

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月7日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H04142

研究課題名(和文) ナノスケール制御によるナノワイヤー熱電変換素子の巨大ゼーベック効果発現と機構解明

研究課題名(英文) Study of giant Seebeck coefficient by thermoelectric nanowire using nano-scale control

研究代表者

長谷川 靖洋 (HASEGAWA, Yasuhiro)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：60334158

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,400,000円

研究成果の概要(和文)：高効率エネルギー変換材料創成のため、熱電変換材料の基本材料となっているBiをナノスケール化し、量子効果(1次元状態密度導入)を目指した研究開発であり、それに伴い熱・電気物性を通して巨大ゼーベック効果を実証する研究である。対象としているナノワイヤーは、ワイヤー直径が数百nmと小さく、ワイヤー表面に如何に電極を取り付けるかが大きな問題となり、その物性値を正確に測定することがこれまで困難であった。本研究では、ナノ加工を用いてナノワイヤー熱電変換素子表面に複数本の局所電極を適切に取り付けることに成功し、抵抗率・磁気抵抗・ホール係数測定の同時測定に初めて成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超低炭素社会・省資源社会を目指したクリーンエネルギー需要が高まっている中、熱(温度差)から電気への直接エネルギー変換を可能にする熱電変換現象に着目している。資源の乏しい日本にとって、二酸化炭素を輩出しないエネルギー創成研究は重要であることは知られているものの、熱電変換によるエネルギー変換効率は10%以下と小さい。本研究では、材料をナノスケールにすることで採り入れることが出来る量子効果に着目し、エネルギー変換効率の向上を目指している。

研究成果の概要(英文)：Aim of this study is to improve efficiency of thermoelectric conversion by thermoelectric material like bismuth which is one of most material. A strategy has been introduced into the material using nano-wire geometry with nano-scale diameter and milli-scale length, making it possible to occur quantum effect like one-dimensional density of state to enhance its performance; however, the handling of the nanowire has been quite difficult due to its size and fragile. In addition, several local electrodes are required to measure its properties. We have employed nano-fabrication technique we have proposed and have successfully fabricated the electrodes for the measurement. Finally, the measurements of resistivity, magneto-resistivity, and Hall coefficient were performed simultaneously. The experimental results showed us that the mobility suppression in low temperature region was derived from the limitation of the mean free path of the carrier.

研究分野：熱電気物性, ナノ加工

キーワード：巨大ゼーベック効果 ナノ加工 ナノワイヤー熱電変換素子 ホール係数測定 熱電気物性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

熱(温度差)から電気への直接エネルギー変換を可能にする熱電変換素子は、ゼーベック係数 $[V/K]$, 抵抗率 $[\mu\Omega\text{m}]$, 熱伝導率 $[W/mK]$ の3つの物性値(熱電パラメータ)を用いた性能指数 $Z = \frac{S^2}{\rho\kappa} [K^{-1}]$ に絶対温度 $T[K]$ をかけた無次元性能指数 ZT を用いて、エネルギー変換効率などが見積もられている。現状では $ZT \sim 1$ 程度、エネルギー変換効率は約10%であり、日本のエネルギー事情を考える上で ZT 向上の実証研究は特段の推進が必要である。 ZT を飛躍的に向上させるため、熱電変換素子の構造を変える—つまり、超格子やナノワイヤー構造など材料に量子効果を取り入れ、低次元状態密度を導入し飛躍的なゼーベック係数の向上を達成しようとする研究が行われてきている(Hicks et al., Phys. Rev. B (1993))。これまでに2次元超格子薄膜を使った実験ではゼーベック係数の向上によって $ZT > 2$ が報告されており、量子効果の導入は ZT 向上の戦略手法として国内外で広く展開されている。ゼーベック係数は状態密度 g とエネルギー E の傾きに比例することから、2次元材料よりも1次元材料で大きな改善が期待できるため、1次元材料であるナノワイヤー熱電変換素子の研究が主に行われてきた。しかし、ナノワイヤー自体の長さが最長でも数十 μm と短く、ゼーベック係数に限らず、ほぼすべての物性値の確度の高い測定は困難であった。

