

令和 6 年 4 月 19 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04629

研究課題名（和文）薄膜積層型垂直熱電発電デバイスの形成と走査型プローブ顕微鏡による電位分布解析

研究課題名（英文）Formation of thin-film multilayer vertical thermoelectric devices and analysis of potential distribution by scanning probe microscopy

研究代表者

有田 誠 (Arita, Makoto)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：30284540

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）：本研究では、熱電発電モジュールの体積密度向上の可能性を持つ薄膜積層型垂直熱電発電デバイスを試作しその特性について検討・検証をおこなうことを目的として実験を行った。まず、p-Si/n-Siから成るp/n接合薄膜構造の上下に金属電極を薄膜形成したデバイスを試作し、熱電発電特性を調査したうえで、2層p/n構造を絶縁層を介して積層化したモジュールの試作を行い、積層化による起電力の向上の有効性を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、熱電発電モジュールの体積密度の大幅な向上の可能性を持つ薄膜積層型垂直熱電発電デバイスを試作し、熱電材料の薄膜化と熱勾配に垂直方向への電力の取り出しと積層化による電圧の向上を確認した。また、薄膜構造における電位分布の可視化を試み、発電特性との関係を調査した。この研究により得られた知見は、熱電発電モジュールの体積圧縮の新しい手法の手がかりとなり、昨今のエネルギー問題を解決するブレークスルーとして社会に貢献できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, experiments were conducted to investigate and verify the characteristics of a prototype thin-film stacked vertical thermoelectric generation device to improve the volume density of thermoelectric power generation modules. First, thin-film p/n junction structures consisting of p-Si/n-Si were manufactured and its thermoelectric power generation characteristics were investigated. Then, a prototype module with a two-layer p/n structure stacked via an insulating layer was fabricated, and the effectiveness of the stacked structure in improving electromotive force was confirmed.

研究分野：薄膜工学

キーワード：熱電発電 薄膜 半導体

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、化石燃料の枯渇や地球温暖化が世界共通の課題となっている。しかし現状では、例えば自動車などの内燃機関の熱効率は30%程度にとどまり、残りの70%のエネルギーは排熱として捨てられている。そこでこの排熱を直接電気に変える熱電デバイスの高密度化による性能向上に着目した。熱電材料は熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換するため、熱-電力変換の際に複数のエネルギー変換を要する他の発電と比較してスペースを必要せず、さらに物理的可動機構を待たないことからメンテナンスフリーであるといった特徴が期待されている。現在、実用化された熱電デバイスモデルとして、 π 型モジュールが専ら用いられている。これは、n型、p型半導体素子を交互に配置して高温側同士、低温側同士を金属等の電極で結んでいる。しかし、このモジュールには1素子毎に絶縁部が必要であり、さらに電極との金属-半導体接合を有するためモジュールの脆弱化や接触抵抗の増加といった問題がある。また、 π 型モジュールの高効率化の例として、モジュールを積み重ねるカスケード型や素子を積み重ねるセグメント型の試みがあるが、積み重ねによって温度勾配方向にモジュールが大きくなる欠点を有しており、自動車の排熱回収などモジュールの小型化・高密度化が必須な用途への普及には全く新しい技術の提案が求められている。

2. 研究の目的

本研究では既存の熱電発電モジュールとは異なる新たな視点から、p/n接合を積極的に利用して温度勾配と垂直方向に起電力を取り出すことができれば、モジュールの縮小化や金属-半導体接合の一部除去が可能になると考えた。この温度勾配と垂直方向の熱-電力変換の模式図を図1に示す。p/n接合材料に温度勾配を与えることでp型、n型部分でそれぞれ温度勾配と平行方向にゼーベック効果により電荷分離し、それによって温度勾配と垂直方向にも電荷の偏りが生じると考えられる。接合部分での挙動や内部の電流分布について把握する必要があるが、この方法で電力を取り出すことができれば、従来の π 型モジュールにて不可欠であった1素子毎の絶縁部および金属電極が、p/n接合毎の配置となり半数に削減できることから大幅に構造を簡素化できる。また、 π 型モジュールをそのまま薄膜化した場合に生じる単素子あたりの内部電気抵抗の増大を回避できる可能性も持ち合わせている。

