

Si-Ni, Si-Ge-Ni ナノコンポジット半導体膜の熱電特性

Thermoelectric properties of semiconducting Si-Ni and Si-Ge-Ni nanocomposite films

産総研ナノエレクトロニクス研究部門¹, 阪大工学研究科²○内田 紀行¹, 大石 佑治², 黒崎 健², 山中 伸介², 多田 哲也¹AIST-NERI¹, Graduate School of Engineering Osaka University²,○N. Uchida¹, Y. Ohishi², K. Kurosaki², S. Yamanaka², T. Tada¹

Si は高い熱伝導率(~ 140 W/mK)を有するため、熱電変換材料として利用することは難しいと考えられてきたが、近年 Si をナノ構造化することで、熱伝導率を抑え熱電変換材料として利用することができることが分かっている。例えば、Si ナノ結晶(NC-Si)を凝集した Si ナノコンポジット膜が、室温で、バルク Si の熱電性能指数 ZT (< 0.01) よりも高い ZT ($= 0.023$) を持つことが知られている[1]。我々は、遷移金属 M ($M = \text{Ni, Nb, Mo, W}$) と Si のアモルファス合金($\text{Si}/M = 8-20$)を熱処理($> 550^\circ\text{C}$)することで、NC-Si と遷移金属シリサイドナノ結晶(NC-MSi)のコンポジット膜が形成でき、熱伝導率が ~ 5 W/mK 程度に抑えられ、 ZT が室温で 0.06(n 型)、0.13(p 型)になることを見出した[2]。今回は、SiGe ナノコンポジットが、Si ナノコンポジットに比べ低い熱伝導率

(~ 2.5 W/mK)を持つことに注目し[3]、Ni-Si ナノコンポジットの熱伝導率をさらに低減して ZT の向上を目指す目的で、Si-Ge-Ni 系のナノコンポジット薄膜を形成し、熱電特性を評価した。

B もしくは P を 2 mol% 添加した Si-Ge-Ni 合金ターゲット($\text{Si:Ge:Ni} = 16:4:1$)を、直流スパッタリング堆積することで、Si-Ge-Ni アモルファス薄膜(膜厚 500 nm-1 μm)を SiO_2 基板上に作製し、窒素雰囲気中で $1000-1200^\circ\text{C}$ で 10 秒熱処理することでナノコンポジット膜を作製した。Raman 散乱測定を行った結果、Si と SiGe、Ge 多結晶の形成を示すスペクトルが得られた。Si の TO フォノン は低波数シフト($505-508\text{ cm}^{-1}$)し、引っ張り応力が印加されていることが分かった。また、B ドープの試料からは、Si-TO に明確なファノブロードニングが観測され、高濃度の正孔がドープされたことが確認された。これら Si-Ge-Ni ナノコンポジット膜に対して、Hall 測定により電気抵抗率、scanning thermal probe micro-image (STPM)法[4]を用い熱伝導率とゼーベック係数の評価を行った。

図 1 に、室温において STPM 法で求めたゼーベック係数の熱処理温度依存性を示す。B ドープ Si-Ge-Ni で $100\text{ }\mu\text{V/K}$ 、P ドープ Si-Ge-Ni で -170 から $-100\text{ }\mu\text{V/K}$ に分布した。Si-Ge-Ni の熱伝導率は $1.7-2.9\text{ W/mK}$ と見積もられ、Si-Ni の $3.4-7.7\text{ W/mK}$ よりも大幅に低減できたことが分かる。室温の電気抵抗率とキャリア濃度は、B ドープ Si-Ge-Ni で $1.1-1.9 \times 10^{-5}\text{ }\Omega\text{ m}$ 、 $2.2-3.3 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 、P ドープ Si-Ge-Ni で $3.4 \times 10^{-5}-3.5 \times 10^{-4}\text{ }\Omega\text{ m}$ 、 $1.9-8.4 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ と見積もられ、 ZT は、最大で B ドープ Si-Ge-Ni で 0.12、P ドープ Si-Ge-Ni で 0.08 となった。

以上のように、Ge を Si に 20% 添加することで、熱伝導率を $1.7-2.9\text{ W/mK}$ へ大幅に低減し、B、P をそれぞれドーピングすることで、p 型、n 型の Si-Ge-Ni 膜を作ること成功した。 ZT は、p 型 Si-Ge-Ni で 0.12、n 型 Si-Ge-Ni で 0.08 の最大値を示し、n 型は、Si-Ni ナノコンポジットよりも高い熱電性能を有することが判明した。

この研究の一部は、JST 先端的低炭素化技術開発(ALCA)の助成を受けて実施した。

参考文献：[1] S. K. Bux, *et al.*, Adv. Funct. Mater. **19**, 2445 (2009). [2] N. Uchida *et al.*, E-MRS 2013 Spring Meeting, C. VII-5. [3] G. Joshi *et al.*, Nano Lett., **8**, 4670 (2012). [4] A. Yamamoto *et al.*, MRS Proceedings **804**, JJ1.4 doi:10.1557/PROC-804-JJ1.4 (2003).

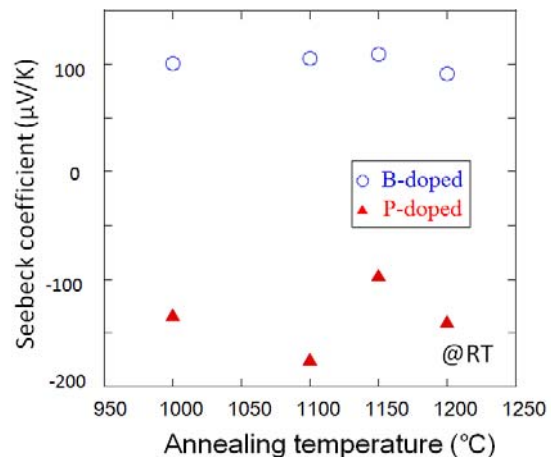


図 1 : STPM 法で求めた Si-Ge-Ni ナノコンポジット膜のゼーベック係数の熱処理温度依存性。