

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820457

研究課題名(和文)全スケールフォノン散乱構造の構築によるナノ構造化シリコン高性能熱電材料の創製

研究課題名(英文) Synthesis of Si based high performance thermoelectric material by fabricating all-scale phonon scattering structure

研究代表者

大石 佑治 (Ohishi, Yuji)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20571558

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：単結晶Siの熱電特性を測定し、その熱電特性を再現できるボルツマン輸送方程式に基づいた理論モデルを構築した。ボールミルでナノ粒子化したSiを焼結することで、バルクナノ結晶化Siを作製し、粒径50 nm程度のバルクナノ結晶Siが作製できること、及び熱伝導率が低減することを示した。Geとの合金化、及びNiSi<sub>2</sub>ナノ粒子を混合することで熱伝導率のさらなる低減の低減に成功したが、SiGe合金に対して大幅な熱電性能の向上は達成できなかった。

研究成果の概要(英文)：The thermoelectric properties of heavily doped n-type and p-type single crystal Si were studied. A theoretical model based on the Boltzmann transport equation was developed from the experimentally observed data. A bulk nanocrystalline Si was synthesized by ball milling and spark plasma sintering. TEM observation showed that the grain size was around 50 nm. The thermal conductivity was reduced compared to that of the single crystal Si due to the enhanced phonon scattering at grain boundaries. Further reduction of the thermal conductivity was achieved by adding NiSi<sub>2</sub> nanoparticles and Ge impurities. However, the thermoelectric performance was not improved compared to that of Si-Ge alloys. This result suggests that optimization of the sizes of the grains and nanoparticles are necessary to reduce the thermal conductivity significantly and enhance the thermoelectric performance.

研究分野：材料工学

キーワード：ナノSi 熱電特性

1. 研究開始当初の背景

ゼーベック効果を利用して熱と電気の間で直接的なエネルギー変換を実現する熱電発電は、機械的な稼働部が無いため信頼性が高く、発電時にCO<sub>2</sub>などの廃棄物を出さないため環境にも優しい。このため、産業用から民生用まで分散的に存在する廃熱エネルギーを電力に変換する究極の分散熱エネルギー有効利用技術として近年注目を集めている。

熱電材料の性能は無次元性能指数 ( $ZT$ ) と呼ばれる指標によって決定される。 $ZT$  は、材料のゼーベック係数 ( $S$ )、電気伝導率 ( $\sigma$ )、熱伝導率 ( $\kappa$ )、絶対温度 ( $T$ ) を用いて、 $ZT = S^2 T / \kappa$  と表される。また、 $S^2$  はパワーファクターと呼ばれ、電気的特性を表す。

代表的な熱電材料はPbやTeといった毒性や資源量といった点で問題がある元素を含むため、熱電発電技術は自動車分野で広く実用化されるには至っていない。仮に代表的な環境調和型元素であるSiから高性能熱電材料が作製できれば、熱電の応用範囲が格段に広がると考えられる。SiのパワーファクターはBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>とほぼ等しく、電気的な熱電特性はかなり高いと言える。しかし、熱伝導率がBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>より二桁高いことから、Siの熱電特性向上のためには熱伝導率の低減が必要であると言える。

2. 研究の目的

本研究では、Siベースの高性能熱電材料を実現することを目指し、(1)短波長フォノンを散乱させる原子サイズの合金化、(2)中波長フォノンを散乱させるシングルナノサイズのナノ粒子析出、(3)長波長フォノンを散乱させるデカナノスケール(10 nm以上)のナノ結晶化の3つを組み合わせることでSiの熱電性能の高度化することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) まずSiの熱電特性を明らかにするために、p型(Bドープ)とn型(Pドープ)の単結晶Siウエハ(キャリア濃度  $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )を購入した。キャリア密度はホール効果測定によって導出した。熱拡散率をレーザーフラッシュ法によって測定し、密度と文献の比熱の値から熱伝導率を導出した。直流4端子法によって電気伝導率を、定常直流法によってゼーベック係数を測定し、Siの熱電特性を明らかにした。

次に、ボルツマン輸送方程式を緩和時間近似によって解くことでえられる熱伝導率、電気伝導率、ゼーベック係数に関する式を用いて、実験結果を再現できる理論モデルを構築した。

(2) ナノ結晶Siは、以下のようにして作製した。アーク溶解によって、n型ドープトとしてP、p型ドープトとしてBを1%混ぜたSiインゴットを作製した。このインゴットを、

