

独自ナノ構造 Si-Ge 熱電材料を用いた 非冷却赤外線センサ

Cooling-Free Infrared Sensors with Original Nanostructured Si-Ge Thermoelectric Material

廣瀬 光太郎*
Kotaro Hirose

岳山 恭平
Kyohei Kakuyama

村田 誠
Makoto Murata

足立 真寛
Masahiro Adachi

山本 喜之
Yoshiyuki Yamamoto

竹内 恒博
Tsunehiro Takeuchi

熱電材料を応用した赤外線センサであるサーモパイルは、非冷却、検出における消費電力フリーという特長がある。我々は、このサーモパイルの性能を向上させるため、赤外線検出部に用いられる熱電材料の開発に取り組んできた。感度の向上には、熱電材料の熱伝導率の低減、ゼーベック係数の向上が重要である。我々が開発したナノ構造 Si-Ge 熱電材料は、独自のナノ構造と共添加技術により、熱伝導率 $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、ゼーベック係数 $330 \mu\text{VK}^{-1}$ を有する。この新材料を用いてサーモパイルを作製し、赤外線の検出を実証するとともに、本サーモパイルと赤外線レーザーを用いたガス検知システムにおいて、大気中のメタンの検出にも成功した。

A thermopile is a type of cooling-free infrared sensor composed of thermoelectric materials, and detects infrared rays without using electric power. For making a high-performance sensor, we have developed a germanium-silicon (Si-Ge)-based thin-film thermoelectric material. The thermal conductivity of the Si-Ge thermoelectric material was reduced to $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ due to the artificial nano-structure in the material. In addition, its Seebeck coefficient was effectively increased by co-doping. This paper demonstrates that the thermopile constructed using the developed nanostructured Si-Ge material successfully detects infrared rays, and a gases detection system using the thermopile detects methane in the ambient air.

キーワード：熱電材料、サーモパイル、ナノ構造

1. 緒言

赤外線センサは、暗視カメラ、サーモグラフィや、ガスの検出などへ応用されている。赤外線検出の原理から、半導体材料により直接赤外線を吸収する量子型や、光を熱に変換し検出する熱型に分けられる^{(1)~(4)}。量子型の赤外線センサは高感度であるが、原理的に冷却機構が必要である。一方、熱型の赤外線センサは、感度で量子型に劣るものの、冷却機構が不要であるという長所を有する。そのため、モパイル機器への搭載に適している。

熱型の赤外線センサには、大きく分けて、ボロメータ⁽²⁾とサーモパイル^{(3),(4)}の2つの種類がある。ボロメータは導電性材料の電気抵抗率が熱により変化することを利用して赤外線を検出するため、材料に電流を流し続けており電力を消費する。一方サーモパイルは、熱電材料による発電を利用して赤外線を検出しているため、電力は不要である。しかし、感度でボロメータに劣っており、その向上が求められている。

我々は、サーモパイルの感度を向上すべく、熱電材料の開発に取り組んできた。ナノ構造^{(5),(6)}と、共添加^{(7)~(9)}という2つの技術を独自に開発し組み合わせることにより、感度向上に必要な熱伝導率の低減と、電気特性の向上を両立することに成功した。本稿では、まずこのナノ構造熱電材料の開発経緯について簡単に触れたのち、開発した新材

料を用いたサーモパイルならびにガス検知器の動作確認結果について、以下に報告する。

2. サーモパイルの原理

図1に、サーモパイルの模式図（断面図）を示す。サーモパイルに、照射された赤外光は、光吸収膜にて熱に変換される。その熱により素子内に生じた温度差を、熱電材料で電圧に変換することで、赤外線を検出している。

サーモパイルの感度 S_v は次式で表される。

$$S_v = N (|\alpha_p| + |\alpha_n|) R_{th} \doteq N (|\alpha_p| + |\alpha_n|) / \kappa$$

