

ナノ構造熱電材料開発 —多重薄膜によるナノ構造制御の検討—

Control of Nano Structure by Multi Films for Nano-Structured Thermoelectric Materials

足立 真寛*
Masahiro Adachi

藤井 俊輔
Syunsuke Fujii

木山 誠
Makoto Kiyama

山本 喜之
Yoshiyuki Yamamoto

竹内 恒博
Tsunehiro Takeuchi

熱電材料を用いた発電技術は、排熱から直接電力に変換することが可能であり、持続可能なエネルギー源となり得るため、低炭素社会に向けたエネルギー材料技術として期待されている。しかし、熱電変換効率に直結する熱電性能指数 ZT の目標値が自動車廃熱発電で4以上であるのに対し、実際の材料では50年近く約2以下しか得られておらず、目標の実現は非常に困難であると見られている。この大きなギャップを、材料の電子構造の変調、すなわちナノ構造の精密制御により打破すべく、研究開発を行っている。本研究では、高い性能指数を実現するため、必要条件と考えているナノ粒子の粒径および粒間隔の制御を行なうべく、分子線エピタキシー装置による薄膜積層技術により、ナノ構造を制御する観点から研究した結果を報告する。

Thermoelectric generators, with which waste heat can be directly converted to useful electric power, have attracted considerable attention as one of the most efficient techniques leading to a low carbon, sustainable society. However, the figure of merit (ZT) of constituent thermoelectric materials, which is generally used as a measure for the efficiency of energy conversion in thermoelectric generators, has not reached a large magnitude exceeding 2 for the last half century, despite the fact that $ZT \geq 4$ is strongly required for automobile exhaust heat utilization systems. This large gap between the required values and obtained values strongly let us believe that a thermoelectric generator is not usable in practical applications and we need to employ new, innovative techniques leading to a breakthrough for developing high-performance thermoelectric materials. In this study, we are going to control nano-structured particles in amorphous thermoelectric materials in order to modulate electronic structure such as density of states in the material using molecular beam epitaxy for obtaining high performance thermoelectric materials.

キーワード：熱電材料、ナノ構造熱電、量子効果

1. 緒言

持続可能な社会の実現のため、化石燃料の消費や CO_2 ガスの放出の抑制が必要である。熱電材料は、排熱を活用した温度差(熱エネルギー)を電力(電気エネルギー)に変換できる材料であり、エネルギーの利用効率を高める技術として注目を集めている。

熱電変換効率は、材料の性能指数(無次元性能指数)^{*1}である ZT の増加関数であるため、高効率化のために ZT の向上が強く求められている。現状の ZT は1~2($ZT=1$ で変換効率約10%)であるのに対して、自動車の排熱を電力として回収し燃費向上させるためには $ZT \geq 4$ が要求されている⁽¹⁾。 ZT の制御が材料開発の課題となるが、 ZT は次式で表される物理量で構成される。

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa = S^2 \sigma T / (\kappa_{ele} + \kappa_{lat}) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 S ：ゼーベック係数^{*2}、 σ ：導電率、 T ：絶対温度、 κ ：熱伝導率、 κ_{ele} ：電子熱伝導率、 κ_{lat} ：格子熱伝導率である⁽²⁾。制御すべき物性値のうち、ゼーベック係数、

導電率、および電子熱伝導率は、フェルミ準位の近くの状態密度といった電子構造で決まることが分かっている^{(3),(4)}。そのため、フェルミ準位の近くに特徴的な電子構造を人工的に作ることが可能となれば、熱電特性を向上させる有効な手段となり得る。

電子構造を制御する手法として、量子井戸、量子細線、量子ドット(ナノ粒子)のようなナノ構造^{*3}による状態密度の変調が、提唱されている^{(5)~(8)}。しかしながら、量子効果^{*4}による十分な ZT 向上は、未だ報告されていない^{(8)~(14)}。その理由としては、ナノ構造の小さい体積比に応じて特性向上の効果が薄まっていること、およびナノ構造のナノ粒子のサイズが大きいため量子効果が発現されていないことが考えられる(従来のナノ粒子の粒径は、5nm以上であり^{(10),(15),(16)}、3nm以下がおおよその目安となる^{(5)~(7),(11)})。

