

ナノワイヤーアレイ構造熱電変換素子開発に向けた基盤整備

Fabricating preparation for nanowire array structure thermoelectric material

プロジェクト代表者：長谷川靖洋（理工学研究科・准教授）

Yasuhiro HASEGAWA (Graduate school of Science and Engineering)

1. はじめに

熱電変換素子は、熱（温度差）－電気間が直接変換可能な素子であり、発電についてはゼーベック素子（図1）、冷却についてはペルチェ素子などと呼ばれている。熱電変換素子の性能は、熱電パラメータと呼ばれるゼーベック係数 α [V/K]，抵抗率 ρ [Ωm]，熱伝導率 κ [W/mK]の3つの物性値を使った性能指数 $Z = \alpha^2 / (\rho \kappa)$ [K^{-1}]で表すことができ、絶対温度 T [K]をかけた無次元性能指数 ZT を用いて、熱電変換素子の性能や変換効率が見積もられている。¹⁾

1993年に米国の Hicks, Dresselhaus らが、²⁾ 熱電変換素子の構造を変える、すなわち超格子、ナノワイヤーなど材料の低次元化を導入することによって、状態密度の変化に伴うゼーベック係数の上昇、フェルミ準位・バンド構造の変化による抵抗率の減少、フォノン散乱の促進による熱伝導率の低下が期待でき、その結果、無次元性能指数 ZT を現状の $ZT \sim 1$ から $ZT \sim 5$ 程度までに大幅に引き上げることが出来るという理論的な結論を導いている。2000年に入り、二次元系材料である超格子薄膜を用いて Venkatasubramanian, ³⁾ Harman, ⁴⁾ Ohta ら ⁵⁾ によって、 $ZT > 2$ という実験結果が報告されており、熱電変換材料の低次元化は ZT を大幅に向上させることのできる有用な方法であると認識されている。

二次元系材料については、実験的な成功を収めている一方、ナノワイヤーなど一次元系材料についての作製の報告はあるものの、大きな ZT が実験で得られた報告は残念ながらまだない。

2. マイクロワイヤー素子の開発

ナノワイヤー素子の研究に取り組む前段階として、熱電変換の基本材料の一つである Bi を用いて、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ のワイヤー直径を持った多結晶 Bi 製のマイクロワイヤー素子の開発を行っている。^{6,7)} マイクロワイヤー素子は、あらかじめ無数の穴が空いたテンプレートと呼ばれる入れ物を用意しておき、そこに液化した Bi を圧入する方法を採用している。石英管中にガラス製のテンプレート（実際にはガラスキャピラリープレートを使っている）と高純度の Bi 原材料を入れ、テンプレート内の空気が十分に抜ける程度までに真空に保ちつつ ($\sim 10^{-5}\text{Pa}$)、Bi が十分に融解する温度まで昇温する (約 370°C)。その後、Ar などのガスを導入し、圧力を上げる (数十 MPa)。この段階で、完全にガラステンプレート中に Bi が圧入されるまで高温高圧下を維持する。温度を下げ Bi を固化させ、石英管中のガラステンプレートを取り出す。この状態では余分な Bi がついているため、研磨によって形を整形し、マイクロワイヤー素子の完成となる。この素子の電気特性を明らかにするためには、電極接合を行い従来通りの熱電物性測定を行う必要がある。室温での素子抵抗は $1\text{m}\Omega$ 程度と非常に小さく、全てのワイヤー端部に良好な電気接続を行う必要があり、これを誤ると、測定された抵抗率が予想されるものと比較して一桁以上も大きくなる場合があり、正しい特性の評価を行うことは非常に困難である。このためイオンプレーティング法を用いた Ti/Cu 電極二重層を形成することによって、素子の抵抗が $1\text{m}\Omega$ 以下と非常に低いにも拘わらず、接触抵抗を無視できる電極技術を開発し、⁸⁾ 抵抗率の測定に成功しておりその特性を明らかにしている。⁹⁾

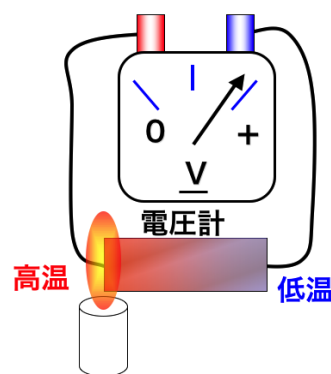


図1：熱電変換素子の概念図

3. ナノワイヤー素子の開発に向けて

マイクロワイヤー素子の領域においては、市販のガラスキャピラリープレートを用いたテンプレートとして用いることができたが、ワイヤー径がナノメートルサイズになると、もはや使用できない。ナノワイヤー素子として一般的に用いられているのは、アルミニウムの陽極酸化を用いたアルミナテンプレートである(図2)。この手法は、数nm程度の径が得られる利点がある一方、表面処理技術の一つであるため、熱電変換素子として使用するにあたり長さ方向に200 μm 以下しか得られないという問題もある。

