

研究報告書

「ユビキタス元素を用いた高性能熱電変換ナノ材料の創成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年4月～平成26年3月

研究者: 中村 芳明

1. 研究のねらい

無駄に発生する熱エネルギーを利用可能な電気エネルギーに変換する熱電材料において、その高効率化を目指した研究が盛んに行われてきた。重い元素(レアメタルなど)を導入することで熱電変換性能の向上が可能となるが、そうした材料は、毒性、環境負荷、資源の豊富さの点で社会のニーズに合わない。しかし、シリサイドなどの低環境負荷材料を用いた場合、熱電変換性能は低いものになってしまう。一方、近年では、超格子、ナノワイヤーなどのナノ構造を導入すると、熱伝導率が低減して変換性能が向上することが報告された。また、ナノ構造においては、この熱伝導率低減効果のほかに、量子効果によるパワーファクター増大効果も以前から Dresselhaus らにより提案されている。こういった背景から、最近では熱電ナノ構造という新しい研究分野が誕生し、ホットなトピックとなりつつある。

本研究では、性能向上を可能とするナノ構造を導入することで、ユビキタス元素から構成される(レアメタルフリーの)高性能熱電変換材料を創成することにある。現在では、そもそも最適な低次元ナノ構造がわかっておらず、それを構築する必要がある。電子状態密度の急峻化によるゼーベック係数の増大という観点では、理想的な場合においてデルタ関数的状態密度をもつ量子ドットを利用するべきであるが、そのキャリアの3次元的閉じ込め構造のために電気伝導率が本質的に低い。擬0次元構造、すなわち3次元的にキャリアが閉じ込められた量子ドットを用いて電気伝導性を高めるということは本質的に矛盾しているからである。私は、この一見不可能な要請を満たす構造として、複数の量子ドットを近接させて配置することによって形成される量子ドットミニバンド或いは量子ドット間キャリア輸送に注目し、熱電材料の高性能化を実現することを考案した。本研究では、高い電子状態密度を有する超高密度量子ドット・擬0次元系と電子輸送を可能とする量子ドット結合系を提案した。具体的には、①既存の Si プロセス技術が利用可能な Si 基板上に、②ユビキタス元素である Si と遷移金属(Fe など)からなる Si 及びシリサイド半導体の、③超高密度量子ドット結合系を作製する技術を開発し、高性能化したユビキタス元素半導体熱電材料の創成をねらう。

2. 研究成果

(1) 概要

ユビキタス元素である Si だけで高性能熱電材料を構成することが理想的であることから、まず Si ナノドットの結合構造に注目した。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 σ 、熱伝導率 κ 、絶対温度 T を用いて、 $S^2\sigma T/\kappa$ として表される。電子素子材料として優秀な Si を熱電材料として見直すと、実は、ゼーベック係数が 200-400 $\mu\text{V}/\text{K}$ (キャリア密度 $10^{19}-10^{20} \text{ cm}^{-3}$) と高いが、熱伝導率も約 90-150 W/mK と高いため、 ZT が低減してしまい、熱電変換材料としては使えない。従って、熱伝導率の低減が重要な課題である。

本研究では、極薄 Si 酸化膜技術を応用することで、Si 基板上にエピタキシャル成長した Si ナノドット結合構造を形成した。反射高速電子回折法 (RHEED)、断面透過型顕微鏡法 (TEM) を用いて、エピタキシャル成長したナノドットが積層されていることを確認している。

次に、開発したナノドット結合構造の熱伝導率を 2ω 法を用いて測定した。その結果、熱伝導率は、ナノドットサイズに大きく依存し、直径 3 nm のナノドットにおいては、熱伝導率が 1W/mK を下回った。一般に、アモルファスがその材料の熱伝率の最低値と言われており (アモルファスリミット)、Si の場合はその値が、約 1-2 W/mK である。本研究で開発した Si ナノドット結合構造は、アモルファスリミットを下まわり、現在までに報告されているナノ結晶 Si の熱伝導率の最低値を更新した。当初の目的である熱伝導率低減に成功したといえる。

熱伝導率が低減しても、キャリア移動度が減少しては、ZTは大きくならない。そのため、この Si ナノドット結合構造にイオン注入を行ってドーピングすることで、電気特性評価を行った。B をイオン注入した Si ナノドット結合構造のホール移動度は、 10^{19} cm^{-3} 程度で、バルクに比べて 1/3 程度となることがわかった。移動度は、減少してしましたが、熱伝導率低減効果の方がこの減少に比べてはるかに大きい (3nm ナノドットで 1/200 倍以上低減) ことがわかる。今後、ドーピング条件をパワーファクターの観点で最適化していく必要があるが、本研究の結果は、本 Si ナノドット結合構造が、Si 熱電材料開発のブレークスルーとなる可能性を示したといえる。

