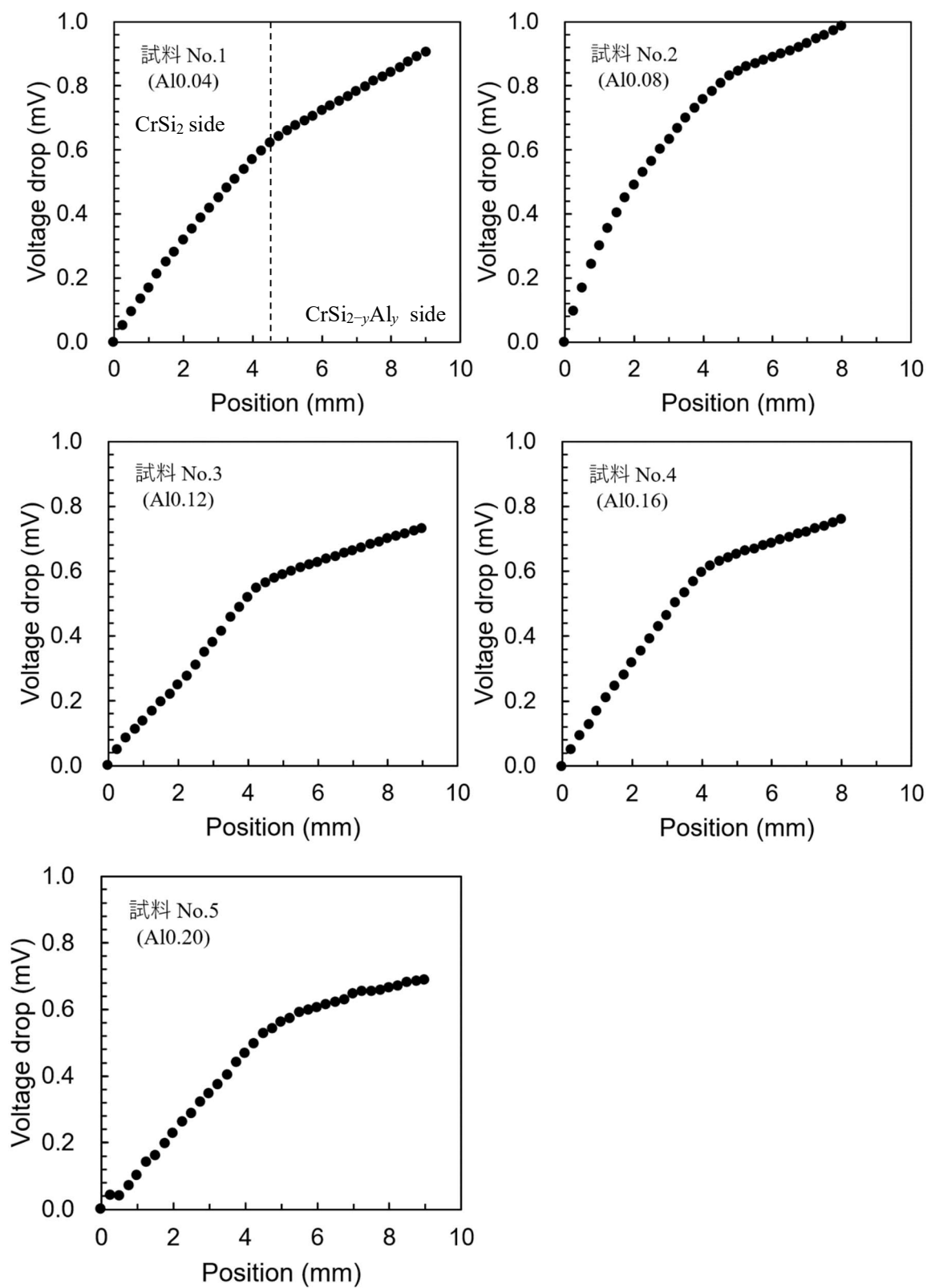


図 3.15 接合試料の電圧降下ラインプロファイル測定結果

いずれの試料においても電圧降下の値のプロープ位置に対する傾きが異なる2つの直線が見られた。式 3.1 よりプロープポジションに対する電位の変化は比抵抗に相当することから、この測定結果は2つの異なる比抵抗を持った試料の接合材料となっていることを示している。また、電圧降下の傾きが変化する2つの直線が連続して繋がっていることから、これらの試料は接合界面において接触抵抗などの界面における抵抗が生じていないことが分かる。測定結果及び試料サイズから、接合試料の界面前後における材料の比抵抗値を算出した結果を表 3.3 に示す。また、第 2 章にて測定した単層試料の室温近傍での比抵抗値を表 3.4 に示す。

表 3.3 接合試料を構成する材料の比抵抗値

			比抵抗値 (mΩ cm)	
			CrSi ₂ 側	CrSi _{2-y} Al _y 側
試料 No.1	CrSi ₂	CrSi _{1.96} Al _{0.04}	1.029	0.466
試料 No.2	CrSi ₂	CrSi _{1.92} Al _{0.08}	1.329	0.375
試料 No.3	CrSi ₂	CrSi _{1.88} Al _{0.12}	0.924	0.269
試料 No.4	CrSi ₂	CrSi _{1.84} Al _{0.16}	1.111	0.273
試料 No.5	CrSi ₂	CrSi _{1.80} Al _{0.20}	0.893	0.234

表 3.4 CrSi_{2-y}Al_y 単層試料の 50°C における比抵抗値

比抵抗値 (mΩ cm)	
CrSi ₂	1.086
CrSi _{1.96} Al _{0.04}	0.520
CrSi _{1.92} Al _{0.08}	0.329
CrSi _{1.88} Al _{0.12}	0.291
CrSi _{1.84} Al _{0.16}	0.293
CrSi _{1.80} Al _{0.20}	0.251

電圧降下ラインプロファイル電圧降下ラインプロファイル測定によって求めた接合試料を構成するそれぞれの部位における比抵抗値と、第 2 章で求めた単層試料における四端子法にて求めた比抵抗値について比較する。どちらの結果においても CrSi₂ が最も高い比抵抗値を示しており、Al の量が増大するにつれて比抵抗値は減少しており、接合試料を構成するそれぞれの材料は、第 2 章で作製した単層の試料と同じ傾向を示していた。

3.3.4 接合試料の熱起電力測定

No.1-5 の全ての試料について、試料両端に温度差が生じていない状態を保ったまま 550°C まで昇温し、試料の温度と起電力の相関について評価を行った。各試料の温度と起電力の相関を図 3.16 に示す。

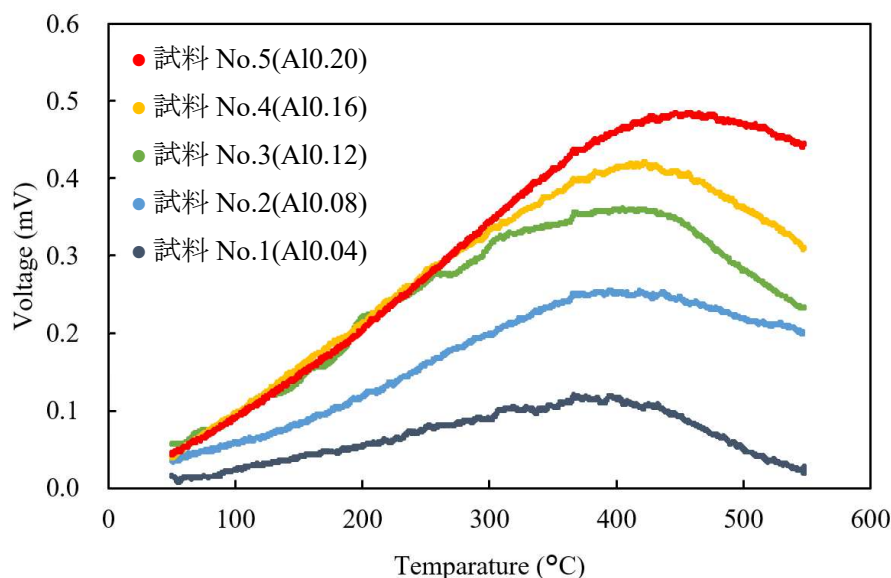


図 3.16 各接合試料の等温起電力と温度の相関

この結果から、組成の異なる接合材料の両端に温度差がつかないように一様に加熱した場合、起電力を生じていることが確認できた。また、起電力の方向は常に CrSi_2 側が正で、 $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ 側が負に帯電していた。いずれの試料においても接合試料の温度が 50°C の時点では起電力が低く、試料温度が高くなるにつれて起電力も大きくなる傾向が見られ、400°C 付近をピークに、それ以上の温度域では起電力が減少に転じていた。更に、Al 量の差が最も大きな試料 No.5 が最も大きな起電力を示しており、接合材料中の組成差が小さくなるにつれて起電力も小さくなる傾向が見られた。

3.4 接合試料の等温下における熱起電力に関する考察

本実験で得られた結果より、接合試料を加熱した際に発生した等温下における起電力について考察する。本章にて作製した接合試料について、XRD の測定結果から空間群 $P6_322$ の六方晶 C40 構造の CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ にて構成されていることを確認した。また、EPMA の分析結果から接合試料の界面部において少なくとも 200 μm の幅を越えた Al の拡散は生じ

ていないことが分かった。このことから、接合材料は全体的に組成が傾斜した材料ではないことが確認され、組成の異なる CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ の粉末をそれぞれ上下に分けてカーボンモールド中に充填し、HP 焼結することにより 2 つの材料が接合した試料を得られることが示された。

次に、得られた接合試料について実施した定電流下における電圧降下ラインプロファイルでは、接合界面において測定された電位は連続的な値を示していた。このことから 2 つの材料の接合界面において接触抵抗等の抵抗は生じていないことが確認された。また、接合材料を構成しているそれぞれの材料の比抵抗値は、2 章で作製した単体の材料と同様に Al 量の増加に伴い比抵抗値が減少する傾向を示していた。更に、サーマルプローブ法を用いた接合試料のゼーベック係数マッピングからも界面にて試料両端部と比較してゼーベック係数の上昇や減少などは確認されず、電氣的に良好な 2 層の接合試料であることが確認できた。これらの結果から、HP 焼結により作製された接合材料を構成する各層の材料は、それぞれ単体で作製した試料のゼーベック係数や比抵抗などの電気特性と同等の傾向を示すことが分かった。

本章で作製した CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ の接合試料を試料両端に温度差が生じないように試料全体を昇温した場合、 CrSi_2 側が正で、 $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ 側が負に帯電することが分かった。この起電力がキャリア濃度の異なる素子を組合わせることで起電力が発生する等温起電力に由来する場合、これまでの研究¹⁻⁴⁾にて報告されているメカニズムから、バレンスバンドで生成したホールが CrSi_2 側に、もしくはコンダクションバンドで生成したエレクトロンが $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ 側に拡散するような内部電界が生じていることが予測される。このような内部電界が生じる場合に想定されるバンドの模式図を図 3.17 に示す。

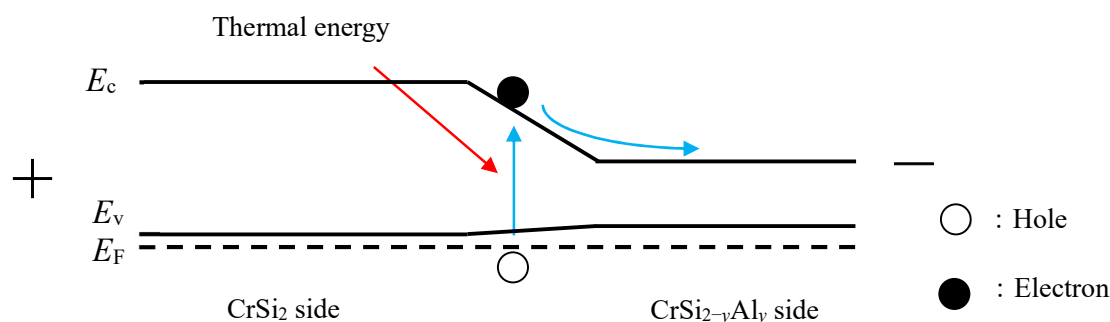


図 3.17 バンドギャップ幅が異なる接合素子の等温起電力生成メカニズム

例えば Si の単結晶材料において、ヘビードープにより縮退させることでバンドギャップが狭くなるという報告例がある¹⁹⁾。同様に、本章で作製した接合試料についても CrSi_2 に対して Al がヘビードープされた $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ 側においてバンドギャップが狭化している可能性がある。しかしながら、2 章で行った第一原理計算の結果から見積もられるバンドギャップにおいて、Al の置換量と相関した大きなバンドギャップの変化を確認することはできなかった。

そこで、本章にて観測した起電力が等温起電力ではなく、一般的なゼーベック効果に由来したものである可能性について検討する。p 型の半導体においては、その材料中に温度差が生じている場合、低温側が正に、高温側が負に帯電するゼーベック効果が発生する。そのためゼーベック係数の異なる 2 つの p 型半導体を用いて接合材料を作製した場合、接合試料両端部において温度差が無い状態であっても、試料中央の接合界面部が試料両端部より温度が高い、または低い場合においては、接合素子両端において、素子を構成する p 型半導体のゼーベック係数差に比例した電位差が生じる。この現象により観測される起電力のことを本論文では以降、「偽等温起電力」と称することとする。図 3.18 に示すように異なるゼーベック係数を有した p 型の接合試料を加熱した際に、試料中の温度が均一にならず、試料両端の温度が T_1 で等温となり、対して中央の接合界面の温度が T_2 となっている場合を考える。

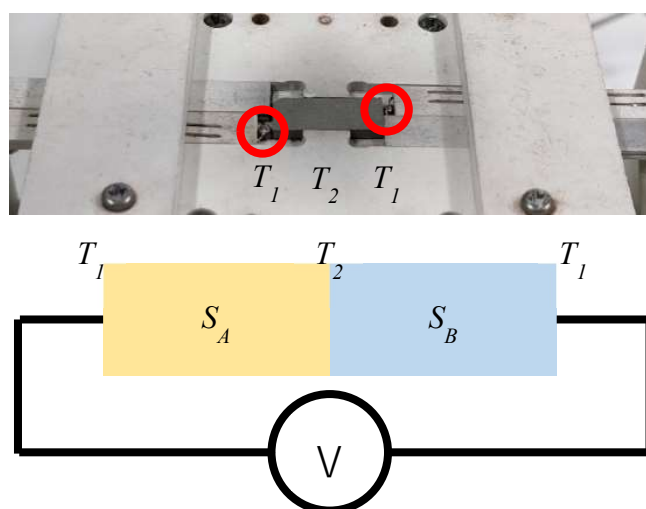


図 3.18 接合試料中の温度が均一でない場合の偽等温起電力発生概略図

この場合に、 $\Delta T = T_1 - T_2$ とすると、電圧計にて観測されるゼーベック効果のみに起因する偽等温熱起電力 V_{im} は式(4.1)で表すことができる。

$$V_{im} = (S_A - S_B) \Delta T \quad (4.1)$$

そのため、接合界面の温度が不明な場合においては、観測された試料両端の温度が等温

であっても、電圧計にて観測される起電力が温度差を必要としない熱-電力変換効果由来の等温起電力であるのか、接合試料中の温度が均一でないことによるゼーベック効果に起因した偽等温起電力であるのか、もしくはそれらを同時に測定しているのかについて、明確に判断することはできない。

そこで、本章にて作製した 5 つの試料について、その観測された起電力が全て偽等温起電力に由来するものだったと仮定した場合に、それぞれの測定における試料両端部と接合界面の温度差 ΔT を推測する。第 2 章にて測定したゼーベック係数と Al 量 y の相関について改めて図 3.19 に示す。

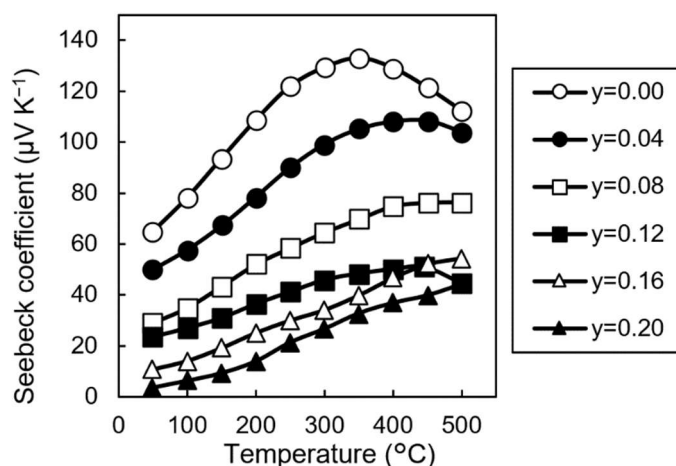


図 3.19 各 $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ 試料のゼーベック係数及び温度の相関

