

プロジェクト名：100nm 級ナノワイヤー熱電変換素子の開発

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

実用化・産業化の観点から、1次元材料であるナノワイヤー構造の熱電変換素子の開発を進めています（図1）。薄膜が厚さ方向にキャリアの閉じ込めを行い、且つ温度差をつける材料に対して、

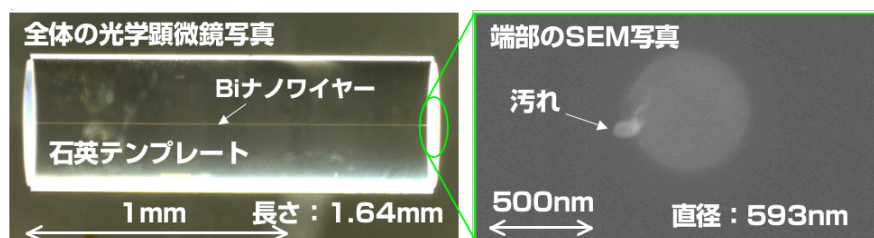


図1：直径593nmの単一ナノワイヤー構造熱電変換素子の外観図と端部電子顕微鏡写真

円筒形のナノワイヤー材料は半径方向にキャリアを閉じ込め、長さ方向に十分な温度差を付けることができる実用的な形状であるといえます。しかしながら、従来報告されていたナノワイヤー構造熱電変換素子は、ワイヤーの長さが100μm程度と短く、その評価で多くの問題が指摘されていました。そこで申請者は、長さが1mm程度と、従来よりも1桁以上長く、しかもワイヤー直径がナノスケールである、Bi製ナノワイヤー構造熱電変換素子の開発に成功しました。現在、開発は500nm程度を中心に行われており、順次ワイヤー直径を小さくしていきその評価を行いつつ、今年度はワイヤー直径が100nmを下回るものの作製を行います。

2. 石英テンプレートの開発

本研究で作製しているナノワイヤー構造熱電変換素子は、表面の酸化などを防ぐために、完全に石英ガラステンプレートの中に埋め込まれています。作製の順番としては、ナノ径の穴が空けられた石英ガラス製のテンプレートを用意して、液化したBiを圧入する圧入法を用いています。このため、量子効果が期待される直径100nm程度のナノワイヤー構造熱電変換素子の作製を目指し、新たに石英テンプレートを作製します。基本的な作製方法としては、数mmの穴のあけられた石英ガラスを部分的に1800℃程度で軟化させ、ゆっくりと伸ばしていく方法を用いていきます。数mmの長さからいきなり100nmを目指すのではなく、この作業を4～5回程度繰り返し、その都度穴の形状、配置などを観察し、問題ないものを次の作業に繰り返していきま

す。基本的には光ファイバーの作製法と同じですが（図2）、光ファイバーの穴径が数μmであるのに対して、さらに小さいものでしかも真円の穴を保ったままで作製していきます。図3に今回作製された直径約100nmの敵影テンプレートの電子顕微鏡写真を示します。これから明らかなように、本手法で、100nm級のテンプレートが作製できることが



図3：直径100nmの石英テンプレートの電子顕微鏡写真

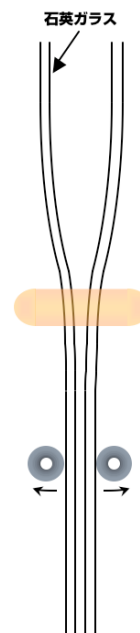


図2：石英テンプレート作製法の概念図

実験的に確かめられました。テンプレートの作製が終了した後、融解させたBi材料を約90MPaの圧力

を加え、石英テンプレート穴の中に圧入していきます。現在 100nm 級の Bi ナノワイヤー熱電変換素子の作製が行われています。

3. 作製された Bi ナノワイヤー熱電変換素子の評価について

従来までに作製された Bi ナノワイヤー熱電変換素子のゼーベック係数、抵抗率の測定については成功していますが、Bi は異方性の高い材料であり、詳しい解析を行う上ではワイヤーの長さ方向に対する結晶方向を知る必要があります。このナノワイヤー熱電変換素子は石英ガラスで覆われていることから、高輝度の X 線を外部から打ち込むことができ、Bi ナノワイヤー表面で散乱された X 線を測定することによって（ラウエ測定）結晶方向を特定することが可能です。このため平成 21 年度化学分析支援センターに設置された高輝度 CCD 型単結晶構造解析装置 (SMART APEX II) を用いて、Bi ナノワイヤー熱電変換素子の結晶構造解析を行いました。ナノワイヤーであるため散乱される X 線の量が少なく従来の装置では結晶方向を決めるためには膨大な時間が必要でしたが、この装置によって簡便に結晶方向を決めることが可能となりました。一例を図 4 に示します。これによってワイヤーの長さ方向の結晶軸が六方晶表記で (Binary, Bisectrix, Trigonal) = (0.13212, 0.99120, -0.00786) となり、Bisectrix 方向に強く配向していることが実験的に確認できました。今まで抵抗率・ゼーベック係数の温度依存性から、Bisectrix 方向に配向していることが示唆されていましたが、今回の実験によってこれを裏付ける結果を得ることができました。

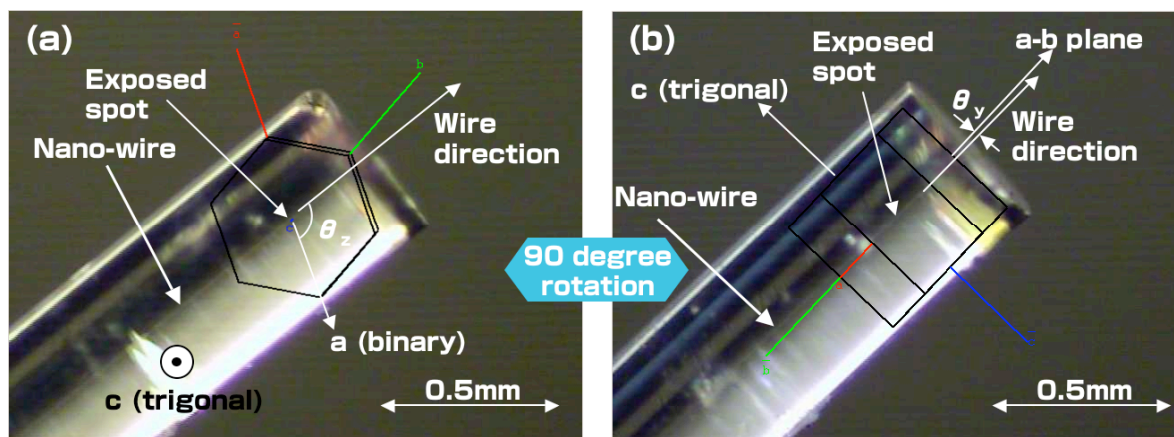


図4：Bi ナノワイヤー熱電変換素子の結晶方向の決定