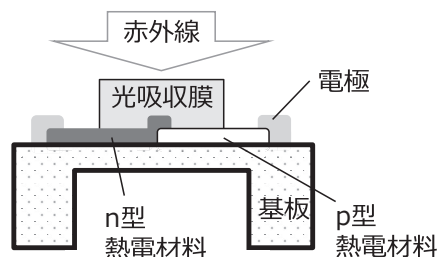


図1 簡略化したサーモパイルの模式図

ここで、 N は熱電材料の対数、 α_p 、 α_n はそれぞれ、p型、n型の熱電材料のゼーベック係数^{*1}、 R_{th} はサーモパイルの熱抵抗である。 R_{th} は厳密にはサーモパイル全体の構造を考慮する必要があるが、おおよそ熱電材料の熱伝導率 κ に反比例する。このことから、サーモパイルの感度を向上するためには、熱伝導率の低減およびゼーベック係数の向上が重要であることがわかる。

3. ナノ構造Si-Ge熱電材料の技術開発

3-1 熱電材料の比較

従来のサーモパイルによく用いられている従来の熱電材料と当社が開発したナノ構造Si-Ge熱電材料（以下、新材料）の室温特性を比較したものを図2に示す。

従来材料と比較して、新材料は熱伝導率 κ が低く、ゼーベック係数の絶対値 $|\alpha_p|$ 、 $|\alpha_n|$ が大きい。簡易的な感度の試算として、 $|\alpha_p|/\kappa$ 、 $|\alpha_n|/\kappa$ を計算すると、従来材料の10倍以上となる。これは、新材料が他材料と比較して

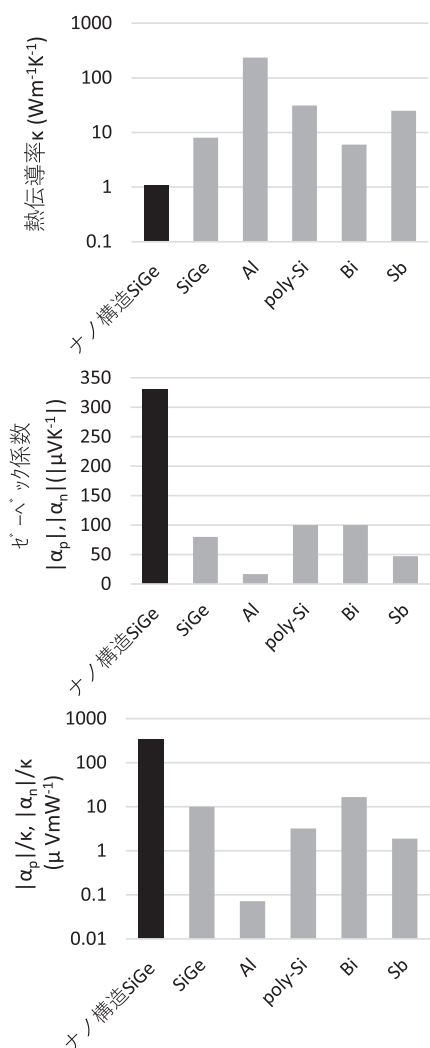


図2 各熱電材料の室温における熱電特性^{(10)~(14)}

10倍程度の感度を実現できるポテンシャルを有することを示している。次項以降、新材料の特徴について説明する。

3-2 ナノ構造による熱伝導率の低減

熱伝導率 κ は、電子による熱伝導率 κ_{el} と、格子振動（フォノン^{*2}）による熱伝導率 κ_{lat} を用いて、 $\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{lat}$ のように表わされる。 κ_{el} の低減には、材料中の電子の輸送を阻害すれば良いが、同時にサーモパイルの電気特性（電気抵抗、ノイズ）も悪化してしまう。そこで我々は、電気特性に影響を与えない κ_{lat} に着目し、低減を試みた。

κ_{lat} の低減には、熱を輸送するフォノンを材料内のナノ構造で散乱させる手法が有効である^{(5)、(6)、(15)~(17)}。これまで、超格子⁽¹⁵⁾やナノワイヤ⁽¹⁶⁾、量子ドット⁽¹⁷⁾といったナノ構造を活用した研究がなされている（例えばPbTe熱電材料において、母材の $\kappa = 4.5 Wm^{-1}W^{-1}$ に対して、Ge添加によるナノ構造形成で、 $\kappa = 2.0 Wm^{-1}W^{-1}$ まで低減させた報告がある⁽¹⁸⁾）。我々は、材料のアモルファス母相に熱処理を施しナノ結晶を析出し分散させるという、独自のアプローチでナノ構造を作製し、フォノン散乱を効果的に制御することに成功した^{(5)、(6)}。本手法は他手法と比較して、ナノ構造の占める体積割合を増加させやすく、熱伝導率の大幅な低減が期待できる。

