

令和元年度 未来研究ラボシステム 研究成果報告書

研究種目：個人研究

研究期間：令和 元年 10 月～令和 2 年 3 月

研究課題名：アモルファス/結晶ヘテロ構造を用いた熱・電気同時制御による高性能透明熱電材料の創製

ラボ長

所属：システム創成・電子光科学

氏名：石部 貴史

研究成果

本研究では、極小熱伝導性薄膜に界面エネルギー制御した ZnO ナノワイヤを導入することで、出力因子を向上させ、熱電材料研究の最大の課題であった、極小熱伝導率と高出力因子を同時実現して高性能透明熱電材料の実現可能性を見出すことを目的としている。R1 年度では、①ナノワイヤ含有低熱伝導性(アモルファス)薄膜の作製と②ナノワイヤ密度・エネルギー障壁の最適化を行うことを目標としていた。

＜ナノワイヤ含有低熱伝導性(アモルファス)薄膜の作製＞

R1 年度は、アモルファス ZnO_xN_y 薄膜を含めた、極小熱伝導性薄膜の作製・検討を行った。図 1 (a), (b)は、それぞれアモルファス ZnO_xN_y 薄膜の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像、X 線回折 (XRD) スペクトルである。SEM 観察 (図 1(a)) より、本薄膜は、直径 20 nm 程度のドメイン構造からなること、XRD 測定 (図 1(b)) より、結晶由来のピークを有しないということが明らかになった。つまり、小ドメイン構造をもつアモルファス薄膜の形成に成功したと言える。さらに本薄膜は、キャリア密度 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ で $\sim 10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度の比較的高い電子移動度を示した。これは、高電子移動度な極小熱伝導性薄膜の実現可能性を示すものである。しかしながら、熱電性能の最大化のためには、さらなる高キャリア密度化 ($1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度) が必要である。本アモルファス薄膜では、 N_2 プラズマ条件を探索したものの、せいぜい $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。このため、本研究の遂行上、光透明性を有する SnO_2 薄膜に新たに注目した。Zn よりも元素質量の重い Sn 由来の低熱伝導率、比較的小さな有効質量由来の高電子移動度が期待できる。ガラス基板、R 面、C 面サファイア基板の 3 基板を用意し、 SnO_2 薄膜を形成した。図 2(a)は、各 SnO_2 薄膜の XRD スペクトルである。C 面、R 面サファイア上では、エピタキシャル $\text{SnO}_2(100)$ 薄膜/ $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 、 $\text{SnO}_2(101)$ 薄膜/ $\text{Al}_2\text{O}_3(1102)$ が、ガラス上では、多結晶混在アモルファス SnO_2 薄膜が形成されていることが分かった。本試料の電気特性を評価したところ、電子移動度のキャリア密度依存性 (図 2(b)) からわかるように、同等のキャリア密度で、 $\text{SnO}_2(101)$ 薄膜/ $\text{Al}_2\text{O}_3(1102)$ が他の試料に対して、約 2 倍高い電子移動度を示し、キャリア密度 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 付近では、バルク SnO_2 の移動度に匹敵する値を得た。この高い電子移動

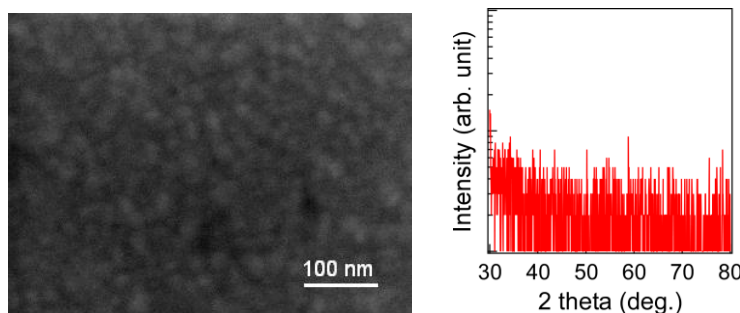


図 1 ナノワイヤ含有アモルファス薄膜の
(a) SEM 像と (b) XRD スペクトル。

度に由来して、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度のキャリア密度で、SnO₂(101)薄膜/ Al₂O₃(1102)は、最大出力因子: $4 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ を示した。一方で、多結晶混在アモルファス SnO₂ 薄膜においても、 $2 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ とアモルファス材料であるにも関わらず比較的高い出力因子を示した。この成長基板に依存した熱電特性の変化は学術的に興味深く、現在論文執筆中である。

