

<p>文書の種類として、以下の四つから一つを選択してください。 (○) 学術論文 (原著論文), () 学術論文 (レビュー論文), () 技術論文 (原著論文), () 技術論文 (レビュー論文)</p>
<p>自己組織的に転位を導入した CrSi₂/Si コンポジットの熱電特性 Thermoelectric properties CrSi₂/Si composite with naturally decorated dislocations</p>
<p>大石 佑治^{a),*}, 江畑 大輝^{a)}, 牟田 浩明^{a)}, 黒崎 健^{b)} Yuji Ohishi^{a),*}, Daiki Ebata^{a)}, Hiroaki Muta^{a)}, Ken Kurosaki^{b)}</p> <p>Corresponding Author: ohishi@see.eng.osaka-u.ac.jp</p>
<p>a) 大阪大学 大学院工学研究科, 〒565-0871, 大阪府吹田市山田丘 2-1 b) 京都大学 複合原子力科学研究所, 〒590-0494, 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2-1 0 1 0</p> <p>a) 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan, Graduate School of Engineering, Osaka University b) 2-1010 Asashiro-nishi, Kumatori-cho, Sennan-gun, Osaka, 590-0494, Japan, Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University</p>
<p>Abstract Si is a promising candidate for environmentally friendly thermoelectric (TE) material because of its non-toxicity and abundance. However, the lattice thermal conductivity of Si is extremely high, leading to low dimensionless figure of merit <i>ZT</i>. In a previous study, Xie et al. succeeded in reducing lattice thermal conductivity and improving <i>ZT</i> (0.39 at 1073 K) by forming dense dislocations in CoSi₂/Si composite. These dislocations were automatically introduced into Si matrix by sintering melt-spun powders. The formation mechanism of the dislocations is considered to be related to the eutectic reaction between CoSi₂ and Si. In this study, we applied the same process to Cr-Si system, which has similar eutectic temperature and eutectic composition to Co-Si system, intending to get insight into the formation mechanism of the dislocations. P-doped n-type Si and CrSi₂ nanocomposites were synthesized by melt spinning followed by spark plasma sintering. Transmission electron microscope observation showed that there were dislocations in Si matrix that seems to be formed by the same mechanism with CoSi₂/Si. Owing to the reduced lattice thermal conductivity, the maximum <i>ZT</i> reached 0.37 at 1073 K. This result indicates that a eutectic reaction plays an important role in the formation of the dislocations.</p>
<p>Keywords self-assembled nanostructure; lattice thermal conductivity; Si-based thermoelectric material; melt-spinning; spark plasma sintering</p>
<p>Received: 24/10/2019; Accepted: 17/01/2020; Published online: 22/01/2020</p>

1. はじめに

Si は代表的な環境調和型熱電材料であり、構成元素の希少性や毒性といった面では一般的な高性能熱電材料に対して大きな利点を有している。単結晶 Si (n 型: $6.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, p 型: $1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) の熱電性能は既に報告されており¹⁾, 出力因子は 600–900 K においてそれぞれ $4.4 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ と $2.6 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ と比較的高い値を有している。しかしながら、熱伝導率は n 型, p 型ともに室温において $80 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度と熱電材料としては極めて高い値となっており、これが原因で性能指数 *ZT* の最大値は n 型では 0.17, p 型では 0.10 程度となっている。

熱伝導率は、ナノ構造化によってフォノンを散乱させることで低減できることが知られている。そのため、Si でも多くのナノ構造化の試みがなされてきた。これまでに、ナノ結晶²⁾³⁾⁴⁾やナノワイヤー^{5,6)}, ナノメッシュ^{7,8)} 構造の Si において大幅な熱伝導率の低減と *ZT* の向上が達成されている。特にリソグラフィ技術を用いて作製されたナノワイヤー Si においては、*ZT* は 200 K において 1 に達している⁹⁾。

このように Si はナノ構造化によって大幅な熱電性能

の向上が可能であることは既に実験的に示されているが、熱電材料を実用化するためには一般的にバルクサイズの材料が必要であり、リソグラフィのような技術はバルク材料の作製には不向きである。すなわち、Si を熱電材料として広く用いるためには、ナノ構造をバルク材料中に導入する技術の開発が課題となっている。

