

固体半導体機能材料の電氣的及び熱的輸送特性の制御

坪田, 敏樹

<https://doi.org/10.11501/3175085>

出版情報：九州大学, 2000, 博士（工学）, 論文博士
バージョン：
権利関係：



固体半導体機能材料の
電気的及び熱的輸送特性の制御

坪田 敏樹

①

固体半導体機能材料の 電氣的及び熱的輸送特性の制御

平成12年

坪田敏樹

目次

第一章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 熱電変換	4
1.2.1 熱電現象とその定義	4
1.2.2 熱電効果の原理	5
1.2.3 熱電発電の基礎式	7
1.2.4 熱電変換の応用例	12
1.3 熱電材料の評価因子	15
1.3.1 Seebeck 係数(Seebeck coefficient)	15
1.3.2 導電率(Electrical conductivity)	17
1.3.3 熱伝導率(Thermal conductivity)	22
1.3.4 性能指数(Figure of Merit)	23
1.4 熱電材料開発の現状について	26
1.4.1 熱電材料	26
1.4.2 変調構造材料の開発	29
1.5 ダイヤモンドの性質	31
1.5.1 機械的性質	31
1.5.2 熱的性質	31
1.5.3 光学的性質	31
1.5.4 化学的性質	32
1.5.5 電気的性質	33
1.6 ダイヤモンドの気相合成法	34
1.6.1 熱フィラメント法	34
1.6.2 燃焼炎法	34
1.6.3 高周波プラズマ法	35
1.6.4 マイクロ波プラズマ法	35
1.7 電子材料としての CVD ダイヤモンド	36
1.7.1 ダイヤモンドへの不純物添加	36
1.7.2 イオン注入法	37
1.7.3 ホウ素のドーピング	38

1.7.4	ヘテロエピタキシャル成長のための基板	39
1.8	本論文の構成	42
	引用文献	43
第二章 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$ の熱電特性		68
2.1	緒言	68
2.2	実験	69
2.2.1	試料調製	69
2.2.2	測定方法	69
2.3	結果及び考察	78
2.3.1	電氣的輸送特性	78
2.3.2	結晶相及び微細構造	79
2.3.3	電氣的熱電性能	80
2.3.4	熱的輸送特性	81
2.3.5	熱電性能	83
2.4	結言	84
	引用文献	86
第三章 $(\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) の熱電特性		108
3.1	緒言	108
3.2	実験	108
3.3	結果及び考察	108
3.3.1	電氣的輸送特性	108
3.3.2	熱的輸送特性	109
3.3.3	熱電性能	110
3.4	結言	110
	引用文献	112
第四章 $(\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y)_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ の熱電特性		120
4.1	緒言	120
4.2	実験	120
4.3	結果及び考察	120

4.3.1	(Zn _{1-y} Mg _y) _{1-x} Al _x O の輸送特性	121
4.4	結言	124
	引用文献	125
第五章	Chevrel 形化合物の熱電特性	138
5.1	緒言	138
5.2	実験	139
5.2.1	試料調製	139
5.2.2	測定方法	139
5.3	結果	139
5.3.1	結晶相と構造	139
5.3.2	熱電特性	140
5.4	結言	142
	引用文献	143
第六章	トリメチルボロンを利用したボロンドープホモエピタキシャル (100)ダイヤモンド膜の半導体特性	152
6.1	緒言	152
6.2	実験方法	152
6.2.1	実験手順	153
6.2.2	ダイヤモンド合成	154
6.2.3	電極作製	154
6.3	結果及び考察	156
6.4	結言	158
	引用文献	159
第七章	マイクロ波プラズマ CVD 法による Ir(100)基板上へのダイヤモンド のヘテロエピタキシャル合成	172
7.1	緒言	172
7.2	実験方法	172
7.3	結果及び考察	173
7.3.1	Ir 基板の調製	173

7.3.2 Ir 基板上でのダイヤモンド核生成	174
7.3.3 Ir 基板上のダイヤモンド膜	174
7.3.4 Si 基板上のダイヤモンド膜	175
7.4 結言	176
引用文献	177
第八章 結言	193
第九章 謝辞	196

第一章 序論

1.1 緒言

固体の半導体物質は、電子デバイスへの応用をはじめ、様々な分野で使用される材料である。半導体材料の特性は、導電率、キャリア濃度及び移動度などの電氣的輸送特性と熱伝導率及び熱拡散率などの熱的輸送特性により大きく左右される。これらの物理量は物質固有の性質により制限されるが、不純物の添加や粒径の変化などにより大きく制御することが可能である。熱電材料は電氣的及び熱的輸送特性を制御することにより性能向上を行う分野の典型であり、またダイヤモンドは電氣的絶縁体でありながら非常に高い熱伝導率を有する特異な輸送特性を有する材料である。

熱電効果とは、二つの異なった導体をつないで回路を作り、接合部の一方を熱すると電圧を発生し、また、同様な回路に直流を流すと、接合部で熱を吸収または発生する現象のことである。加熱して電力を得る方法を熱電発電、電流を流して冷却を得る方法を熱電冷却、電子冷却または電子冷凍、さらに電流を反転して発熱と冷却の両効果を利用する方法を電子冷熱と呼ぶ。これらはまた、総称して熱電変換といわれる。熱電変換の基礎になる現象は、1821年に発見された Seebeck 効果、1834年の Peltier 効果、1851年の Thomson 効果のいわゆる熱電の三効果である。

これらの効果は、熱エネルギーを電気エネルギーに、あるいはその逆の直接変換が可能であることを示している。19世紀の終り頃には、実際に金属同士の接合を用い熱電発電の試みもなされている。この技術は、エネルギー利用効率を向上させることにより、化石燃料の消費量を低減ための技術開発を促進させることが重要な課題である¹⁾とされている近年において非常に重要な研究課題である。

Ioffe は、1929年に半導体を用いた熱電変換の理論的な研究を行い²⁾、II-V、IV-VI、V-VI 族の元素から成る化合物半導体を材料に用いれば、変換効率を大幅にあげられることを示した。

1950年代になって、アメリカでも材料研究が進み、PbTe-SeTe 系、Bi₂Te₃ 系などの熱電冷却材料などが開発された。ラジオアイソトープや原子炉を熱源とする熱電発電の研究も進められ、SiGe 合金系などの材料が実用化されている³⁾。

熱電変換は、可動部分がなくても熱エネルギーから電力を、これと逆に電気

エネルギーから冷却効果を直接得ることができるので、熱電子発電、MHD 発電、太陽電池および燃料電池と同様に「エネルギー直接変換」の一つとされている。アメリカ、ヨーロッパなどの国々では、熱電発電および熱電冷却の開発と、その利用は早くから行われてきたが、日本では熱電発電よりも熱電冷却のほうが優先して開発、実用化され、各方面における冷却や温調への用途が次第に拡大されてきた。

熱電冷却は本質的に、半導体による電氣的な固体回路であるから、半導体レーザー、赤外線検出素子、トランジスタ、固体撮像素子など他の固体電子回路との相性も良く、それらの冷却や精密な温度制御に利用すると、性能の向上と安定化に役立つので、現在このような分野にも広く使われるようになった。なお、これから開発されるであろう先進技術による固体電子デバイスとの複合的用途に、将来にわたって広く利用されて行くことが期待される。一方、熱電発電は、我が国では今日まで長い空白の期間を余儀なくされたが、燃料資源に乏しい日本にとっては、熱電発電も新エネルギー技術やエネルギー有効利用技術として真剣に開発と実用化に取り組んで行かなければならない課題の一つである⁴⁾。このように熱電材料の研究は特異な物理的特性の解明に寄与するのみならず、工業的にも重要なテーマである。

一方、ダイヤモンドは、装飾用宝石としてのイメージが強いが、他の材料とは異なる特異な物性を数多く有するため、様々な分野の新規材料として期待されている材料である。ダイヤモンドの特異な輸送特性は、ダイヤモンドが大きなバンドギャップを有することと、軽元素が強い結合で結びついた単純な結晶構造からなることにより発現する。この特性を効果的に発現させるためには、不純物の混入及び粒界が非常に少ないダイヤモンドを合成する必要がある。しかしながら、現在、工業用材料として実用化されているダイヤモンドは、不純物の混入が避けられない高圧合成ダイヤモンド及び天然ダイヤモンドであるため、主な用途は、物質中最高の硬度であることを利用した研磨剤に限られており、優れた輸送特性を活用できていない。また、天然ダイヤモンドは高価かつ原産地が偏在しているので工業用材料の供給方法としては不安定であり、高圧合成法で合成されるダイヤモンドは大規模な装置を必要とするうえに大きさの限られた粒状のダイヤモンドしか合成できない。1983年に無機材質研究所のグループがマイクロ波プラズマを励起源とした気相合成法によりシリコンウエハ上にダイヤモンド膜を析出させることに成功して以来、膜状のダイヤモンドを

合成する研究が盛んに行われている。CVD 法による膜状のダイヤモンド合成法を確立することにより、ダイヤモンドが有する熱的、電気的特性を最大限に活用できるダイヤモンドを合成できると考えられる。

従来、熱電材料の探索において酸化物が取上げられることはなかった。それは酸化物の物性に対する既成概念が、高い熱電性能を示すことを期待させなかったからである。しかし、我々は酸化物の高温安定性に着目し、調査を行ったところ、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 系酸化物⁵⁾、 CaMnO_3 系ペロブスカイト型酸化物⁶⁾が高温用熱電材料として有望であることを見出し、既に報告している。さらに、 ZnO が熱電材料として有望であることを見出した⁷⁾。そこで本研究では、電気的及び熱的な輸送特性を制御することにより、熱電性能の向上を試みた。また、ここで得られた知見をもとに新規熱電材料として Chevrel 形化合物が有望であると考え、その熱電特性の調査を行った。ダイヤモンドは電気的絶縁体でありながら、非常に高い熱伝導率を有し、また不純物の添加により導電性を制御することができる。このようにダイヤモンドは特異な電気的及び熱的輸送特性を有する。そこで半導体デバイス材料としての応用を目指して、ボロンを添加した p 形半導体ダイヤモンドの合成と Ir 基板を用いたヘテロエピタキシャルダイヤモンドの合成を行った。

1.2 熱電変換

1.2.1 熱電現象とその定義

(1) Seebeck 効果

種類の異なった二つの物質 a と b をつなぐと、二箇所の接合部をもつ回路ができる。この接合回路の一方の接合部を加熱して高温 T_{hj} に保つと、スイッチを開いたこの開回路の端子間には接合部温度差 $\Delta T_j = T_{hj} - T_{cj}$ に応じた開放電圧 V_{ab} が発生する。この現象は Seebeck 効果(Seebeck effect)と呼ばれ、発生する電圧を熱起電力(Thermoelectromotive force)という。温度の測定に広く用いられている銅・コンスタンタン、クロメル・アルメル、白金・白金ロジウムなどの熱電対は、この現象を応用したものである。

開放熱起電力 V_{ab} は、広い温度範囲にわたって温度差 ΔT_j と直線的な関係になるとは限らないので、一方の接合部の温度が一定のとき、他方の接合部の温度の 1 K の変化に対する開放熱起電力の変化 α_{ab} を物質 a の b に対する相対熱電能と呼ぶ。熱電能(Thermoelectric power)は、Seebeck 係数または熱電率(Seebeck coefficient)ともいう。物質は与えられた温度で固有の熱電能をもち、これを絶対熱電能と呼ぶ。 α_a と α_b を、それぞれ物質 a と b の絶対熱電能とすると、相対熱電能 α_{ab} は、

$$\alpha_{ab} = \alpha_a - \alpha_b \quad (1.1)$$

で表される。いろいろな物質の絶対熱電能は、絶対熱電能が実験的にわかっている基準物質、たとえば鉛、銅、白金などと接合して、その相対熱電能の測定値から式(1.1)を用いて求めることができる⁹⁾。回路のスイッチを閉じた時、高温接合部で物質 b から a に、低温接合部で a から b に電流が流れるような電圧が発生する場合、熱電能 α_{ab} は正、電流方向がその逆の場合は負の符号をもつと定義する。

(2) Peltier 効果

物質 a と b の接合回路に電池をつないで、直流を流すと、一方の接合部では熱を吸収し、他方の接合部では熱を発生する。この現象を Peltier 効果と呼んで

いる。いま両接合部の温度を T_j に保ち、その温度における相対熱電能を α_{ab} 、電流を I とすると、単位時間内に接合部が吸収または発生する熱量の絶対値 $|q_p|$ は、

$$|q_p| = \alpha_{ab} T_j I = \pi I \quad (1.2)$$

で表される。 $\pi = \alpha_{ab} T_j$ を Peltier 係数という。

α_{ab} が正の符号のとき電流が b から a に流れる接合部では吸熱し、 a から b に流れる接合部では発熱する。相対熱電能の符号、または電流の方向のいずれかが逆になると、接合部での吸熱と発熱の関係が反転する。

(3) Thomson 効果

組成の均一な物資があり、左端を低温 T_{c_j} 、右端を高温 T_{h_j} に保ち、温度勾配のある長さ L 方向に沿って電流を流すと、この物質内部で吸熱または発熱の現象が生じる。これは物質の絶対熱電能 α が温度によって異なるために発生する現象で、Thomson 効果と呼んでいる。温度勾配を dT/dL 、電流密度を J とすると、単位時間内に吸収または発生する熱量の絶対値 $|qT|$ は、

$$|qT| = \tau J dT/dL \quad (1.3)$$

で表され、 τ を Thomson 係数という。 τ と絶対熱電能 α の間には、

$$\tau = T d\alpha/dT \quad (1.4)$$

の関係がある。熱電能が温度の上昇に伴って大きくなる物質の τ の符号は正で、その高温端に向かって電流が流れると物質内部で熱の吸収があり、 τ の符号または電流の方向のいずれかが逆になると熱の発生がある。

1.2.2 熱電効果の原理

p 形熱電半導体では電子が価電子帯からアクセプタレベルに、n 形熱電半導体では電子がドナーレベルから伝導帯に励起されていて、フェルミレベルは、p 形では、禁制帯の中央より低いレベルに、n 形ではより高いレベルに位置し

ている。温度が高くなるにつれ p 形の価電子帯および n 形のドナーレベルの電子は、さらに熱エネルギーを得て、それぞれアクセプタおよび伝導帯に励起され、フェルミレベルは禁制帯の中央に近づく。半導体の両端に温度差を与えたときのフェルミレベルの傾きが熱起電力に相当する。物質 a と b の接合回路の代わりに熱電半導体の p 形、b の代わりに n 形を用いると、p 形熱電半導体の絶対熱電能 α_p は正、n 形の絶対熱電能 α_n は負の符号をもち、両者の絶対値は金属に比べると非常に大きく、p 形と n 形熱電半導体を対にして接合するとその相対熱電能は、 $\alpha_{pn} = \alpha_p - \alpha_n = \alpha_p + |\alpha_n|$ の値をとり、大きな相対熱電能が得られる。

いま、p 形と n 形熱電半導体を理想金属で Fig. 1⁹⁾ のように接合する。理想金属とは、全てのキャリアがフェルミレベルのエネルギーで運ばれる金属で、その絶対熱電能は 0 である。単独では、それぞれ固有のフェルミエネルギーをもち、図のように半導体と接合すると同一温度では、各々のフェルミレベルは同一レベルになる。フェルミレベルを器の中の静水面に例えれば、異なる静水面をもつ器をパイプで連結したとき、各々の静水面は同一レベルになる現象と似ている。

図の両端に電圧をかけると、p 形価電子帯の上端および n 形価電子帯の底、すなわち、エネルギーの壁は Fig. 1 のような傾きをもつ。電圧をかけるということは、フェルミレベルに落差を与えるということに他ならない。p 形の右端接合部では、電流は金属から p 形に流れ、電子は p 形より金属に移行する。p 形の電流は正孔の移動で説明されるのが普通であるが、正孔とは架空の描像であって、事実はいくまで電子が移動しているのである。図では電子のエネルギーは上に行くほど高くなるものとする。電子は、この接合部で p 形から金属に移動しなければならない。そのためには、電子は少なくとも接合部におけるフェルミエネルギー $(E_f)_{pc}$ と価電子帯上端のエネルギー $(E_v)_{pc}$ の差、 $(\xi_p)_c$ より大きいエネルギーを必要とする。電子は $2kT_{cj}$ の運動エネルギーを持っているから、電子が p 形から金属に移動すると、 $e(\pi_p)_c = (\xi_p)_c + 2kT_{cj}$ のエネルギーが接合部から奪われることになる。これは Peltier 吸熱 $e(\alpha_p)_c T_{cj}$ に相当するものである。

同様な考察から、n 形の左端接合部では、電子は金属から n 形に移行する。そのため電子は、 $e(\pi_n)_c = (\xi_n)_c + 2kT_{cj}$ のエネルギーを接合部から奪う。これは、Peltier 吸熱 $e |(\alpha_n)_c| T_{cj}$ に相当する。したがって、p 形の右端と n 形の左端接合部では合計、 $e\{(\pi_p)_c + |(\pi_n)_c|\} + e\{(\alpha_p)_c + |(\alpha_n)_c|\} T_{cj}$ の熱が奪われることになる。こ

の場合、熱は金属格子の熱振動による熱エネルギーから与えられる。結果として、中央の金属は冷却される。

p 形の左端接合部では電子は金属から p 形に、n 形の右端接合部では n 形から金属に移動する。これらは、各々の接合部に $e(\pi_p)_h$ 、 $e(\pi_n)_h$ のエネルギーを放出する。この場合も、熱エネルギーは、金属格子に与えられ、結果として両端の金属は加熱される。