いずれの温度域においても $y = 0.00$ の CrSi_2 が最も高いゼーベック係数を示していることが分かる。この結果及び図 3.13 に示したゼーベック係数マッピングから、本章にて作製した接合試料についても測定した全ての温度域において常に CrSi_2 側のゼーベック係数が高いことが推察される。これまでも述べてきたように本実験結果ではゼーベック係数の大きな CrSi_2 側が正に、ゼーベック係数の小さな $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ 側が負に帯電していることから、例えば接合材料の中央部が試料両端部よりも温度が高い環境となっていれば、ゼーベック効果により本実験結果と同様の向きの偽等温起電力が観測されることとなる。

ここで、図 3.16 に示した等温起電力の値と、図 3.19 に示したゼーベック係数の値から式 4.1 を用いて偽等温起電力が生じる場合の具体的な試料中央温度を見積もる。まずは等温下で最も高い起電力を示した 400°C の CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ の接合材料について考える。第 2 章の結果から、本章で作製した接合材料を構成するそれぞれの材料について 400°C における CrSi_2 側のゼーベック係数は $129\mu\text{V K}^{-1}$ であり、 $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 側のゼーベック係数は $36.8\mu\text{V K}^{-1}$ であったと仮定する。 400°C の CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ による接合材料の等温下での起電力が 0.46mV であったことから、この起電力が全て偽等温起電力由来である場合、その素子中央の温度は両端部よりも約 5°C 高いと考えられる。接合材料中央と接合材料両

端部の温度差 ΔT は、接合材料の昇温に伴い一定の割合で大きくなる場合を考える。試料両端温度が 400°C の際に、試料中央温度が 405°C となるように、試料の昇温に伴い一定の割合で温度差が大きくなると想定し、試料両端温度が 50°C の場合の試料中央温度は 50.1°C であると仮定した。これを基に接合材料中央の温度と両端部の想定される温度差について表 3.5 に見積もった。この表 3.5 の温度分布が接合試料の昇温中に発生すると仮定して、偽等温起電力と試料両端の温度との相関を図 3.20 に見積もった。

表 3.5 想定される各接合材料端部温度に対する接合材料中央温度

接合材料端部温度 ($^{\circ}\text{C}$)	接合材料中央温度 ($^{\circ}\text{C}$)
50	50.1
100	100.8
150	151.5
200	202.2
250	252.9
300	303.6
350	354.3
400	405.0
450	455.7
500	506.4

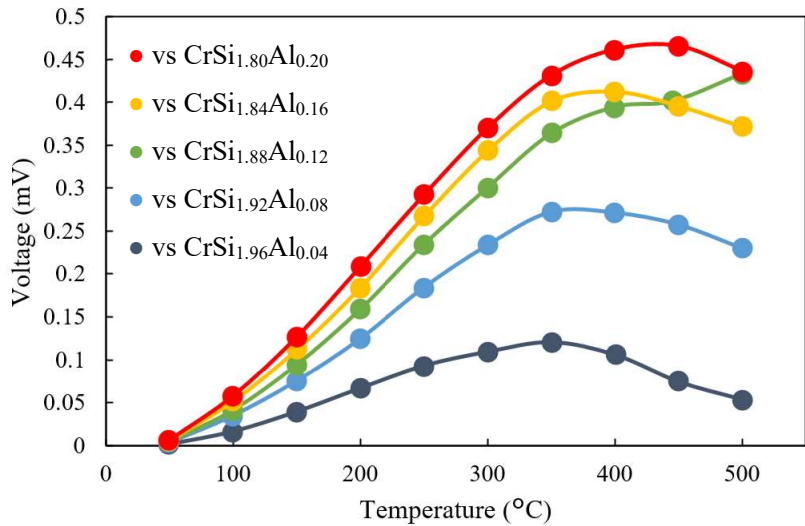


図 3.20 接合試料における偽等温起電力と試料両端温度の相関モデル

図 3.20 の結果から、素子両端の温度が上昇するにつれて試料中央との温度差が大きくなる場合に発生する偽等温起電力について、図 3.16 に示した等温起電力のモデルとよく相関し、似た値を示していることが分かる。このことから、図 3.16 に示した起電力が、全て偽

等温起電力に由来するものであると仮定してシミュレーションした場合、実験結果とシミュレーション値について大きな矛盾は生じなかった。

次に、等温起電力を V_{eq} とし、等温起電力と偽等温起電力が同時に発生している場合を考える。この場合、電圧計にて観測される起電力 V は式(4.2)で表される。

$$V = V_{eq} + V_{im} = V_{eq} + (S_A - S_B) \Delta T \quad (4.2)$$

この場合、 V_{eq} が一定の値を示すのであれば、等温起電力と偽等温起電力が共に発生している仮定は実験結果と矛盾するが、 V_{eq} が温度に対して相関して変化する場合、等温起電力と偽等温起電力が同時に発生しているという仮定は、本章で得られた実験結果やシミュレーションの結果と矛盾を生じない。

以上の結果から、 CrSi_2 系の HP 法によって作製した接合材料について、等温起電力が生じている場合、その値は温度と相関するものであることが分かった。しかしながら、偽等温起電力が発生している可能性から、必ずしも等温起電力が発生しているとは結論付けられなかった。

3.5 結言

本章では温度差を必要としない起電力である等温起電力が遷移金属シリサイドである CrSi_2 系において生じることを確認することを目的として実験を行った。 CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ の接合材料を HP 法にて作製し、この接合材料を分析することで次の知見を得た。

(1) HP 法にて作製した CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ の接合材料は Al の拡散は生じておらず明確な接合界面を有し、その接合界面において比抵抗値やゼーベック係数は異常な値を示さず、良好な接合試料となっていた。

(2) CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ の接合材料を等温下で昇温した場合、 CrSi_2 側が正に、ゼーベック係数の小さな $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ 側が負に帯電していることが分かった。

(3) 等温下で観測された起電力が全て偽等温起電力であると仮定した場合、それぞれの接合材料においての想定される起電力と観測結果が矛盾しないことが分かった。しかしながら等温起電力が試料温度に相関するのであれば、等温起電力と偽等温起電力が同時に発生している可能性についても考えられ、本章にて測定した起電力が温度差を必要としない等温起電力であるのか、試料中の温度ムラによるゼーベック効果に起因した偽等温起電力であるのかは結論付けられなかった。

参考文献

- [1] K. Yamasoto, Y. Osakabe, S. Adachi, S. Munetoh, and O. Furukimi, *MRS Adv.*, 1, 60, (2016)
- [2] Y. Osakabe, S. Tatsumi, Y. Kotsubo, J. Iwanaga, K. Yamasoto, S. Munetoh, O. Furukimi, and K. Nakashima, *J. Electron. Mater.* 47, 6, (2018)
- [3] S. Munetoh, Y. Osakabe, K. Yamasoto, J. Iwanaga, H. Miura, and O. Furukimi, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy* 64, 8, (2017)
- [4] J. Iwanaga, H. Amano, K. Miyoshi, Y. Osakabe, S. Munetoh, and O. Furukimi, *J. FGMs*, 31, (2017)
- [5] M. El-Galy Islam, I. S. Bassiouny, and H. A. Mahmoud, *SN Appl. Sci.* 1378, 1, (2019)
- [6] B. Saleh, J. Jiang, R. Fathi, T. Al-hababi, Q. Xu, L. Wang, D. Song, and A. Ma, *Compos. B. Eng.* 201, (2020)
- [7] C. Deng, H. Kim, H. and Ki, *Compos. B. Eng.* 160, (2019)
- [8] L. A. Dobrzański, L. W. Żukowska, J. Mikuła, K. Gołombek, D. Pakuła, and M. Pancielejko, 201, 1-3 (2008)
- [9] C. Kaya, F. Kaya, S. Atiq, and. AR. Boccaccini. *Ceram. Trans.*, 102, 3, (2003)
- [10] M. Indranil, J. D. Majumdar, (Eds.), *Thermal Sprayed Coatings and their Tribological Performances* (pp. 121-162). IGI Global.
- [11] G. Kırmızı, H. Arık, and H. Çinici, *Compos. B. Eng.* 164, 812, (2019)
- [12] A. Strojny-Nędza, and K. PietrzaStrojny, *J. Mater. Eng. Perform.*, 25 (2016)
- [13] E. Müller, C. Drasar, J. Schilz, and W.A. Kaysser, *Mater. Sci. Eng. A* 362, 17, (2003)
- [14] H. L. Ni, X. B. Zhao, G. Karpinski, E. Müller, *J. Mater. Sci.* 40, 605, (2005)
- [15] G. Nakamoto, Y. Nakabayashi, *Intermetallics* 32, 233, (2013)
- [16] Z. Bian, A. Shakouri, L. Shi, H.-K. Lyeo, and C.K. Shih, *Appl. Phys. Lett.* 87, 053115, (2005)
- [17] G. Nakamoto and M. Kurisu, *J. Electron. Mater.* 38, 916, (2009)
- [18] A. Moll, R. Viennois, M. Boehm, M. Koza, Y. Sidis, J. Rouquette, and M. Beaudhuin, *J. Phys. Chem. C*, 125, 27, (2021)
- [19] S.M. Sze (著), 南日 康夫 (翻訳), 川辺 光央 (翻訳), 長谷川 文夫 (翻訳), *半導体デバイス—基礎理論とプロセス技術* (産業図書, 2004)

第4章 組成の異なる p 型 CrSi₂ 接合体の接合界面における熱-電力変換効果の実証

4.1 緒言

3 章における測定結果から、組成の異なる p 型 CrSi₂ を接合して作製した試料を一様に加熱し、試料両端に温度差が生じていない状態で一定の電圧が生じていることが確認された。しかしながら、この起電力が既に報告されているような温度差を必要としない熱-電力変換効果^{1,4)}に由来している等温起電力であるのか、試料中央と両端に温度差が生じていることでゼーベック効果が生じたことに起因する偽等温起電力であるかについては結論付けられていない。温度差を必要としない等温起電力の発生メカニズムはキャリアが熱励起される部分を限定的にしておくことによる電荷分離であり、その起電力は接合材料の接合界面近傍で発生していると予想される。先行研究例においても接合材料の大きさに起電力は依存していないことが分かっている⁵⁾。そのため、CrSi₂ 系における接合材料が等温起電力を生じるのであれば、接合界面近傍にて温度差と相関していない起電力が発生していると考えられる。

そこで本章では、3 章における測定で最も大きな起電力を示した CrSi₂ 及び CrSi_{1.80}Al_{0.20} を接合させた材料を再度新たに作製し、接合試料中に片側からのみ入熱させて試料内に温度差を与え、その接合試料内の温度分布と電位の分布を測定し、接合界面における起電力の有無について評価した。

4.2 実験方法

4.2.1 試料作製

3 章における測定結果において、最も高い起電力を示した CrSi₂ 及び CrSi_{1.80}Al_{0.20} を接合させた材料を第3章と同様の手法にて作製した。得られた接合材料について図 4.1 に示すように切断し、熱起電力特性評価用試料を得た。

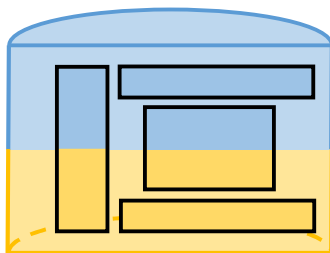


図 4.1 熱起電力特性評価用試料切断模式図

4.2.2 単層試料と接合試料の起電力比較

CrSi₂ 及び CrSi_{1.80}Al_{0.20} を接合させた焼結体から接合界面と垂直方向に切り出した接合試料と、水平方向に切り出した単層試料について実施した。3 章にて接合試料の等温起電力を測定した手法と同様に、試料両端を同一の温度に保ったまま昇温し、試料両端の電位差を測定した。次に、左右のヒーターの出力を調節し、試料の片側を一定の温度に保ちつつもう一方をその温度に対して-5°C から+5°C となるように 1°C/min で昇温させながら起電力の変化を測定した。

4.2.3 熱流下での接合試料上の電位分布測定

接合試料は試料両端部に対して中央部が温まっていた場合や冷却されていた場合に両端部の温度が同一の温度であってもゼーベック効果に由来する偽等温起電力が生じてしまうため、作製した接合試料について温度差を必要としない等温起電力が発生していることを実証することを目的とした測定を行った。接合試料の端部からのみヒーターによって入熱し、接合試料中に温度差を生じさせる装置を用いた。温度差が生じた接合試料の表面を、1 次元に走査できるプローブを用いて試料表面の温度分布及び電位分布について線測定を行った。測定に用いた装置の概図を図 4.2 に示す。

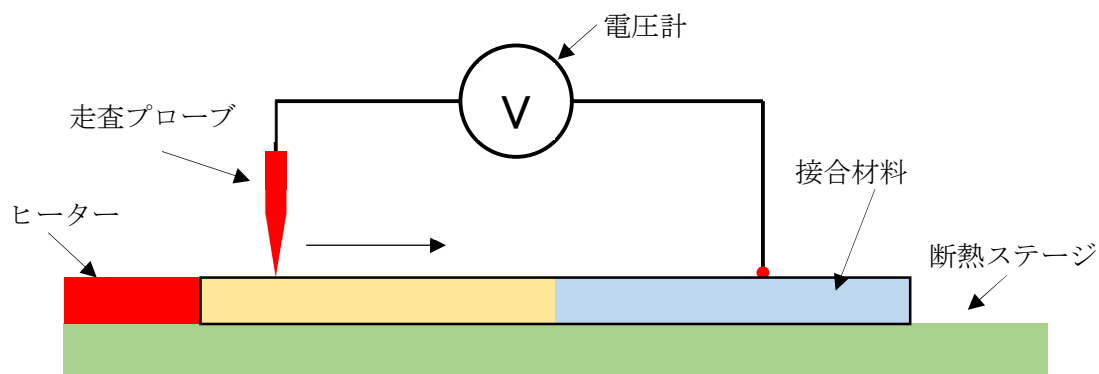


図 4.2 熱流下における電位走査装置概要図

4.3 実験結果

4.3.1 接合試料のゼーベック係数マップの作成

作製した接合試料の電気特性を明らかにするため、第 3 章と同様の手法を用いてゼーベック係数マップの作成を行った。結果を図 4.3 に示す。

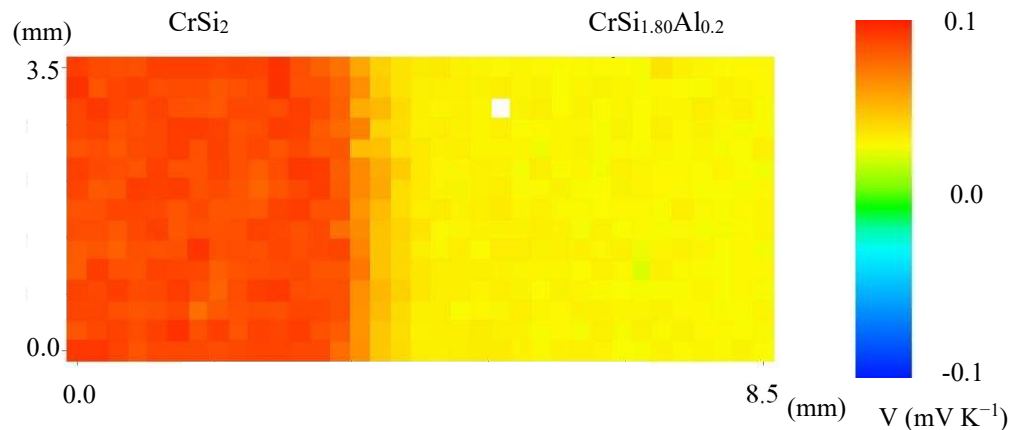


図 4.3 CrSi₂ 及び CrSi_{1.80}Al_{0.20} 接合材料のゼーベック係数マッピング

本章にて作製した接合試料試料も接合界面を境に異なるゼーベック係数をもった接合試料となっていることが確認された。

4.3.2 接合試料及び単層試料の熱起電力と試料内温度差の相関

CrSi₂ 及び CrSi_{1.80}Al_{0.20} の単層試料について、ヒーターを試料の片側が一定の温度に保たれるように出力を調整し、もう一方を一定に保たれた温度に対して -5°C から $+5^{\circ}\text{C}$ へと変化させた場合の各温度における温度差と起電力の相関を図 4.4 に示す。また、各測定結果における最小二乗法によって求めた直線について、ゼーベック係数に相当する傾きと、 $\Delta T = 0^{\circ}\text{C}$ の際の起電力に相当する切片を表 4.1 に示す。

