ナノスケール構造制御によるシリコンの熱電特性の向上

黒崎 健^{1,*} エクバル ユスフ¹ 宮崎 吉宣¹ 大石 佑治¹
牟田 浩明¹ 山中 伸介^{1,2}

¹大阪大学大学院工学研究科

²福井大学附属国際原子力工学研究所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 79, No. 11 (2015), pp. 569–572

Special Issue on Progresses in the Development of Thermoelectric Materials: New Analyses and New Materials

© 2015 The Japan Institute of Metals and Materials

OVERVIEW

Enhancement of Thermoelectric Properties of Silicon by Nanoscale Structure Control

Ken Kurosaki^{1,*}, Aikebaier Yusufu¹, Yoshinobu Miyazaki¹, Yuji Ohishi¹,
Hiroaki Muta¹ and Shinsuke Yamanaka^{1,2}

¹Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita 565-0871

²Research Institute of Nuclear Engineering, University of Fukui, Tsuruga 914-0055

The effectiveness of thermoelectric (TE) materials which can convert heat gradients into electricity and vice versa is quantified by the dimensionless figure of merit (ZT). Current TE materials such as Bi_2Te_3 and PbTe whose ZT values are around unity contain highly toxic and/or rare elements, limiting their widespread application. Silicon (Si) is a non-toxic, inexpensive, and earth-abundant element. Although bulk Si exhibits good electrical properties, its lattice thermal conductivity (κ_{lat}) is high ($> 100 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), leading to the ZT value of around 0.01 at room temperature. If its κ_{lat} could be lowered while maintaining good electrical properties, Si could be an ideal TE material. These changes can be realized in Si by nanostructuring. Here we review recent results on the enhancement of TE efficiency of Si by nanoscale structure control. Based on the achievements of nanostructured Si in TEs, we point out some ideas for further enhancement of TE efficiency of Si. [doi:10.2320/jinstmet.JA201501]

(Received April 8, 2015; Accepted May 14, 2015; Published November 1, 2015)

Keywords: thermoelectric, nanostructuring, thermal conductivity, electrical conductivity

1. はじめに

全一次エネルギーの約七割を占めるとされる排熱を電気へと変換する熱電発電が、近年注目を集めている。一般的な熱電発電モジュールは、p 型と n 型の熱電材料を π 型に連続的に接合し、上下をセラミックス製の板で挟み込んだ形状を有する。モジュールの上下方向に温度差を設けることで、その温度差にみあっただけの電気を取り出すことができる。熱電発電モジュールのエネルギー変換効率を大きくするためには、モジュールにかかる温度差を大きくすることに加えて、熱電材料の熱電変換性能指数 (ZT) を向上させることが重要となる。代表的な既存熱電材料としては、性能を発揮する温度域別に、 Bi_2Te_3 (室温付近)、 PbTe (700 K 付近)、Si-Ge 合金 (1000 K 以上) が挙げられる。これらは、ビスマス (Bi)、テルル (Te)、鉛 (Pb)、ゲルマニウム (Ge) といった有毒あるいは希少な元素から構成されている。バルク状の既存熱電材料の ZT の最大値はおおよそ 1 であり、このときの熱電発電モジュールの変換効率は、モジュールにかかる温度差に

も依存するが、7~8% となる。自動車や工場からの排熱回収といった熱電発電の実用化・産業化のためには、有害・希少元素を含まず、室温から 700 K までの温度域において $ZT > 2$ (変換効率 20% 相当) を示すような高効率バルク熱電材料が求められている。

シリコン (Si) は、毒性が低い、資源量が豊富、流通量が多い、p 型・n 型の制御が容易、低価格で高品質な材料が入手可能、デバイス化が容易といった多くの利点を有する。そのため、Si は、高性能バルク熱電材料になりうる候補の一つとして認識されている。ところが、バルク Si は非常に高い格子熱伝導率 (κ_{lat}) を有し、それゆえ ZT は最大でも 0.2 程度にしかならない。ノンドープ単結晶 Si の κ_{lat} は、室温付近で約 $140 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、これは、 Bi_2Te_3 の κ_{lat} の約 200 倍に相当する。軽元素、単純結晶構造、共有結合という Si 特有の性質ゆえに、その κ_{lat} は本質的に高い。ところが近年、Si をナノスケールで構造制御することで、 κ_{lat} を大幅に低減させ、 ZT を飛躍的に向上させたという報告が相次いでなされてきている。本稿では、これまでに報告されているナノ構造 Si 熱電材料に関する代表的な研究事例を示した後、現状に基づくいくつかの課題を指摘する。そして、この課題を解決するために我々が取り組んでいる研究と、これまでに

