

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600016

研究課題名(和文)三次元ナノ構造を用いた電子・フォノンコヒーレンス操作による電気・熱伝導の独立制御

研究課題名(英文)Independent control of electric and thermal conductivities by coherent manipulation of electron and phonon transports using three dimensional nanostructures

研究代表者

中村 芳明(Nakamura, Yoshiaki)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：60345105

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)：本研究では、Si層をキャリア波動伝搬パス、ナノドットを波長フィルタとして機能させることで電気と熱の伝導率の独立制御を狙った。極薄Si酸化膜を用いた独自のナノドット形成技術を使用することで、結晶方位を揃えたGeナノドットを導入したSi薄膜構造の形成を行った。その結果、少ないGe含有量で、従来のSiGe混晶材料より、熱伝導率を低減することに成功した。また、その熱伝導率低減効果は、ナノドットのサイズに依存することを見出した。これは、電気伝導層のSi層に無関係で、Geナノドットが熱伝導率を支配的に決定していることを意味しており、電気と熱の独立制御につながるものである。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed at independent control of electric and thermal conductivities using Si films including Ge nanodots, where Si layers and Ge nanodots work as carrier transport layers and phonon scatters, respectively. We formed Si films including epitaxial Ge nanodots using the original ultrathin SiO<sub>2</sub> film technique for nanodot formation. As a result, we succeeded in drastic reduction of thermal conductivity with small Ge content compared with conventional SiGe alloy. It was found that the reduction effect depended on the Ge ND size. This means that Ge nanodots dominantly determined the thermal conductivity independently of Si layers for carrier transport. This result gives a guideline for independent control of electric and thermal conductivities.

研究分野：ナノ構造

キーワード：熱電ナノ材料 半導体 分子線エピタキシー 熱伝導 ナノドット

### 1. 研究開始当初の背景

熱電変換材料は、エネルギー問題を解決する一つの方法であると期待されており、その高性能化に関する研究が、盛んに行われている。熱電変換の無次元性能指数、 $ZT$  は、ゼーベック係数  $S$ 、電気伝導率  $\sigma$ 、絶対温度  $T$ 、熱伝導率  $\kappa$  を用いて、 $S^2 \sigma T / \kappa$  として表される。高性能化のためには、 $S$ 、 $\sigma$  が大きく、 $\kappa$  が小さい材料を開発する必要がある。これらの物性値には相関があるため、高性能材料を見出すことが難しくなっている。特に  $\kappa$  を独立に制御することは難しく、この挑戦が過去何十年にわたって行われてきた。現在まで、レアメタルのような重い元素を導入することで熱伝導率を低減するというアプローチがとられてきた。しかし、近年、ナノ構造の導入に伴う熱伝導率低減効果を利用できることが報告され、レアメタルフリーの熱電材料実現の期待が高まっている。しかしながら、未だ  $\kappa$  の独立的制御が難しいといった状況である。

そこで、ナノ構造を用いることで  $\kappa$  を独立に制御できる方法論の構築が望まれている。この取組みが難しい理由は、ナノ構造やその界面、結晶方位を原子レベルで制御し、形成することが難しく、そのために系統的に構造と物性の関係を調べることが困難となっているからである。現段階では、構造形状、界面、結晶性を制御したナノ構造形成技術を用い、ナノ構造を用いた  $\kappa$  の独立制御に関する知見を得ることが必要である。

研究代表者は、極薄 Si 酸化膜技術を用いて、数 nm のナノドットが転位フリーで結晶方位を揃えて形成する独自技術を開発してきた。極最近、ナノドット積層構造を形成すると、熱伝導率が最小限界値といわれるアモルファスのそれを超えて低減可能であることを見出した。これは、ナノドットがフォノンの波長と同等サイズであるため、ナノドットの存在のために、フォノン散乱が促進されたと解釈できるものである。研究代表者は、この結果から、ナノ構造における波動散乱確率の波長依存性を積極的に利用して、電子波動・フォノンの散乱を制御することで、高電気伝導・低熱伝導が実現できると考えた。

