

## 量子構造によるシリコン熱電変換特性の超高効率化 と測定技術の開発

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2013-01-08 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 池田, 浩也 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10297/6963">http://hdl.handle.net/10297/6963</a>

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月20日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究B

研究期間：2009～2011

課題番号：21360336

研究課題名（和文） 量子構造によるシリコン熱電変換特性の超高効率化と測定技術の開発

研究課題名（英文） High-efficiency thermoelectric devices with Si nanostructures and their measurement techniques

研究代表者

池田 浩也（IKEDA HIROYA）

静岡大学・電子工学研究所・准教授

研究者番号：00262882

研究成果の概要（和文）：

ナノ構造の導入によりシリコン系熱電変換材料の性能を向上するとともに、ナノスケール材料を評価するための新しい測定法の確立を目指した。極薄シリコン膜のゼーベック係数（温度差1℃に対する熱起電力）を不純物濃度にて制御すると、高濃度領域で不純物バンドの影響が顕著になった。そのため、外部電圧によるゼーベック係数制御の可能性を示した。また、表面電位顕微鏡によるゼーベック係数測定技術をほぼ確立した。

研究成果の概要（英文）：

Our research goals are the enhancement of Si thermoelectric characteristics by nanostructuring and the construction of a novel technique characterizing the nanostructured materials. We found that Seebeck coefficient (thermoelectromotive force at a temperature difference of 1°C) of ultrathin Si is ruled by an impurity band and that Seebeck coefficient is controllable by external bias. Moreover, We have successfully obtained the Si Seebeck coefficient by surface-potential microscopy.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2010年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2011年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	13,400,000	4,020,000	17,420,000

研究分野：半導体工学

科研費の分科・細目：材料工学 構造・機能材料

キーワード：熱電変換材料，シリコンナノ構造，ゼーベック係数，SOI基板，KFM（表面電位顕微鏡）

## 1. 研究開始当初の背景

熱エネルギーを利用した発電素子開発や冷却装置開発の分野において、熱電変換素子が注目されている。しかし発電効率が10%程度であり、太陽電池に比べるとかなり低い。そのため、熱電変換技術の実用化には、熱電変換効率の向上が第一の研究課題となる。

ナノ構造を導入することにより、電子のバンド構造および状態密度、フォノンのバンド

構造を変化させて、変換効率を向上できることが理論的に予測されている。実際、熱電変換材料として注目されてきたBiTe系材料において超格子構造での性能向上が報告されているが、量子細線や量子ドット構造に対する実験的な報告はほとんど無い。これは、量子効果が発現するほどの微細構造を作製するのが難しいためである。

我々はこれまでに、シリコン微細加工技術

を利用して膜厚 10nm 以下の極薄シリコン膜のゼーベック係数を測定してきた。その結果、電子の閉じ込め効果を得るためには、フェルミレベルの制御と膜厚揺らぎの排除が必要であるとの認識を得ている。

## 2. 研究の目的

以上を踏まえて本研究では、以下の3項目の実現を目指す。

- (1) シリコンナノ構造を精度よく作製し、電子の閉じ込め効果の有効性を明らかにする
- (2) ナノ構造材料の熱電特性を精確に評価する測定技術を確認する
- (3) シリコンナノワイヤ構造を有する熱電モジュールの設計・作製を行う

## 3. 研究の方法

シリコンのフェルミレベルを制御する方法として不純物ドーピングと外部電圧印加の2通りを行い、ゼーベック係数との関係を明らかにする。走査表面電位顕微鏡 (KFM) を用いて、バルクシリコン基板および SOI 基板のゼーベック係数を測定し、これまでの手法で得られた値との比較から、KFM 測定の有用性を示す。実際のモジュール化に向けての具体的な作製プロセスを提案し、克服すべき課題を検討する。

## 4. 研究成果

### (1) 極薄 SOI 層のゼーベック係数

#### ① 不純物ドーピングによるフェルミレベル制御

膜厚 6~100nm の SOI 層に、熱拡散によりリン原子をドーピングし、n 型 SOI 基板を作製した。得られたキャリア濃度は  $2 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であった。測定された SOI 基板のゼーベック係数の絶対値を、キャリア濃度の関数として図 1 に示す。図中の数字は SOI 層厚であり、実線はボルツマン輸送方程式に基づいて計算したシリコンのゼーベック係数である。この結果から、 $3.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以上の高濃度領域において、ゼーベック係数がピークをもつことがわかる。

