

短パルスYAGレーザアブレーション法による 熱電変換素子SiB_xの成膜

○背景

・熱電変換技術

エネルギー変換部に機械的稼働要素がない

多様な熱源に適用できる

環境負荷のないクリーンなエネルギーである

エネルギー有効利用観点から大いに期待されているが
その変換効率は低い

ホウ素過剰 SiB_x は中・高温域において低熱伝導度、高電気伝導度、及び高ゼーベック係数等の特徴を有し、高温化学安定性にも優れている。



SiB_x の薄膜化を検討

○SiB_xの生成法

・固相反応法

粒子径が大きいため、複数種のSiB_x化合物(SiB₄、SiB₆ など)が混在
性能指数にばらつきが生じる

再現性に乏しい

・レーザアブレーション法(短パルス)

粒子径が十数nmと小さい

ターゲット同様の組成比で成膜可能



SiB_xの单相薄膜化による性能指数の変化

○目的

固相反応法により作製した SiB_x バルクと薄膜の性能指数を測定し比較検討する。

○報告内容

・バルクの作製

固相反応法により SiB_x ターゲットを作製する

SiB_4 : 熱反応温度 1350°C 組成比wt%B 55% $\longrightarrow$ バルクA

SiB_6 : 熱反応温度 1430°C 組成比wt%B 70% $\longrightarrow$ バルクB

・薄膜成膜

作製したバルクを用いて、Si単結晶基板上に SiB_x を成膜する。



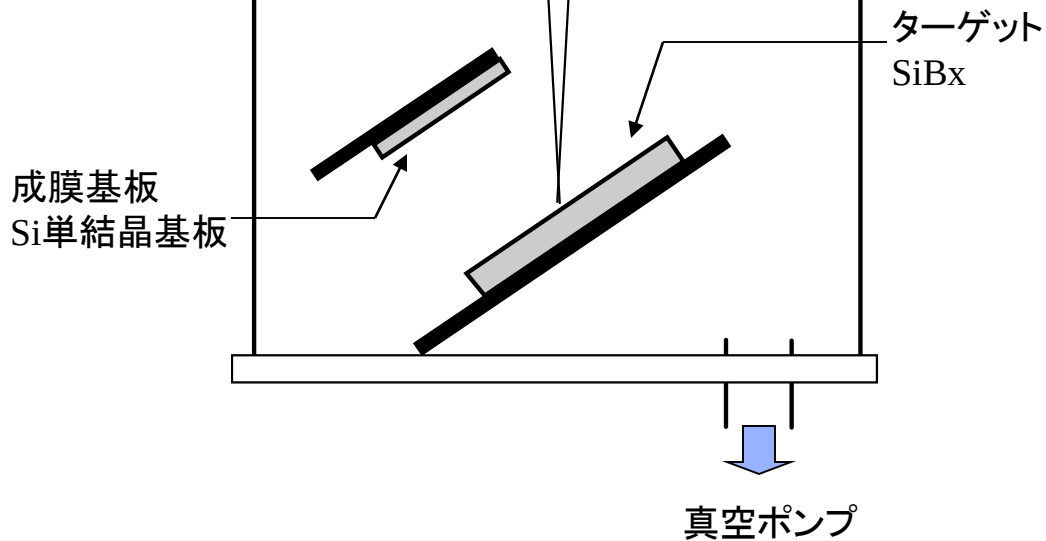
作製したターゲット、薄膜をXRDにより評価する。

性能指数を測定し評価する

○成膜装置概略図

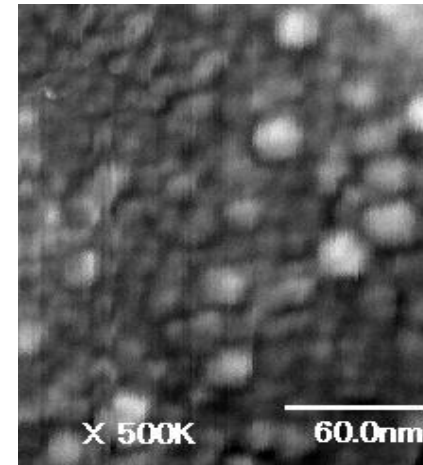
YAGレーザー:1.06[μm]
エネルギー:2[mJ]

集光レンズ:150[mm]