作製した新材料の断面TEM像を写真1に示す。白い破線で囲んだ原子が規則的に整列する領域がナノ結晶であり、その外側はアモルファスの母相である。ナノ結晶粒の粒径やアモルファス相によりフォノン散乱の確率が增大し、 κ_{lat} が減少する。

図3に、新材料の κ の、ナノ結晶粒径に対する依存性を示

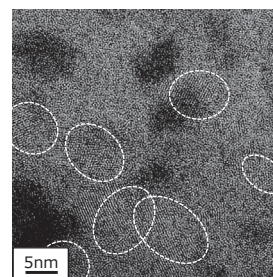


写真1 ナノ構造Si-Geの断面TEM像

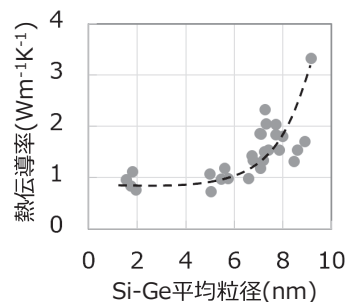


図3 ナノ結晶粒径と熱伝導率の関係⁽⁶⁾

す。熱伝導に寄与するフォノンの平均自由行程により、粒径が小さくなるほど κ が低減し、新材料では平均Si-Ge粒径 $\leq 6\text{nm}$ にて $1\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 以下が得られ、従来の結晶Si-Ge料比で1/8倍程度まで低減することができた^{(5),(6)}。

3-3 共添加による電気特性の向上

電気特性、例えばゼーベック係数 α は、フェルミ準位 E_F 近傍 ($\pm 3k_B T$ 以内、ここで k_B はボルツマン定数) の状態密度^{*3}といった電子構造で決まることがわかっている^{(7),(8)}。この電子構造を人工的に制御するため、我々は、共添加技術を開発した。共添加では、新たな状態密度(新規準位)を形成する、新規準位近傍にフェルミ準位を調整する、といった2つの異なる役割をもつ元素を添加することで、 α が向上する。新材料においては、事前のシミュレーションにより添加元素の候補を絞り込み、新規準位調整のためAuを、フェルミ準位調整のためBを添加した。AuとBの濃度を最適に共添加することで、本材料の α は $330\mu\text{VK}^{-1}$ まで向上した。

4. 独自材料のサーモパイルへの応用

4-1 原理検証：赤外線検出

開発した新材料を用いて、実際にサーモパイルを試作した(写真2)。その後、試作品に赤外線を照射する簡易的な実験により、動作検証を行った。その結果を図4に示す。20秒から40秒の間に赤外線を照射しており、その間0.7mV程度の出力が安定して得られた。時定数の評価を行った結

