

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月30日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560294

研究課題名（和文）IV族系化合物半導体の結晶構造改変による新機能創出と熱電変換素子への応用

研究課題名（英文）New functional properties of IV based compound semiconductors of by structural modifications and application to thermoelectric devices

研究代表者

立岡 浩一（TATSUOKA HIROKAZU）

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：40197380

研究成果の概要（和文）：IV族系化合物半導体をメカニカルアロイング法などにより作製し、生成した化合物の結晶構造及び物性評価を行った。特にキュービック $CaxSi$ 粉末に注目し XRD, STEM 像観察及び EDS にて安定相ではない新規物質が生成している事を確認し、赤外透過スペクトル, XPS スペクトル, TG-DTA（示差熱・熱重量同時測定）, ラマン測定結果にて新しい物性が発現している事を確認した。さらに熱電変換素子への応用を目的としてゼーベック係数と比抵抗の温度依存性を評価した。他に準安定相である $h-MoSi_2$ ナノシート, $CrSi_2$ バンドル構造及びデンドライト構造, Mg_2Ge , Mg_2SiGe ロッド等を作製し、ナノ構造化による結晶構造改変を試みている。

研究成果の概要（英文）：IV based compound semiconductors were grown by mechanical alloying technique and other methods. The crystalline structure and their solid state properties of the compound are were characterized. Especially, the crystalline structure of cubic- $CaxSi$ ($x \sim 4$) was mainly examined by XRD, STEM with EDS, and its solid state properties were characterized by IR transmission spectrum, XPS, TG-DTA, Raman spectroscopy. It was demonstrated that new solid state properties of the compound were obtained. In addition, the temperature dependence of Seebeck coefficient and Resistivities of the compound was measured for the thermoelectric application. Moreover, the structural modifications are under investigation using the following nanostructure fabrications; metastable hexagonal- $MoSi_2$ nanosheets, $CrSi_2$ nanowire bundle and dendrite structures, Mg_2Ge , Mg_2SiGe rods, and so on.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：シリサイド, 熱電素子, 結晶成長, 自然エネルギー, ナノ構造制御, 酸化, メカニカルアロイング, 焼結体

1. 研究開始当初の背景

地球環境と調和した持続可能な社会の構築という課題のもと、半導体関連分野においても、太陽電池や熱光電池、熱電発電素子の開発、資源豊富で毒性が少ない新しい半導体材料の開発が進められている。そのひとつのアプローチとして新しい半導体材料「シリサイド半導体」が提唱され、赤外領域における光電変換デバイス、熱電素子への応用が試みられてきた。 β -FeSi₂の薄膜成長に始まった研究活動のなかで、本研究代表者らにより固相-気相反応を利用した拡散法により熱電素子材料が開発され、また β -FeSi₂半導体基板の作製に成功した。加えて多くの新規なシリサイド半導体の成長が試みられ、本研究代表者はこれまでMg₂Si, Ca₂Si, Sr₂Si, MnSi_{1.7}等の成長に成功しその特性を評価し、シリサイド等のIV系化合物半導体は将来の環境考慮形半導体材料のひとつとして有望である事を示してきた。特にMg₂Si, Ca₂Si,は400°C程度の廃熱を熱源とした熱電変換材料としてMg系シリサイドが有用である事が示されてきた。しかし一方で、従来のシリサイド半導体では、良好な熱電変換用P型半導体の作製が困難であるなど、問題点も明確になってきた。

本研究で取り上げる問題点としては、「熱電半導体利用への良好なP型半導体の作製が困難である」という点である。Mg₂Si及びMg₂Si_xGe_{1-x}などはn型熱電半導体として実用レベルにある。しかしp型半導体を得られない。熱電変換素子を実用化する為にはn型Mg₂SiやMg₂Si_xGe_{1-x}に匹敵するp型半導体が必要である。

2. 研究の目的

Ca-Si系その他、Ca-Ge系、Ca-Sn系のIV族化合物半導体を元素置換反応及びメカニカルアロイングによる誘発される局所的相互拡散により作製する。その微細構造を明らかにするとともに、生成される非平衡相の同定と、その半導体的特性評価と作製条件依存性を見いだす。このCa系IV族化合物結晶の熱電変換特性を向上させるため、ナノサイズでの結晶構造、原子位置、ナノ粒子サイズ、形状を制御する。さらにナノ構造改変による伝導性改善のメカニズムを明らかにするとともに実用レベルのp型熱電半導体を作製する。