### 2. 研究の目的

本研究では、極薄 Si 酸化膜を用いた独自のナノドット形成技術を用いて、Si 中にナノドットを結晶方位を揃えて導入する構造を形成し、この構造において Si 層を、キャリア波動伝搬パス、ナノドットを波長フィルタとして機能させることで、電気伝導率と熱伝導率を独立制御することを目的とする。具体的には、(1) Si 中にエピタキシャルナノドットを作製する技術を開発する。次に、(2) 本ナノ構造の熱伝導率を測定し、キャリア輸送層である Si 層に依存せず、熱伝導率が低減可能であることを実証することを狙う。

### 3. 研究の方法

(1) 極薄 Si 酸化膜を用いた Si/エピタキシャル Ge ナノドット積層構造の形成技術開発

我々は、図 1 に示すような三次元ナノ構造に注目した。これは、キャリア伝搬パスとなっている Si 層中に、結晶方位を揃えて転位フリーのナノドットを形成したナノ構造である。電気伝導には、エピタキシャル成長した Si 層が寄与し、熱伝導に寄与するフォノンの散乱を誘起するナノドットが存在している形となっている。熱伝導に関係するフォノン散乱の確率は、ナノドットのサイズが影響を与えると考えられるので、ナノドットのサイズを自由に制御して作製することが求められる。

そこで、我々は、Si 層を中間層とした、ナノドット積層構造に注目した。従来のストランスキラスタノフ (SK) 成長では、ナノドットの界面制御や、ナノメートルスケールでのサイズ制御が困難である。しかし、我々は、極薄 Si 酸化膜技術を用いたナノドット形成技術をもととして、本ナノドット積層構造を形成することを行った。

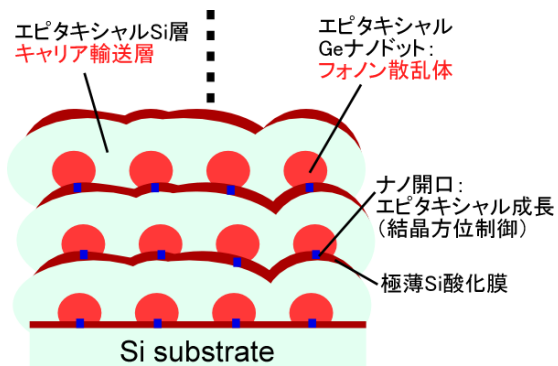


図 1 提案する三次元ナノ構造. キャリア輸送層としての Si 層とフォノン散乱体としての Ge ナノドット

具体的には、Si 基板を 500  $\text{\AA}$ 、酸素分圧  $1 \times 10^{-4} \text{Pa}$  で、熱酸化し、たった一原子層膜厚の極薄 Si 酸化膜が形成した。その後、Ge を蒸着した。初期の段階では、 $\text{SiO}_2 + \text{Ge} \rightarrow \text{SiO} + \text{GeO}$  の反応が起こり、酸化膜にナノ開口が形成される。さらに、Ge 蒸着を行うと、そのナノ開口を核形成サイトとして、ナノドットがエピタキシャル成長する。ナノドットの密度は、ナノ開口密度で決まるため、超高密度形成が可能である。また、歪を用いる SK 成長とは異なるため、理想的な界面構造を形成しうる。本手法で、Ge ナノドットを形成した後、Si を蒸着して電気伝導層を形成し、その後、再び極薄 Si 酸化膜を形成した。このナノドット形成、Si 層形成、極薄 Si 酸化膜形成のプロセスを繰り返すことで、積層構造を形成した。積層数は、すべての試料で 8 回行った。

## (2) 熱抵抗 (熱伝導率) 測定

薄膜やナノ構造の熱抵抗 (熱伝導率) を測定することは、容易ではない。我々は 2 法を用いて測定した。以前に、この手法を用いることで、Si ナノドット連結構造のような極小膜厚の薄膜でも測定できることは確認している。

2 法では、表面に Au 電極を形成する。その Au 電極に電流を流すことで加熱し、また、Au 電極の光反射率を測定して、サーモリフレクタンス法を適用することで、熱抵抗を測定する。その際、Au 電極と試料表面の電気伝導の差を比べ、試料への電流の流れ込みは無視できることを確認した。

