

熱電発電応用に向けたナノ構造薄膜の形成技術と 粒子輸送現象の理解



研究ノート

石部 貴史*

Formation technique of nanostructured film and understanding of particle transport phenomena for application to thermoelectric power generation

Key Words : Thermoelectric material, Film, Nanostructure, Transport

はじめに

脱炭素社会の実現を目指して、新エネルギー源、低消費電力デバイスの開発が精力的に行われている。新エネルギー源の候補として、熱、振動、太陽光等の利用が注目されている。その中でも熱エネルギーは全消費エネルギーのうち約70%を占めるため、再利用できれば莫大なエネルギーの確保につながる。熱エネルギーを電気に直接変換する現象は、ゼーベック効果と呼ばれる。ゼーベック効果を用いた熱電発電は、低い変換効率、材料の有毒性、高価格といった障壁のため、広く普及することはできていない。しかしながら、こうした障壁をクリアできれば、我々の身の周りの熱エネルギーを電気としてすぐさま利用できるため、社会を変革する可能性を秘める。

熱電変換効率は、無次元性能指数 ZT に比例するため、 ZT 向上を目指した材料設計が必要である¹⁾。環境温度 T での ZT は $ZT = S^2 \sigma T \kappa^{-1}$ (S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率) と書き表される。このため、キャリアとフォノン輸送の独立制御が必要であるが、両者の相関関係のため、 ZT 向上は難しい。これまで、1950年代に重元素系材料で、応用の基準である $ZT=1$ を越えることに成功した。この成功は、重元素由来の潜在的に低い κ に基づくものであり、長らく、元素に依存した熱電材料開発が主流であった。

1900年代後半にナノテクノロジーが大きく進歩したことで、ナノ構造を用いた熱電材料開発が注目され始めた²⁾。実際、2000年代に入ると、ナノ構造を導入した熱電材料で界面フォノン散乱が誘発されて大幅な κ 低減が実現され、元素に関わらず、構造を制御するだけで、大幅な ZT 向上が実現されてきた³⁾。こうした熱電研究は、主にバルク材料を中心に行われてきた。なぜなら、バルク材料は mm スケールの大きさを持つため、変換効率に直結する温度差を大きく確保できるためである。このため、大きな温度差を与えることが難しい薄膜の熱電応用は注目されてこなかった。

近年、リソグラフィ技術を利用すれば、薄膜構造を工夫して、薄膜に大きな温度差を与えることが可能となった。このため、薄膜でも十分に高い変換効率が期待できるようになってきている。さらに、小型・軽量の電源となるため、センサ電源等、応用先が広がることが期待できる。また、真空プロセスを利用した薄膜の場合、バルクとは異なり、不純物の混入を抑制したり、欠陥・歪・結晶方位を制御したりすることができる。このため、薄膜では、熱電性能向上をもたらすキャリア・フォノンの輸送現象を理解しやすい。このような利点から、薄膜熱電材料の開発が注目されている。

ナノ構造薄膜形成技術と熱電性能

筆者の所属する中村芳明研究室では、ナノドット・ナノワイヤといった特殊なナノ構造の形成に取り組んできた⁴⁻⁶⁾。ここ10年間で、独自のナノ構造薄膜を熱電変換に応用展開してきた。筆者は、酸化物・カルコゲナイド系材料に注力し、結晶成長方位制御を行うことで、界面品質を意図的に操作することに成功した^{7,8)}。本稿では特に薄膜ドメインの制御技術を中心に紹介する。



* Takafumi ISHIBE

1988年6月生まれ
大阪大学 大学院基礎工学研究科 システム創成専攻 電子光学領域 博士後期課程 (2018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 電子物理科学科 中村芳明研究室 助教 博士(工学)
専門/薄膜表面、熱電変換
TEL : 06-6850-6317
E-mail : ishibe.takafumi.es@osaka-u.ac.jp