3. 研究の方法

Ca-Si系化合物などのIV族系化合物を元素置換反応法及びメカニカルアロイング法により作製し、結晶構造、電気特性、熱電特性を評価する。

4. 研究成果

図1にメカニカルアロイングにより作製したc-Ca_xSi粉末のXRDスペクトルを示す。

このようなスペクトルを示す化合物相はCa-Si系にはなく、未知の相が生成している可能性が示唆される。図2にこの粉末のSTEM像及びEDSマッピングを示す。粉末はCa, Siからなる。また特にCaの分布に対応して酸素が分布しておりCaが酸化している事が分かる。Caの酸化物CaOは類似のXRDスペクトルを示すが、強度分布が異なっておりCaOとは異なる。リートベルト解析により得られたCa化合物の結晶構造は立方晶であった。これによるとcubic(c)-Ca_xSiのxは凡そ4となる。

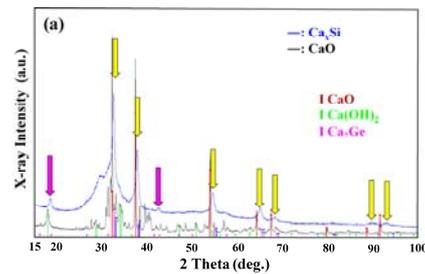


図1 メカニカルアロイングにより作製したCa_xSi粉末のXRDスペクトル

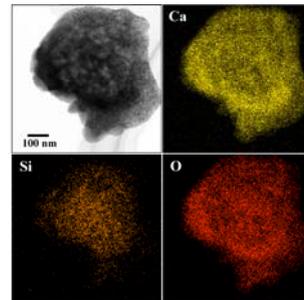
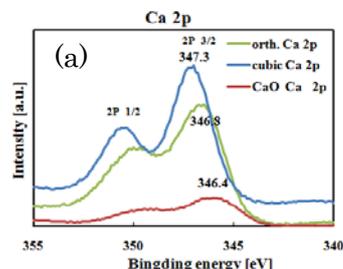


図2 メカニカルアロイングにより作製したCa_xSi粉末のSTEM像及びEDSマッピング

図3(a)及び(b)は、それぞれc-Ca_xSiのCa及びSiのXPSスペクトルである。(a)よりCaはorth-Ca₂SiよりもCaOとは逆方向、つまりより結合エネルギーの大きいシフトし、Siもorth-Ca₂Siよりもより結合エネルギーの大きい方向にシフトしている。これより生成した化合物は不安定な準安定状態ではなく、orth-Ca₂Siより安定な化合物である事が示唆される。



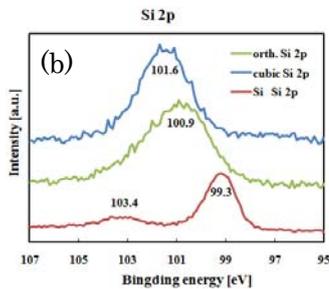


図3 c-Ca_xSi の(a) Ca 及び(b)Si に対する XPS スペクトル

TG-DTA (示差熱・熱重量同時測定) 測定によると, orth-Ca₂Si では 600°C 付近で酸化による重量の増加がはじまるのに対して, c-Ca_xSi では 1000°C まで酸化の様子が見られない. 400°C 過ぎでわずかに変化が見られるのは Ca₅Si₃ 相の生成によるものと考えられる. c-Ca_xSi は他の Ca シリサイドとは異なった物性を示す. 光学的特性等において orth-Ca₂Si では赤外領域において殆ど光りが透過しない事に対して, c-Ca_xSi では 520cm⁻¹ 及び 320cm⁻¹ 付近に透過ウインドウが見られた. またラマン測定においてはメインピークが orth-Ca₂Si の場合と比べ低エネルギー側にシフトしていた. 図4 (a) 及び (b) は c-Ca_xSi のゼーベック係数及び比抵抗の温度依存性を示す. 比抵抗が温度の上昇とともに減少しているところから半導体的性質を有している事がわかる. 一方ゼーベック係数は 100 μV/K 以上を維持している.