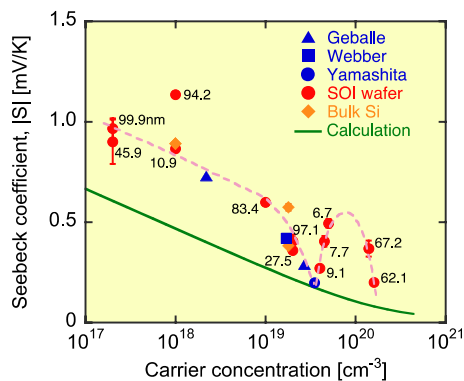


図 1：極薄 SOI 層のゼーベック係数

この原因を調べるために、不純物ドーピングに伴って発現する以下の3つの現象を加味して、シリコンの状態密度を計算した。

- ・波動関数の重なりによる不純物バンドの形成
- ・キャリアの遮蔽効果によるイオン化エネルギーの減少
- ・不純物原子のランダム配置による伝導帯端のバンドテイリング

得られた状態密度から、Mott の式を使ってゼーベック係数を理論的に計算した。その結果を不純物濃度の関数としてプロットしたのが、図 2 である。 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  付近にゼーベック係数のピークが現れており、図 1 の実験結果を定性的に再現できている。従って、高濃度ドーピングされたシリコンのゼーベック係数は、不純物バンドの影響を強く受けることがわかる。この結果は、ナノ構造導入によるゼーベック係数の向上を図る上では大きな問題となる。そのため、次項に示すような、不純物バンドを形成すること無しにフェルミレベルを制御できる方法が必要となる。

### ② 外部電圧によるキャリア濃度制御

極薄 SOI 層に外部電圧を印加するため、SOI 表面に電極を配置した試料を作製した。

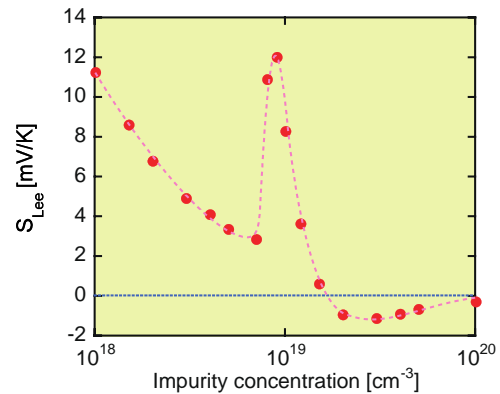


図 2：不純物ドーピング効果を考慮して計算したシリコンのゼーベック係数

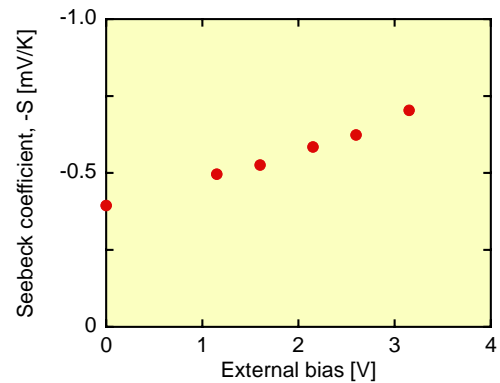


図 3：外部電圧印加によるゼーベック係数の変化

基板を接地して、電極に正電圧を印加したときのゼーベック係数の変化を図3に示す。この結果から、ゼーベック係数の絶対値が正電圧を印加することにより増加することがわかる。この試料のバンド図を考えると、電極に正電圧を印加するとSOI層内の電子濃度は減少すると考えられる。従って、図3の結果は図1に示す結果と定性的に一致しており、外部電圧によるゼーベック係数の制御の可能性を示している。

今後、シリコンナノワイヤをチャンネルとするトランジスタ構造の試料を作製すれば、電子の閉じ込め効果によるゼーベック係数の変化が測定できる。

(2) KFMによるゼーベック係数測定

ナノ構造の熱電特性を評価するための新しい技術として、KFMを用いたゼーベック係数測定を提案している(図4)。KFMは試料とカンチレバーのフェルミレベル差を局所的に測定できるため、温度差を与えた試料の高温領域と低温領域のフェルミレベルを測定することで、熱起電力を評価できる。

標準試料として、シリコン基板に対する測定を行った。高温領域と低温領域における表面電位と温度差の関係を、図5に示す。この結果から得られるゼーベック係数は $-1.25\text{mV/K}$ であり、同じ基板を従来の手法で測定した結果( $-1.27\text{mV/K}$ )に近い値が得られた。

