熱電応用に向けたナノドット含有階層構造による フォノン散乱の促進

中村芳明*・谷口達彦・寺田 吏

大阪大学 〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3

(2017 年 12 月 22 日受付；2018 年 2 月 24 日掲載決定)

Enhancement of Phonon Scattering in Epitaxial Hierarchical Nanodot Structures for Thermoelectric Application

Yoshiaki NAKAMURA*, Tatsuhiko TANIGUCHI and Tsukasa TERADA

Osaka University, 1-3 Machikaneyama-cho, Toyonaka, Osaka 560-8531

(Received December 22, 2017 ; Accepted February 24, 2018)

Si films including hierarchical nanodot structures were developed using ultrathin SiO₂ films. Scattering bodies with various size scales are expected to scatter phonons with various wavelengths. This idea is important for reduction of thermal conductivity because phonon, that is boson, with various wavelengths, can contribute to the heat transport. Here, in Si films including Si nanodot structures, the nanodots with various sizes reduced the thermal conductivity effectively in addition to increase of dopant activation rates. Furthermore, highly-doped Si films including Ge nanodots that have atomic scale and nanoscale phonon scattering bodies exhibited drastically-reduced thermal conductivity. This drastic reduction of thermal conductivity came from hierarchical structures that include nanodot structures working as strong phonon scattering bodies. This gives the guideline of control of phonon and carrier transport using nanostructures for high performance thermoelectric materials.

KEYWORDS : silicon, nanostructure, epitaxy, thermoelectric materials, phonon transport

1. は じ め に

1.1 背景

廃熱エネルギーを電気として再利用することを目指して、高性能な熱電材料の開発研究は長年行われてきた。その熱電変換効率は、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 $S^2\sigma T/\kappa$ として表される無次元性能指数 ZT と温度差によって決定される。実用化のためには、 ZT の大きい熱電材料が必要となるが、物性値である S 、 σ 、 κ に相関があるため、この ZT 向上は難しいものとなっている。一般に熱伝導率 κ を減少させることが ZT 向上に有効であることがわかっており、多くの場合 κ の低減を狙って重い元素が用いられ、 ZT の高い材料 (PbTe, Bi₂Te₃) が開発されてきた^{1,2)}。しか

し、重い元素は、レアメタルであったり、環境負荷、毒性、価格などの点で問題点が多い。実用化のためには、低価格、低環境負荷、高クラーク数のユビキタス元素からなる熱電材料を用いて、高い ZT を実現することが必要である。

近年、ナノ構造導入に伴う κ 低減効果によって更なる ZT 向上が期待されるようになった。ナノワイヤー^{3~5)}、超格子^{6,7)}、ナノコンポジット^{8,9)} 材料の研究が盛んに行われている。ナノ構造を導入することで重い元素を用いずにユビキタス元素熱電材料を実現することが望まれている。ユビキタス元素材料のシリコン (Si) は、熱電変換の出力因子 ($S^2\sigma$) は高い値を有するものの、 κ が高いため熱電材料としては利用できないものとされてきた。そこで、ナノ構造により κ を低減させ、Si 熱電材料を実現することが期待されている^{5,10~13)}。

我々は、Si 系発光材料の作製技術として培ったナノド

* E-mail : nakamura@ee.es.osaka-u.ac.jp

Fig. 1. (color online). The preceding nanostructures that were reported. Epitaxial connected Si NDs (a) and Si films including epitaxial Ge NDs (b). The κ , σ and interfacial thermal resistance (ITR) of these structures are described.

ット (ND) 形成用の極薄 Si 酸化膜技術を応用することにより、エピタキシャル成長した Si 系ナノ構造を形成して^{14–18)}, κ の劇的な低減を試みてきた。これまでに **Fig. 1** (a) に示されるような極小 Si ND 連結構造という新規ナノ構造を作製した。その κ は ND サイズに強く依存しており, ND を小さくすることで従来の Si 材料に比べて, κ を大幅に低減できることを明らかにした (3 nm ND で $\sim 1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)¹⁴⁾。しかしながら, 極小 Si ND 連結構造は, 界面密度が多いためにドーパント活性化率が低いという問題があった。そこで, **Fig. 1** (b) に示されるように, フォノンを散乱する ND とキャリアを輸送する Si 層を別々に用意した Ge ND 含有 Si 薄膜構造を提案した。ここでは, Si 薄膜の電気伝導に近い値と, 極小の熱伝導率 ($\sim 4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) の同時実現に成功した¹⁷⁾。しかし, 性能向上は不十分であり, 更なる κ 低減が必要とされている。

