

量子効果を期待したナノワイヤー構造熱電変換素子の特性評価

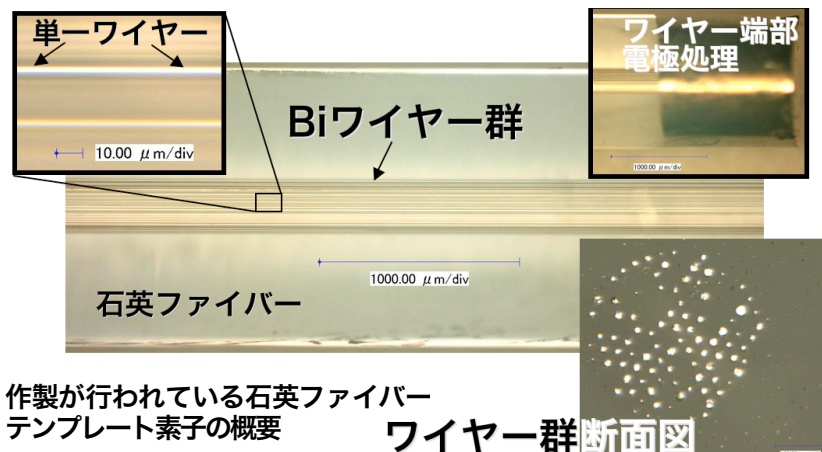
プロジェクト代表者：長谷川 靖洋（理工学研究科・准教授）

1. 研究の概要

1993年に米国のHicks, Dresselhaus(PRB, Vol.47,12727(1993))らが、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~1からZT~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 (Nature, Vol. 413, p.597 (2001))やHarman (Science, Vol. 297,2229 (2002))らによって、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。

対照的な一次元系材料は、ナノワイヤー素子である。ナノワイヤー素子とは、ワイヤーの直径が数~数百 nm 程度で、ワイヤーの直径方向のみ波動関数を閉じこめる程度の量子系である。ナノワイヤー素子の一般的な作製法は、アルミニウムの陽極酸化技術を用いて、予めアルミニウムに無数のナノホールをエッチングによって形成し（アルミナテンプレート）、テンプレート中のナノホールに液化した熱電変換の基本材料である Bi を圧力によって注入する高圧力法を使って作製が行われている。しかしながらこの方法では、表面処理の一つであるアルミニウムの陽極酸化反応を用いてテンプレートを作成しているため、ナノワイヤー素子としての長さが、最大でも約100 μmと短く、ゼーベック係数、抵抗率、熱伝導率などの熱電パラメータの測定に大きな誤差を含むことになり、正確な評価が困難である。

本研究では、従来法であるアルミナテンプレートではなく、石英ガラスファイバーを用いたガラステンプレートを使った Bi ナノワイヤー熱電変換素子の作製を開始している。予め無数の空孔を持った石英ガラスを用意しておき、1700°C程度で軟化させ、空孔に圧力を加えながら徐々に引き伸ばした石英ファイバーを作製しており、引き伸ばしの速度によって必要な穴径を比較的容易に決めることができ、しかも数メートル以上の長さを実現できる。今までに作製した空孔1~20 μmに Bi を圧入した試作ワイヤー素子の概要を下図に示す。このワイヤー素子の長さは、数 mm 以上であり、従来のアルミナテンプレートを用いたワイヤー素子と比較して一桁以上長い。長さが数 mm 以上のものワイヤー素子が作製されている段階に来ているが、石英テンプレートに用意された空孔はマイクロメートルオーダーである。このため、石英テンプレートの空孔をナノメートルオーダーに最適化し、且つ長さがミリメートルオーダーの Bi ナ