## 4. 研究成果

### (1) エピタキシャル Ge ナノドットを含んだ Si 薄膜の形成

上記形成プロセスを 8 回繰り返した後の試料の反射高速電子回折 (RHEED) 図形を図 2 に示す。積層欠陥を示すスポット (矢印) が観察されるものの、Si 基板と同じ結晶方位でエピタキシャル成長している回折図形が観察された。

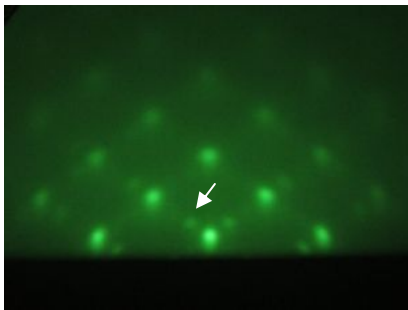


図 2 7 ML Ge ナノドット/96 ML Si を 8 回積層した後の RHEED 図形

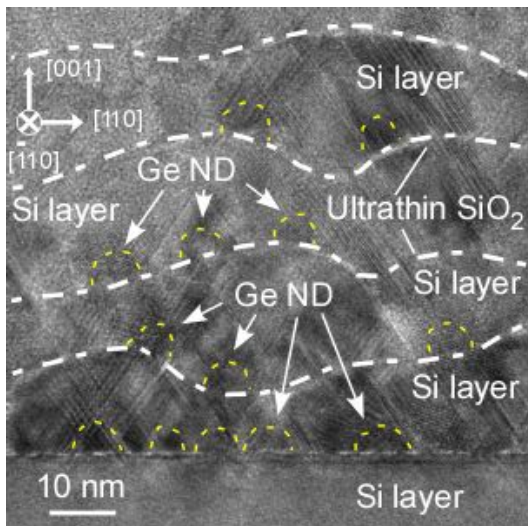


図 3 7 ML Ge ナノドット/96 ML Si を 8 回積層した試料の断面 HRTEM 像

Ge ナノドット蒸着量 7 ML (ML:原子層)、Si 層蒸着量が 96 ML という条件で、プロセスを繰り返して形成した積層構造の断面透過型高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) 像を図 3 に一例として示す。

点線で示したように極薄 Si 酸化膜が観察され、積層構造が形成されていることがわかる。極薄 Si 酸化膜上に また、約 5nm 程度のサイズの Ge ナノドット (Ge ND) が観察され、ナノドットが Si 層に埋め込まれていることがわかる。

### (2) 熱抵抗の測定結果

まず、一般に Si と Ge の混晶化だけで、熱抵抗が増大することが知られている。そこで、本研究では、混晶化していないが、Ge の導入に伴い、どのように熱抵抗が変化したかを調べた。その結果を図 4 に示す。SiGe 混晶の場合とは異なり、Ge 含有量によって、熱抵抗が決定されないことがわかる。これは、混晶材料とは異なり、混晶によるフォノン散乱が熱伝導を支配しているのではないことを意味している。また、このグラフから、熱抵抗は、ナノドットサイズに強く依存することがわかる。これは、本ナノ構造において、ナノドットがフォノン散乱体として寄与していることを示唆している。

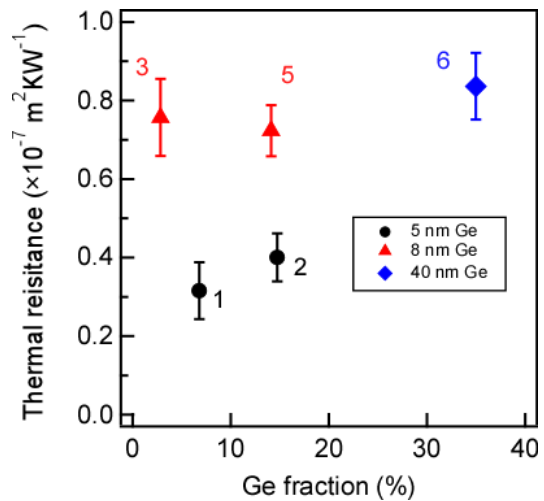


図 4 積層構造の熱抵抗の Ge 含有量依存性

本研究では、フォノン散乱が、Ge ナノドットのサイズに強く依存することを期待し、それにより、フォノン散乱を制御することを狙っている。そのため、次に熱抵抗のナノドットサイズ依存性を調べた (図 5)。ナノドットサイズにより熱抵抗が決定していることがわかる。これらの結果から、一番熱抵抗の大きな試料の熱伝導率を算出したところ、約 10% という少ない Ge 含有量において、 $\sim 1.2 \text{ W/mK}$  であった。この値は、SiGe 混晶の

