

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18233

研究課題名(和文) Si-NiSi₂の整合界面コンポジット化による理想的ナノ結晶熱電材料の創製研究課題名(英文) Thermoelectric properties of Si-NiSi₂ Nanocomposite with coherent grain boundaries

研究代表者

大石 佑治 (Ohishi, Yuji)

大阪大学・工学研究科 助教

研究者番号：20571558

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：p型ドーパントとしてBを1%添加したSiとCoを液体急冷法で急冷したのちに放電プラズマ焼結法によって焼結することで、Si母相中に100-500 nm程度のサイズのCoSi₂のナノ粒子を微細に分散させたようなナノ構造を自己組織的に構築することに成功した。CoSi₂はNiSi₂と同じくSiと整合界面を形成することが期待される物質である。このコンポジット材料の熱電特性を評価したところ、ゼーベック係数や電気伝導率はほとんど影響を受けていないにもかかわらず、格子熱伝導率は低減し、熱電性能指数ZTが最大で20%ほど向上したことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Si-CoSi₂ composite material was synthesized by meltspinning Si, B and Co. B was added as a donor. The size of CoSi₂ was found to be 100-500 nm. Since the lattice parameter of CoSi₂ is close to that of Si, less effect on the electrical property is expected. The thermoelectric properties of this composite was measured and compared to those of the sample containing the same amount of CoSi₂ with micro size. The measurement revealed that although there was no significant change in the electrical conductivity and Seebeck coefficient, reduction in the lattice thermal conductivity was observed in the sample with nano-sized precipitation of CoSi₂. As a result, 16% improvement in the thermoelectric figure of merit, ZT was achieved. This result suggest that finer CoSi₂ precipitates may lead to the higher ZT.

研究分野：エネルギー材料

キーワード：熱電材料 ナノ構造化 シリコン 液体急冷法

1. 研究開始当初の背景

ゼーベック効果を利用して熱を電気エネルギーへ変換する熱発電は、機械的な稼働部が無いため信頼性が高く、効率がシステムの規模に依存しないという特徴を有している。このため、分散的に存在する莫大な廃熱エネルギーを電力に変換して有効利用するための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 (σ)、熱伝導率 (κ)、絶対温度 (T) を用いて、 $ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}$ と表される。例えば日本熱電学会の「熱電材料の性能に関する熱電アカデミックロードマップ」では、バルク系熱電材料として $ZT > 3.0$ が目標値として掲げられている。熱電材料が未だに広く実用化されるに至っていない理由は、以下の1点に集約される。すなわち、高い性能を示す既存の熱電材料として、現状では Bi_2Te_3 や PbTe 等が存在するが、その性能が $ZT = 1$ 程度しかないことである。

現在 ZT を向上させる様々な取り組みがなされているが、バルク熱電材料の性能向上に最も有望な手法の一つがナノ結晶化である。熱は主にフォノンに、電流は電子により運ばれるが、フォノンに対して電子の平均自由行程は非常に短い。そのため、物質中に 10 nm 程度のサイズの界面が存在すれば、その界面によってフォノンのみが選択的に散乱される。その結果熱伝導率が減少し、 ZT が向上する。ナノ結晶化は主にナノサイズの粒子の焼結によって実現され、多様な材料に適用できる非常に汎用的な手法であるが、しかしナノ結晶化熱電材料の性能向上は未だに不十分である。

2. 研究の目的

ナノ粒子の焼結によって作製されたナノ結晶材料が本来の性能を発揮できていない理由として、不純物や酸化物が粒界へ析出し、電気的特性が悪化してしまうことが挙げられる。本研究ではこの点に着目し、自己組織的なナノ構造化技術の確立を目指す。液体急冷法と焼結を組み合わせることで Si 中にナノサイズのシリサイド CoSi_2 が分散したようなナノ構造を自己組織的に構築する。 CoSi_2 は母相である Si との整合性が良いため (格子不整合率: 0.5% @ 973K)、異相界面によるキャリア散乱の抑制効果が期待できる。これにより、Si をモデルケースとし、熱電特性の向上に効果的なナノ構造を自己組織的に構築する技術の確立することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) Si/CoSi₂ コンポジットの作製

