

# 研 究 報 告 書

## 「変調ドーピング高効率バルクナノシリコン熱電材料の開発」

研究タイプ：通常型

研究期間：2015 年 12 月～2019 年 3 月

研究者：黒崎 健

### 1. 研究のねらい

近年、マイクロワットやミリワットといった微小な電力を安定に供給しうる自立型環境発電技術の創出が望まれている。熱電発電は、これに応えることができる数少ない現実的な選択肢の一つである。

既存熱電材料であるビスマステルライドや鉛テルルは、希少性や毒性の観点から問題点を有する。そこで、本研究では Si に着目する。熱電材料としての Si は、無毒で資源量が豊富といった高い元素価値とデバイス化の容易さといった利点を持つ。ところが、材料の熱電変換性能指数( $zT$ )は最大でも 1000 K 以上の温度域において 0.2 程度、室温では 0.02 程度にとどまる。これは、高い格子熱伝導率( $\kappa_{\text{lat}}$ )と低いキャリア移動度( $\mu$ )に起因する。ゆえに、Si において、 $\kappa_{\text{lat}}$  が小さくかつ  $\mu$  が大きい状況を創出する必要がある。これを実現する手法として、材料のナノ構造制御と変調ドーピングを提案する。

変調ドーピングとは、ある特定のバンド構造の組み合わせとなる二種類の材料を接触させることで、電子走行相と電子供給相を空間的に分離するというものである。これまで、高電子移動度トランジスタ等において応用されているが、熱電材料の高性能化に積極的に適用された前例はない。変調ドーピングにより、電子の散乱源となるイオン化された不純物原子は電子供給相中に留まらせつつ電子のみを電子走行相に染み出させる。これにより、電子は、電子走行相中で負荷なく移動できる。つまり、高い  $\mu$  が実現する。電子の染み出し距離は 10 nm 程度とされている。そのため、材料組織をナノスケールで精密に制御しておけば、材料全体に渡って電子を分布させることができる。ナノ構造制御により低い  $\kappa_{\text{lat}}$  も達成できる。

本研究では、電子供給相を高ドーピングした金属シリサイド、電子走行相を超高純度 Si とする。Si に対して最適な電子供給相になりうる金属シリサイドを、バンド構造、格子不整合性、ナノ構造化の容易さ、の三つの観点から選定する。選定した金属シリサイドと Si からなるナノ複合材料を、メルトスピン法で作製する。金属シリサイドの種類と微細組織の観点から、熱電特性を議論する。既存のナノ構造 Si より高効率な変調ドーピングバルクナノ Si 熱電材料の開発を目指す。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

Si に対して変調ドーピング可能な金属シリサイドとして、バンド構造、格子不整合性、ナノ構造化の容易さの観点から、マグネシウムシリサイド( $\text{Mg}_2\text{Si}$ )、ニッケルシリサイド( $\text{NiSi}_2$ )、バナジウムシリサイド( $\text{VSi}_2$ )をそれぞれ選定した。いずれの系においても、Si と金属シリサイドからなるナノコンポジットをメルトスピン法で作製し、その熱電特性を評価した。

立方晶  $\text{NiSi}_2$  の格子定数は Si とほぼ等しい。そのため、 $\text{NiSi}_2$  と Si は、格子不整合性が小さい界面を形成することが期待できる。本研究において、Si 中に  $\text{NiSi}_2$  が分散することで、キャリアの移動度よりも格子熱伝導率のほうが大きく低減することを見出した。このことは、Si と  $\text{NiSi}_2$  の界面において、キャリアはフォノンよりも散乱されにくいことを示しており、これは、Si と  $\text{NiSi}_2$  の格子不整合性が小さいことを裏付けるものである。

種々の金属シリサイドの中でも、 $\text{VSi}_2$  は Si リッチ側の組成で Si と共晶点を有する。このため、共晶点で液体固化すると、Si 中に  $\text{VSi}_2$  がナノドットとして析出することが期待できる。本研究において、Si 中に  $\text{VSi}_2$  が大きさ数十ナノメートルのナノドットとして均一分散しているような、変調ドーピングとして理想的な組織を構築することに成功した。さらに、メルトスピン時の冷却速度を制御することで、ナノドットのサイズを自在に制御できることも実証した。