熱的平衡状態では、接合部で生じる Peltier 効果、熱電材料を伝わる熱伝導および電流により発生するジュール熱のため、初期状態に比べて、このエネルギーの壁の傾きはやや変化する。

また、Fig. 1 の中央の金属を高温部、両端の金属を低温部とすると同じ状態になる。それが Seebeck 効果である。そして図のフェルミレベルの傾きが Seebeck 係数にあたる。

1.2.3 熱電発電の基礎式⁹⁾

Fig. 2 に単一の II 型素子を用いた熱電発電装置の原理図を示す。この図中の相対熱電能 α_{pn} は冷却と同様、正とする。左側の p-n 接合電極を温度 T_h の加熱媒体で加熱して高温にし、この高温電極から p 形および n 形半導体を通して右側の各低温電極に伝導してきた熱を、それらに密着させた適当な放熱器によって温度 T_c の外界に放熱させる。このようにすると素子の左右両接合部間に温度差を生じ、Seebeck 効果によって右側の p 側電極に正、n 側電極に負の電圧が発生する。この両極を端子として、たとえばモーターなどの外部負荷をつなぐと、電流が流れて電気出力を取り出すことができる。このような接合対は、熱起電力のみを利用する一般の测温用金属熱電対と区別して熱電発電素子または熱発電素子という。Fig. 2 では、左側の p-n 接合電極が高温 T_{hj} 、熱入力 q_a 、右側の両電極が低温 T_{cj} 、放熱量 q_d となって定常状態に達し、外部負荷 RL に一定電流 I が流れている。

(1) 熱電発電のエネルギー収支

熱電発電素子への熱入力 q_a および放熱量 q_d は、次の様な式で表すことができる。

$$q_a = \alpha_c T_{hj} I - 1/2 r_c I^2 + K_c \Delta T_j \quad (1.5)$$

$$q_d = \alpha_c T_{cj} I + 1/2 r_c I^2 + K_c \Delta T_j \quad (1.6)$$

式(1.5)と式(1.6)の第一項は、電流によって接合部で発生する Peltier 熱で、吸熱・発熱とも可逆的に生じる。第二項は同じく電流によって p 形と n 形半導体の中で生じ、低温と高温側にそれぞれ半分ずつ分配されて流入するジュール熱、第三項は p 形と n 形半導体の中を通過して高温接合部から低温接合部へ貫流する熱の伝導で、第二項と第三項はエネルギーを損失する非可逆過程である。このエネルギー収支の関係を図で示すと、Fig. 2 の太い矢印のようになる。電流による式(1.5)と式(1.6)の右辺各項の一般的な変化の傾向を Fig. 3 の下段に示す。これらの式と図からわかるように、熱電発電は Seebeck 効果だけでなく、Peltier 効果が密接な関係をもつ。Seebeck 効果によって熱起電力が発生しても負荷抵抗をつながなければ電流が流れず、式(1.5)と式(1.6)の第一項の Peltier 効果および第二項のジュール熱は生じない。しかし負荷をつないで電流が流れると、Peltier 効果により高温接合部で $\alpha_c T_{hj} I$ の熱量が毎秒吸収され、低温接合部で $\alpha_c T_{cj} I$ の熱量が放出される。この結果、素子の中には差引き $\alpha_c (T_{hj} - T_{cj}) I = \alpha_c \Delta T_j I$ の熱量が吸収されることになり、このエネルギーとジュール熱 $r_c I^2$ の差が電氣的エネルギーとして取り出される。素子を伝導する熱量 $K_c \Delta T_j$ は、 $\alpha_c \Delta T_j I$ や $r_c I^2$ の値に比べると、非常に大きい。これは素子の左右接合部間に温度差をつける役目を果たし、エネルギーとしては排熱として無駄にすてられる。

(2) 熱電発電素子の特性

a) 発電出力

熱電発電素子から得られる電気エネルギー(出力) P_g は、Fig. 3^{a)}の上を示すように、高温電極への熱入力 q_a から低温電極の放熱量 q_d を差し引いた値でなければならないので、

$$P_g = q_a - q_d = (\alpha_c \Delta T_j - r_c I) I = R L I^2 \quad (1.7)$$

となる。この式で、

$$V_g = \alpha_c \Delta T_j - r_c I \quad (1.8)$$

とおけば、 V_g は閉回路の端子電圧である。この値は、Seebeck 効果による熱起電力 $\alpha_e \Delta T_j$ から、熱電素子の内部抵抗 R_e によって生じた電圧 $r_e I$ を差し引いたものである。したがって、 $P_g = V_g I$ は熱エネルギーから変換された電気的エネルギー、つまり電力である。

外部負荷抵抗 RL と素子の内部抵抗 r_e の比を、

$$R_L/r_e = m \quad (1.9)$$

とすれば、Fig. 3 に流れる電流 I は、

$$I = \alpha_e \Delta T_j / (r_e + RL) = \alpha_e \Delta T_j / \{(1 + m)r_e\} \quad (1.10)$$

である。

負荷抵抗が変わると、式(1.10)で与えられるように電流 I が変化するため、実際の熱電発電では、素子接合部で発生する Peltier 吸・発熱量が変わり、外界の高温熱源と放熱媒体の温度 T_h 、 T_c が一定であっても、それらと接合部との間に介在する熱抵抗のために、接合部の温度にも変動をきたす。しかし、ここでは計算を容易にするため、負荷抵抗による電流の変化によっても、接合部の温度は一定の値 T_{hj} および T_{cj} に保持することができるものとする。

b) 最大出力

熱電発電素子の発電出力が最大になる条件は、

$$P_g = RL I^2 = (\alpha_e \Delta T_j)^2 / r_e \cdot m / (1 + m)^2 \quad (1.11)$$

を m で微分として零と置くことにより、

$$m = 1: r_e = RL \quad (1.12)$$

が求められる。このときの端子電圧 $(V_g)_{m=1}$ および電流 $I_{m=1}$ は、

$$(V_g)_{m=1} = 1/2 \cdot \alpha_e \Delta T_j \quad (1.13)$$

$$I_{m=1} = \alpha_c \Delta T_j / 2r_c \quad (1.14)$$

となり、発電出力の最大値 $P_{g,\max}$ は、

$$P_{g,\max} = 1/4 \cdot \alpha_c^2 \Delta T_j^2 / r_c = 1/4 \cdot ZK_c \Delta T_j^2 \quad (1.15)$$

で与えられる。この式に用いた Z は、

$$Z = \alpha_c^2 / r_c K_c \quad (1.16)$$

である。

c) 熱電変換効率

熱電発電の変換効率 η は、発電出力 P_g と熱入力 q_a との比で与えられ、式(1.5)と式(1.11)を用いて、

$$\begin{aligned} \eta &= P_g / q_a \\ &= \Delta T_j / T_{hj} \{ m / (1 + m) \} / \{ 1 + (1 + m) / ZT_{hj} - \Delta T_j / 2T_{hj}(1 + m) \} \end{aligned} \quad (1.17)$$

で表される。

熱電発電は、高温熱源と低温熱源の間で働く熱機関の一種と考えれば、式(1.17)の右辺第一項 $\Delta T_j / T_{hj}$ はカルノー効率 η_c に、第二項は素子内のジュール熱と熱伝導によってエネルギーを損失する非可逆過程に対応する。すなわち、変換された電力の一部は、素子の内部抵抗によるジュール熱 $r_c I^2$ として内部で消費され、外部抵抗 RL に取り出される電力は、全電力のうちの $m / (1 + m)$ だけである。変換効率を低下させる最も大きな要因は、素子の高温側から低温側に伝導によって流れる熱量 $K_c \Delta T_j$ である。現在実用されている熱発電素子では、この無駄な熱量は、Peltier 効果による有効な吸熱量 $\alpha_c \Delta T_j$ に比べて一般に大きい。式(1.17)の分母にある $(1 + m) / (ZT_{hj})$ は、おもに熱伝導による熱損失を示す。熱電発電の出力を大きくしたいときは、式(1.11)の $m = 1$ の付近で、また効果的に電力を取り出すには、後述する最大効率から得られる $m = (1 + ZT_j)^{1/2} > 1$ で使用する。現在実用されている熱電半導体では、 $ZT_{hj} = 0.6 - 1.5$ 程度のものである。したがっ

て、 $(1+m)/(ZT_{hj}) = 2-3$ となり、発電に有効な吸熱量 $\alpha_c \Delta T_j$ の 2-3 倍の熱量が素子内を流れて低温側に流れていることになる。無駄に流れる熱量が多いならば、素子の長さを長くして、熱抵抗を増やすことが考えられるが、そうすると、素子内の内部抵抗 r_c が増大するために電流が減少し、発電出力が低下ため、性能の改善には至らない。効率を改善するためには、式(1.17)からもわかるように、動作温度が同じ場合、 Z を改善するしかない。電力を取り出すと、電流によって素子内に発生するジュール熱 $r_c I^2$ の半分は高温側に押し戻されるので効率をわずかに向上させる。この寄与は式(1.17)の分母第二項の $\Delta T_j/[2T_{hj}(1+m)]$ に対応する。

これらを総合すると、式(1.17)の効率はカルノー効率 η_c と素子の物理的性質によって決定される非可逆効率 ε によって、

$$\eta = \eta_c \varepsilon \quad (1.18)$$

のように表される。この ε は火力発電、ディーゼル発電機などの機械効率に対応する。熱発電素子から取り出し得る最大出力は $m = 1$ のときで、この変換効率 $\eta_{m=1}$ は、

$$\eta_{m=1} = \Delta T_j / T_{hj} \cdot 1 / (2 + 4/ZT_{hj} - \Delta T_j / 2T_{hj}) \quad (1.19)$$

となる。

d) 最大変換効率

熱電変換効率が最大になる条件は、式(1.19)を負荷抵抗と内部抵抗の比 m で微分して零と置き、最適抵抗比

$$m_{opt} = (R_L/r_c)_{opt} = M = (1 + ZT_j)^{1/2} \quad (1.20)$$

が求められる。この式の T_j は動作温度の平均値である。最適電流 I_{opt} および最大変換効率 η_{max} は、

$$I_{opt} = \alpha_c \Delta T_j / r_c (1+M) \quad (1.21)$$

$$\eta_{\max} = (\Delta T_j / T_{hj}) \{ (M - 1) / (M + T_{cj} / T_{hj}) \} = \eta_c \varepsilon_{\max} \quad (1.22)$$

で与えられる。 ε_{\max} は、素子の物理的性質によって決まる非可逆過程の損失となるので一般に物性効率と呼ばれ、その値は 1/3 - 1/6 程度である。式(1.22)で、高温接合部の温度 T_{hj} が高くなると、カルノー効率 η_c が増加すると同時に、物性効率 ε_{\max} の分母が減少するので、最大変換効率 η_{\max} は増大する。

1.2.4 熱電変換の応用例

熱電冷却は変換効率が低いことやコストが高いこともあって圧縮式冷凍機器のように家電製品への応用には至らなかったが、他の冷却方式にはない特徴である、可動部分が無い、局部冷却が可能、高精密な温度制御が可能で温度応答性も良い、信頼性が高い(摩擦による疲弊やガス漏れが無い)、固体電子回路との両立性がある、冷媒による汚染公害が無いなどの点を利用して様々な分野においてその有用性を発揮してきた。一方、熱電発電については、その必要性は認められながらも熱電冷却にも劣る変換効率や高コストなどが原因で一般的な実用化はされておらず、実用例を挙げると、コストより信頼性の高さが問題とされる分野、たとえば、宇宙、海洋、へき地用電源などに利用されたり、低出力でも使用可能な応用に利用されている程度であるのが実状である。

(1) 熱電冷却の応用例

熱電冷却の応用例の主なものを箇条書きにする。

- a) エレクトロニクス
 - ・光検出素子
 - ・レーザーダイオード
 - ・電荷結合素子
 - ・電界効果トランジスタ
 - ・光電子倍増管
 - ・電子機器キャビネット
- b) 宇宙
 - ・衛星通信地上局
 - ・天文観測衛星
- c) 計測

- ・分光光度計
- ・クロマトグラフィー
- ・0°C 基準接点装置
- ・熱流計
- ・その他(零点計、湿度計、カロリメーター、油凝固点計、浸透圧計など)

d) 半導体デバイス製造

- ・薬液の恒温、ろ過
- ・熱処理ウエハの冷却
- ・恒温薬液の供給
- ・不純物の拡散

e) 空調

- ・気体の除湿、乾燥
- ・空調ボックス
- ・放射式冷暖房
- ・客車冷暖房

f) 医学、医療

g) 汎用恒温装置

h) その他

- ・工作機械
- ・家電
- ・その他実験研究

熱電冷却の応用の詳細な説明は参考図書^{10),11)}、文献等を参照して頂きたい。

(2) 熱電発電の応用例

熱電発電の応用例の主なものを箇条書きにする。

a) 太陽熱エネルギー発電

- ・太陽熱発電(STG)
- ・平板型
- ・集光型
- ・海水温度差熱電発電
- ・ソーラポンド熱電発電システム

b) 化石燃料熱発電

- ・マイクロ波通信用電源
- ・ガス触媒燃焼による熱発電
- ・500W 携帯用電源
- ・固形燃料発電

c) ラジオアイソトープ熱発電

- ・地上用ラジオアイソトープ熱発電
- ・宇宙用ラジオアイソトープ熱発電

d) 原子炉熱発電

- ・直接発電方式
- ・間接発電方式

e) 民生用ガス機器への応用

- ・無電源点火
- ・ガス燃焼機器の自動温度制御
- ・自家発電赤外線式ファンヒーター

このうちのいくつかについて説明する。その他のものについては参考図書^{12),13)}、文献等を参照して頂きたい。

・太陽熱発電(STG)

STG には平板型と集光型があり、前者は二枚の金属板に数千個の熱発電素子を直列に配列し、太陽側とその反対側の温度差で出力を得るもので、宇宙用電源として試作された例では表面積 1 m^2 で STG は 10 kg であり、 $30 - 40 \text{ W m}^{-2}$ の電気エネルギーが得られている。一方、後者は文字どおり集光器を利用したもので、一般に回転楕円体の鏡の集点領域を高温接合部として出力を取り出す。Ragg(米)らは集光器を多数集積した宇宙用 STG を試作し、高温接合部温度が 870 K で最大比出力約 12 W kg^{-1} を得た。

・海水温度差熱発電

海水表面と水深 1000 m では約 20 K の温度差がある。これは非常に小さい温度差であるが、熱変換が容易で安定した巨大熱容量をもつという特徴をもっているためローカル熱エネルギー有効利用^{14),15),16)}として注目されているが、海岸が絶壁で急激な深海になっているという立地条件が必要である。現在、イカダ方式の海水温度差発電も検討されている。

・ソーラポンド熱発電システム

ソーラポンドは、比較的浅い塩水地に濃度勾配があると密度の高い下層に太

陽熱が蓄積されて高温になる。これを利用してかんがい揚水用にこのシステムが利用される。

・化石燃料発電器

化石燃料を熱源とするもので最も古くから利用されている。実用例としては、マイクロ波通信用電源、ガス触媒燃焼による熱発電器、500 W 携帯用電源などがあり、熱電発電素子には PbTe 系材料が使用される。

・ラジオアイソトープ熱発電器(RTG)

熱源はラジオアイソトープ(RI)の崩壊エネルギーを利用して得る。熱源の RI には半減期が長い(1 - 300 年程度)ことや、単位重量当りの熱出力が 200 W kg⁻¹ 以上である事とともに化学的に安定な化合物を作ることが必要である。地上用 RTG では自動気象観測用電源や海底用電源に、宇宙用 RTG では木星探査機ガリレオなどの電源などとして利用されている。