Si (純度 11N), B (純度 99.99%), Co (純度 99.9%) を原材料として、 $(\text{Si}_{0.99}\text{B}_{0.01})_{95}\text{Co}_5$ の組成のインゴットをアーク溶解法によって作製した。B は Si への p 型ドーパントと

して加えた。このインゴットを、析出物の粒径を微細化することを狙い、液体急冷法 (銅ロールの回転速度: 31 m/s) で急冷した。液体急冷によって得られたリボン状の Si/CoSi₂ コンポジット試料の外観図を図 1 (a) に示す。その後、粉碎したリボン試料を放電プラズマ焼結法 (SPS) によって焼結し、図 1 (b) に示すようなバルク試料を作製した。液体急冷法により得られたリボン試料は Si/CoSi₂-MS、また放電プラズマ焼結法で緻密化したペレットは Si/CoSi₂-MS-SPS と表記する。比較試料として、同じ組成のアーク融解で得たインゴット (Si/CoSi₂-Arc) 及び同じ条件で SPS 焼結を行った試料 (Si/CoSi₂-SPS) を用意した。また、金属を加えずに B のみを 1% ドープした均質な試料 Si₉₉B₁-Arc-SPS を用いて、析出物の有無による熱電特性の影響を評価した。

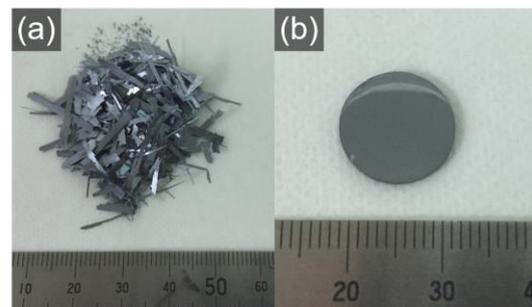


図 1 (a) Si/CoSi₂ コンポジットリボンと (b) 焼結したペレット MS-SPS。

(2) 微細構造の解析と熱電特性の評価

作製した試料について X 線回折 (XRD) 測定により相状態を評価した。また SEM-EDS 及び TEM 観察により元素分布及び微細構造を評価した。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算出した。キャリア濃度と移動度を測定するため、室温で van der Pauw 法によるホール効果測定を行なった。直流 4 端子法によって電気伝導率、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

各試料の XRD パターンを図 2 に示す。全ての試料において、Si の強いピークと CoSi_2 の弱いピークが確認できた。Si-Co 状態図によると $\text{Si}_{95}\text{Co}_5$ の組成では Si と CoSi_2 が生成することが予想されるため、妥当な結果が得られたといえる。リボン試料 Si/CoSi₂-MS の CoSi_2 のピークは他の試料のピークと比べてややブロードになっており、液体急冷によって CoSi_2 析出物のサイズが小さくなったことを示唆している。

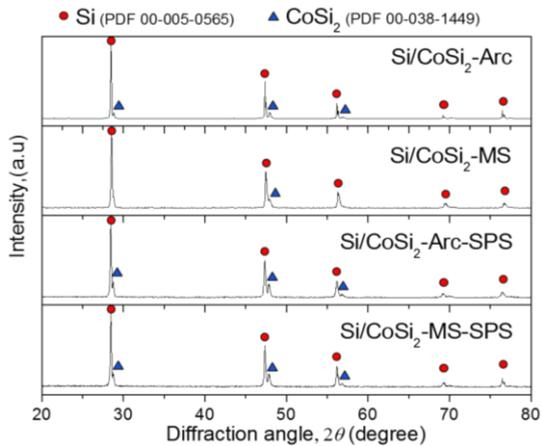


図 2 各の試料の XRD パターン。

図 3 に、得られた Si/CoSi₂-Arc と Si/CoSi₂-MS 試料の SEM 画像を示す。Si/CoSi₂-Arc において、暗い領域と明るい領域が確認できる。図 4 に示す SEM-EDS 分析結果から、それぞれ Si 母相と CoSi₂ 析出物であることがわかる。アーク融解試料の粒界に見られるマイクロメートルスケールのラメラ構造と比べ、液体急冷試料では 100nm 以下の析出物が形成した。このような析出物組織の微細化は、高い冷却速度を有する液体急冷法によるものと考えられる。SEM-EDS ではナノ析出物の組成を分析することは困難であったが、後ほど TEM-EDS の分析結果を用いて説明する。