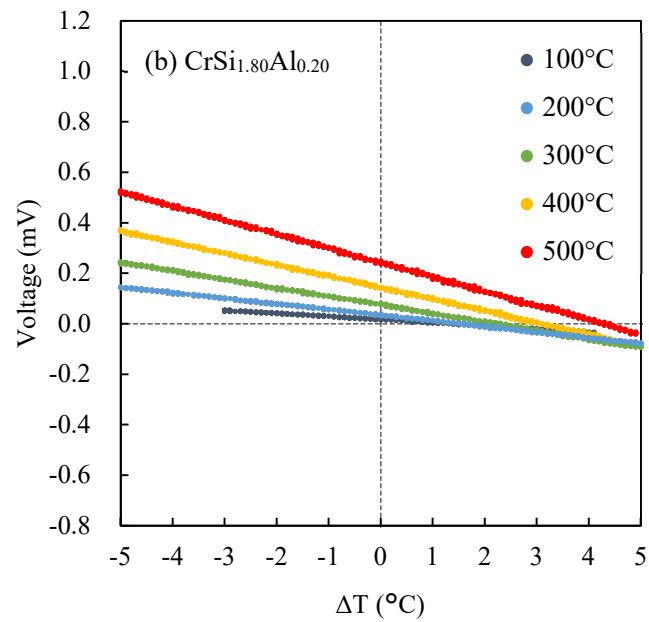
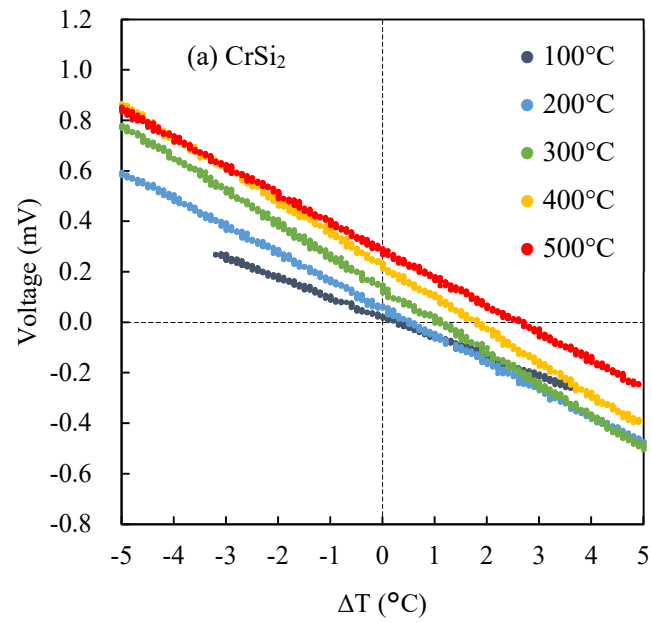


図 4.4 (a) CrSi_2 単層試料の各温度における温度差と起電力の相関
 (b) $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 単層試料の各温度における温度差と起電力の相関

表 4.1 CrSi₂ 及び CrSi_{1.80}Al_{0.20} 単層試料の温度変化に対する起電力変化の傾きと切片

温度(°C)	CrSi ₂		CrSi _{1.80} Al _{0.20}	
	傾き (μV K ⁻¹)	切片 (μV)	傾き (μV K ⁻¹)	切片 (μV)
100	78.2	21.3	12.4	17.9
200	107.7	56.8	22.3	35.2
300	127.6	137.2	33.7	75.8
400	127.3	223.5	45.2	143.1
500	110.2	287.5	56.2	242.6

表 4.1 における切片は試料両端にて温度差が 0.0°C の時に電圧計が観測した起電力に相当する。図 4.4 に示した測定結果から、単層の試料において温度差が生じていない時にも起電力は観測され、その大きさは試料温度が高くなるほど大きくなる傾向が見られた。しかし、単層試料においては試料両端の温度差が生じていない状態ではゼーベック効果は生じないため起電力は発生しない。このことから本測定にて装置が読み取った接合試料両端の温度と実際の接合試料温度には乖離が生じている可能性が考えられる。そこで、測定された電力が最も大きい 500°C での測定結果について考える。500°C での測定結果から、CrSi₂ 及び CrSi_{1.80}Al_{0.20} のゼーベック係数には 2 倍近い開きがあるのに対し、500°C 時点での試料両端部の温度差が生じていない時点での起電力は 287.5 mV 及び 242.6 mV と、20%程度の差異しか生じていないことが分かる。また、2つの測定結果において起電力が 0 mV となる時の ΔT の値は 2.7°C 及び 4.3°C と大きく異なっていることも分かる。測定装置が読み取った温度と、試料両端の実際の温度に乖離がある場合、試料両端部の温度差が生じていない際のそれぞれの試料にて測定される起電力の差は、それぞれの試料のゼーベック係数の差と比例しなければならない。また、起電力が 0 mV となる場合の ΔT についても一致しなければならない。以上のことから、今回の単層試料の評価において観測された起電力は、測定装置の温度読取り精度不足を要因としたゼーベック効果による起電力ではないと考えられ、本測定装置由来のバックグラウンドに起因した電圧と考えられる。また、この装置のバックグラウンドに由来する起電力は装置の昇温に伴い大きくなっている可能性が考えられる。

次に、装置の測定精度確認のため CrSi₂ 及び CrSi_{1.80}Al_{0.20} 単層試料を第 3 章で測定した手法と同様に試料両端に温度差が生じていない状態で、試料を 500°C まで加熱して起電力を測定した。結果を図 4.5 に示す。また、図 4.5 中に表 4.1 に示した切片についてもプロットした。

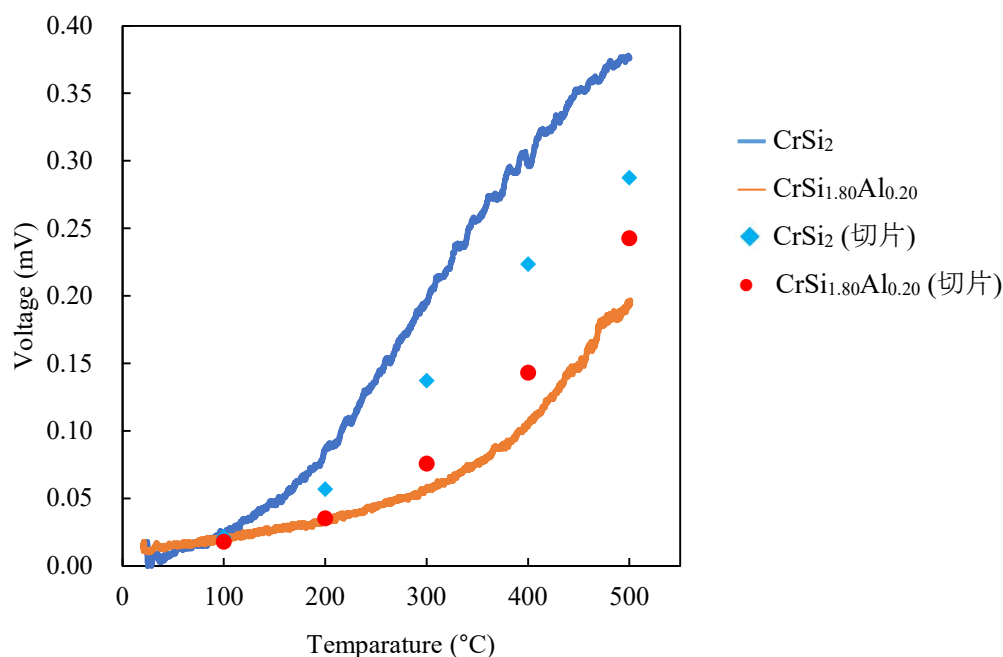


図 4.5 各単層試料の等温起電力測定結果

図 4.4 に示した結果と図 4.5 に示した結果から、本装置で測定した場合にはプラス方向にバックグラウンドとなる起電力が観測されていると想定される。

次に、CrSi₂ 及び CrSi_{1.80}Al_{0.20} にて構成された接合試料についても同様に、試料の片側を一定の温度に保ちながらももう一方を -5°C から $+5^{\circ}\text{C}$ へと変化させた場合の、各温度における温度差と起電力の相関を図 4.6 に示す。接合試料の向きを反転させた場合についても同様の測定を行った。また、各測定結果について最小二乗法によって直線を求めた。この直線について、傾きは接合材料の見かけのゼーベック係数に、切片は $\Delta T = 0^{\circ}\text{C}$ の際の起電力に相当する。傾きと切片について表 4.2 に示す。

図 4.6 より、接合試料においても試料両端の温度差の変化に対して起電力が直線的に変化することが分かる。また、表 4.2 に示した接合試料の見かけ上のゼーベック係数を表す傾きは、表 4.1 に記載した単層試料の傾きと比較して中間に近い値を示していた。このことから、接合試料の見かけ上のゼーベック係数は、接合体を構成する試料のゼーベック係数の平均値を示すことが示唆された。次に、接合試料両端の温度差が 0°C の際の起電力について考える。CrSi_{1.80}Al_{0.20} を電圧計の GND と繋いだ場合には正の起電力を示しており、その起電力の大きさから前述の装置由来のバックグラウンドとは異なる起電力が生じている可能性が示唆された。また、接合素子を反転させて CrSi₂ 側を電圧計の GND と繋いで起電力を評価した場合には、温度差が 0°C の時に負の起電力を示した。これらのことから、電圧は常に CrSi_{1.80}Al_{0.20} を正に、CrSi₂ 側を負に帯電させる方向で生じていることが分かった。この結果は第 3 章の結果と同様であった。

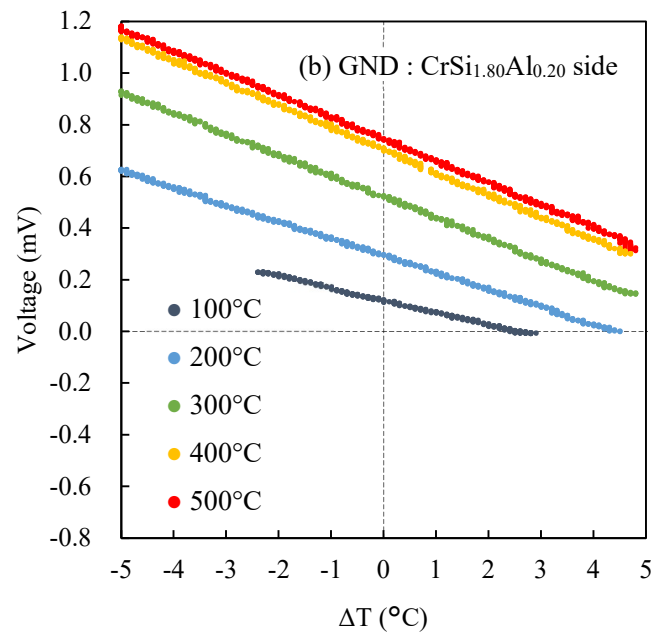
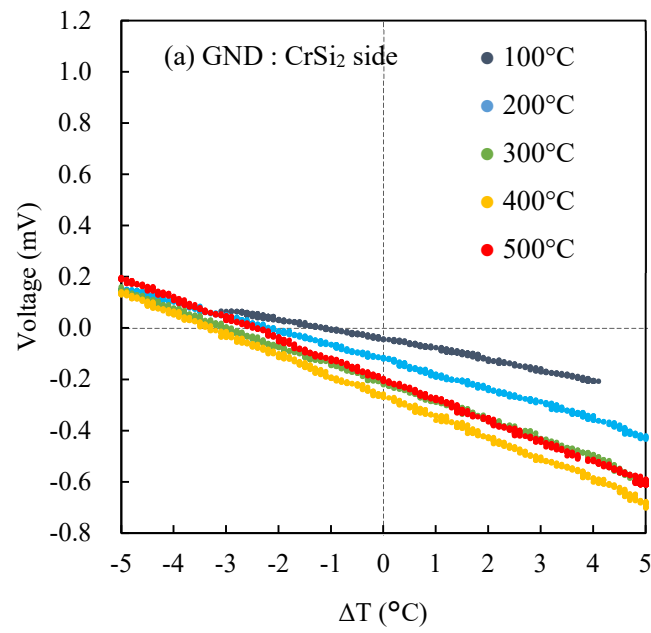


図 4.6 CrSi₂ 及び CrSi_{1.80}Al_{0.20} 接合試料の各温度における温度差と起電力の相関
 (a) CrSi₂ 単層試料側を電圧計 GND 側にセットした測定結果
 (b) CrSi_{1.80}Al_{0.20} 単層試料側を電圧計 GND 側にセットした測定結果

表 4.2 CrSi₂ 及び CrSi_{1.80}Al_{0.20} 接合試料の温度変化に対する起電力変化の傾きと切片

温度(°C)	GND 側 CrSi ₂		GND 側 CrSi _{1.80} Al _{0.20}	
	傾き(μV/K)	切片(μV)	傾き(μV/K)	切片(μV)
100	38.7	-42.7	47.0	121.3
200	57.2	-124.2	65.9	293.6
300	72.7	-215.6	80.9	521.4
400	81.1	-266.7	86.2	702.8
500	80.1	-202.4	85.4	745.5

4.3.3 熱流下での接合試料上の電位分布測定

これまでの実験結果から、接合試料において装置由来のバックグラウンドとは異なる起電力が観測されていることは分かっているが、温度差を必要としない熱-電力変換効果に由来している等温起電力であるのか、試料中央と両端に温度差が生じていることでゼーベック効果が生じたことに起因する偽等温起電力であるのかが分かっていない。そこで、接合試料の端部からのみ入熱させることで、接合試料中に一定方向に温度が減少していくような温度差を生じさせ、電位及び温度を測定することが可能なプローブを用いて試料表面を一軸方向に走査することで、接合試料中の温度及び電位の分布を測定した。測定の模式図を図 4.7 に示す。

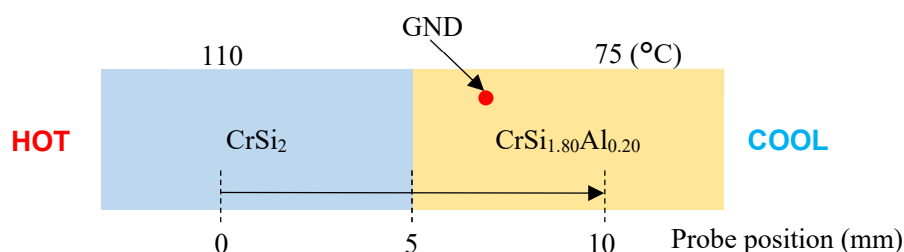


図 4.7 CrSi₂ 及び CrSi_{1.80}Al_{0.20} 接合材料の熱流下における電位プロファイル測定模式図

図 4.7 に示すようにヒーターにより CrSi₂ 側から入熱させ、接合試料中に温度勾配を生じさせた。電位測定の標準電極を CrSi_{1.80}Al_{0.20} 側に設置し、電位及び温度を測定するプローブ試料表面に接続して CrSi₂ 側から測定を開始した。測定される電位は Probe position が 10 mm となる測定終了位置での電位を 0 mV とした。CrSi₂ 及び CrSi_{1.80}Al_{0.20} にて構成された接合試料について CrSi₂ 側から入熱させた際のプローブ位置と測定温度の相関を図 4.8 に、プローブ位置と測定電位の相関を図 4.9 に示す。

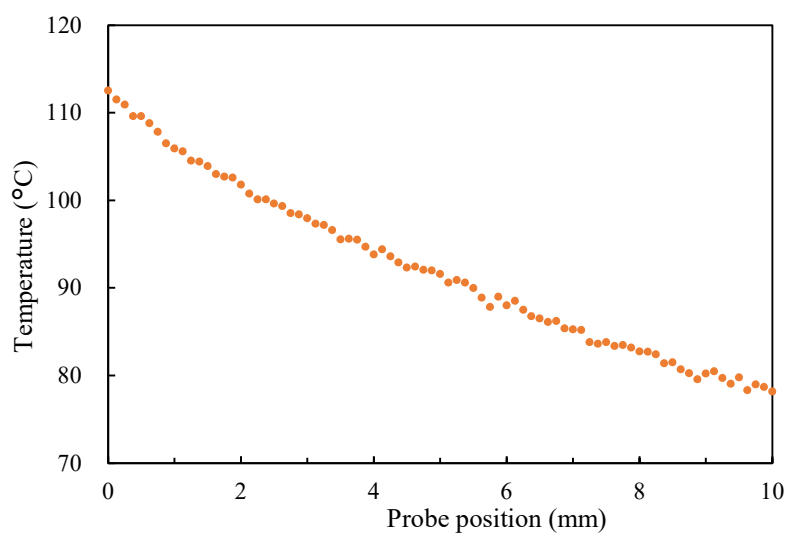


図 4.8 接合試料の各測定ポジションと温度の相関

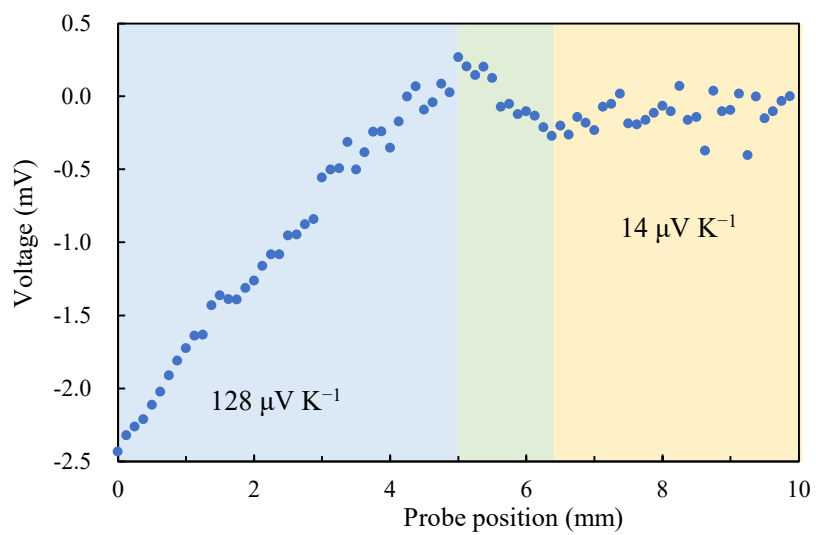


図 4.9 接合試料の各測定ポジションと電位の相関

図 4.8 に示した温度ラインプロファイル測定より、本試験にて測定された接合材料は入熱側であるプローブ位置が 0 mm の地点で最も温度が高く 112°C であり、プローブを 10 mm 移動させた地点の試料温度は 78°C であった。また、試料中の温度は熱流の方向に応じて減少していく温度分布となっており、接合界面部においても同様の傾向を示していることが分かった。