このような背景を受けて、現在我々はナノワイヤ

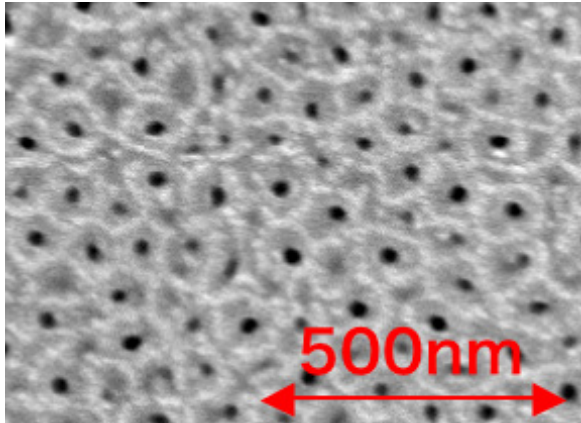


図2：アルミナテンプレートの電子顕微鏡写真

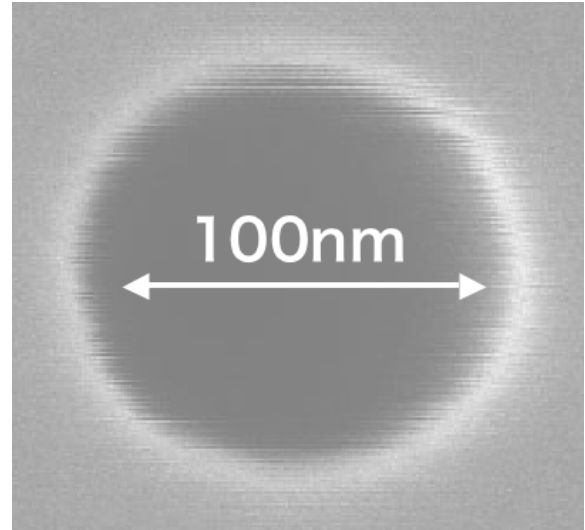


図3：石英ガラス製テンプレートの電子顕微鏡写真

一素子作製のための石英ガラス製のテンプレートの作製を行っており、その写真を図3に示す。開発を進めているテンプレートの一つ径の直径は約100nm,

長さは数mmと比較的取り扱いが簡便であり、テンプレート作製の最適化を行っているところである。よいテンプレートの準備が出来れば、図3と同様な方法でナノワイヤー素子の作製も可能であるため、今後このテンプレートを用いて、Biを圧入することによってナノワイヤー素子を作製し、熱電パラメータの測定を行っていく。

4. まとめと今後の展開

マイクロワイヤー素子開発成果を軸にして、我々の研究ターゲットはナノワイヤー素子の開発に向かっている。従来法であるアルミナテンプレートを用いたときの問題点を明らかにして、それを解決する石英ガラス製テンプレートの開発の最適化を行う段階に入ってきている。二次元系で得られている高い無次元性能指数ZTを一次元系ナノワイヤー素子で得られるかは未だ不透明なところであるが、実験の結果を将来報告する予定である。

- 1) 熱電変換材料, 日本工業新聞社, (2005)
- 2) Hicks, Dresselhaus, *Physical Review B*, Vol. 47, 12727 (1993)
- 3) Venkatasubramanian et al., *Nature*, Vol. 413, 597 (2001)
- 4) Harman et al., *Science*, Vol. 297, 2229 (2002)
- 5) Ohta et al, *Nature Material Online*, Jan. 21, (2007)
- 6) Y. Hasegawa, Y. Ishikawa et al, *Appl. Phys. Lett.* **85** 917 (2004)
- 7) Y. Hasegawa, H. Nakano et al, *Journal of Applied Physics*, 101, pp. 033704 1-5 (2007).
- 8) Y. Hasegawa, Y. Ishikawa, H. Shirai, H. Morita, A. Kurokouchi, K. Wada, T. Komine and H. Nakamura, *Rev. Sci. Instrum.* **76** 113902-1 (2005)
- 9) H. Iwasaki, H. Morita, et al., *Proceedings of 25th International Conference on Thermoelectrics*, pp. 220-223 (2006).