

# 令和2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：平成元年10月～令和2年9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。まず、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界面密度・エネルギー障壁の最適化を行うことを、次に①、②を施した薄膜のデバイス動作実証を目標としていた。

### <①ナノワイヤ含有低熱伝導性(アモルファス)薄膜の作製>

R1 年度に、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 は、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、可視光領域で透明な  $SnO_2$  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  $SnO_2(100)$  薄膜/ $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $SnO_2(101)$  薄膜/ $r\text{-Al}_2\text{O}_3$  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、 $SnO_2(101)$  薄膜/ $r\text{-Al}_2\text{O}_3$  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。また、興味深いことに、ゼーベック係数はどの試料においても同等の値であった。この高い電子移動度由来して、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  程度のキャリア密度で、 $SnO_2(101)$  薄膜/ $Al_2O_3(1102)$  は、最大出力因子:  $4 \mu \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$  を示した。通常、移動度 (電気伝導率) とゼーベック係数にはトレードオフ関係があるものの、本研究で得られた結果は、ゼーベック係数を維持したまま、移動度 (電気伝導率) の増大が可能であることを示唆するものである。

詳細に構造を確認すると、 $SnO_2(101)$  薄膜/ $r\text{-Al}_2\text{O}_3$  は  $SnO_2(100)$  薄膜/ $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  と比較して 2 倍以上

のドメインサイズを有していることが分かった。つまり、ドメイン界面間隔の違いによって移動度が向上していると考えられる（図3）。一方で、両試料とも約  $5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  の非常に低い熱伝導率を示した。これはバルク値の 1/10 倍に匹敵する。このように、当初ナノワイヤで電子・フォノン輸送制御を想定していたものの、エピタキシャル  $\text{SnO}_2$  膜は、ナノスケール間隔のドメイン構造を有していた。このナノワイヤでは達成できないほどマイクロな機能性界面によって、熱伝導率低減と高出力因子の同時実現に成功した（詳細なデータは論文投稿中であるため未掲載）。

### <②界面密度・エネルギー障壁の最適化>

$\text{SnO}_2$  ドメイン構造膜の界面密度を最適化するため、成膜温度を  $400\text{-}600^\circ\text{C}$  程度と変えて薄膜を形成した。成膜温度によらず界面密度は同等であり、高温ほど結晶性が高いため若干の移動度向上が確認された。これより界面密度は基板面方位に強く依存することがわかった。

### <③薄膜のデバイス動作実証>

上述のバルクに匹敵する高移動度を有する  $\text{SnO}_2(101)$  薄膜/ $\text{r-Al}_2\text{O}_3$  を用いて熱電デバイス作製に取り組んだ。 $\text{SnO}_2(101)$  薄膜/ $\text{r-Al}_2\text{O}_3$  デバイスにおいて 10 ストライプからなる N 型熱電モジュールを作製した（図4）。薄膜両端に温度差  $20^\circ\text{C}$  を印加した際、本モジュールは、 $54 \mu\text{Wm}^{-2}$  の出力を示した。ここでは、基板面内に温度差を与える場合を想定したものの、実用化に向けては薄膜垂直方向への温度差印加が必要となる。トランスバース型の熱電モジュールでも同等の出力が得られた場合、おおよそ 5 個程度の IoT センサを同時に駆動することが可能であると予想できる（詳細なデータは論文投稿中であるため未掲載）。こうして、電子・フォノン輸送を独立制御して、低熱伝導率・高出力因子を有する透明熱電薄膜を形成し、その熱電デバイス動作を実証することに成功した。

### <その他の得られた知見と開発した技術>

$\text{ZnO}$  ナノワイヤを  $\text{SnO}_2$  薄膜中に埋め込むことができれば、 $\text{SnO}_2$  ドメイン界面に加えて更なる熱伝導率低減が見込まれる。そこで、低熱伝導率材料( $\text{SnO}_2$ )/ $\text{ZnO}$  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  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$  超格子を形成した。図5の断面 SEM 像に示すように、 $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$  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  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  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。