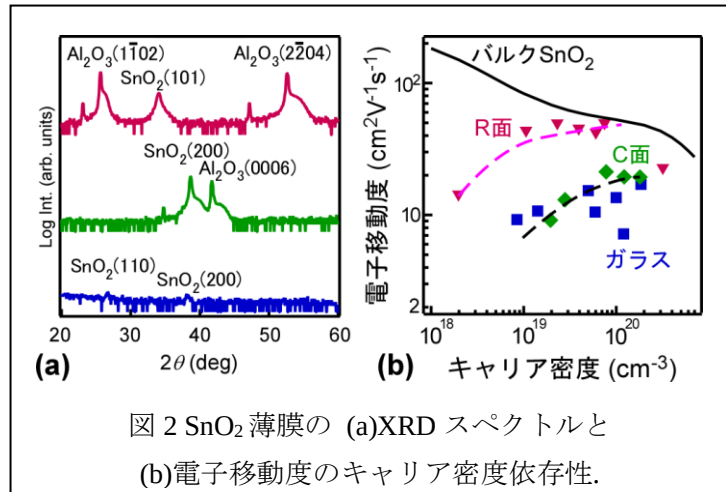


図 2 SnO₂ 薄膜の (a)XRD スペクトルと (b)電子移動度のキャリア密度依存性.

低熱伝導率材料(SnO₂)/ZnO 界面でのフォノン界面散乱効果を調べるため、単純な系として SnO₂/ZnO 超格子を形成した。図 3 の断面 SEM 像に示すように、SnO₂/ZnO の超格子構造が $\sim 50 \text{ nm}$ の周期で形成されていることが確認できる。本超格子の熱伝導率を測定したところ、約 $3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ を示し、これは ZnO, SnO₂ バルクに比べて 10 倍程度低い値である。本成果は、界面フォノン散乱誘発により熱伝導率が有効に低減できていることを示すものである。

<ナノワイヤ密度・エネルギー障壁の最適化>

R1 年度は、ナノワイヤ界面におけるエネルギー障壁制御技術の開発を行った。これまで ZnO ナノワイヤアレイに対してその間隙に ZnO 薄膜を埋め込んだ ZnO ナノワイヤ埋め込み ZnO 薄膜の形成を行ってきた。ここでは、ナノワイヤ/薄膜の界面エネルギー障壁は 20 meV と非常に低かった。そこで、ZnO ナノワイヤに極小 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 層をコーティングして、Mg 量制御によりエネルギー障壁の増大を試みた。今回、 $x=0.1$ とし、約 60 meV のエネルギー障壁が形成されるように設計した。図 4 に、ZnO ナノワイヤアレイ、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 層コート後、ZnO 薄膜埋め込み後 (テストのため実績のある ZnO 薄膜を選択)、以上 3 プロセスにおける SEM 像を示す。 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 層コート前は、ZnO ナノワイヤの直径は $\sim 20 \text{ nm}$ であり、コーティング後には、直径が $\sim 30 \text{ nm}$ と増大していることがわかる。来年度、まず本薄膜と先行研究と比較して、エネルギー障壁制御による出力因子増大効果が表れるかについて確認する。

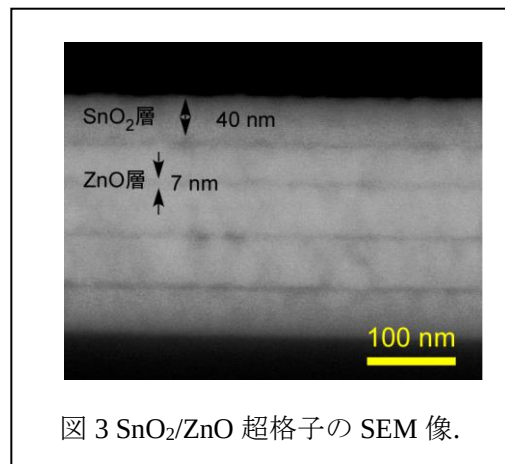


図 3 SnO₂/ZnO 超格子の SEM 像.