値 (~4W/mK) や、同じ程度の Ge 含有量 (12.8%) のストランスキュラスタノフ量子ドット積層構造の場合より (~2.3W/mK) 小さい熱伝導率を達成したことを意味する。このことは、超高密度に形成した極小 Ge ナノドットを Si 中に形成することは、熱伝導率低減において、効果的な役割を果たすことを示している。

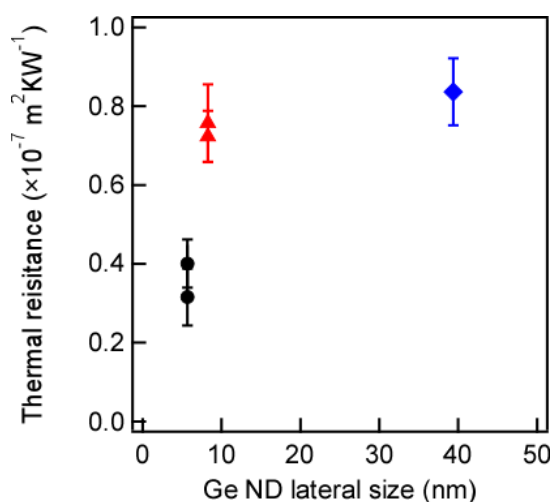


図5 積層構造における熱抵抗の Ge ナノドットサイズ依存性

## 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)

[1] S. Yamasaka, Y. Nakamura, T. Ueda, S. Takeuchi, Y. Yamamoto, S. Arai, T. Tanji, N. Tanaka, A. Sakai, Fabrication of Si thermoelectric nanomaterials containing ultrasmall epitaxial Ge nanodots with an ultrahigh density, J. Electron. Mater. 査読有、2015 in press. DOI: 10.1007/S11664-015-3643-6

[2] Y. Nakamura, M. Isogawa, T. Ueda, S. Yamasaka, H. Matsui, J. Kikkawa, S. Ikeuchi, T. Oyamke, T. Hori, J. Shiomi, A. Sakai, Anomalous reduction of thermal conductivity in coherent nanocrystal architecture for silicon thermoelectric material, Nano Energy 査読有、2015 in press. DOI: 10.1016/j.nanoen.2014.11.029

[3] K. Tanaka, Y. Nakamura, S. Yamasaka, J. Kikkawa, T. Sakai, A. Sakai, Formation and optical properties of Ge films grown on Si(111) substrates using nanocontact epitaxy, Appl. Surf. Sci. 325, (2015) 170-174.

DOI:10.1016/j.apsusc.2014.11.033

[4] M. Shimonaka, Y. Nakamura, J. Kikkawa

A. Sakai, Self-Assembly of Ge clusters on highly oriented pyrolytic graphite surfaces, Surf. Sci. 査読有, 628 (2014) 82-85. DOI: 10.1016/j.susc.2014.05.018

[5] W. Ikeda, Y. Nakamura, S. Okamoto, S. Takeuchi, J. Kikkawa, M. Ichikawa, A. Sakai, Characterization of Ge films on Si(001) substrates grown by nanocontact epitaxy, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 52 (2013). 095503-1-4. DOI: 10.7567/JJAP.52095503

[6] H. Hamanaka, Y. Nakamura, T. Ishibe, J. Kikkawa, A. Sakai, Influence of nanometer-sized interface on reaction of iron nanocrystals epitaxially grown on silicon substrates with oxygen gas, J. Appl. Phys. 査読有, 114 (2013). 114309-1-5. DOI: 10.1063/1.4821770

[7] Y. Nakamura, R. Sugimoto, T. Ishibe, H. Matsui, J. Kikkawa, A. Sakai, Control of epitaxial growth of Fe-based nanocrystals on Si substrates using well-controlled nanometer-sized interface, J. Appl. Phys., 査読有, 115 (2014) 044301-1-5. DOI: 10.1063/1.4862642.

