

## [研究助成 (C)]

無給電侵襲型センサーデバイス応用を見据えた  
環境調和型熱電モジュールの開発Development of an Environmentally Conscious Thermoelectric Sensor Module  
for Application of Non-powered Invasive Sensor Devices

2167007



研究代表者	名古屋大学大学院 工学研究科	博士課程 後期課程	長 江 祐 樹
共同代表者	名古屋大学大学院 工学研究科	教 授	中 塚 理

## [研究の目的]

本研究の根幹である『侵襲型環境調和型熱電モジュール』の開発は現行流通しているBi-Te系では実現困難な体内で多くの人に使用してもらうための必要条件である、安価で無害であることが重要である。そこで報告者は、地球上に多く存在し、無害なIV族元素(Si, Ge, およびSn)をベースとして作製することに着目して適切な材料探索における理論手法の開発に取り組んできた。熱電性能指数ZTは(電気伝導率/熱伝導率)に比例するため、高ZT実現のためにはトレードオフ関係にある電気伝導率 $\sigma$ および熱伝導率 $\kappa$ を独立に制御することが必要である。そこで本研究では $\sigma$ および $\kappa$ を独立に制御するために、原子半径差の大きさ(~20%)およびメゾスコピックなナノ構造に起因するフォノン散乱による $\kappa$ 低減効果に期待して、地球上に多く存在し無害なIV族元素であるシリコン(Si)および錫(Sn)によるナノ結晶を含む混晶(SiSn Nano-particles: SiSn-NP)の形成に着目した。本来Sn原子は熱平衡条件下でSiバルク中に0.1%ほどしか固溶せず、熱処理などで容易にSnが析出することが知られているが、この現象を利用してSiSn-NPを形成することが期待できる。2015年には、1000 Kによる熱処理下でSiSn薄膜中に高いSn組成を

有したSiSn-NPが自己形成される現象が報告されている[A. Tonkikh, 2015]。一方で実験的に報告されるSiSn-NPの形成機構はいまだ明らかではない。その理由としてエネルギー的に不安定とされる高Sn組成SiSnについて実験的に報告例が少ないこと、エネルギーの安定性を議論する際の温度依存性を考慮に入れた報告がないことが挙げられる。

そこで本研究では、まずSiSnの様々な原子配置に対してエネルギー的観点から理論計算を実施するとともに、その温度依存性について明らかにする。またその上でシミュレーションをメゾスコピックなスケールに拡張するために、クラスター展開法による数万原子のモデルにおける有限温度結晶成長シミュレーションを構築し、実験で報告されているSiSnナノ結晶の形成過程のその理論的解明を目的とする。

## [研究の内容, 成果]

## 1. SiSn混晶のヘルムホルツ自由エネルギーの原子配置依存性

まず様々な原子配置をとりうるSiSn混晶系のユニークな原子配置5種類に対して、そのヘルムホルツ自由エネルギーの温度依存性を計算した。第一原理計算にはVASPを利用し、GGA-PBE法による擬ポテンシャルを用いて計

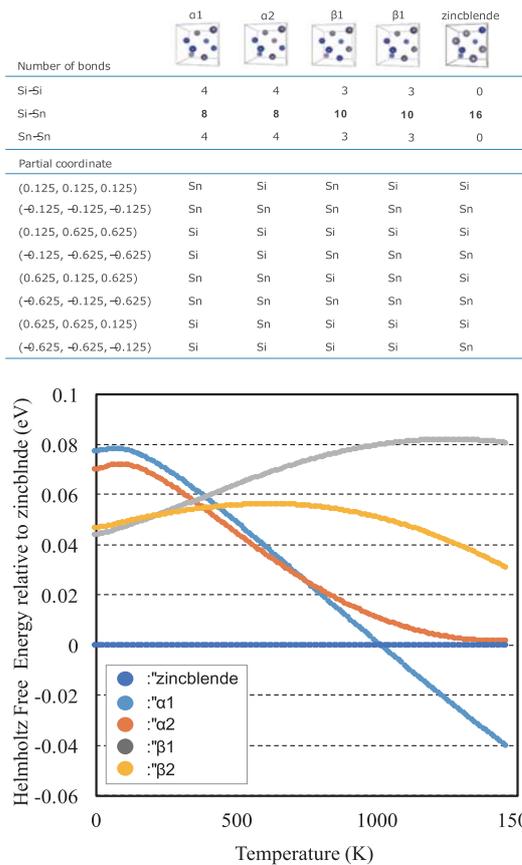


図1 (a) Sn 組成 50% における SiSn 混晶のユニークな配置と、それぞれの結合種および原子配置座標。(b) (a) におけるユニークな原子配置それぞれのヘルムホルツ自由エネルギーの温度依存性。