次に、図 4.9 に示した電位ラインプロファイルより 0–5 mm の測定開始部から接合界面までの範囲においてはプローブ位置が接合界面に近づくほど電位差の絶対値が小さくなる傾向が見られ、6.5–10 mm の範囲で測定された電位の絶対値は、その変化幅は 0–5 mm の範囲と比較すると小さいものの徐々に減少する傾向が見られた。

ここで、測定位置と電位及び温度の関係について考察する。図 4.10 に示すように、 CrSi_2 部のゼーベック係数を S_1 、 $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 部のゼーベック係数を S_2 とし、0–5 mm の範囲における温度差を ΔT_1 、5–10 mm の範囲における温度差を ΔT_2 とする。また、プローブが測定している温度とプローブ位置が 10 mm の地点の温度差を ΔT_P とする。

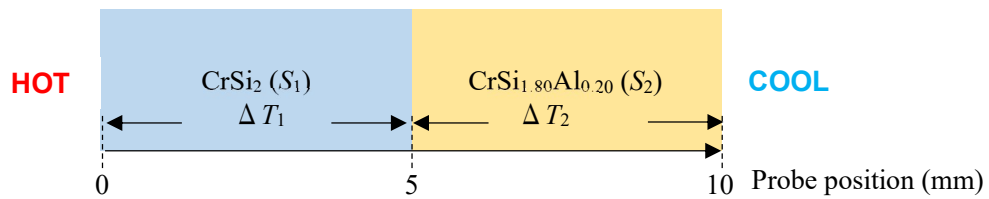


図 4.10 接合試料におけるプローブの測定位置と電位及び温度の模式図

この時、プローブ位置が 0–5 mm の範囲にある場合に測定される電位 E_P は次式(4.1)にて表される。

$$E_P = S_1 (\Delta T_P - \Delta T_2) + S_2 \Delta T_2 \quad (4.1)$$

また、プローブ位置が 5–10 mm の範囲にある場合に測定される電位 E_P については次式(4.2)にて表される。

$$E_P = S_2 \Delta T_P \quad (4.2)$$

ここで 0–5 mm の範囲で測定される電位について考える。本測定における温度範囲において、 S_1 、及び S_2 、が温度によらず一定の値を示すと仮定した場合、 ΔT_2 も定数であることから、式(4.1)より E_P はプローブが測定している任意の位置における温度とプローブ位置が 10 mm の地点の温度差である ΔT_P の一次関数となることが分かる。また、その傾きは S_1 となる。次に、5–10 mm の範囲で測定される電位は式(4.2)よりプローブが測定している任

意の位置における温度とプローブ位置が 10 mm の地点の温度差である ΔT_p の一次関数となり、その傾きは S_2 と等しい。また、接合界面である 5 mm 地点において、 $\Delta T_p = \Delta T_2$ となるため式(4.1)及び式(4.2)の E_p の値は一致する。

ここで、図 4.9 に示した測定結果について考察する。0–5 mm の範囲における電位のプローブ位置に対する傾きは式(4.1)より、 CrSi_2 部のゼーベック係数に相当し、その値は約 $128 \mu\text{V K}^{-1}$ 程度と見積もられる。6.5–10 mm の範囲においても同様に、傾きは $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 部のゼーベック係数に相当し、約 $14 \mu\text{V K}^{-1}$ 程度と見積もられる。

一方で、接合界面がある 5–6.5 mm 近傍の範囲において、温度は 0–10 mm の全ての範囲同様に熱流方向に対して減少しているにもかかわらず、電位差の絶対値が上昇に転じていることが分かる。この電位差の絶対値の上昇がゼーベック効果に由来する起電力であるならば、本試料の 5 mm 近傍の狭い範囲において p 型半導体ではなく n 型半導体のゼーベック効果を示していることとなる。しかしながら、図 4.3 に示したゼーベック係数マッピングの結果においては、接合界面近傍で n 型のゼーベック効果は確認されず、p 型のゼーベック効果を示していた。このことから、今回のラインプロファイル測定によって得られた接合界面近傍の起電力はゼーベック効果に由来するものとは異なる現象に起因したものであると考えられ、その起電力の向きは CrSi_2 側を正に、 $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 側を負にするものであった。

次に、接合試料を反転し、入熱側を $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ とするようにして同様の測定を行った。測定の模式図を図 4.11 に示す。

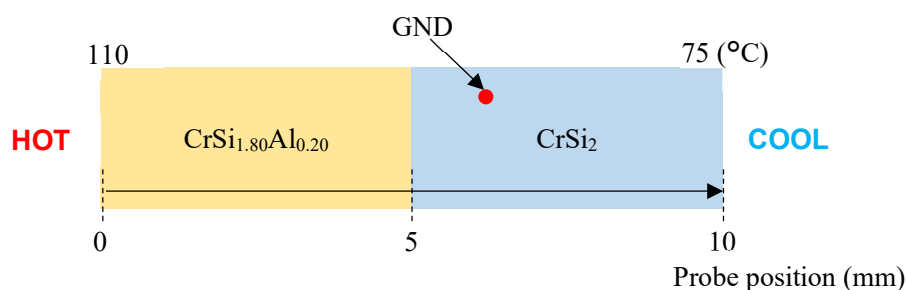


図 4.11 CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 接合材料の熱流下における電位プロファイル測定模式図

図 4.11 に示すようにヒーター側に接合材料の $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 側を設置して測定を行った。測定される電位は Probe position が 10 mm となる測定終了位置での電位を 0 mV とした。プローブ位置と測定温度の相関を図 4.12 に、プローブ位置と測定電位の相関を図 4.13 に示す。

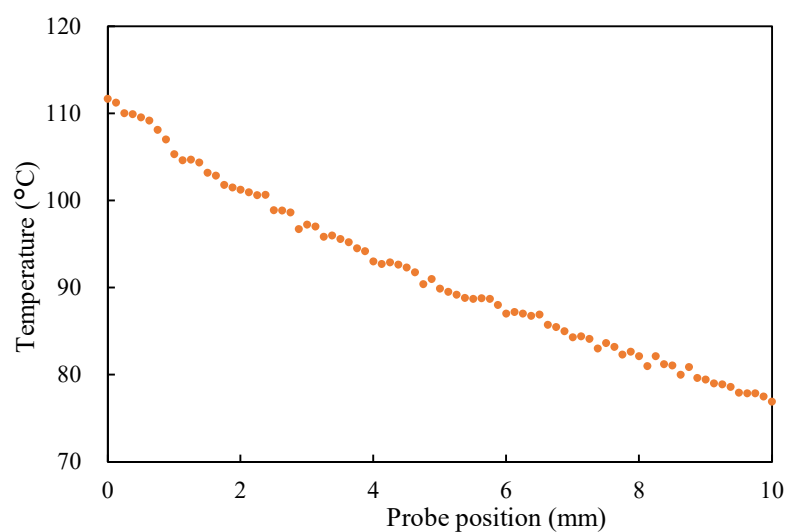


図 4.12 接合試料の各測定ポジションと温度の相関

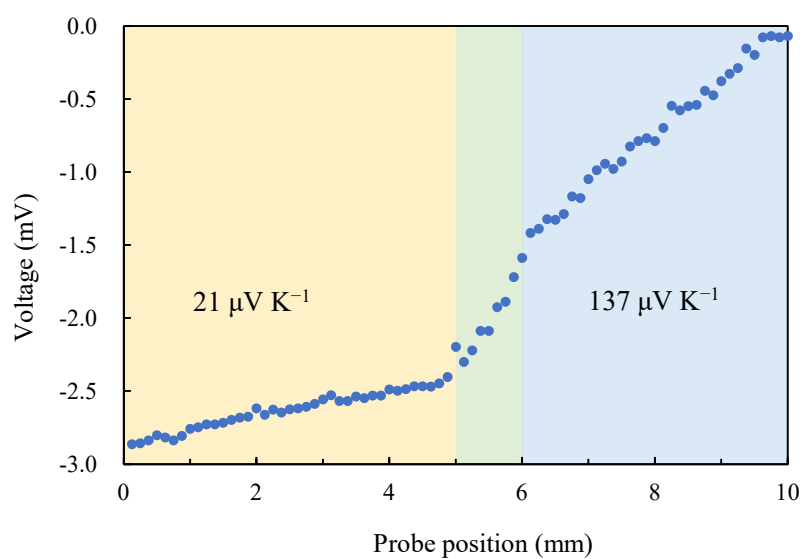


図 4.13 接合試料の各測定ポジションと電位の相関

図 4.12 に示した温度ラインプロファイルより、接合試料の向きを反転させた測定においても入熱側の温度が高く、プローブ位置が 0 mm の地点において 112°C であり、プローブを 10 mm 移動させた地点の試料温度は 77°C であった。また、試料表面の温度は熱流方向に対して減少していることも確認できた。また、図 4.13 に示した電位ラインプロファイル結果より、CrSi₂ 側から入熱させた際の測定と同様に測定開始部から接合界面までの 0–5 mm の範囲においてはプローブ位置と測定電位に相関が見られた。これは式(4.1)と同様に考える

ことができ、 $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ のゼーベック係数に由来していることが分かる。この測定範囲において見積もられるゼーベック係数は $21 \mu\text{V K}^{-1}$ であった。次に、6–10 mm の範囲においても同様に試料表面での温度差と電位差が相関しており、これは CrSi_2 のゼーベック係数に相当していることが分かる。この範囲における傾きから見積もられたゼーベック係数は $137 \mu\text{V K}^{-1}$ であった。また、 $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 側から入熱させた測定においては、接合界面がある 5–6 mm の範囲で温度は一定の割合で減少しているにもかかわらず、急激な電位の変化が確認された。しかしながら、図 4.3 に示したゼーベック係数マッピングの測定結果においては界面に大きなゼーベック係数を持つ層は確認されなかった。接合界面における起電力は、 CrSi_2 側から入熱させた測定においては CrSi_2 側を正とする方向で生じており、 $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 側から入熱させた測定の場合においても同様に CrSi_2 側を正とする方向で生じていた。このことから、接合界面部においては温度差の方向に関係なく CrSi_2 側を正とする起電力が生じていることが確認された。この起電力は既に報告されているような温度差を必要としない熱-電力変換効果に由来している等温起電力であると考えられる。

4.4 組成の異なる p 型 CrSi_2 接合体の接合界面における熱-電力変換効果に関する考察

本実験で得られた結果から接合試料を加熱した際に発生した等温下における起電力の発生メカニズムについて考察する。試料を一様に加熱した場合に起電力が観測された場合、試料両端部の温度のみが等温である場合には界面が両端部よりも加熱もしくは冷却されたことによってゼーベック効果が生じた偽等温起電力か、新しいメカニズムによる等温起電力によるものであるのかが明確にされていなかった。 CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ の接合試料に一方向に入熱させ、試料中に一方向に温度分布が生じていることをプローブの走査により確認し、その上で電位の分布についても線分析を行った。その結果から、接合界面近傍にて起電力が生じていることが分かった。この起電力は温度勾配の向きに関係なく、常に CrSi_2 側を正に、 $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 側を負に帯電させていた。本章ではその大きさを具体的に算出してみる。

4.3.3 にて測定されたラインプロファイル結果について、プローブ位置の 5–6 mm の範囲において等温起電力が生じており、かつその範囲のゼーベック係数は 2 層の平均値を示していると仮定する。まず CrSi_2 側から入熱させた結果について考察する。 CrSi_2 側から入熱させた測定結果において、その温度分布及び測定された電位から CrSi_2 部のゼーベック係数は $127.9 \mu\text{V K}^{-1}$ 、 $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 部のゼーベック係数は $13.5 \mu\text{V K}^{-1}$ と求められる。その平均値は $70.7 \mu\text{V K}^{-1}$ となり、この値が接合界面近傍である 5–6 mm の範囲のゼーベック係数と仮定する。5–6 mm の範囲における ΔT は 3.6°C であり、この範囲における起電力は $254.5 \mu\text{V}$

と見積もることができる。実際に測定された 5–6 mm の範囲の起電力は $-150\mu\text{V}$ であり、想定されるゼーベック効果由来の起電力と、実測された起電力の差分である $404.5\mu\text{V}$ の起電力が界面にて生じていると考えられる。

次に、 $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 側から入熱させた測定結果について考える。 $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 側から入熱させた測定結果における、それぞれのゼーベック係数は CrSi_2 部で $137.2\mu\text{V K}^{-1}$ であり、 $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 部で $20.6\mu\text{V K}^{-1}$ であった。その平均値は $78.9\mu\text{V K}^{-1}$ となり、5–6 mm の範囲の ΔT は 2.9°C であったことから、この範囲における起電力は $228.8\mu\text{V}$ 程度であると考えられる。実際に測定されたこの範囲の起電力は $882\mu\text{V}$ であることから、これらの差分である $653.2\mu\text{V}$ が界面にて生じた起電力であると考えられる。これらの結果から、実際には接合界面にて約 0.5 mV 程度の CrSi_2 側を正とする起電力が生じていると考えられる。

4.5 結言

本章ではキャリア濃度の異なる p 型の CrSi_2 接合材料を加熱した際に生じる起電力について、その由来を明確化することを目的として実験を行った。 CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ の接合材料を HP 法にて作製し、この接合材料を一定の熱流下のもと温度及び電位についてラインプロファイルを得たことで次の知見を得た。

(1) CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ の接合材料は試料両端の温度差と直線的に相関する起電力を生じ、その傾きは CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 単層材料のゼーベック係数の平均値を示した。

(2) CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ の接合材料を一定の熱流下に置いた場合、熱流の向きに関わらず接合界面にて CrSi_2 側を正とする起電力が生じていることが分かった。これは、広く知られているゼーベック効果とは全く異なるメカニズムに由来する起電力であり、既に報告されているような温度差を必要としない熱-電力変換効果に由来している等温起電力であると考えられる。また、その起電力の大きさは 90°C で約 0.5 mV 程度と見積もられた。

参考文献

- [1] K. Yamasoto, Y. Osakabe, S. Adachi, S. Munetoh, and O. Furukimi, *MRS Adv.*, 1, 60, (2016)
- [2] Y. Osakabe, S. Tatsumi, Y. Kotsubo, J. Iwanaga, K. Yamasoto, S. Munetoh, O. Furukimi, and K. Nakashima, *J. Electron. Mater.* 47, 6, (2018)
- [3] S. Munetoh, Y. Osakabe, K. Yamasoto, J. Iwanaga, H. Miura, and O. Furukimi, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy* 64, 8, (2017)
- [4] J. Iwanaga, H. Amano, K. Miyoshi, Y. Osakabe, S. Munetoh, and O. Furukimi, *J. FGMs*, 31, (2017)
- [5] 刑部 有紀, $\text{Ba}_8\text{Au}_x\text{Si}_{46-x}$ クラスレートを用いた狭バンドギャップ部におけるキャリア熱励起を利用した熱-電力変換, 九州大学, 2018, 博士論文

第5章 p型及びn型のCrSi₂接合体界面における熱-電力変換効果の実証

5.1 緒言

4章における測定結果から、組成の異なるp型CrSi₂を接合して作製した試料に熱流を与えた際に、熱流の向きと相関の無い一方向への起電力が界面にて生じていることが確認された。その起電力の大きさや、熱流の方向と相関しない起電力の向きから、この起電力は明らかにゼーベック効果に起因するものとは異なっており、温度差を必要としない熱-電力変換効果による等温起電力に由来するものであると考えられる。これまでの研究では、p型及びn型の接合体や傾斜材料においても同様に等温起電力の報告例がある¹⁻⁴⁾。本章ではCrSi₂材料において同様の方法にてp型及びn型の接合体を作製し、その熱を与えた際の起電力を評価することで起電力の大きさや向きと材料組成との相関について明らかとすることを目的として検証を行った。

5.2 実験方法

5.2.1 試料作製

2章における測定結果から、Cr_{0.80}Mn_{0.20}Si₂がn型の電気特性を示し、CrSi₂、及びCrSi_{1.80}Al_{0.20}がp型の電気特性を示すことが分かっているため、これらの試料を用いて3章と同様にHP法を用いて接合材料を作製した。作製した試料について詳細を表5.1に示す。得られた接合材料については4章と同様に図5.1に示すように切断し、ゼーベック係数や等温起電力などの熱起電力特性評価用試料を得た。