[8] S. Amari, Y. Nakamura, M. Ichikawa, Luminescence properties of Si-capped  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> nanodots epitaxially grown on Si(001) and (111) substrates, J. Appl. Phys. 査読有, 115 (2014) 084306-1-5.

〔学会発表〕(計 25 件)

[1] 山阪司祐人、中村芳明、上田智広、竹内正太郎、酒井朗、Si 中エピタキシャル Ge ナノドットを用いた熱抵抗制御、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月 12 日、東海大学

[2] 松井秀紀、中村芳明、中本悠太、竹内正太郎、酒井朗、鉄シリサイド核/Si を用いた鉄酸化物のエピタキシャル成長、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月 12 日、東海大学

[3] 中村芳明、極薄 Si 酸化膜技術を用いた Si 系熱電ナノ材料の開発、電子情報通信学会研究会 (SDM, ED)「昨日ナノデバイスおよび関連技術」(招待講演) 2015 年 2 月 5 日、北海道

[4] Y. Nakamura, M. Isogawa, S. Yamasaka, S. Tsurusaki, S. Takeuchi, A. Sakai, Epitaxial growth and thermoelectric properties, of stacking structures of iron silicide nanodots/Si, Material research society Fall meeting 2014, 2014 年 12 月 5 日, Boston USA

[5] Y. Nakamura, A. Sakai, Epitaxial Growth of Nanodots on Si substrates with controlled interface and their application to electronics and thermoelectronics, Electrochemical

Society 226<sup>th</sup> meeting (**招待講演**), 2014 年 10 月 7 日, Cancun Mexico

[6]山阪司祐人、中村芳明、上田智広、竹内正太郎、酒井朗、エピタキシャル Ge ナノドットを有する Si 熱電薄膜の形成とその熱電特性、第 11 回日本熱電学会学術講演会、2014 年 9 月 30 日、(独)物質・材料研究機構 千現地区管理棟

[7]松井秀紀、中村芳明、竹内正太郎、酒井朗、Si 基板上エピタキシャル Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノドットの抵抗変化特性とそのアニール処理依存性、台 75 回応用物理学会秋季学術講演会、2014 年 9 月 20 日、北海道大学

[8] 山阪司祐人、中村芳明、鶴崎晋也、竹内正太郎、酒井朗、エピタキシャル鉄シリサイドナノドット積層構造の熱電特性、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、2014 年 9 月 18 日、北海道大学

[9] Y. Nakamura, M. Isogawa, T. Ueda, J. Kikkawa, and A. Sakai, Stacking structures of epitaxial Si nanodots and their thermal conductivity, ICT2014, 2014 年 7 月 6 日、Nashville, Tennessee, USA

[10] S. Yamasaka, Y. Nakamura, T. Ueda, S. Takeuchi, and A. Sakai, Thermal and electrical properties of Si films including epitaxial Ge nanodot phonon-scatters, ICT2014, 2014 年 7 月 6 日、Nashville, Tennessee, USA

[11] 中村芳明、エピタキシャル Si ナノドットを用いた熱伝導率の低減と熱電材料への応用、第 51 回日本伝熱シンポジウム (**招待講演**)、2014 年 5 月 22 日、静岡

[12]山阪司祐人、中村芳明、上田智広、竹内正太郎、酒井朗、エピタキシャル Ge ナノドットを有する Si 熱電薄膜の電気特性評価、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 19 日、青山学院、神奈川

[13]上田智広、中村芳明、竹内正太郎、酒井朗、エピタキシャル Si ナノドット積層構造へのドーピング技術開発とその熱電特性、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 19 日、青山学院、神奈川、

