

# 革新的材料開発を目指したナノ構造の創製



研究室紹介

中村 芳明\*

Nanostructure Physics for innovative material development

Key Words : Nanostructures, Nanostructure Physics,  
Thermoelectric conversion, Epitaxy

## はじめに

革新的デバイス・機能などは、新規材料の創製により生み出されることが多い。その中で、ナノ構造の導入による新・高機能材料を開発するアプローチがある。例えば、材料に導入されたナノ構造の量子閉じ込め効果や界面効果などにより、材料全体の物性の変化、或いは新しい機能の発現が期待される。これは、材料開発において、構造という自由度の導入と捉えることができる。2015年4月に発足した中村研究室では、ナノ構造の学理に基づき、ナノ材料を設計・形成し、高性能・新機能をもつ材料の創出を目指して研究を進めている。具体的には、ユビキタス元素材料を舞台とし、ナノ構造を用いたキャリア・フォノンの輸送制御に注目して、熱電変換、圧電変換、抵抗変化メモリ、熱伝導率制御を目指したナノ材料開発を推進している。その中で、近年では特に熱電材料開発に注力して研究を行っており、本稿では、本研究室の技術とそれを用いた熱電ナノ材料開発研究についてご紹介する。

## 熱電変換とナノ構造

廃熱を電気として再利用可能とする熱電変換は理想的なエネルギー源を生み出しうるため、注目を浴びている。熱電変換効率、無次元性能指数  $ZT$  と温度差によって決定されるため、高い  $ZT$  を有する

熱電材料の開発が盛んに行われている。ゼーベック係数  $S$ 、電気伝導率  $\sigma$ 、熱伝導率  $\kappa$ 、温度  $T$  により  $ZT$  は  $S^2\sigma T/\kappa$  と書き表され、 $S$  と  $\sigma$  が高く、 $\kappa$  が低い材料が要求される。しかし、これらの3物性にはトレードオフの関係があり、高い  $ZT$  をもつ熱電材料を開発することは難しい。

その背景のもと、精力的に熱電材料研究が行われて、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系、 $\text{PbTe}$  系材料などの高性能を示す材料が報告されている。しかし、レアメタルや毒性のある材料を用いるため、社会への普及が難しい。一方、環境に優しいユビキタス元素を用いた場合、一般に熱伝導率が高いために熱電変換性能は低くなるという問題がある。

近年では、ナノ構造を用いることで、熱電変換性能が向上することが報告されている。ナノ構造を用いた熱電変換性能向上の機構は多様に提案され、ナノ構造界面でのフォノン散乱による熱伝導率低減、量子効果やエネルギーフィルタリング効果による出力因子増大などがある(図1)。これらの効果は、構造に強く依存するためにナノ構造の形状・界面を高度に制御し、超高密度に導入する技術が必要である。本研究室は、制御性の高い独自ナノ構造形成技術を有しており、これを基軸として、レアメタルを利用せずにナノ構造を導入することで、熱電変換性能を



\* Yoshiaki NAKAMURA

1974年7月生まれ  
東京大学 大学院工学系研究科 物理工学専攻博士課程 (2002年)  
現在、大阪大学 大学院基礎工学研究科 システム創成専攻 電子光科学領域 教授 工学博士 専門/ナノ構造物理  
TEL : 06-6850-6315  
FAX : 06-6850-6315  
E-mail : nakamura@ee.es.osaka-u.ac.jp

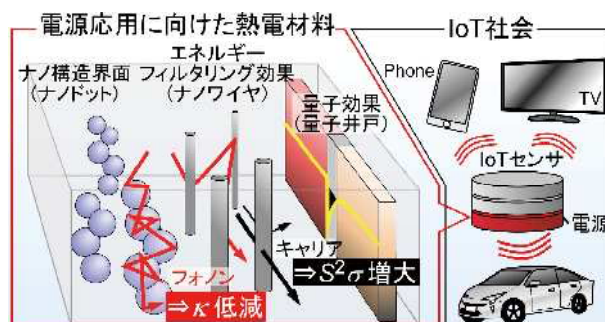


図1 電源応用に向けたナノ構造による熱電変換性能向上.

