

独自共添加法によるナノ構造 SiGe 熱電材料の性能向上の実証

Demonstration of Performance Improvement in Nanostructured SiGe Thermoelectric Materials Utilizing Novel Co-doping Technique

足立 真寛*
Masahiro Adachi

廣瀬 光太郎
Kotaro Hirose

山本 喜之
Yoshiyuki Yamamoto

竹内 恒博
Tsunehiro Takeuchi

熱電材料を用いた発電技術は、排熱から直接電力に変換することが可能であり、持続可能なエネルギー源となり得るため、低炭素社会に向けたエネルギー材料技術として期待されている。しかし、熱電変換効率に直結する熱電性能指数 ZT の目標値が自動車排熱発電で 4 以上であり、現状、到達することは極めて困難であると見られている。我々はこの大きな課題を、ナノ構造の精密制御、および材料の電子構造の変調により打破すべく、研究開発を行っている。これまで我々は、Si-Ge 熱電材料にナノ構造制御を適用し、従来比 1/7 倍となる低熱伝導率を実現し、材料性能を向上させてきた。今回、更に性能を向上させるべく、電子構造を有効に機能させる独自技術として、共添加法、即ち①Au 添加による電子構造の制御に加え、②B 添加によるフェルミ準位の制御を共に行う手法を提唱し、同型従来材料対比で世界最高となる材料性能指数 $ZT=1.38$ (従来 0.9) を実証したので報告する。

Thermoelectric generation that directly converts waste heat into useful electric power has attracted considerable attention as one of the most efficient techniques leading to a low carbon, sustainable society. For automobile exhaust heat power generation, the figure of merit (ZT) of thermoelectric materials, which parameterizes the efficiency of energy conversion, needs to be more than 4, but at present it is considered to be extremely difficult to reach. We are conducting research and development to overcome this issue by modulating the electronic structure of materials, that is, with precise control of nanostructures. By controlling nanostructures, we have succeeded in lowering the thermal conductivity of conventional Si-Ge thermoelectric materials to 1/7 and improved their material figure of merit. In this study, in order to improve the performance even further, we propose a unique technique called a co-doping method (modulating electronic structures with doped Au and controlling the Fermi level with doped B). With this method, we have achieved $ZT = 1.38$, which is the best result for the same type of conventional material.

キーワード：熱電材料、ナノ構造、共添加、線形応答理論

1. 緒言

持続可能な社会の実現のため、化石燃料の消費や CO_2 ガスの放出の抑制が必要である。熱電材料は、排熱を活用した温度差（熱エネルギー）を電力（電気エネルギー）に変換できる材料であり、エネルギーの利用効率を高める技術として注目を集めている。熱電変換効率は、無次元の材料性能指数^{*1}である ZT の増加関数であるため、高効率化のために ZT の向上が強く求められている。現状の ZT は 1~2 ($ZT=1$ で変換効率約 10%) であるのに対して、自動車の排熱を電力として回収し燃費向上させるためには $ZT \geq 4$ が要求されている⁽¹⁾。 ZT の制御が材料開発の課題となる。 ZT は次式で表される物理量で構成される。

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa = S^2 \sigma T / (\kappa_{\text{ele}} + \kappa_{\text{lat}}) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 S はゼーベック係数^{*2}、 σ 導電率、 T 絶対温度、 κ 熱伝導率、 κ_{ele} 電子熱伝導率、 κ_{lat} 格子熱伝導率である⁽²⁾。制御すべき物性値のうち、格子熱伝導率について、我々は

アモルファス結晶中に 5nm 程度のナノ構造^{*3}を作製することで、熱伝導率を 1.1W/mK (従来 8W/mK) まで低減することを可能にした^{(3),(4)}。残る制御因子であるゼーベック係数、導電率、および電子熱伝導率は、フェルミ準位の近傍の状態密度といった電子構造で決まることが分かっている (電子構造 $\pm 3k_B T$ にフェルミ準位を調整する必要がある。ここで k_B はボルツマン定数)^{(5),(6)}。そのため、フェルミ準位の近くに特徴的な電子構造を人工的に作る事が可能となれば、熱電特性を向上させる有効な手段となり得る。