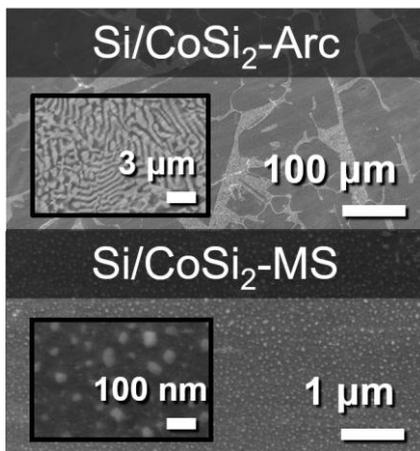


図 3 焼結前の試料の SEM 画像。

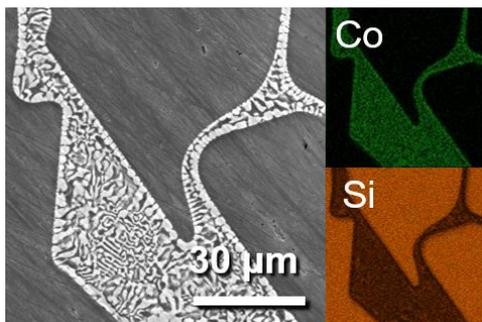


図 4 試料 Si/CoSi₂-Arc の元素マッピング像。

図 5 に Si/CoSi₂-MS-SPS、Si/CoSi₂-Arc-SPS 及び先行研究[1]で作製した均質な Si₉₉B₁-Arc-SPS の SEM 像を示す。焼結した Si/CoSi₂ コンポジットにおいて、析出物のサイズはそれぞれ 1-10μm (Arc-SPS) 及び 100-500nm (MS-SPS) まで成長していた。また、図 6 に Si/CoSi₂-MS-SPS の TEM 観察結果を示す。析出物のサイズは図 5(a、b)に示した SEM 観察結果と良く一致している。図 6(c)に、析出物の領域の TEM-EDS 結果を示す。この結果より、析出相は Co と Si を含有していることが分かる。XRD 分析の結果を考慮すると、析出物は CoSi₂ であることが確認できる。