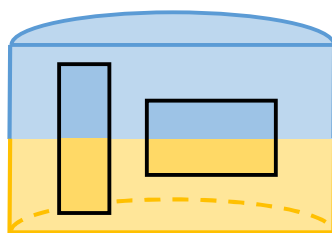


図 5.1 熱起電力特性評価用試料切断模式図

表 5.1 p型及びn型接合試料仕込み組成内訳

試料 No.	上部側仕込み組成	底部側仕込み組成
6	Cr _{0.80} Mn _{0.20} Si ₂	CrSi ₂
7	Cr _{0.80} Mn _{0.20} Si ₂	CrSi _{1.80} Al _{0.20}

5.2.2 接合試料の熱起電力特性評価

作製した接合試料 No.6 及び 7 について、サーマルプローブ法¹⁰⁾を用いてゼーベック係数マップを作成した。また、定電流下での電位ラインプロファイル測定を行った。更に、4 章にて接合試料の等温起電力を測定した手法と同様に、試料両端を同一の温度に保ったまま昇温し、試料両端の電位差を測定した。次に、左右のヒーターの出力を調節し、試料の片側を一定の温度に保ちつつもう一方をその温度に対して -5°C から $+5^{\circ}\text{C}$ となるように $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温させながら起電力の変化を測定した。

5.2.3 熱流下での接合試料上の電位分布測定

5.2.2 の結果のうち、大きな起電力を示した接合試料について接合界面にて起電力が生じていることを確認するために熱流下での電位プロファイル測定を実施した。

5.3 実験結果

5.3.1 接合試料のゼーベック係数マップの作成

本章にて作製した接合試料の電気特性を明らかにするため、第 3 章と同様の手法を用いてゼーベック係数マップの作成を行った。結果を図 5.2 に示す。

試料 No.6 及び 7 も第 3 章にて作製した試料と同様に接合界面を境に異なるゼーベック係数をもった接合試料となっていることが確認できた。 $\text{Cr}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{Si}_2$ を充填して作製した側においては負の起電力を示したことから n 型半導体となっており、 CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.2}$ を充填して作製した側は正の起電力を示し p 型半導体となっていることが分かった。また、試料 No.6 の CrSi_2 と試料 No.7 の $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.2}$ の起電力の比較から、試料 No.6 の CrSi_2 部がより大きなゼーベック係数を有していることが分かり、これは第 2 章の結果とも整合している。更に、試料 No.6 及び 7 の両試料の接合界面において、両端部よりも大きな正の起電力が生じてた。起電力が正であったことからキャリア濃度の小さい p 型半導体の層が生成されていると考えられる。この現象が生じる要因としては、HP 焼結の段取り段階において p 型の粉末及び n 型の粉末を充填する際に、界面近傍の狭い範囲にてそれぞれの粉末がミキシングされ、お互いのキャリアを打ち消し合うことによって局所的に両端部と比較しキャリア濃度の小さい真性半導体に近い層が生成されたと考えられる。

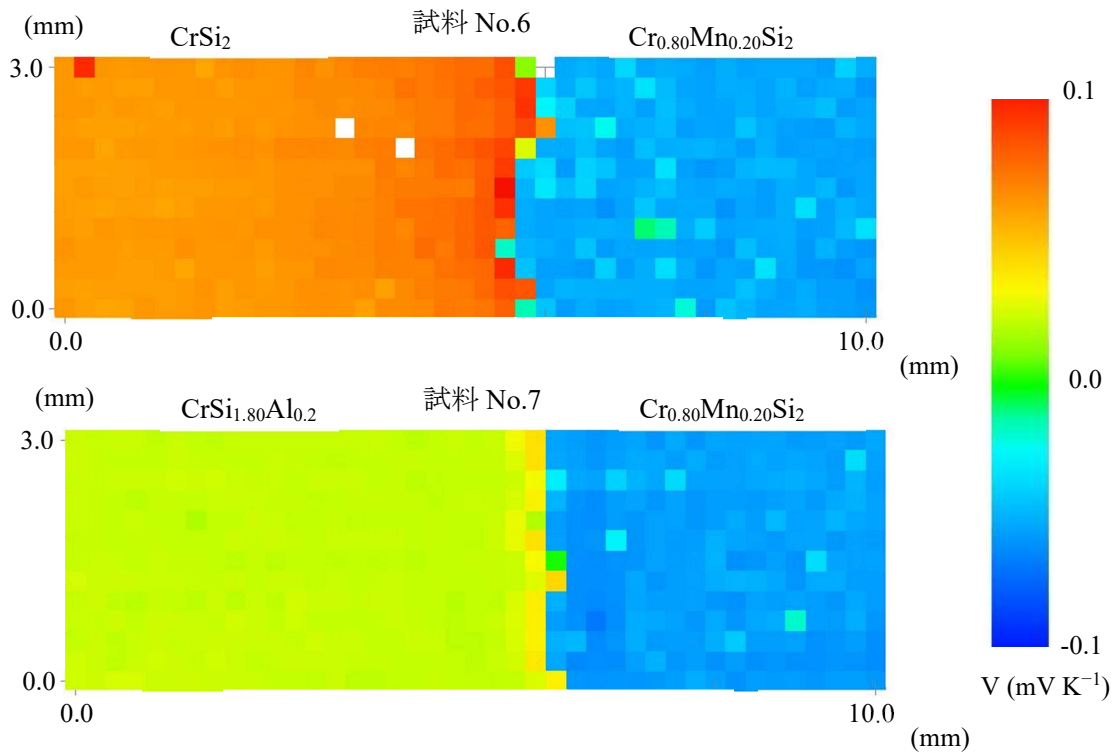


図 5.2 試料 No.6 及び試料 No 7 のゼーベック係数マップ

5.3.2 p 型及び n 型接合試料の電圧降下ラインプロファイル測定

試料 No.6 及び 7 について 0.1 mA の電流を流した状態で電圧降下ラインプロファイル測定を実施した。試料 No.6 の測定結果を図 5.3 及び表 5.2 に、試料 No.7 の測定結果を図 5.4 及び表 5.3 に示す。

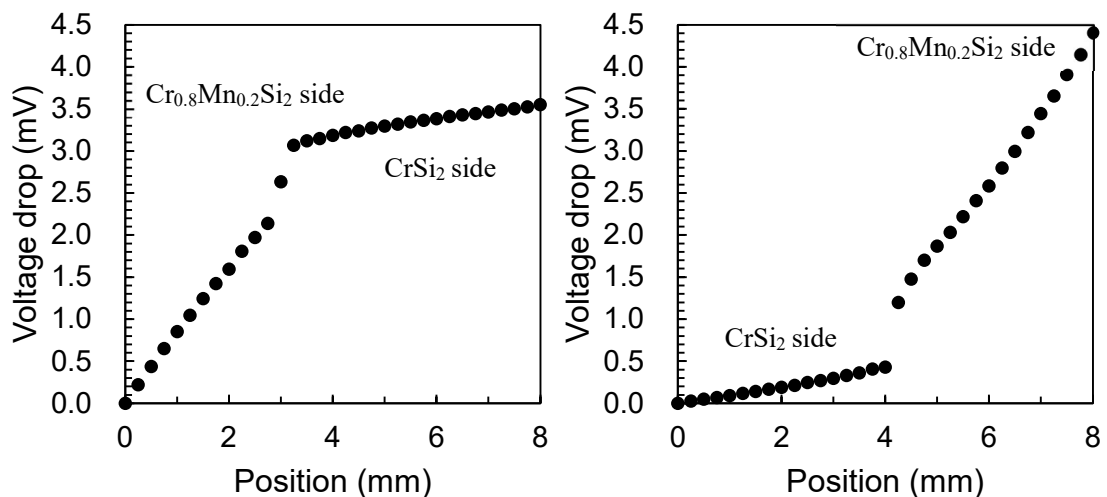


図 5.3 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び CrSi_2 接合試料の電位ラインプロファイル測定結果

(左) $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 側を 0.0mm とした測定結果 (右) CrSi_2 側を 0.0mm とした測定結果

図 5.3 に示した試料 No.6 のプローブ走査方向を反転させた 2 つの測定結果の平均から $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 部においては約 $12 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ 程度の、 CrSi_2 部においては約 $1.5 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ 程度の比抵抗を有していることが分かった。また、接合界面において 1 mV 程度の急激な電圧降下が確認され、この範囲における比抵抗値は約 $30 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ 程度と非常に高い値が見積もられた。この電圧降下はプローブを $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 側から走査させた場合にも CrSi_2 側から走査させた場合にも同様に生じていることから、半導体の p/n 接合のダイオード特性に由来するものではなく、接合界面において比抵抗値の大きな真性半導体に近い特性を有した層が存在していることを示している。

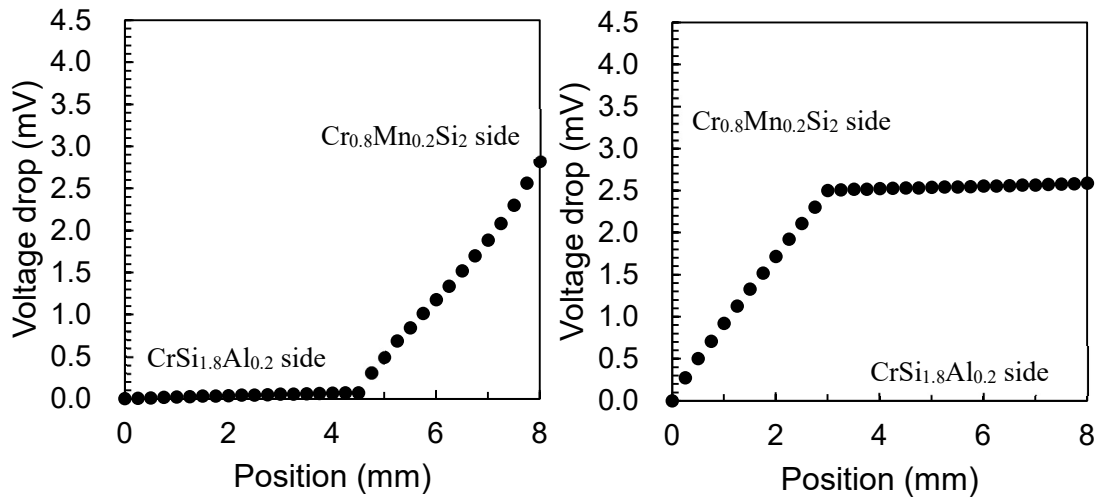


図 5.4 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 接合試料の電位ラインプロファイル測定結果
 (左) $\text{CrSi}_{1.8}\text{Al}_{0.2}$ 側を 0.0 mm とした測定結果 (右) $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 側を 0.0 mm とした測定結果

図 5.4 に示した試料 No.7 のプローブ走査方向を反転させた 2 つの測定結果からにおいても同様に $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 部においては約 $12 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ 程度の、 $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 部においては約 $0.25 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ 程度の比抵抗を有していることが分かった。また、試料 No.7 においては接合界面における大きな電圧降下は確認されなかった。試料 No.6 で見られた接合界面における急激な電圧降下が試料 No.7 において生じなかった理由について考察する。図 5.2 に示したゼーベック係数マップから分かるように試料 No.7 の接合界面は両端部と比較して相対的にゼーベック係数が上昇していることから、接合界面においてキャリア濃度の減少が示唆されている。しかしながら、試料 No.7 の接合界面におけるゼーベック係数の値は、試料 No.6 の CrSi_2 部よりも小さく、このことから試料 No.7 の接合界面における比抵抗の値も No.6 の CrSi_2 部よりも小さいと見積もられ、接合界面において大きな電圧降下が生じなかったと考えられる。

表 5.2 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び CrSi_2 接合試料と $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 接合試料を構成するそれぞれの材料及び界面部の比抵抗値

	試料セット方向		比抵抗値 ($\text{m}\Omega \text{ cm}$)		
	Start 側	End 側	Start 側	界面部	End 側
試料 No.6	$\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$	CrSi_2	11.6	27.7	1.41
	CrSi_2	$\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$	1.58	31.2	12.2
試料 No.7	$\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$	$\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$	0.26	—	12.3
	$\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$	$\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$	12.7	—	0.25

5.3.3 接合試料の熱起電力と試料内温度差の相関

試料 No.6 及び 7 の接合試料について、電圧計の GND と繋いだ方を一定の温度に保ちながらもう一方を -5°C から $+5^\circ\text{C}$ へと変化させた場合の、各温度における温度差と起電力の相関を検証した。試料 No.6 について $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 側を電圧計の GND と繋いだ測定結果を図 5.5(a)に、 CrSi_2 試料側を電圧計 GND と繋いだ測定結果を図 5.5(b)に示す。また、各温度における測定結果について最小二乗法によって求めた直線の見かけのゼーベック係数に相当する傾きと、試料両端の温度差がない状態での起電力に相当する切片を表 5.3 に示す。

図 5.5 に示した試料 No.6 の測定結果から、 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び CrSi_2 接合試料においても p 型の CrSi_2 のみで構成された接合素子同様に、試料両端の温度差と測定される電圧は直線的に相関することが分かった。しかしながら、 100°C の測定結果においては、接合試料の向きを反転させて電圧計の GND と繋ぐ側を入れ替えて測定した際に、起電力の温度変化に対する傾きの符号が反転した。図 5.5(a)に示した電圧計の GND 側に $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ を繋ぎ、 CrSi_2 側の温度を変化させる測定において、 CrSi_2 側の温度は 98°C から 105°C へと変化していた。また、この 100°C での測定における起電力の温度変化に対する変化は直線の形状を示さなかった。本章にて作製した接合試料について、 CrSi_2 部の 100°C 近傍におけるゼーベック係数の大きさが温度依存性が高い場合、本測定において微小な温度の変化に対して発生するゼーベック効果が大きく変化すると考えられる。そのため、 100°C の測定においては接合試料の向きを反転させた際に、検出される起電力の温度差に対する傾きが安定せず、傾きの符号が反転した可能性がある。 200°C 以降の測定については試料の向きに関わらず、p 型半導体と同様の正の傾きを示し、同温度域での比較において似たような値を示したことが確認できた。4 章の結果から、接合試料のみかけのゼーベック係数に相当する電圧と温度差に対する傾きは、接合試料を構成する材料のゼーベック係数の平均値に相当すると考えられる。2 章の結果より、p 型の性質を示す CrSi_2 のゼーベック係数の絶対値は n 型である $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ のゼーベック係数の絶対値よりも大きいため、接合試料の見かけのゼーベック係数は p 型同様の正の値を示したと考えられる。

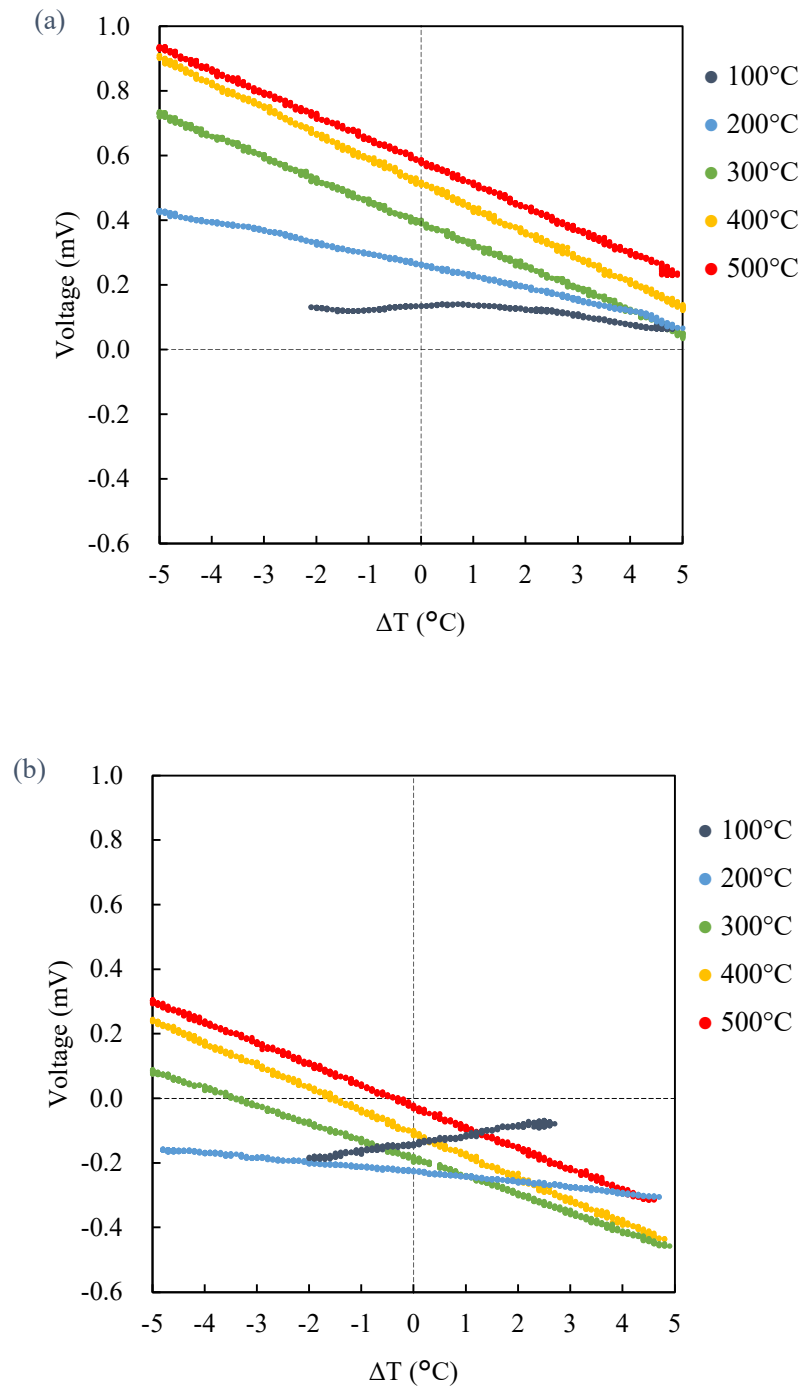


図 5.5 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び CrSi_2 接合試料の各温度における温度差と起電力の相関