Si に対して変調ドーピングするにあたって、 $\text{MgSi}_2$  は理想的なバンド構造を有している。本研究において、Si と  $\text{Mg}_2\text{Si}$  の比をパラメータとした Si- $\text{MgSi}_2$  ナノコンポジットを作製するとともに、作製した試料の性状と熱電特性を評価した。結果、Si と  $\text{Mg}_2\text{Si}$  が共晶する組成で、最大の出力因子が得られることを明らかにした。最大の出力因子を示す試料に対して熱伝導率を測定し無次元性能指数  $zT$  を評価したところ、750 K において見込最大 0.35 に達することがわかった。これは、通常 Si の同温度における  $zT$  の 4 倍以上に相当する。さらに、メルトスピンで作製したリボン状試料からなるフレキシブル熱電素子を具現化し、発電特性を評価した。

Si に対して最適な金属シリサイドを選定している際、イッテルビウムシリサイド ( $\text{YbSi}_2$ ) が室温付近で高い出力因子を示すことを見出した。さらに、 $\text{YbSi}_2$  に Ge を添加することで熱電特性を調整できること、Si と Ge が 1:1 となる  $\text{YbSiGe}$  が最大の出力因子を示し、その値はビスマステライド以上であることを、それぞれ見出した。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A「格子不整合性の小さな Si- $\text{NiSi}_2$ ナノコンポジットの熱電特性」

立方晶  $\text{NiSi}_2$  の格子定数は 0.5416 nm と報告されており、Si の格子定数 0.5430 nm と非常に近い。そのため、Si と  $\text{NiSi}_2$  は、キャリアは散乱されにくいがフォノンは散乱されやすいような格子不整合性が小さな界面を形成すると期待される。本研究では、Si 中に  $\text{NiSi}_2$  が分散したナノコンポジット (仕込み組成:  $(\text{Si}_{100}\text{P}_3)_{97}\text{Ni}_3$ ) を作製し、その熱電特性を評価した (表 1)。

表 1 Si- $\text{NiSi}_2$  ナノコンポジット:  $(\text{Si}_{100}\text{P}_3)_{97}\text{Ni}_3$  の室温におけるキャリア移動度と格子熱伝導率

Sample	$d$ ( $\text{gcm}^{-3}$ )	%T.D.	$n_{\text{H}}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\mu_{\text{H}}$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ )	$\kappa_{\text{lat}}$ ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	$\kappa_{\text{H}}/\kappa_{\text{lat}}$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ )/ ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
Arc-SPS	2.36	99	$1.1 \times 10^{20}$	58	63.5	0.91
MS-2000-SPS	2.31	97	$3.5 \times 10^{20}$	40	31.0	1.29
MS-4000-SPS	2.21	95	$3.7 \times 10^{20}$	30	24.7	1.21

Si に  $\text{NiSi}_2$  を複合化させ、さらに分散する  $\text{NiSi}_2$  のサイズを小さくする (界面密度を大きくする) ことで、キャリア移動度よりも格子熱伝導率のほうが大きく低減した。この状況は、熱電材料に

として理想的なものである。Si に少量の  $\text{NiSi}_2$  をナノスケールで分散することで、Si の  $zT$  を 1.5 倍向上させることに成功した。

#### 研究テーマ B「Si- $\text{VSi}_2$ ナノコンポジットにおける $\text{VSi}_2$ 析出物サイズ制御技術の確立」

$\text{VSi}_2$  と Si は、 $\text{VSi}_2:\text{Si}=3:91$  ( $\text{VSi}_2$  の体積分率で 6%) の組成で共晶する。図 1 に、共晶組成の Si- $\text{VSi}_2$  ナノコンポジット (仕込み組成:  $(\text{Si}_{100}\text{P}_3)_{97}\text{V}_3$ 、メルトスピン (MS) 法で作製したリボン状試料とアーク溶解試料) 表面の SEM 観察像を示す。色の薄い領域が  $\text{VSi}_2$ 、濃い領域が Si に相当する。アーク溶解試料は、典型的な共晶組織となっている一方で、リボン状試料は Si マトリックス中に数十ナノメートルサイズの  $\text{VSi}_2$  がドット状に分散するという変調ドーブに適した組織が得られている。メルトスピン時のローラーの回転速度が大きくなると、ナノドットのサイズが小さくなっている。本研究により、所望のサイズの  $\text{VSi}_2$  ナノドットが Si 中に分散したような Si- $\text{VSi}_2$  ナノコンポジットの作製手法を確立することができた。