* Corresponding author, E-mail: kurosaki@see.eng.osaka-u.ac.jp

得られている成果の概要を紹介する。

2. ナノ構造 Si 熱電材料に関する代表的な研究事例

2.1 極微構造 Si(Si ナノワイヤー, ナノホール含有 Si)

Si では、フォノンと電子の平均自由行程が大きく異なる。この性質を利用して、Si ナノワイヤーにおいて非常に高い ZT が実現している。2008 年、Hochbaum¹⁾や Boukai²⁾らによって、Si ナノワイヤーの非常に優れた熱電特性が報告された。彼らは Si ナノワイヤーの直径等のサイズをフォノンの平均自由行程よりも小さくし、キャリアの輸送を大きく妨げることなくフォノンのみを散乱させることに成功している。Hochbaum らは、直径が 50~115 nm までの p 型 Si ナノワイヤーを作製し、それぞれの熱電特性を評価している。結果、直径が 52 nm の Si ナノワイヤーでは、室温において $ZT=0.6$ が得られている。一方、Boukai らは、幅 10~20 nm、厚さ 20 nm の p 型 Si ナノワイヤー配列を作製し、その熱電特性を評価している。幅 10 nm の Si ナノワイヤー配列は極めて低い熱伝導率(κ)を示すことが報告されている。その値は $0.76 \pm 0.15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、これは、アモルファス Si の $\kappa(1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1})$ やバルク Si の最低熱伝導率($0.99 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)よりも低いものである。このような低い κ ゆえに、200 K において $ZT=1$ という高い熱電特性が得られている。

ナノワイヤーのみならず、ナノホールを含有する Si においても高い熱電特性が報告されている³⁻⁶⁾。2010 年、直径が 55 nm のナノホールが規則的に配列した p 型 Si リボン($1 \sim 3 \mu\text{m} \times 20 \sim 50 \mu\text{m}$)で、室温において $ZT=0.4$ が報告されている³⁾。このナノホール含有 Si リボンは、反応性イオンエッチングによって Silicon-on-insulator(SOI)基板を加工することで作製されている。一方、電子ビームリソグラフィによって構築された直径 11~16 nm のナノホールを含有する Si フィルムにおいて、その κ を $2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 以下にまで低減させた事例が報告されている⁴⁾。また、ナノホールの分布やサイズ、空隙率を最適化した多孔質 Si において、 $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を下回る κ も報告されている⁵⁾。しかしながら、多孔質 Si ではキャリア移動度(μ)の低下によって電気伝導率(σ)が低下するという欠点がある。多孔質 Si 表面に存在する SiOH や SiO₂H_y がキャリアを散乱し、 μ の低下を招いていると考えられている⁵⁾。このため、ナノホールを含有する Si においては、キャリアの散乱を防ぐためにいかにして表面を清純に保つかが重要な課題であるとされている⁶⁾。

2.2 ナノ結晶バルク Si

前述のように、Si ナノワイヤーやナノホール含有 Si は高い熱電特性を示す。しかしながら、このような極微構造 Si は大量生産に向かないという欠点がある。実用化に際しては、バルク体でありながら、その内部は精密に制御されたナノ構造となっているようなバルクナノ材料が求められている。ここで紹介するナノ結晶バルク Si は、安価で無毒な高効率バルクナノ熱電材料の候補の一つとして近年注目を集めている。2009 年、Bux⁷⁾らによって n 型バルクナノ結晶 Si

の熱電特性が報告された。開発されたナノ結晶 Si の κ は室温で約 $12 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、 ZT は 1275 K で 0.7 に達している。ナノ結晶 Si の作製には、ボールミル法と加圧焼結法を組み合わせた手法が採られている。具体的には、雰囲気調整されたグローブボックス内でボールミルにより Si をナノレベルまで微細化し、得られたナノ粉末を放電プラズマ焼結やホットプレスといった手法によって焼結する。これにより、内部組織がナノスケールで精密に制御されたバルク Si が得られている。ボールミルや加圧焼結の条件を最適化することで、熱電特性が最大化するナノ組織の構築が図られている。別のグループは、シランガスから気相合成法によって合成した n 型 Si ナノ粒子を焼結するという手法でナノ結晶 Si を作製し、1223 K で $ZT=0.5$ という高い熱電特性を報告している⁸⁾。このように作製されたナノ結晶 Si の κ は、ナノスケールで大量に導入された結晶粒界におけるフォノン散乱を考慮したモデルによってうまく説明されている⁹⁾。