チャンバ内気圧:0.01[Torr]
ターゲット、基板温度:室温

作製した薄膜をAr雰囲気中
で約10時間熱反応

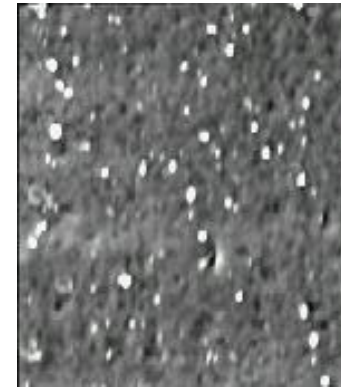
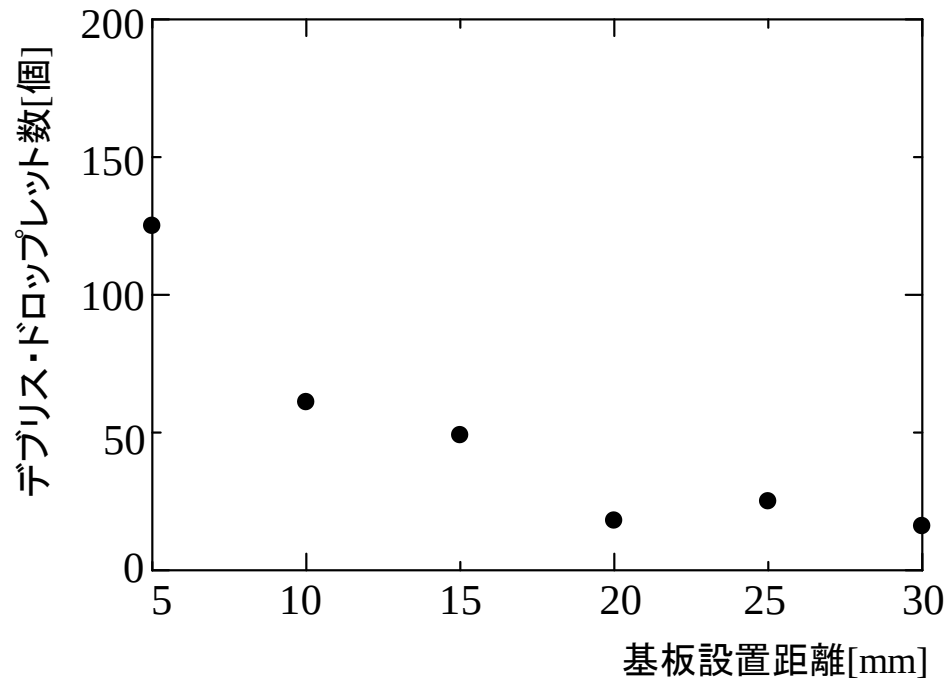


SEMによる薄膜表面観察

○基板設置距離の決定

デブリス・ドロップレットー基板設置距離
特性グラフ

(レーザエネルギー:2.0[mJ])



(a)基板設置距離
5[mm]

100[μ m]



(b)基板設置距離
20[mm]

100[μ m]

SEMによる薄膜表面観察

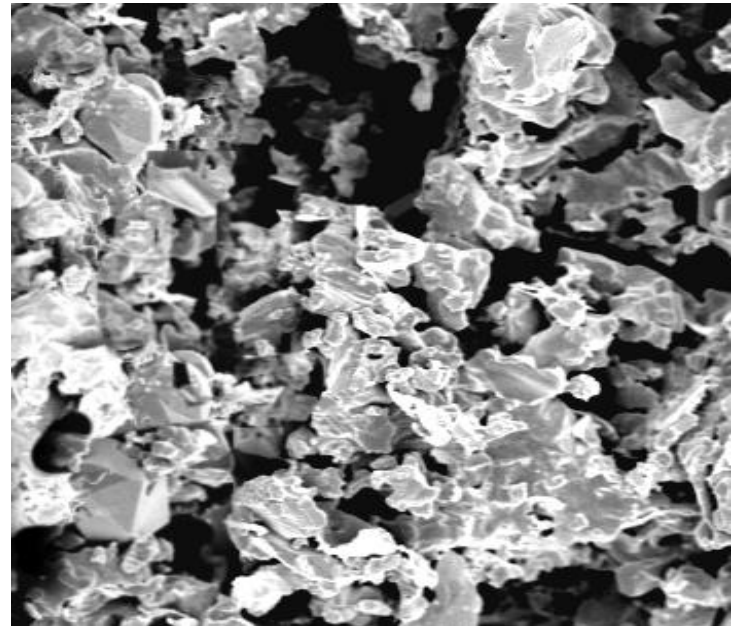
OSEMによる表面観察

Wt%B:55%で作製したバルク及び、薄膜
(熱処理後)