2. 研究の目的

本研究では、これまで培ったナノワイヤー熱電変換素子の作製・物性測定技術をさらに発展させ、量子効果によって1次元状態密度が導入されるワイヤー直径200nm以下の物性値に着目する。特に、Biのバンド構造が半金属から半導体に変化するワイヤー直径50nm以下を目指した素子の作製と、そのゼーベック係数測定に関する実験研究を推進し、巨大ゼーベック効果を実証する。

3. 研究の方法

(i) ナノワイヤー熱電変換素子の作製

光ファイバー作製技術を応用・発展させ、1)内径100 μm 程度、外径55mmの中空石英ガラスを1900 程度で軟化させる。中空内部にアルゴンガスで圧力をかけながら石英ガラスのファイバー化を行うことによって、内径がナノスケール、外径が1mm程度の石英ガラステンプレートと呼ばれる鋳型を作製する。2)真空中で石英テンプレート共に370 度で液化した高純度Bi材料を、外部からアルゴンガスの圧力($\sim 100\text{MPa}$)を導入してテンプレート中に圧入する(圧入法)。3)Biを結晶化させるために室温に戻しBiインゴットからテンプレートを取り出し、成形することによってナノワイヤー熱電変換素子を作製していく。

(ii) 物性値(ゼーベック係数, ホール係数)のワイヤー直径依存性測定

ゼーベック係数測定を行うには、ワイヤー端部への電極接合が必要である。従来はワイヤー端部を鏡面研磨し、スパッタリングによる表面酸化膜除去、金属電極膜の成膜によって導通を得てきた。石英テンプレート外径1mm、ナノワイヤー直径100nm程度では、材料の硬度差からBiが選択的に削られ導通が得られなくなるため、新しい研磨技術を確立する。これまでの検討で研磨時の圧力が重要な要因であることを突き止めており、圧力制御できる研磨手法を採用し、端部への電極形成を行っていく。

1mm以上の長さを有し、且つ量子化が顕著になるワイヤー直径での物性測定では、内部インピーダンスが大きくなり、適切な測定が困難となる。さらに、ホール係数や抵抗率など物性測定では、ナノワイヤー側面对角に局所電極形成が求められる。以上の問題を克服するため、本研究グループによって確立したナノ加工技術を用いて、局所電極形成を行った測定サンプルを作製した。ここで、(1)ナノワイヤー熱電変換素子を用意し(直径200nm以下)、(2)その側面をワイヤーとの距離1 μm 以下まで手動研磨によって除去する。(3)表面に銅電極膜を成膜し(後に電極として利用)(4)デュアル集束イオンビーム(FIB)を用いて以下のナノ加工を実施する(図1)。(a)石英ガラス中のワイヤー位置を特定するため、石英ガラスをスパッタリングしながら電子顕微鏡観察を行うことで、Biとガラスとの二次電子放出率の違いにより、Biワイヤーを全く露出させずワイヤー位置を決定できる。(b)予想されたワイヤー位置側面から数nmずつワイヤーに向かってガラスをスライスしていき、(c)ワイヤー側面が露出した瞬間に(d)FIB-CVDによる局所電極形成(タングステン膜)を行い、さらにガラス上部の銅電極に配線する。(e)反対側も同じ加工を施し、(f)上部で2つの電極を分割する。この後、(5)配線や外部ヒーターの取り付けを行うと、測定サンプルの完成となる。

以上のナノ加工サンプルを用い、適切な電極を利用することによってインピーダンスを調整できることから、ナノワイヤー熱電変換素子のゼーベック係数だけでなく、抵抗率やホール係数などの物性測定が可能となった。

4. 研究成果

これまでのナノワイヤー熱電変換素子の物性測定では、ワイヤー両端にTi/Cu電極膜を蒸着し、2端子法による物性測定を行ってきた。本研究を通して、ナノ加工を用いてナノワイヤー熱電変換素子表面に局所電極を取り付け、4端子法による抵抗率測定、さらにナノワイヤー分野において世界で4例目の成功例となった。加えて、Biナノワイヤーで世界初のホール測定、4.2~300Kでの移動度温度依存性測定から平均行程制限モデルの実証に成功した(Nano Lett.