ボールミルからの不純物の混入を防ぐために、非常に硬質で優れた機械的性質を持つ窒化ケイ素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)製のボールミル容器とボールを用いて粉砕した。得られた粉末をフッ化水素酸(HF)で洗浄し、Siの酸化物を除去した。X線回折(XRD)測定を行い、相状態を調べた後、放電プラズマ焼結法(SPS)によって焼結し、緻密なバルク体を作製した。透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行い、粒径及び不純物について確認した。

(3) 合金化のために、Geを20%加えたSiをアーク溶解補で作製し、ボールミルで微細化した。また、ナノ粒子を導入するためにNiSi<sub>2</sub>ナノ粒子をメカニカルアロイングで合成し、SiGeナノ粒子と混合してSPSで焼結することでSiGe/NiSi<sub>2</sub>コンポジットを作製した。

ナノ結晶Si及びSiGe/NiSi<sub>2</sub>ナノコンポジットバルク試料の熱拡散率をレーザーフラッシュ法によって測定し、密度と文献の比熱の値から熱伝導率を導出した。直流4端子法によって電気伝導率を、定常直流法によってゼーベック係数を測定し、熱電特性を評価した。

4. 研究成果

(1) 単結晶Siの熱電特性

図1(a)、(b)に、室温における単結晶Siの電気伝導率及びゼーベック係数を示す。文献と良く一致している。また、計算結果は実験結果と良く一致していることが分かる。

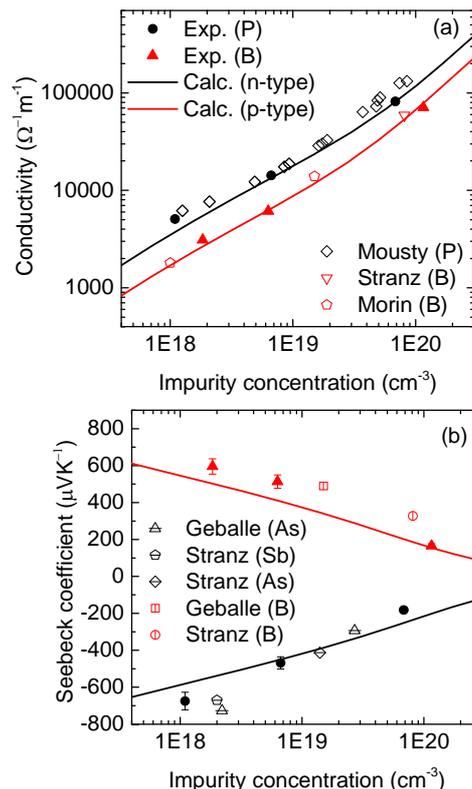


図1 室温における単結晶Siの(a)単結晶Siの電気伝導率、(b)ゼーベック係数。実線は計算結果。

図2に、室温における熱伝導率の実験値と計算値を文献値とともに示す。熱電率率は不純物濃度が上昇すると共に減少していることが分かる。p型とn型で明確な差は見られなかった。計算値は実験値と良く一致している。

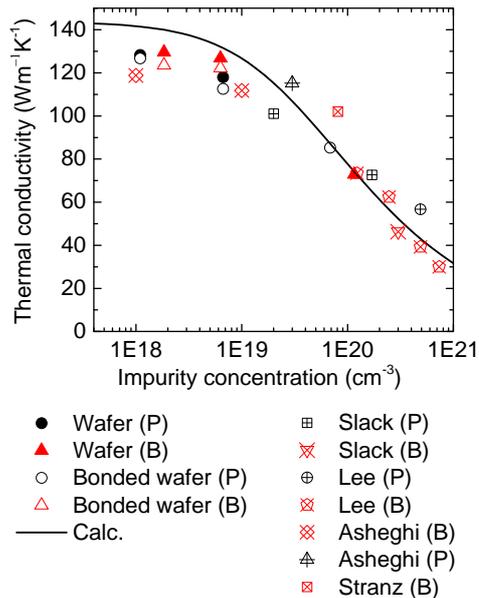


図2 室温における単結晶 Si の熱伝導率。実線は計算結果。

図3に、室温における単結晶 Si の ZT の不純物濃度依存性を示す。計算結果は実験値を良く再現していることから、単結晶 Si の熱電特性を再現できる理論モデルが構築できたと言える。