通常、バルク結晶では、単結晶材料中に界面を意図的に導入することは難しい。一方で、薄膜の場合、基板の自由度があるため、基板対称性を制御すれば、薄膜のドメイン形成の様子を変えることができることに筆者は注目した。本技術実証に向けて、安価・無毒で、大気安定な酸化物で、比較的高い移動度 μ を示す SnO_2 を材料として選択した。C-, R- Al_2O_3 を基板として用いて、 SnO_2 薄膜を形成した。C- Al_2O_3 上では、エピタキシャル関係の3回対称性、 SnO_2 結晶の2回対称性を反映して、互いに60度回転したドメインが形成された。一方、R- Al_2O_3 上では、単一ドメインが形成された。ドメイン同士の角度 ϕ が0、180度の時、界面エネルギーが小さいため、界面欠陥面密度を下げるができる(図1)。このため、 $\text{SnO}_2/\text{R-Al}_2\text{O}_3$ のほうが $\text{SnO}_2/\text{C-Al}_2\text{O}_3$ よりも低い界面欠陥面密度を有する。これにより、 $\text{SnO}_2/\text{R-Al}_2\text{O}_3$ のほうが $\text{SnO}_2/\text{C-Al}_2\text{O}_3$ よりも2倍以上高い μ を示し、本値は、バルクに匹敵する驚くべき値であった。

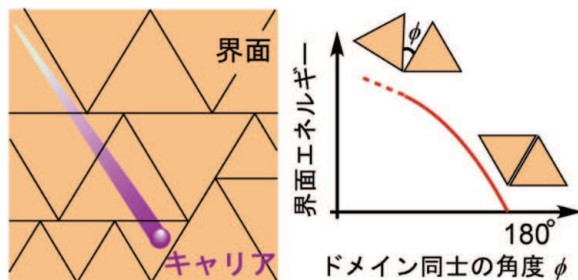


図1 ドメイン同士の角度を制御することによる界面エネルギー(界面欠陥面密度)の操作。

$\text{SnO}_2/\text{R-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2/\text{C-Al}_2\text{O}_3$ では、それぞれ20-40 nm、20 nmの結晶ドメインが形成されていることがわかった。このナノスケールでの界面導入により、 $\text{SnO}_2/\text{R-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2/\text{C-Al}_2\text{O}_3$ は、 $5\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ の κ を示した。本値は、バルクの1/10程度に相当する。通常、ナノ構造の導入により、 κ 低減は容易に生じるが、キャリア散乱も誘発するため μ が下がることが課題であった。しかし、本研究では、 κ 低減とバルク並の高 μ を達成し、ナノ構造熱電材料の課題を打破することに成功した。これは、単に界面を導入するのではなく、薄膜形成技術に基づいて、界面欠陥面密度の制御が可能となったことに起因する。

本技術は、 SnO_2 に限らず、様々な材料に応用可能な普遍的な方法論である。例えば、現在精力的に研究されている熱電材料の一つであるGeTeに注目し、高性能熱電材料にも適用できることを昨年、実証した。Si(111)基板上に、GeTe薄膜は、3回対称性をもってエピタキシャル成長し、 $\phi=180$ 度の双晶界面を形成する。このため、 SnO_2 と同様に高 μ が期待できると考えた。実際に、 μ を測定したところ、多結晶薄膜⁹⁾よりも大幅に高く、バルク¹⁰⁾に接近する程度の高 μ が達成された(図2)。一方、 κ に関しては、 $2.3\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、格子熱伝導率 κ_{lat} を算出すると、極小の $0.7\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ が得られた。

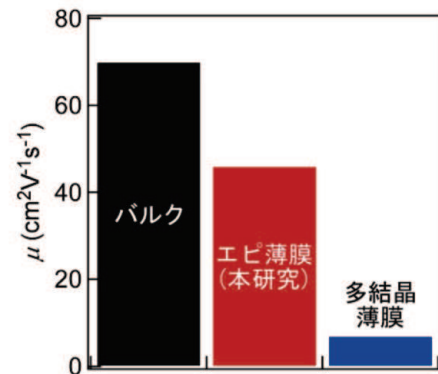


図2 双晶界面導入したエピタキシャルGeTe薄膜(本研究)、多結晶GeTe薄膜⁹⁾、GeTeバルク¹⁰⁾の μ の比較。

キャリア・フォノン輸送現象の理解

先述の通り、輸送現象を捉え、物理を理解することは熱電性能向上の指針を獲得する上で、重要である。そこで、筆者は、 μ 、 κ_{lat} の温度依存性を取得することにより、キャリア、フォノンの散乱機構を明らかにしてきた。以下、GeTe薄膜の場合を例として紹介する。双晶界面を導入したエピタキシャルGeTe薄膜の μ を測定したところ、温度上昇とともに、 μ は低下する傾向を示した。先行研究の多結晶薄膜と比較すると、本エピタキシャル薄膜の μ は、より急激に低下した。この両者の違いは、散乱過程の温度依存性に起因することが示唆される。そこで、ボルツマン輸送方程式に基づく μ の理論曲線を、界面散乱、フォノン散乱それぞれの散乱過程を考慮して計算した。多結晶薄膜の μ は界面散乱の理論曲線とほぼ一致したことから、界面散乱がキャリア輸送に支配的であることがわかる。一方、エピタキシャル薄膜の場合、実験データは、界面散乱とフォノン