3. ナノ構造 Si 熱電材料開発における課題

既往研究にみられるナノ構造 Si における高い ZT は、基本的には、ナノ構造化によって電気的特性はそれほど劣化することなく κ_{lat} のみが低減されたことで達成されている。しかしながら、ナノ構造 Si を用いた熱電発電モジュールを実用化していくにあたっては、バルク体において高い ZT を再現性良く達成することが求められる。現状得られている高 ZT を示すナノ構造 Si は、Si ナノワイヤーに代表される極微構造 Si とナノ結晶バルク Si の二種類がある。前者に関しては、ナノ構造化による Si の ZT 向上の原理実証という点において、その意義は大きい。一方、後者に関しては、バルク体を構成するナノ結晶 Si の粒界におけるキャリア散乱抑制が、再現性良く高い ZT を得るための重要なポイントとされている。しかしながら、ボールミルや気相合成といった手法でナノ粒子を準備し、それを放電プラズマ焼結やホットプレスによって焼結するという一般的な手法では、ナノ粒子表面の酸化や焼結時の粒成長等が生じてしまう。これを解決する、つまり単純で簡単な手法で、再現性良く、キャリアによって散乱要因とならないような粒界を持つナノ構造バルク Si を作製することが、ナノ構造バルク Si 熱電材料を開発する上で最も重要な課題とされている。次節では、この課題を解決するために我々のグループが取り組んでいるいくつかの研究を紹介する。

4. ナノ構造 Si 熱電材料に関する我々の取り組みと成果の概要

4.1 Si-金属シリサイドナノコンポジット薄膜

キャリアにとって散乱要因とならないような粒界を有するナノ結晶 Si を作製する方法の一つとして、アモルファスからのナノ結晶化がある。アモルファス Si 薄膜はスパッタリングによって簡単に作製できるため、アモルファスを結晶化することで作製された多結晶 Si は、薄膜トランジスタや薄膜太陽電池等の用途のために盛んに研究されてきた。しかし

ながら、これらの用途においては結晶粒のサイズは大きい方が好ましいため、アモルファス Si をナノスケールで結晶化させるということはこれまで注目すらされていなかった。

近年、産業技術総合研究所において、モリブデン(Mo)を少量含有するアモルファス Si を適切な条件下で熱処理すると、Si と Mo シリサイドのナノ結晶が同時に晶出し、ナノ結晶コンポジットが形成されることが見いだされた^{10,11)}。Fig. 1 に、Mo:Si = 1:12 の組成(以下、 MoSi_{12} のように表記)のスパッターターゲットを用いて作製した Si-Mo シリサイドコンポジット薄膜の透過型電子顕微鏡(TEM)観察像を示す。暗い領域は Mo シリサイドであり、明るい領域は Si である。この画像から、粒径が 10 nm 程度の大きさのナノ結晶が生成していることが確認できる。スパッターターゲットにリン(P)やホウ素(B)を添加すれば、n 型と p 型の双方が作製可能である。また、Mo 以外にニッケル(Ni)、タングステン(W)、クロム(Cr)、ニオブ(Nb)のような遷移金属を用いた場合でも、Mo の場合と同様にナノ結晶コンポジットが形成できる。

様々な遷移金属の中でも、Ni を用いた p 型 Si-Ni シリサイドナノコンポジット(組成 NiSi_{20})が、現在のところ最も高い熱電特性を示している。室温において、 $\kappa = 3.4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $ZT = 0.1$ という値が得られている^{11,12)}。NiSi₂₀ において、電気的特性の温度依存性と室温の κ をもとに ZT の温度依存性を推測すると、Fig. 2 のようになる。この値は、

Fig. 1 Cross-sectional TEM image of the MoSi_{12} film.