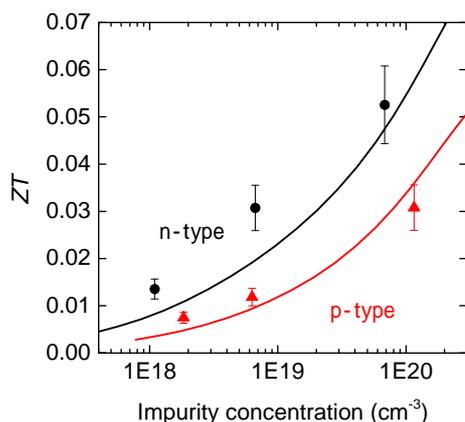


図3 室温における単結晶 Si の ZT の不純物濃度依存性。実線は計算結果。

## (2) ナノ結晶 Si の熱電特性

次に、Si の結晶粒をナノサイズまで微細化してナノ結晶 Si を合成した。図4(a)に、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  製ボールミルポットとボールを用いて粉碎し、HF で洗浄したナノ Si 粉末の XRD パターンを示す。また、Si と  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の文献値を図4(b),

(c)に示す。ナノ Si 粉末の XRD パターンは Si のピークと一致しており、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  由来する不純物ピークは確認されていないことが分かる。また、酸化物  $\text{SiO}_2$  に起因するピークも確認されなかった。以上より、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  製ボールミルポットとボールを用いてボールミルを行い、HF で洗浄することで、不純物の混入のないナノ Si 粉末が合成できたと考えられる。

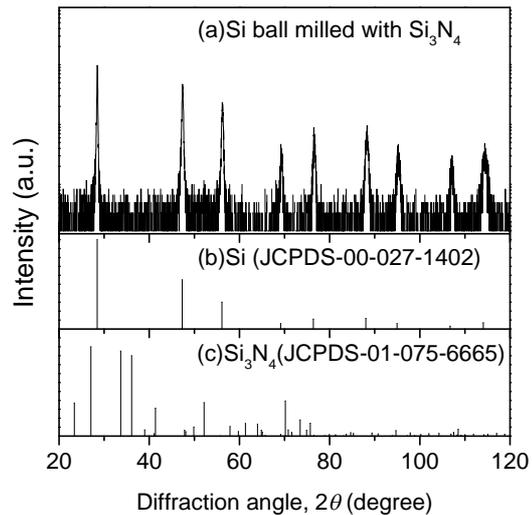


図4 (a)ナノ Si 粉末の XRD パターン。(b) Si の文献値。(c)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の文献値。

図5に、ナノ Si 粉末を SPS 法で焼結して作製したバルクナノ結晶 Si の TEM 観察画像を示す。TEM 画像から、作製したサンプルが粒径約 50 nm の微細な結晶から構成されていることが分かる。粒界付近を拡大した図から分かる通り、TEM 観察によっても結晶粒内や粒界に第二相の存在は観察されなかった。

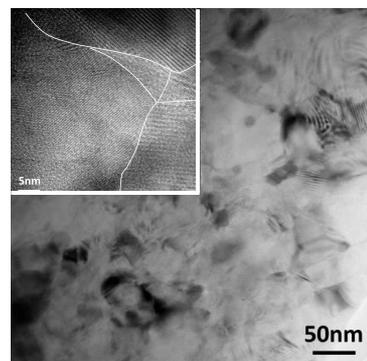


図5 SPS 法によって焼結したバルクナノ結晶 Si の TEM 観察画像。

図6に、バルクナノ結晶 Si の熱伝導率の温度依存性を単結晶 Si のデータと共に示す。単結晶 Si と比べてバルクナノ結晶 Si では熱伝導率が大幅に低減していることが分かる。単結晶 Si の熱電特性の測定結果から構築し

た Si の熱電特性を再現できる計算モデルに、結晶粒サイズの微細化による影響を組み込んで計算した値と実験値を比較したところ、両者が良く一致していることから、この熱伝導率の低減は結晶粒の微細化によるものだと考えられる。

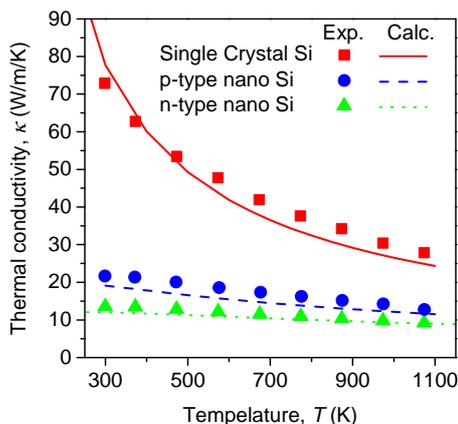


図6 バルクナノ結晶 Si の熱伝導率。

図7に、バルクナノ結晶 Si のゼーベック係数と電気抵抗率の測定結果を示す。ゼーベック係数の測定値は計算モデルとほぼ一致しているが、電気抵抗率の測定値は計算値よりも大幅に増加してしまっていることが分かる。