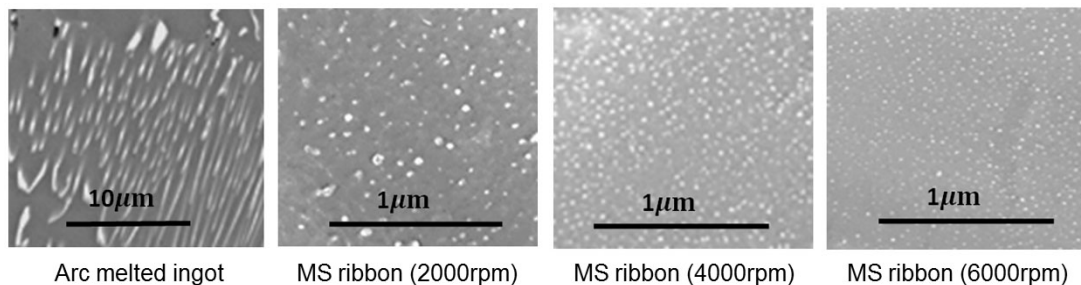
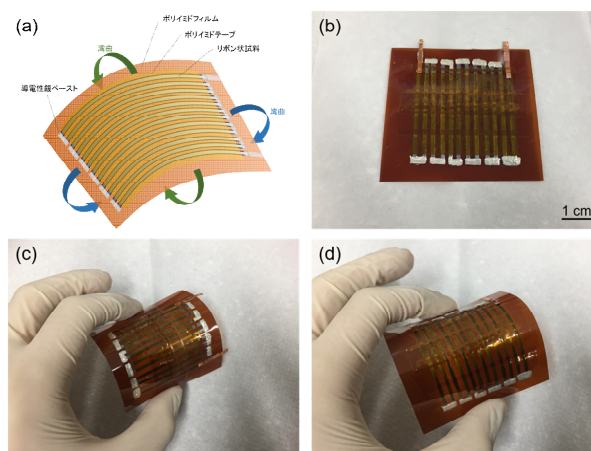
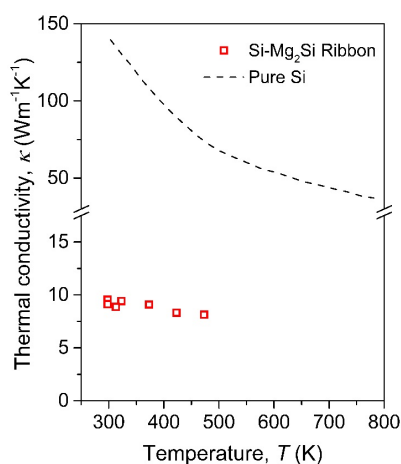
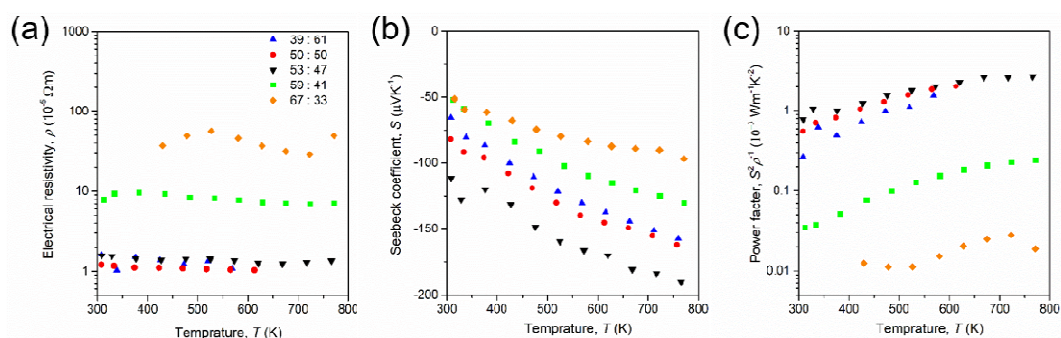


図 1 Si- $\text{VSi}_2$  ナノコンポジット:  $(\text{Si}_{100}\text{P}_3)_{97}\text{V}_3$  の SEM 観察像