(2017)). ナノ加工技術を軸として、ゼーベック係数測定が出来るような測定セッティングを組み、よりワイヤー直径の小さなナノワイヤー熱電変換素子でのゼーベック係数温度依存性・ワイヤー直径依存性から巨大ゼーベック効果の実証を行っていく。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 12 件)

Mioko Otsuka, Yasuhiro Hasegawa, Taichi Arisaka, Ryo Shinozaki, Hiroyuki Morita, “Dimensionless figure of merit and its efficiency estimation for transient response of a thermoelectric module based on impedance spectroscopy”, Applied Physics Express, Vol. 10, 115801 1-4 (2017)

Mioko Otsuka, Ryoei Homma, Yasuhiro Hasegawa, “Temperature dependence of resistivity and Seebeck coefficient of individual single-crystal bismuth nanowires of 345-nm and 594-nm diameters encased in a quartz template, Journal of Electronic Materials, Vol. 46, 2976-2985 (2017)

M. Murata, Y. Yamamoto, Y. Hasegawa, T. Komine, “Fabrication of a nanoscale electrical contact on a bismuth nanowire encapsulated in a quartz template by using FIB-SEM”, Journal of Electronic Materials, Vol. 46, 2782-2789 (2017)

Mioko Otsuka, Ryoei Homma, Yasuhiro Hasegawa, “Estimation of phonon and carrier thermal conductivities for bulk thermoelectric materials using transport properties”, Journal of Electronic Materials, Vol. 46, 2752-2764 (2017)

Masayuki Murata, Atsushi Yamamoto, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, “Theoretical modeling of electrical resistivity and Seebeck coefficient of bismuth nanowires by considering carrier mean free path limitation”, Journal of Applied Physics, Vol. 121, 014303 1-10 (2017).

Masayuki Murata, Atsushi Yamamoto, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, “Experimental and theoretical evaluations of the galvanomagnetic effect in an individual bismuth nanowire”, Nano Letters, Vol. 17, 110-119 (2017).

Mioko Otsuka, Hiroki Terakado, Ryoei Homma, Yasuhiro Hasegawa, Md. Zahidul Islam, Georg Bastian, Alexander Stuck, “Thermal diffusivity measurement using thermographic method and performance evaluation by impedance spectroscopy for thermoelectric module”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 55, 126601 1-7 (2016).

Ando Ryo, Komine Takashi, Yasuhiro Hasegawa, “Anomalous Nernst effect of perpendicularly magnetic anisotropy TbFeCo thin films”, Journal of Electronic Materials, Vol. 45, pp. 3570-3575 (2016).

Yasuhiro Hasegawa, Ryoei Homma, Mioko Ohtsuka, “Performance estimation of thermoelectric module based on impedance spectroscopy”, Journal of Electronic Materials, Vol. 45, pp. 1886-1893 (2016).

Murata Masayuki, Yamamoto Atsushi, Yasuhiro Hasegawa, Komine Takashi, “Magnetic-field dependence of thermoelectric properties of sintered Bi₉₀Sb₁₀ alloy”, Journal of Electronic Materials, Vol. 45, pp. 1875-1885 (2016).

Takashi Komine, Tomosuke Aono, Yuta Nabatame, Masayuki Murata, Yasuhiro Hasegawa, “Enhancement of Seebeck coefficient in Bi nanowires by electric field effect”, Journal of Electronic Materials, Vol. 45, pp. 1555-1560 (2016).