(a) 薄膜

50 μ m

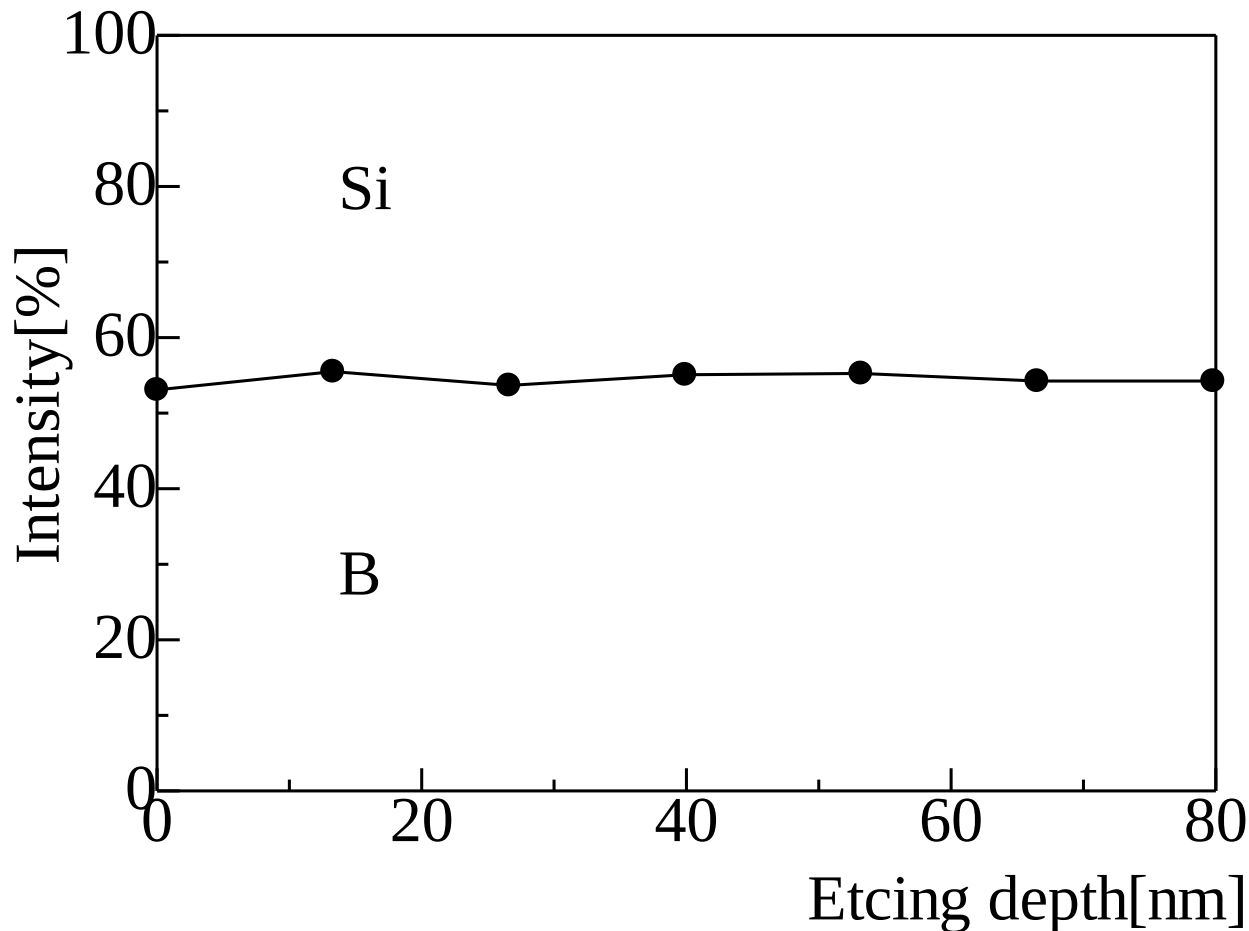


(b) バルクA

50 μ m

OESCA(XPS)による深さ方向分析

Wt%B:55%で作製したバルクを用いて作製した薄膜