ナノ構造の体積比の向上およびサイズの減少が必要になるが、最近、MakinoやOkamotoらは、アモルファス材料を熱処理すると大量のナノ粒子を析出で作製できることを報告している^{(15)~(17)}。特にOkamotoらは、Auを添加したアモルファスSiとGeの多重超格子(a-Si/Ge)薄膜を

熱処理することにより、SiGeナノ粒子を有する熱電材料として、優れた熱電特性を報告している⁽¹⁸⁾。しかし、ナノ構造のサイズおよび体積比が十分に制御されておらず、再現性に乏しい⁽¹⁹⁾。報告されているおおよその粒径は約5nm以上、体積比は約10%^{(15),(16),(18)}であり、サイズ制御および体積比の精密な制御が課題である。そこで我々は、高い性能指数を実現するため、薄膜積層技術によるナノ粒子の粒径および体積比の制御に関する研究開発を行なった⁽²⁰⁾。

3. ナノ構造熱電材料の作製とナノ構造の制御

(1) 作製方法

分子線エピタキシー装置により室温にてサファイア基板上に、Si~1nm、Ge~1nm、Au~0.1nm相当(全体のAu組成が3at%になるよう設計し、Ge層の間で照射している)、Ge~1nmを交互に積層し、総膜厚220nmになるように積層させた。作製した薄膜試料に対して、300-500°Cで各15min間の熱処理を加えることで、**図1**に示すように、アモルファスSiGe中にSiGeナノ粒子(数nm径の単結晶)が分散した試料の作製を行なった。

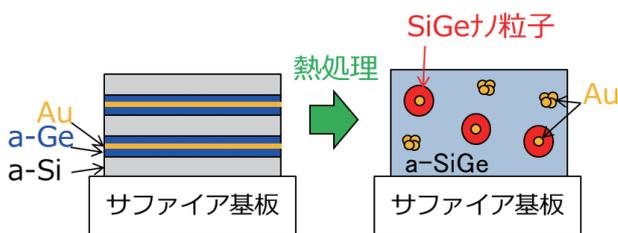
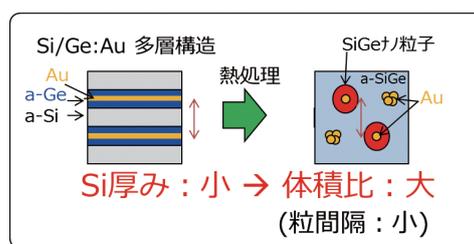


図1 ナノ粒子の作製イメージ図

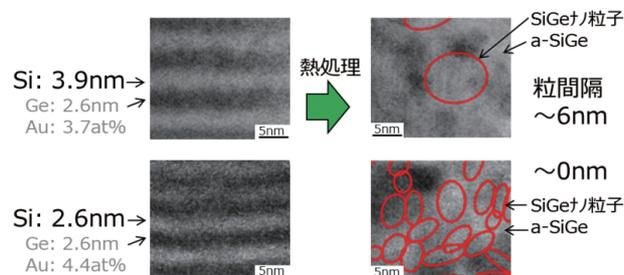
ナノ粒子の粒径、および体積比を、それぞれ、X線回折の半値幅(並びに透過型電子顕微鏡:TEM)、およびラマン散乱測定により評価した(ラマン散乱測定から見積もられる結晶化率は、ナノ粒子とアモルファス母材との体積比と、同値となる)。

(2) 実験結果

ナノ構造を制御するために、まずナノ粒子の形成メカニズムの解明が必要である。現在有力な説は、金属誘起結晶化現象により、Auが一種の核となりGe: Auが周囲のSiを取り込み結晶化することで、SiGeナノ粒子の形成が促進されるものである⁽¹⁶⁾。この機構を基にナノ構造の制御法を検討すると、例えば、ナノ粒子の体積比を制御するために、成膜時にアモルファスSi層を薄くすることで、ナノ粒子の体積比を向上させることが可能であると考えられる。その観点で実際に作製すると、**図2**に示すように、アモルファスSi層の膜厚に応じて、ナノ粒子の間隔は変化した。



