

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630304

研究課題名(和文) 結晶の格子歪み制御によるMg<sub>2</sub>Siの熱電特性向上研究課題名(英文) Improvement of Thermoelectric Properties in Mg<sub>2</sub>Si by Strain State Control

研究代表者

舟窪 浩 (FUNAKUBO, Hiroshi)

東京工業大学・総合理工学研究科(研究院)・教授

研究者番号：90219080

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)： Mg<sub>2</sub>Si薄膜の熱電特性に及ぼす歪の効果を調べた。種々の基板上に作製した膜では、0.2%の引っ張り歪から0.4%の圧縮歪を膜に印加することに成功した。しかし得られた膜の熱電特性には大きな違いは認められなかった。

一方、Mg-Si膜には原子サイズの異なるCaを添加することを試みた。500℃で熱処理したMg-Ca-Si膜は、Si過剰組成ではn型の特性を示したが、それ以外の広い組成ではp型を示した。また熱電特性には大きな組成依存性があることも明らかになった。一方、Mg<sub>2</sub>SiにCaを置換した組成範囲では特性の向上は認められなかった。

研究成果の概要(英文)： Effect of residual strain on the thermoelectric properties of Mg<sub>2</sub>Si films was investigated. Strain from 0.2% tensile to 0.4% compressive was successfully remained by changing the kinds of substrates. However, noticeable change was not detected.

Mg-Ca-Si films were also prepared. Films with Si excess composition showed n-type conduction, while films with other composition showed p-type conduction. Thermoelectric properties strongly depend on film composition. However Ca-substituted Mg<sub>2</sub>Si did not show any noticeable improvement of thermoelectric properties.

研究分野：無機薄膜

キーワード：Mg<sub>2</sub>Si 熱電測定 格子歪

1. 研究開始当初の背景

(1) 研究の位置づけ

Mg<sub>2</sub>Si は、200-400 の温度領域では比較的高い熱電特性を示すことから、熱電材料として大きな期待を集めている。熱電特性向上のために、多くの種類の固溶体や添加物が試みられてきた。しかしこれまでの努力にかかわらず、その特性は実用段階に達していない。飛躍的な特性向上のためには、新規な特性向上の提案が強く求められている。

(2) 本研究の着想

申請者は、熱電特性の評価が可能なエピタキシャル膜を絶縁体である(001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上へ作製することに世界で初めて成功した。得られた Mg<sub>2</sub>Si エピタキシャル膜は、約 0.2% の格子歪みを有しており、*p* 型伝導を示した。Mg<sub>2</sub>Si の研究は、格子歪みが無い焼結体や単結晶で行われており、*n* 型伝導を示すことが広く知られている。エピタキシャル膜において、*n* 型伝導ではなく *p* 型伝導を示した結果は、格子歪みが Mg<sub>2</sub>Si の伝導特性を支配する最も重要な支配因子である可能性を示している。

従来の研究のほとんどは、焼結体の組成を変化させて熱電特性の変化を調べてきた。しかし組成によって結晶歪みも変化するため、組成ではなく格子歪みが実は最も重要な因子である可能性は十分に考えられる。

上記結果から、格子歪みの熱電特性への効果を明らかにすることで、熱電特性の飛躍的な向上が期待できるのではないかとこの着想に至った。

2. 研究の目的

本研究の目的は、種々の結晶格子歪みを有したエピタキシャル Mg<sub>2</sub>Si 膜を作製し、格子歪みの熱電特性に及ぼす影響を明らかにすることである。得られた知見を基に、格子歪み制御による特性の向上方法を検討することで、Mg<sub>2</sub>Si の熱電特性を飛躍的に向上させる可能性を明らかにすることを目的としている。

3. 研究の方法

膜の歪量は製膜する基板を変えることで作製することを試みた。熱膨張率の異なる基板の上に作製することで、熱応力を変化させた。

Mg-Si 膜には原子サイズの異なる Ca を添加することを試みた。Mg-Ca-Si 系の薄膜は、RF マグネトロンスパッタ法で作製した。基板には絶縁体の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>、および 3C-SiC 等を用いた。

膜の歪は XRD を用いて測定し、電気的な測定には熱電評価装置を用いた。

4. 研究成果

(1) Mg<sub>2</sub>Si

種々の基板上に Mg<sub>2</sub>Si 膜を作製し、その格子歪を測定した。その結果、膜内には 0.2% の引っ張り歪から、0.4% の圧縮歪を印可することに成功した。また、歪の方向およびその大小は、熱歪と格子歪で説明可能であることが明らかになった。(図1参照)

得られた膜について、ゼーベック係数(S)と電気伝導度( )の測定を行った結果、すべての膜は *p* 型を示し、大きな歪依存性は観察されなかった。(図2)