ナノ構造を自己組織的に構築することができれば、ナノ構造を有するバルク材料の実現が可能である。我々のグループでは自己組織的なナノ構造の構築を目指し、共晶組成の合金の液体急冷法による急冷^{9,10)}やアモルファスからの結晶相の生成¹¹⁻¹³⁾等を試みてきた。近年、Si に固溶度以上 P を加えてアーク溶解し、放電プラズマ焼結法 (SPS) によって焼結することでナノサイズの析出物が形成されること、及び熱電性能が向上することを見出した¹⁴⁾。さらに Co を加えて (Si-P-Co) 焼結することで、析出物に加えて転位を導入することができ、熱電性能をさらに向上させることができることを示した (1045 K において $ZT = 0.39$)¹⁵⁾。ナノ析出物を形成させて熱電性能を向上させるという試みは多くみられるが、転位の導入により熱電特性の向上を試みたというのは筆者の知り他に例はない。転位は元素置換やナノ析出物と組み合

わせることが可能であるため、Biswas らによって提唱された all-scale hierarchical architectures¹⁶⁾を実現できる可能性があると考えられる。

転位の生成メカニズムはまだ明らかになっていないが、Si-P-Co の先行研究では SPS による焼結温度が低くても高くても転位は発生せず、最適な焼結温度の時にのみ転位が生じて熱電性能が向上した。その最適な焼結温度は Si-CoSi₂ の共晶温度と近い温度である。すなわち、焼結中に試料の一部が共晶反応によって熔融することが転位生成の原因である可能性がある。そこで共晶反応が転位の生成に重要な役割を担っているという考えを検証するため、Si-CoSi₂ (共晶温度：1533 K¹⁷⁾) と共晶温度に近い Si-CrSi₂ (共晶温度：1578 K¹⁸⁾) に着目し、Co の代わりに Cr を用いた場合にも転位の形成と熱電特性の向上が可能であるかを確かめることを本研究の目的とした。

2. 実験方法

Si-P-Co の先行研究では、P は Si に対して 3% 加え、Co を Si と P に対して 5% 加えた (Si_{0.97}P_{0.03})_{0.95}Co_{0.05} の組成で試験を行った¹⁵⁾。そこで、本研究における試料組成は (Si_{0.97}P_{0.03})_{0.95}Cr_{0.05} とした。Si-Cr 状態図によると Si へ Cr はほぼ固溶しないので、この組成では Si と CrSi₂ のコンポジットとなると考えられる。Si-P-Co の先行研究と同様にアーク溶解によってインゴットを作製し、得られたインゴットを液体急冷法によって急冷した後に SPS で焼結して試料を作製した。最適な焼結温度を見出すために、焼結温度をパラメータとして変化させた。その後、相状態評価、微細組織観察、及び物性評価を行った。

Si (半導体グレード、大阪チタニウム)、Cr (3N、高純度化学研究所)、P (6N、フルウチ化学) を (Si_{0.97}P_{0.03})_{0.95}Cr_{0.05} の組成比となるよう秤量し、Ar 雰囲気下でアーク溶解を行った。得られたインゴットを銅ロール液体急冷法によって液体急冷 (Ar 雰囲気、ノズル径φ0.60 mm、ロール回転速度、銅ロール/ノズル間ギャップ 0.20 mm、噴射圧 0.02 MPa) し、続いて SPS により Ar フロー雰囲気下、圧力 100 MPa で焼結した。焼結温度を 1273 から 1473 K まで変化させることで、#1-6 の 6 種類のバルク試料を作製した。試料番号と焼結温度の関係は Table 1 に示してある。なお、試料#6 を焼結する際、試料の一部が熔融し試料外部に押し出される様子が観察された (Fig. 1) ことから、1473 K 以上の温度での焼結は行わなかった。



Fig. 1. Expelled sample after SPS (#6).