向上する新学理を構築し、IoT センサ電源等の応用に向けた高性能熱電材料の開発を狙っている (図 1)。

### 独自ナノ構造の形成と薄膜熱伝導率の評価

本研究室では、Si 基板上に高品質なナノドット結晶を制御性高くエピタキシャル成長する独自技術を有している<sup>1-3)</sup>。この技術についてまずご紹介したい。一般に、ユビキタス元素材料である IV 族半導体において、Si 基板上へのナノドット結晶のエピタキシャル成長法として、Ge などのストランスキクラスタノフ成長様式を用いた格子不整合歪によるナノドット形成法がある。ナノドットとして、横サイズが数十ナノメートルと大きく、密度が  $10^{10}$   $\text{cm}^{-2}$  程度である。一方、本研究室の独自技術は、歪を用いず、一原子層程度の極薄 Si 酸化膜を利用したナノドット形成法である。まず Si や Ge を少量蒸着することで、超高密度のナノ開口が極薄 Si 酸化膜に形成され、それを核としてナノドットがエピタキシャル成長する。超高密度のナノ開口のためナノドットが  $10^{12}$   $\text{cm}^{-2}$  程度の密度で形成可能である。この密度は、従来のストランスキクラスタノフナノドットのそれと比べて二けた程度大きい。また、数ナノメートルから数十ナノメートル程度のサイズで制御可能であり、極小サイズの球形状であるため、不整合転位を生じずにナノドット内で弾性歪緩和した高品質のナノ結晶が形成可能である。このように本技術では、界面、歪、ナノドットサイズにおいて制御性の高い高品質なナノドットをエピタキシャル成長することができる (図 2)。

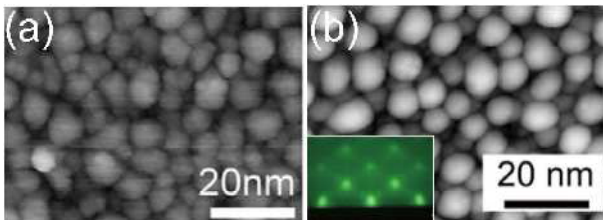


図 2 独自技術により超高密度形成したナノドット。(a)  $\text{Si}^2$  (b)  $\text{Ge}^3$ . Reprinted from Nakamura et al., 2), Copyright (2015), with permission from Elsevier.

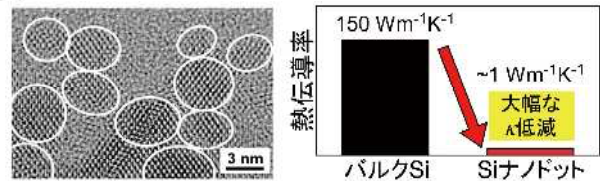
また、本研究室は、薄膜の熱伝導率を測定する技術を有している。基板上薄膜の熱伝導率を測定するのはバルク材料の測定とは異なり比較的難しいが、

近年ではその測定方法が開発されている。有名な手法として  $3\omega$  法、TDTR 法、 $2\omega$  法というものがある。本研究室が注目する  $2\omega$  法では、電流を流して加熱し、安価なレーザーでその際のサーモフレクタンス信号を検出することで行われる。そのため、安価・容易に測定することができる上に、比較的簡単に解析可能である。本研究室では、 $2\omega$  法を用いて温度可変の熱伝導率測定装置を独自に開発している。

### ナノ構造を用いた熱伝導率低減

上記独自ナノ構造形成技術と薄膜測定技術を駆使して、熱電材料開発を行っている。ここでは、熱の運び手であるフォノンの散乱を促進させるナノドット界面を高密度に導入し、エピタキシャル成長により結晶方位を揃えたナノ構造を作製することで、コヒーレントな電子を材料中に形成するという設計指針により、低い熱伝導率と高い電気伝導率を同時に得ること、すなわち熱と電気の同時制御が可能になることをご紹介する。例えば、Si のエピタキシャルナノドットを連結した構造を、独自技術で形成することで、Si の熱伝導率を従来の約  $150 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  から  $\sim 1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  程度まで劇的に低減させることに成功している<sup>2)</sup> (図 3(a))。

(a) Siナノドット連結構造



(b) ナノドット含有Si薄膜



図 3 ナノドットを用いた熱電変換性能向上<sup>2),3)</sup>. Reprinted from Nakamura et al., 2), Copyright (2015), with permission from Elsevier.