1.3 熱電材料の評価因子¹⁷⁾

1.3.1 Seebeck 係数(Seebeck coefficient)

金属(M)と半導体(S)を接触させ、接触端をそれぞれ、 T_1 、 T_2 とする。このとき金属の両端にあらわれる電位差を θ_{MS} として測定する。 T_1 を一定にし、 T_2 を上げると電位差($\phi_2 - \phi_1$)が大きくなる。この場合の熱起電率 $d\theta_{MS}/dT$ を正にとる。金属及び半導体に温度差があれば熱起電力が生じるが、この時、それぞれの固有の Seebeck 係数を $d\theta_M/dT$ 、 $d\theta_S/dT$ とすれば、 $d\theta_{MS}/dT$ は、

$$d\theta_{MS}/dT = d\theta_M/dT - d\theta_S/dT \quad (1.23)$$

で与えられる。ここで $|d\theta_M/dT| \ll |d\theta_S/dT|$ であれば $d\theta_M/dT$ は無視される。次に、n 形半導体における伝導電子の濃度分布を考える¹⁷⁾。試料の T_1 点から T_2 点($T_1 < T_2$)の方向を x 軸にとる時、伝導電子数は近似的に Maxwell 分布に従うとすると、式(1.24)が得られ、x 点における伝導電子濃度 $n(x)$ は T_2 に近づくほど、大きくなる。

$$n(x) = N_0 \exp\{(E_F - E_C)/kT\} \quad (1.24)$$

ここで、 T は x 方向に測定した温度、 N_0 は定数である。したがって、 T_1 側と T_2 側の間に大きな伝導電子の勾配があらわれ、 T_2 側から T_1 側へ向かう電子の拡散による流れが生じる。この場合、 T_1 側及び T_2 側の電位はそれぞれ ϕ_1 、 ϕ_2 であり、これによって x 方向に電場 F が生じる。なお、 F は次式で与えられる。

$$F = -d\phi/dx \quad (1.25)$$

この F によって伝導電子の流れが止められるが、その条件は次式で与えられる。

$$F_e n_e \mu_e - eD(dn/dx) = 0 \quad (1.26)$$

ここで、 D は伝導電子の拡散係数、 dn/dx は伝導電子の濃度勾配である。Einstein の荷電粒子の移動度と拡散係数との関係式 ($D = \mu_e kT/e$) 及び式(1.25)を式(1.26)に代入すると、次式が得られる。

$$-en_e(d\phi/dx) + kT(dn/dx) = 0 \quad (1.27)$$

$$d\phi/dx = (kT/e)(1/n_e)(dn/dx) \quad (1.28)$$

x について T_1 から T_2 まで積分すると、

$$\phi_2 - \phi_1 = (kT/e)\ln(n_2/n_1) \quad (1.29)$$

ここで、 n_1 、 n_2 はそれぞれ T_1 、 T_2 点における電子濃度である。 $\phi_2 - \phi_1$ は T_2 点と T_1 点の間にあらわれる電位差で、金属極板両端にあらわれる電位差に等しい。

$$\theta_{MS} = (kT/e)\ln(n_2/n_1) \quad (1.30)$$

この式(1.30)の n_1 、 n_2 に式 (1.24)を代入すると、次式が得られる。

$$\theta_{MS} = -(T_2 - T_1)(E_F - E_C)/eT \quad (1.31)$$

$$d\theta_{MS}/dT = -(E_F - E_C)/eT \quad (1.32)$$

$-(E_F - E_C) > 0$ であるから式(1.32)より $d\theta_{Ms}/dT > 0$ となり、高温側では電流は半導体から金属へ流れることになる。式(1.23)において、 $d\theta_M/dT$ は無視できるから $d\theta_S/dT$ は次式で与えられる。

$$d\theta_S/dT = (E_F - E_C)/eT = -(E_C - E_F)/eT \quad (1.33)$$

$E_C - E_F > 0$ であるから $d\theta_S/dT < 0$ となり n 形半導体では熱起電率の符号はキャリアの符号と一致することになる。p 形半導体では正孔の数が Maxwell 分布に従って、

$$p = N_0 \exp\{(E_V - E_F)/kT\} \quad (1.34)$$

となる。また電荷は +e で表されるから、

$$d\theta_S/dT = (E_F - E_V)/eT \quad (1.35)$$

この場合も、 $E_F - E_V > 0$ なので熱起電率の符号とキャリアの符号は一致する。キャリア濃度 C を求める時には、一般に次式が用いられる。

$$\begin{aligned} S &= \pm(k/e)\{\ln(N_V/C) + A\} \\ &= \pm(k/e)\{\ln(N_V V_m/A_V x) + A\} \end{aligned} \quad (1.36)$$

ここで、 S は熱起電率(Seebeck 係数)、 N_V は状態密度、 V_m はモル体積、 x はキャリアのモル分率、 A_V はアボガドロ数、 A はエネルギー輸送に関する定数である。

1.3.2 導電率(Electrical conductivity)

熱電発電材料は一般に高温で使用するため、高温における素子抵抗を低くする事が重要となる。しかし、金属材料では Seebeck 係数が極めて低いため、温度の上昇に伴い導電率が増加する特性をもつ半導体が主として熱電材料に用いられる。この半導体の導電特性について以下に述べる。

(1) 真性半導体

バンド理論によれば、キャリア濃度が大きいほど、電子的導電率 σ_e は大きくなる。真性半導体ではボルツマン分布に伝導帯中の電子濃度あるいは価電子帯中の正孔濃度(いずれも 1 cm^3 当りの数)は次のように近似される。

$$n = N_c \exp\{-(E_c - E_F)/kT\} \quad (1.37)$$

$$p = N_v \exp\{-(E_F - E_v)/kT\} \quad (1.38)$$

ここで、 N_c 、 N_v は単位面積当りの伝導帯および価電子帯中の可能な状態数(有効状態密度の縮重度)であり、 E_c 、 E_v はそれぞれ伝導帯の最低準位のエネルギー、価電子帯の最高準位のエネルギー、 E_F はフェルミエネルギー準位である¹⁸⁾。伝導電子 e と正孔 h の間には、

$$0(\text{null}) = e + h \quad (1.39)$$

$$K_i = np \quad (1.40)$$

の平衡が成立する。ここで、 K_i は真性イオン化の平衡定数である。式(1.37)、(1.38)、(1.40)より次式が得られる。

$$K_i = np = N_c N_v \exp(-E_g/kT) \quad (1.41)$$

バンド理論では、真性半導体の場合 $n = p$ なので σ_e は次式で表される。

$$\sigma_e = en\mu_n + ep\mu_p = e(N_c N_v)^{1/2} \cdot (\mu_n + \mu_p) \exp(-E_g/2kT) \quad (1.42)$$

ここで、 e は電子の電荷、 μ_n 、 μ_p は電子の移動度である。次に固体の導電率について少し説明を加える。

荷電粒子 i の導電率はオームの法則で与えられる。

$$\sigma_i = 1/R_i = I_i/E \quad (1.43)$$

ここで、 I_i は粒子 i による電流密度、 E はその固体に印加した電場である。電流密度は次式で与えられる。

$$I_i = q_i C_i v_i \quad (1.44)$$

ここで、 v_i は平均移動速度、 q_i は電荷担体 i の電荷、 C_i は電荷担体の濃度である。
 v_i は E に比例するので μ_i を単位電場当りの速度として、

$$\mu_i = v_i / E \quad (1.45)$$

により定義する。式(1.43)、(1.44)、(1.45)より電荷担体 i の導電率は、

$$\sigma_i = q_i C_i \mu_i \quad (1.46)$$

固体の全電気導電率は、単純に各担体の電気伝導率の和として与えられる。

$$\sigma = \sum \sigma_i = \sum q_i C_i \mu_i \quad (1.47)$$

式(1.47)より式(1.42)は容易に求めることができる。式(1.47)で、 N_c 、 N_v 、 μ_n 、 μ_p は温度に依存するが、 $E_g \gg 2kT$ の場合には次式で近似できる。

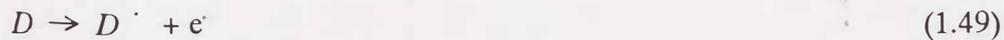
$$\sigma = \text{定数} \cdot \exp(-E_g / 2kT) \quad (1.48)$$

これよりアレニウスプロットによって真性半導体の E_g が求められる。

(2) 外因性半導体

a) n形半導体

ドナーのイオン化は次のように表せる。



質量作用の法則により、

$$K_D = [D^{\cdot}]n/[D] \quad (1.50)$$

フェルミ統計より、

$$K_D = N_C \exp\{-(E_C - E_d)/kT\} = N_C \exp(-E_d/kT) \quad (1.51)$$

ここで、 E_d はドナーのイオン化エネルギーで、これは式(1.49)のエンタルピーを表している。ドナーの全濃度を N_D とすると、

$$N_D = [D] + [D^{\cdot-}] \quad (1.52)$$

さらに高温領域 $T_3 \leq T \leq T_4$ では、ドナーが完全にイオン化するものとするれば、

$$n = [D^{\cdot-}] = N_D \quad (1.53)$$

が成立し、導電率は、

$$\sigma_e = \sigma_n = eN_D\mu_n \quad (1.54)$$

より高温領域 $T_5 \leq T \leq T_6$ では、価電子帯から伝導帯への電子の真性イオン化により、真性半導体となるので σ_{ei} は式(1.42)で与えられる。一方、低温領域 $T_1 \leq T \leq T_2$ では、ほとんどのドナーはイオン化しておらず次のような関係が得られる。すなわち、

$$n = [D^{\cdot-}] \leq N_D \quad (1.55)$$

式(1.50)、(1.52)、(1.55)より、

$$[D^{\cdot-}]_n = K_D(N_D - [D^{\cdot-}]) \quad (1.56)$$

あるいは、

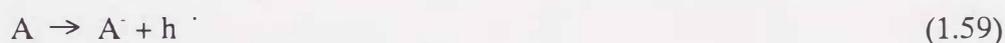
$$n = (K_D N_D)^{1/2} \quad (1.57)$$

となる。このため σ_i は次式で与えられる。

$$\begin{aligned}\sigma_e = \sigma_n &= e(K_D N_D)^{1/2} \cdot \mu_n \\ &= e(N_C N_D)^{1/2} \cdot \exp(-E_d/2kT) \cdot \mu_n\end{aligned}\quad (1.58)$$

b) p形半導体

アクセプターのイオン化は次式で与えられる。



$$K_A = [A^-]p/[A] = N_v \exp(-E_a/kT) \quad (1.60)$$

ここで E_a はアクセプターのイオン化エネルギーである。アクセプターについてもドナーと同様の取扱いができる。

(3) 温度依存性

固体の導電率は式(1.47)で示した様に各担体の導電率の和として与えられる¹⁹⁾。固体中の電荷担体(キャリア)は普通、電子、正孔、陽イオン、陰イオンなどである。一般に、半導体は温度の上昇に伴い導電率が增大する NTCR(Negative Temperature Coefficient of Resistivity)特性を示し、次式のような温度依存性を有する。

$$\sigma = \sigma_0 T^b \exp(-E/kT) \quad (1.61)$$

ここで、 σ_0 、 b は定数、 k はボルツマン定数、 E は導電率の活性化エネルギーである。 E にはイオン伝導、電子伝導とともに導電キャリアの生成および移動のためのエネルギーが含まれる。高温領域では、この値は物質に固有の値であり、固有領域(intrinsic region)と呼ばれる。低温領域では、多くの場合、格子欠陥や微量不純物により生成されるキャリアが支配的となるためにキャリアの生成に必要なエネルギーは減少し、 E 値も小さくなる。このような領域は不純物領域(extrinsic region)と呼ばれる。

また、式(1.61)中の b 値はイオン伝導体では $b = -1$ 、電子伝導体では $b = 0$ 、キャリアの移動が格子歪を伴って強い散乱を受ける(ホッピング伝導)場合には $b =$

-1 である。しかし、実際の測定で観察される導電率の温度依存性はもっと複雑である。これは、多種のキャリアによる混合伝導や欠陥の会合、不純物の固溶析出によるキャリア濃度の変化、粒子粒界での伝導機構の相違などしばしば起こる現象が導電率に様々な影響を及ぼすためである。

1.3.3 熱伝導率(Thermal conductivity)

物質に温度勾配があると物質を伝わって熱流を生じる。組成の均一な物質の温度勾配に直角な単位断面積を単位時間内に通過する熱量 Q_k は次式で表される。

$$Q_k = \kappa(dT/dL) \quad (1.62)$$

ここで、 κ は熱伝導率である。

固体における熱伝導には次の三つの機構がある²⁰⁾。電子に起因するもの、分子に起因するもの及び格子振動に起因するものである。固体によって熱伝導率が大きく異なるのは、これら三つの機構の能率に差異があるためである。半導体内の熱伝導率は主に格子の熱振動 κ_{ph} によるが、熱電材料では電子または正孔の熱伝導率 κ_c の寄与も大きい。また、熱励起によって電子と正孔が同時に熱伝導に参与する固有伝導領域における熱伝導は主に両極性伝導率 κ_{pol} に起因する。従って、半導体の熱伝導率は、

$$\kappa = \kappa_c + \kappa_{pol} + \kappa_{ph} \quad (1.63)$$

で与えられる。また、キャリアが一種類である半導体の熱伝導率は κ_{pol} の寄与を考慮する必要がない。

熱電材料の性能指数を高めるためには導電率を低下させずに熱伝導率を下げなければならないので、キャリア成分と独立している格子成分の熱伝導率を減少させることが効果的である。格子の熱振動は結晶格子内の結合原子あるいはイオンがその平衡位置近傍で行う振動で、温度勾配があるとこれが波として伝わり熱流に寄与する。これを量子化した準粒子はフォノンと呼ばれ、結晶内を移動するキャリアと相互作用する(フォノン-キャリア散乱など)。熱流が存在すると、フォノンは他のフォノンと散乱したり、結晶格子内の不規則性による

歪み場や、結晶粒界によっても散乱される。このようなフォノンの散乱は熱流を押し戻す効果をもち、格子の熱伝導率を低減させる。次に、このような熱伝導率の低減について実用例を挙げて説明する。

a) 固溶体による熱伝導率の低減

半導体の固溶体化に伴い結晶格子の不規則性は高まり、格子の熱伝導率が減少するような半導体として Si-Ge 合金²¹⁾や GaAs-InAs 固溶合金^{22),23)}などの例が報告されている。このような固溶体内では、高いエネルギーをもつフォノン(高振動フォノン)は格子の不規則な場所で強く散乱され、格子の熱伝導率を低減させる。また高温においては熱の大部分が低いエネルギーをもつフォノン(低振動フォノン)により運ばれ、このフォノンはキャリアや他のフォノンと相互作用したり、粒界散乱の効果があるため、その結果として格子の熱伝導率は低減する。

b) 結晶粒界による熱伝導率の低減

比較的大きい結晶粒径を有する多結晶体内では、単位体積当りの結晶粒界面積が小さく、また結晶粒界間の距離も粒界散乱の自由行程よりも大きい。この場合、Debye 温度以上で熱の大部分を運ぶ低振動フォノンによる粒界散乱の影響は小さく、この効果による格子の熱伝導率の低減は顕著ではない。しかし、微細結晶粒の多結晶体や焼結体では粒界散乱により熱伝導率を低減させる効果が生じる。この例として Rowe と Shukula^{24),25)}によって報告された n 形 $\text{Si}_{0.635}\text{Ge}_{0.365}$ 合金焼結体がある。これによると、結晶粒径の減少に伴って熱伝導率は低減するが、この現象を引き起こす因子は電気的性質による熱伝導率の低減よりむしろ格子の熱伝導率の減少のほうが強く影響していると考えており、この結果として電気的特性の変化を伴わず、熱電変換効率の向上が可能になるとしている。

1.3.4 性能指数(Figure of Merit)

前にも述べたが、熱電素子に温度差 ΔT を与えた時の熱起電力を $S\Delta T$ 、素子の内部抵抗を r 、外部負荷抵抗を R 、流れる電流を I とすると、発生する電力 P は、

$$P = (S\Delta T - rI)I = RI^2 \quad (1.64)$$

となる。 P が最大となるのは $r = R$ の時で、このとき

$$I = S \Delta T / 2r \quad (1.65)$$

したがって、

$$P_{\max} = S^2 \Delta T^2 / 4r \quad (1.66)$$

ここで

$$\sigma = 1/r \quad (1.67)$$

$$Z = S^2 \sigma / \kappa \quad (1.68)$$

とおけば、

$$P_{\max} = 1/4 \cdot Z \kappa \Delta T^2 \quad (1.69)$$

また、熱電発電の最大変換効率 η_{\max} は、高温側および低温側温度を T_h および T_c とすると近似的に

$$\eta_{\max} = (T_h - T_c) / T_h \cdot (M - 1) / (M + T_c / T_h) = \eta_c \varepsilon_{\max} \quad (1.70)$$

ただし、

$$M = \{1 + Z \cdot (T_h + T_c) / 2\}^{1/2} \quad (1.71)$$

で与えられる。ここで η_c は熱機関のカルノー効率であり、 ε_{\max} は不可逆過程による効率の低下に相当し物性効率と呼ばれる。 Z は式(1.69)、式(1.70)のいずれにも含まれ、 P_{\max} 、 η_{\max} ともに Z が大きいほど大となる。従って、高い発電効率を得るには、 $T_h - T_c$ が大きくとれ、さらに大きな Z を持つような材料で熱電素子を構成することが望まれる。 $Z[\text{K}^{-1}] = S^2 \sigma / \kappa$ は熱電材料(素子)の特性評価の尺度となるので性能指数(figure of merit)と呼ばれる。ここで S はSeebeck係数 $[\text{V K}^{-1}]$ 、 σ は導電率 $[\text{S m}^{-1}]$ 、 κ は熱伝導率 $[\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$ である。

Z の表式の意味するところは、Seebeck係数が大きいほど起電力は大きくなる

が、内部抵抗による損失を抑えるためには導電率も高い必要があり、さらに素子に十分な温度差を与えるためには熱伝導率が小さいことが要求されるということである。

η_{\max} と Z との関係を経々の T_h について表したのが Fig. 4²⁶⁾で、 η_{\max} を高めるには T_h を大きくする方が Z を大きくするよりも効果的であることがわかるが、一般の耐熱材料では Z が極端に小さい。このため、熱電材料の開発においては Z の大きい低温用材料と、 Z は比較的大きく高い作動温度でカルノー効率を稼ぐ高温用材料の開発の二点に沿って行われてきた。前者が Bi-Te 系に代表されるカルコゲン化合物であり、後者の典型が遷移金属珪化物である。 Z は形状に依存しない物質固有の熱電特性でそれぞれ固有の温度依存性を持つ。また、 Z のパラメータである Seebeck 係数 S 、導電率 σ 、熱伝導率 κ はそれぞれ独立しておらず、いずれもキャリア濃度の関数である。これらの物性値とキャリア濃度の関係を、電子の移動度が温度の-1.72 乗に比例し、格子振動による熱伝導率が $1.3 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ で一定であると仮定して計算した結果を Fig. 5²⁷⁾ に示す。Fig. 5 に見られるように、導電率 σ は電子濃度 n の増加に伴って大きくなり得るが、Seebeck 係数は逆に n の増加とともに減少して零に近づく。熱伝導率 κ は、一般に電子の熱伝導率 κ_e と格子の熱伝導率 κ_{ph} からなり

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph} = LT\sigma + \kappa_{ph} \quad (1.72)$$