作製した試料について、粉末 X 線回折 (XRD) 測定により結晶相の同定を行った (Ultima-IV, Rigaku)。格子定数は、測定した XRD パターンのピーク位置から Whole Powder Pattern Fitting Method を用いて計算した。ピーク位置は NIST Si を用いて校正した。格子定数から計算した理論密度と実測密度から、相対密度を算出した。また試料表面の微細構造観察及び元素分析を、走査型電子顕微鏡 (SEM) (JSM-6500F, JEOL) とエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) 装置 (EX-64175JMU, JEOL) を用いて行った。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) (H-9500, 日立ハイテクノロジーズ) を用いて転位の観察を行った。

各試料のキャリア濃度は、ホール効果測定システム (Resitest-8340, 東陽テクニカ) を用いて測定した。電気抵抗率 ρ は 4 端子法により、ゼーベック係数 S は定常直流法により測定した (ZEM-3, アドバンス理工)。事前に同装置で標準試料 (コンスタンタン) の測定を行い、文献値に対して電気抵抗率の測定値は $\pm 4\%$ 、ゼーベック係数の測定値は $\pm 5\%$ の範囲内であることを確認した。測定は各温度で 3 回以上行い、標準誤差を図中にエラーバーで示した。また熱拡散率 α をライトフラッシュ法を用いて測定した (LFA467, NETZSCH)。これも事前に同装置を用いて標準試料 (等方性黒鉛標準試料) の測定を行い、文献値に対する測定値は $\pm 5\%$ の範囲内であることを確認した。 α の測定値を用い、熱伝導率 κ を $\kappa = \alpha \cdot C_p \cdot d$ により導出した。ここで d は密度、 C_p は比熱容量である。比熱容量は Si と CrSi₂ の文献値を元に、Si と CrSi₂ のモル分率から計算した。格子熱伝導率 κ_{lat} は、ウィーデマン・フランツの法則に基づき $\kappa = \kappa_{lat} + \kappa_{ele}$ 、 $\kappa_{ele} = L \cdot T / \rho$ ($L = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$) によって計算した。ここで σ は電気伝導率、 T は絶対温度である。

3. 結果と考察

Figure 2 (a)に、作製試料の粉末 X 線回折パターンを示す。本研究で作製した全ての試料で、 $\text{Si}^{19)}$ 及び $\text{CrSi}_2^{20)}$ の文献値と一致するピークが確認された。その他の不純物は確認されなかった。Figure 2 (b)に CrSi_2 のメインピーク (43°) 付近を拡大した図を示す。試料#6 (焼結温度: 1473 K) は CrSi_2 相に起因するピークの強度が他の試料 (焼結温度: 1273–1443 K) と比較して著しく低下していることが分かる。これは、焼結中に CrSi_2 が Si と共晶反応を起こして熔融し、試料外部に押し出されてしまった (Fig. 1) ことによるものと考えられる。

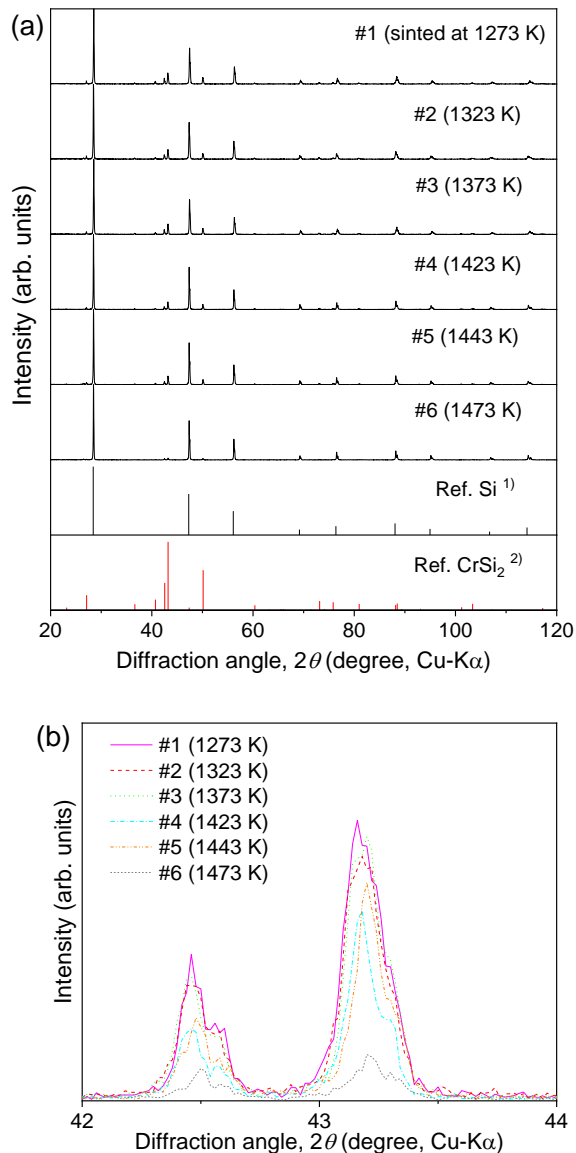


Fig. 2. (a) Powder XRD patterns of $(\text{Si}_{0.97}\text{P}_{0.03})_{95}\text{Cr}_5$ samples, and (b) enlarged patterns at $2\theta = 42\text{--}44^\circ$.