作製した薄膜におけるSi、B
の組成はほぼ**55%一定**



加熱による拡散、反応が
均一に起こっている

○XRDスペクトル

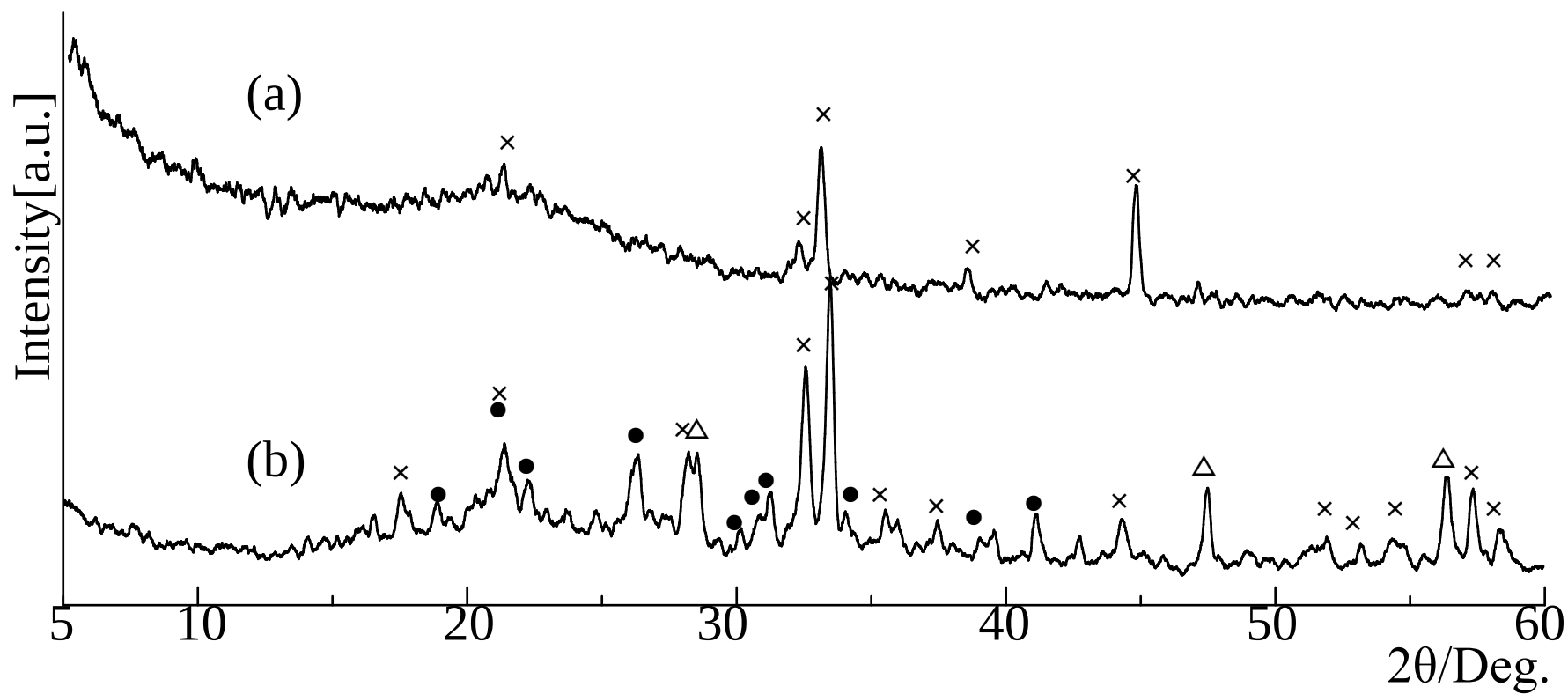
(a) 薄膜

(b) バルクA(Wt%B 55%)