(a) $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 試料側を電圧計 GND と繋いだ測定結果

(b) CrSi_2 試料側を電圧計 GND と繋いだ測定結果

表 5.3 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び CrSi_2 接合試料の温度変化に対する起電力変化の傾きと切片

温度 (°C)	GND 側 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$		GND 側 CrSi_2	
	傾き ($\mu\text{V K}^{-1}$)	切片 (μV)	傾き ($\mu\text{V K}^{-1}$)	切片 (μV)
100	10.1	131.3	-24.8	-138.5
200	34.6	260.2	15.1	-228.6
300	67.7	392.0	54.7	-188.1
400	77.0	515.9	69.4	-107.0
500	70.8	581.8	64.9	-24.7

等温起電力及び偽等温起電力に相当する切片について、GND 側を $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ とした測定については正の値を示し、温度の上昇に伴い単調に増加した。一方で、GND 側を CrSi_2 とした測定では負の値を示しており、その絶対値は 200°C での測定をピークに減少に転じた。これについては、3 章にて検証した温度の上昇に伴う装置由来のバックグラウンドが影響している可能性がある。

次に、試料 No.7 の測定結果を図 5.6 に、各温度における測定結果について最小二乗法によって求めた直線の見かけのゼーベック係数に相当する傾きと、試料両端で温度差が生じていない際の起電力に相当する切片を表 5.4 に示す。図 5.6 に示した試料 No.7 の測定結果から、 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び $\text{CrSi}_{1.8}\text{Al}_{0.2}$ 接合試料の起電力と温度差の相関については全ての測定結果において直線的な相関を示した。また、その傾きは 100, 200°C の測定結果では n 型の特長を示す負の傾きを、400, 500°C の測定については p 型の特長を示す正の傾きを示した。2 章の測定結果から $\text{CrSi}_{1.8}\text{Al}_{0.2}$ のゼーベック係数の絶対値が小さな温度依存性を示すのに対し、 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及のゼーベック係数の絶対値が温度上昇に伴い小さくなることが分かっており、これらの材料で構成された接合試料においては、接合試料の昇温に伴い p 型部と n 型部でゼーベック係数の絶対値の大小関係が入れ替わるためであると考えられる。300°C における測定結果は温度変化に対して起電力が変化しなかった。これは図 2.5 及び図 2.7 から、 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ と $\text{CrSi}_{1.8}\text{Al}_{0.2}$ のゼーベック係数の符号が逆であり、絶対値が近い値であったことにより、平均値も小さくなったためと考えられる。

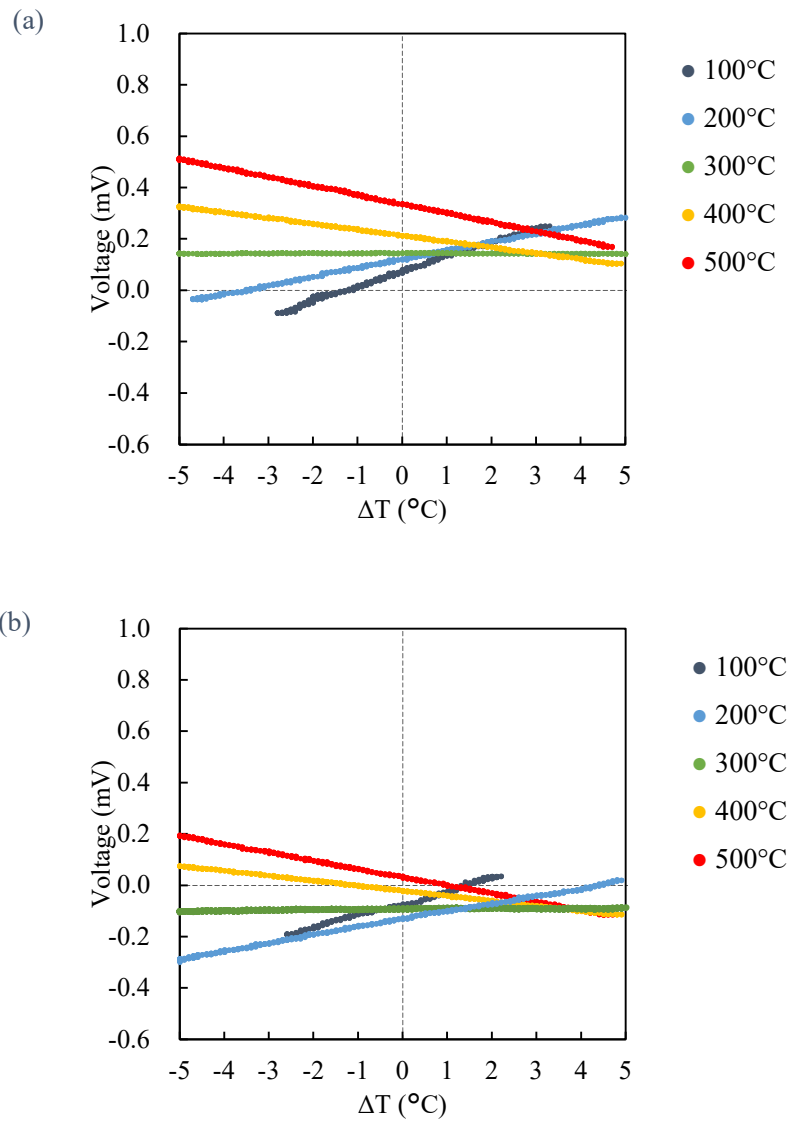


図 5.6 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び $\text{CrSi}_{1.8}\text{Al}_{0.2}$ 接合試料の各温度における温度差と起電力の相関

(a) $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 単層試料側を電圧計 GND 側にセットした測定結果

(b) $\text{CrSi}_{1.8}\text{Al}_{0.2}$ 単層試料側を電圧計 GND 側にセットした測定結果

表 5.4 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 接合試料の温度変化に対する起電力変化の傾きと切片

温度(°C)	GND 側 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$		GND 側 $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$	
	傾き ($\mu\text{V K}^{-1}$)	切片 (μV)	傾き ($\mu\text{V K}^{-1}$)	切片 (μV)
100	-56.1	75.5	-48.9	-68.3
200	-33.6	121.3	-30.8	-131.6
300	0.4	144.9	1.3	-92.2
400	22.6	213.8	19.4	-20.5
500	35.2	336.9	32.1	32.9

5.3.4 熱流下での接合試料上の電位分布測定

4 章の結果から、p 型同士の接合試料においてはその接合界面において起電力が生じていることが確認できた。そこで、大きな起電力を生じた $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び CrSi_2 の接合試料についても同様に、接合試料に一方向の温度差を与え接合試料中の温度と電位を一軸方向に走査してマッピングを行うことで接合界面の起電力を評価した。測定の様式図を図 5.7 に示す。測定された温度とプローブ位置の相関を図 5.8 に、電位を Probe position が 10 mm となる測定終了位置で 0 mV となるように表示した測定結果を図 5.9 に示す。

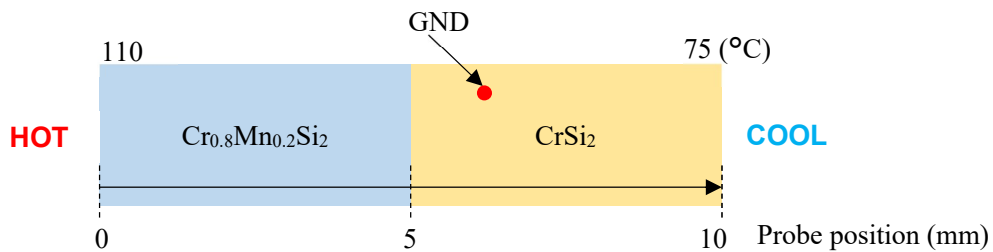


図 5.7 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び CrSi_2 接合材料の熱流下における電位プロファイル測定模式図

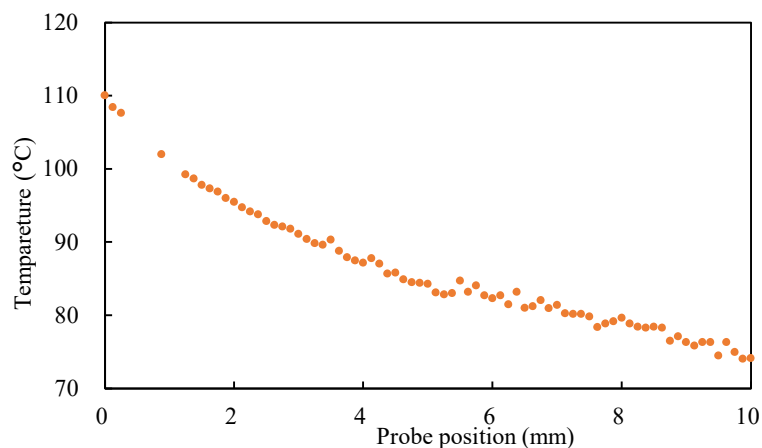


図 5.8 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 側より入熱させた接合材料の各測定ポジションと温度の相関

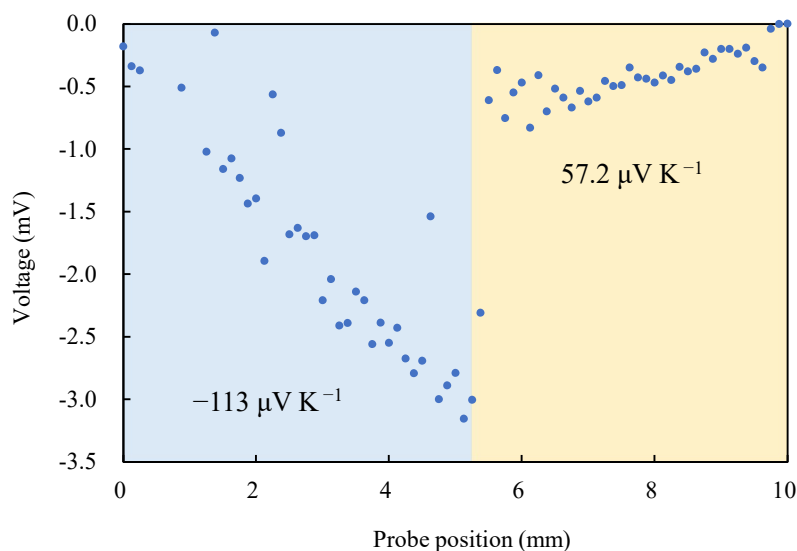


図 5.9 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 側より入熱させた接合材料の各測定ポジションと電位の相関

図 5.8 に示した温度ラインプロファイルより、4 章の結果同様に本試験にて測定された接合材料は入熱側端部が最も温度が高く、プローブによる測定開始地点の試料温度は 110°C で、プローブを 10mm 移動させた地点の試料温度は 74°C になっており、試料中に温度勾配が生じていた。図 5.9 に示した電位ラインプロファイルから、測定開始部から接合界面までの 0–5mm の範囲においてはプローブ位置が 5 mm 地点に近づくにつれて電位が減少していたことが分かる。これは $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ の n 型のゼーベック特性に起因していることは明らかであり、測定された温度及び電位から見積もられるゼーベック係数は $-113\ \mu\text{V K}^{-1}$ であった。また、プローブ位置が 5 mm において急激な電位の上昇が見られた。これは 4 章で報告した p 型材料同士の接合で見られるような幅を有したものではなく、非連続的な電位の変化であった。図 5.8 及び図 5.9 に示した測定結果における 5 mm 地点での温度は 84.3°C で電

位の変化は約 2.5 mV であった。この電位の変化は 4 章における結果と同様にゼーベック効果では説明することができない起電力に由来すると考えられる。一方で、5–10mm の範囲における、CrSi₂ 部では温度の減少に伴い電位が減少していく p 型半導体の特長が見られた。この範囲の測定結果から見積もられるゼーベック係数は 57.2 μV K⁻¹ であった。

次に、接合試料の装置中におけるセッティング方向を反転させ、入熱側を CrSi₂ として同様の測定を行った。測定の模式図を図 5.10 に、ラインプロファイルの結果を図 5.11 及び図 5.12 に示す。

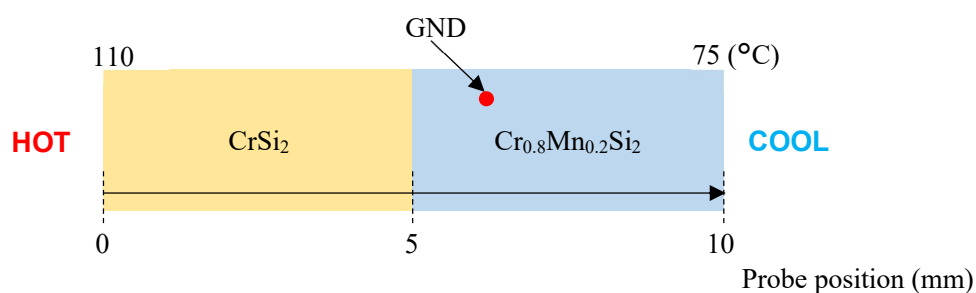


図 5.10 Cr_{0.8}Mn_{0.2}Si₂ 及び CrSi₂ 接合材料の熱流下における電位プロファイル測定模式図

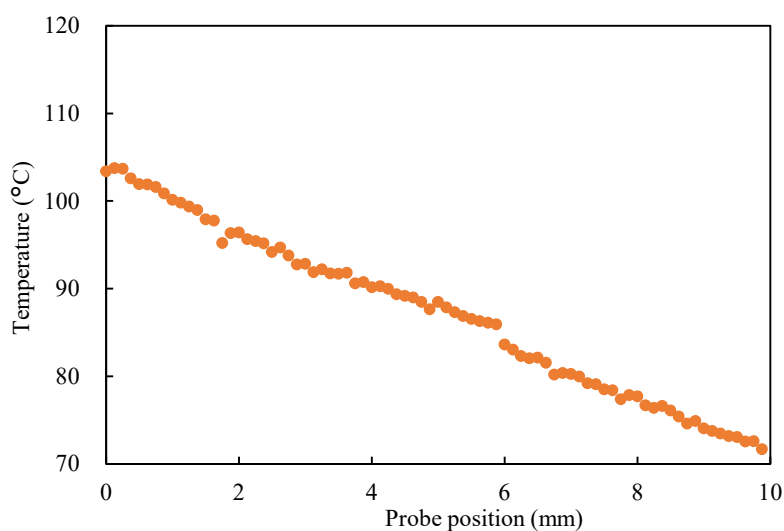


図 5.11 CrSi₂ 側より入熱させた接合材料の各測定ポジションと温度の相関

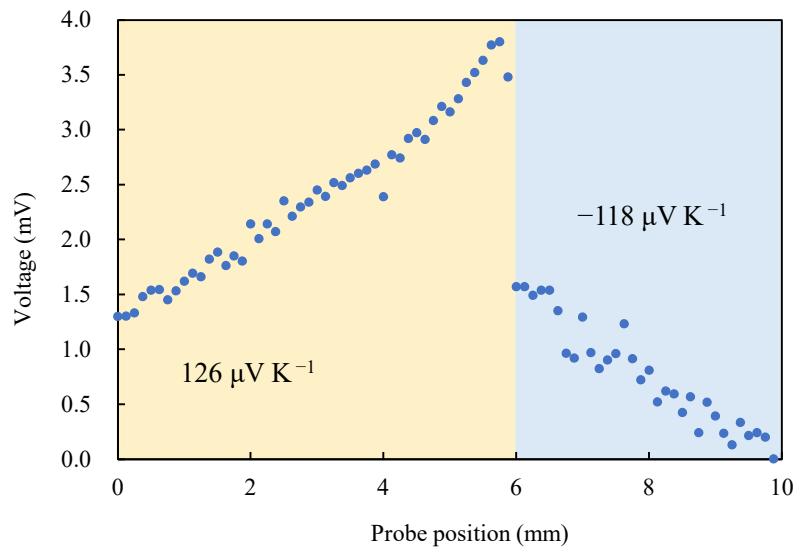


図 5.12 CrSi₂ 側より入熱させた接合材料の各測定ポジションと電位の相関

図 5.11 に示した温度ラインプロファイルより、接合試料の向きを反転させた測定においても入熱側端部において最も温度が高くなるように試料中に温度差が生じていた。また、図 5.12 に示した電位ラインプロファイル結果において接合界面である 6 mm の地点を境とする異なる傾きを有した 2 本の直線状の電位と測定位置の相関を示していた。図 5.11 及び図 5.12 の測定における温度と電位から見積もられる接合試料を構成する各材料のゼーベック係数は、CrSi₂ 部で $126 \mu\text{V K}^{-1}$ であり、Cr_{0.8}Mn_{0.2}Si₂ 部で $-118 \mu\text{V K}^{-1}$ であった。また、2 本の直線は非連続であり、5 mm 地点における温度は 88.5°C で電位の変化は約 2.3 mV であった。本実験から、Cr_{0.8}Mn_{0.2}Si₂ 及び CrSi₂ の接合試料において、熱流の向きに関わらず界面近傍の温度が 86°C 程度の場合、Cr_{0.8}Mn_{0.2}Si₂ 側を負、CrSi₂ 側を正とする約 2.4 mV の起電力が観測された。これらの起電力は熱流方向に依存しないため、ゼーベック効果に由来するものではないことが分かる。