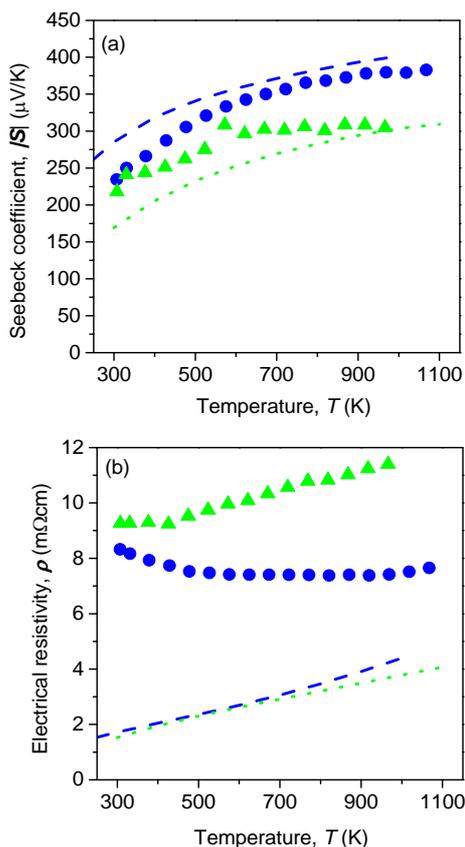


図7 ナノ結晶 Si の (a) ゼーベック係数、(b) 電気抵抗率の温度依存性。点は実測値、線はキャリア密度が同じ単結晶 Si の計算値。

熱電性能指数は電気抵抗率に反比例するため、熱線性能の向上のためには電気抵抗率の増加を防ぐ必要がある。電気抵抗率が大きく増加した原因として、焼結時に生成したナノサイズの気孔の影響が考えられる。本実験で作製したナノ結晶 Si 試料の相対密度は約 90% であることから、試料中の多くの気孔が存在し、これが電子を散乱して電子の移動を妨げることで、電気伝導率が低減してしまったと考えられる。

焼結時に母材よりも柔らかい物質を混ぜれば、気孔を第二相で埋めてしまうことで、気孔の生成を防ぐことができると考えられる。NiSi<sub>2</sub> は Si よりも融点が低く、ヤング率も低いいため、Si に NiSi<sub>2</sub> を混ぜれば気孔の生成を防ぎ、電気伝導率が低減するという問題を防げる可能性がある。そこで、NiSi<sub>2</sub> を第二相として混合し、さらに熱伝導率を低減するために母相の Si に Ge を混合したナノコンポジット SiGe/NiSi<sub>2</sub> を作製し、熱電特性を評価した。

### (3) SiGe/NiSi<sub>2</sub> の熱電特性

図8に、SiGe/NiSi<sub>2</sub> の熱伝導率の温度依存性を SiGe の文献値と共に示す。熱伝導率は、SiGe の文献値よりも減少していることが分かる。この熱伝導率の低減は、ナノ結晶化及び NiSi<sub>2</sub> ナノ粒子を混合したことでフォノンがより効率的に散乱されるようになったためであると考えられる。

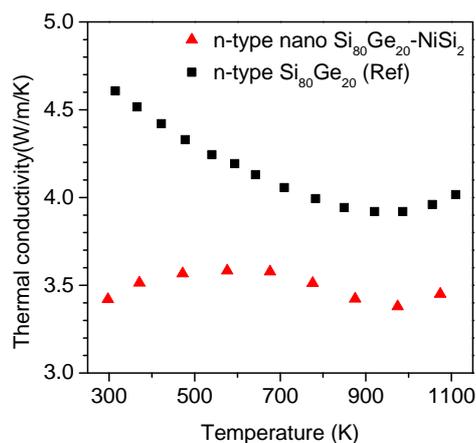


図8 SiGe/NiSi<sub>2</sub> の熱伝導率の温度依存性。

図9に SiGe/NiSi<sub>2</sub> の電気抵抗率とゼーベック係数の温度依存性を示す。ゼーベック係数は文献値よりも若干高く、SiGe/NiSi<sub>2</sub> は文献の SiGe 合金よりもキャリア濃度が低いことを示唆している。電気抵抗率は SiGe/NiSi<sub>2</sub> の方が文献値よりも高くなっているが、その差はナノ結晶 Si の時ほど大きくはない。SiGe/NiSi<sub>2</sub> の方がキャリア濃度が低いことを考えると、電気抵抗率は文献値と比べてそれほど大きく増加はしなかったと言える。これは、NiSi<sub>2</sub> を混合することによる効果であると考えられる。