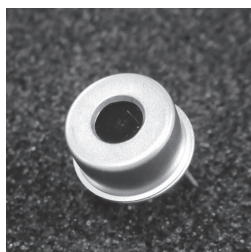


写真2 試作したセンサの外観

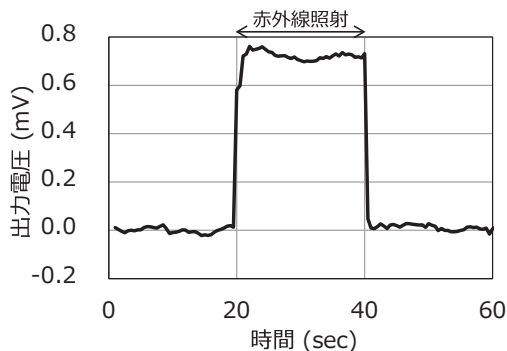


図4 試作したサーモパイルによる赤外線検出

果を図5に示す。時定数は42msecであり、従来のサーモパイルと同等の値が得られた。

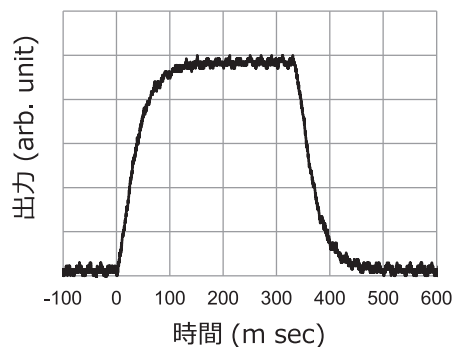


図5 時定数の評価

4-2 ガス検知の実証

赤外線センサは、赤外レーザー光源と組み合わせてガス検知に用いられる。よく知られるように、ガスは種類ごとに光の吸収波長が決まっております⁽¹⁹⁾、例えば、車の排気ガスに含まれるNOxやメタン、水蒸気などが赤外線で検出できる。

当社の量子カスケードレーザー^{(20)~(23)}と組み合わせ、図6に示すような測定系を構築し、空気中のメタンの濃度の測定を試みた。測定結果を、図7に示す。大気中の水蒸気とメタン(1ppm)により、レーザーが吸収されていることが分かる。窒素雰囲気中のメタン1ppmにおける波長ごとのレーザーの透過率を計算したところ、本実験結果と良く整合



図6 ガス検出の測定系

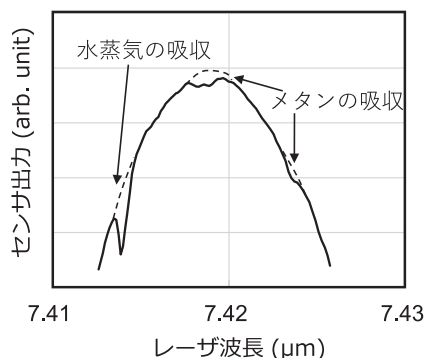


図7 大気中のメタンの検出

することも確認できている。

これらの結果から、ナノ構造Si-Ge熱電材料は、サーモパイルに応用可能であることが実証されたと考える。

5. 結 言

本稿では、サーモパイルの感度を向上させるために、ナノ構造と共添加により性能を向上させたナノ構造Si-Ge熱電材料を開発し、それを適用したサーモパイルの動作検証を行った。その結果、赤外線検出動作を確認するだけでなく、赤外レーザと組み合わせたガス検知測定では、1ppmの微量なメタンの検出にも成功した。

今後は材料のポテンシャルを引き出すために、設計を改善・最適化し、高感度なサーモパイルを作製する計画である。

用語集

※1 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。

※2 フォノン

ある振動は、振動周波数に応じたエネルギーを持つ粒子の集合と見なされ、そのフォノンと呼ぶ。

※3 状態密度

材料内に、あるエネルギーを持つ電子がどの程度存在しているかを表す物理量である。

参 考 文 献

- (1) A. Rogalski, and K. Chrzanowski, "Infrared devices and techniques," *Opto-Electron. Rev.* 10(2), 111-136 (2002)
- (2) P. Richards, "Bolometers for infrared and millimeter waves," *J. Appl. Phys.* 76(1), 1-24 (1994)
- (3) A. Graf, M. Arndt, M. Sauer, and N. Gerlach, "Review of micromachined thermopiles for infrared detection," *Meas. Sci. Technol.* 18(7), R59-R75 (2007)
- (4) A. W. Van Herwaarden, and P. M. Sarro, "Thermal sensors based on the seebeck effect," *Sens. Actuators* 10 (3-4), 321-346 (1986)
- (5) M. Adachi, S. Fujii, M. Kiyama, Y. Yamamoto, and T. Takeuchi, "Control of Nano Structure by Multi Films for Nano-structured Thermoelectric Materials," *SEI Tech. Rev.* 84, 151-155 (2017)
- (6) S. Nishino, S. Ekino, M. Inukai, M. Omprakash, M. Adachi, M. Kiyama, Y. Yamamoto and T. Takeuchi, "Thermoelectric Properties of Nanograined Si-Ge-Au Thin Films Grown by Molecular Beam Deposition," *J. Elec. Mat.* 47, 3267-3266 (2018)