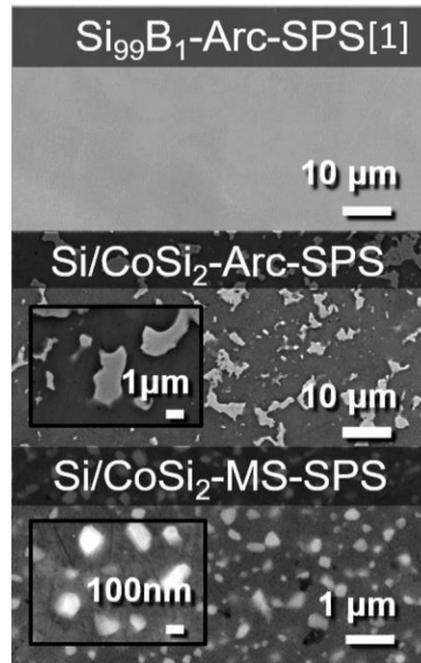


図 5 SPS によって焼結したバルク試料の SEM 画像。

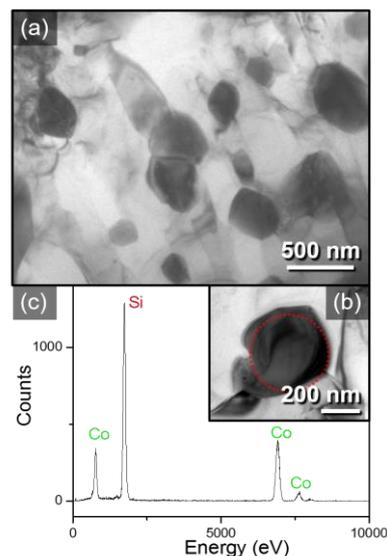


図 6 Si/CoSi₂-MS-SPS の(a、b)明視野 TEM 像と(c) EDS スペクトル。EDS 分析は(b)中の赤い点線の円で囲まれた領域で行った。

表 1 に室温での各試料のホール効果測定の結果を示す。全ての試料は、加えた全ての B がホールを供給したと仮定した場合のキャリア密度 $5.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と同程度キャリア密度 ($4.6\text{--}4.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) を有していた。Si₉₉B₁-Arc-SPS と Si/CoSi₂-Arc-SPS がほぼ同程度のキャリア移動度と電気伝導率を示しており、マクロサイズの CoSi₂ の析出による影響はほとんどないことが分かる。Si/CoSi₂-MS-SPS では析出物が微細化しているためにキャリア移動度が若干低下しているが、電気伝導率の低減は 10% 以内に抑えられている。先行研究の SiB₃ を析出させた Si/SiB₃ コンポジット Si/SiB₃-MS-SPS[1] より良い電気的特性が得られた。

表 1 ホール効果測定による各試料の室温でのキャリア濃度 n_H 、キャリア移動度 μ_H 及び電気伝導率 σ

Sample name	n_H ($10^{20}/\text{cm}^3$)	μ_H ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	σ ($10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)
Si ₉₉ B ₁ -Arc-SPS[1]	4.72	36.5	2.76
Si/CoSi ₂ -Arc-SPS	4.87	35.2	2.75
Si/CoSi ₂ -MS-SPS	4.83	33.1	2.56
*Si/SiB ₃ -MS-SPS[1]	4.63	32.2	2.39

* 析出物の体積分率とサイズは Si/CoSi₂-MS-SPS と同程度である。

図 7 に、それぞれの試料の電気伝導率 σ の温度依存性を示す。Si/CoSi₂-MS-SPS の電気伝導率は、測定した温度域において Si/CoSi₂-Arc-SPS と同程度であった。これらの試料においてキャリア密度は同程度であることから、析出物のサイズがキャリア移動度へ影響を及ぼしていないことを意味している。また、析出物が存在しない Si₉₉B₁-Arc-SPS よりも若干高い電気伝導率を示した。これは、析出物である CoSi₂ が金属的な物質であることに起因すると考えられる。

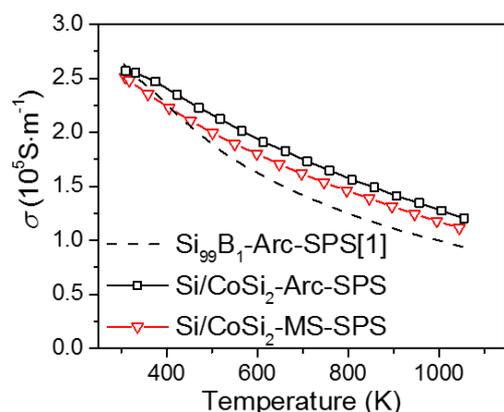


図 7 各試料の電気伝導率 σ の温度依存性。

図 8 に、ゼーベック係数 S の温度依存性を示す。ゼーベック係数については、Si/CoSi₂-MS-SPS と Si/CoSi₂-Arc-SPS はほぼ同じ値を示した。これは、2 つの試料のキャリア密度が同程度であること、析出物のサイズがキャリアの散乱過程に影響を及ぼしていないことから妥当な結果である。また、析出物のない Si₉₉B₁-Arc-SPS よりも若干低い値となった。これも、析出物である CoSi₂ が金属的な物質であることに起因すると考えられる。