#### 研究テーマ C「変調ドーブ高効率 Si- $\text{Mg}_2\text{Si}$ ナノコンポジットリボンの開発」

Si への変調ドーブを考えた際、 $\text{Mg}_2\text{Si}$  は理想的なバンド構造を有している。本研究では、種々の組成の Si- $\text{Mg}_2\text{Si}$  ナノコンポジットリボンをメルトスピン法で作製し、その熱電特性を測定した。結果を図 2 に示す。Si と  $\text{Mg}_2\text{Si}$  が共晶する組成 ( $\text{Si}:\text{Mg}=53:47$ ) において、出力因子が最も高くなることが明らかとなった。この系において最適なドーパントを評価したところ、 $\text{Mg}_2\text{Si}$  に対して Bi を 1.3 at.% 添加であることが確かめられた。本研究で得られた出力因子の最大値は、753 K において  $2.3 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$  であった。最大の出力因子が得られたリボン状試料の熱拡散率を産業技術総合研究所の八木博士協力のもと測定し、得られた熱拡散率から熱伝導率を算出した (図 3)。熱伝導率は非常に低く、その値は室温において  $9.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、温度上昇とともに減少し、473 K では  $8.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  であった。この温度依存性から高温側まで熱伝導率を外挿し、最大の出力因子が得られた温度 (753 K) において  $zT$  を算出したところ、通常の Si の同温度における  $zT$  の 4 倍以上に相当する 0.35 という値が得られた。変調ドーブによる高出力因子とナノ構造化による低熱伝導率の両方の効果により、 $zT$  が向上したものと考えている。

$n$  型は Si- $\text{Mg}_2\text{Si}$  ナノコンポジットリボン、 $p$  型は B ドープ Si リボンとして、 $p$ - $n$  素子六対からなるフレキシブル熱電素子を具現化した (図 4)。リボン端同士を導電性銀ペーストで接続し、 $6 \text{ cm} \times 6 \text{ cm} \times 125 \text{ } \mu\text{m}$  の耐熱性ポリイミドフィルム上に設置した。高温側を 460 K、低温側を室温に保持したところ、 $p$ - $n$  素子一対あたり最大 24.5 mV の起電力が生じることを確認した。材料のゼーベック係数から算出した起電力の理論値は、160 K の温度差で約 40 mV となる。低温側を効果的に冷却することで、理論値により近い値が得られるものと考えられる。



研究テーマ D「低温域新規高性能熱電材料 YbSiGe」

金属的なバンド構造を有するイッテルビウムシリサイド( $\text{YbSi}_2$ )の仕事関数は  $3.95 \text{ eV}$  であり、この値は Si の電子親和力 ( $4.05 \text{ eV}$ ) よりもごく僅かだけ小さい。このため、 $\text{YbSi}_2$  と Si とを接触させると、 $\text{YbSi}_2$  から Si に電子が流れる、すなわち、変調ドーピングの発現が期待できる。これを抛り所として Si と  $\text{YbSi}_2$  からなるナノ複合材料を研究対象としたが、複合材料に取り掛かる前に、まずは、 $\text{YbSi}_2$  単体の熱電特性を調べることにした。結果、 $\text{YbSi}_2$  は、金属的に高い電気伝導率 ( $\sigma$ ) と  $50 \mu\text{VK}^{-1}$  以上という高いゼーベック係数 ( $S$ ) を併せ持ち、室温付近で高い熱電変換出力因子 ( $S^2\sigma$ ) を示すことを見出した。この特徴的なふるまいは、 $\text{YbSi}_2$  中の Yb の価数変動 ( $\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$ ) に起因していると考えている。さらに、 $\text{YbSi}_2$  の Si を Ge で置換することで、熱電特性が最適化されることも実証した。結果、Si の半分を Ge で置換した  $\text{YbSiGe}$  において、室温から  $100^\circ\text{C}$  付近までの低温域で、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  よりも大きな出力因子 ( $S^2\sigma$ ) が発現することを見出した (図 5)。