で表される。ここで L はローレンツ数である。式(1.72)の κ_e はキャリア濃度 n に比例するが、 κ_{ph} は第一近似では n に依存しない。Fig. 5 に見られるように、 Z が極大値を示す電子濃度 n は約 10^{25} m^{-3} の領域にあり、金属の電子濃度のほぼ 1/1000 である。この領域における κ_{e1} は単元素半導体(炭素、シリコン、ゲルマニウム)の κ_{ph} の 1%以下と小さく、また化合物半導体の κ_{ph} の 10%程度である²⁸⁾。したがって、 Z の極大値の位置は出力因子(power factor)と呼ばれる $S^2\sigma[\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}]$ の極大値とあまり変わらないので、しばしば評価に用いられる。

一般に Z が大きい物質では Z の温度依存性が大きく、高温では Z が極端に小さくなるが、 Z の小さい物質では温度による変化が比較的小さい(Fig. 6、Fig. 7)²⁹⁾。このため熱電材料は Z の極大値の位置する温度領域にあわせて、低温用(200 °C 以下)、中温用(200 - 600 °C)、高温用(600 °C 以上)に分類される。性能指数はエネルギー効率の点から考えると、 $Z = 1 \times 10^3 [\text{K}^{-1}]$ 以上の値が要求されるが、高

温用材料では Z が小さいことを高い作動温度によるカルノー効率の向上で補うことができる。また、 Z と温度 T の積は無次元性能指数と呼ばれ、広い温度領域で ZT が大きいことが望ましい。現在のところ ZT の最大値は通常 1 程度で、 $ZT > 2$ なる物質は発見されていない。

1.4 熱電材料開発の現状について

1.4.1 熱電材料

熱電材料として適している材料は、性能指数が大きく、さらにドーピングによって、キャリア濃度を制御できるような特性を持つ化合物半導体である。 Z の最大値を与える 10^{25} m^{-3} 前後のキャリア濃度は IC や超 LSI などに用いられるシリコン半導体の 10^5 倍以上のヘビードーピングに相当し、このような高い不純物濃度の半導体は構造敏感性でないと考えられるので比較的簡単な製造行程が利用できる。これは、現在実用化されている熱電材料にも当てはまり、一方向性凝固した溶製材料が主流を占める Bi-Te 系を除き、実用熱電材料には粉末焼結体が用いられている。粉末焼結体では無数の粒界で長波長フォノンが散乱されるので格子振動による熱伝導率を低下させることができ、さらに機械的強度や他の材料との良好な接合が得られるという長所がある。ただし、粒界はキャリア散乱中心ともなるのでキャリアの移動度の低下をなるべく抑えるようにしなければならない。以下に代表的な熱電材料の概略を述べる。

(1) ビスマス・テルル系化合物

Bi_2Te_3 及びこれと同じ結晶構造をもつ Bi_2Se_3 、 Sb_2Te_3 の固溶体で、室温近傍で最も Z が大きい代表的な低温用熱電材料であり、熱電発電、熱電冷却の両方に使用されている。代表的な組成は n 形 $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 、p 形 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ で、一方向性凝固で最も大きな Z が得られる。この n 形と p 形を組み合わせたものでは $Z = 3.3 \times 10^{-3} [\text{K}^{-1}]$ である。これらの溶製材料は C 軸方向に沿って、Te-Te あるいは Se-Se の van der Waals 結合があり、C 軸が容易にへき開するために機械的強度が小さい。この性質の改善のための粉末焼結体³⁰⁾では Z は小さくなるのだが、熱間プレスした高密度焼結体では溶製材料に匹敵する Z が得られており、 η_{max} は 4.5 - 5.0 % と溶製材料より 80 % 大きくなる³¹⁾。

(2) 鉛・ゲルマニウム・テルル系化合物

600 °C 以下で用いられる中温用材料であり、PbTe を母体として n 形には PbI₂ を、p 形には Na を添加してキャリア制御を施した粉末焼結体として使用される。Z は 0.5 - 0.8 × 10⁻³ [K⁻¹] 程度であるが、Pb_{0.95}Ge_{0.05}Te に PbI₂ を添加した n 形と、PbTe_{0.95}Se_{0.05} に Na を添加した p 形ではどちらも最大性能指数 1.8 × 10⁻³ [K⁻¹] (500 °C) が得られ、 σ_{\max} は 8.5 % 以上である。しかし、いずれも使用するにしたがって p 形材料に Na₂Te が析出し、性能が劣化する³²⁾。この点を改良して開発された p 形材料が Ag_{0.15}Ge_{0.85}Sb_{0.15}Te_{1.15} 近傍の組成をもつ焼結体で、TAGS (Tellium-Antimony-Germanium-Silver) と呼ばれる。これは約 400 °C で 2 × 10⁻³ [K⁻¹] という最大の Z をもつ中温用熱電材料である。

(3) シリコン・ゲルマニウム合金

B 添加した p 形と P 添加した n 形 Si-Ge 合金の Z は 0.6 × 10⁻³ [K⁻¹] 程度と PbTe 系より小さいが、1000 °C 以上まで優れた熱電特性を示し、高い変換効率を得ることができる^{33),34),35),36)}。粉末焼結体ではゼーベック係数や導電率が多少減少するもののそれを上回る熱伝導率の低減が生じて Z が向上する^{24),25)}。熱間プレスによる Si-Ge 焼結体は放射性物質の崩壊熱を熱源とした宇宙用電源材料として実用化されている。また、GaP をクロストープした Si-Ge 焼結体では Ga がフォノンの散乱中心となり³⁷⁾、Seebeck 係数や導電率をあまり低下させることなく熱伝導率を 40 - 50 % 減少させて Z を向上することができ、 η_{\max} は 11.5 - 14 %³⁸⁾ に達する。

(4) 金属ケイ化物

高温の大気中で安定な熱電材料として、Mg₂Si、CrSi₂^{39),40),41),42),43)}、MnSi₂^{39),40),44)}、FeSi₂^{39),45),46),47)} および CoSi^{39),40),41),43)} が良く知られている。これらの Z は 0.1 - 0.5 × 10⁻³ [K⁻¹] 程度で、カルコゲン化合物や Si-Ge 合金よりかなり低い。大気中での使用が可能であり、試料表面の保護の無いことや、粉末焼結法により製造できることや、低純度の工業原料を使用しても十分な熱電特性が得られる等の利点がある。特に、FeSi₂ は原料の Fe と Si が安価であり、純粋なものでは真性半導体であるが Mn^{39),48),49)} や Al^{50),51)} の添加により p 形、Co^{50),51),52)} の添加により n 形となるようにキャリア濃度の制御がしやすく、したがって p-n 接合も容易となるので熱電素子の構成に有利である等の長所がある。さらに、ReSi₂^{38),40),53)}、

NbSi₂^{38),53)}および TaSi₂^{38),53)}は融点が 1900 °C 以上であるので 1100 - 1600 °C での熱電材料として興味を持たれている。また、最近、Vining⁵⁴⁾によって Ru₂Si₃、Os₂Si₃、Rh₄Si₅ および Ir₄Si₅ が高温熱電材料として高い性能指数の可能性があると報告され、この中で p 形 Ru₂Si₃ は $ZT \geq 2.0$ の予測試算がなされている^{55),56)}。また Mg₂Si_{1-x}Ge_x に Ag を添加した p 形は $x = 0.6$ 組織において、 Z が $1.7 \times 10^{-3} [K^{-1}]$ になることも報告されている⁵⁷⁾。ただし、実用化のためには材料の酸化とマグネシウムの蒸発を抑制するための研究が必要であるとされている。

(5) ボロンおよびボライド

ボライド系は高融点、高硬度、高熱電能、低熱伝導率という性質をもち、Si-Ge 合金より高温領域における熱電材料として興味もたれている^{58),59),60)}。これらの中でも B₁₄Si の熱電特性はよく調べられており、1400 K 以上で $ZT \leq 1$ 、1973 K では $ZT = 4.2$ になることが試算されている^{60),61)}。また、B_{1-x}C_x ($0 \leq x \leq 0.2$) 焼結体の Seebeck 係数は温度上昇に伴って直線的に増加するスモールポーラロン伝導によって、1100 K 以上で $200 \mu\text{VK}^{-1}$ にもなり⁶²⁾、高強度高温熱電材料として興味もたれている。

(6) 多孔質 SiC

β -SiC は河本(名大・工)らによってかなり詳しく研究されており^{63),64),65)}、微細構造を制御した多孔質 SiC は n 形の高温用熱電材料として有望であることが報告されている。また、p 形半導体で熱電特性が高い B_{1-x}C_x は SiC との諸特性も近いことから、両材料の p-n 接合による熱電発電素子の構成⁶⁶⁾を試みており、熱電発電材料への実用が期待されている。

(7) 希土類カルコゲン化合物

希土類カルコゲン化合物で熱電特性が盛んに調査が行われている化合物は、Ce₃Te₄、La₃Te₄ および Nd₃Te₄ 系で、これらの焼結体は 1200 - 1400K において高い ZT を示す^{58),60)}。その他には CeS、PrS、DyS、LaS 系の熱電特性が報告されている。また、p 形 Cu_{1.97}Ag_{0.03}Se および n 形 Gd₂Se₃ は 500 - 800 °C で Ga 添加 Si-Ge より大きな Z を示す。一般にセレン化合物は熱伝導率が小さいので高温用熱電材料として有利であるが、Se の揮発性が高いので表面に気密な被覆を施す必要がある。比較的蒸気圧の低い Nd₂Se₃ や La₂Se₃ 系⁶⁷⁾も開発されている。また、熱

伝導率の小さい多元素カルコゲン化合物として、 $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Cr}_2\text{S}_3$ 系、 $\text{Cr}_2\text{Se}_3\text{-La}_2\text{Se}_3$ 系固溶体は 1400 K 以上まで使用できる熱電材料として期待されている。

(8) Skutterudite 化合物

最近、ジェット推進研究所(JPL)の Caillat⁶⁸⁾とレンセラー(Resselaer)の Slack⁶⁹⁾によって独立に Skutterudite 化合物は高い熱電性能の潜在能力を持つことが報告された。Caillat は二元系 Skutterudite 化合物は非常に高い移動度を持つことを示した。しかし、高い熱伝導を有するので熱伝導率を低下させるための提案として、固溶体、類縁相、空孔を満たした Skutterudite 構造などが提案して実際に研究を進めている。Slack は全ての二元系 Skutterudite 化合物を検討し、28 種類の有望な半導体を見出した。今後の発展が最も期待できる新規材料であろう。

(9) 酸化物

酸化物については、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 系酸化物の発表に刺激を受け研究が報告されはじめた。 CaMnO_3 ⁷⁰⁾や AgSbO_3 などが報告されているが、最近では日本セラミックス協会において、 ZnSb_2O_6 (千葉大 西山ら)^{71),72)}、 $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ ホモロガス化合物(名大・工 河本ら)^{73),74),75)}、 $(\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}$ 系(九大・荒井ら)^{76),77)}などの Zn 系酸化物が新規酸化物熱電材料探索の主流となりつつある。

(10) その他の新規材料

ウクライナ原子力研究所の Marchuk によってマンガン・アルミ・ケイ化物($\text{Mn}_4\text{Al}_3\text{Si}_5$)、モスクワ工科大学の Dashevsky らによってハフニウム・ニッケル・錫(HfNiSn)などが研究されている。また、レンセラー(Resselaer)の Slack らによって提案された重フェルミオンとその関連物質もコーネル大学などで、統合的な検討が行われている。

1.4.2 変調構造材料の開発

(1) 傾斜構造材料

熱電材料は材料によって性能指数が大きい温度領域が異なる。また、同じ材料でもキャリア濃度によってこの温度領域が異なる。そこで材料を傾斜材料化することによって広い温度領域にわたって性能指数を高めようという試みであ

る。この考えは西田氏(金属材料技術研究所)が提唱している^{78),79)}。

(2) 微小散乱の導入

微小散乱の導入効果の研究は Si-Ge 系材料⁸⁰⁾と Bi₂Te₃ 系材料⁸¹⁾において行われているが、後者では実験的に効果が示された例はなく、理論的な検討が発表されただけである。Si-Ge 系材料に関する理論研究と実験研究は JPL で行われている。理論モデルによると 40 -100 Å の不活性超微粒子を添加した場合、微粒子がフォノンの散乱中心として機能し、性能指数は 20 -40 % 向上することが予測された。散乱中心の添加濃度を増やすとそれに伴って熱伝導率は低下するが、10²² m⁻³ を超えて添加すると電気的特性に悪影響を及ぼすことが同じモデルにより示された。現在までの実験結果によると、熱伝導率の低下と同時に導電率の低下が生じ、性能指数の向上は 10 % にとどまっている。この原因はモデルで仮定した理想的な構造が得られていないと考えられており、作製手法の改良により解決する可能性が残されている。

(3) 超格子構造材料

薄膜ヘテロ構造を使って性能指数を向上するという提案は、現在のところ、理論解析に留まっているが、無次元性能指数を 10 以上に見積もるなどバルク材料の特性を大きく上回る可能性が示されている。二次元構造 Bi₂Te₃ 熱電材料の無次元性能指数は層の方向を適当に選ぶと、性能指数はバルク材料の値の 13 倍になることが示されている。また、一次元電子ガスモデルを利用すると性能指数はさらに向上し、バルクの値の 26 倍になることが示された⁸²⁾。他にもピスマス・テルル-アンチモン・テルル超格子ヘテロ構造において、界面における格子の摂動によるフォノンの散乱効果によって熱伝導率を大幅に低減させ 7 以上の無次元性能指数が得られるという理論予測が行われている⁸³⁾。

1.5 ダイヤモンドの性質⁸⁴⁻⁸⁶⁾

1.5.1 機械的性質

ダイヤモンドは、14 族元素である炭素原子が共有結合によりダイヤモンド型構造と呼ばれる結晶構造を形成している結晶である。ダイヤモンドの格子定数の値は Table 1 に示すように、 3.567 \AA ⁸⁷⁾と比較的大きいが、一つの格子中に炭素原子が8個占めているため、炭素の原子間距離は 1.54 \AA と小さい。しかも、それぞれの炭素原子が指向性のある sp^3 混成軌道による共有結合で結びついているために、ダイヤモンドが空間を占める割合は大きい。なお、ダイヤモンドと同じくダイヤモンド型結晶構造を有する物質には、炭素と同じ14族である Si や Ge がある。Table 2 に示すように、ダイヤモンド、Si 及び Ge の原子間の結合距離を比較すると、ダイヤモンドが最も小さい。この原子間の結合距離が短いことが、原子間の結合力が強いことに対応している。この結合力が、Table 3 及び Table 4 に示すダイヤモンドが物質中、最も大きい硬度（モース硬度 10、修正モース硬度 15）、ヤング率、弾性率を有する原因でもある。

1.5.2 熱的性質

ダイヤモンドは大きなバンドギャップを有する絶縁体であるにもかかわらず、あらゆる物質中で最も大きな熱伝導率を有し、300 Kにおける熱伝導率 (Table 1) は、熱の良導体である金属の銅、銀の熱伝導率の 2-5 倍である。ダイヤモンドの熱伝導機構は、自由電子による熱伝導が大部分を占める金属とは大きく異なり、結晶格子の振動、つまりフォノンにより熱が伝導する。無添加のダイヤモンドには自由電子は存在しないため、熱伝導率におけるキャリア熱伝導の寄与はない。一般に、フォノン熱伝導率は、軽い原子により構築された強い結合を有する物質ほど大きい。したがって、ダイヤモンドは非常に大きな熱伝導率を有する。物質中に不純物や格子欠陥があると、これらが散乱中心として働くためフォノン熱伝導率は低下する。したがって、ダイヤモンドは不純物が混入すると熱伝導性は低下する。

1.5.3 光学的性質

ダイヤモンドの分類は、光学的な透過率及び窒素やホウ素の含有率を基準して行われる。その分類を Fig. 8⁸⁸⁾ に示す。

Ia 形；窒素が {100} 面に平行に析出したもので、高温、高圧下で点状に入った窒素が凝集したものの。天然のダイヤモンドは主にこの形に属する。

Ib 形；成長時に窒素が点状に炭素を置換したものの。Ia 形の原形で、黄色味を帯びている。高圧合成ダイヤモンドは主にこの形に属する。

IIa 形；最も窒素濃度が低い。気相合成によるダイヤモンドは主にこの形に属する。

IIb 形；B などのアクセプタとなる不純物が添加されたもので、p 形半導体特性を示す。青みを帯びてみえる。天然のダイヤモンドにごくまれにみられる。

ダイヤモンドは、間接遷移型の約 5.5 eV の大きさのバンドギャップを持つ。このバンドギャップの値は、同じ遷移型であるシリコン (約 1.1 eV) の 5 倍の大きさである。この広いバンドギャップが原因でダイヤモンドは紫外、可視領域で透明である。また、直接遷移による発光は期待できないが、禁制帯内に存在する、発光遷移を伴ういくつかの準位によって、青色や緑色の発光を生じる。さらに、ダイヤモンドにはバンド A と呼ばれる発光センターが存在し、ピークを 2.3-3.0 eV にもつブロードなスペクトルを持つ。この発光をカソードルミネッセンスと呼ぶ。Fig. 9⁸⁶⁾にダイヤモンド膜の CL のスペクトルの例を示す。発光機構は、ドナー・アクセプターペア間での再結合過程によって説明されている⁸⁹⁾。ここでのドナーは窒素ダイマー、アクセプターは置換位置のホウ素である。発光ピークエネルギーは D-A ペア間距離に関係しており、不純物の混入を抑えることで CVD ダイヤモンド薄膜は天然ダイヤモンド (IIa 形) に遜色のない青色発光をする。これより青色発光素子への応用が期待されており、ショットキー接合を用いたエレクトロ・ルミネッセンス (EL) 素子等の試作が行われている。