Fig. 2 Temperature-dependence of the ZT of p-type NiSi_{20} and MoSi_{20} , together with the data of nanostructured Si reported by Bux.⁷⁾

Bux⁷⁾らによって報告されたナノ結晶 Si の性能を上回っている。今後は、結晶の配向性制御等を通じて σ を向上させることで、 ZT のさらなる向上を図ることを考えている。

4.2 Si-金属シリサイドナノ共晶液体急冷リボン

液相からの凝固によって自己組織的にナノ組織を生成させることを狙って、Si と金属シリサイドからなる共晶合金の液体急冷に取り組んでいる。 CrSi_2 は、Si と共晶を形成すると同時に、それ自体が比較的高い熱電特性を示す。このため、Si と CrSi_2 からなる複合材料は、熱電材料として高いポテンシャルを有するといえる。アーク溶解で作製した $\text{Cr}_{14.9}\text{Si}_{85.1}$ 共晶合金は、Fig. 3(a)に走査型電子顕微鏡(SEM)観察像を示したとおり、1~数 μm 程度の共晶組織を形成する。p 型キャリア源として B を 2% ドープしたものは、室温で $2.9 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ という高い出力因子($S^2\sigma$)を示したが、一方で κ も $35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と高い値を示した。この合金を、周速度 52 m s^{-1} の銅単ロール装置を用いて液体急冷することで、厚さ $7 \mu\text{m}$ 程度のリボン状の試料を得た。Fig. 3(b)に、リボン状試料の自由表面(ロールにあたっていない面)の SEM 観察像を示す。暗い部分が Si 相であり、明るい部分が CrSi_2 相である。共晶間隔は $20 \sim 40 \text{ nm}$ であり、アーク溶解試料と比較して百分の一程度にまで組織が微細化されている。液体急冷リボンの組織では、サイズ分布および組織の方向が揃ったラメラ構造が特徴的であり、ロールに接した面から自由表面に向かって一方向凝固している。このリボンの室温での κ の値は $12 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、アーク溶解合金の κ の三分の一程度にまで低減されている。一方、出力因子は $2.5 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ であり、Si および CrSi_2 の高い電気的特性は大きく損なわれていない。ナノスケールでの自己組織的な微細構造形成の結果、良好な界面特性を有するナノ構造の構築に成功したといえる。ただし、このコンポジット材料は高温で粒成長を起こしやすいため、リボン状試料からバルク試料をい

Fig. 3 SEM image of $\text{Cr}_{14.9}\text{Si}_{85.1}$ eutectic alloy prepared by (a) arc melting and (b) melt spinning at the rolling rate of 52 m s^{-1} .

Fig. 4 (a) TEM image of a bulk $\text{Si}_{97}\text{Ge}_3\text{P}_3$ sample, showing P-rich nanoscale inclusions with the sizes ranging 5–100 nm naturally-precipitate in the Si matrix. (b) The nanoscale inclusions scatter effectively heat-carrying phonons but do not scatter carriers.

かにして作製するかが今後の課題とされている。

4.3 ナノ析出物自己形成バルク Si

熱電材料の母相中にナノスケールの第二相を析出させ、母相と析出物間に形成された界面でフォノンを散乱させる試みが近年注目されている。PbTe や PbS とした鉛含有カルコゲナイドにおいて実際にこの現象が実証されており、 κ_{lat} の十分な低減とそれに伴う ZT の大幅な向上が確認されている。ごく最近、著者らのグループは、Ge を少量含有する Si においてこれと同様のメカニズムで ZT を向上させることに成功した。アーク溶解と放電プラズマ焼結といった簡便で汎用的な手法で、P を高ドーピングしたバルク Si 中に、5~100 nm 程度の P リッチの第二相が析出しているような組織 (Fig. 4) を作り出した。この P リッチ析出相には、サイズが約 5 nm の球状のものと、サイズが約 20 nm の板状のものの二種類があり、前者はコヒーレントに、後者はセミコヒーレントに、それぞれマトリックス相と接触していることが高分解能 TEM 観察により確認されている。このようなコヒーレント、セミコヒーレント接合により、電子の輸送は妨げられることなくフォノンのみが効果的に散乱され、結果 ZT の大幅な増大が達成されている。今回最適化された組成は仕込み組成で $\text{Si}_{97}\text{Ge}_3\text{P}_3$ であり、 ZT の最大値は 1050 K で $ZT=0.6$ である¹³⁾。

5. お わ り に

以上、様々なナノ構造 Si の熱電特性をレビューしてきた。ここで示したように、いくつかのナノ構造 Si においては確かに高い ZT が達成されている。また、ごく最近では、Si の極小なナノドット結晶を結晶方位をそろえて連結することで、 σ の悪化を抑えながら、バルク Si の約二百分の一という世界最小の κ が達成されてもいる¹⁴⁾。しかしながら、熱電発電の実用化の目安である $ZT=1$ がバルク体にお