Table 1 には、各試料の焼結温度と相対密度、及びキャリア密度の値を示してある。なお試料#6 については、 CrSi_2 相が全て試料外部に押し出されたと仮定し、相対密度を算出した。焼結温度が最も低い#1 の試料の相対密度が最も低かったが、いずれの試料についても相対密度が90%を超える緻密な試料が得られた。また、キャリア密度は $3\text{--}5 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 程度であった。

Table 1. Sintering temperatures and relative densities of $(\text{Si}_{0.97}\text{P}_{0.03})_{95}\text{Cr}_5$ samples.

No.	Sint. temp. (K)	Relative density (% T.D.)	Carrier density (cm^{-3})
#1	1273	91	2.7×10^{20}
#2	1323	98	2.6×10^{20}
#3	1373	95	2.9×10^{20}
#4	1423	96	4.9×10^{20}
#5	1443	95	3.9×10^{20}
#6	1473	99	-

続いて、Fig. 3 には液体急冷後の試料表面の、Fig. 4 (a)–(f) には SPS 後の試料#1–#6 の試料表面の SEM 画像をそれぞれ示す。これらの画像において、暗い領域は Si 母相、明るい領域は CrSi_2 析出相である。液体急冷後の試料表面の SEM 画像からは、Si 母相中におよそ 10 nm 程度の大きさの CrSi_2 析出相が分散している様子が見て取れる。一方で SPS 後の試料については、いずれの温度で焼結した試料もおよそ 5–10 μm 程度の CrSi_2 相が母相中に均一に分散しており、SPS により CrSi_2 相がおよそ 10^3 倍のサイズまで粒成長していることが分かる。

焼結温度による CrSi_2 相のサイズへの顕著な影響は見られなかった。なお、#6 の試料には CrSi_2 析出物は見られなかった。これは先に示した XRD の結果と整合しており、焼結温度が高いために CrSi_2 が Si と共に熔融して試料外に押し出されたためであると考えられる。

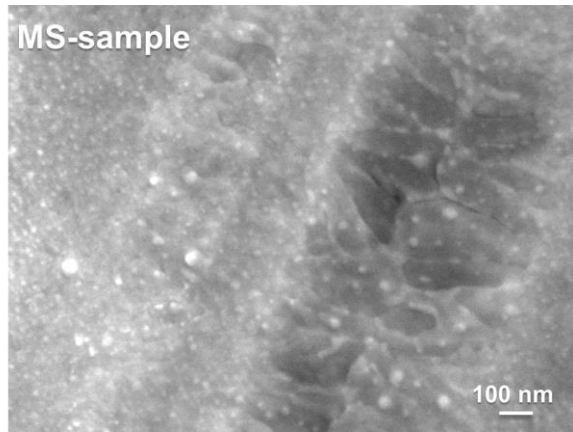


Fig. 3. SEM image of the sample after melt-spinning.

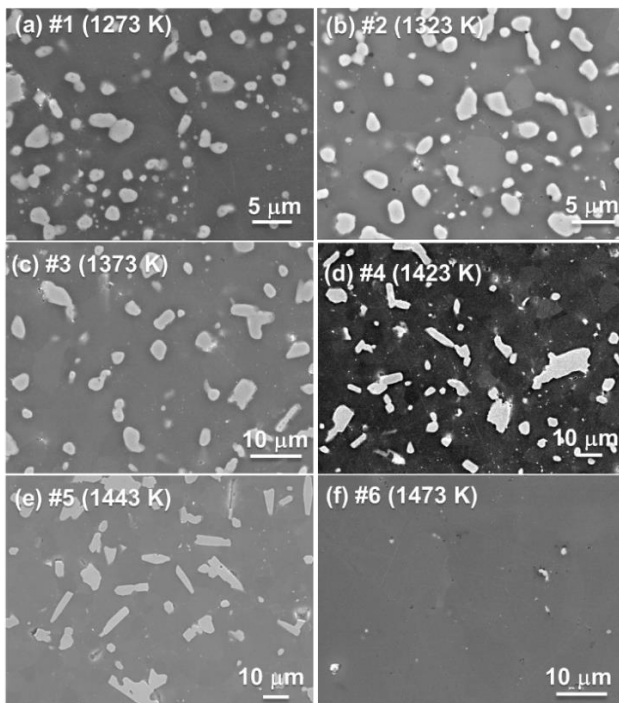


Fig. 4. SEM images of the bulk samples sintered at (a) 1273 K to (f) 1473 K.