● : SiB_6

× : SiB_4

△ : Si

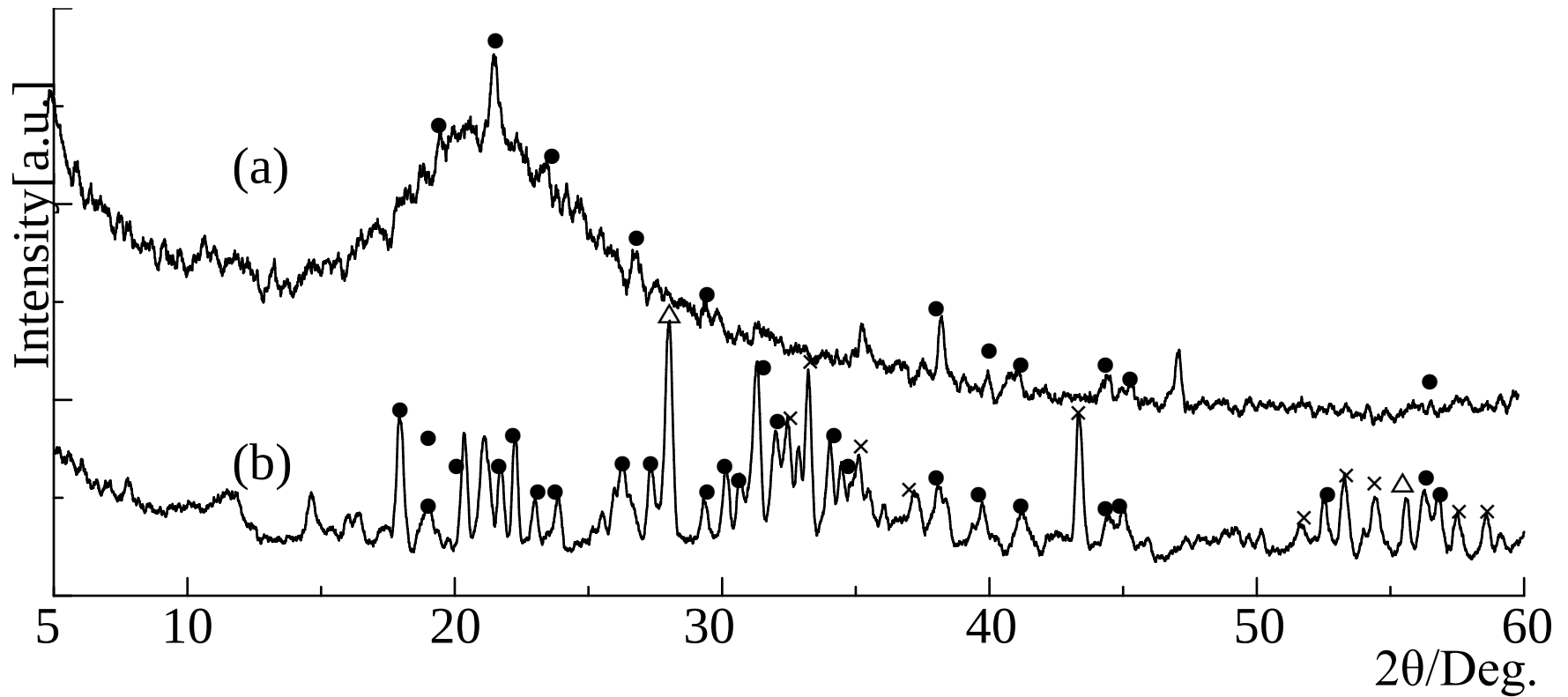


○XRDスペクトル

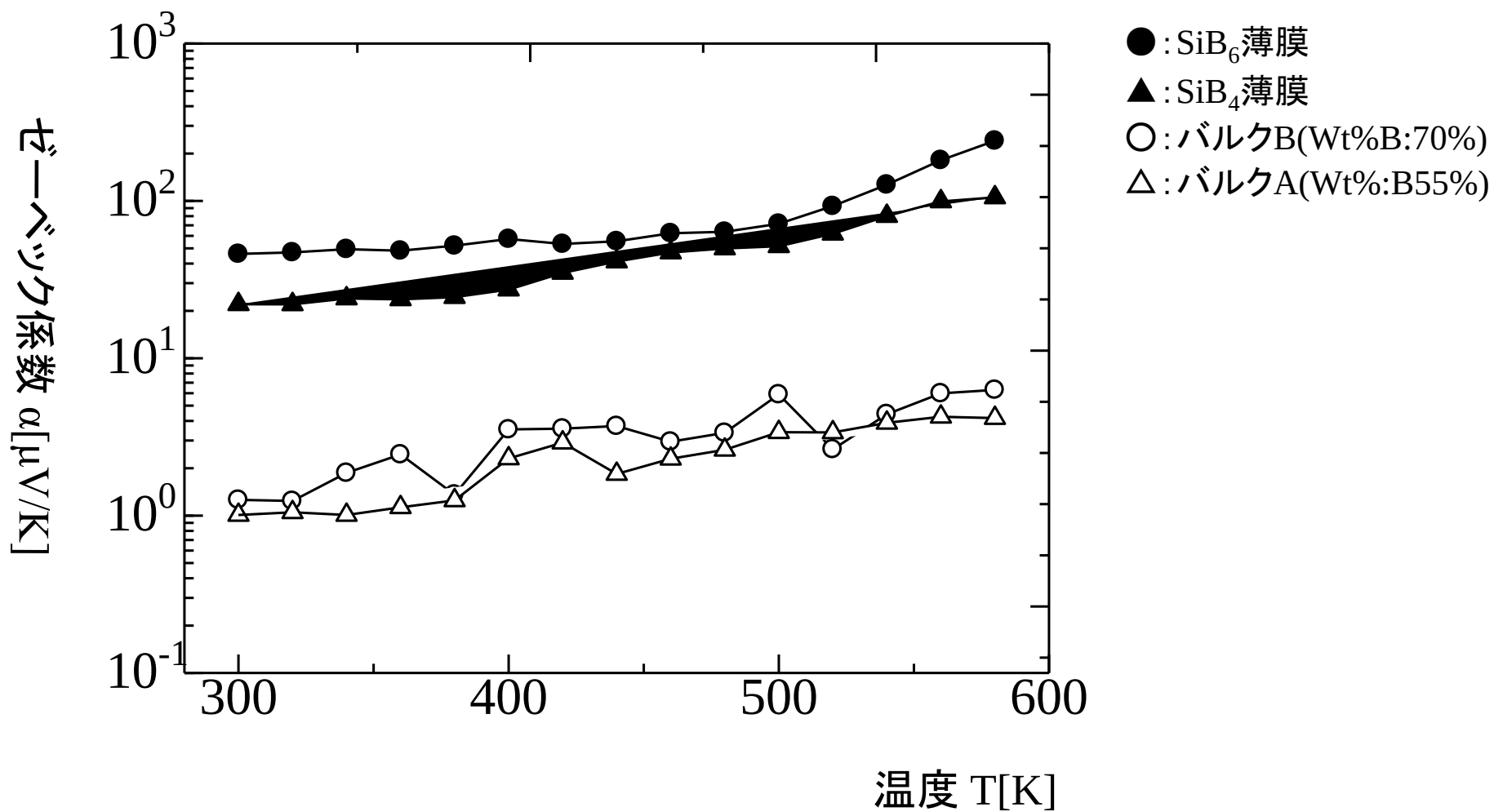
(a) 薄膜

(b) バルクB(Wt%B 70%)