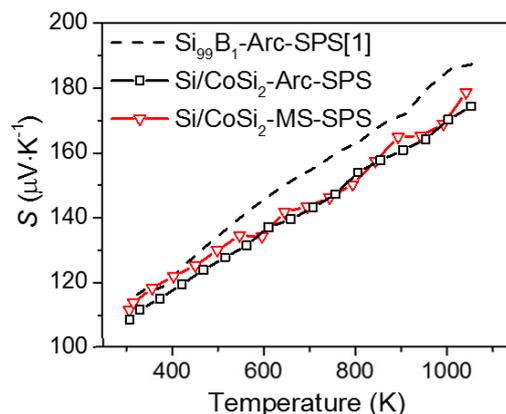


図 8 各試料のゼーベック係数 S の温度依存性。

図 9 に、格子熱伝導率 κ_{lat} の温度依存性を示す。格子熱伝導率は Wiedemann-Franz の法則 ($\kappa_{lat} = \kappa \cdot L T$) により計算した。Lorenz 数 L は $2.45 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ 用いた。Si/CoSi₂-MS-SPS の格子熱伝導率は、Si/CoSi₂-Arc-SPS と比べて大きく低減していることが分かる。これは、析出物がナノサイズ化したことによる影響であると考えられる。Si/CoSi₂-Arc-SPS の格子熱伝導率は Si₉₉B₁-Arc-SPS よりもやや高い値となったが、これも析出物である CoSi₂ の影響であると考えられる。

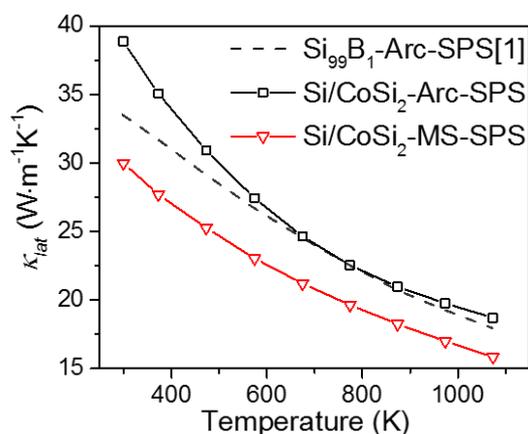


図 9 各試料の格子熱伝導率 κ_{lat} の温度依存性。

図 10 に、 ZT の温度依存性を示す。 $\text{Si}/\text{CoSi}_2\text{-Arc-SPS}$ の ZT は析出物のない $\text{Si}_{99}\text{B}_1\text{-Arc-SPS}$ とほぼ同じ値となっていることが分かる。これは、マクロサイズの CoSi_2 の析出は ZT へ何ら影響を与えないことを意味している。一方、 $\text{Si}/\text{CoSi}_2\text{-MS-SPS}$ は 1073K で $ZT = 0.21$ となっており、均質な $\text{Si}_{99}\text{B}_1\text{-Arc-SPS}$ と比べても 16%向上している。これは、微細化された CoSi_2 析出物が電気的特性には影響を与えずに、格子熱伝導率のみを低減させたことによる効果である。

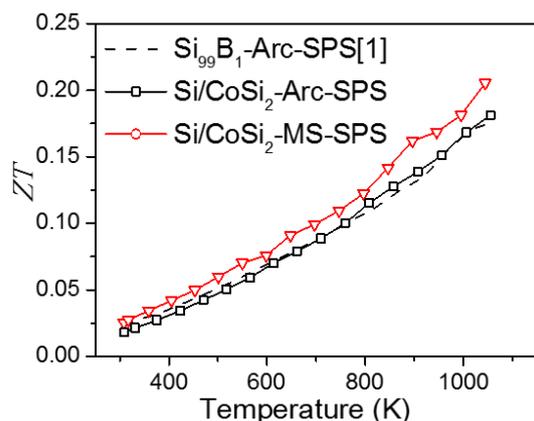


図 10 各試料の無次元性能指数 ZT の温度依存性。

$(\text{Si}_{0.99}\text{B}_{0.01})_{95}\text{Co}_5$ の組成の試料に対して液体急冷法と放電プラズマ焼結法を組み合わせることにより、 Si 母相中に 100-500 nm のサイズの CoSi_2 が分散したようなナノ構造を自己組織的に構築することに成功した。マクロサイズの CoSi_2 が分散したような構造に対し、電気伝導率やゼーベック係数のような電気的特性にはほとんど影響を与えずに、格子熱伝導率のみを低減させることに成功した。分散させたシリサイドの粒径をさらに微細化することにより、さらなる熱電性能の向上が期待される結果となった。