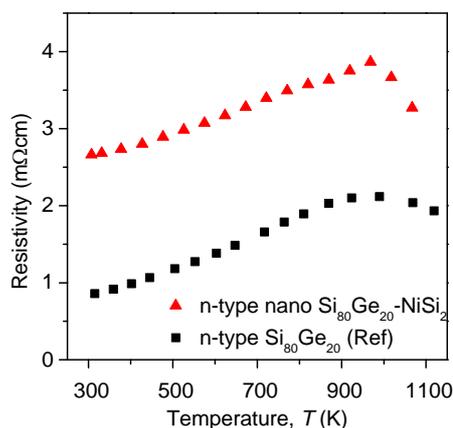
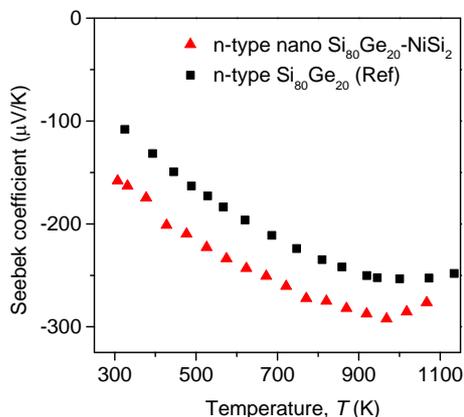


図 9 SiGe/NiSi<sub>2</sub> の (a) ゼーベック係数、(b) 電気抵抗率の温度依存性。

図 10 に、SiGe/NiSi<sub>2</sub> の  $ZT$  の温度依存性を文献値と共に示す。SiGe/NiSi<sub>2</sub> の  $ZT$  は文献値とほぼ同程度の値となり、 $ZT$  の向上は確認できなかった。

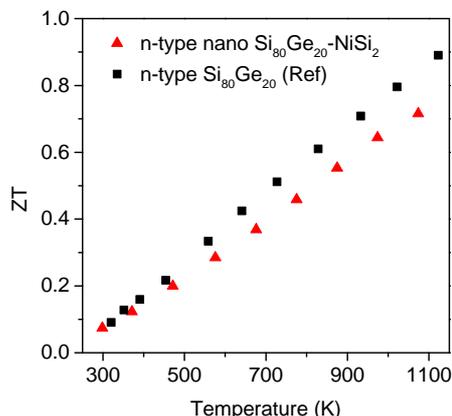


図 10 SiGe/NiSi<sub>2</sub> の  $ZT$  の温度依存性

$ZT$  が向上しなかった原因として、熱伝導率の低減が不十分であったことが挙げられる。本研究では合金化、ナノ結晶化、ナノ粒子析出の効果を組み合わせることで熱伝導率を大幅に低減することを狙っていたが、図 8 に

示すように期待したほどの熱伝導率低減効果は見られなかった。理論的にはこのようなアプローチで熱伝導率が低減することが予想されているにも関わらず本研究では大幅な熱伝導率低減効果が得られなかった原因としては、結晶粒や析出物のサイズが原因であると考えられる。今後は、これらの最適化が課題となる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Yuji Ohishi, JunXie, Yoshinobu Miyazaki, Yusufu Aikebaier, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, Noriyuki Uchida, and Tetsuya Tada, "Thermoelectric properties of heavily boron- and phosphorus-doped Si", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, in press.

〔学会発表〕(計 4 件)

4.

伊藤優介, 大石佑治, Aikebaier Yusufu, 牟田浩明, 黒崎健, 山中伸介, "フッ化水素酸によって不純物を除去したナノ結晶化 Si の熱電特性", 第十回日本熱電学会学術講演会, 名古屋大学大学院工学研究科(愛知県名古屋市), 2013年9月8日

Yusuke Ito, Yuji Ohishi, Aikebaier Yusufu, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, "Effect of acid washing on thermoelectric properties of nanocrystalline silicon prepared by ball milling" The 32nd International Conference on Thermoelectrics (ICT2013), Kobe (Japan), Jul. 2, 2013.

伊藤優介, 大石佑治, 牟田浩明, 黒崎健, 山中伸介, "P型バルクナノ結晶化 Si の熱電特性", 第十一回日本熱電学会学術講演会, 物質・材料研究機構(茨城県つくば市), 2014年9月30日.

Yusuke Ito, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, and Shinsuke Yamanaka, "Effect of acid washing on thermoelectric properties of heavily doped p-type nanocrystalline silicon", 2014 Materials Research Society Fall Meeting, Boston (USA), Dec. 4, 2014.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大石 佑治 (OHISHI, Yuji)  
大阪大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：20571558