算を行った。なおカットオフエネルギーは 500 eV に設定した。フォノン計算には phonopy を利用し、準調和近似に基づいて計算した。図1に DFPT を土台にした phonon 計算を実施して得た (a) Sn 組成 50% の SiSn のユニークな原子配置の組み合わせおよび (b) それぞれのヘルムホルツ自由エネルギーの温度依存性の計算結果を示す。この結果から Sn 組成 50% において考えられる、5 種類のユニークな原子配置について、元来最安定である zincblende 構造から、温度に依存して  $\alpha 1$  の構造に相転移が起こることがわかった。 $\alpha 1$  は面心立方格子の規則相である L10 構造とも表現され、Si 原子 2 原子分の層と Sn 原子 2 原子分の層が交互に [100] 方向に繰り返す構造である (図2)。

1000 K 近傍におけるこの相転移から、実験で報告のある SiSn ナノ構造中には、統計的に

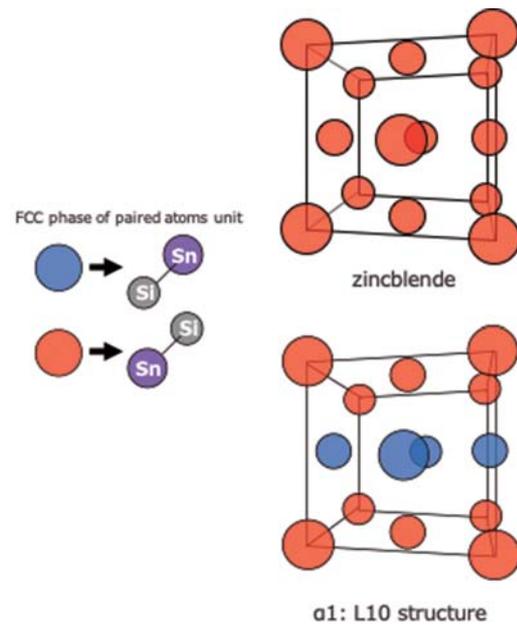


図2 zincblende 構造と L10 構造の模式図

相当量の準安定な L10 構造の結晶構造が含まれている可能性を示唆するものである。

## 2. SiSn ナノ結晶自己形成モンテカルロシミュレーション

本研究では、高 Sn 組成の SiSn-NP 形成過程を明らかにするため、各原子配置におけるヘルムホルツ自由エネルギーを用いた、30000 原子を含む面心立方格子構造モンテカルロシミュレーション (MCS) プログラムを開発した。ダイヤモンド構造は 2 原子対の面心立方格子の配置の組み合わせであるため、Si-Si, Sn-Sn, Si-Sn の 3 対を考え、それぞれの形成エネルギーについて、先のヘルムホルツ自由エネルギーから計算した結果を用いた。また、原子対同士の配置によるエネルギー利得はクラスター展開法によって計算した。図3に MCS 計算における系の模式図と計算ステップを示す。

図4に Sn 母組成 7.5% の SiSn に対して 1000 K における加熱シミュレーションを行なった結果を示す。シミュレーションモデルにカノニカル条件下における原子の再配置を MCS によって実施した。これは、実際の実験サンプル熱処理される状況に相当する。この結果より、

