

## プロジェクト名：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. はじめに

熱電変換素子は、熱（温度差）から電気へと直接エネルギー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ます。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 $\alpha$  [V/K]、抵抗率 $\rho$  [ $\Omega\text{m}$ ]、熱伝導率 $\kappa$  [W/mK]の3つの物性値を使った性能指数 $Z=\alpha^2/(\rho\kappa)$  [ $\text{K}^{-1}$ ]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ます。

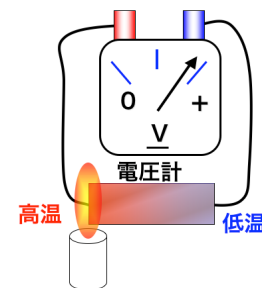


図1：熱電変換素子の概念図

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、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ます。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いて、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ます。

一次元系材料として、ナノワイヤー素子の開発が注目されています。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をナノワイヤー素子と定義しています。1993年の論文発表を受け、世界中でナノワイヤー構造熱電変換素子の開発が行われていて、現在、圧

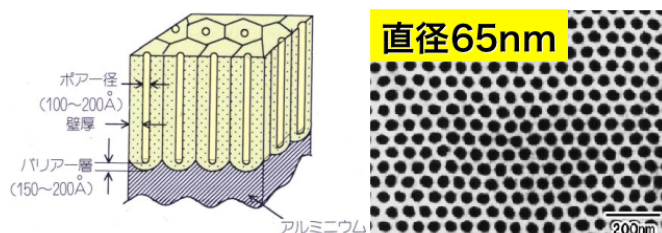


図2：アルミニウムの陽極酸化によるナノホール

入法、電着法、気化法など様々なナノワイヤー作成方法がありますが、基本的にナノ径の穴が空いたテンプレートと呼ばれるものの中にナノワイヤーを形成しています。最も一般的なテンプレートは、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ます(図2)。アルミナテンプレートと呼ばれていて、圧入法ではテンプレート中のナノホールに、液化した熱電変換素子の基本材料であるビスマス(Bi)を、圧力(数十MPa)をかけて圧入して、ナノワイヤー熱電変換素子を作製します。現在までにさまざまな形状(ワイヤー直径 6～2000nm 程度)が作製・報告されていますが、熱電変換素子の性能を評価する上で、温度差を付けるための長いテンプレートが作成できず、報告があるのは、ワイヤーの長さが約 100  $\mu\text{m}$  と短く、十分な温度差を付けることができていないため、実験を行う上で非常に大きな問題となっていました。

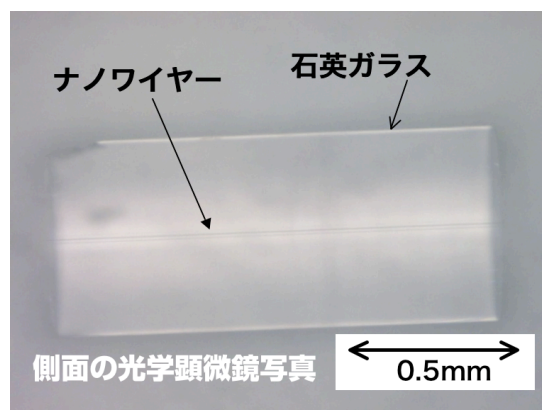


図3：ナノワイヤー構造熱電変換素子の光学顕微鏡による概観図

本研究では、十分に長い新しいテンプレート、すな

われ現実的な長さとして1 mm以上で、ナノワイヤー熱電変換素子を実現できる方法を模索してきました。テンプレート材料として様々な候補が挙げられましたが、1) ナノ径が実現できる、2) 長さが数mm程度得られる、3) 材料への不純物を抑制できるなどの観点から、ナノサイズまで自由な形状加工が可能であり、高温でも不純物が析出しない、石英ガラスを使った新しいテンプレートの提案と、先に挙げた問題点を克服した新しい石英封入型 Bi 製ナノワイヤー熱電変換素子の開発を 2008 年 10 月に行いまし

た (図3)。

## 2. 実験結果

ナノワイヤー熱電変換素子の断面の電子顕微鏡写真を図4に示します。最も大きいワイヤー径で800 nm、小さいワイヤー径で300 nm程度の直径を持った、長さ約2 mmを有するナノワイヤー熱電変換素子が完成しました。