Figure 5 にそれぞれの試料の (a) ゼーベック係数 S , (b) 電気抵抗率 ρ , 及び (c) パワーファクター $PF = S^2/\rho$ の温度依存性を示す。Si は全ての試料は負のゼーベック係数を示しており、添加した P は Si において n 型のドーパントであるために妥当な結果である。焼結温度が最も高い #6 の試料が最も高いゼーベック係数の値を示した。母相である Si は n 型であるが CrSi_2 は p 型の半導体であるため、 CrSi_2 の存在はゼーベック係数を低下させると思われる。#6 の試料は CrSi_2 相がほとんど含まれていないので、最も高いゼーベック係数を示したものと思われる。

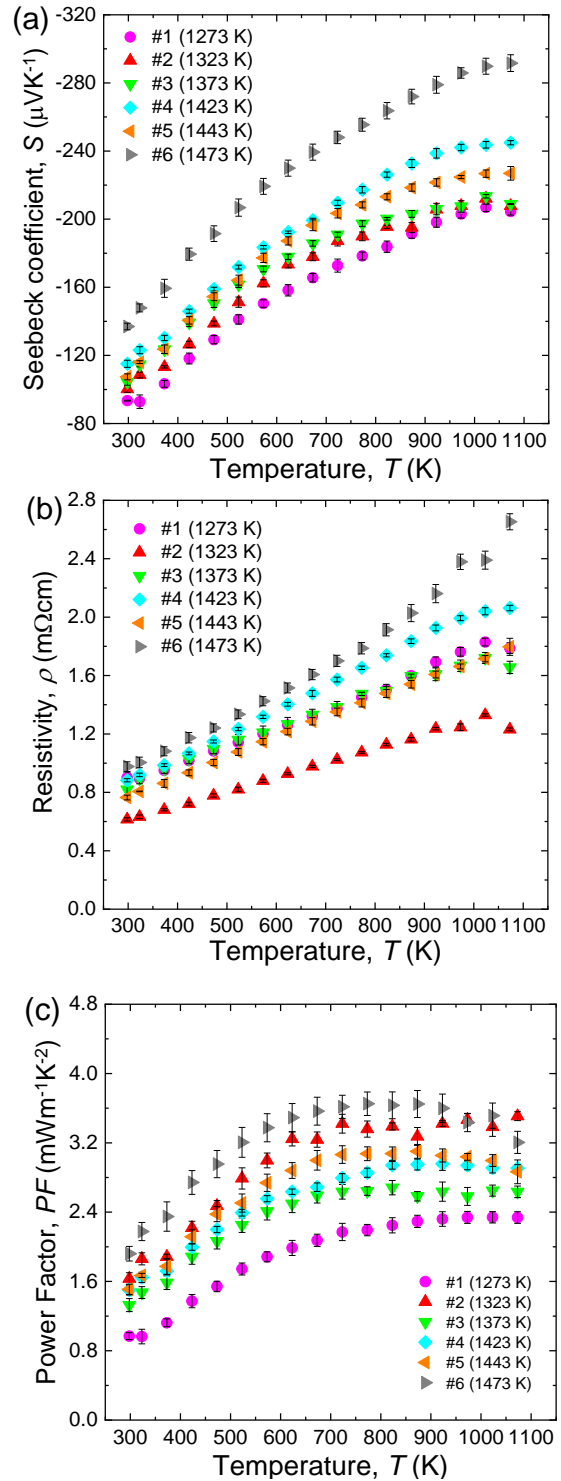


Fig. 5. Temperature dependences of (a) Seebeck coefficient, (b) electrical resistivity and (c) power factor.