次に、この接合界面で観測される起電力の大きさと接合試料中の温度差の大きさについての相関を確認するため、ヒーターの出力を更に大きくして、電位と温度の分布を測定した。測定の模式図を図 5.13 に、測定結果を図 5.14 及び図 5.15 に示す。

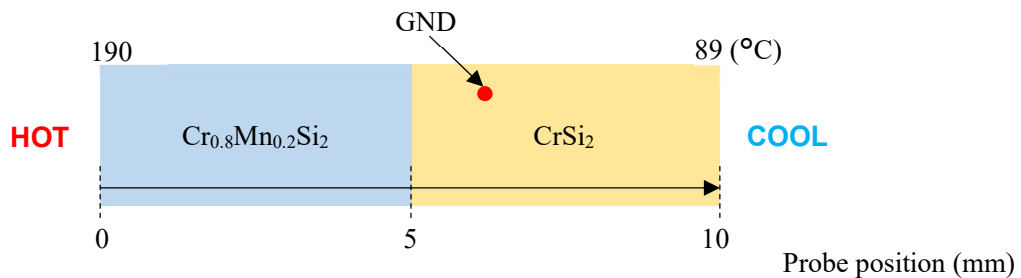


図 5.13 Cr_{0.8}Mn_{0.2}Si₂ 及び CrSi₂ 接合材料の熱流下における電位プロファイル測定模式図

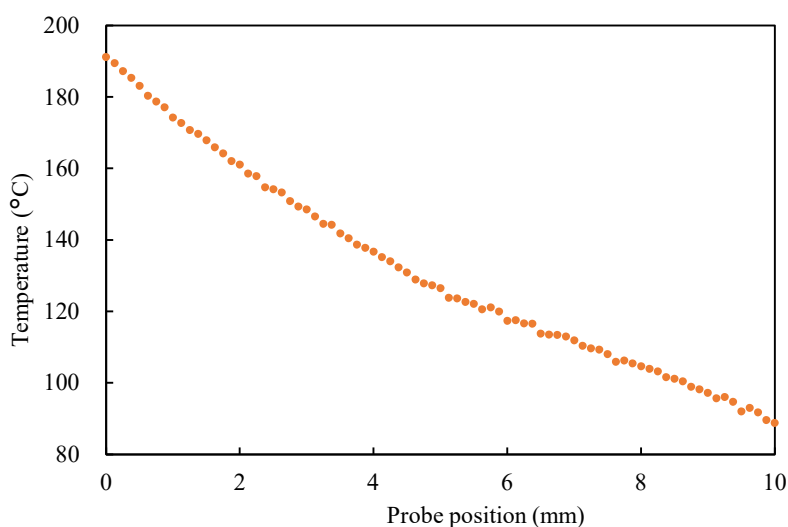


図 5.14 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 側より入熱させた接合材料の各測定ポジションと温度の相関

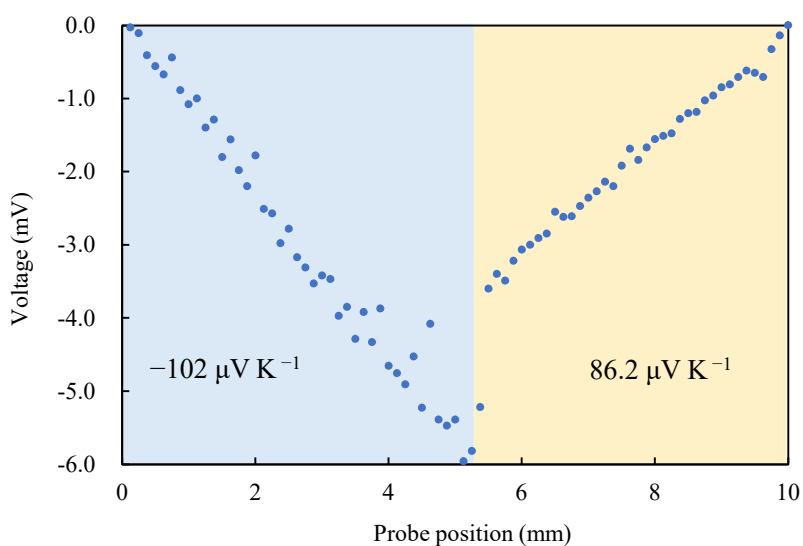


図 5.15 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 側より入熱させた接合材料の各測定ポジションと電位の相関

図 5.14 に示した温度ラインプロファイルより、ヒーターの出力を上昇させたことで、接合試料入熱側端部において試料温度が 110°C から 190°C まで上昇したことが分かった。 10 mm の位置における温度も 75°C から 89°C へと上昇していた。また、接合界面がある 5 mm 地点の温度は 123°C であった。温度勾配は $3.5^{\circ}\text{C mm}^{-1}$ から $10.1^{\circ}\text{C mm}^{-1}$ と上昇していた。接合試料を構成する各材料のゼーベック係数は図 5.14 及び図 5.15 に示した各ポジションにおける電位と温度の測定結果から見積もることができ、その値は CrSi_2 部で $86.2\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$ であり、 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 部で $-102\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$ であった。図 5.15 に示した各測定ポジションと電位の関係では、やはり 2 本の直線は非連続で、 5 mm 地点における電位の変化は約 2.4 mV であり $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 側を負、 CrSi_2 側を正とする起電力であった。

次に、ヒーターの出力をそのままに、接合試料を反転させて再度測定を行った。測定の模式図を図 5.16 に、測定結果を図 5.17 及び図 5.18 に示す。測定された温度は入熱側端部において 186°C であり、10 mm の位置における温度は 88°C であった。接合界面である 5 mm 地点の温度は 134.9°C であった。試料中の温度勾配は $9.8^{\circ}\text{C mm}^{-1}$ であった。

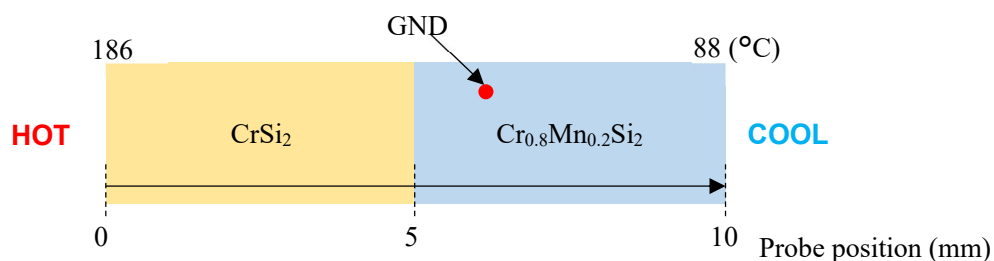


図 5.16 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び CrSi_2 接合材料の熱流下における電位プロファイル測定模式図

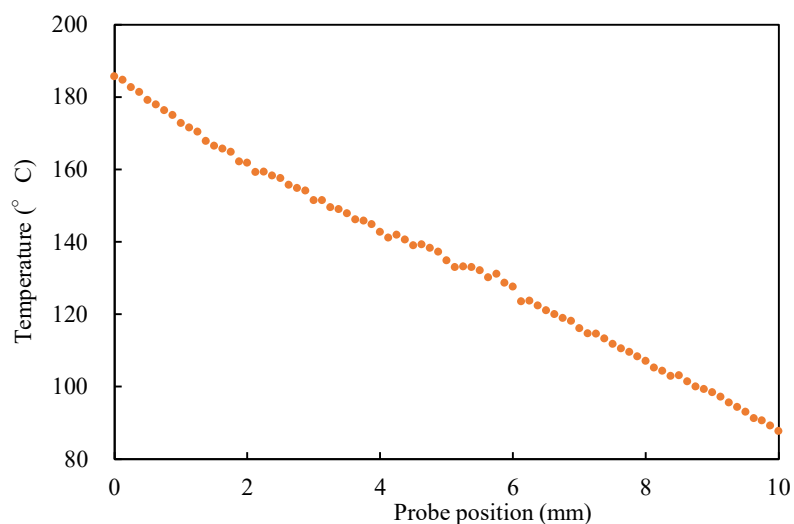


図 5.17 CrSi_2 側より入熱させた接合材料の各測定ポジションと温度の相関

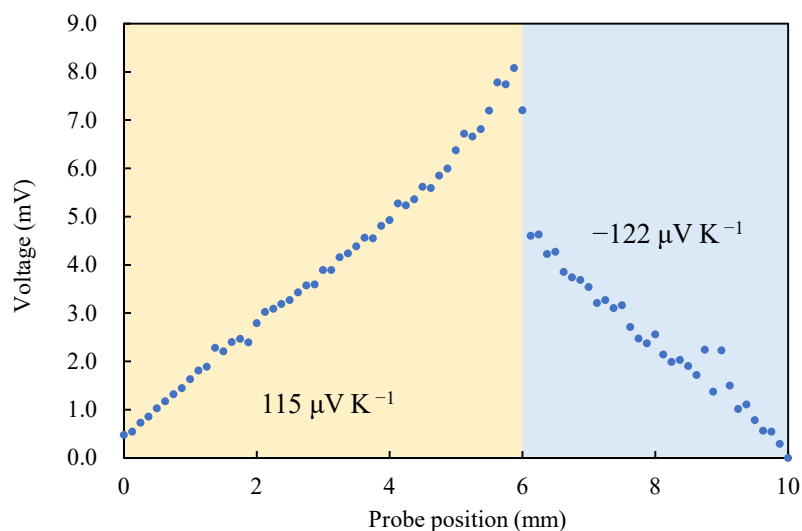


図 5.18 CrSi_2 側より入熱させた接合材料の各測定ポジションと電位の相関

図 5.17 及び図 5.18 に示した測定結果から見積もられる、接合試料を構成する各材料のゼーベック係数は CrSi_2 部で $115 \mu\text{V K}^{-1}$ であり、 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 部で $-122 \mu\text{V K}^{-1}$ であった。図 5.18 に示した 2 本の直線はやはり非連続で、5 mm 地点における電位の変化は約 3.5 mV で $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 側を負、 CrSi_2 側を正とする起電力であった。以上の結果から、接合試料中の温度勾配を $3.5^\circ\text{C mm}^{-1}$ から $10.1^\circ\text{C mm}^{-1}$ へと変化させても接合界面で生じる起電力に大きな変化が見られないことが分かり、接合界面で生じた等温起電力に温度勾配が与える影響はゼーベック効果と比較すると遥かに小さいことが分かった。

5.4 キャリア濃度の異なる CrSi_2 接合体の接合界面における熱-電力変換効果に関する考察

4 章及び本章の実験結果からキャリア濃度の異なる接合試料において、その接合界面にて起電力が発生していることが確認された。この起電力は接合試料表面の温度勾配の向きとは無関係であり常に接合材料の特定の方向に対して発生しており、ゼーベック効果とは異なるメカニズムで発現する等温起電力に由来するものであると考えられる。そこで、等温起電力のメカニズムを検証するために 4 章で測定した p 型半導体同士で作製した接合材料と、本章で測定した p 型及び n 型半導体の接合材料における接合界面での起電力について比較を行う。本実験にて測定された等温起電力が発生するメカニズムは、バンドギャップやフェルミ準位の異なる材料を接合することで、材料中の限定的な部分においてより多くのキャリアを生成させ、内部電界によって電化分離することで起電力が発生していると考えられる。このメカニズムについて本実験にて得られた起電力の向きと合わせて検討した。 CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ にて構成した接合材料のバンド及び起電力発生のイメージ図を図 5.19 に、 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び CrSi_2 にて構成した接合試料のバンド及び起電力発生のイメージ図を図 5.20 に示す。

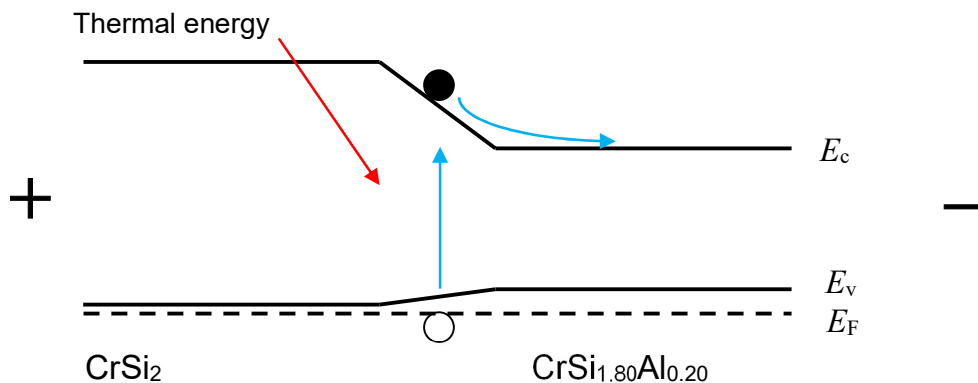


図 5.19 CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ にて構成した接合材料のバンド及び発電のイメージ図

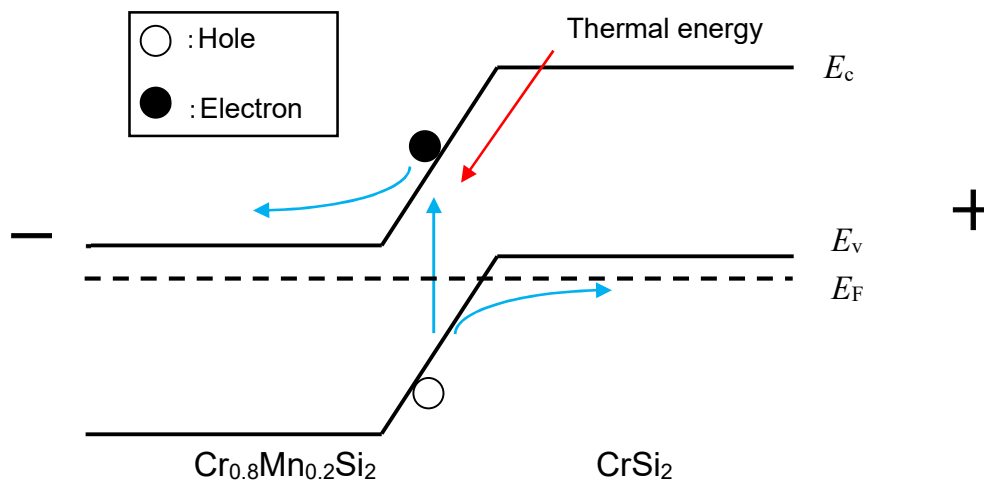


図 5.20 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び CrSi_2 にて構成した接合材料のバンド及び発電のイメージ図

図 5.19 及び図 5.20 から、等温起電力の大きさは接合材料中の内部電界の大きさと相関すると考えられ、 p 型半導体の CrSi_2 と n 型半導体の $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ を接合した材料において p 型半導体同士の接合材料よりも、より大きな起電力が取り出せるはずである。ここで、第 4 章及び本章の結果から、それぞれの接合試料の熱流下におけるラインプロファイルを図 5.21 に示す。それぞれの測定結果において、各ポジションにおける温度と電位から求められたゼーベック係数を図中に示す。第 4 章で考察した通り、 CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ の接合試料においてはゼーベック効果分を差引き、接合界面にて約 0.5 mV 程度の CrSi_2 側を正とする起電力が発生している。本章にて測定した CrSi_2 及び $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ の接合試料においては接合界面にて約 2.4 mV 程度の CrSi_2 側を正とする起電力が発生している。このことから、やはり p 型及び n 型半導体を接合することで、 p 型半導体同士を接合した場合よりも大きな起電力が得られることが分かり、この起電力の大きさは内部電界の大きさの差と相関するように思える。一般に CrSi_2 のバンドギャップは約 0.32 eV と言われており⁵⁻⁸⁾、 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び CrSi_2 の接合により生じる内部電界も 0.3 eV 程度と見積もれる。 CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ の接合試料の起電力は、 $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び CrSi_2 にて構成された接合試料の起電力の約 1/5 であり、内部電界も同様に約 1/5 であると想定すると、 $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ のバンドギャップは 0.26 eV 以下であると思積もられ、今後等温起電力の大きさを定量的に議論するためには内部電界についての更なる検討が必要と考えられる。