(2) 詳細

研究テーマA 「Si基板上へのSiナノドット結合構造のエピタキシャル成長技術開発」

Si(001)基板上に極薄 Si 酸化膜を形成し、その後 Si を分子線エピタキシーで蒸着することで Si ナノドットを形成する。その後、極薄 Si 酸化膜形成プロセスと Si 蒸着を繰り返し、エピタキシャル成長した Si ナノドットの積層構造を作製した。(図 1)

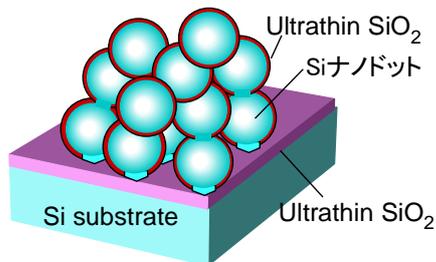


図 1 極薄 Si 酸化膜を用いた Si ナノドット結合構造

RHEEDは、積層するすべての段階のSiナノドットにおいてエピタキシャル成長を示す回折図形を示した。また、作製した試料の断面TEM観察を行い、実際に数 nm の直径の円形のナノドットが極薄Si酸化膜を隔てて結合し、エピタキシャル成長していることを確認した。ナノドットサイズは、蒸着量を変えることで制御可能であった。ナノドットの間隔は、約 10nm 程度であるので、ナノドットのサイズを 10nm 以上にすると、ナノドットのコアレスセンスが生じ、ドーム状のナノドットが積層した構造が形成された。この場合でもドーム状Siナノドットは極薄Si酸化膜を隔てて結合し、エピタキシャル成長していることを観察した。SiナノドットはアモルファスのSi酸化膜で隔てられているにもかかわらず、エピタキシャル成長しているという特異な構造ができています。これは、Siナノドット形成時に極薄Si酸化膜にナノ開口が形成し、そこを核としてSi

ナノドットがエピタキシャル成長したものだと考えられる。これらより、極薄Si酸化膜を用いてSiナノドット結合構造をSi基板上へエピタキシャル成長する技術の開発に成功したといえる。

研究テーマB 「Siナノドット結合構造ナノ薄膜の熱伝導率測定」

ナノ構造の熱伝導率を測定するのは困難である。このSiナノドット結合構造は巨視的にみると、薄膜をなしているといえる。そこで、数十ナノメートルの膜厚のナノ薄膜の熱伝導率が測定可能である 2ω 法を用いて、Siナノドット結合構造ナノ薄膜試料の熱伝導率を測定した。また、ナノ薄膜の熱伝導率の測定は、難しいため、その確からしさを示すことは重要である。そこで、作製した試料を、ピコ秒パルス—熱フレクタンズ(TR)法により熱伝導率測定も行った。その結果、 2ω 法で測定した結果とほぼ同じ値を示すことを確認し、 2ω 法で測定した熱伝導率の確からしさを示すことができた。

2ω 法による測定の結果、直径3nmのSiナノドット結合構造をもつ薄膜においては、熱伝導率が約0.78 W/mKと求まった。この値はバルクSiの ~ 150 W/mKと比べて非常に小さい値になっている。他のSiナノ構造(ナノワイヤー、ナノストラクチャードバルクなど)[Nature 451, 06381 (2008).]の結果などと比べても小さい値である。一般に、アモルファスの熱伝導率は、その材料の熱伝導率の最低値と言われる。本研究のSiナノドット結合構造は、Siアモルファスのそれ(1–2 W/mK)を下回り、アモルファスリミットを越えて低減されたという非常に興味深い結果を得た。

