

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 19 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25289220

研究課題名(和文) 変調ドーピングと結晶粒径極微制御による高移動度・低熱伝導率ナノシリコン熱電材料の創成

研究課題名(英文) Development of high-efficiency silicon-based thermoelectric materials by modulation doping and nanostructuring

研究代表者

黒崎 健 (Kurosaki, Ken)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90304021

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：Siは、毒性が低い、p型・n型の制御が容易、低価格で高品質な材料が入手可能といった多くの利点を有する一方で、バルクSiのZTは最大でも0.2程度しかなく、実用化の目安である $ZT = 1$ には遠く及ばない。この原因は、軽元素・単純結晶構造・共有結合に起因する高い格子熱伝導率と高ドーピング領域におけるイオン化不純物散乱に起因する低いキャリア移動度にある。

本研究では、ナノ構造制御と変調ドーピングを組み合わせた手法により、Siの熱電特性を向上させることを試みた。結果、金属シリサイドをナノスケールでSi中に分散することで、高い出力因子を保ちつつ格子熱伝導率を大幅に低減させ、ZTを向上させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Si has many advantages, such as non-toxic, abundant, stable, established process for device manufacturing. Although Si exhibits excellent power factor, its lattice thermal conductivity is exceptionally high, which results in the low ZT. However, improvement of the ZT can be achieved by controlling the structure of Si in nanoscale to reduce the lattice thermal conductivity significantly. Further, the power factor can be enhanced by modulation doping. In the present study, we studied the effect of metal silicides as the nanoscale precipitates on the thermoelectric properties of Si. Nanocomposites composed of silicon and various metal silicides were synthesized by a melt spinning method. The size and the distribution of the metal silicides were controlled by changing mainly the cooling rate in the melt spinning process. The metal silicides reduced the lattice thermal conductivity of Si with keeping a high power factor, leading to the improvement of ZT.

研究分野：材料科学

キーワード：熱電変換

1. 研究開始当初の背景

現在、一次エネルギーの約七割が排熱として捨てられている。この莫大な未利用エネルギーを有効に利用することは、将来の環境・エネルギー問題を解決するための重要な方策の一つである。材料に温度差を設けることで生じる熱起電力（ゼーベック効果）を利用した熱発電は、未利用熱エネルギーの有効利用技術として、近年注目を集めている。

既存熱電材料としては、 Bi_2Te_3 や PbTe がよく知られている。ところが、これらの材料は有毒で希少な元素を含むことから、無毒で安価な高性能熱電材料の開発が強く望まれている。

このような背景のもと、我々は新規熱電材料の候補としてシリコン（Si）に着目した。なぜなら、Si は、毒性が低い、p 型・n 型の制御が容易、低価格で高品質な材料が入手可能といった多くの利点を有するからである。ところが、一方で、バルク Si の熱電変換性能指数（ZT）は最大でも 0.2 程度しかなく、実用化の目安である $ZT = 1$ には遠く及ばないという現実がある。

2. 研究の目的

そこで、本研究では、高ドーブしたキャリア供給相から超高純度 Si に対して変調ドーブを施すとともに、両者の結晶粒径をナノスケールで精密に制御する。これにより、イオン化不純物散乱に起因する低キャリア移動度と、軽元素・単純結晶構造・共有結合に起因する高格子熱伝導率といった Si が本来有する熱電材料としての致命的な二つの欠点を一挙に解決する。変調ドーブを実験的に実証することで、Si の熱電変換特性の飛躍的な向上を図ることを目的とする。

3. 研究の方法

変調ドーブとは、ある特定のバンド構造の組み合わせとなる二種類の材料を接触させることで電子走行相と電子供給相を空間的に分離するという非常に巧妙な手段であり、半導体・電子デバイス分野では既に原理実証・実用化されている。変調ドーブの様子を、図 1 に示す。例えば、GaAs と AlGaAs の組み合わせからなる高電子移動度トランジスタ（HEMT: High Electron Mobility Transistor）は、変調ドーブが応用された例として良く知られている。変調ドーブによって電子の散乱源となるイオン化された不純物原子は電子供給相中に留ませつつ、電子のみを電子走行相に染み出させることができる。電子走行相中の不純物を極限にまで取り除いておけば、染み出した電子は電子走行相中を負荷なく移動し高いキャリア移動度が実現できる。