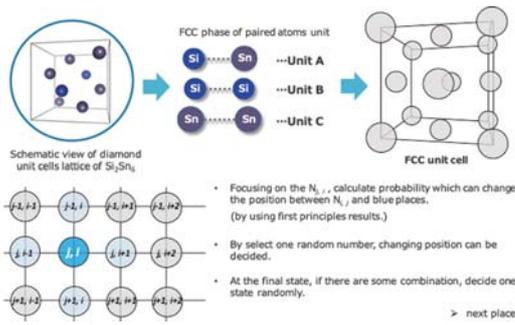


図3 MCS計算における系と計算ステップ

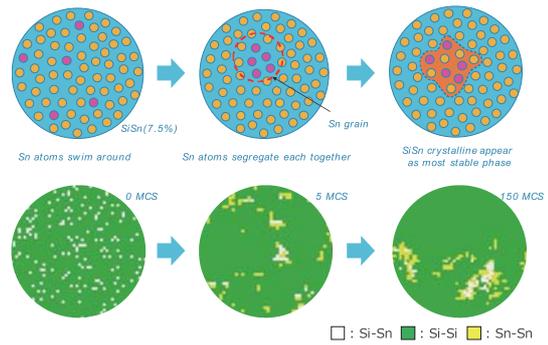


図5 SiSn結晶の成長プロセス模式図

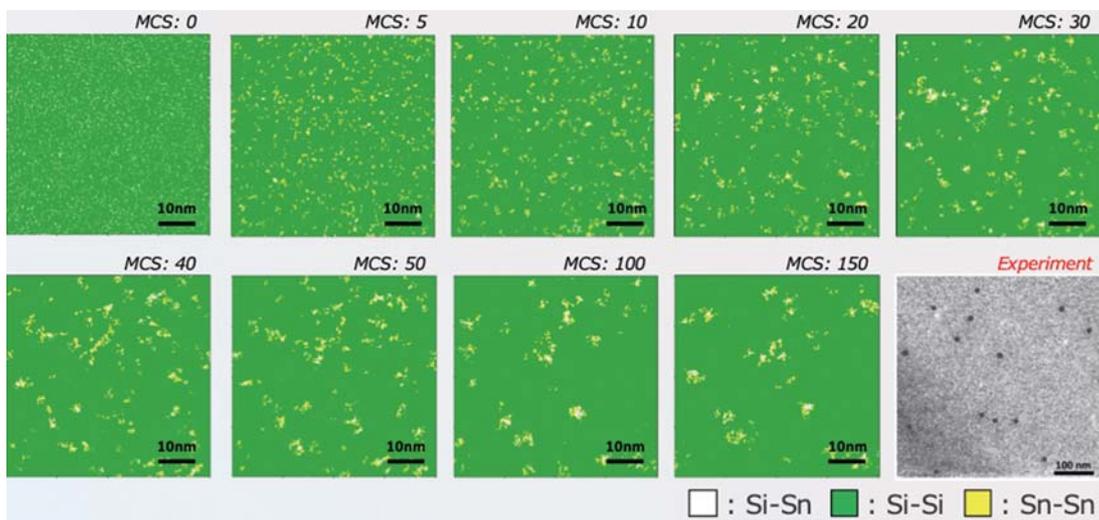


図4 母組成7.5% Sn組成のSiSnにおけるMCS推移の各ステップにおける図ナップショット

熱処理に伴って、Sn原子が周囲のSi原子とのSn-Si結合を切断し、Sn原子同士で集合を形成する（アイランド化）ステップを確認した。この現象は母相のSiに対して原子半径差の大きいSn原子が、温度上昇に伴ってバルク内部において析出する現象をよく再現している。

注目すべきは、形成されたSnアイランドが、熱処理を経るにつれて、周囲のSi原子をアイランド中に取り込みながら、SnアイランドがSiSn混晶化すること（図5）である。これは高温においてSi-Sn結合のみからなるzincblende構造からSi-Si対とSn-Sn対からなるL10構造への相転移現象を説明するものである。結果として低Sn組成（～7.5%）SiSnのアニールにより、Sn組成50%のSiSn-NPがバルク中に自己形成されるプロセスを、世界で初めて明らかに

した。この結果から報告[1]では形成されたSiSn-NPは高分解透過型電子顕微鏡像による解析によってzincblende構造だと主張しているが、熱統計的にL10構造も含んでいることが示唆される。