一方, 近年 Kanatzidis たちによるスケール階層構造導入による高効率なフォノン散乱が注目を浴びている¹⁹⁾。フォノンはボゾンであるため, 様々な波長をもつフォノンが輸送に関与する。ある波長のフォノンにとって散乱されやすい散乱体サイズが存在したとすると, 原子からマイクロスケールまで様々なスケールをもつ散乱体を材料中に導入することで, 輸送に関与する様々な波長 (或いは平均自由工程) をもつフォノンを散乱させることができる。その結果, 熱伝導率の大幅な低減を狙うというのがスケール階層構造導入の概念である。本研究では, このスケール階層構造の概念と我々の独自 ND 構造を融合した戦略を提案し, そのナノ構造の形成と, 物性評価を行ったので報告する。

2. ナノドット含有階層構造と実験手法

2.1 ナノドット含有階層構造

Si ND 連結構造において高キャリア密度が得にくい理由として, 高密度に存在する界面でドーパントが不活性化されやすいことが考えられる。界面密度を減少させるために, ND サイズを大きくすることで (界面密度減少), ドーパント活性化率の向上が期待できるが, 大きな ND ではフォノン散乱効率が低下する¹⁴⁾。界面密度を減少させつつ, 熱伝導率を低減させる構造が必要である。本研究で, 我々は小さい Si ND を大きな Si 層で埋め込んだ構造を提案し, ドーパント活性化率を向上させて, 同時に熱伝導率を低減させることができると考えた (**Fig. 2** (a))。本構造では, 界面密度が ND を含有する Si 層 (大きな Si ND) で制御できるため, ドーパントの活性化率を向上させることができる。また, ND サイズを組み合わせた構造であるため, 様々なサイズのフォノン散乱体を導入したことになっており, スケール階層構造の概念にのっとり, 更なる熱伝導率の低減が期待できる。しかし, この Si ND 含有 Si 薄膜では, 界面に極薄 Si 酸化膜が用いられ, ナノ開口を通して結晶情報が ND 間に伝えられている。そのため, キャリア輸送における界面障壁の制御性がなく, 更なる電気伝導率向上の指針をたてるのが難しい。

そこで, 上記 ND のフォノン散乱機構を有しながら, 電気伝導率制御性の高いナノ構造として, Ge ND 含有 Si 薄膜構造に注目した (**Fig. 2** (b))。ND/Si 界面とし

Fig. 2. (color online). Schematics of proposed nanostructures. Si films including Si NDs (a) and Ge NDs (b).

て、異種材料のヘテロ界面を用いることで界面障壁の自由度が増し、キャリア輸送の制御性を向上することが期待できる。アンドープの Ge ND 含有 Si 薄膜の κ 特性に関しては、すでに先行研究で報告している。そこでは、光のアナロジーでいうレイリー散乱、ミー散乱のように、フォノンが ND に強く散乱されることがわかっている (Fig. 1 (b))¹⁵⁾。本研究では、この構造に、高ドーピングを行い、ドーパントと ND という原子レベルからナノスケールのフォノン散乱体を有したスケール階層構造を作製することを行う。ここでは、Ge ND による強い散乱と階層構造によるフォノン散乱効果を融合することで、更なる熱伝導率の低減を狙っている。

2.2 実験手法

ND 含有 Si 薄膜の形成方法を以下に示す。Si(001) ウエハーを超高真空 (背圧: $\sim 1 \times 10^{-8}$ Pa) 内に導入して脱ガスを行った後、数十 nm の Si パッファ層を 500°C で形成して清浄表面を得た。その清浄表面を酸素分圧 2×10^{-4} Pa, 基板温度 600°C で 10 分間熱酸化を行うことで、極薄 Si 酸化膜を形成した。この熱酸化プロセスにより、一原子層程度の膜厚を有する超極薄な Si 酸化膜を形成することができる^{20, 21)}。この極薄 Si 酸化膜上に Si, 或いは Ge を蒸着することで、極小の球形 Si ND, 或いは Ge ND を超高密度 ($\sim 10^{12}$ cm⁻²) で形成した。この蒸着初期過程で、 $\text{Si} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{SiO}\uparrow$, 或いは $\text{Ge} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{GeO}\uparrow + \text{SiO}\uparrow$ の反応によりナノ開口が酸化膜に超高密度形成する。さらに Si や Ge が蒸着されることで、表面に蒸着された Si や Ge 原子は表面拡散をしてナノ開口サイトでトラップされる。それにより、ナノ開口が核形成サイトとなり、球状の ND が成長する。その際、ND と下の Si 基板とはナノ開口を通じて接しているため、下層の結晶情報が ND に伝わり、エピタキシャル成長する。