電子構造を制御する手法として、量子井戸、量子細線、量子ドット (ナノ粒子) のようなナノ構造による状態密度の変調が、提唱されている^{(7)~(10)}。しかしながら、有意な ZT 向上は、未だ報告されていない^{(10)~(16)}。その理由としては、形成された電子構造に対してフェルミ準位の位置が調整されていないこと、また電子輸送に寄与する状態数^{*4}がそもそも小さいことが挙げられる (例えば、1nm の量子ドットに電子は 2 個、つまり 0.05 電子/原子しか収容できない。これは電子輸送に寄与させる状態数として、1 桁小

さい)。

そこで我々は、十分な状態数を有する新規準位を形成させるべく、d軌道を有する遷移金属に着目した。d軌道は、数%添加したとして、数電子/原子の状態数で新規準位を形成することが期待できる。一方、単結晶に対する添加元素の固溶度は低いため、固溶度を上げるべく、アモルファス材料に注目した。また一般に熱電材料は、状態密度の偏り(バンドギャップ)があると特性が向上するため、アモルファスでもバンドギャップを発生するアモルファスSi-Ge材料を母材として採用した。

本稿では、アモルファスSi-Geについて、新規準位を形成すべくd軌道を有する遷移金属Auを添加し、更にフェルミ準位の制御のためにBを添加した共添加法により、材料性能の向上を実証し、同型同材料対比で世界最高^{(17)~(24)}となる材料性能指数 $ZT=1.38$ を達成したので報告する。

2. 作製方法

分子線エピタキシー装置により、室温にてサファイア基板上に、Si~1nm、Ge~1nm、Au~0.1nm相当、Ge~1nmを交互に積層し、総膜厚220nmになるように積層させた。

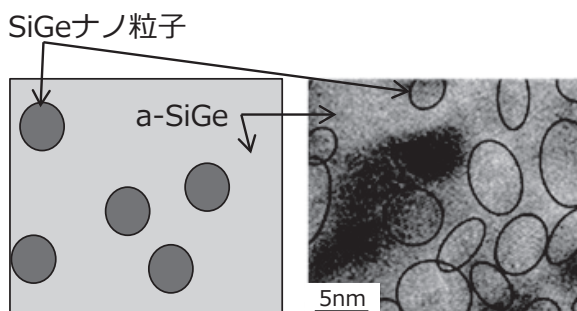


図1 ナノ構造SiGe熱電材料のイメージ図

また、Bを3at%になるよう成膜中に供給した。作製した薄膜試料に対して、300-500°Cで各15min間の熱処理を加えることで、図1に示すように、アモルファス(a-)Si-Ge中にSi-Geナノ粒子(数nm径の単結晶)が分散した試料を作製した。添加したAuおよびBは、アモルファスおよびナノ粒子に分散している。

ゼーベック係数は、試料両端に数Kの温度勾配を印加させた際に発生する熱起電力を測定し見積もった。導電率は、4端子法により測定した。熱伝導率はサーモフレクタンス法(pico-TR)により測定した。材料性能指数 ZT は、測定したゼーベック係数、導電率、熱伝導率から見積もった。

3. 電子構造の計算

まず第一原理計算により、適した遷移金属を計算した。検討のため簡易的に、Siを母材とし計算した(SiとGeは、全率固溶体でかつ全ての組成においてダイヤモンド構造となるため、親和性が非常に高い。一方、Si-Ge混晶は、原子位置の組合せが膨大で、結果を俯瞰するまでに非常に計算時間を要するため、概略を把握するにおいて、Siを母材として計算するのが適当と判断した)。計算には、FLAPW-GGA(Full-potential Linearized Augmented Plane Wave、Generalized Gradient Approximation)であるWien2Kで実施した。全ての遷移金属元素を計算した結果は紙面の都合上割愛するが、材料性能指数を向上し得る添加元素として、線形応答理論に則り⁽⁵⁾、Auが有力であると判断した。