ダイヤモンドのラマン分光を測定すると、520 cm^{-1} と 1333 cm^{-1} に、特徴的な単一のシャープなラマンスペクトルを観察することができる。物質の結晶性が低下すると、スペクトルがブロードになるので、ピークの形状や半値幅からダイヤモンドの結晶状態についての評価を行うことができる。Fig. 10⁸⁶⁾にダイヤモンド膜のラマンスペクトルの例を示す。

1.5.4 化学的性質

ダイヤモンドは、結合力の強い共有結合で構築されているため、室温では化

学的に極めて不活性であり、酸や他の化学的薬品に全く侵されない。酸素共存下では、660°C付近から酸化が始まるが、硝酸ナトリウムなどの酸化剤の下では、430°C程度で侵される。酸素以外で、ダイヤモンドと反応する物質として、W、Ta、Ti、Zr 等がある。これらの金属は、高温中でダイヤモンドと反応して炭化物を形成する。また、Fe、Co、Mn、Cr、Pt などは熔融状態で炭素の溶媒となる。この溶解現象は、ダイヤモンドの高圧合成に利用されている。

1.5.5 電気的性質

注目すべきダイヤモンドの注電气的特性は、バンドギャップが他の半導体に比べて極めて大きいこと、また電子移動度がシリコンよりも大きくかつ hole の移動度はシリコンやガリウム・ヒ素より数倍大きいこと、比誘電率が低いことが挙げられる。バンドギャップの大きさは、半導体の作動限界温度に関係する。電子が熱的励起によって伝導帯へ移行する確率は、温度の上昇に伴って増大する。高温では、価電子帯から伝導帯に直接、電子が励起する確率が増大するため、半導体デバイスとしての使用は不可能になる。バンドギャップが大きいほど、使用可能な温度領域が広がる。使用可能な上限温度は、Si が 150°C、GaAs が 250°Cといわれているが、ダイヤモンドでは 500°C以上で使用可能と考えられる。また、ダイヤモンドは誘電率が低いいため、マイクロ波用トランジスタとしての応用も期待される。ダイヤモンドのキャリア移動度の値は、著しく大きいわけではない。しかし、電子と hole の移動度が同程度にある程度の大きさを有するため、ダイヤモンドのみでデバイス構築が可能と考えられ、化学的または熱的安定性を活かした使用が容易であると考えられる (Table 1)。

半導体ダイヤモンドを半導体、特定のエネルギー準位を形成しうる元素としてホウ素及び窒素をドーピングすることによる試みが知られている。ダイヤモンドと、その他のバンド構造を Fig. 11⁸⁶⁾に示す。ホウ素原子は 13 族元素なので、三価のカチオンに近い状態でダイヤモンドに固溶する。原子価制御で説明されるように、ダイヤモンドのバンドギャップ中にアクセプタ準位を形成する。ホウ素の混入したダイヤモンドは、天然にも存在し、このダイヤモンドは室温においても導電性を示す。一方、窒素原子は 15 族元素なので、原子価制御で説明されるように、ダイヤモンド中にドナー準位を形成する。しかし、このドナー準位は、伝導帯から約 4 eV の深い位置に存在する。したがって、キャリアは室温ではほとんど励起されず、半導体特性を示さないため、n形半導体としての利用

は困難である。最近、CVD法により、リンを添加したダイヤモンドを合成することにより、n形半導体特性を示すダイヤモンドの合成に成功したことが報告されている⁹⁰⁻⁹²⁾。

1.6 ダイヤモンドの気相合成法

ダイヤモンドを気相から析出させる場合、炭化水素 (CH_4 , C_2H_2)、CO 等と水素を混合し、反応ガスとすることが多い。反応管に導入されたガスは、種々の励起法で活性化され、基板表面で固体炭素として析出する。このときガラス状炭素や黒鉛に混じって、ダイヤモンド構造をもつ炭素が析出する。したがって、適宜ダイヤモンド構造以外の炭素を選択的に除去すればダイヤモンドだけを得ることができる。この余分な炭素を除去する役割を果たすのが、活性な水素即ち原子状水素である。さらに原子状水素は、析出したダイヤモンドの表面に結合、安定化して黒鉛転化を防ぐ。C-H結合は、ダイヤモンドのC-C結合よりも強いいため、この安定化は、一見、ダイヤモンドの成長を阻害するように思われる。しかし、H-H結合は、C-H結合やC-C結合よりも大きな結合エネルギーを持つため、気相の原子状水素によってダイヤモンド表面から水素を引き抜くことが出来る。この引き抜きが起こったサイトに、炭素活性種が新たに結合することでダイヤモンド構造が成長していく。現在までに行われているダイヤモンド合成は、炭化水素の分解と共に、この原子状水素が生成し、有効に利用できる方法がとられている。

1.6.1 熱フィラメント法

熱フィラメント法は、ダイヤモンドを低圧下で気相合成させる代表的な方法である。装置概略図を Fig. 12 に示す⁸⁶⁾。容器内に基板を置き、 CH_4 と H_2 の混合気体を 10-100 Torr の減圧下に流入する。原料ガス組成は、炭素源流量が水素流量の数%程度である。外部から電気炉で、基板を 700-1000°C に加熱する。この加熱されたフィラメントによって原料気体は炭化水素ラジカルや原子状水素などの反応性に富む生成物になり、それが基板上拡散して炭素の過飽和状態になり、ダイヤモンドが生成して成長する方法である。

1.6.2 燃焼炎法

燃焼炎法は、燃焼熱により含炭素気体を分解して励起させ、ダイヤモンドを

合成する方法である。装置概略図を Fig. 13 に示す⁸⁶⁾。基板に Mo, W, TiN が用いられ、基板温度 600-1000°C, 気体流量では C₂H₂ 3-5 l/min、O₂ 3-4.5 l/min の条件で行われる。合成速度は 200 μm h⁻¹ 程度と大きい、合成面積は Φ10 mm 程度と小さい。燃焼炎法は、大気解放状態でダイヤモンドを合成できるという特徴を持つ。しかし、高品質のダイヤモンドを得るためには、大気を遮断する必要がある。

1.6.3 高周波プラズマ法

高周波プラズマ法は、気体に 4-13.56 MHz のラジオ波を加えることによって気体を励起して物質を合成する方法である。この方法には、平行平板型と呼ばれる平行平板の電極間に基板を置き、気体を流入させて電極間に高周波電界を印加してプラズマを発生させる方法がある。装置概略図を Fig. 14 に示す⁸⁶⁾。原料気体には CH₄ や C₂H₂ を用い、周波数は 13.56 MHz、出力は 20-100 W を使用する。この方法では、ダイヤモンド状炭素膜中にダイヤモンドの微粒子が混在する膜が合成される。反応容器中の圧力が高い場合には硬さの小さい膜が得られ、5×10⁻³ Torr 程度の低い圧力では、ヌーブ硬度 4600 kg mm⁻² 以上の膜が得られる。

また、高周波プラズマは、高周波の出力の数十%しか気体に伝わらないといった低効率の問題や、周波数がラジオ波であるために電波障害を起こしやすいといった問題があるが、電極を用いないために不純物がダイヤモンド膜に混入しない長所を持つ。

1.6.4 マイクロ波プラズマ法

プラズマ中では、分子が高エネルギー電子の衝突を受けると、分子内の電子が、より高いエネルギー順位に遷移することがある。これを非弾性衝突という。この衝突では、分子が熱的に高温状態に置かれたことと同じ状態になり、化学反応を促進する。したがって、熱力学的には低温で不可能な反応でも、プラズマ中では化学反応することがある。

マイクロ波プラズマによるダイヤモンドの気相合成は、この効果を利用した合成法である。装置概略図を Fig. 15 に示す⁸⁶⁾。マイクロ波プラズマは、局在した部分に発生させることができる。しかも、高周波によって励起されたプラズマと比較して、プラズマ中のイオンに与える運動エネルギーが小さいので、イ

オンはほとんど振動せず、電子のみが振動した状態になる。したがって、電子の運動エネルギーを活用した方法であるといえる。マイクロ波発振機としては、2.45 GHz(2.45×10^9 Hz)の周波数帯域の装置が比較的容易に入手でき、導波管を用いることで電波漏えいを容易に防止できるなどの利点がある。

反応は、数 10 Torr 以下の圧力のグロー放電か、100 Torr 以上のアーク放電域で行われている。原料ガス組成は、熱フィラメント法の場合と同じくメタン濃度数%である。基板は、励起源からの誘導加熱とプラズマによる衝撃により加熱され、反応は、600-1000 °Cで行われる。プラズマの励起方法には、マイクロ波、高周波、直流放電、アーク放電などが用いられている。

1.7 電子材料としての CVD ダイヤモンド

ダイヤモンドが有する、電気的な特性を十分に発現させることができれば、将来の情報・通信、宇宙・航空、原子力、電力・エネルギー分野での活躍が期待できる、ダイヤモンド半導体デバイスを作製できると考えられる。

CVD ダイヤモンドの応用には、大きく分けて次の 4 つの分野が考えられている。

1. 硬度が最大、熱膨張係数が最小であることを利用して、切削工具、磨耗部品へのコーティング
2. 熱伝導率が最高であることを利用して、放熱、ヒートシンク材料
3. 屈折率が高い、光透過性が良いことを利用して、光学部品（窓材）
4. バンドギャップが大きいことを利用して、電子デバイス、センサ材料

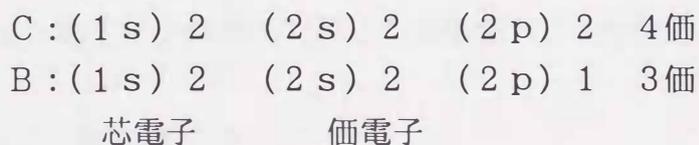
このうち、工具やヒートシンク材としての応用は、すでに実用化されている。しかし、ダイヤモンドを電子材料として本格的に実用化するためには、ヘテロエピタキシャル技術や結晶欠陥、不純物のない高品質なダイヤモンド膜を合成する技術の確立が急務である。

1.7.1 ダイヤモンドへの不純物添加

母材 (C) の原子と異なる不純物を、母材に添加することをドーピングという。ドーピングにより、電子濃度や hole 濃度を広い範囲で制御でき、半導体デバイス材料として使用できる物質がある。ドーピングに用いる不純物をドーパントといい、半導体に hole を生じさせるアクセプタと、自由電子を生じさせる

ドナーがある。ダイヤモンドへのアクセプタとドナーとしては、シリコンと同様に、それぞれ、ホウ素 (B) 及びリン (P) が検討されている。

ここでは、p形伝導を示すダイヤモンドを作製する例をあげる。具体的には、ダイヤモンド (sp^3 結合) に 13 族の原子である B をドーピングすることを考える。C の最外殻電子は四個、B の最外殻原子は三個なので、下記のようなになる。



C と B が安定な共有結合を形成するには電子が 1 個不足した状態になり、ここに熱エネルギーによって隣の電子が移動すると、hole (電子の抜け穴) が生じる。hole は正の電荷を持っているので、これが次々に母材内を移動することにより電気的な伝導性を示すようになる。

1.7.2 イオン注入法

イオンを数 kV-MV に加熱し、これを固体に注入すると、異種原子の導入による表面の組成・組織の変化、格子欠陥の発生による表面応力状態の変化と結晶の非晶質化、界面での原子混合による界面拡散層、反応層の形成、表面原子のスパッタリングによる表面の形状、組成の変化等が起こる。またイオン注入後、適切な熱処理を加えることにより、注入原子の固溶、凝集・析出、化合物析出等をもたらすことができる。イオン注入法は、Si や GaAs など既存の半導体素子の製造においても重要なドーピング技術である。

半導体ダイヤモンドの作製は、ホウ素イオンを注入することによって試みられた。室温での注入では、注入量が多くなると注入層が非晶質化して膨張し、熱処理時にグラファイト化する。Vavilov らは、高温 (1400°C) でホウ素を注入すると注入層は複合欠陥を含むが、結晶状態を維持し、p形半導体の特性を示すと報告した⁹³⁾。しかし、ホウ素原子が格子位置を占めていることが、確認されておらず、むしろ、この p形特性は空孔に捕捉されたホウ素原子によるものと考えられている。イオン注入したホウ素原子の格子置換によって形成された p形ダイヤモンドは、室温でホウ素イオンを注入、その後、真空中で熱処理し、表面のグラファイト層を化学的にエッチングして初めて得られた。Prins らは、

非晶質化を起こす注入量よりも少量の炭素及びホウ素イオンを、低温で注入したダイヤモンドは、急速なアニールによって欠陥を回復し、ホウ素原子が格子に組み込まれることを見いだした⁹⁴⁾。そのため、この方法は、ホウ素原子をダイヤモンド中に導入する手法の一つとして注目される。アニーリングの条件を最適化することにより、電気的特性を制御することが今後の課題である。一方、n形ダイヤモンドについては、格子置換窒素原子が有効なドナーとして働かず、他の各種イオンの注入で生じた損傷がドナーとなることが知られている。

1.7.3 ホウ素のドーピング

上記のように、ダイヤモンドは他の材料とは全く異なる、特異な物性を有する。しかし、天然ダイヤモンドは高価であり、原産地も限られていることから、ダイヤモンドを人工的に合成する研究が古くから行われてきた。19世紀末の、Hanny や Moissan による実験を経て、1950年代に GE 社が高温高圧下でのダイヤモンド合成に世界で初めて成功した⁹⁵⁾。それ以来、研究が積み重ねられることによって、ダイヤモンドの高圧合成技術は実用の域に達し、現在では切削や研磨等の工業用途に欠かせない存在になっている。

一方、気相原料からダイヤモンドを合成する試みも、1950年代半ばから始まっている⁹⁶⁾。しかし、初期の研究は、ダイヤモンドの生成ではなく、ダイヤモンド種結晶を成長させる研究であったため、析出物の同定が難しく、ダイヤモンドの合成を示す決定的な証拠は示されなかった。1981年に旧ソ連のグループが、炭化水素からの CVD によってダイヤモンド微結晶を合成できることを報告した⁹⁷⁾。しかし、合成装置や条件についての具体的な記述がなく、詳細は明らかにならなかった。1982年に科学技術庁無機材質研究所のグループが、励起源に熱フィラメントを用いたダイヤモンドの合成に成功した⁹⁸⁾。この方法では、原料ガスの H_2 および CH_4 を $2000^\circ C$ 以上に加熱したフィラメントにより熱分解し、Si 等の基板上にダイヤモンドとして析出させている。1983年には、マイクロ波プラズマを励起源とした気相合成にも成功し⁹⁹⁾、それ以来、CVD 法によるダイヤモンド合成の研究が一挙に進展していった。

一般に、p形半導体ダイヤモンドは、ホウ素を添加することにより CVD 法で気相合成されている。ホウ素源としては B_2H_6 が広く用いられている^{100, 101)}。 B_2H_6 は室温において気体であるため、流量を制御することで比較的容易¹⁰²⁾に添加量を制御することが可能である。しかし、 B_2H_6 は、極めて有毒な爆発性の物質な

ので、使用にあたっては徐害設備などの設置が求められ、法的に厳密な管理が要求されている。B₂H₆ の他には、酸化ホウ素(B₂O₃)をメタノールなどのアルコールに溶解させ、ボロンアルコキシドとして気相中に供給するドーピング法も行われている¹⁰³⁾。ボロンアルコキシドは比較的蒸気圧が高いためキャリアガスを用いることで気相で添加することが可能である。しかし、ドーピング源としてボロンアルコキシドを使用すると、ボロンアルコキシドの構成元素に酸素が存在する。ダイヤモンドの CVD 合成において酸素原子がダイヤモンドの電気物性にどのような影響を与えるかは未だ明らかにされていないため、ボロンアルコキシドをドーピング源に使用することは、電子デバイスの開発を目指した基礎研究においては好ましくない。また、非常に簡単なホウ素のドーピング法として、反応場中に固体のドーパント(例えば B₂O₃ など)を配置することによるオートドーピングも試みられているが¹⁰⁴⁾、この方法ではドーピング量の制御に難点があり、工業材料としてのダイヤモンド合成法としては適当でない。

Cifre ら¹⁰⁵⁾は、トリメチルホウ素(B(CH₃)₃:TMB)を使用して、ホウ素ドーピングした多結晶ダイヤモンドを作製し、その電気的特性を評価した。TMB は、沸点が -20°C で、常温常圧で気体であり、特に強い毒性があるとの報告はない。構成元素の点からも、B₂H₆ に変わる安全なドーピング源になり得ると考えられる。

1.7.4 ヘテロエピタキシャル成長のための基板

天然ダイヤモンド及び高圧合成ダイヤモンドは、大面積の単結晶を得ることが難しく、また価格が高価なので電子デバイス材料として使用することには不向きである。一方、CVD 法は大面積のダイヤモンド膜を合成できる潜在性があり、また現在、半導体ダイヤモンド膜の合成法として最も有望な方法である。したがって、これまでに Si¹⁰⁶⁻¹²⁵⁾、β-SiC¹²⁶⁻¹³³⁾、Ni¹³⁴⁻¹³⁶⁾、c-BN^(137), 138)、Pt¹³⁹⁻¹⁴³⁾、Ir¹⁴⁴⁻¹⁴⁸⁾ などのダイヤモンド以外の基板上に高配向ダイヤモンド膜を合成する試みが多数報告されてきた。

(1) Si

Si ウェハは CVD ダイヤモンド合成に使用される最も一般的な基板の一つである。けれども、鏡面研磨された Si 基板上に形成されるダイヤモンド粒子の析出密度は、マイクロ波プラズマ CVD(MPCVD)法の場合、たった 10⁴-10⁵ cm⁻² である¹⁰⁶⁾。1991 年、Yugo ら¹⁰⁷⁾は、bias enhanced nucleation (BEN)法が核発生密度