さらに測定条件の最適化により、以前よ



図4：KFM装置の試料ホルダ

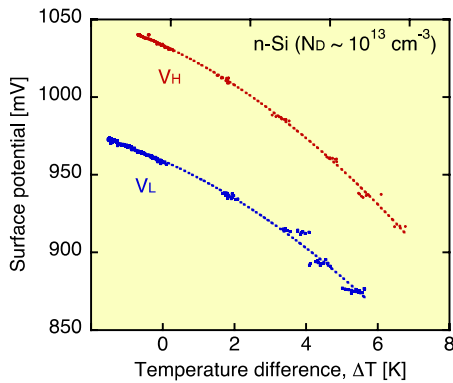


図5：表面電位と温度差の関係

り測定精度を15倍向上させ、測定時間を1/20に短縮させることに成功した。現在、測定用試料として、SOI基板上にシリコンナノワイヤ構造を作製している。

本手法は、試料ホルダを改造するだけで、市販の装置を用いて測定できるため、ナノ構造熱電変換材料の開発を行っている多くの研究者からも注目を集めている。

(3) シリコンナノワイヤ熱電モジュール

n型・p型シリコンナノワイヤ対を要素とする熱電モジュールの作製方法として、図6に示すようなプロセスを提案する。すなわち、n型SOI基板上にナノワイヤ列を作製した後、1つおきに収束イオンビーム(FIB)装置を用いてガリウムイオンを注入することによりp型ナノワイヤを形成する。非常に薄いシリコン結晶へのイオンの打ち込みをするため、現在、イオン注入シミュレーションを用いて注入条件の最適化を行っている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計18件)

① Hiroya Ikeda, Faiz Salleh, Theoretical

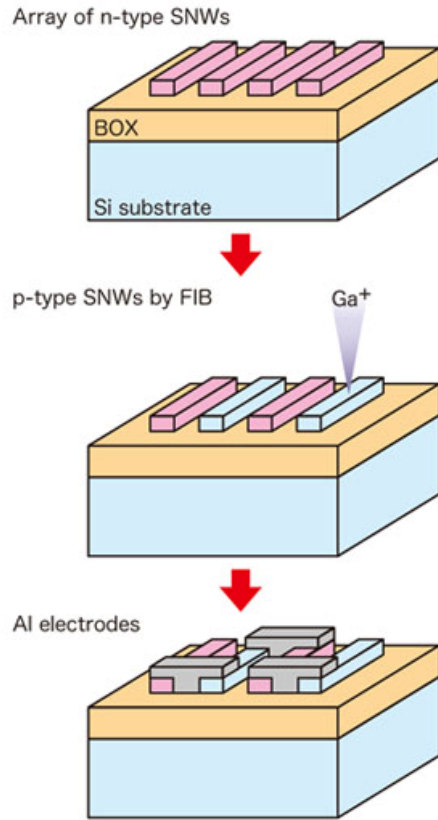


図6：シリコンナノワイヤ熱電モジュールの作製プロセス

study on the stability of the single-electron-pump refrigerator with respect to thermal and dimensional fluctuations, IEICE Trans. Electron., Vol.E95-C (2012) 924-927. (査読有)

- ② Hiroya Ikeda, Faiz Salleh, A theoretical study of a novel single-electron refrigerator fabricated from semiconductor materials, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.50 (2011) 06GF20-1-4. (査読有) [ <http://ir.lib.shizuoka.ac.jp/handle/10297/6174> ]
- ③ Faiz Salleh, Hiroya Ikeda, Seebeck coefficient of heavily P-doped Si calculated from an alteration in electronic density of states, J. Electron. Mater., Vol.40 (2011) 903-906. (査読有)
- ④ Hiroya Ikeda, Faiz Salleh, A novel refrigerator device using single-electron pump applicable to SOI wafers, Adv. Mater. Res., Vol.222 (2011) 66-69. (査読有)
- ⑤ Faiz Salleh, Hiroya Ikeda, Influence of impurity band on Seebeck coefficient in heavily-doped Si, Adv. Mater. Res., Vol.222 (2011) 197-200. (査読有)
- ⑥ Hiroya Ikeda, Faiz Salleh, Influence of heavy doping on Seebeck coefficient in silicon-on-insulator, Appl. Phys. Lett., Vol.96 (2010) 012106-1-3. (査読有) [ <http://ir.lib.shizuoka.ac.jp/handle/10297/4359> ]
- ⑦ Hiroya Ikeda, Faiz Salleh, Kiyosumi Asai, Seebeck coefficient measurement by Kelvin-probe force microscopy, J. Autom. Mobile Rob. Intell. Syst. Vol.3 (2009) 49-51. (査読有)
- ⑧ Faiz Salleh, Kiyosumi Asai, Akihiro Ishida, Hiroya Ikeda, Impurity-concentration dependence of Seebeck coefficient in silicon-on-insulator layers, J. Autom. Mobile Rob. Intell. Syst. Vol.3 (2009) 134-136. (査読有)
- ⑨ Faiz Salleh, Kiyosumi Asai, Akihiro Ishida, Hiroya Ikeda, Seebeck coefficient of ultrathin silicon-on-insulator layers, Appl. Phys. Express, Vol.2 (2009) 071203-1-3. (査読有) [ <http://ir.lib.shizuoka.ac.jp/handle/10297/4226> ]