また、Siナノドット結合構造の熱伝導率のナノドットサイズ依存性を調べたところ(3–40 nm)、ナノドットサイズに強く依存し、サイズが小さくなるほど、熱伝導率が低下することがわかった。一般に、ナノ構造を含む材料では、ナノ構造の界面熱抵抗のために、熱伝導率が低減されるといわれている。そこで、一界面あたりの熱抵抗を調べた。一界面あたりの熱抵抗は、ナノドットサイズに強く依存し、サイズが小さくなるほど熱抵抗は大きくなった。通常、界面熱抵抗は、結晶サイズによらず一定であると考えられるため、このナノドットサイズ依存性は、初めて観測された結果である。また、現在の系には、Siナノドットの間、極薄Si酸化膜が存在する。そのために熱伝導率が低減するという単純なモデルを考慮するために、SiとSiO₂の超格子の熱伝導率を、Diffusion mismatch modelで予想される界面熱抵抗を含めて、有限要素法により計算した。その結果、本研究で、求められる熱伝導率の低減効果は説明できず、また一層あたりの熱抵抗のナノドットサイズ依存性も説明できないことがわかった。これらの結果から、今までの単純なモデルでは説明できない機構を有するフォノン散乱が、ナノドット界面で誘起されて熱伝導率が低減したのだと考えられる。(図2)

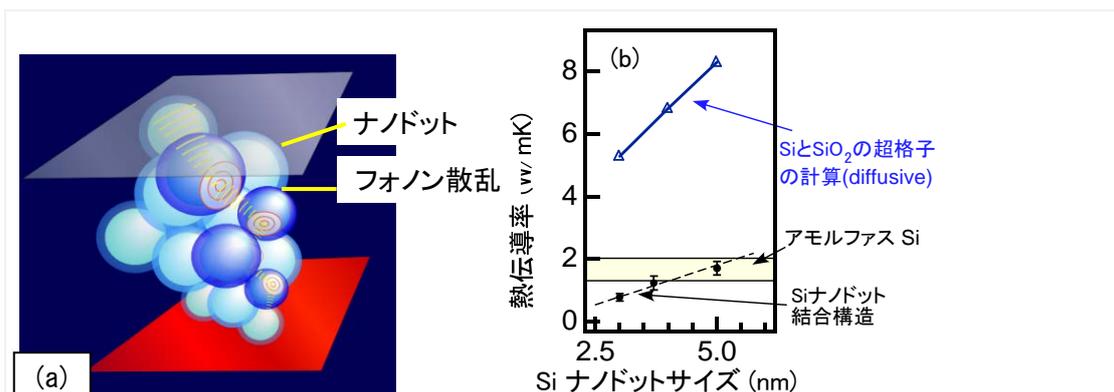


図 2 (a)ナノドット界面でフォノン散乱による熱伝導率低減の模式図。(b) Si 結合構造の熱伝導率。

研究テーマC 「Siナノドット結合構造ナノ薄膜へのドーピングと電気特性」

Siナノドット結合構造へのドーピングとして、Bのイオン注入を行った。ドーム状のSiナノドットの場合、 $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ のドーピングに成功した。移動度はバルクのそれに比べて、約1/3程度に低下した。しかし、この低下は、熱伝導率の低減の程度に比べてはるかに小さいものであることがわかる。

研究テーマD 「鉄シリサイドナノドット結合構造の形成」

鉄シリサイドは、ゼーベック係数が高く、ユビキタス元素からなる熱電材料の内の一つである。ゼーベック係数増大を狙って、Siナノドットの代わりに、鉄シリサイドナノドットの結合構造の作製を行った。その結果、Si層をバリア層とした鉄シリサイドナノドットの積層構造のエピタキシャル成長技術の開発に成功した。

3. 今後の展開

(1) Siナノドット結合構造へのドーピング

Siナノドット結合構造へのドーピングの最適化を行っていく。ドーピングを行い、電気伝導率と熱伝導率の観点で熱電性能の最大化を図る。これが成功すれば、熱電材料としてのSiのブレークスルーが実現可能となる。

(2) Si以外のナノドットを用いた結合構造

Si以外のナノドットを用い、ゼーベック係数の大きい構造を作製する。これは、熱電材料の実用化を考えた場合、まだまだ、熱電変換性能を上げる必要がある。電気伝導率と熱伝導率の観点では、(1)で作製したナノ構造を用いることで理想化が実現したといえる。そこで、さらに熱電変換性能を上げるには、ゼーベック係数を増大させる必要がある。具体的には、鉄シリサイドなどのもともとゼーベック係数の高い材料のナノドットを用いて、これを狙う。

4. 評価

(1) 自己評価

エピタキシャルナノドット結合構造の形成技術開発とそれをを用いた熱伝導率低減という観点では、予想を超えて、成功したのではないかと考えられる。電気伝導率、ゼーベック係数の観点においては、熱電特性の最適化には、いたらなかったと思われる。しかし、この点に関しても、今後この分野の研究を進めていく指針を与えられたのではないかとと思われる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