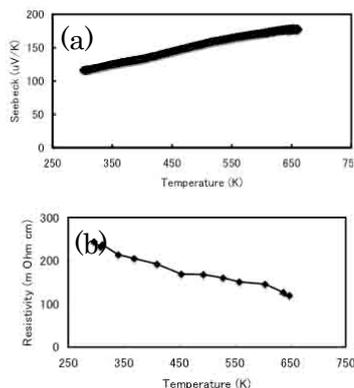


図4 c-Ca_xSi の(a) ゼーベック係数及び(b) 比抵抗の温度依存性

以上のようにこれまでにない結晶構造を有する材料により新しい物性が発現する事

が示された. 他にバルクにない得意な原子配置がナノ構造において度々見られる事が本研究を通じて明らかになってきた. さらにドーピング効果を検討中である. 準安定相である h-MoSi₂, CrSi₂ バンドル構造及びデンドライト構造, Mg₂Ge, Mg₂Si_xGe_{1-x} ロッド等, ナノ構造化による結晶構造改変を試みている.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 25 件)

- 1) Syntheses and structural characterizations of CrSi₂ nanostructures using Si substrates under CrCl₂ vapor, Wen Li, Erchao Meng, Tomoji Matsushita, Shingo Oda, Daisuke Ishikawa, Kaito Nakane, Junhua Hu, Shaokang Guan, Akihiro Ishida, Hirokazu Tatsuoka, J. Cryst. Growth 査読有 365, 11-18(2013).
- 2) Syntheses of a Variety of Silicide Nanowire and Nanosheet Bundles, H. Tatsuoka, W. Li, E. Meng, and D. Ishikawa, ECS Transactions, "Low-Dimensional Nanoscale Electronic and Photonic Devices 5" 査読有 50(6), 3-10 (2012).
- 3) Growth of MoSi₂ by Molten Salt Technique Using Mo-Based Compounds, D. Ishikawa, K. Nakane, T. Nonomura, K. Shirai, H. Tatsuoka, W. Li, C.-W. Hsu, Y.-J. Wu, and L.-J. Chou, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 査読有 10, 55-58(2012).
- 4) Electronic transports for thermoelectric applications on IV-VI semiconductors Akihiro Ishida, Yutaro Sugiyama, Hirokazu Tatsuoka, Tomoki Ariga, Mikio Koyano, Sadao Takaoka, Materials Transaction 査読有 53(7), 1226 - 1233 (2012).
- 5) Fabrication of magnesium germanide nanorods from Ge nanorod templates, C.L. Wen, Q. Yang, H. Hara, M. Suzuki, W. Li, S.M. Cai, H. Tatsuoka, Physics Procedia 査読有 23, 57-60 (2012).
- 6) Growth of homogeneous polycrystalline Si_{1-x}Ge_x and Mg₂Si_{1-x}Ge_x for thermoelectric application, Yasuhiro Hayakawa, Mukannan Arivanandhan, Yosuke Saito, Tadanobu Koyama, Yoshimi Momose, Hiroya Ikeda, Akira Tanaka, Cuilian Wen, Yoshihiro Kubota, Tamotsu Nakamura, Shovit Bhattacharya, Dinesh Kumar Aswal, Sridharan Moorthy Babu, Yuko Inatomi, Hirokazu Tatsuoka, Thin Solid Films 査読有 519(24), 8532-8537(2011).
- 7) Effect of Na Addition on Electric Properties of Ca₂Si Sintered Compacts, C Wen, T Nonomura, K Isobe, Y Kubota, T Nakamura, Y Hayakawa, A Kato and H. Tatsuoka, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 査読有 18 (14), 142014 (2011).
- 8) Syntheses and Electrical Properties of Hexagonal Phase Group VI Metal Silicide

Powders, Sintered Compacts and Bulk Crystals, T. Nonomura, C. Wen, K. Shirai, K. Isobe, A. Kato, Y. Kubota, T. Nakamura, Y. Hayakawa and H. Tatsuoka, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 査読有 18 (14), 142010 (2011).

9) Phase Selection during Calcium Silicide Formation for Layered and Powder Growth, Cuilian Wen, Akihiko Kato, Tomomi Nonomura, Hirokazu Tatsuoka, Journal of Alloys and Compounds 査読有 509(13),4583-4587(2011).

10) Thermoelectric properties of group VI metal silicide semiconductors, T. Nonomura, C. Wen, A. Kato, K. Isobe, Y. Kubota, T. Nakamura, M. Yamashita, Y. Hayakawa and H. Tatsuoka, Physics Procedia 査読有 11(11), 110-113 (2011).