を増大させるのに有効であることを発見した。それ以来、多数の研究者が、この方法を利用して Si 基板上に配向ダイヤモンド膜を合成することを試みた。Jiang ら^{108), 109)}は、BEN を利用して Si 基板上に配向性ダイヤモンド膜を合成した。Wolter ら¹¹⁰⁾は、BEN の前に in situ carburization を行い、配向性ダイヤモンド膜を合成した。Chen ら¹¹¹⁾は、ホットフィラメントにより Si 基板上に配向性ダイヤモンド膜の合成を報告した。Wild ら¹¹²⁾は、成長方向の制御が高配向ダイヤモンド膜を合成のために重要であることを発見した。Tachibana ら¹¹³⁾は、{111}X-ray pole figure の半値幅(full width at half maximum: FWHM)が約 5°の高配向膜を合成した。この半値幅の値は、膜が本質的に多結晶であり、基板の方位に対して幾分広がりのある配向をしていることを示している。Maeda ら^{115), 116)}は、Si 基板の平滑な表面がバイアス処理中にナノメートルスケールのメッシュ構造に変化し、この構造の形成が高配向膜の合成に不可欠であることを発見した。1995 年、Jiang ら¹¹⁷⁾は、Si 基板上に半値幅が 4.6°のダイヤモンド膜を合成した。Kim ら¹¹⁸⁾は、BEN 法を利用して Si 基板上に高配向膜を合成した。その膜は、厚さが 5 μm で、傾き(tilt)の半値幅が 10°、回転(rotation)の半値幅が 9°であった。Flöter ら¹¹⁹⁾によって BEN 法を利用して Si 基板上に合成されたダイヤモンド膜は、60 μm の厚さであり、傾き(tilt)の半値幅が 2.8°、回転(rotation)の半値幅が 5.5°であった。これらの半値幅の値は、合成されたダイヤモンド膜が電子デバイス材料に応用するには配向性が不十分であることを示す。

ダイヤモンド膜の結晶性は、BEN 処理中に形成される核の配向性に強く依存する。Li ら¹²⁰⁾は、単波長偏光解析法によって BEN の役割を調査し、そして BEN は、carburization、etching、nucleation、growth of the nuclei の 4 段階から成ることを報告した。Yugo ら¹²¹⁾は、Si 基板上に形成されたダイヤモンド膜の断面を観察し、ダイヤモンドはアモルファス中間層の上と直接 Si 基板の上の両方に形成されていることを発見した。Nishitani-Gamo ら^{122), 123)}は、BEN 処理を使用した CVD 法でダイヤモンド膜を合成し、Si とダイヤモンドの間に形成された非ダイヤモンド相によって界面の緊張が緩和されていることを発見した。けれども、Piltzko ら¹²⁴⁾は、BEN 処理を利用した CVD 法によって合成されたダイヤモンド膜は Si 基板上に直接形成されると報告している。しかし、このダイヤモンド膜は、{111}X-ray pole figure の半値幅が約 9°なので配向度は高くない。

(2) SiC

Si 基板上に形成されたダイヤモンド膜の透過電子線回折の結果は、Si と SiC の間及び SiC とダイヤモンドの間のエピタキシャルな関係を示した¹²⁵⁾。β-SiC は、β-SiC(0.436 nm)と Si(0.543 nm)の間の格子ミスマッチが 24 %と比較的大きいにも関わらず、Si 上にエピタキシャルに成長することが知られている^{126), 127)}。そこで基板としてβ-SiC を使用することにより、Si とダイヤモンド(0.357 nm)の間の格子ミスマッチを大きく低減することができる。1992 年、Stoner ら¹²⁸⁾は、β-SiC 基板上にダイヤモンド膜を合成した。ダイヤモンド核のおよそ 50 %は、基板に配向していた。Kohl ら¹²⁹⁾によってβ-SiC 基板上に合成されたダイヤモンド膜は、{111} pole figure のピークの半値幅が 9-13 °であった。Kawarada ら¹³⁰⁾は、平滑な連続膜をβ-SiC 基板上に合成し、{111} pole figure の半値幅が 1.5 °であることを報告した。さらに Kawarada ら¹³³⁾は、傾斜したβ-SiC(100)基板上に合成したダイヤモンド膜を使用して電界効果トランジスターを作製した。

(3) Ni, c-BN

Ni 上へのダイヤモンド合成も試みられた¹³⁴⁻¹³⁶⁾。しかし、Ni はダイヤモンドを溶解する。c-BN(0.362 nm)とダイヤモンドの間の格子ミスマッチはたった 1.4 %であり、その結果として、ダイヤモンドは c-BN 上にヘテロエピタキシャルに生成する^{137), 138)}。しかし、c-BN は粒子しか製造できないので、大面積のダイヤモンド膜は単結晶 c-BN 基板上には合成できない。

(4) Pt

1997 年、配向ダイヤモンド(111)膜が Pt(111)基板上に合成された¹³⁹⁾。Tarutani ら¹⁴⁰⁾と Zhou ら¹⁴¹⁾は、Pt(111)基板上的ダイヤモンド膜の構造を調査し、ダイヤモンド膜がエピタキシャルに生成していることを主張した。{111}X-ray pole figure の結果は、ダイヤモンド膜の方位角はダイヤモンド膜の厚さに大きくは依存しない^{142), 143)}ことを示した。核発生段階中のダイヤモンド粒子の回転は、Pt(111)基板上でのダイヤモンドのエピタキシャル成長のための重要な要因である。けれども、これまでに (111)膜のダイヤモンドしか得られていない。

(5) Ir

最近、Ohtsuka ら^{144), 145)}は、DC プラズマ CVD 法により Ir(100)基板上にヘテロエピタキシャルなダイヤモンド膜を合成した。Schreck ら¹⁴⁶⁾は、Ir 基板上に

マイクロ波プラズマ CVD 法により合成した、8 μm の厚さのダイヤモンド膜の配向性を調査した。極方向と方位角方向の半値幅は、それぞれ、 0.34° と 0.65° であった。Tsubota らは、エピタキシャルなダイヤモンド粒子を Ir(100)基板上に BEN を利用したマイクロ波プラズマ CVD 法で合成できることを発見した¹⁴⁷⁾。¹⁴⁸⁾。けれども、これらの研究で生成したダイヤモンド核の数は、 $(0.15-1.5) \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ であり、この値はエピタキシャルダイヤモンド膜を生成するのに不十分である。本研究では、ダイヤモンドの合成条件を改善し、Ir 基板上にエピタキシャルなダイヤモンド膜を合成することを試みる。

1.8 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す。第一章は”序論”と題し、熱電材料およびダイヤモンドに関する一般的な知見と背景を述べる。第二章から第六章ではセラミックス熱電材料に関する研究(第二章 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$ の熱電特性、第三章 $(\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) の熱電特性、第四章 $(\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y)_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ の熱電特性、第五章 Chevrel 形化合物の熱電特性)、第六章から第七章では CVD ダイヤモンド合成に関する研究(第六章 トリメチルボロンを利用したホモエピタキシャル(100)ダイヤモンド膜の半導体特性、第七章 マイクロ波プラズマ CVD 法による Ir(100)基板上へのダイヤモンドのヘテロエピタキシャル合成)、第八章は結言、第九章は謝辞からなる。具体的には、第二章は” $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$ の熱電特性”と題し、 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$ 系材料の電気的および熱的輸送特性の解析と熱電性能の評価について述べる。第三章は” $(\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) の熱電特性”と題し、周期表において Al と同じ 13 族である Ga または In を ZnO に添加することによる熱電性能の向上の試みについて述べる。第四章は” $(\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y)_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ の熱電特性”と題し、ZnO に固溶する MgO を添加することによる熱電性能の向上の試みについて述べる。第五章では”Chevrel 形化合物の熱電特性”と題し、第二章から第四章で得られた知見をもとに高い熱電特性を有すると推測される Chevrel 型化合物の熱電特性の評価について述べる。第六章は”トリメチルボロンを利用したホモエピタキシャル(100)ダイヤモンド膜の半導体特性”と題し、ホウ素ドーパダイヤモンドの電気的特性について述べる。第七章は”マイクロ波プラズマ CVD 法による Ir(100)基板上へのダイヤモンドのヘテロエピタキシャル合成”と題し、Ir 基板上にヘテロエピタキシャルにダイヤモンドを合成する手法の確立について述べる。

引用文献

- 1) 霞が関地球温暖化問題研究会 編・訳, "IPCC 地球温暖化レポート", 中央法規出版 (1991)
- 2) A.F.Ioffe 著, 坂田民雄 編・訳, "サーモエレメント", 日刊工業新聞社 (1962)
- 3) 権田俊一, 材料化学, **27**, 262 (1990)
- 4) 上村欣一, 西田勲夫, "熱電半導体とその応用", 序文, 日刊工業新聞社 (1988)
- 5) 小椋大輔, 修士論文, 九州大学総合理工学研究科材料開発工学専攻 (1993)
- 6) 古賀寿子, 修士論文, 九州大学総合理工学研究科材料開発工学専攻 (1994)
- 7) 坪田敏樹, 卒業論文, 九州大学工学部応用化学科 (1994)
- 8) R. B. Roberts, *Int. Sci. Unions Comm. Data Sci. Technol.*, **59**, 47 (1985)
- 9) 上村欣一, 大室雄三, 田中利雄, "熱電発電・熱電冷却・太陽電池", p.18, 日刊工業新聞社 (1965)
- 10) 上村欣一, 西田勲夫, "熱電半導体とその応用", p.59, 日刊工業新聞社 (1988)
- 11) 上村欣一, 大室雄三, 田中利雄, "熱電発電・熱電冷却・太陽電池", p.63, 日刊工業新聞社 (1965)
- 12) 上村欣一, 西田勲夫, "熱電半導体とその応用", p.113, 日刊工業新聞社 (1988)
- 13) 上村欣一, 大室雄三, 田中利雄, "熱電発電・熱電冷却・太陽電池", p.1, 日刊工業新聞社 (1965)
- 14) D. K. Benson, T. S. Jayadev, *Proc. 3rd Int. Conf. on Thermoelectrics*, 27, Arlington, (1980)
- 15) (財)エンジニアリング振興協会, 海洋温度差発電システムの研究, 3月 (1982)
- 16) K. Matsuura, H. Kinoshita, *Proc. 5th Int. Conf. on Thermoelectrics*, 10, Arlington, (1984)
- 17) 河口武夫, "半導体の化学", p.1, 丸善 (1985)
- 18) 斎藤安俊, 斎藤一弥, "金属酸化物のノンストイキオメトリーと電気伝導", p.1, 内田老鶴圃新社 (1987)
- 19) 日本化学会 編, "化学総説 No.37 機能性セラミックスの設計", p.65, 学会出版センター (1988)
- 20) M.J.Sinott 編, 飯田修一 訳, "技術者のための固体物理", p.291, 丸善 (1962)
- 21) B. Abeles, *Phys. Rev.*, **131**, 1906 (1963)

- 22) 菅義夫, "熱電半導体", p.313, 槇書店 (1966)
- 23) M. S. Abrahams, R. Braunstein, F. D. Rosi, *J. Phys. Chem. Solid*, **10**, 204 (1959)
- 24) D. M. Rowe, V. S. Shukula, N. Savides, *Nature*, **290**, 765; 5909 (1981)
- 25) D. M. Rowe, V. S. Shukula, *J. Appl. Phys.*, **52**, 7421 (1981)
- 26) 上村欣一, 西田勲夫, "熱電半導体とその応用", p.34, 日刊工業新聞社 (1988)
- 27) 上村欣一, 西田勲夫, "熱電半導体とその応用", p.149, 日刊工業新聞社 (1988)
- 28) D. W. Wright, *Metallurgical Rev.*, **15**, 147 (1970)
- 29) 上村欣一, 西田勲夫, "熱電半導体とその応用", p.36, 日刊工業新聞社 (1988)
- 30) J. Jaklovsky et. al., *Phys. Stat. Solid*, **27a**, 329 (1975)
- 31) 海部宏晶ら, 日本金属学会講演概要 春季, p.288 (1987)
- 32) R. F. Brebrick, R. S. Allgaier, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1826 (1960)
- 33) G. L. Mcvay, R. A. Lefever, R. J. Baughman, *Mat. Res. Bull.*, **9**, 863 (1974)
- 34) R. A. Lefever, G. L. Mcvay, R. J. Baughman, *Mat. Res. Bull.*, **9**, 863 (1974)
- 35) N. Sawides, H. J. Goldsmid, *J. Mater. Sci.*, **15**, 594 (1980)
- 36) R. W. Bunce, D. M. Rowe, *J. Appl. Phys.*, **16D**, 941 (1977)
- 37) N. Sawides, H. J. Goldsmid, *J. Mater. Sci.*, **15**, 594 (1980)
- 38) 権田俊一, 平林正之, *機能材料*, **8**, 89 (1982)
- 39) 坂田民雄, 西田勲夫, 日本金属学会会報, **15**, 11 (1973)
- 40) 坂田民雄, 徳島忠夫, 金属材料技術研究所研究報告, **6**, 1 (1963)
- 41) 西田勲夫, 日本材料学会, **2**, 12 (1978)
- 42) I. Nishida, T. Sakata, *J. Phys. Chem. Sol.*, **39**, 499 (1978)
- 43) T. Tokushima et. al., *J. Mater. Sci.*, **4**, 978 (1969)
- 44) I. Nishida, *J. Mater. Sci.*, **7**, 435 (1972)
- 45) R. M. Ware, D. J. Macneill, *Proc. Inst. Electr. Eng.*, **111**, 178 (1964)
- 46) U. Birkholz, J. Schem, *Phys. Stat. Sol.*, **27**, 413 (1968)
- 47) 西田ら, 金属材料技術研究所報告集, **6**, 149 (1985)
- 48) T. Kojima, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **111**, 233 (1989)
- 49) I. Nishida, *Phys. Rev.*, **B7**, 2710 (1973)
- 50) U. Birkholz, J. Schelm, *Phys. Stat. Sol.*, **27**, 413 (1968)
- 51) U. Birkholz, J. Naegele, *Phys. Stat. Sol.*, **39**, 197 (1970)
- 52) S. Kimura et. al., *Jpn. J. Mater. Sci. Soc.*, **27**, 226 (1990)
- 53) L. H. Brixer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 257 (1963)

- 54) C. B. Vining, *Proc. 9th Int. Conf. on Thermoelectrics*, 249, Pasadena (1990)
- 55) C. B. Vining, C. E. Allerato, *Proc. 10th Int. Conf. on Thermoelectrics*, 167, Cardiff (1991)
- 56) C. B. Vining, C. E. Allerato, *Proc. 27th IECEC*, 489, San Diego (1992)
- 57) Y. Noda, H. Kon, Y. Furukawa, I. A. Nishida, K. Masumoto, *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics*, Yokohama, (1993), in pressed
- 58) C. Wood, *Rep. Prog. Phys.*, **51**, 459 (1988)
- 59) (財)金属系材料研究センター, 金属間化合物部会最終報告書第三編, p.1 (1989)
- 60) C. Wood, *1st European Conf. Thermoelectrics (ECT)*, 1, Cardiff (1987)
- 61) J. M. Darolles, T. Lepetre, J. M. Dusseau, *Phys. Status Solidi (a)*, **58**, K71 (1980)
- 62) C. Wood, D. Emin, *Phys. Rev.*, **B29**, 4582 (1984)
- 63) C. H. Pai, K. Koumoto et. al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2922 (1991)
- 64) W. S. Seo, K. Koumoto et. al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 227 (1992)
- 65) K. Koumoto, C. H. Pai et. al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 853 (1992)
- 66) K. Koumoto, C. H. Pai, *New Ceramics*, **2**, 56 (1989)
- 67) 権田俊一, 平林正之, *機能材料*, **8**, 89 (1982)
- 68) T. Caillat, A. Borshchovsky, J. P. Fleurial, *Proc. 13th Int. Conf. on Thermoelectrics*, AIP Press Inc., 31, AIP Press (1995)
- 69) G. Slack, D. M. Rowe ed., "CRC Handbook of Thermoelectrics", CRC Press Inc. (1995)
- 70) T. Kobayashi et. al., *J. Sol. Stat. Chem.*, **92**, 116 (1991)
- 71) 西山伸ら, 第33回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集, p 146, 名古屋 (1995)
- 72) 西山伸ら, 第34回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集, p 358, 京都 (1996)
- 73) 河本邦仁ら, 第33回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集, p148, 名古屋 (1995)
- 74) 河本邦仁ら, 日本セラミックス協会 1995 年会講演予稿集, p684, 東京 (1995)
- 75) 河本邦仁ら, 第34回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集, p362, 京都 (1996)
- 76) 荒井弘通ら, 日本セラミックス協会 1995 年会講演予稿集, p683, 東京 (1995)
- 77) 荒井弘通ら, 第34回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集, p360, 京都 (1996)
- 78) 西田勲夫, *工業材料*, **42**, 16 (1994)
- 79) 西田勲夫, *エネルギー・資源*, **16**, 54 (1995)
- 80) J. W. Vandersande et. al., *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics*, 11 (1994)

- 81) J. P. Fleurial, *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics*, 1 (1994)
- 82) L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **47**, 12727 (1993)
- 83) R. Venkatasubramanian, M. L. Timmons, J. A. Hutchby, *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics*, 322 (1994)
- 84) H. B. ノビコフ 編, 藤田英一, 細見暁, 久下修平 訳, “ダイヤモンドの物性”, オーム社, p. 93 (1993)
- 85) 志村史夫 著, “ハイテク・ダイヤモンド”, 講談社, p. 37 (1995)
- 86) 吉川昌範, 大竹尚登 共著, “気相合成ダイヤモンド”, オーム社 (1995)
- 87) 小橋宏司, “*NEW DIAMOND*”, **11**(3), 42 (1995)
- 88) K. E. Spear, J. P. Dismukes, “*SYNTHETIC DIAMOND : Emerging CVD Science and Technology*”, John Wiley, New York, p. 323 (1993)
- 89) P. J. Dean, *Phys. Rev.*, **139**, A588 (1965)
- 90) K. Okano, H. Kiyota, T. Iwasaki, Y. Nakamura, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Iida, T. Nakamura, *Appl. Phys. A*, **51**, 344 (1990)
- 91) S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, H. Ozaki, T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1065 (1997)
- 92) T. Saito, M. Kameta, K. Kusakabe, S. Morooka, H. Maeda, Y. Hayashi, T. Asano, A. Kawahara, *J. Appl. Phys.*, **37**, L543 (1998)
- 93) V. S. Vavilov, *Radiat. Eff.*, **37**, 229 (1978)
- 94) J. F. Prins, *Phys. Rev. B*, **7**, 4560 (1973)
- 95) F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. strong, R. H. Wentorf, *Nature*, **176**, 51 (1955)
- 96) J. C. Angus, H. A. Will, W. S. Stanko, *J. Appl. Phys.*, **39**, 2915 (1968)
- 97) B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, B. V. Derjaguin, *J. Cryst. Growth*, **52**, 219 (1981)
- 98) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka, *J. Mater. Sci.*, **17**, 3106 (1982)
- 99) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Setaka, *J. Cryst. Growth*, **62**, 642 (1983)
- 100) B. A. Fox, B. R. Stoner., *Diamond Relat. Mater.*, **3**, 382 (1994)
- 101) E. Yasu, N. Ohashi, T. Ando, *Diamond Relat. Mater.*, **4**, 59 (1994)
- 102) N. Fujimori et al., *Vacuum*, **36**, 99 (1986)
- 103) K. Okano et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L173 (1988)
- 104) T. H. Borst, O. Weis., *Diamond Relat. Mater.*, **4**, 948 (1995)
- 105) J. Cifre et al., *Diamond Relat. Mater.*, **3**, 628 (1994)
- 106) H. Maeda, S. Masuda, K. Kusakabe, S. Morooka, *Diamond Relat. Mater.*, **3**, 398 (1994).

