

ホイスラー型熱電材料の薄膜形成とIoT 応用



若 者

山 田 晋 也*

Thin films of thermoelectric Heusler alloys for IoT applications

Key Words : Heusler alloy, Thermoelectric material

1. はじめに

著者は、2013年3月に九州大学大学院システム情報科学府電気電子工学専攻 博士後期課程を修了し、日本学術振興会特別研究員PD（九州大学大学院理学研究院・木村研究室）を経た後、2014年7月より大阪大学大学院基礎工学研究科システム創成専攻 助教に着任し、現在に至っている。大阪大学大学院基礎工学研究科・浜屋宏平教授の下、研究・教育活動に従事している。この度、本誌の「若者」に執筆のお誘いを頂いたので、著者らが最近取り組んでいるホイスラー型熱電材料の薄膜形成の研究について紹介させて頂く。

2. ホイスラー合金熱電材料 Fe_2VAl への期待

デジタル家電や情報端末機器などの電子機器の小型化・高性能化に伴い、それに搭載されている半導体素子の発熱量は増加の一途を辿っている。例えば、パソコンのCPU温度は、高負荷時には60-100℃にまで上昇しており、その放熱・冷却のために電力を更に消費している。今後も加速を続ける情報化社会において、IoT機器の消費電力の増加は不可避であり、電子機器からの廃熱を有効利用できる半導体プラットフォーム上における発電システムの実現さえも重要となる。そのためには、熱電変換素子の小型化・軽量化を可能にする必要があり、熱電材料の高

性能化のみならず薄膜化を実現する必要がある。

熱電発電は熱電材料に温度差を与えることによって電力を得る発電方法であり、 p 型と n 型の熱電材料を直列に接続した電気回路から構成される。つまり、廃熱を利用して熱電材料の片側を温めることで電力を得ることができ、エネルギーの回収・再利用が可能となる。熱電変換素子は可動部分を必要としないので、騒音・振動がない、メンテナンスが不要で信頼性が高い、適切な材料選択により、様々な熱源・温度に対応して発電可能、などといった特徴がある。熱電変換素子は、無人惑星探査機の電源などに利用されてきたが、近年では、自動車や工場等からの未利用熱を回収して有効活用する技術として、その可能性を探る試みが盛んに行われている。

一般に、熱電変換材料の性能は、電気抵抗率(ρ)、ゼーベック係数(S)、熱伝導率(κ)、温度(T)からなる $ZT = S^2 / (\rho\kappa) T$ で表される無次元性能指数(ZT)で評価され、 $ZT > 1$ が実用化の目安とされている。これまで、 $ZT = 1$ を超える材料として、200℃以下の低温領域ではビスマス(Bi)とテルル(Te)を用いた金属間化合物などが挙げられるが、BiやTeは資源量に乏しく、有毒であるため、資源的に制約の少ない元素を用いた熱電材料の開発が求められている。

近年、低環境負荷の新しい熱電変換材料として注目され始めている Fe_2VAl ¹⁾は、ホイスラー合金と呼ばれる規則合金の一種であり、理論計算からフェルミ準位(E_F)に鋭い擬ギャップ構造を有する非磁性半金属である。 Fe_2VAl はこれまで、構成元素を高温加熱して合成するバルク結晶を中心に材料の研究開発が進んでおり、元素の部分置換などで価電子濃度を制御することで、室温付近においてBi-Te系熱電材料に匹敵する高い出力因子(単位温度あたりの発電電力)が得られることが知られている²⁾。しかし、 Fe_2VAl の熱伝導率($\sim 25 \text{ W/mK}$ @室温)³⁾は



* Shinya YAMADA

1986年7月生まれ
九州大学 大学院システム情報科学府
博士後期課程修了(2013年)
現在、大阪大学 大学院基礎工学研究科
システム創成専攻 電子光科学領域
助教 博士(工学) 電気電子材料工学
TEL: 06-6850-6331
FAX: 06-6850-6341
E-mail: yamada@ee.es.osaka-u.ac.jp

従来の熱電材料 ($\sim 1 \text{ W/mK}$ @ 室温) と比較して一桁程度高く、 Fe_2VAl 系合金の現状での ZT 最大値は 0.3 程度にとどまっている。一方、熱伝導率の低減にはフォノン (格子振動) による散乱を増大させることが有効であるが、それに有効とされる薄膜の作製技術およびその特性はまだ十分に行われておらず、 $ZT > 1$ は未だ実証されていない。