次に、Auが形成する準位の位置と状態密度を把握し、適したAu組成の傾向を掴むため、複数のAu組成における第一原理計算を行った(図2)。Au組成1at%程度において、バンドギャップ中にシャープなAu由来の準位が形成されることが分かる。Au組成を増加すると、Auの4d軌道が

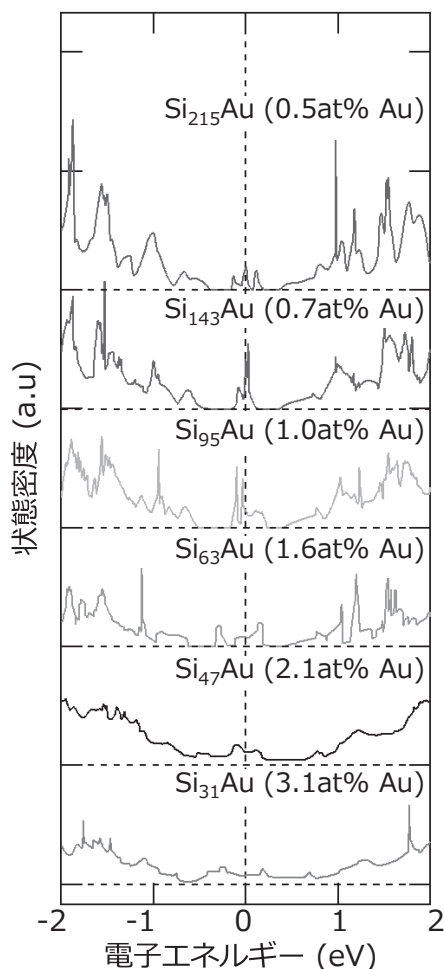


図2 第一原理計算によるSi:Auの状態密度

重なるため、ブロードな準位となった。線形応答理論によると、材料性能指数を向上させるには、フェルミ準位近傍に、シャープで高い状態数の準位が必要である。本計算から、材料性能を向上させるには、Au数%の添加で十分であることが分かった。

4. 共添加法による材料性能指数の向上

次に、フェルミ準位を調整すべく、Auに加えBを添加した。図3に、B添加量をパラメータとした材料性能指数ZTのAu組成依存性を示す。図上のB添加量は、0もしくは3at%を示している。ここで材料性能指数ZTは、高温でも熱伝導率が一定であると仮定し、算出した（本仮定は、高温ほど本試料の導電率は低いので、電子熱伝導率の寄与は無視可能であるため、概ね妥当である）。2つのB添加の曲線において、いずれもAu組成に対して有限の極大値を示すことが分かる。B添加量3at%、Au添加量0at%の場合、材料性能指数ZTは0.9であり、既報のp-Si-Geにおける最大値⁽¹⁸⁾と同等であった。それに対し、Au添加量を数at%加えたAu+B共添加条件の場合、特筆すべきことに複数のZT>1の試料が再現性良く得られた。本結果は、明確にAu+Bの共添加の効果である。これは、Auによる新規準位の近傍に、Bによりフェルミ準位が制御されたことで、熱電材料性能が飛躍的に向上したと解釈される。

最も高い材料性能指数は、1100Kにおいて示され、ZT = 1.38であった。ゼーベック係数、導電率、熱伝導率は、それぞれ170 μ V/K、4780S/m、1.09W/mKであった。本材料性能指数は、同型同材料対比で世界最高値であり、提唱する独自共添加法の有効性が実証されたものと考えられる。