また、次に、高い電気伝導率をもつ Si 中にエピタキシャル成長した極小ナノドット結晶を導入した構造を形成することで、ナノドット結晶はフォノン散乱体として、高移動度をもつ Si 層はキャリア伝

導層として働くために、高い電気伝導率を維持しながら劇的な熱伝導率の低減することに成功している<sup>3)</sup> (図3(b))。これは、電子とフォノンの伝導の独立制御を意味している。

### ナノ構造を用いた熱電変換出力因子増大

次に、電気伝導率の維持ではなく、出力因子を増大させるナノ構造を提案・作製した本研究室の成果例をご紹介します。今回はナノワイヤに注目し、ナノワイヤ界面でフォノンを散乱させ、また低エネルギーの電子を界面で散乱させることを狙う。高いエネルギーの電子のみ界面を通過できるようにするとゼーベック係数が向上する。これをエネルギーフィルタリング効果という。これは、界面の電子状態、形状、組成に敏感に依存する。本研究室では、界面を高度に制御したナノワイヤを形成する技術を有しており、界面に熱エネルギー程度のバリアを有する ZnO ナノワイヤを薄膜中に埋め込む薄膜を作製した。その結果、エネルギーフィルタリング効果が発現し、出力因子がナノワイヤのない薄膜に比べて3倍程度増大することを見出した<sup>4)</sup> (図4)。これは、ZnO は透明であるため、透明熱電材料開発へと展開可能な結果である。

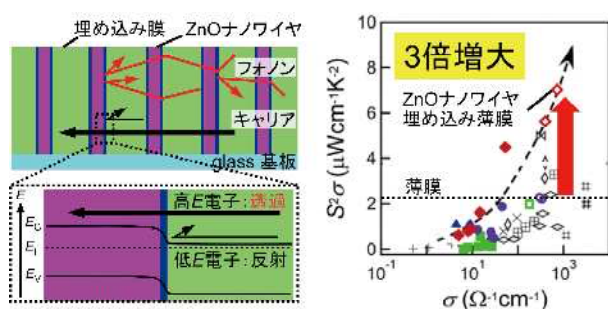


図4 ZnO ナノワイヤ埋め込み薄膜におけるエネルギーフィルタリング効果と出力因子向上<sup>4)</sup>。  
Reprinted with permission from 4). Copyright (2018) American Chemical Society.

### おわりに

今回ご紹介したナノ構造のほかに、超格子<sup>5)</sup>・有機材料を用いた熱制御や、熱制御による熱電変換効率増大<sup>6)</sup>、プローブを用いた熱電特性評価技術開発、高性能 ReRAM ナノ材料開発なども行っている。本研究室では社会的課題・ニーズを考慮した上で、“ナノ”の学理を踏まえてナノ構造を導入し、従来材料より高性能、或いは新機能をもつ材料の実現を目指している。本稿では、その中で最近力を入れている熱電変換を使ったエネルギー源開発についてご紹介した。

### 参考文献

- 1) Y. Nakamura, “Nanostructure design for drastic reduction of thermal conductivity while preserving high electrical conductivity” *Sci. Tech. Adv. Mater.* 19, 31 (2018).
- 2) Y. Nakamura, et al., “Anomalous reduction of thermal conductivity in coherent nanocrystal architecture for silicon thermoelectric material.” *Nano Energy* 12, 845 (2015).
- 3) S. Yamasaka, et al., “Phonon transport control by nanoarchitecture including epitaxial Ge nanodots for Si-based thermoelectric materials.” *Sci. Rep.* 5, 14490 (2015).
- 4) T. Ishibe, et al., “Methodology of thermoelectric power factor enhancement by controlling nanowire interface” *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 37709 (2018).
- 5) T. Taniguchi, et al., “High Thermoelectric Power Factor Realization in Si-rich SiGe/Si Superlattices by Super-Controlled Interface”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 25428 (2020).
- 6) S. Sakane, et al., “Anomalous enhancement of thermoelectric power factor by thermal management with resonant level effect”, *J. Mater. Chem. A* 9, 4851 (2021).