- 107) S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura, T. Muto, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1036 (1991).
- 108) X. Jiang, C.-P. Klages, R. Zachai, M. Hartweg, H.-J. Füsser, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3438 (1993).
- 109) X. Jiang, C.-P. Klages, M. Rösler, R. Zachai, M. Hartweg, H.-J. Füsser, *Appl. Phys. A*, **57**, 483 (1993).
- 110) S.D. Wolter, B.R. Stoner, J.T. Glass, P.J. Ellis, D.S. Buhaenko, C.E. Jenkins, P. Southworth, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1215 (1993).
- 111) Q. Chen, J. Yang, Z. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1853 (1995).
- 112) C. Wild, P. Koidl, W. Müller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski, R. Brenn, *Diamond Relat. Mater.*, **2**, 158 (1993).
- 113) T. Tachibana, K. Hayashi, K. Kobashi, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1491 (1996).
- 114) B.A. Fox, B.R. Stoner, D.M. Malta, P.J. Ellis, R.C. Glass, F.R. Sivazlian, *Diamond Relat. Mater.*, **3**, 382 (1994).
- 115) H. Maeda, M. Irie, T. Hino, K. Kusakabe, S. Morooka, *J. Mater. Res.*, **10**, 158 (1995).
- 116) H. Maeda, K. Ohtsubo, M. Irie, N. Ohya, K. Kusakabe, S. Morooka, *J. Mater. Res.*, **10**, 3115 (1995).
- 117) X. Jiang, C.L. Jia, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1197 (1995).
- 118) Y.-K. Kim, Y. Han, J. Lee, *Diamond Relat. Mater.*, **7**, 96 (1998).
- 119) A. Flöter, H. Güttler, G. Schulz, D. Steinbach, C. Lutz-Elsner, R. Zachai, A. Bergmaier, G. Dollinger, *Diamond Relat. Mater.*, **7**, 283 (1998).
- 120) X. Li, Y. Hayashi, S. Nishino, *Diamond Relat. Mater.*, **6**, 1117 (1997).
- 121) S. Yugo, N. Nakamura, T. Kimura, *Diamond Relat. Mater.*, **7**, 1017 (1998).
- 122) M. Nishitani-Gamo, T. Ando, K. Watanabe, M. Sekita, P. A. Denning, K. Yamamoto, Y. Sato, *Diamond Relat. Mater.*, **6**, 1036 (1997).
- 123) M. Nishitani-Gamo, T. Ando, K. Yamamoto, K. Watanabe, P. A. Dennig, Y. Sato, M. Sekita, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1530 (1997).
- 124) J. Plitzko, M. Rösler, K.G. Nickel, *Diamond Relat. Mater.*, **6**, 935 (1997).
- 125) T.-Y. Seong, D.-G. Kim, K.-K. Choi, Y.-J. Baik, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3368 (1997).
- 126) C. H. Carter, R.F. Davis, S. R. Nutt, *J. Mater. Res.*, **1**, 811 (1986).
- 127) H. S. Kong, Y.C. Wang, J. T. Glass, R. F. Davis, *J. Mater. Res.*, **3**, 521 (1988).
- 128) B. R. Stoner, J. T. Glass, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 698 (1992).

- 129) R. Kohl, C. Wild, N. Herres, P. Koidl, B.R. Stoner, J. T. Glass, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1792 (1993).
- 130) H. Kawarada, T. Suesada, H. Nagasawa, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 583 (1995).
- 131) H. Kawarada, C. Wild, N. Herres, R. Locher, P. Koidl, H. Nagasawa, *J. Appl. Phys.*, **81**, 3490 (1997).
- 132) Y. Mizuochi, H. Nagasawa, H. Kawarada, *Diamond Relat. Mater.*, **6**, 277 (1997).
- 133) H. Kawarada, C. Wild, N. Herres, P. Koidl, Y. Mizuochi, A. Hokazono, H. Nagasawa, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1878 (1998).
- 134) Z. Sitar, W. Liu, P. C. Yang, C. A. Wolden, R. Schlessler, J. T. Prater, *Diamond Relat. Mater.*, **7**, 276 (1998).
- 135) P. C. Yang, R. Schlessler, C. A. Wolden, W. Liu, R. F. Davis, Z. Sitar, J. T. Prater, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2960 (1997).
- 136) W. Zhu, P.C. Yang, J. T. Glass, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1640 (1993).
- 137) T. Tomikawa, S. Shikata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 3938 (1993).
- 138) L. Wang, P. Pirouz, A. Argoitia, J. S. Ma, J.C. Angus, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1336 (1993).
- 139) Y. Shintani, *J. Mater. Res.*, **11**, 2955 (1996).
- 140) M. Tarutani, G. Zhou, Y. Takai, R. Shimizu, T. Tachibana, K. Kobashi, Y. Shintani, *Diamond Relat. Mater.*, **6**, 272 (1997).
- 141) G. Zhou, M. Tarutani, Y. Takai, R. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 2298 (1997).
- 142) T. Tachibana, Y. Yokota, K. Kobashi, *J. Appl. Phys.*, **82**, 4327 (1997).
- 143) T. Tachibana, Y. Yokota, K. Miyata, K. Kobashi, Y. Shintani, *Diamond Relat. Mater.*, **6**, 266 (1997).
- 144) K. Ohtsuka, H. Fukuda, K. Suzuki, A. Sawabe, T. Inuzuka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L1072 (1996).
- 145) K. Ohtsuka, H. Fukuda, K. Suzuki, A. Sawabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L1214 (1997).
- 146) M. Schreck, H. Roll, B. Stritzker, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 650 (1999).
- 147) T. Saito, S. Tsuruga, N. Ohya, K. Kusakabe, S. Morooka, H. Maeda, A. Sawabe, K. Suzuki, *Diamond, Relat. Mater.*, **7**, 1381 (1998).
- 148) T. Tsubota, S. Tsuruga, T. Saito, K. Kusakabe, S. Morooka, H. Maeda, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **555**, 333 (1999).

Table 1 Electrical properties of materials

	ダイヤモンド	Si	GaAs	SiC
格子状数 [\AA]	3.567	5.431	5.653	4.358
熱伝導率 [$\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$]	20	1.5	0.5	4.9
禁制帯幅 [eV]	5.45	1.1	1.4	3.0
誘電率	5.7	11.8	10.9	10.0
電子移動度 [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]	2200	1500	8500	400
hole移動度 [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]	1600	600	400	50

Table 2 Interatomic distance

	結合距離 [Å]
C - C (Diamond)	1.54
Si - Si	2.34
Ge - Ge	2.46

Table 3 Modified Mohs' hardness of materials

15	ダイヤモンド
14	炭化ホウ素
13	炭化ケイ素
12	熔融アルミナ
11	熔融ジルコニア
10	柘榴石
9	黄玉
8	水晶
7	熔融石英
6	長石
5	磷灰石
4	蛍石
3	方解石
2	石膏
1	滑石

Table 4 Elastic modulus and Young's modulus of materials

	体積弾性率 [$\times 10^5 \text{ N mm}^{-2}$]	ヤング率 [$\times 10^5 \text{ N mm}^{-2}$]
ダイヤモンド	5.42	10.54
鋼	0.6	2.1
W	2.99	3.52
Si	0.99	1.3-1.9
ガラス	1.3-2.9	0.5-0.8
水	0.02	
ゴムひも		9×10^{-6}

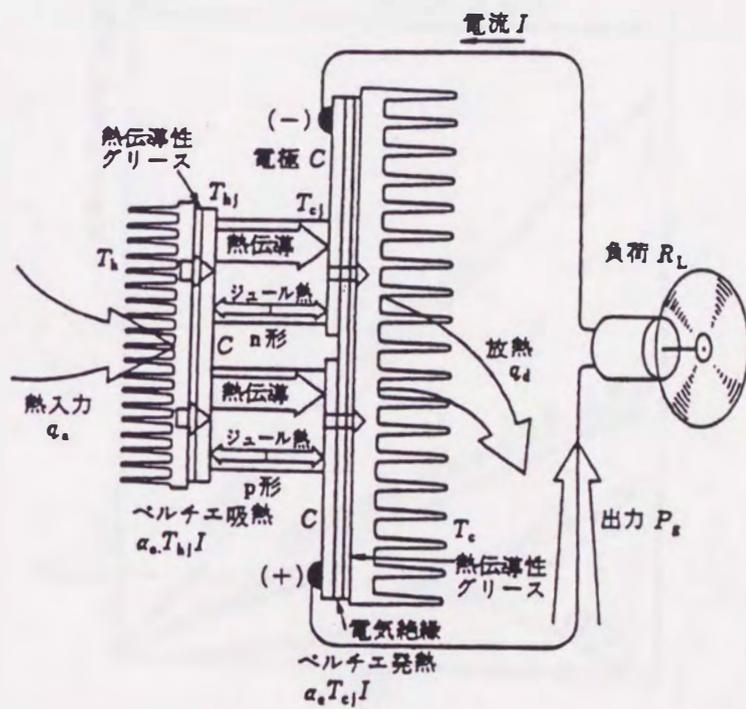


Fig. 2 Thermoelectric generation⁹⁾.

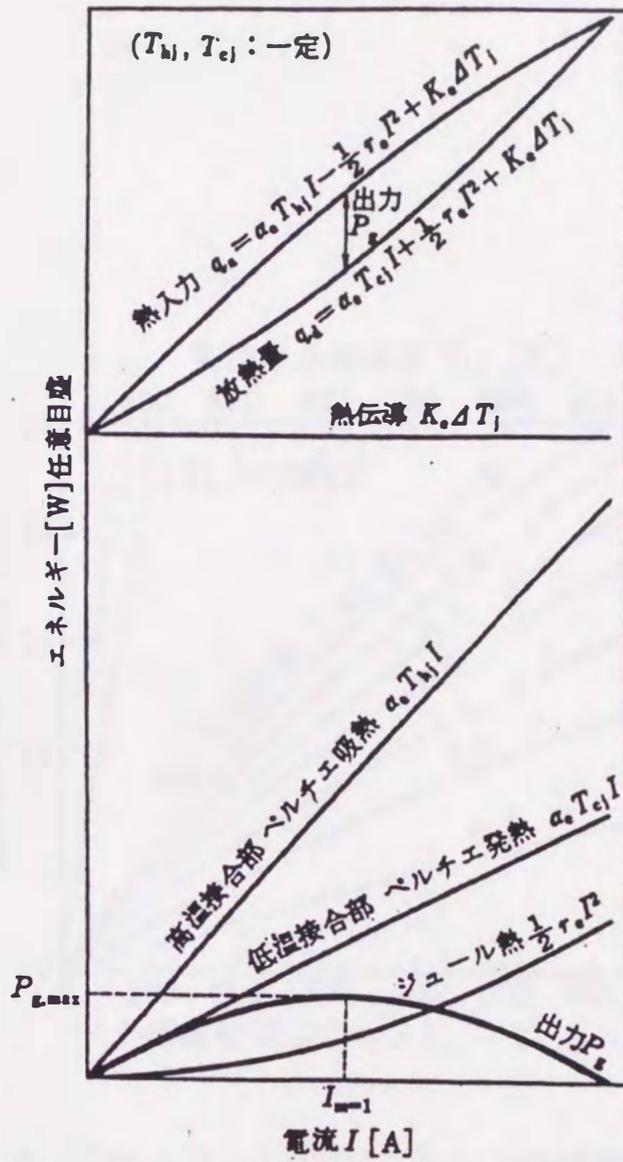


Fig. 3 Energy balance of thermoelectric generation⁹⁾.

$(T_{hj}, T_{cj} : \text{constant})$

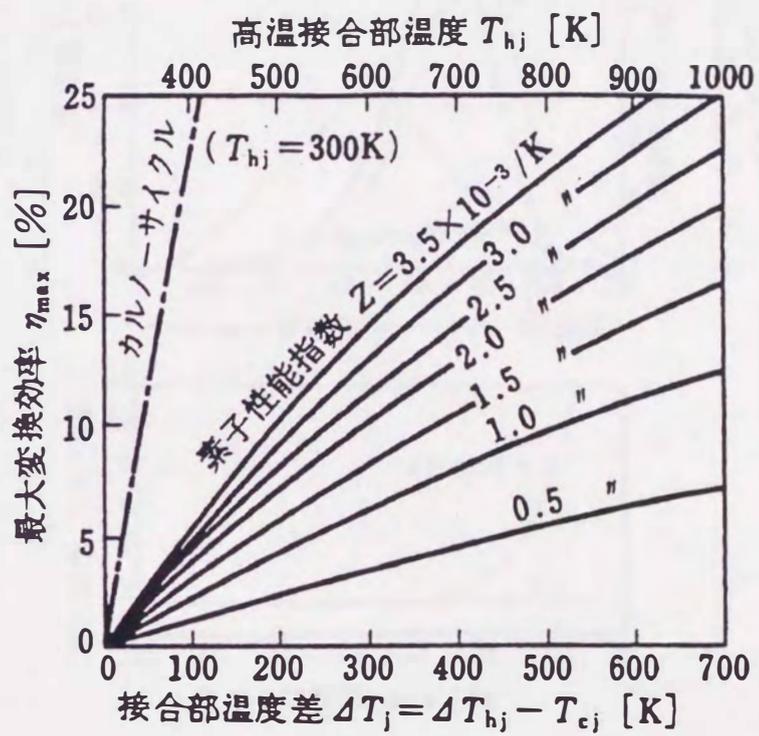
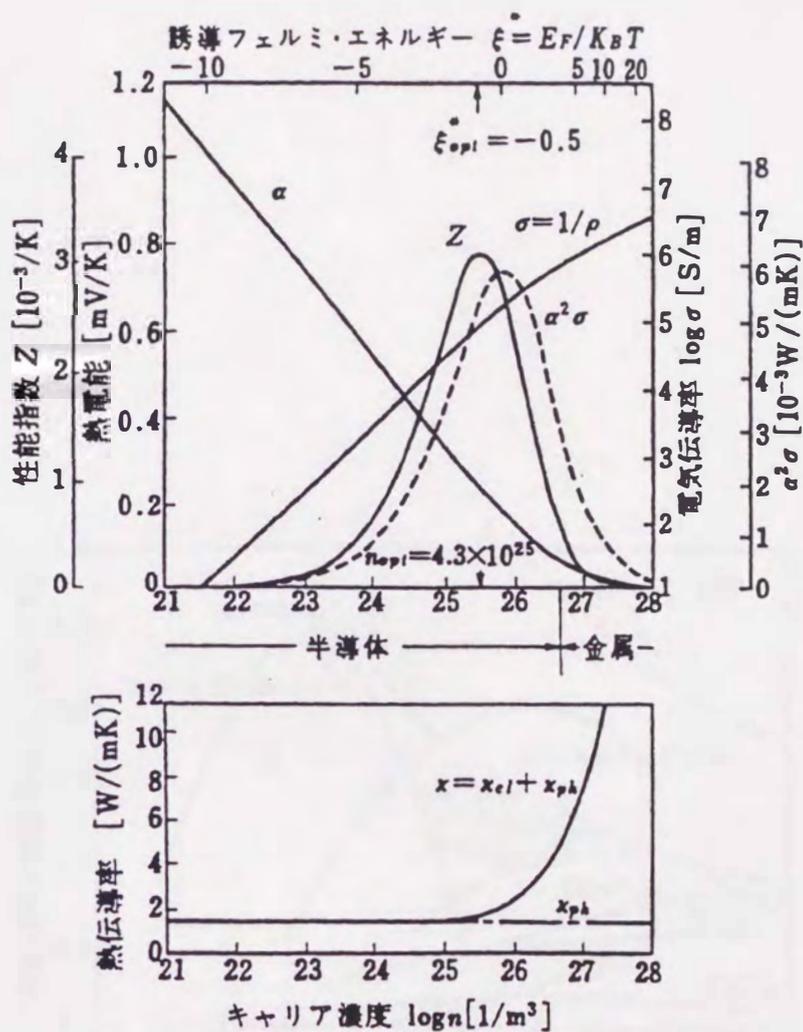


Fig. 4 Figure of merit for thermoelectric generation element²⁶⁾:



散乱因子 $r = -0.22$, キャリアはフェルミ-デラック分布であるとして計算した.