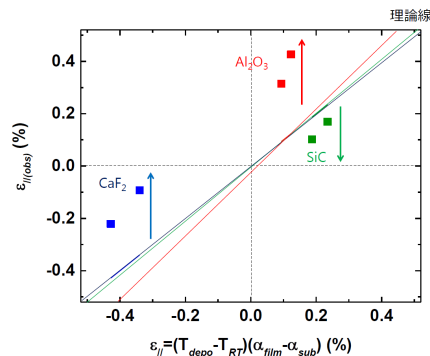


図1 種々の基板上に作製した Mg<sub>2</sub>Si 膜の面内の歪みの予想される熱歪の依存性。図には熱歪からの予想線を示した。また、図中には格子歪が関与した場合の歪の方向を矢印で示した。

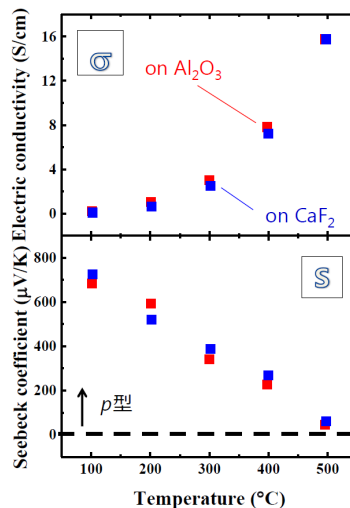


図2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および CaF<sub>2</sub> 基板上に作製した Mg<sub>2</sub>Si 膜のゼーベック係数(S)と電気伝導度( )の温度依存性

(2) Ca-Si 系

Ca-Mg-Si 膜の検討を行う前に、Ca-Si 系の膜の検討を行った。図3に Ca-Si 系膜の電気伝導度、ゼーベック係数およびパワーファクターの温度依存性を示した。図中には、バルクで報告されている値も合わせて示してある。特性は主に構成相で決定しており、Ca<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> が最も良い特性を示すことが明らかになった。

(3) Mg-Ca-Si 系

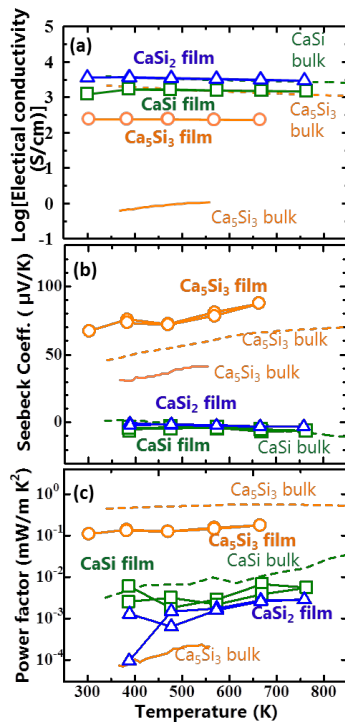


図3 Ca-Si 系膜の(a)電気伝導度(  $\sigma$  ), (b)ゼーベック係数( $S$ )および(c)パワーファクター(  $S^2\sigma$  )の温度依存性

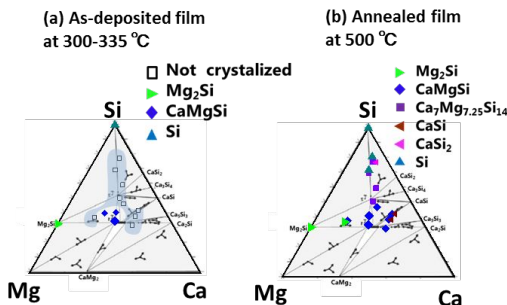


図4 Ca-Mg-Si 膜について(a) 300-335 °C の製膜時の構成相と(b) 500 °C でアニールした膜の構成相の組成依存性

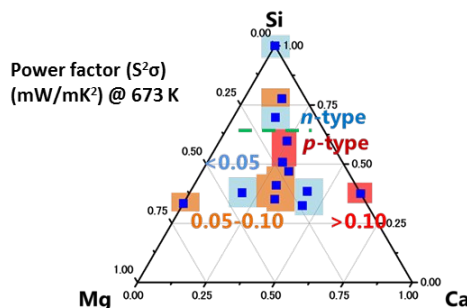


図5 500 °C で熱処理した後の Ca-Mg-Si 膜のパワーファクター(  $S^2\sigma$  )の組成依存性

Ca-Mg-Si 系の膜では、300-335 °C の製膜時の構成相は、広い組成範囲で非晶質であった。これに対し、500 °C で熱処理した膜では、広い組成域に渡って結晶相が得られた。得られた構成相は状態図で報告されているものとほぼ一致していた。(図4参照)