そこで本研究では、熱電発電モジュールの体積密度向上の可能性を持つ薄膜積層型垂直熱電発電デバイスを試作し、熱電材料の薄膜化と熱勾配に垂直方向への電力の取り出し、積層化による電圧の向上と出力電流の検証、薄膜構造における電位分布の可視化と構造最適化条件探索について検討・検証を行った。

3. 研究の方法

まず、高抵抗Si基板上にスパッタリング法によりn-Si層を堆積させたのち、p-Si層を試料の半面を覆うように堆積させた試料について、温度勾配を付与時の電位分布解析を行った。次に、p-Si/n-Si接合対から成る発電素子を試作し、この構造において温度勾配に垂直な方向への電力の取り出しとその発電特性を調査した。さらに、デバイスの高起電力化を狙い、p-Si/n-Si接合対を積層させた素子を作製した。この際、p/n接合のペア同士を接続するための金属電極層と絶縁層が必要となる。そこで、n型、p型シリコン薄膜に加えて、金属電極層と酸化物絶縁層を堆積させた。マスクを使用してスパッタリング法によりPdの金属層を堆積し、さらにこの層の一部を残して下層のSiを覆うようにSiO₂の絶縁層を形成した。このデバイスにおいて熱起電力および負荷接続時の発電特性の測定を行った。

4. 研究成果

図2に電位分布測定用試料の外観と測定された電位図を示す。試料は、高抵抗Si基板上にn-Si膜を10 mm×10 mm×6 μ mで成膜したのち写真の下部半面にp-Si膜を10 mm×5 mm×4 μ mで成膜したものである。図に示した電位分布はSi堆積部の左半分の結果であり、試料基板の左端から加熱し右端から冷却している。電位分布測定領域の温度は高温側が約90°Cで低温側が約65°Cであった。試料の上半分では、電位が高温側で相対的に正の値、低温側では相対的に負の値となっており、n型半導体のゼーベック効果に対応した挙動を確認できた。同様に試料下半分の領域において電位が高温側では相対的に負の値、低温側では相対的に正の値となっており、p型半導体のゼーベック効果に対応した挙動を確認できた。一方、同様の試料を基板ごとへき開しp/n接合面が存在する断面に対して温度勾配を付与してケルビンフォース顕微鏡により観察を試みたが、基板/p-Si層/n-Si層についてのコントラストは得られたが、熱起電力に対応した面内方向の電位変化を明瞭に得ることはできなかった。