● : SiB_6
× : SiB_4
△ : Si



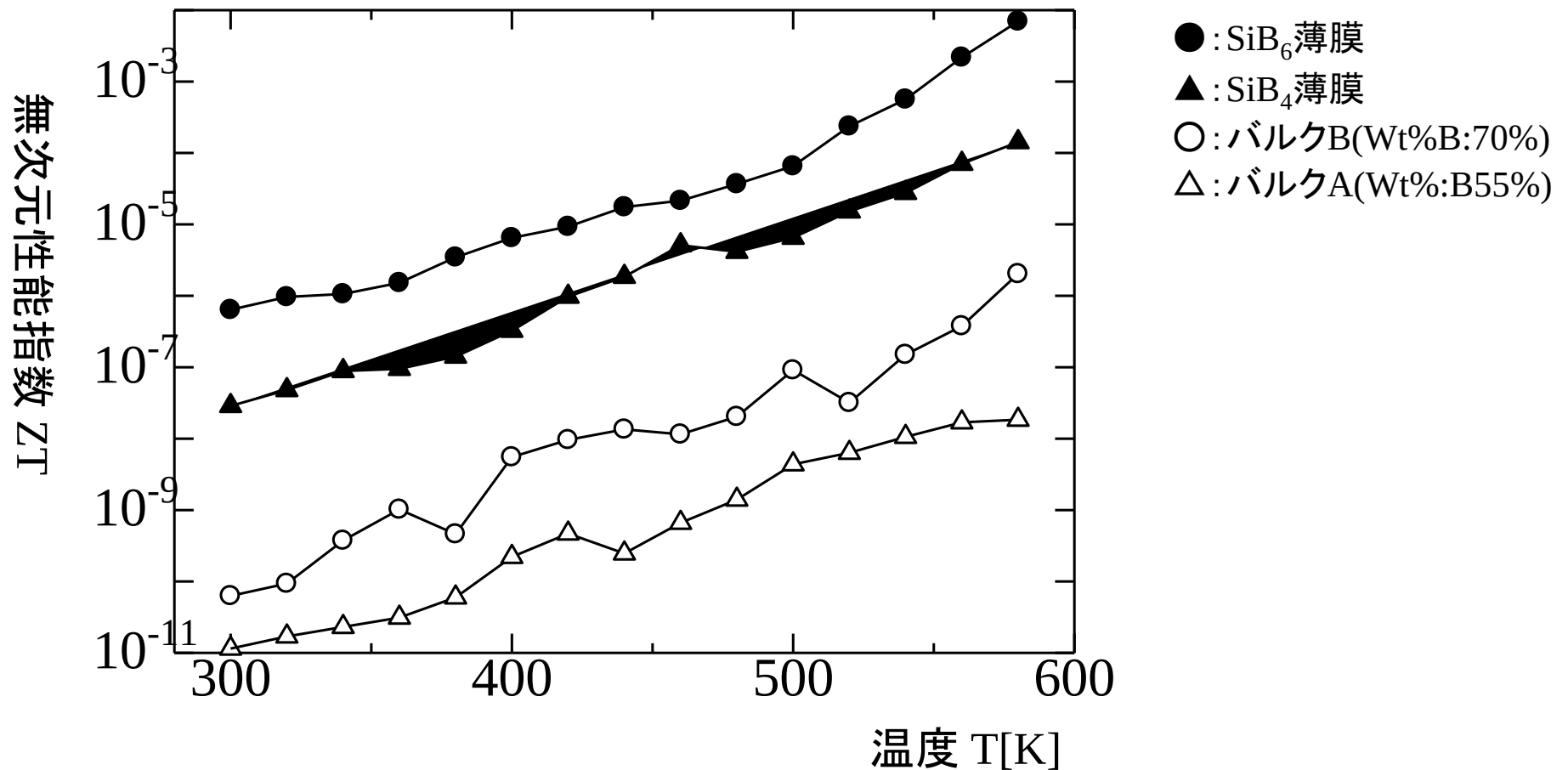
○ゼーベック係数



○無次元性能指数

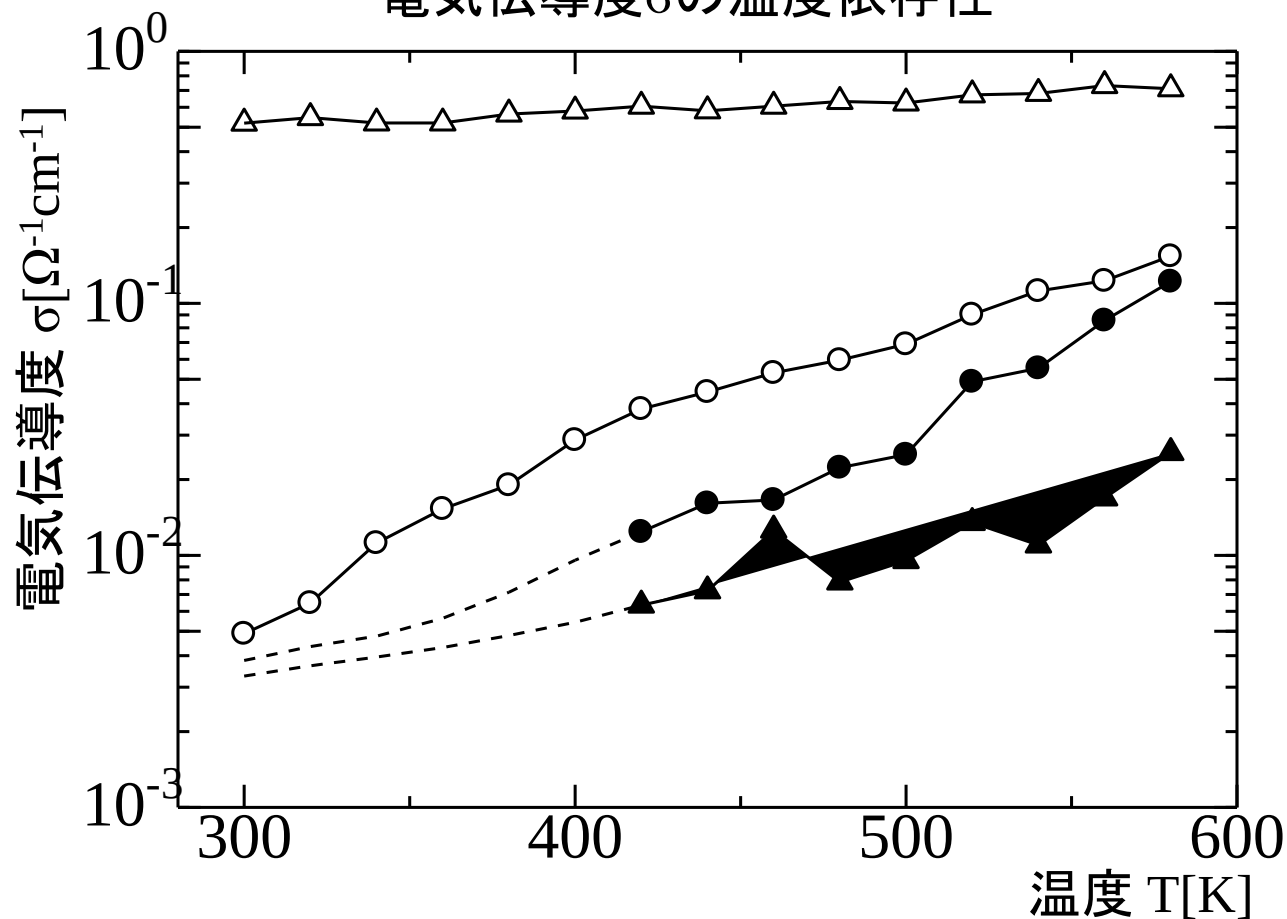
$$(ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa)$$

α : ゼーベック係数 σ : 電気伝導度 κ : 熱伝導度 T : 温度



○電気伝導度の評価

電気伝導度 σ の温度依存性



- : SiB_6 薄膜
- ▲: SiB_4 薄膜
- : バルクB (Wt%B:70%)
- △: バルクA (Wt%B:55%)