11) Electrical Properties of Ca_2Si Sintered Compact Synthesized by Spark Plasma Sintering, C. Wen, T. Nonomura, A. Kato, Y. Kenichi, H. Uono, K. Isobe, M. Otake, Y. Kubota, T. Nakamura, Y. Hayakawa, and H. Tatsuoka, Physics Procedia 査読有 11(11),106-109(2011).

12) Syntheses of single-phase polycrystalline Ca_2Si powder and sintered compacts, Cuilian Wen, Tomomi Nonomura, Yoshifumi Warashina, Yoshihiro Kubota, Tamotsu Nakamura, Yasuhiro Hayakawa, Miyoko Tanaka, Kenji Isobe, Hirokazu Tatsuoka, International Journal of Materials Research (formerly: Zeitschrift fuer Metallkunde) 査読有 2011/04, 401-405(2011).

13) Growth of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ bulk crystals with highly homogeneous composition for thermoelectric applications, M. Arivanandhan, Y. Saito, T. Koyama, Y. Momose, H. Ikeda, A. Tanaka, H. Tatsuoka, D.K. Aswal, Y. Inatomi and Y. Hayakawa, J.Cryst.Growth 査読有 318(1), 324-327 (2011).

14) Optical and Electronic Properties of M_2Si ($\text{M}=\text{Mg}$, Ca and Sr) Grown by Reactive Deposition Techniques, J. Hu, A. Kato, T. Sadoh, Y. Maeda, K.N. Galkin, T.V.Turchin, H. Tatsuoka, International Journal of Modern Physics B, 査読有 24(19),3693-3699(2010).

[学会発表] (計 54 件)

1) シリサイドナノ構造のさらなる形状制御を目指して—制御技術, 制御方法の検討—, 立岡浩一 (Invited), 第 21 回シリサイド系半導体研究会, 2013,3,30, 海老名市商工会館, 神奈川県海老名市.

2) Simple Syntheses of Morphologically Controlled Nano-structural Bundles and Arrays, H. Tatsuoka, W. Li, E. Meng, D. Ishikawa, K. Nakane, S. Oda, T. Matsushita (Invited), International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN-2013), 2013,3,19, SRM UNIVERSITY, Kattankulathur, Chennai,

India.

3) Simple Fabrication and Structural Modification of Silicide, Oxide and Metallic Nanostructures by Thermal Treatment, Hirokazu Tatsuoka, W. Li, E. Meng, D. Ishikawa, K. Nakane, S. Oda, T. Matsushita (Invited), Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG), 2012,12,12, the Doubletree by Hilton Orlando at SeaWorld, Orlando, Florida, USA.

4) Synthesis and Electric Property of Silicide Nanowire Bundles, W. Li, E. C. Meng, T. Matsushita, S. Oda, D. Ishikawa, K. Nakane, and H. Tatsuoka, The 14th Takayanagi Kenjiro Memorial Symposium -Toward Advanced Imaging Science Creation-, 2012,11,27, Research Institute of Electronics, Shizuoka University.

5) 金属珪化物及び酸化物ナノ構造束の作製と組織制御, 立岡浩一, 李文, 孟二超, 石川大輔, 中根海斗, 小田晋吾, 松下智治, 第 56 回日本学術会議材料工学連合講演会, 2012,10,30, 京都テルサ 2012 年 10 月 29,30 日 京都市.

6) Syntheses of a Variety of Silicide Nanowire and Nanosheet Bundles, H. Tatsuoka, W. Li, E. Meng, and D. Ishikawa (Invited), 222nd ECS Meeting, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science PRiME, 2012,10,8, Hawaii Convention Center and the Hilton Hawaiian Village, Honolulu, Hawaii, USA

7) Growth of CrSi_2 nanostructures using CrCl_2 powder on Si substrates, W. Li, E. C. Meng, T. Matsushita, S. Oda, D. Ishikawa, K. Nakane, H. Tatsuoka, the International Conference on Nano Electronics Research and Education (ICNERE 2012) 2012,7,8, The Magani Hotel, Kuta, Bali, Indonesia.

8) メカニカルアロイング法により 作製したカルシウム系化合物の構造解析の試み, 立岡浩一, シンクロトロン光利用者研究会 第 3 回 XRD グループ, 2012,2,26, 知の拠点あいち 中部 SR 施設.