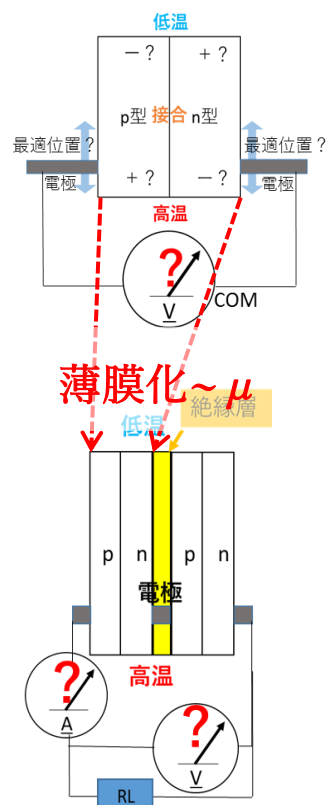


図1 p/n接合における温度勾配に垂直な熱電発電とモジュールの薄膜化の概念図

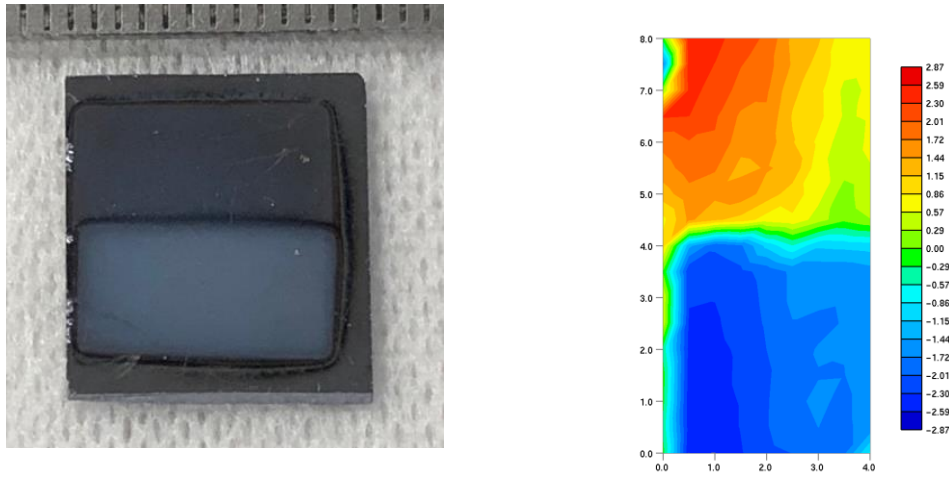


図2 電位分布測定用 p-Si(半面)/n-Si 薄膜試料の外観と、温度勾配付与時の電位分布

図3に、p-Si/n-Si 接合1対から成る2層試料の外観写真と構造模式図、さらに得られた電流-電圧特性を示す。高抵抗 Si 基板上に電極として Pd を成膜後 n 型 Si、p 型 Si、Pd 電極の順に成膜して試料とした。試料の面内方向にいくつかの温度条件にて温度差を付与した状態で、Pd 電極間における電流-電圧特性を測定した。試料に与えた温度差が大きいほど大きな起電力と電流を取り出せることが確認された。

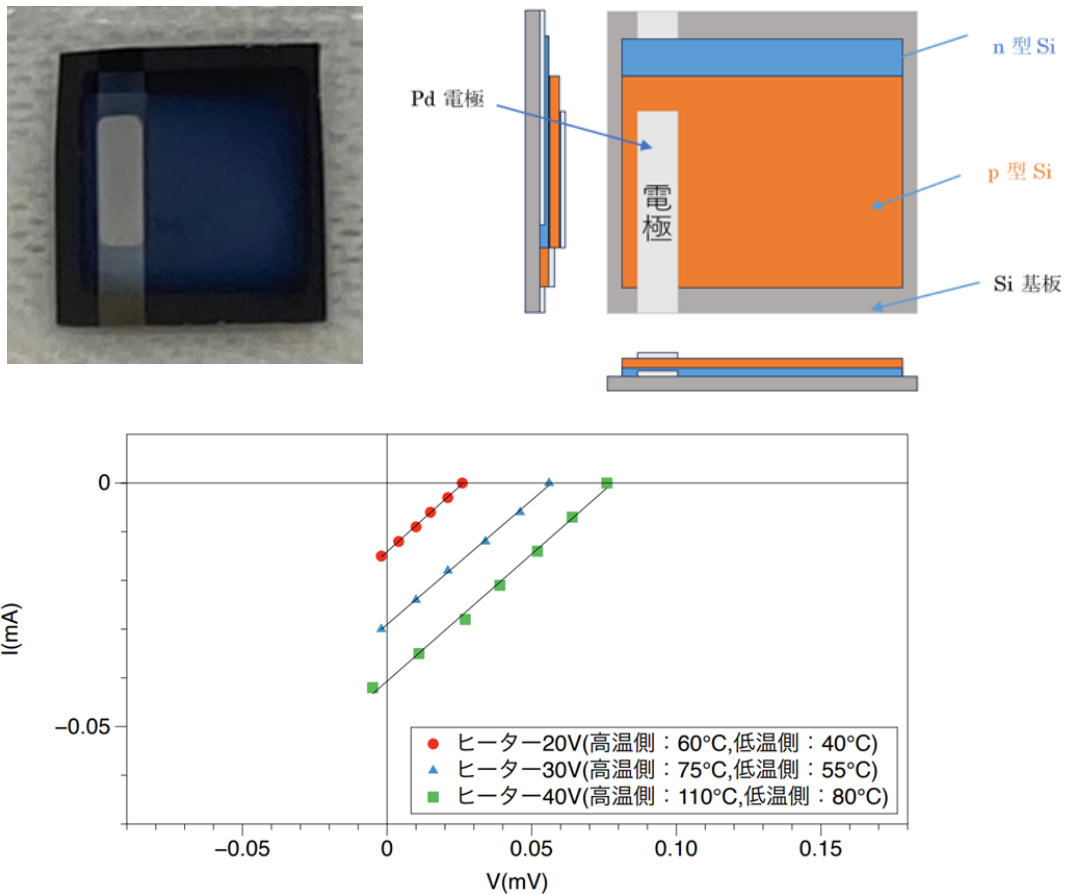


図3 p-Si/n-Si 接合薄膜素子(1対)の外観(左上)、構造の模式図(右上)、電流-電圧特性(下)