電気抵抗率は多少のばらつきはあるものの #6 と #2 以外は概ね同程度の値となった。Table 1 に示す通り #2 の試料は #6 を除くと最も相対密度が高く、これが低い電気抵抗率を示す原因であると考えられる。この低い電気抵抗率が大きく寄与し、パワーファクターは #6 を除くと

#2 が最も高くなった。

Figure 6(a)に、熱伝導率の温度依存性を示す。全ての試料は温度上昇とともに熱伝導率が低減するという半導体的な挙動を示した。#6 の試料が最も高い熱伝導率を示したのは、焼結温度が最も高く CrSi_2 相がほとんど消失したためであると思われる。一方、#6 以外の試料においても焼結温度が低下するに従って熱伝導率が低下する傾向が見られた。

焼結温度の影響を評価するために、室温における格子熱伝導率を焼結温度に対してプロットした図を Fig. 6(b) に示す。焼結温度の低下とともに格子熱伝導率は低減し、焼結温度が 1273–1373 K のときに格子熱伝導率は 15–20 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度となっていることが分かる。この値は Si-P-Co における格子熱伝導率 (13.5 W/mK^{15}) と近い値であり、Si-P-Cr 系においても Si-P-Co と同程度まで格子熱伝導率を低減させることができた。

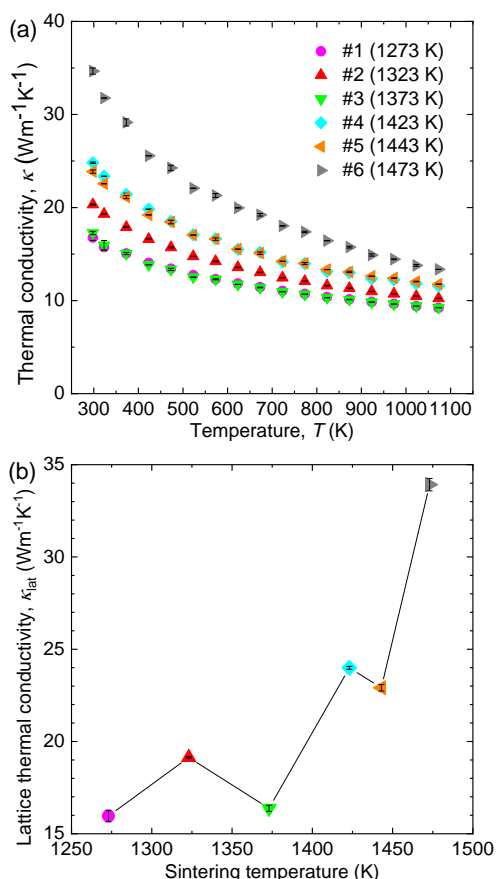


Fig. 6. (a) Thermal conductivity as a function of temperature and (b) lattice thermal conductivity at room temperature as a function of sintering temperature.

格子熱伝導率の低減が転位によるものであるとすると、

Si-P-Cr においては 1273–1373 K が転位の生成に適した焼結温度であると言える。転位の有無を確かめるために、#2 の試料 (焼結温度 1323 K) の微細構造を TEM により観察した。その結果を Fig. 7 に示す。図の中心付近の直径 1 μm 程度の析出物が CrSi_2 であり、その周辺の結晶は Si である。この図より、 CrSi_2 を取り囲む Si 母相中に確かに多くの転位 (転位ループ) が生成していることが確認できる。これらの転位がフォノンを散乱させることで格子熱伝導率が低減したものであると思われる。より高温で焼結した #2 よりも熱伝導率が高い試料における転位の有無は確認していないが、Si-P-Co との類似性より焼結温度が高くなると転位が消滅し、熱伝導率が上昇したものと予想される。

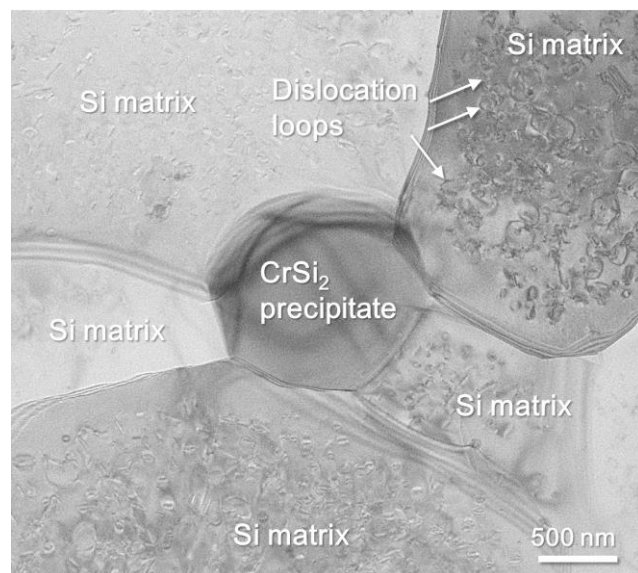


Fig. 7. TEM image of #2 sample (sintered at 1323 K).