- (7) M. Adachi, S. Nishino, K. Hirose, M. Kiyama, Y. Yamamoto, and T. Takeuchi, "High dimensionless figure of merit $ZT = 1.38$ achieved in p-type Si-Ge-Au-B thin film (submitted)," *Mater. Trans.* (submitted)
- (8) T. Takeuchi, "Conditions of Electronic Structure to Obtain Large Dimensionless Figure of Merit for Developing Practical Thermoelectric Materials," *Mater. Trans.* 50(10), 2359-2365 (2009)
- (9) B. Yu, M. Zebarjadi, H. Wang, K. Lukas, H. Wang, D. Wang, C. Opeil, M. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, "Enhancement of Thermoelectric Properties by Modulation-Doping in Silicon Germanium Alloy Nanocomposites," *Nano Lett.* 12(4), 2077-2083 (2012)
- (10) B. Abeles, and R. W. Chohen, "Ge-Si Thermoelectric Power Generator," *J. Appl. Phys.* 35(1), 247 (1964)
- (11) P. G. Kelemens, and T. K. Chu, "Thermal Conductivity 14," Springer, Boston, 65-71 (1976)
- (12) M. Strasser, R. Aigner, C. Lauterbach, T. F. Sturm, M. Fransoch, and G. achutka, "Micromachined CMOS thermoelectric generators as on-chip power supply," *Sens. Actuator A:Phys.* 114(2-3), 362-370(2004)
- (13) C. F. Gallo, B. S. Chandrasekhar, and P. H. Sutter, "Transport Properties of Bismuth Single Crystals," *J. Appl. Phys.* 34(1), 144-152 (2004)
- (14) B. W. Williams, "Principles Elements of Power Electronics," Williams, B. W., 1085-1091 (2006)
- (15) H. Böttner, C. Gang and V. Rama "Aspects of thin-film superlattice thermoelectric materials, devices, and applications," *MRS bulletin* 31.3 (2006): 211-217.
- (16) N. Samaraweera, J. M. Larkin, K. L. Chan, and K. Mithraratne, "Reduced thermal conductivity of Si/Ge random layer nanowires: A comparative study against superlattice counterparts," *J. Appl. Phys.*, 123(24), 244303 (2018)
- (17) D. Yang, C. Lu, H. Yin, and I. P. Herman, "Thermoelectric performance of PbSe quantum dot films," *Nanoscale*, 5(16), 7290-7296 (2013)
- (18) P. Jood, M. Ohta, A. Yamamoto, and M. G. Kanatzidis, "Excessively doped PbTe with Ge-induced nanostructures enables high-efficiency thermoelectric modules," *Joule*, 2(7), 1339-1355 (2018)
- (19) S. W. Sharpe, T. J. Jhonson, R. L. Sams, P. M. Chu, G. C. Rhoderick, and P. A. Johnson, "Gas-Phase Databases for Quantitative Infrared Spectroscopy," *Appl. Spectrosc.* 58(12), 1452-1461 (2004)
- (20) J. Hashimoto, H. Yoshinaga, H. Mori, Y. Tsuji, M. Murata, T. Kato, M. Ekawa, Y. Iguchi, and T. Katsuyama, "Low power-consumption mid-infrared distributed feedback quantum cascade laser for gas-sensing application," *Electro. Lett.* 53(8), 549-551 (2017)
- (21) M. Murata, H. Yoshinaga, M. Migita, H. Mori, Y. Tsuji, T. Kato, J. Hashimoto, M. Ekawa, Y. Iguchi, and T. Katsuyama, "Compact and low power-consumption MIR DFB-QCL with To-CAN package for portable sensor" *Proc SPIE* 10540, 233-238 (2018)
- (22) T. Kato, and S. Souma, "Study of an application of non-parabolic complex band structures to the design for mid-infrared quantum cascade lasers," *J. Appl. Phys.* 125(7), 073101 (2019)
- (23) M. Murata, H. Yoshinaga, T. Kato, H. Mori, Y. Tsuji, M. Migita, J. Hashimoto, M. Ekawa, Y. Iguchi, and T. Katsuyama, "Mid-infrared gas sensing using uncooled quantum cascade laser with low power consumption," *Proc. SPIE* 10296, 322-327 (2019)

執筆者

廣瀬光太郎* : 伝送デバイス研究所



岳山 恭平 : 伝送デバイス研究所



村田 誠 : 伝送デバイス研究所
博士 (理学)



足立 真寛 : 伝送デバイス研究所 グループ長
博士 (工学)



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