[14]松井秀紀、中村芳明、竹内正太郎、酒井朗、極薄 Si 酸化膜技術を用いてエピタキシャル成長した Si 基板上 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノドットの抵抗スイッチング特性、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、2014 年 3 月 19 日、青山学院、神奈川

[15] Y. Nakamura and A. Sakai, Anomalous reduction of thermal conductivity of stacked epitaxial Si nanodot structures, 1st KANSAI Nanoscience and Nanotechnology International Symposium (**招待講演**)、2014 年 2 月 4 日、Senri Life Science Center、Osaka

[16] S. Yamasaka, Y. Nakamura, T. Ueda, S. Takeuchi, and A. Sakai, Introduction of ultrahigh density of Ge nanodots into Si films for Si based thermoelectric

materials, 1st KANSAI Nanoscience and Nanotechnology International Symposium、2014 年 2 月 3 日、Senri Life Science Center、Osaka

[17] R. Sugimoto, Y. Nakamura, H. Matsui, J. Kikkawa and A. Sakai, Formation of ultrahigh density Fe-based nanodots on Si substrates by controlling Ge nuclei on ultrathin SiO<sub>2</sub> film, ACSIN-12 & ICSPM21, 2013 年 11 月 5 日、Tsukuba International Congress Center, Tsukuba,

[18]S. Yamasaka, Y. Nakamura, T. Ueda, S. Takeuchi, A. Sakai, Reduction effect of thermal conductivity by introduction of epitaxial Ge nanodots on Si, ACSIN-12 & ICSPM21, 2013 年 11 月 5 日、Tsukuba International Congress Center, Tsukuba

[19]T. Ishibe, Y. Nakamura, H. Matsui, S. Takeuchi, and A. Sakai, Epitaxial growth of iron oxide nanodots on Si substrates and their electronic states, ACSIN-12 & ICSPM21, 2013 年 11 月 5 日、Tsukuba International Congress Center, Tsukuba

[20]中村芳明、ナノドットを用いた Si 系熱電材料の開発、CREST・さきがけ元素戦略合同第 1 回公開シンポジウム (**招待講演**)、2013 年 11 月 29 日、東京国際フォーラム、東京都

[21]中村芳明、ナノドットを用いた Si 熱電材料の開発、第 22 回シリサイド系半導体研究会 (**招待講演**)、2013 年 9 月 21 日、京都大学、京都

[22]山阪司祐人、中村芳明、上田智広、竹内正太郎、酒井朗、Si 中エピタキシャル Ge ナノドット散乱体の熱伝導率低減効果、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、2013 年 9 月 20 日、同志社大学、京都府

[23]中村芳明、五十川雅之、上田智広、山阪司祐人、吉川純、池内賢朗、酒井朗、エピタキシャル Si ナノドット積層構造の形成とその熱伝導率、第十回日本熱電学会学術講演会、2013 年 9 月 9 日、名古屋大学、名古屋市

[24] M. Isogawa, Y. Nakamura, J. Kikkawa, S. Takeuchi, A. Sakai, Epitaxial growth of stacked b-FeSi<sub>2</sub> nanodots on Si substrates and their thermoelectric properties, APAC-Silicide 2013, 2013 年 7 月 29 日、Tsukuba University, Tsukuba

[25] S. Yamasaka, Y. Nakamura, T. Ueda, S. Takeuchi, Y. Yamamoto, S. Arai, T. Tanji, N. Tanaka, A. Sakai, Introduction of Ge nanodots in Si films as phonon scatters and the thermal conductivity reduction, The 32<sup>nd</sup> International conference on thermoelectrics (ICT2013)、2013 年 7 月 1 日、Kobe International Conference Center, Kobe

{ 図書 } (計 1 件)

[1] 中村芳明、裳華房、シリサイド系半導体 (3.7 節) シリサイド系半導体の科学と技術

資源・環境時代の新しい半導体と関連物質  
、2014年、総ページ数 23

〔その他〕

ホームページ:

<http://www.adv.ee.es.osaka-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中村芳明 (NAKAMURA Yoshiaki)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：60345105

### (3) 連携研究者

吉川純 (KIKKAWA Jun)

物質・材料研究機構・先端的共通技術部  
門・主任研究員

研究者番号：20435754