図4に p-Si/n-Si 薄膜接合対を SiO₂ の絶縁層と金属電極を介して2対積層させた4層試料の外観写真と構造模式図、得られた電流-電圧特性を示す。上述の2層試料と同様に高抵抗 Si 基板上に電極として Pd を成膜後、n 型 Si、p 型 Si の順に成膜したものに Pd 電極と SiO₂ 層を堆積し、さらに n 型 Si、p 型 Si、Pd 電極の順に成膜して試料とした。p-Si/n-Si 接合1対から成る

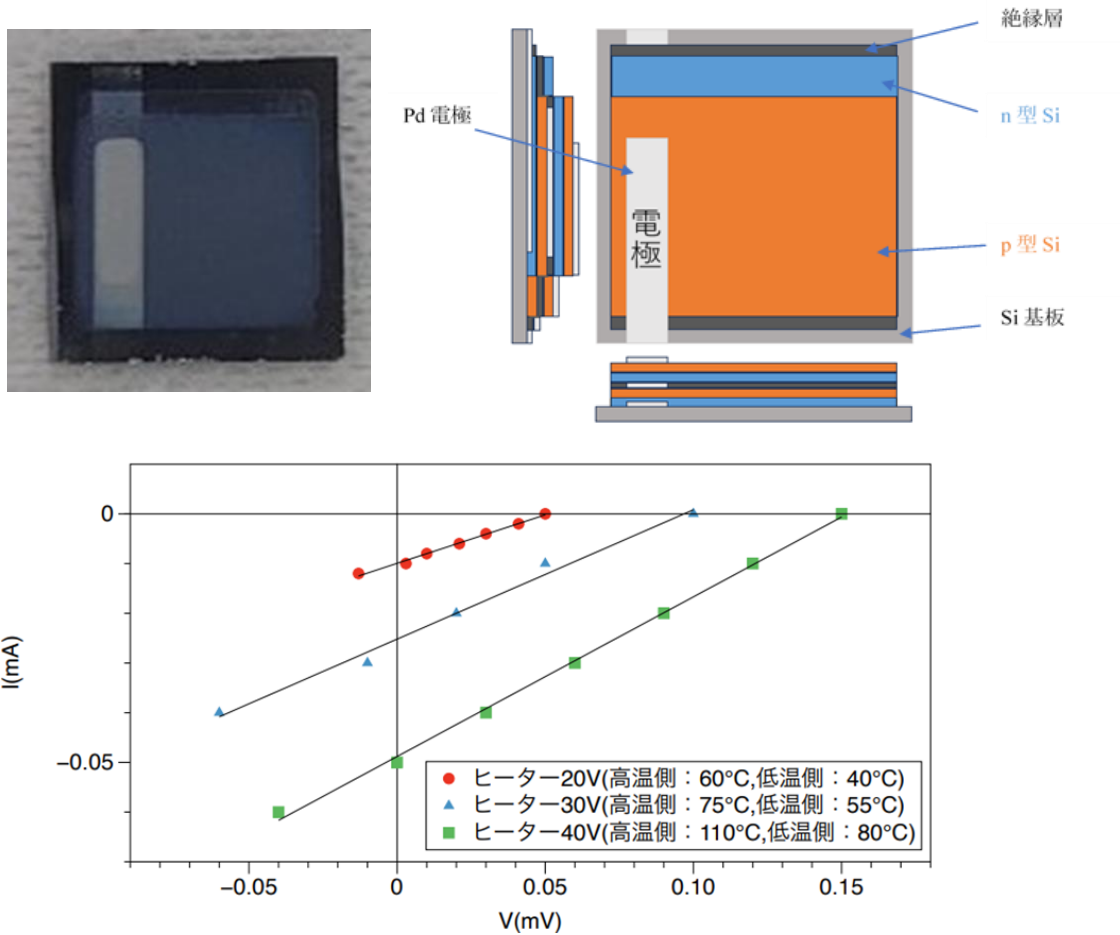


図4 p-Si/n-Si 接合積層薄膜素子(2対)の外観(左上)、構造の模式図(右上)、電流・電圧特性(下)