500 °C で熱処理した後の Ca-Mg-Si 膜のパワーファクター(  $S^2\sigma$  )の組成依存性を調べた(図5参照)。その結果、Si の含有量の多い膜では  $n$  型を示したがそれ以外の広い組成範囲では  $p$  型を示した。またパワーファクターは大きな組成依存性があることも明らかになった。一方、 $Mg_2Si$  に Ca を置換した組成範囲では特性の向上は認められなかった。

上記の結果から今回の研究範囲では、特性の強い歪依存性は認められなかった。このことは、 $Mg_2Si$  膜で得られている  $p$  型特性は歪の影響では無く、 $Mg_2Si$  が本来有していると第一原理計算で予測されている特性が得られている可能性が示された。

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 8 件)

Mutsuo Uehara, Kensuke Akiyama, Takao Shimizu, Masaaki Matsushima, Hiroshi Uchida, Yoshisato Kimura, and Hiroshi Funakubo, "Preparation of Ca-Si Films on (001)  $Al_2O_3$  Substrates by an RF Magnetron Sputtering Method and Their Electrical Properties", Journal of Electronic Materials, 査読有, 45(6), 2016, 3121-3126. DOI:10.1007/s11664-016-4404-x

Kensuke Akiyama and Hiroshi Funakubo, "Epitaxial Growth and Photoluminescence Properties of  $\beta$ - $FeSi_2$  Grains Using Liquid Phase Obtained by Au-Si Eutectic Reaction", Proceedings of International Society for Optics and Photonics, 査読有, 9768, 2016, 97681Q1-97681Q7. DOI: 10.1117/12.2212057

Kensuke Akiyama, Shinichi Motomura, Masaru Itakura, Yasuhiro Naganuma, and Hiroshi Funakubo, "Photoluminescent Iron Disilicide on Modified Si Surface by Using Silver", Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 54, 2015, 07JB04-1-5. DOI:10.7567/JJAP.54.07JB04

Atsuo Katagiri, Shota Ogawa, Takahiro Oikawa, Masaaki Matsushima, Kensuke Akiyama, P. S. Sankara Rama Krishnan and Hiroshi Funakubo, "Structural characterization of epitaxial  $Mg_2Si$  films grown on MgO and MgO-buffered  $Al_2O_3$  substrates", Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 54, 2015, 07JC01-1-4. DOI: 10.7567/JJAP.54.07JC01

Kensuke Akiyama and Hiroshi Funakubo, “Epitaxial Growth of Luminescent  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> on modified Si(111) Surface by Silver”, Proceedings of SPIE, 査読有, 9366, 2015, 93660R-1-8. DOI:10.1117/12.2079405

Kensuke Akiyama and Yuu Motoizumi and Hiroshi Funakubo, “Control of Iron Disilicide Crystal Structure by Using Liquid Phase Obtained by Au-Si Eutectic Reaction”, Materials Research Society Symposium Proceedings, 査読有, 1760, 2015. DOI:10.1557/opl.2015.54

Atsuo Katagiri, Shota Ogawa, Takao Shimizu, Masaaki Matsushima, Kensuke Akiyama and Hiroshi Funakubo, “High Temperature Reproducible Preparation of Mg<sub>2</sub>Si Films on (001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates Using RF Magnetron Sputtering Method”, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 査読有, 1642, 2014. DOI:10.1557/opl.2014.447

Shota Ogawa, Atsuo Katagiri, Takao Shimizu, Masaaki Matsushima, Kensuke Akiyama, Yoshisato Kimura, Hiroshi Uchida, and Hiroshi Funakubo, “Electrical Properties of (110)-Oriented Nondoped Mg<sub>2</sub>Si Films with p-Type Conduction Prepared by RF Magnetron Sputtering Method”, J. Electronic Mater., 査読有, 43(6), 2014, 2269-2273. <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11664-014-3040-6#>

〔学会発表〕(計 15 件)

黒川満央、上原睦雄、一ノ瀬大地、清水荘雄、秋山賢輔、松島正明、内田寛、木村好里、舟窪浩、“Mg<sub>2</sub>Si 薄膜の熱電特性に及ぼす歪みの影響”、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016 年 3 月 19 日～22 日、東京工業大学 大岡山キャンパス(東京都)

Kensuke Akiyama and Hiroshi Funakubo, “Growth and photoluminescence properties of Au- or N-doped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>”, The Optoelectronics and Photonic Materials and Devices Conference (SPIE opto), February 16-18, 2016, The Moscone Center (San Francisco, USA)