本研究の目的は、多存元素を使って高効率の熱電特性の実現をすることであったが、極薄シリコン酸化膜を使って、シリコン基板上にエピ成長させた結合シリコンナノドットでそれをほぼ達成した。すなわち、3nm の量子ドットでは、熱伝導度がバルクシリコンの $\sim 1/200$ 、極限と考えられていたアモルファスの値をも下回るレベルまで低下した。一方、キャリアの移動度は $\sim 1/3$ にとどまり、結果として性能指数が大幅に増大した。結合量子ドットの熱伝導度の評価のために、 2ω 法という独自の手法を考案するなど、オリジナリティの高い研究が展開された。これらの成果の知財化も終了したので、相応しいインパクトのあるジャーナルに早急に発表して頂きたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. S. Amari, Y. Nakamura, and M. Ichikawa, "Luminescence properties of Si-capped β -FeSi₂ nanodots epitaxially grown on Si (001) and (111) substrates", J. Appl. Phys. **115**, 4, 084306-1-5 (2014).
2. Y. Nakamura, R. Sugimoto, T. Ishibe, H. Matsui, J. Kikkawa, and A. Sakai, "Control of epitaxial growth of Fe-based nanocrystals on Si substrates using well-controlled nanometer-sized interface", J. Appl. Phys. **115**, 4, 044301-1-5 (2014).
3. H. Hamanaka, Y. Nakamura, T. Ishibe, J. Kikkawa, and A. Sakai, "Influence of nanometer-sized interface on reaction of iron nanocrystals epitaxially grown on silicon substrates with oxygen gas", J. Appl. Phys. **114**, 11, 114309-1-5 (2013).
4. Y. Nakamura, "High Density Iron Silicide Nanodots Formed by Ultrathin SiO₂ Film Technique", Procedia Engineering **36**, 382-387 (2012).
5. Y. Nakamura and M. Ichikawa, "Nanocontact Epitaxy of Thin Films on Si Substrates Using Nanodot Seeds Fabricated by Ultrathin SiO₂ Film Technique", ECS Trans. **45**, 3, 41-45 (2012).
6. Y. Nakamura, K. Fukuda, S. Amari, and M. Ichikawa, "Fe₃Si nanodots epitaxially grown on Si (111) substrates using ultrathin SiO₂ film technique", Thin Solid Films **519**, 8512-8515 (2011).

(2) 特許出願

研究期間累積件数:1 件

1.

発 明 者： 中村芳明、五十川雅之、上田智広、吉川純、酒井朗、細野秀雄
発明の名称： 熱電材料及びその製造方法並びにそれを用いた熱電変換モジュール
出 願 人： 科学技術振興機構
出 願 日： 2012/5/31
出 願 番 号： 特願 2012-124940

2.

発 明 者： Y. NAKAMURA, M. ISOGAWA, T. UEDA, J. KIKKAWA, A. SAKAI, H. HOSONO, ,
発明の名称： THERMOELECTRIC MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND THERMOELECTRIC CONVERSION MODULE USING SAME
出 願 人： JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY
出 願 日： 2013/5/31
出 願 番 号： 2013JP063580

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 招待講演

- 1.1. Yoshiaki Nakamura, "High density Iron silicide nanodots formed by ultrathin SiO₂ film technique", 12th IUMRS International conference in Asia (IUMRS-ICA 2011), Taiwan Sep. 2011.
- 1.2. Yoshiaki Nakamura and Masakazu Ichikawa, " Nanocontact Epitaxy of Thin Films on Si Substrates Using Nanodot Seeds Fabricated by Ultrathin SiO₂ Film Technique", 221st ECS Meeting, USA May. 2012.
- 1.3. Yoshiaki Nakamura, and Masakazu Ichikawa, " Epitaxial growth of iron-silicide nanodots on Si substrates using ultrathin SiO₂ film technique and their physical properties", ECS meeting PRiME 2012, USA Oct. 2012.
- 1.4. Yoshiaki Nakamura, "Si-based epitaxial nanodots for thermoelectric material", 日中若手科学者フォーラム Effective Utilization of Elements and its Chemical Applications, Japan Mar. 2012.
- 1.5. 中村芳明、「Si基板上へのナノ構造エピタキシャル成長技術とその応用」、第14回シリサイド系半導体・夏の学校、2012年7月
- 1.6. 中村芳明、「ナノドットを用いて歪制御した Si 基板上への高品質エピタキシャル薄膜成長法」、第22回格子欠陥フォーラム・励起ナノプロセス研究会合同シンポジウム「材料科学のための欠陥制御・評価」、2012年9月
- 1.7. 中村芳明、「ナノドットを用いたSi熱電材料の開発」、応用物理学会関西支部セミナー「先端半導体デバイスのシミュレーション」大阪大学吹田市、2013年3月
- 1.8. 中村芳明、「シリコンナノ構造を利用した熱電素子の開発」、第 22 回シリサイド系半導体研究会、京都大学 2013年9月.
- 1.9. Y. Nakamura and A. Sakai, "Anomalous reduction of thermal conductivity of stacked epitaxial Si nanodot structures", 1st. Kansai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Japan Feb. 4 2014.

