OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Geナノドットを用いて構造制御した高性能Si系熱電材料に関する研究
Author(s)	山阪, 司祐人
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/55904
rights	This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　　名　　（　山阪　司祐人　）	
論文題名	Geナノドットを用いて構造制御した高性能Si系熱電材料に関する研究

論文内容の要旨

エネルギー資源の枯渇が深刻化する中、エネルギー再利用技術の需要が高まっている。中でも、熱電変換材料（熱電材料）は廃熱を直接電気エネルギーに変換する材料であり、暮らしの至る所で放出される低温廃熱を新たに利用可能な点で、注目を浴びている。熱電変換効率の指標には、無次元性能指数$ZT=S^2\sigma T/\kappa$（S: ゼーベック係数、σ: 電気伝導率、κ: 熱伝導率、T: 絶対温度）が用いられる。高性能熱電材料（高ZT材料）の実現には、低いκと高いσ が必要であり、特にκの低減が効果的である。これまで熱電材料研究は重元素を含む材料の研究が主流であったが、重元素の多くは高価・希少・有毒であり、至る所に存在する低温廃熱に重元素材料を適用できない。一方、Siのような軽元素から成るユビキタス元素熱電材料は重元素材料と比較して著しく性能が低い事が問題であった。

近年、ナノ構造の導入によりZTを向上させる手法が注目されている。これにより従来低性能であったユビキタス元素熱電材料の高性能化の可能性が開かれた。特に、Si LSIプロセスが応用可能な、Si系ユビキタス元素熱電材料のナノ構造化は、劇的な高効率化が期待されている。ナノ構造化による性能向上の最大の理由は、材料中の界面面積増大によりフォノン散乱が増大し、κが低減することにある。しかし、従来のSi系ナノ構造では、導入したナノ構造がキャリアも散乱してしまい、高い電気伝導率σが維持できない。そこで、κを大幅に低減しつつ高いσを維持可能とする、新たなナノ構造が求められていた。

本論文では、フォノン散乱体と電気伝導層が分離した新規Si系ナノ構造により、熱伝導と電気伝導を独立に制御することを目標とし、独自技術である極薄Si酸化膜技術を用いて、極小 （5-20 nm） のエピタキシャルGeナノドットをフォノン散乱体として、Si電気伝導層中に導入することを提案した。具体的には、極薄Si酸化膜/超高面密度（~10^{12} cm^{-2}）Geナノドット/Si層というサイクルを繰り返し積層した、Geナノドット積層構造に注目した。作製した積層構造はすべてエピタキシャル成長し、その中で積層構造中のGeナノドットサイズ・形状、Si層の厚さ・形状を制御可能であることを示した。また、薄膜熱伝導率κ測定技術である2ω法を改良し、従来困難であった極薄膜（~100 nm）のκ 測定技術を確立した。この測定技術を用い、従来のSiGe系ナノ熱電材料と比較し、Geナノドット積層構造における大幅なκ低減効果を実証した。この低減効果は積層構造中のGeナノドットにおけるフォノン散乱に由来し、Si層の厚さ・形状に依存しないことを明らかにした。そしてGeナノドットの構造（サイズ・形状）制御により、材料中の伝熱特性が制御可能であることを実証した。またGeナノドット積層構造にドーピングを施すことにより、Si由来の高いσ値が達成された。特に電子伝導においては、エピタキシャルSi薄膜と同程度の高い電子伝導性が確認され、それが伝導帯の微小バンドオフセットによる電子散乱の抑制に由来することを示した。

これら伝熱特性・電気伝導特性の結果は、Geナノドット積層構造中におけるフォノン伝導とキャリア伝導の独立制御を意味し、熱電材料のナノ構造化による性能向上の新たな方法論を確立したと言える。また、Geナノドット積層構造は室温において、ドーピング条件が最適化されていないにもかかわらず、高い性能指数ZT ~ 0.07を示した。この値は現在報告されているSi系ナノ熱電材料 （Ge微少量含有~3-5% ）における室温でのZTの最高値とほぼ同程度である。そして今後、ドーピング条件を最適化することによるさらなる性能向上の可能性を示した。

様式7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　山阪　司祐人　）		
	（職）	氏　名
論文審査担当者	主査　教授　酒井　朗 副査　教授　中村　芳明 副査　教授　浜屋　宏平 副査　教授　阿部　真之	

論文審査の結果の要旨

エネルギー再利用技術の需要が高まる中で、熱電変換材料（熱電材料）の重要性が再認識されている。熱電変換効率の指標である無次元性能指数*ZT*を向上させるには、低い熱伝導率と高い電気伝導率を持つ材料の開発が必須である。これまで重元素を含む熱電材料の研究が主流であったが、その多くが高価・希少・有毒であることから、Siのようなユビキタス元素を用いて*ZT*を向上させる技術が求められている。これに対し、近年、Si系材料にナノ構造を導入することで熱伝導率を低減し、ユビキタス元素の熱電材料としての高性能化の可能性が開かれた。しかしながら、従来のSi系ナノ構造では、導入したナノ構造がキャリアの散乱を誘発してしまうため、技術的な課題があった。本研究においては、Si系熱電材料の熱伝導機構と電気伝導機構を独立に制御することを目標として、フォノン散乱体と電気伝導層が分離した新規Si系ナノ構造が提案されている。独自の技術である極薄Si酸化膜技術を用いて、~10^{12} cm^{-2}という超高密度のGeナノドットを形成する画期的な結晶成長法が生み出だされ、5~20 nmのGeナノドットをフォノン散乱体として導入したSi電気伝導層の積層構造が作製された。本構造はすべてがエピタキシャル成長層で構成されており、Geナノドットサイズ・形状、Si層の厚さ・形状を自在に制御できる。また、薄膜の熱伝導率測定技術の開発も手掛けており、従来の2ω法を改良することで、これまで困難であった~100 nmの極薄膜に対する測定を可能にしている。この独自の測定技術によって、従来のSiGe系ナノ熱電材料と比較して、本Geナノドット積層構造において大幅な熱伝導率低減を実証すると同時に、その低減効果の原因となるGeナノドットにおけるフォノン散乱機構を学術的に明らかにしている。さらに、Geナノドット積層構造への種々のドーピング実験を遂行することで、キャリア伝導特性に関する知見が得られ、Si/Ge界面の伝導帯微小バンドオフセットに起因する電子散乱抑制効果によって、エピタキシャルSi薄膜由来の高い熱伝導率を確保することに成功している。以上のように、本論文は、Geナノドット積層構造の熱伝導と電気伝導機構に関わる学理を究めると同時に、熱電材料におけるフォノン伝導とキャリア伝導特性の独立制御を実現し、そのナノ構造化に基づく飛躍的性能向上のための新たな方法論を確立したと言え、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。