作製が行われている石英ファイバーテンプレート素子の概要

ノワイヤー熱電変換素子の開発を行っている。

2. 研究結果

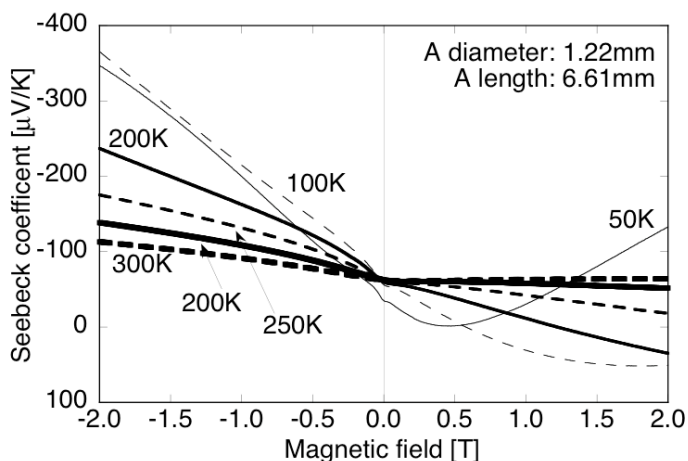
本研究グループはこれまでBiマイクロワイヤーアレイ熱電素子の開発を進め、マイクロ領域の磁場中の熱電物性を明らかにしてきた。今後、さらなる熱電物性値の向上を目指し、ワイヤー直径をナノ領域へと着目した素子開発を進めている。

開発された石英ファイバーの径に液化した高純度Biを圧力によって圧入する方法を採用し素子を作製した。テンプレートを用いてノワイヤー素子を作製する方法は一般的であるが、開発を行っている素子は長さが数mm以上有り、十分な温度差が得られることが大きな特徴といえる。現状では径のサイズを完全に制御できていないため、マイクロ/ナノサイズのワイヤーが混在する状況

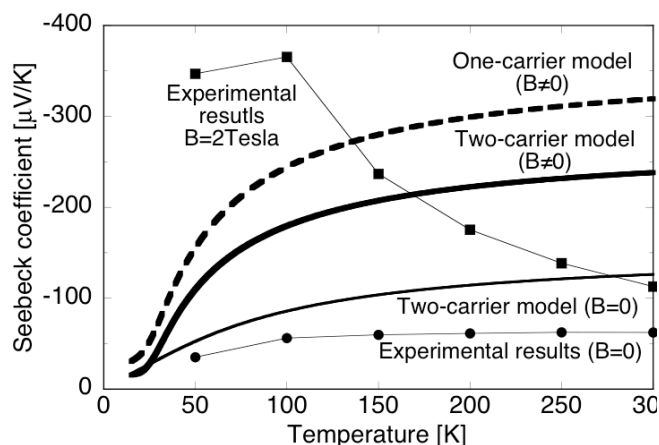
となっているため、ゼーベック係数についてはナノ領域の量子効果の影響を明確に観察することはできなかったが、磁場中でボルツマン方程式より得られた理論値よりも圧倒的に大きなゼーベック係数を実験的に得ている。これは半導体中の状態密度変化が起こったことによって説明できる。

3. 今後の研究予定について

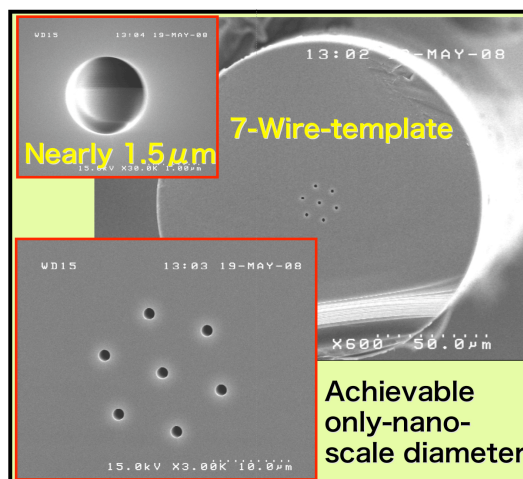
平成19年度までに開発された石英ファイバーは、直径の均一性などに問題が残っていたが、新しく、直径 $1.5\mu\text{m}$ 、7つ穴の石英ファイバーの開発を行った。今後、さらに直径を小さくし、ナノ領域に到達し、熱電変換の基本材料であるBiを圧入することによってワイヤー素子して、その物性特性を明らかにしていく。



ゼーベック係数の磁場依存性



理論値と実験値の比較



今年度開発された新しい石英テンプレート