散乱の理論曲線の間位置することがわかる。これは、両散乱過程が混在していることを示唆している。多結晶薄膜の未制御界面よりも双晶界面では、界面欠陥密度が低いいため、界面散乱確率が小さいことが考えられる。このため、フォノン散乱の寄与が顕著に現れることで、両者の混在した傾向になったと考えられる。これにより、低欠陥密度を有する双晶界面導入が μ 向上に効果的であることが実験的に証明された(図3)。

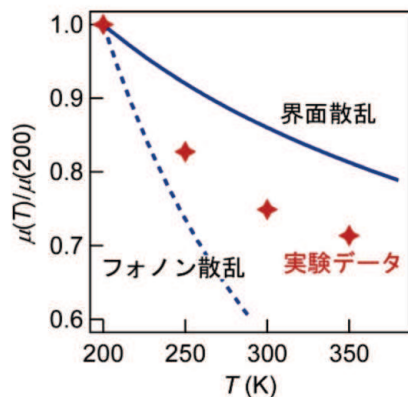


図3 エピタキシャル GeTe 薄膜の規格化 μ の測定温度依存性. 点線、実線はそれぞれ、フォノン散乱、界面散乱の理論曲線。

一方、エピタキシャル薄膜の κ_{lat} の温度依存性を見ると、 κ_{lat} は、温度上昇とともに低下する傾向を示した。ここでは、フォノン輸送に支配的であると予想されるフォノン-フォノン散乱、界面散乱、点欠陥散乱を考慮して、ボルツマン輸送方程式に基づく理論式で、フィッティング解析を行った。この結果、3つの散乱過程が階層的なフォノン散乱を誘発することで極小の κ_{lat} が得られたことがわかった。以上の通り、 μ 、 κ_{lat} の温度依存性を取得することで、キャリア・フォノン輸送現象を深く理解することができる。この深い理解によって、熱電性能向上の物理を明らかにすることが可能となる。

おわりに

本稿では、ナノ構造を導入した薄膜熱電材料開発

とドメイン制御によるキャリア・フォノン輸送制御方法について紹介した。基板選択により、薄膜の結晶対称性を制御することで、低欠陥密度界面を導入したエピタキシャル薄膜の形成が可能となる。この技術は、汎用性が高く、本稿では、GeTeの例を紹介した。双晶界面を導入したエピタキシャル GeTe 薄膜 /Si では、多結晶薄膜よりも大幅に高く、かつバルクに近い μ を示した。さらに、この界面はフォノン散乱体として働き、極小の κ に大きく寄与することがわかった。このように薄膜形成技術を駆使することで、熱電変換の至し命題であったキャリアとフォノンの独立制御が可能となる。本研究は、中村 芳明教授、研究室の学生ら多くの方々との共同で行われた。ここに共同研究者の皆様へ感謝申し上げたい。

参考文献

- 1) X. Zhang, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 14, 29, 33355-33360 (2022).
- 2) Y. Nakamura, et al., Nano Energy, 12, 845-851 (2015).
- 3) A. Boukai, et al., Nature 451, 10, 168-171 (2008).
- 4) Y. Nakamura, et al., Appl. Phys. Lett. 91, 1, 013109 (2007).
- 5) T. Ishibe, et al., Sci. Technol. Adv. Mater. 21, 1, 195-204 (2020).
- 6) T. Ishibe, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 10, 43, 37709-37716 (2018).
- 7) T. Ishibe, et al., Appl. Phys. Lett. 118, 15, 151601 (2021).
- 8) T. Ishibe, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 15, 21, 26104-26110 (2023).
- 9) F. Robinson, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 13, 40, 47773-47783 (2021).
- 10) L. Wu, et al., NPG Asia Mater. 9, e343 (2017).