2. 国際会議発表

- 2.1. Yoshiaki Nakamura, Hironobu Hamanaka, Kazuki Tanaka, Jun Kikkawa, and Akira Sakai, " Formation of iron oxide nanodot structures on Si substrates by controlling nanometer-sized

- interface using ultrathin SiO₂ film technique”, 11th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN 11), Russia Oct. 2011
- 2.2. Yoshiaki Nakamura, Masayuki Isogawa, Tomohiro Ueda, Jun Kikkawa, Akira Sakai, “Formation Technique of Stacked Epitaxial Si Nanodot Structures and Their Thermal Conductivity”, Materials research society fall meeting, USA Nov. 2012.
- 2.3. Shuto Yamasaka, Yoshiaki Nakamura, Tomohiro Ueda, S. Takeuchi, Y. Yamamoto, S. Arai, T. Tanji, N. Tanaka, and A. Sakai, “Introduction of Ge nanodots in Si films as phonon scatterers and the thermal conductivity reduction”, The 32nd international conference on thermoelectrics, Japan July 2013.
- 2.4. M. Isogawa, Y. Nakamura, J. Kikkawa, S. Takeuchi and A. Sakai, “Epitaxial growth of stacked β -FeSi₂ nanodots on Si substrates and their thermoelectric properties”, Asia-Pacific conference on Green technology with Silicides and related materials, Japan Sep. 2013.
- 2.5. S. Yamasaka, Y. Nakamura, T. Ueda, S. Takeuchi and A. Sakai, “Reduction effect of thermal conductivity by introduction of epitaxial Ge nanodots in Si”, ACSIN-12 & ICSPM21, Japan Nov. 2013.
- 2.6. T. Ishibe, Y. Nakamura, H. Matsui, S. Takeuchi and A. Sakai, “Epitaxial growth of iron oxide nanodots on Si substrate and their electronic states”, ACSIN-12 & ICSPM21, Japan Nov. 2013.
- 2.7. 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 SiO₂ film”, ACSIN-12 & ICSPM21, Japan Nov. 2013.

3. 国内学会発表

- 3.1. 杉元 亮太, 中村 芳明, 吉川 純, 酒井 朗, “Ge 核制御を施した Si 基板上超高密度鉄系ナノドットの形成”, 第 59 応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月.
- 3.2. 五十川雅之, 中村芳明, 吉川 純, 竹内正太郎, 酒井 朗, “Si 基板上エピタキシャル β -FeSi₂ ナノドットの積層技術開発”, 第 73 回応用物理学学会学術講演会、2012 年 9 月.
- 3.3. 上田智広, 中村芳明, 五十川雅之, 吉川 純, 酒井 朗, “Si 基板上のエピタキシャル Si ナノドット積層構造の形成と熱伝導率評価”, 第 73 回応用物理学学会学術講演会、2012 年 9 月.
- 3.4. 石部貴史, 中村芳明, 松井秀紀, 竹内正太郎, 酒井朗, “Si 基板上への鉄酸化物ナノドットのエピタキシャル成長とその電子状態測定”, 第 59 応用物理学関係連合講演会、2013 年 3 月.
- 3.5. 五十川雅之, 中村芳明, 吉川純, 竹内正太郎, 酒井朗, “エピタキシャル β -FeSi₂ ナノドット積層構造の形成とその熱電物性”, 第 59 応用物理学関係連合講演会、2013 年 3 月.
- 3.6. 山阪司祐人, 中村芳明, 上田智広, 竹内正太郎, 酒井朗, “Si 系熱電材料におけるエピタキシャルナノドット散乱体の形成とその熱伝導率評価”, 第 59 応用物理学関係連合講演会、2013 年 3 月.

演会、2013年3月

3.7. 中村芳明、五十川雅、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.

3.8 山阪司祐、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ナドット散乱体の熱伝導率低減効果”、第74回応用物理学会学術講演会、2013年9月.

4. 受賞

第二回大阪大学総長奨励賞、(H25年8月)