キャリア供給相として様々な金属シリサイドならびにワイドバンドギャップ半導体を試したが、ここでは、代表的な成果として VSi_2 と Si からなるナノ複合材料の作製と組織観察、熱電特性の評価結果を記す。

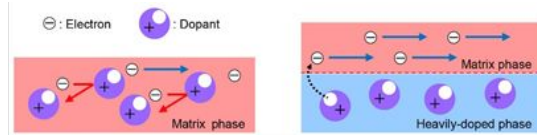


図 1 一様ドーブ材料中（左）では、電子はイオン化された不純物によって散乱されるが、変調ドーブ材料中（右）では、電子は電子走行相中をイオン化不純物の影響を受けることなく移動する。

4. 研究成果

Si-V 二元系状態図によると、モル比でおよそ Si: $\text{VSi}_2=10:1$ の組成で Si と VSi_2 の共晶反応が確認できる。このため、この組成で液相から固相へ急速冷却することで、Si 中に VSi_2 が均一に分散したナノコンポジットが作製できると考えられる。さらに、冷却速度を調整することで、 VSi_2 のサイズや分散状態も調整できると考えられる。このような試料を作製する手法として、本研究では、メルトスピン法を用いた。メルトスピン法は、誘導加熱炉内で溶融した液相を高速回転する銅のローラーに噴射することで、通常では達成しえないほどの早い降温速度で液相から固相（形状はリボン状）を得ることができる。主に銅製のローラーの回転速度を調整することで、得られるリボン状試料の性状を調整することができる。本研究では、Si と VSi_2 の組成比は共晶組成である 10:1 に固定し、ローラーの回転速度を 2000 rpm、4000 rpm、6000 rpm と変化させることで、試料の組織のサイズ制御を試みた。試料の溶融からローラーへの噴射、リボン状試料の作製までの一連の作業は、Ar 雰囲気下で行った。一方で、実用化に際しては、あるいは、熱電物性を精度よく測定するためには、リボン状ではなくバルク状の試料が必要となる。このため、本研究では、リボン状試料を放電プラズマ焼結（SPS）することでバルク体化した。放電プラズマ焼結は、1200 °C、3分、100 MPa、Ar 雰囲気下で行った。

図 2 に、メルトスピン法で作製したリボン状試料の走査型電子顕微鏡（SEM）観察像を示す。参考のため、通常のアーク溶解法により作製した試料の SEM 観察像も示している。ここで示した全ての図において、色の薄い領域が VSi_2 、濃い領域が Si に相当する。いずれの試料においても、Si 中に VSi_2 が均一に分散して存在している様子が確認できる。アーク溶解試料は、典型的な共晶組織となっている一方で、リボン状試料は Si マトリックス中に VSi_2 がドット状に分散する組織となっている。このとき、 VSi_2 は数十ナノメートルのナノドットとして均一分散しており、またドット同士が目立った連結はみられない。このような組織は変調ドーブに適したものである。さらに、ローラーの回転速度が大きくなるにつれて、分散する VSi_2 ナノドットのサイズが小さくなっていることも確認できる。

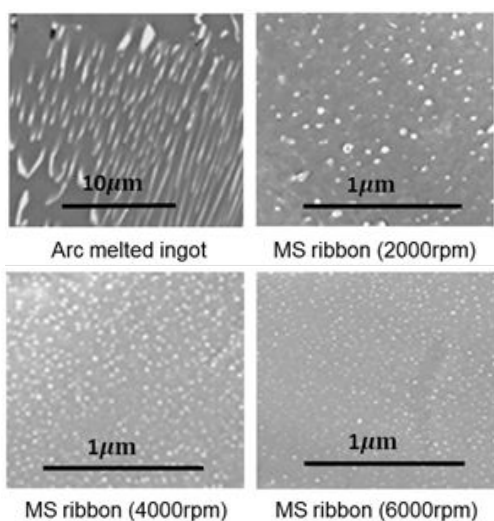


図 2 メルトスピン法で作製したリボン状試料とアーク溶解試料表面の SEM 観察像

次に、図 3 に、リボン状試料を SPS することで得たバルク状試料の SEM 観察像を示す。SPS により VSi_2 は数百ナノメートル以上のサイズにまで成長してしまっていることが確認できる。高温下での加圧焼結に際しては、出発物質に含まれるナノ組織が崩れたり成長したりすることがよく知られているが、今回もこれと同様の現象が生じたものと考えられる。このため、SPS の条件を最適化する等してナノ組織を維持した状態でバルク化することが課題として挙げられる。また、リボン状試料のまま精度よく熱電特性を測定できる手法の確立も重要であると考えている。

