

拡散剤を用いた多結晶 Ge 薄膜の伝導制御と熱電応用

Conductivity control of polycrystalline Ge thin films using spin-on-glass technique and its thermoelectric application

○小澤知輝¹, 今城利文¹, 末益崇¹, 都甲薫¹ (1. 筑波大院 数理物質)

○T. Ozawa¹, T. Imajo¹, T. Suemasu¹, and K. Toko¹ (1. Univ. of Tsukuba)

E-mail: s2020256@s.tsukuba.ac.jp

【はじめに】多結晶 (poly-)Ge は狭バンドギャップゆえ、潜在的に環境発電に適した温度帯で高い熱電性能を示す。しかし、高ドーピングが困難なために poly-Ge の熱電特性は未解明であった。一方、我々は絶縁基板上 Ge 固相成長において、加熱堆積により前駆体密度を制御することで、p 型^[1]および n 型^[2]Ge 膜の最高移動度を更新してきた。本研究では、p 型と n 型の両方で、spin-on-glass (SOG) を使用した広範囲のフェルミ準位制御を実現した。poly-Ge における熱電特性とキャリア濃度との関係を明らかにし、さらに高い出力因子 PF を達成したので報告する。

【実験方法】石英ガラス基板上に、基板加熱 (T_d : 50, 150 °C) を行いながら 100 nm の非晶質 Ge 膜を真空蒸着した後、 N_2 雰囲気中で熱処理 (450 °C) することで固相成長を誘起した。その後、SOG (Ga, Al, B, P, As, Sb) 液を塗布し、熱処理 (T_{DA} : 450–900 °C, t_{DA} : 0.5 min–150 h) によりドーパントの拡散・活性化を促した。各 T_{DA} で t_{DA} を変調し、キャリア密度制御した (Fig. 1)。

【結果・考察】p/n 型 Ge では、ドーパントの拡散速度や活性化率を反映し、それぞれ $T_d = 150$ °C で Ga ドープ試料と P ドープ試料が最も高い導電率 σ を示した (Fig. 2 (a), (b))。拡散時間 t_{DA} と拡散温度 T_{DA} によって n 型では 10^{18} – 10^{19} cm^{-3} , p 型では 10^{17} – 10^{20} cm^{-3} の範囲でキャリア密度が制御された (Fig. 3 (a), (b))。 T_{DA} が高いほどドーパントの固溶限が増加するため、最大キャリア密度が増加した。正孔移動度 μ_p は不純物散乱律速であるため、正孔密度 p の増加に伴って減少した (Fig. 3 (c))。一方、電子移動度 μ_n は粒界散乱律速であるため、 n の増加に伴って増加した。 10^{19} cm^{-3} 以上で減少に転じるのは、中性不純物散乱の寄与が大きくなるためであると考えられる (Fig. 3 (d))。 p , n の増加に伴って、 σ は増加し、ゼーベック係数 S は減少した (Fig. 4 (a), (b))。 PF は p 型, n 型ともそれぞれ極大値をとり、1080 $\mu W m^{-1} K^{-2}$ ($p = 4 \times 10^{19}$ cm^{-3}) と 2300 $\mu W m^{-1} K^{-2}$ ($n = 9 \times 10^{18}$ cm^{-3}) に及んだ (Fig. 4 (c), (d))。熱伝導率 κ は 5.1 $W m^{-1} K^{-1}$ とバルクより一桁低く、p/n 型 Ge の室温での無次元性能指数はそれぞれ 0.06 と 0.14 に及んだ。本 Ge 膜をベースとして混晶化を促すことで更なる κ の低減、および ZT の向上が期待される。

[1] K. Toko *et al.*, Sci. Rep. 7, 16981 (2017).

[2] M. Saito *et al.*, Sci. Rep. 9, 16558 (2019).

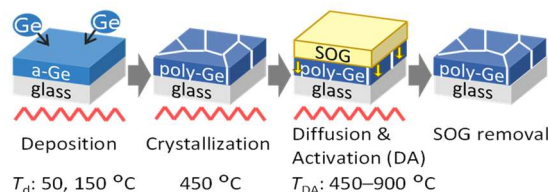


Fig. 1. Schematic of the sample preparation.

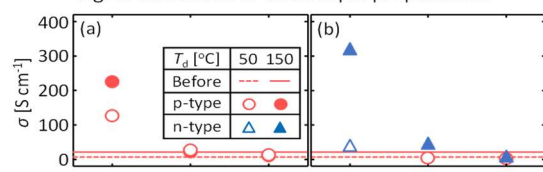


Fig. 2. Dopant species dependence of σ of poly-Ge at $T_d = 50$ and 150 °C. (a) $T_d = 50$ °C and $t_{DA} = 15$ min for p-type dopants (Ga, Al, and B) and (b) $T_d = 150$ °C and $t_{DA} = 30$ min for n-type dopants (P, As, and Sb). The solid ($T_d = 150$ °C) and dotted lines ($T_d = 50$ °C) show the data of samples before doping.

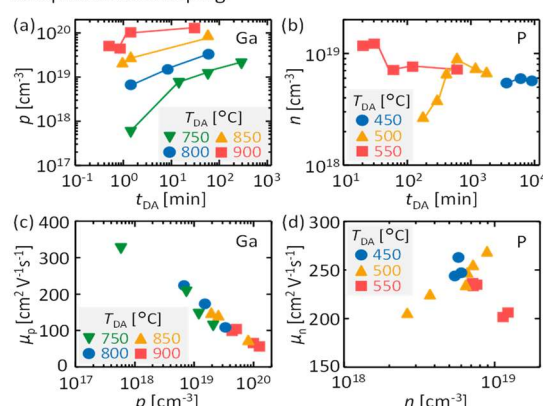


Fig. 3. Electrical properties of the (a, c) Ga- and (b, d) P-doped poly-Ge layers for $T_d = 150$ °C. Effects of T_{DA} and t_{DA} on (a) p and (b) n . (c, d) Carrier concentration dependences of (c) μ_p and (d) μ_n .

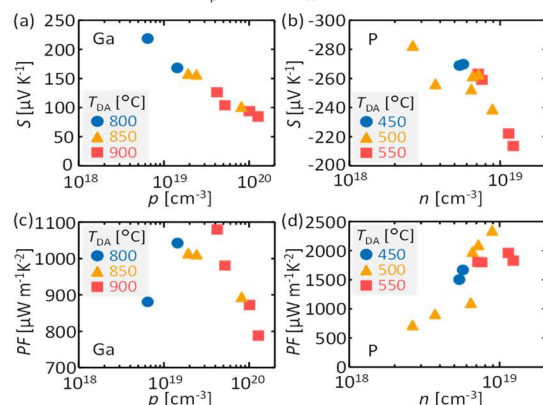


Fig. 4. Thermoelectric properties of poly-Ge layers. (a, b) S , and (c, d) PF for (a, c) Ga-doped p-type Ge and (b, d) P-doped n-type Ge. Dopant diffusion conditions were $T_{DA} = 800$ – 900 °C and $t_{DA} = 0.5$ – 60 min for Ga and $T_{DA} = 450$ – 550 °C and $t_{DA} = 15$ min– 150 h for P.