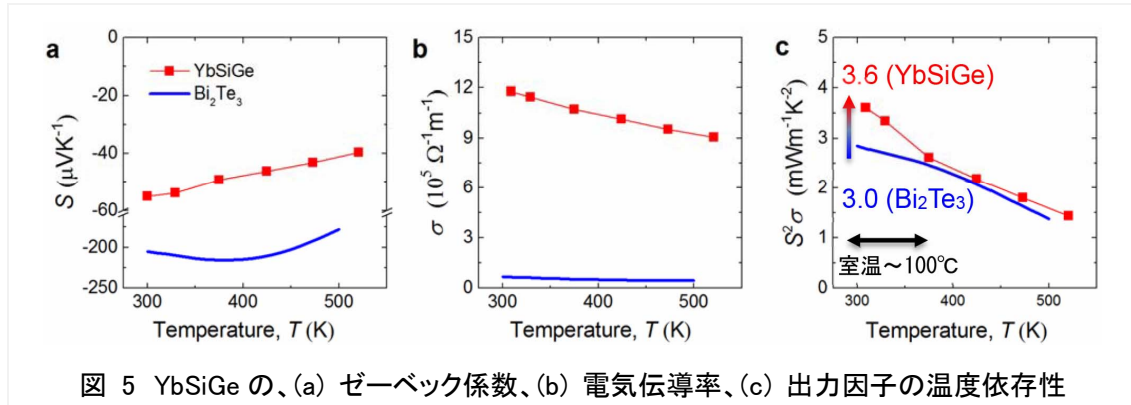


図 5 YbSiGe の、(a) ゼーベック係数、(b) 電気伝導率、(c) 出力因子の温度依存性

### 3. 今後の展開

Si と金属シリサイドからなるナノコンポジットリボンに関しては、Si-Mg<sub>2</sub>Si 系で確認された高い出力因子の要因を明らかにする必要がある。本研究で試作したフレキシブル熱電発電素子の発電特性を確実に評価するとともに、*n* 型のみならず *p* 型でも、高性能材料を開発する必要がある。

低温域新規高性能熱電材料 YbSiGe に関しては、出力因子は高いものの熱伝導率も高く、結果として  $zT$  値はそれほど高くない ( $zT_{\text{max}} = 0.13$  at 300 K)。このため、ナノ構造化による格子熱伝導率の低減とそれによる  $zT$  の向上を図る。具体的なナノ構造化の手法としては、ボールミル法またはメルトスピン法を検討している。また、室温よりも低温域で、より高い出力因子が発現する傾向が見えているので、その温度域にあった応用を検討し実用化につなげたい。さらに、高い出力因子発現の原因を、基礎物理の観点から究明したいと考えている。

本研究では、格子不整合性の小ささ、ナノ構造化の容易さ、バンド構造の適切さ、の三つの観点から、それぞれ、Si-NiSi<sub>2</sub> 系、Si-VSi<sub>2</sub> 系、Si-Mg<sub>2</sub>Si 系を取り上げ、ナノ複合材料の組織や熱電特性を詳細に研究してきた。結果、各々個別の観点においては、当初のコンセプトが実証できたと考えているが、三つの観点を同時に満たすような系は見出すことはできなかった。一方で、バンド構造の観点から選定した Si-Mg<sub>2</sub>Si の系においては、高い出力因子が得られた。このことから、変調ドーピング発現のためには、第一に、Si に対して適切なバンド構造を有する金属シリサイドを選定することが重要であると考えている。それに加えて、サイズや分散状態といった微細組織ならびに母相と分散相の格子不整合性が最適化されれば、出力因子のさらなる向上も期待できるものと考えている。

### 4. 自己評価

#### 研究目的の達成状況

Si と金属シリサイドからなる高性能ナノコンポジット熱電材料を開発したこと、リボンという特徴的な形状の材料からなるフレキシブル熱電発電素子を考案し具現化したこと、当初の計画には全くなかったところで低温域の新規高性能熱電材料 YbSiGe を発見したこと、の三点は高く評価できる。一方、当初の数値目標 (Si 系熱電材料で  $zT > 1$ ) を達成することや、変調ドーピングという現象を確実にとらえることは、今後の課題として残った。

研究の進め方 (研究実施体制及び研究費執行状況)

本研究は、さがけ研究者と学生数名という比較的小さなグループにおいて実施された。研究体制・研究費の執行状況ともに、大きな問題は生じていない。

#### 研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果

熱電材料における新しい物質群として、Si-金属シリサイドナノコンポジットを提示することができた。現在、微小環境発電用材料としてSiが注目されているが、将来、通常のSiよりも優れた熱電変換特性を示す新しいSi系材料が必要になってきた際、本研究成果は役立つものになると考えている。