(a) 粒間隔の制御案



(b) 粒間隔の制御例を示す断面TEMの例

図2 粒間隔の制御案と断面TEMの例

これを定量的に評価すべく、ナノ粒子の体積比とアモルファスSi層の設計厚みの相関を解析した(**図3**)。すると、アモルファスGe層の厚み(およびAu組成)が一定の場合のみ、ナノ粒子の体積比とアモルファスSi層厚みの関係は線形であったが、Ge層厚みが異なると、線形性は維持できなかった。そこで、単純なSi厚みだけに依存するモデルは棄却し、ナノ粒子の粒径や体積比に関する実験式の導出を試みた。

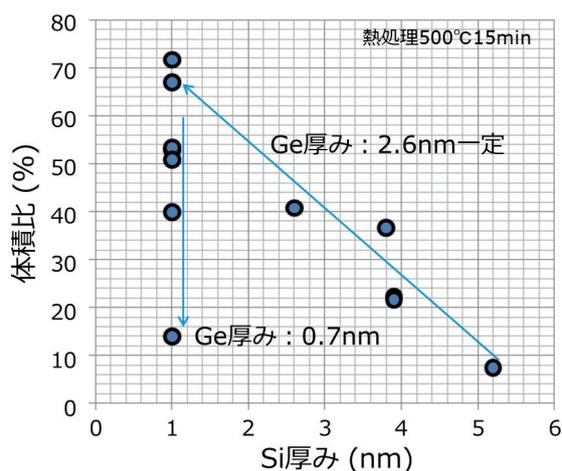
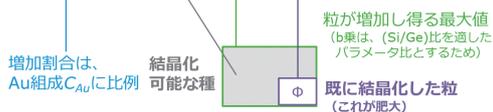


図3 体積比のSi厚み依存性

SiGeナノ粒子は、Auを核としGeが周囲のSiを結晶化して形成すると考えている。この形成機構に加え、以下の

仮定を置くことで実験式の導出を行なった。仮定①：熱処理による新規SiGeナノ粒子の発生は無視可能である（体積比の増加は、新規ナノ粒子の発生よりも、既存ナノ粒子の肥大の方が支配的であるという意味。実験からもこの仮定はある程度妥当であることが示されている）、仮定②：SiGe結晶の粒径は、限界値がある。上記の形成機構と仮定により、ナノ粒子の粒径 ϕ に関して、次の微分方程式が導出される。

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = c \cdot C_{Au} \{a \cdot (R_{Si/Ge})^b - \phi(t)\} \dots\dots\dots (2)$$



ここで、 ϕ 、 t 、 C_{Au} 、 $R_{Si/Ge}$ 、 a 、 b 、 c は、それぞれ、粒径 (nm)、熱処理時間、Au組成、Si/Ge比、補正係数、乗数補正係数、粒径増加割合である。これを解くと、粒径 ϕ は次式で与えられる。

$$\phi(t) = a \cdot (R_{Si/Ge})^b \{1 - \exp(-c \cdot C_{Au} \cdot t)\} \dots\dots\dots (3)$$

粒径 ϕ は、熱処理時間 t と共に増加しつつ、限界値があることが表されており、更に増加スピードはAu組成 C_{Au} に依存することが示されている。一方、体積比 η は、ナノ粒子の肥大化が支配的であると仮定したので、次式で表現される。