本稿では、著者らが最近開発した Fe_2VAl 単結晶薄膜の形成技術とその熱電特性⁴⁾ について紹介する。

3. 低熱伝導率 Fe_2VAl 単結晶薄膜の実証

Fe_2VAl 薄膜の形成には、 MgAl_2O_4 (100) 基板を用いた。図1 (左) に示すように、 Fe_2VAl と MgAl_2O_4 の結晶構造は、それぞれ bcc 構造、スピネル構造である。両者を (100) 面から眺めると、 Fe_2VAl に対して MgAl_2O_4 が 45 度回転した配置において、両者の格子ミスマッチは 1% 以下であり、原子配列は極めて良好に揃っていることが分かる [図1 (右)]。つまり、 Fe_2VAl (100) [100]/ MgAl_2O_4 (100) [110] のエピタキシャル関係が期待される。

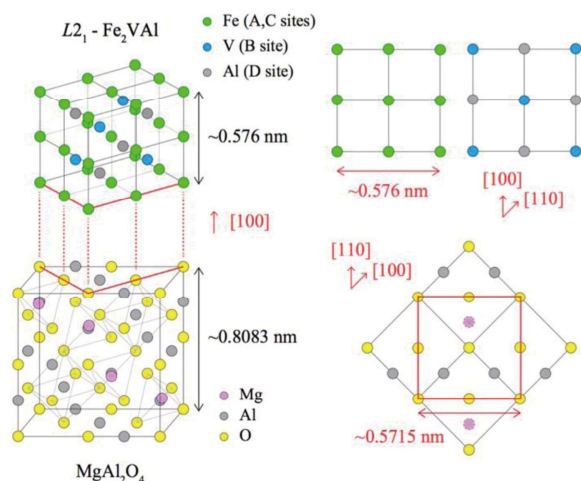


図1. Fe_2VAl と MgAl_2O_4 の結晶構造と (100) 面から眺めた原子配列。

超高真空中 (10^{-7} Pa) で清浄化した基板表面に、Fe, V, Al をクヌーセンセル (K セル) を用いて同時蒸着し、 Fe_2VAl 薄膜を形成した (成長温度: 350°C)。この際、薄膜形成後の組成比が化学量論組成比である $\text{Fe}:\text{V}:\text{Al} = 2:1:1$ となるよう、薄膜形成時の元素の供給比を $\text{Fe}:\text{V}:\text{Al} = 1.8:1.2:2$ という非化学量論組成比での蒸着を行った。薄膜形成後の反射高速電子

線回折 (RHEED) パターンは、二次元エピタキシャル成長を示唆するストリークパターンを示した。X 線回折 (XRD) パターンから、異相を含まない Fe_2VAl 単結晶薄膜が形成されていることを確認した。断面透過型電子顕微鏡 (TEM) 像 (図2) とエネルギー分散型 X 線 (EDX) 面分析から、膜中に欠陥がわずかに観察されるが、 MgAl_2O_4 (100) 基板上に Fe_2VAl 薄膜が均一に形成されており、EDX 線分析から、膜厚方向に沿って組成が $\text{Fe}:\text{V}:\text{Al} = 2:1:1$ に精密に制御されていることが分かった。

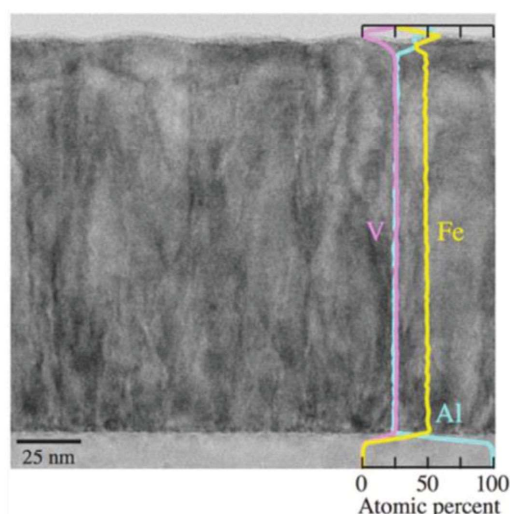


図2. $\text{Fe}_2\text{VAl}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (100) 構造の断面 TEM 像と Fe_2VAl 薄膜中の EDX 線分析結果。

この薄膜試料をフォトリソグラフィと Ar イオンミリングによりホールバー形状に微細加工し (図3 挿入図)、四端子法により電気抵抗率、ホール効果測定よりキャリア濃度を求めた。電気抵抗率の温度依存性は、バルク結晶¹⁾と同様に温度降下に伴って単調に増加する半導体的挙動を示した。ホール電圧の印加磁場依存性 (図3) は正の傾きを示していることから、キャリアは p 型であり、高磁場 ($> 5 \text{ T}$) 領域におけるホール電圧の印加磁場依存性の傾きから見積もられたキャリア濃度は $\sim 8.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と、バルク結晶の報告値⁵⁾と同等であった。これらの結果は、低温形成した薄膜試料においても、高温合成したバルク結晶と同様の電気特性が得られていることを意味している。