Fig. 5 Carrier concentration dependence of Seebeck coefficient, electrical conductivity, thermal conductivity and figure of merit²⁷⁾.

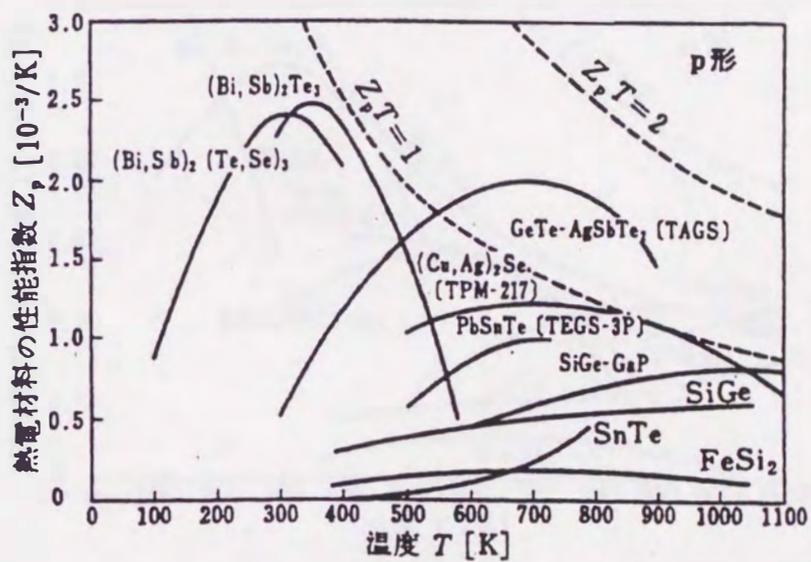


Fig. 6 Figure of merit for thermoelectric material of p-type semiconductor²⁹⁾.

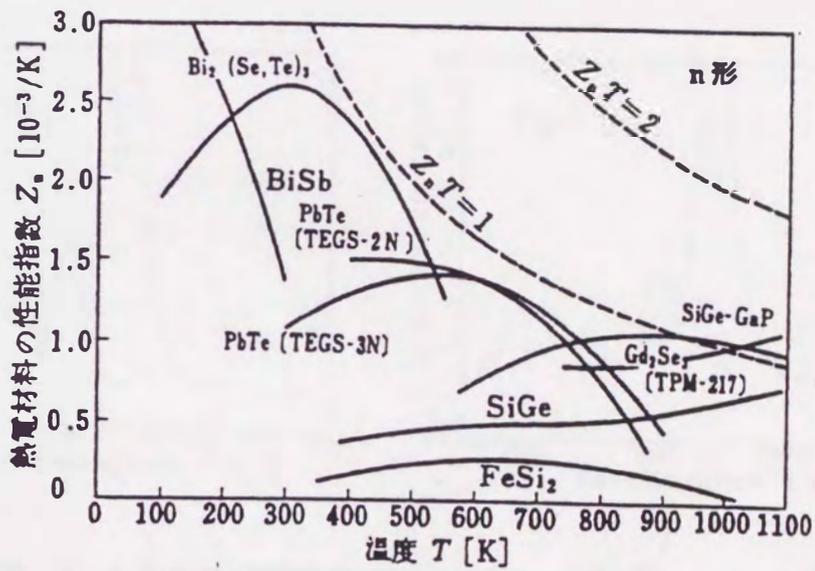


Fig. 7 Figure of merit for thermoelectric material of n-type semiconductor²⁹⁾.

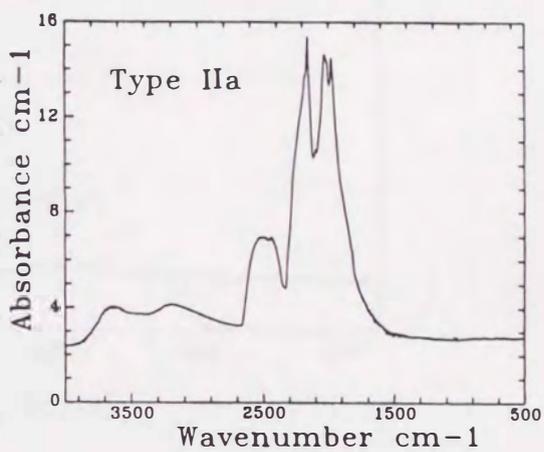
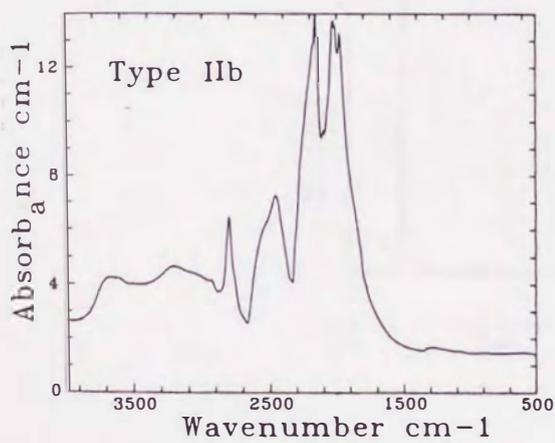
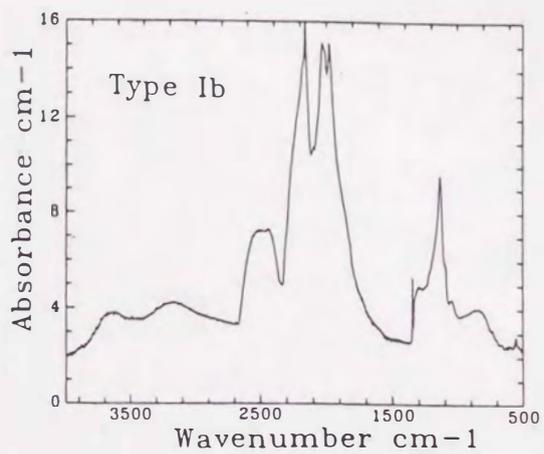
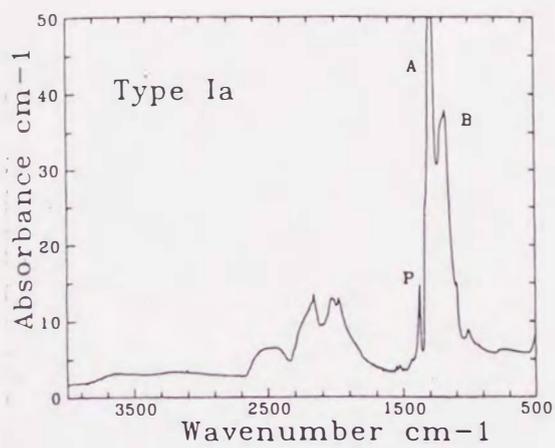


Fig. 8 Absorption spectra of diamond⁸⁸⁾.

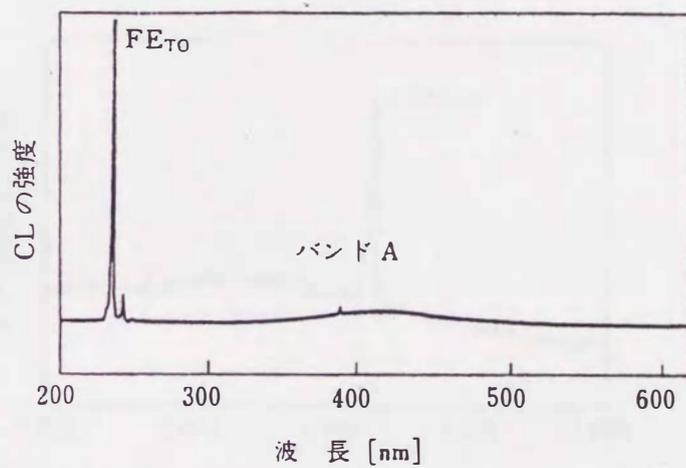


Fig. 9 Cathode luminescence of diamond film ⁸⁶⁾.

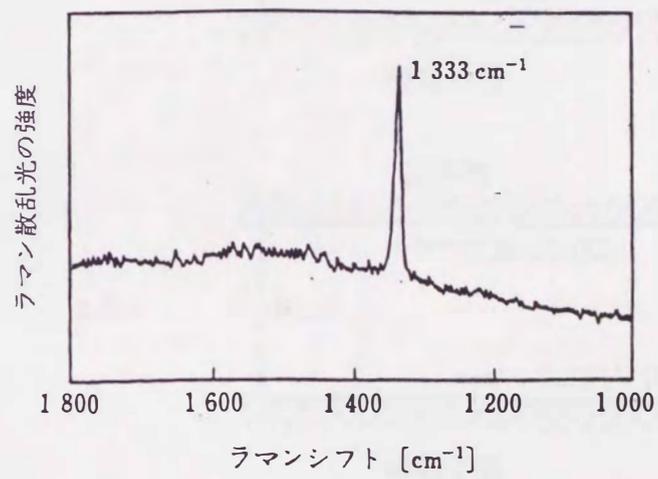


Fig. 10 Raman spectrum of diamond⁸⁶⁾.

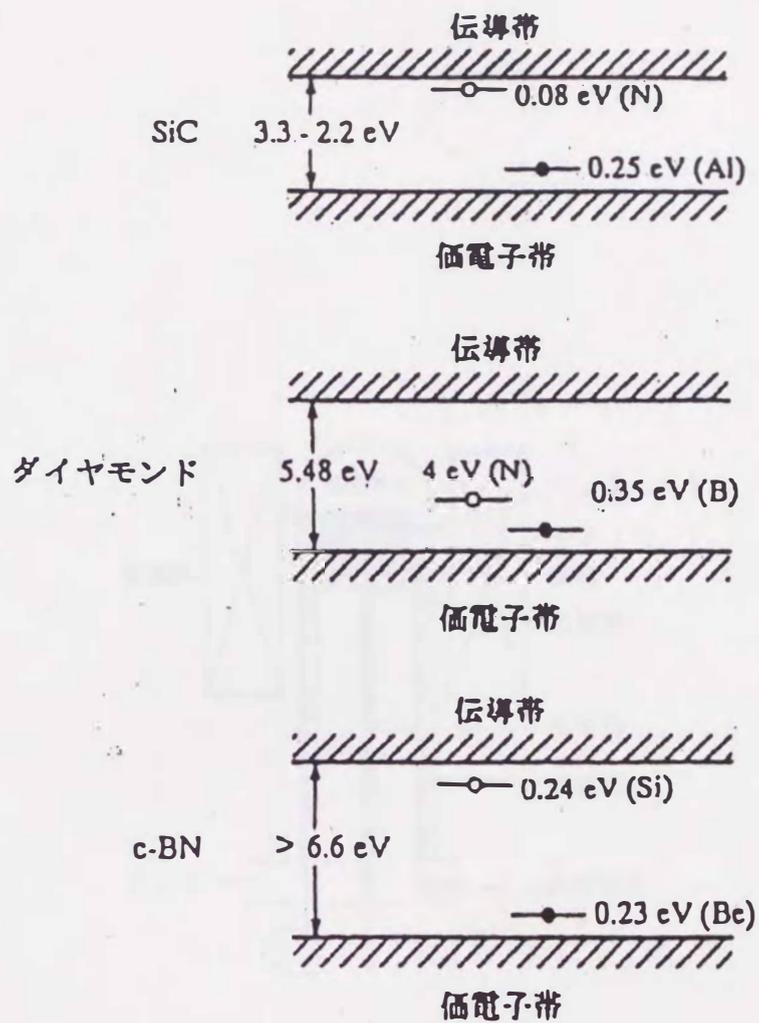


Fig. 11 Band structure of SiC, diamond and c-BN⁸⁶⁾.

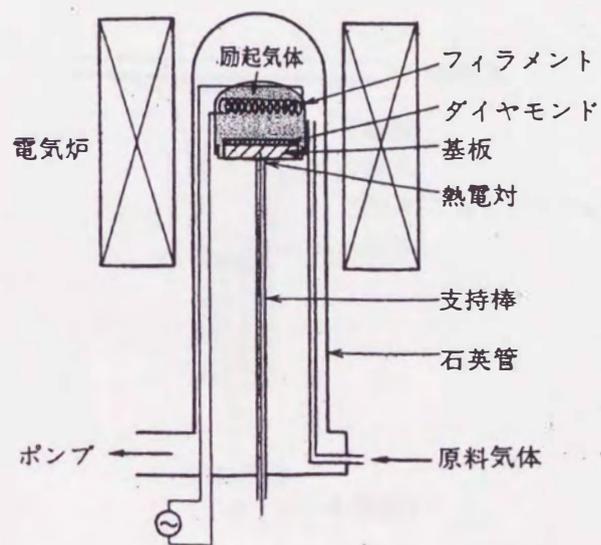


Fig. 12 Hot filament CVD apparatus⁸⁶⁾.

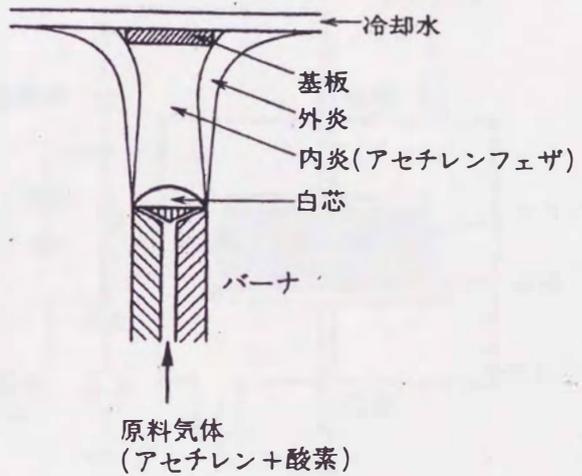


Fig. 13 Combustion CVD apparatus⁸⁶⁾.

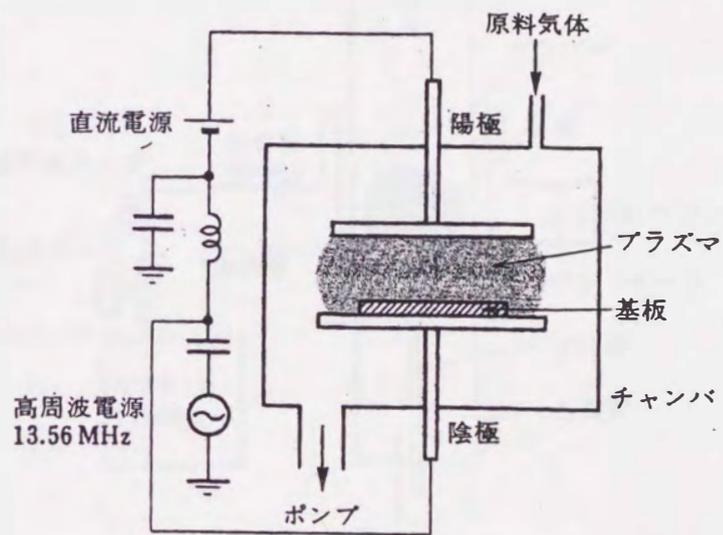


Fig. 14 Radio-frequency CVD apparatus⁸⁶⁾.

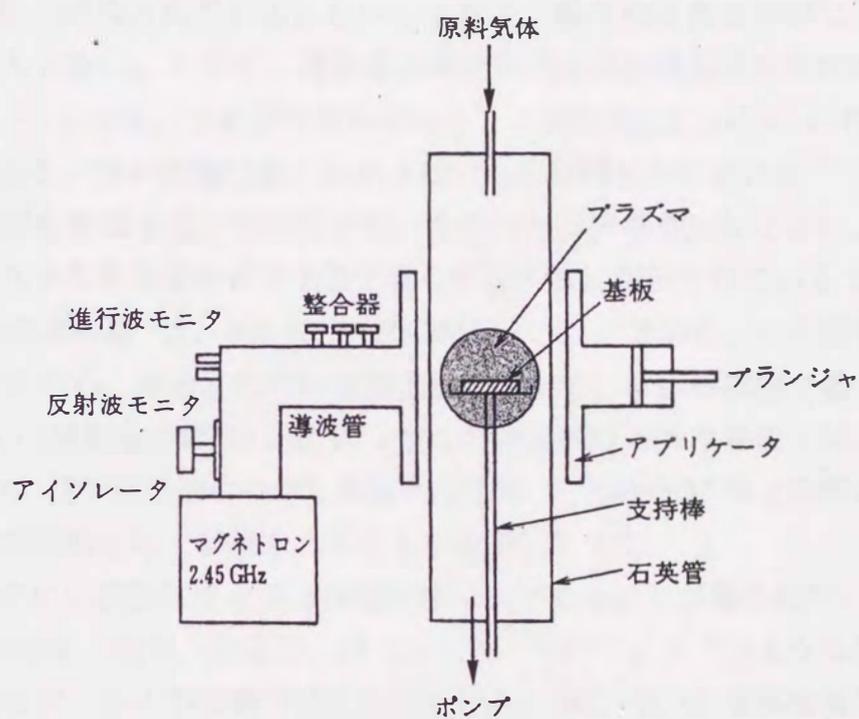


Fig. 15 Microwave plasma assisted CVD apparatus⁸⁶⁾.