Ryoei Homma, Yasuhiro Hasegawa, Hiroki Terakado, Hiroyuki Morita, Takashi Komine, “Simultaneous measurement of Seebeck coefficient and thermal diffusivity for bulk thermoelectric materials”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 54, pp. 026602 1-8 (2015).

[学会発表](計 22 件)

森田 寛之, 有坂 太一, 大塚 美緒子, 長谷川 靖洋, ナノ加工を用いたBiワイヤーのゼーベック係数および抵抗率の測定, 第65回応用物理学会春季学術講演会・早稲田大学, 2018年3月17~20日

大塚 美緒子, 有坂 太一, 篠崎 諒, 森田 寛之, 長谷川 靖洋, インピーダンススペクトロスコピー法に基づいた熱電変換モジュールの過渡応答に対する zT と熱電変換効率の評価 (第44回(2018年春季)応用物理学会講演奨励賞), 第65回応用物理学会春季学術講演会・早稲田大学, 2018年3月17~20日

大塚美緒子, 有坂太一, 長谷川靖洋, 赤外線カメラを用いた熱拡散率測定とインピーダンススペクトロスコピー法による熱電変換モジュールの評価(注目公演), 第64回応用物理学会春季学術講演会・パシフィコ横浜, 2017年3月14~17日

有坂太一, 大塚美緒子, 長谷川靖洋, 一般化されたオームの法則に関する電気物性の同時測定, 第64回応用物理学会春季学術講演会・パシフィコ横浜, 2017年3月14~17日

小峰 啓史, 青野 友祐, 村田 正行, 長谷川 靖洋, ビスマスの格子変形がバンド構造および輸送特性に及ぼす影響, 第64回応用物理学会春季学術講演会・パシフィコ横浜, 2017年3月14~17日

小峰 啓史, 青野 友祐, 村田 正行, 長谷川 靖洋, ビスマスの格子変形が輸送特性に及ぼす影響, 第77回応用物理学会秋季学術講演会・朱鷺メッセ, 2016年9月13~16日

村田 正行, 山本 淳, 長谷川 靖洋, 小峰 啓史, 石英ガラス中の直径110 nm Biナノワイヤーへの端部電極形成, 第77回応用物理学会秋季学術講演会・朱鷺メッセ, 2016年9月13~16日

村田 正行, 山本 淳, 長谷川 靖洋, 小峰 啓史, 直径110 nm Biナノワイヤーの熱電物性測定, 第13回日本熱電学会学術講演会・東京理科大学, 2016年9月5~7日

長谷川 靖洋, 本間 亮英, 大塚 美緒子, インピーダンススペクトロスコピー法を用いた熱電モジュールの動特性評価, 第63回応用物理学関係連合講演会・東京工業大学, 2016年3月19~22日

大塚 美緒子, 本間 亮英, 長谷川 靖洋, 熱電物性同時測定を用いた格子とキャリアの熱伝導率評価, 第63回応用物理学関係連合講演会・東京工業大学, 2016年3月19~22日

村田 正行, 山本 淳, 長谷川 靖洋, 小峰 啓史, Biナノワイヤーの磁場中における電気物性の解析, 第63回応用物理学関係連合講演会・東京工業大学, 2016年3月19~22日

青野 友祐, 小峰 啓史, 村田 正行, 長谷川 靖洋, ビスマスナノ構造における表面状態の数値解析, 第63回応用物理学関係連合講演会・東京工業大学, 2016年3月19~22日

村田 正行, 山本 淳, 長谷川 靖洋, 小峰 啓史, バンド構造の温度依存性を考慮したBi-Sb合金の熱電物性の解析, 第12回日本熱電学会学術講演会・九州大学都築地区, 2015年9月7~8日