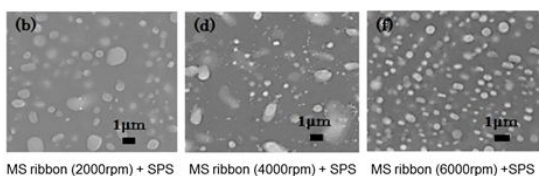


図 3 リボン状試料を SPS することで得たバルク状試料表面の SEM 観察像

最後に、バルク状試料の各種熱電特性を、図 4 に示す。前述のとおりこれら試料中では VSi_2 は大きく粒成長しており、変調ドーブに適した組織とはなっていない。このため、ここで示す結果は、変調ドーブの実証のためのものではなく、サブミクロンサイズで均一分散した第二相 (VSi_2) が Si の熱電特性に及ぼす影響を示すものである。また、熱電特性を最大化するために、いずれの試料に対しても P(n 型) を一様ドーブしている。Si 中に VSi_2 が分散することで熱伝導率・電気伝導率ともに減少するが、熱伝導率の低減具合のほうが電気伝導率のそれよりも若干大きいことが主な要因となり、結果、ZT は Si のそれを上回った。ローラーの回転速度が 2000 rpm で作製したリボン状試料を SPS することで得た

バルク状試料が最も良い熱電特性を示し、その ZT は 1073 K において 0.23 であった。

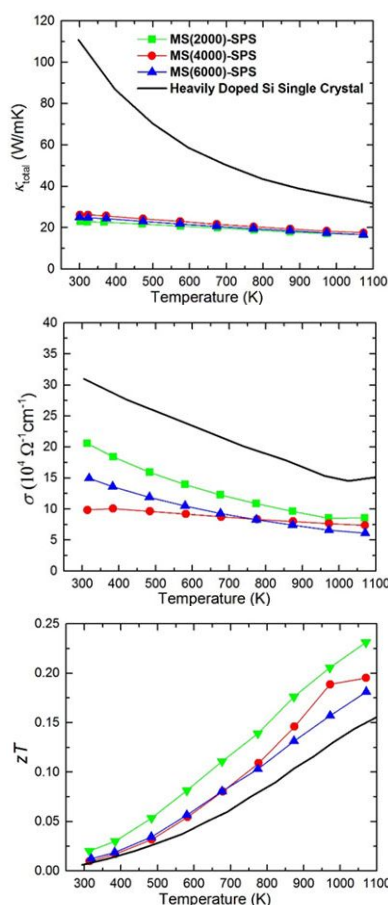


図 4 リボン状試料を SPS することで得たバルク状試料の各種熱電特性 (熱伝導率: κ_{total} 、電気伝導率: σ 、無次元性能指数: ZT) の温度依存性

以上、ここでは、Si- VSi_2 系における変調ドーブに適した組織形成に関する成果を述べてきたが、この他にも、Si- Mg_2Si 系における変調ドーブの原理実証、Si- NiSi_2 系における高 ZT の実現等の成果を得ている。これらについては、今後、順次論文発表していく予定としている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 28 件)

Sora-at Tanusilp, Ken Kurosaki, Aikebaier Yusufu, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka, Enhancement of Thermoelectric Properties of Bulk Si by Dispersing Size-Controlled VSi_2 , J. Electron. Mater. 査読有

10.1007/s11664-016-5066-4

Takayuki Sasaki, Ken Kurosaki, Aikebaier Yusufu, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka, Thermoelectric properties of Fe and Al co-added Ge, Jpn. J. Appl. Phys. 査