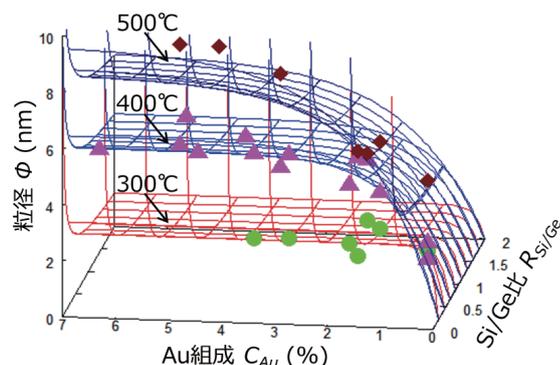
$$\eta(t) \propto \phi(t)^3 \dots\dots\dots (4)$$

更に、熱処理時間 t は15 minで固定して実験を行っているので、粒径 ϕ および体積比 η は、式(3)および(4)に従い、Au組成 C_{Au} とSi/Ge比 $R_{Si/Ge}$ の2軸で表現可能となる。

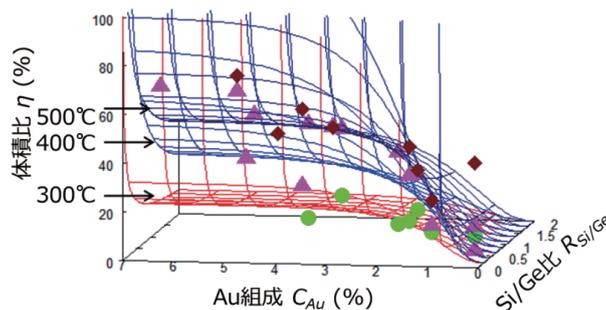
これらの式の有効性を検証するために、300、400、500℃各15min間熱処理した試料に対して、X線回折法およびラマン散乱法で、粒径および体積比を測定し a 、 b 、 c を変数としてパラメーターフィッティングを行った結果を図4(a)および(b)に示す。実測値とフィッティングは、おおよそ良い一致を示しており、提案した実験式が、妥当であることを示している。上記結果より、フィッティングした範囲、つまり粒径3nm以上、体積比20%以上であれば、提案した実験式によりナノ構造の制御および設計が可能となることを示している。

熱電材料の性能の向上に向け、本ナノ粒子の定量的な制御法を活用し、熱伝導率の抑制および電子構造の制御が期待されることから、次に、ナノ粒子による熱伝導率の抑制に関する結果を記す。ナノ粒子は、電子構造の変調だけでなく、フォノンを散乱させる因子となるため、熱伝導率 κ を抑制することが期待可能である。

図5に、熱伝導率とナノ粒子の粒径の関係を示す。両



(a) ナノ粒子の粒径 vs Au 組成、Si/Ge 比



(b) ナノ粒子の体積比 vs Au 組成、Si/Ge 比

図4 ナノ粒子の粒径と体積比の制御について

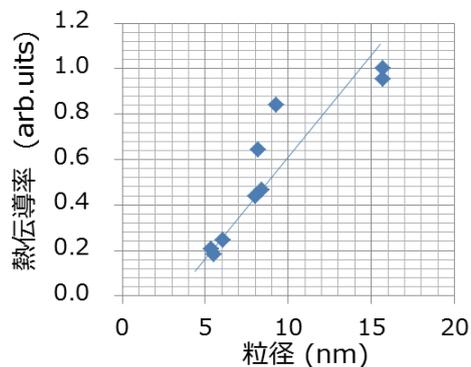


図5 熱伝導率 vs 粒径

者に線形の関係があることが分かる。これがナノ粒子（格子熱伝導率 κ_{lat} ）の寄与であることを考察するため、熱伝導率 κ を構成する電子熱伝導率 κ_{ele} および格子熱伝導率 κ_{lat} のうち、電子熱伝導率 κ_{ele} の寄与を見積もっておく。Wiedemann-Franz則^{※5}、つまり $\kappa_{ele} = LT\sigma$ 、(Lはローレンツ定数、 $L = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W/SK}^2$ 、 $T = 300\text{K}$)が、本材料系に適用可能であるとすると、本材料系の κ_{ele} は0.02 W/mK程度と見積もられた。これは、アモルファスGeやSiで報告のある最小格子熱伝導率0.2-10 W/mKよりも⁽²¹⁾、一桁以上低い値である。そのため、本材料の熱伝導率に関して、電子熱伝導率の寄与は僅かであり、ほぼ格子熱伝導