### 3. SiSn ナノ結晶形成のSn母組成依存性

SiSnナノ結晶を用いて低格子熱伝導率を実現するためには、ナノ結晶の面密度コントロールを欠かすことができない。そこで我々は、母組成7.5%および20%のそれぞれの系についてMCSを構築し理論計算を実施した。図6に、Sn母組成が7.5%および20%それぞれのSiSn-NDクラスターサイズのMCSステップ数依存性を示す。結果としてクラスターのサイズは母組成に依存せず、5nm近傍に収束することが

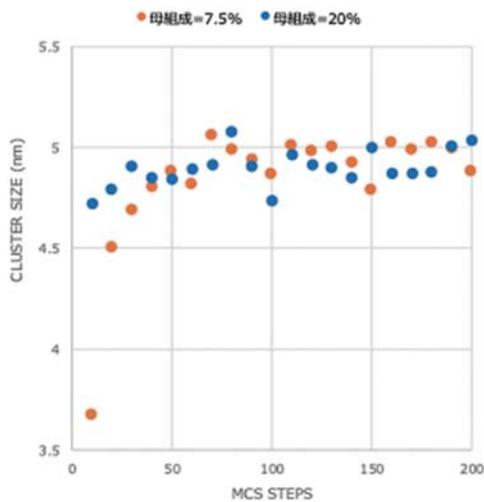


図6 SiSn ナノ結晶収束サイズの、母組成 Sn 濃度依存性

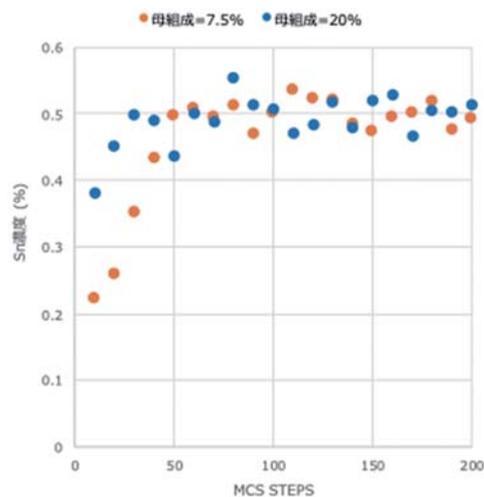


図7 SiSn ナノ結晶収束 Sn 濃度の、母組成 Sn 濃度依存性

示唆された。これは SiSn ナノ結晶のサイズを、母組成の濃度によらず一定に制御できることを示唆している。また、ナノ結晶中の Sn 組成は母組成に依存せず、十分な熱処理の後に 50% 近傍に収束することが示唆された (図 7)。これは母組成によらず SiSn ナノ結晶の密度を均一に制御できることを示唆している。

#### 4. まとめ

本研究では、高 ZT・環境調和型熱電材料を志向して、SiSn ナノ結晶の形成によるアプローチを提案し、その実現性について理論検証を行った。その結果高い電気伝導度を期待できる高 Sn 組成の SiSn 形成と、ナノ構造制御による低い格子熱伝導率の両立の実現を示唆する結果を得た。また、実験による報告を理論計算によって初めて追試する結果となるだけでなく、エネルギー利得上準安定構造による構造相転移を示唆する結果を得た。また、結晶構造の形成過程を分析することにより、母組成の調整のみで最終的に生成されるナノ構造の面密度の調整ができることが示唆され、フォノン散乱による格子熱伝導率の低減が期待できる。

#### [今後の研究の方向、課題]

SiSn 系の結晶形成技術において、高 Sn 組成 SiSn 混晶の安定形成方法が常に議論の対象となっている。本研究は高 SiSn 形成をエネルギー利得的に安定であると示唆している一方で、金属 Sn などの別の結晶相における相安定性の議論を行う必要がある。また、それぞれの結晶相において電気伝導度などの物性値の計算も合わせて実施する必要があるだろう。

#### [成果の発表、論文等]

##### 国際学会

- [1] Y. Nagae, M. Kurosawa, and O. Nakatsuka, "Theoretical Investigation of Self-organization Behavior of  $\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$  nano-particles" in ICMaSS 2019, Nagoya, Japan, 1209, 1-3 November 2019.