M. Uehara, M. Kurokawa, K. Akiyama, T. Shimizu, M. Matsushima, H. Uchida, Y. Kimura, and H. Funakubo, “Thermoelectric characterization of sputtered Ca-Mg-Si films”, EMA (Electronic Materials and Applications) 2016, January 20-22, DoubleTree by Hilton Orlando at Sea World (Orlando, Florida, USA)

黒川満央、上原睦雄、秋山賢輔、松島正明、内田寛、木村好里、舟窪浩、“Mg<sub>2</sub>Si 薄膜の熱電特性に及ぼす種々の因子の影響”、第 54

回セラミックス基礎科学討論会、2016 年 1 月 7 日～8 日、アバンセ(佐賀県立男女共同参画センター・佐賀県立生涯学習センター)(佐賀県)

上原睦雄、黒川満央、秋山賢輔、清水荘雄、松島正明、内田寛、木村好里、舟窪浩、“スパッタリング法による Ca-Mg-Si 基膜熱電材料の特性評価”、第 54 回セラミックス基礎科学討論会、2016 年 1 月 7 日～8 日、アバンセ(佐賀県立男女共同参画センター・佐賀県立生涯学習センター)(佐賀県)

上原睦雄、黒川満央、秋山賢輔、松島正明、内田寛、木村好里、舟窪浩、“スパッタリング法による Ca-Mg-Si 基膜の作製と特性評価”、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015 年 9 月 13 日～9 月 16 日、名古屋国際会議場(愛知県)

M. Uehara, K. Akiyama, M. Matsushima, T. Shimizu, H. Uchida, Y. Kimura, and H. Funakubo, “Phase Identification of Ca-Si Films prepared on (001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrates Using X-ray Diffraction Wide Area Reciprocal Space Mapping Method”, NIMS Conference 2015, July 14-16, 2015, Tsukuba International Congress Center EPOCHAL TSUKUBA (Tsukuba, Ibaragi, Japan)

秋山賢輔、高橋亮、舟窪浩、入江寛、松本佳久、“Si 粒子表面に形成した鉄シリサイドの光触媒効果による水素生成”、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 28 日、日本大学 船橋キャンパス(千葉県)

秋山賢輔、舟窪浩、“Au コート Si 上に合成した鉄シリサイドの PL 発光特性”、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月 14 日、東海大学 湘南キャンパス(神奈川県)

上原睦雄、新井洋樹、小川正太、秋山賢輔、松島正明、内田寛、木村好里、舟窪浩、“スパッタリング法による Ca-Si 膜の作製と熱電特性評価”、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月 11 日～14 日、東海大学 湘南キャンパス(神奈川県)

上原睦雄、新井洋喜、小川正太、秋山賢輔、松島正明、内田寛、木村好里、舟窪浩、“スパッタリング法による Ca-Si 膜の作製と電気特性評価”、第 53 回セラミックス基礎科学討論会、2015 年 1 月 8 日～9 日、京都テルサ(京都府民総合交流プラザ)(京都府)

秋山賢輔、高橋亮、吉水暢治、舟窪浩、入江寛、松本佳久、“Si 粒子表面に形成した鉄シリサイドの光触媒効果による水素生成”、第 21 回光触媒シンポジウム、2014 年 12 月 12 日、東京大学 生産技術研究所(東京都)

Kensuke Akiyama, Hiroshi Funakubo,  
“Growth of low-defect-density  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> on Si via  
vapor-liquid-solid (VLS) method using liquids  
phase obtained by Au-Si eutectic reaction”,  
Materials Research Society Symposium 2014-fall  
meeting, December 2, 2014, Hynes Convention  
Center and Sheraton Boston Hotel (USA)

秋山賢輔、原嘉昭、高橋亮、吉水暢治、舟  
窪浩、入江寛、松本佳久、“ $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の光触媒  
効果による水素生成”、第61回応用物理学会  
春季学術講演会、2014年9月19日、北海道  
大学(北海道)

Kensuke Akiyama, Hiroshi Funakubo,  
“Photoluminescence properties of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> on  
Treated Si Surface by Metals”,  
ICSS-SILICIDE 2014, July 28, 2014、東京理  
科大学 葛飾キャンパス(東京都)

〔図書〕(計 1 件)

秋山賢輔、末益 崇、舟窪 浩 他 12 名共  
著)、袁華房、シリサイド系半導体の科学と技  
術(前田佳均 編著)、2014、84-93、154-163.

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://f-lab.iem.titech.ac.jp/f-lab.htm>

6. 研究組織

(1)研究代表者

舟窪 浩 (FUNAKUBO, Hiroshi)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・  
教授

研究者番号：90219080

(2)研究分担者

秋山 賢輔 (AKIYAMA, Kensuke)

神奈川県産業技術センター・研究員

研究者番号：70426360