[学会発表] (計 48 件)

- ① Faiz Salleh, Hiroya Ikeda, Seebeck coefficient of ultrathin Si layer with bias-controlled Fermi energy, 15th Int. Conf. on Thin Films, 2011.11.8-11, Kyoto.

- ② Hiroya Ikeda, Kazutoshi Miwa, Faiz Salleh, Construction of Seebeck-coefficient measurement by Kelvin-probe force microscopy, 9th Europ. Conf. on Thermoelectrics, 2011.9.28-30, Thessaloniki, Greece.
- ③ Faiz Salleh, Kazutoshi Miwa, Hiroya Ikeda, Variation of SOI Seebeck coefficient by applying external bias, 10th Int. Conf. on Global Research and Education, 2011.9.26-29, Sucevita, Romania.
- ④ Kazutoshi Miwa, Faiz Salleh, Hiroya Ikeda, Improvement in measurement system of Seebeck coefficient by KFM, 10th Int. Conf. on Global Research and Education, 2011.9.26-29, Sucevita, Romania.
- ⑤ Hiroya Ikeda, Faiz Salleh, A novel refrigerator device using single-electron pump fabricated from semiconductor materials, 2011 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices, 2011.6.29-7.1, Daejeon, Korea.
- ⑥ Faiz Salleh, Hiroya Ikeda, Influence of impurity band on Seebeck coefficient in heavily-doped Si, 9th Int. Conf. on Global Research and Education, 2010.8.9-12, Riga, Latvia.
- ⑦ Hiroya Ikeda, Faiz Salleh, A novel refrigerator device using single-electron pump applicable to SOI wafers, 9th Int. Conf. on Global Research and Education, 2010.8.9-12, Riga, Latvia.
- ⑧ Faiz Salleh, Hiroya Ikeda, Influence of heavy doping on Seebeck coefficient in silicon-on-insulator, 29th Int. Conf. on Thermoelectrics, 2010.5.30-6.3, Shanghai, China.
- ⑨ Hiroya Ikeda, Faiz Salleh, Seebeck coefficient measurement using a Kelvin-probe force microscopy technique, MRS Spring Meeting, Symposium DD: Thermoelectric Materials -Growth, Properties, Novel Characterization Methods, and Applications, 2010.4.5-9, San Francisco, USA.
- ⑩ Faiz Salleh, Kiyosumi Asai, Akihiro Ishida, Hiroya Ikeda, Impurity-concentration dependence of Seebeck coefficient in silicon-on-insulator layers, 8th Int. Conf. on Global Research and Education, 2009.9.14-17, Kazimierz Dolny & Warsaw, Poland.
- ⑪ Hiroya Ikeda, Faiz Salleh, Kiyosumi Asai, Seebeck coefficient measurement

using a Kelvin-probe force microscope technique, 8th Int. Conf. on Global Research and Education, 2009.9.14-17, Kazimierz Dolny & Warsaw, Poland.

- ⑫ Hiroya Ikeda, Faiz Salleh, Kiyosumi Asai, Seebeck coefficient of ultra thin SOI films, 28th Int. Conf. and 7th Europ. Conf. on Thermoelectrics, 2009.7.26-30, Freiburg, Germany.

[その他]

ホームページ:

<http://serversman.net/ikedalab/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

池田 浩也 (IKEDA HIROYA)

静岡大学・電子工学研究所・准教授

研究者番号: 00262882

### (2) 研究分担者

石田 明広 (ISHIDA AKIHIRO)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号: 70183738