2層試料と同様に、試料に与えた温度差が大きいほど大きな起電力と電流を取り出せることが確認された。また、測定された開放電圧(最大起電力)は2層試料の約2倍となり、構造の積層化による起電力の向上が確認できた。一方で短絡電流については、p-Si/n-Si 薄膜接合対が1対の場合と2対の積層とでは大きな変化は無かった。これは発電素子を構成するp-Si/n-Si構造が直列に接続されて全体の電気抵抗値が2倍になったものの、各接合対同士の電気的接合部に由来する顕著な電気抵抗の発生が無かったことを反映しており、積層化により電流値を維持したまま起電力を増大させることが可能であり、積層化による薄膜熱電発電素子の高性能化の有効性を示唆するものである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takagi Kentaro, Matsukawa Yuko, Araki Shuto, Saeki Ryusei, Yamasaki Shigeto, Arita Makoto, Munetoh Shinji	4. 巻 7
2. 論文標題 Thermoelectric Properties of Ba ₈ CuxSyGe _{46-x-y} Clathrates Synthesized by the Czochralski Method	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 2665 ~ 2670
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.3c02961	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakamoto Momoka, Matsukawa Yuko, Sasaoka Rikuto, Minoshima Kohei, Nakamura Eisuke, Arita Makoto, Munetoh Shinji	4. 巻 62
2. 論文標題 Improvement of the thermoelectric performance of boron-doped silicon by blocking minority carrier diffusion on the p+/p interface	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 075505 ~ 075505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ace4af	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 岡坂達也 宮本悠希 松川祐子 有田誠 宗藤伸治
2. 発表標題 p/n-Si 薄膜接合素子の試作と熱電発電特性
3. 学会等名 第31回傾斜機能材料シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 隈河拓斗 木瀬浩輝 松川祐子 有田誠 宗藤伸治
2. 発表標題 p-Si/p+-Si及びn-Si/n+-Siの温度勾配垂直方向熱電発電特性
3. 学会等名 第31回傾斜機能材料シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡坂達也 木瀬浩輝 松川祐子 有田誠 宗藤伸治
2. 発表標題 n-Si 薄膜/p-Si 構造の形成と温度勾配付与時の電位分布観察
3. 学会等名 日本金属学会九州支部 2021 年 合同学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 香月祐斗 松川祐子 森元翔也 佐伯龍聖 有田誠 宗藤伸治
2. 発表標題 Czochralski 法による組成傾斜が Co ドープ -FeSi_2 の熱起電力に与える影響
3. 学会等名 日本金属学会九州支部 2023 年 合同学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 濱砂敦志 岡坂達也 佐伯龍聖 松川祐子 有田誠 宗藤伸治
2. 発表標題 薄膜 Si 熱電発電素子の発電特性に及ぼす温度条件の影響
3. 学会等名 日本金属学会九州支部 2023 年 合同学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高木健太郎 荒木脩斗 佐伯龍聖 松川祐子 有田誠 宗藤伸治
2. 発表標題 Czochralski法で作製した $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Ge}_{40-x}\text{Si}_x$ クラスレートの熱電性能
3. 学会等名 第32回傾斜機能材料シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 行事明 青木航介 佐伯龍聖 松川祐子 有田誠 宗藤伸治
2. 発表標題 p+/p-Si界面におけるキャリア拡散の制御を用いた熱起電力の向上
3. 学会等名 第32回傾斜機能材料シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 青木航介 佐伯龍聖 松川祐子 有田誠 宗藤伸治
2. 発表標題 共沈降法による組成傾斜化Alドーブ -FeSi2の熱電発電特性
3. 学会等名 第32回傾斜機能材料シンポジウム
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織		氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者		宗藤 伸治	九州大学・工学研究院・教授	
		(Munetoh Shinji)		
		(20380587)	(17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------