Yasuhiro Hasegawa, Ryohei Homma, Mioko Otsuka, Thermoelectric property of single crystal bismuth nanowire possessing from 300 nm- to 600 nm-order-diameter encased in quartz glass 35th International Conference on thermoelectrics & 1st Asian Conference on thermoelectrics・中国・武漢, 2016年5月29日~6月2日

T. Komine, T. Aono, M. Murata, Y. Hasegawa, Numerical analysis of surface states in Bi nanostructure, 35th International Conference on thermoelectrics & 1st Asian Conference on thermoelectrics・中国・武漢, 2016年5月29日~6月2日

M. Murata, A. Yamamoto, Y. Hasegawa, T. Komine, Nano-scale electrical contact onto 110 nm Bi

nanowire encapsulated in quartz template utilizing FIB-SEM, 35th International Conference on thermoelectrics & 1st Asian Conference on thermoelectrics ・中国・武漢, 2016年5月29日～6月2日
Mioko Otsuka, Ryohei Homma, Yasuhiro Hasegawa, Estimation of Phonon and Carrier Thermal Conductivity for Bulk Thermoelectric Material using Transport Properties, 35th International Conference on thermoelectrics & 1st Asian Conference on thermoelectrics ・中国・武漢, 2016年5月29日～6月2日

Hasegawa Yasuhiro, Ryohei Homma, Quick performance estimation of thermoelectric module based on impedance spectroscopy, 13th European Conference on Thermoelectrics / 34th International Conference on Thermoelectrics ・ドイツ・ドレスデン, 2015年6月28日～7月2日

Struck Alexander, Terakado Hiroki, Hasegawa Yasuhiro, Homma Ryohei, Islam Zahidul, Bastian Georg, Thermographic measurement of bulk thermal diffusivity, 13th European Conference on Thermoelectrics / 34th International Conference on Thermoelectrics ・ドイツ・ドレスデン, 2015年6月28日～7月2日

Murata Masayuki, Yamamoto Atsushi, Hasegawa Yasuhiro, Komine Takashi, Magnetic field dependences of thermoelectric properties of a sintered Bi90Sb10 alloy, 13th European Conference on Thermoelectrics / 34th International Conference on Thermoelectrics ・ドイツ・ドレスデン, 2015年6月28日～7月2日

②1 Ando Ryo, Komine Takashi, Hasegawa Yasuhiro, Anomalous Nernst effect of perpendicularly magnetic anisotropy TbFeCo thin films, 13th European Conference on Thermoelectrics / 34th International Conference on Thermoelectrics ・ドイツ・ドレスデン, 2015年6月28日～7月2日

②2 Komine Takashi, Tomosuke Aono, Yasuhiro Hasegawa, Enhancement of Seebeck coefficient by field effect in Bi nanowires, 13th European Conference on Thermoelectrics / 34th International Conference on Thermoelectrics ・ドイツ・ドレスデン, 2015年6月28日～7月2日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.env.gse.saitama-u.ac.jp/hasegawa/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：遠藤 彰

ローマ字氏名：ENDO, Akira

所属研究機関名：東京大学

部局名：物性研究所

職名：助教

研究者番号（8桁）：20260515

研究分担者氏名：中村 浩章

ローマ字氏名：NAKAMURA, Hiroaki

所属研究機関名：核融合科学研究所

部局名：ヘリカル研究部

職名：教授

研究者番号（8桁）：30311210

研究分担者氏名：村田 正行

ローマ字氏名：MURATA, Masayuki

所属研究機関名：国立研究開発法人産業技術総合研究所

部局名：エネルギー・環境領域

職名：主任研究員

研究者番号（8桁）：80717695

研究分担者氏名：小峰 啓史

ローマ字氏名：KOMINE, Takashi

所属研究機関名：茨城大学

部局名：理工学研究科（工学野）

職名：准教授

研究者番号（8桁）：90361287

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。