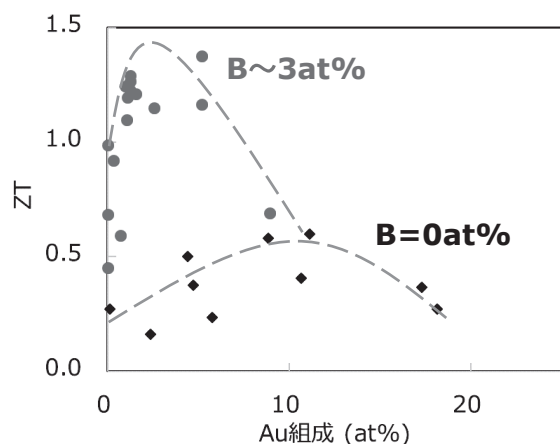


図3 材料性能指数ZT (最大値) のAu組成依存性

最後に、Auによる新規準位について、言及する。図4に、Au添加量をパラメータとしたSi-Ge薄膜の光学的吸収特性

を示す。1eV付近の吸収信号が、Au添加量に応じて、増加していることが分かる。これは、第一原理計算で予測した通り、添加したAuがバンドギャップ中に不純物準位を形成していることを示唆している。このAuによる新規準位の形成がフェルミ準位近傍に生じると、熱電性能を変動させ向上し得ることは、線形応答理論に基づく我々の提案の通りである。今後、新規準位について、詳細な電子構造を把握すべく、超高分解能光電子分光装置で測定する計画である。

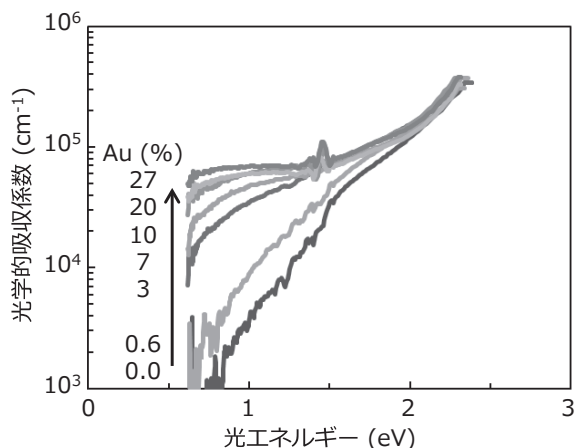


図4 SiGe:Auの光学的吸収係数特性

5. 結 言

本稿では、高い材料性能を実現するため、線形応答理論に基づき独自の共添加法を提案、即ち、Au添加による新規準位の形成とB添加によるフェルミ準位の制御を提唱し、以下の知見を得た。

Si-GeにAuおよびBを共添加することで、同型同材料対比で世界最高値となる材料性能指数ZT = 1.38 (1100K)を実証した。Auによる新規準位の形成とBによるフェルミ準位の制御に起因すると考えられる。

我々は、熱電材料性能を飛躍的に向上し得る手法として、本共添加法を提案する。本手法は、原理的には他の熱電材料にも適用可能である。今後、理論に基づき、電子構造を調整することで、更に熱電材料性能を向上させると共に、排熱発電への応用を図る計画である。

6. 謝 辞

この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務の結果得られたものです。本研究開発を進めるにおいて、防衛大学校岡本准教授から多大なご助言を頂きました。感謝申し上げます。

用語集

※1 無次元性能指数ZT

熱を電気に変換する効率に直結する材料の性能を表す指数。単位系は無次元となる。熱電変換効率 ζ は、次式で与えられる。

$$\zeta = \frac{T_h - T_l}{T_h} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_l/T_h}$$

ここで、 T_h 、 T_l 、 T はそれぞれ、温度差の高温側、低温側、 $(T_h + T_l)/2$ である。この式より、ZTが大きい程、変換効率 ζ は、単調に高くなることが示される。そのため熱電材料の開発では、ZTを大きくすることが必要となる。

※2 ゼーベック係数

温度差 ΔT を物質に与え、その温度差の両端に電圧 ΔV が発生すると、その物質のゼーベック係数は $-\Delta V/\Delta T$ で与えられる。つまり、温度差によって発生する電圧の大きさを表す物質固有の物理量である。