この ND 形成後、ND 上に Si 層を以下のように形成した。Si ND 埋め込み Si 薄膜の場合、この ND 上に同様の手法で極薄 Si 酸化膜を形成する。その後 Si を蒸着することで、再びナノ開口を形成して ND 上に Si 層をエピタキシャル成長させた。Ge ND 埋め込み Si 薄膜の場合、この ND 上に Si 層を直接形成することで、エピタキシャル成長させた。この ND 形成と Si 層形成を繰り返すことで ND 埋め込み Si 薄膜を形成した。この ND 含有 Si 薄膜にドーピングと原子レベルのフォノン散乱体導入の目的で、イオン注入を行った。

Van der Paul 法とホール効果測定を用いて、試料の面内方向の電気特性を測定した。また、面直方向の熱伝導率を 2ω 法を用いて測定した。

Fig. 3. (color online). RHEED patterns of ultrathin SiO₂ films (a), Si NDs (b), Si layer on Si NDs in 1st cycle (c). RHEED patterns of Si NDs (d), and Si layer on Si NDs in 6th cycle (e).

3. 結果と考察

3.1 Si ナノドット含有 Si 薄膜構造

Fig. 3 (a)–(c) は、第一回目の形成プロセスサイクルで作製した極薄 Si 酸化膜、Si ND、その埋め込み Si 層の反射高速電子回折 (reflection high energy electron diffraction, RHEED) 図形である。**Fig. 3 (a)** に示されるような極薄 Si 酸化膜上に Si ND がエピタキシャル成長していることが **Fig. 3 (b)** の回折点よりわかる。Si ND 表面を同条件で酸化して、この ND 表面に極薄 Si 酸化膜を形成した。この上に Si を蒸着することで、ナノ開口を形成し、そこを通してエピタキシャル成長する Si 層を形成した。この Si 層の RHEED 図形 (**Fig. 3 (c)**) において、Si ND のそれとほぼ同様の回折図形が観察されることから、極薄 Si 酸化膜で覆われた ND 上に Si 層がエピタキシャル成長していることが確認できる。この Si 層の酸化、Si ND の形成から上記プロセスを繰り返すことで Si ND 含有 Si 薄膜構造を形成した。この際、6 回繰り返したときの Si ND とその埋め込み Si 層の RHEED 図形を **Fig. 3 (d) (e)** に示す。積層欠陥を界面とする双晶を意味する回折スポット (矢印) が観察され、結晶性が悪化しているものの、積層を繰り返してもエピタキシャル成長していることが確認できた。

この Si ND 含有 Si 構造の断面高分解透過電子顕微鏡 (high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 像を **Fig. 4 (a)** に示す。**Fig. 4 (b)** は **Fig. 4 (a)** の実線囲んだ領域の拡大図である。極薄 Si 酸化膜

Fig. 4. (color online). Cross-sectional HRTEM image of Si films including Si NDs (a). (b) Enlarged image corresponding to the square mark in (a). (c) Schematic of (b). (d) FFT patterns of regions A and B in (b).

は白いコントラストで観察される。このことから Fig. 4 (c) に示すように、小さい ND が大きな Si 層に埋め込まれた構造が形成されていることがわかる。Si 層の結晶方位を調べるために、高速フーリエ変換 (fast Fourier transform, FFT) 解析を行った。Fig. 4 (b) 内の領域 A と B (Si ND に相当) の FFT 図形を Fig. 4 (d) に示す。この FFT 図形が一致することからも、成長した Si は結晶方位がそろっていることがわかる。

本構造に B のイオン注入 (ドーピング量: $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) 及び活性化アニール (550°C , 10 分) を行って、ドーピングを施した。本ドーピング条件では、ナノ構造が破壊されていないことを断面 HRTEM 像から確認した。

ドーピングした Si ND 含有薄膜のキャリア密度をホール効果測定より求めた (Table 1)。本構造では、約 7 nm 程度の Si ND が Si 層に包含されている。高界面密度を有する約 5 nm 程度の Si ND 連結構造の場合、キャリアの活性化が難しく測定困難であるのに対して、本構造ではキャリアは活性化し、キャリア密度 $6.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

Table 1. Thermal conductivity and carrier concentration of Si films including Si ND and connected Si ND films.