率が支配的であると見なせる。そのため、**図5**に示す熱伝導率は、ナノ粒子の粒径により格子熱伝導率が制御された結果であると理解される。

最後に、本研究開発で作製した試料のゼーベック係数の導電率依存性について言及する (**図6**)。キャリア輸送に関する原理式によれば、フェルミ準位近傍の電子構造に著しい変化がなければ、ゼーベック係数が大きいほど導電率は小さくなる。**図6**の丸で示した試料群では、大きなゼーベック係数と大きな導電率が両立している。この実験結果から、試料ごとにフェルミ準位近傍の電子構造が異なっていることが示唆される。すなわち、局所的な電子構造の変調が生じていると考えられる。大きなゼーベック係数と大きな導電率が共存することは、熱電材料としての性能向上に他ならず、この向上に寄与する電子構造の変調を特定し、制御することで、熱電材料の高性能化につながる可能性が高いと考えている。

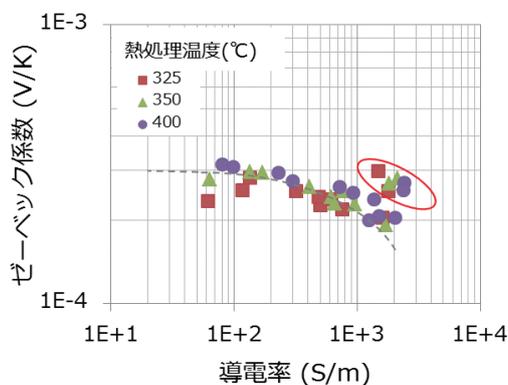


図6 薄膜のゼーベック係数 vs 導電率(室温)

今後、電子構造の変調を実測可能な超高分解能光電子分光装置(エネルギー分解能数meV)を活用し、性能の向上が見られた試料に対して、試料の電子構造の詳細解析を実施する計画である。

4. 結 言

本研究では、高い性能指数を実現するため、必要条件と考えているナノ粒子の粒径および体積比の制御を行なうべく、分子線エピタキシー装置による薄膜積層技術により、SiGeアモルファス中のAuにより形成が促進されるSiGeナノ粒子の構造を制御する観点から研究開発を行ない以下の知見を得た。

- 1) SiGeナノ粒子は、粒径3nm以上、体積比20%以上であれば、提案した実験式によりナノ構造の制御は可能であることが示された。

- 2) SiGeナノ粒子の粒径5-15nmの範囲で、格子熱伝導率は線形に制御可能であることが示された。

- 3) 比較的大きなゼーベック係数と大きな導電率が両立しており、試料ごとにフェルミ準位近傍の局所的な電子構造の変調が生じている可能性が示唆された。

今後、熱電材料の性能の向上に寄与する電子構造の変調を、高分解能光電子分光装置で特定し、材料の作製条件にフィードバックすることで熱電材料の高性能化を図る計画である。

5. 謝 辞

この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果得られたものです。本研究開発を進めるにおいて、防衛大学校岡本准教授から多大なご助言を頂きました。感謝申し上げます。

用語集

※1 無次元性能指数ZT

熱を電気に変換する効率に直結する材料の性能を表す指数。単位系は無次元となる。熱電変換効率 ζ は、次式で与えられる。

$$\zeta = \frac{T_h - T_l}{T_h} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_l/T_h}$$

ここで、 T_h 、 T_l 、 T はそれぞれ、温度差の高温側、低温側、 $(T_h + T_l)/2$ である。この式より、ZTが大きい程、変換効率 ζ は、単調に高くなることが示される。そのため熱電材料の開発では、ZTを大きくすることが必要となる。

※2 ゼーベック係数

温度差 ΔT を物質に与え、その温度差の両端に電圧 ΔV が発生すると、その物質のゼーベック係数は $-\Delta V/\Delta T$ で与えられる。つまり、温度差によって発生する電圧の大きさを表す物質固有の物理量である。