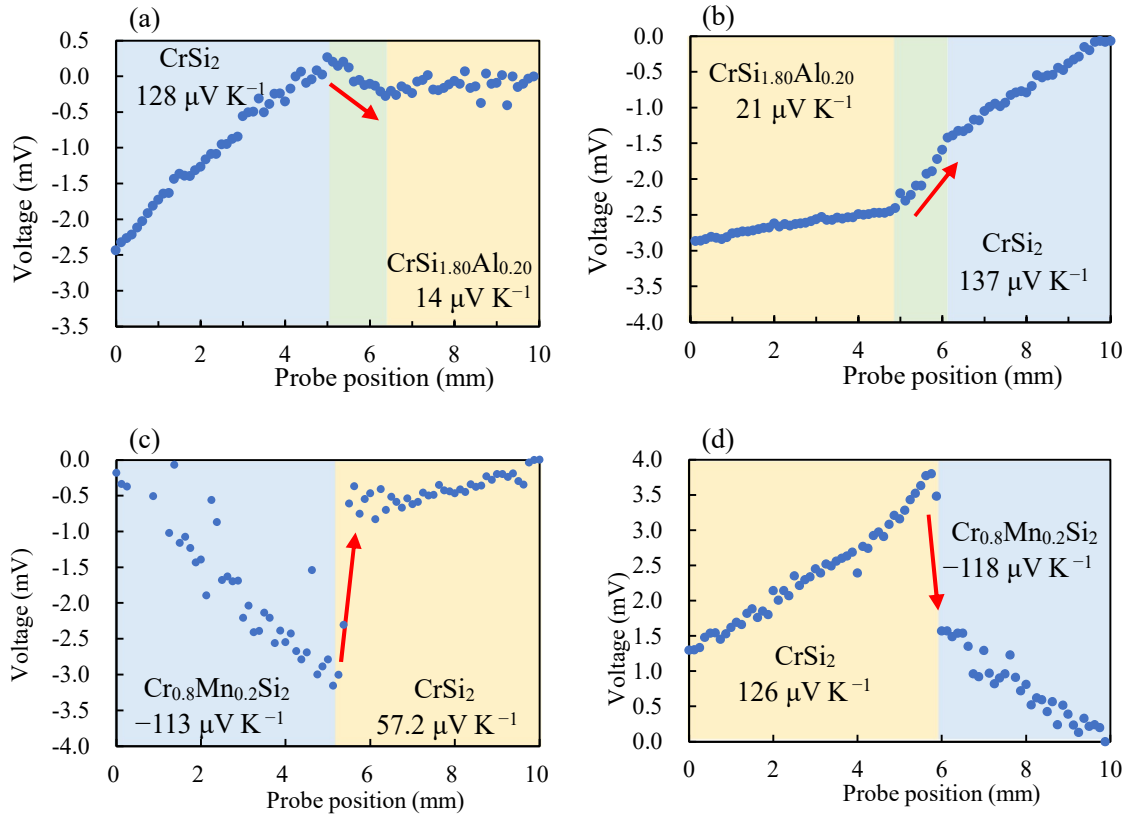


図 5.21 入熱部を 110°C とした場合の接合材料の各測定ポジションと電位の相関

- (a) CrSi_2 側から入熱させた CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ の接合試料
- (b) $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 側から入熱させた CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ の接合試料
- (c) $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 側から入熱させた CrSi_2 及び $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ の接合試料
- (d) CrSi_2 側から入熱させた CrSi_2 及び $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ の接合試料

一方で、接合試料を一様に加熱し、その両端部の温度及び電圧を測定する手法で求めた、第 3 章の CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ の接合試料における 100°C での等温起電力は約 0.1mV であり、本章における表 5.3 及び表 5.4 に示した等温起電力は 0.07 mV 及び 0.13 mV であることから、熱流下での接合試料表面の電位測定による界面起電力と大きく乖離している。熱流下での接合試料表面の電位測定から求めた界面での起電力については、本測定から求めたゼーベック係数が第 2 章の測定結果と同等のレンジで観測できていることから、その界面で測定される起電力の値についても実際に生じている値と桁の異なる大きな乖離が生じている可能性は小さいと考えられ、妥当な値を示していると思われる。そのため、これらの測定した値の乖離については、試料両端の温度及び電圧を測定する方式においては、接合試料の中央部が冷却されており、等温起電力を打ち消す方向での偽等温起電力が発生している可能性がある。

5.5 結言

本章では n 型及び p 型の CrSi_2 接合試料において加熱した際に生じる起電力について、その由来を明確化することを目的として実験を行った。そこで n 型の $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び p 型の CrSi_2 、 $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ の接合材料を HP 法にて作製し、この接合材料を等温に加熱した場合の起電力を測定した。また、大きな起電力を示した $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び CrSi_2 の接合試料において試料中に温度差を与え、温度及び電位についてのラインプロファイルを作成したことで次の知見を得た。

(1) HP 法にて作製した n 型の $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び p 型の CrSi_2 、 $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ の接合材料は接合界面にて大きなゼーベック係数と比抵抗値を有していた。これは接合体の作製時に接合界面にて粉末のミキシングが生じ、キャリア濃度の小さな層ができた可能性がある。

(2) $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び CrSi_2 、 $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ の接合材料は試料両端の温度差と直線的に相関する起電力を生じ、その傾きは接合試料を構成するそれぞれの材料のゼーベック係数の平均となった。これは p 型半導体の CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ を接合させた材料の特長と同じであった。また、接合試料両端で温度差がなくとも起電力を生じた。

(3) n 型の $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び p 型の CrSi_2 の接合材料を一定の熱流下に置いた場合、熱流の向きに関わらず接合界面にて CrSi_2 側を正とする起電力が生じていることが分かった。これは、p 型半導体の CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ を接合させた材料と同様に、広く知られているゼーベック効果とは全く異なるメカニズムに由来する起電力であると考えられ、その大きさはおよそ接合界面が 84.3°C で約 2.5 mV 程度の出力を示した。

(4) n 型及び p 型半導体の接合材料において、p 型半導体同士の接合材料よりも大きな界面での起電力が得られた。この起電力の差は接合材料の内部電界に起因していると考えられる。

(5) 熱流下での接合試料表面の電位測定から求めた界面での起電力の値と、接合試料を一樣に加熱した両端部の温度と電圧を測定して求めた起電力の値に大きな乖離があった。これは、試料両端部のみを測定する手法では等温起電力を打ち消す方向での偽等温起電力が生じている可能性を示唆している。

参考文献

- [1] K. Yamasoto, Y. Osakabe, S. Adachi, S. Munetoh, and O. Furukimi, *MRS Adv.*, 1, 60, (2016)
- [2] Y. Osakabe, S. Tatsumi, Y. Kotsubo, J. Iwanaga, K. Yamasoto, S. Munetoh, O. Furukimi, and K. Nakashima, *J. Electron. Mater.* 47, 6, (2018)
- [3] S. Munetoh, Y. Osakabe, K. Yamasoto, J. Iwanaga, H. Miura, and O. Furukimi, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy* 64, 8, (2017)
- [4] J. Iwanaga, H. Amano, K. Miyoshi, Y. Osakabe, S. Munetoh, and O. Furukimi, *J. FGMs*, 31, (2017)
- [5] Mattheiss, L. F., *Phys. Rev., B*, 43, 2, (1991)
- [6] Dasgupta, T., Etourneau, J., Chevalier, B., Matar, S. F., and Umarji, A. M., *J. Appl. Phys.*, 103, 11, (2008)
- [7] Pan, Z. J., Zhang, L. T., Wu, J. S., *Scr. Mater.*, 56, 4, (2007)
- [8] Pan, Z. J., Zhang, L. T., Wu, J. S., *Scr. Mater.*, 56, 3, (2007)

第 6 章 本研究のまとめ

本研究ではこれまでにいくつか報告されてきた、従来熱流を直接電気に変換する手法としてよく用いられているゼーベック効果とは異なる、温度差を必要としない熱-電力変換効果について、遷移金属シリサイド材料である CrSi_2 にて粉末冶金法を用いて試料を作製し、この効果に関する検証を行った。

1 章ではエネルギー源としての石油依存が経済や環境に与えるインパクトの大きさから、熱の効率的活用が求められている状況について確認した。また、そのことを背景として、熱流を電気エネルギーに直接変換できるとして注目されている熱電材料の有用性と課題について述べた。そして、新しく熱を電気に変換する手法として報告されている温度差を必要としない熱-電力変換効果である等温起電力について、その期待される有用性を示し、本研究の位置づけと本論文の構成を記した。

2 章では優れた耐酸化性を持ち、元素の置換により比較的容易にキャリア濃度の制御が可能であると報告されている CrSi_2 に対して、実際に Mn や Al を置換し、組成と電気特性の相関について調査を行った。また、元素置換が電子状態密度に与える影響や、ドーピングを行っていない純粋な CrSi_2 の電氣的な挙動が縮退した p 型半導体の特性を示す理由について、第一原理計算を用いて考察した。その結果、次の結論を得た。

(1) CrSi_2 は縮退した p 型半導体であり、Mn で置換することによりエレクトロン濃度が、Al で置換することによりホール濃度が増大する。

(2) $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2$ ($x \geq 0.12$) は室温で n 型半導体の特徴を示した。

(3) $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ ($0.00 \leq y \leq 0.20$) は Si サイトに位置する Si または Al 原子の欠損が示唆されており、この欠損がホールを生成していると推測できる。また、このことが純粋な CrSi_2 が縮退した p 型挙動を示す原因であると考えられる。

3 章では温度差を必要としない起電力である等温起電力が遷移金属ジシリサイドである CrSi_2 においても生じることを確認することを目的として実験を行った。キャリア濃度の異なる CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ の接合材料を HP 法にて作製し、この接合材料を分析することで次の知見を得た。

(1) HP 法にて作製した CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ の接合材料は Al の拡散は生じておらず明確な接

合界面を有し、その接合界面において比抵抗値やゼーベック係数は異常な値を示さず、良好な接合試料となっていた。

(2) CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ の接合材料を等温下で昇温した場合、 CrSi_2 側が正に、ゼーベック係数の小さな $\text{CrSi}_{2-y}\text{Al}_y$ 側が負に帯電していることが分かった。

(3) 等温下で観測された起電力が全て偽等温起電力であると仮定した場合、それぞれの接合材料における想定される起電力と観測結果が矛盾しないことが分かった。しかしながら等温起電力が試料温度に相関するのであれば、等温起電力と偽等温起電力が同時に発生している可能性についても考えられ、本章にて測定した起電力が温度差を必要としない等温起電力であるのか、試料中の温度ムラによるゼーベック効果に起因した偽等温起電力であるのかは結論付けられなかった。

4 章ではキャリア濃度の異なる p 型の CrSi_2 接合材料を加熱した際に生じる起電力について、その由来を明確化することを目的として実験を行った。 CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ の接合材料を HP 法にて作製し、この接合材料を一定の熱流下のもと温度及び電位についてラインプロファイルを得たことで次の知見を得た。

(1) CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ の接合材料は試料両端の温度差と直線的に相関する起電力を生じ、その傾きは CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ 単層材料のゼーベック係数の平均値を示した。

(2) CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ の接合材料を一定の熱流下に置いた場合、熱流の向きに関わらず接合界面にて CrSi_2 側を正とする起電力が生じていることが分かった。これは、広く知られているゼーベック効果とは全く異なるメカニズムに由来する起電力であり、既に報告されているような温度差を必要としない熱-電力変換効果に由来している等温起電力であると考えられる。また、その起電力の大きさは 90°C で約 0.5 mV 程度と見積もられた。

5 章では n 型及び p 型の CrSi_2 接合試料において加熱した際に生じる起電力について、その由来を明確化することを目的として実験を行った。そこで n 型の $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び p 型の CrSi_2 、 $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ の接合材料を HP 法にて作製し、この接合材料を等温に加熱した場合の起電力を測定した。また、大きな起電力を示した $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び CrSi_2 の接合試料において一定の熱流下のもと温度及び電位についてラインプロファイルを得たことで次の知見を得た。

(1) HP 法にて作製した n 型の $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び p 型の CrSi_2 、 $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ の接合材料は接合界面にて大きなゼーベック係数と比抵抗値を有していた。これは接合体の作製時に接合界

面にて粉末のミキシングが生じ、キャリア濃度の小さな層ができた可能性がある。

(2) $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び CrSi_2 、 $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ の接合材料は試料両端の温度差と直線的に相関する起電力を生じ、その傾きは接合試料を構成するそれぞれの材料のゼーベック係数の平均となった。これは p 型半導体の CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ を接合させた材料の特長と同じであった。また、接合試料両端で温度差がなくとも起電力を生じた。

(3) n 型の $\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Si}_2$ 及び p 型の CrSi_2 の接合材料を一定の熱流下に置いた場合、熱流の向きに関わらず接合界面にて CrSi_2 側を正とする起電力が生じていることが分かった。これは、p 型半導体の CrSi_2 及び $\text{CrSi}_{1.80}\text{Al}_{0.20}$ を接合させた材料と同様に、広く知られているゼーベック効果とは全く異なるメカニズムに由来する起電力であると考えられ、その大きさはおよそ接合界面が 84.3°C で約 2.5 mV 程度の出力を示した。

(4) n 型及び p 型半導体の接合材料において、p 型半導体同士の接合材料よりも大きな界面での起電力が得られた。この起電力の差は接合材料の内部電界に起因していると考えられる。

(5) 熱流下での接合試料表面の電位測定から求めた界面での起電力の値と、接合試料を一様に加熱した両端部の温度と電圧を測定して求めた起電力の値に大きな乖離があった。これは、試料両端部のみを測定する手法では等温起電力を打ち消す方向での偽等温起電力が生じている可能性を示唆している。

本研究より、粉末冶金法を用いて作製した CrSi_2 にて、従来のゼーベック効果と異なる、温度差を必要としない熱-電力変換が可能であることが実証された。ゼーベック効果を利用した熱電変換材料を実用化するには冷却部の効率化や、それを実現するための設計に課題があるため、本技術を用いて冷却部を必要としない熱を直接電気に変換する技術が実用化されることを期待している。今後の展開としては、等温起電力発生メカニズムを解き明かし、より高い電力を得るための方策を得ることが最重要であると考えている。また、等温起電力を生じる素子は、素子中に熱勾配が生じている場合に、ゼーベック効果に由来する起電力も生じるため、実用化に際してはゼーベック効果が発電を打ち消さないようなモジュールの設計が必要であり、この点についても今後検討を行っていく必要がある。将来、本研究で検証した温度差を必要としない等温起電力に関する技術がエネルギーの観点からよりよい世の中の実現に貢献することを望む。

謝辞

本論文は、多くの方々のご指導とご支援により作成することができました。この場をお借りして感謝の意を申し上げます。

はじめに、九州大学大学院工学研究院 宗藤伸治 教授には学部在籍時代より終始懇切なる御指導御鞭撻を賜り厚く御礼を申し上げます。学部生時代にあまり研究に熱心でなかった私が社会人となった後にも再び研究に携わる機会を与えてくださり、本研究を導いて頂きました。深く感謝申し上げます。また、本論文の審査をご担当いただき、暖かいご指導と貴重なご意見を頂きました九州大学 大学院工学研究院 河野正道 教授、寺西 亮 教授に慎んで感謝の意を表します。研究を進めるうえで有益なご助言をいただきました有田誠 准教授に深く感謝いたします。特に接合界面における起電力を直接観測できたことは本研究をまとめるうえで非常に重要な要素となりました。また、元九州大学大学院工学研究院 松川祐子 助教(現名古屋大学助教)には論文作成にあたってのご指導や、研究と向き合う姿勢について、あらゆることを学ばせていただきました。佐伯龍聖 助教には試料の測定や実験のフォロー、博士論文執筆にあたって様々なことを教えていただきました。両名に謹んで感謝申し上げます。テクニカルスタッフの高崎幸代様には試料の測定だけでなく、あらゆる面でサポートいただき、お陰様でスムーズに研究活動が推進いたしました。ありがとうございました。行事明さん濱砂敦志さんには実験データの取得について大変お世話になりました、心より感謝致します。また、本論文を作成するにあたりご協力、ご助言いただきました宗藤研究室の皆様は心より深く御礼申し上げます。

試料の作製で大変お世話になった、同僚の一野和寛さんに深くお礼申し上げます。研究を進めるにあたり様々な面でサポートをいただいた日本タングステン（株）の皆様は深く感謝いたします。

最後に、博士課程での研究活動を進めるにあたり多大なサポートを行ってくれた妻と 2 人の息子に改めて感謝いたします。