測定の結果、mmサイズの大きさを持つバルク素子、直径が $\mu\text{m}$ サイズのマイクロワイヤー素子と、今回作製したナノワイヤー熱電変換素子(直径 850nm)での抵抗率が 300K で完全に一致し、温度依存性については、全く異なることを明らかにできました (図5)。ワイヤー径がマイクロメートルサイズのマイクロワイヤー素子の抵抗値は約  $1\text{m}\Omega$  に対して、ナノワイヤー素子については約  $4.2\text{k}\Omega$  と6桁程度抵抗値が違ってもかかわらず、抵抗値がほぼ完全に一致する結果を得ました。この抵抗率の温度依存性については、ワイヤー直径依存性が明らかで、有限平均自由行程モデルでこの依存性を説明できました (理論解析などについては *Applied Physics Letters*, *Journal of Applied Physics* に掲載済み)。また、抵抗率だけでなく、熱起電力 (ゼーベック係数) の測定についても同様に行われ (図6)、ナノワイヤー素子で、従来からの深刻な問題であった抵抗率・ゼーベック係数の同時測定が、世界で初めて行われ、ナノワイヤー素子の移動度評価 (図7) が行われました。

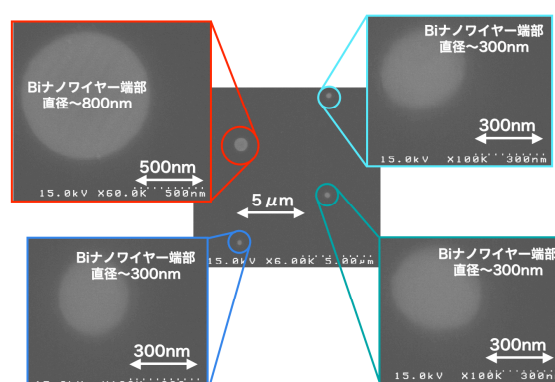


図4：ナノワイヤー熱電変換素子の断面電子顕微鏡写真

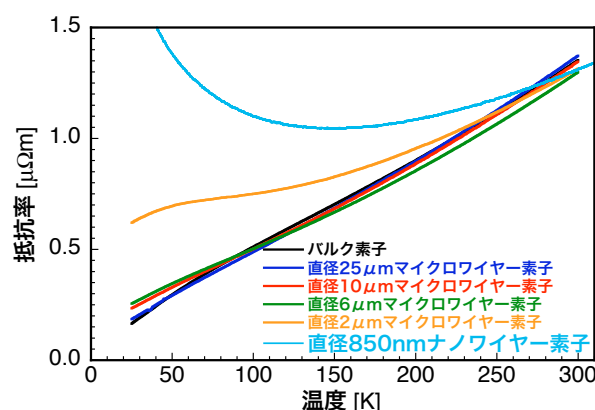


図5：さまざまなワイヤー直径を持った Bi 製熱電変換素子の抵抗率温度依存性

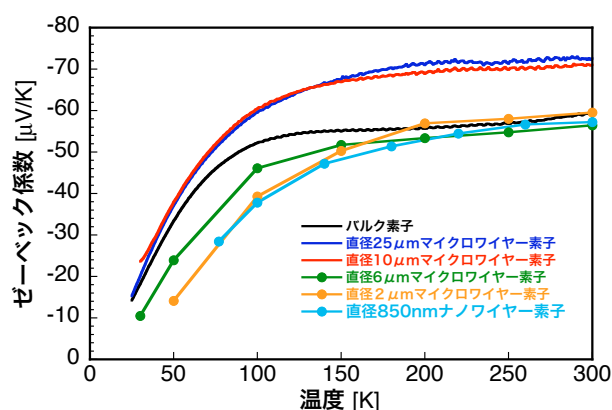


図6：さまざまなワイヤー直径を持った Bi 製熱電変換素子のゼーベック係数温度依存性

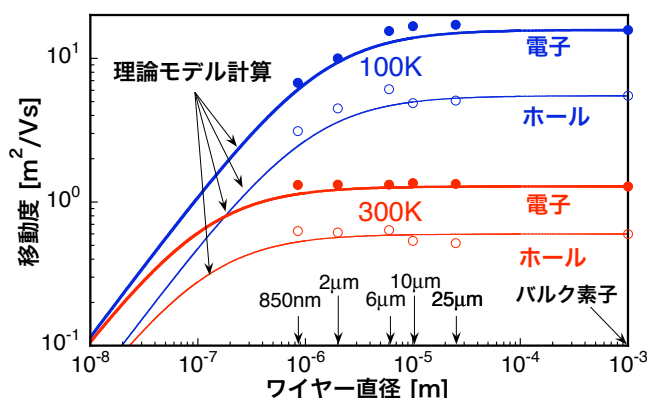


図8：100, 300 Kでの Bi 製熱電変換素子の移動度のワイヤー径依存性