Fig. 8(a)に、 ZT の温度依存性を示す。全ての試料において ZT は温度の上昇とともに増加し、最大の ZT は 1073 K のときに得られた。同温度における n 型単結晶 Si の ZT は 0.17¹⁾ であるため、今回作製した試料の ZT は単結晶 Si の値を大きく上回っていることが分かる。

1073 K における ZT を焼結温度に対してプロットした図を Fig. 8(b) に示す。 ZT は焼結温度 1323 K のときに極大値となることが分かる。これは、焼結温度が高くなると転位が消滅してしまうために熱伝導率が上昇し、焼結温度が低いと相対密度が低くなり電気抵抗率が高くなってしまうため、焼結温度が最適なときに熱電性能が最大化すると解釈できる。

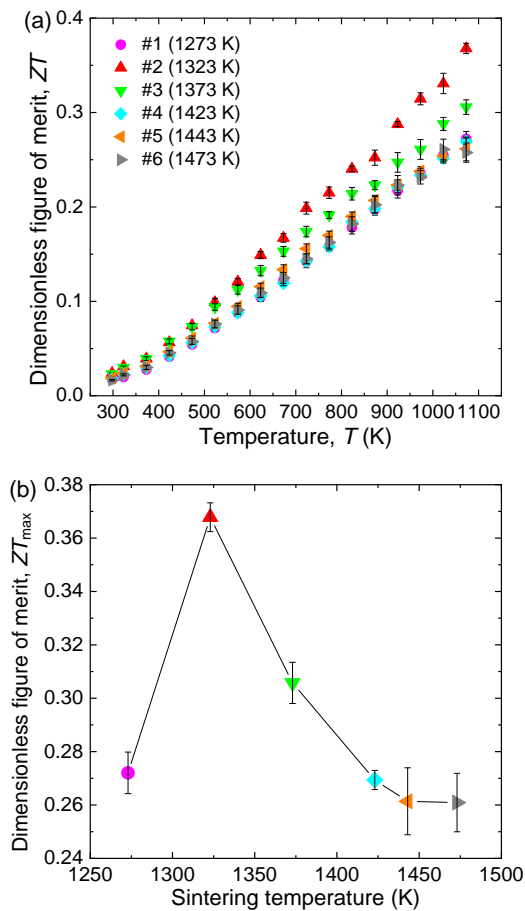


Fig. 8. (a) ZT vs temperature and (b) ZT at 1073 K vs sintering temperature.

今回作製した Si-P-Cr 試料の最大 ZT の値は 0.37 であった。この値は Si-P-Co の最大 ZT である 0.39 と近い値であるものの、僅かに低くなった。その理由としては、母相が n 型 Si であるのに対して Si-P-Cr における析出物が p 型の CrSi_2 であることが挙げられる。Si-P-Co における析出物 CoSi_2 は金属的な物質であるため、 CoSi_2 よりは熱電特性へ悪影響を及ぼさなかったと考えられる。

4. 結論

P を Si に対して 3% 加え、Co を Si と P に対して 5% 加えた $(\text{Si}_{0.97}\text{P}_{0.03})_{0.95}\text{Co}_{0.05}$ の組成の試料をメルトスピニング法によって急冷し、放電プラズマ焼結における焼結温度を 1273–1473 K まで変化させた試料を作製した。格子熱伝導率は焼結温度の低下と共に低減し、焼結温度が 1273–1373 K のときに $15\text{--}20 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ となった。焼結温度 1323 K の試料の微細構造を透過型電子顕微鏡によって