### 5. 主な研究成果リスト

#### (1) 論文(原著論文)発表

1. Aikebaier Yusufu, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka, Improving thermoelectric properties of bulk Si by dispersing  $\text{VSi}_2$  nanoparticle, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2016, **55**, 061301-1-061301-4, DOI: 10.7567/JJAP.55.061301.
2. Sora-at Tanusilp, Ken Kurosaki, Aikebaier Yusufu, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka, Enhancement of Thermoelectric Properties of Bulk Si by Dispersing Size-Controlled  $\text{VSi}_2$ , *J. Electron. Mater.* 2017, **46**, 3249-3255, DOI: 10.1007/s11664-016-5066-4.
3. Preeyakarn Eaksuwanchai, Ken Kurosaki, Sora-at Tanusilp, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka, Thermoelectric properties of Si- $\text{NiSi}_2$  bulk nanocomposites synthesized by a combined method of melt spinning and spark plasma sintering, *J. Appl. Phys.* 2017, **121**, 225110-1-225110-5, DOI: 10.1063/1.4985283.
4. Sora-at Tanusilp, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, Akinori Nishide, Jun Hayakawa, and Ken Kurosaki, Ytterbium silicide ( $\text{YbSi}_2$ ): A promising thermoelectric material with a high power factor at room temperature, *phys. status solidi RRL* 2018, **12**, 1700372-1-1700372-7, DOI: 10.1002/pssr.201700372.
5. Sora-at Tanusilp, Akinori Nishide, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Jun Hayakawa, and Ken Kurosaki, High Thermoelectric Power Factor of Ytterbium Silicon-Germanium, *Appl. Phys. Lett.* 2018, **113**, 193901-1-193901-5, DOI: 10.1063/1.5047091.

#### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 3 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

1.  
発明者: 西出 聡悟、早川 純、黒崎 健、ソラット タヌーシップ  
発明の名称: 熱電変換材料及びその製造方法  
出願人: 株式会社日立製作所  
出願日: 2017/2/17  
出願番号: 特願 2017-34270

#### (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)

##### 主要な学会発表

1. Ken Kurosaki, Thermoelectric properties of silicon and metal silicides nanocomposites,

- 3rd International Conference on Applied Physics and Material Applications (ICAPMA 2017), Garden Cliff Resort & Spa Thailand, May 31–June 2, 2017. (Keynote)
2. Ken Kurosaki, Characterization of Thermoelectric Materials using Synchrotron Radiation, Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment 2018 (LSC2018), Pacifico Yokohama, April 23–27, 2018. (Invited)
  3. Ken Kurosaki, Thermoelectric Materials: Properties and Characterization, 9th International Science, Social Science, Engineering and Energy Conference, Ambassador Hotel Bangkok, Thailand, May 2–4, 2018. (Keynote)
  4. Ken Kurosaki, Silicon and metal silicides nanocomposites as high-performance thermoelectric materials, ICT 2018, 37th International Conference on Thermoelectrics, CAEN (Normandy), France, July 1–5, 2018. (Invited)
  5. 黒崎 健, 多彩な物質群を対象とした高性能バルク熱電材料の開発, 日本熱電学会第15回学術講演会(2018年9月13日~15日, 東北大学青葉山キャンパス. (日本熱電学会学術賞受賞記念講演)

#### 受賞

1. 黒崎 健, 多彩な物質群を対象とした高性能バルク熱電材料の開発, 一般社団法人日本熱電学会学術賞, 2018年9月13日.

#### 著作物

1. Ken Kurosaki and Yusufu Aikebaier, Bottom-up Nanostructured Silicon for Thermoelectrics, Silicon Nanomaterials Sourcebook, Two-Volume Set, Editor: Klaus D. Sattler, Chapter 24, CRC, 1384 pp.
2. 黒崎 健, 熱電材料の設計指針 —熱電特性向上に向けた新しい流れ, 月刊化学, Vol. 73, No. 3, pp. 66–67, (2018).
3. Jun Xie, Yuji Ohishi, and Ken Kurosaki, Self-Assembled Nanostructured Bulk Si as High-Performance TE Materials, Advanced Thermoelectric Materials, Advanced Materials Series, Wiley-Scrivener Publishing. (in press)

#### プレスリリース等

1. 高効率で熱を電気に変換する新物質(YbSi<sub>2</sub>)を発見 —排熱発電高効率化や自動車の燃費向上への応用に期待—, 大阪大学よりプレスリリース, 2017年12月14日. (2018年1月5日、日刊工業新聞23面に記事掲載)
2. 高効率で熱を電気に変換する新物質(YbSiGe) —微小環境発電や自動車の燃費向上への応用に期待—, 大阪大学よりプレスリリース, 2018年11月7日. (2018年11月14日、日刊工業新聞25面に記事掲載)