いて再現性良く達成できているかという点、そうでもない。ただし、最近では、 ZT だけでなく材料の毒性やコスト、製造の容易さ等も勘案して総合的に熱電材料の性能を評価しようとする試みもある¹⁵⁾。こういった点からみると、バルクナノ Si は極めて有望な熱電材料になりうるといえる。特に、4.3 節で示したように、簡便・汎用的な手法で再現性良く比較的高い ZT が得られることもわかってきており、今後、これに関連した研究の発展が期待できる。また、単にナノ構造化だけでは ZT の向上にも限界があることは確かなので、ナノ構造化に付随するあるいは意図的に追加する別の効果を取り入れることが重要であるといえる。著者らのグループでは、変調ドーピング¹⁶⁾やエネルギーフィルタリング効果¹⁷⁾に着目し、これらの現象をナノ構造 Si で実証すべく、研究をすすめている。

本研究を遂行するにあたり、(国研)科学技術振興機構 ALCA-先端的低炭素化技術開発、科学研究費補助金 (25289220)、大阪大学未来知創造プログラムより研究費の一部を助成いただいた。ここに謝意を表する。

文 献

- 1) A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar and P. Yang: *Nature* **451** (2008) 163.
- 2) A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. Goddard III and J. R. Heath: *Nature* **451** (2008) 168.
- 3) J. Tang, H.-T. Wang, D. H. Lee, M. Fardy, Z. Huo, T. P. Russell and P. Yang: *Nano Lett.* **10** (2010) 4279.
- 4) J.-K. Yu, S. Mitrovic, D. Tham, J. Varghese and J. R. Heath: *Nature Nanotechnol.* **5** (2010) 718.
- 5) G. Korotcenkov and B. K. Cho: *Crit. Rev. Solid State* **35** (2010) 153.
- 6) J. de Boer, D. S. Kim, X. Ao, M. Becker, N. F. Hinshe, I. Mertig, P. Zahn and V. Schmidt: *Appl. Phys. A* **107** (2012) 789.
- 7) S. K. Bux, R. G. Blair, P. K. Gogna, H. Lee, G. Chen, M. S. Dresselhaus, R. B. Kaner and J.-P. Fleurial: *Adv. Funct. Mater.* **19** (2009) 2445.
- 8) G. Schierning, R. Theissmann, N. Stein, N. Petermann, A. Becker, M. Engenhorst, V. Kessler, M. Geller, A. Beckel, H. Wiggers and R. Schmechel: *J. Appl. Phys.* **110** (2011) 113515.
- 9) T. Suzuki, Y. Ohishi, K. Kurosaki, H. Muta and S. Yamanaka: *Appl. Phys. Express* **5** (2012) 081302.
- 10) Y. Ohishi, K. Kurosaki, T. Suzuki, H. Muta, S. Yamanaka, N. Uchida, T. Tada and T. Kanayama: *Thin Solid Films* **534** (2013) 238.
- 11) Y. Ohishi, Y. Miyazaki, H. Muta, K. Kurosaki, S. Yamanaka, N. Uchida and T. Tada: *J. Electron. Mater.* **44** (2015) 2074.
- 12) N. Uchida, T. Tada, Y. Ohishi, Y. Miyazaki, K. Kurosaki and S. Yamanaka: *J. Appl. Phys.* **114** (2013) 134311.
- 13) A. Yusufu, K. Kurosaki, Y. Miyazaki, M. Ishimaru, A. Kosuga, Y. Ohishi, H. Muta and S. Yamanaka: *Nanoscale* **6** (2014) 13921.
- 14) Y. Nakamura, M. Isogawa, T. Ueda, S. Yamasaka, H. Matsui, J. Kikkawa, S. Ikeuchi, T. Oyake, T. Hori, J. Shiomi and A. Sakai: *Nano Energy* **12** (2015) 845.
- 15) S. K. Yee, S. LeBlanc, K. E. Goodson and C. Dames: *Energy Environ. Sci.* **6** (2013) 2561.
- 16) R. Dingle, H. L. Störmer, A. C. Gossard and W. Wiegmann: *Appl. Phys. Lett.* **33** (1978) 665.
- 17) S. V. Faleev and F. Leonard: *Phys. Rev. B* **77** (2008) 214304.