観察したところ、Si 母相中に転位ループが存在していることが確認できた。これにより、先行研究で自己組織的に転位が生成することが示されていた Si-P-Co 系と同様に、Si-P-Cr 系においても自己組織的に転位を導入して格子熱伝導率を低減可能であることが示された。Si- CoSi_2 と Si- CrSi_2 の共晶温度は近い値であるため、転位の生成には共晶反応が関与していることが示唆される。

最大 ZT は 1073 K において得られ、その値は 0.37 であった。この値は Si-P-Co の最大 ZT である 0.39 と近い値であるものの、僅かに低くなった。その理由としては、母相が n 型 Si であるのに対して Si-P-Cr における析出物が p 型の CrSi_2 であることが挙げられる。

5. 参考文献

- 1) Ohishi Y., Xie J., Miyazaki Y. et al.: Thermoelectric properties of heavily boron- and phosphorus-doped silicon. *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 071301, (2015).
- 2) Bux S.K., Blair R.G., Gogna P.K. et al.: Nanostructured bulk silicon as an effective thermoelectric material. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 2445, (2009).
- 3) Nakamura Y., Isogawa M., Ueda T. et al.: Anomalous reduction of thermal conductivity in coherent nanocrystal architecture for silicon thermoelectric material. *Nano Energy.* **12**, 845, (2015).
- 4) Schierning G., Theissmann R., Stein N. et al.: Role of oxygen on microstructure and thermoelectric properties of silicon nanocomposites. *J. Appl. Phys.* **110**, (2011).
- 5) Boukai A.I., Bunimovich Y., Tahir-Kheli J. et al.: Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nature.* **451**, 168, (2008).
- 6) Hochbaum A.I., Chen R., Delgado R.D. et al.: Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature.* **451**, 163, (2008).
- 7) Yu J.K., Mitrovic S., Tham D. et al.: Reduction of thermal conductivity in phononic nanomesh structures. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 718, (2010).
- 8) Tang J., Wang H.T., Lee D.H. et al.: Holey silicon as an efficient thermoelectric material. *Nano Lett.* **10**, 4279, (2010).
- 9) Norizan M.N., Miyazaki Y., Ohishi Y. et al.: The

- Nanometer-Sized Eutectic Structure of Si/CrSi₂ Thermoelectric Materials Fabricated by Rapid Solidification. *J. Electron. Mater.* **47**, 2330, (2018).
- 10) Norizan M.N., Kurimoto T., Miyazaki Y. et al.: Fabrication and thermoelectric property of nanostructured. *Mater. Res. Express.* **6**, 025702, (2019).
- 11) Uchida N., Ohishi Y., Miyazaki Y. et al.: Thermoelectric Properties of (100) Oriented Silicon and Nickel Silicide Nanocomposite Films Grown on Si on Insulator and Si on Quartz Glass Substrates. *Mater. Trans.* **57**, 1076, (2016).
- 12) Uchida N., Tada T., Ohishi Y. et al.: Heavily doped silicon and nickel silicide nanocrystal composite films with enhanced thermoelectric efficiency. *J. Appl. Phys.* **114**, 134311, (2013).
- 13) Ohishi Y., Miyazaki Y., Muta H. et al.: Carrier Transport Properties of p-Type Silicon–Metal Silicide Nanocrystal Composite Films. *J. Electron. Mater.* **44**, 2074, (2015).
- 14) Yusufu A., Kurosaki K., Miyazaki Y. et al.: Bottom-up nanostructured bulk silicon: A practical high-efficiency thermoelectric material. *Nanoscale.* **6**, 13921, (2014).
- 15) Xie J., Ohishi Y., Ichikawa S. et al.: Naturally decorated dislocations capable of enhancing multiple-phonon scattering in Si-based thermoelectric composites. *J. Appl. Phys.* **123**, 115114, (2018).
- 16) Biswas K., He J., Blum I.D. et al.: High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature.* **489**, 414, (2012).
- 17) Choi S.-D.: Thermodynamic Analysis of the Co-Si System. *CALPHAD.* **16**, 151, (1992).
- 18) Massalski T.B., editor: Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed. 2nd ed. 1990.
- 19) Swanson H.E., McMurdie H.F., Morris M.C. et al.: Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. Washington D.C.: National Bureau of Standards; 1967.
- 20) Tanaka K., Nawata K., Inui H. et al.: Refinement of Crystallographic Parameters in Refractory Metal Disilicides. *MRS Online Proc. Libr. Arch.* **646**, N4.3.1, (2011).