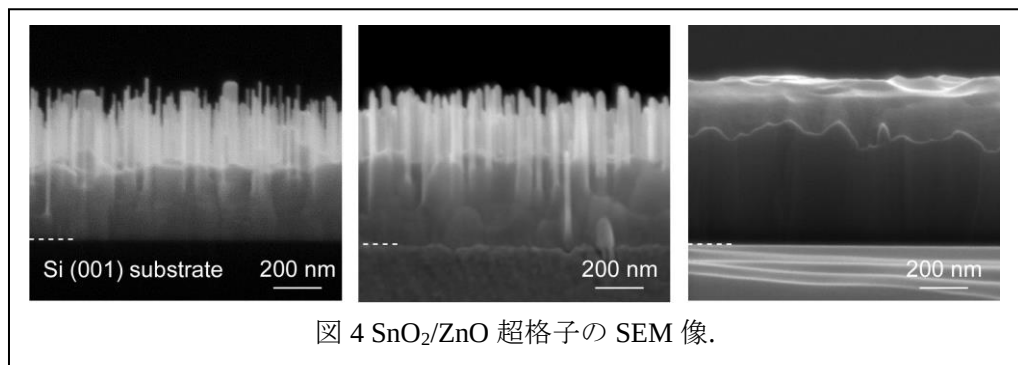


図 4 SnO₂/ZnO 超格子の SEM 像.

キーワード：熱電材料、ナノワイヤ、ZnO、熱伝導率、透明材料

研究経費（R1 年度）の内訳

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
308,000 円	92,000 円	円	円	円	400,000 円

共同研究者等

(1) 共同研究者（氏名・所属）無し

(2) 研究協力者（氏名・所属・学年（学生の場合））

小松原祐樹・システム創成専攻 電子光科学領域・博士前期課程 1 年

発表論文等（令和 2 年 3 月 31 日現在）

研究代表者および主な共同研究者の研究業績のうち、本研究課題に関連するもののみを、現在から順に発表年次を過去に遡って記入してください。

〔雑誌論文〕無し。

〔著書〕無し。

〔学会発表〕

[1] 石部 貴史、留田 純希、渡辺 健太郎、鎌倉 良成、森 伸也、成瀬 延康、目良 裕、山下 雄一郎、中村 芳明、「ナノワイヤ界面制御による熱電出力因子増大方法論」、『2020 年 第 67 回 応用物理学会春季学術講演会』、12a-D221-5、上智大学 四谷キャンパス、2020 年 3 月 12-15 日。

[2] 小松原 祐樹、宮戸 祐治、石部 貴史、中村 芳明、「熱起電力顕微鏡法により検出した ZnO 薄膜の微視的熱電物性」、『2020 年 第 67 回 応用物理学会春季学術講演会』、14p-A405-5、上智大学 四谷キャンパス、2020 年 3 月 12-15 日。

〔その他〕〔受賞〕 第四回 薄膜・表面分科会 論文賞

外部資金獲得状況・申請状況（本研究課題に関連して、科研費、JST 等の競争的資金、受託研究、奨学寄付金を受給された場合、また、申請された場合はその状況を記入ください）

以下、2 つの科研費に申請した。

- ・ 科研費 若手研究
- ・ 科研費 新学術領域研究（研究領域提案型）

参考となるHP等

大阪大学 中村研究室 HP <http://www.adv.ee.es.osaka-u.ac.jp/>