当初の予定であった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も検討した。これまでは  $\text{ZnO}$  ナノワイヤアレイに対してその間隙に  $\text{ZnO}$  薄膜を埋め込んだ  $\text{ZnO}$  ナノワイヤ埋め込み  $\text{ZnO}$  薄膜の形成を行ってきた。しかし、ナノワイヤ/薄膜の界面エネルギー障壁は  $20 \text{ meV}$  と非常に低かった。そこで、 $\text{ZnO}$  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、 $\text{Mg}$  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  $60 \text{ meV}$  のエネルギー障壁が形成されるように設計した。図6に、 $\text{ZnO}$  ナノワイヤアレイ、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  層コート後、 $\text{ZnO}$  薄膜埋め込み後（テストのため実績のある  $\text{ZnO}$  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~20 nm であり、コーティング後には、直径が~30 nm と増大していることがわかる。これより、意図的なエネルギー障壁制御を可能とするナノワイヤ埋め込み薄膜実現の道を切り拓いたと言える。

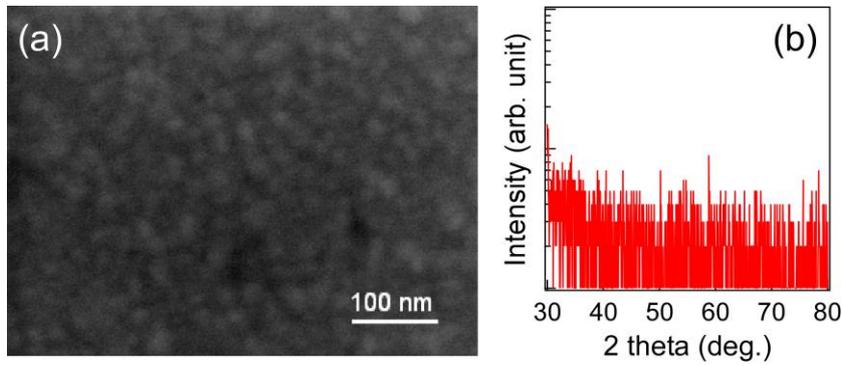


図 1 アモルファス ZnO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 薄膜の SEM 像(a)と XRD スペクトル(b).

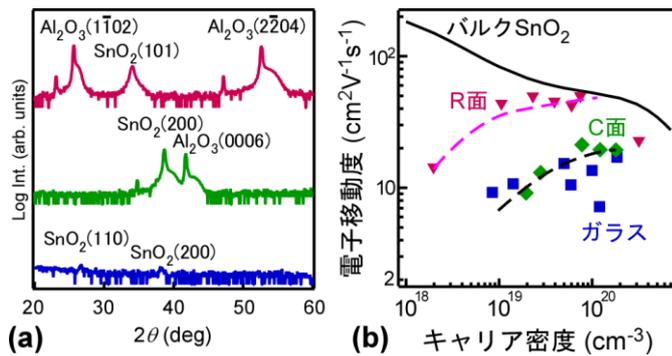


図 2 SnO<sub>2</sub> 薄膜の XRD スペクトル(a)と電子移動度のキャリア密度依存性(b).

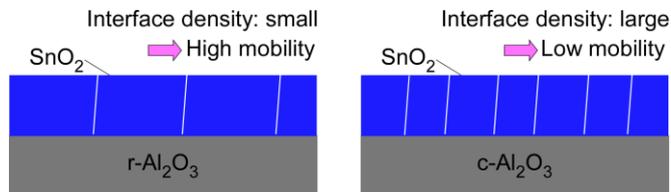


図 3 ドメイン構造を有する SnO<sub>2</sub> 薄膜の模式図. (左) 小界面密度のため高電子移動度 (SnO<sub>2</sub>(101) 薄膜/ r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). (右) 大界面密度のため低電子移動度 (SnO<sub>2</sub>(100) 薄膜/ c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

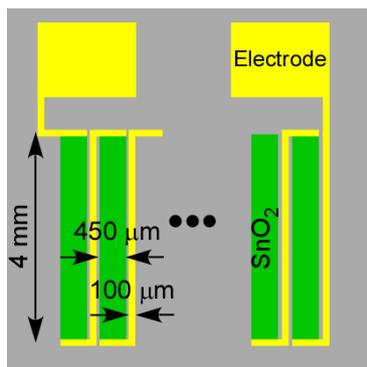


図 4 作製した N 型熱電モジュールの模式図.

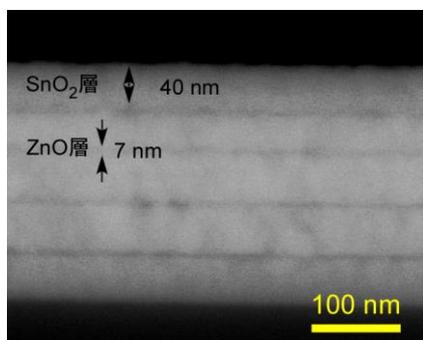


図 5 SnO<sub>2</sub>/ZnO 超格子の SEM 像.