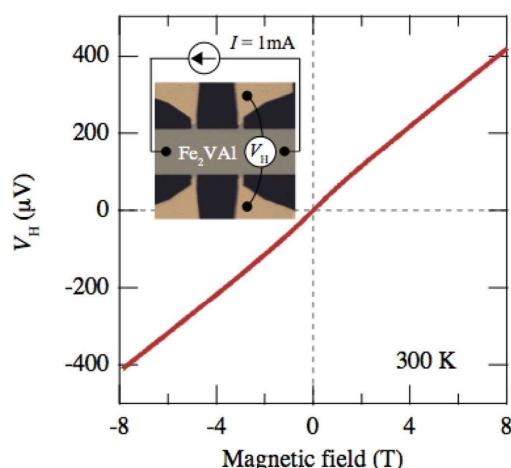


図3. Fe₂VAI 薄膜のホール電圧の印加磁場依存性. 挿入図は作製したホールバー素子の光学顕微鏡写真.

次に、この薄膜の熱電特性を評価した。 S の値は薄膜の両端に温度差を与えることで生じる熱起電力から算出した。その結果、Fe₂VAI 薄膜の 300 K における S の値は $\sim 40 \mu\text{V/K}$ とバルク ($\sim 30 \mu\text{V/K}$)⁵⁾ に近い値を示した。Fe₂VAI 薄膜の熱伝導率は、膜厚を変えた試料を用意し、 2ω 法⁶⁾ を用いて測定した熱抵抗を界面熱抵抗と薄膜熱抵抗に分離し、膜厚に対する薄膜熱抵抗の傾きから熱伝導率を算出した。その結果、バルク結晶の報告値 [$\sim 25 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$]³⁾ の 1/3 以下の $\sim 7.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ が得られた。詳細はここでは割愛するが、以上の結果から示唆されたこととしては、(1) 膜中に含まれている不規則相や欠陥などの構造欠陥が κ の低減に有効であること、(2) 低温形成した薄膜においてもフェルミ準位に擬ギャップ構造を形成していることの 2 点がある。結果として、バルク結晶の Fe₂VAI の約 3 倍の $ZT \sim 0.0046$ を示したが、実用化の目安とされる $ZT > 1$ を実証するためには、それを更に 3 桁以上向上させる必要がある。現在、ここで得られた知見をベースに、 ZT 向上に向けた研究を推進しているところである。

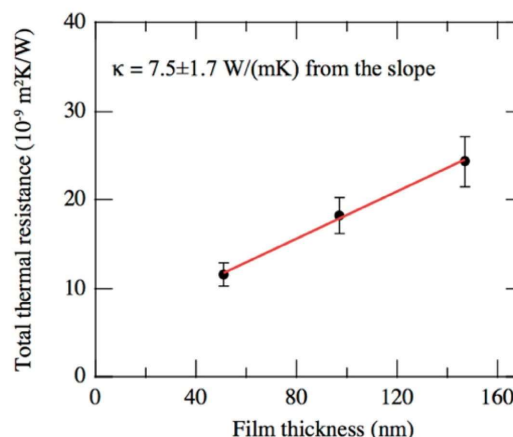


図4. Fe₂VAI/MgAl₂O₄ 構造の熱抵抗の膜厚依存性.

4. 結言

本稿では、著者の現在取り組んでいる研究の一部を紹介させて頂きました。研究を遂行するにあたり、多大なるご指導・ご協力を賜りました大阪大学大学院基礎工学研究科・浜屋宏平教授、中村芳明教授、名古屋工業大学大学院工学研究科・西野洋一教授、宮崎秀俊准教授、大阪大学大学院基礎工学研究科・浜屋研究室メンバーの皆様に感謝申し上げます。また、執筆機会を与えて頂きました大阪大学大学院基礎工学研究科・阿部真之教授に感謝申し上げます。

(参考文献)

- 1) Y. Nishino *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 1909 (1997).
- 2) Y. Nishino, and Y. Tamada, J. Appl. Phys. **115**, 123707 (2014).
- 3) C. S. Lue and Y.-K. Kuo, Phys. Rev. B **66**, 085121 (2002).
- 4) S. Yamada *et al.*, Appl. Phys. Express **10**, 115802 (2017).
- 5) M. Kato *et al.*, Nihon Kinzoku Gakkaishi **62**, 669 (1998) [in Japanese].
- 6) Y. Nakamura *et al.*, Nano Energy **12**, 845 (2015).