	Thermal conductivity ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	Carrier concentration (cm^{-3})
Large Si layers ($\sim 38 \text{ nm}$) + Small Si NDs ($\sim 7 \text{ nm}$)	1.9 ± 0.8	6.6×10^{17}
Small Si NDs ($\sim 5 \text{ nm}$)	1.7 ± 1.2	Difficult to measure

を示した。本研究は概念を示す目的で行っており、まだ構造の最適化をしていない。今後、ドーピング量、Si 層などを調整すれば、キャリア密度は、さらに向上できるものと考えている。

次に、熱伝導率の測定結果を Table 1 に示す。埋め込んだ Si 層は、大きさが約 40 nm である。約 40 nm の Si ND 連結構造の場合、熱伝導率は、 $8.4 \pm 1.9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と 5 nm の Si ND 連結構造と比べて大きくなる¹⁴⁾。一方、本構造では、5 nm の ND 連結構造と比べると、熱伝導率が少し大きくなっているものの (Table 1) それほど変わらない。これは、埋め込み Si 層と Si ND の界面両方がフォノンの散乱体として働いているからであると考えられる。その結果、キャリア活性化を可能にすると同時に熱伝導率低減を行うことが本構造で可能になったといえる。

3.2 Ge ナノドット含有 Si 薄膜構造

Ge ND 形成、Si 層形成、極薄酸化膜形成を 1 サイクルのプロセスとして繰り返すことで、Ge ND 含有 Si 薄膜を形成した。Fig. 5 (a)–(c) は、第一回目のプロセスで形成した Ge ND, Si 層, 極薄 Si 酸化膜の RHEED 図形である。Fig. 5 (b) の Si(001)- 2×1 ストリークパターンが示すように、エピタキシャル成長した Ge ND 上に平坦な Si 層がエピタキシャル成長していることがわかる。Fig. 5 (c) で再構成された 2×1 が消失されて極薄 Si 酸化膜が形成したことがわかる。Fig. 5 (d) (e) からわかるように、積層を繰り返しても、エピタキシャル成

Fig. 5. (color online). RHEED patterns of Ge NDs (a), Si layer (b), and the ultrathin SiO_2 films (c) in 1st cycle. RHEED patterns of Ge NDs (d), and Si layer (e) in 8th cycle. Cross-sectional HRTEM image (f) and its schematic (g) of Si films including Ge NDs.

Fig. 6. (color online). (a) HRTEM image near Ge NDs in Si films including Ge NDs after ion-implantation. FFT patterns of regions A and B in (a).

長していることがわかる。Fig. 5 (f) は断面 HRTEM 像である。Fig. 5 (g) の模式図が示すように、積層構造が形成されていることがわかる。

この Ge ND 含有 Si 薄膜に P のイオン注入（ドーズ量： $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ）及び活性化アニール（635°C, 2 分）を行った。断面 HRTEM 観察と二次イオン質量分析測定を行い、イオン注入後も積層構造が保たれていることを確認した。イオン注入後の Ge ND 含有 Si 薄膜の Ge ND 近傍の HRTEM 像を Fig. 6 に示す。点線で示す Si 層と Ge ND 領域の FFT 図形も同時に示してある。同じ FFT 図形が認められることから、イオン注入後もエピタキシャル構造が保持されていることがわかる。

ナノ構造は、一般に界面トラップによりドーパント活性化率が低くなる傾向がある。そこで、再度イオン注入（ドーズ量： $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ）、活性化アニール処理（600°C, 10 分）を施すことで、ナノ構造の課題である高ドーピングを行った。Fig. 7 に示すように、ドーピングを繰り返すことで、キャリア密度が大幅に増大し、その結果、バルク Si よりは低いが高い電気伝導率を得ることに成功した。

Fig. 8 に熱伝導率の測定結果を示す。イオン注入を重

Fig. 7. (color online). The dependence of electrical conductivity σ (a) and electron mobility (b) of Si films including Ge NDs on electron concentration.

Fig. 8. (color online). Thermal conductivity, κ and thermal resistance per cycle structure, TRC of Si films including Ge NDs.