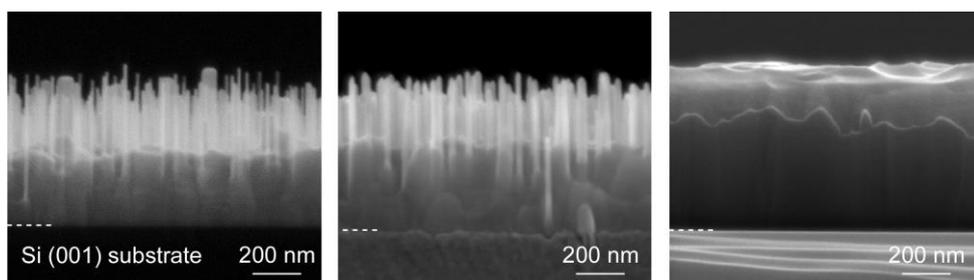


図 6 SnO<sub>2</sub>/ZnO 超格子の SEM 像.

キーワード：熱電材料、ナノワイヤ、ZnO、SnO<sub>2</sub>、熱伝導率、透明材料

研究経費（R2 年度）の内訳

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
167200 円	110800 円	円	円	円	278000 円

## 共同研究者等

(1) 共同研究者 (氏名・所属)

(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 2 年

## 発表論文等 (令和 3 年 3 月 31 日現在)

[雑誌論文]

[1] **T. Ishibe**, A. Tomeda, Y. Komatsubara, R. Kitaura, M. Uenuma, Y. Uraoka, Y. Yamashita, and Y. Nakamura, Carrier and phonon transport control by domain engineering for high-performance transparent thin film thermoelectric generator. submitted.

[2] **T. Ishibe**, Y. Uematsu, N. Naruse, Y. Mera, and Y. Nakamura, Impact of metal silicide nanocrystals on the resistance ratio in resistive switching of epitaxial Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films on Si substrates. *Appl. Phys. Lett.* **116**, 181601 (2020).

[3] **T. Ishibe**, Y. Maeda, T. Terada, N. Naruse, Y. Mera, E. Kobayashi, and Y. Nakamura, Resistive switching memory performance in oxide hetero-nanocrystals with well-controlled interfaces. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **21**, 195-204 (2020).

[著書]

無し。

[学会発表]

[1] 石部貴史、上松悠人、竹中良介、鈴木雄大、佐藤和則、藤田武志、小林英一、中村芳明、「高熱電出力因子に向けた $\epsilon$ -CoSi 薄膜/Si における電子輸送機構」、『2021 年 第 68 回 応用物理学会春季学術講演会』、17a-Z17-7、オンライン、2021 年 3 月 16-19 日。

[2] 石部貴史、「界面制御した SiGe/Si 超格子薄膜における電子・フォノン輸送」、『第 4 回フォノンエンジニアリング研究会』、Sat-2、オンライン、2020 年 12 月 11-12 日。

[3] 小松原 祐樹、片山 虎之介、石部 貴史、中村 芳明、「界面エネルギー障壁制御による透明 ZnO/MgZnO 超格子薄膜の出力因子増大」、『第 17 回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2020)』、S4A1、オンライン、2020 年 9 月 28-30 日。

[4] 石部 貴史、成瀬 延康、目良 裕、中村 芳明、「鉄シリサイドナノドット含有 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 薄膜メモリ における局所電界増強による抵抗変化比増大」、『2020 年 第 81 回 応用物理学会秋季学術講演会』、11a-Z01-4、オンライン、2020 年 9 月 8-11 日。

[5] 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]

[招待講演]

[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、「界面制御した透明 ZnO 薄膜における熱電出力因子増大」、『2020 年 第 81 回 応用物理学会秋季学術講演会』、8p-Z18-5、オンライン、2020 年 9 月 8-11 日。

[2] 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。

[受賞]

[1] 第四回 薄膜・表面物理分科会 論文賞

#### 外部資金獲得状況・申請状況

本年度、科研費 新学術領域研究（研究領域提案型）：20H05191 が採択された。

また新しく、科研費 若手研究に申請した。

#### 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/>