読有 56, 045502-1-045502-5 (2017).
10.7567/JJAP.56.045502
Aikebaier Yusufu, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka, Improving thermoelectric properties of bulk Si by dispersing VSi_2 nanoparticles, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有 55, 061301-1-061301-4 (2016).
10.7567/JJAP.55.061301
Aikebaier Yusufu, Ken Kurosaki, Yoshinobu Miyazaki, Atsuko Kosuga, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka, Role of Nanoscale Precipitates for Enhancement of Thermoelectric Properties of Heavily P-Doped Si-Ge Alloys, Mater. Trans. 査読有 57, 1070-1075 (2016).
10.2320/matertrans.E-M2016805
Noriyuki Uchida, Yuji Ohishi, Yoshinobu Miyazaki, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, and Tetsuya Tada, Thermoelectric Properties of (100) Oriented Silicon and Nickel Silicide Nanocomposite Films Grown on Si on Insulator and Si on Quartz Glass Substrates, Mater. Trans. 査読有 57, 1076-1081 (2016).
10.2320/matertrans.E-M2016807
黒崎 健, エクバル ユスフ, 宮崎吉宣, 大石佑治, 牟田浩明, 山中伸介, ナノスケール構造制御によるシリコンの熱電特性の向上, 日本金属学会誌 査読有 79, 569-572 (2015).
doi:10.2320/jinstmet.JA201501
Ken Kurosaki, Aikebaier Yusufu, Yoshinobu Miyazaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka, Enhanced Thermoelectric Properties of Silicon via Nanostructuring, Mater. Trans. 57, 1018-1021 (2016). (上記和文論文の英訳論文)
Aikebaier Yusufu, Ken Kurosaki, Yoshinobu Miyazaki, Manabu Ishimaru, Atsuko Kosuga, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka, Bottom-up nanostructured bulk silicon: A practical high-efficiency thermoelectric material, Nanoscale 査読有 6, 13921-13927 (2014).
10.1039/c4nr04470c

[学会発表](計24件)

Ken Kurosaki, Microstructure and thermoelectric properties of silicon and metal silicides nanocomposites synthesized by a melt spinning method, TMS 2017 Annual Meeting & Exhibition, San Diego Convention Center, San Diego, California, February 26-March 2, 2017.

黒崎 健, 変調ドープによるシリコンの熱電変換性能の飛躍的向上, 日本熱電学会第13回学術講演会(2016年9月5日~7日, 東京理科大学葛飾キャンパス).
Ken Kurosaki, Thermoelectric properties of nanostructured bulk Si and Si-Ge alloys, 11th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, June 14-19, 2015, Vancouver, Canada
Ken Kurosaki, Nanostructured Bulk Silicon as a Non-toxic, Cost-effective, and High-efficiency Thermoelectric Material, EMN Phuket Meeting, May 4-7, 2015, Phuket, Thailand

[図書](計4件)

Ken Kurosaki and Yusufu Aikebaier, CRC, Bottom-up Nanostructured Silicon for Thermoelectrics, Silicon Nanomaterials Sourcebook, Two-Volume Set, September 30, 2017. (発行予定)
黒崎 健, 情報機構, 熱電変換材料 実用・活用を目指した設計と開発~材料技術/モジュール化/フレキシブル化/実用例~, 第1章 熱電変換・熱電発電関連業界の研究開発における最新動向と利活用に向けた課題, 第1節 新規材料の開発・探索における留意点, B5判ソフトカバー約210頁, 2014年12月発行.
黒崎 健, 株式会社電子ジャーナル, 「2014 熱電変換材料&デバイス技術大全」(CD-ROM版), 第1編, 第2章, 第1節, 熱電変換材料の最新動向, 200頁, 2014年3月発行.

[その他]

ホームページ等
<http://www.see.eng.osaka-u.ac.jp/seems/seems/kurosaki.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

黒崎 健 (KUROSAKI, Ken)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 90304021

(2) 研究分担者

石丸 学 (ISHIMARU, Manabu)
九州工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 00264086

内田紀行 (UCHIDA, Noriyuki)
産業技術総合研究所・ナノエレクトロニクス研究部門・主任研究員
研究者番号: 60400636