ねることで熱伝導率が低減していくことがわかる。ドーピングにより、原子レベルのフォノン散乱体が熱伝導率を下げていることを見るために、一周期構造あたりの熱抵抗 (TRC) を見積もった。ドーピングしてない試料においては、ND が主なフォノン散乱体として機能している。ドーピングを施していくと TRC が増大していくことがわかる。この TRC の差分が、原子レベルのフォノン散乱体の効果である。ND よりも、原子レベルのドーパント原子により効率的に散乱されるフォノンが存在していることを意味している。また、TRC がドーピングに対して、非線形に増大していくのが興味深い。以上より Ge ND 積層構造+多重ドーピングという手法により低熱伝導率、高電気伝導が同時に達成されたと考えられる。

4. ま と め

様々なスケールサイズの散乱体は、様々なフォノンを散乱することができるという概念に基づき、ND を含む階層構造を有した Si 薄膜を極薄 Si 酸化膜技術を用いて作製した。Si ND 含有 Si 薄膜では、界面密度制御が可能となり、ドーパントの活性化率が向上した。また、サイズの異なる ND のために熱伝導率を低減することができた。Ge ND 含有 Si 薄膜では、ドーピングを施すことで、原子レベルから ND のフォノン散乱体を導入した結果、比較的高い電気伝導率を維持したまま、熱伝導率が大幅に低減した。大幅に熱伝導率を低減可能な ND と階層構造の概念を合わせた本手法は、電気と熱輸送の同時制御が必要な熱電材料開発に大きな知見を与えるものである。

謝 辞

本研究の一部は、CREST-JST, 科学研究費補助金基盤 (A) (16H02078), 及び挑戦的萌芽研究 (15K13276) の支援によるものである。

文 献

- 1) D.Y. Chung, T. Hogan, P. Brazis, M. Rocci-Lane, C. Kannewurf, M. Bastea, C. Uher and M.G. Kanatzidis : [Science](#) **287**, 1024 (2000).
- 2) K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis and M.G. Kanatzidis : [Science](#) **303**, 818 (2004).
- 3) D. Li, Y. Wu, R. Fan, P. Yang and A. Majumdar : [Appl. Phys. Lett.](#) **83**, 3186 (2003).
- 4) J. Zhou, C. Jin, J.H. Seol, X. Li and L. Shi : [Appl. Phys. Lett.](#) **87**, 133109 (2005).
- 5) A.I. Hochbaum, R. Chen, R.D. Delgado, W. Liang, E.C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar and P. Yang : [Nature](#) **451**, 163 (2008).
- 6) R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts and B. O'Quinn : [Nature](#) **413**, 597 (2001).
- 7) S.T. Huxtable, A.R. Abramson, C.L. Tien, A. Majumdar, C. LaBounty, X. Fan, G. Zeng, J.E. Bowers, A. Shakouri and E.T. Croke : [Appl. Phys. Lett.](#) **80**, 1737 (2002).
- 8) B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen and Z. Ren : [Science](#) **320**, 634 (2008).
- 9) Y. Du, S.Z. Shen, K. Cai and P.S. Casey : [Prog. Polym. Sci.](#) **37**, 820 (2012).
- 10) D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang and A. Majumdar : [Appl. Phys. Lett.](#) **83**, 2934 (2003).
- 11) A.I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J. Yu, W.A. Goddard III and J.R. Heath : [Nature](#) **451**, 168 (2008).
- 12) J. Yu, S. Mitrovic, D. Tham, J. Varghese and J.R. Heath : [Nat. Nanotechnol.](#) **5**, 718 (2010).
- 13) J. Tang, H. Wang, D.H. Lee, M. Fardy, Z. Huo, T.P. Russell and P. Yang : [Nano Lett.](#) **10**, 4279 (2010).
- 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**, 845 (2015).
- 15) S. Yamasaka, Y. Nakamura, T. Ueda, S. Takeuchi and A. Sakai : [Sci. Rep.](#) **5**, 14490 (2015).
- 16) T. Ueda, S. Sakane, T. Ishibe, K. Watanabe, S. Takeuchi, A. Sakai and Y. Nakamura : [J. Electron. Mater.](#) **45**, 1914 (2016).
- 17) S. Yamasaka, K. Watanabe, S. Sakane, S. Takeuchi, A. Sakai, K. Sawano and Y. Nakamura : [Sci. Rep.](#) **6**, 22838 (2016).
- 18) S. Sakane, M. Isogawa, K. Watanabe, J. Kikkawa, S. Takeuchi, A. Sakai and Y. Nakamura : [J. Vac. Sci. Technol., A](#) **35**, 041402 (2017).
- 19) K. Biswas, J. He, I.D. Blum, C. Wu, T.P. Hogan, D.N. Seidman, V.P. Dravid and M.G. Kanatzidis : [Nature](#) **489**, 414 (2012).
- 20) S. Fujita, S. Maruno, H. Watanabe and M. Ichikawa : [Appl. Phys. Lett.](#) **69**, 638 (1996).
- 21) N. Miyata, H. Watanabe and M. Ichikawa : [Phys. Rev. B](#) **58**, 13670 (1998).