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 1 件)

①Jun Xie, Yuji Ohishi, Satoshi Ichikawa, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, “Thermoelectric Properties of Si/CoSi_2 Sub-Micrometer Composites Prepared by Melt-Spinning Technique”, *Journal of Applied Physics*, 121, 205107 (2017), 査読有。

[学会発表] (計 8 件)

①謝 駿, 大石 佑治, 市川 聡, Aikebaier Yusufu, 牟田 浩明, 黒崎 健, 山中 伸介, 「 Si -シリサイド系における液相焼結による

高密度転位組織の導入と熱電特性への影響」, 第 13 回 日本熱電学会学術講演会 (TSJ2016), 東京理科大学 葛飾キャンパス, (2016).

②小西 健太, 大石 佑治, 謝 駿, 牟田 浩明, 黒崎 健, 山中 伸介, 「液相焼結による Si-NiSi_2 ナノコンポジットの作製と熱電性能の評価」, 第 13 回 日本熱電学会学術講演会 (TSJ2016), 東京理科大学 葛飾キャンパス, (2016).

③和田垣 沙織, 大石 佑治, 牟田 浩明, 黒崎 健, 山中 伸介, 「液体急冷法による HMSs/Si 共晶合金のナノ構造化と熱電特性の評価」, 第 13 回 日本熱電学会学術講演会 (TSJ2016), 東京理科大学 葛飾キャンパス, (2016).

④Afiqa Mohamad, Yuji Ohishi, Yoshinobu Miyazaki, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, and Shinsuke Yamanaka, “Enhancement of Thermoelectric Properties of CrSi_2 by Congener Elemental Substitution”, The 35th International Conference and The 1st Asian Conference on Thermoelectrics (ICT/ACT2016), Wuhan, P.R. China, May 29-June 2, (2016).

⑤ Jun Xie, Yuji Ohishi, Yoshinobu Miyazaki, Aikebaier Yusufu, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki and Shinsuke Yamanaka, “Effect of Dislocation Lines on Thermoelectric Properties in Si-based Nanocomposites Prepared by Liquid-phase Compaction”, The 35th International Conference and The 1st Asian Conference on Thermoelectrics (ICT/ACT2016), Wuhan, P.R. China, May 29-June 2, (2016).

⑥ Jun XIE, Yuji OHISHI, Aikebaier YUSUFU, Hiroaki MUTA, Ken KUROSAKI, and Shinsuke YAMANAKA, “Introducing Dislocation Lines for Controlled Conductivity in Si-based Nanocomposites by Liquid-phase Sintering”, TMS2017 146th Annual Meeting and Exhibition, San Diego, California, February 26-March 2, (2017).

⑦ Yuji Ohishi, Tomoki Ebata, Jun Xie, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki and Shinsuke Yamanaka, “Nanostructure of Si/transition metal silicide composite prepared by a melt spinning method”, TMS2017 146th Annual Meeting and Exhibition, San Diego, California, February 26-March 2, (2017).

⑧ Saori Wadagaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki and Shinsuke Yamanaka, “Thermoelectric properties of nanostructured HMSs/Si eutectic alloy prepared by a melt spinning method”, TMS2017 146th Annual Meeting and Exhibition, San Diego, California, February 26-March 2, (2017).

[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：
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

[1] J. Xie, Y. Ohishi, Y. Miyazaki, A. Yusufu, H. Muta, K. Kurosaki, and S. Yamanaka, *J. Appl. Phys.* **118**, 65103 (2015).