9) MoS_2 を用いた熔融塩法による MoSi_2 粉末の作製, 石川大輔, 中根海斗, 野々村知美, 李文, 立岡浩一, 2012 年春季 第 59 回 応用物理学関係連合講演会, 2012,3,16, 早稲田大学 早稲田キャンパス.

10) CrCl_2 粉末を用いた Si 基板上への CrSi_2 ナノ構造の成長, 李文, 孟二超, 松下智治, 蔡单明, 立岡浩一, 2012 年春季 第 59 回 応用物理学関係連合講演会, 2012,3,16, 早稲田大学 早稲田キャンパス.

11) Growth of Homogeneous $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ and $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ for Thermoelectric Application, Y. Hayakawa, M. Arivanandhan, M. Omprakash, T. Koyama, Y. Momose, H. Ikeda, A. Tanaka, H. Tatsuoka, A. Ishida, Y. Inatomi, D. K. Aswal, S. Bhattacharya and S. Moorthy Babu (Invited),

International Conference on Recent Trend in Advanced Materials, 2012,2, VIT University, Vellore, India.

12) Growth of MoSi_2 by Molten Salt Technique using Mo-based compounds, D. Ishikawa, T. Nonomura, W. Li, H. Tatsuoka, 6th International Symposium on Surface Science (ISSS-6), 2011, 12, 12, Tower Hall Funabori, Tokyo, Japan.

13) Nano-fiber Growth and Morphological Modification Caused by Crystal Defect Formation, Dr. Li-Wen, Shizuoka University, Japan (replace Hirokazu Tatsuoka, Invited), BIT's 1st Annual World Congress of Nano-S&T, 2011,10,26, World EXPO Center, Dalian, China.

14) Fabrication of magnesium germanide nanorods from Ge nanorod templates, C.L. Wen, Q. Yang, H. Hara, M. Suzuki, W. Li, S.M. Cai, H. Tatsuoka, Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT 2011), 2011,8,23, Institute for Automation and Control Processes FEB RAS Vladivostok.

15) Thermodynamics, growth evolution and structural property of abundant semiconducting materials: novel silicides, and oxide nanostructures, H. Tatsuoka, A. Kato, C. Wen, Q. Yang (Invited), Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT 2011), 2011, 8, 22, Institute for Automation and Control Processes FEB RAS Vladivostok.

16) Syntheses and Electrical Properties of Hexagonal Phase Group VI Metal Silicide Powders, Sintered Compacts and Bulk Crystals, T. Nonomura, C. Wen, K. Shirai, K. Isobe, A. Kato, Y. Kubota, T. Nakamura, Y. Hayakawa and H. Tatsuoka 3rd International Congress on Ceramics, 2010/Osaka, Japan, Symposium 9C Poster Session 8, 2010,11,16,Osaka International Convention Center.

17) Effect of Na Addition on Electric Properties of Ca_2Si Sintered Compacts, C Wen, T Nonomura, K Isobe, Y Kubota, T Nakamura, Y Hayakawa, A Kato and H Tatsuoka, 3rd International Congress on Ceramics, 2010/Osaka, Japan, Symposium 9C Poster Session 7, 2010,11,16, Osaka International Convention Center.

18) Thermoelectric properties of group VI metal silicide semiconductors, T. Nonomura, C. Wen, M. Yamashita, K. Isobe, A. Kato, Y. Kubota, T. Nakamura, Y. Hayakawa, and H. Tatsuoka, Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides : Science and Technology Towards Sustainable Optoelectronics (APAC-SILICIDE 2010), 2010,7,25, EPOCAL Tsukuba.

19) Electrical properties of Ca_2Si sintered

compact synthesized by Spark Plasma Sintering, C. Wen, T. Nonomura, Y. Warashina, A. Kato, Y. Kubota, T. Nakamura, Y. Hayakawa, and H. Tatsuoka, Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides: Science and Technology Towards Sustainable Optoelectronics (APAC-SILICIDE 2010), 2010, 7, 25, EPOCAL Tsukuba.

〔図書〕 (計1件)

Growth of nanowire and nanobelt based oxides by thermal oxidation with gallium, Qing Yang, Takahito Yasuda, Hitonori Kukino, Miyoko Tanaka and Hirokazu Tatsuoka, "Nanowires Science and Technology"IN-TECH,ISBN978-953-7619-89-3, 43-60(2010).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/~tehtats/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

立岡 浩一 (TATSUOKA HIROKAZU)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：40197380

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

中村保 (NAKAMURA TAMOTSU)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：70023322