※3 ナノ構造

数nmオーダーの結晶の構造体。結晶構造体があることで、熱の伝搬が阻害され、熱伝導率を低く制御することが期待できる。

※4 状態数

電子が存在できる準位に、電子が何個収容できるか表わした数。電子の収容数。状態密度のエネルギー積分値。多い方が、電子輸送に与える影響が強い。

参考文献

- (1) http://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100097.html
- (2) A. F. Ioffe, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling (Infosearch Limited, London, 1957), pp. 1-35
- (3) M. Adachi, S. Fujii, M. Kikyama, Y. Yamamoto, and T. Takeuchi, SEI Tech. Rev. (2017) 151
- (4) S. Nishino, S. Ekino, M. Inukai, M. Omprakash, M. Adachi, M. Kiyama, Y. Yamamoto, and T. Takeuchi, J. Elec. Mat. 47 (2018) 3267
- (5) T. Takeuchi, Mater. Trans. 50 (2009) 2359
- (6) N. F. Mott and H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys (Clarendon Press, Oxford, 1960), pp. 308-314
- (7) L. D. Hicks, and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 47 (1993) 12727
- (8) L. D. Hicks, and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 47 (1993) 16631
- (9) L. D. Hicks, Dr thesis (1996)
- (10) M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J. P. Fleurial, and P. Gogna, Adv. Mater. 19 (2007) 1043
- (11) S. Yamasaka, K. Watanabe, S. Sakane, S. Takeuchi, A. Sakai, K. Sawano, and Y. Nakamura, Scientific Reports 6 (2016) 22838
- (12) X. Hu, P. Jood, M. Ohta, M. Kunii, K. Nagase, H. Nishiate, M. G. Kanatzidis, A. Yamamoto, Ene. & Env. Sci.9 (2016) 517
- (13) N. T. Hung, E. H. Hasdeo, A. R. T. Nugraha, M. S. Dresselhaus, and R. Saito, Phys. Rev. Lett. 117 (2016) 036602-1
- (14) G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. -P. Fleurial, and T. Caillat, Int. Mat. Rev. 48 (2003) 45

- (15) M. S. Dresselhaus, M. Y. Lin, B. S. Cronin, O. Rabin, M. R. Black, G. Dresselhaus, T. Koga, Semicond. Semimet. 71 (2001) 1
- (16) C. Chang, C. Qin, A. Makino, A. Inoue, J. Alloy. Comp. 533 (2012) 67
- (17) G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, Nano Lett. 8 (2008) 4670
- (18) G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Zhifeng Ren, Nano Letters 8 (2008) 4670
- (19) M. Zebarjadi, G. Joshi, G. Zhu, B. Yu, A. Minnich, Y. Lan, X. Wang, M. S. Dresselhaus, Z. Ren, and G. Chen, Nano letters 11 (2011) 2225
- (20) T. Koga, S. B. Cronin, M. S. Dresselhaus, J. L. Liu, and K. L. Wang, Appl. Phys. Lett., 77 (2000) 1490
- (21) T. Koga, Dr.thesis, Harvard Uni. (2000)
- (22) A. Samarelli, L. Ferre Llin, S. Cecchi, J. Frigerio, T. Etzelstorfer, E. Müller, Y. Zhang, J. R. Watling, D. Chrastina, G. Isella, J. Stangl, J. P. Hague, J. M. R. Weaver, P. Dobson, and D. J. Paul, J. App.Phys. 113 (2013) 233704
- (23) L. Ferre Llin, A. Samarelli, S. Cecchi, T. Etzelstorfer, E. Müller Gubler, D. Chrastina, G. Isella, J. Stangl, J. M. R. Weaver, P. S. Dobson, and D. J. Paul, App. Phys. Lett. 103 (2013) 143507
- (24) F. Schaffler : "in Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe., (Eds. Levinshtein M. E., Rumyantsev S. L., Shur M. S., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001), p. 149

執筆者

足立 真寛* : 伝送デバイス研究所 グループ長
博士 (工学)



廣瀬光太郎 : 伝送デバイス研究所



山本 喜之 : 伝送デバイス研究所 部長



竹内 恒博 : 豊田工業大学 教授
博士 (工学)



*主執筆者