※3 ナノ構造

数nmオーダーの結晶の構造体。その結晶構造体とそれを取り囲む材料に、電子的なエネルギー差を与えておくことで、その結晶構造体に電子を閉じ込める。これにより、量子効果を発現させることが期待可能となる。

※4 量子効果

電子(もしくは正孔)を物質内の局所的な空間(約数nm)に閉じ込めると、電子の波動性が顕在化し、例えば電子が存在できるエネルギーの値が劇的に変化する。これによ

り、エネルギー当たりの電子が存在できる数：状態密度も劇的に変化する。ここでは、状態密度の制御に、結晶中の量子効果の一部を応用している。

※5 Wiedemann-Franz則

金属材料によく適用され、導電率と熱伝導率に線形の関係があることを示した法則。本質的には、状態密度がエネルギー的に線形であれば、適用可能である。半導体材料の状態密度は、線形でなくおおよそ放物線的であるが、電子熱伝導率に寄与するフェルミ準位近傍の狭いエネルギー範囲であれば、放物線も1次の近似では線形として与えられるので、その近似の範囲であることを理解した上で議論することは可能である。

参 考 文 献

- (1) http://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100097.html
- (2) A. F. Ioffe, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling (Infosearch Limited, London, 1957), pp. 1-35
- (3) T. Takeuchi, Mater. Trans. 50 (2009) 2359
- (4) N. F. Mott and H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys (Clarendon Press, Oxford, 1960), pp. 308-314
- (5) L. D. Hicks, and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 47 (1993) 12727
- (6) L. D. Hicks, and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 47 (1993) 16631
- (7) L. D. Hicks, Dr thesis (1996)
- (8) M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J. P. Fleurial, and P. Gogna, Adv. Mater. 19 (2007) 1043
- (9) S. Yamasaka, K. Watanabe, S. Sakane, S. Takeuchi, A. Sakai, K. Sawano, and Y. Nakamura, Scientific Reports 6 (2016) 22838
- (10) X. Hu, P. Jood, M. Ohta, M. Kunii, K. Nagase, H. Nishiata, M. G. Kanatzidis, A. Yamamoto, Ene. & Env. Sci.9 (2016) 517
- (11) N. T. Hung, E. H. Hasdeo, A. R. T. Nugraha, M. S. Dresselhaus, and R. Saito, Phys. Rev. Lett. 117 (2016) 036602-1
- (12) G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. -P. Fleurial, and T. Caillat, Int. Mat. Rev. 48 (2003) 45
- (13) M. S. Dresselhaus, M. Y. Lin, B. S. Cronin, O. Rabin, M. R. Black, G. Dresselhaus, T. Koga, Semicond. Semimet. 71 (2001) 1
- (14) C. Chang, C. Qin, A. Makino, A. Inoue, J. Alloy. Comp. 533 (2012) 67
- (15) H. Takiguchi, M. Aono, and Y. Okamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 041301
- (16) H. Takiguchi, Dr. thesis (2011)
- (17) <http://nanoc.imr.tohoku.ac.jp/research.html>
- (18) 渡邊、岡本、宮崎、守本、第74回応用物理学会秋季学術講演会 (2013年9月)、19p-P4-2
- (19) Y. Okamoto (Private communication)
- (20) 足立、藤井、木山、山本、西野、Omprakash、竹内、第77回応用物理学会秋季学術講演会 (2016年9月)、14p-P22-2
- (21) (社)日本セラミックス協会、日本熱電学会、「環境調和型新材料シリーズ 熱電変換材料」、日刊工業新聞、p.29 (2005年)

執 筆 者

足立 真寛* : 伝送デバイス研究所 主席
博士(工学)
2010年応用物理学会論文賞



藤井 俊輔 : 伝送デバイス研究所



木山 誠 : 伝送デバイス研究所 主幹
博士(工学)



山本 喜之 : 伝送デバイス研究所 部長



竹内 恒博 : 豊田工業大学 教授
博士(工学)



*主執筆