

ナノ構造熱電材料のための多重薄膜によるナノ構造制御の検討

Control of nano structure by multi films for nano-structured thermoelectric materials

住友電工¹, 豊田工大², 防衛大学校³ ○足立真寛¹, 藤井俊輔¹, 木山誠¹, 山本喜之¹,
西野俊佑², Muthusamy Omprakash², 竹内恒博², 岡本庸一³

Sumitomo Electric Industries, Ltd.¹, Toyota Technological Institute², National Defense Academy³

E-mail: adachi-masahiro@sei.co.jp

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 の目標値が自動車廃熱発電で 5 以上に対し、実際の材料では 50 年近く 2 以下しか得られておらず、目標の実現は非常に困難であると見られている。この大きなギャップを、ナノ構造の精密制御により打破すべく、我々は研究開発を行っている。本研究では、高い性能指数を実現するため、必要条件と考えているナノ結晶の粒径および粒間隔の制御を行なうべく、MBE 法による薄膜積層技術により、ナノ構造を制御する観点から研究した結果を報告する。

室温にてサファイア基板上に、Si/Ge: Au を 1 周期とし、総膜厚 220nm になるように積層させた。X 線回折から as grown ではアモルファスであることを、X 線回折を用いて確認した。これを 300-500°C で各 15min 間熱履歴を与えることで、アモルファス中に SiGe ナノ結晶が分散した試料の作製を行なった。ナノ結晶の粒径、結晶化率 (ナノ結晶の間隔)、および、粒径を、それぞれ、X 線回折の半値幅、ラマン散乱測定、TEM により評価した。

基本的な傾向として、Au 組成が高くなるほど、粒径は大きくなり、結晶化率は高くなった。ナノ結晶は、XRD および TEM-EDX から、ダイヤモンド構造の SiGe であることを確認した。ナノ構造を制御するために、ナノ結晶の形成メカニズムを考察すると、金属誘起結晶化現象により、Au が一種の核となり、Ge: Au が周囲の Si を取り込むことで、SiGe ナノ結晶が形成されると考えられる。このモデルを仮定すると、ナノ結晶の形成速度は、Au 組成の関数であり、粒径の最大値は、Si/Ge 組成の関数となると考えた。この観点から導出した実験式を示す。

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = c \cdot Au \{a \cdot (Si/Ge)^b - \phi(t)\}$$

ここで、 Φ 、 t 、 Au 、 (Si/Ge) 、 a 、 b 、 c は、それぞれ、粒径 (nm)、熱処理時間、Au 組成、Si/Ge 比、補正係数、乗数補正係数、粒径増加割合である。これを基に、400°C 15min 熱処理した試料の粒径について、フィッティングした結果を Fig.1 に示す。粒径の組成依存性は、式(1)から得られる挙動と比較的良好一致を示したことから、本関係式を用いて粒径を予測し、制御できる可能性が強く示唆された。

謝辞：この成果は、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。

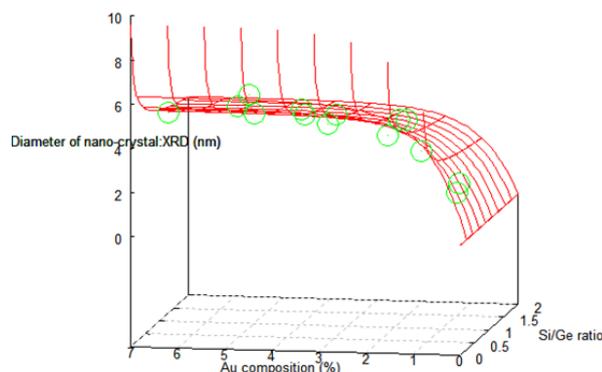


Fig.1: Diameter vs Au composition and Si/Ge ratio.