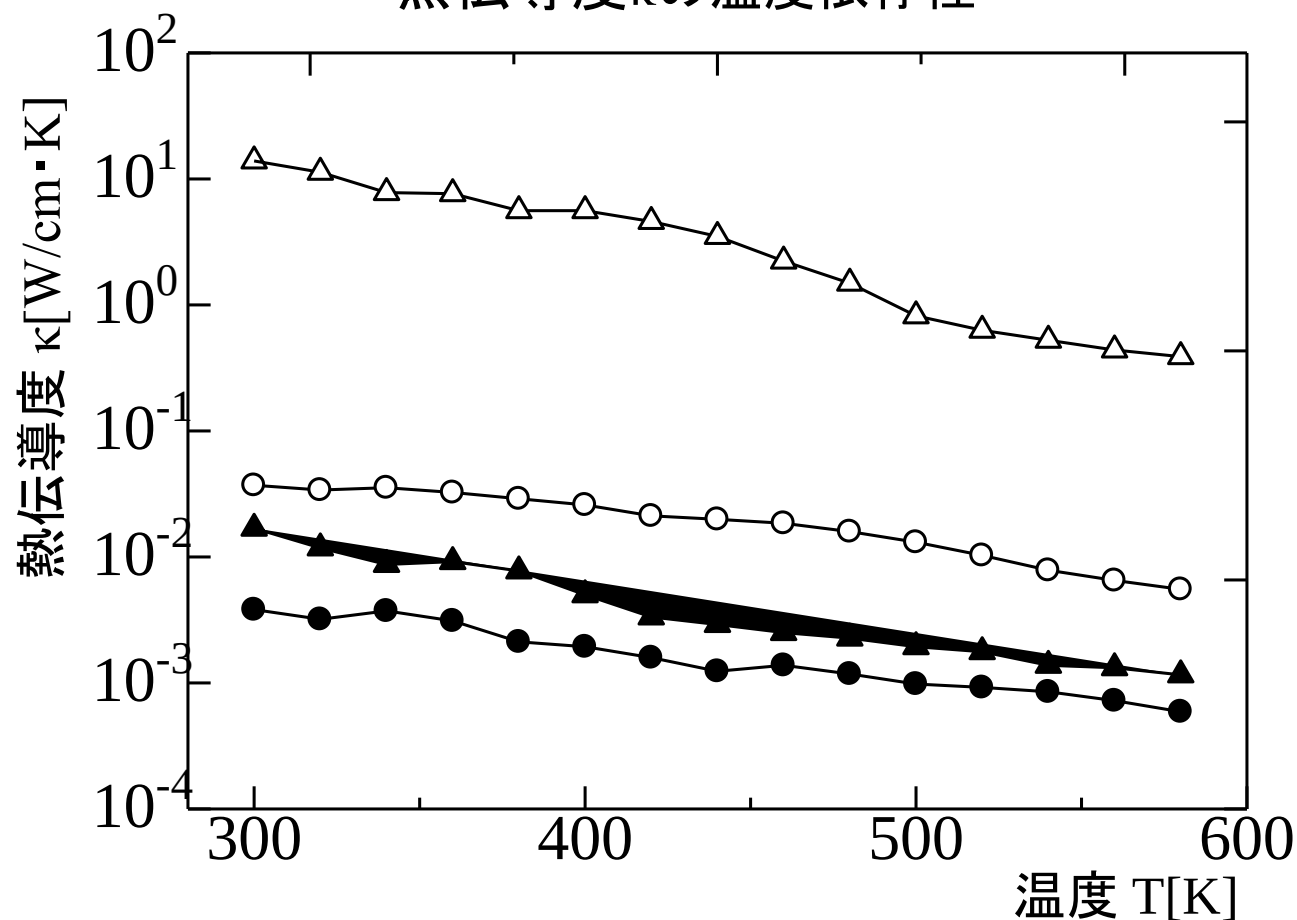
バルクAの電気伝導度が
他のものに比べて大きい



バルク中のSi含有量が多い
ためSiの特性が現れてくる

○熱伝導度の評価

熱伝導度 κ の温度依存性



●: SiB₆薄膜

▲: SiB₄薄膜

○: バルクB (Wt%B:70%)

△: バルクA (Wt%B:55%)

バルクAの熱伝導度が他のものに比べて大きい



バルク中のSi含有量が多い
ためSiの特性が現れてくる

○まとめ

XRD分析

バルクは SiB_x の混晶になった

薄膜は SiB_x の単相になった

ゼーベック係数

バルクより薄膜、 SiB_4 より SiB_6 の方が高かった

性能指数

バルクより薄膜、 SiB_4 より SiB_6 の方が高かった

反応粒子径の微小化



単相 SiB_x 薄膜を作製可能

ゼーベック係数増加による性能指数の向上